



(21) 申請案號：103143527

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 12 日

(51) Int. Cl. :

*C08F299/04 (2006.01)**C08G63/21 (2006.01)**C08F218/04 (2006.01)**C08F220/18 (2006.01)**C08F2/38 (2006.01)**C08K5/14 (2006.01)**C08K5/50 (2006.01)**C08K5/53 (2006.01)**C08K5/05 (2006.01)**C08L67/06 (2006.01)**C08L31/00 (2006.01)**C08L33/10 (2006.01)**C08L101/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2013/12/12

歐洲專利局

13196803.4

(71) 申請人：安科智諾貝爾化學國際公司 (荷蘭) AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL
B. V. (NL)

荷蘭

(72) 發明人：凡 登 柏格 密歇爾 VAN DEN BERG, MICHEL (NL)；塔耶馬 歐奇 傑阿德
斯 TALMA, AUKE GERARDUS (NL)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 201213362A1

CN 101484516A

CN 102037026A

WO 2012/000934A1

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 13 頁

(54) 名稱

固化自由基可固化樹脂之方法

METHOD FOR CURING A RADICALLY CURABLE RESIN

(57) 摘要

本發明係關於一種固化自由基可固化樹脂之方法，其係藉由向該樹脂添加有機過氧化物及帶金屬聚合物來進行，該帶金屬聚合物包含與選自由 Cu、Mn、Fe 及 V 組成之群的金屬配位且與該金屬及錯合劑一起形成錯合物之官能基。

Method for curing a radically curable resin by adding to said resin an organic peroxide and a metal-bearing polymer, said metal-bearing polymer comprising functional groups that coordinate to a metal selected from the group consisting of Cu, Mn, Fe, and V and form a complex together with said metal and a complexing agent.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

固化自由基可固化樹脂之方法

METHOD FOR CURING A RADICALLY CURABLE RESIN

本發明係關於一種加速用有機過氧化物經氧化還原系統固化自由基可固化樹脂之方法。

習知氧化還原系統包含氧化劑(例如過氧化物)及作為加速劑之可溶性過渡金屬離子。加速劑用於提高氧化劑在低溫下之活性，且因此加速固化。

加速劑系統可添加至欲以不同方式固化之樹脂。一種方法涉及在添加過氧化物之前將個別加速劑成分添加至樹脂。此可在即將添加過氧化物之前進行或在添加過氧化物前幾天或幾週進行。在添加過氧化物前幾天或幾週進行的情況下，吾人提及預加速之樹脂組合物，其包含樹脂及加速劑成分且可儲存直至進一步使用及用過氧化物固化。另一方法涉及預先製備含有加速劑成分之加速劑溶液，該溶液可儲存直至進一步使用及添加至樹脂。經預加速之樹脂可藉由將加速劑系統之個別成分添加至樹脂或藉由添加呈加速劑溶液形式之此等成分之混合物來製備。

典型加速劑系統包含過渡金屬鹽或錯合物。用於此目的之最常用過渡金屬為鈷。然而，鑒於鈷之毒性，法規要求減少鈷之量。

因此，需要提供無Co之加速劑。揭示此類無Co之加速劑系統之文獻實例為WO 2008/003492、WO 2008/003793及WO 2008/003500。根據此等文獻，用於加速劑系統之金屬為Mn、Cu、Fe及Ti而非Co。

所揭示之加速劑系統以經預加速之樹脂形式存在於不飽和聚酯或乙烯基酯樹脂中。據稱此經預加速之樹脂每公斤樹脂含有小於0.01 mmol Co。

此等申請案中所揭示之金屬化合物為金屬羧酸鹽、乙醯乙酸鹽及氯化物。雖然比許多鈷鹽及錯合物害處小，但此等金屬化合物中有許多亦存在毒性及環境問題。因此，需要甚至較少健康及/或環境問題之加速劑系統。

本發明提供此類系統。本發明係關於一種固化自由基可固化樹脂之方法，其向該樹脂添加有機過氧化物及帶金屬聚合物，該帶金屬聚合物包含與選自由Cu、Mn、Fe及V組成之群的金屬配位且與該金屬及錯合劑一起形成錯合物之官能基。

術語「配位」及「錯合物」在本說明書中係關於金屬與有機化合物之間任何形式之相互作用，以離子鍵或金屬配位基相互作用形式。

本發明亦關於一種適用於與過氧化物形成氧化還原對且包含帶金屬聚合物及溶劑之加速劑溶液。

本發明亦關於一種包含用該帶金屬聚合物預加速之樹脂及有機过氧化物的雙組分組合物。

應注意帶Mn聚合物已揭示於WO 2012/000934中。此聚合物在醇酸樹脂基油漆及油墨中用作乾燥劑。然而，此醇酸樹脂固化涉及風乾方法；非類似本發明方法使用过氧化物的自由基方法。

帶金屬聚合物可為任何類型聚合物，包括均聚物、無規共聚物及嵌段共聚物。適合聚合物之實例為聚苯乙烯、苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯、飽和或不飽和聚酯、聚醯胺及聚醯亞胺。聚酯為最佳的。甚至更佳為不飽和聚酯。

聚合物較佳為極性的。此例如與醇酸樹脂形成對比，後者因其

脂肪酸鏈而極具非極性。

聚合物之重量平均分子量較佳在500 g/mol至50,000 g/mol，更佳1,000 g/mol至20,000 g/mol，且最佳5,000 g/mol至10,000 g/mol範圍內。此分子量使用聚苯乙烯標準物，藉由高效尺寸排外層析法(HP-SEC)來測定。

存在於聚合物上之官能基之實例為胺、羧酸酯、磷酸酯、磷酸、膦、1,3-二酮、具有結構 $R-C(=O)-CH_2-C(=NR)-R$ 之亞胺及諸如雙吡酮(bispidon)配位基(諸如，2,4-二(2-吡啶基)-3-甲基-7-(吡啶-2-基甲基)-3,7-二氮-雙環[3.3.1]壬-9-酮-1,5-二甲酸二甲酯 三甲基-1,4,7-三氮雜環壬烷)、冠醚、氮雜-冠醚、苯并-冠醚、卟啉(porphirine)及離子載體之配位基。

最佳為胺、羧酸酯、1,3-二酮及雙吡酮配位基。

此等官能基可例如以描述於A.G. Talma等人, *Synthesis* 1986, 680-683中之方式，在製備聚合物期間藉由共聚合具有所需官能基之單體引入聚合物。配位基官能化單體可藉由首先用可與適合單體(例如，羥基及胺基)反應之基團官能化該配位基，之後使該官能化配位基與單體反應來製備。

亦有可能例如經由加成化學或縮合反應(例如，醯胺化或酯化)將配位基或官能基引入現有聚合物。

金屬可添加至官能化聚合物，或可在製備該官能化聚合物期間已存在。

帶金屬聚合物之金屬含量較佳在以帶金屬聚合物重量計0.01 wt%至15 wt%，更佳0.1 wt%至10 wt%，且最佳1 wt%至5 wt%範圍內。此金屬含量可易於藉由ICP測定。

金屬係選自由Cu、Mn、Fe及V組成之群。較佳金屬為Cu、Fe及V。

金屬由該聚合物中之官能基且由錯合劑兩者錯合。此錯合劑可選自帶羧酸酯化合物、1,3-二酮、鹵素原子、胺、磷酸酯、磷酸、磷、具有結構 $R-C(=O)-CH_2-C(=NR)-R$ 之亞胺及諸如冠醚、氮雜-冠醚、苯并-冠醚、卟啉及離子載體之配位基。

適合帶羧酸酯化合物之實例為2-乙基己酸酯、辛酸酯、壬酸酯、庚酸酯、新癸酸酯、環烷酸酯及如上文所描述之帶羧酸酯聚合物。

1,3-二酮之實例為乙醯基丙酮、苯甲醯基丙酮及二苯甲醯基甲烷，及乙醯乙酸酯諸如二乙基乙醯乙醯胺、二甲基乙醯乙醯胺、二丙基乙醯乙醯胺、二丁基乙醯乙醯胺、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸丙酯及乙醯乙酸丁酯。

較佳鹵素原子為Cl。

帶金屬聚合物可用於加速不飽和樹脂之自由基固化。帶金屬聚合物可按原樣或以除帶金屬聚合物外含有溶劑及視情況存在之其他化合物的所謂加速劑溶液形式添加至樹脂中。

帶金屬聚合物可在即將添加過氧化物之前或在添加過氧化物之前幾天或幾週添加至樹脂(按原樣或以加速劑溶液形式)。在在添加過氧化物之前幾天或幾週添加的情況下，吾人提及經預加速之樹脂。

適合溶劑之實例為磷化合物及羥基官能性溶劑。較佳地，加速劑溶液含有至少一種選自以下之溶劑：具有式 $P(R)_3$ 、 $P(R)_3=O$ 及 $HO(-CH_2-C(R^1)_2-(CH_2)_m-O-)_n-R^2$ 之化合物，其中各R獨立地選自氫、具有1至10個碳原子之烷基及具有1至10個碳原子之烷氧基，各 R^1 獨立地選自氫、具有1至10個碳原子之烷基及具有1至10個碳原子之羥基烷基組成之群， $n=1$ 至10， $m=0$ 或1，且 R^2 為氫或具有1至10個碳原子之烷基。

較佳地，在具有式 $P(R)_3$ 及 $P(R)_3=O$ 之亞磷酸化合物中，至少兩個R基團係選自烷基或烷氧基。適合含亞磷酸化合物之特定實例為磷酸

二乙酯、磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、磷酸三乙酯(TEP)、亞磷酸二丁酯及磷酸三乙酯。

在式HO-(-CH₂-C(R¹)₂-(CH₂)_m-O-)_n-R²中，各R¹較佳獨立選自H、CH₃及CH₂OH。此類溶劑之實例為二醇，如二乙二醇單丁醚、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇及聚乙二醇、甘油及異戊四醇。

另外，加速劑溶液可包含額外有機化合物，諸如脂族烴溶劑(例如白色石油腦、石蠟或無味礦油精(OMS))；芳族烴溶劑(例如萘或萘混合物)；醛；酮(例如1,2-二酮，如丁二酮或乙二醛)；醚；酯(例如順丁烯二酸二丁酯、丁二酸二丁酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、酮戊二酸之單酯及二酯、丙酮酸酯、抗壞血酸酯(諸如抗壞血酸棕櫚酸酯、丙二酸二乙酯或丁二酸酯)；醇類(例如異丁醇、戊醇、苯甲醇或脂肪醇)；磷酸鹽；醯胺；羧酸；1,2-二肟；N-甲基吡咯啉酮；N-乙基吡咯啉酮；二甲基甲醯胺(DMF)；二甲亞砜(DMSO)；及2,2,4-三甲基戊二醇二異丁酸酯(TXIB)；

加速劑溶液及經預加速之樹脂可視情況含有一或多種促進劑、鹼、水、抑制劑、添加劑及/或填充劑。

適合促進劑為銨、鹼金屬或鹼土金屬之羧酸鹽。適合銨、鹼金屬及鹼土金屬之適合金屬羧酸鹽之實例為2-乙基己酸鹽(亦即辛酸鹽)、壬酸鹽、庚酸鹽、新庚酸鹽及萘酸鹽。較佳鹼金屬為K。鹽可按原樣添加至加速劑溶液或樹脂中，或其可當場形成。舉例而言，鹼金屬2-乙基己酸鹽可在將鹼金屬氫氧化物及2-乙基己酸添加至溶液之後在加速劑溶液中當場製備。

若一或多種促進劑存在於加速劑溶液中，則其量較佳為至少0.01 wt%，更佳至少0.1 wt%，甚至更佳至少1 wt%，更佳至少10 wt%，且最佳至少20 wt%；較佳不超過90 wt%，更佳不超過80 wt%，且最佳不超過70 wt%，均以加速劑溶液之總重量計。

待存在於加速劑溶液及經預加速之樹脂中的適合含氮鹼為一級胺、二級胺及三級胺，諸如三乙胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺或N,N-二甲基-對-甲苯胺(DMPT)；多元胺，諸如1,2-(二甲基胺)乙烷；二級胺，諸如二乙胺；乙氧基化胺，諸如三乙醇胺、二甲胺基乙醇、二乙醇胺或單乙醇胺；及芳族胺，諸如吡啶或聯吡啶。含氮鹼較佳以5 wt%至50 wt%之量存在於加速劑溶液中。其較佳以0.5 g/kg樹脂至10 g/kg樹脂之量存在於經預加速之樹脂中。

加速劑溶液可視情況包含水。若存在，則溶液之水含量較佳為至少0.01 wt%且更佳至少0.1 wt%。水含量較佳不超過50 wt%，更佳不超過40 wt%，更佳不超過20 wt%，甚至更佳不超過10 wt%，且最佳不超過5 wt%，均以加速劑溶液之總重量計。

加速劑溶液可藉由簡單地混合各成分，視情況伴以中間加熱及/或混合步驟來製備。

經預加速之樹脂可以不同方式製備：藉由混合個別成分與樹脂，或藉由混合包括視情況選用之單體的樹脂與根據本發明之加速劑溶液。混合包括視情況選用之單體的樹脂與根據本發明之加速劑溶液的方法較佳。

待根據本發明方法固化之適合樹脂包括醇酸樹脂、不飽和聚酯(UP)樹脂、乙烯基酯樹脂、(甲基)丙烯酸酯樹脂、聚胺基甲酸酯、環氧樹脂及其混合物。較佳樹脂為(甲基)丙烯酸酯樹脂、UP樹脂及乙烯基酯樹脂。

在本申請案之上下文中，術語「不飽和聚酯樹脂」及「UP樹脂」係指不飽和聚酯樹脂與烯系不飽和單體化合物之組合。術語乙烯基酯樹脂係指藉由環氧樹脂與不飽和單羧酸酯化產生，且溶解於烯系不飽和單體化合物(例如苯乙烯)中之樹脂。如上文所定義之UP樹脂及乙烯基酯樹脂為慣例且市場有售。

藉由本發明之方法固化之適合UP樹脂為所謂鄰位型樹脂、間位型樹脂、間位-npg型樹脂及二環戊二烯(DCPD)樹脂。此類樹脂之實例為順丁烯二酸、反丁烯二酸、烯丙基、乙烯系及環氧樹脂型樹脂、雙酚A樹脂、對苯二甲酸樹脂及雜化樹脂。

不含額外烯系不飽和單體化合物(如苯乙烯)之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯樹脂在本申請案中稱為(甲基)丙烯酸酯樹脂。

烯系不飽和單體化合物之實例包括苯乙烯及苯乙烯衍生物，如 α -甲苯苯乙烯、乙烯基甲苯、茛、二乙烯基苯、乙烯基吡咯啉酮、乙烯基矽氧烷、乙烯基己內醯胺、芪，及亦鄰苯二甲酸二烯丙酯、二苯亞甲基丙酮、烯丙基苯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸、二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺；乙酸乙烯酯、三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯、用於光學應用之烯丙基化合物(諸如(二)乙二醇二烯丙基碳酸酯)、氯苯乙烯、第三丁基苯乙烯、丙烯酸第三丁酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯及其混合物。(甲基)丙烯酸酯反應性稀釋劑之適合實例為PEG200二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯及其異構體；二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、PPG250二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二羥甲基二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(雙)順丁烯二醯亞胺、(雙)甲順丁烯二醯胺、(雙)衣康醯亞胺及其混合物。

烯系不飽和單體在經預加速之樹脂中之量較佳為以樹脂重量計之至少0.1 wt%，更佳至少1 wt%，且最佳至少5 wt%。烯系不飽和單

體之量較佳為不超過50 wt%，更佳不超過40 wt%，且最佳不超過35 wt%。

若加速劑溶液用於固化樹脂或用於製備經預加速之樹脂，則加速劑溶液一般以樹脂之重量計至少0.01 wt%，較佳至少0.1 wt%，且較佳不超過5 wt%，更佳不超過3 wt%加速劑溶液之量使用。

適用於固化樹脂且適用於存在於雙組分組合物之第二組分中的過氧化物包括無機過氧化物及有機過氧化物，諸如習知使用之酮過氧化物、過氧基酯、二芳基過氧化物、二烷基過氧化物及過氧基二碳酸酯；及亦過氧基碳酸酯、過氧基縮酮、氫過氧化物、二醯基過氧化物及過氧化氫。較佳過氧化物為有機氫過氧化物、酮過氧化物、過氧基酯及過氧基碳酸酯。甚至更佳為氫過氧化物及酮過氧化物。較佳氫過氧化物包括異丙苯過氧化氫、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、第三丁基氫過氧化物、異丙基茴香基氫過氧化物、第三戊基氫過氧化物、2,5-二甲基己基-2,5-二氫過氧化物、蒎烷氫過氧化物、對-薄荷烷-氫過氧化物、萜類-氫過氧化物及蒎烯氫過氧化物。較佳酮過氧化物包括甲基乙基酮過氧化物、甲基異丙基酮過氧化物、甲基異丁基酮過氧化物、環己酮過氧化物及乙醯丙酮過氧化物。

當然，亦可使用兩種或兩種以上過氧化物之混合物；例如氫過氧化物或酮過氧化物與過氧基酯之組合。

尤其較佳之過氧化物為甲基乙基酮過氧化物。熟習此項技術者應理解此等過氧化物可與習知添加劑(例如填充劑、顏料及減敏劑)組合。減敏劑之實例為親水性酯及烴溶劑。待用於固化樹脂之過氧化物之量較佳為每100份樹脂至少0.1 (phr)，更佳至少0.5 phr，且最佳至少1 phr。過氧化物之量較佳不超過8 phr，更佳不超過5 phr，最佳不超過2 phr。

固化一般藉由將根據本發明之加速劑溶液及起始劑(過氧化物)添

加至樹脂中，或藉由將過氧化物添加至經預加速之樹脂開始。換言之，過氧化物可添加至經預加速之樹脂，添加至樹脂與加速劑溶液之預混物，或在添加加速劑溶液之前添加至樹脂。

混合且分散所得混合物。視引發劑系統、加速劑系統、調適固化速率之化合物及待固化之樹脂組合物而定，固化製程可在 -15°C 至 250°C 之任何溫度下進行。較佳地，其在諸如手工塗佈、噴佈、長絲捲繞、樹脂轉移模製、塗佈(例如凝膠塗佈及標準塗佈)、按鈕製造、離心鑄造、波紋薄片或扁平面板、換襯系統、傾倒化合物之廚房水槽等應用中常用之環境溫度下進行。然而，其亦可用於SMC、BMC、拉擠成形技術及其類似技術，上述技術使用高達 180°C ，更佳高達 150°C ，最佳高達 100°C 之溫度。

諸如填充劑、纖維、顏料、抑制劑、輔劑及促進劑之其他視情況選用之添加劑可用於固化製程。

纖維之實例為玻璃纖維、碳纖維、芳族聚醯胺纖維(例如Twaron®)、天然纖維(例如黃麻、洋麻、工業大麻、亞麻(亞麻布)、苧麻等)。

填充劑之實例為石英、沙石、三水合氧化鋁、氫氧化鎂、白堊、氫氧化鈣、黏土及石灰。

固化樹脂可經受固化後處理以進一步使硬度最佳化。此類固化後處理一般在 40°C 至 180°C 溫度範圍內進行30分鐘至15小時。

固化樹脂可用於不同應用，包括海事應用、化學錨定、屋面、建築、換襯、管道及貯槽、地板、風車葉片、層壓製品等。

【圖式簡單說明】

無

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：C08F

【發明名稱】

固化自由基可固化樹脂之方法

METHOD FOR CURING A RADICALLY CURABLE RESIN

【中文】

本發明係關於一種固化自由基可固化樹脂之方法，其係藉由向該樹脂添加有機過氧化物及帶金屬聚合物來進行，該帶金屬聚合物包含與選自由Cu、Mn、Fe及V組成之群的金屬配位且與該金屬及錯合劑一起形成錯合物之官能基。

【英文】

Method for curing a radically curable resin by adding to said resin an organic peroxide and a metal-bearing polymer, said metal-bearing polymer comprising functional groups that coordinate to a metal selected from the group consisting of Cu, Mn, Fe, and V and form a complex together with said metal and a complexing agent.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

1. 一種固化自由基可固化樹脂之方法，其係藉由向該樹脂添加有機過氧化物及帶金屬聚合物來進行，該帶金屬聚合物包含與選自由Cu、Mn、Fe及V組成之群的金屬配位且與該金屬及錯合劑一起形成錯合物之官能基。
2. 如請求項1之方法，其中該樹脂為不飽和聚酯樹脂、乙烯基酯樹脂或(甲基)丙烯酸酯樹脂。
3. 如請求項1之方法，其中該金屬係選自由Cu、Fe及V組成之群。
4. 一種適用於與過氧化物形成氧化還原對之加速劑溶液，其包含：

至少一種選自具有式 $P(R)_3$ 、 $P(R)_3=O$ 及 $HO-(-CH_2-C(R^1)_2-(CH_2)_m-O-)_n-R^2$ 之化合物之溶劑，其中各R獨立選自氫、具有1至10個碳原子之烷基及具有1至10個碳原子之烷氧基，各 R^1 獨立選自由氫、具有1至10個碳原子之烷基及具有1至10個碳原子之羥基烷基組成之群， $n=1$ 至10， $m=0$ 或1，且 R^2 為氫或具有1至10個碳原子之烷基，及

帶金屬聚合物，該帶金屬聚合物包含與選自由Cu、Mn、Fe及V組成之群的金屬配位且與該金屬及錯合劑一起形成錯合物之官能基。

5. 如請求項4之加速劑溶液，其中該帶金屬聚合物之金屬含量較佳在0.01 wt%至15 wt%範圍內。
6. 如請求項4或5之加速劑溶液，其中該金屬係選自由Cu、Fe及V組成之群。
7. 一種雙組分組合物，其包含第一組分及第二組分，該第一組分包含自由基可固化樹脂及帶金屬聚合物，該帶金屬聚合物包含

與選自由Cu、Mn、Fe及V組成之群的金屬配位且與該金屬及錯合劑一起形成錯合物之官能基；該第二組分包含有機過氧化物。

8. 如請求項7之雙組分組合物，其中該過氧化物係選自由有機氫過氧化物、酮過氧化物、過氧基碳酸酯及過氧基酯組成之群。
9. 如請求項7或8之雙組分組合物，其中該金屬係選自由Cu、Fe及V組成之群。
10. 如請求項1至3中任一項之方法，其中以如請求項4至6中任一項之加速劑溶液形式將該帶金屬聚合物添加至該樹脂中。
11. 如請求項1至3中任一項之方法，其包含提供如請求項7至9中任一項之雙組分組合物及混合該第一組分與該第二組分之步驟。