202428675

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202428675 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：112136174 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 09 月 22 日

(51)Int. Cl.： *C08G18/48 (2006.01)* *C08G18/67 (2006.01)*
C08G18/75 (2006.01) *C08G59/16 (2006.01)*
C08L75/16 (2006.01) *C08L63/00 (2006.01)*
C08K5/07 (2006.01) *C08K5/55 (2006.01)*
C08J5/00 (2006.01) *G09F9/30 (2006.01)*

(30)優先權：2022/09/22 日本 2022-151806

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)
日本

(72)發明人：本多秀隆 HONDA, HIDETAKA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 44 頁

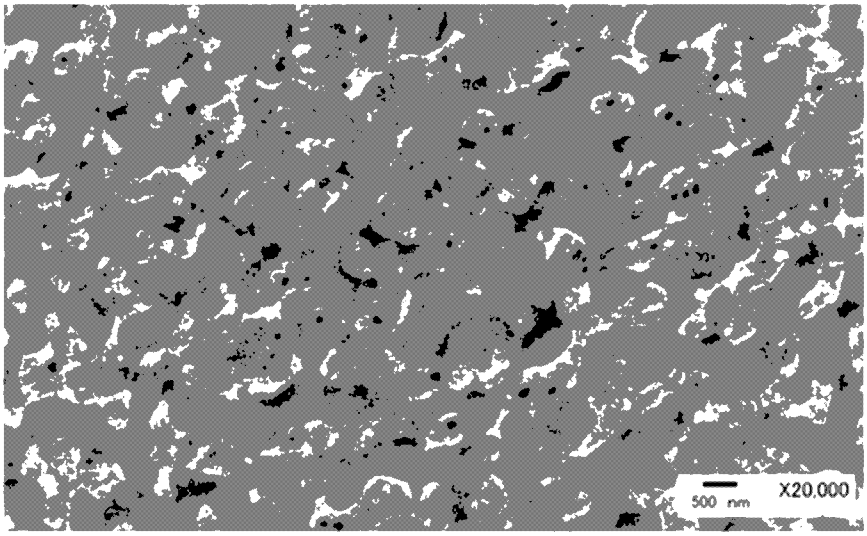
(54)名稱

樹脂組成物、樹脂硬化物及樹脂硬化物之製造方法

(57)摘要

本發明之樹脂組成物係含有：具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)、具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)、自由基聚合起始劑(C)、及陽離子聚合起始劑(D)。化合物(A)及化合物(B)中，其任一者之氫鍵結性取代基值為 0.0001 mol/g 以上且 0.1111 mol/g 以下，另一者之氫鍵結性取代基值相對於一者之氫鍵結性取代基值係為 2/3 以下。樹脂組成物之硬化物中，損耗因數 tanδ 之波峰為 2 以上，上述波峰係包含峰頂位置未滿 100℃之第 1 波峰及峰頂位置為 100℃以上之第 2 波峰；100℃以下之損耗因數 tanδ 之最小值為 0.1 以下。

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】　樹脂組成物、樹脂硬化物及樹脂硬化物之製造方法

【中文】

本發明之樹脂組成物係含有：具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)、具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)、自由基聚合起始劑(C)、及陽離子聚合起始劑(D)。化合物(A)及化合物(B)中，其任一者之氫鍵結性取代基值為0.0001 mol/g以上且0.1111 mol/g以下，另一者之氫鍵結性取代基值相對於一者之氫鍵結性取代基值係為2/3以下。樹脂組成物之硬化物中，損耗因數tan δ之波峰為2以上，上述波峰係包含峰頂位置未滿100℃之第1波峰及峰頂位置為100℃以上之第2波峰；100℃以下之損耗因數tan δ之最小值為0.1以下。

【指定代表圖】　圖1

【代表圖之符號簡單說明】　無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　樹脂組成物、樹脂硬化物及樹脂硬化物之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於樹脂組成物、樹脂硬化物及樹脂硬化物之製造方法，更詳言之，係關於樹脂組成物、屬於該樹脂組成物之硬化物的樹脂硬化物、及該樹脂硬化物之製造方法。

【先前技術】

【0002】作為可撓顯示器之基板係被使用塑膠基板，其被要求彎曲強性等之機械特性、因溫度變化或濕度變化所造成之尺寸精度、佈線圖案形成時之耐鍍覆液性或焊錫耐熱等的加工適應性。

【0003】為了達成此等要求，已被提案有多種樹脂材料，例如已揭示有於將光聚合性組成物進行光硬化所得之成形物中，具有耐熱性優越之脂環構造的各種(甲基)丙烯酸酯系樹脂(例如參照專利文獻1)。

【0004】又，已揭示有經摻合耐熱性優越之環氧樹脂的感光性預聚物(例如參照專利文獻2)。

【0005】又，已揭示有一種紫外線硬化型樹脂組成物，其含有進行光自由基聚合之丙烯酸酯系樹脂組成物、進行光陽離子聚合之環氧系樹脂組成物(例如參照專利文獻3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1] 日本專利特開2007-204736號公報

[專利文獻2] 日本專利特開2002-293882號公報

[專利文獻3] 日本專利特開平7-199359號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0007】然而，此等之揭示技術尚難稱得上可滿足要求特性，尤其難以滿足彎曲強度與耐熱性之兩者的要求特性。

【0008】本發明係提供可用於獲得彎曲強度及耐熱性優越之樹脂硬化物的樹脂組成物、屬於該樹脂組成物之硬化物的樹脂硬化物、及該樹脂硬化物之製造方法。

(解決問題之技術手段)

【0009】本發明[1]為一種樹脂組成物，係含有：具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)、具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)、自由基聚合起始劑(C)、及陽離子聚合起始劑(D)；上述化合物(A)及上述化合物(B)中，其任一者之氫鍵結性取代基值為0.0001 mol/g以上且0.1111 mol/g以下，另一者之氫鍵結性取代基值相對於上述一者之氫鍵結性取代基值係為2/3以下；上述樹脂組成物之硬化物中，損耗因數tan δ之波峰為2以上；上述波峰係包含峰頂位置未滿100℃之第1波峰及峰頂位置為100℃以上之第2波峰；100℃以下之損耗因數tan δ之最小值為0.1以下。

【0010】本發明[2]包含上述[1]記載之樹脂組成物，其中，上述自由基聚合起始劑(C)及上述陽離子聚合起始劑(D)中，一者為光聚合起始劑，另一者為熱聚合起始劑。

【0011】本發明[3]包含上述[1]或[2]記載之樹脂組成物，其中，上述化合物(A)為胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

【0012】本發明[4]包含一種樹脂硬化物，係上述[1]至[3]中任一項記載之樹脂組成物之硬化物。

【0013】本發明[5]包含一種樹脂硬化物之製造方法，係上述[4]記載之樹脂硬化物之製造方法，上述樹脂組成物中，上述自由基聚合起始劑(C)及上述陽離子聚合起始劑(D)均為光聚合起始劑；上述自由基聚合起始劑(C)之光吸收波長之長波長側的峰頂位置、與上述陽離子聚合起始劑(D)之光吸收波長之長波長側的峰頂位置的差的絕對值為30nm以上；經照射於上述自由基聚合起始劑(C)之上述峰頂位置及上述陽離子聚合起始劑(D)之上述峰頂位置中、具有相對長波長側之上述峰頂位置所對應之波長的光後，再照射具有相對短波長側之上述峰頂位置所對應之波長的光。

(對照先前技術之功效)

【0014】根據本發明之樹脂組成物，可製造彎曲強度及耐熱性優越之樹脂硬化物。更詳言之，根據本發明之樹脂組成物，由於可製造彎曲強度及耐熱性優越之樹脂硬化物，因此可容易製造滿足因溫度變化或濕度變化造成之尺寸精度、佈線圖案形成時之耐鍍覆液性或焊錫耐熱等的加工適應性的樹脂硬化物。

【0015】亦即，本發明之樹脂組成物中，具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)及具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)中，其任一者之氫鍵結性取代基值為0.0001 mol/g以上且0.1111 mol/g以下，另一者之氫鍵結性取代基值相對於上述一者之氫鍵結性取代基值為2/3以下。藉此，上述化合物(A)及上述化合物(B)不易彼此相溶，此等呈相分離。而且，藉由以經相分離之狀態進行硬化，可得到樹脂組成物之硬化物。此種樹脂組成物之硬化物中，來自上述化合物(A)及上述化合物(B)之損耗因數tan δ 之波峰為2以上，成為此等中一波峰之峰頂位置為未滿100℃之第1波峰、與另一者之峰頂位置為100℃以上之第2波峰。又，100℃以下之損耗因數tan δ

之最小值為0.1以下。藉由由第1波峰衍生之化合物為軟鏈段、由第2波峰所衍生之化合物為硬鏈段，則可達成耐熱性與柔軟性之雙方。又，由於100℃以下之損耗因數tan δ之最小值為0.1以下，因此對變形顯示高復原率。

【0016】本發明之樹脂硬化物為本發明之樹脂組成物之硬化物。因此，彎曲強度及耐熱性優越。因此，樹脂硬化物可有效作為液晶顯示器或有機EL顯示器用之基材，尤其可有效作為可折疊式顯示器用基材。

【0017】本發明之樹脂硬化物之製造方法中，自由基聚合起始劑(C)及陽離子聚合起始劑(D)均為光聚合起始劑；自由基聚合起始劑(C)之光吸收波長之長波長側的峰頂位置、與陽離子聚合起始劑(D)之光吸收波長之長波長側的峰頂位置的差的絕對值為30nm以上；經照射於自由基聚合起始劑(C)之峰頂位置及陽離子聚合起始劑(D)之上述峰頂位置中、具有相對長波長側之峰頂位置所對應之波長的光後，再照射具有相對短波長側之峰頂位置所對應之波長的光。因此，其可製造彎曲強度及耐熱性優越之樹脂硬化物。

【圖式簡單說明】

【0018】圖1顯示實施例1所得樹脂組成物之穿透型電子顯微鏡像中，具有相分離構造的情形。

【實施方式】

【0019】

1. 樹脂組成物

本發明之樹脂組成物係含有具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)、具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)、自由基聚合起始劑(C)及陽離子聚合起始劑(D)。

【0020】以下各物質係以例示型式所記載。亦即，各物質並不被限制為以下之例示。只要是可發揮本發明之作用及效果的物質，則可被使用作為樹脂組成物之原料。

【0021】

2. 具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)

化合物(A)只要是具有(甲基)丙烯醯基、且不具有環氧基及氧環丁烷基之化合物，則無特別限制。作為具有(甲基)丙烯醯基之化合物，可舉例如選自由(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(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2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、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、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二環戊基酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、降萓烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯(PO)、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸環己酯(CH)、壬基酚EO加成物(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸四氫呋喃基酯、聚異戊烯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚丁二烯(甲基)丙烯酸酯寡聚物及聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物(胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸)、具有(甲基)丙烯醯基之(甲基)丙烯酸共聚物所構成群之1種以上之(甲基)丙烯酸酯寡聚物。更佳可舉例如聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物及具有(甲基)丙烯醯基之(甲基)丙烯酸共聚物。

【0022】聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物可使用各種市售物，或可藉由使具有異氰酸酯基之化合物與具有活性氫基之(甲基)丙烯酸酯反應而進行胺基甲酸乙酯化所合成。作為市售物，可利用共榮社化學公司製之AH-600：苯基環氧丙基醚丙烯酸酯六亞甲基二異氰酸酯胺基甲酸乙酯預聚物、UA-306H：新戊四醇三丙烯酸酯六亞甲基二異氰酸酯 胺基甲酸乙酯預聚物、UA-306T：新戊四醇三丙烯酸酯甲苯二異氰酸酯 胺基甲酸乙酯預聚物、UA-306I：新戊四醇三丙烯酸酯異佛爾酮二異氰酸酯 胺基甲酸乙酯預聚物、UA-510H：二新戊四醇五丙烯酸酯六亞甲基二異氰酸酯 胺基甲酸乙酯預聚物、UF-8001G：無黃變型寡聚胺基甲酸乙酯丙烯酸酯(高硬度、中伸度)、DAUA-167：含有羧酸之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯寡聚物，三菱化學公司製之UV-1700B、UV-6300B、UV-7550B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7610B、UV-7620EA、UV-7630B、UV-7640B、UV-7650B等。

【0023】當合成胺基甲酸乙酯丙烯酸酯時，作為可利用於合成之具有異氰酸酯基之化合物，可舉例如伸乙基二異氰酸酯、三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、八亞甲基二異氰酸酯、九亞甲基二異氰酸酯、2,2’-二甲基戊烷二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二異氰酸酯、十亞甲基二異氰酸酯、丁烯二異氰酸酯、1,3-丁二烯-1,4-二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,6,11-十一亞甲基三異氰酸酯、1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、1,8-二異氰酸酯-4-異氰酸基甲基辛烷、2,5,7-三甲基-1,8-二異氰酸酯-5-異氰酸基甲基辛烷、雙(異氰酸基乙基)碳酸酯、雙(異氰酸基乙基)醚、1,4-丁二醇二丙基醚-ω,ω’-二異氰酸酯、離胺酸異氰酸基甲基酯、離胺酸三異氰酸酯、2-異氰酸基乙基-2,6-二異氰酸酯己酸酯、2-異氰酸基丙基-2,6-二異氰酸

酯己酸酯、雙(4-異氰酸酯-亞正丁基)新戊四醇、2,6-二異氰酸酯甲基己酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1,3-環己烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基乙基)環己烷、1,4-雙(異氰酸基乙基)環己烷、甲基環己烷二雙(異氰酸基乙基)、2,2'-二甲基二環己基甲烷二異氰酸酯、二聚物酸二異氰酸酯、2,5-二異氰酸基甲基聯環[2,2,1]-庚烷、2,6-二異氰酸基甲基聯環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基2-(3-異氰酸基丙基)-5-異氰酸基甲基聯環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基2-(3-異氰酸基丙基)-6-異氰酸基甲基聯環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基3-(3-異氰酸基丙基)-5-(2-異氰酸基乙基)-聯環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基3-(3-異氰酸基丙基)-6-(2-異氰酸基乙基)-聯環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基2-(3-異氰酸基丙基)-5-(2-異氰酸基乙基)-聯環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸基甲基2-(3-異氰酸基丙基)-6-(2-異氰酸基乙基)-聯環[2,2,1]-庚烷、甲苯二異氰酸酯、二苯甲基二異氰酸酯、甲苯胺二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯。此等聚異氰酸酯單體可單獨使用或併用2種以上。

【0024】作為聚異氰酸酯衍生物，可舉例如將上述聚異氰酸酯單體藉公知方法經改質的改質物。更具體而言，作為聚異氰酸酯衍生物可舉例如多聚物、三聚異氰酸酯改質物、脲甲酸酯改質物、多元醇改質物、縮二脲改質物、脲改質物、噁二咔三酮改質物及碳二亞胺改質物。又，作為聚異氰酸酯衍生物，亦可舉例如聚亞甲基聚伸苯基聚異氰酸酯。

【0025】此等聚異氰酸酯衍生物可單獨使用或併用2種以上。

【0026】此等聚異氰酸酯成分可單獨使用或併用2種以上。

【0027】此等異氰酸酯，亦可藉由對具有活性氫基之化合物使具有2個以上異氰酸酯基之化合物以殘留至少1個異氰酸酯基的方式進行反應而合成。

【0028】作為活性氫基，其為可形成氫鍵之基，可舉例如羥基、巰基及胺基。

【0029】作為具有羥基之化合物，其可舉例如乙二醇、三甲基吡咯、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇、環氧基多元醇、植物油多元醇、聚烯烴多元醇、丙烯酸多元酸及乙烯基單體改質多元醇。

【0030】作為具有巰基之化合物，其可舉例如1,2,6,10,11-五巰基-4,8-二噻十一烷、1,2,9,10-四巰基-6-巰基甲基-4,7-二噻癸烷之脂肪族硫醇化合物，硫酚、巰基甲苯等之芳香族硫醇化合物，作為2官能以上之聚硫醇化合物，例如1,1-甲烷二硫醇、1,2-乙烷二硫醇、1,1-丙烷二硫醇、1,2-丙烷二硫醇等脂肪族聚硫醇化合物，1,2-二巰基苯、1,3-二巰基苯、1,4-二巰基苯、1,2-雙(巰甲基)苯、1,3-雙(巰甲基)苯等之芳香族聚硫醇，1,2-雙(巰乙基硫基)苯、1,3-雙(巰乙基硫基)苯、1,4-雙(巰乙基硫基)苯等，以及此等之核烷基化物等之於巰基以外含有硫原子的芳香族聚硫醇化合物，雙(巰甲基)硫、雙(巰乙基)硫、雙(巰丙基)硫、雙(巰甲基)甲烷等之於巰基以外含有硫原子的脂肪族聚硫醇化合物，以及此等之硫乙醇酸及巰基丙酸之酯，羥甲基硫雙(2-巰基乙酸酯)、羥甲基硫雙(3-巰基丙酸酯)、羥乙基硫雙(2-巰基乙酸酯)、羥乙基硫雙(3-巰基丙酸酯)等於巰基以外含有硫原子與酯鍵的脂肪族聚硫醇化合物，3,4-噻吩二硫醇、2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑等之於巰基以外含有硫原子的雜環化合物，2-巰基乙醇、3-巰基-1,2-丙二醇、甘油二(巰基乙酸酯)、1-羥基-4-巰基環己烷、2,4-二巰

基酚等於巰基以外含有羥基的化合物，1,1,3,3-肆(巰甲基硫基)丙烷、1,1,2,2-肆(巰甲基硫基)乙烷、4,6-雙(巰甲基硫基)-1,3-二噻環己烷，進而此等之寡聚物等之具有二噻縮醛或二噻縮酮骨架的化合物，參(巰甲基硫基)甲烷、參(巰乙基硫基)甲烷、1,1,5,5-肆(巰甲基硫基)-2,4-二噻戊烷等，進而此等之寡聚物等之具有鄰羧酸三硫酯骨架的化合物，3,3’-二(巰甲基硫基)-1,5-二巰基-2,4-二噻戊烷、2,2’-二(巰甲基硫基)-1,3-二噻環戊烷，進而此等之寡聚物等具有鄰碳酸四硫酯骨架的化合物。

【0031】作為具有胺基之化合物，其可舉例如乙二胺、1,3-丙烷二胺、1,3-丁烷二胺、1,4-丁烷二胺、1,6-己二胺、1,4-環己烷二胺、3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺(異佛爾酮二胺)、4,4’-二環己基甲烷二胺、2,5-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、2,6-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、肼、以及甲苯二胺、三乙四胺、四乙五胺。

【0032】異氰酸酯基末端預聚物係藉由使上述聚異氰酸酯成分及上述具有活性氫之化合物以公知方法進行反應而獲得。亦即，此方法係將聚異氰酸酯成分與具有活性氫基之化合物以既定比例摻合，使其進行胺基甲酸乙酯化反應。

【0033】胺基甲酸乙酯化反應中，相對於活性氫基，聚異氰酸酯成分中之異氰酸酯基的當量比(異氰酸酯基/活性氫基)例如為超過1、較佳為1.1以上、更佳為3以上、再更佳為6以上；較佳為20以下、更佳為15以下、再更佳為10以下。

【0034】胺基甲酸乙酯化反應係採用公知聚合方法。作為聚合方法其可舉例如塊狀聚合及溶液聚合。塊狀聚合時，例如於氮環境下摻合上述成分，以反應溫度75~85℃進行反應1~20小時左右。溶液聚合時，例如於

氮環境下，將上述成分添加至公知有機溶劑，以反應溫度20~80℃進行反應1~20小時左右。

【0035】又，聚合反應中，視需要可添加公知之胺基甲酸乙酯化觸媒。又，視需要可將未反應之聚異氰酸酯藉公知方法去除。藉此，可得到異氰酸酯基末端預聚物。

【0036】異氰酸酯基末端預聚物之異氰酸酯基的平均官能基數，例如為1.5以上、較佳為2.0以上。又，異氰酸酯基末端預聚物之異氰酸酯基的平均官能基數例如為3.0以下、較佳為2.5以下。

【0037】又，上述反應中，可得到含有異氰酸酯基末端預聚物、與未反應之聚異氰酸酯成分的組成物(以下稱為預聚物粗生成物)。

【0038】預聚物粗生成物之異氰酸酯基濃度相對於預聚物粗生成物之總量(固形份換算)，例如為0.3質量%以上、較佳為0.5質量%以上、更佳為1.0質量%以上。又，預聚物粗生成物之異氰酸酯基濃度例如為15質量%以下、較佳為12質量%以下、更佳為10質量%以下。

【0039】預聚物粗生成物較佳係藉由蒸餾而精製。藉由蒸餾，可提升樹脂硬化物(後述)之機械強度及尺寸穩定性。

【0040】作為蒸餾方法並無特別限制，其可舉例如批次式蒸餾法及連續式蒸餾法。作為連續式蒸餾法，其可舉例如薄膜蒸餾法(史密斯式薄膜蒸餾法)。作為蒸餾方法，較佳為薄膜蒸餾法(史密斯式薄膜蒸餾法)。

【0041】又，蒸餾條件可因應於目的及用途而設定。蒸餾溫度例如為120℃以上、較佳為150℃以上。又，蒸餾溫度例如為250℃以下、較佳為200℃以下。又，蒸餾壓力(絕對壓力)例如為1 Pa以上、較佳為10 Pa以上、更佳為50 Pa以上。又，蒸餾壓力例如為300 Pa以下、較佳為200 Pa以下、更佳為100 Pa以下。

【0042】預聚物粗生成物之進料量例如為0.1 g/min以上、較佳為1.0 g/min以上、更佳為2.0 g/min以上。又，預聚物粗生成物之進料量例如為100 g/min以下、較佳為50 g/min以下、更佳為10 g/min以下。

【0043】藉此，由預聚物粗生成物去除未反應之聚異氰酸酯成分，可得到異氰酸酯基末端預聚物之精製物(以下稱為預聚物精製物)。

【0044】預聚物精製物係由異氰酸酯基末端預聚物所構成，或由異氰酸酯基末端預聚物與極微量(10000 ppm以下)之未反應聚異氰酸酯成分所構成。

【0045】預聚物精製物中，異氰酸酯基末端預聚物之含有比例相對於預聚物精製物之總量，例如為99.5質量%以上、較佳為99.9質量%以上，並例如為100質量%以下。

【0046】又，當含有未反應聚異氰酸酯成分時，其含有比例相對於預聚物精製物之總量(固形份換算)，例如為0.0001質量%以上、較佳為0.0005質量%以上。又，未反應聚異氰酸酯成分之含有比例相對於預聚物精製物之總量(固形份換算)，例如為0.020質量%以下、較佳為0.013質量%以下、更佳為0.010質量%以下。

【0047】然後，藉由上述異氰酸酯基末端預聚物(較佳為預聚物精製物)、與含羥基之具有(甲基)丙烯醯基之化合物的反應，可得到自由基硬化型聚胺基甲酸酯樹脂。

【0048】含羥基之具有(甲基)丙烯醯基之化合物係合併具有1個以上(甲基)丙烯醯基、及1個以上羥基的化合物。又，所謂(甲基)丙烯醯基表示丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基。又，所謂(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及/或甲基丙烯酸。所謂(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯。

【0049】作為(甲基)丙烯醯基與羥基的化合物，可舉例如含羥基之(甲基)丙烯酸酯。

【0050】作為含羥基之(甲基)丙烯酸酯，其可舉例如單羥基單(甲基)丙烯酸酯、聚羥基單(甲基)丙烯酸酯、單羥基聚(甲基)丙烯酸酯、及聚羥基聚(甲基)丙烯酸酯。

【0051】單羥基單(甲基)丙烯酸酯係於1分子中具有1個羥基、具有1個(甲基)丙烯醯基的化合物。作為單羥基單(甲基)丙烯酸酯，可舉例如(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-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基環己酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基-2-羥乙基酞酸、2-羥基烷基(甲基)丙烯醯基磷酸酯、戊二醇單(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇單(甲基)丙烯酸、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、及聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯。

【0052】聚羥基單(甲基)丙烯酸酯係於1分子中具有複數個羥基、具有1個(甲基)丙烯醯基的化合物。聚羥基單(甲基)丙烯酸酯可舉例如三羥甲基丙烷單(甲基)丙烯酸酯、甘油單(甲基)丙烯酸酯、及新戊四醇單(甲基)丙烯酸酯。

【0053】單羥基聚(甲基)丙烯酸酯係於1分子中具有1個羥基、具有複數個(甲基)丙烯醯基的化合物。作為單羥基聚(甲基)丙烯酸酯，可舉例如三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、及2-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯。

【0054】聚羥基聚(甲基)丙烯酸酯係於1分子中具有複數個羥基、具有複數個(甲基)丙烯醯基的化合物。作為聚羥基聚(甲基)丙烯酸酯，可舉

例如新戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、及二新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

【0055】此等含有羥基之不飽和化合物可單獨使用或併用2種以上。作為含有羥基之不飽和化合物，較佳可舉例如含有羥基之(甲基)丙烯酸酯，更佳為單羥基單(甲基)丙烯酸酯、單羥基聚(甲基)丙烯酸酯，再更佳為單羥基單(甲基)丙烯酸酯，再再更佳為(甲基)丙烯酸羥基烷酯，特佳為(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯。

【0056】然後，在此方法中，例如於惰性氣體環境下，使上述異氰酸酯基末端預聚物、與含有羥基之不飽和化合物以既定當量比摻合，進行胺基甲酸乙酯化反應。

【0057】含有羥基之不飽和化合物中之羥基，異氰酸酯基末端預聚物中之異氰酸酯基的當量比(異氰酸酯/羥基)例如為0.7以上、較佳為0.9以上，例如係1.5以下、較佳係1.2以下。

【0058】又，反應條件並無特別限制，可因應於目的及用途而適當設定。例如，反應溫度例如為40℃以上、較佳為50℃以上、更佳為60℃以上。又，反應溫度例如為120℃以下、較佳為100℃以下、更佳為80℃以下。又，反應時間例如為0.5小時以上、較佳為1.0小時以上。又，反應時間例如為24小時以下、較佳為10小時以下。

【0059】又，上述反應中，視需要亦可添加公知之胺基甲酸乙酯化觸媒。胺基甲酸乙酯化觸媒之添加比例可因應於目的及用途而適當設定。

【0060】藉此，其可得到含有異氰酸酯基末端預聚物與含羥基之具有(甲基)丙烯醯基之化合物的反應生成物的自由基硬化型胺基甲酸乙酯樹脂。

【0061】更具體而言，自由基硬化型胺基甲酸乙酯樹脂係使異氰酸酯基末端預聚物之異氰酸酯基、與含有羥基之(甲基)丙烯醯基化合物之羥基進行胺基甲酸乙酯化反應所獲得，屬於具有由含羥基之(甲基)丙烯醯基化合物所衍生之(甲基)丙烯酸基的聚胺基甲酸酯樹脂。

【0062】

3. 具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)

化合物(B)係具有環氧基及/或氧環丁烷基、且不具有(甲基)丙烯醯基的化合物。作為具有環氧基之化合物，可舉例如丁基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、聯酚A型環氧化合物、雙酚F型環氧化合物、雙酚AD型環氧化合物、雙酚S型環氧化合物等之雙酚型環氧化合物；萘型環氧化合物；苯酚酚醛清漆型環氧化合物、甲酚酚醛清漆型環氧化合物等之酚醛清漆型環氧化合物；氫化雙酚A型環氧化合物等之醚型環氧化合物；溴化環氧化合物等之鹵化環氧化合物；多官能型環氧化合物。作為其具體例，可舉例如DIC公司製之EPICLON850、850-S、EXA-850CPR等之雙酚A型環氧化合物；DIC公司製之EPICLON830-S、EXA-830LVP等之雙酚F型環氧化合物；DIC公司製之EPICLON之HP-4032D等之萘型環氧化合物；DIC公司製之HP-7200、HP-7200HHH等之二環戊二烯型環氧化合物；DIC公司製之EPICLON N-740、N-770等之酚醛清漆型環氧化合物；DIC公司製之EPICLON N-660、N-670、N-655-EXP-S等之甲酚酚醛清漆型環氧化合物；DIC公司製之EPICLON EXA-4850等之柔軟強韌性環氧樹脂、大阪氣體化學公司製之PG-100、CG-500等之茀環氧化合物、四(羥苯基)烷之環氧丙基醚、四羥基二苯基酮之環氧丙基醚、環氧化聚乙烯酚等之多官能環氧化合物。

【0063】作為脂肪族環氧化合物，可舉例如多元醇或其環氧烷加成物之聚環氧丙基醚，其具體例可舉例如乙二醇二環氧丙基醚、二乙二醇二環氧丙基醚、丙二醇二環氧丙基醚、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、1,9-壬二醇二環氧丙基醚、1,12-十二烷二醇二環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚、三羥甲基丙烷三環氧丙基醚(共榮社化學公司製之EPOLIGHT 100MF)、聚乙二醇二環氧丙基醚等。

【0064】作為脂環式環氧化合物，可舉例如上述芳香族環氧化合物之氫化物、環己烷系、環己基甲基酯系、環己基甲基醚系、螺系及三環癸烷系環氧化合物。其具體例可舉例如ADEKA公司製之KRM-2408、JER公司製之YX-8034等之氫化雙酚A型環氧化合物；3’,4’-環氧基環己基甲基 3,4-環氧基環己烷羧酸酯、1,2：8,9-二環氧基檸檬烯、1,2-環氧基-4-乙烯基環己烷、2,2-雙(羥甲基)-1-丁醇之1,2-環氧基-4-(2-環氧乙烷基)環己烷加成物(DAICEL公司製之EHPE3150)、下式(IV-1)所示化合物等之脂環型環氧化合物。

【0065】作為其他於分子內具有環氧基之化合物，可舉例如雜環狀型環氧化合物、環氧丙基醚型環氧化合物、環氧丙基酯型環氧化合物、環氧丙基胺型環氧化合物、橡膠改質環氧化合物、胺基甲酸酯改質環氧化合物、環氧化聚丁二烯、環氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚合體、含有環氧基之聚酯化合物、含有環氧基之聚胺基甲酸酯化合物、含有環氧基之丙烯酸化合物等。

【0066】作為於分子內具有氧環丁烷基之化合物的具體例，可舉例如3-乙基-3-羥甲基氧環丁烷(氧環丁烷醇)(例如東亞合成公司製OXT-101)、2-乙基己基氧環丁烷(例如東亞合成公司製OXT-212)、二甲苯雙氧

環丁烷(XDO：例如東亞合成公司製OXT-121)、3-乙基-3{[(3-乙基氧環丁烷-3-基)甲氧基]甲基}氧環丁烷(例如東亞合成公司製OXT-221)、氧環丁烷基矽倍半氧環丁烷(例如東亞合成公司製OXT-191)、苯酚酚醛清漆氧環丁烷(例如東亞合成公司製PHOX)及3-乙基-3-苯氧基甲基氧環丁烷(POX：例如東亞合成公司製OXT-211)、3-乙基-3-烯丙氧基甲基氧環丁烷(例如四日市合成公司製AL-EOX)。

【0067】

4. 自由基聚合起始劑(C)

自由基聚合起始劑中，作為藉由加熱產生自由基之熱自由基聚合起始劑，有機過氧化物之例子可例示如過氧化酮系、過氧化縮酮系、過氧化氫系、過氧化二烷基系、二醯基過氧化物系、過氧化酯系、過氧化二碳酸酯系等。此等有機過氧化物可使用1種或2種以上。此等有機過氧化物可使用1種或2種以上，其量相對於樹脂組成物，較佳為0.1~10質量份、更佳為0.5~3質量份。作為上述有機過氧化物之硬化促進劑，可使用環烷酸金屬錯合物、二甲基苯胺、4級銨鹽、磷酸酯類。

【0068】自由基起始劑中，作為藉由光照射產生自由基之光自由基聚合起始劑，可使用一般之起始劑。可例示如1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、二苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基乙氧基氧化膦、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁酮-1、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-甲基硫基]苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丁基醚、安息香異丙基醚、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、2-羥基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙醇寡聚物、2-羥基-2-甲基-[4-(1-

甲基乙烯基)苯基]丙醇寡聚物、2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、異丙基9-氧硫吨喔、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、[4-(甲基苯基硫基)苯基]苯基甲烷、2,4-二乙基9-氧硫吨喔、2-氯9-氧硫吨喔、二苯基酮、乙基蒽醌、二苯基酮銨鹽、9-氧硫吨喔銨鹽、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、2,4,6-三甲基二苯基酮、4-甲基二苯基酮、4,4’-雙二乙基胺基二苯基酮、1,4-二苯甲醯基苯、10-丁基-2-氯吖啶酮、2,2’-雙(鄰氯苯基)4,5,4’,5’-肆(3,4,5-三甲氧基苯基)1,2’-聯咪唑、2,2’-雙(鄰氯苯基)4,5,4’,5’-四苯基-1,2’-聯咪唑、2-苯甲醯基萘、4-苯甲醯基聯苯、4-苯甲醯基二苯基醚、丙烯酸化二苯基酮、雙(η5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基鈦、鄰甲基苯甲醯基苯甲酸酯、對二甲基胺基苯甲酸乙基酯、對二甲基胺基苯甲酸異戊基乙基酯、活性三級胺、咔唑‧酚系光聚合起始劑、吖啶系光聚合起始劑、三吩系光聚合起始劑、苯甲醯基系光聚合起始劑等。此等光聚合起始劑可使用1種或2種以上。

【0069】

5. 陽離子聚合起始劑(D)

作為藉由加熱生成陽離子的熱陽離子聚合起始劑，可舉例如San-Apro公司製之TA-60、TA-60B、TA-100、TA-120；ADEKA公司製之ADEKA OPTON CP-77、ADEKA OPTON CP-66；日本曹達公司製之CI-2639、CI-2624；King Industries公司製之CXC-1612、CXC-1738；三新化學工業公司製之SAN-AID SI-45、SAN-AID SI-60、SAN-AID SI-80、SAN-AID SI-100、SAN-AID SI-110、SAN-AID SI-B3、SAN-AID SI-B3A、SAN-AID SI-B4等。

【0070】作為藉由光照射產生陽離子的光陽離子聚合起始劑，可舉例如二苯基鎓・六氟脲甲酸酯、二(4-氯苯基)鎓・六氟脲甲酸酯、二(4-溴苯基)鎓・六氟脲甲酸酯、苯基(4-甲氧基苯基)鎓・六氟脲甲酸酯、4-甲基苯基-4-(1-甲乙基)苯基鎓・六氟脲甲酸酯、4-甲基苯基-4-(1-甲乙基)苯基鎓・三(五氟乙基)三氟磷酸酯(例如San-Apro公司製之IK-1)、4-甲基苯基-4-(1-甲乙基)苯基鎓・肆(五氟苯基)硼酸酯(例如Rhodia公司製之PI-2074)、4-甲基苯基-4-(2-甲基丙基)苯基鎓・六氟磷酸酯(例如BASF公司製之IRGACURE(註冊商標)250)、雙(C10~14-烷基苯基)鎓・六氟磷酸酯(例如和光純藥工業公司製之WPI-113)、4-甲基苯基-4-(1-甲乙基)苯基鎓・六氟銻酸酯(例如和光純藥工業製之WPI-116等)等。此種鎓鹽係例如可由試劑供給業者作為陽離子起始劑之市售，而可容易取得。

【0071】光增感劑為用於提高對光之敏感度的成分。作為光增感劑，可舉例如氧硫噁衍生物、羰基化合物、有機硫化合物、過硫化物、氧化還原系化合物、偶氮及重氮化合物、鹵化合物、光還原性色素等，較佳為氧硫噁衍生物。作為氧硫噁衍生物之具體例，可舉例如異丙基氧硫噁、2,4-二乙基氧硫噁、2-氯氧硫噁、2,4-二乙基氧硫噁、2-氯氧硫呫噁、氧硫呫噁銨鹽等，較佳為2,4-二乙基氧硫呫噁。

【0072】又，自由基聚合起始劑(C)及陽離子聚合起始劑(D)中，較佳係一者為光聚合起始劑、另一者為熱聚合起始劑。

【0073】光增感劑可為1種或組合2種以上。

【0074】

6. 其他成分

本發明之樹脂組成物可在不損及本發明目的之範圍內，含有填充材、抗靜電劑、偶合劑、穩定劑、界面活性劑及溶媒等。

【0075】

[填充材]

為賦予搖變性、藉由添加填充材以提升機械強度、難燃化、著色、導電性賦予及/或抗靜電賦予等之目的而言，其可含有無機填充材、有機填充材及碳系填充材等之填充材。

【0076】作為無機填充材，可舉例如二氧化矽、氧化鋁、氧化鈹、氧化鎂、氧化鈦及氧化鐵等之金屬氧化物之粉末；膠體二氧化矽、氧化鈦溶膠、氧化鋁溶膠等之溶膠；滑石、高嶺土及膨潤土等黏土礦物；碳化矽及碳化鈦等之碳化物；氮化矽、氮化鋁及氮化鈦等之氮化物；氮化硼、硼化鈦、及氧化硼等之硼化物；富鋁紅柱石等複合氧化物；氫氧化鋁、氫氧化鎂及氫氧化鐵等之氫氧化物；鈦酸鋇、碳酸鍶、矽酸鎂、矽酸鋰、矽酸鈉、矽酸鉀及玻璃、鈷酸鋰、橄欖石型磷酸鐵鋰等之鹽等。

【0077】作為有機填充材，可舉例如丙烯酸系樹脂或環氧樹脂、聚醯亞胺、纖維素之粒子或纖維、薄片等。

【0078】作為碳系填充材，可舉例如石墨、乙炔黑及碳奈米管等。

【0079】此等填充材可以粉體使用，亦可以如氧化矽溶膠或氧化鋁溶膠般之水分散膠體或如有機溶膠般分散於有機溶媒之狀態使用。

【0080】填充材之粒子的平均粒徑較佳為0.005~500 μm、更佳為0.01~100 μm。平均粒徑及粒度分佈例如可藉由雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置進行測定，具體而言可使用堀場製作所公司製LA-920等。

【0081】填充材相對於樹脂組成物100質量份，可含有例如為4,900質量份以下、較佳為0.1~1,900質量份、更佳為10~900質量份。

【0082】

[抗靜電劑]

作為抗靜電劑，可舉例如1,3-二甲基咪唑鎓甲基硫酸酯、1-乙基-3-甲基咪唑鎓雙(五氟乙基磺醯基)醯亞胺、1-乙基-3-甲基咪唑鎓溴化物等之咪唑鎓鹽衍生物；3-甲基-1-丙基吡啶鎓雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、1-丁基-3-甲基吡啶鎓雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺等之吡啶鎓鹽衍生物；四丁基銨十五氟辛烷磺酸酯、四苯基銨甲磺酸酯等之烷銨衍生物；四丁基鏻甲磺酸酯等之鏻鹽衍生物；聚烷二醇與過氯酸鋰之複合物等之複合化導電性賦予劑等。

【0083】抗靜電劑相對於樹脂組成物100質量份，可含有例如為40質量份以下，較佳為0.01~40質量份、更佳為0.1~30質量份、再更佳為0.5~5質量份。

【0084】

[偶合劑]

作為偶合劑，其中之氟系的矽烷偶合劑有如(十一氟-1,1,2,2-四氫辛基)三乙氧基矽烷，環氧改質矽烷偶合劑有如信越化學工業公司製偶合劑(商品名：KBM-403)，氧環丁烷改質矽烷偶合劑有如東亞合成公司製偶合劑(商品名：TESOX)，或乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、γ-氯丙基三甲氧基矽烷、γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、β-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ巯基丙基三甲氧基矽烷、氰醇矽基醚等之矽烷偶合劑，或三乙醇胺鈦酸酯、乙醯基丙酮酸鈦、乙基丙酮酸鈦、乳酸鈦、乳酸鈦銨鹽、鈦酸四硬脂酯、異丙基三異丙苯基苯基鈦酸酯、異丙基三(N-胺基乙基-胺基乙基)鈦酸酯、二異丙苯基苯氧基乙酸酯鈦酸酯、異丙基三辛

醯基鈦酸酯、異丙基二甲基丙烯酸異硬脂醯基鈦酸酯、乳酸鈦乙基酯、辛二醇鈦酸酯、異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯、三異硬脂基異丙基鈦酸酯、異丙基三(十二烷基)苯磺醯基鈦酸酯、四(2-乙基己基)鈦酸酯、丁基鈦酸酯二聚物、異丙基異硬脂醯基二丙烯酸鈦酸酯、異丙基三(二辛基磷酸酯)鈦酸酯、異丙基參(二辛基氫磷酸酯)鈦酸酯、四異丙基雙(二辛基亞磷酸酯)鈦酸酯、四辛基雙(二(十三烷基)亞磷酸酯)鈦酸酯、四(2,2-二烯丙基氧基甲基-1-丁基)雙(二-十三烷基)亞磷酸酯鈦酸酯、雙(二辛基氫磷酸酯)氧基乙酸酯鈦酸酯、雙(二辛基氫磷酸酯)伸乙基鈦酸酯、四異丙基鈦酸酯、四正丁基鈦酸酯、二異硬酯醯基伸乙基鈦酸酯等之鈦系偶合劑。該等偶合劑可使用1種類，或適當組合2種類以上。作為偶合劑，較佳為鈦系偶合劑或矽烷偶合劑。此等偶合劑雖可用以提升樹脂組成物於其他基材上時之密黏性為目的，但其亦可達成藉由在填充材表面被覆此等偶合劑而提高樹脂組成物之與基質間的親和性，使機械強度提升。

【0085】偶合劑相對於樹脂組成物100質量份，可含有例如為40質量份以下，較佳為0.01~40質量份、更佳為0.1~30質量份、再更佳為0.5~5質量份。

【0086】

[穩定劑]

樹脂組成物可含有穩定劑。作為此種穩定劑並無特別之限制，可舉例如2,6-二第三丁基酚、2,4-二第三丁基酚、2,6-二第三丁基-4-乙基酚、2,4-雙(N-辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二第三丁基苯胺)-1,3,5-三吪等之酚系抗氧化劑；烷基二苯基胺、N,N'-二苯基-對伸苯基二胺、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氫醌、N-苯基-N'-異丙基-對伸苯基二胺等之芳香族胺系抗氧化劑；二月桂基-3,3'-硫基二丙酸酯、二(十三烷基)-3,3'-硫基二丙酸酯、雙

[2-甲基-4-{3-N-烷硫基丙醯氧基}-5-第三丁基苯基]硫、2-巰基-5-甲基苯并咪唑等所例示之硫化物系過氧化氫分解劑；參(異癸基)亞磷酸酯、苯基二異辛基亞磷酸酯、二苯基異辛基亞磷酸酯、二(壬基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯、3,5-二第三丁基-4-羥基苄基亞磷酸酯二乙基酯、雙(4-第三丁基苯基)亞磷酸鈉等之磷系過氧化氫分解劑；水楊酸苯酯、4-第三辛基苯基水楊酸酯等之水楊酸酯系光穩定劑；2,4-二羥基二苯基酮、2-羥基-4-甲氧基二苯基酮-5-磺酸等之二苯基酮系光穩定劑；2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,2'-亞甲基雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2N-苯三唑-2-基)酚]等之苯并三唑系光穩定劑；苯基-4-哌啶基碳酸酯、癸二酸雙-[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]酯等之受阻胺系光穩定劑；[2,2'-硫-雙(4-第三辛基酚)]-2-乙基己基胺-鎳(II)等之Ni系光穩定劑；氰基丙烯酸酯系光穩定劑；草醯苯胺系光穩定劑；富勒烯、氫化富勒烯、氫氧化富勒烯等之富勒烯系光穩定劑等。此等穩定劑可單獨使用、亦可組合複數種使用。

【0087】上述穩定劑相對於樹脂組成物100質量份，可含有例如為10質量份以下、較佳為0.01~10質量份、更佳為0.05~5質量份、再更佳為0.1~1質量份。

【0088】

[界面活性劑]

樹脂組成物在不損及塗佈性的範圍內，以調整濕潤性、消泡性及/或平滑性之目的，可含有界面活性劑。

【0089】作為界面活性劑，可舉例如陰離子界面活性劑、兩性界面活性劑、及非離子(Non-ionic)界面活性劑。

【0090】作為陰離子界面活性劑，可舉例如皂、月桂基硫酸鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸鹽、烷基苯磺酸鹽(例如十二基苯磺酸鹽)、聚氧乙烯烷

基醚磷酸、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸、N-醯基胺基酸鹽、α-烯烴磺酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基苯基醚硫酸酯鹽、甲基牛磺酸鹽、三氟甲磺酸鹽、五氟乙磺酸鹽、七氟丙磺酸鹽、及九氟丁磺酸鹽等，作為相對陽離子，可使用鈉離子或鋰離子等。

【0091】兩性界面活性劑可舉例如鹽酸烷基二胺基乙基甘胺酸、2-烷基-N-羧甲基-N-羥乙基咪唑鎓甜菜鹼、月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、椰子油脂肪酸醯胺丙基甜菜鹼、脂肪酸烷基甜菜鹼、磺基甜菜鹼、氧化胺等。

【0092】作為非離子界面活性劑，可舉例如聚乙二醇之烷基酯型化合物、三乙二醇單丁基醚等之烷基醚型化合物、聚氧山梨醇酯等之酯型化合物、烷基酚型化合物、氟型化合物、聚矽氧型化合物等。

【0093】界面活性劑可單獨使用，亦可組合複數種使用。

【0094】界面活性劑相對於樹脂組成物100質量份，可含有例如為50質量份以下、較佳為0.01~50質量份、更佳為0.05~20質量份、再更佳為0.1~10質量份。

【0095】

[樹脂組成物之製造方法]

樹脂組成物可藉由將上述成分混合攪拌而製作。攪拌可使用螺旋槳式混合機、行星式混合機、混成式混合機、捏合機、乳化用均質機、三輥磨機、珠磨機及超音波均質機等攪拌裝置進行。又，視需要亦可一邊進行加熱或冷卻、一邊攪拌。

【0096】

(加熱方法)

加熱可使用熱風或加熱板、爐、紅外線、微波等各種公知方法。又，冷卻係除了自然冷卻之外，亦可使用冷卻氣體、壓附於放熱板等各種公知方法。

【0097】本發明之樹脂組成物亦可含有溶媒。作為溶媒，可例示烴(丙烯、正丁烷、正戊烯、異己烷、環己烷、正辛烷、異辛烷、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、胺基苯、松節油、蒎烯等)、鹵系烴(氯化甲基、氯仿、四氯化碳、氯乙烯、溴化甲基、溴化乙基、氯苯、氯溴甲烷、溴苯、氟二氯甲烷、二氯二氟甲烷、二氟氯乙烷等)、醇(甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、1-丁醇、1-戊醇、異戊基醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、1-十二烷醇、壬醇、環己醇、去水甘油等)、醚(二乙基醚、二氯二乙基醚、二異丙基醚、二丁基醚、二異戊基醚、甲基苯基醚、乙基苄基醚)、呋喃(四氫呋喃、糠醇、2-甲基呋喃、桉葉油醇、甲縮醛)、酮(丙酮、甲乙酮、甲基-N-丙基酮、甲基-N-戊基酮、二異丁基酮、佛爾酮、異佛爾酮、環己酮、苯乙酮等)、酯(甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正戊酯、環己烷乙酸甲酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、硬脂酸丁酯、碳酸伸丙酯、碳酸二乙酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸乙烯酯等)、多元醇與其衍生物(乙二醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚、甲氧基甲氧基乙醇、乙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單甲基醚、丙二醇、丙二醇單乙基醚、2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇等)、脂肪酸及酚(甲基、乙酸、乙酸酐、丙酸、丙酸酐、丁酸、異戊酸、酚、甲酚、鄰甲酚、二甲酚等)、氮化合物(硝基甲烷、硝基乙烷、1-硝基丙烷、硝基苯、單甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、單乙基胺、二戊基胺、苯胺、單甲基苯胺、鄰甲苯胺、鄰氯苯胺、環己基胺、二環己基胺、單乙醇胺、甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、乙腈、吡啶、α-甲吡

啶、2,4-二甲基吡啶、喹啉、嗎啉等)、硫、磷、其他化合物(二硫化碳、二甲基亞碸、4,4-二乙基-1,2-二硫戊環、硫化二甲基、二硫化二甲基、甲硫醇、丙磺酸內酯、磷酸三乙酯、磷酸二苯酯、碳酸乙二酯、碳酸伸乙酯、硼酸戊酯等)、無機溶媒(液體氨、聚矽氧油等)、水等之液體。此等可單獨使用或併用2種以上。

【0098】

4. 薄膜製造方法

此一方法中係首先準備樹脂組成物。

【0099】樹脂組成物並無特別受限制，可藉由將具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)、具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)、自由基聚合起始劑、陽離子聚合起始劑、及任意之成分利用公知方法進行混合而調製。

【0100】具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)與具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)，其為了獲得呈相分離之成形體，可分別以相溶性之觀點而適當地選擇。

【0101】自具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)、具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)各別為軟鏈段、硬鏈段而呈相分離以調整相溶性的觀點而言，較佳為具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)、具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)根據氫鍵結性取代基值而可選擇。又，氫鍵結性取代基值為可形成氫鍵之基，可舉例如羥基、巰基及胺基。

【0102】氫鍵結性取代基值可藉由氫鍵而任意調整相溶性。例如，藉由使具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)及具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)之氫鍵結性取代基值接近，其可抑制樹脂組成物之相分離。又，藉由使具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)及具有環氧基及/或氧環丁烷

基之化合物(B)之氫鍵結性取代基值遠離，則可促進樹脂組成物之相分離。

【0103】而且，於此樹脂組成物中，具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)及具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)中，其任一者之氫鍵結性取代基值為0.0001 mol/g以上、較佳為0.0005 mol/g以上，且為0.1111 mol/g以下、較佳為0.1000 mol/g以下。

【0104】具體而言，相對於一者之氫鍵結性取代基值另一者之氫鍵結性取代基值為2/3以下、較佳為1/2以下，又例如為1/100以上、較佳為1/20以上。

【0105】更具體而言，另一者之氫鍵結性取代基值例如為0.000001 mol/g以上、較佳為0.000005 mol/g以上。又，另一者之氫鍵結性取代基值例如為0.0741 mol/g以下、較佳為0.0667 mol/g以下。

【0106】氫鍵結性取代基值若為上述範圍，則可藉由氫鍵形成相分離構造。又，氫鍵結性取代基值可根據1分子中所含氫鍵結性取代基值之數量、藉由下式(1)算出。

【0107】氫鍵結性取代基值(mol/g)

=1分子中所含氫鍵結性取代基數÷分子量　(1)

【0108】具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)及具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)之混合比例可因應於目的及用途而適當選擇。因應於具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)及具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)之體積比率，其可調整軟鏈段、硬鏈段之貢獻度。例如，若增加軟鏈段量則變柔軟，若減少則變得堅硬，其可任意調整樹脂組成物之物性。

【0109】又，由於依據混合比例、化合物(A)之種類及化合物(B)之種類而相溶性發生變化，因而自產生相分離構造、表現所需特性的觀點而言，其亦可任意調整。

【0110】具體而言，化合物(A)之含有比例例如為1質量份以上、較佳為5質量份以上、更佳為10質量份以上，又例如為55質量份以下。又，化合物(B)之含有比例相對於化合物(A)及化合物(B)之總量100質量份，例如為45質量份以上，又例如為99質量份以下、較佳為95質量份以下、更佳為90質量份以下。

【0111】尤其在化合物(A)為胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、且化合物(B)為萘型環氧化合物及脂環式環氧化合物的情況，化合物(A)之含有比例相對於化合物(A)及化合物(B)之總量100質量份，例如為1質量份以上、較佳為5質量份以上、更佳為10質量份以上，又例如為50質量份以下、較佳為45質量份以下。又，化合物(B)之含有比例相對於化合物(A)及化合物(B)之總量100質量份，例如為50質量份以上、較佳為55質量份以上，又例如為99質量份以下、較佳為95質量份以下、更佳為90質量份以下。

【0112】又，當化合物(A)為胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、且化合物(B)為茀型環氧化合物及脂環式環氧化合物的情況，化合物(A)之含有比例例如為1質量份以上、較佳為5質量份以上、更佳為10質量份以上，又例如為55質量份以下。又，化合物(B)之含有比例相對於化合物(A)及化合物(B)之總量100質量份，例如為45質量份以上，又例如為99質量份以下、較佳為95質量份以下、更佳為90質量份以下。

【0113】又，相分離構造是否產生，其可藉由測定損耗因數tan δ之波峰是否為2以上而判定。

【0114】本發明人經潛心研究，結果發現，將來自軟鏈段之損耗因數設為tan δ_1、將來自硬鏈段之損耗因數設為tan δ_2時，tan δ_1之波峰位置為未滿100℃(第1波峰)、tan δ_2之波峰位置為100℃以上(第2波峰)、且100℃以下之間之損耗因數tan δ_3之最小值為0.1以下時，其可得到柔軟且耐熱性優越的薄膜。

【0115】為了達成以上特性，具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)及具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)之混合比例可因應於所需物性而進行調整。

【0116】

5. 樹脂硬化物之製造方法

樹脂硬化物係藉由將樹脂組成物硬化所得。

【0117】硬化方法可根據自由基聚合起始劑(C)及陽離子聚合起始劑(D)之種類而適當選擇。

【0118】具體而言，當自由基聚合起始劑(C)為光自由基聚合起始劑、陽離子聚合起始劑(D)為光陽離子聚合起始劑時，藉由照射活性能量射線，則樹脂組成物硬化。又，當自由基聚合起始劑(C)為熱自由基聚合起始劑、陽離子聚合起始劑(D)為熱陽離子聚合起始劑時，藉由加熱則樹脂組成物硬化。又，當自由基聚合起始劑(C)為光自由基聚合起始劑、且陽離子聚合起始劑(D)為熱陽離子聚合起始劑時，或自由基聚合起始劑(C)為熱自由基聚合起始劑、且陽離子聚合起始劑(D)為光陽離子聚合起始劑時，藉由照射活性能量射線及加熱，則樹脂組成物硬化。

【0119】較佳係僅藉由照射活性能量射線而使樹脂組成物硬化，或藉由併用活性能量射線之照射及加熱，而使樹脂組成物硬化。

【0120】活性能量射線可依據光自由基聚合起始劑及光陽離子聚合起始劑之種類而適當選擇，較佳可舉例如紫外線。

【0121】又，作為加熱條件，加熱溫度例如為30℃以上，又例如為70℃以下。又，加熱時間例如為10分鐘以上，又例如為120分鐘以下。

【0122】又，尤其在藉由照射活性能量射線使樹脂組成物進行硬化時，較佳係以光自由基聚合起始劑之光吸收波長之長波長側的峰頂位置、與光陽離子聚合起始劑之光吸收波長之長波長側的峰頂位置的差的絕對值為30nm以上的方式，選擇自由基聚合起始劑(C)及陽離子聚合起始劑(D)。

【0123】而且，於此種情況下，較佳係，於自由基聚合起始劑(C)之峰頂位置及陽離子聚合起始劑(D)之峰頂位置中，以具有相對長波長側之峰頂位置對應之波長的光照射後，再照射具有相對短波長側之上述峰頂位置對應之波長的光。藉此，其可製造彎曲強度及耐熱性更加優越的樹脂硬化物。

【0124】藉此可得到樹脂硬化物。此種樹脂硬化物由於彎曲強度及耐熱性優越，因此特別適合使用作為液晶顯示器及有機EL顯示器中所使用的可折疊式顯示器用基材。

[實施例]

【0125】接著根據實施例及比較例來說明本發明，但本發明並不受限於下述實施例。又，在未特別述及之前提下，「份」及「%」為質量基準。又，以下記載中所使用之摻合比例(含有比例)、物性值、參數之具體數值，可取代為上述「實施方法」中記載與其等相對應之摻合比例(含有比例)、物性值、參數等之該記載的上限值(定義為「以下」、「未滿」之數值)或下限值(定義為「以上」、「超過」之數值)。

【0126】

[製造例1]

(1) 異氰酸酯基末端預聚物之合成

於氮環境下，在玻璃製之分離燒瓶中投入作為多元醇成分之聚氧丙烯多元醇(三井化學SKC聚氨酯公司製，DL10000，平均官能基數2，數量平均分子量10000)100份。接著於分離燒瓶中，將作為聚異氰酸酯成分之1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷(三井化學公司製，1,3-H_6XDI)以當量比(NCO/OH)成為8.0之比例投入。其後，將混合物升溫至80℃。其後，將作為胺基甲酸乙酯化觸媒之STANOCT(乙基己酸錫(II))以相對於混合物成為10ppm之比例投入。其後，使混合物反應4小時。藉此，得到含有異氰酸酯基末端預聚物、與未反應之聚異氰酸酯成分的粗生成物。

【0127】

(2) 異氰酸酯基末端預聚物之精製

將含有異氰酸酯基末端預聚物之粗生成物安裝於史密斯式薄膜蒸餾裝置，用以下條件將異氰酸酯基末端預聚物、與未反應之聚異氰酸酯成分分離。藉此，對異氰酸酯基末端預聚物進行精製。

溫度條件：160~170℃

壓力條件：70~100Pa

供給流量：3.5~4 g/min

【0128】

(3) 自由基硬化型聚胺基甲酸酯樹脂之合成

於大氣下(乾燥空氣下)，對分離燒瓶投入經精製之異氰酸酯基末端預聚物(預聚物精製物)100份。接著，於分離燒瓶中，將作為含有羥基之不飽和化合物的丙烯酸2-羥基乙酯，以異氰酸酯基末端預聚物之異氰酸酯

基相對於含有羥基之不飽和化合物之羥基的當量比(NCO/OH)成為1.0的比例投入。接著將混合物升溫至70℃。

【0129】其後，將作為胺基甲酸乙酯化觸媒之STANOCT(乙基己酸錫(II))以相對於異氰酸酯基末端預聚物成為200ppm之比例投入，使其反應4小時直到異氰酸酯基濃度成為0.01%以下為止。藉此，合成自由基硬化型之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂1。

【0130】

[製造例2]

根據與製造例1相同之程序，合成自由基硬化型之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂2。其中，於異氰酸酯基末端預聚物之合成中，將多元醇成分由聚氧丙烯多元醇(三井化學SKC聚氨酯公司製，DL10000，平均官能基數2，數量平均分子量10000)變更為ACTCOL DL-4000(平均官能基數2，數量平均分子量4000，三井化學公司製)。

【0131】

[製造例3]

將DIC公司製雙酚A型環氧樹脂(製品名：EPICLON-7050)100份、三苯基膦0.07份、氫醌0.03份、甲苯100份裝入至500ml三口燒瓶中，於氫環境下，以100℃將乙酸3.1份歷時1小時滴下並進而加熱4小時。其後，添加二甲苯磺酸0.2份並於40℃再攪拌1小時。使用蒸發器餾除甲苯，得到部分酯化環氧樹脂4。

【0132】

[製造例4]

將DIC公司製雙酚A型環氧樹脂(製品名：EPICLON-850)100份、三苯基膦0.07份、氫醌0.03份、甲苯100份裝入至500ml三口燒瓶中，於氫

環境下，以100℃將乙酸16份歷時1小時滴下並進而加熱4小時。其後，添加二甲苯磺酸0.2份並於40℃再攪拌1小時。使用蒸發器餾除甲苯，得到部分酯化環氧樹脂5。

【0133】

[比較製造例1]

將油化SHELL EPOXY公司製雙酚A型環氧樹脂(製品名：Epikote1004，環氧當量900)100份、三苯基膦0.07份、氫醌0.03份、甲苯100份裝入至500ml三口燒瓶中，於氬環境下，以100℃將乙酸4.0份歷時1小時滴下並進而加熱4小時。其後，添加二甲苯磺酸0.2份並於40℃再攪拌1小時。使用蒸發器餾除甲苯，得到部分丙烯酸化環氧樹脂。

【0134】

[比較製造例2]

(1) 異氰酸酯基末端預聚物之合成

於氮環境下，於玻璃製之分離燒瓶中投入作為多元醇成分之聚酯多元醇(KURARAY公司製，P-1010，平均官能基數2，數量平均分子量1000)100份。接著於分離燒瓶中，將作為聚異氰酸酯成分之甲苯二異氰酸酯(三井化學公司製，COSMONATE T-100)以當量比(NCO/OH)成為2.0之比例投入。其後，將混合物升溫至80℃。其後，將作為胺基甲酸乙酯化觸媒之STANOCT(乙基己酸錫(II))以相對於混合物成為10ppm之比例投入。其後，使混合物反應4小時。藉此，得到含有異氰酸酯基末端預聚物、與未反應之聚異氰酸酯成分的生成物。

【0135】

(2) 自由基硬化型聚胺基甲酸酯樹脂之合成

於大氣下(乾燥空氣下)，對分離燒瓶投入經精製之異氰酸酯基末端預聚物(預聚物精製物)100份。接著，於分離燒瓶中，將作為含有羥基之不飽和化合物的丙烯酸2-羥基乙酯，以異氰酸酯基末端預聚物與未反應聚異氰酸酯成分之異氰酸酯基相對於含有羥基之化合物之羥基的當量比(NCO/OH)成為1.025的比例投入。接著將混合物升溫至70℃。

【0136】其後，將作為胺基甲酸乙酯化觸媒之STANOCT(乙基己酸錫(II))以相對於異氰酸酯基末端預聚物成為200ppm之比例投入，使其反應4小時直到異氰酸酯基濃度成為0.01%以下為止。藉此，合成自由基硬化型之胺基甲酸乙酯丙烯酸樹脂。

【0137】

(4) 樹脂組成物之調製

[實施例1]

將以下成分於25℃混合，得到樹脂組成物。

製造例1之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂1：10份

環氧樹脂1(DIC公司製，HP-4032D，萘型環氧樹脂)：70份

環氧樹脂2(3’,4’-環氧環己基甲基 3,4-環氧環己烷羧酸酯)：10份

氧環丁烷樹脂(OXT-212，2-乙基己基氧環丁烷)：10份

自由基起始劑(I’184，1-羥基環己基-苯基酮)0.3份

陽離子起始劑(PI2074，(甲苯基異丙苯基)銪肆(五氟苯基)硼酸酯)：2份

增感劑(DETX，2,4-二乙基氧硫喔)：0.1份

自由基源 四苯-1,2-乙二醇(benzopinacol)：1份

抗氧化劑(Inox10101，雙[3-(3-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丙酸]乙烯雙氧雙乙烯)：1份

【0138】

(5) 樹脂硬化物之形成

藉以下所示方法，使用上述樹脂組成物製造樹脂硬化物。

【0139】使用刮刀將上述樹脂組成物進行成膜為PET薄膜狀，得到厚100μm之塗膜。接著，對上述塗膜照射活性能量射線。

【0140】又，活性能量射線之輸出被設為100mW/cm^2(照度計(日置電機公司製3664光功率計(測定波長405nm)所測定)，以累積光量成為6000mJ/cm^{2}之方式照射。接著，進行40℃×30min熱熟化。

【0141】藉此，使樹脂組成物硬化(高分子化)，得到樹脂硬化物。

【0142】

[實施例2]

除了增加製造例1之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂之比率以外，其餘以與實施例1相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0143】

[實施例3]

除了增加製造例1之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂之比率以外，其餘以與實施例2相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0144】

[實施例4]

除了增加製造例1之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂之比率以外，其餘以與實施例3相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0145】

[比較例1]

除了未摻合製造例1之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂以外，其餘以與實施例4相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0146】

[比較例2~7]

除了增加製造例1之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂之比率以外，其餘以與實施例4相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0147】

[比較例8]

除了未摻合製造例1之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂，並使用大阪氣體化學公司之茀系環氧樹脂OGSOL PG-100(環氧樹脂3)以外，其餘以與實施例4相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0148】

[實施例5~9、比較例9~13]

除了將所使用之環氧樹脂由萘型環氧樹脂變更為大阪氣體化學公司之茀系環氧樹脂OGSOL PG-100(環氧樹脂3)以外，其餘以與實施例1~4、比較例2~7相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0149】

[實施例10]

除了取代UV自由基起始劑而使用過氧化物(日油公司製，PERCURE O，過氧化苯甲醯基)，並於經UV硬化後再進行120℃×30min硬化以外，其餘以與實施例9相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0150】

[實施例11]

除了以405nm×1000mJ/cm^{2}經UV硬化後，進一步以365nm×6000mJ/cm^{2}再進行UV硬化以外，其餘以與實施例9相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0151】

[實施例12]

除了將製造例1之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂變更為製造例2之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂以外，其餘以與實施例1相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0152】

[實施例13]

除了將環氧樹脂1變更為環氧樹脂4(製造例3之環氧樹脂)以外，其餘以與實施例12相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0153】

[實施例14]

除了將環氧樹脂1變更為環氧樹脂5(製造例4之環氧樹脂)以外，其餘以與實施例1相同之方法，製得樹脂硬化物。

【0154】

[比較例14] (根據日本專利特開平7-199359號公報之實施例3)

依照下述配方，將各成分以25℃混合，得到樹脂組成物，並以與實施例1相同之方法製得樹脂硬化物。

比較製造例1之部分丙烯酸化環氧樹脂：20份

比較製造例2之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂(氫鍵結性取代基值(A)=0.00268(mol/g))：20份

二乙二醇二乙烯基醚：5份

三乙二醇二乙烯基醚：3份

六氟銻酸三苯基鋶：0.5份

1-羥基環己基苯基酮：3份

二丙烯酸酯(第一工業製藥製：BPE-10)：5份

【0155】

<評價>

藉由動態黏彈性測定、耐熱試驗前後之彎折試驗進行特性評價。動態黏彈性測定係使用啞鈴試驗片型式A進行測定，以拉張模式、10Hz、-100~250℃、5℃/min進行測定。求得儲存彈性模數與tan δ 。耐熱試驗係藉由爐對試驗片以260℃×1min進行加熱。彎折試驗係於上述耐熱試驗前後實施，以彎折角度180°、彎折直徑5mm、彎折速度1Hz實施，記錄薄膜發生斷裂時之次數。耐熱前後均為50000次以上則視為合格。其結果示於表1及表2。

【0156】又，對實施例1之樹脂組成物實施穿透電子顯微鏡觀察。其結果示於圖1。

【0157】 [表1]

實施例・比較例No.	具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)			具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)							自由基聚合起始劑(C)		自由基源	陽離子聚合起始劑(D)	增感劑	抗氧化劑	評價					
	製造例1之具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)	製造例2之具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)	氫鍵結性取代基值(mol/g)	環氧樹脂1	環氧樹脂2	環氧樹脂3	環氧樹脂4	環氧樹脂5	OXT-212	氫鍵結性取代基值(mol/g)	I'184	PERCURE O	四苯-1,2-乙二醇	PI2074	DETX	Inox 10101	儲存彈性模數(MPa)	tan δ 1 (℃)	tan δ 2 (℃)	tan δ 3	初期彎折次數	耐熱後彎折次數
比較例1	-	-	-	70	10	-	-	-	10	0	-	-	0.9	2	0.1	0.90	1900	-	200	0.03	5	5
實施例1	10	-	0.000753	70	10	-	-	-	10	0	0.3	-	1	2	0.1	1.00	2400	-30	180	0.027	150000	120000
實施例2	20	-	0.000753	62	8.9	-	-	-	8.9	0	0.6	-	1	1.8	0.089	0.89	2000	-40	140	0.056	200000	150000
實施例3	30	-	0.000753	54	7.8	-	-	-	7.8	0	0.9	-	1	1.6	0.078	0.78	1900	-20	120	0.08	300000	100000
實施例4	40	-	0.000753	47	6.7	-	-	-	6.7	0	1.2	-	1	1.3	0.067	0.67	240	-10	100	0.09	350000	80000
比較例2	50	-	0.000753	39	5.6	-	-	-	5.6	0	1.5	-	1	1.1	0.056	0.56	1.2	-4.5	-	0.3	400000	1000
比較例3	60	-	0.000753	31	4.4	-	-	-	4.4	0	1.8	-	1	0.9	0.044	0.44	1	-34	-	1.1	460000	500
比較例4	70	-	0.000753	23	3.3	-	-	-	3.3	0	2.1	-	1	0.7	0.033	0.33	1	-40	-	1.2	470000	400
比較例5	80	-	0.000753	16	2.2	-	-	-	2.2	0	2.4	-	1	0.4	0.022	0.22	1	-46	-	1.2	480000	300
比較例6	90	-	0.000753	8	1.1	-	-	-	1.1	0	2.7	-	1	0.2	0.011	0.11	0.98	-50	-	1.1	490000	200
比較例7	100	-	0.000753	-	-	-	-	-	-	-	3	-	1	-	-	0.1	1	-50	-	1.1	500000	200
實施例12	-	10	0.000870	70	10	-	-	-	10	0	0.3	-	1	2	0.1	1.00	2500	-20	190	0.025	140000	110000
實施例13	-	10	0.000870	-	10	-	70	-	10	0.000504	0.3	-	1	2	0.1	1.00	2100	-20	190	0.046	120000	80000
實施例14	10	-	0.000753	-	10	-	-	70	10	0.00229	0.3	-	1	2	0.1	1.00	1900	-20	160	0.073	170000	100000
比較例14	將部分丙烯酸化環氧樹脂及胺基甲酸乙酯丙烯酸酯混合而製造																400	40	-	0.051	0	0

【0158】 [表2]

實施例・比較例No.	具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)		具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)					自由基聚合起始劑(C)		自由基源	陽離子聚合起始劑(D)	增感劑	抗氧化劑	評價					
	製造例1之具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)	氫鍵結性取代基值(mol/g)	環氧樹脂1	環氧樹脂2	環氧樹脂3	OXT-212	氫鍵結性取代基值(mol/g)	I'184	PERCURE O	四苯-1,2-乙二醇	PI2074	DETX	Inox 10101	儲存彈性模數(MPa)	tan δ_1 (℃)	tan δ_2 (℃)	tan δ_3	初期彎折次數	耐熱後彎折次數
比較例8	-	-	-	10	70	10	0	-	-	0.9	2	0.1	0.9	2300	-	210	0.02	1	1
實施例5	10	0.000753	-	10	70	10	0	0.3	-	1	2	0.1	1	2000	-40	200	0.013	100000	80000
實施例6	20	0.000753	-	8.9	62	8.9	0	0.6	-	1	1.8	0.089	0.89	1200	-30	160	0.034	150000	130000
實施例7	30	0.000753	-	7.8	54	7.8	0	0.9	-	1	1.6	0.078	0.78	700	-20	140	0.051	200000	160000
實施例8	40	0.000753	-	6.7	47	6.7	0	1.2	-	1	1.3	0.067	0.67	200	-10	120	0.07	180000	120000
實施例9	50	0.000753	-	5.6	39	5.6	0	1.5	-	1	1.1	0.056	0.56	10	0	100	0.09	100000	60000
比較例10	60	0.000753	-	4.4	31	4.4	0	1.8	-	1	0.9	0.044	0.44	1	-40	-	1.2	80000	5000
比較例11	70	0.000753	-	3.3	23	3.3	0	2.1	-	1	0.7	0.033	0.33	1	-45	-	1.3	60000	2000
比較例12	80	0.000753	-	2.2	16	2.2	0	2.4	-	1	0.4	0.022	0.22	1	-50	-	1.4	48000	400
比較例13	90	0.000753	-	1.1	8	1.1	0	2.7	-	1	0.2	0.011	0.11	1	-50	-	1.5	50000	200
實施例10	50	0.000753	-	2.5	17	2.5	0	-	1.5	1	0.5	0.025	0.25	20	-10	110	0.06	120000	80000
實施例11	50	0.000753	-	1.9	13	1.9	0	1.5	-	1	0.4	0.019	0.19	10	-10	100	0.08	110000	70000

【0159】又，上述發明係提供作為本發明之例示的實施形態，此僅止於例示性，而非限定性之解釋。該技術領域中具有通常知識者當可明瞭本發明變形例亦被涵括於後述申請專利範圍內。

(產業上之可利用性)

【0160】本發明之樹脂組成物、樹脂硬化物及樹脂硬化物之製造方法，可適於使用在液晶顯示器及有機EL顯示器所使用之可折疊式顯示器用基材。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種樹脂組成物，係含有：

具有(甲基)丙烯醯基之化合物(A)、

具有環氧基及/或氧環丁烷基之化合物(B)、

自由基聚合起始劑(C)、及

陽離子聚合起始劑(D)；

上述化合物(A)及上述化合物(B)中，其任一者之氫鍵結性取代基值為0.0001 mol/g以上且0.1111 mol/g以下，

另一者之氫鍵結性取代基值相對於上述一者之氫鍵結性取代基值係為2/3以下；

上述樹脂組成物之硬化物中，損耗因數tan δ 之波峰為2個以上，

上述波峰係包含峰頂位置未滿100℃之第1波峰及峰頂位置為100℃以上之第2波峰；

100℃以下之損耗因數tan δ 之最小值為0.1以下。

【請求項2】 如請求項1之樹脂組成物，其中，上述自由基聚合起始劑(C)及上述陽離子聚合起始劑(D)中，一者為光聚合起始劑，另一者為熱聚合起始劑。

【請求項3】 如請求項1之樹脂組成物，其中，上述化合物(A)為胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

【請求項4】 一種樹脂硬化物，係請求項1至3中任一項之樹脂組成物之硬化物。

【請求項5】 一種樹脂硬化物之製造方法，係請求項4之樹脂硬化物之製造方法，其中，

在上述樹脂組成物中，上述自由基聚合起始劑(C)及上述陽離子聚合起始劑(D)均為光聚合起始劑；

上述自由基聚合起始劑(C)之光吸收波長之長波長側的峰頂位置、與上述陽離子聚合起始劑(D)之光吸收波長之長波長側的峰頂位置的差為30nm以上；

於上述自由基聚合起始劑(C)之上述峰頂位置及上述陽離子聚合起始劑(D)之上述峰頂位置中，在照射具有相對長波長側之上述峰頂位置所對應之波長的光後，再照射具有相對短波長側之上述峰頂位置所對應之波長的光。

(發明圖式)

