



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I659045 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：104110158

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08F20/36 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/075 (2006.01)

C09D133/14 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/31 日本

2014-071968

2014/12/26 日本

2014-263751

2014/12/26 日本

2014-263752

2014/12/26 日本

2014-263753

(71)申請人：日商日本合成化學工業股份有限公司(日本) THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：野田敏郎 NODA, TOSHIRO (JP)；神田幸宗 KANDA, KOUSOU (JP)；辻本篤志 TSUJIMOTO, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

CN 1703435A

WO 2013/135686A1

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 72 頁

(54)名稱

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物、活性能量射線硬化性樹脂組成物及塗佈劑

(57)摘要

本發明係一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，係使含有來自 ϵ -己內酯之結構部位之含羰基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)與多元異氰酸酯系化合物(y)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)，上述多元異氰酸酯系化合物(y)之平均異氰酸酯基數為 3.2 以上。所以，若使用含有此胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物之活性能量射線硬化性樹脂組成物製成硬化塗膜，獲得之硬化塗膜有能耐實用性之程度的優異復原性，且耐黏連性、表面硬度優異，透明性、金屬基材密合性也優異。



I659045

【發明摘要】

【中文發明名稱】 胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物、活性能量射線硬化性樹脂組成物及塗佈劑

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明係一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，係使含有來自 ϵ -己內酯之結構部位之含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)與多元異氰酸酯系化合物(y)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)，上述多元異氰酸酯系化合物(y)之平均異氰酸酯基數為3.2以上。所以，若使用含有此胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物之活性能量射線硬化性樹脂組成物製成硬化塗膜，獲得之硬化塗膜有能耐實用性之程度的優異復原性，且耐黏連性、表面硬度優異，透明性、金屬基材密合性也優異。

【英文】

無。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物、活性能量射線硬化性樹脂組成物及塗佈劑

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】

本發明係關於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物、活性能量射線硬化性樹脂組成物及塗佈劑，更詳言之，係關於用以形成對損傷之復原性、耐黏連性、及表面硬度優異，且透明性、金屬基材密合性也優良的硬化塗膜的活性能量射線硬化性樹脂組成物、及使用此組成物形成的塗佈劑。

【先前技術】

【0002】

以往活性能量射線硬化性樹脂組成物藉由極短時間之放射線等活性能量射線的照射完成硬化，所以廣泛作為向各種基材之塗佈劑、黏著劑、或增黏劑等使用。

【0003】

其中，作為塗佈劑，希望就在塑膠基材表面形成硬化被膜且作為保護基材最表面之塗佈劑而言，希望開發出能形成對於損傷有復原性之硬化塗膜之活性能量射線硬化性樹脂組成物，例如有人提出使用了含有聚己內酯之多官能醇與異氰酸酯與含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應而獲得之胺甲酸乙酯丙烯酸酯寡聚物的紫外線硬化性塗佈組成物(例如參照專利文獻 1)。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0004】

專利文獻 1：日本特開 2004-35599 號公報

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

【0005】

上述專利文獻 1 揭示之技術中，藉由使用含有聚己內酯之多官能醇作為胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物之構成原料，在製成硬化塗膜時顯示有若干復原性，但上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物係使多元異氰酸酯系化合物、含羥基之丙烯酸酯以及多元醇反應而得，須使 3 種構成原料反應，反應時難以控制，會因高分子量化而成為高黏度，或變成凝膠的可能性高。

【0006】

又，含有高分子量之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物之硬化性組成物當製成硬化塗膜時易出現塗膜變黏(出現黏性)，亦即耐黏連性易變差的問題。

【0007】

本發明在如此的背景下，目的在於提供製成硬化塗膜時，可耐實用之程度的復原性優異，且耐黏連性、透明性也優良的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，並提供含有該胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物而成的活性能量射線硬化性樹脂組成物及使用此組成物的塗佈劑。

〔解決課題之方式〕

【0008】

本案發明人等有鑑於該情事努力研究，結果發現：如果使含有來自 ϵ -己內酯之結構部位之含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物與多元異氰酸酯系化合物反

應而成的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物中，使用比通常的平均官能基數更多之多元異氰酸酯化合物作為構成原料之多元異氰酸酯，能在胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物的分子結構中導入較多分支結構，且可獲得比起使用多官能醇導入分支結構時更低分子量的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，所以可形成對損傷之復原性及耐黏連性的均衡性良好的優良的硬化塗膜，乃完成本發明。

【0009】

亦即，本發明之要旨係關於一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，其特徵為：係使含有來自 ϵ -己內酯之結構部位之含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)與多元異氰酸酯系化合物(y)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)，多元異氰酸酯系化合物(y)之平均異氰酸酯基數為 3.2 以上。

又，本發明也提供含有前述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物而成的活性能量射線硬化性樹脂組成物、及塗佈劑。

【0010】

又，本發明中，前述活性能量射線硬化性樹脂組成物中，為了使表面硬度提高，宜含有和胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)為不同的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)，或為了使耐黏連性提高，宜含有具聚矽氧烷結構之化合物(C)，或為了使金屬基材密合性提高，宜含有具磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)較佳。

〔發明之效果〕

【0011】

若使用本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，可獲得製成硬化塗膜時具有對損傷之復原性與耐黏連性之均衡性良好的優良效果的活性能量射線硬化性樹脂組成物，特別作為塗佈劑為有用。

【0016】

上述通式(1)中之 n 之值為 1~25，較佳為 1~15，尤佳為 1~10，更佳為 2~5。此 n 之值若太大，會有耐黏連性降低的傾向。

【0017】

上述通式(1)表示之化合物，具體而言例如：丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯加成物、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯加成物等，商品名例如：Daicel 公司製「Placel FA1」、「Placel FA1DDM」、「Placel FA2D」、「Placel FA5」、「Placel FA10L」、「Placel FM1」、「Placel FM1D」、「Placel FM2D」、「Placel FM3」、「Placel FM4」、「Placel FM5」等。

【0018】

該等之中，考量復原性與耐黏連性之均衡性優異之觀點，宜為丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯 1 莫耳加成物、丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯 2 莫耳加成物、丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯 5 莫耳加成物，尤佳為丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯 2 莫耳加成物。

【0019】

含有來自 ϵ -己內酯之結構部位之含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)之乙烯性不飽和基數宜為 1~5 個較佳，尤佳為 1~3 個，又更佳為 1 個。

該乙烯性不飽和基數若太多，會有不易獲得復原性之傾向。

【0020】

含有來自 ϵ -己內酯之結構部位之含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)之重量平均分子量宜為 100~ 2,500 較佳，尤佳為 200~ 1,000，更佳為 300~500。

該重量平均分子量若太高會有耐黏連性降低的傾向，若太低會有不易獲得復原性之傾向。

【0021】

本發明使用之多元異氰酸酯系化合物(y)，依下式(1)計算之平均異氰酸酯基數須為 3.2 以上。

【0022】

[數 1]

$$\text{平均異氰酸酯基數} = \frac{\text{數量平均分子量(Mn)} \times \text{異氰酸酯基濃度(重量\%)}}{42.02 \times 100} \quad (1)$$

【0023】

式中之異氰酸酯基濃度(重量%)係依 JIS K1603-1：2007 記載之方法測得之值。

【0024】

式中之數量平均分子量(Mn)係利用標準聚苯乙烯分子量換算所得之數量平均分子量，係於高速液體層析(日本 Waters 公司製、「Waters 2695(本體)」與「Waters 2414(檢測器)」)使用 3 根串聯的管柱：Shodex GPC KF-806L(排除極限分子量： 2×10^7 、分離範圍：100~ 2×10^7 、理論板數：10,000 板/根、填充劑材質：苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、填充劑粒徑：10 μm)所測得之值。

【0025】

上述多元異氰酸酯系化合物(y)之平均異氰酸酯基數須為 3.2 以上，較佳為 3.5 以上，尤佳為 3.8 以上，又更佳為 4 以上，特佳為 4.5 以上。又，平均異氰酸酯基數之上限通常為 10，較佳為 6。

該多元異氰酸酯系化合物(y)之平均異氰酸酯基數若太少，則復原性不佳。

【0026】

上述多元異氰酸酯系化合物(y)之平均異氰酸酯基數，可藉由例如將有 2 個異氰酸酯基之二異氰酸酯系化合物予以多聚物化並使其帶有異氰酸酯基數不同的異氰酸酯系化合物的分布以調整。

【0027】

上述多元異氰酸酯系化合物(y)，例如使用如下的二異氰酸酯，多聚化成為有脲甲酸鹽(allophanate)結構、nurate 結構、雙縮脲結構等之多元異氰酸酯系化合物，二異氰酸酯例如：甲伸苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、聚苯基甲烷二異氰酸酯、改性二苯基甲烷二異氰酸酯、亞二甲苯二異氰酸酯、四甲基亞二甲苯二異氰酸酯、伸苯基二異氰酸酯、萘二異氰酸酯等芳香族系二異氰酸酯；

六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、離胺酸三異氰酸酯等非環族脂肪族系二異氰酸酯；

氫化二苯基甲烷二異氰酸酯、氫化亞二甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、降莖烯二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷等脂環族系二異氰酸酯等。

【0028】

該等之中，較佳為使用非環族脂肪族系二異氰酸酯而得之多元異氰酸酯系化合物，尤佳為使用六亞甲基二異氰酸酯而得之多元異氰酸酯系化合物，又更佳為六亞甲基二異氰酸酯之雙縮脲型多聚物或 nurate 型多聚物，特佳為六亞甲基二異氰酸酯之雙縮脲型多聚物。

【0029】

上述多元異氰酸酯系化合物(y)之數量平均分子量宜為 500~5,000 較佳，尤佳為 600~2,000，又更佳為 700~1,000。該數量平均分子量若太高，會有不易獲得復原性之傾向，若太低會有異氰酸酯化合物不易多聚化的傾向。

【0030】

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)係使上述含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)與多元異氰酸酯系化合物(y)反應而成，其製造方法依據公知之一般之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物之製造方法製造即可。例如將上述含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)、多元異氰酸酯系化合物(y)一次或分次進料到反應器並使其反應即可。

【0031】

上述含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)與多元異氰酸酯系化合物(y)之反應莫耳比，例如：含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)之羥基為 1 個且多元異氰酸酯系化合物(y)之平均異氰酸酯基為 3.5 個時，含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)：多元異氰酸酯系化合物(y)為約 3.5：1，含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)之羥基為 1 個且多元異氰酸酯系化合物(y)之平均異氰酸酯基為 4.5 個時，含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)：多元異氰酸酯系化合物(y)為約 4.5：1。

【0032】

在上述含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)與多元異氰酸酯系化合物(y)之加成反應中，藉由於反應系之殘存異氰酸酯基含有率成為 0.5 重量%以下的時點使反應結束，可獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)。

【0033】

在上述含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)與多元異氰酸酯系化合物(y)之反應中，為了促進反應，也宜使用觸媒，該觸媒例如二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、三甲基氫氧化錫、四正丁基錫、雙(乙醯基丙酮)鋅、雙(四氟乙醯基丙酮)鋅、單乙醯基丙酮鋅、乙基乙醯乙酸鋅、參(乙醯基丙酮)乙基乙醯乙酸鋅、四乙醯基丙酮鋅、四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四丁氧基鈦等有機金屬化合物、辛烯酸錫、己酸鋅、辛烯酸鋅、硬脂酸鋅、2-乙基己酸鋅、

環烷酸鈷、氯化錫(II)、氯化錫(IV)、乙酸鉀等金屬鹽、三乙胺、三乙二胺、苄基二乙胺、1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一烯、N,N,N',N'四甲基-1,3-丁二胺、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶等胺系觸媒、硝酸鈹、溴化鈹、碘化鈹、硫化鈹等，此外可列舉二月桂酸二丁基鈹、二月桂酸二辛基鈹等有機鈹化合物、2-乙基己酸鈹鹽、環烷酸鈹鹽、異癸酸鈹鹽、新癸酸鈹鹽、月桂酸鈹鹽、馬來酸鈹鹽、硬脂酸鈹鹽、油酸鈹鹽、亞油酸鈹鹽、乙酸鈹鹽、雙新癸酸鈹、二水楊酸鈹鹽、二沒食子酸鈹鹽等有機酸鈹鹽等鈹系觸媒等，其中，二月桂酸丁基錫、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一烯較理想。此等可單獨使用 1 種也可併用 2 種以上。

【0034】

上述含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)與多元異氰酸酯系化合物(y)之反應中，可使用不具有對於異氰酸酯基反應之官能基的有機溶劑，例如：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-甲氧基-1-甲基乙酯等酯類、甲乙酮、甲基異丁基酮等酮類、甲苯、二甲苯等芳香族類等有機溶劑。

【0035】

反應溫度通常為 30~100°C，較佳為 40~90°C，反應時間通常為 2~10 小時，較佳為 3~8 小時。

【0036】

上述獲得之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)中含有的乙烯性不飽和基的個數宜為 1~10 個較佳，尤佳為 3~8 個，又更佳為 4~6 個。乙烯性不飽和基之個數若太少，塗膜之硬度有減低的傾向，若太多則塗膜的硬度太高，有不易獲得復原性之傾向。

【0037】

上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)之乙烯性不飽和基含量(mmol/g)宜為 0.1~10mmol/g 較佳，尤佳為 1~5mmol/g，更佳為 1~3mmol/g。該胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)之乙烯性不飽和基含量(mmol/g)若太少，則活性能量射線照射後之造膜性有降低的傾向，若太多則塗膜的硬度太高，有復原性降低的傾向。

【0038】

上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)之重量平均分子量宜為 1,000~50,000 較佳，尤佳為 2,000~10,000，更佳為 3,000~5,000。該重量平均分子量若太小，會有不易獲得充分復原性的傾向，重量平均分子量若太大，會有塗佈劑之黏度變高，難以塗佈的傾向。

【0039】

上述重量平均分子量(Mw)係利用標準聚苯乙烯分子量換算獲得之重量平均分子量，係於高速液體層析儀(日本 Waters 公司製「Waters 2695(本體)」與「Waters 2414(檢測器)」)串連連接 3 根管柱：Shodex GPC KF-806L(排除極限分子量： 2×10^7 、分離範圍： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論板數：10,000 板/根、填充劑材質：苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、填充劑粒徑： $10 \mu\text{m}$)所測得之值。

【0040】

上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)於 60°C 之黏度宜為 $100 \sim 10,000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 較佳，尤其 $300 \sim 8,000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ ，更佳為 $500 \sim 5,000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。該黏度落於上述範圍外時，塗佈性有降低的傾向。

又，黏度之測定法係利用E型黏度計。

【0041】

總之，可製造本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)。且可使用該胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)製成活性能量射線硬化性樹脂組成物。

【0042】

<活性能量射線硬化性樹脂組成物>

本發明之活性能量射線硬化性樹脂組成物係含有前述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)而成。

【0043】

又，本發明中，活性能量射線硬化性樹脂組成物為更含有胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)(惟排除胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A))而成者，考量使表面硬度提高之觀點，亦為較理想。

【0044】

再者，本發明中，活性能量射線硬化性樹脂組成物除了含有前述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)及胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)(惟排除胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A))，為了使耐黏連性提高更含有含聚矽氧烷結構之化合物(C)，或為了使金屬基材密合性提高而含有含磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)亦為理想。

【0045】

<胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)>

本發明使用之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)，只要是和胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)不同即可，較佳為使含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)、多元異氰酸酯系化合物(b2)與多元醇系化合物(b3)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B1)及使含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)、使

多元異氰酸酯系化合物(b2)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B2)中之至少一者。

其中考量能維持良好的復原性的觀點，尤佳為使含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)、多元異氰酸酯系化合物(b2)及多元醇系化合物(b3)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B1)。

【0046】

上述含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)可列舉例如：(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 2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 6-羥基己酯等(甲基)丙烯酸羥基烷酯、丙烯醯基磷酸 2-羥基乙酯、2-羥基丙基鄰苯二甲酸 2-(甲基)丙烯醯氧乙酯、己內酯改性(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、脂肪酸改性(甲基)丙烯酸環氧丙酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、2-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧丙基(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基甲基丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等。

【0047】

該等之中，具有 1~3 個乙烯性不飽和基之含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物考量能維持良好復原性的觀點為較理想，考量反應性及泛用性優異之觀點，作為有 1 個乙烯性不飽和基之化合物可列舉(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 6-羥基己酯、己內酯改性(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯等(甲基)丙烯酸羥基烷酯，作為有 2 個乙烯性不飽和基之化合物可列舉甘油二(甲基)丙烯酸酯，作為有 3 個乙烯性不飽和基之化合

物，可列舉季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯為理想例。該等之中，考量能使硬化時之硬化物之硬化收縮減小的觀點，宜為有 1 個乙烯性不飽和基之化合物，尤其(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯為較佳。又，考量能更提高表面硬度之觀點，使用多官能之(甲基)丙烯酸酯亦為理想。

此等含羧基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0048】

上述多元異氰酸酯系化合物(b2)，例如：甲仲苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、聚苯基甲烷聚異氰酸酯、改性二苯基甲烷二異氰酸酯、亞二甲苯二異氰酸酯、四甲基亞二甲苯二異氰酸酯、仲苯基二異氰酸酯、萘二異氰酸酯等芳香族系聚異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、離胺酸三異氰酸酯等脂肪族系聚異氰酸酯、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、降莖烯二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷等脂環族系聚異氰酸酯、或此等聚異氰酸酯之 3 聚物化合物或多聚物化合物、脲甲酸鹽(allophanate)型聚異氰酸酯、雙縮脲型聚異氰酸酯、水分散型聚異氰酸酯等。

【0049】

該等之中，考量能維持良好復原性的觀點，二異氰酸酯系化合物較理想，尤宜為五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯等脂肪族系二異氰酸酯、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、降莖烯二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷等脂環族系二異氰酸酯，考量硬化收縮小的觀點，更佳為異佛爾酮二異氰酸酯、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、降莖烯二異氰酸酯，考量反應性及泛用性優異之觀點，特佳為使用氫化二苯基甲烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、異佛爾酮二異氰酸酯。

又，多元異氰酸酯系化合物(b2)可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0050】

上述多元醇系化合物(b3)，例如：聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚碳酸酯系多元醇、聚烯烴系多元醇、聚丁二烯系多元醇、(甲基)丙烯酸系多元醇、聚矽氧烷系多元醇等。

【0051】

聚醚系多元醇，例如：聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇、聚丁二醇、聚六亞甲基二醇等含有伸烷基結構之聚醚系多元醇、此等聚伸烷基二醇之無規或嵌段共聚物。

【0052】

聚酯系多元醇，例如：多元醇與多元羧酸之縮合聚合物、環狀酯(內酯)之開環聚合物、由多元醇、多元羧酸及環狀酯之 3 種成分獲得之反應物等。

【0053】

前述多元醇，例如：乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三亞甲基二醇、1,4-四亞甲基二醇、1,3-四亞甲基二醇、2-甲基-1,3-三亞甲基二醇、1,5-五亞甲基二醇、新戊二醇、1,6-六亞甲基二醇、3-甲基-1,5-五亞甲基二醇、2,4-二乙基-1,5-五亞甲基二醇、甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、環己烷二醇類(1,4-環己烷二醇等)、雙酚類(雙酚 A 等)、糖醇類(木糖醇、山梨醇等)等。

【0054】

前述多元羧酸，例如：丙二酸、馬來酸、富馬酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸、1,4-環己烷二羧酸等脂環族二羧酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、對苯二羧酸、1,2,4-苯三甲酸等芳香族二羧酸等。

【0055】

前述環狀酯，例如：丙內酯、 β -甲基- δ -戊內酯、 ϵ -己內酯等。

【0056】

聚碳酸酯系多元醇，例如：多元醇與光氣之反應物、環狀碳酸酯(碳酸伸烷酯等)之開環聚合物等。

【0057】

上述多元醇可列舉前述聚酯系多元醇之說明中例示之多元醇等，上述碳酸伸烷酯，例如：碳酸伸乙酯、碳酸三亞甲基酯、碳酸四亞甲基酯、碳酸六亞甲基酯等。

【0058】

又，聚碳酸酯系多元醇只要是分子內有碳酸酯鍵且末端為羥基的化合物即可，可同時具有碳酸酯鍵和酯鍵。

【0059】

聚烯烴系多元醇可列舉具有乙烯、丙烯、丁烯等的均聚物或共聚物作為飽和烴骨架，且其分子末端具有羥基者。

【0060】

聚丁二烯系多元醇可列舉具有丁二烯的共聚物作為烴骨架且其分子末端具有羥基者。

聚丁二烯系多元醇也可為其結構中含有的乙烯性不飽和基的全部或一部分氫化的氫化聚丁二烯多元醇。

【0061】

(甲基)丙烯酸系多元醇可列舉(甲基)丙烯酸酯之聚合物或共聚物的分子內具有至少 2 個羥基者，該(甲基)丙烯酸酯可列舉例如：(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)

丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十八酯等(甲基)丙烯酸烷酯等。

【0062】

聚矽氧烷系多元醇可列舉例如：二甲基聚矽氧烷多元醇、甲基苯基聚矽氧烷多元醇等。

【0063】

該等之中，考量復原性與塗膜表面硬度易取得均衡性之觀點，聚酯系多元醇、聚醚系多元醇較理想。

【0064】

本發明中，多元醇系化合物(b3)之數量平均分子量為 50~8,000 較佳，尤佳為 100~5,000，更佳為 200~3,000。該數量平均分子量若太小，塗膜之復原性有減低的傾向，若太大則塗膜表面硬度有降低的傾向。

【0065】

又，上述數量平均分子量係利用標準聚苯乙烯分子量換算所得之數量平均分子量，係於高速液體層析儀(日本 Waters 公司製「Waters 2695(本體)」與「Waters 2414(檢測器)」)串連連接 3 根管柱：Shodex GPC KF-806L(排除極限分子量： 2×10^7 、分離範圍： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論板數：10,000 板/根、填充劑材質：苯乙烯-二乙基苯共聚物、填充劑粒徑： $10 \mu\text{m}$)測定。

【0066】

本發明中，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B1)可依以下方式製造。

【0067】

例如：(1)將上述含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)、多元異氰酸酯系化合物(b2)、多元醇系化合物(b3)一次或各別進料到反應器並使其反應之方法、(2)使多元醇系化合物(b3)與多元異氰酸酯系化合物(b2)預先反應而獲得之反應產物

再和含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)反應之方法、(3)使多元異氰酸酯系化合物(b2)與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)預先反應而獲得之反應產物再和多元醇系化合物(b3)反應之方法等，考慮反應安定性、減少副產物等觀點，(2)之方法為較佳。

【0068】

多元醇系化合物(b3)與多元異氰酸酯系化合物(b2)之反應可以使用公知的反應。此時，通常藉由使例如：多元異氰酸酯系化合物(b2)中之異氰酸酯基：多元醇系化合物(b3)中之羥基之莫耳比成為約 $2n : (2n-2)$ (n 為 2 以上之整數)，可獲得有異氰酸酯基殘存的末端含有異氰酸酯基的化合物，獲得該化合物後，可以和含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)進行加成反應。

【0069】

使上述多元醇系化合物(b3)與多元異氰酸酯系化合物(b2)預先反應而獲得之反應產物再和含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)進行加成的反應中，也可使用公知之反應方法。

【0070】

反應產物與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)之反應莫耳比，當例如：反應產物之異氰酸酯基為 2 個且含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)之羥基為 1 個時，反應產物：含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)為約 1：2，當反應產物之異氰酸酯基為 3 個且含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)之羥基為 1 個時，反應產物：含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)為約 1：3。

【0071】

此反應產物與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)之加成反應中，藉由在反應系之殘存異氰酸酯基含有率成為 0.5 重量%以下之時點使反應結束，可獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B1)。

【0072】

該多元醇系化合物(b3)與多元異氰酸酯系化合物(b2)之反應，及進一步此反應產物與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)之反應中，為了促進反應使用觸媒亦為理想，該觸媒，例如：二月桂酸二丁基錫、三甲基氫氧化錫、四正丁基錫等有機金屬化合物、辛烯酸鋅、辛烯酸錫、環烷酸鈷、氯化錫(II)、氯化錫(IV)等金屬鹽、三乙胺、苄基二乙胺、1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一烯、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺、N-乙基哌啶等胺系觸媒、硝酸鉍、溴化鉍、碘化鉍、硫化鉍等，此外二月桂酸二丁基鉍、二月桂酸二辛基鉍等有機鉍化合物、2-乙基己酸鉍鹽、環烷酸鉍鹽、異癸酸鉍鹽、新癸酸鉍鹽、月桂酸鉍鹽、馬來酸鉍鹽、硬脂酸鉍鹽、油酸鉍鹽、亞油酸鉍鹽、乙酸鉍鹽、雙新癸酸鉍、二水楊酸鉍鹽、二沒食子酸鉍鹽等有機酸鉍鹽等鉍系觸媒、無機鋇、有機鋇、鋇單體等鋇系觸媒、2-乙基己酸鋅/四乙醯基丙酮鋇等的 2 種以上的觸媒併用者，其中，二月桂酸二丁基錫、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一烯較理想。

【0073】

又，多元醇系化合物(b3)與多元異氰酸酯系化合物(b2)之反應，及進一步此反應產物與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)之反應中，可使用沒有對於異氰酸酯基反應之官能基的有機溶劑，例如：乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類、甲乙酮、甲基異丁基酮等酮類、甲苯、二甲苯等芳香族類等有機溶劑。

【0074】

又，反應溫度通常為 30~90℃，較佳為 40~80℃，反應時間通常為 2~10 小時，較佳為 3~8 小時。

【0075】

如此，可獲得上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B1)。

上述說明係針對含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)、多元異氰酸酯系化合物(b2)與多元醇系化合物(b3)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B1)之說明，但針對前述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B2)，可藉由依上述方法，亦即不使用多元醇系化合物(b3)，而依上述方法使含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)與多元異氰酸酯系化合物(b2)反應以製造。

【0076】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)之重量平均分子量為 500~40,000 較佳，特佳為 1,000~30,000，更佳為 1,500~20,000。該重量平均分子量若太小，塗膜之復原性有減低之傾向，若太大則塗膜表面硬度有降低之傾向。

【0077】

又，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B1)之重量平均分子量宜為 1,000~40,000 較佳，特佳為 1,500~30,000，更佳為 2,000~20,000，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B2)之重量平均分子量宜為 500~20,000 較佳，特佳為 1,000~15,000，更佳為 1,500~10,000。

【0078】

又，上述重量平均分子量可用和上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)之重量平均分子量之測定方法同樣測定。

【0079】

又，針對胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)之黏度，於60°C之黏度宜為 5,000~10,000mPa · s 較佳，特佳為 6,000~90,000mPa · s，更佳為 7,000~80,000mPa · s。該黏度若太高，會有操作變困難的傾向，若太低則有膜厚之控制變得困難的傾向。

又，黏度之測定法係利用E型黏度計進行。

【0080】

關於上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)之含量，相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)100重量份宜為100重量份以下較佳，尤佳為1~95重量份，更佳為5~90重量份。該含量若太多有復原性降低的傾向。

【0081】

<含有聚矽氧烷結構之化合物(C)>

本發明使用之含有聚矽氧烷結構之化合物(C)可使用公知一般的含有聚矽氧烷結構的化合物，例如：含有聚矽氧烷結構之(甲基)丙烯酸酯單體、含有聚矽氧烷結構之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1)、含有聚矽氧烷結構之聚醚(甲基)丙烯酸酯化合物、含有聚矽氧烷結構之聚酯(甲基)丙烯酸酯化合物、含有聚矽氧烷結構之聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物等含有聚矽氧烷結構之聚(甲基)丙烯酸酯系化合物；含有聚矽氧烷結構之聚酯化合物；含有聚矽氧烷結構之聚碳酸酯化合物；含有聚矽氧烷結構之(甲基)丙烯酸基聚合物；含有不飽和基之含有聚矽氧烷結構之(甲基)丙烯酸酯；及對於上述化合物導入了氟原子的化合物等。

【0082】

該等之中，考量照射紫外線並製成硬化塗膜時形成交聯結構且呈優良耐久性的觀點，含有聚矽氧烷結構之(甲基)丙烯酸酯系化合物較理想，而且考量製成塗料時和胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物之相容性優異之觀點，含有聚矽氧烷結構之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1)為較佳。

【0083】

針對上述含有聚矽氧烷結構之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1)(以下有時記載為「胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1)」)說明。

【0084】

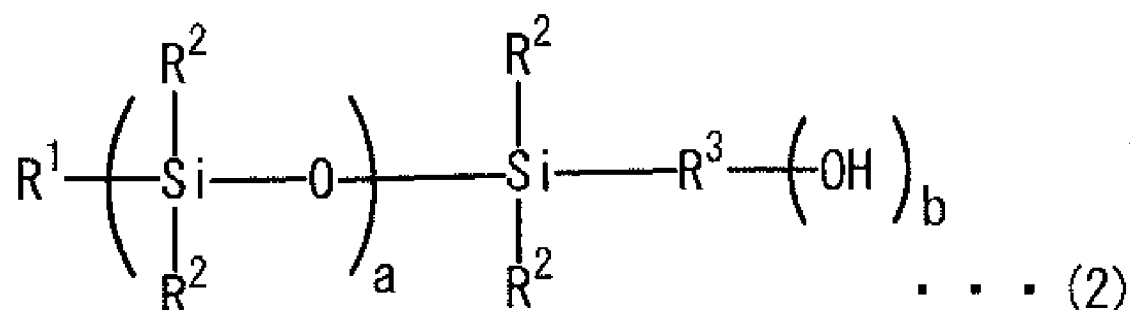
含有聚矽氧烷結構之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1)只要其結構中含有聚矽氧烷結構即可，特別是作為胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物之構

成成分，宜為使用下列通式(2)表示之於單末端具有羥基之聚矽氧烷系化合物而得之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)、下列通式(3)表示之於兩末端具有羥基之聚矽氧烷系化合物而得之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)較佳。

又，上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1)也可為具有來自通式(2)及(3)兩方的結構部位者。

【0085】

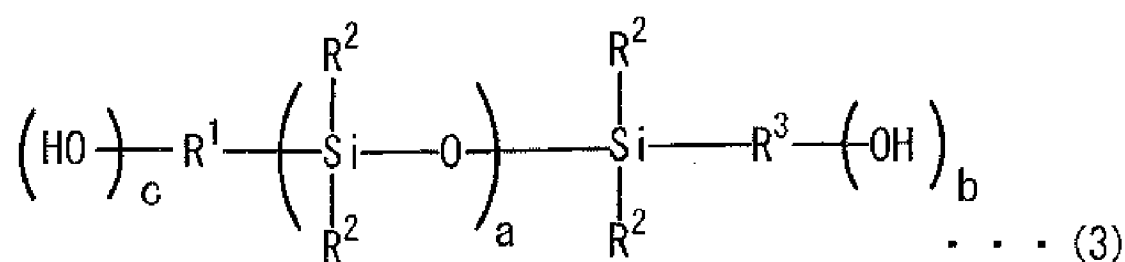
〔化2〕



〔式中， R^1 表示烷基， R^2 各自獨立地表示烷基、環烷基或苯基， R^3 表示烴基或含雜原子之有機基。a為1以上之整數，b為1~3之整數。〕

【0086】

〔化3〕



〔式中， R^1 、 R^3 表示烴基或含雜原子之有機基， R^2 各自獨立地表示烷基、環烷基或苯基，a為1以上之整數，b、c為1~3之整數。〕

【0087】

首先，針對使用上述通式(2)表示之於單末端具有羥基之聚矽氧烷系化合物而得之含有聚矽氧烷結構之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)(以下有時稱為「胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)」)說明。

【0088】

該胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)係使上述通式(2)表示之於單末端具有羥基之聚矽氧烷系化合物(p1)(以下有時記載為「聚矽氧烷系化合物(p1)」)、聚異氰酸酯系化合物(p2)、與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(p3)，及視需要之多元醇系化合物(p4)反應而得者。

【0089】

針對該聚矽氧烷系化合物(p1)，宜為通式(2)中之 R^1 為烷基且烷基之碳數較短者較佳。具體而言，通常可列舉碳數 1~15，較佳為 1~10，尤佳為 1~5，例如：甲基、乙基、丙基、丁基等。

【0090】

通式(2)中之 R^2 各自獨立地為烷基、環烷基、或苯基。

烷基之碳數宜為比較短者為佳。具體而言，通常碳數 1~15、較佳為 1~10、尤佳為 1~5，例如：甲基、乙基、丙基、丁基等。環烷基之碳數，通常可列舉碳數 3~10、較佳為 5~8，例如：環戊基、環己基、降莖基等。

【0091】

又，上述烷基、環烷基、苯基也可以有取代基。作為取代基，通常可列舉鹵素原子、羥基、烷氧基、胺基、巰基、硫烷基、乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、芳基、雜芳基等。又，該取代基有碳原子時，該碳原子不包括在上述 R^2 之說明中規定的碳數。

【0092】

通式(2)中之 R^3 為烴基或含雜原子之有機基。烴基通常為碳數 1~30，較佳為碳數 1~20，可列舉 2 價或 3 價烴基。

2 價烴基，例如：伸烷基。伸烷基之碳數宜為 1~10，尤佳為碳數 1~4，例如：伸乙基、伸丙基、四亞甲基等。含有雜原子之有機基，例如：氧伸烷基、聚氧伸烷基、聚己內酯基、胺基等。

【0093】

通式(2)中之 a 為 1 以上之整數，較佳為 5~200，尤佳為 5~120 之整數。 b 為 1~3 之整數，較佳為 1~2 之整數。

【0094】

本發明使用之聚矽氧烷系化合物(p1)之重量平均分子量通常為 100~50,000 較佳，尤佳為 500~10,000，更佳為 1,000~10,000。該重量平均分子量若太低，有耐黏連性降低的傾向，若太高則有透明性降低的傾向。

【0095】

通式(2)表示之聚矽氧烷系化合物(p1)之具體例，例如：信越化學工業公司製之「X-22-170BX」、「X-22-170DX」、「X-22-176DX」、「X-22-176F」、Chisso 公司製之「Silaplane FM-0411」、「Silaplane FM-0421」、「Silaplane FM-0425」、「Silaplane FM-DA11」、「Silaplane FM-DA21」、「Silaplane FM-DA26」等商品。

【0096】

本發明使用之聚異氰酸酯系化合物(p2)，例如：甲伸苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、聚苯基甲烷聚異氰酸酯、改性二苯基甲烷二異氰酸酯、亞二甲苯二異氰酸酯、四甲基亞二甲苯二異氰酸酯、伸苯基二異氰酸酯、萘二異氰酸酯等芳香族系聚異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、離胺酸三異氰酸酯等脂肪族系聚異氰酸酯、氫化二

苯基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、降莖烯二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷等脂環族系聚異氰酸酯、或此等聚異氰酸酯之 3 聚物化合物或多聚物化合物、脲甲酸鹽型聚異氰酸酯、雙縮脲型聚異氰酸酯、水分散型聚異氰酸酯(例如：東曹(股)製之「Aquanate100」、「Aquanate105」、「Aquanate120」、「Aquanate210」等)等。

此等可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

該等之中，1 分子中具有 3 個以上之異氰酸酯基之異氰酸酯系化合物，尤其聚異氰酸酯之 3 聚物或多聚物化合物，考量塗膜硬度、及成為滲出原因之未反應之低分子量成分能減少之觀點，較為理想。

【0097】

本發明使用之含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(p3)，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 2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 6-羥基己酯等(甲基)丙烯酸羥基烷酯、丙烯醯基磷酸 2-羥基乙基酯、2-(甲基)丙烯醯氧乙基-2-羥基丙基鄰苯二甲酸酯、己內酯改性(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、脂肪酸改性(甲基)丙烯酸環氧丙酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧丙酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等。此等可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

該等之中，考量可獲得硬度較高之塗膜之觀點，季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯為較佳。

【0098】

又，在無損本發明之效果之範圍內，也可使用多元醇系化合物(p4)。該多元醇系化合物(p4)，例如：聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚碳酸酯系多元醇、聚烯烴系多元醇、聚丁二烯系多元醇、(甲基)丙烯酸系多元醇等。該多元醇系化合物(p4)可列舉和上述多元醇系化合物(b3)為同樣者。

【0099】

多元醇系化合物(p4)之重量平均分子量宜為 50~8,000，尤佳為 100~5,000，更佳為 200~3,000。多元醇系化合物(p4)之重量平均分子量若太大，硬化時的塗膜硬度等機械物性有降低的傾向，若太小，則硬化收縮大，安定性有降低的傾向。

【0100】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)宜為有 1 個以上之乙烯性不飽和基較佳，考量硬化塗膜之硬度之觀點，具有 3 個以上之乙烯性不飽和基者特佳，具有 6 個以上之乙烯性不飽和基者更佳。又，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)含有之乙烯性不飽和基之上限通常為 30 個，較佳為 25 個以下。

【0101】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)之製造方法無特殊限定，例如：

(I)：使聚矽氧烷系化合物(p1)、聚異氰酸酯系化合物(p2)(視需要預先和多元醇系化合物(p4)反應而得之聚異氰酸酯系化合物(p2))、含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(p3)一次進料並使其反應之方法、

(II)：使聚矽氧烷系化合物(p1)與聚異氰酸酯系化合物(p2)(視需要預先和多元醇系化合物(p4)反應而得之聚異氰酸酯系化合物(p2))反應後，再和含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(p3)反應之方法、

(III)：使聚異氰酸酯系化合物(p2)(須要預先和多元醇系化合物(p4)反應成為聚異氰酸酯系化合物(p2))與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(p3)反應後，再和聚矽氧烷系化合物(p1)反應之方法、

(IV)：使聚異氰酸酯系化合物(p2)(視須要先和多元醇系化合物(p4)反應成為聚異氰酸酯系化合物(p2))與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(p3)之一部分反應後，再和聚矽氧烷系化合物(p1)反應，再和其餘的含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(p3)反應的方法等，該等之中，(II)或(IV)之方法較理想，考量反應控制之安定性之觀點，尤佳為(II)之方法。

【0102】

又，預先使多元醇系化合物(p4)與聚異氰酸酯系化合物(p2)反應時，可依照例如：公知一般之胺甲酸乙酯系多元醇之製造例。

【0103】

該(II)之方法，係使聚矽氧烷系化合物(p1)之羥基和聚異氰酸酯系化合物(p2)之異氰酸酯基於使異氰酸酯基過量的條件下反應後，再使聚異氰酸酯系化合物(p2)之該殘存異氰酸酯基和上述含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(p3)之羥基反應。

【0104】

聚矽氧烷系化合物(p1)與聚異氰酸酯系化合物(p2)之反應莫耳比，於例如：聚矽氧烷系化合物(p1)之羥基為 1 個且聚異氰酸酯系化合物(p2)之異氰酸酯基為 2 個時，聚矽氧烷系化合物(p1)：聚異氰酸酯系化合物(p2)=約 1：0.8~10，於聚矽氧烷系化合物(p1)之羥基為 1 個且聚異氰酸酯系化合物(p2)之異氰酸酯基為 3 個時，聚矽氧烷系化合物(p1)：聚異氰酸酯系化合物(p2)=約 1：0.2~5 即可。

【0105】

在此反應產物與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(p3)之加成反應中，藉由於反應系之殘存異氰酸酯基成為 0.5 重量%以下的時點使反應結束，可以獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)。

【0106】

又，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)100 重量份中含有的來自聚矽氧烷系化合物(p1)的結構部分的重量，宜在上述莫耳比之範圍內且為 0.1~80 重量份較佳。

【0107】

上述反應中，為了促進反應而使用觸媒亦為理想，該觸媒可列舉和在上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)之製造時列舉者為同樣者。

【0108】

上述反應中，可使用不具對於異氰酸酯基反應之官能基的有機溶劑，例如：乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類、甲乙酮、甲基異丁基酮等酮類、甲苯、二甲苯等芳香族類等有機溶劑。

【0109】

上述反應之反應溫度通常為 30~100°C，較佳為 40~90°C，反應時間通常為 2~10 小時，較佳為 3~8 小時。

【0110】

如此獲得之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)之重量平均分子量宜為 500~50,000 較佳，更佳為 500~30,000。該重量平均分子量若太小則耐黏連性有降低的傾向，若太大則硬化塗膜之透明性有降低的傾向。

【0111】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)之40%甲基異丁基酮溶液於20°C之黏度宜為5~5,000mPa·s較佳，特佳為5~2,500mPa·s，更佳為5~1,000mPa·s。該黏度落於上述範圍外時塗佈性有降低的傾向。

又，黏度之測定法係利用B型黏度計測定。

【0112】

上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)可只使用 1 種也可併用 2 種以上。

【0113】

其次說明使用上述通式(3)表示之於兩末端具有羥基之聚矽氧烷系化合物獲得之含有聚矽氧烷結構之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)(以下有時記載為「胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)」)。

【0114】

該胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)，係使上述通式(3)表示之於兩末端具有羥基之聚矽氧烷系化合物(q1)(以下有時記載為「聚矽氧烷系化合物(q1)」)、聚異氰酸酯系化合物(q2)、與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(q3)，及視需要之多元醇系化合物(q4)反應而成者。

【0115】

針對該聚矽氧烷系化合物(q1)，通式(3)中之 R^1 、 R^3 各自獨立地為羥基或含有雜原子之有機基。

羥基通常宜為碳數 1~30，較佳為碳數 1~20，可列舉 2 價或 3 價羥基。

2 價羥基可列舉伸烷基。伸烷基之碳數宜為 1~10，尤佳為碳數 1~4，例如：伸乙基、伸丙基、四亞甲基等。

作為含有雜原子之有機基，可列舉例如：氧伸烷基、聚氧伸烷基、聚己內酯基、胺基等。

【0116】

通式(3)中之 R^2 各自獨立地為烷基、環烷基、或苯基。

烷基之碳數為較短者較佳。具體而言，通常碳數 1~15，較佳為 1~10、尤佳為 1~5，例如：甲基、乙基、丙基、丁基等。

環烷基之碳數通常為碳數 3~10，較佳為 5~8，例如：環戊基、環己基、降莖基等。

【0117】

又，上述烷基、環烷基、苯基也可以有取代基。取代基通常可列舉鹵素原子、羥基、烷氧基、胺基、巰基、硫烷基(sulfanyl)、乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、芳基、雜芳基等。又，該取代基具有碳原子時，該碳原子不包括在上述 R²之說明中規定的碳數。

【0118】

通式(3)中之 a 為 1 以上之整數，較佳為 5~200，尤佳為 5~120 之整數。b、c 為 1~3 之整數，較佳為 1~2 之整數。

【0119】

聚矽氧烷系化合物(q1)之重量平均分子量通常宜為 100~50,000 較佳，尤佳為 500~10,000，更佳為 1,000~10,000。該重量平均分子量若太低，耐黏連性有降低的傾向，若太高則透明性有降低的傾向。

【0120】

聚矽氧烷系化合物(q1)之具體例，可列舉：信越化學工業公司製之「X-22-160AS」、**「KF-6001」**、**「KF-6002」**、**「KF-6003」**、JNC 公司製之**「Silaplane FM-4411」**、**「Silaplane FM-4421」**、**「Silaplane FM-4425」**、Momentive Performance Materials Japan 公司製之**「XF42-B0970」**、東麗·道康寧公司製之**「BY 16-004」**、**「SF 8427」**、東亞合成公司製之**「Macromonomer HK-20」**、GELEST 公司製之**「DMS-C21」**、**「DMS-C23」**、**「DBL-C31」**、**「DMS-CA21」**等商品。

【0121】

聚異氰酸酯系化合物(q2)，例如和在關於上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(C1-1)之說明中就聚異氰酸酯系化合物(p2)例示者為同樣者。

【0122】

作為含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(q3)，例如以和關於上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(C1-1)之說明之中就含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(p3)例示者為同樣者。

【0123】

又，在無損本發明效果之範圍內，也可使用多元醇系化合物(q4)，例如和在關於上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(C1-1)之說明之中就多元醇系化合物(p4)例示者為同樣者。

【0124】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)宜為有 2 個以上的乙烯性不飽和基者較佳，考量硬化塗膜之硬度之觀點，有 4 個以上之乙烯性不飽和基者特別理想，有 6 個以上之乙烯性不飽和基者較佳。

又，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)含有之乙烯性不飽和基之上限通常為 30 個，較佳為 25 個以下。

【0125】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)之製造方法無特殊限定，例如：

(I)：使聚矽氧烷系化合物(q1)、聚異氰酸酯系化合物(q2)(視需要預先和多元醇系化合物(q4)反應而得之聚異氰酸酯系化合物(q2))、含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(q3)一次進料並使其反應之方法、

(II)：使聚矽氧烷系化合物(q1)與聚異氰酸酯系化合物(q2)(視需要預先和多元醇系化合物(q4)反應而得之聚異氰酸酯系化合物(q2))反應後，再和含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(q3)反應之方法、

(III)：使聚異氰酸酯系化合物(q2)(使視需要預先和多元醇系化合物(q4)反應成為聚異氰酸酯系化合物(q2)與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(q3)反應後，再和聚矽氧烷系化合物(q1)反應之方法、

(IV)：使聚異氰酸酯系化合物(q2)(使視需要預先和多元醇系化合物(q4)反應而得之聚異氰酸酯系化合物(q2))與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(q3)之一部分反應後，再和聚矽氧烷系化合物(q1)反應，再和其餘的含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(q3)反應之方法等，其中(II)或(IV)之方法較理想，考量反應控制之安定性、相容性之觀點，尤佳為(IV)之方法。

【0126】

又，預先使多元醇系化合物(q4)和聚異氰酸酯系化合物(q2)反應時，例如：可依照公知一般之胺甲酸乙酯系多元醇之製造例。

【0127】

該(II)之方法係使聚矽氧烷系化合物(q1)之羥基與多元異氰酸酯系化合物(q2)之異氰酸酯基於異氰酸酯基為過量的條件下反應後，再使聚異氰酸酯系化合物(q2)之該殘存異氰酸酯基與上述含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(q3)之羥基反應。

【0128】

聚矽氧烷系化合物(q1)與聚異氰酸酯系化合物(q2)之反應莫耳比，於例如：聚矽氧烷系化合物(q1)之羥基為 2 個且聚異氰酸酯系化合物(q2)之異氰酸酯基為 2 個時，聚矽氧烷系化合物(q1)：聚異氰酸酯系化合物(q2)=約 1：1.1~2.2，於聚矽氧烷系化合物(q1)之羥基為 2 個且聚異氰酸酯系化合物(q2)之異氰酸酯基為 3 個時，為聚矽氧烷系化合物(q1)：聚異氰酸酯系化合物(q2)=約 1：0.5~2.2 即可。

【0129】

此反應產物與含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(q3)之加成反應中，藉由於反應系之殘存異氰酸酯基成為 0.5 重量%以下的時點使反應結束，可獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)。

【0130】

又，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)100 重量份中含有的來自聚矽氧烷系化合物(q1)的結構部分的重量，宜為上述莫耳比之範圍內且為 0.1~80 重量份較佳。

【0131】

上述反應中，為了促進反應而使用觸媒亦為理想，該觸媒可列舉和上述為同樣者。

【0132】

上述反應中，可使用不具有對於異氰酸酯基反應之官能基的有機溶劑，例如：乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類、甲乙酮、甲基異丁基酮等酮類、甲苯、二甲苯等芳香族類等有機溶劑。

【0133】

上述反應之反應溫度通常為 30~100°C，較佳為 40~90°C，反應時間通常為 2~10 小時，較佳為 3~8 小時。

【0134】

如此獲得之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)之重量平均分子量通常為 500~50,000 較佳，更佳為 500~30,000。該重量平均分子量若太小則耐黏連性有降低的傾向，若太大則硬化塗膜之透明性有降低的傾向。

【0135】

胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)之40%甲基異丁基酮溶液於20°C之黏度為5~5,000mPa·s較佳，特佳為10~2,500mPa·s，更佳為15~1,000mPa·s。該黏度為上述範圍外的話，塗佈性有降低的傾向。

又，黏度之測定法係利用B型黏度計進行。

【0136】

上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)可只單獨使用 1 種也可併用 2 種以上。

【0137】

作為含有聚矽氧烷結構之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1)，宜使用上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)及胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)中之至少一者較理想，但考量不易殘留未反應之聚矽氧烷系化合物的觀點，使用胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(C1-2)尤佳。

【0138】

又，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)與(C1-2)併用時，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-1)與胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1-2)之摻合比例(重量比)宜為(C1-1)/(C1-2)=5/95~95/5，尤佳為(C1-1)/(C1-2)=20/80~80/20。

【0139】

含有聚矽氧烷結構之化合物(C)，矽原子含量相對於(C)全體宜為 0.1~80 重量%較佳，尤佳為 0.3~60 重量%，更佳為 0.5~30 重量%。

該矽原子含量若太多，和其他成分的相容性有降低的傾向，若太少則為了改善耐黏連性所須要的摻合量增多，有難取得塗膜之物性均衡性的傾向。

【0140】

含有聚矽氧烷結構之化合物(C)之含量，相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)(摻合胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)時為(A)與(B)之合計)100 重量份宜為 0.01~100 重量份較佳，尤佳為 0.1~75 重量份，又更佳為 1~50 重量份。該含量若太多，相容性有降低的傾向，若太少，有耐黏連性不易改善的傾向。

【0141】

<含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)>

本發明使用之含磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)可列舉例如：2-(甲基)丙烯醯氧乙基磷酸酯(例如：共榮社化學公司製之「Light ester P-1M」、「Light acrylate P-1A」等)、磷酸亞甲基(甲基)丙烯酸酯、磷酸伸乙基(甲基)丙烯酸酯、磷酸伸丙基(甲基)丙烯酸酯、磷酸四亞甲基(甲基)丙烯酸酯等磷酸伸烷基(甲基)丙烯酸酯、磷酸 1-氯甲基伸乙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯之磷酸酯(例如：RhodiaNicca 公司製之「Sipomer PAM100」、「Sipomer PAM4000」等)、聚乙二醇單丙烯酸酯之磷酸酯(例如：RhodiaNicca 公司製之「Sipomer PAM5000」等)、聚丙二醇單甲基丙烯酸酯之磷酸酯(例如：RhodiaNicca 公司製之「Sipomer PAM200」等)、聚丙二醇單丙烯酸酯之磷酸酯(例如：RhodiaNicca 公司製之「Sipomer PAM300」等)之類之聚伸烷基二醇單(甲基)丙烯酸酯之磷酸酯等具有 1 個乙烯性不飽和基之含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物；

雙(2-(甲基)丙烯醯氧乙基)磷酸酯(例如：共榮社化學公司製之「Lightester P-2M」、「Lightacrylate P-2A」等)、環氧乙烷改性磷酸二丙烯酸酯、環氧乙烷改性磷酸二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性磷酸三(甲基)丙烯酸酯等含有磷酸基的乙烯性不飽和化合物；

三丙烯醯氧基乙基磷酸酯(例如：有 2 個以上的乙烯性不飽和基的大阪有機化學工業公司製之 Viscoat#3PA)等有 3 個以上之乙烯性不飽和基的含磷酸基之乙烯性不飽和化合物等。

此等含有磷酸基的乙烯性不飽和化合物(D)可以單獨使用也可以併用 2 種以上。

【0142】

該等之中，考量容易獲得向金屬表面的優良密合性的觀點，使用 2-(甲基)丙烯醯氧乙基磷酸酯、雙(2-甲基丙烯醯氧乙基)磷酸酯較理想。

【0143】

含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之含量，相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)(摻合胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)時為(A)與(B)之合計)100 重量份，宜為 0.01~10 重量份較佳，尤佳為 0.05~8 重量份，又更佳為 0.1~5 重量份，特佳為 0.2~3 重量份。該含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之含量若太少，向金屬表面之密合性有降低的傾向，若太多則有金屬表面腐蝕、或硬度等機械物性降低的傾向。

【0144】

如此，本發明之活性能量射線硬化性樹脂組成物係含有胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)而成，而且更含有胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)及胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)(惟排除胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A))較佳，特別是，包含胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)、胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)，並也包含含有聚矽氧烷結構之化合物(C)及含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)中之至少一者較佳。

【0145】

本發明之活性能量射線硬化性樹脂組成物視需要可以摻合光聚合起始劑、上述(A)~(D)以外之乙烯性不飽和單體及乙烯性不飽和寡聚物、丙烯酸樹脂、表面調整劑、塗平劑、聚合禁止劑等，也可更摻合油、抗氧化劑、阻燃劑、抗靜電劑、填充劑、安定劑、補強劑、消光劑、研削劑、有機微粒、無機粒子等。

【0146】

上述光聚合起始劑，例如：二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-羥基-1-(4-E4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基)-苯基}-2-甲基-丙-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、苄基二甲基縮酮、4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-2-咪啉代(4-硫甲基苯基)丙-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉代苯基)丁酮、2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙基)苯基]丙酮寡聚物等苯乙酮類；苯偶因、苯偶因甲醚、苯偶因乙醚、苯偶因異丙醚、苯偶因異丁醚等苯偶因類；二苯基酮、*o*-苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯基酮、4-苯甲醯基-4'-甲基-二苯基硫醚、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯基酮、2,4,6-三甲基二苯基酮、4-苯甲醯基-N,N-二甲基-N-[2-(1-側氧基-2-丙烯氧基)乙基]苯溴甲銨(4-benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyloxy)-ethyl]benzene methanaminium bromide)、(4-苯甲醯基苄基)三甲基氯化銨等二苯基酮類；2-異丙基噻吨酮、4-異丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、2-(3-二甲胺基-2-羥基)-3,4-二甲基-9H-噻吨酮-9-酮間氯化物等噻吨酮類；2,4,6-三甲基苯甲醯-二苯基氧化磷、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化磷、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化磷等醯基氧化磷類；等。又，此等光聚合起始劑可以只使用 1 種也可以併用 2 種以上。

【0147】

又，該等的助劑可列舉例如：三乙醇胺、三異丙醇胺、4,4'-二甲胺基二苯基酮(米蚩酮)、4,4'-二乙胺基二苯基酮、2-二甲胺基乙基苯甲酸、4-二甲胺基苯甲

酸乙酯、4-二甲胺基苯甲酸(正丁氧基)乙酯、4-二甲胺基苯甲酸異戊酯、4-二甲胺基苯甲酸 2-乙基己酯、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二異丙基噻吨酮等也可併用。

【0148】

該等之中，苄基二甲基縮酮、1-羥基環己基苯基酮、苯偶因異丙醚、4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮較佳。

【0149】

光聚合起始劑之含量相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)(更摻合胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)時，為(A)與(B)之合計)100 重量份為0.1~20 重量份較佳，尤佳為0.5~10 重量份，又更佳為1~10 重量份。光聚合起始劑之含量若太少，硬化不良，有不易成膜的傾向，若太多則成為硬化塗膜黃變的原因，有容易引起著色問題的傾向。

【0150】

上述(A)~(D)以外之乙烯性不飽和單體及乙烯性不飽和寡聚物，可以列舉單官能單體、2 官能單體、3 官能以上之單體、環氧(甲基)丙烯酸酯系化合物、聚酯(甲基)丙烯酸酯系化合物等寡聚物。

【0151】

該單官能單體，例如：苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯系單體、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸 2-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)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-苯氧基-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羥基丙酯、甘油單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苄酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、二環戊烯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(2-甲基-2-乙基-1,3-

二氧戊環(dioxolane)-4-基)-甲基(甲基)丙烯酸酯、環己烷螺-2-(1,3-二氧戊環-4-基)-甲基(甲基)丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷甲醯基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 3-乙基-3-環氧丙烷基甲酯、 γ -丁內酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸正硬脂酯、(甲基)丙烯酸苄酯、苯酚環氧乙烷改性(n=2)(甲基)丙烯酸酯、壬酚環氧乙烷改性 (n=2.5)(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基酸式磷酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙基鄰苯二甲酸酯等鄰苯二甲酸衍生物之半(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸糠酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯醯基哌啶、聚氧乙烯 2 級烷醚丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯系單體、2-羥基乙基丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-乙基吡咯烷酮、2-乙基吡啶、乙酸乙酯等。

【0152】

該 2 官能單體，例如：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(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、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性雙酚 A 型二(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改性雙酚 A 型二(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基二環戊烷二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二環氧丙醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二環氧丙醚二(甲基)丙烯酸酯、鄰苯二甲酸二環氧丙酯二(甲基)丙烯酸酯、羥基三甲基乙酸改性新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、異氰脲酸環氧乙烷改性二丙烯酸酯等。

【0153】

該 3 官能以上之單體，例如：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯醯氧基乙氧基三羥甲基丙烷、甘油聚環氧丙醚聚(甲基)丙烯酸酯、異氰脲酸環氧乙烷改性三丙烯酸酯、己內酯改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三丙烯酸酯等。

【0154】

又，也可以併用丙烯酸的麥克爾加成物或 2-丙烯醯氧基乙基二羧酸單酯，該丙烯酸麥克爾加成物可列舉丙烯酸二聚物、甲基丙烯酸二聚物、丙烯酸三聚物、甲基丙烯酸三聚物、丙烯酸四聚物、甲基丙烯酸四聚物等。

【0155】

上述 2-丙烯醯氧基乙基二羧酸單酯係帶有特定取代基之羧酸，例如 2-丙烯醯氧基乙基琥珀酸單酯、2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸單酯、2-丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸單酯、2-甲基丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸單酯、2-丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸單酯、2-甲基丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸單酯等。又，也可以列舉其他的寡酯丙烯酸酯。

【0156】

上述表面調整劑，例如：纖維素樹脂、醇酸樹脂等。該纖維素樹脂有使塗膜表面平滑性提高的作用，醇酸樹脂有賦予塗佈時之成膜性的作用。

【0157】

上述塗平劑只要是有賦予塗液向基材之透濕性的作用、表面張力降低作用即可，可使用公知一般之塗平劑，可使用例如：矽酮改性樹脂、氟改性樹脂、烷基改性樹脂等。

【0158】

上述聚合禁止劑，例如：對苯醌、萘醌、甲醌、2,5-二苯基對苯醌、氫醌、2,5-二第三丁基氫醌、甲基氫醌、氫醌單甲醚、單第三丁基氫醌、對第三丁基兒茶酚等。

【0159】

又，本發明之活性能量射線硬化性樹脂組成物視需要，為了使塗佈時有適當黏度，使用用於稀釋之有機溶劑亦較理想。該有機溶劑，例如：甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、異丁醇等醇類、丙酮、甲基異丁基酮、甲乙酮、環己酮等酮類、乙基賽珞蘇等賽珞蘇類、甲苯、二甲苯等芳香族類、丙二醇單甲醚等甘醇醚類、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸酯類、二丙酮醇等。此等上述有機溶劑可以單獨使用也可以併用 2 種以上。

【0160】

當併用上述 2 種以上時，從甘醇醚類、酮類、醇類之中選擇 2 種以上並組合使用的話，從塗膜外觀的觀點為較理想。

【0161】

又，當製造本發明之活性能量射線硬化性樹脂組成物時，上述各成分(A)~(D)及其他成分的混合方法無特殊限制，可以利用各種方法混合。

【0162】

本發明之活性能量射線硬化性樹脂組成物可有效利用作為向各種基材之面塗劑、增黏塗佈劑等、塗膜形成用之硬化性樹脂組成物，將活性能量射線硬化

性樹脂組成物塗佈於基材後(塗佈經有機溶劑稀釋之組成物時，則進一步乾燥後)，藉由照射活性能量射線使其硬化。

【0163】

塗佈上述本發明之活性能量射線硬化性樹脂組成物之對象基材，例如：聚烯烴系樹脂、聚酯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、丙烯酸系樹脂丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯系樹脂等、此等的成型品(膜、片、杯等)等塑膠基材、此等的複合基材、或混合了塑膠纖維、無機物而得的前述材料的複合基材等、金屬(鋁、銅、鐵、SUS、鋅、鎂、該等之合金等、金屬蒸鍍膜等)、在玻璃等基材上設有底塗層的基材等。

【0164】

作為活性能量射線硬化性樹脂組成物之塗佈方法，例如：噴塗、淋塗、浸塗、分注、輥塗、旋塗、網版印刷、噴墨印刷等濕塗佈法，通常於常溫的條件下塗佈於基材即可。

【0165】

又，本發明之活性能量射線硬化性樹脂組成物宜使用上述有機溶劑稀釋成固體成分濃度為通常 3~90 重量%，較佳為 5~60 重量%後再塗佈較佳。

【0166】

就利用上述有機溶劑實施稀釋時之乾燥條件而言，溫度通常為 40~120°C，較佳為 50~100°C，乾燥時間通常為 1~20 分鐘，較佳為 2~10 分鐘。

【0167】

作為使塗佈在基材上的活性能量射線硬化性樹脂組成物硬化時使用之活性能量射線，可以利用遠紫外線、紫外線、近紫外線、紅外線等光線、X 射線、 γ 射線等電磁波，此外，可利用電子束、質子線、中性子線等，但考量硬化速度、

照射裝置之取得容易性、價格等觀點，利用紫外線照射進行硬化為有利。又，實施電子束照射時，即使不使用光聚合起始劑也能硬化。

【0168】

利用紫外線照射使其硬化時，使用發出 150~450nm 波長域之光之高壓水銀燈、超高壓水銀燈、碳弧燈、金屬鹵化物燈、氙燈、化學燈、無電極放電燈、LED 等，通常照射 30~3000mJ/cm²(宜為 100~1500mJ/cm²)之紫外線即可。

紫外線照射後也可視需要加熱以達成完全硬化。

【0169】

塗佈膜厚(硬化後之膜厚)和假設對損傷之復原性的傷痕的深度相關，所以傷痕的深度可設為不超過塗膜膜厚之任意膜厚，通常為了使光聚合起始劑均勻地反應，考量光線穿透的話，紫外線硬化型之塗膜可為 3~1000μm，較佳為 5~500μm，尤佳為 10~200μm。

【0170】

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)，係使含有來自 ε-己內酯之結構部位之含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)、及多元異氰酸酯系化合物(y)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，係特徵為多元異氰酸酯系化合物(y)之平均異氰酸酯基數為 3.2 以上的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，藉由使用其製成活性能量射線硬化性樹脂組成物後，作成硬化塗膜，對損傷之復原性與耐黏連性優良且均衡性良好，而且當含有胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)(惟排除胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A))時，表面硬度也優良，含有含聚矽氧烷結構之化合物(C)時，耐黏連性更優良，含有含磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)時，和金屬基材間的密合性也優良，所以，對於塗料、印墨、塗佈劑有用，尤其作為最表面用塗佈劑、金屬表面用塗佈劑特別有用。

〔實施例〕

【0171】

以下舉實施例更具體說明本發明，但本發明只要不超過此要旨則不限於以下實施例。又，例中，「份」、「%」若無特別指明，則指重量基準。

【0172】

〔1〕只使用胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)而成之系

<(A)單獨>

製備以下成分作為胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)(參照表 1)。

【0173】

<實施例 1：胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-1)>

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中，裝入平均異氰酸酯基數為 4.9 之六亞甲基二異氰酸酯之雙縮脲型多聚物(y)353g(0.37 莫耳)、丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯 2 莫耳加成物(x)647g(1.88 莫耳)、作為聚合禁止劑之氫醌甲醚 0.02g、作為反應觸媒之二月桂酸二丁基錫 0.02g，於 60°C 使其反應 6 小時，於殘存異氰酸酯基成為 0.3% 的時點結束反應，獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-1)(重量平均分子量(Mw)4,000；乙烯性不飽和基含量 1.88mmol/g)。

【0174】

<實施例 2：胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)>

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中裝入平均異氰酸酯基數為 4.1 之六亞甲基二異氰酸酯之雙縮脲型多聚物(y)342g(0.46 莫耳)、丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯 2 莫耳加成物(x)658g(1.91 莫耳)、作為聚合禁止劑之氫醌甲醚 0.02g、作為反應觸媒之二月桂酸二丁基錫 0.02g，於 60°C 使其反應 6 小時，於殘存異氰酸酯基成為 0.3% 之時點結束反應，獲得胺甲酸乙酯(甲

基)丙烯酸酯系化合物(A-2)(重量平均分子量(Mw)3,600；乙烯性不飽和基含量 1.91mmol/g)。

【0175】

<實施例 3：胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-3)>

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中裝入平均異氰酸酯基數為 4.2 之六亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯型多聚物 (y)330.6g(0.40 莫耳)、丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯 1 莫耳加成物(x)669.4g(1.95 莫耳)、作為聚合禁止劑之氫醌甲醚 0.02g、作為反應觸媒之二月桂酸二丁基錫 0.02g，於 60°C 使其反應 6 小時，於殘存異氰酸酯基成為 0.3% 之時點結束反應，獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-3)(重量平均分子量(Mw)4,930；乙烯性不飽和基含量 1.95mmol/g)。

【0176】

<實施例 4：胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-4)>

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中裝入平均異氰酸酯基數為 3.4 之六亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯型多聚物 (y)400.6g(0.65 莫耳)、丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯 1 莫耳加成物(x)599.4g(2.60 莫耳)、作為聚合禁止劑之氫醌甲醚 0.02g、作為反應觸媒之二月桂酸二丁基錫 0.02g，於 60°C 使其反應 6 小時，於殘存異氰酸酯基成為 0.3% 的時點結束反應，獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-4)(重量平均分子量(Mw)2,920；乙烯性不飽和基含量 2.60mmol/g)。

【0177】

<比較例 1：胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A'-1)>

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中裝入平均異氰酸酯基數為 3.0 之六亞甲基二異氰酸酯之雙縮脲型多聚物(y)350.3g(0.63 莫

耳)、丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯 2 莫耳加成物(x)649.7g(1.89 莫耳)、作為聚合禁止劑之氫醌甲醚 0.02g、作為反應觸媒之二月桂酸二丁基錫 0.02g，於 60°C 使其反應 6 小時，於殘存異氰酸酯基成為 0.3% 的時點結束反應，獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A'-1)(重量平均分子量(Mw)3,470；乙烯性不飽和基含量 1.89mmol/g)。

【0178】

<比較例 2：胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A'-2)>

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中裝入平均異氰酸酯基數為 3.0 之異佛爾酮二異氰酸酯之異氰尿酸酯型多聚物(y)409.8g(0.54 莫耳)、丙烯酸 2-羥基乙酯之己內酯 2 莫耳加成物(x)590.2g(1.72 莫耳)、作為聚合禁止劑之氫醌甲醚 0.02g、作為反應觸媒之二月桂酸二丁基錫 0.02g，於 60°C 使其反應 6 小時，於殘存異氰酸酯基成為 0.3% 之時點結束反應，獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A'-2)(重量平均分子量(Mw)4,260；乙烯性不飽和基含量 1.72mmol/g)。

【0179】

<活性能量射線硬化性樹脂組成物>

將上述實施例 1~4 獲得之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-1~A-4)、比較例 1、2 獲得之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A'-1、A'-2)100 份、光聚合起始劑(「Irgacure184」、BASF 公司製)4 份、甲苯進行摻合成固體成分濃度為 80%，獲得活性能量射線硬化性樹脂組成物。

針對獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物，如以下方式評價復原性、耐黏連性。其評價結果示於表 1。

【0180】

<復原性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在黑色聚碳酸酯基材(Nippon Testpanel 公司製、2×70×150mm)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 6 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 3 次的紫外線照射(累積照射量 1000mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。

使用上述獲得之硬化塗膜，於 23 $^{\circ}$ C、50%Rh 的條件下使用黃銅製雙排刷，來回 5 次使塗膜受傷，測定變得無法以目視確認到傷痕的時間，依下列評價基準進行評價。

【0181】

(評價基準)

- ：於 1 分鐘以內變得無法確認傷痕
- △：於超過 1 分鐘、10 分鐘以內變得無法確認傷痕
- ×：即使超過 10 分鐘仍能確認傷痕

【0182】

<耐黏連性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在黑色聚碳酸酯基材(Nippon Test Panel 公司製、2×70×150mm)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 6 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 3 通的紫外線照射(累積照射量 1000mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。使用上述獲得之硬化塗膜，於 23 $^{\circ}$ C、50%Rh 的條件下在硬化塗膜的表面側放置聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜，以 2kg 負荷的輥來回 1 次並貼合後，於 5 分鐘後將 PET 薄膜剝離，藉此測定硬化塗膜表面之黏著性，並依下列評價基準評價。

【0183】

(評價基準)

- ◎：PET 膜完全不密合

○：PET 膜有稍微密合，但無殘留剝離的痕跡

△：PET 膜密合，但無殘留剝離的痕跡

×：PET 膜密合且殘留剝離的痕跡

【0184】

〔表 1〕

<(A)單獨>

	胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物					評價	
	(種類)	含羥基之丙 烯酸酯系化 合物(x)	多元異氰酸酯 系化合物(y)	重量平均 分子量	乙烯性不 飽和基含量	復原性	耐黏連性
		乙烯性不 飽和基數	平均異氰 酸酯基數		(mmol /g)		
實施例 1	A-1 (100)	1	4.9	4,000	1.88	○	○
實施例 2	A-2 (100)	1	4.1	3,600	1.91	○	△
實施例 3	A-3 (100)	1	4.2	4,930	1.95	○	△
實施例 4	A-4 (100)	1	3.4	2,920	2.60	△	◎
比較例 1	A'-1 (100)	1	3.0	3,470	1.89	×	◎
比較例 2	A'-2 (100)	1	3.0	4,260	1.72	×	◎

(註)()內的數字為摻含量(份)。

【0185】

由上述評價結果可知：使用由實施例 1~4 之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-1~A-4)而得之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得的硬化塗膜，復原性與耐黏連性優良且均衡性良好。

另一方面，使用由比較例 1 及 2 之平均異氰酸酯基數少的多元異氰酸酯系化合物構成的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A'-1~A'-2)而得之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得的硬化塗膜，耐黏連性優異，但復原性不佳。

【0186】

[2]同時併用胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)和其他胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)而成之系。

<(A)+(B)之併用系>

<實施例 5~10>

將上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)及下列胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B-1~B-3)改成表 2 所示之摻合組成，並且摻合光聚合起始劑(「Irgacure184」、BASF 公司製)4 份、甲基異丁基酮，使固體成分成為濃度 80%，獲得活性能量射線硬化性樹脂組成物。

針對獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物，依以下方式評價復原性、耐黏連性、表面硬度。其評價結果示於表 2。

【0187】

<參考例 1>

設上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)為 100 份，且不摻合胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)，除此以外和實施例 5 同樣進行並評價。其評價結果示於表 2。

【0188】

<胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B-1)>

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中裝入異佛爾酮二異氰酸酯 37.5g(0.17 莫耳)、聚四亞甲基二醇 25.5g(羥基價 167mgKOH/g；從羥基價算得之分子量 672；0.04 莫耳)、聚酯三醇 13.4g(羥基價 262mgKOH/g；

從羥基價算出的分子量 642；0.02 莫耳)、作為反應觸媒之二月桂酸二丁基錫 0.02g，使其於 80°C 反應。於殘存異氰酸酯基成為 11% 以下的時點，再加入丙烯酸 2-羥基乙酯 23.6g(0.2 莫耳)、作為聚合禁止劑之甲氧基酚 0.04g，於 60°C 使其反應，於殘存異氰酸酯基成為 0.3% 以下的時點結束反應，獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B-1)(官能基數：2~3、重量平均分子量：約 3,500)。

【0189】

<胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B-2)>

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中裝入異佛爾酮二異氰酸酯 29.9g(0.14 莫耳)、聚碳酸酯二醇 54.2g(羥基價 139.5mgKOH/g；從羥基價算出的分子量 804；0.07 莫耳)、作為反應觸媒之二月桂酸二丁基錫 0.02g，於 60°C 使其反應。於殘存異氰酸酯基成為 6.7% 以下的時點再加入丙烯酸 2-羥基乙酯 15.9g(0.14 莫耳)、作為聚合禁止劑之甲氧基苯酚 0.04g，於 60°C 使其反應，於殘存異氰酸酯基成為 0.3% 以下的時點結束反應，獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B-2)(官能基數：2、重量平均分子量：約 5,000)。

【0190】

<胺甲基乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B-3)>

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中填充六亞甲基二異氰酸酯之 3 聚物 60.4g(0.10 莫耳)，並添加作為聚合禁止劑之氫醌甲醚 0.2g，於內溫不超過 70°C 的方式滴加丙烯酸 2-羥基丙酯 39.6g(0.30 莫耳)，滴加結束後使其於 70°C 反應。於殘存異氰酸酯濃度成為 0.3% 以下的時點結束反應，獲得胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B-3)(官能基數：3、重量平均分子量：約 2,300)。

【0191】

<復原性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在黑色聚碳酸酯基材(Nippon Testpanel 公司製、2×70×150mm)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 次的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。使用上述獲得之硬化塗膜，於 23 $^{\circ}$ C、50%Rh 的條件下使用黃銅製雙排刷，來回 5 次使塗膜受傷，測定變得無法以目視確認到傷痕的時間，依下列評價基準進行評價。

【0192】

(評價基準)

- ：於 1 分鐘以內變得無法確認傷痕
- △：於超過 1 分鐘、10 分鐘以內變得無法確認傷痕
- ×：即使超過 10 分鐘仍能確認傷痕

【0193】

<耐黏連性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在黑色聚碳酸酯基材(Nippon Test Panel 公司製、2×70×150mm)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 通的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。使用上述獲得之硬化塗膜，於 23 $^{\circ}$ C、50%Rh 的條件下在硬化塗膜的表面側放置聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜，以 2kg 負荷的輥來回 1 次並貼合後，於 5 分鐘後將 PET 薄膜剝離，藉此測定硬化塗膜表面之黏著性，並依下列評價基準評價。

【0194】

(評價基準)

- ◎：PET 膜完全不密合

○：PET 膜有稍微密合，但無殘留剝離的痕跡

△：PET 膜密合，但無殘留剝離的痕跡

×：PET 膜密合且殘留剝離的痕跡

【0195】

<表面硬度>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在 125 μ m 易黏著 PET 薄膜(「A4300」、東洋紡公司製)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 次的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。

對於上述獲得之硬化塗膜，依據 JIS K 5600-5-4 測定鉛筆硬度。

【0196】

[表 2]

<(A)+(B)>

	活性能量射線硬化性樹脂組成物		評價		
	胺甲酸乙酯 (甲基)丙烯酸酯 系化合物(A)	胺甲酸乙酯 (甲基)丙烯酸酯 系化合物(B)	復原性	耐黏連性	表面硬度
實施例 5	A-2 (80)	B-1 (20)	○	△	F
實施例 6	A-2 (70)	B-1 (30)	○	△	F
實施例 7	A-2 (80)	B-2 (20)	○	△	F
實施例 8	A-2 (70)	B-2 (30)	○	△	F
實施例 9	A-2 (80)	B-3 (20)	○	△	F
實施例 10	A-2 (70)	B-3 (30)	△	△	F
參考例 1	A-2 (100)	---	○	△	HB

註()內的數字為摻含量(份)。

【0197】

由上述評價結果可知：從實施例 5~10 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得的硬化塗膜，復原性與耐黏連性為優良且均衡性良好，表面硬度也優良。又，關於表面硬度，比從不含有其他胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)之參考例 1 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜還優良。

【0198】

〔3〕同時含有胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)和含有聚矽氧烷結構之化合物(C)而成之系。

【0199】

〔3-1〕胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)+含有聚矽氧烷結構之化合物(C)之併用系。

<實施例 11~15、參考例 2>

使上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)、及下列含有聚矽氧烷結構之化合物(C-1、C-2)成為表 3 所示之摻合組成，並摻合光聚合起始劑(「Irgacure184」、BASF 公司製)4 份、甲基異丁基酮，使固體成分濃度成為 40%，獲得活性能量射線硬化性樹脂組成物。

針對獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物，如下列方式評價復原性、耐黏連性、透明性(霧度)。其評價結果示於表 3。

【0200】**<含有聚矽氧烷結構之化合物(C-1)>**

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中裝入六亞甲基二異氰酸酯之 3 聚物(q2)69.1g(異氰酸酯基含量 21.0%)、通式(3)表示之聚矽氧烷系化合物(q1)($R^1 = -C_2H_4OC_3H_6-$ 、 $R^2 =$ 甲基、 $R^3 = -C_3H_6OC_2H_4-$ 、 $b=1$ 、 $c=1$ 、重量平均分子量 6000)172.6g、甲基異丁基酮 500g、作為聚合禁止劑之氫醌甲醚 1.0g、作為反應觸媒之二月桂酸二丁基錫 0.1g，於 60°C 使其反應 3 小時，於殘

存異氰酸酯成為 4.0%的時點加入二季戊四醇五丙烯酸酯(q3)[二季戊四醇五丙烯酸酯與二季戊四醇六丙烯酸酯之混合物(羟基價 50mgKOH/g)] 258.3g，於此狀態繼續反應，於異氰酸酯基消失之時點結束反應，獲得含聚矽氧烷基之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C-1)溶液(固體成分濃度 50%)。

【0201】

<含有聚矽氧烷結構之化合物(C-2)>

於具備溫度計、攪拌機、水冷冷凝器、氮氣吹入口之 4 口燒瓶中，裝入異佛爾酮二異氰酸酯之 3 聚物(q2)115.7g(異氰酸酯基含量 17.2%)、通式(3)表示之聚矽氧烷系化合物(q1)($R^1 = -C_2H_4OC_3H_6-$ 、 $R^2 =$ 甲基、 $R^3 = -C_3H_6OC_2H_4-$ 、 $b=1$ 、 $c=1$ 、重量平均分子量 6000)236.7g、甲基異丁基酮 500g、作為聚合禁止劑之 2,6-二第三丁基甲酚 0.5g、作為反應觸媒之二月桂酸二丁基錫 0.05g，於 60°C 使其反應 3 小時，於殘存異氰酸酯成為 3.8%的時點，加入季戊四醇三丙烯酸酯〔季戊四醇三丙烯酸酯與季戊四醇四丙烯酸酯之混合物(q3)(羟基價 120mgKOH/g)〕 147.6g，於此狀態繼續反應，於異氰酸酯基消失的時點結束反應，獲得含聚矽氧烷基之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C-2)溶液(固體成分濃度 50%)。

【0202】

<復原性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在黑色聚碳酸酯基材(Nippon Testpanel 公司製、2×70×150mm)使硬化塗膜成為 40μm 厚，於 90°C 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 次的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。

使用上述獲得之硬化塗膜，於 23°C、50%Rh 的條件下使用黃銅製雙排刷，來回 5 次使塗膜受傷，測定變得無法以目視確認到傷痕的時間，依下列評價基準進行評價。其結果示於下表 3。

【0203】

(評價基準)

- ：於 1 分鐘以內變得無法確認傷痕
- △：於超過 1 分鐘、10 分鐘以內變得無法確認傷痕
- ×：即使超過 10 分鐘仍能確認傷痕

【0204】

<耐黏連性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在黑色聚碳酸酯基材(Nippon Test Panel 公司製、2×70×150mm)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 通的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。使用上述獲得之硬化塗膜，於 23 $^{\circ}$ C、50%Rh 的條件下在硬化塗膜的表面側放置 PET 薄膜，以 2kg 負荷的輥來回 1 次並貼合後，於 5 分鐘後將 PET 薄膜剝離，藉此測定硬化塗膜表面之黏著性，並依下列評價基準評價。其結果示於下表 3。

【0205】

(評價基準)

- ◎：PET 膜完全不密合
- ：PET 膜有稍微密合，但無殘留剝離的痕跡
- △：PET 膜密合，但無殘留剝離的痕跡
- ×：PET 膜密合且殘留剝離的痕跡

【0206】

<透明性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在 125 μ m 易黏著 PET 薄膜(「A4300」、東洋紡公司製)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行

5分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 通的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。

對於上述獲得之硬化塗膜，使用霧度計(日本電色工業公司製、「NDH2000」)測定 PET 薄膜與硬化塗膜合併的霧度值。又，PET 薄膜本身的霧度值為 0.52%。

評價基準如下。

【0207】

(評價基準)

- . . . 霧度值未達 1.0%
- △ . . . 霧度值為 1.0%以上、未達 3.0%
- × . . . 霧度值為 3.0%以上

【0208】

〔表 3〕

<(A)+(C)>

	活性能量射線硬化性樹脂組成物		評價		
	胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)	含有聚矽氧烷結構的化合物(C)	復原性	耐黏連性	透明性 [霧度] (%)
實施例 11	A-2 (100)	C-1 (0.5)	○	○	○ [0.38]
實施例 12	A-2 (100)	C-1 (3)	○	○	○ [0.36]
實施例 13	A-2 (100)	C-1 (10)	○	◎	○ [0.35]
實施例 14	A-2 (100)	C-2 (0.5)	○	○	○ [0.54]
實施例 15	A-2 (100)	C-2 (3)	○	○	△ [1.19]
參考例 2	A-2 (100)	---	○	△	○ [0.34]

(註)○內的數字為摻合量(份)。

【0209】

從上述評價結果可知：從併用了胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)與含有聚矽氧烷結構之化合物(C)之實施例 11~15 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜，復原性、耐黏連性、透明性優異。又，就耐黏連性而言，比起從不含有含有聚矽氧烷結構之化合物(C)之參考例 2 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜還優異。

【0210】

[3-2] 胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)+其他胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)+含有聚矽氧烷結構之化合物(C)之併用系。

<實施例 16~20>

使上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)、上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B-1)、及上述含有聚矽氧烷結構之化合物(C-1、C-2)成為表 4 所示之摻合組成，並摻合光聚合起始劑(「Irgacure184」、BASF 公司製)4 份、甲基異丁基酮，使固體成分濃度成為 40%，獲得活性能量射線硬化性樹脂組成物。

就得到的活性能量射線硬化性樹脂組成物，如上述，評價復原性、耐黏連性、透明性(霧度)，再以如下列方式，評價表面硬度。其評價結果示於表 4。

【0211】

<參考例 3>

設上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)100 份，且不摻合胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)及含有聚矽氧烷結構之化合物(C)，除此以外和實施例 16 同樣進行並評價。其評價結果示於表 4。

【0212】

<表面硬度>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在 125 μ m 易黏著 PET 薄膜(「A4300」、東洋紡公司製)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行

5分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 次的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。

對於上述獲得之硬化塗膜，依據 JIS K 5600-5-4 測定鉛筆硬度。

【0213】

〔表 4〕

<(A)+(B)+(C)>

	活性能量射線硬化性樹脂組成物			評價			
	胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)	胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)	含有聚矽氧烷結構之化合物(C)	復原性	耐黏連性	透明性 〔霧度〕 (%)	表面 硬度
實施例 16	A-2 (70)	B-1 (30)	C-1 (0.5)	○	○	○ (0.36)	F
實施例 17	A-2 (70)	B-1 (30)	C-1 (3)	○	○	○ (0.38)	F
實施例 18	A-2 (70)	B-1 (30)	C-1 (10)	△	◎	○ (0.31)	F
實施例 19	A-2 (70)	B-1 (30)	C-2 (0.5)	○	○	○ (0.46)	F
實施例 20	A-2 (70)	B-1 (30)	C-2 (3)	○	○	△ (1.38)	F
參考例 3	A-2 (100)	---	---	○	△	○ (0.34)	HB

(註)○內的數字為摻含量(份)。

【0214】

從上述評價結果可知由實施例 16~20 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜，復原性優異，此外，耐黏連性特別良好，且塗膜之透明性及表面硬度也優良。又，於耐黏連性及表面硬度，比起從其他不含胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)及含有聚矽氧烷結構之化合物(C)之參考例3之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜還優良。

【0215】

〔4〕同時含有胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)與含磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)而成之系。

【0216】

〔4-1〕胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)+含磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之併用系。

<實施例 21~26、參考例 4>

使上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)及下列含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D-1~D-3)成為表 5 所示之摻合組成，並摻合光聚合起始劑(Irgacure184、「BASF 公司製」)4 份、甲基異丁基酮，使固體成分濃度成為 40%，獲得活性能量射線硬化性樹脂組成物。

就獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物，依下列方式評價復原性、金屬基材密合性、透明性(霧度)。其評價結果示於表 5。

【0217】

準備以下成分作為含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)。

<含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D-1)>

2-甲基丙烯醯氧乙基酸式磷酸鹽(共榮社化學公司製：商品名「Lightester P-1M」)

【0218】

<含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D-2)>

雙(2-甲基丙烯醯氧乙基)酸式磷酸鹽(共榮社化學公司製：商品名「LightesterP-2M」)

【0219】

<含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D-3)>

三丙烯醯氧基乙基磷酸酯(大阪有機化學工業公司製：商品名「Viscoat # 3PA」)

【0220】

<復原性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在黑色聚碳酸酯基材(Nippon Testpanel 公司製、2×70×150mm)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 次的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。

使用上述獲得之硬化塗膜，於 23 $^{\circ}$ C、50%Rh 的條件下使用黃銅製雙排刷，來回 5 次使塗膜受傷，測定變得無法以目視確認到傷痕的時間，依下列評價基準進行評價。其結果示於下表 5。

【0221】

(評價基準)

○：於 1 分鐘以內變得無法確認傷痕

△：於超過 1 分鐘、10 分鐘以內變得無法確認傷痕

×：即使超過 10 分鐘仍能確認傷痕

【0222】

<金屬基材密合性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗佈棒塗佈在鋁基材(Nippon Testpanel 公司製「A1050P」，1.0×70×150mm)使硬化塗膜成為 10 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 次的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。

使用上述獲得之硬化塗膜，依據 JIS K 5400(1990 年版)，以棋盤格貼帶法依循下列評價基準評價金屬基材密合性。

【0223】

(評價基準)

○：貼帶試驗後仍有 50%以上的塗膜殘留於基材(50/100 以上)

×：貼帶試驗後有少於 50%的塗膜殘留於基材(小於 50/100)

【0224】

<透明性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在 125 μm 易黏著 PET 薄膜(「A4300」、東洋紡公司製)使硬化塗膜成為 40 μm 厚，於 90 $^{\circ}\text{C}$ 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 通的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。對於上述獲得之硬化塗膜，使用霧度計(日本電色工業公司製、「NDH2000」)測定 PET 薄膜與硬化塗膜合併的霧度值。又，PET 薄膜本身的霧度值為 0.52%。評價基準如下。

【0225】

(評價基準)

○ . . . 霧度值未達 1.0%

△ . . . 霧度值為 1.0%以上、未達 3.0%

× . . . 霧度值為 3.0%以上

【0226】

[表 5]

<(A)+(D)>

	活性能量射線硬化性樹脂組成物		評價		
	胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物 (A)	含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物 (D)	復原性	金屬基材密合性	透明性 〔霧度〕 (%)
實施例 21	A-2 (100)	D-1 (1)	○	○ [85/100]	○ [0.47]
實施例 22	A-2 (100)	D-1 (2)	○	○ [90/100]	○ [0.45]
實施例 23	A-2 (100)	D-2 (1)	○	○ [90/100]	○ [0.48]
實施例 24	A-2 (100)	D-2 (2)	○	○ [95/100]	○ [0.61]
實施例 25	A-2 (100)	D-3 (1)	○	○ [60/100]	○ [0.47]
實施例 26	A-2 (100)	D-3 (2)	○	○ [80/100]	○ [0.58]
參考例 4	A-2 (100)	---	○	x [0/100]	○ [0.34]

(註)○內的數字為摻含量(份)。

【0227】

由上述評價結果可知，從併用胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)與含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之實施例 21~26 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜，復原性、金屬基材密合性、透明性優異。又，就金屬基材密合性，比起從不含含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之參考例 4 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜更為優異。

【0228】

〔4-2〕胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)+其他胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)+含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之併用系。

<實施例 27~32>

使上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)、上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B-1)及上述含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D-1~D-3)成為表 6 所示之摻合組成，並添加光聚合起始劑(「Irgacure184」、BASF 公司製)4

份、甲基異丁基酮，使固體成分濃度成為 40%，獲得活性能量射線硬化性樹脂組成物。就獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物，依下列方式評價復原性、耐黏連性、金屬基材密合性及表面硬度。其評價結果示於表 6。

【0229】

<參考例 5>

設上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)為 100 份，且不摻合胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)及含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)，除此以外和實施例 27 同樣進行並評價。其評價結果示於表 6。

【0230】

<復原性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在黑色聚碳酸酯基材(Nippon Testpanel 公司製、2×70×150mm)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 次的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。

使用上述獲得之硬化塗膜，於 23 $^{\circ}$ C、50%Rh 的條件下使用黃銅製雙排刷，來回 5 次使塗膜受傷，測定變得無法以目視確認到傷痕的時間，依下列評價基準進行評價。

【0231】

(評價基準)

○：於 1 分鐘以內變得無法確認傷痕

△：於超過 1 分鐘、10 分鐘以內變得無法確認傷痕

×：即使超過 10 分鐘仍能確認傷痕

【0232】

<耐黏連性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在黑色聚碳酸酯基材(Nippon Test Panel 公司製、2×70×150mm)使硬化塗膜成為 40 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 通的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。使用上述獲得之硬化塗膜，於 23 $^{\circ}$ C、50%Rh 的條件下在硬化塗膜的表面側放置 PET 薄膜，以 2kg 負荷的輥來回 1 次並貼合後，於 5 分鐘後將 PET 薄膜剝離，藉此測定硬化塗膜表面之黏著性，並依下列評價基準評價。

【0233】

(評價基準)

◎：PET 膜完全不密合

○：PET 膜有稍微密合，但無殘留剝離的痕跡

△：PET 膜密合，但無殘留剝離的痕跡

×：PET 膜密合且殘留剝離的痕跡

【0234】

<金屬基材密合性>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗佈棒塗佈在鋁基材(Nippon Testpanel 公司製「A1050P」，1.0×70×150mm)使硬化塗膜成為 10 μ m 厚，於 90 $^{\circ}$ C 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 次的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。

使用上述獲得之硬化塗膜，依據 JIS K 5400(1990 年版)，以棋盤格貼帶法依循下列評價基準評價金屬基材密合性。

【0235】

(評價基準)

○：貼帶試驗後仍有 50%以上的塗膜殘留於基材(50/100 以上)

×：貼帶試驗後有少於 50%的塗膜殘留於基材(小於 50/100)

【0236】

<表面硬度>

將上述獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物以塗抹器塗佈在 125 μm 易黏著 PET 薄膜(「A4300」、東洋紡公司製)使硬化塗膜成為 40 μm 厚，於 90 $^{\circ}\text{C}$ 進行 5 分鐘乾燥後，使用高壓水銀燈 80W、1 燈，從 18cm 的高度以 3.4m/min 的輸送帶速度實施 2 次的紫外線照射(累積照射量 800mJ/cm²)，獲得硬化塗膜。

對於上述獲得之硬化塗膜，依據 JIS K 5600-5-4 測定鉛筆硬度。

【0237】

[表 6]

<(A)+(B)+(D)>

	活性能量射線硬化性樹脂組成物			評價			
	胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)	胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)	含磷基之乙烯性不飽和化合物(D)	復原性	耐黏連性	金屬基材密合性	表面硬度
實施例 27	A-2 (70)	B-1 (30)	D-1 (1)	○	△	○ [90/100]	F
實施例 28	A-2 (70)	B-1 (30)	D-1 (2)	○	△	○ [90/100]	F
實施例 29	A-2 (70)	B-1 (30)	D-2 (1)	○	△	○ [98/100]	F
實施例 30	A-2 (70)	B-1 (30)	D-2 (2)	○	△	○ [98/100]	F
實施例 31	A-2 (70)	B-1 (30)	D-3 (1)	○	△	○ [95/100]	F
實施例 32	A-2 (70)	B-1 (30)	D-3 (2)	○	△	○ [98/100]	F
參考例 5	A-2 (100)	---	---	○	△	× [0/100]	HB

(註)()內的數字為摻含量(份)。

【0238】

由上述評價結果可知：從實施例 27~32 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜，復原性、耐黏連性優異，此外金屬基材密合性及表面硬度也優良。又，就金屬基材密合性及表面硬度，比起從不含有其他胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)及含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之參考例 5 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜更優良。

【0239】

[4-3] 胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)+含有聚矽氧烷結構之化合物(C)+含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之併用系。

<實施例 33、參考例 6>

使上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)、上述含有聚矽氧烷結構之化合物(C-2)及含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D-2)成為表 7 所示之摻合組成，並摻合光聚合起始劑(Irgacure184、「BASF 公司製」)4 份、甲基異丁基酮，使固體成分濃度成為 40%，獲得活性能量射線硬化性樹脂組成物。對於獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物，依上述方式評價復原性、耐黏連性、透明性(霧度)，並如上述方式評價金屬基材密合性。其評價結果示於表 7。

【0240】

[表 7]

<(A)+(C)+(D)>

	活性能量射線硬化性樹脂組成物			評價			
	胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)	含有聚矽氧烷結構之化合物(C)	含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)	復原性	耐黏連性	透明性 [霧度] (%)	金屬基材密合性
實施例 33	A-2 (100)	C-2 (3)	D-2 (2)	○	○	○ [0.53]	○ [100/100]
參考例 6	A-2 (100)	---	---	○	△	○ [0.34]	× [0/100]

(註)○內的數字為摻含量(份)。

【0241】

由上述評價結果可知：從併用胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)、含有聚矽氧烷結構之化合物(C)及含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之實施例 33 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜，復原性、耐黏連性、透明性優異，而且金屬基材密合性也優良。又，就耐黏連性及金屬基材密合性，比起從不含有含有聚矽氧烷結構之化合物(C)及含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之參考例 6 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜更優良。

【0242】

[4-4] 胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)+其他胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)+含有聚矽氧烷結構之化合物(C)+含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之併用系。

<實施例 34>

使上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A-2)、上述胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B-1)、上述含有聚矽氧烷結構之化合物(C-1)及上述含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D-2)成為表 8 所示之摻合組成，並摻合光聚合起始劑(Irgacure184、「BASF 公司製」)4 份、甲基異丁基酮，使固體成分濃度成為 40%，

獲得活性能量射線硬化性樹脂組成物。針對獲得之活性能量射線硬化性樹脂組成物，依上述方式評價復原性、耐黏連性、透明性(霧度)、金屬基材密合性、表面硬度。其評價結果示於表 8。

【0243】

〔表 8〕

<(A)+(B)+(C)+(D)>

	活性能量射線硬化性樹脂組成物				評價				
	胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物 (A)	胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物 (B)	含有聚矽氧烷結構之化合物 (C)	含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物 (D)	復原性	耐黏連性	透明性 [霧度] (%)	金屬基材密合性	表面硬度
實施例 34	A-2 (70)	B-1 (30)	C-1 (3)	D-2 (2)	○	○	○ (0.34)	○ [100/100]	F

(註)○內的數字為摻含量(份)。

【0244】

從上述評價結果可知：由實施例 34 之活性能量射線硬化性樹脂組成物獲得之硬化塗膜，復原性、耐黏連性、透明性、及金屬基材密合性及表面硬度優異。

【0245】

上述實施例已揭示本發明之具體形態，但上述實施例只是例示而已，並不作限定性解釋。對於該技術領域中有通常知識者而言為明白的各種變形也意欲包括在本發明之範圍內。

〔產業利用性〕

【0246】

本發明之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物製成活性能量射線硬化性樹脂組成物後，藉由製作為硬化塗膜，對損傷之復原性及耐黏連為良好且均衡性

優良，於塗料、印墨、塗佈劑等有用。尤其作為最表面用塗佈劑、金屬表面用塗佈劑、噴墨用印墨為有用。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，其特徵為：

係使含有來自 ϵ -己內酯之結構部位之含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)、及多元異氰酸酯系化合物(y)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)，多元異氰酸酯系化合物(y)之平均異氰酸酯基數為 4 以上。

【第 2 項】

如申請專利範圍第 1 項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，其中，含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(x)為含有 1 個乙烯性不飽和基的含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物。

【第 3 項】

如申請專利範圍第 1 或 2 項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，其中，多元異氰酸酯系化合物(y)為非環族脂肪族系二異氰酸酯。

【第 4 項】

如申請專利範圍第 1 或 2 項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，其中，多元異氰酸酯系化合物(y)之數量平均分子量為 500~5,000。

【第 5 項】

如申請專利範圍第 1 或 2 項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，其中，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)之乙烯性不飽和基含量為 0.1~10mmol/g。

【第 6 項】

如申請專利範圍第 1 或 2 項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物，其中，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)之重量平均分子量為 1,000~50,000。

【第 7 項】

一種活性能量射線硬化性樹脂組成物，其特徵為：係含有如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)而成。

【第 8 項】

如申請專利範圍第 7 項之活性能量射線硬化性樹脂組成物，其係含有胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)(惟排除胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A))而成。

【第 9 項】

如申請專利範圍第 8 項之活性能量射線硬化性樹脂組成物，其中，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)，係使含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)、多元異氰酸酯系化合物(b2)與多元醇系化合物(b3)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B1)及使含羥基之(甲基)丙烯酸酯系化合物(b1)與多元異氰酸酯系化合物(b2)反應而成之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B2)中之至少一者。

【第 10 項】

如申請專利範圍第 8 或 9 項之活性能量射線硬化性樹脂組成物，其中，胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(B)之含量相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)100 重量份為 100 重量份以下。

【第 11 項】

如申請專利範圍第 7 或 8 項之活性能量射線硬化性樹脂組成物，其係包含含有聚矽氧烷結構之化合物(C)而成。

【第 12 項】

如申請專利範圍第 11 項之活性能量射線硬化性樹脂組成物，其中，含有聚矽氧烷結構之化合物(C)為含有聚矽氧烷結構之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(C1)。

【第 13 項】

如申請專利範圍第 11 項之活性能量射線硬化性樹脂組成物，其中，含有聚矽氧烷結構之化合物(C)之含量相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)100 重量份為 0.01~100 重量份。

【第 14 項】

如申請專利範圍第 7 或 8 項之活性能量射線硬化性樹脂組成物，其係包含含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)而成。

【第 15 項】

如申請專利範圍第 14 項之活性能量射線硬化性樹脂組成物，其中，含有磷酸基之乙烯性不飽和化合物(D)之含量相對於胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(A)100 重量份為 0.01~10 重量份。

【第 16 項】

一種塗佈劑，其特徵為：係含有如申請專利範圍第 7 至 15 項中任一項之活性能量射線硬化性樹脂組成物而成。

【第 17 項】

如申請專利範圍第 16 項之塗佈劑，其係作為最表面用塗佈劑。

【第 18 項】

如申請專利範圍第16項之塗佈劑，其係作為金屬表面用塗佈劑。