

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年05月03日；60/567,699

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種官能組合物，其包含至少一種多官能基麥可受體、至少一種多官能基麥可供體、及至少一種弱鹼性觸媒，及其固化方法與應用。

【先前技術】

一種可潛在用作一固化反應之化學反應係麥可加成 (Michael addition)。例如，美國專利申請案 20030083436 揭示了一種可用作黏著劑之組合物，其包含在一非胺強鹼觸媒 (例如鹼金屬醇鹽) 存在下一 α, β -不飽和多羧酸酯與一具有鄰近羰基之亞甲基之特定聚酯或聚醯胺化合物之間反應之產物。

強鹼觸媒用於麥可加成反應已熟知，而使用弱鹼觸媒在 25 °C 或更低溫度下固化則尚未知，如 Clemens 及 Rector (Journal of Coatings Technology, 第 61 卷, 第 770 期, 1989 年) 所述。美國專利第 6,855,796 B2 號揭示了使用第三膦弱鹼來製備寡聚或低分子量聚合、非交聯可固化樹脂，該等樹脂藉由曝露至光化輻射而進一步固化為高聚物。在高溫 (50-90 °C) 下製備此等可固化樹脂。然而，美國專利第 6,855,796 B2 號並未教示使用膦弱鹼觸媒來製備高聚物或交聯聚合物，且並未教示使用弱鹼以在周圍溫度下實現固化。此外，其並未教示使用弱鹼觸媒來製造黏著劑，包括層壓黏著劑、雙組分 (two-component/two-pack) 黏著劑、密封劑、發泡體、薄膜或彈性體。

先前已知之組合物的一缺點係一些觸媒不良地具有毒性或腐蝕性。先前已知之組合物之另一缺點係一些觸媒可不當地與普遍存在之物質(舉例而言，如空氣及/或水)及/或在固化之前與組合物之各成分及/或與組合物固化製程之產物反應。一實例係使用可溶性強鹼觸媒($pK_a > 11$)，其可導致水解或另外降解反應物或產物。另一實例係使用胺鹼，其可導致變色或泛黃。需要提供具有以下性質之組合物：其可以麥可加成反應固化；其在室溫下固化；其係雙組分組合物；其消除了不良地具有毒性、腐蝕性及/或不良反應性之觸媒之使用。

【發明內容】

因此，本發明提供一種官能組合物，其包含：

(i)一第一組分(pack)，其包含至少一種多官能基麥可受體；

(ii)一第二組分，其包含至少一種多官能基麥可供體；

(iii)視情況，一或多種非官能成分；

其中該第一組分及該第二組分中之至少一種組分進一步包含至少一種弱鹼性觸媒；其中該第一組分及該第二組分各自具有儲存穩定性；且其中藉由摻合包含該第一組分、該第二組分之成分所形成之官能混合物能夠在 23°C 下於7天或更短時間內固化。

本發明亦提供一種官能組合物，其包含：

(i)一第一組分，其包含至少一種多官能基麥可受體；

(ii)一第二組分，其包含至少一種多官能基麥可供體；

(iii)視情況，一或多種非官能成分；

其中該第一組分及該第二組分中之至少一種組分進一步包含至少一種弱鹼性非胺、非磷觸媒；其中該第一組分及該第二組分各自具有儲存穩定性；且其中藉由摻合包含該第一組分、該第二組分之成分所形成之官能混合物能夠在23℃下於7天或更短時間內固化。

本發明亦提供一種官能組合物，其包含：

(i)一第一組分，其包含至少一種多官能基麥可受體；

(ii)一第二組分，其包含至少一種多官能基麥可供體；

(iii)視情況，一或多種非官能成分；

其中該第一組分及該第二組分中之至少一種組分進一步包含至少一種弱鹼性觸媒；其中該觸媒係選自由以下各物組成之群：羧酸之鈉鹽、羧酸之鎂鹽、羧酸之鋁鹽、具有6個或更少碳原子之烷基羧酸之鉻鹽、芳族羧酸之鉻鹽、具有6個或更少碳原子之烷基單羧酸之鉀鹽、多羧酸之鉀鹽、碳酸鹼金屬鹽、碳酸氫鹼金屬鹽、磷酸鹼金屬鹽、磷酸氫鹼金屬鹽、鹼金屬磷酸酯、及焦磷酸鹼金屬鹽及其混合物；其中該第一組分及該第二組分各自具有儲存穩定性；且其中藉由摻合包含該第一組分、該第二組分、及該視情況非官能成分之成分所形成之官能混合物能夠在23℃下於7天或更短時間內固化。

【實施方式】

本文所用之“(甲基)丙烯酸酯”意為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；“(甲基)丙烯酸”意為丙烯酸或甲基丙烯酸；且“(甲

基)丙烯醯胺"意為丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺。

本發明包含具有多個能夠經歷麥可加成反應之官能基之化合物的使用。本文所用之麥可加成反應係指碳麥可加成(以將其與胺麥可加成區別)，其中供體並非胺而是一經活化之亞甲基化合物。例如，RT Morrison及RN Boyd在**Organic Chemistry**(第三版，Allyn and Bacon, 1973年)中教示了麥可加成。據信，該反應係在觸媒存在下於一麥可供體與一麥可受體之間發生，其中該供體並非胺而是一經活化之亞甲基化合物。

本文所用之"麥可供體"係一具有至少一個麥可供體官能基之化合物，該官能基係一含有至少一個麥可活性氫原子之官能基，而該氫原子則係一附著至一位於兩個吸電子基團(例如C=O及/或C≡N)之間的碳原子的氫原子。麥可供體官能基之實例係：丙二酸酯、乙醯乙酸酯、丙二醯胺、及乙醯乙醯胺(其中，麥可活性氫附著至兩個羰基之間的碳原子)；及氰基乙酸酯及氰基乙醯胺(其中，麥可活性氫附著至一羰基與一氰基之間的碳原子)。具有兩個或兩個以上麥可活性氫原子之化合物在本文中稱為多官能基麥可供體。一麥可供體可具有一、二、三、或三個以上獨立的官能基，該等官能基各自含有一或多個麥可活性氫原子。該分子上麥可活性氫原子之總數係該麥可供體之官能度。本文所用之麥可供體之"骨架"係除了含有該(等)麥可活性氫原子之官能基以外的供體分子部分。

本文所用之"麥可受體"係具有至少一個具有如下結構(I)

之官能基之化合物：



其中， R^1 、 R^2 、及 R^4 獨立為氫或有機基，例如烷基(直鏈、支鏈或環狀)、芳基、經芳基取代之烷基(亦稱為芳烷基(aralkyl/arylalkyl))、及經烷基取代之芳基(亦稱為烷芳基(alkaryl/alkylaryl))；包括該化合物之衍生物及經取代之型式。 R^1 、 R^2 、及 R^4 可或可能不能獨立含有醚鍵、羧基、其它羰基、其含硫類似物、含氮基團、或其組合。 R^3 係氧、含氮基團、或任何以上對 R^1 、 R^2 、及 R^4 所述之有機基。具有兩個或兩個以上官能基(每一官能基均含有結構(I))之化合物在本文中稱為多官能基麥可受體。該分子上之含有結構(I)之官能基之數目係該麥可受體之官能度。本文所用之麥可受體之"骨架"係除了結構(I)以外的受體分子部分。任何結構(I)均可附著至另一(I)基團或直接附著至骨架。

根據一實施例，使用具有低於1000之Mn之骨架之供體及受體。該等供體及受體係單體或寡聚物。該等骨架之實例係：新戊二醇、三羥甲基丙烷、丙三醇、三丙二醇、具有200至600之Mn之聚乙二醇、異戊四醇、乙二醇、丙二醇、己二醇、三環癸烷二甲基醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,3-丙二醇、雙酚A二縮水甘油環氧、1,4-丁二醇、環己烷二甲醇；及新戊二醇、己二醇、環己烷二甲醇、雙酚A二縮水甘油環氧、三乙二醇、四乙二醇之烷氧基化及丙

氧基化型式。其中供體及受體皆基於Mn低於1000之骨架之官能混合物尤其可用於黏著劑及相關應用。該等混合物在不使用溶劑情況下具有低起始黏度，其可藉由多種方法在低於50℃且更佳低於45℃且最佳低於40℃之溫度下施加。該等混合物具有便於處理、良好的適用期、及快固化速率之不尋常的組合。

本發明之實踐包含至少一種可溶性弱鹼性觸媒之使用。本文所用之"觸媒"係指將催化麥可加成反應之化合物。儘管本發明並未限於任何特定理論，但相信觸媒自麥可供體提取一氫離子。

在一些實施例中，可使用一或多種視情況之佐劑。佐劑係指除了麥可供體、麥可受體、或觸媒以外之材料；佐劑在本文中亦稱為"非官能成分"。選擇佐劑以改良各性質；佐劑包括(例如)諸如下列之物質：溶劑、增黏劑、乳化劑、聚合物、增塑劑、發泡劑、界面活性劑、潤濕劑、可膨脹微球、顏料、染料、及增稠劑。較佳以不會干擾本發明之實踐之方式選擇及使用佐劑(例如，較佳將選擇不會干擾各成分之摻合、官能混合物之固化、施加至基板、或經固化之官能混合物之最終性質之佐劑)。

在本發明之實踐中，多官能基麥可受體之骨架可與多官能基麥可供體之骨架相同或不同。一些實施例中，使用一或多種多元醇作為至少一骨架。一些適合作為多官能基麥可受體或多官能基麥可供體之骨架的多元醇包括(例如)鏈烷二醇、伸烷基二醇、鏈烷二醇二聚物、鏈烷二醇三聚

物、丙三醇、異戊四醇、多羥基聚烷醚、其它多羥基聚合物、及其混合物。一些適合作為骨架之多元醇包括(例如)環己烷二甲醇、己二醇、三羥甲基丙烷、丙三醇、乙二醇、丙二醇、異戊四醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羥甲基乙烷、類似多元醇、其經取代之型式、及其混合物。

適合作為本發明中之骨架之多元醇的其它實例包括(例如)具有150或更高分子量之多元醇(除了上文所指定之多元醇外)。適合之多元醇之混合物亦適合。

在一些實施例中，多官能基麥可供體或多官能基麥可受體或兩者之骨架係一寡聚物或一聚合物。本文所用且如FW Billmeyer, JR.在**Textbook of Polymer Science**(第二版，1971年)("Billmeyer")中所界定之聚合物係由更小之化學重複單元之反應產物組成之相對大的分子。聚合物通常具有11或更多之重複單元。聚合物可具有直鏈、支鏈、星形、環狀、超支鏈、或交聯之結構；聚合物可具有一單一類型之重複單元("均聚物")，或其可具有多於一種類型之重複單元("共聚物")。共聚物可具有各種類型之隨機排列、按序列、嵌段、其它排列方式、或其任何混合或組合方式排列之重複單元。

聚合物具有相對高之分子量。聚合物分子量可藉由標準方法來量測，例如尺寸排阻層析法或固有黏度法。一般地，聚合物具有1,000或更大之數目平均分子量(Mn)。聚合物可具有非常高之Mn；一些聚合物具有1,000,000以上

之 M_n ；一般聚合物具有 1,000,000 或更低之 M_n 。

本文所用之"寡聚物"係類似於聚合物之結構，不同之處在於寡聚物具有更少之重複單元及更低之分子量。寡聚物通常具有 2 至 10 個重複單元。一般地，寡聚物具有 400 至 1,000 之 M_n 。

本發明之官能組合物係一雙組分組合物。本文使用術語"雙組分"來意指發生麥可加成所必需之所有成分均包含於藉由摻合第一組分及第二組分所獲得之摻合物中。預期，本發明之一些實施例將包含使用藉由摻合第一組分及第二組分所獲得之官能混合物，而無需將任何佐劑添加至藉由摻合該第一組分及該第二組分所獲得之摻合物中。亦預期如下實施例：其中摻合第一組分、第二組分、及一或多種佐劑以形成本發明之官能混合物。

在本發明之實踐中，第一組分含有至少一種多官能基麥可受體。在一些實施例中，第一組分含有其它視情況之成分，包括(例如)一或多種麥可供體、一或多種視情況之佐劑、及其混合物。在一些實施例中，第一組分不含多官能基麥可供體。在一些實施例(本文稱為"2PA"實施例)中，第一組分不含麥可供體。第二組分含有至少一種多官能基麥可供體。在一些實施例中，第二組分含有其它視情況之成分，包括(例如)一或多種麥可受體、一或多種視情況之佐劑、及其混合物。在一些實施例中，第二組分不含多官能基麥可受體。在一些實施例中，第二組分不含麥可受體。

官能混合物之組分可以許多方式分佈在本發明之雙組分

組合物中。根據雙組分組合物之一實施例，第一組分含有至少一種多官能基麥可受體，且第二組分含有至少一種多官能基麥可供體。在本發明之雙組分實施例之實踐中，第一組分及第二組分中之一組分或這兩種組分含有至少一種弱鹼性觸媒。在一些雙組分實施例中，第一組分、或第二組分、或這兩種組分含有其它視情況之佐劑。在一些雙組分實施例中，選擇每一組分之各成分以使得無一組分將含有麥可受體、麥可供體、及觸媒中之所有三種成分。

在本發明之實踐中，第一組分及第二組分中之一組分或這兩種含有至少一種弱鹼性觸媒。在一些實施例中，選擇每一組分之各成分以使得無一組分將含有麥可受體、麥可供體、及觸媒中之所有三種組分。

在一些2PA實施例中，除了該至少一種多官能基麥可供體之外，第二組分還將含有至少一種弱鹼性觸媒但無麥可受體。在其它2PA實施例中，除了該至少一種多官能基麥可供體之外，第二組分還將含有至少一種麥可受體但無觸媒。亦預期如下2PA實施例：其中第二組分不含麥可受體且不含觸媒。

又如，在一些實施例(本文稱為"2PNA"實施例)中，第一組分不含觸媒，且第二組分除了含有至少一種多官能基麥可供體之外還含有至少一種弱鹼性觸媒。在2PNA實施例中，第二組分不含麥可受體。

亦預期如下實施例：其中第一組分及第二組分各自含有一或多種弱鹼性觸媒。

亦預期如下實施例：其包含使用至少一種化合物，該化合物既係麥可受體亦係麥可供體；該化合物具有至少一個麥可供體官能基及至少一個具有結構(I)之官能基。預期該化合物將不會用於與有效作為麥可加成之觸媒之化合物相同之組分中。

預期，第一組分及第二組分將儲存於分離容器中，直至欲立刻使用摻合其後所得之官能混合物。該等兩種組分加上任何視情況之佐劑(若使用任何佐劑)之摻合物在本文中稱為官能混合物。

在本發明之一些實施例中，第一組分之各成分或第二組分之各成分或每一組分之各成分溶解於溶劑中或另外載運於一流體介質中(例如，作為乳液或分散液)。若兩種組分中皆使用溶劑或其它流體介質，則這兩種組分之溶劑或其它流體介質可相互獨立地選擇。在一些實施例中，第一組分或第二組分或這兩種組分大體上不含溶劑。如本文所界定，若以材料之總重量計，一材料含有至少75重量%固體，則該材料"大體上不含溶劑"。"固體"在本文中意為所有麥可供體、所有麥可受體、所有聚合物、所有在25°C之純態時係固體之材料、及所有具有200°C以上之沸點之材料之重量。在一些實施例中，官能混合物大體上不含溶劑。在一些實施例中，以官能混合物之重量計，官能混合物含有至少80重量%固體、或至少90重量%固體、或至少95重量%固體、或至少98重量%固體。

亦預期"低固體"實施例，其係其中以官能混合物之重量

計官能混合物含有少於75重量%固體之實施例。在一些低固體實施例中，固體可溶解於一流體介質中或分散於一流體介質中或其組合。在低固體實施例中，非固體成分可包括一或多種非水性化合物、或水、或其組合。在一些低固體實施例中，以官能混合物之重量計，官能混合物含有25重量%或更多固體。在一些低固體實施例中，一或多種多官能基麥可供體、一或多種多官能基麥可受體、或多官能基麥可供體及多官能基麥可受體中之每一種物質中之一種或多種係一聚合物。

在本發明之一些實施例中，官能混合物不含外部添加之光引發劑。"光引發劑"在本文中意為在曝露至可見光、紫外線(UV)、或其它輻射時有效引發聚合之化合物。"外部添加"在本文中意為本發明之組合物中之麥可供體、麥可受體、觸媒(如上文對本發明之實踐所界定)、或固化製程中之產物以外之化合物。獨立地，在本發明之一些實施例中，官能混合物不含具有環氧基團之化合物。獨立地，在本發明之一些實施例中，官能混合物不含具有異氰酸酯基團之化合物。獨立地，在本發明之一些實施例中，除了具有參加麥可加成反應之反應性基團之化合物以外，官能混合物不含其它能夠進行對固化有效之化學反應的反應性基團的化合物。

在本發明之一些實施例中，不包含外部添加光引發劑之官能混合物可藉由曝露至電子束(EB)輻射而部分反應，隨後藉由麥可加成反應固化。此雙固化機制將允許快"生強

度"發展，繼而完全固化為一交聯聚合物網。

在本發明之其它實施例中，官能混合物含有外部添加光引發劑。在一些實施例中，外部添加光引發劑係諸如 Irgacure™ 184之自由基引發劑，其引發一部分多官能基丙烯酸酯(受體)之自由基聚合，同時允許藉由麥可加成反應進一步反應(雙反應系統)。或者，在一些實施例中，外部添加光引發劑係一弱鹼性光潛伏胺觸媒，該觸媒具有一相應共軛酸，該酸在曝露至UV輻射之前具有低於11之pKa值。一經照射，該光引發劑之鹼度顯著增加，從而催化或進一步催化麥可加成反應。在一些實施例中，光潛伏胺在光化輻射之前並不展現弱鹼催化行為，而是在照射後才具有該行為(僅起光引發劑之作用)。在一些實施例中，光潛伏胺觸媒可在光化輻射之前展現催化行為(起初始弱鹼觸媒及照射後之鹼觸媒光引發劑之作用)。後一類型之光潛伏胺之一實例係來自Ciba之CGI™-90，其提供了兩種可用於麥可加成反應中之觸媒。

在選擇一特定多官能基麥可供體及一特定多官能基麥可受體以用於本發明之實踐中時，需要考慮官能度。一般相信，使具有2官能度之麥可供體與具有2官能度之麥可受體反應將產生直鏈分子結構。通常，需要形成支鏈及/或交聯之分子結構，據信此需要使用至少一種具有3或更大官能度之成分。因此預期，一些實施例將具有至少一種具有3或更大官能度之麥可供體，或將具有至少一種具有3或更大官能度之麥可受體，或將具有至少一種具有3或更大官

能度之麥可供體及至少一種具有3或更大官能度之麥可受體。在一些實施例中，合起來看官能混合物中所有麥可供體及所有麥可受體之平均官能度大於2；在一些實施例中，彼平均官能度為2.5或更大；或3或更大；或4或更大。

在本發明之官能混合物中，多官能基麥可受體與多官能基麥可供體之間的相對比例可由反應當量比率來表徵，其中反應當量比率係官能混合物中之所有官能基(I)之數目與官能混合物中之麥可活性氫原子之數目之間的比率。在一些實施例中，反應當量比率為0.1:1或更高；或0.2:1或更高；或0.3:1或更高；或0.4:1或更高；或0.45:1或更高。在一些實施例中，反應當量比率為3:1或更低；或2:1或更低；或1.2:1或更低；或0.75:1或更低；或0.6:1或更低。

在一些實施例中，預期經固化之官能混合物將具有很少或不具有未經反應之官能基(I)。

在其它實施例中(通常為彼等具有相對較高之反應當量比率之實施例)，據信經固化之官能混合物可能含有未經反應之官能基(I)；若反應當量比率足夠高，則相信經固化之官能混合物將可能含有全部的多官能基麥可受體分子(在本文中稱為"未經反應之多官能基麥可受體分子")，其中彼分子上無官能基(I)已反應。例如，若所有多官能基麥可受體分子均各自具有兩個官能基(I)，則相信具有2:1或更高反應當量比率之官能混合物可能產生一其中具有一些未經反應之多官能基麥可受體分子之經固化之官能混合

物。亦預期一些實施例，其中經固化之官能混合物具有很少或不具有未經反應之多官能基麥可受體分子，但具有一有用量之未經反應之官能基(I)。在一些實施例中，在具有或不具有未經反應之多官能基麥可受體分子之經固化之官能混合物中將需要未經反應之官能基(I)之存在(例如，若除了麥可加成外，還欲進行多個化學反應)。在其它實施例中，將需要使經固化之官能混合物具有很少或不具有未經反應之多官能基麥可受體分子，或將需要使經固化之官能混合物具有很少或不具有未經反應之官能基(I)；在該等實施例中，預期實踐者將能夠容易地選擇一反應當量比率，如所期望，該比率將足夠低以使經固化之官能混合物將可能具有很少或不具有未經反應之多官能基麥可受體分子或具有很少或不具有未經反應之官能基(I)。

在本發明之一些實施例中，選擇多官能基麥可供體、多官能基麥可受體、弱鹼性觸媒、及任何其它成分以使其官能混合物均相(即，該混合物在靜置或固化時將不會相分離)。在本發明之其它實施例中，選擇多官能基麥可供體、多官能基麥可受體、弱鹼性觸媒、及任何其它成分以使其官能混合物形成一乳液。亦設想以下實施例：其中官能混合物含有一或多種分散為液體中之懸浮液之成分；其可用於懸浮液穩定(即，在靜置或固化時固體不會沈降或凝結)之實施例中之一些實施例中。

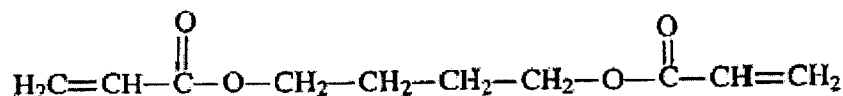
本發明之實踐包含至少一種多官能基麥可受體之使用。在一些實施例中，多官能基麥可受體之骨架係一多元醇

(例如，上文所列之彼等醇)之殘基。在一些實施例中，多官能基麥可受體之骨架可為一聚合物。在一些實施例中，多官能基麥可受體之骨架可為一寡聚物。

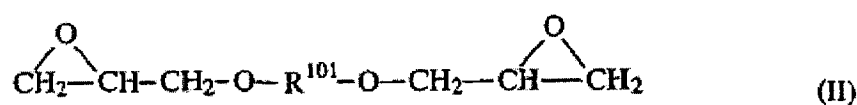
本發明中一些適合之多官能基麥可受體包括(例如)這樣一些分子，在這些分子中，一些或所有結構(I)係(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺、反丁烯二酸、或順丁烯二酸、其經取代之型式、或其組合之殘基，其藉由一酯鍵或一醯胺鍵附著至該多官能基麥可受體分子。具有包括兩個或兩個以上以酯鍵附著至化合物之(甲基)丙烯酸殘基之結構(I)的化合物在本文中稱為"多官能基(甲基)丙烯酸酯"。能夠充當麥可加成中之受體之具有至少兩個雙鍵之多官能基(甲基)丙烯酸酯係本發明之適合之多官能基麥可受體。一些適合之多官能基(甲基)丙烯酸酯為(例如)多官能基丙烯酸酯(具有兩個或兩個以上丙烯酸殘基之化合物，每一殘基均藉由酯鍵附著至骨架；此等化合物亦稱為MFA)。

此處應瞭解，被描述為一化合物之"丙烯酸酯"(或"二丙烯酸酯"或"三丙烯酸酯"等等)或被描述為"丙烯酸酯化"化合物之受體具有一可藉由使彼化合物與丙烯酸反應形成之結構。在許多情形中，如此描述之受體實際上係藉由執行此一反應製得，但如此描述之受體事實上可藉由其它方法製得。預期，一些適合之受體將被描述為"丙烯酸酯化"化合物或被描述為化合物之"丙烯酸酯"(或"二丙烯酸酯"或"三丙烯酸酯"等等)，該等化合物具有羥基、胺基、環氧基團、其它被認為可與羧基反應之基團、或其組合。例如，

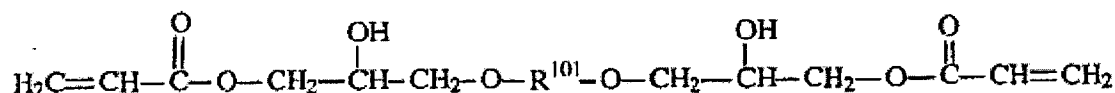
受體



被描述為丙烯酸酯化丁二醇，且亦被描述為丁二醇之二丙烯酸酯；預期此受體可藉由使丁二醇與丙烯酸反應製得，但該相同結構亦可藉由任何方法製得。又如，若一已知二縮水甘油醚化合物具有以下結構(II)：



則被描述為"(II)之二丙烯酸酯"之MFA將具有以下結構：



適合之多官能基麥可受體MFA之實例包括(例如)一或多種以下化合物之二丙烯酸酯：烷基二醇、二醇類、含醚二醇(例如，二醇之二聚物、二醇之三聚物、及聚伸烷基二醇)、烷氧基化烷基二醇、聚酯寡聚物二醇、雙酚A、乙氧基化雙酚A、及具有至少兩個羥基之聚合物。類似三醇之三丙烯酸酯亦適合，包括(例如)烷基三醇及烷氧基化烷基三醇之三丙烯酸酯。另外適合的有類似多羥基化合物之四-、五-、及更高之丙烯酸酯。

適合之MFA之其它實例包括具有兩個或兩個以上能夠與丙烯酸形成酯鍵之羥基以外的官能基之化合物的二-、三-、四-、及更高之丙烯酸酯。該等MFA包括(例如)具有兩個

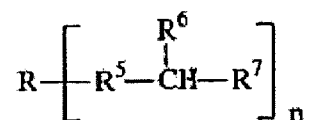
環氧基團之化合物之二丙烯酸酯，該等化合物為(例如)環氧樹脂、二縮水甘油醚、雙酚A二縮水甘油醚、乙氧基化雙酚A二縮水甘油醚、及其混合物。

在適合之多官能基麥可受體中還有具有兩個或兩個以上官能基之化合物，其中每一官能基均含有結構(I)，於該等化合物中，含有結構(I)之官能基中之一或多個官能基係(甲基)丙烯醯胺之殘基。在其它適合之多官能基麥可受體中，至少一個含有結構(I)之官能基係(甲基)丙烯醯胺之殘基，且至少一個含有結構(I)之官能基係一除(甲基)丙烯醯胺之殘基以外的官能基。

適合之多官能基麥可受體之混合物亦適合。在一些實施例中，多官能基麥可受體包括一具有兩個環氧基團之化合物的至少一種二丙烯酸酯及一聚烷醚二醇之至少一種二丙烯酸酯。

本發明之實踐包含至少一種多官能基麥可供體之使用。在本發明之一些實施例中，多官能基麥可供體之骨架係多元醇(例如，上文所列之彼等醇)之殘基。在一些實施例中，多官能基麥可供體之骨架可為一聚合物，例如聚烷醚、聚胺基甲酸酯、聚乙烯乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚二烯、氫化聚二烯、醇酸、醇酸聚酯、聚烯烴、鹵化聚烯烴、聚酯、鹵化聚酯、(甲基)丙烯酸酯聚合物、其共聚物、或其混合物。在多官能基麥可供體之骨架為聚合物之實施例中，麥可供體官能基可自該聚合物鏈懸垂、或其可併入該聚合物鏈中、或其組合。

在適合之多官能基麥可供體中，具有麥可活性氫之官能基可以各種排列中之任何排列附著至骨架。在一些實施例中，多官能基麥可供體具有如下結構：



其中， n 係2或更大； R^5 係 $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-$ 或 $-\text{O}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-$ 或 $-\overset{\overset{R^9}{|}}{\text{N}}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-$ ； R^7 係 $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-R^8$ 或 $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-R^8$ 或 $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\overset{\overset{R^{10}}{|}}{\text{N}}-R^{11}$ 或 $-\text{C}\equiv\text{N}$ ； R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 獨立為H、烷基(直鏈、環狀、或支鏈)、芳基、芳烷基、烷芳基、或其經取代之型式；且 R 係與多官能基麥可供體之骨架一樣適合之上文所討論之多元醇或多羥基聚合物中之任何物質之殘基。在一些實施例中， R^6 將係一麥可受體之殘基。在一些實施例中， R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 中之一個或多個將附著至具有麥可活性氫之其它官能基。

在一些實施例中， n 係3或更大。在一些實施例中，第二組分含有多於一種多官能基麥可供體。在該等實施例中，多官能基麥可供體之混合物可藉由 n 之數目平均值來表徵。在一些實施例中，第二組分中之多官能基麥可供體之混合物具有4或更小、或3或更小之 n 的數目平均值。

一些適合之多官能基麥可供體包括(例如)經乙醯乙醯氧基取代之(甲基)丙烯酸烷基酯、丙二酸之醯胺、乙醯乙酸之醯胺、丙二酸之烷基酯、及乙醯乙酸之烷基酯，其中該

等烷基可為直鏈、支鏈、環狀、或其組合。

一些適合之多官能基麥可供體係(例如)具有兩個或兩個以上乙醯乙酸酯基團之烷基化合物。該等多官能基麥可供體包括(例如): 烷基二醇二乙醯乙酸酯(亦稱為烷基二醇雙乙醯乙酸酯), 例如丁二醇二乙醯乙酸酯、1,6-己二醇二乙醯乙酸酯、新戊二醇二乙醯乙酸酯、4,8-雙(羥甲基)三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、2-甲基-1,3-丙二醇二乙醯乙酸酯、乙二醇二乙醯乙酸酯、丙二醇二乙醯乙酸酯; 環己烷二甲醇二乙醯乙酸酯; 其它二醇二乙醯乙酸酯; 烷基三醇三乙醯乙酸酯(亦稱為烷基三醇參乙醯乙酸酯), 例如三羥甲基丙烷三乙醯乙酸酯、異戊四醇三乙醯乙酸酯、丙三醇參乙醯乙酸酯、或三羥甲基乙烷三乙醯乙酸酯; 及類似物。適合之多官能基麥可供體之一些其它實例包括多元醇(即, 其上有四、五、或更多羥基藉由酯鍵而鏈結至乙醯乙酸酯基團之多元醇)之四-、五-、及更高之乙醯乙酸酯, 包括(例如)異戊四醇四乙醯乙酸酯、二異戊四醇五乙醯乙酸酯、及二異戊四醇六乙醯乙酸酯。

適合之多官能基麥可供體之一些另外實例係醚二醇二乙醯乙酸酯(亦稱為醚二醇雙乙醯乙酸酯), 例如二乙二醇二乙醯乙酸酯、二丙二醇二乙醯乙酸酯、聚乙二醇二乙醯乙酸酯、及聚丙二醇二乙醯乙酸酯。

一些其它適合之多官能基麥可供體係彼等每分子具有一單一麥可供體官能基之化合物, 其中彼麥可供體官能基具有兩個麥可活性氫原子。該等多官能基麥可供體包括(例

如)單乙醯乙酸烷基酯(即，一種結構為具有一單一附著乙醯乙酸酯基團之烷基之化合物)。

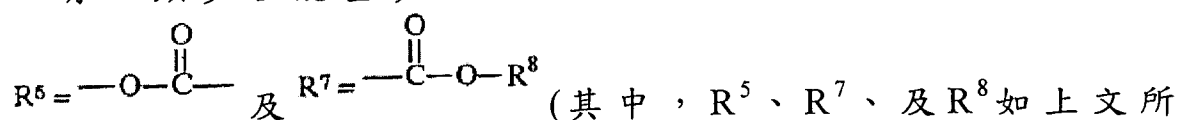
適合之多官能基麥可供體之另外實例包括具有以下官能基其中之一或多個官能基之化合物：乙醯乙酸酯、乙醯乙醯胺、氰基乙酸酯、及氰基乙醯胺；其中該等官能基可附著至以下骨架中之一或多個骨架：聚酯聚合物、聚醚聚合物、(甲基)丙烯酸聚合物、聚二烯聚合物。

一些適合之多官能基麥可供體包括(例如)由包括甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯(AAEM)及以下物質中之一或多種物質在內之單體製得之寡聚物及聚合物：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸之酯、(甲基)丙烯酸之醯胺、其經取代之型式、及其混合物。預期在一些實施例中，將使用至少一種此類寡聚物或聚合物，其係自以所有用於製備彼寡聚物或聚合物之單體的重量計包括10重量%或更多之AAEM之單體製得。

一些適合之多官能基麥可供體係多官能基乙醯乙酸酯官能聚酯聚合物及乙醯乙酸酯官能聚酯醯胺聚合物。

適合之多官能基麥可供體之混合物亦適合。

有一類多官能基麥可供體稱為丙二酸酯。丙二酸酯具有



界定)。在一些實施例中，並不使用丙二酸酯，即在該等實施例中，使用非丙二酸酯多官能基麥可供體。

本發明之實踐包含至少一種弱鹼性觸媒之使用。若一觸

媒滿足以下溶解度標準，則該觸媒具有如本文所界定之"可溶性"。選擇一適合之測試混合物；該測試混合物可為一單一的多官能基麥可受體、兩種或兩種以上多官能基麥可受體之混合物、一單一的多官能基麥可供體、或兩種或兩種以上多官能基麥可供體之混合物。該測試混合物係將使用該弱鹼性觸媒之組分的部分或全部。例如，若在第一組分中將使用一觸媒，則待用於第一組分中之彼觸媒之重量與第一組分中之所有多官能基麥可受體之重量和的比率在本文中稱為X1。該測試化合物之各成分之重量和與第一組分中之所有多官能基麥可受體之重量和的比率在本文中稱為X2。然後，為了執行溶解度測試，將至少足量之觸媒添加至該測試混合物中以使得觸媒之重量與測試混合物之重量之比率為Y或更大，其中 $Y=X1/X2$ 。使觸媒與測試混合物之混合物經受如下文所界定之溶解程序，且藉此測定實際溶解於該測試混合物中之觸媒的量。若實際溶解之觸媒之重量與測試混合物之重量之比率為Y或更大，則該觸媒被認為具可溶性。

一種實踐以上溶解度測試之有用方法係選擇測試混合物及觸媒之量以使得比率X2等於1.0。

對於將用於第二組分中之觸媒，相同之溶解度標準亦適用，其中使用一或多種多官能基麥可供體作為測試混合物。

用於測定溶解度之溶解程序在本文中如下界定。將觸媒及測試混合物之混合物加熱至75°C歷時2小時；若所得混

合物澄清(即，用肉眼看不見混濁或沉澱)，則該觸媒被認為具可溶性。若在加熱至低於75°C之溫度後所得混合物澄清，或若在任何低於75°C之溫度下混合時所得混合物澄清，或若在將該觸媒添加至該測試混合物之後少於2小時之時間所得混合物澄清，則該觸媒被認為具可溶性。若在75°C下2小時後，所得混合物並不澄清，則藉由熔結玻璃將其過濾；且以稀HCl滴定濾出液以測定實際溶解於該測試混合物中之觸媒量。

當以稀HCl滴定濾出液時，一可接受之程序如下。將估計含有0.1與0.2 mmol之間的觸媒之量的濾出液溶解於30 ml變性酒精中。然後，以含水之0.1022莫耳之HCl滴定濾出液之此溶液至一銳端點(sharp endpoint)。滴定可使用此項技術中已知之各種方法及/或裝置中之任何方法及/或裝置來完成。例如，可使用由Radiometer Analytical SAS製造之RTS822記錄滴定系統。滴定之進程及端點可藉由此項技術中已知之各種方法及/或裝置中之任何方法及/或裝置來量測，例如使用諸如玻璃電極及參考電極之電極，如來自Radiometer Analytical SAS之pHG201及REF201電極。在偵測到端點之後，藉由標準方法計算以下量：存在於濾出液溶液中之觸媒之莫耳數、及實際溶解於該測試混合物中之觸媒的量。

一般而言，在本發明之實踐中，若足量觸媒溶解於測試混合物中以提供官能組合物中之充足觸媒以使得當形成官能摻合物時固化將在23°C下於7天或更短時間內發生，則

該觸媒具可溶性。在一些實施例中，觸媒以如下量溶解於測試混合物中：每100克測試混合物0.1克或更多觸媒；或每100克測試混合物0.2克或更多觸媒；或每100克測試混合物0.5克或更多觸媒；或每100克測試混合物1克或更多觸媒。若在低於75°C之溫度下混合觸媒及測試混合物之混合物，或混合少於兩小時之時間，或在低於75°C之溫度下混合少於兩小時之時間，且一足夠量之觸媒實際溶解於測試混合物中，則該觸媒被認為具可溶性。

根據本發明之一實施例，弱鹼性觸媒係一不可溶的弱鹼性觸媒，將其溶解於一或多種溶劑中，然後引入反應物中以形成一乳液。

根據本發明之一實施例，弱鹼性觸媒係一不可溶的弱鹼性觸媒，其分散於反應物中。

在本發明之一些實施例中，使用至少一種純材料形式之可溶性弱鹼觸媒。"純材料"在本文中意為具有易於自商業製造商獲得之純度級或具有更高純度級之材料。

在本發明之其它實施例中，第一組分或第二組分或每一組分係藉由將可溶性弱鹼觸媒之溶液添加至彼組分之其它成分中而形成。"可溶性弱鹼觸媒之溶液"在本文中意為一溶劑(其係非官能成分，如上文所界定)及一可溶性(如上文所界定)弱鹼觸媒之均相混合物。該等實施例中之溶劑可為水或有機溶劑，例如烴類、醇類、及酮類。已知水適合。例如，在一些實施例中，為了形成第一組分，將一可溶性弱鹼觸媒之溶液添加至一或多種多官能基麥可受體

中。以溶液之重量計，可溶性弱鹼觸媒之一些適合溶液具有50重量%或更高、或65重量%或更高之可溶性弱鹼觸媒之濃度。在包含添加可溶性弱鹼觸媒之溶液之一些實施例中，使含有該可溶性弱鹼觸媒之組分經受高溫或減壓或兩者以移除一些或所有溶劑。在包含添加可溶性弱鹼觸媒之溶液之其它實施例中，適當留下溶劑以作為該組分之部分；即，無需進行自該組分移除溶劑之步驟。

在將可溶性弱鹼觸媒之溶液添加至一組分中(即，添加至第一組分或第二組分或第一及第二組分中)之本發明之一些實施例之實踐中，添加有該可溶性弱鹼觸媒之溶液之組分將呈現均相。

在將可溶性弱鹼觸媒之溶液添加至一組分或官能混合物中之本發明之一些實施例中，所得摻合物將呈現渾濁。在該等實施例中，並非將本發明限於任何模型或理論，預期：因為用於可溶性弱鹼觸媒之溶液中之溶劑與其它成分不相容或不溶於其它成分，所以會出現渾濁；溶劑仍為一分離相；且溶劑作為分散於該組分之全部體積中之液滴存在。進一步預期，當出現溶劑液滴之此類分散液時，可溶性弱鹼觸媒可殘留於溶劑液滴中，或可溶性弱鹼觸媒可遷移至溶劑外且溶解於其它成分中，或可溶性弱鹼觸媒可在溶劑液滴與其它成分之間按一定比例分溶。在此等實施例中，與可溶性弱鹼觸媒之位置無關，只要該可溶性弱鹼觸媒能夠滿足上文所界定之溶解度標準，包括溶劑液滴之該等分散液之組分或官能混合物就被認為適合本發明之實

踐。

作為一實例，在一些實施例中，將一弱鹼性觸媒溶解於水中以形成一水溶液，然後將彼水溶液與一或多種多官能基麥可受體混合。

在將一弱鹼性觸媒添加至一組分之至少一種反應物中或添加至官能混合物中之本發明之一些其它實施例中，所得摻合物形成一乳液。作為一實例，在一些實施例中，將一弱鹼性觸媒與一或多種多官能基麥可受體混合以形成一乳液。該乳液可添加至包括至少一種多官能基麥可供體之另一組分中，或該乳液可進一步與一多官能基麥可供體摻合以形成一單一組分。

在本發明之一些其它實施例中，本發明之弱鹼性觸媒係選自以下物質：羧酸之鈉鹽、羧酸之鎂鹽、羧酸之鋁鹽、1至22個碳原子(包括6個或更少碳原子)之烷基羧酸之鉻鹽、芳族羧酸之鉻鹽、具有1至22個碳原子(包括6個或更少碳原子)之烷基單羧酸之鉀鹽、多羧酸之鉀鹽、及其混合物。"單羧酸"在本文中意為每分子具有一個羧基之羧酸。"多羧酸"在本文中意為每分子具有多於一個羧基之羧酸。在羧酸之鈉、鎂、及鋁鹽中有(例如)以下類型之羧酸之鈉、鎂、及鋁鹽：芳族羧酸、具有7至22個碳原子之烷基羧酸、具有6個或更少碳原子之烷基羧酸、及其混合物。

在一些實施例中，本發明之弱鹼性觸媒係選自以下物質：具有7至22個碳原子之烷基單羧酸之鈉鹽、具有6個或

更少碳原子之烷基單羧酸之鈉鹽、具有6個或更少碳原子之烷基單羧酸之鉀鹽、及其混合物。

若一觸媒係一具有其共軛酸之 pK_a 值大於或等於3且亦小於或等於11之特性的鹼性化合物，則該觸媒具有如本文所界定之"弱鹼性"。在一些實施例中，可溶性弱鹼觸媒之共軛酸之 pK_a 值為3.5或更大；或為4或更大。在一些實施例中，可溶性弱鹼觸媒之共軛酸之 pK_a 值為7.5或更小；或為5.5或更小；或為4.9或更小。鹼之共軛酸之 pK_a 係一熟知特性，且在(例如)Handbook of Chemistry and Physics(第82版，CRC出版社，2001年)中已公開了許多鹼之共軛酸之 pK_a 值。儘管 pK_a 值有時係在稀水溶液中量測，但 pK_a 本身係一化合物之特性，而不管該化合物實際是否用於水溶液中。

若觸媒之共軛酸係一多羧基羧酸，則若第一 pK_a 值(即，代表第一氫離子之離解常數之 pK_a 值)大於或等於3且小於或等於11，則該可溶性觸媒被認為具弱鹼性。隨後之離解常數可具有任何值。此亦適用於碳酸鹼金屬鹽、磷酸鹼金屬鹽、磷酸氫鹼金屬鹽、鹼金屬磷酸酯、及焦磷酸鹼金屬鹽。

一些其它適合之弱鹼性觸媒係(例如)乙酸鉀、辛酸鈉、辛酸鉀及乙酸鉻。適合之可溶性弱鹼觸媒之混合物亦適合。

一適合之可溶性弱鹼觸媒係(例如)乙酸鉀。

在一些實施例中，至少一種可溶性弱鹼觸媒係多價陽離

子(例如，鉻陽離子、鎂陽離子、及鋁陽離子)與羧酸之鹽。一適合之多價陽離子係(例如)鉻陽離子。一適合之可溶性弱鹼觸媒係(例如)乙酸鉻。

適合之可溶性弱鹼觸媒之混合物亦適合。

在一些情形中，多官能基麥可受體化合物(如由製造商供應之化合物)含有一定量(通常為一相對少量)之羧酸之鹽。預期，本發明可以含有該等鹽之多官能基麥可受體、以不含該等鹽之多官能基麥可受體、或以其混合物來實踐。

在一些實施例中，適合之多官能基麥可受體(如由製造商供應之物質)含有至少一種適合作為可溶性弱鹼觸媒之鹽。預期該等多官能基麥可受體可用於本發明之實踐中。在一些情形中，存在於多官能基麥可受體(如由製造商供應之物質)中之鹽之量足夠低以使得在本發明之實踐中需要使用一另外量之弱鹼性觸媒，該觸媒可與早已存在於該多官能基麥可受體中之觸媒相同或不同。例如，在一些實施例中，第一組分含有至少一種此類多官能基麥可受體、視情況之一或多種其它麥可受體、及一另外量之弱鹼性觸媒。

在一些實施例中，本發明之實踐包含一或多種弱鹼性觸媒之使用。

在一些實施例中，本發明之官能混合物不含弱鹼性觸媒以外之觸媒。

在本發明之一些實施例中，在與第二組分混合或在固化

製程開始之前，第一組分不包括任何可藉由自一麥可供體化合物移除一麥可活性氫原子而產生之陰離子(在本文中稱為"供體衍生陰離子")。供體衍生陰離子之一實例係可藉由自乙醯乙酸酯基團移除麥可活性氫原子而產生之陰離子。類似供體衍生陰離子可藉由自上文所述之麥可供體官能基中之任一麥可供體官能基移除麥可活性氫原子而產生。獨立地，預期在本發明之一些實施例中，第二組分中不存在有效量之供體衍生陰離子。並非將本發明限於任何特定理論，預期在一些實施例中，在混合第一組分及第二組分後，可在麥可加成反應過程中形成含有一或多個供體衍生陰離子之化合物之中間體。

本發明之實踐包含官能混合物之用途。預期，將選擇該官能混合物之成分以使得麥可加成將於操作本發明之條件下進行。例如，一特定多官能基麥可受體可經歷與一些比其它多官能基麥可供體不易之多官能基麥可供體之麥可加成反應。例如，甲基丙烯酸酯基團與氰基乙酸酯基團之反應通常比其與乙醯乙酸酯基團之反應更容易。此外，一些弱鹼性觸媒比其它觸媒更強地促進麥可加成反應。然而，即使一特定多官能基麥可供體與一特定多官能基麥可受體之間的反應緩慢或無效，但在一些情形中，將可能藉由採用一更具活性之弱鹼性觸媒來加速該反應或使其有效。本發明之實踐者將能夠容易地選擇各成分之有效組合以達成本發明之實踐中所要之固化速度。

在本發明之實踐中，官能混合物係藉由摻合第一組分及

二組分而形成；該摻合可藉由任何方式執行。視情況，官能混合物包括一或多種另外之成分。在一些實施例中，所有成分均為液體，且其可藉由將各成分置於一容器中並攪拌而簡單地摻合。若任一成分為固體，則預期將提供充足攪拌以將該固體溶解或懸浮於官能混合物中。在一些實施例中，可在一基板上摻合第一組分及第二組分，例如藉由施加第一組分及第二組分之交替層，或藉由將第一組分及第二組分之獨立流噴射至該基板之相同區域上。

本發明之官能混合物在新鮮混合時應具有在23°C下之有用黏度。量測黏度之一有用方法係以一布氏(Brookfield)黏度計，其中根據黏度計製造商之說明選擇適於待量測之材料之軸類型及旋轉速度。一般地，正確使用布氏黏度計之條件包含(例如)選擇軸及旋轉速度，其在全標度之10%至90%之儀器標度上給定讀數。對於一些實施例，#4軸適當。在一些實施例中，新鮮混合之官能混合物將為具有0.01 Pa*s (10 cps)或更高之黏度之液體。新鮮混合之官能混合物將為具有10,000 Pa*s (10,000,000 cps)或更低之黏度之液體。所要黏度將由用於混合各成分之方式及用於模製官能混合物或將其施加至一基板之方式決定。在一些包含將官能混合物施加至基板之實施例中，在23°C下官能混合物之黏度為0.1 Pa*s (100 cps)或更高；或在23°C下為0.2 Pa*s (200 cps)或更高；或在23°C下為0.4 Pa*s (400 cps)或更高。

獨立地，在一些包含將官能混合物施加至基板之實施例

中，在 23℃ 下之黏度為 2,000 Pa*s (2,000,000 cps) 或更低；或在 23℃ 下為 1,000 Pa*s (1,000,000 cps) 或更低；或在 23℃ 下為 500 Pa*s (500,000 cps) 或更低。在包含使用經固化之官能混合物作為彈性體及/或聚合發泡體之實施例中，其較佳黏度通常高於施加至基板之官能混合物之較佳黏度。

本發明之經固化官能混合物可用於多種目的，包括(例如)作為黏著劑、密封劑、塗層、彈性體、薄膜、發泡體、或其成分。此外，更具體言之，其可用作可撓性層壓黏著劑、剛性層壓黏著劑、壓敏黏著劑、結構黏著劑、組裝黏著劑、或作為家庭修理黏著劑。

本發明之官能混合物能夠在 23℃ 下於 7 天或更短時間內固化。固化在 23℃ 下發生之事實可藉由量測官能化合物在 23℃ 下之適用期(即，自該官能混合物形成直至該混合物之黏度上升直至其足夠高以致於該官能混合物無法再模製或施加至一基板之時間)驗證。新鮮混合之官能混合物之黏度可在 23℃ 下藉由任何標準方法來量測；一有用之黏度量測方法係如上文所討論使用布氏黏度計。

適用期之一有用度量係官能混合物之黏度達到新鮮混合之官能混合物之黏度的 5 倍值所需之時間(在本文中稱為"黏度五倍時間")。適用期之一有用替代度量係官能混合物之黏度達到新鮮混合之官能混合物之黏度的 2 倍值所需之時間(在本文中稱為"黏度兩倍時間")。預期，當比較兩種混合物時，具有較長黏度五倍時間之混合物亦將具有較長

之黏度兩倍時間。適用期之另一有用替代度量係官能混合物之黏度達到新鮮混合之官能混合物之黏度的10倍值所需之時間。適用期之再一有用替代度量係官能混合物之黏度達到新鮮混合之官能混合物之黏度的100倍值所需之時間。

又一有用度量係固化反應之半衰期。一般而言，預期，當比較兩種混合物時，具有較長半衰期之混合物亦將具有較長黏度五倍時間。固化反應之半衰期測定如下。使用任何已知之分析方法研究官能混合物以量測在固化反應開始前所存在之含有結構(I)之官能基(該等官能基在本文中稱為"I-基團")之濃度，且量測作為時間之函數(自形成官能混合物之時刻開始量測)之已在固化反應中反應之I-基團之濃度。已在固化反應中反應之I-基團之濃度與在固化反應開始前所存在之I-基團之濃度之比率在本文中稱為"轉化率"。固化反應之半衰期係轉化率達到0.50所需之時間。半衰期可藉由各種方法中之任一方法評定。

一評定固化反應之半衰期之方法係線擬合方法，其執行如下。在每一時間，量測轉化率且利用其來計算"反應進程比率"，本文中定義為(轉化率)/(1-轉化率)。使用標準線性最小平方法將作為時間函數之反應進程比率之值擬合為一直線。於是，固化反應之半衰期即為藉此所確定之直線之斜率之倒數。當熟習此項技術者認為反應進程比率對時間之相依性為線性時，評定半衰期之線擬合方法適合；若熟習此項技術者認為反應進程比率對時間之相依性非線

性，則將使用評定反應之半衰期之某一其它方法。

在一些實施例中，官能混合物之適用期為5分鐘或更久；或為10分鐘或更久；或為25分鐘或更久。獨立地，在一些實施例中，適用期為7天或更短；或為1天或更短；或為8小時或更短；或為2小時或更短；或為30分鐘或更短。

在其它實施例中，需要官能混合物之較短適用期。在一些較短適用期實施例中，官能混合物之適用期為30秒或更久；或為1分鐘或更久；或為2分鐘或更久。獨立地，在一些較短適用期實施例中，適用期為20分鐘或更短；或為10分鐘或更短；或為5分鐘或更短。例如，將使用經固化之官能混合物作為發泡體或彈性體之一些實施例將理想地為較短適用期實施例。

在本發明之實踐中，預期第一組分及第二組分各自具有獨立儲存穩定性。若一組分在儲存過程中並未經歷物理或化學性質之顯著變化，則該組分在本文中界定為具"儲存穩定性"。在一些實施例中，當在環境溫度(20°C至25°C)下儲存7天、或儲存30天時，每一組分都將具有不會變化2倍或更多倍之黏度。對於含有一或多種觸媒之組分，儲存穩定性亦意為該組分在儲存時保留反應性；即，該組分參加麥可加成之能力並未在儲存時顯著降低。

為了測試反應性之保留能力，將含有一或多種觸媒之新鮮製得之組分與其它成分摻合以形成本發明之官能混合物，且量測適用期(如上文所界定)；同時，將含有一或多種觸媒之組分在60°C之烘箱中儲存7天，隨後將其與相同

的其它成分摻合以製得官能混合物，且量測適用期。若新鮮(即，自含有一或多種觸媒之新鮮混合之組分製得)官能混合物之適用期與老化(即，自含有一或多種觸媒之經烘箱儲存之組分製得)官能混合物之適用期之比率在0.5與2.0之間，則含有一或多種觸媒之該組分被認為具儲存穩定性。在一些實施例中，此比率為0.75或更大；在一些實施例中，此比率為1.5或更小；或為1.2或更小；或為1.1或更小。在一些實施例中，新鮮官能混合物及老化官能混合物之適用期皆藉由如上文所界定之半衰期方法適當地進行量測。

在本發明之一些實施例中，官能混合物含有至少一種除酸劑。本文所界定之除酸劑係一能夠與酸(羧酸或另一酸)反應以起中和酸性化合物之作用之化合物。在一些實施例中，弱鹼性觸媒之一部分起除酸劑之作用，而剩餘部分則起觸媒之作用。一適合實例係碳酸鉀。在其它實施例中，某些除酸劑無法催化官能混合物之固化且需要一弱鹼性觸媒。一適合實例係碳化二醯亞胺。"與酸反應"在本文中意為該除酸劑能夠與酸交互作用(例如，藉由形成共價鍵、離子鍵、或錯合物)以形成一臨時或永久產物；除酸劑與酸之間的交互作用消除或減少了酸參加與除了除酸劑之外之化合物之交互作用之趨勢。除酸劑之一些實例係第三胺(例如，三乙醇胺)、脒、胍、氮丙啶(aziridine)(例如，仲乙亞胺)、碳化二醯亞胺、有機鈦化合物、有機鋇酸鹽、弱鹼離子交換樹脂、含氮樹脂(例如，聚-2-乙基-2-噁唑啉

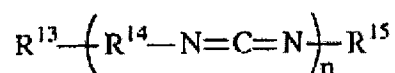
及聚乙炔吡咯烷酮)、及其混合物。已知可有效作為除酸劑之一些有機鈦化合物係(例如)鈦酸四丁酯、鈦酸四異丙酯、及乙醯乙酸鈦,其係由DuPont Co.分別作為Tyzor™ TnBT、Tyzor™ TPT、及Tyzor™ AA銷售。

在一些使用一或多種除酸劑之實施例中,該除酸劑包括一或多種碳化二醯亞胺(CDI)。碳化二醯亞胺具有如下化學結構:



其中, R^{21} 及 R^{12} 彼此獨立為烴結構或除了碳及氫以外還含有至少一個雜原子(即,除氫或碳之外之原子),例如氧、氮、硫、或磷之結構。例如, R^{21} 及 R^{12} 可選自烷基、芳基、經烷基取代之芳基、經芳基取代之烷基、及其混合基團。在一些實施例中, R^{21} 及 R^{12} 中之至少之一結構含有至少一醚鍵、硫醚鍵、酯鍵、胺基甲酸酯鍵、醯胺鍵或其組合。亦預期其中 R^{21} 及 R^{12} 中之一個或兩個結構為一聚合物之碳化二醯亞胺。

在一些實施例中,本發明之除酸劑包括一或多種具有稱為聚碳化二醯亞胺(pCDI)之結構之碳化二醯亞胺:



其中 n 為2或更大,且其中 R^{13} 、 R^{14} 、及 R^{15} 各自獨立選自上文所描述之適合 R^{21} 及 R^{12} 之基團。 R^{14} 基團可全部相同,或可為任何數目(高達 n)之不同基團。在一些實施例中, R^{13}

及 R^{15} 中之至少一基團含有至少一醚鍵、硫醚鍵、酯鍵、胺基甲酸酯鍵、或醯胺鍵。在一些實施例中， R^{13} 及 R^{15} 中之至少一基團具有200或更高之分子量。在一些實施例中， R^{14} 基團係選自烷基、芳基、經烷基取代之芳基、及其組合。其中所有 R^{14} 基團皆係選自芳基、經烷基取代之芳基、及其混合基團之pCDI在本文中稱為"芳族pCDI"。在一些實施例中，使用至少一種pCDI。在一些實施例中，使用至少一種其中所有 R^{14} 基團皆相同之pCDI。

本發明之一些實施例包含將一層官能混合物施加至一基板。該層可為一連續或不連續薄膜。施加方法可藉由熟習此項技術者所已知之眾多方法中之任何方法，例如刷塗、噴射、滾塗、輪轉式凹版塗布(rotogravure coating)、柔性凸版塗布(flexographic coating)、流塗、幕式塗佈、浸漬、熱熔塗布、擠壓、共擠壓、類似方法、及其組合。在一些實施例中，將一層官能混合物施加至基板係在周圍溫度下執行。在其它實施例中，該施加可在高溫下執行以(例如)調節官能混合物之黏度。當利用高溫來施加該混合物時，固化仍係在或可在23℃下於7天或更短時間內達成。

在其它實施例中，尤其是彼等其中將使用經固化之官能混合物作為發泡體或彈性體之實施例中，官能混合物可藉由在一模具中或其它適合之容器中混合各成分而形成，且在固化反應過程中保持於該模具或該容器中。或者，在混合各成分之後，可將官能混合物置於模具或其它適合之容

器中，且在固化反應過程中保持於該模具或該容器中。

在一些實施例中，官能混合物可經乾燥。即，在將第一組分及第二組分混合在一起之後但在官能混合物投入使用之前，可經過一段時間以使任何揮發性化合物(例如，溶劑)(若存在任何揮發性化合物)蒸發。在此段時間中，在一些實施例中，官能混合物可曝露至減壓或移動氣氛中。乾燥可在固化反應發生之前、過程中、或之後執行。獨立地，在包含將官能混合物施加至一基板或將其置於一模具中之實施例中，乾燥可在將官能混合物施加至基板或置於模具中之前、過程中或之後執行。

在一些實施例中，在固化製程中釋放很少或不釋放揮發性化合物。例如，在一些實施例中，以官能混合物之初始重量(即，新鮮混合之官能混合物之重量)計，在固化製程中官能混合物之重量減少10%或更少。在一些實施例中，以官能混合物之初始重量計，在固化製程中官能混合物之重量減少5%或更少，或減少2%或更少，或減少1%或更少。

在一些包含將一層官能混合物施加至一基板之實施例中，一或多個基板可在與官能混合物接觸之前使用諸如電暈放電或以化學打底劑塗布之處理中之一或多種處理進行處理。在其它實施例中，基板無需預先處理即與本發明之官能混合物接觸。可施加(例如)0.2至116 g/m² (0.12至71.2 lb/令)之含量之官能混合物。

在將使用官能混合物來將基板彼此黏結在一起之實施例

中，在將一層官能混合物施加至一第一基板之後，可隨後使該層與另一基板接觸以形成一複合物。視情況使如此形成之複合物經受施加壓力，例如使其通過滾筒之間以實現基板與組合物之增加之接觸；該壓力通常係在固化反應大體上完成之前施加。在本發明之另一實施例中，可將多層官能混合物同時或相繼施加至第一基板之兩個表面上，然後使該等層同時或相繼與另外兩個基板接觸，該等基板可相同或不同。進一步預期，可在此處所述之製程之前或之後使用本發明之官能混合物、或一不同之組合物將該複合物構造相繼黏結至一(或多個)其它基板。本發明之方法中待黏結之第一及第二基板可相同或不同，且包括(例如)塑料、金屬化塑料、金屬、紙張、木材及粒子板，其可具有光滑或結構化表面。

在將使用官能混合物來將基板彼此黏結在一起之實施例中，在此等實施例中之一些實施例中，複合物將被加熱至高於23℃。本發明之官能混合物能夠在23℃下於7天或更短時間內固化，但在一些實施例中，需要藉由將該複合物加熱至高於23℃之溫度來加速或另外改良固化製程。當執行該加熱時，可將複合物加熱至高於35℃、或高於50℃、或高於100℃之溫度。亦預期如下實施例：其中使該複合物在固化製程中維持在低於35℃之溫度。

在將使用官能混合物來將基板彼此黏結在一起之實施例中，在此等實施例中之一些實施例中，大多數或所有麥可加成反應係在官能混合物與任何基板接觸之前或在官能混

合物僅與一基板接觸時完成。

在將使用官能混合物來將基板彼此黏結在一起之其它實施例中，當官能混合物與至少兩個基板接觸時，麥可加成反應之大體部分發生。在該等實施例中之一些實施例中，當官能混合物與至少兩個基板接觸時，所進行之麥可加成反應中之至少25莫耳%之麥可加成反應發生；在其它該等實施例中，當官能混合物與至少兩個基板接觸時，所進行之麥可加成反應中之至少50莫耳%、或至少75莫耳%、或至少90莫耳%之麥可加成反應發生。

在本發明之一些實施例中，基板相對較薄且平坦，且所得複合物稱為積層。積層之基板之一些實例係聚烯烴(例如聚乙烯及聚丙烯)、聚氯烯、聚酯(例如聚對苯二甲酸乙二酯)、聚醯胺(耐綸)、乙基纖維素、纖維素乙酸酯、金屬化聚丙烯、紙張、鋁箔、其它金屬、陶瓷片材料等等，其可以卷、片、薄膜、箔等形式提供。積層之基板之其它實例係編織或非編織織物，其可使用一或多種由諸如棉、羊毛、人造絲、耐綸、聚酯、聚烯烴、玻璃、或陶瓷之材料構成之天然或合成纖維而由纖維建構。

適於將數個基板黏結在一起以形成一積層之黏著劑在本文中稱為"層壓黏著劑"。

在本發明之實踐中，可藉由本發明之官能混合物彼此黏結在一起以形成積層之基板可彼此相同或彼此不同。

經固化之官能混合物可用於各種目的中之任一目的。例如，經固化之官能混合物可用作彈性體、黏結至一基板或

作為一彈性體物品。又如，經固化之官能混合物可在製造發泡體之條件下形成及固化。再如，可將一層官能混合物施加至一基板，然後使其曝露至空氣以形成一塗層；此類塗層可連續或不連續；其可具保護性或裝飾性或同時具有這兩種性質；其可(例如)充當油漆、另一類型之塗層、或墨水。經固化之官能混合物之用途可為(例如)作為密封墊、密封劑、屋頂膜、或薄膜中之一或多種。

經固化之官能混合物可藉由量測其玻璃轉移溫度(T_g)來表徵。玻璃轉移溫度可藉由動態機械分析(DMA)在1赫茲(1循環/秒)下以撓曲模式進行量測。 T_g 被確定為是 δ 正切值($\tan \delta$)對溫度之曲線中之峰值。DMA測試可單獨在經固化之官能混合物上執行，或DMA測試可在經固化之官能混合物與其它材料接觸時執行。例如，若經固化之官能混合物係在一複合物中之基板之間的一層中，則可在DMA測試中測試整個複合物；熟習此項技術者將易知如何忽略 δ 正切值對溫度之曲線中任何由於基板或由於除經固化之官能混合物之外之材料所引起之峰。在一些實施例(在本文中稱為"多 T_g "實施例)中，經固化之官能混合物將在 δ 正切值對溫度之曲線中具有多於一個峰。

一經固化之官能混合物"具有某一值之 T_g "之陳述在本文中應理解為意為該經固化之官能混合物具有彼特定值之唯一 T_g 或該經固化之官能混合物在 δ 正切值對溫度之曲線中具有多個峰，其中一峰具有彼特定值之峰。

本發明之經固化之官能混合物可具有廣泛範圍內之 T_g 中

之任一 T_g 。在一些實施例中，經固化之官能混合物將具有 -80°C 或更高之 T_g 。獨立地，在一些實施例中，經固化之官能混合物將具有 120°C 或更低之 T_g 。將選擇 T_g 或多個 T_g 以給定經固化之官能混合物之所欲用途中所要之最佳性質。

例如，當經固化之官能混合物欲用作結構黏著劑時，通常將選擇官能混合物以使得經固化之官能混合物將具有 50°C 或更高之 T_g 。又如，當經固化之官能混合物欲用作壓敏黏著劑時，通常將選擇該官能混合物以使得該經固化之官能混合物將具有 15°C 或更低之 T_g ；或 0°C 或更低之 T_g ；或 -25°C 或更低之 T_g ；或 -50°C 或更低之 T_g 。再如，當經固化之官能混合物欲用作層壓黏著劑時，通常將選擇該官能混合物以使得該經固化之官能混合物將具有 -30°C 或更高之 T_g ；或 -15°C 或更高之 T_g ；或 -5°C 或更高之 T_g ；或 15°C 或更高之 T_g ；或 30°C 或更高之 T_g 。

應瞭解，基於本說明書及申請專利範圍之目的，可組合本文所述之範圍及比率界限。例如，若對一特定參數講述了 60 至 120 及 80 至 110 之範圍，則當然亦涵蓋 60 至 110 及 80 至 120 之範圍。另外，若講述了 1 及 2 之最小範圍值，且若講述了 3、4、及 5 之最大範圍值，則涵蓋以下所有範圍：1 至 3、1 至 4、1 至 5、2 至 3、2 至 4、及 2 至 5。

實例

材料及縮寫

SR-259=聚乙二醇(200)二丙烯酸酯，來自 Sartomer Co.

Morcure™ 2000= 二縮水甘油醚雙酚-A之二丙烯酸酯，最早來自 Rohm and Haas Co.

SR-610=聚乙二醇(600)二丙烯酸酯，來自 Sartomer Co.

NPG Bis AcAc=新戊二醇雙乙醯乙酸酯

TMP Tris AcAc=三羥甲基丙烷參乙醯乙酸酯

PNE Tetra AcAc=異戊四醇四乙醯乙酸酯

V-O2-L2=脂族聚碳化二醯亞胺之溶液，當量為 385 g/mol，水中 40%之濃度，由 Nisshinbo 製造

XL-1422=芳族聚碳化二醯亞胺；作為溶劑中 50%之濃度之溶液供應；在本文中使用之前移除溶劑，由 Rohm and Haas Company 製造

GF-10=直鏈低密度聚乙烯薄膜，厚度為 0.025 mm(1密耳)

GF-19=高滑動直鏈低密度聚乙烯薄膜，厚度為 0.025 mm(1密耳)

48g PET=經電暈處理之聚對苯二甲酸乙二酯，厚度為 0.012 mm(0.48密耳)

OPP=經電暈處理之定向聚丙烯，厚度為 0.044 mm(1.75密耳)

75 LBW=定向聚丙烯，厚度為 0.019 mm(0.75密耳)

70 SPW=定向聚丙烯，厚度為 0.018 mm(0.70密耳)

Emblem™ 1500=來自 Honeywell 之耐綸，厚度為 0.015 mm (0.60密耳)

48LBT=聚酯薄膜，厚度為 0.012 mm(48規格)

92LBT=聚酯薄膜，厚度為 0.023 mm(92規格)

T-剝離測試程序：

在 T-剝離測試中，將一層官能混合物施加至一第一薄膜。於施加該層之前、過程中、或之後大體上移除存在於該官能混合物中之任何溶劑或其它揮發性化合物。隨後，使一第二薄膜(具有與該第一薄膜相同之材料或與該第一薄膜不同之材料)與該層官能混合物接觸，且將如此形成之積層在壓送捲筒之間壓製。固化該官能混合物或使其固化。

在測試之前將積層於周圍條件(20-25°C)下儲存多種持續時間。

切得寬 25 mm(1 英吋)之積層條，且以 4.2 mm/sec (10 in/min)之速度在張力測試儀中將該條剝離。按照拉離該條所需之最大負載(以克之負載)記錄 T-剝離結果。亦記錄剝離測試過程中失效之位置：若在黏著劑與至少一基板之間的黏結處黏著劑失效，則記錄為 "A"；若第一薄膜失效，則記錄為 "S1"；且若第二薄膜失效，則記錄為 "S2"。對於測試之前的每一儲存持續時間，報導 T-剝離結果及失效模式。

實例 1：MFA1 及 MFA2 之製備：

藉由將固體乙酸鉀與剩餘成分混合來製備以下混合物 (MFA1 及 MFA2) 中之每一混合物：

MFA1=5.6 g Morcure™ 2000、2.4 g SR-259、0.1 g 乙酸鉀

MFA2=7.38 g Morcure™ 2000、3.16 g SR-610、0.1 g 乙酸鉀

實例 2：官能混合物 FM1 及 FM2：

藉由將下列成分攪拌在一起來形成以下官能混合物：

FM1=8.1 g MFA1、5 g TMP Tris AcAc

FM2=10.64 g MFA2、5 g TMP Tris AcAc

實例 3：FM1 及 FM2 之測試結果：

執行如上所界定之 T-剝離測試，基板、塗層重量(CW)及結果如下：

FM#	基板 #1	基板 #2	CW g/m ² (lb/令)	7-天之 失效	7-天之 T- 剝離克
1	OPP	OPP	1.5 (0.9)	A	170
1	OPP	GF19	1.1 (0.7)	S2	600
1	GF19	Emblem 1500	1.3(0.8)	S1	435
1	48g PET	GF19	1.1 (0.7)	S2	482
2	GF19	75 LBW	1.26(0.77)	S1	656
2	70 SPW	75 LBW	2.10(1.29)	S1	624

實例 4：適用期量測

首先，藉由以 15:85 之 SR-259 對 Morcure™ 2000 之重量比混合 SR-259 及 Morcure™ 2000 來製備丙烯酸酯混合物 (AM1)。

隨後，藉由將一定量("X"克)之乙酸鉀(KOAc)之水溶液添加至 AM1 來形成混合物。以水溶液之重量計，乙酸鉀之水溶液之濃度為 70% 乙酸鉀。當於室溫下形成時每一混合物均混濁。每一混合物均含有 14.78 g 之 AM1。

隨之，將每一混合物與 9.00 g 新戊二醇雙(乙醯乙酸酯)

混合。以布氏黏度計(#4軸, 60 rpm)在25°C下量測每一混合物之初始黏度及作為時間函數之黏度。繪製黏度之自然對數相對於時間之曲線, 且以線性最小平方擬合法確定彼線之斜率。黏度加倍所需之時間("兩倍時間")係2之自然對數除以彼線之斜率。測試混合物之適用期(PLTM)之結果如下:

PLTM#	KOAc溶液 克 ¹	初始黏度 Pa*s (cps)	兩倍時間 分
1	0.37	1.04 (1040)	32.7
2	0.65	1.10(1100)	14.0

註¹: 以上所界定之量 "X"

預期, 若執行該實驗直至黏度達到初始黏度之至少5倍之值, 則該等數據將藉由相同之線性最小平方擬合法擬合。在此情形中, 黏度五倍時間將藉由將黏度兩倍時間乘以5之自然對數與2之自然對數之比率來確定。因此, 預期PLTM1之黏度五倍時間為約76分鐘, 且預期PLTM2之黏度五倍時間為約33分鐘。預期, 若此等量測係在23°C下進行, 則PLTM1及PLTM2之黏度五倍時間將少於8小時。

實例5: 辛酸鉀之製備

藉由攪拌於2 g水中之5.76 g辛酸且以用3 g水稀釋之5.00 g含水氫氧化鉀(45%)中和來製備辛酸鉀。燒瓶中形成蠟狀固體, 藉由添加約15 ml乙醇使其溶解。在蒸氣浴上之表面玻璃上於氮氣流下蒸發總溶液以得到7.2 g白色固體。

實例6: 辛酸鈉之製備

藉由攪拌於3 g水中之3.60 g辛酸且以2.00 g含水氫氧化鈉(50%)中和來製備辛酸鈉。使用5 g水來稀釋及沖洗。形成蠟狀固體，藉由添加約10 ml乙醇使其溶解。pH試紙指示pH值約為8。在蒸氣浴上之表面玻璃上於氮氣流下蒸發總溶液以得到4.04 g白色固體。在乙醇中以含水HCl滴定固體，滴定度為5.88 mmol/g。估計純度為97.6%。

實例7：乙酸四丁基銨之製備

藉由攪拌於3 g水中之0.90 g乙酸且以9.7 g含水氫氧化四丁基銨(40%)中和來製備乙酸四丁基銨，且以5 g水沖洗。以pH試紙監控pH值，且當添加大多數鹼且pH值為中性時停止中和。在蒸氣浴上之表面玻璃上於氮氣流下蒸發總溶液。獲得澄清油，其在冷卻時結晶。刮集(scrap up)固體且進一步在真空乾燥器中於無水硫酸鈣(Drierite)上乾燥2天以得到4.21 g吸濕性白色固體。在乙醇中以含水HCl滴定固體：滴定度為3.14 mmol/g。估計純度=94.4%。

實例8：乙酸鉀於MFA中之溶液

MFA係70重量% Morcure™ 2000及30重量% Sartomer SR-610之混合物(在本文中稱為"MFA8")。將該MFA混合物MFA8 (956 g)及24.5 g無水乙酸鉀在一配備有機械攪拌器、乾燥空氣噴射及熱電偶且在加熱套上加熱之2公升、4頸圓底燒瓶中組合。藉由連接至熱電偶之控制器控制加熱套之熱量。在維持一緩慢的乾燥空氣流的同時，攪拌混合物且逐步加熱至75°C且在75°C下保持1小時。大多數鹽看來已溶解。將混合物冷卻至約60°C，且將一真空施加至該

燒瓶以幫助移除殘存空氣泡。在 Whatman GF/A 玻璃微纖維過濾器上真空熱過濾混合物以得到澄清的黏性樹脂：黏度(布氏，#4軸，3 rpm，25°C)為 137 Pa*s (137,000 cP)。

滴定顯示，以 MFA 加乙酸鉀之總重量計乙酸鉀濃度為 2.41 重量%(理論饋入=2.50 重量%)。

實例 9-11：羧酸鹽於 MFA 中之其它溶液

將實例 8 之多官能基丙烯酸酯混合物 MFA8 及各種羧酸鹽在一配備有機械攪拌器及熱電偶且在加熱套上加熱之 100 ml、3 頸圓底燒瓶中組合。藉由連接至熱電偶之控制器控制加熱套之熱量。攪拌混合物且逐步加熱至 75°C 且在 75°C 下保持一段時間，該時間在下文中顯示為 "T75"。若並非所有鹽都已溶解，則將混合物在一燒結玻璃漏斗上真空熱過濾以得到澄清的黏性樹脂。隨後滴定該混合物以測定實際溶解之羧酸鹽的量，在下文顯示為 "%diss"，其係以 MFA 加羧酸鹽之總重量計之鹽的重量百分比。結果如下所示：

編號	MFA (g)	鹽類型	鹽(g)	T75 (小時)	經過濾?	%diss	黏度 Pa*s(cP)
9	96.0	乙酸鉀	5.0	2	是	3.57	384 ⁽²⁾ (384,000)
10	99.0	乙酸鉀	1.25	1	否	1.25	38 ⁽³⁾ (38,000)
11	95.5	辛酸鉀	4.55	2	是	4.15	155 ⁽⁴⁾ (155,000)

註⁽²⁾：布氏，#4軸，0.6 rpm，25°C

註⁽³⁾：布氏，#4軸，12 rpm，25°C

註⁽⁴⁾：布氏，#4軸，3 rpm，25°C

實例 12：三羥甲基丙烷參(乙醯乙酸酯)之製備

在一配備有機械攪拌器、均壓添加漏斗(氮入口)、連接至控制器之熱電偶及加熱套、5-板 Oldershow 柱及具有手指類型冷凝器及活塞以控制回流比之真空型蒸餾頭之 1 公升、4 頸圓底燒瓶中饋入 201 g (1.50 mol) 三羥甲基丙烷、100 g (0.63 mol) 乙醯乙酸第三丁酯及 282 g 甲苯。將另外 626.5 g (3.96 mol) 之乙醯乙酸第三丁酯饋入至添加漏斗。維持一緩慢的氮氣流通過添加漏斗及反應器，且將混合物加熱至約 111°C。當燒瓶內容物達到約 111°C 時回流開始，且調節回流比/釋出以使頭溫度保持於 82-84°C 之間。經約 4 小時逐步添加該另外的乙醯乙酸第三丁酯，同時收集到 442 ml 餾出物。在添加過程中將罐溫度逐步增大至 117°C。繼續蒸餾：經另外 2.3 小時將罐溫度逐步增大至 132°C 且將該頭溫度增大至 109°C。收集到之總餾出物為 472 g，經測定其為 70.59% 第三丁醇或理論之 100.1%。

藉由使其通過一刮膜式蒸發儀來分離產物：一次在 100°C、100 mm 壓力下，且第二次在 120°C 及 > 5 mm 壓力下(機械真空泵，全真空)。分離產率為 98%。

實例 13：麥可加成半衰期

在一於 25°C 恆溫水浴中平衡之 1 oz 有帽小瓶中進行該實驗。對每一反應，稱取 4.2 g 觸媒/多官能基丙烯酸酯混合物(來自實例 8-11)且在水浴中平衡至少 1 小時。分離地，在 25°C 下平衡三羥甲基丙烷參(乙醯乙酸酯)。在時間 '0'，稱取 2.00 g 三羥甲基丙烷參(乙醯乙酸酯)加入反應小瓶中，

且以金屬抹刀良好混合，蓋帽且重新置入水浴中。簡短地攪拌小瓶，且在約30、60、及120分鐘(對於較高觸媒濃度而言則為20、40及60分鐘)取出樣品，且藉由nmr分析進行評估。在Bruker Avance™ 500儀器上記錄¹H nmr光譜，且使用WIN-NMR軟體分析及積分。

在CDCl₃溶劑中製成反應混合物之NMR樣品，該溶劑含有乙酸(20 ml乙酸/20 ml CDCl₃)以中止麥可反應。當製備樣品時一般會形成一些沉澱物，假定其為觸媒鹽，但此似乎不會干擾獲得光譜。含有Morcure™ 2000之多官能基丙烯酸酯顯示兩個中心位於 δ 7.12及6.81 ppm之吸收率，其歸屬為Morcure™結構之芳族質子；此等結果在麥可反應過程中不會改變，使用其作為內標；將此等兩個吸收率之積分之和加在一起，且該和為積分B。丙烯酸酯鍵上之三個質子表現為在區域 δ 6.5 - 5.8 ppm中之三個群組，將其一起積分，且和為積分A。

丙烯酸酯之標準化濃度(在本文中稱為"[丙烯酸酯]_N")因此為：

$$[\text{丙烯酸}]_N = (\text{積分A}) / (\text{積分B})。$$

隨著反應進行，丙烯酸酯與反應之莫耳數成比例地耗盡，且可相對於在時間0之標準化丙烯酸酯積分(其與多官能基丙烯酸酯混合物本身之[丙烯酸酯]_N相同)計算轉化率。因此簡單計算作為取樣時間("t")之函數的丙烯酸酯之轉化率：

$$AN_0 = \text{在時間} = 0 \text{時之} [\text{丙烯酸酯}]_N$$

ANT=在時間=t時之[丙烯酸酯]_N

$$\text{轉化率} = (\text{AN0} - \text{ANT}) / \text{AN0}$$

如上所述確定半衰期，且結果如下：

實例號	MFA源	觸媒	半衰期(分)
13a	實例8	乙酸鉀	110
13b	實例9	乙酸鉀	45
13c	實例10	乙酸鉀	313
13d	實例11	辛酸鉀	91

該表顯示了反應速率與觸媒濃度之劑量關係及在莫耳等級上之乙酸鉀及辛酸鉀之大約相等的反應性。

實例14-16：其它鹽於MFA混合物中之溶液：

使用實例8之方法，將以下鹽溶解於MFA混合物中：

編號	MFA (g)	鹽類型	鹽(g)	T75 ⁽¹⁰⁾ (小時)	經過濾？	%diss
14	64.9	乙酸鈉	0.805	2	是	0.22
15	69.8	辛酸鈉	1.74	2	是	0.53
16	68.6	乙酸四丁基銨	3.30	1	否	4.30

註¹⁰：在75°C下攪拌鹽及MFA之持續時間

實例17-20：其它麥可反應半衰期

使用實例13之方法，將多種MFA/鹽混合物與三羥甲基丙烷參(乙醯乙酸酯)組合，且量測半衰期，結果如下：

實例號	MFA源	觸媒	半衰期(分)
17	實例 8	乙酸鉀	423
18	實例 14	乙酸鈉	3393
19	實例 15	辛酸鈉	1698
20	實例 16	乙酸四丁基銨	499

該表顯示了乙酸四丁基銨觸媒與乙酸鉀之可比較之反應性及乙酸鈉及辛酸鈉觸媒之較小但非零之反應性。預期，實例 18、19 及 20 中之資訊指示在正確選擇多官能基麥可供體及多官能基麥可受體下，可發現本發明之實施例使用乙酸鈉、辛酸鈉及乙酸四丁基銨中之一或多種物質作為可溶性弱鹼觸媒。

實例 21、C22、23、24、C25、C26 熱老化穩定性

利用實例 13 之方法，使用以下所界定之多種組分量測多種混合物之半衰期：在一些情形中，對自新鮮製備之組分製得之混合物量測半衰期；在其它情形中，使一或多種組分熱老化(即，在 60°C 之烘箱中儲存 7 天)。

組分 A：70 重量 % Morcure™ 2000 加 30 重量 % Sartomer SR-610

組分 B：實例 8 中所界定之乙酸鉀於 MFA 混合物中之溶液

組分 C：溶解於 12.6 g 組分 A 中之 0.126 ml 乙醇鈉溶液(乙醇中 21% 濃度)

組分 D：三羥甲基丙烷參(乙醯乙酸酯)

組分 E：溶解於 10.0 g 三羥甲基丙烷參(乙醯乙酸酯)中之 0.210 ml 之乙醇鈉溶液(乙醇中 21% 濃度)

編號	第一組分	第一組分 經熱老化?	第二組分	第二組分 經熱老化?	半衰期(分)
21	B	否	D	否	412
C22 ⁽⁵⁾	A	否	E	否	89
23 ⁽⁶⁾	B	否	D	否	402
24	B	是	D	否	464
C25 ⁽⁵⁾	C	是	D	否	4193
C26 ⁽⁵⁾	A	否	E	是	1291

註⁽⁵⁾：對照實例

註⁽⁶⁾：第21號實例之重複

此等數據顯示，乙酸鉀在熱老化後保留其許多催化活性。相比之下，在受體或供體溶液中熱老化後，乙醇鈉觸媒已損耗其許多活性。預期，實例21、23及24中所界定之官能混合物將顯示在23℃下低於8小時之黏度五倍時間。

實例27：層壓黏著劑

製備以下混合物：

組分F=7.55 g Morcure™ 2000、1.33 g SR-259、及0.25 g

乙酸鉀

組分G=2.5 g NPG Bis AcAc及2.5 g PNE Tetra AcAc

將組分F及組分G組合以形成一官能混合物，使其經受如上文所界定之T-剝離測試，其中使用92LBT為第一薄膜及0.025 mm (1密耳)厚之鋁箔為第二薄膜，塗層重量為1.8 g/m² (1.1 lb/令)。一天後，T-剝離負載為182 g，失效模式為A；7天後，T-剝離負載為120 g，失效模式為A。

實例28-31：具有除酸劑之層壓黏著劑

製備以下混合物：

M28=7.37 g Morcure™ 2000及3.16 g SR-610

組分H1=10.53 g M28、0.11 g 乙酸鉀、及0.8 g V-O2-L2

組分H2=10.53 g M28、0.103 g 乙酸鉀、及0.34 g XL-1422

組分J=5 g TMP Tris AcAc

FM28=11.44 g 組分H1加5 g 組分J

FM30=10.98 g 組分H2加5 g 組分J

使FM28及FM30經受如下之T-剝離測試：

實例號	黏著劑	第一薄膜	第二薄膜	塗層重量 g/m ² (lb/令)	18-小時 T-剝離克	18-小時 T-剝離失效模式	24-小時 T-剝離克	24-小時 T-剝離失效模式	48-小時 T-剝離克	48-小時 T-剝離失效模式
28	FM28	GF10	92LBT	2.4 (1.5)	494	A	NT ⁽⁷⁾	NT ⁽⁷⁾	494	S1
29	FM28	48LBT	GF19	2.0 (1.2)	435	S2	NT ⁽⁷⁾	NT ⁽⁷⁾	647	S2
30	FM30	GF10	92LBT	2.2 (1.36)	NT ⁽⁷⁾	NT ⁽⁷⁾	447	A	565	A
31	FM30	48LBT	GF19	2.1 (1.27)	NT ⁽⁷⁾	NT ⁽⁷⁾	235	S2	376	S2

註⁽⁷⁾：未測試

實例 32

如下製備第一組分：在60℃下混合6.74克 Morcure™

2000與2.89克SR-259，且隨後使其冷卻至周圍溫度。在攪拌的同時在該混合物中添加0.36克乙酸鉀溶液(以乙酸鉀溶液之重量計，在水中70重量%濃度)；該組分呈現澄清。隨後，將0.85克V-02-L2(以V-02-L2溶液之重量計，在水中40重量%濃度)添加至該組分中且徹底攪拌；該組分呈現渾濁。

第二組分含有6克TMP tris AcAc。

如下量測該等兩種組分之混合物之適用期：將10.84克第一組分預稱重加入一30 ml小瓶中，且在水浴中於35℃下調整(condition)一小時。在一單獨小瓶中，將TMP tris AcAc於35℃下調整1小時。然後，將六克TMP tris AcAc添加至預稱重之第一組分中且徹底混合。當該混合物在水浴(35℃)中時以使用LV 25軸之布氏黏度計進行黏度量測。初始黏度為436 mPa*s (436 cps)，且黏度在34分時加倍。因此，在35℃下之適用期為34分鐘。

預期，若已在23℃下量測了適用期，則該適用期將低於8小時。

藉由T-剝離測試來測試該等兩種組分之混合物。在35℃下將該混合物塗布至第一基板上。結果如下：

基板 #1/#2	塗層重量 g/m ² (lb/令)	24小時t-剝離 (克)	24小時T-剝離 失效模式
GF19/92LBT	3.1(1.9)	529	S1

實例 33：在23℃下之適用期量測

藉由混合70重量份Morcure™ 2000與30重量份SR-259來

製備混合物MFA33。隨後，藉由混合6克TMA tris AcAc、9.63克MFA33、及0.34克乙酸鉀水溶液來製備FM33。以乙酸鉀溶液之重量計，乙酸鉀溶液具有70重量%乙酸鉀之濃度。作為時間之函數，在23°C下以具有LV25軸之布氏黏度計來量測FM33之黏度。若適當，為每一讀數選擇旋轉速率(rpm)(如上文所討論)。結果如下。

T ⁽⁸⁾	Visc ⁽⁹⁾
0	1814
1	1718
2	1680
3	1584
4	1555
5	1622
6	1699
7	1843
8	2035
9	2352
10	2745

T ⁽⁸⁾	Visc ⁽⁹⁾
11	3283
12	4032
13	5040
14	6345
15	8016
16	10390
17	13390
18	17320
19	21880
20	27970
21	35670

T ⁽⁸⁾	Visc ⁽⁹⁾
22	44690
23	54470
24	64320
25	75450
26	103800
27	103400
28	116700
29	138880
30	116100
31	172000
32	183800

註⁽⁸⁾：時間(分鐘)

註⁽⁹⁾：黏度，毫帕斯卡*秒(mPa*s)，與cps相同之值。

黏度兩倍時間介於11與12分鐘之間。黏度五倍時間介於15與16分鐘之間。黏度在18與19分鐘之間達到原始值之10倍，且其在31與32分鐘之間達到原始值之100倍。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種官能組合物，其包含至少一種多官能基麥可受體、至少一種多官能基麥可供體、及至少一種弱鹼性觸媒。

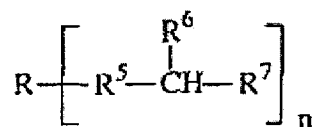
六、英文發明摘要：

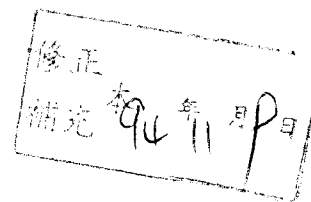
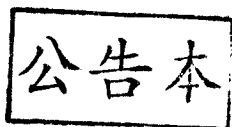
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：





發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94114302

※ 申請日期：94.5.3

※IPC 分類：C09J 201/00, 201/02, 201/06
201/08,
C08K 5/098

一、發明名稱：(中文/英文)

麥可加成組合物

MICHAEL ADDITION COMPOSITIONS

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：(中文/英文)

愛德樂 馬可 S

ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·賓州 19106-2399·費城·獨立大道西區 100 號

100 Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania

19106-2399, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 / U. S. A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 雷納多 史考特 貝克利

BECKLEY, RONALD SCOTT

2. 湯姆士 佛德瑞克 考夫曼

KAUFFMAN, THOMAS FREDERICK

3. 麥可 約翰 塞傑茲科斯基

ZAJACZKOWSKI, MICHAEL JOHN

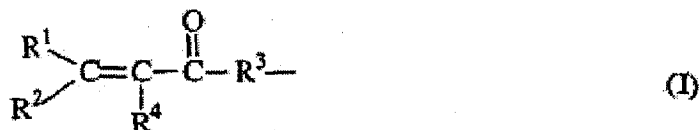
國 籍：(中文/英文)

1.-3.均美國 U.S.A.

十、申請專利範圍：

1. 一種官能組合物，其包含：

(i)一第一組分，其包含至少一種多官能基麥可受體，其中該多官能基麥可受體為具有兩個或兩個以上官能基之化合物，每一官能基均含有結構(I)：



其中 R^1 、 R^2 、及 R^4 獨立為氫或選自烷基、芳基、芳烷基、及烷芳基之有機基，且 R^3 係氧、含氮基團、或該有機基；

(ii)一第二組分，其包含至少一種多官能基麥可供體，其中，該多官能基麥可供體係具有兩個或更多個官能基之化合物，各官能基包含至少一個麥可活性氫原子且選自丙二酸酯、乙醯乙酸酯、丙二醯胺、乙醯乙醯胺、氰基乙酸酯及氰基乙醯胺；

(iii)視情況，一或多種非官能成分；

其中該第一組分及該第二組分中之至少一組分進一步包含至少一種弱鹼觸媒；

其中，該官能組合物中之該結構式(I)之數目與該麥可活性氫原子之數目的反應當量比率為 0.1 : 1 至 2 : 1，且該第一組分及該第二組分各自具有儲存穩定性；且其中藉由摻合包含該第一組分、該第二組分之成分所形成之官能混合物能夠在 23°C 下於 7 天或更短時間內固化。

2. 一種官能組合物，其包含：

(i)一第一組分，其包含至少一種多官能基麥可受體，其中該多官能基麥可受體為具有兩個或兩個以上官能基之化合物，每一官能基均含有結構(I)：



其中 R^1 、 R^2 、及 R^4 獨立為氫或選自烷基、芳基、芳烷基、及烷芳基之有機基，且 R^3 係氧、含氮基團、或該有機基；

(ii)一第二組分，其包含至少一種多官能基麥可供體，其中，該多官能基麥可供體係具有兩個或更多個官能基之化合物，各官能基包含至少一個麥可活性氫原子且選自丙二酸酯、乙醯乙酸酯、丙二醯胺、乙醯乙醯胺、氰基乙酸酯及氰基乙醯胺；

(iii)視情況，一或多種非官能成分；

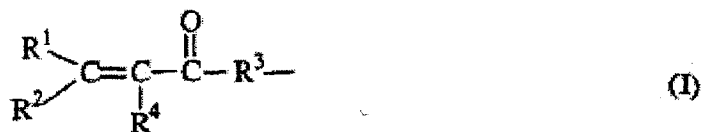
其中該第一組分及該第二組分中之至少一組分進一步包含至少一種非胺、非磷弱鹼觸媒；

其中，該官能組合物中之該結構式(I)之數目與該麥可活性氫原子之數目的反應當量比率為 0.1：1 至 2：1，且該第一組分及該第二組分各自具有儲存穩定性；且其中藉由摻合包含該第一組分、該第二組分之成分所形成之官能混合物能在 23°C 下於 7 天或更短時間內固化。

3. 一種官能組合物，其包含：

(i)一第一組分，其包含至少一種多官能基麥可受體，

其中該多官能基麥可受體為具有兩個或兩個以上官能基之化合物，每一官能基均含有結構(I)：



其中 R^1 、 R^2 、及 R^4 獨立為氫或選自烷基、芳基、芳烷基、及烷芳基之有機基，且 R^3 係氧、含氮基團、或該有機基；

(ii) 一第二組分，其包含至少一種多官能基麥可供體，其中，該多官能基麥可供體係具有兩個或更多個官能基之化合物，各官能基包含至少一個麥可活性氫原子且選自丙二酸酯、乙醯乙酸酯、丙二醯胺、乙醯乙醯胺、氰基乙酸酯及氰基乙醯胺；

(iii) 視情況，一或多種非官能成分；

其中，該官能組合物中之該結構式(I)之數目與該麥可活性氫原子之數目的反應當量比率為 0.1 : 1 至 2 : 1，該第一組分及該第二組分中之至少一組分進一步包含至少一種弱鹼觸媒；

其中該弱鹼觸媒係至少一種具有 pKa 值低於 11 之相應共軛酸之弱鹼觸媒；

其中該第一組分及該第二組分各自具有儲存穩定性；且其中藉由摻合包含該第一組分、該第二組分之成分所形成之官能混合物能夠在 23°C 下於 7 天或更短時間內固化。

4. 如請求項 3 之官能組合物，其中該至少一種弱鹼觸媒具

有 pK_a 值低於 10 之相應共軛酸。

5. 如請求項 3 之官能組合物，其中該至少一種弱鹼觸媒具有 pK_a 值低於 9 之相應共軛酸。
6. 如請求項 1 之官能組合物，其中該至少一種弱鹼觸媒係選自由以下各物組成之群：羧酸之鈉鹽、羧酸之鎂鹽、羧酸之鋁鹽、具有 6 個或更少碳原子之烷基羧酸之鉻鹽、芳族羧酸之鉻鹽、具有 6 個或更少碳原子之烷基單羧酸之鉀鹽、多羧酸之鉀鹽、碳酸鹼金屬鹽、碳酸氫鹼金屬鹽、磷酸鹼金屬鹽、磷酸氫鹼金屬鹽、鹼金屬磷酸酯、及焦磷酸鹼金屬鹽及其混合物。
7. 如請求項 1 之官能組合物，其中該官能混合物含有至少 70% 固體。
8. 如請求項 1 之官能組合物，其中該第一組分及該第二組分中之至少一組分進一步包含至少一種除酸劑。
9. 一種藉由包含形成如請求項 1 之官能組合物且固化該官能混合物之方法所形成之物品，其中該物品係一黏著劑、一彈性體、一發泡體、一薄膜、一密封墊、一屋頂膜或其組合。
10. 如請求項 1 之官能混合物，其中該第一組分係藉由一包含如下步驟之方法形成：
 - (a) 藉由溶解包含水及該弱鹼觸媒之成分製得一觸媒溶液，及
 - (b) 將該觸媒溶液添加至該至少一種多官能基麥可受體中。