



(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 I856033 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21) 申請案號：108138022

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 22 日

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

(30) 優先權：2018/10/23 日本 2018-199572

(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)；大村健人 OOMURA, KENTO (JP)；一色繪
利香 ISSHIKI, ERIKA (JP)；堀江洋慈 HORIE, YOJI (JP)

(74) 代理人：李世章；彭國洋

(56) 參考文獻：

CN 101096580A

JP 2018-525485A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 44 頁

(54) 名稱

光硬化性黏著劑組成物

(57) 摘要

本發明的光硬化性黏著劑組成物，含有：第 8 族過渡金屬二茂金屬化合物、及 2-氰基丙烯酸酯化合物；並且，不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量為超過 0 ppm 且未達 4 ppm。

A photocurable adhesive composition comprising a group 8 transition metal metallocene compound and a 2-cyanoacrylate compound, and do not comprising a compound having a benzoquinone structure or comprising a compound having a benzoquinone structure and wherein the content of a compound having a benzoquinone structure is more than 0 ppm and less than 4 ppm.



I856033

【發明摘要】

【中文發明名稱】光硬化性黏著劑組成物

【英文發明名稱】PHOTOCURABLE ADHESIVE COMPOSITION

【中文】

本發明的光硬化性黏著劑組成物，含有：第8族過渡金屬二茂金屬化合物、及2-氰基丙烯酸酯化合物；並且，不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量為超過0 ppm且未達4 ppm。

【英文】

A photocurable adhesive composition comprising a group 8 transition metal metallocene compound and a 2-cyanoacrylate compound, and do not comprising a compound having a benzoquinone structure or comprising a compound having a benzoquinone structure and wherein the content of a compound having a benzoquinone structure is more than 0 ppm and less than 4 ppm.

【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】光硬化性黏著劑組成物

【英文發明名稱】PHOTOCURABLE ADHESIVE COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種光硬化性黏著劑組成物。

【先前技術】

【0002】 包含 2- 氰基丙烯酸酯化合物之黏著劑組成物，能夠藉由存在於待黏著材料表面附近的微量水分而迅速地開始聚合，並在數秒至數分鐘左右的極短時間內，將由各種材質所構成之待黏著材料幾乎全部黏著，且其黏著力亦強力，因此在電氣、電子、機械零件、精密機械、家庭用品及醫療等的廣範圍的領域中，作為瞬間黏著劑的主成分來使用。

【0003】 此外，已知一種光硬化性黏著劑組成物，其能夠在不損害常溫一液型這樣的瞬間黏著劑的優異特徵的情形下，藉由光來簡單地使其硬化。

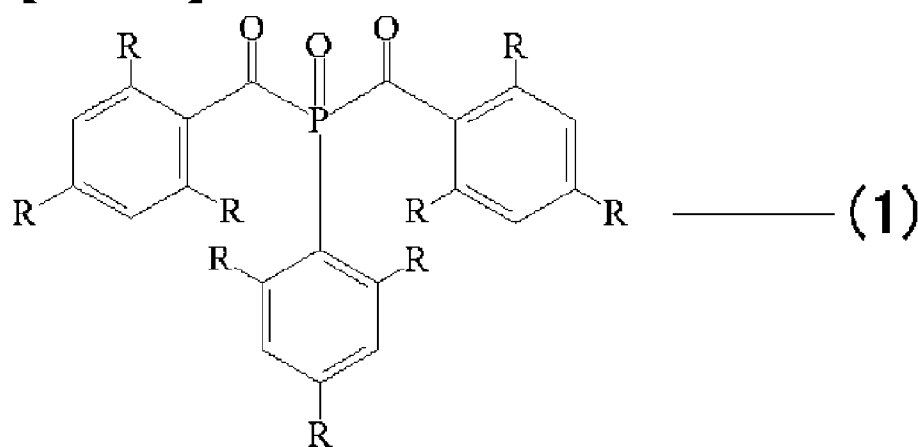
習知的光硬化性黏著劑組成物，已知有例如專利文獻 1 ~ 4 中所記載的組成物。

專利文獻 1 中記載有一種光硬化性組成物，其特徵在於：作為必要成分，是由 (A) α - 氰基丙烯酸酯、(B) 含有芳香族電子系配位基之週期表第 VIII 族 (第 8 族) 的過渡金屬二茂金屬 (metallocene) 化合物所組成。

【0004】此外，專利文獻2中記載有一種光硬化性組成物，其特徵在於，包含下述成分來作為必要成分：
(A) α -氰基丙烯酸酯、(B) 經低級烷基所取代的二茂鐵化合物、及(C) 光硬化促進劑。

【0005】此外，專利文獻3中記載有一種光硬化性組成物，其特徵在於：作為必要成分，是由(A) α -氰基丙烯酸酯、(B) 含有芳香族電子系配位基之週期表第VIII族的過渡金屬二茂金屬化合物、(C) 由下述通式(1)表示的結構之光硬化促進劑所組成。

【0006】



式(1)中，R為氫原子、或碳數1~8的烷基、鹵素基、碳數1~8的烷硫基，各R可相同或不同。

【0007】並且，專利文獻4中記載有一種氰基丙烯酸酯系黏著劑組成物，其能夠濕氣硬化及光硬化，並且含有下述成分來作為必要成分：
(A) α -氰基丙烯酸酯、
(B) 具有(甲基)丙烯醯基之多官能性化合物、
(C) 過氧化物、
(D) 含有芳香族電子系配位基之週期表第8族過渡金

屬二茂金屬化合物、(E)分子內斷裂型光自由基起始劑。

【0008】

專利文獻1：日本特開平9-249708號公報

專利文獻2：日本特開平11-166006號公報

專利文獻3：日本特開2003-277422號公報

專利文獻4：日本特開2007-217484號公報

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決的問題]

本發明所欲解決的問題是提供一種光硬化性黏著劑組成物，其保存安定性優異。

[解決問題的技術手段]

【0010】 解決前述問題的技術手段中，包含下述態樣。

<1> 一種光硬化性黏著劑組成物，其含有：第8族過渡金屬二茂金屬化合物、及2-氰基丙烯酸酯化合物；並且，不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量為超過0 ppm且未達4 ppm。

<2> 如<1>所述之光硬化性黏著劑組成物，其中，前述第8族過渡金屬二茂金屬化合物，是從由二茂鐵及二茂鈦所組成之群組中選出的至少1種化合物。

<3> 如<1>或<2>所述之光硬化性黏著劑組成物，其中，前述第8族過渡金屬二茂金屬化合物為二茂鐵。

< 4 > 如 < 1 > ~ < 3 > 中任一項所述之光硬化性黏著劑組成物，其進一步含有光自由基產生劑。

< 5 > 如 < 4 > 所述之光硬化性黏著劑組成物，其中，前述光自由基產生劑，是從由醯基鎂烷化合物、醯基氧化膦化合物及烷基苯酮化合物所組成之群組中選出的至少 1 種化合物。

< 6 > 如 < 1 > ~ < 5 > 中任一項所述之光硬化性黏著劑組成物，其進一步含有聚合抑制劑。

< 7 > 如 < 6 > 所述之光硬化性黏著劑組成物，其中，前述聚合抑制劑包含酚系自由基聚合抑制劑。

< 8 > 如 < 6 > 或 < 7 > 所述之光硬化性黏著劑組成物，其中，前述聚合抑制劑包含具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑。

< 9 > 如 < 7 > 或 < 8 > 所述之光硬化性黏著劑組成物，其中，前述聚合抑制劑的含量為 10 ppm 以上且 1,000 ppm 以下。

[功效]

【 0 0 1 1 】 根據本發明，能夠提供一種光硬化性黏著劑組成物，其保存安定性優異。

【實施方式】

【 0 0 1 2 】 以下記載的構成要件的說明，有時是依照本發明的代表性的實施形態來進行，但本發明並不受這樣的實施形態所限定。再者，本案說明書中，所謂

「～」，是以包含其前後所記載的數值來作為下限值及上限值的意義來使用。

在本說明書中分階段記載的數值範圍中，一個數值範圍中所記載的上限值或下限值可置換為其它分階段記載的數值範圍的上限值或下限值。此外，在本說明書中所記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值可置換為實施例中揭示的值。

本發明中，當組成物中有複數種相當於各成分的物質存在時，組成物中的各成分的量只要未特別說明，即是意指組成物中存在的上述複數種物質的合計量。

本發明中，「步驟」的用語，不僅獨立的步驟，且即使無法與其它步驟明確區分，只要能夠達成步驟的期望的目的，則亦包含在本用語中。

本發明中，「質量%」與「重量%」為相同意義，「質量份」與「重量份」為相同意義。

此外，本發明中，2種以上的較佳態樣的組合為更佳態樣。

此外，本說明書中，「(甲基)丙烯醯基」表示丙烯醯基及甲基丙烯醯基雙方或其中任一方，「(甲基)丙烯醯氧基」表示丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基雙方或其中任一方。

並且，在本說明書中的化合物的一部分中，亦有時以經省略碳(C)及氫(H)的記號的簡略結構式來記載烴鏈。

以下，詳細說明本發明的內容。

【0013】（光硬化性黏著劑組成物）

本發明的光硬化性黏著劑組成物，含有：第8族過渡金屬二茂金屬化合物、及2-氰基丙烯酸酯化合物；並且，不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量為超過0 ppm且未達4 ppm。

【0014】 習知的2-氰基丙烯酸酯化合物的製造方法中，在進行解聚何時等，經常使用氫醌等的具有氫醌結構之化合物來作為聚合抑制劑。

然而，本發明人發現下述事實：當在製造2-氰基丙烯酸酯化合物時使用具有氫醌結構之化合物的情況，具有氫醌結構之化合物會因雜質和分解物的作用而氧化，而雖微量但仍會產生具有苯醌結構之化合物；即使進行蒸餾等，仍無法將2-氰基丙烯酸酯化合物中的具有苯醌結構之化合物完全去除；及，具有苯醌結構之化合物存在，會大幅有助於光硬化性黏著劑組成物的保存安定性。

本發明人等致力進行研究後，結果發現藉由作成下述一種組成物，即能夠提供保存安定性優異的光硬化性黏著劑組成物，該組成物是在2-氰基丙烯酸酯系光硬化性黏著劑組成物中，不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量為超過0 ppm且未達4 ppm。

【0015】 以下，詳細說明本發明。

【0016】 <具有苯醌結構之化合物>

本發明的光硬化性黏著劑組成物，不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量為超過0 ppm且未達4 ppm。

此外，從保存安定性的觀點來看，本發明的光硬化性黏著劑組成物，較佳是不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量為超過0 ppm且3 ppm以下，更佳是不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量為超過0 ppm且2 ppm以下，進一步更佳是不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量為超過0 ppm且1.5 ppm以下。

再者，當本發明的光硬化性黏著劑組成物含有2種以上的具有苯醌結構之化合物時，前述含量為2種以上的具有苯醌結構之化合物的總含量。

【0017】 本發明中的具有苯醌結構之化合物，可為具有1,4-苯醌結構之化合物、或具有1,2-苯醌結構之化合物。

作為具有苯醌結構之化合物，可舉例如：1,4-苯醌、1,2-苯醌、1,4-萘醌、1,2-萘醌、9,10-蒽醌等。

【0018】 作為減少本發明的光硬化性黏著劑組成物中的具有苯醌結構之化合物的含量的方法，無特別限制，較佳可舉例如：使用不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量少的2-氰基丙烯酸酯化合物，來作為所使用的2-氰基丙烯酸酯化合物之方法。

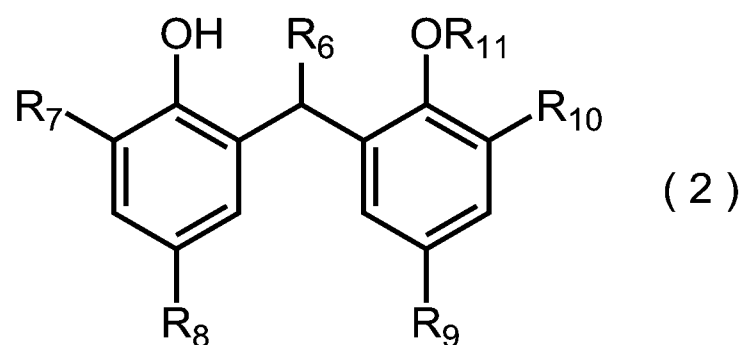
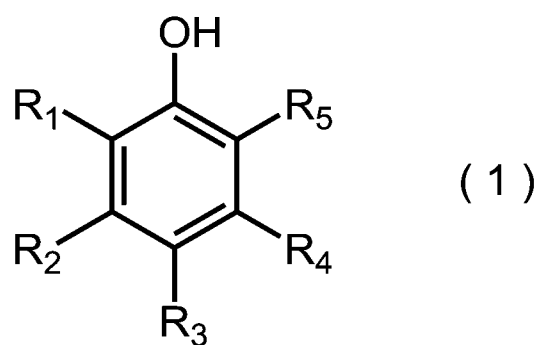
作為 2-氰基丙烯酸酯化合物的製造方法，已知有例如下述方法：對氰基乙酸酯化合物與甲醛化合物的縮合物亦即 2-氰基丙烯酸酯縮聚物進行解聚合，並進一步將所獲得的粗製 2-氰基丙烯酸酯化合物蒸餾，而獲得精製 2-氰基丙烯酸酯化合物。

在進行前述解聚合時，以往經常至少使用具有氫醌結構之化合物來作為聚合抑制劑，而在 2-氰基丙烯酸酯化合物的市售物中，含有較多的具有苯醌結構之化合物。

作為減少 2-氰基丙烯酸酯化合物中的具有苯醌結構之化合物的含量的方法，具體而言，較佳可舉例如：在進行前述解聚合時，使用不具有氫醌結構之聚合抑制劑的方法；更佳可舉例如：在進行前述解聚合時及進行前述蒸餾時，使用不具有氫醌結構之聚合抑制劑的方法。

【0019】 從保存安定性的觀點來看，前述不具有氫醌結構的聚合抑制劑，較佳是包含具有酚性羥基之化合物，更佳為由下述式(1)表示的化合物，特佳為由下述式(2)表示的化合物。

【0020】



【0021】 式(1)及式(2)中， $R_1 \sim R_5$ 各自獨立地表示氫原子、或羥基(但是，排除酚性羥基)以外的可相互鍵結來形成環之取代基， R_6 表示氫原子或烷基， $R_7 \sim R_{10}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、烯基， R_{11} 表示氫原子或(甲基)丙烯醯基。

【0022】 式(1)中，從保存安定性的觀點來看，較佳是 $R_1 \sim R_5$ 之中的至少1種為前述取代基，更佳是 R_1 及 R_5 至少為前述取代基，特佳是 R_1 、 R_3 及 R_5 至少為前述取代基。

式(1)中，從保存安定性的觀點來看，較佳是 R_1 及 R_5 各自獨立地為直鏈或分枝烷基、環烷基、包含具有酚性羥基的之結構之烷基、或具有(甲基)丙烯醯氧基苯基結構之烷基，更佳是 R_1 為直鏈或分枝烷基且 R_5 為包含具有酚性羥基之結構之烷基或具有(甲基)丙烯醯氧基苯基

結構之烷基，特佳是 R_1 為直鏈或分枝烷基且 R_5 為具有(甲基)丙烯醯氧基苯基結構之烷基。

式(1)中，從保存安定性的觀點來看， R_3 以氫原子、烷基、或烷氧基為佳，以直鏈或分枝烷基、環烷基、或烷氧基較佳，以直鏈或分枝烷基、或烷氧基更佳。

前述 R_1 、 R_3 及 R_5 中的烷基，以碳數 1 ~ 8 的烷基為佳，以碳數 1 ~ 6 的烷基較佳，以碳數 1 ~ 6 的直鏈或分枝烷基、碳數 1 ~ 6 的環烷基、三級丁基、或 2-甲基-2-丁基更佳，以甲基、三級丁基、或 2-甲基-2-丁基特佳。

前述烷基可為直鏈狀、具有分枝、或具有環結構，並且亦可具有取代基。

作為取代基，只要為不會喪失聚合抑制能力的基即可，可舉例如：鹵素原子、烷氧基、芳基等。此外，前述取代基，可進一步經從由前述取代基及烷基所組成之群組中選出的至少 1 種基所取代。

式(1)中， R_2 及 R_4 各自獨立地以氫原子或烷基為佳，以氫原子較佳。

【0023】 式(2)中，從保存安定性的觀點來看， R_6 以氫原子或碳數 1 ~ 8 的烷基為佳，以氫原子或甲基較佳。

式(2)中，從保存安定性的觀點來看， R_7 及 R_{10} 以三級烷基為佳，以碳數 4 ~ 8 的三級烷基較佳，以三級丁基或 2-甲基-2-丁基特佳。

式(2)中，從保存安定性的觀點來看， R_8 及 R_9 以碳數1~8的烷基、烷氧基為佳，以甲基、三級丁基、2-甲基-2-丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、或丁氧基較佳。

式(2)中，從保存安定性的觀點來看， R_{11} 以氫原子或(甲基)丙烯酸鹽基為佳。

【0024】此外，較佳是包含一種化合物，其前述不具有氫醌結構之聚合抑制劑在氮氣環境中的5%重量減少溫度，相對於本發明的光硬化性黏著劑組成物中所含的2-氰基丙烯酸酯化合物的沸點，在 $-150^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。

【0025】其中，從保存安定性的觀點來看，前述不具有氫醌結構之聚合抑制劑，較佳是從由2,2'-亞甲基雙(6-三級丁基對甲酚)(221°C)、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-三級丁基苯酚)(229°C)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基苯酚)單丙烯酸酯(234°C)、2,2'-伸乙基雙(4,6-二(三級戊基)苯酚)單丙烯酸酯(253°C)及2,2'-亞甲基雙(6-(1-甲基環己基)對甲酚)(285°C)所組成之群組中選出的至少1種化合物。再者，括弧內所記載的溫度皆為5%重量減少溫度。

【0026】前述不具有氫醌結構之聚合抑制劑，可在進行前述解聚合及前述蒸餾時，從所使用的2-氰基丙烯酸酯化合物去除，且亦可在不從2-氰基丙烯酸酯化合物完

全去除的情形下，包含在本發明的光硬化性黏著劑組成物中。

【0027】 <第8族過渡金屬二茂金屬化合物>

本發明的光硬化性黏著劑組成物，含有：第8族過渡金屬二茂金屬化合物。

我們推測：前述第8族過渡金屬二茂金屬化合物會作為光聚合起始劑而發揮功能。並且，前述第8族過渡金屬二茂金屬化合物的光吸收波長，由於亦位於波長500 nm以上的長波長側，故本發明的光硬化性黏著劑組成物，即使以更廣的波長區亦即紫外線區及可見光區的光，仍能夠進行光硬化。

【0028】 作為前述第8族過渡金屬二茂金屬化合物，可舉例如以下述為首的具有週期表的第8族過渡金屬元素之二茂金屬化合物：過渡金屬為鐵之二茂鐵化合物、過渡金屬為銲之二茂銲化合物、過渡金屬為鈦之二茂鈦化合物、過渡金屬為鈷之二茂鈷化合物、過渡金屬為鎳之二茂鎳化合物。

從光硬化性及保存安定性的觀點來看，此等之中，較佳是從由二茂鐵及二茂鈦所組成之群組中選出的至少1種化合物。

【0029】 作為前述第8族過渡金屬二茂金屬化合物，具體而言，可舉例如：二茂鐵、乙基二茂鐵、正丁基二茂鐵、苯甲醯基二茂鐵、乙醯基二茂鐵、三級戊基二茂鐵、1,1'-二甲基二茂鐵、1,1'-二(三級丁基)二茂鐵、

1,1'-二(苯甲醯基)二茂鐵、1,1'-二(乙醯基環戊二烯基)鐵、雙(五甲基環戊二烯基)鐵、雙(環戊二烯基)鐵、雙(五甲基環戊二烯基)鐵、二茂鈦(雙(環戊二烯基)鈦)、雙(五甲基環戊二烯基)鈦。

此外，作為前述第8族過渡金屬二茂金屬化合物，能夠較佳地使用：日本特開2003-277422號公報中所記載的具有芳香族電子系配位基之週期表第8族的過渡金屬二茂金屬化合物。

此等之中，從光硬化性、黏著速度、成本效益比及保存安定性的觀點來看，作為前述第8族過渡金屬二茂金屬化合物，較佳是從由二茂鐵、乙基二茂鐵、正丁基二茂鐵、苯甲醯基二茂鐵及二茂鈦所組成之群組中選出的至少1種化合物，特佳是從由二茂鐵、苯甲醯基二茂鐵及二茂鈦所組成之群組中選出的至少1種化合物。

【0030】 本發明的光硬化性黏著劑組成物，可含有第8族過渡金屬二茂金屬化合物單獨1種或2種以上。

從光硬化性及保存安定性的觀點來看，本發明的光硬化性黏著劑組成物中，第8族過渡金屬二茂金屬化合物的含量以1 ppm~50,000 ppm為佳，以10 ppm~10,000 ppm較佳，以20 ppm~2,000 ppm特佳。

【0031】 <2-氰基丙烯酸酯化合物>

本發明的光硬化性黏著劑組成物，含有2-氰基丙烯酸酯化合物。

作為本發明中所使用的 2-氰基丙烯酸酯化合物，無特別限制，以由下述式(C)表示的化合物為佳。

【0032】



【0033】 式(C)中，R表示可具有鹵素原子之碳數1~20的飽和或不飽和的直鏈型烴基、分枝型鏈狀烴基、或環狀烴基、或是可具有鹵素原子之碳數1~20的芳香族烴基。

其中，當R包含醚鍵時，與醚鍵鍵結在一起的烴殘鏈之中的任一方或雙方為可具有鹵素原子之碳數5~20的飽和或不飽和的直鏈型烴基、分枝型鏈狀烴基、或環狀烴基、或是可具有鹵素原子之碳數5~20的芳香族烴基。

【0034】 作為2-氰基丙烯酸酯化合物的具體例，可舉例如2-氰基丙烯酸的下述酯等酯化合物：甲酯、乙酯、氯乙酯、正丙酯、異丙酯、烯丙酯、炔丙酯、正丁酯、異丁酯、正戊酯、正己酯、戊酯、2-甲基-3-丁烯酯、3-甲基-3-丁烯酯、2-戊烯酯、6-氯己酯、環己酯、苯酯、四氫糠酯、2-己烯酯、4-甲基戊烯酯、3-甲基-2-環己烯酯、降冰片酯、庚酯、環己烷甲酯、環庚酯、1-甲基環己酯、2-甲基環己酯、3-甲基環己酯、2-乙基環己酯、正辛酯、2-辛酯、環辛酯、環戊烷甲酯、2,3-二甲基環己酯、正壬酯、異壬酯、酮基壬酯、正癸酯、異癸酯、正十二烷酯、2-甲氧基乙酯、2-乙氧基乙酯、2-

乙氧基-2-乙氧基乙酯、丁氧基乙氧基乙酯、1-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)丙酯、2,2,2-三氟乙酯、六氟異丙酯、月桂酯、異十三烷酯、肉桂酯、鯨蠟酯、硬脂酯、油酯、二十二烷酯、十六烷酯、辛基十二烷酯、苯甲酯、氯苯酯、2-戊氧基乙酯、2-己氧基乙酯、2-環己氧基乙酯、2-(2-乙基己氧基)乙酯、及2-苯氧基乙酯。

【0035】 此等之中，作為2-氰基丙烯酸酯化合物，較佳可舉例如2-氰基丙烯酸的下述酯：甲酯、乙酯、正丙酯、異丙酯、正丁酯、異丁酯、環己酯、苯酯、四氫糠酯、2-乙基己酯、正辛酯、2-辛酯、2-甲氧基乙酯、2-乙氧基乙酯、或1-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)丙酯。

【0036】 本發明的光硬化性黏著劑組成物，可含有2-氰基丙烯酸酯化合物單獨1種或2種以上。

從硬化性、黏著速度、及黏著強度的觀點來看，本發明的光硬化性黏著劑組成物中，2-氰基丙烯酸酯化合物的含量以40質量%以上為佳，以60質量%以上較佳。

【0037】 <光自由基產生劑>

從光硬化性的觀點來看，本發明的光硬化性黏著劑組成物，較佳是進一步含有光自由基產生劑。

作為前述光自由基產生劑，能夠使用在使自由基聚合性化合物進行光聚合時所使用的習知光自由基產生劑。

作為光自由基產生劑，可舉例如：醯基鎘烷系化合物；醯基氧化磷系化合物；不具有羥基、氮原子及硫醚

鍵的苯乙酮系化合物；不具有羥基、氮原子及硫醚鍵的安息香系化合物等。

其中，從光硬化性、黏著速度、及保存安定性的觀點來看，光自由基產生劑以醯基鎘烷系化合物為佳。

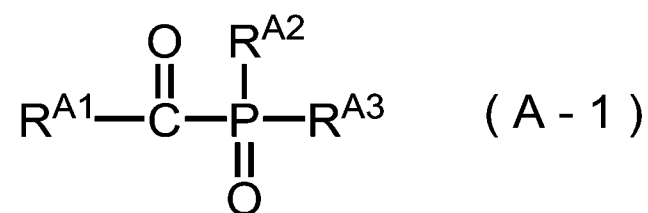
【0038】作為醯基鎘烷系化合物，較佳可舉例如：單醯基鎘烷系化合物、雙醯基鎘烷系化合物，更佳可舉例如雙醯基鎘烷系化合物。

作為醯基鎘烷系化合物，較佳可舉例如：Ivocerin(Ivoclar Vivadent公司製)。

【0039】作為醯基氧化膦系化合物，較佳可舉例如：單醯基氧化膦系化合物、雙醯基氧化膦系化合物，更佳可舉例如雙醯基氧化膦系化合物。

作為單雙醯基氧化膦系化合物，較佳可舉例如：下述式(A-1)表示的化合物。

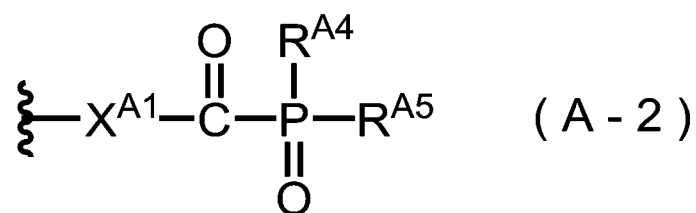
【0040】



【0041】式(A-1)中， $\text{R}^{\text{A}1}$ 及 $\text{R}^{\text{A}2}$ 各自獨立地表示碳數1~8的烷基、碳數1~8的烷氧基、苯基、或經1~3個碳數1~8的烷基或碳數1~8的烷氧基所取代的苯基， $\text{R}^{\text{A}3}$ 表示未經取代或經乙醯氧基所取代的碳數1~18的直鏈狀或分枝狀的烷基或碳數3~12的環烷基；碳數1~

8 的烷基、碳數 1 ~ 8 的烷氧基、未經取代或經鹵素所取代的芳基；或由下述式 (A-2) 表示的基。

【0042】

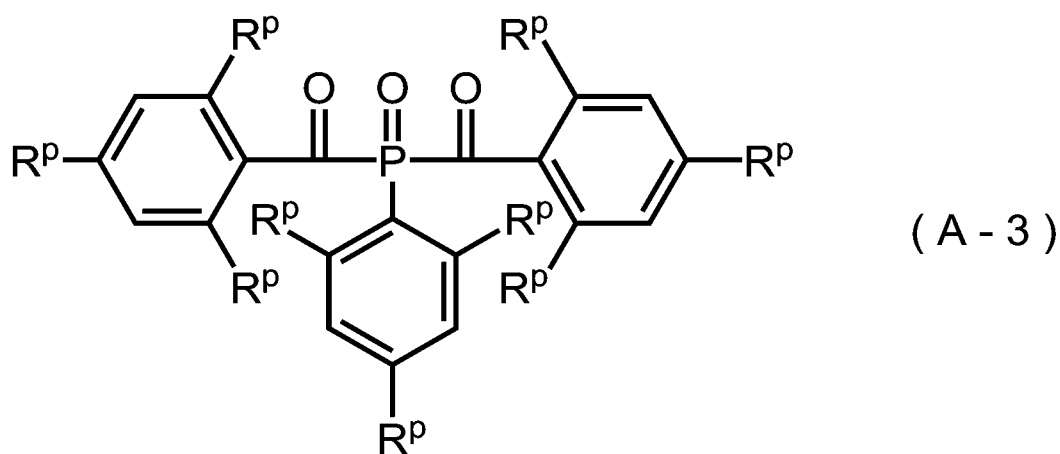


【0043】式 (A-2) 中， R^{A4} 及 R^{A5} 各自獨立地表示碳數 1 ~ 8 的烷基、碳數 1 ~ 8 的烷氧基、苯基、或經 1 ~ 3 個碳數 1 ~ 8 的烷基或碳數 1 ~ 8 的烷氧基所取代的苯基， X^{A1} 表示對伸苯基。

【0044】作為醯基氧化膦系化合物，可舉例如：甲基異丁醯基甲基次膦酸酯、甲基異丁醯基苯基次膦酸酯、甲基三甲基乙醯基次膦酸酯、甲基-2-乙基己醯基次膦酸酯、異丙基-2-乙基己醯基苯基次膦酸酯、甲基對甲苯基苯基次膦酸酯、甲基鄰甲苯基苯基次膦酸酯、甲基-2,4-二甲基苯甲醯基苯基次膦酸酯、甲基醯醯基苯基膦酸酯、異丁醯基二苯基氧化膦、2-甲基己醯基二苯基氧化膦、鄰甲苯醯基二苯基氧化膦、對(三級丁基苯甲醯基)二苯基氧化膦、3-吡啶基羰基二苯基氧化膦、丙烯醯基二苯基氧化膦、苯甲醯基二苯基氧化膦、己二醯基雙(二苯基氧化膦)等。

【0045】作為雙醯基氧化膦系化合物，較佳可舉例如：由下述式 (A-3) 表示的化合物。

【0046】



【0047】 式(A-3)中， R^p 為未經取代、或是碳數1~12的烷基、碳數1~8的烷硫基、或鹵素原子，各 R^p 可相同或不同。

【0048】 式(A-3)中， R^p 中的前述碳數1~12的烷基可為直鏈或支鏈狀，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、異戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、或十二烷基。較佳為碳數1~6的烷基，更佳為碳數1~4的烷基。

式(A-3)中， R^p 中的前述碳數1~8的烷硫基可為直鏈或支鏈狀，可舉例如：甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、丁硫基、三級丁硫基、己硫基、或辛硫基。其中，以甲硫基為佳。

鹵素原子可舉例如：氯原子、溴原子、及碘原子。其中，以氯原子為佳。

【0049】 作為雙醯基氧化膦系化合物，可舉例如：雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等。

【0050】 作為苯乙酮系化合物，可舉例如：4-苯氧基二氯苯乙酮、4-三級丁基二氯苯乙酮、4-三級丁基三氯苯乙酮、二乙氧基苯乙酮等。

作為安息香系化合物，可舉例如：安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、安息香異丁基醚、苯偶醯二甲基縮酮(benzil dimethyl ketal)等。

【0051】 從光硬化性、黏著速度、及保存安定性的觀點來看，此等之中，光自由基產生劑，較佳是從由二苯甲醯基二乙基鎂、雙(4-甲氧基苯甲醯基)二甲基鎂、雙(4-甲氧基苯甲醯基)二乙基鎂、二茂鐵基醯基鎂、苯甲醯基二甲基鎂、雙(4-甲基苯甲醯基)二乙基鎂、雙(4-甲基苯甲醯基)二甲基鎂及二苯甲醯基二丁基鎂所組成之群組中選出的至少1種化合物，更佳是從由二苯甲醯基二乙基鎂、雙(4-甲氧基苯甲醯基)二甲基鎂、雙(4-甲氧基苯甲醯基)二乙基鎂、雙(4-甲基苯甲醯基)二乙基鎂、雙(4-甲基苯甲醯基)二甲基鎂及二苯甲醯基二丁基鎂所組成之群組中選出的至少1種化合物。

【0052】 本發明的光硬化性黏著劑組成物，可含有光自由基產生劑單獨1種或2種以上。

從光硬化性、黏著速度、及保存安定性的觀點來看，本發明的光硬化性黏著劑組成物中，相對於光硬化性黏著劑組成物的總質量，光自由基產生劑的含量以

0.01 質量% ~ 5 質量% 為佳，以 0.05 質量% ~ 2 質量% 較佳，以 0.05 質量% ~ 1 質量% 特佳。

【0053】 < 聚合抑制劑 >

從保存安定性的觀點來看，本發明的光硬化性黏著劑組成物，較佳是進一步含有聚合抑制劑。

作為前述聚合抑制劑，能夠使用習知聚合抑制劑。

【0054】 作為前述聚合抑制劑，較佳可舉例如：五氧化二磷、 SO_2 、對甲苯磺酸、甲磺酸、丙烷磺內酯、 BF_3 錯合物等不具有氫醌結構的陰離子聚合抑制劑。

【0055】 此外，從保存安定性的觀點來看，作為前述聚合抑制劑，較佳是使用酚系自由基聚合抑制劑。

【0056】 作為前述酚系自由基聚合抑制劑，較佳可舉例如：前述由式(1)或式(2)表示的化合物等的前述不具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑等。

從保存安定性的觀點來看，作為不具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑，較佳是從由對甲氧基苯酚、丁基羥基苯甲醚、二丁基羥基甲苯、二(三級丁基)羥基甲苯、6-三級丁基-4-二甲苯酚、2,6-二(三級丁基)苯酚、2,2'-亞甲基雙(6-三級丁基對甲酚)、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-三級丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基苯酚)單丙烯酸酯、2,2'-伸乙基雙(4,6-二(三級戊基)苯酚)單丙烯酸酯及2,2'-亞甲基雙(6-(1-甲基環己基)對甲酚)所組成之群組中選出的至少1種。

【0057】此外，從保存安定性的觀點來看，作為前述酚系自由基聚合抑制劑，較佳是包含具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑，更佳是包含具有1,4-氫醌結構之自由基聚合抑制劑。

從保存安定性的觀點來看，作為具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑，較佳是從由1,4-氫醌、1,2-氫醌、甲基氫醌、2,6-二甲基氫醌、2,6-二(三級丁基)氫醌、1,4-二羥基萘、1,2-二羥基萘及9,10-二羥基蒽所組成之群組中選出的至少1種化合物，更佳是從由1,4-氫醌、1,2-氫醌、甲基氫醌、甲氧基氫醌、2,6-二甲基氫醌及2,6-二(三級丁基)氫醌所組成之群組中選出的至少1種，特佳是從由氫醌、甲基氫醌及甲氧基氫醌所組成之群組中選出的至少1種。

【0058】再者，具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑的添加，更佳是在調製光硬化性黏著劑組成物時、或在製造原料亦即2-氰基丙烯酸酯化合物時進行蒸餾精製後，更佳是在調製光硬化性黏著劑組成物時。

【0059】本發明的光硬化性黏著劑組成物，可含有聚合抑制劑單獨1種或2種以上。其中，從保存安定性的觀點來看，較佳是含有不具有氫醌結構之陰離子聚合抑制劑，更佳是含有不具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑及不具有氫醌結構之陰離子聚合抑制劑，特佳是含有具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑、不具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑及不具有氫醌結構之陰離子聚合抑制劑。

相對於光硬化性黏著劑組成物的總質量，前述聚合抑制劑以 50 ppm ~ 1 質量% 為佳，以 20 ppm ~ 5,000 ppm 較佳。

此外，具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑的含量，以 10 ppm 以上且 1000 ppm 以下為佳，以 20 ppm 以上且 500 ppm 以下較佳。

【0060】 <其它添加劑>

本發明的光硬化性黏著劑組成物，可含有前述成分以外的其它添加劑。

作為其它添加劑無特別限制，能夠使用習知的添加劑。

作為其它添加劑，能夠例如因應目的等來在不損害光硬化性黏著劑組成物的硬化性及黏著強度等的範圍內調配適量的下述：陰離子聚合促進劑、塑化劑、增稠劑、發煙氧化矽、粒子、填充劑、著色劑、香料、溶劑、強度提高劑等。

其它添加劑的含量無特別限制，相對於光硬化性黏著劑組成物的總質量，以 20 質量% 以下為佳，以 10 質量% 以下較佳。

【0061】 作為陰離子聚合促進劑，可舉例如：聚環氧烷類、冠醚類、矽雜冠醚類、環芳烴 (calixarene) 類、環糊精類、及五倍子酚系環狀化合物類等。所謂聚環氧烷類，是指聚環氧烷及其衍生物，可舉例如：日本特公昭 60-37836 號公報、日本特公平 1-43790 號公

報、日本特開昭63-128088號公報、日本特開平3-167279號公報、美國專利第4386193號說明書、美國專利第4424327號說明書等中所揭示之物。具體而言可舉例如：(1)二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等聚環氧烷；(2)聚乙二醇單烷基酯、聚乙二醇二烷基酯、聚丙二醇二烷基酯、二乙二醇單烷基醚、二乙二醇二烷基醚、二丙二醇單烷基醚、二丙二醇二烷基醚等聚環氧烷的衍生物等。冠醚類可舉例如：日本特公昭55-2236號公報、日本特開平3-167279號公報等所揭示之物。具體而言可舉例如：12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6、苯并-12-冠-4、苯并-15-冠-5、苯并-18-冠-6、二苯并-18-冠-6、二苯并-24-冠-8、二苯并-30-冠-10、三苯并-18-冠-6、不對稱二苯并-22-冠-6、二苯并-14-冠-4、二環己基-24-冠-8、環己基-12-冠-4、1,2-decalyl-15-冠-5、1,2-萘并-15-冠-5、3,4,5-萘基-16-冠-5、1,2-甲基苯并-18-冠-6、1,2-三級丁基-18-冠-6、1,2-乙烯基苯并-15-冠-5等。矽雜冠醚類可舉例如日本特開昭60-168775號公報等中所揭示之物。具體而言可舉例如：二甲基矽雜-11-冠-4、二甲基矽雜-14-冠-5、二甲基矽雜-17-冠-6等。環芳烴類可舉例如：日本特開昭6-179482號公報、日本特開昭62-235379號公報、日本特開昭63-88152號公報等中所揭示之物。具體而言可舉例如：5,11,17,23,29,35-六(三級丁基)-

37, 38, 39, 40, 41, 42 - 六 羥 基 環 [6] 芳 烴 、
37, 38, 39, 40, 41, 42 - 六 羥 基 環 [6] 芳 烴 、
37, 38, 39, 40, 41, 42 - 六 (2 - 酮 基 - 2 - 乙 氧 基) 乙 氧 基 環
[6] 芳 烴 、 25, 26, 27, 28 - 四 (2 - 酮 基 - 2 - 乙 氧 基) 乙 氧 基
環 [4] 芳 烴 、 肆 (4 - 三 級 丁 基 - 2 - 亞 甲 基 苯 氧 基) 乙 基 乙 酸
酯 等 。 環 糊 精 類 可 舉 例 如 日 本 特 表 平 5 - 505835 號 公 報
等 中 所 揭 示 之 物 。 具 體 而 言 可 舉 例 如 : α - 、 β - 或 γ - 環 糊
精 等 。 五 倍 子 酚 系 環 狀 化 合 物 類 可 舉 例 如 : 日 本 特 開
2000 - 191600 號 公 報 等 中 所 揭 示 之 物 。 具 體 而 言 可 舉
例 如 : 3, 4, 5, 10, 11, 12, 17, 18, 19, 24, 25, 26 - 十 二
乙 氧 基 碳 甲 氧 基 - C - 1, C - 8, C - 15, C - 22 - 四 甲 基 [14] -
間 環 芳 (3, 4, 5, 10, 11, 12, 17, 18, 19, 24, 25, 26 -
dodecaethoxycarbomethoxy - C - 1, C - 8, C - 15, C -
22 - tetramethyl[14] - metacyclophane) 。 此 等 陰
離 子 聚 合 促 進 劑 可 僅 使 用 1 種 , 亦 可 併 用 2 種 以 上 。

【0062】 塑 化 劑 只 要 在 不 損 害 本 發 明 的 效 果 的 範 圍
內 , 則 能 夠 含 有 。

作 為 此 塑 化 劑 , 可 舉 例 如 : 乙 醯 基 檸 檬 酸 三 乙 酯 、
乙 醯 基 檸 檬 酸 三 丁 酯 、 己 二 酸 二 甲 酯 、 己 二 酸 二 乙 酯 、
癸 二 酸 二 甲 酯 、 鄰 苯 二 甲 酸 二 甲 酯 、 鄰 苯 二 甲 酸 二 乙
酯 、 鄰 苯 二 甲 酸 二 丁 酯 、 鄰 苯 二 甲 酸 二 異 癸 酯 、 鄰 苯 二
甲 酸 二 己 酯 、 鄰 苯 二 甲 酸 二 庚 酯 、 鄰 苯 二 甲 酸 二 辛 酯 、
鄰 苯 二 甲 酸 雙 (2 - 乙 基 己 酯) 、 鄰 苯 二 甲 酸 二 異 壬 酯 、 鄰
苯 二 甲 酸 二 異 十 二 烷 酯 、 鄰 苯 二 甲 酸 二 (十 五 烷 酯) 、 對

苯二甲酸二辛酯、間苯二甲酸二異壬酯、甲苯甲酸癸酯、樟腦酸雙(2-乙基己酯)、環己烷甲酸2-乙基己酯、富馬酸二異丁酯、馬來酸二異丁酯、甘油三己酸酯、苯甲酸2-乙基己酯、二丙二醇二苯甲酸酯等。此等之中，從與2-氰基丙烯酸酯之間的相溶性良好且塑化效率高這樣的觀點來看，以乙醯基檸檬酸三丁酯、己二酸二甲酯、鄰苯二甲酸二甲酯、苯甲酸2-乙基己酯、二丙二醇二苯甲酸酯為佳。此等塑化劑可僅使用1種，亦可併用2種以上。此外，塑化劑的含量無特別限定，當將2-氰基丙烯酸酯化合物的含量設為100質量份時，以3質量份～50質量份為佳，以10質量份～45質量份較佳，以20質量份～40質量份更佳。若塑化劑的含量為3質量份～50質量份，則能夠提高耐冷熱循環試驗後的黏著強度的保持率。

【0063】 並且，作為增稠劑，可舉例如：聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸酯的共聚物、甲基丙烯酸甲酯與其它甲基丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸系橡膠、聚氯乙烯、聚苯乙烯、纖維素酯、聚2-氰基丙烯酸烷酯、及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。此等增稠劑可僅使用1種，亦可併用2種以上。

【0064】 本發明的光硬化性黏著劑組成物亦能夠含有發煙氧化矽。

此發煙氧化矽為超微粉(較佳是初級粒徑為500 nm以下，特佳是初級粒徑為1 nm～200 nm)的無水氧化

矽，此無水氧化矽為例如：以四氯化矽作為原料且在高溫火焰中起因於在氣相狀態下氧化而產生的超微粉(較佳是初級粒徑為500 nm以下，特佳是初級粒徑為1 nm~200 nm)的無水氧化矽，且有親水性高的親水性氧化矽、及疏水性高的疏水性氧化矽。作為此發煙氧化矽，能夠使用任一種，從對2-氰基丙烯酸酯化合物的分散性良好這樣的觀點來看，以疏水性氧化矽為佳。

【0065】 作為親水性氧化矽，能夠使用市售的各種製品，可舉例如：AEROSIL 50、130、200、300及380(以上為商品名，日本AEROSIL股份有限公司製)等。此等親水性氧化矽的比表面積分別為 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $130 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。此外，市售的親水性氧化矽能夠使用：REOLOSIL QS-10、QS-20、QS-30及QS-40(以上為商品名，TOKUYAMA公司製)等。此等親水性氧化矽的比表面積分別為 $140 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $220 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。除此之外亦能夠使用CABOT公司製等市售的親水性氧化矽。

【0066】 並且，作為疏水性氧化矽，能夠使用以下述方式產生的製品：在溶劑存在下或不存在下，使特定化合物與親水性氧化矽接觸，且較佳是加熱，來對親水性氧化矽的表面進行處理，該特定化合物為：能夠與存在於親水性氧化矽的表面的羥基進行反應而形成疏水基的

化合物；或會吸附於親水性氧化矽的表面且能夠於表面形成疏水性的層的化合物。

【0067】 作為用於對親水性氧化矽進行表面處理來進行疏水化的化合物，可舉例如：正辛基三烷氧基矽烷等具有疏水基的烷基、芳基、芳烷基系的各種矽烷耦合劑；甲基三氯矽烷、二甲基二氯矽烷、六甲基二矽氮烷等矽烷化劑；聚二甲基矽氧烷等矽氧油；硬脂醇等高級醇類；及，硬脂酸等高級脂肪酸等。作為疏水性氧化矽，可使用：經使用任一種化合物來進行疏水化的製品。

【0068】 作為市售的疏水性氧化矽，可舉例如：經以矽氧油來進行表面處理而疏水化的 AEROSIL RY200、R202、經以二甲基矽烷化劑來進行表面處理而疏水化的 AEROSIL R974、R972、R976、經以正辛基三甲氧基矽烷來進行表面處理而疏水化的 AEROSIL R805、經以三甲基矽烷化劑來進行表面處理而疏水化的 AEROSIL R811、R812(以上為商品名，日本 AEROSIL 股份有限公司製)；及經以甲基三氯矽烷來進行表面處理而疏水化的 REOLOSIL MT-10(商品名，TOKUYAMA 股份有限公司製)等。此等疏水性氧化矽的比表面積分別為 $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $170 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $250 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $150 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $150 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $260 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $120 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0069】本發明的光硬化性黏著劑組成物中，當將2-氰基丙烯酸酯化合物的含量設為100質量份時，發煙氧化矽的較佳含量為1質量份～30質量份。雖亦會因2-氰基丙烯酸酯化合物的種類、及發煙氧化矽的種類等而異，但此發煙氧化矽的較佳含量為1質量份～25質量份，特佳含量為2質量份～20質量份。若發煙氧化矽的含量為1質量份～30質量份，則能夠在不損害光硬化性黏著劑組成物的硬化性和黏著強度等的情形下，製作成工作性亦良好的黏著劑組成物。

【0070】本發明的光硬化性黏著劑組成物的硬化方法，只要能夠藉由2-氰基丙烯酸酯化合物來進行聚合硬化，則無特別限制，可藉由光來使其硬化、或藉由濕氣等水分來使其硬化。

當藉由光來使本發明的光硬化性黏著劑組成物硬化時，能夠藉由下述方式來使其硬化：利用高壓水銀燈、鹵素燈、氙氣燈、LED(發光二極體)燈、太陽光等來照射紫外線和可見光。

【0071】本發明的光硬化性黏著劑組成物的保管方法，只要藉由習知保管方法來保管即可，例如：較佳是在無或較少(例如0.01體積%以下)濕氣及氧氣的環境中混合，更佳是在惰性氣體環境中混合。

作為惰性氣體，可舉例如：氮氣、氬氣等。

此外，本發明的光硬化性黏著劑組成物，較佳是在遮光下保管。

【0072】 本發明的光硬化性黏著劑組成物，能夠使用於習知的作為2-氰基丙烯酸酯組成物的用途和光硬化性黏著劑組成物的用途。

例如：能夠作為亦即所謂的瞬間黏著劑使用，並且能夠作為光硬化性瞬間黏著劑使用。

本發明的光硬化性黏著劑組成物，由於具有光硬化性及濕氣硬化性且保存安定性優異，故能夠在一般用、工業用及醫療用等廣範圍的領域中利用。

具體而言，能夠合適地用於例如像下述這樣的同種或不同種物品間的黏著和固定、或塗佈：電子零件的密封、釣竿中的捲盤和導線環等的安裝、線圈等線材的固定、將磁頭固定在台座、用於治療牙齒的填充劑、人工指甲的黏著和裝飾等。

[實施例]

【0073】 以下，依據實施例來具體說明本發明。再者，本發明並不受此等實施例所限定。此外，下述中，「份」及「%」只要未特別說明，即是分別意指「質量份」及「質量%」。

【0074】 (實施例1)

以下述方式與酸含量(酸份)0.20 μg 當量的2-氰基丙烯酸的2-辛酯(2-OctCA)混合而獲得實施例1的光硬化性黏著劑組成物：

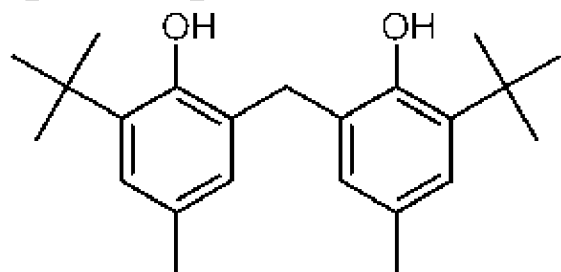
使 BF_3 -甲醇錯合物(聚合抑制劑)在組成物中成為20 ppm；

使 SUMILIZER MDP-S (聚合抑制劑，下述化合物) 在組成物中成為 1,000 ppm；

使二茂鐵 (FeCp_2 ，第 8 族過渡金屬二茂金屬化合物，和光純藥工業股份有限公司製) 在組成物中成為 600 ppm；

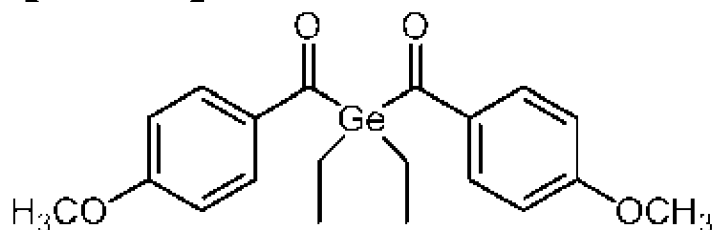
Ivocerin (光自由基產生劑，下述化合物，Ivoclar Vivadent 公司製) 在組成物中成為 3,000 ppm。

【0075】



SUMILIZER MDP-S

【0076】



Ivocerin

【0077】 <黏度>

使用 E 型黏度計，在 25 °C 以任意旋轉數來進行測定。

【0078】 <保存安定性評估>

在遮光密封容器中加入所獲得的光硬化性黏著劑組成物 1.5 g，並保管在 60 °C 的恆溫室中後，分別測定初

期、以及經過時間為表1中所記載的時間點的黏度。黏度變化為越小的值則保存安定性越優異。

評估結果是如表1所示。

【0079】 <黏著速度>

在遮光密封容器中加入所獲得的光硬化性黏著劑組成物，並保管在60℃的恆溫室中後，對初期、以及經過時間為表1中所記載的時間點的光硬化性黏著劑組成物，依據JIS K 6861「 α -氰基丙烯酸酯系黏著劑的試驗方法」，來在23℃、60%RH環境中測定黏著速度。使用的試驗片是如下所述。

試驗片：UMG ABS公司製ABS樹脂，商品名「GSE」

評估結果是如表1所示。

【0080】 <光硬化性評估>

在遮光密封容器中加入所獲得的光硬化性黏著劑組成物，並保管在60℃的恆溫室中後，採取初期、以及經過時間為表1中所記載的時間點的光硬化性黏著劑組成物，來於聚乙烯容器內形成厚度1 mm的液膜。使用裝備有長波通濾光片(long pass filter)(Schott公司製GG395)的點(spot)式UV照射裝置(USHIO電機股份有限公司製，Spot Cure UIS-25102)，以150 W/cm²(波長405 nm的值)的強度來對其照射後，測定直到樣品完全硬化為止的照射時間。再者，實施例7及比較例5是考慮到光自由基產生劑的吸收波長，而在未

裝備長波通濾光片的情形下，同樣地以 150 W/cm^2 (UV-A：在波長 $320 \text{ nm} \sim 390 \text{ nm}$ 的值) 的強度來對其照射。值越小則光硬化性越優異。

評估結果是如表 1 所示。

【0081】 (實施例 2 ~ 5、以及比較例 1 及 2)

除了以成為表 1 中所記載的量的方式在組成物中添加 1,4-氫醌(HQ)、1,4-苯醌(BQ)、2-羥基-1,4-萘醌以外，其餘與實施例 1 同樣地進行，而分別調製光硬化性黏著劑組成物。

使用所獲得的光硬化性黏著劑組成物，與實施例 1 同樣地進行，而進行各種評估。評估結果是彙整如表 1 所示。

【0082】 [表1]

	2-叔基丙稀 酸酯化合物	二茂金屬化合物 FeCp ₂ (ppm)	光自由基產生劑 Ivocerin (ppm)	配類		60°C保存安定性評估			60°C保存後			60°C保存後		
				種類	調配量 (ppm)	初期	17日	21日	初期	17日	21日	初期	17日	21日
實施例 1	2-OctCA	600	3000	..	0	5.82	10.8	35.2	10	10	15	10	20	20
實施例 2	2-OctCA	600	3000	HQ	40	5.84	9.89	21.30	10	20	30	10	15	30
實施例 3	2-OctCA	600	3000	BQ	1	5.86	11.7	33.0	10	20	20	10	20	30
實施例 4	2-OctCA	600	3000	BQ	2	5.84	13.5	39.1	15	20	30	10	20	30
實施例 5	2-OctCA	600	3000	BQ	3	5.82	13.6	45.2	15	20	30	10	20	30
比較例 1	2-OctCA	600	3000	BQ	4	5.83	14.0	169.2	15	20	60	20	20	30
比較例 2	2-OctCA	600	3000	2-羥基- 1,4-蒽醌	10	5.51	>1200	固化	15	-	-	20	-	-

【0083】（實施例6～8、及比較例3～5）

除了使用與酸含量(酸份)0.62 μg 當量的2-氰基丙烯酸酯的2-辛酯(2-OctCA)，並以成為表2中所記載的量的方式在組成物中添加雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦(iGM公司製，商品名「OmniRad819」)或2,2-二甲氧基-2-苯基丙酮(iGM公司製，商品名「OmniRad651」)來取代Ivocerin以外，其餘與實施例1同樣地進行，而分別調製光硬化性黏著劑組成物。

使用所獲得的光硬化性黏著劑組成物，與實施例1同樣地進行，而進行各種評估。評估結果是彙整如表2所示。

【 0084 】 [表 2]

	2-氧基丙稀 酸酯化合物	二茂金屬化合物 FeCp ₂ (ppm)	光自由基產生劑		醜類 BQ (ppm)	60°C保存安定性評估				60°C保存後				60°C保存後					
			種類	調配量 (ppm)		黏度(mPa·s)				黏著速度(秒)				光硬化性(秒)					
						初期	28日	34日	42日	初期	28日	34日	42日	初期	28日	34日	42日		
實施例 6	2-OctCA	5000	-	-	-	5.50	7.38	9.62	51.8	30	30	45	120	180	180	180	180	180	>180
實施例 7	2-OctCA	600	Omnirad 819	3000	-	5.48	8.66	10.3	59.3	20	180	>180	>180	20	20	30	60	60	60
實施例 8	2-OctCA	600	Omnirad 651	3000	-	5.45	9.85	15.4	84.1	20	20	20	30	45	45	60	90	90	90
比較例 3	2-OctCA	5000	-	-	4	5.48	22.3	39.1	固化	20	30	45	-	180	180	>180	-	-	-
比較例 4	2-OctCA	600	Omnirad 819	3000	10	5.47	67.7	固化	-	20	180	-	-	20	20	-	-	-	-
比較例 5	2-OctCA	600	Omnirad 651	3000	10	5.43	450	固化	-	20	20	-	-	45	60	-	-	-	-

【0085】（實施例9～11、以及比較例6及7）

除了將2-OctCA變更為2-氰基丙烯酸乙酯(EtOEtCA)，並將二茂鐵($FeCp_2$ ，第8族過渡金屬二茂金屬化合物)及Ivocerin(光自由基產生劑)的含量變更為表3中所記載的量，並以成為表3中所記載的量的方式在組成物中添加1,4-氫醌(HQ)或1,4-苯醌(BQ)以外，其餘與實施例1同樣地進行，而分別調製光硬化性黏著劑組成物。

使用所獲得的光硬化性黏著劑組成物，與實施例1同樣地進行，而進行各種評估。評估結果是彙整如表3所示。

【0086】 [表3]

	2-氟基內烯 酸酯化合物	二茂金屬化合物 FeCp ₂ (ppm)	光自由基產生劑 Ivocerin (ppm)	配類		60°C 保存安定性 黏度 (mPa·s)			60°C 保存後 黏著速度 (秒)			60°C 保存後 光硬化性 (秒)			
				種類	ppm	初期	2日	6日	初期	2日	6日	初期	2日	6日	
實施例 9	EtOEtCA	100	500	-	0	6.18	250.8	>1200	<10	20	20	10	20	10	-
實施例 10	EtOEtCA	100	500	HQ	40	6.18	72.5	234.6	<10	10	10	15	20	15	15
實施例 11	EtOEtCA	100	500	HQ	100	6.18	125.3	470.4	<10	10	10	10	20	10	20
比較例 6	EtOEtCA	100	500	BQ	4	6.18	>1200	凝膠化	<10	-	-	-	20	-	-
比較例 7	EtOEtCA	100	500	BQ	10	6.18	凝膠化	凝膠化	<10	-	-	-	20	-	-

【0087】（實施例12～14、以及比較例8及9）

除了將2-OctCA變更為2-氰基丙烯酸異丁酯(iBuCA)，並將二茂鐵($FeCp_2$ ，第8族過渡金屬二茂金屬化合物)及Ivocerin(光自由基產生劑)的含量變更為表4中所記載的量，並以成為表4中所記載的量的方式在組成物中添加1,4-氫醌(HQ)或1,4-苯醌(BQ)以外，其餘與實施例1同樣地進行，而分別調製光硬化性黏著劑組成物。

使用所獲得的光硬化性黏著劑組成物，與實施例1同樣地進行，而進行各種評估。評估結果是彙整如表4所示。

【0088】 [表4]

	2-氧基丙稀 酸酯化合物	二茂金屬化合物 FeCp ₂ (ppm)	光自出基產生劑 Ivocerin (ppm)	配類		60°C保存安定性評估			
				種類	ppm	黏度(mPa·s)			
						初期	3日	14日	24日
實施例 12	i-BuCA	200	1000	-	0	2.71	2.75	6.41	29.3
實施例 13	i-BuCA	200	1000	HQ	40	2.71	2.81	5.71	23.3
實施例 14	i-BuCA	200	1000	HQ	100	2.71	2.72	5.16	17.6
比較例 8	i-BuCA	200	1000	BQ	4	2.71	3.14	16.0	凝膠化
比較例 9	i-BuCA	200	1000	BQ	10	2.71	3.29	14.3	凝膠化

【0089】 像表1～表4表示的這樣，相較於比較例的光硬化性黏著劑組成物，本發明的光硬化性黏著劑組成物亦即實施例的光硬化性黏著劑組成物的保存安定性更優異。

【生物材料寄存】

【 0 0 9 0 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)
無

【 0 0 9 1 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)
無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種光硬化性黏著劑組成物，其含有：

第8族過渡金屬二茂金屬化合物、

2-氰基丙烯酸酯化合物、

不具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑、

不具有氫醌結構之陰離子聚合抑制劑、及

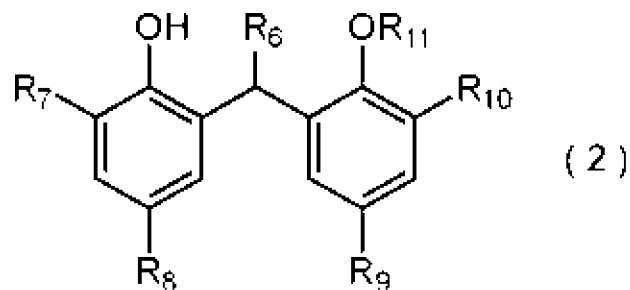
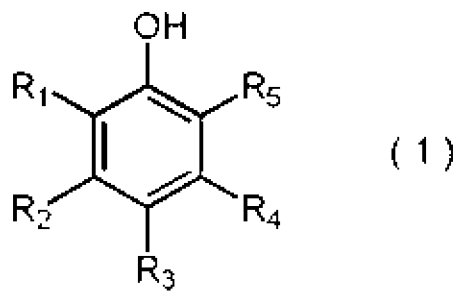
具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑；

並且，不含具有苯醌結構之化合物、或具有苯醌結構之化合物的含量為超過 0 ppm 且未達 4 ppm，

前述具有氫醌結構之自由基聚合抑制劑的含量為 10 ppm 以上且 1,000 ppm 以下，

前述不具有氫醌結構的自由基聚合抑制劑，是從由下述式(1)表示的化合物及由下述式(2)表示的化合物之中選出的1種以上的自由基聚合抑制劑，

前述不具有氫醌結構之陰離子聚合抑制劑，是從由五氧化二磷、 SO_2 、對甲苯磺酸、甲磺酸、丙烷磺內酯、及 BF_3 錯合物所組成之群組中選出的1種以上的陰離子聚合抑制劑，



式(1)中， R_1 及 R_5 各自獨立地表示氫原子、或羥基以外的可相互鍵結來形成環之取代基，但是，該羥基排除酚性羥基， R_3 表示氫原子、烷基或烷氧基， R_2 及 R_4 各自獨立地表示氫原子或烷基，

式(2)中， R_6 表示氫原子或烷基， $R_7 \sim R_{10}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、烯基， R_{11} 表示氫原子或(甲基)丙烯醯基。

【第2項】如請求項 1 所述之光硬化性黏著劑組成物，其中，前述第 8 族過渡金屬二茂金屬化合物，是從由二茂鐵及二茂鈦所組成之群組中選出的至少 1 種化合物。

【第3項】如請求項 1 所述之光硬化性黏著劑組成物，其中，前述第 8 族過渡金屬二茂金屬化合物為二茂鐵。

【第4項】如請求項 1 所述之光硬化性黏著劑組成物，其進一步含有光自由基產生劑。

【第5項】如請求項 4 所述之光硬化性黏著劑組成物，

其中，前述光自由基產生劑，是從由醯基鍍烷化合物、醯基氧化磷化合物及烷基苯酮化合物所組成之群組中選出的至少 1 種化合物。