

公告本

FREE

附件 B 第 88113573 號專利申請案
中文說明書修正頁
90年11月修正

申請日期	88 年 8 月 9 日
案 號	88113573
類 別	C08G5P/00

A4
C4

修正
90.11.26 補充

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 502043
新 型

一、發明 新 型	中 文	自行乳化型水性環氧樹脂分散液之製法，含此樹脂之單液型水性樹脂雙重硬化組合物及單液型水性混成樹脂硬化組合物
	英 文	Process for preparing self-emulsified aqueous epoxy resin dispersion, single-pack double curable aqueous resin composition comprising the same and single-pack curable composition of aqueous hybrid resin comprising the same
二、發明 創 作 人	姓 名	(1) 陳琮文 (2) 葉正濤 (3) 陳幹男
	國 籍	(1) 中華民國 (2) 中華民國 (3) 中華民國
	住、居所	(1) 高雄市前鎮區黃埔街二〇二巷三十一號 (2) 台北市中山北路六段四一九巷三十五號二樓 (3) 台北市光復北路四十八號三樓
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 中國石油股份有限公司
	國 籍	(1) 中華民國
	住、居所 (事務所)	(1) 台北市中華路一段八十三號
	代 表 人 姓 名	(1) 陳朝斌

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



申請日期	88年8月9日
案號	88113573
類別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	() 林雲山
	國 籍	() 中華民國
	住、居所	() 台北縣淡水鎮學府路三十二巷十號三樓
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

FREE

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 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

四、中文發明摘要（發明之名稱：自行乳化型水性環氧樹脂分散液之製法，含此樹脂之單液型水性樹脂雙重硬化組合物及單液型水性混成樹脂硬化組合物）

本發明以二羧酸酐與環氧樹脂中之二級醇基進行半酯化反應，製備具有羧酸之環氧樹脂，再以三級胺中和羧酸，形成親水性之羧酸胺鹽，祇要加水（無須外加乳化劑），即可成爲陰離子自行乳化型水性環氧樹脂分散液。此種穩定之水性環氧樹脂含有羧基及環氧基，兩者均爲具反應性之官能基。本發明係利用含有多元伸乙亞胺（polyaziridine）化合物當架橋劑加入此水性環氧樹脂分散液中，形成“單液”、“常溫”、“交聯”型水性環氧樹脂系統。當此單液型水性環氧樹脂在乾燥過程中，水性環氧樹脂所含之羧基會與伸乙亞胺進行開環反應形成胺基酯類（Amino ester），此胺基會進一步與此水性環氧樹脂之環氧基進行另一種開環交聯反應達成“雙重交聯”的效果。本發明提供含羧基和環氧樹脂一種新的雙重交聯硬化製程，此雙重硬化製程亦可應用於水性環氧樹脂分散液與其他含

英文發明摘要（發明之名稱：Process for preparing self-emulsified aqueous epoxy resin dispersion, single-pack double curable aqueous resin composition comprising the same and single-pack curable composition of aqueous hybrid resin comprising the same

Disclosed is an anionic, self-emulsified aqueous epoxy resin dispersion prepared through the semi-esterification reaction between a dicarboxylic acid anhydride and the secondary hydroxy group of an epoxy resin, followed by neutralization of the carboxylic acid thus introduced into the epoxy resin with a tertiary amine and then adding only water, without the need of any emulsifier, to the resulting hydrophilic amine salt of the carboxylic acid. The stable aqueous epoxy resin contains both carboxyl and epoxy groups which are reactive functional groups. Also disclosed is a "single-pack" curable aqueous epoxy resin system "cross-linkable" at normal temperature prepared by adding a compound containing polyaziridine as a cross-linking agent into the aqueous epoxy resin dispersion. Upon drying, the liberated carboxyl group in the aqueous epoxy resin reacts with the polyaziridine to form an amino ester via a ring opening reaction. The amino group further reacts with the epoxy group of the epoxy resin to run another cross linking reaction to complete a "double cross-linking". The novel double cross-linking process according to the present

AS
90. 11. 26 BS

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

羧基或環氧基水性樹脂所摻合成之混成樹脂，也經由相同之雙重交聯系統達到硬化混成樹脂的目的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

invention also can be used in a hybrid resin obtained by blending the aqueous epoxy resin dispersion and other carboxyl- or epoxy-containing aqueous resins, to cure the hybrid resin.

訂

線

FREE

五、發明說明(1)

發明背景：

環氧樹脂 (Epoxy Resins) 廣泛地應用於接著、封裝、塗佈等用途，環氧樹脂的施工均以“兩液型”或稱 A / B 劑，在施工之前將環氧樹脂主劑 (A 劑) 與硬化劑 (B 劑)，依照環氧當量與硬化劑之適當比例，混和後再施工硬化。環氧樹脂之應用性質包括硬化速度取決於環氧樹脂的環氧當量、硬化劑的化學結構和反應性質及 A 劑和 B 劑之比例；尤其是控制環氧樹脂與硬化劑之正確用量往往是施工者最沒有把握的關鍵步驟，特別是施工現場的設備和人為因素，無法充分掌握。這是應用“兩液型”環氧樹脂時經常面臨的困擾；另外高環氧當量 (EEW > 250) 之環氧樹脂在常溫下是固體，在施工時需要靠溶劑調成液狀才能均勻地加入硬化劑，在此類高環氧當量之環氧樹脂加工，溶劑的使用是無法避免，尤其是在塗料中的溶劑的排放不僅是經濟的耗費，而且造成環保、安全和衛生的擔憂。

目前水性環氧樹脂，均以添加乳化劑至傳統溶劑型環氧樹脂溶液，再將此環氧樹脂加水乳化成水性環氧樹脂乳液，但是添加之乳化劑面臨到水性環氧樹脂乳液中“臨界微胞濃度” (Critical Micelle Concentration, 簡稱 CMC) 之限制，任意加水稀釋或摻合其它水性樹脂，均可造成乳液的凝聚現象發生，以致於此種添加乳化劑之乳化的水性環氧樹脂乳液無法被普遍地推廣。

水性樹脂取代傳統溶劑型樹脂是世界發展的趨勢。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(2)

發明簡述：

本發明提出一種自行乳化型水性環氧樹脂分散液。本發明分散液係如下製成：將市售之環氧樹脂經由二羧酸酐與其二級醇基進行半酯化反應，將親水性羧酸基引入環氧樹脂，加入至少可與該羧酸基反應之化學計量的三級胺，使得環氧樹脂內含三級胺羧酸鹽之親水基，可以加水乳化環氧樹脂形成自行乳化型水性環氧樹脂分散液。本發明另提出單液型雙重硬化水性樹脂系統，其包括存在於水性介質中的含環氧基與三級胺羧酸鹽基之水性樹脂與多元伸乙亞胺交聯劑。塗覆時，水性環氧樹脂中自三級胺羧酸鹽釋出之自由羧基（因空氣中之二氧化碳作用）與多元伸乙亞胺交聯劑中之伸乙亞胺（ethylenimine, 或稱 Aziridine）反應基團於一般固化條件下反應，在水性樹脂分子間形成疏水性胺基酯鍵結；此形成之胺基進一步與環氧樹脂之末端環氧基產生第二種開環的交聯反應，達到水性環氧樹脂雙重硬化的目的。另外水性壓克力樹脂或聚胺基甲酸酯（PU）樹脂中含羧基和環氧基或僅含羧基之水性樹脂均可利用此硬化系統，亦可達到水性樹脂硬化的目的。本發明亦提出混成樹脂之單液型可硬化系統，係如下製成：將本發明之自行乳化型水性環氧樹脂與上述之水性樹脂調配成各種比例之水性混成樹脂，摻配多元伸乙亞胺交聯劑製備成單液型水性環氧樹脂及其混成樹脂之硬化系統。

發明詳細情形：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 · 線

五、發明說明(3)

市售之環氧樹脂，其環氧當量約 250 以上，樹脂中反應單體之重複數 n 值 ≥ 2 ，在常溫均為固體，其中平均每分子環氧樹脂約有兩個以上之二級醇，本發明以二羧酸酐，例如馬林酐 (Maleic Anhydride)，琥珀酐 (Succinic Anhydride)，丙二酸酐，戊二酸酐，己二酸酐，與環氧樹脂中之二級醇進行半酯化反應，每當量醇酯化留下一當量之羧酸；此殘留之羧酸經由三級胺中和，加水即形成自行乳化型水性環氧樹脂分散液 (如圖 1)；此種水性環氧樹脂含有環氧基外，尚有親水性之羧基，羧基的濃度決定了此種水性環氧樹脂的親水性，通常 $n > 2$ 時，所形成水性環氧樹脂會溶於水中，因此水性環氧樹脂分散液之固含量可提至 75% (w/w)。

本發明提出一種自行乳化型水性環氧樹脂分散液。本發明分散液係如下製成：將市售之環氧樹脂經由二羧酸酐與其二級醇基進行半酯化反應，將親水性羧酸基引入環氧樹脂，加入至少可與該羧酸基反應之化學計量的三級胺，使得環氧樹脂內含三級胺羧酸鹽之親水基，可以加水乳化環氧樹脂形成自行乳化型水性環氧樹脂分散液。本發明另提出單液型雙重硬化水性樹脂系統，其包括存在於水性介質中的含環氧基與二級胺羧酸鹽基之水性樹脂與多元伸乙亞胺交聯劑。塗覆時，水性環氧樹脂中自三級胺羧酸鹽釋出之自由羧基 (因空氣中之二氧化碳作用) 與多元伸乙亞胺交聯劑中之伸乙亞胺 (ethylenimine, 或稱 Aziridine) 反應基團於一般固化條件下反應，在水性樹脂分子間形成疏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(4)

水性胺基酯鍵結；此形成之胺基進一步與環氧樹脂之末端環氧基產生第二種開環的交聯反應，達到水性環氧樹脂雙重硬化的目的。另外水性壓克力樹脂或聚胺基甲酸酯（PU）樹脂中含羧基和環氧基或僅含羧基之水性樹脂均可利用此硬化系統，亦可達到水性樹脂硬化的目的。本發明亦提出混成樹脂之單液型可硬化系統，係如下製成：將本發明之自行乳化型水性環氧樹脂與上述之水性樹脂調配成各種比例之水性混成樹脂，摻配多元仲乙亞胺交聯劑製備成單液型水性環氧樹脂及其混成樹脂之硬化系統。

本發明在圖1製備的水性環氧樹脂可由酸酐的半酯化程度來控制水性環氧樹脂的親水性質；此種具羧基之親水基的存在決定環氧樹脂在水中的安定性，這也是“自行乳化型水性環氧樹脂分散液”的關鍵性官能基。

塗覆時，水性環氧樹脂中自三級胺羧酸鹽釋出之自由羧基（因空氣中之二氧化碳作用）與多元仲乙亞胺交聯劑進行開環交聯反應，水性環氧樹脂的羧基與交聯劑的仲乙亞胺反應生成胺基酯（如圖2及圖3）；此二級胺，可進一步與本發明之水性環氧樹脂的環氧基進行一種環氧基的開環交聯反應（如圖3）。多元仲乙亞胺交聯劑與“自行乳化型水性環氧樹脂分散液”的雙重交聯反應，不僅單一交聯劑可將本發明之水性環氧樹脂中之親水性羧基反應形成疏水的胺基酯，此胺基酯之二級胺又可與水性環氧樹脂之末端環氧基反應進行開環反應；利用單一交聯劑達成雙重交聯的效果，尤其是此硬化系統，只要控制硬化反應系

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明（5）

統之 pH 值在 8 - 9 以上時，多元仲乙亞胺交聯劑與本發明製作之水性環氧樹脂形成穩定的水性環氧樹脂分散液。當此水性環氧樹脂分散液，常溫乾燥時，或是其反應系統調整至 $pH < 6.0$ 時，多元仲乙亞胺交聯劑即開始與水性環氧樹脂中之羧基進行開環產生胺基酯類鍵結之交聯反應，接著胺基又可進行下一步之環氧基開環交聯反應。此種雙重連續的交聯硬化反應，本發明之硬化系統使水性環氧樹脂的交聯密度可以隨心所欲地調整，使得“自行乳化型水性環氧樹脂”的製造和應用多了一種新型的選擇。

此水性環氧樹脂分散液與水性壓克力或 PU 乳液或分散液含羧基、胺基和環氧基或僅含羧基和胺基或環氧基等樹脂以各種比例調配成混成樹脂，亦可利用多元仲乙亞胺等交聯劑製成類似水性環氧樹脂之雙重硬化系統，此水性混成樹脂亦是應用此多元仲乙亞胺交聯劑之交聯反應機構達成硬化的目的。

最佳具體例

下述實例例示本發明較佳具體例，但本發明並不限於其細節。

實施例一 自行乳化陰離子型水性環氧樹脂（I）之製備取環氧樹脂（如 E E W 7 3 8，2.5 克），琥珀酐 6.8 克，甲苯 120 毫升及 T - 1 2（二丁錫二辛酸鹽）0.5 克等一併放入 250 毫升之圓底瓶，以加熱包加熱至迴流

五、發明說明（6）

（ $\sim 120^{\circ}\text{C}$ ），持續加熱攪拌4小時，即得環氧樹脂半酯化的產物。將冷卻之產物加入少量THF（四氫呋喃），再加水攪拌20分鐘，洗去未反應之琥珀酐。所得之有機層以真空乾燥將溶劑除去，再以少量的丙酮溶解後加入三乙胺中和，緩慢滴入裝有30毫升蒸餾水的燒杯中並攪拌，即得半透明固含量約50%之水性環氧樹脂分散液。

實施例二 自行乳化陰離子型水性環氧樹脂（II）之製備
將前述反應物琥珀酐換成馬林酐，其餘反應及操作條件皆不變，亦可製成另一種自行乳化陰離子型水性環氧樹脂分散液。

實施例三 自行乳化型水性環氧樹脂與多元仲乙亞胺交聯劑之硬化反應

取100克之自行乳化型水性環氧樹脂分散液與5phr之多元仲乙亞胺交聯劑（UX-900，基立化學公司或CX-100，ICI公司）混和均勻，常溫乾燥之硬化水性環氧樹脂幾乎完全不溶於水（原來水性環氧樹脂是溶於水），其膠含量亦由原來之0%提升至90%以上。

實施例四 自行乳化型水性環氧樹脂與水性陰離子型PU樹脂之摻合

取相等重量比例之自行乳化型水性環氧樹脂與自行乳化型水性陰離子型PU分散液（含胺基及羧基之水性PU樹脂

五、發明說明(7)

) 摻混後，常溫乾燥形成環氧 / P U 樹脂之混成樹脂，此混成樹脂之膠含量為 72% 以上 (原有之水性 P U 或環氧樹脂之膠含量為 0%)。

實施例五 環氧 / P U 水性混成樹脂之交聯硬化反應

如實施例四之環氧 / P U 水性混成樹脂比例 (重量比 1 / 1)，取 100 克混成樹脂加入 5 p h r 之 U X - 900，在常溫乾燥成膜之環氧 / P U 交聯混成樹脂膠含量達 92% 以上。

實施例六 自行乳化型水性環氧樹脂與含羧基之壓克力樹脂之混成樹脂之硬化反應

取相等重量比例之自行乳化型水性環氧樹脂分散液與含丙烯酸之壓克力乳液摻混後，形成水性環氧 / 壓克力之混成樹脂，取 100 克水性環氧 / 壓克力混成樹脂加入 5 p h r 之 U X - 900，在乾燥後形成交聯型之環氧 / 壓克力混成樹脂，樹脂之膠含量達 88% 以上。

實施例七 水性環氧樹脂與含甲基丙烯酸縮水甘油酯 (G M A) 水性壓克力共聚乳液所形成之混成樹脂硬化系統

將各 100 克等量之本發明所用之水性環氧樹脂分散液 (50% 固含量) 與 G M A / 壓克力共聚物乳液 (40% 固含量) 在水相中混和均勻後，加入 8 p h r 之多元伸乙亞

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(8)

胺交聯劑(UX-900)，攪拌0.5小時後，再塗布乾燥成膜，乾膜之膠含量可達90%以上(未交聯GMA/壓克力共聚物之膠含量0%)。

圖式簡單說明

圖1顯示本發明自行乳化型水性環氧樹脂之製備。

圖2顯示本發明自行乳化型水性環氧樹脂之雙重交聯反應。

圖3顯示本發明交聯劑之交聯反應。

(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

附件 A：第 88113573 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 1 2 月修正

1. 一種製備含羧基之自行乳化型水性環氧樹脂分散液之方法，包括令二羧酸酐與環氧樹脂之醇基進行半酯化反應，接著將此引入環氧樹脂之羧基於水性介質中以三級胺中和。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該二羧酸酐具有 3 至 8 的碳數。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該二羧酸酐為琥珀酐或馬來酐。

4. 一種單液型水性樹脂雙重硬化組合物，包括含環氧基與羧基之水性樹脂與當作雙交聯劑之多元仲乙亞胺，其中多元仲乙亞胺佔組合物總重之 0.01% 至 20%。

5. 如申請專利範圍第 4 項之硬化組合物，其中該水性樹脂為由如申請專利範圍第 1 項之方法所製成的自行乳化型水性環氧樹脂分散液。

6. 如申請專利範圍第 4 項之硬化組合物，其中該水性樹脂為含環氧基之壓克力均聚物及／或共聚物。

7. 一種單液型水性混成樹脂硬化組合物，包括混成樹脂與當作雙交聯劑之多元仲乙亞胺，其中多元仲乙亞胺佔組合物總重之 0.01% 至 20%，該混成樹脂係由如申請專利範圍第 1 項之方法所製成的自行乳化型水性環氧樹脂分散液與一或多種選自下列之水性樹脂所成：含羧基之壓克力乳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

液，水性聚胺基甲酸酯分散液以及含環氧基之壓克力均聚物及／或共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

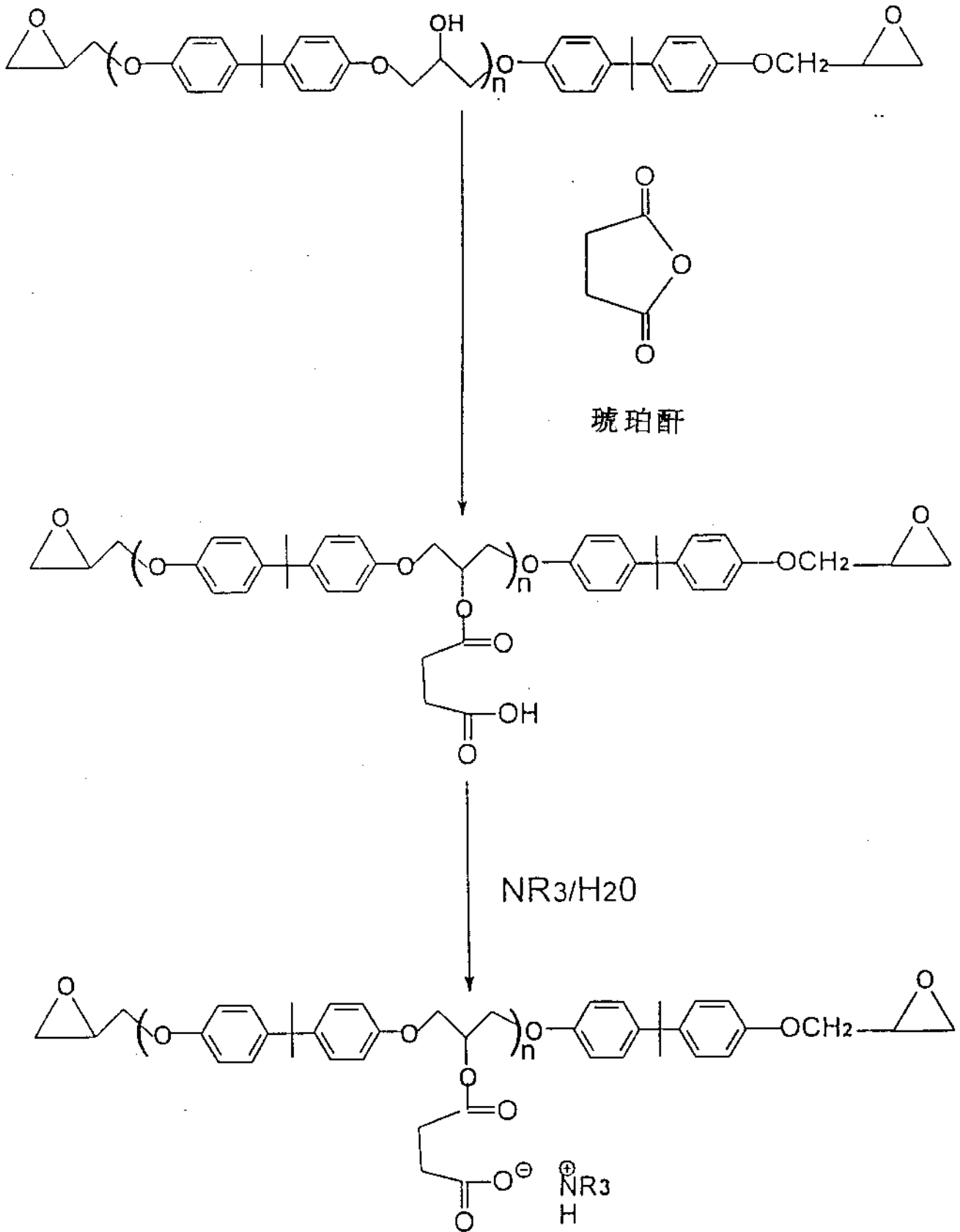
裝

訂

線

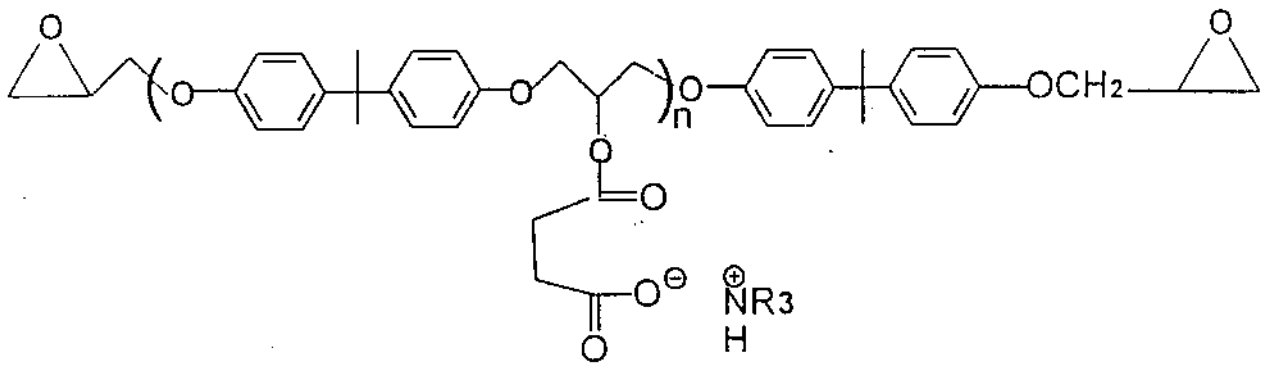
FREE

圖 1 自行乳化型水性環氧樹脂之製備

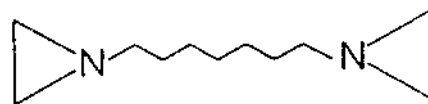


自行乳化型水性環氧樹脂分散液

圖 2 自行乳化型水性環氧樹脂之雙重交聯反應



自行乳化型水性環氧樹脂



交聯劑

“雙重交聯” 水性環氧樹脂

FREE

圖 3 交聯劑之交聯反應示意圖

