



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107207901 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201680007324.5

城野孝喜

(22)申请日 2016.02.05

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11277

(30)优先权数据

2015-022265 2015.02.06 JP

2015-050055 2015.03.12 JP

2015-117378 2015.06.10 JP

代理人 刘新宇 李茂家

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.07.26

(51)Int.Cl.

*C09D 175/06*(2006.01)

*C08F 290/06*(2006.01)

*C08F 299/06*(2006.01)

*C08G 18/42*(2006.01)

*C09D 7/12*(2006.01)

*C09D 175/14*(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/053512 2016.02.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/125893 JA 2016.08.11

(71)申请人 东曹株式会社

地址 日本山口县

(72)发明人 田中高广 斋藤铁平 重安真治

权利要求书3页 说明书26页

(54)发明名称

涂料用氨基甲酸酯树脂组合物和使用该组合物的触感涂料

(57)摘要

第一,为了提供兼顾对紫外线吸收剂等的耐化学药品性、耐久性和柔软的手感的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物和触感涂料用组合物,将使至少具有一定范围的羟基官能团数的多元醇与一般的多异氰酸酯反应而得到的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物用于涂布材料。第二,为了提供具备充分的操作性能和低温液性、且形成的固化膜的低温弯曲性、夹持性、耐水性、耐热性也优异的活性能量射线固化型树脂组合物,提供下述组合物,其中多元醇为包含特定的结构单元的聚碳酸酯二醇、(甲基)丙烯酸酯包含1个以上羟基和1个以上(甲基)丙烯酰基。

1. 一种涂料用氨基甲酸酯树脂组合物, 其为包含多元醇(A)、多异氰酸酯(B)和消光剂(D)的聚氨酯树脂组合物, 其特征在于, 多元醇(A)包含聚碳酸酯二醇(a1)和羟基官能团数为3以上的聚酯多元醇(a2), 多元醇(A)的平均羟基官能团数为2.3~3.5、羟值为70~285mgKOH/g, 且(a1)与(a2)的质量比为(a1)/(a2)=75/25~55/45。

2. 根据权利要求1所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物, 其特征在于, 多元醇(A)包含: 聚碳酸酯二醇(a1)、羟基官能团数为3以上的聚酯多元醇(a2)、和羟基官能团数为2以上且低于3的聚酯多元醇(a3)。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物, 其特征在于, 聚酯多元醇(a2)、(a3)是通过使环状酯化合物进行开环加成聚合而得到的聚酯多元醇。

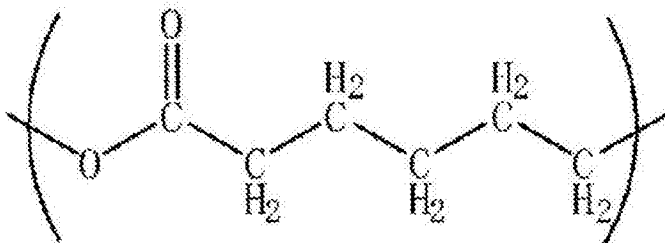
4. 根据权利要求1至权利要求3中任一项所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物, 其特征在于, 多异氰酸酯(B)包含脂肪族异氰酸酯的三聚体。

5. 根据权利要求1至权利要求4中任一项所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物, 其中, 消光剂(D)含有选自由无机微粉体和有机微粉体组成的组中的至少一种。

6. 根据权利要求1至权利要求4中任一项所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物, 其特征在于, 消光剂(D)为二氧化硅。

7. 一种触感涂料, 其包含权利要求1至权利要求6中任一项所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物。

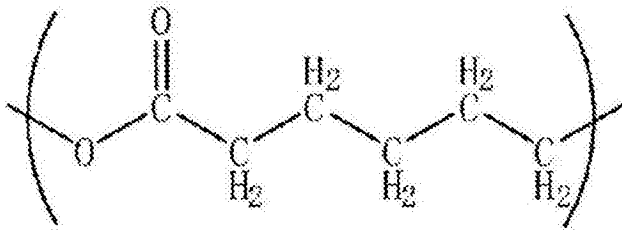
8. 一种活性能量射线固化型树脂组合物, 其为包含多元醇(A)、(甲基)丙烯酸酯(a6)和多异氰酸酯(B)的聚氨酯树脂组合物, 其特征在于, 多元醇(A)为选自由包含3-甲基-1,5-戊二醇作为单体单元的聚碳酸酯二醇(a4)、和包含下述通式A所示的结构单元的聚碳酸酯二醇(a5)组成的组中的至少一种, (甲基)丙烯酸酯(a6)包含1个以上羟基和1个以上(甲基)丙烯酰基,



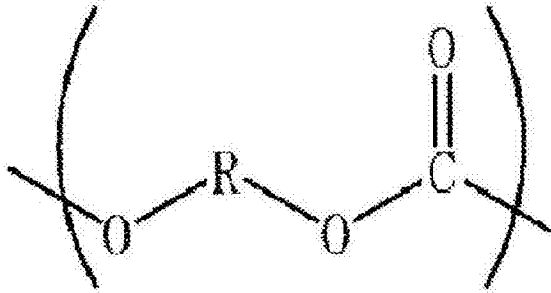
通式A。

9. 根据权利要求8所述的活性能量射线固化型树脂组合物, 其特征在于, 所述聚碳酸酯二醇(a4)的数均分子量为300~5000的范围。

10. 根据权利要求8所述的活性能量射线固化型树脂组合物, 其特征在于, 所述聚碳酸酯二醇(a5)包含下述通式A所示的结构单元和下述通式B所示的结构单元,



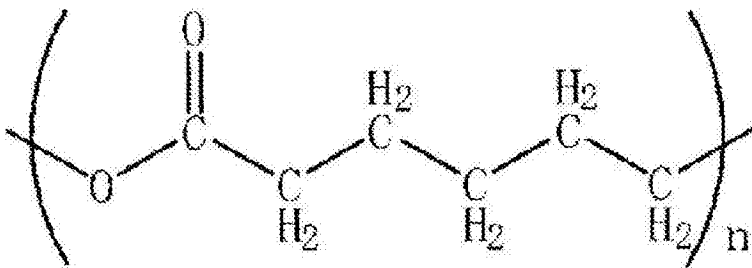
通式A



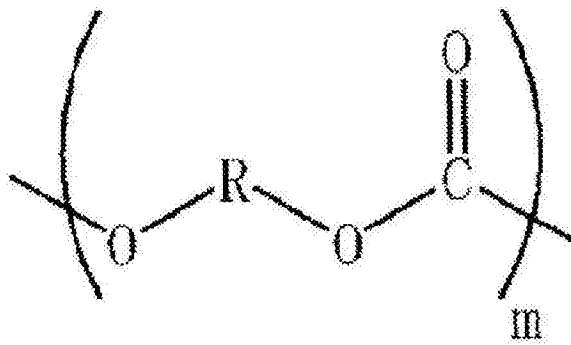
通式B

式中,R分别独立地为2价烃基,任选具有取代基,所述烃基中的1个以上的碳原子任选被2价芳香族基团、2价杂环式基或2价交联碳环基所取代,所述烃基中的除末端之外的1个以上的碳原子任选被氧原子或硫原子所取代。

11. 根据权利要求8或权利要求10所述的活性能量射线固化型树脂组合物,其特征在于,所述聚碳酸酯二醇(a5)为包含下述通式C所示的结构和下述通式D所示的结构化合物,以n/m=80/20~5/95(摩尔比)的比例含有下述通式C所示的结构与下述通式D所示的结构,



通式C



通式D

式中,R分别独立地为2价烃基,任选具有取代基,所述烃基中的1个以上的碳原子任选被2价芳香族基团、2价杂环式基或2价交联碳环基所取代,所述烃基中的除末端之外的1个

以上的碳原子任选被氧原子或硫原子所取代,  $n \geq 1, m \geq 1$ 。

12. 根据权利要求8、权利要求10或权利要求11中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物, 其特征在于, 所述聚碳酸酯二醇(a5)的数均分子量为800~5000的范围。

13. 根据权利要求8至权利要求12中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物, 其特征在于, 所述(甲基)丙烯酸酯(a6)的分子量为100~3000的范围。

14. 根据权利要求8至权利要求13中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物, 其特征在于, 所述(甲基)丙烯酸酯(a6)为选自由丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯的 $\epsilon$ -己内酯加成物、丙烯酸2-羟基乙酯的 $\beta$ -甲基-戊内酯加成物、甲基丙烯酸2-羟基乙酯的 $\epsilon$ -己内酯加成物和甲基丙烯酸2-羟基乙酯的 $\beta$ -甲基-戊内酯加成物组成的组中的至少1种。

15. 根据权利要求8至权利要求14中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物, 其特征在于, 所述多异氰酸酯(B)为选自由脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯组成的组中的至少1种。

16. 根据权利要求8至权利要求15中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物, 其特征在于, 所述聚氨酯树脂组合物的数均分子量为1000~200000、且不饱和度为0.1~1mol/kg。

17. 根据权利要求8至权利要求16中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物, 其特征在于, 还含有相对于所述聚氨酯树脂组合物100质量份为0.01~15质量份的光聚合引发剂。

18. 一种涂料, 其是由权利要求8至权利要求17中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物形成的。

## 涂料用氨基甲酸酯树脂组合物和使用该组合物的触感涂料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有多异氰酸酯、特定多元醇和消光剂的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物、和使用该组合物的触感涂料、以及活性能量射线固化性树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 聚氨酯树脂的耐磨耗性、弯曲性、挠性、柔软性、加工性、粘接性、耐化学药品性等各物性优异,且对各种加工法的适合性也优异,因此,作为电子设备构件、衣服、家具、家电、日用杂货、建筑·土木、和汽车构件上的涂布材料、墨、粘接剂、涂料等树脂成分、或作为薄膜、片材等各种成形体而被广泛使用。作为与异氰酸酯反应的多元醇成分,使用了聚醚多元醇、聚酯多元醇。进而,近年来,出于耐水解性、耐热性、耐磨耗性、耐化学药品性等的高的要求,提出了使用聚碳酸酯二醇(专利文献1)。然而,一方面针对手感柔软(柔软感觉性)触感涂料的期望,成为硬的手感,因此,为了得到耐久性和柔软的触感,还提出了使用特定结构的聚碳酸酯二醇(专利文献2)。

[0003] 另外,含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂富于柔软性、可以形成强韧的固化膜,因此,作为活性能量射线固化型树脂,例如在墨、涂料、粘接剂、涂布剂、表面处理剂等中被广泛使用。

[0004] 一般,含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂是使多元醇成分、异氰酸酯成分和自由基聚合性的含羟基不饱和单体成分反应而得到的。此处,作为多元醇成分,由于聚碳酸酯二醇缺乏柔软性,因此一般可使用聚醚、聚酯等(例如参照专利文献3)。

[0005] 近年来,对于含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂要求柔软性、弯曲性的进一步的提高,并且对于由该树脂得到的固化膜,要求耐水性、耐热性等耐久性。

[0006] 为了提高含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂的柔软性、弯曲性,需要树脂本身的高分子量化。

[0007] 然而,想要提高形成的固化膜的柔软性、弯曲性等而使含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂高分子量化时,存在树脂的粘度上升、操作性降低、低温液性恶化的倾向。而且,由该树脂得到的固化膜有低温下的弯曲性、夹持性降低的倾向,耐水性、耐热性也不充分。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本国特开2007-238797号公报

[0011] 专利文献2:日本国特开2009-280665号公报

[0012] 专利文献3:日本国特开2003-40965号公报

### 发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 本发明是鉴于以上那样的背景技术而作出的,第一课题在于,提供:兼顾对紫外线吸收剂等的耐化学药品性、耐久性和柔软的手感的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物和触感涂

料用组合物,第二课题在于,提供:具备充分的操作性能和低温液性、且形成的固化膜的低温弯曲性、夹持性、耐水性、耐热性也优异的活性能量射线固化型树脂组合物。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果完成了本发明。

[0017] 即,本发明包括以下所示的实施方式。

[0018] [1]一种涂料用氨基甲酸酯树脂组合物,其为包含多元醇(A)、多异氰酸酯(B)和消光剂(D)的聚氨酯树脂组合物,其特征在于,多元醇(A)包含聚碳酸酯二醇(a1)和羟基官能团数为3以上的聚酯多元醇(a2),多元醇(A)的平均羟基官能团数为2.3~3.5、羟值为70~285mgKOH/g,且(a1)与(a2)的质量比为(a1)/(a2)=75/25~55/45。

[0019] [2]根据上述[1]所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于,多元醇(A)包含:聚碳酸酯二醇(a1)、羟基官能团数为3以上的聚酯多元醇(a2)、和羟基官能团数为2以上且低于3的聚酯多元醇(a3)。

[0020] [3]根据上述[1]或[2]所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于,聚酯多元醇(a2)、(a3)是通过使环状酯化合物进行开环加成聚合而得到的聚酯多元醇。

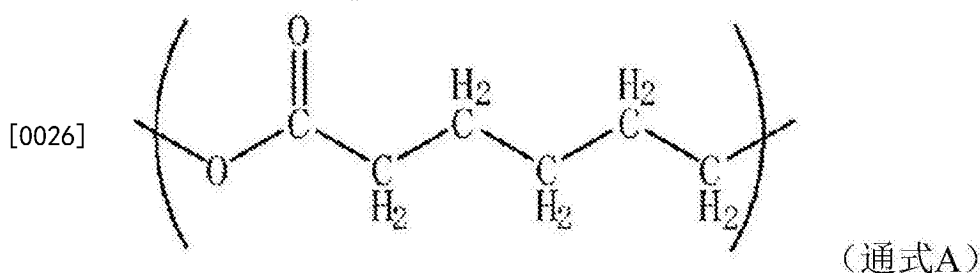
[0021] [4]根据上述[1]至[3]中任一项所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于,多异氰酸酯(B)包含脂肪族异氰酸酯的三聚体。

[0022] [5]根据上述[1]至[4]中任一项所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物,其中,消光剂(D)含有选自由无机微粉体和有机微粉体组成的组中的至少一种。

[0023] [6]根据上述[1]至上述[4]中任一项所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于,消光剂(D)为二氧化硅。

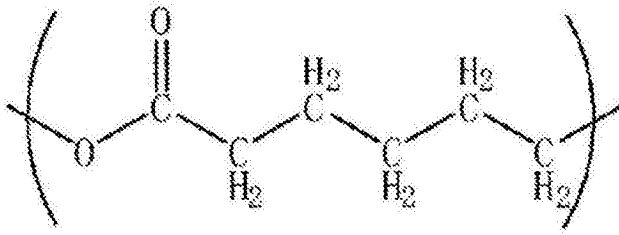
[0024] [7]一种触感涂料,其包含上述[1]至上述[6]中任一项所述的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物。

[0025] [8]一种活性能量射线固化型树脂组合物,其为包含多元醇(A)、(甲基)丙烯酸酯(a6)和多异氰酸酯(B)的聚氨酯树脂组合物,其特征在于,多元醇(A)为选自由包含3-甲基-1,5-戊二醇作为单体单元的聚碳酸酯二醇(a4)、和包含下述通式A所示的结构单元的聚碳酸酯二醇(a5)组成的组中的至少一种,(甲基)丙烯酸酯(a6)包含1个以上羟基和1个以上(甲基)丙烯酰基。



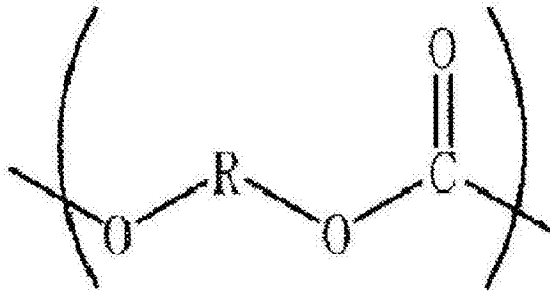
[0027] [9]根据上述[8]所述的活性能量射线固化型树脂组合物,其特征在于,上述聚碳酸酯二醇(a4)的数均分子量为300~5000的范围。

[0028] [10]根据上述[8]所述的活性能量射线固化型树脂组合物,其特征在于,上述聚碳酸酯二醇(a5)包含下述通式A所示的结构单元和下述通式B所示的结构单元。



(通式A)

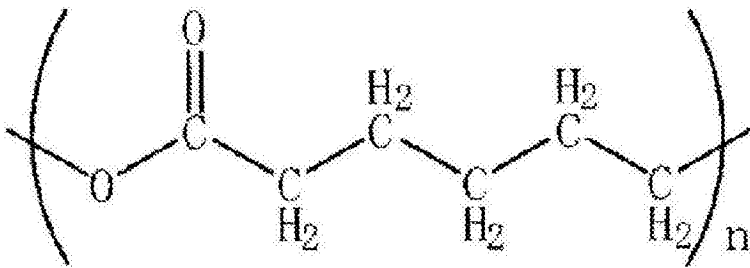
[0029]



(通式B)

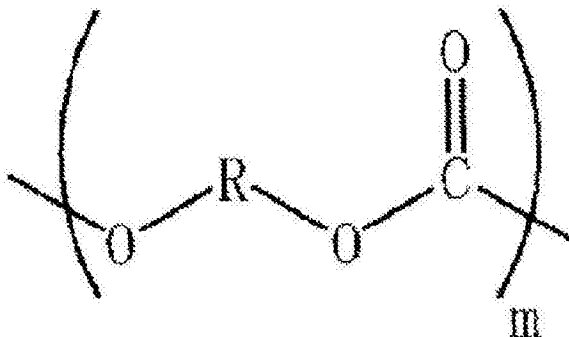
[0030] (式中,R分别独立地为2价烃基,任选具有取代基。上述烃基中的1个以上的碳原子任选被2价芳香族基团、2价杂环式基或2价交联碳环基所取代,上述烃基中的除末端之外的1个以上的碳原子任选被氧原子或硫原子所取代。)

[0031] [11]根据上述[8]或[10]所述的活性能量射线固化型树脂组合物,其特征在于,上述聚碳酸酯二醇(a5)为包含下述通式C所示的结构和下述通式D所示的结构化合物,以n/m=80/20~5/95(摩尔比)的比例含有下述通式C所示的结构与下述通式D所示的结构。



(通式C)

[0032]



(通式D)

[0033] (式中,R分别独立地为2价烃基,任选具有取代基。上述烃基中的1个以上的碳原子任选被2价芳香族基团、2价杂环式基或2价交联碳环基所取代,上述烃基中的除末端之外的1个以上的碳原子任选被氧原子或硫原子所取代。n≥1,m≥1。)

[0034] [12]根据上述[8]、[10]或[11]中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物,其特征在于,上述聚碳酸酯二醇(a5)的数均分子量为800~5000的范围。

[0035] [13]根据上述[8]至[12]中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物,其特征在于,上述(甲基)丙烯酸酯(a6)的分子量为100~3000的范围。

[0036] [14]根据上述[8]至[13]中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物,其特征在于,上述(甲基)丙烯酸酯(a6)为选自由丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯的 $\epsilon$ -己内酯加成物、丙烯酸2-羟基乙酯的 $\beta$ -甲基-戊内酯加成物、甲基丙烯酸2-羟基乙酯的 $\epsilon$ -己内酯加成物和甲基丙烯酸2-羟基乙酯的 $\beta$ -甲基-戊内酯加成物组成的组中的至少1种。

[0037] [15]根据上述[8]至[14]中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物,其特征在于,上述多异氰酸酯(B)为选自由脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯组成的组中的至少1种。

[0038] [16]根据上述[8]至[15]中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物,其特征在于,上述聚氨酯树脂组合物的数均分子量为1000~200000、且不饱和度为0.1~1mol/kg。

[0039] [17]根据上述[8]至[16]中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物,其特征在于,还含有相对于上述聚氨酯树脂组合物100质量份为0.01~15质量份的光聚合引发剂。

[0040] [18]一种涂料,其是由上述[8]至[17]中任一项所述的活性能量射线固化型树脂组合物形成的。

[0041] 需要说明的是,本发明中,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

#### [0042] 发明的效果

[0043] 对于本发明的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物,作为第一效果,可以形成兼顾耐化学药品性(特别是耐紫外线吸收剂性)与柔软的手感(柔软感觉性)的涂膜。另外,根据本发明,作为第二效果,可以提供:具备树脂的充分的操作性和低温液性、固化性能、并且形成的固化膜的低温弯曲性、夹持性也优异的活性能量射线固化型树脂组合物。

### 具体实施方式

[0044] 以下,对本发明进行详细说明。

[0045] 本发明的第一方式涉及一种涂料用氨基甲酸酯树脂组合物,其为包含多元醇(A)、多异氰酸酯(B)和消光剂(D)的聚氨酯树脂组合物,其特征在于,多元醇(A)包含聚碳酸酯二醇(a1)和羟基官能团数为3以上的聚酯多元醇(a2),多元醇(A)的平均羟基官能团数为2.3~3.5、羟值为70~285mgKOH/g,且(a1)与(a2)的质量比为(a1)/(a2)=75/25~55/45。

[0046] 另外,本发明的第二方式涉及一种活性能量射线固化型树脂组合物,其为包含多元醇(A)、(甲基)丙烯酸酯(a6)和多异氰酸酯(B)的聚氨酯树脂组合物,其特征在于,多元醇(A)为选自由包含3-甲基-1,5-戊二醇作为单体单元的聚碳酸酯二醇(a4)、和包含上述通式A所示的结构单元的聚碳酸酯二醇(a5)组成的组中的至少一种,(甲基)丙烯酸酯(a6)包含1个以上羟基和1个以上(甲基)丙烯酰基。本发明的活性能量射线固化型树脂组合物如后述



那样也可以作为涂料使用。

[0047] 本发明的第一方式中,多元醇(A)是指,包含聚碳酸酯二醇(a1)和聚酯多元醇(a2)的多元醇、或包含聚碳酸酯二醇(a1)、聚酯多元醇(a2)和(a3)的多元醇。

[0048] 聚碳酸酯二醇(a1)可以通过碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸二烷基酯类、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸亚烷基酯类、碳酸二苯酯、碳酸二萘酯、碳酸二蒽酯、碳酸二菲酯、碳酸二茛满酯、碳酸四氢萘酯等碳酸二芳基酯类等碳酸酯类与二醇的反应而得到。

[0049] 另外,作为聚碳酸酯二醇(a1),可以使用后述的聚碳酸酯二醇(a4)、聚碳酸酯二醇(a5)。

[0050] 作为二醇,选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二羟甲基庚烷、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、二乙乙二醇、二丙乙二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、二聚酸二醇、双酚A的环氧乙烷、环氧丙烷加成物、双( $\beta$ -羟基乙基)苯、苯二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等低分子多元醇组。它们可以单独使用也可以组合2种以上使用。

[0051] 作为本发明中的聚碳酸酯二醇(a1),从获得的容易性、耐化学药品性的观点出发,优选的是,使用碳酸亚烷基酯作为碳酸酯类,使用1,6-己二醇作为二醇类,来进行反应。

[0052] 本发明中的聚酯多元醇(a2)是羟基官能团数为3以上的多官能的聚酯多元醇,特别优选的是,由包含多元醇的多元醇与二羧酸成分得到的聚酯多元醇;以多元醇为引发剂、使内酯类等环状酯化合物进行开环加成聚合而得到的多元醇。

[0053] 作为上述多元醇,可以举出三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨醇等,可以在不使性能降低的范围内组合使用乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、六亚甲基二醇、二丙二醇、三亚甲基二醇等2官能醇。可以使用使这些醇与草酸、丙二酸、马来酸、己二酸、酒石酸、庚二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸等多元酸通过公知的缩合方法而制作的聚酯多元醇。

[0054] 另外,作为优选的内酯类,可以举出 $\beta$ -丙内酯、 $\beta$ -丁内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\beta$ -戊内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\alpha$ -己内酯、 $\beta$ -己内酯、 $\gamma$ -己内酯、 $\delta$ -己内酯、 $\epsilon$ -己内酯、 $\alpha$ -甲基- $\epsilon$ -己内酯、 $\beta$ -甲基- $\epsilon$ -己内酯、4-甲基己内酯、 $\gamma$ -癸内酯、 $\epsilon$ -癸内酯、 $\epsilon$ -棕榈内酯等,可以将选自它们中的1种或2种以上混合而使用。其中,从聚合时的稳定性和经济性的方面出发,优选的是,以三羟甲基丙烷为引发剂的 $\epsilon$ -己内酯的开环加成聚合物。

[0055] 本发明中的聚酯多元醇(a3)的羟基官能团数为2以上且低于3,特别优选的是,由二醇与二羧酸成分得到的聚酯多元醇;以二醇为引发剂、使内酯类等环状酯化合物进行开环加成聚合而得到的多元醇。

[0056] 作为上述二醇,可以举出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二羟甲基庚烷、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、二聚酸二醇、双酚A的环氧乙烷、环氧丙烷加成物、双( $\beta$ -羟基乙基)苯、苯二甲醇等,可以组合使用三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨醇等。可以使用使这些醇与草酸、丙二酸、马来酸、己二酸、酒石酸、庚二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸等多元酸通过公知的缩合方法而制作的聚酯多元醇。

[0057] 另外,作为优选的内酯类,可以举出 $\beta$ -丙内酯、 $\beta$ -丁内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\beta$ -戊内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\alpha$ -己内酯、 $\beta$ -己内酯、 $\gamma$ -己内酯、 $\delta$ -己内酯、 $\epsilon$ -己内酯、 $\alpha$ -甲基- $\epsilon$ -己内酯、 $\beta$ -甲基- $\epsilon$ -己内酯、4-甲基己内酯、 $\gamma$ -癸内酯、 $\epsilon$ -癸内酯、 $\epsilon$ -棕榈内酯等,可以将选自它们中的1种或2种以上混合而使用。其中,从聚合时的稳定性和经济性的方面出发,优选的是,以乙二醇为引发剂的 $\epsilon$ -己内酯的开环加成聚合物。

[0058] 聚碳酸酯二醇(a1)与聚酯多元醇(a2)、或((a2)+(a3))的质量比为(a1)/(a2)=75/25~55/45、(a1)/((a2)+(a3))=75/25~55/45的范围,更优选为(a1)/(a2)=70/30~60/40、(a1)/((a2)+(a3))=70/30~60/40的范围。通过使(a1)/(a2)、或(a1)/((a2)+(a3))的质量比为该范围,有利用聚碳酸酯二醇的聚集力与氨基甲酸酯基浓度、聚酯多元醇含量的均衡性而赋予柔软的触感、耐化学药品性提高的倾向。

[0059] 该聚碳酸酯二醇(a1)与聚酯多元醇(a2)、(a3)可以单纯地混合而使用,使用通过酯交换反应得到的多元醇,从而兼顾耐化学药品性与柔软的手感,并且对溶剂的溶解性也提高。

[0060] 多元醇(A)的平均羟基官能团数为2.3~3.5、更优选2.5~3.0的范围。通过使平均羟基官能团数为2.3~3.5,有利用交联结构、聚酯多元醇含量的均衡性而赋予柔软的触感,耐化学药品性提高的倾向。

[0061] 多元醇(A)的平均羟值为75~285mgKOH/g、更优选90~180mgKOH/g。通过使平均羟值为75~285mgKOH/g,有利用聚碳酸酯二醇的聚集力与氨基甲酸酯基浓度的均衡性而赋予柔软的触感、耐化学药品性提高的倾向。

[0062] 本发明中,为了体现柔软感觉性,作为消光剂(D),使用选自由粒径1~30 $\mu$ m的无机微粉体和有机微粉体组成的组中的至少一种。作为无机微粉体,优选使用二氧化硅,也可以使用玻璃、云母、沸石、硅藻土、石墨、粘土、滑石、碳酸钙等碱类、金属、金属氧化物等。作为有机微粉体,优选使用聚氨酯珠,也可以使用丙烯酸类树脂、聚酰胺等各种树脂、硅橡胶、纸浆、纤维素等。这些微粉体也可以组合使用2种以上。微粉体优选为球状,优选使用粒径为1~30 $\mu$ m的微粉体,超过其时,成为粗糙的触感。配混量为聚氨酯树脂组合物的1~30质量%、优选为10~20质量%。

[0063] 本发明中,根据需要可以使用有机溶剂。

[0064] 作为有机溶剂,可以适当选择在有机溶剂的存在下对反应不造成影响的有机溶剂。作为有机溶剂的具体例,可以举出辛烷等脂肪族烃类、环己烷、甲基环己烷等脂环族烃类、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等酯类、乙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯等二醇醚酯类、二氧杂环己烷等醚类、碘甲烷、单氯苯等卤代烃类、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、六甲基磷酰胺等极性非质子溶剂等。这些溶剂可以单独使用或组合2种以上使用。

[0065] 作为与多元醇(A)反应的多异氰酸酯(B)的具体例,可以举出芳香族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、芳香脂肪族二异氰酸酯、以这些多异氰酸酯为原料而得到的含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯、含脲二酮基的多异氰酸酯、含脲二酮基和异氰脲酸酯基的多异氰酸酯、含氨基甲酸酯基的多异氰酸酯、含脲基甲酸酯基的多异氰酸酯、含缩二脲基的多异氰酸酯、含脲酮亚胺基的多异氰酸酯等,可以单独使用或组合2种以上使用。

[0066] 氨基甲酸酯化反应也可以在没有催化剂下进行反应,但使用公知的氨基甲酸酯化反应催化剂也可以促进反应。作为氨基甲酸酯化反应中能够使用的催化剂的具体例,可以举出二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡等有机金属化合物、三亚乙基二胺、三乙胺等有机胺或其盐。

[0067] 本发明中,为了提高物性、而且附加各种物性,可以使用作为添加剂通用的、表面活性剂、流平剂、粘度调节剂、抗胶凝剂、阻燃剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、水解抑制剂、抗菌剂、填充剂、内部脱模剂、增强材、导电性赋予剂、电荷控制剂、抗静电剂、分散剂、润滑剂、染料、颜料等加工助剂。

[0068] 本发明的涂料用氨基甲酸酯树脂组合物作为柔软感觉涂料可以用于家电制品、OA制品、移动电话、汽车内部装饰部件、皮革表面处理等,可以兼顾柔软的触感与对化妆品等中所含的紫外线吸收剂、除虫剂的耐久性。

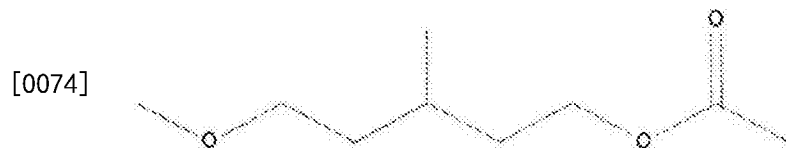
[0069] 此处,对本发明的效果中列举的耐紫外线吸收剂性的评价的指标中使用的紫外线吸收剂进行说明。作为紫外线吸收剂,主要为化妆品等中所含的对氨基苯甲酸系、肉桂酸系、二苯甲酮系、水杨酸系、苯甲酰三唑系、其他芳香族系紫外线吸收剂、和由它们一种以上形成的混合物,这些物质向成形体、涂布材料的聚氨酯树脂组合物移动,从而可见成形体表面的外观劣化、带有粘合性的现象。

[0070] 这些紫外线吸收剂中,特别是2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、水杨酸2-乙基己酯、水杨酸3,3,5-三甲基环己酯、4-叔丁基苯甲酰基(4-甲氧基苯甲酰基)甲烷、3,3-二苯基-2-氰基丙烯酸2-乙基己酯可能成为成形体、涂布材料的耐紫外线吸收剂性的大的妨碍因素。

[0071] 作为除虫剂,大多使用N,N-二乙基-3-甲基苯甲酰胺(DEET),已知其具有优异的避蚊的效果,但会渗透至皮肤、或损伤合成皮革、塑料。

[0072] 接着,对本发明的第二实施方式进行说明。

[0073] 本发明的第二实施方式中,聚碳酸酯二醇(a4)是指,具有借助碳酸酯键连接有源自多元醇的羟基的高分子链、以及与该高分子链的两末端连接的羟基,且具有下述式所示的结构单元。



[0075] 本发明的第二实施方式中使用的聚碳酸酯二醇(a4)可以通过碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸二烷基酯类、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸亚烷基酯类、碳酸二苯酯、碳酸二萘酯、碳酸二蒎酯、碳酸二菲酯、碳酸二茛满酯、碳酸四氢萘酯等碳酸二芳基酯类等碳酸酯类与3-甲基-1,5-戊二醇的脱醇反应或脱苯酚反应而得到。

[0076] 本发明的第二实施方式中,聚碳酸酯二醇(a4)中,也可以将3-甲基-1,5-戊二醇与除3-甲基-1,5-戊二醇之外的二醇组合使用。

[0077] 作为除3-甲基-1,5-戊二醇之外的二醇,没有特别限定,例如可以举出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、3,3-二羟甲基庚烷、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、二聚酸二醇、双酚A的环氧乙烷或环氧丙烷加成物、双(β-羟基乙

基)苯、苯二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等低分子多元醇。

[0078] 作为聚碳酸酯二醇(a4)的制造原料的、3-甲基-1,5-戊二醇与除此之外的二醇的摩尔比([3-甲基-1,5-戊二醇]:[除此之外的二醇])优选100:0~1:99,3-甲基-1,5-戊二醇低于1摩尔%时,有液性恶化的担心。

[0079] 本发明的第二实施方式中,考虑合成的容易性、操作容易性时,聚碳酸酯二醇(a4)的数均分子量优选300~5000的范围。

[0080] 另外,本发明的第二实施方式中,聚碳酸酯二醇(a5)是指,具有借助碳酸酯键连接有源自多元醇的烃基的高分子链、以及在该高分子链的两末端键合的羟基,例如具有上述通式A所示的结构单元与上述通式B所示的结构单元的共聚(包括嵌段·无规等)结构。

[0081] 作为具有上述通式A所示的结构单元的化合物,例如可以举出将 $\epsilon$ -己内酯进行开环聚合而得到的聚己内酯多元醇。

[0082] 具有上述通式B所示的结构单元的化合物可以通过碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸二烷基酯类、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸亚烷基酯类、碳酸二苯酯、碳酸二萘酯、碳酸二蒎酯、碳酸二菲酯、碳酸二茛满酯、碳酸四氢萘酯等碳酸二芳基酯类等碳酸酯类与乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二羟甲基庚烷、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、二聚酸二醇、双酚A的环氧乙烷、环氧丙烷加成物、双( $\beta$ -羟基乙基)苯、苯二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等低分子多元醇类的反应而得到。其中,可以适合使用由1,6-己二醇与碳酸二乙酯得到的聚碳酸酯多元醇。

[0083] 上述通式B中,作为R,只要为2价烃基就没有特别限定,例如可以举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、异亚丙基、亚丁基、异亚丁基、叔亚丁基、亚戊基、异亚戊基、亚己基、异亚己基、亚庚基、异亚庚基、亚辛基、异亚辛基等脂肪族烃基、环亚丁基、环亚戊基、环亚己基、环亚庚基等脂环族烃基、亚苯基、甲代亚苯基、亚联苯基、亚萘基等芳香族烃基等。

[0084] 上述通式B中,R任选具有取代基。作为取代基,可以举出羟基、羧基、氨基等。

[0085] 上述R中,烃基中的1个以上的碳原子可以被2价芳香族基团、2价杂环式基、或2价交联碳环基所取代。例如,可以举出上述R中,2价烃基中的1个以上的碳原子被具有苯、甲苯、萘等芳香族环的化合物所取代的物质、被具有吗啉、咪唑、吡啶、喹啉等杂环的化合物所取代的物质、被具有降冰片烷、萘烷等交联碳环的化合物所取代的物质,可以举出式中R所示的烃基的末端之外的1个以上的碳原子被氧原子所取代的具有醚结构、过氧化物结构的物质、或者被硫原子所取代的具有硫醚结构、二硫醚结构的物质。

[0086] 聚碳酸酯二醇(a5)含有上述通式A所示的结构单元和上述通式B所示的结构单元时,聚碳酸酯二醇(a5)中的上述通式A所示的结构单元与上述通式B所示的结构单元的摩尔比优选80:20~5:95、进一步优选15:85~40:60。即,聚碳酸酯二醇(a5)为包含上述通式C所示的结构和上述通式D所示的结构的化合物,且优选以 $n/m=80/20\sim 5/95$ (摩尔比)的比例含有上述通式C所示的结构与上述通式D所示的结构,进一步优选以15:85~40:60(摩尔比)的比例含有上述通式C所示的结构与上述通式D所示的结构。处于范围外时,有液性恶化的担心。

[0087] 另外,上述聚碳酸酯二醇(a5)含有上述通式C所示的结构和上述通式D所示的结构时,优选以 $n/m=80/20\sim 5/95$ (摩尔比)的比例含有上述通式C所示的结构与上述通式D所示

的结构。

[0088] 本发明的第二实施方式中,考虑合成的容易性、操作容易性时,聚碳酸酯二醇(a5)的数均分子量优选800~5000、进一步优选1000~3500。

[0089] 本发明的第二实施方式中,作为包含1个以上羟基和1个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯(a6),没有特别限定,是分子量为100~3000、优选为100~2000、进一步优选为100~1000的范围的物质,例如可以举出丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、丙烯酸2-羟基乙酯的 $\epsilon$ -己内酯加成物、丙烯酸2-羟基乙酯的 $\beta$ -甲基-戊内酯加成物、甘油单丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯等丙烯酸酯类、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯的 $\epsilon$ -己内酯加成物、甲基丙烯酸2-羟基乙酯的 $\beta$ -甲基-戊内酯加成物、甘油单甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯等甲基丙烯酸酯类、烯丙基醇、甘油单烯丙基醚、甘油二烯丙基醚等烯丙基化合物类等。

[0090] 其中,优选丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯的 $\epsilon$ -己内酯加成物、丙烯酸2-羟基乙酯的 $\beta$ -甲基-戊内酯加成物、甲基丙烯酸2-羟基乙酯的 $\epsilon$ -己内酯加成物、甲基丙烯酸2-羟基乙酯的 $\beta$ -甲基-戊内酯加成物,特别优选丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯。另外,作为(a6)成分,可以单独使用上述1种化合物,也可以组合使用2种以上。

[0091] 本发明的第二实施方式中,作为多异氰酸酯(B),可以使用第一实施方式中记载的多异氰酸酯(B)。其中,优选脂肪族异氰酸酯、脂环式二异氰酸酯,进一步优选异佛尔酮二异氰酸酯。

[0092] 本发明的第二实施方式中,上述聚氨酯树脂组合物可以形成作为多元醇(A)、(甲基)丙烯酸酯(a6)和多异氰酸酯(B)的反应产物的、含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂。

[0093] 本发明的第二实施方式中,上述聚氨酯树脂组合物的数均分子量优选为1000~200000。数均分子量低于上述范围时,有由该树脂形成的固化膜的柔软性、伸长率变得不充分的倾向,超过上述范围时,结晶性、粘度变得非常高,因此,有制造稳定性的确保变难的倾向。更优选的数均分子量为10000~50000。

[0094] 另外,本发明的第二实施方式中,上述聚氨酯树脂组合物的不饱和度优选为0.1~1mol/kg。此处,不饱和度是指,将制造树脂1kg时所需的(a6)成分的摩尔数设为 $\alpha$ mol,将(a6)成分1分子中所含的自由基聚合性不饱和键的数设为 $\beta$ 个时,以 $\alpha \times \beta$ 计算得到的值。不饱和度低于上述范围时,有固化性能不充分、或者由该树脂形成的固化膜的交联密度变小而无法得到充分的表面固化性的倾向,超过上述范围时,虽然可以得到充分的表面固化性,但是固化膜变硬,有缺乏柔软性、伸长率的倾向。更优选的范围为0.1~0.5mol/kg。

[0095] 本发明的第二实施方式中,上述聚氨酯树脂组合物例如可以将选自上述(a4)和(a5)组成的组中的至少一种成分与(a6)成分与(B)成分投入至有机溶剂中,使其反应从而制造。

[0096] 此处,反应温度通常为20~200℃,优选30~150℃的范围。另外,只要可以适当进行反应直至异氰酸酯残基消失即可,反应时间通常为10分钟~48小时。作为有机溶剂,可以使用第一实施方式中记载的有机溶剂,这些溶剂可以单独使用或组合2种以上使用。

[0097] 该反应时,根据需要可以添加促进羟基与异氰酸酯基的的反应的反应催化剂。作为

这样的反应催化剂,可以举出油酸铅、四丁基锡、三氯化铋、三苯基铝、三辛基铝、环烷酸锌、环烷酸锆、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、四正丁基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷、1,4-二氮杂[2.2.2]双环辛烷、N-乙基吗啉等。

[0098] 另外,选自由上述(a4)和(a5)组成的组中的至少一种成分与(a6)成分与(B)成分的比率只要根据上述聚氨酯树脂组合物所要求的不饱和度、数均分子量等而确定,就没有特别限定。例如,为了制造数均分子量为1000~200000、且饱和度为0.1~1mol/kg的上述聚氨酯树脂组合物,将选自由上述(a4)和(a5)组成的组中的至少一种成分与(a6)成分与(B)成分的总量(固体成分)设为100质量%时,优选的是,选自由上述(a4)和(a5)组成的组中的至少一种成分为50~90质量%、(a6)成分为2~20质量%、(B)成分为5~40质量%。另外,使用反应催化剂的情况下,相对于选自由上述(a4)和(a5)组成的组中的至少一种成分与(a6)成分与(B)成分的总量(固体成分)100质量份,优选以0.005~1.0质量份的范围使用。

[0099] 本发明的第二实施方式的活性能量射线固化型树脂组合物相对于上述聚氨酯树脂组合物100质量份、优选含有0.01~15质量份的光聚合引发剂,可以通过照射活性能量射线而得到固化物。

[0100] 作为光聚合引发剂,没有特别限定,例如可以举出苯乙酮、甲氧基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、对二甲基氨基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、 $\alpha$ -羟基- $\alpha$ , $\alpha'$ -二甲基苯乙酮、2-羟基-2-环己基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基丙酮-1等苯乙酮类、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙基丁醚等苯偶姻醚类、二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、p,p'-二氯二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮等酮类、噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮等噻吨酮类、双酰基氧化膦、苯甲酰基氧化膦等膦氧化物、苯偶酰二甲基缩酮等缩酮类、苡烷-2,3-二酮、菲醌等酮类等。这些光聚合引发剂可以单独使用或组合2种以上使用。

[0101] 作为使本发明的第二实施方式的活性能量射线固化型树脂组合物固化的活性能量射线,没有特别限定,例如可以举出电子线、紫外线、可见光线、激光束(近红外线、可见光激光、紫外线激光等)。其照射量可以根据需要而调整。

[0102] 需要说明的是,本发明的第二实施方式的活性能量射线固化型树脂组合物除上述(a4)、(a5)、(a6)、(B)成分之外,根据需要可以配混有机溶剂、着色颜料、体质颜料、涂料用添加剂等。

[0103] 作为有机溶剂,可以使用第一实施方式中记载的有机溶剂,这些溶剂可以单独使用或组合2种以上使用。

[0104] 作为着色颜料,没有特别限定,例如可以举出氧化钛、氧化锌、炭黑、氧化铁(印度红)、铬黄、黄色氧化铁、赭石、群青、钴绿等无机系颜料、偶氮系、萘酚系、吡唑啉酮系、葱醌系、茈系、喹吡啉酮系、双偶氮系、异吡啉酮系、苯并咪唑系、酞菁系、喹酞酮系等有机颜料。

[0105] 作为体质颜料,没有特别限定,例如可以举出重质碳酸钙、粘土、高岭土、滑石、沉降性硫酸钡、碳酸钡、白炭黑、硅藻土等。

[0106] 作为涂料用添加剂,没有特别限定,例如可以举出增塑剂、催化剂、防霉剂、消泡剂、流平剂、颜料分散剂、防沉降剂、防流挂剂、增稠剂、消光剂、光稳定剂、紫外线吸收剂等。

[0107] 本发明的活性能量射线固化型树脂组合物可以适合用于墨、涂料、粘接剂、涂布剂、表面处理剂等各种涂布用途。该树脂组合物的涂布法没有特别限定,可以从公知的手法中适当选择。另外,涂布量、涂膜的厚度、活性能量射线照射量等可以根据被涂装面的材质等而设为适当的条件。

[0108] 使用本发明的活性能量射线固化型树脂组合物形成的涂膜适合用于对于形成的固化膜的低温弯曲性、夹持性、耐水性、耐热性所要求的各种用途。

[0109] 实施例

[0110] 以下,对本发明的实施例进行说明,但本发明不受这些实施例的限定性解释。

[0111] [第一实施方式]

[0112] {多元醇的制造1}

[0113] 在组装有搅拌机、温度计、加热装置、蒸馏塔的反应装置中,以作为二醇的1,6-己二醇(以下简记作1,6-HG)相对于碳酸二乙酯(以下简记作DEC)的配混比例以摩尔比计成为1.08的方式,投入1,6-HG 830g、DEC 771g,并且进一步投入作为反应催化剂的四丁基钛酸酯(以下简记作TBT)0.05g,在氮气气流下缓慢地使温度上升至190℃。在乙醇的馏出变缓慢且蒸馏塔的塔顶温度变为50℃以下的时刻,反应温度保持190℃不变地缓慢地进行减压直至1.3kPa,以1.3kPa的压力进一步使其反应7小时。进一步以190℃的反应温度在1.3kPa以下的减压下,持续进行反应直至反应物的羟值达到54~58(mg-KOH/g),得到聚碳酸酯二醇(Polyol-1)。所得Polyol-1的羟值为55.6(mg-KOH/g)。

[0114] {多元醇的制造2}

[0115] 投入多元醇的制造1中得到的Polyol-1 645g、聚己内酯三醇(PCL-305)350g、1,6-HG 4.85g,以190℃进行酯交换反应5小时,得到多元醇(Polyol-2)。所得Polyol-2的羟值为150.8(mg-KOH/g)。

[0116] {多元醇的制造3}

[0117] 投入多元醇的制造1中得到的Polyol-1 687g、聚己内酯三醇(PCL-305)300g、1,6-HG 13.1g,以190℃进行酯交换反应5小时,得到多元醇(Polyol-3)。所得Polyol-3的羟值为143.2(mg-KOH/g)。

[0118] {多元醇的制造4}

[0119] 投入多元醇的制造1中得到的Polyol-1 503g、聚己内酯二醇(PCL-220)215g,以190℃进行酯交换反应5小时,得到多元醇(Polyol-4)。所得Polyol-4的羟值为56.6(mg-KOH/g)。

[0120] {多元醇的制造5}

[0121] 在组装有搅拌机、温度计、加热装置、蒸馏塔的反应装置中,以作为二醇的1,6-HG相对于碳酸二乙酯(以下简记作DEC)的配混比例以摩尔比计成为1.16的方式,投入1,6-HG 841g、DEC 723g,并且进一步投入作为反应催化剂的四丁基钛酸酯(以下简记作TBT)0.05g,在氮气气流下缓慢地使温度上升至190℃。在乙醇的馏出变缓慢且蒸馏塔的塔顶温度变为50℃以下的时刻,反应温度保持190℃不变地缓慢地进行减压直至1.3kPa,以1.3kPa的压力进一步使其反应7小时。进一步以190℃的反应温度在1.3kPa以下的减压下,持续进行反应直至反应物的羟值达到110~114(mg-KOH/g),得到聚碳酸酯二醇(Polyol-5)。所得Polyol-5的羟值为112.4(mg-KOH/g)。

[0122] (多元醇的制造6)

[0123] 投入多元醇的制造1中得到的Polyol-1 854g、聚己内酯三醇 (PCL-305) 100g、1,6-HG 46.2g,以190℃进行酯交换反应5小时,得到多元醇 (Polyol-6)。所得Polyol-6的羟值为122.4 (mg-KOH/g)。

[0124] (多元醇的制造7)

[0125] 在组装有搅拌机、温度计、加热装置、蒸馏塔的反应装置中,以作为二醇的1,6-HG相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.05的方式,投入1,6-HG 826g、DEC 787g,并且进一步投入作为反应催化剂的四丁基钛酸酯(以下简记作TBT) 0.05g,在氮气气流下缓慢地使温度上升至190℃。在乙醇的馏出变缓慢且蒸馏塔的塔顶温度变为50℃以下的时刻,反应温度保持190℃不变地缓慢地进行减压直至1.3kPa,以1.3kPa的压力进一步使其反应7小时。进一步以190℃的反应温度在1.3kPa以下的减压下,持续进行反应直至反应物的羟值变为35~39 (mg-KOH/g),得到多元醇。所得多元醇的羟值为37.6 (mg-KOH/g)。接着投入该所得多元醇575g、聚己内酯三醇 (PCL-305) 400g、聚己内酯二醇 (PCL-210) 25g,以190℃进行酯交换反应5小时,得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-7)。所得Polyol-7的羟值为145.3 (mg-KOH/g)。

[0126] (评价用涂膜的制作)

[0127] 如表1的实施例1所示那样,将多元醇20g、消光剂ACEMATT OK900 (EVONIK公司制二氧化硅、粒径7.5μm) 5g、流平剂BYK-331 (BYK Japan KK.制) 0.25g、催化剂DOTDL (Kishida chemical Ltd.,Co.) 0.05g配混,还考虑固化剂时,进一步以成为固体成分=30%的方式添加乙酸丁酯81.3g,然后进行混合,得到主剂。接着,以主剂羟基摩尔数与固化剂异氰酸酯基摩尔数成为1/1的方式,将固化剂C-HXLV9.5g与主剂混合,涂布在基材 (ABS树脂) 使得干燥膜厚成为60μm,以80℃进行2小时干燥,进一步以25℃熟化96小时,由此制作涂膜。使用该涂膜进行物性的评价。

[0128] 对于实施例2~5、比较例1~6,也与实施例1同样地制作涂膜,进行物性的评价。

[0129] 此外,将本发明中使用的原料示于下述。

[0130] PCL-305聚己内酯三醇 (分子量=550、羟值=305、官能团数=3) Daicel Corporation制

[0131] PCL-312聚己内酯三醇 (分子量=1250、羟值=135、官能团数=3) Daicel Corporation制

[0132] PCL-220聚己内酯二醇 (分子量=2000、羟值=56.1、官能团数=2) Daicel Corporation制

[0133] PCL-210聚己内酯二醇 (分子量=1000、羟值=112、官能团数=2) Daicel Corporation制

[0134] C-HXLV多异氰酸酯固化剂 (NCO含量=23.2%) 东曹株式会社制

[0135] 对于所得涂膜,针对以下项目进行评价,表1中记载结果。

[0136] 1. 触感

[0137] 对于涂膜的表面,使用摩擦感试验机KSE-SE (Keto tech Co.,Ltd.制),以钢琴线摩擦件、载荷25g,测定作为夹持感的指标的摩擦力(μ)和作为粗糙感的指标的摩擦力标准偏差(μMD)。将满足 $0.5 \leq \mu \leq 1.0$ 、 $\mu MD \leq 0.012$ 的情况记作“○”、不满足 $0.5 \leq \mu \leq 1.0$ 、 $\mu MD \leq 0.012$ 的情况记作“×”。



- [0138] 2-1.耐化学药品性
- [0139] <耐紫外线吸收剂性>
- [0140] 分别调制下述化合物的甘油3%溶液,在涂膜上滴加各调制液1滴,以40℃放置1小时后,擦拭,以目视评价外观。
- [0141] <化合物>
- [0142] (1) 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮
- [0143] (2) 水杨酸-2-乙基己酯
- [0144] (3) 水杨酸-3,3,5-三甲基环己酯
- [0145] (4) 4-叔丁基苯甲酰基(4-甲氧基苯甲酰基)甲烷
- [0146] (5) 3,3-二苯基-2-氰基丙烯酸-2-乙基己酯
- [0147] <评价基准>
- [0148] • 涂膜的大部分中产生了溶胀、褶皱、溶解(评价:×)
- [0149] • 涂膜的大部分中产生了褶皱(评价:△)
- [0150] • 涂膜上以滴加痕迹残留的程度稍稍产生了隆起(评价:○)
- [0151] • 涂膜上未见变化(评价:◎)
- [0152] <耐除虫剂性>
- [0153] 调制DEET的乙醇10%溶液,在涂膜上滴加调制液1滴,以40℃放置1小时后,擦拭,以目视评价外观。
- [0154] <评价基准>
- [0155] • 涂膜的大部分中产生了溶胀、褶皱、溶解(评价:×)
- [0156] • 涂膜的大部分中产生了褶皱(评价:△)
- [0157] • 涂膜上以滴加痕迹残留的程度稍稍产生了隆起(评价:○)
- [0158] • 涂膜上未见变化(评价:◎)
- [0159] [表1]

[0160]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
Polyl-1			14	12							10
Polyl-2	20										
Polyl-3		20				20					
Polyl-4							20				
Polyl-5										20	
Polyl-6					20						
Polyl-7			8	8				20			10
PCI-305											
PCI-312									20		
DPV	147.9	142.8	130.8	155.7	145.3	56.1	112.2	305	135	122.4	180.6
苯酚f	2.64	2.55	2.61	2.71	2.78	2	2	3	3	2.18	2.78
酒精剂	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
羧基剂	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
硬化剂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
乙酰丁醇	81.3	80.3	78.7	82.5	80.9	75.8	61.4	105	79.3	77.5	86.3
C-HXLV	9.5	9.1	8.4	10	9.4	3.6	7.3	19.7	8.7	7.9	11.7
羧基甲酯羧基羧酸	1.78	1.73	1.64	1.85	1.76	0.85	1.47	2.74	1.68	1.56	2.03
物性评价											
溶解力H	0.54	0.6	0.63	0.65	0.58	0.74	0.26	0.62	0.71	0.31	0.32
标准偏差HMD	0.0077	0.010	0.0093	0.0092	0.0080	0.0105	0.0103	0.0081	0.0101	0.0059	0.0072
触感	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×
高紫外吸收剂性	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	○	○	◎	◎
清除虫卵性	○	○	○	◎	◎	×	◎	×	×	◎	◎

[0161] [第二实施方式]

[0162] 制造例1.

[0163] (聚碳酸酯二醇的制造1)

[0164] 在组装有搅拌机、温度计、加热装置、蒸馏塔的反应装置中,将作为二醇的3-甲基-1,5-戊二醇(以下简记作MPD)与1,6-己二醇(以下简记作1,6-HG)以摩尔比计设为MPD/1,6-

HG = 3/7, 使得该二醇相对于碳酸二乙酯 (以下简记作DEC) 的配混比例以摩尔比计成为 1.05, 投入MPD 248g、1,6-HG 579g、DEC 787g, 并且进一步投入作为反应催化剂的四丁基钛酸酯 (以下简记作TBT) 0.05g, 在氮气气流下缓慢地使温度上升至190℃。在乙醇的馏出变缓慢且蒸馏塔的塔顶温度变为50℃以下的时刻, 反应温度保持190℃不变地缓慢地进行减压直至1.3kPa, 以1.3kPa的压力进一步使其反应7小时。进一步以190℃的反应温度在1.3kPa以下的减压下, 持续进行反应直至反应物的羟值变为35~40 (mg-KOH/g), 得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-8)。所得多元醇化合物的羟值为37.4mg-KOH/g (数均分子量 (以下Mn) = 3000)。

[0165] 制造例2.

[0166] (聚碳酸酯二醇的制造2)

[0167] 在与制造例1同样的制造方法中, 以摩尔比计设为MPD/1,6-HG = 3/7, 以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.08的方式, 投入MPD 300g、1,6-HG 700g、DEC 926.1g, 除此之外, 利用同样的方法合成, 从而得到羟值为56.1mg-KOH/g (Mn = 2000) 的聚碳酸酯二醇 (Polyol-9)。

[0168] 制造例3.

[0169] (聚碳酸酯二醇的制造3)

[0170] 在与制造例1同样的制造方法中, 以摩尔比计设为MPD/1,6-HG = 3/7, 以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.16的方式, 投入MPD 300g、1,6-HG 700g、DEC 862.2g, 除此之外, 利用同样的方法合成, 从而得到羟值为112.2mg-KOH/g (Mn = 1000) 的聚碳酸酯二醇 (Polyol-10)。

[0171] 制造例4.

[0172] (聚碳酸酯二醇的制造4)

[0173] 在与制造例1同样的制造方法中, 以摩尔比计设为MPD/1,6-HG = 5/5, 以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.08的方式, 投入MPD 500g、1,6-HG 500g、DEC 926.1g, 除此之外, 利用同样的方法合成, 从而得到羟值为56.1mg-KOH/g (Mn = 2000) 的聚碳酸酯二醇 (Polyol-11)。

[0174] 制造例5.

[0175] (聚碳酸酯二醇的制造5)

[0176] 在与制造例1同样的制造方法中, 以摩尔比计设为MPD/1,6-HG = 9/1, 以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.05的方式, 投入MPD 744g、1,6-HG 82.7g、DEC 787g, 除此之外, 利用同样的方法合成, 从而得到羟值为37.4mg-KOH/g (Mn = 3000) 的聚碳酸酯二醇 (Polyol-12)。

[0177] 制造例6.

[0178] (聚碳酸酯二醇的制造6)

[0179] 在与制造例1同样的制造方法中, 以摩尔比计设为MPD/1,6-HG = 9/1, 以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.08的方式, 投入MPD 900g、1,6-HG 100g、DEC 926.1g, 除此之外, 利用同样的方法合成, 从而得到羟值为56.1mg-KOH/g (Mn = 2000) 的聚碳酸酯二醇 (Polyol-13)。

[0180] 制造例7.

[0181] (聚碳酸酯二醇的制造7)

[0182] 在与制造例1同样的制造方法中,以摩尔比计设为MPD/1,6-HG=9/1,以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.38的方式,投入MPD 900g、1,6-HG 100g、DEC 725.0g,除此之外,利用同样的方法合成,从而得到羟值为224.0mg-KOH/g (Mn=500)的聚碳酸酯二醇(Polyol-14)。

[0183] 制造例8.

[0184] (聚碳酸酯二醇的制造8)

[0185] 在与制造例1同样的制造方法中,以摩尔比计设为MPD/1,6-HG=10/0,以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.08的方式,投入MPD 1000g、1,6-HG 0g、DEC 926.1g,除此之外,利用同样的方法合成,从而得到羟值为56.1mg-KOH/g (Mn=2000)的聚碳酸酯二醇(Polyol-15)。

[0186] 制造例9.

[0187] (聚碳酸酯二醇的制造9)

[0188] 在与制造例1同样的制造方法中,以摩尔比计设为MPD/1,6-HG=0/10,以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.05的方式,投入MPD 0g、1,6-HG 827g、DEC 787g,除此之外,利用同样的方法合成,从而得到羟值为37.4mg-KOH/g (Mn=3000)的聚碳酸酯二醇(Polyol-16)。

[0189] 制造例10.

[0190] (聚碳酸酯二醇的制造10)

[0191] 在与制造例1同样的制造方法中,以摩尔比计设为MPD/1,6-HG=0/10,以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.08的方式,投入MPD 0g、1,6-HG 1000g、DEC 926.1g,除此之外,利用同样的方法合成,从而得到羟值为56.1mg-KOH/g (Mn=2000)的聚碳酸酯二醇(Polyol-17)。

[0192] 制造例11.

[0193] (聚碳酸酯二醇的制造11)

[0194] 在与制造例1同样的制造方法中,以摩尔比计设为MPD/1,6-HG=0/10,以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.16的方式,投入MPD 0g、1,6-HG 1000g、DEC 862.2g,除此之外,利用同样的方法合成,从而得到羟值为112.2mg-KOH/g (Mn=1000)的聚碳酸酯二醇(Polyol-18)。

[0195] 制造例12.

[0196] (聚碳酸酯二醇的制造12)

[0197] 在与制造例1同样的制造方法中,以摩尔比计设为1,5-戊二醇/1,6-HG=5/5,以相对于DEC的配混比例以摩尔比计成为1.07的方式,投入1,5-戊二醇385g、1,6-HG 436g、DEC 814g,除此之外,利用同样的方法合成,从而得到羟值为56.1mg-KOH/g (Mn=2000)的聚碳酸酯二醇(Polyol-19)。

[0198] 需要说明的是,以下比较例中,作为Polyol-20,使用东曹株式会社制的Nipporan-4010(聚1,4-亚丁基己二酸酯,羟值56.1mg-KOH/g (Mn=2000))。另外,作为Polyol-21,使用保土谷化学工业株式会社制的PTG-2000SN(聚四亚甲基二醇,羟值56.1mg-KOH/g (Mn=2000))。

[0199] 实施例6.

[0200] (含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂的制造)

[0201] 在装有搅拌机、温度计、加热装置的2L四口烧瓶中投入Polyol-8 443.4g、异佛尔酮二异氰酸酯(以下简记作IPDI) 43.7g、二月桂酸二辛基锡(以下简记作DOTDL) 0.2g和甲乙酮(以下简记作MEK) 500g,在70℃下搅拌约12小时使其反应。之后,投入甲基丙烯酸2-羟基乙酯(以下简记作HEMA) 12.7g,在70℃下搅拌约12小时使其反应。

[0202] 反应结束通过红外线吸收光谱确认观测不到异氰酸酯残基。如此,得到含有作为固体成分的50质量%的数均分子量30000、不饱和度0.20mol/kg的含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂的树脂溶液。对于所得树脂溶液,通过下述方法,评价操作性和低温液性。将结果示于表2、表3。

[0203] (使用活性能量射线固化型树脂组合物的薄膜制作)

[0204] 相对于所得树脂溶液中的含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂固体成分100质量份,加入1.5质量份的光聚合引发剂(Ciba Sepcial chemicals Ltd.制IRGACURE 184、1-羟基环己基-苯基酮),调制树脂组合物,将该树脂组合物以约200 $\mu$ m的膜厚涂布于脱模纸上(对于夹持性评价,使用PET基材)。之后,在40℃下放置24小时,使有机溶剂完全挥发后,照射100mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线,形成薄膜(固化膜)。对于该固化膜,通过下述评价方法,对低温弯曲性(柔软性)、夹持性、耐热水性、耐热性进行评价。将结果示于表2、表3。

[0205] (评价方法)

[0206] (1) 操作性.

[0207] 对所得含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂溶液的操作性以以下3阶段进行评价。使用200 $\mu$ m涂抹器,以涂装速度5cm/s进行涂装,以3阶段评价刚刚涂装后的外观。将平滑且光滑的情况记作“◎”、可见凹凸的情况记作“×”、其中间状态的情况记作“○”,将“◎”“○”记作合格。

[0208] (2) 低温液性.

[0209] 将所得含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂溶液在-5℃下静置1周后的液性以以下3阶段进行评价。将液态且没有混浊、浮游物的情况记作“◎”、为液态但确认到混浊、浮游物的情况记作“○”、固化了的情况记作“×”,将“◎”记作合格。

[0210] (3) 低温弯曲性(柔软性) .

[0211] 基于JIS K 6542,将从所得固化膜切出的试验片以-10℃实施25000次的弯曲,以以下3阶段评价外观。将试验片中未确认到变化的情况记作“◎”、弯曲后残留的情况记作“○”、试验片破裂的情况记作“×”,将“◎”记作合格。

[0212] (4) 夹持性.

[0213] 以在PET基材上得到的固化膜为上侧而固定于水平的平台。在该固化膜上载置半径10mm的圆形砝码(1g),倾斜平台时,求出砝码滑出的角度( $\theta$ ),以以下3阶段进行评价。将 $\theta > 30^\circ$ 记作“◎”、 $15^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ 记作“○”、 $\theta < 15^\circ$ 记作“×”,将“◎”记作合格。

[0214] (5) 耐热水性.

[0215] 在样品瓶中放入所得固化膜和蒸馏水,以80℃静置2周,以以下2阶段评价固化膜的外观。将在试验前后没有变化的情况记作“◎”、试验后溶解了的情况记作“×”,将“◎”记作合格。

[0216] (6) 耐热性.

[0217] 将所得固化膜以110℃静置2周,以以下2阶段评价固化膜的外观。

[0218] 将在试验前后没有变化的情况记作“◎”、试验后溶解了的情况记作“×”,将“◎”记作合格。

[0219] 实施例7~13和比较例7~12.

[0220] 将在具备温度计、冷却管、搅拌装置的2L四口烧瓶中投入的成分的种类和质量如表2、表3所示那样进行变更,除此之外,与实施例6同样地制造含不饱和基团的氨基甲酸酯树脂,同样地形成薄膜(固化膜)并进行评价。将结果示于表2、表3。

[0221] [表2]

[0222]

	实施例												
	6	7	8	9	10	11	12	13					
Polyol-8 (Mn=3,000)	443.4												
Polyol-9 (Mn=2,000)		428.7											
Polyol-10 (Mn=1,000)			389.7										
Polyol-11 (Mn=2,000)				428.7									
Polyol-12 (Mn=3,000)					443.4								
Polyol-13 (Mn=2,000)						428.7							
Polyol-14 (Mn=500)													
Polyol-15 (Mn=2,000)													
HEMA	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
IPDI	43.7	52.9	93.1	52.9	43.7	52.9	157.4	52.9	52.9	52.9	157.4	52.9	52.9
MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0
DOTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
NV(%)	50.0	50.0	49.6	49.5	50.0	48.9	49.1	49.9	49.9	49.9	49.1	49.9	49.9
Vis(mPa·s)	4.800	3.700	6.900	2.100	3.100	1.400	6.500	1.000	1.000	1.000	6.500	1.000	1.000
操作性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
-5°C液性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
-10°C低温弯曲性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
夹持性 (PET基材)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐热水性试验 (80°C)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐热试验 (110°C)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0223]

[表3]

[0224]

	比较例											
	7	8	9	10	11	12						
Polyol-16 (Mn=3,000)	443.4											
Polyol-17 (Mn=2,000)		428.7										
Polyol-18 (Mn=1,000)			389.7									
Polyol-19 (Mn=2,000)				428.7								
Polyol-20 (Mn=2,000)					428.7							
Polyol-21 (Mn=2,000)						428.7						
HEMA	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7						428.7
IPDI	43.7	52.9	93.1	52.9	52.9	52.9						12.7
MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0						52.9
DOTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2						500.0
NV(%)	50.0	50.0	49.6	50.0	50.0	50.0						0.2
Vis(mPa·s)	6,100	4,400	20,000	9,100	3,500	2,500						0.2
操作性	○	◎	x	x	◎	◎						◎
-5°C液性	x	x	x	○	x	◎						◎
-10°C低温弯曲性	○	○	x	○	◎	◎						◎
夹持性 (PET基材)	○	○	x	x	◎	◎						◎
耐热水性试验 (80°C)	◎	◎	◎	◎	x	○						○
耐热试验 (110°C)	◎	◎	◎	◎	◎	x						x

[0225] 制造例13.

[0226] (聚碳酸酯二醇的制造13)

[0227] 在组装有搅拌机、温度计、加热装置、蒸馏塔的反应装置中,按照作为二醇的1,6-己二醇(以下简记作“1,6-HG”)与碳酸二乙酯(以下简记作“DEC”)的配混比例以摩尔比计成为1.08的方式,投入1,6-HG 830g、DEC 771g,并且进一步投入作为反应催化剂的四丁基钛酸酯(以下简记作“TBT”)0.05g,在氮气气流下缓慢地使温度上升至190°C。在乙醇的馏出变缓慢且蒸馏塔的塔顶温度变为50°C以下的时刻,反应温度保持190°C不变地缓慢地进行减压直至1.3kPa,以1.3kPa的压力进一步使其反应7小时。进一步以190°C的反应温度在1.3kPa以下的减压下,持续进行反应直至反应物的羟值达到54~58(mg-KOH/g),得到具有上述通式D所示的结构单元的聚碳酸酯二醇(p1)(以下简记作PCD(p1))。

[0228] 制造例14.



[0229] (聚碳酸酯二醇的制造14)

[0230] 将PCD (p1) 850g、具有上述通式C所示的结构单元的聚己内酯二醇 (c1) (Daicel Corporation制、羟值56.1 (mg-KOH/g)。以下简记作“PCL (c1)”) 150g在190℃下、进行5小时酯交换反应,得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-22)。Polyol-22为PCL (c1) /PCD (p1) =15/85 (mol比)、羟值为56.1mg-KOH/g (数均分子量 (以下Mn) =2000)。

[0231] 制造例15.

[0232] (聚碳酸酯二醇的制造15)

[0233] 利用与制造例13同样的制造方法,持续进行反应直至反应物的羟值达到54~58 (mg-KOH/g),得到PCD (p1)。

[0234] 接着将PCD (p1) 700g、具有上述通式C所示的结构单元的PCL (c1) 300g在190℃下、进行5小时酯交换反应,得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-23)。Polyol-23为PCL (c1) /PCD (p1) =30/70 (mol比)、羟值为56.1mg-KOH/g (Mn=2000)。

[0235] 制造例16.

[0236] (聚碳酸酯二醇的制造16)

[0237] 利用与制造例13同样的制造方法,持续进行反应直至反应物的羟值达到110~114 (mg-KOH/g),得到具有上述通式D所示的结构单元的聚碳酸酯二醇 (p2) (以下简记作PCD (p2))。

[0238] 接着将PCD (p2) 700g、具有上述通式C所示的结构单元的聚己内酯二醇 (c2) (Daicel Corporation制、羟值112.2 (mg-KOH/g)。以下简记作“PCL (c2)”) 300g在190℃下、进行5小时酯交换反应,得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-24)。Polyol-24为PCL (c2) /PCD (p2) =30/70 (mol比)、羟值为112.2mg-KOH/g (Mn=1000)。

[0239] 制造例17.

[0240] (聚碳酸酯二醇的制造17)

[0241] 利用与制造例13同样的制造方法,持续进行反应直至反应物的羟值变为35~40 (mg-KOH/g),得到具有上述通式D所示的结构单元的聚碳酸酯二醇 (p3) (以下简记作PCD (p3))。

[0242] 接着将PCD (p3) 700g、具有上述通式C所示的结构单元的聚己内酯二醇 (c3) (Daicel Corporation制、羟值37.4 (mg-KOH/g)。以下简记作“PCL (c3)”) 300g在190℃下、进行5小时酯交换反应,得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-25)。Polyol-25为PCL (c3) /PCD (p3) =30/70 (mol比)、羟值为37.4mg-KOH/g (Mn=3000)。

[0243] 制造例18.

[0244] (聚碳酸酯二醇的制造18)

[0245] 利用与制造例13同样的制造方法,持续进行反应直至反应物的羟值变为26~30 (mg-KOH/g),得到具有上述通式D所示的结构单元的聚碳酸酯二醇 (p4) (以下简记作PCD (p4))。

[0246] 接着将PCD (p4) 700g、具有上述通式C所示的结构单元的聚己内酯二醇 (c4) (Daicel Corporation制、羟值28.0 (mg-KOH/g)。以下简记作“PCL (c4)”) 300g在190℃下、进行5小时酯交换反应,得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-26)。Polyol-26为PCL (c4) /PCD (p4) =30/70 (mol比)、羟值为28.2mg-KOH/g (Mn=4000)。

- [0247] 制造例19.
- [0248] (聚碳酸酯二醇的制造19)
- [0249] 利用与制造例13同样的制造方法,持续进行反应直至反应物的羟值达到54~58 (mg-KOH/g),得到PCD (p1)。
- [0250] 接着将PCD (p1) 600g、PCL (c1) 400g在190℃下、进行5小时酯交换反应,得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-27)。Polyol-27为PCL (c1) /PCD (p1) = 40/60 (mol比)、羟值为56.1mg-KOH/g (Mn=2000)。
- [0251] 制造例20.
- [0252] (聚碳酸酯二醇的制造20)
- [0253] 利用与制造例13同样的制造方法,持续进行反应直至反应物的羟值达到54~58 (mg-KOH/g),得到PCD (p1)。
- [0254] 接着将PCD (p1) 400g、PCL (c1) 600g在190℃下、进行5小时酯交换反应,得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-28)。Polyol-28为PCL (c1) /PCD (p1) = 60/40 (mol比)、羟值为56.1mg-KOH/g (Mn=2000)。
- [0255] 制造例21.
- [0256] (聚碳酸酯二醇的制造21)
- [0257] 利用与制造例13同样的制造方法,持续进行反应直至反应物的羟值达到54~58 (mg-KOH/g),得到PCD (p1)。
- [0258] 接着将PCD (p1) 200g、PCL (c1) 800g在190℃下、进行5小时酯交换反应,得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-29)。Polyol-29为PCL (c1) /PCD (p1) = 80/20 (mol比)、羟值为56.1mg-KOH/g (Mn=2000)。
- [0259] 制造例22.
- [0260] (聚碳酸酯二醇的制造22)
- [0261] 利用与制造例13同样的制造方法,持续进行反应直至反应物的羟值变为35~40 (mg-KOH/g),得到具有上述通式D所示的结构单元的聚碳酸酯二醇 (Polyol-30)。Polyol-30的羟值为37.4mg-KOH/g (Mn=3000),不具有上述通式C所示的结构单元。
- [0262] 制造例23.
- [0263] (聚碳酸酯二醇的制造23)
- [0264] 利用与制造例13同样的制造方法,持续进行反应直至反应物的羟值达到54~58 (mg-KOH/g),得到具有上述通式D所示的结构单元的聚碳酸酯二醇 (Polyol-31)。Polyol-31的羟值为56.1mg-KOH/g (Mn=2000),不具有上述通式C所示的结构单元。
- [0265] 制造例24.
- [0266] (聚碳酸酯二醇的制造24)
- [0267] 在与制造例13同样的制造方法中,持续进行反应直至反应物的羟值达到110~114 (mg-KOH/g),得到具有上述通式D所示的结构单元的聚碳酸酯二醇 (Polyol-32)。Polyol-32的羟值为112.2mg-KOH/g (Mn=1000),不具有上述通式C所示的结构单元。
- [0268] 制造例25.
- [0269] (聚碳酸酯二醇的制造25)
- [0270] 利用与制造例13同样的制造方法,持续进行反应直至反应物的羟值变为220~230

(mg-KOH/g), 得到具有上述通式D所示的结构单元的聚碳酸酯二醇 (p5) (以下简记作PCD (p5))。

[0271] 接着将PCD (p5) 700g和具有上述通式C所示的结构单元的聚己内酯二醇 (c5) (Daicel Corporation制、羟值224.0 (mg-KOH/g)。以下简记作“PCL (c5)”) 300g在190℃下、进行5小时酯交换反应, 得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-33)。Polyol-33为PCL (c5) /PCD (p5) = 30/70 (mol比)、羟值为224.0mg-KOH/g (Mn=500)。

[0272] 制造例26.

[0273] (聚碳酸酯二醇的制造26)

[0274] 利用与制造例13同样的制造方法, 持续进行反应直至反应物的羟值达到54~58 (mg-KOH/g), 得到PCD (p1)。

[0275] 接着将PCD (p1) 100g、PCL (c1) 900g在190℃下、进行5小时酯交换反应, 得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-34)。Polyol-34为PCL (c1) /PCD (p1) = 90/10 (mol比)、羟值为56.1mg-KOH/g (Mn=2000)。

[0276] 制造例27.

[0277] (聚碳酸酯二醇的制造27)

[0278] 作为二醇, 使用1,5-戊二醇和1,6-HG, 除此之外, 利用与制造例1同样的制造方法制造聚碳酸酯二醇。此时, 设为1,5-戊二醇/1,6-HG=5/5 (摩尔比), 作为上述二醇的合计量相对于DEC的配混比例, 以摩尔比计成为1.07, 投入1,5-戊二醇385g、1,6-HG 436g、DEC 814g, 使其反应, 由此得到聚碳酸酯二醇 (Polyol-35)。Polyol-35的羟值为56.1mg-KOH/g (Mn=2000), 不具有上述通式C所示的结构单元。

[0279] 需要说明的是, 以下的比较例中, 作为Polyol-36, 使用Daicel Chemical Industries, Ltd., 制PCL-220 (聚己内酯二醇、羟值56.1mg-KOH/g (Mn=2000))。另外, 作为Polyol-37, 使用保土谷化学工业株式会社制PTG-2000SN (聚四亚甲基二醇、羟值56.1mg-KOH/g (Mn=2000))。

[0280] 实施例14.

[0281] (含不饱和基团的聚氨酯树脂的制造)

[0282] 在组装有搅拌机、温度计、加热装置的2L四口烧瓶中投入Polyol-22428.7g、异佛尔酮二异氰酸酯 (以下简记作“IPDI”) 52.9g、二月桂酸二辛基锡 (以下简记作DOTDL) 0.2g、和甲乙酮 (以下简记作MEK) 500g, 在70℃下搅拌约12小时使其反应。

[0283] 之后, 投入甲基丙烯酸2-羟基乙酯 (以下简记作HEMA) 12.7g, 在70℃下搅拌约12小时使其反应。

[0284] 通过红外线吸收光谱观测不到异氰酸酯残基, 由此作为反应结束。如此, 得到含有作为固体成分的50质量%的数均分子量30000、不饱和度0.20mol/kg的含不饱和基团的聚氨酯树脂的树脂溶液。对于所得树脂溶液, 针对操作性和低温液性进行评价。将结果示于表4、表5。

[0285] (使用活性能量射线固化型树脂组合物的薄膜制作)

[0286] 相对于所得树脂溶液中的含不饱和基团的聚氨酯树脂固体成分100质量份, 加入1.5质量份的光聚合引发剂 (Ciba Special chemicals Ltd. 制IRGACURE 184、1-羟基环己基-苯基酮), 调制树脂组合物, 将该树脂组合物以约200μm的膜厚涂布于脱模纸上 (对于夹

持性评价,使用PET基材)。之后,在40℃下放置24小时,使有机溶剂完全挥发后,照射100mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线,形成薄膜(固化膜)。对于该固化膜,通过下述评价方法,对低温弯曲性(柔软性)、夹持性、耐热性进行评价。将结果示于表4、表5。

[0287] (评价方法)

[0288] (1) 操作性.

[0289] 对于所得含不饱和基团的聚氨酯树脂溶液的操作性以以下3阶段进行评价。

[0290] 使用200μm涂抹器,以涂装速度5cm/s进行涂装,对刚刚涂装后的外观以3阶段进行评价。将平滑且光滑的情况记作“◎”、可见凹凸的情况记作“×”、其中间的情况记作“○”。

[0291] (2) 低温液性.

[0292] 对将所得含不饱和基团的聚氨酯树脂溶液在-5℃下静置1周后的液性以以下3阶段进行评价。将液态且没有混浊、浮游物的情况记作“◎”、为液态但确认到混浊、浮游物的情况记作“○”、固化了的情况记作“×”。

[0293] (3) 低温弯曲性(柔软性)。

[0294] 基于JIS K 6542,将从所得固化膜切出的试验片以-30℃实施25000次的弯曲,对外观以以下3阶段进行评价。试验片中没有确认到变化的情况记作“◎”、弯曲后残留的情况记作“○”、试验片破裂的情况记作“×”。

[0295] (4) 夹持性.

[0296] 以在PET基材上得到的固化膜为上侧而固定于水平的平台。在该固化膜上载置半径10mm的圆形砝码(1g),倾斜平台时,求出砝码滑出的角度(θ),以以下3阶段进行评价。将θ>30°记作“◎”、15°≤θ≤30°记作“○”、θ<15°记作“×”。

[0297] (5) 耐热性.

[0298] 将所得固化膜以110℃静置2周,对固化膜的外观以以下2阶段进行评价。

[0299] 将试验前后没有变化的情况记作“◎”、试验后溶解了的情况记作“×”。

[0300] 实施例15~21和比较例13~20.

[0301] 将在具备温度计、冷却管、搅拌装置的2L四口烧瓶中投入的成分的种类和质量如表4、表5所示那样进行变更,除此之外,与实施例1同样地制造含不饱和基团的聚氨酯树脂,同样地形成薄膜(固化膜)并进行评价。将结果一并示于表4、表5。

[0302] [表4]

[0303]

	实施例									
	14	15	16	17	18	19	20	21		
Polyol-22 (Mn=2,000)	428.7									
Polyol-23 (Mn=2,000)		428.7								
Polyol-24 (Mn=1,000)			389.7							
Polyol-25 (Mn=3,000)				443.4						
Polyol-26 (Mn=4,000)					458.0					
Polyol-27 (Mn=2,000)						428.7				
Polyol-28 (Mn=2,000)							428.7			
Polyol-29 (Mn=2,000)								428.7		
HEMA	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
IPDI	52.9	52.9	93.1	43.7	29.1	52.9	52.9	52.9	52.9	52.9
MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0
DOTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
操作性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
-5°C液性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
低温弯曲性 (柔软性)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐热性 (PET基材)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐热性 (110°C)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0304]

[表5]

[0305]

	13	14	15	16	17	18	19	20
					比较例			
Polyol-30 (Mn=3,000)	443.4							
Polyol-31 (Mn=2,000)		428.7						
Polyol-32 (Mn=1,000)			389.7					
Polyol-33 (Mn= 500)				329.7				
Polyol-34 (Mn=2,000)					428.7			
Polyol-35 (Mn=2,000)						428.7		
Polyol-36 (Mn=2,000)							428.7	
Polyol-37 (Mn=2,000)								428.7
HEMA	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
IPDI	43.7	52.9	93.1	157.4	52.9	52.9	52.9	52.9
MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0
DOTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
操作性	○	◎	×	×	◎	×	◎	◎
-5℃液性	×	×	×	○	×	○	◎	×
低温弯曲性(柔软性)	○	○	×	○	◎	×	◎	◎
耐热性(PET基材)	○	○	×	○	◎	×	◎	◎
耐热性(110℃)	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	×

[0306] 详细且参照特定的实施方式对本发明进行了说明,但对于本领域技术人员来说,显而易见的是,在不脱离本发明的本质和范围的情况下,可以加以各种变更、修正。

[0307] 需要说明的是,将2015年2月6日申请的日本国专利申请2015-022265号、2015年3月12日申请的日本国专利申请2015-050055号、2015年6月10日申请的日本国专利申请2015-117378号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容引用至此,作为本发明的说明书的公开内容而被引入。