



(21) 申請案號：106117868

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 31 日

(51) Int. Cl. : C08G18/44 (2006.01)
C08F290/06 (2006.01)

C08G18/67 (2006.01)

(30) 優先權：2016/06/01 日本

2016-109813

(71) 申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72) 發明人：池野健人 IKENO, TAKETO (JP)；橫堀海 YOKOBORI, UMI (JP)；佐藤英之 SATO, HIDEYUKI (JP)；長谷見隆司 HASEMI, RYUJI (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

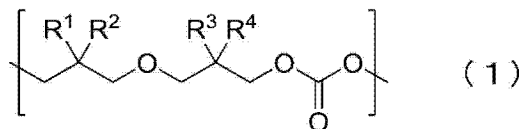
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 47 頁

(54) 名稱

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法、硬化性組成物、硬化物、以及硬化物之製造方法

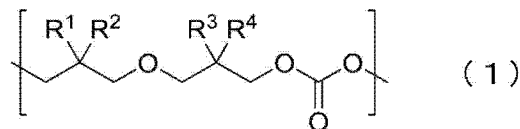
(57) 摘要

本發明提供可達成高強度與高伸長率之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、與胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法、硬化性組成物、硬化物及硬化物之製造方法。一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，含有來自聚碳酸酯二醇之構成單元、來自聚異氰酸酯之構成單元、以及來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基；該聚碳酸酯二醇含有 1 種以上之下式(1)表示之構成單元；



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示碳數 1~6 之脂肪族烴基。

特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法、硬化性組成物、硬化物、以及硬化物之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法、硬化性組成物、硬化物及硬化物之製造方法。尤其關於由聚碳酸酯二醇與聚異氰酸酯、及具有羥基之(甲基)丙烯酸酯合成的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯及其製造方法，進一步關於含有胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之硬化性組成物等。

【先前技術】

【0002】

藉由照射活性能量射線等而硬化之硬化性組成物，由於可於無溶劑下製備，在環境上係優異，又，藉由照射活性能量射線等而獲得之硬化物，由於具有優異的彈性及黏著性，廣泛用作光學構件、電氣或電子等之構件、航空器或汽車等之內外裝用、住宅之外壁面及地板材用之塗料或塗覆劑、密封劑、及黏著劑。

【0003】

以往，於上述用途廣泛使用由低廉的聚酯二醇或聚醚二醇合成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。但，近年具有聚碳酸酯二醇骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯低聚物的使用例正增加中。其理由可列舉如下：已知對於具有聚醚二醇骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯照射活性能量射線而使其硬化得到的硬化

物，由於具有醚鍵，耐熱性及耐候性不佳。又，具有聚酯二醇骨架之硬化物，雖然耐熱性得到改善，但由於具有酯鍵，耐水解性不充分。因此，在要求進一步的耐熱性、耐候性及耐水解性的用途中，具有聚碳酸酯二醇骨架之硬化物較適合(專利文獻1)。

【0004】

一般而言，自由基聚合性低聚物係與自由基聚合性單體組合使用，進一步與光自由基聚合起始劑、更進一步與其他添加劑等組合使用(專利文獻2)。就自由基聚合性低聚物而言，係在低聚物之末端具有2個以上之乙烯基聚合性官能基，藉由改變導入到低聚物主鏈之骨架或主鏈的分子量，可在一定程度上改變柔軟性、伸長度。但，一般而言，已知有如下權衡取捨之關係：要求強度的話，伸長率會變低；欲使伸長率變大的話，會難以獲得強度(專利文獻3)。

【0005】

另一方面，就聚碳酸酯二醇而言，已知有記載於專利文獻4者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2012-184385號公報

[專利文獻2]日本特開2014-189572號公報

[專利文獻3]日本特開2014-77069號公報

[專利文獻4]國際公開第2016/002873號公報

【發明內容】

【0007】

[發明所欲解決之課題]

若能找到兼顧高強度與高伸長率之具有聚碳酸酯二醇骨架的新穎胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯低聚物的話，對於上述課題係有益。

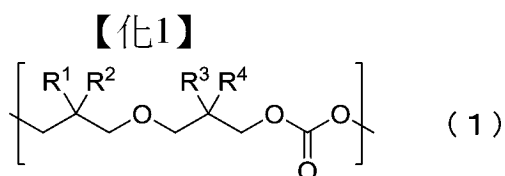
就本發明所欲解決之課題而言，係為了解決上述課題，旨在提供施用活性能量等進行硬化時可達成高強度與高伸長率之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、與胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法、硬化性組成物、硬化物及硬化物之製造方法。

[解決課題之手段]

【0008】

本案發明人等為了達成上述目的而進行努力研究的結果，發現藉由使用包含具有特定取代基之聚碳酸酯二醇骨架的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，可解決上述課題。具體而言，藉由下列手段<1>，較佳為藉由<2>~<18>，可解決上述課題。

<1>一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，含有來自聚碳酸酯二醇之構成單元、來自聚異氰酸酯之構成單元、以及來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基；該聚碳酸酯二醇含有1種以上之下式(1)表示之構成單元；



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示碳數1~6之脂肪族烴基。

<2>如<1>之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，式(1)表示之構成單元之至少1種中， R^1 與 R^2 之組合和 R^3 與 R^4 之組合互不相同。

<3>如<1>之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，式(1)表示之構成單元之至少1種中， R^1 及 R^2 為甲基。

<4>如<1>之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，式(1)表示之構成單元之至少1種中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 為甲基。

<5>如<1>~<4>中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，式(1)表示之構成單元之含量比例為構成聚碳酸酯二醇之全部構成單元之20莫耳%以上。

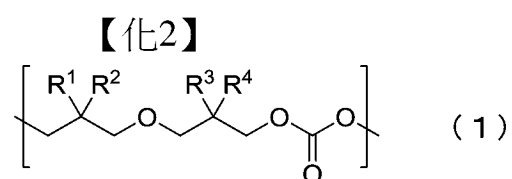
<6>如<1>~<5>中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，該聚碳酸酯二醇之數量平均分子量為400~5000。

<7>如<1>~<6>中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，該聚異氰酸酯為二異氰酸酯。

<8>如<1>~<7>中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，該具有羥基之(甲基)丙烯酸酯在一分子中具有1個羥基。

<9>如<1>~<8>中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，該具有羥基之(甲基)丙烯酸酯為單官能(甲基)丙烯酸酯。

<10>一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法，包括以下步驟：使含有式(1)表示之構成單元之聚碳酸酯二醇與聚異氰酸酯反應後，並使其和具有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應；



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示碳數1~6之脂肪族烴基。

<11>如<1>~<9>中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法，包括以下步驟：使含有式(1)表示之構成單元之聚碳酸酯二醇、聚異氰酸酯、以及具有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應。

<12>一種硬化性組成物，含有如<1>~<9>中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

<13>如<12>之硬化性組成物，更含有活性能量反應性單體及自由基聚合起始劑。

<14>如<13>之硬化性組成物，其中，該活性能量反應性單體之含量相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯100質量份為10~300質量份。

<15>如<13>或<14>之硬化性組成物，其中，該活性能量反應性單體為(甲基)丙烯酸酯化合物。

<16>一種硬化物，係將如<12>~<15>中任一項之硬化性組成物予以硬化而成。

<17>一種硬化物之製造方法，包括以下步驟：將如<12>~<15>中任一項之硬化性組成物施用在基材上，並施用活性能量。

<18>一種硬化物，係將如<12>~<15>中任一項之硬化性組成物施用在基材上，並施用活性能量而成。

[發明之效果]

【0009】

藉由使用本發明之含有聚碳酸酯二醇骨架之新穎的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，可提供施用活性能量等進行硬化時能達成高強度與高伸長率之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、與胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法、硬化性組成物、硬化物及硬化物之製造方法。

【實施方式】

【0010】

以下，針對本發明之內容進行詳細說明。此外，本說明書中，「~」係以包括其前後記載之數值作為下限值及上限值的含義使用。

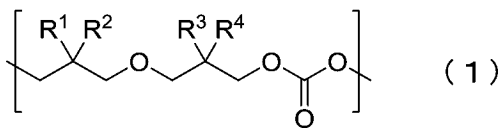
【0011】

本說明書中，(甲基)丙烯酸酯係丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯的總稱，意指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯中之一者或兩者。

【0012】

本發明中之新穎的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，含有來自聚碳酸酯二醇之構成單元、來自聚異氰酸酯之構成單元、以及來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基，該聚碳酸酯二醇含有1種以上之下式(1)表示之構成單元。

【化3】



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示碳數1~6之脂肪族烴基。

上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，係包含例如(1)聚碳酸酯二醇、(2)聚異氰酸酯、及(3)具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之原料的反應產物。前述原料亦可進一步包含(4)其他化合物。

藉由成為上述構成，可獲得兼顧高強度與伸長率之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

進一步，本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，由於耐熱性及耐污染性亦優異，製成硬化物時可提高其有用性，並進一步擴展其用途。此處的耐熱性，係指加熱後之YI值的上升較小。YI值係表示黃色度的參數，且為數值越大越為黃色的指標。又，就耐污染性而言，係指例如以矽膠處理後之霧度的上升較小。霧度係關於透明性的指標且表示濁度(不透光度)，由擴散透射光相對於全光線透射光之比例求出，取0~100%的值，該值越小表示透明性越高，越大表示表面越不透光。

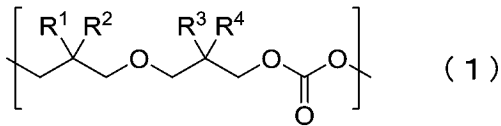
以下針對各原料進行說明。

【0013】

<(1)聚碳酸酯二醇>

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯含有來自聚碳酸酯二醇之構成單元。前述聚碳酸酯二醇含有1種以上之下式(1)表示之構成單元。

【化4】



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示碳數1~6之脂肪族烴基。

【0014】

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 宜各自獨立地為碳數1~6之直鏈或分支的烷基較佳，為甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基(異丙基)、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基(第三丁基)、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基(新戊基)、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、及1-乙基-2-甲基丙基更佳。

其中，宜為甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基(異丙基)、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、及正己基較佳，為甲基、乙基、正丙基、及正丁基尤佳。

【0015】

本發明中，作為較佳實施形態之一例，可列舉式(1)表示之構成單元之至少1種中(較佳為式(1)表示之構成單元之80莫耳%以上中)， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 為相同的基的情形。

又，本發明中，作為較佳實施形態之另一例，可列舉式(1)表示之構成單元之至少1種中(較佳為式(1)表示之構成單元之80莫耳%以上中)， R^1 與 R^2 之組合和 R^3 與 R^4 之組合互不相同的情形。

【0016】

本發明中，進一步，式(1)表示之構成單元之至少1種中(較佳為式(1)表示之構成單元之80莫耳%以上中)， R^1 及 R^2 為甲基更佳。

又，式(1)表示之構成單元之至少1種中(較佳為式(1)表示之構成單元之80莫耳%以上中)， R^3 及 R^4 宜各自獨立地為選自於甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、或正己基之基較佳。 R^3 為甲基或乙基尤佳，為甲基又更佳。 R^4 宜為選自於甲基、乙基、正丙基及正丁基之基尤佳，為甲基又更佳。

【0017】

作為式(1)表示之構成單元的具體例，可列舉式(1)表示之構成單元之至少1種中(較佳為式(1)表示之構成單元之80莫耳%以上中)滿足以下之任一者的示例。本發明中，特佳為滿足(A)。

(A) R^1 ~ R^4 皆為甲基。

(B) R^1 及 R^2 為甲基， R^3 為乙基， R^4 為正丁基。

(C) R^1 及 R^2 為甲基， R^3 及 R^4 為乙基。

(D) R^1 ~ R^3 皆為甲基， R^4 為正丙基。

【0018】

本發明中使用之聚碳酸酯二醇之末端的90%以上宜具有羥基較佳。

【0019】

本發明中使用之聚碳酸酯二醇，上述式(1)表示之1種以上之構成單元之含量宜為構成聚碳酸酯二醇之全部構成單元中之20莫耳%以上較佳，含有40莫耳%以上更佳，含有50莫耳%以上尤佳，含有60莫耳%以上又更佳，為90莫耳%以上又

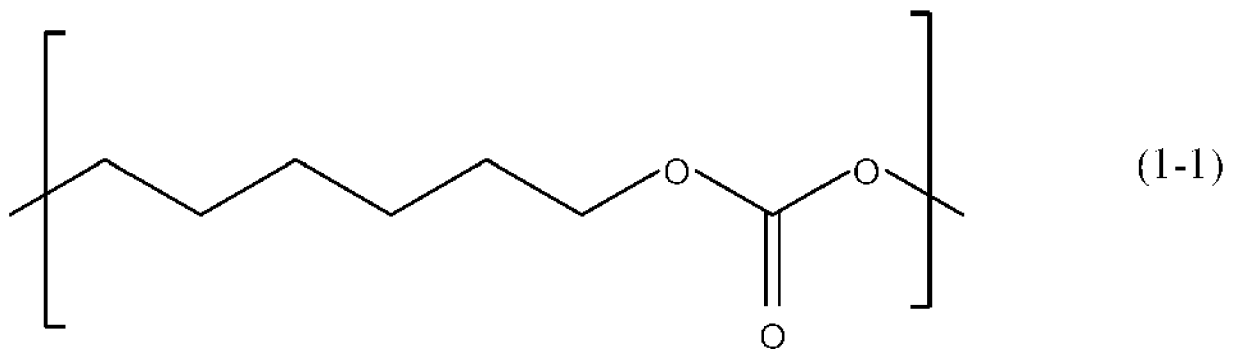
尤佳。上述式(1)表示之1種以上之構成單元之含量的上限並無特別規定，可為100莫耳%。就其他構成單元而言，可列舉後述式(1-1)表示之構成單元。藉由成為如此之構成，可獲得耐候性及耐熱性(尤其耐熱老化性)更加優異的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

【0020】

作為本發明中使用之聚碳酸酯二醇可具有的其他構成單元，可列舉來自二醇之構成單元，宜為式(1-1)表示之構成單元較佳。

式(1-1)

【化5】



【0021】

本發明中使用之聚碳酸酯二醇含有式(1-1)表示之構成單元時，式(1)表示之1種以上之構成單元之含量宜為全部構成單元中之70~40莫耳%，式(1-1)表示之構成單元之含量宜為30~60莫耳%較佳。

【0022】

本發明中使用之聚碳酸酯二醇之數量平均分子量的下限宜為400以上較佳，為500以上更佳，為800以上尤佳，為900以上特佳。藉由數量平均分子量為400以上，伸長率有更為改善的傾向。上述數量平均分子量的上限宜為5000以下較佳，為4000以下更佳，為3000以下尤佳，為2000以下特佳，為1500以下又更

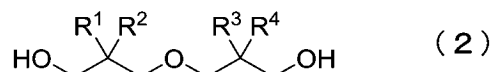
佳，為1300以下又尤佳。藉由數量平均分子量為5000以下，作業性、強度有更為改善的傾向。

聚碳酸酯二醇之數量平均分子量可利用後述實施例記載之方法進行測定。此外，實施例記載之測定儀器由於停產等而難以取得時，可使用其他具有同等性能之測定儀器(以下，其他測定方法亦同樣。)

【0023】

本發明中使用之聚碳酸酯二醇之製造方法並無特別規定，可由碳酸二酯與含有式(2)表示之二醇之二醇化合物的酯交換反應合成。

【化6】



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示碳數1~6之脂肪族烴基。

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 和式(1)中之 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 同義，較佳範圍亦同樣。

【0024】

碳酸二酯可列舉碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯及碳酸伸烷基酯。碳酸二酯可使用1種，亦可使用2種以上。

作為碳酸二烷基酯的示例，可列舉碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸二丁酯。

作為碳酸二芳基酯的示例，可列舉碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯及碳酸間甲苯酚酯。

作為碳酸伸烷基酯的示例，可列舉碳酸伸乙酯、碳酸三亞甲酯、碳酸1,2-伸丙酯及碳酸新戊酯。

【0025】

碳酸二酯的量宜相對於二醇化合物之合計1莫耳為0.70~1.10莫耳較佳，為0.75~1.05莫耳更佳。

【0026】

酯交換反應中亦可使用酯交換觸媒。酯交換觸媒只要是具有通常的酯交換能力者即可，皆可使用。例如可列舉氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀及乙醇鉀等鹼金屬化合物；氫氧化鎂、氫氧化鈣、碳酸鎂及碳酸鈣等鹼土類金屬化合物；四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四-正丁氧基鈦、乙酸鋅、苯甲酸鋅、2-乙基己酸鋅、氯化錫、乙酸錫、二月桂酸二-正丁基錫、二乙酸二-正丁基錫、二-正丁基氧化錫、四乙醯基丙酮銻、四丁氧化銻及乙酸鉛等過渡金屬化合物。

【0027】

酯交換觸媒的使用量宜為不影響胺甲酸乙酯化反應的程度較佳，金屬之質量相對於原料二醇化合物之質量的比，較佳為0.01~500質量ppm，更佳為0.1~100質量ppm，尤佳為1~50質量ppm。

【0028】

就酯交換之反應溫度而言，只要是可獲得實用的反應速度的溫度即可，較佳為70~280℃，更佳為100~240℃。又，酯交換反應係平衡反應，故宜邊將生成的低沸點成分餾去邊進行反應較佳，因此，宜在反應後半將壓力緩慢降低並進行反應。又，為了以良好的效率進行低沸點成分的餾去，且為了防止著色，宜邊使氮氣或氬氣等鈍性氣體流通邊進行反應較佳。

【0029】

與碳酸二酯之酯交換反應中使用的二醇，可使用1種或2種以上的上述式(2)表示之二醇，進一步，除了使用式(2)表示之二醇，亦可使用1種或2種以上的其他二醇。

【0030】

可共存並使用之二醇的具體例，可列舉乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-戊二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-1,3-丁二醇、

新戊二醇、1,3-己二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,5-己二醇、2-乙基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2-丙基-1,5-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二苯基-1,3-丙二醇、3,3-二甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,2-丙二醇、2,2,4,4-四甲基-1,5-戊二醇、2,2,9,9-四甲基-1,10-癸二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、2,5-己二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、二乙二醇、三乙二醇、間亞二甲苯二醇、對亞二甲苯二醇、聚乙二醇、聚丙二醇及聚丁二醇等脂肪族二醇類；1,3-環己二醇、1,4-環己二醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,2-十氫萘二甲醇、1,3-十氫萘二甲醇、1,4-十氫萘二甲醇、1,5-十氫萘二甲醇、1,6-十氫萘二甲醇、2,7-十氫萘二甲醇、四氫萘二甲醇、降莖烷二甲醇、三環癸烷二甲醇、5-羥甲基-5-乙基-2-(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-1,3-二噁烷、五環十二烷二甲醇、2,2'-雙(4-羥基環己基)丙烷、1,4-二羥基乙基環己烷、異山梨醇、2,5-雙(羥基甲基)四氫呋喃及3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷等脂環族二醇類；2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A)、雙(4-羥基苯基)甲烷(雙酚F)、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)戊烷、2,2-雙(4-羥基苯基)戊烷、3,3-雙(4-羥基苯基)戊烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷(雙酚Z)、4,4'-二羥基二苯醚、4,4'-二羥基二苯基硫醚、4,4'-二羥基二苯基亞砷及4,4'-二羥基二苯砷等雙酚類之環氧烷加成物；氫醌、間苯二酚、4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基二苯醚及4,4'-二羥基二苯基二苯甲酮等芳香族二羥基化合物之環氧烷加成物；2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A)、雙(4-羥基苯基)甲烷(雙酚F)、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)戊烷、2,2-雙(4-羥基苯基)戊烷、3,3-雙(4-羥基苯基)戊烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷(雙酚Z)、4,4'-二羥基二苯醚、4,4'-二羥基二苯基硫醚、4,4'-二羥基二

苯基亞砷、4,4'-二羥基二苯砷、氫醌、間苯二酚、4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基二苯醚及4,4'-二羥基二苯基二苯甲酮等芳香族二醇類等。

又，亦可含有少量的以3官能以上之多元醇作為原料之構成單元。3官能以上之多元醇的示例，可列舉甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、二(三羥甲基)丙烷、新戊四醇及二新戊四醇等。

【0031】

其中，宜為乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-戊二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-1,3-丁二醇、新戊二醇、1,3-己二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,5-己二醇、2-乙基-1,5-戊二醇、2-丙基-1,5-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、二乙二醇、三乙二醇、間亞二甲苯二醇、對亞二甲苯二醇、聚乙二醇、聚丙二醇及聚丁二醇等脂肪族二醇類較佳，為1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇及2-甲基-1,8-辛二醇更佳，為1,6-己二醇特佳。

【0032】

其他關於本發明中使用之聚碳酸酯二醇的詳細內容，可參酌國際公開WO2016/002873號公報之段落0009、及0011~0035之記載，該等內容援引於本說明書中。

【0033】

<(2)聚異氰酸酯>

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯含有來自聚異氰酸酯之構成單元。聚異氰酸酯係具有2個以上之異氰酸酯基之化合物，宜為具有2~10個異氰酸酯基之化合物較佳，為具有2~4個異氰酸酯基之化合物更佳，為具有2個異氰酸酯基之化合物(二異氰酸酯)尤佳。本發明中，構成來自聚異氰酸酯之構成單元的聚異氰酸酯中，二異氰酸酯所佔比例宜為90莫耳%以上較佳，為95莫耳%以上更佳，為97莫耳%以上尤佳，為99莫耳%以上又更佳。藉由二異氰酸酯之比例為90莫耳%以上，可進一步提高胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之伸長率。又，藉由3官能以上之異氰酸酯之比例為10莫耳%以下，可維持高伸長率，同時可改善強度。

【0034】

本發明中使用之聚異氰酸酯，可例示具有脂肪族基之聚異氰酸酯、具有脂環族結構之聚異氰酸酯及具有芳香族基之聚異氰酸酯。

聚異氰酸酯可使用1種，亦可使用2種以上。以下記載各聚異氰酸酯之代表例。

【0035】

具有脂肪族基之聚異氰酸酯

可列舉四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、七亞甲基二異氰酸酯、八亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-及/或2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、及離胺酸二異氰酸酯等2官能異氰酸酯；1,6,11-十一烷三異氰酸酯、1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、及參(異氰酸酯己基)異氰脲酸酯等3官能異氰酸酯。

【0036】

具有脂環族結構之聚異氰酸酯

可列舉異佛酮二異氰酸酯、2,4-及/或2,6-甲基環己烷二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯、雙(異氰酸酯甲基)環己烷、二聚物酸

二異氰酸酯、2,6-降莖烷二異氰酸酯、及雙(2-異氰氧基乙基)-4-環己烯-1,2-二羧酸酯等2官能異氰酸酯；雙環庚烷三異氰酸酯等3官能異氰酸酯。

【0037】

具有芳香族基之聚異氰酸酯

可列舉1,3-苯二異氰酸酯、1,4-苯二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二異氰氧基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二異氰氧基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二異氰氧基二苯基甲烷、1,5-萘二異氰酸酯及二甲苯二異氰酸酯。

【0038】

<(3)具有羥基之(甲基)丙烯酸酯>

本發明中之具有羥基之(甲基)丙烯酸酯，可為具有羥基之單官能(甲基)丙烯酸酯，亦可為具有羥基之多官能(甲基)丙烯酸酯，宜為具有羥基之1~6官能(甲基)丙烯酸酯較佳，為具有羥基之1~4官能(甲基)丙烯酸酯更佳，為具有羥基之1~3官能(甲基)丙烯酸酯尤佳，為具有羥基之1或2官能(甲基)丙烯酸酯又更佳，為具有羥基之單官能(甲基)丙烯酸酯又尤佳。

【0039】

具有羥基之(甲基)丙烯酸酯宜為具有羥基烷基之(甲基)丙烯酸酯更佳。

又，具有羥基之(甲基)丙烯酸酯宜為具有羥基之丙烯酸酯尤佳。

具有羥基之(甲基)丙烯酸酯，可在一分子中具有1個羥基，亦可具有2個以上。具有羥基之(甲基)丙烯酸酯，宜為在一分子中具有1~9個羥基較佳，具有1~3個更佳，具有1個尤佳。

又，羥基烷基所含之羥基可為1級羥基，亦可為2級羥基。

具有羥基之(甲基)丙烯酸酯可使用1種，亦可使用2種以上之混合物。

本發明中使用之具有羥基之(甲基)丙烯酸酯的分子量宜為100~1000較佳，為100~500尤佳。

【0040】

以下記載具有羥基之(甲基)丙烯酸酯的代表例。

【0041】

作為具有羥基之單官能(甲基)丙烯酸酯的示例，可列舉(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯之加成物、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯之 ϵ -己內酯加成物、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯之環氧烷加成物、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯之 ϵ -己內酯加成物、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯之環氧烷加成物、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯之 ϵ -己內酯加成物、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯、及2-羥基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯或2-羥基-3-聯苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸與環氧烷之反應產物。

上述環氧烷可例示環氧乙烷、環氧丙烷。

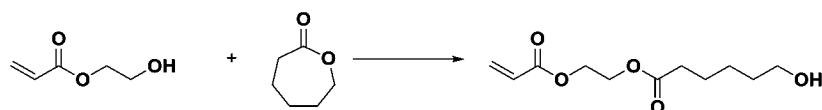
又，環氧烷加成物係指將環氧烷進行加成而獲得之化合物。以下，顯示丙烯酸2-羥基乙酯之環氧乙烷加成物的示例。

【化7】



ϵ -己內酯加成物係指將 ϵ -己內酯進行加成而獲得之化合物。以下，顯示丙烯酸2-羥基乙酯之 ϵ -己內酯加成物的示例。

【化8】



【0042】

作為具有羥基之多官能(甲基)丙烯酸酯的示例，可列舉甘油二(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、二(三羥甲基)丙烷三(甲基)丙烯酸酯及二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

【0043】

<其他構成單元>

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，亦可含有來自聚碳酸酯二醇之構成單元、來自聚異氰酸酯之構成單元、來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基以外之構成單元。具體而言，亦可含有來自數量平均分子量500以上之高分子量多元醇及/或數量平均分子量未達500之低分子量多元醇的構成單元、來自鏈延長劑之構成單元。

含有上述其他構成單元之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，就原料而言，除(1)聚碳酸酯二醇、(2)聚異氰酸酯、及(3)具有羥基之(甲基)丙烯酸酯以外，亦可含有選自於數量平均分子量500以上之高分子量多元醇、數量平均分子量未達500之低分子量多元醇、及鏈延長劑中之至少1種。

【0044】

就高分子量多元醇而言，係數量平均分子量為500以上，具有2個以上之羥基，且不具有式(1)表示之構成單元的化合物。高分子量多元醇可使用1種，亦可使用2種以上。

【0045】

如此之高分子量多元醇，可列舉聚醚二醇、聚酯二醇、聚醚酯二醇、不具有式(1)表示之構成單元的聚碳酸酯二醇、不具有式(1)表示之構成單元的聚酯改性聚碳酸酯二醇、聚烯烴多元醇、及聚矽氧多元醇。

【0046】

就低分子量多元醇而言，係具有2個以上之羥基的數量平均分子量未達500之化合物。可使用1種，亦可使用2種以上。

【0047】

作為低分子量多元醇的示例，可列舉乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丁基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,5-戊二醇、2,3,5-三甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、3,3-二羥甲基庚烷、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、環丙烷二醇、環丙烷二甲醇、環丙烷二乙醇、環丁烷二醇、環丁烷二甲醇、環戊烷二醇、環戊烷二甲醇、環己烷二醇、環己烷二甲醇、環己烯二醇、環己烯二甲醇、氫化雙酚A、三環癸二醇、金剛烷二醇、雙羥基乙氧基苯、對苯二甲酸雙(羥基乙)酯、雙酚A、新戊四醇、山梨糖醇、甘露醇、甘油及三羥甲基丙烷。

【0048】

就鏈延長劑而言，除可列舉低分子量多元醇以外，還可列舉例如乙二胺、丙二胺、己二胺、三甲基己二胺、異佛酮二胺、4,4'-二環己基甲烷二胺、二胺基環己烷、氨基二胺基環己烷及降莖烯二胺等多元胺。鏈延長劑可使用1種，亦可將2種以上併用。

【0049】

<胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之較佳結構>

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，只要含有來自聚碳酸酯二醇之構成單元、來自聚異氰酸酯之構成單元、以及來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基，且該聚碳酸酯二醇含有1種以上之式(1)表示之構成單元，其結構等可適當決定。

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，宜藉由(1)聚碳酸酯二醇與(2)聚異氰酸酯之反應形成胺甲酸乙酯鍵，進一步宜在末端含有來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基較佳。

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯可為低聚物，亦可為聚合物，較佳為低聚物。

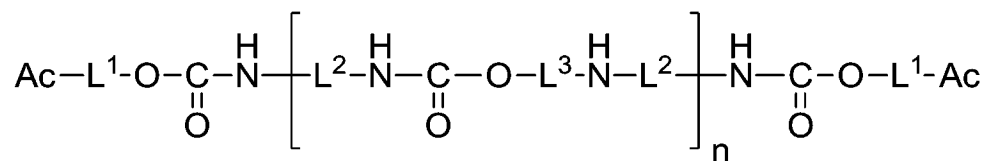
本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，可為1官能胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(在分子內具有1個(甲基)丙烯酸基)，亦可為2官能胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，也可為3官能以上之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，較佳為2官能胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯或3官能以上之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，更佳為2官能胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

進一步，本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯宜為胺甲酸乙酯丙烯酸酯較佳。

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯宜由下式(X)表示較佳。

式(X)

【化9】



式(X)中，Ac為(甲基)丙烯酸醯氧基， L^1 各自獨立地為2價烴基， L^2 各自獨立地為2價烴基， L^3 為含有式(1)表示之構成單元的2價基。

Ac- L^1 部分宜來自於具有羥基之(甲基)丙烯酸酯較佳。 L^1 各自獨立地為伸烷基較佳。

L^2 宜來自於聚異氰酸酯較佳，各自獨立地為2價脂肪族基、2價脂環族基、及2價芳香族基、與由該等之組合構成的2價基更佳。

L^3 宜來自於含有1種以上之式(1)表示之構成單元的聚碳酸酯二醇較佳，為含有20莫耳%以上之式(1)表示之構成單元的2價基更佳。

n 為正整數，宜為3.3~25較佳，為3.7~13更佳。

【0050】

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之數量平均分子量的下限宜為900以上較佳，為1000以上更佳，為1300以上尤佳，為2000以上又更佳，為2400以上又尤佳。上述數量平均分子量的上限宜為50000以下較佳，為10000以下更佳，為6000以下尤佳，為5500以下又更佳，為4500以下又尤佳，為4000以下又更佳，為3800以下尤其又更佳。藉由成為如此之範圍內，可更有效地達成高強度與高伸長率。

本發明中之數量平均分子量可依照後述實施例記載之方法進行測定。

本發明中，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯中之來自聚異氰酸酯之構成單元：來自聚碳酸酯二醇之構成單元：來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基(莫耳比)宜為1.35~2.15：1.0：1.1~2.3較佳，為1.55~2.0：1.0：1.3~2.0更佳。

【0051】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法，包括以下步驟：使含有式(1)表示之構成單元之聚碳酸酯二醇、聚異氰酸酯、以及具有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應。

又，本發明中，揭示了一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法，包括以下步驟：使含有式(1)表示之構成單元之聚碳酸酯二醇與聚異氰酸酯反應後，並使其和具有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應。關於式(1)之詳細內容，係和上述式(1)同義，較佳範圍亦同樣。

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造時，反應溫度通常為 40°C 以上，宜為 60°C 以上較佳。反應溫度為 40°C 以上的話，反應速度加快，製造效率提高。又，反應溫度通常為 120°C 以下，宜為 100°C 以下較佳。藉由為 120°C 以下，可有效地抑制諸如縮二脲化、脲甲酸酯化之副反應、諸如(甲基)丙烯酸酯之聚合之副反應。反應時間宜為1~5小時較佳。又，使含有式(1)表示之構成單元之聚碳酸酯二醇與聚異氰酸酯反應後，並使其和具有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應時，聚碳酸酯二醇與聚異氰酸酯之反應溫度，和其反應產物與具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之反應溫度，可相同也可不同。

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造時，聚碳酸酯二醇之羥基與異氰酸酯基的莫耳當量比宜為1：1.1~3.0較佳，為1：1.25~2.0更佳。藉由成為如此之範圍內，可不使強度降低而達成更高的伸長度。

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造時，異氰酸酯基與具有羥基之(甲基)丙烯酸酯中之羥基的莫耳當量比宜為1：0.1~2.5較佳，為1：0.25~1.3更佳。藉由成為如此之範圍內，異氰酸酯基殘留，物性降低的情形可加以防止，同時可兼顧更高的強度與更高的伸長度。

【0052】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的製造，可在乙酸乙酯或甲乙酮等有機溶劑、水系介質的存在下進行，進一步，亦可不使用有機溶劑、水系介質，而於在反應溫度為液體之(甲基)丙烯酸酯化合物的存在下進行製造。尤其於無溶劑下的製造或於在反應溫度為液體之(甲基)丙烯酸酯化合物的存在下的製造，無需有機溶劑、水系介質的去除，故較佳。

【0053】

製造本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯時，亦可視需要使用聚合抑制劑、胺甲酸乙酯化觸媒。

【0054】

就聚合抑制劑而言，例如可列舉氫醌、甲基氫醌、氫醌單甲醚、對-第三丁基兒茶酚甲氧基苯酚、3,5-雙-第三丁基-4-羥基甲苯、2,6-二-第三丁基甲酚、啡噻吡、四甲基秋蘭姆二硫醚、二苯胺及二硝基苯。

使用聚合抑制劑時，其添加量宜相對於聚碳酸酯二醇的量為0.001~0.2質量%較佳。聚合抑制劑可僅使用1種，亦可使用2種以上。使用2種以上時，合計量宜為上述範圍內較佳。

【0055】

就胺甲酸乙酯化觸媒而言，例如可列舉三乙胺、三乙二胺、N-甲基咪啉等含氮化合物；乙酸鉀、硬脂酸鋅、辛酸錫等金屬鹽；二月桂酸二丁基錫、四丁氧基鈦及四異丙氧基鈦等有機金屬化合物。

使用胺甲酸乙酯化觸媒時，其添加量宜相對於聚碳酸酯二醇的量為0.001~0.1質量%較佳。胺甲酸乙酯化觸媒可僅使用1種，亦可使用2種以上。使用2種以上時，合計量宜為上述範圍內較佳。

【0056】

硬化性組成物

又，本發明揭示包含1種或2種以上之上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的硬化性組成物。本發明之硬化性組成物中之上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之含量，下限宜為30質量%以上較佳，為40質量%以上更佳，為45質量%以上尤佳。前述含量的上限宜為90質量%以下較佳，為85質量%以下更佳，為80質量%以下尤佳。藉由成為如此之範圍內，可獲得強度及伸長率優異的硬化物。

【0057】

就硬化性組成物而言，宜為藉由施用活性能量而進行硬化的硬化性組成物較佳，可為光硬化性組成物，亦可為熱硬化性組成物，但為光硬化性組成物較佳。活性能量可例示紫外線、電子束、熱能等，宜為紫外線較佳。

就本發明之硬化性組成物而言，考量不損及胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯低聚物之性能，降低硬化性組成物之黏度以改進操作，或改善活性能量施用時之硬化性、硬化物之柔軟性及黏著性等的觀點，可摻合活性能量反應性單體。

又，就本發明之硬化性組成物而言，亦可將自由基聚合起始劑(較佳為光自由基聚合起始劑)和活性能量反應性單體一起摻合。

【0058】

本發明之硬化性組成物可含有溶劑，亦可為實質上不含溶劑之構成。實質上不含溶劑，係指硬化性組成物中之溶劑的量為硬化性組成物之3質量%以下，較佳為1質量%以下，尤佳為0.5質量%以下。

【0059】

本發明之硬化性組成物的黏度可因應用途適當決定，例如可使於25°C之黏度成為1~500Pa·s，亦可為5~100Pa·s。

【0060】

<活性能量反應性單體>

本發明中可使用之活性能量反應性單體，只要是藉由施用活性能量而硬化的化合物即可，其種類並無特別規定。活性能量反應性單體可例示(甲基)丙烯酸酯化合物及具有乙烯基之化合物(含乙烯基之化合物)，宜為(甲基)丙烯酸酯化合物較佳，為丙烯酸酯化合物更佳。

就活性能量反應性單體而言，於25°C宜為液體較佳。藉由使用如此之化合物，可不在硬化性組成物中摻合溶劑，而使硬化性組成物的黏度降低。

活性能量反應性單體的分子量宜為70~400較佳，為100~300更佳。

活性能量反應性單體可為有1個活性能量反應性基之單官能單體，亦可為有2個活性能量反應性基之多官能單體，宜為1~3官能單體較佳，為1或2官能單體更佳，為單官能單體尤佳。

此外，就活性能量反應性單體而言，當然係本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯以外之化合物。

【0061】

係單官能單體之單官能(甲基)丙烯酸酯化合物的具體例，可列舉(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯酚之環氧烷1~30莫耳加成物的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(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4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、及(甲基)丙烯酸異苧酯等。

【0062】

係多官能單體之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的具體例，可列舉乙二醇二(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、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(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、聚丙二醇二(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、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二環戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成雙酚F二(甲基)

丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基)丙烷四(甲基)丙烯酸酯、及二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

【0063】

作為含乙烯基之化合物的具體例，可列舉苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯及二乙烯基苯等苯乙烯類；乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮及N-乙烯基己內醯胺等乙烯基酯類；乙基乙烯醚及苯基乙烯醚等乙烯醚類；鄰苯二甲酸二烯丙酯及烯丙基環氧丙醚等烯丙基化合物類；(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺及(甲基)丙烯醯基咪啉等(甲基)丙烯醯胺類。

【0064】

本發明之硬化性組成物中之活性能量反應性單體的含量，相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯100質量份，下限宜為10質量份以上較佳，為15質量份以上更佳，為20質量份以上尤佳，為25質量份以上又更佳，亦可為32質量份以上，也可為40質量份以上。前述含量的上限宜相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯低聚物100質量份為300質量份以下較佳，為200質量份以下更佳，為150質量份以下尤佳，為120質量份以下又更佳，為90質量份以下又尤佳，為70質量份以下又更佳。

【0065】

<自由基聚合起始劑>

本發明中使用之自由基聚合起始劑，可使用公知的自由基聚合起始劑。自由基聚合起始劑可根據施用之活性能量的種類，從光自由基聚合起始劑及熱自由基聚合起始劑中適當選擇。本發明中，宜為光自由基聚合起始劑較佳。

作為光自由基聚合起始劑，具體而言，可列舉苯乙酮、聯大茴香醯(p-anisil)、二苯基乙二酮、苄基二甲基縮酮、苯偶因、二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、2-苯甲醯基苯甲酸、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、苯偶因甲醚、苯偶因異丙醚、

苯偶因異丁醚、苯偶因乙醚、苯偶因甲酸甲酯、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-苯并二氧雜環戊烯-5-基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-苄基-2-(二甲基胺基)-4'-咪啉代苯丁酮、4,4'-二氯二苯甲酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,4-二乙基噻噸-9-酮、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦、1,4-二苯甲醯基苯、2-乙基蔥醌、第三丁基蔥醌、1-羥基環己基苯基酮、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-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪啉基苯丙酮、2-異亞硝基苯丙酮、4-苯基二苯甲酮、2-苯基-2-(對甲苯磺醯氧基)苯乙酮、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦、噻噸酮、二乙基噻噸酮、異丙基噻噸酮及氯噻噸酮等。

【0066】

自由基聚合起始劑可使用1種，亦可將2種以上之自由基聚合起始劑組合使用。使用2種以上之光自由基聚合起始劑時，最大吸收波長可相同也可不同。自由基聚合起始劑之含量宜相對於硬化性組成物總量為0.1~10質量%較佳，為0.5~5質量%更佳。

【0067】

<其他添加劑>

於本發明之硬化性組成物中，在不損及硬化性組成物之特性的範圍內，可摻合適量的其他添加劑。其他添加劑可列舉增感劑、顏料、染料等著色劑、聚合抑制劑、消泡劑、偶聯劑、有機及無機填充劑等。

【0068】

<硬化性組成物之物性>

本發明之硬化性組成物，如後述實施例記載般成形時的斷裂時拉伸強度宜為5.00N/mm²以上較佳，為7.00N/mm²以上更佳，為8.00N/mm²以上尤佳。前述斷裂時拉伸強度的上限並無特別規定，例如10.00N/mm²以下即為足夠實用之水平。

本發明之硬化性組成物，如後述實施例記載般成形時的斷裂時伸長度宜為50%以上較佳，為70%以上更佳，為80%以上尤佳。前述斷裂時伸長度的上限並無特別規定，例如130%以下即為足夠實用之水平。

【0069】

硬化物

本發明揭示將本發明之硬化性組成物予以硬化而成之硬化物。本發明之硬化物，例如係將硬化性組成物施用在基材上，並施用活性能量而成。施用活性能量，例如可例示照射紫外線等活性能量射線、賦予熱能(加熱)。

本發明之硬化物通常為薄膜狀、片狀、膜狀等平坦的形態，當然也可為該等以外的形態。本發明之硬化物為平坦之形態時的厚度可因應用途決定，例如為0.1mm~5mm。

【0070】

硬化物之製造方法

本發明之硬化物之製造方法包括以下步驟：將本發明之硬化性組成物施用在基材上，並施用活性能量。作為將硬化性組成物施用在基材上的手段，可列舉塗布、注入到模具等。

基材並無特別規定，例如，可例示聚碳酸酯基材、聚乙烯材、聚丙烯基材、聚萘二甲酸乙二醇酯基材、聚甲基丙烯酸甲酯基材、聚苯乙烯基材、聚對苯二甲酸乙二醇酯基材。基材可為平面狀，亦可為具有曲面、角隅部者。

就活性能量而言，係和上述硬化性組成物之說明中所述的活性能量同義，較佳範圍亦同樣。

關於活性能量的施用量，照射紫外線時，宜為500~1000mJ/cm²較佳。

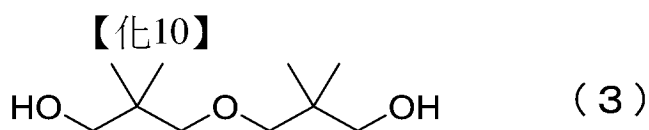
[實施例]

【0071】

以下舉實施例對本發明進行更加具體地說明。只要不脫離本發明之要旨，以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理程序等可適當變更。故，本發明之範圍並不限定於以下所示之具體例。關於各試驗，除非另有說明，係於25°C進行。

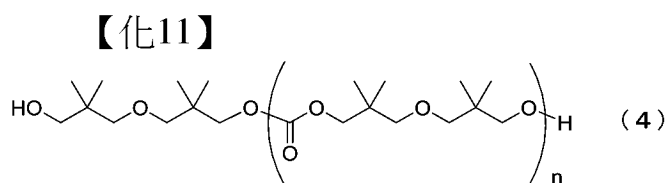
【0072】

下式(3)表示之二新戊二醇(diNPG)的合成，係參考國際公開第2014/104341號公報進行合成。又，1,6-己二醇(1,6-HD)係使用和光純藥工業公司製的產品。



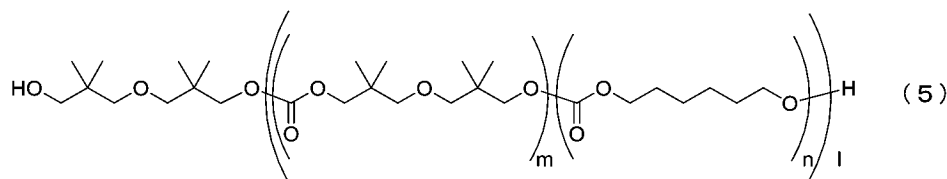
【0073】

式(4)表示之二新戊二醇聚碳酸酯二醇(diNPG-PCD、Mn1020者及Mn1520者)、式(5)表示之二新戊二醇-1,6-己二醇-共聚聚碳酸酯二醇(diNPG-1,6-HD-PCD、Mn1180者)、式(6)表示之1,6-己二醇聚碳酸酯二醇(1,6-HD-PCD、Mn1150者及Mn1970者)的合成，係參考國際公開第2016/002873號公報進行合成。



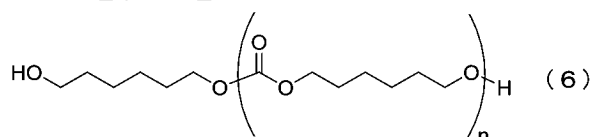
式中，表示n=1~25的數。

【化12】



式中，表示l=1~10、m=1~20、n=1~20的數。

【化13】



式中，表示 $n=1\sim 35$ 的數。

【0074】

本發明中使用之聚碳酸酯二醇之數量平均分子量(Mn)，係使用核磁共振裝置，於氘代氯仿溶劑中測定質子的核磁共振，並使用分子末端附近的亞甲基質子信號和碳酸酯鍵附近的亞甲基質子信號的積分值求得。

核磁共振裝置係使用日本電子(股)公司製、型式：JNM-ECA500。

【0075】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯合成反應的終點，係使用傅立葉變換紅外分光光度計(FT-IR)確認到異氰酸酯特性吸收峰部消失的時點。

傅立葉變換紅外分光光度計(FT-IR)係使用 Thermo Scientific 公司製、NICOLET6700。

【0076】

甲苯二異氰酸酯：東京化成工業公司製，2,4-甲苯二異氰酸酯約80質量%與2,6-甲苯二異氰酸酯約20質量%之混合物。

三甲基六亞甲基二異氰酸酯：東京化成工業公司製，商品條碼T1176，2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯與2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯之混合物。

丙烯酸4-羥基丁酯：東京化成工業公司製

丙烯酸苯氧基乙酯：東京化成工業公司製。

丙烯酸四氫糠酯：東京化成工業公司製。

1-羥基環己基苯基酮：和光純藥工業公司製。

2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪啉基苯丙酮：東京化成工業公司製。

【0077】

本發明中之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之數量平均分子量(Mn)，係利用凝膠滲透層析法(GPC法)求出。裝置係使用Hitachi LaChrom ELITE，分離管柱使用TOSOH TSKgel GMH_{HR}-M，溶劑使用四氫呋喃，檢測器使用RI Detector。又，校準係使用標準聚苯乙烯。

【0078】

硬化性組成物的硬化：使用GS YUASA公司製、輸送帶式紫外線(UV)照射裝置、CSOT-400。此外，紫外線量的測定係使用USHIO電機公司製、紫外線累積光量計UIT-250進行。

拉伸試驗：使用島津製作所製、AutographAG-x plus。

YI值及霧度的測定：使用日本電色工業公司製、SH7000。

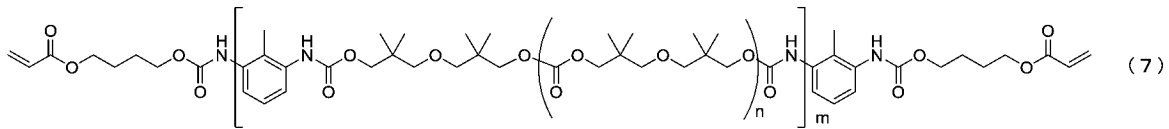
【0079】

實施例1

含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA1)的合成

於500mL之可拆式燒瓶安裝機械攪拌裝置，並使乾燥空氣流通。加入甲苯二異氰酸酯(45.75g)、二月桂酸二丁基錫(39.3mg)，加熱至70°C，並進行攪拌。歷時1小時加入式(4)表示之diNPG-PCD(Mn1020、153.3g)，升溫至80°C並攪拌3小時。加入對甲氧基苯酚(45.3mg)，並加入丙烯酸4-羥基丁酯(33.15g)，攪拌3小時。利用FT-IR確認異氰酸酯峰部的消失。含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA1)的產量為228.0g。數量平均分子量為2650。胺甲酸乙酯丙烯酸酯中之來自聚異氰酸酯之構成單元：來自聚碳酸酯二醇之構成單元：來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基(莫耳比)=1.75：1.0：1.5。

【化14】



式中， $m=1\sim 10$ 、 $n=1\sim 25$ 各自表示正的數。

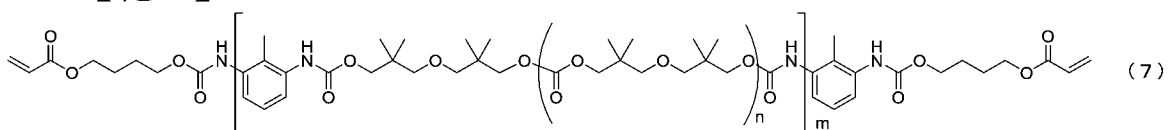
【0080】

實施例2

含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA2)的合成

於500mL之可拆式燒瓶安裝機械攪拌裝置，並使乾燥空氣流通。加入甲苯二異氰酸酯(21.36g)、二月桂酸二丁基錫(29.5mg)，加熱至70°C，並進行攪拌。歷時1小時加入式(4)表示之diNPG-PCD(Mn1520、106.7g)，升溫至80°C並攪拌3小時。加入對甲氧基苯酚(28.4mg)，並加入丙烯酸4-羥基丁酯(15.14g)，攪拌3小時。利用FT-IR確認異氰酸酯峰部的消失。含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA2)的產量為141.8g。數量平均分子量為3690。胺甲酸乙酯丙烯酸酯中之來自聚異氰酸酯之構成單元：來自聚碳酸酯二醇之構成單元：來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基(莫耳比)=1.75：1.0：1.5。

【化15】



式中， $m=1\sim 10$ 、 $n=1\sim 25$ 各自表示正的數。

【0081】

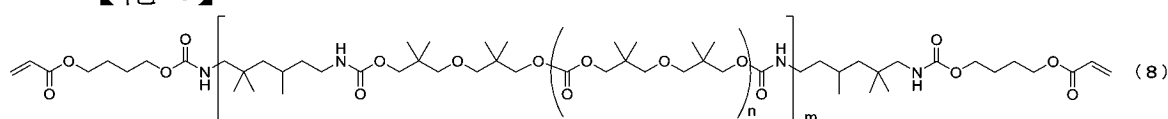
實施例3

含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA3)的合成

於500mL之可拆式燒瓶安裝機械攪拌裝置，並使乾燥空氣流通。加入三甲基六亞甲基二異氰酸酯(36.80g)、二月桂酸二丁基錫(27.4mg)，加熱至70°C，並進

行攪拌。歷時1小時加入式(4)表示之diNPG-PCD(Mn1020、102.5g)，隨後攪拌3小時。加入對甲氧基苯酚(32.2mg)，並加入丙烯酸4-羥基丁酯(21.82g)，攪拌3小時。利用FT-IR確認異氰酸酯峰部的消失。含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA3)的產量為158.7g。數量平均分子量為3140。胺甲酸乙酯丙烯酸酯中之來自聚異氰酸酯之構成單元：來自聚碳酸酯二醇之構成單元：來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基(莫耳比)=1.74：1.0：1.5。

【化16】



式中， $m=1\sim 10$ 、 $n=1\sim 25$ 各自表示正的數。

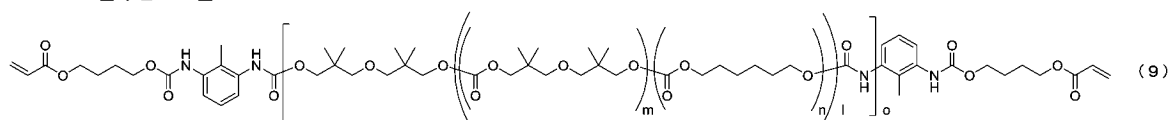
【0082】

實施例4

含diNPG-1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA4)的合成

基於實施例1，使用二新戊二醇-1,6-己二醇-共聚聚碳酸酯二醇(diNPG-1,6-HD-PCD、共聚莫耳比1：1、Mn1180)替代diNPG-PCD(Mn1020)，除此以外，同樣進行反應，獲得含diNPG-1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA4)。數量平均分子量為3210。胺甲酸乙酯丙烯酸酯中之來自聚異氰酸酯之構成單元：來自聚碳酸酯二醇之構成單元：來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基(莫耳比)=1.75：1.0：1.5。

【化17】



式中， $l=1\sim 10$ 、 $m=1\sim 20$ 、 $n=1\sim 20$ 、 $o=1\sim 10$ 各自表示正的數。

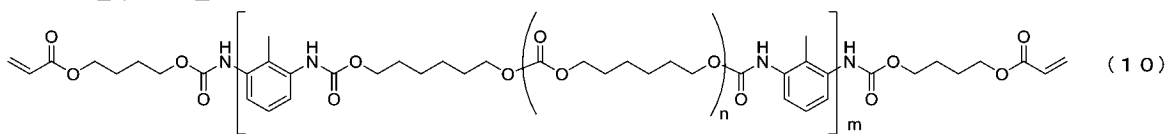
【0083】

比較例1

含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA5)的合成

基於實施例1，使用1,6-HD-PCD(Mn1150)替代diNPG-PCD(Mn1020)，除此以外，同樣進行反應，獲得含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA5)。數量平均分子量為3200。胺甲酸乙酯丙烯酸酯中之來自聚異氰酸酯之構成單元：來自聚碳酸酯二醇之構成單元：來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基(莫耳比)= 1.75 : 1.0 : 1.5。

【化18】



式中， $m=1\sim 10$ 、 $n=1\sim 35$ 各自表示正的數。

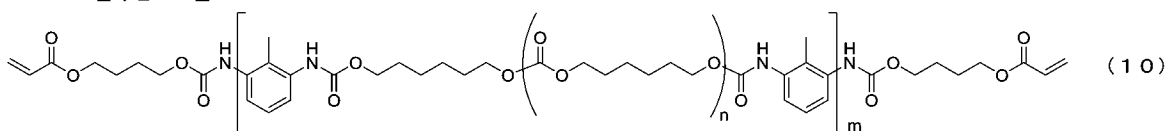
【0084】

比較例2

含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA6)的合成

基於實施例2，使用1,6-HD-PCD(Mn1970)替代diNPG-PCD(Mn1520)，除此以外，同樣進行反應，獲得含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA6)。數量平均分子量為5100。胺甲酸乙酯丙烯酸酯中之來自聚異氰酸酯之構成單元：來自聚碳酸酯二醇之構成單元：來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基(莫耳比)= 1.75 : 1.0 : 1.5。

【化19】



式中， $m=1\sim 10$ 、 $n=1\sim 35$ 各自表示正的數。

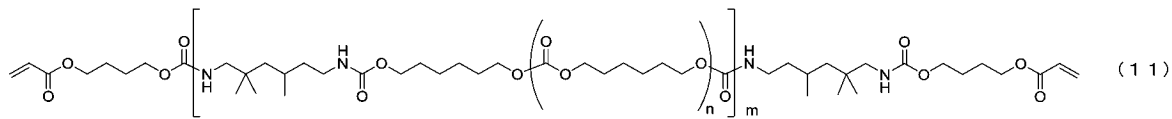
【0085】

比較例3

含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA7)的合成

基於實施例3，使用1,6-HD-PCD(Mn1150)替代diNPG-PCD(Mn1020)，除此以外，同樣進行反應，獲得含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA7)。數量平均分子量為3850。胺甲酸乙酯丙烯酸酯中之來自聚異氰酸酯之構成單元：來自聚碳酸酯二醇之構成單元：來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基(莫耳比)= 1.74 : 1.0 : 1.5。

【化20】



式中， $m=1\sim 10$ 、 $n=1\sim 35$ 各自表示正的數。

【0086】

實施例5

硬化性組成物1之製備

於實施例1合成之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA1)100質量份中，加入丙烯酸苯氧基乙酯30質量份，並在70°C之油浴中加熱攪拌。之後，加入1-羥基環己基苯基酮3.25質量份與2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪啉基苯丙酮0.65質量份，充分攪拌後，於減壓下進行脫氣除泡，製備硬化性組成物1。

【0087】

實施例6

硬化性組成物2之製備

於實施例1合成之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA1)100質量份中，加入丙烯酸苯氧基乙酯50質量份，並在70°C之油浴中加熱攪拌。之後，加入1-羥基環己基苯基酮3.75質量份與2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪啉基苯丙酮0.75質量份，充分攪拌後，於減壓下進行脫氣除泡，製備硬化性組成物2。

【0088】

實施例7

硬化性組成物3之製備

於實施例1合成之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA1)100質量份中，加入丙烯酸苯氧基乙酯100質量份，並在70°C之油浴中加熱攪拌。之後，加入1-羥基環己基苯基酮5.0質量份與2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪啉基苯丙酮1.0質量份，充分攪拌後，於減壓下進行脫氣除泡，製備硬化性組成物3。

【0089】

實施例8

硬化性組成物4之製備

於實施例1合成之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA1)100質量份中，加入丙烯酸四氫糠酯50質量份，並在70°C之油浴中加熱攪拌。之後，加入1-羥基環己基苯基酮3.75質量份與2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪啉基苯丙酮0.75質量份，充分攪拌後，於減壓下進行脫氣除泡，製備硬化性組成物4。

【0090】

實施例9

硬化性組成物5之製備

於實施例2合成之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA2)100質量份中，加入丙烯酸苯氧基乙酯30質量份，並在70°C之油浴中加熱攪拌。之後，加入1-羥基環己基苯基酮3.25質量份與2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪啉基苯丙酮0.65質量份，充分攪拌後，於減壓下進行脫氣除泡，製備硬化性組成物5。

【0091】

實施例10

硬化性組成物6之製備

於實施例3合成之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA3)100質量份中，加入丙烯酸苯氧基乙酯50質量份，並在70°C之油浴中加熱攪拌。之後，加入1-羥基環己基苯基酮3.75質量份與2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪啉基苯丙酮0.75質量份，充分攪拌後，於減壓下進行脫氣除泡，製備硬化性組成物6。

【0092】

實施例11

硬化性組成物7之製備

於實施例4合成之含diNPG-1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA4)100質量份中，加入丙烯酸苯氧基乙酯50質量份，並在70°C之油浴中加熱攪拌。之後，加入1-羥基環己基苯基酮3.75質量份與2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪啉基苯丙酮0.75質量份，充分攪拌後，於減壓下進行脫氣除泡，製備硬化性組成物7。

【0093】

比較例4

硬化性組成物8之製備

使用比較例1合成之含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA5)替代實施例5之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA1)，此外，以和實施例5同樣的方法製備硬化性組成物8。

【0094】

比較例5

硬化性組成物9之製備

使用比較例1合成之含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA5)替代實施例6之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA1)，此外，以和實施例6同樣的方法製備硬化性組成物9。

【0095】

比較例6

硬化性組成物10之製備

使用比較例1合成之含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA5)替代實施例7之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA1)，此外，以和實施例7同樣的方法製備硬化性組成物10。

【0096】

比較例7

硬化性組成物11之製備

使用比較例1合成之含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA5)替代實施例8之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA1)，此外，以和實施例8同樣的方法製備硬化性組成物11。

【0097】

比較例8

硬化性組成物12之製備

使用比較例2合成之含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA6)替代實施例9之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA2)，此外，以和實施例9同樣的方法製備硬化性組成物12。

【0098】

比較例9

硬化性組成物13之製備

使用比較例3合成之含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA7)替代實施例10之含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯丙烯酸酯(UA3)，此外，以和實施例10同樣的方法製備硬化性組成物13。

【0099】

硬化物的製作：

將聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜(PET薄膜)置於玻璃板，在其上載置110mm×110mm×0.5mm之矽橡膠的模框，然後，注入加熱至70°C的硬化性組成物1，以不使氣泡進入的方式放置PET薄膜，進一步放置玻璃板並用夾子夾持，以形成0.5mm之厚度。自玻璃板之上方照射400mJ/cm²之紫外線後，取下玻璃板，從PET薄膜之上方照射400mJ/cm²之紫外線，以製作硬化物。針對其他硬化性組成物亦同樣進行。

【0100】

[拉伸試驗]

依照JISK6251：2010進行拉伸試驗。針對上述獲得之各硬化物，於120°C進行2小時的後處理後，以啞鈴3號之沖壓刀模進行沖壓，並在23±2°C靜置24小時，然後以拉伸速度10mm/分測定斷裂時拉伸強度(N/mm²)與斷裂時伸長度(%)。其結果顯示於表1(實施例12~18、比較例10~15)。

【0101】

[耐熱試驗]

針對上述獲得之各硬化物，測定切片之厚度方向(0.5mm厚之部分)的YI值(初始YI值)，然後放入120°C之恆溫槽，144小時後取出，再次測定切片之厚度方向(0.5mm厚之部分)的YI值(加熱後YI值)。就該等YI值而言，針對每1個硬化物，由3個切片之YI值的平均求得。又，將初始YI值與加熱後YI值的差表示為ΔYI值。其結果顯示於表2(實施例19~22、比較例16~19)。

【0102】

[耐污染性試驗]

針對上述獲得之各硬化物，測定切片之厚度方向(0.5mm厚之部分)的霧度(初始霧度)，然後放入裝有矽膠的小藥瓶(vial bottle)中，用手振搖1分鐘。之後，從小藥瓶取出切片，用紙巾輕輕擦拭3次後，測定切片之厚度方向(0.5mm厚之部分)的霧度(擦拭3次後霧度)。又，將初始霧度與擦拭3次後之霧度的差表示為 Δ 霧度。由2個切片之霧度的平均求出。其結果顯示於表3(實施例23~26、比較例20~23)。

【0103】

【表1】

	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
硬化性組成物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯 (原料 PCD)													
UA1(diNPG-PCD Mn1020)	100	100	100	100									
UA2(diNPG-PCD Mn1520)					100								
UA3(diNPG-PCD Mn1020)						100							
UA4(diNPG-1,6-HD-PCD Mn1180)							100						
UA5(1,6-HD-PCD Mn1150)								100	100	100	100		
UA6(1,6-HD-PCD Mn1970)												100	
UA7(1,6-HD-PCD Mn1150)													100
(甲基)丙烯酸酯													
丙烯酸苯氧基乙酯	30	50	100		30	50	50	30	50	100		30	50
丙烯酸四氫糠酯				50							50		
自由基聚合起始劑													
1-羥基環己基苯基酮	3.25	3.75	5.0	3.75	3.25	3.75	3.75	3.25	3.75	5.0	3.75	3.25	3.75
2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪 啉基苯丙酮	0.65	0.75	1.0	0.75	0.65	0.75	0.75	0.65	0.75	1.0	0.75	0.65	0.75
拉伸試驗													
斷裂時拉伸強度 (N/mm ²)	8.11	8.89	5.76	5.39	5.59	1.89	5.15	4.37	4.85	2.93	5.16	2.81	1.56
斷裂時伸長度 (%)	89.6	102.4	113.9	57.0	94.0	50.7	76.8	50.1	66.4	61.0	46.9	59.4	26.5

【0104】

表1之硬化性組成物之成分係質量比(以下，表2、表3亦同樣)。拉伸試驗的結果顯示於表1。

由實施例12與比較例10之比較可知，使用含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯時，相較於使用公知的含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的情形，斷裂時的拉伸強度較大，且斷裂時的伸長度亦較大。

又，關於係(甲基)丙烯酸酯化合物之丙烯酸苯氧基乙酯的摻含量，可知相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯100質量份為30質量份時(實施例12與比較例10)、50質量份時(實施例13與比較例11)、100質量份時(實施例14與比較例12)，皆有如下情形：使用含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯時，相較於使用含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的情形，斷裂時的拉伸強度與斷裂時的伸長率皆有所改善。

進一步，由實施例15與比較例13之比較可知，即便使用丙烯酸四氫糠酯等其他一般的(甲基)丙烯酸酯作為(甲基)丙烯酸酯化合物時，亦可觀察到上述優越性。

又，由實施例16與比較例10及比較例14之比較可知，即便聚碳酸酯二醇之數量平均分子量不同，使用含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯時，相較於使用含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的情形，斷裂時的拉伸強度與伸長率皆有所改善。

又，由實施例17與比較例15之比較可知，即便使用脂肪族二異氰酸酯替換芳香族二異氰酸酯作為使用之二異氰酸酯，亦可保持含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的優越性。

進一步，由實施例13、實施例18及比較例11之比較可知，使用在分子內具diNPG骨架與1,6-HD骨架之PCD時，相較於僅有1,6-HD骨架的情形，斷裂時的拉伸強度與伸長率皆有所改善。亦即，可知即使在胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯骨架內含有一部分diNPG骨架時，斷裂時的拉伸強度與伸長率亦得到改善。

如此發現來自具diNPG-PCD骨架之PCD的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯可形成強度與伸長率優異的硬化物。

【0105】

【表2】

	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19
硬化性組成物	1	3	4	5	8	10	11	12
胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(原料 PCD)								
UA1(diNPG-PCD Mn1020)	100	100	100					
UA2(diNPG-PCD Mn1520)				100				
UA5(1,6-HD-PCD Mn1150)					100	100	100	
UA6(1,6-HD-PCD Mn1970)								100
(甲基)丙烯酸酯								
丙烯酸苯氧基乙酯	30	100		30	30	100		30
丙烯酸四氫糠酯			50				50	
自由基聚合起始劑								
1-羥基環己基苯基酮	3.25	5.0	3.75	3.25	3.25	5.0	3.75	3.25
2-甲基-4'--(甲基硫代)-2-咪啉基 苯丙酮	0.65	1.0	0.75	0.65	0.65	1.0	0.75	0.65
耐熱試驗								
初始 YI 值	2.2	3.3	2.3	2.5	3.7	4.2	2.6	3.7
120°C、144 小時加熱後 YI 值	18.0	18.4	28.4	19.1	27.0	26.9	40.6	44.0
ΔYI 值	15.8	15.1	26.1	16.6	23.3	22.7	38.0	40.3

【0106】

耐熱試驗的結果顯示於表2。由實施例19與比較例16、實施例20與比較例17、實施例21與比較例18、實施例22與比較例19之比較可知，初始YI值幾乎為同樣的值，反觀120°C、144小時加熱試驗後的YI值皆是比較例較大。由此結果可知，來自具diNPG-PCD骨架之PCD的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，比起來自公知的具1,6-HD-PCD骨架之PCD的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，加熱時不易發生黃變，耐熱性更加優異。

【0107】

【表3】

	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23
硬化性組成物	1	3	4	5	8	10	11	12
胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(原料 PCD)								
UA1(diNPG-PCD Mn1020)	100	100	100					
UA2(diNPG-PCD Mn1520)				100				
UA5(1,6-HD-PCD Mn1150)					100	100	100	
UA6(1,6-HD-PCD Mn1970)								100
(甲基)丙烯酸酯								
丙烯酸苯氧基乙酯	30	100		30	30	100		30
丙烯酸四氫糠酯			50				50	
自由基聚合起始劑								
1-羥基環己基苯基酮	3.25	5.0	3.75	3.25	3.25	5.0	3.75	3.25
2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-咪啉基 苯丙酮	0.65	1.0	0.75	0.65	0.65	1.0	0.75	0.65
耐污染性試驗								
初始霧度/%	4.1	13.9	7.3	4.0	3.3	8.6	5.0	12.7
擦拭 3 次後霧度/%	11.5	20.7	8.2	22.6	51.5	58.5	67.8	82.4
Δ 霧度/%	7.4	6.8	0.9	18.6	48.2	49.9	62.8	69.7

【0108】

耐污染性試驗的結果顯示於表3。由實施例23與比較例20、實施例24與比較例21、實施例25與比較例22、實施例26與比較例23之比較可知，關於初始霧度，含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的硬化物與含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的硬化物間未見明顯差異。另一方面，就以矽膠進行處理，並利用紙巾擦拭3次後的霧度而言，含diNPG-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的硬化物幾乎未觀察到霧度的上升。反觀含1,6-HD-PCD骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯硬化物，霧度超過50%，變得非常大。由此可以說來自具

diNPG骨架之PCD之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的硬化物具有非常優異的耐污染性。

[產業上利用性]

【0109】

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，進行硬化時，斷裂時拉伸強度及斷裂時伸長度優異，進一步，具有耐熱性及耐污染性等優異的性質，可認為其在光學用構件、光學用塗覆材料、黏著劑、電子電機材料、包裝、裝飾薄膜等廣泛領域中係有用。



201821462

申請日: 106/05/31

IPC分類:

【發明摘要】

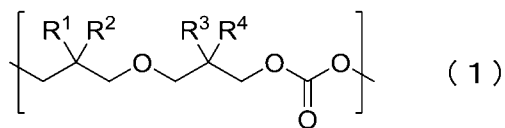
【中文發明名稱】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法、硬化性組成物、硬化物、以及硬化物之製造方法

【中文】

本發明提供可達成高強度與高伸長率之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、與胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法、硬化性組成物、硬化物及硬化物之製造方法。

一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，含有來自聚碳酸酯二醇之構成單元、來自聚異氰酸酯之構成單元、以及來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基；該聚碳酸酯二醇含有1種以上之下式(1)表示之構成單元；

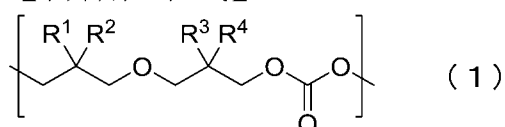


式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示碳數1~6之脂肪族烴基。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】

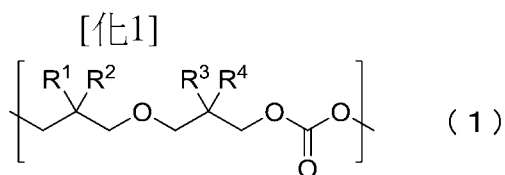


【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，含有來自聚碳酸酯二醇之構成單元、來自聚異氰酸酯之構成單元、以及來自具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之基，

該聚碳酸酯二醇含有1種以上之下式(1)表示之構成單元；



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示碳數1~6之脂肪族烴基。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，式(1)表示之構成單元之至少1種中， R^1 與 R^2 之組合和 R^3 與 R^4 之組合互不相同。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，式(1)表示之構成單元之至少1種中， R^1 及 R^2 為甲基。

【第4項】

如申請專利範圍第1項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，式(1)表示之構成單元之至少1種中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 為甲基。

【第5項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，式(1)表示之構成單元之含量比例為構成聚碳酸酯二醇之全部構成單元之20莫耳%以上。

【第6項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，該聚碳酸酯二醇之數量平均分子量為400~5000。

【第7項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，該聚異氰酸酯為二異氰酸酯。

【第8項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，該具有羥基之(甲基)丙烯酸酯在一分子中具有1個羥基。

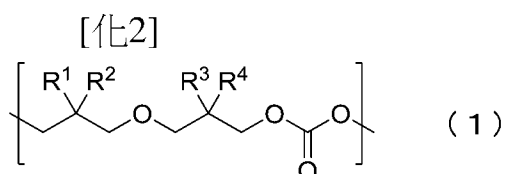
【第9項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，其中，該具有羥基之(甲基)丙烯酸酯為單官能(甲基)丙烯酸酯。

【第10項】

一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法，包括以下步驟：

使含有式(1)表示之構成單元之聚碳酸酯二醇與聚異氰酸酯反應後，並使其和具有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應；



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示碳數1~6之脂肪族烴基。

【第11項】

如申請專利範圍第1至9項中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製造方法，包括以下步驟：

使含有式(1)表示之構成單元之聚碳酸酯二醇、聚異氰酸酯、以及具有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應。

【第12項】

一種硬化性組成物，含有如申請專利範圍第1至9項中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

【第13項】

如申請專利範圍第12項之硬化性組成物，更含有活性能量反應性單體及自由基聚合起始劑。

【第14項】

如申請專利範圍第13項之硬化性組成物，其中，該活性能量反應性單體之含量相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯100質量份為10~300質量份。

【第15項】

如申請專利範圍第13或14項之硬化性組成物，其中，該活性能量反應性單體為(甲基)丙烯酸酯化合物。

【第16項】

一種硬化物，係將如申請專利範圍第12至15項中任一項之硬化性組成物予以硬化而成。

【第17項】

一種硬化物之製造方法，包括以下步驟：將如申請專利範圍第12至15項中任一項之硬化性組成物施用在基材上，並施用活性能量。