



(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 I797334 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：108117059

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 17 日

(51)Int. Cl.：

*C08G65/32 (2006.01)**C08F290/14 (2006.01)**C08G18/64 (2006.01)**C08L71/00 (2006.01)**C08L75/04 (2006.01)**C08K5/1545 (2006.01)**C09K9/02 (2006.01)**B24B37/24 (2012.01)**H01L21/304 (2006.01)*

(30)優先權：2018/05/17 日本

2018-095771

(71)申請人：日商德山股份有限公司(日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：清水康智 SHIMIZU, YASUTOMO (JP)；川崎剛美 KAWASAKI, TAKAYOSHI

(JP)；戶知光喜 TOCHI, MITSUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201529825A

CN 1729233A

CN 104204035B

CN 106866982A

JP 2002-198335A

WO 2006126511A1

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 102 頁

(54)名稱

低水份含量聚輪烷單體，及含有該單體的硬化性組成物

(57)摘要

本發明為有關一種(A)聚輪烷單體，其為具有由環狀分子，與貫通該環狀分子的環內部，且不使該環脫離之方式，於兩末端具有巨大基團之軸分子所形成的複合分子結構之聚輪烷單體，其特徵為，分子內具有聚合性官能基，且，水份含量為 5000ppm 以下。本發明為提供可以高產率製造一種可維持聚輪烷單體的優良機械特性、高生產性、高品質的材料。

指定代表圖：

符號簡單說明：

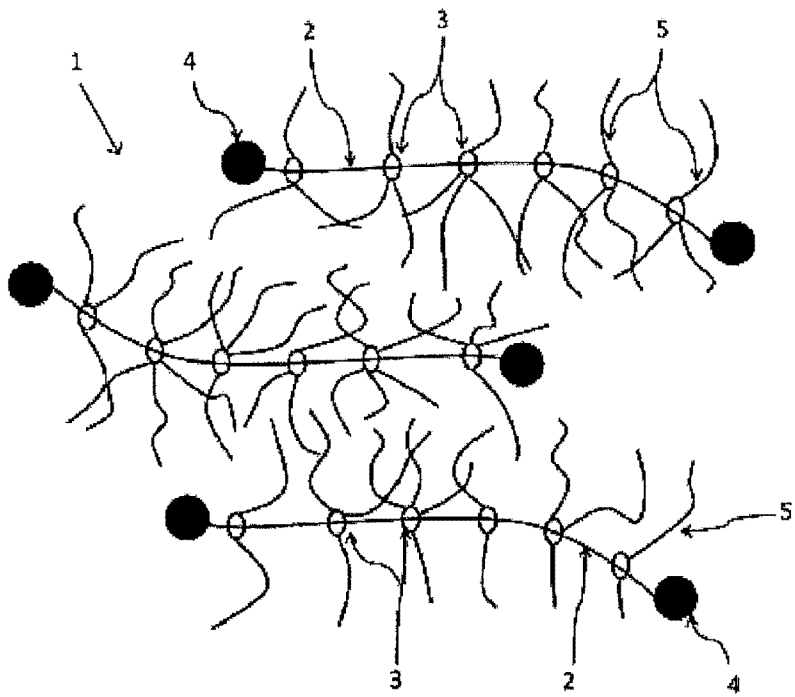
1 . . . 聚輪烷

2 . . . 軸分子

3 . . . 環狀分子

4 . . . 巨大末端基

5 . . . 側鏈



【圖 1】



I797334

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

低水份含量聚輪烷單體，及含有該單體的硬化性組成物

【中文】

本發明為有關一種(A)聚輪烷單體，其為具有由環狀分子，與貫通該環狀分子的環內部，且不使該環脫離之方式，於兩末端具有巨大基團之軸分子所形成的複合分子結構之聚輪烷單體，

其特徵為，分子內具有聚合性官能基，且，水份含量為5000ppm以下。

本發明為提供可以高產率製造一種可維持聚輪烷單體的優良機械特性、高生產性、高品質的材料。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1：聚輪烷

2：軸分子

3：環狀分子

4：巨大末端基

5：側鏈

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

低水份量聚輪烷單體，及含有該單體的硬化性組成物

【技術領域】

【0001】本發明為有關新穎的聚輪烷單體、含有該單體的新穎的硬化性組成物，及該硬化性組成物所製得之新穎的硬化體。

【先前技術】

【0002】聚輪烷為具有：由具有環狀分子、以穿刺狀貫通該環狀分子的直鏈狀分子(軸分子)，配置於該軸分子的兩末端的防止前述環狀分子與軸分子分離(脫離)的巨大基團(封鏈基)所形成的特殊的複合分子結構。該聚輪烷中，因前述環狀分子可於軸分子上進行相對性的移動，故具有各種的特性，特別是具有優良的機械特性，而期待其可使用於各種應用領域。而，為將該些特性賦予於各式各樣的材料時，已有許多嘗試於該聚輪烷構造上，先導入聚合性官能基後，再導入於各種聚合物材料之實驗。

【0003】具體的開發例，例如：專利文獻1所示般，接觸型透鏡等的光學材料，或專利文獻2~4所記載般，由熱硬化型聚胺基甲酸酯起始至輥、履帶、墊、電子材料或光學製品等。

【0004】光學材料，於以下的用途中，可使用該聚輪

烷單體。具體而言，例如：光致變色眼鏡等透鏡領域。光致變色眼鏡等透鏡，於包含太陽光等的紫外線照射的屋外，具有使透鏡迅速著色的太陽眼鏡之機能，又於無照射該些光線的屋內，則會褪色形成透明的一般眼鏡之機能者，故於近年來其需要有增大之趨勢。最近，於光致變色眼鏡用途的光致變色組成物中，已有揭示由含有聚輪烷單體所形成的光致變色組成物(參照專利文獻5~8)。專利文獻5~8中，因於光致變色組成物中含有聚輪烷單體，故兼具具有因聚輪烷單體之交聯所提高的機械強度，與聚輪烷(單體)周圍存在自由空間的優良光致變色性(變色濃度及褪色速度)等優點。於專利文獻5~8中，則揭示有形成該些光學材料的數種方法。

【0005】又，聚輪烷單體，也被研究使用於研磨用構件之研磨用墊材。具體而言，例如：使用作為CMP (Chemical Mechanical Polishing)法中之墊材(以下，亦稱為研磨用墊)。CMP法為可賦予優良表面平坦性的研磨方法，特別是被使用於液晶顯示器(LCD)、硬碟用玻璃基盤、矽晶圓、半導體裝置的製造過程中。

【0006】前述CMP法，一般於研磨加工時，多為使研磨粒分散於鹼溶液，或酸溶液而形成淤漿(研磨液)再進行研磨之方式。即，被研磨物受到淤漿中的研磨粒之機械性作用，與鹼溶液，或酸溶液的化學性作用而平坦化。一般為將該淤漿供應於被研磨物的表面，使研磨墊材滑動中與該表面接觸之方式，使該研磨物表面平坦化。

【0007】該些研磨墊之材質，已知有由胺基甲酸酯硬化性組成物所得之研磨材(參照專利文獻9)。又，更能提高耐磨耗性之材料，已知有使用聚異氰酸酯化合物的p-伸苯基二異氰酸酯的研磨材(參照專利文獻10)。於該些研磨墊材中，導入聚輪烷單體時，推想可製得更高性能的墊片。目前，於專利文獻2~4中，因使用聚輪烷單體的胺基甲酸酯樹脂，發現其具有優良的機械特性，故也有記載可使用研磨墊之內容。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]國際公開第2005/095493號

[專利文獻2]國際公開第2015/159875號

[專利文獻3]日本特開2017-48305號公報

[專利文獻4]日本特開2017-75301號公報

[專利文獻5]國際公開第2015/068798號

[專利文獻6]國際公開第2017/038957號

[專利文獻7]國際公開第2016/143910號

[專利文獻8]國際公開第2018/030257號

[專利文獻9]日本特開2007-77207號公報

[專利文獻10]日本特開2015-178558號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0009】如上述內容，聚輪烷單體，因可對使用其之聚合硬化物(聚合物)賦予優良機能，故已被多方面地進行研究。但，本發明者等研究結果，發現以往技術中，仍存在以下各點的改善空間。

【0010】例如：如專利文獻2~4的實施例所記載般，於胺基甲酸酯樹脂中導入聚輪烷單體時，則存在以下各點的改善空間。具體而言，例如：使用該胺基甲酸酯樹脂的研磨墊材時，一般為使用發泡胺基甲酸酯，但使用聚輪烷單體所得的研磨墊樹脂容易引起發泡直徑不均，而會有因混入大型氣泡或因厚度而引起的發泡不均勻性(nonuniformity)等問題。推測該發泡直徑不均之問題，於使用發泡胺基甲酸酯的其他用途上，也會發生相同的問題。

【0011】又，光學材料使用以往的聚輪烷單體時，得知於以下各點仍具有改善之空間。於專利文獻5~8中，於成型性方面，雖有幾乎到達無問題程度之記載，但於實施更高精確度的評估時，得知於以下各點仍具有改善之空間。例如：胺基甲酸酯系透鏡中，所製得的透鏡會有混入氣泡、成型性不足等情形。又，即使由含有聚輪烷單體的(甲基)丙烯酸酯系之聚合組成物所形成的透鏡中，於各透鏡的物性上仍會有發生變動的情形。

【0012】由以上現象得知，由聚輪烷單體的摻含量較多的硬化性組成物，或長期間保存的硬化性組成物所製得的發泡胺基甲酸酯，或透鏡等的硬化體之品質，及物性會

有發生變動的傾向。

【0013】因此，本發明之目的，為提供可以高產率製造一種可維持聚輪烷單體的優良機械特性、高生產性、高品質的材料之聚輪烷單體。

[解決問題之方法]

【0014】本發明者等，對於解決上述問題進行重複深入的研究。並調查含有聚輪烷單體的硬化性組成物之特性。一般而言，聚輪烷單體於硬化性組成物中並沒有被作為主成份的情形。前述用途中，例如：以往的發泡胺基甲酸酯，及透鏡用途中，其摻含量為50質量%以下。因此，於該硬化性組成物中，多未考量到聚輪烷單體的雜質之影響。對於此點，本發明者等則著手進行研究，並對該聚輪烷單體所含的雜質進行調查。其結果得知，聚輪烷單體所含的水份含量，對於所製得的硬化體的物性之變動會產生影響。因此，經使用特定的水份含量以下的聚輪烷單體時，即可解決上述問題，因而完成本發明。

【0015】即，第一個本發明為，一種聚輪烷單體，其具有

由環狀分子，與貫通該環狀分子的環內部，且不使該環脫離之方式，於兩末端具有巨大基團之軸分子所形成的複合分子結構之聚輪烷單體，且特徵為，分子內具有聚合性官能基，且，水份含量為5000ppm以下。又，本發明之聚輪烷單體亦有記載為(A)聚輪烷單體之情形。

【0016】換言之，本發明為一種聚輪烷單體組成物，其含有

具有由環狀分子，與貫通該環狀分子的環內部，且不使該環脫離之方式，於兩末端具有巨大基團之軸分子所形成的複合分子結構，且分子內具有聚合性基的聚輪烷單體，及5000ppm以下之水。

【0017】第二個本發明為一種硬化性組成物，其特徵為含有

前述(A)聚輪烷單體，及

前述(A)聚輪烷單體以外的(B)聚合性單體。

【0018】第三個本發明為一種光致變色硬化性組成物，其特徵為含有

第二個本發明，及

(D)光致變色化合物。

【0019】第四個本發明為一種研磨用墊，其特徵為由第二個本發明經硬化而製得者。

【0020】第五個本發明為一種光致變色硬化體，其特徵為

由第三個本發明經硬化而製得者。

[發明之效果]

【0021】本發明之聚輪烷單體，於與其他的聚合性單體混合而得之硬化性組成物方式使用時，特別是可發揮優良的效果。即，由該硬化性組成物所得之硬化體，例如：

可抑制作為研磨用墊的發泡胺基甲酸酯或透鏡(特別是含有光致變色化合物的透鏡)的物性之變動。其結果，可提高由該硬化體所形成的製品(發泡胺基甲酸酯、透鏡)之產率。

【0022】又，由含有該聚輪烷單體的硬化性組成物所製得的光致變色硬化體，為可產生優良光致變色特性，且可提高生產性者。又，由含有該聚輪烷單體的硬化性組成物所製得的研磨用墊，可製得具有優良研磨特性、耐磨耗性的同時，亦具有優良生產性、變動性更低的墊片。又，亦可提高該硬化性組成物的保存安定性。

【圖式簡單說明】

【0023】

[圖1]本發明所使用的聚輪烷之分子結構概略圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0024】本發明之(A)聚輪烷單體，為具有環狀分子，與貫通該環狀分子的環內部，且不使該環脫離之方式，於兩末端具有巨大基團之軸分子所形成的複合分子結構，且，分子內具有聚合性官能基的聚輪烷單體，其特徵為，作為雜質的水份含量為5000ppm以下之聚輪烷單體。換言之，為一種聚輪烷單體組成物，其含有具有聚合性基的聚輪烷單體，及水份為5000ppm以下。

【0025】以下，將說明本發明之(A)聚輪烷單體(以下，亦有僅稱為(A)成份之情形)。

【0026】

(A)聚輪烷單體

聚輪烷單體為公知之化合物，如圖1所示般，該全體以“1”表示之聚輪烷分子，為具有由鏈狀的軸分子“2”與環狀分子“3”所形成的複合分子結構。即，鏈狀的軸分子“2”被環狀分子“3”所包容，而環狀分子“3”所具有的環之內部被軸分子“2”所貫通。因此，環狀分子“3”可於軸分子“2”上自由地滑動，而軸分子“2”的兩端則形成巨大末端基“4”，以防止環狀分子“3”由軸分子“2”脫落。

【0027】前述聚輪烷單體中，該環狀分子“3”可於軸分子“2”上滑動。因此，使用於光致變色硬化體時，於光致變色化合物周邊容易形成自由空間。此外，前述可滑動之效果，推測因可提高硬化體的耐磨耗性、降低遲滯損耗等，而為具有優良機械特性者。因此，使用作為研磨用之墊劑時，可得到優良的研磨特性，及耐磨耗性。該理由雖仍未明確，但推想應為具有該些特異運動特性的聚輪烷單體，其水份含量必須具有特定比例方可達成該效果。

【0028】本發明所使用的(A)聚輪烷單體中，軸分子可為已知的各種分子，例如：軸分子的鏈狀構造部份，只要為可貫通環狀分子所具有的環時，其可為直鏈狀或支鏈狀皆可，一般為由聚合物所形成者。

【0029】

< 軸分子；(A)聚輪烷單體 >

形成該些軸分子的聚合物，可列舉如：聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、纖維素系樹脂(羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素等)、聚丙烯酸醯胺、聚環氧乙烷、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯縮醛、聚乙烯甲醚、聚胺、聚乙烯亞胺、酪蛋白、明膠、澱粉、烯烴系樹脂(聚乙烯、聚丙烯等)、聚酯、聚氯乙烯、苯乙烯系樹脂(聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚樹脂等)、丙烯酸系樹脂(聚(甲基)丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸酯、丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚樹脂等)、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚樹脂、聚乙烯醇縮丁醛、聚異丁烯、聚四氫呋喃、聚苯胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS樹脂)、聚醯胺(尼龍等)、聚醯亞胺、聚二烯(聚異戊二烯、聚丁二烯等)、聚矽氧烷(聚二甲基矽氧烷等)、聚砒、聚亞胺、聚乙酸酐、聚尿素、聚硫化物、聚磷腈、聚酮聚苯、聚鹵化烯烴等。該些聚合物，可進行適當的共聚亦可，或為改質者亦可。

【0030】 本發明所使用的(A)聚輪烷單體中，適合形成軸分子的聚合物，可列舉如：聚乙二醇、聚異戊二烯、聚異丁烯、聚丁二烯、聚丙二醇、聚四氫呋喃、聚二甲基矽氧烷、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇或聚乙烯甲醚，又以聚乙二醇為最佳。

【0031】 上述軸分子的分子量過大時，與其他的成份，例如：其他的聚合性單體等進行混合時，除會造成黏

度增大、難以處理以外，其相溶性也會有惡化的傾向。就該些觀點，軸分子的重量平均分子量 M_w 以於 1000 ~ 100000，特別是於 1500 ~ 50000，特佳為於 2000 ~ 30000 之範圍為適當者。又，該重量平均分子量 M_w ，為依下述實施例所記載的 GPC 測定方法所測定之值。

【0032】

< 巨大基團；(A) 聚輪烷單體 >

上述軸分子，為貫通環狀分子的環內，且不使該環脫離之方式，於兩末端具有巨大基團者。軸分子的兩末端(軸分子的兩端)所形成的巨大基團，只要為防止環狀分子由軸分子脫離之基時，並未有特別之限制，就高體積之觀點，可列舉如：金剛烷基、三苯甲基、螢光素基 (fluoresceinyl)、二硝基苯基，及芘基團等，特別是就導入的簡易性等之點，可列舉如：金剛烷基等。

【0033】

< 環狀分子；(A) 聚輪烷單體 >

又，環狀分子，只要具有可包容上述軸分子的大小之環者即可，該些環，可列舉如：環糊精環、冠醚環、苯併冠環、二苯併冠環及二環己冠環等，特別是以環糊精環為佳。

【0034】環糊精環中，具有 α 體(環內直徑 0.45 ~ 0.6nm)、 β 體(環內直徑 0.6 ~ 0.8nm)、 γ 體(環內直徑 0.8 ~ 0.95nm)。又，亦可使用該些的混合物。本發明中，特別是以 α -環糊精環，及 β -環糊精環為佳，以 α -環糊精環為最

佳。

【0035】具有上述之環的環狀分子中，一個的軸分子被一個以上的環狀分子所包容。一般而言，每一個軸分子，至少被一個以上的環狀分子所包容，以包容的環狀分子的最大包容數設為1時，該環狀分子的最大包容數為0.6以下。更佳為0.003~0.5之範圍亦為適當。

【0036】環狀分子的包容數過多時，因相對於一個的軸分子而環狀分子為緊密地存在，故除會造成其移動性降低、機械特性降低以外，因分子量的增加，故與聚輪烷單體以外的(B)聚合性單體混合之際，會造成聚合性組成物的處理性降低，而會有容易發生硬化體成形不良之傾向。

【0037】又，對一個的軸分子的環狀分子之最大包容數，可由軸分子的長度及環狀分子之環的厚度算出。例如：軸分子的鏈狀部份為由聚乙二醇所形成、環狀分子為 α -環糊精環時為例，即可依以下方式算出最大包容數。即，2個聚乙二醇的重複單位 $[-CH_2-CH_2O-]$ 之份量近似於一個 α -環糊精環的厚度。因此，可由該聚乙二醇的分子量算出重複單位數，並以該重複單位數的1/2為環狀分子的最大包容數之方式求得。將該最大包容數設為1.0時，該環狀分子的包容數可於前述範圍內進行調整。

【0038】

<環狀分子所具有的側鏈；(A)聚輪烷單體>

又，本發明所使用的(A)聚輪烷單體中，上述環狀分子所具有的環，可於其至少一部份上導入側鏈。該側鏈，

係如圖 1 中之“5”所示。

【0039】上述之側鏈，並未有特別限制之內容，以由碳數為 3~20 之範圍的有機鏈經重複形成者為佳。該些側鏈的數平均分子量，例如為 10000 以下，較佳為 5000 以下。更詳細而言，該些側鏈的數平均分子量以 50~10000、較佳為 100~8000、更佳為 200~5000 之範圍為佳，最佳為 300~1500 之範圍。該側鏈的數平均分子量，可依導入側鏈時所使用的量予以調整，亦可由計算而求得，或經由 $^1\text{H-NMR}$ 測定而求得。

【0040】即，側鏈過小時，於聚輪烷單體周邊不易形成空間，例如會有阻礙由光致變色硬化性組成物所製得的硬化體之光致變色的可逆反應之傾向。又，該硬化體用於研磨用墊劑時，會有降低平坦精確度之傾向。又，側鏈過小時，會有降低與其他的聚合性單體的相溶性之傾向。相對地，側鏈過長時，會有造成硬化體的硬度降低，或耐磨耗性降低之傾向。

【0041】此外，上述側鏈，可利用環狀分子所具有的反應性官能基，以對該反應性官能基進行修飾之方式而導入(即，側鏈經由與該反應性官能基反應之方式被導入)。

反應性官能基，可列舉如：羥基、胺基等，其中，又以羥基為佳。例如： α -環糊精環，具有 18 個 OH 基(羥基)作為反應性官能基，故可介由該 OH 基(與該 OH 基進行反應之方式)而導入側鏈。即，相對於一個 α -環糊精環，最多可導入 18 個側鏈。本發明中，就可充份發揮出前述側鏈之機

能等目的，以全環狀分子所具有的全反應性官能基的6%~60%，被側鏈修飾者為佳(以全環狀分子所具有的全反應性官能基的6%~60%，被導入側鏈者為佳)。又，該些環所具有的全反應性官能基中，被側鏈修飾的官能基之比例(%),亦稱為修飾度。

【0042】又，將於以下內容詳述，環狀分子的反應性官能基，相較於側鏈所具有的OH基為具有更低的反應性，故即使修飾度較低，也不易發生相溶性降低、滲出等的問題。因此，只要修飾度於上述範圍時，即可發揮出更優良的效果。又，上述 α -環糊精環的18個OH基中，若有9個鍵結側鏈時，其修飾度(導入度)為50%。

【0043】本發明中，上述側鏈(有機鏈)，其大小只要於前述範圍內時，可為直鏈狀亦可、分枝狀亦可。導入側鏈之方法，可使用國際公開第2015/159875號揭示的方法或化合物適當地導入，且可利用開環聚合、自由基聚合、陽離子聚合、陰離子聚合、原子移動自由基聚合、RAFT聚合、NMP聚合等活性自由基聚合反應等。經由上述方法，可將適當選擇的化合物經與前述環所具有的官能基進行反應之方式，而導入適當大小的側鏈。

【0044】例如：經由開環聚合反應，可導入由內酯化合物或環狀醚等的環狀化合物所衍生的側鏈。內酯化合物或環狀醚等的環狀化合物經開環聚合而導入的側鏈中，為使該側鏈末端具有活性氫之基時，可導入OH基。

【0045】該環狀化合物中，就容易取得、高反應性，

且容易調整大小(分子量)之觀點，以使用環狀醚或內酯化合物為佳。較佳的環狀化合物之具體例，例如以下所示內容。

【0046】環狀醚；

環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、環氧氯丙烷、2-環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、2,3-環氧丁烷、異環氧丁烷、氧環丁烷、3-甲基氧環丁烷、3,3-二甲基氧環丁烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、3-甲基四氫呋喃等。

【0047】內酯化合物；

4員環內酯，例如： β -丙內酯、 β -甲基丙內酯、L-絲氨酸(Serine)- β -內酯等。

【0048】5員環內酯，例如： γ -丁內酯、 γ -己內酯、 γ -庚內酯、 γ -辛內酯、 γ -癸內酯、 γ -十二烷內酯、 α -己基- γ -丁內酯、 α -庚基- γ -丁內酯、 α -羥基- γ -丁內酯、 γ -甲基- γ -癸內酯、 α -仲甲基- γ -丁內酯、 α,α -二甲基- γ -丁內酯、D-赤酮酸內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、 γ -壬內酯、DL-泛解酸內酯(pantolactone)、 γ -苯基- γ -丁內酯、 γ -十一烷內酯、 γ -戊內酯、2,2-五甲基-1,3-二氧戊烷-4-酮、 α -溴- γ -丁內酯、 γ -巴豆醯內酯(crotonolactone)、 α -甲基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 β -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯等。

【0049】6員環內酯，例如： δ -戊內酯、 δ -己內酯、 δ -辛內酯、 δ -壬內酯、 δ -癸內酯、 δ -十一烷內酯、 δ -十二烷內酯、 δ -十三烷內酯、 δ -十四烷內酯、DL-甲羥戊酸內酯(Mevalonolactone)、4-羥基-1-環己烷羧酸 δ -內酯、單甲基-

δ -戊內酯、單乙基- δ -戊內酯、單己基- δ -戊內酯、1,4-二噁烷-2-酮、1,5-二氧雜環庚烷-2-酮等。

【0050】7員環內酯，例如：壬烷基- ϵ -己內酯、二烷基- ϵ -己內酯、單甲基- ϵ -己內酯、單乙基- ϵ -己內酯、單己基- ϵ -己內酯、二甲基- ϵ -己內酯、二- n -丙基- ϵ -己內酯、二- n -己基- ϵ -己內酯、三甲基- ϵ -己內酯、三乙基- ϵ -己內酯、三- n - ϵ -己內酯、 ϵ -己內酯、5-壬基-氧雜環庚烷-2-酮、4,4,6-三甲基-氧雜環庚烷-2-酮、4,6,6-三甲基-氧雜環庚烷-2-酮、5-羥甲基-氧雜環庚烷-2-酮等。

【0051】8員環內酯，例如： ζ -丙位庚內酯 (Enanthonolactone)等。

【0052】其他的內酯，例如：內酯、交酯(Lactide)、二交酯、四甲基糖苷、1,5-二氧雜環庚烷-2-酮、 t -丁基己內酯等。

【0053】上述環狀化合物，可單獨使用，或將複數種合併使用。

【0054】本發明中，較適合使用的導入側鏈之化合物為內酯化合物，又以 ϵ -己內酯、 α -乙醯基- γ -丁內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -丁內酯等的內酯化合物為特別適合，最佳者為 ϵ -己內酯。

【0055】又，經開環聚合而與環狀化合物反應而導入側鏈時，因與環鍵結的反應性官能基(例如羥基)缺乏反應性，特別是因立體障害等而會有不易與大分子直接進行反應之情形。於該些情形中，例如：欲與己內酯等進行反應

時，可使用先與環氧丙烷等的低分子化合物的反應性官能基反應而使其經丙基化，於導入具有充份反應性的官能基(經基)之後，再使用前述環狀化合物進行開環聚合，而導入側鏈之方法。該情形中，經丙基化的部份亦可視為側鏈。

其他，經由開環聚合反應，而將由環狀縮醛、環狀胺、環狀碳酸酯、環狀亞胺醚、環狀硫代碳酸酯等的環狀化合物所衍生的側鏈導入之方式，即可導入具有活性氫基的側鏈。該些之中，較佳的環狀化合物之具體例，例如：國際公開第2015/068798號所記載之內容。

【0056】又，利用自由基聚合而將側鏈導入環狀分子之方法，例如以下所示。聚輪烷單體的環狀分子所具有的環，並不具有作為自由基起始點的活性部位。因此，於使自由基聚合性化合物進行反應之前，必須先與環所具有的反應性官能基(OH基等)上形成自由基起始點的化合物反應，以形成作為自由基起始點的活性部位。

【0057】上述可形成自由基起始點的化合物，以有機鹵化合物為代表，例如：2-溴異丁醯基溴化物、2-溴丁基酸、2-溴丙酸、2-氯丙酸、2-溴異丁酸、環氧氯丙烷、2-環氧丙烷、2-氯乙基異氰酸酯等。即，該有機鹵化合物，經與環狀分子的環所具有的反應性官能基進行縮合反應，而鍵結於該環，而於該環上導入含有鹵素原子之基(有機鹵化合物殘基)。該有機鹵化合物殘基，於進行自由基聚合之際，因鹵素原子的移動等而生成自由基，再以其作為

自由基聚合起始點，進行自由基聚合反應。

【0058】 又，上述作為自由基聚合起始點的具有活性部位之基(有機鹵化合物殘基)，例如：也可使環所具有的羥基，與具有胺、羧酸、異氰酸酯、咪唑、酸酐等官能基的化合物反應，而導入羥基以外之其他的官能基，再使該些其他的官能基與前述有機鹵化合物進行反應而導入(上述作為自由基聚合起始點的具有活性部位之基)。

【0059】 又，經自由基聚合而導入側鏈時所使用的自由基聚合性化合物，為具有乙烯性不飽和鍵結之基，例如：以使用至少具有一種(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、苯乙烯基等的官能基之化合物(以下，亦稱為乙烯性不飽和單體)為佳。又，乙烯性不飽和單體，亦可使用末端具有乙烯性不飽和鍵結的低聚物或聚合物(以下，亦稱為大分子單體)。該些乙烯性不飽和單體中，較佳的乙烯性不飽和單體之具體例，例如可使用國際公開第2015/068798號記載之內容。

【0060】

<聚合性官能基(側鏈所具有的聚合性官能基)；(A)聚輪烷單體>

又，依上述方法導入側鏈之後，亦可使用側鏈的官能基對其他的官能基進行改質。本發明中，將使側鏈的官能基與其他的化合物進行反應，而導入由該化合物所衍生的構造之反應稱為「改質」。改質所使用的化合物，只要是可與側鏈的官能基反應之化合物時皆可使用。亦可於選定

該化合物後，於側鏈導入各式各樣的聚合性官能基，對不具有聚合性基之基進行改質。

【0061】舉一例說明側鏈之改質方法，例如：使用經上述的開環聚合反應導入末端為OH基的側鏈之後，該具有可與側鏈的OH基進行反應的官能基與該自由基聚合性基等二者之基的化合物，亦可導入自由基聚合性基。又，當然該末端OH基，亦為聚合性官能基。

【0062】可與該OH基進行反應之官能基，例如：異氰酸酯基(-NCO基)、羧基(-COOH)，及氯氧化物之基(例如：-COCl基)等。經與具有異氰酸酯基的化合物反應時，可介由胺基甲酸酯鍵結而導入自由基聚合性基，或與具有羧基，及氯氧化物之基等的化合物反應，而介由酯鍵結而導入自由基聚合性基。

【0063】具有自由基聚合性基的化合物，其具體例如具有異氰酸酯基與(甲基)丙烯酸酯基之化合物，可列舉如：甲基丙烯酸 2-異氰氧乙酯、丙烯酸 2-異氰氧乙酯、1,1-(雙丙烯醯氧甲基)乙基異氰酸酯等。

【0064】又，具有氯氧化物(-COCl基)與(甲基)丙烯酸酯基的化合物，可使具有羧基與(甲基)丙烯酸酯基的化合物，與亞硫醯氯等氯化劑進行反應而合成。具有羧基與(甲基)丙烯酸酯基的化合物，可列舉如：2-甲基丙烯醯氧乙基琥珀酸酯或 β -羧乙基丙烯酸酯等。

【0065】又，舉一例說明對側鏈的官能基不具有活性氫基或自由基聚合性基等聚合性基者進行改質之情形，例

如經由上述開環聚合反應導入末端為OH基的側鏈之後，該可與側鏈的OH基進行反應的官能基與上述自由基聚合性基，以變更為具有碳數2~20之烷基、碳數2~30之伸烷氧基、碳數6~20之芳基等為佳。上述化合物的具體例，例如以下所示。

【0066】具有異氰酸酯基的化合物中，就原料取得的容易性及與OH基具有高反應性之觀點，以碳數2~20(異氰酸酯基的碳原子除外)之異氰酸酯化合物為佳，以碳數3~10之異氰酸酯化合物為特佳。具體而言，較佳的異氰酸酯化合物，可列舉如：n-丙基異氰酸酯、n-丁基異氰酸酯、n-戊基異氰酸酯、n-己基異氰酸酯、苯基異氰酸酯等。

【0067】醯氯化合物中，就原料取得的容易性及與OH基具有高反應性之觀點，以碳數2~20(羰基的碳原子除外)之醯氯化合物為佳，以碳數2~10的醯氯化合物為特佳。具體而言，較佳的醯氯化合物，可列舉如：乙醯氯、丙醯氯、丁醯氯、三甲基乙醯氯、己醯氯、苯甲醯氯等。

【0068】使用自由基聚合性化合物，將側鏈導入環狀分子之情形中，該自由基聚合性化合物具有其他的官能基時，該側鏈亦視為具有具該官能基之基。自由基聚合性基僅鍵結於側鏈的情形中，該自由基聚合性化合物於形成側鏈之後，若該側鏈的一部份被具有自由基聚合性基以外的官能基之基而改質時，該側鏈亦可導入自由基聚合性基以外的官能基。

【0069】由上述說明應可瞭解，導入環狀化合物之環的側鏈，可具有各式各樣的官能基。

【0070】此外，依導入側鏈時所使用的化合物所具有的官能基種類之不同，可於該側鏈的一部份，鍵結其他的軸分子所具有的環狀分子之環的官能基，而形成交聯構造。

【0071】

〈較佳的聚合性官能基，及其數〉

本發明之聚輪烷單體中，分子內具有聚合性官能基。聚合性官能基，可導入於聚輪烷單體的任意部份，就與後述之(B)聚合性單體的反應性等觀點，以導入側鏈者為佳。聚合性官能基，例如：羥基、硫醇基、胺基、環氧基、(甲基)丙烯酸酯基、異(硫)氰酸酯基等。

聚合性官能基，並未有特別之限定，於本發明中，最佳為由羥基(OH基)，及(甲基)丙烯酸酯基所選出之至少一個之基。即，聚輪烷單體中，聚合性官能基以僅具有OH基之情形、僅具有(甲基)丙烯酸酯基之情形、具有OH基及(甲基)丙烯酸酯基二者之情形等皆為較佳的例示態樣。為OH基(羥基)之情形，於與環狀分子的反應性官能基反應之際，被導入的側鏈末端為羥基時，可隨即作為聚合性官能基。為(甲基)丙烯酸酯基時，可依前述方法而導入於側鏈末端。

【0072】前述(A)聚輪烷單體中，聚合性官能基之數，並未有特別限定之內容。其中，就於作為基質的樹脂

中導入聚輪烷部份後可發揮優良效果之觀點，以分子內至少含有2個聚合性官能基者為佳。

【0073】該聚合性官能基，依情況之不同，可為上述環狀分子所具有者，或利用前述側鏈而導入。其中，就考量反應性時，以側鏈末端為聚合性官能基，且存在2個以上者為佳。又，聚合性官能基數的上限，並未有特別限制之內容，一般而言，導入側鏈末端的聚合性官能基之莫耳數，相對於聚輪烷單體的重量平均分子量，為達10mmol/g之數。又，重量平均分子量，為使用以下詳述的凝膠滲透色層分析(GPC)所測定之值。

【0074】

<水份含量；(A)聚輪烷單體>

本發明之(A)聚輪烷單體的水份含量，必須為5000ppm以下。(A)聚輪烷單體的水份含量於該範圍時，可安定地製造一種可維持優良的機械特性、高生產性、高品質的材料的聚輪烷。又，該水份含量，為依下述實施例所示方法測定之值，單位為質量ppm。

【0075】該理由雖尚未明瞭，但推測應為以下之理由。如前所述，以往於(A)聚輪烷單體中，具有側鏈的環狀分子可於軸分子的範圍經由滑動而自由地運動。因此若與將於以下詳述的(B)聚合性單體混合而得的硬化性組成物進行硬化處理而得的硬化體，推測仍具有具該些特異運動性的部份，造成水份無法均勻地存在，而僅得局部地存在。其結果將會造成所製得的硬化體之物性容易發生變

動。

【0076】基於以上之理由，(A)聚輪烷單體所含有的水份含量以越少者為佳，又，較佳為3000ppm以下，更佳為1500ppm以下。又，水份含量的下限值，並未有特別之限定，於考量(A)聚輪烷單體的生產性時，一般為100ppm。

【0077】即，本發明為一種含有分子內具有聚合性基的聚輪烷單體，及水的組成物，且該組成物為含有5000ppm以下的水。

【0078】

<較佳的(A)聚輪烷單體>

本發明中，較佳使用的(A)聚輪烷單體，為以兩端鍵結有金剛烷基的聚乙二醇作為軸分子、具有 α -環糊精環作為環狀分子，又再使用聚己內酯於該環中導入側鏈(末端為OH基)，

其末端導入有作為聚合性官能基的OH基，或(甲基)丙烯酸酯基者，

最佳者為，末端具有OH基者為最佳使用者。

【0079】又，軸分子的數平均分子量為2000~50000、 α -環糊精環中的羥基之6%以上、60%以下，經聚己內酯而導入側鏈，該側鏈之數平均分子量以300~600為佳。又，側鏈末端的聚合性官能基之數，以分子內存在2個以上、5mmol/g以下之數為佳。又，水份含量以100~1500ppm為佳。

【 0080】**(A)聚輪烷單體的製造方法**

本發明中，前述(A)聚輪烷單體的製造方法，可使用以下之方法。具體而言，例如：使用公知方法製得聚輪烷單體之後，將其與可與水共沸的芳香族系溶劑混合，進行共沸脫水、乾燥處理後，使水份含量為5000ppm以下者為佳。特別是聚輪烷單體含有多數作為聚合性官能基的羥基時，因容易含有水份，故以使用上述的製造方法為佳。

【 0081】該芳香族系溶劑，可使用苯、甲苯、二甲苯等，於考慮操作性時，以使用甲苯為佳。使用含有水的聚輪烷單體與芳香族系溶劑時，因配合該水份之量，使得所使用的芳香族系溶劑的使用量有所差異，一般而言，相對於含有水的聚輪烷單體 100質量份，以與芳香族系溶劑 50～1000質量份混合為佳。隨後，於常壓，或減壓下，於餾除芳香族系溶劑的同時，降低水份含量即可。

其次，將說明(A)聚輪烷單體以外的(B)聚合性單體(以下，亦有僅稱為「(B)聚合性單體」或「(B)成份」之情形)。

【 0082】 (A)聚輪烷單體以外的(B)聚合性單體；

本發明之硬化性組成物，以含有上述(A)聚輪烷單體，及該(A)聚輪烷單體以外的(B)聚合性單體為佳。

本發明中，(B)聚合性單體，只要至少具有1種可與(A)聚輪烷單體反應的聚合性化合物即可，而無任何限制，皆可使用。如上所述般，(A)聚輪烷單體中，可導入

各式各樣的聚合性官能基。配合該需求而可選擇任意的(B)聚合性單體。例如：國際公開第2015/068798號所記載的(B)聚合性單體。

【0083】本發明中，例如：(A)聚輪烷單體所具有的聚合性官能基，為具有OH基、SH基、胺基，及環氧基等的聚合性官能基時，(B)聚合性單體，例如為：(B1)具有異(硫)氰酸酯基的異(硫)氰酸酯化合物(以下，亦有僅稱為「(B1)異(硫)氰酸酯化合物」或「(B1)成份」之情形)等。

【0084】又，(A)聚輪烷單體所具有的聚合性官能基為OH基、胺基、NCO基時，亦可選擇(B2)具有環氧基的含環氧基之單體(以下，亦有僅稱為「(B2)含環氧基之單體」或「(B2)成份」之情形)。

【0085】另一方面，(A)聚輪烷單體所具有的聚合性官能基為異(硫)氰酸酯基時，可由(B3)具有至少一個由羥基，及硫醇基所選出之基的(硫)醇化合物(以下，亦有僅稱為「(B3)(硫)醇化合物」或「(B3)成份」之情形)，及(B4)具有胺基的含胺基之單體(亦有僅稱為「(B4)含胺基之單體」或「(B4)成份」)所選出。又，本發明中，異(硫)氰酸酯基，係指異氰酸酯基(NCO基)，或異硫氰酸酯基(NCS基)之意。因此，異(硫)氰酸酯基存在複數個之情形中，該異氰酸酯基與異硫氰酸酯基之合計數亦可為複數。

【0086】又，(A)聚輪烷單體所具有的聚合性官能基為自由基聚合性基時，(B)聚合性單體，以具有自由基聚合性基的單體為佳，特別是由具有(甲基)丙烯酸酯基的(甲

基)丙烯酸酯化合物所選出者為佳。

【0087】本發明中，前述(B)聚合性單體的水份含量以3000ppm以下為佳。使用複數種類的(B)聚合性單體時，相對於該(B)聚合性單體的合計量，以含有3000ppm(質量ppm)以下的水份含量者為佳。前述(B)聚合性單體的水份含量為2000ppm以下時為較佳，以1000ppm以下時為更佳。(B)聚合性單體的水份含量之下限值，並未有特別限制之內容，一般為10ppm。前述(B)聚合性單體，為公知的單體，故欲降低水份含量時，可使用公知方法予以降低即可。

【0088】

(B1)異(硫)氰酸酯化合物

(B1)異(硫)氰酸酯化合物，為具有至少1種異氰酸酯基，或異硫氰酸酯基的單體。當然，亦可選擇具有異氰酸酯基與異硫氰酸酯基等二個基的單體。其中，以於分子內具有2~6個異(硫)氰酸酯基的化合物為佳，以具有2~4個的化合物為較佳，以具有2個的化合物為更佳。

【0089】又，前述(B1)異(硫)氰酸酯化合物，可為如下記載般，使2官能聚異(硫)氰酸酯化合物與2官能聚(硫)醇化合物進行反應而製得(B12)胺基甲酸酯預聚物(以下，亦有僅稱為「(B12)胺基甲酸酯預聚物」或「(B12)成份」之情形)。相當於異(硫)氰酸酯化合物的(B12)胺基甲酸酯預聚物中，包含未反應之異(硫)氰酸酯基等，皆為一般所使用者，其皆無任何限制，皆可使用於本發明中。

【0090】前述(B1)異(硫)氰酸酯化合物，例如：進行大致分類時，可以分類為脂肪族異氰酸酯、脂環族異氰酸酯、芳香族異氰酸酯、異硫氰酸酯化合物、(B12)胺基甲酸酯預聚物。又，前述(B1)異(硫)氰酸酯化合物，可單獨使用1種的化合物，或使用複數種的化合物皆可。使用複數種的化合物時，作為基準之質量，為複數種化合物的合計量。列舉該些異(硫)氰酸酯化合物的具體例示時，可列舉如以下之單體等。

【0091】脂肪族異氰酸酯；(B1)成份

伸乙基二異氰酸酯、伸三甲基二異氰酸酯、伸四甲基二異氰酸酯、己二異氰酸酯、伸八甲基二異氰酸酯、伸九甲基二異氰酸酯、2,2'-二甲基戊烷二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己二異氰酸酯、伸十甲基二異氰酸酯、丁烯二異氰酸酯、1,3-丁二烯-1,4-二異氰酸酯、2,4,4-三甲基己二異氰酸酯、1,6,11-三甲基伸十一甲基二異氰酸酯、1,3,6-三甲基己二異氰酸酯、1,8-二異氰酸酯-4-異氰酸酯甲基辛烷、2,5,7-三甲基-1,8-二異氰酸酯-5-異氰酸酯甲基辛烷、雙(異氰酸酯乙基)碳酸酯、雙(異氰酸酯乙基)醚、1,4-丁二醇二丙醚- ω,ω' -二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯甲基酯、2,4,4,-三甲基己二異氰酸酯等的2官能異氰酸酯單體、(相當於以下詳述的含有構成(B12)胺基甲酸酯預聚物的(B13)2官能聚異(硫)氰酸酯基之單體)、

乙基異氰酸酯、n-丙基異氰酸酯、i-丙基異氰酸酯、丁基異氰酸酯、十八烷基異氰酸酯等的單官能異氰酸酯單

體。

【0092】脂環族異氰酸酯；(B1)成份

異佛爾酮二異氰酸酯、(雙環[2.2.1]庚烷-2,5-二基)雙伸甲基二異氰酸酯、(雙環[2.2.1]庚烷-2,6-二基)雙伸甲基二異氰酸酯、 $2\beta,5\alpha$ -雙(異氰酸酯)降莖烷、 $2\beta,5\beta$ -雙(異氰酸酯)降莖烷、 $2\beta,6\alpha$ -雙(異氰酸酯)降莖烷、 $2\beta,6\beta$ -雙(異氰酸酯)降莖烷、2,6-二(異氰酸酯甲基)呋喃、雙(異氰酸酯甲基)環己烷、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、4,4-異亞丙基雙(環己基異氰酸酯)、環己烷二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、二環己基二甲基甲烷二異氰酸酯、2,2'-二甲基二環己基甲烷二異氰酸酯、雙(4-異氰酸酯-n-亞丁基)季戊四醇、二聚酸二異氰酸酯、2,5-雙(異氰酸酯甲基)-雙環[2,2,1]-庚烷、2,6-雙(異氰酸酯甲基)-雙環[2,2,1]-庚烷、3,8-雙(異氰酸酯甲基)三環癸烷、3,9-雙(異氰酸酯甲基)三環癸烷、4,8-雙(異氰酸酯甲基)三環癸烷、4,9-雙(異氰酸酯甲基)三環癸烷、1,5-二異氰酸酯十氫萘、2,7-二異氰酸酯十氫萘、1,4-二異氰酸酯十氫萘、2,6-二異氰酸酯十氫萘、雙環[4.3.0]壬烷-3,7-二異氰酸酯、雙環[4.3.0]壬烷-4,8-二異氰酸酯、雙環[2.2.1]庚烷-2,5-二異氰酸酯與雙環[2.2.1]庚烷-2,6-二異氰酸酯、雙環[2,2,2]辛烷-2,5-二異氰酸酯、雙環[2,2,2]辛烷-2,6-二異氰酸酯、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-3,8-二異氰酸酯、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-4,9-二異氰酸酯等的2官能異氰酸酯單體(相當於以下詳述的含有構成(B12)胺基甲酸酯預聚物的(B13)2官能聚異(硫)氰酸酯基之

單體)、

2-異氰酸酯甲基-3-(3-異氰酸酯丙基)-5-異氰酸酯甲基-雙環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸酯甲基-3-(3-異氰酸酯丙基)-6-異氰酸酯甲基-雙環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸酯甲基-2-(3-異氰酸酯丙基)-5-異氰酸酯甲基-雙環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸酯甲基-2-(3-異氰酸酯丙基)-6-異氰酸酯甲基-雙環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸酯甲基-3-(3-異氰酸酯丙基)-5-(2-異氰酸酯乙基)-雙環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸酯甲基-3-(3-異氰酸酯丙基)-6-(2-異氰酸酯乙基)-雙環[2,1,1]-庚烷、2-異氰酸酯甲基-2-(3-異氰酸酯丙基)-5-(2-異氰酸酯乙基)-雙環[2,2,1]-庚烷、2-異氰酸酯甲基-2-(3-異氰酸酯丙基)-6-(2-異氰酸酯乙基)-雙環[2,2,1]-庚烷、1,3,5-三(異氰酸酯甲基)環己烷等的多官能異氰酸酯單體、

環己基異氰酸酯等的單官能異氰酸酯單體。

【0093】 芳香族異氰酸酯；(B1)成份

二甲苯二異氰酸酯(o-,m-,p-)、四氯-m-二甲苯二異氰酸酯、仲甲基二苯基-4,4'-二異氰酸酯、4-氯-m-二甲苯二異氰酸酯、4,5-二氯-m-二甲苯二異氰酸酯、2,3,5,6-四溴-p-二甲苯二異氰酸酯、4-甲基-m-二甲苯二異氰酸酯、4-乙基-m-二甲苯二異氰酸酯、雙(異氰酸酯乙基)苯、雙(異氰酸酯丙基)苯、1,3-雙(α,α -二甲基異氰酸酯甲基)苯、1,4-雙(α,α -二甲基異氰酸酯甲基)苯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基二甲苯二異氰酸酯、雙(異氰酸酯丁基)苯、雙(異氰酸酯甲基)萘、雙(異氰酸酯甲基)二苯醚、雙(異氰酸酯乙基)鄰苯二甲酸

酯、2,6-二(異氰酸酯甲基)呋喃、伸苯基二異氰酸酯(o-,m-,p-)、伸甲苯基二異氰酸酯、乙基伸苯基二異氰酸酯、異丙基伸苯基二異氰酸酯、二甲基伸苯基二異氰酸酯、二乙基伸苯基二異氰酸酯、二異丙基伸苯基二異氰酸酯、三甲基苯三異氰酸酯、苯三異氰酸酯、1,3,5-三異氰酸酯甲基苯、1,5-萘二異氰酸酯、甲基萘二異氰酸酯、聯苯二異氰酸酯、2,4-伸甲苯基二異氰酸酯、2,6-伸甲苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、雙苄基-4,4'-二異氰酸酯、雙(異氰酸酯苯基)伸乙基、3,3'-二甲氧基聯苯-4,4'-二異氰酸酯、苯基異氰酸酯甲基異氰酸酯、苯基異氰酸酯乙基異氰酸酯、四氫伸萘二異氰酸酯、六氫苯二異氰酸酯、六氫二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、二苯醚二異氰酸酯、乙二醇二苯醚二異氰酸酯、1,3-丙二醇二苯醚二異氰酸酯、二苯甲酮二異氰酸酯、二乙二醇二苯醚二異氰酸酯、二苯併呋喃二異氰酸酯、呋唑二異氰酸酯、乙基呋唑二異氰酸酯、二氯呋唑二異氰酸酯、2,4-伸甲苯基二異氰酸酯、2,6-伸甲苯基二異氰酸酯等的2官能異氰酸酯單體(相當於以下詳述的含有構成(B12)胺基甲酸酯預聚物的(B13)2官能聚異(硫)氰酸酯基之單體)、

均三甲苯三異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯、Polymeric MDI、萘三異氰酸酯、二苯基甲烷-2,4,4'-三異氰酸酯、3-甲基二苯基甲烷-4,4',6-三異氰酸酯、4-甲基-

二苯基甲烷-2,3,4',5,6-五異氰酸酯等的多官能異氰酸酯單體。

【0094】 苯基異氰酸酯、3-i-丙烯基異丙苯基異氰酸酯、4-甲氧基苯基異氰酸酯、m-甲苯基異氰酸酯、p-甲苯基異氰酸酯、1-萘基異氰酸酯、二甲基苄基異氰酸酯等的單官能異氰酸酯單體。

【0095】 異硫氰酸酯化合物；(B1)成份

p-伸苯基二異硫氰酸酯、二甲苯-1,4-二異硫氰酸酯，及乙川(ethylidene)二異硫氰酸酯等的含有2官能異(硫)氰酸酯基之單體(相當於以下詳述的含有構成(B12)胺基甲酸酯預聚物的(B13)2官能聚異(硫)氰酸酯基之單體)。

【0096】 (B12)胺基甲酸酯預聚物；末端具有異(硫)氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物；(B1)成份

本發明中，由前述含有(B13)2官能聚異(硫)氰酸酯基之單體，與後述(B32)2官能聚(硫)醇反應而得的(B12)胺基甲酸酯預聚物，亦可作為(B1)異(硫)氰酸酯化合物使用。

【0097】 (B12)胺基甲酸酯預聚物，並未有特別限制之內容，含有(B13)2官能聚異(硫)氰酸酯基之單體，特別是以使用以下例示的單體為佳。具體而言，例如：以使用1,5-萘二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯(o-,m-,p-)、2,4-伸甲苯基二異氰酸酯、2,6-伸甲苯基二異氰酸酯、伸苯基二異氰酸酯(o-,m-,p-)、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為佳。又以該些與(B32)2官能聚(硫)醇反應，所形成的兩末

端具有異(硫)氰酸酯基的(B12)成份為佳。其並未有特別限制之內容，又，(B12)成份的重量平均分子量以600~10000為佳。

【0098】 (B2)含有環氧基之單體；(B2)成份

含有環氧基之單體，該聚合性基為分子內具有環氧基者，特別是作為導入(A)聚輪烷單體的聚合性官能基時，以導入羥基、NH₂基、NCO基者為佳。

【0099】 該些環氧化合物，可大致分類為脂肪族環氧化合物、脂環族環氧單體及芳香族環氧單體，該較佳的具體例，例如可使用國際公開第2015/068798號記載之內容。

【0100】

(B3)(硫)醇化合物

(硫)醇化合物，為1分子中具有一個以上由OH基，及SH基所成之群所選出之基的單體。當然，亦可選擇具有OH基與SH基等二個基的單體。

【0101】 前述(硫)醇化合物，進行大致分類時，可分類為：脂肪族醇、脂環族醇、芳香族醇、聚酯聚醇、聚醚聚醇、聚己內酯聚醇、聚碳酸酯聚醇、聚丙烯酸基聚醇、硫醇、含有OH/SH型聚合性基之單體等。其具體例，例如以下所列舉之內容。

【0102】 脂肪族醇；(B3)成份

乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、1,5-二羥基戊烷、1,6-二羥基己烷、1,7-二羥基庚烷、1,8-

二羥基辛烷、1,9-二羥基壬烷、1,10-二羥基癸烷、1,11-二羥基十一烷、1,12-二羥基十二烷、新戊二醇、單油酸甘油醇、單反油酸酯(Monoelaidin)、聚乙二醇、3-甲基-1,5-二羥基戊烷、二羥基新戊酯、2-乙基-1,2-二羥基己烷、2-甲基-1,3-二羥基丙烷等的2官能聚醇單體(相當於構成前述胺基甲酸酯預聚物(B12)的2官能聚(硫)醇(B32))、

丙三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、三羥甲基丙烷三聚氧乙烯醚(例如：日本乳化劑股份有限公司的TMP-30、TMP-60、TMP-90等)、丁三醇、1,2-甲基葡萄糖苷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、山梨糖醇、赤藻糖醇、蘇糖醇、核糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、蒜糖醇、甘露醇、半乳糖醇、艾杜糖醇、二醇、肌醇、己三醇、三甘油、二甘油、三乙二醇等的多官能聚醇單體。

【0103】脂環族醇；(B3)成份

氫化雙酚A、環丁二醇、環戊二醇、環己二醇、環庚二醇、環辛二醇、環己烷二甲醇、羥丙基環己醇、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸烷-二甲醇、雙環[4,3,0]-壬二醇、二環己二醇、三環[5,3,1,13,9]十二烷二醇、雙環[4,3,0]壬烷二甲醇、三環[5,3,1,1^{3,9}]十二烷-二乙醇、羥丙基三環[5,3,1,1^{3,9}]十二烷醇、螺[3,4]辛二醇、丁基環己二醇、1,1'-雙環己二醇、1,4-環己二甲醇、1,3-環己二甲醇、1,2-環己二甲醇，及o-二羥基二甲苯等的2官能聚醇單體(相當於構成前述(B12)胺基甲酸酯預聚物的(B32)2官能聚(硫))

醇)、

三(2-羥乙基)異三聚氰酸酯、環己三醇、蔗糖、麥芽糖醇、乳糖醇等的多官能聚醇單體。

【0104】芳香族醇；(B3)成份

二羥基萘、二羥基苯、雙酚 A、雙酚 F、二甲苯二醇、四溴雙酚 A、雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、1,2-雙(4-羥基苯基)乙烷、雙(4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)-1-萘基甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、2-(4-羥基苯基)-2-(3-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-3-甲基丁烷、2,2-雙(4-羥基苯基)戊烷、3,3-雙(4-羥基苯基)戊烷、2,2-雙(4-羥基苯基)己烷、2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-4-甲基戊烷、2,2-雙(4-羥基苯基)庚烷、4,4-雙(4-羥基苯基)庚烷、2,2-雙(4-羥基苯基)十三烷、2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-乙基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-n-丙基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-異丙基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-sec-丁基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-tert-丁基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-環己基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-烯丙基-4'-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲氧基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(2,3,5,6-四甲基-4-羥基苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)氰基甲烷、1-氰基-3,3-雙(4-羥基苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷、1,1-雙

(4-羥基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環庚烷、1,1-雙(3-甲基-4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(3,5-二氯-4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-4-甲基環己烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,2-雙(4-羥基苯基)降莖烷、2,2-雙(4-羥基苯基)金剛烷、4,4'-二羥基二苯醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯醚、乙二醇雙(4-羥基苯基)醚、4,4'-二羥基二苯基硫醚、3,3'-二甲基-4,4'-二羥基二苯基硫醚、3,3'-二環己基-4,4'-二羥基二苯基硫醚、3,3'-二苯基-4,4'-二羥基二苯基硫醚、4,4'-二羥基二苯基磺酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二羥基二苯基磺酸酯、4,4'-二羥基二苯基磺、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基磺、雙(4-羥基苯基)酮、雙(4-羥基-3-甲基苯基)酮、7,7'-二羥基-3,3',4,4'-四氫-4,4,4',4'-四甲基-2,2'-螺雙(2H-1-苯并吡喃)、反-2,3-雙(4-羥基苯基)-2-丁烯、9,9-雙(4-羥基苯基)菲、3,3-雙(4-羥基苯基)-2-丁酮、1,6-雙(4-羥基苯基)-1,6-己二酮、4,4'-二羥基聯苯、m-二羥基二甲苯、p-二羥基二甲苯、1,4-雙(2-羥乙基)苯、1,4-雙(3-羥丙基)苯、1,4-雙(4-羥基丁基)苯、1,4-雙(5-羥基戊基)苯、1,4-雙(6-羥基己基)苯、2,2-雙[4-(2"-羥乙氧基)苯基]丙烷，及氫醌、間苯二酚等的2官能聚醇單體(相當於構成前述(B12)胺基甲酸酯預聚物的(B32)2官能聚(硫)醇)、

三羥基萘、四羥基萘、苯三醇、聯苯四醇、五倍子酚、(羥基萘基)五倍子酚、三羥基菲等的多官能聚醇單

體。

【0105】 聚酯聚醇；(B3)成份

以下列舉由聚醇與多元酸經縮合反應所製得之化合物。其中又以數平均分子量為400~2000者為佳，以500~1500為較佳，以600~1200為最佳。僅分子的兩末端(分子內具有2個)具有羥基者，則相當於構成前述(B12)胺基甲酸酯預聚物的(B32)2官能聚(硫)醇。

【0106】 聚醚聚醇；(B3)成份

可列舉如：經環氧烷的開環聚合，或分子中具有2個以上含有活性氫之基的化合物與環氧化物反應所製得之化合物及其改質體等。其中，又以數平均分子量為400~2000者為佳，以500~1500為較佳，以600~1200為最佳。僅分子的兩末端(分子內具有2個)具有羥基者，相當於構成前述(B12)胺基甲酸酯預聚物的(B32)2官能聚(硫)醇。

【0107】 聚己內酯聚醇；(B3)成份

可列舉如：經 ϵ -己內酯的開環聚合所製得之化合物等。其中，又以數平均分子量為400~2000者為佳，以500~1500為較佳，以600~1200為最佳。僅分子的兩末端(分子內具有2個)具有羥基者，相當於構成前述(B12)胺基甲酸酯預聚物的(B32)2官能聚(硫)醇。

【0108】 聚碳酸酯聚醇；(B3)成份

可列舉如：低分子聚醇中的1種類以上經光氯化所製得的化合物，或使用乙烯碳酸酯、二乙基碳酸酯、二苯基碳酸酯等進行酯交換所製得的化合物等。其中，又以數平

均分子量為 400 ~ 2000 者為佳，以 500 ~ 1500 為較佳，以 600 ~ 1200 為最佳。僅分子的兩末端(分子內具有 2 個)具有羥基者，相當於構成前述 (B12) 胺基甲酸酯預聚物的 (B32) 2 官能聚(硫)醇。

【0109】聚丙烯酸基聚醇；(B3)成份

可列舉如：由(甲基)丙烯酸酯或乙烯單體聚合而得的聚醇化合物等。僅分子的兩末端(分子內具有 2 個)具有羥基者，相當於構成前述 (B12) 胺基甲酸酯預聚物的 (B32) 2 官能聚(硫)醇。

【0110】硫醇；(B3)成份

硫醇的較佳具體例，例如：可使用國際公開第 WO2015/068798 號公報記載之內容。其中，特佳之例示，可列舉如以下之內容。

【0111】四乙二醇雙(3-氫硫基丙酸酯)、1,4-丁二醇雙(3-氫硫基丙酸酯)、1,6-己二醇雙(3-氫硫基丙酸酯)、1,4-雙(氫硫丙基硫甲基)苯(相當於構成前述 (B12) 胺基甲酸酯預聚物的 (B32) 2 官能聚(硫)醇)。

【0112】三羥甲基丙烷三(3-氫硫基丙酸酯)、季戊四醇四(3-氫硫基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-氫硫基丙酸酯)、1,2-雙[(2-氫硫乙基)硫]-3-氫硫基丙烷、2,2-雙(氫硫甲基)-1,4-丁烷二硫醇、2,5-雙(氫硫甲基)-1,4-二噻烷(dithiane)、4-氫硫甲基-1,8-二氫硫基-3,6-二硫辛烷、1,1,1,1-四(氫硫甲基)甲烷、1,1,3,3-四(氫硫甲基硫基)丙烷、1,1,2,2-四(氫硫甲基硫基)乙烷、4,6-雙(氫硫甲基硫

基)-1,3-二噻烷、三-{(3-氫硫基丙醯氧基)乙基}-異三聚氰酸脂等的硫醇單體。

【0113】 含有OH/SH型聚合性基之單體；(B3)成份

2-氫硫基乙醇、1-羥基-4-氫硫基環己烷、2-氫硫基氫醌、4-氫硫基酚、1-羥乙基硫-3-氫硫乙基硫苯、4-羥基-4'-氫硫基二苯砒、2-(2-氫硫乙基硫基)乙醇、二羥乙基硫醚單(3-氫硫基丙酸酯)、二氫硫基乙烷單(水楊酸酯)(相當於構成前述(B12)胺基甲酸酯預聚物的(B32)2官能聚(硫)醇)。

【0114】 3-氫硫基-1,2-丙二醇、丙三醇二(氫硫基乙酸酯)、2,4-二氫硫基酚、1,3-二氫硫基-2-丙醇、2,3-二氫硫基-1-丙醇、1,2-二氫硫基-1,3-丁二醇、季戊四醇三(3-氫硫基丙酸酯)、季戊四醇單(3-氫硫基丙酸酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基丙酸酯)、季戊四醇三(硫乙醇酸酯)、季戊四醇五(3-氫硫基丙酸酯)、羥甲基-三(氫硫乙基硫甲基)甲烷、羥乙基硫甲基-三(氫硫乙基硫基)甲烷等的聚(硫)醇單體。

【0115】 (B4)含有胺基之單體；(B4)成份

(B4)含有胺基之單體，為一分子中具有一個以上的一級，或二級胺基之單體，其中可大致分類為脂肪族胺、脂環族胺、芳香族胺，其具體例，例如以下所列舉之單體等。

【0116】 脂肪族胺；(B4)成份

乙二胺、己二胺、癸二胺、十一烷二胺、十二烷二

胺、間二甲苯二胺、1,3-丙烷二胺、丁二胺、二乙三胺等的聚胺。

【0117】單乙基胺、n-丙基胺、二乙基胺、二-n-丙基胺、n-丙基胺、二-n-丁基胺、n-丁基胺等的單官能胺。

【0118】脂環族胺；(B4)成份

異佛爾酮二胺、環己二胺等的聚胺。

【0119】環己基胺、N-甲基環己基胺等的單官能胺。

【0120】芳香族胺；(B4)成份

4,4'-伸甲基雙(o-氯苯胺)(MOCA)、2,6-二氯-p-伸苯二胺、4,4'-伸甲基雙(2,3-二氯苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-乙基-6-甲基苯胺)、3,5-雙(甲基硫基)-2,4-甲苯二胺、3,5-雙(甲基硫基)-2,6-甲苯二胺、3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺、伸三甲二醇-二-p-胺基苯甲酸酯、聚丁二醇-二-p-胺基苯甲酸酯、4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四乙基二苯基甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二異丙基-5,5'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四異丙基二苯基甲烷、1,2-雙(2-胺基苯基硫基)乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基-5,5'-二甲基二苯基甲烷、N,N'-二-sec-丁基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、m-二甲苯二胺、N,N'-二-sec-丁基-p-伸苯二胺、m-伸苯二胺、p-二甲苯二胺、p-伸苯二胺、3,3'-伸甲基雙(甲基-6-胺基苯甲酸酯)、2,4-二胺基-4-氯安息香酸-2-甲丙基、2,4-二胺基-4-氯安息香酸-異丙酯、2,4-二胺基-4-氯苯基乙酸-異丙酯、對苯二甲酸-二-(2-胺基苯基)硫乙酯、二苯基甲烷二胺、

伸甲苯二胺、哌嗪、1,3,5-苯三胺、三聚氰胺等的聚胺。

苄基胺、二苄基胺等的單官能胺。

【0121】

含有(B1)成份、(B2)成份、(B3)成份，及(B4)成份的硬化性組成物

本發明含有(B1)成份、(B2)成份、(B3)成份，及(B4)成份的硬化性組成物時，即，(A)聚輪烷單體中的聚合性官能基並非為自由基聚合性基，而為使用聚縮合，或複加成反應進行聚合硬化以製造硬化體之情形時，以下述添加比例為佳。

【0122】 具體而言，例如：相對於(B1)成份、(B2)成份、(B3)成份，及(B4)成份之合計量(以下，亦有僅稱為「(B)成份之合計量」之情形)，與(A)成份之合計100質量份時，(A)成份以含有3~50質量份、(B)成份之合計量以含有50~97質量份之範圍為佳。該比例下，於含有(A)聚輪烷單體時可使所得的硬化體，於作為研磨用墊時可顯示出優良的研磨特性或機械特性。又，為含有光致變色化合物的光致變色硬化體時，可顯示出優良的光致變色特性或機械特性。就可發揮以上效果之觀點，以(A)成份為5~45質量份、(B)成份之合計量為55~95質量份之範圍為更佳。

【0123】 又，若以(B)成份之合計量為100質量%時，於(B1)成份0~95質量%、(B2)成份0~100質量%、(B3)成份0~80質量%，及(B4)成份0~30質量%時，即可顯示出

優良機械特性而為較佳。就得以更發揮出該效果時，以(B1)成份20~95質量%、(B2)成份0~20質量%、(B3)成份0~70質量%，及(B4)成份0~25質量%為更佳，以(B1)成份25~85質量%、(B2)成份0~5質量%、(B3)成份15~70質量%，及(B4)成份0~20質量%為特佳。

【0124】又，可配合使用本發明之聚輪烷單體的用途，設定以下的添加比例。具體而言，例如：使用於研磨用墊(例如：CMP研磨用墊等)時，以(B1)成份40~85質量%、(B2)成份0~5質量%、(B3)成份0~35質量%，及(B4)成份0~20質量%為佳。又，使用於光致變色硬化體(例如：眼鏡透鏡等的光學物品用途)時，以(B1)成份25~65質量%、(B2)成份0~5質量%、(B3)成份35~70質量%，及(B4)成份0~15質量%為佳。

【0125】

(B5)自由基聚合性單體

本發明之硬化性組成物中，可含有(B5)自由基聚合性單體。

(B5)自由基聚合性單體(以下，亦有僅稱為(B5)成份之情形)，只要為具有自由基聚合性基者時，並未有特別限定之內容。自由基聚合性單體，可大至分類為具有(甲基)丙烯酸酯基之(甲基)丙烯酸酯化合物、具有乙烯基之乙烯化合物、具有烯丙基之烯丙基化合物。

【0126】前述(B5)自由基聚合性單體的較佳具體例，例如：可使用國際公開第WO2015/068798號記載之內容。

又，其中，若例示列舉更適合本發明的自由基聚合性化合物時，可列舉以下所示化合物為特別適合使用。

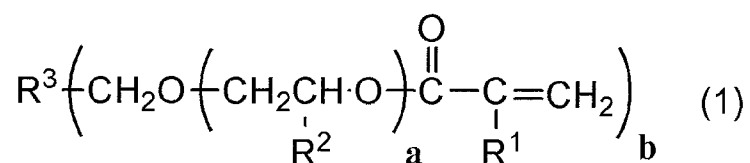
【0127】(B51)；(甲基)丙烯酸酯化合物

(B51)(甲基)丙烯酸酯化合物(以下，亦有僅稱為「(B51)成份」之情形)，例如：下述式(1)~(4)所示之化合物等。

【0128】(B511)式(1)所表示之單體；((B51)成份)

【0129】

[化1]



【0130】式中， R^1 為氫原子或甲基； R^2 為氫原子或碳數1~2之烷基； R^3 為碳數1~10的3~6價之有機基； a 為平均值為0~3之數； b 為3~6之數。 R^2 所示碳數1~2之烷基，以甲基為佳。 R^3 所示有機基，可列舉如：含有由聚醇所衍生之基、3~6價之烴基、3~6價之胺基甲酸酯鍵結的有機基等。

【0131】列舉上述式(1)中的較佳化合物時，可列舉如：

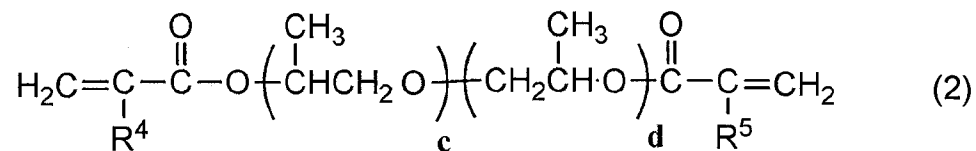
三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四甲基丙烯酸酯等。

【0132】(B512)成份；式(2)所表示之化合物(B51)成

份

【 0133 】

[化2]



【 0134 】 式中， R^4 及 R^5 ，分別為氫原子，或甲基； c 及 d ，分別為0以上之整數。

【 0135 】 其中， R^4 與 R^5 同時為甲基之情形， $c+d$ 之平均值為2以上、未達7， R^4 為甲基及 R^5 為氫原子之情形， $c+d$ 之平均值為2以上、未達5， R^4 與 R^5 同時為氫原子之情形， $c+d$ 之平均值為2以上、未達3。

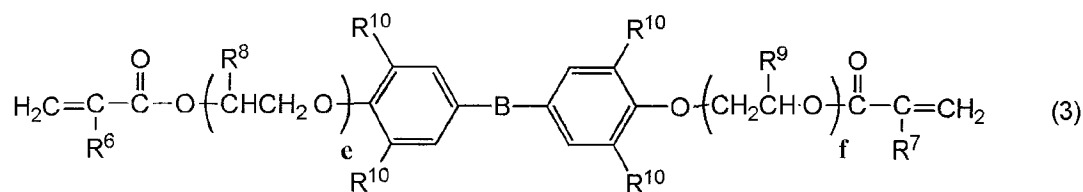
【 0136 】 列舉上述式(2)中最佳的化合物時，可列舉如：

三丙二醇二甲基丙烯酸酯、四丙二醇二甲基丙烯酸酯等。

【 0137 】 (B513)成份；式(3)所表示之化合物(B51)成份

【 0138 】

[化3]



【0139】式中， R^6 及 R^7 ，分別為氫原子或甲基； R^8 及 R^9 ，分別為氫原子或甲基； R^{10} 為氫原子或鹵素原子；B為-O-，-S-，-(SO₂)-，-CO-，-CH₂-，-CH=CH-，-C(CH₃)₂-，-C(CH₃)(C₆H₅)-中之任一者，e及f分別為1以上之整數；e+f之平均值為2以上、30以下。

【0140】又，上述式(3)所示聚合性單體，一般為以分子量相異的分子混合物之形態取得。因此，e及f為表示平均值。

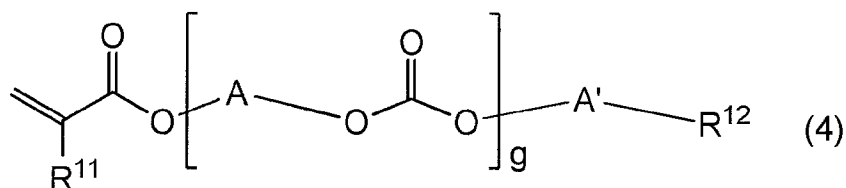
【0141】列舉上述式(3)中較佳的單體時，可列舉如：

雙酚A二甲基丙烯酸酯、2,2-雙(4-甲基丙烯醯氧基(聚乙氧基)苯基)丙烷(e+f=2.6)、2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧基(聚乙氧基)苯基]丙烷(e+f=10)、2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧基(聚乙氧基)苯基]丙烷(e+f=17)、2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧基(聚乙氧基)苯基]丙烷(e+f=30)2,2-雙(3,5-二溴-4-甲基丙烯醯氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-甲基丙烯醯氧基二丙氧基苯基)丙烷、雙酚A二丙烯酸酯、2,2-雙[4-丙烯醯氧基(聚乙氧基)苯基]丙烷(e+f=10)、2,2-雙[4-丙烯醯氧基(聚乙氧基)苯基]丙烷(e+f=20)等。

【0142】(B514)成份；式(4)所示化合物(B51)成份

【0143】

[化4]



【0144】式中， g 為平均值1~20之數；A及A'可互相為相同或相異皆可，其分別為碳數2~15之直鏈狀或分支狀之伸烷；A存在複數個之情形中，複數個A可為相同之基亦可、相異之基亦可， R^{11} 為氫原子，或甲基； R^{12} 為(甲基)丙烯酸酯氧基或羥基。

【0145】上述式(4)所示化合物，可使聚碳酸酯二醇與(甲基)丙烯酸酯酸進行反應而製得。

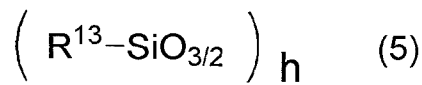
【0146】上述式(4)中的最佳形態，為使戊二醇與己二醇的混合物之數平均分子量500的聚碳酸酯二醇，與丙烯酸反應之產物， R^{12} ，可列舉如：丙烯酸酯氧基之單體。

【0147】(B515)成份；倍半矽氧烷單體；(B51)成份倍半矽氧烷單體，可為籠狀、橋狀、無規狀等各種的分子結構，又以具有(甲基)丙烯酸酯基等的自由基聚合性基之單體為佳。

【0148】該些倍半矽氧烷化合物之例，可列舉如：下述式(5)所示之內容。

【0149】

[化5]



【0150】式中，h為聚合度，為3~100之整數；複數個R¹³，可互相為相同或相異皆可，而為自由基聚合性基、含有自由基聚合性基之有機基、氫原子、烷基、環烷基、烷氧基或苯基；其中，至少一個的R¹³為自由基聚合性基，或含有自由基聚合性基之有機基。

【0151】其中，R¹³所示自由基聚合性基，或含有自由基聚合性基之有機基，可列舉如：(甲基)丙烯酸酯基；(甲基)丙烯醯氧丙基、(3-(甲基)丙烯醯氧丙基)二甲基矽氧基等的具有(甲基)丙烯酸酯基之有機基等。

【0152】(B516)成份；其他的(甲基)丙烯酸酯化合物(B51)成份

列舉上述式(1)~(4)所表示之化合物以外的單體時，例如：

甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量為293)、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量為468)、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(特別是平均分子量為218)、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(特別是平均分子量為454)、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、五乙二醇二甲基丙烯酸酯、五丙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三

乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、五乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四丙二醇二丙烯酸酯、五丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇與聚乙二醇之混合物所形成的二甲基丙烯酸酯(具有2個聚乙烯、2個聚丙烯的重複單位)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量為330)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量為536)、聚丁二醇二甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量為736)、三丙二醇二甲基丙烯酸酯、四丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量為536)、聚乙二醇二丙烯酸酯(特別是平均分子量為258)、聚乙二醇二丙烯酸酯(特別是平均分子量為308)、聚乙二醇二丙烯酸酯(特別是平均分子量為508)、聚乙二醇二丙烯酸酯(特別是平均分子量為708)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量為536)、(聚乙二醇/聚丙二醇)二丙烯酸酯共聚物(特別是平均分子量為330)、乙氧基環己烷二甲醇丙烯酸酯(特別是平均分子量為434)、聚酯低聚物六丙烯酸酯、己內酯改質二季戊四醇六丙烯酸酯、4官能聚酯低聚物(分子量2500~3500、Daicel UCB公司, EB80等)、4官能聚酯低聚物(分子量6000~8000、Daicel UCB公司, EB450等)、6官能聚酯低聚物(分子量45000~55000、Daicel UCB公司, EB1830等)、4官能聚酯低聚物(特別是分子量為10000的第一工業製藥公司、GX8488B等)、乙二醇雙甲基丙烯酸縮水甘油酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基

丙烯酸酯、雙(2-甲基丙烯醯氧乙基硫乙基)硫醚、雙(甲基丙烯醯氧乙基)硫醚、雙(丙烯醯氧乙基)硫醚、1,2-雙(甲基丙烯醯氧乙基硫基)乙烷、1,2-雙(丙烯醯氧乙基)乙烷、雙(2-甲基丙烯醯氧乙基硫乙基)硫醚、雙(2-丙烯醯氧乙基硫乙基)硫醚、1,2-雙(甲基丙烯醯氧乙基硫乙基硫基)乙烷、1,2-雙(丙烯醯氧乙基硫乙基硫基)乙烷、1,2-雙(甲基丙烯醯氧基異丙基硫異丙基)硫醚、1,2-雙(丙烯醯氧基異丙基硫異丙基)硫醚、硬脂甲基丙烯酸酯、月桂甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、丁基丙烯酸酯、辛基丙烯酸酯、月桂丙烯酸酯、

(甲基)丙烯酸酯酸之酯，例如：(甲基)丙烯酸酯酸甲酯、(甲基)丙烯酸酯酸苳酯、(甲基)丙烯酸酯酸苯酯、2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、

硫丙烯酸或硫甲基丙烯酸之酯，例如甲基硫丙烯酸酯、苳基硫丙烯酸酯、苳基硫甲基丙烯酸酯、

多官能性胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，例如：新中村化學工業(股)製的U-4HA(分子量596、官能基數4)、U-6HA(分子量1019、官能基數6)、U-6LPA(分子量818、官能基數6)、U-15HA(分子量2300、官能基數15)、新中村化學工業(股)製的U-2PPA(分子量482)、UA-122P(分子量1100)、U-122P(分子量1100)，及Daicel UCB公司製的EB4858(分子量454)、新中村化學工業(股)製的U-108A、U-200PA、UA-511、U-412A、UA-4100、UA-4200、UA-4400、UA-2235PE、UA-160TM、UA-6100、UA-6200、U-

108、UA-4000、UA-512及日本化藥(股)製UX-2201、UX3204、UX4101、6101、7101、8101等。

【0153】(B52)成份；乙烯化合物

乙烯化合物，可列舉如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及 α -甲基苯乙烯二聚物等。又，前述倍半矽氧烷單體中， R^{13} 為乙烯基；乙烯丙基、乙烯二甲基矽氧基等具有乙烯基的可形成有機基之化合物。

【0154】(B53)成份；烯丙基化合物

烯丙基化合物，可列舉如：甲氧基聚乙二醇烯丙醚(特別是平均分子量為550)、甲氧基聚乙二醇烯丙醚(特別是平均分子量為350)、甲氧基聚乙二醇烯丙醚(特別是平均分子量為1500)等。前述倍半矽氧烷單體中， R^{13} 為烯丙基；烯丙丙基、烯丙丙基二甲基矽氧基等具有烯丙基的可形成有機基之化合物。

【0155】(B54)其他的自由基聚合性單體

本發明中，亦可使用分子中具有不同形式的複數種聚合性基之複合型聚合性化合物。列舉具體化合物之例示，例如以下所示內容。又，其中，分子內只要具有一個自由基聚合性基時，即歸屬相當於該分類者。

【0156】 自由基聚合/環氧型聚合基含有單體；(B54)成份

甲基丙烯酸縮水甘油酯、縮水甘油醚甲基丙烯酸甲酯、2-縮水甘油醚乙甲基丙烯酸酯、3-縮水甘油醚丙甲基丙烯酸酯、4-縮水甘油醚丁甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基

丙烯酸縮水甘油酯、聚丙二醇甲基丙烯酸縮水甘油酯、雙酚 A-單縮水甘油醚-甲基丙烯酸酯、聚乙二醇縮水甘油丙烯酸酯、聚乙二醇縮水甘油丙烯酸酯。

【0157】 自由基聚合/OH型聚合基含有單體；(B54)成份

2-羥甲基丙烯酸酯、2-羥基丙烯酸酯、丙烯酸2-羥丙基等。

【0158】 自由基聚合/異氰酸酯基含有單體；(B54)成份

2-異氰氧乙甲基丙烯酸酯、2-異氰氧乙基丙烯酸酯等。

【0159】 自由基聚合/矽烷基含有單體；(B54)成份

γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基二甲氧基矽烷等。

【0160】 又，上述聚合性化單體以外，亦無任何限制，而可使用其他的聚合性單體。例如：可使用環硫醚單體或硫雜環丁烷單體、單(硫)醇單體等。環硫化物單體或硫雜環丁烷單體、單(硫)醇單體的較佳具體例，例如：可使用國際公開第WO2015/068798號記載之內容。

【0161】 含有(B5)成份之硬化性組成物

本發明中，含有(B5)成份的硬化性組成物時，即，(A)聚輪烷單體中的聚合性官能基為自由基聚合性基時，以下述添加比例為佳。

【0162】 具體而言，例如：相對於(B5)成份，與(A)

成份之合計100質量份，(A)成份以含有2～50質量份、(B5)成份之合計量為含有50～98質量份之範圍為佳。含有該比例的(A)聚輪烷單體，於作為含有光致變色化合物的光致變色硬化體時，可產生優良的光致變色特性或機械特性。又，就得以發揮出該效果之觀點，以(A)成份為3～40質量份、(B)成份之合計量為60～97質量份之範圍為更佳。

【0163】此外，於將(B5)成份之合計量設為100質量%時，以(B51)成份為77～99質量%、(B52)成份為0～15質量%、(B53)成份為0～5質量%，及(B54)成份為1～3質量%時，就硬化體的成型性之觀點為較佳。就得以更發揮出該效果之觀點，以(B51)成份為85～99質量%、(B52)成份為0～10質量%、(B53)成份為0～3質量%，及(B54)成份為1～2質量%為更佳。

【0164】此外，於滿足上述範圍中，於將(B51)成份之合計量設為100質量%時，以(B511)成份為5～50質量%、(B512)成份為0～60質量%、(B513)成份為0～70質量%、(B514)成份為0～20質量%、(B515)成份為0～20質量%，及(B516)成份為10～70質量%時，就優良的光致變色特性之觀點為較佳。就得以更發揮該效果之觀點，以(B511)成份為7～40質量%、(B512)成份為0～50質量%、(B513)成份為0～60質量%、(B514)成份為0～15質量%、(B515)成份為0～10質量%，及(B516)成份15～60質量%為更佳。

【 0165】

較佳的硬化性組成物

本發明之硬化性組成物，以含有上述(A)聚輪烷單體，與(B)聚合性單體為佳。(B)聚合性單體的種類，可配合聚輪烷單體所具有的聚合性官能基之種類，進行適當選擇者為佳。

例如：聚輪烷單體含有羥基時，(B)聚合性單體，以含有(B1)異(硫)氰酸酯化合物為佳。

聚輪烷單體含有羥基時，(B)聚合性單體中，除(B1)異(硫)氰酸酯化合物以外，以再含有由(B2)含有環氧基之單體、(B3)(硫)醇化合物，及(B4)含有胺基之單體所選出之至少一個的單體為較佳。

聚輪烷單體含有羥基時，(B)聚合性單體中，除(B1)異(硫)氰酸酯化合物以外，以再含有由(B3)(硫)醇化合物，及(B4)含有胺基之單體所選出之至少一個的單體為更佳。

【 0166】對於此點，於(A)聚輪烷單體含有(甲基)丙烯酸酯基等之自由基聚合性基時，(B)聚合性單體，以含有(B5)自由基聚合性單體為佳。例如：(A)聚輪烷單體的聚合性官能基，含有(甲基)丙烯酸酯基時，(B)聚合性單體以(甲基)丙烯酸酯化合物為佳。

【 0167】上述(A)聚輪烷單體，及聚輪烷以外的(B)聚合性單體，可配合所使用的用途作適當之選擇。例如：於調製光致變色硬化性組成物時，(A)聚輪烷單體的聚合性

官能基，以由OH基、SH基，或自由基聚合性基所選出者為佳，(B)聚合性單體，以由(B1)異(硫)氰酸酯化合物、(B5)自由基聚合性單體等所選出者為佳。又，(A)聚輪烷單體的聚合性官能基為OH基、SH基時，除(B1)異(硫)氰酸酯化合物以外，以併用(B3)(硫)醇化合物為佳。經由上述處理，即可顯示出優良的機械物性或光致變色特性。上述之中，就可使本發明達到特高之效果時，為(B)聚合性單體中使用(B1)異(硫)氰酸酯化合物者之際。

【0168】使用於研磨用墊材時，(A)聚輪烷單體的聚合性官能基，以選自OH基者為佳，(B)聚合性單體，以選自(B1)異(硫)氰酸酯化合物者為佳。特別是使用於研磨用墊材之際，於(B1)異(硫)氰酸酯化合物中，又以含有(B12)胺基甲酸酯預聚物為佳。經由上述處理，即可提高研磨用墊材的機械特性，特別是可得到良好的耐磨耗性特性。

【0169】又，使用該些時的(B)聚合性單體之水份含量，以3000ppm以下為佳。經由上述處理時，更能提高本發明之效果。(B)聚合性單體的水份含量之下限值，並未有特別限制之內容，一般以50ppm為佳，以10ppm為佳。

【0170】

(摻合於硬化性組成物中之其他的摻合成份)

本發明之硬化性組成物中，可配合導入上述(A)聚輪烷單體，或(B)聚合性單體的聚合性官能基之種類，可再使用促進加速該聚合硬化速度的各種(C)聚合硬化促進劑。

【 0171】**(C)聚合硬化促進劑**

例如：(A)聚輪烷單體所具有的聚合性官能基為OH基、胺基、環氧基，及SH基等聚合性基，(B)成份為由(B1)異(硫)氰酸酯化合物所選出時，可將(C1)胺基甲酸酯或脲用反應觸媒或(C2)縮合劑作為聚合硬化促進劑使用。

【 0172】 (A)聚輪烷單體所具有的聚合性官能基為OH基、胺基，及、NCO基等的聚合性官能基，(B)成份為由(B2)含有環氧基之單體、環硫醚單體，及硫雜環丁烷單體所選出時，可將(C3)環氧硬化劑或使環氧基進行開環聚合反應所使用的(C4)陽離子聚合觸媒作為聚合硬化促進劑使用。

【 0173】 (A)聚輪烷單體所具有的聚合性官能基為NCO基或NCS基，(B)成份為由(B3)(硫)醇化合物，及(B4)含有胺基之單體所選出時，(C1)胺基甲酸酯或脲用反應觸媒或(C2)縮合劑可作為聚合硬化促進劑使用。

【 0174】 (A)聚輪烷單體所具有的聚合性官能基為自由基聚合性基，(B)成份為由(B5)自由基聚合性單體所選出時，(C5)自由基聚合起始劑可作為聚合硬化促進劑使用。

【 0175】 本發明中，較佳使用的上述(C1)~(C5)之聚合促進劑，其具體例如：可使用國際公開第WO2015/068798號記載之內容。

【 0176】 該些各種的(C)聚合硬化促進劑，可分別單

獨使用1種，或將2種以上合併使用皆可，其使用量，可為所謂的觸媒量，例如：相對於(A)聚輪烷與(B)聚合性單體之合計100質量份，為0.001~10質量份，特別是0.01~5質量份範圍之少量即可。

【0177】

(D)光致變色化合物

上述硬化性組成物中，可再摻合(D)光致變色化合物。即，可為含有上述硬化性組成物，及(D)光致變色化合物的光致變色硬化性組成物。

換言之，本發明之硬化性組成物硬化後的硬化體，可配合其用途，而於硬化體中含有(D)光致變色化合物。該些用途，已知為光致變色硬化性組成物經硬化而製得之光致變色硬化體。該光致變色硬化體，極適合使用於光致變色眼鏡等。上述光致變色化合物中，可使用公知的光致變色化合物，於作為光致變色組成物使用時，就變色濃度、初期著色性、耐久性、褪色速度等光致變色性之觀點，以使用具有茚[2,1-f]萘[1,2-b]吡喃骨架的苯併吡喃化合物為較佳，特別是分子量為540以上的苯併吡喃化合物，因具有特別優良的變色濃度及褪色速度，而更適合使用。

【0178】該些各種的(D)光致變色化合物，可分別單獨使用1種，或將2種以上合併使用。其使用量可配合用途作適當之決定即可，例如：相對於(A)聚輪烷與(B)聚合性單體之合計100質量份，一般為0.001~20質量份，特別是以0.01~10質量份之範圍為佳。

【0179】本發明之硬化性組成物中之其他成份，只要無損本發明效果之範圍時，可使用公知的各種摻合劑。例如：可添加研磨粒、抗氧化劑、紫外線吸收劑、紅外線吸收劑、抗著色劑、螢光染料、染料、顏料、香料、界面活性劑、難燃劑、可塑劑、填充劑、抗靜電劑、整泡劑、消泡劑、溶劑、均染劑、其他的添加劑。該些的添加劑可單獨使用，或將2種以上合併使用皆可。該些添加劑，可包含於硬化性組成物中，或與該硬化性組成物經由聚合，而包含於硬化體中皆可。上述研磨粒，具體而言，例如：由氧化鈾、氧化矽、氧化鋁、碳化矽、氧化鋯、氧化鐵、二氧化錳、氧化鈦及石墨等所選出的材料所形成之粒子，或由2種以上該些材料所形成的粒子等。

【0180】聚合方法，可使用公知之方法。進行聚縮合，或複加成反應時，可使用國際公開第2015/068798號、國際公開第2016/143910、特開2017-48305記載之條件。進行自由基聚合時，可使用國際公開第2014/136804號、國際公開第2015/068798號記載之條件。

【0181】

<硬化體>

本發明中之硬化體，為於基質樹脂中，分散有聚輪烷，或必要時添加的光致變色化合物等之構造，該基質樹脂，可依(B)聚合性單體種類之差異，而選自各種(硫)胺基甲酸酯樹脂、(甲基)丙烯酸基樹脂等的種類。

例如：(A)聚輪烷單體含有羥基，(B)聚合性單體含有

(B1)異(硫)氰酸酯化合物時，該硬化性組成物經硬化後的硬化體，為於(硫)胺基甲酸酯樹脂中分散有聚輪烷之構造。該些情形中，摻合於硬化性組成物中的(A)聚輪烷單體之水份含量為5000ppm以下時，將容易製得具有優良外觀的硬化體，且可提高生產性。又，使用(D)光致變色化合物時，即，於(硫)胺基甲酸酯樹脂中分散有聚輪烷及光致變色化合物時，摻合於硬化性組成物的(A)聚輪烷單體的水份含量為5000ppm以下時，可形成優良的外觀，且容易形成高變色濃度。該理由雖仍未確定，但推測應為(A)聚輪烷單體的水份含量越低時，光致變色化合物容易存在於聚輪烷周邊，其結果將會形成容易變色者。

又，硬化性組成物經硬化而製得研磨用墊時，該組成物所含的(A)聚輪烷單體的水份含量為5000ppm以下時，可形成優良的外觀，且顯示出優良的研磨墊特性。

【0182】對於此點，以(A)聚輪烷單體含有(甲基)丙烯酸酯基等之自由基聚合性基，(B)聚合性單體含有(B5)自由基聚合性單體者為佳。(B)聚合性單體使用自由基聚合性單體時，(A)聚輪烷單體的水份含量設為5000ppm以下時，可提高硬化性組成物的保存安定性，例如：即使硬化性組成物中含有光致變色化合物之狀態，於長期間保存時，亦可使光致變色硬化體維持良好的光致變色特性。

硬化性組成物含有(D)光致變色化合物時，可經由聚合硬化處理，而製造光致變色硬化體。

【0183】又，本發明之硬化性組成物硬化後的硬化

體，可配合其用途，於硬化體中設置細孔。該些用途，已知可被使用於研磨用墊。於研磨用墊等設置細孔之方法，可使用公知的發泡方法等而無任何限制皆可使用。列舉該些方法時，例如：分散低沸點烴等的揮發性發泡劑，或微小中空體(微氣泡)等之中空粒子後，再使其硬化之方法，混合熱膨脹性微粒子後，進行加熱使微粒子發泡之方法，或於混合中吹入空氣或氮氣等惰性氣體之機械發泡法等例示。發泡後，胺基甲酸酯樹脂等之基質樹脂的密度，以 $0.4 \sim 0.9 \text{g/cm}^3$ 為佳。本發明之硬化性體，為使用可形成胺基甲酸酯鍵結的硬化性組成物時，亦適用添加水等的發泡劑發泡法。本發明中，於使用可形成胺基甲酸酯鍵結的硬化性組成物時，聚輪烷單體的水份含量為5000ppm以下時，可得到所期待的發泡率。

【0184】

<含有中空粒子的硬化體>

本發明之硬化性組成物的硬化體使用於研磨用墊等時，該硬化體以含有上述記載的微小中空體(微氣泡)等中空粒子為佳。即，以將含有中空粒子的硬化性組成物進行聚合硬化，製得的含有中空粒子的硬化體為佳。該硬化體中的基質樹脂，以胺基甲酸酯樹脂為佳，製造硬化體時的硬化性組成物，以使用可形成胺基甲酸酯樹脂的硬化性組成物為佳。

中空粒子，只要為公知者時，並無任何限制，皆可使用。中空粒子，以由外殼部與該外殼部所包圍的中空部所

構成者為佳。外殼部，一般為由樹脂形成，列舉其具體例時，例如：二氯乙烯樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、丙烯酸系單體與二氯乙烯之共聚物、丙烯腈與二氯乙烯之共聚物、環氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、胺基甲酸酯系樹脂等。其中，中空粒子的外殼部，又以由胺基甲酸酯系樹脂所形成者為佳，具體而言，例如：以由胺基甲酸酯系樹脂所形成的外殼部，與該外殼部包圍的中空部所構成的中空粒子為佳。該胺基甲酸酯系樹脂，為具有胺基甲酸酯鍵結，及/或脲鍵結之樹脂。使用該中空粒子時，可有效率且容易地製得均勻的發泡體，且不易發生刮痕等的缺陷，又，亦會降低遲滯損耗。

【0185】此外，該中空粒子亦可具有親水性基。例如：本發明之硬化性組成物所形成的硬化體，例如基質樹脂為胺基甲酸酯樹脂的硬化體作為研磨用墊使用時，該中空粒子具有親水性基時，即可提高與研磨淤漿的相溶性，而可提高研磨特性。該親水性基，可列舉如：羥基、硫醇基，或離子性基(可形成由羧基離子、磺酸離子、磷酸離子、膦酸(phosphonic acid)離子，及四級銨陽離子所成群所選出之至少1種的離子之基)等。

【0186】該中空粒子的平均粒徑，並未有特別限制之內容，又以下述範圍為佳。具體而言，例如：以 $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 為佳，以 $5\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 為較佳。

又，中空粒子的密度，並未有特別限制之內容，又以下述範圍為佳。具體而言，例如：以 $0.01\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$

為佳，以 $0.02\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 為較佳。又，前述密度，係指膨脹時的中空粒子之密度。若為將未膨脹形態的粒子，與硬化性組成物混合、硬化之際，經由熱膨脹而形成的中空粒子時，該膨脹時的密度，以上述密度為佳。

【0187】該中空粒子的摻合量，可配合目的之用途作適當之決定即可。即，若不為必要成份時，亦可不含有。含有中空粒子時，相對於各單體成份之合計量，中空粒子以以下的摻合量為佳。又，各單體成份之合計量係指，(A)成份，及(B)成份之合計量之意。中空粒子的摻合量，相對於各單體成份之合計量100質量份，以0.001質量份以上、20質量份以下為佳。又，就添加中空粒子後，得以更發揮出優良效果之觀點，以下述摻合量為特佳。具體而言，例如：相對於各單體成份之合計量100質量份，以0.02質量份以上、20質量份以下為佳，以0.03質量份以上、10質量份以下為更佳。

【0188】

<使用於研磨用墊等時之特性・摻合劑>

本發明使用於研磨用墊等時，本發明之硬化體，可具有任意的適當硬度。硬度可依Shore法測定，例如：可依JIS規格(硬度試驗)K6253規定進行測定。本發明之硬化體作為研磨用墊等時，以具有20A~90D的Shore硬度者為佳。又，以30A~70D為佳，以40A~50D為更佳(「A」為Shore「A」之規格、「D」為Shore「D」規格中表示硬度者)。即，本發明之硬化體作為研磨用墊使用時，較佳的

ShoreA硬度為20以上，更佳的ShoreA硬度為30以上，最佳的ShoreA硬度為40以上，又，較佳的ShoreD硬度為90以下，更佳的ShoreD硬度為70以下，最佳的ShoreD硬度為50以下。硬度，於必要時可配合組成內容，及摻含量改變，而具有任意的硬度。

【0189】又，本發明之硬化性組成物的硬化體作為研磨用墊等使用時，該硬化體以具有某一範圍的壓縮率時，可使被研磨物具有平坦性而為較佳。壓縮率，例如：可依JIS L 1096為基準之方法進行測定。本發明之硬化體作為研磨用墊等使用時的壓縮率，以0.5%~50%為佳。於上述範圍內時，可使被研磨物具有優良的平坦性。

【0190】本發明之硬化性組成物的硬化體作為研磨用墊等使用時，硬化體的遲滯損耗，以60%以下為佳，以50%以下為較佳，以40%以下為更佳。遲滯損耗，例如：可依JIS K 6251為基準之方法測定。具體而言，例如：將準備好的啞鈴狀試驗片，拉伸100%後，再回復原狀之方式，以測定其遲滯損耗(拉伸、回復原狀之際的伸度與應力之面積/拉伸時的伸度與應力之面積×100)。遲滯損耗越低時，作為研磨用墊使用時，推測因研磨粒的運動能量可均勻地被利用於被研磨物的研磨，故可得到高研磨速率與優良的平坦性。此外，遲滯損耗越低時，即使為柔軟的墊片時，亦可得到優良的研磨速率。

【0191】又，本發明使用於研磨用墊等之際，該墊片可具有由複數之層所形成的研磨層。例如：本發明之硬化

體為由2層所形成時，前述研磨層，可為進行研磨之際與被研磨物接觸的具有研磨面的第1層，或與前述第1層的研磨面為相對面的與前述第1層相接的第2層。該情形時，第2層若具有與第1層相異的硬度或彈性率時，亦可調整第1層的物性。例如：經由改變第1層的硬度與第2層的硬度之方式，即可調整被研磨物的研磨特性。

【0192】又，本發明硬化體之內容，於上述亦有記載，其可於內部含有作為構成要素的研磨粒，即作為所謂的固定研磨粒硬化體。研磨粒，例如：由氧化鈾、氧化矽、氧化鋁、碳化矽、氧化鋯、氧化鐵、二氧化錳、氧化鈦及石墨所選出的材料所形成的粒子，或由2種以上該些材料所形成的粒子等。此外，該些的研磨粒，亦可使用表面經修飾者。例如：本發明之硬化體作為研磨墊等使用時，如使用表面經親水性基修飾後的研磨粒時，於研磨中可提高與淤漿或水的相溶性，而可提高研磨特性。該親水性基，可列舉如：羥基、硫醇基，或離子性基(可形成由羧基離子、磺酸離子、磷酸離子、膦酸離子，及四級銨陽離子所成群所選出之至少1種的離子之基)等。又，該些研磨粒的保存方法，並未有特別之限定，例如可使其分散於上述硬化性組成物後，再使該硬化性組成物硬化，而保存於胺基甲酸酯樹脂內部。

【0193】本發明使用於研磨用墊等之際，並未有特別限制之內容，亦可於其表面形成溝槽構造。該溝槽構造，於研磨被研磨構件之際，只要為可保持或更新淤漿的形狀

時，並未有特別限定之內容，例如：可為X(條紋)溝槽、XY格狀溝槽、同心圓狀溝槽、貫通孔、無貫通之孔穴、多角柱、圓柱、螺旋狀溝槽、偏心圓狀溝槽、輻射狀溝槽，及該些的溝槽組合者等。

上述溝槽構造的製作方法，並未有特別限定，例如：可使用特定尺寸的切削工具等工具進行機械切削之方法、使樹脂流入具有特定表面形狀的鑄模，再使其硬化進行製作之方法、使用具有特定表面形狀的加壓板對樹脂進行加壓製作之方法、使用光微影技術製作之方法、使用印刷方法製作之方法、使用碳酸氣體雷射等雷射光進行製作之方法等。

本發明之硬化體，例如可將欲形成本發明之胺基甲酸酯樹脂的硬化性組成物含浸於不織布中，將其硬化後，再作為不織布胺基甲酸酯樹脂研磨墊使用。又，本發明之胺基甲酸酯樹脂作為基質樹脂的硬化體，除上述研磨墊以外，亦可作為緩衝材、抗震材料、吸音材料等使用。此外，本發明所使用的硬化性組成物，於塗佈或含浸於不織布後，再將其硬化後，亦可適用於前述不織布研磨墊，或緩衝材、抗震材料、吸音材料等用途。

[實施例]

【0194】其次，將使用實施例及比較例對本發明作詳細之說明，但本發明並不受本實施例所限定。首先，將說明本發明使用的測定裝置，及各成份的製造方法等。

【 0195】

(分子量測定；凝膠滲透色層分析(GPC測定))

GPC之測定，其裝置使用液體色層分析裝置(日本WATERS公司製)。管柱配合所欲分析的樣品之分子量，而適當地使用昭和電工股份有限公司製Shodex GPC KF-802(分子量排除極限：5000)、KF802.5(分子量排除極限：20000)、KF-803(分子量排除極限：70000)、KF-804(分子量排除極限：400000)、KF-805(分子量排除極限：2000000)。又，展開液為使用二甲基甲醯胺(DMF)，於流速1ml/min、溫度40℃之條件進行測定。標準試劑使用聚苯乙烯，依相對換算法求取重量平均分子量。又，檢測器為使用差示折射率計。

【 0196】

(水份含量之測定)

水份含量為使用卡耳-費雪(Karl Fischer)法測定。該測定所使用的裝置、測定之條件等，係如以下所示。

裝置：自動水份測定裝置KF-31(三菱化學Analytech公司製)。

方式：卡耳-費雪容量滴定方式。

滴定試劑：AQUAMICRON滴定劑SS-Z(三菱化學公司製)。

溶劑：AQUAMICRON脫水溶劑KTX(三菱化學公司製)。

【 0197】

聚輪烷單體的製造方法

< 實施例 1 >

(1-1) PEG-COOH 的製造方法；

形成軸分子的聚合物，為使用分子量 10000 之直鏈狀聚乙二醇 (PEG)。

準備下述配方；

PEG 10g、

TEMPO(2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧自由基)100mg

溴化鈉 1g

將各成份溶解水 100mL 中。將市售的次亞氯酸鈉水溶液(有效氯濃度 5%)5mL 添加於該溶液中，於室溫下攪拌 10 分鐘。隨後，將乙醇以最多 5mL 之範圍添加後，結束反應。隨後，使用 50mL 二氯甲烷萃取後，餾除二氯甲烷，再溶解於 250mL 的乙醇之後，於 -4℃ 的溫度下以 12 小時進行再沉澱後，回收 PEG-COOH，將其乾燥。

【0198】(1-2) 聚輪烷的製造方法；

將上述所製得的 PEG-COOH 3g 及 α -環糊精 (α -CD)12g，分別溶解於 70℃ 的溫水 50mL，將所得各溶液混合後，充份振動混合。其次，將該混合溶液於 4℃ 的溫度下，進行 12 小時再沉澱，將析出的包容錯合物凍結乾燥後回收。隨後，於室溫下，將金剛烷胺 0.13g 溶解於二甲基甲醯胺 (DMF) 50ml 後，添加上述包容錯合物，迅速且充份地將其振動混合。隨後，再將其添加於溶解有 BOP 試劑 (苯併三唑-1-基-氧-三(二甲基胺基)磷六氟磷酸鹽) 0.38g 的

DMF溶液中，進行充份振動混合。再添加溶解有二異丙乙胺0.14ml的DMF溶液，進行充份振動混合後，製得淤漿狀試劑。

【0199】將上述所得的淤漿狀試劑於4°C下靜置12小時。隨後，添加DMF/甲醇混合溶劑(體積比1/1)50ml後，進行混合、離心分離後捨去上澄液。隨後，再使用上述DMF/甲醇混合溶液進行洗淨之後，使用甲醇進行洗淨、離心分離後，得沉澱物。所得沉澱物經真空乾燥進行乾燥之後，將其溶解於50mL的DMSO(二甲基亞砷)中，將所得透明溶液滴入700mL水中，使聚輪烷析出。將析出的聚輪烷施以離心分離、回收後，進行真空乾燥。再溶解於DMSO、於水中析出、回收後，進行乾燥，而製得精製聚輪烷。此時的 α -CD之包容數為0.25。

【0200】其中，包容數為，將DMSO-d₆溶解於聚輪烷後，使用¹H-NMR測定裝置(日本電子製JNM-LA500)進行測定，並依以下方法算出者。

此處，X，Y及X/(Y-X)為具有以下之意義。

X：由4~6ppm的環糊精之羥基衍生的質子之積分值。

Y：由3~4ppm的環糊精及PEG之伸甲基鏈衍生的質子之積分值。

【0201】X/(Y-X)：相對於PEG之環糊精的質子比

首先，預先算出理論上為最大包容數1時的X/(Y-X)，再由該數值與實際化合物之分析值所算出的X/(Y-X)進行

比較，而算出包容數。

【0202】 (1-3)對聚輪烷導入側鏈；

將上述精製後的聚輪烷500mg，溶解於1mol/L的NaOH水溶液50mL中，添加環氧丙烷3.83g(66mmol)，於氫氣氛圍、室溫下，攪拌12小時。其次，使用1mol/L的HCl水溶液，將上述聚輪烷溶液中和至pH為7~8，使用透析試管透析後，將其凍結乾燥，而製得羥丙基化聚輪烷。所得的羥丙基化聚輪烷，經¹H-NMR及GPC鑑識後，確認為具有所期待的構造之羥丙基化聚輪烷。

【0203】 又，由羥丙基引起的對環狀分子的OH基之修飾度為0.5，經GPC測定的重量平均分子量M_w：50000。

【0204】 將所得羥丙基化聚輪烷5g，於80℃下溶解於ε-己內酯15g中，而製得混合液。將該混合液，於吹拂乾燥氮氣間，於110℃下攪拌1小時後，加入2-乙基己酸錫(II)的50wt%二甲苯溶液0.16g，於130℃下攪拌6小時。隨後，添加二甲苯，而製得導入有不揮發濃度為約35質量%的側鏈之聚己內酯修飾的聚輪烷二甲苯溶液。

【0205】 (1-4)導入OH基的側鏈修飾的聚輪烷(RX)的製造方法；

將上述製得的聚己內酯修飾的聚輪烷二甲苯溶液，滴入己烷中，經回收、乾燥後，取得聚己內酯修飾的聚輪烷(RX)。又，(RX)為相當於下述比較例1的聚輪烷單體。

【0206】 (1-5)降低水份含量步驟(RX-1)；

隨後，將取得的聚輪烷單體(RX)10g，溶解於甲苯30g

中，進行共沸脫水之後，再將回收後的樣品進行真空乾燥，以調整其水份含量。隨後，製得側鏈末端具有OH基的側鏈修飾的聚輪烷(RX-1)。

該(A)聚輪烷單體；RX-1的物性係如以下所示。

聚輪烷重量平均分子量 M_w (GPC)：200000。

側鏈的修飾度：0.5(以%表示時，為50%)。

側鏈的分子量：平均為約350。

水份含量：500ppm

環狀分子的包容數：0.25

軸分子的兩末端具有金剛烷基，側鏈末端具有羥基的(A)聚輪烷單體。其結果彙整如表1所示。

【0207】

< 實施例2 >

於實施例1的(1-5)降低水份含量之步驟中，除將使用的甲苯之量變更為10g以外，其他皆依與實施例1相同方法取得聚輪烷。該聚輪烷(A)；RX-2的物性係如以下所示。

聚輪烷重量平均分子量 M_w (GPC)：200000。

側鏈的修飾度：0.5(以%表示時，為50%)。

側鏈的分子量：平均為約350。

水份含量：3000ppm

環狀分子的包容數：0.25

軸分子的兩末端具有金剛烷基、側鏈末端具有羥基的(A)聚輪烷單體。其結果彙整如表1所示。

【0208】

< 實施例 3 >

於實施例 1 的 (1-5) 降低水份含量之步驟中，除將所使用的甲苯之量變更為 5g 以外，其他皆依與實施例 1 為相同方法取得聚輪烷。該聚輪烷 (A)；RX-3 的物性係如以下所示。

聚輪烷重量平均分子量 M_w (GPC)：200000。

側鏈的修飾度：0.5(以 % 表示時，為 50%)。

側鏈的分子量：平均為約 350。

水份含量：5000ppm

環狀分子的包容數：0.25

軸分子的兩末端具有金剛烷基、側鏈末端具有羥基的 (A) 聚輪烷單體。結果彙整如表 1 所示。

【 0209 】

< 實施例 4 >

除將實施例 1 之直鏈聚乙二醇的分子量變更為 35000、 ϵ -己內酯變更為 30g 以外，其他皆依與實施例 1 為相同方法取得聚輪烷。該聚輪烷 (A)；RX-4 的物性係如以下所示。

聚輪烷重量平均分子量 M_w (GPC)：700000。

側鏈的修飾度：0.5(以 % 表示時，為 50%)。

側鏈的分子量：平均為約 500。

水份含量：800ppm

環狀分子的包容數：0.25

軸分子的兩末端具有金剛烷基、側鏈末端具有羥基的 (A) 聚輪烷單體。其結果彙整如表 1 所示。

【0210】

< 實施例 5 >

導入丙烯酸酯基的側鏈修飾的聚輪烷單體的製造方法
使用上述實施例 4 所製得的聚己內酯修飾的聚輪烷 (RX-4)。將聚己內酯修飾的聚輪烷 (RX-4) 10.0g 溶解於甲乙酮 50ml 中，添加二丁基羥基甲苯 (抗聚合劑) 5mg 後，將 2-丙烯醯氧乙基異氰酸酯 1.94g 滴入其中。添加作為觸媒之二月桂酸二丁基錫 10mg，於 70°C 下攪拌 4 小時，製得於聚己內酯末端導入丙烯酸酯基的聚輪烷之甲乙酮溶液。將該溶液滴入己烷中，回收析出的固體。將回收的樣品攤平擴大，於 50°C 下實施 24 小時減壓乾燥處理，使其乾燥後，製得側鏈導入作為自由基聚合性基的丙烯酸酯基之聚輪烷單體 (RX-5)。

【0211】該 (A) 聚輪烷單體；RX-5 的物性係如以下所示。

側鏈的分子量：平均為約 600。

聚輪烷單體重量平均分子量 M_w (GPC)：880000。

丙烯酸酯基 改質率 (於側鏈末端的 OH 基導入丙烯酸酯基之比例)：85 莫耳 %。

剩餘的側鏈末端的 OH 基之比例：15 莫耳 %。

水份含量：400ppm

環狀分子的包容數：0.25

軸分子的兩末端具有金剛烷基、側鏈末端具有丙烯酸酯基與羥基的 (A) 聚輪烷單體。

【0212】又，使用¹H-NMR測定裝置(日本電子製JNM-LA500)，測定該(A)聚輪烷單體(RX-5)的質子核磁共振圖譜結果，觀察出下述具有特徵的波峰。即，於 $\delta 2.3\text{ppm}$ 附近出現的與聚己內酯構造的羰基碳相鄰接的伸甲基產生的波峰、於 $\delta 3.5\text{ppm}$ 附近出現的與胺基甲酸酯基的氮原子相鄰接的伸甲基產生的波峰、與聚己內酯構造的氧原子相鄰接的伸甲基產生的波峰、於 $\delta 4.0\text{ppm}$ 附近出現的與聚己內酯構造的氧原子相鄰接的伸甲基產生的波峰、於 $\delta 4.2\text{ppm}$ 附近出現的與丙烯醯基鍵結的伸甲基產生的波峰、於 $\delta 5.8 \sim 6.5\text{ppm}$ 附近出現的由丙烯醯基產生的3個波峰。其結果彙整如表1所示。

【0213】

<比較例1>

於實施例1中，不進行(1-5)降低水份含量步驟所製得的聚輪烷單體(RX)。該聚輪烷單體；RX的物性係如以下所示。

聚輪烷重量平均分子量 $M_w(\text{GPC})$ ：200000。

側鏈的修飾度：0.5(以%表示時，為50%)。

側鏈的分子量：平均為約350。

水份含量：10000ppm

環狀分子的包容數：0.25

軸分子的兩末端具有金剛烷基、側鏈末端具有羥基的聚輪烷單體。其結果彙整如表1所示。

【0214】

< 比較例 2 >

於實施例 4 中，不進行降低水份含量步驟所製得的聚輪烷單體。其他，則依與實施例 4 為相同方法製造。該聚輪烷單體 (RX-6) 的物性係如以下所示。

聚輪烷重量平均分子量 $M_w(\text{GPC})$: 700000。

側鏈的修飾度 : 0.5 (以 % 表示時，為 50%)。

側鏈的分子量 : 平均為約 500。

水份含量 : 12000ppm

環狀分子的包容數 : 0.25

軸分子的兩末端具有金剛烷基、側鏈末端具有羥基的聚輪烷單體。其結果彙整如表 1 所示。

【 0215 】

< 比較例 3 >

於實施例 5 中，使用依上述比較例 2 所製得的聚己內酯修飾的聚輪烷 (RX-6) 替代 RX-4。其他皆依實施例 5 相同之方法，製得側鏈導入作為自由基聚合性基的丙烯酸酯基之聚輪烷單體 (RX-7)。

該聚輪烷單體 (RX-7) 的物性係如以下所示。

側鏈的分子量 : 平均為約 600。

聚輪烷單體重量平均分子量 $M_w(\text{GPC})$: 880000。

丙烯酸酯基 改質率 (於側鏈末端的 OH 基上導入丙烯酸酯基之比例) : 85 莫耳 %。

剩餘的側鏈末端的 OH 基之比例 : 15 莫耳 %。

水份含量 : 9900ppm

環狀分子的包容數：0.25

軸分子的兩末端具有金剛烷基、側鏈末端具有丙烯酸酯基與羥基的聚輪烷單體。其結果彙整如表1所示。

【0216】

[表1]

No.	A成份	水份含量 (ppm)	側鏈 分子量 (Mn)	分子量 (Mw)	聚合性基莫耳比	
					側鏈末端 OH基	側鏈末端 丙烯酸酯基
實施例 1	RX-1	500	350	200000	100%	0%
實施例 2	RX-2	3000	350	200000	100%	0%
實施例 3	RX-3	5000	350	200000	100%	0%
實施例 4	RX-4	800	500	700000	100%	0%
實施例 5	RX-5	400	600	880000	15%	85%
比較例 1	RX	10000	350	200000	100%	0%
比較例 2	RX-6	12000	500	700000	100%	0%
比較例 3	RX-7	9900	600	880000	15%	85%

【0217】(B)聚合性單體；

(B1)異(硫)氰酸酯化合物

IPDI：異佛爾酮二異氰酸酯。

XDI：m-二甲苯二異氰酸酯。

【0218】

(B12)胺基甲酸酯預聚物

Pre-1：異(硫)氰酸酯當量為905的末端為異氰酸酯的胺基甲酸酯預聚物。

Pre-1的製造方法

於具備有氮導入管、溫度計、攪拌機的燒瓶中，於氮氛圍下，使2,4-伸甲苯基二異氰酸酯50g與聚氧丁二醇(數平均分子量；1000)90g與二乙二醇12g，於80℃下反應6小時，製得異(硫)氰酸酯當量為905的末端為異氰酸酯胺基的甲酸酯預聚物(Pre-1)。

【0219】

(B3)(硫)醇化合物

PL1：旭化成化學股份有限公司製DURANOL(聚碳酸酯二醇、數平均分子量500)。

PL2：旭化成化學股份有限公司製DURANOL(聚碳酸酯二醇、數平均分子量800)。

TMP：三羥甲基丙烷。

PEMP：季戊四醇四(3-氫硫基丙酸酯)。

PELE23：聚氧乙烷基月桂醚($n \doteq 23$)。

【0220】

(B4)含有胺基之單體

MOCA：4,4'-伸甲基雙(o-氯苯胺)。

IPDA：異佛爾酮二胺。

【0221】

(B5)自由基聚合性單體

(B511)成份

TMPT：三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

(B512)成份

3PG：三丙二醇二甲基丙烯酸酯。

(B516)成份

9G：聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(乙二醇鏈的平均鏈長為9、平均分子量為536)。

14G：聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(乙二醇鏈的平均鏈長為14、平均分子量為736)。

EB4858：Daicel UCB公司製2官能胺基甲酸酯甲基丙烯酸酯(丙烯酸當量為227)。

(B52)成份

α MS： α -甲基苯乙烯。

MSD： α -甲基苯乙烯二聚物。

(B54)成份

GMA：甲基丙烯酸縮水甘油酯。

MOPMS： γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷。

(C)聚合硬化促進劑

(C1)胺基甲酸酯或脲用反應觸媒

DBTD：二丁基二月桂酸酯。

(C5)自由基聚合起始劑

<熱聚合起始劑>

PERBUTYL-ND：t-丁基過氧新癸酸酯(商品名：PERBUTYL-ND、日本油脂(股)製)。

PEROCTOR-O：1,1,3,3-四甲基丁基過氧-2-乙基己酸酯(商品名：PEROCTOR-O、日本油脂(股)製)。

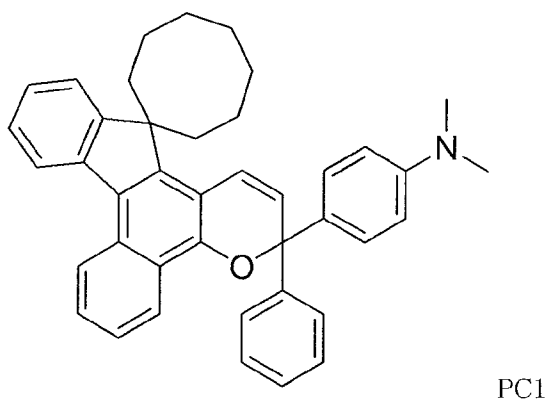
< 光聚合起始劑 >

PI：苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化次磷(商品名：Irgacure819、BASF公司製)。

【0222】

(D)光致變色化合物

[化6]



【0223】

(其他)

< 脫模劑 >

DBP：二-n-丁基錫。

< 溶劑 >

DMF：二甲基磺酸酯。

IPA：異丙醇。

< 安定劑 >

HALS：雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(分子量508)。

< 均染劑 >

L1：東麗・陶氏股份有限公司製 商品名；L7001。

【0224】

< 中空粒子 >

920-40：密度 0.03g/cm^3 的微膠囊 920-40(日本 FERRITE 公司製)。外殼部為由丙烯酸系單體與二氯乙烯的共聚物所形成的中空粒子。

中空粒子 2：密度 0.13g/cm^3 之胺基甲酸酯樹脂製微膠囊。中空粒子 2 為外殼部為由胺基甲酸酯系樹脂所形成的微膠囊。

< 中空粒子 2 的製造方法 / 胺基甲酸酯樹脂製的微氣泡的製造方法 >

將固形成份約 25%、分子量約 15 萬的聚丙烯酸溶液(富士薄膜和光製藥公司製) 200g，及聚合度 22,000~70,000 的聚丙烯酸鈉(富士薄膜和光製藥公司製) 50g，加入純水 1900g 中，進行加熱溶解，而製得聚丙烯酸/聚丙烯酸鈉水溶液。將甲苯 120g 添加於該聚丙烯酸/聚丙烯酸鈉水溶液 1000g 後，使用均質攪拌機以 3000rpm 攪拌 10 分鐘使其乳化。隨後，再度於 3000rpm 攪拌中，添加水分散性異氰酸酯的 TAKENATE-WD-730(三井化學公司製) 10.5g，再進行 10 分鐘混合。隨後，將所得的分散液於 80°C 下進行 4 小時聚合反應。將所得微粒子濾出，進行真空乾燥後製得微氣泡(中空粒子 2)。所得的微氣泡，為粒徑 $50\mu\text{m}$ 、密度 0.15g/cm^3 之胺基甲酸酯樹脂製的微氣泡。

【0225】

實施例6

使用上述聚輪烷單體，依下述配方調製光致變色鏡片硬化性組成物。各成份為混合的均勻液(光致變色硬化性組成物)。各摻合量係如表1所示。

配方：

(A)聚輪烷單體：RX-1 10質量份

(B1)異(硫)氰酸酯化合物：XDI 40質量份

(B3)(硫)醇化合物：PEMP 50質量份

(C1)胺基甲酸酯或脲用反應觸媒：DBTD 0.1質量份

(D)光致變色化合物：PC1 0.04質量份

(其他)內部脫模劑：DBP：0.1質量份

使用上述光致變色硬化性組成物，依混練法而製得光致變色硬化體。又，(B)聚合性單體(XDI與PEMP之合計量)的水份含量，為1500ppm以下。聚合方法係如以下所示。即，將前述均勻液充份脫泡後，將其注入由經脫模處理且具有弧度的玻璃模具與乙烯-乙酸乙烯共聚物所形成的襯墊所構成的鑄型形成的鑄模中。隨後，將注入單體的玻璃模具以凸面向下之方式靜置於烘箱中，由30℃徐徐升溫至95℃為止，放置15小時使其硬化。聚合結束後，將光致變色硬化體鑄型由玻璃模具取出。重複該操作，並準備50片光致變色硬化體。各成份的添加比例彙整如表2所示。

【0226】所得的光致變色硬化體的外觀評估為1、L標

度洛氏硬度(HL)為95。又，所得的光致變色硬化體的光致變色特性，其最大吸收波長為594nm、變色濃度為0.62、褪色速度為75秒。又，有關外觀評估(成型性)、L標度洛氏硬度、最大吸收波長、變色濃度、褪色速度等評估方式，係依以下方式進行。該評估結果彙整如表3所示。

【0227】

[評估項目]

(1)外觀評估：以觀察成型後的光致變色硬化體50片中(80mmΦ)，邊緣部位出現氣泡的不良片數之方式進行評估。

1：50片中：0片。

2：50片中：1~2片。

3：50片中：3~4片。

4：50片中：5片~10片。

【0228】(2)L標度洛氏硬度(HL)：將上述硬化體放置於25℃的室內維持1日之後，使用明石洛氏硬度計(形式：AR-10)，測定光致變色硬化體的L標度洛氏硬度。表中為標示平均值。

【0229】(3)最大吸收波長(λ_{max})：使用(股)大塚電子工業製的分光光度計(瞬間多頻道攝影測試計-MCPD1000)測得的變色後之最大吸收波長。該最大吸收波長與變色時的色調具有相關性。表中為標示平均值。

【0230】(4)變色濃度 $\{\varepsilon(120)-\varepsilon(0)\}$ ：前述最大吸收波長下，實施120秒鐘光照射後的吸光度 $\{\varepsilon(120)\}$ 與光照

射前的吸光度 $\epsilon(0)$ 之差。該數值越高時表示光致變色性越優良之意。又，於屋外變色時的變色色調則以目視進行評估。表中為標示平均值。

【0231】 (5) 褪色速度 [$t_{1/2}(\text{sec.})$]：於實施 120 秒鐘光照射後，停止光線照射時，於試劑的前述最大吸收波長中的吸光度降至 $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ 的 1/2 為止所需之時間。該時間越短時表示其光致變色性越優良之意。表中為標示平均值。

【0232】

< 實施例 7、實施例 8、比較例 4 >

除使用表 2 所示組成的光致變色硬化性組成物以外，其他皆依與實施例 6 為相同方法製得光致變色硬化體，並進行評估。各成份的添加比例彙整如表 2 所示。該評估結果係如表 3 所示。又，實施例 7、8、比較例 4 中，(B) 聚合性單體的水份含量為 1500ppm 以下。

【0233】 由實施例 6~8 與比較例 4 明確得知，將使用由本發明之聚輪烷單體製得的光致變色硬化性組成物進行聚合而得的硬化體，顯示出優良的光致變色特性，且可提高生產性。

【0234】

[表2]

	成型方法	(A)成份 (質量份)	(B1)成份 (質量份)	(B3)成份 (質量份)	(C)成份 (質量份)	(D)成份 (質量份)	其他 (質量份)
實施例6	混練法	RX-1(10)	XDI(40)	PEMP(50)	DBTD(0.1)	PC1(0.04)	DBP(0.1)
實施例7	混練法	RX-2(10)	XDI(40)	PEMP(50)	DBTD(0.1)	PC1(0.04)	DBP(0.1)
實施例8	混練法	RX-3(10)	XDI(40)	PEMP(50)	DBTD(0.1)	PC1(0.04)	DBP(0.1)
比較例4	混練法	RX(10)	XDI(40)	PEMP(50)	DBTD(0.1)	PC1(0.04)	DBP(0.1)

【 0235 】

[表3]

	外觀	HL	最大吸收波長 (λ max)	變色濃度	褪色速度 (秒)
實施例6	1	95	594	0.62	75
實施例7	2	95	594	0.62	75
實施例8	3	96	594	0.61	76
比較例4	4	97	594	0.59	78

【 0236 】

實施例9

使用上述聚輪烷單體，依下述配方製得光致變色鏡片硬化性組成物。各成份為混合的均勻液(光致變色硬化性組成物)。各摻合量係如表4所示。

配方：

(A)聚輪烷：RX-4 5質量份

(B1)異(硫)氰酸酯化合物：IPDI 49質量份

(B3)(硫)醇化合物：PL1 21質量份、TMP 17質量份、PELE23 8質量份

(C1)胺基甲酸酯或脲用反應觸媒：DBTD 0.1質量份

(D)光致變色化合物：PC1 4質量份

使用上述光致變色硬化性組成物，經塗覆方法而製得光致變色層合體。(B)聚合性單體的水份含量為1500ppm以下。

【0237】光學基材，為使用中心厚度約2mm、球面度數-6.00D且折射率為1.60的硫胺基甲酸酯系塑膠透鏡。又，該硫胺基甲酸酯系塑膠透鏡，於事前先使用10%氫氧化鈉水溶液，於50℃下進行5分鐘的鹼蝕刻，隨後再使用蒸餾水充份洗淨。

【0238】使用旋轉塗佈器(1H-DX2、MIKASA製)，將光致變色硬化性組成物滴入於2000rpm迴轉中的上述塑膠透鏡的表面。隨後，於120℃下加熱3小時以進行聚合硬化，而製得具備塑膠透鏡，與層合於該塑膠透鏡表面的光致變色硬化體之光致變色層合體。光致變色硬化體(光致變色層)的膜厚為約30μm。並依該方法製得50片光致變色層合體。

【0239】所製得的光致變色層合體，其外觀評估為1、維氏硬度為13(平均值)，光致變色特性(其為平均值)為：最大吸收波長為595nm、變色濃度為0.85、褪色速度為50秒。又，外觀之評估、維氏硬度之評估，係依以下所示方法實施，光致變色特性為依實施例6所示方法實施。該評估結果係如表5所示。

【0240】

[評估項目]

(6)外觀之評估：以觀察成型後的光致變色硬化體(80mmΦ)50片中，出現氣泡的不良片數之方式進行評估。

1：50片中：0片。

2：50片中：1～2片。

3：50片中：3～4片。

4：50片中：5片～10片。

【0241】(7)維氏硬度：所製得的光致變色硬化體(光致變色層)之維氏硬度，為使用微維氏硬度計PMT-X7A(松澤股份有限公司製)進行測定。壓石為使用四角錐型石墨壓石，以荷重10gf、壓石的維持時間30秒之條件進行評估。共計實施4次測定後，去除測定誤差較大的其中1次數值後，求取該3次的平均值作為測定結果。表中為標示平均值。

【0242】

<比較例5>

除使用表4所示組成的光致變色硬化性組成物以外，其他皆依與實施例9為相同方法製得光致變色層合體，並進行評估。各成份的添加比例彙整如表4所示。評估結果係如表5所示。(B)聚合性單體的水份含量為1500ppm以下。

【0243】由實施例9與比較例5明確得知，將使用由本發明之聚輪烷單體所製得的光致變色組成物聚合而得的硬化體，顯示出優良的光致變色特性，且可提高生產性。

【 0244 】

[表4]

	成型方法	(A)成份 (質量份)	(B1)成份 (質量份)	(B3)成份 (質量份)	(C)成份 (質量份)	(D)成份 (質量份)
實施例9	層合法	RX-4(5)	IPDI(49)	PL1(21)/TMP(17)/P ELE23(8)	DBTD(0.1)	PC1(4)
比較例5	層合法	RX-6(5)	IPDI(49)	PL1(21)/TMP(17)/P ELE23(8)	DBTD(0.1)	PC1(4)

【 0245 】

[表5]

No.	外觀 評估	維氏 硬度	最大吸收波長 (λ max)	變色濃度	褪色速度 (秒)
實施例9	1	13	595	0.85	50
比較例5	4	13	595	0.84	48

【 0246 】

< 實施例 10 >

使用上述聚輪烷單體，依下述配方製得光致變色硬化性組成物。依下述配方，將各成份加入於反應器中，於氮氛圍、120°C 下反應5小時。

配方：

(B1)異(硫)氰酸酯化合物：IPDI 24質量份

(B3)(硫)醇化合物：PL2 61質量份

(其他)溶劑：DMF 300質量份

隨後，將冷卻至25°C的作為鏈延長劑之

(B4)成份：IPDA 4質量份

滴下，於25℃下反應1小時。隨後，再添加

(A)聚輪烷單體(A)：RX-1 11質量份

，於100℃下進行反應，而製得聚胺基甲酸酯-脲樹脂(U1)。

【0247】於所得的聚胺基甲酸酯-脲樹脂(U1)中，添加下述之配方。

配方；

(D)光致變色化合物：PC1 0.3質量份

(其他)溶劑：異丙醇400質量份

(其他)安定劑：HALS 0.5質量份

添加後，於80℃下攪拌中，以超音波使其溶解，而製得光致變色硬化性組成物。該光致變色硬化性組成物的組成內容，係如表6所示。(B)聚合性單體的水份含量為1500ppm以下。

【0248】使用所得的光致變色硬化性組成物依黏合劑法製得光致變色層合薄片。即，於表面平滑的氟樹脂製薄片上，塗佈上述光致變色硬化性組成物，於80℃下乾燥1小時後，將所得的由厚度30μm的光致變色硬化體所形成的光致變色薄片挾夾於厚度400μm的2片聚碳酸酯薄片之間，而製得光致變色層合薄片。所得的光致變色層合薄片，其薄片成型性評估為1，且最大吸收波長為590nm、變色濃度為0.96、褪色速度為49秒。薄片成型性的評估方法係依下述記載之方法進行評估。光致變色特性則實施與實施例5相同之評估方法。其結果係如表7所示。

【 0249】

[評估項目]

(8)薄片成型性評估：觀察取得的光致變色層合薄片(50mm×50mm)50片，是否有氣泡產生。

1：50片中：0片。

2：50片中：1～2片。

3：50片中：3～4片。

4：50片中：5片～10片。

【 0250】

<比較例6>

除使用表6所示組成的光致變色硬化性組成物以外，其他皆依與實施例10相同之方法製得光致變色層合薄片，並進行評估。各成份的添加比例彙整如表6所示。其結果係如表7所示。(B)聚合性單體的水份含量為1500ppm以下。

【 0251】由實施例10與比較例6明確得知，將使用由本發明之聚輪烷單體製得的光致變色硬化性組成物聚合而得的硬化體，顯示出優良的光致變色特性，且可提高生產性。

【 0252】

[表6]

No.	成型方法	(A)成份 (質量份)	(B1)成份 (質量份)	(B3)成份 (質量份)	(B4)成份 (質量份)	(D)成份 (質量份)	添加劑 (質量份)
實施例 10	黏合劑法	RX-1(11)	IPDI(24)	PL2(61)	IPDA(4)	PC1(0.3)	DMF(300) HALS(0.5)/ IPA(400)
比較例 6	黏合劑法	RX(11)	IPDI(24)	PL2(61)	IPDA(4)	PC1(0.3)	DMF(300) HALS(0.5)/ IPA(400)

【 0253 】

[表7]

No.	薄片成型性	最大吸收波長 (λ_{max})	變色濃度	褪色速度 (秒)
實施例 10	1	590	0.96	49
比較例 6	4	590	0.95	47

【 0254 】

< 實施例 11 >

依下述之配方，將各成份充份混合，製得光致變色硬化性組成物。

配方：

(A)聚輪烷單體：RX-5 15質量份

(B511)自由基聚合性單體：TMPT 13質量份

(B512)自由基聚合性單體：3PG 45質量份

(B516)自由基聚合性單體：EB4858 24質量份

(B52)自由基聚合性單體： α MS 0.5重量份

：MSD 1.5重量份

(B54)自由基聚合性單體：GMA 1重量份

(D)光致變色化合物：PC1 0.04質量份

(其他)安定劑：HALS 0.1質量份

上述配方(光致變色硬化性組成物之組成)，係如表 8 所示。

【0255】將所得的混合液(光致變色硬化性組成物)於遮光下，實施 6 個月、30℃ 之保存安定試驗。於保存後的混合液中，添加具有下述配方的聚合起始劑。各成份的添加比例係如表 8 所示。(B)聚合性單體的水份含量為 1500ppm 以下。

配方：

(C5)自由基聚合起始劑：PERBUTYL-ND 1.5質量份

：PEROCTOR-O 0.1質量份

將所得的混合液(摻有聚合起始劑的光致變色硬化性組成物)注入具有弧度的玻璃模具與乙烯-乙酸乙烯共聚物所形成的襯墊所構成的鑄型形成的鑄模中。隨後，將注入單體的玻璃模具以凸面向下之方式靜置於烘箱中，以 18 小時由 30℃ 徐徐升溫至 90℃ 間進行加熱硬化。聚合結束後，將光致變色硬化體(透鏡)由鑄型的玻璃模具取出。

【0256】又，除依前述方法所製得的光致變色硬化體以外，另行製造一種與上述為相同的光致變色硬化性組成物後，於不進行保存下，隨即添加聚合起始劑以製造光致變色硬化體(透鏡)，作為比較對象物。

【0257】將該各個透鏡(實施保存安定試驗後的透

鏡，及未實施保存安定試驗的透鏡)，依與實施例 6 相同方式，進行外觀、L 標度洛氏硬度、光致變色特性之評估，其結果係如表 9 所示。

【0258】得知實施保存安定試驗後的光致變色硬化性組成物所得的光致變色硬化體的外觀評估為 1、L 標度洛氏硬度(HL)為 70。又，所得的光致變色硬化體的光致變色特性，其最大吸收波長為 588nm、變色濃度為 0.95、褪色速度為 50 秒。該些與未實施保存安定試驗的光致變色組成物所得的光致變色硬化體之數值為同值。

【0259】

< 比較例 7 >

除使用表 8 所示組成的光致變色硬化性組成物以外，其他皆依與實施例 11 相同方法製作光致變色硬化體，並進行評估。各成份的添加比例彙整如表 8 所示。其結果係如表 9 所示。(B)聚合性單體的水份含量為 1500ppm 以下。

【0260】由實施例 11 與比較例 7 明確得知，使用本發明之聚輪烷單體所製得的光致變色組成物，顯示出優良的光致變色特性，且具有優良的保存安定性。

【0261】

[表8]

No.	成型方法	(A) 成份 (質量份)	(B511) 成份 (質量份)	(B512) 成份 (質量份)	(B516) 成份 (質量份)	(B52) 成份 (質量份)	(B54) 成份 (質量份)	(C) 成份 (質量份)	(D) 成份 (質量份)	添加劑 (質量份)
實施例 11	混練法	RX-5 (15)	TMPT (13)	3PG (45)	EB4858 (24)	α MS(0.5)/ MSD(1.5)	GMA (1)	PERBUTYL- ND (1.5) PEROCTOR- O(0.1)	PC1 (0.04)	HALS (0.1)
比較例 7	混練法	RX-7 (15)	TMPT (13)	3PG (45)	EB4858 (24)	α MS(0.5)/ MSD(1.5)	GMA (1)	PERBUTYL- ND(1.5) PEROCTOR- O(0.1)	PC1 (0.04)	HALS (0.1)

【 0262 】

[表9]

No.	外觀		HL		最大吸收波長 (λ max)		變色濃度		褪色速度 (秒)	
	無 保存	保存 6個月	無 保存	保存 6個月	無 保存	保存 6個月	無 保存	保存 6個月	無 保存	保存 6個月
實施例 11	1	1	70	70	588	588	0.95	0.95	50	50
比較例 7	1	1	70	65	588	588	0.95	0.86	50	53

【 0263 】 < 實施例 12 > 依下述之配方，將各成份充份混合，而製得光致變色硬化性組成物。

配方：

(A) 聚輪烷單體：RX-5 10 質量份

(B511) 自由基聚合性單體：TMPT 40 重量份

(B516) 自由基聚合性單體：14G 40 質量份
：9G 7 質量份

(B54) 自由基聚合性單體：GMA 1 質量份

(C5) 自由基聚合起始劑：PI 0.3 質量份

(D)光致變色化合物 : PC1 3質量份

(其他)安定劑 : HALS 3質量份

將所得的混合液(光致變色組成物),於遮光下實施6個月、30°C的保存安定試驗。於保存後的混合液中,依下述配方添加均染劑與自由基聚合性單體,進行均勻攪拌與脫泡處理,而製得光致變色硬化性組成物。各成份的添加比例係如表10所示。(B)聚合性單體的水份含量為1500ppm以下。

配方;

(其他)均染劑 : L7001 0.1質量份

(B54)自由基聚合性單體 : MOPMS 2質量份

使用上述光致變色硬化性組成物,依下述方法製得光致變色層合體。

【0264】光學基材,為使用中心厚度約2mm、球面度數-6.00D且折射率為1.60之硫胺基甲酸酯系塑膠透鏡。又,該硫胺基甲酸酯系塑膠透鏡,於事前先使用10%氫氧化鈉水溶液,於50°C下進行5分鐘的鹼蝕刻,隨後再使用蒸餾水充份洗淨。

【0265】使用旋轉塗佈器(1H-DX2、MIKASA製),將光致變色硬化性組成物滴入於2000rpm迴轉中的上述塑膠透鏡之表面。使用輸出200mW/cm²的金屬鹵素燈,於氮氣氛圍中,對表面塗佈光致變色硬化性組成物的透鏡,施以90秒鐘的光照射,使塗膜硬化。隨後,再於110°C下加熱1小時,製得具有光致變色層的光致變色層合體(透鏡)。光

致變色層之膜厚度為約 $30\mu\text{m}$ 。

【0266】所得的光致變色層合體以外，另外再製作與上述為相同的光致變色組成物後，於未保存下立即添加整平劑，製造光致變色層合體(透鏡)，作為比較對象物。

【0267】將各個透鏡(實施保存安定試驗後的透鏡，及不實施保存安定試驗的透鏡)，依與實施例9相同方法進行外觀、維氏硬度、光致變色特性之評估，其結果係如表11所示。

實施保存安定試驗後的光致變色塗覆組成物所得的光致變色層合體的外觀為1、維氏硬度為5.5，光致變色特性中，其最大吸收波長為590nm、變色濃度為0.97、褪色速度為50秒。該些數值，與不實施保存安定試驗的光致變色硬化性組成物所得的光致變色層合體(透鏡)為相同之數值。

【0268】

<比較例8>

除使用表10所示組成的光致變色硬化性組成物以外，其他皆依與實施例12相同方法製得光致變色硬化體，並進行評估。各成份的添加比例彙整如表10所示。其結果係如表11所示。(B)聚合性單體的水份含量為1500ppm以下。

【0269】由實施例12與比較例8明確得知，使用本發明之聚輪烷單體所製得的光致變色硬化性組成物，顯示出優良的光致變色特性，且具有優良的保存安定性。

【0270】

[表10]

	成型方法	(A) 成份 (質量份)	(B511) 成份 (質量份)	(B516) 成份 (質量份)	(B54) 成份 (質量份)	(C) 成份 (質量份)	(D) 成份 (質量份)	添加劑 (質量份)
實施例 12	表面法	RX-5 (10)	TMPT (40)	14G(40)/9G(7)	GMA(1)/MOPMS(2)	PI (0.3)	PC1 (3)	HALS(3)/L1(0.1)
比較例 8	表面法	RX-7 (10)	TMPT (40)	14G(40)/9G(7)	GMA(1)/MOPMS(2)	PI (0.3)	PC1 (3)	HALS(3)/L1(0.1)

【 0271 】

[表11]

No.	外觀		維氏硬度		最大吸收波長 (λ_{max})		變色濃度		褪色速度 (秒)	
	無保存	保存 6個月	無保存	保存 6個月	無保存	保存 6個月	無保存	保存 6個月	無保存	保存 6個月
實施例 12	1	1	5.5	5.5	590	590	0.97	0.97	50	50
比較例 8	1	1	5.5	5	590	590	0.97	0.84	50	52

【 0272 】

實施例 13

使用聚輪烷單體，依下述配方製作研磨墊用組成物。

【 0273 】 將 (A) 成份的 RX-1(24 質量份) 與 (B4) 成份的 MOCA(5 質量份)，於 120℃ 下混合形成均勻溶液後，進行充份脫氣後，冷卻至 100℃ (溶液 1)。另外，於加熱至 70℃ 的 (B12) 成份 Pre-1(71 質量份) 中，加入其他成份之 920-40(0.8 質量份)，使用自轉公轉攪拌機均勻攪拌製得均勻的溶液 (溶液 2)。於前述所製得的溶液 2 中，加入溶液 1，均勻混合後製得硬化性組成物，將前述硬化性組成物注入模

具中，進行100℃、15小時之硬化處理。聚合結束後，經胺基甲酸酯樹脂由鑄模取出，進行切片，製得厚度2mm，或厚度1mm之由胺基甲酸酯樹脂所形成的研磨用墊。

各摻合量係如表12所示。(B)聚合性單體的水份含量為1500ppm以下。

(A)聚輪烷單體：RX-1 24質量份。

(B12)胺基甲酸酯預聚物：Pre-1 71質量份。

(B4)胺單體：MOCA 5質量份。

(其他)中空粒子：920-40 0.8質量份

由上述方法製得的胺基甲酸酯樹脂所形成的研磨用墊的發泡外觀評估為1、研磨速率為3.0 $\mu\text{m/hr}$ 、耐刮性為1、周邊垂流性為1、磨輪磨耗量為20mg、硬度為D硬度21、密度為0.8g/cm³、遲滯損耗為25%。各評估方法係如以下所示。

【0274】

[評估項目]

(9)發泡外觀評估(發泡形態者)

評估所製得的研磨用墊(10mm×10mm)50片的表面外觀(單面)，發現超過300 μm 的氣泡之片數

1：50片中：0片

2：50片中：1～2片

3：50片中：3～4片

4：50片中：5片～10片。

【0275】(10)研磨速率：研磨條件係如以下所述。晶

圓為使用30片。

研磨墊：表面形成螺旋狀溝槽、大小為380mm ϕ 、厚度為1mm之墊。

被研磨物：2英吋的藍寶石晶圓。

淤漿：FUJIMI COMPOL 80原液。

壓力：411g/cm²。

迴轉數：60rpm。

時間：1小時。

依上述條件，測定實施研磨之際的研磨速率。研磨速率為50片晶圓的平均值。

【0276】(11)耐刮性：確認依上述(10)記載的條件進行研磨之際，於50片晶圓中是否出現刮痕。評估係依以下基準實施。

1：50片晶圓中，全部未出現刮痕者。

2：50片的晶圓中，確認1~2片出現刮痕者。

3：50片的晶圓中，確認3~4片出現刮痕者。

4：50片的晶圓中，確認5~10片出現刮痕者。

【0277】(12)晶圓周邊垂流：使用雷射顯微鏡評估依上述(10)所記載的條件研磨時，晶圓周邊的垂流狀態。

1：周邊垂流為0~400 μ m以下者。

2：周邊垂流超過400 μ m且為800 μ m以下者。

3：周邊垂流超過800 μ m以上者。

其係以平均值進行評估。

【0278】(13)磨輪磨耗量：使用TABER公司製的5130

型之裝置，測定由所製得的胺基甲酸酯樹脂所形成的研磨用墊之磨輪磨耗量。為依荷重為1Kg、迴轉速度為60rpm、迴轉數為1000迴轉、磨耗輪為H-18之條件實施磨輪磨耗試驗。其係以平均值進行評估。

【0279】(14)使用高分子計器公司製的橡膠硬度計(durometer)，依JIS規格(硬度試驗)K6253，測定ShoreA，及ShoreD硬度。硬度較低者使用ShoreA硬度、較高者使用ShoreD硬度進行測定。其係以平均值進行評估。

【0280】(15)密度：使用東洋精機製的(DSG-1)測定密度。其係以平均值進行評估。

【0281】(16)遲滯損耗：將敲打為厚度2mm的啞鈴8號形狀的樹脂，使用島津公司製AG-SX的高壓釜，以10mm/min拉伸20mm，隨後，測定其應力回復至零為止之際的遲滯損耗。其係以平均值進行評估。

以上評估結果係如表13所示。

【0282】

實施例14~16、比較例9

除使用表12所示組成的硬化性組成物以外，其他皆依與實施例13相同之方法製作由胺基甲酸酯樹脂所形成的研磨用墊，並進行評估。各成份的添加比例彙整如表12所示。其結果係如表13所示。實施例14~16、比較例9中，(B)聚合性單體的水份含量為1500ppm以下。

【0283】由實施例13~16與比較例9明確得知，使用本發明之聚輪烷單體所製得的研磨墊組成物(硬化性組成

物)而有效地製得之研磨用墊，顯示出優良的外觀，及優良的研磨墊特性。

【 0284】

[表12]

	成型方法	(A)成份 (質量份)	(B)成份 (質量份)	其他 (質量份)
實施例 13	研磨墊	RX-1(24)	Pre-1(71)/MOCA(5)	920-40(0.8)
實施例 14	研磨墊	RX-2(24)	Pre-1(71)/MOCA(5)	920-40(0.8)
實施例 15	研磨墊	RX-3(24)	Pre-1(71)/MOCA(5)	920-40(0.8)
比較例 9	研磨墊	RX(24)	Pre-1(71)/MOCA(5)	920-40(0.8)
實施例 16	研磨墊	RX-1(24)	Pre-1(71)/MOCA(5)	中空粒子2(0.32)

【 0285】

[表13]

No.	外觀	研磨 速率 $\mu\text{m/hr}$	耐刮性	周邊垂流	磨輪 磨耗量 (mg)	D硬度	密度 (g/cm^3)	遲滯 損耗 (%)
實施例 13	1	3.0	1	1	20	21	0.8	25
實施例 14	2	3.0	1	1	20	21	0.8	25
實施例 15	3	3.0	2	2	20	21	0.79	25
比較例 9	4	3.0	4	3	22	20	0.76	25
實施例 16	1	4.0	1	1	16	23	0.9	15

【符號說明】

【 0286】

- 1：聚輪烷
- 2：軸分子
- 3：環狀分子
- 4：巨大末端基
- 5：側鏈

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種(A)聚輪烷單體，其為具有
由環狀分子，與
貫通該環狀分子的環內部，且不使該環脫離之方式，
於兩末端具有巨大基團之軸分子，
所形成的複合分子結構之聚輪烷單體；
其特徵為，分子內具有聚合性官能基，且，
水份含量為5000ppm以下。

【第2項】

如請求項1之(A)聚輪烷單體，其中，前述環狀分子的
至少一部份，為有導入側鏈。

【第3項】

如請求項2之(A)聚輪烷單體，其中，前述(A)聚輪烷
單體的側鏈之數平均分子量為5000以下。

【第4項】

如請求項2或3之(A)聚輪烷單體，其中，前述環狀分
子，具有反應性官能基，

前述側鏈，經與該反應性官能基反應而被導入，且，
該側鏈以前述全環狀分子的全反應性官能基之6%以上、
60%以下比例被導入。

【第5項】

如請求項2或3之(A)聚輪烷單體，其中，前述聚合性
官能基為導入於前述側鏈中。

【第6項】

如請求項1或2之(A)聚輪烷單體，其中，前述聚合性官能基，為由羥基，及(甲基)丙烯酸酯基所選出的至少一個之基。

【第7項】

一種硬化性組成物，其特徵為包含：

請求項1~6中任一項之(A)聚輪烷單體，及
前述(A)聚輪烷單體以外的(B)聚合性單體。

【第8項】

如請求項7之硬化性組成物，其中，前述(B)聚合性單體之水份含量為3000ppm以下。

【第9項】

如請求項7或8之硬化性組成物，其中，前述(A)聚輪烷單體的聚合性官能基，為含有羥基，

前述(B)聚合性單體，為含有(B1)具有異(硫)氰酸酯基的異(硫)氰酸酯化合物。

【第10項】

如請求項9之硬化性組成物，其中，前述(B)聚合性單體，尚含有：

由

(B2)具有環氧基的含環氧基之單體、

(B3)具有至少一個由羥基，及硫醇基所選出之基的(硫)醇化合物，及

(B4)具有胺基的含胺基之單體

所選出之至少一個之單體。

【第 11 項】

如請求項 7 或 8 之硬化性組成物，其中，前述 (A) 聚輪烷單體的聚合性官能基，為含有(甲基)丙烯酸酯基，

前述 (B) 聚合性單體，為具有(甲基)丙烯酸酯基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

【第 12 項】

如請求項 7 或 8 之硬化性組成物，其尚含有中空粒子。

【第 13 項】

一種光致變色硬化性組成物，其特徵為含有：

請求項 7~11 中任一項之硬化性組成物，及

(D) 光致變色化合物。

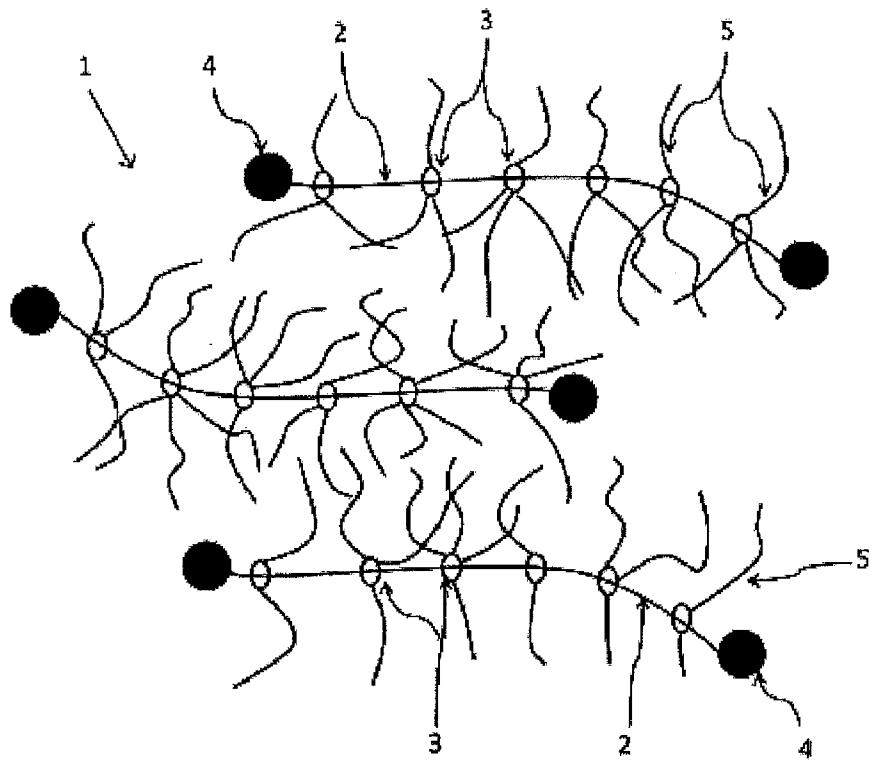
【第 14 項】

一種研磨用墊，其特徵為，由請求項 7~10，或 12 中任一項之硬化性組成物經硬化而製得。

【第 15 項】

一種光致變色硬化體，其特徵為，由請求項 13 之光致變色硬化性組成物經硬化而製得。

【發明圖式】



【圖 1】