



(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 I809053 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：108108245

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08G18/58 (2006.01)

C08G59/14 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/30 日本

2018-068144

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司(日本)NIPPON STEEL CHEMICAL &amp; MATERIAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：橫山直樹 YOKOYAMA, NAOKI (JP)；中西哲也 NAKANISHI, TETSUYA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

JP 2014-77074A

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂、其製造方法、環氧樹脂組成物及硬化物

(57)摘要

提供一種組成物狀態下的澆鑄或含浸等加工操作性良好的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂、其製造方法及其組成物。一種低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂，其包含聚胺基甲酸酯，所述聚胺基甲酸酯是藉由 Mn 為 200 以上的中高分子量多元醇化合物 (b)、聚異氰酸酯化合物 (c) 及作為鏈長延長劑的 Mn 小於 200 的低分子量多元醇化合物 (d) 對環氧當量為 150 g/eq ~ 200 g/eq、且羥基當量為 2000 g/eq ~ 2600 g/eq 的含有二級羥基的雙酚系環氧樹脂 (a) 進行改質而成，並且相對於各成分 (a) (b) (c) (d) 的合計量以 68 重量%~ 92 重量%使用環氧樹脂 (a)，且所述聚胺基甲酸酯於兩末端及/或單末端加成有環氧樹脂 (a)。



I809053

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂、其製造方法、環氧樹脂組成物及硬化物

## 【中文】

提供一種組成物狀態下的澆鑄或含浸等加工操作性良好的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂、其製造方法及其組成物。一種低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂，其包含聚胺基甲酸酯，所述聚胺基甲酸酯是藉由 Mn 為 200 以上的中高分子量多元醇化合物 (b)、聚異氰酸酯化合物 (c) 及作為鏈長延長劑的 Mn 小於 200 的低分子量多元醇化合物 (d) 對環氧當量為 150 g/eq ~ 200 g/eq、且羥基當量為 2000 g/eq ~ 2600 g/eq 的含有二級羥基的雙酚系環氧樹脂 (a) 進行改質而成，並且相對於各成分 (a) (b) (c) (d) 的合計量以 68 重量% ~ 92 重量% 使用環氧樹脂 (a)，且所述聚胺基甲酸酯於兩末端及/或單末端加成有環氧樹脂 (a)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂、其製造方法、環氧樹脂組成物及硬化物

### 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種新穎的低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂、於該低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂中調配聚胺基甲酸酯濃度調整用的聚胺基甲酸酯未改質的環氧樹脂與硬化劑及硬化促進劑而成的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂組成物、以及其硬化物。

### 【先前技術】

【0002】 環氧樹脂因加工性優異且引出高耐熱性、高絕緣可靠性、高剛性、高接著性、高耐蝕性等多種硬化物特性，因此於電氣絕緣材料（澆鑄、含浸、積層板、密封材）、碳纖維強化塑膠（Carbon Fiber Reinforced Plastics, CFRP）般的複合材料的基質樹脂、結構用接著劑、重防蝕塗料等各種用途中被大量地使用。

【0003】 與此相反，環氧樹脂硬化物為低斷裂伸長率性、低破壞韌性、低剝離強度性，因此於要求該些特性的複合材料的基質樹脂用途或結構用接著劑用途中，藉由橡膠改質、聚胺基甲酸酯改質等各種改質而對所述特性進行改良。

【0004】 專利文獻 1 及專利文獻 2 中揭示有：對聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂調配聚氧伸烷基二縮水甘油醚等特定的環氧樹脂而成

的環氧樹脂組成物是面向剪切強度、剝離強度、扭曲剪切强度高且接著性及耐衝擊性優異的汽車用的結構用接著劑，所述聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂是於包含羥基的雙酚 A 型環氧樹脂中以異佛爾酮二異氰酸酯中的 NCO 基、與雙酚 A 型環氧樹脂和聚丙二醇的合計的 OH 基的莫耳比為  $NCO/OH=1.0$  的方式調配聚丙二醇與異佛爾酮二異氰酸酯而合成。

【0005】 但是，所述聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂並未記載規定合成時的包含羥基的環氧樹脂的投入濃度並控制樹脂特性及硬化物特性。另外，亦未揭示與組成物的黏度或硬化物的斷裂伸長率、破壞韌性及玻璃轉移溫度相關的資料。

【0006】 專利文獻 3 中揭示有包含胺基甲酸酯改質環氧樹脂的樹脂組成物成為於電氣電子用途或建材用途中有用的高破壞韌性值的硬化物，所述胺基甲酸酯改質環氧樹脂是於雙酚 A 型環氧樹脂中投入特定的二醇化合物與二苯基甲烷二異氰酸酯並進行反應而獲得胺基甲酸酯預聚物，之後投入鏈長延長劑 1,4-丁二醇並進行聚胺基甲酸酯化而成。

【0007】 但是，同樣地，所述胺基甲酸酯改質環氧樹脂亦未記載規定合成時的包含羥基的環氧樹脂的投入濃度並控制樹脂特性及硬化物特性。另外，亦未揭示組成物的黏度或硬化物的斷裂伸長率的資料。記載有破壞韌性與玻璃轉移溫度的資料，雖然前者確認到顯著的提高效果，但後者作為環氧樹脂硬化物為低溫而耐熱性不充分。

【0008】 另外，本發明者等人於專利文獻 4 中揭示了胺基甲酸酯改質環氧樹脂，但該胺基甲酸酯改質環氧樹脂於其組成物中存在關於某種硬化劑而未看到充分的破壞韌性提高的問題。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0009】 [專利文獻 1]日本專利特開 2007-284467 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2007-284474 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2007-224144 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2016-11409 號公報

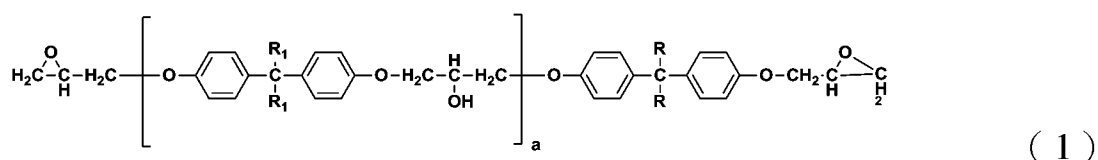
【發明內容】

【0010】 本發明欲提供一種新穎的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂與其樹脂組成物及硬化物，所述聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂製成環氧樹脂組成物時的黏度於分別能夠進行澆鑄材中的金屬模澆鑄、複合材料中的纖維含浸及結構用接著劑的對被黏體的塗敷的 25℃ 下能夠設為 60 Pa·s 以下的範圍，且為了提高澆鑄材、複合材、結構用接著劑的耐疲勞性或剝離強度而能夠將硬化物的斷裂伸長率設為 2.5% 以上、將破壞韌性設為 1.5 MPa·m<sup>0.5</sup> 以上，進而為了保持耐熱性而能夠將玻璃轉移溫度設為 130℃ 以上。

【0011】 本發明為一種低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂，其包含聚胺基甲酸酯，所述聚胺基甲酸酯是藉由數量平均分子量為 200 以上的中高分子量多元醇化合物 (b)、聚異氰酸酯化合物 (c) 及作為鏈長延長劑的數量平均分子量小於 200 的低分子量多元醇化

合物(d)對環氧當量為 150 g/eq~200 g/eq、且羥基當量為 2000 g/eq~2600 g/eq 的下述式(1)所表示的雙酚系環氧樹脂(a)進行改質而成，並且是相對於成分(a)、成分(b)、成分(c)及成分(d)的合計量以 68 重量%~92 重量%使用環氧樹脂(a)，且以成分(b)的 OH 基與成分(c)的 NCO 基的莫耳比為 1:2~1:30 的範圍的使用量使中高分子量多元醇化合物(b)與聚異氰酸酯化合物(c)於環氧樹脂(a)的存在下進行反應，生成胺基甲酸酯預聚物(P)，之後以胺基甲酸酯預聚物(P)的 NCO 基與低分子量多元醇化合物(d)的 OH 基的莫耳比為 0.9:1~1:0.9 的範圍的方式添加低分子量多元醇化合物(d)並進行聚胺基甲酸酯化反應而獲得，所述聚胺基甲酸酯於兩末端及/或單末端加成有環氧樹脂(a)。

[化 1]



此處，R、R<sub>1</sub> 分別為 H 或甲基，a 為 0~10 的數。

【0012】 另外，本發明為一種低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂的製造方法，其是相對於環氧當量為 150 g/eq~200 g/eq、且羥基當量為 2000 g/eq~2600 g/eq 的雙酚系環氧樹脂(a)、數量平均分子量為 200 以上的中高分子量多元醇化合物(b)、聚異氰酸酯化合物(c)及作為鏈長延長劑的數量平均分子量小於 200 的低分子

量多元醇化合物(d)的合計量以 68 重量%~92 重量%使用該環氧樹脂(a)，且以使成分(b)的 OH 基與成分(c)的 NCO 基的莫耳比為 1:2~1:30 的範圍的使用量使中高分子量多元醇化合物(b)與聚異氰酸酯化合物(c)於環氧樹脂(a)的存在下進行反應，生成兩末端及/或單末端由環氧樹脂(a)密封的胺基甲酸酯預聚物(P)，之後以胺基甲酸酯預聚物(P)的 NCO 基與低分子量多元醇化合物(d)的 OH 基的莫耳比為 0.9:1~1:0.9 的範圍的方式添加低分子量多元醇化合物(d)並進行聚胺基甲酸酯化反應。

**【0013】** 另外，本發明為一種環氧樹脂組成物，其是於所述低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂中調配聚胺基甲酸酯未改質的環氧樹脂(e)、硬化劑(f)及硬化促進劑(g)而成，並且所述環氧樹脂組成物的聚胺基甲酸酯構成成分(多元醇化合物(b)、聚異氰酸酯化合物(c)及低分子量多元醇化合物(d)的合計)的重量濃度(以下，稱為聚胺基甲酸酯成分濃度)為 5.0 重量%~17.0 重量%。

所述環氧樹脂組成物適合為硬化劑(f)為二氰二胺。

**【0014】** 進而，本發明為一種環氧樹脂硬化物，其是使所述環氧樹脂組成物硬化而成。

**【0015】** 本發明的低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂可將使用其的硬化前的樹脂組成物黏度抑制為不會阻礙加工性的範圍內，且該樹脂組成物黏度的經時變化小，即，可製備儲存穩定性優異的樹脂組成物，進而可一同提高硬化物的斷裂伸長率與破壞韌

性，進而亦可抑制玻璃轉移溫度的降低。尤其是，於本發明的環氧樹脂組成物使用二氰二胺作為硬化劑時，此種效果顯著。藉此，本發明的環氧樹脂組成物及硬化物適於複合材料用基質用途、接著劑用途、塗佈材用途、電氣電子材料用途等。

### 【圖式簡單說明】

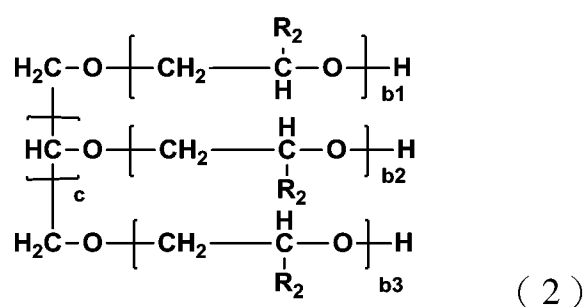
無

### 【實施方式】

【0016】 本發明的低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂可藉由與所述環氧樹脂（a）一起使中高分子量多元醇化合物（b）、聚異氰酸酯化合物（c）及低分子量多元醇化合物（d）進行反應而製造。

作為中高分子量多元醇化合物（b），可使用下述式（2）～式（11）的任一者所表示的化合物，作為聚異氰酸酯化合物（c），可使用下述式（12）所表示的化合物，而且，作為低分子量多元醇化合物（d），可使用下述式（13）所表示的化合物。該情況下，各成分（b）（c）（d）可分別使用一種，或將兩種以上混合而使用。

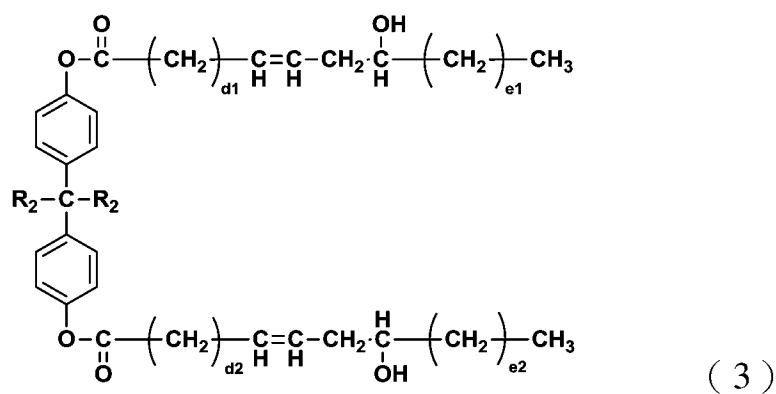
[化 2]





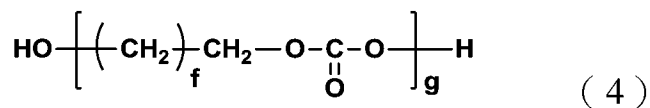
此處， $R_2$  為 H 或甲基， $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$  獨立地為 1~50 的數， $c$  為 0 或 1 的數。

[化 3]



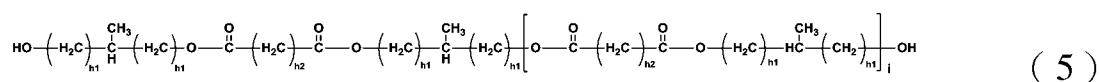
此處， $R_2$  為 H 或甲基， $d_1$ 、 $d_2$ 、 $e_1$ 、 $e_2$  獨立地為 1~20 的數。

[化 4]



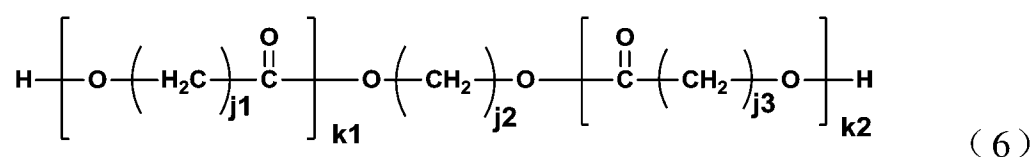
此處， $f$  獨立地為 1~20 的數， $g$  為 1~50 的數。

[化 5]



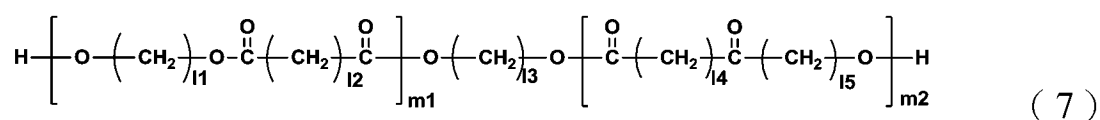
此處， $h_1$ 、 $h_2$  獨立地為 1~20 的數， $i$  為 1~50 的數。

[化 6]



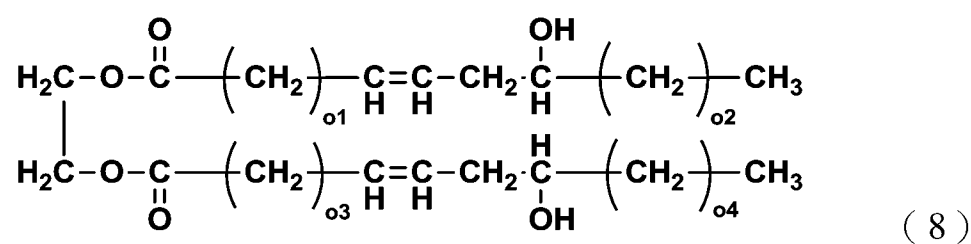
此處，j1、j2、j3 獨立地為 1~20 的數，k1、k2 獨立地為 1~50 的數。

[化 7]



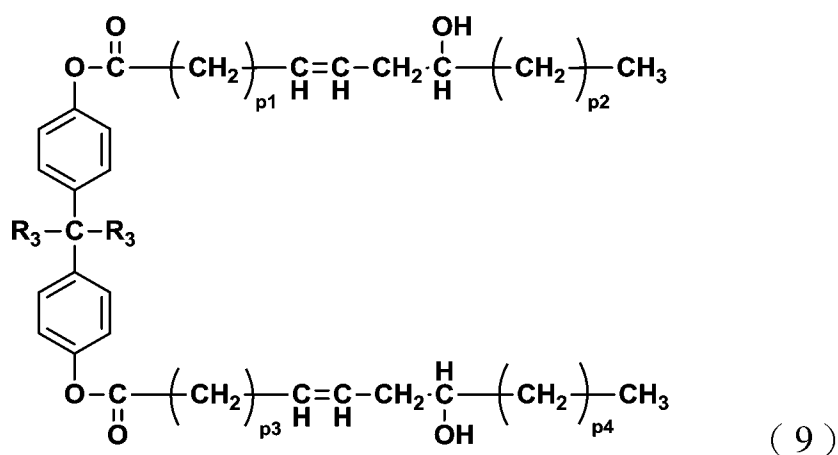
此處，i1、i2、i3、i4、i5 獨立地為 1~20 的數，m1、m2 獨立地為 1~50 的數。

[化 8]



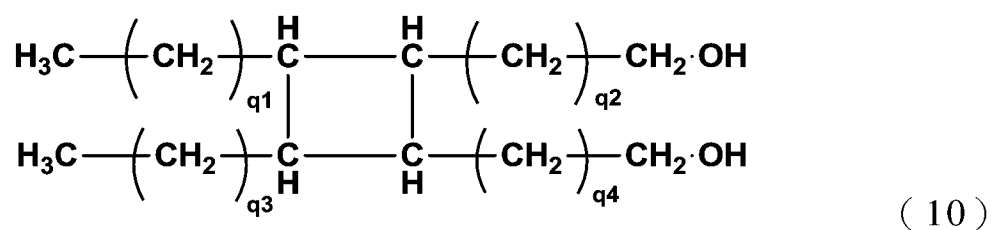
此處，o1、o2、o3、o4 獨立地為 1~20 的數。

[化 9]



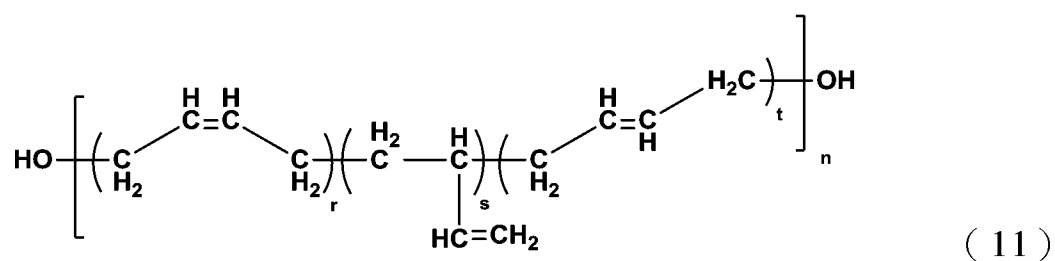
此處， $\text{R}_3$  為 H 或甲基， $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ 、 $p_4$  獨立地為 1~20 的數。

[化 10]



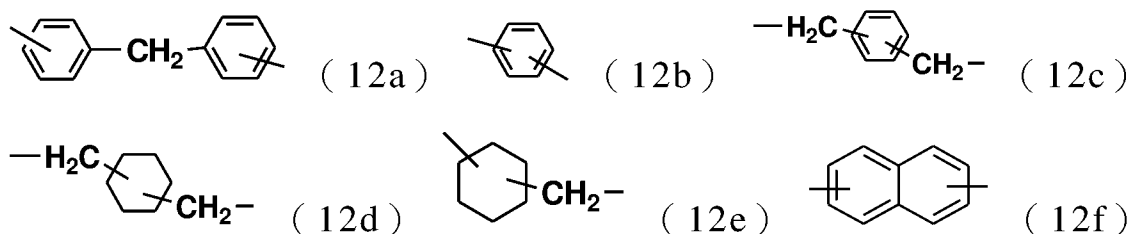
此處， $q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$ 、 $q_4$  獨立地為 1~20 的數。

[化 11]



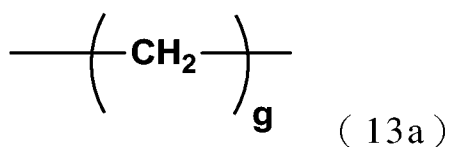
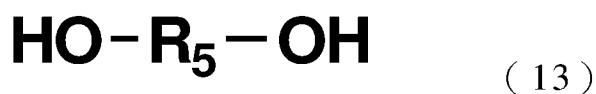
此處， $r$ 、 $s$ 、 $t$  獨立地為 1~20 的數， $n$  為 1~50 的數。

[化 12]



此處，式 12 中， $\text{R}_4$  為選自式 12a~式 12f 中的二價基。

[化 13]

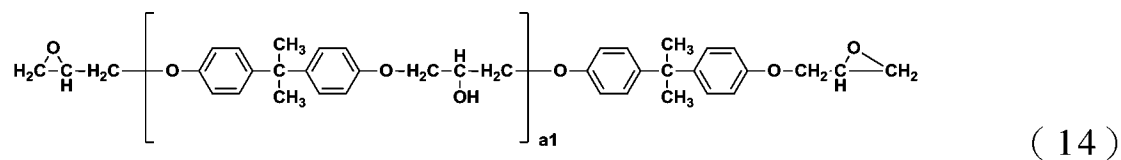


此處，式 13 中， $\text{R}_5$  為式 13a 所表示的伸烷基， $g$  為 1~10 的數。

【0017】 特佳為環氧樹脂 (a) 為下述式 (14) 所表示的雙酚 A 型環氧樹脂或下述式 (15) 所表示的雙酚 F 型環氧樹脂，中高分子量多元醇化合物 (b) 為下述式 (16) 所表示的聚丙二醇，低分子量多元醇化合物 (d) 為下述式 (17) 所示的 1,4-丁二醇，聚異氰酸酯化合物 (c) 為下述式 (18) 所表示的 4,4'-二苯基甲烷二異

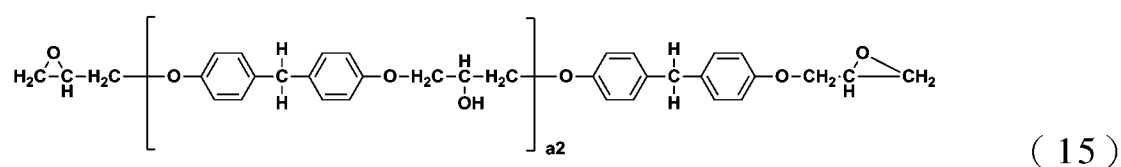
氰酸酯。

[化 14]



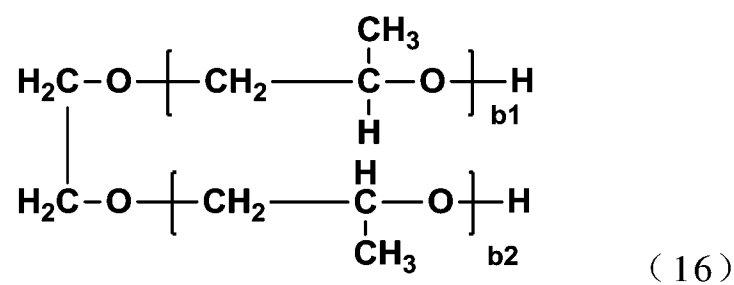
此處，a1 為 0~10 的數。

[化 15]



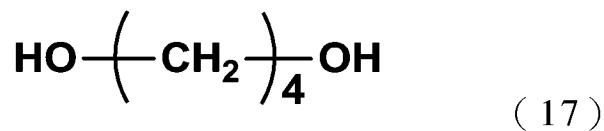
此處，a2 為 0~10 的數。

[化 16]

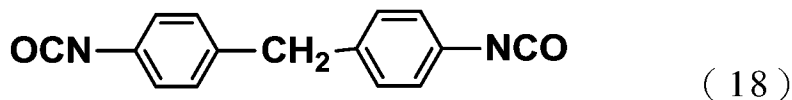


此處，b1、b2 獨立地為 1~50 的數。

[化 17]



[化 18]



【0018】 於本發明中，環氧樹脂（a）由所述式（1）表示，且為環氧當量為 150 g/eq~200 g/eq、且羥基當量為 2000 g/eq~2600 g/eq 的含有二級羥基的雙酚系環氧樹脂。式（1）中，R<sub>1</sub> 為氫原子或甲基。較佳的環氧樹脂（a）為所述式（14）所表示的雙酚 A 型環氧樹脂或所述式（15）所表示的雙酚 F 型環氧樹脂。

式中，a 為 0~10 的數，但於具有分子量分佈時，亦可平均值（數量平均值）滿足所述範圍。該 a 以滿足所述環氧當量與羥基當量的方式決定

【0019】 中高分子量多元醇化合物（b）為數量平均分子量為 200 以上且具有所述式（2）~所述式（11）的任一分子結構的化合物。較佳的多元醇化合物（b）為所述式（16）所表示的聚丙二醇。

【0020】 聚異氰酸酯化合物（c）由所述式（12）表示。此處，R<sub>2</sub> 為選自所述式（12a）~式（12f）中的二價基。較佳的聚異氰酸酯化合物由所述式（17）表示。

【0021】 低分子量多元醇化合物（d）由所述式（13）表示，且

為數量平均分子量小於 200 的多元醇化合物。其作為鏈長延長劑而使用。此處， $R_3$  為式 (13a) 所表示的伸烷基， $g$  為 1~10 的數 (整數)。

**【0022】** 環氧樹脂(a)中的 OH 基主要為聚合度 1 的環氧樹脂(稱為  $n=1$  體)中所含的二級 OH 基。於含有聚合度 2 以上的環氧樹脂(稱為  $n>1$  體)的情況下，其中亦包含二級 OH 基，該情況亦相同。以下，將  $n=1$  體與  $n>1$  體匯總而稱為  $n=1$  以上體。

另一方面，多元醇化合物(b)的 OH 基為一級 OH 基，因此，於投入環氧樹脂(a)、多元醇化合物(b)及聚異氰酸酯化合物(c)而進行反應的情況下，多元醇化合物(b)的一級 OH 基與聚異氰酸酯化合物(c)的 NCO 基優先反應。

**【0023】** 認為若將多元醇化合物(b)中的一級 OH 基與聚異氰酸酯化合物(c)中的 NCO 基的莫耳比 (b):(c) 設為 1:2~1:30 的範圍，則生成分子量低的 NCO 基末端的胺基甲酸酯預聚物(P1)。其後，環氧樹脂(a)中的  $n=1$  以上體的二級 OH 基與胺基甲酸酯預聚物(P1)的末端 NCO 基的一部分進行反應而形成胺基甲酸酯鍵，成為於胺基甲酸酯預聚物的兩末端或單末端加成有環氧樹脂(a)中的  $n=1$  以上體的胺基甲酸酯預聚物(P2)。

**【0024】** 即，認為胺基甲酸酯預聚物(P)為 NCO 基末端的胺基甲酸酯預聚物(P1)與於 P1 的兩末端或單末端加成有環氧樹脂(a)中的  $n=1$  以上體的胺基甲酸酯預聚物(P2)的混合物，但 NCO 基的莫耳比大且環氧樹脂亦大量過剩地使用，因此認為主要生成於

兩末端加有成有環氧樹脂的胺基甲酸酯預聚物 (P2)。

【0025】 隨著增加環氧樹脂 (a) 的投入比例，兩末端或單末端由環氧樹脂 (a) 中的  $n=1$  以上體密封，末端 NCO 基被消耗，亦不與作為鏈長延長劑的低分子量多元醇化合物 (d) 反應的胺基甲酸酯預聚物 (P2) 量增加，末端為 NCO 基的當初的胺基甲酸酯預聚物 (P1) 的比例減少，藉由 P1 的末端 NCO 基與作為鏈延長劑的低分子量多元醇化合物 (d) 的 OH 基的反應而生成的聚胺基甲酸酯的生成量減少，因此，認為聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂的分子量分佈亦移位至低分子量側。

【0026】 與此相對，若減少環氧樹脂 (a) 的投入比例，則兩末端或單末端由環氧樹脂 (a) 中的  $n=1$  以上體密封的胺基甲酸酯預聚物 (P2) 的量減少，末端仍為 NCO 基的當初的胺基甲酸酯預聚物 (P1) 的比例增大。因此，藉由 P1 的末端 NCO 基與作為鏈延長劑的低分子量多元醇化合物 (d) 的 OH 基的反應而生成的聚胺基甲酸酯的生成量增大，因此認為聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂的分子量分佈亦移位至高分子量側。

【0027】 環氧樹脂 (a) 較佳為於常溫下為液狀，就所述觀點而言，較佳為環氧當量為 200 g/eq 以下。環氧樹脂 (a) 大多為重複數  $n$  為 0 的單量體與重複數為 1 以上的多聚物的混合物，於為多聚物的情況下，具有環氧基開環而生成的二級 OH 基。該 OH 基與聚異氰酸酯化合物 (c) 的 NCO 基或胺基甲酸酯預聚物 (P) 的末端的 NCO 基為反應性，因此，環氧樹脂 (a) 中的  $n=1$  以上體與



其進行反應。再者，不具有 OH 基的  $n=0$  體並不參與該反應。

**【0028】** 將多元醇化合物 (b) 與聚異氰酸酯化合物 (c) 的投入比率設定為各自的 OH 基或 NCO 基的莫耳比 (b):(c) 為 1:2 ~ 1:30 的範圍並進行反應，若多元醇化合物 (b) 與聚異氰酸酯化合物 (c) 均為二官能，則所述莫耳比和多元醇化合物 (b) 與聚異氰酸酯化合物 (c) 的莫耳比一致。對於 (b) 與 (c) 的投入莫耳比，如所述般使聚異氰酸酯化合物 (c) 大量過剩，藉此可獲得更多的兩末端異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物。所述莫耳比低且越接近 1.0，生成的胺基甲酸酯預聚物的分子量越過度地增大而黏度過於變高。另外，容易生成單末端異氰酸酯的胺基甲酸酯聚合物或末端為 OH 基的胺基甲酸酯聚合物。另一方面，若莫耳比過於變高，則生成的胺基甲酸酯預聚物的分子量極其過於變小，而產生無法充分發揮硬化物特性中的塑性變形性等改質效果的可能性，從而欠佳。如上所述，藉由使 NCO 基的莫耳比大量過剩，而進一步生成兩末端經改質的胺基甲酸酯預聚物，藉此可進而獲得兩末端加成有  $n=1$  以上的環氧樹脂的胺基甲酸酯預聚物 (P2)。因此，於環氧樹脂硬化時，容易將該些胺基甲酸酯預聚物 (P2) 確實地導入至交聯部分，因此認為以少量便帶來韌性的提高。

所述莫耳比 (b):(c) 較佳為 1:3.10~1:20，更佳為 1:3.30~1:20。

**【0029】** 作為多元醇化合物 (b)，較佳為數量平均分子量為 1500 ~ 5000 且與環氧樹脂 (a) 的相容性優異的化合物。例如，可例示

使環氧乙烷或環氧丙烷與乙二醇或甘油等多元醇進行開環聚加成而成的聚乙二醇類或聚丙二醇類，就獲得的容易性、價格與特性的平衡良好的方面而言，較佳為所述式(2)所表示的聚丙二醇。另外，多元醇化合物(b)的OH基的數量只要為2以上即可，較佳為2。

**【0030】** 作為聚丙二醇，就不使聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂組成物增黏或半固體化、且保證該組成物的良好的澆鑄性及對碳纖維或玻璃纖維的良好的含浸性的觀點而言，較佳為數量平均分子量為1500~5000、較佳為2000~3000的聚丙二醇。

**【0031】** 作為所述聚異氰酸酯化合物(c)，使用所述式(12)所表示的化合物，式(12)中， $R_4$ 為選自式(12a)~式(12f)中的二價基。而且，較佳為與環氧樹脂(a)的相容性優異的化合物。

例如，可列舉：甲苯二異氰酸酯(toluene diisocyanate, TDI)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(4,4'-diphenyl methane diisocyanate, MDI)、二甲苯二異氰酸酯(xylylene diisocyanate, XDI)、氫化二甲苯二異氰酸酯(hydrogenated xylylene diisocyanate, HXDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)、萘二異氰酸酯等，就分子量低、無增黏性且價格低、安全性等觀點而言，較佳為所述式(12a)所表示的MDI。聚異氰酸酯化合物(c)的NCO基的數量只要為2以上即可，較佳為2。

**【0032】** 於在環氧樹脂(a)中獲得胺基甲酸酯預聚物(P)後，以胺基甲酸酯預聚物(P)中的NCO基與低分子量多元醇化合物

(d) 中的 OH 基的莫耳比 (P):(d) 為 0.9 : 1 ~ 1 : 0.9 的範圍的方式投入低分子量多元醇化合物 (d) 並進行聚胺基甲酸酯化反應，藉此可獲得本發明的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂。

【0033】 所述低分子量多元醇化合物 (d) 的數量平均分子量小於 200，具體而言，可列舉 1,4-丁二醇、1,6-戊二醇等多元醇等。較佳為具有兩個 OH 基的二醇，就獲得的容易性、價格與特性的平衡良好的方面而言，更佳為 1,4-丁二醇。低分子量多元醇化合物 (d) 由所述式 (13) 表示。此處，R<sub>5</sub> 為式 (13a) 所表示的伸烷基，g 為 1~10 的數。

【0034】 低分子量多元醇化合物 (d) 亦可使用所述胺基甲酸酯預聚物 (P) 末端的 NCO 基與低分子量多元醇化合物 (d) 的 OH 基成為大致等莫耳的量。即，多元醇化合物 (b) 與低分子量多元醇化合物 (d) 具有 OH 基，且聚異氰酸酯化合物 (c) 具有 NCO 基，因此較佳為將 (b) + (d) 的 OH 基莫耳數與 (c) 的 NCO 基莫耳數設為大致相同。較佳為 0.9 : 1 ~ 1 : 0.9 的範圍。越使 OH 基莫耳數與 NCO 基莫耳數的比接近 1，生成的聚胺基甲酸酯的分子量越增大。

【0035】 於本發明的製造方法中，相對於環氧樹脂 (a)、數量平均分子量為 200 以上的多元醇化合物 (b)、聚異氰酸酯化合物 (c) 及作為鏈長延長劑的數量平均分子量小於 200 的低分子量多元醇化合物 (d) 的合計量以 68 重量%~92 重量%、較佳為 70 重量%~90 重量%使用該環氧樹脂 (a)，且以使各自的 OH 基與 NCO 基

的莫耳比 (b):(c) 為 1:2~1:30 的範圍的使用量使多元醇化合物 (b) 與聚異氰酸酯化合物 (c) 於環氧樹脂 (a) 的存在下進行反應 (反應 1)。該反應 1 中，多元醇化合物 (b) 與聚異氰酸酯化合物 (c) 的反應優先發生，生成胺基甲酸酯預聚物 (P1)，其後，發生胺基甲酸酯預聚物 (P1) 的一部分與環氧樹脂 (a) 的反應，主要生成兩末端經環氧化的胺基甲酸酯預聚物 (P2)，成為略微生成的單末端經環氧化的胺基甲酸酯預聚物 (P2) 及兩末端仍為 NCO 的胺基甲酸酯預聚物 (P1) 的混合物。

**【0036】** 所述胺基甲酸酯預聚物 (P1) 與環氧樹脂 (a) 的反應需要使環氧樹脂 (a) 中的 n=1 以上體的低反應性的二級 OH 基與 NCO 基進行反應而生成胺基甲酸酯鍵，因此反應溫度較佳為設為 80°C ~ 150°C 的範圍，反應時間較佳為設為 1 h ~ 5 h 的範圍。

**【0037】** 其後，以胺基甲酸酯預聚物 (P) 中的 NCO 基與低分子量多元醇化合物 (d) 中的 OH 基的莫耳比 (P):(d) 為 0.9:1~1:0.9 的範圍的方式添加低分子量多元醇化合物 (d) 而進行聚胺基甲酸酯化反應 (反應 2)。再者，因多元醇化合物 (d) 的 OH 基為醇性 OH 基，因此環氧樹脂 n=0 體的環氧基與多元醇化合物 (d) 的 OH 基並不進行反應。

**【0038】** 反應 2 的反應溫度較佳為設為 80°C ~ 150°C 的範圍，反應時間較佳為設為 1 h ~ 5 h 的範圍，因所述 NCO 基與低分子量多元醇化合物 (d) 中的 OH 基進行反應，因此亦可為比反應 1 更穩定的條件。

【0039】 於所述反應（反應 1 及反應 2）的過程中，視需要可使用觸媒。該觸媒是出於充分地完成胺基甲酸酯鍵的生成的目的而使用，可例示乙二胺等胺化合物或錫系化合物。

【0040】 反應 2 中，略微存在的兩末端或單末端為 NCO 的胺基甲酸酯預聚物（P1）與低分子量多元醇化合物（d）進行反應而延長鏈長並進行聚胺基甲酸酯化，兩末端為環氧樹脂（a）中的  $n=1$  以上體的加成物的胺基甲酸酯預聚物（P2）仍以未反應的狀態存在。

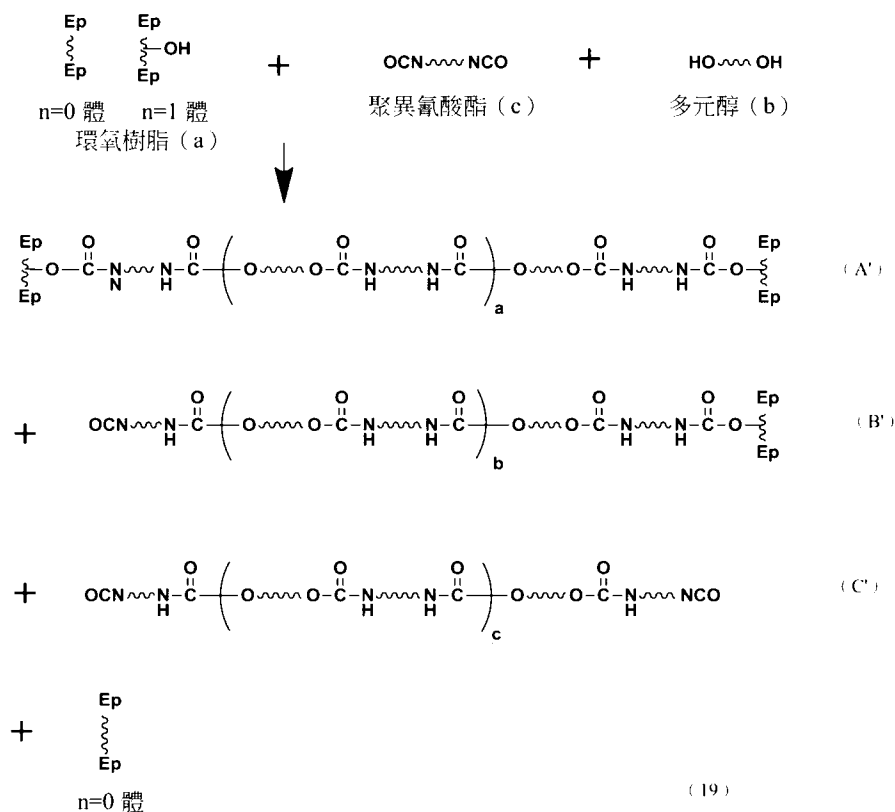
即，本發明的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂為主要為於胺基甲酸酯預聚物（P）的兩末端加成有環氧樹脂（a）中的  $n=1$  以上體的樹脂成分、作為微量成分的於胺基甲酸酯預聚物（P）的其中一單末端加成有環氧樹脂（a）中的  $n=1$  以上體且另一單末端為 NCO 基的樹脂成分、胺基甲酸酯預聚物（P）的兩末端為 NCO 基的樹脂成分及環氧樹脂（a）中的  $n=0$  體成分的混合物，環氧當量較佳為 180 g/eq $\sim$ 1000 g/eq 的範圍，120 $^{\circ}$ C 下的黏度較佳為 0.1 Pa $\cdot$ s $\sim$ 20 Pa $\cdot$ s 的範圍。

【0041】 以下，示出獲得本發明的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂時的反應式。

【0042】 下述式 19 為示意性說明作為所述反應 1 的胺基甲酸酯預聚物步驟的式子。若使由  $n=0$  體與  $n=1$  體主要形成的雙酚系環氧樹脂（a）、中高分子量多元醇化合物（b）及聚異氰酸酯化合物（c）進行反應，則生成胺基甲酸酯預聚物（P）。作為該胺基甲酸

酯預聚物 (P)，生成兩末端為 NCO 基的胺基甲酸酯預聚物 (C')、其中一末端為 NCO 基且於另一末端加成有具有二級羥基的  $n=1$  體的環氧樹脂的胺基甲酸酯預聚物 (B')、及於兩末端加成有具有二級羥基的  $n=1$  體的環氧樹脂的胺基甲酸酯預聚物 (A') 三種，但因大量過剩地使用聚異氰酸酯化合物 (c) 及雙酚系環氧樹脂 (a)，因此認為於兩末端加成有具有二級羥基的  $n=1$  體的環氧樹脂的胺基甲酸酯預聚物 (A') 成為主要的產物，其中一末端為 NCO 基且於另一末端加成有具有二級羥基的  $n=1$  體的環氧樹脂的胺基甲酸酯預聚物 (B') 及兩末端為 NCO 基的胺基甲酸酯預聚物 (C') 的生成極少。環氧樹脂 (a) 中，不具有二級羥基的  $n=0$  體環氧樹脂並不參與反應。

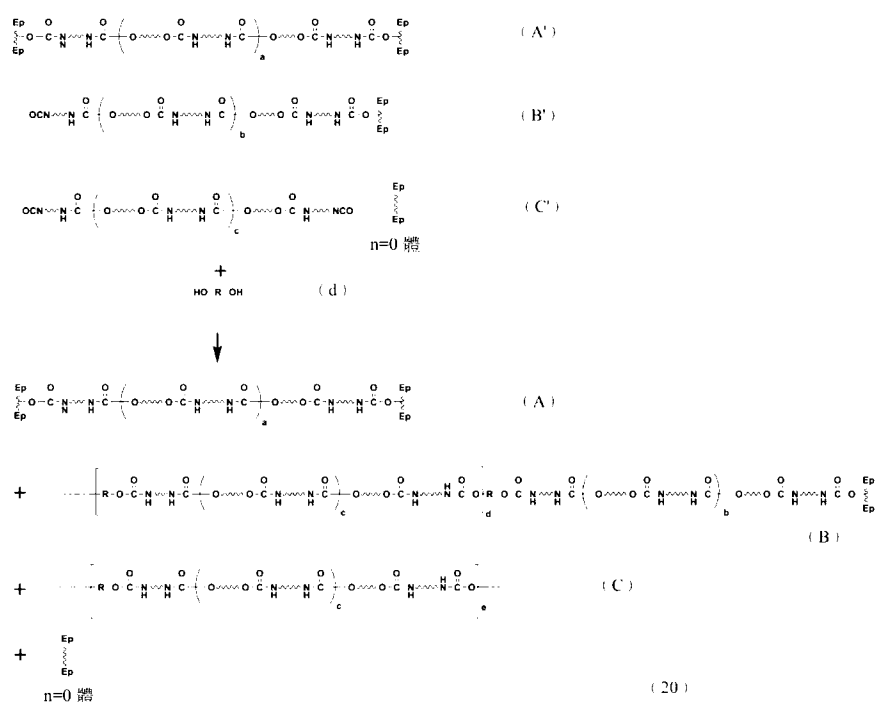
【0043】 [化 19]



【0044】 下述式 20 是示意性地說明作為所述反應 2 的胺基甲酸酯聚合物步驟（聚胺基甲酸酯步驟）的式子。若於所述反應 1 中生成的兩末端為 NCO 基的胺基甲酸酯預聚物（C'）、其中一末端為 NCO 基且於另一末端加成有 n=1 體的環氧樹脂的胺基甲酸酯預聚物（B'）、於兩末端加成有 n=1 體的環氧樹脂的胺基甲酸酯預聚物（A'）、及因不具有二級羥基而不參與反應的 n=0 體環氧樹脂的混合物中添加低分子量多元醇（d）並進行反應，則藉由與略微生成的（B'）及極少的（C'）成分的反應而生成（B）、（C），但為微量，（A'）未參與反應而直接成為（A），認為就整體而言主要生成於末端加成有環氧樹脂的低分子量聚胺基甲酸酯（A）。如此，認

為大致所有的聚胺基甲酸酯為與於兩末端加成有  $n=1$  體環氧樹脂的胺基甲酸酯預聚物 (A') 相同的於兩末端加成有  $n=1$  體環氧樹脂的低分子胺基甲酸酯聚合物 (A) 及  $n=0$  體環氧樹脂的混合物，生成大致所有的胺基甲酸酯由環氧樹脂改質而成者。

【0045】 [化 20]



【0046】 本發明的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂組成物可藉由對所述聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂調配作為聚胺基甲酸酯濃度的調整劑的聚胺基甲酸酯未改質的環氧樹脂 (e)、硬化劑 (f) 及硬化促進劑 (g) 而獲得。視需要，該樹脂組成物中可調配碳酸鈣、滑石、二氧化鈦等無機填料作為增量材、加強材。

【0047】 作為聚胺基甲酸酯未改質環氧樹脂 (e)，就獲得的容易



性、價格與特性的平衡良好的方面而言，較佳為於常溫下為液狀的雙酚 A 型環氧樹脂或雙酚 F 型環氧樹脂。

【0048】 藉由增減聚胺基甲酸酯未改質環氧樹脂 (e) 的調配量，可增減聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂組成物硬化物中的聚胺基甲酸酯濃度。此處，所述聚胺基甲酸酯濃度表示作為聚胺基甲酸酯構成成分的多元醇 (b)、聚異氰酸酯 (c)、低分子量多元醇 (d) 的硬化物中的重量 %。

即，為由下述式計算的濃度。

$$\text{聚胺基甲酸酯濃度} = \{ (b) + (c) + (d) \} \times 100 / \{ (a) + (b) + (c) + (d) + (e) + (f) + (g) \}$$

此處，(a) ~ (g) 為對應的各成分的使用重量。

【0049】 若硬化物中的聚胺基甲酸酯濃度增加，則斷裂伸長率或破壞韌性及玻璃轉移溫度等硬化物特性發生變化。若聚胺基甲酸酯濃度增大，則硬化物的斷裂伸長率顯示出增大傾向，破壞韌性顯示出增加傾向，玻璃轉移溫度顯示出減少傾向。

【0050】 作為聚胺基甲酸酯未改質環氧樹脂 (e)，於使用液狀雙酚 F 型環氧樹脂的情況下，較佳為以硬化物中的聚胺基甲酸酯改質率 (=聚胺基甲酸酯濃度) 為 5 wt% ~ 17 wt% 的範圍的方式，將雙酚 F 型環氧樹脂於組成物中的調配率設為 5 wt% ~ 40 wt%，特佳為設為 8 wt% ~ 15 wt%，藉此，硬化物的斷裂伸長率顯示出為 2.5% 以上，破壞韌性顯示出為 1.5 MPa·m<sup>0.5</sup> 以上，玻璃轉移溫度顯示出為 130°C 以上，可兼顧優異的可撓性、強韌性、耐熱性。

【0051】 硬化劑 (f) 可使用公知的環氧樹脂用硬化劑，尤其就能夠實現儲存穩定性優異的一液化且可容易獲得的方面而言，較佳為二氰二胺 (dicyandiamide, DICY)。

【0052】 關於硬化劑(f)的調配量，於硬化劑為 DICY 的情況下，就硬化物特性的方面而言，較佳為將包含聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂與聚胺基甲酸酯未改質環氧樹脂 (e) 的所有環氧樹脂的環氧基的莫耳數與 DICY 的活性氫基的莫耳數的比設定為 1 : 0.3 ~ 1 : 1.2 的範圍、較佳為 1 : 0.9 ~ 1 : 1.1。

【0053】 作為硬化促進劑 (g)，可使用 2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪異氰脲酸加成鹽 (2MA-OK) 等結晶性咪唑化合物或 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲 (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea, DCMU) 等脲化合物。相對於包含聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂與聚胺基甲酸酯未改質的液狀環氧樹脂 (e) 的所有環氧樹脂與硬化劑 (f) 的合計，硬化促進劑 (g) 的調配量較佳為 0.1 wt% ~ 5 wt% 的範圍。

【0054】 如所述般獲得的本發明的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂組成物不會阻礙對金屬模的澆鑄性或對碳纖維或玻璃纖維及該些的織物的含浸性等加工性。

【0055】 本發明的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂組成物的硬化物可藉由如下方式獲得：於將所述聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂組成物金屬模澆鑄後、或對碳纖維或玻璃纖維及該些的織物的含浸後、或作為接著劑而塗佈於被黏體並貼合後、或作為塗料塗佈於

被塗物後，加熱至 80°C ~ 200°C 的溫度並保持數小時。

【0056】 如此獲得的本發明的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂組成物的硬化物保持拉伸試驗中的斷裂伸長率為 2.5% 以上的高斷裂伸長率性並且具有破壞韌性值為 1.6 MPa·m<sup>0.5</sup> 以上的高破壞韌性，進而玻璃轉移溫度為 110°C 以上的高溫度。

【0057】 進而，使用本發明的低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂的硬化物進行透明化，所述低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂是相對於成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) 及成分 (d) 的合計量以 68 重量% ~ 92 重量% 使用環氧樹脂 (a) 來合成。

#### [實施例]

【0058】 其次，基於實施例對本發明進行具體說明。實施例 1 ~ 實施例 7 及參考例 1 ~ 參考例 4 與聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂相關，實施例 8 ~ 實施例 15 及比較例 1 ~ 比較例 6 與其組成物及硬化物相關。本發明並不限定於該具體例，只要不脫離本發明的主旨，則可進行所有的變形或變更。

實施例中所示的特性的評價方法如下所述。

【0059】 (1) 利用 IR 的殘存 NCO 基的有無判定：將獲得的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂 0.05 g 溶解於 10 ml 的四氫呋喃中後，使用微抹刀平板部塗抹於 KBr 板上，於室溫下乾燥 15 分鐘而使四氫呋喃蒸發，製備 IR 測定用試樣。將其設置於珀金埃爾默 (PerkinElmer) 公司製造的 FT-IR 裝置光譜-1 (Spectrum-One) 上，於作為 NCO 基的特性吸收帶的 2270 cm<sup>-1</sup> 的伸縮振動吸收光譜消

失的情況下，判定為無殘存 NCO 基。

(2) 環氧當量：按照 JIS K 7236 進行定量。

(3) 羥基當量：於 200 ml 的帶玻璃栓的三角燒瓶中取二甲基甲醯胺 25 ml，精確秤量並添加包含羥基 11 mg/當量以下的試樣而使其溶解。分別利用吸量管添加 1 mol/l-苯基異氰酸酯甲苯溶液 20 ml 與二丁基錫馬來酸酯溶液 1 ml，充分地振盪攪混而混合並蓋嚴，使其反應 30 分鐘～60 分鐘。反應結束後，添加 2 mol/l-二丁基胺甲苯溶液 20 ml 並充分振盪攪混而混合，放置 15 分鐘，與過剩的苯基異氰酸酯進行反應。其次，添加甲基溶纖劑 30 ml 與溴甲酚綠指示劑 0.5 ml，利用已標定的 1 mol/l-過氯三甲基溶纖劑溶液滴定過剩的胺。指示劑從藍色變化為綠色進而變化為黃色，因此，將成為黃色的最初的點設為終點，並使用以下的式 i、式 ii 求出羥基當量。

$$\text{羥基當量 (g/eq)} = (1000 \times W) / C (S - B) \cdots (i)$$

C：1 mol/l-過氯酸甲基溶纖劑溶液的濃度 (mol/l)

W：試樣量 (g)

S：試樣的滴定所需的 1 mol/l-過氯酸甲基溶纖劑溶液的滴定量 (ml)

B：滴定時的空白試驗所需的 1 mol/l-過氯酸甲基溶纖劑溶液的滴定量 (ml)

$$C = (1000 \times w) / \{121 \times (s - b)\} \dots (ii)$$

w：為了進行標定而秤取的三-(羥基甲基)-胺基甲烷的採取量 (g)

s：三-(羥基甲基)-胺基甲烷的滴定所需的 1 mol/l-過氯酸甲基溶纖劑溶液的滴定量 (ml)

b：標定時的空白試驗所需的 1 mol/l-過氯酸甲基溶纖劑溶液的滴定量 (ml)

(4) 黏度：硬化前樹脂組成物的 25°C 下的黏度是利用 E 型黏度計來測定。

(5) 玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>)：將硬化物約 10 mg 採取至專用鋁盤中，使用示差掃描熱析儀 (differential scanning calorimeter, DSC) 以 (第一步驟) 20°C ~ 180°C · 升溫速度 10°C / 分鐘 → (第二步驟) 180°C · 保持 10 分鐘 → (第三步驟) 180°C ~ 20°C · 降溫速度 150°C / 分鐘 → (第四步驟) 20°C · 保持 10 分鐘 → (第五步驟) 20°C ~ 220°C · 升溫速度 10°C / 分鐘的溫度方案 (program) 測定 20°C ~ 220°C 的範圍的示差熱形跡，並根據拐點 (外推) 算出 T<sub>g</sub>。

(6) 拉伸試驗：將利用金屬模澆鑄成形為 JIS K 6911 的形狀的硬化物製成試驗片，使用萬能試驗機，於室溫 23°C 下、十字頭速度 5 mm / 分鐘的條件下進行拉伸試驗，分別測定斷裂伸長率、斷裂強度、彈性係數。

(7) 破壞韌性 ( $K_{1c}$ ): 按照 ASTM E-399 的彎曲法, 於室溫 23°C 下, 以十字頭速度 0.5 mm/分鐘進行測定。

(8) 外觀: 以目視進行判斷。

**【0060】** 使用的原料如下所述。

·環氧樹脂 (a): 新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾伯特特 (Epotohto) YDF-170、雙酚 F 型環氧樹脂、環氧當量 170 (g/eq)、  
羥基當量=2489 (g/eq)

·多元醇 (b): 艾迪科 (ADEKA) 股份有限公司製造的艾迪科聚醚 (ADEKA polyether) P-2000、聚丙二醇、平均分子量 2000、  
羥基當量 1020 g/eq

·聚異氰酸酯 (c): 三井化學股份有限公司製造的考斯莫奈特 (Cosmonate) PH、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯

·低分子量多元醇 (d): 1,4-丁二醇 (試劑)

·聚胺基甲酸酯未改質環氧樹脂 (e): 與環氧樹脂 (a) 相同者

·硬化劑 (f): 贏創 (EVONIK) 製造的達塞亞耐克斯 (DICYANEX) 1400F、二氰二胺

·硬化促進劑 (g): 四國化成工業股份有限公司製造的結晶性咪唑、固唑 (Curezol) 2MA-OK、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-  
乙基-均三嗪異氰脲酸加成鹽

**【0061】** 實施例 1

將作為環氧樹脂 (a) 的雙酚 F 型環氧樹脂「艾伯特特

(Epotohto) YDF-170」、作為多元醇 (b) 的聚丙二醇「艾迪科聚醚 (ADEKA polyether) P-2000」以表 1 記載的重量分別投入至具備氮氣導入管、攪拌機、溫度調節機的 1000 ml 四口可分離式燒瓶中，並於室溫下攪拌混合 15 分鐘。其次，將作為聚異氰酸酯 (c) 的 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯「考斯莫奈特 (Cosmonate) PH」以表 1 記載的重量投入至該可分離式燒瓶中，於 120°C 下反應 2 h (反應 1: 胺基甲酸酯預聚物步驟) 後，將作為鏈長延長劑的低分子量多元醇 (d) 即 1,4-丁二醇以表 1 記載的重量投入至該可分離式燒瓶中，於 120°C 下進行 2 h 反應 (反應 2: 聚胺基甲酸酯步驟)，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂 1。此處，以相對於反應 2 的產物 100 重量%而為 70 重量%的方式投入環氧樹脂 (a)。另外，OH 基與 NCO 基的莫耳比 (b):(c) 是設為 1:2.85。反應結束是藉由如下方式確認：利用 IR 測定，而 NCO 基的吸收光譜消失。所獲得的聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂 (樹脂 1) 的環氧當量為 237 g/eq。

### 【0062】 實施例 2

除了將原料投入組成設為表 1 中所記載般以外，以與實施例 1 相同的順序進行反應，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂 (樹脂 2)。

### 【0063】 實施例 3

除了將原料投入組成設為表 1 中所記載般以外，以與實施例 1 相同的順序進行反應，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂

(樹脂 3)。

**【0064】 實施例 4**

除了將原料投入組成設為表 1 中所記載般以外，以與實施例 1 相同的順序進行反應，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂 (樹脂 4)。

**【0065】 實施例 5**

除了將原料投入組成設為表 1 中所記載般以外，以與實施例 1 相同的順序進行反應，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂 (樹脂 5)。

**【0066】 實施例 6**

除了將原料投入組成設為表 1 中所記載般以外，以與實施例 1 相同的順序進行反應，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂 (樹脂 6)。

**【0067】 實施例 7**

除了將原料投入組成設為表 1 中所記載般以外，以與實施例 1 相同的順序進行反應，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂 (樹脂 7)。

**【0068】 參考例 1**

除了將原料投入組成設為表 1 中所記載般以外，以與實施例 1 相同的順序進行反應，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂 (樹脂 C1)。

**【0069】 參考例 2**



除了將原料投入組成設為表 1 中所記載般以外，以與實施例 1 相同的順序進行反應，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂（樹脂 C2）。

**【0070】 參考例 3**

除了將原料投入組成設為表 1 中所記載般以外，以與實施例 1 相同的順序進行反應，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂（樹脂 C3）。

**【0071】 參考例 4**

除了將原料投入組成設為表 1 中所記載般以外，以與實施例 1 相同的順序進行反應，獲得聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂（樹脂 C4）。

**【0072】** 表 1 中，調配量為 g，( ) 內的值表示重量%。(a) 濃度 (wt%) 表示各樹脂中的環氧樹脂 (a) 的濃度，(b) OH 基：(c) NCO 基（莫耳比）表示 (b) 中的 OH 基：(c) 中的 NCO 基的莫耳比，(a)(b)(c) NCO 基：(d) OH 基（莫耳比）表示 (a)(b)(c) 的一次反應物中的 NCO 基：(d) 中的 OH 基的莫耳比。

【0073】 [表 1]

實施例	1	2	3	4	5	6	7	參 1	參 2	參 3	參 4
環氧樹脂 (a)	560 (70.0)	600.0 (75.0)	640.0 (80.0)	640.0 (80.0)	639.9 (80.0)	680 (85.0)	720.0 (90.0)	320.0 (40.0)	480.0 (60.0)	520.0 (65.0)	760.0 (95.0)
多元醇 (b)	174.8 (21.9)	137.9 (17.2)	113.9 (14.2)	101.9 (12.3)	89.9 (11.2)	66.0 (8.3)	29.8 (3.7)	376.8 (47.1)	245.4 (30.7)	209.8 (26.2)	1.05 (0.13)
聚異氰酸酯 (c)	61.1 (7.6)	58.1 (7.3)	46.1 (5.8)	54.6 (6.8)	63.0 (7.9)	50.9 (6.4)	47.5 (5.9)	92.4 (11.5)	69.2 (8.7)	65.3 (8.2)	38.8 (4.85)
低分子量多元醇 (d)	4.1 (0.5)	4.0 (0.5)	0	3.6 (0.5)	7.2 (0.9)	3.1 (0.4)	2.8 (0.3)	10.8 (1.4)	5.4 (0.7)	4.9 (0.6)	0.17 (0.02)
合計 g (重量%)	800 (100)	800 (100)	800 (100)	800 (100)	800 (100)	800 (100)	800 (100)	800 (100)	800 (100)	800 (100)	800 (100)
(a) 濃度 (wt%)	70	75	80	80	80	85	90	40	60	65	95
(b) OH 基 :											
(c) NCO 基 (莫耳比)	1 : 2.85	1 : 3.44	1 : 3.30	1 : 4.00	1 : 4.37	1 : 6.29	1 : 13.0	1 : 2.00	1 : 2.30	1 : 2.54	1 : 300
(a) (b) (c) NCO 基 :											
(d) OH 基 (莫耳比)	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
環氧當量 (g/eq.)	237	219	207	209	207	193	186	419	284	255	179

【0074】 其次，示出使用所述實施例 1～實施例 7 及參考例 1～參考例 4 中所獲得的聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂（樹脂 1～樹脂 7、樹脂 C1～樹脂 C4）的環氧樹脂組成物及環氧樹脂硬化物的實施例。將其結果一併匯總示於表 2 中。

【0075】 實施例 8

將作為聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂（a）的實施例 1 中獲得的聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂（樹脂 1）、作為聚胺基甲酸酯未改質環氧樹脂（e）的艾博特特（Epotohto）YDF-170、作為硬化劑（f）的二氰二胺、作為硬化促進劑（g）的 2MA-OK 分別以表 2 記載的配方投入至 300 ml 的專用拋棄式杯子（disposable cup）中，並使用自轉·公轉實驗室用真空行星式混合機進行 20 分鐘真空脫泡並攪拌混合，獲得液狀的樹脂組成物。此處，製備環氧基與二氰二胺的莫耳比為 1：0.5、且硬化物中的聚胺基甲酸酯濃度為 10 wt%的聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂組成物 140 g。獲得的液狀樹脂組成物的 25°C 下的黏度為 19.5 Pa·s。

其次，將該液狀樹脂組成物分別澆鑄至具有 6 條 JIS K 6911 的拉伸試驗用試驗片尺寸的溝形狀的金屬模、與破壞韌性試驗用的具有 6 條縱×橫×長度=100 mm×4 mm×5 mm 的形狀的溝形狀的金屬模中。此時的澆鑄性具有餘裕而為可充分澆鑄的水準。其次，將澆鑄有樹脂的金屬模放入熱風烘箱中，於 120°C 下進行 45 分鐘加熱硬化，進而於 150°C 下進行 45 分鐘加熱硬化，製備環氧樹脂硬化物試驗片。

將使用該試驗片的試驗結果示於表 2 中。

**【0076】 實施例 9～實施例 15**

除了將聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂 (a)、聚胺基甲酸酯未改質環氧樹脂 (e)、硬化劑 (f) 及硬化促進劑 (g) 設為表 2 記載的調配組成以外，以與實施例 8 相同的順序製備硬化物中的聚胺基甲酸酯濃度經變更的聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂組成物。其次，以與實施例 8 相同的順序對液狀樹脂組成物進行金屬模澆鑄並使其熱硬化，製備特性評價用的試驗片。

將所獲得的組成物的物性及試驗結果示於表 2 中。

**【0077】 比較例 1～比較例 6**

除了將聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂 (a)、聚胺基甲酸酯未改質環氧樹脂 (e)、硬化劑 (f) 及硬化促進劑 (g) 設為表 2 記載的調配組成以外，以與實施例 8 相同的順序製備聚胺基甲酸酯改質雙酚 F 型環氧樹脂組成物。其次，以與實施例 8 相同的順序對液狀樹脂組成物進行金屬模澆鑄並使其熱硬化，製備特性評價用的試驗片。

將所獲得的組成物的物性及試驗結果示於表 2 中。

**【0078】** 表 2 中，調配量為 g，( ) 內的值表示重量%。黏度為 25℃ 下的組成物（硬化前）的黏度。

**【0079】** 實施例 8～實施例 15 的含有低黏度胺基甲酸酯改質環氧樹脂的組成物與比較例 1～比較例 6 相比，兼顧高耐熱性及破壞韌性。因此，判明作為要求高的耐疲勞特性的尖端複合材料用樹

脂而非常有用。

[表 2]

實施例	8	9	10	11	12	13	14	15	比1	比2	比3	比4	比5	比6
樹脂種類	1	2	3	4	4	5	6	7		C1	C2	C3	C4	4
量	46.7 (33.3)	56.0 (40.0)	70.0 (50.0)	70.0 (50.0)	105.0 (75.0)	70.0 (50.0)	93.3 (66.7)	128.7 (91.9)		21.7 (16.7)	35.0 (25.0)	70.0 (50.0)	128.4 (91.7)	129.4 (92.4)
YDF-170	82.1 (58.7)	72.7 (52.0)	58.7 (42.0)	58.8 (42.0)	24.2 (17.3)	58.7 (42.0)	35.3 (25.2)		128.0 (91.4)	98.0 (75.3)	93.8 (67.0)	59.4 (42.4)		
二氧二胺	7.1 (5.1)	7.2 (5.1)	7.2 (5.1)	7.1 (5.1)	6.8 (4.8)	7.2 (5.1)	7.3 (5.2)	7.3 (5.2)	7.9 (5.6)	6.6 (5.1)	7.1 (5.1)	6.5 (4.7)	7.5 (5.4)	6.5 (4.6)
2MA-OK	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)	3.8 (2.9)	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)	4.1 (2.9)
合計 g (wt%)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)	140 (100)
聚胺基甲酸酯濃度 (wt%)	10	10	10	10	15	10	10	9.2	0	10	10	10	4.6	18.5
黏度 (Pa·s)	19.5	21.6	14.6	23.2	66.6	37.2	28.4	40.6	4.1	18.4	19.3	20.2	10.2	115.3
外觀	不透明	不透明	不透明	不透明	不透明	不透明	不透明	透明	不透明	不透明	不透明	不透明	不透明	透明
Tg (°C)	134	133	134	133	134	133	133	134	138	140	140	139	138	134
拉伸強度 (MPa)	52.6	63.6	23.5	67.6	52.5	69.3	75.1	89.3	63.9	25.3	30.3	27.3	41.2	67.1
拉伸斷裂伸長率 (%)	3.1	3.5	2.6	7.2	4.5	4.0	5.2	5.7	2.4	1.4	1.7	1.6	2.3	4.9
拉伸彈性係數 (GPa)	2.2	2.4	1.4	2.2	1.9	2.5	2.3	2.9	3.2	1.9	1.9	2.1	1.8	2.4
破壞韌性 (MPa·m <sup>0.5</sup> )	2.03	2.12	1.96	1.87	1.62	2.33	2.29	2.63	1.45	1.10	1.30	0.56	1.07	0.51

[產業上的可利用性]

**【0080】** 本發明的低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂適於複合材料用基質用途、接著劑用途、塗佈材用途、電氣電子材料用途等。

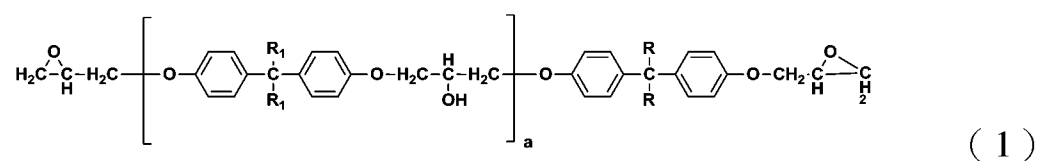
**【符號說明】**

**【0081】**

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種低濃度聚胺基甲酸酯改質環氧樹脂，其特徵在於，包含聚胺基甲酸酯，所述聚胺基甲酸酯是藉由數量平均分子量為200 以上的中高分子量多元醇化合物成分 b、聚異氰酸酯化合物成分 c 及作為鏈長延長劑的數量平均分子量小於 200 的低分子量多元醇化合物成分 d 對環氧當量為 150 g/eq~200 g/eq、且羥基當量為 2000 g/eq~2600 g/eq 的下述式 (1) 所表示的雙酚系環氧樹脂成分 a 進行改質而成，並且是相對於成分 a、成分 b、成分 c 及成分 d 的合計量，以 68 重量%~92 重量%使用環氧樹脂成分 a，且以成分 b 的 OH 基與成分 c 的 NCO 基的莫耳比為 1：2~1：30 的範圍的使用量，使中高分子量多元醇化合物成分 b 與聚異氰酸酯化合物成分 c 於環氧樹脂成分 a 的存在下進行反應，生成胺基甲酸酯預聚物 P，之後以胺基甲酸酯預聚物 P 的 NCO 基與低分子量多元醇化合物成分 d 的 OH 基的莫耳比為 0.9：1~1：0.9 的範圍的方式，添加低分子量多元醇化合物成分 d 並進行聚胺基甲酸酯化反應而獲得，所述聚胺基甲酸酯於兩末端及/或單末端加成有環氧樹脂成分 a，



其中，R、R<sub>1</sub> 分別為 H 或甲基，a 為 0~10 的數。





【第4項】 如申請專利範圍第 3 項所述的環氧樹脂組成物，其中硬化劑 f 為二氰二胺。

【第5項】 一種環氧樹脂硬化物，其特徵在於：使如申請專利範圍第 3 項或第 4 項所述的環氧樹脂組成物硬化而成。