



(21)申請案號：107135517

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 09 日

(51)Int. Cl. : C07F7/08 (2006.01)

C08G18/38 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2017/10/13 日本

2017-199397

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：島山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；原田裕次 HARADA, YUJI (JP)；野中汐里
NONAKA, SHIORI (JP)；三井亮 MITSUI, RYO (JP)；渡邊修 WATANABE,
OSAMU (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 68 頁

(54)名稱

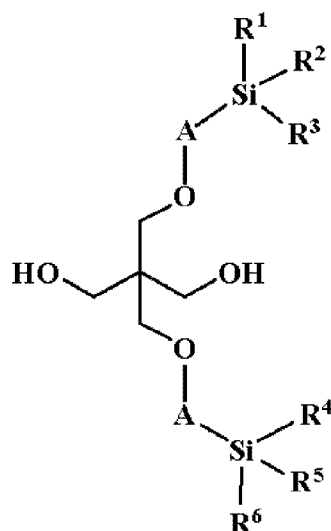
含矽化合物、胺甲酸乙酯樹脂、伸縮性膜及其形成方法

SILICON-CONTAINING COMPOUND, URETHANE RESIN, STRETCHABLE FILM, AND METHOD
FOR FORMING THE SAME

(57)摘要

本發明提供有優良的伸縮性及強度且膜表面之撥水性亦優良的伸縮性膜及其形成方法、該伸縮性膜中使用的胺甲酸乙酯樹脂、及成為該胺甲酸乙酯樹脂之材料之含矽化合物。下式(1)表示之含矽化合物。

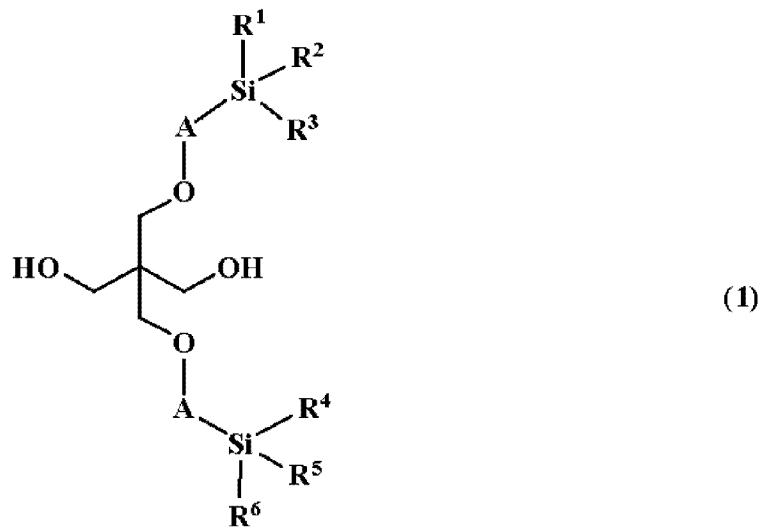
[化1]



(1)

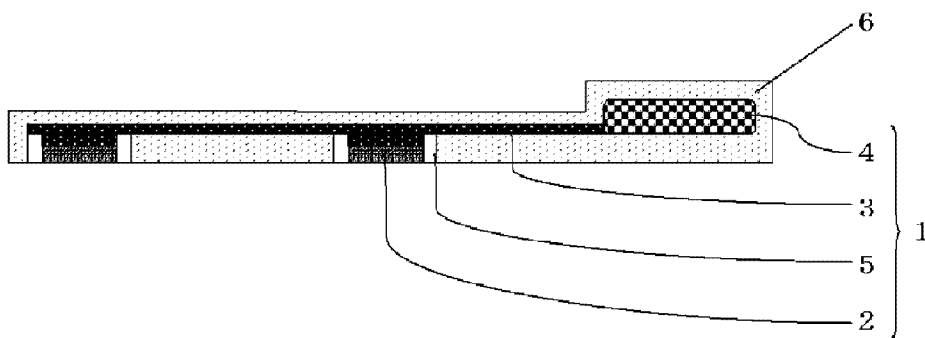
式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基； R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 $R^1 \sim R^6$ 同樣定義， n 為 0~100 之範圍之整數； A 為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

The present invention provides a silicon-containing compound shown by the following formula (1):



wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , and R^6 each independently represent a linear, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, a phenyl group, a 3,3,3-trifluoropropyl group, or a group shown by -
 $(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$; R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , and R^{11} have the same meanings as R^1 to R^6 ; “n” is an integer in the range of 0 to 100; and “A” represents a linear or branched alkylene group having 1 to 6 carbon atoms. This provides a stretchable film that has excellent stretchability and strength, with the film surface having excellent repellency, and a method for forming the same; as well as a urethane resin used for the stretchable film; and a silicon-containing compound to be a material of the urethane resin.

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 1 . . . 心電計
- 2 . . . 生物體電極
- 3 . . . 配線
- 4 . . . 中心器件
- 5 . . . 黏接部
- 6 . . . 伸縮性膜

圖 1

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含矽化合物、胺甲酸乙酯樹脂、伸縮性膜及其形成方法

【英文發明名稱】

SILICON-CONTAINING COMPOUND, URETHANE RESIN,
STRETCHABLE FILM, AND METHOD FOR FORMING THE SAME

【技術領域】

【0001】

本發明係關於兼具伸縮性、強度、及撥水性之伸縮性膜及其形成方法、該伸縮性膜中使用的胺甲酸乙酯樹脂、及成為該胺甲酸乙酯樹脂之材料之含矽化合物。

【先前技術】

【0002】

近年來隨著物聯網(IoT, Internet of Things)之普及,穿戴式器件之開發進展。能夠連接於網路的鐘錶、眼鏡為其代表例。又,在醫療領域、運動領域,也需要能夠隨時監測身體狀態的穿戴式器件,為今後成長的領域。

【0003】

就穿戴式器件而言,可揭示貼附在身體、或貼在密接於身體之伸縮性衣服而隨時監控身體狀態之形態。如此的穿戴式器件,通常係由用以檢測來自身體的電訊號之生物體電極、用以將電訊號傳給感測器之配線、成為感測器之半導

體晶片、及電池構成。又，通常，也需要用以黏接在皮膚的之黏接墊。針對生物體電極及周邊的配線、黏接墊之結構，詳載於專利文獻1。專利文獻1記載之穿戴式器件中，在生物體電極之周邊配置有聚矽氧系黏接膜，在生物體電極與感測器器件之間以被覆著伸縮性胺甲酸乙酯膜之蛇腹形狀之可伸縮之銀配線連接。

【0004】

胺甲酸乙酯膜的伸縮性及強度高，具有作為伸縮配線之被覆膜的優良機械特性。但是胺甲酸乙酯膜有水解性，所以會有由於水解導致伸縮性及強度下降的缺點。另一方面，聚矽氧膜無水解性但有強度低的缺點。

【0005】

有人探討在聚合物主鏈具有胺甲酸乙酯鍵與矽氧烷鍵兩者之聚矽氧胺甲酸乙酯聚合物。此聚合物之硬化物，比起聚矽氧單獨時有較高強度，比起聚胺甲酸乙酯單獨時有較低水解性。但是此聚合物之硬化物，其比起聚胺甲酸乙酯單獨時之強度低、聚矽氧單獨時之撥水性低，僅能獲得聚矽氧與聚胺甲酸乙酯中間的強度及撥水性。

【0006】

又，另一方面，有人探討聚胺甲酸乙酯與聚矽氧摻混成的材料。例如：專利文獻2、專利文獻3記載將無反應性之聚矽氧與交聯性之聚胺甲酸乙酯摻混成的材料。若以如此的材料形成膜，聚矽氧會浮出(滲出)在硬化後之聚胺甲酸乙酯之膜表面，膜表面之撥水性提高。但是如此的膜中，聚矽氧並未交聯，故會有膜表面之聚矽氧剝落，撥水性易降低的問題。又，若聚矽氧不是存在表面則不會浮出在膜表面，因此當兩側以片材夾持而壓縮成型時，撥水性不高。

【0007】

又，有人提案用以合成側鏈具矽氧烷之聚胺甲酸乙酯之二醇材料。專利文獻4、5揭示用以形成側鏈附有聚矽氧之聚胺甲酸乙酯之二醇化合物。在此所示之側鏈聚矽氧基，係矽氧烷之末端鍵結於二醇化合物的直鏈聚矽氧。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特開2004-033468號公報

[專利文獻2]日本特開2011-194757號公報

[專利文獻3]日本特開2013-139534號公報

[專利文獻4]日本專利第2583412號

[專利文獻5]日本專利第2624060號

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0009】

基於如此的背景，希望開發出具有和聚胺甲酸乙酯同程度之優良伸縮性及強度且有和聚矽氧同程度之優良撥水性之伸縮性膜及其形成方法。

【0010】

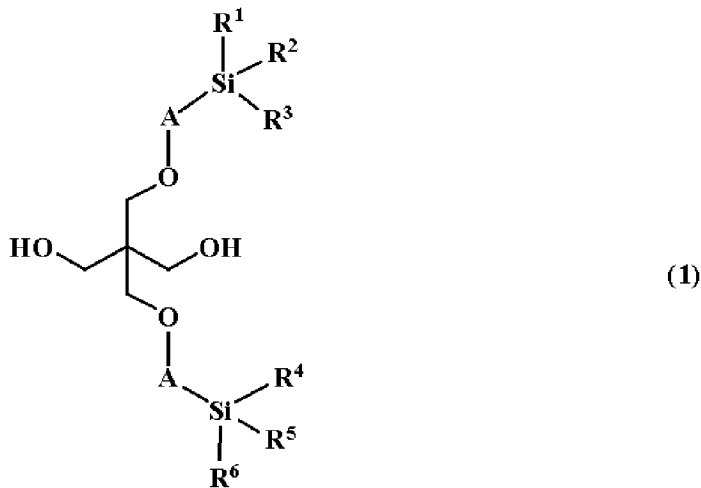
本發明係為了解決上述問題，目的在於提供有優良的伸縮性及強度，且膜表面之撥水性也優良的伸縮性膜及其形成方法、該伸縮性膜中使用的胺甲酸乙酯樹脂、及成為該胺甲酸乙酯樹脂之材料之含矽化合物。

(解決課題之方式)

【0011】

為了解決上述課題，本發明提供下式(1)表示之含矽化合物。

【化1】



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 R^1 ~ R^6 同樣定義， n 為0~100之範圍之整數。 A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

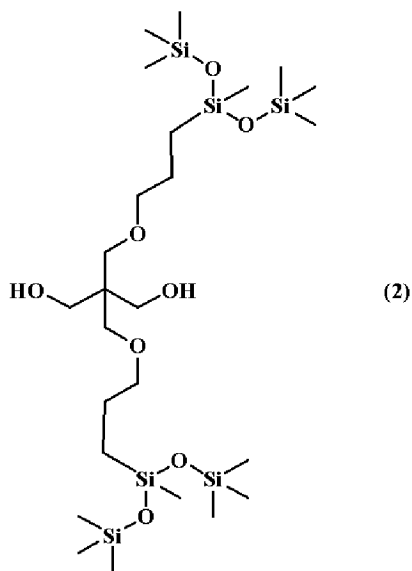
【0012】

若為如本發明之含矽化合物，藉由作為伸縮性膜中使用的胺甲酸乙酯樹脂之材料，能形成有優良的伸縮性及強度且膜表面之撥水性也優良的伸縮性膜。

【0013】

又，前述式(1)之含矽化合物宜為下式(2)表示者較佳。

【化2】



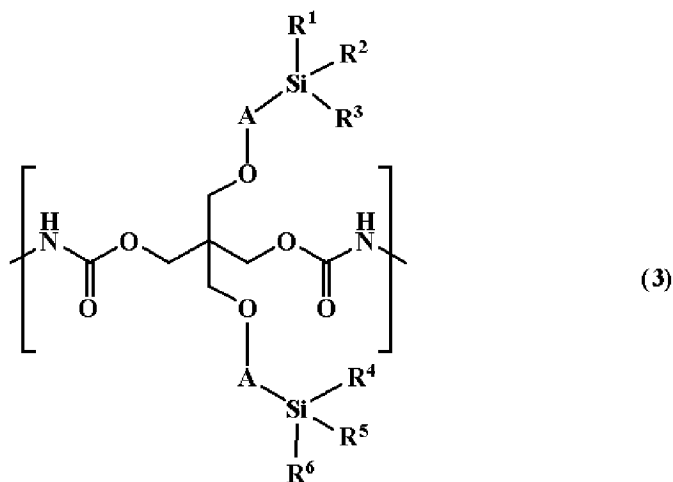
【0014】

式(1)之含矽化合物若為如此者，藉由作為伸縮性膜中使用的胺甲酸乙酯樹脂之材料，能夠形成撥水性更好的伸縮性膜。

【0015】

又，本發明提供有下式(3)表示之結構之胺甲酸乙酯樹脂。

【化3】



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 R^1 ~ R^6 同樣定義， n 為0~100之範圍之整數。 A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

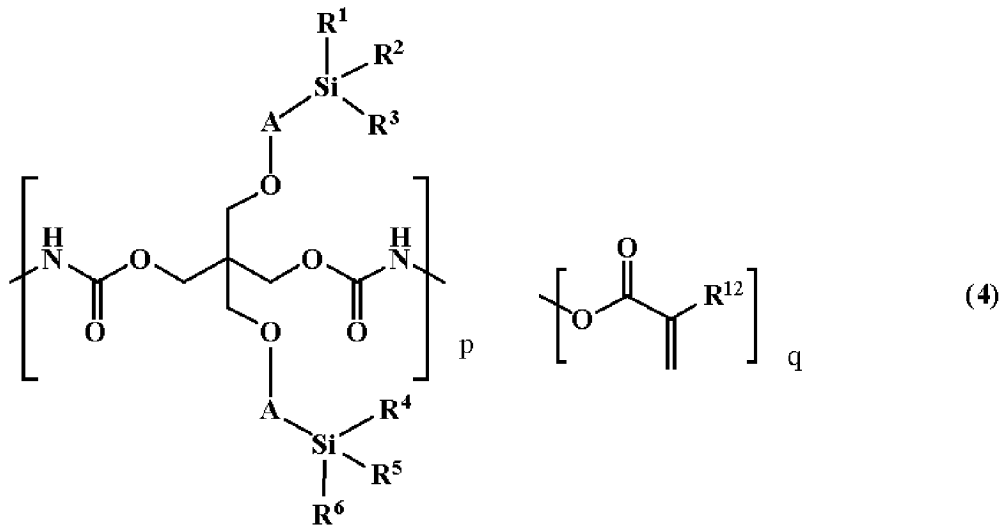
【0016】

若為如本發明之胺甲酸乙酯樹脂，會成為可形成有優良的伸縮性及強度且膜表面之撥水性也優良的伸縮性膜之胺甲酸乙酯樹脂。

【0017】

又，胺甲酸乙酯樹脂宜為有下式(4)表示之在末端具(甲基)丙烯酸酯基之結構者較佳。

【化4】



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及A同前所述， R^{12} 為氫原子或甲基。 p 、 q 為1分子中之單元數，且係 $1 \leq p \leq 100$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 之範圍之整數。

【0018】

若為如此的胺甲酸乙酯樹脂，會成為能夠形成和聚胺甲酸乙酯有同程度或更好之優良的伸縮性及強度且膜表面有高撥水性及少黏膩而舒爽之觸感的伸縮性膜的胺甲酸乙酯樹脂。

【0019】

又，本發明提供含有前述胺甲酸乙酯樹脂之伸縮性膜。

【0020】

若為含有如本發明之胺甲酸乙酯樹脂之伸縮性膜，則會成為有優良的伸縮性及強度且膜表面之撥水性也優良的伸縮性膜。

【0021】

又，前述伸縮性膜宜為在JIS K 6251規定之拉伸試驗之伸縮率為40~500%者較佳。

【0022】

若為如此的伸縮率的伸縮性膜，特別適合作為伸縮配線之被覆膜使用。

【0023】

又，前述伸縮性膜宜為可作為接觸有伸縮性之導電性配線之膜使用者較佳。

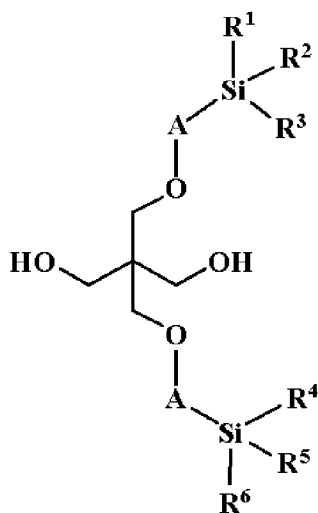
【0024】

本發明之伸縮性膜特別適合使用在如此的用途。

【0025】

又，本發明提供一種伸縮性膜之形成方法，係形成伸縮性膜之方法，係將下式(1)表示之化合物與有異氰酸酯基之化合物混合並將該混合物製膜，利用加熱以使其硬化。

【化5】



(1)

式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 R^1 ~ R^6 同樣定義， n 為0~100之範圍之整數。 A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

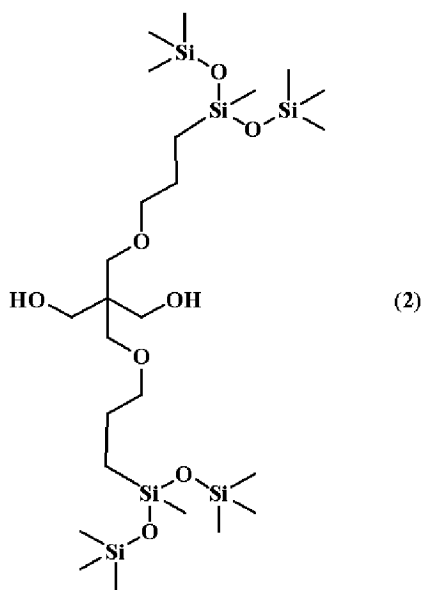
【0026】

若為如本發明之伸縮性膜之形成方法，則可輕易地製作有優良的伸縮性及強度且膜表面之撥水性也優良的伸縮性膜。

【0027】

又，前述式(1)表示之化合物宜使用下式(2)表示者較佳。

【化6】



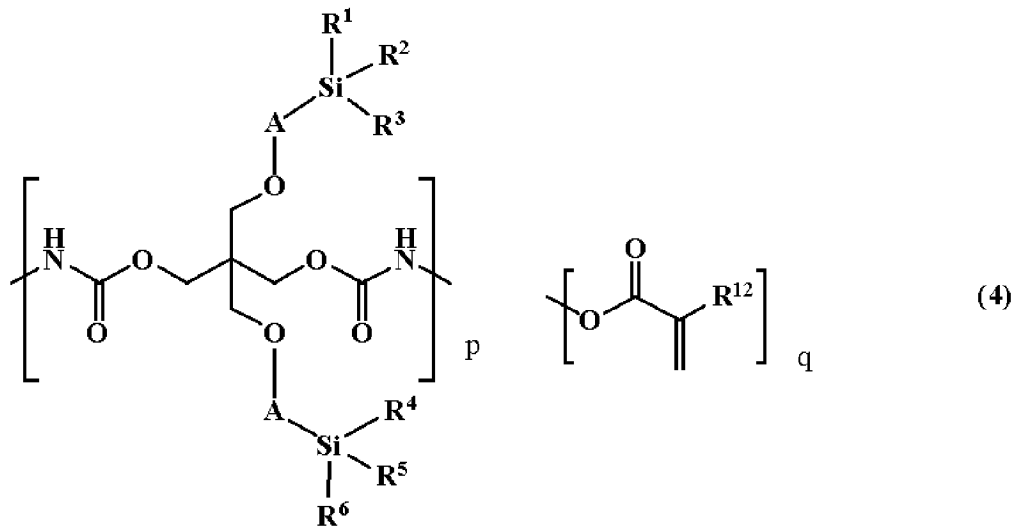
【0028】

若使用如此的式(1)之含矽化合物，可輕易地製作撥水性更好的伸縮性膜。

【0029】

又，本發明提供一種伸縮性膜之形成方法，係形成伸縮性膜之方法，將下式(4)表示之在末端有(甲基)丙烯酸酯基之化合物進行製膜，並藉由加熱及/或光照射使其硬化；

【化7】



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 $R^1 \sim R^6$ 同樣定義， n 為0~100之範圍之整數。 A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基， R^{12} 為氫原子或甲基。 p 、 q 為1分子中之單元數且係 $1 \leq p \leq 100$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 之範圍之整數。

【0030】

本發明之伸縮性膜之形成方法中，也可如上將熱硬化與光硬化組合。

(發明之效果)

【0031】

如上，若為本發明之伸縮性膜，會成為和聚胺甲酸乙酯有同程度或更好之優良的伸縮性及強度且膜表面有和主鏈係矽氧烷鍵之聚矽氧為同程度或更好之優良的撥水性之高撥水性伸縮性膜。又，若為本發明之胺甲酸乙酯樹脂，可適

用如此的伸縮性膜。再者，若為本發明之含矽化合物，可適用作為如此的胺甲酸乙酯樹脂之材料。本發明之伸縮性膜係以側鏈附有2個含矽基之胺甲酸乙酯樹脂為基礎樹脂，故2個附在側鏈之含矽基能以少量有效率地提高伸縮性膜之撥水性。藉由2個含矽基附在側鏈，胺甲酸乙酯鍵之電子對會向和含矽之側鏈為相反方向擠出，藉此，氫鍵性提高，強度高。一般而言，若導入含矽基則撥水性提高但強度變低，但若為本發明之結構，則為強度與撥水性兩者皆提高，為革新性的材料。又，2個側鏈的含矽基總是面向伸縮性膜之表面側，故即使是例如在將伸縮性膜形成用組成物之兩面以片材夾持之密閉狀態形成伸縮性膜，撥水性仍為高。若為藉由使如此的伸縮性膜接觸導電性配線、或將導電性配線之單一面、兩面被覆而獲得之伸縮性配線膜，則不僅伸縮性及強度優異，表面之撥水性也優良。因此若為本發明之伸縮性膜，特別適合作為不只在穿戴式器件中將生物體電極與感測器連接之配線部，也能承載生物體電極、感測器全部之伸縮性膜使用。又，若為本發明之伸縮性膜之形成方法，可輕易地形成和聚胺甲酸乙酯有同程度之優良伸縮性及強度，且膜表面有和主鏈為矽氧烷鍵之聚矽氧為同程度或更好之優良的撥水性之高撥水性伸縮性膜。

【圖式簡單說明】

【0032】

圖1係顯示以本發明之伸縮性膜被覆之狀態之心電計之剖面圖。

圖2係顯示從生物體電極側觀察圖1之心電計之概略圖。

圖3係顯示一般的心電計之剖面圖。

圖4係顯示從生物體電極側觀察圖3之心電計之概略圖。

圖5係顯示使心電計接觸基板上，並以本發明之伸縮性膜被覆之狀態之剖面圖。

圖6係顯示在本發明之伸縮性膜上形成生物體電極、黏接部、及配線並進一步連接了中心器件之狀態之剖面圖。

圖7係顯示將圖6之配線與中心器件以本發明之伸縮性膜被覆之狀態之剖面圖。

圖8係顯示在布上形成本發明之伸縮性膜，並於其上形成配線及電極，再連接中心器件之狀態之剖面圖。

圖9係顯示將圖8之配線及中心器件以本發明之伸縮性膜被覆之狀態之剖面圖。

【實施方式】

【0033】

如上述，聚胺甲酸乙酯有充分伸縮性及強度，但是撥水性低，有因水解導致強度及伸縮性降低的缺點，聚矽氧的撥水性高但有強度低的缺點。又，在主鏈具有胺甲酸乙酯鍵及矽氧烷鍵兩者之聚矽氧胺甲酸乙酯聚合物之硬化物，強度、撥水性居於聚胺甲酸乙酯及聚矽氧的中間，會有不及聚胺甲酸乙酯單獨時之強度、聚矽氧單獨時之撥水性的問題。再者，藉由將聚胺甲酸乙酯與聚矽氧摻混並烘烤而使聚矽氧集中在膜表面以提高撥水性並成膜之方法，膜表面之強度弱且若聚矽氧不存在表面則不會浮出在表面，故會有例如以兩面以片材夾持之密閉狀態則撥水性不會提高的缺點。此外，此方法為了加快聚矽氧之表面集中，需要事先摻混沸點為 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍之溶劑，會有無法以無溶劑製膜等

對於組成物、製膜處理出現限制的缺點。考量如此的背景，希望開發出和聚胺甲酸乙酯有同程度之優良的伸縮性及強度且膜表面之強度也充分高，且和聚矽氧有同程度或更好之優良的撥水性及表面硬度之伸縮性膜及其形成方法。

【0034】

本案發明人等為了達成上述目的努力研究，結果發現：若為將側鏈具有可撓性高之醚基及撥水性高之2個含矽基且主鏈具有胺甲酸乙酯鍵之樹脂作為基礎樹脂的有高撥水性且伸縮性及強度優異之膜，則可成為和聚胺甲酸乙酯有同程度或更好之優良的伸縮性及強度且膜表面有和聚矽氧同等或更好之優良的撥水性之伸縮性膜，特別適合作為穿戴式器件之伸縮配線、器件、感測器等被覆膜，乃完成本發明。

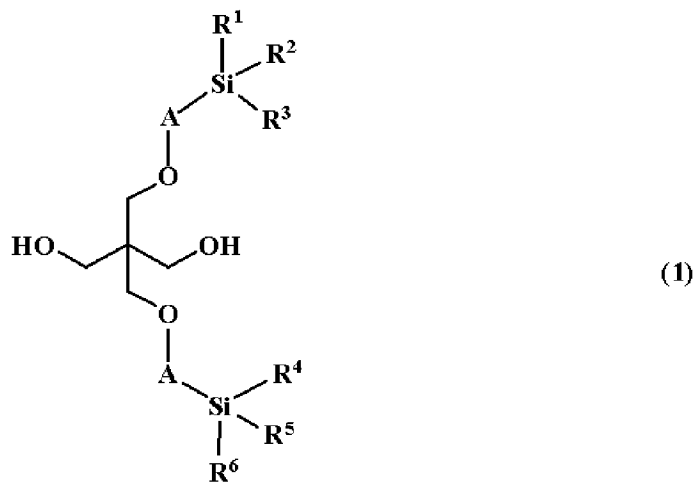
【0035】

亦即本案發明人等解明：具有2個側鏈有醚基及矽且主鏈有胺甲酸乙酯鍵之樹脂製得的膜，和聚胺甲酸乙酯有同等伸縮性及強度且有高撥水性，作為伸縮性之生物體電極被覆用膜有效。

【0036】

亦即本發明係下式(1)表示之含矽化合物。

【化8】

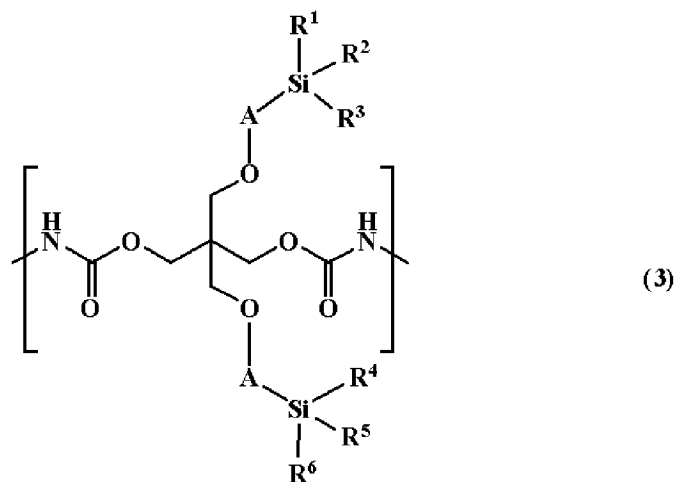


式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 $R^1 \sim R^6$ 為同樣定義， n 為0~100之範圍之整數。A為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

【0037】

又，本發明提供有下式(3)表示之結構之胺甲酸乙酯樹脂。

【化9】

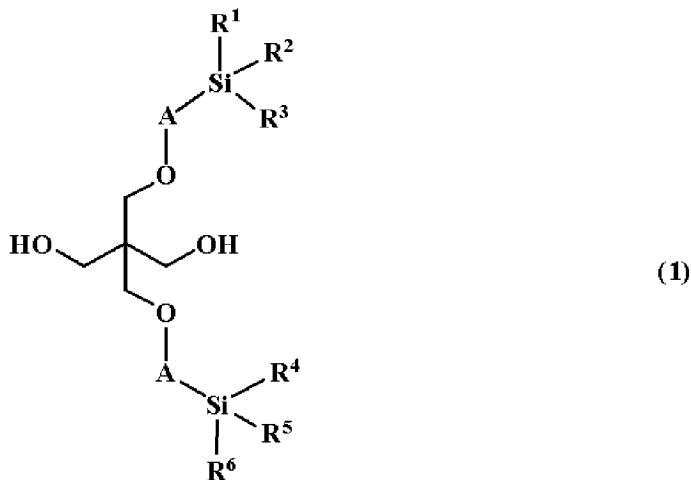


式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 $R^1 \sim R^6$ 同樣定義， n 為0~100之範圍之整數。A為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

【0038】

又，本發明係一種伸縮性膜之形成方法，係形成伸縮性膜之方法，將下式(1)表示之化合物、與具異氰酸酯基之化合物混合，將該混合物製膜並加熱以使其硬化。

【化10】



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 R^1 ~ R^6 為同樣定義， n 為0~100之範圍之整數。 A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

【0039】

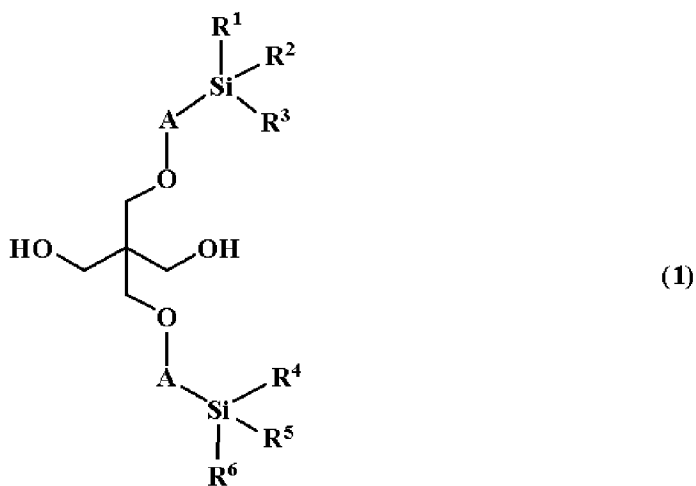
以下針對本發明詳細說明，但本發明不限定為此等。

【0040】

<含矽化合物>

本發明之含矽化合物以下式(1)表示；

【化11】



【0041】

式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 R^1 ~ R^6 為同樣定義， n 為0~100之範圍之整數。

【0042】

R^1 ~ R^{11} 之烷基之具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、異丁基、第三丁基、環丁基、環戊基、環己基等。

【0043】

式中， A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

【0044】

A 之具體例可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等。

【0045】

式(1)記載之含矽化合物之二醇部分皆為1級，故與異氰酸酯之反應性高，可輕易地形成胺甲酸乙酯鍵。使用1級之二醇之含矽化合物的其他好處可列舉：因為和異氰酸酯反應形成之胺甲酸乙酯鍵之旋轉自由度高，故胺甲酸乙酯鍵彼此的氫鍵性高，能形成高強度的膜。

【0046】

又，上式(1)表示之本發明之含矽化合物，係在2個側鏈具醚基與含矽基之二醇化合物。本發明之含矽化合物之製造方法不特別限定，例如可藉由使側鏈具2個含雙鍵之醚基的丙二醇、與在矽氧烷鏈中有SiH基之矽化合物在鉑觸媒中反應而獲得。羥基為未保護的原狀，但有時會使鉑觸媒之活性下降，故也可預先以三甲基矽基、酸不安定基等保護，於反應後進行脫保護。

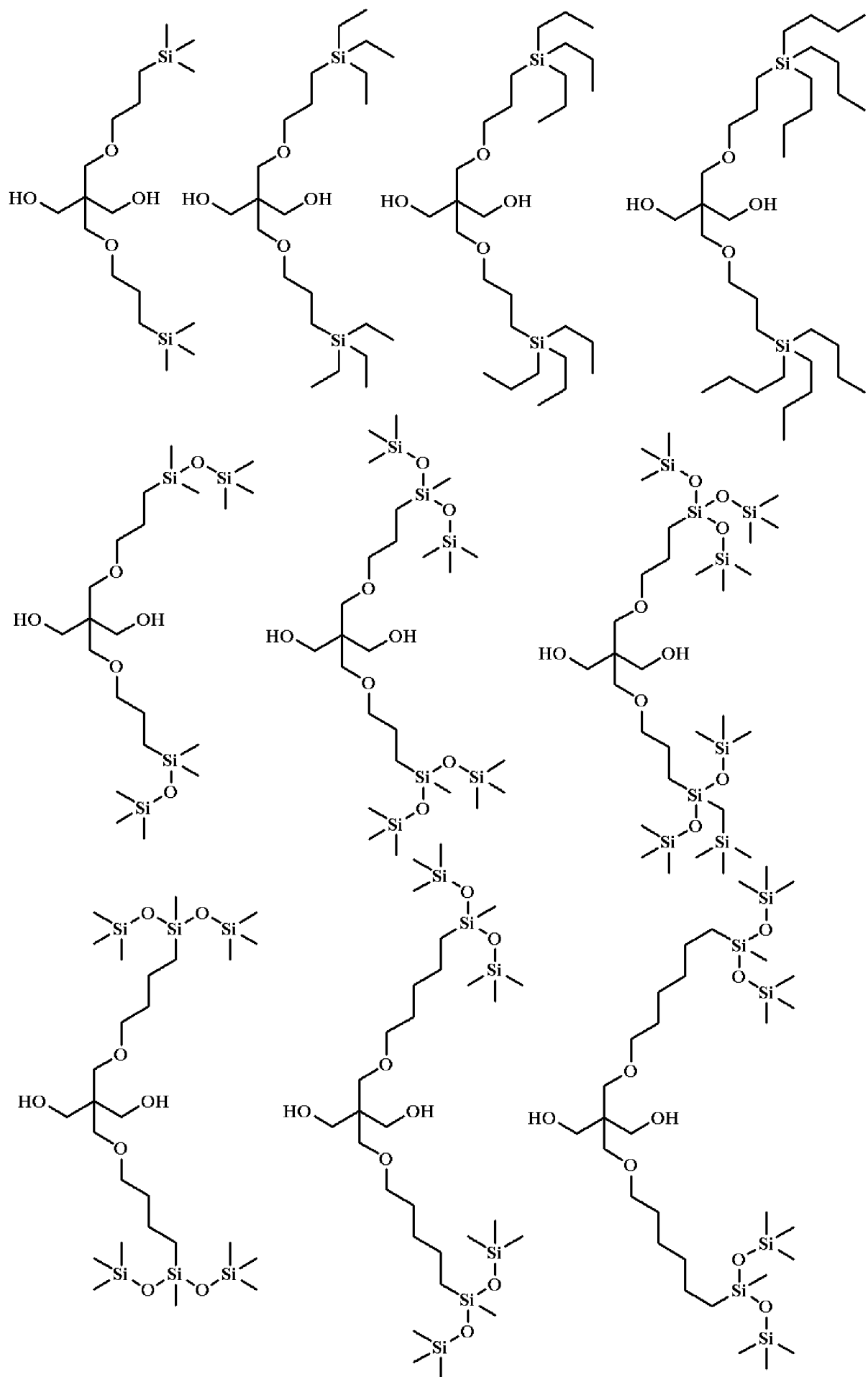
【0047】

成為本發明之含矽化合物之原料的於側鏈具有2個含雙鍵之醚基之丙二醇之合成方法不特別限定，可列舉將新戊四醇之4個羥基中的2個予以保護後，將其餘2個羥基進行烯醚化而合成前驅體，然後使此前驅體與在矽氧烷鏈中有SiH基之矽化合物於鉑觸媒中反應，將2個羥基之保護基予以脫保護這樣的方法等。

【0048】

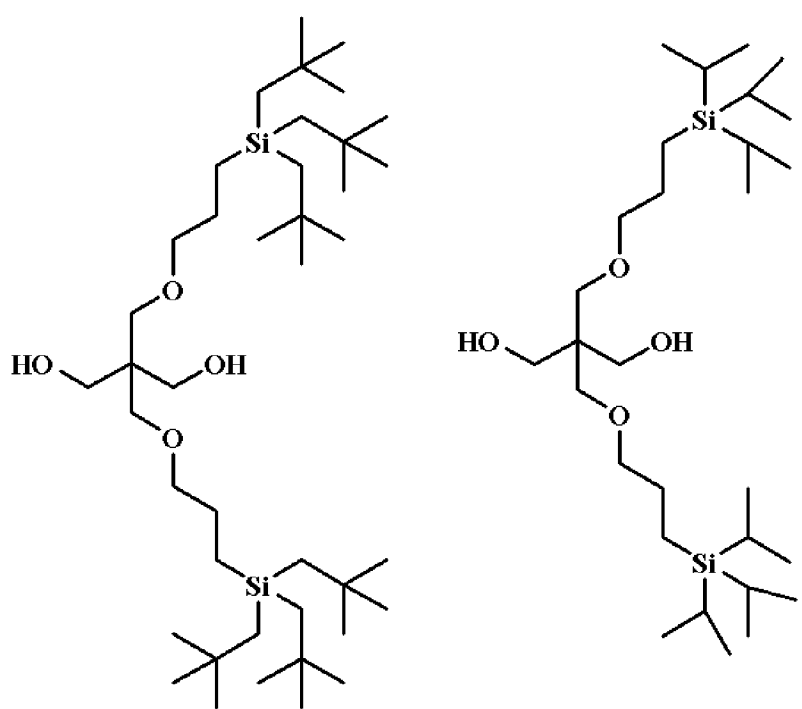
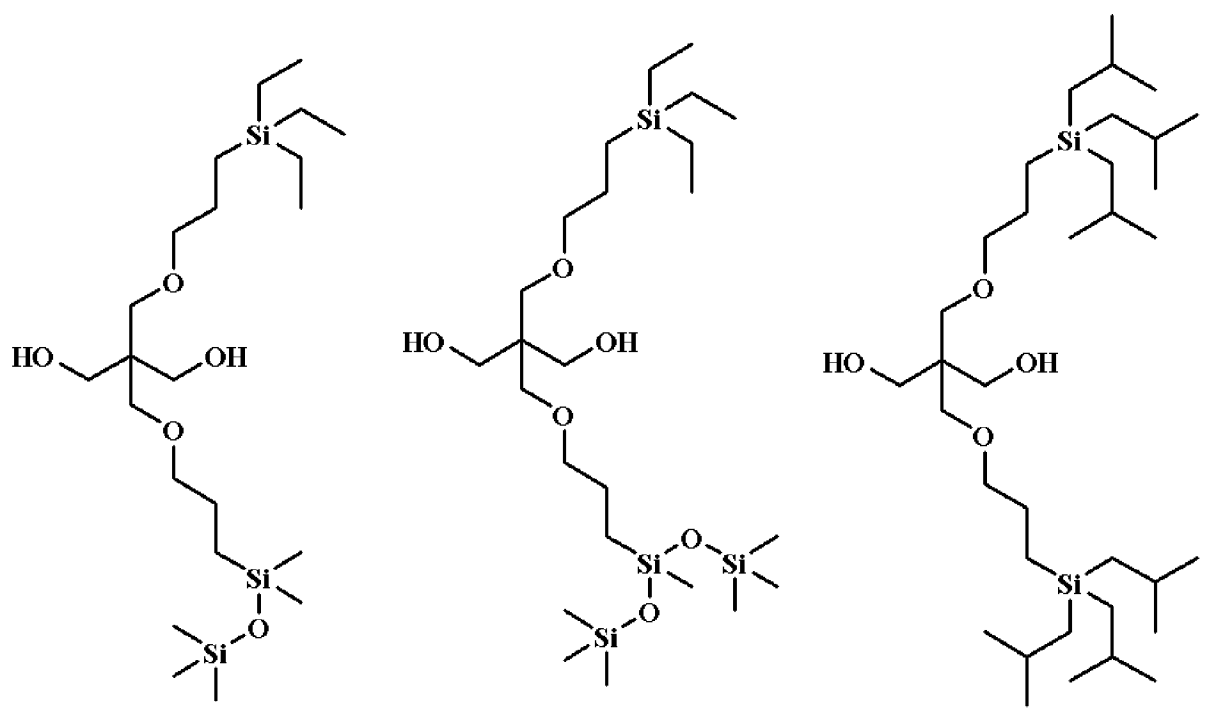
本發明之含矽化合物具體而言可以列舉如下但不限定於此等。

【0049】**【化12】**



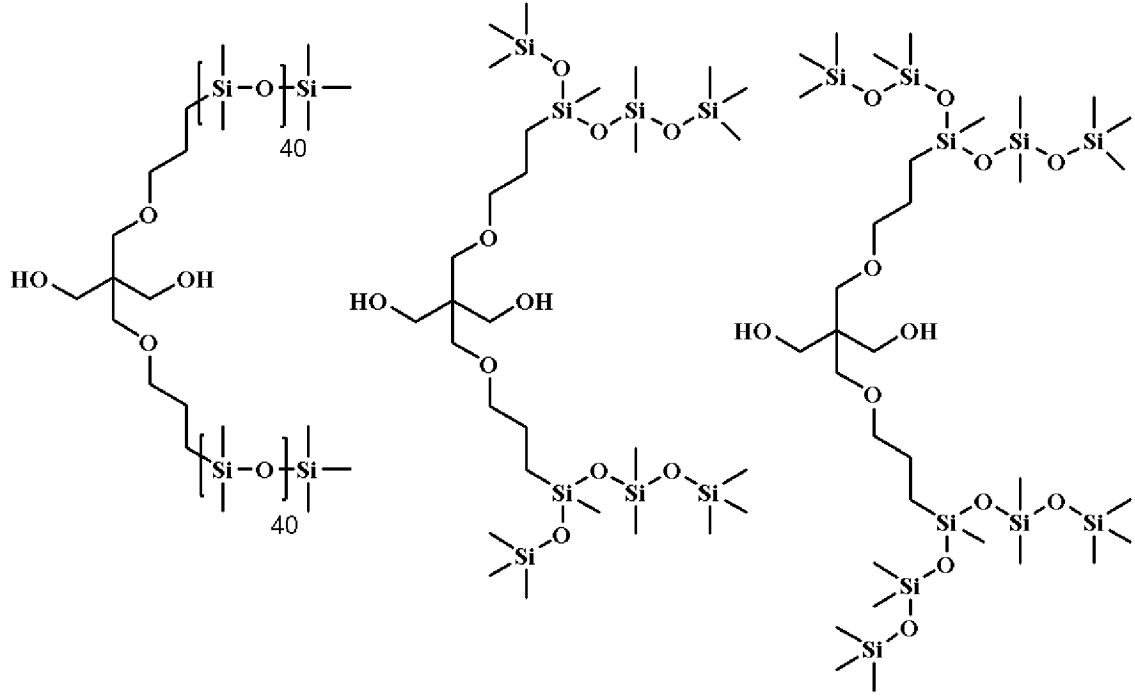
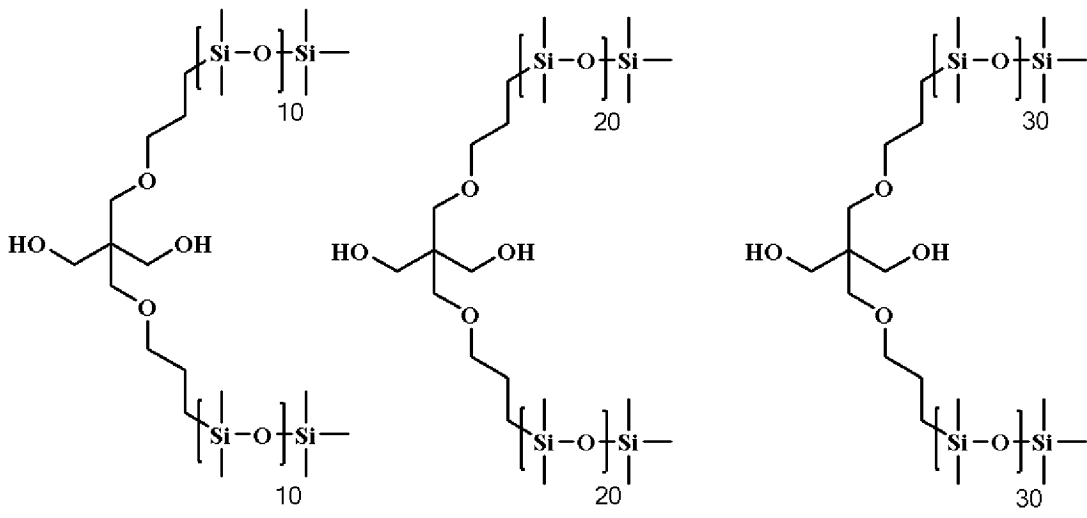
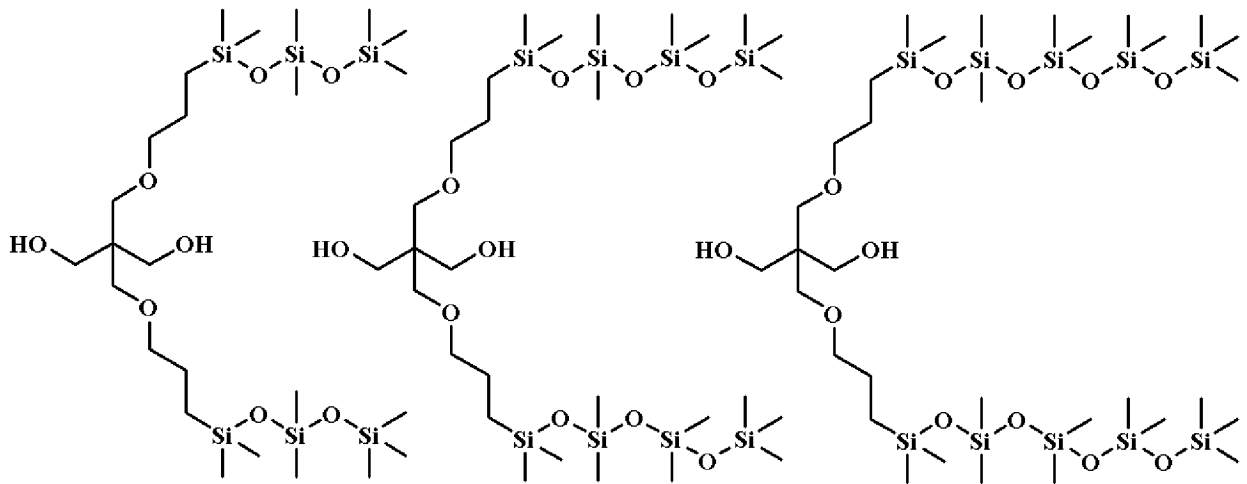
【0050】

【化13】



【0051】

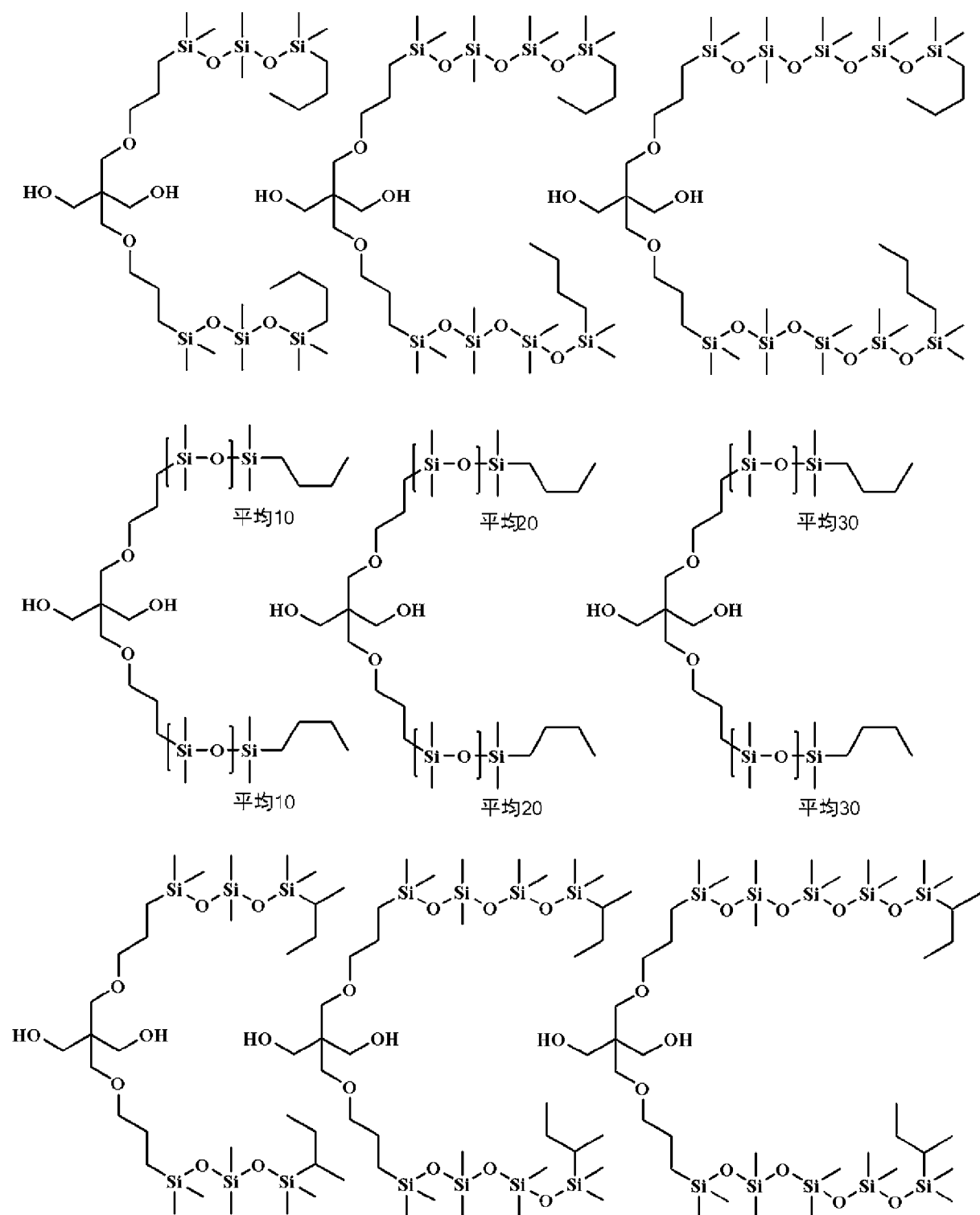
【化14】



式中之重複數代表平均值。

【0052】

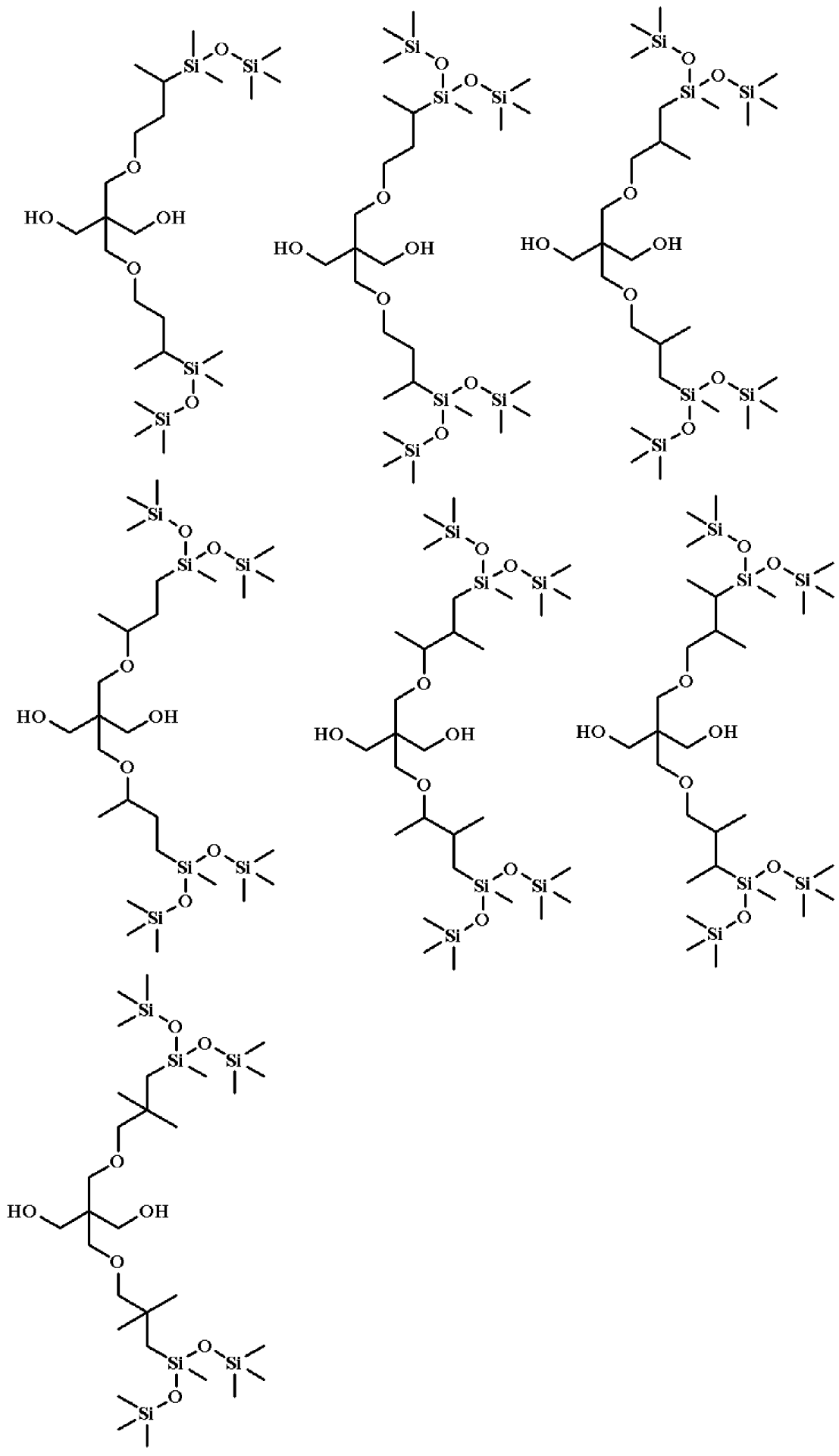
【化15】



式中之重複數代表平均值。

【0053】

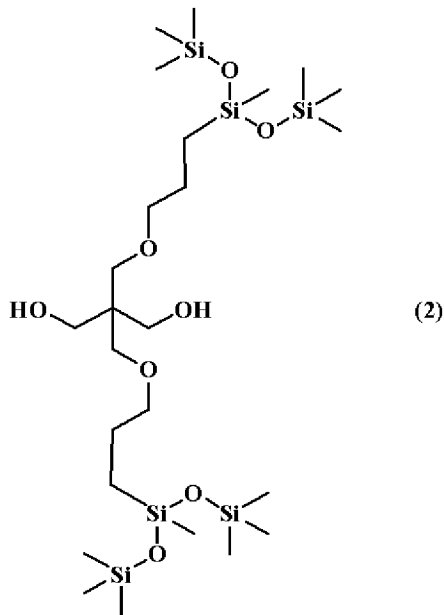
【化16】



【0054】

一般而言，聚矽氧之鏈長較短則形成伸縮性膜時之強度下降較少。另一方面，聚矽氧之鏈長較長則撥水性會較好。若為分支結構之聚矽氧，能以較短鏈長使撥水性更好。所以，本發明之含矽化合物宜為下式(2)表示者更佳。

【化17】



【0055】

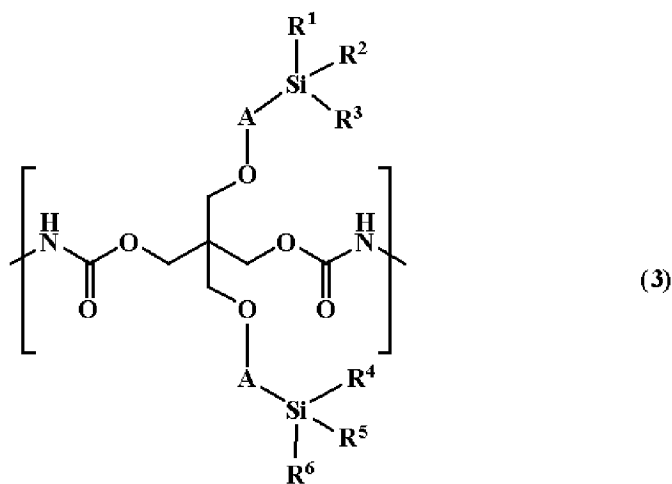
若為如此的本發明之含矽化合物，藉由作為伸縮性膜中使用的胺甲酸乙酯樹脂之材料，能夠形成有和聚胺甲酸乙酯同程度之優良的伸縮性及強度，且膜表面和主鏈為矽氧烷鍵之聚矽氧有同程度或更好之優良的撥水性之高撥水性之伸縮性膜。

【0056】

<胺甲酸乙酯樹脂(胺甲酸乙酯聚合物)>

本發明之胺甲酸乙酯樹脂有下式(3)表示之結構。

【化18】



【0057】

式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 $R^1 \sim R^6$ 同樣定義， n 為0~100之範圍之整數。

【0058】

式中，A為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

【0059】

本發明之胺甲酸乙酯樹脂之具體例不特別限定，可採用和就含有含矽基之側鏈於前述含矽化合物之具體例列舉者為同樣者。

【0060】

胺甲酸乙酯樹脂，宜包括由式(3)表示之2個胺甲酸乙酯鍵夾持的部分構成的硬鏈段、及鏈長延長之聚醚、聚酯、聚碳酸酯部分之軟鏈段較佳。

【0061】

式(3)表示之結構由於氫鍵可獲得高強度。式(3)表示之結構據說是形成結晶化結構。以下詳細說明。

【0062】

本發明之胺甲酸乙酯樹脂，如式(3)記載，具有側鏈懸吊多個具醚基及矽原子之基為特徵的結構。藉由存在高撥水之含矽基，高親水性的胺甲酸乙酯鍵會被擠出到其相反側，胺甲酸乙酯鍵之局部電子配向於外側，可形成更牢固的氫鍵。主鏈導入了聚矽氧時，撥水性提高但強度下降，但如本發明般於側鏈導入了含矽基時，因上述理由，不僅是撥水性，強度也會提高。且藉由於側鏈設置多個含矽基，能使撥水性及強度更大幅提高。

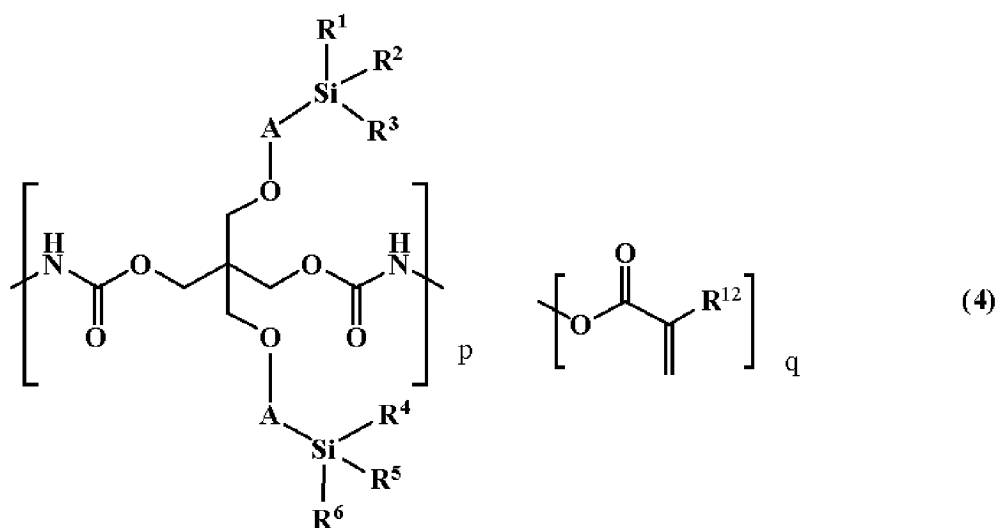
【0063】

一般而言，伸縮性高的膜係柔軟，如此的伸縮性高而柔軟的膜，越是成為薄膜則黏接性越增加，膜彼此糾纏而不易分開。若為貼在皮膚之用途之伸縮性膜時，為了減小貼附時之約束感，需為較薄膜之伸縮性膜。藉由導入含矽基，膜表面之黏接性、黏膩感會降低，成為舒爽的觸感。在黏接性高的薄膜中，藉由在成為薄膜之材料之化合物之側鏈設置多個含矽基，可降低膜表面之黏膩感。越是薄膜則膜強度越下降，所以本發明之胺甲酸乙酯樹脂，為了提高強度，並不是如上述將含矽基導入到主鏈而是導入到側鏈。

【0064】

又，本發明之胺甲酸乙酯樹脂宜具有下式(4)表示之於末端具(甲基)丙烯酸酯基之結構更佳。

【化19】



式中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、及A同前所述，R¹²為氫原子或甲基。p、q為1分子中之單元數且為1 ≤ p ≤ 100、1 ≤ q ≤ 3之範圍之整數。

【0065】

[胺甲酸乙酯樹脂之製作方法]

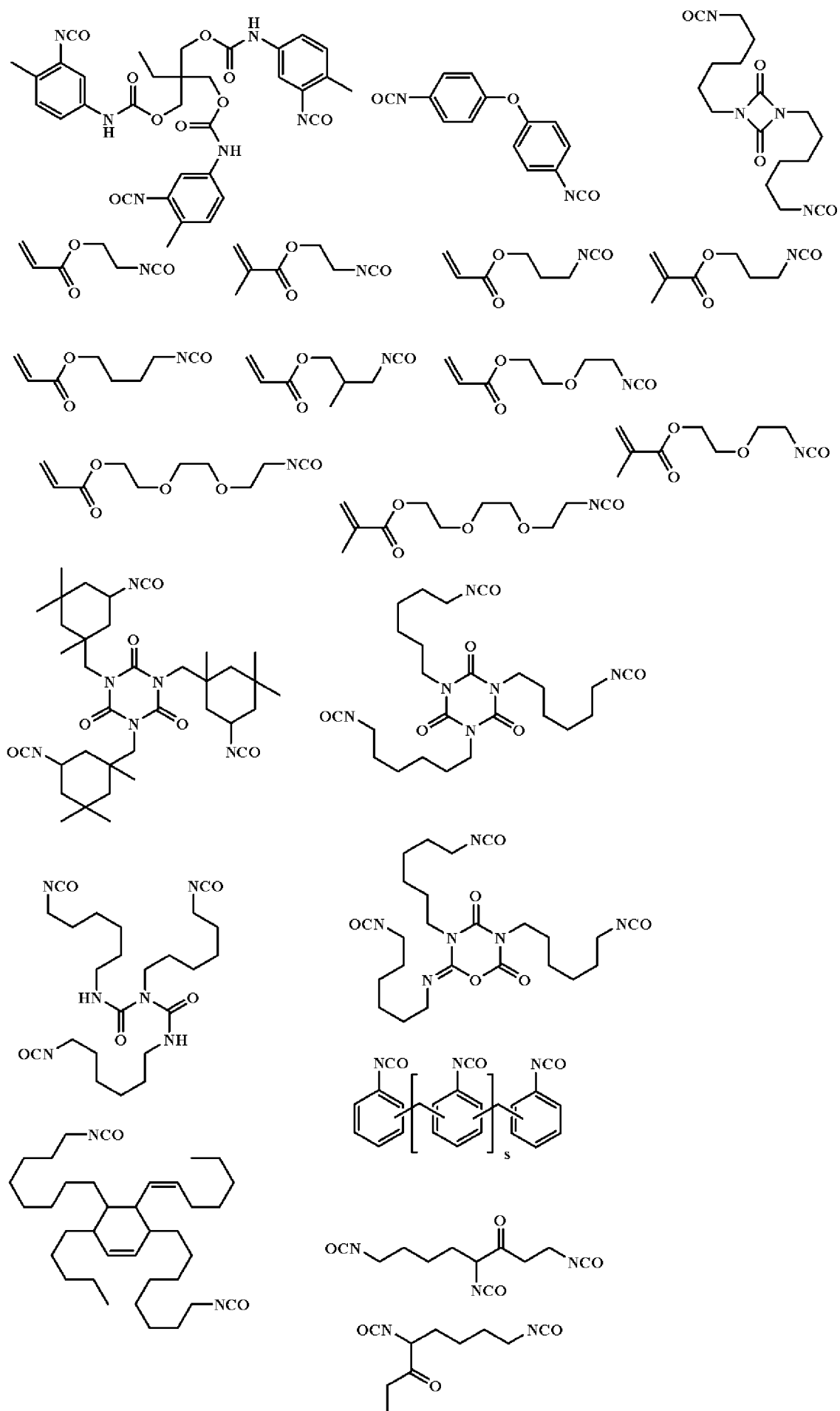
本發明之胺甲酸乙酯樹脂之製作方法不特別限定，宜以上述本發明之含矽化合物作為原料，使此含矽化合物與具異氰酸酯基之化合物(異氰酸酯化合物)反應而製作較佳。

【0066】

和本發明之含矽化合物反應之異氰酸酯化合物不特別限定，具體而言可列舉如下。

【0067】

【化20】



式中，s為1以上之整數。

【0069】

上述異氰酸酯化合物之中，尤其藉由使有(甲基)丙烯酸酯基之化合物和本發明之含矽化合物反應，可獲得具上式(4)表示之在末端具(甲基)丙烯酸酯基之結構之樹脂。藉由將具有具羥基之(甲基)丙烯酸酯基之化合物和異氰酸酯化合物反應後與本發明之含矽化合物反應，也可獲得具上式(4)表示之在末端具(甲基)丙烯酸酯基之結構之聚合物。

【0070】

上述異氰酸酯化合物宜使用具異氰酸酯基經取代基保護之封端異氰酸酯基之化合物較佳。藉此，即使上述異氰酸酯化合物和上式(1)表示之含矽化合物之反應性高，仍可輕易控制反應。又，異氰酸酯化合物有時會在保存中和大氣中之水分反應而造成異氰酸酯基失活，所以保存時需十分小心充分防止濕度等，但若為有封端異氰酸酯基之化合物則可預防該等情事。

【0071】

封端異氰酸酯基由於加熱會將封端基脫保護而成為異氰酸酯基，具體而言可列舉經醇、苯酚、硫醇、亞胺、酮亞胺(ketamine)、胺、內醯胺、吡啶、脲、 β -二酮等取代之異氰酸酯基。

【0072】

當使用有封端異氰酸酯基之化合物時，為了使封端異氰酸酯基之脫保護溫度為低溫，可添加觸媒。此觸媒不特別限定，已知有二月桂酸二丁基錫等有機錫、鉍鹽、2-乙基己酸鋅、乙酸鋅等羧酸鋅等。

【0073】

宜如日本特開2012-152725號公報記載，使用 α,β -不飽和羧酸鋅作為封端異氰酸酯解離觸媒較佳。

【0074】

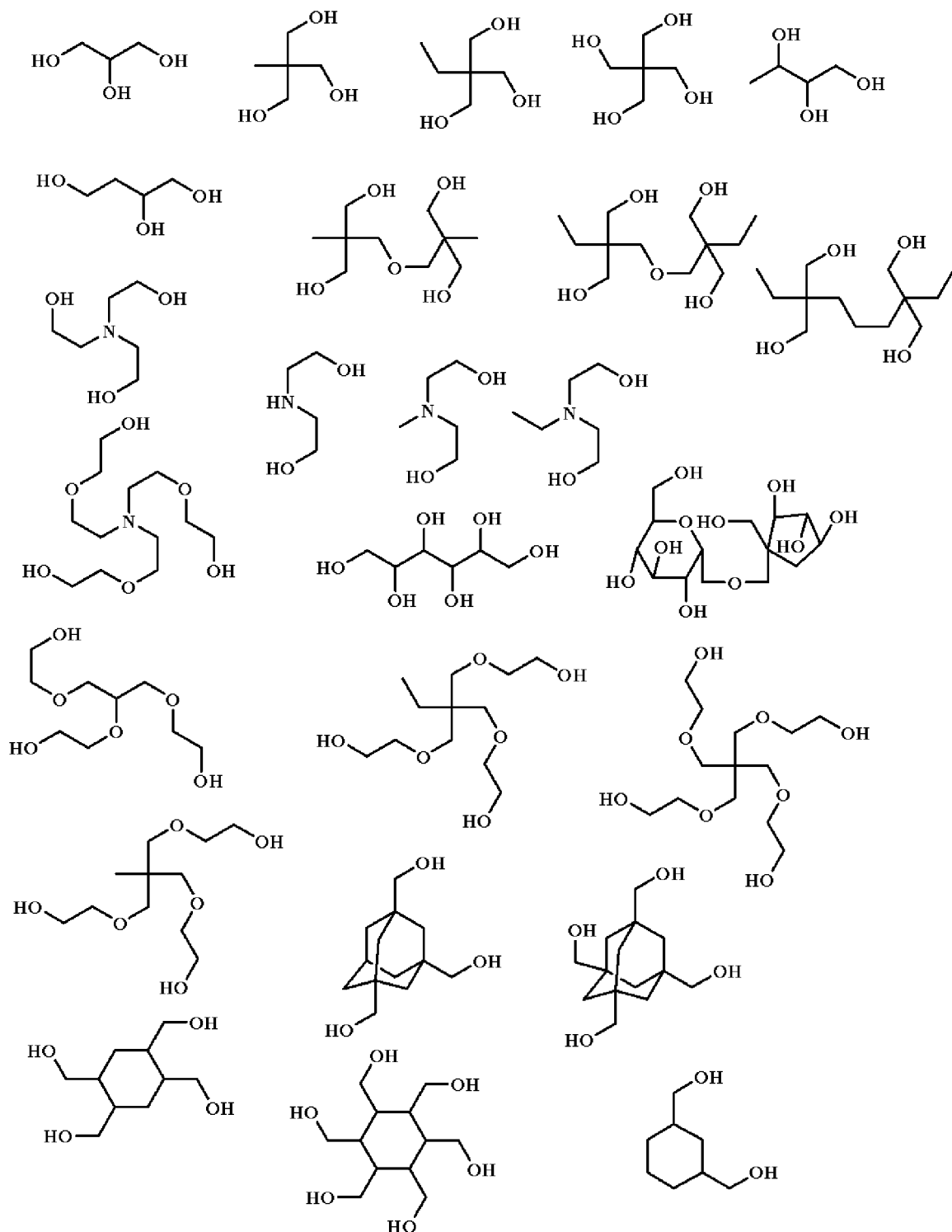
又，製作本申請案之胺甲酸乙酯樹脂時，除了添加式(1)表示之含矽化合物、異氰酸酯化合物以外，可添加有多數羥基之化合物。藉由添加如此的有多數羥基之化合物，能夠進行本發明之胺甲酸乙酯樹脂之鏈長延長、分子間交聯。

【0075】

有多數羥基之化合物不特別限定，具體而言可列舉如下。

【0076】

【化22】



【0079】

又，也可以添加有胺基之化合物。異氰酸酯基若和胺基反應，會形成脲鍵。胺甲酸乙酯鍵與脲鍵之部分為硬鏈段，藉由該等氫鍵，強度提高。藉由不只有胺甲酸乙酯鍵尚對其加入脲鍵，能提高強度。

【0080】

藉由含有鏈長延長之聚醚、聚酯、聚碳酸酯之二醇化合物形成之軟鏈段之中，伸縮性最高者為聚醚，然後按聚酯、聚碳酸酯順序，伸縮性下降。另一方面，拉伸強度之順序和伸縮性之順序顛倒。可依軟鏈段之種類、重複單元之選擇來調整強度及伸縮性。

【0081】

本發明之胺甲酸乙酯樹脂宜為重量平均分子量500以上者較佳。若為如此，能理想地使用在本發明之伸縮性膜。又，樹脂之重量平均分子量之上限值宜為500,000以下較佳。

【0082】

帶有式(3)表示之具胺甲酸乙酯鍵之結構之本發明之胺甲酸乙酯樹脂，不只可使用在後述形成伸縮性膜之用途，也可製成使用此樹脂的纖維。纖維化後可將其編織成為伸縮性之布、製成不織布。又，也可利用本發明之胺甲酸乙酯樹脂進行聚酯、棉之塗佈、也可獲得由此製得的布、不織布。

【0083】

又，式(3)所示之具胺甲酸乙酯鍵之胺甲酸乙酯樹脂也可製成胺甲酸乙酯凝膠。藉由使交聯密度低，可形成高撥水且高彈性、低硬度的凝膠。柔軟的凝膠的觸感舒服，且有撥汗、水的性能。

【0084】

<伸縮性膜>

本發明之伸縮性膜係含有本發明之胺甲酸乙酯樹脂之組成物之硬化物。含有之胺甲酸乙酯樹脂可使用於上述說明者。

【0085】

又，本發明之伸縮性膜依JIS K 6251規定之拉伸試驗中的伸縮率宜為40～500%較佳。若為如此的伸縮率，特別適合使用於作為伸縮配線之被覆膜。

【0086】

又，本發明之伸縮性膜宜作為使用在接觸有伸縮性之導電性配線之膜較佳。本發明之伸縮性膜特別適用於如此的用途。

【0087】

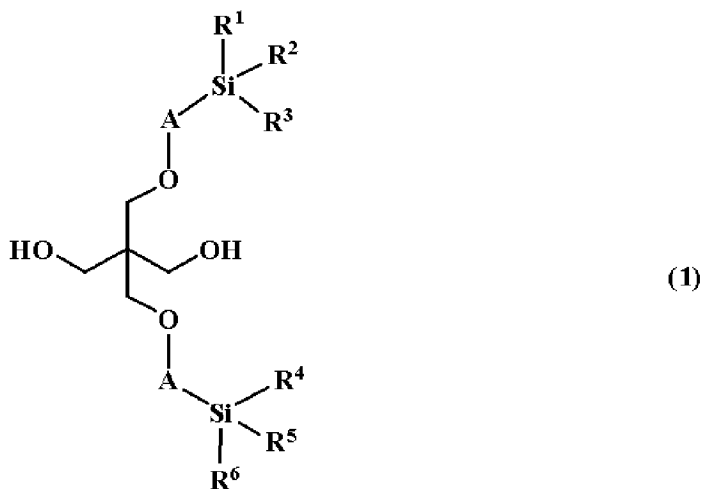
若為如以上說明之本發明之伸縮性膜，則會成為具有和聚胺甲酸乙酯同程度之優良的伸縮性及強度且膜表面有和聚矽氧同程度之優良撥水性之伸縮性膜。

【0088】

<伸縮性膜之形成方法>

本發明提供一種伸縮性膜之形成方法，係形成伸縮性膜之方法，將下式(1)表示之化合物、與有異氰酸酯基之化合物混合，並將該混合物製膜，利用加熱使其硬化。

【化25】



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 $R^1\sim R^6$ 同樣， n 為0~100之範圍之整數。 A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

【0089】

如此的伸縮性膜之形成方法之一例，例如將上式(1)表示之含矽化合物和保護或未保護之異氰酸酯化合物、及視情形之用以將鏈長延長、交聯之具多數羥基之化合物、及有胺基之化合物、觸媒等予以混合，將此混合物塗佈在剝離用基板上並製膜、進行加熱硬化而成膜之方法。

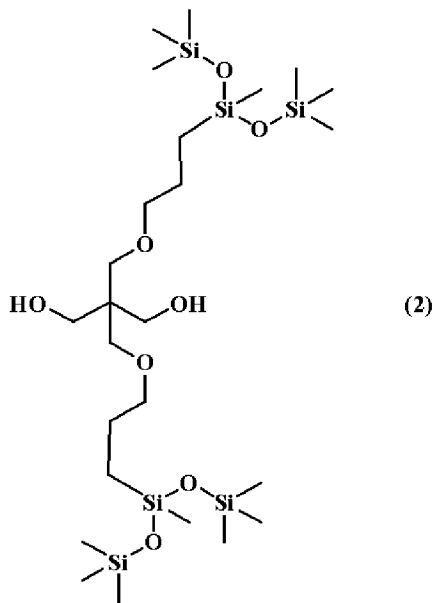
【0090】

可使用上述本發明之含矽化合物作為在此伸縮性膜之形成方法使用之含矽化合物。又，就有異氰酸酯基之化合物而言，可使用和在胺甲酸乙酯樹脂之說明中之上述異氰酸酯化合物為同樣者。

【0091】

又，上式(1)表示之含矽化合物宜使用下式(2)表示者較佳。

【化26】



【0092】

在此方法中，藉由異氰酸酯與醇之反應，邊形成胺甲酸乙酯鍵邊高分子量化，可形成聚合物網絡。若添加羥基、異氰酸酯基為3個以上之化合物，交聯反應會進行，伸縮性下降，但膜強度提高。因此藉由調整羥基、異氰酸酯基為2個或3個之化合物之添加量，可以調整硬度、伸縮性、強度。又，硬化後從剝離用基板將膜剝下，可獲得獨立的伸縮性膜。

【0093】

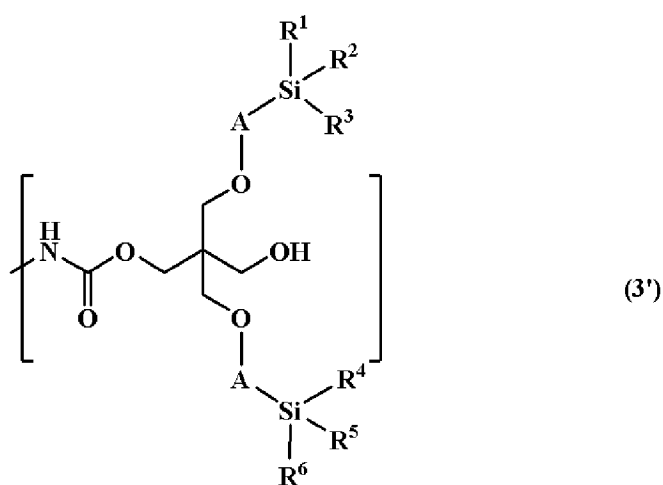
就伸縮性膜形成用組成物中之羥基與異氰酸酯基之莫耳數之比例而言，宜為羥基與異氰酸酯基為同莫耳數、或羥基為較多莫耳數，亦即羥基之莫耳數除以異氰酸酯基之莫耳數之數值為1以上較佳。異氰酸酯基之莫耳數若較少，則多餘的異氰酸酯基和水反應而產生二氧化碳氣體的情形不會發生，能抑制膜內因起泡產生孔洞。又，一般而言，製作發泡胺甲酸乙酯時，異氰酸酯基係過量，但本發明之伸縮性膜之形成方法因為伸縮性膜需帶有高強度的特性，故膜內宜不存在起泡所致之孔洞較佳。

【0094】

本發明之伸縮性膜中之樹脂若如上述以羥基之莫耳數多於異氰酸酯基的狀態形成，則在聚合物末端，上式(1)表示之含矽化合物僅在單側形成胺甲酸乙酯鍵，會有產生不會像上式(3)表示之結構在兩側形成胺甲酸乙酯鍵之結構之部分的情形。於此情形，聚合物末端成為下列通式(3')表示之結構。

【0095】

【化27】



式中， $R^1 \sim R^6$ 、A如同前述。

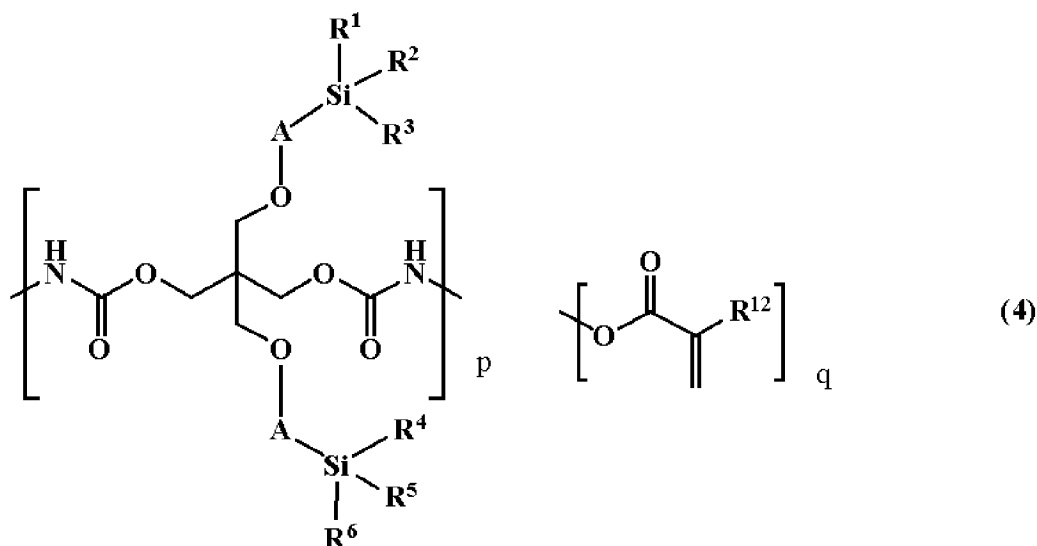
【0096】

本發明之伸縮性膜之形成方法中，使製膜之組成物硬化時之加熱溫度宜使用室溫至 200°C 之範圍之溫度。較佳為 $40 \sim 160^\circ\text{C}$ 之範圍，時間為5秒至60分鐘之範圍。使其加熱硬化時，有以剝離膜被覆已製膜之組成物之單一側的情形、及被覆已製膜之組成物之兩側的情形，邊以輥捲繞邊硬化時宜為單一側、以單片硬化時宜為兩側較佳，但不限定於此。

【0097】

又，本發明提供一種伸縮性膜之形成方法，係形成伸縮性膜之方法，將下式(4)表示之於末端具(甲基)丙烯酸酯基之化合物製膜，利用加熱及/或光照射使其硬化。

【化28】



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $(\text{OSiR}^7\text{R}^8)_n\text{-OSiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 $R^1 \sim R^6$ 為同樣定義， n 為0~100之範圍之整數。 A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基， R^{12} 為氫原子或甲基。 p 、 q 為1分子中之單元數，且係 $1 \leq p \leq 100$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 之範圍之整數。

【0098】

如此的伸縮性膜之形成方法之一例，例如：藉由異氰酸酯與醇之反應合成脲甲酸乙酯聚合物，對其在上式(4)表示之末端形成(甲基)丙烯酸酯基，將此聚合物製膜並加熱及/或光照射以使其硬化，藉此形成伸縮性膜之方法。具體而言，將上式(1)表示之含矽化合物、與保護或未保護之異氰酸酯化合物、用以使鏈長延長、交聯之有多數羥基之化合物進行混合、使其聚合，使用聚合物末端為(甲

基)丙烯酸酯之胺甲酸乙酯聚合物形成伸縮性膜之方法。於此情形，係將(甲基)丙烯酸酯以自由基反應並進行交聯。自由基交聯之方法宜為自由基發生劑之添加。自由基發生劑有因熱分解而產生自由基之熱自由基發生劑、因照光而產生自由基之光自由基發生劑。

【0099】

熱自由基發生劑不特別限定，例如：偶氮系自由基發生劑、過氧化物系自由基發生劑，偶氮系自由基發生劑可以列舉2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)等。過氧化物系自由基發生劑可列舉過氧化苯甲醯、過氧化癸醯、過氧化月桂醯、過氧化琥珀酸、過氧化2-乙基己酸第三丁酯、過氧化三甲基乙酸第三丁酯、過氧化-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯等。

【0100】

光自由基發生劑不特別限定，例如：苯乙酮、4,4'-二甲氧基二苯基乙二酮、二苯基乙二酮、苯偶因、二苯酮、2-苯甲醯基苯甲酸、4,4'-雙(二甲胺基)二苯酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯酮、苯偶因甲醚、苯偶因乙醚、苯偶因異丙醚、苯偶因丁醚、苯偶因異丁醚、4-苯甲醯基苯甲酸、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-聯咪唑、2-苯甲醯基苯甲酸甲酯、2-(1,3-苯并間二氧雜環戊烯-5-基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-苄基-2-(二甲胺基)-4'-咪啉代苯丁酮、4,4'-二氯二苯酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,4-二乙基硫吡啶-9-酮、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化磷、1,4-二苯甲醯基苯、2-乙基蒽醌、1-羥基環己基

苯酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、2-羥基-4'-(2-羥基乙氧基)-2-甲基苯丙酮、2-異亞硝基苯丙酮、2-苯基-2-(對甲苯磺醯氧基)苯乙酮(BAPO)、樟腦醜。

【0101】

又，熱或光自由基發生劑之添加量，相對於樹脂100質量份宜為0.1~50質量份之範圍較佳。

【0102】

又，也可添加多數(甲基)丙烯酸酯、有硫醇之交聯劑。藉此，能使自由基交聯之效率更好。

【0103】

也可以添加有烷基、芳基之單體、有含矽基、經氟取代之烷基、芳基之單體。藉此能使溶液之黏度下降，形成更薄膜之伸縮性膜。該等單體若有聚合性雙鍵，膜之硬化時會固定在膜中。

【0104】

有烷基、芳基之單體不特別限定，可以列舉丙烯酸異茨酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十四酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸異硬脂酯、丙烯酸二十二酯、丙烯酸金剛烷酯、丙烯酸苯氧基乙二醇酯、丙烯酸苯氧基二乙二醇酯等。

【0105】

當使用末端有(甲基)丙烯酸酯基之化合物形成伸縮性膜時，可將熱硬化與光硬化組合並使其硬化。例如成為基礎之伸縮性膜可先以熱硬化形成，然後其上之伸縮性膜可以光硬化形成。光硬化的好處是不一定需加熱及可短時間硬化。針對光未到達的部分的硬化，以熱硬化形成即可。藉由將熱硬化與光硬化組合，可選擇發揮其個自長處的硬化方法。

【0106】

為了形成伸縮性膜，可列舉將組成物塗佈在平板基板上、輥上之方法。塗佈組成物之方法不特別限定，例如：旋塗、桿塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等。又，宜塗佈成使塗佈膜厚為 $1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 較佳。

【0107】

有凹凸之零件之密封宜採用輥塗、噴塗等方法、以網版印刷等僅在必要部分塗佈之方法較佳。又，為了進行各種塗佈、印刷，需調整混合溶液之黏度。調成低黏度時，混合有機溶劑，調成高黏度則混合二氧化矽等填充劑。

【0108】

有機溶劑宜為在大氣壓之沸點係 $115\sim 200^\circ\text{C}$ 之範圍之有機溶劑較佳。具體而言，宜從2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、乙酸苯酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯選用1種以上較佳。

【0109】

將上式(4)表示之於末端有(甲基)丙烯酸酯基之化合物利用加熱以使其硬化時，加熱硬化，例如可利用於熱板、烘箱中或遠紅外線之照射以進行。加熱條件宜為 $30\sim 150^\circ\text{C}$ 、10秒 \sim 60分鐘較理想， $50\sim 120^\circ\text{C}$ 、30秒 \sim 20分鐘更理想。烘烤環境為大氣中、鈍性氣體中、真空中皆可。

【0110】

將上式(4)表示之於末端有(甲基)丙烯酸酯基之化合物利用光照射使其硬化時，利用光照射所為之硬化宜以波長200~500nm之光進行較佳。光源不特別限定，可以使用例如：鹵素燈、氙燈、準分子雷射、LED等。又，也可為電子束之照射。照射量設為 $1\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 100\text{J}/\text{cm}^2$ 之範圍較佳。

【0111】

在此，圖1、2顯示本發明之伸縮性膜之使用例。圖1係顯示以本發明之伸縮性膜被覆之狀態之心電計之剖面圖，圖2係顯示從生物體電極側觀察圖1之心電計之概略圖。又，圖3係顯示以本發明之伸縮性膜被覆前之狀態之心電計1之剖面圖，圖4係從生物體電極側觀察圖3之心電計1之概略圖，圖3、4之心電計1係專利文獻1記載者。如圖3、4，心電計1中，3個生物體電極2利用傳送電訊號的配線3連結，並連接到中心器件4。

【0112】

配線3之材料一般可使用金、銀、鉑、鈦、不銹鋼等金屬、碳等導電性材料。又，為了展現伸縮性，也可如專利文獻1記載般，製成蛇腹形狀之配線，也可在伸縮性薄膜上貼附前述導電性材料之粉末、線化之導電性材料、或印刷上含前述導電性材料之導電印墨、或使用導電性材料與纖維複合成的導電性布來形成配線。

【0113】

心電計1需貼附在皮膚，故圖1~4之心電計1中，為了不使生物體電極2脫離皮膚，在生物體電極2的周邊配置有黏接部5。又，生物體電極2有黏接性時，不一定需要有周邊之黏接部5。

【0114】

將此心電計1，如圖1所示，以本發明之伸縮性膜伸縮性膜6被覆。惟，如圖2，生物體電極2與黏接部5需黏著於皮膚，故它們不以伸縮性膜6被覆。

【0115】

心電計1以伸縮性膜6被覆時，可以將心電計1之表面和背面同時被覆，也可以將表面和背面逐一被覆。又，和皮膚接觸的生物體電極2與黏接部5事先沒有被覆蓋時，可例如圖5，在有剝離性之基板7上放置心電計1並以伸縮性膜材料被覆，使其接觸黏接部5，並利用光、熱使該伸縮性膜材料硬化而形成伸縮性膜6，之後從基板7剝下，以獲得如圖1之經伸縮性膜6被覆的心電計1。

【0116】

又，如圖6，可列舉在伸縮性膜6上形成生物體電極2、黏接部5、及配線3並連接中心器件4，於其上如圖7所示塗佈伸縮性膜材料而使其硬化，形成伸縮性膜6'之方法。於此情形，可於在有剝離性基板7上形成的伸縮性膜6上形成生物體電極2、黏接部5、及配線3。

【0117】

再者，如圖8，於布8上形成伸縮性膜6並於其上形成生物體電極2與配線3並和中心器件4連接，於其上如圖9所示，形成伸縮性膜6'並將配線3與中心器件4被覆亦可。於此情形，裝配有器件之衣服有時會進行洗滌，伸縮性膜需有能耐受洗滌的高機械強度、耐水性、伸縮性、與布間之黏著性、與器件間之黏著性、器件之密封性。

【0118】

又，如圖5、7、9，當於有凹凸之零件形成伸縮性膜6、6'時，如上述，宜採用輥塗、噴塗等方法、利用網版印刷等僅在必要部分塗佈之方法較佳。

【0119】

又，如圖7、9，在伸縮性膜6之上形成伸縮性膜6'時，若使用上式(3)表示之化合物，能先以熱硬化形成伸縮性膜6，再以光硬化形成於其上之伸縮性膜6'。

【0120】

若為如以上說明之本發明之伸縮性膜之形成方法，則可輕易地形成和聚胺甲酸乙酯有同程度或更好之優良的伸縮性及強度且膜表面有高撥水性之伸縮性膜。

[實施例]

【0121】

以下使用實施例及比較例對於本發明具體說明，但本發明不限於此等。又，重量平均分子量(Mw)代表利用GPC測得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量。

【0122】

[合成例1]

(含矽化合物1之合成)

實施下式(5)記載之反應式所示之反應。於200mL4口燒瓶中裝入將新戊四醇的2個羥基以 α,α -二氯甲苯保護的材料(1-II)22.5g及PL-50N(鉑觸媒溶液、信越化學工業製)0.06g，於氮氣環境使用油浴升溫到55°C。然後使用100mL滴加漏斗費時2小時半滴加七甲基三矽氧烷44.5g。滴加結束後攪拌3小時，之後除去油浴，回到室溫。於其中加入甲醇50g、甲磺酸1g、水10g，於50°C攪拌1小時，進行脫

保護反應。添加碳酸氫鈉10g並中和後，將溶液減壓蒸餾，以獲得以下之性質之含矽化合物1(1-IV)49.3g(產率74%)。

【0123】

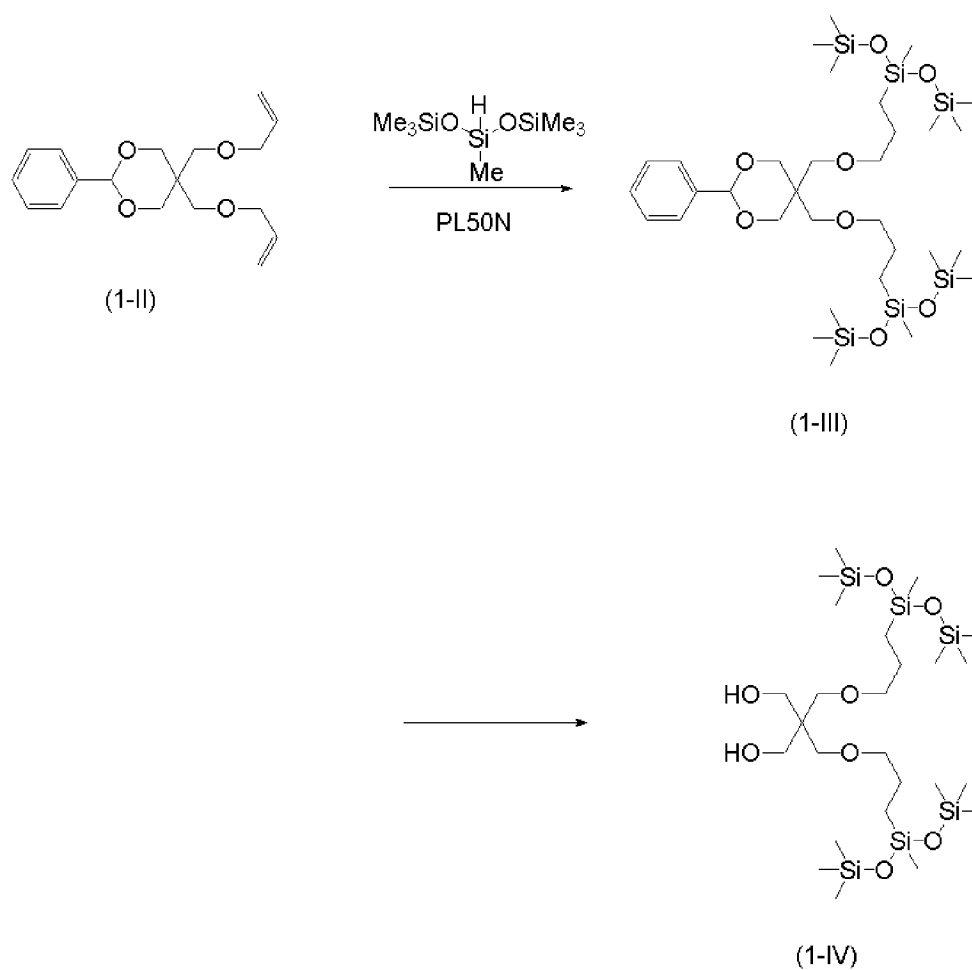
含矽化合物1(1-IV)

無色液體

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, Acetone- d_6) : $\delta = 0.02(6\text{H},\text{m}), 0.11(36\text{H},\text{m}), 0.46(4\text{H},\text{m}), 1.30(8\text{H},\text{s}), 3.45(2\text{H},\text{dd}), 3.46(2\text{H},\text{s}), 3.57(2\text{H},\text{dd})$

【0124】

【化29】



【0125】

[合成例2~6]

(含矽化合物2~5、比較聚矽氧懸吊二醇化合物1之合成)

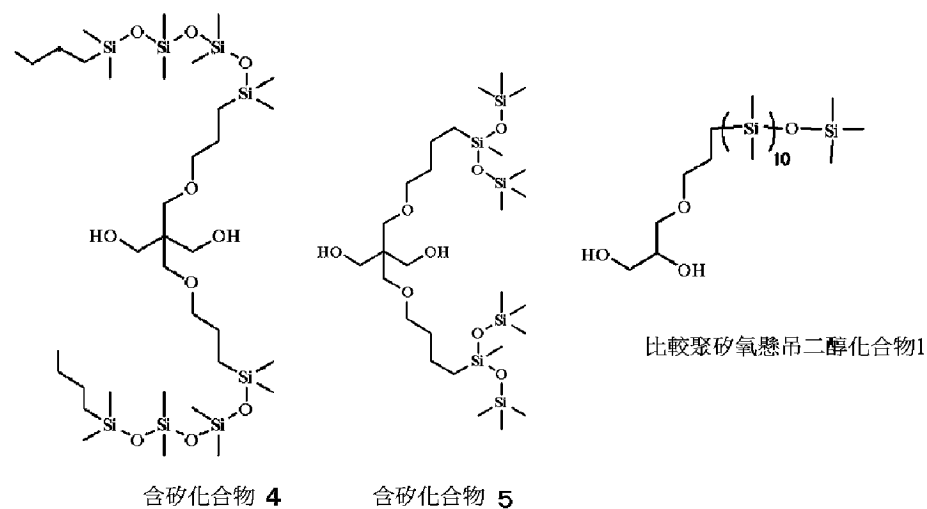
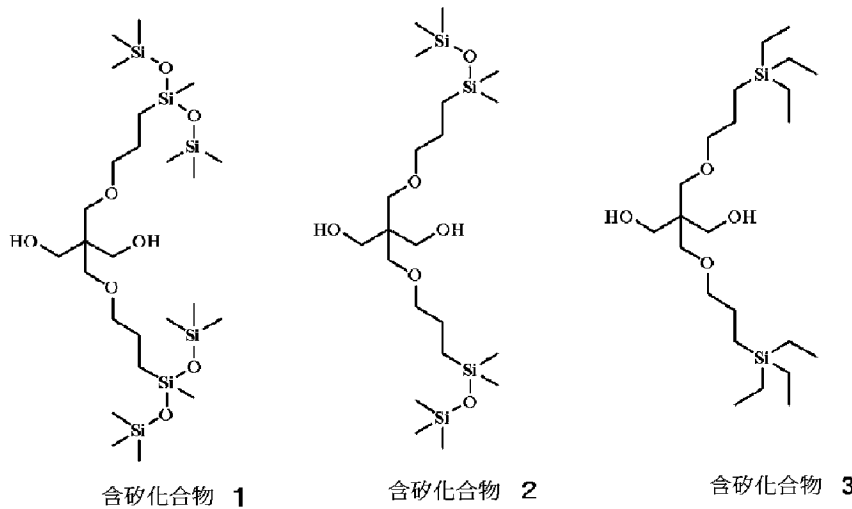
除使用之材料以外依和合成例1同樣的反應合成含矽化合物2~5、比較聚矽氧懸吊二醇化合物1。

【0126】

摻合於伸縮性膜形成用組成物之含矽化合物1~5、比較聚矽氧懸吊二醇化合物1(比較含矽化合物1)、異氰酸酯化合物1~5、經基化合物1~8如下。

【0127】

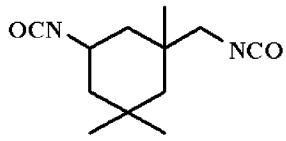
【化30】



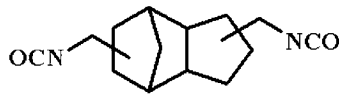
式中之重複數代表平均值。

【0128】

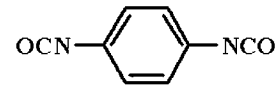
【化31】



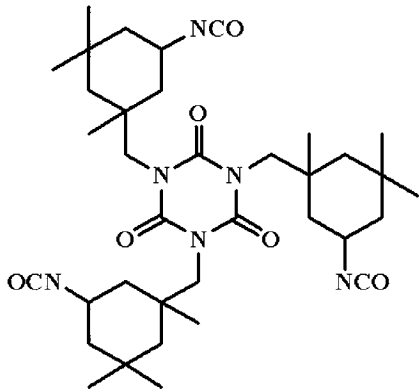
異氰酸酯化合物 1



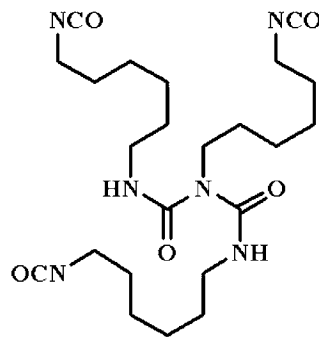
異氰酸酯化合物 2



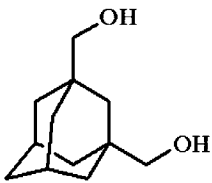
異氰酸酯化合物 3



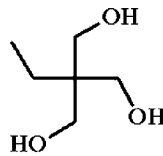
異氰酸酯化合物 4



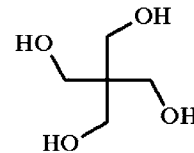
異氰酸酯化合物 5



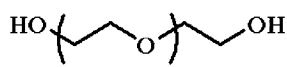
經基化合物 1



經基化合物 2

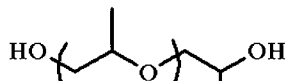


經基化合物 3



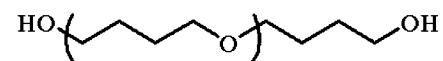
平均100

經基化合物 4



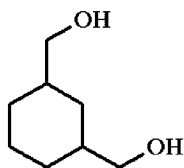
平均100

經基化合物 5

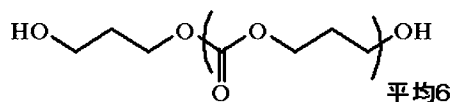


平均20

經基化合物 6



經基化合物 7



平均6

經基化合物 8

式中之重複數代表平均值。

【0129】

[合成例7]

(聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯1~8、比較胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯1之合成)

依下列方式合成作為於末端有(甲基)丙烯酸酯基之化合物摻合之聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

【0130】

將1莫耳羥基化合物5、1莫耳羥基化合物8、1莫耳矽化合物1混合，於60°C加熱並減壓乾燥以去除水分。添加4莫耳異佛爾酮二異氰酸酯，添加0.01莫耳二月桂酸二丁基錫，邊於60°C攪拌3小時邊反應，添加2莫耳丙烯酸羥基乙酯，邊於60°C攪拌3小時邊反應，獲得聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯1。獲得之聚合物以¹³C、¹H-NMR、及GPC測定，為下列分析結果。

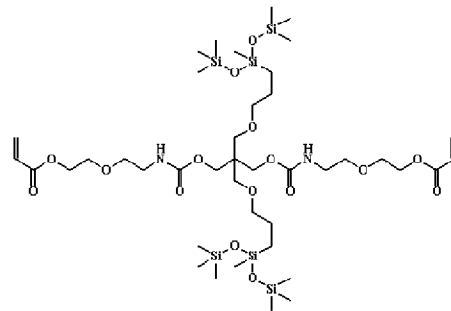
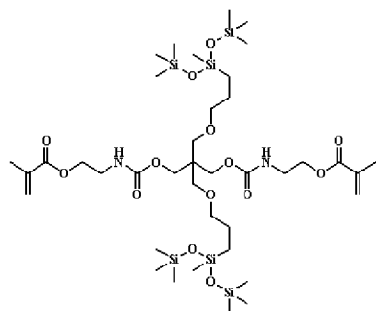
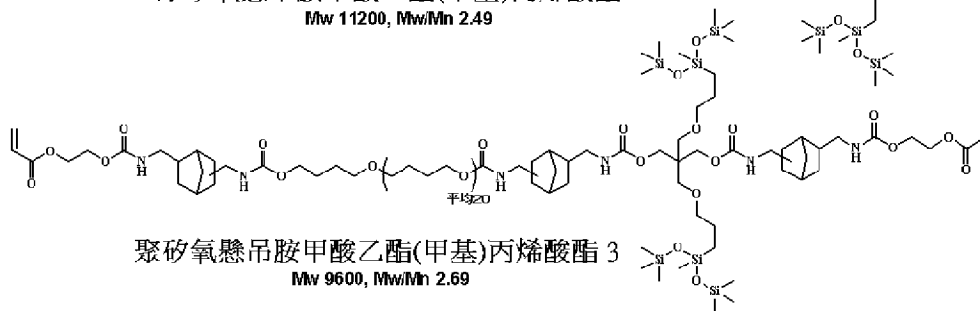
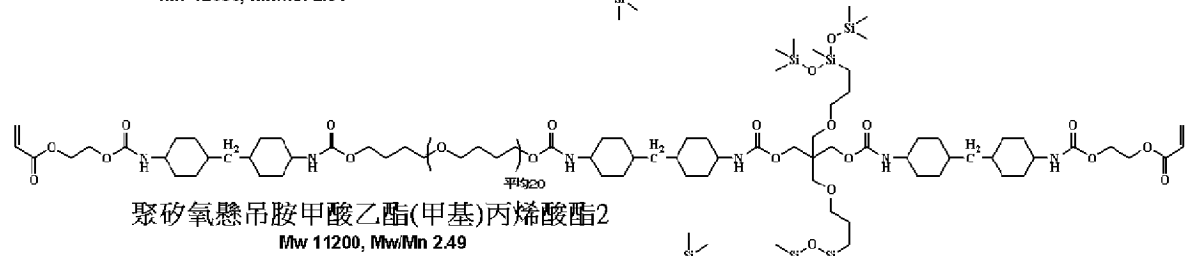
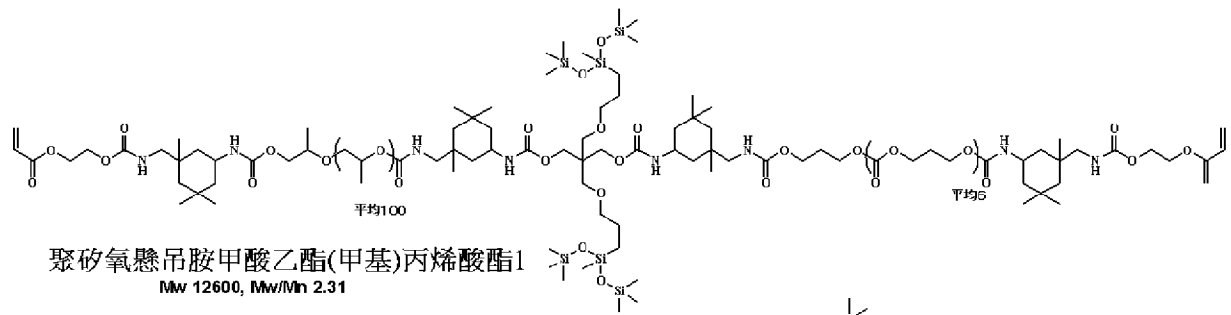
【0131】

依同樣的方法將羥基化合物、矽化合物、異氰酸酯化合物、及觸媒之錫化合物混合、反應，合成聚矽氧懸吊(甲基)丙烯酸酯2~8、比較胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

【0132】

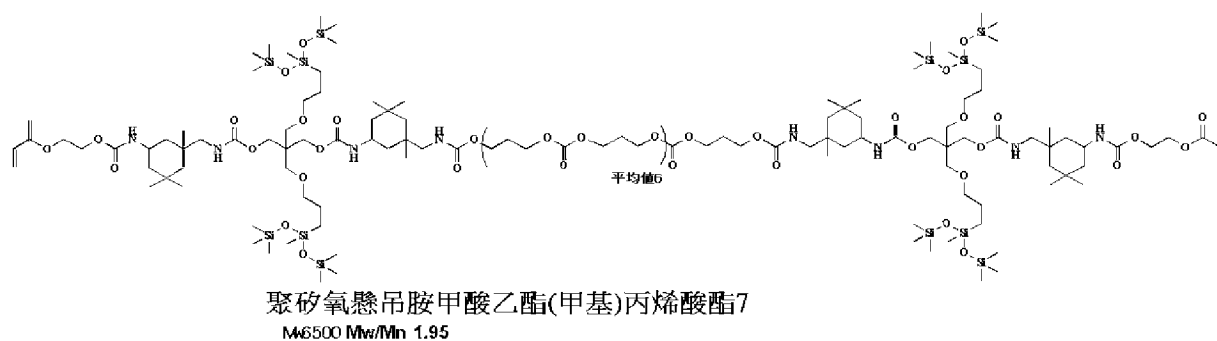
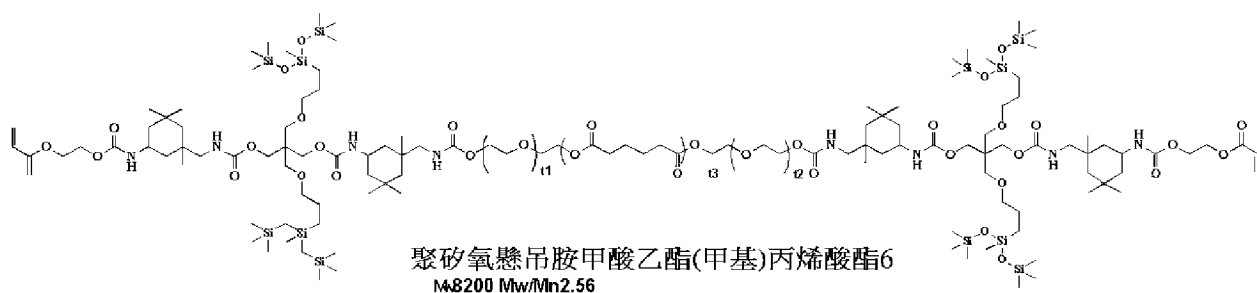
於伸縮性膜形成用組成物摻合之作為在末端有(甲基)丙烯酸酯基之化合物的聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯1~8、比較胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯1如下所示。

【0133】**【化32】**



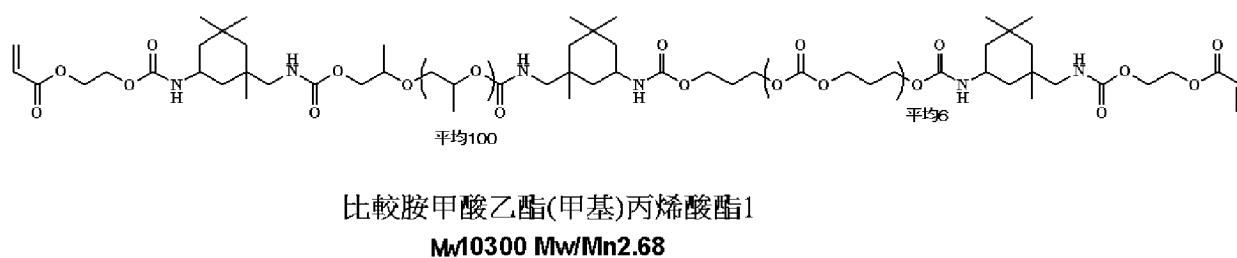
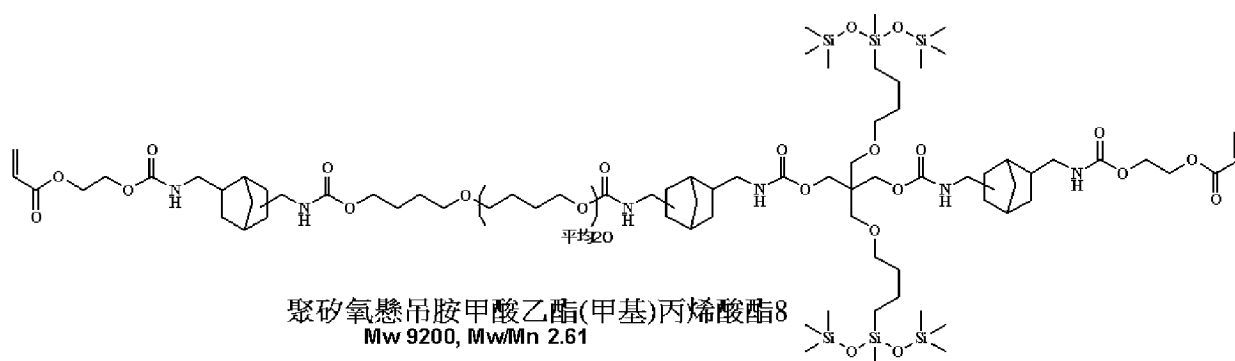
【0134】

【化33】



【0135】

【化34】



式中之重複數代表平均值， $t^1 + t^2$ 代表平均20， t^3 代表平均10。

【0136】

伸縮性膜形成用組成物中摻合之作為添加劑之光自由基發生劑1~3、熱自由基發生劑1如下所示。

光自由基發生劑1：4,4'-二甲氧基二苯乙二酮

光自由基發生劑2：2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮

光自由基發生劑3：(±)-樟腦酮

熱自由基發生劑1：2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯

【0137】

伸縮性膜形成用組成物中摻合之有機溶劑如下所示。

有機溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)

【0138】

[實施例1-1~1-6、比較例1-1]

按表1記載之組成將含矽化合物、異氰酸酯化合物、羥基化合物、觸媒混合、脫泡，製備成伸縮性膜形成用組成物(伸縮性膜材料1-1~1-6、比較伸縮性膜材料1-1)。脫氣後在聚乙烯基板上以桿塗法塗佈伸縮性膜材料1-1~1-6、比較伸縮性膜材料1-1，於氮氣環境下，於130°C烘烤20分鐘，在基板上製作伸縮性膜(Film1-1~1-6、比較Film1-1)。又，伸縮性膜形成用組成物中之羥基與異氰酸酯基之莫耳數之比一併示於表1。

【0139】

【表1】

伸縮性膜材料	聚矽氧懸吊二醇化合物(質量份)	異氰酸酯化合物(質量份)	羥基化合物(質量份)	觸媒(質量份)	羥基/異氰酸酯基莫耳比
伸縮性膜材料1-1	含矽化合物1(3)	異氰酸酯化合物1(11)	羥基化合物8(5) 羥基化合物2(1) 羥基化合物4(10)	月桂酸二丁基錫(0.01)	1.05
伸縮性膜材料1-2	含矽化合物2(3)	異氰酸酯化合物2(6)	羥基化合物5(15) 羥基化合物8(9) 羥基化合物3(0.5)	月桂酸二丁基錫(0.01)	1.06
伸縮性膜材料1-3	含矽化合物3(5)	異氰酸酯化合物3(4)	羥基化合物6(28) 羥基化合物3(0.5)	月桂酸二丁基錫(0.01)	1.04
伸縮性膜材料1-4	含矽化合物4(5)	異氰酸酯化合物3(6.5)	羥基化合物6(28) 羥基化合物7(3) 羥基化合物3(0.5)	月桂酸二丁基錫(0.01)	1.03
伸縮性膜材料1-5	含矽化合物1(5)	異氰酸酯化合物4(12)	羥基化合物6(20) 羥基化合物7(2.5)	月桂酸二丁基錫(0.01)	1.07
伸縮性膜材料1-6	含矽化合物5(5)	異氰酸酯化合物5(12)	羥基化合物6(20) 羥基化合物7(4)	月桂酸二丁基錫(0.01)	1.04
比較伸縮性膜材料1-1	比較含矽化合物1(5)	異氰酸酯化合物1(11)	羥基化合物1(5) 羥基化合物8(3) 羥基化合物4(8) 羥基化合物2(1)	月桂酸二丁基錫(0.01)	1.03

【0140】

[實施例2-1~2-7、比較例2-1]

按表2記載之組成將於末端有(甲基)丙烯酸酯基之化合物、光自由基發生劑1~3、熱自由基發生劑1混合，製備成伸縮性膜形成用組成物(伸縮性膜材料2-1~2-7、比較伸縮性膜材料2-1)。在聚乙烯基板上以桿塗法塗佈製備的伸縮性膜形成用組成物，於伸縮性膜材料2-1~2-5、2-7、比較伸縮性膜材料2-1時，於氮氣環境下以1,000W的氙燈照射500mJ/cm²之光，使組成物塗佈膜硬化，製作成伸縮性膜(Film2-1~2-5、2-7、比較Film2-1)。於伸縮性膜材料2-6時，在聚乙烯基板上以桿塗法塗佈製備的伸縮性膜形成用組成物，於氮氣環境下於120°C烘烤20分鐘，製作伸縮性膜(Film2-6)。

【0141】

【表2】

伸縮性膜材料	具有(甲基)丙烯酸酯基之化合物 (質量份)	添加劑 (質量份)
伸縮性膜材料2-1	聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯1(70) 丙烯酸降莖酯(30)	光自由基產生劑1(3)
伸縮性膜材料2-2	聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯2(85) 聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯4(15)	光自由基產生劑2(3)
伸縮性膜材料2-3	聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯3(75) 聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯5(25)	光自由基產生劑3(3)
伸縮性膜材料2-4	聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯1(60) 聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯6(40)	光自由基產生劑3(3)
伸縮性膜材料2-5	聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯2(70) 聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯7(30) 丙烯酸降莖酯(30)	光自由基產生劑3(3)
伸縮性膜材料2-6	聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯2(70) 聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯7(30) 丙烯酸降莖酯(30)	光自由基產生劑1(3)
伸縮性膜材料2-7	聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯8(70) 丙烯酸降莖酯(30)	光自由基產生劑1(3)
比較伸縮性膜材料2-1	比較聚矽氧懸吊胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯1(70) 丙烯酸降莖酯(30)	光自由基產生劑1(3)

【0142】

(膜厚、接觸角、伸縮率、強度之測定)

測定硬化後之伸縮性膜之膜厚、及表面之水之接觸角。又，測定伸縮性膜表面之水之接觸角後，將伸縮性膜從基板剝下，按JIS K 6251之方法測定伸縮率及強度。結果示於表3。

【0143】

【表3】

	伸縮性膜	伸縮性膜材料	膜厚 (μm)	接觸角 (度)	伸長率 (%)	強度 (MPa)
實施例1-1	Film1-1	伸縮性膜材料1-1	310	116	320	15.1
實施例1-2	Film1-2	伸縮性膜材料1-2	320	115	400	12.1
實施例1-3	Film1-3	伸縮性膜材料1-3	310	116	440	10.6
實施例1-4	Film1-4	伸縮性膜材料1-4	350	118	350	11.6
實施例1-5	Film1-5	伸縮性膜材料1-5	360	118	410	12.6
實施例1-6	Film1-6	伸縮性膜材料1-6	330	113	390	13.6
實施例2-1	Film2-1	伸縮性膜材料2-1	270	115	310	13.0
實施例2-2	Film2-2	伸縮性膜材料2-2	260	115	290	11.4
實施例2-3	Film2-3	伸縮性膜材料2-3	370	115	250	12.1
實施例2-4	Film2-4	伸縮性膜材料2-4	370	112	290	11.8
實施例2-5	Film2-5	伸縮性膜材料2-5	370	115	220	12.7
實施例2-6	Film2-6	伸縮性膜材料2-6	310	113	220	16.2
實施例2-7	Film2-7	伸縮性膜材料2-7	310	118	280	13.2
比較例1-1	比較Film1-1	比較伸縮性膜材料1-1	300	93	350	2.3
比較例2-1	比較Film2-1	比較伸縮性膜材料2-1	330	81	290	12.1

【0144】

如表3，使懸吊了2個含矽基之二醇化合物和異氰酸酯化合物反應的實施例1-1~1-6、使用了懸吊了2個含矽基之化合物作為在末端有(甲基)丙烯酸酯基之化合物的實施例2-1~2-7的伸縮性膜，水之接觸角高，亦即撥水性高，同時是伸縮性及強度優異之伸縮性膜。

【0145】

另一方面，使用不具有矽氧烷鍵之化合物作為於末端有(甲基)丙烯酸酯基之化合物的比較例2-1之伸縮性膜，相較於實施例1-1~1-6、2-1~2-7，水之接觸角低，亦即撥水性低，強度也不佳。又，習知型之懸吊了1個直鏈之聚矽氧之二醇化合物和異氰酸酯化合物反應之比較例1-1之伸縮性膜，水的接觸角高但特別和含矽基以外為相同組成之實施例1-1相比，強度較差。

【0146】

由以上可知，若為本發明之伸縮性膜，有優良的伸縮性及強度且膜表面之撥水性優良，所以具有作為穿戴式器件等中使用的伸縮性之被覆配線之膜而言

有優良的特性。又，含有具如此的優良的特性之本發明之胺甲酸乙酯樹脂之伸縮性膜，即使在洗滌裝配了有前述伸縮性膜之器件之衣服時，因有可耐受洗滌之高機械強度、耐水性、伸縮性、與布間之黏著性、與器件間之黏著性、器件之密封性，因此耐洗滌性優異。

【0147】

又，本發明不限於上述實施形態。上述實施形態係例示，凡和本發明之申請專利範圍記載之技術思想有實質上相同構成且發揮同樣作用效果者皆包括在本發明之技術範圍內。

【符號說明】

【0148】

- 1 心電計
- 2 生物體電極
- 3 配線
- 4 中心器件
- 5 黏接部
- 6、6' 伸縮性膜
- 7 基板
- 8 布



201922762

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含矽化合物、胺甲酸乙酯樹脂、伸縮性膜及其形成方法

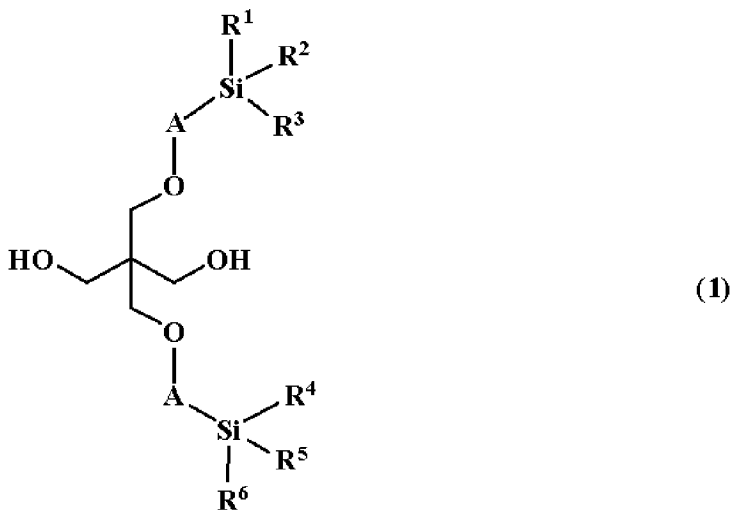
【英文發明名稱】

SILICON-CONTAINING COMPOUND, URETHANE RESIN, STRETCHABLE FILM, AND METHOD FOR FORMING THE SAME

【中文】

本發明提供有優良的伸縮性及強度且膜表面之撥水性亦優良的伸縮性膜及其形成方法、該伸縮性膜中使用的胺甲酸乙酯樹脂、及成為該胺甲酸乙酯樹脂之材料之含矽化合物。下式(1)表示之含矽化合物。

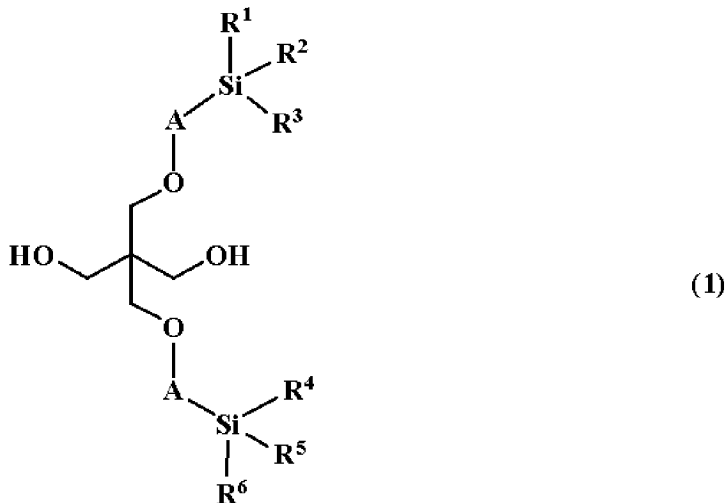
[化1]



式中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及R⁶為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或-(OSiR⁷R⁸)_n-OSiR⁹R¹⁰R¹¹表示之基；R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、及R¹¹和R¹~R⁶同樣定義，n為0~100之範圍之整數；A為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

【英文】

The present invention provides a silicon-containing compound shown by the following formula (1):



wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , and R^6 each independently represent a linear, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, a phenyl group, a 3,3,3-trifluoropropyl group, or a group shown by $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$; R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , and R^{11} have the same meanings as R^1 to R^6 ; “n” is an integer in the range of 0 to 100; and “A” represents a linear or branched alkylene group having 1 to 6 carbon atoms. This provides a stretchable film that has excellent stretchability and strength, with the film surface having excellent repellency, and a method for forming the same; as well as a urethane resin used for the stretchable film; and a silicon-containing compound to be a material of the urethane resin.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1 心電計

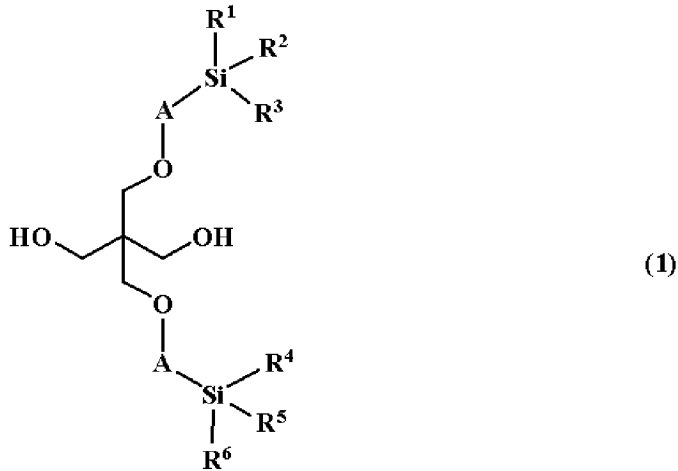
- 2 生物體電極
- 3 配線
- 4 中心器件
- 5 黏接部
- 6 伸縮性膜

【特徵化學式】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

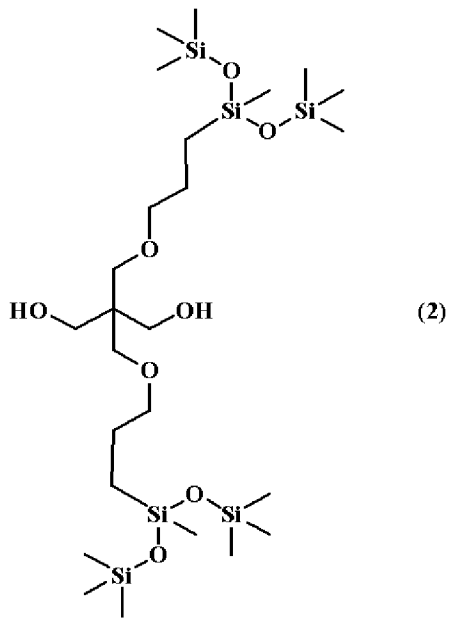
一種含矽化合物，其特徵為以下式(1)表示；



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 R^1 ~ R^6 同樣定義， n 為0~100之範圍之整數； A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

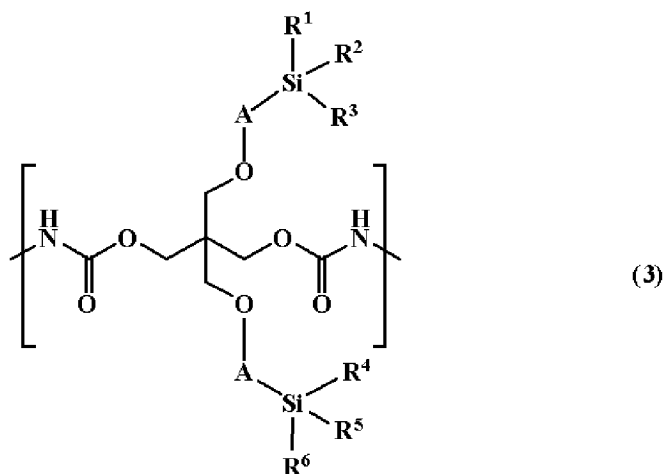
【第2項】

如申請專利範圍第1項之含矽化合物，其中，該式(1)之含矽化合物以下式(2)表示；



【第3項】

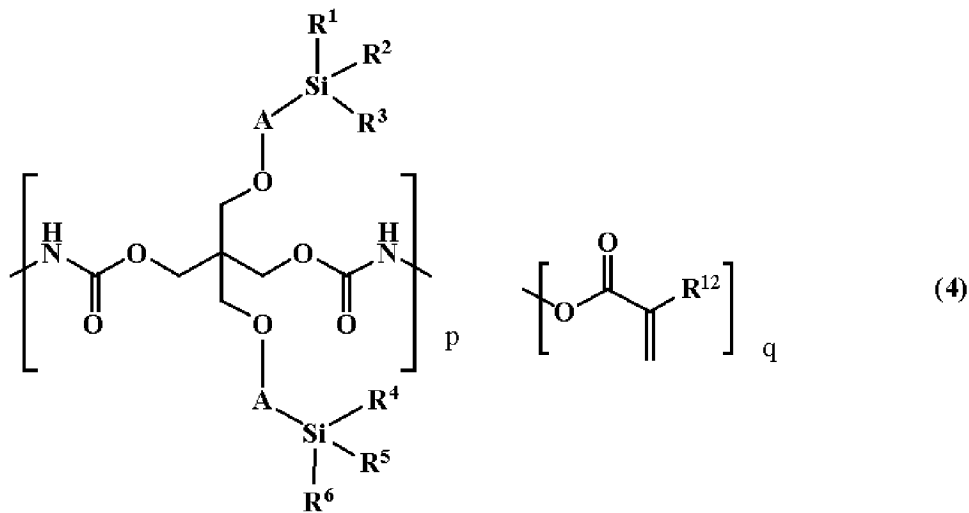
一種胺甲酸乙酯樹脂，其特徵為具有下式(3)表示之結構；



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基； R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 $R^1 \sim R^6$ 同樣定義， n 為0~100之範圍之整數； A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之胺甲酸乙酯樹脂，具有下式(4)表示之在末端具(甲基)丙烯酸酯基之結構；



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及A同前所述， R^{12} 為氫原子或甲基； p 、 q 為1分子中之單元數，為 $1 \leq p \leq 100$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 之範圍之整數。

【第5項】

一種伸縮性膜，其特徵為含有如申請專利範圍第3或4項之胺甲酸乙酯樹脂。

【第6項】

如申請專利範圍第5項之伸縮性膜，其中，該伸縮性膜在JIS K 6251規定之拉伸試驗的伸縮率為40~500%。

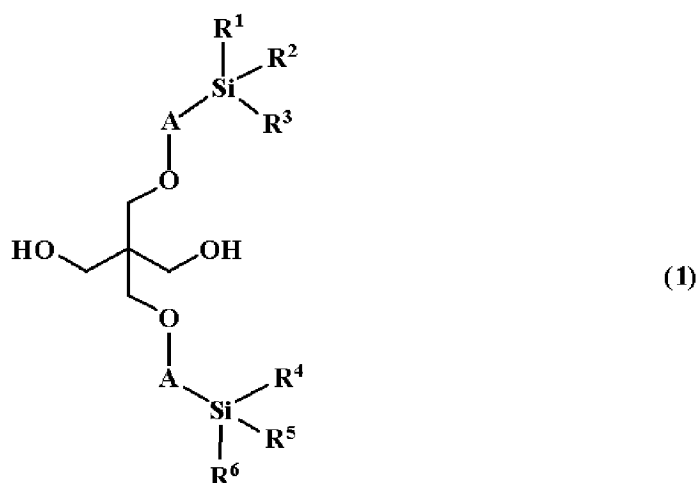
【第7項】

如申請專利範圍第5或6項之伸縮性膜，其中，該伸縮性膜係作為接觸有伸縮性之導電性配線之膜使用。

【第8項】

一種伸縮性膜之形成方法，係形成伸縮性膜之方法，其特徵為：

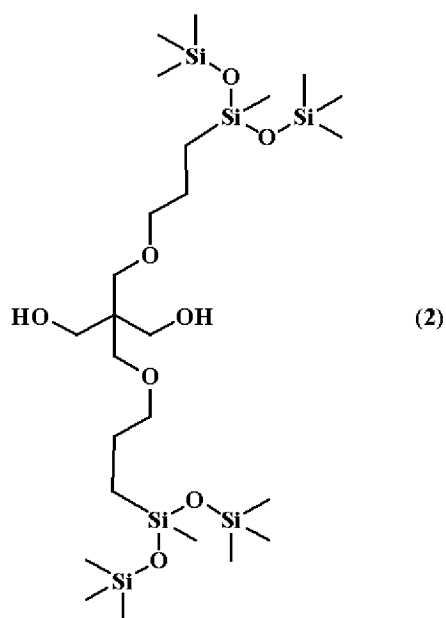
將下式(1)表示之化合物與具異氰酸酯基之化合物混合，將該混合物製膜，並利用加熱使其硬化；



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基； R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 R^1 ~ R^6 同樣定義， n 為0~100之範圍之整數； A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基。

【第9項】

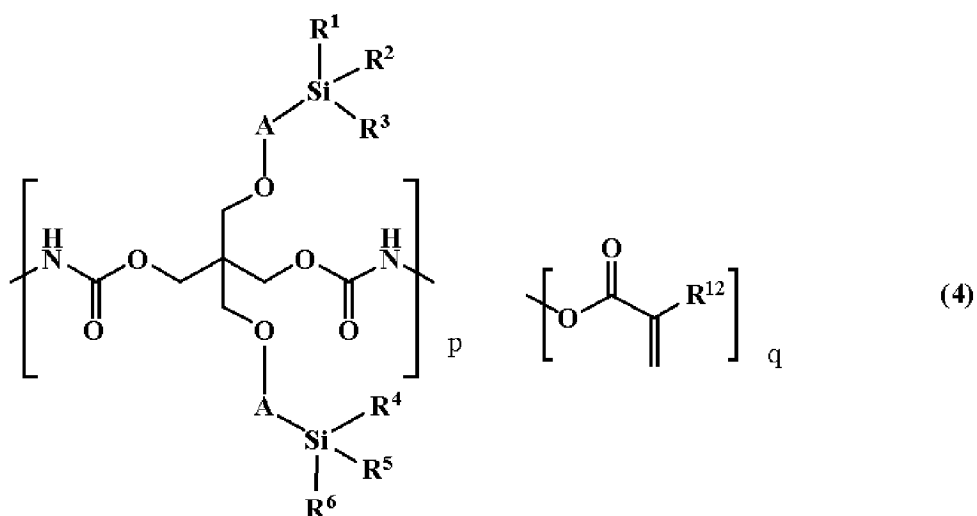
如申請專利範圍第8項之伸縮性膜之形成方法，係使用下式(2)表示之化合物作為該式(1)表示之化合物；



【第10項】

一種伸縮性膜之形成方法，係形成伸縮性膜之方法，其特徵為：

將下式(4)表示之在末端具(甲基)丙烯酸酯基之化合物製膜，並加熱及/或光照射使其硬化；



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基、或 $-(OSiR^7R^8)_n-OSiR^9R^{10}R^{11}$ 表示之基； R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及 R^{11} 和 $R^1 \sim R^6$ 同樣定義， n 為0~100之範圍之整數； A 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀之伸烷基， R^{12} 為氫原子或甲基； p 、 q 為1分子中之單元數，為 $1 \leq p \leq 100$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 之範圍之整數。

