



(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 I674287 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：103126651

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl. :	<i>C08L101/10 (2006.01)</i>	<i>C08K5/41 (2006.01)</i>
	<i>C08K5/42 (2006.01)</i>	<i>C08K5/435 (2006.01)</i>
	<i>C08K3/38 (2006.01)</i>	<i>C08K3/32 (2006.01)</i>
	<i>C08K5/17 (2006.01)</i>	<i>C08K5/372 (2006.01)</i>
	<i>C08K5/49 (2006.01)</i>	

(30)優先權：2013/09/03 日本 2013-182243

(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 2011-208073A

US 2012/0128551A1

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

硬化性樹脂組成物

(57)摘要

提供呈現優越的硬化性、同時也有良好的貯存穩定性的硬化性樹脂組成物。包含：(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物、和(b)酸催化劑、和(c)下列化學式(1)所表示之鎊鹽，以此為特徵之硬化性樹脂組成物。C⁺A⁻.....(1)《化學式中，C⁺係鎊鹽陽離子(onium cation)；A⁻係硫酸氫陰離子(hydrogen sulfate anion)、亞硫酸氫陰離子(hydrogensulfite anion)、以 R¹SO₃⁻表示之磺酸(sulfonate)陰離子〔R¹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)、芳烷基(aralkyl)、或者鹵素(halogen)原子〕、以(R²SO₂)₂N⁻表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺(bis(substituent sulfonyl)imide)陰離子〔R²係烷基、全氟烷基、或者芳基〕、四氟硼(tetrafluoroboron)陰離子、或六氟磷酸(hexafluorophosphate)陰離子》

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)

硬化性樹脂組成物

【技術領域】

【0001】

本發明係有關於一種硬化性樹脂組成物，更詳細地說，係有關於一種包含具可水解甲矽烷基 (hydrolyzable silyl group) 的聚合物的硬化性樹脂組成物；係有關於同時具備優越硬化性及貯存穩定性 (storage stability) 的硬化性樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】

包含具可水解甲矽烷基 (hydrolyzable silyl group) 的聚合物的硬化性樹脂組成物，藉著空氣中或被黏物上的水分等，進行水解 (hydrolysis) 和縮合反應 (Condensation reaction)，得到橡膠狀 (gum) 的硬化物，由於此硬化物即使在比較低溫情形也具有柔軟性，因此廣泛應用在塗料、黏著劑 (adhesive)、密封劑 (sealant) 等。

爲了使前述反應快速進行，通常會使用硬化催化劑，硬化催化劑所要求的性能，必須是在阻斷濕氣的密封情形下，硬化性樹脂組成物不會發生凝膠化 (gelation) 和黏度上升 (viscosity rise) 等，而穩定地存在；另一方面，塗覆在被黏物之際，硬化性樹脂組成物又必須快速反應而硬化。過去一般習知的硬化催化劑，有雙乙醯丙酮基二丁基錫 (Dibutyltin bis(acetylacetonate))、或二丁錫二月桂酸鹽 (dibutyltin dilaurate) 等有機錫類催化劑 (organotin catalyst) 等被廣泛使用，但是

近年來這些有機錫化合物已被指出具有毒性，因此各種硬化催化劑就一直被人研究著，舉例來說，有機錫化合物以外的金屬催化劑《專利文獻 1、2》、酸催化劑《專利文獻 3、4》、胺類催化劑（amine catalyst）《專利文獻 5》、和三氟化硼類催化劑（boron trifluoride catalyst）《專利文獻 6》被人提出；又，爲了使貯存穩定性提高，也有人提出用胺類塊狀化（block）酸催化劑《專利文獻 7、8》；再者，脒（amidine）和具磺醯基（sulphonyl group）化合物組合起來之物《專利文獻 9》、及氟化物和質子酸（proton acid）組合起來之物《專利文獻 10》也有人提出。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0003】

- 【專利文獻 1】特開平 9-12860 號公報
- 【專利文獻 2】特開 2003-206410 號公報
- 【專利文獻 3】特開昭 59-33351 號公報
- 【專利文獻 4】特開平 4-202478 號公報
- 【專利文獻 5】國際公開 WO2004/22618 號
- 【專利文獻 6】特開 2005-54174 號公報
- 【專利文獻 7】特開平 5-117519 號公報
- 【專利文獻 8】特開平 5-345879 號公報
- 【專利文獻 9】國際公開 2008/78654 號
- 【專利文獻 10】國際公開 2008/62866 號

【發明內容】

【發明所要解決之問題】

【0004】

但是，前述專利文獻 1 和 2 所揭示之硬化性組成物，硬化性不夠充分；又，前述專利文獻 3 和 4 所揭示之硬化催化劑，由於在常溫的催化劑活性很高，有硬化性組成物的貯存穩定性不佳的問題；專利文

獻 5 所揭示之硬化性組成物，硬化性不夠充分，硬化物的黏接性也很差；又，專利文獻 6 所揭示之金屬氯化物 (metal chloride)，因為靠著水解產生鹽酸或氟酸，成為腐蝕的原因；再者，專利文獻 7 和 8 所揭示之硬化催化劑，有不加熱就沒有功能的問題；專利文獻 9 所揭示之硬化催化劑，因為實質地使用具有多量磺醯基 (sulphonyl group) 化合物，這些會有從硬化物剝離出來 (bleed out) 之虞；又，專利文獻 10 中，記載著氟化物之一種的咪唑鎊氟化氫鹽 (imidazolium hydrogen fluoride salt)，雖然也記載著質子酸之一種磷酸和磺酸，但硬化性組成物的貯存穩定性卻不清楚。

【0005】

本發明，係將前述的過去狀況作為前車之鑑所發明之物，係包含具有可水解甲矽烷基 (hydrolyzable silyl group) 之聚合物之硬化性樹脂組成物，其目的為：提供呈現優越硬化性的同時，也具有良好貯存穩定性的硬化性樹脂組成物。

【解決課題所採取之方法】

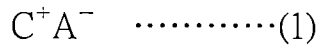
【0006】

本發明之發明人為了解決前述課題而專心研究的結果，發現：包含具有可水解甲矽烷基之聚合物、酸催化劑、及特定鎊鹽 (onium salt) 的硬化性樹脂組成物，同時具有優越硬化性和貯存穩定性，因此完成本發明。

【0007】

亦即，本發明係如下所述。

1、包含：(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物、和(b)酸催化劑、和(c)下列化學式(1)所表示之鎩鹽，以此為特徵之硬化性樹脂組成物。



《化學式中， C^+ 係鎩鹽陽離子（onium cation）； A^- 係硫酸氫陰離子（hydrogen sulfate anion）、亞硫酸氫陰離子（hydrogensulfite anion）、以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸（sulfonate）陰離子〔 R^1 係烷基(alkyl)、全氟烷基(perfluoroalkyl)、環烷基(cycloalkyl)、乙烯基(vinyl)、芳基(aryl)、全氟芳基(perfluoroaryl)、芳烷基(aralkyl)、或者鹵素(halogen)原子〕、以 $(R^2SO_2)_2N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺(bis(substituent sulfonyl) imide)陰離子〔 R^2 係烷基、全氟烷基、或者芳基〕、四氟硼（tetrafluoroboron）陰離子、或六氟磷酸（hexafluorophosphate）陰離子》

2、前述 1 所記載的硬化性樹脂組成物，其中前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物的主鏈骨架結構，係選自氧化烯類（oxyalkylene）聚合物、乙烯類（vinyl）聚合物、聚酯類（polyester）聚合物、聚氨酯類（polyurethane）聚合物、及聚碳酸酯類（polycarbonate）聚合物所成群類中至少一種的聚合物。

3、前述 1 或 2 所記載的硬化性樹脂組成物，其中前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物的數目平均分子量，係 500~50000。

4、前述 1~3 之任一項所記載的硬化性樹脂組成物，其中前述(b)酸催化劑，係在 25°C 時的酸解離常數（pKa；acid dissociation constant）低於 4 的酸。

5、前述 1~4 之任一項所記載的硬化性樹脂組成物，其中前述(b)酸催化劑，係選自磺酸(sulfonic acid)、鹽酸、硝酸、磷酸(phosphoric acid)、磷酸單酯(phosphoric mono)、磷酸二酯(phosphoric diester)、亞磷酸(phosphorous acid)、亞磷酸酯(phosphorous ester)、連二磷酸(hypophosphoric acid)、鹵化烷基羧酸(halogenated alkyl carboxylic acid)、及鹵化芳基羧酸(halogenated aryl carboxylic acid)所成群類中至少一種酸。

6、前述 1~5 之任一項所記載的硬化性樹脂組成物，其中當將前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物作為 100 質量部分的情形時，前述(b)酸催化劑的含量，係 0.002~2 質量部分。

7、前述 1~6 之任一項所記載的硬化性樹脂組成物，其中前述(c)鎊鹽的陽離子(cation)，係選自四級銨陽離子(quaternary ammonium cation)、咪唑鎊陽離子(imidazolium cation)、吡啶鎊陽離子(pyridinium cation)、及三級硫鎊陽離子(tertiary sulfonium cation)所成群類中至少一種的鎊鹽陽離子。

8、前述 1~7 之任一項所記載的硬化性樹脂組成物，其中前述(c)鎊鹽的陰離子(anion)，係選自硫酸氫陰離子、全氟烷基磺酸(perfluoroalkyl sulfonic acid)陰離子、和雙(全氟烷磺醯基)醯亞胺陰離子(bis(perfluoroalkane sulfonyl) imide anion)所成群類中至少一種的鎊鹽陰離子。

9、前述 1~8 之任一項所記載的硬化性樹脂組成物，其中當將前述(a)

具有可水解甲矽烷基的聚合物作為 100 質量部分的情形時，前述(c) 鎊鹽的含量，係 0.005~10 質量部分。

【發明之成果】

【0008】

本發明之硬化性樹脂組成物，含有具可水解甲矽烷基的聚合物、酸催化劑、和化學式(1)所表示之鎊鹽，因此，表現出優越的硬化性，同時也有很良好的貯存穩定性。

【圖式簡單說明】

【實施方式】

【實施本發明之型態】

【0009】

以下，針對本發明之硬化性樹脂組成物，加以詳細說明。

本發明之硬化性樹脂組成物，係含有：(a)具可水解甲矽烷基的聚合物、(b)酸催化劑、和(c)化學式(1)所表示之鎊鹽的硬化性樹脂組成物。

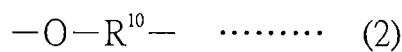
【0010】

前述『(a)具可水解甲矽烷基的聚合物』，係硬化性樹脂組成物的主成分，係決定硬化物特性之物。此聚合物的主鏈骨架結構，較合於理想的是選自氧化烯類 (oxyalkylene) 聚合物、乙烯基類 (vinyl) 聚合物、聚酯類 (polyester) 聚合物、聚氨酯類 (polyurethane) 聚合物、和聚碳酸酯類 (polycarbonate) 聚合物所成群類中至少一種聚合物；在這些化合物中，從硬化物的柔軟性和耐久性的觀點來看，氧化烯類

聚合物和乙烯基類聚合物是較為理想的。又，前述聚合物，可以使用直鏈狀聚合物或分枝狀聚合物的任一者；又，將這些聚合物組合起來使用，也可以的。

【0011】

前述氧化烯類聚合物，只要含有下列化學式(2)所表之重複單元 (repeating unit) 的化合物，並無特別限制。



《化學式中， R^{10} 係 2 價的烴基 (hydrocarbon group)》

【0012】

前述化學式(2)中的 R^{10} ，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；這些化合物中，較合於理想的是 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 。又，前述氧化烯類聚合物，可以單獨含有一種前述之重複單元，也可以含有二種以上前述之重複單元的組合。

【0013】

前述氧化烯類聚合物的製造方法，沒有特別限制，可以列舉的方法有：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，則因為硬化性樹脂組成物的黏度和硬化物的斷襲伸度（break elongation）的平衡及為優良，因此較合於理想。

【0014】

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（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 (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) 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)、丙酸乙酯 (vinyl propionate)、特戊丙酸乙酯 (pivalic acid vinyl ester)、苯甲酸乙酯 (Vinyl Benzoate)、肉桂酸乙酯 (Vinyl cinnamate) 等的乙酯類；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。

【0015】

具有可水解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。

【0016】

又，作為可水解甲矽烷基之聚合物，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WO2007/023669號所揭示者。

【0017】

再進一步，本發明中所使用之具可水解甲矽烷基聚合物，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。

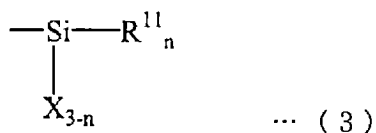
【0018】

前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物中所包含的可水解甲矽烷基，含有矽原子（silicon atoms）、結合在此矽原子的羥基（hydroxyl group）及／或可水解功能基，係藉由水解形成矽氧烷鍵結（siloxane linkage）的同時，可以形成交聯結構（crosslinking structure）的功能基。

作為可水解甲矽烷基，並無特別的限制，但下數化學式(3)所表示之功能基是較合於理想的。

【0019】

【化1】



《化學式中，R^{II}係各自獨立的碳氫基 (hydrocarbon group)；X 係各自獨立，係選自鹵素原子、氫原子、羥基、烷氧基 (alkoxy)、醯氧基 (acyloxy)、ketoximate 基 (ketoximate)、醯胺基 (amide)、酸醯胺基 (acid amide)、硫醇基 (mercapto)、烯氧基 (alkenyloxy)、和氮氧基 (aminoxy) 之群類的反應基 (reactive group)；n 是 0、1、或 2。》

【0020】

在前述化學式(3)中，較合於理想的 R^{II} 是碳數 1~20 的烷基、碳數 6~20 的芳基 (aryl) 或碳數 7~20 的芳代脂烷基 (aralkyl)；當 n=2 之時，複數的 R^{II} 相互間可以是相同的、也可以是不同的；又，當 n=0 或 1 之時，複數的 X 相互間可以是相同的、也可以是不同的；在前述化學式(3)中，較合於理想的 X 是氧烷基 (alkoxy)。

【0021】

前述(a)成分之聚合物，含有可水解甲矽烷基、並藉由水解縮合 (hydrolytic condensation) 形成 Si—O—Si 鍵結，可以作成具有極優強度的膜的硬化物。前述化學式(3)中，X 是氧烷基時的可水解甲矽烷

基，係氧烷基矽基(alkoxysilyl)，例如：三甲氧基矽基(trimethoxysilyl)、甲基二甲氧基矽基(methyldimethoxysilyl)、二甲基甲氧基矽基、三乙氧基矽基(triethoxysilyl)、甲基二乙氧基矽基、甲基雙(2-甲氧基乙氧基)矽基(methyl bis(2-methoxyethoxy)silyl)等可以列舉使用，這些化合物中，從硬化速度和柔軟性的平衡來看，三甲氧基矽基和甲基二甲氧基矽基特別合於理想。

【0022】

前述(a)成分的一個分子中所含可水解甲矽烷基的數量的平均值，從黏接性和硬化物的柔軟性的觀點，較理想的是1~4個，更理想的是1.5~3個。可水解甲矽烷基的數量若未達1個，則黏著劑組成物的硬化會不夠充分；若超過4個，則硬化物又變的過硬。

【0023】

又，含在(a)成分中的可水解甲矽烷基的位置，並無特別限制，可以放在聚合物的支鏈及／或末端。

【0024】

前述(a)具可水解甲矽烷基的聚合物的數目平均分子量，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，則可以作成硬化物柔軟性良好、呈現優良的耐久性的硬化性樹脂組成物。

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」》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。

【0025】

前述『(b)酸催化劑』，係前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物的硬化催化劑。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以下更為理想；如果是pKa在4以下的酸，在適當速度下，硬化性樹脂組成物很實用地硬化。作為此種酸催化劑的具體實例，可列舉使用的，有：磺酸、鹽酸、硝酸、磷酸、磷酸單酯、磷酸二酯、亞磷酸 (Phosphorous acid) 、亞磷酸酯、連二磷酸 (hypophosphoric acid) 等；又，三氟醋酸 (trifluoroacetic acid) 、氯乙酸 (chloroacetic acid) 、二氯乙酸、和三氯乙酸等鹵化烷基羧酸 (alkylcarboxylic acid) ，同時還有五氟苯甲酸 (Pentafluorobenzoic acid) 、以及2,4,6-三氟甲基安息香酸 (2,4,6-trifluoromethyl benzoic acid) 等的鹵化芳基羧酸 (arylcarboxylic acid) 也可以使用。這些化合物中，從硬化性觀點來看，磺酸、磷酸、磷酸單酯、和磷酸二酯是較為理想的。

【0026】

硬化性樹脂組成物中酸催化劑的含量，將具有可水解甲矽烷基的聚合物當作100質量部分的情形時，以0.002~2質量部分為理想；酸催化劑的含量為0.0025~1.5質量部分是合於理想的、0.003~1質量部分是更合於理想的。酸催化劑的含量為0.002~2質量部分的話，可以得到良好的硬化性，並且，對於硬化性樹脂組成物的貯存穩定性不會有很大的不良影響。

【0027】

本發明之硬化性樹脂組成物，含有『(c)下述化學式(1)所表示之鎩鹽』。此鎩鹽，由於與前述酸催化劑併用，可以使含有具可水解甲矽烷基聚合物的硬化性樹脂組成物同時兼具硬化性和貯存穩定性；目前認為，這是因為酸和鎩鹽以質子為介質，藉由氫鍵 (hydrogen bond) 形成複合物 (complex)，酸強度降低；單單混合的狀態下，沒有硬化催化劑的功能，但是靠著塗覆在基材上，與基材表面的離子或水分發生作用，釋放出酸，就能有效呈現硬化催化劑的功能。



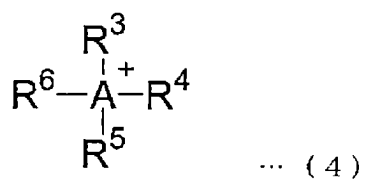
《化學式中， C^+ 係鎩鹽陽離子 (onium cation)； A^- 係硫酸氫陰離子、亞硫酸氫陰離子 (Sulfurous acid hydrogen anion)、 $R^1SO_3^-$ 所表示之磺酸陰離子〔 R^1 係烷基、全氟烷基(perfluoroalkyl)、環烷基、乙烯基、芳基(aryl)、全氟芳基、芳代脂烷基(aralkyl)、或鹵素原子(halogen)〕、 $(R^2SO_2)_2N^-$ 所表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺 (bis(substituentsulfonyl)imide) 陰離子〔 R^2 係烷基、全氟烷基、或芳基〕、四氟硼元素陰離子 (tetrafluoroboron anion)、或六氟磷酸陰離子 (hexafluoro phosphate anion)。》

【0028】

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

【0029】

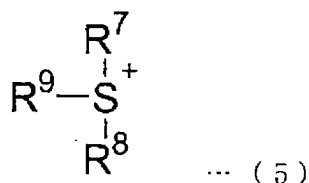
【化2】



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

【0030】

【化3】



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

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

【0031】

前述化學式(4)所表示之鎩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。

【0032】

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、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) 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 (aromatic alkyl substitution) 銨陽離子；三甲基苯基銨 (trimethylphenyl ammonium)、四苯基銨等的芳香族取代 (aromatic substitution) 銨陽離子；

吡咯烷鎂 (pyrrolidinium) 《例如，1,1-二甲基吡咯烷鎂、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎂、1,1-二乙基吡咯烷鎂、1,1-四甲撐吡咯烷鎂 (1,1-tetramethylene pyrrolidinium)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎂》、哌啶鎂 (piperidinium) 《例如，1,1-二甲基哌啶鎂、1-乙基-1-甲基哌啶鎂、1,1-

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

【0033】

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。

【0034】

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

【0035】

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

【0036】

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

【0037】

前述鎰陽離子之中，從促進硬化的性能和硬化性樹脂組成物的貯存穩定性二者平衡的觀點來看，四級銨陽離子、咪唑鎰陽離子、吡啶鎰陽離子或三級硫鎰陽離子均合於理想，而四級銨陽離子、咪唑鎰陽離子或吡啶鎰陽離子又更合於理想。

【0038】

其次，前述鎰鹽的陰離子，係硫酸氫陰離子 (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)、芳代脂烷基(aralkyl)、或者鹵素(halogen)原子》、以 $(R^2SO_2)_2N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺 (bis(substituent sulfonyl) imide) 陰離子《 R^2 係烷基、全氟烷基、或芳基》、四氟硼元素 (tetrafluoroboron) 陰離子、

或六氟磷酸 (hexafluorophosphate) 陰離子等。又， R^1 和 R^2 的烷基的碳數以 1~15 為理想。

【0039】

前述以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸 (sulfonate) 陰離子的具體實例，可列舉使用的有：甲磺酸 (methane sulfonic acid)、乙磺酸 (ethane sulfonic acid)、丙磺酸、己磺酸、庚磺酸、辛磺酸、十二烷磺酸 (dodecane sulfonic acid)、乙烯磺酸 (vinylsulfonic acid)、苯磺酸 (benzene sulfonic acid)、對-甲苯磺酸 (p-toluene sulfonic acid)、十二烷基苯磺酸

(dodecylbenzenesulfonic acid)、10-樟腦磺酸 (10-camphor sulfonic acid)、五氟苯磺酸 (pentafluorobenzene sulfonic acid)、磺醯氟 (fluorinated sulfonic acid; sulfonic acid fluoride)、磺醯氯、磺醯溴等的陰離子。又，全氟烷基磺酸 (perfluoroalkyl sulfonic acid) 陰離子，可列舉使用的有：三氟甲磺酸 (trifluoromethanesulfonic acid) 陰離子、全氟辛磺酸陰離子等。全氟烷基的碳數，從對於對應鎊鹽的具可水解甲矽烷基的聚合物的溶解度之點來看，係 1~10，而 1~8 則較理想。

【0040】

又，前述 $(R^2SO_2)_2N^-$ 所表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺 (bis(substituent sulfonyl) imide) 陰離子的具體實例，可列舉使用的有：雙(甲磺醯基)醯亞胺陰離子 (bis(methanesulfonyl) imide anion)、雙(乙磺醯基)醯亞胺陰離子、雙(丙磺醯基)醯亞胺陰離子、雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺陰離子、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。

【0041】

這些陰離子當中，從呈現優良的硬化性、硬化性樹脂組成物的貯存穩定性也優良之點來看，硫酸氫陰離子、全氟烷基磺酸(perfluoroalkyl sulfonic acid)陰離子、及雙(全氟烷磺醯基)醯亞胺陰離子是合於理想的，全氟烷基磺酸陰離子和雙(全氟烷磺醯基)醯亞胺陰離子更合於理想。

【0042】

本發明中所使用之鎊鹽，只要是前述陽離子和陰離子組合的話，並無特別的限制。鎊鹽的具體實例，可列舉使用的有：四乙基鎊硫酸氫鹽(tetraethyl ammonium hydrogensulfate)、四-正-丁基鎊硫酸氫鹽、甲基三-正-辛基鎊硫酸氫鹽、戊基三乙基鎊硫酸氫鹽、環己基三乙基鎊硫酸氫鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎊硫酸氫鹽(1-ethyl-3-methylimidazolium 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-methylpiperidinium hydrogensulfate)、1-丁基-1-甲基哌啶鎊硫酸氫鹽、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎊硫酸氫鹽(1-ethyl-1-methylpyrrolidinium hydrogensulfate)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊硫酸氫鹽、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊硫酸氫鹽、1-乙基吡啶鎊硫酸氫鹽(1-ethylpyridinium hydrogensulfate)、1-乙基-3-甲基吡啶鎊硫酸氫鹽、1-丁基-3-甲基吡啶鎊硫酸氫鹽、1-乙基-4-甲基吡啶鎊硫酸氫鹽、1-丁基吡啶鎊硫酸氫鹽、

1-丁基吡啶鎊硫酸氫鹽、1-丁基-4-甲基吡啶鎊硫酸氫鹽、四甲基磷硫酸氫鹽 (tetramethylphosphonium hydrogensulfate)、三乙基甲基磷硫酸氫鹽、四乙基磷硫酸氫鹽、四-正-丁基銨甲磺酸鹽 (tetra-n-butyl ammonium methanesulfonate)、甲基三-正-辛基銨甲磺酸鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎊甲磺酸鹽 (1-ethyl-3-methyl imidazolium methanesulfonate)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎊甲磺酸鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎊甲磺酸鹽、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊甲磺酸鹽、1-乙基-1-甲基哌啶鎊甲磺酸鹽 (1-ethyl-1-methyl piperidinium methanesulfonate)、1-丁基-1-甲基哌啶鎊甲磺酸鹽、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎊甲磺酸鹽 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium methanesulfonate)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊甲磺酸鹽、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊甲磺酸鹽、1-乙基吡啶鎊甲磺酸鹽 (1-ethylpyridinium methanesulfonate)、1-乙基-3-甲基吡啶鎊甲磺酸鹽、1-丁基-3-甲基吡啶鎊甲磺酸鹽、四乙基磷甲磺酸鹽 (tetraethylphosphonium methanesulfonate)、四-正-丁基銨對-甲苯磺酸鹽 (tetra-n-butyl ammonium p-toluenesulfonate)、甲基三-正-辛基銨對-甲苯磺酸鹽、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-ethylpyridinium 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

(tetraethylphosphonium p-toluenesulfonate)、四乙基銨三氟甲烷磺酸鹽
(tetraethylammonium trifluoro methanesulfonate)、四-正-丁基銨三氟甲
烷磺酸鹽、甲基三-正-丁基銨三氟甲烷磺酸鹽、甲基三-正-辛基銨三
氟甲烷磺酸鹽、戊基三乙基銨三氟甲烷磺酸鹽、環己基三甲基銨三氟
甲烷磺酸鹽、苄基三丁基銨三氟甲烷磺酸鹽、苄基十二烷基二甲基銨
三氟甲烷磺酸鹽、二癸基二甲基銨三氟甲烷磺酸鹽、二月桂基二甲基
銨三氟甲烷磺酸鹽、己基二甲基辛基銨三氟甲烷磺酸鹽、十二烷基(二
茂鐵基甲基)二甲基銨三氟甲烷磺酸鹽 (dodecyl (ferrocenylmethyl)
dimethyl ammonium trifluoro methane sulfonate)、1-乙基-3-甲基咪唑鎗三
氟甲烷磺酸鹽 (1-ethyl-3-methyl imidazolium trifluoro methanesulfonate)、
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 trifluoro methanesulfonate)、
1-丁基-1-甲基哌啶鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎗三氟甲
烷磺酸鹽 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium trifluoro methanesulfonate)、1-
丁基-1-甲基吡咯烷鎗三氟甲烷磺酸鹽、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎗三氟甲
烷磺酸鹽、1-乙基吡啶鎗三氟甲烷磺酸鹽 (1-ethylpyridinium trifluoro
methanesulfonate)、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 (tetramethylphosphonium trifluoro

methanesulfonate)、三乙基甲基膦三氟甲烷磺酸鹽、四乙基膦三氟甲烷磺酸鹽、四乙基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (tetraethylammonium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、四-正-丁基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、甲基三-正-辛基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-乙基-3-甲基咪唑鎊雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 (1-ethyl-3-methyl imidazolium 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-ethylpyridinium 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 (triethylsulfonium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide)、四丁基銨四氟硼酸鹽 (tetrabutylammonium tetrafluoroborate)、1-乙基-3-甲基咪唑鎊四氟硼酸鹽 (1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate)、四丁基銨六氟磷酸鹽 (tetrabutylammonium hexafluorophosphate)、1-丁基-3-甲基咪唑鎊六氟磷酸鹽 (1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate) 等。

【0043】

本發明之鎊鹽，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，從對應的鑰鹽重點可以製造出來。

【0044】

硬化性樹脂組成物中的前述(c)鑰鹽的含量，將(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物設為 100 質量部分的情形時，則鑰鹽含量為 0.005~10 質量部分是合於理想的，更合於理想的是 0.01~9 質量部分，又更合於理想的是 0.02~8 質量部分。鑰鹽含量為 0.005~10 質量部分的話，則可以作成硬化性和貯存穩定性都極優越的硬化性樹脂組成物。

【0045】

本發明之硬化性樹脂組成物中，除了前述(a)~(c)成分之外，因應使用目的、用途，可以更進一步使用填料 (filler)、增塑劑 (plasticizer)、抗氧化劑 (antioxidant)、紫外線吸收劑 (ultraviolet absorber)、阻燃劑 (flame retardant)、消泡沫劑 (antifoaming agent)、潤滑劑 (lubricant)、耐天候安定劑 (weathering stabilizer)、光安定劑 (photostabilizer)、熱穩定劑 (thermal stabilizer)、著色劑 (coloring agent)《顏料、染料等》、螢光增白劑 (fluorescent brightening agent)、密黏性賦予劑 (adhesion-imparting agent)、防流掛劑 (anti-sagging agent)、導電性賦予劑 (conductivity-imparting agent)、抗靜電劑 (antistatic agent)、防潑水劑 (water repellent)、防潑油劑 (oil repellent)、防腐劑 (preservative)、脫水劑 (dehydrating agent) 等添加劑，或含有機溶劑之物。

【0046】

本發明之硬化性組成物，作為硬化催化劑，雖然使用(b)酸催化劑和(c)特定構造的鎊鹽，但是為了因應需要，在無損本發明效果的程度，可以添加其他的硬化催化劑；(b)酸催化劑和(c)特定構造的鎊鹽以外的硬化催化劑，並無特別限定，例如，可以列舉使用的有：羧酸錫 (tin carboxylate)、羧酸鉛 (lead carboxylate)、羧酸鉍 (bismas carboxylate)、羧酸鉀 (potassium carboxylate)、羧酸鈣、羧酸鋇、羧酸鈦 (titanium carboxylate)、羧酸鋯 (zirconium carboxylate)、羧酸鈺 (hafnium carboxylate)、羧酸釩 (vanadium carboxylate)、羧酸錳 (manganese carboxylate)、羧酸鐵、羧酸鈷 (cobalt carboxylate)、羧酸鎳 (nickel carboxylate)、羧酸鈾 (cerium carboxylate) 等的羧酸金屬鹽；

鈦酸四丁酯 (tetrabutyl titanate)、鈦酸四丙酯、四個(乙醯丙酮基)鈦 (titanium tetrakis(acetylacetonate))、二個(乙醯丙酮基)二異丙氧基鈦 (bis(acetylacetonate) diisopropoxy titanium)、二異丙氧基鈦二個(乙醯醋酸乙酯) (diisopropoxy titanium bis(ethyl acetoacetate)) 等的鈦化合物；

二丁錫二月桂酸鹽 (dibutyltin dilaurate)、二丁錫馬來酸鹽 (dibutyltin maleate)、二丁錫酞酸鹽 (dibutyltin phthalate)、二丁錫二辛酸鹽 (dibutyltin dioctanoate)、二丁錫二個(馬來酸乙酯) (dibutyltin bis(ethyl maleate))、二丁錫二個(馬來酸丁酯)、二丁錫二個(馬來酸辛酯)、二丁錫二個(馬來酸十三烷酯) (dibutyltin bis(tridecyl maleate))、二丁錫二個(馬來酸苄酯) (dibutyltin bis(benzyl maleate))、二丁錫二醋酸鹽、二辛基錫二個(馬來酸乙酯) (dioctyltin bis(ethyl maleate))、二辛基錫二個(馬來酸辛酯)、二丁錫二甲氧基鹽、二丁錫二個(苯氧基癸酯) (dibutyltin bis(nonyl phenoxide))、氧化二丁烯基錫 (dibutenyl oxide)、氧化二丁錫 (dibutyl oxide)、二丁錫(乙醯丙酮基) (dibutyltin bis(acetylacetonate))、二丁錫二個(乙醯醋酸乙酯) 等的有機錫化合物；

三個(乙醯丙酮基)鋁 (aluminum tri(acetylacetonate))、三個(乙醯醋酸乙酯)鋁、二異丙氧基鋁乙醯醋酸乙酯等的鋁化合物；四個(乙醯丙酮基) 鋯 (zirconium tetrakis(acetylacetonate)) 等的鋯化合物；四丁氧基鈦 (tetrabutoxyhafnium) 等的各種烷氧基金屬類 (metal alkoxide)；等等可以列舉使用。

由於併用(b)酸催化劑和(c)特定構造的鎊鹽以外的前述硬化催化劑，催化劑活性提高，而被期待有深處硬化性 (depth curability)、薄層硬化性 (thin layer curability)、黏著性的改善。但是，在併用有機錫化合物的情形時，隨著有機錫調配量的增加，硬化性組成物的毒性有變高的傾向，因此，有機錫的調配量能儘可能的少量是較為理想的。其它硬化催化劑的含量，相對前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物的含量為 100 質量部分，以 0.01~10 質量部分較為理想，而 0.1~5 質量部分則更為理想。

【0047】

前述填料，可以列舉使用的有：沉降碳酸鈣 (precipitated calcium carbonate)、膠質碳酸鈣 (gum calcium carbonate)、重質碳酸鈣 (heavy calcium carbonate)、碳酸鎂、碳酸鋅、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳黑 (carbon black)、黏土 (clay)、滑石粉 (talc)、白煙矽 (fumed silica)、熱解矽 (pyrogenic silica)、沉降矽 (precipitated silica)、微粉狀矽石 (pulverized silica)、熔融矽石 (fused silica)、高嶺土 (kaolin)、矽藻土 (diatomaceous earth)、沸石 (zeolite)、氧化鈦 (titanium oxide)、生石灰 (quicklime；unslaked lime)、氧化鐵、氧化鋅、氧化鋇、氧化鋁、氧化鎂、硫酸鋁、玻璃纖維 (glass fiber)、碳纖維 (carbon fiber)、玻璃球 (glass ballon)、白砂球 (Shirasu-balloon)、薩蘭氣球 (saran ballon)、苯酚氣球 (phenol

ballon) 等。這些填料，可以單獨使用一種，也可以二種以上併用。作為前述填料，碳酸鈣是較為理想的，而重質碳酸鈣和沉降碳酸鈣併用特別理想。

【0048】

本發明之硬化性樹脂組成物含有填料的情形時，其含量，相對於前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物的含量為 100 質量部分，以 20~300 質量部分較為理想，更理想的是 50~200 質量部分。前述填料係沉降碳酸鈣和重質碳酸鈣組合起來的情形時，以沉降碳酸鈣/重質碳酸鈣=90/10~50/50 (質量比) 是較為理想的，填料的含量在上述範圍內，則機械性質 (mechanical property) 非常優良。

【0049】

作為前述增稠劑，可列舉使用的有：酞酸酯 (鄰苯二甲酸酯類；phthalate ester)、偏苯三酸酯 (trimellitate ester)、苯均四酸酯 (pyromellitic ester)、脂肪族一元酸酯 (aliphatic monobasic acid ester)、脂肪族二元酸酯 (aliphatic dibasic acid ester)、磷酸酯、多元醇酯 (Polyhydric alcohol esters)、環氧類 (epoxy) 增稠劑、高分子量類增稠劑、氯化石蠟 (chloroparaffin) 等。這些增稠劑，可以單獨使用一種，也可以二種以上併用。

【0050】

前述:酞酸酯，可列舉使用的有：酞酸二甲酯 (dimethyl phthalate)、酞酸二乙酯、酞酸二丙酯、酞酸二異丙酯、酞酸二丁酯、酞酸二異丁酯、酞酸二戊酯、酞酸二-正-己酯、酞酸二環己酯、酞酸二庚酯、酞

酸二-正-辛酯 (di-n-octyl phthalate)、酞酸二壬酯、酞酸二異壬酯 (diisononyl phthalat)、酞酸二異癸酯 (diisodecyl phthalate)、酞酸二(十一烷)酯 (diundecyl phthalate)、酞酸二(十三烷基)酯 (ditridecyl phthalate)、酞酸二苯酯 (diphenyl phthalate)、酞酸二(2-乙基己基)酯 (di(2-ethylhexyl) phthalate)、酞酸二(2-丁氧基乙酯) (di(2-butoxyethyl) phthalate)、酞酸苄基 2-乙基己酯 (benzyl 2-ethylhexyl phthalate)、酞酸苄基正-丁酯、酞酸苄基異壬酯 (benzyl isononyl phthalat)、異酞酸二甲酯 (dimethyl isophthalat) 等。

【0051】

前述偏苯三酸酯 (trimellitate ester)，可列舉使用的有：偏苯三酸三丁酯 (tributyl trimellitate)、偏苯三酸三己酯、偏苯三酸三-正-辛酯、偏苯三酸三-2-乙基己酯、偏苯三酸三異癸酯 (triisodecyl trimellitate) 等。

【0052】

前述苯均四酸酯 (pyromellitic ester)，可列舉使用的有：苯均四酸四丁酯 (tetrabutyl pyromellitic)、苯均四酸四己酯、苯均四酸四-正-辛酯、苯均四酸四-2-乙基己酯、苯均四酸四癸酯 (tetradecyl pyromellitic) 等。

【0053】

前述脂肪族一元酸酯 (aliphatic monobasic acid ester)，可列舉使用的有：油酸丁酯 (butyl oleate)、油酸甲酯、辛酸甲酯 (methyl octanoate)、辛酸丁酯、癸酸甲酯 (methyl decanoate)、癸酸丁酯、十六酸甲酯 (methyl

palmitate)、十六酸丁酯、硬脂酸甲酯(十八酸甲酯; Methyl stearate)、硬脂酸丁酯、亞油酸甲酯(methyl linoleate)、亞油酸丁酯、異硬脂酸甲酯(methyl isostearate)、異硬脂酸丁酯、乙醯蓖麻酸甲酯(methyl acetylricinoleate)、乙醯蓖麻酸丁酯等。

【0054】

前述脂肪族二元酸酯(aliphatic dibasic acid ester),可列舉使用的有:己二酸二甲酯(dimethyl Adipate)、己二酸二乙酯、己二酸二-正-丙酯、己二酸二異丙酯、己二酸二異丁酯、己二酸二-正-辛酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二異壬酯、己二酸二異癸酯(diisodecyl Adipate)、己二酸二(2-丁氧基乙基)酯、己二酸二(丁基二甘醇)酯(di(butyl diglycol) adipate)、己二酸庚基壬基酯(adipic acid heptyl nonyl ester)、壬二酸二甲酯(dimethyl azelaate)、壬二酸二-正-辛酯、壬二酸二(2-乙基己基)酯、琥珀酸二甲酯(dimethyl succinate)、癸二酸二甲酯(dimethyl sebacate)、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二-正-辛酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、富馬來酸二丁酯(dibutyl fumarate)、富馬來酸二(2-乙基己基)酯、馬來酸二甲酯(dimethyl maleate)、馬來酸二乙酯、馬來酸二-正-丁酯、馬來酸二(2-乙基己基)酯等。

【0055】

前述磷酸酯,可列舉使用的有:磷酸三甲酯(trimethyl phosphate)、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三-正-戊酯、磷酸三苯酯(triphenyl phosphate)、磷酸三鄰甲苯酯(tri-o-cresyl phosphate)、磷酸三(二甲苯)酯(trixylyl phosphate)、二苯基磷酸-2-乙基己酯(phosphoric acid diphenyl 2-ethylhexyl ester)、磷酸二苯基甲酚酯(diphenyl cresyl phosphate)、磷

酸三個(丁氧基乙基)酯 (tris(2-butoxyethyl) phosphate)、磷酸三個(2-乙基己基)酯等。

【0056】

前述多元醇酯 (polyhydric alcohol esters)，可列舉使用的有：二乙酸二乙二醇酯 (diethyleneglycol diacetate)、二苯甲酸二甘醇酯 (diethyleneglycol dibenzoate)、甘油單油酸酯 (glycerol monooleate)、甘油三丁酸 (glycerol trebutyrate)、甘油三乙酸酯、甘油三(乙醯基蓖麻醇酸)酯 (glyceryl tri(acetyl ricinoleate))、二乙酸三乙二醇酯 (triethyleneglycol diacetate) 等。

【0057】

前述環氧類 (epoxy) 增稠劑，可列舉使用的有：環氧化植物油類增稠劑、環氧化烷基脂肪酸酯 (fatty acid alkyl ester) 等。又，環氧化植物油類增稠劑，可列舉使用的有：環氧化大豆油、環氧化亞麻仁油 (linseed oil) 等；環氧化烷基脂肪酸酯，可列舉使用的有：環氧硬脂酸甲酯 (Epoxy stearic acid methyl ester)、環氧硬脂酸丁酯、環氧硬脂酸 2-乙基己酯等。其它，例如：環氧化聚丁二烯 (Epoxy polybutadiene)、異氰脲酸三個(縮水甘油酯) (tris(epoxypropyl) isocyanurate)、3-(2-乙氧基)-1,2-環氧丙烷 (3-(2-ethoxy)-1,2-Epoxypropane)、雙酚 A 二縮水甘油醚 (丙二酚 A 二環氧甘油醚；Bisphenol A diglycidyl ether)、乙烯基二環己烯-二環氧化物 (Vinyl dicyclohexene diepoxide)、2,2-二個(4-羥基苯基)丙烷 (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane) 和環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin) 的縮聚物 (polycondensate) 等也可以列舉使用。

【0058】

前述高分子量類增稠劑，可列舉使用的有：液狀聚氨酯樹脂、二羧酸 (dicarboxylic acid) 和乙二醇 (glycol) 所得到之聚酯類增稠劑；聚乙二醇 (Polyethylene glycol)、聚丙二醇等的聚烷撐二醇 (聚亞烷基二醇；polyalkylene glycol) 的醚化物或酯化物；蔗糖 (sucrose) 等的醣類多元醇，和環氧乙烷 (ethylene oxide)、環氧丙烷 (propylene oxide) 等的氧化烯 (alkylene oxide) 加成聚合 (addition polymerization) 後，經醚化或酯化所得到的醣類聚醚等的聚醚類增稠劑；聚甲基苯乙烯 (poly- α -methylstyrene) 等的聚苯乙烯類增稠劑；沒有可水解甲矽烷基的聚(偏)丙烯酸類增稠劑等。

【0059】

前述增稠劑中，重量平均分子量係 1000~7000，玻璃化轉變溫度 (glass-transition temperature) 在 -10°C 以下的聚(偏)丙烯酸類增稠劑，在維持其硬化物的耐天候性等的耐久性方面，特別合於理想。聚(偏)丙烯酸類增稠劑，可列舉使用的有：東亞合成公司製造的「ARUFON UP1000」、「ARUFON UP1010」、「ARUFON UP1020」、「ARUFON UP1060」、「ARUFON UP1080」、「ARUFON UP1110」、「ARUFON UP2000」、「ARUFON UP2130」等《以上皆為商品名，「ARUFON」係東亞合成公司的登記商標》。

【0060】

本發明之硬化性樹脂組成物含有增稠劑的情形時，其含量，相對於前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物為 100 質量部分，合於理想的

是 0~100 質量部分，較理想的是 0~70 質量部分，更理想的是 5~570 質量部分。

【0061】

前述密黏性賦予劑 (adhesion-imparting agent)，可列舉使用的有：
 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷 (γ -Mercaptopropyl trimethoxysilane)、 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷 (γ -Mercaptopropyl triethoxysilane)、 γ -巰基丙基甲基二甲氧基矽烷 (γ -Mercaptopropylmethyl dimethoxysilane)、 γ -巰基丙基甲基二乙氧基矽烷等的含有巰基 (Mercapto) 的矽烷類； β -羧基乙基三乙氧基矽烷 (β -carboxyethyl triethoxysilane)、 β -羧基乙基苯基二個(2-甲氧基乙氧基)矽烷 (β -carboxyethylphenyl bis(2-methoxyethoxy)silane) 等的羧基矽烷類；乙烯基三甲氧基矽烷 (vinyl trimethoxysilane)、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯酸酰氧基丙基甲基二甲氧基矽烷 (γ -methacryloyloxypropylmethyl dimethoxysilane) 等的含有乙烯基類不飽和基的矽烷類； γ -氯丙基三甲氧基矽烷 (γ -chloropropyl trimethoxysilane) 等的含有鹵素的矽烷類。這些化合物可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用。

【0062】

本發明之硬化性樹脂組成物含有密黏性賦予劑 (adhesion-imparting agent) 的情形時，其含量，相對於前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物為 100 質量部分，合於理想的是 0.01~20 質量部分，較理想的是 0.1~10 質量部分。

【0063】

前述脫水劑 (dehydrating agent)，係爲了除去硬化性樹脂組成物在貯存時的水分、維持貯存穩定性而使用，舉例來說，可列舉使用的有：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、苯基甲氧二甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、苯基甲氧二乙氧基矽烷、二甲氧二乙氧基矽烷等。這些化合物可以單獨使用一種，也可以二種以上合併使用。

【0064】

本發明之硬化性樹脂組成物含有脫水劑的情形時，其含量，相對於前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物爲 100 質量部分，合於理想的是 0.01~20 質量部分，較理想的是 0.1~10 質量部分。

【0065】

前述有機溶劑，可列舉使用的有：甲苯 (toluene) 等芳香族碳氫化合物、醋酸酯、醇類等。

【0066】

本發明之硬化性樹脂組成物，全部的成分調配之後，將該組成物密封貯存，塗覆在基材之際才開封使用，藉由這樣的使用方式，可以作成單組分型硬化性樹脂組成物 (one component curable resin composition)。

【實施例】

【0067】

本發明將以實施例為基礎，更具體地加以說明，但本發明並非侷限於此。又，下述中關於「部分」和「%」，除非另有規定，係以質量為基準。

1、評價方法

(1) 硬化性

將硬化性樹脂組成物裝填在厚度 5 毫米 (5mm) 的模子 (mold) 中，將表面整理為平滑，在 60% 相對濕度下靜置後，用手指壓該組成物，變成橡膠狀為止的時間作為硬化時間。

【0068】

(2) 黏度

使用東機產業社製造的黏度計「RE550 型」，測量在 25°C 的硬化性樹脂組成物的黏度。

【0069】

(3) 貯存穩定性

將硬化性樹脂組成物 2 公克密封在鋁管 (aluminum tube) 容器中，於 50°C、7 日後，用前述方法測量黏度，將該黏度與初期黏度做比較。

【0070】

2、鏽鹽的合成

(1) 合成例 1 《甲基三-正-辛基銨三氟甲烷磺酸鹽 (methyl tri-n-octylammonium trifluoromethane sulfonate)》

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)》、陰離子交換樹脂《ORGANO 公司製，商品名『AMBERLITE IRA-900A OH AG』，強鹼型 (strong base)》 13.2 公克 《20 毫克當量》、甲苯 (toluene) 25 毫升 (ml)，在室溫下攪拌 48 小時。用離子交換樹脂過濾後，在冰浴下 (under ice cooling) 滴入三氟甲烷磺酸 (trifluoromethane sulfonic acid) 1.501 公克 《10.00 毫莫耳》；移除冰浴，在室溫下又繼續攪拌 12 小時。將反應物用離子交換水 25 毫升洗淨 3 次，再用無水硫酸鈉乾燥後，在減壓下加以濃縮。所得到之殘渣溶解於 25 毫升甲醇 (methanol) 中，濾除不溶性物質，減壓下餾去溶劑，得到淡黃色半固體 5.022 公克《銨鹽 A》。

【0071】

(2) 合成例 2

使用溴化 1-丁基-3-甲基吡啶 (1-butyl-3-methylpyridinium bromide) 2.302 公克 《10.00 毫莫耳》代替氯化甲基三-正-辛基銨，除此以外，以合成例 1 為基準，得到淡黃色液體 3.184 公克《銨鹽 B》。

【0072】

(3) 合成例 3 《1-丁基-2,3-二甲基咪唑銨硫酸氫鹽 (1-butyl-2,3-dimethylimidazolium Hydrogen Sulfate)》

50 毫升茄形燒瓶 (egg-plant shaped flask) 中，放入氯化 1-丁基-2,3-二甲基咪唑 (1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride) 1.887 公克 (g) 《10.00 毫莫耳 (mmol)》、陰離子交換樹脂 AMBERLITE IRA-900A OH AG 《ORGANO 公司製，強鹼型》 13.2 公克 《20 毫克當量》、離子交換水 25 毫升 (ml)，在室溫下攪拌 48 小時。用離子交換樹脂過濾後，

在冰浴下 (under ice cooling) 滴入 49% 硫酸水溶液 2.002 公克《10.00 毫莫耳》；移除冰浴，在室溫下又繼續攪拌 12 小時。將反應物用甲苯 (toluene) 25 毫升洗淨，再用離子交換樹脂精製後，在減壓下加以濃縮。所得到之殘渣溶解於 25 毫升甲醇 (methanol) 中，濾除不溶性物質，減壓下餾去溶劑，得到淡黃色油 2.203 公克《銻鹽 C》。

【0073】

3、硬化性樹脂組成物的製造

※實施例 1

作為具可水解甲矽烷基聚合物的 Cyril SAT200《商品名，KANEKA 公司製造》中，調配甲烷磺酸 (methanesulfonic acid)《試劑，KISHIDA 化學公司製》220 百萬單位 (ppm)、和甲基三-正-辛基銻三氟甲烷磺酸鹽《合成例 1 中所合成的銻鹽 A》2.53 質量部分，在室溫《15~30 °C》下攪拌混合 10 分鐘，製造成硬化性樹脂組成物。其結果如表 1 所示。

再者，表 1 和表 3 的酸催化劑或催化劑之中，甲烷磺酸《pKa : -0.6》、三氟醋酸《pKa : 3.07》、和 1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)《鹼性催化劑》係使用 KISHIDA 化學公司製之試劑；10-樟腦磺酸 (10-camphorsulfonic acid)《pKa : 1.2》、和磷酸二丁酯 (Dibutyl phosphate)《pKa : 1.72》係使用東京化成工業公司製之試劑。又，銻鹽之中，合成物之外也使用東京化成工業公司製之試劑。

【0074】

【表1】

實施例	(a)聚合物		(b)酸催化劑		(c)鎊鹽		硬化時間		黏度(mPa·s)	
	種類	含量 (質量部 分)	種類	含量 (質量部 分)	種類	含量 (質量部 分)	硬化時間	初期	50°C、7日 後	
1	SAT200	100	甲烷磺酸	0.022	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺酸鹽	2.53	1小時	37,900	39,400	
2	SAT200	100	甲烷磺酸	0.022	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺酸鹽	5.06	1小時	30,800	31,500	
3	SAT200	100	甲烷磺酸	0.022	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺酸鹽	7.59	1小時	17,200	18,700	
4	SAT200	100	甲烷磺酸	0.012	1-丁基-3-甲基吡啶鎊三氟甲烷磺酸鹽	1.51	1小時	22,100	26,900	
5	SAT200	100	甲烷磺酸	0.006	1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊硫酸鹽	0.07	3小時	23,300	27,800	
6	SAT200	100	甲烷磺酸	0.022	1-乙基-3-甲基咪唑鎊二個(三氟甲烷磺基)鎊亞胺試劑	3.87	1小時	12,500	13,000	
7	SAT200	100	甲烷磺酸	0.004	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺酸鹽	0.06	6小時	19,800	20,600	
8	SAT200	100	甲烷磺酸	0.012	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺酸鹽	0.42	1小時	27,500	28,800	
9	SAT200	100	10-樟腦磺酸	0.08	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺酸鹽	2.53	12小時	17,300	17,600	
10	SAT200	100	磷酸二丁酯	0.34	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺酸鹽	0.42	6小時	42,100	53,600	

11	SAT200	100	磷酸二丁酯	0.34	1-乙基-3-甲基咪唑鎊二個(三氟甲烷磺鎊基)膾亞胺	試劑	0.65	6小時	43,600	51,400
12	SAT200	100	磷酸二丁酯	0.34	1-乙基-3-甲基咪唑鎊四氟硼酸鹽	試劑	0.32	6小時	45,500	59,300
13	SAT200	100	三氟醋酸	0.08	甲基三-正-辛基鎊三氟甲烷磺酸鹽	A	2.53	24小時	16,800	18,200
14	SAX220-SC	100	甲烷磺酸	0.008	甲基三-正-辛基鎊三氟甲烷磺酸鹽	A	2.53	1小時	60,300	65,400
	MA440 SAT200	30 70	甲烷磺酸	0.008	甲基三-正-辛基鎊三氟甲烷磺酸鹽	A	2.53	1小時	57,400	67,600

【0075】

※實施例 2~15 及比較例 1~7

如表 1 和表 3，硬化性樹脂組成物中所調配的具可水解甲矽烷基聚合物《KANEKA 公司製造之 Cyril 系列，表 2》、酸催化劑和鎊鹽，加以代替以外，與實施例 1 相同操作，製造硬化性樹脂組成物。其結果如表 1 和表 3 所顯示。

【0076】

【表 2】

Cyril 系列	主鏈骨架結構	重量平均分子量
SAT200	丙二醇 (propylene glycol)	12700
SAX200-SC	丙二醇 (propylene glycol)	25900
MA440	丙烯酸基 (acryl)	10100

【0077】
【表3】

比較例	聚合物		酸催化劑 A		酸催化劑 B		硬化時間	黏度(mPa·s)	
	種類	含量 (質量部分)	種類	含量 (質量部分)	種類	含量 (質量部分)		初期	50°C、7日後
1	SAT200	100	甲烷磺酸	0.022	氯化甲基三-正-辛基鉍	Aldrich 公司製 試劑	3.96	33,500	凝膠化
2	SAT200	100	甲烷磺酸	0.022	氯化鉍	KISHIDA 公司 製試劑	0.62	25,800	641,000
3	SAT200	100	甲烷磺酸	0.022	碳酸鉍	KISHIDA 公司 製試劑	0.82	23,900	126,000
4	SAT200	100	甲烷磺酸	0.022	N,N-二甲基十二烷基 (N,N-dimethyldodecylamine)	東京化成工業 社製試劑	0.05	21,600	42,300
5	SAT200	100	1,8-二氮雜二環 [5.4.0]十一碳-7- 烯	0.034	甲基三-正-辛基鉍三氟甲烷磺酸 鹽	A	5.07	22,900	凝膠化
6	SAT200	100	甲烷磺酸	0.022	-	-	-	96,800	361,000
7	SAT200	100	磷酸二丁酯	0.34	-	-	-	39,900	98,500

【產業上的可能應用】**【0078】**

本發明之硬化性樹脂組成物，作為彈性黏著劑 (elastic binder) 或密封劑 (sealant)，以汽車、電機、建材領域為首，在要求房屋內外的耐熱性、耐寒性、耐天候性和耐撞擊性等耐久性的用途方面，可以合適地應用。

【符號說明】**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】 (請換頁單獨記載)



I674287

日期: 103年09月29日

發明摘要

C08L101/10(2006.01)
C08K5/41(2006.01)
C08K5/42(2006.01)
C08K5/435(2006.01)
C08K3/38(2006.01)
C08K3/32(2006.01)
C08K5/17(2006.01)
C08K5/372(2006.01)
C08K5/49(2006.01)

※ 申請案號: 103126651

※ 申請日: 103/8/4

※IPC 分類:

【發明名稱】(中文/英文)

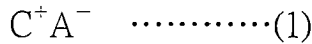
硬化性樹脂組成物



【中文】

【課題】提供呈現優越的硬化性、同時也有良好的貯存穩定性的硬化性樹脂組成物。

【解決方法】包含:(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物、和(b)酸催化劑、和(c)下列化學式(1)所表示之鎩鹽，以此為特徵之硬化性樹脂組成物。



《化學式中， C^+ 係鎩鹽陽離子 (onium cation); A^- 係硫酸氫陰離子 (hydrogen sulfate anion)、亞硫酸氫陰離子 (hydrogensulfite anion)、以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸 (sulfonate) 陰離子 [R^1 係烷基(alkyl)、全氟烷基(perfluoroalkyl)、環烷基(cycloalkyl)、乙烯基(vinyl)、芳基(aryl)、全氟芳基(perfluoroaryl)、芳烷基(aralkyl)、或者鹵素(halogen)原子]、以 $(R^2SO_2)_2N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺(bis(substituent sulfonyl) imide) 陰離子 [R^2 係烷基、全氟烷基、或者芳基]、四氟硼 (tetrafluoroboron) 陰離子、或六氟磷酸 (hexafluorophosphate) 陰離子》

【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】：

申請案號：103126651 號
申請專利範圍

108. 5. 15 修正

1、一種硬化性樹脂組成物，包含：(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物、和(b)酸催化劑、和(c)下列化學式(1)所表示之鎊鹽，以此為特徵之硬化性樹脂組成物；



《化學式中， C^+ 係鎊鹽陽離子(onium cation)； A^- 係硫酸氫陰離子(hydrogen sulfate anion)、亞硫酸氫陰離子(hydrogensulfite anion)、以 $R^1SO_3^-$ 表示之磺酸(sulfonate)陰離子〔 R^1 係烷基(alkyl)、全氟烷基(perfluoroalkyl)、環烷基(cycloalkyl)、乙烯基(vinyl)、芳基(aryl)、全氟芳基(perfluoroaryl)、芳烷基(aralkyl)、或者鹵素(halogen)原子〕、以 $(R^2SO_2)_2N^-$ 表示之雙(取代磺醯基)醯亞胺(bis(substituent sulfonyl) imide)陰離子〔 R^2 係烷基、全氟烷基、或者芳基〕、四氟硼(tetrafluoroboron)陰離子、或六氟磷酸(hexafluorophosphate)陰離子》；

前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物的主鏈骨架結構，係選自氧化烯類(oxyalkylene)聚合物、乙烯類(vinyl)聚合物、聚酯類(polyester)聚合物、聚氨酯類(polyurethane)聚合物、及聚碳酸酯類(polycarbonate)聚合物所成群類中至少一種的聚合物；

前述(b)酸催化劑，係在 25°C 時的酸解離常數(pKa；acid dissociation constant)低於4的酸；

前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物作為100質量部分的情形時，前述(b)酸催化劑的含量，係0.002~2質量部分；

前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物作為 100 質量部分的情形時，前述(c)鎊鹽的含量，係 0.005~10 質量部分。

- 2、如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性樹脂組成物，其中前述(a)具有可水解甲矽烷基的聚合物的數目平均分子量，係 500~50000。
- 3、如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性樹脂組成物，其中前述(b)酸催化劑，係選自磺酸 (sulfonic acid)、鹽酸、硝酸、磷酸 (phosphoric acid)、磷酸單酯 (phosphoric mono)、磷酸二酯 (phosphoric diester)、亞磷酸 (phosphorous acid)、亞磷酸酯 (phosphorous ester)、連二磷酸 (hypophosphoric acid)、鹵化烷基羧酸 (halogenated alkyl carboxylic acid)、及鹵化芳基羧酸 (halogenated aryl carboxylic acid) 所成群類中至少一種酸。
- 4、如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性樹脂組成物，其中前述(c)鎊鹽的陽離子，係選自四級銨陽離子 (quaternary ammonium cation)、咪唑鎊陽離子 (imidazolium cation)、吡啶鎊陽離子 (pyridinium cation)、及三級硫鎊陽離子 (tertiary sulfonium cation) 所成群類中至少一種的鎊鹽陽離子。
- 5、如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中之任一項所述之硬化性樹脂組成物，

其中前述(c)鎗鹽的陰離子 (anion)，係選自硫酸氫陰離子、全氟烷基磺酸 (perfluoroalkyl sulfonic acid) 陰離子、和雙(全氟烷磺醯基)醯亞胺陰離子 (bis(perfluoroalkane sulfonyl) imide anion) 所成群類中至少一種的鎗鹽陰離子。