I793523

(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 I793523 B**

(45)公告日： 中華民國 112 (2023) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：110105090 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 02 月 09 日

(51)Int. Cl.： *C08F20/40 (2006.01)* *C08L33/04 (2006.01)*
C08L33/10 (2006.01) *C08L33/14 (2006.01)*
C08K5/37 (2006.01) *C09D133/04 (2006.01)*
C09D133/10 (2006.01) *C09D133/14 (2006.01)*
C09D7/40 (2018.01)

(30)優先權：2020/02/12 日本 2020-021877

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：野口大樹 NOGUCHI, DAIKI (JP) ；福本隆司 FUKUMOTO, TAKASHI (JP) ；加藤直也 KATO, NAOYA (JP)

(74)代理人：黃政誠；丁國隆

(56)參考文獻：

CN 102439769A JP 2009-164575A

JP 2009-280905A

審查人員：李宜儒

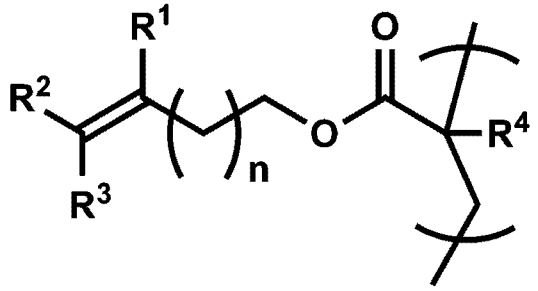
申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

硬化性組成物及使用其之硬化物

(57)摘要

一種硬化性組成物，其含有包含下述通式(I)所示之結構單元的聚合物(A)、及至少在一分子具有 2 個以上之硫醇基的多元硫醇化合物(B)，該硬化性組成物提供硬化性優異且也具有柔軟性的硬化物。



(I)

(通式(I)中，R^1、R^2 及 R^3 各自獨立地表示選自包含氫原子、碳數 1~18 的烷基、碳數 2 ～ 18 的烯基及碳數 7 ～ 18 的芳烷基之群組之任一者，R^4 表示氫原子或甲基。n 為 0 以上之任意的整數。惟，滿足 R^1、R^2 及 R^3 之任一個以上為碳數 1 以上之前述各基、或者 n 為 1 以上的整數中之任一者或兩者的條件。)

專利案號：110105090

公告本

I793523

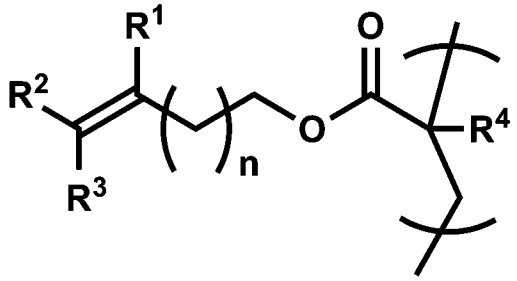
【發明摘要】

【中文發明名稱】

硬化性組成物及使用其之硬化物

【中文】

一種硬化性組成物，其含有包含下述通式(I)所示之結構單元的聚合物(A)、及至少在一分子具有 2 個以上之硫醇基的多元硫醇化合物(B)，該硬化性組成物提供硬化性優異且也具有柔軟性的硬化物。



(I)

(通式(I)中，R^1、R^2及R^3各自獨立地表示選自包含氫原子、碳數 1~18 的烷基、碳數 2～18 的烯基及碳數 7～18 的芳烷基之群組之任一者，R^4表示氫原子或甲基。n 為 0 以上之任意的整數。惟，滿足R^1、R^2及R^3之任一個以上為碳數 1 以上之前述各基、或者 n 為 1 以上的整數中之任一者或兩者的條件。)

【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】

硬化性組成物及使用其之硬化物

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種含有包含具有不飽和雙鍵之特定結構的聚合物之硬化性組成物、及使用其之硬化物。

【先前技術】

【0002】在種種的高分子材料中，作為改良材料的力學物性、耐熱性、耐溶劑性等的手法，交聯為一種有效的手段。作為得到高分子材料之交聯體的手法，可舉出例如：使包含具有聚合性官能基的化合物之交聯性組成物硬化的方法、由包含異氰酸酯與含有羥基的化合物之交聯性組成物形成胺基甲酸酯鍵而硬化的方法等。

【0003】又，以進行高分子材料的表面改質為前提，交聯也為一種有效的手段。作為表面改質的手法，可舉出例如：對於基材塗布包含有機溶劑的液體狀之上述交聯性組成物並使其乾燥後，藉由加熱進行交聯的方法等(參照例如：專利文獻 1～5)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻 1：日本特開 2018-002972 號公報

專利文獻 2：日本特開 2018-020442 號公報

專利文獻 3：日本特開 2018-020569 號公報

專利文獻 4：日本特開 2018-028049 號公報

專利文獻 5：日本特開 2008-297350 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】若對上述交聯性組成物，例如：如專利文獻 5，大量使用多官能甲基丙烯酸酯等交聯性化合物，則所得到的硬化物之硬度會變高，但交聯密度變得過高，因此硬化物的柔軟性變差。將如前述的交聯性組成物塗布於基材而製造硬化膜時，若該組成物過度地交聯而變硬，則在基材因熱等而膨脹、收縮之際，無法追隨，且有破裂的問題。

另一方面，若為了得到追隨性而降低交聯度且提升柔軟性，則硬化物變軟，有黏膩之產生、或得不到作為塗布劑之功能的問題。

因此，本發明的目的在於提供一種可提供硬化性優異，且柔軟性優異的硬化物之硬化性組成物；及將前述硬化性組成物硬化而成的硬化物。

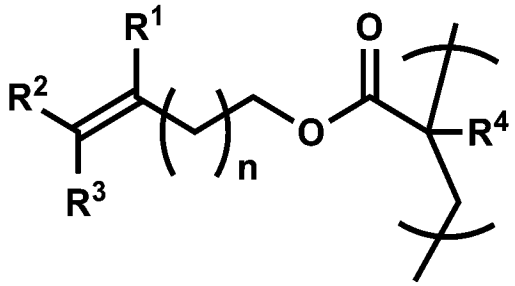
[用以解決課題之手段]

【0006】本案發明人等為了達成上述目的而進行仔細探討的結果發現：若使含有包含具有不飽和雙鍵之特定結構的聚合物、及特定多元硫醇化合物之硬化性組成物硬化，則硬化性優異，同時硬化物具有柔軟性，完成本發明。

【0007】亦即，本發明提供下述[1]～[8]。

[1]一種硬化性組成物，其含有包含下述通式(I)所

示之結構單元的聚合物(A)、及至少在一分子具有 2 個以上之硫醇基的多元硫醇化合物(B)。



(I)

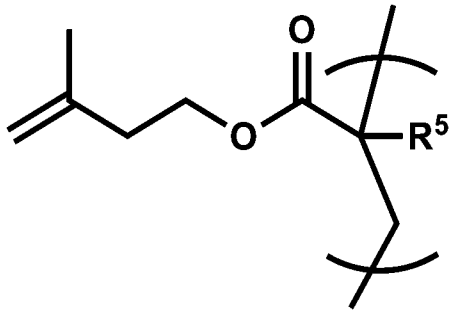
(通式(I)中，R^1、R^2及R^3各自獨立地表示氫原子、碳數 1～18 的烷基、碳數 2～18 的烯基及碳數 7～18 的芳烷基之任一者，R^4表示氫原子或甲基。n 為 0 以上之任意的整數。惟，滿足 R^1、R^2及R^3之任一個以上為碳數 1 以上之前述各基、或者 n 為 1 以上的整數中之任一者或兩者的條件。)

[2]如前述[1]記載之硬化性組成物，其中在前述通式(I)中，n 為 1～5。

[3]如前述[1]或[2]記載之硬化性組成物，其中在前述通式(I)中，R^2及R^3為氫原子。

[4]如前述[1]至[3]中任一項記載之硬化性組成物，其中 R^1為碳數 1～3 的烷基。

[5]如前述[1]記載之硬化性組成物，其中前述通式(I)所示之結構單元為下述通式(II)所示之結構單元。



(II)

(通式(II)中，R^5表示氫原子或甲基。)

[6]如前述[1]至[5]中任一項記載之硬化性組成物，其中前述聚合物(A)包含源自於自由基聚合性單體的結構單元。

[7]如前述[1]至[6]中任一項記載之硬化性組成物，其更包含自由基聚合起始劑(C)。

[8]一種硬化物，其係將如前述[1]至[7]中任一項記載之硬化性組成物硬化而成。

[發明之效果]

【0008】根據本發明，可提供一種可提供硬化性優異，且柔軟性優異的硬化物之硬化性組成物；及將前述硬化性組成物硬化而成的硬化物。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

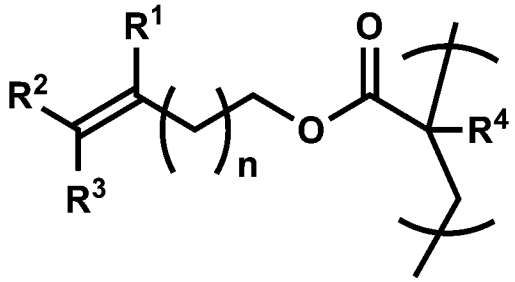
[用以實施發明的形態]

【0009】

[硬化性組成物]

本發明的硬化性組成物為含有包含下述通式(I)所示之結構單元的聚合物(A)、及至少在一分子具有 2 個以上之硫醇基的多元硫醇化合物(B)者。根據本發明的硬化性組成物，因為使用特定具有不飽和雙鍵之聚合物，所以其硬化物具有柔軟性。又，本發明的硬化性組成物，因為含有多元硫醇化合物，所以硬化性優異。

【0010】



(I)

【0011】通式(I)中，R^1、R^2及R^3各自獨立地表示氫原子、碳數1～18的烷基、碳數2～18的烯基及碳數7～18的芳烷基之任一者，R^4表示氫原子或甲基。n為0以上之任意的整數。惟，滿足R^1、R^2及R^3之任一個以上為碳數1以上之前述各基、或者n為1以上的整數中之任一者或兩者的條件。

【0012】

＜包含通式(I)所示之結構單元的聚合物(A)＞

本發明的硬化性組成物為含有包含前述通式(I)所示之結構單元的聚合物(A)(以下簡稱為「聚合物(A)」)者。本發明的硬化性組成物，藉由含有前述聚合物(A)，提升所得到的硬化物之柔軟性。

【0013】

[通式(I)所示之結構單元]

通式(I)中，R^1、R^2及R^3各自獨立地表示氫原子、碳數1～18的烷基、碳數2～18的烯基及碳數7～18的芳烷基之任一者。

R^1、R^2及R^3表示之碳數1～18的烷基，較佳為碳數1～10的烷基，更佳為碳數1～6的烷基，具體而言，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、新戊基、

正己基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基等。

【0014】R^1、R^2及R^3表示之碳數2～18的烯基，較佳為碳數2～10的烯基，更佳為碳數2～6的烯基，具體而言，可舉出乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、戊烯基、己烯基(cis-3-己烯基等)、環己烯基等。

【0015】R^1、R^2及R^3表示之碳數7～18的芳烷基，較佳為碳數7～14的芳烷基，可舉出例如：苯甲基、2-苯乙基、2-萘乙基、二苯甲基等。

【0016】從提升所得到的硬化物之柔軟性的觀點而言，該等之中，R^1、R^2及R^3較佳為各自獨立地表示氫原子、碳數1～6的烷基及碳數2～6的烯基之任一者，R^1更佳為碳數1～3的烷基或氫原子，進一步更佳為甲基或氫原子，特佳為甲基。R^2及R^3，更佳為氫原子。

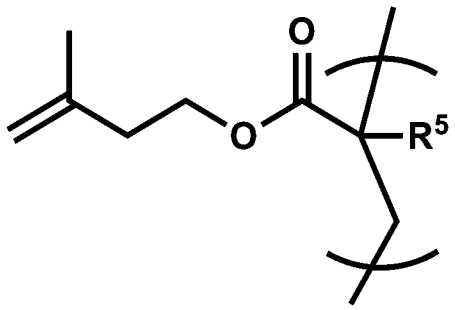
【0017】R^4表示氫原子或甲基，從提升所得到的硬化物之表面硬度的觀點而言，其中尤以甲基較佳。

【0018】n為0以上之任意的整數，從提升所得到的硬化物之柔軟性的觀點而言，較佳為1～5，更佳為1～3，進一步更佳為1或2。

【0019】在包含通式(I)所示之結構單元的聚合物(A)中，滿足R^1、R^2及R^3之任一個以上為碳數1以上之前述各基、或者n為1以上的整數中之任一者或兩者的條件，較佳為R^1、R^2及R^3之任一個以上為碳數1以上之前述各基，且n為1以上的整數。更具體而言，前述通式(I)所示之結構單元，更佳為下述通式(II)所示之結構

單元。

【0020】



(II)

【0021】通式(II)中，R^5表示氫原子或甲基，較佳為甲基。

【0022】前述通式(I)所示之結構、及前述通式(II)所示之結構，例如：可將藉由使(甲基)丙烯酸、及具有對應的不飽和雙鍵結構之醇，以周知的酯化反應進行反應而得到的化合物定為單體，並將其聚合，藉以得到。

【0023】在聚合物(A)中的前述通式(I)所示之結構單元的量，較佳為1～100莫耳%。若前述通式(I)所示之結構單元的量為前述範圍內，則變得可兼具硬化性與硬化物之柔軟性。從該觀點而言，在聚合物(A)中的前述通式(I)所示之結構單元的量，更佳為5～100莫耳%，進一步更佳為7～60莫耳%，特佳為10～50莫耳%。

【0024】

[自由基聚合性單體]

前述聚合物(A)，除前述通式(I)所示之結構以外，也可具有源自於自由基聚合性單體的結構單元。

作為自由基聚合性單體，可舉出例如：苯乙烯、2-甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯等乙烯單體；

(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙

烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷酯；

(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧乙酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯等具有環狀結構的(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯、己內酯改質(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯等具有羥基的(甲基)丙烯酸酯；

甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、異辛氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有烯烴二醇結構的(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸 2-三甲基矽烷氧基乙酯等矽烷或矽烷基末端的(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯等在末端具有環氧基的(甲基)丙烯酸酯；

馬來酸酐或其衍生物等之不飽和二羧酸等。

【0025】又，自由基聚合性單體，也可為在分子內具有 2 個以上之聚合性基的化合物，且可舉出例如：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(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、二(甲基)丙烯酸 1,6-六亞甲酯、新戊二醇二(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、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、氫化雙酚 A 或氫化雙酚 F 的二(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、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等。

【0026】又，亦可使用含羥基的聚(甲基)丙烯酸酯，且可舉出例如：丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇單羥基五(甲基)丙烯酸酯等。

【0027】在聚合物(A)中包含源自於自由基聚合性單體的結構單元時，其量沒有特別限定，但較佳為 0.1～95 莫耳%，更佳為 10～90 莫耳%，進一步更佳為 50～90 莫耳%。若源自於自由基聚合性單體的結構單元之量為前述範圍內，則可提升硬化性，同時也提升硬化物的柔軟性。

【0028】聚合物(A)的重量平均分子量(Mw)，沒有特別限定，但較佳為 5,000～500,000。若聚合物(A)的重量平均分子量為前述下限值以上，則所得到的硬化物之硬度提升。另一方面，若聚合物(A)的重量平均分子量為前述上限值以下，則可確保所得到的硬化物之柔軟性。從該等之觀點，聚合物(A)的重量平均分子量

(Mw)，更佳為 10,000～400,000，進一步更佳為 12,000～300,000。

又，從同樣之觀點而言，聚合物(A)的數量平均分子量(Mn)，較佳為 2,000～50,000，更佳為 4,000～30,000，進一步更佳為 5,000～20,000。

再者，在本說明書中的重量平均分子量及數量平均分子量，可藉由實施例所記載的方法進行測定。

【0029】聚合物(A)的碘價，沒有特別限定，但較佳為 10～180。若碘價為前述下限值以上，則殘留的雙鍵之量變多，且變得容易提升硬化性。另一方面，若碘價為前述上限值以下，則所得到的硬化物變得不易過度地交聯，因此硬化物之柔軟性提升。從該等之觀點，聚合物(A)的碘價，更佳為 15～170，進一步更佳為 20～160。

再者，在本說明書中的碘價，可藉由第十七修訂日本藥典 一般試驗法 油脂試驗法 碘價測定法所記載的方法進行測定。

【0030】本發明的硬化性組成物中之聚合物(A)的含量，較佳為 10～60 質量%。若前述聚合物(A)的含量為前述下限值以上，則所得到的硬化物變得具有適當的柔軟性。又，若聚合物(A)的含量為前述上限值以下，則可防止所得到的硬化物變得過硬。從該等之觀點而言，硬化性組成物中之聚合物(A)的含量，更佳為 20~55 質量%，進一步更佳為 30～50 質量%。

【0031】

＜至少在一分子具有2個以上之硫醇基的多元硫醇化合物(B)＞

本發明的硬化性組成物含有至少在一分子具有2個以上之硫醇基的多元硫醇化合物(B)(以下簡稱為「多元硫醇化合物(B)」)。在本發明中，藉由使用多元硫醇化合物(B)而提升硬化性。

【0032】可使用於本發明的多元硫醇化合物(B)，較佳為巰基的數量為3個以上，更佳為4個以上，從取得容易性之觀點而言，較佳為7個以下，更佳為6個以下。

【0033】作為多元硫醇化合物(B)，可舉出脂肪族多元硫醇化合物、具有雜環或芳香環等環狀結構的多元硫醇化合物，從提升硬化性之觀點而言，較佳為脂肪族多元硫醇化合物。

【0034】作為脂肪族硫醇化合物，可舉出：1,2,3-參(巰基甲硫基)丙烷、1,2,3-參(2-巰基乙硫基)丙烷、1,2,3-參(3-巰基丙硫基)丙烷、三羥甲基丙烷參(2-巰基乙酸酯)、丙三醇參(2-巰基乙酸酯)、新戊四醇肆(2-巰基乙酸酯)、二新戊四醇伍(2-巰基乙酸酯)、二新戊四醇陸(2-巰基乙酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-巰基丙酸酯)、新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)、二新戊四醇陸(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-巰基丁酸酯)、新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)、二新戊四醇陸(3-巰基丁酸酯)等。

【0035】作為具有雜環的硫醇化合物，可舉出：參[(3-巰基丙醯氧基)-乙基]三聚異氰酸酯、參[(3-巰基丁

醯氧基)-乙基]三聚異氰酸酯、(1,3,5-參(3-巰基丁醯氧基乙基)-1,3,5-三吖-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮)、參[(3-巰基丙醯氧基)-甲基]三聚異氰酸酯等。

作為具有芳香環的硫醇化合物，可舉出：1,2,3-三巰基苯、1,2,4-三巰基苯、1,3,5-三巰基苯、1,2,3-參(巰基甲基)苯、1,2,4-參(巰基甲基)苯、1,3,5-參(巰基甲基)苯、1,2,3-參(巰基乙基)苯、1,3,5-參(巰基乙基)苯、1,2,4-參(巰基乙基)苯、1,2,3,4-四巰基苯等。

【0036】上述的硫醇化合物之中，較佳為選自新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)、參(3-巰基丙酸)三羥甲基丙烷、1,3,5-參(3-巰基丁醯氧基乙基)-1,3,5-三吖-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、二新戊四醇陸(3-巰基丙酸酯)及參-[(3-巰基丙醯氧基)-乙基]-三聚異氰酸酯之至少1種，更佳為選自新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)、及二新戊四醇陸(3-巰基丙酸酯)之至少1種，進一步更佳為新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)。

【0037】在本發明的硬化性組成物中，聚合物(A)中的雙鍵之莫耳數相對於硫醇基的莫耳數的比[聚合物(A)中之雙鍵的莫耳數]/[硫醇基的莫耳數]，較佳為0.1～10。若前述比為前述上限值以下，則硬化性提升，若為前述下限值以上，則變得容易對硬化物提供柔軟性。從該等之觀點，前述比，更佳為0.5～5，進一步更佳為0.8～2。

【0038】

＜自由基聚合起始劑(C)＞

本發明的硬化性組成物，也可包含自由基聚合起始劑，從進一步提升硬化性等之觀點而言，較佳為更包含自由基聚合起始劑(C)。自由基聚合起始劑(C)的種類沒有特別限制，可因應所使用的聚合物(A)、多元硫醇化合物(B)的種類等而適當選擇。作為自由基聚合起始劑，可舉出例如：以熱產生自由基的熱自由基聚合起始劑、以光產生自由基的光自由基聚合起始劑等。

【0039】作為熱自由基聚合起始劑，可舉出例如：2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊)腈(ADVN)等偶氮化合物系；過氧化苯甲醯等過氧化二醯系；三級丁基過氧化苯甲酸酯等過氧化酯系；異丙苯過氧化氫等過氧化氫系；過氧化二異丙苯等過氧化二烷系；甲基乙基酮過氧化物、乙醯丙酮過氧化物等酮過氧化物系；過氧化縮酮系；過氧酸烷酯系；過碳酸酯系等有機過氧化物等。

【0040】作為光自由基聚合起始劑，可使用市售品。可舉出例如：IRGACURE(註冊商標，以下相同)651、IRGACURE184、IRGACURE2959、IRGACURE127、IRGACURE907、IRGACURE369、IRGACURE379、IRGACURE819、IRGACURE784、IRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02、IRGACURE754(以上為BASF公司製)等。該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0041】在本發明的硬化性組成物中之自由基聚合起始劑(C)的含量沒有特別限制，但從有效率地進行聚

合之觀點而言，相對於聚合物(A)與多元硫醇化合物(B)之合計100質量份，較佳為0.001質量份以上，更佳為0.01質量份以上，進一步更佳為0.1質量份以上，又，較佳為5質量份以下，更佳為3質量份以下。

【0042】

＜溶劑＞

本發明的硬化性組成物，因應所應用的用途，也可進一步包含溶劑。藉由包含溶劑，可使各成分均勻，且提升處理性。

作為可使用於本發明的溶劑，可舉出：甲苯、二甲苯及乙基苯等芳香族烴、環戊烷、環己烷、甲基環己烷、十氫萘、四氫化萘等脂環式烴、戊烷、己烷、庚烷及辛烷等脂肪族烴等，且該等之中，較佳為甲苯、二甲苯。

硬化性組成物含有溶劑時，其含量較佳為10～70質量%，更佳為20～60質量%，進一步更佳為30～55質量%。

【0043】

＜其它的成分＞

本發明的硬化性組成物，也可更包含稀釋劑、顏料、染料、填充劑、紫外線吸收劑、增黏劑、低收縮化劑、抗老化劑、塑化劑、骨材、阻燃劑、安定劑、纖維強化材、抗氧化劑、調平劑、抗垂流劑等上述的成分以外之其它的成分。

【0044】

＜硬化性組成物之製造方法＞

本發明的硬化性組成物之製造方法沒有特別限制，例如：可藉由將聚合物(A)、多元硫醇化合物(B)、視需要將自由基聚合起始劑(C)、溶劑、及其它的成分，以周知的方法混合而得到。

【0045】

[硬化物]

本發明的硬化物為將前述硬化性組成物硬化而成者，且為具有適當的柔軟性者。

本發明的硬化物之製造方法沒有特別限制，可因應硬化性組成物、自由基聚合起始劑的種類等而適當選擇。例如：本發明的硬化性組成物包含熱自由基聚合起始劑時，可舉出加熱而使其硬化的方法，包含光自由基聚合起始劑時，可舉出照射 UV 等活性能量而使其硬化的方法。

【0046】

[硬化性組成物及硬化物之用途]

本發明的硬化性組成物及硬化物之用途沒有特別限制，但因為本發明的硬化物具有適當的柔軟性，所以較佳可使用於例如：塗料(UV 塗料或 UV 印墨等)、接著劑、塗布劑等，藉此，可得到物性、外觀優異的塗膜、接著層、塗布層等硬化物。

[實施例]

【0047】以下根據實施例詳細地說明本發明，但本發明並沒有限定於該等實施例。

在實施例及比較例中的測定方法係如以下所述。

【0048】

＜重量平均分子量及數量平均分子量＞

下述製造例及比較製造例所得之聚合物的重量平均分子量及數量平均分子量係藉由凝膠滲透層析(GPC)法，以下述的條件測定，且藉由標準聚苯乙烯換算而算出。

裝置：TOSOH(股)製「HLC-8220GPC」

沖提液：四氫呋喃

管柱：將 TOSOH(股)製 TSKgel SuperHM-N(內徑6mm、有效長度 15cm)串聯連接 3 支

管柱溫度：40℃

檢測器：RI

送液量：0.60mL/分鐘

【0049】

＜碘價＞

製造例及比較製造例所得之聚合物的碘價係藉由第十七修訂日本藥典 一般試驗法 油脂試驗法 碘價測定法所記載的方法進行測定。

【0050】

[製造例 1]聚合物(A-1)之合成

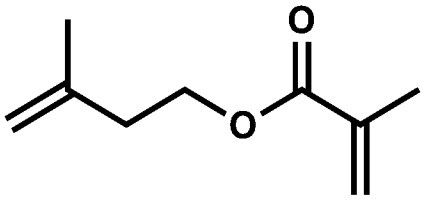
在具備攪拌機、溫度計及回流管的反應器，於氮氣流下，加入甲苯 100g、下述式(II-1)所示之化合物 155.0g(356mmol、Kuraray(股)製)、甲基丙烯酸 2-乙基己酯(EHMA)70.6g(356mmol、富士薄膜和光純藥(股)製)、

1-正辛烷硫醇 0.20g(1.37mmol、富士薄膜和光純藥(股)製)、AIBN 2.91g(17.7mmol、富士薄膜和光純藥(股)製)，進行攪拌。

將內溫保持於80℃攪拌3小時後，冷卻所得到的聚合液。對其加入甲醇1000mL後，將析出的聚合物過濾，且乾燥，藉以得到聚合物(A-1)。

聚合物(A-1)的重量平均分子量(Mw)為266,000，數量平均分子量(Mn)為16,000，雙鍵殘留量以碘價計為70.2。

【0051】



(II-1)

【0052】

[製造例2]聚合物(A-2)之合成

在製造例1中，將化合物1的使用量變更為18.3g(119mmol)、及使用甲基丙烯酸甲酯(MMA)106.7g(1066mmol、Kuraray(股)製)代替甲基丙烯酸2-乙基己酯，除此以外係採用與製造例1同樣的方法聚合，得到聚合物(A-2)。

聚合物(A-2)的重量平均分子量(Mw)為60,300，數量平均分子量(Mn)為15,300，雙鍵殘留量以碘價計為25.3。

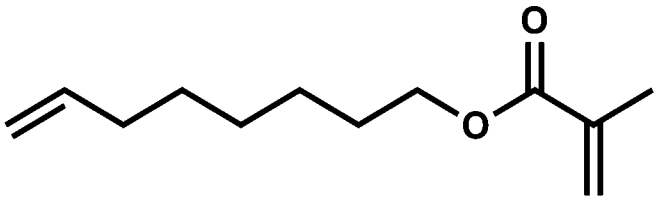
【0053】

[製造例3]聚合物(A-3)之合成

在製造例 1 中，使用下述式(II-2)所示之化合物 22.3g(11mmol、Kuraray(股)製)代替化合物 1、及使用甲基丙烯酸甲酯 10.3g(103mmol、Kuraray(股)製)代替甲基丙烯酸 2-乙基己酯，除此以外係採用與製造例 1 同樣的方法聚合，得到聚合物(A-3)。

聚合物(A-3)的重量平均分子量(Mw)為 14,500，數量平均分子量(Mn)為 7,000，雙鍵殘留量以碘價計為 25.3。

【0054】



(II-2)

【0055】

[製造例 4]聚合物(A-4)之合成

在製造例 1 中，將化合物 1 的使用量變更為 7.7g(50mmol)、及使用 FA-512M 117.3g(447mmol、甲基丙烯酸二環戊烯氧乙酯、日立化成(股)製)代替甲基丙烯酸 2-乙基己酯，除此以外係採用與製造例 1 同樣的方法聚合，得到聚合物(A-4)。

聚合物(A-4)的重量平均分子量(Mw)為 62,300，數量平均分子量(Mn)為 18,300，雙鍵殘留量以碘價計為 70.2。

【0056】

[製造例 5]聚合物(A-5)之合成

在製造例 1 中，將化合物 1 的使用量變更為

4.7g(31mmol)、及使用 FA-512M 7.9g(30mmol)代替甲基丙烯酸 2-乙基己酯，除此以外係採用與製造例 1 同樣的方法聚合，得到聚合物(A-5)。

聚合物(A-5)的重量平均分子量(Mw)為 21,000，數量平均分子量(Mn)為 5,700，雙鍵殘留量以碘價計為 52.3。

【0057】

[製造例 6]聚合物(A-6)之合成

在製造例 1 中，將化合物 1 的使用量變更為 40.1g(260mmol)、及未使用甲基丙烯酸 2-乙基己酯，除此以外係採用與製造例 1 同樣的方法聚合，得到聚合物(A-6)。

聚合物(A-6)的重量平均分子量(Mw)為 52,700，數量平均分子量(Mn)為 16,600，雙鍵殘留量以碘價計為 155.7。

【0058】

[比較製造例 1]聚合物(E-1)之合成

在製造例 1 中，使用 FA-512M 71.3g(272mmol、甲基丙烯酸二環戊烯氧乙酯、日立化成(股)製)代替化合物 1、及將甲基丙烯酸 2-乙基己酯的使用量變更為 53.9g(272mmol)，除此以外係採用與製造例 1 同樣的方法聚合，得到聚合物(E-1)。

聚合物(E-1)的重量平均分子量(Mw)為 34,600，數量平均分子量(Mn)為 13,300，雙鍵殘留量以碘價計為 52.3。

【0059】

[比較製造例 2]聚合物(E-2)之合成

在製造例 1 中，使用 FA-512M 28.2g(108mmol)代替化合物 1、及使用甲基丙烯酸甲酯 96.8g(967mmol、Kuraray(股)製)代替甲基丙烯酸 2-乙基己酯，除此以外係採用與製造例 1 同樣的方法聚合，得到聚合物(E-2)。

聚合物(E-2)的重量平均分子量(Mw)為 21,800，數量平均分子量(Mn)為 10,700，雙鍵殘留量以碘價計為 25.3。

【0060】

[比較製造例 3]聚合物(E-3)之合成

在製造例 1 中，使用 FA-512M 40.1g(153mmol)代替化合物 1、及未使用甲基丙烯酸 2-乙基己酯，除此以外係採用與製造例 1 同樣的方法聚合，得到聚合物(E-3)。

聚合物(E-3)的重量平均分子量(Mw)為 14,800，數量平均分子量(Mn)為 6,400，雙鍵殘留量以碘價計為 90.8。

【0061】

[實施例 1～6、比較例 1～3]硬化性組成物之調製及硬化膜之合成

在樣本瓶之中，將製造例 1～6 及比較製造例 1～3 所製造之聚合物、多元硫醇化合物、溶劑、自由基聚合起始劑，各自依據表 1 的記載加入，並進行攪拌而混合，藉以得到硬化性組成物。

接著，在馬口鐵鋼板試驗片上，以125μm的厚度塗布所得到的硬化性組成物，於150℃加熱10分鐘而硬化。針對所得到的硬化膜，依據下述方法，進行耐溶劑性之評價(擦拭試驗)及耐彎曲性與表面硬度之評價。將各自的結果示於表1。

惟，在耐溶劑性的評價為B判定的情況，因塗膜未硬化而沒有進行耐彎曲性及表面硬度之評價。

【0062】

＜耐溶劑性(擦拭試驗)＞

使用含浸丙酮的棉布，擦拭試驗片上的硬化膜，將擦拭後的狀態，依據下述基準進行評價。若評價為合格，則表示硬化性優異。

G(Good、合格)：硬化膜沒有被擦掉。

B(Bad、不合格)：硬化膜被擦掉。

【0063】

＜耐彎曲性＞

依據JIS-K5600-5-1：1999進行，以在塗膜造成裂縫的心軸徑(mm)進行評價。心軸徑越小表示耐彎曲性越佳，若為25mm以下，則視為合格。

【0064】

＜表面硬度＞

依據JIS-K5600-5-4：1999進行，以引起內聚破裂(cohesive fracture)的鉛筆之芯的硬度進行評價。鉛筆硬度越高，塗膜表面的硬度越高且越耐刮痕。若為B以上的硬度，則視為合格。

【0065】[表 1]

	括弧內的數字為構成單體的莫耳%			實施例 1	比較例 1	實施例 2	比較例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 3
聚合物(A)(烯烴的莫耳數)	化合物 1 (50 莫耳%)	EHMA (50 莫耳%)	A-1	5.7								
	化合物 1 (10 莫耳%)	MMA (90 莫耳%)	A-2			2.0						
	化合物 2 (10 莫耳%)	MMA (90 莫耳%)	A-3					2.0				
	化合物 1 (10 莫耳%)	FA-512M (90 莫耳%)	A-4						5.7			
	化合物 1 (50 莫耳%)	FA-512M (50 莫耳%)	A-5							4.1		
	化合物 1 (100 莫耳%)		A-6								12.1	
聚合物(E)(烯烴的莫耳數)	FA-512M (50 莫耳%)	EHMA (50 莫耳%)	E-1		4.4							
	FA-512M (10 莫耳%)	MMA (90 莫耳%)	E-2				2.0					
	FA-512M (100 莫耳%)		E-3									7.1
多元硫醇化合物(B)(硫醇基的莫耳數)			PETMP	6.1	4.4	2.2	2.3	2.1	5.9	4.2	12.1	7.2
[聚合物(A)之雙鍵的莫耳數]/[硫醇基的莫耳數]				0.93	0.99	0.93	0.86	0.95	0.97	0.98	1.00	0.98
硬化性組成物中的摻合量(g)	(A)+(B)的重量			27.6	25.2	22.7	22.8	22.7	27.5	24.6	34.5	28.5
	溶劑		甲苯	15.1	14.7	24.3	24.4	24.7	15.5	15.2	17.0	13.8
	自由基聚合起始劑		AIBN	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3
組成物中之聚合物(A)與多元硫醇化合物(B)的含量(質量%)				64.2	62.7	48.0	48.1	47.7	63.5	61.5	66.6	66.9
評價	耐溶劑性(擦拭試驗)			G	B	G	G	G	G	G	G	B
	耐彎曲性 心軸徑(mm)			< 2		16	>32	5	25	10	< 2	
	鉛筆硬度			H		5H	4H	3H	B	H	F	

【0066】表 1 中，「PETMP」表示新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)[富士薄膜和光純藥(股)製]，「AIBN」表示偶氮雙異丁腈[富士薄膜和光純藥(股)製]。

【0067】由表 1 的結果可明顯得知：使本發明的硬化性組成物硬化而成的硬化物，因為耐溶劑性與耐彎曲性優異，所以兼具硬化性與柔軟性。該等之特徵係起因於聚合物(A)中的殘留雙鍵之特異的反應性。亦即，本發明的硬化性組成物，在組成物製造時的自由基聚合反應中，雙鍵不會反應，且在為硬化反應的硫醇加成反應

中，該雙鍵會迅速地進行反應而引起交聯，因此硬化性優異。又，由於聚合物(A)包含前述通式(I)所示的結構單元，故聚合物側鏈的運動性變高，此外，因為C-S鍵相較於C-O鍵、C-C鍵，解離能量更小，所以可形成動態交聯結構，因此變得容易減輕硬化後的塗膜之殘留應力，且柔軟性優異。

【符號說明】

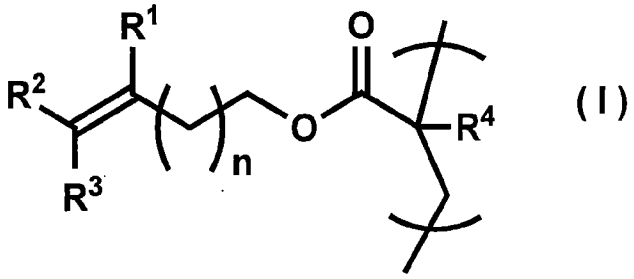
無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種硬化性組成物，其含有

包含下述通式(I)所示之結構單元的聚合物(A)、及

至少在一分子具有2個以上之硫醇基的多元硫醇化合物(B)；



(I)

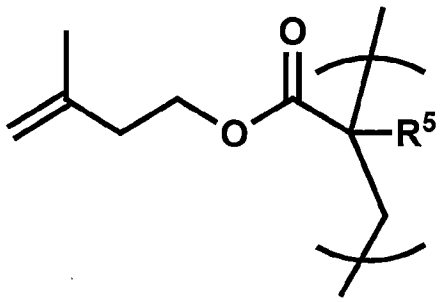
(通式(I)中，R^1、R^2及R^3各自獨立地表示氫原子、碳數1～18的烷基、碳數2～18的烯基及碳數7～18的芳烷基之任一者，R^4表示氫原子或甲基；n為0以上之任意的整數；惟，滿足R^1、R^2及R^3之任一個以上為碳數1以上之前述各基、或者n為1以上的整數中之任一者或兩者的條件)。

【請求項2】如請求項1之硬化性組成物，其中在前述通式(I)中，n為1～5。

【請求項3】如請求項1或2之硬化性組成物，其中在前述通式(I)中，R^2及R^3為氫原子。

【請求項4】如請求項1或2之硬化性組成物，其中R^1為碳數1～3的烷基。

【請求項5】如請求項1之硬化性組成物，其中前述通式(I)所示之結構單元為下述通式(II)所示之結構單元；



(II)

(通式(II)中，R^5表示氫原子或甲基)。

【請求項6】如請求項1或2之硬化性組成物，其中前述聚合物(A)包含源自於自由基聚合性單體的結構單元。

【請求項7】如請求項1或2之硬化性組成物，其更包含自由基聚合起始劑(C)。

【請求項8】一種硬化物，其係將如請求項1至7中任一項之硬化性組成物硬化而成。