

# 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：95108000

※申請日期：2006年3月9日

※IPC 分類：

(2006.01)

C<sup>09</sup>J13/16 11/36  
(2006.01)

C<sup>08</sup>K5/00  
(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

氯磺化聚合物起始之丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯聚合物

ACRYLATE/METHACRYLATE ADHESIVES INITIATED BY

CHLOROSULFONATED POLYMER

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商·伊利諾工具工程公司

ILLINOIS TOOL WORKS, INC.

代表人：(中文/英文)

可洛馬克W

CROLL, MARK W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國伊利諾州格蘭景西湖街 3600 號 郵遞區號 60026-1215

3600 West Lake Avenue, Glenview, IL 60026-1215, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/USA

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1. 王小冰/WANG, XIAOBIN

2. 多伊丹尼爾 K/DOE, DANIEL K.

3. 賽沃利派翠西亞 M/SAVORY, PATRICIA M.

4. 霍曼蓋瑞 R/HOVAN, GARY R.

國 籍：(中文/英文)

- 1.美國/USA
- 2.美國/USA
- 3.美國/USA
- 4.美國/USA

#### 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：

美國；2005年3月9日；11/077,249

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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。

國 籍：(中文/英文)

- 1.美國/USA
- 2.美國/USA
- 3.美國/USA
- 4.美國/USA

#### 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：

美國；2005年3月9日；11/077,249

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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。

96年4月3日修(更)正替換頁

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種由氯磺化聚合物引發的丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯接合劑(adhesives)。特定言之，本發明係關於一種接合劑，其能在上架期間維持一致的固化型態，且其在低溫下的增韌性(toughening)和耐撞擊性已改善。

### 【先前技術】

本段說明主旨係為讀者介紹幾種在技藝上與本發明相關的觀念，這些將於下文中說明及/或聲稱。本文中所提供的背景資訊有助於使讀者更了解本發明之各種觀點。因此，這些敘述說明應以此態度視之，而非認同先前之技藝。

丙烯酸酯和(甲)丙烯酸酯系接合劑可用於接著多個物件，例如在建造汽車、船、和其它種產品和結構。典型地，先製備兩種接合劑的份劑並予以儲存，其後再將此兩份劑混合以產生最後的接合劑。就經氯磺化聚合物引發的丙烯酸酯和(甲)丙烯酸酯接合劑而言，其中一種份劑通常包含一種或多種引發劑，例如氯磺化聚合物(例如氯磺化聚乙炔)，而另一份劑則至少包含一種相對應的還原劑。通常，此兩份劑中均包含丙烯酸酯和(甲)丙烯酸酯單體。

典型地，使用該接合劑時此兩種份劑係先經混合並使這些單體聚合。在將已混合的多種接合劑份劑固化的過程中，其丙烯酸酯及/或(甲)丙烯酸酯單體的聚合過程是屬於放熱反應。因此，這種組合的接合劑份劑通常會感受到溫

96年4月0日修(更)正替換頁

度上升，直到其達到最高放熱溫度為止。待接合劑到達最高放熱溫度後，接合劑的溫度便逐漸回復到室溫。接合劑的固化型態特徵，一部份係可由其最高放熱溫度、及達到最高放熱溫度所需的時間(尖峰放熱時間)予以界定。不過，該最高放熱溫度及時間在接合劑工業界上已是廣受接受的變數且量測非常容易。

其它相關的接合劑變數，例如接合劑之可操作時間(或塗置時間)、接合劑之固定時間等，則與尖峰放熱時間相關。例如，可操作時間通常在該接合劑達到最高放熱溫度之前便已結束了。實際上，接合劑的可操作時間可定義為從兩種接合劑份劑混合後到該經組合的接合劑份劑變得不易塗抹或不具展性時的時間為止，亦即當接合劑的黏性在固化過程中開始顯著增加時。當接合劑錯過了可操作時間便可能喪失其對基材或被接著物件的黏著力。至於固定時間，其可相對於尖峰放熱時間而沿著固化型態落在多個不同時間點上，端視其固定時間如何定義及特定應用而異。某些接合劑製造廠商和使用者將固定時間定義為：在接合劑固化過程中當最終接合劑的黏性和強度使得接著物件不再需要外部結構支撐時(例如)的時間點。不過，在此必須強調，不同的接合劑製造廠商和使用者對於可操作時間和固定時間的定義各有不同。事實上，可操作時間和固定時間通常隨其應用不同而異。例如，該可操作時間可能是塗刷在接著物件上之接合劑珠粒的大小等之類的函數。假設固定時間是以操作力定義，則此固定時間可依，例如，接

96年4月30日修(更)正替換頁

著物件的大小和重量而有所不同。

典型地，這些接合劑必需在接合劑上架期間具備可重現或重複的固化型態，以便一般使用者能預知其適用的可操作時間、固定時間等之類。例如，一般使用者可依預知的固化型態估測其固定時間，以便使用者能預估須等待多久才能將接著物件脫模或卸夾(de-clamping)。一般而言，使用者會依照預知的固化型態來設計或調整其施膠程序。經混合的接合劑其固化型態應實質一致，無論接合劑份劑是否已經儲放了一天、一個月、或一年，且應與經接合劑製造廠商申報或由一般使用者檢測的初始固化型態實質相同。具有重複性的固化型態對於接合大型物件尤其重要，例如建造船隻、貨運卡車、連結車及其它種結構。

再次地，可用於接著物件(例如建造船隻和大型卡車)的丙烯酸酯和(甲)丙烯酸酯系接合劑係經氯磺化聚合物引發(例如氯磺化聚乙烯)。較佳地，丙烯酸酯和(甲)丙烯酸酯系接合劑通常可在常溫或室溫下固化。此外，此種氯磺化聚合物不僅能引發丙烯酸酯和(甲)丙烯酸酯單體的聚合反應，其並可作為一種聚合改質劑以改變經固化之接合劑的物理性質。一般而言，此種接合劑經過固化後，具有適當的物理性質，例如，在約 150°F 到 220°F (66°C 到 104°C) 之較高溫下具有良好的抗拉剪切強度。不過，這些經氯磺化聚合物引發的接合劑經過固化後，在低溫下，例如在 -40°F (-40°C) 會變得易脆。其中一部分原因是由於此種氯磺化聚合物的玻璃相轉換溫度 (T<sub>g</sub>) 通常高於約

96年4月0日修(復)正替換頁

-17°F(-27°C)。因此，有必要改善此類接合劑在低溫下的性能(例如：增韌性和耐撞性)，同時又不致於損及其在高溫下的性能(例如：抗拉剪切強度)。在使用這些接合劑時會面臨到的另一問題是：接合劑份劑在上架期間的固化型態會產生變化。因此，這些經氯磺化聚合物引發的丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯接合劑，其尖峰放熱時間和溫度、可操作時間、固定時間、以及其它與固化型態相關的性質，均會在接合劑份劑的上架期間產生不當的變化。

#### 【發明內容】

#### 【實施方式】

##### 特定實施例之詳細說明

以下將就本發明之一或多典型實施例進行說明。為了簡要地說明這些實施例，本文中並未將各個措施的所有特色全數列出。應了解，在研發這些措施時，正如其它產品研發，必須對各種有關措施進行明確的判斷以確保能達成研發者的目標，例如是否符合相關於系統及企業規範，這些可能因不同的措施而有異動。此外，此類研發工作既複雜又耗時，不過本揭示文有益於一般跨足例行設計、製造、生產事業的專業之士。

為了有助於本技藝之討論，本說明文將分成若干部份敘述。第 I 部份是介紹本技藝的優點。第 II 部份則討論典

96年4月30日修(更)正替換頁

型的接合劑配方組成。第 III 部份是簡要的討論如何製備及施用本發明接合劑。第 IV 部份則提供多種配方的實例。

### I. 引言

本技藝係關於改良經氣磺化聚合物引發的丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯性結構接合劑的應用和性能。本技藝提供一種在接合劑上架期間具有更穩定固化型態的接合劑。同時，其尖峰放熱時間可視需要延長。此外，此經固化的接合劑在低溫下的耐撞擊強度和韌度既已改善同時也未犧牲最終接合劑在高溫度下的性能(例如：抗拉剪切強度)。

#### A. 一致的固化型態

藉由在接合劑配方中添加固化型態調節劑(cure profile regulators)，可使這些接合劑的固化型態在其上架期間更具一致性。固化型態調節劑能提供實質上可再現的固化型態(例如，可再現的尖峰放熱時間)，其為環狀雜原子鋁酸鹽(cycloheteroatom zirconates)和環狀雜原子鈦酸鹽(cycloheteroatom tiannates)。須知，接合劑份劑的上架期長短會因不同因素而變化，例如發生提前固化、過度變質、黏度過高等之類。引起上架期縮短的機制或因素通常不明。此外，上架期也會因用途而異，例如，因使用者的需求不同而異。一般而言，接合劑份劑(即份劑 A 和份劑 B)的上架期限介於約 6 個月到 1 年之間。不過，本發明配方之上架期亦可能遠超過這個一般典型期限。

#### B. 延長尖峰放熱時間

進一步地，可在配方中添加水及/或其它螯合劑以延長

96年4月20日修(更)正. 替換頁

這些接合劑的尖峰放熱時間。此種延長的尖峰放熱時間是有利的，例如，在接合大型物件或面板時，通常希望有充份的可操作時間來塗佈接合劑，以便將物件或面板接合。在下列實施例 3 中，在添加 1 重量百分比的水之下，其達到最高放熱溫度的時間從 98 分鐘延長到 180 分鐘。在下列實施例 4 中，在添加螯合劑後，其達到最高放熱溫度的時間從 64 分鐘延長到 108 分鐘。實施例 4 所使用的螯合劑是溶於水和乙二醇溶液之伸乙二胺四乙酸鈉鹽 (EDTA Na<sub>4</sub>)。一般認為螯合劑大致上可阻斷接合劑內金屬殘餘物和金屬污染物對於接合劑固化型態之一致性的不良影響。

#### C. 提高增韌性和耐撞擊強度

可在接合劑配方中，添加具有極低玻璃相轉換溫度(例如，低於 -50°C)的增韌劑 (toughening agent)，以減低易脆性，並在未損及其在較高溫度下(例如，180°F(82°C))之抗拉剪切強度的情況下，提高經固化的接合劑在低溫下(例如，-40°F(-40°C))之耐撞擊強度。此點對於例如，汽車業和造船業等非常重要的，因其用丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯系接合劑接合的物件須能在各種差異極大的環境下和外溫下承受各種重量和外力。例如，裝載牲畜的卡車或連結車上的此種接著物件可能須從氣候溫熱的墨西哥駛往氣候寒冷的加拿大，途中並要承受各種重量和壓力，視動物的數量、重量、及任何卡車或連結車貨物量、以及道路和高速公路路況等而異。在另一實施例中，具有此類接著物件的船隻亦可能需要在炎熱及寒冷的外在環境下承受浪濤撞

96. 4月3日修(更)正替換頁

擊等之類。

此類增韌劑包括共聚物(例如：嵌段共聚物)，其至少有一區域的玻璃相轉換溫度( $T_g$ )係介於 $-50^{\circ}\text{C}$ 到 $-110^{\circ}\text{C}$ 之間。這些新型增韌劑之實施例包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)共聚物。此類商業用SBS共聚物的實施例有Kraton<sup>®</sup>D1116( $T_g=-91^{\circ}\text{C}$ )及Kraton<sup>®</sup>1184( $T_g=-91^{\circ}\text{C}$ )，由Shell Chemical LP(德州，休士頓)生產製造。在下述實施例1中，其係在 $-40^{\circ}\text{F}$ ( $-40^{\circ}\text{C}$ )下對含有及不含這些 $T_g$ 極低的SBS共聚物的經固化接合劑進行由Thomas Built Buses of High Point (North Carolina)研發出的跌落測試。其測試結果良好，如實施例1中所顯示，在接合劑中添加Kraton<sup>®</sup>聚合物之後，受測試接合劑在被淘汰之前所能承受的跌落測試撞擊次數約加倍。

## II. 接合劑配方的組成

可調整接合劑氧化還原系統(adhesive redox system)中，各組成份種類、及該等組成份之比例，來改變或調節該經氯磺化聚合物引發的丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯接合劑的尖峰放熱溫度/時間和固化型態。該接合劑氧化還原系統一般包括：氧化劑，其可為一級或二級引發劑，分別為例如氯磺化聚乙烯及過氧化物(例如：異丙苯基過氧化氫)。該氧化還原系統通常亦包括還原劑，例如一些可與氯磺化聚合物之磺醯氯基團進行反應或作用而有助於產生激發態自由基的還原劑。在特定實施例中，其氧化還原系統主要是決定接合劑之固化型態並可影響其上架期。

96年4月30日修(更)正替換頁

此外，彈性體聚合物增韌劑和撞擊改質劑(例如：核-殼型結構的聚合物)之間的平衡，一方面可使經固化的接合劑在低溫下，例如：低於 $-40^{\circ}\text{F}(-40^{\circ}\text{C})$ ，維持兼具有鍵強度、耐撞擊強度、耐張力強度及疲勞循環效能(cyclic fatigue performance)，另一方面又不致於損及在高溫下的性能。在此處及下述文中，增韌劑通常意指嵌段共聚物，而撞擊改質劑則通常代表核-殼型結構的共聚物。

本技藝之接合劑包括至少二個份劑，份劑 A 和份劑 B，其係在塗刷接合劑之前才予以混合。此二劑可由製造商或一般使用者儲放，再將此兩劑混合以形成最終的混合接合劑。在兩劑混合之後(但尚未開始聚合反應)，最終接合劑的典型組成範圍如表 1 所述。表 1 中所列的組成實施例亦將於下文中討論。此外，一般熟於此技藝之士可了解，其它種成份例如鏈轉移劑、顏料、分隔物(spacers)、芳香劑、填充劑、耐燃劑等，均可添加在本接合劑配方中。其中，此兩劑(即份劑 A 和份劑 B)在混合之前的多種特定組成係列於表 2 至 5 中的各實施例中。

最後一點，其中表 1 所列的該接合劑配方可在建造及修護交通工具時用以接合物件。此類交通工具包括汽機車、車輛、客貨車、物流運輸車、農畜產貨車、連結車、客車、船艇等。當然，本發明接合劑亦適用於多種其它領域，例如風車扇葉等。

96年4月0日修(更)正替換頁

表 1. 在進行聚合反應之前的最終接合劑之組成  
例示範圍，重量百分比

組成	範圍 X	範圍 Y	範圍 Z
丙烯酸酯/(甲)丙烯酸 酯單體	45 - 75	50 - 70	55 - 65
氯磺化聚合樹脂	2 - 16	3 - 12	4 - 8
增韌劑	1 - 20	2 - 16	3 - 10
撞擊改質劑	10 - 30	13 - 25	16 - 22
二級還原劑	0.5 - 4	0.8 - 3	1 - 2
抑制劑/遲縮劑	0.01 - 2	0.05 - 1.8	0.1 - 1.5
固化型態調節劑	0.1 - 0.8	0.15 - 0.6	0.2 - 0.4
羧酸	0 - 10	0.5 - 6	1 - 3
蠟	0.5 - 4	0.8 - 3	1 - 2
螯合劑	0 - 0.2	0.01 - 0.1	0.02 - 0.08
水份	0 - 4	0.5 - 3	1 - 2
觸媒/二級引發劑	0 - 3	0.5 - 2	0.7 - 1.5
其它單體	0 - 8	1 - 6	2 - 4
加速劑	0 - 0.0005	0.00005 - 0.0004	0.00008 - 0.0002

再一次地，份劑 A 和份劑 B 通常只在正式使用之前才予以混合而形成最終接合劑。在某些實施例中，份劑 A 包含一或多氯磺化聚合物、一或多羧酸、及一或多二級引發劑，而份劑 B 則包含一或多二級還原劑、一或多固化型態調節劑、及一或多加速劑。表 1 中的其它組成可放在份劑 A 或份劑 B 其中之一、或二者均有。在一實施例中，這些其它組成係平均分配在兩劑中，唯一例外的是丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯單體及該一或多撞擊改質劑，其係依比例分配到份劑 A 和份劑 B 以使份劑 A 和份劑 B 兩者的黏度相當。份劑 A 和份劑 B 之體積比範圍很大，例如，介於 10:1 到 1:2。在某些實施例中，份劑 A 和份劑 B 之體積比值為

96年(4月)日修(更)正替換頁
------------------

1:1。

A. 丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯單體

一般而言，丙烯酸酯及/或(甲)丙烯酸酯單體包括一種由高分子量(MW)和低分子量(MW)的丙烯酸酯及(甲)丙烯酸酯在固化過程中聚合而成的組合。低分子量單體係以帶有1至2個碳原子之酯基團上的醇基部份界定，而高分子量單體則由帶有3至20個碳原子之酯基團上的醇基部份界定。該丙烯酸酯及/或(甲)丙烯酸酯單體、及其混合物，具有下列一般結構：

丙烯酸酯： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ ，及

(甲)丙烯酸酯：
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOR} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

其中  $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{n+1}$ ，且  $n=1, 2, 3 \dots 20$

同樣地，這些單體中主要是低分子量單體，一般是  $n \leq 2$ ，常見為  $n=1$ ，其分別為丙烯酸甲酯及(甲)丙烯酸甲酯。當  $n=2$ ，當單體為丙烯酸乙酯和(甲)丙烯酸乙酯。

高分子量單體則為  $n > 2$ ，常見的為  $n=10 - 18$ ，更常見的為  $n=12 - 16$ ，可視情況選用，例如，以使用於改善其止滑性能、減緩收縮、降低最高放熱溫度以避免單體沸騰、等之類。一般而言，可視需要選用高分子量單體，尤其是帶有醚鍵者，以便在固化過程中控制沸騰。不過，為了避免最終經固化的接合劑的機械性質不足及化學抗性不

96年4月30日修(更)正替換頁

良，這些高分子量單體的數量通常不超過 14 重量百分比，以最終接合劑計算。在某些實施例中，此數量低於 9 重量百分比(以最終接合劑計算)。在其它實施例中，這些高分子量單體之數量低於 6 重量百分比(以最終接合劑計算)。本發明配方中所使用之此高分子量單體的市售實施例為 SR313B，其乃是由 Sartomer Company, Inc. of Exton, Pennsylvania 生產製造的 C<sub>12</sub>、C<sub>14</sub>、及 C<sub>16</sub>(甲)丙烯酸酯的混合物。

#### B. 氯磺化聚合物

在某些實施例中，氯磺化聚合物，例如氯磺化聚乙烯，主要是作為本說明文中提及的丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯系接合劑的自由基引發劑。在下文中將討論地，除了氯磺化聚合物之外，亦可採用二級引發劑(secondary initiators)，例如某些特定的過氧化物。氯磺化聚合物一般包括磺醯氯基殘基，且可先將氯磺化聚合物溶於聚合性乙烯單體中，再添加於接合劑配方中。氯磺化聚合物之市售品為氯磺化聚乙烯，其係以 HYPALON<sup>®</sup> 聚合物(合成橡膠)的商品名販售(由 E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware 生產製造)。該磺醯氯基，例如 HYPALON<sup>®</sup> 聚合物，在還原劑存在下即能提供反應位置引發自由基聚合反應而在室溫下固化。可運用於本技藝之接合劑用途的特定 HYPALON<sup>®</sup> 聚合物之實施例有 HYPALON<sup>®</sup>20、HYPALON<sup>®</sup>30、HYPALON<sup>®</sup>48、及 HYPALON<sup>®</sup>LD-999。HYPALON<sup>®</sup> 聚合物可依據共聚物鏈分支的程度、聚合物

96年4月30日修(更)正替換頁

中含氯百分比、及其它因素而分成各種不同級別。最後，氯磺化聚合物亦可作為聚合改質劑(即增韌劑或撞擊改質劑)。不過，如下述討論，通常在接合劑配方中添加除了氯磺化聚合物以外的聚合改質劑。

### C. 增韌劑

作為增韌劑用途的彈性體(elastomers)和聚合物的玻璃相轉換溫度( $T_g$ )可低於 $-25^{\circ}\text{C}$ ，而較佳為低 $-50^{\circ}\text{C}$ 。此外，增韌劑宜溶解在上述單體中。一般而言，彈性體包括合成的高分子聚合物。此外，市售的彈性體亦可以接合劑等級或水泥等級供應。運用於本技藝的彈性體及聚合物可包括聚氯丁二烯(氯平橡膠)和丁二烯或異戊二烯與苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、(甲)丙烯酸酯等之類的嵌段共聚物。

如上述文中所提及，由於氯磺化聚合物，例如 HYPALON<sup>®</sup> 聚合物，具有較高的玻璃相轉換溫度，例如：高於 $-17^{\circ}\text{F}(-27^{\circ}\text{C})$ ，利用氯磺化聚合物引發丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯接合劑可使經固化的接合劑在低溫下(例如： $-20^{\circ}\text{C}$ 到 $-50^{\circ}\text{C}$ )變得黏硬而易脆(耐撞擊強度較小)。此外，丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯接合劑中使用氯磺化聚合物會造成經固化的接合劑的交聯密度較高。因此，基於此理由，經氯磺化聚合物引發的接合劑較易脆裂。

所以，為求改善其在低溫下的耐撞擊強度，本發明接合劑配方中添加的增韌劑可包括  $T_g$  極低、可溶解於丙烯酸酯及/或(甲)丙烯酸酯單體的彈性體聚合物。特定言之，這些增韌劑之至少一區域的  $T_g$  介於約 $-50^{\circ}\text{C}$ 到約 $-110^{\circ}\text{C}$ ，多

96年4月3日修(更)正替換頁

數介於約  $-65^{\circ}\text{C}$  到約  $-105^{\circ}\text{C}$ ，而更多介於約  $-80^{\circ}\text{C}$  到約  $-100^{\circ}\text{C}$ 。其實施例包括：苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)共聚物。該 SBS 聚合物的自由基型式是特別適用的增韌劑。如先前所述，市售 SBS 共聚物之實施例有 Kraton<sup>®</sup> D1116( $T_g=-91^{\circ}\text{C}$ ) 和 Kraton<sup>®</sup> 1184( $T_g=-91^{\circ}\text{C}$ )，由 Shell Chemical LP of Houston, Texas 生產製造。該增韌劑一方面能提高經固化的接合劑在低溫下(例如：低於  $-40^{\circ}\text{F}(-40^{\circ}\text{C})$ )的耐撞性，另一方面又不會損及經固化的接合劑在較高溫度下(例如： $150^{\circ}\text{F}$  至  $220^{\circ}\text{F}$ )的性能(例如：抗拉剪切強度)。如表 1 中所列，增韌劑的數量一般是約佔本發明接合劑配方之 1-20 重量百分比。

#### D. 撞擊改質劑

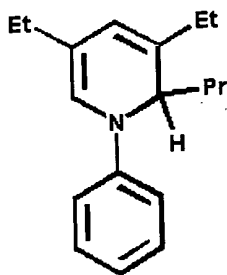
含有撞擊改質劑的接合劑配方其性質較適合許多接合劑的用途。例如，撞擊改質劑對於經固化的接合劑的效應類似於增韌劑，其可使此經固化的接合劑脆度降低並耐撞擊強度提高。此撞擊改質劑並使未經固化的接合劑具有不下垂性和觸變性、及止滑功能。如文中所述，撞擊改質劑一般包括接枝共聚物，其為具有橡膠型核心、硬質殼、且能在(甲)丙烯酸酯及/或丙烯酸酯單體中膨脹但不會溶解於其中的核殼型共聚物。核殼型共聚物的實施例係指將一硬殼單體，例如苯乙烯、丙烯腈、或甲基丙烯酸甲酯，接枝到一橡膠型核心，其由丁二烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、異戊二烯等之類形成的聚合物。核殼型聚合物其中一類型為(甲)丙烯酸酯丁二烯苯乙烯(MBS)共聚物，其係由

96年4月30日修(更)正替換頁

甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯或一聚丁二烯共聚物橡膠存在下聚合而成。市售 MBS 共聚物的實施例有由 Rohm and Haas Company(Philadelphia, Pennsylvania)生產製造的 PARALOID® BTA-753 及由 Kaneka Texas Company(Houston, Texas)生產製造的 KANE ACE B-564。如表 1 所列，撞擊改質劑(核殼型共聚物)之數量一般約佔本發明接合劑配方之 10-30 重量百分比。

#### E. 還原劑

一般而言，本發明接合劑中使用的還原劑可與氯磺化聚合物上之磺醯氨基反應或作用。如表 1 顯示，本發明接合劑配方中所使用的還原劑數量一般約佔 0.5-4 重量百分比。市售還原劑之實施例為 REILLY PDHP™，由 Reilly Industries, Inc.(Indianapolis, Indiana)生產製造。還原劑 REILLY PDHP™ 是一種混合物，一般認為其活性成份是正-苯基-2-丙基-3,5-二乙基-1,2-二氫吡啶，化學式為  $C_{15}H_{25}N$  且其結構式如下：



#### F. 水份

水份可添加在配方中以延長其尖峰放熱時間並降低其最高放熱溫度。接合劑配方雖可從原料及/或在其生產製程間接取得少量水份，亦可直接在該接合劑配方中另外添

96年4月29日修(更)正替換頁

加高達 4 重量百分比的水份以調節其固化型態。在下述實施例 3 中，其在該配方中另外添加 1 重量百分比的水而使尖峰放熱時間由 98 分鐘延長到 180 分鐘。

#### G. 抑制劑/遲縮劑 (retardants)

抑制劑/遲縮劑一般係用以防止提早固化，並能協助其氧化還原系統提供較適合而一致的固化型態，以便有一致的可操作時間。丙烯酸酯及/或(甲)丙烯酸酯系統的實施例可包括丁基化羥甲苯(BHT, 2,6-二-第三丁基-對-甲苯酚)與醌的組合，其通常適用於一些塗置時間中等及較長的接合劑。抑制劑/遲縮劑系統的實施例之一為丁基化羥甲苯(BHT)和對苯二酚(HQ)之組合。對苯二酚亦稱為對二羥基苯(para-dihydroxybenene)。如表 1 中所列，抑制劑/遲縮劑一般佔本發明接合劑配方約 0.01-2 重量百分比。

#### H. 固化型態調節劑

固化型態調節劑在此專指一些可調節接合劑之固化型態的化學物質，但其並不包括列在表 1 中可能顯著影響固化型態的其它成份，例如抑制劑/遲縮劑、螯合劑、氧化還原系統之成份、水份等之類。少量的固化型態調節劑(例如：佔接合劑 0.1 至 0.8 重量百分比)有利於使丙烯酸酯/(甲)丙烯酸酯接合劑的固化型態(由氯磺化聚合物，例如氯磺化聚乙烯或 HYPALON<sup>®</sup> 聚合物，在室外溫室下引發)在接合劑的上架期間更加一致。此種典型的固化型態調節劑可包括環狀雜原子銻酸鹽和環狀雜原子鈦酸鹽。一市售實施例係由 Kenrich Petrochemicals, Inc. (Bayonne, New Jersey) 生

96年4月30日修(更)正替換頁

產製造的 KZ TPP(環[二新戊基(二丙烯基)]焦磷酸基二新戊基(二丙烯基)鎳酸)。在下述之實施例 2 中，接合劑配方中添加了固化型態調節劑，其尖峰放熱時間上的偏差小於 10 分鐘。

#### I. 螯合劑

本發明接合劑配方，例如塗置時間中等和較長的接合劑，可使用一般功能的螯合劑(例如：低於 0.2 重量百分比)以減少固化型態的變異。螯合劑對於減少由接合劑原料中的殘留金屬、以及在生產製造、儲放接合劑的過程中所導致的金屬污染等之類而引起的變異特別有效。螯合劑尚可使接合劑成品免於因接觸到裸露的金屬而提前固化，例如與接合劑分裝設備中的裸露金屬之類接觸。此外，水份亦可作為螯合劑的溶劑。在下述實施例 4 中，添加螯合劑(EDTA Na<sub>4</sub> 於水和乙二醇中)，能將到達最高放熱溫度的時間自 64 分鐘延長到 108 分鐘。

#### J. 羧酸

視需要，接合劑配方可選用一種或多種有機酸，例如羧酸，以強化接合劑對多個基材或組件的黏性。典型的羧酸包括(甲)丙烯酸、順丁烯二酸、丙烯酸、巴豆酸(crotonic acid)、反丁烯二酸、丙二酸等之類。其它種有機酸或羧酸的實施例有乙炔二羧酸、二溴基順丁烯二酸基檸檬酸、甲基延胡索酸(mesaconic acid)及草酸。藉由在本發明丙烯酸酯及/或(甲)丙烯酸酯性接合劑之組合中添加一種或多種羧酸(尤其是強有機羧酸)，可改善該接合劑組成對其後被

96年4月30日修(更)正替換頁

接著之結構組件和部件的接合性。一般相信添加羧酸能促進其對耐溶劑及/或耐熱性塑膠、熱固性、熱塑性塑膠、樹脂/玻璃組合、樹脂、強化纖維組合、金屬等之黏性，此係因為有分子層次的作用力所致，例如：經由氫鍵之類。典型地，本發明之配方包含低於 10 重量百分比之羧酸。研究結果已發現在包含這些酸的組成中添加水份能提高其效能，其似乎是經由部份或提高的溶解度，此點被視為有助於其分解。這些接合劑效應可藉由在接著步驟期間或之後(或兩者兼具)進行熱處理而進一步地強化。

#### K. 二級引發劑

如上述，本發明接合劑配方之一級引發劑為氯磺化聚合物，例如氯磺化聚乙烯(例如：Du Pont 所出售的 HYPALON<sup>®</sup> 聚合物)。不過，亦可使用二級引發劑作為輔助性引發劑。一級和二級引發劑兩者均可與對應的還原劑作用，且在丙烯酸酯和(甲)丙烯酸酯單體之自由基聚合反應中分解成引發型自由基。二級引發劑可包括一些在室溫下於本單體中能實質穩定的過氧化物(例如：異丙苯基過氧化氫、第三丁基過氧化物等)。此外，二級引發劑一般低於本發明接合劑配方之 3 重量百分比。

#### L. 其它的高分子量單體

如表 1 中顯示，其它高分子量單體亦可使用，典型地低於 8 重量百分比之本發明接合劑配方，以降低其最高放熱溫度(即減少單體沸騰)、減少收縮、等之類。典型地，這些其它的高分子量單體為較長鏈的單官能基分子。一實

86年4月3日修(更)正替換頁

施例為聚乙二醇基(甲)丙烯酸酯。一市售實施例為產品 CD550，其為甲氧基聚乙二醇基(350)單(甲)丙烯酸酯(由 Sartomer Company, Inc. 生產)。

#### M. 蠟

本發明亦可使用熔點在約(例如)110-170°F 的蠟，以減少單體在施用過程中從接合劑表面蒸發。其中一種為石油煙蠟(petroleum hydrocarbon waxes)。此種石油煙蠟的市售實施例為 Boler 1977，由 IGI Inc.(Buena, New Jersey)生產製造。大致上，僅約 0.5 至 4 重量百分比之本發明接合劑配方為蠟。

#### N. 加速劑(accelerators)

可使用具催化效果量之加速劑(例如：低於 0.0005 重量百分比)於配方中以使接合劑加速固化(例如：90 秒可操作時間)。這些加速劑或促進劑主要是有機過渡金屬化合物，例如乙醯基丙酮酸銅、乙醯基丙酮酸鈆等。一般而言，加速劑或促進劑可為過渡金屬有機鹽，例如鈷、鎳、錳、或鐵的環烷酸鹽、辛酸銅、乙醯基丙酮酸銅、己酸鐵、丙酸鐵等之類。

### III. 接合劑的製備與施用

首先，先製備一經氯磺化聚合物引發的(甲)丙烯酸酯/丙烯酸酯接合劑之兩劑(份劑 A 和份劑 B)。在某些實施例中，份劑 A 可包括氯磺化聚合物、羧酸、及二級引發劑，而份劑 B 則可含還原劑、固化型態調節劑、及加速劑。某些成份，例如撞擊改質劑、及(甲)丙烯酸酯及/或丙烯酸酯

96年4月3日修(更)正替換頁

單體，可依比例分配到份劑 A 和份劑 B 以便使份劑 A 和 B 的黏度相當。如先前已顯示，份劑 A 和份劑 B 之體積比變化很大，例如，介於 10:1 至 1:2。在部份實施例中，份劑 A 和份劑 B 之體積比為 1:1。

值得一提的是，在製造份劑 A 和份劑 B 時添加的順序亦會造成極大的不同。此外，份劑 A 和份劑 B 的市售製劑亦可能涉及製成庫存液或預拌溶液、在中間及最終步驟將該接合劑配方冷卻、將該接合劑份劑收真空抽氣、等之類。一般習於此技藝之人士均了解，製造份劑 A 和份劑 B 所使用之設備包括多個容器、多個管道、多個閥、多個運輸泵、多個真空泵、多個攪拌器(例如：高速振盪器或分散器)等之類。份劑 A 和份劑 B 配方可以不同型態的容器，小至如卡匣式或大至 55 加侖裝之類，分送給一般使用者。

製備完該接合劑之份劑 A 和 B 之後，此兩劑可由接合劑製造廠商、配售商、一般使用者等以庫存品儲放。另一方面，份劑 A 和 B 可在運送後(中途未經儲放)立即使用或施用以接著物件。不過，通常製造商或使用者在將此兩劑組合並施用之前會僅先儲放份劑 A 和份劑 B。因此，如先前已討論，在份劑 A 和份劑 B 的上架期間有具有一致的固化型態較佳。再一次，通常使用者會希望能預先知道其固化型態(例如：最高放熱溫度和時間)的模式以便適當的設計接合劑，以及該建造/接著的結構組件、零件、部件等之類。因此，接合劑中係添加成份例如固化型態調節劑，以提供一種更一致的因化型態。在某些實施例中，在接合劑

96年4月7日修(更)正替換頁

的上架期間其尖峰放熱時間的誤差低於 10 分鐘。在下述實施例中，其一或多固化型態調節劑係添加在份劑 B 中。但是，在其它範例和實施例中，固化型態調節劑則可能添加在份劑 A 中。

施用接合劑時，份劑 A 和份劑 B 係組合或混合在一起，(例如：經由靜電拌和器)。組合後的份劑 A 和份劑 B 再施用於第一組件及/或第二組件。經過此種施用接合劑過程後，該第一組件和該第二組件經由所施用的接合劑可彼此黏合。最後，待接合劑固化，一般係在室外或室溫溫度下。

#### IV. 實施例

本發明技藝的觀點和實施例將參照下列實施例說明。這些實施例僅用於示範目的而非限制本技藝之範圍。

96年4月30日修(復)正替換頁

實施例 1. 以 Kraton® D1116 作為極低  $T_g$  增韌劑：

表 2. Kraton® D1116 在低溫下之性能

主要成份	重量百分比			
	份劑 A		份劑 B	
	Ex. 1-1	Ex. 1-2	Ex. 1-3	Ex. 1-4
(甲)丙烯酸甲酯	26.3	22.3	58.66	58.66
SR 313B	--	--	4.00	4.00
HYPALON® 30	9.75	9.75	--	--
(甲)丙烯酸	5.25	5.25	--	--
氣平橡膠 AD10 預混物 <sup>a</sup>	42.90	42.90	--	--
<b>Kraton® D1116</b>	--	<b>4.00</b>	--	<b>4.00</b>
PARALOID® BTA 753	12.80	12.80	23.00	23.00
IGI 石蠟 1230	1.00	1.00	--	--
Boler 1977 蠟	--	--	1.00	1.00
REILLY PDHP™	--	--	12.00	12.00
BHT	0.90	0.90	--	--
Ken-React® KZ TPP	--	--	0.30	0.30
5% EDTA Na <sub>4</sub> 預混物 <sup>b</sup>	0.40	0.40	0.40	0.40
異丙苯基過氧化氫	0.70	0.70	--	--
	<u>Ex.1-1/Ex.1-3</u>	<u>Ex.1-2/Ex.1-3</u>	<u>Ex.1-2/Ex.1-4</u>	
在 -40°F 下之跌落測試 <sup>c</sup> , 撞擊次數	<2	2	3-4	
跌落測試失敗模式	接著線	基材	基材	
鑿裂性測試 <sup>d</sup> -40°F, inch	> 12	3 - 4	2 - 2.5	
抗拉剪切強度				
220°F, psi <sup>e</sup>	723	689	728	
失敗模式	CF	CF	CF	
180°F, psi <sup>e</sup>	1090	851	854	
失敗模式	基材	40CF60AF	60CF40AF	

a. 該預混物包含 15.35 重量百分比之氣平橡膠 AD10、0.02% 1,4-NQ 及 84.63% 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)。

96年4月7日修(便)正替換頁

- b. 5 重量百分比 EDTA Na<sub>4</sub> 於 47.5% 水及 47.5% 乙二醇中。
- c. 該跌落測試係由 Thomas Built Buses of High Point 研發出 (North Carolina)。其係使用 85 lb. Drop Impact Panel Tester。
- d. 該鑿劈裂性測試由 Thomas Built Buses of High Point 研發出作為其跌落測試的其中一部份。兩平板之間未斷裂的接著線係供鑿劈裂性測試使用。其測試結果(以 inch 為單位)為沿著兩平板之斷裂接著線的長度。
- e. 樣品在室溫下固化約 16 小時後、再於 240°F 下固化 30 分鐘，其後在 RT 下調理的 4 小時。其基材為經 Thomas Built Buses 的環氧底漆塗佈的鐵。多個樣品係在指定溫度下拉 30 分鐘。CF: 凝聚失敗；AF: 黏著失敗；40CF60AF: 40% CF 及 60% AF。

在實施例 1 中，份劑 A 對份劑 B 之體積拌和比例為 10:1。表 2 中的結果顯示，Kraton<sup>®</sup>D1116 能改善經固化的接合劑在 -40°F 下的耐撞擊強度，而經固化的接合劑則仍保有在 220°F 下的抗拉剪切強度。其耐撞擊強度提高可從其在跌落測試失敗之前歷經的撞擊次數有所增加而顯示。

96年4月30日修(更)止替換頁

實施例 2. Ken-React® KZ TPP 對固化型態的效應

表 3. Ken-React® KZ TPP 對尖峰放熱時間的效應

主要成分	重量百分比		
	份劑 A	份劑 B	
	Ex. 2-1	Ex. 2-2	Ex. 2-3
(甲)丙烯酸甲酯	52.00	58.66	58.26
SR 313B	4.00	6.00	6.00
HYPALON 30	16.00	--	--
(甲)丙烯酸	5.00	--	--
Kraton® D1116	3.00	3.00	3.00
PARALOID® BTA 753	12.00	21.00	21.00
IGI 石蠟 1230	1.00	--	--
Boler 1977 蠟	--	1.00	1.00
REILLY PDHP™	--	3.00	3.00
BHT	0.50	0.50	0.50
HQ	0.04	0.04	0.04
<b>Ken-React® KZ TPP</b>	--	<b>0.40</b>	--
5% EDTA Na <sub>4</sub> 預混物	0.40	0.40	0.40
異丙苯基過氧化氫	1.50	--	--
CD550	--	6.00	6.00
PVA B-15 <sup>a</sup>	4.56	--	--

在室溫(RT)下 10 克(g)的放熱值

拌和之前的時間	放熱時間/溫度	
	Ex. 2-1/Ex. 2-2	Ex.2-1/Ex. 2-3
	分鐘/°F	分鐘/°F
初始值	83/247	54/249
1 個月	82/235	76/229
2 個月	79/246	79/243
3 個月	80/242	84/231
4 個月	78/245	85/244

- a. PVA B-15 是一種聚醋酸乙烯均聚合物，由 McGean-Rohco, Inc.(Cleveland, Ohio)生產製造，且作為收縮控制劑。

在實施例 2 中，份劑 A 對份劑 B 之體積拌和比例為

96年4月30日修(動)正替換頁

1:1 Ken-React® KZ TPP 不僅影響了初始的固化型態(可由接合劑溫度對時間的放熱圖顯示),也對上架期間固化型態的穩定性有影響。此實施例中,在添加環狀雜原子鋁酸鹽之下,在四個月內,其達到尖峰放熱時間所需的時間與初始尖峰放熱時間之誤差在 1 至 5 分鐘。相反地,在未添加環狀雜原子鋁酸鹽之下,同樣在四個月內,其尖峰放熱時間與初始尖峰放熱時間的之誤差高達 30 分鐘。此外,在未添加環狀雜原子鋁酸鹽之下,該尖峰放熱時間(亦可能使固定時間)在四個月內較緩慢。

96年4月20日修(更)正替換頁

## 實施例 3. 水份對固化型態的效應

表 4. 水份對初始放熱時間和溫度的效應

主要成份	重量百分比			
	份劑 A		份劑 B	
	Ex. 3-1	Ex. 3-2	Ex. 3-3	Ex. 3-4
(甲)丙烯酸甲酯	52.00	51.00	58.66	57.66
SR 313B	4.00	4.00	6.00	6.00
HYPALON 30	16.00	16.00	--	--
(甲)丙烯酸	5.00	5.00	--	--
Kraton® D1116	3.00	3.00	3.00	3.00
PARALOID® BTA 753	12.00	12.00	21.00	21.00
IGI 石蠟 1230	1.00	1.00	--	--
Boler 1977 蠟	--	--	1.00	1.00
REILLY PDHP™	--	--	3.00	3.00
BHT	0.50	0.50	0.50	0.50
HQ	0.04	0.04	0.04	0.04
Ken-React® KZ TPP	--	--	0.40	0.40
5% EDTA Na <sub>4</sub> 於 H <sub>2</sub> O 中	0.40	0.40	0.40	0.40
水份	--	<b>1.00</b>	--	<b>1.00</b>
Cumene hydroperoxide	1.50	1.50	--	--
CD550	--	--	6.00	6.00
PVA B-15	4.56	4.56	--	--

	Ex. 3-1/Ex. 3-3	Ex.3-2/Ex.3-4
在室溫(RT)下 10 克(g)的放熱,分鐘/°F	98/241	180/199

在實施例 3 中，份劑 A 對份劑 B 之體積拌和比例為 1:1。如表 4 所列，額外添加 1% 的水份幾乎使尖峰放熱時間(亦可能使可操作時間)加倍，但同時也使最高放熱溫度降低了達 42°F。其尖峰放熱時間則從 98 分鐘延長到 180 分鐘。

96年4月30日修(更)正替換頁

實施例 4. EDTA Na<sub>4</sub> 對固化型態的效應：表 5. 內含及不含 EDTA Na<sub>4</sub> 預混物的配方及其放熱值

主要成份	重量百分比			
	份劑 A		份劑 B	
	Ex. 4-1	Ex. 4-2	Ex. 4-3	Ex. 4-4
(甲)丙烯酸甲酯	51.94	52.04	59.10	58.70
SR 313B	4.00	4.00	6.00	6.00
HYPALON 30	16.00	16.00	--	--
(甲)丙烯酸	5.00	5.00	--	--
Kraton <sup>®</sup> D1116	3.00	3.00	3.00	3.00
PARALOID <sup>®</sup> BTA 753	12.00	12.00	21.00	21.00
IGI 石蠟 1230	1.00	1.00	--	--
Boler 1977 蠟	--	--	1.00	1.00
REILLY PDHP <sup>™</sup>	--	--	3.00	3.00
BHT	1.00	1.00	1.00	1.00
Ken-React <sup>®</sup> KZ TPP	--	--	0.40	0.40
<b>5% EDTA Na<sub>4</sub> 預混物</b>	--	<b>0.40</b>	--	<b>0.40</b>
Cumene hydroperoxide	1.50	1.50	--	--
CD550	--	--	6.00	6.00
PVA B-15	4.56	4.56	--	--
在室溫(RT)下 10 克(g) 的放熱,分鐘/°F	<u>Ex. 4-1/Ex. 4-3</u>		<u>Ex. 4-2/Ex. 4-4</u>	
初始的	<u>64/257</u>		<u>108/236</u>	

份劑 A 對份劑 B 之體積拌和比例為 1:1。表 5 顯示在添加 0.40% 之 5% EDTA Na<sub>4</sub> 預混物後會使固化過程從初始的尖峰放熱時間 64 分鐘(未含 EDTA Na<sub>4</sub> 預混物)顯著地減緩到 108 分鐘(含 EDTA Na<sub>4</sub> 預混物)。

本發明可能有各種修飾及變化型式，在本說明文中透

96年4月7日修(更)正替換頁

過多個實施例展示各種特定的案例並予以詳加說明。不過，本發明之意圖並不限於已揭示的特定型示。而是，本發明係涵蓋了所有符合由下述申請專利範圍界定的本發明原則及範圍的各種修飾、相當案例、及變通案例。

96年4月30日 修正  
補充

## 五、中文發明摘要：

一種接合劑配方，其包括丙烯酸酯單體及/或(甲)丙烯酸酯單體、氯磺化聚合樹脂和還原劑。此接合劑尚包括一環狀雜原子鋯酸鹽或一環狀雜原子鈦酸鹽作為固化型態調節劑。此外，該接合劑並包括增韌劑共聚物，其  $T_g$  極低，可提高經固化的接合劑於低溫下之耐撞擊強度。

## 六、英文發明摘要：

An adhesive formulation including an acrylate monomer and/or a methacrylate monomer, a chlorosulfonated polymer resin, and a reducing agent. The adhesive also includes a cycloheteroatom zirconate or a cycloheteroatom titanate, which is utilized as a cure profile regulator. Further, the adhesive includes toughening-agent copolymers having a very low  $T_g$  to increase impact strength of the cured adhesives at low temperatures.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種接合劑配方，其包含：
  - 一丙烯酸酯單體或(甲)丙烯酸酯單體、或其之組合；
  - 一氯磺化聚合樹脂；以及
  - 一固化型態調節劑，其包含環狀雜原子鋳酸鹽(cycloheteroatom zirconate)或環狀雜原子鈦酸鹽(cycloheteroatom titanate)、或其之組合。
2. 如申請專利範圍第1項所述之接合劑配方，其包含一還原劑，用以還原氯磺化聚合樹脂之磺醯氯基。
3. 如申請專利範圍第1項所述之接合劑配方，其中該固化型態調節劑包含環[二新戊基(二丙烯基)]焦磷酸基二新戊基(二丙烯基)鋳酸(cyclo[dineopentyl(dially)]pyrophosphatodineopentyl(dially)zirconate)。
4. 如申請專利範圍第1項所述之接合劑配方，其中該氯磺化聚合樹脂包含氯磺化聚乙烯。
5. 如申請專利範圍第1項所述之接合劑配方，其包含水、螯合劑、增韌劑、撞擊改質劑、或抑制劑/遲縮劑、或其之任意組合。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之接合劑配方，其中該接合劑包含溶於水之仲乙二胺四乙酸四鈉鹽和乙二醇所形成的預混物。

7. 如申請專利範圍第 5 項所述之接合劑配方，其中該增韌劑包含聚氯丁二烯 (polychloroprene)、丁二烯與苯乙烯之共聚物、或丁二烯與異戊二烯之共聚物、或其之任意組合。

8. 如申請專利範圍第 5 項所述之接合劑配方，其中該增韌劑包含一共聚物，其之至少一區域的玻璃相轉換溫度低於  $-50^{\circ}\text{C}$ 。

9. 如申請專利範圍第 5 項所述之接合劑配方，其中該撞擊改質劑包含(甲)丙烯酸酯丁二烯苯乙烯 (MBS) 共聚物。

10. 如申請專利範圍第 5 項所述之接合劑配方，其中該抑制劑 / 遲縮劑包含丁基化羥甲苯 (butylated hydroxytoluene, BHT)。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之接合劑配方，其中該抑制劑 / 遲縮劑包含對苯二酚 (hydroquinone, HQ)。

101年3月2日修(更)正替換頁

12. 一種接合劑配方，包含：

一丙烯酸酯單體或(甲)丙烯酸酯單體、或其之組合；

一氯磺化聚合物；

一還原劑，用以還原氯磺化聚合物之磺醯氯基；且

其中該接合劑配方之尖峰放熱時間之變化在該接合劑配方之上架期間內係少於 10 分鐘。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之接合劑配方，其中該氯磺化聚合物包含氯磺化聚乙烯。

14. 一種接合劑配方，包含：

一丙烯酸酯單體或(甲)丙烯酸酯單體、或其組合；

一氯磺化聚乙烯；

一還原劑，用以還原氯磺化聚乙烯之磺醯氯基；及

一增韌劑共聚物，其實質上可溶於該丙烯酸酯單體或該(甲)丙烯酸酯單體中，其中該增韌劑共聚物中至少一區域之玻璃相轉換溫度係低於  $-50^{\circ}\text{C}$ 。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述之接合劑配方，其中該增韌劑共聚物包含苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)共聚物。

16. 如申請專利範圍第 14 項所述之接合劑配方，其中該增韌劑共聚物包含一自由基型式的聚合物。

1997年3月22日修(更)正替換頁

17. 一種接合劑配方，其包含：

一第一份劑及一第二份劑，兩者係彼此獨立，其中：

該第一份劑包含一丙烯酸酯單體或一(甲)丙烯酸酯單體、或其之組合，及一氯磺化聚合物；及

該第二份劑包含一還原劑及一固化型態調節劑，其中該固化型態調節劑包含一環狀雜原子鋳酸鹽或一環狀雜原子鈦酸鹽、或其之組合。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之接合劑配方，其中該第一份劑包含一羧酸、或一種二級引發劑(a secondary initiator)、或其之組合。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述之接合劑配方，其中該二級引發劑包含一種過氧化物。

20. 如申請專利範圍第 17 項所述之接合劑配方，其中該第二份劑包含一種加速劑。

21. 如申請專利範圍第 20 項所述之接合劑配方，其中該加速劑包含一種有機過渡金屬化合物。

22. 如申請專利範圍第 17 項所述之接合劑配方，其中該第二份劑包含該丙烯酸酯單體或該(甲)丙烯酸酯單體、或其之組合，其中該單體係依比例分配在該第一份劑和該第

14年3月2日修(更)正替換頁

二份劑間，以便調整該第一份劑的一第一黏度及該第二份劑的一第二黏度。

23. 如申請專利範圍第 17 項所述之接合劑配方，其中該第一份劑與第二份劑的體積比介於 10:1 至 1:2 間。

24. 如申請專利範圍第 17 項所述之接合劑配方，其中該氯磺化聚合物包含氯磺化聚乙烯。

25. 一種生產製造一接合劑的方法，包含：

製備一第一份劑，其包含丙烯酸酯單體或(甲)丙烯酸酯單體、或其之組合，及氯磺化聚合物；及

製備一第二份劑，其與該第一份劑是彼此獨立，第二份劑包含一還原劑及一固化型態調節劑，其中該固化型態調節劑包含一環狀雜原子鋳酸鹽或一環狀雜原子鈦酸鹽、或其之組合。

26. 如申請專利範圍第 25 項所述之方法，其中該氯磺化聚合物包含氯磺化聚乙烯。

27. 如申請專利範圍第 25 項所述之方法，其中該第一份劑與該第二份劑之體積比係介於 10:1 至 1:2 間。

28. 一種施用一接合劑的方法，包含：

1994年3月22日修(變)正替換頁

將該接合劑的一第一份劑與該接合劑的一第二份劑混和，其中：

該第一份劑包含一丙烯酸酯單體或一(甲)丙烯酸酯單體、或其之組合，及氯磺化聚合樹脂；且

該第二份劑包含一還原劑及一固化型態調節劑，該固化型態調節劑包含一環狀雜原子銻酸鹽或一環狀雜原子鈦酸鹽、或其之組合；

將該第一份劑與第二份劑之混合物施用在第一基材；及

將該第一基材與一第二基材接合。

29. 如申請專利範圍第 28 項所述之方法，其中該第一份劑或第二份劑、或兩者，包含一增韌劑共聚物其可溶於該丙烯酸酯單體或該(甲)丙烯酸酯單體中，其中該增韌劑共聚物至少一區域之玻璃相轉換溫度係低於  $-50^{\circ}\text{C}$ 。

30. 一種可接合兩個物件的方法，包含：

提供一第一物件和一第二物件；

將一接合劑施用於該第一物件上，其中該接合劑係藉由使該接合劑的一第一份劑和該接合劑的一第二份劑組合而形成，其中：

該第一份劑包含一丙烯酸酯單體或一(甲)丙烯酸酯單體、或其之組合，及氯磺化聚合樹脂；及

該第二份劑包含一還原劑及一固化型態調節

91年3月2日修(更)正替換頁

劑，其中該固化型態調節劑包含一環狀雜原子鋳酸鹽或一環狀雜原子鈦酸鹽、或其組合；及

使該第一物件和該第二物件經由接合劑黏著。

31. 一種產品，包含：

多個以接合劑接合的組件，該接合劑包含下列配方：

一丙烯酸酯單體或一(甲)丙烯酸酯單體、或其之組

合；

一氯磺化聚合樹脂；及

一固化型態調節劑，其包含一環狀雜原子鋳酸鹽或一環狀雜原子鈦酸鹽、或其之組合。

32. 如申請專利範圍第 31 項所述之產品，其中該產品包含一交通工具(vehicle)。

33. 一種產品，包含：

多個以接合劑接合的組件，該接合劑包含下列多個構成：

一丙烯酸酯單體或一(甲)丙烯酸酯單體、或其之組

合；

一氯磺化聚合樹脂；及

一共聚物，該共聚物之至少一區域的玻璃相轉換溫度係低於  $-50^{\circ}\text{C}$ 。

96年4月30日修(更)正替換頁

七、指定代表圖：

- (一)、本案指定代表圖為：第圖。
- (二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無