202235472

(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 202235472 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：110144972 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 12 月 02 日

(51)Int. Cl.： *C08G18/16 (2006.01)* *B01J31/22 (2006.01)*

(30)優先權：2020/12/03 日本 2020-200870

(71)申請人：日商ＤＩＣ股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：橋本慎太郎 HASHIMOTO, SHINTARO (JP) ；桑田康介 KUWADA, KOUSUKE (JP) ；谷本洋一 TANIMOTO, YOUICHI (JP)

(74)代理人：王彥評；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

胺基甲酸酯化反應觸媒、胺基甲酸酯化合物、硬化性組成物、硬化物及胺基甲酸酯化合物之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種胺基甲酸酯化反應觸媒、使用該胺基甲酸酯化反應觸媒所得到之胺基甲酸酯化合物、硬化性組成物、硬化物、及使用該胺基甲酸酯化觸媒的胺基甲酸酯化合物之製造方法，其中該胺基甲酸酯化反應觸媒的特徵為含有鋯化合物(A)與該鋯化合物(A)以外之其它金屬化合物(B)，且相對於該鋯化合物(A)中的鋯之總質量 100 質量份，其它金屬化合物(B)中的其它金屬之總質量係在 10 ～ 80 質量份之範圍。此胺基甲酸酯化反應觸媒不論反應原料的種類為何種，均具有高催化活性。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

胺基甲酸酯化反應觸媒、胺基甲酸酯化合物、硬化性組成物、硬化物及胺基甲酸酯化合物之製造方法

【中文】

本發明提供一種胺基甲酸酯化反應觸媒、使用該胺基甲酸酯化反應觸媒所得到之胺基甲酸酯化合物、硬化性組成物、硬化物、及使用該胺基甲酸酯化觸媒的胺基甲酸酯化合物之製造方法，其中該胺基甲酸酯化反應觸媒的特徵為含有鋯化合物(A)與該鋯化合物(A)以外之其它金屬化合物(B)，且相對於該鋯化合物(A)中的鋯之總質量100質量份，其它金屬化合物(B)中的其它金屬之總質量係在 10～80 質量份之範圍。此胺基甲酸酯化反應觸媒不論反應原料的種類為何種，均具有高催化活性。

【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】

胺基甲酸酯化反應觸媒、胺基甲酸酯化合物、硬化性組成物、硬化物及胺基甲酸酯化合物之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種不論反應原料的種類為何種，均具有高催化活性之胺基甲酸酯化反應觸媒、使用該胺基甲酸酯化反應觸媒所得到之胺基甲酸酯化合物、硬化性組成物、硬化物、及使用該胺基甲酸酯化觸媒的胺基甲酸酯化合物之製造方法。

【先前技術】

【0002】胺基甲酸酯樹脂由於一般具有高柔軟性與優良的伸展性、耐衝擊性等特徵，所以被廣泛利用在塗料與黏著劑、電子材料等各種領域中。作為在製造胺基甲酸酯樹脂時所使用的胺基甲酸酯化觸媒，除了有機錫化合物以外，已知可利用鋅、鎂、與鋁等金屬化合物(參照下述專利文獻 1)。

【0003】下述專利文獻 1 中，記載使用鋅、鎂、與鋁等的乙醯丙酮化合物來作為胺基甲酸酯化觸媒之技術，但這些胺基甲酸酯化反應觸媒的催化活性不充分，特別是在使用具有酚性羥基之化合物來作為胺基甲酸酯化反應原料的情形中，會有在反應系統中殘存異氰酸酯基，於反應系統中產生混濁等問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻 1　日本特開 2015-136678 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】因此，本發明所欲解決之課題係提供一種不論反應原料的種類為何種，均具有高催化活性之胺基甲酸酯化反應觸媒、使用該胺基甲酸酯化反應觸媒所得到之胺基甲酸酯化合物、硬化性組成物、硬化物、及使用該胺基甲酸酯化觸媒的胺基甲酸酯化合物之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0006】本發明人為了解決上述課題而戮力研究的結果，發現藉由將鋯化合物與其它金屬化合物併用作為胺基甲酸酯化觸媒，且將鋯化合物中的鋯與其它金屬化合物中的其它金屬之質量比設定為一定比例，不論反應原料的種類為何種，均以高效率進行胺基甲酸酯化反應，而完成了本發明。

【0007】即，本發明係關於一種胺基甲酸酯化反應觸媒，其特徵為：含有鋯化合物(A)與該鋯化合物(A)以外之其它金屬化合物(B)，且相對於該鋯化合物(A)中的鋯之總質量 100 質量份，其它金屬化合物(B)中的其它金屬之總質量係在 10～80 質量份之範圍。

【0008】本發明還進一步關於一種使用該胺基甲酸酯化反應觸媒所得到之胺基甲酸酯化合物。

【0009】本發明還進一步關於一種含有該胺基甲酸

酯化合物之硬化性組成物。

【0010】本發明還進一步關於一種該硬化性組成物之硬化物。

【0011】本發明還進一步關於一種使用該胺基甲酸酯化反應觸媒的胺基甲酸酯化合物之製造方法。

[發明之效果]

【0012】依據本發明，可提供一種不論反應原料的種類為何種，均具有高催化活性之胺基甲酸酯化反應觸媒、使用該胺基甲酸酯化反應觸媒所得到之胺基甲酸酯化合物、硬化性組成物、硬化物、及使用該胺基甲酸酯化觸媒的胺基甲酸酯化合物之製造方法。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0013】以下詳細說明本發明。

本發明之胺基甲酸酯化反應觸媒的特徵為：含有鋯化合物(A)與該鋯化合物(A)以外之其它金屬化合物(B)，且相對於該鋯化合物(A)中的鋯之總質量 100 質量份，其它金屬化合物(B)中的其它金屬之總質量係在 10～80 質量份之範圍。

【0014】本發明中，該鋯化合物(A)只要是具有鋯原子之化合物即無特別限定，可使用各式各樣的化合物。又，本發明中作為該鋯化合物(A)，可單獨使用一種，也可併用二種以上。

【0015】該鋯化合物之中，作為無機鋯化合物可舉出例如：氧化鋯、氫氧化鋯、氯化鋯等。

【0016】該鋯化合物之中，作為有機鋯化合物可舉出例如：以下述通式(1)～(6)中的任一者所表示之化合物等。

$Zr(OR^1)_4$ ···通式(1)

$Zr(R^2COH_2COR^3)_4$ ···通式(2)

$Zr(OR^1)_m(R^2COCH_2COR^3)_n$ ···通式(3)

$Zr(OR^1)_m(R^4COCH_2COOR^5)_n$ ···通式(4)

$Zr(OR^1)_m(OCOR^6)_n$ ···通式(5)

$ZrO(OCOR^6)_2$ ···通式(6)

[上述通式(1)～(6)中，R^1 及 R^6 各自獨立地為碳原子數 1～20 之脂肪族烴基。R^2、R^3、R^4、R^5 各自獨立地為碳原子數 1～10 之脂肪族烴基。m 及 n 分別為 1～3 的整數，m 與 n 的和為 4。]

【0017】上述通式(1)～(6)中，R^1 及 R^6 各自獨立地為碳原子數 1～20 之脂肪族烴基。其中，從催化活性更優良來看，較佳為碳原子數 3～6 之脂肪族烴基。又，R^2、R^3、R^4、R^5 各自獨立地為碳原子數 1～10 之脂肪族烴基。其中，從催化活性更優良來看，較佳為碳原子數 1～4 之脂肪族烴基。

【0018】在該鋯化合物(A)之中，從催化活性更優良來看，較佳為以上述通式(1)～(4)中任一者所表示之化合物，更佳為以上述通式(2)或(4)所表示之化合物。

【0019】上述鋯化合物(A)以外之其它金屬化合物

(B)沒有特別限定，能使用各式各樣的化合物。又，本發明中作為該其它金屬化合物(B)，可使用單獨一種，也可併用二種以上。作為該其它金屬化合物(B)之具體例子，可舉出例如：鋅化合物、鈦化合物、鐵化合物、鋁化合物、鈣化合物、鎂化合物等。其中，從催化活性更優良來看，較佳為鋅化合物、鈦化合物、鐵化合物中的任意一種以上，特佳為鋅化合物。此外，作為更佳態樣，在胺基甲酸酯化反應觸媒的總質量 100 質量份中，該鋯化合物(A)、鋅化合物、鈦化合物、及鐵化合物的合計質量較佳為 80 質量份以上，更佳為 90 質量份以上，特佳為 95 質量份以上。

【0020】在上述鋅化合物之中，作為無機鋅化合物可舉出例如：氧化鋅、氫氧化鋅、氯化鋅等。

【0021】上述鋅化合物之中，作為有機鋅化合物可舉出例如：以下述通式(7)～(10)中任一者所表示之化合物與除此之外的鋅錯合物等。

$Zn(OR^7)_2$ ･･･通式(7)

$Zn(R^8COCH_2COR^9)_2$ ･･･通式(8)

$Zn(R^{10}COCH_2COOR^{11})_2$ ･･･通式(9)

$Zn(OCOR^{12})_2$ ･･･通式(10)

[上述通式(7)～(10)中，R^7及 R^{12}各自獨立地為碳原子數 1～20 之脂肪族烴基。R^8、R^9、R^{10}、R^{11}各自獨立地為碳原子數 1～10 之脂肪族烴基。]

【0022】上述通式(7)～(10)中，R^7及 R^{12}各自獨立地為碳原子數 1～20 之脂肪族烴基。其中，從催化活性

更優良來看，較佳為碳原子數 3～10 之脂肪族烴基。又，R^8、R^9、R^{10}、R^{11} 各自獨立地為碳原子數 1～10 之脂肪族烴基。其中，從催化活性更優良來看，較佳為碳原子數 1～4 之脂肪族烴基。

【0023】關於上述鋅錯合物，作為配位子的具體例子可舉出例如：咪唑、2-甲基咪唑等咪唑型配位子；吡啶、2,2'-聯吡啶、1,10-啡啉等吡啶型配位子；三甲膦、三苯膦、1,2-雙(二苯膦)乙烷等膦配位子等。

【0024】在使用上述鋅錯合物之情形，可使用預先調製成錯合物者，也可在胺基甲酸酯化反應的反應系統中加入以上述通式(7)～(10)中的任一者所表示之化合物，與作為配位子之化合物，在反應系統中產生錯合物。

【0025】在上述鋅化合物之中，從催化活性更優良來看，較佳為以上述通式(8)或(10)所表示之化合物或具有咪唑型配位子之鋅錯合物，更佳為以上述通式(10)所表示之化合物或具有咪唑型配位子之鋅錯合物。

【0026】上述鈦化合物之中，作為無機鈦化合物可舉出例如：氧化鈦、氫氧化鋅、氯化鈦等。

【0027】上述鈦化合物之中，作為有機鈦化合物可舉出例如：以下述通式(11)～(15)中任一者所表示之化合物。

$Ti(OR^{13})_4$ ･･･通式(11)

$Ti(R^{14}COH_2COR^{15})_4$ ･･･通式(12)

$Ti(OR^{13})_m(R^{14}COCH_2COR^{15})_n$ ･･･通式(13)

$Ti(OR^{13})_m(R^{16}COCH_2COOR^{17})_n$ ···通式(14)

$(R^{13}O)_3Ti\text{-}O\text{-}Ti(OR^{13})_3$ ···通式(15)

[上述通式(11)～(15)中，R^{13}係碳原子數1～20之脂肪族烴基。R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}各自獨立地為碳原子數1～10之脂肪族烴基。]

【0028】上述通式(11)～(15)中，R^{13}為碳原子數1～20之脂肪族烴基。其中，從催化活性更優良來看，較佳為碳原子數1～10之脂肪族烴基，更佳為碳原子數1～4之脂肪族烴基。又，R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}各自獨立地為碳原子數1～10之脂肪族烴基。其中，從催化活性更優良來看，較佳為碳原子數1～4之脂肪族烴基。

【0029】上述鈦化合物之中，從催化活性更優良來看，較佳為以上述通式(11)～(14)中任一者所表示之化合物，更佳為以上述通式(14)所表示之化合物。

【0030】上述鐵化合物之中，作為無機鐵化合物可舉出例如：氧化鐵、氫氧化鐵、氯化鐵等。

【0031】上述鐵化合物之中，作為有機鐵化合物可舉出例如：以下述通式(16)所表示之化合物。

$Fe(R^{18}COH_2COR^{19})_3$ ···通式(16)

[上述通式(16)中，R^{18}、R^{19}各自獨立地為碳原子數1～10之脂肪族烴基。]

【0032】上述通式(16)中，R^{18}、R^{19}各自獨立地為碳原子數1～10之脂肪族烴基。其中，從催化活性更優良來看，較佳為碳原子數1～4之脂肪族烴基。

【0033】本發明中，相對於上述鋯化合物(A)中的

鋯之總質量100質量份，上述其它金屬化合物(B)中的其它金屬之總質量係在 10～80 質量份之範圍。藉由兩金屬的比率在該範圍內，發揮出特別優良的催化活性。此外，相對於上述鋯化合物(A)中的鋯之總質量 100 質量份，上述其它金屬化合物(B)中的其它金屬之總質量較佳在 10～70 質量份之範圍，更佳在 15～50 質量份之範圍。

【0034】本發明之胺基甲酸酯化反應觸媒，不論反應原料的種類為何種，均具有高催化活性。因此，在使用本發明之胺基甲酸酯化反應觸媒的胺基甲酸酯化合物之製造方法中，反應原料沒有特別限定，可使用各式各樣的原料。又，本發明之胺基甲酸酯化反應觸媒能廣泛利用作為所有胺基甲酸酯化反應用之觸媒。使用本案發明之胺基甲酸酯化反應製造的胺基甲酸酯化合物，可舉出例如：聚合性不飽和鍵等具有反應性基之硬化性胺基甲酸酯樹脂、具有羥基或異氰酸酯基之二液硬化型胺基甲酸酯樹脂、高分子量的熱塑性胺基甲酸酯樹脂等。

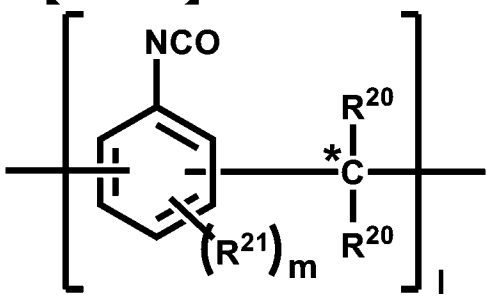
【0035】作為在本發明之胺基甲酸酯化合物之製造方法中可利用的反應原料，可舉出例如：多異氰酸酯化合物(X)、含有醇性羥基之化合物(Y-1)、含有酚性羥基之化合物(Y-2)等。

【0036】作為胺基甲酸酯化反應觸媒之傳統上已知的鋯化合物、鋅化合物、與鈦化合物，特別在將上述含有酚性羥基之化合物(Y-2)作為反應原料之情形，有觸媒活性低之傾向，但本案發明之胺基甲酸酯化反應觸

媒，即使在將上述含有酚性羥基之化合物(Y-2)作為反應原料之情形，也顯示出高催化活性。

【0037】上述多異氰酸酯化合物(X)，可舉出例如：丁烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯化合物；降莰烷二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、氫化二甲苯二異氰酸酯、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯等脂環式二異氰酸酯化合物；伸苯基二異氰酸酯、甲伸苯基二異氰酸酯、伸苯二甲基二異氰酸酯、四甲基伸苯二甲基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、萘二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯化合物；具有以下述結構式(17)所表示之重複結構的聚亞甲基聚苯基多異氰酸酯；這些化合物的三聚異氰酸改質物、雙縮脲改質物、脲甲酸酯改質物等。它們可分別單獨使用，也可將2種以上併用。

【0038】



(17)

[式中，R^{20}各自獨立地為氫原子、碳原子數1～6之烴基中的任一者。R^{21}各自獨立地為碳原子數1～4之烷基、或通過以結構式(1)所表示之結構部位與帶有*標記之亞甲基連結的鍵結點中的任一者。m為0或1～3之整數，l為1以上之整數。]

【0039】上述含有醇性羥基之化合物(Y-1)可舉出例如：一元醇單體、二元醇單體、3 官能以上的多元醇單體、聚烯烴多元醇化合物、聚醚多元醇化合物、聚酯多元醇化合物、內酯改質多元醇化合物、聚碳酸酯多元醇化合物等。上述含有醇性羥基之化合物(Y-1)可分別單獨使用，也可將 2 種以上併用。

【0040】上述一元醇單體可舉出例如：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇等低級醇化合物；月桂醇、肉豆蔻醇、硬脂醇、油醇、亞麻醇等高級醇化合物；環己醇等含有脂環結構之一元醇化合物等。

【0041】上述二元醇單體可舉出例如：乙二醇、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、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇等直鏈脂肪族二醇化合物；丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基丁烷-14-丁二醇、2,3-二甲基-1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二甲基-1,5-戊二醇、3,3-二甲基戊-1,5-二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、3-丙基戊-1,5-二醇、2,2-二乙基-1,4-丁二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2,2-二丙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,5-二乙基-1,6-己二醇等具有支鏈之脂肪族二元醇化合物；環己二醇與環己二甲醇等含有脂環結構之二元醇化合物等。

【0042】上述 3 官能以上之多元醇單體可舉出例

如：三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘油、己三醇、新戊四醇等 3 官能以上之脂肪族多元醇化合物等。

【0043】作為上述聚烯烴多元醇化合物，可舉出例如：具有聚烯烴結構或聚二烯結構之多元醇化合物等。具體來說可舉出例如：聚乙烯系多元醇、聚丙烯系多元醇、聚丁二烯多元醇、氫化聚丁二烯多元醇、聚異戊二烯多元醇、氫化聚異戊二烯多元醇等。聚烯烴多元醇化合物的分子量沒有特別限定，一般廣泛利用數量平均分子量(Mn)在 500～5,000 之範圍者。

【0044】上述聚醚多元醇化合物可舉出：藉由上述二元醇單體或 3 官能以上之多元醇單體，與環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、乙基環氧丙基醚、丙基環氧丙基醚、丁基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、烯丙基環氧丙基醚等環狀醚化合物之開環聚合所得到者。聚醚多元醇化合物的分子量沒有特別限定，一般廣泛利用數量平均分子量(Mn)在 500～5,000 之範圍者。

【0045】上述聚酯多元醇化合物可舉出將上述二元醇單體或 3 官能以上之多元醇單體，與多元酸化合物作為反應原料者。上述多元酸化合物可舉出例如：草酸、丙二醇、琥珀酸、馬來酸、富馬酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、杜鵑花酸、泌脂酸等脂肪族二羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物；四氫酞酸、六氫酞酸、甲基六氫酞酸等脂環族二羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物；酞酸、異酞酸、對酞酸等芳香族二羧酸化合物、及它們的

酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物；1,2,5-己烷三甲酸等 3 官能以上之脂肪族多羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物；1,2,4-環己烷三甲酸等 3 官能以上之脂環族多羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物；1,2,4-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸酐、1,2,5-苯三甲酸、2,5,7-萘三甲酸等 3 官能以上之芳香族多羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物等。這些多元酸化合物可分別單獨使用，也可將二種以上併用。聚酯多元醇化合物的分子量沒有特別限定，一般廣泛利用數量平均分子量(Mn)在 500～5,000 之範圍者。

【0046】上述內酯改質多元醇化合物可舉出例如：ε-己內酯、γ-丁內酯等內酯化合物之開環聚合物、及上述二元醇單體或 3 官能以上之多元醇單體與上述內酯化合物之聚合物等。內酯改質多元醇化合物之分子量沒有特別限定，一般廣泛利用數量平均分子量(Mn)在 500～4,000 之範圍者。

【0047】上述聚碳酸酯多元醇化合物可舉出例如：將上述二元醇單體、3 官能以上之多元醇單體、及羰基化劑作為反應原料者。上述羰基化劑可舉出例如：光氣、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二苯酯等。聚碳酸酯多元醇化合物之分子量沒有特別限定，一般廣泛利用數量平均分子量(Mn)在 500～5,000 之範圍者。

【0048】上述含有酚性羥基之化合物(Y-2)可舉出

例如：芳香族單羥基化合物、芳香族二羥基化合物、3官能以上之芳香族多羥基化合物、酚醛樹脂、聚醚多元醇化合物、聚酯多元醇化合物、聚碳酸酯多元醇化合物等。上述含有酚性羥基之化合物(Y-2)可分別單獨使用，也可將2種以上併用。

【0049】上述芳香族單羥基化合物可舉出例如：苯酚、甲苯酚、二甲苯酚、三甲苯酚、乙苯酚、丙苯酚、丁苯酚、戊苯酚、己苯酚、辛苯酚、壬苯酚、萘酚等。

【0050】上述芳香族二羥基化合物可舉出例如：二羥苯、二羥萘、聯苯酚、四甲基聯苯酚、雙酚 A、雙酚F、雙酚 S 等。

【0051】上述 3 官能以上之芳香族多羥基化合物可舉出例如：三羥苯、三羥萘、三羥基三苯基甲烷、三羥基三苯基乙烷等。

【0052】上述酚醛樹脂可舉出例如：將上述芳香族單羥基化合物、上述芳香族二羥基化合物、上述 3 官能以上之芳香族多羥基化合物中的一種以上作為原料之各種酚醛清漆樹脂、雙環戊二烯-酚加成型樹脂、酚芳烷樹脂、萘酚芳烷樹脂、與三酚甲烷型樹脂等。酚醛樹脂之分子量沒有特別限定，一般廣泛利用數量平均分子量(Mn)在 300～3,000 之範圍者。

【0053】上述聚醚多元醇化合物可舉出例如：藉由上述芳香族單羥基化合物、上述芳香族二羥基化合物、上述 3 官能以上之芳香族多羥基化合物中的一種以上，與環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、乙基環氧丙基醚、

丙基環氧丙基醚、丁基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、烯丙基環氧丙基醚等環狀醚化合物之開環聚合所得到者。聚醚多元醇化合物之分子量沒有特別限定，一般廣泛利用數量平均分子量(Mn)在 500～5,000 之範圍者。

【0054】上述聚酯多元醇化合物可舉出例如：將上述芳香族單羥基化合物、上述芳香族二羥基化合物、上述 3 官能以上之芳香族多羥基化合物中的一種以上，與多元酸化合物作為反應原料者。上述多元酸化合物可舉出例如：草酸、丙二醇、琥珀酸、馬來酸、富馬酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、杜鵑花酸、泌脂酸等脂肪族二羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物；四氫酞酸、六氫酞酸、甲基四氫酞酸等脂環族二羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物；酞酸、異酞酸、對酞酸等芳香族二羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物；1,2,5-己烷三甲酸等 3 官能以上之脂肪族多羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物；1,2,4-環己烷三甲酸等 3 官能以上之脂環族多羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物；1,2,4-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸酐、1,2,5-苯三甲酸、2,5,7-萘三甲酸等 3 官能以上之芳香族多羧酸化合物、及它們的酸酐與酸鹵化物、烷基酯等衍生物等。這些多元酸化合物可分別單獨使用，也可將二種以上併用。聚酯多元醇化合物之分子量沒有特別限定，一般廣泛利用數量平均分子量(Mn)在 500～5,000 之範圍者。

【0055】上述聚碳酸酯多元醇化合物可舉出例如：將上述芳香族單羥基化合物、上述芳香族二羥基化合物、上述 3 官能以上之芳香族多羥基化合物中的一種以上，與羰基化劑作為反應原料者。上述羰基化劑可舉出例如：光氣、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二苯酯等。聚碳酸酯多元醇化合物之分子量沒有特別限定，一般廣泛利用數量平均分子量(Mn)在 500～5,000 之範圍者。

【0056】本發明之胺基甲酸酯化觸媒能與傳統上已知的胺基甲酸酯化觸媒同樣地使用，使用本發明之胺基甲酸酯化觸媒之胺基甲酸酯化反應能以與一般的胺基甲酸酯化反應相同之條件進行。具體來說可舉出：將反應原料加熱至 40～160℃左右，使其反應 1～20 小時左右之方法。

【0057】本發明之胺基甲酸酯化觸媒的添加量，從能得到充分的觸媒活性來看，相對於胺基甲酸酯化合物的反應原料之總質量，較佳在 0.01～0.09 質量%之範圍，更佳在 0.03～0.07 質量%之範圍。

【0058】胺基甲酸酯化合物之製造視需要也可在溶媒中進行。這裡所使用的溶媒可舉出例如：二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啶酮、二甲基亞碸、環丁碸、γ-丁內酯等極性有機溶媒；乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚等乙二醇二烷基醚類；二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇二乙基醚、

三乙二醇二丁基醚等聚乙二醇二烷基醚類；乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯等乙二醇單烷基醚乙酸酯類；二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、三乙二醇單甲基醚乙酸酯、三乙二醇單乙基醚乙酸酯、三乙二醇單丁基醚乙酸酯等聚乙二醇單烷基醚乙酸酯類；丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丁基醚等丙二醇二烷基醚類；二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二丙二醇二丁基醚、三伸丙二醇二甲基醚、三伸丙二醇二乙基醚、三伸丙二醇二丁基醚等聚丙二醇二烷基醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丁基醚乙酸酯等丙二醇單烷基醚乙酸酯類；二丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單丁基醚乙酸酯、三伸丙二醇單甲基醚乙酸酯、三伸丙二醇單乙基醚乙酸酯、三伸丙二醇單丁基醚乙酸酯等聚丙二醇單烷基醚乙酸酯類；低分子的乙烯-丙烯共聚物等共聚合聚醚二醇之二烷基醚類；共聚合聚醚二醇之單乙酸酯單烷基醚類；共聚合聚醚二醇之烷基酯類；及共聚合聚醚二醇之單烷基酯單烷基醚類；醋酸乙酯及醋酸丁酯等酯類；丙酮、甲乙酮、環己酮等酮類；甲苯、二甲苯等芳香族溶媒；己烷、環己烷等脂肪族及脂環族溶媒等。這些可分別單獨使用，也可將複數種作為混合溶媒使用。溶媒之使用量沒有特別限定，相對於反應原料之總質量，較佳在 20～300 質量%之範圍。

【0059】胺基甲酸酯化合物之反應原料中，反應原料中的異氰酸酯基與羥基之莫耳比係依照所得到的胺基甲酸酯化合物想要之性能、用途等來適當調整，一般較佳在(異氰酸酯基之莫耳比)/(羥基之莫耳比)=1/0.95～1/5.0之範圍。

【0060】胺基甲酸酯化合物之反應原料的添加順序係依照所得到的胺基甲酸酯化合物想要之性能、用途等，可舉出將反應原料一次性加入之方法、將部分原料分批加入之方法、逐步反應之方法等。如上所述，本發明之胺基甲酸酯化觸媒，特別是在將上述含有酚性羥基之化合物(Y-2)作為反應原料之情形，與傳統上已知的胺基甲酸酯化觸媒相比顯示出更高的催化活性。作為活用此種特性的胺基甲酸酯化合物之製造例的一個範例，可舉出例如：使上述多異氰酸酯化合物(X)，與上述含有醇性羥基之化合物(Y-1)反應，得到含有異氰酸酯基之中間體(步驟 1)，接下來，使上述中間體與含有酚性羥基之化合物(Y-2)反應(步驟 2)的胺基甲酸酯化合物之製造方法(以下簡稱為製造方法(1))。

【0061】在以如上述製造方法(1)之逐步反應來製造胺基甲酸酯化合物之情形，上述胺基甲酸酯化觸媒可在第一步驟添加全部的量，也可在複數步驟中分批添加。無論是哪一種情形，胺基甲酸酯化觸媒之添加量係如上所述，相對於胺基甲酸酯化合物之反應原料的總質量，較佳在 0.01～0.09 質量%之範圍，更佳在 0.03～0.07 質量%之範圍。

【0062】上述製造方法(1)之步驟1中，上述多異氰酸酯化合物(X)與上述含有醇性羥基之化合物(Y-1)的反應比例，只要是相對於上述含有醇性羥基之化合物(Y-1)中的羥基，使上述多異氰酸酯化合物(X)中的異氰酸酯基過量之條件即可，具體的比例係依照所得到之胺基甲酸酯化合物想要的性能、用途等來適當調整。其中，在將所得到的胺基甲酸酯化合物用於硬化性組成物時，從使硬化物物性優良來看，相對於上述含有醇性羥基之化合物(Y-1)中的羥基1莫耳，上述多異氰酸酯化合物(X)中的異氰酸酯基的比例較佳為1.2～2.3莫耳。

【0063】上述步驟1之反應溫度係依據所使用的上述多異氰酸酯化合物(X)及上述含有醇性羥基之化合物(Y-1)之種類等來適當改變，從有效率地進行反應來看，較佳在40～80℃之範圍。又，反應時間較佳在1～10小時之範圍，更佳在1～6小時之範圍。

【0064】上述製造方法(1)的步驟2中，在上述步驟1所得到的中間體，與上述含有酚性羥基之化合物(Y-2)之反應比例，係依據所得到的胺基甲酸酯化合物想要之性能、用途等來適當調整。其中，在將所得到的胺基甲酸酯化合物用於硬化性組成物時，從使硬化物物性優良來看，較佳比例為相對於上述中間體中的異氰酸酯基1莫耳，使上述含有酚性羥基之化合物(Y-2)中的羥基成為2.0～7.0莫耳。

【0065】上述步驟1之反應溫度係依據上述多異氰酸酯化合物(X)、上述含有醇性羥基之化合物(Y-1)及上

述含有酚性羥基之化合物(Y-2)的種類等來適當改變，從有效率地進行反應來看，較佳在 100～160℃之範圍。又，反應時間較佳在 1～10 小時之範圍。

【0066】以上述製造方法(1)所得到之胺基甲酸酯化合物的具體結構與分子量等，係依照反應原料的種類、胺基甲酸酯化合物想要的性能、用途等來適當調整。其中，在將所得到的胺基甲酸酯化合物用於硬化性組成物時，從使硬化物物性優良來看，重量平均分子量(Mw)較佳在 5,000～50,000 之範圍。本發明中胺基甲酸酯化合物之重量平均分子量(Mw)係使用凝膠滲透層析法(GPC)，以實施例所記載之測定條件測定。

【0067】使用本發明之胺基甲酸酯化反應觸媒所得到之胺基甲酸酯化合物，與一般的胺基甲酸酯化合物相同，能使用在各種用途上。其中，使用上述含有酚性羥基之化合物(Y-2)作為胺基甲酸酯化合物之反應原料所得到的胺基甲酸酯化合物(或胺基甲酸酯樹脂)，由於酚性羥基與異氰酸酯基所形成的胺基甲酸酯鍵在高溫條件下會解離，所以藉由與能和酚性羥基或異氰酸酯基反應之化合物組合，可使用作為硬化性組成物。

【0068】作為能與上述酚性羥基或異氰酸酯基反應之化合物的一個範例可舉出環氧樹脂。上述環氧樹脂具有怎樣的具體結構都可以，能夠沒有特別限定地使用。作為一部分具體範例，可舉出例如：苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯酚酚醛清漆型

環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、三苯酚甲烷型環氧樹脂、四苯酚乙烷型環氧樹脂、雙環戊二烯-苯酚加成反應型環氧樹脂、苯酚芳烷型環氧樹脂、萘酚芳烷型環氧樹脂等。

【0069】上述胺基甲酸酯化合物與上述環氧樹脂之調配比例係依照想要的硬化物物性等來適當調整。特別是從使硬化物的機械物性等優良來看，相對於 100 質量份的胺基甲酸酯化合物，環氧樹脂較佳在 10～1000 質量份之範圍。

【0070】上述硬化性組成物是需要也可含有其它化合物或樹脂成分、硬化促進劑、溶劑、阻燃劑、無機填充材料、矽烷偶合劑、離型劑、顏料、乳化劑等各種添加劑。

【0071】作為上述其它化合物或樹脂成分，可舉出：聚酯樹脂、苯氧基樹脂、PPS 樹脂、PPE 樹脂、聚亞芳基樹脂等黏結劑樹脂；苯酚樹脂、三聚氰胺樹脂、烷氧基矽烷系硬化劑、多元酸酐、氰酸鹽化合物等反應性化合物等。

【0072】作為上述硬化促進劑可舉出：本發明之胺基甲酸酯化反應觸媒、三苯膦等磷系化合物、1,8-二吖雙環-[5.4.0]-十一烯(DBU)等三級胺、咪唑化合物、4-二甲基胺基吡啶等吡啶化合物、有機酸金屬鹽、路易士酸、胺錯鹽等。這些硬化促進劑可單獨使用一種，也可將 2 種以上併用。這些硬化促進劑之添加量，相對於除去硬化性組成物中的溶劑之成分的合計 100 質量份，較

佳在 0.001～5 質量%之範圍。

【0073】上述溶劑可舉出例如作為上述製造方法(1)之反應溶媒所例示出的各種溶劑。溶劑之使用量，較佳比例為使硬化性組成物的非揮發性成分成為 10～80 質量%。

【0074】上述硬化性組成物能藉由加熱得到硬化物。加熱溫度較佳在 150～220℃之範圍。於硬化性組成物使用溶劑之情形中，也可預先提供用於使溶劑乾燥之加熱乾燥時間。加熱乾燥的溫度係依照使用的溶劑來適當調整，較佳在 50～120℃之範圍。

【0075】上述硬化性組成物之用途沒有限定，能與一般的熱硬化性樹脂材料同樣地使用。以上述製造方法(1)所得到之胺基甲酸酯化合物，由於兼具作為胺基甲酸酯樹脂之柔軟性或韌性，與源自含有酚性羥基之化合物(Y-2)之耐熱性等，所以特別能夠適用在電子材料方面的耐熱材料等。

[實施例]

【0076】接下來以實施例、比較例具體說明本發明，但本發明並非限定於這些例子。

【0077】

異氰酸酯基含有率之測定方法

在燒瓶內加入 2g 的胺基甲酸酯預聚物、20ml 的醋酸乙酯、10ml 的 10%二正丁胺之醋酸乙酯溶液，於室溫攪拌 20 分鐘。然後，加入 2 滴溴酚藍指示劑，以 0.5mol/L(0.0005mol/mL)鹽酸進行滴定。將滴定量

(V2[ml])代入下述算式，算出異氰酸酯基含有率[質量%]。

異氰酸酯基含量[質量%]=42.02×(V1-V2)×0.0005×100/2

(式中的記號及數字之說明)

V1：沒有添加胺基甲酸酯預聚物，空白測定時的鹽酸之滴定量[ml]

0.0005：鹽酸的濃度[mol/ml]

42.02：異氰酸酯基之分子量[g/mol]

【0078】

紅外線吸收光譜(IR)之測定

將胺基甲酸酯樹脂薄薄地塗布在KBr板上，使用日本分光公司製「FT/IR-4100」，測定紅外線吸收光譜。藉由在異氰酸酯基的特徵吸收之2270cm^{-1}的位置是否存在吸收峰，來確認有沒有殘存的異氰酸酯基。

【0079】

實施例1 胺基甲酸酯樹脂(1)之製造

(步驟1)在附有攪拌裝置、溫度計、冷凝管之燒瓶中，加入283.9g的丙二醇單甲基醚乙酸酯、23.6g(0.106mol)的異佛酮二異氰酸酯、185.0g(0.053mol)的聚丁二烯二醇(羥基價32.2mgKOH/g)、0.0985g的二丁氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鋯(Matsumoto Fine Chemical股份有限公司製「ORGATIX ZC-580」)、0.0295g的鋅錯合物(楠本化成股份有限公司製「K-KAT XK-614」)。升溫至60℃後，

攪拌 4 小時，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(1)。胺基甲酸酯預聚物(1)之異氰酸酯基含有率為 0.892 質量%。

(步驟 2)接下來，將反應溶液加熱至 80℃，加入 75.3g(0.113mol)的鄰甲酚酚醛清漆樹脂(重量平均分子量 668)。升溫至 140℃後，攪拌 4 小時，確認黏度之上升已經平緩，得到胺基甲酸酯樹脂(1)。

實施例 1 中，相對於二丁氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鋯中的鋯之總質量，鋅錯合物中鋅的總質量之比例為 31%。

【0080】

實施例 2 胺基甲酸酯樹脂(2)之製造

(步驟 1)於附有攪拌裝置、溫度計、冷凝管之燒瓶中，加入 283.9g 的丙二醇單甲基醚乙酸酯、23.6g(0.106mol) 的異佛酮二異氰酸酯、185.0g(0.053mol) 的聚丁二烯二醇(羥基價 32.2mgKOH/g)、0.0985g 的二丁氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鋯(Matsumoto Fine Chemical 股份有限公司製「ORGATIX ZC-580」)、0.0295g 的二異丙氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鈦(Matsumoto Fine Chemical 股份有限公司製「ORGATIX TC-750」)。升溫至 60℃後，攪拌 4 小時，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(2)。胺基甲酸酯預聚物(2)之異氰酸酯基含有率為 0.899 質量%。

(步驟 2)接下來，將反應溶液加熱至 80℃，加入

75.3g(0.113mol)的鄰甲酚酚醛清漆樹脂(重量平均分子量 668)。升溫至 140℃後，攪拌 7 小時，確認黏度之上升已經平緩，得到胺基甲酸酯樹脂(2)。

實施例 2 中，相對於二丁氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鋯中的鋯之總質量，二異丙氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鈦中的鈦之總質量的比例為 25%。

【0081】

實施例 3 胺基甲酸酯樹脂(3)之製造

(步驟 1)於附有攪拌裝置、溫度計、冷凝管之燒瓶中，加入 283.9g 的丙二醇單甲基醚乙酸酯、23.6g(0.106mol) 的異佛酮二異氰酸酯、185.0g(0.053mol) 的聚丁二烯二醇(羥基價 32.2mgKOH/g)、0.0985g 的肆乙醯丙酮鋯(Matsumoto Fine Chemical 股份有限公司製「ORGATIX ZC-150」)、0.0295g 的乙醯丙酮鐵(III)(日本化學產業股份有限公司製「NACEM Iron(III)」)。升溫至 60℃後，攪拌 4 小時，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(3)。胺基甲酸酯預聚物(3)之異氰酸酯基含有率為 0.883 質量%。

(步驟 2)接下來，將反應溶液加熱至 80℃，加入 75.3g(0.113mol)的鄰甲酚酚醛清漆樹脂(重量平均分子量 668)。升溫至 140℃後，攪拌 6 小時，確認黏度之上升已經平緩，得到胺基甲酸酯樹脂(3)。

實施例 3 中，相對於肆乙醯丙酮鋯中的鋯之總質量，乙醯丙酮鐵(III)中之鐵的總質量之比例為 23%。

【0082】

實施例 4 胺基甲酸酯樹脂(4)之製造

(步驟 1)於附有攪拌裝置、溫度計、冷凝管之燒瓶中，加入 283.9g 的丙二醇單甲基醚乙酸酯、23.6g(0.106mol) 的異佛酮二異氰酸酯、185.0g(0.053mol) 的聚丁二烯二醇(羥基價 32.2mgKOH/g)、0.0985g 的肆乙醯丙酮鋯(Matsumoto Fine Chemical 股份有限公司製「ORGATIX ZC-150」)、0.0200g 的 2-乙基己酸鋅(和光純藥股份有限公司製)、0.0095g 的 1-甲基咪唑(東京化成工業股份有限公司製)。升溫至 60℃後，攪拌 4 小時，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(4)。胺基甲酸酯預聚物(4)之異氰酸酯基含有率為 0.897 質量%。

(步驟 2)接下來，將反應溶液加熱至 80℃，加入 75.3g(0.113mol)的鄰甲酚酚醛清漆樹脂(重量平均分子量 668)。升溫至 140℃後，攪拌 5 小時，確認黏度之上升已經平緩，得到胺基甲酸酯樹脂(4)。

實施例 4 中，相對於肆乙醯丙酮鋯中的鋯之總質量，2-乙基己酸鋅中之鋅的總質量之比例為 20%。

【0083】

比較例 1 胺基甲酸酯樹脂(1')之製造

(步驟 1)於附有攪拌裝置、溫度計、冷凝管之燒瓶中，加入 283.9g 的丙二醇單甲基醚乙酸酯、23.6g(0.106mol) 的異佛酮二異氰酸酯、185.0g(0.053mol) 的聚丁二烯二醇(羥基價

32.2mgKOH/g)、0.1280g 的肆乙醯丙酮鋯(Matsumoto Fine Chemical 股份有限公司製「ORGATIX ZC-700」)。升溫至 60℃後，攪拌 4 小時，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(1')。胺基甲酸酯預聚物(1')之異氰酸酯基含有率為 0.940 質量%。

(步驟 2)接下來，將反應溶液加熱至 80℃，加入 75.3g(0.113mol)的鄰甲酚酚醛清漆樹脂(重量平均分子量 668)。升溫至 140℃後，攪拌 11 小時，確認黏度之上升已經平緩，得到胺基甲酸酯樹脂(1')。

【0084】

比較例 2 胺基甲酸酯樹脂(2')之製造

(步驟 1)於附有攪拌裝置、溫度計、冷凝管之燒瓶中，加入 283.9g 的丙二醇單甲基醚乙酸酯、23.6g(0.106mol) 的異佛酮二異氰酸酯、185.0g(0.053mol) 的聚丁二烯二醇(羥基價 32.2mgKOH/g)、0.1280g 的鋅錯合物(楠本化成股份有限公司製「K-KAT XK-614」)。升溫至 60℃後，攪拌 4 小時，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(2')。胺基甲酸酯預聚物(2')之異氰酸酯基含有率為 0.962 質量%。

(步驟 2)接下來，將反應溶液加熱至 80℃，加入 75.3g(0.113mol)的鄰甲酚酚醛清漆樹脂(重量平均分子量 668)。升溫至 140℃後，攪拌 11 小時，確認黏度之上升已經平緩，得到胺基甲酸酯樹脂(2')。

【0085】

比較例 3 胺基甲酸酯樹脂(3')之製造

(步驟 1)於附有攪拌裝置、溫度計、冷凝管之燒瓶中，加入 283.9g 的丙二醇單甲基醚乙酸酯、23.6g(0.106mol) 的異佛酮二異氰酸酯、185.0g(0.053mol) 的聚丁二烯二醇(羥基價=32.2mgKOH/g)、0.1280g 的鋁錯合物(楠本化成股份有限公司製「K-KAT XK-5218」)。升溫至 60℃後，攪拌 4 小時，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(3')。胺基甲酸酯預聚物(3')之異氰酸酯基含有率為 1.455 質量%。

(步驟 2)接下來，將反應溶液加熱至 80℃，加入 75.3g(0.113mol)的鄰甲酚酚醛清漆樹脂(重量平均分子量 668)。升溫至 140℃後，攪拌 11 小時，確認黏度之上升已經平緩，得到胺基甲酸酯樹脂(3')。

【0086】

比較例 4 胺基甲酸酯樹脂(4')之製造

(步驟 1)於附有攪拌裝置、溫度計、冷凝管之燒瓶中，加入 283.9g 的丙二醇單甲基醚乙酸酯、23.6g(0.106mol) 的異佛酮二異氰酸酯、185.0g(0.053mol) 的聚丁二烯二醇(羥基價 32.2mgKOH/g)、異丙氧基參硬脂酸鈦(Matsumoto Fine Chemical 股份有限公司製「ORGATIX TC-800」)0.1280g。升溫至 60℃後，攪拌 4 小時，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(4')。胺基甲酸酯預聚物(4')之異氰酸酯基含有率為 1.576 質量%。

(步驟 2)接下來，將反應溶液加熱至 80℃，加入 75.3g(0.113mol)的鄰甲酚酚醛清漆樹脂(重量平均分子量 668)。升溫至 140℃後，攪拌 11 小時，確認黏度之上升已經平緩，得到胺基甲酸酯樹脂(4')。

【0087】

胺基甲酸酯預聚物的異氰酸酯基含有率之評價

對於實施例 1～4 及比較例 1～4，將胺基甲酸酯預聚物之異氰酸酯基含有率彙整於表 1。無論是實施例 1～4 及比較例 1～4 中的哪一個，製造胺基甲酸酯預聚物所需要的反應時間(步驟 1 之反應時間)均為 4 小時，而在反應終點之理論異氰酸酯基含有率為 0.906 質量%。無論是實施例 1～4 中的哪一個，異氰酸酯基含量都小於理論值，可知充分地進行了反應。另一方面，無論是比較例 1～4 中的哪一個，異氰酸酯基含量都大於理論值，可知沒有充分地進行反應。

【0088】

胺基甲酸酯樹脂製造時的反應時間與殘存異氰酸酯基之評價

對於實施例 1～4 及比較例 1～4，將從胺基甲酸酯預聚物製造胺基甲酸酯樹脂時所需要的反應時間(步驟 2 之反應時間)彙整於表 1。另外，由以上述條件測定出之紅外線吸收光譜來確認在所得到的胺基甲酸酯樹脂中是否殘存異氰酸酯基。

【0089】

胺基甲酸酯樹脂之外觀評價

對於實施例 1～4 及比較例 1～4，目視觀察所得到的胺基甲酸酯樹脂之外觀，確認有沒有混濁。

【0090】表 1

表 1	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
胺基甲酸酯化反應觸媒之種類	Zr 化合物/ Zn 化合物	Zr 化合物/ Ti 化合物	Zr 化合物/ Fe 化合物	Zr 化合物/ Zn 化合物
胺基甲酸酯預聚物之 異氰酸酯基含量[質量%]	0.892	0.899	0.883	0.897
步驟 2 之反應時間[小時]	4	7	6	5
胺基甲酸酯樹脂中 有無異氰酸酯基	無	無	無	無
胺基甲酸酯樹脂有無混濁	無	無	無	無
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
胺基甲酸酯化反應觸媒之種類	Zr 化合物	Zn 化合物	Al 化合物	Ti 化合物
胺基甲酸酯預聚物之 異氰酸酯基含量[質量%]	0.94	0.962	1.455	1.576
步驟 2 之反應時間[小時]	11	11	11	11
胺基甲酸酯樹脂中 有無異氰酸酯基	有	無	有	有
胺基甲酸酯樹脂有無混濁	有	有	有	有

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種胺基甲酸酯化反應觸媒，其特徵係含有鋯化合物(A)與該鋯化合物(A)以外之其它金屬化合物(B)，其中相對於該鋯化合物(A)中的鋯之總質量 100 質量份，其它金屬化合物(B)中的其它金屬之總質量係在 10～80 質量份之範圍。

【請求項 2】如請求項 1 之胺基甲酸酯化反應觸媒，其係至少使用含有酚性羥基之化合物(Y-2)作為胺基甲酸酯化反應之原料。

【請求項 3】如請求項 1 之胺基甲酸酯化反應觸媒，其係至少使用含有醇性羥基之化合物(Y-1)與含有酚性羥基之化合物(Y-2)作為胺基甲酸酯化反應之原料。

【請求項 4】如請求項 1 之胺基甲酸酯化反應觸媒，其中該其它金屬化合物(B)為鋅化合物、鈦化合物、鐵化合物中的任意一種以上。

【請求項 5】一種胺基甲酸酯化合物，其係使用如請求項 1 至 4 中任一項之胺基甲酸酯化反應觸媒而得。

【請求項 6】一種硬化性組成物，其係含有如請求項 5 之胺基甲酸酯化合物。

【請求項 7】一種硬化物，其係如請求項 6 之硬化性組成物之硬化物。

【請求項 8】一種胺基甲酸酯化合物之製造方法，其係使用如請求項 1 至 4 中任一項之胺基甲酸酯化反應觸媒。

【請求項 9】一種胺基甲酸酯化合物之製造方法，其係

在如請求項 1 至 4 中任一項之胺基甲酸酯化反應觸媒的存在下，使多異氰酸酯化合物與含有醇性羥基之化合物(Y-1)反應，得到含有異氰酸酯基之中間體，接著使該中間體與含有酚性羥基之化合物(Y-2)反應。