



(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 I660992 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：104135424

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : *C08L101/12 (2006.01)* *C08J3/28 (2006.01)*
C09D201/00 (2006.01) *C09D7/40 (2018.01)*
C09J201/00 (2006.01) *C09J11/06 (2006.01)*
C07C69/76 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/31 日本 2014-223289
 2015/08/21 日本 2015-164236

(71)申請人：國立研究開發法人產業技術總合研究所 (日本) NATIONAL INSTITUTE OF
 ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)
 日本

(72)發明人：秋山陽久 AKIYAMA, HARUHISA (JP)；木原秀元 KIHARA, HIDEYUKI (JP)；奧
 山陽子 OKUYAMA, YOKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

WO 2013/168712A1

Naoko Yoshie et al., "Reaction Reversibility of Prepolymers with
 Anthracene Groups in Side Chains and at Chain Ends.", Network
 Polymer, Vol. 31, No. 2, 2010, Pages 68-74.

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

光硬化性組成物及使用於該組成物之蔥衍生物

(57)摘要

本發明之課題係提供藉由對材料施行光照射與加熱，便會引發流動化(液體)-非流動化(固體)的
 透明材料。

本發明所提供的材料係藉由將感光單元設為一分子含有 3 個以上具蔥結構之基的結構，便利用
 結晶性降低在室溫中呈液體狀態，經依液體狀態塗佈於構件之後，再利用從外部的光照射便可利用
 光交聯使硬化，且更進一步利用加熱，便會切斷鍵結並回復至液態狀態的材料。藉由使用該材料，
 便可具有可逆性剝離功能，在被黏物界面的話可成為接著層，在表面的話可成為塗佈層。

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)

光硬化性組成物及使用於該組成物之蔥衍生物

【技術領域】

【0001】

本發明係關於光硬化性組成物，特別係關於利用光照射與加熱便可流動化-非流動化的光硬化性組成物、及使用於該組成物之蔥衍生物。

【先前技術】

【0002】

利用光使流動性變化的材料係有如光硬化性樹脂。光硬化性樹脂係若對液態材料施行光照射便會喪失流動性而固化者，廣泛使用於接著劑、塗佈劑等。此種光硬化性樹脂主要係利用聚合反應或交聯反應的進行而硬化，因為會伴隨形成化學鍵結，因而反應係屬不可逆。

【0003】

可逆者係有如熱熔型接著劑，此係僅在加熱時呈液狀化，因而在室溫下無具操作性。雖亦有針對即便硬化後仍會產生熱分解或光分解的解體性接著劑進行研究，但大多數僅具單次的解體功能。

【0004】

針對此現象，就利用光而進行可逆性脫黏的接著劑，有提案具多價偶氮苯結構的糖醇衍生物等(專利文獻 1~4、非專利文獻 1~5)。由該材料構成的接著劑係僅利用光的照射便可多次數重複進行接

著與脫黏。該重複的特性係因為根據偶氮苯可重複的光異構化使熔點或軟化點產生變化，因而可使室溫下的安定狀態在液態與固狀態之間多數次來來去去。

然而，因為使用偶氮色素，而被著色為黃色~橙色，導致使用範圍有所限制。為能或得無色的接著劑，必需將感光單元從偶氮苯改變為透明者。

【0005】

呈可逆性反應的感光單元候選係有無色的蔥。已知蔥雖會因光反應而進行二聚化，但利用加熱便會切斷鍵結並回復至原本的狀態。已有提案利用此現象的光致相變(專利文獻 5~10、非專利文獻 6、7)。

然而，該等並非在室溫下呈液體狀態的材料。當使用為接著劑或塗佈劑時，必需獲得在室溫下安定呈液體狀態的材料，此事項便成為本發明的課題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1]國際公開第 2013/168712 號

[專利文獻 2]日本專利第 5561728 號公報

[專利文獻 3]國際公開第 2013/081155 號

[專利文獻 4]日本專利特開 2011-256155 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2008-260846 號公報

[專利文獻 6]日本專利第 5481672 號公報

[專利文獻 7]日本專利第 5083980 號公報

[專利文獻 8]日本專利特開 2012-045864 號公報

[專利文獻 9]日本專利特開 2014-037496 號公報

[專利文獻 10]日本專利特開 2014-098798 號公報

[非專利文獻]

【0007】

[非專利文獻 1]ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 7933-7941(2014)

[非專利文獻 2]Chem. Eur. J., 19, 17391-17397(2013)

[非專利文獻 3]Adv. Mater., 24, 2353-2356(2012)

[非專利文獻 4]Chem. Commun., 47, 1770-1772(2011)

[非專利文獻 5]J. Mater. Chem., 19, 5956-5964(2009)

[非專利文獻 6]Tetrahedron, 68, 5513-5521(2012)

[非專利文獻 7]Adv. Funct. Mater., 20, 1561-1567(2010)

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0008】

本發明係有鑑於此種現況而完成，目的在於提供：藉由對材料施行光照射與加熱，而引發流動化(液體)-非流動化(固體)的透明材料。

(解決問題之技術手段)

【0009】

本發明者等為達成上述目的，著眼在可見光域無具吸收的無色光二聚化交聯基，且能熱性引發可逆性反應的蔥衍生物，經深入鑽研，結果發現藉由將感光單元設為一分子中具有 3 個以上具蔥結構之基的結構，利用結晶性降低在室溫下呈液體狀態，經依液體狀態

塗佈於構件之後，再利用從外部的光照射便可利用光交聯使硬化，且更進一步利用加熱，便可切斷鍵結並回復至原本的液體狀態之材料。藉由使用該材料，便具有可逆性剝離功能，在被黏物界面的話可成為接著層，在表面的話可成為塗佈層。

【0010】

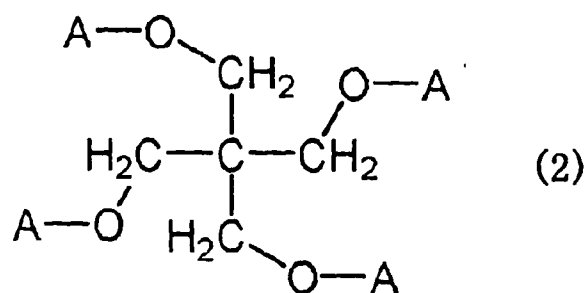
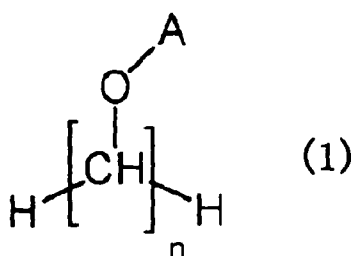
本發明係根據該發現，經深入鑽研而完成的結果，根據本發明可提供以下的發明。

[1]一種光硬化性組成物，係以一分子中具有 3 個以上含蔥部位之基的蔥衍生物為主成分之光硬化性組成物，其中，該組成物係從具流動性的狀態，藉由光的照射而非流動化，然後再利用加熱，在回復至室溫後仍保持流動化狀態。

[2]如[1]所記載的光硬化性組成物，其中，上述蔥衍生物係下式 1 或 2 所示：

【0011】

[化 1]



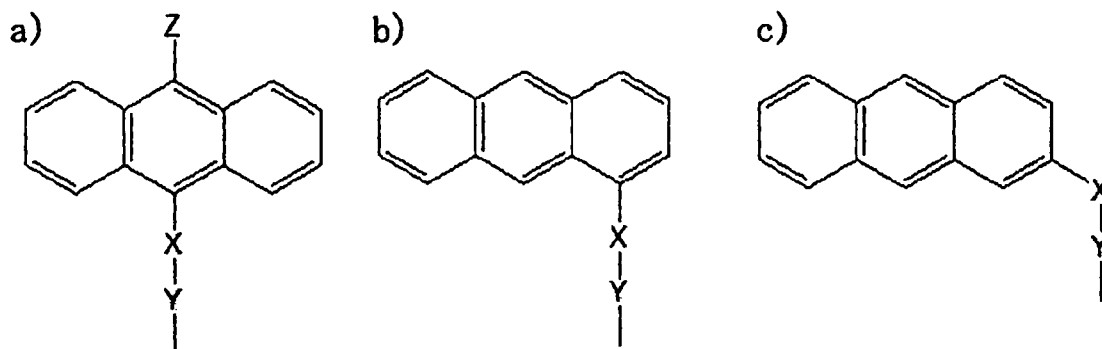
【0012】

{式 1 中，n 係表示 3~6 之整數；式 1、2 中，A 係表示由下式 a)、式 b)或式 c)中之任一者所示 A₁ 構成的基，或從該 A₁ 及以下的 A₂ 之中所選擇的基；該 A₂ 係從氫原子、碳數 1~22 之烷基、及亦可被氯原子、溴原子、氟原子或乙醯氧基所取代的碳數 2~22 之烷醯

基中選擇的基；且式 1 中的 n 個 A 及式 2 中的 4 個 A 全部或其中 3 個以上係 A_1 。

【0013】

[化 2]



【0014】

[式 a)、式 b)或式 c)中，X 係從酯、醚、苄醚、酮、胺、醯胺、及亞甲基之中選擇的基；Y 係碳數 1~20 之伸烷基或碳數 2~20 之伸烷羰基；Z 係從氫原子、氯原子、溴原子、氟原子、氰基、甲基、及甲氧基之中選擇的基。}}

[3]如[1]或[2]所記載的光硬化性組成物，其中，含有可塑劑。

[4]如[1]~[3]中任一項所記載的光硬化性組成物，其中，上述非流動化・流動化係可重複。

[5]一種硬化組成物，係由對[1]~[4]中任一項所記載的光硬化性組成物，照射含紫外光的光而硬化形成。

[6]一種液化組成物，係將[5]所記載的硬化組成物施行加熱呈液狀化而形成。

[7]一種塗佈劑，係由[1]~[4]中任一項所記載的光硬化性組成物構成。

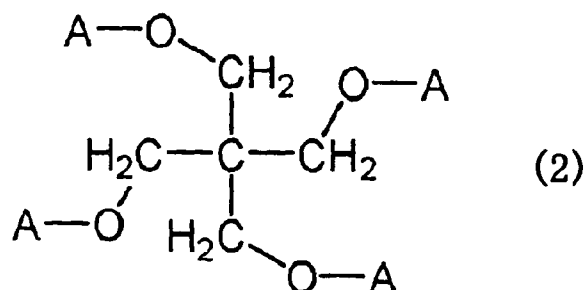
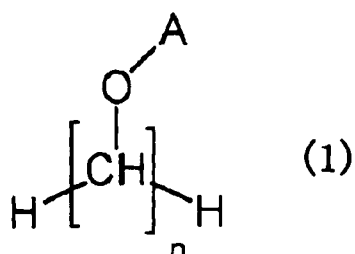
[8]一種接著劑，係由[1]~[4]中任一項所記載的光硬化性組成物

構成。

[9]一種蔥衍生物，係下式 1 或 2 所示：

【0015】

[化 1]

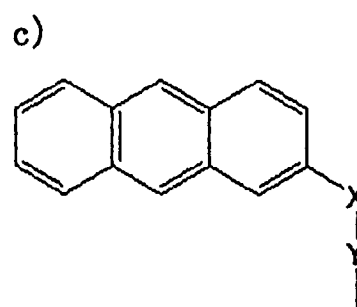
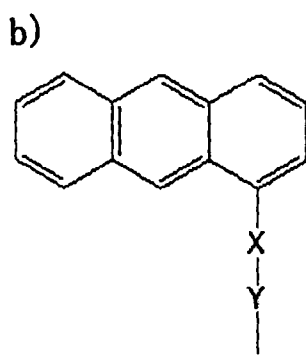
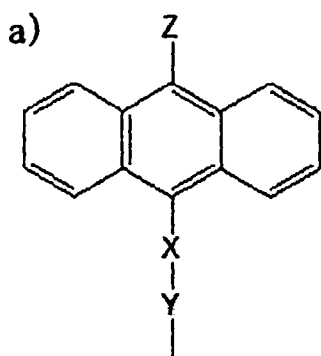


【0016】

{式 1 中， n 係表示 3~6 之整數；式 1、2 中， A 係表示由下式 a)、式 b)或式 c)中之任一者所示 A_1 構成的基，或從該 A_1 及以下的 A_2 之中所選擇的基；該 A_2 係從氫原子、碳數 1~22 之烷基、及亦可被氯原子、溴原子、氟原子或乙醯氧基所取代的碳數 2~22 之烷醯基中選擇的基；且式 1 中的 n 個 A 及式 2 中的 4 個 A 全部或其中 3 個以上係 A_1 。

【0017】

[化 2]



【0018】

[式 a)、式 b)或式 c)中， X 係從酯、醚、苄醚、酮、胺、醯胺、

及亞甲基之中選擇的基；Y 係碳數 1~20 之伸烷基或碳數 2~20 之伸烷羰基；Z 係從氫原子、氯原子、溴原子、氟原子、氰基、甲基、及甲氧基之中選擇的基。}}

(對照先前技術之功效)

【0019】

根據本發明，可提供雖具流動性的液體狀態，但利用光的照射便轉移為固體狀態，利用加熱便可再度返回能再接著的液體之透明材料。

【圖式簡單說明】

【0020】

圖 1 係蒽之取代基數 2-3 個之化合物的 NMR 圖。

圖 2 係蒽之取代基數 4-5 個之化合物的 NMR 圖。

圖 3 係蒽之取代基數 6 個之化合物的 NMR 圖。

圖 4 係蒽之四聚體的 NMR 圖。

圖 5 係 1-蒽之六聚體的 NMR 圖。

圖 6 係 2-蒽之六聚體的 NMR 圖。

【實施方式】

【0021】

本發明的光硬化性組成物係從具流動性的狀態，藉由照射光而非流動化，然後藉由加熱，在回復至室溫後仍保持流動化狀態的光硬化性組成物，主成分係分子中含有可光二聚化官能基之蒽部位的基，在一分子中含有 3 個以上該基的蒽衍生物。

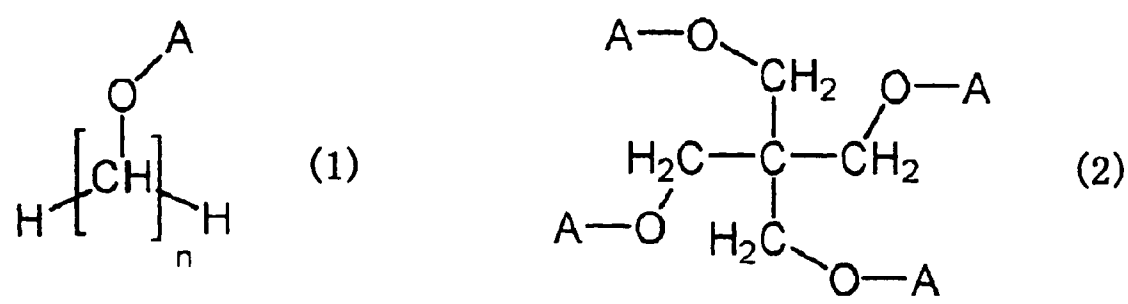
【0022】

本發明中的蒽衍生物係藉由在一分子中，將複數個含有屬於強

組合力平面分子之蔥部位的基相連繫，而減少自由度，藉此降低分子全體的結晶性、與使固體狀態呈不安定化，而實現具流動性狀態之目的下使用，其中，較佳係使用下式 1 或 2 所示蔥衍生物：

【0023】

[化 1]

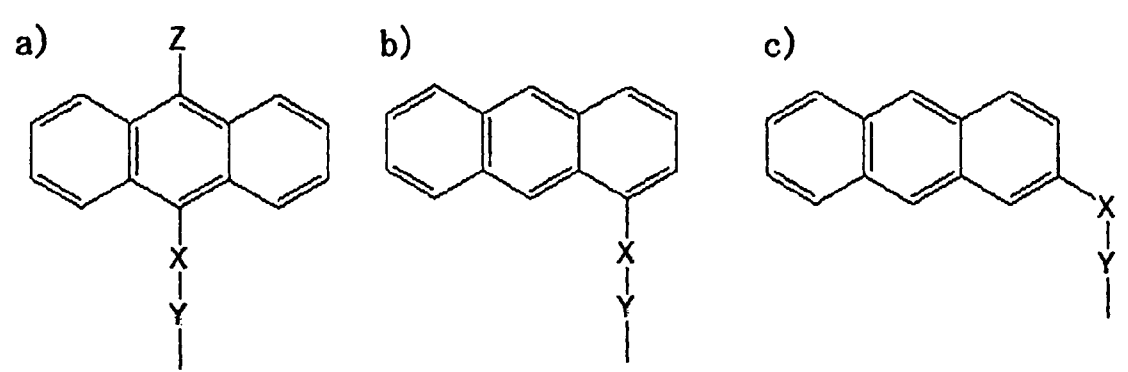


【0024】

{式 1 中，n 係表示 3~6 之整數；式 1、2 中，A 係表示由下式 a)、式 b)或式 c)中之任一者所示 A₁ 構成的基，或從該 A₁ 及以下的 A₂ 之中所選擇的基；該 A₂ 係從氫原子、碳數 1~22 之烷基、及亦可被氯原子、溴原子、氟原子或乙醯氧基所取代的碳數 2~22 之烷醯基中選擇的基；且式 1 中的 n 個 A 及式 2 中的 4 個 A 中有 3 個以上係 A₁。

【0025】

[化 2]



【0026】

[式 a)、式 b)或式 c)中，X 係從酯、醚、亞甲二氧基、酮、胺、醯胺、及亞甲基之中選擇的基；Y 係碳數 1~20 之伸烷基或碳數 2~20 之伸烷羰基；Z 係從氫原子、氯原子、溴原子、氟原子、氰基、甲基、及羥甲基之中選擇的基。]]

【0027】

上述式 1 所示蔥衍生物係一分子中具有 3 個以上含有屬於可光二聚化官能基之蔥部位的基，由該等複數基，與例如季戊四醇、木糖醇、山梨糖醇、己六醇所代表的糖醇等具有可置換之複數官能基(多價官能基)的分子，利用由亞甲基等構成的間隔基(spacer)相連繫之化合物。

【0028】

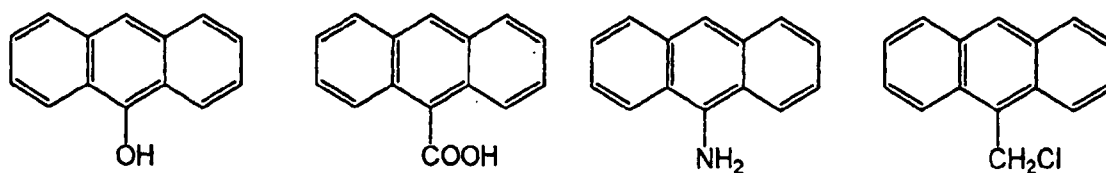
上述間隔基係為提高分子運動性、及液體狀態安定化而必要，至少碳數為 1 以上。

此種原料係有如二末端具有反應性官能基的鹵化烷酸、烷二醇、二鹵化烷烴等，若碳數超過 20，便成為價格昂貴，且會有因分子量增加導致液體狀態的流動性降低可能性，故最好避免。

蔥部位與間隔基間之鍵結樣式，例如若舉式 a)所示情況為例，便有如：

【0029】

[化 3]

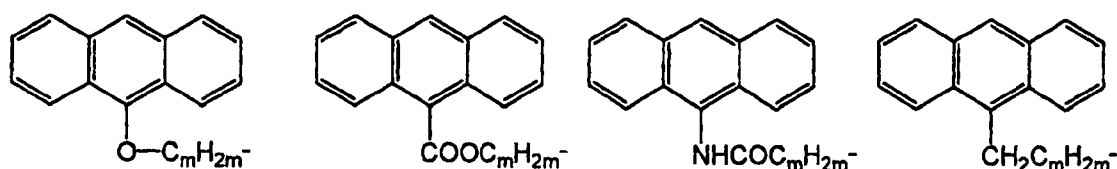


【0030】

由上式所示羥蒽(hydroxyanthracene)、蒽羧酸、胺蒽、氯甲基蒽等，與鹵化烷基、羥烷基、末端具有羧酸部位等的烷基等等之間進行反應，而形成的醚、酯、醯胺結構等。

【0031】

[化 4]



【0032】

間隔基部位的對向末端係鍵結於糖醇的羥基等。具體方法係可例如使與糖醇等的羥基進行酯化之方法、或進行醚化的方法。

【0033】

所取代的多價官能基中，必需至少 3 個係被蒽取代，其餘部分即便被導入蒽以外的部位亦不會構成問題。例如未具蒽基的單純烷基、或鹵化烷基、具乙醯基末端的烷基。此種結構的多樣性因為會增加狀態數，因而不易形成結晶結構，可輕易預測反而有助於使被導入者的(熵性)液體狀態呈安定化。

【0034】

本發明光硬化性組成物的光硬化係利用蒽的光二聚化反應。為使形成交聯體，必需含有一分子中具有至少三官能基以上蒽部位的化合物。若一分子內的蒽部位數增加，便可形成緻密的交聯結構，而為提升交聯密度，六取代體便已足夠，若多於此則所造成的效果偏低。

因為經光反應後會形成 3 次元式交聯結構，因而流動性消失，

且對溶劑的溶解性亦喪失。所以，最適用為接著劑、塗佈劑。

【0035】

硬化時所必要的光，因為蒽的光吸收係在 200~400nm 區域，因而採用含該波長域的光。特別係針對多數的玻璃、透明塑膠而言，可期待透明性的 300~400nm 附近之紫外光係屬有效。

照射光量係依照接著層或塗佈層的厚度而有所差異，可設為 3.0~80J/cm²。

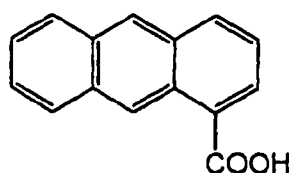
【0036】

經光硬化的組成物藉由施行加熱，則形成二聚體的鍵結會被切斷並回復為單體。但，只須進行充分液化的回復反應即可，並不需要回復至 100%之原始結構。伴隨該回復反應便可再液化。

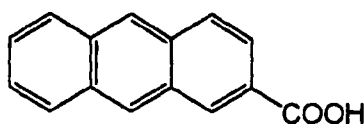
當然若取代數過多，則利用熱產生的逆反應後之液狀化較困難。逆反應的溫度係依存於蒽周圍的立體結構而有所差異。即，依照因下式之例所示原料的差異而衍生間隔基的取代位置之差異、或有無其他取代基，會造成為使液化的必要溫度有所不同，例如若由 9-蒽羧酸構成的化合物，大約在 150~160℃ 附近便可效率佳地引發逆反應並液化。

【0037】

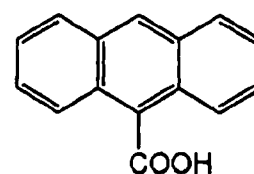
[化 5]



1-蒽羧酸



2-蒽羧酸



9-蒽羧酸

【0038】

加熱的方法係有如：利用熱傳導加熱全體的方法，以及使用紅外線、微波、白色光等電磁波施行的局部加熱。當利用電磁波加熱時，藉由預先混入為促進加熱用的電磁波吸收劑，當然更具效率。

【0039】

雖若取代基數增加則分子大小亦會隨之增加，但為使液狀化，最好將分子大小抑制為較小。此外，因為超越 6 的可取代多價官能基之原料較難廉價取得，因而 3~6 取代體便屬有效。

【0040】

為控制流動性，加入添加劑係屬有效。關於添加劑，係在不會阻礙光反應之前提下，其餘並無特別的限制，可例如酞酸酯等可塑劑。藉由添加液態的添加劑，即便在室溫下呈高黏度的材料仍可增加流動性。

【0041】

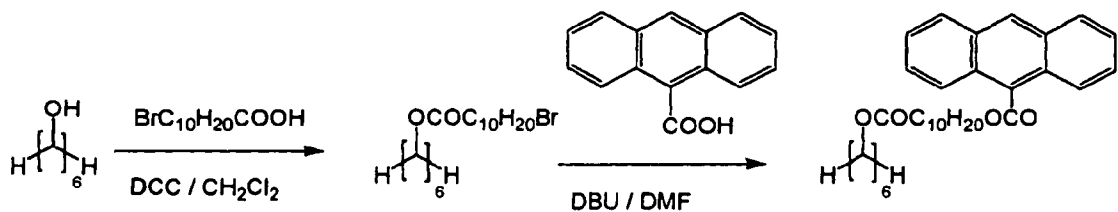
以下例示合成例。

(合成例 1)

藉由將溴化亞甲基酸(11-溴十一酸等)使用縮合劑(N,N'-二環己基碳二醯亞胺：DCC 等)，使酯鍵結於糖醇(山梨糖醇等)，合成前驅物，接著使所獲得前驅物末端的複數溴烷，在二氮雜雙環十一烯(DBU)存在下，藉由與蔥羧酸(9-蔥羧酸)產生反應，便可依 2 階段的反應獲得目標物。

【0042】

[化 6]



【0043】

在上述合成的第 2 階段中，蔥羧酸係使用 6 當量以上。此時藉由中途停止反應、或將所填入的蔥抑制在 6 當量以下，便可獲得末端被蔥所取代的側鏈、與側鏈仍為溴化物的化合物。

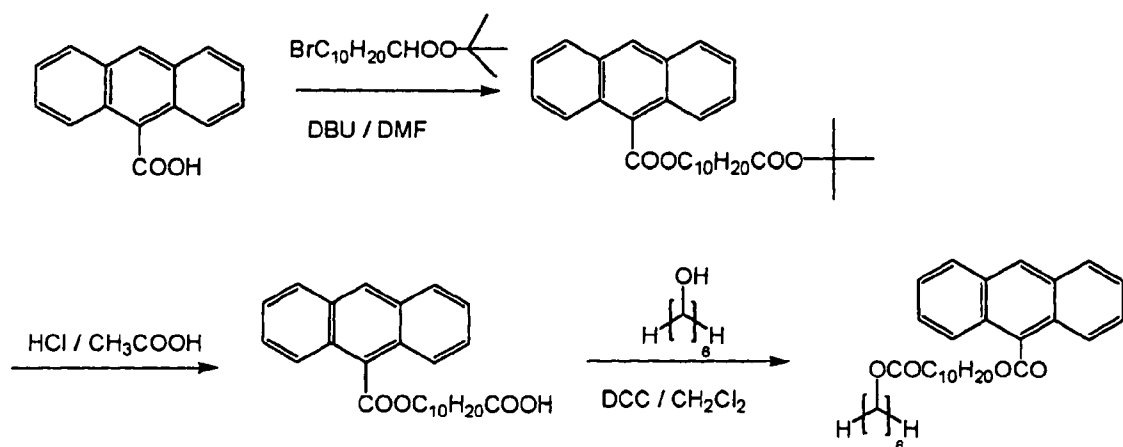
【0044】

(合成例 2)

該化合物亦可從側鏈側進行合成。使溴十一烷酸第三丁酯與蔥羧酸進行反應，而合成具間隔基的蔥。再將其利用氯化氫施行分解而將末端形成羧酸之後，使用縮合劑，並與山梨糖醇進行酯化便可獲得目標物。

【0045】

[化 7]



[實施例]

【0046】

以下，利用實施例針對本發明進行更詳細說明，惟本發明並不

僅侷限於該實施例。

【0047】

(實施例 1：9-蒽六聚體之合成)

將 11-溴十一烷酸 2.0g、D-山梨糖醇 0.176g、及 4-(N,N-二甲胺基)吡啶對甲苯磺酸鹽：2.44g，添加於脫水二氯甲烷(dehydrated dichloromethane)20ml 中，攪拌下在其中徐緩添加二異丙基碳二醯亞胺 1.0g。在 N₂ 下，於室溫下攪拌約 19 小時，利用二氯甲烷稀釋並過濾，濃縮濾液。將其利用二氯甲烷與己烷(3：2)施行管柱分離後，經濃縮獲得 1.29g 的溴十一烷酸六聚體(產率 80.52%)。

【0048】

將溴十一烷酸六聚體 0.5g、9-蒽羧酸 0.48g、及二氫雜雙環十一烯 0.33g，添加於脫水 DMF 20ml 中，加熱攪拌約 9 小時。利用氯仿施行管柱分離並濃縮，獲得蒽取代 2 個~3 個者 0.11g，以及蒽取代 4 個~5 個者 0.61g。均屬於液狀的試料。

另外，此處的蒽取代 2 個~3 個者、蒽取代 4 個~5 個者，係從取代基數 NMR 的譜峰強度比求得。

【0049】

圖 1 所示係蒽取代基數 2-3 個的化合物之 NMR。

在 3.9-4.5ppm、5.0-5.5ppm 出現共計 8.13H 份的 6 種譜峰，係相當於經酯取代的糖醇骨架之亞甲基及次甲基的質子(8H/1 分子)。相對於此，在 7.5ppm、8.0ppm、8.5ppm 出現共計 20H 份的 3 種譜峰，係源自蒽的芳香環所鍵結質子(9H/1 分子)。所以，蒽的導入率係 $(20/9)/(8/8)=2.2$ 個。

【0050】

圖 2 所示係蔥取代基數 4-5 個的化合物之 NMR。

在 3.9-4.5ppm、5.0-5.5ppm 出現共計 7.4H 份的 6 種譜峰，係相當於經酯取代的糖醇骨架之亞甲基及次甲基的質子(8H/1 分子)。相對於此，在 7.5ppm、8.0ppm、8.5ppm 出現共計 48H 份的 3 種譜峰，係源自蔥的芳香環所鍵結質子(9H/1 分子)。所以，蔥的導入率係 $(37.85/9)/(7.4/8)=4.5$ 個。

【0051】

接著，將該等化合物使用為原料，更進一步將 9-蔥羧酸 0.04g、及二氫雜雙環十一烯 0.27g 添加於脫水 DMF 20ml 中，加熱攪拌約 6 小時。將其利用二氯甲烷稀釋，並利用 2M 鹽酸清洗後，利用硫酸鎂施行乾燥後濃縮。將其利用氯仿施行管柱分離並濃縮，獲得 0.16g 高黏性液狀蔥六聚體(產率 21.24%)。結構的確認係利用 NMR 實施。

【0052】

圖 3 所示係蔥取代基數 6 個的化合物之 NMR。

在 3.9-4.5ppm、5.0-5.5ppm 出現共計 8.4H 份的 6 種譜峰，係相當於經酯取代的糖醇骨架之亞甲基及次甲基的質子(8H/1 分子)。相對於此，在 7.5ppm、8.0ppm、8.5ppm 出現共計 55H 份的 3 種譜峰，係源自蔥的芳香環所鍵結質子(9H/1 分子)。所以，蔥的導入率係 $(55/9)/(8.4/8)=5.82$ 個。

【0053】

所合成的蔥六聚體係屬於高黏性的液體。將該材料利用寬 1cm 的玻璃基板二片夾住 1cm×1cm 區域，並固定二片玻璃。利用手拉開二片玻璃基板，直到往對向側分離為止，從此時所施加的最大負

荷測定拉伸剪切接著強度。該值係 47.2N/cm^2 。

【0054】

其次，對經同樣調整過的試料照射紫外光 $365\text{nm}(50\sim 100\text{mW/cm}^2)$ 5 分鐘，使蒽六聚體硬化。然後，經測定拉伸剪切接著強度，結果直到最後為止接著層均沒有斷裂，石英在 317.4N/cm^2 時出現斷裂。

【0055】

(實施例 2)

因為上述光照射前的六聚體黏性非常高，因而本實施例中有添加可塑劑。混合比率係依重量比計，蒽六聚體：可塑劑(二丁基酞酸酯)=1：1。結果獲得高流動性的材料。使用其同樣地固定玻璃基板，經測定拉伸剪切接著強度，結果僅利用 $0.2\sim 0.3\text{N/cm}^2$ 的微力便可拉開。

【0056】

其次，對經同樣調整過的試料(混合比 1：1)照射紫外光 $365\text{nm}(50\sim 100\text{mW/cm}^2)$ 5 分鐘，使蒽六聚體與可塑劑 1：1 混合物硬化。然後，經測定拉伸剪切接著強度，結果 $45.5\sim 68.2\text{N/cm}^2$ 。

【0057】

若將該試料(混合比 1：1)依約 170°C 施行加熱再冷卻，接著層在室溫下仍保持液化狀態。由該液體造成的玻璃接著強度係 3.1N/cm^2 。

【0058】

若將經液狀化過的試料(混合比 1：1)在二片玻璃基板中，利用紫外光 365nm 施行 3 分鐘的再曝光($50\sim 100\text{mW/cm}^2$)，便會再硬化。

同樣地測定該試料的拉伸剪切接著強度，結果呈 157.2N/cm^2 的較高值。

【0059】

(實施例 3)

本實施例係將混合比例改變為蒽六聚體：可塑劑(二丁基酞酸酯)=2：1，施行同樣的實驗。當依接著面積 1cm^2 由二片玻璃基板夾入混合試料 2.8mg 時，會因玻璃的自重而掉落，因而無法測定。

【0060】

其次，對經同樣調整過的試料(混合比 2：1)照射紫外光 $365\text{nm}(50\sim 100\text{mW/cm}^2)$ 5 分鐘，使蒽六聚體與可塑劑 2：1 混合物硬化。然後，經測定拉伸剪切接著強度，結果係即便 176.7N/cm^2 仍不會剝離。

【0061】

若將該試料(混合比 2：1)依約 170°C 施行 5 分鐘加熱再冷卻，接著層在室溫下仍保持具黏性的液體狀態。由該液體造成的玻璃接著強度係 6.4N/cm^2 。

【0062】

若將經液狀化過的試料(混合比 2：1)在二片玻璃基板中，利用紫外光 365nm 施行 5 分鐘的再曝光($50\sim 100\text{mW/cm}^2$)，便會再硬化。同樣地測定該試料的拉伸剪切接著強度，結果係即便 196.4N/cm^2 呈不會剝離。

【0063】

若將該試料(混合比 2：1)依約 170°C 施行 4 分鐘加熱再冷卻，接著層在室溫下仍保持具黏性的液體狀態。由該液體造成的玻璃接

著強度係 20.6N/cm^2 。

【0064】

若將再度液狀化的試料(混合比 2：1)在二片玻璃基板中，利用紫外光 365nm 施行 5 分鐘的再曝光($50\sim 100\text{mW/cm}^2$)，便會再硬化。同樣地測定該試料的拉伸剪切接著強度，結果係即便 201.0N/cm^2 呈不會剝離。

【0065】

將依相同比例混合(混合比 2：1)的混合試料 1.2mg，由玻璃基板依接著面積 1cm^2 夾入時，接著強度係 0.2N/cm^2 。

【0066】

其次，對經同樣調整過的試料(混合比 2：1、1.2mg)照射紫外光 365nm($50\sim 100\text{mW/cm}^2$)5 分鐘使硬化。然後，經測定拉伸剪切接著強度，結果係 146.1N/cm^2 。

【0067】

(實施例 4-A：赤藻糖醇骨架蒽四聚體之合成)

將 11-溴十一烷酸 2.0g、季戊四醇 0.2g、及 4-(N,N-二甲胺基)吡啶對甲苯磺酸鹽 2.44g，添加於脫水二氯甲烷 20ml 中，攪拌下在其中徐緩添加二異丙基碳二醯亞胺 1.0g。在 N_2 下，於室溫下攪拌約 19 小時，利用二氯甲烷稀釋並過濾，濃縮濾液。將其利用二氯甲烷與己烷(5：3)施行管柱分離後，經濃縮獲得 0.83g 的溴十一烷酸四聚體(產率 52.83%)。

【0068】

將溴十一烷酸四聚體 0.65g、9-蒽羧酸 1.0g、及碳酸鉀 0.62g，添加於脫水 DMF 10ml 中，依 80°C 攪拌約 18 小時。利用氯仿施行

管柱分離並濃縮，獲得液狀的蔥四聚體 0.97g。

【0069】

圖 4 所示係蔥的四聚體之 NMR。

在 4.10ppm 所出現 8H 份的單態譜峰，係相當於經酯取代的赤藻糖醇骨架之亞甲基的質子(8H/1 分子)。相對於此，在 4.58ppm 的 8H 份譜峰，係鍵結於蔥羰氧基上的亞甲基，在 7.5ppm、8.0ppm、8.5ppm 出現的 3 種譜峰係源自蔥的芳香環鍵結質子(36H/1 分子)。所以，蔥被導入 4 單元。

【0070】

(實施例 4-B：赤藻糖醇骨架蔥四聚體之接著試驗)

所合成的蔥四聚體係高黏性的液體。將該材料利用寬 1.5cm 的玻璃基板二片調整為夾住 1.5cm×0.5cm 區域，對試料照射紫外光 365nm(50~100mW/cm²)10 分鐘，使蔥四聚體硬化。利用手往相反方向拉開二片玻璃基板，將此時所施加的最大負荷視為「拉伸剪切接著強度」。該值係 231.0N/cm²。

【0071】

若將經依照與上述同樣地使光硬化並調整過的試料，依 180℃ 加熱 11 分鐘，再冷卻至室溫，則不會因拉伸而出現剝離，在 6.0N/cm² 負荷時出現滑動。由此現象得知已呈液狀化。

【0072】

經使上述試料滑行 1mm，再度照射紫外光 365nm(50~100mW/cm²)10 分鐘，而使蔥四聚體硬化。然後，測定拉伸剪切接著強度，結果直到最後為止接著層均沒有斷裂，石英在 702.0N/cm² 時出現斷裂。

【0073】

(實施例 5-A：1-蒽六聚體之合成)

將溴十一烷酸六聚體 0.65g、1-蒽羧酸 1.0g、及碳酸鉀 0.62g 添加於脫水 DMF10ml 中，依 80℃攪拌約 6 小時。利用氯仿施行管柱分離並濃縮，獲得 0.95g 的液狀試料。

【0074】

圖 5 所示係 1-蒽的取代體之 NMR。

在 4.0-4.1ppm(2H)、4.3ppm(1H)、5.1ppm(1H)、5.2ppm(1H)、5.4ppm(2H)出現的 4 種譜峰，與 4.4ppm 的 14H 中之 2H 份，係相當於經酯取代的糖醇骨架之亞甲基及次甲基的質子(8H/1 分子)。相對於此，在 7.4-7.5ppm(18H)、7.9ppm(6H)、8.0ppm(6H)、8.1ppm(6H)、8.2ppm(6H)、8.4ppm(6H)、9.5ppm(6H)所出現共計 54H 份的 7 種譜峰，係源自蒽的芳香環所鍵結質子(9H/1 分子)。所以，由積分比得知係蒽 6 取代體。

【0075】

(實施例 5-B：1-蒽六聚體之流動化-非流動化試驗)

1-蒽六聚體係屬於黏性非常高的液體。此處依 2：1 的比例與二丁基酞酸酯混合，並利用寬 1cm 玻璃基板二片夾持 1cm×1cm 區域，且固定二片玻璃。經照射紫外光，結果硬化不會移動。若再依 200℃加熱 5 分鐘，即便回復至室溫，載玻璃仍會移動變柔軟。若再度照射紫外光，便會再硬化呈不會移動。

【0076】

(實施例 6-A：2-蒽六聚體之合成)

將溴十一烷酸六聚體 0.56g、2-蒽羧酸 1.2g、及碳酸鉀 0.70g

添加於脫水 DMF20ml 中，依 80℃ 攪拌約 6 小時。利用氯仿施行管柱分離並濃縮，便獲得 0.46g 的固體試料。

【0077】

圖 6 所示係 2-蒽的取代體之 NMR。

在 4.0-4.1ppm、5.1ppm、5.2ppm、5.4ppm 出現的 4 種譜峰，與 4.4ppm 的 14H 中之 2H 份，係相當於經酯取代的糖醇骨架之亞甲基及次甲基的質子(8H/1 分子)。相對於此，在 7.5ppm、8.0ppm、8.4ppm、8.5ppm、8.7ppm 所出現共計 54H 份的 5 種譜峰，係源自蒽的芳香環所鍵結質子(9H/1 分子)。所以，由積分比得知係蒽 6 取代體。

【0078】

(實施例 6-B：2-蒽六聚體之接著試驗)

圖 6 所示係將 2-蒽與二溴己烷的 1：1 液體混合物 10mg，利用寬 2.7cm 載玻璃二片，依約 1.5cm 重疊寬度夾住，經照射紫外光 2 分鐘，結果呈硬化不會移動。若依 190℃ 加熱 2 分鐘便剝離。

【符號說明】

【0079】

無

I660992

發明摘要

※ 申請案號：104135424

※ 申請日：104/10/28

※ I P C 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

光硬化性組成物及使用於該組成物之蔥衍生物

【中文】

本發明之課題係提供藉由對材料施行光照射與加熱，便會引發流動化(液體)-非流動化(固體)的透明材料。

本發明所提供的材料係藉由將感光單元設為一分子含有3個以上具蔥結構之基的結構，便利用結晶性降低在室溫中呈液體狀態，經依液體狀態塗佈於構件之後，再利用從外部的光照射便可利用光交聯使硬化，且更進一步利用加熱，便會切斷鍵結並回復至液態狀態的材料。藉由使用該材料，便可具有可逆性剝離功能，在被黏物界面的話可成為接著層，在表面的話可成為塗佈層。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

圖式

圖 1

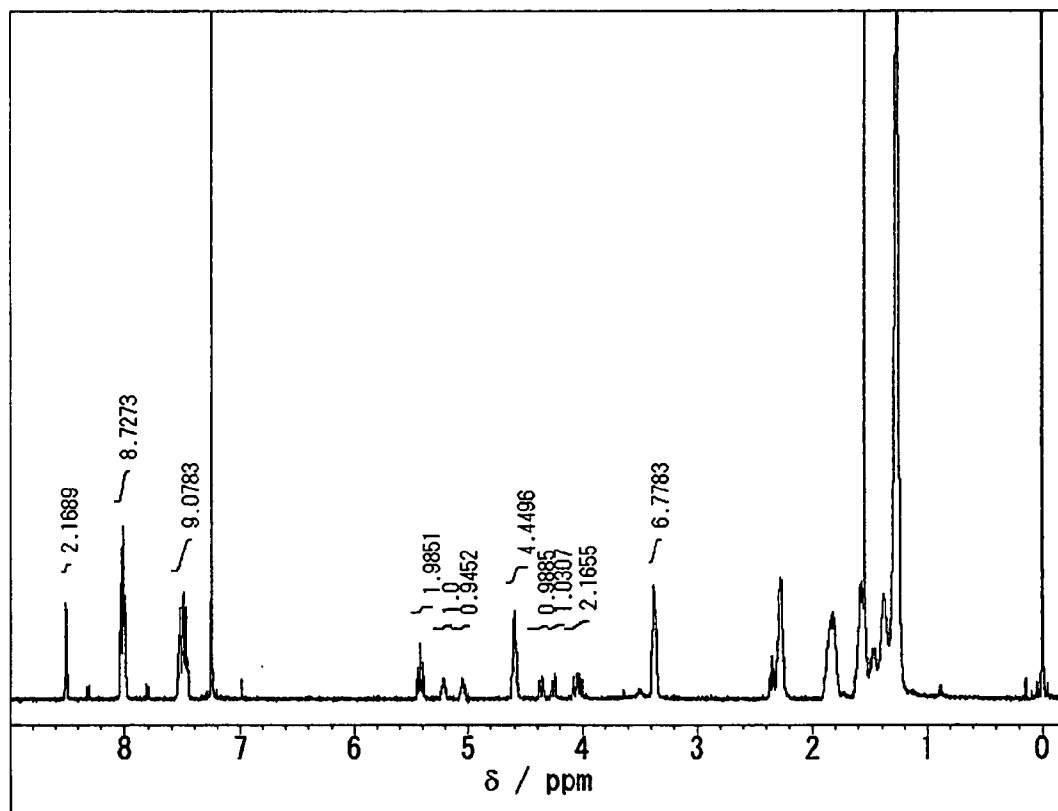


圖 2

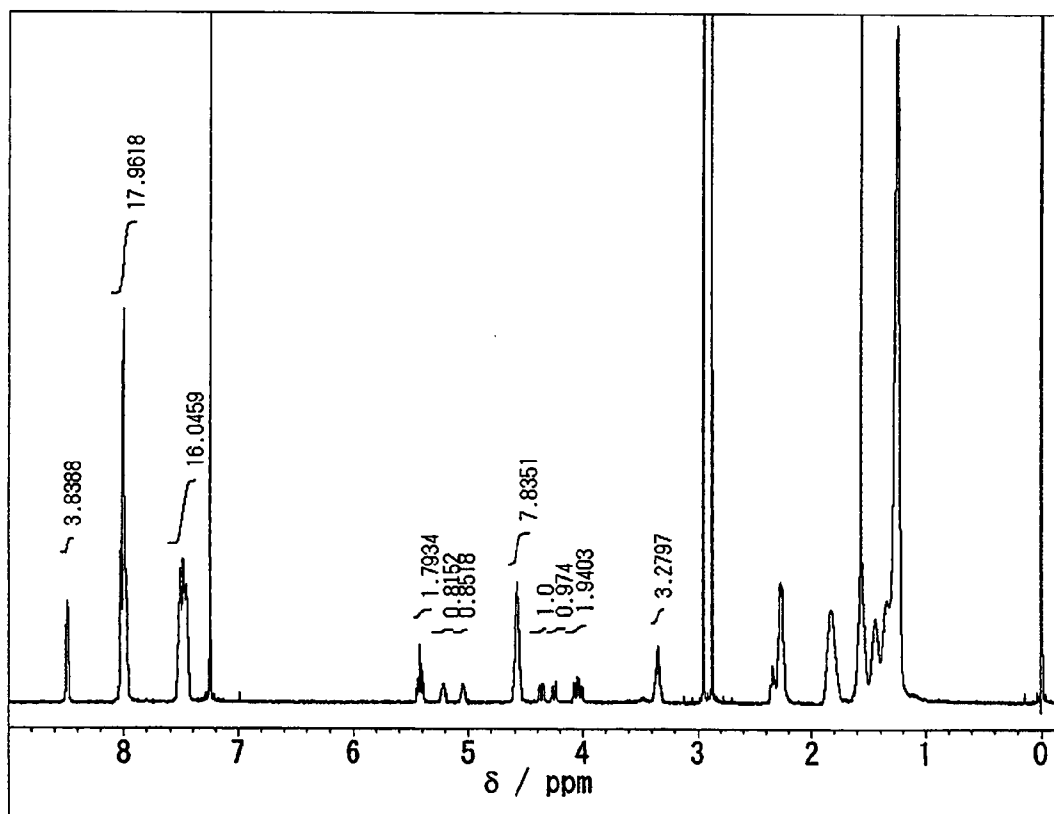


圖 3

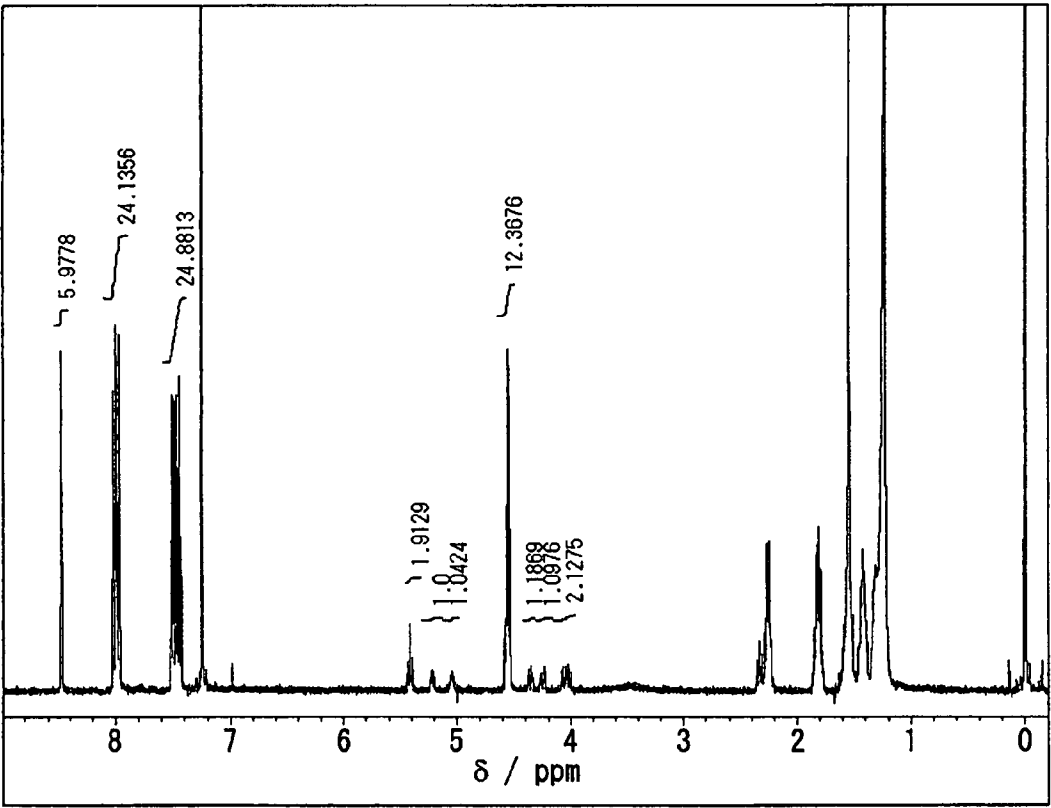


圖 4

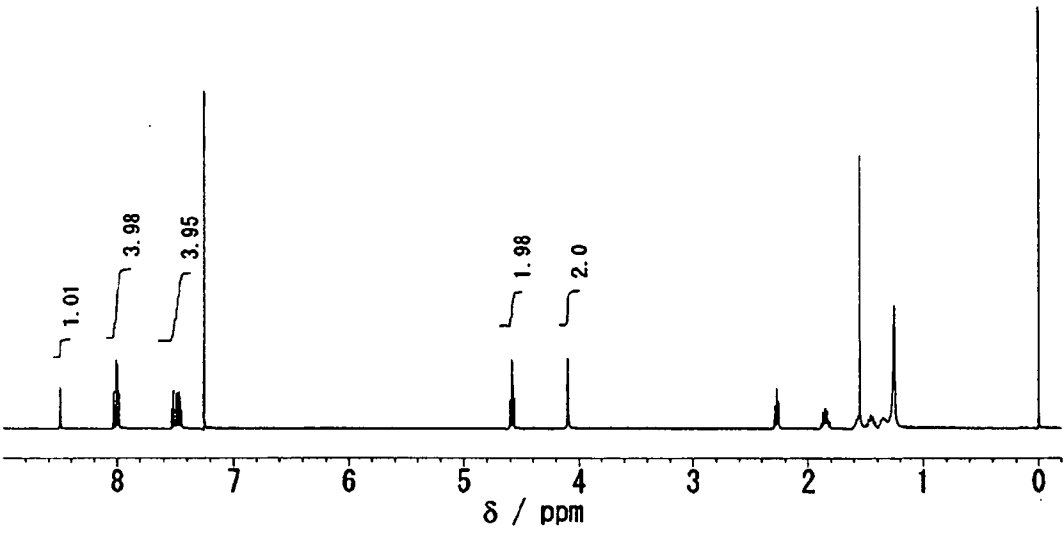


圖 5

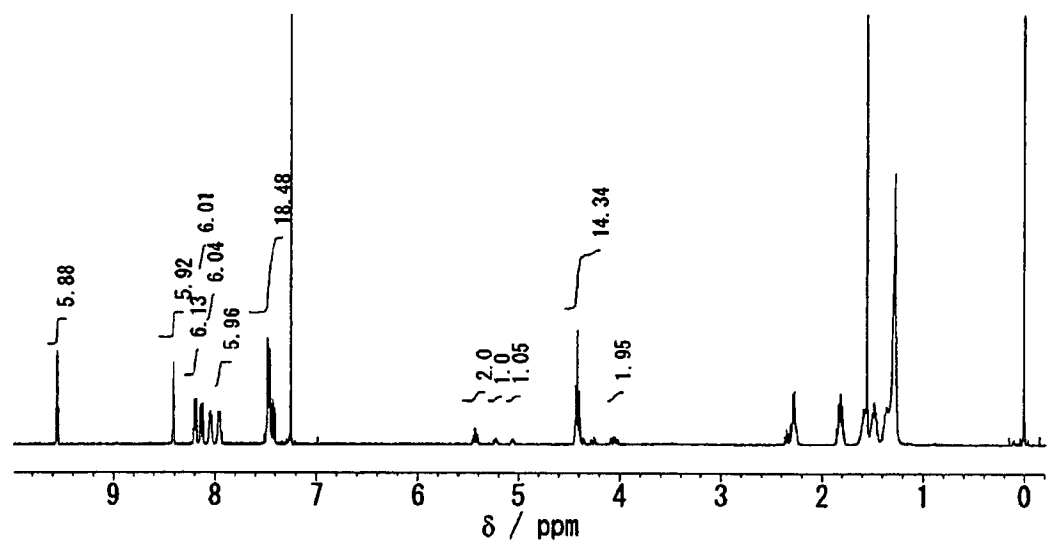
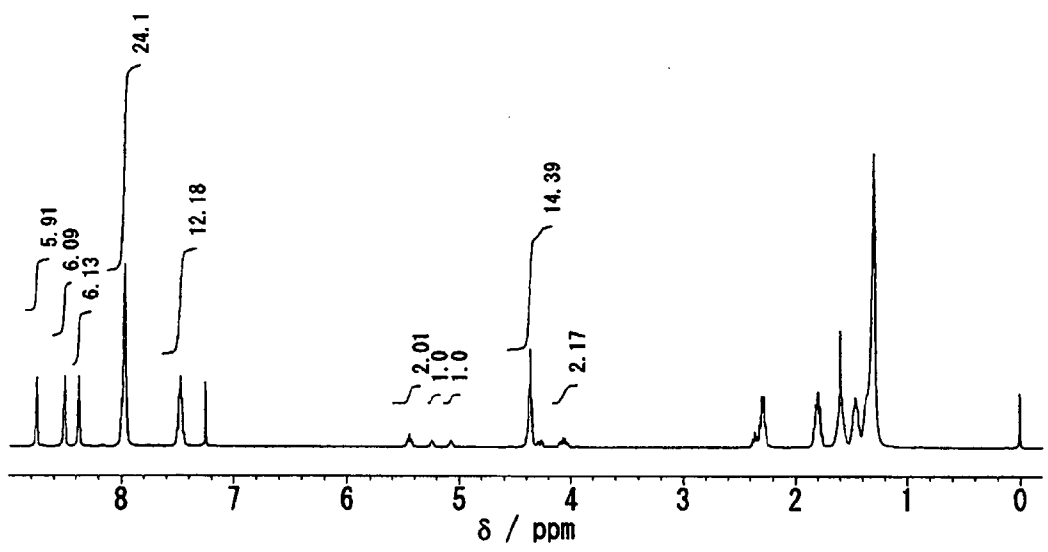


圖 6



12 FEB 2019

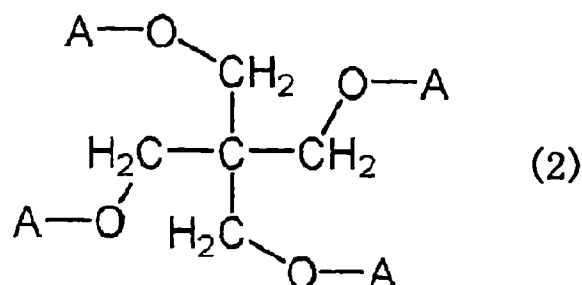
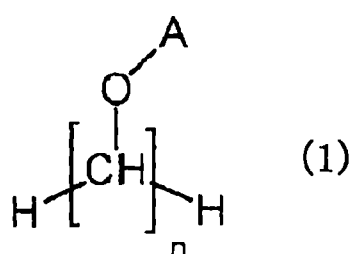
申請專利範圍

申請專利範圍替換本

1. 一種光硬化性組成物，係以一分子中具有 3 個以上含蔥部位之基的液體狀蔥衍生物為主成分之光硬化性組成物，其中，該組成物係從具流動性的狀態，藉由光的照射而非流動化，然後再利用加熱，於回復至室溫後仍保持流動化狀態。

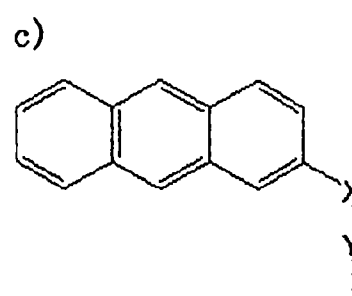
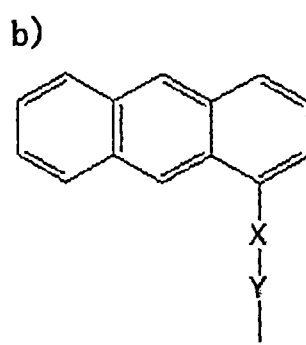
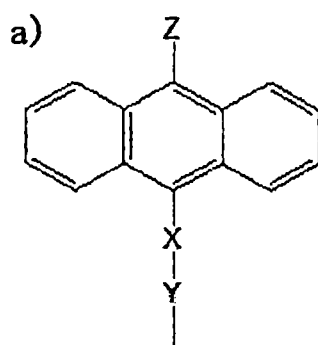
2. 如請求項 1 之光硬化性組成物，其中，上述蔥衍生物係下式 1 或 2 所示：

[化 1]



{式 1 中，n 係表示 3~6 之整數；式 1、2 中，A 係表示由下式 a)、式 b)或式 c)中之任一者所示 A_1 構成的基，或從該 A_1 及以下的 A_2 之中所選擇的基；該 A_2 係從氫原子、碳數 1~22 之烷基、及亦可被氯原子、溴原子、氟原子或乙醯氧基所取代的碳數 2~22 之烷醯基中選擇的基；且式 1 中的 n 個 A 及式 2 中的 4 個 A 全部或其中 3 個以上係 A_1 ；

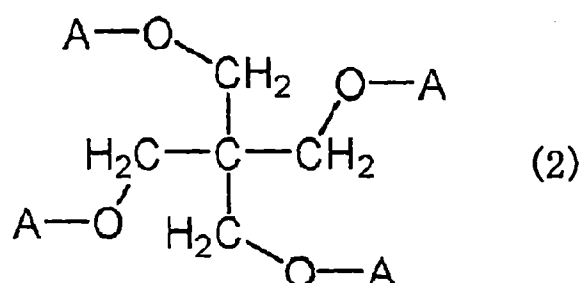
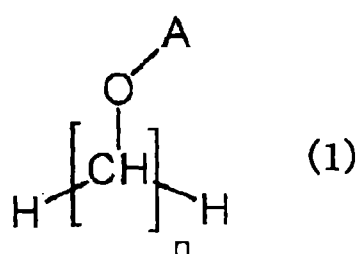
[化 2]



[式 a)、式 b)或式 c)中，X 係從 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 之中選擇的基；Y 係碳數 1~20 之伸烷基或碳數 2~20 之伸烷羰基；Z 係從氫原子、氯原子、溴原子、氟原子、氰基、甲基、及甲氧基之中選擇的基]]。

3. 如請求項 1 之光硬化性組成物，其中，含有可塑劑。
4. 如請求項 2 之光硬化性組成物，其中，含有可塑劑。
5. 如請求項 1 至 4 中任一項之光硬化性組成物，其中，上述非流動化・流動化係可重複。
6. 一種硬化組成物，係由對請求項 1 至 5 中任一項之光硬化性組成物，照射含紫外光的光而硬化形成。
7. 一種液化組成物，係將請求項 6 之硬化組成物施行加熱而液狀化而成。
8. 一種塗佈劑，係由請求項 1 至 5 中任一項之光硬化性組成物構成。
9. 一種接著劑，係由請求項 1 至 5 中任一項之光硬化性組成物構成。
10. 一種蔥衍生物，係下式 1 或 2 所示：

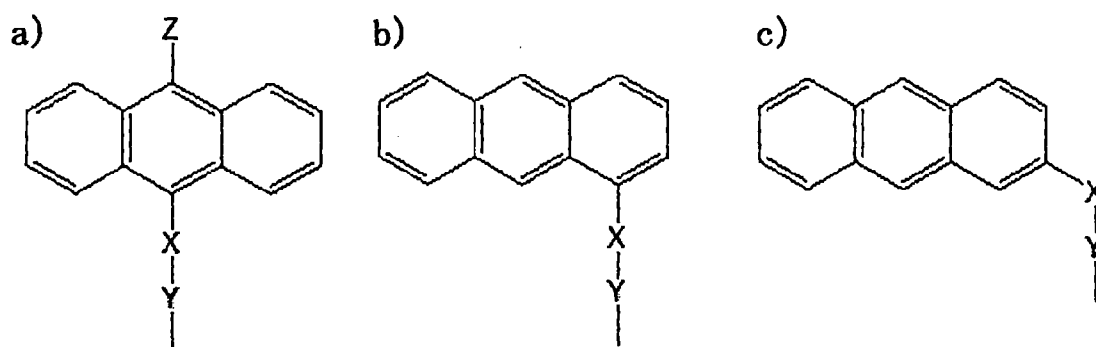
[化 1]



{式 1 中，n 係表示 3~6 之整數；式 1、2 中，A 係表示由下式 a)、式 b)或式 c)中之任一者所示 A_1 構成的基，或從該 A_1 及以下的 A_2

之中所選擇的基；該 A_2 係從氫原子、碳數 1~22 之烷基、及亦可被氯原子、溴原子、氟原子或乙醯氧基所取代的碳數 2~22 之烷醯基中選擇的基；且式 1 中的 n 個 A 及式 2 中的 4 個 A 全部或其中 3 個以上係 A_1 ；

[化 2]



[式 a)、式 b)或式 c)中，X 係從 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 之中選擇的基；Y 係碳數 1~20 之伸烷基或碳數 2~20 之伸烷羰基；Z 係從氫原子、氯原子、溴原子、氟原子、氰基、甲基、及甲氧基之中選擇的基}}。