



(21) 申請案號：110116730

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 10 日

(51) Int. Cl. :

C08F283/10 (2006.01)

C08K5/3445 (2006.01)

C08K5/3465 (2006.01)

C08K5/55 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

C09D4/02 (2006.01)

C09D163/02 (2006.01)

C09D7/63 (2018.01)

C09J4/02 (2006.01)

C09J163/02 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

(30) 優先權：2020/05/28 歐洲專利局

EP20176983

(71) 申請人：德商漢高股份有限及兩合公司 (德國) HENKEL AG & CO. KGAA (DE)
德國

(72) 發明人：陳純福 CHEN, CHUNFU (CN)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 46 頁

(54) 名稱

基於環氧樹脂的單組分型(1K)組合物

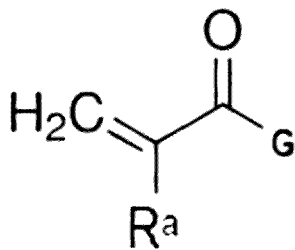
(57) 摘要

本發明係關於一種液體單組分型(1K)組合物，基於該組合物之重量，其包含：

10 至 90 重量%之 a) 至少一種環氧樹脂；

0.5 至 30 重量%之 b) 至少一種選自三級胺之單價陽離子之四取代硼酸鹽之有機硼化合物；

10 至 50 重量%之 c) 至少一種式(VII)之(甲基)丙烯醯胺單體：



(VII)

其中：R^a 係 H 或 Me；G 係選自 -NH₂、-NHR^b 及 -N(R^b)(R^c)；R^b 及 R^c 係獨立地選自 C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₈ 羥基烷基、C₁-C₁₈ 烷基烷氧基(alkalkoxy)、C₆-C₁₈ 芳基及 -(CH₂)_n-N(R^d)(R^e)；

n 係 1 至 4 之整數；及

R^d 及 R^e 係獨立地選自 H 及 C₁-C₆ 烷基；及

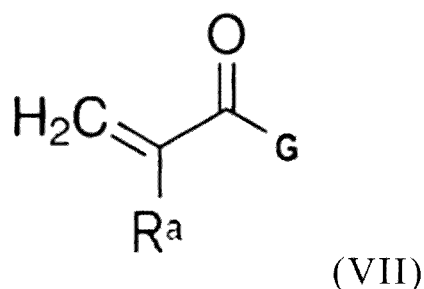
0.05 至 10 重量%之 d) 至少一種自由基引發劑。

The present invention is directed to a liquid one component (1K) composition comprising, based on the weight of the composition:

from 10 to 90 wt.% of a) at least one epoxy resin;

from 0.5 to 30 wt.% of b) at least one organoboron compound selected from tetrasubstituted borate salts of monovalent cations of tertiary amines;

from 10 to 50 wt.% of c) at least one (meth)acrylamide monomer of Formula (VII):



wherein: R^a is H or Me;

G is selected from -NH₂, -NHR^b and -N(R^b)(R^c);

R^b and R^c are independently selected from C₁-C₁₈alkyl, C₁-C₁₈hydroxyalkyl, C₁-C₁₈alkalkoxy, C₆-C₁₈aryl and -(CH₂)_n-N(R^d)(R^e);

n is an integer of from 1 to 4; and,

R^d and R^e are independently selected from H and C₁-C₆alkyl; and,

from 0.05 to 10 wt.% of d) at least one free radical photoinitiator.



202206482

【發明摘要】

【中文發明名稱】

基於環氧樹脂的單組分型(1K)組合物

【英文發明名稱】

ONE COMPONENT (1K) COMPOSITION BASED ON EPOXY RESIN

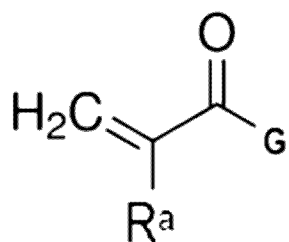
【中文】

本發明係關於一種液體單組分型(1K)組合物，基於該組合物之重量，其包含：

10至90重量%之a)至少一種環氧樹脂；

0.5至30重量%之b)至少一種選自三級胺之單價陽離子之四取代硼酸鹽之有機硼化合物；

10至50重量%之c)至少一種式(VII)之(甲基)丙烯醯胺單體：



(VII)

其中：R^a係H或Me；

G係選自-NH₂、-NHR^b及-N(R^b)(R^c)；

R^b及R^c係獨立地選自C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經基烷基、C₁-C₁₈烷基烷氧基(alkalkoxy)、C₆-C₁₈芳基及-(CH₂)_n-N(R^d)(R^e)；

n係1至4之整數；及

R^d及R^e係獨立地選自H及C₁-C₆烷基；及

0.05至10重量%之d)至少一種自由基光引發劑。

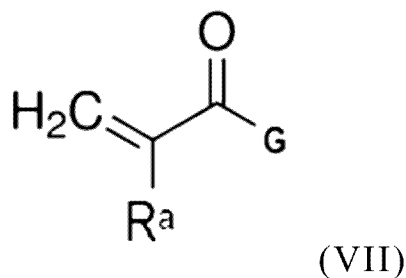
【英文】

The present invention is directed to a liquid one component (1K) composition comprising, based on the weight of the composition:

from 10 to 90 wt.% of a) at least one epoxy resin;

from 0.5 to 30 wt.% of b) at least one organoboron compound selected from tetrasubstituted borate salts of monovalent cations of tertiary amines;

from 10 to 50 wt.% of c) at least one (meth)acrylamide monomer of Formula (VII):



wherein: R^a is H or Me;

G is selected from $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^b$ and $-\text{N}(\text{R}^b)(\text{R}^c)$;

R^b and R^c are independently selected from C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{18} hydroxyalkyl, C_1 - C_{18} alkalkoxy, C_6 - C_{18} aryl and $-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{R}^d)(\text{R}^e)$;

n is an integer of from 1 to 4; and,

R^d and R^e are independently selected from H and C_1 - C_6 alkyl; and,

from 0.05 to 10 wt.% of d) at least one free radical photoinitiator.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

基於環氧樹脂的單組分型(1K)組合物

【英文發明名稱】

ONE COMPONENT (1K) COMPOSITION BASED ON EPOXY RESIN

【技術領域】

【0001】 本發明係關於基於環氧樹脂之單組分型(1K)組合物。更特定言之，本發明係關於可固化、液體單組分型(1K)組合物，其包含環氧樹脂、有機硼酸酯化合物、(甲基)丙烯酸醯胺單體及自由基光引發劑。

【先前技術】

【0002】 已發現環氧樹脂之應用範圍廣泛，主要基於樹脂、修飾劑及交聯劑(或固化劑)之特定選擇可容許定制固化環氧樹脂之性質以達成特定性能特性。

【0003】 公認用途廣泛，適當地，固化環氧樹脂亦具有複數個其他屬性，尤其包括：極佳耐化學性(特別對鹼性環境)；高拉伸及壓縮強度；高疲勞強度；一經固化即較低之收縮率；及電絕緣性質及其一經老化或環境曝露之保持率。

【0004】 環氧樹脂之已知用途在於可光化學及熱固化之所謂之「雙固化」或混合樹脂系統。出現通常基於環氧樹脂與(甲基)丙烯酸酯樹脂、(甲基)丙烯酸酯化雙馬來醯亞胺(BMI)樹脂或(甲基)丙烯酸酯化胺甲酸乙酯樹脂之組合之此等系統，因為組合物之光化學固化本身可不適用於某些基板之塗層或某些組件之黏著或密封：區域可存在於基板內或在經受受限

於不曝露於光之組件之間。在混合樹脂系統中，曝露於光之一小部分可固化組合物可光化學固化(例如使用紫外光)，以於所需之容許限內固定待黏著、密封或塗層之組件；然後將配置於陰影區域中之可固化組合物之殘餘部分熱處理以完成固化過程。

【0005】 本發明涉及基於含有環氧樹脂之單組分型(1K)組合物之雙固化系統的開發。由於將環氧樹脂及硬化劑或固化劑包裝在一起之事實，因此該單組分型(1K)組合物必須顯示潛在固化：固化無法在儲存及運輸之一般條件下開始，而相反，必須延遲直至使該組合物曝露於特定固化條件(諸如高溫或照射)。

【0006】 根據一種習知方法，單組分型(1K)環氧組合物可包含固體固化劑於環氧樹脂中之懸浮液，該等固化劑由於其等於環氧基質中之低溶解度而具有潛力。此方法之實例尤其記錄於以下中：美國專利第3,519,576號；美國專利第3,520,905號；及美國專利第4,866,133號。複數種基於環氧-雙氰胺之單組分型組合物已商業化：例如，WO2014/165423 (Air Products and Chemicals Inc.)描述包含以下之單組分型組合物：至少一種三級胺鹽，該鹽係至少一種羧酸與至少一種選自由以下組成之群之三級胺的產物：N-羥乙基哌啶、N-羥乙基嗎啉、1,4-雙(2-羥乙基)哌嗪、1-乙基哌啶、N,N-二甲基環己烷及二甲基乙醇胺；至少一種環氧樹脂；及至少一種雙氰胺。

【0007】 問題在於，基於使用此等固體、顆粒硬化劑之系統易具有高黏度及相對較長之固化時間之限制。此外，該等顆粒硬化劑於該等組合物內之任何不均勻分佈可在形成之產品中導致未固化區域：當然，此對使用者已選擇以明確用於消除塗料、黏著劑或密封劑中未固化區域之混合系

統而言係極其有害的。

【0008】 用於環氧樹脂之固體、顆粒硬化劑之此等已確定問題已導致許多作者尋求均化固化劑於單組分型組合物中之分佈。例如，日本專利公開之公開案第2004-27159號描述一種單組分型環氧樹脂組合物，其中液體苯酚樹脂主要用作與固體潛在固化劑組合之固化劑：儘管據稱此組合物提供極佳儲存穩定性，但使用液體苯酚樹脂作為主要固化劑降低固化樹脂之物理強度。

【0009】 其他作者已試圖溶解雙氰胺，在此方面中可注意：美國專利第4,859,761號；美國專利第4,621,128號；美國專利第3,420,794號；及EP2180012A1。

【0010】 代替採用顆粒硬化劑，已認為化學阻斷係減緩用於環氧樹脂之固化劑之潛勢之替代方法。其一實例可參見US2007149727 (Okuhira 等人)，其中經修飾之胺顯示低固化效率，因為交聯取決於亞胺基之水解以產生胺。此外，EP 2999730 A (Inst. für Textil und Faserforschung Dekendorf Deutsche)描述受保護之N-雜環碳烯，當在惰性條件下儲存時，其等在室溫下穩定數天。然而，受保護功能(諸如彼等例示者)之開發可為複雜且不經濟的。此外，此等引文不揭示此等潛在硬化劑於混合樹脂系統內之用途。

【0011】 本發明人認為此項技術中仍需開發穩定之基於環氧樹脂之單組分型(1K)液體組合物，其提供良好可加工性及經濟製造之組合且進一步提供在雙固化系統中之有效效用。

【發明內容】

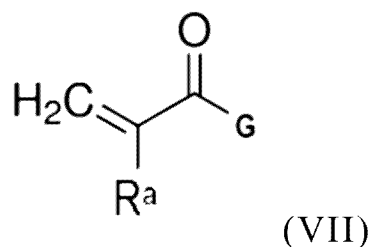
【0012】 根據本發明之第一態樣，提供一種液體單組分型(1K)組合

物，基於該組合物之重量，其包含：

10至90重量%之a)至少一種環氧樹脂；

0.5至30重量%之b)至少一種選自三級胺之單價陽離子之四取代硼酸鹽之有機硼化合物；

10至50重量%之c)至少一種式(VII)之(甲基)丙烯醯胺單體：



其中：R^a係H或Me；

G係選自-NH₂、-NHR^b及-N(R^b)(R^c)；

R^b及R^c係獨立地選自C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經基烷基、C₁-C₁₈烷基烷氧基、C₆-C₁₈芳基及-(CH₂)_n-N(R^d)(R^e)；

n係1至4之整數；及

R^d及R^e係獨立地選自H及C₁-C₆烷基；及

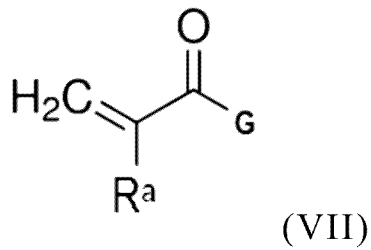
0.05至10重量%之d)至少一種自由基光引發劑。

【0013】 在重要實施例中，基於組合物之重量，該液體單組分型(1K)組合物包含：

20至80重量%，較佳30至70重量%之a)至少一種環氧樹脂；

1至25重量%，較佳5至15重量%之b)至少一種選自三級胺之單價陽離子之四取代硼酸鹽之有機硼化合物；

15至45重量%，較佳25至40重量%之c)至少一種式(VII)之(甲基)丙烯醯胺單體：



其中：R^a係H或Me；

G係選自-NH₂、-NHR^b及-N(R^b)(R^c)；

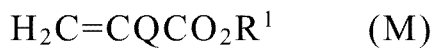
R^b及R^c係獨立地選自C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經基烷基、C₁-C₁₈烷基烷氧基、C₆-C₁₈芳基及-(CH₂)_n-N(R^d)(R^e)；

n係1至4之整數；及

R^d及R^e係獨立地選自H及C₁-C₆烷基；

0.1至5重量%，較佳0.1至2.5重量%之d)至少一種自由基光引發劑。

0至15重量%，較佳0至10重量%之e1)至少一種由式M表示之(甲基)丙烯酸酯單體：



其中：Q係氫、鹵素或C₁-C₄烷基；及

R¹係選自C₁-C₃₀烷基、C₃-C₃₀環烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₁₂炔基、C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈烷芳基及C₇-C₁₈芳烷基。

0至10重量%，較佳0至5重量%之e2)至少一種(甲基)丙烯酸酯官能化寡聚物，該等寡聚物不具有環氧基團。

【0014】 如上文定義之液體組合物在室溫下顯示有利之儲存穩定性。此外，如上文定義之液體組合物在室溫下可有利地具有低黏度但在照射下在高溫下於切實可行之持續時間內可完全固化。由於本發明組合物之混合照射及熱固化，因此當使用基於光固性(甲基)丙烯酸酯之組合物時，該組合物不遭遇經歷之陰影固化不良之問題。

【0015】 在液體組合物之某些例示性實施例中，部分a)包含至少一種選自以下之環氧樹脂：多元醇及多元酚之縮水甘油醚；聚羧酸之縮水甘油酯；及環氧化聚乙烯不飽和烴、酯、醚及醯胺。獨立於或附加於此等較佳環氧樹脂，該液體組合物之部分a)可理想地包含含有環氧官能基之聚合物，其具有環氧及(甲基)丙烯酸酯官能基兩者。在液體組合物之部分a)中可提及以下之組合：多元醇或多元酚之縮水甘油醚；及含有環氧官能基之聚合物，其具有環氧及(甲基)丙烯酸酯官能基兩者。

【0016】 理想地，鹽b)之陰離子係肆(C₁-C₆烷基)硼酸根、四苯基硼酸根或經取代之四苯基硼酸根陰離子；可提及較佳係四苯基硼酸根。儘管該鹽b)之單價陽離子可為四烷基銨離子，但該陽離子較佳係雜環部分，其可為單環、雙環或多環，其中帶電氮原子係雜脂族或雜芳族環系統之部分。因此，在一特定實施例中，該組合物之部分b)包含環脒鎗四取代硼酸鹽及/或咪唑鎗四取代硼酸鹽。例如，已獲得良好結果，其中部分c)包含至少一種選自由以下組成之群之鹽：四苯基硼酸咪唑鎗；四苯基硼酸甲基咪唑鎗；四苯基硼酸2-乙基-4-甲基咪唑鎗；四苯基硼酸2-乙基-1,4-二甲基咪唑鎗；四苯基硼酸8-苯甲基-1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯；四苯基硼酸1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯鎗；及四苯基硼酸1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-壬-5-烯。

【0017】 根據本發明之第二態樣，提供一種固化產品，其獲自如上文中及隨附申請專利範圍中定義之液體單組分型(1K)組合物。本發明之固化產品不顯示有害之固化收縮。

【0018】 本發明亦提供如上文中及隨附申請專利範圍中定義之固化反應產物之用途，其用作塗料、密封劑或黏著劑。

【0019】

定義

如本文中使用的，除非內文另有明確規定，否則單數形式「一」、「一個」及「該」包括複數個參考物。

【0020】 如本文中使用的術語「包含(*comprising*、*comprises*及*comprised of*)」係與「包括(*including*、*includes*)」、「含有(*containing*或*contains*)」同義，且為包括性或開放性的且不排除另外、未列舉之成員、元素或方法步驟。

【0021】 如本文中使用的，術語「由.....組成」排除未規定之任何元素、成分、成員或方法步驟。

【0022】 當以範圍、較佳範圍、上限值、下限值或較佳上限值及臨限值之形式表示量、濃度、尺寸及其他參數時，應瞭解，本文亦明確揭示可藉由組合任何上限值或較佳值與任何下限值或較佳值獲得之任何範圍，不考慮內文中是否明確提及該等獲得之範圍。

【0023】 此外，根據標準瞭解，表示為「自0」之重量範圍明確包括0重量%：由該範圍定義之成分可存在或不存在於組合物中。

【0024】 本文中頻繁使用措辭「較佳」、「較佳地」、「理想地」及「特別」以係指在某些情況下，本發明之實施例可提供特定利益。然而，一或多個較佳、較佳之、所需之或特定實施例之敘述不暗示其他實施例無用且無意自本發明之範圍排除彼等其他實施例。

【0025】 如整個本申請案中使用的，在寬容意義上使用之措辭「可」旨在具有可能性，而非在強制意義上使用。

【0026】 如本文中使用的，室溫係23°C加或減2°C。

【0027】如本文中使用的術語「單官能」係指具有一個可聚合部分。如本文中使用的術語「多官能」係指具有多於一個可聚合部分。

【0028】如本文中使用的術語，與化學符號中常見的一樣，術語「當量 (eq.)」係關於反應中存在之反應性基團之相對數量。

【0029】如本文中使用的術語「當量」係指分子量除以相關函數之數量。因此，「環氧當量」(EEW)意謂含有一個當量之環氧之樹脂的重量(以公克計)。

【0030】如本文中使用的術語「環氧化物」表示藉由存在至少一個環醚基表徵之化合物，即其中醚氧原子結合至兩個相鄰碳原子藉此形成環形結構者。該術語意欲包含單環氧化合物、聚環氧化合物(具有兩個或更多個環氧基團)及環氧化物封端之預聚物。術語「單環氧化合物」意欲表示具有一個環氧基團之環氧化合物。術語「聚環氧化合物」意欲表示具有至少兩個環氧基團之環氧化合物。術語「二環氧化合物」意欲表示具有兩個環氧基團之環氧化合物。

【0031】環氧化物可未經取代但亦可經惰性取代。例示性惰性取代基包括氯、溴、氟及苯基。

【0032】如本文中使用的術語「(甲基)丙烯酸基」係指「丙烯酸基」及/或「甲基丙烯酸基」之簡寫術語。因此，術語「(甲基)丙烯醯胺」統稱為丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺。

【0033】如本文中使用的術語「 C_1-C_n 烷基」係指含有1至n個碳原子之單價基團，其係烷烴基團且包括直鏈及分支鏈有機基團。因此，「 C_1-C_{30} 烷基」係指含有1至30個碳原子之單價基團，其係烷烴基團且包括直鏈及分支鏈有機基團。烷基之實例包括(但不限於)：甲基；乙基；丙基；異丙

基；正丁基；異丁基；二級丁基；三級丁基；正戊基；正己基；正庚基；及2-乙基己基。在本發明中，此等烷基可未經取代或可經一或多個諸如以下之取代基取代：鹵基、硝基、氰基、醯胺基、胺基、磺醯基、亞磺醯基、氫硫基、亞砒、脲、硫脲、胺磺醯基、磺醯胺及羥基。在適用之情況下，本說明書中將指示較佳為給定取代基。然而，一般而言，應注意，較佳為含有1至18個碳原子之未經取代之烷基(C₁-C₁₈烷基)，例如含有1至12個碳原子(C₁-C₁₂烷基)或1至6個碳原子(C₁-C₆烷基)之未經取代之烷基。

【0034】 如本文中使用的術語「C₁-C₁₈羥基烷基」係指具有1至18個碳原子之HO-(烷基)，其中該取代基之結合點係經由氧原子且該烷基係如上文定義。

【0035】 「烷氧基」係指由-OA表示之單價基團，其中A係烷基；其非限制性實例係甲氧基、乙氧基及異丙氧基。如本文中使用的術語「C₁-C₁₈烷基烷氧基」係指具有如上文定義之烷氧基取代基且其中該部分(烷基-O-烷基)包含總計1至18個碳原子之烷基；此等基團包括甲氧基甲基(-CH₂OCH₃)、2-甲氧基乙基(-CH₂CH₂OCH₃)及2-乙氧基乙基。

【0036】 如本文中使用的術語「C₂-C₄伸烷基」定義為具有2至4個碳原子之飽和、二價烴基。

【0037】 應瞭解，術語「C₃-C₃₀環烷基」意謂具有3至30個碳原子之視需要經取代之飽和、單環、雙環或三環烴基。一般而言，應注意較佳為含有3至18個碳原子之環烷基(C₃-C₁₈環烷基)。環烷基之實例包括：環丙基；環丁基；環戊基；環己基；環庚基；環辛基；金剛烷；及降冰片烷。

【0038】 如本文中使用的，單獨或作為「芳烷基」中之較大部分之部

分使用之「C₆-C₁₈芳基」係指視需要經取代之單環、雙環及三環環系統，其中該單環環系統為芳族，或在雙環或三環環系統中，該等環中之至少一者為芳族。該等雙環及三環環系統包括苯并稠合之2至3員碳環。例示性芳基包括：苯基；(C₁-C₄)烷基苯基，諸如甲苯基及乙基苯基；茛基；萘基、四氫萘基、四氫茛基；四氫蔥基；及蔥基。且可注意較佳為苯基。

【0039】如本文中使用的，「C₂-C₂₀烯基」係指具有2至20個碳原子及至少一個烯屬不飽和單元之烴基。該烯基可為直鏈、分支鏈或環形的且可視需要經取代。如一般技術者知曉，術語「烯基」亦包含具有「順式」及「反式」構型之，或者，「E」及「Z」構型之基團。然而，一般而言，應注意較佳為含有2至10 (C₂₋₁₀)或2至8 (C₂₋₈)個碳原子之未經取代之烯基。該等C₂-C₁₂烯基之實例包括(但不限於)：-CH=CH₂；-CH=CHCH₃；-CH₂CH=CH₂；-C(=CH₂)(CH₃)；-CH=CHCH₂CH₃；-CH₂CH=CHCH₃；-CH₂CH₂CH=CH₂；-CH=C(CH₃)₂；-CH₂C(=CH₂)(CH₃)；-C(=CH₂)CH₂CH₃；-C(CH₃)=CHCH₃；-C(CH₃)CH=CH₂；-CH=CHCH₂CH₂CH₃；-CH₂CH=CHCH₂CH₃；-CH₂CH₂CH=CHCH₃；-CH₂CH₂CH₂CH=CH₂；-C(=CH₂)CH₂CH₂CH₃；-C(CH₃)=CHCH₂CH₃；-CH(CH₃)CH=CHCH₃；-CH(CH₃)CH₂CH=CH₂；-CH₂CH=C(CH₃)₂；1-環戊-1-烯基；1-環戊-2-烯基；1-環戊-3-烯基；1-環己-1-烯基；1-環己-2-烯基；及1-環己基-3-烯基。

【0040】如本文中使用的，「烷基芳基」係指烷基取代之芳基及「經取代之烷基芳基」係指進一步攜載一或多個如上文闡述之取代基之烷基芳基。此外，如本文中使用的「芳烷基」意謂經如上文定義之芳基取代之烷基。

【0041】如本文中使用的術語「雜」係指含有一或多個雜原子(諸如N、O、Si及S)之基團或部分。因此，例如「雜環」係指具有(例如) N、O、Si或S作為該環結構之部分之環形基團。「雜烷基」及「雜環烷基」部分分別係含有N、O、Si或S作為其等結構之部分之如上文中定義之烷基及環烷基。

【0042】如本文中使用的，除非另有明確規定，否則術語「催化量」意謂相對於反應物之觸媒之亞化學計量。

【0043】如本文中採用，「一級胺基」係指結合至有機基團之NH₂基團，及「二級胺基」係指結合至兩個有機基團之NH基團，兩個有機基團亦可共同為環之部分。因此，術語「三級胺」係指氮原子未結合至氫原子之含氮部分。在使用之情況下，術語「胺氫」係指一級及二級胺基之氫原子。

【0044】如本文中使用的術語「光引發劑」表示可由載能活化光束(諸如電磁輻射)，例如一經其照射即可活化之化合物。該術語意欲包含光酸發生器及光鹼發生器兩者。具體言之，術語「光酸發生器」係指一經曝露於光化輻射即產生用於催化酸硬化樹脂系統之酸之化合物或聚合物。術語「光鹼發生器」意謂當曝露於合適之輻射時產生一或多種鹼之任何材料。

【0045】本文中使用的術語「路易士酸」表示可藉由與來自第二分子或離子之兩個電子形成共價鍵而與另一分子或離子組合之任何分子或離子，通常稱為親電子劑；因此，路易士酸係電子受體。

【0046】本說明書中提及之分子量可以凝膠滲透層析術(GPC)使用聚苯乙烯校準標準量測，諸如根據ASTM 3536進行。

【0047】如本文中使用的「無水」意謂相關組合物或反應混合物包括少於0.25重量%水。例如該組合物可含有少於0.1重量%水或完全不含水。

【0048】除非另有規定，否則本文描述之塗料組合物之黏度係使用Brookfield黏度計(型號RVT)在23°C及50%相對濕度(RH)之標準條件下量測。該黏度計係使用已知黏度在5,000 cps至50,000 cps之範圍內變化之聚矽氧油校準。一組結合至該黏度計之RV錠子用於校準。該等塗料組合物之量測係使用6號錠子以每分鐘20轉之速度進行1分鐘直至該黏度計平衡。然後使用該校準計算對應於平衡讀數之黏度。

【實施方式】

【0049】

a) 環氧化合物

基於組合物之重量，本發明之組合物包含10至90重量%，較佳20至80重量%之量之環氧樹脂a)。例如，基於該組合物之重量，本發明之組合物可含有25至75重量%或30至70重量%之該等環氧樹脂a)。

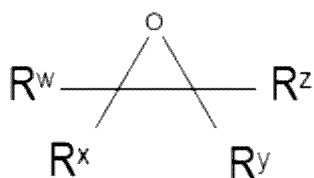
【0050】如本文中使用的環氧樹脂可包括單官能環氧樹脂、多官能或聚官能環氧樹脂，及其組合。該等環氧樹脂可為純化合物但同樣可為環氧官能化合物之混合物，包括每分子具有不同數量環氧基團之化合物之混合物。環氧樹脂可為飽和或不飽和、脂族、脂環族、芳族或雜環且可經取代。此外，該環氧樹脂亦可為單體或聚合的。

【0051】無意限制本發明，說明性單環氧化合物包括：環氧烷；環氧取代之脂環族烴，諸如環氧環己烷、乙烯基環己烯單氧化物、(+)-順式-環氧檸檬烷、(+)-順式、反式-環氧檸檬烷、(-)-順式、反式-環氧檸檬烷、

環氧環辛烷、環氧環十二烷及 α -環氧蒎烷；環氧取代之芳族烴；一元醇或酚之單環氧取代之烷基醚，諸如脂族、脂環族及芳族醇之縮水甘油醚；單羧酸之單環氧取代之烷基酯，諸如脂族、脂環族及芳族單羧酸之縮水甘油酯；聚羧酸之單環氧取代之烷基酯，其中其他羧基用烷醇酯化；環氧取代之單羧酸之烷基及烯基酯；多元醇之環氧烷基醚，其中其他OH基團用羧酸或醇酯化或醚化；及多元醇及環氧單羧酸之單酯，其中其他OH基團用羧酸或醇酯化或醚化。

【0052】以實例說明之，下列縮水甘油醚可提及為特別適用於本文中之單環氧化合物：甲基縮水甘油醚；乙基縮水甘油醚；丙基縮水甘油醚；丁基縮水甘油醚；戊基縮水甘油醚；己基縮水甘油醚；環己基縮水甘油醚；辛基縮水甘油醚；2-乙基己基縮水甘油醚；烯丙基縮水甘油醚；苯甲基縮水甘油醚；苯基縮水甘油醚；4-三級丁基苯基縮水甘油醚；1-萘基縮水甘油醚；2-萘基縮水甘油醚；2-氯苯基縮水甘油醚；4-氯苯基縮水甘油醚；4-溴苯基縮水甘油醚；2,4,6-三氯苯基縮水甘油醚；2,4,6-三溴苯基縮水甘油醚；五氟苯基縮水甘油醚；鄰甲苯基縮水甘油醚；間甲苯基縮水甘油醚；及對甲苯基縮水甘油醚。

【0053】在一重要實施例中，單環氧化合物符合下文中式(I)：



(I)

其中：R^w、R^x、R^y及R^z可為相同或不同且獨立地選自氫、鹵素原子、C₁-C₈烷基、C₃至C₁₀環烷基、C₂-C₁₂烯基、C₆-C₁₈芳基或C₇-C₁₈芳烷基，條件為R^y及R^z中之至少一者不為氫。

【0054】較佳， R^w 、 R^x 及 R^y 係氫及 R^z 係苯基或 C_1 - C_8 烷基，且更佳， C_1 - C_4 烷基。

【0055】考慮到此實施例，例示性單環氧化物包括：環氧乙烷；1,2-環氧丙烷(環氧丙烷)；1,2-環氧丁烷；順式-2,3-環氧丁烷；反式-2,3-環氧丁烷；1,2-環氧戊烷；1,2-環氧己烷；1,2-環氧庚烷；環癸烷；丁二烯氧化物；異戊二烯氧化物；及氧化苯乙烯。

【0056】在本發明中，提及使用至少一種選自由以下組成之群之單環氧化合物：環氧乙烷；環氧丙烷；環氧環己烷；(+)-順式-環氧檸檬烷；(+)-順式、反式-環氧檸檬烷；(-)-順式、反式-環氧檸檬烷；環氧環辛烷；及環氧環十二烷。

【0057】同樣，無意限制本發明，合適之聚環氧化合物可為液體或於溶劑中之溶液。此外，此等聚環氧化合物應具有100至700 g/當量，例如120至320 g/當量之環氧化物當量。且一般而言，具有小於500 g/當量或甚至小於400 g/當量之環氧化物當量之二環氧化合物較佳；此主要自成本之角度來看，因為在其等生產中，較低分子量之環氧樹脂在純化中需更有限之處理。

【0058】作為可在本發明中聚合之聚環氧化合物之類型或組之實例，可提及：多元醇及多元酚之縮水甘油醚；聚羧酸之縮水甘油酯；及環氧化聚乙烯不飽和烴、酯、醚及醯胺。

【0059】合適之二縮水甘油醚化合物在性質上可為芳族、脂族或脂環族的，且因此，可衍生自二元酚及二元醇。且此等二縮水甘油醚之有用類別係：脂族及脂環族二醇之二縮水甘油醚，諸如1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,12-十二烷二醇、環戊二醇及環己二醇；

基於雙酚A之二縮水甘油醚；雙酚F二縮水甘油醚；基於聚烷二醇之二縮水甘油醚，特定言之聚丙二醇二縮水甘油醚；及基於聚碳酸酯二醇之縮水甘油醚。

【0060】 其他說明性聚環氧化合物包括(但不限於)：甘油聚縮水甘油醚；三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚；新戊四醇聚縮水甘油醚；二甘油聚縮水甘油醚；聚甘油聚縮水甘油醚；及山梨醇聚縮水甘油醚。

【0061】 可用於本發明中之聚羧酸之縮水甘油酯係衍生自聚羧酸，其等含有至少兩個羧酸基團且無其他與環氧基團反應之基團。該等聚羧酸可為脂族、脂環族、芳族及雜環的。該等較佳聚羧酸係彼等每個羧酸基團含有不超過18個碳原子者，該羧酸基團之合適實例包括(但不限於)：草酸；癸二酸；己二酸；琥珀酸；庚二酸；辛二酸；戊二酸；不飽和脂肪酸之二聚體及三聚體酸，諸如亞麻籽脂肪酸之二聚體及三聚體酸；鄰苯二甲酸；間苯二甲酸；對苯二甲酸；偏苯三甲酸；均苯三甲酸；伸苯基-二乙酸；氯橋酸；六氫鄰苯二甲酸，特定言之六氫鄰苯二甲酸(1,2-環己烷二羧酸)；聯苯甲酸；萘二甲酸；二元酸及脂族多元醇之多元酸封端之酯；(甲基)丙烯酸之聚合物及共聚物；及巴豆酸。

【0062】 亦可提及之其他合適二環氧化物包括：雙不飽和脂肪酸C₁-C₁₈烷基酯之二環氧化物；二環氧丁烷；聚丁二烯二縮水甘油醚；乙烯基環己烯二環氧化物；及二環氧檸檬烷。

【0063】 且高度較佳之聚環氧化合物之實例包括：雙酚A環氧樹脂，諸如DER™ 331、DER™ 332、DER™ 383、JER™ 828及Epotec YD 128；雙酚F環氧樹脂，諸如DER™ 354；雙酚A/F環氧樹脂摻合物，諸如DER™ 353；脂族縮水甘油醚，諸如DER™ 736；聚丙二醇二縮水甘

油醚，諸如DER™ 732；固體雙酚A環氧樹脂，諸如DER™ 661及DER™ 664 UE；雙酚A固體環氧樹脂之溶液，諸如DER™ 671-X75；環氧酚醛樹脂，諸如DEN™ 438；溴化環氧樹脂，諸如DER™ 542；蓖麻油三縮水甘油醚，諸如ERISYS™ GE-35H；聚甘油-3-聚縮水甘油醚，諸如ERISYS™ GE-38；山梨醇縮水甘油醚，諸如ERISYS™ GE-60；及雙(2,3-環氧丙基)環己烷-1,2-二羧酸酯，以Lapox Arch-11獲得。

【0064】 為完整起見，本發明意欲包含使用含有環氧官能基之聚合物，其中該聚合物具有環氧及(甲基)丙烯酸酯官能基兩者。此等多官能環氧(甲基)丙烯酸酯化合物習知藉由將(甲基)丙烯酸添加至多官能環氧化合物中存在之環氧基團獲得。例如，一種具有兩種類型之官能基之此樹脂描述於美國專利第4,751,138號(Tumey等人)中。商業實例係聚合物HCT-1，部分丙烯酸酯化雙酚A環氧樹脂(CAS編號55127-80-5)。

【0065】 儘管不表示一較佳實施例，但本發明不排除進一步包含一或多種選自由以下組成之群之環形單體之可固化組合物：氧雜環丁烷；環形碳酸酯；環形酸酐；及內酯。以下引文之揭示內容可有利於揭示合適之環形碳酸酯官能化合物：美國專利第3,535,342號；美國專利第4,835,289號；美國專利第4,892,954號；英國專利第GB-A-1,485,925號；及EP-A-0 119 840。然而，基於該等環氧化合物之總重量，此等環形共聚單體應組成小於20重量%，較佳小於10重量%或小於5重量%。

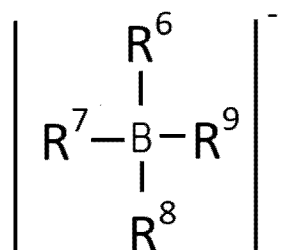
【0066】

b) 有機硼化合物

本發明之組合物包含**b)**至少一種如本文中下文定義之有機硼化合物。更特定言之，基於該組合物之重量，本發明之組合物包含0.5至30重

量%，較佳1至25重量%之b)至少一種如本文中下文定義之有機硼化合物。例如，基於該組合物之重量，本發明之組合物可含有5至20重量%或5至15重量%之b)該至少一種有機硼化合物。

【0067】 至少一種有機硼化合物係選自三級胺之單價陽離子之四取代硼酸鹽。其四取代硼酸根陰離子可由通式(II)表示：

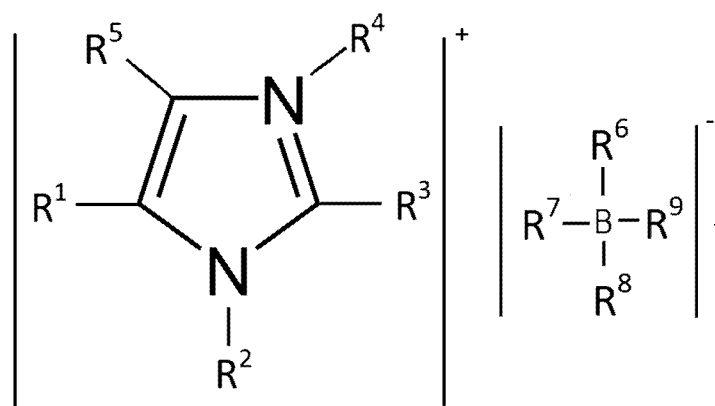


(II)

R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 係獨立地選自 C_1 - C_6 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基及 C_7 - C_{24} 烷基芳基。儘管單價陽離子可為四烷基銨離子，但該陽離子較佳係雜環部分，其可為單環、雙環或多環，其中帶電氮原子係雜脂族或雜芳族環系統之部分。

【0068】 其中可衍生單價陽離子之雜環三級胺之實例包括：吡啶類，諸如甲吡啶(甲基吡啶)、異喹啉、喹啉(1-苯并吡啶)、N,N-二甲基-4-胺基吡啶、聯吡啶及2,6-二甲基吡啶；咪唑類；吡唑類，諸如吡唑及1,4-二甲基吡唑；嗎啉類，諸如4-(2-羥乙基)嗎啉、N-乙基嗎啉、N-甲基嗎啉及2,2'-二嗎啉二乙醚；哌嗪類，諸如1-(2-羥乙基)哌嗪及N,N-二甲基哌嗪；哌啶類，諸如N-(2-羥乙基)哌啶、N-乙基哌啶、N-丙基哌啶、N-丁基哌啶、N-己基哌啶、N-環己基哌啶及N-辛基哌啶；吡咯啶類，諸如N-丁基吡咯啶及N-辛基吡咯啶；及環脒類。其他例示性雜環胺類包括六亞甲基四胺、六仲乙基四胺及六丙基四胺。然而，可提及較佳為環脒鎘及咪唑鎘陽離子。

【0069】在第一實施例中，組合物之此部分之有機硼化合物由以下通式(III)表示：



其中：R¹、R²、R³、R⁴及R⁵係獨立地選自氫、C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基、C₃-C₁₈環烷基、C₂-C₂₀烯基、-C(O)R^q、-C(O)OH、-CN及-NO₂；

R^q係C₁-C₆烷基；及

R⁶、R⁷、R⁸及R⁹係獨立地選自C₁-C₆烷基、C₆-C₁₈芳基及C₇-C₂₄烷基芳基。

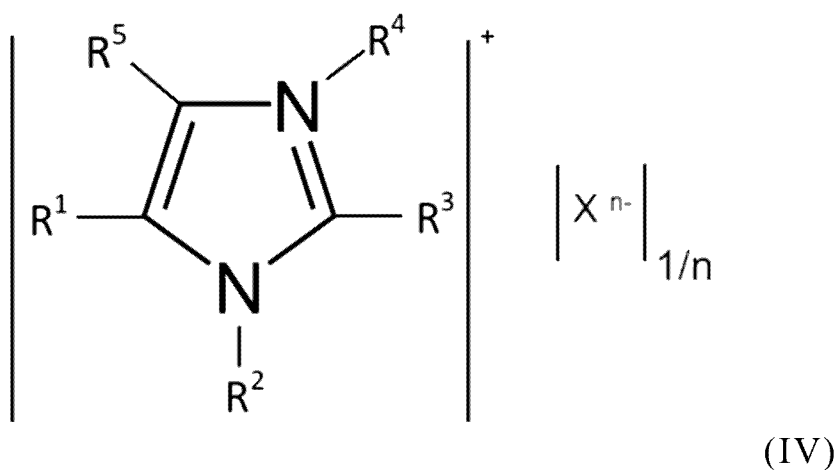
【0070】較佳地，R¹、R²、R³、R⁴及R⁵係獨立地選自氫、C₁-C₁₂烷基、C₆-C₁₈芳基、C₃-C₁₂環烷基、C₂-C₆烯基、-CO₂H、-CN及-NO₂。作為針對咪唑部分之優先聲明之替代或補充，硼酸酯部分中R⁶、R⁷、R⁸及R⁹中之至少三者係相同的。更佳地，R⁶、R⁷、R⁸及R⁹全部相同且選自C₁-C₆烷基及苯基。應注意特別較佳為四苯基硼酸根陰離子。

【0071】可單獨或混合使用之根據式(III)之例示性化合物包括(但不限於)：四苯基硼酸咪唑鎊；四苯基硼酸甲基咪唑鎊；四苯基硼酸2-乙基-4-甲基咪唑鎊；四苯基硼酸2-乙基-1,4-二甲基咪唑鎊；1-氰基乙基-四苯基硼酸2-乙基-4-甲基咪唑鎊；1-氰基乙基-2-十一烷基四苯基硼酸咪唑鎊；1-氰基乙基-2-苯基四苯基硼酸咪唑鎊；1-乙烯基-2-四苯基硼酸甲基咪唑鎊；1-乙烯基-2,4-二四苯基硼酸甲基咪唑鎊；1-β-羥基-乙基-2-甲基-

四苯基硼酸咪唑鎊；1-烯丙基-2-四苯基硼酸甲基咪唑鎊；1-烯丙基-2-苯基四苯基硼酸咪唑鎊；及1-烯丙基-2-十一烷基四苯基硼酸咪唑鎊。可注意特別較佳為四苯基硼酸咪唑鎊、四苯基硼酸甲基咪唑鎊、四苯基硼酸2-乙基-4-甲基咪唑鎊及四苯基硼酸2-乙基-1,4-二甲基咪唑鎊。

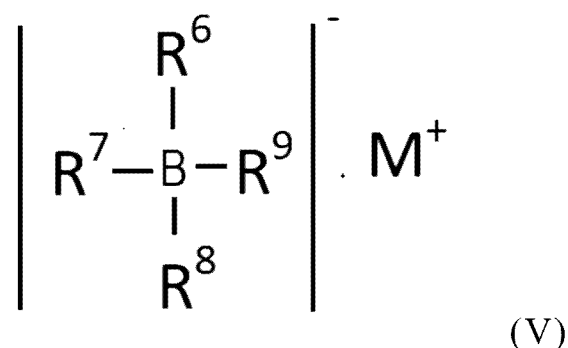
【0072】 儘管無意限制式(III)化合物之合成方法，但說明性製備程序包含以下之反應：

i)式(IV)之咪唑鎊



其中R¹至R⁵係如上文中定義且Xⁿ⁻係相對陰離子；與

ii)式(V)之四取代硼酸鎊



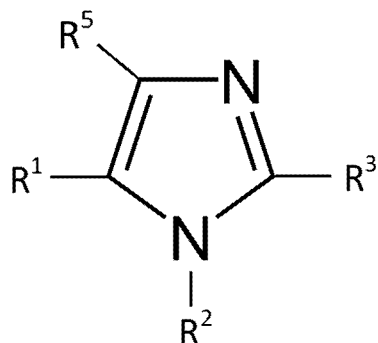
其中R⁶至R⁹係如上文中定義且M⁺係鹼金屬陽離子。

【0073】 較佳地，Xⁿ⁻係氯離子、溴離子、碘離子、硫酸根、硝酸根或乙酸根陰離子。獨立地或另外，M⁺較佳係Li⁺、Na⁺或K⁺。

【0074】 前述反應可習知在極性質子溶劑諸如水、乙酸、甲醇、乙

醇、正丙醇及正丁醇中進行。此外，反應溫度可習知係 10°C 至 100°C ，例如 20°C 至 80°C 。

【0075】為完整起見，式(IV)之咪唑鹽可藉由如下文提供之咪唑：

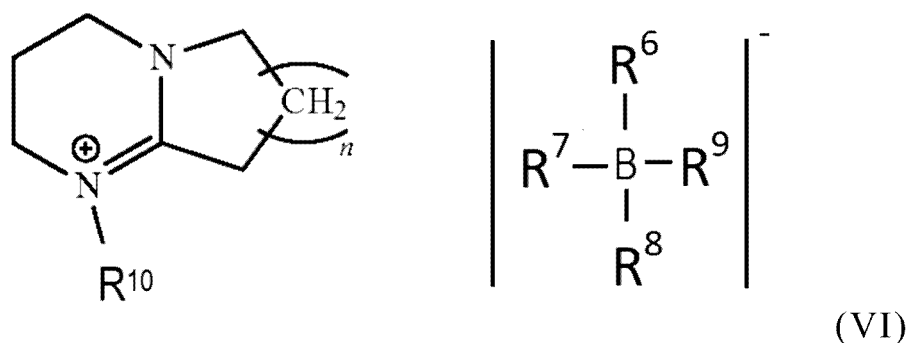


與至少一種選自由以下組成之群之酸：無機酸，諸如鹽酸、硫酸及硝酸；有機酸，諸如乙酸、草酸及琥珀酸；及酸性芳族硝基化合物，諸如苦味酸及吡啶甲酸；及

季銨化劑，諸如烷基鹵化物、芳基鹵化物或芳基烷基鹵化物之反應製備。

【0076】根據此反應之咪唑鹽(IV)之合成可習知在極性質子溶劑諸如水、乙酸、甲醇、乙醇、正丙醇及正丁醇中進行。此外，反應溫度可習知係 10°C 至 100°C ，例如 20°C 至 80°C 。

【0077】在組合物之此部分之第二實施例中，有機硼化合物由下文通式(VI)表示：



其中：R¹⁰係選自H、C₁-C₆烷基、C₆-C₁₈芳基、C₇-C₂₄芳烷基、C₃-

C₁₈環烷基及C₂-C₂₀烯基；

R⁶、R⁷、R⁸及R⁹係獨立地選自C₁-C₆烷基、C₆-C₁₈芳基及C₇-C₂₄烷基芳基；及

n係1至3之整數，例如1或2。

【0078】 較佳地，R¹⁰係選自H、C₁-C₆烷基、C₃-C₁₂環烷基、苯基、萘基或C₇-C₁₂芳烷基。更佳地，R¹⁰係選自H、C₁-C₆烷基、C₃-C₁₂環烷基、苯基、萘基、苯甲基或甲苯基。作為針對雙環部分之優先聲明之替代或補充，硼酸酯部分中R⁶、R⁷、R⁸及R⁹中之至少三者係相同的。更佳地，R⁶、R⁷、R⁸及R⁹全部相同且選自C₁-C₆烷基及苯基。應注意特別較佳為四苯基硼酸根陰離子。

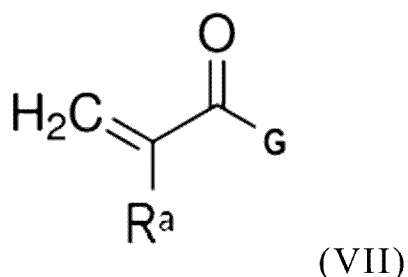
【0079】 根據上文式(VI)之化合物之實例包括：四苯基硼酸8-苯甲基-1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯鎂；四苯基硼酸1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯；及四苯基硼酸1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-壬-5-烯。

【0080】

c)(甲基)丙烯醯胺單體

本發明之組合物包含c)至少一種(甲基)丙烯醯胺單體。更特定言之，基於該組合物之重量，本發明之組合物包含10至50重量%，較佳15至45重量%之c)該至少一種(甲基)丙烯醯胺單體。例如，基於該組合物之重量，本發明之組合物可含有15至40重量%或25至40重量%之c)該至少一種(甲基)丙烯醯胺單體。

【0081】 (甲基)丙烯醯胺單體係單官能的且滿足以下通式(VII)：



其中：R^a係H或Me；

G係選自-NH₂、-NHR^b及-N(R^b)(R^c)；

R^b及R^c係獨立地選自C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經基烷基、C₁-C₁₈烷基烷氧基、C₆-C₁₈芳基及-(CH₂)_n-N(R^d)(R^e)；

n係1至4之整數；及

R^d及R^e係獨立地選自H及C₁-C₆烷基。

【0082】 在根據式(VII)之(甲基)丙烯醯胺單體之實施例中：

R^a係H或Me；

G係選自-NH₂、-NHR^b及-N(R^b)(R^c)；

R^b及R^c係獨立地選自C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂經基烷基、C₁-C₁₂烷基烷氧基及-(CH₂)_n-NR^dR^e；

n係2至4之整數；及

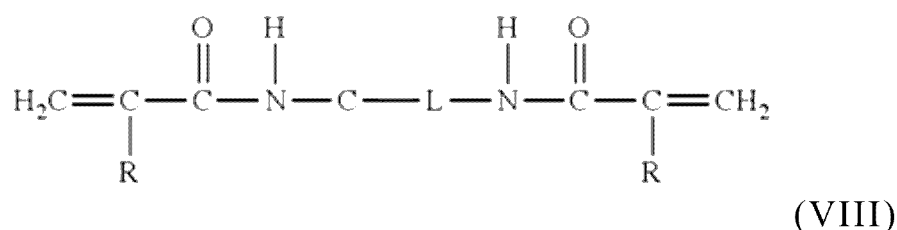
R^d及R^e係獨立地選自C₁-C₄烷基。

【0083】 根據式(VII)之合適之(甲基)丙烯醯胺單體之實例包括(但不限於)：(甲基)丙烯醯胺；N-甲基(甲基)丙烯醯胺；N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺；N-乙基(甲基)丙烯醯胺；N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺；N-異丙基(甲基)丙烯醯胺；N-正丁基(甲基)丙烯醯胺；N-三級丁基(甲基)丙烯醯胺；N,N-二-正丁基(甲基)丙烯醯胺；N-辛基(甲基)丙烯醯胺；N-十二烷基(甲基)丙烯醯胺；N-十八烷基(甲基)丙烯醯胺；N-苯基(甲基)丙烯醯胺；N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯醯胺；N-(2-甲氧基乙基)(甲基)丙烯醯胺

醯胺；N-(2-乙氧基乙基)(甲基)丙烯醯胺N-(2-羥乙基)(甲基)丙烯醯胺；及N-(2-羥丙基)(甲基)丙烯醯胺。

【0084】 儘管不表示一較佳實施例，但本發明不排除進一步包含一或多種多官能(甲基)丙烯醯胺化合物之可固化組合物。然而，於該可固化組合物內，基於c)該等單官能(甲基)丙烯醯胺單體之總重量，此等多官能(甲基)丙烯醯胺單體應組成小於20重量%，較佳小於10重量%或小於5重量%。

【0085】 例示性多官能(甲基)丙烯醯胺化合物可由下式(VIII)表示：



其中：R係H或Me；

L係-O-、C₂-C₄伸烷基或藉由組合此等形成之二價連接基。

【0086】 後者提及之二價連接基之實例包括(但不限於)：-OCH₂CH₂-、-OCH₂CH₂CH₂-、-OCH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂OCH₂-、-CH₂OCH₂CH₂-及-CH₂OCH₂CH₂CH₂-。

【0087】

d) 自由基光引發劑

本發明之組合物包括d)至少一種一經用光化輻射照射，即引發該組合物之聚合或硬化之自由基光引發劑化合物。據證實，本發明之組合物可陽離子聚合或自由基聚合；儘管環氧基團具有陽離子活性，但基於該組合物中存在自由基活性、不飽和基團，發明人已選擇自由基聚合機制。

【0088】 通常，自由基光引發劑分為彼等藉由裂解形成基團者，稱

為「Norrish-I型」，及彼等藉由奪氫形成基團者，稱為「Norrish-II型」。該等Norrish-II型光引發劑需氫供體，其充當自由基源：由於該引發係基於雙分子反應，因此該等Norrish-II型光引發劑一般慢於基於基團之單分子形成之Norrish-I型光引發劑。另一方面，Norrish-II型光引發劑在近紫外光譜區中具有更佳之光吸收性質。儘管活性氫物質確實存在於根據本發明之組合物中，但基於用於固化之光化輻射及光引發劑在該波長下之敏感性，熟習技工應可選擇適當之自由基光引發劑。

【0089】 根據本發明之一實施例，組合物包含d)至少一種選自由以下組成之群之自由基光引發劑：苯甲醯基氧化膦；芳基酮；二苯甲酮；羥基化酮；1-羥基苯基酮；縮酮；及茂金屬。為完整起見，本發明中不排除此等光引發劑中之兩者或更多者之組合。

【0090】 根據本發明之一較佳實施例，組合物包含d)至少一種選自由以下組成之群之自由基光引發劑：安息香二甲醚；1-羥基環己基苯基酮；二苯甲酮；4-氯二苯甲酮；4-甲基二苯甲酮；4-苯基二苯甲酮；4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮；4,4'-雙(N,N'-二甲基胺基)二苯甲酮(米氏酮)；異丙基噻噸酮；2-羥基-2-甲基苯丙酮(Daracur 1173)；2-甲基-4-(甲硫基)-2-嗎啉基苯丙酮；苯乙醛酸甲酯；2-苯甲醯苯甲酸甲酯；4-(二甲基胺基)苯甲酸2-乙基己酯；4-(N,N-二甲基胺基)苯甲酸乙酯；氧化苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦；氧化二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦；及苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)次膦酸乙酯。同樣，為確保起見，本發明中不排除此等光引發劑中之兩者或更多者之組合。

【0091】 基於組合物之重量，光引發劑d)應以0.05至10.0重量%，例如0.1至5.0重量%或0.1至2.5重量%之量存在於該組合物中。

【0092】 照射可固化組合物之目的係自引發固化反應之光引發劑d) 產生活性物質。一經產生該物質，固化化學即經受與任何化學反應相同之熱力學規則：反應速率可藉由加熱加速。使用熱處理以增強單體之光化輻射固化之實務係此項技術中眾所周知。

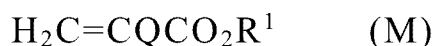
【0093】 光引發劑d)及亦本文中下文提及之光鹼發生器及光酸發生器之使用可在最終固化產品中自光化學反應產生殘餘化合物。該等殘餘物可藉由習知分析技術(諸如：紅外、紫外及NMR光譜；氣體或液體層析術；及質譜)偵測。因此，本發明可包含固化基質(共)聚物及可偵測量之來自自由基光引發劑及光鹼/光酸產生器之殘餘物。此等殘餘物少量存在且通常不干擾最終固化產品之所需物理化學性質。

【0094】 如熟習技工知曉，可將光敏劑併入組合物內以改良光引發劑d)使用遞送能量之效率。術語「光敏劑」係根據其標準含義使用以表示增加光引發之聚合之速率或改變發生聚合之波長之任何物質。基於d)該至少一種自由基光引發劑之重量，光敏劑應以0至25重量%之量使用。

【0095】

e1) 可選(甲基)丙烯酸酯單體

在某些實施例中，基於組合物之重量，該組合物可進一步包含多達15重量%之量之e1)至少一種由式M表示之(甲基)丙烯酸酯單體：



其中：Q係氫、鹵素或C₁-C₄烷基；及

R¹係選自C₁-C₃₀烷基、C₃-C₃₀環烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₁₂炔基、C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈烷芳基及C₇-C₁₈芳烷基。

【0096】 該組合物可包含(例如) 0至10重量%或0至5重量%之e1)該

至少一種由式M表示之(甲基)丙烯酸酯單體。理想地，該(等)單體(M)之特徵在於R¹選自C₁-C₁₈烷基及C₃-C₁₈環烷基。此優先聲明明確意欲包括其中R¹係C₁-C₆羥基烷基之實施例。

【0097】 可單獨或組合使用之根據式(M)之例示性(甲基)丙烯酸酯單體包括(但不限於)：(甲基)丙烯酸甲酯；(甲基)丙烯酸乙酯；(甲基)丙烯酸丁酯；(甲基)丙烯酸己酯；(甲基)丙烯酸2-乙基己酯；(甲基)丙烯酸十二烷酯；(甲基)丙烯酸月桂酯；(甲基)丙烯酸環己酯；(甲基)丙烯酸異冰片酯；(甲基)丙烯酸2-羥乙酯(HEMA)；(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯；乙二醇單甲醚(甲基)丙烯酸酯；乙二醇單乙醚(甲基)丙烯酸酯；乙二醇單十二烷基醚(甲基)丙烯酸酯；二乙二醇單甲醚(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸三氟乙酯；(甲基)丙烯酸全氟辛酯；(甲基)丙烯酸苯甲酯；(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯；苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸苯氧基丙酯；及苯氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯。

【0098】

e2) 可選(甲基)丙烯酸酯官能化寡聚物

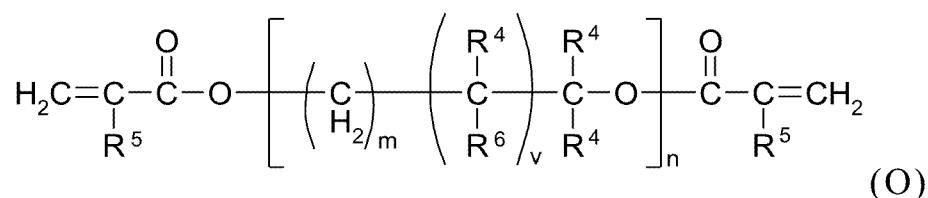
獨立於或附加於上文中描述之該等(甲基)丙烯酸酯單體(M)之存在，基於組合物之重量，本發明之組合物可進一步包含多達10重量%之量之e2)至少一種(甲基)丙烯酸酯官能化寡聚物，該等寡聚物不具有環氧基團。該組合物可包含(例如) 0至10重量%或0至5重量%之e2)該至少一種(甲基)丙烯酸酯官能化寡聚物。該等寡聚物可具有一或多個結合至寡聚主鏈之丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯基團，該等(甲基)丙烯酸酯官能基可於該寡聚物上之末端位置及/或可沿該寡聚主鏈分佈。

【0099】 較佳地，e2)該至少一種(甲基)丙烯酸酯官能化寡聚物：i)

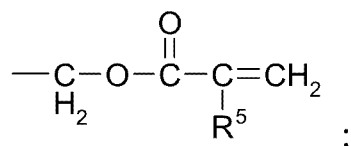
每分子具有兩個或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基；及/或，ii)具有300至1000道耳頓之重量平均分子量(Mw)。

【0100】 可單獨或組合使用之此等寡聚物之實例包括(但不限於)：(甲基)丙烯酸酯官能化胺甲酸乙酯寡聚物，諸如(甲基)丙烯酸酯官能化聚酯胺甲酸乙酯及(甲基)丙烯酸酯官能化聚醚胺甲酸乙酯；(甲基)丙烯酸酯官能化聚丁二烯；(甲基)丙烯酸多元醇(甲基)丙烯酸酯；聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物；聚醯胺(甲基)丙烯酸酯寡聚物；及聚醚(甲基)丙烯酸酯寡聚物。此等(甲基)丙烯酸酯官能化寡聚物及其等製備方法揭示於尤其以下中：美國專利第4,574,138號；美國專利第4,439,600號；美國專利第4,380,613號；美國專利第4,309,526號；美國專利第4,295,909號；美國專利第4,018,851號；美國專利第3,676,398號；美國專利第3,770,602號；美國專利第4,072,529號；美國專利第4,511,732號；美國專利第3,700,643號；美國專利第4,133,723號；美國專利第4,188,455號；美國專利第4,206,025號；美國專利第5,002,976號。

【0101】 在某些實施例中，部分e2)可包含至少一種對應於式(O)之(甲基)丙烯酸酯或由其組成：

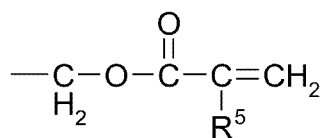


其中：R⁴可選自氫、C₁-C₄烷基及



R⁵可選自氫、鹵素及C₁-C₄烷基；

R⁶可選自氫、經基及

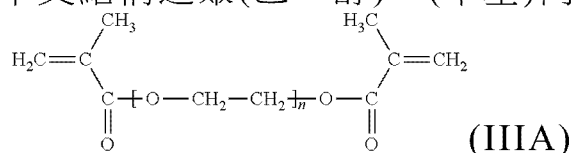


m係 ≥ 1 ，較佳1至8之整數；

v係0或1；及

n係 ≥ 3 ，較佳3至30之整數。

【0102】 在此等式O之聚醚(甲基)丙烯酸酯中，特定言之，可提及具有下文結構之聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯：



其中：n係 ≥ 3 ，較佳3至30，更佳地，3至20。

【0103】 因此，特定實例包括(但不限於)：PEG 200 DMA (n \approx 4)；PEG 400 DMA (n \approx 9)；PEG 600 DMA (n \approx 14)；及PEG 800 DMA (n \approx 19)，其中指定編號(例如，400)表示分子之乙二醇部分之重量平均分子量。

【0104】

f) 添加劑及輔助成分

通常，本發明中獲得之該等組合物將進一步包含可向此等組合物賦予經改良之性質之佐劑及添加劑。例如，該等佐劑及添加劑可賦予以下中之一或多者：經改良之彈性性質；經改良之彈性回復；更長之啟用處理時間；更快之固化時間；及更低之殘餘黏性。此等佐劑及添加劑包括觸媒、塑化劑、偶合劑、助黏著劑、穩定劑(包括UV穩定劑)、抗氧化劑、二次增韌劑、填充劑、反應性稀釋劑、乾燥劑、殺菌劑、阻燃劑、流變助劑、彩色顏料或色漿，及/或視需要亦(在較小程度上)包括非反應性稀釋劑。

【0105】 合適之觸媒係促進環氧化合物之(均)聚合之物質。無意限

制本發明中使用之觸媒，可提及下列合適之觸媒：i)酸或可水解為酸之化合物，特定言之a)有機羧酸，諸如乙酸、苯甲酸、水楊酸、2-硝基苯甲酸及乳酸；b)有機磺酸，諸如甲磺酸、對甲苯磺酸及4-十二烷基苯磺酸；c)磺酸酯；d)無機酸，諸如磷酸；e)路易士酸化合物，諸如BF₃胺錯合物、SbF₆鎊化合物、雙芳烴鐵錯合物；f)布氏酸化合物，諸如五氟銻酸錯合物；及e)前述酸及酸酯之混合物；ii)酚，特定言之雙酚；iii)酚醛樹脂；iv)曼尼希鹼；及v)亞磷酸鹽，諸如二及三苯基亞磷酸鹽。

【0106】 在一實施例中，用於使基於環氧樹脂之組合物固化之胺觸媒可為光鹼發生器：一經曝露於UV輻照，通常在320至420 nm之波長下，該光鹼發生器即釋放胺。該光鹼發生器無明確限制，只要其用光照射直接或間接產生胺即可。然而，可提及之合適之光鹼發生器包括：胺基甲酸苯甲酯；安息香胺基甲酸酯；鄰胺基甲醯基羥胺；鄰胺基甲醯基肟；芳族磺醯胺； α -內醯胺；N-(2-烯丙基乙基)醯胺；芳基疊氮化合物、N-芳基甲醯胺及4-(鄰硝基苯基)二氫吡啶。

【0107】 為完整起見，光鹼發生器化合物之製備係此項技術中已知且具有指導意義之參考文獻包括美國專利第5,650,261號(Winkel)。

【0108】 在一替代實施例中，酸觸媒可選自光酸發生器(PAG)：一經用光能照射，離子光酸發生器即經受裂解反應並釋放一或多個路易士或布氏酸分子，其催化側接環氧基團之開環及加成以形成交聯。有用之光酸發生器係熱穩定的，不與形成之共聚物經受熱誘導之反應且易於溶解或分散於可固化組合物中。

【0109】 可用作本發明之離子型PAG之陽離子部分之例示性陽離子包括有機鎊陽離子，諸如彼等描述於以下中者：美國專利第4,250,311

號、美國專利第3,113,708號、美國專利第4,069,055號、美國專利第4,216,288號、美國專利第5,084,586號、美國專利第5,124,417號及美國專利第5,554,664號。該等參考文獻明確包含以脂族或芳族IVA及VIIA族(CAS版)為中心之鎊鹽，且應注意較佳為以I-、S-、P-、Se-、N-及C-為中心之鎊鹽，諸如彼等選自以下者：氧化鎊、碘鎊、鎊、硒鎊、吡啶鎊、碳鎊及磷。

【0110】 如此項技術中已知，離子光酸發生器(PAG)中相對陰離子之性質可影響環氧基團之陽離子加成聚合之速率及程度，為闡述，以反應性順序影響，其中常用之親核陰離子為 $\text{SbF}_6 > \text{AsF}_6 > \text{PF}_6 > \text{BF}_4$ 。該陰離子對反應性之影響已歸因於在本發明中熟習技工應補償之三個主要因素：(1)產生之質子酸或路易士酸之酸度；(2)傳播之陽離子鏈中離子對分離之程度；及(3)該等陰離子對氟化物提取及後續鏈終止之敏感性。

【0111】 熟習技工應知曉，本發明中不排除存在光鹼發生器及光酸發生器與d)該至少一種自由基光引發劑之組合。然而，基於組合物之重量，全部光引發劑應以小於12重量%，較佳小於10重量%之量存在於該組合物中。

【0112】 出於本發明之目的，「塑化劑」係降低組合物之黏度並因此促進其可加工性之物質。本文中，基於該組合物之總重量，該塑化劑可組成多達10重量%或多達5重量%，且較佳選自由以下組成之群：聚二甲基矽氧烷(PDMS)；二胺甲酸乙酯；單官能、直鏈或分支鏈C4-C16醇之醚，諸如Cetiol OE (可獲自Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf)；松香酸、丁酸、硫丁酸、乙酸、丙酸酯及檸檬酸之酯；基於硝基纖維素及聚乙酸乙烯酯之酯；脂肪酸酯；二羧酸酯；攜載OH-基團或環氧化脂肪酸之

酯；乙醇酸酯；苯甲酸酯；磷酸酯；磺酸酯；偏苯三甲酸酯；聚醚塑化劑，諸如封端聚乙二醇或聚丙二醇；聚苯乙烯；烴塑化劑；氯化石蠟；及其混合物。應注意，原則上，鄰苯二甲酸酯可用作塑化劑但此等由於其等毒理學潛力而非較佳的。

【0113】 在某些實施例中，基於組合物之重量，該組合物包括多達5重量%之至少一種可用於增強固化組合物對給定表面之黏著之環氧矽烷偶合劑。該偶合劑之可水解基團可與該表面反應以移除非所需之羥基；其環氧基團與成膜聚合物反應以化學鍵接該聚合物與該表面。較佳地，該等偶合劑具有1至3個可水解官能基及至少一個環氧基團。

【0114】 合適之環氧矽烷偶合劑之實例包括(但不限於)：縮水甘油氧基聚亞甲基三烷氧基矽烷，諸如3-縮水甘油氧基-1-丙基-三甲氧基矽烷；(甲基)丙烯醯氧基聚亞甲基三烷氧基矽烷，諸如3-甲基丙烯醯氧基-1-丙基三甲氧基矽烷； γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(可自GE Silicones購買獲得之A-174)； γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(可自Momentive Performance Materials, Inc.購買獲得之A-187)； α -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(可自Momentive Performance Materials, Inc.購買獲得之A-2287)；乙烯基-參-(2-甲氧基乙氧基)矽烷(可自Momentive Performance Materials, Inc.購買獲得之A-172)；及 α -氯丙基三甲氧基矽烷(可自Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.購買獲得之KBM-703)。

【0115】 出於本發明之目的，「穩定劑」應瞭解為抗氧化劑、UV穩定劑或水解穩定劑。本文中，基於組合物之總重量，穩定劑可組成全部多達10重量%或多達5重量%。適用於本文中之穩定劑之標準商業實例包括：空間受阻酚；硫醚；苯并三唑；二苯甲酮；苯甲酸酯；氰基丙烯酸

酯；丙烯酸酯；受阻胺光穩定劑(HALS)類型之胺；磷；硫；及其混合物。

【0116】 如本文指出，根據本發明之組合物可另外含有填充劑。此處合適的係(例如)白堊、石灰粉、沈澱及/或火成矽酸、沸石、膨潤土、碳酸鎂、矽藻土、氧化鋁、黏土、滑石、氧化鈦、氧化鐵、氧化鋅、沙、石英、燧石、雲母、玻璃粉及其他地面礦物質。亦可使用有機填充劑，特定言之碳黑、石墨、木纖維、木粉、鋸末、纖維素、棉、紙漿、棉、木屑、切碎之秸稈、糠、磨碎之核桃殼及其他短切纖維。亦可添加短纖維，諸如玻璃纖維、玻璃絲、聚丙烯腈、碳纖維、凱夫拉纖維或聚乙烯纖維。鋁粉同樣適合作為填充劑。

【0117】 火成及/或沈澱矽酸有利地具有10至90 m²/g之BET表面積。當使用其等時，其等不引起根據本發明之組合物之黏度之任何另外增加，但有助於強化固化組合物。

【0118】 同樣，可想像使用具有較高BET表面積，有利地100至250 m²/g，特定言之110至170 m²/g之火成及/或沈澱矽酸作為填充劑：因為更大之BET表面積，所以用較小重量比例之矽酸達成強化該固化組合物之效應。

【0119】 具有礦物殼或塑膠殼之空心球體亦適合作為填充劑。此等可為(例如)可以商品名Glass Bubbles®商業獲得之空心玻璃球體。可使用基於塑膠之空心球體(諸如Expancel®或Dualite®)且其等描述於EP 0 520 426 B1中：其等由無機或有機物質組成且各具有1 mm或更小，較佳500 μm或更小之直徑。

【0120】 向組合物賦予觸變性之填充劑對許多應用而言可為較佳

的：此等填充劑亦描述為流變助劑，例如氫化蓖麻油、脂肪酸醯胺或可膨脹塑膠(諸如PVC)。

【0121】 基於組合物之總重量，本發明之組合物中存在之填充劑之總量將較佳為0至40重量%，且更佳地為0至20重量%。液體、可固化組合物之所需黏度將通常由添加之填充劑之總量決定：在本發明中，期望該等液體、可固化組合物具有200至150,000，較佳200至50,000 mPas，或甚至200至10000 mPas之黏度。

【0122】 合適之顏料之實例係二氧化鈦、氧化鐵或碳黑。

【0123】 為甚至進一步增強儲存壽命，通常建議經由使用乾燥劑進一步穩定本發明之組合物之水分滲透。有時亦需藉由使用反應性稀釋劑，針對特定應用降低根據本發明之塗料、黏著劑或密封劑組合物之黏度。基於該組合物之總重量，存在之反應性稀釋劑之總量將通常為多達15重量%，且較佳為1至5重量%。

【0124】 亦不排除本發明之組合物中存在非反應性稀釋劑，因為此可有效調節其黏度。例如，但僅用於闡述，該等組合物可含有以下中之一或多者：二甲苯；2-甲氧基乙醇；二甲氧基乙醇；2-乙氧基乙醇；2-丙氧基乙醇；2-異丙氧基乙醇；2-丁氧基乙醇；2-苯氧基乙醇；2-苯甲氧基乙醇；苯甲醇；乙二醇；乙二醇二甲醚；乙二醇二乙醚；乙二醇二丁醚；乙二醇二苯醚；二乙二醇；二乙二醇單甲醚；二乙二醇單乙醚；二乙二醇單正丁醚；二乙二醇二甲醚；二乙二醇二乙醚；二乙二醇二正丁醚；丙二醇丁醚；丙二醇苯醚；二丙二醇；二丙二醇單甲醚；二丙二醇二甲醚；二丙二醇二正丁醚；N-甲基吡咯啉酮；二苯基甲烷；二異丙基萘；石油餾分，諸如Solvesso®產品(可自Exxon購買獲得)；烷基酚，諸如三級丁基苯

酚、壬基苯酚、十二烷基苯酚及8,11,14-十五碳三烯苯酚；苯乙烯化苯酚；雙酚；芳族烴樹脂，尤其彼等含有苯酚基團者，諸如乙氧基化或丙氧基化酚；己二酸酯；癸二酸酯；鄰苯二甲酸酯；苯甲酸酯；有機磷酸酯或磺酸酯；及磺胺。

【0125】 撇開上文不談，基於組合物之總重量，該等非反應性稀釋劑較佳組成小於10重量%，特定言之小於5重量%或小於2重量%。

【0126】

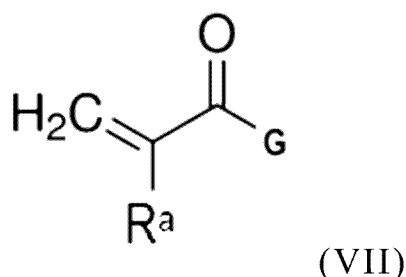
單組分型(1K)組合物之說明性實施例

在本發明之一例示性實施例中，基於組合物之重量，液體單組分型(1K)組合物包含：

30至70重量%之a)至少一種環氧樹脂；

5至15重量%之b)至少一種選自環脒鎘四取代硼酸鹽及咪唑鎘四取代硼酸鹽之有機硼化合物；

25至40重量%之c)至少一種式(VII)之(甲基)丙烯醯胺單體：



其中：R^a係H或Me；

G係選自-NH₂、-NHR^b及-N(R^b)(R^c)；

R^b及R^c係獨立地選自C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂羥基烷基、C₁-C₁₂烷基烷氧基及-(CH₂)_n-NR^dR^e；

n係2至4之整數；及

R^d及R^e係獨立地選自C₁-C₄烷基；及

0.1至2.5重量%之d)至少一種自由基光引發劑。

【0127】

方法及應用

為形成組合物，將上文描述之部分放在一起並混合。如此項技術中已知，為形成單組分型(1K)可固化組合物，將該組合物之元素放在一起並在抑制或防止反應性組分反應之條件下均勻混合：如熟習技工將容易瞭解，此可包括限制或防止曝露於水分、熱量或照射或限制或防止成分潛在觸媒之活化之混合條件。因此，固化元素非手工混合，而相反由機器(靜態或動態混合器)混合將通常較佳，例如，以預定量在無水條件下而未故意加熱或光照射進行混合。

【0128】 根據本發明之最廣泛方法態樣，將上文描述之組合物施用至基板及然後原位固化。在施用該等組合物之前，通常建議預處理相關表面以自其上移除異物：若適用，則此步驟可促進該等組合物後續對該等表面之黏著。此等處理係此項技術中已知且可以單階段或多階段方式進行，該多階段方式藉由(例如)使用以下中之一或多者組成：使用適用於該基板之酸且視需要氧化劑之蝕刻處理；音波處理；電漿處理，包括化學電漿處理、電暈處理、常壓電漿處理及火焰電漿處理；在水性鹼性脫脂浴中浸漬；使用水性清潔乳液之處理；使用清潔溶劑(諸如四氯化碳或三氯乙烯)之處理；及水沖洗，較佳用去離子水或脫礦物質水沖洗。在彼等使用水性鹼性脫脂浴之情況下，理想地，應藉由用去離子水或脫礦物質水沖洗基板表面移除殘留在表面上之脫脂劑中之任何一者。

【0129】 在一些實施例中，較佳地，本發明之塗料組合物對經預處理之基板之黏著可藉由在該基板上施用底漆促進。儘管熟習技工將可選擇

適當之底漆，但用於選擇底漆之具有指導意義之參考文獻包括(但不限於)：美國專利第3,671,483號；美國專利第4,681,636號；美國專利第4,749,741號；美國專利第4,147,685號；及美國專利第6,231,990號。

【0130】 較佳地，然後可藉由習知施用方法將組合物施用至基板經預處理(視需要塗底漆)之表面，該等施用方法諸如：刷塗；滾塗，使用(例如)其中該組合物不含溶劑之4-施用輥設備，或用於含有溶劑之組合物之2-施用輥設備；刮刀施用；印刷方法；及噴塗方法，包括(但不限於)空氣霧化噴塗、空氣輔助噴塗、無空氣噴塗及大容量低壓噴塗。針對塗料及黏著劑應用，建議將該等組合物施用至10至500 μm 之濕膜厚度。於此範圍內施用較薄層更為經濟，並為厚固化區域提供降低之可能性，針對塗料應用，其可需打磨。然而，在施用較薄塗層或層時，必須練習嚴格控制，以便於避免形成不連續之固化膜。

【0131】 習知而言，用於引發施用之組合物之固化之能量源將發射以下中之至少一者：紫外(UV)輻射、紅外(IR)輻射、可見光、X射線、 γ 射線或電子束(電子束(e-beam))。在其等施用後，當使用商業固化設備照射時，輻射可固化塗料組合物可通常於小於5分鐘內，且通常介於1至60秒之間，例如介於3至12秒之間活化。

【0132】 照射紫外光應通常具有150至600 nm之波長，且較佳200至450 nm之波長。有用之UV光源包括(例如)超高壓汞燈、高壓汞燈、中壓汞燈、低強度螢光燈、金屬鹵化物燈、微波供電燈、氙燈、UV-LED燈及雷射束源(諸如準分子雷射及氬離子雷射)。

【0133】 在採用電子束使經施加之塗層固化之情況下，用於操作裝置之標準參數可為：0.1至100 keV之加速電壓；10至 10^{-3} Pa之真空；

0.0001至1安培之電子電流；及0.1瓦至1千瓦之功率。

【0134】 令人滿意地使個別塗料組合物固化(使得該塗層變得固定)必需之輻射量(例如)將取決於多種因素，包括曝露於輻射之角度及塗層之厚度。然而，廣泛地，5至5000 mJ/cm²之固化劑量可援引為典型的：可認為50至500 mJ/cm²，諸如50至400 mJ/cm²之固化劑量係高度有效的。

【0135】 照射之目的係自引發固化反應之光引發劑產生活性物質。該等物質一經產生，固化化學即經受與任何化學反應相同之熱力學規則：反應速率可藉由加熱加速或由較低溫度減緩。

【0136】 經施用之可固化組合物之完全固化應通常在在100°C至200°C，較佳100°C至170°C，及特定言之120°C至160°C之範圍內之溫度下發生。合適之溫度取決於存在之特定化合物及所需之固化速率且可視需要，在個別情況下，由熟習技工使用簡單之初步測試確定。在適用之情況下，該等可固化組合物之溫度可使用習知方式(包括微波誘導)上升至高於混合溫度及/或施用溫度。

【0137】 根據本發明之可固化組合物可尤其用於以下中：清漆；油墨；用於纖維及/或顆粒之結合劑；玻璃塗層；礦物建材之塗層及黏合，諸如石灰及/或水泥黏合之石膏、含有石膏之表面、纖維水泥建材及混凝土；木材及木質材料之塗層、密封或黏合，諸如刨花板、纖維板及紙；金屬表面之塗層或黏合；含有柏油及瀝青之人行道之塗層；各種塑膠表面之塗層、密封或黏合；及皮革及紡織品之塗層。

【0138】 在一特別較佳之實施例中，將本發明之組合物施用至結構基板以產生黏著、高度耐磨之塗層或黏合。該黏合操作可通常在小於200°C下進行且在固化後可獲得有效之耐磨性。此外，當黏合至機械結構之表

面或黏合至地板或人行道時，該等塗料組合物可提供牢固、可靠之黏合，為表面提供熱穩定性及腐蝕保護且可防止該表面與將對特定結構之操作或效率有害之化合物接觸。

【0139】 下列實例闡述本發明且無意以任何方式限制本發明之範圍。

【0140】

實例

實例中採用下列化合物及材料：

JER™ 828：藉由雙酚A及環氧氯丙烷之縮聚形成之雙酚A液體環氧樹脂，可自Mitsubishi Chemical購買獲得。

2-乙基-4-甲基咪唑鎊四苯基硼酸酯：可自Fuji Film Wako Chemical購買獲得(CAS編號53831-70-2)

N,N-二甲基丙烯醯胺：可自Sigma Aldrich購買獲得(CAS編號2680-03-7)

Daracure 1173：2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(CAS編號7473-98-5)，可自BASF購買獲得之液體光引發劑。

HCT-1：部分丙烯酸酯化雙酚A環氧樹脂(CAS編號55127-80-5)。

【0141】 本文下表1中描述之調配物係在混合下形成。

表1

成分	調配物1 組合物之重量百分比(重量%)	調配物2 組合物之重量百分比(重量%)
JER™ 828	50	20
2-乙基-4-甲基咪唑鎊四苯基硼酸酯	10	10
N,N-二甲基丙烯醯胺	38	28
Daracure 1173	2	2
HCT-1		40

各調配物係澄清、無色液體，當在室溫下儲存28天時，其黏度未顯

示顯著增加。一經形成，調配物1即具有在25°C下330 mPas之初始黏度。一經形成，調配物2即具有在25°C下2400 mPas之初始黏度。發現兩種調配物在UV照射及熱固化條件兩者下均獨立地可固化。

【0142】 在特定測試中，藉由在來自高壓汞燈之100 mW/cm²強度下曝露於UV照射1秒，在150°C之溫度下後加熱60分鐘使各調配物固化。獲得之固化產品均為澄清、琥珀色固體。

【0143】 鑒於前述描述及實例，熟習此項技術者應知曉，可對其作出等同之修飾而不背離隨附申請專利範圍之範圍。

【發明申請專利範圍】

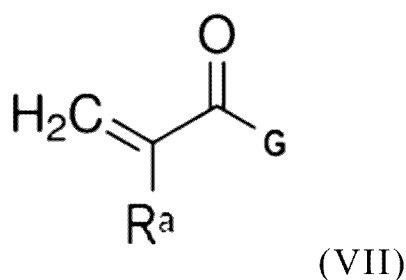
【請求項1】

一種液體單組分型(1K)組合物，基於該組合物之重量，其包含：

10至90重量%之a)至少一種環氧樹脂；

0.5至30重量%之b)至少一種選自三級胺之單價陽離子之四取代硼酸鹽之有機硼化合物；

10至50重量%之c)至少一種式(VII)之(甲基)丙烯醯胺單體：



其中：R^a係H或Me；

G係選自-NH₂、-NHR^b及-N(R^b)(R^c)；

R^b及R^c係獨立地選自C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈羥基烷基、C₁-C₁₈烷基烷氧基(alkalkoxy)、C₆-C₁₈芳基及-(CH₂)_n-N(R^d)(R^e)；

n係1至4之整數；及

R^d及R^e係獨立地選自H及C₁-C₆烷基；及

0.05至10重量%之d)至少一種自由基光引發劑。

【請求項2】

如請求項1之組合物，基於該組合物之重量，其包含：

20至80重量%，較佳30至70重量%之a)至少一種環氧樹脂；

1至25重量%，較佳5至15重量%之b)至少一種選自三級胺之單價陽離子之四取代硼酸鹽之有機硼化合物；

15至45重量%，較佳25至40重量%之c)該至少一種(甲基)丙烯醯胺單

體；及

0.1至5重量%，較佳0.1至2.5重量%之d)至少一種自由基光引發劑。

【請求項3】

如請求項1或請求項2之組合物，其中部分a)包含至少一種選自以下之環氧樹脂：多元醇及多元酚之縮水甘油醚；聚羧酸之縮水甘油酯；及環氧化聚乙烯不飽和烴、酯、醚及醯胺。

【請求項4】

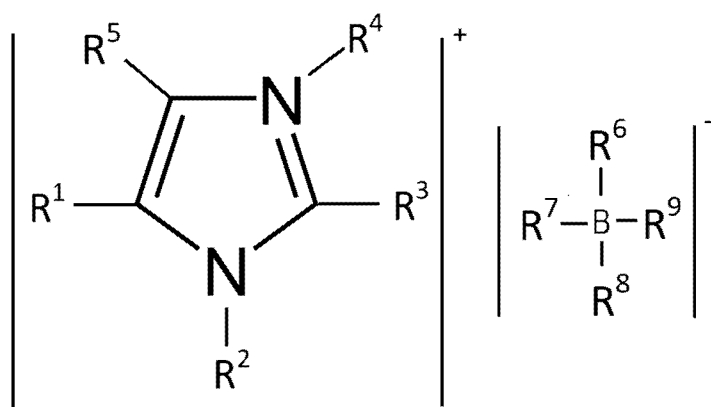
如請求項1至3中任一項之組合物，其中部分a)包含含有環氧官能基之聚合物，其具有環氧及(甲基)丙烯酸酯官能基兩者。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之組合物，其中部分b)包含環脒鎗四取代硼酸鹽及/或咪唑鎗四取代硼酸鹽。

【請求項6】

如請求項5之組合物，其中部分b)包含由以下通式(III)表示之化合物：



式(III)

其中：R¹、R²、R³、R⁴及R⁵係獨立地選自氫、C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基、C₃-C₁₈環烷基、C₂-C₂₀烯基、-C(O)R^q、-C(O)OH、-CN及-NO₂；

R^q係C₁-C₆烷基；及

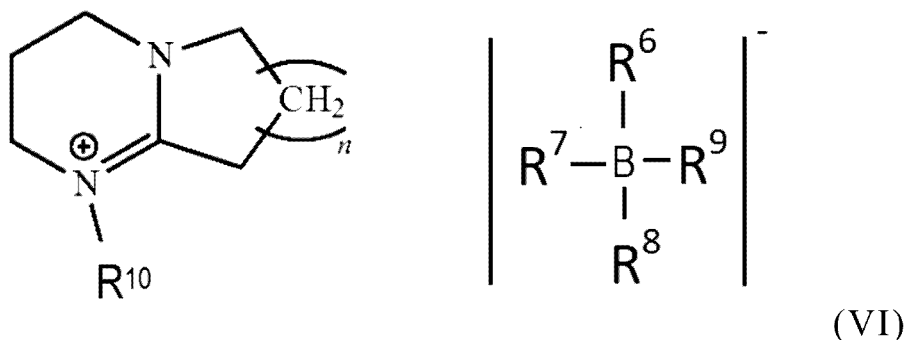
R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 係獨立地選自 C_1 - C_6 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基及 C_7 - C_{24} 烷基芳基。

【請求項7】

如請求項6之組合物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 係獨立地選自氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_6 烯基、 $-CO_2H$ 、 $-CN$ 及 $-NO_2$ 。

【請求項8】

如請求項5之組合物，其中部分b)包含由以下通式(VI)表示之化合物：



其中： R^{10} 係選自H、 C_1 - C_6 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{24} 芳烷基、 C_3 - C_{18} 環烷基及 C_2 - C_{20} 烯基；

R^{10} 係較佳選自H、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_{12} 環烷基、苯基、萘基、苯甲基或甲苯基；

R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 係獨立地選自 C_1 - C_6 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基及 C_7 - C_{24} 烷基芳基；及

n 係1至3之整數。

【請求項9】

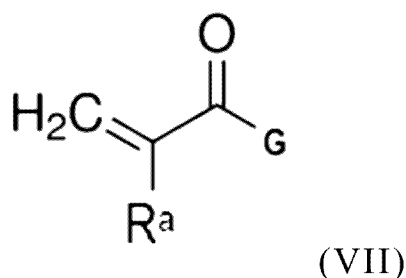
如請求項6至8中任一項之組合物，其中 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 係全部相同且係選自 C_1 - C_6 烷基及苯基。

【請求項10】

如請求項5之組合物，其中部分b)包含至少一種選自由以下組成之群之鹽：四苯基硼酸咪唑鎊；四苯基硼酸甲基咪唑鎊；四苯基硼酸2-乙基-4-甲基咪唑鎊；四苯基硼酸2-乙基-1,4-二甲基咪唑鎊；四苯基硼酸8-苯甲基-1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯鎊；四苯基硼酸1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯；及四苯基硼酸1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-壬-5-烯。

【請求項11】

如請求項1至10中任一項之組合物，其中部分c)包含至少一種式(VII)之(甲基)丙烯醯胺單體：



其中：R^a係H或Me；

G係選自-NH₂、-NHR^b及-N(R^b)(R^c)；

R^b及R^c係獨立地選自C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂羥基烷基、C₁-C₁₂烷基烷氧基及-(CH₂)_n-NR^dR^e；

n係2至4之整數；及

R^d及R^e係獨立地選自C₁-C₄烷基。

【請求項12】

如請求項1至10中任一項之組合物，其中部分c)包含至少一種選自由以下組成之群之(甲基)丙烯醯胺單體：(甲基)丙烯醯胺；N-甲基(甲基)丙烯醯胺；N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺；N-乙基(甲基)丙烯醯胺；N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺；N-異丙基(甲基)丙烯醯胺；N-正丁基(甲基)丙烯醯

胺；N-三級丁基(甲基)丙烯醯胺；N,N-二-正丁基(甲基)丙烯醯胺；N-辛基(甲基)丙烯醯胺；N-十二烷基(甲基)丙烯醯胺；N-十八烷基(甲基)丙烯醯胺；N-苯基(甲基)丙烯醯胺；N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯醯胺；N-(2-甲氧基乙基)(甲基)丙烯醯胺；N-(2-乙氧基乙基)(甲基)丙烯醯胺；N-(2-羥乙基)(甲基)丙烯醯胺；及N-(2-羥丙基)(甲基)丙烯醯胺。

【請求項13】

如請求項1至12中任一項之組合物，其中部分d)包含至少一種選自由以下組成之群之自由基光引發劑：安息香二甲醚；1-羥基環己基苯基酮；二苯甲酮；4-氯二苯甲酮；4-甲基二苯甲酮；4-苯基二苯甲酮；4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮；4,4'-雙(N,N'-二甲基胺基)二苯甲酮(米氏酮)；異丙基噁噸酮；2-羥基-2-甲基苯丙酮(Daracur 1173)；2-甲基-4-(甲硫基)-2-嗎啉基苯丙酮；苯乙醛酸甲酯；2-苯甲醯苯甲酸甲酯；4-(二甲基胺基)苯甲酸2-乙基己酯；4-(N,N-二甲基胺基)苯甲酸乙酯；氧化苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦；氧化二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦；及苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)次膦酸乙酯。

【請求項14】

一種固化產品，其獲自如請求項1至13中任一項定義之液體單組分型(1K)組合物。

【請求項15】

一種如請求項14之固化產品之用途，其用作塗料、密封劑或黏著劑。