



(21) 申請案號：102144492

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 04 日

(51) Int. Cl. : C09J4/04 (2006.01) C09J135/02 (2006.01)
 C09J11/06 (2006.01)

(30) 優先權：2012/12/14 日本 2012-272937

(71) 申請人：東亞合成股份有限公司 (日本) TOAGOSEI CO., LTD. (JP)
 日本

(72) 發明人：石崎謙一 ISHIZAKI, KENICHI (JP)；安藤裕史 ANDO, YUSHI (JP)

(74) 代理人：彭秀霞

(56) 參考文獻：

CN 102264852A GB 2228943A

審查人員：林柏宇

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：9 共 61 頁

(54) 名稱

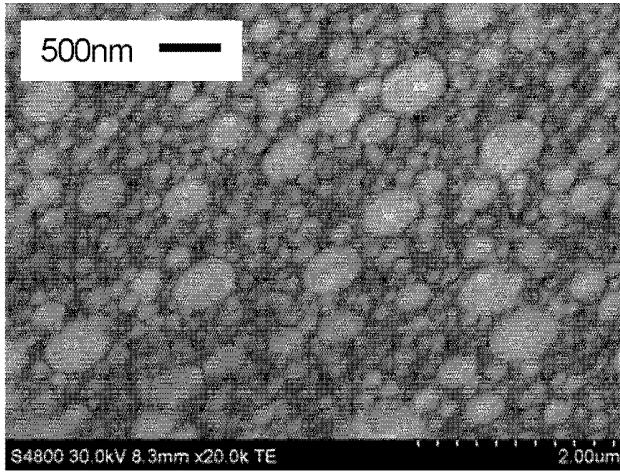
黏著劑組成物

(57) 摘要

提供一種黏著劑組成物，具有很高的剪切黏接強度 (shearing adhesive strength)、剝離黏接強度 (peeling adhesive strength) 及撞擊黏接強度 (impact adhesive strength) 的同時，特別是黏接強度 (adhesive strength) 的耐冷熱循環性 (thermal cycle resistance) 也極優的硬物化所作成的黏著劑組成物。含有 (a) 2-氰基丙烯酸酯 (2-Cyanoacrylate ester)、和 (b) 與 2-氰基丙烯酸酯相溶之高分子量成分、和 (c) 多官能基 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯 (multifunctional 2-cyano-3-vinylacrylate ester)、和 (d) 下列化學式 (1) 所表之鎗鹽 (onium salt)；前述 (a)~(d) 成分係以一定量包含其中，以此為特徵之黏著劑組成物。C⁺A⁻.....(1) 《化學式中，C⁺ 係鎗鹽陽離子 (onium cation)；A⁻ 係實際不會起始 2-氰基丙烯酸酯聚合的陰離子 (anion)》。

指定代表圖：

【圖 4】



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】(中文/英文)

黏著劑組成物

【技術領域】

【0001】

本發明係有關於黏著劑組成物 (adhesive composition)。更詳細地說，本發明含有 2-氰基丙烯酸酯 (2-Cyanoacrylate ester)，在具有很高的剪切黏接強度 (shearing adhesive strength)、剝離黏接強度 (peeling adhesive strength) 及撞擊黏接強度 (impact adhesive strength) 的同時，特別是黏接強度 (adhesive strength) 的耐冷熱循環性 (thermal cycle resistance) 也極優良，本發明係有關於此種黏著劑組成物 (adhesive composition)。

【先前技術】

【0002】

含有 2-氰基丙烯酸酯 (2-Cyanoacrylate ester) 的黏著劑組成物 (adhesive composition)，靠著主成分 2-氰基丙烯酸酯 (2-Cyanoacrylate ester) 具有的獨特陰離子聚合性 (anionic polymerization)，經由附在被黏物體表面的些許水分等的微弱陰離子起始聚合，可以在很短時間內就牢固黏合各種材料；因此，作為所謂的瞬間黏著劑，可以廣泛應用在工業、醫療及家庭等領域。但是，這種黏著劑組成物，因為其硬化物硬而易碎，具有優良的剪切黏接強度的反面，就是剝離黏接強度和撞擊黏接強度很低，特別是在異類被黏物之間具有低劣的耐冷熱循環性這種問題。過去以來，為了改善這種問題，

調配加入各種彈性塑料 (elastomer) 及添加劑等的更改性質方法一直有人提出來《例如, 專利文獻 1、2》; 再者, 也有人提出調配加入極微溶性橡膠 (slightly soluble gum) 或彈性塑料粒子的方法《例如, 專利文獻 3、4》。另一方面, 爲了提高該種黏著劑的性能, 在黏著劑組成物中調配二官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯 (bifunctional 2-cyano-3-vinylacrylate ester) 《例如, 專利文獻 5》, 或在黏著劑組成物中調配特定結構的相間轉移觸媒 (phase transfer catalyst), 這樣的作法已爲人所知《例如, 專利文獻 6》。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0003】

【專利文獻 1】特開平 3-290484 號公報

【專利文獻 2】特開平 6-57214 號公報

【專利文獻 3】特開平 6-240209 號公報

【專利文獻 4】特開平 6-271817 號公報

【專利文獻 5】特開昭 50-85635 號公報

【專利文獻 6】英國專利申請公開第 2228943 號說明書

【發明內容】

【發明所要解決之問題】

【0004】

但是, 前述專利文獻 1、2 所記載的更改性質方法中, 存在著無法充分

地提高耐冷熱循環性的問題，特別是在不同種類的被黏物之間。又，前述專利文獻 3、4，係著眼於提高剝離黏接強度、撞擊黏接強度，對於耐冷熱循環性的改善完全不足。再者，前述專利文獻 5 中，揭示藉由調配特定的二官能基 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯提高耐熱性。又，前述專利文獻 6 中，雖然揭示藉由調配特定結構的鎨鹽（onium salt），可以提高對於木材或紙張的黏著速度，但是對於任一者其硬化物的構造，均未提及。

【0005】

本發明有鑑於前述之過去狀況，提供含有 2-氰基丙烯酸酯（2-Cyanoacrylate ester）的黏著劑組成物（adhesive composition），在具有極高的剪切黏接強度（shearing adhesive strength）、剝離黏接強度（peeling adhesive strength）及撞擊黏接強度（impact adhesive strength）的同時，也特別具有極為優良的耐冷熱循環性（thermal cycle resistance）的黏接強度（adhesive strength），以提供此種黏著劑組成物作為目的。

【為解決問題所採取之方法】

【0006】

本發明團隊為了解決前述課題而深入研究之結果，發現：含有特定調配量的 2-氰基丙烯酸酯（2-Cyanoacrylate ester）、高分子量成分、多官能基 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯（multifunctional 2-cyano-3-vinylacrylate ester）及鎨鹽（onium salt）的黏著劑組成物，硬化後形成特定的相分離結構（phase-separated structure），並且，加熱處理後，該結構也能維持，因此具

有極為優良的耐冷熱循環性，本發明就此完成。

【0007】

亦即，本發明係如下所述。

1、一種黏著劑組成物，含有：(a)2-氰基丙烯酸酯（2-Cyanoacrylate ester）、和(b)與2-氰基丙烯酸酯相溶之高分子量成分、和(c)具有2個以上的2-氰基-3-乙基丙基醯基（2-cyano-3-vinyl acryloyl）的多官能基2-氰基-3-乙基丙基丙烯酸酯（multifunctional 2-cyano-3-vinylacrylate ester）、和(d)下列化學式(1)所表之鎩鹽（onium salt）；

前述(b)、(c)和(d)成分的含量，將前述(a)成分當作100質量部分的情形下，(b)成分為2~50質量部分、(c)成分為1~200質量部分、(d)成分為0.01~5質量部分，以此為特徵之黏著劑組成物。



《化學式中， C^+ 係鎩鹽陽離子（onium cation）； A^- 係實際不會起始2-氰基丙烯酸酯聚合的陰離子（anion）》。

2、前述1所述之黏著劑組成物，其中前述(b)高分子量成分，係使用在2-氰基丙烯酸酯中極微溶性（slightly soluble）的聚合物所形成之單體物（monomer）、與在2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所形成之單體物所形成的共聚物。

3、前述2所述之黏著劑組成物，其中前述在2-氰基丙烯酸酯中極微溶性的聚合物所形成之單體物，係乙烯（ethylene）、丙烯（propylene）、異戊二烯（isoprene）和丁二烯（butadiene）中的至少一種；在2-氰基丙烯酸酯中可

溶性的聚合物所形成之單體物，係丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯（methacrylate ester）中的至少一者。

4、 前述 1~3 之任一項所述之黏著劑組成物，其中前述(c)多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯，係具有聚亞氧烷基多元醇（polyoxyalkylene polyol）、聚酯多元醇（polyester polyol）、聚碳酸酯多元醇（polycarbonate polyol）、聚氨基多元醇（polyurethane polyol）、聚醯胺多元醇（polyamide polyol）、聚酯聚醯胺多元醇（polyester polyamide polyol）、丙烯酸多元醇（acryl polyol）、聚丁二烯多元醇（polybutadiene polyol）、氫化聚丁二烯多元醇（hydrogenated polybutadiene polyol）、乙稀—丁烯共聚物多元醇（ethylene—butylene copolymer polyol）、聚異戊二烯多元醇（polyisoprene polyol）、氫化聚異戊二烯多元醇、聚乙稀縮丁醛（polyvinyl butyral）、聚乙稀縮甲醛（polyvinyl formal）、聚乙稀醇（polyvinyl alcohol）、酚醛樹脂（phenol resin）、和兩端點有羥基（hydroxyl）的矽烷（silane）化合物或矽氧烷（siloxane）化合物的-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯。

5、 前述 1~4 之任一項所述之黏著劑組成物，其中前述(c)多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯的數目平均分子量（number average molecular weight），係 1000~50000。

6、 前述 1~5 之任一項所述之黏著劑組成物，其中前述化學式(1)所表之鎂鹽的陰離子 A^- ，係硫酸氫陰離子（hydrogen sulfate anion）、亞硫酸氫陰離子（hydrogensulfite anion）、以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸（sulfonate）陰離子〔 R^1 係烷基(alkyl)、碳數 1~10 的全氟烷基(perfluoroalkyl)、乙烯基(vinyl)、芳基(aryl)、全氟芳基(perfluoroaryl)、鹵素(halogen)原子〕、或以 $(R^2SO_2)_2N^-$ 表示之雙(取

代磺醯基)醯亞胺(bis(replace sulfonyl) imide) 陰離子〔R²係烷基、碳數 1~10 的全氟烷基、芳基〕。

7、前述 1~6 之任一項所述之黏著劑組成物，硬化後，前述(a)2-氰基丙烯酸酯 (2-Cyanoacrylate ester) 的聚合物變成瀰散相 (dispersed phase)、而前述 (b)高分子量成分變成連續相 (continuous phase)，形成海島結構 (sea-island structure)；並且，在 60°C 加熱處理後，前述瀰散相的最大粒子直徑變化率係在 2 倍以內。

【發明之成果】

【0008】

本發明之黏著劑組成物，因為含有特定調配量的 2-氰基丙烯酸酯、高分子量成分、多官能基 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯和鎊鹽，硬化後形成特定的相分離結構 (phase-separated structure)，並且，加熱處理後該結構也可以維持。此黏著劑組成物，係伴隨 2-氰基丙烯酸酯的聚合，2-氰基丙烯酸酯和高分子量成分發生相分離，2-氰基丙烯酸酯聚合物變成瀰散相而高分子量成分變成連續相，形成海島結構；又，因為含有多官能基 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯，加熱處理後，2-氰基丙烯酸酯聚合物也仍以瀰散相固定著；再者，因為含有鎊鹽，在促進多官能基 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯的反應之同時，將前述海島結構固定化。由於像這樣將海島結構固定化，具有很高的剪切黏接強度 (shearing adhesive strength)、剝離黏接強度 (peeling adhesive strength) 及撞擊黏接強度 (impact adhesive strength) 的同時，經過耐熱試驗 (thermal resistance test)、耐濕熱性試驗 (moist heat resistance) 和耐冷熱循環試驗等的

持久試驗 (endurance test) 後，可以維持該有的黏著強度。

再者，高分子量成分若是使用在 2-氰基丙烯酸酯中極微溶性的聚合物所形成之單體物 (monomer)、與在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所形成之單體物所作成的共聚物之時，在具有很高剪切黏接強度的同時，也具有充分的剝離黏接強度和撞擊黏接強度，可以作成具有更優良的耐冷熱循環性的黏著劑組成物。

再者，前述化學式(1)所表之鎩鹽的陰離子 A^- ，係硫酸氫陰離子 (hydrogen sulfate anion)、亞硫酸氫陰離子 (hydrogensulfite anion)、以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸 (sulfonate) 陰離子 [R^1 係烷基 (alkyl)、碳數 1~10 的全氟烷基 (perfluoroalkyl)、乙烯基 (vinyl)、芳基 (aryl)、全氟芳基 (perfluoroaryl)、鹵素 (halogen) 原子]、或以 $(R^2SO_2)_2N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺 (bis(replace sulfonyl) imide) 陰離子 [R^2 係烷基、碳數 1~10 的全氟烷基、芳基] 的情形時，因為更促進多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯的硬化，使相分離結構強固地固定，可以作成具有更優良的耐冷熱循環性的黏著劑組成物。

【圖式簡單說明】

【0009】

【圖 1】係於實施例 1 所得到之黏著劑硬化物《初期》，以掃描透射電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscope) 攝影的照片。

【圖 2】係於實施例 1 所得到之黏著劑硬化物《冷熱循環試驗後》，以掃描透射電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscope) 攝影的照片。

【圖 3】係於實施例 2 所得到之黏著劑硬化物《初期》，以掃描透射電子顯微鏡（scanning transmission electron microscope）攝影的照片。

【圖 4】係於實施例 2 所得到之黏著劑硬化物《冷熱循環試驗後》，以掃描透射電子顯微鏡（scanning transmission electron microscope）攝影的照片。

【圖 5】係於比較例 1 所得到之黏著劑硬化物《初期》，以掃描透射電子顯微鏡（scanning transmission electron microscope）攝影的照片。

【圖 6】係於比較例 1 所得到之黏著劑硬化物《冷熱循環試驗後》，以掃描透射電子顯微鏡（scanning transmission electron microscope）攝影的照片。

【圖 7】係於比較例 2 所得到之黏著劑硬化物《初期》，以掃描電子顯微鏡（scanning electron microscope）攝影的照片。

【圖 8】係於比較例 2 所得到之黏著劑硬化物《冷熱循環試驗後》，以掃描電子顯微鏡（scanning electron microscope）攝影的照片。

【圖 9】係於比較例 1 所得到之黏著劑硬化物《冷熱循環試驗後》，以掃描電子顯微鏡（scanning electron microscope）攝影的照片。

【實施方式】

【0010】

本發明相關內容，將詳細說明於下。

本發明之黏著劑組成物，係含有：(a)2-氰基丙烯酸酯（2-Cyanoacrylate ester）、和(b)與 2-氰基丙烯酸酯相溶之高分子量成分、和(c)具有 2 個以上的

2-氰基-3-乙基基丙烯醯基 (2-cyano-3-vinyl acryloyl) 的多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯 (multifunctional group 2-cyano-3-vinylacrylate ester) , 和(d) 前述化學式(1)所表之鎩鹽 (onium salt) 的一種黏著劑組成物。

【0011】

作為前述「2-氰基丙烯酸酯」，可以使用這一類黏著劑組成物通常使用的 2-氰基丙烯酸酯，並無特殊限制。此種 2-氰基丙烯酸酯，可列舉使用的有：2-氰基丙烯酸的甲酯、乙酯、氯乙酯 (chloroethyl)、正-丙酯、異-丙酯、烯丙酯 (allyl)、炔丙酯 (propargyl)、正-丁酯、異-丁酯、正-戊酯 (n-pentyl)、正-己酯、環己酯、苯基酯、四氫呋喃酯 (tetrahydrofurfuryl)、庚酯 (heptyl)、2-乙基己酯、正-辛酯 (octyl)、2-辛酯、正-壬酯 (n-nonyl)、氧代壬酯 (oxononyl)、正-癸酯 (decyl)、正-十二烷酯 (dodecyl)、甲氧基乙酯 (methoxyethyl)、甲氧基丙酯、甲氧基異丙酯、甲氧基丁酯、乙氧基乙酯、乙氧基丙酯、乙氧基異丙酯、丙氧基甲酯 (propoxymethyl)、丙氧基乙酯、異丙氧基乙酯、丙氧基丙酯、丁氧基甲酯 (butoxymethyl)、丁氧基乙酯、丁氧基丙酯、丁氧基異丙酯、丁氧基丁酯、2,2,2-三氟乙酯 (2,2,2-trifluoroethyl) 和六氟異丙酯 (hexafluoroisopropyl) 等的酯類。這些 2-氰基丙烯酸酯，可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用，若是併用的情形時，其組合並無特別的限制，舉例來說，2-氰基丙烯酸乙酯和 2-氰基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、2-氰基丙烯酸異丁酯和 2-氰基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、2-氰基丙烯酸異丙酯和 2-氰基丙烯酸 2-辛酯、以及 2-氰基丙烯酸異丁酯和 2-氰基丙烯酸 2-辛酯等的各種組合可列舉使用。

【0012】

本發明之黏著劑組成物，含有「(b)高分子量成分」。由於含有高分子量成分，因此黏著劑的剝離黏接強度（peeling adhesive strength）、撞擊黏接強度（impact adhesive strength）和耐冷熱循環性（thermal cycle resistance）等的持久性能夠提高。前述高分子量成分，只要是與 2-氰基丙烯酸酯相溶之成分，並且，伴隨著(a) 2-氰基丙烯酸酯的聚合發生相分離，前述(a) 2-氰基丙烯酸酯的聚合物變成瀰散相而前述(b)高分子量成分變成連續相，形成海島結構的物質都可以，並無特別的限制。本發明中所謂之相溶，並不僅指在分子層次的高分子量成分和 2-氰基丙烯酸酯混合的狀態，也指在黏著劑組成物的使用期間可以維持均勻的組成。

【0013】

作為前述高分子量成分，可以列舉使用的有：選自丙烯酸酯類共聚物彈性塑料（elastomer）、苯乙烯－丁二烯共聚物（styrene－butadiene copolymer）類彈性塑料、聚氨酯（polyurethane）類彈性塑料、羧化丙烯腈－丁二烯（carboxylated acrylonitrile－butadiene）類彈性塑料、聚酯類彈性塑料、環氧氯丙烷（epichlorohydrin）類彈性塑料、苯乙烯－醋酸乙烯酯（styrene－vinyl acetate）共聚物類彈性塑料等的物質。這些物質可以使用一種或併用二種以上。

【0014】

又，前述的高分子量成分之中，作為特別合於理想者，係使用在 2-氰基丙烯酸酯中極微溶性的聚合物所形成之單體物 (monomer)、與在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所形成之單體物所作成的共聚物。此共聚物，具備了在 2-氰基丙烯酸酯中極微溶性的聚合物所形成之單體物聚合而成的極微溶性段片 (segment)、和在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所形成之單體物聚合而成的可溶性段片。

● 【0015】

在 2-氰基丙烯酸酯中極微溶性的聚合物所形成之單體物並無特別的限制，可列舉使用的有：乙烯 (ethylene)、丙烯 (propylene)、異戊二烯 (isoprene)、丁二烯 (butadiene)、氯丁二烯 (chloroprene)、1-己烯 (1-hexene) 和環戊烯 (cyclopentene) 等。這些單體物可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用。作為極微溶性的聚合物所形成之單體物，大多使用乙烯、丙烯、異戊二烯、丁二烯和氯丁二烯。

● 【0016】

又，在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所形成之單體物並無特別的限制，可列舉使用的有：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯 (methacrylate ester)、氯乙烯 (vinyl chloride)、醋酸乙烯酯 (vinyl acetate)、乙烯基醚 (vinyl ether)、苯乙烯和丙烯腈 (acrylonitrile) 等；作為丙烯酸酯，例如可列舉使用的有：丙烯酸甲酯 (methyl acrylate)、丙烯酸乙酯、丙烯酸正-丙酯、丙烯酸異-丙酯、丙烯酸正-丁酯、丙烯酸異-丁酯、丙烯酸正-己酯、丙烯酸正-庚酯、丙

烯酸正-辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基丙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、和丙烯酸乙氧基丙酯等。這些單體物可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用。

【0017】

再者，作為甲基丙烯酸酯，例如可列舉使用的有：甲基丙烯酸甲酯（methyl methacrylate）、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正-丙酯、甲基丙烯酸異-丙酯、甲基丙烯酸正-丁酯、甲基丙烯酸異-丁酯、甲基丙烯酸正-己酯、甲基丙烯酸正-庚酯、甲基丙烯酸正-辛酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基丙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、和甲基丙烯酸乙氧基丙酯等。這些單體物可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用。還有，也可以併用丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

【0018】

極微溶性的聚合物所形成之單體物聚合而成的極微溶性段片、和可溶性的聚合物所形成之單體物聚合而成的可溶性段片的比例，並無特別的限制，這些段片合計作為 100%莫耳的情形時，極微溶性段片係 5~90%莫耳，較合於理想的是 10~80%莫耳；可溶性段片係 10~95%莫耳，若是 20~90%莫耳的話，較合於理想。此比例，極微溶性段片 30~80%莫耳、可溶性段片 20~70%莫耳；特別是極微溶性段片 40~80%莫耳、可溶性段片 20~60%莫耳；再者，極微溶性段片 50~75%莫耳、可溶性段片 25~50%莫耳，則更合於理想。如果極微溶性段片是 5~90%莫耳、可溶性段片 10~95%莫耳的

話，特別是極微溶性段片為 30~80%莫耳、可溶性段片為 20~70%莫耳的話，共聚物可以在 2-氰基丙烯酸酯中適當地溶解，就可以作成具有很高剪切黏接強度等、並且具有優良的耐冷熱循環性的黏著劑組成物。

各個段片的比例，利用質子核磁共振法（proton Nuclear Magnetic Resonance；proton NMR）《以下，以『 $^1\text{H-NMR}$ 』表記》測定的質子的數目，可以計算出來。

● 【0019】

再者，前述高分子量成分中特別合於理想者，使用在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所形成之單體物、和 2-氰基丙烯酸酯中極微溶性的聚合物所形成之單體物、和含有少量羧基（carboxyl）之單體物，作成的共聚物也可以列舉使用。含有羧基之單體物並無特別的限制，可列舉的有：丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸（maleic acid）、富馬酸（fumaric acid）、衣康酸（itaconic acid）、巴豆酸（crotonic acid）、和肉桂酸（cinnamic acid）等，這些單體物可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用。含有羧基之單體物，大多使用丙烯酸和甲基丙烯酸，可以使用這些的其中一者，也可以併用。這種含有羧基之單體物聚合而成的含有羧基之段片，可變成在親水性高的 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的段片。又，藉由使用適量的含有羧基之單體物，可以提高共聚物和親水性高的 2-氰基丙烯酸酯的親和性。

● 【0020】

含有羧基之段片的比例，並無特別的限制，但極微溶性段片、可溶性

段片、和含有羧基段片之合計，當成 100%莫耳的情形時，係 0.1~5%莫耳為理想，特別是 0.3~4%莫耳更為理想，更進而 0.4~3%莫耳又更為理想。還有，此含量以 0.5 ~2.5%莫耳為理想，而 0.5~2%莫耳更為理想。含有羧基之段片如果是 0.1~5%莫耳，尤其是 0.5~2.5%莫耳的話，可以作成塗覆在被黏物後，很快就硬化，並且具有很高剪切黏接強度和優良的耐冷熱循環性的黏著劑組成物。

含有羧基之段片的比例，以日本工業標準（Japanese Industrial Standard；JIS） K0070 為標準，藉由電位滴定法（potentiometric titration method）或指示劑滴定法（indicator titration method）可以測定。

【0021】

作為共聚物，例如，乙烯／丙烯酸甲酯共聚物、乙烯／丙烯酸甲酯／丙烯酸丁酯共聚物、乙烯／甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯／醋酸乙烯酯共聚物、丁二烯／丙烯酸甲酯共聚物、丁二烯／丙烯腈共聚物、丁二烯／丙烯腈／丙烯酸酯共聚物和丁二烯／苯乙烯／丙烯腈／丙烯酸甲酯共聚物等，可以列舉使用。這些共聚物，以乙烯／丙烯酸甲酯共聚物、乙烯／丙烯酸甲酯／丙烯酸丁酯共聚物特別合於理想；又，也可以使用在前述各種共聚物的單體物、和丙烯酸及／或甲基丙烯酸的含羧基單體物聚合而成的共聚物。這些共聚物可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用，也可以併用未使用含羧基單體物之聚合物和使用含羧基單體物之聚合物。再者，未使用含羧基單體物之聚合物、和使用含羧基單體物之聚合物，雖可以使用其中任一者，但是在疏水性（hydrophobic）高的、例如以碳數 4 以上

尤其是 5 以上的烷基作成的 2-氰基丙烯酸酯，較合於理想的是未使用含羧基單體物之共聚物；而親水性 (hydrophilic) 高的、例如以碳數 3 以下尤其是 2 以下的烷基或烷氧基烷基 (alkoxyalkyl) 作成的 2-氰基丙烯酸酯，較合於理想的是使用含羧基單體物之共聚物。

【0022】

高分子量成分的平均分子量並無特別的限制，但是數目平均分子量 (M_n) 以 5000~500000 為理想，尤其是 15000~150000、更進而 20000~100000 更合於理想。高分子量成分的數目平均分子量若是 5000~500000 的話，高分子量成分很容易溶解於 2-氰基丙烯酸酯之中，可以作成耐冷熱循環性試驗後的高黏著強度的黏著劑組成物。又，高分子量成分的重量平均分子量 (weight-average molecular weight; M_w) 以 5000~1000000 為理想，尤其是 10000~1000000 更合於理想； M_w/M_n 以 1.00~10.0 為理想，尤其是 1.00~8.0 更合於理想。

還有，本發明中之平均分子量係以膠體滲透層析儀 (gel permeation chromatography) 《以下簡稱為「GPC」》測定之值，於 GPC 測定之際，以四氫呋喃 (tetrahydrofuran) 為移動相，使用聚苯乙烯凝膠管柱 (polystyrene gel column)，分子量的值係以聚苯乙烯換算值求出來。

【0023】

黏著劑組成物中的高分子量成分的含量，以 2-氰基丙烯酸酯當作 100 質量部分的情形時，其含量為 2~50 質量部分是合於理想的。高分子量成

分的含量也因為 2-氰基丙烯酸酯的種類，5~40 質量部分會更合於理想，5~30 質量部分特別合於理想。高分子量成分的含量如果是 2~50 質量部分、尤其是 5~30 質量部分的話，則可以作成具有充分的剪切黏接強度，並且還具有優良耐冷熱循環性的黏著劑組成物。

【0024】

本發明之黏著劑組成物含有「(c)多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯 (multifunctional group 2-cyano-3-vinylacrylate ester)」。因為含有多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯，因此 2-氰基丙烯酸酯的聚合物和前述高分子量成分所形成的海島結構，即使加熱處理後，也可以保持。多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯。如果具有 2 個以上的 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯基 (2-cyano-3-vinyl acryloyl) 的話就可以了，並無特別的限制。

作為此多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯，可列舉使用的有：聚氧化烯多元醇 (polyoxyalkylene polyol)、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇 (polycarbonate polyol)、聚氨酯多元醇 (polyurethane polyol)、聚醯胺多元醇 (polyamide polyol)、聚酯聚醯胺多元醇 (polyester polyamide polyol)、丙烯酸多元醇 (acryl polyol)、聚丁二烯多元醇 (polybutadiene polyol)、氫化聚丁二烯多元醇 (hydrogenated polybutadiene polyol)、乙稀-丁烯共聚物多元醇 (ethylene-butylene copolymer polyol)、聚異戊二烯多元醇 (polyisoprene polyol)、氫化聚異戊二烯多元醇、聚乙烯縮丁醛 (polyvinyl butyral)、聚乙烯縮甲醛 (polyvinyl formal)、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol)、酚醛樹脂 (phenol resin)、和兩端點有羥基 (hydroxyl) 的矽烷 (silane) 化合物或矽氧烷 (siloxane)

化合物等的 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯。這些多官能基 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用。

【0025】

作為多官能基 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯，為了硬化物柔軟又強韌，合於理想的是聚氧化烯多元醇 (polyoxyalkylene polyol)、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚醯胺多元醇、聚酯聚醯胺多元醇、丙烯酸多元醇、聚丁二烯多元醇、氫化聚丁二烯多元醇、聚異戊二烯多元醇或氫化聚異戊二烯多元醇的 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯；又更合於理想的是聚氧化烯多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、氫化聚丁二烯多元醇、聚異戊二烯多元醇或氫化聚異戊二烯多元醇的 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯。

聚氧化烯多元醇並無特別的限制，可以使用的有：聚乙二醇 (polyethylene glycol)、聚乙三醇 (polyethylene triol)、聚乙四醇 (polyethylene tetraol)、聚丙二醇 (polypropylene glycol)、聚丙三醇 (polypropylene triol)、聚丙四醇 (polypropylene tetraol)、聚四亞甲基二醇 (polytetramethylene glycol) 等、以及與前述多元醇或其他乙二醇 (glycol) 的共聚物。

又，聚酯多元醇並無特別的限制，可以使用的有：經由己二酸 (adipic acid) 等的二元酸 (dibasic acid) 和乙二醇 (glycol)、三醇 (triol) 等的反應生成的通常的聚酯多元醇；己內酯 (caprolactone) 開環聚合 (ring-opening polymerization) 生成的聚己內酯多元醇 (polycaprolactone polyol)。再者，聚碳酸酯多元醇並無特別的限制，可以使用的有：碳酸乙烯酯 (ethylene

carbonate) 衍生的通常的聚碳酸酯二元醇 (polycarbonate diol) 和乙二醇共聚後化合物。

【0026】

多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯可以依照一般已知的方法來製造，例如，特開昭 56-47471 號公報所揭示者，對應的氰乙酸鹽 (cyanoacetate) 在氯化鋅 (zinc chloride) 催化劑下，與丙烯醛 (acrolein) 反應即可得到。

【0027】

多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯的數目平均分子量係 1000~50000，更理想的是 1500~40000，再更理想的是 2000~30000，又更理想的是 2000~25000。多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯的數目平均分子量若是 1000~50000 的話，則具有與 2-氰基丙烯酸酯充份的相溶性，可以作成更均質、具有很高剪切黏接強度，並且還具有優良耐冷熱循環性的黏著劑組成物。

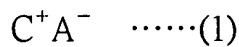
【0028】

黏著劑組成物中的多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯的含量，將 2-氰基丙烯酸酯當作 100 質量部分的話，合於理想的是 1~200 質量部分。此多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯的含量，雖然也因 2-氰基丙烯酸酯和多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯的各個種類而不同，但 1~150 質量部分是理想的，更好的是 1~100 質量部分。多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯的含量，若是 1~200 質量部分、尤其是 1~50 質量部分的話，可以作成具有充

分剪切黏接強度，並且還具有優良耐冷熱循環性的黏著劑組成物。

【0029】

本發明之黏著劑組成物，含有「(d)下列化學式(1)所表之鎩鹽」。此鎩鹽促成多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯的反應，有助於海島結構的固定化。



《化學式中， C^+ 係鎩鹽陽離子（onium cation）； A^- 係實際不會起始 2-氰基丙烯酸酯聚合的陰離子（anion）》

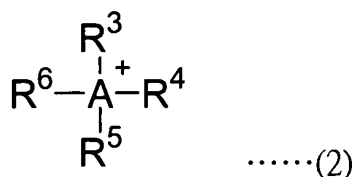
此處，所謂『實際不會起始 2-氰基丙烯酸酯聚合』，係指 2-氰基丙烯酸酯與該種鎩鹽混合後的組成物《質量比：100/1》，在室溫下經 24 小時不會凝膠化（gelation）而可安定地存在。

【0030】

前述鎩鹽的陽離子，可列舉使用的有：下列化學式(2)所表之鎩鹽陽離子、咪唑陽離子（imidazolium cation）、吡啶陽離子（pyridinium cation）、和化學式(3)所表之鎩鹽陽離子。

【0031】

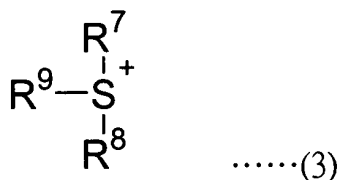
【化1】



《化學式中， $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 係各自獨立，碳數 1~20 的無取代或取代的烷基、環烷基、芳基、芳代脂烷基 (aralkyl)、烯基 (alkenyl)、或炔基 (alkynyl)；或者 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 的一部分或全部，與 A 所示的原子結合在一起，作成無取代或取代的 3~10 個原子的環〔此處，該環也可以包含氧(O)、硫(S)等的異(hetero)原子〕，與該環之作成無關的 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 係如前述之定義；因此，A 係表示氮原子或磷原子。再者，前述取代的烷基的具體實例，如烷氧基 (alkoxy) 和烷醯基 (alkanoyl) 可列舉使用。又， $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 的一部分作成環的情形時，通常， $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 之中的二或三個作成環； $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 的二個作成環的化學式(2)化合物的具體實例，可列舉的有：哌啶鎊 (piperidinium) 陽離子、嗎啉鎊 (morpholinium) 陽離子、吡咯烷鎊 (pyrrolidinium) 陽離子等。》

【0032】

【化2】



《化學式中， $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ 係各自獨立，係碳數 1~20 的無取代或取代的烷基、環烷基、芳基、芳代脂烷基 (aralkyl)、烯基 (alkenyl)、或炔基 (alkynyl)；或者 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ 的一部分或全部，與硫原子結合在一起，作成無取代或取代的 3~10 個原子的環〔此處，該環也可以包含氧(O)、硫(S)等的異(hetero)原子〕，

與該環之作成無關的 $R^7 \sim R^9$ 係如前述之定義；再者，前述取代的烷基的具體實例，如烷氧基（alkoxy）和烷醯基（alkanoyl）可列舉使用。》

【0033】

前述化學式(2)所表示之鎊鹽陽離子的代表實例，可列舉使用的有：四級銨陽離子（quaternary ammonium cation）、四級磷陽離子（quaternary phosphonium cation）等。

【0034】

四級銨陽離子（quaternary ammonium cation）的具體實例，可列舉使用的有：四甲基銨（tetramethyl ammonium）、乙基三甲基銨、二乙基二甲基銨、三乙基甲基銨、四乙基銨、四-正-丁基銨、三甲基正-丙基銨（trimethyl n-propyl ammonium）、異丙基三甲基銨、正-丁基三甲基銨、異丁基三甲基銨、特-丁基三甲基銨（t-butyl trimethyl ammonium）、正-己基三甲基銨、二甲基二正-丙基銨、二異丙基二甲基銨、異丙基二甲基正-丙基銨、甲基三正-丙基銨、三異丙基甲基銨、甲基二正-丙基銨、甲基正-丙基二異丙基銨、三乙基正-丙基銨、三乙基異丙基銨、正-丁基三乙基銨、三乙基異丁基銨、特-丁基三乙基銨、二正-丁基二甲基銨、二異丁基二甲基銨、二特-丁基二甲基銨、正-丁基乙基二甲基銨、異丁基乙基二甲基銨、特-丁基乙基二甲基銨、正-丁基異丁基二甲基銨、正-丁基特-丁基二甲基銨、特-丁基異丁基二甲基銨、二乙基二正-丙基銨、二乙基二異丙基銨、二乙基異丙基正-丙基銨、乙基三正-丙基銨、乙基三異丙基銨、乙基異丙基二正-丙基銨、乙基二異丙基-正-

丙基銨、二乙基甲基-正-丙基銨、乙基二甲基-正-丙基銨、乙基甲基二-正-丙基銨、二乙基異丙基甲基銨、乙基異丙基二甲基銨、乙基二異丙基甲基銨、乙基甲基-正-丙基異丙基銨、四-正-丙基銨、四異丙基銨、三異丙基-正-丙基銨、二異丙基二-正-丙基銨、異丙基三-正-丙基銨、丁基三甲基銨、三甲基戊基銨 (trimethyl pentyl ammonium)、己基三甲基銨 (hexyl trimethyl ammonium)、庚基三甲基銨 (heptyl trimethyl ammonium)、三甲基辛基銨 (trimethyl octyl ammonium)、三甲基壬基銨 (trimethyl nonyl ammonium)、癸基三甲基銨 (decyl trimethyl ammonium)、三甲基十一烷基 (trimethyl undecyl ammonium)、十二烷基三甲基銨 (dodecyl trimethyl ammonium)、苄基三甲基銨 (benzyl trimethyl ammonium)、苄基三丁基銨、苄基十二烷基二甲基銨、二癸基二甲基銨、二月桂基二甲基銨 (dilauryl dimethyl ammonium)、二甲基二苯乙烯基銨 (dimethyl distyryl ammonium)、二甲基二(十八烷基)銨 (dimethyl dioctadecyl ammonium)、二甲基二辛基銨 (dimethyl dioctyl ammonium)、二甲基二棕櫚基銨 (dimethyl dipalmityl ammonium)、乙基十六烷基二甲基銨 (ethyl hexadecyl dimethyl ammonium)、己基二甲基辛基銨、十二烷基(二茂鐵基甲基)二甲基銨 (dodecyl (ferrocenylmethyl) dimethyl ammonium) 等的四烷基銨陽離子 (tetraalkyl ammonium cation)；

三甲基苯基銨 (trimethylphenyl ammonium)、四苯基銨等的芳香族取代銨陽離子；吡咯烷鎂 (pyrrolidinium) 《例如，1,1-二甲基吡咯烷鎂、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎂、1,1-二乙基吡咯烷鎂、1,1-四甲撐吡咯烷鎂 (1,1-tetramethylene pyrrolidinium)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎂》、哌啶鎂 (piperidinium) 《例如，1,1-二甲基哌啶鎂、1-乙基-1-甲基哌啶鎂、1,1-二乙基哌啶鎂、1-丁基-1-甲基哌

啖鎊》、嗎啉鎊 (morpholinium) 《例如，1,1-二甲基嗎啉鎊、1-乙基-1-甲基嗎啉鎊、1,1-二乙基嗎啉鎊》等的脂肪族環狀鎊陽離子等。

【0035】

又，四級磷陽離子 (quaternary phosphonium cation) 的具體實例，可列舉使用的有：四甲基磷 (tetramethyl phosphonium)、三乙基甲基磷、四乙基磷等的陽離子。

【0036】

咪唑鎊 (imidazolium) 陽離子 (cation) 的具體實例，可列舉使用的有：1,3-二甲基咪唑鎊、1,2,3-三甲基咪唑鎊、1-乙基-3-甲基咪唑鎊、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎊、1-甲基-3-正-辛基咪唑鎊、1-己基-3-甲基咪唑鎊、1,3-二乙基咪唑鎊、1,2-二乙基-3-甲基咪唑鎊、1,3-二乙基-2-甲基咪唑鎊、1,2-二甲基-3-正-丙基咪唑鎊、1-正-丁基-3-甲基咪唑鎊、1-正-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊、1,2,4-三甲基-3-正-丙基咪唑鎊、1,2,3,4-四甲基咪唑鎊、1,2,3,4,5-五甲基咪唑鎊、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎊、1,3-二甲基-2-正-丙基咪唑鎊、1,3-二甲基-2-正-戊基咪唑鎊、2-正-庚基-1,3-二甲基咪唑鎊、1,3,4-三甲基咪唑鎊、2-乙基-1,3,4-三甲基咪唑鎊、1,3-二甲基苯並咪唑鎊 (1,3-dimethyl benzoimidazolium)、3-甲基-1-苯基咪唑鎊 (3-methyl-1-phenyl imidazole)、1-苄基-3-甲基咪唑鎊 (1-benzyl-3-methyl imidazole)、2,3-二甲基-1-苯基咪唑鎊、1-苄基-2,3-二甲基-1-苯基咪唑鎊、1,3-二甲基-2-苯基咪唑鎊、2-苄基-1,3-二甲基咪唑鎊、1,3-二甲基-2-正-十一烷基咪唑鎊、1,3-二甲基-2-正-十七烷基咪唑鎊等的陽離子。

【0037】

吡啶鎊陽離子 (pyridinium cation) 的具體實例，可列舉使用的有：1-甲基吡啶鎊、1-乙基吡啶鎊、1-正-丙基吡啶鎊、1-異丙基吡啶鎊、1-正-丁基吡啶鎊、1-正-丁基-3-甲基吡啶鎊等的陽離子。

【0038】

前述化學式(3)所表示之三級硫鎊陽離子 (tertiary sulfonium cation) 的具體實例，可列舉使用的有：三甲基硫鎊、三乙基硫鎊、三丙基硫鎊、三苯基硫鎊等的陽離子。

【0039】

前述鎊陽離子之中，從對 2-氰基丙烯酸酯的溶解度優良、以及促進硬化的性能和黏著劑組成物的保存安定性二者平衡的觀點來看，四級銨陽離子、咪唑鎊陽離子、吡啶鎊陽離子或三級硫鎊陽離子均合於理想，而四級銨陽離子、咪唑鎊陽離子或吡啶鎊陽離子又更合於理想。

【0040】

其次，前述鎊鹽的陰離子，只要是實際不會起始氰基丙烯酸酯的聚合之物就可以了，並無特別的限制，較合於理想者，可列舉使用的有：硫酸氫陰離子 (hydrogen sulfate anion)、亞硫酸氫陰離子 (hydrogensulfite anion)、以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸 (sulfonate) 陰離子 (R^1 係烷基(alkyl)、碳數 1~10 的

全氟烷基(perfluoroalkyl)、環烷基(cycloalkyl)、乙烯基(vinyl)、芳基(aryl)、全氟芳基(perfluoroaryl)、芳代脂烷基(aralkyl)、或者鹵素(halogen)原子》、或以 $(R^2SO_2)_2N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺(bis(replace sulfonyl) imide) 陰離子《 R^2 係烷基、碳數 1~10 的全氟烷基、或芳基》等。又， R^1 和 R^2 的烷基的碳數以 1~20 是合於理想的。

【0041】

● 前述以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸(sulfonate)陰離子的具體實例，可列舉使用的有：甲磺酸(methanesulfonic acid)、乙磺酸(ethanesulfonic acid)、丙磺酸、己磺酸、庚磺酸、辛磺酸、十二烷磺酸(dodecanesulfonic acid)、乙烯磺酸(vinylsulfonic acid)、苯磺酸(benzenesulfonic acid)、對-甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid)、十二烷基苯磺酸(dodecylbenzenesulfonic acid)、10-樟腦磺酸(10-camphorsulfonic acid)、五氟苯磺酸(pentafluorobenzenesulfonic acid)、磺醯氟(fluorinated sulfonic acid、sulfonic acid fluoride)、磺醯氯、磺醯溴等的陰離子。又，碳數 1~10 的全氟烷基磺酸(perfluoroalkyl sulfonic acid)陰離子，可列舉使用的有：三氟甲磺酸(trifluoromethanesulfonic acid)陰離子、全氟丁磺酸陰離子、全氟辛磺酸陰離子等。全氟烷基的碳數，從對於對應鎊鹽的 2-氰基丙烯酸酯的溶解度之點來看，係 1~10，而 1~8 則較合於理想。

【0042】

又，前述以 $(R^2SO_2)_2N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺(bis(replace sulfonyl)

imide) 陰離子的具體實例，可列舉使用的有：雙(甲磺醯基)醯亞胺陰離子 (bis(methanesulfonyl) imide anion)、雙(乙磺醯基)醯亞胺陰離子、雙(丙磺醯基)醯亞胺陰離子、雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺陰離子等的雙(全氟烷磺醯基)醯亞胺陰離子、雙(五氟乙烷磺醯基)醯亞胺陰離子、雙(七氟丙烷磺醯基)醯亞胺陰離子、雙(九氟丁烷磺醯基)醯亞胺陰離子等。

【0043】

這些陰離子當中，爲了促進多官能基 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯的反應達到海島結構的固定化，更進一步使黏著劑組成物的保存安定性也極優，從這樣的點來說，硫酸氫陰離子和全氟烷基磺酸(perfluoroalkyl sulfonic acid) 陰離子及雙(全氟烷磺醯基)醯亞胺陰離子是合於理想的。

【0044】

本發明中所使用之鎊鹽，只要是前述陽離子和陰離子組合的話，並無特別的限制。鎊鹽的具體實例，可列舉使用的有：四乙基鎊硫酸氫鹽 (tetraethyl ammonium hydrogensulfate)、四-正-丁基鎊硫酸氫鹽、甲基三-正-辛基鎊硫酸氫鹽、戊基三乙基鎊硫酸氫鹽、苜基三丁基鎊硫酸氫鹽、苜基十二烷基二甲基鎊硫酸氫鹽、二癸基二甲基鎊硫酸氫鹽、二月桂基二甲基鎊硫酸氫鹽、己基二甲基辛基鎊硫酸氫鹽、十二烷基(二茂鐵基甲基)二甲基鎊 (dodecyl (ferrocenylmethyl) dimethyl ammonium)、環己基三乙基鎊硫酸氫鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎊硫酸氫鹽 (1-ethyl-3-methyl imidazolium hydrogensulfate)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎊硫酸氫鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎊

硫酸氫鹽、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊硫酸氫鹽、1-甲基-3-正-辛基咪唑鎊硫酸
 氫鹽、1-己基-3-甲基咪唑鎊硫酸氫鹽、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎊硫酸氫鹽、
 1,3-二甲基-2-正-丙基咪唑鎊硫酸氫鹽、1,3-二甲基-2-正-戊基咪唑鎊硫酸氫
 鹽、1,3-二甲基-2-正-庚基咪唑鎊硫酸氫鹽、1-乙基-1-甲基哌啶鎊硫酸氫鹽
 (1-ethyl-1-methylpiperidinium hydrogensulfate)、1-丁基-1-甲基哌啶鎊硫酸氫
 鹽、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎊硫酸氫鹽 (1-ethyl-1-methylpyrrolidinium
 hydrogensulfate)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊硫酸氫鹽、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊
 硫酸氫鹽、1-乙基吡啶鎊硫酸氫鹽 (1-ethylpyridinium hydrogensulfate)、1-乙
 基-3-甲基吡啶鎊硫酸氫鹽、1-丁基-3-甲基吡啶鎊硫酸氫鹽、1-乙基-4-甲基吡
 啶鎊硫酸氫鹽、1-丁基吡啶鎊硫酸氫鹽、1-丁基-4-甲基吡啶鎊硫酸氫鹽、四
 甲基磷鎊硫酸氫鹽 (tetramethylphosphonium hydrogensulfate)、三乙基甲基磷鎊硫
 酸氫鹽、四乙基磷鎊硫酸氫鹽、四-正-丁基銨甲磺酸鹽 (tetra-n-butyl ammonium
 methanesulfonate)、甲基三-正-辛基銨甲磺酸鹽、苄基三丁基銨甲磺酸鹽
 (benzyl tributyl ammonium methanesulfonate)、苄基十二烷基二甲基銨甲磺酸
 鹽、二癸基二甲基銨甲磺酸鹽、二月桂基二甲基銨甲磺酸鹽、己基二甲基
 辛基銨甲磺酸鹽、十二烷基(二茂鐵基甲基)二甲基銨磺酸鹽 (dodecyl
 (ferrocenylmethyl) dimethyl ammonium methanesulfonate)、1-乙基-3-甲基咪唑鎊
 甲磺酸鹽 (1-ethyl-3-methyl imidazolium methanesulfonate)、1-乙基-2,3-二甲基
 咪唑鎊甲磺酸鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎊甲磺酸鹽、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊
 甲磺酸鹽、1-乙基-1-甲基哌啶鎊甲磺酸鹽 (1-ethyl-1-methyl piperidinium
 methanesulfonate)、1-丁基-1-甲基哌啶鎊甲磺酸鹽、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎊甲
 磺酸鹽 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium methanesulfonate)、1-丁基-1-甲基吡咯

烷鎧甲磺酸鹽、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎧甲磺酸鹽、1-乙基吡啶鎧甲磺酸鹽
 (1-ethylpyridinium methanesulfonate)、1-乙基-3-甲基吡啶鎧甲磺酸鹽、1-丁基
 -3-甲基吡啶鎧甲磺酸鹽、四乙基磷鎧甲磺酸鹽 (tetraethylphosphonium
 methanesulfonate)、四-正-丁基銨對-甲苯磺酸鹽 (tetra-n-butyl ammonium
 p-toluenesulfonate)、甲基三-正-辛基銨對-甲苯磺酸鹽、苄基三丁基銨對-甲苯
 磺酸鹽、苄基十二烷基銨二甲基銨對-甲苯磺酸鹽、二癸基二甲基銨對-甲苯
 磺酸鹽、二月桂基二甲基銨對-甲苯磺酸鹽、己基二甲基辛基銨對-甲苯磺酸
 鹽、十二烷基(二茂鐵基甲基)二甲基銨磺酸鹽 (dodecyl (ferrocenylmethyl)
 dimethyl ammonium p-toluenesulfonate)、1-乙基-3-甲基咪唑鎧對-甲苯磺酸鹽
 (1-ethyl-3-methylimidazolium p-toluenesulfonate)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎧對
 -甲苯磺酸鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎧對-甲苯磺酸鹽、1-丁基-2,3-二甲基咪唑
 鎧對-甲苯磺酸鹽、1-乙基-1-甲基哌啶鎧對-甲苯磺酸鹽
 (1-ethyl-1-methylpiperidinium p-toluenesulfonate)、1-丁基-1-甲基哌啶鎧對-甲
 苯磺酸鹽、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎧對-甲苯磺酸鹽
 (1-ethyl-1-methylpyrrolidinium p-toluenesulfonate)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎧對-
 甲苯磺酸鹽、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎧對-甲苯磺酸鹽、1-乙基吡啶鎧對-甲苯
 磺酸鹽 (1-ethylpyridinium p-toluenesulfonate)、1-乙基-3-甲基吡啶鎧對-甲苯磺
 酸鹽、1-丁基-3-甲基吡啶鎧對-甲苯磺酸鹽、四乙基磷對-甲苯磺酸鹽
 (tetraethylphosphonium p-toluenesulfonate)、四乙基銨三氟甲烷磺酸鹽
 (tetraethylammonium trifluoro methanesulfonate)、四-正-丁基銨三氟甲烷磺酸
 鹽、甲基三-正-辛基銨三氟甲烷磺酸鹽、戊基三乙基銨三氟甲烷磺酸鹽、環
 己基三甲基銨三氟甲烷磺酸鹽、苄基三丁基銨三氟甲烷磺酸鹽、苄基十二

烷基二甲基銨三氟甲烷磺酸鹽、二癸基二甲基銨三氟甲烷磺酸鹽、二月桂基二甲基銨三氟甲烷磺酸鹽、己基二甲基辛基銨三氟甲烷磺酸鹽、十二烷基(二茂鐵基甲基)二甲基銨三氟甲烷磺酸鹽 (dodecyl (ferrocenylmethyl) dimethyl ammonium trifluoro methane sulfonate)、1-乙基-3-甲基咪唑鎊三氟甲烷磺酸鹽 (1-ethyl-3-methyl imidazolium trifluoro methanesulfonate)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-甲基-3-正-辛基咪唑鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-己基-3-甲基咪唑鎊三氟甲烷磺酸鹽、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎊三氟甲烷磺酸鹽、1,3-二甲基-2-正-丙基咪唑鎊三氟甲烷磺酸鹽、1,3-二甲基-2-正-戊基咪唑鎊三氟甲烷磺酸鹽、1,3-二甲基-2-正-庚基咪唑鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-乙基-1-甲基哌啶鎊三氟甲烷磺酸鹽 (1-ethyl-1-methyl piperidinium trifluoro methanesulfonate)、1-丁基-1-甲基哌啶鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-乙基-1-甲基吡咯鎊三氟甲烷磺酸鹽 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium trifluoro methanesulfonate)、1-丁基-1-甲基吡咯鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-甲基-1-丙基吡咯鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-乙基吡啶鎊三氟甲烷磺酸鹽 (1-ethylpyridinium trifluoro methanesulfonate)、1-乙基-3-甲基吡啶鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-丁基-3-甲基吡啶鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-乙基-4-甲基吡啶鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-丁基吡啶鎊三氟甲烷磺酸鹽、1-丁基-4-甲基吡啶鎊三氟甲烷磺酸鹽、四甲基磷三氟甲烷磺酸鹽 (tetramethylphosphonium trifluoro methanesulfonate)、三乙基甲基磷三氟甲烷磺酸鹽、四乙基磷三氟甲烷磺酸鹽、四乙基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (tetraethylammonium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、四-正-丁基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、甲基三-正-辛基銨雙(三氟甲烷磺醯基)

醯亞胺、苄基三丁基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、苄基十二烷基二甲基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、二癸基二甲基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、二月桂基二甲基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、己基二甲基辛基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、十二烷基(二茂鐵基甲基)二甲基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-乙基-3-甲基咪唑鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺
 (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-乙基-1-甲基哌啶鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl-1-methylpiperidinium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、1-丁基-1-甲基哌啶鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-乙基吡啶鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (1-ethylpyridinium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、1-乙基-3-甲基吡啶鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-丁基-3-甲基吡啶鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、三乙基硫鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺(triethylsulfonium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)等。

【0045】

本發明之鎗鹽，可以依照一般所知的方法製造，舉例來說，Hiroyuki Ohno 等人發表於 J. Am. Chem. Soc., 2005, 27, 2398-2399 或 Peter Wasserscheid 等人發表於 Green Chemistry, 2002, 4, 134-138 之內容，從對應的鎗鹽重點可以製造

出來。

【0046】

黏著劑組成物中的前述銻鹽的含量，將 2-氰基丙烯酸酯設為 100 質量部分，相對於此，則銻鹽含量為 0.01~5 質量部分是合於理想的，更合於理想的是 0.02~3 質量部分，再更合於理想的是 0.03~2 質量部分。前述含量若不到 0.01 質量部分的話，則作為多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯的反應促進劑時，無法呈現充足的效果；另一方面，若超過 5 質量部分，則黏著劑組成物的保存安定性會變壞。

【0047】

如上所述，本發明之黏著劑組成物，含有成分(a)~(d)，在黏著劑硬化後，(a)2-氰基丙烯酸酯的聚合物變成瀰散相、(b)高分子量成分變成連續相，形成海島結構；又，因為含有(c)多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯及(d)特定銻鹽，使前述海島結構固定，即使加熱處理以後仍可維持海島結構。前述瀰散相的大小，雖因(a)成分和(b)成分的種類而變動，但在 60°C 加熱處理後，瀰散相的最大粒子直徑的變化以 2 倍以內為合於理想，從黏著持久性的觀點來看，加熱處理的溫度即使在 70°C，瀰散相的最大粒子直徑的變化也能在 2 倍以內更為合於理想；加熱處理的溫度即使在 80°C，瀰散相的最大粒子直徑的變化也能在 2 倍以內又更為合於理想。在 60°C 以上的溫度，相結構的變化越少的話，則耐熱性、耐濕熱性和耐冷熱循環性等的各種持久性試驗後，也能夠維持黏接強度。又，相同理由之下，該變化率未達 2

倍的話，則合於理想；1.8 倍以內的話，則更合於理想；該變化率超過 2 倍的話，則在持久性試驗中，黏接強度有極度降低的傾向。

【0048】

黏著劑組成物中也可以含有白煙矽 (fumed silica)，此白煙矽是超微粉《初級粒子(primary particle)是 500 奈米(nm)以下，特別是 1~200 奈米》的無水二氧化矽；此種無水二氧化矽，係例如以四氯化矽 (silicon tetrachloride) 為原料，在高溫火燄中以氣相狀態經由氧化 (oxidation) 生成超微粉《初級粒子(primary particle)是 500 奈米(nm)以下，特別是 1~200 奈米》的無水二氧化矽，有親水性的高親水性二氧化矽和疏水性 (hydrophobic) 的高疏水性二氧化矽，作為此種白煙矽可以使用任何一種，為了使 2-氰基丙烯酸酯及其共聚物的分散性更佳，以疏水性二氧化矽較為理想。又，大量使用會在 2-氰基丙烯酸酯中成為可溶性聚合物的單體物作成的共聚物，亦即，可溶性段片 (segment)《含有包含羧基(carboxyl)段片》很多的共聚物，使用這種共聚物作為高分子量成分的情形時，則組合親水性二氧化矽來使用較為理想；大量使用會在 2-氰基丙烯酸酯中成為極微溶性聚合物的單體物作成的共聚物，亦即，極微溶性段片很多的共聚物，使用這種共聚物作為高分子量成分的情形時，則組合疏水性二氧化矽來使用較為理想。

【0049】

作為親水性二氧化矽，可以使用是受各種製品，舉例來說，AEROSIL 50、130、200、300 及 380《以上，係商品名，日本AEROSIL公司製造》可

列舉使用。這些親水性二氧化矽的比表面積 (specific surface area)，分別是 50±15 平方米／公克 (m²／g)、130±25 平方米／公克、200±25 平方米／公克、300±30 平方米／公克、380±30 平方米／公克。又，市售的親水性二氧化矽，可以使用 REOLOSIL QS-10、QS-20、QS-30 及 QS-40《以上，係商品名，日本 TOKUYAMA 公司製造》，這些親水性二氧化矽的比表面積分別是 140±20 平方米／公克 (m²／g)、220±20 平方米／公克、300±30 平方米／公克、380±30 平方米／公克。此外，也可以使用 CABOT 公司製造的親水性二氧化矽。

【0050】

再者，作為疏水性二氧化矽，可以使用的製品，有：與親水性二氧化矽表面存在的羥基 (hydroxyl) 反應形成疏水基、而得到之化合物；或，被吸附在親水性二氧化矽表面、在表面形成疏水性而得到之化合物，在有或無溶劑存在下，與親水性二氧化矽接觸，最好是經過加熱處理的親水性二氧化矽表面所生成的製品。

【0051】

親水性二氧化矽經表面處理而疏水化所使用的化合物，可列舉使用的，有：含有正-辛基三烷氧基矽烷 (n-octyl trialkoxy silane) 等疏水基的烷基 (alkyl)、芳基 (aryl)、芳代脂烷基 (aralkyl) 類的各種矽烷偶合劑 (silane coupling agent)；甲基三氯矽烷 (methyl trichlorosilane)、二甲基二氯矽烷、六甲基矽氮烷 (hexamethyl silazane) 等的矽烷化試劑 (silylating agent)；聚二

甲基矽氧烷 (polydimethylsiloxane) 等的矽油 (silicone oil); 十八烷醇 (stearyl alcohol) 等的高級醇; 以及硬脂酸 (stearic acid) 等的高級脂肪酸等等。作為疏水性二氧化矽, 也可以使用任何經疏水化的化合物作成的製品。

【0052】

市售的疏水性二氧化矽, 可列舉使用的, 例如: 用矽油做表面處理, 使其疏水化的REOLOSIL RY200、R202; 用二甲基矽烷化試劑做表面處理, 使其疏水化的REOLOSIL R974、R972、R976; 用正-辛基三甲氧基矽烷 (n-octyl trimethoxy silane) 做表面處理, 使其疏水化的REOLOSIL R805; 用三甲基矽烷化試劑做表面處理, 使其疏水化的REOLOSIL R811、R812《以上, 係商品名, 日本AEROSIL公司製造》及用甲基三氯矽烷做表面處理, 使其疏水化的REOLOSIL MT-10《係商品名, 日本TOKUYAMA公司製造》。這些疏水性二氧化矽, 的比表面積分別是 100 ± 20 平方米/公克 (m^2/g)、 100 ± 20 平方米/公克、 170 ± 20 平方米/公克、 110 ± 20 平方米/公克、 250 ± 25 平方米/公克、 150 ± 20 平方米/公克、 150 ± 20 平方米/公克、 260 ± 20 平方米/公克、 120 ± 10 平方米/公克。

【0053】

黏著劑組成物中的白煙矽的含量, 將 2-氰基丙烯酸酯當作 100 質量部分的情況下, 係 1~30 質量部分。此白煙矽的理想含量, 隨著 2-氰基丙烯酸酯的種類、製造共聚物所用的單體物種類和比例、以及白煙矽的種類而有不同, 但是 1~25 質量部分、特別是 2~20 質量部分是教合於理想的。白

煙矽含量是 1~30 質量部分的話，則無損黏著劑組成物的硬化性和黏接強度，可以作成施工性也很優良的黏著劑組成物。

【0054】

本發明之黏著劑組成物中，除了前述成分之外，過去調配於含有 2-氰基丙烯酸酯的黏著劑組成物中使用的陰離子聚合促進劑、安定劑 (stabilizer)、增塑劑(plasticizer)、增稠劑(thickening agent)、小顆粒(particle)、著色劑 (coloring agent)、香料 (flavoring agent) 溶劑、增強劑 (strengthening agent) 等，因應其目的，於無損黏著劑組成物的硬化性和黏接強度等的範圍內，可以適量調配使用。

【0055】

作為陰離子聚合促進劑，可以列舉使用的有：聚環氧烷類 (polyalkylene oxide)、冠狀醚類 (crown ether)、硅冠狀醚類 (sila crown ether)、杯芳烴類 (calixarene)、環糊精類 (cyclodextrin) 和焦棓酚類 (pyrogallol) 環狀化合物類等。

聚環氧烷類 (polyalkylene oxide)，係指聚環氧烷及其衍生物，舉例來說，可列舉使用的有：特公昭 60-37836 號、特公平 1-43790 號、特開昭 63-128088 號、特開平 3-167279 號、美國專利第 4386193 號、美國專利第 4424327 號等所揭示之物。具體來說，有：(1)二甘醇 (diethylene glycol)、三甘醇 (triethylene glycol)、聚乙二醇 (polyethylene glycol)、聚丙二醇 (polypropylene glycol) 等聚環氧烷類；(2)聚乙二醇單烷基酯 (polyethylene glycol monoalkyl ester)、聚

乙二醇雙烷基酯 (polyethylene glycol dialkyl ester)、聚丙二醇雙烷基酯 (polypropylene glycol dialkyl ester)、二甘醇單烷基酯 (diethylene glycol monoalkyl ester)、二甘醇雙烷基酯 (diethylene glycol dialkyl ester)、雙丙甘醇單烷基酯 (dipropylene glycol monoalkyl ester)、雙丙甘醇雙烷基酯 (dipropylene glycol dialkyl ester) 等的聚環氧烷類的衍生物等可列舉使用。

所謂冠狀醚類 (crown ether)，例如，可列舉使用的有：特公昭 55-2236 號、特開平 3-167279 號等所揭示之物。具體來說，有：12-冠醚-4 (12-crown-4)、15-冠醚-5、18-冠醚-6、苯並-12-冠醚-4 (benzo-12-crown-4)、苯並-15-冠醚-5、苯並-18-冠醚-6、二苯並-18-冠醚-6 (dibenzo-18-crown-6)、二苯並-24-冠醚-8、二苯並-30-冠醚-10、三苯並-18-冠醚-6、不對稱-二苯並-22-冠醚-6 (asym-dibenzo-22-crown-6)、二苯並-14-冠醚-4、二環己基-24-冠醚-8 (dicyclohexyl-24-crown-8)、環己基-12-冠醚-4、1,2-二環癸-15-冠醚-5 (1,2-decalyl-15-crown-5)、1,2-萘基-15-冠醚-5 (1,2-naphth-15-crown-5)、3,4,5-萘基-16-冠醚-5 (3,4,5-naphthyl-16-crown-5)、1,2-甲基苯並-18-冠醚-6、1,2-特丁基-18-冠醚-6、1,2-乙炔基苯並-15-冠醚-5 等可列舉使用。

所謂硅冠狀醚類 (sila crown ether)，例如，可列舉使用的有：特開昭 60-168775 號等所揭示之物。具體來說，有：二甲基硅-11-冠醚-4 (dimethylsila-11-crown-4)、二甲基硅-14-冠醚-5、二甲基硅-17-冠醚-6 等可列舉使用。

所謂杯芳烴類 (calixarene)，可列舉使用的例如：特開昭 60-179482 號、特開昭 62-235379 號、特開昭 63-88152 號等所揭示之物。具體來說，有：5,11,17,23,29,35-六-特-丁基-37,38,39,40,41,42-六羥杯[6]芳烴

(5,11,17,23,29,35-hexa-tert-butyl-37,38,39,40,41,42-hexahydroxycalyx[6]arene)、37,38,39,40,41,42-六羥杯[6]芳烴(37,38,39,40,41,42-hexahydroxycalyx[6]arene)、37,38,39,40,41,42-六-(2-氧基-2-乙氧基)-乙氧基杯[6]芳烴(37,38,39,40,41,42-hexa-(2-oxo-2-ethoxy)-ethoxycalyx[6]arene)、25,26,27,28-四-(2-氧基-2-乙氧基)-乙氧基杯[6]芳烴、4-特-丁基杯[4]芳烴-0,0',0'',0'''-四醋酸乙基酯(4-tert-butyl calyx[4]arene-0,0',0'',0'''-tetraacetic acid tetraethyl)等可列舉使用。

● 所謂環糊精類(cyclodextrin)，例如，可列舉使用的有：特表平 5-505835 號等所揭示之物。具體來說，有： α -、 β -或 γ -環糊精類等可列舉使用。

所謂焦棓酚類(pyrogallol)環狀化合物類，可列舉使用的有：特開 2000-191600 號等所揭示之物。具體來說，有：3,4,5,10,11,12,17,18,19,24,25,26-十二乙氧基甲酯基-C-1,C-8,C-15,C-22-四甲基[14]-間環芳(3,4,5,10,11,12,17,18,19,24,25,26-dodecaethoxycarbomethoxy-C-1,C-8,C-15,C-22-tetramethyl[14]-metacyclophane)等可列舉使用。

● 這些硬化促進劑可以單獨使用一種，也可以合併二種以上使用。陰離子聚合促進劑的調配量，相對於 2-氰基丙烯酸酯 100 質量部分，合於理想的是 0.005~5 質量部分，更合於理想的是 0.01~2 質量部分。

【0056】

又，作為安定劑，可列舉使用的有：(1)二氧化硫(sulfur dioxide)和甲烷磺酸(methanesulfonic acid)等的脂肪族磺酸、對-甲苯磺酸(p-toluenesulfonic

acid) 等的芳香族磺酸、三氟化硼甲醇 (boron trifluoride methanol; trifluoro (methanol) boron)、和三氟化硼乙醚 (boron trifluoride diethyl ether) 等的三氟化硼絡合物 (boron trifluoride complex)、 HBF_4 、及三烷基硼酸酯(鹽) (trialkyl borate) 等的陰離子聚合抑制劑 (polymerization-inhibitor); (2) 氫醌 (hydroquinone)、氫醌一甲基醚 (hydroquinone monomethyl ether)、特-丁基鄰苯二酚 (t-butylcatechol)、鄰苯二酚 (catechol) 及焦酸 (pyrogallol) 等自由基 (radical) 聚合抑制劑等。這些安定劑可以單獨使用一種，也可以二種以上併用。

【0057】

增塑劑若是在無損本發明之效果的範圍內就可以使用，作為高分子量成分，特別是，大量使用會成為極微溶性聚合物的單體物作成的共聚物，亦即極微溶性段片很多的共聚物《極微溶性段片的比例為 65% 莫耳以上的共聚物》，使用這種共聚物的時候，由於使其適量含有，可以提高溶解性。

作為此種增塑劑，可列舉使用的有：乙醯基檸檬酸三乙基酯 (triethyl acetylcitrate.)、乙醯基檸檬酸三丁基酯、己二酸二甲酯 (adipic acid dimethyl ester)、己二酸二乙酯、癸二酸二甲酯 (sebacic acid dimethyl ester)、酞酸二甲酯 (dimethyl phthalate)、酞酸二乙酯、酞酸二丁酯、酞酸二異癸酯 (diisodecyl phthalate)、酞酸二己酯、酞酸二庚酯、酞酸二辛酯 (dioctyl phthalate)、酞酸二(2-乙基己基)酯 (Bis(2-ethylhexyl) phthalate)、酞酸二異壬酯 (diisononyl phthalate)、酞酸二異十三烷基酯 (diisotridecyl phthalate)、酞酸二(十五烷基)酯 (dipentadecyl phthalate)、對酞酸二辛酯 (dioctyl terephthalate)、異酞酸二

異壬酯 (diisononyl isophthalat)、甲基苯甲酸癸酯 (decyl toluate)、樟腦酸二(2-乙基己基)酯 (Bis(2-ethylhexyl) camphorate)、羧酸2-乙基己基環己基酯 (2-ethylhexyl cyclohexyl carboxylate)、富馬酸二丁酯 (dibutyl fumarate)、馬來酸二異丁酯 (diisobutyl maleate)、己酸三酸甘油酯 (caproic acid triglyceride)、安息香酸 2-乙基己酯 (2-ethylhexyl benzoate)、二安息香酸二丙二醇酯 (dipropylene glycol dibenzoate) 等。這些化合物中，從與2-氰基丙烯酸酯的相溶性優良、並且增塑化效率又很高的觀點來看，合於理想的是乙醯基檸檬酸三丁基酯、己二酸二甲酯、酞酸二甲酯、安息香酸 2-乙基己酯、二安息香酸二丙二醇酯。這些增塑劑可以單獨使用一種，也可以合併二種以上使用。

又，增塑劑的含量並無特別限制，將 2-氰基丙烯酸酯作為 100 質量部分的話，係 3~50 質量部分為理想，尤其是 10~45 質量部分、甚至 20~40 質量部分更合於理想。增塑劑的含量若是 3~50 質量部分，特別是極微溶性段片很多的共聚物的時候，對共聚物的 2-氰基丙烯酸酯的溶解容易進行，特別是可以提高耐冷熱循環性試驗後的黏接強度的保持率。

【0058】

再者，作為增稠劑，可列舉使用的有：聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate)、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸酯 (acrylic ester) 的共聚物、甲基丙烯酸甲酯和其他的甲基丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸酯橡膠 (acrylic rubber)、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride)、聚苯乙烯 (polystyrene)、纖維素酯 (cellulose ester)、聚烷基-2-氰基丙烯酸酯 (polyalkyl-2-cyanoacrylate ester) 以

及乙烯乙酸酯共聚物 (Ethylene-vinyl acetate copolymers) 等。這些增稠劑可以單獨使用一種，也可以合併二種以上使用。

【0059】

黏著劑組成物中調配的小顆粒，係用來調整黏著劑層的厚度所需之物。平均粒子直徑為 10~200 微米 (μm)，而 15~200 微米更合於理想，15~150 微米又更合於理想。小顆粒的材質，如果是不溶於 2-氰基丙烯酸酯，也不會引起聚合等的變質者，就可以了，並無特別的限制，舉例來說，可列舉使用的有：聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯 (polymethylpentene)、聚氯乙烯、聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene)、聚對苯二甲酸乙酯 (polyethylene terephthalate)、聚對苯二甲酸丁二酯 (polybutylene terephthalate)、聚砜 (polysulfone)、聚苯醚 (polyphenylene oxide) 等的熱可塑性樹脂；不飽和聚酯、二乙烯基苯 (divinylbenzene) 聚合物、二乙烯基苯-苯乙烯共聚物、二乙烯基苯-(偏)丙烯酸酯共聚物、鄰苯二甲酸二烯丙酯 (diallyl phthalate) 聚合物等的交聯樹脂 (crosslinked resin)；球形二氧化矽 (spherical silica)、玻璃細珠 (glass beads)、玻璃纖維 (glass fiber) 等的無機化合物；矽 (silicon) 化合物；包含有機聚合物 (organic polymer) 骨架和聚矽氧烷 (polysiloxane) 骨架所作成的有機無機複合粒子 (composite particle) 等。又，小顆粒的含量並無特別限制，將 2-氰基丙烯酸酯當作 100 質量部分時，合於理想的是 0.1~10 質量部分，而 1~5 質量部分更理想，而 1~3 質量部分又更理想。小顆粒的含量是 0.1~10 質量部分時，可以把對硬化速度和黏接強度的影響減至最低。

還有，本發明之小顆粒的平均粒子直徑，係藉由電感應帶式粒子計數器 (electrical sensing zone particle counter)、或雷射粒徑分析儀 (laser diffraction particle size analyzer) 測定之數值。

【實施例】

【0060】

以下，藉由實施例具體說明本發明。

(1) 合成

(i) 多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯之合成

* 合成例 1 《化合物 A》

在裝備有攪拌機、溫度計、李比希冷凝器 (Liebig condenser)、氮氣吹入管和滴液漏斗 (dropping funnel) 的容量 500 毫升的燒瓶中，加入氰基乙醯氯 (Cyanoacetyl chloride) 4.60 公克《45.2 毫莫耳 (mmol)》和苯 (benzene) 210 毫升，然後將反應系統加熱至 60°C，一面從氮氣吹入管吹入氮氣，一面加入 50.0 公克《當量比 (Cl 酸 / OH 基 = 1.4)》聚丙二醇 (polypropylene glycol) [數目平均分子量；4000(商品目錄值)、聚醚三醇 (polyether triol) 型、ADEKA 公司製造、商品名「ADEKA polyether G-4000」] 溶解於 50 毫升的苯之溶液；然後，溫度維持在 60°C，攪伴 30 分鐘；接著冷卻至室溫《15~35°C》；減壓下餾除苯，得到無色黏稠 (viscous) 的油狀的多官能基氰基乙醯酯 51.5 公克。

其次，在裝備有攪拌機、溫度計、李比希冷凝器 (Liebig condenser)、氮氣吹入管和滴液漏斗 (dropping funnel) 的容量 200 毫升的燒瓶中，加入

氯化鋅 (zinc chloride) 4.28 公克《31.4 毫莫耳》，先前反應所得到之多官能基 2-氰基-3-乙炔基丙烯酸酯 44.0 公克、對苯二酚(hydroquinone)0.033 公克、二噁烷 (dioxane) 60 毫升，加以冰浴，在冰浴下，一面攪拌，一面滴入 90% 丙炔醯 (acrolein) 9.56 毫升《62.8 毫莫耳》《當量比 (丙炔醯/氰基乙醯基 (cyanoacetyl)=2/1)》，以此狀態在室溫下攪拌 12 小時；在冰浴下，一面激烈攪拌石油醚 120 毫升、1%亞硫酸溶液 90 毫升，一面慢慢注入反應液，以此狀態攪拌 1 小時。將有機相在無水硫酸鎂上乾燥後，減壓下濃縮，得到無色黏稠油狀的多官能基 2-氰基-3-乙炔基丙烯酸酯 A42.1 公克〔數目平均分子量 5240〕。

再者，苯、二噁烷個別使用乾燥苯、乾燥二噁烷，玻璃器具則使用充份加熱乾燥之物。

【0061】

* 合成例 2《化合物 B》

在合成例 1 中使用的聚丙二醇，以數目平均分子量不同的聚丙二醇〔數目平均分子量；3000(商品目錄值)、兩末端羥基(hydroxyl)型、ADEKA 公司製造、商品名「ADEKA polyol P-3000」〕替代使用，對應化合物和官能基數目決定加入的量以外，與合成例 1 相同步驟，合成多官能基 2-氰基-3-乙炔基丙烯酸酯 B〔數目平均分子量 3490〕。

【0062】

* 合成例 3《化合物 C》

在合成例 1 中使用的聚丙二醇，以數目平均分子量不同的聚丙二醇〔數目平均分子量；10000(商品目錄值)、兩末端羥基(hydroxyl)型、旭硝子公司製造、商品名「PREMINOL S-4011」〕替代使用，對應化合物和官能基數目決定加入的量以外，與合成例 1 相同步驟，合成多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯 C〔數目平均分子量 15060〕。

【0063】

(ii) 鎊鹽之合成

* 合成例 4 《甲基三-正-辛基鎊三氟甲磺酸鹽 (methyl tri-n-octyl ammonium trifluoromethanesulfonate)》

使用甲基三-正-辛基氯化鎊 (methyl tri-n-octyl ammonium chloride) 《試藥，東京化成工業製造》，以 Hiroyuki Ohno 等人的報告《J. Am. Chem. Soc., 2005, 27, 2398-2399》為基礎而合成。

【0064】

〔2〕黏著劑組成物之製造

* 實施例 1

2-氰基丙烯酸異丁酯 (isobutyl 2-cyanoacrylate) 《2-氰基丙烯酸異丁酯當作 100 質量部分》中，調配二氧化硫 (sulfur dioxide) 40 百萬單位 (ppm)、18-冠醚-6 (18-crown-6) 100 百萬單位、對苯二酚 (hydroquinone) 1000 百萬單位，此混合物中更進一步調配表 1 所記載的乙烯/丙烯酸甲酯共聚物《Du Pont 公司製，商品名「Vamac DP」》、合成例 1 所得到之多官能基 2-氰基-3-

乙烯基丙烯酸酯 A、合成例 4 所得到之鎊鹽 X、和白煙矽《日本 Aerosil 公司製造，商品名「Aerosil RY200」》，依照表 1 記載的含量調配，於溫度 20～40°C 加以混合，製造黏著劑組成物。

【0065】

* 實施例 2~7 及比較例 1~5

依照表 1 所記載的 2-氰基丙烯酸酯的種類、高分子量成分的種類和含量、2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯的種類和含量、鎊鹽的種類和含量、白煙矽的種類和含量、以及其他的添加劑的種類和含量調配起來，與實施例 1 同樣的方法製造黏著劑組成物。

再者，表 1 中所列簡寫，係表示以下之化合物。

鎊鹽 X：合成例 4 所合成的甲基三-正-辛基銨三氟甲磺酸鹽（methyl tri-n-octyl ammonium trifluoromethanesulfonate）

鎊鹽 Y：甲基三-正-辛基銨雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺（methyl tri-n-octyl ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide）《試藥》

鎊鹽 Z：1-丁基-3-甲基咪唑鎊硫酸氫鹽（1-butyyl-3-methyl imidazolium hydrogensulfate）《試藥》

O-15：15-冠醚-5《試藥》

【0066】

【表 1】

表 1

	2-氟基丙烯酸酯	高分子量成份		多官能基 2-氟基-3-乙烯基丙烯酸酯		鎂鹽		白煙矽		其他添加物	
		種類	含量 (質量部分)	種類	含量 (質量部分)	種類	含量 (質量部分)	種類	含量 (質量部分)	種類	含量 (質量部分)
實 施 例	1	Vamac DP	20	A	10	X	0.3	Aerosil RY200	6	O-15	0.5
	2	Vamac DP	20	A	10	X	0.3	Aerosil R974	6	-	-
	3	Vamac DP	20	A	3.3	X	0.3	Aerosil RY200	5	O-15	0.5
	4	Vamac DP	20	A	20	X	0.3	Aerosil RY200	5	O-15	0.5
	5	Vamac DP	20	B	10	Z	0.03	Aerosil RY200	5	O-15	0.5
	6	Vamac DP	20	C	10	X	0.3	Aerosil RY200	5	O-15	0.5
	7	Vamac MR	15	A	10	Y	0.3	Aerosil RY200	5	O-15	0.5
比 較 例	1	Vamac MR	15	-	-	-	-	Aerosil RY200	6	-	-
	2	Vitax V6702	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	Vamac DP	20	-	-	-	-	Aerosil RY200	5	O-15	0.5
	4	Vamac DP	20	-	-	Z	0.03	Aerosil RY200	5	O-15	0.5
	5	Vamac DP	20	B	10	-	-	Aerosil RY200	5	O-15	0.5

【0067】

前述實施例1~7和比較例1及3~5的Du Pont公司製的商品名「Vamac」系列、以及比較例2的日立化成工業公司製的商品名「Vitax V6702」的組成、數目平均分子量、重量平均分子量係如表2所示。

又，在表2中，「E」係乙烯(ethylene)、「MA」係丙烯酸甲酯(methyl acrylate)、「AA」係丙烯酸(acrylic acid)、「AN」係丙烯腈(acrylonitrile)、「BA」係丙烯酸丁酯(butyl acrylate)、「St」係苯乙烯(styrene)之表示。

再者，共聚物組成中的乙烯和丙烯酸酯的比例，係藉由前述氫核磁共振光譜(Proton Nuclear Magnetic Resonance; ¹H-NMR)測量《日本電子公司製造，使用型式「ECA-400」》，溶劑為氘代氯仿(Deuteriochloroform)，溫度於室溫條件，所測定之值。丙烯酸的組成比係以日本工業標準(Japanese Industrial Standards; JIS) K0070為基準，藉由酸價測定所求出之值。

又，平均分子量係以膠體滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography; GPC)《Waters公司製，型式「Alliance 2695」》，在〔管柱：東索公司(Tosoh Finechem Corporation)製造之「TSKgel SuperMultipore HZ-H」二支+東索公司製造之「TSKgel Super HZ-2500」二支聯結，移動向：四氫呋喃(tetrahydrofuran)，測量溫度：40°C，分子量之值係苯乙烯換算值〕的條件下測定之值。

【0068】**【表2】**

表2

高分子量成份	共聚物組成(莫耳%)				平均分子量($\times 10^4$)	
	E	MA	AA	BA	Mnn	Mw
Vamac DP	65.3	34.7	0	0	5.2	31.4
Vamac MR	69.2	30.0	0.8	0	5.2	24.0
Vitax V6702	AN/BA/St 共聚物				5.4	16.7

【0069】

〔3〕黏著劑硬化物之製作

在不易黏接的聚乙烯基材上，塗覆實施例 1~7 及比較例 1~5 的黏著劑組成物《厚度：20~50 微米》，於溫度 23°C、濕度 60%，靜置 7 日，使其完全硬化後，非常小心地拉取剝離，製作黏著劑硬化物《將此作為「初期」》。然後，使用冷熱衝擊試驗機（Hot-cold shock testing equipment），對於黏著劑硬化物進行在 -40°C 維持 1 小時接著在 80°C 維持 1 小時的冷熱循環，進行 10 個循環《將此作為「試驗後」》。

【0070】

〔4〕黏著劑硬化物之觀察

* 實施例 1~7 及比較例 1~5

切斷前述方法所得到之黏著劑硬化物，將超薄切片的剖面用場發射掃描式電子顯微鏡儀器（field emission-type scanning electron microscope）《日立公司製造，型式：「S-4800」，觀察方法：以「掃描式電子顯微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)」和「掃描穿透式電子顯微鏡(STEM; Scanning Transmission Electron Microscopy)」》觀察。

再者，所觀察的同一硬化物的複數位置中，相對於大的彌散相，將其面積假設為相同面積的正圓型時的直徑，作為彌散相的最大粒子直徑。又，

瀾散相的面積用長軸的半徑×短軸的半徑× π 可以求出來。

【0071】

【表3】

表3

		觀察方法	海島結構		彌散相最大粒子直徑		
			連續相	彌散相	初期	試驗後	變化率
實 施 例	1	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	380 奈米	420 奈米	1.1 倍
	2	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	1.2 微米	0.7 微米	0.6 倍
	3	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	210 奈米	320 奈米	1.5 倍
	4	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	450 奈米	570 奈米	1.3 倍
	5	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	0.9 微米	1.5 微米	1.7 倍
	6	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	1.1 微米	1.7 微米	1.5 倍
	7	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	310 奈米	360 奈米	1.2 倍
比 較 例	1	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	1.6 微米	彌散相融化	—
	2	切面/SEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	1.2 微米	2.8 微米	2.3 倍
	3	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	0.8 微米	2.0 微米	2.5 倍
	4	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	0.7 微米	2.0 微米	2.9 倍
	5	切面/STEM	(b)成分	(a)成分之聚合物	1.4 微米	3.1 微米	2.2 倍

【0072】

用掃描探針顯微鏡 (Scanning Probe Microscope) 《日本電子公司製，型式：「JSPM-5200」，測量方式：「原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope；AFM)」》觀察前述黏著劑硬化物的位相圖 (phase image) 的結果，從彌散相和連續相的硬度，可知(a)2-氰基丙烯酸酯的聚合物是彌散相，(b)高分子量成分是連續相。

再者，在原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope；AFM) 測量時，爲了顯現相位延遲 (phase delay) 變成圖像對比 (image contrast)，從 2-氰基丙烯酸酯和高分子量成分的彈性模數 (elastic modulus) 的差，判斷海島結構中何處形成連續相、何處形成彌散相。

【0073】

依據表 3、圖 1~8 的結果，可知實施例 1~7 及比較例 1~5 的黏著劑硬化物於初期條件下形成海島結構，2-氰基丙烯酸酯的聚合物是瀰散相；更進一步，實施例 1~7 在試驗後，相結構幾乎沒有變化，但比較例 1~5 其瀰散相接近融化，而瀰散相的最大粒子直徑有 2 倍以上的變化。又，使用比較例 1 的黏著劑組成物，製作與前述〔3〕相同的黏著劑硬化物，然後用冷熱衝擊試驗機，在 -20°C 維持 1 小時然後在 60°C 維持 1 小時的冷熱循環，對黏著劑硬化物實施 5 個循環，所得到之硬化物的超薄切片的剖面用前述〔4〕相同的方法觀察《觀察方法為「SEM」》，其結果顯示於圖 9。

如圖 9 所示，試驗後的瀰散相已融化，與圖 6 相同，瀰散相的最大粒子直徑變化 2 倍以上。從表 3 可以明白：實施例 1~7 的黏著劑組成物與比較例 1 的黏著劑組成物做比較，在 80°C 以下的加熱處理溫度時，相結構的變化很少，但實施例 1~7 中代表的本發明之黏著劑組成物，即使在 60°C 加熱的情況，與比較例 1 的黏著劑組成物做比較，其相結構的變化也很少，因此， 60°C 加熱後，瀰散相的最大粒子直徑變化在 2 倍以內是很清楚的。

【0074】

〔5〕耐冷熱循環性之評價

將鋁板《JIS A6061P所規定的材質》與丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂（acrylonitrile butadiene styrene；ABS樹脂）製《新神戶電機公司製造，商品名：「ABS-N-WN」》的試驗片，用實施例 1~7 及比較例 1~5 的黏著劑組成物加以黏接，在溫度 23°C 、相對溼度（RH）60%的環境下靜置 7 天，使其

硬化後，以JIS K 6861 為基準，測量其拉伸剪切黏接強度(tensile shear adhesive strength)《此為初期強度》。其次，使用冷熱衝擊試驗機，於-40°C保持1小時、再於80°C保持1小時的冷熱循環作為1個循環，進行10個循環後，御前數相同方法測量其拉伸剪切黏接強度《此為試驗後強度》，如下方式算出保持率，其結果如表4所示。

還有，使用比較例1的黏著劑組成物黏接的試驗片，其冷熱循環條件為於-20°C保持1小時、再於60°C保持1小時，實施5個循環以歪，其餘與前述相同方法，求出試驗後強度，計算保持率，試驗後強度係1.1牛頓/平方毫米(N/mm²)、保持率係10.9%。

$$\text{保持率}(\%) = (\text{試驗後強度} / \text{初期強度}) \times 100$$

【0075】

【表4】

表4

		黏接樣本的耐冷熱循環性		
		初期強度 (N/mm ²)	試驗後強度 (N/mm ²)	保持率 (%)
實施例	1	5.6	3.3	59
	2	3.6	2.4	67
	3	6.8	2.9	42
	4	3.7	2.6	71
	5	4.6	1.8	39
	6	6.9	2.1	31
	7	6.3	3.9	62
比較例	1	10.9	0.1	1
	2	7.3	0.2	3
	3	5.5	0.2	4
	4	7.6	0	0
	5	3.2	0.1	3

【0076】

依據表 4 的結果，可以明瞭實施例 1~7 的黏著劑組成物具有充分的耐冷熱循環性；另一方面，比較例 1~5 的黏著劑組成物，雖然初期強度很高，但是試驗後強度卻很低，變惡劣的情形也可以明瞭。

【0077】

亦即，將表 3、表 4 和圖 1~9 的結果合起來做比較，黏著劑硬化物形成海島結構，2-氰基丙烯酸酯的聚合物是瀰散相，並且在 60°C 的加熱處理後，甚至在 80 的加熱處理後，瀰散相的最大粒子直徑的變化率也是 2 倍以內的黏著劑組成物，可以知道：其黏接強度的耐冷熱循環性非常優良《實施例 1~7》；另一方面，黏著劑硬化物形成海島結構，2-氰基丙烯酸酯的聚合物是瀰散相，並且在 60°C 的加熱處理後，甚至在 80°C 的加熱處理後，瀰散相的最大粒子直徑的變化率是 2 倍以上的黏著劑組成物，可以知道：雖然有很高的初期強度，但是驗後強度卻降低下來《比較例 1~5》。

【產業方面的可能應用】**【0078】**

本發明含有 2-氰基丙烯酸酯，所謂作為瞬間黏著劑，可以應用在一般家庭使用、醫療領域以外，也可以應用在各種產業等的廣泛製品、技術領域，特別是在要求耐冷熱循環性等的耐久性用途方面，非常有用。

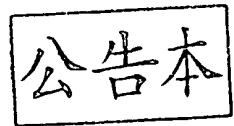
【符號說明】

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)



※ 申請案號：102144492

※ 申請日：102/12/04

※IPC 分類：C09J 15/06 (2005.01)

C09J 15/06 (2005.01)

15/06 (2005.01)

15/06 (2005.01)

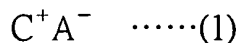
【發明名稱】(中文/英文)

黏著劑組成物

【中文】

【課題】 提供一種黏著劑組成物，具有很高的剪切黏接強度 (shearing adhesive strength)、剝離黏接強度 (peeling adhesive strength) 及撞擊黏接強度 (impact adhesive strength) 的同時，特別是黏接強度 (adhesive strength) 的耐冷熱循環性 (thermal cycle resistance) 也極優的硬物化所作成的黏著劑組成物。

【解決課題所採取的方法】 含有(a)2-氰基丙烯酸酯 (2-Cyanoacrylate ester)、和(b)與 2-氰基丙烯酸酯相溶之高分子量成分、和(c)多官能基 2-氰基-3-乙基丙烯酸酯 (multifunctional 2-cyano-3-vinylacrylate ester)、和(d)下列化學式(1)所表之鎩鹽 (onium salt)；前述(a)~(d)成分係以一定量包含其中，以此為特徵之黏著劑組成物。



《化學式中，C⁺係鎩鹽陽離子 (onium cation)；A⁻係實際不會起始 2-氰基丙烯酸酯聚合的陰離子 (anion)》。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 四 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

第 102144492 號申請專利範圍無劃線本

- 1、一種黏著劑組成物，含有：(a)2-氰基丙烯酸酯（2-Cyanoacrylate ester）、和(b)與 2-氰基丙烯酸酯相溶之高分子量成分、和(c)具有 2 個以上的 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯基（2-cyano -3-vinyl acryloyl）的多官能基 2-氰基-3-乙基基丙烯酸酯（multifunctional 2-cyano-3-vinylacrylate ester）、和(d)下列化學式(1)所表之鎩鹽（onium salt）；

前述(b)、(c)和(d)成分的含量，將前述(a)成分當作 100 質量部分的情形下，(b)成分為 2~50 質量部分、(c)成分為 1~200 質量部分、(d)成分為 0.01~5 質量部分，以此為特徵之黏著劑組成物；



化學式中， C^+ 係鎩鹽陽離子（onium cation）； A^- 係實際不會起始 2-氰基丙烯酸酯聚合的陰離子（anion）。

- 2、如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其中前述(b)高分子量成分，係使用在 2-氰基丙烯酸酯中極微溶性（slightly soluble）的聚合物所形成之單體物（monomer）、與在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所形成之單體物所作成的共聚物。
- 3、如申請專利範圍第 2 項所述之黏著劑組成物，其中前述在 2-氰基丙烯酸酯中極微溶性的聚合物所形成之前述單體物，係乙烯（ethylene）、丙烯（propylene）、異戊二烯（isoprene）和丁二烯（butadiene）中的至少一種；在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所形成之前述單體物，係丙烯酸酯

和甲基丙烯酸酯 (methacrylate ester) 中的至少一者。

4、如申請專利範圍第 1~3 項之任一項所述之黏著劑組成物，其中前述(c)

多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯，係具有聚亞氧烷基多元醇

(polyoxyalkylene polyol)、聚酯多元醇 (polyester polyol)、聚碳酸酯多元

醇 (polycarbonate polyol)、聚氨酯多元醇 (polyurethane polyol)、聚醯胺

多元醇 (polyamide polyol)、聚酯聚醯胺多元醇 (polyester polyamide

polyol)、丙烯酸多元醇 (acryl polyol)、聚丁二烯多元醇 (polybutadiene

polyol)、氫化聚丁二烯多元醇 (hydrogenated polybutadiene polyol)、乙稀

一丁烯共聚物多元醇 (ethylene-butylene copolymer polyol)、聚異戊二烯

多元醇 (polyisoprene polyol)、氫化聚異戊二烯多元醇、聚乙烯縮丁醛

(polyvinyl butyral)、聚乙烯縮甲醛 (polyvinyl formal)、聚乙烯醇 (polyvinyl

alcohol)、酚醛樹脂 (phenol resin)、和兩端點有羥基 (hydroxyl) 的矽烷

(silane) 化合物或矽氧烷 (siloxane) 化合物的-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯。

5、如申請專利範圍第 1 項之任一項所述之黏著劑組成物，其中前述(c)多官能基 2-氰基-3-乙烯基丙烯酸酯的數目平均分子量係 1000~50000。

6、如申請專利範圍第 1 項之任一項所述之黏著劑組成物，其中前述化學式

(1)所表之鎔鹽的陰離子 A^- ，係硫酸氫陰離子 (hydrogen sulfate anion)、

亞硫酸氫陰離子 (hydrogensulfite anion)、以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸 (sulfonate)

陰離子， R^1 係烷基 (alkyl)、碳數 1~10 的全氟烷基 (perfluoroalkyl)、乙烯基

(vinyl)、芳基 (aryl)、全氟芳基 (perfluoroaryl)、鹵素 (halogen) 原子、或以 (R

$^{2}\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺(bis(replace sulfonyl) imide) 陰離子, R^2 係烷基、碳數 1~10 的全氟烷基、芳基。

- 7、如申請專利範圍第 1 項之任一項所述之黏著劑組成物，其中硬化後前述 (a)2-氰基丙烯酸酯 (2-Cyanoacrylate ester) 的聚合物變成瀰散相 (dispersed phase)、而前述(b)高分子量成分變成連續相 (continuous phase)，形成海島結構 (sea-island structure)；並且，在 60°C 加熱處理後，前述瀰散相的最大粒子直徑變化率係在 2 倍以內。