



- (21)申請案號：105126014 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 16 日
- (51)Int. Cl. : *C08L33/08 (2006.01)* *C08L33/20 (2006.01)*  
*C08F2/50 (2006.01)* *C08J5/18 (2006.01)*
- (30)優先權：2015/08/17 日本 2015-160619  
 2015/12/10 日本 2015-241233  
 2016/04/20 日本 2016-084665
- (71)申請人：日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)  
 日本
- (72)發明人：橫山耕祐 YOKOYAMA, KOSUKE (JP)；竹內一雅 TAKEUCHI, KAZUMASA (JP)；白坂敏明 SHIRASAKA, TOSHIAKI (JP)；落合文吾 OCHIAI, BUNGO (JP)；千葉一生 CHIBA, KAZUKI (JP)；桐生智成 KIRYU, TOMONARI (JP)
- (74)代理人：葉璟宗；卓俊傑
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 45 頁

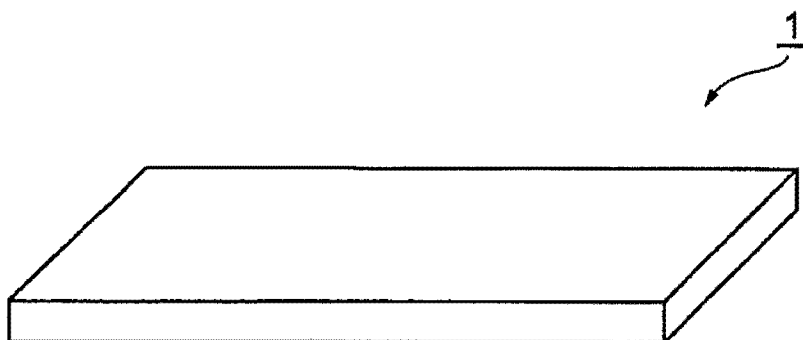
## (54)名稱

硬化性樹脂組成物及其硬化物

## (57)摘要

本發明揭示一種硬化性樹脂組成物，其含有包含第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體。第一單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 20°C 以下的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。第二單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 50°C 以上的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 樹脂成形體  
(硬化物)

【圖1】



申請日: 105.8.16

201716492

## 【發明摘要】

IPC分類:

C08L 33/08 (2006.01)

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物及其硬化物

C08L 33/20 (2006.01)

【中文】

C08F 50/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

本發明揭示一種硬化性樹脂組成物，其含有包含第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體。第一單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 20°C 以下的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。第二單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 50°C 以上的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

1：樹脂成形體（硬化物）

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物及其硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種硬化性樹脂組成物及其硬化物。

【先前技術】

【0002】 先前，為了獲得使伸長度及對彎折的耐性、以及強度及彈性模數等處於權衡關係的特性併存的材料，而進行了多種研究。例如，專利文獻 1 揭示有拉伸彈性模數為 1 MPa~100 MPa，且拉伸破壞伸長度為 200%以上的硬化體。另外，專利文獻 2 揭示有顯示出高彈性模數的材料。

【0003】 另一方面，作為形狀記憶材料已知金屬、樹脂、陶瓷等。通常，形狀記憶性是基於由結晶結構的變化、或者分子運動形態改變所引起的相變態而表現出。形狀記憶材料除了具有形狀恢復特性以外，亦多具有抗振特性等優異的特性。至今，作為形狀記憶材料，主要對金屬及樹脂進行研究。

【0004】 形狀記憶樹脂是於成形加工後即便施加力而變形，若加熱至某溫度以上，則亦恢復為原本形狀的樹脂。與形狀記憶合金相比較，形狀記憶樹脂通常於價格便宜、形狀變化率高、輕、容易加工、可著色等方面優異。

【0005】 形狀記憶樹脂於高溫下柔軟，如橡膠般容易變形。另一方面，於低溫下堅硬，如玻璃般難以變形。形狀記憶樹脂可於高溫下藉由小的力而延伸至原本長度的數倍，且可藉由冷卻而保持

所述形狀記憶樹脂變形後的形狀。若以該狀態，於無加重下對材料進行加熱，則材料恢復為原本形狀。於高溫下，僅藉由卸除力，材料即恢復為原本形狀。因此，可利用高溫下的能量的吸收及貯存的特性。

【0006】 主要的形狀記憶樹脂有：聚降冰片烯、反式異戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、以及聚胺基甲酸酯。例如，專利文獻 3 中記載有降冰片烯系樹脂，專利文獻 4 中記載有反式-異戊二烯系樹脂，專利文獻 5 中記載有聚胺基甲酸酯系樹脂，專利文獻 6 中記載有與丙烯酸系樹脂有關的形狀記憶樹脂。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開 2008-088354 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2012-102193 號公報

[專利文獻 3]日本專利特公平 5-72405 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2004-250182 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2004-300368 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開平 7-292040 號公報

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決的課題]

本發明的一方面的目的在於提供一種硬化性樹脂組成物，所述硬化性樹脂組成物可形成不僅具有高的斷裂伸長度，而且受到應力而變形後的形狀恢復性亦優異的硬化物。

**【0009】** 本發明的另一方面的目的在於提供一種藉由加熱的形狀恢復性優異的具有形狀記憶性的樹脂成形體。

**【0010】** [解決課題的手段]

本發明的一方面是有關於一種硬化性樹脂組成物，其含有包含第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體。所述第一單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 20°C 以下的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。所述第二單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 50°C 以上的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。以所述自由基聚合性單體的總體量為基準，所述第一單官能自由基聚合性單體及所述第二單官能自由基聚合性單體的合計含量可為 60 質量%以上。

**【0011】** 該硬化性樹脂組成物可形成不僅具有高的斷裂伸長度，而且受到應力而變形後的形狀恢復性亦優異的硬化物。

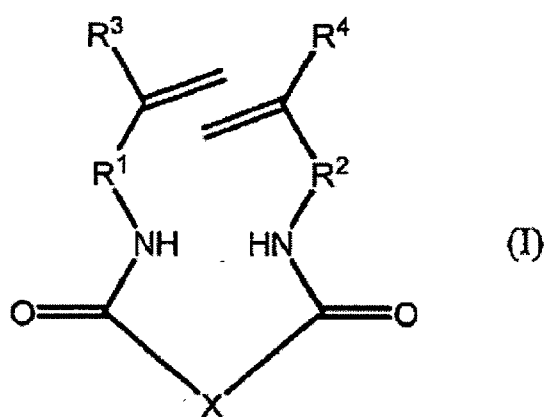
**【0012】** 本發明的另一方面是有關於一種硬化性樹脂組成物的硬化物。所述硬化性樹脂組成物含有包含第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體。所述第一單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 20°C 以下的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。所述第二單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 50°C 以上的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。以所述自由基聚合性單體的總體量為基準，所述第一單官能自由基聚合性單體及所述第二單官能自由基聚合性單體的合計含量可為 60 質量%以上。

【0013】 該硬化物不僅可具有高的斷裂伸長度，而且具有受到應力而變形後的優異的形狀恢復性。

【0014】 本發明的另一方面是有關於一種樹脂成形體，其含有：

第一聚合體，包含由式 (I)：

[化 1]



所表示，X、R<sup>1</sup>及 R<sup>2</sup>分別獨立地為二價有機基且 R<sup>3</sup>及 R<sup>4</sup>分別獨立地為氫原子或甲基的自由基聚合性化合物及單官能自由基聚合性單體來作為單體單元；以及直鏈狀或分支狀的第二聚合體。

【0015】 該樹脂成形體可於 25°C 下具有 0.5 MPa 以上的貯存彈性模數。或者，樹脂成形體亦可具有形狀記憶性。所述樹脂成形體的藉由加熱的形狀恢復性優異。

【0016】 本發明的另一方面是有關於一種成形用組成物，其含有：包含式 (I) 的自由基聚合性化合物及單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體（反應性單體）、以及第二聚合體。當自由

基聚合性單體於第二聚合體的存在下進行聚合時，該成形用組成物可形成於 25°C 下具有 0.5 MPa 以上的貯存彈性模數的樹脂成形體。或者，當自由基聚合性單體於第二聚合性單體的存在下進行聚合時，該成形用組成物可形成具有形狀記憶性的樹脂成形體。

【0017】 本發明的進而另一方面是有關於一種製造包含第一聚合體及第二聚合體的樹脂成形體的方法。該方法包括如下步驟：於含有包含式 (I) 的自由基聚合性化合物及單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體、以及第二聚合體的成形用組成物中，藉由自由基聚合性單體的聚合而生成第一聚合體。

【0018】 [發明的效果]

依據本發明的一方面，提供可形成不僅具有高的斷裂伸長度，而且受到應力而變形後的形狀恢復性亦優異的樹脂成形體的硬化性樹脂組成物。依據若干形態的硬化性樹脂組成物，能夠以高水準使高彈性模數及耐彎折性併存。此處，硬化物受到應力而變形後的形狀恢復性優異，是指僅藉由自應力中解放出，即容易恢復為受到應力之前的形狀，未必是指硬化物具有藉由加熱而恢復形狀的形狀記憶性。

【0019】 依據本發明的另一方面，提供具有藉由加熱的形狀恢復性優異的形狀記憶性的樹脂成形體。可控制本發明的樹脂成形體的彈性模數，容易提高加熱時的形狀恢復速度。若干形態的樹脂成形體於透明性、柔軟性、應力緩和性及耐水性之類的各種特性的方面亦優異。

**【圖式簡單說明】****【0020】**

圖 1 是表示樹脂成形體（硬化物）的一實施形態的立體圖。

**【實施方式】**

**【0021】** 以下，對本發明的若干實施形態進行詳細說明。但，本發明並不限定於以下的實施形態。

**【0022】**（硬化性樹脂組成物）

一實施形態的硬化性樹脂組成物含有包含第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體。第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體分別具有 1 個自由基聚合性基。

**【0023】** 第一單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 20°C 以下的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。第二單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 50°C 以上的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。藉由該些第一單官能自由基聚合性單體與第二單官能自由基聚合性單體的組合，硬化物不僅具有高的斷裂伸長度，而且亦具有受到應力而變形後的優異的形狀恢復性。另外，存在獲得具有高的斷裂強度的硬化物的傾向。就同樣的觀點而言，第一自由基聚合性單體可為於單獨聚合時形成 10°C 以下、或 0°C 以下的均聚物的單體，第二自由基聚合性單體可為於單獨聚合時形成具有 60°C 以上、或 70°C 以上的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。由第一單官能自由基聚合性單體所形成的均聚物的玻璃轉移

溫度可為-70°C以上。由第二單官能自由基聚合性單體所形成的均聚物的玻璃轉移溫度可為 150°C 以下。

【0024】 本說明書中，由各自由基聚合性單體所形成的均聚物的玻璃轉移溫度是指藉由示差掃描熱量測定來決定的溫度。若為本領域技術人員，則亦可以文獻值的形式獲知一般的自由基聚合性單體的均聚物的玻璃轉移溫度。

【0025】 以自由基聚合性單體的總體量為基準，第一單官能自由基聚合性單體的含量可為 5 質量%以上、10 質量%以上、或者 15 質量%以上，亦可為 90 質量%以下、85 質量%以下、或者 80 質量%以下。藉由第一自由基聚合性單體的含量在該些範圍內，則於硬化物可兼具高的斷裂伸長度及高彈性模數的方面，獲得更顯著的效果。

【0026】 第一單官能自由基聚合性單體可為可具有取代基的烷基(甲基)丙烯酸酯。作為第一單官能自由基聚合性單體來使用的可具有取代基的烷基(甲基)丙烯酸酯例如可為選自由丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯、甲基丙烯酸 2-羥基-1-甲基乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、以及甲基丙烯酸縮水甘油酯所組成的群組中的至少一種。

【0027】 第一單官能自由基聚合性單體亦可為丙烯酸 2-乙基己

酯。藉由使用丙烯酸 2-乙基己酯，則於硬化物的韌性及斷裂伸長度增加，容易控制彈性模數的方面，獲得進而有利的效果。

【0028】 以自由基聚合性單體的總體量為基準，第二單官能自由基聚合性單體的含量可為 10 質量%以上、15 質量%以上、或者 20 質量%以上，亦可為 95 質量%以下、90 質量%以下、或者 85 質量%以下。藉由第二單官能自由基聚合性單體的含量在該些範圍內，則於硬化物可兼具高的斷裂伸長度及高彈性模數的方面，獲得更顯著的效果。

【0029】 第二單官能自由基聚合性單體可為可具有取代基的烷基(甲基)丙烯酸酯。作為第二單官能自由基聚合性單體來使用的可具有取代基的烷基(甲基)丙烯酸酯例如可為選自由丙烯酸金剛烷基酯、甲基丙烯酸金剛烷基酯、丙烯酸 2-氰基甲酯、丙烯酸 2-氰基丁酯、丙烯醯胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、丙烯酸二環戊酯、及甲基丙烯酸甲酯所組成的群組中的至少一種。

【0030】 第二單官能自由基聚合單體可為選自由丙烯腈、丙烯酸二環戊酯及甲基丙烯酸甲酯所組成的群組中的至少一種。藉由使用該些單體，則於硬化物的斷裂強度及彈性伸長度增加，容易控制彈性模數的方面，獲得進而有利的效果。

【0031】 第一單官能自由基聚合性單體與第二單官能自由基聚合性單體的比率可適當調節。第一單官能自由基聚合性單體的比率越高，則存在硬化物的彈性模數及玻璃轉移溫度越下降，斷裂伸長度越增加的傾向。第二單官能自由基聚合性單體的比率越

高，存在硬化物的彈性模數及玻璃轉移溫度越升高的傾向。

【0032】 認為由第一單官能自由基聚合性單體而來的單體單元作為緩和伸長及彎折等的外力的軟鏈段而於硬化物中發揮功能。另外，認為由第二單官能自由基聚合性單體而來的單體單元作為抵抗伸長及彎折等的外力的硬鏈段而於硬化物中發揮功能。認為，藉由將性質大為不同的該些兩種單體單元導入至形成硬化物的聚合物鏈中，可兼顧兩者的性質。但，硬化物的物性所表現的機制未必限定於此。

【0033】 硬化性樹脂組成物可更包含第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體以外的單體作為自由基聚合性單體。但，以自由基聚合性單體的總體量為基準，第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體的合計含量可為 60 質量%以上、70 質量%以上、或者 80 質量%以上。藉由第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體的合計含量在該些範圍內，則於硬化物具有高的斷裂伸長度及高的彈性伸長率的方面，獲得更顯著的效果。

【0034】 硬化性樹脂組成物中的自由基聚合性單體亦可包含具有 2 個以上的自由基聚合性基的多官能自由基聚合性單體、及/或第一單官能自由基聚合性單體及第二自由基聚合性單體以外的單官能自由基聚合性單體（於單獨聚合時形成超過 20°C 且小於 50°C 的均聚物的單體）。

【0035】 藉由自由基聚合性單體包含多官能自由基聚合性單

體，存在硬化物具有高的斷裂強度、及優異的耐溶劑性的傾向。硬化性樹脂組成物亦可包含二官能自由基聚合性單體及/或三官能自由基聚合性單體作為多官能自由基聚合性單體。以自由基聚合性單體的總體量為基準，多官能自由基聚合性單體的含量可為0.01 質量%以上、0.05 質量%以上、或者 0.1 質量%以上，亦可為10 質量%以下、8.0 質量%以下、或者 5.0 質量%以下。藉由多官能自由基聚合性單體的含量在該些範圍內，則存在可以特別高的水準使硬化物的斷裂強度與斷裂伸長度併存的傾向。

【0036】 就與其他成分的相容性的觀點而言，多官能自由基聚合性單體可為多官能的(甲基)丙烯酸酯。多官能的(甲基)丙烯酸酯亦可為二官能(甲基)丙烯酸酯及/或三官能(甲基)丙烯酸酯。藉由使用二官能及/或三官能的(甲基)丙烯酸酯，則於硬化物的斷裂強度與斷裂伸長度的併存的方面，獲得進而有利的效果。二官能及/或三官能的(甲基)丙烯酸酯可包含環狀結構，亦可藉由硬化反應而形成環狀結構。

【0037】 二官能或三官能的(甲基)丙烯酸酯的例子可列舉：1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基改質雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、異氰脲酸三(2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基)酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、以及季戊

四醇三(甲基)丙烯酸酯。該些可單獨使用或者將兩種以上組合使用。

【0038】 以自由基聚合性單體的總體量為基準，二官能(甲基)丙烯酸酯以及三官能(甲基)丙烯酸酯的合計含量可為 0.1 質量%以上、0.2 質量%以上、或者 0.5 質量%以上，亦可為 10 質量%以下、8.0 質量%以下、或者 5.0 質量%以下。

【0039】 硬化性樹脂組成物亦可含有用於自由基聚合性單體的聚合的自由基聚合起始劑。自由基聚合起始劑可為熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑、或者該些的組合。自由基聚合起始劑的含量是於通常的範圍內適當調整，例如以硬化性樹脂組成物的質量為基準，可為 0.001 質量%~5 質量%。

【0040】 熱自由基聚合起始劑可列舉：酮過氧化物、過氧化縮酮、二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧化酯、過氧化二碳酸酯、氫過氧化物等有機過氧化物，過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽，2,2'-偶氮雙-異丁腈(2,2'-azobis-isobutyronitrile, AIBN)、2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈(2,2'-azobis-2,4-dimethyl valeronitrile, ADVN)、2,2'-偶氮雙-2-甲基丁腈、4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸等偶氮化合物，乙醇鈉、第三丁基鋰等烷基金屬，1-甲氧基-1-(三甲基矽烷氧基)-2-甲基-1-丙烯等矽化合物等。

【0041】 可將熱自由基聚合起始劑與觸媒加以組合。該觸媒可列舉金屬鹽、以及 N,N,N',N'-四甲基乙二胺等三級胺化合物之類的具

有還原性的化合物。

【0042】 光自由基聚合起始劑可列舉：二苯甲酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙酮-1、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮（豔佳固（Irgacure）651（日本汽巴-嘉基（Ciba-Geigy）股份有限公司製造））等芳香族酮；烷基蒽醌等醌化合物；安息香烷基醚等安息香醚化合物；安息香、烷基安息香等安息香化合物；苄基二甲基縮酮等苄基衍生物；2-(2-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體、2-(2-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體等 2,4,5-三芳基咪唑二聚體；9-苯基吡啶、1,7-(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶衍生物。光聚合起始劑可單獨使用一種或者將兩種以上組合使用。

【0043】 硬化性樹脂組成物亦可視需要而含有：黏合劑聚合物、溶劑、光成色劑、熱成色抑制劑、塑化劑、顏料、填充劑、阻燃劑、穩定劑、密著性賦予劑、調平劑、剝離促進劑、抗氧化劑、香料、成像劑、熱交聯劑等。該些可單獨使用一種或者將兩種以上組合使用。於硬化性樹脂組成物含有其他成分的情況下，以硬化性樹脂組成物的質量為基準，該些其他成分的含量可為 0.01 質量%以上，亦可為 20 質量%以下。

【0044】 硬化物可利用包括如下步驟的方法來製造：於硬化性樹脂組成物中使自由基聚合性單體進行自由基聚合而使硬化性樹脂組成物硬化。自由基聚合性單體的自由基聚合可藉由加熱、或者紫外線等光化射線的照射而開始。

【0045】 自由基聚合中，通常藉由降低自由基聚合起始劑的分解的自由基產生速度，存在獲得高分子量的聚合物的傾向。可根據自由基聚合條件來控制自由基產生速度。有將自由基聚合起始劑的量設為少量、降低熱自由基聚合中的加熱溫度、降低光自由基聚合中的光化射線的照度等方法。

【0046】 用以使硬化性樹脂組成物硬化的自由基聚合的條件並無特別限制，可鑒於所述情況來設定。熱自由基聚合的溫度可為例如自由基聚合起始劑的分解溫度的上下 10°C 以內。於硬化性樹脂組成物包含溶劑的情況下，該溫度亦可為所述溶劑的沸點以下。光自由基聚合的照度例如可為 1 mW/cm<sup>2</sup> 以下。所形成的聚合物的分子量越高，則存在硬化物的斷裂伸長度增加的傾向，容易兼具高彈性模數與高的斷裂伸長度。

【0047】 自由基聚合反應可於氫氣、氮氣、氬氣等惰性氣體的環境下進行。藉此，由氧引起的聚合阻礙得到抑制，可穩定地獲得品質良好的硬化物。

【0048】 硬化物的玻璃轉移溫度並無特別限制，例如可為 30°C 以上，亦可為 40°C 以上。若玻璃轉移溫度為室溫或使用溫度以上，則於使用時容易維持高的彈性模數，於操作性優異的方面有利。玻璃轉移溫度例如可藉由硬化性樹脂組成物中的第一單官能自由基聚合性單體與第二單官能自由基聚合性單體的調配比來調節。

【0049】 硬化物的彈性模數（拉伸彈性模數）可為 10 MPa 以上、100 MPa 以上、200 MPa 以上，亦可為 10 GPa 以下、7 GPa 以下、

5 GPa 以下。藉由硬化物的彈性模數在所述範圍內，則存在容易兼具斷裂伸長度與彈性伸長率的傾向。彈性模數例如可藉由硬化性樹脂組成物中的第一單官能自由基聚合性單體與第二單官能自由基聚合性單體的調配比來調節。

【0050】 硬化物的斷裂伸長度可為 10%以上、100%以上、或者 200%以上。藉由硬化物的斷裂伸長度在所述範圍內，則可恢復的形狀變化大，於耐彎折性等特性的方面獲得特別顯著的效果。

● 【0051】 硬化物的斷裂強度可為 1 MPa 以上、3 MPa 以上、或者 5 MPa 以上。

【0052】 形成硬化物的高分子（自由基聚合性單體的聚合體）的重量平均分子量可為 100000 以上、或者 200000 以上。重量平均分子量越高，則存在斷裂伸長度增加的傾向。本說明書中，重量平均分子量只要未特別另行定義，則是指利用凝膠滲透層析法來求出的標準聚苯乙烯換算值。

● 【0053】 受到應力而變形後的形狀恢復性優異的硬化物具有高的彈性伸長率。硬化物的彈性伸長率可為 60%以上、70%以上、或者 80%以上，亦可為 1000%以下。

【0054】 彈性伸長率例如是利用以下的順序來測定。

(1) 準備具有 5 mm×50 mm 的尺寸的硬化物的試驗片，於其相當於夾頭間的部分中，對在長邊方向上排列的 3 個部位標註記號。將各記號間的距離設為  $L_0$  及  $L_0'$ 。

(2) 使用拉伸試驗機，以測定溫度為 25℃、拉伸速度為 10

mm/min、夾頭間距離  $L_1$  為 30 mm 的條件進行拉伸試驗。

(3) 於剛斷裂後的試驗片上，於 3 點記號中選擇於記號之間不存在斷裂部位的 2 點記號，測定該些記號之間的距離  $L_2$ 。在與該部分對應的初始長度為  $L_0$  的情況下，斷裂伸長度是利用式：

$(L_2 - L_0) / L_0$  來計算。於初始長度為  $L_0'$  的情況下，斷裂伸長度是利用式： $(L_2 - L_0') / L_0'$  來計算。或者，亦可使用斷裂時的夾頭間距離  $L_3$ ，利用式： $(L_3 - L_1) / L_1$  來計算斷裂伸長度。

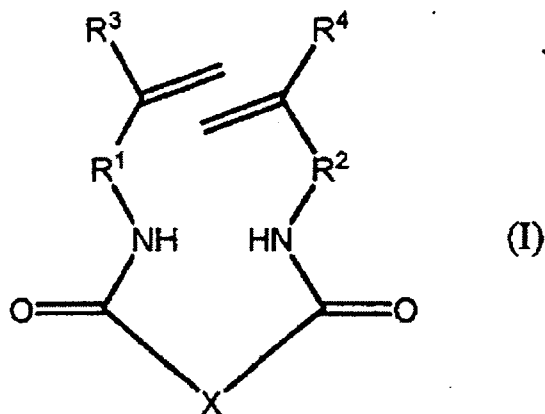
(4) 將斷裂後的試驗片於  $70^\circ\text{C}$  下加熱 3 分鐘，測定其後的記號間的距離  $L_4$ ，利用式： $(L_2 - L_4) / (L_2 - L_0)$  來算出表示彈性伸長度相對於斷裂伸長度的比例的彈性伸長率。剛斷裂後的距離  $L_2$  亦可使用夾頭間距離  $L_3$ ，利用式： $L_2 = L_3 \times (L_0 / L_1)$  來算出。

【0055】 硬化物（樹脂成形體）的形狀及大小並無特別限制。例如可藉由使填充於既定模具中的硬化性樹脂組成物硬化而獲得任意形狀的硬化物。硬化物例如可為纖維狀、棒狀、圓柱狀、筒狀、平板狀、圓板狀、螺旋狀、球狀或環狀。亦可進而利用機械加工、熔融成型等多種方法，對硬化物進行加工。圖 1 是表示樹脂成形體的一實施形態的立體圖。圖 1 的樹脂成形體 1 為平板狀的成形體的例子。

【0056】 （成形用組成物）

一實施形態的成形用組成物含有：包含由式 (I)：

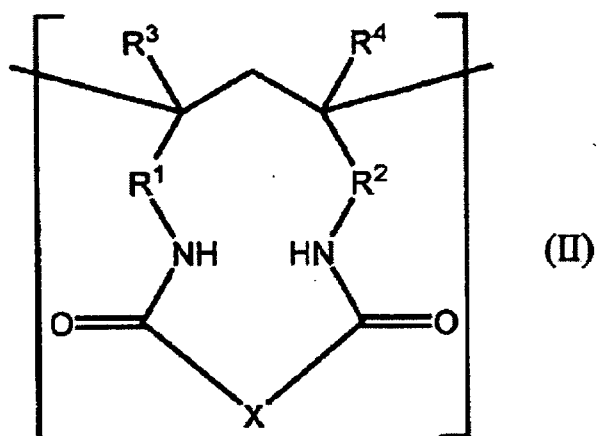
[化 2]



所表示的自由基聚合性化合物及單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體、以及第二聚合體。式 (I) 中，X、R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 分別獨立地為二價有機基，R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 分別獨立地為氫原子或甲基。藉由自由基聚合性單體於成形用組成物中進行聚合，而生成包括由該些自由基聚合性單體而來的單體單元的第一聚合體。藉此，反應產物硬化，形成樹脂成形體（硬化體）。第一聚合體通常不會藉由共價鍵而與第二聚合體鍵結，而是作為與第二聚合體不同的另一聚合體而形成於成形體中。

【0057】 第一聚合體可包含由式 (I) 的化合物而來的下述式 (II) 所表示的環狀的單體單元。認為式 (II) 的環狀的單體單元有助於樹脂成形體的形狀記憶性等特異特性的表現。但，第一聚合體亦可未必包含式 (II) 的單體單元。

【0058】 [化 3]



【0059】 式 (I) 及式 (II) 中的 X 例如可為下述式 (10)：

[化 4]

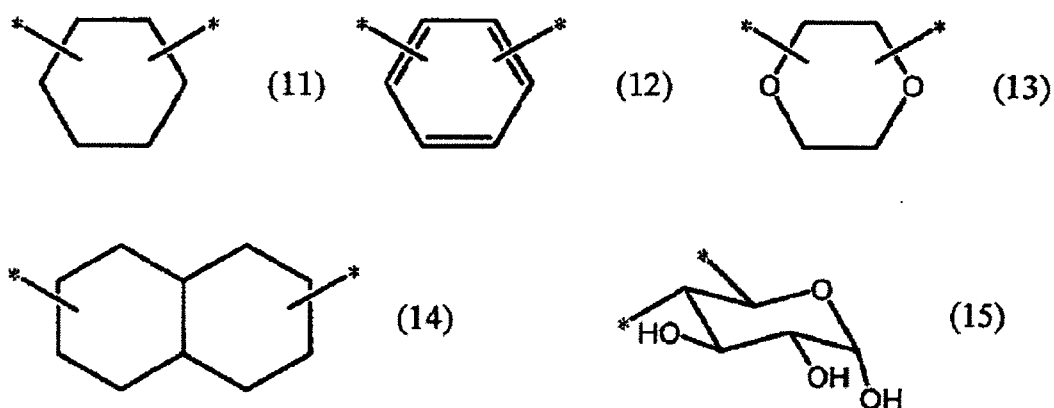


所表示的基團。式 (10) 中，Y 為可具有取代基的環狀基， $Z^1$  及  $Z^2$  分別獨立地為包含選自碳原子、氧原子、氮原子及硫原子中的原子的官能基， $i$  及  $j$  分別獨立地為 0~2 的整數。\*表示結合鍵（該點於其他式中亦相同）。若 X 為式 (10) 的基團，則認為特別容易形成式 (II) 的環狀的單體單元。 $Z^1$  及  $Z^2$  對於環狀基 Y 的配置可為順位，亦可為反位。 $Z^1$  及  $Z^2$  亦可為 -O-、-OC(=O)-、-S-、-SC(=O)-、-OC(=S)-、-NR<sup>10</sup>-（R<sup>10</sup> 為氫原子或烷基）、或者 -ONH- 所表示的基團。

【0060】 Y 可為碳數 2~10 的環狀基，亦可包含選自氧原子、氮原子及硫原子中的雜原子。該環狀基 Y 例如可為脂環基、環狀醚基、環狀胺基、環狀硫醚基、環狀酯基、環狀醯胺基、環狀硫酯

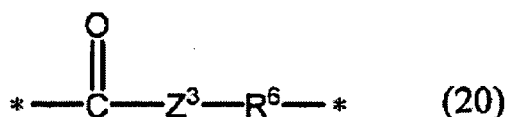
基、芳香族烴基、雜芳香族烴基、或者該些的組合。環狀醚基亦可為單糖或多糖所具有的環狀基。Y 的具體例並無特別限定，可列舉下述式 (11)、式 (12)、式 (13)、式 (14) 或式 (15) 所表示的環狀基。就樹脂成形體的應力緩和性的觀點而言，Y 亦可為式 (11) 的基團 (特別是 1,2-環己二基)。

【0061】 [化 5]



【0062】 式 (I) 及式 (II) 中的  $R^1$  及  $R^2$  可相互相同亦可不同，亦可為下述式 (20) 所表示的基團。

【0063】 [化 6]

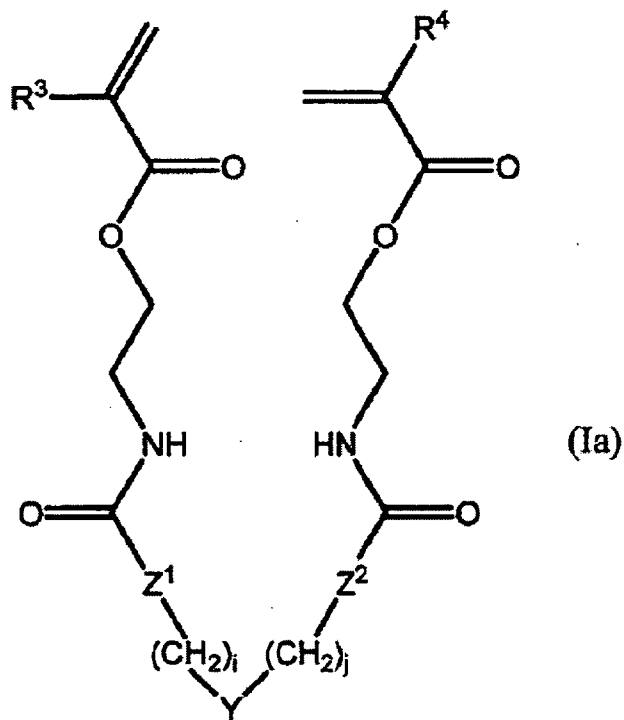


【0064】 式 (20) 中， $R^6$  為碳數 1~8 的烴基 (伸烷基等)，鍵結於式 (I) 或式 (II) 中的氮原子上。 $Z^3$  為 -O-、或 -NR<sup>10</sup>- ( $R^{10}$  為氫

原子或烷基)所表示的基團。若  $R^1$  及  $R^2$  為式(20)的基團,則認為特別容易形成式(II)的環狀的單體單元。 $R^6$  的碳數可為 2 以上,亦可為 6 以下、或者 4 以下。

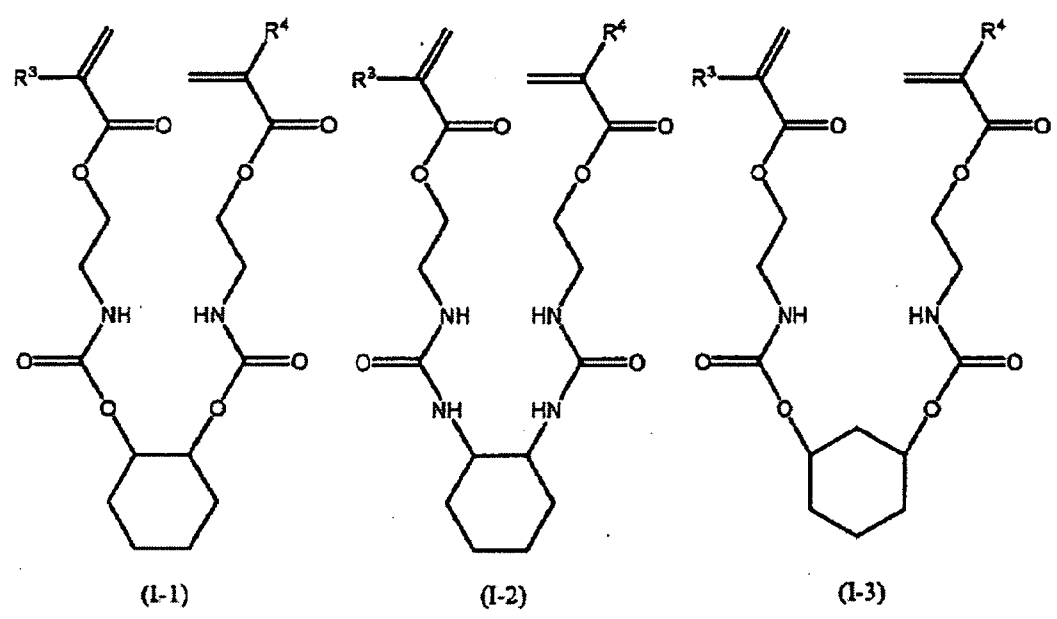
【0065】式(I)的自由基聚合性化合物的一個具體例為下述式(Ia)所表示的化合物。此處的  $Y$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $i$  及  $j$  是與式(10)同樣地定義。

【0066】 [化 7]

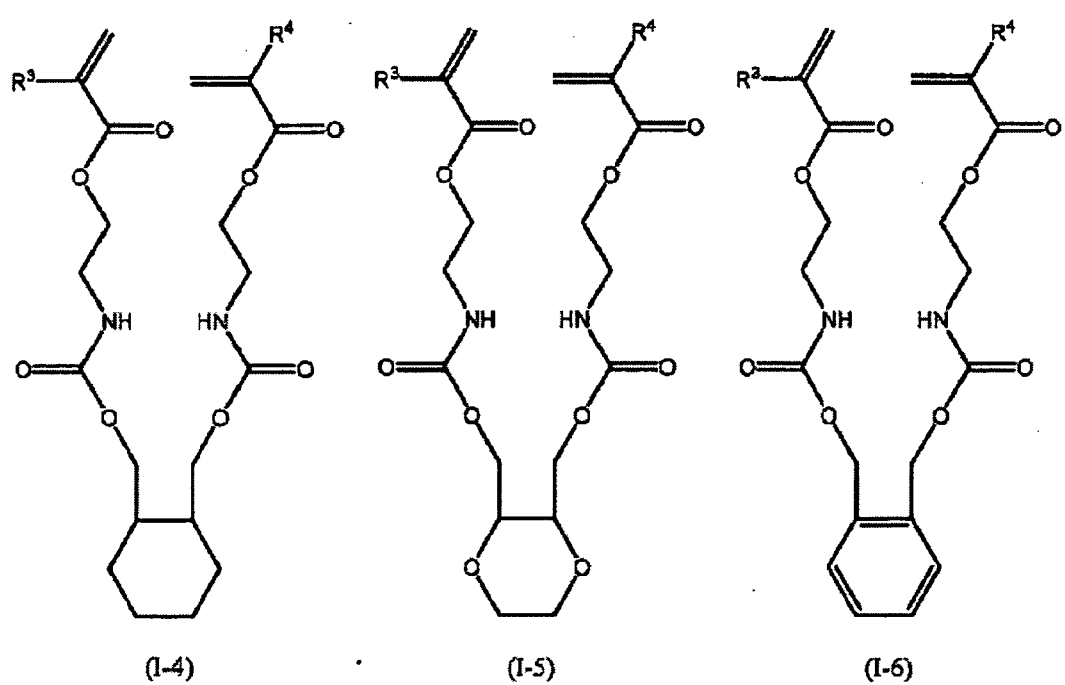


【0067】式(Ia)的化合物例如可列舉下述式(I-1)、式(I-2)、式(I-3)、式(I-4)、式(I-5)、式(I-6)、式(I-7)或式(I-8)所表示的化合物。

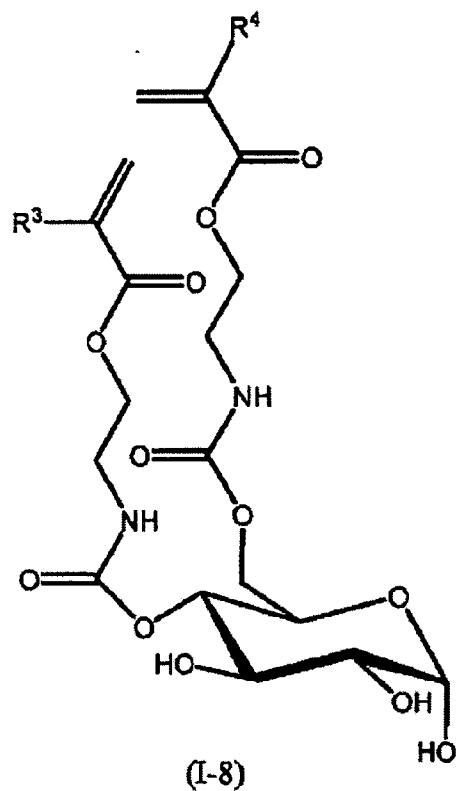
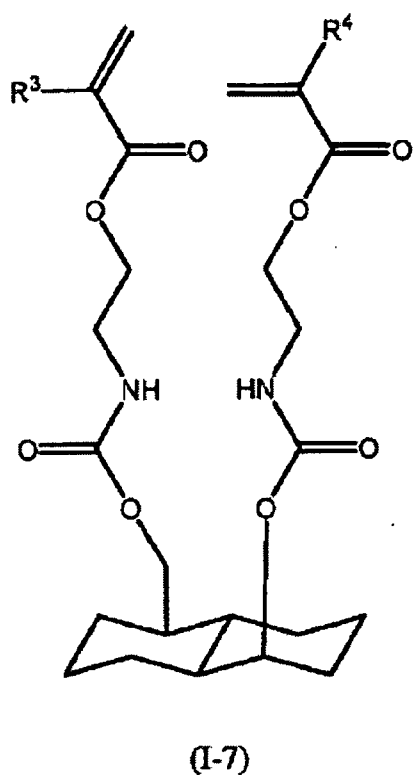
【0068】 [化 8]



【0069】 [化 9]



【0070】 [化 10]



【0071】 可將以上例示的化合物單獨使用或者將兩種以上組合使用。

【0072】 以自由基聚合性單體的總體量為基準，成形用組成物中的式(I)的自由基聚合性化合物的比例可為 0.01 莫耳%以上、0.1 莫耳%以上、或者 0.5 莫耳%以上，亦可為 10 莫耳%以下、5 莫耳%以下、或者 1 莫耳%以下。若式(I)的自由基聚合性化合物的比例在該些範圍內，則於獲得伸長度、強度、耐彎折性等機械特性優異的硬化體的方面，獲得進而有利的效果。

【0073】 式(I)的化合物可如本領域技術人員所理解，使用通常可獲取的原料作為起始物質，利用通常的合成方法來合成。例

如，可藉由環狀二醇化合物或環狀二胺化合物、與具有(甲基)丙烯酸醯基及異氰酸酯基的化合物的反應，來合成式(1)的化合物。

【0074】 成形用組成物中的自由基聚合性單體亦可包含烷基(甲基)丙烯酸酯、及/或丙烯腈作為單官能自由基聚合性單體。

【0075】 烷基(甲基)丙烯酸酯亦可為可具有取代基的具有碳數 1~16 的烷基的烷基(甲基)丙烯酸酯((甲基)丙烯酸與可具有取代基的碳數 1~16 的烷基醇的酯)。具有碳數 1~16 的烷基的烷基(甲基)丙烯酸酯可具有的取代基亦可包含氧原子及/或氮原子。

【0076】 藉由自由基聚合性單體包含具有碳數 1~16 的烷基的烷基(甲基)丙烯酸酯，而獲得可控制硬化體的彈性模數及玻璃轉移溫度(Tg)、以及伸長度及強度等機械特性的效果。

【0077】 以自由基聚合性單體的總體量為基準，成形用組成物中的可具有取代基的碳數 1~16 的烷基(甲基)丙烯酸酯的比例可為 10 莫耳%以上、15 莫耳%以上、或者 20 莫耳%以上，亦可為 95 莫耳%以下、90 莫耳%以下、或者 85 莫耳%以下。若可具有取代基的碳數 1~16 的烷基(甲基)丙烯酸酯的比例在該些範圍內，則於獲得伸長度及強度等機械特性、以及耐彎折性優異的硬化體的方面，獲得進而有利的效果。

【0078】 藉由使用具有碳數少的烷基的烷基(甲基)丙烯酸酯，存在硬化後的樹脂成形體的彈性模數提高，容易表現出形狀記憶性的傾向。就所述觀點而言，自由基聚合性單體亦可包含可具有取代基的具有碳數 10 以下的烷基的烷基(甲基)丙烯酸酯來作為單官

能自由基聚合性單體。以自由基聚合性單體的總體量為基準，成形用組成物中的可具有取代基的碳數 10 以下的烷基(甲基)丙烯酸酯的比例可為 8 莫耳%以上、10 莫耳%以上、或者 15 莫耳%以上，亦可為 55 莫耳%以下、45 莫耳%以下、或者 25 莫耳%以下。若可具有取代基的具有碳數 10 以下的烷基的烷基(甲基)丙烯酸酯的比例在該些範圍內，則於容易形成具有高至某種程度的彈性模數且具有形狀記憶性的樹脂成形體的方面，獲得進而有利的效果。就同樣的觀點而言，自由基聚合性單體亦可包含可具有取代基的具有碳數 8 以下的烷基的(甲基)丙烯酸酯，所述(甲基)丙烯酸烷基酯的比例可為所述數值範圍。

**【0079】** 可具有取代基的碳數 1~16 的烷基(甲基)丙烯酸酯的例子可列舉：丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯 (2-ethylhexyl acrylate, EHA)、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯、甲基丙烯酸 2-羥基-1-甲基乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯 (2-methoxyethyl acrylate, MEA)、丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯、以及甲基丙烯酸縮水甘油酯。該些可單獨使用或者將兩種以上組合使用。

**【0080】** 藉由自由基聚合性單體包含丙烯腈，存在容易形成如下樹脂成形體的傾向，所述樹脂成形體不僅伸長度及強度等機械特性、及耐彎折性優異，而且具有高至某種程度的彈性模數，且具

有形狀記憶性。丙烯酸腈與具有碳數 1~16 (或 1~10) 的烷基的(甲基)丙烯酸酯的組合為了獲得高彈性模數的樹脂成形體而特別有利。以自由基聚合性單體的總體量為基準，成形用組成物中的丙烯酸腈的比例可為 40 莫耳%以上、50 莫耳%以上、或者 70 莫耳%以上，亦可為 90 莫耳%以下、85 莫耳%以下、或者 80 莫耳%以下。若丙烯酸腈的比例在該些範圍內，則於形狀恢復迅速的方面，獲得進而有利的效果。

● **【0081】** 自由基聚合性單體亦可包含選自乙烯醚、苯乙烯及苯乙烯衍生物中的一種或兩種以上的化合物作為單官能自由基聚合性單體。乙烯醚的例子可列舉：乙基丁醚、乙基辛醚、乙基-2-氯乙醚、乙基異丁醚、乙基十二烷基醚、乙基十八烷基醚、乙基苯醚、以及乙基甲苯基醚。苯乙烯衍生物的例子可列舉：烷基苯乙烯、烷氧基苯乙烯 ( $\alpha$ -甲氧基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯等)、以及間氯苯乙烯。

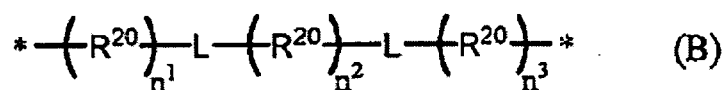
● **【0082】** 自由基聚合性單體亦可包含其他的單官能自由基聚合性單體及/或多官能自由基聚合性單體。其他的單官能自由基聚合性單體的例子可列舉：乙基苯酚、N-乙基吡啶、2-乙基-5-乙基吡啶、乙酸異丙酯、異氰酸乙酯、乙基異丁基硫醚、2-氯-3-羥基丙醇、硬脂酸乙酯、對乙基苄基乙醇、乙基苯基硫醚、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸  $\alpha$ -氯乙酯、乙酸烯丙酯、甲基丙烯酸 2,2,6,6-四甲基-哌啶酯、胺甲酸 N,N-二乙基乙酯、乙基異丙基酮、N-乙基己內酯、甲酸乙酯、對乙基苄基

甲基甲醇、乙烯基乙基硫醚、乙烯基二茂鐵、二氯乙酸乙烯酯、N-乙烯基丁二醯亞胺、烯丙醇、降冰片二烯、二烯丙基三聚氰胺、氯乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯啉酮、乙烯基甲基硫醚、N-乙烯基噁唑啉酮、乙烯基甲基亞砷、N-乙烯基-N'-乙基脛、及茚烯 (acenaphthalene)。

【0083】 以上例示的各種自由基聚合性單體可單獨使用或者將兩種以上組合使用。

【0084】 成形用組成物含有以上所說明的自由基聚合性單體、以及直鏈狀或分支狀的第二聚合體。第二聚合體亦可為包含 2 個以上的線狀鏈、以及將該些的末端彼此連結的連結基的聚合體。該聚合體包含例如下述式 (B) 所表示的分子鏈。式 (B) 中， $R^{20}$  為構成線狀鏈的單體單元， $n^1$ 、 $n^2$  及  $n^3$  分別獨立地為 1 以上的整數，L 為連結基。同一分子中的多個  $R^{20}$  及 L 可分別相同亦可不同。

【0085】 [化 11]



【0086】 包括單體單元  $R^{20}$  的線狀鏈亦可為由聚醚、聚酯、聚烯烴、聚有機矽氧烷、或者該些的組合所衍生的分子鏈。各個線狀鏈可為聚合物，亦可為寡聚物。

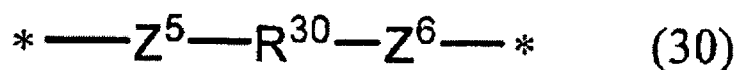
【0087】 由聚醚所衍生的線狀鏈的例子可列舉：聚氧伸乙基鏈、

聚氧伸丙基鏈、聚氧伸丁基鏈及該些的組合之類的聚氧伸烷基鏈。由聚烷二醇之類的聚醚衍生出聚氧伸乙基鏈。由聚烯烴所衍生的線狀鏈的例子可列舉：聚伸乙基鏈、聚伸丙基鏈、聚伸異丁基鏈及該些的組合。由聚酯所衍生的線狀鏈可列舉聚  $\epsilon$ -己內酯鏈。由聚有機矽氧烷所衍生的線狀鏈可列舉聚二甲基矽氧烷鏈。第二聚合體可單獨包含該些、或者包含選自該些中的兩種以上的組合。

● 【0088】 構成第二聚合體的線狀分子鏈的各自的數量平均分子量並無特別限制，例如可為 1000 以上、3000 以上、或者 5000 以上，亦可為 80000 以下、50000 以下、或者 20000 以下。本說明書中，數量平均分子量只要未特別另行定義，則是指利用凝膠滲透層析法來求出的標準聚苯乙烯換算值。

【0089】 連結基 L 為包含環狀基的有機基、或分支狀的有機基。連結基 L 例如可為下述式 (30) 所表示的二價基。

● 【0090】 [化 12]



【0091】  $R^{30}$  表示：環狀基；包含 2 個以上的環狀基且該些環狀基直接或者經由伸烷基而鍵結的基團；或者包含碳原子且亦可包含選自氧原子、氮原子、硫原子及矽原子中的雜原子的分支狀有

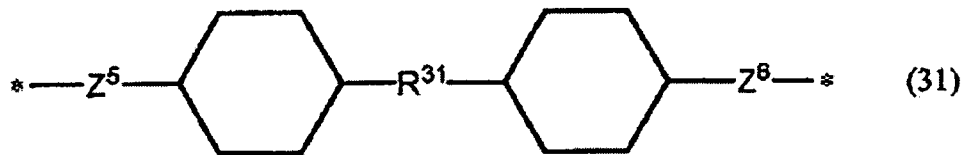
機基。Z<sup>5</sup> 及 Z<sup>6</sup> 為將 R<sup>30</sup> 與線狀鏈鍵結的二價基，例如為 -NHC(=O)-、-NHC(=O)O-、-O-、-OC(=O)-、-S-、-SC(=O)-、-OC(=S)-、或者-NR<sup>10</sup>- (R<sup>10</sup> 為氫原子或烷基) 所表示的基團。本說明書中，線狀鏈的末端的原子 (由構成線狀鏈的單體而來的原子) 通常並不解釋為構成 Z<sup>5</sup> 或 Z<sup>6</sup> 的原子。於並不明確線狀鏈的末端的原子是否為由單體而來的原子的情況下，所述原子亦可解釋為包含於線狀鏈、或者連結基中任一者中。

**【0092】** 連結基 L 所包含的環狀基亦可包含選自氮原子及硫原子中的雜原子。連結基 L 所包含的環狀基例如可為脂環基、環狀醚基、環狀胺基、環狀硫醚基、環狀酯基、環狀醯胺基、環狀硫酯基、芳香族烴基、雜芳香族烴基、或者該些的組合。連結基 L 所包含的環狀基的具體例可列舉：1,4-環己二基、1,2-環己二基、1,3-環己二基、1,4-苯二基、1,3-苯二基、1,2-苯二基、及 3,4-呋喃二基。

**【0093】** 連結基 L 所包含的分支狀有機基 (例如式 (30) 中的 R<sup>30</sup>) 的例子可列舉：離胺酸三基、甲基矽烷三基、以及 1,3,5-環己三基。

**【0094】** 式 (30) 所表示的連結基 L 亦可為下述式 (31) 所表示的基團。式 (31) 中的 R<sup>31</sup> 表示單鍵、或者伸烷基。R<sup>31</sup> 亦可為碳數 1~3 的伸烷基。Z<sup>5</sup> 及 Z<sup>6</sup> 的定義與式 (30) 相同。

**【0095】** [化 13]



【0096】 第二聚合體的重量平均分子量並無特別限制，例如可為 5000 以上、7000 以上、或者 9000 以上，亦可為 100000 以下、80000 以下、或者 60000 以下。藉由第二聚合體的重量平均分子量在該些數值範圍內，則存在容易獲得第二聚合體的與其他成分的良好相容性、以及樹脂成形體的良好諸特性的傾向。

【0097】 第二聚合體可如本領域技術人員所理解，使用可通常獲取的原料作為起始物質，利用通常的合成方法而獲得。例如可藉由具有反應性末端基（羥基等）的聚烷二醇、聚酯、聚烯烴、聚有機矽氧烷、或者包含該些的組合的混合物，與具有反應性官能基（異氰酸酯基等）及環狀基或分支狀基團的化合物的反應，來合成第二聚合體。所合成的第二聚合體亦可包含基於異氰酸酯基的三聚化等副反應的分支結構。

【0098】 成形用組成物亦可包含用於自由基聚合性單體的聚合的聚合起始劑。聚合起始劑可為熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑、或者該些的組合。聚合起始劑的含量是在通常的範圍內適當調整，例如以成形用組成物的質量為基準，可為 0.01 質量%~5 質量%。

【0099】 熱自由基聚合起始劑可列舉：酮過氧化物、過氧化縮酮、二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧化酯、過氧化二碳

酸酯、氫過氧化物等有機過氧化物，過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽，2,2'-偶氮雙-異丁腈（AIBN）、2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈（ADVN）、2,2'-偶氮雙-2-甲基丁腈、4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸等偶氮化合物，乙醇鈉、第三丁基鋰等烷基金屬，1-甲氧基-1-(三甲基矽烷氧基)-2-甲基-1-丙烯等矽化合物等。

【0100】亦可將熱自由基聚合起始劑與觸媒加以組合。該觸媒可列舉金屬鹽、以及 N,N,N',N'-四甲基乙二胺等三級胺化合物之類的具有還原性的化合物。

【0101】光自由基聚合起始劑可列舉 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮。其市售品有豔佳固（Irgacure）651（日本汽巴-嘉基（Ciba-Geigy）股份有限公司製造）。

【0102】成形用組成物可包含溶劑，亦可為實質上無溶劑。成形用組成物可為液狀、半固形狀或者固形狀的任一種。硬化前的成形用組成物可為膜狀。

【0103】樹脂成形體可利用包括如下步驟的方法來製造：於成形用組成物中，藉由自由基聚合性單體的自由基聚合而生成第一聚合體。自由基聚合性單體的自由基聚合可藉由加熱、或者紫外線等光化射線的照射而開始。

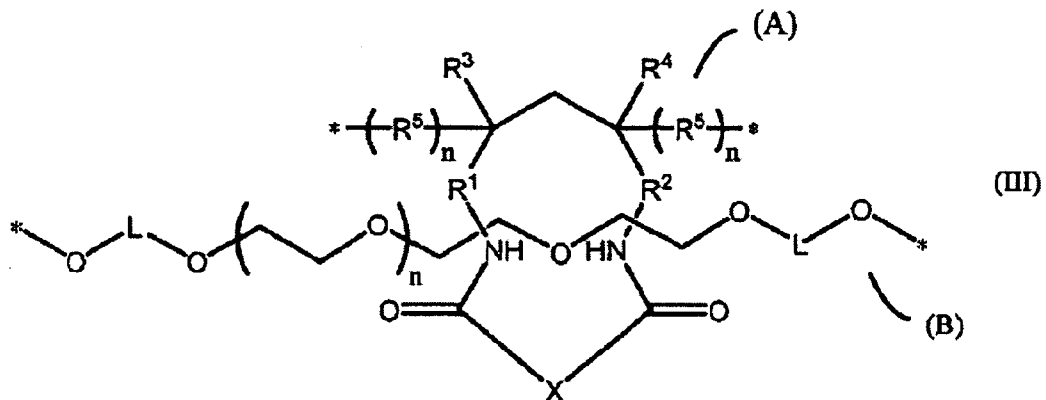
【0104】樹脂成形體（硬化體）的形狀及大小並無特別限制，例如可藉由使填充於既定模具中的成形用組成物硬化而獲得任意形狀的樹脂成形體。樹脂成形體例如可為纖維狀、棒狀、圓柱狀、筒狀、平板狀、圓板狀、螺旋狀、球狀、或者環狀。亦可進而利

用機械加工等多種方法，對硬化後的成形體進行加工。

【0105】 聚合反應的溫度並無特別限制，於成形用組成物包含溶劑的情況下，較佳為所述溶劑的沸點以下。聚合反應較佳為於氮氣、氬氣、氫氣等惰性氣體的環境下進行。藉此，由氧引起的聚合阻礙得到抑制，可穩定地獲得品質良好的成形體。

【0106】 認為若包含式 (I) 的自由基聚合性化合物的自由基聚合性單體進行聚合，則形成式 (II) 的環狀的單體單元。若自由基聚合性單體於第一聚合體的存在下進行聚合，則於式 (II) 的環狀的單體單元的至少一部分中，可形成第二聚合體貫通環狀部分的結構。下述式 (III) 示意性地表示第二聚合體 (B) 貫通第一聚合體 (A) 所具有的式 (II) 的單體單元的環狀部分的結構。式 (III) 中的  $R^5$  為由式 (I) 的自由基聚合性化合物以外的自由基聚合性單體而來的單體單元。藉由形成如式 (III) 般的結構，則由第一聚合體與第二聚合體來形成如三次元共聚物般的交聯網狀結構。該網狀結構中，認為貫通環狀部分的第二聚合體的運動的自由度得到比較高的保持。此種結構有時被本領域技術人員稱為環動結構，本發明者們推測所述結構有助於樹脂成形體的形狀記憶性等特異特性的表現。直接確認形成環動結構在技術上並不容易，例如，由於藉由樹脂成形體的拉伸試驗而獲得的應力-應變曲線為所謂的 J 字型曲線，故而暗示環動結構的形成。但，樹脂成形體亦可未必包含如上所述的環動結構。

【0107】 [化 14]



【0108】式(III)的例子中，第二聚合體(B)具有多個聚氧伸乙基鏈、以及將該些的末端彼此連結的連結基L。由於連結基L與聚氧伸乙基鏈相比較而言體積大，故而如聚輪烷(polyrotaxane)般，容易維持第二聚合體貫通式(II)的單體單元的環狀部分的狀態。可基於環狀的單體單元的大小、包接能力等的平衡、聚輪烷的特性來適當選擇第二聚合體。

【0109】第一聚合體所生成、硬化的樹脂成形體可具有形狀記憶性，亦可不具有形狀記憶性，可藉由適當選擇自由基聚合性單體的種類等，來獲得具有形狀記憶性的樹脂成形體。本說明書中，「形狀記憶性」是指當於室溫(例如25°C)下藉由外力而使樹脂成形體變形時，樹脂成形體於室溫下保持變形後的形狀，且當於無荷重下加熱至高溫時恢復原本形狀的性質。其中，亦可為藉由加熱，樹脂成形體並不完全恢復為與原本形狀相同的形狀。用以形狀恢復的加熱的溫度為例如70°C。

【0110】於硬化的樹脂成形體具有形狀記憶性的情況下，通常，

第一聚合體所生成、硬化的時間點的樹脂成形體的形狀成為基本形狀。藉由外力而變形的樹脂成形體藉由加熱而變形為與該基本形狀相近。藉由在具有既定形狀的模具內使樹脂成形體硬化，可獲得具有所需形狀來作為基本形狀的樹脂成形體。

【0111】 樹脂成形體的 25°C 下的貯存彈性模數並無特別限定，可為 0.5 MPa 以上。具有 0.5 MPa 以上的貯存彈性模數的樹脂成形體通常具有形狀記憶性。樹脂成形體的彈性模數可為 1.0 MPa 以上、或者 10 MPa 以上，亦可為 10 GPa 以下、5 GPa 以下、或者 500 MPa 以下。藉由貯存彈性模數高，存在樹脂成形體容易保持變形後的形狀的傾向。藉由具有適度大小的貯存彈性模數，存在樹脂成形體於加熱時容易恢復為原本形狀的傾向。樹脂成形體的彈性模數可基於例如自由基聚合性單體的種類及其調配比、第二聚合體的分子量、自由基聚合起始劑的量來控制。

#### [實施例]

【0112】 以下，列舉實施例，對本發明進一步進行具體說明。但，本發明並不限定於該些實施例。

#### 【0113】 (硬化性樹脂組成物)

##### 1. 硬化性樹脂組成物

以表 1 所示的質量比將各原料混合，製備硬化性樹脂組成物。表中的數值為質量份。

##### 【0114】 2. 硬化物膜的製作

將所獲得的硬化性樹脂組成物滴加於實施了脫模處理的聚對

苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET) 膜上，形成硬化性樹脂組成物的塗膜。一邊在與塗膜之間打開 0.2 mm 的間隙，一邊利用實施了脫模處理的 PET 膜來被覆塗膜。藉由自 PET 膜之上，以  $1000 \text{ mJ/cm}^2$  的累計光量來照射 365 nm 的紫外線，而使塗膜硬化，形成硬化物膜。

比較例 1 中，未獲得用以供於評價的獨立的硬化物膜，未能進行各測定。比較例 2 中，硬化物進行相分離而未成為膜狀，未能進行各測定。

**【0115】** 3. 斷裂伸長度、彈性伸長率、斷裂強度、拉伸彈性模數的測定

自硬化物膜上衝壓出具有  $5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  的尺寸的試驗片。於試驗片的相當於夾頭間的部分，利用油性萬能筆對在長邊方向上排列的 3 個部位標註記號，將各記號間的距離設為  $L_0$  及  $L_0'$ 。使用拉伸試驗機 (島津製作所製造, EZ-TEST)，以測定溫度為  $25^\circ\text{C}$ 、拉伸速度為  $10 \text{ mm/min}$ 、夾頭間距離  $L_1$  為  $30 \text{ mm}$  的條件進行拉伸試驗。於剛斷裂後的試驗片中，於 3 點記號中選擇在記號之間不存在斷裂部位的 2 點記號，測定該些記號之間的距離  $L_2$ 。在與該部分對應的初始長度為  $L_0$  的情況下，斷裂伸長度是利用式： $(L_2-L_0) / L_0$  來計算。或者，亦可使用斷裂時的夾頭間距離  $L_3$ ，利用式： $(L_3-L_1) / L_1$  來計算斷裂伸長度。

**【0116】** 將斷裂後的試驗片於  $70^\circ\text{C}$  下加熱 3 分鐘，測定其後的記號間的距離  $L_4$ ，利用式： $(L_2-L_4) / (L_2-L_0)$  來算出表示彈性伸

長度相對於斷裂伸長度的比例的彈性伸長率。剛斷裂後的距離  $L_2$  亦可利用夾頭間距離  $L_3$ ，利用式： $L_2=L_3 \times (L_0/L_1)$  來算出。將斷裂時的應力作為斷裂強度，將拉伸初始應力-應變曲線的傾斜度作為拉伸彈性模數。

#### 【0117】 4. 耐彎折性的觀察

將硬化物膜（50 mm×50 mm×0.2 mm）摺疊 2 次，於該狀態下對折痕垂直地施加 1 N/cm<sup>2</sup> 的壓力 5 分鐘。將折痕部分恢復為原狀後，以目視來觀察該部分。將與彎折前相比較而言未確認到外觀上的變化、白化及孔隙等異常的情況判定為「良」，將確認到白化或孔隙的情況判定為「不良」。

#### 【0118】 5. 玻璃轉移溫度的測定

自硬化物膜中衝壓出寬 5 mm、長 50 mm 的長條狀試驗片。自試驗片上剝離 PET 膜後，使用 TA 儀器（TA Instruments）股份有限公司製造的動態黏彈性測定裝置（RSA-G2），以夾頭間距離為 20 mm、測定頻率為 10 Hz 的條件來測定  $\tan\delta$  的溫度變化。將  $\tan\delta$  成為峰值的溫度作為玻璃轉移溫度。

#### 【0119】 [表 1]

		實施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
第一單官能自由基聚合性單體	丙烯酸 2-乙基己酯	48	78	38	55	96	-	-
第二單官能自由基聚合性單體	丙烯酸腈	48	-	-	41	-	96	-
	丙烯酸二環戊酯	-	19	-	-	-	-	96
	甲基丙烯酸甲酯	-	-	58	-	-	-	-
二官能自由基聚合性單體	1,9-雙(丙烯醯氧基)壬烷	2	-	2	2	2	2	2
第一自由基聚合性單體含量 (質量%)		49	80	41	56	98	0	0
第二自由基聚合性單體含量 (質量%)		49	20	57	42	0	98	98
光自由基聚合起始劑	豔佳固 (Irgacure) 651	3	3	3	3	3	3	3
斷裂伸長度 (%)		310	410	210	400	-	-	10
斷裂強度 (MPa)		31	11	8	24	-	-	20
拉伸彈性模數 (MPa)		540	480	120	160	-	-	1000
彈性伸長率 (%)		96	92	95	90	-	-	20
耐彎折性		良	良	良	良	-	-	不良
玻璃轉移溫度 (°C)		60	60	50	40	-	-	120

【0120】 經確認，含有第一自由基聚合性單體及第二自由基聚合性單體的實施例的硬化性樹脂組成物與比較例 3 的硬化性樹脂組成物相比較，可形成不僅具有高的斷裂伸長度，而且受到應力而變形後的形狀恢復性亦優異的樹脂成形體。

#### 【0121】 (成形用組成物)

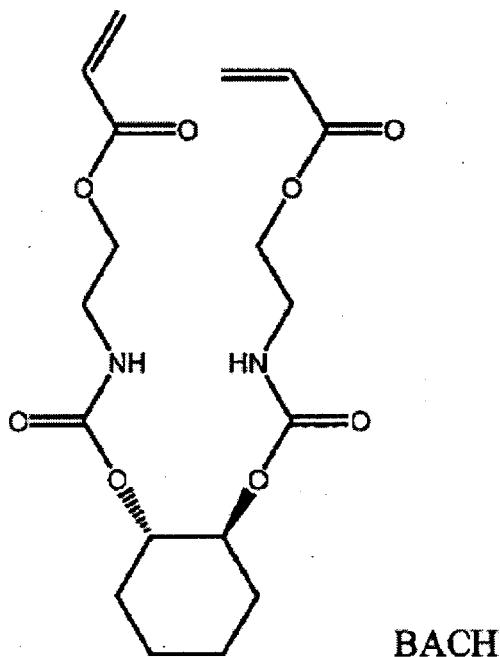
##### 1. 合成

合成例 1：反式-1,2-雙(2-丙烯醯氧基乙基胺甲醯氧基)環己烷 (BACH) 的合成

於 100 mL 雙口茄型燒瓶中添加反式-1,2-環己二醇 (2.32 g、20.0 mmol)，對燒瓶內進行氮氣置換。於其中加入二氯甲烷 (40 mL)、以及二月桂酸二丁基錫 (11.8  $\mu$ L、0.10 mol%：0.020 mmol)。於燒瓶中的反應液中，自滴加漏斗中滴加異氰酸 2-丙烯醯氧基乙酯 (5.93 g、42.0 mmol) 的二氯甲烷 (4 mL) 溶液，將反應液於

30°C 下攪拌 24 小時，進行反應。反應結束後，於反應液中添加二乙醚，以飽和食鹽水進行洗滌。將有機層以無水硫酸鎂乾燥後，將溶媒減壓蒸餾去除，利用矽膠層析法（展開溶媒：氯仿）自殘渣中分離出包含目標物的溶液，將其濃縮。藉由二乙醚與己烷中的再結晶，將所獲得的粗產物純化，獲得 BACH 的白色結晶。產量為 3.78 g，產率為 47.4 質量%。

【0122】 [化 15]



【0123】 合成例 2：PEG-PPG 寡聚物 1 的合成

於 20 mL 茄型燒瓶中添加聚乙二醇 (PEG1500、750 mg、0.500 mmol、數量平均分子量 1500)、以及聚丙二醇 (PPG4000、2000 mg、0.500 mmol、數量平均分子量 4000) 後，對燒瓶內進行氮氣置換，使內容物於 115°C 下熔解。於熔解液中添加 4,4'-二環己基甲烷二異

氰酸酯 (262 mg、1.00 mmol)，於氮氣環境下，於 115°C 下將熔解液攪拌 24 小時，獲得 PEG-PPG 寡聚物 1 (包含聚氧伸乙基鏈及聚氧伸丙基鏈的第二聚合體)。

【0124】 所獲得的寡聚物 1 的重量平均分子量 (Mw) 為 9300，寡聚物 1 的重量平均分子量/數量平均分子量 (Mw/Mn) 為 1.65。

【0125】 合成例 3：PEG-PPG 寡聚物 2 的合成

於 20 mL 茄型燒瓶中添加聚乙二醇 (PEG1500、750 mg、0.500 mmol、數量平均分子量 1500)、以及聚丙二醇 (PPG4000、2000 mg、0.500 mmol、數量平均分子量 4000) 後，對燒瓶內進行氮氣置換，使內容物於 115°C 下熔解。於熔解液中添加 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯 (262 mg、1.00 mmol)、及月桂酸二丁基錫 (11.8  $\mu$ L、0.10 mol% : 0.020 mmol)，於氮氣環境下，於 115°C 下將熔解液攪拌 24 小時，獲得 PEG-PPG 寡聚物 2 (包含聚氧伸乙基鏈及聚氧伸丙基鏈的第二聚合體)。

【0126】 所獲得的寡聚物 2 的重量平均分子量 (Mw) 為 50000，寡聚物 2 的重量平均分子量/數量平均分子量 (Mw/Mn) 為 1.95。

【0127】 2. 分子量的測定

將包含 10 mM 的溴化鋰的 N,N-二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide, DMF) 用作洗滌液，以流速為 1 mL/min 的條件獲得寡聚物的凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 層析圖。根據所獲得的層析圖，以聚苯乙烯換算值的形式求出寡聚物的數量平均分子量及重量平均分子

量。

**【0128】 3. 成形用組成物及樹脂成形體**

(實施例 2-1)

將合成例 1 的 BACH (27.7 mg、69.5  $\mu\text{mol}$ )、合成例 2 的 PEG-PPG 寡聚物 1 (34.5 mg、2.88  $\mu\text{mol}$ )、丙烯酸 2-乙基己酯 (2-EHA、553 mg、3.00 mmol)、丙烯腈 (AN、390 mg、3.00 mmol) 以及豔佳固 (Irgacure) 651 (15.5 mg、60.5  $\mu\text{mol}$ ) 於樣品瓶中加熱溶解，製備調配液 (成形用組成物)。

**【0129】** 將所獲得的調配液流入長度×寬度×深度為 46 mm×10 mm×1 mm 的不鏽鋼模具中，於所述不鏽鋼模具上覆蓋聚對苯二甲酸乙二酯製的透明片。藉由自透明片之上，於室溫 (25°C，以下同樣) 下照射 30 分鐘 UV (紫外線)，而使調配液進行光硬化，獲得膜狀的成形體。

**【0130】** 將內徑 1.59 mm  $\phi$ 、外徑 3.17 mm  $\phi$ 、壁厚 0.79 mm 的聚四氟乙烯製管 (商品名納氟龍 (Naflon) (註冊商標) BT 管 1/8B)，捲繞於外形 10 mm  $\phi$  的不鏽鋼管上。於捲繞的管中填充調配液，於室溫下藉由 30 分鐘的紫外線照射，於管中使調配液進行光硬化。然後，自管中取出螺旋形狀的成形體。

**【0131】** 使填充於聚乙烯製的杯狀模具中的調配液，於室溫下藉由 30 分鐘的紫外線照射而進行光硬化。自模具中以立體形狀的成形體的形式取出杯形狀的成形體。

**【0132】 (參考例)**

除了不使用 PEG-PPG 寡聚物 1 以外，以與實施例 1 相同的方式製備調配液。使用所獲得的調配液，以與實施例 2-1 相同的方式製作各種形狀的樹脂成形體。

**【0133】**（實施例 2-2、實施例 2-3 及比較例 2-1）

以表 2 所示的調配比來製備調配液。使用所獲得的調配液，以與實施例 2-1 相同的方式製作各種形狀的樹脂成形體。

**【0134】** 4. 評價貯存彈性模數

自膜狀的成形體上，切割出 5 mm 寬、長 30 mm 的長條狀試驗片。使用該試驗片，利用 TA 儀器（TA Instruments）股份有限公司製造的動態黏彈性測定裝置（RSA-G2），測定 25°C 下的貯存彈性模數。測定條件如以下所述。

- 夾頭間距離：20 mm
- 測定頻率：10 Hz
- 升溫速度 5°C/min

**【0135】** 形狀記憶性

將膜狀的成形體摺疊 2 次，於該狀態下以玻璃管按壓折痕。確認摺疊的形狀實質上未恢復原狀。將螺旋狀的成形體拉長而使其變形為棒狀。將杯狀的成形體夾於兩片玻璃板之間，藉由在高度方向上壓碎而使其變形。將各形狀的成形體保持變形後的形狀的情況判定為「良」，將未保持的情況判定為「不良」。

**【0136】** 然後，將變形的成形體浸漬於 70°C 的水中，藉由目視而確認於剛浸漬後 10 秒以內恢復為初始形狀。將成形體恢復初始形

狀的情況判定為「良」，將未恢復的情況判定為「不良」。

#### 【0137】 耐彎折性

關於實施例的膜狀的成形體，將折痕部分恢復原狀後，藉由目視及光學顯微鏡（100 倍）來觀察該部分。將與彎折前相比較而言無外觀上的變化的情況判定為「良」，將產生白化及孔隙等異常的情況判定為「不良」。

#### 【0138】 斷裂強度及斷裂伸長度的測定

於長度×寬度×深度為 46 mm×10 mm×1 mm 的不鏽鋼模具上鋪設聚對苯二甲酸乙二酯（PET）製膜。於所述不鏽鋼模具中流入樹脂組成物，於其上覆蓋 PET 製的透明片。自透明片之上，於室溫（25℃，以下同樣）下照射 2000 mJ/cm<sup>2</sup> 的紫外線，獲得樹脂膜。

【0139】 自所獲得的樹脂膜上切割出長條狀試驗片（寬度：8 mm、厚度：1 mm）。對於該試驗片，使用斯特羅格拉夫 T（Strograph-T）（東洋精機製作所股份有限公司製造），以室溫、夾頭間距離：30 mm、拉伸速度：10.0 mm/min 的條件來測定斷裂強度及斷裂伸長度。

#### 【0140】 [表 2]

		實施例 2-1	實施例 2-2	實施例 2-3	參考例	比較例 2-1
第一聚合體	BACH	69.5 $\mu$ mol	69.5 $\mu$ mol	69.5 $\mu$ mol	69.5 $\mu$ mol	69.5 $\mu$ mol
	丙烯酸 2-乙基己酯	3.00 mmol	2.00 mmol	3.00 mmol	3.00 mmol	-
	甲基丙烯酸月桂酯	-	-	-	-	5.00 mmol
	丙烯腈	3.00 mmol	4.00 mmol	3.00 mmol	3.00 mmol	1.00 mmol
第二聚合體 PEG-PPG 寡聚物	寡聚物 1	2.88 $\mu$ mol	2.88 $\mu$ mol	-	-	2.88 $\mu$ mol
	寡聚物 2	-	-	2.88 $\mu$ mol	-	-
貯存彈性模數		1.4 MPa	10 MPa	4.0 MPa	1.2 MPa	0.1 MPa
膜狀成形體	形狀保持性	良	良	良	良	良
	形狀恢復性	良	良	良	不良	不良
螺旋狀成形體	形狀保持性	良	良	良	良	不良
	形狀恢復性	良	良	良	不良	不良
杯狀成形體	形狀保持性	良	良	良	良	不良
	形狀恢復性	良	良	良	良	不良
耐彎折性		良	良	良	不良	不良
斷裂強度		20 MPa	25 MPa	20 MPa	20 MPa	1 MPa
斷裂伸長度		250%	210%	180%	70%	170%

【0141】 各實施例的樹脂成形體具有優異的耐彎折性，顯示出高的伸長率。另外，各實施例的樹脂成形體具有良好的形狀記憶性。根據該結果而確認，依據本發明的一方面，獲得藉由加熱的形狀恢復性優異的具有形狀記憶性的樹脂成形體。

### 【符號說明】

### 【0142】

1：樹脂成形體（硬化物）

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種硬化性樹脂組成物，其含有包含第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體，並且

所述第一單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有20°C以下的玻璃轉移溫度的均聚物的單體，

所述第二單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有50°C以上的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的硬化性樹脂組成物，其中，以所述自由基聚合性單體的總體量為基準，所述第一單官能自由基聚合性單體及所述第二單官能自由基聚合性單體的合計含量為60質量%以上。

【第3項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的硬化性樹脂組成物，其中，所述第一單官能自由基聚合性單體包含丙烯酸2-乙基己酯。

【第4項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述的硬化性樹脂組成物，其中，所述第二單官能自由基聚合性單體包含選自由丙烯腈、丙烯酸二環戊酯及甲基丙烯酸甲酯所組成的群組中的至少一種。

【第5項】如申請專利範圍第1項至第4項中任一項所述的硬化性樹脂組成物，其中，所述自由基聚合性單體更包含二官能自由基聚合性單體及/或三官能自由基聚合性單體。

【第6項】如申請專利範圍第1項至第5項中任一項所述的硬化性樹脂組成物，其中，以所述自由基聚合性單體的總體量為基準，所述第一單官能自由基聚合性單體的含量為5質量%以上、90質量%以下，並且

以所述自由基聚合性單體的總體量為基準，所述第二單官能自由基聚合性單體的含量為10質量%以上、95質量%以下。

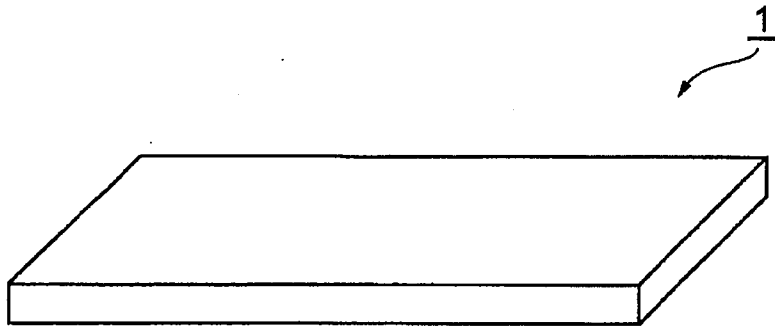
【第7項】一種硬化物，其為硬化性樹脂組成物的硬化物，並且

所述硬化性樹脂組成物含有包含第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體，

所述第一單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有20°C以下的玻璃轉移溫度的均聚物的單體，

所述第二單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有50°C以上的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。

【發明圖式】



【圖1】

**【圖式簡單說明】****【0020】**

圖 1 是表示樹脂成形體（硬化物）的一實施形態的立體圖。

**【實施方式】**

**【0021】** 以下，對本發明的若干實施形態進行詳細說明。但，本發明並不限定於以下的實施形態。

**【0022】**（硬化性樹脂組成物）

一實施形態的硬化性樹脂組成物含有包含第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體的自由基聚合性單體。第一單官能自由基聚合性單體及第二單官能自由基聚合性單體分別具有 1 個自由基聚合性基。

**【0023】** 第一單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 20°C 以下的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。第二單官能自由基聚合性單體是於單獨聚合時形成具有 50°C 以上的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。藉由該些第一單官能自由基聚合性單體與第二單官能自由基聚合性單體的組合，硬化物不僅具有高的斷裂伸長度，而且亦具有受到應力而變形後的優異的形狀恢復性。另外，存在獲得具有高的斷裂強度的硬化物的傾向。就同樣的觀點而言，第一自由基聚合性單體可為於單獨聚合時形成具有 10°C 以下、或 0°C 以下的玻璃轉移溫度的均聚物的單體，第二自由基聚合性單體可為於單獨聚合時形成具有 60°C 以上、或 70°C 以上的玻璃轉移溫度的均聚物的單體。由第一單官能自由基聚合性單體所形成的均聚物的玻璃轉移

量。

**【0128】 3. 成形用組成物及樹脂成形體**

(實施例 2-1)

將合成例 1 的 BACH (27.7 mg、69.5  $\mu\text{mol}$ )、合成例 2 的 PEG-PPG 寡聚物 1 (34.5 mg、2.88  $\mu\text{mol}$ )、丙烯酸 2-乙基己酯 (2-EHA、553 mg、3.00 mmol)、丙烯酸 (AN、390 mg、3.00 mmol) 以及 豔佳固 (Irgacure) 651 (15.5 mg、60.5  $\mu\text{mol}$ ) 於樣品瓶中加熱溶解，製備調配液 (成形用組成物)。

**【0129】** 將所獲得的調配液流入長度×寬度×深度為 46 mm×10 mm×1 mm 的不鏽鋼模具中，於所述不鏽鋼模具上覆蓋聚對苯二甲酸乙二酯製的透明片。藉由自透明片之上，於室溫 (25°C，以下同樣) 下照射 30 分鐘 UV (紫外線)，而使調配液進行光硬化，獲得膜狀的成形體。

**【0130】** 將內徑 1.59 mm  $\phi$ 、外徑 3.17 mm  $\phi$ 、壁厚 0.79 mm 的聚四氟乙烯製管(商品名納氟龍(Naflon)(註冊商標)BT 管 1/8B)，捲繞於外徑 10 mm  $\phi$  的不鏽鋼管上。於捲繞的管中填充調配液，於室溫下藉由 30 分鐘的紫外線照射，於管中使調配液進行光硬化。然後，自管中取出螺旋形狀的成形體。

**【0131】** 使填充於聚乙烯製的杯狀模具中的調配液，於室溫下藉由 30 分鐘的紫外線照射而進行光硬化。自模具中以立體形狀的成形體的形式取出杯形狀的成形體。

**【0132】** (參考例)

除了不使用 PEG-PPG 寡聚物 1 以外，以與實施例 1 相同的方式製備調配液。使用所獲得的調配液，以與實施例 2-1 相同的方式製作各種形狀的樹脂成形體。

**【0133】**（實施例 2-2、實施例 2-3 及比較例 2-1）

以表 2 所示的調配比來製備調配液。使用所獲得的調配液，以與實施例 2-1 相同的方式製作各種形狀的樹脂成形體。

**【0134】** 4. 評價貯存彈性模數

自膜狀的成形體上，切割出 5 mm 寬、長 30 mm 的長條狀試驗片。使用該試驗片，利用 TA 儀器（TA Instruments）股份有限公司製造的動態黏彈性測定裝置（RSA-G2），測定 25°C 下的貯存彈性模數。測定條件如以下所述。

- 夾頭間距離：20 mm
- 測定頻率：10 Hz
- 升溫速度 5°C/min

**【0135】** 形狀記憶性

將膜狀的成形體摺疊 2 次，於該狀態下以玻璃管按壓折痕。確認摺疊的形狀實質上未恢復原狀。將螺旋狀的成形體拉長而使其變形為棒狀。將杯狀的成形體夾於兩片玻璃板之間，藉由在高度方向上壓碎而使其變形。將各形狀的成形體保持變形後的形狀的情況判定為「良」，將未保持的情況判定為「不良」。

**【0136】** 然後，將變形的成形體浸漬於 70°C 的水中，藉由目視而確認於剛浸漬後 10 秒以內恢復為初始形狀。將成形體恢復初始形