



(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 I522408 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：102139670

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08L101/00 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08G59/50 (2006.01)

C08G59/14 (2006.01)

(71)申請人：財團法人塑膠工業技術發展中心 (中華民國) PLASTICS INDUSTRY
DEVELOPMENT CENTER (TW)

臺中市西屯區工業區三十八路 193 號

(72)發明人：羅國書 LO, KUO SHU (TW)

(74)代理人：何崇民

(56)參考文獻：

TW 446721

US 3375299

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 12 頁

(54)名稱

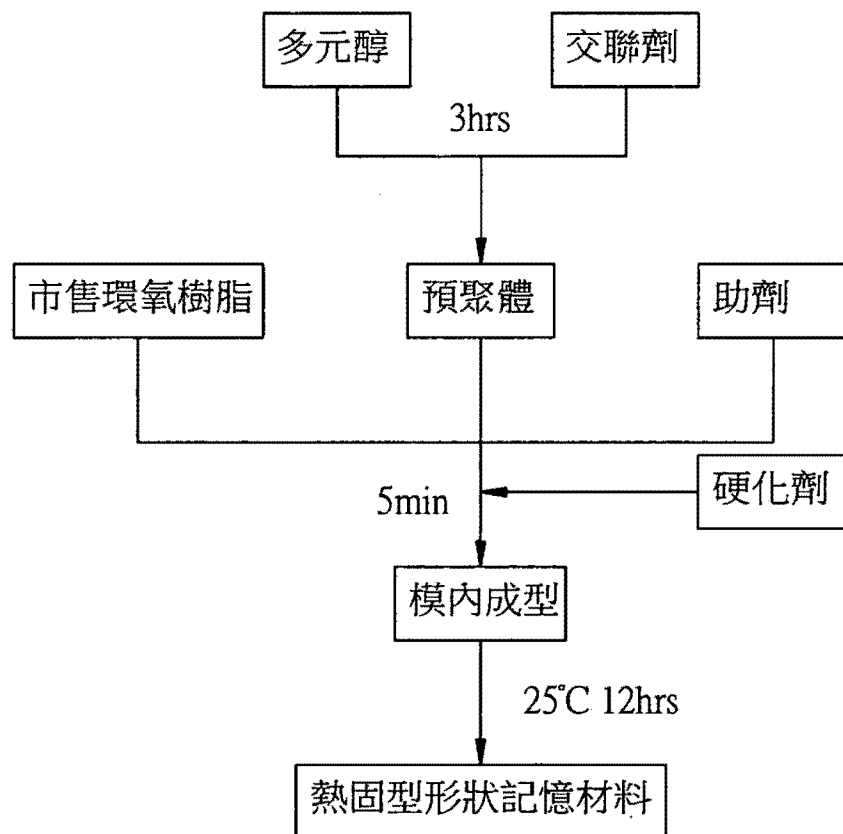
低溫可型變穩態與回復之熱固型樹脂及其應用

LOW TEMPERATURE SHAPE MEMORY THERMAL PLASTIC EPOXY AND PRODUCING
METHOD THERE OF

(57)摘要

本發明提供一種低溫可型變穩態與回復之熱固型樹脂，其包含一基礎材、一硬化材、一改質材及一功能材，該基礎材至少包含環氧樹脂(Epoxy resins/Epoxy/Polyepoxide)；該硬化材會用選用脂肪胺、聚醯胺、芳香族胺；該改質材係選自於由聚酯多元醇、聚醚多元醇、芳香族雙胺、矽化合物的群組，該功能材選自於由三氟化硼、carboxy-teminatedpolybutadiene acrylonitrile(CTBN)、碳酸鈣、色粉及其混合物所組成的群組；本發明可以於設定溫度範圍內，依據使用者需要可隨意形變，並於常溫下可以固定型態。

指定代表圖：



【圖1】



申請日: 102. 10. 31

公告本

IPC分類:

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

低溫可型變穩態與回復之熱固型樹脂及其應用 C08G59/14 (2006.01)

【英文發明名稱】

Low Temperature shape memory Thermal plastic Epoxy and
producing method there of

【中文】

本發明提供一種低溫可型變穩態與回復之熱固型樹脂，其包含一基礎材、一硬化材、一改質材及一功能材，該基礎材至少包含環氧樹脂(Epoxy resins/Epoxy/Polyepoxide)；該硬化材會用選用脂肪胺、聚醯胺、芳香族胺；該改質材係選自於由聚酯多元醇、聚醚多元醇、芳香族雙胺、矽化合物的群組，該功能材選自於由三氟化硼、carboxy-teminatedpolybutadiene acrylonitrile(CTBN)、碳酸鈣、色粉及其混合物所組成的群組；本發明可以於設定溫度範圍內，依據使用者需要可隨意形變，並於常溫下可以固定型態。

【英文】

The present invention is related to a low temperature shape memory thermal plastic Epoxy having a matrix, a harden material, a modifying material and a functional material. The matrix has Epoxy resins/Epoxy/Polyepoxide. The harden material is selected from a group consisted of Fatty Amine, Polyamide and Aromatic Amino Compound. The modifying material is selected from a group consisted of Polyester Polyol, Polyether Polyol, Aromatic Diamine, and Silicon compound. The functional material is selected from a group consisted of Boron Trifluoride, Terminal Carboxyl group, CaCO₃, pigment, and mixture there of. Thus, the present invention provide an Epoxy that is deformable and is

shape memorable under room temperature.

【指定代表圖】 圖1。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 低溫可型變穩態與回復之熱固型樹脂及其應用

【英文發明名稱】 Low Temperature shape memory Thermal plastic Epoxy and producing method there of

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種熱固型材料。

【先前技術】

【0002】 環氧樹脂之全面商業化是在美國開始於1950年代，當初工業上大量使用環氧樹脂之目的在於噴塗電路板及電子零件上。環氧樹脂在硬化過程係分子結構內之環氧基與硬化劑之胺基(-NH₂)或氫氧基(-OH)以化學鍵結合成二度或三度空間之化學結構，致使硬化後之環氧樹脂具有相當好的尺寸安定性及耐化學性。

【0003】 1952年Chang等人發現Au-Cd合金(Shape Memory Alloys, SMA)具備形狀記憶效果後，後續一直都有形狀記憶合金的發展及使用，目前應用價值較高的形狀記憶合金可分為三大類，分別為Ni-Ti合金、Cu基合金及Fe基合金。透過材料的運用，在航太、電子及機械都有其發揮的用途，但此類材料因為價格高昂(可達萬元台幣/公斤)，因此只限定在特殊需求產品上。為了克服智能產品在價格與成本上的負擔，能夠大量製做的形狀記憶高分子(Shape Memory Polymer, SMP)因具備成本、加工及形態變化等優勢，已經有越來越多產品被成

功開發，當中包括聚乙烯基甲基醚(PVME)、聚乙烯醇縮醛(PVA)、1,4-反式聚異戊二烯(TPI)、聚乙烯(PE)、苯乙烯類(PS)及聚氨酯(TPU).....等。

【發明內容】

【0004】 目前形狀記憶材料仍以金屬材料為主，塑膠材料開發較為緩慢，造成此現象發生原因除了乙烯基甲基醚、聚乙烯醇縮醛、1,4-反式聚異戊二烯、聚乙烯、全氟磺酸、環氧樹脂、苯乙烯類、聚酯、降冰烯片、苯乙烯-反式1,4丁二烯共聚物及聚氨酯等材料單價過高外，強度與剛性仍無法與金屬材質相比。而本發明選用熱固型環氧樹脂作為主要材料，不僅材料成本有著顯著降低，在剛性提升上也有著重大突破，使得應用範圍更加廣泛。

【0005】 本發明提供一種低溫可型變熱固型樹脂製造方法，其步驟包含：

【0006】 一多元醇改質材混合一交聯劑形成一預聚體；

【0007】 以一熱固型樹脂與該預聚體及一助劑混合形成一混合主劑；

【0008】 混合一硬化劑至該混合主劑，該硬化劑係選自於由脂肪胺、聚醯胺、芳香族胺及其組合物所組成的群組，產生一流動態之熱固型形狀記憶母料；及

【0009】 將流動態之該熱固型形狀記憶母料以一成形製程製成所需形狀。

【0010】 其中，該成形製程包含一灌注成型、一噴塗成型、一刮塗成型、一含浸成型、一熱壓成型或一樹脂轉換成型。

【0011】 其中，該多元醇改質材係聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚多元醇混合芳香族雙胺、聚醚多元醇混合芳香族雙胺、聚酯多元醇混合芳香族雙胺及矽化合物或是聚醚多元醇混合芳香族雙胺及矽化合物。

【0012】 其中，該熱固型樹脂包含環氧樹脂、不飽和聚酯、多官能酚樹脂是選自雙酚A樹脂、酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、雙酚A酚醛清漆樹脂、酚芳烷樹脂、多官能酚醛清漆樹脂、二環戊二烯酚酚醛清漆樹脂、胺基三嗪酚酚醛清漆樹脂、聚丁二烯酚酚醛清漆樹脂及聯苯型樹脂之一或多者；該助劑選自於由三氟化硼、碳酸鈣、色粉及其混合物所組成的群組。

【0013】 其中，該硬化劑用選用脂肪胺、聚醯胺、芳香族胺，產生一流動態之熱固型形狀記憶母料；該混合主劑之重量百分比含量介於熱固型形狀記憶母料之30~95wt%，該預聚體之混合物之重量百分比含量介於該熱固型形狀記憶母料之2~50wt%，該助劑之重量百分比含量介於0.1~10wt%，形變溫度範圍介於20~120 °C。

【0014】 本發明又提供一種低溫可型變之熱固型樹脂，其係為一混合主劑與一硬化劑混合而成之雙液混合後成形之硬化材料，該混合主劑係包含混合之一熱固型樹脂、一預聚體及一助劑，該預聚體為一多元醇改質材混合一交聯劑形成，該助劑選自於由三氟化硼、碳酸鈣、色粉及其混合物所組成的群組；該硬化劑用選用脂肪胺、聚醯胺或芳香族胺。

【0015】 其中，該熱固型樹脂包含環氧樹脂、不飽和聚酯、多官能酚樹脂是選自雙酚A樹脂、酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、雙酚A酚醛清漆樹脂、酚芳烷樹脂、多官能酚醛清漆樹脂、二環戊二烯酚酚醛清漆樹脂、胺基三嗪酚酚醛清漆樹脂、聚丁二烯酚酚醛清漆樹脂及聯苯型樹脂之一或多者。

【0016】 其中，該混合主劑之重量百分比含量介於熱固型形狀記憶母料之30~95wt%，該預聚體之混合物之重量百分比含量介於該熱固型形狀記憶母料之

2~50%，該助劑（功能材）之重量百分比含量介於0.1~10%，形變溫度範圍介於20~120 °C。

【0017】 本發明再提供一種人體用片狀材料，其為片狀，其為以一低溫可型變之熱固型樹脂所製成，其厚度介於釐米至毫米等級。

【0018】 依據前述說明可知，本發明具備下列特點：

【0019】 1. 本發明為雙液混合硬化材料，可以於設定溫度範圍內，依據使用者需要可隨意形變，並於常溫下可以固定型態，並可以克服一般熱塑型產品無法在市溫下流動的缺點。

【0020】 2. 本發明為一種低溫可型變穩態與回復之熱固型樹脂，本發明可以於設定溫度範圍內，依據使用者需要可隨意形變，並於常溫下可以固定型態。

【0021】 3. 本發明在未完成反應前可在常溫下流動，並可以利用改變交聯劑含量進行形變溫度調控，適用範圍在40~120°C；可使用多種成型方式，不侷限於高溫熱壓或是射出方式進行加工，在大型物件上製作將可節省70%以上的模具費用。

【圖式簡單說明】

【0022】

[圖1]為本發明較佳實施例之製成步驟示意圖。

【實施方式】

【0023】 請參考[圖1]，其為本發明低溫可型變熱固型樹脂製造方法的較佳實施例，其步驟包含：

【0024】 形成預聚體：一多元醇改質材混合一交聯劑形成一預聚體，混合時間約3小時。該多元醇改質材係聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇混合芳香族雙胺、聚醚多元醇混合芳香族雙胺、聚酯多元醇混合芳香族雙胺及矽化合物或是聚醚多元醇混合芳香族雙胺及矽化合物。

【0025】 [產生預聚體之實施例] 將多元醇改質材倒入反應瓶中利用攪拌機低速攪拌，並預先加熱至特定溫度（例如80℃左右），緩慢加入交聯劑，持續攪拌3小時完成反應，形成預聚合體（pre-polymer）。

【0026】 形成混合主劑：以一熱固型樹脂與該預聚體及一助劑混合形成一混合主劑，混合時間約5分鐘，其中該熱固型樹脂包含環氧樹脂(Epoxy resins／Epoxy／Polyepoxide)、不飽和聚酯、多官能酚樹脂是選自雙酚A樹脂、酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、雙酚A酚醛清漆樹脂、酚芳烷樹脂、多官能酚醛清漆樹脂、二環戊二烯酚酚醛清漆樹脂、胺基三嗪酚酚醛清漆樹脂、聚丁二烯酚酚醛清漆樹脂及聯苯型樹脂之一或多者；該助劑（功能材）選自於由三氟化硼、carboxy-teminatedpolybutadiene acrylonitrile(CTBN)、碳酸鈣、色粉及其混合物所組成的群組。

【0027】 [混合主劑之混合製程範例]將熱固型樹脂倒入容器中，利用攪拌機以約1000RPM+/- 10%之轉速進行攪拌，並依序加入預聚合體與其他助劑，持續攪拌5分鐘，產生該混合主劑。

【0028】 混合硬化劑：混合一硬化劑至該混合主劑，該硬化劑用選用脂肪胺、聚醯胺、芳香族胺，產生一流動態之熱固型形狀記憶母料。

【0029】 成形：將流動態之該熱固型形狀記憶母料以一成形製程製成所需形狀，其中，該成形製程可包含一灌注成型、一噴塗成型、一刮塗成型、一含浸成型、一熱壓成型或一樹脂轉換成型。

【0030】 其中，前述的該混合主劑之重量百分比含量介於熱固型形狀記憶母料之30~95wt%，該預聚體之混合物之重量百分比含量介於該熱固型形狀記憶母料之2~50wt%，該助劑（功能材）之重量百分比含量介於0.1~10wt%，形變溫度範圍介於20~120 °C。

【0031】 [實施例]

【0032】 1.將20份多元醇改質材與5份鏈延長劑攪拌混合20分鐘，形成預聚合體。

【0033】 2.將50份環氧樹脂主劑加入預聚合物中攪拌5分鐘，並於期間加入0.5份的消泡劑與0.5份的界面活性劑。

【0034】 3.調配30份的硬化劑，於攪拌狀態下緩慢加入主劑中，持續攪拌3分鐘。

【0035】 4.將攪拌完成的熱固型材料倒入模具中，待硬化完成後形成形狀記憶熱固型材料。

【0036】 在應用方面，本發明提供一種可自動形變之高人體服貼性之片材，並可以與其他材料黏著貼合，其厚度介於釐米至毫米等級。

【0037】 依據前述說明可知，本發明具備下列特點：

【0038】 1. 本發明為雙液混合硬化材料，可以於設定溫度範圍內，依據使用者需要可隨意形變，並於常溫下可以固定型態，並可以克服一般熱塑型產品無法在市溫下流動的缺點。

【0039】 2. 本發明為一種低溫可型變穩態與回復之熱固型樹脂，本發明可以於設定溫度範圍內，依據使用者需要可隨意形變，並於常溫下可以固定型態。

【0040】 3. 本發明在未完成反應前可在常溫下流動，並可以利用改變交聯劑含量進行形變溫度調控，適用範圍在40~120℃；可使用多種成型方式，不侷限於高溫熱壓或是射出方式進行加工，在大型物件上製作將可節省70%以上的模具費用。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種低溫可型變熱固型樹脂製造方法，其步驟包含：

一多元醇改質材混合一交聯劑形成一預聚體；其中：該多元醇改質材是聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇混合芳香族雙胺、聚醚多元醇混合芳香族雙胺、聚酯多元醇混合芳香族雙胺及矽化合物或是聚醚多元醇混合芳香族雙胺及矽化合物，該多元醇改質材及該交聯劑之混合重量百分比比例為4:1；

以一熱固型樹脂與該預聚體及一助劑混合形成一混合主劑；其中，該熱固型樹脂包含環氧樹脂、不飽和聚酯以及多官能酚樹脂；該助劑選自於由三氟化硼、碳酸鈣、色粉及其混合物所組成的群組；該預聚體之重量百分比含量介於該熱固型形狀記憶母料之2~50wt%，該助劑之重量百分比含量介於0.1~10wt%；

混合一硬化劑至該混合主劑，該硬化劑用選用脂肪胺、聚醯胺或芳香族胺，產生一流動態之熱固型形狀記憶母料，該混合主劑及該硬化劑之混合重量百分比比例為5:3；及

將流動態之該熱固型形狀記憶母料以一成形製程製成所需形狀，並具有形變溫度範圍介於20~120 °C。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的低溫可型變熱固型樹脂製造方法，其中，該成形製程包含一灌注成型、一噴塗成型、一刮塗成型、一含浸成型、一熱壓成型或一樹脂轉換成型。

【第3項】 如申請專利範圍第1或2項所述的低溫可型變熱固型樹脂製造方法，該多官能酚樹脂係選自雙酚A樹脂、酚醛清漆樹脂、酚芳烷樹脂或聯苯型樹脂之樹脂。

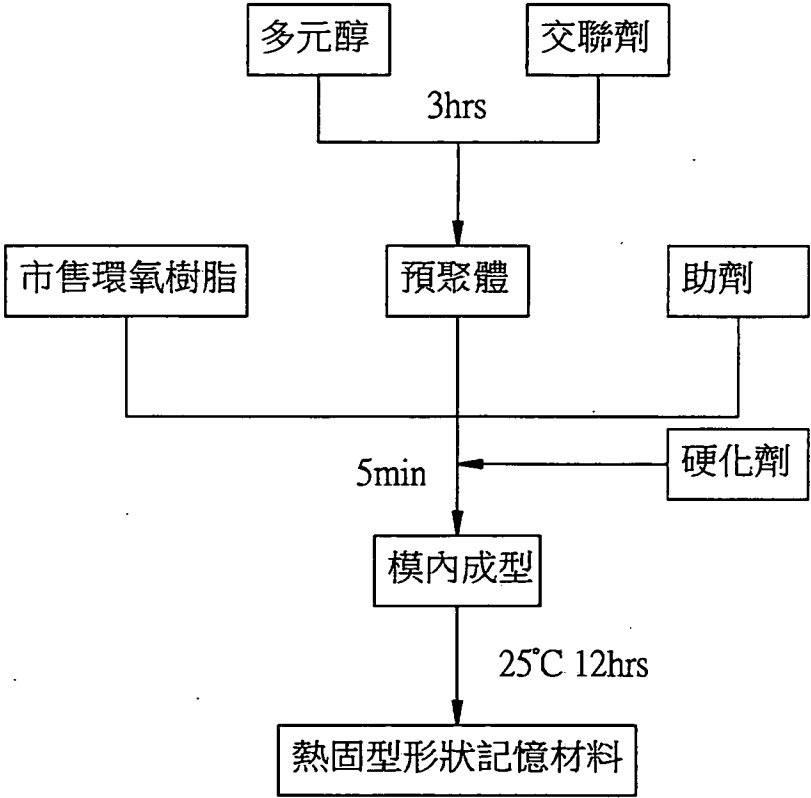
【第4項】一種低溫可型變之熱固型樹脂，其係為一混合主劑與一硬化劑混合而成之雙液混合後成形之硬化材料，該混合主劑及該硬化劑之混合重量百分比比例為5:3，該混合主劑係包含混合之一熱固型樹脂、一預聚體及一助劑，該預聚體為一多元醇改質材混合一交聯劑形成；該多元醇改質材及該交聯劑之混合重量百分比比例為4:1，其中：該多元醇改質材是聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇混合芳香族雙胺、聚醚多元醇混合芳香族雙胺、聚酯多元醇混合芳香族雙胺及矽化合物或是聚醚多元醇混合芳香族雙胺及矽化合物；該熱固型樹脂至少包含環氧樹脂、不飽和聚酯以及多官能酚樹脂；該助劑選自於由三氟化硼、碳酸鈣、色粉及其混合物所組成的群組；該硬化劑用選用脂肪胺、聚醯胺或芳香族胺；該預聚體之重量百分比含量介於該熱固型形狀記憶母料之2~50wt%，該助劑之重量百分比含量介於0.1~10wt%；及該低溫可型變之熱固型樹脂形變溫度範圍介於20~120 °C。

【第5項】如申請專利範圍第4項所述的低溫可型變之熱固型樹脂，該多官能酚樹脂係選自雙酚A樹脂、酚醛清漆樹脂、酚芳烷樹脂或聯苯型樹脂之樹脂。

【第6項】一種人體用片狀材料，其為由申請專利範圍第4或5項所述低溫可型變之熱固型樹脂所製成。

【第7項】如申請專利範圍第6項所述的人體用片狀材料，其厚度介於釐米至毫米等級。

【發明圖式】



【圖1】