



(21)申請案號：110120763 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 30 日

(51)Int. Cl. : C09J191/00 (2006.01) C09J123/02 (2006.01)
 C08L91/00 (2006.01) C08G77/442 (2006.01)
 C08G77/42 (2006.01) C08F289/00 (2006.01)
 C08F240/00 (2006.01) C08F220/04 (2006.01)

(30)優先權：2016/06/30 南韓 10-2016-0082297
 2017/06/29 南韓 10-2017-0082798

(71)申請人：南韓商可隆股份有限公司 (南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)
 南韓

(72)發明人：李帝旻 LEE, JE MIN (KR)；黃宰景 HWANG, JAE KYUNG (KR)；李完宰 LEE,
 WAN JAE (KR)；金明鍾 KIM, MYUNG JONG (KR)；孔元錫 GONG, WON SEOK
 (KR)；朴峻孝 PARK, JUN HYO (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：
 TW 201606020A CN 103153565A
 CN 103347970A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 38 頁

(54)名稱

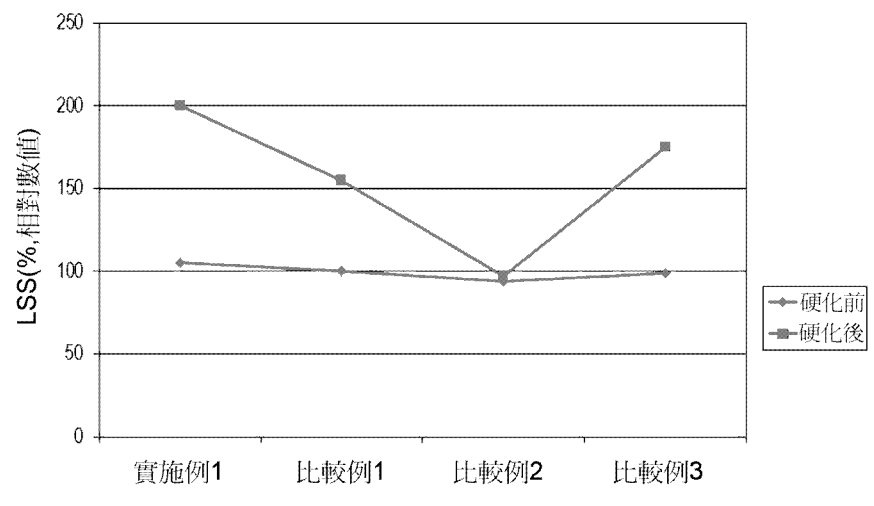
可固化石油樹脂及包括其的反應型接著劑組成物

(57)摘要

本發明是有關於一種可固化石油樹脂及包括其的反應型接著劑組成物，上述可固化石油樹脂包括源自石油樹脂單體的重複單元、源自矽烷單體的重複單元及源自環酐單體的重複單元，所述可固化石油樹脂用作反應型聚烯烴類接著劑組成物的添加劑，可提高對用作各種零件的聚烯烴類基材的接著力。

A curable petroleum resin and a reactive adhesive composition comprising the same are provided. The curable petroleum resin includes a repeating unit derived from a petroleum resin monomer, a repeating unit derived from a silane monomer, and a repeating unit derived from a cyclic anhydride monomer. The curable petroleum resin is used as an additive for a polyolefin reactive adhesive composition and may enhance an adhesion to a polyolefin substrate used for various parts.

指定代表圖：



【圖1】



I792340

【發明摘要】

【中文發明名稱】可固化石油樹脂及包括其的反應型接著劑組成物

【英文發明名稱】CURABLE PETROLEUM RESIN AND REACTIVE ADHESIVE COMPOSITION COMPRISING THE SAME

【中文】本發明是有關於一種可固化石油樹脂及包括其的反應型接著劑組成物，上述可固化石油樹脂包括源自石油樹脂單體的重複單元、源自矽烷單體的重複單元及源自環酐單體的重複單元，所述可固化石油樹脂用作反應型聚烯烴類接著劑組成物的添加劑，可提高對用作各種零件的聚烯烴類基材的接著力。

【英文】A curable petroleum resin and a reactive adhesive composition comprising the same are provided. The curable petroleum resin includes a repeating unit derived from a petroleum resin monomer, a repeating unit derived from a silane monomer, and a repeating unit derived from a cyclic anhydride monomer. The curable petroleum resin is used as an additive for a polyolefin reactive adhesive composition and may enhance an adhesion to a polyolefin substrate used for various parts.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】可固化石油樹脂及包括其的反應型接著劑組成物

【英文發明名稱】CURABLE PETROLEUM RESIN AND REACTIVE ADHESIVE COMPOSITION COMPRISING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種可固化石油樹脂、其製備方法及其用途。

【先前技術】

【0002】作為使用於汽車的材料，包括鋼鐵在內而使用如鋁的非鐵金屬、橡膠、塑膠等聚合物材料。為了汽車材料的輕量化，以塑膠、工程塑膠、橡膠、熱塑性彈性體等代替先前由鋼鐵、非金屬等製成的零件，其中使用最多的是如聚丙烯的聚烯烴類通用塑膠。

【0003】聚烯烴類通用塑膠具有輕便、費用低廉且耐化學性及成形性優異的優點，因此用作汽車的保險桿、儀錶面板等大型零件或門飾板、儀錶板等內飾材料。於聚烯烴類樹脂中，聚丙烯作為汽車的內飾材料最受青睞。

【0004】為了組裝塑膠材料，使用溶劑型接著劑（solvent based adhesive）、水溶性接著劑（water base adhesive）、熱熔型接著劑

(hot-melt adhesive)、反應型接著劑 (reactive adhesive) 及感壓型接著劑 (pressure sensitive adhesive) 等各種形態的接著劑，其中對反應型接著劑的關注日益增加。

【0005】 反應型接著劑具有如下優點：因熱、光或硬化劑而發生硬化 (hardening)，容易調節硬化反應且具有較強的接著力。

【0006】 反應型接著劑根據基礎聚合物的種類而存在多種，其中廣泛地使用以胺基甲酸酯類樹脂為主成分的反應型聚胺基甲酸酯類接著劑 (PUR, Polyurethane reactive adhesive)。上述反應型聚胺基甲酸酯類接著劑具有如下優點：於塗佈至基材後，與包括於空氣中的水分進行反應而藉由交聯反應 (或硬化反應) 實現接著，形成柔軟的接著膜。然而，包括作為主原料的高價的異氰酸酯類化合物、與作為觸媒的如錫 (Tin) 的有害物質，因此，對用以代替上述反應型聚胺基甲酸酯類接著劑的安全且環保的接著劑的需求變高。

【0007】 為了滿足此種需求，提出一種反應型聚烯烴類接著劑 (POR, Polyolefin reactive adhesive)。

【0008】 反應型聚烯烴類接著劑具有低廉的價格與優異的接著力，作為基礎聚合物而將低密度/高密度聚乙烯樹脂、或晶質/非晶質聚丙烯樹脂用作主成分，為了提高與用於硬化反應的觸媒的接著力而與石油樹脂混合來使用。

【0009】 用以提高接著力的石油樹脂主要使用 C5 類石油樹脂或 C9 類石油樹脂作為普通石油樹脂或氫化形態的石油樹脂。作為

一例，於韓國註冊專利第 10-1174019 號中，提出一種對包括非晶型聚烯烴的接著劑組成物賦予黏著力的脂肪族石油樹脂。

【0010】 最近，為了提高硬化速度且改善接著力，提出一種使用如矽烷偶合劑的矽烷類化合物的方法。於韓國註冊專利第 10-1305438 號中，揭示一種為了接合用作汽車內飾材料的聚胺基甲酸酯與鋁原材料而包括烷氧基矽烷化合物的接著劑。

【0011】 此種矽烷類化合物可藉由簡單的混合而簡單地添加、或以改質的形態使用於基礎聚合物，具體而言，於美國公開專利第 2005-0043455 號、歐洲專利 EP0944670、國際公開專利 WO 第 2005/100501 號、美國註冊專利第 5,824,718 號中，亦揭示一種導入各種矽烷類化合物的組成物。然而，於此種導入上述矽烷類化合物的簡單方式中，矽烷類化合物的接枝率較低而無法確保所期望水平的硬化速度提高效果及接著力改善效果。

【0012】 另一方面，於美國註冊專利第 8,101,697 號中，揭示一種可用作接著劑的聚合物組成物，其包括包含矽烷官能基的 α -烯烴、二環戊二烯或降冰片烯二羧酸酐等聚合性烯烴，於日本公開專利第 1999-080698 號中，揭示一種包括張力（strained）環烯與矽烷的接著劑組成物。然而，於這些專利中，包括烯烴的環狀化合物藉由開環複分解聚合（Ring Opening Metathesis Polymerization）反應導入至側鏈而呈樹枝狀（branched）結構，反應性較低，因此不足以用作反應型接著劑用途。

【0013】 並且，本申請人曾藉由韓國公開專利第 2016-0016677

號而提出一種將矽烷類化合物導入至除基礎聚合物以外的石油樹脂的可硬化石油樹脂。此時，所提出的石油樹脂除於分子結構中具有雙鍵而可實現硬化，從而可用作反應型接著劑的內容以外，僅評估了其可能性。因此，就將導入有矽烷類化合物的石油樹脂用作對聚烯烴類基材的接著劑的結果而言，可確保一定水平的接著力，但需要更高水平的接著力。

【0014】 通常，用作汽車內飾材料的聚烯烴類基材於進行接著劑處理前，為了提高接著力而執行電暈處理、電漿處理或底塗處理等預處理。因此種預處理而汽車製作製程變長，總製作費用增加。

【0015】 導致接著部位發生不良的最普遍的原因在於準備不適當的被黏接體、及選擇不適宜的接著劑，而並非接著強度，因此急需確保適於用作汽車內飾材料的聚烯烴類材質的接著劑。

【0016】 聚烯烴類基材為典型的無極性基材，為了提高接著力，進行電暈等預處理而暫時形成極性的方式較為普遍，但此種預處理製程存在使製程變複雜、提高整體費用等問題。

【0017】 [先前技術文獻]

[專利文獻]

韓國註冊專利第 10-1305438 號 (2013.09.02)，用以接著聚胺基甲酸酯與鋁的接著劑

美國公開專利第 2005-0043455 號 (2005.02.24)，改質聚烯烴蠟 (Modified polyolefin waxes)

歐洲專利 EP0944670 (2000.11.22)，耐磨可交聯矽烷聚合物及聚合物摻合組成物 (ABRASION-RESISTANT SILANE-CROSSLINKABLE POLYMER AND POLYMER BLEND COMPOSITIONS)

國際公開 WO2005/100501 (2005.10.27)，聚烯烴接著劑組成物及利用其製備的製品 (Polyolefin adhesive compositions and articles made therefrom)

美國註冊專利第 5,824,718 號 (1998.10.20)，可交聯矽烷、實質上為線性的乙烯聚合物及其用途 (Silane-crosslinkable, substantially linear ethylene polymers and their uses)

美國註冊專利第 8,101,697 號 (2012.01.24)，多官能基化高反式彈性聚合物 (Multi-functionalized high-trans elastomeric polymers)

日本公開專利第 1999-080698 號 (1999.03.26)，以環烯為基礎的接著劑

韓國公開專利第 2016-0016677 號 (2016.02.15)，可硬化的石油樹脂及其製備方法

【發明內容】

【0018】 [發明欲解決的課題]

【0019】 為了解決上述問題，本發明者等人製備一種即便不進行預處理製程，亦欲提高與聚烯烴類基材的接著力而應用至反應

型聚烯烴類接著劑組成物的石油樹脂，確認到如下情形：於將包括源自石油樹脂單體的重複單元、源自矽烷單體的重複單元及源自環酐單體的重複單元的共聚物用作上述石油樹脂的情形時，可於進行硬化製程後確保對聚烯烴類基材的優異的接著力。

【0020】 因此，本發明的目的在於提供一種包括源自環酐單體的重複單元的可固化石油樹脂。

【0021】 並且，本發明的另一目的在於提供一種上述可固化石油樹脂的製備方法。

【0022】 並且，本發明的又一目的在於提供一種包括上述可固化石油樹脂的反應型聚烯烴類接著劑組成物。

【0023】 [解決課題的手段]

【0024】 為了達成上述目的，本發明提供一種包括源自石油樹脂單體的重複單元、源自矽烷單體的重複單元及源自環酐單體的重複單元的可固化石油樹脂。

【0025】 此時，上述可固化石油樹脂的特徵在於：上述環酐單體包括選自由順丁烯二酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐、丙烯酸琥珀酸酐、2-戊二酸酐及其等的混合物所組成的族群中的一種。

【0026】 上述可固化石油樹脂的特徵在於：石油樹脂單體包括選自由藉由石腦油裂解而獲得的混合 C5 餾分、混合 C9 餾分、二環戊二烯及其等的混合物所組成的族群中的一種。

【0027】 並且，上述可固化石油樹脂的特徵在於：共聚合的矽烷單體包括選自由乙烯基三甲基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙

烯基三乙氧基矽烷、三乙醯氧基乙烯基矽烷、三苯基乙烯基矽烷、三(2-甲氧基乙氧基)乙烯基矽烷、甲基丙烯酸 3-(三甲氧基矽烷基)丙酯、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及其等的混合物所組成的族群中的一種。

【0028】 並且，本發明提供一種可固化石油樹脂的製備方法，其將源自石油樹脂單體的重複單元、源自矽烷單體的重複單元及源自環酞單體的重複單元共聚合而製備上述可固化石油樹脂。

【0029】 並且，本發明提供一種所提出的上述可固化石油樹脂的用作接著劑組成物的用途。本發明提供一種反應型接著劑組成物，其包括聚烯烴類基礎聚合物、石油樹脂以及觸媒，其中石油樹脂為上述可固化石油樹脂。

【0030】 [發明之效果]

【0031】 本發明的可固化石油樹脂可藉由存在於分子結構中的雙鍵而實現硬化，因此可用作反應型接著劑、其中較佳為反應型聚烯烴類接著劑的組成。

【0032】 此種反應型聚烯烴類接著劑因存在於可固化石油樹脂中的環酞重複單元而與聚烯烴類基材進行藉由極性-非極性有機力引起的 2 次鍵結，從而可確保對基材中的如聚乙烯或聚丙烯的聚烯烴類基材的較高的接著力及附著力。

【0033】 特別是，可確保對不執行電暈或電漿等用以提高接著力的預處理製程的聚烯烴類基材的優異的接著力及附著力，因此可排除上述預處理製程而大幅降低以聚烯烴為基材的各種製品的生

產費用，進一步簡化製程。

【0034】 上述反應型聚烯烴類接著劑可應用至包裝、裝訂、紙張加工領域、建築土木領域、纖維皮革領域、電子領域、汽車領域等各種領域。

【圖式簡單說明】

【0035】

圖 1 是表示於實驗例 2 中測定到的實施例 1、比較例 1 至比較例 3 的組成物的硬化前後的剪切接著強度（Lap shear adhesion strength）變化的曲線圖。

圖 2 是表示於實驗例 2 中測定到的實施例 1、比較例 1 至比較例 3 的組成物的硬化前後的剪切接著破壞溫度（Shear Adhesion Failure Temperature, SAFT）變化的曲線圖。

圖 3 是表示於實驗例 2 中測定到的實施例 1、比較例 1 至比較例 3 的組成物的硬化前後的保持力（Holding power）變化的曲線圖。

【實施方式】

【0036】 以下，更詳細地對本發明進行說明。

【0037】 聚烯烴類基材為典型的無極性基材，為了提高接著力，進行電暈等預處理而暫時形成極性的方式較為普遍，但於本發明中，提出一種可不進行此種高價的預處理而直接應用至無極

性的聚烯烴類基材的接著劑。

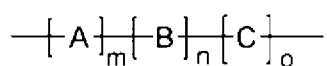
【0038】 接著是指兩個表面藉由分子、原子、離子的引力而貼合的狀態，接著劑作為可藉由界面引力而將兩個物質貼合的物質，需具有潤濕性（wetting）與接著強度。對基材的潤濕性越有利，則初始接著面積相對越廣，且接著力越高，因此於本發明中，使用將與聚烯烴類基材的化學結構相似的聚烯烴類作為基礎聚合物的反應型接著劑組成物。

【0039】 反應型聚烯烴類接著劑組成物於聚烯烴類基礎聚合物中混合用於硬化反應的觸媒、與用以提高接著力的石油樹脂而使用。此時，於本發明中，作為上述石油樹脂而提出一種如下的石油樹脂：與聚烯烴類基材具有優異的接著力，同時具有新的組成以可實現硬化。

【0040】 石油樹脂

【0041】 具體而言，如下述化學式 1 所示，本發明的石油樹脂呈三種單體共聚合而成的共聚物形態。

[化學式 1]



（於上述化學式 1 中，

A 為源自石油樹脂單體的重複單元，

B 為源自矽烷單體的重複單元，

C 為源自環酞單體的重複單元，

m、n 及 o 為 1 以上的整數。）

【0042】 此時，方便起見，如上所述般表示了共聚物的形態，但於本發明中並無特別限定，可為無規共聚物（random copolymer）、交替共聚物（alternative copolymer）、嵌段共聚物（block copolymer）、接枝共聚物（graft copolymer）及星型共聚物（星型嵌段共聚物（starblock copolymer））等各種形態，較佳為可為無規共聚物。

【0043】 以下，詳細地對各重複單元進行說明。

【0044】 構成本發明的可固化石油樹脂的第 1 重複單元為源自藉由石腦油裂解而獲得的石油樹脂單體的重複單元（A），於分子結構中包括一個以上的作為可聚合的官能基的乙烯不飽和性官能基。

【0045】 上述石油樹脂單體可為可實用化的液態混合 C5 至 C12 餾分或二烯，較佳為可為混合 C5 餾分、混合 C9 餾分或二烯。

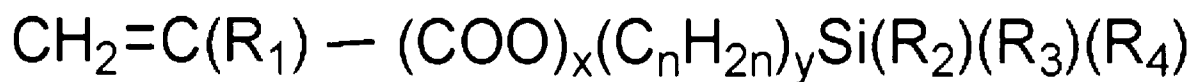
【0046】 混合 C5 餾分包括 1-戊烯、2-甲基-2-丁烯、正戊烷、丙二烯、二環戊二烯、戊二烯、異戊二烯、環戊烯、1,3-戊二烯等，混合 C9 餾分包括苯乙烯、乙烯基甲苯、茚（Indene）、 α -甲基苯乙烯及苯/甲苯/二甲苯（BTX）等，二烯包括丙二烯、二環戊二烯、戊二烯、異戊二烯、環戊烯、1,3-戊二烯等。作為石油樹脂單體，較佳為包括二烯，更佳為包括二環戊二烯。

【0047】 連同上述重複單元（A）一併構成本發明的可固化石油樹脂的第 2 重複單元為源自矽烷單體的重複單元（B），提供用於交聯及硬化的反應部位。可藉由上述交聯及硬化而實現石油樹脂

的硬化，因此於添加於反應型接著劑時，可更提高因硬化產生的接著力，而並非簡單地提高黏著力。

【0048】 重複單元 (B) 源自矽烷單體，較佳為以下述化學式 2 表示的於分子結構中包括作為可聚合的官能基的乙烯不飽和性官能基的化合物：

[化學式 2]



(於上述化學式 2 中， R_1 為氫或甲基， R_2 至 R_4 彼此相同或不同，為氫、C1 至 C20 的烷基、C3 至 C12 的環烷基、C1 至 C12 的烷氧基、C2 至 C12 的醯氧基、C6 至 C30 的芳氧基、C5 至 C30 的芳烷氧基或 C1 至 C20 的胺基，

n 為 1 至 12 的整數，

x 及 y 為 0 或 1)。

【0049】 較佳為上述 R_1 為氫或甲基， R_2 至 R_4 彼此相同或不同，為 C1 至 C6 的烷基或 C1 至 C6 的烷氧基， n 為 1 至 6 的整數， x 及 y 為 0 或 1。

【0050】 本說明書中所提及的「烷基」是指 1 個至 20 個、較佳為 1 個至 10 個、更佳為 1 個至 6 個碳原子的線性或支鏈狀 1 價飽和烴部位。烷基不僅為未經取代者，而且可進一步由如下所述的固定的取代基取代。作為烷基的示例，包括甲基、乙基、丙

基、2-丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、十二烷基等，另外，於由鹵素取代的情形時，可更列舉氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、碘甲基、溴甲基等。

【0051】 本說明書中所提及的「環烷基」是指 3 個至 12 個環狀碳的飽和或不飽和的非芳香族 1 價單環、雙環或三環烴部位，可進一步由如下所述的固定的取代基取代。

【0052】 例如，可列舉環丙基、環丁基、環戊基、環戊烯基、環己基、環己烯基、環庚基、環辛基、十氫萘基、金剛烷基、降冰片基（即，雙環[2,2,1]庚-5-烯基）等。

【0053】 本說明書中所提及的「烷氧基」是指 1 個至 12 個、較佳為 1 個至 10 個、更佳為 1 個至 6 個碳原子的線性或支鏈狀 1 價飽和烴部位。烷氧基不僅為未經取代者，而且可進一步由如下所述的固定的取代基取代。作為烷氧基的示例，可為甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、十二烷氧基等，另外，於由鹵素取代的情形時，可更列舉氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯甲氧基、二氯甲氧基、三氯甲氧基、碘甲氧基、溴甲氧基等。

【0054】 本說明書中所提及的「醯氧基」為 1 個至 12 個、較佳為 1 個至 10 個碳原子的線性或支鏈狀的烴，可列舉乙醯氧基、乙醯氧基（ethanoloxyl）、丙醯氧基、丁醯氧基、戊醯氧基、己醯氧基、2,2-二甲基丙醯氧基、3,3-二甲基丁醯氧基等。其等可進一

步由如下所述的固定的取代基取代。

【0055】 本說明書中所提及的「芳氧基」包括於單環式芳基或多環式芳基中包括氧的情形。此時，芳基是指芳香族環。具體而言，作為芳氧基，有苯氧基、對甲苯氧基、間甲苯氧基、3,5-二甲基-苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、對第三丁基苯氧基、3-聯苯氧基、4-聯苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基、4-甲基-1-萘氧基、5-甲基-2-萘氧基、1-蒽氧基、2-蒽氧基、9-蒽氧基、1-菲氧基、3-菲氧基、9-菲氧基等，但並不限定於此。

【0056】 本說明書中所提及的「胺基」的碳數並無特別限定，但較佳為 1 至 30。作為胺基的具體例，有甲胺基、二甲胺基、乙胺基、二乙基胺基、苯胺基、萘胺基、聯苯胺基、蒽胺基、9-甲基-蒽胺基、二苯胺基、苯萘胺基、二甲苯胺基、苯基甲苯胺基、三苯胺基等，但並不僅僅限定於此。

【0057】 於本說明書中，只要未特別提及，則所有化合物或取代基可為經取代或未經取代者。此處，經取代是指氫由選自由鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、胺基、硫基、甲硫基、烷氧基、腈基、醛基、環氧基、醚基、酯基、羰基、縮醛基、酮基、烷基、全氟烷基、環烷基、雜環烷基、烯丙基、苄基、芳基、雜芳基、其等的衍生物及其等的組合所組成的族群中的任一者取代。

【0058】 具體而言，化學式 2 的矽烷單體包括選自由乙烯基三甲基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、三乙醯

氧基乙烷基矽烷、三苯基乙烷基矽烷、三(2-甲氧基乙氧基)乙烷基矽烷、甲基丙烯酸 3-(三甲氧基矽烷基)丙酯、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及其等的混合物所組成的族群中的一種，較佳為包括乙烷基三甲氧基矽烷。

【0059】 於僅利用上述矽烷化合物與石油樹脂單體進行共聚合的情形時，對聚烯烴類基材的附著性較低，因此於本發明中，為了提高與上述聚烯烴類基材的相容性，使用環酞單體而進行共聚合。

【0060】 特別是，構成本發明的石油樹脂的第 3 重複單元即重複單元 (C) 為源自環酞單體的重複單元，有助於增加與聚烯烴基材的接著力。

【0061】 接著可指兩個物質接觸的表面的接著力，根據接著劑或被黏接體分子的化學結構等而不同，有作為化學鍵結的 1 次鍵結、作為凡得瓦力 (Van der Waals) 的 2 次鍵結、及作為氫鍵結的 3 次鍵結。通常，於接著中，可謂 2 次鍵結為最重要的鍵結。

【0062】 2 次鍵結即凡得瓦力是指分子間或分子內的部分間的引力或斥力，凡得瓦力 (V) 可表示為 $V1 + V2 + V3$ 的總和的力。

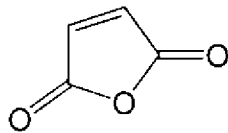
【0063】 $V1$ 是藉由因接著劑與被黏接體的分子中的 -OH、-COOH、-NH₂ 等極性基產生的力而實現接著者，亦稱為配向力 (極性力)。並且， $V2$ 是於接著劑與被黏接體中任一者為極性的情形時，非極性分子靠近極性分子被極化而彼此吸引者，定義為於非極性分子與極性分子之間表現出的力，稱為有機力。另外，

V3 是於接著劑與被黏接體均為非極性的情形時，形成各分子靠近而暫時形成偶極來進行吸引的力，定義為因非極性分子而表現出的力，稱為分散力。

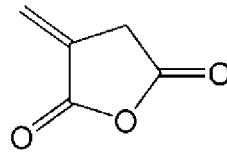
【0064】 特別是，於本發明中，可發生藉由 V2 進行的接著。

【0065】 於本發明中，構成石油樹脂的重複單元（C）為環酐單體聚合而成的重複單元。上述環酐為 5-酮或 6-酮環化合物，於分子結構中具有 1 個雙鍵，因此於與石油樹脂單體及矽烷單體共聚合時，上述雙鍵斷裂而藉由使相同狀態的相鄰的分子彼此連續地鍵結的加成反應而進行聚合反應。其結果，於石油樹脂中存在表現出極性的羧基，從而發生藉由聚烯烴類基材的非極性與有機力作用進行的接著。

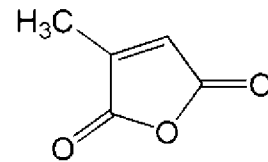
【0066】 如下述化學式所示，可使用的環酐單體有順丁烯二酸酐（maleic anhydride）、伊康酸酐（itaconic anhydride）、檸康酸酐（citraconic anhydride）、丙烯基琥珀酸酐（propenyl succinic anhydride）、2-戊二酸酐（2-pentenedioic anhydride）等，較佳為使用順丁烯二酸酐。



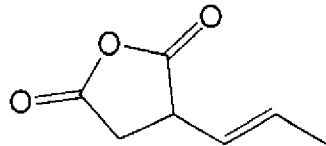
順丁烯二酸酐



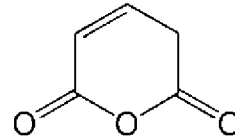
伊康酸酐



檸康酸酐



丙烯酸琥珀酸酐



2-戊二酸酐

【0067】 具有如上所述的重複單元的本發明的可固化石油樹脂對反應型接著劑組成物賦予適當的黏著力，可實現硬化，為了提高接著力，需限定各重複單元的含量。此種含量範圍保持石油樹脂本身的基本物性，其是用以將欲藉由導入矽烷單體及環酐單體而獲得的效果、即提高硬化能力及接著力的效果最大化的範圍。若矽烷類單體或環酐單體的含量變多，則石油樹脂的軟化點及聚合度改變，從而無法充分地確保上述效果。

【0068】 具體而言，於整體 100 重量%的重複單元中，包括 30 重量%至 70 重量%、較佳為 40 重量%至 60 重量%的重複單元 (A)、10 重量%至 40 重量%、較佳為 15 重量%至 35 重量%的重複單元 (B)、及 10 重量%至 40 重量%、較佳為 15 重量%至 35 重量%的重複單元 (C)。若重複單元 (A) 的含量未滿上述範圍，則無法獲得所期望水平的接著力，與此相反，若超過上述範圍，則其他重複單元的含量相對不足，從而無法期待硬化能力及接著力的提高。並且，若重複單元 (B) 的含量未滿上述範圍，

則產生硬化能力下降而硬化時間變長等問題，與此相反，若超過上述範圍，則產生發生過度的硬化或不易控制硬化時間的問題。而且，若重複單元（C）的含量未滿上述範圍，則無法期待對聚烯烴類基材的接著力的提高，與此相反，若超過上述範圍，則其他重複單元的含量相對不足，從而無法期待硬化能力及接著力的提高。

【0069】 以此方式製備的石油樹脂的軟化點為 70°C 至 150°C，具有 500 g/mol 至 800 g/mol 的重量平均分子量（Mn）。

【0070】 石油樹脂的製備方法

【0071】 另一方面，本發明的可固化石油樹脂藉由共聚合如上所述的石油樹脂單體、矽烷單體及環酞單體而製備。此時，藉由存在於各單體中的雙鍵間的加成反應而進行共聚合。特別是，於本發明的石油樹脂的情形時，藉由連鎖聚合（chain polymerization）而形成於主鏈中包括如上所述的具有優異接著力的單體的共聚結構的樹脂，且反應性優異，因此於應用至反應型接著劑組成物時，可表現出經提高的接著特性。

【0072】 共聚合可使用各種方法，於本發明中並無特別限定。作為一例，可為熱聚合方式、光聚合方式、離子聚合方式、放射線聚合方式，較佳為可使用熱聚合方式。

【0073】 熱聚合是藉由在將石油樹脂單體、矽烷單體及環酞單體投入至反應器後，施加 150°C 至 300°C 的熱而反應 0.5 小時至 10 小時、較佳為 1 小時至 3 小時而實現，需要時可施加壓力。另

外安裝壓力施加裝置或於高壓釜內執行熱聚合來施加壓力。此時，於 20 bar 至 25 bar 的壓力範圍內執行。

【0074】 於進行此種熱聚合時，反應溫度、時間及壓力的範圍為用以獲得可滿足以上所提出的共聚物的物性（莫耳比、組成）的石油樹脂的最佳參數。於上述反應溫度、時間及壓力的範圍脫離上述範圍的情形時，產生於最終產物中存在未反應物質、或石油樹脂的分子量變低等問題。並且，於在過度的條件下執行熱聚合的情形時，產生因發生副反應或分子量過度地增加等而接著力下降等問題。

【0075】 特別是，於製備本石油樹脂時，各單體的反應性較高，因此於進行熱聚合時，可不使用熱聚合起始劑，需要時可使用反應溶劑。

【0076】 作為可使用的反應溶劑而使用非聚合性溶劑，可使用丙烷、丁烷、戊烷、己烷、辛烷、癸烷、十二烷、環戊烷、甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、氯苯等，較佳為使用苯、二甲苯、甲苯、環己烷或其等的混合溶劑。此時，反應溶劑能夠以反應物的最終濃度成為 30 重量%至 70 重量%的方式進行稀釋而使用。

【0077】 於熱聚合後獲得的石油樹脂經由通常的後處理製程、作為一例經由脫氣及濃縮製程來去除未反應物質、副反應產物等而獲得本發明所欲製備的可固化石油樹脂。

【0078】 脫氣製程是用以分離固相的可固化石油樹脂、未反應

物質與副反應產物（例如，低聚物）的製程，於高溫下執行，需要時於高壓下執行。

【0079】 上述脫氣製程與石油樹脂的產率及軟化點直接相關，脫氣溫度越高，則產率及軟化點越呈減小的傾向。然而，於脫氣溫度過低的情形時，難以去除未反應物質及副反應產物，因此可固化石油樹脂的純度大幅下降。因此，需於不減小產率及軟化點的條件下執行脫氣製程。

【0080】 較佳為於本發明中，於 200°C 至 280°C、較佳為 230°C 至 270°C 的溫度範圍內執行 1 分鐘至 15 分鐘。如上所述，若於未滿上述範圍的溫度下執行上述脫氣，則可固化石油樹脂的純度變低，與此相反，若於上述溫度以上的溫度下執行，則產率及軟化點減小而最終獲得的石油樹脂的物性（即，接著力、凝聚力）下降，因此於上述範圍內適當地使用。

【0081】 反應型接著劑組成物

【0082】 如上所述的可固化石油樹脂可應用至各種用途，因分子結構中的雙鍵而可實現硬化，因此較佳為可應用至反應型接著劑組成物。

【0083】 反應型接著劑組成物包括聚烯烴類基礎聚合物、石油樹脂及觸媒，特別是，於本發明中，可藉由使用如上所述的可固化石油樹脂作為上述反應型聚烯烴類接著劑組成物的石油樹脂而確保對各種基材的高接著力。

【0084】 特別是，本發明的反應型聚烯烴類接著劑組成物因具

有較高的接著力，而可排除先前為了確保接著力而執行的基材的預處理製程（例如，電漿處理、電暈處理、底塗處理等）。此時，於本發明中，基材並無特別限定，可使用各種塑膠、膜、紙、不織布、玻璃或金屬，於上述塑膠中可為用作汽車內飾材料的材質的聚烯烴類樹脂。

【0085】 本發明的反應型聚烯烴類接著劑組成物較佳為於整體組成物 100 重量%中，包括 70 重量%至 94 重量%、較佳為 75 重量%至 90 重量%的聚烯烴類基礎聚合物、5 重量%至 30 重量%、較佳為 10 重量%至 25 重量%的可固化石油樹脂、及 0.1 重量%至 10 重量%、較佳為 0.5 重量%至 5 重量%的觸媒。

【0086】 若上述可固化石油樹脂的含量未滿上述範圍，則無法期待提高接著性能的效果，與此相反，若超過上述範圍，則其他組成的含量相對減少而無法理想地執行作為反應型接著劑組成物的功能。此時，以可充分地發揮各組成的功能的方式限定其他聚烯烴類基礎聚合物及觸媒的含量。

【0087】 於本發明中，構成反應型聚烯烴類接著劑組成物的聚烯烴類基礎聚合物並無特別限定，可使用於本技術領域內通常使用的聚合物。

【0088】 作為一例，上述聚烯烴類基礎聚合物可使用聚 α -烯烴、聚烯烴等單一成分、其等的共聚物，或將其等摻合而使用。上述聚 α -烯烴可為 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯及 1-十八烯

等共聚合線性 α -烯烴而成者，聚烯烴為聚乙烯、聚丙烯等單一成分或其等的共聚物。於需要時，可直接使用上述聚 α -烯烴及聚烯烴、或使用經矽烷改質者。

【0089】 上述聚烯烴類基礎聚合物可直接製備或購入市售品而使用，作為一例，經矽烷改質的聚 α -烯烴可為作為贏創德固薩公司 (Evonik Degussa GmbH) 的製品的 VESTOPLAST (例如，VESTOPLAST 206V、VESTOPLAST 2412) 等，作為矽烷改質聚烯烴，可使用作為科萊恩公司 (Clariant AG) 的製品的 LICOENE PE SI 3361 TP 與 LICOENE PP 等，作為乙烯 α -烯烴，可為作為埃克森美孚公司 (ExxonMobil Chemical Co.) 的製品的 VISTAMAXX 6102 (丙烯基彈性體 (propylene-based elastomers))、EXACT 5008 (乙烯-丁烯共聚物 (ethylene-butene copolymer))、EXACT 3031 (乙烯-己烯共聚物 (ethylene-hexene copolymer)) 等，且可為作為陶氏化學公司 (Dow Chemical Co.) 的製品的 ENGAGE (例如，ENGAGE 8200) 等。

【0090】 為了調節硬化速度，可添加硬化觸媒。作為具體例，可使用磷類、硼類、咪唑類或其等的混合觸媒。

【0091】 上述磷類硬化觸媒可使用三苯磷 (Triphenylphosphine)、三鄰甲苯基磷 (Tri-o-tolylphosphine)、三間甲苯基磷 (Tri-m-tolylphosphine)、三對甲苯基磷 (Tri-p-tolylphosphine)、三-2,4-二甲苯基磷 (Tri-2,4-xyllylphosphine)、三-2,5-二甲苯基磷 (Tri-2,5-xyllylphosphine)、三-3,5-二甲苯基磷

(Tri-3,5-xylylphosphine)、三苄基磷 (Tribenzylphosphine)、三(對甲氧基苯基)磷 (Tris(p-methoxyphenyl)phosphine)、三(對第三丁氧基苯基)磷 (Tris(p-tert-butoxyphenyl)phosphine)、二苯基環己基磷 (Diphenylcyclohexylphosphine)、三環己基磷 (Tricyclohexylphosphine)、三丁基磷 (Tributylphosphine)、三第三丁基磷 (Tri-tertbutylphosphine)、三正辛基磷 (Tri-n-octylphosphine)、二苯基磷苯乙烯 (Diphenylphosphinostyrene)、二苯基氯化磷 (Diphenylphosphinouschloride)、三正辛基氧化磷 (Tri-noctylphosphine oxide)、二苯基氧磷基氫醌 (Diphenylphosphinyl hydroquinone)、四丁基氫氧化鏷 (Tetrabutylphosphonium hydroxide)、乙酸四丁基鏷 (Tetrabutylphosphonium acetate)、六氟銻酸苄基三苯基鏷 (Benzyltriphenylphosphonium hexafluoroantimonate)、四苯基硼酸四苯基鏷 (Tetraphenylphosphonium tetraphenylborate)、四對甲苯基硼酸四苯基鏷 (Tetraphenylphosphonium tetra-p-tolylborate)、四苯基硼酸苄基三苯基鏷 (Benzyltriphenylphosphonium tetraphenylborate)、四氟硼酸四苯基鏷 (Tetraphenylphosphonium tetrafluoroborate)、四對甲苯基硼酸對甲苯基三苯基鏷 (p-Tolyltriphenylphosphonium tetra-ptolylborate)、三苯基磷三苯基硼烷 (Triphenylphosphine triphenylborane)、1,2-雙(二苯基磷基)乙烷 (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane)、1,3-雙(二苯基磷基)丙烷 (1,3-

Bis(diphenylphosphino)propane)、1,4-雙(二苯基膦基)丁烷(1,4-Bis(diphenylphosphino)butane)、1,5-雙(二苯基膦基)戊烷(1,5-Bis(diphenylphosphino)pentane)等,並非必須限制於此。其等可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0092】 作為上述硼類硬化觸媒,可使用苯基硼酸(Phenylboronic acid)、4-甲基苯基硼酸(4-Methylphenyl boronic acid)、4-甲氧基苯基硼酸(4-Methoxyphenyl boronic acid)、4-三氟甲氧基苯基硼酸(4-Trifluoromethoxyphenyl boronic acid)、4-第三丁氧基苯基硼酸(4-tert-Butoxyphenyl boronic acid)、3-氟-4-甲氧基苯基硼酸(3-Fluoro-4-methoxyphenyl boronic acid)、吡啶-三苯基硼烷(Pyridine-triphenylborane)、2-乙基-4-甲基咪唑鎓四苯基硼酸鹽(2-Ethyl-4-methyl imidazolium tetraphenylborate)、1,8-二氮二環[5.4.0]十一烯-7-四苯基硼酸鹽(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecene-7-tetraphenylborate)等,並非必須限制於此。其等可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0093】 另外,本發明的反應型聚烯烴類接著劑組成物可適當地包括選自由矽烷偶合劑、填充劑、阻燃劑、顏料、抗氧化劑、紫外線穩定劑、分散劑、消泡劑、增黏劑、塑化劑、黏著性賦予樹脂及其等的組合所組成的族群中的至少一種添加劑。

【0094】 作為一例,作為矽烷偶合劑,可使用含有環氧基的矽烷或含有巰基的矽烷。作為上述含有環氧基的矽烷偶合劑,有2-(3,4-環氧基環己基)-乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基三甲氧

基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷，作為含有胺基的矽烷偶合劑，有 N-2(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基亞丁基)丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷等，並非必須限制於此。其等可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0095】 作為上述含有巰基的矽烷偶合劑，可例示 3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、含有異氰酸基的 3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷等，並非必須限制於此。其等可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0096】 上述填充劑可視需要而使用無機填充劑或有機填充劑。

【0097】 作為上述無機填充劑，可使用作為金屬成分的金粉、銀粉、銅粉、鎳，且可使用作為非金屬成分的氧化鋁、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸鈣、矽酸鎂、氧化鈣、氧化鎂、氧化鋁 (Aluminum Oxide)、氮化鋁、氧化矽、氮化硼、二氧化鈦、玻璃、氧化鐵、陶瓷等，並非必須限制於此。其等可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0098】 作為上述有機填充劑，可使用碳、橡膠類填料、聚合物類等，並非必須限制於此。其等可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0099】 上述填充劑的粒子尺寸為約 10 nm 至約 10 μm 、較佳為約 100 nm 至約 7 μm 。於上述範圍內，不與半導體電路碰撞而不使電路受損。

【0100】 包括如上所述的組成的反應型聚烯烴類接著劑組成物可藉由利用例如煉塑機 (plastomill)、班布里混合機、輥磨機、密閉混合機等混練機對上述各成分進行混練而調製。

【0101】 本發明所提出的反應型聚烯烴類接著劑組成物可藉由熱硬化而實現硬化。於常溫或進行熱硬化的情形時，在約 20°C 至約 100°C 下執行，根據條件而執行 30 秒至 72 小時。

【0102】 特別是，上述反應型聚烯烴類接著劑組成物的材質及其形態並無限定，只要為需要接著能力的領域，則可使用於任一領域。作為一例，可應用至非鐵金屬、橡膠、塑膠、纖維、木材、皮革、陶瓷、紙、玻璃等各種材質，特別是，可較佳地應用至材質為塑膠、例如聚烯烴類、較佳為聚乙烯或聚丙烯材質的情形。

【0103】 本發明的反應型聚烯烴類接著劑組成物更佳為應用至使用聚乙烯或聚丙烯等聚烯烴類材質的汽車內飾材料。

【0104】 [實施例]

【0105】 以下，藉由實施例而更具體地對本發明進行說明，但下述實施例並不限制本發明的範圍，應解釋為有助於理解本發明。

【0106】 製備例 1：石油樹脂 A 的製備

【0107】 以 1166.70 g 的二環戊二烯（DCPD，Kolonindustrie（股），純度為 77.14%）、300 g 的乙烯基三甲氧基矽烷（TMVS，Aldrich 製品，純度為 99.99%）及 300 g 的順丁烯二酸酐（MAH，Aldrich 製品，純度為 99.99%）的總量相對於作為反應器的 1 L 的高壓釜容量為 60%的量的方式，將 1233.30 g 的作為溶劑的 Hysol（以科隆工業股份有限公司（Kolonindustrie）的非聚合性的環烷類物質為主成分的製程產物，用作溶劑）量取至上述三種成分而投入至高壓釜內。於投入原料後緊固反應器，為了去除高溫下的與氧的反應等多餘的反應，以氮氣取代且略微設為加壓狀態。

【0108】 將反應器溫度升溫至 275°C，當達到反應溫度時，開始測定反應時間而反應 1 小時。此時，反應器的內部進行氮氣充換，並且將壓力調節成 10 bar，以 300 rpm 執行攪拌。若反應結束，則設置為常溫而進行冷卻。當冷卻至 30°C 以下而冷卻結束時，解除內部壓力，之後打開反應器而獲得聚合物。

【0109】 於聚合物中，除實現聚合的物質以外包括未進行反應的物質及溶劑，因此去除上述未進行反應的物質及溶劑。具體而言，將聚合物全量投入至 1 L 的 4 口玻璃鍋，於常溫下設置為真空。真空度保持為 1 bar，若設置為真空，則一面進行攪拌，一面升溫至 235°C。當達到 235°C 時，開始測量濃縮時間而保持 10 分鐘。若濃縮結束，則於該狀態下解除真空而回收內部的熔融的樹脂粉。

【0110】 製備例 2：石油樹脂 B 的製備

【0111】 如下述表 1 般設定單體的含量，除此之外，與上述製備例 1 相同地執行而製備石油樹脂 B。

【0112】 製備例 3：石油樹脂 C 的製備

【0113】 單獨使用作為石油樹脂單體的 DCPD，除此之外，與上述製備例 1 相同地執行而製備石油樹脂 C。

【0114】 製備例 4：石油樹脂 D 的製備

【0115】 使用作為石油樹脂單體的 DCPD、與作為矽烷單體的 TMVS，除此之外，與上述製備例 1 相同地執行而製備石油樹脂 D。

[表 1]

			製備例 1	製備例 2	製備例 3	製備例 4
單體	投入量 (g)	C5-DCPD	1166.70	970.53	1944.59	1556.22
		TMVS	300.00	300.65	0	299.65
		MAH	300.00	450.66	0	0
		溶劑	1233.30	1278.15	1055.41	1144.13
	單體濃度 (重量%)		50.00	50.00	50.00	50.00
	投入比 (重量 %)	C5-DCPD	60.00	50.00	100.00	80.00
		TMVS	20.00	20.00	0	20.00
		MAH	20.00	30.00	0	0
	共聚物		[DCPD]- [TMVS]-[MAH]	[DCPD]- [TMVS]-[MAH]	[DCPD]	[DCPD]- [TMVS]

【0116】 實驗例 1：可固化石油樹脂的物性分析

【0117】 於測定於上述製備例 1 至製備例 4 中製備的石油樹脂的物性後，將其結果示於下述表 2。物性評估方法如下。

【0118】 (1) 產率：以濃縮步驟後殘留的樹脂量相對於藉由聚

合獲得的聚合後重量的百分比表示。

【0119】 (2) 軟化點：按照美國材料試驗協會 (American Society for Testing Materials, ASTM) E28 的標準進行測定。若熔化試樣而倒入至圓環後樹脂變硬，則將其安裝至軟化點測定機器而於變硬的樹脂上放置鐵球，之後將其溫度以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 進行升溫來測定樹脂熔化而鐵球掉落的時點的溫度。

【0120】 (3) 分子量：利用凝膠滲透層析儀 (惠普公司製品，型號名 HP-1100) 求出由聚苯乙烯換算的重量平均分子量 (M_w)、數量平均分子量 (M_n) 及 Z-平均分子量 (M_z)。測定的聚合物以濃度成為 4000 ppm 的方式溶解至四氫呋喃而於凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 中注入 100 μl 。GPC 的移動相使用四氫呋喃，以 1.0 mL/分鐘的流速流入，於 30°C 下執行分析。管柱是串聯連接 3 個安捷倫公司 (Agilent) 的 Pligel (1,000 + 500 + 100 \AA)。作為檢測器，利用折射率 (Refractive Index, RI) 檢測器 (惠普公司製品，HP-1047A) 於 30°C 下測定。此時，將測定出的重量平均分子量除以數量平均分子量而算出多分散指數 (Polydispersity Index, PDI)。

[表 2]

	產率 (%)	軟化點 (°C)	分子量 (g/mol)			
			Mn	Mw	Mz	MWD
製備例 1	48	88	352	612	1042	1.74
製備例 2	48	88	357	645	1241	1.81
製備例 3	40	90	368	570	832	1.55
製備例 4	50	95	447	774	1371	1.73

【0121】 實施例 1 至實施例 2、比較例 1 至比較例 3：反應型接著劑組成物的製備

【0122】 利用於上述製備例 1 至製備例 4 中製備的石油樹脂製備反應型接著劑組成物。

【0123】 於在混合機中添加基礎聚合物、製備例 1 至製備例 4 的石油樹脂及觸媒後，進行攪拌而製備反應型接著劑組成物。此時，將 Si-APAO (Vestoplast 206, Evonik)、Si-PP (Licocene PP SI 1362, Clariant) 用作基礎聚合物，將作為磷類觸媒的 Hordaphos (Clariant) 用作觸媒。

[表 3]

	基礎聚合物 (g)		石油樹脂 (g)				觸媒 (g)
	Si-APAO	Si-PP	製備例 1	製備例 2	製備例 3	製備例 4	
實施例 1	50	30	20	-	-	-	0.5
實施例 2	50	30	-	20	-	-	0.5
比較例 1	50	30	-	-	-	-	0.4
比較例 2	50	30	-	-	20	-	0.5
比較例 3	50	30	-	-	-	20	0.5

【0124】 實驗例 2：反應型接著劑組成物的物性評估

【0125】 於將於上述實施例及比較例中製備的反應型接著劑組成物塗佈至基材後，測定下述物性，之後將其結果示於下述表 4

以及圖 1 至圖 3 中。

【0126】 (1) 剪切接著強度 (Lap shear adhesion strength),

kgf

【0127】 為了評估剪切接著強度 (Lap shear adhesion strength)，於在裁斷的 2 個聚丙烯試片 (1 英吋×6 英吋) 之間塗佈 (塗佈面積：1 英吋×1 英吋) 定量的上述反應型接著劑組成物後，執行硬化。

【0128】 於在常溫 (25℃)、濕度 (60%至 70%) 的條件下執行 2 週的硬化後，利用英斯特強力試驗機 (Instron Tester) 測定最大應力 (強度)，共實施 5 次而取平均值。

【0129】 (2) 剪切接著破壞溫度 (Shear Adhesion Failure Temperature, SAFT), °C

【0130】 利用剪切接著破壞試驗機 (Shear Adhesion Failure Tester) 進行測定。本試驗測定於剪切應力下與時間及溫度對應的耐受能力，於在聚丙烯試片 (3 英吋×2 英吋) 之間以 1 英吋×1 英吋的尺寸塗佈接著劑後，附著聚丙烯試片 (3 英吋×1 英吋) 並硬化，之後於一側基材 (3 英吋×1 英吋) 懸掛 1 kg 的鉛錘而自 40℃ 開始以每分鐘 0.4℃ 的速度緩緩地提昇溫度來測定耐受的極限溫度。此時，保持溫度越高，則意味著耐熱性越優異。

【0131】 (3) 保持力 (Holding power) 試驗, min

【0132】 本保持力試驗可試驗接著劑組成物的保持力，於在基材之間塗佈接著劑後進行硬化 (具體的試片製作方法與上述

SAFT 相同)，於一側基材懸掛 1 kg 的鉛錘而測定於 80°C 下耐受的極限時間。此時，保持力越高（時間越長），則意味著凝聚力越優異。

【0133】 此時，下述表 4 的所有數值是將不使用石油樹脂的比較例 1 的硬化前數值設為 100%的情形時的相對數值。

[表 4]

	剪切接著強度 (%，相對數值)		SAFT (%，相對數值)		保持力 (%，相對數值)	
	硬化前	硬化後	硬化前	硬化後	硬化前	硬化後
實施例 1	105	200	103	133	102	>3000
比較例 1	100	155	100	108	100	313
比較例 2	94	97	94	95	66.1	215
比較例 3	99	175	98	120	77	>3000

【0134】 參照上述表 4 以及圖 1 至圖 3，於根據本發明而將環酞用作共聚單體的情形時，與比較例 1 至比較例 3 相比，硬化後的 LSS、SAFT、保持力的增加率大幅提高而分別提高最大約 106%、最大約 40%、最大約 1295%左右。

【0135】 參照上述表 4，確認到於如比較例 2 及比較例 3 般使用石油樹脂而改變其組成的情形時，接著力及保持力略微提高，但與實施例 1 相比，仍為較小的水平。

【0136】 並且，參照圖 1 至圖 3，可知於包括包含石油樹脂單體與矽烷單體的製備例 4 的石油樹脂的比較例 3 的情形時，保持力與實施例 1 相似，但於 LSS 與 SAFT 的方面而言，本發明的實施例 1 明顯優異。

【0137】 [產業上的可利用性]

【0138】 本發明的可固化石油樹脂可較佳地用作反應型接著劑
組成物的添加組成。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種可固化石油樹脂，包括：

源自石油樹脂單體的重複單元 (A)；

源自矽烷單體的重複單元 (B)；以及

源自環酐單體的重複單元 (C)，

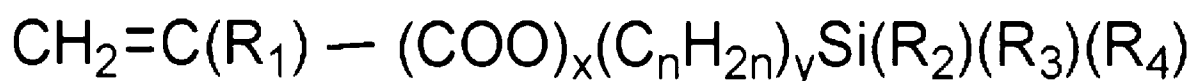
其中基於各別重複單元的總重量，源自石油樹脂單體的所述重複單元 (A) 佔 30 重量%至 70 重量%，源自矽烷單體的所述重複單元 (B) 佔 10 重量%至 40 重量%，且源自環酐單體的所述重複單元 (C) 佔 10 重量%至 40 重量%。

【請求項 2】如請求項 1 所述的可固化石油樹脂，其中所述環酐單體為選自由順丁烯二酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐、丙烯酸琥珀酸酐、2-戊二酸酐及其組合所組成的族群中的一種。

【請求項 3】如請求項 1 所述的可固化石油樹脂，其中所述石油樹脂單體為選自由藉由石腦油裂解而獲得的混合 C5 餾分、混合 C9 餾分、二環戊二烯及其混合物所組成的族群中的一種。

【請求項 4】如請求項 1 所述的可固化石油樹脂，其中所述矽烷單體以下述化學式 2 表示：

[化學式 2]



(於化學式 2 中，R₁ 為氫或甲基，R₂ 至 R₄ 彼此相同或不

同， R_2 至 R_4 為氫、C1 至 C20 的烷基、C3 至 C12 的環烷基、C1 至 C12 的烷氧基、C2 至 C12 的醯氧基、C6 至 C30 的芳氧基、C5 至 C30 的芳烷氧基或 C1 至 C20 的胺基，

n 為 1 至 12 的整數，

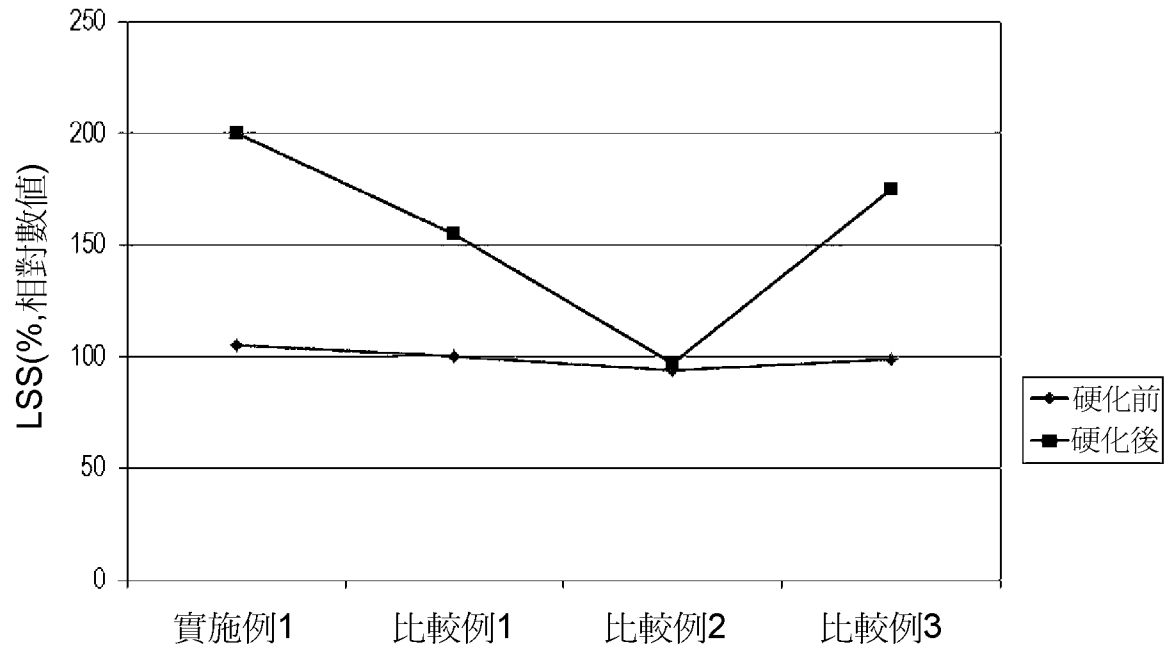
x 及 y 為 0 或 1)。

【請求項 5】如請求項 4 所述的可固化石油樹脂，其中 R_1 為氫或甲基， R_2 至 R_4 彼此相同或不同， R_2 至 R_4 為 C1 至 C6 的烷基或 C1 至 C6 的烷氧基， n 為 1 至 6 的整數， x 及 y 為 0 或 1。

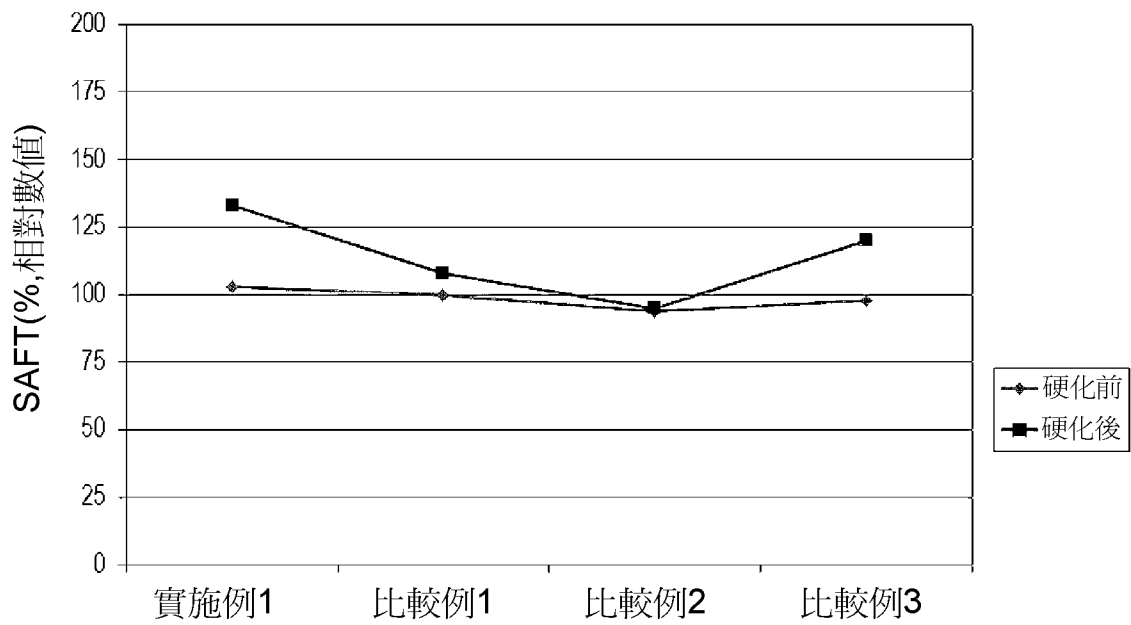
【請求項 6】如請求項 4 所述的可固化石油樹脂，其中所述矽烷單體為選自由乙烷基三甲基矽烷、乙烷基三甲氧基矽烷、乙烷基三乙氧基矽烷、三乙醯氧基乙烷基矽烷、三苯基乙烷基矽烷、三(2-甲氧基乙氧基)乙烷基矽烷、甲基丙烯酸 3-(三甲氧基矽烷基)丙酯、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及其混合物所組成的族群中的一種。

【請求項 7】如請求項 1 所述的可固化石油樹脂，其軟化點為 70 °C 至 150 °C，重量平均分子量 (Mw) 為 500 g/mol 至 5000 g/mol。

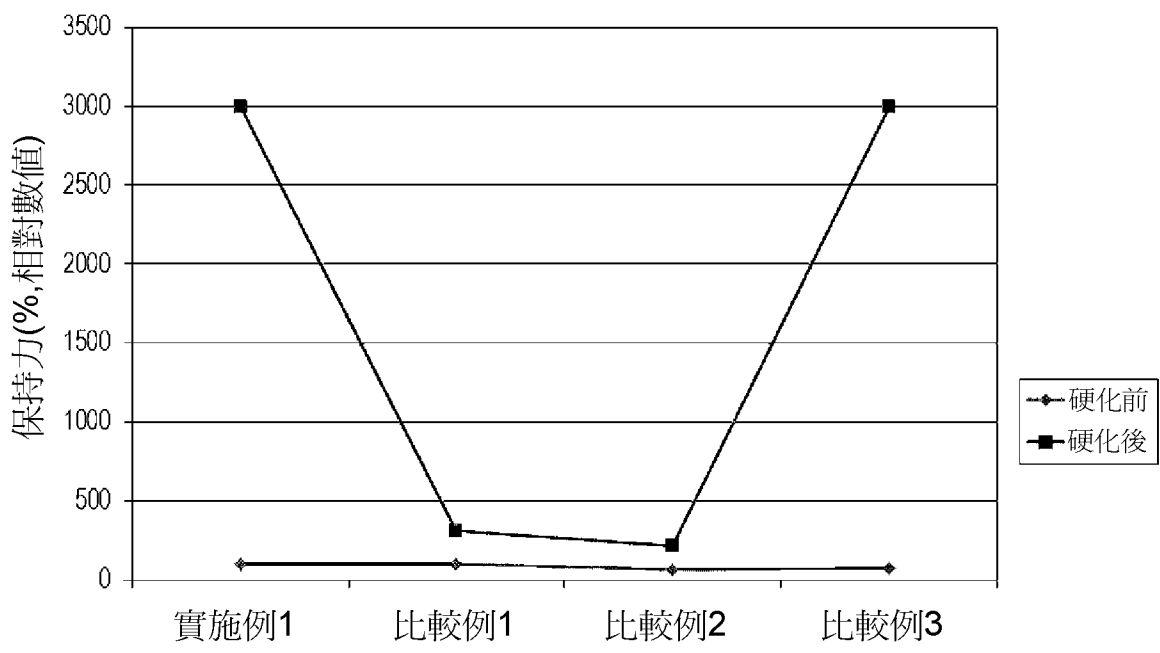
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】