



(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 I527833 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：103141657

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 01 日

(51)Int. Cl. : *C08F220/34 (2006.01)* *C08F220/60 (2006.01)*
C08L33/04 (2006.01) *C08L33/24 (2006.01)*
C09D133/04 (2006.01) *C09D133/24 (2006.01)*
C09D5/14 (2006.01) *C09J133/04 (2006.01)*
C09J133/24 (2006.01) *C09K3/00 (2006.01)*
A01N43/34 (2006.01)

(30)優先權：2013/12/03 日本 2013-250326

(71)申請人：日本曹達股份有限公司 (日本) NIPPON SODA CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：新谷武士 NIITANI, TAKESHI (JP)；立石祐一 TATEISHI, YUICHI (JP)；新井重文 ARAI, SHIGEBUMI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201319193A1 CN 102131836A

審查人員：梁一凡

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 30 頁

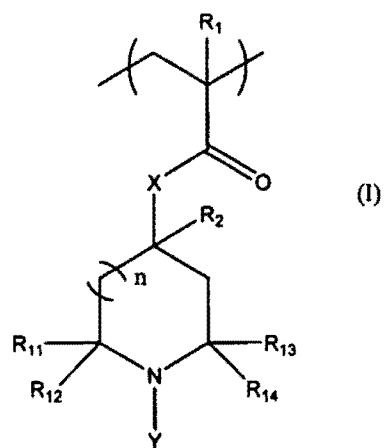
(54)名稱

具有環狀鹵化胺結構之新穎共聚物

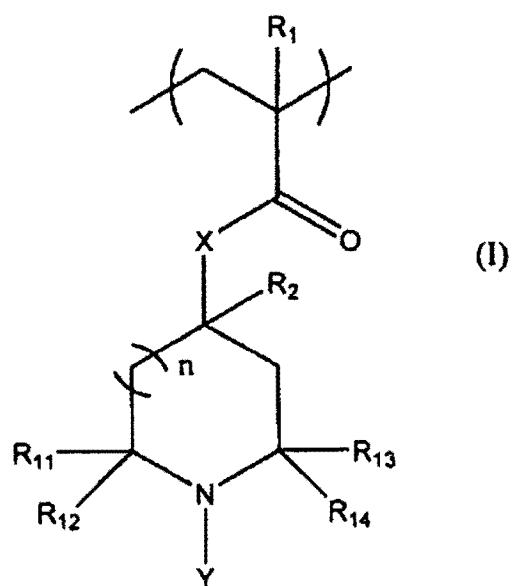
(57)摘要

本發明之課題在於提供一種於製成塗膜時可獲得高透明性之塗膜且可賦予可再生之抗菌效果之共聚物、及含有其之樹脂組合物。本發明之共聚物係包含下述式(I)所表示之重複單元及具有交聯性官能基之重複單元之共聚物。(式中， R_1 表示氫原子或甲基， R_2 表示氫原子、或碳數 1~18 之飽和或不飽和烷基， R_{11} ~ R_{14} 分別獨立地表示氫原子或烷基，其中， R_{11} ~ R_{14} 中之至少 2 者表示烷基， R_{11} 與 R_{12} 、或 R_{13} 與 R_{14} 亦可鍵結而形成環，X 表示 -O- 或 -NR₂₀-， R_{20} 表示氫原子或烷基，Y 表示鹵素原子，n 表示 0 或 1)。

[化1]



特徵化學式：

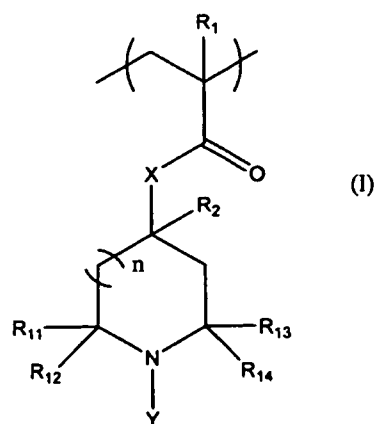


※IPC 分類：C08F; A01N

具有環狀鹵化胺結構之新穎共聚物

本發明之課題在於提供一種於製成塗膜時可獲得高透明性之塗膜且可賦予可再生之抗菌效果之共聚物、及含有其之樹脂組合物。本發明之共聚物係包含下述式(I)所表示之重複單元及具有交聯性官能基之重複單元之共聚物。(式中， R_1 表示氫原子或甲基， R_2 表示氫原子、或碳數1~18之飽和或不飽和烷基， $R_{11} \sim R_{14}$ 分別獨立地表示氫原子或烷基，其中， $R_{11} \sim R_{14}$ 中之至少2者表示烷基， R_{11} 與 R_{12} 、或 R_{13} 與 R_{14} 亦可鍵結而形成環，X表示-O-或-NR₂₀-，R₂₀表示氫原子或烷基，Y表示鹵素原子，n表示0或1)。

[化1]



【英文】

無

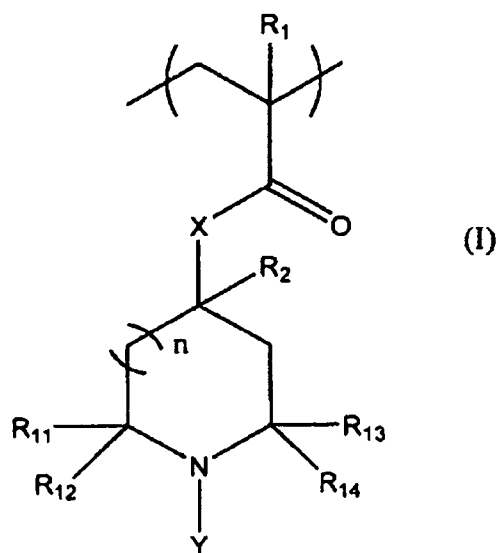
【代表圖】

【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】：



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】

具有環狀鹵化胺結構之新穎共聚物

【技術領域】

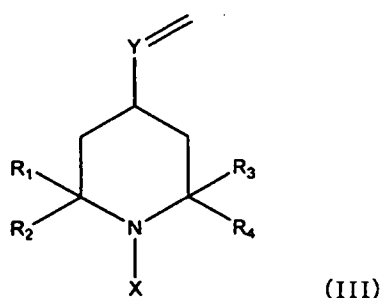
本發明係關於一種具有包含環狀鹵化胺結構之重複單元之共聚物，進而關於含有其之樹脂組合物及其用途。

本申請案係主張2013年12月3日提出申請之日本專利申請案第2013-250326號之優先權，並將其內容引用於此。

【先前技術】

已知具有包含環狀鹵化胺結構之重複單元之聚合物有可再生之抗菌效果，例如，專利文獻1中記載有包含使下述式(III)所示之化合物聚合而獲得之聚合物的抗菌組合物。

[化1]

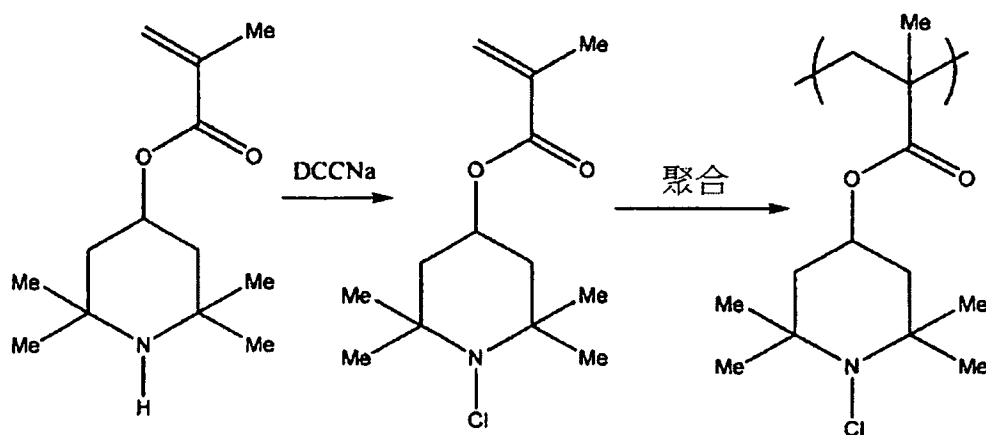


式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及Y表示C1～C40之烷基、C1～C40之伸烷基、C1～C40之烯基、C1～C40之炔基、C1～C40之烯丙基、C1～C30之烷氧基、C1～C40之烷羰基、C1～C40之烷羧基、C1～C40之醯胺基、C1～C40之羧基、或該等之組合，X表示Cl、Br、H。

進而，專利文獻1中亦記載有包含上述式(III)所示之化合物之聚

合物係藉由乳化聚合而獲得，及可將該聚合物之水分散體添加入水性乳膠塗料而使用。

[化2]



[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：國際公開專利公報 WO2009/158285號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

若使用專利文獻1中記載之含有聚(N-氯-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶丙烯酸酯)之硬化性組合物來製成塗膜，則有無法獲得透明性較高之塗膜之問題。

本發明係鑒於上述情況而完成者，其目的在於提供一種具有環狀鹵化胺結構之新穎之共聚物，以及於製成塗膜時可獲得較高透明性之塗膜之共聚物。又，其目的在於提供一種含有該共聚物之硬化性組合物。

[解決問題之技術手段]

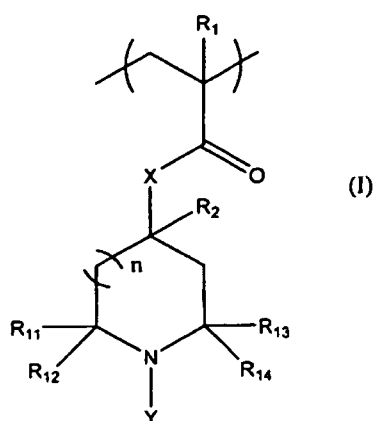
本發明者等人為了解決上述課題已進行努力研究，結果發現，於分子內具有自具有特定之環狀鹵化胺結構之(甲基)丙烯酸衍生物衍

生之重複單元與包含交聯性官能基之重複單元的共聚物除了可再生之抗菌性賦予效果以外，於製成塗膜時亦可獲得較高透明性之塗膜，以至完成本發明。

即，本發明係關於

(1)一種共聚物，其係包含下述式(I)所表示之重複單元、及具有交聯性官能基之重複單元者，

[化3]

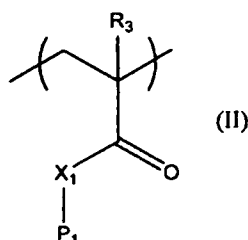


(式中， R_1 表示氫原子或甲基， R_2 表示氫原子、或碳數1~18之飽和或不飽和烷基， $R_{11} \sim R_{14}$ 分別獨立地表示氫原子或烷基，其中， $R_{11} \sim R_{14}$ 中之至少2者表示烷基， R_{11} 與 R_{12} 或 R_{13} 與 R_{14} 亦可鍵結而形成環， X 表示-O-或-NR₂₀-， R_{20} 表示氫原子或烷基， Y 表示鹵素原子， n 表示0或1)；

(2)如上述(1)記載之共聚物，其中以上述式(I)所表示之重複單元與具有交聯性官能基之重複單元之比率為99：1~1：99之莫耳比含有上述兩者；

(3)如上述(1)或(2)記載之共聚物，其中具有交聯性官能基之重複單元為下述式(II)所表示之重複單元，

[化4]



(式中， R_3 表示氫原子或甲基， X_1 表示氧原子或可具有取代基之氮原子， P_1 表示含有交聯性官能基之官能基)；

(4)如上述(1)至(3)中任一項記載之共聚物，其中交聯性官能基係選自由環氧基、氧雜環丁基、二氧雜環己基、羧基、碳-碳雙鍵性不飽和基、羥基、具有活性氫之胺基、異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰基、巯基、疊氮基、丙炔基、苯并環丁烯基及交聯性矽烷基所組成之群中之基；及

(5)如上述(1)至(4)中任一項記載之共聚物，其重量平均分子量為1,000~50,000。

又，本發明係關於

(6)一種硬化性組合物，其包含如上述(1)至(5)中任一項記載之共聚物、硬化性化合物、及聚合起始劑；

(7)一種塗佈劑、塗料或接著劑，其包含如上述(6)記載之硬化性組合物；

(8)一種硬化物，其係使如上述(6)記載之硬化性組合物硬化而獲得；及

(9)一種對樹脂之抗菌活性賦予方法，其係將如上述(1)至(5)中任一項記載之共聚物與樹脂加以混合。

[發明之效果]

本發明之共聚物可藉由來自分子內之具有特定之環狀鹵化胺結構之重複單元之功能而對樹脂賦予可再活性化之抗菌效果，除此以外，於用作光(熱)硬化性樹脂之添加劑時可擔保塗膜之透明性，因此，可用於透明系之溶劑塗料或粉體塗料。本發明之共聚物可應用於樹脂用添加劑、硬化性組合物、塗佈劑、樹脂成形體、光學用構件、光學用膜、接著劑、塗料、軍事用品、醫療衛生用品、食品包裝材等各種用途。

【圖式簡單說明】

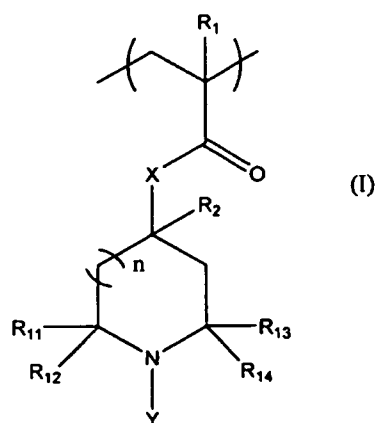
無

【實施方式】

本發明之共聚物於分子內包含下述式(I)所表示之重複單元、及具有交聯性官能基之重複單元。除該等重複單元以外亦可含有其他重複單元。

(關於式(I)所表示之重複單元)

[化5]



式中， R_1 表示氫原子或甲基。

R_2 表示氫原子、或碳數1~18之飽和或不飽和烷基，作為碳數1~18之飽和或不飽和烷基，表示碳數1~18之烷基、碳數2~18之烯基、

或碳數2~18之炔基。

作為碳數1~18之飽和或不飽和烷基，具體而言可例示：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、或正十八烷基等碳數1~18之烷基；乙烯基、烯丙基、2-丁烯基、油烯基、或亞油烯基(linoleyl)等碳數2~18之烯基；乙炔基、炔丙基、1-丙炔基、或2-丁炔基等碳數2~18之炔基。

$R_{11} \sim R_{14}$ 分別獨立地表示氫原子、或烷基，具體而言可例示與 R_2 之碳數1~18之烷基相同之具體例。其中， $R_{11} \sim R_{14}$ 中之至少2者表示烷基。具體而言可例示： $R_{11} \sim R_{14}$ 為烷基之情形、 $R_{11} \sim R_{13}$ 為烷基且 R_{14} 為氫原子之情形、 R_{11} 與 R_{12} 為烷基且 R_{13} 與 R_{14} 為氫原子之情形、或 R_{11} 與 R_{13} 為烷基且 R_{12} 與 R_{14} 為氫原子之情形等。該等中較佳為碳數1~3之烷基，更佳為甲基或乙基，進而較佳為 $R_{11} \sim R_{14}$ 全部為甲基。

又， R_{11} 與 R_{12} 、或 R_{13} 與 R_{14} 亦可鍵結而形成環，具體而言可例示： $-(CH_2)_m-$ (m 表示2以上之整數)、 $-CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 等碳數2~10之烴鏈； $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ 、或 $-CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_2-$ 等具有氧原子、硫原子、羰基等碳數2~10之烴鏈等。

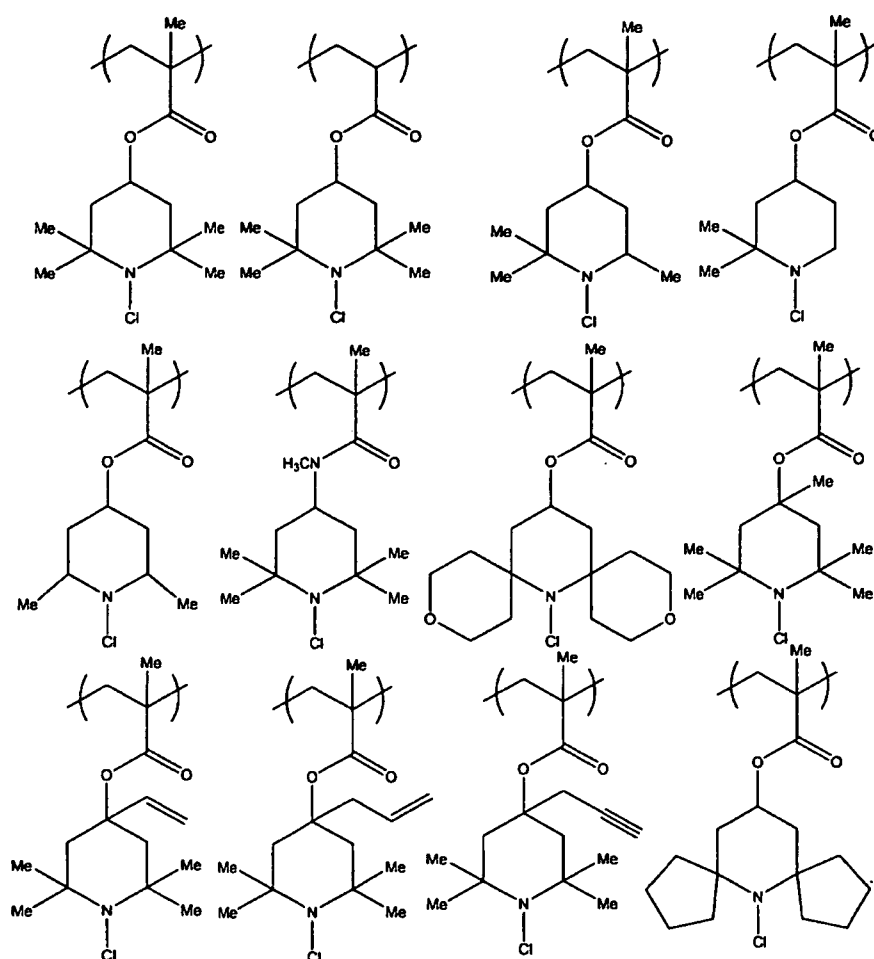
X 表示 $-O-$ 、 $-NR_{20}-$ ，式中， R_{20} 表示氫原子或烷基。此處，作為烷基，具體而言可例示與 R_2 之碳數1~18之烷基相同之具體例，其中較佳為 $-O-$ 。

Y 表示鹵素原子，具體而言表示氯原子、溴原子、氟原子、碘原子。

n 表示0或1。

作為式(I)所表示之重複單元，具體而言可例示以下之式所表示之重複單元。

[化6]



(關於具有交聯性官能基之重複單元)

本發明之具有交聯性官能基之重複單元係與式(I)所表示之重複單元相互作用可形成共聚物之重複單元，該重複單元中，只要為具有交聯性官能性部位者則無特別限制。

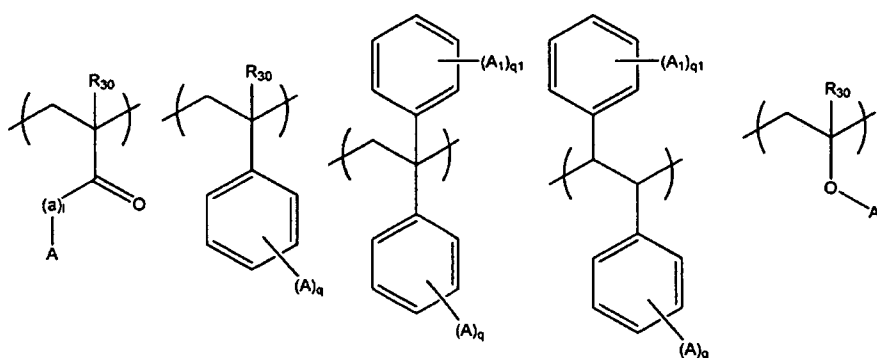
交聯性官能基只要為與交聯劑所含有之複數個官能基反應而鏈結、或交聯性官能基彼此間自縮合而使鏈狀之高分子鏈彼此鏈結而可形成2維或3維結構的官能基，則無特別限制。

具體而言可例示：環氧基、氧雜環丁基、二氧雜環己基、羧

基、碳-碳雙鍵性不飽和基、羥基、具有活性氫之胺基、異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰基、巯基、疊氮基、丙炔基、苯并環丁烯基、交聯性矽烷基等。

作為與式(I)所表示之重複單元相互作用可形成共聚物的具有交聯性官能基之重複單元，只要為自可與衍生出式(I)所表示之重複單元之單體即(甲基)丙烯酸衍生物發生聚合反應的具有雙鍵之單體所衍生之重複單元，則無特別限制，具體而言可例示以下之式所表示之重複單元。

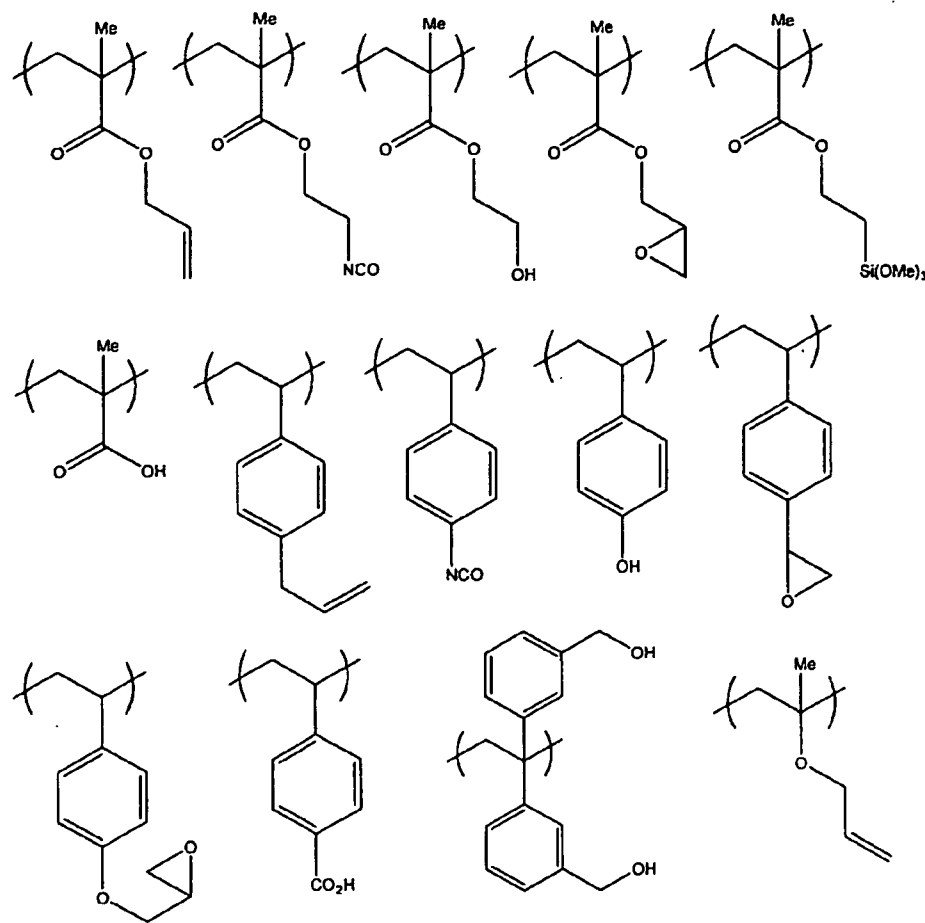
[化7]



式中， R_{30} 表示氫原子或甲基， a 表示2價之連結基， A 及 A_1 分別獨立地表示含有交聯性官能基之部位， l 表示0或1， q 及 q_1 分別獨立地表示1~5中之任一整數。其中，較佳為自(甲基)丙烯酸衍生物衍生之重複單元。

作為具有交聯性官能基之重複單元，更具體而言可例示以下之式所表示之重複單元。

[化8]



(關於共聚物)

本發明之聚合物之分子量並無特別限制，使用凝膠滲透層析法(以標準物質苯乙烯換算)(以下簡稱為GPC)而測定之重量平均分子量(Mw)宜為1,000~50,000之範圍，較佳為1,000~30,000、進而較佳為2,000~10,000之範圍。又，使用GPC而測定之重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)宜為1.01~10.0之範圍，較佳為1.01~5.00、1.01~3.00、1.01~2.00、進而較佳為1.01~1.50之範圍。

又，本發明之聚合物之結構可採用無規型、嵌段型、星型、超支化型、接枝型等所有結構。具體而言可例示：於主鏈式(I)所表示之重複單元與具有交聯性官能基之重複單元任意地鍵結而成的無規結構；於主鏈具有式(I)所表示之重複單元之嵌段與含有具有交聯性官能基之重複單元之嵌段鍵結而成的嵌段結構；於主鏈含有式(I)所表示之

重複單元、於側鏈含有具有交聯性官能基之重複單元的接枝型結構；於中心含有式(I)所表示之重複單元、於臂含有具有交聯性官能基之重複單元的星型結構等。

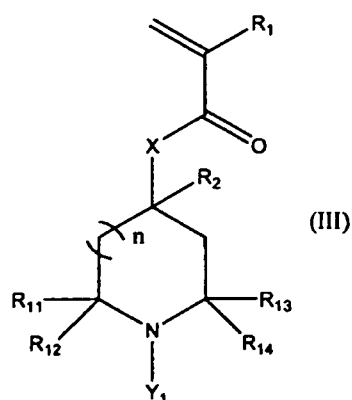
構成共聚物之結構單元中，式(I)所表示之重複單元與具有交聯性官能基之重複單元之莫耳比((式(I)所表示之重複單元)/(具有交聯性官能基之重複單元))並無特別限定，宜為95/5～5/95之範圍，較佳為90/10～20/80、80/20～30/70、進而較佳為60/40～40/60之範圍。

本發明之共聚物中，除了式(I)所表示之重複單元及具有交聯性官能基之重複單元之以外，亦可含有其他重複單元。作為此種重複單元，只要為可與式(I)所表示之重複單元及具有交聯性官能基之重複單元形成共聚物之重複單元，則無特別限制，具體而言可例示源自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-氯苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯等之重複單元。

本發明之共聚物之製造方法並無特別限定，只要為可導入式(I)所表示之重複單元及於分子內具有交聯性官能基之重複單元之方法，則並無特別限制，具體而言可例示：使可衍生為各重複單元之單體聚合而製造之方法、或藉由高分子反應而將特定之官能基導入之方法等。

作為可衍生為式(I)所表示之重複單元、且可聚合之單體，具體而言可例示下述式(III)所表示之單體。

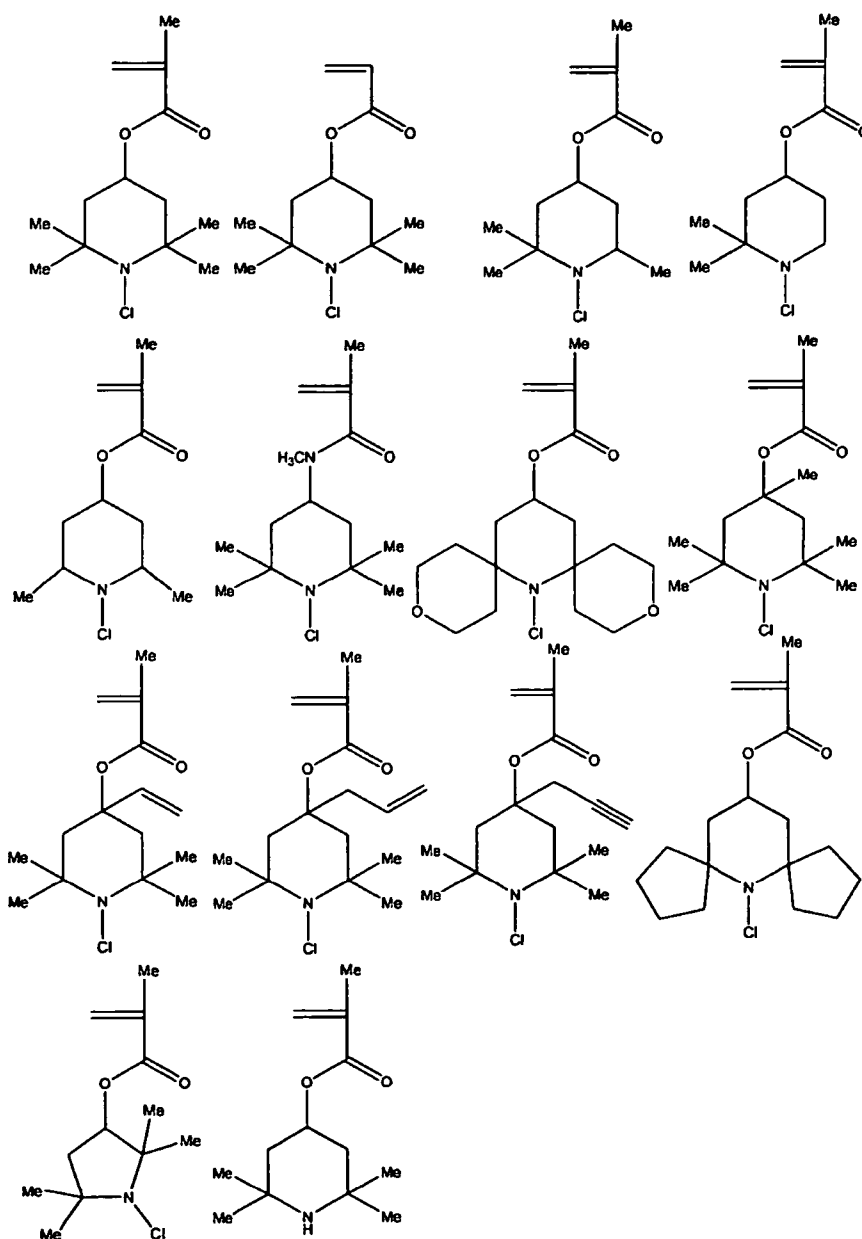
[化9]



式中， R_1 、 R_2 、 $R_{11} \sim R_{14}$ 及 n 表示與式(I)相同之含義， Y_1 表示氫原子、鹵素原子或保護基。 Y_1 於為氫原子之情形時，藉由在聚合後利用鹵化劑導入鹵素原子，於為保護基之情形時，藉由在聚合後去保護並利用鹵化劑而獲得鹵化，可製成目標之重複單元。

作為式(III)所表示之單體，具體而言可例示以下所示之化合物。

[化10]



其中，較佳為2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、2,2,6,6-四甲基-N-氯-4-哌啶基甲基丙烯酸酯。

作為可衍生為具有交聯性官能基之重複單元、且可聚合之單體，具體而言可例示：具有選自環氧基、氧雜環丁基、羧基、碳-碳雙鍵性不飽和基、羥基、具有活性氫之胺基、異氰酸酯基及交聯性矽烷基等中之交聯性官能基的(甲基)丙烯酸酯衍生物、或(甲基)丙烯酸醯胺衍生物等。更具體而言可例示如以下之聚合性單體，該等可單獨使用、或將2種以上混合使用。

作為可用以形成具有環氧基之重複單元之聚合性單體，具體而言可例示：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、 α -正丙基(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧丁基酯、或(甲基)丙烯酸-3,4-環氧環己基甲基酯等含有脂環式環氧骨架之化合物等，其中較佳為(甲基)丙烯酸縮水甘油酯。

作為可用以形成具有氧雜環丁基之重複單元之聚合性單體，具體而言可例示：3-((甲基)丙烯酸醯氧基甲基)氧雜環丁烷、3-((甲基)丙烯酸醯氧基甲基)-3-乙基氧雜環丁烷、或3-((甲基)丙烯酸醯氧基甲基)-2-甲基氧雜環丁烷等，其中較佳為3-((甲基)丙烯酸醯氧基甲基)氧雜環丁烷。

作為可用以形成具有羧基之重複單元之聚合性單體，具體而言可例示(甲基)丙烯酸。又，保護有羧基之官能基具體而言，利用酯基等進行聚合，其後，去保護，藉此亦可製成羧基。作為該情形時之聚合性單體，具體而言可例示：(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸1-乙氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃基酯等。

作為可用以形成具有碳-碳雙鍵性不飽和基之重複單元之聚合性單體，具體而言可例示(甲基)丙烯酸烯丙酯、或(甲基)丙烯酸乙烯酯等，其中，較佳為(甲基)丙烯酸烯丙酯。

作為可用以形成具有羥基之重複單元之聚合性單體，具體而言，作為例可例示：(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3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、或六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯等。

作為可用以形成具有含有活性氫之胺基之重複單元的聚合性單體，具體而言可例示：(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、N-甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸醯胺、或N-羥甲基丙烯酸醯胺等。

作為可用以形成具有異氰酸酯基之重複單元之聚合性單體，具體而言可例示：(甲基)丙烯酸異氰酸酯基乙酯、(甲基)丙烯酸間異丙烯基- α,α -二甲基苄基異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯之與2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯或2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯之半嵌段體；1,6-六亞甲基二異氰酸酯之與2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯或2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯之半嵌段體；或甲苯二異氰酸酯與2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯或2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯之半嵌段體等。

作為可用以形成具有交聯性矽烷基之重複單元之聚合性單體，具體而言可例示： γ -(甲基)丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯酸醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、或 γ -(甲基)丙烯酸醯氧基丙基三乙氧基矽烷等。

又，上述交聯性官能基視需要由保護基保護，亦可視需要使保護基脫離而使用。

上述單體之聚合方法並無特別限制，可使用陰離子聚合法、自由基聚合法、基轉移聚合法、懸浮聚合法等聚合方法，其中，較佳為使用活性陰離子聚合法、使用鏈轉移劑之活性自由基聚合法等控制性聚合。進而，就共聚物之分子量及結構之控制以及存在可使具有交聯性官能基之單體直接共聚合之情形方面而言，較佳為活性陰離子聚合法。

作為可用於活性陰離子聚合法之聚合起始劑，具體而言可例示

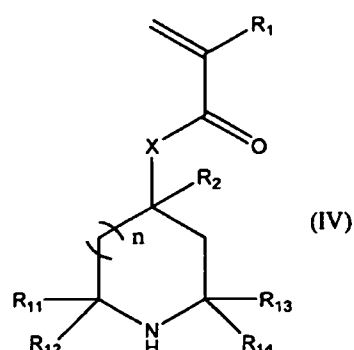
自有機鹼金屬、有機鹼土金屬、1,1-二苯基乙烯或芪衍生之碳陰離子種等，更具體而言可例示：乙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、乙基鈉、聯苯鋰、萘鋰、萘鈉、萘鉀、 α -甲基苯乙烯萘二陰離子、1,1-二苯基己基鋰、1,1-二苯基-3-甲基戊基鋰、1,4-二鋰-2-丁烯、1,6-二鋰己烷、聚苯乙烯基鋰、異丙苯基鉀、異丙苯基鈹等。該等聚合起始劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

關於聚合溫度，通常較佳為於 $-80^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 下進行，更佳為於 $-60^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 下進行。反應通常為5分鐘 $\sim$ 1小時結束。

可用於活性陰離子聚合之溶劑只要為與聚合性單體、低聚物或聚合物有相溶性之溶劑則並無特別限制，具體而言可例示：二乙醚、四氫呋喃(THF)、二噁烷、三噁烷等醚系化合物、己烷或甲苯等脂肪族、芳香族或脂環式烴化合物等非極性溶劑或低極性溶劑，該等溶劑可單獨使用1種，或製成2種以上之混合溶劑而使用。

作為將本發明之聚合物中之環狀鹵化胺結構導入高分子中之方法，進而可例示如下方法：使用下述式(IV)所表示之具有環狀胺結構之單體並使其聚合後將N-H鍵鹵化。

[化11]



式中， R_1 、 R_2 、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、X及n表示與式(III)相同之含義。

作為將環狀胺部位轉換為N-鹵化環狀胺之方法，並無特別限

制，具體而言可例示利用鹵化劑處理具有環狀胺部位之共聚物之方法等。作為鹵化劑，具體而言可例示：氯、溴、碘、氟等鹵素，二鹵代異三聚氰酸鈉、次鹵鹵酸鈉、N-鹵代丁二醯亞胺、1,3-二鹵代乙內醯脲及次鹵鹵酸鈣等。此處鹵表示氯、溴、氟或碘。

又，存在鹵化胺結構被還原而變為N-H結構之情形，但可藉由利用上述鹵化劑進行處理而使鹵化胺結構再生。

作為交聯性官能基之導入方法，可例示於聚合後藉由官能基轉換而導入交聯性官能基之方法。具體而言可例示：藉由使雙鍵部位氧化而導入環氧基或羥基之方法、藉由使羥基矽烷加成於雙鍵而導入交聯性矽烷基之方法等。

(硬化性組合物及硬化物)

於本發明之硬化性組合物中，除上述共聚物以外亦包含硬化性化合物或聚合起始劑。硬化反應可藉由加熱或光照射而進行。

作為加熱之方法並無特別限定，可使用加熱器等先前公知之加熱方法。

作為用於光照射之光，具體而言可例示：紫外線、可見光、X射線、電子束等，可較佳地例示紫外線。由於紫外線能量較高，故而可藉由對硬化性組合物照射紫外線而促進硬化反應，可加快硬化性組合物之硬化速度，並且可降低硬化物中之未反應之硬化性組合物之量。

作為可見光之光源，具體而言可例示白熾燈泡、螢光燈等。又，作為紫外線之光源，具體而言可例示：有電極方式之金屬鹵素燈、氙氣燈、低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈等，或無電極方式之準分子燈、金屬鹵素燈等。於使用紫外線之情形時，其波長範圍並無特別限定，較佳為150 nm～400 nm，進而較佳為200 nm～380 nm。作為照射紫外線之氛圍，較佳為氮氣、二氧化碳等惰性氣體氛圍或使氧濃度降低之氛圍，但亦可為通常之空氣氛圍，照射氛圍溫度

通常可設為10～200℃。

硬化狀態可使用傅立葉變換紅外分光分析裝置或光化學反應熱量計等而測定，故而可適當選定用以使硬化物完全硬化之硬化條件(光之照射時間、光強度等、加熱溫度、加熱時間等)。

硬化性化合物係具有於聚合起始劑之存在下藉由熱或光之照射而引起聚合反應之官能基的化合物或樹脂，有(甲基)丙烯酸酯系化合物、環氧樹脂、除丙烯酸酯系化合物以外之乙烯系化合物等。該等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

作為(甲基)丙烯酸酯系化合物，可列舉：聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、聚醯胺(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯二丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羥乙基)異氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、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、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙(2-羥乙基)異氰尿酸酯二(甲基)丙烯酸酯、及對多元醇類之環氧乙烷或環氧丙烷加成物之聚(甲基)丙烯酸酯類、於分子內具有2個以上(甲基)丙烯酸酯基之寡酯(甲基)丙烯酸酯類、寡醚(甲基)丙烯酸酯類、寡胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類、及寡環氧(甲基)丙烯酸酯類、具有(甲基)丙烯酸酯基之矽氧烷聚合物等。

作為環氧樹脂，可列舉：藉由雙酚A、雙酚F、雙酚AD、雙酚

S、萘二醇、氫化雙酚A等與表氯醇之反應而獲得之縮水甘油醚型環氧樹脂；將使以鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂為主之酚化合物與醛化合物縮合或共縮合而獲得之酚醛清漆樹脂環氧化而得者；藉由苯二甲酸、二聚酸等多元酸與表氯醇之反應而獲得之縮水甘油酯型環氧樹脂；藉由二胺基二苯基甲烷、異三聚氰酸等聚胺與表氯醇之反應而獲得之縮水甘油胺型環氧樹脂；利用過乙酸等過酸將烯烴鍵氧化而獲得之線狀脂肪族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂等。

作為除丙烯酸酯系化合物以外之乙烯系化合物，可列舉：苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯等芳香族乙烯系化合物等。

作為聚合起始劑之自由基聚合起始劑係藉由光照射及/或加熱而釋出使自由基聚合開始之物質的化合物，具體而言可列舉：有機過氧化物咪唑衍生物、雙咪唑衍生物、N-芳基甘胺酸衍生物、有機疊氮化物、二茂鈦類、鋁酸鹽錯合物、N-烷氧基吡啶鎘鹽、9-氧硫吡啶衍生物等。具體而言，作為有機過氧化物，可列舉：氫過氧化第三丁基、氫過氧化對薄荷烷、氫過氧化異丙苯、氫過氧化二異丙基苯等氫過氧化物類；過氧化月桂酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化癸酸第三丁酯等過氧化酯類；1,5-二-過氧化第三丁基-3,3,5-三甲基環己烷等過氧化縮酮類；過氧化乙醯乙酸乙酯等過氧化酮類；過氧化苯甲醯等過氧化二醯基類。此外可例示：安息香、安息香異丙醚、安息香異丁醚、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基苯基苯乙酮、2-乙基蒽醌、1,3-二(第三丁基二氧羰基)二苯甲酮、4,4'-四(第三丁基二氧羰基)二苯甲酮、3-苯基-5-異噁唑啉酮、2-巯基苯并咪唑、雙(2,4,5-三苯基)咪唑、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(商品名Irgacure(註冊商標)651、BASF公司製造)、1-羥基-環己基-苯基-酮(商品名Irgacure(註冊商標)184、BASF公司製造)、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉苯基)-

丁烷-1-酮(商品名Irgacure(註冊商標)369、BASF公司製造)、雙(η 5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦)(商品名Irgacure(註冊商標)784、BASF公司製造)、2-甲基-1-(4-甲基噻吩基)-2-嗎啉丙烷-1-酮(商品名Irgacure(註冊商標)907、BASF公司製造)等。該等自由基聚合起始劑可單獨使用1種，亦可為2種以上之混合物並使用。

本發明之硬化性組合物或硬化物可於無損其特性之範圍內根據目的而添加、調配其他成分。作為該等調配成分，可列舉填充劑、阻燃劑、塑化劑、抗靜電劑等。

[實施例]

以下，藉由表示實施例，而對本發明更具體地進行說明，但本發明並不限定於以下之實施例。

(聚合物之製造)

[實施例1]

於200 mL燒瓶中添加四氫呋喃(以下簡稱為THF)104.33 g、氯化鋰0.17 g，冷卻至-60℃後，添加正丁基鋰3.37 g(15.4重量%濃度己烷溶液)、二異丙基胺0.81 g，攪拌15分鐘。繼而，添加異丁酸甲酯0.87 g，攪拌15分鐘。歷時40分鐘滴加溶解於THF 28.92 g中之甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯(以下簡稱為TMPMA)15.38 g、甲基丙烯酸烯丙酯15.38 g，熟化15分鐘。取樣一部分，藉由GC測定確認單體消失後，添加甲醇1.2 g使反應停止。

藉由GPC(移動相THF，以聚甲基丙烯酸甲酯為標準(以下簡稱為PMMA標準))分析所獲得之共聚物，確認分子量(M_n)為3,860、分子量分佈(M_w/M_n)為1.11。

添加單體之1.25倍之水、THF之1/9量之乙酸乙酯，進行分液。添加次氯酸鈉溶液76.3 g，於室溫下熟化1小時，藉此進行氯化反應。分

液後，將有機層水洗三次。將有機層濃縮後，調整成為30%THF溶液，利用大量水進行再沈澱。藉由將所獲得之共聚物真空乾燥而獲得白色粉末32.76 g。

藉由GPC(移動相THF、PMMA標準)分析所獲得之聚合物，確認分子量(Mn)為4,850、分子量分佈(Mw/Mn)為1.11。

藉由 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry，感應耦合電漿原子發射光譜儀)分析，共聚物中之氯濃度為6.8%(理論值7.3%)。

[實施例2]

於200 mL燒瓶中添加THF 90.30 g、氯化鋰0.16 g，冷卻至-60℃。添加正丁基鋰3.25 g(15.4重量%濃度之己烷溶液)、二異丙基胺0.83 g，攪拌15分鐘。繼而，添加異丁酸甲酯0.84 g，攪拌15分鐘。歷時40分鐘滴加溶解於THF 28.26 g中之TMPMA 15.21 g、甲基丙烯酸縮水甘油酯15.21 g，熟化15分鐘。取樣一部分，藉由GC測定確認單體消失後，添加甲醇1.2 g使反應停止。

藉由GPC(移動相THF、PMMA標準)分析所獲得之共聚物，確認分子量(Mn)為3,410、分子量分佈(Mw/Mn)為1.24。

添加單體之1.25倍之水、THF之1/9量之乙酸乙酯，進行分液。添加次氯酸鈉溶液60.2 g，於室溫下熟化1小時，藉此進行氯化反應。分液後，將有機層水洗三次。將有機層濃縮後，調整成為30%THF溶液，利用大量水進行再沈澱。藉由將所獲得之共聚物真空乾燥而獲得白色粉末32.11 g。

藉由GPC(移動相THF、PMMA標準)分析所獲得之共聚物，確認分子量(Mn)為5,180、分子量分佈(Mw/Mn)為1.33。

藉由ICP-AES分析，共聚物中之氯濃度為7.7%(理論值7.3%)。

[實施例3]

於200 mL燒瓶中添加THF 97.23 g、氯化鋰0.34 g，冷卻至-60℃後，添加正丁基鋰4.8 mL(15.4重量%濃度之己烷溶液)、二異丙基胺0.80 g，攪拌15分鐘。繼而，添加異丁酸甲酯0.82 g，攪拌15分鐘。歷時30分鐘滴加溶解於THF 9.24 g中之甲基丙烯酸N-氯-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯9.24 g、甲基丙烯酸1-乙氧基乙酯16.78 g，熟化45分鐘。取樣一部分，藉由GC測定確認單體消失後，添加甲醇1.21 g及乙酸0.37 g使反應停止。

藉由GPC(移動相THF、PMMA標準)分析所獲得之聚合物，確認分子量(Mn)為3,720、分子量分佈(Mw/Mn)為1.14。

添加THF之1/2量之乙酸乙酯及相同重量之水，進行分液。將有機層濃縮後，調整成為30%THF溶液，添加與單體相同重量之甲醇及1莫耳/L濃度之鹽酸，於室溫下攪拌3小時。添加乙酸乙酯370 g及水100 g，進行分液。將水層濃縮後，滴加至大量丙酮中，作為沈澱而被析出。藉由將所獲得之沈澱真空乾燥而獲得白色粉末8.9 g。

藉由ICP-AES分析，共聚物中之氯濃度為4.8%(理論值5.6%)。

[實施例4]

於200 mL燒瓶中添加THF 75.30 g、氯化鋰0.11 g，冷卻至-60℃。添加正丁基鋰2.03 g(15.4重量%濃度己烷溶液)、繼而二異丙基胺0.63 g，攪拌10分鐘。歷時15分鐘滴加溶解於THF中之TMPMA 12.24 g(50%THF溶液)，攪拌20分鐘。取樣一部分，藉由GC測定確認單體消失。又，藉由GPC(移動相DMF、PMMA標準)分析所獲得之聚合物，確認分子量(Mn)為2,340、分子量分佈(Mw/Mn)為1.17。

繼而，歷時10分鐘滴加甲基丙烯酸縮水甘油酯(以下簡稱為GMA)7.75 g，攪拌15分鐘。取樣一部分，藉由GC測定確認單體消失後，添加甲醇0.8 g使反應停止。藉由GPC(移動相DMF、PMMA標準)分析所獲得之共聚物，確認分子量(Mn)為4,340、分子量分佈

(Mw/Mn)為1.19。

添加單體之1.25倍之水、THF之1/9量之乙酸乙酯，進行分液。添加次氯酸鈉溶液48.5 g，於室溫下熟化1小時，藉此進行氯化反應。分液後，將有機層水洗三次。將有機層濃縮後，調整成為30%THF溶液，以大量甲醇進行再沈澱。藉由將所獲得之共聚物真空乾燥而獲得白色粉末20.85 g。

藉由GPC(移動相DMF、PMMA標準)分析所獲得之共聚物，確認分子量(Mn)為5,520、分子量分佈(Mw/Mn)為1.20。

藉由ICP-AES分析，共聚物中之氯濃度為9.0%(理論值8.8%)。

[實施例5]

於200 mL燒瓶中添加THF 89.37 g、氯化鋰0.14 g，冷卻至-60℃後，添加正丁基鋰2.05 g(15.4重量%濃度之己烷溶液)、二異丙基胺0.60 g，攪拌15分鐘。繼而，添加異丁酸甲酯0.55 g，攪拌15分鐘。歷時15分鐘滴加溶解於THF 5.82 g中之甲基丙烯酸N-氯-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯9.53 g、甲基丙烯酸烯丙酯9.53 g，熟化30分鐘。取樣一部分，藉由GC測定確認單體消失後，添加甲醇0.8 g使反應停止。

藉由GPC(移動相THF、PMMA標準)分析所獲得之聚合物，確認分子量(Mn)為4,760、分子量分佈(Mw/Mn)為1.22。

添加單體之1.25倍之水、THF之1/9量之乙酸乙酯，進行分液。將有機層濃縮後，調整成為30%THF溶液，利用大量水進行再沈澱。藉由將所獲得之聚合物真空乾燥而獲得白色粉末18.88 g。

藉由ICP-AES分析，共聚物中之氯濃度為6.6%(理論值6.8%)。

[比較例1]

於1000 mL燒瓶中添加THF 376.57 g、氯化鋰0.60 g，冷卻至-60℃。添加正丁基鋰10.75 g(15.4重量%濃度之己烷溶液)、二異丙基胺2.65 g，攪拌15分鐘。歷時60分鐘滴加溶解於THF 101.40 g中之

TMPMA 101.17 g，熟化15分鐘。取樣一部分，藉由GC測定確認單體消失後，添加甲醇4.0 g使反應停止。

藉由GPC(移動相DMF、PMMA標準)分析所獲得之均聚物，確認分子量(Mn)為3,850、分子量分佈(Mw/Mn)為1.11。

添加單體之1.25倍之水、THF之1/9量之乙酸乙酯，進行分液。添加次氯酸鈉溶液401.1 g，於室溫下熟化1小時，藉此進行氯化反應。分液後，將有機層水洗三次。將有機層濃縮後，調整成為30%THF溶液，利用大量甲醇進行再沈澱。藉由將所獲得之均聚物真空乾燥而獲得白色粉末105.77 g。

藉由GPC(移動相DMF、PMMA標準)分析所獲得之均聚物，確認分子量(Mn)為5,180、分子量分佈(Mw/Mn)為1.10。

藉由ICP-AES分析，均聚物中之氯濃度為13.9%(理論值13.6%)。

[比較例2]

於1000 mL燒瓶中添加Chimassorb(註冊商標)2020FDL(BASF公司製造)93.60 g、氯仿300 mL，並溶解。添加二氯異三聚氰酸鈉水溶液(32%、292.33 g)，於不均勻之狀態下直接於室溫下熟化3小時。過濾不溶物後，進行分液，並水洗二次。將有機層濃縮後，調整成為30%THF溶液，以大量甲醇進行再沈澱。藉由將所獲得之聚合物真空乾燥而獲得白色粉末98.33 g。

藉由ICP-AES分析，聚合物中之氯濃度為15.7%。

(光硬化性薄膜之製作)

[實施例6]

於100 mL燒瓶中將THF 40 g、實施例1中所獲得之共聚物2.8 g、二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)17.2 g、光聚合起始劑(2-甲基-1-(4-甲基噻吩基)-2-嗎啉丙烷-1-酮、Irgacure(註冊商標)907(BASF公司製造)0.8 g加以混合，獲得光硬化性組合物。

利用 # 12 棒式塗佈機使該光硬化性組合物於玻璃基板上成膜，利用溫風循環型乾燥機以 80℃ 乾燥 3 分鐘。繼而，利用集光型高壓水銀燈(以 365 nm、313 nm、254 nm 之波長之光為主成分之 UV 光、EYE GRAPHICS 公司製造，1 燈型、120 W/cm、燈高 9.8 cm、輸送帶速度 5.7 m/min)照射累計照射量 400 mJ/cm²(254 nm)之紫外光，獲得膜厚 2 μm 之光硬化性薄膜。

[比較例 3]

使用比較例 1 中獲得之均聚物代替實施例 1 中獲得之共聚物，除此以外，以與實施例 6 相同之方法獲得光硬化性薄膜。

[比較例 4]

使用比較例 2 中獲得之聚合物代替實施例 1 中獲得之共聚物，除此以外，以與實施例 6 相同之方法獲得光硬化性薄膜。

(光硬化性薄膜之物性評價)

<霧度、全光線透過率之測定方法>

根據 JIS K 7105 進行測定。測定中使用日本電色工業股份有限公司製造之霧度計 NDH-300A。全光線透過率(TT)係於將入射光之強度設為 100% 之情形時通過試樣之全部光量之比率(%)，為因試樣而擴散之光量之比率(%)即擴散光線透過率(DF)與向入射方向直線性進入之光量之比率(%)即平行光線透過率之和。

$$(TT) = (DF) + (\text{平行光線透過率})$$

又，霧度率(Hz)(%)係於入射光通過試樣期間自入射光束偏離而擴散透過之光量之比率(%)。

$$(Hz) = (DF) / (TT) \times 100$$

<光硬化性薄膜之物性評價結果>

對實施例 1、比較例 1 及比較例 2 中製作之光硬化性薄膜分別進行霧度測定與全光線透過率測定。將其結果示於表 1。

[表 1]

		實施例6	比較例3	比較例4
光硬化性組合物	聚合物			
	實施例1之聚合物	14	-	-
	比較例1之聚合物	-	7	-
	比較例2之聚合物	-	-	6
	多官能丙烯酸酯 DPHA	86	93	94
光硬化性組合物	光聚合起始劑 Irgacure907	4	4	4
	溶劑 四氫呋喃	200	200	200
物性評價	霧度(%)	0.05	47.19	25.76
	全光線透過率(%)	100.23	97.23	97.07

[抗菌試驗]

1. 試驗方法

抗菌性試驗係依據 JIS-Z-2801，使用金黃色葡萄球菌 NBRC12732(黃色葡萄球菌)作為供試菌，將附有實施例6中獲得之光硬化性薄膜之玻璃基板作為供試體，於其表面接種供試菌，並於接種後立即確認活菌數。

接種方法：

將利用營養瓊脂培養基預培養之試驗菌分別以營養肉汁培養基 500倍稀釋液進行稀釋而製成接種用菌液，於試樣上(50×50 mm)每0.4 mL地接種，並覆蓋被覆膜(殺菌後，40×40 mm)。

培養條件：

35±1℃、相對濕度95%(恆溫恆濕器中)、24小時

活菌數確認：

使用SCDLP培養基10 mL洗去樣品表面及被覆膜。使用NA培養基根據細胞菌落數測量而算出洗出之液每1 mL之菌數。

對照：

於培養皿中設置襯墊用之膜，接種菌液後，覆蓋被覆膜。確認剛接種後(Lmin)與24小時培養後(Lmax)之菌數。

成立之必要條件：

[1]對於無加工試驗片於剛接種後之活菌數之對數值，下式成立。

$$(L_{\max} - L_{\min}) / L_{\text{mean}} \leq 0.2$$

$L_{\max}$ ：活菌數對數值之最大值

$L_{\min}$ ：活菌數對數值之最小值

L_{mean} ：3個試驗片之活菌數對數值之平均值

[2]無加工試驗片於剛接種後之活菌數平均值處於 $6.2 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^4$ 個/cm² 之範圍內。

[3]無加工試驗片於24小時後之活菌數為62個/cm²以上。

2.試驗結果

將本發明之共聚物之抗菌性試驗結果示於表2，將空白試驗之結果示於表3。

[表2]

[抗菌性試驗結果](單位：菌體數/cm²)

試驗藥劑	黃色葡萄球菌		
	活菌數	活菌數	抗菌活性值
實施例1之共聚物	<0.63	-0.2	4.1

[表3]

[空白試驗](單位：菌體數/cm²)

試料名	黃色葡萄球菌	
	活菌數	對數值
剛接種後對照區(Lmin)	2.5×10^4	4.4
24小時培養後(Lmax)	7.5×10^3	3.9

如表2及表3所明示般，本發明之組合物抗菌性優異，進而透明性亦優異。

[產業上之可利用性]

本發明之共聚物係除可再生之抗菌性以外，塗膜之透明性亦優異，故而被應用於要求該等特性之領域，例如光學用品、透明塗料、透明接著劑、軍事用品、醫療/衛生用品、食品包裝材料等用途。

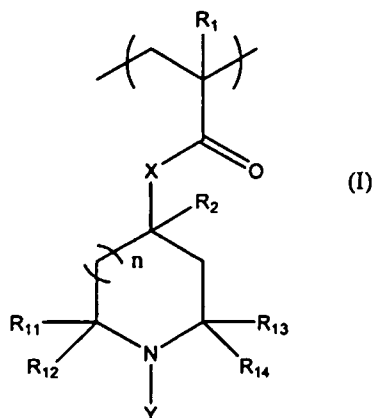
【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種共聚物，其包含下述式(I)所表示之重複單元及具有交聯性官能基之重複單元，

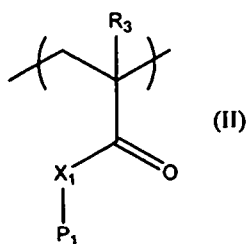
[化1]



(式中， R_1 表示氫原子或甲基， R_2 表示氫原子、或碳數1~18之飽和或不飽和烷基， $R_{11} \sim R_{14}$ 分別獨立地表示氫原子或烷基，其中， $R_{11} \sim R_{14}$ 中之至少2者表示烷基， R_{11} 與 R_{12} 或 R_{13} 與 R_{14} 亦可鍵結而形成環，X表示-O-或-NR₂₀-， R_{20} 表示氫原子或烷基，Y表示鹵素原子，n表示0或1)。

2. 如請求項1之共聚物，其中式(I)所表示之重複單元與具有交聯性官能基之重複單元以99：1~1：99之莫耳比而含有。
3. 如請求項1之共聚物，其中具有交聯性官能基之重複單元係下述式(II)所表示之重複單元：

[化2]



(式中， R_3 表示氫原子或甲基， X_1 表示氧原子或亦可具有取代基之氮原子， P_1 表示含有交聯性官能基之基)。

4. 如請求項1之共聚物，其中交聯性官能基係選自由環氧基、氧雜環丁基、二氧雜環己基、羧基、碳-碳雙鍵性不飽和基、羥基、具有活性氫之胺基、異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰基、巰基、疊氮基、丙炔基、苯并環丁烯基及交聯性矽烷基所組成之群中之基。
5. 如請求項1至4中任一項之共聚物，其重量平均分子量為1,000～50,000。
6. 一種硬化性組合物，其包含如請求項1至5中任一項之共聚物、硬化性化合物、及聚合起始劑。
7. 一種塗佈劑，其包含如請求項6之硬化性組合物。
8. 一種塗料，其包含如請求項6之硬化性組合物。
9. 一種接著劑，其包含如請求項6之硬化性組合物。
10. 一種硬化物，其係使如請求項6之硬化性組合物硬化而獲得。
11. 一種對樹脂之抗菌活性賦予方法，其係將如請求項1至5中任一項之共聚物與樹脂加以混合。