



(21)申請案號：108122614

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08G64/42 (2006.01)

C08G64/16 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/05 日本

2018-128378

(71)申請人：日商本州化學工業股份有限公司 (日本) HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：尾崎充孝 OZAKI, MITSUTAKA (JP)；須藤健 SUTO, TAKERU (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP S61-83212A

JP 2006-28418A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：1 項 圖式數：2 共 24 頁

(54)名稱

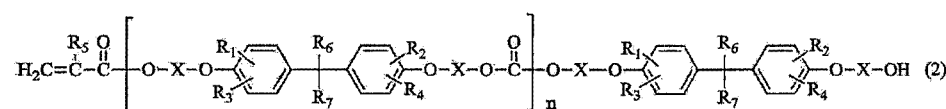
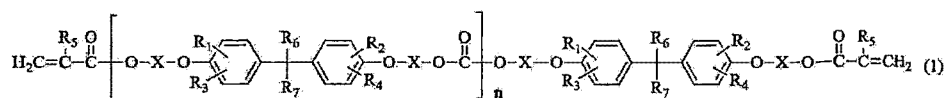
末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，其作為能夠使用在 UV 硬化型硬塗劑等的 UV 硬化型(甲基)丙烯酸樹脂之原料，係與多官能(甲基)丙烯酸單體的相容性優異、溶劑溶解性優異者。本發明之解決手段係提供一種末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，該末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物係以式(1)及/或式(2)表示，且重量平均分子量(Mw)為 500 以上且 10,000 以下的範圍。

An objective of the present invention is to provide a terminal (meth)acrylate polycarbonate oligomer which acts as a raw material for UV curable (meth)acrylic resins used in UV curable hard coating agents, or the like, and has excellent compatibility with polyfunctional (meth)acrylic monomers and solvent solubility. As a solution, the present invention provides a terminal (meth)acrylate polycarbonate oligomer represented by the formula (1) and/or (2), and has a weight average molecular weight (Mw) in the range of 500 or more and 10,000 or less.

特徵化學式：



【發明摘要】

【中文發明名稱】 末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物

【英文發明名稱】 TERMINAL (METH)ACRYLATE POLYCARBONATE
OLIGOMER

【中文】

本發明之課題在於提供一種末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，其作為能夠使用在 UV 硬化型硬塗劑等的 UV 硬化型(甲基)丙烯酸樹脂之原料，係與多官能(甲基)丙烯酸單體的相溶性優異、溶劑溶解性優異者。本發明之解決手段係提供一種末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，該末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物係以式(1)及/或式(2)表示，且重量平均分子量(Mw)為 500 以上且 10,000 以下的範圍。

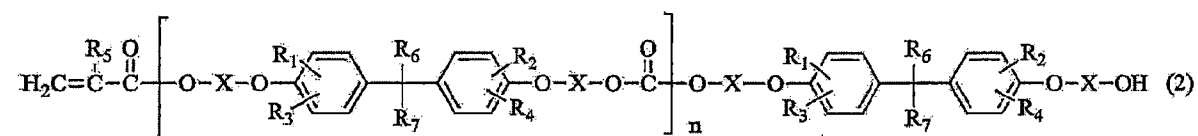
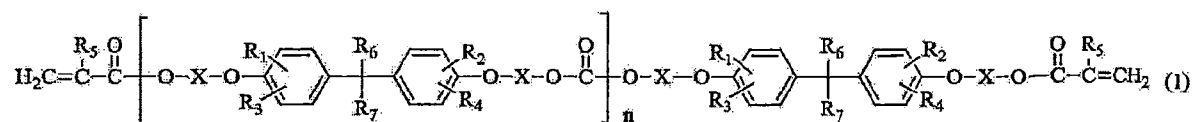
【英文】

An objective of the present invention is to provide a terminal (meth)acrylate polycarbonate oligomer which acts as a raw material for UV curable (meth)acrylic resins used in UV curable hard coating agents, or the like, and has excellent compatibility with polyfunctional (meth)acrylic monomers and solvent solubility. As a solution, the present invention provides a terminal (meth)acrylate polycarbonate oligomer represented by the formula (1) and/or (2), and has a weight average molecular weight (Mw) in the range of 500 or more and 10,000 or less.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物

【英文發明名稱】 TERMINAL (METH)ACRYLATE POLYCARBONATE
OLIGOMER

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種溶劑溶解性良好之末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物。

【先前技術】

【0002】 樹脂材料係因為質輕且價格低廉而且加工性亦優異等優點，而被廣泛地使用作為工程塑膠，惟由於相較於玻璃和金屬係表面硬度、耐擦傷性、耐藥品性等較差，因此並非直接採用作為代替材料。為了改良樹脂材料的該等缺點，通常係進行硬塗處理，該硬塗處理係在樹脂表面形成與基材的樹脂為不同素材之樹脂製薄膜，以保護基材的樹脂免於受到外在因素的影響，而謀求表面改質。該硬塗層的形成係採用將硬塗劑塗佈在基材的樹脂表面且乾燥之後，視需要照射電子射線、紫外線(UV)等放射線而硬化之系統(例如專利文獻1、2)。其中，使用UV硬化性樹脂之UV硬化型硬塗劑，因為相較於以往的硬塗劑係能夠用低溫且以短時間進行處理，所以生產性較高，且發展各式各樣的用途。

因為該 UV 硬化型硬塗劑係使用新戊四醇系(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸單體作為主成分，故要求所調配的成分係與該等多官能(甲基)

丙烯酸單體的相溶性較高者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1] 日本特開 2010-024255 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2016-011365 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

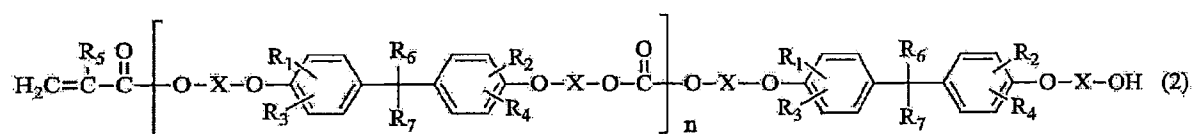
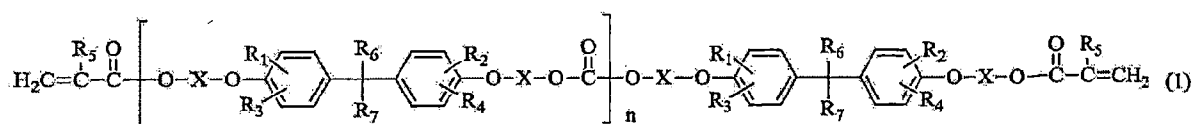
【0004】 本發明係有鑒於上述情況之背景而成者，目的在於提供一種末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，該末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物在作為使用於UV硬化型硬塗劑等UV硬化型(甲基)丙烯酸樹脂的原料時，係與多官能(甲基)丙烯酸單體的相溶性優異、溶劑溶解性優異者。

(用以解決課題之手段)

【0005】 為了解決上述課題，本發明者等精心研討之結果，發現在下述式(1)及/或式(2)表示之末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯中重量平均分子量(Mw)為特定的範圍之寡聚物，係與多官能(甲基)丙烯酸單體的相溶性優異，且溶劑溶解性亦良好，遂完成了本發明。

【0006】 本發明係如下所述。

1. 一種末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，該末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物係以下述式(1)及/或式(2)表示，且重量平均分子量(Mw)為 500 以上且 10,000 以下的範圍；



(式(1)、式(2)中， R_1 至 R_4 係各自獨立地表示氫原子、碳原子數 1 至 8 的烷基、碳數 5 至 12 的環烷基、碳原子數 1 至 8 的烷氧基、或碳原子數 6 至 12 的芳香族烴基， R_5 係各自獨立地表示氫原子或甲基， R_6 、 R_7 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1 至 14 的烷基， X 係表示碳原子數 2 至 4 的伸烷基， n 為 1 以上的整數；惟， R_6 及 R_7 的碳原子數之合計為 14 以下，鍵結於 X 之 2 個氧原子並不鍵結在 X 的同一個碳原子上)。

(發明效果)

【0007】 依照本發明之末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，因為重量平均分子量(Mw)為500以上且10,000以下的範圍，故與新戊四醇系(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸單體的相溶性優異，且溶劑溶解性亦良好，所以最適合作為UV硬化型硬塗劑的原料，而且可以發揮能夠藉由UV硬化而形成平滑的塗膜之在工業上為有利的效果。

【圖式簡單說明】

【0008】

第 1 圖係實施例 1 所合成的末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1c)之 ^1H -NMR 頻譜圖。

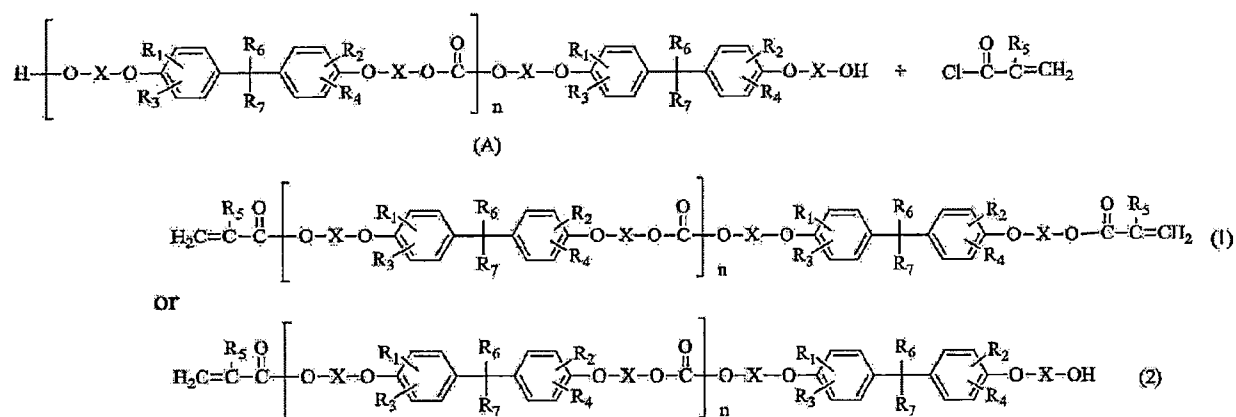
第 2 圖係實施例 2 所合成的末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1d)

之 $^1\text{H-NMR}$ 頻譜圖。

【實施方式】

【0009】 以下，詳細地說明本發明的末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物。

本發明的末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物係下述式(1)及/或下述式(2)表示的化合物，該下述式(1)及/或下述式(2)表示的化合物如下述反應式所例示般，能夠藉由式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物與如(甲基)丙烯酸氯的(甲基)丙烯酸化劑反應而得到，係重量平均分子量(Mw)為 500 以上且 10,000 以下的範圍者。



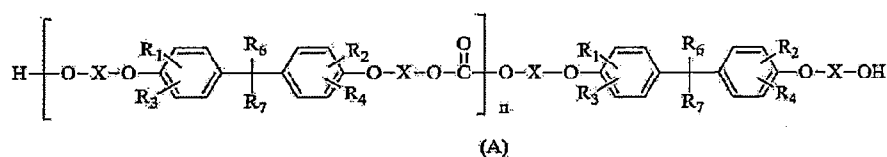
(反應式中的 R_1 至 R_7 、 X 、 n 之定義係與上述的式(1)、式(2)相同)。

【0010】

<關於式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物>

關於本發明的末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物的化學結構，其說明係藉由將其合成原料之下述式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物詳細地加以說明來進行。亦即，關於式(A)中的 R_1 至 R_4 、 R_6 、 R_7 、 X 、 n 的具體例、較佳

的化學基和其取代基等，係與表示本發明的末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物之式(1)或式(2)中的 R_1 至 R_7 、 X 、 n 相同。



(式(A)中的 R_1 至 R_7 、 X 、 n 的定義係與上述的式(1)、式(2)相同)。

在上述式(A)中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 的任一者為碳原子數 1 至 8 的烷基時，就烷基而言，較佳為碳原子數 1 至 4 的直鏈狀、分枝鏈狀之烷基，具體而言，例如可舉出：甲基、乙基、正丙基、異丙基、異丁基等。此種烷基中可在不損害本發明的效果之範圍具有例如苯基、碳原子數 1 至 4 的烷氧基等取代基。

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 的任一者為碳原子數 5 至 12 的環烷基時，就環烷基而言，較佳為碳原子數 5 至 7 的環烷基，具體上例如可舉出：環己基、環戊基、環庚基等。此種環烷基中可在不損害本發明的效果之範圍具有例如：直鏈或分枝鏈狀之碳原子數 1 至 4 的烷基、碳原子數 1 至 4 的烷氧基、苯基等取代基。

又，當 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 的任一者為碳原子數 1 至 8 的烷氧基時，就烷氧基而言，較佳為碳原子數 1 至 4 的直鏈狀、分枝鏈狀之烷氧基，具體上例如可舉出：甲氧基、乙氧基等。此種烷氧基中可在不損害本申請案的效果之範圍具有例如：苯基、碳原子數 1 至 4 的烷氧基等取代基。

而且， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 的任一者為碳原子數 6 至 12 的芳香族烴基時，就芳香族烴基而言，具體上例如可舉出：苯基、萘基等。此種芳香族烴基

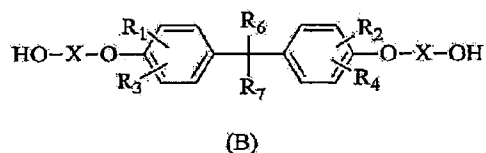
可在不損害本發明的效果之範圍，例如為：碳原子數 1 至 4 的烷基及/或碳原子數 1 至 4 的烷氧基被取代 1 至 3 個左右。

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 的取代基所鍵結之位置，係以對鍵結在其苯環之氧原子為鄰位為佳。

在上述式(A)中， R_6 及 R_7 的任一者為碳原子數 1 至 14 的烷基時，就烷基而言，較佳為碳原子數 1 至 12 的直鏈狀、分枝鏈狀之烷基，具體上例如可舉出：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、正十二基等。惟， R_6 及 R_7 的碳原子數的合計必須為 14 以下。

在上述式(A)中，X 就具體而言，係表示伸乙基、伸正丙基、丙烷-1,2-二基、伸正丁基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-2,3-二基，其中尤以伸乙基、伸正丙基、丙烷-1,2-二基、伸正丁基為較佳，以伸乙基、丙烷-1,2-二基為更佳，以伸乙基為特佳。

【0011】 式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物可使用藉由以往眾所周知的任意製造方法所製造者。具體而言，例如能夠舉出：界面聚合法、熔融酯交換法、吡啶法、環狀碳酸酯化合物的開環聚合法、預聚物的固相酯交換法等。其中，以使用界面聚合法、熔融酯交換法、預聚物的固相酯交換法在產業上尤為有利。該等方法之中，係以不使用光氣之熔融酯交換法和藉由熔融酯交換法之預聚物的固相酯交換法為特佳。上述製造方法係使用下述式(B)表示之二羥基化合物與碳酸酯形成劑而進行。



(式(B)中的 R_1 至 R_4 、 R_6 、 R_7 、 X 的定義係與上述的式(1)、式(2)相同)。

【0012】

<關於式(B)表示之二羟基化合物>

就式(B)表示之二羟基化合物而言，具體上例如可舉出：雙(4-(2-羟乙氧基)苯基)甲烷、2,2-雙(4-(2-羟乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(2-羟乙氧基)-3-甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-(2-羟乙氧基)苯基)乙烷、2,2-雙(4-(2-羟乙氧基)苯基)-4-甲基戊烷、2,2-雙(4-(2-羟乙氧基)苯基)丁烷、1,1-雙(4-(2-羟乙氧基)苯基)十二烷等。

在聚合反應時，此種二羟基化合物可單獨使用，亦可以任意比例混合2種以上而使用。

【0013】

<關於碳酸酯形成劑>

就使與式(B)表示之二羟基化合物進行反應之碳酸酯形成劑而言，具體上例如可舉出：碳酸二苯酯、二(甲苯基)碳酸酯(ditolyl carbonate)、碳酸雙(間甲苯基)酯等碳酸二芳酯；二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二環己基碳酸酯等碳酸二烷酯；碳酸甲基苯酯、碳酸乙基苯酯、碳酸環己基苯酯等碳酸烷基芳酯；或碳酸二乙烯酯、碳酸二異丙酯、碳酸二丙酯等碳酸二烯酯等碳酸二酯類。而且，亦可舉出光氣等二鹵化羰基化合物等和三光氣(triphosgene)。該等之中，係以碳酸二芳酯為較佳，以碳酸二苯酯為特佳。

【0014】

<關於熔融酯交換法>

作為式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物的製造方法，係說明熔融酯交換法。

作為熔融酯交換反應的方法，當使用式(B)表示之二羥基化合物及作為碳酸酯形成劑之碳酸二苯酯之情況下，係在觸媒的存在下，於常壓或減壓的惰性氣體環境進行加熱同時攪拌，且使生成的苯酚餾出而進行。通常來說，將式(B)表示之二羥基化合物與碳酸酯形成劑的混合比率、酯交換反應時的減壓度加以調整，可以得到調整成所需要的分子量及末端羥基量之式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物。

為了得到式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物，就式(B)表示之二羥基化合物與碳酸酯形成劑的混合比率而言，相對於式(B)表示之二羥基化合物 1 莫耳，使用的碳酸酯形成劑通常是 0.2 至 1.0 莫耳倍，較佳為 0.25 至 0.95 莫耳倍，更佳為 0.3 至 0.90 莫耳倍。

在熔融酯交換反應時，為了提高反應速度，能夠視需要而使用酯交換觸媒。酯交換觸媒並沒有特別限制，例如可使用：鋰、鈉、鉍的氫氧化物，碳酸鹽、碳酸氫化合物等的無機鹼金屬化合物，醇化物(alcoholate)、有機羧酸鹽等的有機鹼金屬化合物等鹼金屬化合物；鋁、鎂等的氫氧化物，碳酸鹽等的無機鹼土金屬化合物，醇化物、有機羧酸鹽等的有機鹼土金屬化合物等鹼土金屬化合物；四甲基硼、四乙基硼、丁基三苯基硼等的鈉鹽、鈣鹽、鎂鹽等鹼性硼化合物；三乙膦、三-正丙膦等的三價磷化合物，或由該等化合物衍生之四級磷鹽等鹼性磷化合物；氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丁銨等鹼性銨化合物；4-胺基吡啶、2-二甲基胺基咪唑、胺基

喹啉等胺系化合物等眾所周知的酯交換觸媒。其中，尤以鹼金屬化合物為佳，以碳酸銫、氫氧化銫等銫化合物為特佳。

觸媒的使用量係能夠在不因觸媒殘留物而產生於生成寡聚物品質方面的問題之範圍使用，而且較佳添加量會因為觸媒種類而有所不同故不能一概而論，惟大致上是例如：相對於式(B)表示之二羥基化合物 1 莫耳，通常為 0.05 至 100 微莫耳(μmol)，較佳為 0.08 至 50 微莫耳，更佳為 0.1 至 20 微莫耳，又更佳為 0.1 至 5 微莫耳。觸媒可以是直接添加，亦可是溶解在溶劑而添加，溶劑係例如以水、苯酚等不對反應造成影響者為較佳。

熔融酯交換反應的反應條件係溫度通常為 120 至 360°C 的範圍，較佳為 150 至 280°C 的範圍，更佳為 180 至 260°C 的範圍。反應溫度太低時會無法進行酯交換反應，反應溫度較高時會進行分解反應等副反應，故為不佳。反應係以在減壓下進行為較佳。反應壓力係以在反應溫度下原料之碳酸酯形成劑不餾出至系統外，而苯酚等副產物可餾出的壓力為佳。在此種反應條件下，反應通常在 0.5 至 10 小時左右完成。

【0015】

<關於(甲基)丙烯酸化>

如在上述反應式中所例示，本發明的式(1)及/或式(2)表示之末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物係藉由式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物與如(甲基)丙烯醯氯的(甲基)丙烯酸化劑之反應而得到。

作為(甲基)丙烯酸化劑，具體係例如可舉出：丙烯醯氯、甲基丙烯醯氯、丙烯酸、甲基丙烯酸等。

在得到式(1)表示之兩末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物時，相對於

式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物的全部末端羥基，(甲基)丙烯酸化劑的使用量通常是使用 1.0 至 2.5 莫耳倍，較佳為 1.1 至 2.0 莫耳倍，更佳為 1.15 至 1.5 莫耳倍。

在得到式(2)表示之一末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物時，相對於式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物的全部末端羥基，(甲基)丙烯酸化劑的使用量通常是使用 0.5 至 1.5 莫耳倍，較佳為 0.55 至 1.25 莫耳倍，更佳為 0.6 至 1.0 莫耳倍。

例如在使用(甲基)丙烯酸鹽氯而將式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物進行丙烯酸化時，因為氯化物離子係以氯化氫的形式產生，故較佳為併用氯化氫補充劑。氯化氫補充劑若為鹼性物質就能夠使用。無機鹼性物質可使用：鹼金屬的碳酸鹽、碳酸氫鹽等。有機鹼性物質可使用三級胺類。三級胺類例如可舉出：三甲胺、三乙胺、三-正丙胺、三異丙胺、三丁胺、N-甲基-二乙胺、N-乙基-二甲胺、N-乙基-二戊胺、N,N-二異丙基乙胺、N,N-二甲基-環己胺、N,N-二乙基-環己胺等脂肪族胺；N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等芳香族胺；吡啶、甲吡啶(picoline)、N,N-二甲基胺基吡啶等雜環胺；1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯等脂環式胺等。

相對於所使用的(甲基)丙烯酸化劑的莫耳數，氯化氫補充劑的使用量通常為 0.8 至 10 倍莫耳，較佳為 0.9 至 8 倍莫耳，特佳為 1.0 至 7 倍莫耳左右。相對於(甲基)丙烯酸化劑的莫耳數之氯化氫補充劑為未達 0.8 倍時，會有無法將所產生的氯化氫完全捕捉，而將原料之式(A)表示的聚碳酸酯寡聚物、目標物之式(1)或式(2)表示的末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物分

解掉，造成目標物的純度降低之疑慮。又，氯化氫補充劑相對於(甲基)丙烯酸化劑的莫耳數為超過 10 倍莫耳時，不僅氯化氫補充劑的去除變得繁瑣，經濟效益亦差，故為不佳。

【0016】 在該(甲基)丙烯酸化的反應中，所使用的溶劑若為可將所使用的原料等均勻地混合之溶劑即可，具體而言，可舉出：如二氯甲烷的鹵化烴和四氫呋喃、二噁烷、氯苯等。溶劑的使用量並無特別限定，通常係相對於式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物為0.5至100重量倍，較佳為1至50重量倍，特佳為2至10重量倍。

(甲基)丙烯酸化的反應係在較低的溫度實施，通常為-50 至 100℃，較佳為-30 至 80℃，特佳為-15 至 60℃。反應溫度超過 100℃時會產生副反應，且會造成目標物的產率降低。又，未達-50℃時，反應速度變慢而所花費的時間太長，經濟效益較差。

反應程序係有：預先將式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物與(甲基)丙烯酸化劑在溶劑中進行混合，然後於其中添加氯化氫補充劑之方法；先將式(A)表示之聚碳酸酯寡聚物與氯化氫補充劑在溶劑中進行混合，然後於其中添加(甲基)丙烯酸化劑之方法。在該等方法中，後續添加的氯化氫補充劑和(甲基)丙烯酸化劑亦可以經溶劑稀釋的狀態使用。

又，反應時，亦可添加例如氫醌、氫醌單甲醚、啡噻吡、2,6-二-第三丁基-4-甲酚(BHT)等作為聚合抑制劑。

【0017】

<關於(甲基)丙烯酸化之後處理及純化>

在(甲基)丙烯酸化反應中，屬於氯化氫補充劑之鹼性物質多為過剩地

添加，特別是有機鹼性物質係與屬於目標物之式(1)及/或式(2)表示之末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物一起殘留在有機溶劑中，而容易引起著色/分解等不良現象，故較佳為藉由反應後的洗淨作業加以去除。為了將有機鹼性物質洗淨去除，較佳為以酸性物質的水溶液進行洗淨。使用的酸性物質並無特別限定，無機系酸性物質例如有：鹽酸、硫酸、硝酸等，有機系酸性物質例如有：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸等羧酸；甲磺酸、三氟甲磺酸、對甲苯磺酸等磺酸等。其中尤以酸度較低的有機性酸性物質為更佳。較佳為在將氯化氫補充劑去除之後，接著實施水洗。

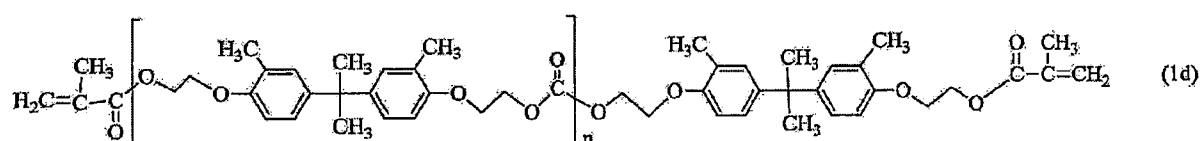
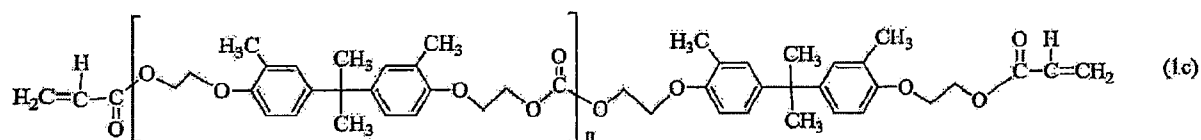
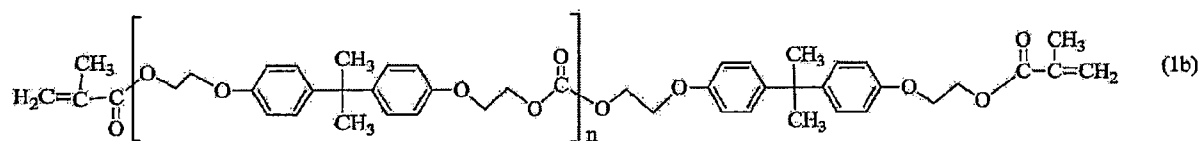
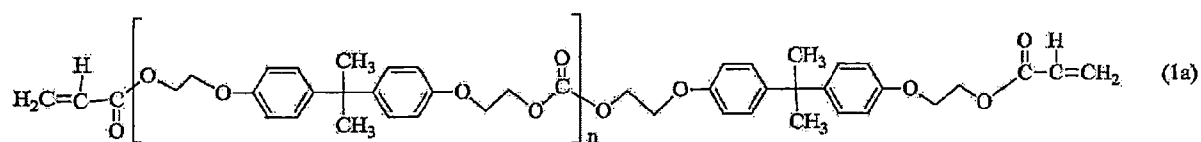
所得到的之式(1)及/或式(2)表示之末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，較佳為藉由在所溶解的溶液中添加不良溶劑 (poor solvent) 而得到沉澱物之方法等。上述不良溶劑，具體可舉出例如：甲醇、乙醇、丙醇等的碳數 1 至 6 的脂肪族醇溶劑或上述脂肪族醇溶劑與水的混合物。

【0018】

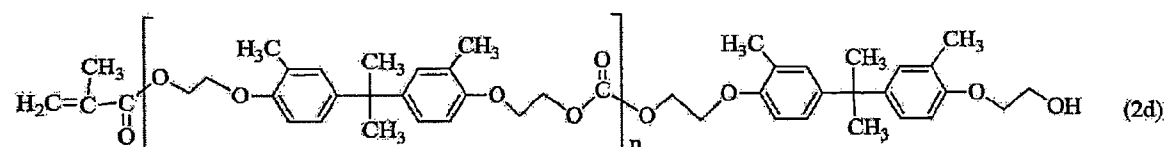
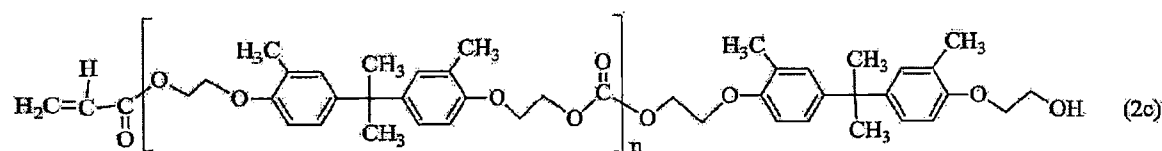
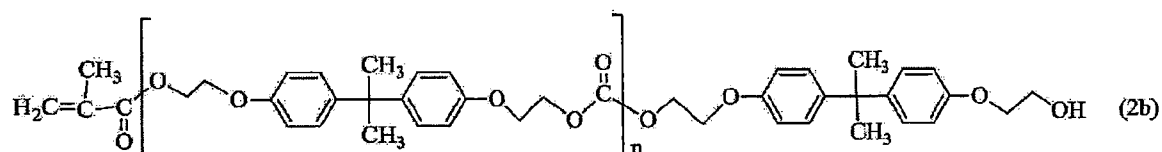
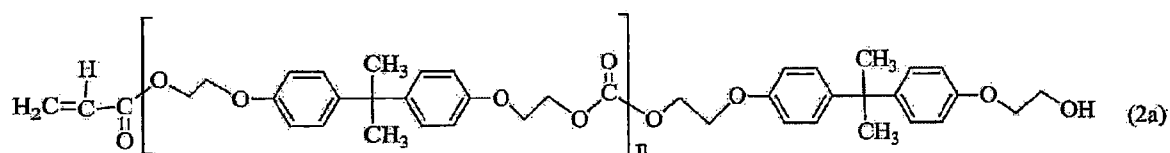
<關於末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物>

關於本發明之式(1)及/或式(2)表示之末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物的較佳化合物，以下表示具體例。

【0019】 式(1)表示之兩末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物的較佳化合物係如以下所述。式(1a)至式(1d)中的n為1以上的整數，重量平均分子量(Mw)為500以上且10,000以下的範圍。



【0020】 式(2)表示之一末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物的較佳化合物係如以下所述。式(2a)至式(2d)中的n為1以上的整數，重量平均分子量(Mw)為500以上且10,000以下的範圍。



【0021】 本發明之式(1)及/或式(2)表示之末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，重量平均分子量(Mw)為500以上且10,000以下的範圍，其中尤以1,000以上且8,000以下的範圍為較佳，以2,000以上6,000以下的範圍為更佳。重量平均分子量(Mw)在該範圍內時，因為對有機溶劑能夠得到良好的溶解性，故為較佳。

又，在將本發明之式(1)及/或式(2)表示之末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物使用作為 UV 硬化型硬塗劑的成分時，因為與屬於主成分之新戊二醇系(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸單體的相溶性優異，故可發揮能夠藉由 UV 硬化而形成平滑的塗膜之於工業上為有利的效果。

本發明之式(1)及/或式(2)表示之末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，除了作為 UV 硬化型硬塗劑的原料以外，亦有用於作為 3D 列印機的造形用材料原料、環氧樹脂等熱硬化樹脂的改質劑。

[實施例]

【0022】 以下，藉由實施例而更具體地說明本發明，但是本發明係不被該等實施例限定。

又，在以下的例子中之重量平均分子量(Mw)係使用凝膠滲透層析法而測定。其分析方法係如以下所述。

<分析方法>

1. 凝膠滲透層析法測定

(寡聚物的分析)

裝置：TOSOH 股份公司製 HLC-8320GPC

流量：0.35ml/分鐘，移動相：四氫呋喃，注入量：10 μ l

管柱：TSKgel guardcolumn Super MP(HZ)-N, TSKgel Super Multipore HZ-N×3 支

檢測器：RI，

解析方法：設為聚苯乙烯換算的相對分子量。

聚苯乙烯標本：TOSOH 股份公司製 A-500,A-2500, A-5000,F-1,F-2,F-4
(聚合物的分析)

裝置：TOSOH 股份公司製 HLC-8320GPC

流量：1.0ml/分鐘，移動相：四氫呋喃，注入量：100 μ l

管柱：TSKgel guardcolumn HXL-L TSKgel G2000HXL×2 支+TSKgel G3000HXL+TSKgel G4000HXL

檢測器：RI，

解析方法：設為聚苯乙烯換算的相對分子量。

聚苯乙烯標本：TOSOH 股份公司製 PStQuickE,F(E：F-40,F-4,A-5000,A-1000、F：F-20,F-2,A-2500,A-500)

2. 末端羥基濃度的測定

使用 $^1\text{H-NMR}$ ，將 TCE(1,1,1,2-四氯乙烷)作為內部標準，使用雙酚 A、雙酚 C 作為標本並製作與 TCE 之重量比的校正曲線。藉由從該校正曲線求取酚末端重量之方法進行定量。

裝置：BRUKER 公司製 Ascend TM400

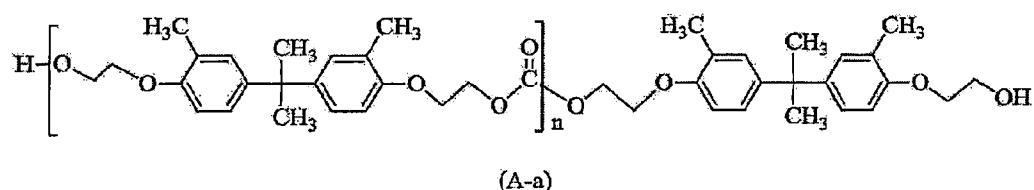
測定條件：室溫、累計次數 120 次

3. 化學結構的鑑定

使用與上述「2.」相同之裝置，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定而實施。

【0023】

<參考例1>聚碳酸酯寡聚物(A-a)的合成



在具備溫度計、攪拌機、冷卻器之四頸燒瓶中添加 2,2-雙(4-(2-羥乙氧基)-3-甲基苯基)丙烷 388.6g(1.1 莫耳)、碳酸二苯酯 169.2g(0.8 莫耳)，將反應容器進行氮取代之後，在 110℃ 添加 0.09%碳酸鉀水溶液 0.82g。升溫至 200℃ 為止之後，將減壓度調整成為 0.3kPa，並以經過 2 小時使所生成的苯酚於餾出同時進行反應，得到反應結束液 383.4g。

其次，將所得到的反應結束液 372.6g 添加至具備溫度計、攪拌機、冷卻器之四頸燒瓶，且使其溶解在甲苯 745.2g，進一步添加甲醇 2235.6g 並在室溫攪拌 30 分鐘。靜置 30 分鐘，抽取分離後的上層溶液，在所得到的下層溶液中添加甲苯 558.9g、甲醇 2235.6g，以同樣方式進行攪拌、靜置、上層溶液的抽取作業 2 次。之後，藉由將溶劑濃縮而得到聚碳酸酯寡聚物 (A-a)193.5g。所得到的聚碳酸酯寡聚物的重量平均分子量為 4630(凝膠滲透層析法)，末端羥基濃度為 0.67 毫莫耳/g。

【0024】

<實施例1>末端丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1c)的合成

在具備溫度計、攪拌機、冷卻器之四頸燒瓶中添加參考例 1 所得到的聚碳酸酯寡聚物(A-a)80.3g，將反應容器進行氮取代之後，在氮氣流下添加丙烯酸鹽 7.3g(0.08 莫耳)、二氯甲烷 120.5g、氫醌單甲醚(methoquinone)

4.0mg。在 10℃ 以 2 小時添加三乙胺 10.9g(0.11 莫耳)與二氯甲烷 40.2g 的混合溶液。再於 10℃ 繼續攪拌 1 小時之後，添加水 825g 及甲醇 960g，攪拌 1 小時後，靜置且抽取分離後的上層溶液，再添加甲醇 960g 並進行攪拌。攪拌 1 小時後，靜置且抽取分離後的上層溶液，再添加甲醇 320g 並進行攪拌。攪拌 2 小時後，將沉澱物過濾分開、進行乾燥，而取得粉末狀的末端丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1c)79.3g。

所得到的末端丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1c)之重量平均分子量為 5,211(凝膠滲透層析法)。從 $^1\text{H-NMR}$ 的分析結果，確認為上述式(1c)表示之兩末端丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物。將所得到的末端丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1c)之 $^1\text{H-NMR}$ 頻譜圖示於第 1 圖。

將所得到的末端丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1c)2.0g 與環己酮 10.0g 混合時，能夠得到透明的溶液。在進一步混合屬於多官能丙烯酸酯之新戊四醇四丙烯酸酯 8.0g、IRGACURE(184)0.5g 時，能夠得到透明的溶液。

所得到的末端丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1c)係對環己酮等有機溶劑表現出良好的溶解性，而且，得知與屬於多官能丙烯酸酯之新戊四醇四丙烯酸酯具有優異的相溶性。

【0025】

<實施例2>末端甲基丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1d)的合成

在具備溫度計、攪拌機、冷卻器之四頸燒瓶中添加參考例 1 所得到的聚碳酸酯寡聚物(A-a)96g，將反應容器進行氫取代之後，在氫氣流下添加甲基丙烯酸鹽氯 8.5g(0.08 莫耳)、二氯甲烷 120.4g、對甲氧基苯酚 4.6mg。在 10℃ 以 30 分鐘添加三乙胺 10.9g(0.11 莫耳)。再於 10℃ 繼續攪拌 2 小

時之後，添加水 825g 及甲醇 960g，攪拌 1 小時後，靜置且抽取分離後的上層溶液，再添加甲醇 960g 並進行攪拌。攪拌 2 小時後，將沉澱物過濾分開，再實施使所得到的濕餅在甲醇 960g 中再分散之洗淨步驟。之後，將沉澱物過濾分開、乾燥而取得粉末狀的末端甲基丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1d)56.1g。

所得到的末端甲基丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1d)的重量平均分子量為 4,734(凝膠滲透層析法)。從 $^1\text{H-NMR}$ 的分析結果，確認到為上述式(1d)表示之兩末端甲基丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物。將所得到的末端甲基丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1d)之 $^1\text{H-NMR}$ 頻譜圖示於第 2 圖。

將所得到的末端甲基丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1d)2.0g 與環己酮 10.0g 混合時，能夠得到透明的溶液。在進一步混合屬於多官能丙烯酸酯之新戊四醇四丙烯酸酯 8.0g、IRGACURE(184)0.5g 時，能夠得到透明的溶液。

所得到的末端甲基丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物(1d)係對環己酮等有機溶劑表現出良好的溶解性，而且，得知與屬於多官能丙烯酸酯之新戊四醇四丙烯酸酯具有優異的相溶性。

【0026】

<比較例1>末端二丙烯酸基聚碳酸酯的合成

在具備溫度計、攪拌機、冷卻器之四頸燒瓶中添加 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷 246.1g(1.08 莫耳)、碳酸二苯酯 237.1g(1.12 莫耳)，將反應容器進行氮取代之後，在 110℃ 添加 0.08%碳酸鉀水溶液 0.9g。升溫至 220 為止之後，在常壓使其反應 40 分鐘，使所生成的苯酚餾出，同時以 80 分鐘使減壓度

成為 13.3kPa 且升溫至 240°C 為止，之後，以 40 分鐘使減壓度成為 0.8kPa。進一步升溫至 285°C 為止，且在 0.7kPa 反應 7 小時。得到反應結束液 250g。

其次，使所得到的反應結束液之中的 150.0g 溶解在二氯甲烷 530.0g 而成為溶液，將該溶液滴下至甲醇 1850g 中，使目標物沉澱。攪拌 1 小時之後，將沉澱物過濾分開、乾燥而取得粉末狀的聚碳酸酯。

所得到的聚碳酸酯的重量平均分子量為 31,240(凝膠滲透層析法)、末端羥基濃度為 0.13 毫莫耳/g。

繼而，將所得到的聚碳酸酯 13.6g 添加至具備溫度計、攪拌機、冷卻器之四頸燒瓶中，且將反應容器進行氮取代之後，在氮氣流下添加丙烯醯氯 0.3g(0.003 莫耳)、二氯甲烷 47.6g，之後，在 15°C 添加三乙胺 0.4g(0.004 莫耳)。攪拌 2 小時後，將反應液添加至甲醇 163g 中，使目標物沉澱。隨後，將沉澱物過濾分開、乾燥，使所得到的濕餅 14.1g 溶解在二氯甲烷 47.6g 中，並將該溶解液添加至甲醇 163g 中，使其沉澱。之後，將沉澱物過濾分開、乾燥，取得白色粉末狀化合物 13g。

從所得到的化合物之 $^1\text{H-NMR}$ 的分析結果，確認到為末端二丙烯基聚碳酸酯。

對末端二丙烯基聚碳酸酯 0.4g 使用環己酮 8.0g，但是並未溶解。又，使用二氯甲烷取代環己酮，並將末端二丙烯基聚碳酸酯 0.6g、屬於多官能丙烯酸酯之新戊四醇四丙烯酸酯 2.4g、二氯甲烷 3.0g 混合而成之混合物為白濁狀態，而未能得到透明的溶液。

【0027】 從以上的結果可知，本發明之式(1)及/或式(2)表示的末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物係藉由製成重量平均分子量(M_w)於特定

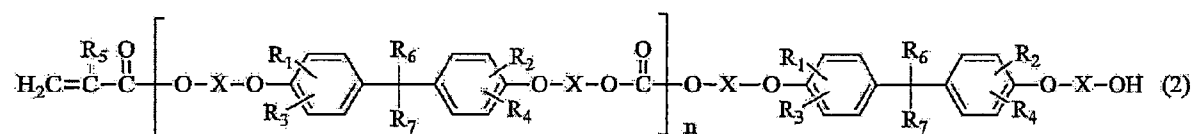
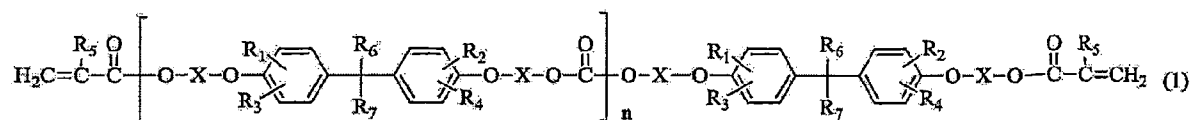
的範圍內者，而對有機溶劑表現出良好的溶解性，而且與多官能丙烯酸酯等具有優異的相溶性。

【符號說明】

無。

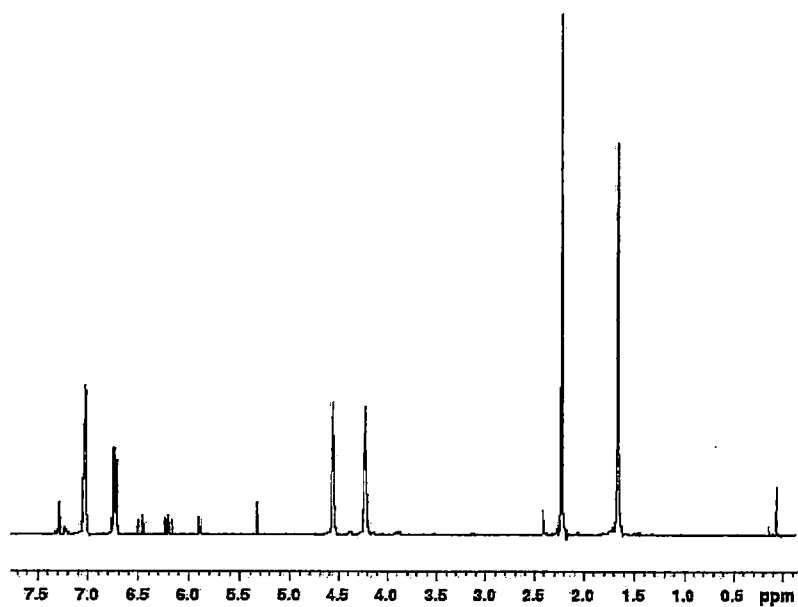
【發明申請專利範圍】

【第1項】一種末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物，該末端(甲基)丙烯酸酯聚碳酸酯寡聚物係以下述式(1)及/或式(2)表示，且重量平均分子量(Mw)為 500 以上且 10,000 以下的範圍，

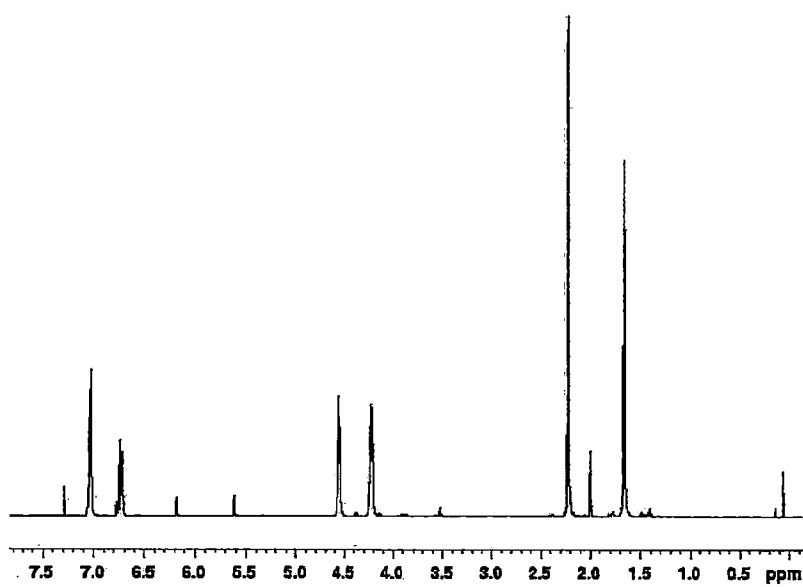


式(1)、式(2)中， R_1 至 R_4 係各自獨立地表示氫原子、碳原子數 1 至 8 的烷基、碳數 5 至 12 的環烷基、碳原子數 1 至 8 的烷氧基、或碳原子數 6 至 12 的芳香族烴基， R_5 係各自獨立地表示氫原子或甲基， R_6 、 R_7 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1 至 14 的烷基， X 係表示碳原子數 2 至 4 的伸烷基， n 為 1 以上的整數；惟， R_6 及 R_7 的碳原子數之合計為 14 以下，鍵結於 X 之 2 個氧原子並不鍵結在 X 的同一個碳原子上。

【發明圖式】



【第1圖】



【第2圖】