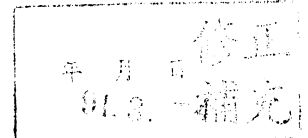


公 告 本

申請日期	89.7.26
案 號	89114886
類 別	C08G5P/06.56, C07C323/25

A4
C4



(以上各欄由本局填註)

修正本

發 明 專 利 說 明 書		487715
一、發明 名稱	中 文	環氧樹脂用的胺硬化劑
	英 文	Amine hardene for expoxide resins
二、發明 創作人	姓 名	(1)華爾特.費雪兒 (2)考狄歐.亞歷山大.卡布弟 (3)伊莎貝爾.菲旭爵
	國 籍	(4)羅爾夫.威聖丹爵
	住、居所	(1)瑞 士 (2)瑞 士 (3)法 國 (4)瑞 士 (1)瑞士.4153 瑞內屈,沃格生街 77 號 (2)瑞士.4106 瑟威爾,沃格生街 12 號 (3)法國.68640 瑞斯佩屈,菲瑞特路 12 號 (4)瑞士.4125 瑞漢,翰登維格街 69 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	凡 堤 寇 公 司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士.4057 巴賽爾城,克律貝街 200 號
	代 表 人 姓 名	(1)威納.豪雀斯特 (2)希格富萊德.波特霍夫

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：1999.07.28 案號：1389/99，☒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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

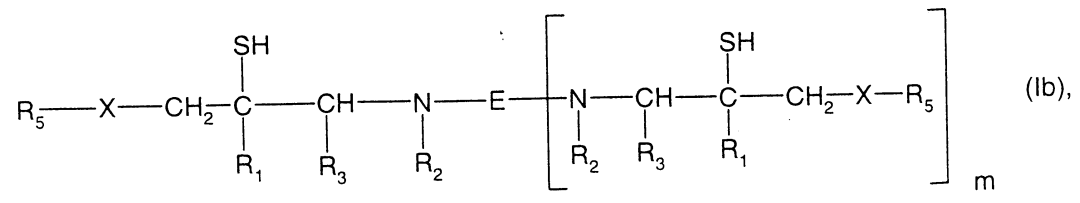
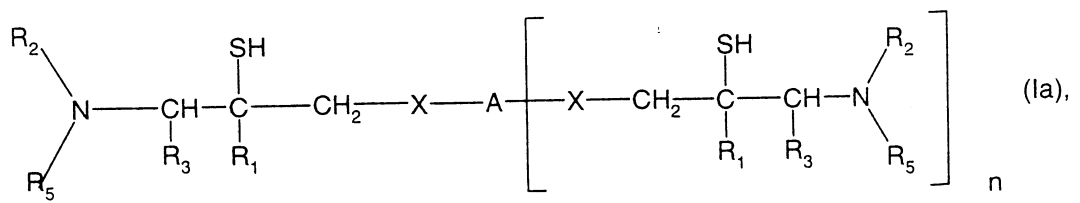
本發明關於聚氫硫基聚胺，及其製造方法，含有這種聚氫硫基聚胺，及這種組成物的應用。

在美專利 No. 5,143,999 中提到一種由聚胺及由聚氧烷撐乙二醇衍生而來的二硫醇的混合物，它係作為環氧樹脂的硬化劑，由此所製的硬化產物的特色為高可撓性及良好的韌彈性，並伴以良好的強度及硬度值。

本發明的目的在提供環氧樹脂的硬化劑，它能產生具有更好的抗化學品抵抗性的硬化產物。

茲如今發現，特定之聚氫硫基聚胺在低溫已比起環氧樹脂有更高反應性，且由此所得之硬化產物具有較之抗化學品抵抗力及較高的抗氣候性。

本發明的標的為式(1a)或(1b)的化合物：



其中，A 為一種 (n+1) 價的脂肪族，環脂肪族芳基脂肪族，或芳香族游離基，n 為 0~5 的一個整數，E 為一個 (m+1) 價的脂肪族，環脂肪族，芳基脂肪族或芳香族游離基，且 m 為 0~3 的一個整數，

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

中華民國九十三年三月四日
91.3.-4補充

五、發明說明 ()

X 表示-O-，或-COO-，

R₁ 與 R₂ 互不相干地表示氫或甲基，

R₃ 表示氫，

而 R₅ 表示一個一價的脂肪族、環脂肪族或芳基脂肪族或芳香族游離基。

式(1a)中，A 基本上可表示一種氧樹脂的各種任意的一價到六價游離基，較佳者為二價、三價及四價游離基。

脂肪族游離基為乙撐、丙撐、四甲撐、六甲撐、聚（氧乙撐）、聚（氧丙撐）、2-甲基-1,5-戊-二基、2,2,4-三甲基-1,6-己烷-二基、2,4,4-三甲基-1,6-己烷-二基，以及在除去 OH 基後的脂肪族醇的游離基，例如三甲基丙烷、五赤蘚糖（Pentaerythrit）及雙五赤蘚糖的游離基。

環脂肪族游離基的例子為環戊基、環己基、1,3-環戊撐、4-甲基-1,3-環戊撐、1,2-環己撐、1,3-環己撐、4-甲基-1,3-環己撐、2,5-冰片烷二基、2,6-冰片烷二基、7,7-二甲基-2,5-冰片烷二基、7,7-二甲基-2,6-冰片烷二基、環己烷-1,3-二甲撐、環己烷-1,4-二甲撐、3-甲撐-3,5,5-三甲基環己撐（異佛爾酮）、冰片烷-2,5-二甲撐、冰片烷-2,6-二甲撐、7,7-二甲基冰片烷-2,5-二甲撐與 7,7-二甲基冰片烷 2,6-二甲撐及 OH 基除去後的環脂肪醇的游離基，例如氫化之 Bisphenol A 及氫化的 Bisphenol F 的游離基。

適當的芳基脂肪族游離基的例子為苧基-1,2-、1,3-、1,4-雙-（羥基甲基）苧基的游離基、1,2,3-、1,2,4-、1,2,5-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (7)

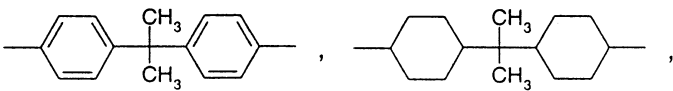
及 1,3,5-叁－（羟基甲基）苄基的游离基、及双-（羟基甲基）萘的游离基。芳香族游离基的例子為苯基、萘基、Bisphenol（双酚類）的游离基，例如 Bisphenol A、Bisphenol F 及二羟基聯苯，及酚與甲酚（Kresol）之 Novolak 的游离基。

較佳之式(1a)化合物的例子中，X 表示-O-，而 A 表示一個 Bisphenol 或一個環脂肪族双醇的二價游离基，一個酚-或甲酚 Novolak 的游离基，一個異氰酸酯／多元醇加聚物的二價～四價游离基，或一個三～六官能基脂肪脂多元醇的三價～六價游离基。

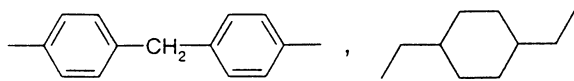
特佳的式(1a)化合物的例子中，

X 表示-O-，

A 表示下式的一個二價游离基：

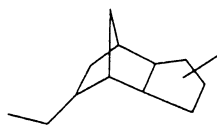


五、發明說明 ()

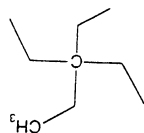


或一種酚-或甲酚

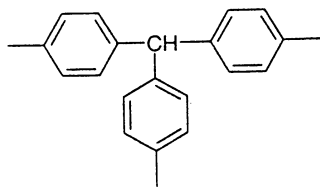
Novolak，或者



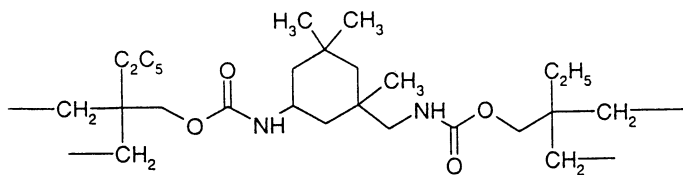
或表示下式的三價游離基



或



或表示下式的四價游離基：



在式(1a)及(1b)中，R₅ 宜表示未被取代或用一個或數個
胺基、羥基、C₁~C₈ 烷氧基或鹵素原子取代的 C₁~C₂₀ 烷基
，C₅~C₁₂ 環烷基、C₆~C₁₀ 芳基或 C₇~C₁₂ 芳烷基。

適當的做 R₅ 的烷基的例子為：甲基、乙基、異丙基、
正丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基及各種不
同異構物之戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一
烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六
烷基、十七烷基與十八烷基。

環烷基宜為 C₅~C₈ 環烷基，特別是 C₅ 或 C₆ 環烷基。
一些例子為環戊基、甲基環戊基、環己基、環庚基與環辛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (ㄈ)

基。

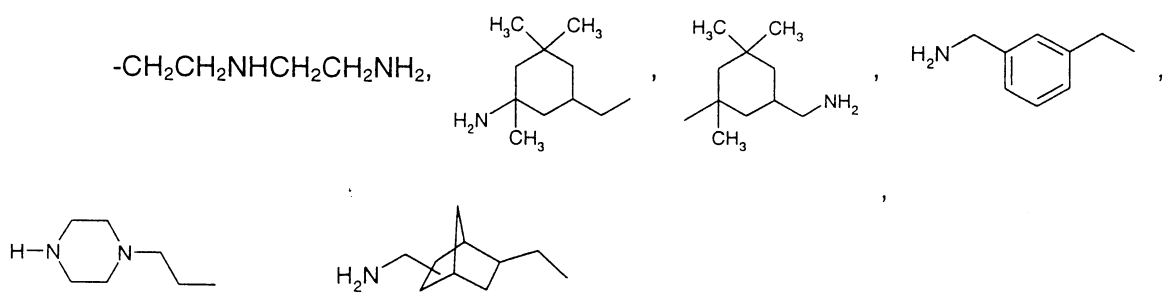
芳烷基宜包含 7~12 個 C 原子，且宜為 7~10 個 C 原子。舉例而言，它可為苄基、苯乙基、3-苯基丙基、 α -甲基苄基、4-苯基丁基及 α ， α -二甲基苄基。

芳基的例子為苯基、甲苯基、米基 (Mesityl)-異丁烯酮基 (Isityl)、萘基及蒽基。

較佳之式(1a)及(1b)的化合物中， R_5 表示 $C_2 \sim C_{10}$ 烷基、 $C_2 \sim C_{10}$ 胺基烷基、苯基、苄基、環己基，或表示式 H_2-Z-CH_2-NH- 的游離基，其中 Z 表示一個二價之環脂肪族、芳基脂肪族或芳香族游離基，或一個式- $(CH_2CH_2NH)_k-CH_2$ 的游離基，其中 k 表示 2 或 3，

適當的游離基的例子為以上對 A 所予之二價游離基。

特佳之式 (1a) 及 (1b) 的化合物中， R_1 表示正丁基、正辛基、環己基、苄基、2-胺基乙基、4-(胺基甲基)戊基、5-胺基、2 甲基戊基、3-二甲基胺基丙基、3-甲基胺基丙基、4-胺基環己基或下式之一個游離基。



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

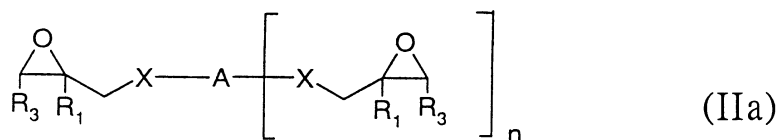
裝
訂
線

五、發明說明 (6)

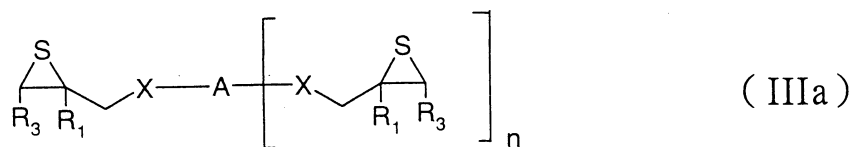
或者

此外，較佳之式 (1a) 或式 (1b) 的化合物中，X 表示 -O-，而 R₁ 與 R₃ 表示氫。

式 (1a) 的化合物可依習知方法由式 (IIa) 的環氧化合物製造，其中 A，X，R₁，R₃ 及 n 的意義如上述：



在此，式 (IIa) 的環氧化合物在第一反應步驟中係藉著與硫脲或一種硫氰酸鹼金屬鹽或胺鹽（宜為硫氰酸鉀）作用變成式 (IIIa) 的環硫化物（Episulfid）：



在此，硫脲或硫氰酸鹽之用量宜使得對於 1 當量環氧消耗 0.8~1.2 當量的硫。

此反應可在非質子性或質子性有機溶劑或其混合物中進行。較佳者為醇類（如甲醇或乙醇）、及芳香族烴（如甲苯與二甲苯）。加入共溶劑（Cosolvent），如醚或羧酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(7)

，可加速反應。此反應可在室溫也可在高溫進行，較佳之反應溫度在 60~100℃。式(IIIa)的環硫化物可藉過濾、萃取及相的分離除去雜質然後將溶劑蒸發而分出。

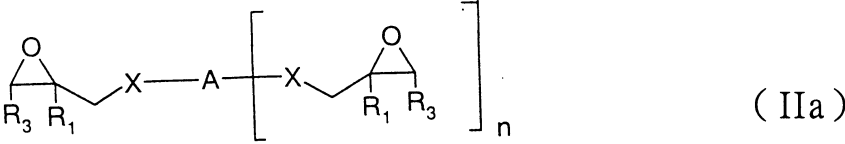
但也可將式(IIIa)的環硫化物呈在溶液中之粗產物形成直接再處理，而不先將副產物分離。

然後將式 IIIa 的環硫化物溶在一種非質子性有機溶劑，並在惰性氣體(氬或氮)中與胺 R₅-NH-R₂ 作用。此處，胺的量宜選設成對一個環硫化物基消耗 1~10 個 NH 基。較佳的溶劑為醇類(如甲醇、乙醇、第三丁醇)及芳香烴(如甲苯或二甲苯)。又，該胺 R₁-NH₂ 宜呈溶液方式(溶在上述之一種有機溶劑中)使用。

反應宜在高溫進行，且宜在 40℃~120℃。

本發明之式(Ia)的化合物可用以下方式分離：將溶劑減壓蒸餾掉。然後，過量的胺 R₅-NH-R₂ 可同樣地的高溫蒸餾除去。在本發明一特別實施例中，胺 R₅-NH-R₂ 當作輔助(共)硬化劑使用。在此情形中，不須將式(Ia)與胺 R₅-NH-R₂ 與產物分離，而係可將反應產物直接當作環氧樹脂的硬化劑使用而不需進一步加工。這種進行方式特別適用於使用二元胺或多元胺的場合。

因此，本發明的標的亦關於式(Ia)的化合物的製造方法，利用式(Iia)的化合物與硫脲或硫氰酸鹽(酯)作用：



五、發明說明 (8)

其中 A，X，R₁，R₃ 與 n 的意義同前述，

然後將如此所得的環硫化物與式 R₅-NH₂-R₂ 的胺作用，其中 R₅ 與 R₂ 的意義同前述。

式 (Ib) 的化合物可以相似地由相關之式 (IIb) 的環氧化合物製造。

因此本發明另一標的為一種製造式 (Ib) 的化合物的方法，將式 (IIb) 的化合物與硫脲或硫氰酸鹽 (酯) 作用：



其中 X，R₁，R₃ 與 R₅ 意義同前述，

然後將如此所得之環硫化物與或 E-(NHR₂)_{m+1} 的聚胺作用，其中 n 意義同前述。

如前述，本發明之聚氫硫基聚胺特別適用於作環氧樹脂的硬化劑。

本發明另一標的為一種組成物，包含：

A) 一種環氧樹脂，具有平均多於在一個的 1,2 環氧基／每個分子，及

B) 一種式 (Ia) 或 (Ib) 的化合物。

適合當作成分 (A) 以製造本發明之組成物者為環氧樹脂技術上一般的環氧樹脂。環氧樹脂的例子如下 (I) ~ (V)

(I) 聚縮水甘油-及聚-(β-甲基縮水甘油)-酯，它

五、發明說明 (9)

們係利用一種化合物（其分子中至少有二個羧基）與表氯醇或 β -甲基表氯醇反應而得。此反應宜在有鹼存在的情形下達成。

所用之分子中至少有二個羧基的化合物可為脂肪族多元羧酸。這種多元羧酸的例子為：草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸（Pimelinsäure）、軟木酸（Korksäure）、壬二酸（Azelaensäure）或二聚或三聚的亞油酸（Linolsäure）。但也可使用環脂肪族之多元羧酸，例如四氫苯二酸、4-甲基四氫苯二酸、六氫苯二酸或 4-甲基六氫苯二酸。

此外可使用芳香族多元羧酯，例如苯二酸，異苯二酸或對苯二酸。

II) 聚縮水甘油-或聚-（ β -甲基縮水甘油）-醇，係將一種化合物（它具有至少二個自由的醇或羥基及／或酚式羥基）與 β -表氯醇在鹼性條件下作用或在一種酸性催化劑存在的場合（隨後作鹼處理）而得到者。

此種類型的縮水甘油醚，舉例而言，係由非環狀醇衍生而來，例如由乙撐乙二醇、二乙撐乙二醇、或更高級之聚-（氧乙撐）乙二醇、丙-1,2-二醇、或聚-（氧丙撐）-乙二醇、戊-1,5-二醇、丙-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、聚-（氧四甲撐）乙二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6- 二醇、己-2，4，6-三醇、甘油、1,1,1-三甲醇丙醇、五赤蘚醇、山梨醇及聚表氯醇而來。這種類型的其他縮水甘油醚由環脂肪族醇衍生而來，如 1,4-環己烷二甲醇、双-（4-羥基環基己基）-甲烷

五、發明說明 (〇)

或 2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷、或由含芳香族或其他官能基的醇衍生而來，如 N,N-2(2-羟基乙基)-苯胺或 p,p'-双-(2-羟基乙基胺基)-二苯基甲烷。

此縮水甘油醚也可以基於單環核心的酚類，例如間苯二酚 (Resorcin) 或氫醌、或基於多環核心的酚類，例如：双-(4 羟基苯基)-甲烷、4,4'-二羟基聯苯、双-(4-羟基苯基)-嘧啶 1,1,2,2-肆(4 羟基苯基)乙烷。2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷或 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。

其他適用於製造縮水甘油醚的羟基化合物為 Novolak，它們係藉醛〔如甲醛、乙醛、氯縮醛 (Chloral) 或糠醛 (Furfuraldehyd) 與酚類或双酚類 (它們可為未取代或被氯原子或 C1~C9 烷基取代者例如酚、4 氯酚、2-甲基酚或 4-第三丁基酚) 縮合而得。

III) 聚-(N-縮水甘油)化合物，它們係藉表氯醇與胺 (該胺至少含有二個胺氫原子) 反應的產物脫除氯化氫而得。這此胺類的例子為苯胺、正丁胺、双-(4-胺基苯基)甲烷、間-二甲苯二胺或双-(4-甲基胺基苯基)甲烷。

但這類聚-(N-縮水甘油)化合物也包含異氰酸三甘油酯、環烷撐脲的 N,N'-二-縮水甘油衍生物，例如乙撐脲或 1,3-丙撐脲，以及海因 (Hydantoin) 的二縮水甘油衍生物，如 5,5-二甲基海因的衍生物。

(IV) 聚-(S-縮水甘油)化合物，例如二-S-縮水甘油衍生物，它們由二硫醇〔例如乙-1,2-二硫醇或双-(4-氫硫基甲基苯基)醚衍生而來。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

(V) 環脂肪族環氧樹脂，例如双-(2,3)-環氧環戊基)-醚、2,3-環氧環戊基縮水甘油醚、1,2-双-(2,3-環氧環戊基氧)乙烷或 3,4-環氧環己基-3', 4'-環氧環己烷羧酸酯。

但也可使用某些環氧樹脂，其中 1,2-環氧基結合到各種不同的雜環原子或官能基上；這類化合物的例子有：4-胺基酚的 N,N,O-三縮水甘油衍生物、水楊酸的縮水甘油醚-縮水甘油酯-N-縮水甘油-N'-(2-羧水甘油氧丙基)-5,5-二甲基海因、或 2-縮水甘油氧-1,3-双-(5,5-二甲基-1-縮水甘油海因-3-基)-丙烷。

要製造本發明的環氧樹脂組成物，宜使用一種液體或固體之聚縮水甘油醚-或-酯，特別是一種液體或固體的双酚二縮水甘油醚，或一種環脂肪族或芳香族二羧酸的二縮水甘油酯或一種環脂肪族的環氧樹脂，也可使用環氧樹脂的混合物。

所用固體聚縮水甘油醇及酯可考慮熔點在可達高於室溫以上約 250°C 的化合物。此固體化合物的熔點宜在 50~150°C 範圍。這些固體係習知者，且有一部分在市面可買到，所用之聚醚與酯也可用液體聚縮水甘油醚及酯預延 (Vorverlängerung) 而得的進步產物。

本發明的環氧樹脂組成物特別含一種液體聚縮水甘油醚或酯。

特宜作為成分者為 Bisphenol A-二縮水甘油醚、Bisphenol F-二縮水甘油醚、Bisphenol A-二縮水甘油醚與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (1 >)

Bisphenol F-二縮水甘油醚的混合物、環氧胺基甲酸酯、脂肪族環氧樹脂，如三甲醇丙烷三縮水甘油醚、以及環脂肪族環氧樹脂，如六氫苯二酸二縮水甘油酯。

本發明的聚氫硫基聚胺可有利地配合其他環氧硬化劑使用，特別是配合一般習知的胺硬化劑。

因此本發明另一標的在一種組成物，含有

- (A) 一種環氧樹脂
- (B) 一種式 (Ia) 或 (Ib) 的化合物
- (C) 一種多元胺

適當之多元胺 C 的例子為脂肪族、環脂肪族、芳香族與雜環胺，例如雙 (4-胺基苯基) 甲烷、苯胺-甲醛樹脂、苄基胺、正辛胺、丙-1,3-二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺 (新戊二胺)、六甲撐二胺、二乙撐三胺、雙 (3-胺基丙基) 胺、N,N-雙- (3-胺基丙基) 甲基胺、三乙撐四胺、四乙撐戊胺、五乙撐己胺、2,2,4-三甲基己-1,6-二胺、間-二甲苯撐二胺、1,2-及 1,4-二胺基環己烷、雙 (4-胺基環己基) 甲烷、雙 (4-胺基-3-甲基環己基) 甲烷。2,2-雙 (4-胺基環己基) 丙烷與 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺 (異佛爾酮二胺)。聚胺基咪唑啉及聚胺基醯胺，例如由脂肪族聚胺及二聚合或三聚合的脂肪酸所製者。適當的胺類 (C) 也是 Texaco 公司以 Jeffamine 為名的聚氧烷撐胺，例如 Jeffamine EDR148、D230、D400 或 T403。

其他適合的聚胺(C)為：1,14-二胺基-4,11-二氧十四烷、二丙撐三胺、2-甲基-1,5-戊二胺、N,N'-二環己基-1,6-

五、發明說明（\1）

己二胺、N,N'-二甲基-1,3-二胺基丙烷、N,N'-二乙基-1,3-二胺基丙烷、N,N-二甲基-1,3-二胺基丙烷、第二聚氧丙撐二-及三胺-2,5-二胺基-2,5-二甲基己烷、双-（胺基甲基）三環戊二烯、間-胺基苄基胺、1,8-二胺基-對-甲烷、双-（4-胺基-3,5-二甲基環己基）甲烷、1,3-双（胺基甲基）環己烷、二戊基胺、双-（4-胺基-3,5-二乙基苯基）-甲烷-3,5-二乙基甲苯基-2,4-二胺及二乙基甲苯-2,6-二胺。

做為本發明之材料混合物的成份 A 較佳者為環脂肪族與時肪族胺、特別是式 R_5-NH-R_2 與 $E-(NHR_2)_{m+1}$ 之用於製造本發明聚氫硫基聚胺所用的胺。

成份 A 與 B（以及可能有的成份 C）的量比例在本發明的組成物中可在很大範圍內變化。最佳的比例依胺類型而定，且可由行家輕而易舉地求出。

成份 B（以及可能有的成份 C）使用量宜使得胺及氫硫基的當量總和為 0.5~2.0，尤其宜為 0.8~1.5，特宜為 0.9~1.2 當量（相對於環氧當量）。

如有必要，本發明的組成物可含加速劑，例如第三胺或咪唑。

此外，該可硬化的混合物可含韌化劑（Toughener），例如核心／殼聚合物、或行家所知悉之號稱「橡膠韌化劑」的彈性體或含彈性體的接枝聚合物。

適當的韌化劑的例子在歐洲專利案 EP-A-449776 有提到。

此外，該可硬化的混合物可含填充劑，例如金屬粉、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明（\4）

木屑、玻璃粉、玻璃珠、兩性元素-及金屬的氧化物，例如 SiO_2 [Aerosile、石英、石英粉、石英物料粉末]、剛石、與氧化鈦，兩性元素與金屬氮化物，例如氮化矽、氮化硼與氮化鋁，兩性元素與金屬碳化物（ SiC ）、金屬碳酸塩（白雲石、白堊、 CaCO_3 ）、金屬硫酸塩（重晶石、石膏）、岩石粉與天然或合成礦物〔主要由矽酸塩系列構成，例如沸石（特別是分子篩）、滑石、雲母（Glimmer）、高嶺土、瓦拉土（Wallastonit）、膨潤土等〕。

除了上述添加物外，該可硬化的混合物還可含其他一般的添加物，例如抗氧化劑、抗光劑、軟化劑、顏料、色素、觸變劑、韌度改善劑、除泡沫劑、抗靜電劑、滑動劑（Gleitmittel）及脫模輔助劑。

本發明的環氧樹脂組成物硬化成模製體、覆層或類似的作業係用環氧樹脂工程的習知技術以一般方式達成，例如，特別是在「Handbook of Epoxy Resins」，1967 H. Lee 與 K. Neville 所述者。

特別出色的一點為：本發明的反應性和環氧樹脂比較，早在低溫（ $-5^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ ）時已高得多了。

此可硬化的混合物的羧酸塩（酯）化〔Carbonatisierung，濁化（Truebung）〕的傾向很小。

硬化之產物的特點為高得出奇的化學品抵抗性及抗氣候性。

本發明的組成物特別適合當作塗覆劑、粘著劑、複合材料的結合劑或製造模製體的鑄造樹脂。

五、發明說明 (15)

[實例]

1. 製造式(I)的化合物

a)製造聚環硫化物的一般前步驟：

將式 (II) 的聚環氧化物溶解在 0.5~5 倍量的溶劑中，然後在氮氣中與硫脲或硫氰酸鹼金屬或銨塩 (0.8~1.2 當量硫／每當量環氧) 中在 60~100℃ 一直攪拌，直到環氧化物減到近乎 0 為止。

將副產物作過濾、萃取或相的分離後，將聚環硫化物的溶劑蒸發而分離。

b)製造聚氫硫基聚胺的一般前步驟：

將聚環硫化物溶在 0.5~5 倍量的溶劑中，並在氮氣中在強力攪拌下用胺純化，該胺同樣地溶在 0.5~5 倍量的溶劑中。胺的量選設成使得對於一個環硫基消耗 1~10 個 NH₂ 基。在 60℃ 攪拌 0.2~3 小時後，將溶劑在減壓之下蒸餾掉。爲了將式 (I) 的聚氫硫基聚胺分離，故利用金空在高溫將過之胺反應劑除去。

在本發明一實施例中，省略了過量胺的除去作業，而該田胺 R₁-NH₂ 及式(I)之聚氫硫基聚胺構成的混合物直接當作環氧樹脂的硬化劑用。

在上述工作前步驟後，由以下的二胺 R₁-NH₂ 及式(II)的氧樹脂製造本發明的聚合物氫硫基聚胺 (實例 1.1~1.19)：

BA：正丁胺

OA：正辛胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (16)

CYA：環己胺

BZA：苄基胺

MBA：甲基丁基胺

DMDP：N,N-二甲基-1,3-二胺基丙烷

MDP：N-甲基-1,3-二胺基丙烷

DACY：1,2-二胺基環己烷

AEP：N-2-胺基乙基哌嗪

DETA：二乙撐三胺

IPD：異佛爾酮二胺

MXDA：間-二甲苯撐二胺

DYTEK-A：1,5-二胺基-2-甲基戊烷

NBDA：由 2,5-及 2,6-双-（胺基甲基）冰片烷構成之異構物混合物

EDA：乙撐二胺

Epoxid 1：液體 Bisphenol A-二縮水甘油醚，環氧化物含量 5.25~5.4 當量／公斤

Epoxid 2：由 Bisphenol A-二縮水甘油醚與 Bisphenol F-二縮水甘油醚構成的液體混合物，環氧含量 5.5~5.8 當量／公斤

Epoxid 3：1,4-双（羥基甲基）環己烷二縮水甘油醚

Epoxid 4：環氧 Phenolnovolak，其環氧含量 5.6~5.8 當量／公斤

Epoxid 5：氫化之 Bisphenol A 的二縮水甘油醚

Epoxid 6：下式之四縮水甘油醚

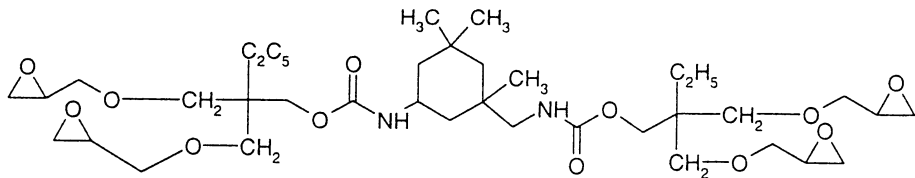
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (17)



Epoxid 7 : Bisphenol A-二- (β -甲基縮水甘油) 醚

Epoxid 8 : 三甲醇丙烷三縮水甘油醚

Epoxid 9 : 六氫苯二酸二縮水甘油酯 (環氧數 : 5.6 ~ 6.2 當量 / 公斤)

終產物的反應條件與性質示於表 1 中。

表 1 :

實例	起 始 物		環氧/胺 莫耳數比	溫度/℃	黏度 [mPa · s]	胺值 〔 當量/公斤 〕
	胺	環氧化物				
1.1	DETA	Epoxid 1	1:5	100	1900*)	10.5
1.2	DETA	Epoxid 1	1:5	100	>50000	7.1
1.3	IPD	Epoxid 1	1:5	100	5300*)	7.6
1.4	MXDA	Epoxid 1	1:5	60	2030*)	9.6
1.5	MXDA	Epoxid 1	1:5	60	>50000	—
1.6	MXDA	Epoxid 1	1:4	60	9000*)	8.5
1.7	MXDA	Epoxid 2	1:5	55	2200*)	9.2
1.8	MXDA	Epoxid 2	1:4	55	4400*)	8.1
1.9	MXDA	Epoxid 2	1:3	55	50000*)	7.6
1.10	IPD	Epoxid 2	1:5	100	27000*)	7.8

五、發明說明 (\%)

1.11	IPD	Epoxid 2	1:3	100	>50000*)	6.3
1.12	DETA	Epoxid 2	1:5	100	2000*)	—
1.13	DYTEK-A	Epoxid 2	1:5	100	1600*)	10.0
1.14	NBDA	Epoxid 2	1:5	60	13500*)	8.4
1.15	EDA	Epoxid 2	1:5	100	>50000	—
1.16	MXDA	Epoxid 3	1:5	60	300*)	9.8
1.17	MXDA	Epoxid 3	1:4	60	500*)	8.8
1.18	IPD	Epoxid 3	1:4	60	970*)	—
1.19	DETA	Epoxid 2	1:5	100	>50000	—
1.20	BA	Epoxid 2	1:10	77	>60000	2.6
1.21	CYA	Epoxid 2	1:10	100	>60000	3.3
1.22	BZA	Epoxid 2	1:10	100	>60000	2.8
1.23	OA	Epoxid 2	1:10	90	>60000	
1.24	CYA	Epoxid 4	1:10	100	>60000	4.1
1.25	BZA	Epoxid 4	1:10	100	>60000	3.6
1.26	BA	Epoxid 3	1:10	80	20200	2.9
1.27	CYA	Epoxid 3	1:10	100	>60000	3.1
1.28	BZA	Epoxid 3	1:10	100	10200	3.0
1.29	OA	Epoxid 3	1:10	100		
1.30	BA	Epoxid 5	1:10	75	>128000	2.15
1.31	MBA	Epoxid 5	1:10	75	13440	—
1.32	BA	Epoxid 6	1:20	75	>128000**)	2.04
1.33	MBA	Epoxid 6	1:20	60	12800	—
1.34	IPD	Epoxid 3	1:20	60	>128000**)	7.83

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

1.35	DMDP	Epoxid 3	1:10	70	1400	7.42
1.36	MDP	Epoxid 3	1:10	65	43520	6.17
1.37	DACY	Epoxid 3	1:5	65	840	10.71
1.38	AEP	Epoxid 3	1:5	65	400	10.45
1.39	MBA	Epoxid 3	1:2	67	1040	—
1.40	BA	Epoxid 7	1:10	70	>128000	3.10

*)由胺 R_1-NH_2 及聚氫硫基聚胺構成之混合物；省略了過量 R_1-NH_2 的蒸餾去除作業。

**)實際上發生膠化 (gelieren) 作用
應用例

II.1 聚氫硫基聚胺當作環氧樹脂之硬化劑

將 100 克之液體 Bisphenol A-二縮水甘油醚 (環氧含量 5.25~5.4 當量/公斤) 與實例 1.4 的聚合物硫氫基聚胺 28 克在 20℃ 混合。利用刮刀將此混合物施到玻璃板或鋼板上 (塗層厚度：0.2mm) 並在 20℃ 於 10 天硬化。

爲了作比較，將 100 克相同的環氧樹脂與 20 克的一種習用胺硬化劑 (DETA) 在相同條件下硬化。

硬化的覆層顯示表 2 中所示之性質：

表 2：

實例 II.1	本發明 (聚氫硫基聚胺)	對照組 (DETA)
黏度 (DIN 53018 T1/76) [mPa · S]	5600	8650
在 20℃ 依 TECAM 之膠化時間	35	15
塵乾燥時間 (小時) 在 20℃	2.0	>30

五、發明說明 (7)

在 5℃	2.5	>30
在 5℃ 時之滲出(Ausschwitzten)	無	強
在 20℃ 依 Persoz (ISO 1552) 的硬度		
1 天後	358	340
1 週後	383	365
1 月後	394	355
在 5℃ 依 Persoz (ISO 1552) 的硬度		
1 天後	235	80
1 週後	267	220
1 月後	386	250

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

II.2 聚氫硫基聚胺當作共硬化劑與其他聚胺硬化劑混合

將 100 克液體 Bisphenol A-二縮水甘油醚（環氧含量 5.25～5.4 當量／公斤與 17 克的一種習用之胺硬化劑（DETA）及 4.2 克的實例 1.5 的聚氫硫基多元胺混合。此混合物一如實例 II.1 所述操作及硬化。

爲了作比較，將上述混合物不加聚氫硫基多元胺而在相同條件下硬化。

此硬化之覆層顯示表 3 所示之性質：

表 3：

實例 II.2	本發明 (聚氫硫基多元胺+DETA)	對照組 (DETA)
在 20℃ 依 TECAM 之膠化時間(分)	19	15
在 20℃ /65%相對空氣濕度下之塵乾燥 時間(小時)	4	>30

五、發明說明 (>1)

在 20℃ /65/%相對空氣濕度下之硬化時間(小時)	13	>30
依 Persoz (ISO 1552) 的硬度(s)		
在 20℃ 1 天後	310	195
在 20℃ 7 天後	349	229
在 5℃ 1 天後	73(粘性)	24(粘性)
在 5℃ 7 天後	148(粘性)	39(粘性)

II.3 聚氫硫基多元胺作為環氧樹脂硬化劑

依實例 I.26 所製之聚氫硫基多元胺與表 4 所示之環氧樹脂及其他添加物混合並硬化。

混合物及硬化之產物的性質同樣示於表 4 中。

表 4：

實例	II.3.1	II.3.2	II.3.3
Epoxid 9 (克)	41		
Epoxid 8 (克)		37.4	
Epoxid 6 (克)			43.32
聚氫硫基多元胺 (克)	29	32.6	26.68
TiO ₂	30	30	30
助流劑 BYK 300 (克)	0.14	0.14	0.14
甲基乙基酮			8.8
剛製備之混合物在 20℃ 的粘度 (Epprecht 粘度計)(mPa · s)	5760	3520	2720
60 分後(mPa · s)	>128000	>128000	76800
在室溫硬化 12 天			

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (ㄣ)

依 Persoz 之硬度 (s)	20	24	63
打擊變形 ¹⁾ (直接衝擊)(cm.kg)	>160	>30	>60
打擊變形(反向衝擊)(cm.kg)	>80	>20	>20
Erichsem 深度測試 ²⁾ (mm)	10.5	8.9	9.3
丙酮試驗	2	2	1.2
在 80℃ 30 分及在室溫 12 天硬化			
依 Persoz(s)	20	26	113
打擊變形 ¹⁾ (直接衝擊)(cm.kg)	>160	>30	>60
打擊變形(反向衝擊)(cm.kg)	>80	>10	>30
Erichsen 深度測試 ²⁾ (mm)	10.6	9.1	9.8
丙酮試驗 ³⁾	2	2	1

¹⁾打擊變形的測試方法如下：用一重量 2kg 的壓模，其下側有一 20mm 直徑的球，讓壓模下側從一定高度直接落到該施覆的面上。所示之值為壓模的重量（公斤）與試驗高度（公分）的乘積〔此試驗高度係還不會發現覆層有損害的高度〕。在打擊變形時（反向衝擊），係使壓模落到與覆層背向的那一面上。

²⁾依德國工業標準 DIN 53156。

³⁾依 DIN 53320 將檢體保持在丙酮中一分鐘，結果依以下分五級的表規作判斷：

- 0 = 無變化
- 1 = 剎止住，不能用指甲刮傷
- 2 = 難刮傷，可能使棉花染色
- 3 = 軟化，可容易刮傷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(ㄣ)

4＝開始剝離或脫落

5＝完全脫落

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

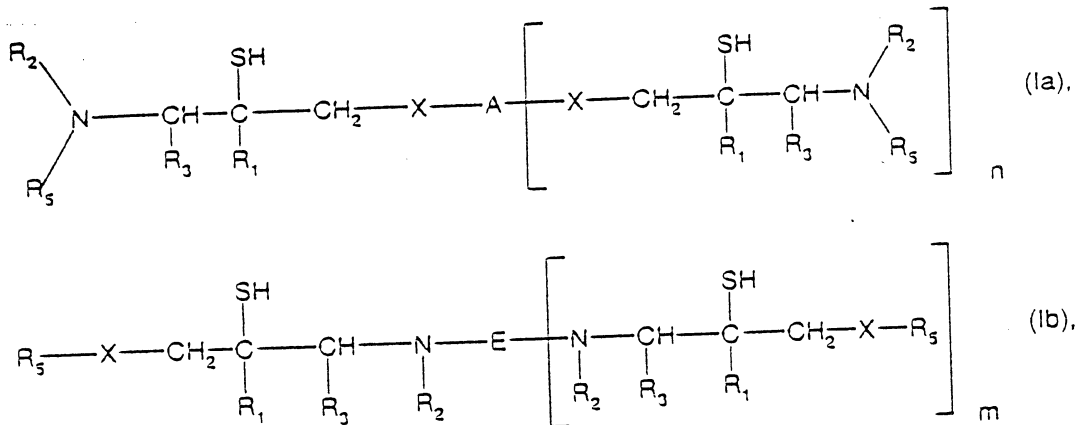
訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

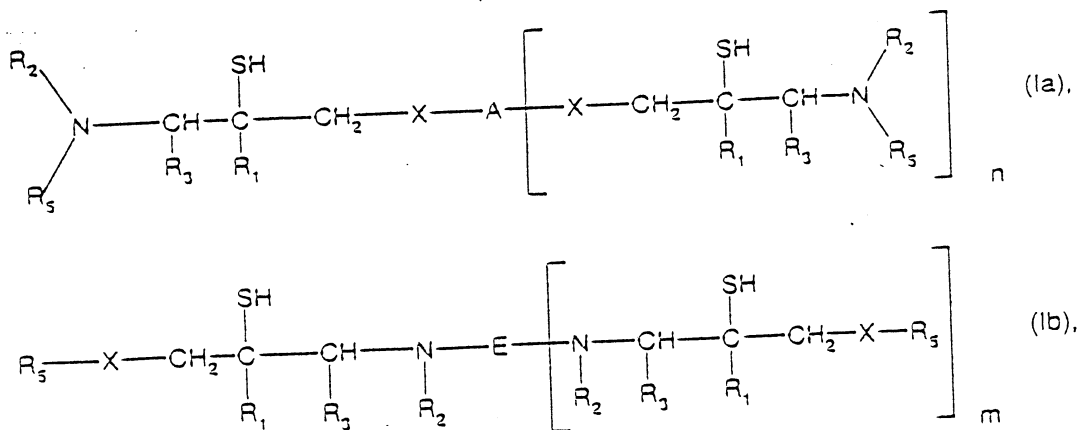
環氧樹脂用的胺硬化劑

一種式(1a)或(1b)的化合物



英文發明摘要 (發明之名稱： Amine hardene for epoxide resins)

Compounds of the formula (1a) or (1b)



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

A5
B5
修正
年 月 日
91.3.1 補充

四、中文發明摘要（發明之名稱：

其中，A 為一種（ $n+1$ ）價的脂肪族，環脂肪族芳基脂肪族，或芳香族游離基， n 為 $0\sim 5$ 的一個整數，E 為一個（ $m+1$ ）價的脂肪族，環脂肪族，芳基脂肪族或芳香族游離基，且 m 為 $0\sim 3$ 的一個整數，

X 表示 $-O-$ ，或 $-COO-$ ，

R_1 與 R_2 互不相干地表示氫或甲基，

R_3 表示氫，

而 R_5 表示一個一價的脂肪族、環脂肪族或芳基脂肪族或芳香族游離基，

此化合物係環氧樹脂的高反應性硬化劑，並產生具有更好的抗化學藥品抵抗力的硬化產物。

英文發明摘要（發明之名稱：

Wherein A represents an $(n+1)$ -valent aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic radical an n is an integer from 0 to 5,
E represents an $(m+1)$ -valent aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic radical and m is an integer from 0 to 3,
X stands for $-O-$, or $-COO-$,
 R_1 and R_2 represent, independent from each other, hydrogen or R_3 represents hydrogen,
 R_3 represents hydrogen, and R_5 represent a monovalent aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic radical; the compounds are highly reactive hardner for epoxides and provide hardened products with improved resistance to chemicals.

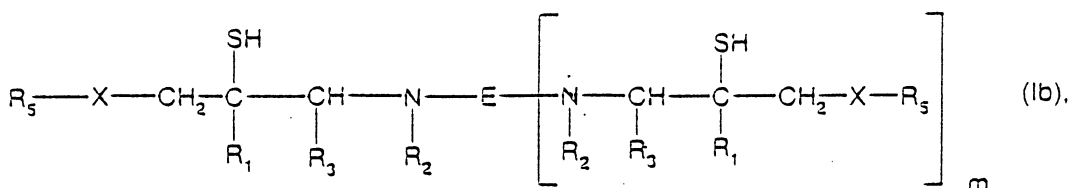
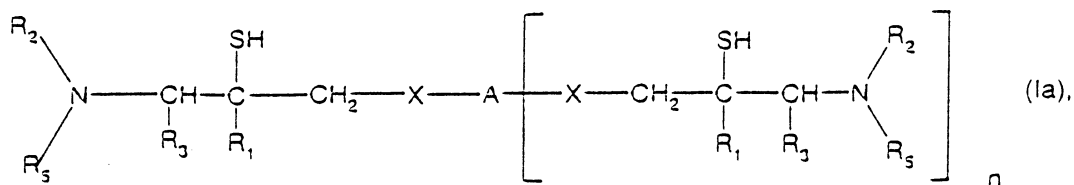
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝訂

六、申請專利範圍

1. 一種式(1a)或(1b)的化合物



其中，A 為一種 (n+1) 價的脂肪族，環脂肪族芳基脂肪族，或芳香族游離基，n 為 0~5 的一個整數，E 為一個 (m+1) 價的脂肪族、環脂肪族、芳基脂肪族或芳香族游離基，且 m 為 0~3 的一個整數，

X 表示 -O-，或 -COO-，

R₁ 與 R₂ 互不相干地表示氫或甲基，

R₃ 表示氫，

而 R₅ 表示一個一價的脂肪族、環脂肪族或芳基脂肪族或芳香族游離基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中：

其中 X 表示 -O-，

A 表示一個双酚基或一個環酯脂肪族二醇，一個酚-或甲酚 Novolak，一個異氰酸酯／多元醇加合物的二價到四價游離基，或一個三~六官能基脂肪族多元醇的三價到六價游

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

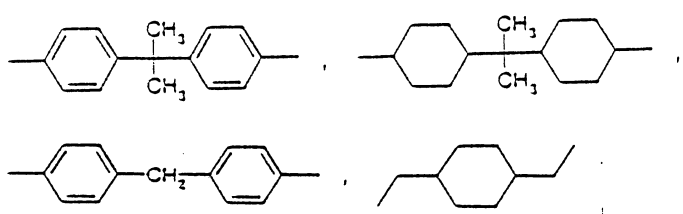
六、申請專利範圍

離基。

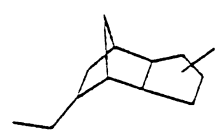
3．如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中：

其中 X 表示 -O-，

A 表示下式的二價游離基

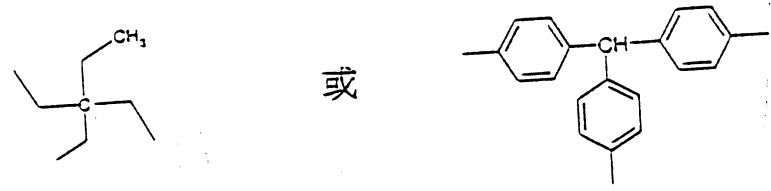


或

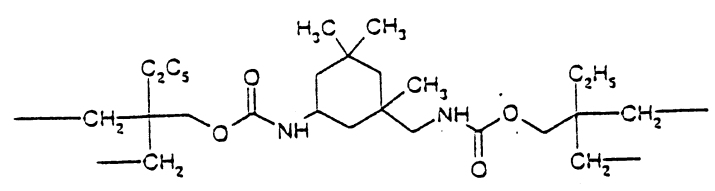


或一個酚-或甲酚 Novolak 的游離基，

或下式之三價游離基：



或下式的回價游離基：



4．如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中：

R₅ 為未取代或被一個或數個胺基、羥基、C₁~C₈ 烷氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

六、申請專利範圍

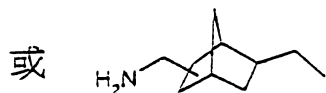
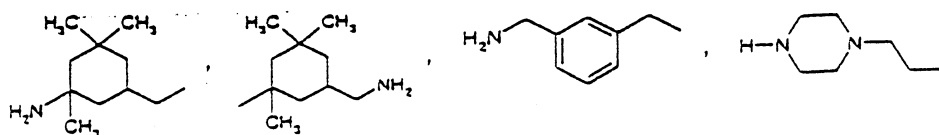
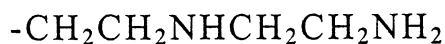
基或鹵素原子取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_5 \sim C_2$ 環烷基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基或 $C_7 \sim C_{12}$ 芳基烷基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中：

R_5 表示 $C_2 \sim C_{10}$ 烷基、 $C_2 \sim C_{10}$ 胺基烷基、苯基、苄基、環己基、或式 $H_2N-Z-CH_2-NH-$ 的一個游離基，其中 Z 表示一個二價之環脂肪族、芳基脂肪族或芳香族游離基或式- $(CH_2CH_2NH)_k-CH_2-$ 的游離基，其中 k 表示 2 或 3。

6. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中：

R_1 表示正丁基、正辛基、環己基、苄基、2-胺基乙基、4-(胺基甲基)戊基、5-胺-2-甲基戊基、3-二甲基胺基丙基、3-甲基胺基丙基、4-胺基環己基或下式之一游離基：



7. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中：

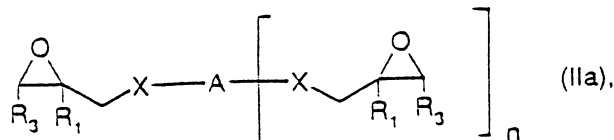
X 表示 $-O-$ ， R_1 與 R_3 表示氫

8. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之化合物的方法，其中：

利用一種式 (IIa) 的化合物與硫脲或硫氰酸鹽 (酯)

六、申請專利範圍

反應



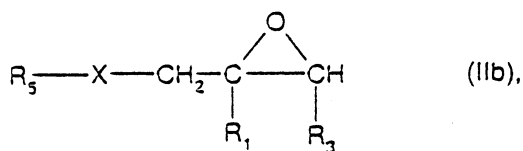
其中 A，X，R₁，R₃ 與 n 意義同前，

然後將所得之環硫化合物與式 R₅-NH-R₂ 的一種胺作用

。

9．一種製造如申請專利範圍第 1 項之化合物的方法，其中：

將式 (IIb) 的一種化合物與硫脲或硫氰酸塩反應：



其中 X，R₁，R₃ 與 R₅ 意義同前，

然後將所得之環硫化合物與式 E-(NHR₂)_{m+1} 的一種多元胺反應，其中 E、R₂、m 意義同前。

10．如申請專利範圍第 1 項的化合物，其係用於配製一種組合物，其含有

(A)一種環氧樹脂，及

(B)一種該式 (Ia) 或式 (Ib) 的化合物。

11．如申請專利範圍第 10 項之化合物，其中：

另含有

六、申請專利範圍

(C)一種多元胺。

1 2 · 如申請專利範圍第 1 0 或 1 1 項之化合物，其中：

所含之成分 B 以及可能有的 C 的量使得胺-與氫硫基當量總和為 0.5~2.0 當量（相對於一當量環氧）。

1 3 · 如申請專利範圍第 1 0 項之化合物，其中，所配製之組成物係用於作塗覆料、粘著劑、複合材料的結合劑，或製造模製體用的鑄造樹脂。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線