



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202033720 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：108146842

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 20 日

(51) Int. Cl. : C09J175/06 (2006.01)

C09J175/08 (2006.01)

(30) 優先權：2018/12/21 日本

2018-239665

(71) 申請人：日商思美定股份有限公司 (日本) CEMEDINE CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：岡村直實 OKAMURA, NAOMI (JP) ; 阿部寬生 ABE, HIROKI (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 85 頁

(54) 名稱

濕氣硬化型熱熔接著劑

(57) 摘要

本發明提供一種可兼具良好的豎立強度與長度足夠的可貼合時間之濕氣硬化型熱熔接著劑。濕氣硬化型熱熔接著劑係包含為下述成分(a-1)與下述成分(a-2)之反應物的含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A)。

成分(a-1)：為下述成分(i)與成分(ii)之反應物的羥基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(i)：具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(ii)：含有結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)的多元醇，

成分(a-2)：異氰酸酯矽烷。



202033720

【發明摘要】

【中文發明名稱】

濕氣硬化型熱熔接著劑

【英文發明名稱】

MOISTURE-CURABLE HOT MELT ADHESIVE

【中文】

本發明提供一種可兼具良好的豎立強度與長度足夠的可貼合時間之濕氣硬化型熱熔接著劑。濕氣硬化型熱熔接著劑係包含為下述成分(a-1)與下述成分(a-2)之反應物的含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A)。

成分(a-1)：為下述成分(i)與成分(ii)之反應物的羥基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(i)：具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(ii)：含有結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)的多元醇，

成分(a-2)：異氰酸酯矽烷。

【指定代表圖】

無。

【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】

濕氣硬化型熱熔接著劑

【英文發明名稱】

MOISTURE-CURABLE HOT MELT ADHESIVE

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種濕氣硬化型熱熔接著劑。

【先前技術】

【0002】以往已知一種包含異氰酸酯官能基之反應性聚胺基甲酸酯熱熔接著劑(以下有時稱為「PU 熱熔接著劑」)，其係從藉由大氣中的水分、或相互接著的材料所含的水分之作用，而不可逆地硬化之預聚物所調製。例如，如專利文獻 1 所記載的預聚物為聚酯多元醇、及使所需的聚醚多元醇與聚異氰酸酯進行反應而得到的化合物之反應生成物，如前述的反應性之 PU 熱熔接著劑，例如，一般可使用作為使塑膠、玻璃、金屬、皮革、及木材等各式各樣的材料接著的接著劑。

【0003】在此，不會伴隨 PU 熱熔接著劑的起始成分之相互反應的固化時間，可藉由在室溫使結晶質或非晶質的成分之摻合比例產生變化，而在秒鐘單位至分鐘單位的範圍內調整。關於該點，已知 PU 熱熔接著劑的結晶性之結構，使接著劑的熔融黏度降低且提升塗布性，同時帶來起因於塗布後之短固化時間及低玻璃轉移溫度之良好的低溫彈性(例如參照專利文獻 2、專利文獻 3)。

【0004】伴隨反應性的 PU 熱熔接著劑之成分相互間之交聯反應之硬化係藉由異氰酸酯基與水分之反應而於數日間進

行，且藉此形成熱硬化性聚脲。之後的 PU 熱熔接著劑不再熔融，或是例如，發揮不會溶解於溶劑的性質。因此，硬化的接著劑顯示良好的耐熱性，同時對於化學藥品，例如塑化劑、溶劑、油、及燃料等顯示良好的耐性。

【0005】然而，如上述的接著劑，起因於該等接著劑之調製法，而會殘留高濃度之游離的單體性聚異氰酸酯，例如，4,4'-二異氰酸基二苯甲烷(4,4'-MDI)、2,4-二異氰酸基甲苯、或2,6-二異氰酸基甲苯(TDI)。如前述的單體性聚異氰酸酯，在接著劑的塗布溫度(約 100°C ~ 約 180°C)下，顯示單體性的成分以氣體狀態釋放至周圍環境之蒸氣壓，所以需要設置指定的排氣裝置等設備。

【0006】又，在如上述的接著劑中，藉由與水分之反應而形成聚脲。然後，形成聚脲時，自接著劑釋放二氧化碳。因此，在接著劑所接著的接著區域中產生發泡。該結果，產生接合構成之構件的表面之膨脹、或接著強度之降低。

【0007】又，反應性熱熔接著劑需要加熱時的安定性(黏度不會增加，甚至不會硬化)與在室溫的硬化性之平衡。然而，反應性的 PU 熱熔接著劑，有加熱時之安定性不足夠的缺點。亦即，反應性的 PU 熱熔接著劑，在塗布前有需要進行加熱熔融時，在此時分子鏈末端異氰酸酯基與分子鏈中之胺基甲酸酯鍵、脲鍵進行反應，生成脲基甲酸酯鍵、雙縮脲鍵，形成三維交聯結構，而有組成物的黏度上升、或是膠化之情形。

【0008】為了解決該問題點，例如，已知一種如專利文獻 4~6 所揭示之將聚酯多元醇作為基材的矽烷官能性之反應性熱熔接著劑。

【0009】但是，專利文獻 4 所記載之接著劑組成物為感壓接著劑(黏著劑)，硬化後也殘留黏性，因此根據用途，有黏膩感成為問題的情況。又，專利文獻 5 所記載的組成物，有豎立強度並非足夠的情況，在專利文獻 6 所記載的濕氣硬化性熱熔接著劑組成物中，難以兼具足夠的可貼合時間之確保與足夠的豎立強度。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

專利文獻 1：日本特開平 4-227714 號公報

專利文獻 2：日本特開平 2-088686 號公報

專利文獻 3：日本特開 2014-205764 號公報

專利文獻 4：日本專利第 6027146 號公報

專利文獻 5：日本專利第 5738849 號公報

專利文獻 6：日本專利第 5254804 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0011】亦即，相較於如上述各專利文獻之以往技術，需要確保熱熔接著劑之更高的豎立強度、及長度足夠的可貼合時間。因此，本發明之目的在於提供一種濕氣硬化型熱熔接著劑，可兼具良好的豎立強度與長度足夠的可貼合時間。

[用以解決課題之手段]

【0012】本發明為了達成上述目的，提供一種濕氣硬化型熱熔接著劑，其係包含為下述成分(a-1)與下述成分(a-2)之反應物的含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A)。

成分(a-1)：為下述成分(i)與成分(ii)之反應物的羥基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(i)：具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(ii)：含有結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)的多元醇，

成分(a-2)：異氰酸酯矽烷。

【0013】又，在上述濕氣硬化型熱熔接著劑中，成分(ii)，也可更含有在室溫為固體，且具有羥基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物(ii-2)。再者，在上述濕氣硬化型熱熔接著劑中，成分(ii)，也可含有聚醚多元醇(ii-3)。

【0014】又，上述濕氣硬化型熱熔接著劑，可更含有(B)矽烷系接著賦予劑，也可更含有(C)改質樹脂，亦可更含有(D)含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物，也可更含有(E)選自包含胺系化合物、2價的錫化合物、氟化聚合物的群組之至少1種的觸媒，亦可更含有為下述成分(i)與成分(ii-2)之反應物的含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(F)。

成分(i)：聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(ii-2)：具有羥基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物。

【0015】又，本發明為了達成上述目的，提供一種包含上述中任一項之濕氣硬化型熱熔接著劑的製品。

【0016】再者，本發明為了達成上述目的，提供一種濕氣硬化型熱熔接著劑之製造方法，其係包含：使下述成分(a-1)與下述成分(a-2)進行反應，調製含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A)，製造包含成分(A)的濕氣硬化型熱熔接著劑之步驟。

成分(a-1)：為下述成分(i)與成分(ii)之反應物的羥基末端

胺基甲酸酯預聚物，

成分(i)：具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(ii)：含有結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)的多元醇，

成分(a-2)：異氰酸酯矽烷。

【0017】又，上述濕氣硬化型熱熔接著劑之製造方法，也可更包含在成分(A)添加(B)矽烷系接著賦予劑的步驟。

[發明之效果]

【0018】根據本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，能夠提供一種可兼具良好的豎立強度與長度足夠的可貼合時間之濕氣硬化型熱熔接著劑。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0019】

<數值、及用語之定義・意義>

在本說明書中使用的數值、及用語之定義・意義係如以下所述。

【0020】

(室溫之定義)

本說明書中的「室溫」或「常溫」為 23°C 的溫度。

【0021】

(用語之意義：在室溫為固體狀)

在本說明書中，「在室溫為固體狀」之用語意指成為對象的物質(例如，指定的組成物)為結晶性的物質、部分地結晶性

的物質、及/或玻璃狀非晶質，具有較 23°C 更高的軟化點(利用環球法的測定值)、或熔點。在此，熔點為例如，藉由動態示差熱量測定(示差掃描型熱量測定[DSC])，在加熱操作中測定的曲線之最大值，且為對象的材料由固體狀態轉移至液體狀態的溫度。

【0022】

(用語之意義：黏著劑)

黏著劑係指例如，如 JIS K6800 所定義，在常溫具有黏著性，以低壓力接著於被接著材的物質，且包含在常溫僅施加壓力便進行接著的接著劑(感壓接著劑)。只要沒有特別限定，在本說明書中「接著劑」視為未包含感壓接著劑者。亦即，在本說明書中，「接著劑」意指排除感壓接著劑的接著劑，本發明的接著劑，並非感壓接著劑。

【0023】

(用語之意義：黏著性)

又，在本說明書中，「在常溫具有黏著性」，在依據 JIS Z0237，使用 J.DOW 法滾球黏性試驗器，在溫度 23°C、50%RH 環境下，將傾斜板的角度設定為 30 度，以助走距離 10cm 的條件，朝向黏著面滾動指定的鋼球，評價在黏著劑端至距離 10cm 之間停止的滾球 No.時，滾球黏性為 10 以下，較佳為 6 以下。再者，感壓接著劑係長期間保持上述黏著性，在常溫僅施加壓力便顯示接著性。

【0024】

(用語之意義：可貼合時間)

本說明書中的「可貼合時間」為將接著劑塗布於被接著物

至與其它的被接著物貼合為止之可貼合的時間。「可貼合時間」，可依據日本接著劑工業規格 JAI7-1991 進行測定。

【0025】

(用語之意義：設置時間)

本說明書中的「設置時間」為與被接著材貼合的熱熔接著劑冷卻固化而顯示初期接著力為止的時間。

【0026】

< 濕氣硬化型熱熔接著劑之概要 >

在熱熔接著劑中，塗布於被接著體後的豎立強度係足夠高(換言之，到發揮由固化所致之足夠的接著強度為止的時間，實用上很短)，而且，在使塗布熱熔接著劑之被接著體與其它的被接著體接著為止，要求該熱熔接著劑無法再與其它的被接著體適當地接著為止的時間，亦即可貼合時間為足夠的長度。再者，豎立強度為藉由熱熔接著劑固化而發揮的強度，固化係指熱熔接著劑在藉由加熱而熔融後進行冷卻成為固體狀。然後，反應性熱熔接著劑，固化後，起因於成分中的矽基等，藉由濕氣硬化進行交聯反應，藉以進行硬化。

【0027】於此，本案發明人等探討各種構成熱熔接著劑之各種的化合物、組成物等的結果發現：藉由包含結晶組織，同時一部分包含無定形分子的區域，且選擇特定的摻合成分等，能夠兼具足夠的豎立強度與長度足夠的可貼合時間。再者，發現：藉由使構成接著劑的預聚物等包含反應性基，主要可在接著劑固化後進行交聯反應，且充分提升接著劑的最終強度。亦即，發現：能夠藉由使構成熱熔接著劑的材料包含結晶性的化合物而調整可貼合時間，例如，藉由一部分包含相當於如聚醚

的醚鍵等之無定形分子的區域，確保柔軟性，而且，例如，藉由含有在末端具有反應性基的預聚物等，能夠從塗布接著劑後，使主要開始的交聯反應隨時間之經過進行，而充分提升最終強度。

【0028】亦即，本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑係包含含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A)(以下稱為成分(A))而構成，成分(A)為羥基末端胺基甲酸酯預聚物(a-1)(以下稱為成分(a-1))與異氰酸酯矽烷(a-2)(以下稱為成分(a-2))之反應物。又，成分(a-1)為具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物(i)(以下稱為成分(i))、與至少含有結晶性脂肪族聚酯多元醇的多元醇(ii)(以下稱為成分(ii))。而且，將結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)稱為成分(ii-1))之反應物。

【0029】又，除成分(ii)、成分(ii-1)之外，或是代替成分(ii-1)之一部分，也可更含有在室溫為固體，且具有羥基之含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物(ii-2)(以下稱為成分(ii-2))及/或聚醚多元醇(ii-3)(以下稱為成分(ii-3))。再者，成分(a-1)，也可為使成分(i)及成分(ii)還有具有烷氧矽基與胺基或巯基的化合物(iii)(以下稱為成分(iii))進行反應而得到的反應物。再者，成分(iii)，也可為 2 級胺基矽烷(iii-1)(以下稱為成分(iii-1))。然後，本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，除上述成分之外，也可更含有矽烷系接著賦予劑(B)(以下稱為成分(B))、改質樹脂(C)(以下稱為成分(C))、含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物(D)(以下稱為成分(D))、選自包含胺系化合物、2 價的錫化合物、及氟化聚合物的群組之至少 1 種的觸媒(交聯觸媒)(E)(以下稱為成分(E))、及/或具有甲基丙烯酸甲酯

系聚合物骨架之含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(F)(以下稱為成分(F))。

【0030】再者，本發明的熱熔接著劑，亦可構成作為光硬化型的接著劑。光硬化型的接著劑，可在成分(A)、成分(B)、成分(C)、成分(D)、成分(E)、及/或成分(F)添加光鹼產生劑及/或光胺基矽烷產生劑而構成。

【0031】

<濕氣硬化型熱熔接著劑之詳細>

本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，可含有成分(A)而調製，該成分(A)係使成分(i)與成分(ii)進行反應而調製成分(a-1)，且使所得到的成分(a-1)與成分(a-2)進行反應而調製。又，也可在成分(A)添加成分(a-1)、成分(B)、成分(C)、成分(D)、成分(E)、成分(F)、及/或其它的添加劑，調製本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑。然後，本發明的熱熔接著劑，在室溫為固體狀，且以加熱熔融的狀態塗布於被接著體。以下囊括各構成要素詳細地說明。再者，在以下的說明中，有時將本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑稱為「反應性熱熔接著劑」或「一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑」。

【0032】

<(A)含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物>

本發明之含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A)為具有烷氧矽基，且將聚醚(以下有時稱為「鏈段 B」)及以結晶性脂肪族聚酯作為必要的聚合物(以下有時稱為「鏈段 A」)用胺基甲酸酯鍵予以連結的多嵌段聚合物(以下有時稱為「矽化嵌段聚醚[SBPE]」)。該胺基甲酸酯鍵之連結為上述鏈段(鏈段 A 及鏈段

B)的末端羥基與連結劑(二異氰酸酯化合物)之反應所產生的下述通式(I)之鍵結基所致的連結。



【0034】式(I)中， R^1 表示自碳原子數為1~30之2價的二異氰酸酯除去二個異氰酸酯基後之殘基。

【0035】鏈段 B，較佳為在常溫為液體的聚醚(軟鏈段)，鏈段 A，較佳為(ii-1)在常溫為固體的結晶性脂肪族聚酯(硬鏈段)之主鏈。藉由在軟鏈段 B 鍵結硬鏈段 A 的結構，可構成具有強韌性與柔軟性的聚合物。

【0036】又，從接著性、強韌性、及黏度等物性調整之觀點而言，也可更含有：將(ii-2)具有羥基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物之主鏈、及/或(ii-3)聚醚多元醇之主鏈鍵結至鏈段 B 而成的化合物。

【0037】藉由使結晶性脂肪族聚酯成為必要的鏈段，形成包含硬鏈段(在常溫為固體的結晶部分)與軟鏈段(在常溫為液體的聚醚)而構成的嵌段聚合物，且基於結晶部分與非結晶部分之兩鏈段骨架，可在塗布後確保足夠的可貼合時間，而且，貼合後，可展現瞬間的接著力。又，藉由在硬鏈段之間配置軟鏈段，可兼具強韌性與柔軟性，且展現優異的初期接著力。再者，結晶性脂肪族聚酯與聚醚，雖然相容性低，但藉由成為嵌段結構，可展現上述的各特性。在此，含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A)，係在鏈段 A 的末端具有下述通式(II)之「以胺基甲酸酯鍵連結的烷氧矽基」。



【0039】通式(II)中， R^2 為碳原子數為3~10之二價伸烷

基， R^3 及 R^4 分別獨立且為碳原子數為 1~6 的烷基或碳原子數為 6~8 的芳基， x 為 0、1、或 2 之值。再者，從反應性為良好之觀點而言， x 係較佳為 0， R^4 係較佳為碳原子數為 1~2 的烷基，更佳為碳原子數為 1 的烷基。 R^2 係較佳為碳原子數為 3 之二價伸烷基。

【0040】

<(a-1) 羥基末端胺基甲酸酯預聚物>

本發明的(a-1)羥基末端胺基甲酸酯預聚物，可藉由以往周知的方法進行調製。例如，可藉由使指定的聚醚骨架之聚胺基甲酸酯預聚物(成分(i))與指定的多元醇成分(成分(ii))進行反應而調製。

【0041】

[(i)具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物]

本發明的(i)具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物，係使二異氰酸酯與聚醚多元醇成為二異氰酸酯的異氰酸酯基與聚醚多元醇的羥基之莫耳比(以下稱為異氰酸酯基/羥基莫耳比)超過 1 的莫耳比之狀態，亦即，使異氰酸酯基相對於羥基成為過剩的量進行反應而得到。在此，異氰酸酯基/羥基莫耳比，較佳為 1.5 以上，更佳為 1.8 以上，進一步更佳為 1.9 以上，較佳為 3.0 以下，更佳為 2.5 以下，進一步更佳為 2.1 以下。若異氰酸酯基/羥基莫耳比為該範圍，則得到良好的塗敷性。

【0042】又，(i)具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物，也可對於聚醚多元醇的羥基，使用具有不足夠的莫耳比之異氰酸酯基的二異氰酸酯(例如，1,6-二異氰酸基己烷

(HDI)、2,4-二異氰酸基甲苯(TDI)、2,6-二異氰酸基甲苯(TDI)、2,4'-二異氰酸基二苯甲烷(MDI)、4,4'-二異氰酸基二苯甲烷(MDI))，使聚醚多元醇或該等之一部分改質，反應結束後，使具有胺基甲酸酯基的多元醇與過剩的二異氰酸酯進行反應而得到。

【0043】又，聚醚多元醇與二異氰酸酯，也可在 5 重量% 為止的量之例如脂肪族二異氰酸酯的三聚物(例如，六亞甲基二異氰酸酯等)的存在下進行反應，或是也可在預聚物化反應結束後，添加該種的三聚物。

【0044】

(二異氰酸酯)

作為本發明所使用的二異氰酸酯，並沒有特別限定，可舉出例如，苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯甲烷二異氰酸酯、萘二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯或六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯等脂肪族或脂環族二異氰酸酯等。從使用於進行熔融而使用的熱熔接著劑之觀點而言，該等之中，較佳為使用加熱時之蒸氣壓低的二苯甲烷二異氰酸酯。

【0045】

(聚醚多元醇)

作為聚醚多元醇，可舉出例如，聚丙二醇(PPG)、聚乙二醇(PEG)、聚四亞甲基二醇(PTMG)等。該等多元醇，並沒有限定，但數量平均分子量較佳為 500 以上，更佳為 1,000 以上，進一步更佳為 2,000 以上，較佳為 30,000 以下，更佳為 20,000

以下，進一步更佳為 15,000 以下。又，聚醚多元醇較佳為二醇。

【0046】又，作為聚醚多元醇，也可使用將 2 種以上之聚醚多元醇共聚合的化合物，且可舉出例如，聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚二醇。該二醇係末端基為 1 級羥基，且與異氰酸酯基之反應性良好，因而較佳。聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚二醇，較佳係環氧乙烷的含量為 5 重量%以上，較佳為 90 重量%以下，更佳為 40 重量%以下，進一步更佳為 20 重量%以下。

【0047】

[(ii)多元醇成分]

本發明的(a-1)羥基末端胺基甲酸酯預聚物係使(ii)多元醇成分與(i)具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物進行反應而得到。作為可在本發明中使用的多元醇，可舉出例如，聚酯系多元醇、聚醚系多元醇、丙烯酸多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚烯烴多元醇、蓖麻油多元醇等、或該等之混合物或是共聚物。然後，(ii)多元醇成分含有(ii-1)結晶性脂肪族聚酯多元醇作為本發明的必要成分。再者，成分(ii)也可包含成分(ii-2)、成分(ii-3)。

【0048】成分(a-1)，係使成分(ii)與成分(i)成為成分(ii)的羥基與成分(i)的異氰酸酯基之莫耳比(以下稱為羥基/異氰酸酯基莫耳比)超過 1 的莫耳比之狀態，亦即，使羥基相對於異氰酸酯基成為過剩的量進行反應而得到。從得到良好的塗敷性之觀點而言，羥基/異氰酸酯基莫耳比，較佳為 1.5 以上，更佳為 1.8 以上，進一步更佳為 1.9 以上，從對接著劑賦予強韌性且提升接著強度之觀點而言，較佳為 3.0 以下，更佳為 2.5 以下，進

一步更佳為 2.1 以下。

【0049】

(聚酯多元醇)

作為(ii)多元醇成分使用的聚酯系多元醇(以下有時簡稱為「聚酯多元醇」)，意指具有較 1 個更多的 OH 基(較佳為 2 個末端 OH 基)之聚酯。

【0050】 本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑係在(ii)多元醇成分之中含有：具有至少 2 官能價，同時在室溫為固體狀(較佳為至少部分地結晶性的固體狀)之至少 1 種的聚酯多元醇。

【0051】 再者，濕氣硬化型熱熔接著劑，也可在(ii)多元醇成分之中含有：具有至少 2 官能價，同時為至少部分地結晶性之 1 種或多種的聚酯多元醇；具有至少 2 官能價之 1 種或多種的芳香族聚酯多元醇、脂環式聚酯多元醇；具有至少 2 官能價，同時在常溫為液狀之 1 種或多種的聚酯多元醇；及/或具有至少 2 官能價之 1 種或多種的聚醚多元醇。

【0052】 在此，針對「至少部分地結晶性」之意義進行說明。為「至少部分地結晶性」的聚酯多元醇，意指該聚酯多元醇非完全的結晶性，且部分地或附加性地含有一定的非晶質部。如前述的聚酯多元醇具有結晶性的熔點(T_m)與玻璃轉移溫度(以下有時稱為「 T_g 」)。該熔點表示結晶性的部分熔融的溫度。熔點，例如，可藉由利用 DSC 測定的示差熱分析，作為主要的吸熱峰值(結晶熔融峰值)而決定。根據 DSC 測定(第 2 加熱過程中的加熱與冷卻的速度定為 10K/分鐘)，至少部分地結晶性之聚酯多元醇的熔點為約 35°C ~ 約 120°C。然後，至少部分地結晶性的聚酯多元醇之玻璃轉移溫度，一般為例如，較室溫

低相當多。部分地結晶性之適當的聚酯多元醇(以下稱為「結晶性脂肪族聚酯多元醇」)對該所屬技術領域中具有通常知識者而言係眾所周知。再者，聚酯多元醇，也可為以二異氰酸酯連結的聚酯多元醇。

【0053】

((ii-1)結晶性脂肪族聚酯多元醇)

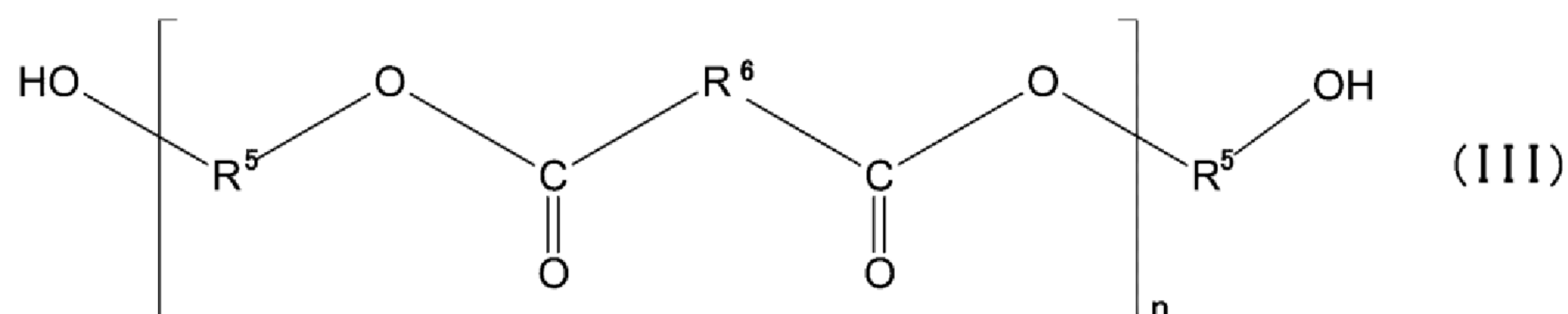
作為(ii-1)結晶性脂肪族聚酯多元醇，可使用例如，使具有2個以上之羥基的化合物與多元酸進行反應的化合物。又，也可使用2官能性的起始劑(starter)分子，例如，基於1,6-己二醇等的聚己內酯衍生物。

【0054】具體而言，作為具有2個以上之羥基(較佳為2~3個，更佳為2個)的化合物，可舉出例如：乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇等碳原子數為2~16個的直鏈脂肪族二醇；三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇等脂肪族三醇。該等之中，從可提高結晶性之觀點而言，直鏈脂肪族二醇的碳原子數，較佳為4~14個，更佳為6~12個。該等之化合物，可單獨使用，也可併用2種以上。

【0055】作為多元酸，可使用例如，草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、1,12-十二烷二羧酸等碳原子數為2~16個的直鏈脂肪族二羧酸。該等之中，從可提高結晶性之觀點而言，直鏈脂肪族二羧酸的碳原子數，較佳為6~14個，更佳為8~12個。該等之多元酸，可單獨使用，也可併用2種以上。

【0056】再者，作為結晶性脂肪族聚酯多元醇，具體而言，較佳為下述通式(III)所示之長鏈脂肪族聚酯多元醇。

【0057】



【0058】通式(III)中， R^5 及 R^6 分別獨立且表示碳原子數為偶數之直鏈的伸烷基，而且， R^5 及 R^6 具有的碳原子數之合計為 12 以上。又， n 表示 3~40。

【0059】在此，作為通式(III)中的 R^5 ，可舉出碳原子數為偶數之直鏈的伸烷基，且可在 R^5 與 R^6 具有的碳原子數之合計成為 12 以上的範圍適當選擇。然後，作為 R^5 ，較佳為碳數為 4 以上的偶數之直鏈的伸烷基。

【0060】又，通式(III)中的 R^6 ，可舉出與 R^5 獨立且碳數為偶數之直鏈的伸烷基，且可在 R^5 與 R^6 具有的碳原子數之合計成為 12 以上的範圍適當選擇。然後，作為 R^6 ，較佳為碳原子數為 10 以上的偶數之直鏈的伸烷基。

【0061】藉由使用 R^5 及 R^6 為分別具有上述範圍內的碳原子數之直鏈的伸烷基之長鏈脂肪族聚酯多元醇，可提高所得到的胺基甲酸酯預聚物之結晶性，且可得到具有優異的初期接著強度與常態接著強度之濕氣硬化型熱熔接著劑。

【0062】又，通式(III)中的 n 為 3~40，較佳為 9~25 的範圍內，更佳為 9~15 的範圍內。藉由使用具有該範圍內之 n 的長鏈脂肪族聚酯多元醇，可得到具有適當的熔融黏度，同時

塗裝作業性優異的濕氣硬化型熱熔接著劑。

【0063】具體而言，作為結晶性脂肪族聚酯多元醇，可舉出聚己二酸己二酯、聚癸二酸己二酯、聚十二烷酸己二酯、聚癸酸十二二酯等，且較佳為聚癸二酸己二酯、聚十二烷酸己二酯、聚癸酸十二二酯。

【0064】在此，從使用包含使用結晶性脂肪族聚酯多元醇之熔融融化成分的組成物後，藉由該融化成分之結晶化而縮短得到足夠的初期強度為止的時間之觀點而言，結晶性脂肪族聚酯多元醇的結晶化溫度，較佳為較結晶性脂肪族聚酯多元醇的熔點低 30°C 以下的溫度。藉此，使用本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑將被接著體相互接著時，接著劑的初期強度發揮足夠的強度，而不需要將一方的被接著體固定於另一方的被接著體直到被接著體之間相互偏移消失為止，或者，僅短時間的固定即足夠。前述尤其是垂直接著時，例如，在進行汽車或運輸設施之擋風玻璃、窗戶之接著時，非常方便。又，因為具有對於基材之反彈(欲剝離的力)的高耐性，且可以短時間固定，所以可使用於將合板、MDF(中密度纖維板；medium density fiberboard)、塑合板等基材與在表面施加裝飾性的顏色、圖樣之裝飾薄片或薄膜、裝飾紙、薄板、金屬箔等貼合而得到的裝飾固定構件。

【0065】結晶性脂肪族聚酯多元醇，較佳為數量平均分子量為 1,500 以上，更佳為 2,500 以上，進一步更佳為 3,500 以上，較佳為 10,000 以下，更佳為 7,000 以下，進一步更佳為 6,000 以下。在使用聚己內酯多元醇作為結晶性脂肪族聚酯多元醇時，較佳為數量平均分子量為 20,000 以上 200,000 以下的範

圍。又，結晶性脂肪族聚酯多元醇的熔點，較佳為 35°C 以上，更佳為 45°C 以上，進一步更佳為 55°C 以上，較佳為 120°C 以下，更佳為 100°C 以下，進一步更佳為 80°C 以下。

【0066】

(芳香族聚酯多元醇)

作為芳香族聚酯多元醇，可使用例如，芳香族聚羧酸與低分子量的脂肪族多元醇之反應物。

【0067】作為芳香族聚羧酸，可使用苯二甲酸(例如，鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐)、間苯二甲酸、對苯二甲酸。該等之芳香族聚羧酸，可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0068】芳香族聚羧酸中，視需要可併用其它的多元酸。作為該情況中之芳香族聚羧酸的含量，較佳為全部的多元酸中 60 質量% 以上，更佳為 80 質量% 以上。

【0069】作為其它的多元酸，可舉出例如，草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、1,12-十二烷二羧酸等。該等之多元酸，可單獨使用，也可併用 2 種以上。又，該等之多元酸之中，較佳為己二酸、癸二酸。

【0070】作為低分子量的脂肪族多元醇，可舉出例如，碳原子數為 2~16 個的直鏈脂肪族二醇，且直鏈脂肪族二醇之中，較佳為乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇，更佳為乙二醇、1,6-己二醇。

【0071】又，作為低分子量的脂肪族多元醇，也可舉出：新戊二醇、1,3-丁二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇等分支鏈脂肪族二

醇，且分支鏈脂肪族二醇之中，較佳為新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇，更佳為新戊二醇。

【0072】再者，作為低分子量的脂肪族多元醇，也可舉出二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇等具有醚鍵之低分子量的脂肪族多元醇，且該等之中，較佳為二乙二醇。然後，作為脂肪族多元醇，也可使用使雙酚 A、雙酚 F 等與環氧乙烷、環氧丙烷、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯等進行開環加成反應而得到的芳香族多元醇，該等之中，較佳為使雙酚 A、環氧乙烷進行開環加成反應而得到的芳香族多元醇。

【0073】該等之低分子量的脂肪族多元醇，可單獨使用，也可併用 2 種以上。從可提高非晶質性之觀點而言，該等之中，較佳為使用新戊二醇、及二乙二醇。

【0074】在此，作為芳香族聚酯多元醇的數量平均分子量，較佳為 900 以上，更佳為 1,000 以上，較佳為 5,000 以下，更佳為 3,000 以下。

【0075】再者，作為芳香族聚酯多元醇，可舉出例如：具有 2,000 以上 5,000 以下之數量平均分子量，而且具有 30°C 以上之玻璃轉移溫度的芳香族聚酯多元醇(以下稱為「常溫固體的芳香族聚酯多元醇」)；以及例如：具有 400 以上 3,500 以下之數量平均分子量，而且具有 20°C 以下之玻璃轉移溫度的芳香族聚酯多元醇(以下稱為「常溫液體的芳香族聚酯多元醇」)。

【0076】

(常溫固體的芳香族聚酯多元醇)

常溫固體的芳香族聚酯多元醇，例如，可藉由使芳香族聚羧酸與低分子量的脂肪族多元醇進行縮合反應的方法而製造。

【0077】作為常溫固體的芳香族聚酯多元醇，較佳為：將作為低分子量的脂肪族多元醇之乙二醇、新戊二醇與作為芳香族聚羧酸の間苯二甲酸、對苯二甲酸，以玻璃轉移溫度成為 30°C 以上之方式適當組合，並藉由周知的方法進行縮合反應而得到的芳香族聚酯多元醇。

【0078】常溫固體的芳香族聚酯多元醇為具有 30°C 以上之玻璃轉移溫度的化合物，其中更佳為具有 30°C 以上 70°C 以下的範圍內之玻璃轉移溫度。藉由使用具有該範圍內之玻璃轉移溫度的常溫固體之芳香族聚酯多元醇，可進一步提升對於聚對苯二甲酸乙二酯等芳香族系樹脂之接著性，而且，可賦予強韌性而提升豎立強度及最終強度，得到展現優異的接著強度之濕氣硬化型熱熔接著劑。

【0079】

(常溫液體的芳香族聚酯多元醇)

作為常溫液體的芳香族聚酯多元醇，可使用例如，具有醚鍵之低分子量的脂肪族多元醇、使分支鏈脂肪族二醇等與芳香族聚羧酸進行反應而得到的芳香族聚酯多元醇。

【0080】常溫液體的芳香族聚酯多元醇具有 20°C 以下的玻璃轉移溫度。又，常溫液體的芳香族聚酯多元醇，較佳為具有 -30°C 以上 20°C 以下的範圍內之玻璃轉移溫度。若在該範圍內，則可進一步得到可展現優異的常態接著強度之濕氣硬化型熱熔接著劑。

【0081】

(脂環式聚酯多元醇)

脂環式聚酯多元醇，例如，可使用脂環式多元醇與脂肪族

聚羧酸(或其酸衍生物)，或者使用脂肪族多元醇與脂環式聚羧酸(或其酸衍生物)，藉由周知的反應方法進行製造。再者，該製造方法沒有特別限定。

【0082】作為脂環式多元醇，也可使用例如，環戊二醇、環己二醇、環己烷二甲醇、氫化雙酚 A 等、或對此等多元醇加成環氧乙烷(EO)、環氧丙烷(PO)等環氧烷而得的加成物。該等可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0083】作為脂肪族多元醇，可舉出例如，碳原子數為 2 ~ 16 個的直鏈脂肪族二醇、聚環氧烷寡聚物、分支鏈脂肪族二醇、脂肪族三醇等，且該等之中，較佳為 1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇，更佳為新戊二醇。

【0084】作為脂環式聚羧酸，可舉出例如，環己烷二羧酸、環戊烷二羧酸等，且該等之中，較佳為環己烷二己二酸酯(CHDA)。

【0085】作為脂肪族聚羧酸，可舉出例如，碳原子數為 2 ~ 16 的直鏈脂肪族二羧酸等。該等之中，較佳為己二酸、癸二酸、十二烷二酸，更佳為癸二酸、十二烷二酸。該等可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0086】再者，脂環式聚羧酸及脂肪族聚羧酸，也可使用例如，甲酯等低級烷酯衍生物、酸酐、酸鹵化物等對應的酸衍生物等。

【0087】脂環式聚酯多元醇的數量平均分子量(Mn)，較佳為 500 以上，更佳為 700 以上，較佳為 5,000 以下，更佳為 3,000 以下，進一步更佳為 2,000 以下。若脂環式聚酯多元醇的 Mn 為該範圍內，則濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔接著劑成為適

當的熔融黏度，且塗裝作業性(黏度適性)、接著強度優異，並可防止貼合基材與表面構件(薄片、薄膜、金屬箔、紙等)後之基材之複雜形狀部位中的表面構件之剝離。

【0088】

(在常溫為液狀的脂肪族聚酯多元醇)

作為在常溫為液狀的脂肪族聚酯多元醇，可舉出：數量平均分子量為 4,000 以上 7,000 以下，而且具有分支鏈脂肪族基之在常溫為液狀的脂肪族聚酯多元醇。

【0089】從所得到的接著劑可維持兼具低溫環境下的良好之潤濕性與高初期接著強度之觀點而言，在常溫為液狀的脂肪族聚酯多元醇，必須具有 4,000 以上 7,000 以下的範圍內之數量平均分子量。在常溫為液狀的脂肪族聚酯多元醇之數量平均分子量小於 4,000 時，有所得到的接著劑之低溫環境下對於基材之潤濕性降低，而且常態接著強度顯著降低的情況。另一方面，數量平均分子量超過 7,000 時，因為包含所得到的接著劑之硬化物的交聯密度變大，所以有耐熱水接著強度降低的情況。

【0090】又，從提升對於難附著性基材的常態接著強度之觀點而言，在常溫為液狀的脂肪族聚酯多元醇，必須具有分支鏈脂肪族基。

【0091】作為分支鏈脂肪族基，可舉出：2,2-二甲基-1,3-伸丙基、2-甲基-1,3-伸丙基、1,2-二乙基-1,3-伸丙基、3,2-二乙基-1,3-伸丙基、3-甲基-1,5-戊基、2-乙基-2-丁基-伸丙基、2-甲基-1,8-辛基、2,4-二乙基-1,5-戊基等分支鏈脂肪族二醇基等。該等之中，較佳為 2,2-二甲基-1,3-伸丙基、3-甲基-1,5-

戊基，更佳為 2,2-二甲基-1,3-伸丙基。

【0092】在常溫為液狀的脂肪族聚酯多元醇，可藉由使分支鏈脂肪族二醇與聚羧酸進行縮合反應的方法、或將分支鏈脂肪族二醇作為起始劑，將己內酯、 γ -丁內酯等進行開環聚合的方法等而製造。其中，從得到在低溫環境下具有良好的潤濕性之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔接著劑之觀點而言，更佳為使用使新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇(再者，兩者之中，更佳為新戊二醇)與具有碳原子 2~12 個的直鏈脂肪族二醇及具有碳原子 4~10 個的直鏈脂肪族二羧酸進行反應而得到的脂肪族聚酯多元醇。

【0093】在製造在常溫為液狀的脂肪族聚酯多元醇時，視需要可併用上述說明舉出的化合物以外之低分子量的脂肪族多元醇、脂肪族聚羧酸。

【0094】作為其它的低分子量之脂肪族多元醇，可使用其它的脂肪族多元醇等。該等之中，較佳為使用碳原子數為 2~12 個的直鏈脂肪族二醇。

【0095】作為脂肪族聚羧酸，可併用例如，己二酸、癸二酸、壬二酸、十亞甲基二羧酸等。該等之中，較佳為使用碳原子數為 4~10 個的直鏈脂肪族二羧酸。

【0096】

(聚碳酸酯多元醇)

在本發明中，也可使(ii)多元醇成分含有聚碳酸酯多元醇。藉由使用聚碳酸酯多元醇，可提升本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑之耐水解性、及耐濕接著性。

【0097】作為聚碳酸酯多元醇，可使用例如，使碳酸酯及/

或光氣與二醇進行反應而得到的化合物。

【0098】作為碳酸酯，可使用例如，碳酸二甲酯、碳酸二苯酯等。該等之化合物，可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0099】作為二醇，可使用例如：1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇等直鏈脂肪族二醇；新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇等分支鏈脂肪族二醇；1,4-環己烷二甲醇、雙酚 A 等。該等之化合物，可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0100】在此，僅具有 1 種直鏈脂肪族二醇的聚碳酸酯多元醇，在常溫為固體，且具有結晶性。在本發明中，較佳為使用僅具有 1,6-己二醇的聚碳酸酯多元醇。

【0101】又，作為共聚合至少 2 種二醇而得到的聚碳酸酯多元醇，可舉出例如：二醇成分為包含 3-甲基-1,5-戊二醇與 1,6-己二醇的共聚合聚碳酸酯二醇、包含 1,5-戊二醇與 1,6-己二醇的共聚合聚碳酸酯二醇、包含 2-甲基-1,8-辛二醇與 1,9-壬二醇的共聚合聚碳酸酯二醇等。藉由使用該等在常溫為液體的聚碳酸酯多元醇，可提升本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑之硬化被膜的可撓性。

【0102】從可進一步提升本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑之接著性的觀點而言，作為聚碳酸酯多元醇的數量平均分子量，較佳為 500 以上，更佳為 1,000 以上，較佳為 5,000 以下，更佳為 4,000 以下。

【0103】從可進一步提升耐落下衝擊性及接著性之觀點而言，作為聚碳酸酯多元醇的玻璃轉移溫度(Tg)，較佳為-30～20°C的範圍。

【0104】

(玻璃轉移溫度： T_g)

上述各種的聚酯多元醇及聚碳酸酯多元醇，在室溫中為液狀(玻璃轉移溫度 $T_g < 20^\circ\text{C}$)或固體狀。然後，在室溫為固體狀的聚酯多元醇及聚碳酸酯多元醇為非晶質($T_g > 20^\circ\text{C}$)、或為至少部分地結晶性。

【0105】

[(ii-2)具有羥基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物]

本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，可更含有(ii-2)具有羥基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物作為(ii)多元醇成分。再者，成分(ii-2)，也可不包含矽基。作為成分(ii-2)的聚合物，在室溫為固體。成分(ii-2)，較佳為具有烷氧矽基，例如，也可為具有羥基之含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物。具有羥基之含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物，可在含烷氧矽基的(甲基)丙烯酸酯聚合物(例如，後述的成分(D))導入羥基而合成。

【0106】再者，本發明的(A)含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物，係在由結晶性聚酯所致之在常溫為固體的結晶部分(以下也稱為「PEs 鏈段」)與聚醚(以下也稱為「PE 鏈段」)所致之在常溫為液體的非結晶部分所構成之「(結晶鏈段)-(非結晶鏈段)-(結晶鏈段)型」的以胺基甲酸酯鍵連結之嵌段聚合物中，藉由導入在常溫為固體的非結晶性之甲基丙烯酸甲酯系共聚物鏈段(以下也稱為「PAc 鏈段」)而得到，且可對濕氣硬化型熱熔接著劑賦予強韌性，而提升豎立強度。

【0107】又，PAc 鏈段更含有烷氧矽基時，可藉由烷氧矽基之交聯反應更提升接著性或耐熱性。

【0108】再者，藉由導入 PAc 鏈段而得到(PEs 鏈段)-(PE 鏈段)-(PEs 鏈段)型、(PAc 鏈段)-(PE 鏈段)-(PAc 鏈段)型、(PEs 鏈段)-(PE 鏈段)-(PAc 鏈段)型的嵌段聚合物。藉由具有(PEs 鏈段)-(PE 鏈段)-(PAc 鏈段)嵌段，可成為結晶性聚酯、甲基丙烯酸甲酯系共聚物之相容劑，使非相容的結晶性聚酯、甲基丙烯酸甲酯系共聚物相容，並提升接著強度。

【0109】含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物中，較佳為導入 1 個羥基。藉由含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物僅具有 1 個羥基，可抑制膠化。在此，對於含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物之羥基的導入，可使用周知的各種方法。作為羥基之導入方法的例，可舉出以下的方法。

【0110】(1)將具有羥基的不飽和化合物共聚合。

(2)使用具有羥基的起始劑、鏈轉移劑進行聚合。

(3)使用具有羥基的硫醇化合物之反應、或使用具有羥基的硫醇化合物、及茂金屬化合物進行聚合。

再者，(3)之方法，可利用日本專利第 5222467 號所記載的方法。

【0111】從可導入一個羥基之觀點而言，作為羥基之導入方法，較佳為使用具有羥基的硫醇化合物、及茂金屬化合物進行聚合的方法。作為具有羥基的硫醇化合物，可舉出例如，2-巯乙醇等。

【0112】成分(ii-2)之羥基的數量(平均值)，較佳為成分(ii-2)之聚合物每一分子為 0.3 個以上，更佳為 0.5 個以上，進一步更佳為 0.8 個以上，較佳為 3 個以下，更佳為 2 個以下，進一步更佳為 1.5 個以下。又，成分(ii-2)的數量平均分子量，較

佳為 1,000 以上，更佳為 2,000 以上，進一步更佳為 3,000 以上，較佳為 50,000 以下，更佳為 30,000 以下，進一步更佳為 15,000 以下。

【0113】

(各鏈段的重量比)

在成分(ii)中，PE 鏈段與 PEs 鏈段及 PAc 鏈段之重量比，在將 PE 鏈段、PEs 鏈段、及 PAc 鏈段之合計定為 100 重量份時，較佳為 PE 鏈段為 15 重量份以上 55 重量份以下，較佳為 PEs 鏈段為 15 重量份以上 50 重量份以下，較佳為 PAc 鏈段為 10 重量份以上 45 重量份以下。

【0114】

(具有羥基的不飽和化合物之共聚合)

再者，作為具有羥基的不飽和化合物，較佳為具有羥基的(甲基)丙烯酸烷酯。作為如此的化合物，可舉出例如：(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥丙酯、丙烯酸 4-羥丁酯等單羥基丙烯酸酯；丙三醇單(甲基)丙烯酸酯等多羥基丙烯酸酯等。該等之中，較佳為單丙烯酸羥酯。又，具有羥基的不飽和化合物之摻合比，較佳為相對於成分(ii-2)之聚合物每一分子的羥基，具有羥基的不飽和化合物之羥基係平均成為 0.5 個以上 3 個以下的比，更佳為成為 1.1 個以上 2 個以下的比。

【0115】

((ii-3)聚醚多元醇)

本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，可更含有(ii-3)聚醚多元醇作為(ii)多元醇成分。作為(ii-3)聚醚多元醇，可舉出在「(i)

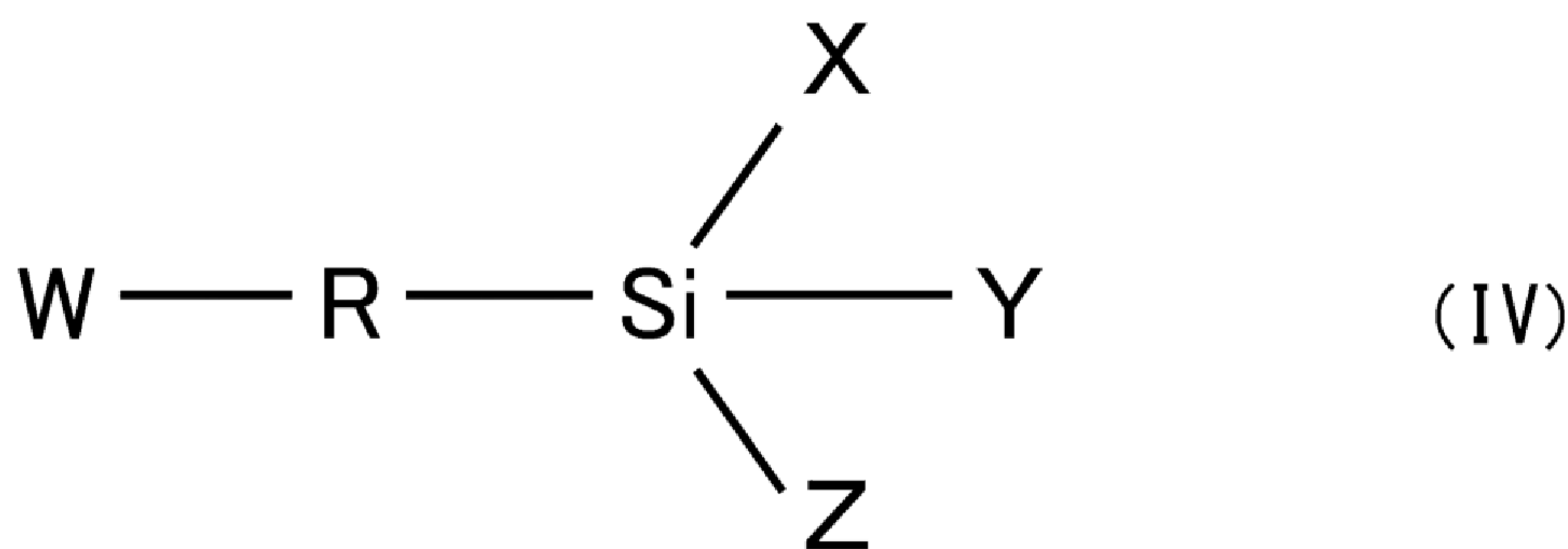
具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物」中說明的聚醚多元醇。

【0116】

[(iii)具有烷氧矽基與胺基或巰基的化合物]

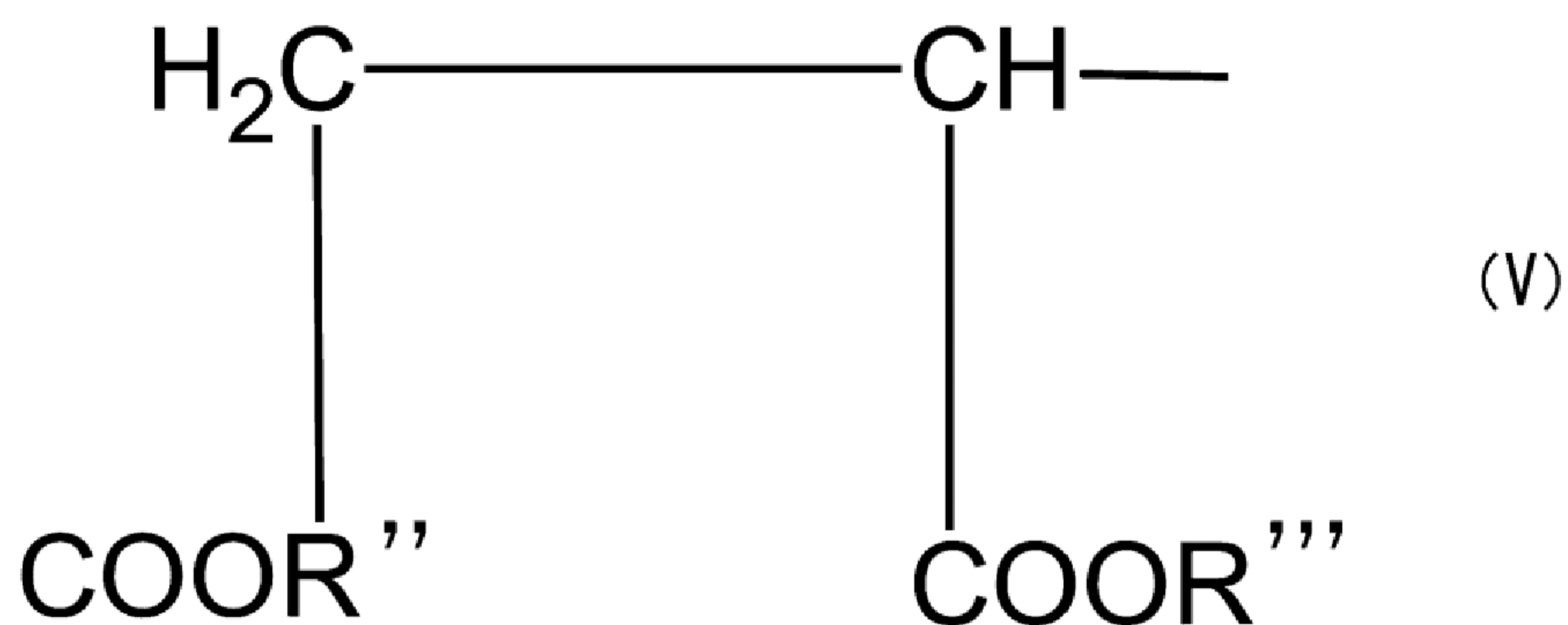
本發明的(a-1)經基末端胺基甲酸酯預聚物係藉由使成分(i)具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物與成分(ii)多元醇成分進行反應而調製。在此，也可在成分(i)及成分(ii)中，進一步追加包含活性氫的化合物，亦即，追加下述通式(IV)所示的成分(iii)具有烷氧矽基與胺基或巰基的化合物進行反應而調製成分(a-1)。

【0117】



【0118】 在式(IV)中，X、Y及Z表示相同或不同之直鏈狀或分支鏈狀的(C1~C8)烷基、環狀的(C3~C8)烷基或(C1~C8)烷氧基(但是，該等之基的至少1個表示(C1~C8)烷氧基)，R表示碳原子數為1~8之直鏈狀或分支鏈狀的伸烷基或碳原子數為3~8之環狀的伸烷基，W表示-SH、或-NH-R'(該情況，R'表示氫原子、碳原子數為1~8之直鏈狀或分支鏈狀的烷基、碳原子數為3~8的環狀烷基、芳基或以下之通式(V)所示的基)。

【0119】



【0120】通式(V)中，R''及R'''表示相同或不同的碳原子數為1~8之直鏈狀或分支鏈狀的烷基或碳原子數為3~8的環狀烷基。

【0121】作為通式(IV)所示的化合物(成分(iii))，可舉出例如，3-胺丙基三甲氧矽烷、3-胺丙基三乙氧矽烷、N-丁基-3-胺丙基三甲氧矽烷、N-丙基-3-胺丙基三甲氧矽烷、N-苯基-3-胺丙基三甲氧矽烷、4-胺基-3,3-二甲基-丁基-三甲氧矽烷、4-胺基-3,3-二甲基-丁基-甲基二甲氧矽烷、3-巰基丙基三甲氧矽烷、及3-巰基丙基三乙氧矽烷等。

【0122】在成分(a-1)之調製中，較佳為使用具有烷氧矽烷基與胺基之通式(IV)所示的化合物(亦即，通式(IV)的殘基W相當於-NHR'基的化合物)。又，更佳為使用具有烷氧矽烷基與2級胺基之通式(IV)所示的化合物(iii-1)(亦即，通式(IV)的殘基W相當於-NR'2基(R'可分別不同)，且殘基R'較佳為相當於通式(V)的化合物)。該等化合物，例如，可藉由日本專利第3342552號所記載的方法而調製。

【0123】作為(iii)具有烷氧矽基與胺基或巰基的化合物，可舉出例如，N-(3-三乙氧矽基丙基)天冬胺酸二乙酯、N-(3-三乙氧矽基丙基)天冬胺酸二甲酯、N-(3-三乙氧矽基丙基)天冬胺

酸二正丁酯、N-(3-三甲氧矽基丙基)天冬胺酸二甲酯、及 N-(3-三甲氧矽基丙基)天冬胺酸二乙酯等。

【0124】

(環化縮合)

在此，使用天冬胺酸酯作為具有烷氧矽基與胺基之通式(IV)所示的化合物時，若根據日本專利第 3342552 號所記載的方法，採用較高的反應溫度，則有引起環化縮合(cyclocondensation)反應的可能性。然而，該反應之產生，在本發明中完全沒有問題，也有藉由調整反應條件，可使所得到的化合物之黏度降低至指定的黏度之情況。

【0125】

(成分(i)與成分(iii)之摻合比)

在本發明中，使通式(IV)所示的成分(iii)具有烷氧矽基與胺基或巰基的化合物、與含異氰酸酯基的預聚物(亦即，成分(i))，例如在 60°C 以上，較佳為 80°C 以上 150°C 以下，更佳為 130°C 以下之溫度範圍進行反應。在此，成分(i)，也可含有結晶性聚酯(以下有時稱為「結晶性 PEs」)及/或含羥基的聚甲基丙烯酸甲酯系聚合物(以下有時稱為「含羥基 PAc」)，且含有異氰酸酯基。此時，成分(iii)與成分(i)之量比(摻合比)，亦即，含有結晶性 PEs 及含羥基 PAc 而成的成分(i)每 1 莫耳(換言之，異氰酸酯基每 1 莫耳)，(iii)具有烷氧矽基與胺基或巰基的化合物係較佳為 0 莫耳以上，較佳為 0.3 莫耳以下，更佳為 0.2 莫耳以下，進一步更佳為 0.1 莫耳以下。

【0126】

(成分(i)、成分(ii)、及成分(iii)之摻合比)

再者，成分(i)與成分(ii)及成分(iii)之量比(摻合比)，較佳為相對於成分(i)之異氰酸酯基 1 莫耳，在成分(ii)的羥基(-OH)與成分(iii)的胺基(-NH)或巰基(-SH)之合計的莫耳比為 1.2 莫耳以上 4.0 莫耳以下的範圍進行調整。

【0127】

((a-1)之合成方法)

(a-1)羥基末端胺基甲酸酯預聚物，例如，在反應溫度中使用液狀的多元醇時，係藉由混合相對於聚異氰酸酯為過剩的多元醇成分與聚異氰酸酯，並攪拌均勻混合物至得到一定的 NCO 值為止(通常為 30 分鐘~2 小時)而獲得。作為反應溫度，選擇 80°C~150°C(較佳為 100°C~130°C)。(a-1)羥基末端胺基甲酸酯預聚物，可利用攪拌槽的串接(cascade)、或指定的混合單元連續地調製，例如，利用轉子-定子原理之高速混合機等。

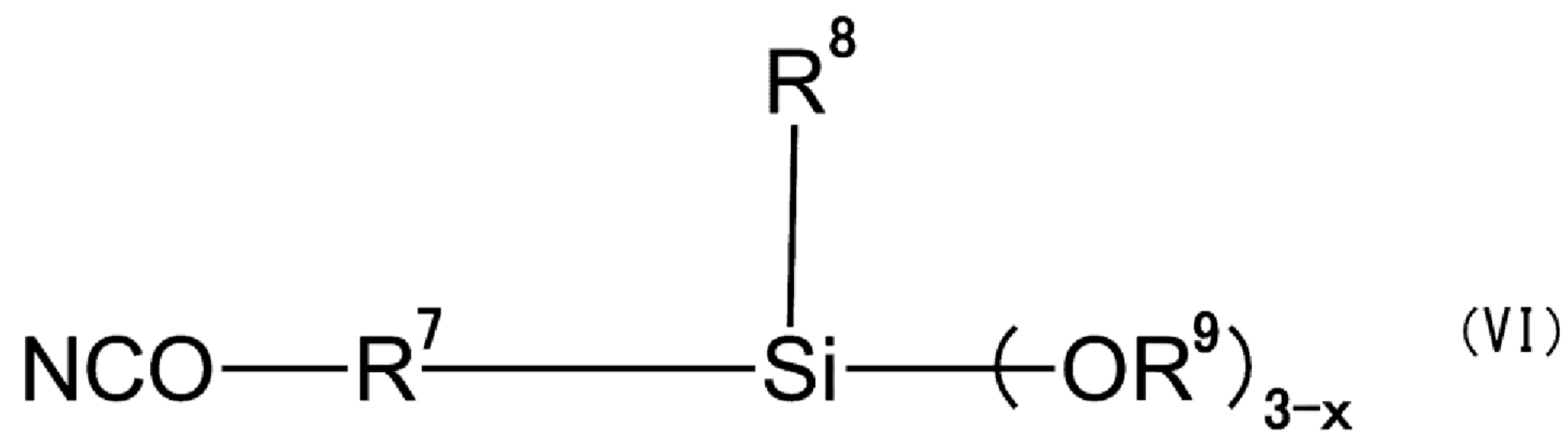
【0128】接著，在本發明中，為了調製(A)含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物而使(a-1)羥基末端胺基甲酸酯預聚物與(a-2)異氰酸酯矽烷進行反應。再者，成分(a-1)與成分(a-2)之量比，較佳為相對於成分(a-1)所含之羥基 1 莫耳，在成分(a-2)所含之異氰酸酯基為 0.5 莫耳以上 1.1 莫耳以下的範圍進行調整。

【0129】

<(a-2)異氰酸酯矽烷>

作為本發明的(a-2)異氰酸酯矽烷，可舉出下述通式(VI)所示的矽烷化合物。藉由使成分(a-1)與成分(a-2)進行反應，在(a-1)羥基末端胺基甲酸酯預聚物之末端導入烷氧矽基，因烷氧矽基之交聯反應而提升耐熱性。

【0130】



【0131】通式(VI)中， R^7 為碳數為 3~10 之二價伸烷基， R^8 及 R^9 分別獨立且為碳數為 1~6 的烷基或碳數為 6~8 的芳基， x 為 0、1、或 2 之值。再者，從反應性為良好之觀點而言， x 係較佳為 0， R^9 係較佳為碳數為 1~2 的烷基，更佳為碳數為 1 的烷基。 R^7 係較佳為碳數為 3 之二價伸烷基。

【0132】作為(a-2)異氰酸酯矽烷，可舉出例如，3-異氰酸基丙基三甲氧矽烷、3-異氰酸基丙基三乙氧矽烷、3-異氰酸基甲基丙基三甲氧矽烷、3-異氰酸基甲基丙基三乙氧矽烷、3-異氰酸基丙基甲基二甲氧矽烷、3-異氰酸基丙基二甲基甲氧矽烷、及 3-異氰酸基甲基丙基二甲基甲氧矽烷等。再者，從反應性為良好之觀點而言，較佳為 3-異氰酸基丙基三甲氧矽烷、3-異氰酸基丙基三乙氧矽烷。

【0133】使(a-1)羥基末端胺基甲酸酯預聚物與(a-2)異氰酸酯矽烷進行反應而得到之本發明的(A)含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物，為包含結晶性聚酯所致之在常溫為固體的結晶部分與聚醚所致之在常溫為液體的非結晶部分而構成之「(結晶鏈段)-(非結晶鏈段)-(結晶鏈段)型」的嵌段聚合物。基於結晶部分與非結晶部分之兩鏈段骨架，可在塗布後確保足夠的可貼合時間，而且，貼合後，展現瞬間的接著力。藉由在嵌段聚合物的中央部分配置非結晶鏈段，兼具強韌性與柔軟性，且展現優異初期接著力。再者，結晶性聚酯與聚醚，雖然相容性低，但

藉由成為嵌段結構展現上述的各特性。

【0134】(a-1)羥基末端胺基甲酸酯預聚物與(a-2)異氰酸酯矽烷之摻合比，相對於羥基 1 莫耳，較佳為異氰酸酯基為 0.3 莫耳以上，更佳為 0.5 莫耳以上，進一步更佳為 0.7 莫耳以上。再者，也可對於成分(a-1)過剩地添加成分(a-2)。此時，過剩的成分(a-2)係作為接著賦予劑發揮機能。

【0135】在此，異氰酸酯基為 1 莫耳以下時，較佳為使未反應的羥基與單異氰酸酯進行反應而鈍化。作為單異氰酸酯，可舉出具有與 C6~C18 的烷基、C6~C18 的芳基鍵結之異氰酸酯基的單異氰酸酯，且較佳為例如，異氰酸硬脂酯、異氰酸苯酯、及異氰酸萘酯等。

【0136】

<(B)矽烷系接著賦予劑>

本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，可更含有(B)矽烷系接著賦予劑。(B)矽烷系接著賦予劑，藉由濕氣硬化，可展現接著賦予劑效果，且提升豎立接著強度以外之最終強度、耐水接著性、及耐熱接著性。

【0137】在此，從水解速度之觀點而言，(B)矽烷系接著賦予劑的烷氧矽基，較佳為甲氧基、乙氧基等。然後，矽基之烷氧基的個數，較佳為 2 個以上，更佳為 3 個。又，從接著性之觀點而言，(B)矽烷系接著賦予劑的官能基，較佳為胺基、環氧基等，更佳為胺基。作為(B)矽烷系接著賦予劑，可使用胺基矽烷、酮亞胺系矽烷、環氧矽烷、丙烯酸矽烷系矽烷、乙烯基矽烷系偶合劑、巯基矽烷、脲矽烷系偶合劑、三聚異氰酸酯矽烷、異氰酸酯矽烷等。

【0138】作為胺基矽烷，可舉出例如，3-胺丙基三甲氧矽烷、3-胺丙基三乙氧矽烷、N-(β-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷、N-(β-胺乙基)-3-胺丙基三乙氧矽烷、N-(β-胺乙基)-3-胺丙基甲基二乙氧矽烷等單矽基胺基矽烷、雙(三甲氧矽基丙基)胺、雙(三乙氧矽基丙基)胺、雙(三乙氧矽基丙基)乙二胺、N-[2-(乙烯基苯甲胺基)乙基]-3-胺丙基三甲氧矽烷、及胺乙基-胺丙基三甲氧矽烷等雙矽基胺基矽烷。作為酮亞胺系矽烷，可舉出例如，N-(1,3-二甲基亞丁基)-3-(三乙氧矽基)-1-丙胺等。作為環氧矽烷，可舉出例如，3-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧矽烷等。作為丙烯酸矽烷系矽烷，可舉出例如，3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷等。作為乙烯基矽烷系偶合劑，可舉出例如，乙烯基三甲氧矽烷、甲基乙烯基二甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、烯丙基三甲氧矽烷、烯丙基三(β-甲氧矽烷)等。作為巰基矽烷，可舉出例如，3-巰基丙基三甲氧矽烷等。作為脲矽烷系偶合劑，可舉出例如，3-脲丙基三甲氧矽烷、3-脲丙基三乙氧矽烷等。作為三聚異氰酸酯矽烷，可舉出參(三甲氧矽基丙基)三聚異氰酸酯等。作為異氰酸酯矽烷，可舉出3-異氰酸酯丙基三乙氧矽烷等。

【0139】再者，作為(B)矽烷系接著賦予劑，也可舉出：上述的胺基矽烷與環氧矽烷之反應物、胺基矽烷與異氰酸酯矽烷之反應物、胺基矽烷與具有(甲基)丙烯醯氧基的矽烷之反應物、胺基矽烷與環氧樹脂(雙酚 A 二環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚等)之反應物、胺基矽烷與聚異氰酸酯之反應物、胺基矽烷與聚丙烯酸酯之反應物等的胺基矽烷反應物；將上述矽烷類部分

地縮合而成的縮合物(較佳為將上述的胺基矽烷、異氰酸酯矽烷、胺基矽烷反應物、及反應物的混合物部分地縮合而成的胺基矽烷縮合物)；將該等改質而成的衍生物，即胺基改質矽基聚合物、矽化胺基聚合物、不飽和胺基矽烷錯合物、苯基胺基長鏈烷基矽烷、胺基矽化矽酮、矽化聚酯等。

【0140】作為(B)矽烷系接著賦予劑的分子量，分子量為320以上的化合物在熱熔之熔融時不易揮發，因而較佳，更佳為400以上，進一步更佳為450以上。因接著性及在熱熔接著劑之熔融時不易揮發，而更佳為雙矽基胺基矽烷、三聚異氰酸酯矽烷、胺基矽烷反應物、胺基矽烷縮合物等具有2個以上之矽基的矽烷系接著賦予劑，進一步更佳為胺基矽烷反應物、胺基矽烷縮合物，最佳為胺基矽烷反應物。再者，胺基矽烷反應物，也可在混合步驟時另外添加反應材料而進行反應。

【0141】(B)矽烷系接著賦予劑，可單獨使用，亦可併用2種以上。(B)矽烷系接著賦予劑的使用量，相對於成分(A)100質量份，較佳為0.01質量份以上，更佳為0.1質量份以上，特佳為1質量份以上，較佳為20質量份以下，更佳為10質量份以下，特佳為5質量份以下。若小於0.01質量份，則接著性賦予效果、作為硬化觸媒的效果不足夠，另一方面，若超過20質量份，則作為因應添加量的觸媒的作用並不顯著且經濟上較不佳。

【0142】

<(C)改質樹脂>

(C)改質樹脂係為了控制其摻合系統的可貼合時間、減低熔融黏度而混合，且具有將物性改質・調整的機能。(C)改質樹

脂，可提升可貼合時間、及豎立接著強度。

【0143】再者，本發明的成分(C)，根據構成添加成分(C)之對象的樹脂之鏈段的種類而發揮不同的機能。亦即，成分(C)，若添加於主要以硬鏈段構成的樹脂，則作為改質樹脂，發揮物性調整的機能，若添加於主要以軟鏈段構成的樹脂，則發揮作為黏著賦予樹脂的機能。本發明之成分(A)的骨架，主要以結晶性聚酯等硬鏈段構成，因此下述所例示的樹脂係發揮作為改質樹脂的作用。

【0144】作為(C)改質樹脂，可舉出例如，萘烯系樹脂、芳香族改質萘烯樹脂及對其氫化的氫化萘烯樹脂、使萘烯類與酚類共聚合的萘烯-酚樹脂、酚樹脂、改質酚樹脂、二甲苯-酚樹脂、環戊二烯-酚樹脂、苯并呋喃茛萘樹脂、松香系樹脂、松香酯樹脂、氫化松香酯樹脂、二甲苯樹脂、低分子量聚苯乙烯系樹脂、苯乙烯共聚物樹脂、苯乙烯系嵌段共聚物、苯乙烯系嵌段共聚物的氫化物、石油樹脂(例如，C5 烴樹脂、C9 烴樹脂、C5C9 烴共聚樹脂等)、氫化石油樹脂、DCPD 樹脂等。該等可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0145】作為苯乙烯系嵌段共聚物及其氫化物的例，可舉出苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙烯丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-異丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)等。

【0146】從與具有交聯性矽基的有機聚合物之相容性良好，且接著劑的加熱安定性良好之觀點而言，作為(C)改質樹脂，較佳為萘烯酚樹脂、芳香族系石油樹脂。作為芳香族系石

油樹脂，較佳為芳香族系苯乙烯樹脂、脂肪族-芳香族共聚物系苯乙烯樹脂，更佳為萜烯酚樹脂、脂肪族-芳香族共聚物系苯乙烯樹脂。又，從 VOC 及霧化(fogging)之觀點而言，較佳為使用脂肪族-芳香族共聚物系苯乙烯樹脂。

【0147】(C)改質樹脂相對於成分(A)100 質量份的添加量，較佳為 10 質量份以上，更佳為 20 質量份以上，特佳為 30 質量份以上，較佳為 200 質量份以下，更佳為 150 質量份以下，特佳為 120 質量份以下。

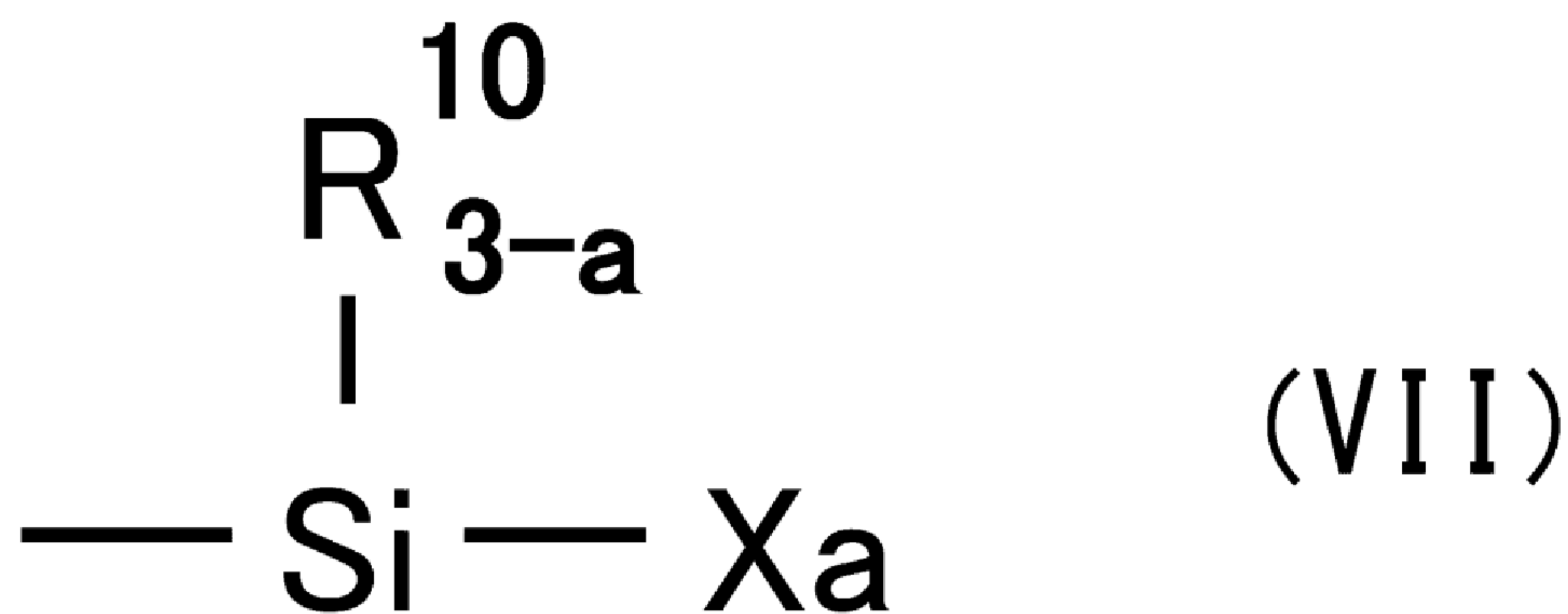
【0148】

<(D)含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物>

(D)含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物為將甲基丙烯酸甲酯作為必要單體的(甲基)丙烯酸酯聚合物。(D)含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物，可對濕氣硬化型熱熔接著劑賦予強韌性，且提升豎立強度、及最終強度。又，可藉由烷氧矽基之交聯反應提升濕氣硬化型熱熔接著劑之耐熱性。

【0149】為成分(D)之具有烷氧矽基且玻璃轉移溫度為負 $20^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 之(甲基)丙烯酸酯系聚合物的烷氧矽基，是具有與矽原子鍵結的烷氧基，且可藉由矽醇縮合反應進行交聯的基。作為烷氧矽基，可舉出下述通式(VII)所示的基。

【0150】



【0151】通式(VII)中， R^{10} 表示碳數 1~20 的烷基、碳數 1~20 的取代烷基、碳數 3~20 的環烷基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~20 的芳烷基，且 R^{10} 存在 2 個以上時，此等可相同，亦可不同。 X 表示烷氧基，且 X 存在 2 個以上時，此等可相同，亦可不同。 a 表示 0、1、2、或 3。在通式(VII)的烷氧矽基中，較佳為 a 為 2 或 3 的情況。 a 為 3 時，相較於 a 為 2 時，硬化速度變大。

【0152】作為 R^{10} 的具體例，可舉出例如，甲基、乙基等烷基、甲氧甲基等取代烷基、環己基等之環烷基等。該等之中，較佳為甲基，從硬化速度變大之觀點而言，較佳為 α 碳被極性基取代的取代烷基。

【0153】作為 X 所示之烷氧基，沒有特別限定，只要為以往周知的烷氧基即可。烷氧基之中，碳數少的基，反應性較高，且依甲氧基 > 乙氧基 > 丙氧基之順序，碳數變越多反應性變越低。可因應目的、用途而選擇，但通常使用甲氧基或乙氧基。通式(VII)所示之烷氧矽基的情況，若考慮硬化性，則 a 較佳為 2 以上。

【0154】具體而言，從反應性高之觀點而言，作為烷氧矽基，較佳為三甲氧矽基、三乙氧矽基，更佳為三甲氧矽基。從

得到具有柔軟性的硬化物之觀點而言，較佳為甲基二甲氧矽基、甲基二乙氧矽基。

【0155】又，烷氧矽基，可單獨使用，也可併用 2 種以上。烷氧矽基，亦可存在於主鏈或側鏈、或是其每一者。

【0156】成分(D)之烷氧矽基的數量(平均值)，較佳為聚合物每一分子 0.3 個以上，更佳為 0.5 個以上，進一步更佳為 1 個以上，較佳為 5 個以下，更佳為 3 個以下，進一步更佳為 2.5 個以下。若分子中所含之烷氧矽基的數量成為小於 0.3 個，則硬化性變不足夠，而且，若過多，則網狀結構變得過密，因此變得無法顯示良好的機械特性。

【0157】在成分(D)之調製中，對(甲基)丙烯酸酯聚合物導入烷氧矽基，可使用周知的各種方法。例如，作為烷氧矽基之導入方法的例，可舉出以下的方法。

【0158】(1)將具有烷氧矽基的不飽和化合物共聚合。

(2)使用具有烷氧矽基的起始劑、鏈轉移劑進行聚合。

(3)使具有羥基等官能基的(甲基)丙烯酸酯聚合物、及環氧矽烷等具有可與該官能基反應之其它的官能基與烷氧矽基的化合物進行反應。

【0159】從可輕易導入烷氧矽基之觀點而言，該等之烷氧矽基的導入方法之中，較佳為(1)將具有烷氧矽基的不飽和化合物共聚合的方法。又，併用(1)之方法與(2)之方法的方法亦佳。例如，使用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷、作為金屬觸媒的二氯二茂鈦、3-巯基丙基三甲氧矽烷(藉由二氯二茂鈦之作用發揮作為起始劑的作用，也發揮作為鏈轉移劑的作用)、及作為聚合終止劑

之苯醌溶液，且使用依據 WO2015-088021 之合成例 4 的合成方法，藉以得到作為含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物之含三甲氧矽基的(甲基)丙烯酸系聚合物。

【0160】

(具有烷氧矽基的不飽和化合物)

作為在共聚合使用之具有氧矽基的不飽和化合物，較佳為具有烷氧矽基的(甲基)丙烯酸烷酯、乙烯基矽烷。作為該化合物，可舉出例如，3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧矽烷等的 3-(甲基)丙烯醯氧基丙基烷氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷等的乙烯基烷氧矽烷等。該等之中，較佳為具有烷氧矽基之具有烷基的碳數為 3 以下之取代烷基的(甲基)丙烯酸烷酯。具有烷氧矽基的不飽和化合物之摻合比，較佳為相對於成分(D)之聚合物每一分子的烷氧矽基，具有烷氧矽基的不飽和鍵之烷氧矽基係平均成為 1.1 個以上 5 個以下，更佳為 1.1 個以上 3 個以下。

【0161】

(在成分(D)使用之具有烷氧矽基的單體以外之其它的單體)

作為在本發明的(D)成分使用之具有烷氧矽基的單體以外之其它的單體，可舉出：將甲基丙烯酸甲酯作為必要的單體成分之具有通式(VIII)所示之重複單元的甲基丙烯酸甲酯系隨機共聚物。

【0162】 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^{11})(\text{COOR}^{12})-$ (VIII)

【0163】通式(VIII)中， R^{11} 表示氫原子或甲基， R^{12} 表示可具有取代基的烴基。再者，所謂(甲基)丙烯酸酯係表示丙烯

酸酯、及/或甲基丙烯酸烷酯。

【0164】作為甲基丙烯酸甲酯(MMA)以外之成為重複單元的單體，較佳為(甲基)丙烯酸烷酯。作為(甲基)丙烯酸烷酯化合物之例，可舉出周知的化合物。可舉出例如，丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

【0165】從與(i)具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物之聚醚骨架(亦即，成分(A)的骨架之一部分)的相容性良好之觀點而言，較佳為(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等具有碳數為 8 以上之酯鍵的(甲基)丙烯酸烷酯。從使甲基丙烯酸甲酯系聚合物變柔軟之觀點而言，較佳為使用丙烯酸正丁酯(T_g ： -55°C)、丙烯酸 2-乙基己酯(T_g ： -70°C)、丙烯酸月桂酯(T_g ： -3°C)等玻璃轉移溫度(T_g)為 0°C 以下的(甲基)丙烯酸烷酯。再者，本段落中的玻璃轉移溫度為均聚物的玻璃轉移溫度。

【0166】(甲基)丙烯酸酯的烷基等烴基，也可具有羥基、烷氧基、鹵原子、環氧基等取代基。作為如前述的化合物之例，可舉出：(甲基)丙烯酸羥乙酯等具有羥基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲氧乙酯等具有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯等具有環氧基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺乙酯等具有胺基的(甲基)丙烯酸酯。再者，也可使用具有聚苯乙烯鏈的丙烯酸酯等之具有高分子鏈的不飽和化合物(巨單體或巨分子單體)。

【0167】再者，在成分(D)之含烷氧矽基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物中，除源自(甲基)丙烯酸酯化合物的重複單元之外，

也可包含源自與該等具有共聚合性之化合物的重複單元。作為與(甲基)丙烯酸酯化合物具有共聚合性的化合物之例，可舉出：(甲基)丙烯酸等丙烯酸；(甲基)丙烯醯胺等醯胺化合物、烷基乙烯基醚等乙烯基醚化合物；其它的丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯乙烯、乙酸乙烯酯等。

【0168】

(單體的使用比率)

在成分(D)的聚合物所使用之單體的量，較佳為在成分(D)的聚合物中為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進一步更佳為 80 質量%以上，特佳為 90 質量%以上，最佳為 95 質量%以上。尤其較佳為以上述的量使用如甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸丁酯之烷基的碳數 2~30 之未具有取代基的丙烯酸烷酯。又，也可使用巨單體作為在成分(D)的聚合物所使用之單體。但是，使用巨單體時，較佳為巨單體的量在成分(D)的聚合物中為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下，特佳為 3 質量%以下。

【0169】

(玻璃轉移溫度)

成分(D)之含烷氧矽基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物具有 $-20^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的玻璃轉移溫度(Tg)。玻璃轉移溫度，較佳為 -20°C 以上，更佳為 0°C 以上，進一步更佳為 20°C 以上，較佳為 120°C 以下，更佳為 100°C 以下，進一步更佳為 80°C 以下。若玻璃轉移溫度小於 -20°C ，則有剛接著後之接著強度差的傾向。又，若玻璃轉移溫度超過 120°C ，則熔融黏度變高，且有熱熔接著劑對被接著體之塗布變困難的傾向。玻璃轉移溫度，可由單體成分の種類、量，使用下述 Fox 式輕易地推定。

【0170】 $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$ (Fox 式)

【0171】上述 Fox 式中， T_g 為丙烯酸系樹脂的玻璃轉移溫度 (K)， W_1 、 W_2 、...、 W_n 為各單體的重量分率， T_{g1} 、 T_{g2} 、...、 T_{gn} 為各單體的均聚物之玻璃轉移溫度。再者，在上述 Fox 式使用之均聚物的玻璃轉移溫度，可使用文獻所記載的值，例如，記載於三菱麗陽股份有限公司的丙烯酸酯目錄(1997 年度版)或北岡協三著、「新高分子文庫 7 塗料用合成樹脂入門」、高分子刊行會、p168~p169 等。

【0172】成分(D)之含烷氧矽基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物的分子量，較佳為數量平均分子量(以 GPC 法測定的聚苯乙烯換算分子量)為 3,000 以上，更佳為 4,000 以上，進一步更佳為 5,000 以上，較佳為 200,000 以下，更佳為 100,000 以下，進一步更佳為 50,000 以下。數量平均分子量小於 3,000，則塗布後之初期接著力低，若超過 200,000，則塗布作業時的黏度變得過高，作業性降低。又，成分(D)的聚合物，較佳為在室溫為固體。

【0173】

(成分(D)之聚合法)

作為成分(D)的聚合法，可使用自由基聚合方法。可使用例如，使用過氧化苯甲醯、偶氮雙異丁腈等熱聚合起始劑之通常的溶液聚合方法或塊狀聚合方法。又，也可利用使用光聚合起始劑，照射光或輻射而進行聚合的方法。在自由基共聚合中，為了調節分子量，例如也可使用月桂硫醇、3-巰基丙基三甲氧矽烷等鏈轉移劑。又，可利用使用熱聚合起始劑的自由基聚合

方法，且採用該方法，可輕易地得到本發明的成分(D)之聚合物。再者，也可使用如日本特開 2000-086998 公報所記載的活性自由基聚合法等其它的聚合方法。

【0174】

<(E)交聯觸媒>

作為(E)交聯觸媒，可舉出含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物之交聯觸媒(矽醇觸媒)，且可舉出例如，鈦酸酯、4 價的有機錫化合物、辛酸錫等 2 價的有機錫化合物、鋇化合物、鋁化合物、鉍化合物、一級・二級胺系化合物、苯甲基二甲胺、2,4,6-參(二甲基胺甲基)酚、二咪啉基二乙醚、N,N-二甲基十二胺、雙(N,N'-二甲基胺乙基)醚等三級胺系化合物、1,3-二氮雜雙環(5,4,6)十一烯-7 等脘化合物或此等之羧酸鹽、氟化聚合物等。該等之(E)交聯觸媒，可單獨使用，或是併用 2 種以上而使用。

【0175】作為氟化聚合物，可舉出例如，具有 Si-F 鍵的有機聚合物，且可舉出 WO2015-088021 號公報所記載之具有氟矽基的有機聚合物(以下也稱為「氟化聚合物」)等。作為氟化聚合物，較佳為在主鏈或側鏈之末端具有二氟甲基矽基、二氟甲氧矽基、二氟乙氧矽基、三氟矽基等氟矽基的聚合物。

【0176】作為氟化聚合物的主鏈骨架，可使用在後述的液狀高分子化合物中說明的聚合物，該等之聚合物中，因為處理容易、增長可貼合時間的效果大，所以較佳為聚氧化烯系聚合物、及/或(甲基)丙烯酸酯系聚合物。氟化聚合物的數量平均分子量，較佳為在 GPC 中的聚苯乙烯換算中為 3,000 以上，較佳為 100,000 以下，更佳為 50,000 以下，特佳為 30,000 以下。

【0177】使用氟化聚合物時，相對於(A)含烷氧矽基的胺

基甲酸酯預聚物 100 質量份，較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.05 質量份以上，進一步更佳為 0.1 質量份以上，較佳為 80 質量份以下，更佳為 30 質量份以下，進一步更佳為 20 質量份以下。

【0178】又，從觸媒效果高，且得到足夠的耐熱強度之觀點而言，作為(E)交聯觸媒，較佳為鈦酸酯、4 價的有機錫化合物、2 價的有機錫化合物、三級胺系化合物、脘化合物或此等之羧酸鹽、氟化聚合物。

【0179】然後，從不易引起因成分(A)、成分(a-1)等預聚物中存在的聚酯單元及烷氧基末端基的分解而導致之低分子量醇(例如，甲醇或乙醇)的酯交換反應之觀點而言(再者，熱熔接著劑係在塗布前於加熱烘箱中熔融而經由相對較長時間(一般而言，至少 1 天的作業日)維持在液體狀態，因此對工業的用途而言，必會要求在高溫之足夠的安定性)，較佳為 2 價的有機錫化合物、三級胺系化合物、氟化聚合物。又，使用氟化聚合物時，若與胺基矽烷、雙(N,N'-二甲基胺乙基)醚等胺系化合物併用，則更促進交聯反應。

【0180】使用氟化聚合物以外之其它之交聯觸媒時，該其它之交聯觸媒的添加量，相對於(A)含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物 100 質量份，較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.05 質量份以上，進一步更佳為 0.2 質量份以上，較佳為 10 質量份以下，更佳為 5 質量份以下，進一步更佳為 3 質量份以下。

【0181】

<(F)具有甲基丙烯酸甲酯系聚合物骨架之含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物>

(F)具有甲基丙烯酸甲酯系聚合物骨架之含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物為與成分(D)同樣進行而得到的預聚物。例如，在聚醚骨架之兩端具有鍵結 PAc 鏈段而成的結構。成分(F)係例如使成分(i)與成分(ii-2)進行反應而得到。使用成分(F)所得到的濕氣硬化型熱熔接著劑係具有(PAc 鏈段)-(PE 鏈段)-(PAc 鏈段)嵌段，且該嵌段對濕氣硬化型熱熔接著劑賦予強韌性，並提升豎立強度、及最終強度。又，藉由烷氧矽基，提升濕氣硬化型熱熔接著劑之接著性能，且藉由交聯反應提升耐熱性。再者，PAc 鏈段指聚丙烯酸酯骨架的鏈段，PE 鏈段指聚醚骨架的鏈段。

【0182】在成分(F)使用之成分(i)具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物之調製所使用的聚醚多元醇，較佳為其數量平均分子量為 2,000 以上，更佳為 3,000 以上，進一步更佳為 5,000 以上，較佳為 30,000 以下，更佳為 25,000 以下，進一步更佳為 15,000 以下。

【0183】

<光鹼產生劑>

本發明的光鹼產生劑，若照射光，則發揮作為成分(A)等含交聯性矽基的有機聚合物之硬化觸媒的作用。所謂光鹼產生劑，只要為藉由紫外線、電子束、X 射線、紅外線、及可見光線等活性能量線之作用產生鹼的物質，則沒有特別限定，可使用：(1)藉由紫外線・可見光・紅外線等活性能量線之照射進行去羧基而分解的有機酸與鹼的鹽；(2)藉由分子內親核取代反應、重排反應等進行分解而釋放胺類的化合物；或(3)藉由紫外線・可見光・紅外線等能量線之照射引起指定的化學反應而釋

放鹼的化合物等周知的光鹼產生劑。

【0184】作為光鹼產生劑，可使用周知的各式各樣之光鹼產生劑。例如，作為光鹼產生劑，較佳為藉由活性能量線之作用產生胺化合物的光潛在性胺化合物。作為光潛在性胺化合物，可使用藉由活性能量線之作用產生具有1級胺基的胺化合物之光潛在性1級胺、藉由活性能量線之作用產生具有2級胺基的胺化合物之光潛在性2級胺、及藉由活性能量線之作用產生具有3級胺基的胺化合物之光潛在性3級胺之任一者。該等之中，從產生的鹼顯示高觸媒活性之觀點而言，作為光鹼產生劑，更佳為光潛在性3級胺，從鹼之產生效率良好及作為組成物的儲存安定性良好等之觀點而言，較佳為苯甲基銨鹽衍生物、苯甲基取代胺衍生物、 α -胺基酮衍生物、 α -銨酮衍生物，尤其是從未照光時不會產生鹼，若照光則有效率地產生鹼之觀點而言，更佳為苯甲基銨鹽衍生物、苯甲基取代胺衍生物。具體而言，可使用國際公開編號 WO2015/008709 號所記載之各種的光鹼產生劑。再者，該等光鹼產生劑，可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

【0185】

<光胺基矽烷產生劑>

作為本發明的光胺基矽烷產生劑，可使用藉由光生成胺基之含交聯性矽基的化合物。就藉由光生成胺基之含交聯性矽基的化合物而言，只要為藉由光而生成選自包含一級胺基及二級胺基的群組之1種以上的胺基之含交聯性矽基的化合物，且為藉由光照射而產生具有選自包含一級胺基及二級胺基的群組之1種以上的胺基與交聯性矽基之胺基矽烷化合物的化合物，則可使

用任何化合物。在本說明書中，將藉由光而生成選自包含一級胺基及二級胺基的群組之 1 種以上的胺基之含交聯性矽基的化合物稱為光胺基矽烷產生化合物。

【0186】作為藉由光照射產生之胺基矽烷化合物，係使用具有交聯性矽基、及取代或非取代之胺基的化合物。作為取代胺基的取代基，沒有特別限定，可舉出例如，烷基、芳烷基、芳基等。又，作為交聯性矽基，沒有特別限定，可舉出前述交聯性矽基，且較佳為鍵結水解性基而成之含矽的基。其中，從水解性穩定且處理容易之觀點而言，較佳為甲氧基、乙氧基等烷氧基。胺基矽烷化合物中，水解性基、羥基，可在 1~3 個的範圍鍵結於 1 個矽原子，較佳為 2 個以上，特佳為 3 個。

【0187】作為光胺基矽烷產生化合物，沒有特別限定，可使用例如，國際公開編號 WO2015/088021 號所記載之各種的光胺基矽烷產生劑。再者，該等光胺基矽烷產生劑，可單獨使用，亦可組合 2 種以上而使用。

【0188】

< 其它的添加劑 >

本發明的反應性熱熔接著劑，視需要可併用其它的添加劑。作為如前述的添加劑，可舉出例如，矽化聚合物、液狀高分子化合物、填充劑、稀釋劑、安定劑、阻燃劑、硬化性調整劑、自由基抑制劑、金屬惰性化劑、抗臭氧劣化劑、磷系過氧化物分解劑、滑劑、顏料、發泡劑、防黴劑等。該等之添加劑，可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0189】

(矽化聚合物)

矽化聚合物，係以控制反應性熱熔接著劑之可貼合時間、減低熔融黏度為目的，混合於反應性熱熔接著劑，且具有將反應性熱熔接著劑的物性予以改質及/或調整的機能。矽化聚合物，可提升塗布作業性、及豎立接著強度。

【0190】作為矽化聚合物，可舉出矽化聚胺基甲酸酯(SPU)、矽基末端聚合物(STP)，作為矽化聚胺基甲酸酯，可舉出以下詳細敘述的矽化聚胺基甲酸酯 1(SPU1)、及矽化聚胺基甲酸酯 2(SPU2)。從硬化物變強韌，且反應性為良好之觀點而言，較佳為矽化聚胺基甲酸酯，其中更佳為矽化聚胺基甲酸酯 2。又，從使接著劑的熔融黏度降低而提升塗布作業性之觀點而言，較佳為矽基末端聚合物及矽化聚胺基甲酸酯 1，更佳為矽基末端聚合物。

【0191】又，從提升接著劑的塗布作業性、可貼合時間、豎立強度、及最終強度之觀點而言，較佳為具有結晶性脂肪族聚酯骨架及/或結晶性聚碳酸酯骨架之在常溫為固體的矽化聚胺基甲酸酯，更佳為具有結晶性脂肪族聚酯骨架的矽化聚胺基甲酸酯，進一步更佳為具有長鏈脂肪族聚酯骨架的矽化聚胺基甲酸酯。

【0192】然後，從減低接著劑的熔融黏度，且提升硬化被膜的可撓性之觀點而言，較佳為具有聚氧化烯骨架之在常溫為液狀的矽化聚合物，更佳為具有聚氧丙烯骨架的矽化聚合物，進一步更佳為具有聚氧丙烯骨架的矽基末端聚醚。在此，從增大接著劑之熔融黏度的減低效果之觀點而言，特佳為數量平均分子量為 1,000 以上 2,000 以下的長鏈烷基聚酯。又，從進一步提升對於聚對苯二甲酸乙二酯等芳香族系樹脂的接著劑之接

著性，而且，賦予強韌性而提升最終強度之觀點而言，較佳為具有芳香族聚酯骨架的矽化聚胺基甲酸酯，更佳為在常溫為固體之具有芳香族聚酯骨架的矽化聚胺基甲酸酯。從可降低熔融黏度之觀點而言，其中，較佳為數量平均分子量為 1,000 以上 2,000 以下的芳香族聚酯。

【0193】具體而言，矽化聚合物為具有交聯性矽基的有機聚合物。作為交聯性矽基，可舉出「(D)含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物」之項目所說明的通式(VII)所示之基。又，矽化聚合物具有多個交聯性矽基時，交聯性矽基，可為 1 種，亦可併用 2 種以上。交聯性矽基，也可在聚合物的主鏈或側鏈、或是雙方鍵結。從硬化物的拉伸特性等硬化物的物性優異之觀點而言，較佳為交聯性矽基存在於分子鏈末端。

【0194】交聯性矽基，較佳為在矽化聚合物 1 分子中平均存在 1.0 個以上 5 個以下，更佳為存在 1.1 個以上 3 個以下。若分子中所含之交聯性矽基的數量變成小於 1 個，則硬化性變不足夠，另一方面，若過多，則網狀結構變得過密，因此變得無法顯示良好的機械特性。

【0195】又，交聯性矽基存在於分子鏈末端時，含分子鏈末端基的成分與含交聯性矽基的成分之摻合比，相對於分子鏈末端基 1 莫耳，較佳為交聯性矽基為 0.3 莫耳以上，更佳為 0.5 莫耳以上，進一步更佳為 0.7 莫耳以上。再者，也可對於分子鏈末端基過剩地添加含交聯性矽基的成分。此時，過剩之含交聯性矽基的成分係作為接著賦予劑發揮機能。再者，未反應的羥基殘留時，較佳為例如，使「(a-2)異氰酸酯矽烷」之項目所說明的單異氰酸酯與未反應的羥基進行反應而鈍化。

【0196】**[矽化聚胺基甲酸酯 1]**

矽化聚胺基甲酸酯 1(SPU1)，可藉由使異氰酸矽烷與具有羥基的聚合物進行反應而調製。作為矽化聚胺基甲酸酯 1，係藉由使異氰酸酯矽烷與作為具有羥基的聚合物之聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇或聚氧化烯多元醇進行反應而調製，且可舉出具有聚酯骨架的矽化聚酯胺基甲酸酯 1(SPEsU1)、具有聚碳酸酯骨架的矽化聚碳酸酯胺基甲酸酯 1(SPCU1)、及具有聚氧化烯骨架的矽化聚醚胺基甲酸酯 1(SPEU1)。再者，具有羥基的聚合物，也可為以二異氰酸酯連結的具有羥基之聚合物。

【0197】**[矽化聚胺基甲酸酯 2]**

矽化聚胺基甲酸酯 2(SPU2)，可藉由使具有對於異氰酸基具反應性之 1 個基的矽烷、使具有羥基的聚合物與聚異氰酸酯進行反應而得到的化合物、以及包含異氰酸基的聚胺基甲酸酯聚合物進行反應而調製。作為矽化聚胺基甲酸酯 2，係藉由使具有對於異氰酸基具反應性之 1 個基的矽烷、包含異氰酸基的聚胺基甲酸酯聚合物、及作為具有羥基的聚合物之聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇或是聚氧化烯多元醇進行反應而調製，且可舉出：具有聚酯骨架的矽化聚酯胺基甲酸酯 2(SPEsU2)、具有聚碳酸酯骨架的矽化聚碳酸酯胺基甲酸酯 2(SPCU2)、及具有聚氧化烯骨架的矽化聚醚胺基甲酸酯 2(SPEU2)。

【0198】 在此，具有羥基的聚合物，較佳為「聚酯多元醇」之項目所說明的聚酯多元醇、「聚碳酸酯多元醇」之項目所說明的聚碳酸酯多元醇、及聚氧化烯多元醇。

【0199】**[矽基末端聚合物]**

矽基末端聚合物(STP)，可藉由在末端具有雙鍵的聚合物之氫矽化反應等而調製。在末端具有雙鍵的聚合物為聚(甲基)丙烯酸酯聚合物或聚醚聚合物，且可舉出具有聚氧化烯骨架的矽基末端聚醚(STPE)、及具有聚丙烯酸酯骨架的矽基末端聚丙烯酸酯(STPA)。

【0200】**[矽基末端聚醚]**

矽基末端聚醚，例如，係藉由使含不飽和基的聚氧化烯系聚合物與具有交聯性矽基的氫矽烷、具有交聯性矽基的巰基化合物反應，進行氫矽化或巰基化而得到。該合成法為得到具有交聯性矽基的聚氧化烯系聚合物(矽基末端聚醚)的方法，且例如可舉出日本特開 2006-077036 號公報所記載之烯丙基末端聚氧化烯聚合物之利用氫矽化反應的調製作為合成例。含不飽和基的聚氧化烯系聚合物，可使具有羥基等官能基的有機聚合物、與具有對於該官能基具有反應性之活性基及不飽和基的有機化合物進行反應而調製。

【0201】**[矽基末端聚丙烯酸酯]**

矽基末端聚丙烯酸酯係包含至少 1 種的丙烯酸酯成分及至少 1 種的矽基成分而構成。矽基末端聚丙烯酸酯，例如，係藉由利用氫矽化的烯基末端丙烯酸酯之反應而得到。又，烯基末端丙烯酸酯係藉由使用原子移動自由基聚合(ATRP)的製造方法、或利用烷基末端丙烯酸酯與包含矽基的單體之反應的製造方法而

得到。然後，烯基末端丙烯酸酯係藉由利用原子移動自由基聚合(ATRP)的製造方法而得到。作為矽基末端聚丙烯酸酯，較佳為在常溫為液狀，且具有柔軟性之將丙烯酸丁酯作為主成分的矽基末端聚丙烯酸酯。

【0202】

[聚氧化烯系聚合物]

作為聚氧化烯多元醇及含不飽和基的聚氧化烯系聚合物的主骨架，較佳為具有下述通式(IX)所示之重複單元的聚氧化烯系聚合物。

【0203】 $-R^{13}-O-$ (IX)

【0204】在此，在通式(IX)中， R^{13} 表示碳數為 1~14 的直鏈狀或分支狀伸烷基，碳數較佳為 2~4。

【0205】聚氧化烯系聚合物的主鏈，可由僅 1 種的重複單元構成，也可由 2 種以上重複單元構成。尤其是在本發明中，較佳為非晶質且相對較低黏度的聚氧丙烯系聚合物。

【0206】作為聚氧化烯系聚合物之合成法，可舉出例如，利用 KOH 等鹼觸媒的聚合法、利用複合金屬氰化物錯合物觸媒(例如，六氰鈷酸鋅乙二醇二甲醚錯合物觸媒)的聚合法等。該等之中，從可合成分子量分布狹窄的聚合物之觀點而言，較佳為在複合金屬氰化物錯合物觸媒之存在下，使起始劑與環氧烷進行反應的聚合法。

【0207】作為複合金屬氰化物錯合物觸媒，可舉出 $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ (六氰鈷酸鋅錯合物)等。又，也可使用在該等上配位有醇及/或醚作為有機配位子的觸媒。

【0208】作為起始劑，較佳為具有至少 2 個之活性氫基的

化合物。含活性氫的化合物，可舉出乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丙三醇等多元醇、數量平均分子量為 500 以上 20,000 以下的直鏈及/或分支聚醚化合物等。

【0209】作為環氧烷，可舉出環氧乙烷、環氧丙烷、環氧異丁烷等。

【0210】作為聚氧化烯多元醇，特佳可舉出聚氧乙烯多元醇及聚氧丙烯多元醇，其中，可舉出聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧乙烯三醇、及聚氧丙烯三醇。

【0211】而且，該等之中，較佳為具有小於 0.02mEq/g 的不飽和度、及 1,000g/mol 以上 30,000g/mol 以下的範圍之分子量的聚氧化烯二醇或聚氧化烯三醇；以及 400g/mol 以上 8,000g/mol 以下之範圍的分子量之聚氧乙烯二醇、聚氧乙烯三醇、聚氧丙烯二醇、及聚氧丙烯三醇。

【0212】在此，特佳為所謂之以環氧乙烷末端化的聚氧丙烯多元醇(亦即，「EO 封端」的化合物；「ethylene oxide end-capped」的化合物)。EO 封端聚氧丙烯多元醇為特殊的聚氧丙烯聚氧乙烯多元醇，例如，其係藉由將聚氧丙基化反應完成後之純粹的聚氧丙烯多元醇，尤其是將聚氧丙烯二醇及三醇使用環氧乙烷，追加地烷氧基化而調製，其結果，具有 1 級羥基。再者，聚丙二醇(PPG)，雖具有 2 級羥基，且具有柔軟性，但反應性較具有 1 級羥基的化合物差。因此，在本發明中，較佳為藉由使用具有 1 級羥基之 EO 封端的化合物而提升反應性。此時，較佳為使用聚氧丙烯聚氧乙烯二醇、及/或聚氧丙烯聚氧乙烯三醇。

【0213】如前述的多元醇，較佳為具有 250g/mol 以上

30,000g/mol 以下，特佳為具有 1,000g/mol 以上 30,000g/mol 以下之平均分子量、及 1.6 以上 3 以下之範圍的平均 OH 官能價。

【0214】作為多元醇，較佳為聚醚多元醇，尤其更佳為聚氧乙烯多元醇、聚氧丙烯多元醇、及聚氧丙烯聚氧乙烯多元醇，進一步更佳為聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧乙烯三醇、聚氧丙烯三醇、聚氧丙烯聚氧乙烯二醇、及聚氧丙烯聚氧乙烯三醇。

【0215】

(液狀高分子化合物)

液狀高分子化合物，有使熱熔接著劑之熔融時的黏度降低之效果。再者，液狀高分子化合物，具有增長可貼合時間(熱熔塗布後，可貼合的時間)的效果。液狀高分子化合物，較佳為室溫下的黏度(B 型黏度計)為 100Pa·s 以下，更佳為 75Pa·s 以下，特佳為 50Pa·s 以下。

【0216】作為液狀高分子化合物的主鏈骨架，可舉出：聚氧丙烯、聚四氫呋喃、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物等聚氧化烯系聚合物；乙烯-丙烯系聚合物、聚異丁烯、聚異戊二烯、聚丁二烯、對該等之聚烯烴系聚合物氫化而得到的氫化聚烯烴系聚合物等烴系聚合物；以己二酸等二元酸與二醇之縮合、或是內酯類之開環聚合得到的聚酯系聚合物；將(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等單體進行自由基聚合而得到的(甲基)丙烯酸酯系聚合物；將(甲基)丙烯酸酯系單體、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯等單體進行自由基聚合而得到的乙烯基系聚合物；將在有機聚合物中之乙烯基單體進行聚合而得到的接枝聚合物；聚

硫醚系聚合物；聚醯胺系聚合物；聚碳酸酯系聚合物；鄰苯二甲酸二烯丙酯系聚合物等。該等之骨架，也可嵌段或隨機地包含 2 種以上。該等之聚合物中，因為處理容易、增長可貼合時間的效果大，所以較佳為聚氧化烯系聚合物、及/或(甲基)丙烯酸酯系聚合物。

【0217】若使用過多液狀高分子化合物，則有時損及耐熱性等作為熱熔接著劑的特性。因此，液狀高分子化合物的含量，相對於成分(A)100 質量份，較佳為 0 質量份以上，較佳為 100 質量份以下，更佳為 60 質量份以下，進一步更佳為 30 質量份以下。

【0218】

(填充劑)

作為填充劑，可舉出例如，碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鈦、碳黑、熔融二氧化矽、沉澱性二氧化矽、矽藻土、白土、高嶺土、黏土、滑石、木屑、核桃殼粉、稻殼粉、矽酸酐、石英粉末、鋁粉末、鋅粉末、石棉、玻璃纖維、碳纖維、玻璃珠、氧化鋁、玻璃氣球、白砂氣球、二氧化矽氣球、氧化鈣、氧化鎂、氧化矽等無機填充劑、紙漿、木棉屑等木質填充劑、粉末橡膠、再生橡膠、熱塑性或熱硬化性樹脂的微粉末、聚乙烯等的中空體等有機填充劑。填充劑，可僅添加 1 種，也可組合多種而添加。

【0219】

(稀釋劑)

藉由將稀釋劑添加至本發明的反應性熱熔接著劑，可調整黏度等物性。稀釋劑，因為接著劑的使用溫度(塗布、熔融)為

高溫，所以考慮安全性(火災、健康)之觀點，較佳為使用沸點為 150°C 以上的溶劑(稀釋劑)。稀釋劑的沸點，較佳為 150°C 以上，更佳為 200°C 以上，進一步更佳為 300°C 以上。

【0220】作為稀釋劑，可舉出例如：鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二異癸酯等鄰苯二甲酸酯類；己二酸二甲酯、己二酸二辛酯等脂肪族二元酸酯類；聚丙二醇或其衍生物等聚醚類；將乙烯基系單體以各種的方法進行聚合而得到的乙烯基系聚合物、石蠟系加工油、環烷烴系油等油；費托蠟(Fischer Tropsch Wax)、聚乙烯蠟、聚丙烯蠟、雜排聚丙烯等之合成蠟；石蠟、微晶蠟等石油蠟等。該等之稀釋劑，可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0221】本發明的反應性熱熔接著劑，較佳為避免添加沸點為 120°C 以下、或 150°C 以下、或是 200°C 以下的溶劑。

【0222】

(安定劑)

作為安定劑，可舉出例如，抗氧化劑、光安定劑、紫外線吸收劑等。若使用抗氧化劑，則可提高硬化物之耐候性、耐熱性。作為抗氧化劑，可舉出受阻酚系、單酚系、雙酚系、多酚系的化合物，尤其較佳為受阻酚系的化合物。若使用光安定劑，則可防止硬化物之光氧化降解。作為光安定劑，可舉出苯并三唑系、受阻胺系、苯甲酸酯系化合物等化合物，尤其較佳為受阻胺系的化合物。若使用紫外線吸收劑，則可提高硬化物的表面耐候性。作為紫外線吸收劑，可舉出二苯甲酮系、苯并三唑系、水楊酸酯系、取代甲苯基系及金屬螯合系化合物等，尤其較佳為苯并三唑系化合物。又，較佳為併用酚系、受阻酚

系抗氧化劑與受阻胺系光安定劑及苯并三唑系紫外線吸收劑。

【0223】

(阻燃劑)

作為阻燃劑，可舉出例如，日本特表 2002-519463 號公報記載的直鏈磷腈及環狀磷腈，且較佳為苯氧基磷腈。

【0224】又，作為阻燃劑，可舉出例如：十溴雙苯醚、四溴雙酚等有機鹵化合物；溴化鉍等無機鹵化合物；三芳基磷、三烷基磷、雙(二芳基磷基)苯、參(二芳基磷基)苯等三級磷類；參(二乙基磷酸)鋁等有機磷酸金屬鹽；聚磷酸鉍、聚磷酸三聚氰胺等無機磷-氮化合物；三聚氰胺、三聚氰胺/甲醛樹脂等氮化合物；氫氧化鎂、氫氧化鋁等無機氫氧化物；氧化銻、甲基硼酸鉍、羥配銻酸鹽、氧化鋯、氫氧化鋯、氧化鉬、鉬酸鉍、硼酸鋅、硼酸鉍、甲基硼酸鉍、滑石、矽酸鹽、氧化矽、氧化錫、矽氧烷化合物等無機化合物。

【0225】

<成分(A)的含量>

本發明的反應性熱熔接著劑，較佳為在熱熔接著劑中包含 50 質量%以上之成分(A)，更佳為包含 60 質量%以上，從熱熔接著劑的特性之觀點而言，特佳為包含 70 質量%以上。

【0226】

<濕氣硬化型熱熔接著劑之調製法>

本發明的反應性熱熔接著劑，可調製為將全部的摻合成分(例如，成分(A)、成分(B)、成分(C)、成分(D)、成分(E)、成分(F)、及/或其它的添加物)預先摻合密封保存，且在施工後藉由空氣中之濕氣進行硬化的 1 成分型。又，例如，也可調製為將

成分(A)、成分(C)、成分(D)、成分(F)及/或與其它的添加物之混合物、以及成分(B)及成分(E)的混合物，在使用前進行混合的 2 成分型。

【0227】本發明的反應性熱熔接著劑之調製法，沒有特別限定，可使用例如，將上述的成分以指定的摻合比摻合，使用混合機、輥、捏合機等，在常溫或加熱下進行混練、或使用少量指定的溶劑溶解各成分，並進行混合等通常的方法。

【0228】本發明的反應性熱熔接著劑之 120°C 中的黏度，較佳為 400Pa·s 以下，更佳為 200Pa·s 以下，進一步更佳為 100Pa·s 以下，特佳為 50Pa·s 以下。若 120°C 中的黏度超過 400Pa·s，則塗出性、作業性降低，或是為了確保塗出性、作業性而產生以更高溫度進行塗布的需要。該情況，對耐熱性低的基材等之使用變困難等，使用範圍會被限定。

【0229】

<用途>

本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，因為耐落下衝擊性、防水性、柔軟性、塗布後之保型性等也優異，所以可適當使用於對以金屬、樹脂、紙類、木材、石材、混凝土為首之各種基材的接著。具體而言，可在建築、建材、汽車、電氣·電子構件用途(例如，光學構件之貼合)、纖維·皮革·衣料用途·裝訂等生產線適當使用。又，在建築現場等之現場施工、DIY 等生產線以外之用途中也可適當使用。

【0230】作為在光學構件之貼合使用的態樣，作為一例，可舉出：對於行動電話、智慧型手機等行動資訊終端、個人電腦、平板終端等資訊處理終端、遊戲機、電視、汽車導航、相

機、揚聲器、頭戴式顯示器等之密封劑之應用。再者，本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，也可使用作為密封劑、塗布劑、灌封劑。

【0231】

〈濕氣硬化型熱熔接著劑之施工方法〉

作為本發明的濕氣硬化型矽化聚胺基甲酸酯接著劑之施工方法，可採用與周知的各種之反應性熱熔接著劑同樣的施工方法。例如，施工方法係具備：將本發明的濕氣硬化型矽化聚胺基甲酸酯接著劑加熱至指定之溫度的步驟(加熱步驟)、將經加熱的該接著劑塗布於第 1 被接著體之接著區域的步驟(塗布步驟)、及以包夾該接著劑的方式將第 2 被接著體貼合於第 1 被接著體的步驟(貼合步驟)。再者，在塗布步驟中，不僅在第 1 被接著體，也可在第 2 被接著體的接著區域塗布本發明的接著劑。

【0232】具體而言，在使用本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑將一方的基材與另一方的基材貼合時，例如，是將濕氣硬化型熱熔接著劑於 $50^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 的範圍加熱熔融，且將熔融的接著劑塗布於一方的基材上，接著，在熔融的接著劑上貼合另一方的基材並進行濕氣硬化。藉此，可得到一方的基材與另一方的基材藉由濕氣硬化型熱熔接著劑而接著的積層體。

【0233】再者，作為金屬的基材，可舉出例如：鐵、鎳、鉻、鋁、鎂、銅、鉛等金屬單體類；不鏽鋼、黃銅等由前述金屬單體類得到的合金類；以鋅、鎳、鉻等金屬電鍍的鐵等經實施電鍍處理的金屬類；對於前述金屬單體類、合金類、或經實施電鍍處理的金屬等實施鉻酸鹽處理、磷酸鹽處理等化學處理的金屬類。

【0234】又，作為樹脂的基材，可舉出例如：使用玻璃、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、丙烯酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、矽樹脂、環氧樹脂、氟樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚酯樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚芳酯樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚二氯亞乙烯、降莖烯樹脂、聚烯烴樹脂、脂環式聚醯亞胺樹脂、纖維素樹脂、POM(聚縮醛)、PEEK(聚醚醚酮)、PC(聚碳酸酯)、PBT(聚對苯二甲酸丁二酯)、PPS(聚苯硫)、POB(聚氧苯甲醯)、改質PPE(聚苯醚)、PEN(聚萘二甲酸乙二酯)、PEI(聚醚醯亞胺)、PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、LCP(液晶聚酯)、乳酸聚合物、ABS樹脂、AS樹脂等而構成的基材。又，對於基材，視需要也可實施電暈處理、電漿處理、底漆處理等前處理。

【0235】

(塗布方法)

作為將濕氣硬化型熱熔接著劑塗布於基材的方法，可舉出例如：使用輥塗機、噴塗機、T型模塗機、刀塗機、缺角輪塗機等之方法；藉由分配器、噴墨印刷、網版印刷、平版印刷等方式進行塗布的方法等。

【0236】採用分配器等之後者的塗布方式時，可在基材上的所需塗布處將濕氣硬化型熱熔接著劑精密地少量塗布，因此不會產生沖裁加工等損失，因而較佳。尤其是在處理於室溫之硬化性高的組成物之分配器等之塗布方法中，在密閉加熱槽(液體輸送槽)內之加熱安定性也優異，因此可適當使用。又，根據該塗布方式，可將濕氣硬化型熱熔接著劑，以點狀、線狀、虛線狀、一點鏈線狀、三角狀、四角狀等多角形狀、圓狀、橢圓

狀、曲線等各式各樣的形狀，連續或間續地形成於基材上。

【0237】使用濕氣硬化型熱熔接著劑之接著劑層的厚度，可因應使用的用途適當設定。作為一例，該接著劑層的厚度為 $10\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ 左右之範圍的厚度。

【0238】又，作為貼合後之濕氣硬化的熟成條件，例如為溫度 $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $50\%\sim 90\%$ 、 $0.5\sim 5$ 天左右的範圍。

【0239】藉由以上的方法，得到具有多個基材與接著劑層的積層體，該接著劑層係包含使濕氣硬化型熱熔接著劑濕氣硬化而得到的接著劑。從能夠以手輕易地剝離之觀點而言，作為自該積層體剝離接著劑層而回收基材的方法，較佳為使用將積層體在 $40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的範圍進行加溫的方法。

【0240】

< 實施形態之效果 >

本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，因為包含羥基末端胺基甲酸酯預聚物、及異氰酸酯矽烷之反應物而構成，其中該羥基末端胺基甲酸酯預聚物係使用結晶性脂肪族聚酯多元醇與具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物調製，所以可在所得到的反應性熱熔接著劑中含有結晶性的部分與非晶質的部分，同時含有反應性基。藉此，根據本發明的反應性熱熔接著劑，可兼具良好的豎立強度與長度足夠的可貼合時間。又，本發明的反應性熱熔接著劑，因為具有良好的豎立強度，所以對於具有曲面等之被接著體也可適當地使用。

【0241】又，本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，因為在塗布溫度中顯示適當的黏度，所以塗布作業性也為良好。然後，本發明的濕氣硬化型矽化聚胺基甲酸酯接著劑，因為以實質上

未包含異氰酸酯基的方式而調製，所以在加熱時等不會釋放游離的單體性聚異氰酸酯，且實質上不會藉由與水分之反應形成聚脲，因此也可防止二氧化碳之釋放所致的接著劑表面之膨脹，且可防止接著強度之降低。

【0242】被接著體之一方或雙方為木材、合板、或木質系纖維板等木質系的材料、紙等透濕性材料時，若使用胺基甲酸酯系反應性熱熔接著劑，則接著強度隨時間降低。尤其是在濕度高的環境下，該傾向大。另一方面，本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，對於包含木質系的材料、透濕性材料等之被接著體，即使在濕度高的環境下使用，接著強度也不會隨時間降低。因此，本發明的反應性熱熔接著劑，將木質系的材料、透濕性材料使用於被接著體時，特別有用。

【0243】

<常溫濕氣硬化型熱熔接著劑>

本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑，藉由如以下掌握各成分，也可理解為「常溫濕氣硬化型熱熔接著劑」。

【0244】首先，將成分(a-1)定為高分子的主鏈，將各成分理解為高分子的鏈段。亦即，將成分(i)定為鏈段(i)，將成分(ii)定為鏈段(ii)，將成分(ii-1)定為鏈段(ii-1)。該情況，將包含在主鏈(a-1)的末端連結有通式(II)的烷氧矽基的結構之含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A)之組成物，定為常溫濕氣硬化型熱熔接著劑。主鏈(a-1)為在鏈段(i)之末端將鏈段(ii)以通式(I)的鍵結基連結的嵌段聚合物。在此，鏈段(i)為具有聚醚骨架的鏈段，鏈段(ii)為含有具有結晶性脂肪族聚酯骨架之鏈段(ii-1)的鏈段。

【0245】又，鏈段(ii)，為對應於成分(ii-2)的鏈段，並為對應於在室溫為固體的甲基丙烯酸甲酯系聚合物骨架之鏈段(ii-2)；及/或為對應於成分(ii-3)的鏈段，且也可更含有聚醚骨架的鏈段(ii-3)。

【0246】又，常溫濕氣硬化型熱熔接著劑，也可更含有在鏈段(i)的末端將鏈段(ii-2)以通式(I)的鍵結基連結之含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(F)。在此，鏈段(i)及鏈段(ii-2)與上述為相同。再者，常溫濕氣硬化型熱熔接著劑，也可含有成分(B)、成分(C)、成分(D)、成分(E)、及/或其它的添加劑。再者，包含常溫濕氣硬化型熱熔接著劑的製品也可與本發明的濕氣硬化型熱熔接著劑同樣地製造。

[實施例]

【0247】以下舉出實施例更具體地進行說明。再者，該等之實施例為例示，不應被限定性地解釋。

【0248】

(合成例 1：具有羥基之含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物(ii-2)之合成)

將甲基丙烯酸甲酯 70g、甲基丙烯酸 2-乙基己酯 30g、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷 8g、作為金屬觸媒之二氯二茂鈦 0.1g、及作為有機溶劑之乙酸乙酯 40g 加入至反應容器，在氮氣環境下，一邊攪拌，一邊加熱至 80°C。接著，添加巯乙醇 0.85g，藉由加熱及/或冷卻進行溫度調整，使反應容器內的溫度可維持為 80°C，同時反應 16 小時。反應 16 小時後，將反應物的溫度恢復為室溫，結束聚合，得到具有羥基之含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物(ii-2)。關於成分(ii-2)，藉由凝膠

滲透層析法測定而得的數量平均分子量為 4,755，非揮發分為 66%。

【0249】

(數量平均分子量之測定)

數量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)以下述條件進行測定。具體而言，將測定對象物以下述測定條件藉由 GPC 進行測定，且將以標準聚乙二醇換算的最大頻度的分子量作為數量平均分子量。

【0250】數量平均分子量，例如，可使用 HLC-8220(Tosoh(股)製)，將聚苯乙烯作為標準物質，以下述的條件進行測定。再者，後述之合成例中的數量平均分子量之測定也為相同。

【0251】使用管柱：G7000HXL×1 支、GMHXL×2 支、G2000HXL×1 支

溶媒：THF

流速：1.0ml/min

測定溫度：40°C

【0252】

(合成例 2：含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A-1：SBPE-cPEs)之合成)

將數量平均分子量 3,000 的聚丙二醇(商品名：ACTCALL D3,000、三井化學公司製)100g、二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)(商品名：Millionate MT、Tosoh 公司製)17.1g、及辛酸錫(商品名：Neostann U-28，日東化成公司製)0.05g 加入至反應容器，在氮氣環境下，一邊攪拌，一邊於 85°C 進行反應 3

小時，得到胺基甲酸酯預聚物(i-1)。之後，加入數量平均分子量 5,000 的結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)(商品名：HS2H-500S：包含癸二酸、1,6-己二醇的結晶性脂肪族聚酯多元醇(數量平均分子量 5,000、熔點(Tg)70°C)、豐國製油公司製)369.3g，進一步於 85°C 攪拌 3 小時。接著，加入 3-異氰酸酯丙基三乙氧矽烷(商品名：KBE9007、信越化學工業公司製)6.7g，攪拌 1 小時，得到成分(A-1)(也稱為「SBPE-cPEs」)。成分(A-1)之 IR 光譜測定的結果，確認源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失。再者，「SBPE」表示矽化嵌段聚醚，「cPEs」表示結晶性聚酯。

【0253】

(IR 光譜之測定)

IR 光譜之測定係使用下述測定裝置。

FT-IR 測定裝置：日本分光(股)製 FT-IR460Plus

再者，後述之合成例中的 IR 光譜測定之條件也為相同。

【0254】

(合成例 3：含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A-2：SBPE-cPEs、PAc)之合成)

將數量平均分子量 3,000 的聚丙二醇(商品名：ACTCALL D-3,000、三井化學公司製)20g、數量平均分子量 10,000 的聚丙二醇(商品名：DL-10,000、三井化學公司製)30g、二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)(商品名：Millionate MT、Tosoh 公司製)5.1g、及辛酸錫(商品名：Neostann U-28，日東化成公司製)0.15g 加入至反應容器，在氮氣環境下，一邊攪拌，一邊於 85°C 進行反應 3 小時，得到異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物

(i)。之後，在所得到的成分(i)加入數量平均分子量 5,000 的結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)(商品名：HS2H-500S：包含癸二酸、1,6-己二醇的結晶性脂肪族聚酯多元醇(數量平均分子量 5,000、熔點(T_g)70°C)、豐國製油公司製)51.8g 與合成例 1 所得到的具有羥基之含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物(ii-2)71.7g，並於 85°C 攪拌 3 小時。反應物之 IR 光譜測定的結果，確認源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失。再者，在所得到的反應物加入 3-異氰酸酯丙基三乙氧矽烷(商品名：KBE9007、信越化學工業公司製)1.9g，並於 95°C 攪拌 2 小時。反應係藉由 IR 光譜測定，在源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失的時間點作為反應結束。反應結束後，餾去溶劑，得到成分(A-2)(也稱為「SBPE-cPEs、PAc」)。再者，「PAc」表示聚丙烯酸酯。

【0255】

(合成例 4：含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A-3：SBPE-cPEs、PAc、PTMG)之合成)

將數量平均分子量 3,000 的聚丙二醇(商品名：ACTCALL D-3,000、三井化學公司製)20g、數量平均分子量 10,000 的聚丙二醇(商品名：DL-10,000、三井化學公司製)30g、二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)(商品名：Millionate MT、Tosoh 公司製)5.1g、及辛酸錫(Neostann U-28，日東化成公司製)0.15g 加入至反應容器，在氮氣環境下，一邊攪拌，一邊於 85°C 進行反應 3 小時，得到異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物(i-1)。

【0256】之後，在所得到的成分(i-1)加入數量平均分子量 5,000 的結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)(商品名：HS2H-

500S：包含癸二酸、1,6-己二醇的結晶性脂肪族聚酯多元醇(數量平均分子量 5,000、熔點(T_g)70°C)、豐國製油公司製)44.6g、合成例 1 所得到的具有羥基之含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物(ii-2)97.9g、及聚四亞甲基二醇(ii-3)(商品名：PTMG-1000、三菱化學公司製)2.0g，並於 85°C 攪拌 3 小時。反應物之 IR 光譜測定的結果，確認源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失。再者，在所得到的反應物加入 3-異氰酸酯丙基三乙氧矽烷(商品名：KBE9007、信越化學工業公司製)1.9g，並於 95°C 攪拌 2 小時。反應係藉由 IR 光譜測定，在源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失的時間點作為結束。反應結束後，餾去溶劑，得到成分(A-3)(也稱為「SBPE-cPEs、PAc、PTMG」)。再者，「PTMG」表示聚四亞甲基二醇。

【0257】

(合成例 5：含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A-4：SBPE-cPEs、ASi)之合成)

將數量平均分子量 3,000 的聚丙二醇(商品名：ACTCALL D-3,000、三井化學公司製)20g、數量平均分子量 10,000 的聚丙二醇(商品名：DL-10,000、三井化學公司製)30g、二苯甲烷二異氰酸酯(商品名：Millionate MT、Tosoh 公司製)5.1g、及辛酸錫(商品名：Neostann U-28，日東化成公司製)0.15g 加入至反應容器，在氮氣環境下，一邊攪拌，一邊於 85°C 進行反應 3 小時，得到異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物(i)。之後，加入數量平均分子量 5,000 的結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)(商品名：HS2H-500S：包含癸二酸、1,6-己二醇的結晶性脂肪族聚酯多元醇(數量平均分子量 5,000、熔點(T_g)70°C)、

豐國製油公司製)79.0g 與 N-苯基-3-胺丙基三甲氧矽烷(iii-1)1.0g，並於 85°C 攪拌 3 小時。反應物之 IR 光譜測定的結果，確認源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失。再者，在所得到的反應物加入 3-異氰酸酯丙基三乙氧矽烷(商品名：KBE9007、信越化學工業公司製)2.9g，並於 95°C 攪拌 2 小時。反應係藉由 IR 光譜測定，在源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失的時間點作為結束。反應結束後，餾去溶劑，得到成分(A-4)(也稱為「SBPE-cPEs、ASi」)。再者，「ASi」表示胺基矽烷。

【0258】

(合成例 6：含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A'-1：SPU-PE、cPEs)之合成)

將數量平均分子量 3,000 的聚丙二醇(商品名：ACTCALL D3,000、三井化學公司製)100g、數量平均分子量 5,000 的結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)(商品名：HS2H-500S：包含癸二酸、1,6-己二醇的結晶性脂肪族聚酯多元醇(數量平均分子量 5,000、熔點(Tg)70°C)、豐國製油公司製)369.3g、3-異氰酸酯丙基三乙氧矽烷(商品名：KBE9007、信越化學工業公司製)6.7g、及辛酸錫(商品名：Neostann U-28，日東化成公司製)0.05g 加入至反應容器，在氮氣環境下，一邊攪拌，一邊於 85°C 進行反應 3 小時，得到含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A'-1)(也稱為「SPU-PE、cPEs」)。成分(A'-1)的 IR 光譜測定之結果，確認源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失。再者，成分(A'-1)之合成係除了與合成例 2 不同，未事先調製胺基甲酸酯預聚物，且未使用二苯甲烷二異氰酸酯(商品名：Millionate MT、Tosoh 公司製)的點以外，為使用與合成例 2 同樣的成分

進行調製的合成例。再者，「SPU」表示矽化聚胺基甲酸酯，「PE」表示聚醚。

【0259】

(合成例 7：含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A'-2：SBPE-aPEs)之合成)

使用芳香族聚酯代替合成例 4 的結晶性脂肪族聚酯多元醇，合成含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物。具體而言，將數量平均分子量 3,000 的聚丙二醇(商品名：ACTCALL D3,000、三井化學公司製)100g、二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)(商品名：Millionate MT、Tosoh 公司製)17.1g、及辛酸錫(商品名：Neostann U-28，日東化成公司製)0.05g 加入至反應容器，在氮氣環境下，一邊攪拌，一邊於 85℃進行反應 3 小時，得到胺基甲酸酯預聚物(i-1)。在所得到的成分(i-1)加入數量平均分子量 3,000 的芳香族聚酯(商品名：DYNACOLL(註冊商標)7130、Evonik Industries AG 公司製)201g，進一步於 85℃攪拌 3 小時。反應物之 IR 光譜測定的結果，確認源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失。再者，在所得到的反應物加入 3-異氰酸酯丙基三乙氧矽烷(商品名：KBE9007、信越化學工業公司製)12.4g，並於 95℃攪拌 2 小時，得到成分(A'-2)(也稱為「SBPE-aPEs」)。成分(A'-2)的 IR 光譜測定之結果，確認源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失。再者，「aPEs」表示非晶性聚酯。

【0260】

(合成例 8：含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A'-3：SPU-PE、cPEs、PAc、PTMG)之合成)

加入數量平均分子量 5,000 的結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)(商品名：HS2H-500S：包含癸二酸、1,6-己二醇的結晶性脂肪族聚酯多元醇(數量平均分子量 5,000、熔點(Tg)70°C)、豐國製油公司製)44.6g、合成例 1 所得到的具有羥基之含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物(ii-2)97.9g、數量平均分子量 3,000 的聚丙二醇(商品名：ACTCALL D-3,000、三井化學公司製)20g、數量平均分子量 10,000 的聚丙二醇(商品名：DL-10,000、三井化學公司製)30g、聚四亞甲基二醇(ii-3)(商品名：PTMG-1000、三菱化學公司製)2.0g、3-異氰酸酯丙基三乙氧矽烷(商品名：KBE9007、信越化學工業公司製)3.3g、及辛酸錫(商品名：Neostann U-28，日東化成公司製)0.05g，並於 95°C 攪拌 2 小時。反應係藉由 IR 光譜測定，在源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失的時間點作為結束。反應結束後，餾去溶劑，得到成分(A'-3)(也稱為「SPU-PE、cPEs、PAc、PTMG」)。再者，成分(A'-3)之合成係除了與合成例 4 不同，未事先調製胺基甲酸酯預聚物，且未使用二苯甲烷二異氰酸酯(商品名：Millionate MT、Tosoh 公司製)的點以外，為混合與合成例 4 同樣的成分進行調製的合成例。

【0261】

(合成例 9：結晶性聚酯之矽化(A'-4：SPU-cPEs))

加入數量平均分子量 5,000 的結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)(商品名：HS2H-500S：包含癸二酸、1,6-己二醇的結晶性脂肪族聚酯多元醇(數量平均分子量 5,000、熔點(Tg)70°C)、豐國製油公司製)100g、3-異氰酸酯丙基三乙氧矽烷(商品名：KBE9007、信越化學工業公司製)7.4g、及辛酸錫(商品名：

Neostann U-28，日東化成公司製)0.05g，並於 95°C 攪拌 2 小時，得到成分(A'-4)(也稱為「SPU-cPEs」)。成分(A'-4)的 IR 光譜測定之結果，確認源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失。

【0262】

(合成例 10：矽烷化合物 1)

藉由使 2 種矽烷化合物相互進行反應，而合成矽烷化合物 1 作為矽烷系接著賦予劑。具體而言，秤量 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷(KBM503、信越化學工業(股)製)1 莫耳、及 N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷(KBM603、信越化學工業(股)製)1 莫耳。然後，混合 1 莫耳的 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷、及 1 莫耳的 N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷，在 80°C 加熱 3 天，藉以進行麥可加成反應。藉此，得到作為矽烷系接著賦予劑的矽烷化合物 1。矽烷化合物 1 的分子量為 470.7g/mol。

【0263】

(合成例 11：矽烷化合物 2)

首先，藉由使 2 種矽烷化合物相互進行反應，合成矽烷化合物 2 作為矽烷系接著賦予劑。具體而言，秤量 3-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷(KBM403、信越化學工業(股)製)1 莫耳、及 N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷(KBM603、信越化學工業(股)製)1 莫耳。然後，混合 1 莫耳的 3-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、及 1 莫耳的 N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷，在 80°C 加熱 3 天，藉以進行反應。藉此，得到作為矽烷系接著賦予劑的矽烷化合物 2。矽烷化合物 2 的分子量為 458.7g/mol。

【0264】

(合成例 12：含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物(D-1：SPAc)之合成)

在具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器、氮氣導入管、及滴加漏斗的反應容器加入作為溶媒之乙酸丁酯，導入氮氣，同時升溫至 110°C。之後，加入 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷 3.7g、甲基丙烯酸甲酯 50.0g、丙烯酸正丁酯 35.0g、及甲基丙烯酸硬脂酯 13.0g。接著，滴加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)的乙酸丁酯溶液進行聚合反應。滴加結束後，在 110°C 熟成 2 小時後進行冷卻，得到反應物。反應結束後，餾去溶劑，得到成分(D-1)(也稱為「SPAc」)。成分(D-1)之藉由凝膠滲透層析法測定的數量平均分子量為 10,000，聚合物每一分子之交聯性矽基係平均為 1.5 個，玻璃轉移溫度(以 DSC 法測定的玻璃轉移溫度)為 5°C。再者，「SPAc」表示矽化聚丙烯酸酯。

【0265】

(合成例 13：成分(i)與成分(ii-2)之反應物(F-1：SBPE-PAc)之合成)

將數量平均分子量 10,000 的聚丙二醇(商品名：DL-10,000、三井化學公司製)100g、二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)(商品名：Millionate MT、Tosoh 公司製)5.1g、及辛酸錫(商品名：Neostann U-28，日東化成公司製)0.05g 加入至反應容器，在氮氣環境下，一邊攪拌，一邊於 85°C 進行反應 3 小時，得到胺基甲酸酯預聚物(i-2)。之後，在成分(i-2)加入合成例 1 所得到的具有羥基之含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯共聚物(ii-2)373.2g，進一步於 85°C 攪拌 3 小時。反應係藉由 IR 光譜

測定，在源自異氰酸酯基的-NCO 之吸收消失的時間點作為結束。反應結束後，餾去溶劑，得到成分(F-1)(也稱為「SBPE-PAc」)。

【0266】

(合成例 14：氟化聚合物之合成)

將分子量約 2,000 的聚丙二醇作為起始劑，在六氰鈷酸鋅-乙二醇二甲醚錯合物觸媒之存在下，使環氧丙烷進行反應，得到聚丙二醇。依據 WO2015-088021 之合成例 2 的方法，得到在所得之聚丙二醇的末端具有烯丙基的聚氧化烯系聚合物。對於該聚合物，添加為氫化矽化合物之甲基二甲氧矽烷與鉑乙炔基矽氧烷錯合物異丙醇溶液，並進行反應，得到在末端具有甲基二甲氧矽基的聚氧化烯系聚合物(J)。將所得之在末端具有甲基二甲氧矽基的聚氧化烯系聚合物的分子量藉由 GPC 測定的結果，峰頂分子量為 15,000，分子量分布為 1.3。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定(使用島津製作所公司製的 NMR400，在 CDCl_3 溶媒中測定)，末端的甲基二甲氧矽基，每 1 分子為 1.7 個。接著，使用 BF_3 二乙醚錯合物 2.4g、脫水甲醇 1.6g、聚合物(J)100g、甲苯 5g，依據 WO2015-088021 之合成例 4 的方法，得到在末端具有氟矽基的聚氧化烯系聚合物(以下稱為「氟化聚合物」)。測定所得到的氟化聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜後，確認對應於為原料之聚合物的矽基亞甲基($-\text{CH}_2-\text{Si}$)之峰值(m, 0.63ppm)消失，且在低磁場側(0.7ppm~)出現寬峰值。

【0267】針對合成例 2~9、及合成例 13 中之主要的摻合物質係示於表 1。

【0268】[表 1]

構成成分				(A)含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物				(A')				(F)
				SBPE-cPEs	SBPE-cPEs、PAc	SBPE-cPEs、PAc、PTMG	SBPE-cPEs、ASi	SPU-PE、cPEs	SBPE-aPEs	SPU-PE、cPEs、PAc、PTMG	SPU-cPEs	SBPE-PAc
				合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9	合成例 13
(a-1)經基末端胺基甲酸酯預聚物	(i)具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物	聚醚多元醇	D-3,000	100	20	20	20	100	100	20	-	-
			DL-10,000	-	30	30	30	-	-	30	-	100
		二異氰酸酯	MDI	17.1	5.1	5.1	5.1	-	17.1	-	-	5.1
	(ii)多元醇成分	(ii-1)結晶性脂肪族聚醚多元醇	HS2H-500S	369.3	51.8	44.6	79.0	369.3	-	44.6	100.0	-
		芳香族聚醚多元醇	DYNACOLL 7130	-	-	-	-	-	201	-	-	-
		(ii-2)具有經基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物	合成例 1	-	71.7	97.9	-	-	-	97.9	-	373.2
		(ii-3)聚醚多元醇	PTMG-1000	-	-	2.0	-	-	-	2.0	-	-
	(iii)具有烷氧矽基與胺基或巰基的化合物	苯胺基矽烷	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	
(a-2)異氰酸酯矽烷		KBE9007	6.7	1.9	1.9	2.9	6.7	12.4	3.3	7.4	-	

【0269】

(實施例、比較例)

分別針對實施例 1~14、及比較例 1~4，以表 2 及表 3 所示之摻合比例混合成分(A)或成分(A')、成分(C)、成分(D)、及/或成分(F)，並於 120°C 環境下攪拌混合。之後，以表 2 及表 3 所示之摻合比例進一步添加成分(B)及/或成分(E)，並進行攪拌。最後進行減壓除氣，分別針對實施例 1~14、及比較例 1~4 的接著劑，將一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑填充至金屬容器。分別針對所得到的實施例 1~14、及比較例 1~4 的接著劑，實施下述之各評價。將結果示於表 2 及表 3。再者，在表 2 及表 3 中，各摻合物質之摻合量的單位為「g」。

【0270】[表 2]

		實施例										比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
(A)成分	SBPE-cPEs(合成例 2)	100	100	50	50	50	50	50	-	-	-	-	-	-	-
	SBPE-cPEs、PAc(合成例 3)	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	SBPE-cPEs、PAc、PTMG(合成例 4)	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-
	SBPE-cPEs、ASi(合成例 5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
(A')成分	SPU-PE、cPEs(合成例 6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	SBPE-aPEs(合成例 7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-
	SPU-PE、cPEs、PAc、PTMG(合成例 8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-
	SPU-cPEs(合成例 9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
(B)成分	矽烷化合物 1(合成例 10)	-	3	3	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	矽烷化合物 2(合成例 11)	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)成分	FTR6100	-	-	25	25	-	50	50	-	30	50	-	30	30	-
(D)成分	SPAc(合成例 12)	-	-	25	25	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
(F)成分	SBPE-PAc(合成例 13)	-	-	-	-	50	50	-	-	-	50	-	-	-	-
黏度	Pa·s/120°C	29	29	17	17	64	27	19	84	31	26	2	45	2	2
可貼合時間(秒鐘)	23°C50%RH	9	9	30	30	9	60	15	30	180	60	<3	<3	黏著※	<3
設置時間(秒鐘)	23°C50%RH	3	3	3	3	3	9	6	9	21	9	*	*	45	*
180 度剝離接著強度	剛貼合後(N/25mm)	0.5	0.5	15.2	15.2	20.0	40.0	20.0	2.0	30.1	40.0	*	*	17.3	*
	養護 1 週後(N/25mm)	0.5	0.5	16.0	16.5	25.0	40.2	21.0	1.5	33.9	39.8			20.3	
剪切接著強度	剛貼合後(N/mm ²)	5.1	5.1	3.2	3.2	5.0	4.5	3.0	3.5	4.2	4.3	0.4	0.7	1.1	2.0
	養護 1 週後(N/mm ²)	5.1	6.2	5.1	5.3	3.5	4.9	4.0	4.3	4.7	4.5	1.0	1.4	1.4	3.2
耐濕熱剪切接著強度	85°C85%300 小時(N/mm ²)	5.4	6.5	7.3	7.5	7.5	5.4	6.6	6.6	6.2	5.2	6.6	1.0	7.9	6.7

【0271】[表 3]

		實施例			
		11	12	13	14
(A)成分	SBPE-cPEs(合成例 2)	50	50	50	50
	SBPE-cPEs、PAc(合成例 3)	-	-	-	-
	SBPE-cPEs、PAc、PTMG(合成例 4)	-	-	-	-
	SBPE-cPEs、ASi(合成例 5)	-	-	-	-
(B)成分	矽烷化合物 1(合成例 10)	3	3	3	3
	矽烷化合物 2(合成例 11)	-	-	-	-
(C)成分	FTR6100	25	25	25	25
(D)成分	SPAc(合成例 12)	25	25	25	25
(E)成分	Kaolizer No.1	3	-	-	-
	Neostann U-28	-	0.5	-	-
	氟化聚合物(合成例 14)	-	-	0.5	-
	Neostann U-830	-	-	-	0.1
黏度	Pa·s/120°C	17	17	17	17
可貼合時間(秒鐘)	23°C50%RH	30	30	30	30
設置時間(秒鐘)	23°C50%RH	3	3	3	3
180 度剝離接著強度	剛貼合後(N/25mm)				
	養護 1 週後(N/25mm)				
剪切接著強度	剛貼合後(N/mm ²)	3.2	3.2	3.2	3.2
	養護 1 週後(N/mm ²)	6.0	8.0	6.6	7.0
耐濕熱剪切接著強度(N/mm ²)	85°C85%300 小時	4.9	6.4	7.0	3.2

【0272】表 2 及表 3 所示的「SBPE」等簡稱表示上述所說

明之合成例中的簡稱。又，表 2 中，「設置時間」的行中之「*」標記係表示無材料破壞(無破材)。然後，「180 度剝離接著強度」的行之「*」標記係表示可貼合時間極端短，而無法測定。又，表 2 中，「可貼合時間」的行中之「黏著※」係表示在牛皮裱面紙板(kraft liner board)塗布一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑後，經過 10 分鐘後也具有黏著性。再者，表 2 及表 3 所示的材料之中，未於合成例表示的材料之詳細係如以下所述。

- 商品名：FTR6100(苯乙烯系單體/脂肪族系單體共聚合系統：三井化學股份有限公司製)

- 商品名：Kaolizer No.1(N,N,N',N'-四甲基己二胺：花王股份有限公司製)

- 商品名：Neostann U-28(辛酸錫：日東化成股份有限公司製)

- 商品名：Neostann U-830(二辛基錫二柯赫酸酯(dioctyltin diversatate)：日東化成股份有限公司製)

【0273】

(評價方法：黏度)

在 120°C 之一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑的熔融狀態之黏度係使用錐板黏度計 CV-1(東亞工業股份有限公司製、錐直徑：14.5mm、錐角度：2.0°轉速：20rpm)進行測定(Pa·s)。

【0274】

(評價方法：180 度剝離接著強度)

將實施例 1 的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑於 120°C

加熱熔融，塗布於 EB 烯烴薄片（大日本印刷（股）製）（ $25\text{ mm}\times 150\text{ mm}\times 0.1\text{ mm}$ ），使厚度成為 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 。剛塗布後，將鋁板（ $75\text{ mm}\times 150\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ ，將接著面以丙酮脫脂），貼合於 EB 烯烴薄片而包夾接著劑。藉此，製作實施例 1 的試驗體。然後，將試驗體，於 $23\text{ }^{\circ}\text{ C}50\% \text{ RH}$ 環境下，養護指定的時間後（養護時間：貼合起 10 分鐘後、及貼合起 1 週後），依據 JIS K6854，以拉伸速度 200 mm/分鐘 測定 180 度剝離接著強度（ $\text{N}/25\text{ mm}$ ）。在此，將養護期間為貼合起 10 分鐘後之 180 度剝離接著強度定為「豎立強度（表 2 中，剛貼合後）」，將 1 週後之 180 度剝離接著強度定為「最終強度（表 2 中，養護 1 週後）」。又，針對其它的實施例、及比較例的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑，也同樣地進行評價。

【0275】

（評價方法：剪切接著強度）

將實施例 1 的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑於 $120\text{ }^{\circ}\text{ C}$ 加熱熔融，在第 1 鋁板（ $25\text{ mm}\times 75\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ ，將接著面以丙酮脫脂）進行塗布，使厚度成為 $100\text{ }\mu\text{ m}$ 。剛塗布後，以包夾接著劑的方式在第 1 鋁板上貼合第 2 鋁板（ $25\text{ mm}\times 75\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ ，將接著面以丙酮脫脂），使重疊區域的面積從一端起成為 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ ，而製作試驗體。將試驗體於 $23\text{ }^{\circ}\text{ C}50\% \text{ RH}$ 環境下，養護指定的時間後（養護時間：貼合起 10 分鐘後、及貼合起 1 週後），依據 JIS K6850，以拉伸速度 50 mm/分鐘 測定剪切接著強度（ N/mm^2 ）。在此，將養護期間貼合後 10 分鐘後之剪切接著強度定為「初期強度（表 2 中，剛貼合後）」，將 1 週後之剪切接著強度定為「最終強度（表 2 中，養護 1 週後）」。又，針對其

它的實施例、及比較例的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑，也同樣地進行評價。

【0276】

(評價方法：耐濕熱剪切接著強度)

將實施例 1 的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑於 120°C 加熱熔融，在第 1 鋁板(25mm×75mm×2mm，將接著面以丙酮脫脂)進行塗布，使厚度成為 100μm。剛塗布後，以包夾接著劑的方式在第 1 鋁板上貼合第 2 鋁板(25mm×75mm×2mm，將接著面以丙酮脫脂)，使重疊區域的面積從一端起成為 25mm×25mm，而製作試驗體。將試驗體於 85°C85%RH 環境下養護 500 小時後，依據 JIS K6850，以拉伸速度 50mm/分鐘測定耐濕熱剪切接著強度(N/mm²)。又，針對其它的實施例、及比較例的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑，也同樣地進行評價。

【0277】

(評價方法：可貼合時間)

將實施例 1 的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑於 120°C 加熱熔融，在牛皮裱面紙板(250mm×250mm×7mm)塗布為 50μm 的厚度，每指定的時間(至 1 分鐘為止為每 3 秒鐘，超過 1 分鐘之後為每 15 秒鐘)，將試驗片(牛皮裱面紙板(25mm×50mm×7mm))實質上沒有間隙地予以貼合。之後，在 23°C50%RH 環境下貼合各試驗片起靜置 10 分鐘後，以手剝離試驗片，將在接著部不會產生缺損為止的時間定為可貼合時間(秒鐘)。又，針對其它的實施例、及比較例的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑，也同樣地進行評價。

【0278】

(評價方法：設置時間)

將實施例 1 的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑於 120°C 加熱熔融，在牛皮裱面紙板(25mm×100mm×7mm)塗布為 50 μ m 的厚度，在 5 秒鐘後貼合牛皮裱面紙板(25mm×100mm×7mm)，使重疊部的面積從一端起成為 25mm×25mm，而得到試驗體。針對得到的試驗體，在 23°C 50%RH 環境下經過 5 秒鐘後，以手剝離試驗體。再者，針對同樣地製作的試驗體，在經過指定的時間後(至 1 分鐘為止為每 3 秒鐘，超過 1 分鐘後為每 15 秒鐘)，以手剝離試驗體，將在接著部產生缺損為止的時間定為設置時間(秒鐘)。又，針對其它的實施例、及比較例的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑，也同樣地進行評價。

【0279】

(評價方法：熱剪切蠕變試驗)

將實施例 1 的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑於 120°C 加熱熔融，在第 1 鋁板(25mm×75mm×2mm，將接著面以丙酮脫脂)進行塗布，使厚度成為 100 μ m。剛塗布後，以包夾接著劑的方式在第 1 鋁板上貼合第 2 鋁板(25mm×75mm×2mm，將接著面以丙酮脫脂)，使重疊區域的面積從一端起成為 25mm×25mm，而製作試驗體。之後，在 23°C 50%RH 環境下養護 1 週，得到熱剪切蠕變試驗片。接著，在設定為 80°C 的恆溫器中，對試驗片的單側施加 500g 的荷重，確認 24 小時後的剪切方向之偏移。將偏移為 0mm 的情況評價為「◎」，將小於 1mm 的情況評價為「○」，將 1mm 以上的情況評價為「×」。

又，針對其它的實施例、及比較例的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑，也同樣地進行評價。

【0280】

(評價方法：滾球黏性)

將實施例 1 的一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑於 120°C 加熱熔融，在 PET 薄片以厚度 100 μ m 塗布，並於 23°C 50%RH 環境下養護 24 小時後，依據 JIS Z0237，使用 J.DOW 法滾球黏性試驗器，在溫度 23°C、50%RH 環境下，將傾斜板的角度設定為 30 度，以助走距離 10cm 的條件，朝向黏著面滾動指定的鋼球，評價在黏著劑端至距離 10cm 之間停止的滾球 No.。結果，滾球黏性為 5 以下。又，針對其它的實施例之一液型濕氣硬化型反應性熱熔接著劑也同樣地進行評價，且確認滾球黏性為 5 以下。

【0281】若參照表 2 可知：在實施例的接著劑中，均顯示可貼合時間為 10 秒以上之良好的可貼合時間，同時顯示設置時間也為適當的長度。又，確認在實施例的接著劑中，均顯示良好的豎立強度。再者，若參照表 3 可知：藉由進一步添加(E)成分，顯示耐濕熱剪切接著強度也可提升。尤其是在實施例 11 中，顯示耐濕熱剪切接著強度提升，在實施例 12~13 中，顯示耐濕熱剪切接著強度進一步提升。

【0282】另一方面，若參照表 2 可知：在比較例的接著劑中，可貼合時間均為極端短，而無法接著其它的被接著體，因此無法測定豎立強度等。又，在比較例 3 中顯示下述結果：塗布後起黏著性維持 10 分鐘以上之不佳的狀態係持續著，同時設置時間長達 45 秒鐘，且剛貼合後之剪切接著強度也弱。

【0283】以上說明本發明的實施形態及實施例，但上述所記載的實施形態及實施例並非為限定專利請求範圍的發明者。又，應當留意實施形態及實施例之中所說明之特徵的組合未必全部為用以解決發明之課題的必要手段、及只要不偏離本發明的技術思想則可有各種的變更。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種濕氣硬化型熱熔接著劑，其係包含為下述成分(a-1)與下述成分(a-2)之反應物的含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A)；

成分(a-1)：為下述成分(i)與成分(ii)之反應物的羥基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(i)：具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(ii)：含有結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)的多元醇，

成分(a-2)：異氰酸酯矽烷。

【請求項 2】如請求項 1 之濕氣硬化型熱熔接著劑，其中該成分(ii)，更含有在室溫為固體，且具有羥基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物(ii-2)。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之濕氣硬化型熱熔接著劑，其中該成分(ii)更含有聚醚多元醇(ii-3)。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之濕氣硬化型熱熔接著劑，其係更含有(B)矽烷系接著賦予劑。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之濕氣硬化型熱熔接著劑，其係更含有(C)改質樹脂。

【請求項 6】如請求項 1 至 5 中任一項之濕氣硬化型熱熔接著劑，其係更含有(D)含烷氧矽基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物。

【請求項 7】如請求項 1 至 6 中任一項之濕氣硬化型熱熔接著劑，其係更含有(E)選自包含胺系化合物、2 價的錫化合物、氟化聚合物的群組之至少 1 種的觸媒。

【請求項 8】如請求項 1 至 7 中任一項之濕氣硬化型熱熔接著

劑，其係更含有為下述成分(i)與成分(ii-2)之反應物的含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(F)；

成分(i)：聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(ii-2)：具有羥基的甲基丙烯酸甲酯系聚合物。

【請求項 9】一種製品，其係包含如請求項 1 至 8 中任一項之濕氣硬化型熱熔接著劑。

【請求項 10】一種濕氣硬化型熱熔接著劑之製造方法，其係包含：使下述成分(a-1)與下述成分(a-2)進行反應，調製含烷氧矽基的胺基甲酸酯預聚物(A)，製造包含該成分(A)的濕氣硬化型熱熔接著劑之步驟；

成分(a-1)：為下述成分(i)與成分(ii)之反應物的羥基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(i)：具有聚醚骨架的異氰酸酯基末端胺基甲酸酯預聚物，

成分(ii)：含有結晶性脂肪族聚酯多元醇(ii-1)的多元醇，

成分(a-2)：異氰酸酯矽烷。

【請求項 11】如請求項 10 之濕氣硬化型熱熔接著劑之製造方法，其係更包含在該成分(A)添加(B)矽烷系接著賦予劑的步驟。