



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213433 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100127717

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08L63/02 (2006.01)

C08K5/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/28 美國

61/387,308

(71)申請人：陶氏全球科技有限責任公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：戴特勞夫 馬文 L DETTLOFF, MARVIN L. (US)；卡魯奈卡倫 雷德哈克克里斯南 KARUNAKARAN, RADHAKRISHNAN (IN)

(74)代理人：暉軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

具結晶抑制性之環氧組成物

EPOXY COMPOSITION WITH CRYSTALLIZATION INHIBITION

(57)摘要

本發明係提供一種環氧樹脂組成物，其至少部分是由一混合物的反應產物所形成；該混合物包含 95wt%和 99wt%間的包含有一或多個雙酚 A 二縮水甘油醚的環氧組份、及介於 1wt%和 5wt%間的包含有一或多個芳香胺的添加組份，其中每一芳香胺含有不超過二個的胺氫原子。本發明亦提供一種使用該環氧樹脂組成物的方法，其包括將該環氧樹脂組成物併入於一塗料、一附著劑、一密封劑、一鑄件、一積層或一複合物中。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213433 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100127717

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08L63/02 (2006.01)

C08K5/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/28 美國

61/387,308

(71)申請人：陶氏全球科技有限責任公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：戴特勞夫 馬文 L DETTLOFF, MARVIN L. (US)；卡魯奈卡倫 雷德哈克克里斯南 KARUNAKARAN, RADHAKRISHNAN (IN)

(74)代理人：暉軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

具結晶抑制性之環氧組成物

EPOXY COMPOSITION WITH CRYSTALLIZATION INHIBITION

(57)摘要

本發明係提供一種環氧樹脂組成物，其至少部分是由一混合物的反應產物所形成；該混合物包含 95wt%和 99wt%間的包含有一或多個雙酚 A 二縮水甘油醚的環氧組份、及介於 1wt%和 5wt%間的包含有一或多個芳香胺的添加組份，其中每一芳香胺含有不超過二個的胺氫原子。本發明亦提供一種使用該環氧樹脂組成物的方法，其包括將該環氧樹脂組成物併入於一塗料、一附著劑、一密封劑、一鑄件、一積層或一複合物中。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明涉及一種具有經改良抗結晶性的環氧樹脂組成物。

【先前技術】

發明背景

以雙酚A為主的標準環氧樹脂常常調合有10wt%至50wt%的雙酚F二縮水甘油醚(DGEBF)，以降低這種以雙酚A為主之樹脂在儲存期間結晶化的傾向，並調和以雙酚A為主之樹脂的黏度。DGEBF比其他已知的結晶抑制樹脂，諸如鄰甲酚縮水甘油醚(CGE)或對叔丁基苯基縮水甘油醚，多給予了數種優勢。例如，DGEBF不會對已固化的熱固物的機械性質有不利的影響，也具有類似於液體雙酚A環氧樹脂(DGEBA)的化學反應活性，具有作為液體DGEBA環氧樹脂結晶抑制劑的經良好建立的徑跡記錄，並大大降低了液體DGEBA環氧樹脂的黏度。

在一些應用中，據報導，DGEBF比DGEBA樹脂表現更好。例如，DGEBF允許在鑄件配方中使用增加的填料量以致使有增強的抗裂性和較低的成本。此外，在使用以DGEBF為主的配方的粉末塗料應用中，對陰極剝離的高抗性被觀察到。雖然DGEBF當與DGEBA相組合時係給予了一良好範圍的性能屬性，但有些時候DGEBF的供應是會變的，且在一些時刻，DGEBF會發生短缺。這種DGEBF供應的不可預測性和不可靠性可能會導致使用這種樹脂的那些產品有額

外的製造成本。

因此，DGEBF的替代物正持續地被尋找以供與以雙酚A為主的環氧樹脂組成物一起使用來提供經改良的抗結晶性，並同時在一可負擔的價格下保持或改良其他性能屬性。

【發明內容】

發明概要

本發明的一第一方面在於提供一種包含一混合物之反應產物的環氧樹脂組成物，該混合物包含介於95wt%和99wt%間的包含有一或多個雙酚A二縮水甘油醚的環氧組份、及介於1wt%和5wt%間的包含有一或多個芳香胺的添加組份，其中每一芳香胺含有不超過二個的胺氮原子。

在某些本發明的具體實施例中，該芳香胺是選自於苯胺、鄰甲苯胺、間甲苯胺、對甲苯胺、4-丙基苯胺、4-乙基苯胺、3-氯苯胺、4-羥苯胺、3-氟苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、N,N'-二甲苯-1,4-二胺、1-萘胺、及其等之組合物及混合物。在特定具體實施例中，該芳香胺是苯胺。

在一些環氧樹脂組成物的具體實施例中，該混合物包含介於1.3wt%和2.5wt%間的芳香胺以及介於98.7wt%和97.5wt%間的雙酚A二縮水甘油醚。在任擇的具體實施例中，該混合物包含97.5wt%的雙酚A二縮水甘油醚及2.5wt%的苯胺。

在一些本發明環氧樹脂組成物的具體實施例中，雙酚A二縮水甘油醚具有一介於172和176克/當量間的環氧當量及一在25°C下介於4,000和6,000cP間的黏度。在任擇的具體

實施例中，雙酚A二縮水甘油醚具有一介於182和192克/當量間的環氧當量及一在25°C下介於11,000和14,000cP間的黏度。在另其他具體實施例中，雙酚A二縮水甘油醚具有一介於176和183克/當量間的環氧當量及一在25°C下介於9,000和10,500cP間的黏度。

一些環氧樹脂組成物的具體實施例比未經改質的雙酚A二縮水甘油醚表現出經改良的結晶抑制性。

本發明的另一方面在於提供一種使用本發明環氧樹脂組成物的方法，其包含將該環氧樹脂組成物併入於一塗料、一附著劑、一密封劑、一鑄件、一積層或一複合物中。

本發明另外的具體實施例係提供一種基本上是由一混合物的反應產物所組成的環氧樹脂組成物，該混合物包含介於95wt%和99wt%間的雙酚A二縮水甘油醚及介於1wt%和5wt%間的含有不超過二個胺氫原子的芳香胺。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本發明的一方面提供了一種包含一混合物的反應產物的環氧樹脂組成物，該混合物包含介於85wt%和99wt%間的包含有一或多個雙酚A二縮水甘油醚的環氧組份、連同介於1wt%和15wt%間的包含有一或多個芳香胺的添加組份；該芳香胺含有不超過二個的胺氫原子。所有從1wt%到15wt%的個別數值與次範圍被包括於此與揭露於此。例如，以DGEBA環氧組成物的總重量為基礎計，芳香胺的重量百分比可從下限為1、3、5、7、10或12重量百分比至上限為4、

6、8、10、12或15重量百分比。例如，以DGEBA環氧組成物的總重量為基礎計，芳香胺的重量百分比的範圍可從1至15重量百分比；或任擇地，從5至10重量百分比；或任擇地，從7至15重量百分比。

在一些環氧樹脂組成物的具體實施例中，該混合物包含介於1.3wt%和2.5wt%間的芳香胺及98.7wt%和97.5wt%間的雙酚A二縮水甘油醚。所有從1.3wt%到2.5wt%的個別數值與次範圍被包括於此與揭露於此。例如，以DGEBA環氧組成物的總重量為基礎計，芳香胺的重量百分比可從下限為1.3、1.5、1.7、1.9、2.1或2.3重量百分比至上限為1.5、1.7、1.9、2.1、2.3或2.5重量百分比。例如，以DGEBA環氧組成物的總重量為基礎計，芳香胺的重量百分比的範圍可從1.3至2.5重量百分比；或任擇地，從1.5至2.0重量百分比；或任擇地，從1.7至2.1重量百分比。

在一較佳的具體實施例中，環氧樹脂組成物包含一混合物的反應產物，該混合物包含97.5wt%的雙酚A二縮水甘油醚及2.5wt%的苯胺。

芳香胺可以含有一個胺氫原子或兩個胺氫原子。

在一些本發明的具體實施例中，芳香胺可包含一或多種芳香胺，其中每一芳香胺具有不超過兩個的胺氫原子。

本發明的另一方面提供了這樣一種經胺改質的DGEBA環氧組成物，其比DGEBA環氧表現出經改良的抗結晶性。

在本發明的某些方面，有用於生產本發明經胺改質的

DGEBA環氧組成物的芳香胺包括作為例子之苯胺、鄰甲苯胺、間甲苯胺、對甲苯胺、4-丙基苯胺、4-乙基苯胺、3-氯苯胺、4-羥基苯胺、3-氰基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、N,N'-二甲苯-1,4-二胺、1-萘胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-甲基-p-甲苯胺、N-甲基-o-甲苯胺、N-甲基-m-甲苯胺、N-甲基-p-丙胺及其等之混合物。

適用於本發明的液體環氧樹脂包括那些源自於雙酚A與環氧氯丙烷的反應產物者。商業上可取得的這種有用液體環氧樹脂的例子包括那些可取得自下列者：(1)陶氏化學公司(the Dow Chemical Company)及其所售的D.E.R.TM 330、D.E.R.TM 331或D.E.R.TM 383；(2)瀚森化工公司(Hexion Specialty Chemicals Company)及其所售的EPONTM 828；(3)亨斯邁國際公司(Huntsman International LLC)及其所售的ARALDITETM GY 6010；(4)南亞塑膠工業股份有限公司(Nan Ya Plastics Corp.)(台灣)及其所售的NPEL-128；以及(5)大連奎翰(Dalian Quiha)(中華人民共和國)及其所售的DYD-128。在各種本發明環氧組成物的具體實施例中，一或更多源自於雙酚A與環氧氯丙烷的反應產物的液體環氧樹脂可被使用。

本發明環氧樹脂組成物比未經改質的雙酚A二縮水甘油醚表現出經改良的結晶抑制性。當使用於此中，“比未經改質的雙酚A二縮水甘油醚之經改良的結晶抑制性”意味著本發明樹脂組成物以ISO 4895方法測量時會在進入階段C前於階段A與B兩者組合停留達比未經改質的雙酚A二縮水

甘油醚至少30%之更長的時期。在一些具體實施例中，本發明環氧樹脂停留在階段A及/或B達至少10天；或任擇地，至少20天；任擇地，至少30天；或任擇地，至少40天；或任擇地，至少60天。

在一些本發明的具體實施例中，本發明環氧組成物可用於一或多種應用中，包括作為例子之塗料、附著劑、密封劑、鑄件、積層及複合物。

測試方法

抗結晶性研究

ISO 4895方法是用來評價樹脂調合物的抗結晶性。碳酸鈣被調控在 -125°C 的烘箱中達3小時，然後在室溫下使之達平衡。DGEBF和DGEBA樣品在 -60°C 的烘箱中被加熱達16小時以融化任何晶體，並在室溫下1小時使之達平衡。每個被測試的環氧樹脂(20克)、被調控的碳酸鈣(20克)和乙醇(2克)係被添加入至一4盎司的玻璃瓶內，並使用玻璃攪拌棒手動混合達2分鐘。

含有經混合成分的瓶子是用塑膠螺旋蓋密封，然後以垂直方位被放置在一 10°C 的冰箱內。隔天早晨，樣本從冰箱取出並平衡於約 22°C 下達約1小時。瓶子接著以水平方位被放置達1分鐘。該樣本被觀察且其流動評定如下：

階段A：樣品流動，且在一分鐘內流到瓶頸。

階段B：樣品流動，但沒有流到瓶頸。

階段C：沒有觀察到樣品流動。

記錄完起始階段的樣品流動後，使用玻璃棒手動混合

樣品達1分鐘，並將其放回冰箱。每天以這種方式對樣品進行處理。當樣品的流動達到階段C或經過60天的測試後，丟棄樣品。樣品結晶化的傾向係以樣品處於階段A和B的時間來表示。因此，樣品停留在階段A和B的時間愈長，樣品要結晶化的傾向愈低。

本發明實例與比較實例

下面的例子說明本發明，但不是為了限制本發明的範疇。

表1描述了用於比較實例和本發明實例的基礎環氧樹脂。

表1

物質	商品名	取得處	環氧當量 (克/當量)	黏度 (cP；在 25°C)
雙酚 A 二縮 水甘油醚	D.E.R. TM 332	陶氏化學公司	172-176	4,000-6,000
雙酚 A 二縮 水甘油醚	D.E.R. TM 331	陶氏化學公司	182-192	11,000-14,000
雙酚 A 二縮 水甘油醚	D.E.R. TM 383	陶氏化學公司	176-183	9,000-10,500
雙酚 F 二縮 水甘油醚	D.E.R. TM 354	陶氏化學公司	158-175	3,000-3,000

其它被使用的化學品包括以下：

VICRONTM 41-8食品級石灰石(即碳酸鈣)(可取得自特殊材料(Specialty Materials)，亞當斯(Adams)，MA)；及得自於Sigma-Aldrich公司的乙醇。

為製備本發明實例，雙酚A二縮水甘油醚，如表1所述，係被添加到一4盎司玻璃瓶內，接著逐滴添加苯胺以達到苯胺在混合物中的目標重量百分比。該混合物被加熱到60°C且好好地搖晃以達成一均勻的混合物。該瓶子接著被放置在一-80°C的烘箱內達3小時，偶爾攪拌。經過3小時後，混合物被冷卻到室溫並測試其結晶抑制性。比較實例係藉由

在60°C的烘箱中加熱達16小時來預調控以融化任何現存晶體，然後在進行結晶抑制性測試前，在室溫下1小時使之達平衡。下表2列出了每個本發明實例和比較實例的組成物，以及按ISO 4895方法之結晶抑制性試驗的結果。

表2

組成物	在階段A的天數	在階段B的天數
以D.E.R.TM 332為主的組成物		
比較實例1 (D.E.R. TM 332)	0	1
比較實例2 (D.E.R. TM 332+14wt% D.E.R. TM 354)	5	10
本發明實例1 (D.E.R. TM 332+1.3wt% 苯胺)	2	1
本發明實例2 (D.E.R. TM 332+2.5wt% 苯胺)	3	1
以D.E.R.TM 383為主的組成物		
比較實例3 (D.E.R. TM 383)	4	6
比較實例4 (D.E.R. TM 383+14wt% D.E.R. TM 354)	60	*
本發明實例3 (D.E.R. TM 383+1.3wt% 苯胺)	5	10
本發明實例4 (D.E.R. TM 383+2.5wt% 苯胺)	60	*
以D.E.R.TM 331為主的組成物		
比較實例5 (D.E.R. TM 331)	7	2
比較實例6 (D.E.R. TM 331+14wt% D.E.R. TM 354)	32	4
本發明實例5 (D.E.R. TM 331+1.3wt% 苯胺)	23	15
本發明實例6 (D.E.R. TM 331+2.5wt% 苯胺)	60	*

*在60天末了測試中止時，仍停留在階段A。

比較實例顯示出無添加劑以及添加有14wt%的D.E.R.TM 354(DGEBF)的雙酚A二縮水甘油醚環氧樹脂的結晶傾向。由此可以看出，D.E.R.TM 332(比較實例1)顯示快速進入階段B和C。也就是說，當沒有藉由DGEBF或苯胺的存在而被改質時，D.E.R.TM 332迅速表現出結晶化。D.E.R.TM 332的芳香胺改質與沒有經過改質的D.E.R.TM 332樹脂相

比，改良了抗結晶性。

芳香胺改質顯著改良了未經改質的D.E.R.TM 383和D.E.R.TM 331的抗結晶性。在2.5wt%苯胺位準的改質下，D.E.R.TM 383和D.E.R.TM 331樹脂直到第六十天的結晶化測試都停留在階段B。

本發明可以用其他形式實施而不背離其精神與必要屬性；據此，用以指出本發明範疇者應參照所附申請專利範圍，而非前述說明。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 100127717
※申請日： 2011.02.15
IPC分類： C08L63/52 (2006.01)
C08K5/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具結晶抑制性之環氧組成物

EPOXY COMPOSITION WITH CRYSTALLIZATION INHIBITION

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種環氧樹脂組成物，其至少部分是由一混合物的反應產物所形成；該混合物包含95wt%和99wt%間的包含有一或多個雙酚A二縮水甘油醚的環氧組份、及介於1wt%和5wt%間的包含有一或多個芳香胺的添加組份，其中每一芳香胺含有不超過二個的胺氫原子。本發明亦提供一種使用該環氧樹脂組成物的方法，其包括將該環氧樹脂組成物併入於一塗料、一附著劑、一密封劑、一鑄件、一積層或一複合物中。

三、英文發明摘要：

An epoxy resin composition formed, at least in part, as the reaction product of a mixture comprising 95 and 99 wt% of an epoxy component comprising one or more diglycidyl ethers of Bisphenol A and between 1 and 5 wt% of an additive component comprising one or more aromatic amines, wherein each aromatic amine contains no more than two amine hydrogen atoms is provided. Also provided is a method of using the epoxy resin composition including incorporating the epoxy resin composition into a coating, an adhesive, a sealant, a casting, a laminate, or a composite.

七、申請專利範圍：

1. 一種環氧樹脂組成物，其包含一混合物的反應產物；該混合物包含介於95wt%和99wt%間的包含有一或多個雙酚A二縮水甘油醚的環氧組份、及介於1wt%和5wt%間的包含有一或多個芳香胺的添加組份，其中每一芳香胺含有不超過二個的胺氫原子。
2. 如申請專利範圍第1項的環氧樹脂組成物，其中該一或多個芳香胺是選自於苯胺、鄰甲苯胺、間甲苯胺、對甲苯胺、4-丙基苯胺、4-乙基苯胺、3-氯苯胺、4-羥苯胺、3-氯苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、N,N'-二甲苯-1,4-二胺、1-萘胺、及其等之組合物及混合物。
3. 如申請專利範圍第1或2項中的環氧樹脂組成物，其中該一或多個芳香胺包含苯胺。
4. 如申請專利範圍第1項中任一項的環氧樹脂組成物，其中該混合物包含介於98.7wt%和97.5wt%間的一或多個雙酚A二縮水甘油醚、及介於1.3wt%和2.5wt%間的芳香胺。
5. 如申請專利範圍第4項的環氧樹脂組成物，其中該混合物包含97.5wt%的一或多個雙酚A二縮水甘油醚及2.5wt%的苯胺。
6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項的環氧樹脂組成物，其中該一或多個雙酚A二縮水甘油醚具有一介於172和176克/當量間的環氧當量及一在25°C下介於4,000和6,000cP間的黏度。
7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項的環氧樹脂組成物，

- 其中該一或多個雙酚A二縮水甘油醚具有一介於182和192克/當量間的環氧當量及一在25°C下介於11,000和14,000cP間的黏度。
8. 如申請專利範圍第1至7項中任一項的環氧樹脂組成物，其中該一或多個雙酚A二縮水甘油醚具有一介於176和183克/當量間的環氧當量及一在25°C下介於9,000和10,500cP間的黏度。
 9. 如申請專利範圍第1至8項中任一項的環氧樹脂組成物，其中該環氧樹脂組成物比該一或多個雙酚A二縮水甘油醚表現出經改良的結晶抑制性。
 10. 一種使用如申請專利範圍第1至9項中任一項的環氧樹脂組成物的方法，其包含將該環氧樹脂組成物併入於一塗料、一附著劑、一密封劑、一鑄件、一積層或一複合物中。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)