



(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 I664224 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：104139255

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08L33/14 (2006.01)

C08L33/20 (2006.01)

C08L101/10 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/12 日本

2014-252172

(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：

JP 2005-350514

JP 2011-57733

JP 2014-515775

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 74 頁

(54)名稱

二液型硬化性組成物

(57)摘要

提供具有優良硬化性、呈現彈性和持久黏著性的二液型硬化性組成物。一種二液型硬化性組成物，具備至少包含 2-氰基丙烯酸酯的第一劑、和至少包含具水解性甲矽烷基聚合物的第二劑所構成的二液型硬化性組成物；彈性塑膠和前述聚合物的硬化催化劑分別地包含在前述第一劑和第二劑的至少一者中；理想的硬化催化劑，係金屬元素、和具有藉氧元素為介質可鍵結該金屬元素的有機基之化合物、或在 25°C 時酸解離常數(pKa)在 4 以下的酸；第一劑和第二劑至少一者中，更進而含有 2-氰基丙烯酸酯的硬化促進劑是理想的。

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)

二液型硬化性組成物

【技術領域】

【0001】

本發明係有關於二液型硬化性組成物，更詳細地說，係有關於具備了至少含有2-氰基丙烯酸酯(2-cyanoacrylic ester)的第一劑、和至少具含有水解性甲矽烷基聚合物(hydrolyzable silyl polymer)的第二劑所作成之二液型(two-pack type)硬化性組成物(curing composition)。

【先前技術】

【0002】

含有2-氰基丙烯酸酯類的硬化性組成物，由於主成分2-氰基丙烯酸酯(2-cyanoacrylic ester)具有的獨特陰離子聚合性(anionic polymerization)，靠著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，這樣的硬化物一般是沒有彈性(flexibility)，因為又硬又脆，黏貼在有彈性的被黏物體時，就有損害被黏物體的彈性的問題。再者，所稱之硬化性組成物，具有優良剪切黏接強度(shearing adhesive strength)的另一面，卻有很低的剝離黏接強度(peeling adhesive strength)及撞擊黏接強度(impact adhesive strength)，特別是，還有在不同種類的被黏物體間的耐冷熱循環性(thermal cycle resistant property)劣化的問題。

過去，爲了改善此種問題，調配各種增塑劑 (plasticizer)、彈性塑料 (elastomer) 及微溶性 (sparingly soluble) 橡膠粒子 (rubber particle) 等的更改性質方法一直被人提出來《例如，專利文獻 1、2 和 3》。

又，爲了改善黏著性的黏接方法，也有人提出二液型 (two-pack type) 硬化性組成物 (curing composition)。舉例來說，專利文獻 4 中揭示：使用(A) 2-氰基丙烯酸酯 (2-cyanoacrylic ester)、和(B)聚異氰酸酯 (polyisocyanate) 化合物或具水解性甲矽烷基聚合物 (hydrolyzable silyl polymer) 爲主成分之常溫濕態硬化型黏著劑 (room temperature moisture curing adhesive) 二種黏著劑，加上在短時間裡由 2-氰基丙烯酸酯產生的暫時固定 (temporal tacking) 功能，經過一個特定時間後，可以發生充分的剝離黏接強度和撞擊黏接強度的黏著方法。又，專利文獻 5 中揭示：含有 2-氰基丙烯酸酯和陽離子聚合催化劑的第一劑、和含有陽離子硬化性成分的第二劑所作成二液型硬化性組成物。專利文獻 6 中揭示：含有 2-氰基丙烯酸酯和過氧化物的第一劑、及含有自由基 (radical) 硬化性單體物 (monomer) 和過渡金屬 (transition metals) 的第二劑所作成二液型硬化性組成物。

另一方面，爲了改善硬化性組成物的防水性 (water resistant ; waterproof)，在 2-氰基丙烯酸酯中調配一矽烷 (monosilane) 化合物或雙矽烷 (bis silane) 化合物已是眾所週知《例如，專利文獻 7》。

【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 6-57214 號公報

【專利文獻 3】特開平 6-240209 號公報

【專利文獻 4】特開昭 63-12677 號公報

【專利文獻 5】國際公開第 2012/035112 號

【專利文獻 6】國際公開第 2013/111036 號

【專利文獻 7】美國專利申請公開 (publication of US patent application) 第 2013/0174981 號說明書

【發明內容】

【發明所欲解決之問題】

【0004】

但是，前述專利文獻 1 所記載的更改性質方法中，雖然賦予彈性，但是相異種類被黏物體間的耐冷熱循環性不夠充分，又增塑劑從硬化物中滲出 (bleed out)，產生黏接強度在陳置過程 (on standing) 降低的問題。又，前述專利文獻 2 和專利文獻 3 所揭示之黏著劑組成物，雖然有黏接強度提高的情形，但是有硬化物變硬、彈性劣化的問題。再者，專利文獻 4 所揭示之黏著方法，因為二液可以不互相混合地塗覆，作為黏著劑硬化物，有彈性不足的問題。專利文獻 5 和專利文獻 6 所揭示之二液型硬化性組成物，雖然改善抗拉黏接強度 (tensile adhesion strength) 和剪切黏接強度，但無法改善剝離黏接強度，還有，硬化物依然是很硬。另一方面，專利文獻 7 所揭示之黏著劑組成物中，雖然含有矽烷 (silane) 化合物，但是因為所稱之該矽烷化合物係低分子量體，硬化物的彈性無法得到。

【0005】

本發明有鑑於前述的過去狀況，以提供具有優良硬化性、呈現彈性和持久黏著性的二液型硬化性組成物為目的。

【解決問題所採取之方法】**【0006】**

本發明團隊解決前述課題而精心研究的結果，發現：配備至少含有 2-氰基丙烯酸酯 (2-cyanoacrylic ester) 的第一劑、和至少含有具水解性甲矽烷基聚合物的第二劑所作成之二液型硬化性組成物 (curing composition)，前述第一劑和第二劑至少有一者含有特定量的彈性塑膠 (elastomer) 和前述聚合物的硬化催化劑 (curing catalyst) 的情形下，同時具有硬化性、彈性和持久黏著性，本發明至此完成。

【0007】

也就是說，本發明，依據其的一個面向，

係配備至少含有下述成分(a)的第一劑、和至少含有下述成分(c)的第二劑所作成之二液型硬化性組成物，下述成分(b)和下述成分(d)，個別地包含在前述第一劑和前述第二劑的至少一者中；前述第一劑和前述第二劑中所含有之下述成分(b)的含量，相對於下述成分(a)為 100 質量部分，第一劑中所含有之成分(b)、及相對於下述成分(c)為 100 質量部分，第二劑中所含有之成分(b)，其含量係 5~50 質量部分；前述第一劑和前述第二劑中所含有之下述成分(d)的合計含量，相對於下述成分(c)為 100 質量部分的話，係 0.0005~10 質量部分，提供以此為特徵之二液型硬化性組成物。

成分(a)：2-氰基丙烯酸酯 (2-cyanoacrylic ester)

成分(b)：彈性塑膠 (elastomer)

成分(c)：具水解性甲矽烷基的聚合物 (hydrolyzable silyl polymer)

成分(d)：前述聚合物(c)的硬化催化劑 (curing catalyst)

依據本發明的理想態樣，前述彈性塑膠係使用在 2-氰基丙烯酸酯中微溶性聚合物所形成之單體物、和在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性聚合物所形成之單體物所作成之共聚物。

依據本發明的其他的理想態樣，前述彈性塑膠係使用在 2-氰基丙烯酸酯中微溶性聚合物所形成之單體物、在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性聚合物所形成之單體物、和含有羧基 (carboxyl) 之單體物所作成之共聚物。

依據本發明的又一其他的理想態樣，前述在 2-氰基丙烯酸酯中微溶性聚合物所形成之單體物，係乙烯 (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) 之中至少一者；前述在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性聚合物所形成之單體物，係丙烯酸酯、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) 之中至少一者。

依據本發明的又一其他的理想態樣，前述具水解性甲矽烷基的聚合物的主鏈骨架結構，係選自亞氧烷基 (oxyalkylene) 類聚合物、乙烯 (vinyl) 類聚合物、聚酯 (polyester) 類聚合物、和聚碳酸酯 (polycarbonate) 類聚合物所成群類至少一種。

依據本發明的又一其他的理想態樣，前述具水解性甲矽烷基聚合物的數量平均分子量 (number average molecular weight)，係 500~50,000。

依據本發明的又一其他的理想態樣，前述硬化催化劑，係金屬元素、和具有藉氧元素為介質可鍵結該金屬元素的有機基之化合物；或在 25°C 時酸解離常數 (pKa) 在 4 以下的酸。

依據本發明的又一其他的理想態樣，前述硬化催化劑的金屬元素，係選自鈦 (titanium)、鋯 (zirconium)、鈦 (hafnium)、錫 (tin)、鋁 (aluminum)、和鋅 (zinc) 所成群類至少一種。

依據本發明的又一其他的理想態樣，前述硬化催化劑的有機基，係選自烷氧基 (alkoxy)、戊間二酮 (acetylacetone)、乙醯乙酸酯 (acetoacetic ester)、羧基 (carboxy)、和苯氧基 (phenoxy) 所成群類至少一種。

依據本發明的又一其他的理想態樣，前述酸，係選自磺酸 (sulfonic acid)、磷酸 (phosphoric acid)、磷酸單酯 (phosphomonoester)、磷酸二酯 (phosphodiester)、亞磷酸 (phosphorous acid)、和亞磷酸酯 (phosphite ester) 所成群類至少一種。

依據本發明的又一其他的理想態樣，前述二液型硬化性組成物，前述第一劑和第二劑至少有一者中，更進而含有 2-氰基丙烯酸酯的硬化促進劑 (curing promoter)。

依據本發明的又一其他的理想態樣，前述硬化促進劑，係下述化學式(1)所表之鎧鹽 (onium salt)。



《化學式中， C^+ 係鎧陽離子 (onium cation)； A^- 係從下述陰離子群中所選取之一種陰離子 (anion)。

選自硫酸氫陰離子 (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)、環烷基(cycloalkyl)、乙烯基(vinyl)、芳基(aryl)、烯基

(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基；或者係鹵素(halogen)原子，前述化學基也可以用取代基取代〕、

以 $R^2OSO_3^-$ 表示之硫酸酯(sulphuric ester)陰離子〔 R^2 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代〕、

以 $(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺(bis(replace sulfonyl) imide)陰離子〔 R^3 和 R^4 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，或者係鹵素(halogen)原子，前述化學基也可以用取代基取代， R^3 和 R^4 可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $(R^5CO)(R^6CO)N^-$ 表示之醯亞胺(imide)陰離子〔 R^5 和 R^6 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，或者係鹵素(halogen)原子，前述化學基也可以用取代基取代， R^5 和 R^6 可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $(R^7SO_2)(R^8CO)N^-$ 表示之磺醯基醯亞胺(sulfonyl imide)陰離子〔 R^7 和 R^8 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，或者係鹵素(halogen)原子，前述化學基也可以用取代基取代， R^7 和 R^8 可以是相同者也可以是相異者〕、

全鹵化(perhalogenated)路易斯酸(Lewis acid)陰離子、

四氟硼酸鹽(tetrafluoroborate)陰離子、六氟磷酸

(hexafluorophosphate)陰離子、鹵素陰離子、硝酸陰離子、

CN^- 、 SCN^- 、 OCN^- 、 $N(CN)_2^-$ 、

以 $(R^9O)_a PO_{4-a}^{(3-a)-}$ 表示之磷酸陰離子和磷酸酯 (phosphate ester) 陰離子〔 R^9 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； a 係0~2的整數， R^9 是複數的情形時，它們可以是相同者也可以是相異者〕。

以 $R^{10}(R^{11}O)_b PO_{3-b}^{(2-b)-}$ 表示之磷酸 (phosphonic acid) 陰離子和磷酸酯 (phosphonic ester) 陰離子〔 R^{10} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{11} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； b 係0或1〕。

以 $R^{12}_2 PO_2^-$ 表示之次磷酸 (phosphinic acid) 陰離子〔 R^{12} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{12} 可以是相同者也可以是相異者〕。

以 $(R^{13}O)_c PO_{3-c}^{(3-c)-}$ 表示之亞磷酸 (phosphorous acid) 陰離子和亞磷酸酯 (phosphite ester) 陰離子〔 R^{13} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； c 係0~2的整數， R^{13} 是複數的情形時，它們可以是相同者也可以是相異者〕。

以 $R^{14}(R^{15}O)_d PO_{2-d}^{(2-d)-}$ 表示之亞磷酸 (phosphonous acid) 陰離子和亞磷酸酯 (phosphonite; phosphonous acid ester) 陰離子〔 R^{14} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{15} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代

脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代；d係0或1〕、

以 $R^{16}_2 PO^-$ 表示之次亞膦酸 (phosphinous acid) 陰離子〔 R^{16} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{16} 可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $R^{17} CO_2^-$ 表示之羧酸 (carboxylic acid) 陰離子〔 R^{17} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代〕、

以 CO_3^{2-} 表示之碳酸 (carbonic acid) 陰離子、

以 $(R^{18}O)_f BO_{3-f}^{(3-f)-}$ 表示之硼酸 (boric acid) 陰離子和硼酸酯 (boric acid ester) 陰離子〔 R^{18} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代；f係0~2的整數， R^{18} 是複數的情形時，它們可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $R^{19}(R^{20}O)_g BO_{2-g}^{(2-g)-}$ 表示之有機硼酸 (boronic acid) 陰離子和有機硼酸酯 (boronic ester) 陰離子〔 R^{19} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{20} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代；g係0或1〕、

以 $R^{21}_2 BO^-$ 表示之代硼酸 (borinic acid) 陰離子〔 R^{21} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代

基取代， R^{21} 可以是相同者也可以是相異者〕。

以 $(R^{22}O)_h SiO_{4-h}^{(4-h)-}$ 表示之矽酸 (silicic acid) 和矽酸酯 (silicic acid ester) 陰離子〔 R^{22} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； h 係 0~3 的整數， R^{22} 是複數的情形時，它們可以是相同者也可以是相異者〕。

以 $R^{23}_i(R^{24}O)_j SiO_{4+i-j}^{(4+i-j)-}$ 表示之矽酸 (silicic acid) 和有機矽化合物 (organic silicon compound) 的陰離子〔 R^{23} 和 R^{24} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{23} 和 R^{24} 可以是相同者也可以是相異者； i 係 1~3 的整數、 j 係 0~2 的整數、 $i+j$ 係 1~3 的整數； R^{23} 和 R^{24} 是複數的情形時，它們可以是相同者也可以是相異者。〕》

依據本發明的又一其他的理想態樣，前述鎩鹽的陰離子 A^- ，係選自硫酸氫陰離子 (hydrogen sulfate anion)、亞硫酸氫陰離子

(hydrogensulfite anion)、以 $R^1 SO_3^-$ 表示之磺酸 (sulfonate) 陰離子〔 R^1 係烷基(alkyl)、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〕、以 $(R^3 SO_2)(R^4 SO_2)N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺 (bis(replace sulfonyl) imide) 陰離子〔 R^3 和 R^4 係可以各自有取代基的烷基、環烷基、乙烯基、芳基、芳代脂烷基、或者是鹵素； R^3 和 R^4 可以是相同者也可以是相異者〕、以及鹵素陰離子所成群類中之至少一種。

【發明之成果】

【0008】

本發明之二液型硬化性組成物，因為含有 2-氰基丙烯酸酯的第一劑、和含水解性甲矽烷基聚合物 (hydrolyzable silyl polymer) 的第二劑可以穩定相容 (compatible)，有效時間 (available time) 長、作業性良好。又，因為所稱組成物的硬化性良好，所得到之硬化物具有彈性；此硬化性組成物，作為黏著劑使用時，在耐冷熱循環性和耐熱水性 (resistance to hot water) 等的持久黏著性方面相當優良。

前述第一劑和第二劑的至少一者中，更進一步含有 2-氰基丙烯酸酯的硬化促進劑的情形時，呈現更多一層優良的硬化性。

【實施方式】**【0009】**

以下，將說明關於本發明之實施型態，但本發明並非侷限於此處之說明。

【0010】

本發明之二液型硬化性組成物，係：配備至少含有 2-氰基丙烯酸酯的第一劑、和至少含有具水解性甲矽烷基聚合物的第二劑，彈性塑膠 (elastomer) 和前述聚合物的硬化催化劑 (curing catalyst)，分別包含在前述第一劑和第二劑的至少一者中。

【0011】**1、第一劑**

二液型硬化性組成物的第一劑中，至少含有作為成分(a)的「2-氰基丙烯酸酯」；作為 2-氰基丙烯酸酯，可以使用 2-氰基丙烯酸酯(類)

中一般常用的 2-氰基丙烯酸酯，並無特別的限制。作為此 2-氰基丙烯酸酯，可列舉使用的有：2-氰基丙烯酸的甲基、乙基、氯乙基

(chloroethyl)、正-丙基(n-propyl)、異-丙基(i-propyl)、烯丙基(allyl)、炔丙基(propargyl)、正-丁基(n-butyl)、異-丁基(i-butyl)、正-戊基、正-己基、環己基、苯基(phenyl)、四氫呋喃基(tetrahydrofurfuryl)、庚基(heptyl)、2-乙基己基(2-ethylhexyl)、正-辛基(n-octyl)、2-辛基(2-octyl)、正-壬基(n-nonyl)、氧基壬基(oxononyl)、正-癸基(n-decyl)、正-十二烷基(n-dodecyl)、甲氧基乙基(methoxyethyl)、甲氧基丙基、甲氧基異丙基、甲氧基丁基、乙氧基乙基(ethoxyethyl)、乙氧基丙基、乙氧基異丙基、丙氧基甲基(propoxymethyl)、丙氧基乙基、異丙氧基乙基、丙氧基丙基、丁氧基甲基(butoxymethyl)、丁氧基乙基、丁氧基丙基、丁氧基異丙基、丁氧基丁基、2,2,2-三氟乙基(2,2,2-trifluoroethyl)和六氟異丙基(hexafluoro isopropyl)等的酯類。

這些 2-氰基丙烯酸酯之中，從得到硬化性優良的硬化性組成物來看，具有碳數 1~4 的烷基(alkyl group)的 2-氰基丙烯酸酯、特別是具有碳數 1~4 的烷基(alkyl group)的 2-氰基丙烯酸烷基酯是合於理想的；這些 2-氰基丙烯酸酯可以單獨使用一種，也可以併用二種以上。

【0012】

本發明之二液型硬化性組成物，第一劑和第二劑的至少一者中含有作為成分(b)的「彈性塑膠」。本發明中的彈性塑膠，係在常溫《20°C±15°C》附近具有橡膠(gum)狀彈性之物，只要是能溶解於第一劑中所含之「2-氰基丙烯酸酯」和第二劑中所含之「具水解性甲矽烷基聚合物」二者中即可，並無特別限制；2-氰基丙烯酸酯和具水解性甲

矽烷基聚合物無論相容或不相容，藉由彈性塑膠的存在，就可以安定地相容。

作為此種彈性塑膠，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－苯乙烯 (acrylonitrile－butadiene－styrene) 類共聚物、苯乙烯－丁二烯類共聚物、苯乙烯－異戊二烯 (styrene－isoprene) 類共聚物、乙烯－丙烯酸酯 (ethylene－acrylate ester) 類共聚物、乙烯－丙烯 (ethylene－propylene) 類共聚物、乙烯－醋酸乙烯酯 (ethylene－vinyl acetate) 類共聚物、聚氨酯 (polyurethane) 類共聚物、聚酯類共聚物、氟元素類共聚物、聚異戊二烯 (polyisoprene) 類共聚物、以及氯丁二烯 (chloroprene) 類共聚物。這些化合物可以使用一種或併用二種以上。

【0013】

又，這些彈性塑膠中較為理想者，可列舉使用的有：使用極微溶於 2-氰基丙烯酸酯中的聚合物所形成之單體物、和可溶於 2-氰基丙烯酸酯中的聚合物所作形之單體物《但，下述含有羧基之單體物除外》所作成之共聚物；此共聚物具備極微溶於 2-氰基丙烯酸酯中的聚合物所形成之單體物經聚合而成之極微溶性段片 (segment)、和可溶於 2-氰基丙烯酸酯中的聚合物所形成之單體物聚合而成的可溶性段片。

【0014】

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，較合於理想的是在乙烯、丙烯、異戊二烯和丁二烯之中至少有一種。

【0015】

又，可溶於 2-氰基丙烯酸酯中的聚合物所形成之單體物並無特別的限製，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；較合於理想的是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯之中至少有一種。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。

【0016】

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。

【0017】

極微溶性的聚合物所形成之單體物經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經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》測定的質子的積分值（integrated value），可以計算出來。

【0018】

再者，前述彈性塑膠中特別合於理想者，可以列舉使用的有：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，在此共聚物中，若含有羧基單體物即使少量含有的話也可以。含有羧基之單體物並無特別的限制，可列舉使用的有：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，使用這些化合物其中任何一者都可以，也可以併用。這種含有羧基之單體物經聚合而成的含有羧基之段片，可變成可溶於親水性高的 2-氰基丙烯酸酯中的段片。又，藉由所稱彈性塑膠是含有羧基之共聚物，可以作出呈現更優良的持久黏著性的硬化性組成物。

【0019】

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，含有羧基之段片係 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硬化性組成物。

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

【0020】

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，也可以使用前述各種共聚物裡所用之的單體物、和丙烯酸及／或甲基丙烯酸的含羧基單體物經聚合而成的共聚物。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經聚合而成的共聚物。

【0021】

彈性塑膠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。數目平均分子量若是 5000~500000 的話，彈性塑膠很容易溶解於 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硬化性組成物。又，彈性塑膠的重量平均分子量 (weight-average molecular weight; M_w) 以 5000~1000000、尤其是 10000~1000000 為合於理想； M_w/M_n 以 1.0~10.0 為理想，尤其是 1.0~8.0 更合於理想。

【0022】

前述彈性塑膠，雖然可以含在二液型硬化性組成物的第一劑和第二劑中至少一者，但從溶解性觀點來看，包含在第一劑中是較為理想的。又，彈性塑膠的含量，包含在第一劑中的情形時，相對於將 2-氰基丙烯酸酯當作 100 質量部分，其含量為 5~50 質量部分，較合於理想的是含量為 7~45 質量部分，更合於理想的是含量為 10~40 質量部分。彈性塑膠包含在第二劑中的情形時，相對於將具水解性甲矽

烷基聚合物當作 100 質量部分，其含量為 5~50 質量部分，較合於理想的含量與前述相同。又，彈性塑膠包含在第一劑和第二劑二者之中的情形時，其合計量，相對於將第一劑中的 2-氰基丙烯酸酯當作 100 質量部分，係 5~50 質量部分，較合於理想的含量與前述相同。彈性塑膠的含量未達 5 質量部分的話，則 2-氰基丙烯酸酯和具水解性甲矽烷基聚合物將無法充分相容，其結果是無法得到優良的黏著性；另一方面，彈性塑膠的含量超過 50 質量部分，則會有黏著速度降低的情形。

【0023】

第一劑中，前述成分以外，在無損組成物的硬化性的範圍內，可以調配 2-氰基丙烯酸酯的穩定劑 (stabilizer)。作為穩定劑，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)、焦酸 (pyrogallol)、及受阻酚 (hindered phenol) 等自由基 (radical) 聚合抑制劑等。這些穩定劑可以單獨使用一種，也可以二種以上併用。

【0024】

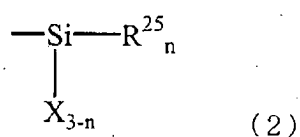
2、第二劑

二液型硬化性組成物的第二劑中，至少含有作為成分(c)的「具水解性甲矽烷基聚合物」；藉由含有成分(c)，可以賦予硬化物彈性；又，也可以提高耐冷熱循環性和耐熱水性等的持久黏著性。

【0025】

前述成分(c)中所含之具水解性甲矽烷基聚合物，係：具有矽元素(silicon)、和、與此矽元素鍵結的羥基(hydroxyl)及／或水解功能基，藉由水解，在作成矽氧烷鍵結(siloxane bond)的同時，也作成交叉耦合(cross linking)結構所得到的化學基。作為水解性甲矽烷基，並無特別的限制，但下述化學式(2)所表示之化學基是合於理想的。

【0026】



《化學式中，R²⁵各自獨立，係烴類基(hydrocarbon group)；X各自獨立，係選自鹵素、氫原子、羥基、烴氧基(alkoxy)、醯氧基(acyloxy)、酮肟基(ketoxime)、醯胺基(amide)、酸醯胺基(acid amide)、氫硫基(mercapto)、鏈烯氧基(alkenyloxy)、和氨基氧基(aminoxy)的反應基團(reactive group)；n係0、1、或2。》

【0027】

前述化學式(2)中，R²⁵較合於理想的是碳數1~20的烷基、碳數6~20的芳基或碳數7~20的芳代脂烷基(aralkyl)；n=2時，複數的R²⁵相互可以是相同的、也可以是相異的；又，n=0或1時，複數的X相

互可以是相同的、也可以是相異的；前述化學式(2)中的X，較合於理想的是烴氧基 (alkoxy)。

【0028】

前述成分(c)，一旦含有水解性甲矽烷基，則藉由水解 (hydrolysis) 凝縮 (condensation)，形成Si—O—Si鍵結，可以作成具有優良強度的膜等的硬化物。前述化學式(2)中的X是烴氧基時的水解性甲矽烷基，係烴氧基甲矽烷基 (alkoxysilyl group)，例如，可列舉使用的有：三甲氧基甲矽烷基 (trimethoxysilyl)、甲基二甲氧基甲矽烷基 (methyl dimethoxysilyl)、二甲基甲氧基甲矽烷基、三乙氧基甲矽烷基、甲基二乙氧基甲矽烷基、甲基二個(2-甲氧基乙氧基)甲矽烷基 (methyl bis(2-methoxyethoxy)silyl) 等；這些化合物中，從硬化速度和彈性的平衡來看，三甲氧基甲矽烷基和甲基二甲氧基甲矽烷基特別合於理想。

【0029】

前述成分(c)的一個分子中所包含之水解性甲矽烷基的數目，其平均值以1~4個較合於理想，1.5~3個更合於理想；水解性甲矽烷基的數目在1~4個的範圍內的話，組成物的硬化變快，而硬化物在彈性和黏著性方面也極優。

【0030】

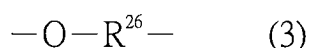
又，成分(c)內所包含之水解性甲矽烷基的位置，並無特別的限製，可以放在聚合物的支鏈及／或末端。

【0031】

前述成分(c)的主鏈骨架，若是選自亞氧烷基 (oxyalkylene) 類聚合物、乙烯 (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) 類聚合物所成群類至少一者，較合於理想；這些化合物中，從硬化物的彈性以及與 2-氰基丙烯酸酯的混合穩定性的觀點來看，亞氧烷基類聚合物和乙烯類聚合物較為理想；又，這些聚合物，直鏈狀聚合物或分枝狀聚合物都可以，還有，這些聚合物也可以組合使用。

【0032】

前述亞氧烷基類聚合物，只要包含下列化學式(3)所表示之重覆單位即可，並無特別的限制。



《化學式中， R^{26} 係二價 (diatomic) 的烴基 (hydrocarbon) 》

【0033】

前述化學式(3)中的 R^{26} ，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；這些化學式中，以 $-C(CH_3)_2-CH_2-$ 合於理想。再者，前述亞氧烷基類聚合物，可以單獨包含 1 種前述重覆單位，也可以包含 2 種以上的組合。

【0034】

前述亞氧烷基類聚合物的製造方法，並無特別的限制，但可列舉使用的有：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，則因為硬化性組成物的黏度和硬化物的斷襲伸度 (break elongation) 的平衡極為優良，因此較合於理想。

【0035】

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即可，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)丙烯酸甲乙酯、(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 (ethylene oxide) 加成物 (additive)、(偏)丙烯酸三氟甲基甲酯、(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、(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 (2-perfluorohexadecyl (meta)acrylate) 等的(偏)丙烯酸類單體物；苯乙烯 (styrene)、乙烯基甲苯 (vinyl toluene)、 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) 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。

【0036】

具水解性甲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。

【0037】

又，作為具水解性甲矽烷基聚合物，也可以使用具有氧烷基矽基(alkoxysilyl)的接枝共聚物(graft copolymer)，這一類共聚物，例如國際公開第2007/023669號所揭示者。

【0038】

再進一步，本發明中所使用之具水解性甲矽烷基聚合物，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氨基甲酸酯鍵結(urethane linkage)、硫代氨基甲酸酯鍵結(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。

【0039】

前述成分(c)的數目平均分子量，合於理想的是500~50000，較理

想的是1000~40000，更理想的是3000~35000。前述數目平均分子量若是500~50000的話，則硬化物的彈性良好、呈現優良的耐冷熱循環性和耐熱水性，可以作成這樣的硬化性組成物。

成分(a)相對於成分(c)的質量比《成分(a)：成分(c)》，合於理想的是100：10~100，更理想的是100：10~70，又更理想的是100：20~50。所稱之質量比若是100：10~100的話，則第一劑和第二劑可以吻定相容，所得到之硬化物具有彈性。

再者，本發明中的平均分子量，係以凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography）（以下簡稱「GPC」）所測定之值；GPC測量時，以四氫呋喃（tetrahydrofuran）作為流動相（mobile phase），使用聚苯乙烯凝膠管柱（polystyrene gel column），分子量的值係用聚苯乙烯換算值求出來。

【0040】

本發明之二液型硬化性組成物，在前述第一劑和第二劑的至少一者之中含有作為成分(d)的「具水解性甲矽烷基聚合物的硬化催化劑」；做為該硬化催化劑可以使用過去以來為人熟知的矽烷醇縮合催化劑（silanol condensation catalyst）或酸催化劑（acid catalyst）。使用酸催化劑作為所稱之硬化催化劑的情形時，可以調配在前述第一劑和第二劑的至少一者之中；但是使用矽烷醇縮合催化劑的情形時，從第一劑的穩定性的觀點來看，必須要調配在第二劑中，這些催化劑中，因為催化劑活性、和減少對含在第一劑中的2-氰基丙烯酸酯的影響，以金屬類催化劑較為理想。更進一步，從與前述成分(c)的相容性的觀點來說，具有金屬元素、和以氧元素為介質鍵結該金屬元素的有機基的金屬類催化劑更合於理想。作為金屬元素，典型金屬元素和過度金

屬元素的任一者都可以使用，較理想的是鈦（titanium）、鋯（zirconium）、鈦（hafnium）、錫（tin）、和鋁（aluminum）。又，前述有機基，可列舉使用的有：烷氧基（alkoxy）、戊間二酮（acetylacetone）、乙醯乙酸酯（acetoacetic ester）、羧基（carboxy）、和苯氧基（phenoxy）等，這些有機基之中，較理想的是烷氧基、戊間二酮、乙醯乙酸酯和羧基。

【0041】

第二劑中所包含之金屬類催化劑，只要是具有金屬元素、和以氧元素為介質鍵結該金屬元素的有機基的金屬類催化劑，並無特別的限制。具體來說，可列舉使用的有：萘酸鋰（lithium naphthenate）、硬脂酸鈉（sodium stearate）、辛酸鉀（potassium octoate）、萘酸鎂（magnesium naphthenate）、辛酸鈣、辛酸鋇、辛酸釷（yttrium octoate）、鈦酸四異丙酯（tetraisopropyl titanate）、鈦酸四-正-丁酯（tetra-n-butyl titanate）、鈦酸四-特-丁酯、鈦酸四-特-戊酯、鈦酸二-特-戊基二異丙酯（di-t-amyl-diisopropyl titanate）、鈦酸四辛酯、鈦酸四硬脂酯（tetrastearyl titanate）、四乙醯丙酮絡鈦（titanium acetylacetonate）、乙基乙醯醋酸鈦（titanium ethyl acetoacetate）、二個(乙基乙醯醋酸)鈦二異丙氧酯（Diisopropoxy bis(ethyl acetoacetate) titanium(IV)）、鋯酸四異丙酯（tetraisopropyl zirconate）、鋯酸四-正-丁酯、三丁氧基單乙醯丙酮螯合鋯（Tributoxyacetylacetonate zirconium）、丁氧基乙醯丙酮螯合鋯二個(乙醯醋酸)鹽（zirconium monobutoxyacetylacetonate bis(acetylacetonate)）、四乙醯丙酮螯合鋯（zirconium tetra-acetylacetonate）、四甲氧基鈦（tetramethoxyhafnium）、四乙氧基鈦（tetraethoxyvanadium）、四異丙氧基鈦、四丁氧基鈦、四戊氧基鈦、乙醯丙酮氧鈦（vanadyl

acetylacetonate)、乙醯丙酮鈮(vanadium acetylacetonate)、乙醯丙酮鉻(chromium acetylacetonate)、乙醯丙酮錳(Manganic acetylacetonate)、乙醯丙酮鎳(nickel acetylacetonate)乙醯丙酮銅(copper acetylacetonate)、乙醯丙酮鋅單水合物(zinc acetylacetonate monohydrate)、乙醯丙酮銦(III)(indium(III) acetylacetonate)、乙醯丙酮鋁(aluminium acetylacetonate)、辛酸鐵(Ferric octoate)、萘酸鈷(cobalt naphthenate)、辛酸鈷(cobalt octoate)、萘酸銅(copper naphthenate)、萘酸鋅(zinc naphthenate)、辛酸鋅(zinc octoate)、萘酸鉍(bismuth naphthenate)、三丁氧基鋁(aluminium butoxide)、乙醯乙酸乙基鋁(aluminum ethylacetoacetate)、二月桂酸二丁錫(dibutyltin dilaurate)、二醋酸二丁錫(dibutyltin diacetate)、二(乙基己基酸)二丁錫(dibutyltin di(ethyl hexanoate))、二辛酸二丁錫(dibutyltin dioctoate)、和三個(2-乙基己基酸)鉍(bismuth tris(2-ethyl hexanoate))等。

【0042】

金屬類催化劑的合計含量，相對於具水解性甲矽烷基聚合物為100質量部分，以0.01~10質量部分是合於理想的，0.02~5質量部分更合於理想，0.03~3質量部分又更合於理想。金屬類催化劑的含量若是0.01~10質量部分的話，組成物的硬化性可以充份地維持，同時組成物的貯存穩定性也可以充份地維持。

【0043】

作為具水解性甲矽烷基聚合物的硬化催化劑，也可以使用酸催化劑；作為酸催化劑，以25°C時的酸解離常數(pKa)在4以下的酸是合

於理想的，前述pKa在3.0以下更爲理想；如果是pKa在4以下的酸，實際應用上，二液型硬化性組成物以適當速度硬化。作爲此種酸催化劑的具體實例，可列舉使用的，有：磺酸、磷酸、磷酸單酯、磷酸二酯、亞磷酸（Phosphorous acid）、和亞磷酸酯等；這些化合物中，從硬化性觀點來看，磺酸、磷酸、磷酸單酯、和磷酸二酯是較爲理想的。

【0044】

酸催化劑的合計含量，相對於具水解性甲矽烷基聚合物爲100質量部分，以0.0005~0.5質量部分爲理想，0.015~0.3質量部分更合於理想；酸催化劑的含量爲0.0005~0.5質量部分的話，組成物的硬化性可以充份地維持，同時組成物的貯存穩定性也可以充份地維持，還有，也可以防止第一劑的硬化性降低。

【0045】

又，本發明之二液型硬化性組成物，第一劑和第二劑之至少一者中含有「2-氰基丙烯酸酯的硬化促進劑」是合於理想的；因爲含有所稱硬化促進劑，可以使二液型硬化性組成物的硬化性提高；又，從貯存穩定性的觀點來看，將硬化促進劑包含在第二劑中是較爲理想的。

【0046】

作爲前述硬化促進劑，可以使用過去以來當作2-氰基丙烯酸酯類組成物的硬化促進劑的爲人熟知的化合物；具體來說，可列舉使用的有：鎊鹽（onium）、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。這些

化合物中，從組成物的硬化性的觀點來看，鎊鹽、冠狀醚類和杯芳烴類較合於理想，而鎊鹽特別合於理想。

【0047】

前述鎊鹽係下述化學式(1)所表示之鎊鹽。



《化學式中， C^+ 係鎊陽離子（onium cation）； A^- 係從下述陰離子群中所選取之一種陰離子（anion）。

硫酸氫陰離子（hydrogen sulfate anion）、亞硫酸氫陰離子（hydrogen sulfite anion）、以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸（sulfonate）陰離子〔 R^1 係選自烷基(alkyl)、環烷基(cycloalkyl)、乙烯基(vinyl)、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基；或者係鹵素(halogen)原子，前述化學基也可以用取代基取代〕、

以 $R^2OSO_3^-$ 表示之硫酸酯(sulphuric ester) 陰離子〔 R^2 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代〕、

以 $(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺（bis(replace sulfonyl) imide）陰離子〔 R^3 和 R^4 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，或者係鹵素(halogen)原子，前述化學基也可以用取代基取代， R^3 和 R^4 可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $(R^5CO)(R^6CO)N^-$ 表示之醯亞胺（imide）陰離子〔 R^5 和 R^6 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，或者係鹵素(halogen)原子，

前述化學基也可以用取代基取代， R^5 和 R^6 可以是相同者也可以是相異者]、

以 $(R^7SO_2)(R^8CO)N^-$ 表示之磺醯基醯亞胺 (sulfonyl imide) 陰離子 [R^7 和 R^8 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，或者係鹵素 (halogen)原子，前述化學基也可以用取代基取代， R^7 和 R^8 可以是相同者也可以是相異者]、

全鹵化 (perhalogenated) 路易斯酸 (Lewis acid) 陰離子、

四氟硼酸鹽 (tetrafluoroborate) 陰離子、六氟磷酸 (hexafluorophosphate) 陰離子、鹵素陰離子、硝酸陰離子、

CN^- 、 SCN^- 、 OCN^- 、 $N(CN)_2^-$ 、

以 $(R^9O)_a PO_{4-a}^{(3-a)-}$ 表示之磷酸陰離子和磷酸酯 (phosphate ester) 陰離子 [R^9 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； a 係0~2的整數， R^9 是複數的情形時，這些可以是相同者也可以是相異者]、

以 $R^{10}(R^{11}O)_b PO_{3-b}^{(2-b)-}$ 表示之膦酸 (phosphonic acid) 陰離子和膦酸酯 (phosphonic ester) 陰離子 [R^{10} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{11} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； b 係0或1]、

以 $R^{12}_2 PO_2^-$ 表示之次膦酸 (phosphinic acid) 陰離子 [R^{12} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代

基取代； R^{12} 可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $(R^{13}O)_c PO_{3-c}^{(3-c)-}$ 表示之亞磷酸 (phosphorous acid) 陰離子和亞磷酸酯 (phosphite ester) 陰離子〔 R^{13} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； c 係0~2的整數， R^{13} 是複數的情形時，這些可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $R^{14}(R^{15}O)_d PO_{2-d}^{(2-d)-}$ 表示之亞膦酸 (phosphonous acid) 陰離子和亞膦酸酯 (phosphonite; phosphonous acid ester) 陰離子〔 R^{14} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{15} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； d 係0或1〕、

以 $R^{16}_2 PO^-$ 表示之次亞膦酸 (phosphinous acid) 陰離子〔 R^{16} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{16} 可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $R^{17} CO_2^-$ 表示之羧酸 (carboxylic acid) 陰離子〔 R^{17} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代〕、

以 CO_3^{2-} 表示之碳酸 (carbonic acid) 陰離子、

以 $(R^{18}O)_f BO_{3-f}^{(3-f)-}$ 表示之硼酸 (boric acid) 陰離子和硼酸酯 (boric acid ester) 陰離子〔 R^{18} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，

前述化學基也可以用取代基取代；f係0~2的整數，R¹⁸是複數的情形時，這些可以是相同者也可以是相異者〕、

以R¹⁹(R²⁰O)_fBO_{2-f}^{(2-g)-}表示之有機硼酸（boronic acid）陰離子和有機硼酸酯（boronic ester）陰離子〔R¹⁹係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代；R²⁰係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代；g係0或1〕、

以R²¹₂BO⁻表示之代硼酸（borinic acid）陰離子〔R²¹係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代，R²¹可以是相同者也可以是相異者〕、

以(R²²O)_hSiO_{4-h}^{(4-h)-}表示之矽酸（silicic acid）和矽酸酯（silicic acid ester）陰離子〔R²²係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代；h係0~3的整數，R²²是複數的情形時，這些可以是相同者也可以是相異者〕、

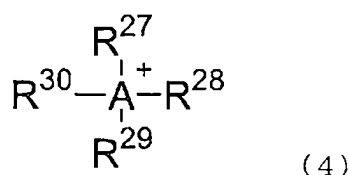
以R²³_i(R²⁴O)_jSiO_{4-i-j}^{(4-i-j)-}表示之矽酸（silicic acid）和有機矽化合物（organic silicon compound）的陰離子〔R²³和R²⁴係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代；R²³和R²⁴可以是相同者也可以是相異者；i係1~3的整數、j係0~2的整數、i+j係1~3的整數；R²³和R²⁴是複數的情形時，這些可以是相同者也可以是相異者。〕》

再者，R¹~R²⁴的烷基的碳數，以1~15為理想。

【0048】

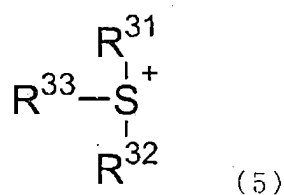
前述鎊鹽的陽離子，可列舉使用的，例如有：下列化學式(4)所表示之鎊陽離子、咪唑鎊陽離子 (imidazolium cation)、吡啶鎊陽離子 (pyridinium cation) 和化學式(5)所表示之鎊陽離子。

【0049】



《化學式中， $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 係各自獨立，係選自碳數 1~20 的烷基、環烷基、芳基、芳代脂烷基 (aralkyl)、烯基 (alkenyl)、或炔基 (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 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 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〕，與該環作成無關的 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 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， $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 的一部分作成環的情形時，通常， $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 之中的二者或三者作成環； $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 的二者作成環的化學式(4)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。》

【0050】



《化學式中， $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 係各自獨立，係選自碳數 1~20 的烷基、環烷基、芳基、芳代脂烷基 (aralkyl)、烯基 (alkenyl)、或炔基 (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 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 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〕，與該環作成無關的 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 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。》

【0051】

前述化學式(4)所表示之鎘陽離子的代表實例，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。

【0052】

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

鉍、甲基二-正-丙基異丙基鉍、甲基-正-丙基二異丙基鉍、三乙基-正-丙基鉍、三乙基異丙基鉍、正-丁基三乙基鉍、三乙基異丁基鉍、特-丁基三乙基鉍、二-正-丁基二甲基鉍、二異丁基二甲基鉍、二-特-丁基二甲基鉍、正-丁基乙基二甲基鉍、異丁基乙基二甲基鉍、特-丁基乙基二甲基鉍、正-丁基異丁基二甲基鉍、正-丁基-特-丁基二甲基鉍、特-丁基異丁基二甲基鉍、二乙基二-正-丙基鉍、二乙基二異丙基鉍、二乙基-正-丙基異丙基鉍、乙基三-正-丙基鉍、乙基三異丙基鉍、乙基異丙基二-正-丙基鉍、乙基二異丙基-正-丙基鉍、二乙基甲基-正-丙基鉍、乙基二甲基-正-丙基鉍、乙基甲基二-正-丙基鉍、二乙基異丙基甲基鉍、乙基異丙基二甲基鉍、乙基二異丙基甲基鉍、乙基甲基-正-丙基異丙基鉍、四-正-丙基鉍、四異丙基鉍、三異丙基-正-丙基鉍、二異丙基二-正-丙基鉍、異丙基三-正-丙基鉍、丁基三甲基鉍、三甲基戊基鉍 (trimethyl pentyl ammonium)、己基三甲基鉍 (hexyl trimethyl ammonium)、庚基三甲基鉍 (heptyl trimethyl ammonium)、三甲基辛基鉍 (trimethyl octyl ammonium)、三甲基壬基鉍 (trimethyl nonyl ammonium)、癸基三甲基鉍 (decyl trimethyl ammonium)、三甲基十一烷基 (trimethyl undecyl ammonium)、十二烷基三甲基鉍 (dodecyl trimethyl ammonium)、二癸基二甲基鉍、二月桂基二甲基鉍 (dilauryl dimethyl ammonium)、二甲基二苯乙烯基鉍 (dimethyl distyryl ammonium)、二甲基二(十八烷基)鉍 (dimethyl dioctadecyl ammonium)、二甲基二辛基鉍 (dimethyl dioctyl ammonium)、二甲基二棕櫚基鉍 (dimethyl dipalmityl ammonium)、乙基十六烷基二甲基鉍 (ethyl hexadecyl dimethyl ammonium)、己基二甲基辛基鉍、十二烷基(二茂鐵基甲基)二甲基鉍 (dodecyl (ferrocenylmethyl) dimethyl ammonium)、N-甲基後馬托品(N-Methyl homatropininium)等四烷基鉍陽離子(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-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-甲基哌啶鎂》、嗎啉鎂 (morpholinium) 《例如，1,1-二甲基嗎啉鎂、1-乙基-1-甲基嗎啉鎂、1,1-二乙基嗎啉鎂》等的脂肪族環狀銨陽離子等。

【0053】

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。

【0054】

咪唑鎂 (imidazolium) 陽離子 (cation) 的具體實例，可列舉使用的有：1,3-二甲基咪唑鎂、1,2,3-三甲基咪唑鎂、1-乙基-3-甲基咪唑鎂、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎂、1-甲基-3-正-辛基咪唑鎂、1-己基-3-甲基咪唑鎂、1,3-二乙基咪唑鎂、1,2-二乙基-3-甲基咪唑鎂、1,3-二乙基-2-甲基咪唑鎂、1,2-二甲基-3-正-丙基咪唑鎂、1-正-丁基-3-甲基咪唑鎂、1-正-丁基-2,3-二甲基咪唑鎂、1,2,4-三甲基-3-正-丙基咪唑鎂、1,2,3,4-四甲基咪唑鎂、1,2,3,4,5-五甲基咪唑鎂、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎂、1,3-二甲基-2-正-丙基咪唑鎂、1,3-二甲基-2-正-戊基咪唑鎂、2-正-庚基-1,3-二甲基咪唑鎂、1,3,4-三甲基咪唑鎂、2-乙基-1,3,4-三甲基咪唑鎂、1,3-

二甲基苯並咪唑鎓 (1,3-dimethyl benzoimidazolium)、3-甲基-1-苯基咪唑鎓 (3-methyl-1-phenyl imidazolium)、1-苄基-3-甲基咪唑鎓 (1-benzyl-3-methyl imidazolium)、2,3-二甲基-1-苯基咪唑鎓、1-苄基-2,3-二甲基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-苯基咪唑鎓、2-苄基-1,3-二甲基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-正-十一烷基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-正-十七烷基咪唑鎓等的陽離子。

【0055】

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

【0056】

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

【0057】

前述鎓陽離子之中，對 2-氰基丙烯酸酯的溶解度優良、以及促進硬化的性能和硬化性組成物的貯存穩定性二者平衡的觀點來看，四級銨陽離子、咪唑鎓陽離子、吡啶鎓陽離子或三級硫鎓陽離子均合於理想，而四級銨陽離子、咪唑鎓陽離子或吡啶鎓陽離子又更合於理想。

【0058】

前述鎓鹽的陰離子中，較合於理想的是：硫酸氫陰離子 (hydrogen

sulfate anion)、亞硫酸氫陰離子(hydrogen sulfite anion)、以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸(sulfonate)陰離子《 R^1 係烷基(alkyl)、全氟烷基(perfluoroalkyl)、環烷基(cycloalkyl)、乙烯基(vinyl)、芳基(aryl)、全氟芳基(perfluoroaryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)或是鹵素(halogen)原子》、以 $(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺(bis(replace sulfonyl) imide)陰離子《 R^3 和 R^4 係烷基、全氟烷基、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、全氟芳基、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)、芳代脂烷基(aralkyl), 或者係鹵素原子》、四氟硼酸鹽(tetrafluoroborate)陰離子、六氟磷酸(hexafluorophosphate)陰離子、鹵素陰離子、或硝酸陰離子。 R^1 、 R^3 和 R^4 的烷基的碳數以1~15為合於理想。

【0059】

前述 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸陰離子的具體實例，可列舉使用的有：甲烷磺酸(methanesulfonic acid)、乙烷磺酸(ethanesulfonic acid)、丙烷磺酸、己烷磺酸、庚烷磺酸、辛烷磺酸、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，全氟烷基(perfluoroalkyl)磺酸陰離子，可列舉使用的有：三氟甲烷磺酸陰離子、全氟辛烷磺酸陰離子等。全氟烷基的碳數，從對應的銻鹽在2-氰基丙烯酸酯的溶解度之點來看，係1~10，而1~8則較為合於理想。

【0060】

又，前述以 $(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺陰離子的具體實例，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)醯亞胺陰離子等的雙(烷磺醯基)醯亞胺陰離子；雙(三氟甲烷磺醯基)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)醯亞胺陰離子等的雙(全氟烷磺醯基)醯亞胺陰離子；雙(氟磺醯基)醯亞胺陰離子等。

【0061】

這些陰離子中，從對於金屬和塑膠呈現優良的硬化速度、硬化性組成物的貯存穩定性也很好的觀點來看，硫酸氫陰離子、全氟烷基磺酸陰離子、雙(全氟烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、和雙(氟磺醯基)醯亞胺陰離子、四氟硼酸鹽陰離子、六氟磷酸陰離子、鹵素陰離子、硝酸陰離子是合於理想的；硫酸氫陰離子、全氟烷基磺酸陰離子、雙(全氟烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、和雙(氟磺醯基)醯亞胺陰離子更合於理想。

又，硬化物的外觀變成問題的情形時，硫酸氫陰離子 (hydrogen sulfate anion)、亞硫酸氫陰離子 (hydrogen sulfite anion)、和以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸 (sulfonate) 陰離子《 R^1 係烷基(alkyl)、環烷基(cycloalkyl)、或芳代脂烷基(aralkyl)或是鹵素(halogen)原子》是合於理想的；因為硬化物不會產生白濁，並且呈現優良的黏接速度。

【0062】

本發明中所使用之鎊鹽，若是前述陽離子和陰離子的組合的話即

可，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、環己基三甲基鎊硫酸氫鹽、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、2-正-庚基-1,3-二甲基咪唑鎊硫酸氫鹽、1-乙基-1-甲基哌啶鎊硫酸氫鹽（1-ethyl-1-methyl piperidinium 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-methyl pyrrolidinium 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-ethyl pyridinium 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（tetramethyl phosphonium hydrogensulfate）、三乙基甲基磷鎊硫酸氫鹽、四乙基磷鎊硫酸氫鹽、四-正-丁基鎊甲烷磺酸鹽（tetra-n-butyl ammonium methanesulfonate）、甲基三-正-辛基鎊甲烷磺酸鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎊甲烷磺酸鹽（1-ethyl-3-methyl imidazolium methanesulfonate）、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎊甲烷磺酸鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎊甲烷磺酸鹽、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊甲烷磺酸鹽、1-乙基-1-甲基哌啶鎊甲烷磺酸鹽（1-ethyl-1-methyl piperidinium methanesulfonate）、1-丁基-1-甲基哌啶鎊甲烷磺酸鹽、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎊甲烷磺酸鹽（1-ethyl-1-methyl

pyrrolidinium methanesulfonate)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊甲烷磺酸鹽、
 1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊甲烷磺酸鹽、1-乙基吡啶鎊甲烷磺酸鹽(1-ethyl
 pyridinium methanesulfonate)、1-乙基-3-甲基吡啶鎊甲烷磺酸鹽、1-丁
 基-3-甲基吡啶鎊甲烷磺酸鹽、四乙基磷甲烷磺酸鹽(tetraethyl
 phosphonium 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、1-乙基-3-甲基咪唑鎊對-甲苯磺酸鹽(1-ethyl-3-methyl
 imidazolium p-toluenesulfonate)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎊對-甲苯磺酸
 鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎊對-甲苯磺酸鹽、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊對
 -甲苯磺酸鹽、1-乙基-1-甲基哌啶鎊對-甲苯磺酸鹽(1-ethyl-1-methyl
 piperidinium p-toluenesulfonate)、1-丁基-1-甲基哌啶鎊對-甲苯磺酸鹽、
 1-乙基-1-甲基吡咯烷鎊對-甲苯磺酸鹽(1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium
 p-toluenesulfonate)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊對-甲苯磺酸鹽、1-甲基-1-
 丙基吡咯烷鎊對-甲苯磺酸鹽、1-乙基吡啶鎊對-甲苯磺酸鹽(1-ethyl
 pyridinium p-toluenesulfonate)、1-乙基-3-甲基吡啶鎊對-甲苯磺酸鹽、1-
 丁基-3-甲基吡啶鎊對-甲苯磺酸鹽、四乙基磷對-甲苯磺酸鹽(tetraethyl
 phosphonium p-toluenesulfonate)、四-正-丁基銨三氟甲烷磺酸鹽
 (tetra-n-butyl ammonium trifluoromethane sulfonate)、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(benzyl tributyl
 ammonium trifluoromethane sulfonate)、苄基(十二烷基)二甲基銨三氟甲
 烷磺酸鹽(benzyl dodecyl dimethyl ammonium trifluoromethane
 sulfonate)、二癸基二甲基銨三氟甲烷磺酸鹽(didecyl dimethyl
 ammonium trifluoromethane sulfonate)、二月桂基二甲基銨三氟甲烷磺酸
 鹽(dilauryl dimethyl ammonium trifluoromethane sulfonate)、己基二甲基

辛基銨三氟甲烷磺酸鹽、十二烷基(甲基二茂鐵)二甲基銨三氟甲烷磺酸鹽 (dodecyl (ferrocenylmethyl) dimethyl ammonium trifluoromethane sulfonate)、1-乙基-3-甲基咪唑鎗三氟甲烷磺酸鹽 (1-ethyl-3-methyl imidazolium trifluoromethanesulfonate)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-甲基-3-正-辛基咪唑鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-己基-3-甲基咪唑鎗三氟甲烷磺酸鹽、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎗三氟甲烷磺酸鹽、1,3-二甲基-2-正-丙基咪唑鎗三氟甲烷磺酸鹽、1,3-二甲基-2-正-戊基咪唑鎗三氟甲烷磺酸鹽、1,3-二甲基-2-正-庚基咪唑鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-乙基-1-甲基哌啶鎗三氟甲烷磺酸鹽 (1-ethyl-1-methyl piperidinium trifluoromethanesulfonate)、1-丁基-1-甲基哌啶鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-乙基-1-甲基吡咯鎗三氟甲烷磺酸鹽 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium trifluoromethanesulfonate)、1-丁基-1-甲基吡咯鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-甲基-1-丙基吡咯鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-乙基吡啶鎗三氟甲烷磺酸鹽 (1-ethyl pyridinium trifluoromethanesulfonate)、1-乙基-3-甲基吡啶鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-丁基-3-甲基吡啶鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-乙基-4-甲基吡啶鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-丁基吡啶鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-丁基-4-甲基吡啶鎗三氟甲烷磺酸鹽、四甲基磷三氟甲烷磺酸鹽 (tetramethyl phosphonium trifluoromethane sulfonate)、三乙基甲基磷三氟甲烷磺酸鹽、四乙基磷三氟甲烷磺酸鹽 (tetraethyl phosphonium trifluoromethane sulfonate)、四乙基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (tetraethyl ammonium 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、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-2,3-二甲基咪唑鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-乙基-1-甲基哌啶鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺
 (1-ethyl-1-methyl piperidinium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、1-丁基-1-甲基哌啶鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-乙基吡啶鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl pyridinium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、1-乙基-3-甲基吡啶鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-丁基-3-甲基吡啶鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、三乙基硫鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (triethyl sulfonium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、四乙基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺 (tetraethyl ammonium bis(fluorosulfonyl) imide)、四-正-丁基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺、甲基三-正-丁基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺、甲基三-正-辛基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺、戊基三乙基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺、己基三甲基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺、苜基三丁基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺、苜基(十二烷基)二甲基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺 (benzyl dodecyl dimethyl ammonium bis(fluorosulfonyl) imide)、二癸基二甲基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺 (didecyl dimethyl ammonium bis(fluorosulfonyl) imide)、二月桂基二甲基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺 (dilauryl dimethyl ammonium bis(fluorosulfonyl) imide)、己基二甲基辛基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺、十二烷基三甲基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺、十二烷基(甲基二茂鐵)二甲基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺 (dodecyl (ferrocenylmethyl) dimethyl ammonium bis(fluorosulfonyl) imide)、1-乙基-3-甲基咪唑鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl-3-methyl

imidazolium bis(fluorosulfonyl) imide)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-甲基-3-正-辛基咪唑鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-己基-3-甲基咪唑鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1,3-二甲基-2-正-丙基咪唑鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1,3-二甲基-2-正-戊基咪唑鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1,3-二甲基-2-正-庚基咪唑鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-乙基-1-甲基哌啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl-1-methyl piperidinium bis(fluorosulfonyl) imide)、1-丁基-1-甲基哌啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl) imide)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-乙基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl pyridinium bis(fluorosulfonyl) imide)、1-乙基-3-甲基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-丁基-3-甲基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-乙基-4-甲基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-丁基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、1-丁基-4-甲基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、4-甲基-1-辛基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、四甲基磷鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺 (tetramethyl phosphonium bis(fluorosulfonyl) imide)、三乙基甲基磷鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、四乙基磷鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、氯化四乙胺 (tetraethylammonium chloride)、氯化四-正-丁基銨、氯化甲基三-正-辛基銨、氯化 1-乙基-3-甲基咪唑鎊 (1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride)、氯化 1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎊、氯化 1-丁基-3-甲基咪唑鎊、氯化 1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊、氯化 1-乙基-1-甲基哌啶鎊 (1-ethyl-1-methyl piperidinium chloride)、氯化 1-丁基-1-甲基哌啶鎊、氯化 1-乙基-1-甲基吡咯烷鎊 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium chloride)、

氯化 1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊、氯化 1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊、氯化 1-乙基吡啶鎊 (1-ethyl pyridinium chloride)、氯化 1-乙基-3-甲基吡啶鎊、氯化 1-丁基-3-甲基吡啶鎊、三乙基氯化鎊 (triethylsulfonium chloride)、四乙胺 (tetraethylammonium bromide)、溴化四-正-丁基鎊、溴化甲基三-正-辛基鎊、溴化 1-乙基-3-甲基咪唑鎊 (1-ethyl-3-methyl imidazolium bromide)、溴化 1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎊、溴化 1-丁基-3-甲基咪唑鎊、氯化 1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊、溴化 1-乙基-1-甲基哌啶鎊

(1-ethyl-1-methyl piperidinium bromide)、溴化 1-丁基-1-甲基哌啶鎊、溴化 1-乙基-1-甲基吡咯烷鎊 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium bromide)、溴化 1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊、溴化 1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊、溴化 1-乙基吡啶鎊 (1-ethyl pyridinium bromide)、溴化 1-乙基-3-甲基吡啶鎊、溴化 1-丁基-3-甲基吡啶鎊、三乙基溴化鎊 (triethylsulfonium bromide)、四丁基鎊四氟硼酸鹽 (tetrabutylammonium tetrafluoroborate)、1-乙基-3-甲基咪唑鎊四氟硼酸鹽 (1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate)、四丁基鎊六氟磷酸鹽 (tetrabutylammonium hexafluorophosphate)、1-丁基-3-甲基咪唑鎊六氟磷酸鹽等。

【0063】

前述鎊鹽，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，從對應的鎊鹽重點可以製造出來。

【0064】

前述硬化促進劑之中，所謂聚環氧烷類 (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。

又，所謂冠狀醚類 (crown ether)，例如，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-萘並-15-冠醚-5 (1,2-naphtho-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，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。

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

(37,38,39,40,41,42-hexahydroxy calix[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 calix[6]arene)、25,26,27,28-四-(2-氧基-2-乙氧基)-乙氧基杯[4]芳烴、四個(4-特-丁基-2-甲撐苯氧基)醋酸乙酯 (tetrakis(4-tert-butyl-2-methylenephenoxy) ethyl acetate) 等可列舉使用。

所謂環糊精類 (cyclodextrin)，例如，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，例如，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。

這些硬化促進劑可以單獨使用一種，也可以合併二種以上使用。

【0065】

硬化性組成物中前述硬化促進劑的含量，相對於 2-氰基丙烯酸酯為 100 質量部分的話，合於理想的是 0.001~15 質量部分，更合於理想的是 0.005~10 質量部分，再更合於理想的是 0.01~5 質量部分。前

述含量若是 0.001~15 質量部分的話，則能發揮作為硬化促進劑的功能，也不會對硬化性組成物的貯存穩定性有不良影響。

【0066】

在構成二液型硬化性組成物的第一劑和第二劑中，除了前述各成分之外，在無損硬化性和黏著性的範圍內，可以調配其他成分；這些其他成分，有：塑化劑 (plasticizer)、增稠劑 (thickener)、白煙矽 (fumed silica)、小顆粒 (particle)、填充劑 (filler)、著色劑 (coloring agent)、香料 (flavoring)、溶劑 (solvent)、強化劑 (strength agent) 等可列舉使用。

【0067】

塑化劑，在無損本發明效果的範圍內，可以包含其中；特別是作為彈性塑膠 (elastomer)，大量使用微溶性聚合物所形成之單體物做成的共聚物，亦即，使用微溶性段片很多的共聚物《微溶性段片的比例在 65 莫耳%以上的共聚物》的情形時，因為使其適量含有，因此可以提高其溶解性。

作為此種塑化劑，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)、酞酸二個(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)、富馬酸二異丁酯 (diisobutyl 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、並且可塑化效率又很高的點來看，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。這些塑化劑可以單獨使用一種，也可以合併二種以上使用。

又，塑化劑的含量並沒有特別的限制，但將 2-氰基丙烯酸酯和具水解性甲矽烷基聚合物的合計量當作 100 質量部分的情形時，其含量為 3~50 質量部分，特別是 10~45 質量部分、更進一步為 20~40 質量部分較合於理想；使用時，要達到這樣的量，可以預先將足夠量的塑化劑包含在第一劑及／或第二劑中。塑化劑的含量若是 3~50 質量部分的話，特別是微溶性段片很多的共聚物時，則共聚物在 2-氰基丙烯酸酯中容易溶解，特別是可以提高耐冷熱循環試驗後的黏接強度維持率提高。

【0068】

又，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-乙酸乙烯酯共聚物 (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。增稠劑的含量並沒有特別的限制，但將 2-氰基丙烯酸酯和具水解性甲矽烷基聚合物的合計量當作 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，3~30 質量部分更合於理想；使用時，要達到這樣的量，可以預先將足夠量的塑化劑包含在第一劑及/或第二劑中。

【0069】

硬化性組成物中也可以包含白煙矽 (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，為了在 2-氰基丙烯酸酯的分散性更佳，以疏水性二氧化矽較為理想。

又，大量使用在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性聚合物所成單體物作成的共聚物作為彈性塑膠 (elastomer)，亦即，使用可溶性段片 (segment) 《包括含有羧基(carboxyl)的段片》很多的共聚物的情形時，較理想的是組合親水性二氧化矽來使用；大量使用會在 2-氰基丙烯酸酯中微溶性聚合物所成單體物作成的共聚物的情形時，亦即，使用極微溶性段片很多的共聚物的情形時，則組合疏水性二氧化矽來使用較為理想。

白煙矽的含量並沒有特別的限制，但將 2-氰基丙烯酸酯和具水解性甲矽烷基聚合物的合計量當作 100 質量部分的情形時，其含量為 1~30 質量部分是合於理想的，2~20 質量部分更合於理想；使用時，要達到這樣的量，可以預先將足夠量的塑化劑包含在第一劑及／或第二劑中。

【0070】

第一劑和第二劑可以個別地使用前述各成分、以一般已知的方法製造，所得到的第一劑和第二劑，使用之前才混合是較為理想的。混合除了藉由攪拌器（mixer）攪拌以外，也可以使用在塗覆時能夠混合個別收納在管筒（cartridge）內的第一劑和第二劑的容器。第一劑相對於第二劑的混合比《第一劑：第二劑》，以質量比來說，可以在 99：1~1：99 的範圍，也可以為了符合硬化性和硬化物的物理性質的要求而加以調整。所稱之混合比在 90：10~30：70 是合於理想的，85：15~50：50 更合於理想；混合比在 90：10~30：70 的範圍的話，可以賦予硬化物彈性，可以作成黏著性優良的硬化性組成物。又，本發明之二液型硬化性組成物，較理想的是用前述混合比製備混合時有足量的第一劑和第二劑，此情形的第一劑相對於第二劑的混合比《第一劑：第二劑》，以質量比來說，90：10~30：70 是合於理想的，85：15~50：50 更合於理想。

【實施例】

【0071】

以下，以實施例為基礎，具體說明本發明，但本發明並未侷限於此之實施例。再者，以下說明中，『部分』及『%』，除非有特別註明，

係以質量為基準。

【0072】

1、評價方法

(1) 分子量

設備：Alliance2695《Waters 公司製造》

管柱：TSK 凝膠 超級多孔 HZ-H (TSKgel SuperMultiporeHZ-H) 2 支、TSK 凝膠 超級 HZ2500 (TSKgel SuperHZ 2500) 2 支《東合公司製造》

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：折射率檢測器 (refractive index detector ; RI)

以苯乙烯的分子量為基準，將由凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography : GPC) 所測得之分子量換算而得。

【0073】

(2) 黏著速度

以日本工業標準 (JIS ; Japanese Industrial Standards) K 6861 「 α - 氰基丙烯酸酯(鹽)類黏著劑檢驗方法 (Testing methods for α -cyanoacrylate adhesives)」為基準，在 23℃、60%相對濕度的環境下，測定其黏著速度。所使用的測試片如下所示：

試驗片：宇部 SAICON 公司製造之 ABS 樹脂(丙烯腈(Acrylonitrile)-丁二烯(Butadiene)-苯乙烯(Styrene)共聚物)，商品名「GSE」

【0074】

(3) 耐冷熱循環性 (thermal cycle resistance)

將鋁板《日本工業標準 A6061P 所規定的材質》和 ABS 樹脂製《使用新神戶電機公司製造，商品名「ABS-N-WN」作為 ABS 樹脂》的試驗片，用實施例 1~13 和比較例 3 的二液型硬化性組成物加以黏接，在 23°C、60%相對濕度的環境下，靜置 7 日，加以保護使其硬化後，以日本工業標準 JIS K 6861 為基準，測定其剪切黏接強度 (shearing adhesive strength) 《此為初期強度》；然後，使用冷熱衝擊試驗裝置 (hot-cold shock testing device)，以在 -40°C 維持 1 小時、然後在 80°C 維持 1 小時的冷熱循環為一個循環，作 10 個循環後，與前述相同方法測定循環後的剪切黏接強度《此為試驗後強度》，再如下述計算式算出其維持率。

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

【0075】

(4) 耐熱水性 (resistance to hot water)

將鋁板《日本工業標準 A6061P 所規定的材質》和 ABS 樹脂製《使用新神戶電機公司製造，商品名「ABS-N-WN」作為 ABS 樹脂》的試驗片，用實施例 1~13 和比較例 3 的二液型硬化性組成物加以黏接，在 23°C、60%相對濕度的環境下，靜置 7 日，加以保護使其硬化後，以日本工業標準 JIS K 6861 為基準，測定其剪切黏接強度 (shearing adhesive strength) 《此為初期強度》；然後，在 60°C 的熱水中浸泡 1 星期後，與前述相同方法測定浸泡後的剪切黏接強度《此為試驗後強度》，再如下述計算式算出其維持率。

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

【0076】

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

以 0.1 毫米 (mm) 厚度的鋁箔《日本工業標準 1N30 所規定的材質》作為試驗片，用實施例 1~13 和比較例 3 的二液型硬化性組成物加以黏接，在 23°C、60%相對濕度的環境下，靜置 7 日，加以保護使其硬化後，以日本工業標準 JIS K 6854-3 為基準，測定其 T 型剝離黏接強度。

【0077】

(6) 硬化物的彈性

製作 1 毫米厚度的硬化物，藉由壓頭壓入超微小硬度計 (indenter compression super-micro hardness meter)，在壓痕荷載 (indentation load) 200 毫牛頓 (mN)、維持時間 10 秒的條件下，測定通用硬度 (universal hardness)。

【0078】

(7) 可使用時間 (working life)

在 23°C、60%相對濕度的環境下，將第一劑和第二劑混合 1 分鐘，其後，測量混合物凝膠化 (gelation) 直到無法使用的時間。

【0079】

2、鎘鹽的合成

* 合成例 1 《甲基三-正-辛基銨三氟甲烷磺酸鹽 (methyl tri-n-octyl ammonium trifluoromethanesulfonate)》

50 毫升 (ml) 的茄形燒瓶 (eggplant shaped flask) 中，放入氯化甲基三-正-辛基銨三氟甲烷磺酸鹽 (methyl tri-n-octyl ammonium chloride)《試藥》4.041 公克《10.00 毫莫耳》、陰離子交換樹脂《Organo 公司製造，商品名『Amberlite IRA900A OH AG』，強鹼型》13.2 公克《20 毫克當量》、甲苯 (toluene) 25 毫升，在室溫下攪拌 48 小時。過濾離子交換樹脂後，於冰浴下滴進三氟甲烷磺酸 (trifluoro methane sulfonate) 1.501 公克《10.00 毫莫耳》，移除冰浴，在室溫更進一步繼續攪拌 12 小時。然後用離子交換水 25 毫升洗淨溶液 3 次，再放在無水硫酸鈉上乾燥後，減壓加以濃縮。所得到的殘留物溶解於 25 毫升甲醇，過濾掉不溶物，減壓下餾除溶劑，得到 5.022 公克淡黃色半固體《鑰鹽 A》。

【0080】

*合成例 2《4-甲基-1-辛基吡啶鎊醯亞胺 (4-methyl -1-octyl pyridinium imide)》

30 毫升 (ml) 的茄形燒瓶 (eggplant shaped flask) 中，放入 4-甲基吡啶 (4-methyl pyridine)《試藥》9.313 公克《0.100 莫耳》、溴化辛基 (octyl bromide)《試藥》19.312 公克《0.100 莫耳》、乙腈 (acetonitrile) 10 毫升，在 80°C 攪拌 24 小時。減壓下餾除溶劑，加以乾燥，得到 26.311 公克無色液體的溴化 4-甲基-1-辛基吡啶鎊 (4-methyl -1-octyl pyridinium bromide)。

【0081】

*合成例 3《4-甲基-1-辛基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺 (4-methyl -1-octyl pyridinium bis(fluorosulfonyl)imide)》

20 毫升 (ml) 的茄形燒瓶中，放入合成例 2 所得到之溴化 4-甲基-1-辛基吡啶鎊 2.863 公克《10.00 毫莫耳》、離子交換水 5 毫升，此處再加入雙(氟磺醯基醯亞胺)鉀 (Potassium Bis(fluorosulfonyl imide))《三菱材料有限公司 (Mitsubishi Materials Corporation) 製造》5.313 公克《10.00 毫莫耳》溶解於 10 毫升離子交換水所成之溶液，在室溫下攪拌 24 小時。將下層液體分離出來，用 5 毫升離子交換水洗淨 5 次後，減壓下在 60°C 乾燥之，得到無色液體 2.744 公克《鎊鹽 B》。

【0082】

* 合成例 4《苄基三丁基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺 (benzyl tributyl ammonium bis(fluorosulfonyl) imide)》

將溴化 4-甲基-1-辛基吡啶鎊以溴化苄基三丁基銨 (benzyl tributyl ammonium bromide)《試藥》3.564 公克取代以外，其餘均與合成例 3 相同操作，得到無色液體 3.151 公克《鎊鹽 C》。

【0083】

3、二液型硬化性組成物的製造

◎ 實施例 1

2-氰基丙烯酸酯 100 質量部分中，調配二氧化硫 (sulfur dioxide) 20ppm、對苯二酚 (hydroquinone) 1000ppm 和焦倍酚 (pyrogallol) 1000ppm，再將表一所記載的彈性塑膠《乙烯(ethylene)/丙烯酸甲酯 (methyl acrylate)共聚物，杜邦(Du Pont)公司製造，商品名「Vamac G」》20 質量部分溶解於此混合液中，製造成第一劑。

又，於預先調配了乙基三甲氧基矽烷 (vinyltrimethoxysilane)《Momentive Performance Materials Japan公司製造，商品名「A-171」》

1.5 部分的具水解性甲矽烷基聚合物《KANEKA公司製造，商品名「SAILYL SAT200」》50 質量部分中，再調配作為該聚合物的硬化催化劑的鈦酸四正丁酯 (tetra-n-butyl titanate) 《松本精密化學公司 (Matsumoto Fine Chemical Co.Ltd.)製造，商品名「ORGATIX TA-21」》0.25 部分，製造成第二劑。

在即將使用之前，將前述第一劑和第二劑以 70 : 30 的比例混合，室溫下攪拌 1 分鐘，使用此混合液，進行各項評價，其結果顯示於表二。

【0084】

表一所記載的具水解性甲矽烷基聚合物的硬化催化劑《商品名》，係指下數化合物。

ORGATIX TA-21 : 鈦酸四正丁酯 (tetra-n-butyl titanate)

ORGATIX TC-750 : 乙基乙醯醋酸鈦 (titanium ethyl acetoacetate)

ORGATIX TA-60 : 鈦酸二-特-戊基二異丙酯 (di-t-amyl diisopropyl titanate)

ORGATIX ZC-150 : 四個乙醯丙酮螯合鋯 (tetra-acetylacetonate zirconium)

ORGATIX TA-10 : 鈦酸四異丙酯 (tetra-isopropyl titanate)

【0085】
【表一】

表

例	第一劑			第二劑						
	2-氰基丙烯酸酯	彈性塑膠 種類	含量(質 量部分)	具水解性甲矽烷基聚合物		具水解性甲矽烷基聚合物之硬化催化劑 含量(質 量部分)	2-氰基丙烯酸酯之硬化促進劑 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	Vamac G	20	SAILYL SAT200	50	ORGATIX TA-21	松本化學 公司	0.25	無	-
2	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac Ultra LT	20	SAILYL SAT200	50	ORGATIX TC-750	松本化學 公司	0.5	無	-
3	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac Ultra LT	20	SAILYL SAT200	50	ORGATIX TA-60	松本化學 公司	0.25	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺 酸鹽	2.50
4	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac G	20	SAILYL SAT200	30	ORGATIX TA-60	松本化學 公司	0.25	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺 酸鹽	1.25
5	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac Ultra LT	20	SAILYL SAX580	20	ORGATIX ZC-150	松本化學 公司	0.25	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺 酸鹽	0.05
6	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac Ultra LT	20	SAILYL MA440	40	ORGATIX TC-750	松本化學 公司	0.25	15-冠醚-5	1.00
7	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac G	30	SAILYL SAT200 SAILYL SAT115	20 10	ORGATIX TA-21	松本化學 公司	0.1	18-冠醚-6	0.05
8	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac G	15	SAILYL SAT200	40	ORGATIX TA-21	松本化學 公司	0.1	甲基三-正-辛基鉍雙(三氟甲 烷磺基)膦亞胺	1.62
9	2-氰基丙烯酸乙酯 70 部分 2-氰基丙烯酸異丙酯 30 部分	Vamac Ultra LT	30	SAILYL SAT200	20	ORGATIX TA-10	松本化學 公司	0.05	4-甲基-1-辛基吡啶鎘雙(氟磺 基)膦亞胺	0.25
10	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac G	20	SAILYL SAT200	50	ORGATIX TA-60	松本化學 公司	0.25	氯化甲基三-正-辛基鉍	0.01
11	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac Ultra LT	20	SAILYL SAT200	20	ORGATIX TA-60	松本化學 公司	0.25	四-正-丁基鎘硫酸氫鹽	0.05
12	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac G	20	SAILYL SAT200	50	甲烷磺酸	KISHIDA 化學公司	0.02	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺 酸鹽	2.50
3	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac Ultra LT	20	SAILYL SAT200	30	ORGATIX TA-21	松本化學 公司	0.2	辛基三丁基鉍雙(氟磺基)膦 亞胺	0.25

【0086】
【表二】表二

	黏接速度 (秒)	耐冷熱循環性			耐熱水性			剝離黏 接強度 (N/mm ²)	通用硬度	混合後的可用 時間 (分)
		初期強度 (N/mm ²)	試驗後強度 (N/mm ²)	維持率 (%)	初期強度 (N/mm ²)	試驗後強度 (N/mm ²)	維持率 (%)			
1	120	3.3	2.5	76	5.3	3.1	59	3.5	2.3	60
2	120	2.9	2.4	83	4.9	3.1	64	3.8	1.3	45
3	45	6.5	6.3	97	12.2	8.5	70	7.5	2.3	20
4	45	6.8	6.7	99	12.1	8.3	69	6.1	4.7	30
5	90	4.1	3.3	80	5.8	4.0	69	3.7	3.4	60
6	30	5.6	5.3	95	9.5	6.3	66	4.7	5.6	30
7	60	3.8	3.6	96	5.5	3.7	67	7.1	2.8	30
8	60	4.5	4.2	93	8.6	6.1	70	4.5	2.7	60
9	90	4.2	3.8	90	8.7	5.2	60	9.9	5.1	60
10	90	3.8	3.7	98	6.8	4.1	61	4.3	3.7	10
11	90	6.7	6.2	92	6.4	4	62	4.7	5	20
12	45	3.9	3.6	92	6.1	4.1	67	4.3	2.8	90
13	30	5.3	5.3	100	9.3	6.0	65	4.5	4.1	60
14	45	3.6	3.3	92	6.0	4.2	70	4.1	2.7	90
1										
2										
3	>300	1.8	1.2	67	1.9	0.7	37	0.5	0.6	>120

實施例

凝膠化
凝膠化

比較
例

【0087】

◎ 實施例 2

將彈性塑膠的種類、和具水解性甲矽烷基聚合物的硬化催化劑的種類如表一所示一般取代外，與實施例 1 相同方法製造二液型硬化性組成物。

於表三中，記載彈性塑膠的共聚組成和平均分子量；表三中，『E』係表示乙烯 (ethylene)、『MA』係表示丙烯酸甲酯 (methyl acrylate)、『AA』係表示丙烯酸 (acrylic acid)、『BA』係表示丙烯酸丁酯 (butyl acrylate)。又，於表四中，記載所使用之具水解性甲矽烷基聚合物的詳細內容。

【0088】

【表三】

表三

Vamac 系列	共聚物組成 (莫耳%)				平均分子量 ($\times 10^4$)	
	E	MA	AA	BA	數目平均分子量(Mn)	重量平均分子量(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

【0089】

【表四】

表四

SAILYL 系列	主鏈結構骨架	水解性甲矽烷基	數目平均分子量
SAT 200	聚丙二醇 (polypropylene glycol)	甲基二甲氧基甲矽烷基 (methyl dimethoxy silyl)	12700
SAT 115	聚丙二醇	甲基二甲氧基甲矽烷基	4300
SAX 580	聚丙二醇	三甲氧基甲矽烷基	32400
MA 440	聚丙二醇/丙烯醛基(acryl) 混合	甲基二甲氧基甲矽烷基	10100

【0090】

◎ 實施例 3

2-氰基丙烯酸酯 100 質量部分中，調配二氧化硫 (sulfur dioxide) 20ppm、對苯二酚 (hydroquinone) 1000ppm 和焦倍酚 (pyrogallol) 1000ppm，再將表一所記載的彈性塑膠《乙烯(ethylene)／丙烯酸甲酯(methyl acrylate)共聚物，杜邦(Du Pont)公司製造，商品名「Vamac Ultra LT」》20 質量部分溶解於此混合液中，製造成第一劑。

又，在預先調配了乙烯基三甲氧基矽烷 (vinyltrimethoxysilane) 《Momentive Performance Materials Japan公司製造，商品名「A-171」》1.5 部分的具水解性甲矽烷基聚合物《KANEKA公司製造，商品名「SAILYL SAT200」》50 質量部分中；再將作為該聚合物的硬化催化劑的鈦酸特-戊酯 (t-amyl titanate) 《松本精密化學公司(Matsumoto Fine Chemical Co.Ltd.)製造，商品名「ORGATIX TA-60」》、以及作為 2-氰基丙烯酸酯的硬化促進劑的合成例 1 所得到之鎊鹽A，依照表依所記載的含量調配進去，製造成第二劑。

在即將使用之前，將前述第一劑和第二劑以 70：30 的比例混合，室溫下攪拌 1 分鐘，得到混合液。

【0091】

◎ 實施例 4~13

將 2-氰基丙烯酸酯、具水解性甲矽烷基聚合物、該聚合物之硬化催化劑、和 2-氰基丙烯酸酯的硬化促進劑，如表一所示一般加以取代以外，與

實施例 3 相同方式製造二液型硬化性組成物。

【0092】

◎ 實施例 14

2-氰基丙烯酸酯 100 質量部分中，調配二氧化硫 (sulfur dioxide) 20ppm、對苯二酚 (hydroquinone) 1000ppm 和焦倍酚 (pyrogallol) 1000ppm；再將彈性塑膠《乙烯(ethylene)/丙烯酸甲酯(methyl acrylate)共聚物，杜邦(Du Pont)公司製造，商品名「Vamac G」》20 質量部分、和作為具水解性甲矽烷基聚合物的硬化催化劑的甲烷磺酸《KISHIDA 化學公司製造之試藥》0.02 質量部份溶解於此混合液中，製造成第一劑。

又，預先調配了乙烯基三甲氧基矽烷 (vinyltrimethoxysilane)《Momentive Performance Materials Japan 公司製造，商品名「A-171」》1.5 部分的具水解性甲矽烷基聚合物《KANEKA 公司製造，商品名「SAILYL SAT200」》30 質量部分中，再調配作為 2-氰基丙烯酸酯的硬化催化劑的鎘鹽 A 2.50 質量部分進去，製造成第二劑。

在即將使用之前，將前述第一劑和第二劑以 70：30 的比例混合，室溫下攪拌 1 分鐘，使用所得到混合液，進行各種評價。

【0093】

◎ 比較例 1

如表五所示的組成，除了未調配彈性塑膠以外，與實施例 1 相同的方式進行製造，但第一劑所含的 2-氰基丙烯酸酯、與第二劑所含的具水解性

甲矽烷基聚合物，無法混合；還有，因為數分鐘後發熱、凝膠化，也無法進行評價。

【0094】

◎ 比較例 2

如表五所示的組成，除了未調配具水解性甲矽烷基聚合物以外，與實施例 1 相同的方式進行製造，一旦將第二劑添加進第一劑中，則添加進去的第二劑周圍立刻凝膠化，無法進行評價。

【0095】

◎ 比較例 3

如表五所示的組成，除了未調配具水解性甲矽烷基聚合物的硬化催化劑以外，與實施例 1 相同的方式製造二液型硬化性組成物，進行評價，其結果顯示於表二。

【0096】

【表五】

表五

比較例	第一劑			第二劑				
	2-氰基丙烯酸酯	彈性塑膠		具水解性甲矽烷基聚合物		具水解性甲矽烷基聚合物之硬化催化劑		
		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	—	—	SAILYL SAT200	50	ORGATIX TA-21	松本精密化學公司製造	0.25
2	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac G	20	—	—	ORGATIX TA-21	松本精密化學公司製造	0.25
3	2-氰基丙烯酸乙酯	Vamac G	20	SAILYL SAT200	50	—	—	—

【產業方面的應用可能性】

【0097】

本發明之二液型硬化性組成物，硬化性良好，所得到之硬化物具有彈性；再者，因為耐冷熱循環性和耐熱水性也極優，可以應用在一般家庭、工業等的大範圍領域。



※ 申請案號：104139255

※ 申請日：104/11/25

※IPC 分類：

C08L 33/14 (2006.01)

C08L 33/20 (2006.01)

C08L 101/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

二液型硬化性組成物

【中文】

【課題】提供具有優良硬化性、呈現彈性和持久黏著性的二液型硬化性組成物。

【解決方法】一種二液型硬化性組成物，具備至少包含2-氰基丙烯酸酯的第一劑、和至少包含具水解性甲矽烷基聚合物的第二劑所構成的二液型硬化性組成物；彈性塑膠和前述聚合物的硬化催化劑分別地包含在前述第一劑和第二劑的至少一者中；理想的硬化催化劑，係金屬元素、和具有藉氧元素為介質可鍵結該金屬元素的有機基之化合物、或在 25°C 時酸解離常數 (pKa) 在 4 以下的酸；第一劑和第二劑至少一者中，更進而含有 2-氰基丙烯酸酯的硬化促進劑是理想的。

【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】：

申請專利範圍 修正本

1、一種二液型硬化性組成物，具備至少包含下述成分(a)的第一劑、和至少包含下述成分(c)的第二劑所構成的二液型硬化性組成物；

下述成分(b)和下述成分(d)個別地包含在前述第一劑和前述第二劑的至少一者中，

前述第一劑和前述第二劑中所包含的下述成分(b)的含量，相對於下述成分(a)為 100 質量部份，第一劑中所包含成分(b)、及相對於下述成分(c)為 100 質量部份，第二劑中所包含成分(b)，係 5~50 質量部份；

前述第一劑和前述第二劑中所含有之下述成分(d)的合計含量，相對於下述成分(c)為 100 質量部分，係 0.0005~10 質量部分，以此為特徵之二液型硬化性組成物；

成分(a)：2-氰基丙烯酸酯（2-cyanoacrylic ester）

成分(b)：彈性塑膠（elastomer）

成分(c)：具水解性甲矽烷基的聚合物（hydrolyzable silyl polymer）

成分(d)：前述聚合物(c)的硬化催化劑（curing catalyst）。

2、如申請專利範圍第 1 項所述之二液型硬化性組成物，其中前述彈性塑膠係使用在 2-氰基丙烯酸酯中微溶性聚合物所形成之單體物、和在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性聚合物所形成之單體物所作成之共聚物。

- 3、如申請專利範圍第 1 項所述之二液型硬化性組成物，其中前述彈性塑膠係使用在 2-氰基丙烯酸酯中微溶性聚合物所形成之單體物在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性聚合物所形成之單體物、和含有羧基 (carboxyl) 之單體物所作成之共聚物。
- 4、如申請專利範圍第 2 項或第 3 項所述之二液型硬化性組成物，其中前述在 2-氰基丙烯酸酯中微溶性聚合物所形成之單體物，係乙烯 (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) 之中至少一者；前述在 2-氰基丙烯酸酯中可溶性聚合物所形成之單體物，係丙烯酸酯、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) 之中至少一者。
- 5、如申請專利範圍第 1 項至第 3 項之任一項所述之二液型硬化性組成物，其中前述具水解性甲矽烷基的聚合物的主鏈骨架結構，係選自亞氧烷基 (oxyalkylene) 類聚合物、乙烯 (vinyl) 類聚合物、聚酯 (polyester) 類聚合物、和聚碳酸酯 (polycarbonate) 類聚合物所成群類至少一種。
- 6、如申請專利範圍第 1 項至第 3 項之任一項所述之二液型硬化性組成物，其中前述具水解性甲矽烷基聚合物的數量平均分子量 (number average molecular weight)，係 500~50,000。

- 7、如申請專利範圍第 1 項至第 3 項之任一項所述之二液型硬化性組成物，其中前述硬化催化劑，係金屬元素，和具有藉氧元素為介質可鍵結該金屬元素的有機基之化合物。
- 8、如申請專利範圍第 7 項所述之二液型硬化性組成物，其中前述硬化催化劑的金屬元素，係選自鈦 (titanium)、鋯 (zirconium)、鈹 (hafnium)、錫 (tin)、鋁 (aluminum)、和鋅 (zinc) 所成群類至少一種。
- 9、如申請專利範圍第 7 項所述之二液型硬化性組成物，其中前述硬化催化劑的有機基，係選自烷氧基 (alkoxy)、戊間二酮 (acetylacetone)、乙醯乙酸酯 (acetoacetic ester)、羧基 (carboxy)、和苯氧基 (phenoxy) 所成群類至少一種。
- 10、如申請專利範圍第 1 項至第 3 項之任一項所述之二液型硬化性組成物，其中前述硬化催化劑，係在 25°C 時酸解離常數 (pKa) 為 4 以下的酸。
- 11、如申請專利範圍第 10 項所述之二液型硬化性組成物，其中前述酸，係選自磺酸 (sulfonic acid)、磷酸 (phosphoric acid)、磷酸單酯 (phosphomonoester)、磷酸二酯 (phosphodiester)、亞磷酸 (phosphorous acid)、和亞磷酸酯 (phosphite ester) 所成群類至少一種。

12、如申請專利範圍第 1 項至第 3 項之任一項所述之二液型硬化性組成物，其中前述第一劑和第二劑至少有一者中，更進而含有做為前述成分(a)的 2-氰基丙烯酸酯的硬化促進劑 (curing promoter)。

13、如申請專利範圍第 12 項所述之二液型硬化性組成物，其中前述硬化促進劑係下述化學式(1)所表之鎩鹽 (onium salt)：



《化學式中， C^+ 係鎩陽離子 (onium cation)； A^- 係從下述陰離子群中所選取之一種陰離子 (anion)：

選自硫酸氫陰離子 (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)、環烷基(cycloalkyl)、乙烯基(vinyl)、芳基(aryl)、烯基(alkenyl)、炔基(alkynyl)和芳代脂烷基(aralkyl)所成群類的化學基；或者係鹵素(halogen)原子，前述化學基也可以用取代基取代]、

以 $R^2OSO_3^-$ 表示之硫酸酯 (sulphuric ester) 陰離子 [R^2 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代]、

以 $(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺 (bis(replace sulfonyl) imide) 陰離子 [R^3 和 R^4 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，或者係鹵素原子，前述化學基也可以用取代基取代， R^3 和 R^4 可以是相同者也可以是相異者]、

以 $(R^5CO)(R^6CO)N^-$ 表示之醯亞胺 (imide) 陰離子 [R^5 和 R^6 係選自烷

基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，或者係鹵素原子，前述化學基也可以用取代基取代， R^5 和 R^6 可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $(R^7SO_2)(R^8CO)N^-$ 表示之磺醯基醯亞胺 (sulfonyl imide) 陰離子〔 R^7 和 R^8 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，或者係鹵素原子，前述化學基也可以用取代基取代， R^7 和 R^8 可以是相同者也可以是相異者〕、

全鹵化 (perhalogenated) 路易斯酸 (Lewis acid) 陰離子、

四氟硼酸鹽 (tetrafluoroborate) 陰離子、六氟磷酸 (hexafluorophosphate) 陰離子、鹵素陰離子、硝酸陰離子、

CN^- 、 SCN^- 、 OCN^- 、 $N(CN)_2^-$ 、

以 $(R^9O)_a PO_{4-a}^{(3-a)-}$ 表示之磷酸陰離子和磷酸酯 (phosphate ester) 陰離子〔 R^9 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； a 係0~2的整數， R^9 是複數的情形時，它們可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $R^{10}(R^{11}O)_b PO_{3+b}^{(2+b)-}$ 表示之膦酸 (phosphonic acid) 陰離子和膦酸酯 (phosphonic ester) 陰離子〔 R^{10} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{11} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； b 係0或1〕、

以 $R^{12}_2 PO_2^-$ 表示之次膦酸 (phosphinic acid) 陰離子〔 R^{12} 係選自氫元

素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{12} 可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $(R^{13}O)_c PO_3^{(3-c)-}$ 表示之亞磷酸 (phosphorous acid) 陰離子和亞磷酸酯 (phosphite ester) 陰離子〔 R^{13} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； c 係0~2的整數， R^{13} 是複數的情形時，它們可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $R^{14}(R^{15}O)_d PO_2^{(2-d)-}$ 表示之亞膦酸 (phosphonous acid) 陰離子和亞膦酸酯 (phosphonite; phosphonous acid ester) 陰離子〔 R^{14} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{15} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； d 係0或1〕、

以 $R^{16}_2 PO^-$ 表示之次亞膦酸 (phosphinous acid) 陰離子〔 R^{16} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{16} 可以是相同者也可以是相異者〕、

以 $R^{17} CO_2^-$ 表示之羧酸 (carboxylic acid) 陰離子〔 R^{17} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代〕、

以 CO_3^{2-} 表示之碳酸 (carbonic acid) 陰離子、

以 $(R^{18}O)_f BO_{3-f}^{(3-f)-}$ 表示之硼酸 (boric acid) 陰離子和硼酸酯 (boric acid ester) 陰離子 [R^{18} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； f 係 0~2 的整數， R^{18} 是複數的情形時，它們可以是相同者也可以是相異者]、

以 $R^{19}(R^{20}O)_g BO_{2-g}^{(2-g)-}$ 表示之有機硼酸 (boronic acid) 陰離子和有機硼酸酯 (boronic ester) 陰離子 [R^{19} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{20} 係選自烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； g 係 0 或 1]、

以 $R^{21}_2BO^-$ 表示之代硼酸 (borinic acid) 陰離子 [R^{21} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代， R^{21} 可以是相同者也可以是相異者]、

以 $(R^{22}O)_h SiO_{4-h}^{(4-h)-}$ 表示之矽酸 (silicic acid) 和矽酸酯 (silicic acid ester) 陰離子 [R^{22} 係選自氫元素或烷基、環烷基、乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； h 係 0~3 的整數； R^{22} 是複數的情形時，它們可以是相同者也可以是相異者]、

以 $R^{23}_i(R^{24}O)_j SiO_{4+i-j}^{(4+i-j)-}$ 表示之矽酸 (silicic acid) 和有機矽化合物 (organic silicon compound) 的陰離子 [R^{23} 和 R^{24} 係選自氫元素或烷基、環烷基、

乙烯基、芳基、烯基、炔基和芳代脂烷基所成群類的化學基，前述化學基也可以用取代基取代； R^{23} 和 R^{24} 可以是相同者也可以是相異者； i 係1~3的整數、 j 係0~2的整數、 $i+j$ 係1~3的整數； R^{23} 和 R^{24} 是複數的情形時，它們可以是相同者也可以是相異者〕。》

- 14、如申請專利範圍第13項所述之二液型硬化性組成物，其中前述鎊鹽的陰離子 A^- ，係選自硫酸氫陰離子（hydrogen sulfate anion）、亞硫酸氫陰離子（hydrogen sulfite anion）、以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸（sulfonate）陰離子〔 R^1 係烷基、全氟烷基(perfluoroalkyl)、環烷基、乙烯基、芳基、全氟芳基(perfluoroaryl)、烯基、炔基、芳代脂烷基、或者鹵素原子〕、以 $(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺（bis(replace sulfonyl) imide）陰離子〔 R^3 和 R^4 ，係烷基、全氟烷基(perfluoroalkyl)、環烷基、乙烯基、芳基、全氟芳基(perfluoroaryl)、烯基、炔基、芳代脂烷基、或者是鹵素〕、四氟硼酸鹽（tetrafluoroborate）陰離子、六氟磷酸（hexafluorophosphate）陰離子、鹵素陰離子、以及硝酸陰離子所成群類中之至少一種。