



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I711680 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：105120025

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl. : C09J4/04 (2006.01)

C09J201/10 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

(30)優先權：2015/07/03 日本

2015-134101

(71)申請人：日商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：

TW 201510139A

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 65 頁

(54)名稱

黏著劑組成物

(57)摘要

提供具有柔韌性、同時呈現優良黏著持久性的黏著劑組成物。含有(a)2-氰基丙烯酸酯、和(b)具有水解性(hydrolyzability)矽烷基(silyl)的聚合物、和(c)彈性塑料(elastomer)、和(d)酸催化劑、和(e)特定之鎘鹽的黏著劑組成物；前述(b)、(c)、(d)和(e)成分的含量，將前述(a)成分當作 100 質量部分的情形時，分別是 5~200 質量部分、5~50 質量部分、0.0005~0.5 質量部分、及 0.001~5 質量部分的黏著劑組成物。

特徵化學式：



I711680

發明摘要

※ 申請案號：105120025

※ 申請日：105/6/24

※IPC 分類：

【發明名稱】（中文/英文）

黏 著 劑 組 成 物

【中文】

【課題】提供具有柔韌性、同時呈現優良黏著持久性的黏著劑組成物。

【解決課題的方法】含有(a)2- 氰基丙烯酸酯、和(b)具有水解性（hydrolyzability）矽烷基（silyl）的聚合物、和(c)彈性塑料（elastomer）、和(d)酸催化劑、和(e)特定之鎢鹽的黏著劑組成物；前述(b)、(c)、(d)和(e)成分的含量，將前述(a)成分當作100質量部分的情形時，分別是5～200質量部分、5～50質量部分、0.0005～0.5質量部分、及0.001～5質量部分的黏著劑組成物。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）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】：



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】

【 0 0 0 1 】

本發明係有關於黏著劑組成物 (Adhesive composition)；更詳細地說，本發明係有關於含有2-氰基丙烯酸酯 (2-cyanoacrylate ester) 的黏著劑組成物，具有柔韌性 (pliability)，同時呈現優良黏著持久性 (adhesive durability) 的黏著劑組成物。

【先前技術】

【 0 0 0 2 】

含有 2-氰基丙烯酸酯 (2-cyanoacrylate ester) 的黏著劑組成物 (adhesive compopsition)，由於主成分 2-氰基丙烯酸酯具有的獨特陰離子聚合性 (anionic polymerization)，藉著附在被黏物體表面的些許水分等的微弱陰離子就可起始聚合，在很短時間內可以牢固黏合各種材料；因此，作為所謂的瞬間黏著劑，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 (shearing adhesive strength) 的反面，就是剝離黏接

強度（peeling adhesive strength）和撞擊黏接強度（impact adhesive strength）很低，特別是在異類被黏物之間具有低劣的耐冷熱循環性（thermal cycle resistance）的問題。又，使用此黏著劑組成物黏合有柔韌性被黏物的情形時，也產生會損害該被黏物具有的柔韌性的問題。

一直以來，為了改善這種問題，調配加入各種塑化劑（plasticizer）和彈性塑料（elastomer）等的改善性質方法一直有人提出來《例如，專利文獻 1、2 和 3》；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 4》。更進一步，使用 2-氰基丙烯酸酯和常溫濕氣硬化型黏著劑（room temperature moisture curing type adhesive）的兩種黏著劑，在短時間達到臨時固定（temporal tacking），同時，經過一定時間後，就可以得到充分的黏合強度的黏著方法也被揭示出來《例如，專利文獻 5》。

另一方面，為了改善該黏著劑的耐水性（water resistance），在 2-氰基丙烯酸酯中調配單矽烷（monosilane）化合物或二矽烷（disilane）化合物，這樣的作法已有人揭示《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 2-34678 號公報

【專利文獻 2】特開平 6-145605 號公報

【專利文獻 3】特開平 6-57214 號公報

【專利文獻 4】特開平 6-240209 號公報

【專利文獻 5】特開昭 63-12677 號公報

【專利文獻 6】美國專利申請公開第 20130174981 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 所記載的改善性質方法中，雖然賦予柔韌性，但在不同種類的被黏物之間，卻有耐冷熱循環性不充分，還有塑化劑從硬化物滲出(bleed out)，黏著強度隨著時間而降低的問題。又，前述專利文獻 2~4 中所揭示的黏著劑組成物，雖然有提高黏著強度的情形，但卻有硬化物變硬，柔韌性變壞的問題。再者，專利文獻 5 中所揭示的黏合方法，因為使用二液型黏著劑，因此作業性不好，生產性也很低，還有，因為不是二液互相混合後塗覆，對於黏著劑硬化物全體，又有柔韌性不足的問題。另一方面，專利文獻 6 中揭示的黏著劑組成物中，雖然含有矽烷化合物，但由於該當矽烷化合物係低分子量化合物，無法得到應化物的柔韌性。

【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），具有柔韌性（pliability），同時呈現優良黏著持久性（adhesive durability）的黏著劑組成物，以此作為目的。

【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 2-氰基丙烯酸酯、具有水解性（hydrolyzability）矽烷基（silyl）的聚合物、彈性塑料（elastomer）、酸催化劑（acid catalyst）及特定的鎘鹽（onium salt）的黏著劑組成物，併具柔韌性和黏著持久性，本發明就此完成。

【0007】

亦即，本發明，依據其一個面向，係含有(a)2-氰基丙烯酸酯、和(b)具有水解性（hydrolyzability）矽烷基（silyl）的聚合物、和(c)彈性塑料（elastomer）、和(d)酸催化劑、

和(e)含有下述化學式(1)所表之鎘鹽；前述(a)成分當作 100 質量部分的情形時，前述(b)成分的含量為 5～200 質量部分，前述(c)成分的含量為 5～50 質量部分，前述(d)成分的含量為 0.0005～0.5 質量部分，前述(e)成分的含量為 0.001～5 質量部分，提供以此為特徵的黏著劑。



《化學式(1)中， C^+ 係鎘鹽陽離子（onium cation）； A^- 係雙(氟磺醯)亞胺陰離子（bis(fluorosulfonyl)imide anion）》。

依據本發明的理想態樣，前述(b)具有水解性矽烷基（silyl）的聚合物，係選自氧化烯（oxyalkylene）類聚合物、乙烯基（vinyl）類聚合物、聚酯（polyester）類聚合物、聚氨酯（polyurethane）類聚合物、和聚碳酸酯（polycarbonate）類聚合物所成群類中至少一種的聚合物。

依據本發明的另一的理想態樣，前述(b)具有水解性矽烷基（silyl）的聚合物的數目平均分子量（number average molecular weight）係 500～50000。

依據本發明的又另一的理想態樣，前述(c)彈性塑料（elastomer）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。

依據本發明的又另一的理想態樣，前述(c)彈性塑料（elastomer）

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)、在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所形成之單體物、及含有羧基 (carboxyl) 的單體物所作成的共聚物。

依據本發明的又另一的理想態樣，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 (acrylate ester) 和甲基丙烯酸酯 (methacrylate ester) 中的至少一者。

依據本發明的又另一的理想態樣，前述(d)酸催化劑係在 25°C 時的酸解離常數 (pKa; acid dissociation constant) 在 4 以下的酸。

依據本發明的又另一的理想態樣，前述(d)酸催化劑係選自磺酸 (sulfonic acid)、磷酸 (phosphoric acid)、磷酸單酯 (phosphoric mono)、磷酸二酯 (phosphoric diester)、亞磷酸 (phosphorous acid)、及亞磷酸酯 (phosphorous ester) 所成群類中至少一種的酸。

依據本發明的又另一的理想態樣，前述(e)鎗鹽陽離子係選自四級銨陽離子 (quaternary ammonium cation)、咪唑鎗陽離子 (imidazolium cation)、吡啶鎗陽離子 (pyridinium cation)、及三級硫鎗陽離子 (tertiary sulfonium cation) 所成群類中至少一種的鎗鹽陽離子。

【發明之成果】**【0008】**

本發明之黏著劑組成物，含有 2-氰基丙烯酸酯、具有水解性（hydrolyzability）矽烷基（silyl）的聚合物、彈性塑料（elastomer）、酸催化劑、和特定之鎘鹽，因此，硬化物具有柔韌性，同時，耐冷熱循環性和耐熱水性（resistance to hot water）等的黏著持久性也極優。

【實施方式】**【0009】**

以下，針對本發明之黏著劑組成物，加以詳細說明。

本發明之黏著劑組成物，係含有(a)2-氰基丙烯酸酯、(b)具有水解性矽烷基（silyl）的聚合物、(c)彈性塑料（elastomer）、(d)酸催化劑、和(e)含有特定量的下述化學式(1)所表之鎘鹽的黏著劑組成物。



《化學式(1)中， C^+ 係鎘鹽陽離子（onium cation）； A^- 係雙(氟磺醯)亞胺陰離子（bis(fluorosulfonyl)imide anion）》。

【0010】

作為前述『(a)2-氰基丙烯酸酯』《本說明書中，也可略稱為『(a)

成分』》，可以使用一般通用於此種黏著劑組成物中的 2-氰基丙烯酸酯，並無特別的限制。作為此種 2-氰基丙烯酸酯，可列舉使用的有：2-氰基丙烯酸甲酯、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。

這些化合物中，為了得到硬化性優良的黏著劑組成物，具有碳數 1～4 的烷基（alkyl）的 2-氰基丙烯酸烷酯（2-cyanoacrylate alkyl ester）是較為理想的。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。

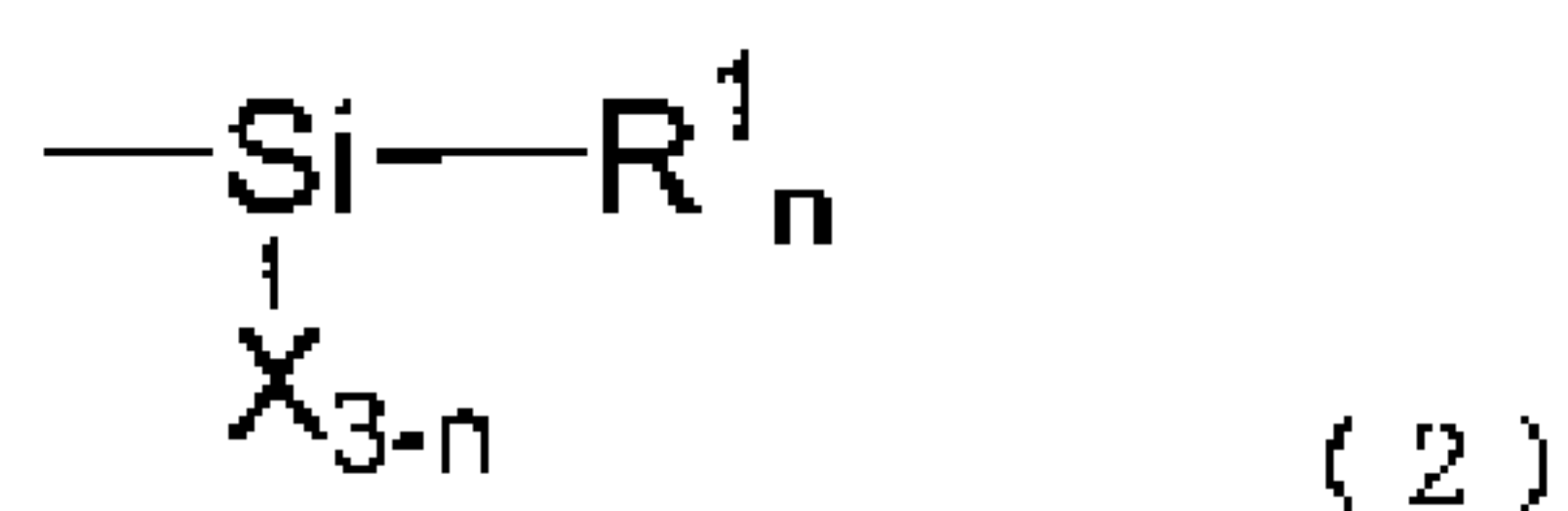
【 0 0 1 1 】

本發明之黏著劑組成物，含有『(b)具有水解性矽烷基（silyl）的聚合物』《本說明書中，也可略稱為『(b)成分』》。依據本發明，因為含有具有水解性矽烷基的聚合物，因此可以提高耐冷熱循環性和耐熱水性等的黏著持久性；又，因為含有該當聚合物，對於含有 2-氰基丙烯酸酯的黏著劑組成物，可以賦與柔韌性。

【0012】

前述(b)成分中所含有的水解性矽烷基，係具有矽原子、和與此矽原子鍵結的羥基（hydroxyl）及／或水解性功能基，藉著水解而形成矽氧烷鍵結（siloxane bond）的同時也形成交聯結構（cross linking structure），所得到的化學基。作為水解性矽烷基，並無特別的限制，下述化學式(2)所表之化學基是較合於理想的。

【0013】



《化學式(2)中，R¹各自獨立，係烴基（hydrocarbon group）；X各自獨立，係選自鹵素原子、氫原子、羥基、烷氧基（alkoxy）、醯氧基（acyloxyl）、羰游氧基配對（ketoxymate）、醯胺基（amide）、酸醯胺

基 (acid amide)、巯基 (mercapto group)、鏈烯氧基 (alkenyloxy) 和
氨氧基 (aminooxy) 之反應性基團 (reactive group); n 係 0、1 或 2。》

【0014】

前述化學式(2)中， R^1 較為理想的是碳數 1~20 的烷基 (alkyl)、
碳數 6~20 的芳基 (aryl group) 或碳數 7~20 的芳代脂烷基 (aralkyl)；
 $n=2$ 的時候，複數的 R^1 ，可以互相一致，也可以互相不同；又， $n=0$
或 1 的時候，複數的 X ，可以互相一致，也可以互相不同；前述化學
式(2)中的 X ，較為理想的是烷氧基 (alkoxy)。

【0015】

前述(b)成分的聚合物，一旦含有水解性矽烷基，則因為水解縮合
(hydrolysis condensation) 的結果，形成 $Si-O-Si$ 鍵結，可以形成具
有優良強度的薄膜等的硬化物。前述化學式(2)中的 X 是烷氧基時的
水解性矽烷基，係烷氧基矽烷基 (alkoxy silyl)，例如三甲氧基矽烷基
(trimethoxysilyl)、甲基二甲氧基矽烷基 (methyl dimethoxysilyl)、二
甲基甲氧基矽烷基、三乙氧基矽烷基 (triethoxysilyl)、甲基二乙氧基
矽烷基、甲基二個(2-甲氧基乙氧基)矽烷基 (methyl bis(2-methoxyethoxy)
silyl) 等可列舉使用；這些化合物中，從硬化速度和柔韌性的平衡來

看，三甲氧基矽烷基和甲基二甲氧基矽烷基是特別合於理想的。

【0 0 1 6】

前述(b)成分的一個分子中所含有的水解性矽烷基的數目的平均值，從黏著性和硬化物的柔韌性的觀點來看，較理想的是 1~4 個，更理想的是 1.5~3 個；水解性矽烷基的數目的平均值是 1~4 個的情形時，可以得到具備充分硬化性的黏著劑組成物，並且，也得到具備柔韌性的黏著劑組成物。

【0 0 1 7】

再者，(b)成分中所含有的水解性矽烷基的位置，並無特別的限制，可以放在聚合物的支鏈或末端。

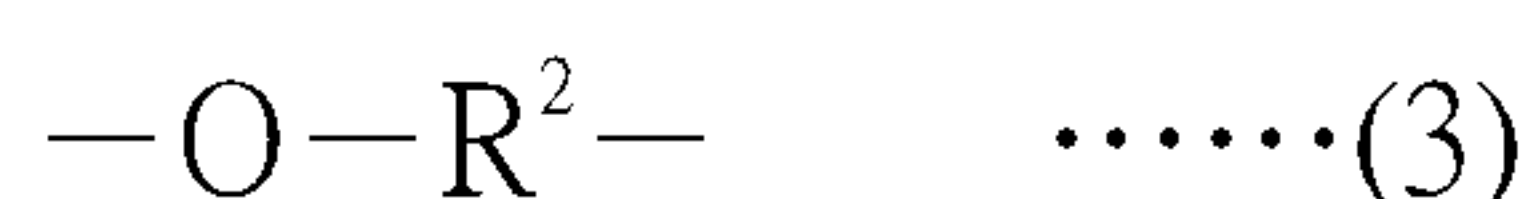
【0 0 1 8】

前述(b)具有水解性矽烷基（silyl）的聚合物，較理想的是選自氧化烯類（oxyalkylene）聚合物、乙烯類（vinyl）聚合物、聚酯類聚合物、聚氨酯類聚合物、和聚碳酸酯類聚合物所成群類中至少一者的聚合物；這些聚合物中，從黏著劑硬化物的柔韌性、以及與 2-氰基丙烯酸酯的混合穩定性之點來看，氧化烯類聚合物和乙烯類聚合物是更合

於理想的。又，前述聚合物，直鏈狀聚合物或分枝狀聚合物的任一者都可以，還有，這些組合起來使用也可以。

【0019】

前述氧化烯類（oxyalkylene）聚合物，只要是含有下述化學式(3)所表之重複單元（repeating units）之聚合物即可，並無特別的限制。



《化學式(3)中， R^2 係2價的烴基。》

【0020】

作為前述化學式(3)中 R^2 ，可列舉使用的有： $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等；這些 R^2 之中， $-CH(CH_3)-CH_2-$ 是較合於理想的。又，前述氧化烯類聚合物，可以含有單獨一種前述重複單元，也可以含有二種以上前述重複單元的組合。

【0021】

前述氧化烯類聚合物的製造方法，並沒有特別的限制，可列舉的有：藉由鹼催化劑如氫氧化鉀（KOH）的製造方法、藉由過渡金屬化

合物 (transition metal compound) 卟啉 (porphyrin) 絡合催化劑 (complex catalyst) 的製造方法、藉由複合金屬氰化物 (composite metal cyanide) 絡合催化劑的製造方法、使用磷腈類 (phosphazene) 的製造方法等。這些方法之中，藉由複合金屬氰化物絡合催化劑的製造方法，係高分子量，而且適合於得到分子量分布範圍狹窄的聚合物，使用這種聚合物，因為黏著劑組成物的黏度和硬化物的斷襲伸度 (break elongation) 的平衡極為優良而較合於理想。

【0022】

又，前述乙烯類聚合物，只要是具有自由基 (radical) 聚合性的乙烯類單體物聚合而成之化合物，並無特別限制。乙烯類單體物，可列舉使用的有：(偏)丙烯酸 ((meta)acrylic acid)、(偏)丙烯酸甲酯 (methyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸乙酯、(偏)丙烯酸正-丙酯、(偏)丙烯酸異丙酯、(偏)丙烯酸正-丁酯、(偏)丙烯酸異丁酯、(偏)丙烯酸特-丁酯、(偏)丙烯酸正-戊酯、(偏)丙烯酸正-己酯、(偏)丙烯酸環己酯、(偏)丙烯酸正-庚酯、(偏)丙烯酸正-辛酯、(偏)丙烯酸2-乙基己酯、(偏)丙烯酸壬酯 (nonyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸癸酯 (decyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸十二烷酯 (dodecyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸苯酯 (phenyl (meta)acrylate)、(偏)丙烯酸甲苯酯 (toluyl (meta)acrylate)

）、(偏)丙烯酸苄酯（benzyl (meta)acrylate）、(偏)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(偏)丙烯酸3-甲氧基丙酯、(偏)丙烯酸2-羥基乙酯（2-hydroxyethyl (meta)acrylate）、(偏)丙烯酸2-羥基丙酯、(偏)丙烯酸十八烷酯（stearyl (meta)acrylate）、(偏)丙烯酸的環氧乙烷加成物（ethylene oxide additive of (meta)acrylate）、(偏)丙烯酸三氟甲基甲酯（trifluoromethylmethyl (meta)acrylate）、(偏)丙烯酸2-三氟甲基乙酯、(偏)丙烯酸2-全氟乙基乙酯（2-perfluoroethylethyl (meta)acrylate）、(偏)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯（2-perfluoroethyl-2-perfluorobutylethyl (meta)acrylate）、(偏)丙烯酸2-全氟乙酯（2-perfluoroethyl (meta)acrylate）、(偏)丙烯酸全氟甲酯、(偏)丙烯酸二全氟甲基甲酯（diperfluoromethylmethyl (meta)acrylate）、(偏)丙烯酸2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(偏)丙烯酸2-全氟己基乙酯、(偏)丙烯酸2-全氟癸基乙酯、(偏)丙烯酸2-全氟十六烷基乙酯（2-perfluorohexadecylethyl (meta)acrylate）等的(偏)丙烯酸類單體物；乙烯（styrene）、乙烯基甲苯（vinyltoluene）、 α -甲基苯乙烯（ α -methyl styrene）、氯苯乙烯（chlorostyrene）、苯乙烯磺酸（styrene sulfonic acid）及其鹽類等的苯乙烯類單體物；全氟乙烯（perfluoroethylene）、全氟丙烯、氟化亞乙烯（vinylidene fluoride）等的含氟元素乙烯單體物；馬來酸酐（maleic anhydride）、馬來酸（maleic acid）、馬來酸的單烷基酯（monoalkylester）和二烷基酯；富馬

酸（fumaric acid）、富馬酸的單烷基酯和二烷基酯；馬來醯亞胺（maleimide）、甲基馬來醯亞胺、乙基馬來醯亞胺、丙基馬來醯亞胺、丁基馬來醯亞胺、己基馬來醯亞胺、辛基馬來醯亞胺、十二烷基馬來醯亞胺、十八烷基馬來醯亞胺（Stearyl maleimide）、苯基馬來醯亞胺、環己基馬來醯亞胺等的馬來醯亞胺類單體物；丙烯腈（acrylonitrile）、甲基丙烯腈（methacrylonitrile）等的含腈（nitrile）乙烯類單體物；丙烯醯胺（acrylamide）、甲基丙烯醯胺（methacrylamide）等的含醯胺基（amide）乙烯類單體物；醋酸乙烯酯（vinyl acetate）、丙酸乙烯酯（vinyl propionate）、特戊丙酸乙烯酯（pivalic acid vinyl ester）、苯甲酸乙烯酯（vinyl benzoate）、肉桂酸乙烯酯（vinyl cinnamate）等的乙烯酯類；乙烯、丙烯等的烯烴類（alkene）；丁二烯（butadiene）、異戊二烯（isoprene）等的共軛二烯類（conjugated diene）；氯化乙烯（vinyl chloride）、氯化亞乙烯（vinylidene chloride）、氯化丙烯（allyl chloride）、烯丙醇（allyl alcohol）等。這些化合物，可以單獨使用，也可以複數個共聚合使用；再者，於前述的表示形式中，例如所謂(偏)丙烯酸係表示丙烯酸或甲基丙烯酸。

【0023】

具有水解性矽烷基的乙烯類聚合物的製造方法，可以應用一般

習知的方法，例如，特開昭59-122541號、特開昭60-31556號、特開昭63-112642號、特開平6-172631號各公報所揭示者。

【0024】

又，作為水解性矽烷基之聚合物，可以使用具有氧烷基矽烷基（alkoxysilyl）的接枝共聚物（graft copolymer），這一類共聚物，例如國際公開WO2007／023669號所揭示者。

【0025】

再進一步，本發明中所使用之具水解性矽烷基聚合物，可以在分子內含有極性要素（polar element）部分。此處，所謂極性要素部分係指尿烷鍵結（urethane linkage）、硫代尿烷鍵結（thiourethane linkage）、尿素鍵結（urea linkage）、硫代尿素鍵結、取代尿素鍵結（substituent urea linkage）、取代硫代尿素鍵結、醯胺鍵結（amide linkage）、和硫化物鍵結（sulfide linkage）等。像這種在分子內含有極性要素部分的硬化性樹脂的製造方法，揭示在特開2000-169544號公報等。

【0026】

前述(b)具有水解性矽烷基的聚合物的數目平均分子量，較合於理想的是500～50000，更合於理想的是1000～40000，又更合於理想的是3000～35000。前述數目平均分子量若是500～50000的話，硬化物的柔韌性良好，可以做成呈現優良耐冷熱循環性和耐熱水性的黏著劑組成物。

【0027】

黏著劑組成物中的前述(b)具有水解性矽烷基的聚合物的含量，將2-氰基丙烯酸酯當作100質量部分的話，係5～20質量部分。前述含量，較合於理想的是10～150質量部分，更合於理想的是15～100質量部分。前述聚合物的含量若是5～20質量部分的話，則可得到耐冷熱循環性和耐熱水性等的黏著持久性優良的黏著劑組成物，而且得到充分具有柔韌性的黏著劑組成物。

【0028】

所謂前述『(c)彈性塑料（elastomer）』《本說明書中，也可略稱為『(c)成分』》係指在常溫《 $20^{\circ}\text{C}\pm 15^{\circ}\text{C}$ 》附近具有橡膠（gum）狀彈性之物；只要是能溶解於(a)2-氰基丙烯酸酯和(b)具有水解性矽烷基（silyl）的聚合物二者之物即可，並無特別的限制。前述(a)2-氰基丙烯

酸酯和前述(b)具有水解性矽烷基 (silyl) 的聚合物，無論相溶或不相容，因為前述彈性塑料的存在，可以穩定地相容。

作為此彈性塑料，可列舉使用的有：丙烯酸酯類共聚物、丙烯腈－苯乙烯類共聚物 (acrylonitrile－styrene copolymer)、丙烯腈－丁二烯類共聚物 (acrylonitrile－butadiene copolymer)、丙烯腈－丁二烯－苯乙烯類共聚物、苯乙烯－丁二烯類共聚物、苯乙烯－異戊二烯類共聚物 (styrene－isoprene copolymer)、乙烯－丙烯酸酯類共聚物 (ethylene－acrylate ester copolymer)、乙烯－丙烯類共聚物 (ethylene－propylene copolymer)、乙烯－醋酸乙烯酯類共聚物 (ethylene－vinyl acetate copolymer)、聚氨酯類共聚物、聚酯類共聚物、氟元素類共聚物、聚異戊二烯類共聚物、氯丁二烯類 (chloroprene) 共聚物等。這些化合物可以單獨使用一種、也可以二種以上併用。

【0029】

又，這些彈性塑料之中，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《但是，含有下述羧基 (carboxyl) 之單體物除外》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。於本發明中，『2-氰基丙烯酸酯中極微溶性的聚合物』，與『2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物』相比，只要是對 2-氰基丙烯酸酯的溶解度較差之物即可。

【0030】

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，其中，乙烯、丙烯、異戊二烯和丁二烯之中至少有一種的話，會特別合於理想。

【0031】

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，其中丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中至少有一者會特別合於理想；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。

【0 0 3 2】

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。

【0033】

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『 ^1H -NMR』表記》測定的質子的統合值（integrated value）為基礎，可以計算出來。

【0034】

再者，前述彈性塑料中特別合於理想者，也列舉有：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、和含有羧基（carboxyl）之單體物，所作成的共聚物；通常，此共聚物中，如果含有少量具羧基之單體物的話，是好的。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，可以使用這些單體物的其中一者，也可以二種以上併用。這種含有羧基之單體物聚合而成的含有羧基之段片，可以變成在親水性高的 2-氰基丙烯酸酯中的可溶性段片。該當彈性塑料因為是含有羧基之共聚物，可以做成呈現更優良黏著持久性的黏著劑組成物。

【0035】

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 0.5～2.3%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，並且具有很優良的耐冷熱循環性和耐熱水性的黏著劑組成物。

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

【0036】

此處，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裡的單體物、和丙烯酸及／或甲基丙烯酸等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。

【0037】

彈性塑料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。彈性塑料的數目平均分子量若是 5000～500000 的話，彈性塑料很容易溶解於 2-氰基丙烯酸酯之中，特別是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，彈性塑料的重量平均分子量（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 1.00～9.0 更合於理想。

【0038】

黏著劑組成物中的前述(c)彈性塑料的含量，以 2-氰基丙烯酸酯當作 100 質量部分的情形時，其含量為 5～50 質量部分。彈性塑料的含量也因為 2-氰基丙烯酸酯和具有水解性矽烷基的聚合物的種類而定，10～45 質量部分是合於理想的，15～40 質量部分會更合於理想。彈性塑料的含量如果是 5～50 質量部分的話，則可以與 2-氰基丙烯酸酯和具有水解性矽烷基的聚合物安定地相容，其結果，可以作成具有優良黏著功能的黏著劑組成物。

【0039】

前述『(d)酸催化劑』《本說明書中，也可略稱為『(d)成分』》係前述(b)具水解性矽烷基的聚合物的硬化催化劑。作為酸催化，以25℃時酸解離常數4以下的酸是合於理想的，前述酸解離常數3.0以下者更合於理想。若是酸解離常數4以下的酸的話，實際應用時，黏著劑組成物可以在適當速度下硬化。此酸催化劑的具體實例有自磺酸（sulfonic acid）、磷酸（phosphoric acid）、磷酸單酯（phosphoric mono）、磷酸二酯（phosphoric diester）、亞磷酸（phosphorous acid）、及亞磷酸酯（phosphorous ester）等可列舉使用。這些酸中，從硬化性觀點來看，磺酸、磷酸、磷酸單酯、及磷酸二酯是較合於理想的。

【0040】

黏著劑組成物中前述(d)酸催化劑的含量，將2-氰基丙烯酸酯當作100質量部分的情形時，係0.0005～0.5質量部分；酸催化劑的含量為0.001～0.4質量部分是合於理想的、0.0015～0.3質量部分是更合於理想的。酸催化劑的含量為0.0005～0.5質量部分的話，可以得到良好的硬化性，並且，對於黏著劑組成物的貯存穩定性不會有很大的不良影響。

【0041】

前述『(e)含有下述化學式(1)所表之鎗鹽』《本說明書中，也可略稱為『(e)成分』》，作為黏著劑組成物的硬化促進劑的功能，同時也使貯存穩定性提高。

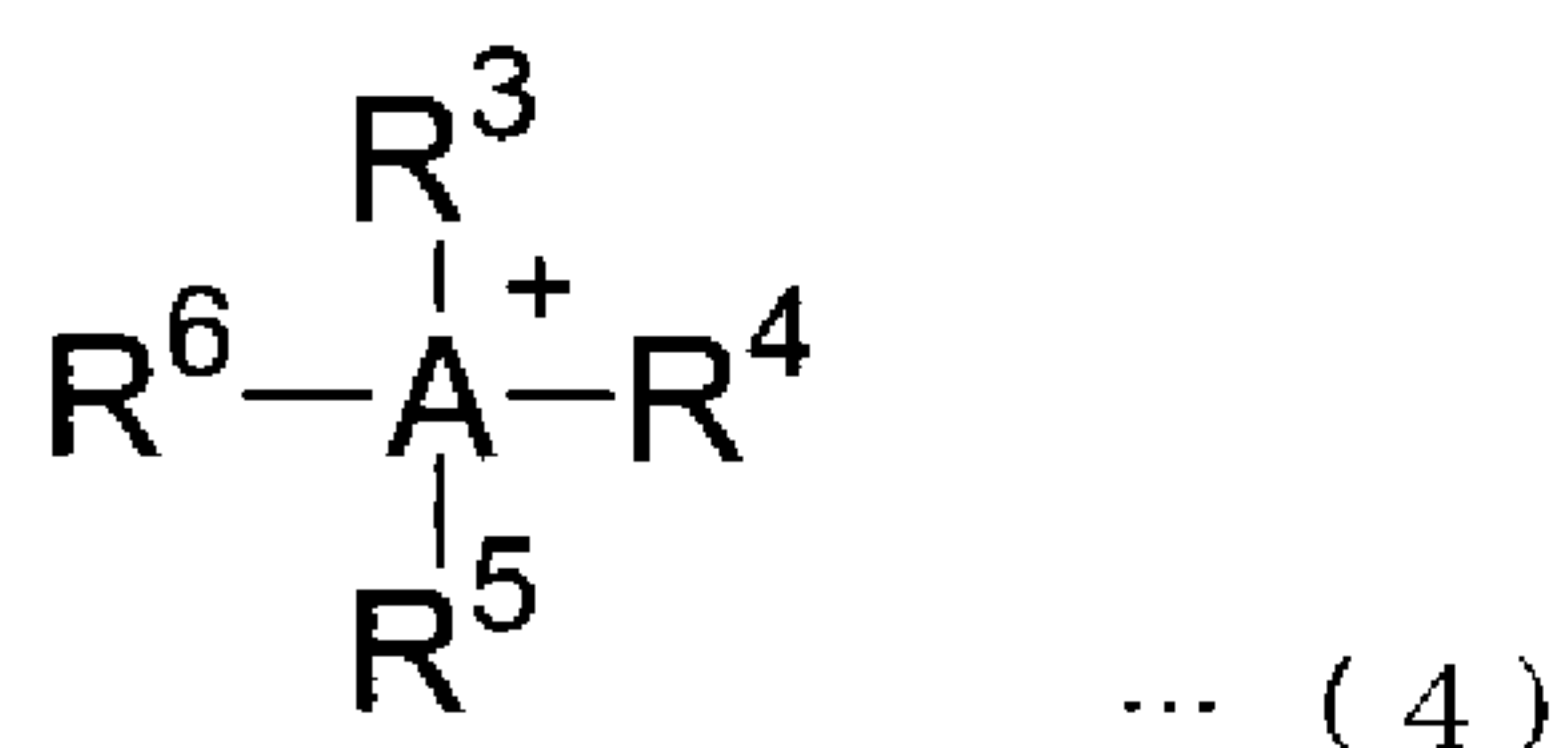


《化學式中， C^+ 係鎗鹽陽離子（onium cation）； A^- 係兩個(氟磺醯基)醯亞銨（bis(fluorosulfonyl)imide）陰離子。》

【0042】

作為前述鎗鹽陽離子，例如，下述化學式(4)所表示之鎗鹽陽離子、咪唑鹽陽離子（imidazolium cation）、吡啶陽離子（pyridinium cation）、和化學式(5)所表之鎗鹽陽離子，可列舉使用。

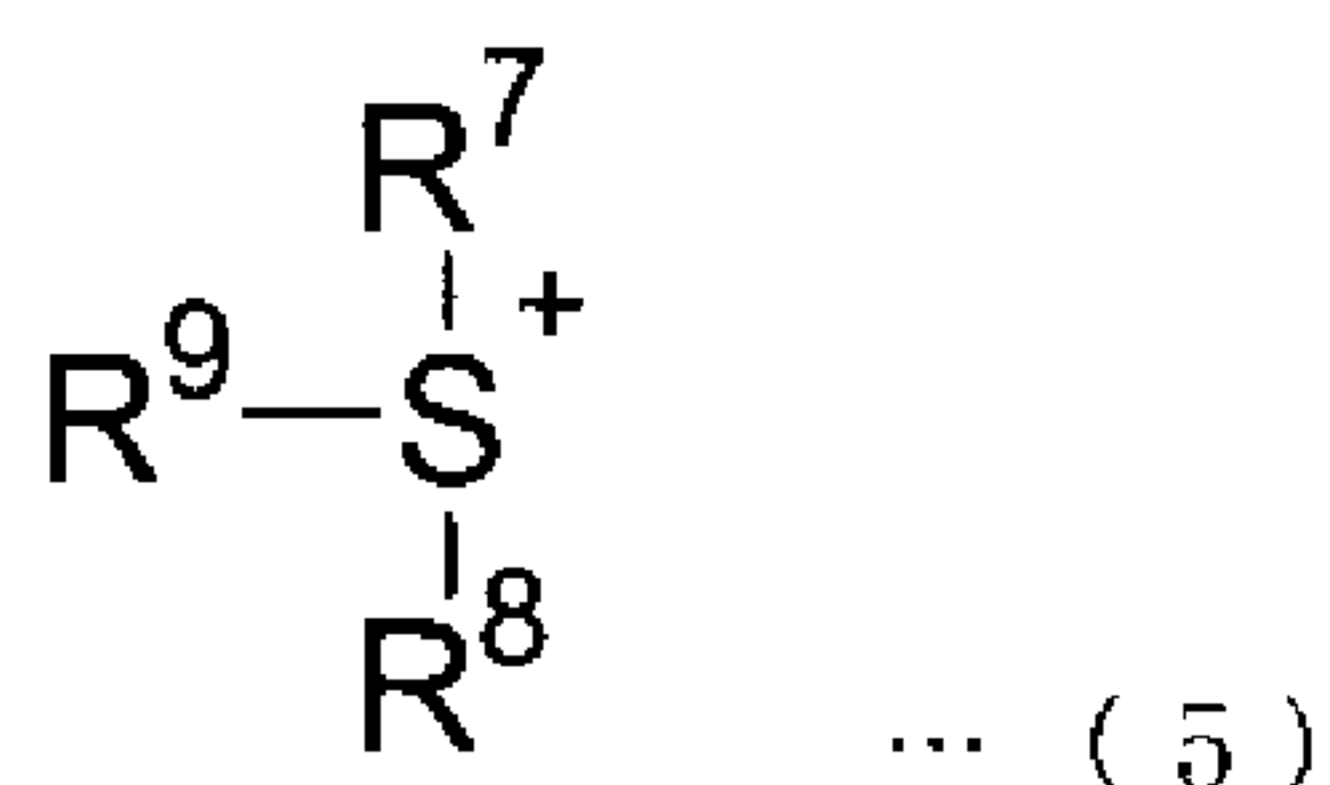
【0043】



《化學式(4)中， $R^3 \sim R^6$ 係各自獨立，選自烷基、環烷基、芳基、芳代脂烷基（aralkyl）、烯基（alkenyl）、及炔基（alkynyl）所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代；或者 $R^3 \sim R^6$ 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 $R^3 \sim R^6$ 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。前述烷基的碳數較理想的是 1~20，更理想的是 1~16；又， $R^3 \sim R^6$ 的一部分作成環的情形時，通常， $R^3 \sim R^6$ 之中的二或三個作成環； $R^3 \sim R^6$ 的二個作成環的化學式(4)化合物的具體實例，可列舉的有：哌啶鎗(piperidinium)陽離子、嗎啉鎗(morpholinium)陽離子、吡咯烷鎗(pyrrolidinium)陽離子等。》

【0 0 4 4】



《化學式(5)中， $R^7 \sim R^9$ 係各自獨立，選自烷基、環烷基、芳基、芳代脂烷基(aralkyl)、烯基(alkenyl)、和炔基(alkynyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代；或者 $R^7 \sim R^9$ 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。前述烷基的碳

數較理想的是 1~20，更理想的是 1~16。》

【0045】

前述化學式(4)所表示之鎗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。

【0046】

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）、三甲基異丙基銨、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、二甲基二異丙基銨、二甲基-正-丙基異丙基銨、甲基三-正-丙基銨、甲基三異丙基銨、甲基二-正-丙基異丙基銨、甲基-正-丙基二異丙基銨、甲基三-正-辛基銨（methyl tri-n-octyl ammonium）、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-正-丙基異丙基銨、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)、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)、N-甲基後馬托品 (N-Methyl homatropinium) 等的四烷基銨陽離子 (tetraalkyl ammonium cation)；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等的芳香族烷基取代銨陽離子；三甲基苯基銨 (trimethylphenyl ammonium)、四苯基銨等的芳香族取代銨陽離子；吡咯烷鎗 (pyrrolidinium)《例如，1,1-二甲基吡咯烷鎗、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎗、1,1-二乙基吡咯烷鎗、1,1-四甲撐吡咯烷鎗(1,1-tetramethylene pyrrolidinium)、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎗、1-乙基-1-丙基吡咯烷鎗、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎗》、吡啶鎗 (piperidinium)《例如，1,1-二甲基哌啶鎗、1-乙基-1-甲基哌啶鎗、1,1-二乙基哌啶鎗、1-甲基-1-丙基哌啶鎗、1-乙基-1-丙基哌啶鎗、1-丁基-1-甲基哌啶鎗》、嗎啉鎗 (morpholinium)《例如，1,1-二甲基嗎啉鎗、1-乙基-1-甲基嗎啉鎗、1,1-二乙基嗎啉鎗》等的脂肪族環狀銨陽離子等。

【0047】

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。

【0048】

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

【 0 0 4 9 】

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

【 0 0 5 0 】

前述化學式(5)所表示之三級硫鎗陽離子 (tertiary sulfonium cation) 的具體實例，可列舉使用的有：三甲基硫鎗、三乙基硫鎗、三丙基硫鎗、三苯基硫鎗等的陽離子。

【 0 0 5 1 】

前述鎗陽離子之中，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貯存安定性的平衡的觀點來看，四級銨陽離子、咪唑鎗陽離子、吡啶鎗陽離子或三級硫鎗陽離子較合於理想，而四級銨陽離子、咪唑鎗陽離子或吡啶鎗陽離子又更合於理想。

【 0 0 5 2 】

其次，前述鎗鹽的陰離子，係兩個(氟磺醯基)醯亞銨
(bis(fluorosulfonyl)imide) 陰離子。由於兩個(氟磺醯基)醯亞銨陰離子

幾乎沒有親核性 (nucleophilicity)，作為鎔鹽，即使存在於黏著劑組成物中，對於黏著劑組成物的貯存安定性不會有壞的影響；另一方面，因為該當陰離子的共軛酸 (conjugate acid) 是強酸，藉由與被黏物質表面些許的鹽類發生反應，顯示親核性，使可能是 2-氰基丙烯酸酯的聚合起始劑的陰離子游離出來，結果，即使被黏物質是金屬及／或極性很低的熱可塑性彈性塑料的情形下，也可以呈現優良的黏著速度。

【0053】

本發明中所使用之鎔鹽，只要是前述陽離子和陰離子組合的話，並無特別的限制。鎔鹽的具體實例，可列舉使用的有四乙基銨兩個(氟磺醯基)醯亞胺 (tetraethyl ammonium bis(fluorosulfonyl) imide)、四-正-丁基銨兩個(氟磺醯基)醯亞胺、甲基三-正-辛基銨兩個(氟磺醯基)醯亞胺、戊基三乙基銨兩個(氟磺醯基)醯亞胺、環己基三甲基銨兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-乙基-3-甲基咪唑鎔兩個(氟磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl-3-methyl imidazolium bis(fluorosulfonyl) imide)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎔兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎔兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎔兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-甲基-3-正-辛基咪唑鎔兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-己基-3-甲基咪唑鎔兩個(氟磺醯基)醯亞胺、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎔兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1,3-

二甲基-2-正-丙基咪唑鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1,3-二甲基-2-正-戊基咪唑鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、2-正-庚基-1,3-二甲基咪唑鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-乙基-1-甲基哌啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺
(1-ethyl-1-methyl piperidinium bis(fluorosulfonyl) imide)、1-丁基-1-甲基哌啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基哌啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-乙基-1-丙基哌啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、四正丁基銨兩個(氟磺醯基)醯亞胺 (tetra-n-butyl ammonium bis(fluorosulfonyl) imide)、三甲基辛基銨兩個(氟磺醯基)醯亞胺、甲基三-正-辛基銨兩個(氟磺醯基)醯亞胺、苄基三丁基銨兩個(氟磺醯基)醯亞胺 (benzyl tributyl ammonium bis(fluorosulfonyl) imide)、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎗雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl) imide)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-乙基-1-丙基吡咯烷鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-乙基吡啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl pyridinium bis(fluorosulfonyl) imide)、1-乙基-3-甲基吡啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-丁基-3-甲基吡啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-乙基-4-甲基吡啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-丁基吡啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、1-丁基-4-甲基吡啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞胺、四乙基磷兩個(氟磺醯基)醯亞胺 (tetraethyl phosphonium bis(fluorosulfonyl) imide)、三乙基硫鎗兩

個(氟磺醯基)醯亞胺 (triethylsulfonium bis(fluorosulfonyl) imide)、三乙基甲基磷兩個(氟磺醯基)醯亞胺等。這些鎘鹽，可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用。

【0054】

本發明之鎘鹽，可以依照一般習知的方法製造，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，從對應的鎘鹽重點可以製造出來。

【0055】

黏著劑組成物中的前述(e)鎘鹽的含量，將(a)2-氰基丙烯酸酯設為100 質量部分的情形時，則鎘鹽含量為 0.001~5 質量部分，前述含量為 0.005~3 質量部分是合於理想的，更合於理想的是 0.01~2 質量部分。鎘鹽含量為 0.001~5 質量部分的話，則可以作為硬化促進劑，同時對黏著劑組成物的貯存穩定性不會有不良影響。

【0056】

如前述，本發明之黏著劑組成物含有成分(a)~(e)，伴隨著(a)2-

氰基丙烯酸酯和(b)具水解性矽烷基之聚合物的聚合，(a)2-氰基丙烯酸酯、(b)具水解性矽烷基之聚合物和(c)彈性塑料發生相分離（phase separation），(a)2-氰基丙烯酸酯變成彌散相（dispersed phase），而(b)具水解性矽烷基之聚合物和(c)彈性塑料變成柔韌的連續相（continuous phase），形成海島結構（sea-island structure）。此際，(b)具水解性矽烷基之聚合物由於三維交聯（three-dimensional cross-linked）所致，(a)2-氰基丙烯酸酯的聚合物在黏著持久性試驗後也就保留在彌散相而被固定；像這樣的海島結構由於被固定，黏著劑硬化物，在耐熱性（heat resistance）、耐濕熱性（moist heat resistance）、耐熱水性、和耐冷熱循環性（thermal cycle resistance）等的持久性試驗後，也可以維持高黏著強度。又，黏著劑組成物可以得到柔韌性優良的硬化物。

【0057】

本發明之黏著劑組成物中，為了提高黏著性和貯存穩定性，也可以含有矽烷偶聯劑（silane coupling agent），作為矽烷偶聯劑，可以廣泛使用一般熟知的矽烷偶聯劑，例如： γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷（ γ -acryloxypropyl trimethoxy silane）、 γ -丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷等的丙烯醯基矽烷（acryl silane）； γ -巰基丙基三甲

氧基矽烷 (γ -mercaptopropyl trimethoxy silane)、 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷等的-巰基矽烷； γ -醯脲丙基三乙氧基矽烷 (γ -ureide propyl triethoxy silane)、甲基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷 (vinyl trimethoxy silane) 等可列舉使用。這些矽烷偶聯劑可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用。

這些矽烷偶聯劑之中，乙烯基三甲氧基矽烷在貯存穩定性這點是較為理想的。矽烷偶聯劑的使用量，將(b)具水解性矽烷基的聚合物當作 100 質量部分，相對於此，理想的矽烷偶聯劑的量是 0.1~20 質量部分，更理想的是 2~10 質量部分。矽烷偶聯劑是 0.1~20 質量部分的話，因為可以得到高的黏著性和貯存穩定性而合於理想。

【0058】

又，本發明之黏著劑組成物中，除了前述成分之外，為了因應使用目的，至今仍使用而調配在含有 2-氰基丙烯酸酯的黏著劑組成物中的陰離子聚合促進劑、安定劑 (stabilizer)、增塑劑 (plasticizer)、增稠劑 (thickening agent)、白煙矽 (fumed silica)、小顆粒 (particle)、填充劑 (filler)、著色劑 (coloring agent)、香料 (flavoring agent)、溶劑、增強劑 (strengthening agent) 等，於無損黏著劑組成物的硬化性和黏著強度等的範圍內，可以適量調配使用。

【0059】

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 號公報、特公平 1-43790 號公報、特開昭 63-128088 號公報、特開平 3-167279 號公報、美國專利第 4386193 號說明書、美國專利第 4424327 號說明書等所揭示之化合物。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 號公報、特開平 3-167279 號公報等所揭示之化合物。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-乙烯基苯並-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 號公報等所揭示之化合物。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 號公報、特開昭 62-235379 號公報、特開昭 63-88152 號公報等所揭示之化合物。具體來說，有：5,11,17,23,29,35-六-特-丁基-37,38,39,40,41,42-六烴杯[6]芳烴 (5,11,17,23,29,35-hexa-tert-butyl-

37,38,39,40,41,42-hexahydroxy calyx[6]arene)、37,38,39,40,41,42-六羥杯[6]芳烴 (37,38,39,40,41,42-hexahydroxy calyx[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)-ethoxy calyx[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-dodecaethoxy carbomethoxy-C-1,C-8,C-15,C-22-tetramethyl[14]- metacyclophane) 等可列舉使用。

這些陰離子聚合促進劑可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用。

【 0 0 6 0 】

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。

【0061】

增塑劑若是在無損本發明之效果的範圍內就可以使用，作為彈性塑料成分，特別是，在 2-氰基丙烯酸酯中極微溶性的聚合物所成的單體物被大量使用而作成的共聚物，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，由於使其含有適量，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 phthalat)、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)、樟腦酸二個(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，理想的係 3~50 質量部分，更理想的是 10~45 質量部

分，又更合於理想是 20~40 質量部分。增塑劑的含量若是 3~50 質量部分的話，特別是極微溶性段片很多的共聚物的時候，共聚物對 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。

【0062】

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。

【0063】

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，例如，係以四氯

化矽（silicon tetrachloride）為原料，在高溫火燄中以氣相狀態經由氧化（oxidation）所生成的超微粉《初級粒子是 500 奈米以下，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，作為彈性塑料，在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所成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，大量使用這種共聚物的情形時，則組合親水性二氧化矽來使用較為理想；在 2-氰基丙烯酸酯中極微溶性的聚合物所成的單體物作成的共聚物，亦即，極微溶性段片很多的共聚物，大量使用這種共聚物的情形時，則組合疏水性二氧化矽來使用較為理想。

【 0 0 6 4 】

作為親水性二氧化矽，可以使用是受的各種製品，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（ m^2/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(m^2/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。

【0065】

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，所得到之化合物；或，被吸附在親水性二氧化矽表面、在表面形成疏水性所得到之化合物，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，藉由處理親水性二氧化矽的表面，所生成的製品。

【0066】

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。

【0067】

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。

【0068】

黏著劑組成物中的白煙矽的理想含量，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、製造彈性塑料所用的單體物種類和比例、以及白煙矽的種類而有不同，但 1～25 質量部分是合於理想的，特別理想的是 2～20 質量部分。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著強度，可以作成施工性也很優良的黏著劑組成物。

【實施例】**【0069】**

以實施例為基礎，更具體地說明本發明，但是並非侷限本發明與此範圍。再者，於下述中，『部份』及『%』，除非另有說明，係質量為基準。

1、評價方法**(1) 分子量**

設備：Alliance 2695 《Waters 公司製造》

管柱：TSK gel SuperMultipore HZ-H 二支、TSK gel Super HZ-2500
二支聯結《TOSOH 公司製造》

管柱溫度：40℃

溶析液 (eluent)：四氫呋喃 (tetrahydrofuran) 0.35 毫升／分鐘 (ml
／Min)

檢測器：折光率檢測器 (refractive index detector；RI)

藉由凝膠滲透光譜儀 (gel permeation chromatograph；GPC) 測定的分子量，以聚苯乙烯的分子量為基準，換算出來。

【0070】

(2) 黏著速度

日本工業標準 (Japanese Industrial Standards；JIS) K 6861 『 α -氰基丙烯酸酯(鹽)類黏著劑試驗方法』為準據，在 23℃、60%相對濕度 (relative humidity；RH) 的環境下，測量黏著速度。所使用之測試片係如下述。

◆ABS：宇部工業公司製造之丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物樹脂 (ABS resin；acrylonitrile butadiene styrene copolymer)，商品名『GSE』

【0071】

(3) 耐冷熱循環性

將鋁板《JIS A6061P 所規定的材質》、與 ABS 樹脂《新神戶電機公司製，商品名『ABS-N-WN』，作為 ABS 樹脂》製的測試片，用實施例和比較例的黏著劑組成物，黏貼在一起，在 23℃、60%相對濕度的環境下靜置 7 天，使其硬化（curing）後，以 JIS K 6861 為準則，測量拉伸剪切強度（tensile shear strength）《此為初期強度》；接下來，利用冷熱衝擊試驗機（Hot-cold shock testing equipment），以在零下 40℃維持一小時、然後在 80℃維持一小時的冷熱循環作為一循環，經過 10 個循環後的拉伸剪切強度，用前述相同方法測出《此為測試後強度》，經由下述公式計算出保持率。

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

【0072】

(4) 耐熱水性

將鋁板《JIS A6061P 所規定的材質》、與 ABS 樹脂《新神戶電機公司製，商品名『ABS-N-WN』，作為 ABS 樹脂》製的測試片，使用實施例和比較例的黏著劑組成物，黏貼在一起，在 23℃、60%相對濕度的環境下靜置 7 天，使其硬化（curing）後，以 JIS K 6861 為準則，測量拉伸剪切強度（tensile shear strength）《此為初期強度》；接下來，

在 60℃ 的熱水中浸泡一週後的拉伸剪切強度，用前述相同方法測出

《此為測試後強度》，經由下述公式計算出保持率。

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

【0 0 7 3】

(5) 剝離黏接強度 (peeling adhesive strength)

厚度 0.1 毫米 (mm) 的鋁箔《JIS 1N30 所規定之材質》作為測試片，使用實施例和比較例的黏著劑組成物，黏貼在一起，在溫度 23℃、60%相對濕度的環境下靜置 7 天，使其硬化 (curing) 後，以 JIS K 6854-3 為準則，測量 T 型剝離黏接強度。

【0 0 7 4】

(6) 硬化物的柔韌性

製作 1 毫米的硬化物，藉由壓頭壓入超微小硬度計 (indenter Ultra-Micro hardness testing machines)《Fischer Instrument 公司製，商品名『H100CXYp』》，在壓陷荷載 (indentation load) 200 毫牛頓 (mN)、維持時間 10 秒的條件下，測量其通用硬度 (universal hardness)。

【0 0 7 5】

2、鎗鹽的合成

* 合成例 1 《甲基三-正-辛基銨兩個(氟磺醯基)醯亞銨 (methyl tri-n-octyl ammonium bis(fluorosulfonyl)imide) 》

50 毫升茄形燒瓶 (egg-plant shaped flask) 中，放入氯化甲基三-正-辛基銨 (methyl tri-n-octylammonium chloride) 《試劑》 4.041 公克 (g) 《10.00 毫莫耳 (mmol)》、離子交換水 5 毫升，然後加入兩個(氟磺醯基醯亞銨)鉀 (bis(fluorosulfonyl imide) potassium) 5.313 公克 《10.00 毫莫耳 (mmol)》溶解於離子交換水 10 毫升所成溶液，在室溫下又攪拌 247 小時。將下層液分離，用離子交換水 5 毫升洗淨 5 次後，減壓下在 60°C 乾燥。得到無色液體 5.166 公克 《鎗鹽 A》。

【 0 0 7 6 】

* 合成例 2 《1-丁基-3-甲基吡啶鎗兩個(氟磺醯基)醯亞銨 (1-butyl-3-methyl pyridinium bis(fluorosulfonyl) imide) 》

將氯化甲基三-正-辛基銨 (methyl tri-n-octylammonium chloride) 用溴化 1-丁基-3-甲基吡啶鎗 (1-butyl-3-methyl pyridinium bromide) 《試劑》 2.302 公克替代以外，進行與合成例 1 相同操作，得到無色液體 3.105 公克 《鎗鹽 B》。

【 0 0 7 7 】

* 合成例 3 《苄基三丁基銨兩個(氟磺醯基)醯亞銨 (benzyl tributyl ammonium bis(fluorosulfonyl)imide) 》

將氯化甲基三-正-辛基銨 (methyl tri-n-octylammonium chloride) 用
溴化苄基三丁基銨 (benzyl tributyl ammonium bromide) 《試劑》 3.564
公克替代以外，進行與合成例 1 相同操作，得到無色液體 4.151 公克
《鎔鹽 C》。

【 0 0 7 8 】**3、黏著劑組成物之製造***** 實施例 1**

2-氰基丙烯酸乙酯 (ethyl 2-cyanoacrylate) 100 部分中，調配二氧化
硫 (sulfur dioxide) 20 百萬單位 (ppm)、對苯二酚 (hydroquinone)
1000 百萬單位、甲烷磺酸 (methane sulfonic acid) 0.08 部分；此混合
物中更進一步調配表 3 所記載的彈性塑料《乙烯／丙烯酸甲酯共聚
物，Du Pont Elastomer 公司製，商品名「Vamac G」》20 部分，使其溶
解後，再調配預先混合有乙烯基三甲氧基矽烷 (vinyl trimethoxy silane)
《Momentive Performance Materials Japan 公司製造，商品名『A-171』》
1.5 部分的具水解性矽烷基的聚合物 50 部分《KANEKA 公司製造，商

品名「Cyril SAT200」》、1-乙基-3-甲基咪唑鎗兩個(氟磺醯基)醯亞銨
(1-ethyl-3-methyl imidazolinium bis(fluorosulfonyl) imide) 《第一工業製
藥公司製造，商品名『ELEXCEL IL-110』》1.50 部分，於溫度 15～30
℃、攪拌 10 分鐘，加以混合，製造黏著劑組成物。使用所得之黏
著劑組成物，進行前述評價，其結果顯示於表 2。

【0079】
【表1】

實 施 例	2-氰基丙烯酸酯	具水解性矽烷基聚合物		彈性塑料		酸催化劑		鎢鹽		
		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)	
1	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyrl SAT200	50	Vamac G	20	甲烷磺酸	試藥 (KISHIDA 化學公司製)	1-乙基-3-甲基咪唑鎢兩個(氟磺鹽基)鹽亞胺	IL-110 (第一工業製藥公司製)	1.50
2	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyrl SAT200	20	Vamac Ultra LT	38	甲烷磺酸	試藥 (KISHIDA 化學公司製)	1-乙基-3-甲基咪唑鎢兩個(氟磺鹽基)鹽亞胺	IL-110 (第一工業製藥公司製)	1.50
3	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyrl MA440	50	Vamac Ultra LT	38	甲烷磺酸	試藥 (KISHIDA 化學公司製)	1-乙基-1-丙基吡咯烷鎢兩個(氟磺鹽基)鹽亞胺	IL-120 (第一工業製藥公司製)	0.79
4	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyrl SAT200	50	Vamac Ultra LT	20	甲烷磺酸	試藥 (KISHIDA 化學公司製)	1-乙基-1-丙基吡咯烷鎢兩個(氟磺鹽基)鹽亞胺	IL-120 (第一工業製藥公司製)	1.58
5	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyrl SAT200	30	Vamac Ultra LT	20	甲烷磺酸	試藥 (KISHIDA 化學公司製)	1-乙基-1-丙基哌啶鎢兩個(氟磺鹽基)鹽亞胺	IL-130 (第一工業製藥公司製)	0.83
6	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyrl SAT200	50	Vamac Ultra LT	20	甲烷磺酸	試藥 (KISHIDA 化學公司製)	甲基三-正-辛基鉍兩個(氟磺鹽基)鹽亞胺	A	0.19
7	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyrl SAT200	50	Vamac Ultra LT	20	甲烷磺酸	試藥 (KISHIDA 化學公司製)	1-丁基-3-甲基吡啶鎢兩個(氟磺鹽基)鹽亞胺	B	0.32
8	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyrl SAT200	20	Vamac	20	甲烷磺酸	試藥	苄基三丁基鉍兩個(氟	C	1.65

			Ultra LT			(KISHIDA 化學公司製)	磺醯基)醯亞胺		
9	2-氰基丙烯酸乙酯70部分 2-氰基丙烯酸異丁酯30部分	Cynil SAT200 Cynil SAT400 Cynil SAT580	30 10 10	Vamac Ultra LT	30	甲烷磺酸 (KISHIDA 化學公司製)	1-乙基-1-丙基哌啶鎂兩 個(氟磺醯基)醯亞胺	IL-130 (第一工業製藥公司製)	0.70
10	2-氰基丙烯酸乙酯50部分 2-氰基丙烯酸異丁酯50部分	Cynil SAT200	50	Vamac Ultra LT	30	甲烷磺酸 (KISHIDA 化學公司製)	甲基三-正-辛基鎂兩個 (氟磺醯基)醯亞胺	A	0.50

【 0 0 8 0 】

【表 2】

實施例	黏著速度(秒)	耐冷熱循環性			耐熱水性			剝離黏接強度(牛頓/釐米)	通用硬度(牛頓/平方毫米)
		初期強度(牛頓/平方毫米)	測試後強度(牛頓/平方毫米)	保持率(%)	初期強度(牛頓/平方毫米)	測試後強度(牛頓/平方毫米)	保持率(%)		
1	60	3.0	2.8	93	4.8	3.8	79	5.7	1.7
2	60	3.6	3.3	92	5.2	4.0	77	5.0	0.8
3	90	4.3	3.9	91	4.8	3.6	75	4.9	2.2
4	60	2.9	2.6	90	4.0	2.9	73	5.3	0.7
5	45	3.4	3.1	91	3.8	2.8	74	5.1	1.9
6	90	2.5	2.3	92	3.6	2.6	72	5.5	0.7
7	90	2.8	2.5	89	4.3	3.0	70	5.3	1.1
8	30	3.8	3.6	95	4.3	3.6	84	4.2	2.3
9	60	3.3	2.9	88	4.9	3.6	73	4.2	1.4
10	90	3.1	2.8	90	4.7	3.3	70	4.5	1.5

【 0 0 8 1 】

＊實施例 2～10

2-氰基丙烯酸乙酯（ethyl 2-cyanoacrylate）《在實施例 9 和 10 中，與 2-氰基丙烯酸異丁酯混合》中，如表 1 所記載一般，調配酸催化劑的種類和含量、彈性塑料的種類《Du Pont Elastomer 公司製，商品名「Vamac」系列，參照表 3》和含量、具水解性矽烷基的聚合物的種類和含量《KANEKA 公司製造，商品名「Cyril」系列，參照表 4》、鎘鹽的種類和含量，除此外，與實施例 1 進行相同操作，製造黏著劑組成物，加以評價，其結果顯示在表 2。

再者，於表 3 中，『E』係乙烯（ethylene），『MA』係丙烯酸甲酯（methyl acrylate），『AA』係丙烯酸，『BA』係丙烯酸丁酯。

【 0 0 8 2 】

【表 3】

Vamac 系列	共聚物組成(莫耳%)				平均分子量(×10 ⁶)	
	E	MA	AA	BA	Mn	Mw
G	70.0	29.2	0.8	0	3.3	26.2
Ultra LT	64.6	14.5	2.0	19.0	8.1	27.5

【 0 0 8 3 】

【表 4】

Cyrlil 系列	主鏈骨架結構	水解性矽烷基	數目平均分子量
SAT200	丙二醇	甲基二甲氧基矽烷基	12700
SAT400	丙二醇	甲基二甲氧基矽烷基	26600
SAT580	丙二醇	三甲氧基矽烷基	32400
MA440	丙烯酸基	甲基二甲氧基矽烷基	10100

【 0 0 8 4 】

＊比較例 1

未調配彈性塑料，其他成分如表 5 所記載一般調配，除此外，與實施例 1 進行相同的製造，2-氰基丙烯酸酯和具水解性矽烷基聚合物無法混合，由於立即發熱、且凝膠化，無法完成評價。

【 0 0 8 5 】

＊比較例 2

未調配酸催化劑，其他成分如表 5 所記載一般調配，除此外，與

實施例 1 進行相同的製造，2-氰基丙烯酸酯和具水解性矽烷基聚合物雖然能夠混合，但由於立即增稠（thickening）、且凝膠化，無法完成評價。

【0086】

*比較例 3

未調配具水解性矽烷基聚合物，其他成分如表 5 所記載一般調配，除此外，與實施例 1 進行相同的製造，實施相同的評價，其結果顯示在表 6。

【0087】

*比較例 4

未調配鎘鹽，其他成分如表 5 所記載一般調配，除此外，與實施例 1 進行相同的製造，實施相同的評價，其結果顯示在表 6。

【0088】
【表5】

比較例	2-氰基丙烯酸酯	具水解性矽烷基聚合物		彈性塑料		酸催化劑		鎢鹽	
		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)
1	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyril SAT200	50	—	—	甲烷磺酸	試藥(KISHIDA 化學公司製)	1-乙基-3-甲基咪唑鎢兩個(氟磺醯基)醯亞胺	IL-110 (第一工業製藥公司製)
2	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyril SAT200	50	Vamac G	20	—	—	1-乙基-3-甲基咪唑鎢兩個(氟磺醯基)醯亞胺	IL-110 (第一工業製藥公司製)
3	2-氰基丙烯酸乙酯	—	—	Vamac G	20	甲烷磺酸	試藥(KISHIDA 化學公司製)	1-乙基-3-甲基咪唑鎢兩個(氟磺醯基)醯亞胺	IL-110 (第一工業製藥公司製)
4	2-氰基丙烯酸乙酯	Cyril SAT200	50	Vamac G	20	甲烷磺酸	試藥(KISHIDA 化學公司製)	—	—

【0089】
【表6】

比較例	黏著速度(秒)	耐冷熱循環性			耐熱水性			剝離黏接強度(牛頓/釐米)	通用硬度(牛頓/平方毫米)
		初期強度(牛頓/平方毫米)	測試後強度(牛頓/平方毫米)	保持率(%)	初期強度(牛頓/平方毫米)	測試後強度(牛頓/平方毫米)	保持率(%)		
1	無法混合，且凝膠化								
2	混合後立即增稠，且凝膠化								
3	180	7.5	0.6	8	7.5	2.9	39	7.6	83
4	180	3.5	2.9	83	3.5	2.4	69	4.2	1.9

【產業方面的可能應用】**【 0 0 9 0 】**

本發明含有 2-氰基丙烯酸酯 (2-cyanoacrylate ester)，作為所謂瞬間黏著劑，可以應用在一般家庭、醫療領域等以外，在各種產業界的廣泛製品、技術領域中，也可應用；特別是在要求耐冷熱循環性 (thermal cycle resistance) 和耐熱水性等的黏著持久性之用途方面，極為有用。

申請專利範圍

- 1、一種黏著劑組成物，包含：(a)2-氰基丙烯酸酯、和(b)具有水解性(hydrolyzability)矽烷基(silyl)的聚合物、和(c)彈性塑料(elastomer)、和(d)酸催化劑、和(e)含有下述化學式(1)所表之鎗鹽；

前述(a)成分當作 100 質量部分的情形時，前述(b)成分的含量為 5~200 質量部分，前述(c)成分的含量為 5~50 質量部分，前述(d)成分的含量為 0.0005~0.5 質量部分，前述(e)成分的含量為 0.001~5 質量部分，以此為特徵的黏著劑組成物；



《化學式(1)中， C^+ 係鎗鹽陽離子(onium cation)； A^- 係雙(氟磺醯)亞胺陰離子(bis(fluorosulfonyl)imide 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)具有水解性矽烷基的聚合物，係選自氧化烯(oxyalkylene)類聚合物、乙烯基(vinyl)類聚合物、聚酯(polyester)類聚合物、聚氨酯(polyurethane)類聚合物、和聚碳酸酯(polycarbonate)類聚合物所成群類中至少一種的聚合物。

- 3、如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之黏著劑組成物，其中前述(b)具有水解性矽烷基的聚合物的數目平均分子量係 500~50000。

- 4、如申請專利範圍第 1 項至第 3 項之任一項所述之黏著劑組成物，其中前

述(c)彈性塑料(elastomer)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。

- 5、如申請專利範圍第 1 項至第 3 項之任一項所述之黏著劑組成物，其中前述(c)彈性塑料(elastomer)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)、在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性的聚合物所形成之單體物、及含有羧基(carboxyl)的單體物所作成的共聚物。
- 6、如申請專利範圍第 4 項或第 5 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單體物係乙烯(ethylene)、丙烯(propylene)、異戊二烯(isoprene)和丁二烯(butadiene)之中至少一種；前述在 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)之中至少一種。
- 7、如申請專利範圍第 1 項至第 6 項之任一項所述之黏著劑組成物，其中前述(d)酸催化劑係在 25°C 時的酸解離常數(pKa; acid dissociation constant)在 4 以下的酸。
- 8、如申請專利範圍第 1 項至第 7 項之任一項所述之黏著劑組成物，其中

前述(d)酸催化劑係選自磺酸(sulfonic acid)、磷酸(phosphoric acid)、磷酸單酯(phosphoric mono)、磷酸二酯(phosphoric diester)、亞磷酸(phosphorous acid)、及亞磷酸酯(phosphorous ester)所成群類中至少一種的酸。

- 9、如申請專利範圍第1項至第8項之任一項所述之黏著劑組成物，其中前述(e)鎗鹽陽離子係選自四級銨陽離子(quaternary ammonium cation)、咪唑鎗陽離子(imidazolium cation)、吡啶鎗陽離子(pyridinium cation)、及三級硫鎗陽離子(tertiary sulfonium cation)所成群類中至少一種的鎗鹽陽離子。