



(21)申請案號：102129537

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08K5/14 (2006.01)

C08K5/29 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/17 歐洲專利局

12180827.3

(71)申請人：安科智諾貝爾化學國際公司 (荷蘭) AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：可斯 佛瑞德力克 威廉 卡瑞 KOERS, FREDERIK WILLEM KAREL (NL) ; 塔耶馬 歐奇 傑阿德斯 TALMA, AUKE GERARDUS (NL)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

EP 0417824A

US 4042646

US 4772680

US 5426156A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 16 頁

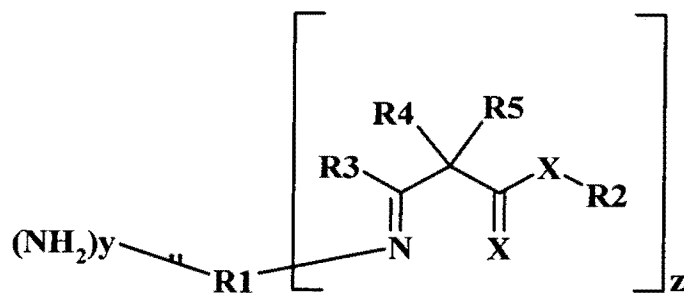
(54)名稱

固化熱固性樹脂之方法

PROCESS FOR CURING THERMOSET RESINS

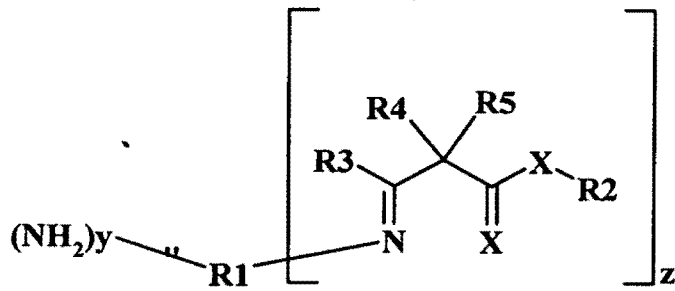
(57)摘要

本發明係關於一種固化熱固性樹脂之方法，其包括使該樹脂與(i)一或多種具有以下結構之亞胺及(ii)過氧化物接觸的步驟：



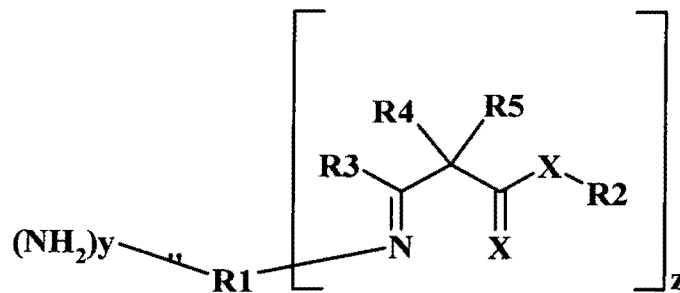
其中， $y=0$ 或 1 ， $z=1$ 至 4 ，且 $y+z \geq 2$ ；X 係獨立地選自 O、S、P、NH、N-R1 及 N-OH；R1 係選自含 2 至 18 個碳原子之直鏈或分支鏈、環狀、二環狀或三環狀伸烷基、含 6 至 12 個碳原子之伸芳基及含 2 至 18 個碳原子之伸芳烷基；R2 至 R5 係個別地選自氫、含 1 至 18 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、含 3 至 12 個碳原子之環烷基、含 6 至 12 個碳原子之芳基、含 6 至 18 個碳原子之芳烷基、含 1 至 6 個碳原子之烷氧基及芳氧基；該等 R 基團中之各者可視需要經含 O、S、Si、P 或 N 之取代基取代，R4 與 R5；R3 與 R4；R2、R5 及 R1 與 R3 可視需要形成環。

Process for curing a thermoset resin comprising the step of contacting said resin with (i) one or more imines of the structure



wherein - $y=0$ or 1 , $z=1-4$, and $y+z \geq 2$, - X is independently selected from O , S , P , NH , $N-R1$, and $N-OH$
 - $R1$ is selected from linear or branched, cyclic, bi-cyclic, or tri-cyclic alkylene groups with 2-18 carbon atoms, arylene groups with 6-12 carbon atoms, and aralkylene groups with 2-18 carbon atoms, - $R2-R5$ are individually selected from hydrogen, linear or branched alkyl groups having 1-18 carbon atoms, cycloalkyl groups having 3-12 carbon atoms, aryl groups having 6-12 carbon atoms, aralkyl group having 6-18 carbon atoms, alkoxy groups having 1-6 carbon atoms, and aryloxy groups;
 - each of said R -groups may optionally be substituted with O , S , Si , P , or N - containing substituents, - $R4$ and $R5$; $R3$ and $R4$; $R2, R5$ and $R1$ and $R3$ may optionally form ring, and (ii) a peroxide.

特徵化學式：



發明摘要

cost 5/14 (2005.01)
5/14 (2005.01)

※ 申請案號：10212537

※ 申請日：102.8.16

※ IPC 分類：G08F

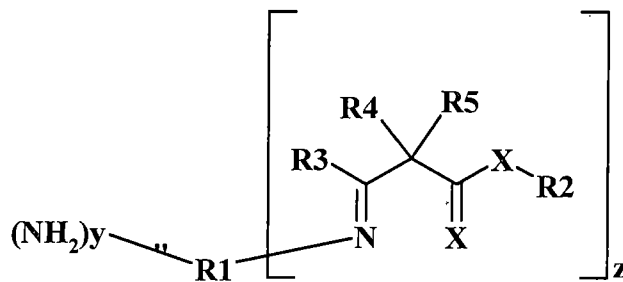
【發明名稱】

固化熱固性樹脂之方法

PROCESS FOR CURING THERMOSET RESINS

【中文】

本發明係關於一種固化熱固性樹脂之方法，其包括使該樹脂與
(i)一或多種具有以下結構之亞胺及(ii)過氧化物接觸的步驟：



其中，

$y=0$ 或 1 ， $z=1$ 至 4 ，且 $y+z \geq 2$ ；

X係獨立地選自O、S、P、NH、N-R1及N-OH；

R1係選自含2至18個碳原子之直鏈或分支鏈、環狀、二環狀或三環狀伸烷基、含6至12個碳原子之伸芳基及含2至18個碳原子之伸芳烷基；

R2至R5係個別地選自氫、含1至18個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、含3至12個碳原子之環烷基、含6至12個碳原子之芳基、含6至18個碳原子之芳烷基、含1至6個碳原子之烷氧基及芳氧基；

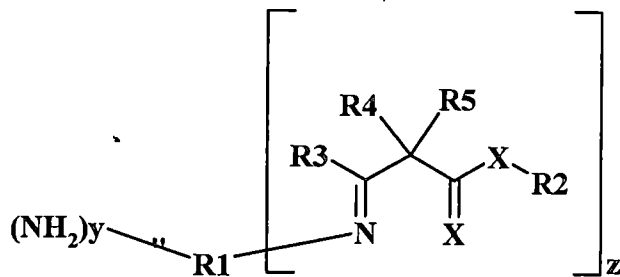
該等R基團中之各者可視需要經含O、S、Si、P或N之取代基取代，

R4與R5；R3與R4；R2、R5及R1與R3可視需要形成環。

【英文】

Process for curing a thermoset resin comprising the step of contacting said resin with

(i) one or more imines of the structure



wherein

- $y=0$ or 1 , $z=1-4$, and $y+z \geq 2$,
 - X is independently selected from O, S, P, NH, N-R1, and N-OH
 - R1 is selected from linear or branched, cyclic, bi-cyclic, or tri-cyclic alkylene groups with 2-18 carbon atoms, arylene groups with 6-12 carbon atoms, and aralkylene groups with 2-18 carbon atoms,
 - R2-R5 are individually selected from hydrogen, linear or branched alkyl groups having 1-18 carbon atoms, cycloalkyl groups having 3-12 carbon atoms, aryl groups having 6-12 carbon atoms, aralkyl group having 6-18 carbon atoms, alkoxy groups having 1-6 carbon atoms, and aryloxy groups;
 - each of said R-groups may optionally be substituted with O, S, Si, P, or N-containing substituents,
 - R4 and R5; R3 and R4; R2,R5 and R1 and R3 may optionally form ring, and
- (ii) a peroxide.

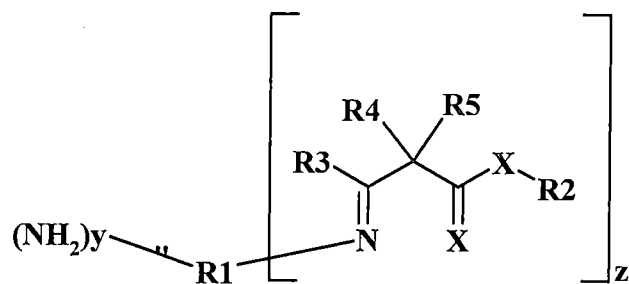
【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

固化熱固性樹脂之方法

PROCESS FOR CURING THERMOSET RESINS

本發明係關於一種固化熱固性樹脂之方法。習知使用包含氧化劑(例如過氧化物)及作為加速劑之可溶性過渡金屬離子錯合物之氧化還原系統來固化該等樹脂。該加速劑用於提高該氧化劑在較低溫度下的活性，從而加快固化速率。

典型的加速劑包含過渡金屬鹽或錯合物。用於此目的的最常用過渡金屬係鈷。然而，由於鈷的毒性，法規要求減少其使用量。

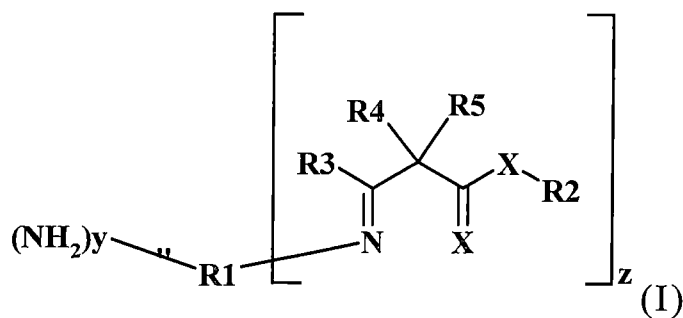
因此，希望提供無Co加速劑。揭示該等無Co加速劑系統之文獻實例係WO 2008/003492、WO 2008/003793及WO 2008/003500。此等文獻之加速劑系統中使用的取代Co的金屬係Mn、Cu、Fe及Ti。

然而，甚至更希望提供無金屬加速劑系統。

該種系統已描述於先前US 4,042,646中，且使用 β -胺基- α,β -不飽和酮加速劑組合包含氫過氧基之過氧化物。

然而，此加速系統卻從未被應用於商業用途。原因極可能在於其性能並不令人滿意。

現已發現可藉由使用具有下示結構(I)之亞胺來進一步改善該等無金屬系統。因此，本發明係關於一種固化熱固性樹脂之方法，其包括使該樹脂與(i)一或多種具有結構(I)之亞胺及(ii)過氧化物接觸的步驟：



其中，

- $y=0$ 或 1 ， $z=1$ 至 4 ，且 $y+z \geq 2$ ；
- X係獨立地選自O、S、P、NH、N-R1及N-OH；
- R1係選自含2至18個碳原子之直鏈或分支鏈、環狀、二環狀或三環狀伸烷基、含6至12個碳原子之伸芳基及含2至18個碳原子之伸芳烷基；
- R2至R5係個別地選自氫、含1至18個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、含3至12個碳原子之環烷基、含6至12個碳原子之芳基、含6至18個碳原子之芳烷基、含1至6個碳原子之烷氧基及芳氧基；
- 該等R基團中之各者可視需要經含O、S、Si、P或N之取代基取代；
- R4與R5；R3與R4；R2與R5及/或R1與R3可視需要形成環。

在一較佳實施例中，結構(I)中的X係氧原子。

更佳地，該一或多種亞胺係聚胺與3-氧代烷酸烷基酯的反應產物。適宜的聚胺包括二胺、三胺及四胺。適宜的二胺之實例係異佛爾酮二胺、三環十二烷二胺、1,6-二胺基-2,2,4-三甲基己烷、1,3-環己二胺、1,4-環己二胺、1,3-丙二胺、1,3-丁二胺及1,4-丁二胺、1,3-戊二胺、1,4-戊二胺、1,5-戊二胺、1,3-己二胺、1,4-己二胺、1,5-己二胺、1,6-己二胺、1,5-二胺基-2-甲基戊烷(Dytek A)、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,12-二胺基十二烷、1,3-二甲苯二胺、1,4-二甲苯二胺、1,3-苯二胺、1,4-苯二胺、二苯胺甲烷、

二苯胺醚、二苯胺磺、1,8-二胺基-3,6-二氧雜辛烷、1,5-二胺基-3-氧雜戊烷、 α,ω -聚乙二醇二胺(Jeffamine)、 α,ω -聚丙氧基二胺(Jeffamine)及 α,ω -四氫呋喃二胺。

適宜的三胺之實例係參(2-胺乙基)胺、4-(胺甲基)辛烷-1,8-二胺及聚氧丙烯三胺(Jeffamine® T-403)。

適宜的四胺係異戊四醇-四胺。

較佳聚胺係異佛爾酮二胺(1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷)。

適宜的3-氧代烷酸烷基酯之實例係3-氧代丁酸之烷基酯。3-氧代丁酸之較佳烷基酯係甲酯、乙酯、丙酯、丁酯及苯甲基酯。3-氧代丁酸之乙酯(亦即乙醯乙酸乙酯)係最佳的3-氧代烷酸烷基酯。使用此最佳的3-氧代烷酸烷基酯產生具有結構(I)(其中R3係甲基，R2係乙基，及R4及R5係氫)之亞胺。

最佳的亞胺係異佛爾酮二胺與乙醯乙酸乙酯的反應產物。

該一或多種亞胺可藉由使聚胺與3-氧代烷酸烷基酯以形成一或多種具有結構(I)之產物的比例反應來合成。一般而言，在此反應中會形成如結構(I)之亞胺之混合物。根據聚胺類型，可使用不同莫耳比。若使用二胺，則聚胺：3-氧代烷酸烷基酯在1:2與2:1之間的莫耳比係適宜，其中以接近1:1的莫耳比較佳。若使用三胺，則在1:3與3:1之間的莫耳比係適宜，其中以接近1:1的莫耳比較佳。若使用四胺，則在1:4與4:1之間的莫耳比係適宜，其中以接近1:1的莫耳比較佳。

該一或多種亞胺可在用於本發明之方法之前合成。此預合成涉及聚胺與3-氧代烷酸烷基酯的反應，較佳係在溶劑存在下。此為放熱反應。反應後，可去除水。

或者，將聚胺及3-氧代烷酸烷基酯個別地添加至熱固性樹脂中，導致原位形成亞胺。與預合成之主要差別在於形成的水在此原位製程

中將不被去除。

該亞胺或亞胺混合物在本發明方法中的用量(基於100重量份的樹脂計)較佳係0.01至10重量份(pbW)，更佳0.1至5 pbw，最佳0.5至2 pbw。

本發明方法中使用的過氧化物較佳係有機氫過氧化物、酮過氧

化物或其混合物。酮過氧化物具有下式結構：
$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{HOO}-\text{C}-\text{OOH} \\ | \\ \text{R}^2 \end{array}$$
，其中R¹係烷基，較佳係甲基；及R²係烷基，較佳係乙基、異丙基或異丁基；

或具有下式結構：

$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \qquad \qquad \text{R}^4 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{R}^2-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R}^3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{OOH} \qquad \qquad \text{OOH} \end{array}$$
，其中R¹及R⁴係烷基，較佳係甲基；及R²及R³係烷基，較佳係乙基、異丙基或異丁基。

第一式反映所謂的第4型酮過氧化物；第二式反映所謂的第3型酮過氧化物。除過氧化氫以外，該過氧化物調配物中通常亦存在此兩種類型。

該過氧化物在本發明方法中的用量(基於100重量份的樹脂計)較佳係0.1至10重量份(pbW)，更佳0.5至5 pbw，最佳1至2 pbw。

欲根據本發明方法固化的適宜熱固性樹脂包括不飽和聚酯(UP)樹脂、乙烯基酯樹脂、(甲基)丙烯酸酯樹脂、聚胺基甲酸酯、環氧樹脂及其組合(例如UP樹脂與環氧樹脂之組合或不同UP樹脂之組合)。較佳樹脂係(甲基)丙烯酸酯樹脂、UP樹脂及乙烯基酯樹脂。在本申請案之內容中，術語「不飽和聚酯樹脂」及「UP樹脂」係指不飽和聚酯樹脂與烯系不飽和單體化合物之組合。術語「(甲基)丙烯酸酯樹脂」係指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯樹脂與烯系不飽和單體化合物之組合。如上所定義的UP樹脂及丙烯酸酯樹脂係常用且可於市面購得。

欲藉由本發明方法固化之適宜UP樹脂係所謂的鄰位型樹脂(ortho-resin)、間位型樹脂(iso-resin)、間苯新戊二醇型樹脂(iso-npg resin)及二環戊二烯(DCPD)樹脂。該等樹脂之實例係馬來酸樹脂、富馬酸樹脂、烯丙基樹脂、乙烯基樹脂及環氧型樹脂、雙酚A樹脂、對苯二甲酸樹脂及混雜型樹脂(hybrid resin)。

乙烯基酯樹脂包括丙烯酸酯樹脂(基於(例如)甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯及其寡聚物)。

丙烯酸酯樹脂包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯及其寡聚物。

不飽和聚酯或乙烯基酯樹脂可包含單體。適宜的單體之實例係烯系不飽和單體化合物，例如苯乙烯及苯乙烯衍生物(例如 α -甲基苯乙烯)、乙烯基甲苯、茚、二乙烯基苯、乙烯基吡咯啉酮、乙烯基矽氧烷、乙烯基己內醯胺、二苯乙烯，以及鄰苯二甲酸二烯丙酯、二亞苳基丙酮、烯丙基苯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸、二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺；乙酸乙烯酯、三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、用於光學應用的烯丙基化合物(例如(二)乙二醇二烯丙基碳酸酯)、氯苯乙烯、第三丁基苯乙烯、丙烯酸第三丁酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯及其混合物。適宜的(甲基)丙烯酸酯反應性稀釋劑實例係PEG200二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯及其異構體、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、PPG250二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲

基)丙烯酸酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(雙)馬來醯亞胺、(雙)樟康醯亞胺、(雙)衣康醯亞胺及其混合物。

烯系不飽和單體在該樹脂中的量較佳佔該不飽和聚酯或乙烯基酯樹脂重量的至少0.1重量%，更佳至少1重量%，及最佳至少5重量%。烯系不飽和單體的量較佳不多於50重量%，更佳不多於40重量%，及最佳不多於35重量%。

本發明方法涉及使該過氧化物及該(等)亞胺與該樹脂接觸的步驟。此等化合物可以任意順序添加至彼此中。在一實施例中，可藉由該(等)亞胺預加速該樹脂，並藉由立即或於數天、數週、或數月後添加該過氧化物使其進行固化。亦可(幾乎)同時添加過氧化物及亞胺。

當欲使用的亞胺在常溫下呈固態時，較佳使該(等)亞胺在被加入樹脂前熔化或將其溶解於適宜的溶劑中。適宜的溶劑之實例係石油溶劑、二乙二醇、丙二醇、磷酸二丁酯、磷酸三乙酯、甲基乙基酮、丙二醇乙醚。

將該過氧化物較佳添加至稀釋於適宜鈍感劑中的樹脂中。可用於此等調配物中的鈍感劑係習知類型且較佳選自烷醇、環烷醇、烷二醇、烷二醇單烷基醚、經環醚取代的醇、環醯胺、酯、酮、芳族溶劑、鹵代烴溶劑及其混合物。

可在本發明方法期間存在的其他化合物係鹼金屬或鹼土金屬化合物、含磷化合物、1,3-二酮、含氮鹼及還原劑。

1,3-二酮之實例係乙醯丙酮、苯甲醯丙酮及二苯甲醯甲烷及乙醯乙酸酯(諸如二乙基乙醯乙醯胺、二甲基乙醯乙醯胺、二丙基乙醯乙醯胺、二丁基乙醯乙醯胺、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸丙酯及乙醯乙酸丁酯)。

鹼金屬或鹼土金屬化合物之實例係鹼金屬或鹼土金屬羧酸鹽，

例如鹼金屬及鹼土金屬之2-乙基己酸鹽、辛酸鹽、壬酸鹽、庚酸鹽、新癸酸鹽及環烷酸鹽。較佳鹼金屬係K。

含磷化合物之實例係具有式 $P(R)_3$ 及 $P(R)_3=O$ 的磷化合物，其中各R係獨立地選自氫、含有1至10個碳原子的烷基及含有1至10個碳原子的烷氧基。較佳地，至少兩個R基團係選自烷基或烷氧基。適宜的含磷化合物之具體實例係磷酸二乙酯、磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、磷酸三乙酯(TEP)、亞磷酸二丁酯及磷酸三乙酯。

含氮鹼之實例係三級胺(例如三乙胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺或N,N-二甲基對甲苯胺(DMPT))、聚胺(例如1,2-雙(二甲胺)乙烷)、二級胺(例如二乙胺)、乙氧基化胺(例如三乙醇胺、二甲胺基乙醇、二乙醇胺或單乙醇胺)及芳香胺(如聯吡啶)。

還原劑之實例係抗壞血酸、甲醛次硫酸鈉(SFS)、還原糖(例如葡萄糖及果糖)、草酸、磷、亞磷酸鹽、有機或無機亞硝酸鹽、有機或無機亞硫酸鹽、有機或無機硫化物、硫醇及醛及其混合物。抗壞血酸(該術語在本說明書中包括L-抗壞血酸及D-異抗壞血酸)為較佳的還原劑。

雖然可將過渡金屬化合物(例如Co、Cu、Mn、V或Fe化合物)添加至樹脂中，但較佳在不存在該等化合物的情況下進行本發明方法。若將存在一或多種此等金屬，則其存在量(以金屬計算)較佳係0.02至10 mmol/kg樹脂，更佳0.10至5 mmol/kg樹脂，及最佳至少0.25至2 mmol/kg樹脂。

可將上述「其他化合物」及可選過渡金屬化合物個別地或以加速劑溶液(其除該等化合物及可選溶劑之外尚包含一或多種具有結構(I)之亞胺)的形式添加至樹脂中。

可藉由混合此等化合物、可選溶劑及預合成之亞胺來製備該等加速劑溶液。或者，可將聚胺及3-氧代烷酸烷基酯添加至該等化合物

及可選溶劑中，以在該加速劑溶液中原位形成一或多種亞胺。

在本發明方法期間可存在的可選添加物係填充劑、纖維、顏料、自由基抑制劑、阻燃劑及促進劑。

在一較佳實施例中，該方法係在填充劑及/或加強纖維之存在下進行。加強纖維之實例係玻璃纖維、碳纖維、芳族聚醯胺纖維(例如 Twaron®)及天然纖維(例如黃麻、洋麻、工業大麻、亞麻(麻)、苧麻等)。填充劑之實例係石英、砂、氫氧化鋁、氫氧化鎂、白堊、氫氧化鈣、黏土、二氧化鈦及石灰。

阻燃劑包括含鹵素及含磷阻燃劑。自由基抑制劑之實例包括2-甲氧基苯酚、4-甲氧基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-第三丁基苯酚、2,4,6-三甲基苯酚、2,4,6-參(二甲基胺基甲基)苯酚、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-亞異丙基二酚、2,4-二-第三丁基苯酚、6,6'-二-第三丁基-2,2'-亞甲基-二對甲酚、對苯二酚、2-甲基對苯二酚、2-第三丁基對苯二酚、2,5-二-第三丁基對苯二酚、2,6-二-第三丁基對苯二酚、2,6-二甲基對苯二酚、2,3,5-三甲基對苯二酚、兒茶酚、4-第三丁基兒茶酚、4,6-二-第三丁基兒茶酚、苯醌、2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌、甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、萘醌、1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇(TEMPOL)、1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮(TEMPON)、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羧基哌啶(4-羧基-TEMPO)、1-氧基-2,2,5,5-四甲基吡咯啶、1-氧基-2,2,5,5-四甲基-3-羧基吡咯啶(3-羧基-PROXYL)、N-亞硝基苯基羥胺鋁、二乙基羥胺、啡噻嗪及其組合。

當樹脂、過氧化物及亞胺彼此接觸時，此等化合物被混合及分散。該固化方法可在-15°C至250°C之間之任一溫度下進行。較佳地，該固化方法係在諸如手積層、噴塗、絲繞、樹脂傳遞模塑、塗層(例如凝膠塗層及標準塗層)、鈕扣製造、離心澆鑄、波紋片或平板、換

襯系統、經由傾倒化合物的廚房水槽等應用中常用的環境溫度下進行。然而，其亦可用於其中使用高達180°C，更佳高達150°C，最佳高達100°C溫度的SMC、BMC及拉擠成形技術及類似技術中。

可使該固化組合物經歷後固化處理以使硬度進一步最佳化。該後固化處理通常係在40-180°C範圍的溫度下進行30分鐘至15小時。

該等固化組合物可用於各種應用，包括：航海應用、化學錨定、屋面材料、建築材料、換襯材料、管道及貯罐、地板、風機葉片以及層壓板等。

實例

下文實例中使用以下材料：

Palatal P6—以鄰苯二甲酸為主的不飽和聚酯樹脂(來自DSM樹脂)

Butanox® P50—過氧化甲基異丙基酮(50重量%的鄰苯二甲酸二甲酯溶液；來自AkzoNobel)

Butanox® M50—活性氧含量為8.9重量%的過氧化甲基乙基酮(50重量%的鄰苯二甲酸二甲酯溶液；來自AkzoNobel)

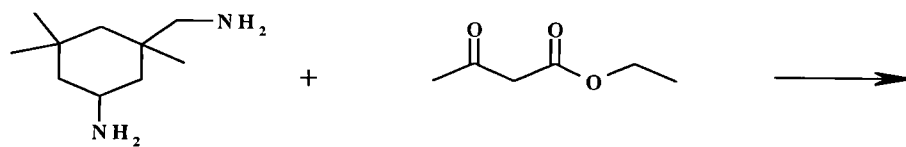
Trigonox® 233—過氧化甲基異丁基酮(50重量%的異十二烷溶液；來自AkzoNobel)

IPDA—異佛爾酮二胺

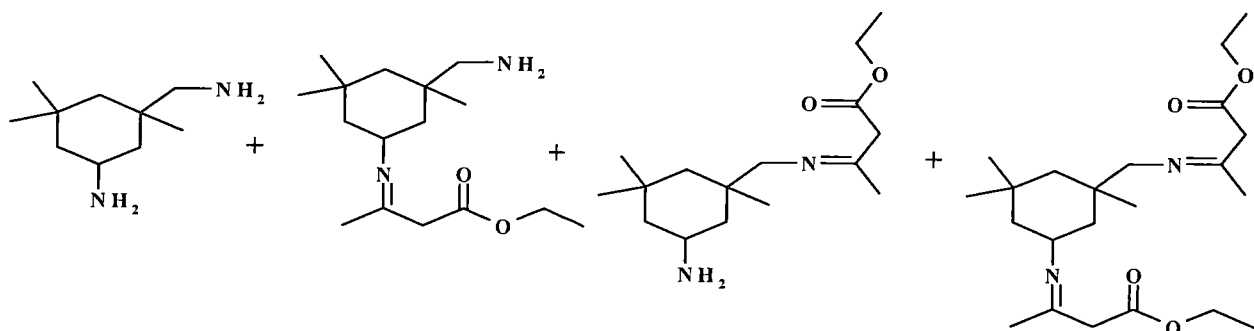
EAA—乙醯乙酸乙酯

參照型亞胺—3-(正丁胺基)-2-丁烯酸乙酯

將EAA(0.572 mol)溶解於乙醚(200 ml)中。分批添加IPDA(0.572 mol)。藉由加熱使該混合物之溫度上升至35°C並使該溫度保持2小時。於冷卻至室溫後，加入乙醚(100 ml)，繼而加入硫酸鈉。使該混合物乾燥過夜。藉由過濾除去固體並於真空中移除揮發物，產出160 g(99%)呈澄清油的下示亞胺混合物：



異佛爾酮二胺



藉由混合如表1中所列的100 phr樹脂、1 phr加速劑及2 phr過氧化物來製備可固化組合物。該加速劑係IPDA與EAA的反應產物混合物或參照型亞胺。此參照型亞胺係根據US 4,042,646的亞胺。

使該等組合物於20°C下固化。

藉由塑料協會(Society of Plastic Institute)的方法(分析方法F/77.1；獲自Akzo Nobel Polymer Chemicals)來分析該等組合物的固化。此方法涉及測量放熱峰值、到達峰值的時間及凝膠時間。

根據此方法，將20 g包含樹脂、過氧化物及加速劑的混合物傾注於試管中，並將熱電偶通過封蓋放置於試管中心。隨後，將該玻璃管放置於維持在20°C下的氣候受控室中並測量時間-溫度曲線。

自該曲線計算以下參數：

凝膠時間(GT)=從實驗開始至比浴溫度高出5.5°C所經歷的時間(分鐘)。

達到放熱峰值的時間(TTP)=從實驗開始至達到放熱峰值的時刻所經歷的時間。

放熱峰值(PE)=所達到的最高溫度。

肖氏(Shore)D硬度係藉由標準方法ASTM D2240來測得。

另外，評估最終固化樹脂的顏色。

該等結果列示於表1中：

表1

加速劑：	參照型亞胺	IPDA/EAA	IPDA/EAA	IPDA/EAA
過氧化物	Butanox M50	Butanox M50	Butanox P-50	Trigonox 233
Gt [min.sec]	11.27	8.14	6.24	9.01
TTP [min.sec]	35.12	24.00	15.30	30.33
PE [°C]	44	129	168	68
肖氏 D [48h]	65-70	75-80	80-85	65-70
顏色：	濃黃色	白色	微黃	白色

此等數據表明：本發明亞胺與參照型亞胺相比導致更佳的固化行為，且可與各種過氧化物組合使用。

【圖式簡單說明】

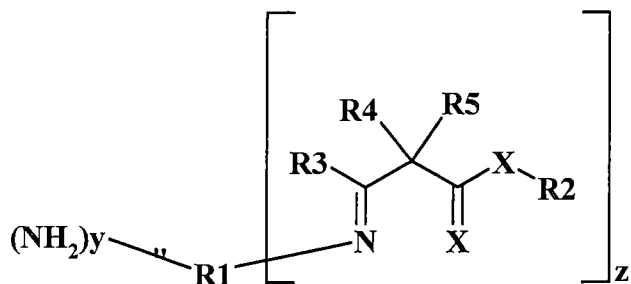
無

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種固化熱固性樹脂之方法，其包括使該樹脂與(i)一或多種具有以下結構之亞胺及(ii)過氧化物接觸的步驟



其中，

$y=0$ 或 1 ， $z=1$ 至 4 ，且 $y+z \geq 2$ ；

X係獨立地選自O、S、P、NH、N-R1及N-OH；

R1係選自含2至18個碳原子之直鏈或分支鏈、環狀、二環狀或三環狀伸烷基、含6至12個碳原子之伸芳基及含2至18個碳原子之伸芳烷基；

R2至R5係個別地選自氫、含1至18個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、含3至12個碳原子之環烷基、含6至12個碳原子之芳基、含6至18個碳原子之芳烷基、含1至6個碳原子之烷氧基及芳氧基；

該等R基團之各者可視需要經含O、S、Si、P或N之取代基取代；

R4與R5；R3與R4；R2、R5及R1與R3可視需要形成環。

2. 如請求項1之方法，其中X係氧原子。
3. 如請求項1之方法，其中R5係氫。
4. 如請求項1之方法，其中R4係氫。
5. 如請求項1之方法，其中R2及R3係烷基。
6. 如請求項2至5中任一項之方法，其中該一或多種亞胺係聚胺與3-氧代烷酸烷基酯的反應產物。

7. 如請求項6之方法，其中該3-氧代烷酸烷基酯係乙醯乙酸乙酯。
8. 如請求項6之方法，其中該聚胺係異佛爾酮二胺。
9. 如請求項6之方法，其中將該聚胺及該3-氧代烷酸烷基酯個別地添加至該熱固性樹脂中，導致原位形成該一或多種亞胺。
10. 如請求項6之方法，其中先使該聚胺與該3-氧代烷酸烷基酯反應形成該一或多種亞胺，接著再將其/其等添加至該熱固性樹脂中。
11. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該過氧化物係選自酮過氧化物及有機氫過氧化物。
12. 如請求項11之方法，其中該過氧化物係過氧化甲基乙基酮、過氧化甲基異丙基酮或過氧化甲基異丁基酮。
13. 如請求項1至5中任一項之方法，其中使該樹脂與該一或多種亞胺以0.5至2重量份亞胺/100重量份樹脂的量接觸。
14. 如請求項1至5中任一項之方法，其中使該樹脂與該過氧化物以1至2重量份過氧化物/100重量份樹脂的量接觸。