



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202313850 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：111125058

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 05 日

(51) Int. Cl. :

*C08L83/05 (2006.01)**C08L83/07 (2006.01)**C08K3/22 (2006.01)**C08K13/02 (2006.01)**C09K5/14 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/07/05

印度

202141030111

(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：庫切拉帕蒂 薩亞那拉亞納 拉朱 KUTCHERLAPATI, SATYANARAYANA RAJU

(IN) ; 派托 米赫庫馬 PATEL, MIHIRKUMAR (IN) ; 薩 傑伊斯 P SHAH,

JAYESH P (US)

(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 42 頁

(54) 名稱

高性能聚矽氧-環氧組合物

(57) 摘要

本發明係關於基於經改質的環氧樹脂之雙組分(2K)組合物。更具體而言，本發明係關於雙組分(2K)組合物，其包含作為第一組分之包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂，及作為第二組分之包含至少一種含烷氧基的胺基官能性聚矽氧樹脂之固化劑：該組合物之兩種組分的反應提供呈現耐磨性及耐腐蝕性的固化產物。

The present invention is directed to a two component (2K) composition based on modified epoxy resins. More particularly, the present invention is directed to a two component (2K) composition comprising, as a first component, a silicone-based resin comprising epoxy functionalities and, as a second component, a curative comprising at least one alkoxy-containing aminofunctional silicone resin: the reaction of the two components of said composition provides a cured product exhibiting abrasion and corrosion resistance.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

高性能聚矽氧-環氧組合物

【英文發明名稱】

HIGH PERFORMANCE SILICONE-EPOXY COMPOSITION

【中文】

本發明係關於基於經改質的環氧樹脂之雙組分(2K)組合物。更具體而言，本發明係關於雙組分(2K)組合物，其包含作為第一組分之包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂，及作為第二組分之包含至少一種含烷氧基的胺基官能性聚矽氧樹脂之固化劑；該組合物之兩種組分的反應提供呈現耐磨性及耐腐蝕性的固化產物。

【英文】

The present invention is directed to a two component (2K) composition based on modified epoxy resins. More particularly, the present invention is directed to a two component (2K) composition comprising, as a first component, a silicone-based resin comprising epoxy functionalities and, as a second component, a curative comprising at least one alkoxy-containing aminofunctional silicone resin: the reaction of the two components of said composition provides a cured product exhibiting abrasion and corrosion resistance.

【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】

高性能聚矽氧-環氧組合物

【英文發明名稱】

HIGH PERFORMANCE SILICONE-EPOXY COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於基於經改質的環氧樹脂之雙組分(2K)組合物。更具體而言，本發明係關於雙組分(2K)組合物，其包含作為第一組分之包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂，及作為第二組分之包含至少一種含烷氧基的胺基官能性聚矽氧樹脂之固化劑；該組合物之兩種組分的反應提供呈現耐磨性及耐腐蝕性的固化產物。

【先前技術】

【0002】 已發現環氧樹脂具有廣泛應用範圍，主要係基於樹脂及交聯劑(或固化劑)的特定選擇可允許定製固化環氧樹脂之特性，以實現特定的效能特徵。

【0003】 除已確認的多功能性以外，適當固化的環氧樹脂亦具有複數種其他積極屬性，尤其包括：極佳的耐化學性，尤其針對鹼性環境；高抗拉及抗壓強度；高疲勞強度；固化後之低收縮率；以及老化或環境暴露後的電絕緣特性及其保持性。然而，如Sadeddin等人, 32nd Power System Conference (2017)所鑑別，固化環氧樹脂系統亦具有抗斷裂性及衝擊強度降低、低熱穩定性、低顏料保留能力、弱可撓性及弱疏水性之不利特徵。

【0004】 為減輕此等負面特性，某些作者已提出在環氧樹脂中添加改質劑(諸如橡膠或聚矽氧)。為達成說明之目的，關於此方面可參考：

Ualeto 等人, *Developments in Smart Anticorrosive Coatings with Multifunctional Characteristics*, *Progress in Organic Coatings*, 第111卷, 294-314 (2017) ; 及 Giaveri 等人, *Polysiloxane-Epoxy Resin for High Temperature Coatings: Structure Effects on Layer Performance after 450 °C Treatment*, <https://doi.org/10.3390/coatings7120213> , 其中黏合劑之互穿聚合物網狀物(IPN)係藉由聚矽氧及環氧化物預聚物的同時聚合來形成。

【0005】 雖然傾向於經由物理摻合將作為改質劑之矽氧烷摻入基於環氧樹脂之組合物中，但此類摻合可促進系統黏度之有害增加，且甚至矽氧烷組分自如此摻合之系統之相分離及滲出。此外，當此等摻合系統在催化作用下固化時，快速固化速率可阻止某些塗料、黏著劑或密封劑應用中之充分調平，且亦限制材料的透氣性：固化後，塗層、黏著劑或密封劑組合物的表面下滯留之任何水分可蒸發且引起固化組合物起泡或翹曲或至少奈米級材料失效。當然，材料失效始於奈米級，其擴大至微米級，且隨後達到宏觀級：暴露於研磨條件可加速此失效過程。

【0006】 快速固化摻合系統之另一問題為催化反應可促進固化組合物之凝膠化，其限制反應物(大分子)單體之分子運動，且藉此阻礙所尋求之物理特性的適當產生。為避免此類凝膠化且同樣避免固化組合物之過度塑化，必須嚴格控制大分子單體的摻合比、樹脂與硬化劑的比例及所用的催化劑。

【0007】 本發明人已認識到，需要開發基於經聚矽氧改質之環氧樹脂的可固化組合物，其在儲存時穩定且可實現完全固化，而不損害固化產物之物理特性。

【發明內容】

【0008】 根據本發明之第一態樣，提供一種雙組分(2K)組合物，其包含：

(A) 第一組分，其包含：

- a) 至少一種基於聚矽氧之樹脂，其包含環氧官能基，及
- b) 視情況選用之至少一種經彈性體改質之環氧樹脂；

(B) 第二組分，其包含：

c) 固化劑，其由至少一種每個分子具有至少兩個環氧化物反應性基團之化合物組成，該固化劑之特徵在於包含至少一種含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂，

其中該組合物之特徵在於其不含催化劑且該固化劑c)中提供的環氧化物反應性基團與環氧化物基團之莫耳比為1.5:1至1:1.5，較佳為1.1:1至1:1.1，更佳為1:1。

【0009】 在多個實施例中，雙組分(2K)組合物包含：

A) 第一組分，以該第一組分之重量計，其包含：

10至60重量%之a)該至少一種聚矽氧環氧樹脂a)；

1至40重量%之b)至少一種經彈性體改質的環氧樹脂b)；

B) 第二組分，其包含以下且較佳由以下組成：

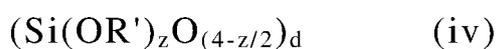
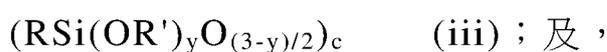
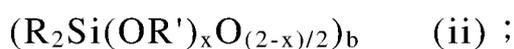
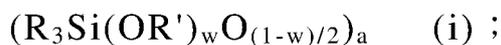
c) 固化劑，其由至少一種每個分子具有至少兩個環氧化物反應性基團之化合物組成，該固化劑之特徵在於包含至少一種含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂，

其中該組合物之特徵在於其不含催化劑且該固化劑c)中提供的環氧化物反應性基團與環氧化物基團之莫耳比為1.5:1至1:1.5，較佳為1.1:1至1:1.1，更佳為1:1。

【0010】較佳地，包含環氧官能基之基於聚矽氧之樹脂a)的環氧基當量在100至1500 g/eq的範圍內，較佳在200至1000 g/eq的範圍內，更佳在300至700 g/eq的範圍內。

【0011】較佳地，經彈性體改質之環氧樹脂b)的環氧化物當量為200至2500 g/eq.，例如200至500 g/eq.。獨立於等效特徵或除等效特徵之外，該至少一種彈性體官能基化環氧樹脂b)應理想地包含至少一種經二聚酸改質之環氧樹脂或由其組成。值得注意的是，當該至少一種經二聚酸改質之環氧樹脂可作為環氧化合物與C36至C44脂族二酸之間的催化加成反應之產物獲得時，可獲得良好的結果。

【0012】較佳地，該固化劑c)包含至少一種每個分子具有至少兩個胺氫原子之含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂(C¹)，其胺氫當量為100至1500 g/eq.且具有基於矽之莫耳數的10至40莫耳%之總烷氧基含量(AC)，該樹脂(C¹)包含以下單元：



其中：

各R係獨立地選自C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基或具有式-R²NHR³或-R²NHR²NHR³之胺基官能性烴基，其中各R²獨立地為C₂-C₂₀伸烷基且R³為C₁-C₆烷基；

a、b、c及d分別定義各單元(i)至(iv)之莫耳分數，使得a+b+c+d=1；
及，

w、x、y及z定義烷氧基之莫耳分數，使得 $0 \leq w < 1$ 、 $0 \leq x < 2$ 、 $0 \leq y < 3$ 且 $0 \leq z < 4$ 。

【0013】對於該含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂(C¹)，有利的是，各R係獨立地選自C₁-C₆烷基、C₆-C₁₈芳基或具有式-R¹NHR²或-R¹NHR¹NHR²之胺基官能性烴基，其中各R¹獨立地為C₂-C₈伸烷基且R²為C₁-C₂烷基。此外，在含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂(C¹)在R處具有甲基及苯基取代兩者的情況下可獲得良好的結果。

【0014】不希望受理論所束縛，本發明之組合物在不存在催化之情況下藉由雙重固化機制來催化：含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂固化劑的胺氫原子與環氧化物基團之反應；及該固化劑化合物的反應性烷氧基之自縮合。已發現此固化機制在環境條件下為有效的，且引起高度交聯之系統。此外，儘管不存在催化劑，但認為組合物之凝固時間並未受損。

【0015】根據本發明之第二態樣，提供一種由如上文及隨附申請專利範圍中定義之雙組分(2K)組合物獲得的固化產物。本發明亦係關於作為塗料、密封劑或黏著劑之固化反應產物。

【0016】

定義

除非上下文另外明確指示，否則如本文所使用，單數形式「一(a/an)」及「該(the)」包括複數個指示物。

【0017】如本文所用之術語「包含(*comprising/comprises/comprised of*)」與「包括(*including/includes*)」或「含有(*containing/contains*)」同義，且為包涵性或開放性的，且不排除其他未敘述之部件、元素或方法步驟。若使用，則片語「由……組成」係封閉性的且不包括所有額外要素。此

外，片語「基本上由……組成」不包括額外的材料元素，但允許包括不會實質上改變本發明之性質之非材料元素。

【0018】 當以範圍、較佳範圍、上限值、下限值或較佳上限值及較佳下限值之形式表示量、濃度、尺寸及其他參數時，應理解，亦特定地揭示藉由組合任何上限值或較佳值與任何下限值或較佳值而獲得之任何範圍，而與所獲得之範圍是否在上下文中清楚地提及無關。

【0019】 在本文中頻繁使用字組「較佳的」、「較佳地」、「理想地」及「尤其地」及其同義詞，以指在某些情況下可提供特定益處的本發明之實施例。然而，一或多個較佳的(*preferable/preferred*)、理想的或特定的實施例之敘述並不暗示其他實施例不適用且並不意欲自本發明之範疇排除彼等其他實施例。

【0020】 如本申請案中通篇所使用，字組「可」係在允許之意義上(亦即意謂有可能)而非在強制之意義上使用。

【0021】 如本文所用，室溫為23°C加或減2°C。如本文所使用，「環境條件」意謂組合物所處的環境或塗層或該塗層之基板所處的環境之溫度及壓力。

【0022】 如本文所用，如化學表示法中所常用，術語「當量(*eq.*)」係指反應中存在之反應性基團的相對數目。

【0023】 如本文所用之術語「當量」係指分子量除以所關注之官能基之數目。因此，「環氧基當量」(*EEW*)意謂以公克為單位之含有一當量環氧基之樹脂之重量。同樣，「胺氫當量」(*AHEW*)為以公克為單位之含有一個胺氫之有機胺的重量。

【0024】 如本文所用，術語「(共)聚合物」包括均聚物、共聚物、

嵌段共聚物及三聚物。

【0025】 如本文所用，術語「環氧化物」表示特徵在於存在至少一個環醚基之化合物，即其中醚氧原子連接至兩個相鄰碳原子，藉此形成環狀結構之化合物。該術語意欲涵蓋單環氧化物、聚環氧化物(具有兩個或更多個環氧化物基團)及環氧化物封端之預聚物。術語「單環氧化物」意謂表示具有一個環氧基之環氧化物。術語「聚環氧化物」意謂表示具有至少兩個環氧基之環氧化物。術語「二環氧化物」意謂表示具有兩個環氧基之環氧化物。

【0026】 環氧化物可未經取代，但亦可為經惰性取代的。例示性惰性取代基包括氯、溴、氟及苯基。

【0027】 包含環氧官能基之基於聚矽氧之樹脂a)及視情況選用之經彈性體改質之環氧樹脂b)為不同的物質，且若兩者皆存在，則一種樹脂不可充當：a)及b)兩者。

【0028】 如本文所用，「 C_1-C_n 烷基」係指含有1至n個碳原子之單價基團，其為烷烴基團，且包括直鏈及分支鏈有機基團。由此，「 C_1-C_{30} 烷基」係指含有1至30個碳原子之單價基團，其為烷烴基團，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，此類烷基可未經取代或經一或多個取代基取代，該一或多個取代基諸如鹵基、硝基、氰基、醯胺基、胺基、磺醯基、亞磺醯基、氫硫基、硫氧基、脲、硫脲、胺磺醯基、磺醯胺及羥基。特定言之，上文所列之例示性烴基之鹵化衍生物可作為適合之經取代的烷基之實例提及。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。

【0029】術語「C₃-C₃₀環烷基」應理解為意謂具有3至30個碳原子之飽和、單環、雙環或三環烴基。一般而言，應注意較佳為含有3-18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；及降萘烷。

【0030】如本文所用，單獨或作為較大部分之一部分(如在「芳烷基」中)使用之「C₆-C₁₈芳基」係指視情況經取代之單環、雙環及三環系統，其中單環系統為芳族的，或者雙環或三環系統中之至少一個環為芳族的。雙環及三環系統包括苯并稠合2-3員碳環。例示性芳基包括：苯基；茛基；萘基、四氫萘基、四氫茛基；四氫蔥基；及蔥基。且可注意到較佳為苯基。

【0031】如本文所用，「C₂-C₂₀烯基」係指具有2至20個碳原子及至少一個烯系不飽和單元之烴基。烯基可為直鏈、分支鏈或環狀且可視情況經取代。如一般熟習此項技術者所瞭解，術語「烯基」亦涵蓋具有「順式」及「反式」組態或替代地，「E」及「Z」組態之基團。然而，一般而言，應注意較佳為含有2至10個(C₂₋₁₀)或2至8個(C₂₋₈)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)=

CHCH_2CH_3 ; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 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。

【0032】 如本文所使用，「烷芳基」係指經烷基取代之芳基，且「經取代之烷芳基」係指進一步攜帶一或多個如上所描述之取代基的烷芳基。

【0033】 如本文所用，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，舉例而言，「雜環」係指具有例如N、O、Si或S作為環結構之一部分之環狀基團。「雜烷基」及「雜環烷基」部分分別為含有N、O、Si或S作為其結構之一部分的如上文所定義之烷基及環烷基。

【0034】 如本文所用，除非另外明確說明，否則術語「催化量」意謂相對於反應物之低於化學計量之量的催化劑。

- 如本文所使用，「一級胺基」係指連接至有機基團之 NH_2 基團，且「二級胺基」係指連接至兩個有機基團之 NH 基團，其亦可一起為環之一部分。在使用時，術語「胺氫」係指一級及二級胺基之氫原子。

- 在本文中提及「胺值」之情況下，此可藉由利用稀的、典型地1 N HCl溶液滴定乙酸胺離子來測定。對於純材料，可使用純化合物及KOH之分子量(56.1 g/mol)計算胺值。為了說明，可在https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/12987中發現有益的指導。

【0035】 在本發明之情形下，「雙組分(2K)組合物」應理解為其中黏合劑組分(A)及硬化劑組分(B)由於其(高)反應性而必須儲存在單獨容器

中之組合物。兩種組分僅在即將應用時混合且隨後通常在無額外活化之情況下，在鍵形成之情況下反應且藉此形成聚合網狀物。在本文中，可應用較高溫度以便促進交聯反應。

【0036】 除非另外規定，否則使用布氏黏度計 (Brookfield Viscometer) 型號RVT在20°C及50%相對濕度(RH)之標準條件下量測本文所描述之塗料組合物的黏度。使用已知黏度之聚矽氧油來校準黏度計，該等已知黏度在5,000 cp至50,000 cp之間變化。連接至黏度計之一組RV轉子用於校準。使用6號轉子以20轉/分鐘之速度持續1分鐘直至黏度計平衡來進行塗料組合物之量測。隨後使用校準來計算對應於平衡讀數之黏度。

【0037】 如本文所用之術語「多元醇」應包括二醇及更高官能度羥基化合物。

【0038】 本文給出的羥基(OH)值係根據日本工業標準 (Japan Industrial Standard ; JIS) K-1557, 6.4量測的。本文給出的異氰酸酯含量值係根據EN ISO 1 1909量測的。

【0039】 本說明書中所提及之分子量可使用聚苯乙烯校準標準物，藉由凝膠滲透層析法(GPC)量測，諸如根據ASTM 3536進行。

【0040】 如本文所用，「無水」意謂相關組合物包括小於0.25重量%之水。舉例而言，組合物可含有小於0.1重量%之水或完全不含水。術語「基本上不含溶劑」應類似地解釋為意謂相關組合物包含小於0.25重量%之溶劑。

【實施方式】

【0041】

a) 包含環氧官能基之基於聚矽氧之樹脂

本發明之雙(2K)組分組合物應通常包含a)基於聚矽氧之樹脂，其包含以其第一組分之重量計，10至60重量%，較佳10至40重量%的量之環氧官能基。在本發明之組合物之較佳構成之替代性表示(其不欲為與上述內容相互排斥)中，組合物可含有以組合物之重量計，5至40重量%之包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂a)。舉例而言，本發明之組合物可含有以所有組合物之重量計，5至30重量% (例如5至20重量%)之該包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂a)。

【0042】 包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂呈現出聚矽氧樹脂之特徵，但亦包含可藉由如本文所描述的環氧固化劑來交聯的環氧部分。特定而言，較佳的是，包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂包含烷氧基-聚矽氧部分。通常，包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂為聚矽氧-環氧彈性體。此類包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂可自至少一種環氧樹脂及至少一種烷氧基-聚矽氧樹脂獲得。通常，其可藉由使至少一種環氧樹脂與至少一種烷氧基-聚矽氧樹脂且較佳至少一種羥基官能性化合物反應來獲得。脂族環氧樹脂為尤其較佳的。較佳地，包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂在環境溫度及壓力下為液體。就此而言，較佳的是，根據ASTM D445，包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂在25°C下的黏度在500至2500 m Pa s的範圍內，較佳在800至2200 m Pa s的範圍內，更佳在1000至2000 m Pa s的範圍內，甚至更佳在1200至1800 m Pa s的範圍內。發現更高或更低之黏度對於本發明之範疇係不可行的。

【0043】 包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂通常包含提供與如本文所描述的固化劑之交聯能力之環氧部分。對於存在於包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂中的環氧部分，較佳的是，根據ASTM D1652，包含環

氧官能基的基於聚矽氧之樹脂之環氧基當量在100至1500 g/eq的範圍內，較佳在200至1000 g/eq的範圍內，更佳在300至700 g/eq的範圍內。可本發明之範疇內有利地使用的包含環氧官能基的基於聚矽氧之樹脂的實例為Silikopon® EF (Evonik Industries)。

【0044】

b) 經彈性體改質之環氧樹脂

本發明之雙組分(2K)組合物必須包含經彈性體改質之環氧樹脂，該樹脂應理想地具有200至2500 g/eq. (例如200至500 g/eq.)之環氧化物當量。

【0045】 不意欲限制本發明，較佳地，該經彈性體改質之環氧樹脂b)占組合物的第一組分之1至40重量%，較佳5至30重量%。在本發明之組合物之理想構成的替代性表示(其不意欲與上述內容相互排斥)中，組合物含有以所有組合物的重量計，1至20重量%，較佳1至15重量%之該經彈性體改質之環氧樹脂b)。

【0046】 環氧樹脂(下文標示為E1)之彈性體改質可藉由熟習此項技術者已知的任何合適之方法來進行，但通常應經由改質劑(下文標示為M1)之官能基與環氧樹脂(E1)之環氧乙烷基團之間的催化加成反應來進行。此類加成反應可在合適的溶劑中且在以下條件中之至少一種下進行：
i) 40°C至200°C之溫度；ii) 0.5至5小時的反應持續時間；及，iii)催化作用。例示性催化劑包括：三級胺催化劑(諸如三丁胺)；四級銨鹽(諸如氯化四丁基銨)；三級磷酸鹽(諸如三苯基磷酸鹽)；四級鎘鹽(諸如乙基三苯基碘化鎘(ETPPI))；金屬鹽(諸如AMC-2 (辛酸鎘鹽))；及此等催化劑之組合(當實現分級加成反應時)。

【0047】待改質的環氧樹脂(E1)具有大於一且較佳至少為2的1,2-環氧當量。環氧樹脂(E1)可為直鏈或分支鏈、飽和或不飽和、脂族、脂環族、芳族或雜環的。作為環氧樹脂(E1)之實例，可提及：多羥基化合物之聚縮水甘油醚；溴化環氧樹脂；環氧酚醛清漆或類似的多羥基酚樹脂；乙二醇或聚乙二醇的聚縮水甘油醚；及，聚羧酸之聚縮水甘油酯。公認優先使用多元酚之聚縮水甘油醚作為該環氧樹脂(E1)。

【0048】官能基化改質劑(M1)係在末端或非末端處由與環氧樹脂(E1)之環氧乙烷基團具有反應性的基團官能基化。合適的官能基包括(但不限於)：羧基；胺基；羥基；環氧基；硫醇；酸酐；及，異氰酸酯。此外，改質劑(M1)可為官能基化均聚物或官能基化無規、嵌段或星形共聚物。

【0049】在一個重要的實施例中，用於改質環氧樹脂(E1)之官能性改質劑(M1)為經官能性封端之含有二烯之聚合物，其具有以下通式：



其中：

B係由選自以下之單體聚合而成的聚合物主鏈：C₄-C₁₀二烯；C₄-C₁₀二烯及至少一種乙烯基芳族單體，諸如苯乙烯、經C₁-C₆烷基取代之苯乙烯或經鹵素取代之苯乙烯；C₄-C₁₀二烯及至少一種乙烯基腈單體，諸如丙烯腈或甲基丙烯腈；C₄-C₁₀二烯、至少一種乙烯基腈單體及至少一種乙烯基芳族單體；或C₄-C₁₀二烯、至少一種乙烯基腈單體及式CH₂=CR-COOR¹的丙烯酸酯，其中R及R¹係彼此獨立地選自氫或C₁-C₁₀烷基；及，

X可為可與環氧乙烷基團反應的任何官能基，其中合適之實例包括羧基、胺基、羥基、環氧基、硫醇、酸酐及異氰酸酯基。

【0050】 作為反應物改質劑(M1)，經官能性封端之含有二烯之聚合物之特徵通常應在於官能度為1.1至2.5，例如1.5至2.5或1.6至2.4。除此之外，不排除聚合物之主鏈(X)係經部分氫化的。

【0051】 作為非限制性實例，經官能性封端之含有二烯之聚合物(M1)可選自：經羧基封端之聚丁二烯；經羧基封端之聚(丁二烯-丙烯腈)；及經羧基封端之聚(丁二烯-丙烯腈-丙烯酸)。

【0052】 可提及優先使用經羧基封端之聚(丁二烯-丙烯腈) (CTBN) 且尤其由以下構成之經羧基封端之聚(丁二烯-丙烯腈) (CTBN)作為改質劑(M1)：5至30重量%丙烯腈；及，70至95重量%丁二烯。獨立地或除此構成之外，經羧基封端之聚(丁二烯-丙烯腈) (CTBN)之數量平均分子量(Mn)應為1000至50000 g/mol，舉例而言，2000至10000 g/mol。此外，除末端羧基外，不排除經羧基封端之聚(丁二烯-丙烯腈)包括懸垂在鏈上的其他官能基，諸如胺基、酚、羥基、環氧基、硫醇或酸酐基團。

【0053】 除經官能性封端之含有二烯之聚合物之外，在一些實施例中使用沿鏈骨架以非封端方式官能基化的含有二烯之聚合物為可適用的。作為實例，此類官能基化聚合物(M1)可包括：羧化聚丁二烯；羧化聚(丁二烯-苯乙烯)；中嵌段羧化聚(苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯)；醯胺化聚(丁二烯-苯乙烯)；巯基-聚丁二烯；環氧化聚丁二烯；及，環氧化聚(丁二烯-苯乙烯)。

【0054】 在本發明之另一實施例中，雙組分(2K)組合物的特徵在於該至少一種彈性體官能基化環氧樹脂包含至少一種經胺基甲酸酯改質之環氧樹脂或由其組成。在此實施例中，對環氧樹脂(E1)進行改質之官能基化改質劑(M1)為藉由使聚異氰酸酯化合物(I)與多羥基(P)化合物反應而得到

的經異氰酸酯基封端之胺基甲酸酯預聚物。不欲限制此實施例，胺基甲酸酯預聚物(M1)之特徵應為：i) NCO含量為以預聚物計，5至30重量%，較佳為10至25重量%；及，ii) 官能度為1.1至2.5。此等表徵特性可在已知的市售預聚物中發現。替代地，組分(I)及(P)可在一定比例及條件下反應，從而實現所得預聚物之此等特性。

【0055】 用於製備預聚物(M1)之聚異氰酸酯(I)包括具有至少2.0之平均異氰酸酯官能度及至少80之當量的任何脂族、環脂族、芳基脂肪族、雜環或芳族聚異氰酸酯，或其混合物。聚異氰酸酯(I)之異氰酸酯官能度將更通常為2.2至4.0，例如2.3至3.5。儘管可使用大於4.0之官能度，但使用其會導致過度交聯。聚異氰酸酯之當量通常為100至300，較佳為110至250，且更佳為120至200。

【0056】 在需要時，聚異氰酸酯可藉由通常已知之方法縮二脲化及/或異氰脲化，諸如英國專利第889,050號中所描述。

【0057】 合適的聚異氰酸酯(I)之實例包括(但不限於)：乙烯二異氰酸酯；1,4-四亞甲基二異氰酸酯；六亞甲基二異氰酸酯(HDI)；HDI之縮二脲或三聚體；1,12-十二烷二異氰酸酯、環丁烷-1,3-二異氰酸酯、環己烷-1,3-及1,4-二異氰酸酯及此等之異構體的混合物；1-異氰酸根-3,3,5-三甲基-5-異氰酸根甲基環己烷；2,4-及2,6-六氫甲苯二異氰酸酯以及此等之異構體的混合物；六氫、3-及/或1,4-苯二異氰酸酯；全氫-2,5'-及/或4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯；1,3-及1,4-苯二異氰酸酯；2,4-及2,6-甲苯二異氰酸酯以及此等之異構體的混合物；二苯基甲烷-2,4'-及/或4,4'-二異氰酸酯(MDI)；萘-1,5-二異氰酸酯；三苯基甲烷-4,4',4'-三-異氰酸酯；及，藉由將苯胺與甲醛縮合，接著進行光氣化(諸如英國專利第874,430號及第

848,671號中所描述)而獲得之類型之聚苯基聚亞甲基聚異氰酸酯。應注意，包含酯、脲、脲基甲酸酯、碳化二亞胺、脲二酮環及/或胺基甲酸酯基團之二異氰酸酯及/或聚異氰酸酯亦可用於根據本發明之方法中。

【0058】 用於衍生胺基甲酸酯預聚物(M1)之多羥基化合物(P)習知地應具有400至10000 g/mol的數量平均分子量(Mn)。多羥基化合物(P)之羥基數量習知為20至850 mg KOH/g，且較佳為25至500 mg KOH/g。此外，理想的是，多羥基化合物(P)係選自二價或多價：聚醚多元醇；聚酯多元醇；聚(醚-酯)多元醇；聚(碳酸亞烷基酯)多元醇；含羥基的聚硫醚；聚合物多元醇；及，其混合物。

- 雖然低分子量，例如60至400或300 g/mol之二醇及三醇可對異氰酸酯(I)具有反應性，但此等多元醇通常僅用作含有一或多種活性氫化合物(P)之反應混合物中的起始分子、擴鏈劑及/或交聯劑。就此而言，可提及：具有2至14個，且較佳4至10個碳原子的脂族、環脂族及/或芳脂族二醇，諸如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、鄰-、間-及對-二羥基環己烷；二乙二醇；二丙二醇；雙(2-羥乙基)對苯二酚；以及三醇，諸如1,2,4-及1,3,5-三羥基環己烷、甘油及三羥甲基丙烷。

- 聚醚多元醇為此項技術中熟知的且包括聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯及聚四亞甲基醚二醇及三醇。聚醚多元醇通常可具有400至10000 g/mol，例如1000至7000 g/mol之重量平均分子量(Mw)，且藉由在含活性氫之引發劑化合物的存在下使環氧烷聚合來製備，例如美國專利第4,269,9945號、第4,218,543號及第4,374,210號中所描述。環氧烷單體通常係選自由以下組成之群：環氧乙烷；環氧丙烷；環氧丁烷；氧化苯乙

烯；表氯醇；表溴醇；及，其混合物。活性氫引發劑亦通常選自由以下組成之群：水；乙二醇；丙二醇；丁二醇；己二醇；甘油；三羥甲基丙烷；異戊四醇；己三醇；山梨糖醇；蔗糖；對苯二酚；間苯二酚；兒茶酚；雙酚；酚醛清漆樹脂；磷酸；胺；及其混合物。

● 如此項技術中已知，聚酯多元醇可藉由使聚羧酸或其酸酐與多元醇反應來製備。合適的聚羧酸之實例包括丁二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、順丁烯二酸、偏苯三甲酸、鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、四氯鄰苯二甲酸酐、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、順丁烯二酸酐、戊二酸酐、反丁烯二酸及其混合物。可用於製備聚酯多元醇之多元醇的實例包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、甘油、三羥甲基丙烷、異戊四醇、對環己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基醣苷、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇及其混合物。關於本發明，適用的聚酯多元醇將通常具有1000至10000 g/mol之重量平均分子量(Mw)。

【0059】 在本發明的實施例中，反應物多羥基化合物(P)具有至少1.5，較佳至少1.8且更佳至少2.0，但不大於4.0，較佳不大於約3.5且更佳不大於3.0之平均官能度。獨立地或另外地，反應物多羥基化合物(P)之當量為至少200 g/eq.，較佳至少500 g/eq.且更佳至少1,000 g/eq.，但不大於3500 g/eq.，較佳不大於3000 g/eq.且更佳不大於2500 g/eq.。

【0060】 由如上所定義之組分(P)及(I)起始，聚胺基甲酸酯預聚物(M1)可在無水條件下藉由任何合適的方法來製備，諸如主體聚合及溶液聚合。多羥基化合物(P)在其中的存在量足以與大部分異氰酸酯基反應，但留下足夠的異氰酸酯基以對應於胺基甲酸酯預聚物(M1)之所需游離異

氰酸酯含量。且在多羥基化合物(P)包含二醇及三醇之混合物的實施例中，必須選擇二醇與三醇之比例以實現胺基甲酸酯預聚物(M1)之所需異氰酸酯官能度。

【0061】 在本發明之另一較佳實施例中，雙組分(2K)組合物之特徵在於該至少一種彈性體官能基化環氧樹脂b)包含至少一種經二聚酸改質之環氧樹脂或由其組成。二聚酸改質劑(M1)可為環狀或非環狀的，但將習知為C36至C44脂族二酸，其可藉由C18至C22不飽和一元酸之氧化偶合來製備。可提及自油酸、亞麻油酸或妥爾油脂肪酸(talloil fatty acid)之氧化偶合獲得的二聚酸作為例示性二聚酸改質劑(M1)。

【0062】 關於上文論述之較佳實施例，合適的經彈性體改質之環氧樹脂的市售實例包括：Hypox (R)樹脂，包括可購自CVC Thermosets的Hypox DA 323；可購自Miller-Stephenson的EPON 58005及EPON 58034；可購自Mitsubishi Chemical Corporation的JER871及JER872；可購自Croda Coatings and Polymers的B-Tough A1、A2及A3；可購自Nippon Steel Chemical Co., Ltd.的YD-171及YD-172；及，可購自Adeka Corporation的EPU-6、EPU-7N、EPU-11F、EPU-15F、EPU-1395、EPU-738、EPU-17、EPU-17T-6及EPU-80。

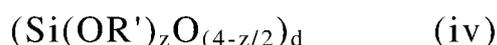
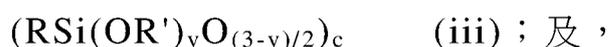
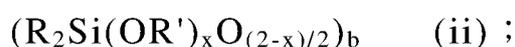
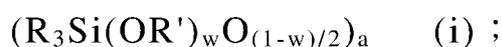
【0063】

c) 固化劑

固化劑c)必須由至少一種每個分子具有至少兩個環氧化物反應性基團之化合物組成，該固化劑之特徵在於包含至少一種含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂，環氧化物反應性基團係可與環氧基反應的基團。含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂應具有至少一種以下特徵：i)胺氫當量為80或

100至1500 g/eq.，較佳為150至700 g/eq.，例如200至500 g/eq；及，ii)藉由凝膠滲透層析法測定的重量平均分子量(Mw)為150至10000 g/mol，較佳為150至8,000 g/mol，例如150至5,000 g/mol。

【0064】 在本發明之重要實施例中，固化劑c)包含至少一種滿足以下條件之含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂(C¹)或由其組成：每個分子具有至少兩個胺氫原子、胺氫當量為100至1500 g/eq.且具有基於矽之莫耳數的10至40莫耳%之總烷氧基含量(AC)，該樹脂(C¹)包含以下單元：



其中：

各R係獨立地選自C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基或具有式-R²NHR³或-R²NHR²NHR³之胺基官能性烴基，其中各R²獨立地為C₂-C₂₀伸烷基且R³為C₁-C₆烷基；

a、b、c及d分別定義各單元(i)至(iv)之莫耳分數，使得a+b+c+d=1；及，

w、x、y及z定義烷氧基之莫耳分數，使得0≤w<1、0≤x<2、0≤y<3且0≤z<4且經選擇以滿足上文所定義之總烷氧基含量(AC)。

【0065】 在較佳實施例中，C¹中之各R係獨立地選自C₁-C₁₂烷基、C₆-C₁₈芳基或具有式-R²NHR³或-R²NHR²NHR³之胺基官能性烴基，其中各R²獨立地為C₂-C₁₂伸烷基且R³為C₁-C₄烷基。

【0066】 在尤其較佳實施例中，C¹中之各R係獨立地選自C₁-C₆烷

基、 C_6-C_{18} 芳基或具有式 $-R^1NHR^2$ 或 $-R^1NHR^1NHR^2$ 之胺基官能性烴基，其中各 R^1 獨立地為 C_2-C_8 伸烷基且 R^2 為 C_1-C_2 烷基。可提及明確優先使用在 R 處具有甲基及苯基取代之胺基官能性聚矽氧樹脂(C^1)。

【0067】 如所描述，上文所調配之胺基官能性聚矽氧樹脂(C^1)中之下標 a 、 b 、 c 及 d 描述各單元之莫耳分數，使得 $a+b+c+d=1$ 。此等莫耳分數應滿足以下條件：i) a 具有0至0.40，較佳0至0.20，例如0至0.10之值；ii) b 具有 ≥ 0.15 之值，較佳0.15至0.8之值，例如0.15至0.6；iii) c 滿足條件 $0 < c < 0.85$ ，且較佳 $0 < c < 0.80$ ；且，iv) d 具有0至0.20，較佳0至0.10，例如0至0.05之值。

【0068】 熟習此項技術者將認識到，如上文所調配之含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂(C^1)之總烷氧基含量(AC)由 $(wa)+(xb)+(yc)+(zd)$ 之總和表示。理想地，總烷氧基含量應在基於樹脂中矽的莫耳數之10至30莫耳%的範圍內，且較佳在基於樹脂中矽的莫耳數之10至25莫耳%或10至20莫耳%的範圍內。

【0069】 不意欲限制可用於製備上文所定義之含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂(C^1)之方法。然而，US2012/0251729 (Horstman等人)之揭示內容對例示性合成方法具有指導性。

【0070】 不意欲限制本發明，亦可提及以下作為例示性具有作為或用於固化劑 c 之效用的含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂： γ -胺基丙基三乙氧基矽烷； γ -胺基丙基三乙氧基矽烷； γ -胺基丙基三甲氧基矽烷； γ -胺基丙基倍半矽氧烷； γ -胺基丙基三甲氧基矽烷； N - β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷；苯甲基胺基矽烷；雙-(γ -三乙氧基甲矽烷基丙基)胺；雙-(γ -三甲氧基甲矽烷基丙基)胺； N - β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基

矽烷；及，N-乙基-3-三甲氧基甲矽烷基-甲基丙胺。

【0071】 並且，以下市售含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂亦可適用：可購自Momentive Performance Materials Inc之Silquest A-1130、Silquest A-1387、Silquest Y-19139、Silquest VX 225及Silquest Y-15744；及，可購自Wacker Chemie之HP2000。

【0072】 儘管較佳的是，固化劑c)係由或基本上由該一或多種含烷氧基之胺基官能性聚矽氧組成，但本發明不排除存在以該含烷氧基之胺基官能性聚矽氧的總莫耳數計的至多10莫耳%之量的其他固化劑。補充固化劑尤其可包括具有至少兩個對環氧化物基團具有反應性之巰基的巰基化合物或至少一種不具有烷氧基官能基之多胺化合物。

【0073】 當調配可固化組合物時，較佳組合物之特徵完全在於環氧化物反應性基團與環氧化物基團之莫耳比為1.5:1至1:1.5，例如1.1:1至1:1.1。值得注意的是，1:1之環氧化物反應性基團與環氧化物基團之莫耳比包括於此等所陳述之範圍內且其自身表示極佳莫耳比。

【0074】

添加劑及佐劑成分

本發明中所獲得之該等組合物將通常進一步包含可賦予此等組合物改良之特性的佐劑及添加劑。舉例而言，佐劑及添加劑可賦予以下中之一或多者：改良之彈性特性；改良之彈性恢復；較長之啟動處理時間；較快之固化時間；及較低之殘餘黏性。可彼此獨立地包括在雙組分型(2K)組合物之單一組分或兩種組分中的此類佐劑及添加劑包括塑化劑、穩定劑(包括UV穩定劑)、抗氧化劑、增韌劑、填充劑、反應性稀釋劑、乾燥劑、黏合促進劑、殺真菌劑、阻燃劑、流變佐劑、著色劑或色漿，及/或視情況

且少量使用之非反應性稀釋劑。

【0075】 出於完整性，應注意，通常將含有環氧化物反應性基團之佐劑材料及添加劑摻合至雙(2K)組分組合物的硬化劑組分中。含有環氧化物基團或與硬化劑具有反應性之材料通常調配成雙(2K)組分組合物的含環氧化物之組分。非反應性材料可調配成A及B組分中之任一者或兩者。

【0076】 出於本發明之目的，「塑化劑」為降低組合物之黏度且因此促進其可加工性之物質。以組合物之總重量計，本文中塑化劑可占至多10重量%或至多5重量%，且較佳係選自由以下組成之群：聚二甲基矽氧烷(PDMS)；二胺基甲酸酯；單官能、直鏈或分支鏈C4-C16醇的醚，諸如Cetiol OE (可自Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf獲得)；松脂酸、丁酸、硫代丁酸、乙酸、丙酸酯及檸檬酸的酯；基於硝酸纖維素及聚乙酸乙烯酯的酯；脂肪酸酯；二羧酸酯；帶有羥基的或環氧化脂肪酸的酯；乙醇酸酯；苯甲酸酯；磷酸酯；磺酸酯；偏苯三酸酯；環氧化塑化劑；聚醚塑化劑，諸如經封端之聚乙二醇或聚丙二醇；聚苯乙烯；烴類塑化劑；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，但此等物質由於其毒理學潛力而並非較佳的。較佳地，塑化劑包含一或多種聚二甲基矽氧烷(PDMS)或由其組成。

【0077】 出於本發明之目的，「穩定劑」應理解為抗氧化劑、UV穩定劑或水解穩定劑。以組合物之總重量計，本文中穩定劑可總共占至多10重量%或至多5重量%。適用於本文中之穩定劑的標準市售實例包括：位阻酚；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。

【0078】 本發明之此等組合物可視情況含有呈分散於環氧樹脂基質

中之核-殼粒子形式之韌化橡膠。術語「核殼橡膠」或CSR係根據其在此項技術中之標準含義使用，表示由聚合物形成之橡膠粒子核心，該聚合物包含彈性或橡膠狀聚合物作為主要成分且包含由接枝聚合於核心上之聚合物形成的殼層。殼層在接枝聚合過程中部分或完全覆蓋橡膠粒子核心之表面。以重量計，核心應占核-殼橡膠粒子之至少50重量%。

- 核心之聚合材料應具有不超過0°C之玻璃化轉變溫度(T_g)，且較佳為-20°C或更低，更佳為-40°C或更低且甚至更佳為-60°C或更低之玻璃化轉變溫度(T_g)。殼之聚合物為玻璃化轉變溫度(T_g)大於室溫，較佳大於30°C且更佳大於50°C之非彈性、熱塑性或熱固性聚合物。

- 不意欲限制本發明，核心可包含以下：二烯均聚物，例如丁二烯或異戊二烯之均聚物；二烯共聚物，例如丁二烯或異戊二烯與一或多種烯系不飽和單體(諸如乙烯基芳族單體、(甲基)丙烯腈或(甲基)丙烯酸酯)之共聚物；基於(甲基)丙烯酸酯單體之聚合物，諸如聚丙烯酸丁酯；及聚矽氧烷彈性體，諸如聚二甲基矽氧烷及交聯聚二甲基矽氧烷。

- 類似地，不意欲限制本發明，殼可包含選自以下之一或多種單體之聚合物或共聚物：(甲基)丙烯酸酯，諸如甲基丙烯酸甲酯；乙烯基芳族單體，諸如苯乙烯；乙烯基氰化物，諸如丙烯腈；不飽和酸及酸酐，諸如丙烯酸；及(甲基)丙烯醯胺。用於殼中之聚合物或共聚物可具有經由金屬羧酸鹽形成，尤其經由形成二價金屬陽離子之鹽而以離子方式交聯之酸基。殼聚合物或共聚物亦可藉由每個分子具有兩個或更多個雙鍵之單體共價交聯。

- 較佳地，任何所包括之核-殼橡膠粒子具有10 nm至300 nm (例如50 nm至200 nm)之平均粒徑(d_{50})：該粒徑係指粒子分佈中之粒子的直徑或

最大尺寸且係經由動態光散射量測。

【0079】 本申請案不排除在組合物中存在具有不同粒徑之兩種類型之核殼橡膠(CSR)粒子，以提供所得固化產物之關鍵特性之平衡，包括剪切強度、剝落強度及樹脂斷裂韌性。在此實施例中，較小之所包括粒子(第一CSR類型)可具有10至100 nm之平均粒徑，且較大之所包括粒子(第二CSR類型)可具有120 nm至300 nm之平均粒徑(例如150至300 nm)。以重量計，較小的核殼橡膠粒子通常應相對於較大的粒子以過量使用：可使用例如3:1至5:1之較小的CSR粒子與較大的CSR粒子之重量比。

- 核-殼橡膠可選自市售產品，其實例包括：可購自The Dow Chemical Company之Paraloid EXL 2650A、EXL 2655及EXL2691 A；可購自Kaneka Corporation之Kane Ace® MX系列，且特定言之，MX 120、MX 125、MX 130、MX 136、MX 551、MX553；及可購自Mitsubishi Rayon之METABLEN SX-006。

- 以組合物之總重量計，核殼橡膠粒子應以0至10重量%，例如0至5重量%之量包括於組合物中。

【0080】 如所提及，根據本發明之組合物可另外含有填充劑。本文中適合的為例如白堊、石灰粉末、沈澱及/或熱解矽酸、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、砂、石英、燧石、雲母、玻璃粉末及其他經研磨之礦物質。亦可使用有機填充劑，特定言之，碳黑、石墨、木纖維、木粉、鋸屑、纖維素、棉、漿、木片、切碎草稈、穀殼、研磨胡桃殼及其他切碎纖維。亦可添加短纖維，諸如玻璃纖維、玻璃長絲、聚丙烯腈、碳纖維、克維拉纖維(Kevlar fibers)或聚乙烯纖維。鋁粉末亦適合作為填充劑。

【0081】 熱解及/或沈澱矽酸宜具有10至90 m²/g之BET表面積。當使用其時，其不會引起根據本發明之組合物之黏度的任何額外增加，但有助於強化經固化之組合物。

【0082】 同樣可設想使用具有較高BET表面積，有利地為100至250 m²/g，尤其110至170 m²/g之熱解及/或沈澱矽酸作為填充劑：由於較大的BET表面積，因此由較小重量比例之矽酸實現強化經固化之組合物之效果。

【0083】 亦適合作為填充劑的係具有礦物殼或塑膠殼之中空球體。此等球體可為例如可以商標名Glass Bubbles®商購之中空玻璃球體。可使用基於塑膠之中空球體，諸如Expancel®或Dualite®，且描述於EP 0 520 426 B1中：其由無機或有機物質構成且各自具有1 mm或更小、較佳500 μm或更小之直徑。

【0084】 對於許多應用而言，賦予組合物搖變性之填充劑可較佳：此類填充劑亦描述為流變佐劑，例如氫化蓖麻油、脂肪酸醯胺或可膨脹塑膠，諸如PVC。

【0085】 以組合物之總重量計，存在於本發明之組合物中的填充劑之總量較佳為0至30重量%，且更佳為0至20重量%。可固化組合物之所需黏度將通常決定所添加之填充劑的總量，且應理解，為了易於自適合之分配裝置(諸如管)擠出，可固化組合物應具有3000至150,000、較佳40,000至80,000 mPas或甚至50,000至60,000 mPas之黏度。

【0086】 應注意，具有金屬螯合特性之化合物可用於本發明的組合物中以幫助增強固化的黏著劑對基板表面之黏著力。此外，亦適合用作黏合促進劑的係由King Industries以商標名K-FLEX XM-B301出售之乙醯乙

酸酯官能基化改質樹脂。

【0087】 合適的顏料之實例為二氧化鈦、氧化鐵或碳黑。

【0088】 為了進一步增強存放期，通常合理的是，使用乾燥劑進一步使本發明之組合物在濕氣滲透方面穩定。有時亦需要使用反應性稀釋劑降低用於特定應用之根據本發明之黏著劑或密封劑組合物的黏度。以組合物之總重量計，所存在之反應性稀釋劑之總量將為至多15重量%，且較佳為0.5至5重量%。較佳地，存在矽烷醇作為稀釋劑。

【0089】 亦不排除在本發明之組合物中存在溶劑及非反應性稀釋劑(當其可有效地調節本發明之組合物之黏度時)。舉例而言，但僅用於說明，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-單正丁基醚；二乙二醇二甲醚；二乙二醇二乙醚；二乙二醇二-正丁基醚；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-正丁基醚；N-甲基吡咯啉酮；二苯基甲烷；二異丙基萘；石油餾分，例如Solvesso®產品(可購自Exxon)；烷基酚，諸如三級丁基苯酚、壬基苯酚、十二烷基苯酚及8,11,14-十五碳三烯基苯酚；苯乙烯化苯酚；雙酚；芳烴樹脂，尤其為含有酚基之樹脂，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；及磺醯胺。

【0090】 除以上以外，以組合物之總重量計，較佳的是，該等溶劑及非反應性稀釋劑總共占小於10重量%，尤其小於5重量%或小於2重量%。

【0091】 為了完整性，本發明之組合物可包含一或多種單胺，諸如己胺及苯甲胺。

【0092】 為了增強物理特性，雙組分(2K)組合物較佳進一步包含三烷氧基官能性聚矽氧預聚物，其不同於樹脂a)，此預聚物為縮合可固化的且可支持交聯。較佳地，雙組分(2K)組合物進一步包含三甲氧基聚矽氧預聚物。實例可以商標名Silmer TMS，如Silmer TMS Di-400商購。在較佳實施例中，以組合物之總重量計，三烷氧基官能性聚矽氧預聚物之存在量為0.1至5重量%，更佳為0.5至3重量%。

【0093】 此外，可添加潤滑顆粒添加劑，較佳在組分(A)中。合適的潤滑顆粒添加劑之一些實例為甘油酯、蠟及其他聚合物。具體而言，聚四氟乙烯、合成直鏈烴、聚乙烯、聚丙烯及其組合為適當的潤滑顆粒添加劑。最佳為聚四氟乙烯，尤其為微米尺寸化聚四氟乙烯。在較佳實施例中，以組合物之總重量計，潤滑顆粒添加劑的存在量為0.1至5重量%，更佳為0.5至3重量%。

【0094】 在較佳實施例中，雙組分(2K)組合物包含：

(A) 第一組分，其包含：

- a) 至少一種聚矽氧環氧樹脂，及
- b) 視情況選用之至少一種經彈性體改質之環氧樹脂；

(B) 第二組分，其包含：

c) 固化劑，其由至少一種每個分子具有至少兩個環氧化物反應性基團之化合物組成，該固化劑之特徵在於包含至少一種含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂，

其中該組合物之特徵在於其不含催化劑且該固化劑c)中提供的環氧化物反應性基團與環氧化物基團之莫耳比為1.5:1至1:1.5，較佳為1.1:1至

1:1.1，更佳為1:1，進一步包含三烷氧基官能性聚矽氧預聚物、潤滑顆粒添加劑及/或稀釋劑，較佳在組分(A)中。

【0095】 在甚至更佳的實施例中，雙組分(2K)組合物包含：

A) 第一組分，以該第一組分之重量計，其包含：

10至60重量%之a)該至少一種聚矽氧環氧樹脂a)；

1至40重量%之b)至少一種經彈性體改質的環氧樹脂b)；

B) 第二組分，其包含以下且較佳由以下組成：

c) 固化劑，其由至少一種每個分子具有至少兩個環氧化物反應性基團之化合物組成，該固化劑之特徵在於包含至少一種含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂，

其中該組合物之特徵在於其不含催化劑，該固化劑c)中提供的環氧化物反應性基團與環氧化物基團之莫耳比為1.5:1至1:1.5，較佳為1.1:1至1:1.1，更佳為1:1，且組分(A)中包含：

- 0.5至5重量%之至少一種稀釋劑，較佳為矽烷醇，

- 0.1至5重量%之至少一種三烷氧基官能性聚矽氧預聚物，較佳為三甲氧基聚矽氧預聚物，及/或

- 0.1至5重量%之至少一種潤滑顆粒添加物，較佳為聚四氟乙烯，各自以組合物之總重量計。

【0096】

方法及應用

對於雙組分(2K)可固化組合物，將反應性組分彙集在一起且以誘導其硬化的方式混合：反應性化合物應在足夠的剪切力下混合以產生均勻的混合物。認為此可在無特定條件或特定設備之情況下實現。亦即，適合的

混合器件可包括：靜態混合器件；磁攪拌棒裝置；攪絲器件；螺鑽；分批混合器；行星混合器；C.W. Brabender或Banburry®型混合器；以及高剪切混合器，諸如葉片型摻合器及旋轉葉輪。

【0097】對於通常將使用小於2公升之體積之小型襯管應用，用於雙組分(2K)組合物之較佳封裝將為並排雙面料筒或同軸料筒，其中兩個管狀腔室彼此並排或彼此內部配置且用活塞密封；此等活塞之驅動使得該等組分自筒擠壓，有利地經由緊密安裝之靜態或動態混合器。對於較大體積應用，組合物之兩種組分可有利地儲存在鼓或桶中；在此情況下，兩組分經由液壓壓機，特定而言藉助於從動件板擠出，且經由管道供應至混合裝置，該混合裝置可確保硬化劑及黏合劑組分之精細且高度均勻混合。在任何情況下，對於任何封裝，在氣密及濕氣密封下安置黏合劑組分，以使得兩種組分可儲存較長時間，理想地儲存12個月或更長時間為至關重要的。

【0098】可適合於本發明之雙組分分配裝置及方法之非限制性實例包括描述於美國專利第6,129,244號及美國專利第8,313,006號中之裝置及方法。

【0099】雙組分(2K)可固化組合物應廣泛調配以在25°C下呈現小於200000 mPa·s，例如小於100000 mPa·s之初始黏度，該黏度係在混合之後立即(例如在混合之後至多兩分鐘)測定。獨立於該等黏度特徵或除其以外，雙(2K)組分組合物應調配為在混合且隨後固化時無鼓泡(泡沫)。此外，應進一步調配雙組分(2K)組合物以展現至少一種、理想地至少兩種且最理想地所有以下特性：i)長適用期，典型地為至少25分鐘，且通常為至少60或120分鐘，在本文中，該適用期應理解為混合物在20°C下的黏度將上升至超過50,000 mPas所需之時間；ii)最大放熱溫度不超過120°C，較佳

不超過100°C且更佳不超過80°C；及，iii)在室溫及50%相對濕度下固化且儲存7天後，蕭氏A硬度(Shore A hardness)為至少50，較佳為60，且更佳為至少70。

【0100】 本發明之組合物的固化可在-10°C至120°C，較佳0°C至70°C，且尤其20°C至60°C之溫度範圍內發生。適合之溫度視所存在之特定化合物及所需固化速率而定，且可在個別情況下由熟習此項技術者在必要時使用簡單初步測試來測定。當然，在10°C至35°C或20°C至30°C之溫度下固化係特別有利的，因為其無需自通常盛行的環境溫度實質上加熱或冷卻混合物。然而，在適用時，可使用包括微波誘導之習知手段將由雙(2K)組分組合物之各別組分形成之混合物之溫度升高至超過混合溫度及/或應用溫度。

【0101】 根據本發明之可固化組合物尤其可用於：清漆；油墨；纖維及/或粒子的黏合劑；玻璃塗層；礦物建築材料的塗層，諸如石灰及/或水泥結合的灰泥、含石膏的表面、纖維水泥建築材料及混凝土；木材及木質材料，諸如粗紙板、纖維板及紙張的塗層及密封；金屬表面之塗層；含有瀝青及柏油之路面之塗層；各種塑膠表面之塗層及密封；以及皮革及織物的塗層。

【0102】 在尤其較佳的實施例中，將本發明之組合物塗覆於基板以產生附著的、高度耐磨的塗層。黏合操作通常會受室溫影響，且在固化後可獲得有效的耐磨性。此外，當黏合至機械結構之表面或地板或路面時，塗料組合物可為表面提供腐蝕保護，且可防止表面與對特定結構的操作或功效有害之化合物接觸。

【0103】 在上述各種應用中，組合物可藉由習知的應用方法來應

用，諸如：刷塗；使用例如其中組合物不含溶劑之4-塗覆輥設備或用於含溶劑組合物之2-塗覆輥設備進行輥塗；刮刀塗覆；列印方法；及，噴塗方法，包括(但不限於)空氣霧化噴塗、空氣輔助噴塗、無氣噴塗及大容量低壓噴塗。對於塗料及黏著劑應用，建議將組合物施用至10至500 μm 的濕膜厚度。在此範圍內應用較薄的層係更經濟的，且降低可能需要打磨的厚固化區域之可能性(對於塗層應用)。然而，在施用較薄塗層或層時必須進行大量的控制操作以避免形成不連續固化膜。

- 出於完整性，應注意，本發明不排除製備呈「膜黏著劑」之形式的環氧黏著劑。環氧樹脂、硬化劑及其他所需組分之預聚合物混合物以塗層形式施用於聚合物膜基板上，捲起且在足夠低的溫度下儲存以抑制組分之間的化學反應。當需要時，自低溫環境移出膜黏著劑且將其塗覆至金屬或複合部件，剝離襯墊且在烘箱或高壓釜中完成組件且固化。

【0104】 以下實例說明本發明且不意欲以任何方式限制本發明之範疇。

【0105】

實例：

以下商業產品用於實例中：

| | | |
|-----------|-------------------|---|
| 環氧基-聚矽氧樹脂 | Silikopon EF | 具有約450公克/莫耳之環氧基當量之聚矽氧環氧樹脂 |
| 環氧樹脂 | B-tough A1 | 可購自Croda Coatings and Polymers EEW-376之反應性環氧官能性韌化成分 |
| 稀釋劑 | 矽烷醇 | |
| 添加劑1 | Silmer TMS Di-400 | 線性、經三甲氧基矽烷封端之聚矽氧烷 |
| 添加劑2 | Fluo 400XF | 可購自Micro Powders Inc.之微米尺寸化聚四氟乙烯 |
| 填充劑1 | 碳化矽 | |
| 填充劑2 | 氧化鋅 | |
| 搖變劑 | Aerosil R 972 | |

| | | |
|------------------|----------------|---|
| 添加劑 ³ | 碳黑 | |
| 催化劑 | DBTDL | |
| 硬化劑* | Silres HP 2000 | 胺值為2.6-2.9之胺基官能性甲基苯基烷氧基矽氧烷樹脂，可購自Wacker Chemie |

【0106】 在實例中進行以下測試：

凝固時間：此係在室溫及50%濕度下測定為在將組合物施用至基板之後可形成黏著劑黏合的最大時間長度。舉例而言，若可將組合物施用至第一塊紙板且：i) 5秒後，仍可施用另一塊紙板且仍黏合至第一塊紙板；但ii) 6秒後，組合物可能太硬及凝固而無法在兩塊紙板之間形成黏合，則凝固時間將為5秒。

【0107】 無黏性時間：此係藉由在23°C及50%相對濕度下以75 μm之濕潤層厚度施用塗層來測定。當用乾淨且乾燥的手指觸摸表面後不再觀測到指紋時，將塗層視為無黏性的。使用定時器件來量測無黏性時間。

在允許組合物在室溫下固化24小時後進行其餘測試(耐磨性、耐腐蝕性及鉛筆硬度)。

【0108】 耐磨性：使用CS-17滾輪研磨塗佈有本發明及下文所描述的對比組合物之基板之安裝條(10 cm×10 cm)的表面，該等滾輪已安裝在5150型標準泰伯磨損試驗機(Taber Abraser)上且各自進一步負載有1 kg之重量。首先清潔測試樣品以移除黏著的顆粒物質，且隨後在磨損前稱重。出於完整性，CS-17滾輪係自Byk-Gardner獲得，且在每次樣本測試前針對S-11修磨盤進行50次循環之再調節。將自動計算循環次數之泰伯磨損試驗機通電，且根據ASTM D4060 (藉由泰伯磨損試驗機進行之有機塗層耐磨性的標準測試方法(*Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser*))在3000次循環後使用失重法評估樣本的磨蝕。以下實例將重量損失(L, mg)報導為樣品在磨損之前及之後

的重量差。

【0109】耐腐蝕性：鹽霧測試為用於測定施用至金屬基板之塗層的耐腐蝕性之標準方法。本測試係在鹽霧櫃中進行，其中將加鹽溶液(5重量% NaCl)霧化且噴灑至已施用本發明的塗料組合物的測試板之表面上，且在板上劃線。劃線板在複製高腐蝕性環境之鹽霧中保持500小時。根據ASTM B117 (操作鹽霧裝置之標準實踐(*Standard Practice for Operating Salt Fog Apparatus*))使用測試參數。

【0110】鉛筆硬度：塗層之硬度及其對劃痕及磨損的抗性係根據ASTM 3363 (藉由鉛筆測試進行之薄膜硬度之標準測試方法(*Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test*))來測定。

【0111】

實例1至20

實例之組成呈現於表1及表2中。實例1使用含有黏合劑、填充劑及硬化劑之基礎調配物。調配實例2-12以藉由在基礎調配物中併入不同量的添加劑、填充劑及稀釋劑來改進效能。實例13至16係藉由用經改質之環氧樹脂部分地替代實例12之聚矽氧環氧樹脂來製備的。實施例17及18藉由硬化劑及黏合劑混合比之 $\pm 5\%$ 來研究組合物的容許界限。使用DBDTL作為催化劑進行比較性實例18及19以研究組合物的固化特性。

【0112】 將兩個部分混合後，評估所得混合物之凝固時間、無黏性及接觸乾燥時間。在室溫下固化24小時後，量測塗層厚度、經由鉛筆硬度測試獲得之硬度、耐磨性、接觸角及表面自由能。

【0113】 表格描述固化組合物之不同參數及其對應的效能。實例1-12之所有組合物皆顯示40-50分鐘的良好凝固時間、在45與55分鐘之間的

無黏性時間、超過150分鐘的接觸乾燥時間以及在240至260微米之範圍內之塗層厚度。

【0114】 不含所有其他特定添加劑及稀釋劑之基礎組合物(實例1)具有極高的磨損值、高表面自由能及相對較低的接觸角。磨損特性未隨著添加劑1 (實例2)、添加劑2 (實例7、8)及稀釋劑(實例5、6)之部分添加而改變。但是，當將添加劑2添加超過A部分(實例3、4)中總組合物的2重量%負載時，耐磨性顯著提高。

【0115】 部分添加單獨的稀釋劑(實例5、6)及添加劑1 (實例7、8)可顯著增加基礎組合物(實例1)之接觸角且降低表面自由能。

【0116】 在實例9-12中，添加劑1及稀釋劑係以與添加劑2之不同重量比包括於基礎調配物中。增加的添加劑2以及添加劑1及稀釋劑之負載可藉由減少磨損、增加接觸角及降低表面自由能來改良效能。因此，實例12顯示更好的效能。

【0117】 一些關鍵特性，如耐磨性、抗衝擊性、接觸角及表面自由能，可藉由在A部分中用經改質之環氧樹脂作為助黏合劑改質實例12之組合物來顯著改良。由實例13-16可觀測到，在實例12之組合物中用環氧樹脂部分地替代聚矽氧環氧樹脂可進一步改良組合物在耐磨性、接觸角、表面自由能方面的效能，同時顯著改良抗衝擊性。環氧樹脂之添加進一步增強添加劑、稀釋劑的相分離，且為組合物提供可撓性，因此觀測到效能之改良。

【0118】 實例1-18係在不存在任何催化劑之情況下固化，其顯示超過40分鐘之良好凝固時間，通常超過45分鐘之無黏性時間。但催化劑(DBTDL)固化的組合物(比較性實例19及20)顯示25分鐘之極短凝固時間

且無黏性時間亦小於25分鐘。接觸乾燥時間亦因催化劑之存在而受到負面影響。此外，催化劑固化組合物(比較性實例19及20)之塗層厚度在量值上更高，因為催化劑促進更快的反應，因此在混合兩種組分後調配物之黏度將快速增加，產生與顯示240-260微米厚度之不含催化劑之組合物相比更高的塗層厚度。更快的固化亦影響塗層之效能，亦即，磨損值增加，抗衝擊性降低，且由於快速固化及不佳的機械特性而增加表面自由能。

實例13-18獲得9H鉛筆硬度。此等不含催化劑之組合物具有極高的耐磨性，亦即，即使在使用CS-17泰伯磨損試驗機滾輪以1 kg重量進行3000次磨損循環後，重量損失<30 mg。但是，在另一方面，基於催化劑之組合物(19及20)在相同的測試中產生更多的重量損失，亦即>50 mg。

表1

| | 實例1 | 實例2 | 實例3 | 實例4 | 實例5 | 實例6 | 實例7 | 實例8 | 實例9 | 實例10 |
|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 組分，A部分 | | | | | | | | | | |
| 環氧基-聚矽氧樹脂 | 42.0 | 42.0 | 42.0 | 42.0 | 42.0 | 42.0 | 42.0 | 42.0 | 42.0 | 42.0 |
| 環氧樹脂 | | | | | | | | | | |
| 稀釋劑 | | | | | 1 | 2 | | | 2 | 2 |
| 添加劑1 | | | | | | | 0.5 | 1 | 1 | 1 |
| 添加劑2 | | 1 | 2 | 3 | | | | | | 1 |
| 填充劑1 | 52.4 | 51.4 | 50.4 | 49.4 | 51.4 | 50.4 | 51.9 | 51.4 | 49.4 | 48.4 |
| 填充劑2 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 搖變劑 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 添加劑3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 催化劑 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 組分，B部分 | | | | | | | | | | |
| ¹ 硬化劑 | 23.1 | 23.1 | 23.1 | 23.1 | 23.1 | 23.1 | 23.1 | 23.1 | 23.1 | 23.1 |
| 屬性 | | | | | | | | | | |
| 凝固時間[min] | 40-50 | 40-50 | 40-50 | 40-50 | 40-50 | 40-50 | 40-50 | 40-50 | 40-50 | 40-50 |
| 結皮時間[min] | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 45-55 |
| 接觸乾燥時間[min] | 150- 180 |
| 乾膜厚度[微米] | 240- 260 |
| 鉛筆硬度 | 9H |

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| ² 磨損，3000次循環[mg] | >200 | >200 | >50 | >50 | >200 | >200 | >200 | >100 | >100 | >100 |
| ³ 衝擊強度[lb/inch] | 8 | 6 | 8 | 6 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |

| |
|---|
| ¹ 100公克A部分之硬化劑重量。 |
| 上表中之所有效能屬性皆係在室溫下固化24小時後量測。 |
| ² CS-17滾輪，重量為1 kg，重量損失(3000次循環)，ASTM D4060 |
| ³ Gardener Impact測試器, BYK |

表2

| | 實例11 | 實例12 | 實例13 | 實例14 | 實例15 | 實例16 | 實例17 | 實例18 | 實例19 | 實例20 |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 組分，A部分 | | | | | | | | | | |
| 環氧基-聚矽氧樹脂 | 42.0 | 42.0 | 37.0 | 35.0 | 32.0 | 27.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 |
| 環氧樹脂 | | | 5.0 | 7.0 | 10.0 | 15.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| 稀釋劑 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 添加劑1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 添加劑2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 填充劑1 | 47.4 | 46.4 | 46.4 | 46.4 | 46.4 | 46.4 | 46.4 | 46.4 | 45.8 | 45.2 |
| 填充劑2 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 搖變劑 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 添加劑3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 催化劑 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.62 | 1.24 |
| 組分，B部分 | | | | | | | | | | |
| ¹ 硬化劑 | 23.1 | 23.1 | 23.6 | 23.8 | 24.1 | 24.7 | 25.0 | 22.6 | 23.8 | 23.8 |
| 屬性 | | | | | | | | | | |
| 凝固時間[min] | 40-50 | 40-50 | 45-55 | 45-55 | 35-45 | 35-45 | 50-60 | 60-70 | 15-25 | 10-15 |
| 結皮時間[min] | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 45-55 | 35-40 | 55-65 | 20-25 | 10-20 |
| 接觸乾燥時間[min] | 150-180 | 150-180 | 150-180 | 150-180 | 150-180 | 150-180 | 150-180 | 190 | 50-80 | 40-70 |
| 乾膜厚度[微米] | 240-260 | 240-260 | 240-260 | 240-260 | 240-260 | 240-260 | 240-260 | 240-260 | 350-400 | 350-400 |
| 鉛筆硬度 | 9H |
| ² 磨損，3000次循環[mg] | >50 | <50 | <30 | <30 | <30 | <30 | <30 | <30 | >50 | >100 |
| ³ 衝擊強度[lb/inch] | 8 | 8 | 10 | 10 | 10 | 10 | 6 | 8 | 6 | 6 |

| |
|------------------------------|
| ¹ 100公克A部分之硬化劑重量。 |
| 上表中之所有效能屬性皆係在室溫下固化24小時後量測。 |

| |
|---|
| ² CS-17滾輪，重量為1 kg，重量損失(3000次循環)，ASTM D4060 |
| ³ Gardener Impact測試器, BYK |
| |

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種雙組分(2K)組合物，其包含：

(A) 第一組分，其包含：

- a) 至少一種基於聚矽氧之樹脂，其包含環氧官能基，及
- b) 視情況選用之至少一種經彈性體改質之環氧樹脂；

(B) 第二組分，其包含：

c) 固化劑，其由至少一種每個分子具有至少兩個環氧化物反應性基團之化合物組成，該固化劑之特徵在於包含至少一種含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂，

其中該組合物之特徵在於其不含催化劑且該固化劑c)中提供的環氧化物反應性基團與環氧化物基團之莫耳比為1.5:1至1:1.5，較佳為1.1:1至1:1.1，更佳為1:1。

【請求項2】

如請求項1之雙組分組合物，其包含：

A) 第一組分，以該第一組分之重量計，其包含：

- 10至60重量%之a)該至少一種聚矽氧環氧樹脂a)；
- 1至40重量%之b)至少一種經彈性體改質的環氧樹脂b)；

B) 第二組分，其包含以下且較佳由以下組成：

c) 固化劑，其由至少一種每個分子具有至少兩個環氧化物反應性基團之化合物組成，該固化劑之特徵在於包含至少一種含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂，

其中該組合物之特徵在於其不含催化劑且該固化劑c)中提供的環氧化

物反應性基團與環氧化物基團之莫耳比為1.5:1至1:1.5，較佳為1.1:1至1:1.1，更佳為1:1。

【請求項3】

如請求項1或請求項2之雙組分組合物，其中該包含環氧官能基之基於聚矽氧之樹脂的環氧基當量在100至1500 g/eq之範圍內，較佳在200-1000 g/eq之範圍內，更佳在300至700 g/eq之範圍內。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之雙組分組合物，其中該經彈性體改質之環氧樹脂b)的環氧化物當量為200至2500 g/eq，較佳為200至500 g/eq。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之雙組分組合物，其中該至少一種彈性體官能基化環氧樹脂b)包含至少一種經二聚酸改質之環氧樹脂或由其組成。

【請求項6】

如請求項5之雙組分組合物，其中該至少一種經二聚酸改質之環氧樹脂係作為環氧化合物與C36至C44脂族二酸之間的催化加成反應之產物獲得。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之雙組分組合物，其中該固化劑c)係由以下組成：

90至100莫耳%之該一或多種含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂；

0至10莫耳%之二級環氧化物反應性化合物。

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之雙組分組合物，其中該含烷氧基之胺基官

能性聚矽氧樹脂之特徵在於以下中之至少一者：

i) 胺氫當量為100至1500 g/eq；及，

ii) 藉由凝膠滲透層析法測定之重量平均分子量(Mw)為150至10000 g/mol。

【請求項9】

如請求項1至8中任一項之雙組分組合物，其中該固化劑c)包含至少一種滿足以下條件之含烷氧基之胺基官能性聚矽氧樹脂(C1)：每個分子具有至少兩個胺氫原子、胺氫當量為100至1500 g/eq.且具有基於矽的莫耳數之10至40莫耳%之總烷氧基含量(AC)，該樹脂(C1)包含以下單元：

$(R_3Si(OR')_wO(1-w)/2)_a$ (i)；

$(R_2Si(OR')_xO(2-x)/2)_b$ (ii)；

$(RSi(OR')_yO(3-y)/2)_c$ (iii)；及，

$(Si(OR')_zO(4-z)/2)_d$ (iv)

其中：各R係獨立地選自C1-C18烷基、C6-C18芳基或具有式-R₂NHR₃或-R₂NHR₂NHR₃之胺基官能性烴基，其中各R₂獨立地為C2-C20伸烷基且R₃為C1-C6烷基；

a、b、c及d分別定義各單元(i)至(iv)之莫耳分數，使得a+b+c+d=1；及，

w、x、y及z定義烷氧基之莫耳分數，使得0≤w<1、0≤x<2、0≤y<3且0≤z<4。

【請求項10】

如請求項9之雙組分組合物，其中樹脂(C1)中之各R係獨立地選自C1-C6烷基、C6-C18芳基或具有式-R₁NHR₂或-R₁NHR₁NHR₂之胺基官能性烴基，其中各R₁獨立地為C2-C8伸烷基且R₂為C1-C2烷基。

【請求項11】

如請求項9或請求項10之雙組分組合物，其中該胺基官能性聚矽氧樹脂(C1)在R處具有甲基及苯基取代兩者。

【請求項12】

如請求項9至11中任一項之雙組分組合物，其中該胺基官能性聚矽氧樹脂(C1)中之a之值為0至0.10，b之值為0.15至0.6，c符合條件 $0 < c < 0.85$ 且d之值為0至0.05。

【請求項13】

如請求項1至12中任一項之雙組分組合物，其進一步包含三烷氧基官能性聚矽氧預聚物、潤滑顆粒添加劑及/或稀釋劑，較佳在組分(A)中。

【請求項14】

一種固化產物，其係由如請求項1至13中任一項所定義的雙組分(2K)組合物獲得。

【請求項15】

一種如請求項14所定義的固化反應產物之用途，其係用作塗料、密封劑或黏著劑。