

公告本

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95119140

※ 申請日期：95/05/30

※IPC 分類：C082 33/50

E08F 7/44

C09J 4/04

一、發明名稱：(中文/英文)

2-氰基丙烯酸酯系組成物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東亞合成股份有限公司 / TOAGOSEI CO., LTD. (東亞合成株式会社)

代表人：(中文/英文)

山寺炳彦 / YAMADERA Akihiko (山寺炳彦)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區西新橋一丁目 14 番 1 號

1-14-1, Nishi-Shimbashi, Minato-ku, Tokyo 105-8419, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 加納宗明

(2) 大橋吉春

國 籍：(中文/英文)

(1)~(2) 日本 / Japan

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實  
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2005/05/30；2005-156636
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於 2-氰基丙烯酸酯系組成物，特別係對難接著材料、多孔質材料的接著性優越，且光安定性良好的 2-氰基丙烯酸酯系組成物，該組成物特別適用於瞬間接著劑。

### 【先前技術】

以 2-氰基丙烯酸酯為主成分的氰基丙烯酸酯系接著劑，因其高陰離子聚合性，藉由被黏物表面、空氣中的水分等之陰離子種，而在短時間內聚合硬化並接著各種材料，因而在電子/電氣/汽車等各種產業界、休閒領域及一般家庭中，被廣泛使用作為瞬間接著劑。然而，針對屬於難接著材料的聚縮醛、FRP、鍍鉻、EPDM 橡膠等、或屬於多孔質材料的皮革、木材、紙等，將有無法獲得充分接著速度的缺點。

作為解決上述問題的方法，提案有將如專利文獻 1 的冠醚類、或專利文獻 2 的聚乙二醇衍生物等作為硬化促進劑而含於 2-氰基丙烯酸酯中。藉此，即使對上述材料仍可獲得充分快速之接著速度的接著劑組成物。

然而，含有該等硬化促進劑的接著劑組成物，若長期間放置在太陽光照射的窗邊、或螢光燈下，將發生容易增黏/凝膠化的缺點。

本發明者等探索原因，結果推測其引發了下述現象。氰基丙烯酸酯系接著劑中一般係使用氫醌作為自由基安定

劑。當因光作用而在系統中產生自由基時，氫醌將捕捉自由基而成為苯氧自由基。因為該苯氧自由基的安定性不佳，因而冠醚或聚乙二醇中的氫脫離，並與系統中的氧進行反應而產生過氧化物。該過氧化物進行開裂而引發自由基連鎖反應，最終將引發 2-氰基丙烯酸酯的自由基聚合反應。

另一方面，取代氫醌改用其他自由基安定劑的例子，有如使用專利文獻 3 的酚系抗氧化劑。此物質在對醫療用 2-氰基丙烯酸酯系組成物照射  $\gamma$  線而施行殺菌之際，將可防止有毒而不適合醫療用的苯醌發生，但是並非改善普通使用時的光安定性，且亦未揭示硬化促進劑的併用。

[專利文獻 1]日本專利特開昭 53-129231 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開昭 54-28342 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開平 7-252455 號公報

## 【發明內容】

### (發明所欲解決之問題)

本發明目的在於解決上述問題，換言之，提供對難接著材料或多孔質材料保持著高接著速度，且經改善光安定性，適用於氰基丙烯酸酯系接著劑的 2-氰基丙烯酸酯系組成物。

### (解決問題之手段)

本發明者等針對 2-氰基丙烯酸酯系組成物的光安定性改善方法進行深入鑽研，結果發現由含有具特定構造受阻酚系化合物(以下稱「特定受阻酚系化合物」)作為自由

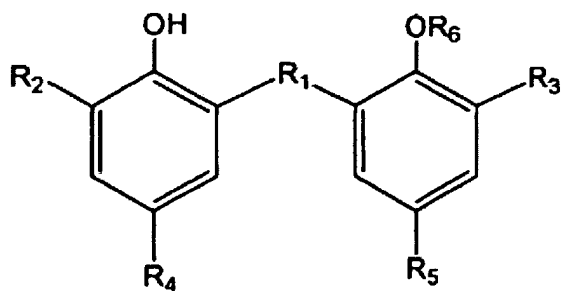
基安定劑便可解決。即，本發明係具有下述構成：

1) 一種 2-氰基丙烯酸酯系組成物，係含有：

2-氰基丙烯酸酯；

(1) 下述一般式(1)所示受阻酚系化合物；以及

(2) 具包容能力化合物



式中， $R_1$  係具有 1~4 個碳原子的直鏈或分支伸烷基； $R_2$  與  $R_3$  係分別獨立為具有 1~10 個碳原子的直鏈、分支或環狀烷基； $R_4$  與  $R_5$  係分別獨立為具有 1~4 個碳原子的直鏈或分支烷基； $R_6$  係氫、具有 1~20 個碳原子的烷基、具有 2~20 個碳原子的烯基、或具有 2~20 個碳原子的鹼基。

2) 如上述 1) 之 2-氰基丙烯酸酯系組成物，其中，具包容能力化合物係冠醚、聚伸烷二醇 (polyalkylene glycol)、或該等的衍生物。

3) 如上述 2) 之 2-氰基丙烯酸酯系組成物，其中，具包容能力化合物係 15-冠-5。

4) 如上述 1)~3) 中任一項之 2-氰基丙烯酸酯系組成物，其中，受阻酚系化合物係 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁酚)。

(發明效果)

本發明的 2-氰基丙烯酸酯系組成物係具有對難接著材

料或多孔質材料將維持快速接著速度，且光安定性佳的優點。此現象推測係相較於從氫醌產生之苯氧自由基，因為特定受阻酚系化合物的自由基較為安定化，因而不易因該等而引發冠醚或聚乙二醇的氫脫離反應。

### 【實施方式】

本發明所使用的 2-氰基丙烯酸酯係可舉例如：2-氰基丙烯酸甲酯、2-氰基丙烯酸乙酯、2-氰基丙烯酸丙酯、2-氰基丙烯酸異丙酯、2-氰基丙烯酸丁酯、2-氰基丙烯酸異丁酯、2-氰基丙烯酸戊酯、2-氰基丙烯酸己酯、2-氰基丙烯酸環己酯、2-氰基丙烯酸辛酯、2-氰基丙烯酸-2-乙基己酯、2-氰基丙烯酸烯丙酯、2-氰基丙烯酸苄酯、2-氰基丙烯酸甲氧基乙酯、2-氰基丙烯酸乙氧基乙酯、2-氰基丙烯酸甲氧基丙酯、2-氰基丙烯酸四氫糠酯等，該等 2-氰基丙烯酸酯不僅可使用 1 種，亦可混合使用 2 種以上。

該等之中，2-氰基丙烯酸甲酯、2-氰基丙烯酸乙酯、2-氰基丙烯酸異丙酯係屬於使用作為氰基丙烯酸酯系接著劑時的較佳種類。

再者，本發明所使用的特定受阻酚系化合物係依上述一般式(1)所示。

一般式(1)中， $R_1$ 中之具有 1~4 個碳原子之直鏈或分支伸烷基係可舉例如：亞甲基、乙烯基、亞乙基、丙烯基、亞丁基、丁烯基等。 $R_1$ 最好為亞甲基。

一般式(1)中， $R_2$ 與  $R_3$ 中之具有 1~10 個碳原子之直鏈、分支或環狀烷基係可舉例如：甲基、乙基、正丙基、第三

丁基、第三戊基、環己基、甲基環己基等。 $R_2$ 與 $R_3$ 最好為第三丁基。

一般式(1)中， $R_4$ 與 $R_5$ 中之具有1~4個碳原子之直鏈或分支烷基係可舉例如：甲基、乙基、正丙基、第三丁基等。 $R_4$ 與 $R_5$ 最好為甲基。

一般式(1)中， $R_6$ 中之具有1~20個碳原子之烷基係可舉例如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基等，而具有2~20個碳原子之烯基係可舉例如：乙烯基、烯丙基、丙烯基等，具有2~20個碳原子之醯基係可舉例如：乙醯基、苯甲醯基等。 $R_6$ 最好為氫原子。

本發明所使用之特定受阻酚系化合物的具體例，有如下：2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-乙基-6-第三丁酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-環己酚)、2,2'-亞甲基-雙-(6-1-甲基環己基)-對甲酚、2,2'-亞乙基-雙-(2,4-甲基-6-第三丁酚)、2,2'-亞丁基-雙-(2-第三丁基-4-甲酚)、丙烯酸-2-第三丁基-6-(3'-第三丁基-5'-甲基-2'-羥基苄基)-4-甲基苯酯等。該等特定受阻酚系化合物不僅可使用1種，亦可混合使用2種以上。該等之中，最好為2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-乙基-6-第三丁酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-環己酚)、丙烯酸-2-第三丁基-6-(3'-第三丁基-5'-甲基-2'-羥基苄基)-4-甲基苯酯，當使用為2-氰基丙烯酸酯系組成物之際的光安定性能較

大，尤以 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁酚)為佳。

再者，尚可合併使用習知使用作為自由基聚合禁止劑的氫醌、氫醌單甲醚、鄰苯二酚或五倍子酚等。

本發明所使用的特定受阻酚系化合物量，係相對於 2-氰基丙烯酸酯，最好使用 100~10000 質量 ppm，尤以 500~5000 質量 ppm 為佳。若少於 100 質量 ppm，將無法發揮充分的光安定性，反之，若超過 10000 質量 ppm，硬化速度恐將變慢。

具包容能力化合物係可舉例如：聚環氧烷類、冠醚類、矽烷冠醚類、杯芳烴類(calixarene)、環糊精類或五倍子酚系環狀化合物類，其中最好為冠醚或聚伸烷二醇、或該等的衍生物，因其具優越的硬化促進效果。聚伸烷二醇最好為聚乙二醇。具體而言，冠醚類係可舉例如：18-冠-6、15-冠-5、12-冠-4、苯并-18-冠-6、二聯苯-18-冠-6、二環己-24-冠-8、2-羥基甲基-18-冠-6、苯并-15-冠-5 等。而，聚乙二醇或其衍生物係可舉例如：聚乙二醇、聚乙二醇單丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、單甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、二甲氧基聚乙二醇等。該等具包容能力化合物之中，12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6 因硬化促進效果大而為較佳，尤以 15-冠-5 為更佳。該等具包容能力化合物不僅可使用 1 種，亦可混合使用 2 種以上。

具包容能力化合物之量係相對於 2-氰基丙烯酸酯之下，最好使用 50 質量 ppm~5.0 質量%，尤以 100 質量

ppm~2.0 質量%為更佳。若未滿 50 質量 ppm，對難接著材料或多孔質材料將頗難獲得足夠的接著速度，反之，若超過 5.0 質量%，儲存安定性恐將明顯降低。

本發明的 2-氰基丙烯酸酯系組成物中，在提升儲存安定性之目的下，可添加任意量的二氧化硫、對甲苯磺酸、甲磺酸、1,3-丙烷磺內酯(propane sultone)、三氟化硼錯合物等陰離子聚合禁止劑。此外，配合目的，尚可添加增黏劑、可塑劑、觸變劑、密合性賦予劑、交聯劑、染料、香料等。

#### [實施例]

以下，藉由實施例及比較例更詳盡說明本發明，惟本發明並不僅侷限於該等。光安定性評估方法係將依各實施例及比較例所獲得之接著劑組成物填充於 2g 聚乙烯基製容器中，將太陽光燈(DAIWA lighting 公司製，Sunlimu Light TDL-150)設定為  $0.2\text{mW}/\text{cm}^2$ (405nm)照度，並於溫度  $23^\circ\text{C}$ 、濕度 50%下施行照射，觀察直到凝膠化為止的天數。此外，酸性紙的接著速度係根據 JIS-K-6861 進行測定。其中，試驗片係在厚 0.3mm 的酸性紙面上，滴下接著劑試料 3 滴，再將第二試驗片直立接著，利用馬錶量測直到第二試驗片倒下為止的所需時間。

#### [實施例 1~10、比較例 1~12]

將相對於 2-氰基丙烯酸乙酯為 20 重量 ppm 之作為陰離子聚合禁止劑的二氧化硫、以及作為受阻酚系化合物、具包容能力化合物之分別依表 1 與表 2 所記載的化合物添加

表中所記載量，而調製得接著劑組成物。施行前述評估，結果如表 1 與表 2 所示。表中的 A~D 係如下述。

A:15-冠-5

B:12-冠-4

C:聚乙二醇(400)單乙醚的單甲基丙烯酸酯

D:聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸酯

表1

|       | 受阻酚系化合物或氫醌                                  | 同含有量<br>(質量 ppm) | 具包容能<br>力化合物 | 同含有<br>(ppm) | 光安定性<br>(凝膠化天數) | 接著速度<br>(秒) |
|-------|---------------------------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|-------------|
| 實施例 1 | 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁酚)                    | 780              | A            | 1000         | 12              | 15          |
| 實施例 2 | 同上                                          | 3100             | A            | 1000         | 27              | 15          |
| 實施例 3 | 丙烯酸-2-第三丁基-6-(3'-第三丁基-5'-甲基-2'-羥基苄基)-4-甲基苯酯 | 3600             | A            | 1000         | 22              | 15          |
| 實施例 4 | 2,2'-亞甲基-雙-(4-乙基-6-第三丁酚)                    | 840              | A            | 1000         | 8               | 15          |
| 實施例 5 | 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-環己酚)                     | 3500             | A            | 1000         | 8               | 15          |
| 實施例 6 | 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁酚)                    | 780              | B            | 5000         | 13              | 10          |
| 實施例 7 | 同上                                          | 780              | C            | 5000         | 17              | 45          |
| 實施例 8 | 同上                                          | 780              | D            | 5000         | 16              | 15          |

表2

|        | 受阻酚系化合物或氫醌                           | 同含有量(質<br>量 ppm) | 具包容能<br>力化合物 | 同含有<br>質量(ppm) | 光安定性<br>(凝膠化天數) | 接著速度<br>(秒) |
|--------|--------------------------------------|------------------|--------------|----------------|-----------------|-------------|
| 比較例 1  | 氫醌                                   | 500              | A            | 1000           | 3               | 15          |
| 比較例 2  | 氫醌                                   | 500              | B            | 5000           | 4               | 10          |
| 比較例 3  | 氫醌                                   | 500              | C            | 5000           | 5               | 45          |
| 比較例 4  | 氫醌                                   | 500              | D            | 5000           | 5               | 15          |
| 比較例 5  | 2,6'-二第三丁基-4-甲酚                      | 1000             | A            | 1000           | 3               | 15          |
| 比較例 6  | 四{亞甲基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥基苄基)丙酸酯} 甲烷 | 1300             | A            | 1000           | 2               | 15          |
| 比較例 7  | 4,4'-亞丁基-雙-(3-甲基-6-第三丁酚)             | 780              | A            | 1000           | 2               | 15          |
| 比較例 8  | 4,4'-亞甲基-雙-(2,6-二第三丁酚)               | 960              | A            | 1000           | 2               | 15          |
| 比較例 9  | 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲酚)                    | 1000             | A            | 1000           | 2               | 15          |
| 比較例 10 | 氫醌                                   | 500              | 無            |                | 8               | 120 以上      |
| 比較例 11 | 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁酚)             | 780              | 無            |                | 25              | 120 以上      |
| 比較例 12 | 無                                    |                  | A            | 1000           | 1               | 15          |
| 實施例 9  | 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁酚)             | 50               | A            | 1000           | 3               | 15          |
| 實施例 10 | 同上                                   | 12000            | A            | 1000           | 50              | 120         |

## (實施例 11~15)

除了將具包容能力化合物 A~D 的調配量統一為 1000ppm 之外，其餘均依如同實施例 1 相同條件，調製接著劑組成物，並施行前述接著性試驗，結果如表 3 所示。

(表 3)

|        | 受阻酚系化合物                  | 同含量(質量 ppm) | 具包容能力化合物 | 同含量(質量 ppm) | 接著度(秒) |
|--------|--------------------------|-------------|----------|-------------|--------|
| 實施例 11 | 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁酚) | 780         | A        | 1000        | 15     |
| 實施例 12 | 同上                       | 同上          | B        | 1000        | 20     |
| 實施例 13 | 同上                       | 同上          | C        | 1000        | 120    |
| 實施例 14 | 同上                       | 同上          | D        | 1000        | 45     |

由表 2 中得知，以氫醌作為自由基安定劑者，若併用具包容能力化合物雖將提升接著性，但是光安定性卻惡化(比較例 1~4、10)。

再者，取代氫醌，當使用本發明所用之特定受阻酚系化合物以外之如屬於具 1 個芳香族環之受阻酚化合物的 2,6'-二第三丁基-4-甲酚等情況(比較例 5、6)、或受阻酚系化合物係使用將 2 個芳香族環在酚羥基對位進行鍵結的情況時(比較例 7、8)、或使用將非屬於受阻酚的含羥基芳香族環在羥基鄰位進行鍵結的情況時(比較例 9)，光安定性均未獲改善。

相對於此，當使用本發明特定受阻酚系化合物的情況時(實施例 1~8)，光安定性將獲大幅改善。

但是，當特定受阻酚化合物濃度少於 100 重量 ppm 時，將無法獲得充分的光安定性(實施例 9)，且當特定受阻酚化合物濃度超過 10000 重量 ppm 時。光安定性雖良好，但是接著性卻降低(實施例 10)。

雖就本發明參照詳細的特定實施態樣進行說明，但在不脫逸本發明精神與範疇的前提下，可進行各種變更與修正，此係熟習此技術者可輕易思及。

本申請案係以 2005 年 5 月 30 日所申請的日本專利申請案(特願 2005-156636 號)為基礎，將參照其內容並涵蓋於本案中。

(產業上之可利用性)

由本發明所獲得之 2-氰基丙烯酸酯系組成物，因為對難接著材料與多孔質材料的接著性優越，且光安定性良好，因而將具有習知未有的接著性・保存安定性，而可使用作為瞬間接著劑、填充材。

## 五、中文發明摘要：

本發明所提供的 2-氰基丙烯酸酯系組成物，係對難接著材料或多孔質材料保持著高接著速度，且經改善光安定性，並適用於氰基丙烯酸酯系接著劑。該 2-氰基丙烯酸酯系組成物，係含有 2-氰基丙烯酸酯；(1)具特定構造的受阻酚系化合物；以及(2)具包容能力化合物。

## 六、英文發明摘要：

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 十、申請專利範圍：

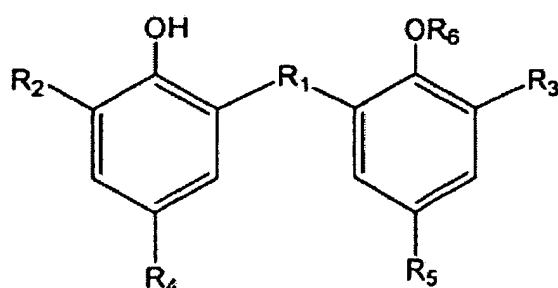
100年08月20日

1. 一種 2-氰基丙烯酸酯系組成物，係含有：

2-氰基丙烯酸酯；

(1)下述一般式(1)所示之受阻酚系化合物；以及

(2)具包容能力化合物，其係選自聚環氧烷類、冠醚類、矽烷冠醚類、杯芳烴類(calixarene)、環糊精類或五倍子酚系環狀化合物類之至少一者；



式中，R<sub>1</sub>係具有 1~4 個碳原子的直鏈或分支伸烷基；R<sub>2</sub>與 R<sub>3</sub>係分別獨立為具有 1~10 個碳原子的直鏈、分支或環狀烷基；R<sub>4</sub>與 R<sub>5</sub>係分別獨立為具有 1~4 個碳原子的直鏈或分支烷基；R<sub>6</sub>係氫、具有 1~20 個碳原子的烷基、具有 2~20 個碳原子的烯基、或具有 2~20 個碳原子的鹼基；

受阻酚系化合物之量係相對於 2-氰基丙烯酸酯為 100~10000 質量 ppm；

具包容能力化合物之量係相對於 2-氰基丙烯酸酯為 50 質量 ppm~5.0 質量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之 2-氰基丙烯酸酯系組成物，其中，具包容能力化合物係冠醚、聚伸烷二醇(polyalkylene glycol)、或該等的衍生物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之 2-氰基丙烯酸酯系組成

物，其中，具包容能力化合物係 15-冠-5。

4. 如申請專利範圍第 1 項之 2-氰基丙烯酸酯系組成物，其中，受阻酚系化合物係 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁酚)。