

公告本

申請日期	86.3.10
案 號	86102P00
類 別	C08G 59/02, C08L 63/06

A4
C4

339341

Int. Cl⁶

339341

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含水性聚胺硬化劑的可硬化環氧樹脂組成物
	英 文	<u>Curable epoxy resin compositions containing</u> <u>water-processable polyamine</u> <u>hardeners</u>
二、發明 創作人	姓 名	1. 托瑪斯. 佛哥 2. 阿力克斯. 韋克曼
	國 籍	1. 德國 2. 瑞士
	住、居所	1. 德國 79576 懷而/哈汀根. 黑連那-沙夫路 8 號 2. 瑞士 4123 阿許維爾. 兵寧格街 38 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057 巴賽爾城. 克律貝街 141 號
	代 表 人 姓 名	1. 恩斯特. 阿特黑爾 2. 漢斯-培特. 威特林

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

瑞士 國(地區) 申請專利，申請日期 1996.3.11. 案號：634/96 ， ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

)

含水性聚胺硬化劑的可硬化環氧樹脂組成物

一種可硬化的組成物，其包括

(a) 10至90% (重量) 的至少一種選擇性的水稀釋性、水乳化性或水分散性的分子內具備一個以上環氧基的環氧樹脂，和

(b) 90至10% (重量) 的至少一種聚胺加成物，其大多數相當於理想化式 I，其係由式 A 和式 X I I 的聚胺的加成物製成。

英文發明摘要 (發明之名稱：

)

CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITIONS CONTAINING
WATER-PROCESSABLE POLYAMINE HARDENERS

A curable composition is described, comprising

- a) 10 to 90 % by weight of at least one, optionally water-dilutable, water-emulsifiable or water-dispersible, epoxy resin having more than one epoxy group in the molecule, and
- b) 90 to 10 % by weight of at least one polyamine adduct which predominantly corresponds to the idealised formula I and which is prepared from an adduct of formula A and a polyamine of formula XII,

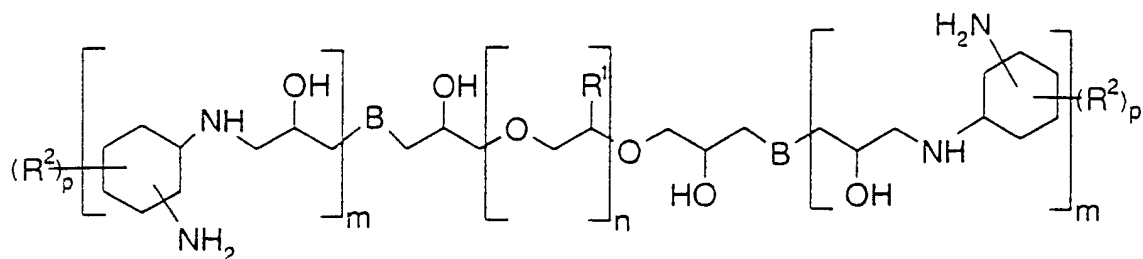
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

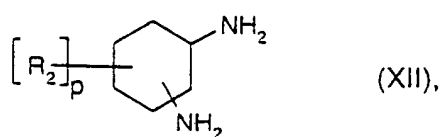
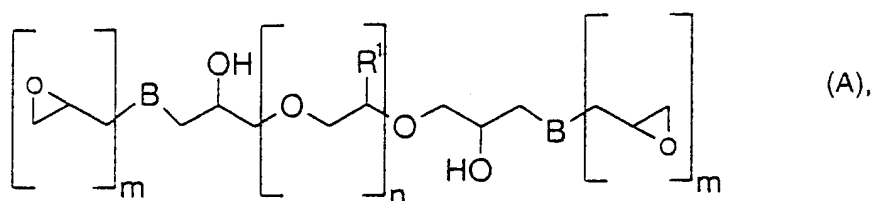
訂

線

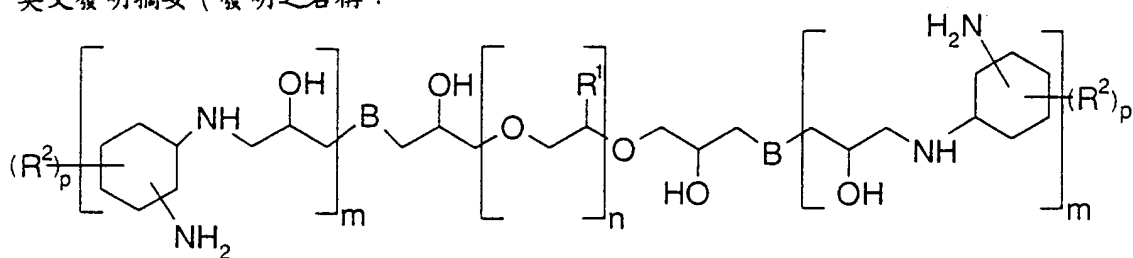
四、中文發明摘要 (發明之名稱:)



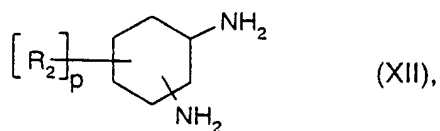
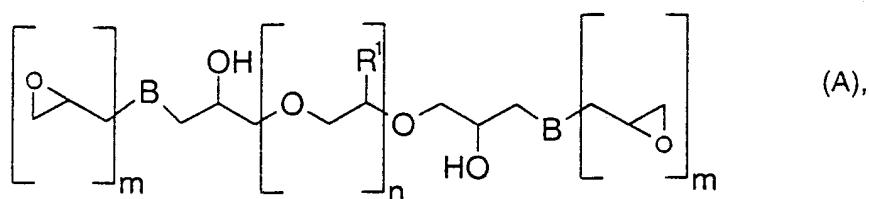
(I),



英文發明摘要 (發明之名稱:)



(I),



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

其中成份 (a) 和 (b) 的重量百分比的總數為 100 %

(c) 選擇性至少一種脂肪系，環脂肪系，芳系 / 脂肪系，芳香系或雜芳系單一或聚胺，其選擇性被加成物改良，和

(d) 選擇性至少一種習用添加劑， R^1 和 R^2 以及 m 和 B 將在敘述中詳述。此新穎組成物係用於製備著色劑和塗覆。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

wherein the sum of the percentages by weight of components a) and b) is always 100 %, c) optionally, at least one further aliphatic, cycloaliphatic, aromatic/aliphatic, aromatic or heteroaromatic mono- or polyamine which may optionally be modified by adduction, and,

d) optionally, at least one customary additive, R^1 and R^2 and also m and n and B being defined in more detail in the description. The novel compositions are used for the preparation of colourants and coatings.

五、發明說明()

本發明係關於一種可硬化的組成物，其包括環氧樹脂和特定的水性聚胺硬化劑和選擇性另外習用添加劑，以及其在製備模製物件，特別是塗覆物，的應用，以及硬化的模製物件以及塗覆物，也關於特定的聚胺硬化劑。

聚醯胺胺含自由態胺基且可製備於聚烷撐聚胺以及聚合的不飽和天然脂肪酸，可被用於硬化環氧樹脂[參考 Lee & Neville "Handbook of Epoxy Resin", McGraw-Hill Book Co., New York 1967, 第10章, 1至12頁]。

美國專利第3280054號揭示可能在無水狀態下以聚醯胺胺和聚環氧化物的加合物(adduct)硬化環氧樹脂。

西德 Offenlegungsschrift 520918建議正確使用這些合成物和環氧樹脂以製備可硬化的水性分散物。然而，經發現所製得的產物經常不符合需求；例如在某些情況下，加合物，特別是由芳香系聚環氧化物所製成的加合物，為半固體狀，因此不會完全分散於水性載媒中，而含芳香系環氧樹脂和由脂肪系聚環氧化物所製成的加合物的水性分散物經常顯示不要的湧變行為(thixotropic behaviour)。

美國專利第3383347號建議使用酚改質胺作為硬化劑，該經酚改質胺可得自於脂肪聚胺的一級胺基與酚的反應產物，合宜者再加與醛的反應。然而，所得到的環氧樹脂硬化劑乳化物的加工時間短，且塗覆物非常脆。

西德 Offenlegungsschrift 1925941揭示一種環氧樹脂

五、發明說明(2)

硬化劑乳化物，其包括作為硬化劑成份的含烷撐聚胺和脂肪酸的胺基鹽胺的胺基鹽胺加合物。這些乳化物不安定，且經常在加工期間會遇水沈澱。由該乳化物所製成的塗覆物相當軟，容易受到機械應力的損害，因此並不適合用於製備耐保護的塗覆物。

瑞士專利 4 8 7 9 5 5 建議使用水性分散物，其較額外地含有硬化促進劑(accelerator for curing)。由此分散物所製成的塗覆物也相當地軟，因此其應用也受限於機械應力等因素。

西德 Offenlegungsschrift 2332177 建議使用包括含化學計量過量的聚鹽胺胺的聚鹽胺胺加合物與脂肪系環氧化合物以及酚／甲醛聚胺縮合物的聯合物作為水性環氧樹脂分散物的硬化劑。然而，有機水稀釋性溶劑必須加入此環氧樹脂預聚物和硬化劑的混合物中，藉著減少其黏度而作為塗覆化合物。然而，對習知此技藝人士而言，許多有機溶劑有著潛在的危險性，例如易燃性，毒性，環境污染等。

在 2 或 3 成份的環氧樹脂系統中，聚胺末端的水性聚胺硬化劑如美國專利第 4 1 9 7 3 8 9 所敘述者，其工作壽命通常太短。此種現象可經由再度使末端聚胺硬化成份與單官能基胺反應性化合物如丙腈，脂肪系或芳脂肪系單環氧基化合物單羧酸反應而獲得補救；而聚胺加合物與無機或有機酸如乙酸所形成的鹽，其可將聚胺加合物轉變成

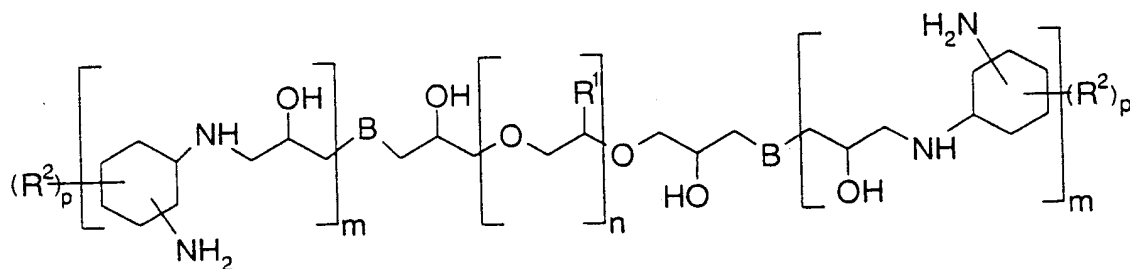
五、發明說明()

為陽離子而因此成為水稀釋形式，這也算是優點〔參考美國專利第4093594號；美國專利第4246148號以及美國專利第4539349號以及美國專利第4606405號〕。然而，兩種加工方法都有缺點：聚胺加合物與反應性成份的反應會失去NH-活性氫原子，如此造成過量消耗硬化劑。在此同時，硬化劑組作物的熱安定性便降低，也就是在高於40℃幾乎都會發生相分離。基於殘留銨鹽的緣故，聚胺與酸的反應會造成腐蝕傾向的提高以及表面塗覆物會形成泡沫，而導致化學物安定性下降。

據上所述，本發明係關於一種可硬化的組成物，其包括

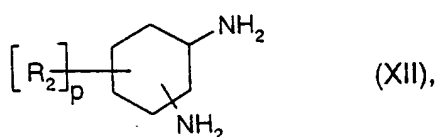
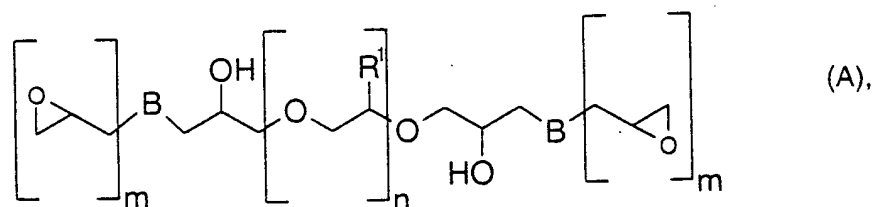
(a) 10至90% (重量) 的至少一種選擇性的水稀釋性、水乳化性或水分散性的分子內具備一個以上環氧基的環氧樹脂，和

(b) 90至10% (重量) 的至少一種聚胺加成物，其大多數相當於理想化式I，其係由式A和式X I I的聚胺的加成物製成。



(I).

五、發明說明 (4)



其中成份 (a) 和 (b) 的重量百分比的總數為 1 0 0 %

(c) 選擇性至少一種脂肪系，環脂肪系，芳系 / 脂肪系，芳香系或雜芳系單一或聚胺，其選擇性被加成物改良，和

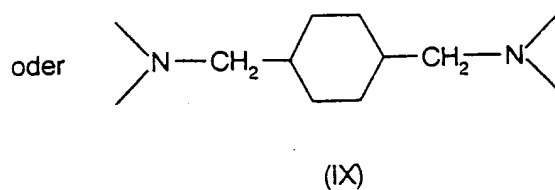
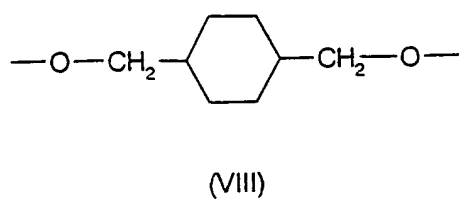
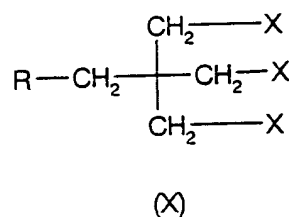
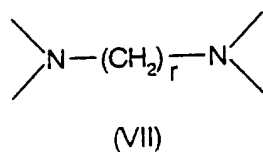
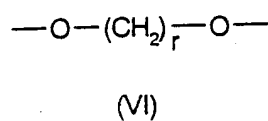
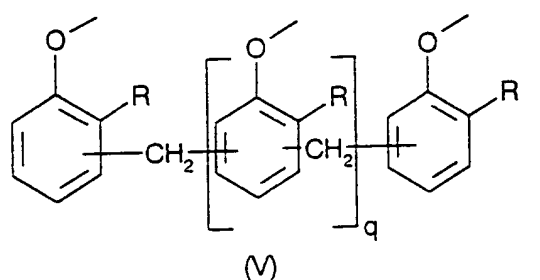
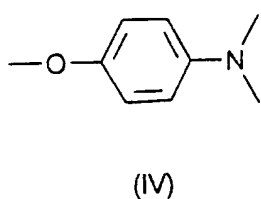
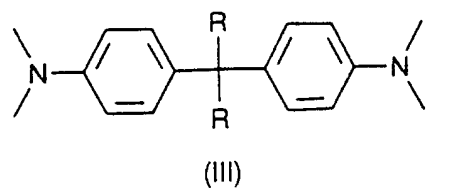
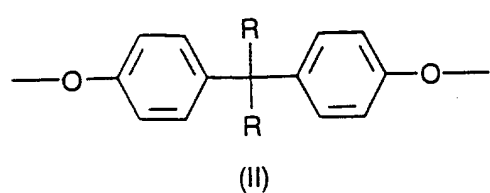
(d) 選擇性至少一種習用添加劑，

其中在式 I 或 A 及 X I I 中， R^1 互不相干地為 - H 或 - CH_3 ， R^2 為 - H 或 ($\text{C}_1 - \text{C}_{12}$) 烷基，p 為 1，2 或 3，B 基係互不相干地為式 I I，I I I，I V，V，V I，V I I，V I I I，I X 和 X 中的一基團：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)



其中

X 為 > N 或 - O - ,

R 為 - H 或 - CH₃ , 和

q 為 0 至 10 的整數 ,

m 在式 I 和式 A 中依單位 B 的官能基而定 , 為 1 至

11 的整數 , 和

五、發明說明 (6)

n 為 2 至 100 的整數，和

r 在式 VI 和式 VII 中為 2 至 20 的整數。

成份 (a) 和 (b) 的較佳比例為 40% 至 90% (重量) 的成份 (a) 比 60% 至 10% (重量) 的成份 (b)，成份 (c) 的合適數量，以成份 (b) 為基準之下最多為 30% (重量)，較佳為 5% 至 20% (重量)。

如果在式 I 和式 A 中， R^1 為不同的取代基，則式 I 和式 A 化合物為隨機分佈且以似嵌塊方式組合。

在式 II，式 III，式 IV 和式 V 中，苯基也可被 (C_{1-12}) 烷基或鹵原子取代，較佳被氯或溴取代。

與習知組成物相反的是，例如那些以異佛爾酮二胺 / 間 - 二甲苯撐二胺為基礎者，含水性環氧樹脂的本發明的組成物在可相比較的 NH - 活性當量重 (簡寫為 HAV) 的基礎下，具備實質上延長的工作壽命，而同時具備堪與其它比較的硬化性質。很令人驚訝的是，在此種情況下，可能放棄進一步藉著加合或與有機酸反應而與新穎組成物進行改質。

頃發現，在含特定金屬鹽的協乘性摻合物中，新穎組成物會更快的進行反應，即使在大量的水存在下亦然，然而，不曾或者幾乎未曾發現在以二胺基環己烷為基礎的無溶劑系統中有加速效果。再者，頃發現，此組成物的工

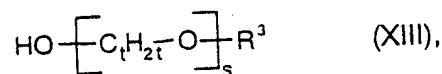
五、發明說明(7)

作壽命在與含促進劑的無溶劑系統比較之下並沒有減少。

新穎聚胺硬化劑成份 (b) 通常也可額外地被部份摻混成份 (b) 與由上述式 a 與單烷醚如乙基巴必醇 (ethylcarbitol) , 或與二級胺如二 - 正丁基胺組成的反應產物, 如此新穎加合物的黏度可如所要的被調整或少降低。

成份 (b) 合宜地包括多達 20 % 莫耳的以此方式改質的成份 (b) 。

單烷基符合式 X I I I



其中

t 為 2 至 4 的整數,

s 為 1 至 5 的整數, 和

R³ 為 (C₁ - C₆) 烷基, (C₆ - C₁₀) 芳基或 (C₇ - C₁₂) 芳烷基。

較佳的化合物為那些式 X I I I 中,

t 為 2 至 3 的整數,

s 為 1 至 4 的整數, 和

R³ 為 (C₁ - C₆) 烷基或 (C₆ - C₁₀) 芳基者。

特佳的化合物為那些式 X I I I 中,

五、發明說明 (8)

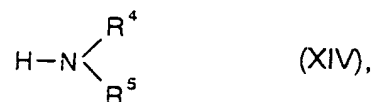
t 為 2 至 3 的整數，

s 為 1 至 3 的整數，和

R³ 為 (C₁ - C₆) 烷基。

式 (X I I) 的單烷基醚特佳為聚乙二醇單烷基醚，聚丙二醇單烷基醚和聚丁二醇單烷基醚，更特別是聚乙二醇單烷基醚和聚丙二醇單烷基醚，又更佳為聚乙二醇單甲基醚，聚丙二醇單甲基醚，聚乙二醇單乙基醚和聚丙二醇單乙基醚。又以二乙二醇單乙基醚 (= 乙基巴卡醇) 最佳。

合適的二級胺具備以下式 X I V：



其中 R₄ 和 R₅ 互不相干地為 (C₁ - C₁₀) 烷基，(C₁ - C₁₀) 芳基，(C₇ - C₁₁) 芳烷基，或一起為 -(CH₂)₄ -，-(CH₂)₅ - 或 -(CH₂)₂ - O - (CH₂)₂ -。

二級胺可額外地被官能基化，例如含羥基；典型實例為二乙醇胺。

特佳的化合物為那些式 X I V 中，R⁴ 和 R⁵ 互不相干地為 (C₁ - C₁₀) 烷基或 (C₆ - C₁₀) 芳基。

更特佳的化合物為那些式 X I V 中，R⁴ 和 R⁵ 互不相干地為 (C₁ - C₆) 烷基，但是較佳為二 - 正丁基胺，二 (正丙基) 胺，二 (異丙基) 胺和二 (異丁基) 胺。

也可以使用上述單烷基醚混合物或二級胺的混合物。

五、發明說明(9)

含多達 18 個碳原子的烷基，意指式 X I I I 和式 X I V 中的 R^2 (多達 C_{12})， R^3 (多達 C_6)， R^4 和 R^5 為支鏈或直鏈基，典型為甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，二級丁基，異丁基，三級丁基，2-乙基丁基，正戊基，異戊基，1-甲基戊基，1，3-二甲基丁基，正己基，1-甲基己基，正庚基，異庚基，1，1，3，3-四甲基丁基，1-甲基庚基，3-甲基庚基，正辛基，2-乙基己基，1，1，3-三甲基己基，1，1，3，3-四甲基戊基，壬基，癸基，十一基，1-甲基十一基，十二基，1，1，3，3，5，5-六甲基己基，十三烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基或十八烷基。

定義為 ($C_6 - C_{10}$) 芳基的 R^3 和 R^4 / R^5 包括苯基，甲基苯基 (tolyl)，二甲基苯基 (xylyl)，三甲基苯基 (mesityl)，乙基苯基，丙基苯基，丁基苯基或萘基。

定義為 ($C_7 - C_{12}$) 芳烷基的 R^4 和 R^5 典型包括苄基， α -甲基苄基， α ， α -二甲基苄基或 2-苯基乙基，2-甲基苄基，3-甲基苄基，4-甲基苄基，2，4-二甲基苄基，2，6-二甲基苄基或 4-三級丁基苄基。

原則上，環氧樹脂 (a) 為任何習用的環氧樹脂。

作為成份 (a) 的典型的環氧樹脂實例為：

五、發明說明 (10)

(I) 聚環氧丙基和聚 (β - 甲基環氧丙基) 酯，可製備於反應分子中至少含兩個羧基的化合物和環氧氯丙烷或 β - 甲基環氧氯丙烷，反應係合宜地於鹼存在下進行的。

分子中至少含有兩個羧基的化合物合適地為脂肪系聚羧酸，此類聚羧酸的實例為草酸，丁二酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸或二聚合或三聚合二亞油酸。

然而，也可能使用環脂肪系聚羧酸，例如四氫化酞酸，，4 - 甲基四氫化酞酸，六氫化酞酸，或4 - 甲基六氫化酞酸。

也可以使用芳香系聚羧酸，典型為酞酸，異酞酸，對苯二甲酸。

(I I) 聚環氧丙基或聚 (β - 甲基環氧丙基) 醚，可製備於反應至少含有兩個自由態羥基和 / 或酚系羥基的化合物與環氧氯丙烷或 β - 甲基環氧氯丙烷，反應係於鹼性條件或在酸觸媒存在下，接著用鹼處理下進行的。

此類環氧丙基醚典型係衍生自無環醇，典型衍生自乙二醇，二乙二醇和較高級聚 (氧基乙二醇)，1，2 - 丙二醇或聚 (氧基丙二醇)，1，3 - 丙二醇，1，4 - 丁二醇，聚 (氧基四甲撐二醇)，1，5 - 戊二醇，1，6 - 己二醇，2，4，6 - 己三醇，丙三醇，1，1，1 - 三羥甲基丙烷，季戊四醇或山梨糖醇，以及衍生自聚環氧氯丙烷。

五、發明說明 (11)

也可以衍生自環脂肪系醇，例如 1，4 - 環己烷二甲醇，雙 (4 - 羥基環己基) 甲烷或 2，2 - 雙 (4 - 羥基環己基) 丙烷，或者含有芳香系核，例如 N，N - 雙 (2 - 羥基乙基) 苯胺或對，對' - 雙 (2 - 羥基乙基胺基) 二苯基甲烷。

環氧丙基醚也可以衍生自單核酚，典型衍生自間苯二酚，對苯二酚，N，N - 雙 (2 - 羥基乙基) 苯胺，或多元核酚，例如對，對' - 雙 (2 - 羥基乙基胺基) 二苯基甲烷，雙 (4 - 羥基苯基) 甲烷，4，4' - 二羥基聯苯，雙 (4 - 羥基苯基) 醚，1，1，2，2 - 四 (4 - 羥基苯基) 丙烷，以及酚醛類，酚醛類係製備於醛類，典型為甲醛，乙醛，三氯乙醛 (choral) 或糠醛 (furfuraldehyde) 與酚類，例如酚，或者與者被氯原子或 (C₁ - C₃) 烷基取代的酚類，例如 4 - 氯酚，2 - 甲基酚，或 4 - 三級 - 丁基酚的縮合反應，或者與如上所述聯酚進行縮合反應。

(I I I) 聚 (N - 環氧丙基) 化合物，可製備於使環氧氯丙烷與至少含有兩個胺基氮原子的胺反應產物進行去氯化氮作用。這些胺典型為苯胺，正 - 丁基胺，雙 (4 - 胺基苯基) 甲烷，間 - 苯二甲基二胺或雙 (4 - 甲基胺基苯基) 甲烷。

聚 (N - 環氧丙基) 化合物也包括三環氧丙基異氰尿酸鹽，環烷撐脲的 N，N' - 二環氧丙基衍生物，例如乙

五、發明說明 (12)

烯脲或 1, 3 - 丙烯脲, 和海因 (hydantoin) 的二環氧丙基衍生物, 典型為 5, 5 - 二甲基海因。

(I V) 聚 (S - 環氧丙基) 化合物, 較佳為雙 (S - 環氧丙基) 衍生物, 係衍生自二硫趕, 例如 1, 2 - 乙烷二醇或雙 (4 - 氫硫甲基苯基) 醚。

(V) 環脂肪系環氧樹脂, 包括雙 (2, 3 - 環氧基環戊基) 醚, 2, 3 - 環氧基環戊基環氧丙基醚, 1, 2 - 雙 (2, 3 - 環氧基環戊氧基) 乙烷或 3, 4 - 環氧基環己基甲基 - 3', 4 - 環氧基環己烷羧酸酯。

然而, 也可能使用 1, 2 - 環氧基被接到不同雜原子或官能基的環氧樹脂。這些化合物典型包括 4 - 胺基酚的 N, N, O - 三環氧基丙衍生物, 水楊酸的環氧丙基醚 - 環氧丙基酯, N - 環氧丙基 - N' - (2 - 環氧丙基氧丙基) - 5, 5 - 二甲基海因或 2 - 環氧丙基氧基 - 1, 3 - 雙 (5, 5 - 二甲基 - 1 - 環氧丙基海因 - 3 - 基) 丙烷。

較佳使用環氧基含量為 1 至 10 當量 / 公斤的環氧樹脂, 其為環氧丙基醚, 環氧丙基酯或芳香系、雜環系、環脂肪系或脂肪系化合物的 N - 環氧丙基衍生物。

所用的環氧樹脂較佳為液體, 也就是為液體樹脂或固體和液體樹脂的液體混合物, 或者所得者係在水中的分散物, 視需可混合小量有機溶劑。

特佳的環氧樹脂為酚醛樹脂的聚環氧丙基醚, 更佳者

五、發明說明 (17)

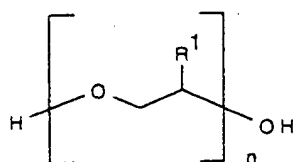
為雙酚，典型為 2, 2 - 雙 (4 - 羥基苯基) 丙烷 (雙酚 A) 或雙 (4 - 羥基苯基) 甲烷 (雙酚 F) 。

又特佳的環氧樹脂為雙酚 A 或雙酚 F 的二環氧丙基醚，以及環氧酚醛樹脂。

新穎組成物中的成份 (b) 為式 I 的水性聚胺硬化劑，其中聚胺硬化劑可溶於水及溶劑中，或者藉著添加少量水溶性有機溶劑而可溶於水中。

上述式 I 為理想的結構式，相當於那些得自於製備這些聚胺硬化劑所的结构的主要成份。

式 I 化合物係製備於本身習知的二步驟方法，其中的第一步驟，式 X I 的聚醚多元醇



(XI)

與聚環氧化物在高溫下反應而成為式 A 的加合物 (例如依照 EP - A - 0 0 0 0 6 0 5)，其中 R¹ 和 n 具備上述的意義。

高溫通常意味著，例如 120 至 160 °C 的溫度。使用具備超過 2 至 10 % 莫耳聚乙醇多元醇的環氧化物是合宜的。也可以選擇性使用惰性有機溶劑。

所有習用聚環氧樹脂，例如脂肪系、環脂肪系、芳香系或雜芳香系聚環氧樹脂，可用於加合反應。特佳者為多

五、發明說明 (14)

價 酚 的 聚 環 氧 丙 基 醚， 典 型 為 2， 2 - 雙 (4 - 羥 基 苯 基) 丙 烷 (雙 酚 A) 或 雙 (4 - 羥 基 苯 基) 甲 烷 (雙 酚 F) 或 酚 醛， 或 者 脂 肪 系 多 元 醇， 較 佳 為 直 鏈 末 端 二 醇， 典 型 為 丁 二 醇 或 己 二 醇。

式 X I 的 聚 醚 多 元 醇 為 以 下 技 術 傳 統 成 份 (參 考 Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 4. Ed., Vol. 19, Verlag Chemie GmbH, WEINHEIM 1980, 31 至 38 頁 以 及 304, 305 頁)。 例 如 可 得 自 於 反 應 起 始 劑 與 環 氧 乙 烷， 典 型 與 環 氧 乙 烷 或 環 氧 丙 烷 反 應。 合 適 的 起 始 劑 為 所 一 般 適 合 用 於 製 備 官 能 基 數 目 為 2 至 4 的 聚 醚 多 二 醇， 例 如 水， 含 2 至 4 個 羥 基 的 脂 肪 系、 環 脂 肪 系 或 芳 香 系 聚 羥 基 化 合 物， 例 如 乙 二 醇， 丙 二 醇。 較 佳 的 聚 醚 多 元 醇 為 那 些 以 環 氧 乙 烷 和 / 或 環 氧 丙 烷 為 基 礎 者， 乙 撐 / 丙 撐 共 聚 物 係 隨 機 分 佈 或 嵌 段 的 共 聚 物。 環 氧 乙 烷 對 環 氧 丙 烷 的 比 例 變 化 範 圍 很 廣。 例 如， 可 能 只 有 聚 醚 多 元 醇 的 末 端 羥 基 與 環 氧 乙 烷 反 應 (末 端 蓋 帽)。 適 合 成 份 (b) 的 聚 醚 多 元 醇 的 環 氧 乙 烷 單 位 含 量 也 可 以 為 例 如 多 達 75 % 或 80 %。 使 聚 醚 多 元 醇 至 少 以 環 氧 乙 烷 末 端 蓋 帽 一 般 而 言 很 方 便， 因 為 如 此 該 多 元 醇 將 會 具 備 對 使 用 的 環 氧 成 份 比 得 自 於 與 環 氧 丙 烷 的 反 應 的 二 級 羥 基 對 更 有 反 應 性 的 末 端 一 級 羥 基。

所 得 到 的 式 A 縮 合 物 然 後 在 第 二 步 驟 與 上 述 式 X I I 的 胺 反 應 (選 擇 性 添 加 小 於 於 成 份 B 改 質 化 學 計 量 的 單 官

五、發明說明 (5)

能基醇 (式 (X I I I) 的單烷基醚或式 (X I V) 的二級胺)] , 在加熱下成為式 I 的成份, 視需要, 以水稀釋所得到的混合物。在合成中, 這些化合物係以混合物形式被製得。

反應可以在, 例如 40 至 120 °C 的溫度範圍下進行, 選擇性在惰性有機溶劑中進行。方便使用每莫耳縮合物 A 有約 1 - 10 倍的莫耳過量的式 X I I 之二胺。

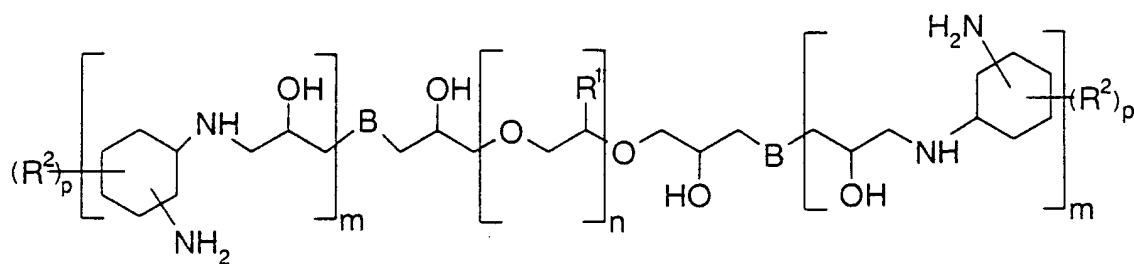
典型的式 X I I 的二胺基環己烷衍生物實例如以下所示:

定義為 (C₁ - C₁₂) 烷基的 R² 典型為甲基, 乙基, 丙基, 異丙基, 正丁基, 二級丁基, 異丁基, 三級丁基, 2 - 乙基丁基, 正戊基, 異戊基, 1 - 甲基戊基, 1, 3 - 二甲基丁基, 正己基, 1 - 甲基己基, 正庚基, 異庚基, 1, 1, 3, 3 - 四甲基丁基, 1 - 甲基庚基, 3 - 甲基庚基, 正辛基, 2 - 乙基己基, 1, 1, 3 - 三甲基己基, 1, 1, 3, 3 - 四甲基戊基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 1 - 甲基十一烷基, 十二烷基, 1, 1, 3, 3, 5, 5 - 六甲基己基。烷基 R² 較佳含 1 至 6 個碳原子, 更佳含 1 至 4 個碳原子。烷基 R² 特別是甲基。

典型的式 X I I 胺的實例為: 1, 2 - 二胺基環己烷, 1, 3 - 二胺基環己烷, 1, 4 - 二胺基環己烷, 1, 3 - 二胺基 - 2 - 甲基環己烷, 1, 3 - 二胺基 - 4 - 甲基環己烷。

五、發明說明 (16)

式 I 的化合物為新穎的化合物，較佳的化合物為那些式 I 者



(I)

其中

R^2 為 $-H$ 或 $-CH_3$ ， p 為 1

m 依單位 B 的官能基數目而定，為 1 至 5 的整數，

n 為 4 至 25 的整數，B 的定義同上所述。

特別者為式 I 的聚胺硬化劑，其中

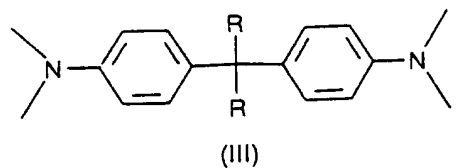
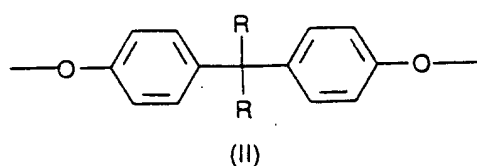
R^2 為 $-H$ ， p 為 1，

兩個胺基互為鄰位，或

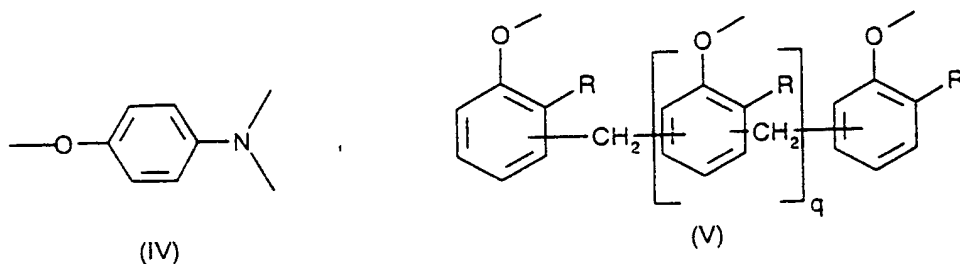
R^2 為 $-CH_3$ ， p 為 1，

兩個胺基互為間位，

B 互不相干地為式 I I，式 I I I，式 I V 和式 V



五、發明說明 (17)



或者為式 $V \text{ I} - \text{O} - (\text{CH}_2)_r - \text{O} -$ ，其中 r 為 2 至 10 的整數， R 和 q 的定義同上所述。

特別重要的是式 I 的聚胺硬化劑中，

R^2 為 $-H$ ， p 為 1，

兩個胺基互為鄰位，

B 定義同上所述，

式 V 中的 q 為 0 至 3，或式 V I 中的 r 為 4 或 6。

製備式 I 的新穎聚胺硬化劑的方法實例將在實驗部份討論。

如同以上所述，新穎的組成物可包括另外的成份 (c)：脂肪系、環脂肪系。芳香系／脂肪系、芳香系或雜芳香系單胺或聚胺的添加劑。這些添加的胺的作用在於改善式 I 新穎聚胺加合物的功能性質。例如，新穎硬化劑相較於環氧樹脂成份 (a) 的反應性／工作壽命可在添加多種反應性式 I 的加合物的聚胺之後獲得調整。

更方便的是，添加的胺係在加合物 A (聚環氧／聚醚多元醇) 與式 X I I 的二胺基環己烷衍生物的加合反應完成之前以及添加水到新穎成份 (b) 之前才進行的。此方法在實驗部份會有說明。

五、發明說明 (18)

可以選擇性被加合反應改質的單胺或聚胺例如為與單環氧樹脂反應的反應產物，使用不飽和化合物，典型為丙烯腈，的麥克 (Michael) 縮合加成產物或者是單胺或聚胺與單羧酸的反應產物。

作為成份 (c) 的單胺或聚胺說明實例為：乙烯二胺，1，2-丙烯二胺，1，3-丙烯二胺，2-甲基-1，5-二胺基戊烷 (DYTEK-A®，DuPont)，六甲撐二胺，N-胺基乙基乙醇胺，二乙烯三胺，三乙烯四胺，四乙烯戊二胺，二丙烯三胺，2，2，4-三甲基-1，6-二胺基己烷，間-二甲苯撐二胺，N-2-胺基乙基哌嗪，2，5 (2，6) -雙 (胺基甲基) 二環 (2·2·1) 庚烷，雙 (4-胺基-3-甲基環己基) 甲烷，雙 (4-胺基環己基) 甲烷，1，3-二胺基-4-甲基環己烷，1，2-二胺環己烷，4，4'-二胺基二苯基甲烷。

成份 (d) 的使用數量依本發明個別具體實施例而定，因此是在 0 至 98 % (重量) 之間變化，該數量係依成份 (a)，(b)，(c) 和 (d) 的總重量為基準。

作為成份 (d) 的額外添加劑的說明實例，某些已商品化，為以下所示者：

延展劑，填充劑，補強劑，例如煤焦油，瀝青，紡織纖維，玻璃纖維，石棉纖維，硼纖維，碳纖維，礦物，雲母，石英粉末，氧化鋁水合物，膨潤土，矽灰石，高嶺土，矽氣凝膠或金屬粉末，例如鋁粉或鐵粉，顏料或顏料膏

五、發明說明(19)

，著色劑，例如碳黑，氧化物色和二氧化鈦，阻燃劑，滲變劑，流動控制劑，例如矽酮，石蠟和硬脂酸鹽，一些也可以脫模劑；消泡劑，反應稀釋劑，可塑劑，抗氧化物和光安定劑。

如同以上所述，新穎的組成物可與式 $M^+ X^-$ 或 $M^{2+} X^{2-}$ 促進劑（其中 M^+ 和 M^{2+} 為鹼金屬離子或鹼土金屬離子， X^- 為任何無機和／或有機陰離子）作為協乘混合物，只要這些促進劑可溶於組成物中。

此類金屬鹽促進劑為習知者，例如從 EP - A - 0 4 7 1 9 8 8，在該文獻中被建議用來硬化環氧樹脂系統。

這些促進劑也可以 10% 至 90% 與含聚醚多元醇的聚胺摻合，例如商品化的 ED/D-或 T 型號的 Jeffamines® 由 Texaco Chemical 公司供應]。聚烷撐氧化物典型為聚環氧乙烷或聚環氧丙烷。

較佳的協乘混合物為那些鹼金屬陽離子或鹼土金屬陽離子為鋰或鎂和／或鈣者，而陰離子 X^- 為過氧酸鹽，硝酸鹽，月桂基硫酸鹽，乙酸鹽或碘化物。

非常佳的協乘混合物為那些鹼金屬離子為鋰離子，鹼土金屬陽離子為 M^{2+} 離子為鈣或鎂，陰離子 X^- 為硝酸鹽或過氧酸鹽。 M^{2+} 特佳為鈣， X^- 特佳為硝酸鹽。

金屬鹽促進劑正常使用的濃度為 0.1% 至 10%（重量），較佳為 1% 至 6%（重量），依式 I 聚胺硬化劑的固體含量為基準。

五、發明說明 (20)

也可能使用 10 % 至 90 % 的 ED/D-irm
T 型號的 Jeffamine[®] 或類似聚醚多元醇摻合，較佳是
50 % 的 Jeffamine ED 600 的摻合。

除了縮短乾燥時之外，這些金屬鹽促進劑也會對表面
狀態，如光澤，造成好的影響。

製備新穎的組成物可在傳統方式中進行，典型係以手
攪拌組成物的成份或以習知混合單位或分散輔助工具（攪
拌器，捏合器，輥壓器，球輥磨機，齒碟和類似者）進行混
合。

新穎組成物例如適合用於製備母質系統，積層物，塗
料，塗料，底塗，塗覆物，潤飾物，填充料，刀填充物，
密封和射出化合物，浸漬樹脂和澆鑄樹脂，黏著劑，以及
類似物，以及用於改質水泥，灰泥和類似物，和／或作為
水尼，塑膠材料，木材，天然和合成纖維，紙和類似物的
黏著促進劑。新穎組成物特別適合用於製備模製物件和塗
覆物。

新穎組成物的應用係在 -5 °C 至 200 °C，較佳在 5
°C 至 120 °C 之下方便地進行。硬化可在本身習知方法中
以一或多步驟進行。通常在環境溫度或者加熱組成物至例
如 30 至 120 °C，特別是 35 °C 至 100 °C 之溫度範
圍內進行。

由於所提到新穎組成物的優良性質，可以解決範圍廣
泛的不同功能問題。

五、發明說明 (A)

據上所述，本發明也關於一種交聯的產物，其係得自於硬化新穎組成物。

本發明將在以下實例中進一步說明，其中所使用的縮寫如下所示：

E E W：環氧基當量，也就是包括 1 莫耳環氧基的樹脂或反應產物的數量。

E E W (產物)：所得到產物的環氧當量。

H A V：氫－氫當量，也就是包括 1 莫耳 NH_2 基的胺或胺硬化劑的數量，其係以硬化劑組成物的固體含量為基準。

M m：平均分子量。

E t：乙基。

I P D：異氰醯酮二胺 = 1 - 胺基 - 3 - 胺基乙基 - 3, 5, 5 - 三甲基環己烷

M X D A：間 - 二甲苯撐二胺。

實驗部份

製備式 A 的聚醚多元醇／聚環氧中間體以及其改質 (實例 5 和 6)：

一般加工指示：

在惰性氣體大氣中及激烈攪拌下特定數量的聚醚多元醇和聚環氧化合物溶解，此混合物在容器內被加熱至

100℃，並加入特定數量的 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$ 觸媒 (

五、發明說明 (ㄗ)

參考實例中的莫耳數量)。在激烈攪拌下提高容器的溫度到 120℃ 至 180℃，維持反應混合物的溫度，直到得到所要的環氧值為止。

實例 1：

0.3 莫耳聚環氧乙烷 (分子量 = 1000)

1.3 莫耳雙酚 F 的二環氧丙基醚 (EEW = 160 克 / 莫耳)

11.5 毫莫耳 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$

$T = 130^\circ\text{C}$ ， $t = 3$ 小時，EEW (產物) = 340 克 / 環氧當量

實例 2：

0.3 莫耳聚環氧乙烷 (分子量 = 1000)

1.3 莫耳雙酚 A 的二環氧丙基醚 (EEW = 185 克 / 莫耳)

11.5 毫莫耳 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$

$T = 130^\circ\text{C}$ ， $t = 2.5$ 小時，EEW (產物) = 381 克 / 環氧當量

實例 3：

0.3 莫耳聚環氧乙烷 (分子量 = 1000)

0.78 莫耳雙酚 A 的二環氧丙基醚 (EEW = 185 克 / 莫耳)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(以)

0.52 莫耳雙酚 F 的二環氧丙基醚 (E E W = 160 克 / 莫耳)

17.7 毫莫耳 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$

$T = 130^\circ\text{C}$, $t = 3$ 小時, E E W (產物) = 375 克 / 環氧當量

實例 4 :

0.3 莫耳聚環氧乙烷 (分子量 = 1000)

1.3 莫耳雙酚 A / F 的二環氧丙基醚 (6 : 4 ,
E E W = 175 克 / 莫耳)

11.5 毫莫耳 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$

$T = 130^\circ\text{C}$, $t = 3$ 小時, E E W (產物) =
366 克 / 環氧當量

實例 5 :

與二乙二醇單乙基醚 (乙基卡必醇) 改質 (官能基化) 得自於實例 4 的中間體 :

實例 4 的產物 (E E W = 366 克 / 環氧當量) +
0.2 莫耳乙基卡必醇

$T = 130^\circ\text{C}$, $t = 1$ 小時, E E W (產物) = 430 克 / 環氧當量

此產物相當於在本文初所提到的改質成份 (b) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (74)

實例 6 :

與二 - 正丁基胺改質得自於實例 4 的中間體 :

實例 4 的產物 (E E W = 3 7 3 克 / 環氧當量) +
0 . 2 莫耳的二 - 正丁基胺
T = 1 3 0 ° C , t = 5 小時 , E E W (產物) = 4 1 4
克 / 環氧當量

實例 7 :

0 . 4 8 莫耳聚環氧乙烷 (分子量 = 1 0 0 0)
0 . 4 8 莫耳三嵌段共聚物 P E O - P P O - P E O
(@ Pluronic PE 4300 : 分子量為 1 . 7 0 0)
2 . 5 莫耳雙酚 A 的二環氧丙基醚 (E E W = 1 8 5
克 / 莫耳)
1 . 6 莫耳雙酚 F 的二環氧丙基醚 (E E W = 1 6 0
克 / 莫耳)

1 7 . 7 毫莫耳 B F ₃ · E t N H ₂
T = 1 3 0 ° C , t = 3 . 5 小時 , E E W (產物) =
4 0 0 克 / 環氧當量

P E O 意味聚環氧乙烷

P P O 意味聚環氧丙烷

實例 8 :

五、發明說明(六)

0.77 莫耳聚環氧乙烷 (分子量 = 1000)

0.19 莫耳 ABA 三嵌段共聚物 PEO-PPG-PEO (® Pluronic PE 3100: 分子量為 1100)

2.5 莫耳雙酚 A 的二環氧丙基醚 (EEW = 185 克 / 莫耳)

1.6 莫耳雙酚 F 的二環氧丙基醚 (EEW = 160 克 / 莫耳)

17.7 毫莫耳 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$

$T = 130^\circ\text{C}$, $t = 3.5$ 小時, EEW (產物) = 375 克 / 環氧當量

實例 9 :

0.3 莫耳聚環氧乙烷 (分子量 = 1000)

2.7 莫耳雙酚 F 的酚醛聚環氧丙基醚 [EPN 1179 : (EEW = 170 克 / 莫耳)]

9 毫莫耳 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$

$T = 155^\circ\text{C}$, $t = 4.5$ 小時, EEW (產物) = 365 克 / 環氧當量

實例 10 :

0.3 莫耳聚環氧乙烷 (分子量 = 1000)

2.0 莫耳雙酚 F 的酚醛聚環氧丙基醚 [EPN 1179 : (EEW = 170 克 / 莫耳)]

五、發明說明 (76)

1.3 毫莫耳 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$

$T = 150^\circ\text{C}$, $t = 2.5$ 小時 , $\text{EEW (產物)} = 495$ 克 / 環氧當量

製備新穎的式 I 聚胺加合物硬化劑

液體樹脂加合物的一般加工指示：

將特定數量 (以式 A 中間體為基準) 的 1,2-二胺基環己烷或 1,3-二胺基-4-甲基環己烷 (如實例中所示) 置於在惰性大氣中的反應器中, 浴溫為 40°C , 然後, 在攪拌之下加入個別數量的中間體, 保持放熱反應在 $40-50^\circ\text{C}$ 。維持反應混合物在此溫度達 1 至 2 小時, 接著提高溫度至 100°C 達 1 小時。冷卻至 $40-70^\circ\text{C}$ 之後, 以特定數量的水調整產物到固體含量為 70% - 80% (重量) (參考實例 11 至 19)。

實例 11：

30 克的實例 1 中間體

1.3 克 (0.11 毫莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷

10.75 克的水

固體含量為 80% (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 146.5$ 克 / NH^+ 當量

黏度: 12800 mPa · s

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(續)

實例 1 2 :

3 5 . 5 克的實例 2 中間體

1 5 克 (0 . 1 3 莫耳) 的 1 , 2 - 二胺基環己烷

1 2 . 7 克的水

固體含量為 8 0 % (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 1 4 6 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度 : 3 7 1 0 0 $\text{mPa} \cdot \text{s}$

實例 1 3 :

1 9 3 克的實例 3 中間體

6 3 克 (0 . 5 5 莫耳) 的 1 , 2 - 二胺基環己烷

6 4 克的水

固體含量為 8 0 % (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 1 9 0 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度 : 6 0 0 0 0 $\text{mPa} \cdot \text{s}$

實例 1 4 :

1 6 3 克的實例 3 中間體

9 3 克 (0 . 8 莫耳) 的 1 , 2 - 二胺基環己烷

6 3 . 9 克的水

固體含量為 8 0 % (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 1 1 3 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度 : 1 0 0 0 0 $\text{mPa} \cdot \text{s}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(28)

實例 15 :

35 克的實例 4 中間體

16.3 克 (0.13 莫耳) 的 1,3-二胺基-4-
-甲基環己烷

12.8 克的水

固體含量為 80% (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 151 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度: 20000 mPa·s

實例 16 :

50 克的實例 5 中間體

22 克 (0.19 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷

18 克的水

固體含量為 80% (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 140 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度: 15000 mPa·s

實例 17 :

50 克的實例 6 中間體

20.1 克 (0.176 莫耳) 的 1,2-二胺基環
己烷

17.5 克的水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

固體含量為 80 % (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 150 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度：19000 mPa · s

實例 18：

35.5 克的實例 7 中間體

15.5 克 (0.14 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷

12.75 克的水

固體含量為 80 % (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 140 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度：17300 mPa · s

實例 19：

35 克的實例 8 中間體

15 克 (0.14 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷

12.5 克的水

固體含量為 80 % (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 144.5 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度：19200 mPa · s

在含環氧基中間體與 1,2-二胺基環己烷的反應完全之後，依照本身習知方法添加第二更具反應性的聚胺

五、發明說明 (40)

[成份 c] 改質新穎加合物 [式 I] :

實例 20 :

35 克的實例 4 中間體 (E E W = 386 克 / 環氧莫耳

9.6 克 (0.084 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷

8.25 克 (0.048 莫耳) 異氰醯二胺 [成份 c]

13.2 克的水

固體含量為 80% (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 153 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度 : 29400 mPa · s

實例 21 :

35 克的實例 8 中間體 (E E W = 375 克 / 環氧莫耳

11.5 克 (0.084 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷

3.95 克 (0.024 莫耳) 間-二甲苯撐二胺 [成份 c]

12.6 克的水

固體含量為 80% (重量)

五、發明說明 (31)

活性 $\text{NH}^+ = 148 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度：36000 mPa · s

實例 22：

35 克的實例 8 中間體 ($\text{EEW} = 375 \text{ 克} / \text{環氧莫耳}$)

8.14 克 (0.07 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷

6.17 克 (0.053 莫耳) 2-甲基-1,5-二胺基戊烷 [成份 c]

12.3 克的水

固體含量為 80% (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 152 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度：33900 mPa · s

實例 22-1：

35 克的實例 8 中間體 ($\text{EEW} = 386 \text{ 克} / \text{環氧莫耳}$)

10.11 克 (0.088 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷

6.44 克 (0.042 莫耳) 2,5 (2,6) - 雙 (胺基乙基) 二環 (2.2.1) 庚烷 [NBDA ;
[成份 c]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (42)

12.88 克的水

固體含量為 80% (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 120 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

黏度：29000 mPa · s

環氧酚醛加合物的一般加工指示 [式 I，其中 B 為式 V]

將特定數量的二胺基環己烷置於惰性氣體大氣中的反應器中，浴溫為 90℃，然後，在攪拌下將溶於甲苯中的實例 9 或 10 的中間體加入，如此使容器內的放熱反應保持在 90℃。保持反應混合物在此溫度達 2 小時，然後，容器內的溫度被慢慢提高至 200℃，此時蒸餾溶劑甲苯。在容器達到 150℃，施予充分真空，以蒸餾除去反應混合物中過量的二胺基環己烷。在冷卻反應混合物至 60℃，殘留在反應器中的產物被特定數量的水稀釋至固體含量為 70 - 80% (重量)。

實例 23：

4.8 克的實例 9 中間體溶於 1.2 克甲苯中

1.5 克 (0.13 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷 (過量 7.5 克)

1.7 克的水

固體含量為 78% (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 205 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

五、發明說明(ㄐ)

黏度：44800 mPa · s

實例 24：

48 克的實例 10 中間體溶於 12 克甲苯中
 12 克 (0.1 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷 (過
 量 60 克)
 26 克的水
 固體含量為 70% (重量)
 活性 $\text{NH}^+ = 265 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$
 黏度：48600 mPa · s

含促進劑的聚胺硬化劑的一般加工指示

將特定數量 (以中間體為基準) 的二胺基環己烷置於
 惰性氣體大氣中的反應器中，浴溫為 40℃，然後，將個
 別中間體 (敘述於實例 1-10) 加入，使使容器內的放
 熱反應保持在 40-50℃。保持反應混合物在此溫度達
 1-2 小時，然後，容器內的溫度在 1 小時內被提高至
 100℃，在冷卻至 50℃ 之後，將溶於水中的金屬鹽
 (0.1 至 10% 重量，以加合物固體為基準) 加入產物
 。新穎協乘混合物在特定數量水中被調整到固體含量為
 70-80% (重量)。

實例 25：

五、發明說明(卅)

35.5 克的實例 3 中間體

16 克 (0.14 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷

2.06 克的溶於 13.4 克水中的 LiNO_3

固體含量為 80% (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 140 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

實例 26 :

35.5 克的實例 3 中間體

16 克 (0.14 莫耳) 的 1,2-二胺基環己烷

1.54 克的溶於 13 克水中的硝酸鈣

固體含量為 80% (重量)

活性 $\text{NH}^+ = 140 \text{ 克} / \text{NH}^+ \text{ 當量}$

應用實例

製備、應用和測試以新穎組成物為基礎的塗覆物的一般性加工指示：

100 克的以 EEW 約 180 (表 1) 的雙酚 A 和雙酚 F 的混合物為基礎的液體環氧樹脂或 100 克以雙酚 A (EEW 約 500 至 540) 為基礎的固體環氧樹脂的乳化物 (乳化物固體含量約 55% (重量), 表 2)) 被徹底地與 x 克 (正確數量參考表 1 和表 2) 的一種新穎聚胺硬化劑混合。視需要, 以去離子水稀釋混合物, 以達到固體含量為 55 至 60% (重量)。使用拉膜架或塗覆刀將

五、發明說明(45)

所得到的塗料組作物塗覆在合適基材上(例如玻璃板,金屬板),塗覆的濕厚約為200微米。所得到的塗覆物在室溫下完全硬化。

所得到的塗覆物的塗料性質如表1所示(液體樹脂)和如表2所示(固體樹脂乳化物)。

應理解“工作壽命”指的是環氧樹脂和聚胺硬化劑混合之後,所塗覆的塗覆物的光澤不會減少超過10%的時間。

應理解的是“不沾塵乾燥時間(dust dry time)”指的是砂子撒落在塗覆物上會被黏附的時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(ㄝ)

表 1 : 以新穎聚胺硬化劑和液體環氧樹脂 (® Araldit PY 340-2, EEW約180) 為基礎的塗覆物塗料性質

組成物編號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	16-
合 成 實 例 之 聚 胺 硬 化 劑	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	22-
聚 胺 硬 化 劑 數 量 (克)	82	82	107	64	82	75	82	82	79	82	82	82	130	147	79	79	80
工 作 壽 命 [小 時] ¹	5	>6	7	8	3	3	6	7	7	5	3,5	5	5	3	5	5	3,5
不 沾 塵 乾 燥 時 間 [小 時]	210	8	11	11	6,5	11	12	9	8	8	6	11	3,7	10	3	1	5,5
成 膜	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.
流 動	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.
7天後擺錘硬度 (Persoz) ³	327	329	320	314	312	280	320	302	320	325	335	288	315	257	349	340	320

成膜 O.K. 表示目測結果沒問題

流動 O.K. 表示目測結果沒問題

1) 在 BYK 對照卡上進行反射測定；反射角 60°，約減少 10%

2) 依照 Dr. Landolt (Chemical and Physical Test Methods for Epoxy Resin Systems; S. 15;

Ciba; Dec. 1991)

3) 依照 ISO Norm 1552173

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (29)

表 2：以新穎聚胺硬化劑和固體環氧樹脂 (®Araldite PZ 3961, EEW 500-540) 之乳化物為基礎的塗覆物塗料性質

組成物編號	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
合成實例之聚胺硬化劑	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
聚胺硬化劑數量 (克)	14.7	14.7	20	12	16.5	13.5	14.7	16.7	15.3	14.5	14.5	14.5	23	24	14.5	14.5
工作壽命 [小時] ¹	4	4	4	3.5	2.75	3	4	4	4	2.5	2.5	2.5	4	4	4	4
不沾塵乾燥時間 [小時] ²	2.5	2.5	2.5	2	2.5	3	2	2	2.5	1.5	1.25	1.5	3.5	3	0.7	0.5
成膜	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.
流動	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.
14天後擺錘硬度 (Persoz)	242	235	317	346	310	285	280	272	285	282	285	270	275	100	305	244

成膜 O.K. 表示目測結果沒問題

流動 O.K. 表示目測結果沒問題

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

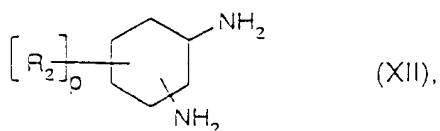
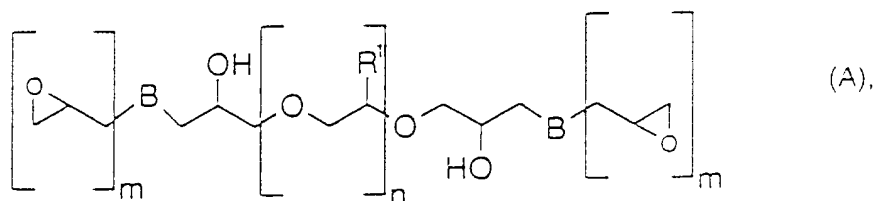
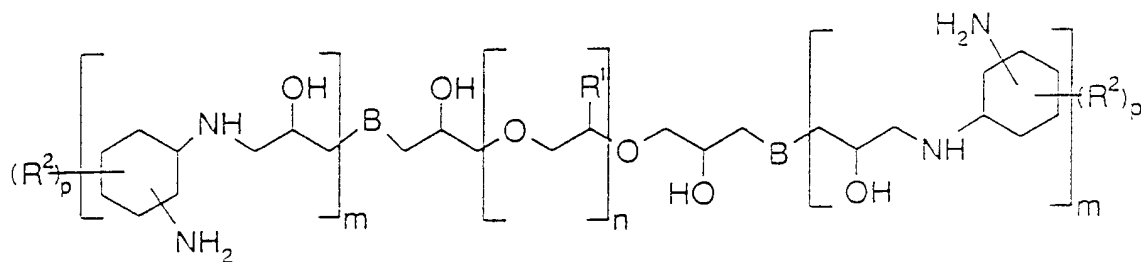
訂

六、申請專利範圍

1. 一種可硬化的組成物，其包括

(a) 10至90% (重量) 的至少一種選擇性的水稀釋性、水乳化性或水分散性的分子內具備一個以上環氧基的環氧樹脂，和

(b) 90至10% (重量) 的至少一種聚胺加成物，其大多數相當於理想化式 I，其係由式 A 和式 XII 的聚胺的加成物製成。



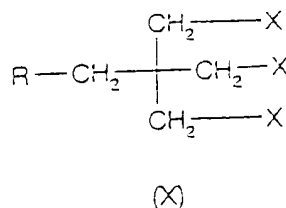
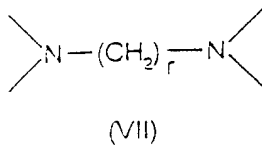
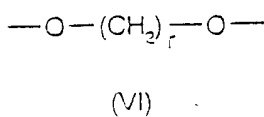
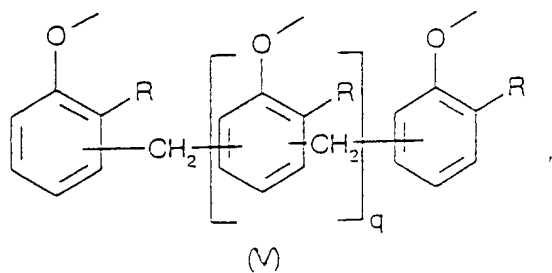
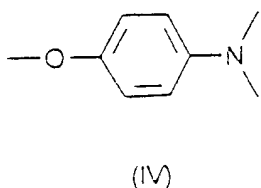
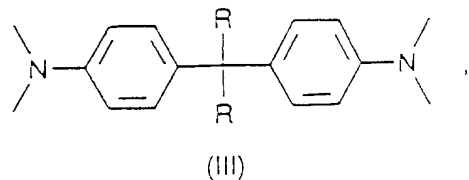
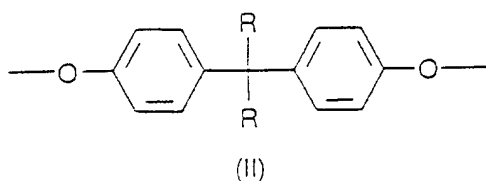
六、申請專利範圍

其中成份 (a) 和 (b) 的重量百分比的總數為 100 %

(c) 選擇性至少一種脂肪系，環脂肪系，芳系 / 脂肪系，芳香系或雜芳系單一或聚胺，其選擇性被加成物改良，和

(d) 選擇性至少一種習用添加劑，

其中在式 I 或 A 及 X I I 中， R^1 互不相干地為 $-H$ 或 $-CH_3$ ， R^2 為 $-H$ 或 $(C_1 - C_{12})$ 烷基， p 為 1，2 或 3，B 基係互不相干地為式 I I，I I I，I V，V，V I，V I I，V I I I，I X 和 X 中的一基團：



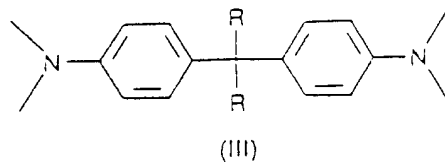
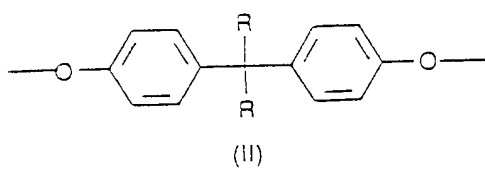
六、申請專利範圍

兩個胺基互為鄰位，或

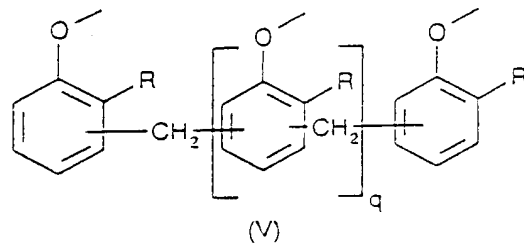
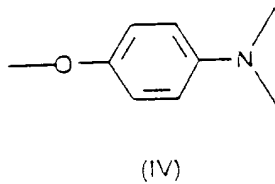
R^2 為 $-CH_3$ ， p 為 1，

兩個胺基互為間位，

B 互不相干地為式 I I，式 I I I，式 I V 和式 V



或



或者為式 V I - O - (CH₂)_r - O -，其中 r 為 2 至 10 的整數， R 和 q 的定義如申請專利範圍第 1 項。

4. 如申請專利範圍第 3 項的可硬化組成物，其式 I 中

R^2 為 $-H$ ， p 為 1，

兩個胺基互為鄰位，

式 V 中的 q 為 0 至 3，，且式 V I 中的 r 為 4 或 6

。

5. 如申請專利範圍第 1 項的可硬化組成物，其中加合物

六、申請專利範圍

A 部份被單烷基醚或二級胺改質。

6. 如申請專利範圍第 3 項的可硬化組成物，其中式 $M^+ X^-$ 或 $M^{2+} X^{2-}$ 促進劑為額外成份，其中 M^+ 或 M^{2+} 為鹼金屬離子或鹼土金屬離子， X^- 為任何無機和／或有機陰離子，此促進劑可溶於組成物中。

7. 如申請專利範圍第 6 項的可硬化組成物，其中 M^+ 為 Li^+ ， M^{2+} 為 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} ， X^- 為 ClO_4^- 、 NO_3^- ，月桂基硫酸鹽，乙酸鹽或碘化物。

8. 如申請專利範圍第 7 項的可硬化組成物，其中 M^+ 為 Li^+ ， M^{2+} 為 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} ， X^- 為 ClO_4^- 或 NO_3^- 。

9. 如申請專利範圍第 8 項的可硬化組成物，其中 M^+ 為 Ca^{2+} ， X^- 為 NO_3^- 。

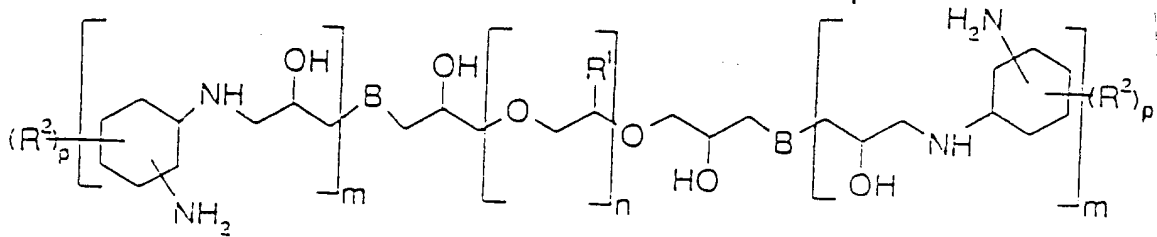
10. 如申請專利範圍第 6 項的可硬化組成物，其中促進劑以 10% 至 90% 與至少一種含聚氧化烷撐的聚胺摻合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

1 1 . 一種聚胺加合物，其主要相當於理想的式 I



(I).

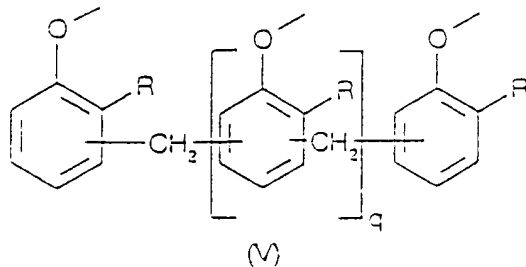
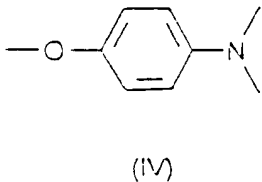
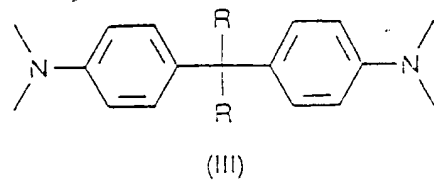
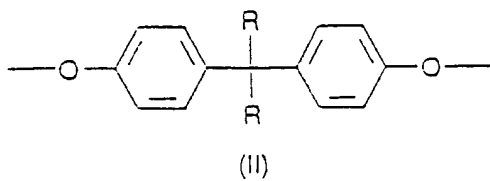
其中在式 I 中，

R^1 互不相干地為 $-H$ 或 $-CH_3$ ，

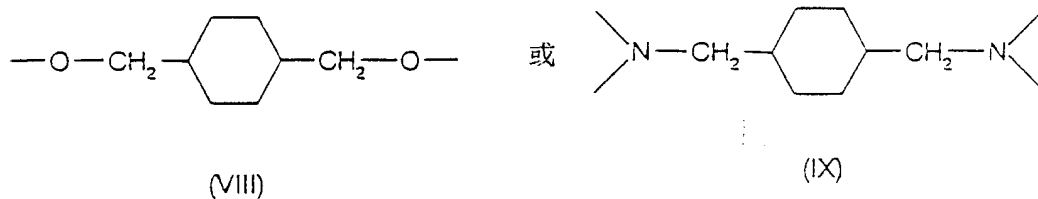
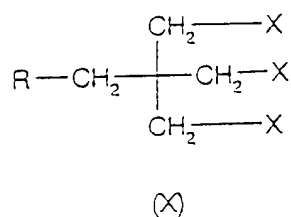
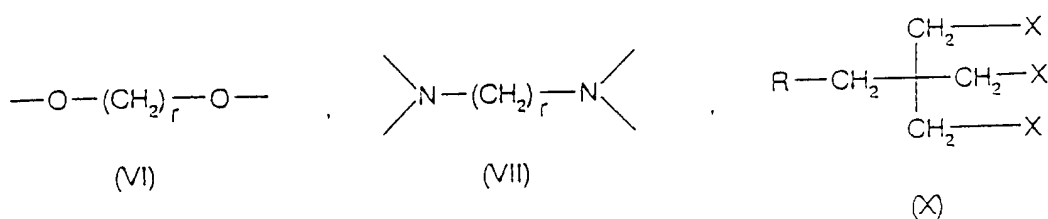
R^2 為 $-H$ 或 (C_{1-12}) 烷基，

p 為 1, 2 或 3，

B 互不相干地為式 I I，式 I I I，式 I V，式 V，
式 V I，式 V I I，式 V I I I，式 X I 和式 X：



六、申請專利範圍

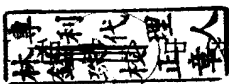


其中

X 為 > N 或 — O — ,

R 為 — H 或 — C H ₃ , 和

q 為 0 至 1 0 的整數 ,

m 在式  單位 B 的官能基而定 , 為 1 至

1 1 的整數 , 和

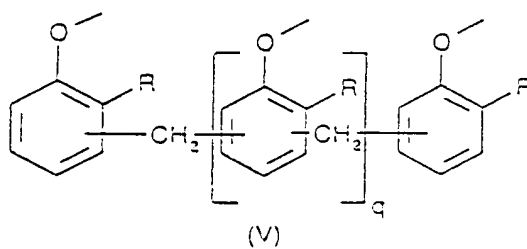
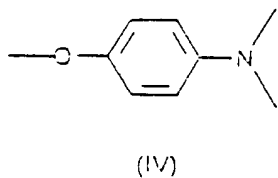
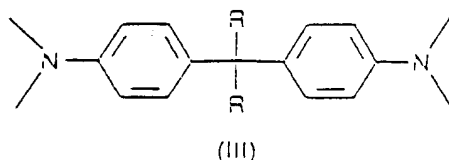
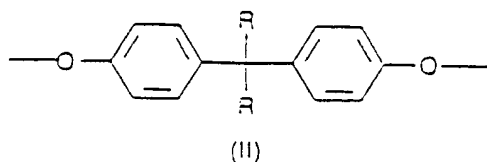
n 為 2 至 1 0 0 的整數 , 和

r 為 2 至 2 0 的整數。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 1 項的聚胺加合物 , 其式 I 中
 R ² 為 — H 或 — C H ₃ , p 為 1 , m 依單位 B 的官能基 ,
 為 1 至 5 的整數 , n 為 4 至 2 5 的整數。

六、申請專利範圍

- 1 3 . 如申請專利範圍第 1 2 項的聚胺加合物，其式 I 中
 R^2 為 $-H$ ， p 為 1，
 兩個胺基互為鄰位，或
 R^2 為 $-CH_3$ ，
 p 為 1，兩個胺基互為間位，
 B 互不相干地為式 I I，式 I I I，式 I V 和式 V



或者為式 V I - O - (CH₂)_r - O -，其中 R 和 q
 如申請專利範圍第 1 3 項定義，r 為 2 至 10 的整數。

- 1 4 . 如申請專利範圍第 1 3 項的聚胺加合物，其式 I 中
 R^2 為 $-H$ ， p 為 1，
 兩個胺基互為鄰位，
 式 V 中的 q 為 0 至 3，且式 V I 中的 r 為 4 或 6。

六、申請專利範圍

1 5 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 的 組 成 物 ， 其 係 用 於 製 備 模
造 物 件 和 塗 覆 物 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

收