



(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 I834613 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：107119735

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 08 日

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

C08G18/62 (2006.01)

H01B7/28 (2006.01)

H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2017/06/30 日本

2017-129205

2018/04/24 日本

2018-083181

(71)申請人：日商第一工業製藥股份有限公司(日本) DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：高村直宏 TAKAMURA, NAOHIRO (JP)

(74)代理人：黃仁宜

(56)參考文獻：

JP 2008-274131A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 69 頁

(54)名稱

聚合性樹脂組合物和其固化物

(57)摘要

本發明提供能夠實現固化物對金屬具有優異的密合性而且耐濕熱性也優異的聚合性樹脂組合物等。一種聚合性樹脂組合物，含有藉由具有羥基的丙烯酸酯和具有羥基的甲基丙烯酸酯中的至少一者、共軛二烯系聚合物多元醇和其氫化物中的至少一者以及聚異氰酸酯的反應而得到的化合物，相對於所述化合物所含的異氰酸酯基、丙烯醯基和甲基丙烯醯基的合計量，丙烯醯基和甲基丙烯醯基的量為 12.5 ~ 50 莫耳%。



公告本

I834613

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚合性樹脂組合物和其固化物

【中文】

本發明提供能夠實現固化物對金屬具有優異的密合性而且耐濕熱性也優異的聚合性樹脂組合物等。一種聚合性樹脂組合物，含有藉由具有羥基的丙烯酸酯和具有羥基的甲基丙烯酸酯中的至少一者、共軛二烯系聚合物多元醇和其氫化物中的至少一者以及聚異氰酸酯的反應而得到的化合物，相對於所述化合物所含的異氰酸酯基、丙烯醯基和甲基丙烯醯基的合計量，丙烯醯基和甲基丙烯醯基的量為12.5~50莫耳%。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚合性樹脂組合物和其固化物

### 【技術領域】

【0001】 本發明涉及聚合性樹脂組合物和其固化物。

### 【先前技術】

【0002】 以往，例如在電氣佈線、電路基板等中，出於防濕絕緣、防鏽、保護不受氣體、異物的影響等目的，使用被覆它們表面的聚合性樹脂組合物。對於該聚合性樹脂組合物，要求對金屬的優異的密合性以及加熱和加濕條件下的固化物的電絕緣性、即耐濕熱性。

【0003】 例如，佈設於汽車等車輛的被覆電線的末端的電線連接有端子接頭。為了提高車輛的燃油效率，輕量化不斷發展，為了實現該輕量化，電線的材料採用鋁、鋁合金。在該被覆電線中，藉由將電線的末端與端子接頭的連接部分用光固化性樹脂組合物（聚合性樹脂組合物）被覆，實現了連接部分的防鏽（參照專利文獻1～3）。

【0004】 但是，在專利文獻1～3的技術中，聚合性樹脂組合物聚合而成的固化物對上述金屬製的連接部分的密合性難以說充分，耐濕熱性也難以說充分。另外，在專利文獻2的技術中，為了提高密合性，需要在聚合性樹脂組合物與連接部分之間介設耦合劑，從該方面考慮，聚合性樹脂組合物自身的密合性也難以說充分。

【0005】 另一方面，一直以來存在冰箱、洗衣機等家庭用電器產品、電熱水器、家庭用燃料電池等搭載有大量控制用電子電路的產品。搭載於這些產品的電路基板出於防濕絕緣、防止灰塵等異物附著、保護免受振動、熱的影響的目的，利用固化性樹脂進行密封。作為這些樹脂，使用二液固化的聚氨酯樹脂、環氧樹脂、矽樹脂或它們的溶劑稀釋品，由於伴有加熱乾燥、使用固化劑的交聯反應，因此，需要較長的熟化時間，在提高生產率方面存在課題。

【0006】 因此，作為代替以往的使用二液固化的聚氨酯樹脂、環氧樹脂、矽樹脂的厚膜灌封的方法，藉由被稱為共形塗布的薄膜絕緣被覆來進行加工。該方法雖然密封性能比以往的灌封等差，但不需要用於注液的盒體，另外，相對於樹脂厚度為數cm左右的灌封，樹脂的使用量少至厚度為100 $\mu$ m左右，能夠使裝置整體輕量化，因此，正在不斷普及。目前，還正在積極地開展有關用於共形塗布的樹脂的發明（參照專利文獻4~6），開發出使用了使各種多元醇成分與異氰酸酯反應並將末端用含羥基丙烯酸酯化合物封端（capping）而成的氨基甲酸酯丙烯酸酯樹脂組合物的光固化性的樹脂組合物。然而，這些以往的聚合性樹脂組合物對作為金屬與樹脂的複合體的電路基板的密合性難以說充分，對於耐濕熱性也難以說充分。

現有技術文獻

專利文獻

【0007】 專利文獻1：日本特開2014－116195號公報

專利文獻2：日本特開2015－151617號公報

專利文獻3：日本特開2015－106516號公報

專利文獻4：日本特開2014－201593號公報

第2頁，共 66 頁(發明說明書)

專利文獻5：日本特開2017-125120號公報

專利文獻6：日本特開2011-032405號公報

### 【發明內容】

【0008】 本發明的實施方式的課題在於提供能夠實現固化物對金屬具有優異的密合性且耐濕熱性也優異的聚合性樹脂組合物和其固化物。

【0009】 本發明的實施方式涉及的聚合性樹脂組合物含有藉由具有羥基的丙烯酸酯和具有羥基的甲基丙烯酸酯中的至少一者、共軛二烯系聚合物多元醇和其氫化物中的至少一者以及聚異氰酸酯的反應而得到的化合物，相對於所述化合物所含的異氰酸酯基、丙烯醯基和甲基丙烯醯基的合計量，丙烯醯基和甲基丙烯醯基的量為12.5～50莫耳%。

【0010】 本發明的實施方式涉及的固化物是所述聚合性樹脂組合物聚合並固化而成的。

【0011】 根據本發明的實施方式，可提供能夠實現固化物對金屬具有優異的密合性而且耐濕熱性也優異的聚合性樹脂組合物和其固化物。

### 【實施方式】

【0012】 以下，對本發明的實施方式涉及的聚合性樹脂組合物和其固化物進行詳細說明。

【0013】 本實施方式的聚合性樹脂組合物含有藉由具有羥基的丙烯酸酯和具有羥基的甲基丙烯酸酯中的至少一者、共軛二烯系聚合物多元醇和其氫化物中的至少一者以及聚異氰酸酯的反應而得到的化合物，相對於上述化合物所

含的異氰酸酯基、丙烯醯基和甲基丙烯醯基的合計量，丙烯醯基和甲基丙烯醯基的量為12.5~50莫耳%。

**【0014】** 以下，有時將“具有羥基的丙烯酸酯和具有羥基的甲基丙烯酸酯中的至少一者”稱為“具有羥基的丙烯酸酯等”。

有時將“共軛二烯系聚合物多元醇和其氫化物中的至少一者”稱為“共軛二烯系聚合物多元醇等”。

以下，有時將“丙烯醯基和甲基丙烯醯基中的至少任一者”稱為“(甲基)丙烯醯基”。

另外，有時將藉由上述反應而得到的化合物稱為“氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物”。

**【0015】** 本實施方式的聚合性樹脂組合物中所含的上述化合物例如是使具有羥基的丙烯酸酯和具有羥基的甲基丙烯酸酯中的至少一者與將共軛二烯系聚合物多元醇和其氫化物中的至少一者和聚異氰酸酯以氨基甲酸酯鍵聚合而成的在兩末端具有異氰酸酯基的氨基甲酸酯化合物的兩末端的異氰酸酯基中的一個反應而導入(甲基)丙烯醯基的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物。

**【0016】** 起因於共軛二烯系聚合物多元醇和其氫化物中的至少一者與聚異氰酸酯，上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物具有氨基甲酸酯鍵。

起因於上述具有羥基的丙烯酸酯和具有羥基的甲基丙烯酸酯中的至少一者，上述化合物在一個末端具有(甲基)丙烯醯基。

起因於上述聚異氰酸酯，上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在另一個末端具有異氰酸酯基。

**【0017】** 一實施方式涉及的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在兩末端具有(甲基)丙烯醯基和/或異氰酸酯基，在該兩末端間具有起因於共軛二烯系聚

合物多元醇等的基團，並且在起因於該共軛二烯系聚合物多元醇等的基團的兩端藉由氨基甲酸酯鍵具有起因於聚異氰酸酯的基團。

對於存在於上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的兩末端的上述（甲基）丙烯醯基和／或異氰酸酯基，異氰酸酯基為起因於上述聚異氰酸酯的基團所具有的異氰酸酯基，（甲基）丙烯醯基為藉由氨基甲酸酯鍵與起因於上述聚異氰酸酯的基團鍵合而成的具有羥基的丙烯酸酯等所具有的（甲基）丙烯醯基。

而且，滿足相對於兩末端的異氰酸酯基和（甲基）丙烯醯基的合計量，異氰酸酯基的量為50～87.5莫耳%且（甲基）丙烯醯基的量為12.5～50莫耳%。

上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物由在一個末端具有異氰酸酯基且在另一個末端具有（甲基）丙烯醯基的化合物構成，但也可以與其一起含有在兩末端具有異氰酸酯基的化合物和／或在兩末端具有（甲基）丙烯醯基的化合物。

**【0018】** 上述具有羥基的丙烯酸酯和具有羥基的甲基丙烯酸酯中的至少一者為用於向上述化合物的末端導入（甲基）丙烯醯基的起始物質。該具有羥基的丙烯酸酯等可以在分子內具有1個羥基。

**【0019】** 作為上述具有羥基的丙烯酸酯，可舉出丙烯酸的衍生物。作為丙烯酸的衍生物，例如可舉出丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸4-羥基丁酯等丙烯酸羥基烷基酯以及其己內酯加成物、其環氧烷加成物等。

作為上述具有羥基的甲基丙烯酸酯，可舉出甲基丙烯酸的衍生物。作為甲基丙烯酸的衍生物，例如可舉出甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥

基丙酯、甲基丙烯酸4-羥基丁酯等甲基丙烯酸羥基烷基酯以及其己內酯加成物、其環氧烷加成物等。

以下，有時將丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少一者稱為“(甲基)丙烯酸”。另外，有時將丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一者稱為“(甲基)丙烯酸酯”。

【0020】 丙烯醯基為 $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ 所示的基團。

甲基丙烯醯基為 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CO}-$ 所示的基團。

【0021】 該(甲基)丙烯醯基由於具有雙鍵，因此，起因於該雙鍵，藉由照射紫外線(UV)、電子束、微波之類的活性能量線，可以彼此進行聚合。此外，除活性能量線的照射以外，藉由使用熱聚合引發劑的熱聚合、使用濕氣固化劑的濕氣聚合、在氧阻斷下的厭氧聚合等，也可以將(甲基)丙烯醯基彼此聚合。

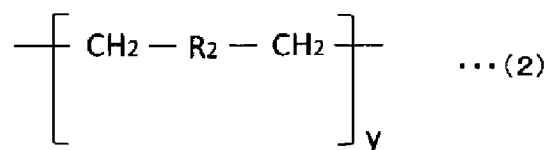
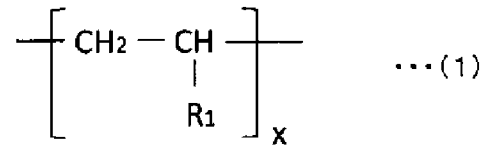
【0022】 上述共軛二烯系聚合物多元醇和其氫化物中的至少一者與聚異氰酸酯反應而生成氨基甲酸酯鍵，由此可以向上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物內導入氨基甲酸酯鍵。作為該多元醇，可舉出具有2個羥基的二醇、即在兩末端具有羥基的共軛二烯系聚合物和其氫化物。

【0023】 作為共軛二烯系聚合物多元醇，例如可舉出兩末端被羥基化的末端羥基化聚丁二烯、兩末端被羥基化的末端羥基化聚異戊二烯等。

作為共軛二烯系聚合物多元醇的氫化物，可舉出將上述末端羥基化聚丁二烯氫化而成的物質即末端羥基化氫化聚丁二烯、將上述末端羥基化聚異戊二烯氫化而成的物質即末端羥基化氫化聚異戊二烯等。



【0024】共軛二烯系聚合物多元醇等具有二烯系單體基團或其氫化物基團（以下，有時將它們稱為“二烯系單體基團等”）。作為該二烯系單體基團或其氫化物基團，例如可舉出下述通式（1）、（2）所示的基團中的至少一者。



【0025】

在此， $\text{R}_1$  為  $\text{CH}=\text{CH}_2$  或  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ， $\text{R}_2$  為  $\text{CH}=\text{CH}$  或  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 。

上述通式（1）中， $x$  優選 1~100 的整數。

上述通式（2）中， $y$  優選 1~100 的整數。

【0026】上述共軛二烯系聚合物多元醇等的分子內的二烯系單體基團等的量沒有特別限定，可以適當設定。例如，將構成共軛二烯系聚合物多元醇等的全部單體設為 100 莫耳%，該量可以為 10~100 莫耳%，也可以為 50~100 莫耳%，還可以為 80~100 莫耳%。

應予說明，上述共軛二烯系聚合物多元醇等可以具有它們以外的基團。

【0027】具有上述通式（1）、（2）所例示的基團的共軛二烯系聚合物多元醇等與聚四甲基二醇、聚乙二醇之類的二醇化合物相比，親水性低。因此，相應於如此親水性低，藉由將起因於共軛二烯系聚合物多元醇等的基團導入到上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物，聚合性樹脂組合物和將其聚合而得到的固化物的耐水性優異。

【0028】共軛二烯系聚合物多元醇等的分子量越大，氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物內所含的氨基甲酸酯鍵的密度越下降，由此能夠將聚合性樹脂組合物

低黏度化。因此，例如在要得到低黏度的聚合性樹脂組合物的情況下，可以使共軛二烯系聚合物多元醇等的數均分子量Mn為2000～5000。

另一方面，在要得到高黏度的聚合性樹脂組合物的情況下，例如，可以使共軛二烯系聚合物多元醇等的數均分子量Mn為800～1800。

【0029】 在此，數均分子量Mn的測定可以藉由使用作為差示折射率檢測器的島津製作所的RID-6A、以四氫呋喃作為溶劑的GPC測定來實施。

【0030】 上述聚異氰酸酯為用於向上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物內導入氨基甲酸酯鍵且向上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端導入異氰酸酯基的起始物質。

【0031】 作為該聚異氰酸酯，可舉出脂肪族聚異氰酸酯、脂環族聚異氰酸酯、芳香族聚異氰酸酯、芳香脂肪族聚異氰酸酯。這些之中，優選脂環族聚異氰酸酯。

【0032】 作為脂肪族聚異氰酸酯，可舉出四亞甲基二異氰酸酯、十二亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、2-甲基戊烷-1,5-二異氰酸酯、3-甲基戊烷-1,5-二異氰酸酯等。

【0033】 作為脂環族聚異氰酸酯，可舉出異佛酮二異氰酸酯（IPDI）、氫化苯二亞甲基二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、甲基亞環己基二異氰酸酯、1,3-雙（異氰酸酯甲基）環己烷等。

【0034】 作為芳香族聚異氰酸酯，可舉出甲苯二異氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯（MDI）、4,4'-二苄基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、苯二亞甲基二異氰酸酯、1,3-亞苯基二異氰酸酯、1,4-亞苯基二異氰酸酯等。

【0035】 作為芳香脂肪族聚異氰酸酯，可舉出二烷基二苯基甲烷二異氰酸酯、四烷基二苯基甲烷二異氰酸酯、 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -四甲基苯二亞甲基二異氰酸酯等。

【0036】 另外，作為聚異氰酸酯，可舉出這些有機異氰酸酯的二聚物、三聚物、縮二脲化異氰酸酯等的改性體。應於說明，它們可以單獨使用，或者也可以並用使用2種以上。

【0037】 上述異氰酸酯基由NCO表示。該異氰酸酯基與活性氫基反應而形成氨基甲酸酯鍵，由此可以彼此聚合。在本實施方式中，異氰酸酯基可以藉由空氣中的水而彼此聚合。藉由在固化物中殘留異氰酸酯基，可表現出與金屬等基材高的密合性。

【0038】 在本實施方式中，例如，在聚合性樹脂組合物固化時，除上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物內的一個末端的（甲基）丙烯醯基彼此可以聚合以外，另一個末端的異氰酸酯基彼此可以藉由空氣中的水而聚合。此時，異氰酸酯基與（甲基）丙烯醯基相同或比其多者存在得到的固化物對金屬的密合性更優異的趨勢。

【0039】 因此，例如可以考慮該觀點而適當設定（甲基）丙烯醯基和異氰酸酯基的量的比。

例如，相對於上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的分子內的（甲基）丙烯醯基與異氰酸酯基的合計量（100莫耳%），（甲基）丙烯醯基的量為12.5～50莫耳%，更優選為25～50莫耳%。藉由上述比率為12.5～50莫耳%，對金屬的密合性進一步優異。

此外，相對於上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的分子內的（甲基）丙烯醯基與異氰酸酯基的合計量，異氰酸酯基的量為50～87.5莫耳%，更優選為50～75莫耳%。

【0040】 上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物例如藉由以上述所例示的共軛二烯系多元醇等、上述所例示的聚異氰酸酯和上述所例示的具有羥基的丙烯酸酯等作為起始物質並使它們反應而得到。

【0041】 更具體而言，例如可以藉由使上述所例示的共軛二烯系多元醇等與上述所例示的聚異氰酸酯在稀釋劑和阻聚劑的存在下反應（第1階段的反應）而得到在兩末端具有異氰酸酯基的作為中間體的氨基甲酸酯化合物，藉由使上述所例示的具有羥基的丙烯酸酯等與該中間體反應（第2階段的反應）而得到上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物。即，藉由將上述共軛二烯系多元醇等的羥基（活性氫基）與聚異氰酸酯的異氰酸酯基用氨基甲酸酯鍵連接，由此暫時生成具有該連接體作為主骨架、在其兩末端具有異氰酸酯基的中間體，藉由在該中間體的兩末端的異氰酸酯基中的一者用氨基甲酸酯鍵連接具有羥基的丙烯酸酯等的羥基（活性氫基），可以得到上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物。

【0042】 作為起始物質的具有羥基的丙烯酸酯等、聚異氰酸酯和共軛二烯系聚合物多元醇等的配合量例如可以以氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的上述末端的（甲基）丙烯酸酯基和末端的異氰酸酯基的含量為上述的範圍的方式適當設定。例如，聚異氰酸酯的配合量相對於共軛二烯系聚合物多元醇等的配合量以莫耳比計可以為1.1~2.0倍。另外，具有羥基的丙烯酸酯等的配合量相對於上述中間體的兩末端的異氰酸酯基的量以莫耳比計可以為0.125~0.5倍。

【0043】 上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物除上述的基團以外，還可以具有其它基團。

【0044】 聚合性樹脂組合物除上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物以外，還可以含有稀釋劑、阻聚劑、聚合引發劑、聚合促進劑、催化劑等添加劑。聚合性樹脂組合物所含的上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的量沒有特別限定，例如，可以為1~99質量%，優選可以為10~90質量%。

【0045】作為阻聚劑，例如可舉出氫醌單甲醚、對苯醌、氫醌、氫醌單甲醚、2,5-二苯基對苯醌等氫醌類、四甲基吡啶基-N-氧自由基（TEMPO）等N-氧自由基類、叔丁基兒茶酚等取代兒茶酚類、吩噻吡、二苯胺、苯基-β-萘胺等胺類、銅鐵靈、亞硝基苯、苦味酸、分子態氧、硫、氯化銅（II）等。

藉由聚合性樹脂組合物含有阻聚劑，能夠防止上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物意外地聚合。

聚合性樹脂組合物中所含的阻聚劑的量沒有特別限定，例如，可以為0.0001~5質量%，優選可以為0.01~1質量%。

【0046】作為稀釋劑，例如可舉出丙烯酸異冰片酯、丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸異硬脂酯、苯氧基乙醇丙烯酸酯等丙烯酸酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸異硬脂酯、苯氧基乙醇甲基丙烯酸酯等甲基丙烯酸酯等。

在此，在聚合性樹脂組合物進一步含有作為稀釋劑的該具有（甲基）丙烯醯基的成分的情況下，在該聚合性樹脂組合物固化時，除上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的（甲基）丙烯醯基彼此聚合以外，上述氨基甲酸酯丙烯酸酯的（甲基）丙烯醯基與上述稀釋劑的（甲基）丙烯醯基會進行聚合，因此，成為聚合性更優異的聚合性樹脂組合物。

【0047】作為稀釋劑，還可以使用非環式丙烯醯胺和非環式甲基丙烯醯胺中的至少一者（以下，有時稱為非環式（甲基）丙烯醯胺）。例如可舉出N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺等N,N-二烷基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基甲基丙烯醯胺等N,N-二烷基甲基丙烯醯胺、二甲基胺基丙基丙烯醯胺等二烷基胺基丙基（甲基）丙烯醯胺、異丙基丙烯醯胺等單烷基（甲基）丙烯醯胺等。

它們可以使用任1種，也可以組合使用2種以上。非環式（甲基）丙烯醯胺也與作為稀釋劑的具有（甲基）丙烯醯基的成分同樣地，可以與上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的（甲基）丙烯醯基聚合。

聚合性樹脂組合物所含的稀釋劑（優選為非環式（甲基）丙烯醯胺）的量沒有特別限定，例如，可以為1~90質量%，優選可以為10~70質量%。

【0048】作為聚合引發劑，可舉出以往公知的聚合引發劑，例如可舉出1-羥基環己基苯基酮、二苯甲酮等芳香族酮類、蔥、 $\alpha$ -氯甲基萘等芳香族化合物、二苯基硫醚、硫代氨基甲酸酯等硫化合物、苯乙酮、苯乙酮苄基縮酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、咕噸酮、芴酮、苯甲醛、芴、蔥醌、三苯胺、喹啉、3-甲基苯乙酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮、苯偶姻丙醚、苯偶姻乙醚、苯偶醯二甲基縮酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、噻噸酮、二乙基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代-丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉代苯基)-丁酮-1,4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、低聚(2-羥基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙酮)等。

應予說明，作為聚合引發劑的市售品，例如可舉出Ciba Specialty Chemicals株式會社製的商品名：Irgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、Darocur 1116、1173、BASF公司製的商品名：Lucirin TPO、UCB公司製的商品名：Ubecryl

P36、Fratelli Lamberti公司製的商品名：Esacure KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75／B等。

藉由聚合性樹脂組合物具有聚合引發劑，由此藉由照射活性能量線、特別是紫外線而容易進行聚合。

聚合性樹脂組合物中所含的聚合引發劑的量沒有特別限定，例如，可以為0.0001～10質量%，優選可以為0.1～5質量%。

【0049】 作為促進利用空氣中的水進行固化（濕氣固化）的催化劑，可舉出二嗎啉代二乙基醚、N-乙基嗎啉等。

【0050】 作為聚合性樹脂組合物的用途，可舉出附著於金屬的用途。例如可舉出被覆電氣佈線中的金屬的用途、作為電路基板中的絕緣用薄膜（共形塗層）的用途、顯示器用光學膠黏接劑等，可以作為防濕絕緣塗料、防鏽塗料、耐熱被覆材料等使用。

【0051】 在一實施方式中，聚合性樹脂組合物可以用於被覆於具備電線和與該電線的端部連接的金屬製連接端子的線束（ワイヤーハーネス）中的上述電線與上述連接端子的連接部分的用途。即，聚合性樹脂組合物的用途例如也可以為線束的端部處理用。

【0052】 在此，線束通常藉由被氯乙烯製膜被覆的電線的端部和連接端子（連接器）連接而形成，因此，以聚合性樹脂組合物被覆上述連接部分的方式固化而形成的固化物會與氯乙烯製膜接觸。即使在這樣的情況下，固化物也難以使氯乙烯製的膜脆化，所以相應地，線束的耐濕熱性優異。如此，藉由聚合性樹脂組合物為線束的上述連接部分的被覆用，該聚合性樹脂組合物變得更有用。

【0053】 在一實施方式中，聚合性樹脂組合物可以用於電路基板的被覆保護、更詳細地為共形塗布。共形塗布是對電子電路基板、電子電路安裝基板

等各種電路基板、作為防止免受環境條件的有害影響的屏障而實施的、沿著電路基板的表面形狀的薄膜的絕緣被膜。

【0054】 在此，由該聚合性樹脂組合物構成的被膜與相當於電路基板的佈線部的銅具有高密合性，並且與作為基板的樹脂部的玻璃環氧部也具有高密合性。另外，具有耐濕熱性、即高溫高濕條件下的高電絕緣性。進而，即使是利用紫外線的固化，也能夠發揮充分的特性，此外，藉由並用濕氣固化，在電路基板中紫外線不易到達的暗部也能夠發揮高保護性能。

【0055】 作為附著本實施方式的聚合性樹脂組合物的金屬，例如可以根據上述用途而適當設定。作為該金屬，例如可舉出鋁和其合金、銅和其合金等。

【0056】 在此，例如，採用鋁或其合金作為電線的材料時，在電線的表面，鋁成分氧化而形成絕緣性的氧化鋁層，起因於該氧化鋁層而電阻上升，其結果，有時產生發熱。但是，即使在附著於如此容易發熱的鋁或其合金的情況下，也能夠抑制被覆電線的氯乙烯製膜的脆化、破裂。從該方面考慮，能夠提高固化物的耐濕熱性。

【0057】 本實施方式的聚合性樹脂組合物可以藉由活性能量線、加熱和空氣中的水（活性氫基）中的至少任一種（1種或2種以上）進行聚合並固化。具體而言，（甲基）丙烯酸酯基彼此可以藉由活性能量線而聚合。異氰酸酯基彼此可以藉由加熱或空氣中的水而聚合。應予說明，本實施方式的聚合性樹脂組合物也可以藉由這些以外進行聚合並固化。

【0058】 接著，對本實施方式的固化物進行說明。本實施方式的固化物是本實施方式的聚合性樹脂組合物聚合並固化而成的。



【0059】 例如，固化物是藉由將聚合性樹脂組合物塗布在上述的金屬上、進行聚合並固化而得到的。另外，固化物是藉由將聚合性樹脂組合物塗布在上述的電路基板上、進行聚合並固化而得到的。

【0060】 作為將聚合性樹脂組合物聚合的方法，可舉出如上所述藉由活性能量線、加熱或空氣中的水（活性氫基）等將其聚合的方法。可以藉由進行這些活性能量線、加熱和空氣中的水中的至少任一種而將聚合性樹脂組合物聚合。但是，將聚合性樹脂組合物聚合的方法並不特別限定於下述的方法。

【0061】 藉由對聚合性樹脂組合物照射活性能量線，可以使上述化合物的具有聚合性雙鍵的（甲基）丙烯酸基彼此進行聚合。作為活性能量線，可舉出紫外線、電子束、微波等。活性能量線的照射量可以適當設定為能使聚合性樹脂組合物固化的程度。

照射紫外線時，聚合性樹脂組合物優選含有如上所述的聚合引發劑。由此，容易使聚合性樹脂組合物聚合。

應予說明，如上所述，藉由使用熱聚合引發劑的熱聚合、使用濕氣固化劑的濕氣聚合、在屏蔽氧下與金屬面相接時的厭氧聚合，也可以使（甲基）丙烯酸基彼此聚合。

【0062】 藉由對聚合性樹脂組合物進行加熱，能夠賦予熱能，由此，可以使上述化合物的異氰酸酯基彼此藉由空氣中的水（活性氫基）進行聚合。作為進行加熱的手段，例如可舉出藉由紅外線、熱風、微波、蒸氣、紫外線照射時的輻射熱對聚合性樹脂組合物進行加熱。加熱溫度和加熱時間可以適當設定為能使聚合性樹脂組合物固化的程度。

【0063】 藉由與空氣中的水接觸，可以使上述異氰酸酯基彼此藉由空氣中的水（活性氫基）進行聚合。此時，僅藉由使塗布的聚合性樹脂組合物與空氣接

觸而聚合開始。因此，在所塗布的聚合性樹脂組合物中，即使存在未充分照射上述活性能量線的部分、未充分進行上述加熱的部分，僅藉由與空氣接觸，上述異氰酸酯基也可以聚合。

應予說明，也可以在進行上述加熱的同時使聚合性樹脂組合物與空氣中的水接觸。

【0064】如上所述，本實施方式的聚合性樹脂組合物含有藉由具有羥基的丙烯酸酯等、共軛二烯系聚合物多元醇等以及聚異氰酸酯的反應而得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物，相對於上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物所含的異氰酸酯基和（甲基）丙烯醯基的合計量，（甲基）丙烯醯基的量為 12.5~50 莫耳%。

【0065】根據該構成，聚合性樹脂組合物所含有的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在其分子的末端具有（甲基）丙烯醯基。由此，在聚合性樹脂組合物固化時，起因於丙烯醯基的聚合性雙鍵，該丙烯醯基彼此反應，由此可以聚合。

另外，該氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在其分子的另一個末端具有異氰酸酯基。由此，在聚合性樹脂組合物固化時，異氰酸酯基彼此藉由空氣中的水（活性氫基）而反應，由此可以聚合。

進而，該氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在上述兩末端之間具有起因於共軛二烯系聚合物多元醇等的基團。由此，如上所述，除產生起因於兩末端的基團的聚合以外，聚合性樹脂組合物固化而得到的固化物對金屬的密合性優異，另外，耐濕熱性也優異。

此外，藉由相對於該氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物所含的異氰酸酯基和（甲基）丙烯醯基的合計量，（甲基）丙烯醯基的量為 12.5~50 莫耳%，固化物對金屬的密合性和耐濕熱性進一步優異。

因此，藉由聚合性樹脂組合物含有具有上述 3 個基團的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物，可提供能夠使其固化物對金屬具有優異的密合性而且耐濕熱性也優異的聚合性樹脂組合物。

【0066】 在本實施方式的聚合性樹脂組合物中，上述聚異氰酸酯可以為脂環族聚異氰酸酯。由此，更可靠地使固化物對金屬具有優異的密合性，而且耐濕熱性也優異。

【0067】 在本實施方式的聚合性樹脂組合物中，可以進一步含有作為稀釋劑的非環式（甲基）丙烯酸醯胺。由此，不會使透濕度上升，因此，能夠在抑制耐濕熱性的劣化的同時降低聚合性樹脂組合物的黏度，並且能夠提高固化物的伸長率。

【0068】 本實施方式的聚合性樹脂組合物優選用於金屬的被覆。由此，可以更可靠地發揮上述密合性和耐濕熱性。

【0069】 本實施方式的聚合性樹脂組合物可以被覆於具備電線和與該電線的端部連接的連接端子的線束中的上述電線與上述連接端子的連接部分。

線束通常是藉由被氯乙烯製膜被覆的電線的端部和連接端子（連接器）連接而形成的，因此，以聚合性樹脂組合物被覆上述連接部分的方式固化而形成的固化物會與氯乙烯製膜接觸。即使在這樣的情況下，固化物也難以使氯乙烯製的膜脆化，因此，相應地，線束的耐濕熱性優異。

而且，如果為本實施方式的聚合性樹脂組合物，則即使不特別介設矽烷耦合劑，也可發揮充分的密合性。

在此，為了提高密合性，也考慮將連接部分的表面用酸系材料進行處理，或者在其表面形成底漆層。但是，形成底漆層會導致成本和生產節拍的增

加，用酸系材料進行處理有可能導致連接部分的腐蝕。與此相對，根據本實施方式的聚合性樹脂組合物，即使不形成底漆層，或者不用酸系材料進行處理，固化物對連接部分的密合性也優異。因此，能夠抑制成本、生產節拍的增加，另外，也能夠抑制連接部分的腐蝕。

綜上所述，藉由聚合性樹脂組合物用於線束的上述連接部分的被覆，該聚合性樹脂組合物變得更有用。

**【0070】** 本實施方式的聚合性樹脂組合物也可以用於電路基板的被覆保護。

根據本實施方式，上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在末端具有存在聚合性的雙鍵、在另一個末端具有異氰酸酯殘基，因此，與相當於電路基板的佈線部的銅具有高密合性，並且與作為基板的樹脂部的玻璃環氧部也具有高密合性。

另外，在防濕絕緣樹脂所要求的高溫高濕條件下也具有高電絕緣性，耐濕熱性優異。

進而，即使是利用紫外線的固化，也能夠發揮充分的特性，而且藉由並用濕氣固化，即使在電路基板中紫外線不易到達的暗部，也發揮高保護性能。

如此，即使在高溫高濕環境下也維持高基材密合性和高電絕緣性，因此，適合作為電路基板的保護材料。

另外，即使紫外線照射量為低照射量，也顯示高聚合率，除紫外線固化以外，也能夠濕氣固化。而且，在並用濕氣固化時，不會引起密合性等的物性變化。

另外，聚合性樹脂組合物儘管在上述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物殘留有異氰酸酯基，但保存穩定性優異。

【0071】對於本實施方式的聚合性樹脂組合物，可以藉由活性能量線、加熱和空氣中的水中的至少 1 種進行聚合並固化。由此，聚合性樹脂組合物容易固化。

【0072】本實施方式的固化物是上述聚合性樹脂組合物聚合並固化而成的。根據本實施方式的固化物，可提供對金屬的密合性優異而且耐濕熱性也優異的固化物。

【0073】如上所述，根據本實施方式，可提供能夠使固化物對金屬具有優異的密合性而且耐濕熱性也優異的聚合性樹脂組合物和其固化物。

#### 實施例

【0074】以下，舉出實施例進一步對本發明具體地進行說明，但本發明只要不超出其主旨，則並不限定於以下的實施例。應予說明，例中，“%”、“份”只要沒有特別提及，則是指質量基準。

#### 【0075】〔合成例 1〕（UA-1 的製作）

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入末端經基化聚丁二烯（日本曹達株式會社製 G1000、數均分子量 1400）4200g（3.0mol）、異佛酮二異氰酸酯 888.8g（4.0mol）、丙烯酸異冰片酯 1287g 和氫醌單甲醚 2g，使其升溫至 70℃，在 70℃攪拌 4 小時（第 1 階段的反應）。然後，進一步加入丙烯酸 2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製 BHEA、分子量 116）58g（0.5mol），再在 70℃反應 2 小時（第 2 階段的反應）。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物 UA-1，所述氨基

甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

【0076】 加入的丙烯酸 2-羥基乙酯的量的比率相當於第 1 階段反應中得到的中間體(氨基甲酸酯化合物)的兩末端的異氰酸酯基的合計量的 25 莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的末端的丙烯醯基(以下，有時稱為游離丙烯醯基)與末端的異氰酸酯基(以下，有時稱為遊離異氰酸酯基)的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為 25 莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為 75 莫耳%的方式設定丙烯酸 2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於 0.98 質量%。

【0077】 使用溴酚藍作為指示劑，使過量的二丁胺與異氰酸酯反應，藉由用鹽酸滴定殘留量來測定殘留在得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為 0.98 質量%，實測值為 0.98 質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0078】 藉由使用了 Thermo Fischer 公司製的產品名 Nicolet6700 的 FT-IR 測定，以  $2260\text{cm}^{-1}$  附近的來自異氰酸酯基的吸收光譜的變化量測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量。其結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為 75 莫耳%，測定值為 75 莫耳%(游離丙烯醯基的量：25 莫耳%)。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0079】 [合成例 2] (UA-2 的製作)

將加入的丙烯酸 2-羥基乙酯變更為 116g (1.0mol)，除該方面以外，進

行與合成例 1 同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物 UA-2，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端經基化聚丁二烯的基團。

**【0080】** 加入的丙烯酸 2-羥基乙酯的量的比率相當於第 1 階段反應中得到的中間體(氨基甲酸酯化合物)的兩末端的異氰酸酯基的合計量的 50 莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為 50 莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為 50 莫耳%的方式設定丙烯酸 2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於 0.65 質量%。

**【0081】** 藉由與合成例 1 同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為 0.65 質量%，實測值為 0.65 質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0082】** 藉由與合成例 1 同樣的 FT-IR 測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為 50 莫耳%，實測值為 50 莫耳%（游離丙烯醯基的量：50 莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0083】** 〔合成例 3〕（UA-3 的製作）

將加入的丙烯酸 2-羥基乙酯變更為 29g (0.25mol)，除該方面以外，進

行與合成例 1 同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物 UA-3，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端經基化聚丁二烯的基團。

【0084】 加入的丙烯酸 2-羥基乙酯的量的比率相當於第 1 階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的 12.5 莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為 12.5 莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為 87.5 莫耳%的方式設定丙烯酸 2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於 1.44 質量%。

【0085】 藉由與合成例 1 同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為 1.44 質量%，實測值為 1.44 質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0086】 藉由與合成例 1 同樣的 FT-IR 測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為 87.5 莫耳%，測定值為 87.5 莫耳%（游離丙烯醯基的量：12.5 莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0087】 〔合成例 4〕（UA-4 的製作）

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入末端經基化聚丁二烯（日本曹達株



式會社製 G1000、數均分子量 1400)4200g(3.0mol)、六亞甲基二異氰酸酯 672.8g (4.0mol)、丙烯酸異冰片酯 1218g 和氫醌單甲醚 2g，使其升溫至 70°C，在 70°C 攪拌 4 小時。然後，進一步加入丙烯酸 2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製 BHEA、分子量 116）58g (0.5mol)，再在 70°C 反應 2 小時。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物 UA-4，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

**【0088】** 加入的丙烯酸 2-羥基乙酯的量的比率相當於第 1 階段反應中得到的中間體(氨基甲酸酯化合物)的兩末端的異氰酸酯基的合計量的 25 莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為 25 莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為 75 莫耳%的方式設定丙烯酸 2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於 1.02 質量%。

**【0089】** 藉由與合成例 1 同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為 1.02 質量%，實測值為 1.00 質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0090】** 藉由與合成例 1 同樣的 FT-IR 測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為 75 莫耳%，實測值為 73.5 莫耳%(游離丙烯醯基的量：

26.5 莫耳%)。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0091】**〔合成例 5〕(UA-5 的製作)

將加入的丙烯酸 2-羥基乙酯變更為 116g (1.0mol)，除該方面以外，進行與合成例 4 同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物 UA-5，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

**【0092】** 加入的丙烯酸 2-羥基乙酯的量的比率相當於第 1 階段反應中得到的中間體(氨基甲酸酯化合物)的兩末端的異氰酸酯基的合計量的 50 莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為 50 莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為 50 莫耳%的方式設定丙烯酸 2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於 0.34 質量%。

**【0093】** 藉由與合成例 1 同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為 0.34 質量%，實測值為 0.33 質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0094】** 藉由與合成例 1 同樣的 FT-IR 測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為 50 莫耳%，實測值為 50 莫耳% (游離丙烯醯基的量：

50 莫耳%)。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0095】**〔合成例 6〕(UA-6 的製作)

將加入的丙烯酸 2-羥基乙酯變更為 29g (0.25mol)，除該方面以外，進行與合成例 4 同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物 UA-6，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

**【0096】** 加入的丙烯酸 2-羥基乙酯的量的比率相當於第 1 階段反應中得到的中間體(氨基甲酸酯化合物)的兩末端的異氰酸酯基的合計量的 12.5 莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為 12.5 莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為 87.5 莫耳%的方式設定丙烯酸 2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於 0.79 質量%。

**【0097】** 藉由與合成例 1 同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為 0.79 質量%，實測值為 0.78 質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0098】** 藉由與合成例 1 同樣的 FT-IR 測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為 87.5 莫耳%，測定值為 86.4 莫耳%(游離丙烯醯

基的量：13.6 莫耳%)。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0099】**〔合成例 7〕(UA-7 的合成)

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入末端經基化氫化聚丁二烯(日本曹達株式會社製 GI1000、數均分子量 1500) 4500g (3.0mol)、異佛酮二異氰酸酯 888.8g (4.0mol)、丙烯酸異冰片酯 1362g 和氫醌單甲醚 2g，使其升溫至 70°C，在 70°C 攪拌 4 小時。然後，進一步加入丙烯酸 2-羥基乙酯(日本觸媒株式會社製 BHEA、分子量 116) 58g (0.5mol)，再在 70°C 反應 2 小時。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物 UA-7，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端經基化氫化聚丁二烯的基團。

**【0100】** 加入的丙烯酸 2-羥基乙酯的量的比率相當於第 1 階段反應中得到的中間體(氨基甲酸酯化合物)的兩末端的異氰酸酯基的合計量的 25 莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為 25 莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為 75 莫耳%的方式設定丙烯酸 2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於 0.93 質量%。

**【0101】** 藉由與合成例 1 同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為 0.93 質量%，實測值為 0.93 質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致

一致。

【0102】藉由與合成例 1 同樣的 FT-IR 測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為 75 莫耳%，實測值為 76.2 莫耳% (遊離丙烯酸酯基的量：23.8 莫耳%)。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和遊離丙烯酸酯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0103】〔合成例8〕(UA-8的製作)

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯變更為116g (1.0mol)，除該方面以外，進行與合成例7同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯酸酯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-8，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯酸酯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化氫化聚丁二烯的基團。

【0104】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體(氨基甲酸酯化合物)的兩末端的異氰酸酯基的合計量的50莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的遊離丙烯酸酯基與遊離異氰酸酯基的合計量，遊離丙烯酸酯基的量的比率為50莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為50莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.61質量%。

【0105】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.61質量%，實測值為0.62質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和遊離丙烯酸酯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0106】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於異氰酸酯基的上述比率的理論值為50莫耳%，實測值為50.8莫耳%（游離丙烯醯基的量：49.2莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0107】〔合成例9〕（UA-9的製作）

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯變更為29g（0.25mol），除該方面以外，進行與合成例7同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-9，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化氫化聚丁二烯的基團。

【0108】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的12.5莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為12.5莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為87.5莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於1.08質量%。

【0109】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為1.08質量%，實測值為1.09質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0110】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基

的上述比率，相對於理論值為87.5莫耳%，測定值為87.5莫耳%（游離丙烯醯基的量：12.5莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0111】**〔合成例10〕（UA-10的製作）

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入末端羥基化氫化聚丁二烯（日本曹達株式會社製GI1000、數均分子量1500）4500g（3.0mol）、六亞甲基二異氰酸酯672.8（4.0mol）、丙烯酸異冰片酯1300g和氫醌單甲醚2g，使其升溫至70℃，在70℃攪拌4小時。然後，進一步加入丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製BHEA、分子量116）58g（0.5mol），再在70℃反應2小時。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-10，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化氫化聚丁二烯的基團。

**【0112】** 加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的25莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為25莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為75莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.96質量%。

**【0113】** 藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.96質量%，實測值為0.95質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0114】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為75莫耳%，實測值為74.2莫耳%（游離丙烯醯基的量：25.8莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0115】〔合成例11〕（UA-11的製作）

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯變更為116g（1.0mol），除該方面以外，進行與合成例10同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-11，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化氫化聚丁二烯的基團。

【0116】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的50莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為50莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為50莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.33質量%。

【0117】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.33質量%，實測值為0.34質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0118】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯



基的上述比率的理論值為50莫耳%，實測值為51.5莫耳%（游離丙烯醯基的量：48.5莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0119】**〔合成例12〕（UA-12的製作）

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯變更為29g（0.25mol），除該方面以外，進行與合成例10同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-12，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化氫化聚丁二烯的基團。

**【0120】** 加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的12.5莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為12.5莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為87.5莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.77質量%。

**【0121】** 藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為0.77質量%，實測值為0.76質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0122】** 藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為87.5莫耳%，測定值為86.4莫耳%（游離丙烯醯

基的量：13.6莫耳％）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0123】**〔合成例13〕（UA-13的製作）

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入聚四亞甲基二醇（三菱化學株式會社製PTMG1500、分子量1500）4500g（3.0mol）、異佛酮二異氰酸酯888.8（4.0mol）、丙烯酸異冰片酯1362g和氫醌單甲醚2g,使其升溫至70°C，在70°C攪拌3小時。然後，進一步加入丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製BHEA、分子量116）116g（1mol），再在70°C反應2小時。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-13，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有來自聚四亞甲基二醇（PTMG）的基團。

**【0124】** 加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的50莫耳％。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為50莫耳％、遊離異氰酸酯基的量的比率為50莫耳％的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.31質量％。

**【0125】** 藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.31質量％，實測值為0.30質量％，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0126】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為50莫耳%，實測值為48.4莫耳%（游離丙烯醯基的量：51.6莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0127】〔合成例14〕（UA-14的製作）

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯變更為29g（0.25mol），除該方面以外，進行與合成例13同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-14，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有來自PTMG的基團。

【0128】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的12.5莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為12.5莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為87.5莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.72質量%。

【0129】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為0.72質量%，實測值為0.73質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0130】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基

的上述比率，相對於理論值為87.5莫耳%，測定值為88.7莫耳%（游離丙烯醯基的量：11.3莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0131】**〔合成例15〕（UA-15的製作）

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入聚乙二醇（第一工業製藥株式會社製PEG1500、分子量1500）4500g（3.0mol）、異佛酮二異氰酸酯888.8（4.0mol）、丙烯酸異冰片酯1362g和氫醌單甲醚2g，使其升溫至70°C，在70°C攪拌3小時。然後，進一步加入丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製BHEA、分子量116）116g（1mol），在70°C反應2小時。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-15，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有來自聚乙二醇（PEG）的基團。

**【0132】** 加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的50莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為50莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為50莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.31質量%。

**【0133】** 藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.31質量%，實測值為0.30質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0134】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為50莫耳%，實測值為48.4莫耳%（游離丙烯醯基的量：51.6莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0135】〔合成例16〕（UA-16的製作）

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯變更為29g（0.25mol），除該方面以外，進行與合成例15同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-16，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有來自PEG的基。

【0136】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的12.5莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為12.5莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為87.5莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.72質量%。

【0137】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為0.72質量%，實測值為0.70質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0138】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基

的上述比率，相對於理論值為87.5莫耳%，測定值為85.1莫耳%（游離丙烯醯基的量：14.9莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0139】**〔合成例17〕（UA-17的製作）

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入末端羥基化聚丁二烯（日本曹達株式會社製G1000、數均分子量1400）4200g（3.0mol）、異佛酮二異氰酸酯888.8g（4.0mol）、丙烯酸異冰片酯1287g和氫醌單甲醚2g，使其升溫至70°C，在70°C攪拌4小時。然後，進一步加入丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製BHEA、分子量116）23.2g（0.2mol），在70°C反應2小時。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-17，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

**【0140】** 加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的10莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為10莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為90莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.95質量%。

**【0141】** 藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為0.95質量%，實測值為0.94質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0142】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為90莫耳%，測定值為89.9莫耳%，（游離丙烯醯基的量：10.1莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和異氰酸酯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0143】〔合成例18〕（UA-18的製作）

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製BHEA、分子量116）變更為139g（1.2mol），除該方面以外，進行與合成例17同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-18，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

【0144】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的60莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為60莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為40莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.52質量%。

【0145】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為0.52質量%，實測值為0.50質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0146】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為40莫耳%，測定值為38.5莫耳%（游離丙烯醯基的量：61.5莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0147】〔合成例19〕（UA-19的製作）

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入末端羥基化聚丁二烯（日本曹達株式會社製G1000、數均分子量1400）4200g（3.0mol）、六亞甲基二異氰酸酯672.8g（4.0mol）、丙烯酸異冰片酯1233g和氫醌單甲醚1.8g，使其升溫至70℃，在70℃攪拌3小時。然後，進一步加入丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製BHEA、分子量116）23.2g（0.2mol），使其在70℃反應2小時。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-19，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

【0148】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的10莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為10莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為90莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.96質量%。

【0149】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為0.96質量%，實測值為0.96質量%，理論值與實測值大



致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0150】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為90莫耳%，測定值為90莫耳%（游離丙烯醯基的量：10莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0151】〔合成例20〕（UA-20的製作）

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製BHEA、分子量116）變更為139g（1.2mol），除該方面以外，進行與合成例19同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-20，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

【0152】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的60莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為60莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為40莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.27質量%。

【0153】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為0.27質量%，實測值為0.26質量%，理論值與實測值大

致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0154】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為40莫耳%，測定值為38.5莫耳%（游離丙烯醯基的量：61.5莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0155】〔合成例21〕（UA-21的製作）

將合成例1中的丙烯酸異冰片酯變更為丙烯酸四氫糠酯，除該方面以外，進行與合成例1同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-21，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端經基化聚丁二烯的基團。

【0156】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的25莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為25莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為75莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.65質量%。

【0157】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.65質量%，實測值為0.65質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0158】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為75莫耳%，實測值為75莫耳%（游離丙烯醯基的量：25莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0159】〔合成例22〕（UA-22的製作）

將合成例1中的丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製BHEA、分子量116）的量變更為232g（2.0mol），除該方面以外，進行與合成例1同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-22，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在兩末端具有丙烯醯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

【0160】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的100莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為100莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為0莫耳%（不存在遊離異氰酸酯基）的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0質量%。

【0161】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0質量%，實測值為0.1質量%以下，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。另外，可知幾乎不存在遊離異氰酸酯。

【0162】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0莫耳%，實測值為0莫耳%（游離丙烯醯基的量：100莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。另外，可知幾乎不存在遊離異氰酸酯。

【0163】〔合成例23〕（UA-23的製作）

相對於合成例22中得到的UA-22 100份，添加異佛酮二異氰酸酯2份，由此得到含有氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、聚異氰酸酯、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-23，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在兩末端具有丙烯醯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。即，得到雖然在氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中不存在遊離異氰酸酯基，但在與該化合物不同的聚異氰酸酯中存在相對於該氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的兩末端的丙烯醯基的量為0.37質量%（50莫耳%）的遊離異氰酸酯基的聚合性樹脂組合物UA-23。

【0164】〔合成例24〕（UA-24的合成）

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入末端氫化聚丁二烯（日本曹達株式會社製G1000、數均分子量1400）4200g（3.0mol）、異佛酮二異氰酸酯888.8g（4.0mol）、丙烯酸異冰片酯1287g、氫醌單甲醚2g，使其升溫至70°C，在70°C攪拌4小時。然後，進一步加入甲基丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製HEMA、分子量130）65g（0.5mol），再在70°C反應2小時。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-24，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有甲基丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端之間具有起因於末端氫化聚丁二烯的基團。

【0165】 加入的甲基丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的25莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離甲基丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離甲基丙烯醯基的量的比率為25莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為75莫耳%的方式設定甲基丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.65質量%。

【0166】 藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.65質量%，實測值為0.65質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離甲基丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0167】 藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為75莫耳%，實測值為75.1莫耳%（游離甲基丙烯醯基的量：24.9莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離甲基丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0168】〔合成例25〕（UA-25的製作）

將加入的甲基丙烯酸2-羥基乙酯變更為130g（1.0mol），除該方面以外，進行與合成例24同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-25，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有甲基丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

【0169】 加入的甲基丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的50莫

耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離甲基丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離甲基丙烯醯基的量的比率為50莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為50莫耳%的方式設定甲基丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.32質量%。

【0170】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.32質量%，實測值為0.31質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離甲基丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0171】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為50莫耳%，實測值為50莫耳%（游離甲基丙烯醯基的量：50莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離甲基丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0172】〔合成例26〕（UA-26的製作）

將加入的甲基丙烯酸2-羥基乙酯變更為32.5g（0.25mol），除該方面以外，進行與合成例24同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-26，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有甲基丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

【0173】加入的甲基丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的12.5莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離甲基丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離甲基丙烯醯基的量的比率為12.5莫耳%、遊離異

氰酸酯基的量的比率為87.5莫耳%的方式設定甲基丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.76質量%。

【0174】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為0.76質量%，實測值為0.76質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離甲基丙烯酸酯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0175】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，對於遊離異氰酸酯基的上述比率，相對於理論值為87.5莫耳%，測定值為87.4莫耳%（游離甲基丙烯酸酯基的量：12.6莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離甲基丙烯酸酯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0176】〔合成例27〕（UA-27的製作）

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入末端羥基化聚丁二烯（日本曹達株式會社製G3000、數均分子量3000）4500g（1.5mol）、異佛酮二異氰酸酯555.5g（2.5mol）、丙烯酸異冰片酯1264g和氫醌單甲醚1.8g，使其升溫至70℃，在70℃攪拌3小時。然後，進一步加入丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製BHEA、分子量116）58g（0.50mol），再在70℃反應2小時。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-27，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

【0177】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的25莫耳

%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為25莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為75莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.99質量%。

【0178】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.99質量%，實測值為0.98質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0179】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為75莫耳%，實測值為74.2莫耳%（游離丙烯醯基的量：25.8莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0180】〔合成例28〕（UA-28的製作）

將合成例27的丙烯酸異冰片酯變為二乙基丙烯醯胺，除此以外，藉由與UA-27同樣地合成而得到UA-28。

【0181】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的25莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為25莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為75莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.99質量%。



【0182】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.99質量%，實測值為1.00質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0183】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為75莫耳%，實測值為75.8莫耳%（游離丙烯醯基的量：24.2莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0184】〔合成例29〕（UA-29的製作）

在具備攪拌裝置的可分離式燒瓶中加入末端羥基化氫化聚丁二烯（日本曹達株式會社製GI3000、數均分子量3100）4650g（1.5mol）、異佛酮二異氰酸酯555.5g（2.5mol）、丙烯酸異冰片酯1301g和氫醌單甲醚1.8g，使其升溫至70℃，在70℃攪拌3小時。然後，進一步加入丙烯酸2-羥基乙酯（日本觸媒株式會社製BHEA、分子量116）58g（0.50mol），再在70℃反應2小時。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-29，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化氫化聚丁二烯的基團。

【0185】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的25莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為25莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的

比率為75莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.97質量%。

【0186】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.97質量%，實測值為0.95質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0187】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為75莫耳%，實測值為73.5莫耳%（游離丙烯醯基的量：26.5莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0188】〔合成例30〕（UA-30的製作）

將稀釋單體從丙烯酸異冰片酯變為二乙基丙烯醯胺，除此以外，藉由與合成例29同樣地合成而得到UA-30。

【0189】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的25莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為25莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為75莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.97質量%。

【0190】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.97質量%，實測值為0.96質量%，理論值與實測值大致一

致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0191】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為75莫耳%，實測值為74莫耳%（游離丙烯醯基的量：26莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0192】〔合成例31〕（UA-31的製作）

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯變更為58g（0.50mol），除該方面以外，進行與合成例13同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-31，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有來自PTMG的基團。

【0193】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的25莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為25莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為75莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.93質量%。

【0194】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.93質量%，實測值為0.91質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0195】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為75莫耳%，實測值為73.4莫耳%（游離丙烯醯基的量：26.6莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0196】〔合成例32〕（UA-32的製作）

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯變更為58g（0.50mol），除該方面以外，進行與合成例15同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-32，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有來自PEG的基團。

【0197】加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的25莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為25莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為75莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於0.93質量%。

【0198】藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為0.93質量%，實測值為0.90質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

【0199】藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯

基的上述比率的理論值為75莫耳%，實測值為72.6莫耳%（游離丙烯醯基的量：27.4莫耳%）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0200】**〔合成例33〕（UA-33的製作）

將加入的丙烯酸2-羥基乙酯變更為11.6g（0.1mol），除該方面以外，進行與合成例1同樣的操作。由此，得到包含氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、具有丙烯醯基的稀釋劑以及阻聚劑的聚合性樹脂組合物UA-33，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物在分子內在一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基以及在兩末端間具有起因於末端羥基化聚丁二烯的基團。

**【0201】** 加入的丙烯酸2-羥基乙酯的量的比率相當於第1階段反應中得到的中間體（氨基甲酸酯化合物）的兩末端的異氰酸酯基的合計量的5莫耳%。即，以相對於氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的游離丙烯醯基與遊離異氰酸酯基的合計量，游離丙烯醯基的量的比率為5莫耳%、遊離異氰酸酯基的量的比率為95莫耳%的方式設定丙烯酸2-羥基乙酯的加入量。此時，用質量表示遊離異氰酸酯基的比率時，相當於1.25質量%。

**【0202】** 藉由與合成例1同樣的滴定法測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為1.25質量%，實測值為1.30質量%，理論值與實測值大致一致。該結果可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0203】** 藉由與合成例1同樣的FT-IR測定來測定殘留於得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的末端的遊離異氰酸酯基的量，結果，相對於遊離異氰酸酯基的上述比率的理論值為95莫耳%，實測值為94.8莫耳%（游離丙烯醯基的

量：5.2莫耳％）。根據該結果也可知，對於遊離異氰酸酯基和游離丙烯醯基的比率，理論值與實測值大致一致。

**【0204】**〔第1實施例〕（線束中的連接部分的被覆用途）

在合成例1～26的聚合性樹脂組合物中進一步添加下述的成分，製作各實施例和比較例的聚合性樹脂組合物。

**【0205】**〔實施例1〕

在合成例1中得到的UA-1 100份中加入作為光聚合引發劑的1-羥基環己基苯基酮（BASF公司製Irgacure184）3份和二嗎啉代二乙基醚（Mitsui Fine Chemicals公司製DMDEE）0.1份，使其均勻地溶解，得到聚合性樹脂組合物。

**【0206】**〔實施例2～16、比較例1～10〕

將UA-1變更為下述表1所示的UA-2～26，除此以外，與實施例1同樣地得到實施例2～16和比較例1～10的聚合性樹脂組合物。

**【0207】**使各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物藉由下述的方法進行聚合並固化，藉由下述的方法進行評價。將結果示於表1。

**【0208】**〔使用的基材〕

作為鋁製的基材，使用JIS標準所規定的A1050P（TP技研公司製）。

作為銅製的基材，使用JIS標準所規定的C1020P（TP技研公司製）。

作為樹脂製的基材，使用PET膜（Lumirror、T-60、100 $\mu$ m、東麗公司製）。

作為樹脂製的基材，使用厚度1mm的軟質氯乙烯膜。

**【0209】**〔固化裝置〕

作為使聚合性樹脂組合物固化的固化裝置，使用紫外線（UV）照射裝置。作為該UV照射裝置，使用安裝有金屬鹵化物燈的傳送帶式UV固化裝置

（商品名CSN2-40A，GS Yuasa公司製）。照射條件是將累計照度設為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

#### 【0210】〔固化條件〕

在沒有特別明示條件的情況下，以累計照度 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 對聚合性樹脂組合物照射紫外線而使該聚合性樹脂組合物固化後，將得到的固化物在 $85^\circ\text{C}$ 加熱5分鐘。

#### 【0211】〔儲存穩定性〕

將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物（試樣）放入玻璃製密閉容器，在 $50^\circ\text{C}$ 的恆溫庫內保管3個月，確認藉由加熱促進劣化後的黏度的變化。黏度的測定利用錐板型黏度計進行（測定溫度 $25^\circ\text{C}$ ）。

相對於加熱開始前（初期值）的加熱後的黏度的變化為10%以內時，評價為儲存穩定性優異，用“◎”表示，超過10%且為20%以內時，評價為儲存穩定性良好，用“○”表示，超過20%時，評價為儲存穩定性稍良好，用“△”表示，產生聚合而凝膠化時，評價為儲存穩定性不良，用“x”表示。

#### 【0212】〔密合性〕

使用塗敷器以 $100\mu\text{m}$ 的膜厚將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物分別塗布在上述的各基材上後，照射紫外線使各聚合性樹脂組合物固化（試樣）。

對各試樣中的基材上的固化物（固化物層）進行JIS-K5600-5-6所規定的棋盤格試驗，將殘留的方格數作為密合性。

#### 【0213】〔凝膠分數〕

使用塗敷器以 $100\mu\text{m}$ 的膜厚將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物分別塗布在PET膜上後，照射紫外線使其固化（試樣）。將試樣在二氯甲烷中浸漬18小時後，取出並回收，使其乾燥。

藉由從浸漬前的固化物的質量減去浸漬後的固化物的質量減少部分，算出聚合性樹脂組合物中固化（交聯）的部分的質量，算出該質量相對於浸漬前的質量的百分數作為凝膠分數。即，將浸漬前的質量設為A、將浸漬·乾燥後的質量設為B，藉由 $100 - (A - B) \times 100 / A$ 所示的計算式算出凝膠分數。

#### 【0214】〔表面固有電阻值〕

將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物分別以100 $\mu$ m的膜厚塗布在PET膜上後，照射紫外線使其固化（試樣）。然後，在溫度85 $^{\circ}$ C、濕度85%RH的恆溫恆濕烘箱內將試樣設置0小時～500小時後，每規定時間從該烘箱取出，測定在室溫20 $^{\circ}$ C、濕度60%RH的環境下放置·調濕1小時後的試樣的表面固有電阻值。測定是針對向烘箱設置前的試樣（初期值）、設置後經過100小時的試樣和設置後經過500小時的試樣而實施。表面固有電阻利用川口電機製作所製的R-503進行測定。

#### 【0215】〔耐熱性〕

使用塗敷器將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物在軟質氯乙烯膜上以100 $\mu$ m的膜厚塗布後，照射紫外線使其固化（試樣）。然後，在設定為150 $^{\circ}$ C的空氣氣氛下的烘箱內放置24～300小時，每表1所示的規定時間取出，對取出的試樣的彎曲性進行評價。

對於彎曲性的評價，在經過各時間後將試樣取出，確認在將取出的試樣以成為90度、180度的角度的方式進行反覆彎折時的因基材的脆化所致的破裂·斷裂、塗膜的剝離的有無。

因基材的脆化所致的破裂·斷裂和塗膜的剝離均未產生時，評價為耐熱性優異，用“◎”表示，雖然沒有塗膜的剝離但基材產生龜裂時，評價為耐熱性良好，用“○”表示，產生基材的破裂·斷裂和塗膜的剝離時，評價為耐熱性不良，表示為“×”。



**【0216】**〔彎曲性〕

使用塗敷器將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物在PET膜上以100 $\mu$ m的膜厚塗布後，在氮氣氛下，照射紫外線使其固化（試樣）。然後，依照JISK5600-5-1-2013對試樣評價耐彎曲性（圓筒形心軸法），記錄產生塗膜的破裂時的心軸的直徑（mm）。

**【0217】**〔流動性1〕

將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物在不照射紫外線的情況下以成為厚度100 $\mu$ m的方式裝入玻璃製燒杯（試樣），在溫度85 $^{\circ}$ C、濕度85% RH的恆溫恆濕烘箱內將試樣放置0.5小時~24小時，每表1所示的規定時間取出試樣，確認取出的試樣有無流動以及用手指接觸（指觸）來確認有無黏性。

對於有無流動，冷卻至室溫20 $^{\circ}$ C後，以燒杯底面的試樣面成為垂直方向的方式保持燒杯，將1小時後試樣流動的情況設為有流動性，將1小時後試樣沒有流動的情況設為無流動。

在沒有流動和黏性的情況下，評價為流動性良好，表示為“◎”，在有黏性但沒有流動情況下，評價為流動性良好，表示為“○”，在有黏性和流動的情況下，評價為流動性不良，表示為“x”。

**【0218】**〔流動性2〕

將恆溫恆濕烘箱設定為溫度25 $^{\circ}$ C、濕度60%，除此以外，與〔流動性1〕同樣地評價流動性。

在沒有流動和黏性的情況下，評價為流動性良好，表示為“◎”，在有黏性但沒有流動情況下，評價為流動性良好，表示為“○”，在有黏性和流動的情況下，評價為流動性不良，表示為“x”。

**【0219】**[表1]

樹脂 銀化合物	儲存 穩定性	純摻分數 (%)	表面固有電阻值 (Ω)			密合性 (x/100)			耐熱性			耐油性			
			初期	1,000小時	3,000小時	銅	銀	樹脂 銀之比率	30小時	100小時	300小時	耐油性(1)		耐油性(2)	
												0.5小時	24小時	12小時	24小時
實施例 1	UA-1	○	92.3	$1.3 \times 10^{16}$	$3.5 \times 10^{16}$	$3.8 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
實施例 2	UA-2	◎	92.2	$2.7 \times 10^{16}$	$1.9 \times 10^{16}$	$2.2 \times 10^{16}$	100	95	100	○	○	○	○	○	
實施例 3	UA-3	○	91.5	$7.9 \times 10^{15}$	$6.5 \times 10^{15}$	$1.0 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
實施例 4	UA-4	○	93.1	$1.9 \times 10^{16}$	$2.1 \times 10^{16}$	$2.2 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
實施例 5	UA-5	◎	92.9	$2.3 \times 10^{16}$	$2.1 \times 10^{16}$	$2.0 \times 10^{16}$	100	95	100	○	○	○	○	○	
實施例 6	UA-6	○	92.4	$1.1 \times 10^{16}$	$9.8 \times 10^{15}$	$1.0 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
實施例 7	UA-7	○	92.4	$4.8 \times 10^{16}$	$5.0 \times 10^{16}$	$4.4 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
實施例 8	UA-8	◎	93.1	$4.9 \times 10^{16}$	$5.2 \times 10^{16}$	$5.2 \times 10^{16}$	100	95	100	○	○	○	○	○	
實施例 9	UA-9	○	91.1	$2.7 \times 10^{16}$	$3.1 \times 10^{16}$	$2.9 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
實施例 10	UA-10	○	93.3	$4.4 \times 10^{16}$	$4.2 \times 10^{16}$	$4.0 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
實施例 11	UA-11	◎	93.5	$5.0 \times 10^{16}$	$4.7 \times 10^{16}$	$4.8 \times 10^{16}$	100	95	100	○	○	○	○	○	
實施例 12	UA-12	○	92.4	$3.1 \times 10^{16}$	$3.0 \times 10^{16}$	$2.9 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
比較例 1	UA-13	◎	93.6	$1.1 \times 10^{16}$	$1.4 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^{16}$	75	70	100	○	○	○	○	○	
比較例 2	UA-14	○	91.9	$9.4 \times 10^{15}$	$9.3 \times 10^{15}$	$9.0 \times 10^{15}$	90	75	100	○	○	○	○	○	
比較例 3	UA-15	○	90.2	$7.2 \times 10^{14}$	$5.3 \times 10^{14}$	$8.3 \times 10^{13}$	90	80	100	○	○	○	○	○	
比較例 4	UA-16	x	87.3	$4.8 \times 10^{13}$	$8.3 \times 10^{12}$	$2.8 \times 10^{12}$	95	85	100	○	○	○	○	○	
比較例 5	UA-17	△	88.4	$7.9 \times 10^{15}$	$8.2 \times 10^{15}$	$7.3 \times 10^{15}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
比較例 6	UA-18	◎	95.6	$3.0 \times 10^{16}$	$3.8 \times 10^{16}$	$3.4 \times 10^{16}$	90	85	100	○	○	○	○	○	
比較例 7	UA-19	x	89.1	$1.0 \times 10^{15}$	$1.1 \times 10^{16}$	$9.6 \times 10^{15}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
比較例 8	UA-20	◎	95.3	$2.3 \times 10^{16}$	$2.1 \times 10^{16}$	$2.0 \times 10^{16}$	90	80	100	○	○	○	○	○	
實施例 13	UA-21	△	87.1	$5.3 \times 10^{15}$	$2.5 \times 10^{15}$	$6.4 \times 10^{15}$	100	90	100	○	○	○	○	○	
比較例 9	UA-22	◎	98.2	$3.5 \times 10^{16}$	$3.3 \times 10^{16}$	$3.0 \times 10^{16}$	10	0	100	○	○	○	○	○	
比較例 10	UA-23	○	95.6	$2.5 \times 10^{16}$	$3.0 \times 10^{16}$	$2.4 \times 10^{16}$	10	0	100	○	○	○	○	○	
實施例 14	UA-24	◎	90.8	$7.7 \times 10^{15}$	$1.9 \times 10^{16}$	$4.2 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
實施例 15	UA-25	◎	90.7	$2.0 \times 10^{16}$	$3.4 \times 10^{16}$	$3.8 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	
實施例 16	UA-26	◎	90.3	$4.0 \times 10^{15}$	$9.9 \times 10^{15}$	$1.4 \times 10^{16}$	100	100	100	○	○	○	○	○	

【0220】〔評價結果〕

對於實施例1~12、14~16的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物，使用末端羥基化聚丁二烯或末端羥基化氫化聚丁二烯作為構成固化物的主骨架的成分即二醇，將它們分別用異佛酮二異氰酸酯（IPDI）和六亞甲基二異氰酸酯（HMDI）以在兩末端具有異氰酸酯基的方式進行氨基甲酸酯化而進行第1階段反應後，在利用丙烯醯基或甲基丙烯醯基將一個末端封端的第2階段反應中，藉由變更丙烯酸2-羥基乙酯（HEA）或甲基丙烯酸2-羥基乙酯（HEMA）的量，調整末端的異氰酸酯基的量。

另外，對於實施例13，在第1階段反應中，使用丙烯酸四氫糠酯代替丙烯酸異冰片酯作為稀釋劑，生成氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物。

【0221】如表1所示，對於在分子內的一個末端具有丙烯醯基（具有聚合性的雙鍵）、在另一個末端具有異氰酸酯基、在兩末端間具有起因於共軛二烯系聚合物多元醇等的基團的實施例1~16、比較例5~8，其聚合性樹脂組合物的儲存穩定性優異，且固化而成的固化物的凝膠分數、表面固有電阻、密合性、耐熱性、彎曲性和流動性優異。

與此相對，上述在兩末端間不具有起因於共軛二烯系聚合物多元醇等的基團的比較例1~4的聚合性樹脂組合物以及在兩末端具有丙烯醯基的（在末端不具有異氰酸酯基的）比較例9、10的聚合性樹脂組合物與實施例1~16、比較例5~8相比，其固化物存在上述各特性差的趨勢。

【0222】將實施例1與比較例9進行比較時，可知雖然主骨架相同，但藉由向兩末端的一個末端導入丙烯醯基（即，殘留另一個末端的異氰酸酯基），特別是對金屬的密合性顯著提高。

【0223】將實施例2與比較例10進行比較時，即使在向兩末端導入了丙烯醯基的比較例10的化合物中以遊離異氰酸酯基成為與實施例2相同程度的方式添加異氰酸酯，對金屬的密合性也不會提高。作為其理由，認為是因為在比較

例10中，在聚合性樹脂組合物固化時，異氰酸酯僅簡單地進行均聚物化，不會參與作為主骨架的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物與金屬的親和性。

【0224】對於各評價項目的結果如下所述。

對於儲存穩定性，可以說經時的黏度的上升越少越穩定。

如表1所示，在實施例1～16中，存在經時的黏度的上升少、穩定的趨勢。另外，存在氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的遊離異氰酸酯基的量越少越穩定的趨勢。

另一方面，在主骨架內具有二元醇系的結構的比較例1～4與實施例1～16相比，存在黏度經時上升的趨勢。作為其理由，認為是因為具有來自二元醇的結構的骨架自身與丁二烯、氫化丁二烯等烷基系的骨架相比，耐熱性低，因此，比較例1～4容易受到分解所致低分子量化、交聯點的增加的影響。

【0225】對於凝膠分數，若充分地照射紫外線，則實施例1～16、比較例1～10均存在顯示大致充分的值的趨勢。

【0226】對於表面固有電阻，可知實施例1～16與比較例1～4相比，加溫加濕條件下的表面固有電阻高、絕緣性優異。

【0227】對於密合性，實施例1～16與比較例1～4相比，與金屬的密合性優異。另外，實施例1～16、比較例1～4均與氯乙烯的密合性優異。

【0228】耐熱性相當於能夠抑制加熱條件下的氯乙烯的脆化的性能，對於該耐熱性，也可知上述具有起因於共軛二烯系聚合物多元醇等的基團的實施例1～16與不具有該基團的比較例1～4相比，具有優異的耐久性。即，如果為實施例1～16，則在150℃這樣的高溫環境下長時間也不會使氯乙烯脆化，耐熱性優異。

另外，根據實施例1~3與實施例4~6的比較，可知使用作為聚異氰酸酯的異佛酮二異氰酸酯作為起始物質時，與使用六亞甲基二異氰酸酯的情況相比，存在能夠更充分地抑制氯乙烯的脆化的趨勢。

【0229】對於彎曲性，可知上述具有起因於共軛二烯系聚合物多元醇等的基團的實施例1~12的固化物與不具有該基團的比較例1~4的固化物相比，彎曲性優異。可知固化物的破裂具有優異的耐久性。

【0230】在設想未充分地照射紫外線的狀態下的固化、即在暗部的固化（暗部固化）的流動性試驗中，在溫度和濕度高的流動性（1）的試驗中，即使不照射紫外線（即，即使在暗部），實施例1~16、比較例1~4也均能夠實現固化。另外，可知在確認與室內環境接近的條件下的固化性（聚合性）的流動性（2）的試驗中，如果置於一定的濕度環境下，則即使不照射紫外線，也能夠實現固化。在該流動性（2）的試驗中，實施例1~16與比較例1~4相比，存在容易固化的趨勢。

另外，對於濕度環境下的固化容易度，發現與遊離異氰酸酯基的量相關。

【0231】因此，可知含有在一個末端具有（甲基）丙烯酸酯基、在另一個末端具有異氰酸酯基的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的聚合性樹脂組合物即使在未充分地照射紫外線的條件下，也容易固化。由此，可知例如在使用捆紮的電線製造線束時，在對所塗布的聚合性樹脂組合物照射紫外線時，即使產生由於紫外線成為影子等而難以照射紫外線的部分、較厚地塗布的聚合性樹脂組合物的深部之類的難以照射紫外線的部分，也能夠將這些部分更充分地固化。

【0232】根據實施例1~3、比較例5、6中的比較以及實施例4~6、比較例7、8中的比較，可知如果遊離異氰酸酯基的比率為50~87.5莫耳%的範圍，

則與偏離該範圍的情況下相比，能夠提高密合性和耐熱性這兩者。另外，存在這些以外的特性也優異的趨勢。

【0233】 根據實施例1~3與實施例14~16的比較，可知即使在使用具有羥基的甲基丙烯酸酯的情況下，也能夠與使用具有羥基的丙烯酸酯的情況同樣地得到各特性優異的結果。

【0234】 以上的結果可知，含有在一個末端具有（甲基）丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基、在兩末端間具有起因於上述共軛二烯系聚合物多元醇等的基團的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的聚合性樹脂組合物可得到對金屬的密合性優異，不僅在提高絕緣性、抑制氯乙烯的脆化等方面的耐濕熱性優異，而且維持儲存穩定性，並且聚合性（固化性）也優異的聚合性樹脂組合物。

另外，可知該聚合性樹脂組合物即使在未充分照射紫外線的暗部也具有優異的固化性，因此，適合作為汽車的佈線、其它電氣佈線等的絕緣材料。

【0235】 〔第2實施例〕（電路基板的被覆用途）

在合成例1~4、7~10、18、27~33的聚合性樹脂組合物中進一步添加下述的成分，製作各實施例和比較例的聚合性樹脂組合物。

【0236】 〔實施例21〕

在合成例1中得到的UA-1 100份中加入作為光聚合引發劑的1-羥基環己基苯基酮（BASF公司製Irgacure184）3份和二嗎啉代二乙基醚（Mitsui Fine Chemicals公司製DMDEE）0.1份，使其均勻地溶解，得到聚合性樹脂組合物。

【0237】 〔實施例22~32,比較例21~24〕

將UA-1變更為下述表2所示的UA-2~4、7~10、18、27~33，除此以外，與實施例21同樣地得到實施例22~32和比較例21~24的聚合性樹脂組合物。

【0238】 使各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物藉由下述的方法聚合並固化，藉由下述的方法進行評價。將結果示於表2。

【0239】 〔使用的基材〕

作為銅製的基材，使用JIS標準所規定的C1020P（TP技研公司製）。

作為玻璃環氧基板，使用綠色環氧材料E568（日立化成製）。對於其它基材，與第1實施例相同。

【0240】 〔固化裝置〕

作為使聚合性樹脂組合物固化的固化裝置，使用紫外線（UV）照射裝置。作為該UV照射裝置，使用安裝有金屬鹵化物燈的傳送帶式UV固化裝置（商品名CSN2-40A、GS Yuasa公司製）。照射條件是將累計照度設為400mJ/cm<sup>2</sup>。

【0241】 〔固化條件〕

在沒有特別明示條件的情況下，作為紫外線固化條件，對聚合性樹脂組合物以累計照度400mJ/cm<sup>2</sup>照射紫外線而使該聚合性樹脂組合物固化。

作為並用濕氣固化的固化條件，在上述條件下進行紫外線固化後，在室溫25℃、濕度60%RH的調濕環境靜置24小時。

【0242】 〔儲存穩定性〕

藉由與第1實施例相同的方法進行評價。

【0243】 〔黏度〕

將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物的黏度利用錐板型黏度計進行測定。測定溫度設為25℃和40℃。

【0244】 〔密合性〕

使用塗敷器以100 $\mu\text{m}$ 的膜厚將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物分別塗布在銅基材和玻璃環氧基材上後，照射紫外線使各聚合性組合物固化（試樣）。另外，還製作在並用濕氣固化的固化條件下固化而成的試樣。

對各試樣中的基材上的固化物（固化物層）進行JIS-K5600-5-6所規定的棋盤格試驗，將殘留的方格數作為密合性。

#### 【0245】〔凝膠分數〕

使用塗敷器以100 $\mu\text{m}$ 的膜厚將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物分別塗布在PET膜上後，照射紫外線使其固化（試樣）。另外，還製作在並用濕氣固化的固化條件下固化而成的試樣。對於各試樣，藉由與第1實施例中記載的評價方法同樣的方法算出凝膠分數。

#### 【0246】〔拉伸試驗〕

使用塗敷器以100 $\mu\text{m}$ 的膜厚塗布在脫模紙上後，照射紫外線使其固化，由此製作固化膜。將製成的膜切斷成長度5cm、寬度0.5mm的條狀。將切斷的試驗片利用島津公司製的Autograph（精密萬能試驗機）進行拉伸試驗（拉伸速度：50mm/分鐘），記錄試驗片斷裂時的伸長率和強度。

#### 【0247】〔表面固有電阻值〕

將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物分別在PET膜上以100 $\mu\text{m}$ 的膜厚塗布後，照射紫外線使其固化（試樣）。然後，在溫度85 $^{\circ}\text{C}$ 、濕度85%RH的恆溫恆濕烘箱內將試樣設置500小時後，從烘箱取出，在室溫20 $^{\circ}\text{C}$ 、濕度60%RH的環境下放置·調濕1小時後，測定試樣的表面固有電阻值。測定也針對向烘箱設置前的試樣（初期值）實施。表面固有電阻利用川口電機製作所製的R-503進行測定。

#### 【0248】〔遷移試驗〕



將各實施例和比較例中得到的聚合性樹脂組合物分別依照JIS Z3284-3塗布在II型梳型電極上後，照射紫外線使其固化，由此以膜厚 $30\mu\text{m}$ 製作固化膜（試樣）。另外，還製作在並用濕氣固化的固化條件下固化而成的試樣。對於各試樣，在溫度 $80^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $95\%\text{RH}$ 的環境下以電壓 $100\text{V}$ 進行 $1000$ 小時的施加，確認電阻值的變化。評價絕緣電阻值的變化和外觀有無腐蝕。

電阻值維持 $10^9\Omega$ 的情況設為“○”、無法維持 $10^9\Omega$ 但維持 $10^8\Omega$ 的情況設為“△”、成為 $10^7\Omega$ 以下的情況設為“x”。

遷移試驗後的外觀藉由目視進行評價。將被覆樹脂沒有異常的情況設為“○”。將產生壁薄、裂紋的情況、產生使梳間短路的鏽的情況設為“x”。

#### 【0249】〔透濕度〕

依照JIS Z0208測定固化膜的透濕度。以脫模紙作為基材，以膜厚 $50\mu\text{m}$ 塗布後，藉由 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外線照射使其固化，製作試驗片。

#### 【0250】〔表2〕

	樹脂 組合物	儲存 穩定性	黏度 25°C mPas	黏度 40°C mPas	透濕 度 g/m <sup>2</sup>	紫外線固化				蒸汽濕氣固化									
						凝膠 分數 (%)	拉伸試驗		密合性 (x/100)	表面固有電阻(Ω)	凝膠 分數 (%)	拉伸試驗		密合性 (x/100)	遷移試驗				
							強度 (Mpa)	伸長率 (%)				強度 (Mpa)	伸長率 (%)						
																初期	500 小時	電 阻 值	電 阻 值
GS	銅	GS	外觀	外觀															
實施例 21	UA-1	○	3000	740	24	92.3	8	45	100	100	1.3×10 <sup>16</sup>	3.8×10 <sup>16</sup>	97.2	16.2	69	100	100	○	○
實施例 22	UA-2	◎	2800	700	23	92.2	16	18	95	100	2.7×10 <sup>16</sup>	2.2×10 <sup>16</sup>	96.8	19.9	27	100	100	○	○
實施例 23	UA-3	○	2700	630	23	91.5	4	58	100	100	7.9×10 <sup>15</sup>	1.0×10 <sup>16</sup>	97.1	7.5	70	100	100	○	○
實施例 24	UA-27	◎	1100	280	26	92.2	6	65	95	100	3.9×10 <sup>16</sup>	1.0×10 <sup>16</sup>	96.6	11	89	100	100	○	○
實施例 25	UA-28	○	980	290	32	93.1	9.5	132	95	100	2.9×10 <sup>16</sup>	1.0×10 <sup>16</sup>	98.3	20.6	139	100	100	○	○
實施例 26	UA-7	○	2600	630	21	92.7	6	52	100	100	1.9×10 <sup>16</sup>	4.5×10 <sup>16</sup>	99.1	12.2	82	100	100	○	○
實施例 27	UA-8	◎	2400	550	22	92.3	14	21	100	100	1.3×10 <sup>15</sup>	3.8×10 <sup>16</sup>	98.3	21	40	100	100	○	○
實施例 28	UA-9	○	2100	480	19	92.2	3	55	100	100	2.7×10 <sup>16</sup>	2.2×10 <sup>16</sup>	99.4	6.6	79	100	100	○	○
實施例 29	UA-29	○	950	270	25	91.5	5	61	100	100	7.9×10 <sup>15</sup>	1.0×10 <sup>16</sup>	99.1	8.9	69	100	100	○	○
實施例 30	UA-30	○	840	200	23	93.5	9.9	128	100	100	1.9×10 <sup>16</sup>	1.8×10 <sup>16</sup>	97.9	19.2	138	100	100	○	○
實施例 31	UA-4	○	2800	690	26	94.8	6.6	68	90	90	9.9×10 <sup>15</sup>	1.0×10 <sup>16</sup>	97.3	10.6	88	90	95	○	○
實施例 32	UA-10	○	2660	620	27	94.2	7.1	60	100	95	3.6×10 <sup>15</sup>	7.2×10 <sup>15</sup>	99.2	13.5	83	100	95	○	○
比較例 21	UA-31	△	2000	450	41	93.8	3.4	33	70	75	7.1×10 <sup>13</sup>	8.2×10 <sup>13</sup>	98.6	6.3	48	75	75	△	x
比較例 22	UA-32	x	2200	490	62	90.1	2.8	11	80	80	5.3×10 <sup>12</sup>	6.8×10 <sup>12</sup>	96.4	4.2	19	80	80	x	x
比較例 23	UA-33	x	2400	600	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 24	UA-18	◎	2880	640	19	96.9	23	35	70	90	5.3×10 <sup>15</sup>	7.1×10 <sup>15</sup>	97.2	28	41	70	85	○	x

※) 表中的"GS"為玻璃環氧基材

【0251】〔評價結果〕

【0252】如表2所示，對於在分子內的一個末端具有丙烯醯基、在另一個末端具有異氰酸酯基、在兩末端間具有起因於共軛二烯系聚合物多元醇等的基團的實施例21～32，其聚合性樹脂組合物的儲存穩定性優異且固化而成的固化物的透濕度、凝膠分數、拉伸特性、密合性、表面固有電阻和耐濕熱性（遷移試驗）優異。

更具體而言，可知如果為實施例21～32，則對銅基材和玻璃環氧基材這兩者具有高密合性，並且透濕度低，在高溫高濕條件放置後的表面固有電阻值高，遷移試驗中的電阻值的變化也小，因此，在高溫高濕條件下也具有高電絕緣性，耐濕熱性優異。

另外，即使為利用紫外線的固化，也能夠發揮充分的特性，不僅如此，在並用濕氣固化時密合性等的物性變化也小。另外，聚合性樹脂組合物的保存穩定性也優異。

因此，可知實施例21～32的聚合性樹脂組合物適合用於電路基板的被覆保護。

【0253】與此相對，對於上述在兩末端間不具有起因於共軛二烯系聚合物多元醇等的基團的比較例21和22的聚合性樹脂組合物，存在其固化物的上述各特性差的趨勢。在比較例23中，氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的異氰酸酯基的量過多而儲存穩定性差，並且丙烯醯基的量過少而無法在紫外線固化後維持膜形狀。在比較例24中，氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物中的異氰酸酯基的量少，密合性差。

【0254】根據實施例21與實施例24的比較以及實施例26與實施例29的比較，可知構成氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物的共軛二烯系聚合物多元醇等的分子量越大，聚合性樹脂組合物的黏度越低。

【0255】 根據實施例24與實施例25的比較以及實施例29與實施例30的比較，可知藉由使用非環式（甲基）丙烯酸酯作為稀釋劑，能夠在不使透濕度劣化的情況下降低聚合性樹脂組合物的黏度，另外，能夠提高固化物的伸長率。

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚合性樹脂組合物，含有：

藉由具有羥基的丙烯酸酯和具有羥基的甲基丙烯酸酯中的至少一者、共軛二烯系聚合物多元醇和其氫化物中的至少一者以及聚異氰酸酯的反應而得到的化合物；以及

作為稀釋劑之選自丙烯酸異冰片酯、丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸異硬脂酯、苯氧基乙醇丙烯酸酯所構成的群之丙烯酸酯和選自甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸異硬脂酯、苯氧基乙醇甲基丙烯酸酯所構成的群之甲基丙烯酸酯中的至少一者；

相對於所述化合物所含的異氰酸酯基、丙烯醯基和甲基丙烯醯基的合計量，丙烯醯基和甲基丙烯醯基的量為 12.5~50 莫耳%。

【第2項】 根據請求項 1 所述的聚合性樹脂組合物，其中，所述聚異氰酸酯為脂環族聚異氰酸酯。

【第3項】 根據請求項 1 或 2 所述的聚合性樹脂組合物，其中，進一步含有非環式丙烯醯胺和非環式甲基丙烯醯胺中的至少一者。

【第4項】 根據請求項 1 或 2 項所述的聚合性樹脂組合物，用於金屬的被覆。

【第5項】 根據請求項 4 所述的聚合性樹脂組合物，用於具備電線和與該電線的端部連接的連接端子的線束中的所述電線與所述連接端子的連接部分的被覆。

【第6項】 根據請求項 1 或 2 項所述的聚合性樹脂組合物，用於電路基板的被覆保護。

【第7項】 根據請求項 1 或 2 項所述的聚合性樹脂組合物，能夠利用活性能量線、加熱和空氣中的水中的至少 1 種進行聚合並固化。

【第8項】 一種固化物，是請求項 1~7 中任一項所述聚合性樹脂組合物聚合並固化而成的。