



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I481636 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：098112169

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08G59/18 (2006.01)

C08G59/68 (2006.01)

C08G59/64 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/14 美國

61/044,830

(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：甘 約瑟夫 GAN, JOSEPH (FR)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW 448197

TW 515830

US 2003/0194560A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

用於粉末塗覆應用之環氧咪唑催化劑

EPOXY-IMIDAZOLE CATALYSTS USEFUL FOR POWDER COATING APPLICATIONS

(57)摘要

一種形成固體環氧-咪唑催化劑之方法，該方法包括：於無添加溶劑存在下，允許咪唑、胺與一種或多種環氧樹脂接觸，而形成固體環氧-咪唑催化劑。於其他面相中，此處揭示之實施例係有關環氧-咪唑催化劑及可固化組成物、用以形成可固化組成物之方法，及使用該於無添加溶劑存在下所形成之環氧-咪唑催化劑用以形成熱固性樹脂之方法。

A process of forming a solid epoxy-imidazole catalyst, the process including: contacting an imidazole, an amine, and one or more epoxy resins, in the absence of added solvent, to form a solid epoxy-imidazole catalyst. In other aspects, embodiments disclosed herein relate to an epoxy-imidazole catalyst, as well as curable compositions, processes for forming curable compositions, and processes for forming a thermoset resin using the epoxy-imidazole catalyst formed in the absence of added solvent.

公 告 本

發明專利說明書

98年9月10日修正
補充

(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：98112169

C08G 59/18 (2006.01)

※申請日：98.4.13

※IPC 分類：C08G 59/68 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08G 59/64 (2006.01)

用於粉末塗覆應用之環氧咪唑催化劑

C08G 59/40 (2006.01)

EPOXY-IMIDAZOLE CATALYSTS USEFUL FOR POWDER COATING APPLICATIONS

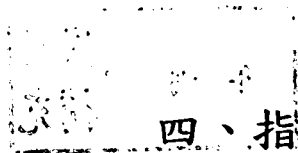
C08G 63/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

一種形成固體環氧-咪唑催化劑之方法，該方法包括：於無添加溶劑存在下，允許咪唑、胺與一種或多種環氧樹脂接觸，而形成固體環氧-咪唑催化劑。於其他面相中，此處揭示之實施例係有關環氧-咪唑催化劑及可固化組成物、用以形成可固化組成物之方法，及使用該於無添加溶劑存在下所形成之環氧-咪唑催化劑用以形成熱固性樹脂之方法。

三、英文發明摘要：

A process of forming a solid epoxy-imidazole catalyst, the process including: contacting an imidazole, an amine, and one or more epoxy resins, in the absence of added solvent, to form a solid epoxy-imidazole catalyst. In other aspects, embodiments disclosed herein relate to an epoxy-imidazole catalyst, as well as curable compositions, processes for forming curable compositions, and processes for forming a thermoset resin using the epoxy-imidazole catalyst formed in the absence of added solvent.



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)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

此處揭示之實施例大致上係有關可用於粉末塗覆應用之環氧-咪唑催化劑。特定言之，此處揭示之實施例係有關使用無溶劑方法所形成之固體環氧-咪唑催化劑。

【先前技術】

發明背景

咪唑廣泛用作為環氧樹脂之固化劑，原因在於使用咪唑所固化之產物通常具有高度符合期望的物理性質及化學性質。但類似大部分含第三氮之固化劑，咪唑與環氧樹脂系極為快速反應，甚至於室溫亦如此。部分反應的咪唑-環氧系及環中含有一個第二胺基之咪唑化合物可用來延長貯存壽命，帶有相關聯的缺點。

為了避免此等缺點，美國專利第3,756,984號揭示一定範圍之一環氧化物及多環氧化物與環中帶有一個第二胺基之咪唑之加合物之製備，且係關於此等化合物單獨使用或組合其他固化劑使用作為環氧樹脂組成物中之特別為磨製粉末或粉末塗覆組成物中之固化劑之用途。此等所述環氧-咪唑加合物通常為用於多環氧化物之酐固化之良好固化劑及加速劑。美國專利第5,310,864及4,066,625號討論其他環氧-咪唑加合物。

上述專利案中所述環氧-咪唑化合物典型係於溶劑系方法中製造。溶劑系方法通常需要控制反應溫度且須避免

固體反應產物之過早膠凝。得自赫希昂特用化學品公司 (Specialty Chemicals)，德州休斯頓之環氧-咪唑化合物之實例為催化型固化劑，可以商品名伊匹丘爾 (EPI-CURE) 購得，包括伊匹丘爾 P101。

由於溶劑系方法所得結果，所得固體催化劑必然含小量殘餘溶劑。若干粉末系(固體)環氧系統可能受到此種殘餘溶劑的影響。

如此需要有改良之環氧-咪唑催化劑系統。此外，需要發展具有改良之塗覆效能之粉末塗覆調配物，該等改良之塗覆效能諸如耐熱水性、抗陰極剝離性、黏著性及於室溫之可硬化性，同時維持其他塗覆性質。

【發明內容】

發明概要

於一個面相中，此處揭示之實施例係有關一種形成固體環氧-咪唑催化劑之方法該方法包括：於無添加溶劑存在下，允許咪唑、胺、與一種或多種環氧樹脂接觸，而形成固體環氧-咪唑催化劑。

於另一個面相中，此處揭示之實施例係有關一種經由一方法所形成之環氧-咪唑催化劑，該方法包括下列步驟：於無添加溶劑存在下，允許咪唑、胺、與一種或多種環氧樹脂接觸，而形成固體環氧-咪唑催化劑。

於另一個面相中，此處揭示之實施例係有關一種可固化組成物，其包括環氧樹脂及經由一方法所形成之環氧-咪唑催化劑，該方法包括下列步驟：於無添加溶劑存在下，

允許咪唑、胺、與一種或多種環氧樹脂接觸，而形成固體環氧-咪唑催化劑。

於另一面相中，此處揭示之實施例係有關一種用以形成可固化組成物之方法，包括環氧樹脂及經由一方法所形成之環氧-咪唑催化劑，該方法包括下列步驟：於無添加溶劑存在下，允許咪唑、胺、與一種或多種環氧樹脂接觸，而形成固體環氧-咪唑催化劑；及將該固體環氧-咪唑催化劑與至少一種環氧樹脂混合。

於另一面相中，此處揭示之實施例係有關一種用以形成熱固性樹脂之方法，包括：於無添加溶劑存在下，允許咪唑、胺、與一種或多種環氧樹脂接觸，而形成固體環氧-咪唑催化劑；將該固體環氧-咪唑催化劑與至少一種環氧樹脂混合而形成可固化組成物；以及於至少60°C之溫度熱固化該可固化組成物而形成熱固性樹脂。

其他面相及優點由後文說明及隨附之申請專利範圍將更為彰顯。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

於一個面相中，此處揭示之實施例係有關環氧-咪唑催化劑。特定言之，此處揭示之實施例係有關於無溶劑方法中所形成之環氧-咪唑催化劑。所得不含溶劑之催化劑可用於粉末塗覆應用及其他對殘餘溶劑敏感之應用。

根據此處揭示之實施例，經由於無添加溶劑存在下，使得咪唑、胺與一種或多種環氧樹脂接觸，可形成固體環

氧-咪唑催化劑。咪唑、環氧樹脂與胺間之反應於若干實施例中，可於相對低溫進行以免過度環氧均聚合。舉例言之，接觸可於經控制之條件下進行，因而維持低於140°C之反應溫度，如此提供環氧樹脂與咪唑間之有效反應。

環氧樹脂與咪唑之反應由於放熱反應故可能產生過多熱量。如此，根據此處揭示之實施例，為了避免反應溫度過高，環氧樹脂、胺及咪唑之接觸可以經控制之方式進行，限制混合物中存在之反應物數量，如此導致經控制之放熱與充分的熱量移除。例如，咪唑、胺與部分環氧樹脂之初混合物可反應，結果導致初放熱。剩餘量之環氧樹脂可逐份添加至反應器，允許反應熱由混合物中移除，如此控制反應混合物之溫度。各部分例如包括長時間連續添加或半連續添加環氧樹脂，此處添加速率經選擇，因而不會導致非期望之放熱與過高反應溫度。

反應而形成根據此處揭示之實施例之固體環氧-咪唑催化劑的整體組成物可包括10至35重量百分比之咪唑，65至90重量百分比之一種或多種環氧樹脂及大於0至10重量百分比之胺。於各實施例中 useful 之環氧樹脂、咪唑及胺之進一步細節說明如下。

環氧樹脂

於此處揭示之實施例所使用之環氧樹脂可有變化，且包括習知環氧樹脂及市售環氧樹脂，可單獨使用或組合二者或多者使用。當選擇用於此處揭示之組成物之環氧樹脂時，不僅需考慮終產物之性質，同時也需考慮可能影響該

樹脂組成物之加工的黏度及其他性質。

環氧樹脂組分可為任何環氧樹脂類別，包括含有一個或多個反應性环氧基，於此處稱作為「環氧基」或「環氧官能基」之任一種材料。可用於此處揭示之實施例之環氧樹脂包括一官能環氧樹脂、多官能或複官能環氧樹脂及其組合物。單體環氧樹脂及聚合環氧樹脂可為脂肪族、環脂族、芳香族或雜環族環氧樹脂。聚合環氧物包括具有末端環氧基之線性聚合物(例如聚氧伸烷基二醇之二縮水甘油醚)、具有骨架环氧單元之聚合物(例如聚丁二烯聚環氧化物)及具有旁出環氧基之聚合物(諸如甲基丙烯酸縮水甘油酯聚合物或共聚物)。環氧物可為純質化合物，但通常為混合物或每個分子含有一個、二個或多個環氧基之化合物。於若干實施例中，環氧樹脂也包括反應性-OH基，於較高溫可與酞類、有機酸類、胺基樹脂類、酚系樹脂類反應、或與環氧基(當催化時)反應而導致額外交聯。

大致言之，環氧樹脂可為縮水甘油化樹脂、環脂族樹脂、環氧化油等。縮水甘油化樹脂經常為表氯醇與雙酚化合物諸如雙酚A之反應產物；C₄至C₂₈烷基縮水甘油醚類；C₂至C₂₈烷基-及烯基-縮水甘油酯類；C₁至C₂₈烷基-、一-及多-酚縮水甘油醚類；多價酚之多縮水甘油醚類，該等多價酚諸如焦兒茶酚、間苯二酚、氫醌、4,4'-二羥二苯基甲烷(或雙酚F)、4,4'-二羥-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羥二苯基二甲基甲烷(或雙酚A)、4,4'-二羥二苯基甲基甲烷、4,4'-二羥二苯基環己烷、4,4'-二羥-3,3'-二甲基二苯基丙烷、

4,4'-二羥二苯砜、及參(4-羥苯基)甲烷；前述二酚之氯化產物及溴化產物之多縮水甘油基醚類；酚醛清漆之多縮水甘油醚類；經由以二鹵甲烷或二鹵二烷基醚酯化芳香族羧酸之鹽類所得的二酚醚類酯化所得之二酚之多縮水甘油醚類；經由將酚與含至少兩個鹵原子之長鏈鹵鏈烷烴縮合所得之多酚之多縮水甘油醚類。其他可用於此處揭示之實施例之環氧樹脂之實例包括貳-4,4'-(1-甲基亞乙基)酚二縮水甘油醚及(氯甲基)噁呋雙酚A二縮水甘油醚。

於若干實施例中，環氧樹脂可包括縮水甘油醚型；縮水甘油酯型；環脂族型；雜環族型及鹵化環氧樹脂等。適當環氧樹脂之非限制性實例包括甲酚酚醛清漆環氧樹脂、酚系酚醛清漆環氧樹脂、聯苯環氧樹脂、氫醌環氧樹脂、二苯乙烯環氧樹脂及其混合物及組合物。

適當多環氧化合物包括間苯二酚二縮水甘油醚(1,3-貳(2,3-環氧丙氧)苯)、雙酚A之二縮水甘油醚(2,2-貳(對-(2,3-乙氧丙氧)苯基)丙烷)、三縮水甘油基對胺酚(4-(2,3-環氧丙氧)-N,N-二(2,3-環氧丙基)苯胺)、溴雙酚A之二縮水甘油醚(2,2-貳(4-(2,3-環氧丙氧)3-溴-苯基)丙烷)、雙酚F之二縮水甘油醚(2,2-貳(對-(2,3-環氧丙氧)苯基)甲烷)、間胺酚及/或對胺酚之三縮水甘油醚(3-(2,3-環氧丙氧)-N,N-貳(2,3-環氧丙基)苯胺)、及四縮水甘油基亞甲基二苯胺)(N,N,N',N'-四(2,3-環氧丙基)4,4'-二胺二苯基甲烷)及兩種或多種多環氧化合物之混合物。有用的環氧樹脂之更完整表單可參考Lee, H.及Neville, K., 環氧樹脂手冊, 麥克羅希爾書報公司, 1982

年再版。

其他適當環氧樹脂包括以芳香胺及表氯醇為主之多環氧化合物諸如N,N'-二縮水甘油基-苯胺；N,N'-二甲基-N,N'-二縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷；N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷；N-二縮水甘油基-4-胺基苯基縮水甘油醚；及N,N,N',N'-四縮水甘油基-1,3-伸丙基貳-4-胺苯甲酸酯。環氧樹脂也包括下列一者或多者之縮水甘油基衍生物：芳香族二胺類、芳香族一第一胺類、胺酚類、多羥酚類、多羥醇類、多羧酸類。

有用的環氧樹脂例如包括多羥多元醇之多縮水甘油醚類，該等多羥多元醇諸如乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇甘油及2,2-貳(4-羥環己基)丙烷；脂肪族及芳香族多羧酸之多縮水甘油醚類，該等多羧酸例如草酸、丁二酸、戊二酸、對苯二甲酸，2,6-萘二羧酸及二元體亞油酸；多酚之多縮水甘油醚，該等多酚例如為雙酚A、雙酚F、1,1-貳(4-羥苯基)乙烷、1,1-貳(4-羥苯基)異丁烷及1,5-二羥萘；具有丙烯酸部分或胺基甲酸酯部分之經改性之環氧樹脂；縮水甘油胺環氧樹脂；及酚醛清漆樹脂。

環氧化合物可為環脂族環氧化物。環脂族環氧化物之實例包括二羧酸之環脂族酯之二環氧化物諸如貳(3,4-環氧環己基甲基)草酸酯、貳(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯、貳(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)草酸酯、貳(3,4-環氧環己基甲基)庚二酸酯、乙烯基環己烯二環氧化物、檸烯二環氧化物；二環戊二烯二環氧化物等。其他適當二羧酸之環脂族

酯之二環氧化物例如係說明於美國專利案第2,750,395號。

其他環脂族環氧化物包括3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯類諸如3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯；3,4-環氧-1-甲基環己基甲基-3,4-環氧-1-甲基-環己烷羧酸酯；6-甲基-3,4-環氧環己基甲基-6-甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯；3,4-環氧-2-甲基環己基甲基-3,4-環氧-2-甲基-環己烷羧酸酯；3,4-環氧-3-甲基環己基甲基-3,4-環氧-3-甲基-環己烷羧酸酯；3,4-環氧-5-甲基環己基甲基-3,4-環氧-5-甲基-環己烷羧酸酯等。其他適當3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯類例如係說明於美國專利案第2,890,194號。

額外特別有用之含環氧材料包括以縮水甘油醚單體為主的材料。其實例為經由多羥基酚與過量氯醇諸如表氯醇反應所得之多羥基酚之二縮水甘油醚或多縮水甘油醚。此等多羥基酚包括間苯二酚、貳(4-羥苯基)甲烷(稱作雙酚F)、2,2-貳(4-羥苯基)丙烷(稱作雙酚A)、2,2-貳(4-羥-3',5'-二溴苯基)丙烷、1,1,2,2-肆(4-羥-苯基)乙烷或於酸性條件下所得酚與甲醛之縮合物諸如酚醛清漆樹脂及甲酚醛清漆樹脂。此類型環氧樹脂之實例係說明美國專利案第3,018,262號。其他實例包括多羥基醇諸如1,4-丁二醇或多烷二醇諸如多乙二醇之二縮水甘油醚或多縮水甘油醚及環脂族多元醇諸如2,2-貳(4-羥環己基)丙烷之二縮水甘油醚或多縮水甘油醚。其他實例為一官能樹脂諸如甲酚基縮水甘油醚或丁基縮水甘油醚。

其他環氧化合物類別包括多價羧酸諸如鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、四氫苯二甲酸或六氫苯二甲酸之多縮水甘油酯類及多(β 甲基縮水甘油基)酯類。環氧化合物之額外類別為胺類、醯胺類及雜環氮鹼類之N-縮水甘油衍生物諸如N,N-二縮水甘油基苯胺、N,N-二縮水甘油基甲苯胺、N,N,N',N'-四縮水甘油基貳(4-胺苯基)甲烷、三縮水甘油基異三聚氰酸酯、N,N'-二縮水甘油基乙基脲、N,N'-二縮水甘油基-5,5-二甲基乙內醯脲及N,N'-二縮水甘油基-5-異丙基乙內醯脲。

又有其他含環氧材料為縮水甘油之丙烯酸酯之共聚物，諸如丙烯酸縮水甘油酯及甲基丙烯酸縮水甘油酯與一種或多種可共聚合乙烯系化合物之共聚物。此等共聚物之實例為1:1苯乙烯-甲基丙烯酸縮水甘油酯；1:1甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸縮水甘油酯及62.5:24:13.5甲基丙烯酸-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸縮水甘油酯。

方便易得的環氧化合物包括環氧十八烷；甲基丙烯酸縮水甘油酯；雙酚A之二縮水甘油醚；得自密西根州密德蘭陶氏化學公司(Dow Chemical Company)之D.E.R.*331、D.E.R.*332及D.E.R.*330；二環氧乙基環己烯；3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯；3,4-環氧-甲基-甲基環己基甲基-3,4-環氧-6-甲基環己烷羧酸酯；貳(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)己二酸酯；貳(2,3-環氧環戊基)醚；以聚丙二醇改性之脂肪族環氧化物；二環氧二戊烯；環氧化聚丁二烯；含環氧官能基之聚矽氧樹脂；阻燃環氧樹脂(諸如以商品名

D.E.R.*560，得自密西根州密德蘭陶氏化學公司之溴化雙酚型環氧樹脂)；酚-甲醛酚醛清漆之1,4-丁二醇二縮水甘油醚(諸如以商品名D.E.R.*431及D.E.N.*438，得自密西根州密德蘭陶氏化學公司)；及間苯二酚二縮水甘油醚。雖然並未特別陳述，但也可使用其他以商品名D.E.R.*及D.E.N.*得自陶氏化學公司之環氧樹脂。於若干實施例中，環氧樹脂組成物包括經由雙酚A之二縮水甘油醚與雙酚A反應所得之環氧樹脂。

其他適當環氧樹脂係揭示於美國專利案第5,112,932號，該案以引用方式併入此處。此等環氧樹脂包括以環氧封端之含多噁唑啉酮之化合物，例如包括多環氧化合物與多異氰酸酯化合物之反應產物。所揭示之多環氧化物包括2,2-貳(4-羥苯基)丙烷之二縮水甘油醚(俗稱為雙酚A)及2,2-貳(3,5-二溴-4-羥苯基)丙烷之二縮水甘油醚(俗稱四溴雙酚A)。適當多異氰酸酯包括4,4'-亞甲基貳(苯基異氰酸酯)(MDI)及其異構物、MDI之高碳官能同系物(通稱為「聚合MDI」)、甲苯二異氰酸酯(TDI)諸如2,4-甲苯二異氰酸酯及2,6-甲苯二異氰酸酯、間-伸二甲苯基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HMDI)及異佛爾酮二異氰酸酯。

其他適當環氧樹脂係揭示於例如美國專利案7,163,973、6,887,574、6,632,893、6,242,083、7,037,958、6,572,971、6,153,719及5,405,688、PCT公告案WO 2006/052727及美國專利申請公告案第20060293172及20050171237號，各自以引用方式併入此處。

咪唑

此處揭示之實施例有用之咪唑化合物包括每個分子有一個咪唑環之化合物諸如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-異丙基咪唑、2-苯基-4-苄基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-異丙基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、2,4-二胺-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-均三吡、2,4-二胺-6-[2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1)']-乙基-均三吡、2,4-二胺-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1)']-乙基-均三吡、2-甲基-咪唑-鎢-異三聚氰酸加合物、2-苯基-咪唑-鎢-異三聚氰酸加合物、1-胺基乙基-2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羥甲基咪唑等；及經由將前述含羥甲基之咪唑化合物脫水所得之每個分子含有2個或多個咪唑環之化合物諸如2-苯基-4,5二羥甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑及2-苯基-4-苄基-5-羥甲基咪唑；以及將其與甲醛縮合例如4,4'-亞甲基-貳(2-乙基-5-甲基咪唑)等。

胺

此處所揭示之實施例有用之胺催化劑包括N-烷基羧胺類、N-烷基烷醇胺類、N,N-二烷基環己胺類及烷胺類，此處烷基為甲基、乙基、丙基、丁基及其異構型，及雜環胺類。

於若干實施例中，適當胺類包括親核胺類諸如二𪗇二環十一烯(DBU)、二𪗇二環辛烯、六亞甲基四胺、矽啉、哌啶；三烷基胺類諸如三乙基胺、三甲基胺、苄基胺、甲基胺。於若干實施例中，胺類可包括單乙醇胺、甲基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二乙基胺基丙基胺、苄基胺甲基胺、間伸二甲苯基二(二甲基胺)、N,N'-二甲基哌啶、N-甲基吡咯啶、N-甲基羥哌啶、N,N,N',N'-四甲基二胺乙烷、N,N,N',N',N'-五甲基二伸乙基三胺、三丁基胺、三甲基胺、二乙基癸基胺、三伸乙基二胺、N-甲基矽啉、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N-甲基哌啶、N,N'-二甲基-1,3-(4-哌啶基)丙烷、吡啶等。其他第三胺類包括1,8-二𪗇二環[5.4.0]十一碳-7-烯、1,8-二𪗇二環[2.2.2]辛烷、4-二甲基胺基吡啶、4-(N-吡咯啶基)吡啶、三乙基胺及2,4,6-參(二甲基胺基甲基)酚。

額外硬化劑/固化劑

除了前述環氧-咪唑化合物外，也可提供額外硬化劑或固化劑用於促進環氧樹脂組成物交聯而形成聚合物組成物。額外硬化劑及固化劑可個別使用或呈兩種或多種之混合物使用。固化劑組分(也稱作為硬化劑或交聯劑)包括具有活性基團與環氧樹脂之環氧基具有反應性之任一種化合物。固化劑包括含氮化合物諸如胺類及其衍生物；含氧化合物諸如以羧酸封端之聚酯類、酐類、酚酚醛清漆類、雙酚A酚醛清漆類、DCPD-酚縮合產物溴化酚系寡聚物、胺-甲醛縮合產物、酚-、雙酚A-及甲酚-酚醛清漆、以酚系封端

之環氧樹脂；含硫化合物諸如多硫化物、多硫醇類；及催化固化劑諸如第三胺類、路易士酸、路易士鹼及兩種或多種前述固化劑之組合物。實際上可使用多胺類二胺二苯砵及其異構物、胺苯甲酸酯類、多種酸酐類、酚-酚醛清漆樹脂及甲酚-酚醛清漆樹脂，但本揭示並非限於使用此等化合物。

其他有用之交聯劑之實施例係說明於美國專利案第6,613,829號，且包括例如具有由1500至50,000之範圍之分子量(M_w)及大於15%酐含量之苯乙烯與順丁烯二酐之共聚物。

其他可用於此處揭示之組成物之組分包括固化催化劑。固化催化劑之實例包括咪唑衍生物、第三胺類及有機金屬鹽類。此等固化催化劑之其他實例包括自由基起始劑諸如包括偶氮異丁腈之偶氮化合物及有機過氧化物諸如過苯甲酸第三丁酯、過辛酸第三丁酯及過氧化苯甲醯；過氧化異丁酮、過氧化乙醯乙酸、異丙苯過氧氫、環己酮過氧氫、過氧化二異丙苯及其混合物。以過氧化異丁酮及過氧化苯甲醯用於本發明為較佳。

於若干實施例中，固化劑包括第一多胺類及第二多胺類及其加合物、酐類及多醯胺類。舉例言之，多官能胺類包括脂肪族胺化合物諸如二伸乙基三胺(D.E.H.*20，得自密西根州密德蘭陶氏化學公司)、三伸乙基四胺(D.E.H.*24，得自密西根州密德蘭陶氏化學公司)、四伸乙基五胺(D.E.H.*26，得自密西根州密德蘭陶氏化學公司)、及前述胺與環氧

樹脂、稀釋劑或其他胺反應性化合物之加合物。也可使用芳香胺類諸如間伸甲苯基二胺及二胺二苯砜；脂肪族多胺類諸如胺乙基哌啶及多伸乙基多胺；及芳香族多胺類諸如間伸苯基二胺、二胺二苯砜及二乙基甲苯二胺。

酐固化劑包括例如拿力克(nadic)甲基酐、六氫苯胺甲酐、偏苯三酐、十二碳烯基丁二酐、鄰苯二甲酐、甲基六氫苯二甲酐、四氫苯二甲酐及甲基四氫苯二甲酐等。酐固化劑也包括苯乙烯與順丁烯二酸酐之共聚物及其他酐類，如美國專利案第6,613,839號所述，該案以引用方式併入此處。

於若干實施例中，酚醛清漆硬化劑含有聯苯部分或萘部分。酚系羥基可附接至化合物之聯苯部分或萘部分。此類型硬化劑例如可根據EP915118A1所述方法製備。舉例言之，含聯苯部分之硬化劑可經由酚與貳甲氧-亞甲基聯苯反應而製備。

於其他實施例中，固化劑包括三氟化硼-乙胺及二胺環己烷。固化劑也包括咪唑類、其鹽類及加合物。此等環氧固化劑典型於室溫為固體。適當咪唑固化劑之一個實例包括2-苯基咪唑；其他適當咪唑固化劑係揭示於EP906927A1。其他固化劑包括芳香族胺類、脂肪族胺類、酐類及酚類。

於若干實施例中，固化劑可為每個胺基有高達500分子量之胺化合物，諸如芳香族胺或胍衍生物。胺固化劑之實例包括4-氯苯基-N,N-二甲基脲及3,4-二氯苯基-N,N-二甲基

-脲。

此處揭示之實施例有用的固化劑之其他實例包括：
3,3'-及4,4'-二胺二苯砜；亞甲基二苯胺；貳(4-胺基-3,5-二
甲基苯基)-1,4-二異丙苯，以伊邦(EPON) 1062商品名得自
殼牌化學公司(Shell Chemical Co.)；及貳(4-胺苯基)-1,4-二
異丙苯商品名得自殼牌化學公司。

也可使用用於環氧化合物之硫醇固化劑且例如說明於
美國專利案第5,374,668號。如此處使用，「硫醇」也包括多
巰或多硫醇固化劑。硫醇之說明例包括脂肪族硫醇諸如甲
二硫醇、丙二硫醇、環己二硫醇、2-巰乙基-2,3-二巰丁二
酸酯、2,3-二巰-1-丙醇(2-巰乙酸酯)、二乙二醇貳(2-巰乙酸
酯)、1,2-二巰丙基甲基醚、貳(2-巰乙基醚)三羥甲基丙烷參
(硫代乙醇酸酯)、季戊四醇四(巰丙酸酯)、季戊四醇四(硫代
乙醇酸酯)、己二醇二硫代乙醇酸酯、三羥甲基丙烷參(β硫
代丙酸酯)、丙氧化烷之三縮水甘油醚之參巰醇衍生物及二
季戊四醇多(β硫代丙酸酯)；脂肪族硫醇之經鹵素取代之衍
生物；芳香族硫醇類諸如二-、三-或四-巰苯、貳-、三-或肆
-(巰烷基)苯、二巰聯苯、甲苯二硫醇及萘二硫醇；芳香族
硫醇之經鹵素取代之衍生物；含雜環之硫醇類諸如胺-4,6-
二硫醇-均三吡、烷氧-4,6-二硫醇-均三吡、芳氧-4,6-二硫醇
-均三吡及1,3,5-參(3-巰丙基)異三聚氰酸酯；含雜環之硫醇
之經鹵素取代之衍生物；含至少兩個巰基且除了巰基之外
含有硫原子之硫醇化合物諸如貳-、參-或肆(巰烷基硫)苯、
貳-、參-或肆(巰烷基硫)烷、貳(巰烷基)二硫化物、羥烷基

硫化貳(巯丙酸酯)、羥烷基硫化貳(巯乙酸酯)、巯乙基醚貳(巯丙酸酯)、1,4-二噻吡-2,5-二醇貳(巯乙酸酯)、硫代二乙醇酸貳(巯烷基酯)、硫代二丙酸貳(巯烷基酯)、4,4-硫代丁酸(巯烷基酯)、3,4-噻吩二硫醇、硫醇鈹及2,5-二巯-1,3,4-噻二唑。

固化劑也可為親核物質諸如胺、第三膦、含親核陰離子之第四銨鹽、含親核陰離子之第四鎘鹽、咪唑、含親核陰離子之第三砷鎘鹽、含親核陰離子之第三銻鹽。

經由與環氧樹脂、丙烯腈或(甲基)丙烯酸酯加合而改性之脂肪族多胺也可用作為固化劑。此外，可使用多種曼尼克(Mannich)鹼。也可使用其中胺基直接附接至芳香環之芳香族胺類。

於此處揭示之實施例中可用作為固化劑之含親核陰離子之第四銨鹽可包括氯化四乙基銨、乙酸四丙基銨、溴化己基三甲基銨、氰化苄基三甲基銨、疊氮化鯨蠟基三乙基銨、氰酸N,N-二甲基吡咯啉鎘、酚酸N-甲基吡啶鎘、氯化N-甲基鄰氯吡啶鎘、二氯化甲基紫原等。

於若干實施例中，可使用至少一種陽離子性光起始劑。陽離子性光起始劑包括當暴露於特定波長或波長範圍之電磁輻射時分解而形成陽離子其可催化聚合反應諸如環氧基與羥基間之反應之化合物。該等陽離子類別也可催化環氧基與含於可固化組成物中之其他環氧基反應性基團(諸如其他羥基、胺基、酚基、巯基、酞基、羧酸基等)之反應。陽離子性光始劑之實例包括二芳基鎰鹽及三芳基銻

鹽。舉例言之，二芳基鎂鹽類別之光起始劑係以商品名伊加丘爾(IRGACURE) 250得自汽巴嘉基公司(Ciba-Geigy)。三芳基鎂類別光起始劑係以希拉丘爾(CYRACURE) 6992得自陶氏化學公司。陽離子性光起始劑可於催化有效量使用，且可占該可固化組成物之約10%重量百分比。

阻燃性添加劑

此處所述之樹脂組成物可用於含有溴化阻燃劑及非溴化阻燃劑之調配物。溴化添加劑之特例包括四溴雙酚A(TBBA)及由其中衍生之材料：TBBA-二縮水甘油醚、雙酚A或TBBA與TBBA二縮水甘油醚之反應產物，及雙酚A二縮水甘油醚與TBBA之反應產物。

非溴化阻燃劑包括衍生自DOP (9,10-二氫-9-噁-10-磷雜菲10-氧化物)之多種材料諸如DOP-氫醌(10-(2',5'-二羥苯基)-9,10-二氫-9-噁-10-磷雜菲10-氧化物)、DOP與酚醛清漆之縮水甘油醚衍生物之縮合產物及無機阻燃劑諸如鋁三水合物及亞磷酸鋁。

任選的添加劑

此處揭示之可固化及熱固性組成物視需要可包括習知添加劑及填充劑。添加劑及填充劑例如可包括其他阻燃劑、硼酸、二氧化矽、玻璃、滑石、金屬粉末、二氧化鈦、濕潤劑、顏料、著色劑、離型劑、偶合劑、離子清除劑、紫外光安定劑、可撓化劑、韌化劑及沾黏劑。添加劑及填充劑也包括煙燻二氧化矽、聚積體諸如玻璃珠、聚四氟乙烯、多元醇樹脂、聚酯樹脂、酚系樹脂、石墨、二硫化鉬、

磨蝕性顏料、減黏劑、氮化硼、雲母、孕核劑及安定劑等。填充劑及改性劑可經預熱驅逐水分隨後添加至該環氧樹脂組成物。此外，此等視需要的添加劑也可對固化前及/或固化後的組成物性質有影響，當調配組成物及期望的反應產物時需列入考慮。此處揭示之可固化組成物也視需要可含有其他一般習知類別之添加劑，例如包括安定劑、其他有機或無機添加劑、顏料、濕潤劑、流動改性劑、紫外光阻擋劑及螢光添加劑。於若干實施例中此等添加劑可以0至5重量百分比之數量存在，於其他實施例中之存在量係低於3重量百分比。適當添加劑之實例也說明於美國專利案第5,066,735號及PCT/UW2005/017954。

可固化組成物

可固化組成物可經由如前述環氧-咪唑催化劑與如前述環氧樹脂組合而形成。此處所述可固化組成物可經由將環氧樹脂與環氧-咪唑催化劑連同額外硬化劑、添加劑、催化劑及其他視需要的組分組合而形成。舉例言之，於若干實施例中，未使用催化劑，經由混合環氧樹脂組成物與環氧-咪唑化合物形成混合物而可形成可固化組成物。環氧樹脂及環氧-咪唑催化劑之比例部分係依據可固化組成物或欲製造的已固化組成物之性質、組成物之期望的固化反應及組成物之期望的儲存安定性(期望的儲存壽命)決定。於其他實施例中形成可固化組成物之方法包括下列一個或多個步驟：形成環氧樹脂或預聚物組成物；混合環氧-咪唑催化劑；混合額外硬化劑或催化劑；混合阻燃劑及混合添加劑。

於若干實施例中，環氧樹脂可以占可固化組成物由0.1至99重量百分比數量存在於可固化組成物。於其他實施例中，環氧組成物係於占可固化組成物由5至80重量百分比之範圍；於其他實施例係由15至60重量百分比；及於又其他實施例係由25至40重量百分比。於其他實施例中，環氧組成物係於占可固化組成物由30至99重量百分比之範圍；於其他實施例係由50至99重量百分比；由60至95及於又其他實施例中由70至90重量百分比。

於若干實施例中，可固化組成物可包括由約30至約98體積百分比之環氧樹脂。於其他實施例中，可固化組成物可包括65至95體積百分比環氧樹脂；於其他實施例中，由70至90體積百分比環氧樹脂；於其他實施例係由30至65體積百分比；及於又其他實施例中由40至60體積百分比。

於若干實施例中，根據此處揭示之實施例所形成之環氧-咪唑加合物可以由0.01重量百分比至60重量百分比之數量範圍存在於該可固化組成物。於其他實施例中，環氧-咪唑加合物可以由0.1重量百分比至55重量百分比之數量存在；於其他實施例中由0.5重量百分比至50重量百分比；及於又其他實施例中由1至45重量百分比。

於若干實施例中，催化劑可以由0.01重量百分比至10重量百分比之數量存在於該可固化組成物。於其他實施例中，催化劑可以由0.1重量百分比至8重量百分比之數量存在；於其他實施例中由0.5重量百分比至4重量百分比；及又其他實施例中由1至4重量百分比。

於一類實施例中，此處所述可固化組成物包括30至99重量百分比之環氧樹脂；0.01至10重量百分比之胺催化劑；1至40重量百分比之環氧-咪唑加合物，此處所示重量百分比係以胺催化劑、環氧-咪唑加合物與環氧樹脂之組合重量為基準。

於若干實施例中，額外硬化劑也可混合此處所述環氧組成物。當選擇額外硬化劑及額外硬化劑用量時考慮的變數例如包括樹脂組成物性質、已固化組成物之期望性質(可撓性、電氣性質等)、期望的固化速率以及每個硬化劑分子之反應性基團數目，諸如胺中之活性氫數目。於若干實施例中，所使用之額外硬化劑數量以重量計，相對於每百分樹脂組成物可由0.1份至150份。於其他實施例中，以重量計，額外硬化劑之用量相對於每百份樹脂組成物係於由1至95份之範圍；於其他實施例中，以重量計，額外硬化劑之用量相對於每百份樹脂組成物係於由2.5至90份之範圍；於又其他實施例中，以重量計，額外硬化劑之用量相對於每百份樹脂組成物係於由5至85份之範圍。

於若干實施例中，可固化組成物也包括由約0.1至約50體積百分比之視需要的添加劑。於其他實施例中，可固化組成物可包括由約0.1至約5體積百分比視需要的添加劑。又其他實施例中，可固化組成物包括由約0.5至約2.5體積百分比視需要的添加劑。

基材

前文說明之可固化組成物可安置於基材上且經過固

化。基材並無特殊限制。如此，基材可包括金屬諸如不鏽鋼、鐵、鋼、銅、鋅、錫、鋁、耐酸鋁(alumite)等；此等金屬之合金及以此等金屬鍍覆之板及此種金屬之層合板。基材也包括聚合物、玻璃及多種纖維諸如碳/石墨；硼；石英；氧化鋁；玻璃諸如E玻璃、S玻璃、S-2玻璃(GLASS)或C玻璃；及碳化矽或含鈦之碳化矽纖維。市售纖維可包括：有機纖維諸如得自杜邦公司(DuPont)之凱芙樂(KEVLAR)；含氧化鋁纖維諸如得自3M公司之那克斯特爾(NEXTEL)；碳化矽纖維諸如得自日本碳公司(Nippon Carbon)之尼卡隆(NICALON)；及含鈦之碳化矽纖維諸如得自優備公司(Ube)之堤拉諾(TYRRANO)。於特定實施例中，可固化組成物可用以形成電路板或印刷電路板之至少一部分。於若干實施例中，基材可以相容化劑塗覆來改良可固化組成物或已固化組成物對基材之黏著性。

複合物及經塗覆之結構

於若干實施例中，經由固化此處所揭示之可固化組成物可形成複合物。於其他實施例中，經由諸如浸漬或塗覆基材或加強材料而施用可固化組成物至基材或加強材料且固化該可固化組成物，可形成複合物。

前文說明之可固化組成物可呈粉末、漿液或液體形式。於如前文說明，已經製造可固化組成物中，必須於該可固化組成物固化之前、之中或之後設置於前述基材上、基材內或基材間。

舉例言之，經由以可固化組成物塗覆基材可形成複合

物。塗覆可藉多種程序進行，包括噴塗、簾流塗覆、使用輥塗機或凹版塗機塗覆、刷塗及浸塗或沉浸塗覆。

於多個實施例中，基材可為單層或多層。例如基材可為兩種合金之複合物、多層聚合物件及經金屬塗覆之聚合物等。於其他多個實施例中，可固化組成物之一層或多層可設置於基材上或基材內。經由基材層與可固化組成物層之多種組合所形成之其他多層複合物也包含於此處之範圍。

於若干實施例中，可固化組成物之加熱可為侷限性，諸如避免溫度敏感基材的過熱。於其他實施例中，加熱可包括加熱基材及可固化組成物。

依據樹脂組成物、硬化劑及催化劑(若使用)決定，此處揭示之可固化組成物之固化要求至少約30°C 高達約250°C 之溫度歷經數分鐘至數小時時間。於其他實施例中，固化可能發生於至少100°C 溫度歷經數分鐘至數小時。也可使用後處理，此等後處理通常係於約100°C 至200°C 溫度。

於若干實施例中，固化可分期來防止放熱。分期例如包括於某個溫度固化一段時間，接著於更高溫固化一段時間。分期固化包括兩個或多個固化階段，於若干實施例中可始於低於約180°C 之溫度，及於其他實施例中低於約150°C 。

於若干實施例中，固化溫度可於由30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C、或180°C 之下限至250°C、

240°C、230°C、220°C、210°C、200°C、190°C、180°C、170°C、160°C之上限之範圍，此處該範圍可由任何下限至任何上限。

此處所述可固化組成物及複合物可用作為黏著劑、結構層合物及電氣層合物、塗覆層、鑄塑劑、航太工業用的結構，及用作為電子工業之電路板等以及其他應用。此處揭示之可固化組成物也可用於電氣亮光漆、封裝劑、半導體、一般磨製粉末、纖維捲繞管、貯槽、幫浦內襯及防蝕塗覆層等。於所選定之實施例中，類似美國專利第6,432,541號所述(該案以引用方式併入此處)，此處所述可固化組成物可用以形成樹脂塗覆箔。

多項加工技可也用以形成此處揭示之含環氧系組成物之複合物。例如纖維捲繞、溶劑、預浸及拉擠成形乃未經固化的環氧樹脂可用於其中之典型加工技術。此外，呈樹狀纖維可塗覆以未經固化之環氧樹脂組成物，藉纖維捲繞堆疊且固化而形成複合物。

此處所述環氧樹脂組成物之複合物可用作為黏著劑、結構層合物及電氣層合物、塗覆層、鑄塑劑、航太工業用結構、電路板等而用於電子業；以及用於製成滑雪板、滑雪杖、釣竿、及其他戶外運動設備。此處揭示之環氧組成物也可用於電氣亮光漆、封裝劑、半導體、一般磨製粉末、纖維捲繞管、貯槽、幫浦內襯及防蝕塗覆層等。

為了更明白瞭解前文揭示之實施例，包括其代表性優點，提供下列實例。

實例

下列實例中用於製備固體催化劑之一般程序係首先將咪唑、胺(當使用時)及部分環氧樹脂(諸如脂肪族環氧樹脂或XZ 92447.00, D.E.R.* 732, 或D.E.R.* 736, 其各自係得自密西根州密德蘭陶氏化學公司)進給至反應器而獲得於周圍溫度之均質混合物。液體胺及液體環氧樹脂典型係用於獲得含固體咪唑之液體混合物。允許此混合物反應, 允許混合物達到較高溫, 隨後逐份添加液體環氧樹脂(諸如D.E.R.* 330, 或D.E.R.* 383, 或D.E.R.* 331, 各自係得自密西根州密德蘭陶氏化學公司)來控制因強烈放熱反應所產生的熱。溫度控制為低於140°C, 環氧樹脂與咪唑間有有效反應而非進行環氧化物-環氧化物的均聚合, 以及維持低於任一種反應物之分解溫度。

實例1

經氮氣掃除的1升反應器用於2-甲基咪唑與環氧樹脂混合物之反應, 此處反應器經攪拌, 反應器溫度係使用熱偶放置於接近容器壁而於反應器內部測定。添加168克2-甲基咪唑及65克XZ 92447.00(多羥基酚之多縮水甘油醚)至反應器。然後反應器加熱至65°C, 隨後使用250毫升滴液漏斗以每秒0.5滴添加XZ 92447.00。添加約92克XZ 92447.00後, 反應混合物放熱至約91.6°C峰溫。XZ 92447.00之添加係以每秒1滴之速率繼續。反應混合物溫度降至約88°C後, 一次添加15毫升XZ 92447.00至反應器。XZ 92447.00添加至反應器之總量約為113克。然後所得混合物攪動12分鐘, 於

該期間，溫度由88°C降至80°C。

然後使用250毫升滴液漏斗以每5秒1滴之速率添加D.E.R. 330(液體雙酚A系環氧樹脂，得自密西根州密德蘭陶氏化學公司)。由於D.E.R. 330之黏度故滴加速率受限制。添加約137克D.E.R. 330後，D.E.R. 330加熱至約50°C來提高滴加速率至約每秒2滴。於添加已加熱的D.E.R. 330期間，反應混合物達到約123°C之峰溫。共添加311克D.E.R. 330至反應器。然後反應器經冷卻，回收所得產物呈黃褐色固體。

測定所回收之催化劑之性質。所得固體之錐與板黏度(150°C)約為2 Pa·s(於EIC (Visco-Plot) VPO，錐及板，C字形錐上測定)。使用梅特勒(Mettler) FP80+梅特勒FP83組合物始於25°C以2°C/分鐘加熱速率開始測定固體催化劑之軟化點為94.5°C。使用HPLC測得化合物中2-甲基咪唑之含量約為5.1重量百分比。

實例2

經氮氣掃除之1升反應器用於2-甲基咪唑與環氧樹脂混合物之反應，此處反應器經攪動，反應器溫度係使用放置於接近容器壁之熱偶而於反應器內部測定。311.8克D.E.R. 732P(長鏈聚二醇二-環氧化物液體樹脂，得自密西根州密德蘭陶氏化學公司)添加至反應器，反應器加熱至40°C溫度。以每份15克添加2-甲基咪唑。於添加約87克2-甲基咪唑後，未實現放熱，隨後反應器加熱至50°C溫度。又添加27克2-甲基咪唑至反應器，於該處觀察得反應混合物變成混濁漿液。然後反應器加熱至65°C，又緩慢加入25克2-甲基咪唑。

觀察到略微放熱，隨後反應器加熱至80°C溫度。混合物轉成帶褐色的溶液狀混合物且放熱至86°C峰溫。也觀察到2-甲基咪唑於室溫昇華。然後剩餘2-甲基咪唑徐緩添加達到約168.4克之總咪唑進料量。

分5份共加入約326克D.E.R. 330 (45克、60克、71克、70克、30克及約50克循序列舉)。於進給各份後，監視反應溫度且控制至低於150°C溫度。於添加第一份後，反應混合物放熱至98°C。於第二份後，混合物放熱至125°C，然後使用水浴冷卻至低於115°C溫度，此時反應混合物接近澄清(不再為混濁漿液)。於添加71克該份後，反應混合物放熱至145°C，於添加70克該份後，放熱至約148°C。於添加50克該份後，測得放熱至136°C且混合物黏度升高。然後冷卻反應器，回收紅褐色固體。

測定所回收之催化劑性質。所得固體之錐與板黏度(150°C)約為1.3 Pa·s。使用梅特勒FP80+梅特勒FP83的組合，始於25°C以每分鐘2°C之加熱速率，測量固體催化劑之軟化點，測得為82°C。

實例3

經氮氣掃除之1升反應器用於2-甲基咪唑與環氧樹脂混合物之反應，此處反應器經攪動，使用置於接近於容器壁之熱偶測量反應器內部之反應器溫度。148.2克2-甲基咪唑及21.9克XZ 92447.00添加至反應器，反應器加熱至75°C溫度。以約1.5小時時間逐滴添加額外XZ 92447.00，直到共加入約277.4克XZ 92447.00。添加額外量58克、50.6克及20.6

克2-甲基咪唑至反應器，第一份係於逐滴添加XZ 92447.00約1小時後；第二份係於逐滴添加XZ 92447.00約1.45小時後；及第三份係於逐滴添加XZ 92447.00約1.5小時後。額外XZ 92447.00係呈連續液流添加經歷兩個10秒時間，間隔2分鐘。反應器達到約97°C之峰溫，樣本(樣本1)係於完全添加XZ 92447.00後收集。添加至反應器之XZ 92447.00及2-甲基咪唑總量分別約為177.8克及277.4克。

然後D.E.R. 330分成小份以約3.25小時時間添加，此處各整份夠小而可維持反應器溫度低於約130°C。共添加約520克D.E.R. 330，此處於添加約250克D.E.R. 330後收集反應器樣本(反應器樣本2)，380克D.E.R. 330後收集反應器樣本(反應器樣本3)，416克D.E.R. 330後收集反應器樣本(反應器樣本4)，444克D.E.R. 330後收集反應器樣本(反應器樣本5)，463克D.E.R. 330後收集反應器樣本(反應器樣本6)，467克D.E.R. 330後收集反應器樣本(反應器樣本7)，及471克D.E.R. 330後收集反應器樣本(反應器樣本8)。於D.E.R. 330添加完成後，反應完成，反應器冷卻至室溫與排空。

測量回收之催化劑樣本之性質，如表1指示。樣本1及2於室溫並非固體，如此軟化點結果係由表1所示性質結果刪除。

表 1

反應器樣本號碼	軟化點(°C)	於150°C之錐與板黏度(Pa · s)
1	N/A	---
2	N/A	0.12
3	72	0.48
4	77.5	0.74
5	81.7	1.08
6	86.1	1.28
7	83	1.32
8	87.8	1.36
終產物	82.9	---

實例 4

經氮氣掃除之1升反應器用於2-甲基咪唑(2-MI)與環氧樹脂混合物之反應，此處反應器經攪動，使用置於接近於容器壁之熱偶測量反應器內部之反應溫度。250克2-甲基咪唑、20克單乙醇胺及220克XZ 92447.00添加至反應器，反應器加熱至30°C。反應混合物放熱，升高至約94°C溫度，此時510克D.E.R. 330分配至反應器，此處允許各份放熱與穩定化，維持反應器溫度低於135°C。於添加約137克D.E.R. 330後，取第一樣本(反應器樣本1)。於完全添加D.E.R. 330後取第二樣本(反應器樣本2)。

然後又添加50克D.E.R. 330至該混合物來測定額外環氧樹脂對所得催化劑的影響(分子量、黏度、自由態2-甲基咪唑等)。又添加額外五份10克至該反應混合物，於各次放熱完成後取出反應器樣本(反應器樣本3-7)。然後允許反應器冷卻，回收所得催化劑(終產物)。測定所收集之樣本及終產物催化劑性質，結果顯示於表2。

表 2

反應器 樣本號 碼	Tg起點，第 一次加熱 (°C)	Tg中點，第 一次加熱 (°C)	Tg轉折 點，第 一次加熱 (°C)	於150°C 之錐與板 黏度 (Pa · s)	自由態 2-MI (wt.%)	Mn	Mw	Mz	MWD
1	---	---	---	---	5.0	1540	2670	4110	1.74
2	10.13	26.2	36.18	1.6	4.1	1540	2690	4050	1.74
3	20.11	30.85	36.69	1.6	3.6	1580	2720	4040	1.72
4	9.67	26.25	22.27	2	3.1	1600	2760	4080	1.73
5	15.34	30.77	38.72	2.16	2.8	1600	2760	4060	1.73
6	19.34	34.25	41.99	2.32	2.4	1590	2780	4080	1.75
7	23.19	36.9	42.86	2.48	2.0	1650	2860	4200	1.73
終產物	---	---	---	2.64	2.0	1600	2780	4080	1.74

實例 5

實例2所形成之催化劑係與業界所使用之典型催化劑伊匹丘爾P101 (環氧樹脂與咪唑之反應產物，得自海希昂公司(Hexion))，比較用於環氧樹脂調配物之固化情況，如表3所示。調配後之粉末以有流體化進給艙的靜電噴霧槍施用至175°C已預熱且經噴砂處理的鋼板上，然後於170°C後固化3分鐘。所施用之塗覆層具有約350微米厚度。

藉防水性及陰極剝離抗性決定塗覆層之黏著效能，二測試為管路塗覆業的標準測試方法。用於熱水測試，以塗覆之鋼板浸沒於75°C水浴48小時，然後試圖以槓桿作用刮下或撕離塗覆層。測試結果係以1至5的評級量表表示，1為最佳而5為最差。測試結果也顯示於表3。

表 3

調配物	比較例	實例5
D.E.R. 664 UE	31.25	31.67
D.E.R. 6615	31.25	31.67
D.E.H. 90	7.4	7.47
伊匹丘爾 P101	3.48	0
得自實例2之催化劑	0	3.11
莫達夫羅(MODAFLOW)120	1	1
BaSO(布朗卡費斯5 (Blanc Fixe) F	20	20
TiO ₂	5	5
於160°C之膠凝時間，秒	26	32
耐衝擊性(以*磅表示)	156/>	>160/>160
耐熱水性(75°C，48小時)	1-2 (15%撕離)	1 (10%撕離)
於-30°C之可撓性(彎曲測試)	通過	通過

具有實例2催化劑之實例5顯示比較使用伊匹丘爾P101之比較例更佳的耐熱水性/耐衝擊性或至少相等結果。

如前文討論，此處揭示之實施例提供未使用添加溶劑而形成環氧-咪唑催化劑。不含溶劑之催化劑可用於導管塗覆層、熱敏基材塗覆層、封裝、電氣層合物、周圍塗覆層、絕緣複合材料等其他應用之粉末塗覆調配物。

較佳，此處揭示之實施例可提供不含溶劑之環氧-咪唑催化劑。此種不含溶劑之催化劑，比較於包括溶劑之方法中所形成之類似催化劑可獲得改良之塗覆效能。舉例言之，由此處所述之不含溶劑之環氧-咪唑催化劑所形成之塗覆層比較使用於包含溶劑之方法中所形成的類似催化劑所製成的調配物，前者具有改良的耐熱水性、耐陰極剝離性、黏著性及於低溫固化性等性質中之一者或多者。

雖然本揭示包括有限數目的實施例，但熟諳技藝人士由本揭示獲益，瞭解可設計出未悖離本揭示之範圍之實施例。如此，該範圍僅受隨附之申請專利範圍所限。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種形成固體環氧-咪唑催化劑之方法，該方法包含：

於無添加溶劑存在下，使咪唑、選擇性的胺與一種或多種環氧樹脂接觸，以形成固體環氧-咪唑催化劑，其中該接觸包含：

(a)於一第一溫度混合咪唑、選擇性的胺及該一種或多種環氧樹脂之第一部分；及

(b)控制式添加該一種或多種環氧樹脂之第二部分俾維持該混合物低於第二溫度。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該接觸係於低於140°C之溫度進行。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該選擇性的胺包含單乙醇胺及二乙醇胺中之至少一者。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該一種或多種環氧樹脂包含至少一種脂肪族環氧樹脂。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該一種或多種環氧樹脂包含雙酚A系環氧樹脂及聚二醇聚環氧化物中之至少一者。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該環氧-咪唑催化劑於室溫係為固體。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑係以下列重量範圍使用之咪唑、選擇性的胺及該一種或多種環氧樹脂形成：

10至35重量百分比之咪唑；

大於 0 至 10 重量百分比之選擇性的胺；及

35 至 90 重量百分比之該一種或多種環氧樹脂。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該一種或多種環氧樹脂包含：

5 35 至 80 重量百分比之雙酚 A 系環氧樹脂；及

0 至 30 重量百分比之聚二醇二-環氧化物。

9. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該咪唑包含 2-甲基咪唑及該選擇性的胺包含單乙醇胺及二乙醇胺中之至少一者。

10 10. 一種經由一方法所形成之固體環氧-咪唑催化劑，該方法包含下列步驟：

於無添加溶劑存在下，使咪唑、選擇性的胺與一種或多種環氧樹脂接觸，以形成固體環氧-咪唑催化劑，該接觸包含：

15 (a) 於一第一溫度混合咪唑、選擇性的胺及該一種或多種環氧樹脂之第一部分，其中該選擇性的胺包含單乙醇胺及二乙醇胺中之至少一者；及

(b) 控制式添加該一種或多種環氧樹脂之第二部分俾維持該混合物低於第二溫度。

20 11. 如申請專利範圍第 10 項之固體環氧-咪唑催化劑，其中該接觸係於低於 140°C 之溫度進行。

12. 如申請專利範圍第 10 項之固體環氧-咪唑催化劑，其中該一種或多種環氧樹脂包含至少一種環脂族環氧樹脂。

13. 如申請專利範圍第 10 項之固體環氧-咪唑催化劑，其中

第 98112169 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：103 年 12 月 8 日

該一種或多種環氧樹脂包含雙酚A系環氧樹脂及聚二醇聚環氧化物中之至少一者。

14. 如申請專利範圍第10項之固體環氧-咪唑催化劑，其中該環氧-咪唑催化劑於室溫係為固體。

5 15. 如申請專利範圍第10項之固體環氧-咪唑催化劑，其中該催化劑係以下列重量範圍使用之咪唑、選擇性的胺及該一種或多種環氧樹脂形成：

10至35重量百分比之咪唑；

大於0至10重量百分比之選擇性的胺；及

10 35至90重量百分比之該一種或多種環氧樹脂。

16. 如申請專利範圍第15項之固體環氧-咪唑催化劑，其中該一種或多種環氧樹脂包含：

35至80重量百分比之雙酚A系環氧樹脂；及

0至30重量百分比之聚二醇二-環氧化物。

15 17. 如申請專利範圍第15項之固體環氧-咪唑催化劑，其中該咪唑包含2-甲基咪唑及該選擇性的胺包含單乙醇胺及二乙醇胺中之至少一者。

18. 一種用以形成可固化組成物之方法，包含：

20 於無添加溶劑存在下，使咪唑、選擇性的胺與一種或多種環氧樹脂接觸，以形成固體環氧-咪唑催化劑；其中該接觸包含：

(a)於一第一溫度混合咪唑、選擇性的胺及該一種或多種環氧樹脂之第一部分；及

(b)控制式添加該一種或多種環氧樹脂之第二部分

俾維持該混合物低於第二溫度；及

(II)將該固體環氧-咪唑催化劑與至少一種環氧樹脂混合而形成可固化組成物。

19. 一種用以形成熱固性樹脂之方法，包含：於至少 60°C
5 之溫度下，使如申請專利範圍第 18 項之方法所形成之可
固化組成物熱固化，以形成熱固性樹脂。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該熱固性樹脂係用
於塗覆層應用、複合物應用、製造預浸物及製造可用於
製造印刷電路板之電氣層合物中之至少一者。