



(21) 申请号 202080047063.6

(22) 申请日 2020.06.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114096580 A

(43) 申请公布日 2022.02.25

(30) 优先权数据
2019-119464 2019.06.27 JP
2019-169623 2019.09.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/024946 2020.06.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/262512 JA 2020.12.30

(73) 专利权人 旭化成株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 山内理计 船津贵洋 武井丽

(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

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/65 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09J 7/32 (2018.01)

C09J 11/08 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

B32B 37/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1162609 A, 1997.10.22

CN 1714112 A, 2005.12.28

审查员 秦璇

权利要求书2页 说明书46页

(54) 发明名称

多异氰酸酯组合物、使用其的组合物、以及形成的薄膜、层叠体、和固化物

(57) 摘要

本发明提供一种多异氰酸酯组合物等,所述多异氰酸酯组合物具有选自由脂肪族异氰酸酯和脂环族异氰酸酯组成的组中的至少1种异氰酸酯化合物作为骨架,每1分子多异氰酸酯的、被封端剂封闭的异氰酸酯基和未被封端剂封闭的异氰酸酯基的合计数的平均值为2以上,并且前述多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯基之中的1摩尔%以上且99摩尔%以下被封端剂封闭而构成所述多异氰酸酯组合物。

1. 一种多异氰酸酯组合物, 其具有选自由脂肪族异氰酸酯和脂环族异氰酸酯组成的组中的至少1种异氰酸酯化合物作为骨架,

每1分子多异氰酸酯的、被封端剂封闭的异氰酸酯基和未被封端剂封闭的异氰酸酯基的合计数的平均值为3以上, 并且

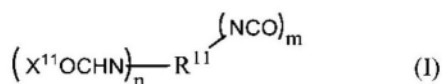
所述多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯基之中的1摩尔%以上且50摩尔%以下被封端剂封闭而构成所述多异氰酸酯组合物,

所述封端剂为吡唑系化合物。

2. 根据权利要求1所述的多异氰酸酯组合物, 其中, 每1分子多异氰酸酯的、被封端剂封闭的异氰酸酯基和未被封端剂封闭的异氰酸酯基的合计数的平均值为20以下。

3. 根据权利要求1所述的多异氰酸酯组合物, 其中, 所述封端剂为3-甲基吡唑或3,5-二甲基吡唑。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的多异氰酸酯组合物, 其中, 所述多异氰酸酯组合物包含下述通式(I)所示的部分封端多异氰酸酯,



通式(I)中, R^{11} 为从由所述异氰酸酯化合物衍生的多异氰酸酯除去异氰酸酯基而得的残基, X^{11} 为来自所述封端剂的结构单元, m 和 n 分别独立地为1以上的任意的整数, $n/(m+n)$ 为0.01以上且0.99以下。

5. 根据权利要求4所述的多异氰酸酯组合物, 其中, 部分封端多异氰酸酯相对于部分封端多异氰酸酯、完全封端多异氰酸酯和未封端化多异氰酸酯的合计摩尔量为10摩尔%以上且90摩尔%以下。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的多异氰酸酯组合物, 其中, 所述多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯基之中的10摩尔%以上且50摩尔%以下被封端剂封闭而构成所述多异氰酸酯组合物。

7. 根据权利要求6所述的多异氰酸酯组合物, 其中, 所述多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯基之中的40摩尔%以上且50摩尔%以下被封端剂封闭而构成所述多异氰酸酯组合物。

8. 根据权利要求6所述的多异氰酸酯组合物, 其中, 所述多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯基之中的30摩尔%以上且50摩尔%以下被封端剂封闭而构成所述多异氰酸酯组合物。

9. 一种薄膜形成用组合物, 其含有权利要求1~6中任一项所述的多异氰酸酯组合物。

10. 根据权利要求9所述的薄膜形成用组合物, 其还含有含活性氢化合物。

11. 根据权利要求10所述的薄膜形成用组合物, 其中, 所述含活性氢化合物包含丙烯酸类多元醇。

12. 根据权利要求10所述的薄膜形成用组合物, 其中, 所述含活性氢化合物包含二醇。

13. 根据权利要求11或12所述的薄膜形成用组合物, 其中, 多异氰酸酯组合物的异氰酸酯(-NCO)基相对于多元醇化合物的羟基(-OH)的摩尔比即NCO/OH为0.2以上且5.0以下。

14. 一种薄膜, 其使权利要求9~13中任一项所述的薄膜形成用组合物固化而成。

15. 一种薄膜层叠体, 其具备选自由基材层、装饰层和粘接层组成的组中的至少两种层, 构成所述薄膜层叠体的层中的至少一种层包含权利要求14所述的薄膜。

16. 一种物品, 其包含权利要求14所述的薄膜或权利要求15所述的薄膜层叠体。

17. 根据权利要求16所述的物品,其通过包括如下工序的制造方法而得到,所述工序为:将权利要求14所述的薄膜或权利要求15所述的薄膜层叠体一边加热一边以追随物品的方式贴附于物品的工序,之后使贴附的薄膜或薄膜层叠体固化的工序。

18. 一种粘接性树脂组合物,其含有权利要求1~7中任一项所述的多异氰酸酯组合物。

19. 根据权利要求18所述的粘接性树脂组合物,其还含有含活性氢化合物。

20. 一种粘接性树脂固化物,其使权利要求18或19所述的粘接性树脂组合物固化而成。

21. 一种层叠物的制造方法,其包括:

在至少一个被粘物上涂布权利要求18或19所述的粘接性树脂组合物的工序;和

将涂布了所述粘接性树脂组合物的被粘物与另一个被粘物贴合的工序。

22. 根据权利要求21所述的层叠物的制造方法,其中,还包括对所述所贴合的被粘物进行加热的工序。

23. 一种涂料用组合物,其含有权利要求1~6、8中任一项所述的多异氰酸酯组合物。

24. 根据权利要求23所述的涂料用组合物,其还含有含活性氢化合物。

25. 一种涂料固化物,其使权利要求23或24所述的涂料用组合物固化而成。

26. 一种复合树脂固化物,其包含:

权利要求23或24所述的涂料用组合物、和

作为基材的金属、玻璃、塑料或木材成分。

27. 一种涂膜的制造方法,其包括涂装权利要求23或24所述的涂料用组合物的工序。

多异氰酸酯组合物、使用其的组合物、以及形成的薄膜、层叠体、和固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及多异氰酸酯组合物、薄膜形成用组合物、薄膜、薄膜层叠体、粘接性树脂组合物和粘接性树脂固化物、以及涂料用组合物和涂料固化物。

背景技术

[0002] 由脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯得到的多异氰酸酯组合物由于耐候性和耐热性优异,一直以来被广泛用于各种用途。

[0003] 另外,将多异氰酸酯组合物的异氰酸酯基用封端剂封闭而成的封端多异氰酸酯组合物能够在维持固化后的物性的情况下表现出与活性氢化合物混合后的贮藏稳定性,因此被广泛用作汽车涂装等的固化剂。

[0004] 作为封端多异氰酸酯组合物的改良技术,专利文献1公开了一种封端多异氰酸酯,其为了表现低温固化性和与各种基材的密合性而用吡唑系封端剂和脲系封端剂这两种封端剂进行了封闭。另外,作为兼顾交联密度和固化应变的技术,专利文献2公开了一种固化性粘接剂组合物,其使用了将封端多异氰酸酯化合物和非封端多异氰酸酯化合物混合而成的多异氰酸酯组合物。

[0005] 但是,为了使各种氨基甲酸酯系热固化性组合物表现出进一步的性能,期望对多异氰酸酯或封端多异氰酸酯进行进一步的改良。

[0006] 作为期望进行改良的领域的一例,可列举汽车的内外饰部件用装饰薄膜。作为装饰汽车的内外饰部件等立体基材的表面的方法,已知在基材的表面贴附具有设计的薄膜(以下称为“装饰薄膜”)的方法。作为代表性的薄膜的贴附方法,可列举真空/压空成型法。真空/压空成型法中,对于预先成型出的基材,一边将装饰薄膜在室温下或加热气氛下拉伸一边利用压力差贴附于基材。该方法通过与基材的成型分开的操作向部件的基材面贴附装饰薄膜,因此能够利用一台真空/压空成型装置对各种材质、各种形状的基材贴附装饰薄膜。在由塑料、金属或此外的各种材料得到的成型品中,通常为了对表面赋予设计性或保护表面而对表面进行装饰。

[0007] 作为装饰薄膜,已知如专利文献3~4等中记载那样的层叠薄膜。对于真空/压空成型法中使用的装饰薄膜而言,需要高拉伸性。另外,在以汽车的外饰部件为代表的立体基材上使用装饰薄膜的情况下,不仅需要拉伸性,还需要耐候性、耐溶剂性。但是,专利文献3、4的技术存在难以兼顾拉伸性和耐溶剂性的情况。

[0008] 另外,在薄膜的制造、保管、输送等工序中需要将薄膜卷取成卷状。此时,存在因粘连而导致已卷取的薄膜彼此发生粘接的情况。还需要不会产生这种问题的耐粘连性能。

[0009] 另外,作为期望进行改良的领域的另一例,可列举光学构件。近年来,光学构件逐渐被用于严苛条件下,在用于光学构件的聚酯薄膜中,对于能发挥层叠前的耐溶剂性、与作为上层使用的各种功能层的密合性和高温高湿度下的稳定性等性能的粘接性树脂组合物的期望日益高涨。因此,期望能够用于这些用途的多异氰酸酯组合物和使用该多异氰酸酯

组合物的粘接性树脂组合物。

[0010] 进而,对于双组分型涂料用组合物中的固化剂,近年来从高功能化的观点出发也需要高耐溶剂性。专利文献5提供了一种为了进一步促进涂料用组合物的交联而增加了异氰酸酯的官能团数的多异氰酸酯组合物。另一方面,在双组分型的涂料用组合物的情况下,期望将双组分配合后能够作为涂料使用的贮存期长。对于上述涂料用组合物而言,涂膜的交联度增加时有耐溶剂性优异的倾向,但是在增加官能团数的情况下,有涂料的贮存期变短的担忧。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本专利第5371884号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2016-027153号公报

[0015] 专利文献3:日本特开2016-203434号公报

[0016] 专利文献4:日本特开2016-120642号公报

[0017] 专利文献5:日本特开2017-82076号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 通过使用专利文献3、4中记载的技术,能够得到拉伸性良好的薄膜。但是,对于在高拉伸性的基础上兼顾耐溶剂性、耐粘连性的装饰薄膜并未进行研究。另外,在光学构件领域中,需要能够发挥制成粘接性树脂固化物时的层叠前的耐溶剂性、与作为上层使用的各种功能层的密合性、高温高湿度下的稳定性等性能的多异氰酸酯组合物。进而,从双组分型涂料用组合物的高功能化的观点出发,期望能够兼顾涂膜的更高的耐溶剂性和涂料的更长的贮存期的多异氰酸酯组合物。

[0020] 本发明是鉴于上述情况而作出的,提供一种多异氰酸酯组合物、以及使用前述多异氰酸酯组合物的薄膜形成用组合物、薄膜、薄膜层叠体、粘接性树脂组合物和粘接性树脂固化物、涂料用组合物以及涂料固化物,所述多异氰酸酯组合物在作为薄膜形成用组合物使用时,使薄膜的拉伸性保持良好且耐粘连性和耐溶剂性优异,并且在作为粘接性树脂组合物使用时,层叠前的耐溶剂性、与作为上层使用的各种功能层的密合性和高温高湿度下的稳定性优异,并且在作为涂料用组合物使用时,能够兼顾涂膜的耐溶剂性和涂料的贮存期。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 即,本发明包括以下方式。

[0023] [1]一种多异氰酸酯组合物,其具有选自由脂肪族异氰酸酯和脂环族异氰酸酯组成的组中的至少1种异氰酸酯化合物作为骨架,

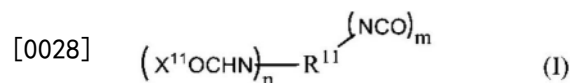
[0024] 每1分子多异氰酸酯的、被封端剂封闭的异氰酸酯基和未被封端剂封闭的异氰酸酯基的合计数的平均值为2以上,并且

[0025] 前述多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯基之中的1摩尔%以上且99摩尔%以下被封端剂封闭而构成所述多异氰酸酯组合物。

[0026] [2]根据[1]所述的多异氰酸酯组合物,其中,前述每1分子多异氰酸酯的、被封端

剂封闭的异氰酸酯基和未被封端剂封闭的异氰酸酯基的合计数的平均值为3以上。

[0027] [3]根据[1]或[2]所述的多异氰酸酯组合物,其中,前述多异氰酸酯组合物包含下述通式(I)所示的多异氰酸酯。



[0029] (通式(I)中, R^{11} 为从由前述异氰酸酯化合物衍生的多异氰酸酯除去异氰酸酯基而得的残基。 X^{11} 为来自前述封端剂的结构单元。 m 和 n 分别独立地为1以上的任意的整数, $n/(m+n)$ 为0.01以上且0.99以下。)

[0030] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中,前述多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯基之中的10摩尔%以上且90摩尔%以下被封端剂封闭而构成所述多异氰酸酯组合物。

[0031] [5]一种薄膜形成用组合物,其含有[1]~[4]中任一项所述的多异氰酸酯组合物。

[0032] [6]根据[5]所述的薄膜形成用组合物,其还含有含活性氢化合物。

[0033] [7]根据[6]所述的薄膜形成用组合物,其中,前述含活性氢化合物包含丙烯酸类多元醇。

[0034] [8]根据[6]所述的薄膜形成用组合物,其中,前述含活性氢化合物包含二醇。

[0035] [9]一种薄膜,其使[5]~[8]中任一项所述的薄膜形成用组合物固化而成。

[0036] [10]一种薄膜层叠体,其具备选自基材层、装饰层和粘接层组成的组中的至少两种层,构成前述薄膜层叠体的层中的至少一种层包含[9]所述的薄膜。

[0037] [11]一种物品,其包含[9]所述的薄膜或[10]所述的薄膜层叠体。

[0038] [12]根据[11]所述的物品,其通过包括如下工序的制造方法而得到,所述工序:将[9]所述的薄膜或[10]所述的薄膜层叠体一边加热一边以追随物品的方式贴附于物品的工序,之后使贴附的薄膜或薄膜层叠体固化的工序。

[0039] [13]一种粘接性树脂组合物,其含有[1]~[4]中任一项所述的多异氰酸酯组合物。

[0040] [14]根据[13]所述的粘接性树脂组合物,其还含有含活性氢化合物。

[0041] [15]一种粘接性树脂固化物,其使[13]或[14]所述的粘接性树脂组合物固化而成。

[0042] [16]一种层叠物的制造方法,其包括:

[0043] 在至少一个被粘物上涂布[13]或[14]所述的粘接性树脂组合物的工序;和

[0044] 将涂布了前述粘接性树脂组合物的被粘物与另一个被粘物贴合的工序。

[0045] [17]根据[16]所述的层叠物的制造方法,其中,还包括对前述所贴合的被粘物进行加热的工序。

[0046] [18]一种涂料用组合物,其含有[1]~[4]中任一项所述的多异氰酸酯组合物。

[0047] [19]根据[18]所述的涂料用组合物,其还含有含活性氢化合物。

[0048] [20]一种涂料固化物,其使[18]或[19]所述的涂料用组合物固化而成。

[0049] [21]一种复合树脂固化物,其包含:

[0050] [18]或[19]所述的涂料用组合物、和

[0051] 作为基材的金属、玻璃、塑料或木材成分。

[0052] [22]一种涂膜的制造方法,其包括涂装[18]或[19]所述的涂料用组合物的工序。

[0053] [23]一种一次固化薄膜,其使具有选自脂肪族异氰酸酯和脂环族异氰酸酯组成的组中的至少1种异氰酸酯化合物作为骨架的多异氰酸酯组合物和含活性氢组合物固化而成,

[0054] 所述一次固化薄膜包含:通过前述含活性氢化合物和前述多异氰酸酯组合物的固化而生成的选自氨基甲酸酯基、脲基、酰胺基组成的组中的至少1种官能团X;活性氢基;和,被封端剂封闭的异氰酸酯基。

[0055] [24]根据[23]所述的一次固化薄膜,其中,前述一次固化薄膜所含的、官能团X的摩尔数 γ 与被封端剂封闭的异氰酸酯基的摩尔数 β 的比 γ/β 为0.1以上且9.0以下。

[0056] [25]根据[23]或[24]所述的一次固化薄膜,其中,1kg前述一次固化薄膜所含的官能团X的摩尔数 γ 为0.05以上且1.0以下。

[0057] [26]根据[23]~[25]中任一项所述的一次固化薄膜,其中,前述含活性氢化合物包含丙烯酸类多元醇。

[0058] [27]根据[23]~[26]中任一项所述的一次固化薄膜,其中,前述含活性氢化合物包含二醇。

[0059] [28]一种二次固化薄膜,其通过对[20]~[27]中任一项所述的一次固化薄膜进一步进行加热使其固化而成。

[0060] [29]一种二次固化薄膜的制造方法,其包括:

[0061] 将[23]~[27]中任一项所述的一次固化薄膜一边在50℃以上且140℃以下加热一边以追随成型体的方式贴附于成型体的工序;

[0062] 之后在50℃以上且180℃以下进行加热而使贴附的树脂组合物固化的工序。

[0063] [30]根据[29]所述的二次固化薄膜的制造方法,其中,前述一次固化薄膜所含的官能团X的摩尔数 γ 与前述二次固化薄膜所含的官能团X的摩尔数 γ' 的比 γ/γ' 为0.1以上且0.9以下。

[0064] [31]根据[29]或[30]所述的二次固化薄膜的制造方法,其中,1kg前述一次固化薄膜所含的官能团X的摩尔数 γ 为0.05以上且1.0以下,并且

[0065] 1kg前述二次固化薄膜所含的官能团X的摩尔数 γ' 为0.5以上且10以下。

[0066] [32]一种一次固化薄膜的使用方法,其包括:

[0067] 将[23]~[27]中任一项所述的一次固化薄膜一边在50℃以上且140℃以下加热一边以追随成型体的方式贴附于成型体的工序;

[0068] 之后在50℃以上且180℃以下加热而使贴附的树脂组合物固化的工序。

[0069] [33]一种一次固化薄膜,其特征在于,其具有交联结构和固化性官能团A。

[0070] [34]一种薄膜形成用组合物,其包含[33]所述的一次固化薄膜的固化性官能团A,并且能生成[33]所述的一次固化薄膜的交联结构。

[0071] [35]一种二次固化薄膜,其使[33]所述的一次固化薄膜固化而成。

[0072] [36]一种二次固化薄膜的制造方法,其包括:将[33]所述的一次固化薄膜一边加热一边以追随成型体的方式贴附于成型体的工序;之后使贴附的树脂组合物固化的工序。

[0073] [37]一种物品,其包含[33]所述的一次固化薄膜或[34]所述的二次固化薄膜。

[0074] [38]一种物品,其包含通过[36]所述的制造方法得到的二次固化薄膜。

[0075] 发明的效果

[0076] 根据上述方式的多异氰酸酯组合物,能够提供一种多异氰酸酯组合物,其在作为薄膜形成用组合物使用时,使薄膜的拉伸性保持良好、并且耐粘连性和耐溶剂性优异,并且在作为粘接性树脂组合物使用时,层叠前的耐溶剂性、与作为上层使用的各种功能层的密合性和高温高湿度下的稳定性优异,并且在作为涂料用组合物使用时,能够兼顾涂膜的耐溶剂性和涂料的贮存期。根据上述方式的薄膜形成用组合物和薄膜,能够提供拉伸性保持良好、并且耐粘连性和耐溶剂性优异的薄膜。上述方式的薄膜层叠体具备包含前述薄膜的层,耐粘连性和耐溶剂性优异。根据上述方式的粘接性树脂组合物和粘接性树脂固化物,能够提供层叠前的耐溶剂性、与作为上层使用的各种功能层的密合性和高温高湿度下的稳定性优异的粘接性树脂固化物。根据上述方式的涂料用组合物和涂料固化物,能够提供涂膜的耐溶剂性优异、涂料的贮存期(以下有时称为“适用期”)充分的涂料固化物。

具体实施方式

[0077] 以下对用于实施本发明的方式(以下简称为“本实施方式”)进行详细说明。以下的本实施方式为用于说明本发明的例示,并非意图将本发明限定于以下内容。可以在本发明主旨的范围内适宜地变形而实施本发明。

[0078] 本说明书中,“多异氰酸酯”是指多个具有1个以上异氰酸酯基(-NCO)的单体键合而成的聚合物。

[0079] 另外,本说明书中,“多元醇”是指具有2个以上羟基(-OH)的化合物。

[0080] 需要说明的是,只要没有特别声明,则“(甲基)丙烯*”包括甲基丙烯*和丙烯*。

[0081] 《多异氰酸酯组合物》

[0082] 本实施方式的多异氰酸酯组合物具有选自由脂肪族异氰酸酯和脂环族异氰酸酯组成的组中的至少1种异氰酸酯化合物作为骨架。

[0083] 多异氰酸酯组合物中的每1分子多异氰酸酯的被封端剂封闭的异氰酸酯基和未被封端剂封闭的异氰酸酯基的合计数的平均值(以下有时简称为“异氰酸酯基合计平均数”)为2以上。异氰酸酯基合计平均数的下限值为2,优选为2.3,更优选为3,进一步优选为3.4,特别优选为4.5。另一方面,异氰酸酯基合计平均数的上限值没有特别限定,优选为20,更优选为15,进一步优选为10,特别优选为8。即,异氰酸酯基合计平均数为2以上,优选为2以上且20以下,更优选为2.3以上且15以下,进一步优选为3以上且10以下,特别优选为3.4以上且10以下,最优选为4.5以上且8以下。

[0084] 通过使异氰酸酯基合计平均数为上述下限值以上,从而交联性进一步提高,可得到耐粘连性、耐溶剂性更优异的薄膜。另一方面,通过使异氰酸酯基合计平均数为上述上限值以下,从而能够更有效地抑制过度的交联、更良好地保持所得到的薄膜的拉伸性。

[0085] 异氰酸酯基合计平均数通过以下的数学式求出。在以下的式子中,“Mn”为通过加热等解离封端剂后测得的多异氰酸酯组合物的数均分子量。“NCO含有率”为通过加热等解离封端剂后测得的、存在的异氰酸酯基相对于多异氰酸酯组合物的总质量的含有率。另外,为了将NCO含有率由百分率换算成小数而使NCO含有率乘以“0.01”。“42”为异氰酸酯的式量。

[0086] 异氰酸酯基合计平均数(NCO合计平均数) = $(Mn \times \text{NCO含有率} \times 0.01) / 42$

[0087] 需要说明的是,数均分子量(Mn)例如可以通过对多异氰酸酯组合物进行凝胶渗透色谱(GPC)测定来计算。NCO含有率例如可以使用通过加热等解离了封端剂的多异氰酸酯组合物作为试样通过滴定法来计算。具体而言,可以使用后述实施例所示的方法来计算。

[0088] 或者,也可以使用多异氰酸酯组合物作为试样进行¹³C-NMR测定并计算异氰酸酯基合计平均数。

[0089] 作为异氰酸酯基合计平均数在上述范围内的多异氰酸酯,可列举使二异氰酸酯三聚化而成的异氰脲酸酯型多异氰酸酯、通过3分子异氰酸酯基与1分子水的反应而形成的缩二脲型多异氰酸酯、通过2分子异氰酸酯基与1分子醇羟基的反应而形成的脲基甲酸酯型多异氰酸酯等。其中,从耐候性的观点出发,作为异氰酸酯基合计平均数在上述范围内的多异氰酸酯,优选异氰脲酸酯型多异氰酸酯。

[0090] 多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯基中被封端剂封闭的异氰酸酯基的比例(以下有时称为“封端率”)为1摩尔%以上且99摩尔%以下。

[0091] 将多异氰酸酯组合物用于薄膜形成用组合物的情况下,封端率优选为10摩尔%以上且90摩尔%以下,更优选为30摩尔%以上且90摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以上且80摩尔%以下,特别优选为50摩尔%以上且80摩尔%以下。

[0092] 通过使封端率为上述下限值以上,从而能够更良好地保持所得到的薄膜的拉伸性。另一方面,通过使封端率为上述上限值以下,从而能够使所得到的薄膜的室温下的处理性、即室温下的耐粘连性更优异。

[0093] 另一方面,在将多异氰酸酯组合物用于粘接性树脂组合物的情况下,封端率优选为10摩尔%以上且90摩尔%以下,优选为20摩尔%以上且80摩尔%以下,更优选为30摩尔%以上且70摩尔%以下,特别优选为40摩尔%以上且60摩尔%以下。

[0094] 通过使封端率为上述下限值以上,从而能够使所得到的粘接性树脂固化物与作为上层使用的各种功能层的密合性(以下有时简称为“与上层的密合性”)和80℃、95%RH等高温高湿度下的稳定性更优异。另一方面,通过使封端率为上述上限值以下,从而能够使在所得到的该粘接性树脂固化物的上层层叠各种功能层之前的耐溶剂性(以下有时简称为“层叠前的耐溶剂性”)更优异。

[0095] 另一方面,在将多异氰酸酯组合物用于涂料用组合物的情况下,封端率优选为10摩尔%以上且90摩尔%以下,更优选为20摩尔%以上且85摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以上且75摩尔%以下。通过使封端率在上述范围内,从而能够使所得到的涂料固化物的耐溶剂性和低温干燥性更优异,另外使涂料的适用期更长。封端率的含量可以使用后述的实施例所示的方法来测定。

[0096] 封端率例如可以使用滴定法、后述的实施例所示的方法来计算。具体而言,封端率可以通过以下的式子来求出。

[0097] 封端率=封端剂摩尔数/异氰酸酯基摩尔数

[0098] 需要说明的是,上述式中的“异氰酸酯基摩尔数”为通过加热处理解离封端剂后的每单位质量的多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯基摩尔数,可以使用NCO含有率通过以下的式子来定量。在此,为了将NCO含有率由百分率换算成小数而使NCO含有率乘以“0.01”。“42”为异氰酸酯的式量。

[0099] 异氰酸酯基摩尔数=(NCO含有率×0.01)/42

[0100] 另外,关于上述式中的“封端剂摩尔数”,可以通过捕获封端剂解离时的封端剂并通过气相色谱-质谱分析测定来定量封端剂的摩尔数。

[0101] 本实施方式的多异氰酸酯组合物通过具有上述构成,从而能够提供在作为薄膜形成用组合物使用时薄膜的拉伸性保持良好、并且耐粘连性和耐溶剂性优异、并且在作为粘接性树脂组合物使用时层叠前的耐溶剂性、与作为上层使用的各种功能层的密合性和高温高湿度下的稳定性优异、并且在作为涂料用组合物使用时能够兼顾涂膜的耐溶剂性和涂料的贮存期的多异氰酸酯组合物。

[0102] 以下说明本实施方式的多异氰酸酯组合物所包含的各构成成分的详细情况。

[0103] 前述多异氰酸酯组合物包含由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯。封端多异氰酸酯中,1分子封端多异氰酸酯中的异氰酸酯基的一部分或全部被封端剂封闭而构成。以下将1分子封端多异氰酸酯中的异氰酸酯基的一部分被封端剂封闭而构成的封端多异氰酸酯称为“部分封端多异氰酸酯”。另外,将1分子封端多异氰酸酯中的异氰酸酯基全部被封端剂封闭而构成的封端多异氰酸酯称为“完全封端多异氰酸酯”。

[0104] 另外,前述多异氰酸酯组合物除了封端多异氰酸酯以外还可以包含未封端化的多异氰酸酯(以下有时称为“未封端化多异氰酸酯”)。

[0105] 在多异氰酸酯组合物仅包含封端多异氰酸酯的情况下,可以通过单独使用部分封端多异氰酸酯、或者调整部分封端多异氰酸酯与完全封端多异氰酸酯的混合比而组合使用,从而将封端率控制在上述范围。另一方面,多异氰酸酯组合物包含封端多异氰酸酯和未封端化多异氰酸酯的情况下,可以通过调整部分封端多异氰酸酯或完全封端多异氰酸酯、与未封端化多异氰酸酯的混合比将封端率控制在上述范围。

[0106] [多异氰酸酯]

[0107] 作为多异氰酸酯组合物的原料的多异氰酸酯是由选自脂肪族异氰酸酯和脂环族异氰酸酯组成的组中的至少1种异氰酸酯化合物衍生的,具有该异氰酸酯化合物的骨架。多异氰酸酯可以包含异氰脲酸酯基、缩二脲基、脲基甲酸酯基、噁二嗪三酮基、脲基、氨基甲酸酯基,优选具有异氰脲酸酯基。作为成为多异氰酸酯的骨架的异氰酸酯化合物,没有特别限定,具体而言,优选在其结构中不含苯环等芳香族环者。

[0108] (脂肪族异氰酸酯)

[0109] 作为脂肪族异氰酸酯,没有特别限定,具体而言,可列举脂肪族单异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯、赖氨酸三异氰酸酯、4-异氰酸根合甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯(三聚体三异氰酸酯)等。其中,优选脂肪族二异氰酸酯。

[0110] 作为脂肪族二异氰酸酯,没有特别限定,具体而言,优选碳数4以上且30以下的脂肪族二异氰酸酯,可列举例如四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(以下记作“HDI”)、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、赖氨酸二异氰酸酯等。其中,从工业上容易获得的角度出发,优选HDI。脂肪族二异氰酸酯可以仅使用单独一种,也可以将两种以上组合使用。

[0111] (脂环族异氰酸酯)

[0112] 作为脂环族异氰酸酯,没有特别限定,具体而言,可列举脂环族单异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯等。其中,优选脂环族二异氰酸酯。

[0113] 作为脂环族二异氰酸酯,没有特别限定,具体而言,优选碳数8以上且30以下的脂

环族二异氰酸酯,可列举例如异佛尔酮二异氰酸酯(以下记作“IPDI”)、1,3-双(异氰酸根合甲基)-环己烷、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯等。其中,从耐候性、工业上容易获得的观点出发,优选IPDI。脂环族二异氰酸酯可以仅使用单独一种,也可以将两种以上组合使用。

[0114] [封端剂]

[0115] 作为封端剂,没有特别限定,具体而言,可列举在分子内具有1个活性氢的化合物。作为这样的封端剂,没有特别限定,具体而言,可列举醇系化合物、烷基苯酚系化合物、酚系化合物、活性亚甲基系化合物、硫醇系化合物、酸酰胺系化合物、酸酐系化合物、咪唑系化合物、脒系化合物、脲系化合物、胺系化合物、亚胺系化合物、吡唑系化合物、三唑系化合物。这些封端剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。将更具体的封端剂的例子示于以下。

[0116] 作为醇系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如甲醇、乙醇、2-丙醇、正丁醇、仲丁醇、2-乙基-1-己醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇等。

[0117] 作为烷基苯酚系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举具有碳数3以上且12以下的烷基作为取代基的单烷基苯酚类和二烷基苯酚类。作为单烷基苯酚类,可列举例如正丙基苯酚、异丙基苯酚、正丁基苯酚、仲丁基苯酚、叔丁基苯酚、正己基苯酚、2-乙基己基苯酚、正辛基苯酚、正壬基苯酚等。作为二烷基苯酚类,可列举例如二正丙基苯酚、二异丙基苯酚、异丙基甲酚、二正丁基苯酚、二叔丁基苯酚、二仲丁基苯酚、二正辛基苯酚、二-2-乙基己基苯酚、二正壬基苯酚等。

[0118] 作为酚系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如苯酚、甲酚、乙基苯酚、苯乙烯化苯酚、羟基苯甲酸酯等。

[0119] 作为活性亚甲基系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二异丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮、异丁酰乙酸乙酯等。

[0120] 作为硫醇系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如丁基硫醇、十二烷基硫醇等。

[0121] 作为酸酰胺系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如乙酰苯胺、乙酰胺、 ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺、 γ -丁内酰胺等。

[0122] 作为酸酐系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如琥珀酸酐、马来酸酐等。

[0123] 作为咪唑系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如咪唑、2-甲基咪唑等。

[0124] 作为脒系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如脒、硫脒、乙烯脒等。

[0125] 作为脲系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如甲醛脲、乙醛脲、丙酮脲、甲乙酮脲、环己酮脲等。

[0126] 作为胺系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如二苯基胺、苯胺、吡啶、二正丙基胺、二异丙基胺、异丙基乙基胺等。

[0127] 作为亚胺系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如乙烯亚胺、聚乙烯亚胺等。

[0128] 作为吡唑系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如吡唑、3-甲基吡唑、3,5-

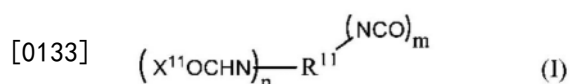
二甲基吡唑等。

[0129] 作为三唑系化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如1,2,4-三唑、1,2,3-三唑等。

[0130] 其中,从获得容易性以及所得到的多异氰酸酯组合物的粘度、固化温度和固化时间的角度出发,优选酸酰胺系化合物、脲系化合物、活性亚甲基系化合物或吡唑系化合物。另外,在考虑使多异氰酸酯组合物中的部分异氰酸酯基残存时的合成容易性的情况下,更优选酸酰胺系化合物、脲系化合物或吡唑系化合物。具体而言,优选甲乙酮脲、 ϵ -己内酰胺、丙二酸二乙酯、3-甲基吡唑或3,5-二甲基吡唑,进一步优选甲乙酮脲、 ϵ -己内酰胺、3-甲基吡唑或3,5-二甲基吡唑,特别优选甲乙酮脲或3,5-二甲基吡唑,最优选3,5-二甲基吡唑。

[0131] [部分封端多异氰酸酯]

[0132] 多异氰酸酯组合物优选包含下述通式(I)所示的部分封端多异氰酸酯(以下有时称为“部分封端多异氰酸酯(I)”)。



[0134] (通式(I)中, R^{11} 为从由前述异氰酸酯化合物衍生的多异氰酸酯除去异氰酸酯基而得的残基。 X^{11} 为来自前述封端剂的结构单元。 m 和 n 分别独立地为1以上的任意的整数, $n/(m+n)$ 为0.01以上且0.99以下。)

[0135] 部分封端多异氰酸酯(I)是由多异氰酸酯和封端剂衍生的,1分子封端多异氰酸酯中的异氰酸酯基的一部分被封端剂封闭而构成。

[0136] 如通式(I)所示,作为来自封端剂的结构单元的 X^{11} 借助通过封端剂的活性氢与异氰酸酯基的反应形成的酰胺键与从异氰酸酯化合物除去异氰酸酯基而得的残基 R^{11} 结合。

[0137] (R^{11})

[0138] R^{11} 是从由上述异氰酸酯化合物衍生的多异氰酸酯除去异氰酸酯基而得的残基。即, R^{11} 为选自由任选包含特定官能团的脂肪族烷基和脂环族烷基组成的组中的至少1种烷基。作为特定官能团,可列举例如异氰脲酸酯基、缩二脲基、脲基甲酸酯基、噁二嗪三酮基、脲基、氨基甲酸酯基等。 R^{11} 中的烷基可以仅包含这些官能团中的一种,也可以组合包含两种以上。

[0139] (X^{11})

[0140] X^{11} 为来自封端剂的结构单元,也可以说是从封端剂中除去活性氢而得的残基。作为 X^{11} ,可列举来自与上述“封端剂”中例示的封端剂相同的封端剂的结构单元。其中,作为 X^{11} ,优选来自酸酰胺系化合物、脲系化合物、活性亚甲基系化合物或吡唑系化合物的结构单元。另外,更优选来自酸酰胺系化合物、脲系化合物或吡唑系化合物的结构单元。具体而言,优选来自甲乙酮脲、 ϵ -己内酰胺、丙二酸二乙酯、3-甲基吡唑或3,5-二甲基吡唑的结构单元,进一步优选来自甲乙酮脲、 ϵ -己内酰胺、3-甲基吡唑或3,5-二甲基吡唑的结构单元,特别优选来自甲乙酮脲或3,5-二甲基吡唑的结构单元,最优选来自3,5-二甲基吡唑的结构单元。

[0141] (m 和 n)

[0142] m 表示1分子的部分封端多异氰酸酯(I)中未被封端剂封闭的异氰酸酯基的数量。 n 表示1分子的部分封端多异氰酸酯(I)中被封端剂封闭而构成的异氰酸酯基的数量。

[0143] m 和 n 分别独立地为1以上的任意的整数, $n/(m+n)$ 为0.01以上且0.99以下。从交联性的观点出发, m 优选为2以上。

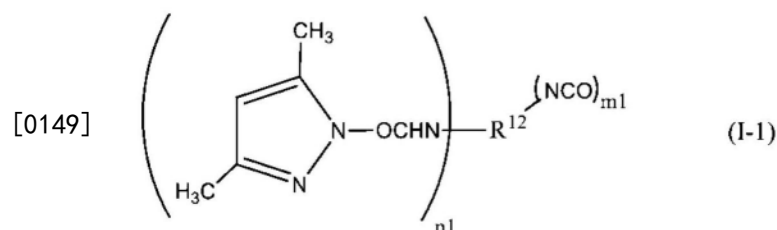
[0144] “ $n/(m+n)$ ”为1分子的部分封端多异氰酸酯(I)中的、被封端剂封闭而构成的异氰酸酯基的数量相对于未被封端剂封闭的异氰酸酯基的数量和被封端剂封闭而构成的异氰酸酯基的数量的合计数量的比例。

[0145] 在将多异氰酸酯组合物用于薄膜形成用组合物的情况下, $n/(m+n)$ 为0.01以上且0.99以下,优选为0.10以上且0.90以下,更优选为0.30以上且0.90以下,进一步优选为0.50以上且0.90以下,特别优选为0.50以上且0.80以下。

[0146] 另外,在将多异氰酸酯组合物用于粘接性树脂组合物的情况下, $n/(m+n)$ 为0.01以上且0.99以下,优选为0.10以上且0.90以下,更优选为0.20以上且0.80以下,进一步优选为0.30以上且0.70以下,特别优选为0.40以上且0.60以下。

[0147] 另外,在将多异氰酸酯组合物用于涂料用组合物的情况下, $n/(m+n)$ 为0.01以上且0.99以下,优选为0.10以上且0.90以下,更优选为0.20以上且0.85以下,进一步优选为0.30以上且0.75以下。

[0148] 作为优选的部分封端多异氰酸酯(I),可列举例如下述通式(I-1)所示的部分封端多异氰酸酯等。



[0150] (通式(I-1)中, R^{12} 与上述 R^{11} 相同。 m_1 和 n_1 分别与上述 m 和 n 相同。)

[0151] 在将本实施方式的多异氰酸酯组合物用于薄膜形成用组合物的情况下,部分封端多异氰酸酯的含量可以相对于部分封端多异氰酸酯、完全封端多异氰酸酯和未封端化多异氰酸酯的合计摩尔量设为0摩尔%以上且100摩尔%以下,优选为10摩尔%以上且90摩尔%以下,更优选为30摩尔%以上且90摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以上且90摩尔%以下,特别优选为50摩尔%以上且80摩尔%以下。

[0152] 通过使部分封端多异氰酸酯的含量在上述范围内,从而能够更良好地保持所得到的薄膜的拉伸性。

[0153] 另外,在将本实施方式的多异氰酸酯组合物用于粘接剂树脂组合物的情况下,部分封端多异氰酸酯的含量可以相对于部分封端多异氰酸酯、完全封端多异氰酸酯和未封端化多异氰酸酯的合计摩尔量设为0摩尔%以上且100摩尔%以下,优选为10摩尔%以上且90摩尔%以下,更优选为20摩尔%以上且80摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以上且70摩尔%以下,特别优选为40摩尔%以上且60摩尔%以下。

[0154] 通过使部分封端多异氰酸酯的含量在上述范围内,从而能够使制成粘接性树脂固化物时的层叠前的耐溶剂性、与上层的密合性和高温高湿度下的稳定性更优异。

[0155] 另外,在将本实施方式的多异氰酸酯组合物用于涂料用组合物的情况下,部分封端多异氰酸酯的含量可以相对于部分封端多异氰酸酯、完全封端多异氰酸酯和未封端化多异氰酸酯的合计摩尔量设为0摩尔%以上且100摩尔%以下,优选为10摩尔%以上且90摩

尔%以下,更优选为20摩尔%以上且85摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以上且75摩尔%以下。

[0156] 通过使部分封端多异氰酸酯的含量在上述范围内,从而能够使得到的涂料固化物的耐溶剂性和低温固化性更优异、使涂料的适用期更长。

[0157] 部分封端多异氰酸酯的含量可以使用后述的实施例所示的方法来测定。

[0158] [多异氰酸酯组合物的制造方法]

[0159] 多异氰酸酯组合物可以通过使多异氰酸酯和封端剂反应来制造。

[0160] 作为多异氰酸酯组合物的制造方法,可列举例如以下的两种方法。

[0161] (1) 相对于多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数,使0.01倍以上且0.99倍以下的摩尔量的封端剂进行反应,制造仅含有部分封端多异氰酸酯的多异氰酸酯组合物的方法;

[0162] (2) 将多异氰酸酯的异氰酸酯基全部被封端剂封闭而构成的完全封端多异氰酸酯、与未封端化多异氰酸酯和部分封端多异氰酸酯中的至少任一多异氰酸酯混合而进行制造的方法。

[0163] 使用上述任一方法作为多异氰酸酯组合物的制造方法均可得到目标多异氰酸酯组合物,从得到的薄膜的拉伸性和制成粘接性树脂固化物时能够更好地表现出层叠前的耐溶剂性的角度出发,优选上述(1)的方法。

[0164] 多异氰酸酯与封端剂的反应可以使用公知的方法进行,不论有无溶剂均能够进行。在使用溶剂的情况下,需要使用相对于异氰酸酯基而言为惰性的溶剂。另外,可以根据需要使用催化剂。

[0165] 作为溶剂,可列举例如酯类、酮类、芳香族化合物等。作为酯类,可列举例如乙酸乙酯、乙酸丁酯等。作为酮类,可列举例如甲乙酮等。作为芳香族化合物,可列举例如甲苯、二甲苯等。

[0166] 作为催化剂,可列举例如有机金属盐、叔铵盐、碱金属的醇盐等。作为有机金属盐中使用的金属,可列举例如锡、锌、铅等。作为碱金属,可列举例如钠等。

[0167] 多异氰酸酯与吡唑系化合物等封端剂的反应温度的下限值一般为-20℃,优选为0℃,更优选为30℃。另一方面,反应温度的上限值为150℃,优选为120℃,更优选为100℃。

[0168] 即,反应温度为-20℃以上且150℃以下,优选为0℃以上且120℃以下,更优选为30℃以上且100℃以下。

[0169] 通过使反应温度在上述范围内,从而副反应更少,能够以合适的反应速度进行反应。

[0170] 《薄膜形成用组合物》

[0171] 本实施方式的薄膜形成用组合物含有以下的成分1)、或者成分1)和2)。

[0172] 1)《多异氰酸酯组合物》中记载的多异氰酸酯组合物;

[0173] 2)含活性氢化合物

[0174] 根据本实施方式的薄膜形成用组合物,通过含有上述的多异氰酸酯组合物,能够提供拉伸性保持良好、并且耐粘连性和耐溶剂性优异的薄膜(以下有时称为“一次固化薄膜”)。

[0175] <含活性氢化合物>

[0176] 作为含活性氢化合物,没有特别限定,具体而言优选在分子内键合有2个以上活性

氢的化合物。作为优选的含活性氢化合物,可列举例如多元醇化合物、多胺化合物、烷醇胺化合物、多硫醇化合物等。其中,从得到使拉伸性保持良好、并且耐候性和耐溶剂性优异的薄膜的角度出发,优选多元醇化合物。

[0177] [多元醇化合物]

[0178] 作为多元醇化合物,没有特别限定,具体而言,可列举聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、氟代多元醇、聚碳酸酯多元醇、环氧树脂等。其中,作为多元醇化合物,从得到使拉伸性保持良好、并且耐候性和耐溶剂性优异的薄膜的角度出发,优选丙烯酸类多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇或聚碳酸酯多元醇,更优选丙烯酸类多元醇。

[0179] (聚酯多元醇)

[0180] 作为聚酯多元醇,例如可以通过使单独的二元酸或二元酸的混合物与单独的多元醇或多元醇的混合物进行缩合反应而得到。

[0181] 作为前述二元酸,可列举例如琥珀酸、己二酸、二聚酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸等羧酸等。

[0182] 作为前述多元醇,可列举例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、三甲基戊二醇、环己二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、2-羟甲基丙二醇、乙氧基化三羟甲基丙烷等。

[0183] 作为聚酯多元醇的制造方法,具体而言,可列举例如将上述成分混合、接着以约160℃以上且220℃以下进行加热而进行缩合反应的方法等。

[0184] 或者,作为聚酯多元醇的制造方法,具体而言,可列举例如使用多元醇对 ϵ -己内酯等内酯类进行开环聚合而得到聚己内酯二醇等聚己内酯类的方法,可以使用该得到的聚己内酯类作为聚酯多元醇。

[0185] 这些聚酯多元醇可以使用芳香族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯和由这些得到的多异氰酸酯进行改性。这种情况下,从耐候性和耐黄变性等观点出发,特别优选脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯和由这些得到的多异氰酸酯。

[0186] 在作为水系的薄膜形成用组合物使用的情况下,可以预先使一部分剩余的二元酸等一部分羧酸残存,通过用胺、氨等碱中和而制成水溶性或水分散性的树脂。

[0187] (丙烯酸类多元醇)

[0188] 作为丙烯酸类多元醇,没有特别限定,具体而言,可列举例如具有羟基的含烯属不饱和键单体的化合物本身或其混合物与能够和其共聚的其它含烯属不饱和键单体的化合物本身或其混合物的共聚物等。

[0189] 作为具有羟基的含烯属不饱和键单体,没有特别限定,具体而言,可列举丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸羟基丁酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基丁酯等。其中,优选丙烯酸羟基乙酯或甲基丙烯酸羟基乙酯。

[0190] 作为能够和上述单体共聚的其它含烯属不饱和键单体,可列举例如(甲基)丙烯酸酯类、不饱和羧酸类、不饱和酰胺类、具有水解性甲硅烷基的乙烯基单体类、此外的聚合性单体等。可以将这些中的一种单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0191] 作为前述(甲基)丙烯酸酯类,可列举例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基

丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等。

[0192] 作为不饱和羧酸类,可列举例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸等。

[0193] 作为不饱和酰胺类,可列举例如丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺等。

[0194] 作为具有水解性甲硅烷基的乙烯基单体类,可列举例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等。

[0195] 作为此外的聚合性单体,可列举例如苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、富马酸二丁酯等。

[0196] 例如,可通过将上述的单体成分在公知的过氧化物、偶氮化合物等自由基聚合引发剂存在下进行溶液聚合,并根据需要用有机溶剂等稀释来得到丙烯酸类多元醇。

[0197] 在得到水系基础丙烯酸类多元醇的情况下,可以通过对烯烃性不饱和化合物进行溶液聚合并转换成水层的方法、乳液聚合等公知的方法来制造。这种情况下,可以通过将丙烯酸、甲基丙烯酸等含羧酸单体、含磺酸单体等的酸性部分用胺、氨中和来赋予水溶性或水分散性。

[0198] (聚醚多元醇)

[0199] 作为聚醚多元醇,没有特别限定,具体而言包括:在强碱性催化剂存在下对多元羟基化合物的化合物本身或其混合物添加环氧烷的化合物本身或混合物而得到的聚醚多元醇类;使环氧烷与乙二胺类等多官能化合物反应而得到的聚醚多元醇类;和以这些聚醚类为介质将丙烯酰胺等聚合而得到的、所谓的聚合物多元醇类等。

[0200] 作为前述多元羟基化合物,可列举例如二甘油、二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二季戊四醇、糖醇系化合物、单糖类、二糖类、三糖类、四糖类等。

[0201] 作为糖醇系化合物,可列举例如赤藓糖醇、D-苏糖醇、L-阿拉伯糖醇、核糖醇、木糖醇、山梨糖醇、甘露醇、半乳糖醇、鼠李糖醇等。

[0202] 作为单糖类,可列举例如阿拉伯糖、核糖、木糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、山梨糖、鼠李糖、岩藻糖、脱氧核糖等。

[0203] 作为二糖类,可列举例如海藻糖、蔗糖、麦芽糖、纤维素二糖、龙胆二糖、乳糖、蜜二糖等。

[0204] 作为三糖类,可列举例如蜜三糖、龙胆三糖、松三糖等。

[0205] 作为四糖类,可列举例如水苏糖等。

[0206] 作为强碱性催化剂,没有特别限定,具体而言,可列举例如锂、钠、钾等碱金属的氢氧化物;醇盐;烷基胺等。

[0207] 作为前述环氧烷,可列举例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧环己烷、环氧苯乙烷等。

[0208] (聚烯烃多元醇)

[0209] 作为聚烯烃多元醇,没有特别限定,具体而言,可列举具有2个以上羟基的聚丁二烯、氢化聚丁二烯、聚异戊二烯和氢化聚异戊二烯等。

[0210] (氟代多元醇)

[0211] 氟代多元醇是在分子内含氟的多元醇,可列举例如日本特开昭57-34107号公报(参考文献1)、日本特开昭61-275311号公报(参考文献2)等中公开的氟代烯烃、环乙烯基

醚、羟基烷基乙烯基醚、单羧酸乙烯酯等的共聚物等。

[0212] (聚碳酸酯多元醇)

[0213] 作为聚碳酸酯多元醇,没有特别限定,具体而言,可列举使低分子碳酸酯化合物与前述聚酯多元醇中所使用的多元醇缩聚而得到的聚碳酸酯多元醇。作为低分子碳酸酯化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如碳酸二甲酯等碳酸二烷基酯;碳酸亚乙酯等碳酸亚烷基酯;碳酸二苯酯等碳酸二芳基酯等。

[0214] (环氧树脂)

[0215] 作为环氧树脂,没有特别限定,具体而言,可列举酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油醚型环氧树脂、二醇醚型环氧树脂、脂肪族不饱和化合物的环氧型树脂、环氧型脂肪酸酯、多元羧酸酯型环氧树脂、氨基缩水甘油基型环氧树脂、 β -甲基表氯醇(epichlorohydrin)型环氧树脂、环状环氧乙烷型环氧树脂、卤化型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂等。

[0216] (羟值)

[0217] 关于多元醇化合物的羟值,从交联密度、薄膜的机械物性的角度出发,每1g多元醇化合物优选为5mgKOH/g以上且600mgKOH/g以下,更优选为10mgKOH/g以上且500mgKOH/g以下,进一步优选为15mgKOH/g以上且400mgKOH/g以下。另外,多元醇化合物的酸值优选为0mgKOH/g以上且30mgKOH/g以下。需要说明的是,羟值和酸值可以基于滴定法来求出。

[0218] [多胺化合物]

[0219] 作为多胺化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如二胺类、具有3个以上氨基的链状多胺类、环状多胺类。作为二胺类,可列举例如乙二胺、丙二胺、丁二胺、三亚乙基二胺、六亚甲基二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、哌嗪、2-甲基哌嗪、异佛尔酮二胺等。作为具有3个以上氨基的链状多胺类,可列举例如双六亚甲基三胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚甲基六胺、四亚丙基五胺等。作为环状多胺类,可列举例如1,4,7,10,13,16-六氮杂环十八烷、1,4,7,10-四氮杂环癸烷、1,4,8,12-四氮杂环十五烷、1,4,8,11-四氮杂环十四烷等。

[0220] [烷醇胺化合物]

[0221] 作为烷醇胺化合物,没有特别限定,具体而言,可列举例如单乙醇胺、二乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、N-(2-羟基丙基)乙二胺、单-/二-(正或异)丙醇胺、乙二醇双丙胺、新戊醇胺、甲基乙醇胺等。

[0222] [多硫醇化合物]

[0223] 作为多硫醇化合物,没有特别限定,具体而言,可列举双-(2-氢硫代乙氧基)甲烷、二硫代乙二醇、二硫代赤藓糖醇、二硫代苏糖醇等。

[0224] 这些含活性氢化合物可以仅使用单独一种,也可以将两种以上组合使用。其中,作为含活性氢化合物,从得到使拉伸性保持良好、并且耐候性和耐溶剂性优异的薄膜的角度出发,优选单独使用丙烯酸类多元醇或将丙烯酸类多元醇和二醇组合使用。这里所称的“二醇”是指上述多元醇化合物中的具有2个羟基(hydroxy)的化合物。作为“二醇”,没有特别限定,具体而言,可列举上述“聚酯多元醇”的多元醇或聚己内酯类中例示的物质中具有2个羟基的化合物、上述“聚碳酸酯多元醇”中例示的物质中具有2个羟基的化合物。

[0225] [NCO/OH]

[0226] 在含活性氢化合物为多元醇化合物的情况下,多异氰酸酯组合物的异氰酸酯(-

NCO)基相对于多元醇化合物的羟(-OH)基的摩尔比(NCO/OH)优选为0.2以上且5.0以下,更优选为0.4以上且3.0以下,进一步优选为0.5以上且2.0以下。通过使NCO/OH为上述下限值以上,从而有得到更强韧的薄膜的倾向。通过使NCO/OH为上述上限值以下,从而有得到的薄膜的平滑性更进一步提高的倾向。需要说明的是,NCO/OH的计算中使用的“多异氰酸酯组合物的异氰酸酯(-NCO)基”的摩尔数为未被封端剂封闭的异氰酸酯基和被封端剂封闭的异氰酸酯基的合计摩尔数。

[0227] <其它添加剂>

[0228] 本实施方式的薄膜形成用组合物中,可以根据目的和用途包含有机溶剂、固化促进催化剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、颜料、流平剂、增塑剂、表面活性剂等各种添加剂。

[0229] 作为有机溶剂,优选不具有与羟基和异氰酸酯基反应的官能团,优选与多异氰酸酯组合物充分相容。作为这样的有机溶剂,没有特别限定,例如只要是一般作为涂料的溶剂使用的溶剂即可,可列举酯化合物、醚化合物、酮化合物、芳香族化合物、乙二醇二烷基醚系的化合物、聚乙二醇二羧酸酯系的化合物、烃系溶剂等。

[0230] 作为固化促进催化剂,没有特别限定,具体而言,可列举例如锡系化合物、锌化合物、钛化合物、钴化合物、铋化合物、锆化合物、胺化合物等。作为锡系化合物,可列举例如二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二新癸酸二甲基锡、双(2-乙基己酸)锡等。作为锌化合物,可列举例如2-乙基己酸锌、环烷酸锌等。作为钛化合物,可列举例如2-乙基己酸钛、二异丙氧基双(乙基丙酮)钛等。作为钴化合物,可列举例如2-乙基己酸钴、环烷酸钴等。作为铋化合物,可列举例如2-乙基己酸铋、环烷酸铋等。作为锆化合物,可列举例如四乙酰丙酮锆、2-乙基己酸氧锆、环烷酸氧锆等。

[0231] 作为抗氧化剂,没有特别限定,具体而言,可列举例如受阻酚系化合物、磷系化合物、硫系化合物等。

[0232] 作为紫外线吸收剂,没有特别限定,具体而言,可列举例如苯并三唑系化合物、三嗪系化合物、二苯甲酮系化合物等。

[0233] 作为光稳定剂,没有特别限定,具体而言,可列举例如受阻胺系化合物、苯并三唑系化合物、三嗪系化合物、二苯甲酮系化合物、苯甲酸酯系化合物等。

[0234] 作为颜料,没有特别限定,具体而言,可列举例如钛氧化物、炭黑、靛青、珠光云母、铝等。

[0235] 作为流平剂,没有特别限定,具体而言,可列举例如硅油等。

[0236] 作为增塑剂,没有特别限定,具体而言,可列举例如苯二甲酸酯类、磷酸系化合物、聚酯系化合物等。

[0237] 作为表面活性剂,没有特别限定,具体而言,可列举例如公知的阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂等。

[0238] <薄膜形成用组合物的制造方法>

[0239] 在本实施方式的薄膜形成用组合物为有机溶剂基础的情况下,例如,首先向在含活性氢化合物或其溶剂稀释物中根据需要加入了其它树脂、催化剂、颜料、流平剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增塑剂、表面活性剂等添加剂而得的产物中添加上述多异氰酸酯组合物作为固化剂。接着,根据需要再添加有机溶剂而调整粘度。接着,通过手动搅拌

或使用MAZELA等搅拌机器进行搅拌,由此可以得到有机溶剂基础的薄膜形成用组合物。

[0240] 在本实施方式的薄膜形成用组合物为水系基础的情况下,例如,首先向含活性氢化合物或其水分散体或水溶物中根据需要加入能够与含活性氢化合物中的交联性官能团反应的固化剂、其它树脂、催化剂、颜料、流平剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增塑剂、表面活性剂等添加剂。接着,添加上述多异氰酸酯组合物或其水分散体作为固化剂,根据需要进一步添加水、溶剂而调整粘度。接着,通过利用搅拌机器进行强制搅拌,可以得到水系基础的薄膜形成用组合物。

[0241] 《一次固化薄膜F1和二次固化薄膜F2》

[0242] 本实施方式的一次固化薄膜是使具有选自脂肪族异氰酸酯和脂环族异氰酸酯组成的组中的至少1种异氰酸酯化合物作为骨架的多异氰酸酯组合物和含活性氢组合物固化而成的,包含通过前述含活性氢化合物和前述多异氰酸酯组合物的固化而生成的选自氨基甲酸酯基、脲基、酰胺基组成的组中的至少1种官能团X、活性氢基和被封端剂封闭的异氰酸酯基。

[0243] 本实施方式的一次固化薄膜是使上述薄膜形成用组合物固化而成的。本实施方式的一次固化薄膜使拉伸性保持良好、并且耐粘连性优异。

[0244] 本实施方式的一次固化薄膜通过将上述薄膜形成用组合物涂覆于基材等并在常温下或加热使其固化而得到。具体而言,薄膜形成用组合物中的多异氰酸酯组合物的异氰酸酯基与含活性氢化合物的活性氢反应而形成一次固化薄膜。此时,通过使被封闭的异氰酸酯基保持原状,能够在一次固化薄膜贴附时良好地表现出拉伸性。另外,将该一次固化薄膜贴附于各种基材后再次进行加热而使与异氰酸酯基结合的封端剂解离,进而形成交联。通过该交联形成,薄膜的交联密度提高,得到表现出耐候性、耐溶剂性的二次固化薄膜。

[0245] 作为涂覆方法,可以使用反向辊涂布法、凹版涂布法、辊舐涂布法、模涂机法、辊刷法、喷涂法、气刀涂布法、线棒涂布法、管式刮刀法、浸涂法、幕帘涂布法、辊涂装、幕帘式流涂、喷雾涂装、旋杯式涂装、静电涂装等公知的方法。

[0246] 一次固化薄膜的厚度没有特别限定,优选为0.2 μm 以上且500 μm 以下,更优选为1 μm 以上且500 μm 以下,进一步优选为5 μm 以上且300 μm 以下,特别优选为5 μm 以上且100 μm 以下。

[0247] 本实施方式中的一次固化薄膜和二次固化薄膜的制作中,优选包含上述多异氰酸酯组合物和含活性氢组合物的薄膜形成用组合物。通过使用上述薄膜形成用组合物,可得到包含通过异氰酸酯基和活性氢基的反应而形成的交联结构、活性氢基和被封端剂封闭的异氰酸酯基的一次固化薄膜。一次固化薄膜中所含的交联结构可以使得到的薄膜的室温下的处理性、即室温下的耐粘连性更优异。另外,一次固化薄膜中所含的活性氢基、被封端剂封闭的异氰酸酯基使得一次固化薄膜能够进一步交联,得到具有优异的耐溶剂性的二次固化薄膜。

[0248] 形成通过异氰酸酯基和活性氢基的反应而形成的交联结构的官能团(以下称为官能团X)没有特别限定,优选包含选自氨基甲酸酯基、脲基、酰胺基中的至少1种。

[0249] 本实施方式中的一次固化薄膜中,1kg一次固化薄膜中所含的、官能团X的摩尔数 γ 与被封端剂封闭的异氰酸酯基的摩尔数 β 的比 γ/β 可以设为0.02以上且9.0以下。 γ/β 优选设为0.1以上且2.4以下,更优选为0.1以上且1.0以下,特别优选为0.2以上且1.0以下。通过使 γ/β 为下限值以上,能够使得到的薄膜的室温下的处理性、即室温下的耐粘连性更优

异。另一方面,通过使 γ/β 为上限值以下,从而能够更良好地保持薄膜的拉伸性。

[0250] 另外,本实施方式中的一次固化薄膜中,1kg一次固化薄膜中所含的、官能团X的摩尔数 γ 与活性氢基的摩尔数 α 的比 γ/α 可以设为0.1以上且9.0以下。 γ/α 优选设为0.1以上且2.4以下,更优选为0.1以上且1.0以下,特别优选为0.2以上且1.0以下。

[0251] 本实施方式中的一次固化薄膜中,1kg一次固化薄膜中所含的、被封端剂封闭的异氰酸酯基的摩尔数 β 与活性氢基的摩尔数 α 的比 β/α 可以设为0.02以上且20以下。 β/α 优选设为0.1以上且10以下,更优选为0.2以上且5.0以下,特别优选为0.5以上且2.0以下。

[0252] 另外,1kg一次固化薄膜中所含的官能团X的摩尔数 γ 与1kg二次固化薄膜中所含的官能团X的摩尔数 γ' 的比 γ/γ' 可以设为0.1以上且0.9以下。 γ/γ' 优选为0.1以上且0.7以下,更优选为0.1以上且0.5以下,特别优选为0.2以上且0.5以下。通过使 γ/γ' 为下限值以上,从而可以使得到的薄膜的室温下的处理性、即室温下的耐粘连性更优异。另一方面,通过使 γ/γ' 为上限值以下,从而可以更良好地保持薄膜的拉伸性。

[0253] 本实施方式中的一次固化薄膜的特征在于,1kg一次固化薄膜中所含的官能团X的摩尔数 γ 与1kg二次固化薄膜中所含的官能团X的摩尔数 γ' 分别为以下范围。

[0254] 1) 1kg一次固化薄膜中所含的官能团X的摩尔数 γ 为0.05以上且1.0以下。 γ 优选为0.05以上且0.8以下,更优选为0.07以上且0.6以下,特别优选为0.1以上且0.4以下。通过使 γ 为下限值以上,能够取得具有一定的交联密度、可自支撑的薄膜。另一方面,通过使 γ 为上限值以下,可以保持一次固化薄膜的拉伸性。

[0255] 2) 1kg二次固化薄膜中所含的官能团X的摩尔数 γ' 为0.3以上且10以下。 γ' 优选为0.3以上且5.0以下,更优选为0.5以上且2.0以下,特别优选为0.5以上且1.2以下。通过将 γ' 设为下限值以上,从而二次固化薄膜的交联密度提高,表现出耐溶剂性。另外,通过将 γ' 设为上限值以下,从而能够良好地保持二次固化薄膜的机械物性。

[0256] 本实施方式中,一次固化薄膜的拉伸模量利用将测定温度设为薄膜的玻璃化转变温度+10℃、将拉伸速度设为100%/分钟时的应力应变曲线来得到。对于一次固化薄膜的拉伸模量,在伸长率5%~10%的区域中应力与应变呈直线关系,在由其斜率来计算时,优选为0.1MPa以上且3.0MPa以下。通过使拉伸模量为上限值以下,从而能够得到良好的拉伸性,通过设为下限值以上,从而能够保持拉伸时所需的薄膜强度。拉伸模量优选为0.2MPa以上且1.5MPa以下,更优选为0.3MPa以上且1.1MPa以下,特别优选为0.4MPa以上且0.7MPa以下。

[0257] <一次固化薄膜F1的使用方法>

[0258] 如前所述,本实施方式的一次固化薄膜如下述那样使用:对于预先成型出的基材,贴附于其表面;或者,在利用公知的成型方法成型物品的同时贴附于表面。然后再对贴附了一次固化薄膜的成型体进行加热而使贴附的一次固化薄膜固化,通过经历这些工序而能够得到被耐溶剂性高的薄膜保护的成型体。

[0259] 均是使用公知的贴附方法将薄膜贴附于基材表面即可。作为前者的具体例,可列举真空成型、压空成型、真空/压空成型、层压等。另外,作为后者的具体例,可列举模内成型、薄膜嵌件成型等。

[0260] 其中,优选用于尤其需要高拉伸性的真空/压空成型、模内成型、薄膜嵌件成型,更优选用于不论预先成型出的基材的材质为何种均能够贴附薄膜的真空/压空成型。

[0261] 一次固化薄膜的贴附方法没有特别限定,从薄膜对成型体的追随性的观点出发,

优选将一次固化薄膜一边以50℃以上且140℃以下加热一边以追随成型体的方式贴附于成型体。通过使加热温度为下限值以上,从而能够使薄膜更好地追随贴附于成型体。另外,通过使加热温度为上限值以下,从而能够防止一次固化薄膜中所含的被封端剂封闭的异氰酸酯基的解离。

[0262] 使贴附的一次固化薄膜进一步固化时的加热温度期望设为50℃以上且180℃以下。加热温度优选为50℃以上且170℃以下,更优选为50℃以上且160℃以下,特别优选为100℃以上且150℃以下。通过使加热温度为上述范围,从而被封端剂封闭的异氰酸酯基解离并与活性氢基反应,由此形成交联,得到耐溶剂性高的薄膜。

[0263] 《一次固化薄膜F1'和二次固化薄膜F2'》

[0264] 本实施方式的一次固化薄膜包含交联结构和固化性官能团A。通过具有交联结构,从而具有可自支撑的薄膜强度,使薄膜表现出处理性、即耐粘连性。进而,由于包含官能团A,因而能够在薄膜贴附后进行固化,即使交联密度降低到在薄膜贴附时能够良好地表现出拉伸性的程度,也能够确保最终的薄膜的耐候性、耐溶剂性。

[0265] 本实施方式中的一次固化薄膜F1'如前所述通过将薄膜形成用组合物涂覆于基材等、并且施加外部刺激使其固化而得到。此时,通过在其所含有的反应性官能团中的一部分仍残存的状态下进行保持,从而能在薄膜贴附时良好地表现出拉伸性。然后,通过对一次固化薄膜施加外部刺激,从而因一次固化薄膜中保持的反应性官能团而进一步进行固化,由此得到二次固化薄膜。

[0266] 一次固化薄膜F1'中所含的交联结构没有特别限定,可以通过使用缩聚、加聚、各种聚合反应等的公知的交联反应来形成。具体而言,可列举:基于具有以乙烯基、(甲基)丙烯酰基为代表的碳不饱和键的化合物的聚合的交联、基于以环氧乙烷为代表的环状化合物的开环聚合的交联、借助酰胺键的交联(聚酰胺)、借助酯键的交联(聚酯)、借助三聚氰胺键的交联(三聚氰胺树脂)、借助碳酸酯键的交联(聚碳酸酯)、借助氨基甲酸酯键的交联(聚氨酯)、借助脲键的交联(聚脲)、借助有机硅键的交联(有机硅树脂)、基于酚与甲醛的缩合的交联(酚醛树脂)、基于脲和甲醛的缩合的交联(脲树脂)、基于环氧树脂与胺、酰胺、酸、酸酐等固化剂的反应的交联、借助亚氨基键的交联(聚苯胺)等。其中,优选借助氨基甲酸酯键的交联、借助脲键的交联、借助酰胺键的交联、基于(甲基)丙烯酰基的聚合的交联,特别优选借助氨基甲酸酯键的交联。

[0267] 同样,对于一次固化薄膜所含的固化性官能团A也没有特别限定,包含进行公知的固化反应所需的官能团即可。因此,官能团A可以为单一一种,也可以根据需要包含多种官能团。具体而言,作为单一一种时也能进行固化反应的官能团,可列举乙烯基、(甲基)丙烯酰基、硅醇基等。其中,优选(甲基)丙烯酰基。

[0268] 另外,作为通过多种官能团来进行固化反应的官能团的组合,可列举“活性氢基和异氰酸酯基”、“羧基和羟基”、“环氧基和氨基、酸、酸酐”、“氨基和甲酰基(醛基)”等。其中,优选“活性氢基和异氰酸酯基”的组合。

[0269] 需要说明的是,一次固化薄膜所含的交联结构和由官能团A形成的交联结构可以相同也可以不同。

[0270] 需要说明的是,具有固化性官能团A的化合物可以为不具有反应性官能团的化合物,也可以为在施加后述的外部刺激时具有反应性的化合物。这些没有特别限定,可列举例

如酸酐、封端异氰酸酯化合物等。

[0271] 形成交联结构时,通过室温或施加某些外部刺激来进行。作为具体的外部刺激的种类,可列举加热、活性能量线照射、水分、振动、电场、磁场、压力、pH变化等。在一次固化薄膜所含的交联结构的形成中,从工序设备的通用性、生产率的观点出发,优选利用加热、活性能量线照射、水分的方式,更优选加热、活性能量线照射,进一步更优选加热。

[0272] 另外,在基于官能团A的交联结构的形成中,从使用方法上的观点出发,期望在保管薄膜的状态下不发生交联的形成。另外,从贴附于结构体后的交联形成的观点出发,为了高效地形成交联结构,优选利用加热、活性能量线照射的方式。

[0273] 二次固化薄膜通过使一次固化薄膜中所含有的固化性官能团A进行反应而得到。

[0274] 通过官能团A的反应,薄膜的交联密度提高,表现出耐候性、耐溶剂性。

[0275] <薄膜形成用组合物>

[0276] 本实施方式的薄膜形成用组合物的特征在于,包含具有交联结构的化合物或能够形成交联结构的化合物、以及前述的固化性官能团A。通过将该薄膜形成用组合物涂覆于基材等并根据需要施加加热等外部刺激,从而得到包含交联结构和固化性官能团A的一次固化薄膜。

[0277] <一次固化薄膜F1'的使用方法>

[0278] 本实施方式的一次固化薄膜如下述那样使用:对于预先成型出的基材,贴附于其表面;或者,在利用公知的成型方法成型物品的同时贴附于表面。然后再对贴附有一次固化薄膜的成型体进行加热而使贴附的一次固化薄膜固化,通过经历该工序而能够得到被耐溶剂性高的薄膜保护的物品。

[0279] 关于薄膜的贴附,可以使用公知的方法将薄膜贴附于基材表面。其方法没有特别限定,可列举对预先成型出的基材利用真空成型、压空成型、真空/压空成型、层压的方法等。另外,作为在成型的同时进行贴附的方法,可列举模内成型、薄膜嵌件成型等。

[0280] 其中,优选用于尤其需要高拉伸性的真空/压空成型、模内成型、薄膜嵌件成型,更优选用于不论预先成型出的基材的材质为何种均能够贴附薄膜的真空/压空成型。

[0281] 《薄膜层叠体》

[0282] 本实施方式的薄膜层叠体具备选自由基材层、装饰层和粘接层组成的组中的至少两种层。构成前述薄膜层叠体的层中的至少一种层包含上述一次固化薄膜F1或F1'。本实施方式的薄膜层叠体的耐粘连性和耐溶剂性优异。

[0283] 本实施方式的薄膜层叠体可以在基材层和装饰层中的任意一种层中包含上述薄膜,也可以在这两种层中包含上述薄膜。另外,本实施方式的薄膜层叠体在构成薄膜层叠体的一种层内可以包含一层(单层)上述薄膜,也可以包含两层以上的多层上述薄膜。

[0284] <装饰层>

[0285] 作为装饰层,没有特别限定,具体而言,可列举着色层、图案层等。装饰层可以由一层(单层)构成,也可以由两层以上的多层构成。在装饰层由多层构成的情况下,所述多层的组成、形状和厚度彼此可以相同也可以不同,这些多层的组合只要不损害本发明的效果就没有特别限定。

[0286] 需要说明的是,本说明书中,不限于装饰层的情况,“多层彼此可以相同也可以不同”是指“可以是所有的层均相同,可以是所有的层均不同,也可以是仅一部分层相同”,

另外“多层彼此不同”是指“各层的组成、形状和厚度中的至少任意一者彼此不同”。

[0287] 装饰层的厚度没有特别限定,优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,这里所称的“装饰层的厚度”是指装饰层整体的厚度,例如,由多层构成的装饰层的厚度是指构成装饰层的所有层的合计厚度。

[0288] [着色层]

[0289] 着色层是指呈现出涂装色、金属色等的层。作为着色层中所含的着色剂,可列举例如:无机颜料、有机颜料、铝光材料、颜料分散在粘结剂树脂中而成者、印刷用墨。作为无机颜料,可列举例如钛氧化物、炭黑、铅黄、氧化铁黄、铁丹、氧化铁红等。作为有机颜料,可列举例如酞菁系颜料、偶氮色淀系颜料、靛蓝系颜料、紫环酮系颜料、花系颜料、喹酞酮系颜料、二噁嗪系颜料、喹吖啶酮系颜料等。作为酞菁系颜料,可列举例如酞菁蓝、酞菁绿等。作为喹吖啶酮系颜料,可列举例如喹吖啶酮红等。作为铝光材料,可列举例如铝片、蒸镀铝片、覆金属氧化物的铝片、着色铝片等。作为分散于粘结剂树脂中的颜料,可列举例如覆盖有钛氧化物、铁氧化物等金属氧化物的片状的云母和合成云母等珠光材料等。作为用于分散颜料的粘结剂树脂,可列举例如丙烯酸类树脂、聚氨基甲酸酯树脂等。

[0290] [图案层]

[0291] 图案层是对物品赋予木纹、几何图案、皮革纹理等花纹、标识和图案等的层。作为图案层的形成方法,没有特别限定,具体而言,可列举例如公知的印刷方法、公知的涂布方法、冲裁、蚀刻等。作为印刷方法,可列举例如凹版直接印刷、凹版胶印、喷墨印刷、激光印刷、丝网印刷等。作为涂布方法,可列举例如凹版涂布、辊涂布、模涂、棒涂、刮刀涂布等。

[0292] 另外,作为图案层的材料,可以由上述薄膜形成用组合物形成的薄膜,也可以为由其它树脂形成的薄膜或片、或金属箔。

[0293] <基材层>

[0294] 基材层成为装饰层的支撑层,另外,还能够作为在成型时提供均匀的伸长、更有效地保护结构体免受来自外部的穿刺、冲击等的保护层起作用。基材层可以由一层(单层)构成,也可以由两层以上的多层形成。在基材层由多层形成的情况下,所述多层的组成、形状和厚度彼此可以相同也可以不同,所述多层的组合只要不损害本发明的效果就没有特别限定。

[0295] 基材层没有特别限定,可列举例如将树脂、金属(钢板、表面处理钢板等)、木材、无机材料(玻璃等)等材料成型而成的层、将上述薄膜形成用组合物成型而成的层。作为树脂,可列举例如包括聚甲基丙烯酸甲酯在内的丙烯酸类树脂、聚氨基甲酸酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚烯烃、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。作为聚烯烃,可列举例如聚乙烯、聚丙烯等。作为聚酯,可列举例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等。

[0296] 基材层的厚度没有特别限定,从不会对装饰层的成型性带来不良影响、对薄膜赋予上述基材层的功能的观点出发,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,这里所称的“基材层的厚度”表示基材层整体的厚度,例如,由多层形成的基材层的厚度是指构成基材层的所有层的合计厚度。

[0297] <粘接层>

[0298] 本实施方式的薄膜层叠体可以在基材层与装饰层之间还具备粘接层,在基材层和装饰层由多层形成的情况下,可以在这些层之间还具备粘接层。粘接层可以由一层(单层)

构成,也可以由两层以上的多层形成。在粘接层由多层形成的情况下,所述多层的组成、形状和厚度彼此可以相同也可以不同,所述多层的组合只要不损害本发明的效果就没有特别限定。

[0299] 作为粘接层中所含的粘接剂,没有特别限定,为通常使用的粘接剂即可,具体而言,可列举例如丙烯酸系、聚烯烃系、聚氨基甲酸酯系、聚酯系、橡胶系等的溶剂型、乳液型、压敏型、热敏型、热固化型或紫外线固化型的粘接剂。

[0300] 粘接层的厚度没有特别限定,从不会对装饰层的成型性造成不良影响、对薄膜赋予上述基材层的功能的观点出发,优选为2 μ m以上且200 μ m以下,更优选为5 μ m以上且100 μ m以下。需要说明的是,这里所称的“粘接层的厚度”表示粘接层整体的厚度,例如,由多层形成的粘接层的厚度是指构成粘接层的所有层的合计厚度。

[0301] 《粘接性树脂组合物》

[0302] 本实施方式的粘接性树脂组合物含有以下的成分1)、或成分1)和2)。

[0303] 1) 上述《多异氰酸酯组合物》中记载的多异氰酸酯组合物;

[0304] 2) 含活性氢化合物

[0305] 根据本实施方式的粘接性树脂组合物,通过含有上述的多异氰酸酯组合物而能够提供层叠前的耐溶剂性、与作为上层使用的各种功能层的密合性和高温高湿度下的稳定性优异的粘接性树脂固化物。这里所称的“粘接性树脂固化物”是使本实施方式的粘接性树脂组合物固化而得的产物。即,一实施方式中,本发明提供一种粘接性树脂固化物,其是使上述的粘接性树脂组合物固化而成的。

[0306] <含活性氢化合物>

[0307] 作为含活性氢化合物,如上述<含活性氢化合物>中所记载。

[0308] 另外,本实施方式的粘接性树脂组合物除了上述的多异氰酸酯组合物以外,还可以含有其它交联剂成分。

[0309] <其它交联剂成分>

[0310] 作为其它交联剂成分,可列举例如环氧化合物、噁唑啉化合物、三聚氰胺化合物、碳二亚胺化合物等。

[0311] 作为环氧化合物,只要是在1分子中具有2个以上环氧基的树脂就没有特别限制,可以使用本身已知的环氧化合物。作为环氧化合物,可列举例如在双酚上加成表氯醇而得到的双酚型环氧化合物、在苯酚酚醛清漆树脂上加成表氯醇而得到的酚醛清漆型环氧化合物、聚乙二醇二缩水甘油醚等。该环氧化合物可以根据需要进行水分散化而使用。

[0312] 作为噁唑啉化合物,可列举在侧链上具有至少2个噁唑啉基的聚合物状的化合物、在1分子中具有至少2个噁唑啉基的单体的化合物等。

[0313] 作为三聚氰胺化合物,可列举例如通过三聚氰胺与醛的反应得到的部分羟甲基化三聚氰胺树脂或完全羟甲基化三聚氰胺树脂等。作为上述醛,可列举例如甲醛、多聚甲醛等。另外,也可以使用利用醇使该羟甲基化三聚氰胺树脂的羟甲基部分醚化或完全醚化而成的物质。作为醚化中使用的醇的例子,可列举甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇等。

[0314] 作为该三聚氰胺化合物的具体例,可列举日本Nihon Cytec Industries Inc.制造的Cymel 303、Cymel 323、Cymel 325、Cymel 327、Cymel 350、Cymel 370、Cymel 380、

Cymel 385、Cymel 212、Cymel 251、Cymel 254、Mycoat 776(以上均为商品名)等。

[0315] 作为碳二亚胺化合物,例如可通过使多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基彼此进行脱二氧化碳反应而得到。作为碳二亚胺化合物的市售品,可列举例如CARBODILITE V-02、CARBODILITE V-02-L2、CARBODILITE V-04、CARBODILITE E-01、CARBODILITE E-02(均为日清纺公司制、商品名)等。

[0316] 从向被粘物涂布时的操作性、薄膜化的容易性角度出发,本实施方式的粘接性树脂组合物例如能够以用各种溶剂、水等稀释而成的涂布液形式使用。作为能够使用的溶剂,例如,可根据目的和用途从丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸溶纤剂等酯类等中适宜地选择使用。这些溶剂既可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0317] 本实施方式的粘接性树脂组合物的固体成分浓度没有特别限制,相对于粘接性树脂组合物的总质量优选为10质量%以上且80质量%以下,更优选为15质量%以上且60质量%以下,进一步优选为20质量%以上且50质量%以下,特别优选为25质量%以上且40质量%以下。

[0318] <使用用途>

[0319] 作为本实施方式的粘接性树脂组合物的使用领域,可列举汽车、建材或家电、木工、太阳能电池用层叠体等。其中,用于电视机、计算机、数码相机、手机等家电的液晶显示器等的光学构件为了表现出各种功能,需要将各种被粘物的薄膜和板进行层叠。由于对各种被粘物的薄膜和板间要求充分的密合性,因此优选作为本实施方式的粘接性树脂组合物的使用例。

[0320] [被粘物]

[0321] 作为可相对于本实施方式的粘接性树脂组合物使用的被粘物,可列举例如:玻璃、铝、铁、镀锌钢板、铜、不锈钢等各种金属;灰浆、石材等多孔性构件;进行了含氟涂装、氨基甲酸酯涂装、丙烯酸类氨基甲酸酯涂装等的构件;有机硅系、改性有机硅系、氨基甲酸酯系等密封材料固化物;氯乙烯、天然橡胶、合成橡胶等橡胶类;聚酯、丙烯酸类、聚碳酸酯、三乙酸纤维素、聚烯烃等树脂类的薄膜和板;紫外线固化型丙烯酸类树脂层;包含印刷墨、UV墨等墨类的层等。其中,优选聚酯、丙烯酸类、聚碳酸酯、三乙酸纤维素、聚烯烃等树脂类的薄膜和板、或者紫外线固化型丙烯酸类树脂层。

[0322] 以下,记载被粘物为聚酯薄膜的情况为例。

[0323] 作为构成作为本实施方式的粘接性树脂组合物的被粘物使用的聚酯薄膜的聚酯树脂,可列举例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸亚甲基酯、以及例如使二乙二醇、新戊二醇、聚亚烷基二醇等二醇成分与己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等二羧酸成分等作为共聚物成分进行共聚而得的聚酯树脂等。其中,作为聚酯树脂,优选主要以选自由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯组成的组中的至少1种作为构成成分。进而,这些聚酯树脂中,从物性与成本的平衡的角度出发,最优选聚对苯二甲酸乙二醇酯。另外,从能够提高耐化学药品性、耐热性、机械强度等的角度出发,这些聚酯薄膜或聚酯板优选进行了双向拉伸。

[0324] 另外,聚酯树脂中可以根据需要含有各种添加剂。作为添加剂,可列举例如抗氧化

剂、有机润滑剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、表面活性剂等。

[0325] 为了得到在作为光学构件使用时所需的强度,聚酯薄膜的厚度优选为10 μm 以上且400 μm 以下,更优选为20 μm 以上且300 μm 以下,进一步优选为30 μm 以上且200 μm 以下。另外,聚酯板的厚度没有特别限制,优选为1mm以上且10mm以下,更优选为2mm以上且8mm以下,进一步优选为3mm以上且5mm以下。本说明书中,以厚度来区分薄膜和板,将厚度为500 μm 以下者定义为薄膜,将厚度超过500 μm 者定义为板。

[0326] <粘接性树脂组合物的使用方法>

[0327] 对本实施方式的粘接性树脂组合物的使用方法进行说明。

[0328] 作为本发明的粘接性树脂组合物的使用方法,可列举例如包括下述工序的方法等,所述工序为:在至少一个被粘物上涂布本实施方式的粘接性树脂组合物的工序;将涂布了粘接性树脂组合物的被粘物与另一个被粘物贴合的工序;根据需要对贴合被粘物后的层叠物进行加热而使其粘接的工序等。

[0329] 另外,在光学构件的层叠薄膜用途中,可列举下述方法等:在成为被粘物的聚酯薄膜等上预先涂布本实施方式的粘接剂组合物而用于易粘接处理层,在实施热处理工序后贴合另一个被粘物的方法;在设有易粘接处理层的薄膜上进一步涂布本实施方式的粘接性树脂组合物后进行贴合的方法等。本实施方式的粘接性树脂组合物在用于上述任一方法时均是有效的。

[0330] 用于将包含本实施方式的粘接性树脂组合物的涂布液涂布于薄膜等的方法可以使用公知的任意方法。可列举例如辊涂法、凹版涂布法、辊刷法、喷涂法、气刀涂布法、幕帘涂布法等。对于这些方法而言,可以单独涂覆或组合进行涂覆。

[0331] 涂布液的涂布量没有特别限定,以干燥后的厚度计优选为0.01 μm 以上且1 μm 以下,更优选为0.02 μm 以上且0.5 μm 以下,进一步优选为0.04 μm 以上且0.3 μm 以下。

[0332] 另外,涂布液中也可以混合二氧化硅、滑石等无机颗粒、丙烯酸系、氨基甲酸酯系、聚酯系等的有机颗粒。另外,涂布液中还可以混合表面活性剂、消泡剂、防腐剂、抗静电剂等。

[0333] 以下,以制作易粘接处理聚酯薄膜的情况为例来说明涂布层的形成方法。

[0334] 本实施方式的粘接性树脂组合物可作为为了提高聚酯薄膜与各种被粘物的密合性而涂布于聚酯薄膜表面的易粘接处理层(即,为了与被粘物粘接而在薄膜基材上预先形成的粘接剂层)用的交联剂成分来使用。例如,在用于易粘接处理聚酯薄膜用途时,主要通过以下两种方法来形成易粘接处理层。方法之一是下述在线涂布法:对于完成结晶取向之前的聚酯薄膜,将含有必要成分的涂布液涂覆于基材薄膜并干燥后,至少沿着单向进行拉伸,接着进行热处理而使聚酯薄膜的取向完成。方法之二为下述离线涂布法:在制造聚酯薄膜后,在该薄膜上涂覆涂布液后进行干燥。通常,从在制造聚酯薄膜的同时形成涂布层的制造效率的观点出发,优选在线涂布法。

[0335] (易粘接处理聚酯薄膜的制造方法)

[0336] 对使本实施方式的粘接性树脂组合物形成了易粘接处理层的易粘接处理聚酯薄膜的制造方法进行说明。

[0337] 首先,使将要构成薄膜的聚酯以薄膜状熔融挤出,之后使其冷却固体化,可以得到未拉伸聚酯薄膜。就双向拉伸聚酯薄膜而言,将该未拉伸薄膜在 $T_g \sim (T_g+50)^\circ\text{C}$ 下沿着长度方向拉伸至3倍以上且5倍以下,之后在 $T_g \sim (T_g+50)^\circ\text{C}$ 下沿着宽度方向拉伸至3倍以上且5

倍以上,或者对长度方向和宽度方向同时进行拉伸,之后在140℃以上且230℃以下进行1秒以上且60秒以下程度的热处理工序,从而完成。

[0338] 以往,热处理工序中的热历程是在200℃下经过1分钟左右,从保护地球环境、提高生产率的观点出发,期望使热处理工序低温化。因此,作为热历程,研究了150℃下1分钟左右的低温化方式。在使用以往的粘接剂组合物作为易粘接处理层用途的情况下,存在初始密合性和耐湿热试验后密合性下降的情况。因此,强烈期望在低温化的热处理工序中也能够表现出初始密合性和耐湿热试验后密合性的粘接剂组合物。为了通过150℃下1分钟左右的热处理工序表现出密合性,优选与封端多异氰酸酯相比能够在更低的温度下形成交联。具体而言,优选能够在60℃以下交联(在60℃以下开始交联反应)的交联剂。

[0339] 基于涂布本实施方式的粘接性树脂组合物的、易粘接处理聚酯薄膜的形成可以在任意阶段实施。优选在未拉伸或单向拉伸后涂布前述涂布液并进行干燥后,至少沿着单向进行拉伸,接着进行热处理而完成。另外,涂布液的涂布可以仅对一面实施,也可以对两面实施,都没有问题。

[0340] 《涂料用组合物》

[0341] 本实施方式的涂料用组合物含有以下的成分1)、或成分1)和2)。

[0342] 1) 上述《多异氰酸酯组合物》中记载的多异氰酸酯组合物;

[0343] 2) 含活性氢化合物

[0344] 根据本实施方式的涂料用组合物,通过含有上述的多异氰酸酯组合物,从而能够提供涂膜的耐溶剂性优异、涂料的适用期良好的涂料固化物。这里所称的“涂料固化物”是使本实施方式的涂料用组合物固化而得的产物。即,一实施方式中,本发明提供一种涂料固化物,其是使上述涂料用组合物固化而成的。

[0345] <含活性氢化合物>

[0346] 作为含活性氢化合物,如上述<含活性氢化合物>中所记载。

[0347] 另外,本实施方式的涂料用组合物除了上述的多异氰酸酯组合物以外还可以含有其它交联剂成分。

[0348] <其它交联剂成分>

[0349] 作为其它交联剂成分,如上述<其它交联剂成分>中所记载。

[0350] 从向被涂物涂布时的操作性、薄膜化的容易性出发,本实施方式的涂料用组合物例如能够以用各种溶剂、水等稀释而成的涂布液的形式来使用。作为能够使用的溶剂,例如,可根据目的和用途从丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸溶纤剂等酯类等中适宜地选择使用。这些溶剂既可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0351] 涂料用组合物的固体成分浓度没有特别限制,从粘度调整的容易性的角度出发,相对于涂料用组合物的总质量优选为10质量%以上且90质量%以下,更优选为25质量%以上且80质量%以下,进一步优选为35质量%以上且75质量%以下,特别优选为40质量%以上且70质量%以下。

[0352] 涂料用组合物可以在任意的温度条件下实施烘烤来促进固化。作为近年的趋势,从削减设备的热能的角度出发,要求在更低的温度下固化的涂料用组合物。作为烘烤温度,从低温下的固化性优异的观点出发,优选为40℃以上且200℃以下的范围,更优选为60℃以上且180℃以下,进一步优选为80℃以上且160℃以下,特别优选为100℃以上且140℃以下。

通过使烘烤温度处于上述范围,从而可得到低温干燥性、耐溶剂性优异的涂膜。

[0353] <使用用途>

[0354] 虽然不限于以下,但是本实施方式的涂料用组合物可适宜地用作底涂层用涂料、中间涂层用涂料或面涂层用涂料,这些涂料例如用于通过辊涂装、幕帘流涂、喷雾涂装、静电涂装、旋杯涂装等涂装方法对将各种材料成型而成的被涂物进行涂装。另外,作为用于对包括防锈钢板在内的预涂金属、汽车、塑料的涂装等赋予装饰性、耐候性、耐酸性、防锈性、耐碎裂性等的涂料也是有用的。另外,作为粘合剂、弹性体、泡沫、表面处理剂等氨基甲酸酯原料也是有用的。作为本实施方式的涂料用组合物的使用领域,可列举汽车、建材或者家电、木工、太阳能电池用层叠体等。

[0355] [被涂物]

[0356] 作为成为涂料用组合物的涂装对象的被涂物的材料,可列举:玻璃;铝、铁、镀锌钢板、铜、不锈钢等各种金属;木材、纸、灰浆、石材等多孔性构件;实施了含氟涂装、氨基甲酸酯涂装、丙烯酸类氨基甲酸酯涂装等的构件;有机硅系固化物、改性有机硅系固化物、氨基甲酸酯系固化物等密封材料固化物;氯乙烯、天然橡胶、合成橡胶等橡胶类;天然皮革、人工皮革等皮革类;植物系纤维、动物系纤维、碳纤维、玻璃纤维等纤维类;无纺布、聚酯、丙烯酸类、聚碳酸酯、三醋酸纤维素、聚烯烃等树脂类的薄膜和板;紫外线固化型丙烯酸类树脂层;包含印刷墨、UV墨等墨类的层等。

[0357] 实施例

[0358] 以下基于实施例和比较例对本实施方式进行进一步详细说明,本实施方式不因为以下的实施例而受到任何限定。需要说明的是,只要没有特别声明则文中的“%”、“份”均是指质量基准。

[0359] 将合成例中得到的多异氰酸酯组合物的物性的测定方法、以及实施例和比较例中得到的薄膜和薄膜层叠体的评价方法示于以下。

[0360] <物性的测定方法和评价方法>

[0361] [物性1]粘度

[0362] 使用EMILA型旋转粘度计在25℃下测定。

[0363] [物性2]数均分子量

[0364] 数均分子量为通过使用下述装置的凝胶渗透色谱(GPC)测定得到的聚苯乙烯基准的数均分子量。使用多异氰酸酯组合物作为试样。将测定条件示于以下。

[0365] (测定条件)

[0366] 装置:东曹株式会社制、HLC-802A

[0367] 柱:东曹株式会社制、G1000HXL×1根

[0368] G2000HXL×1根

[0369] G3000HXL×1根

[0370] 载体:四氢呋喃

[0371] 检测方法:差示折射计

[0372] [物性3]异氰酸酯基(NCO)含有率

[0373] 异氰酸酯基(NCO)含有率使用以下方法来求出。需要说明的是,多异氰酸酯组合物中包含封端多异氰酸酯的情况下,通过加热等使封端剂解离后作为测定试样使用。

[0374] 首先,向烧瓶中精确称量2g以上且3g以下的多异氰酸酯组合物(Wg)。接着,添加甲苯20mL将解离封端剂后的多异氰酸酯组合物溶解。接着,添加2当量的二正丁基胺的甲苯溶液20mL,混合后室温放置15分钟。接着,加入异丙醇70mL并进行混合。接着,将该液体用1当量盐酸溶液(因子F)滴定到指示剂中。将得到的滴定值设为V2mL。接着,在无多异氰酸酯组合物的情况下进行同样的操作,将得到的滴定值设为V1mL。接着,由下述式计算封端剂解离后的多异氰酸酯组合物的异氰酸酯基(NCO)含有率(异氰酸酯基(NCO)含有率)X1(质量%)。

[0375] 异氰酸酯基(NCO)含有率X1(质量%) =

[0376] $(V1 - V2) \times F \times 42 / (W \times 1000) \times 100$

[0377] [物性4]异氰酸酯基合计平均数

[0378] 异氰酸酯基合计平均数(NCO合计平均数)通过以下的数学式来求出。在多异氰酸酯组合物中包含封端多异氰酸酯的情况下,以下的式子中“Mn”为通过加热等使解离封端剂后测定的多异氰酸酯组合物的数均分子量。在多异氰酸酯组合物中包含封端多异氰酸酯的情况下,“NCO含有率”为通过加热等使封端剂解离后测定的、存在的异氰酸酯基相对于多异氰酸酯组合物的总质量的含有率,使用上述“物性3”中计算出的X1(质量%)。另外,为了将NCO含有率由百分率换算成小数而使NCO含有率乘以“0.01”。“42”为异氰酸酯的式量。

[0379] $NCO \text{ 合计平均数} = (Mn \times NCO \text{ 含有率}(X1) \times 0.01) / 42$

[0380] [物性5]封端率

[0381] 多异氰酸酯组合物和薄膜形成用组合物中的封端率通过以下的式子来求出。

[0382] $\text{封端率} = \text{封端剂摩尔数} / \text{异氰酸酯基摩尔数}$

[0383] 需要说明的是,上述式中的“异氰酸酯基摩尔数”为通过加热处理使封端剂解离后的每单位质量多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯基摩尔数,使用上述“物性3”中计算出的NCO含有率(X1)通过以下的式子来定量。在此,为了将NCO含有率由百分率换算成小数而使NCO含有率(X1)乘以“0.01”。“42”为异氰酸酯的式量。

[0384] $\text{异氰酸酯基摩尔数} = (X1 \times 0.01) / 42$

[0385] 另外,上述式中的“封端剂摩尔数”为捕获封端剂解离时的封端剂并通过气相色谱-质谱分析测定来定量封端剂的摩尔数。

[0386] [物性6]部分封端多异氰酸酯的含量

[0387] 部分封端多异氰酸酯的含量通过以下的LC-MS测定并且使用以下所示的式子以峰高的比率来计算。

[0388] 部分封端多异氰酸酯的含量 =

[0389] $[(\text{峰B} + \text{峰C}) / (\text{峰A} + \text{峰B} + \text{峰C} + \text{峰D})] \times 100$

[0390] (预处理)

[0391] 制备多异氰酸酯组合物的甲醇溶液(10mg/mL),放置1天。

[0392] (使用设备)

[0393] • LC:Agilent公司制1100系列

[0394] • MS:ThermoElectron公司制造的LCQ

[0395] • 柱:Phenomenex、Kinetex 2.6 μ m XB-C18 100A(2.1mm I.D. $\times$ 50mm)

[0396] (LC试验条件)

[0397] • 柱温度:40 $^{\circ}$ C

- [0398] • 检测:205nm
- [0399] • 流速:0.35mL/分钟
- [0400] • 流动相:使用0.05%甲酸水溶液作为流动相A,使用甲醇作为流动相B。
- [0401] • 梯度条件:设为0分钟时,流动相A/流动相B=50/50;30分钟时,流动相A/流动相B=0/100;30.1分钟时,流动相A/流动相B=50/50;42分钟时流动相A/流动相B=50/50。
- [0402] • 注入量:2 μ LMS
- [0403] (MS条件)
- [0404] • 离子化:APCI
- [0405] • 模式:Positive
- [0406] • 扫描范围:m/Z=250~2000
- [0407] (测定结果)
- [0408] 该测定中,未封端化的异氰酸酯基以与甲醇加成的形态分别在保留时间16.4~18.4分钟之间作为以下的峰A~D被检测到。
- [0409] • 峰A:未封端化多异氰酸酯三聚体的情况下,甲醇与3个异氰酸酯基加成,检测到作为分子量600的峰A。
- [0410] • 峰B:单封端多异氰酸酯三聚体的情况下,得到在3个异氰酸酯基中的2个异氰酸酯基上加成有甲醇、在1个异氰酸酯基上加成有封端剂的类型的峰,在封端剂为3,5-二甲基吡唑时,检测到分子量为664的峰B。
- [0411] • 峰C:二封端多异氰酸酯三聚体的情况下,得到在3个异氰酸酯基中的1个异氰酸酯基上加成有甲醇、在2个异氰酸酯基上加成有封端剂的类型的峰,在封端剂为3,5-二甲基吡唑时,检测到分子量为728的峰C。
- [0412] • 峰D:在全封端多异氰酸酯(完全封端多异氰酸酯)三聚体在3个异氰酸酯基上加成有封端剂,在封端剂为3,5-二甲基吡唑时,检测到分子量792的峰D。
- [0413] [一次固化薄膜F1的制作]
- [0414] 将实施例和比较例中得到的各薄膜形成用组合物以树脂膜厚成为60 μ m的方式用棒涂机涂布于聚丙烯(PP)板,在90℃下加热固化30分钟。之后从PP板剥离而得到一次固化薄膜F1。
- [0415] [一次固化薄膜F1'的制作]
- [0416] 将实施例和比较例中得到的各薄膜形成用组合物以树脂膜厚成为60 μ m的方式用棒涂机涂布于聚丙烯(PP)板,在140℃下加热固化30分钟。之后从PP板剥离而得到一次固化薄膜F1'。
- [0417] [评价1]拉伸性
- [0418] (1)薄膜的玻璃化转变温度的测定
- [0419] 将实施例和比较例中得到的各薄膜形成用组合物以树脂膜厚成为25 μ m的方式用棒涂机涂布于不锈钢板,在90℃下加热固化30分钟,从而得到玻璃化转变温度测定用试验片。使用刚性摆锤型粘弹性测定仪(A&D Company,Limited制、RPT-3000W)测定所得到的试验片的对数衰减率。将温度-对数衰减率曲线的峰顶作为薄膜的玻璃化转变温度。基于通过该测定而得到的玻璃化转变温度确定断裂伸长率和断裂应力的测定温度。
- [0420] (2)断裂伸长率和断裂应力的测定

[0421] 使用万能试验机(A&D Company,Limited制、RTE-1210),在以下所示的条件下实施使用实施例和比较例中得到的薄膜形成用组合物制作的各薄膜的拉伸试验。基于通过测定而得到的断裂伸长率和断裂强度,按照以下评价基准评价薄膜的断裂伸长率和断裂应力。

[0422] (测定条件)

[0423] 试验片尺寸:宽度10×长度20mm

[0424] 试验片厚度:约60μm

[0425] 拉伸速度:20mm/分钟

[0426] 测定温度:所测得的玻璃化转变温度+10℃

[0427] (断裂伸长率的评价基准)

[0428] ☆:测定温度下的薄膜的断裂伸长率为200%以上

[0429] ◎:测定温度下的薄膜的断裂伸长率为180%以上且199%以下

[0430] ○:测定温度下的薄膜的断裂伸长率为150%以上且179%以下

[0431] △:测定温度下的薄膜的断裂伸长率为50%以上且149%以下

[0432] ×:测定温度下的薄膜的断裂伸长率小于50%

[0433] (断裂应力的评价基准)

[0434] ☆:测定温度下的薄膜的断裂应力为1.30MPa以上

[0435] ◎:测定温度下的薄膜的断裂应力为1.10MPa以上且1.29MPa以下

[0436] ○:测定温度下的薄膜的断裂应力为0.80MPa以上且1.09MPa以下

[0437] △:测定温度下的薄膜的断裂应力为0.50MPa以上且0.79MPa以下

[0438] ×:测定温度下的薄膜的断裂应力小于0.50MPa

[0439] [评价2]耐粘连性

[0440] 通过指触确认使用实施例和比较例中得到的薄膜形成用组合物制作的各薄膜有无粘性。按照以下所示的评价基准评价耐粘连性。需要说明的是,这里所称的“粘性”是指称为瞬间粘接力的粘合特有的性质,具体而言,也可以说是将要粘合的物体夹在手指与手指之间后立即进行剥离时的阻力。

[0441] (评价基准)

[0442] ○:未确认到粘性

[0443] △:稍微确认到粘性,但是为不妨碍实用的程度

[0444] ×:确认到明显的粘性

[0445] [二次固化薄膜的制作]

[0446] (使用一次固化薄膜F1的二次固化薄膜F2)

[0447] 将实施例和比较例中得到的各薄膜形成用组合物以树脂膜厚成为60μm的方式用棒涂机涂布于玻璃板,在90℃下加热固化30分钟,得到一次固化薄膜F1。

[0448] 将得到的一次固化薄膜F1进一步在140℃下加热固化30分钟,由此得到二次固化薄膜F2。

[0449] (使用一次固化薄膜F1'的二次固化薄膜F2')

[0450] 将实施例和比较例中得到的各薄膜形成用组合物以树脂膜厚成为60μm的方式用棒涂机涂布于玻璃板,在140℃下加热固化30分钟而得到一次固化薄膜F1'。

[0451] 从得到的一次固化薄膜F1'的面侧,照射5分钟累积光量为900mJ/cm²的紫外线而

得到二次固化薄膜F2'。

[0452] [评价3]薄膜层叠体的耐溶剂性

[0453] 在使用实施例和比较例中得到的薄膜形成用组合物制作的各薄膜层叠体的薄膜表面滴加二甲苯:0.1mL。之后目视观察静置15分钟后的薄膜的状态,评价耐溶剂性。评价基准如下。

[0454] (评价基准)

[0455] ○:表面上未确认到粗糙、痕迹

[0456] △:表面上稍稍确认到痕迹,但是为不妨碍实用的程度

[0457] ×:表面上确认到明显的粗糙、痕迹

[0458] [粘接性树脂固化物(层叠聚酯板)的制作]

[0459] 作为聚酯板,使用Takiron公司制造的聚对苯二甲酸乙二醇酯板(制品名:SUPER PET PLATE PET-6010、膜厚:4mm)。

[0460] 在上述聚对苯二甲酸乙二醇酯板表面,用涂抹器涂布包含实施例和比较例中得到的粘接性树脂组合物且将树脂固体成分调整到30质量%的涂布液,在90℃干燥30秒。之后进行150℃下1分钟的热处理工序,之后进行冷却,得到具有膜厚为1μm的易粘接处理层的易粘接处理聚酯板。

[0461] 再在易粘接处理层面用涂抹器涂布具有以下组成的紫外线固化型丙烯酸类树脂组合物,从板面侧用紫外线灯照射5分钟而照射累积光量为900mJ/cm²的紫外线,之后实施150℃×10分钟的加热处理,得到具有厚20μm的紫外线固化型丙烯酸类树脂层的层叠聚酯板。

[0462] (紫外线固化型丙烯酸类树脂组合物的组成)

[0463] • 2,2-双(4-(丙烯酰氧基二乙氧基)苯基)丙烷(新中村化学公司制、制品名NK ESTER A-BPE-4):相对于紫外线固化型丙烯酸类树脂组合物的总质量为50质量%

[0464] • 丙烯酸四氢糠酯(大阪有机化学工业公司制、制品名VISCOTAT#150):相对于紫外线固化型丙烯酸类树脂组合物的总质量为40质量%

[0465] • (汽巴精化公司制、制品名Irgacure184):相对于紫外线固化型丙烯酸类树脂组合物的总质量为10质量%

[0466] [评价4]层叠前的耐溶剂性

[0467] 作为聚酯板,使用Takiron公司制造的聚对苯二甲酸乙二醇酯板(制品名:SUPER PET PLATE PET-6010、膜厚:4mm)。

[0468] 在上述聚对苯二甲酸乙二醇酯板表面上,用涂抹器涂布包含实施例和比较例中得到的粘接性树脂组合物且将树脂固体成分调整为30质量%的涂布液,在90℃下干燥30秒。之后进行150℃下1分钟的热处理工序,之后进行冷却,得到具有膜厚1μm的易粘接处理层的易粘接处理聚酯板。

[0469] 在得到的易粘接处理聚酯板上,向直径1cm的硅环中加入甲苯,在其上覆盖表面皿,在23℃下静置2小时。之后用Kimwipes擦掉甲苯,确认涂膜状态。按照以下的评价基准评价层叠前的耐溶剂性。

[0470] (评价基准)

[0471] 5:几乎没有变化

[0472] 4:在1cm的环状中隐约可见痕迹

[0473] 3:在1cm的环状中明显出现痕迹

[0474] 2:在1cm的环内部出现部分劣化

[0475] 1:在1cm的环内部整体发生了劣化

[0476] [评价5]与上层的密合性

[0477] 在得到的层叠聚酯板的紫外线固化型丙烯酸类树脂层面上,使用间隙间隔为2mm的切割导轨划出仅贯通紫外线固化型丙烯酸类树脂层的100个棋盘格状的切痕。之后将透明胶带(NICHIBAN CO.,LTD制、405号:24mm宽)贴附于棋盘格状的切痕面,用橡皮摩擦使其完全密合。之后进行以180°的剥离角度将透明胶带急剧地从层叠聚酯板的紫外线固化型丙烯酸类树脂层面剥离的操作后,观察剥离面,数出剥离下来的棋盘格数。按照以下评价基准评价与上层的密合性。

[0478] (评价基准)

[0479] 5:剥离下来的棋盘格为0

[0480] 4:仅棋盘格的一部分边缘部剥离下来

[0481] 3:剥离下来的棋盘格为1以上且10以下

[0482] 2:剥离下来的棋盘格为11以上且20以下

[0483] 1:剥离下来的棋盘格为21以上

[0484] [评价6]高温高湿度下稳定性

[0485] 将得到的层叠聚酯板在高温高湿槽中在80℃、95%RH的环境下放置48小时。之后取出层叠聚酯板,在常温下放置10小时。之后通过与初始密合性评价时相同的方法评价密合性。评价基准如下。

[0486] (评价基准)

[0487] 5:剥离下来的棋盘格为0(包括仅边缘剥离下来的情况)

[0488] 4:剥离下来的棋盘格为1以上且15以下

[0489] 3:剥离下来的棋盘格为16以上且30以下

[0490] 2:剥离下来的棋盘格为31以上且50以下

[0491] 1:剥离下来的棋盘格为51以上

[0492] [涂膜的评价]

[0493] [评价7]低温干燥性

[0494] 将实施例和比较例中得到的各涂料用组合物涂覆于聚丙烯板,在120℃下烘烤30分钟后切出涂膜,在丙酮中、23℃的环境下放置24小时。将浸渍后的涂膜干燥,由丙酮浸渍前的重量计算残留的涂膜的百分率而评价残存率。评价基准如下。

[0495] (评价基准)

[0496] ◎:残存率为90%以上

[0497] ○:残存率为80%以上且小于90%

[0498] ×:残存率小于80%

[0499] [评价8]涂膜的耐溶剂性

[0500] 将实施例和比较例中得到的各涂料用组合物涂覆于玻璃板,在120℃烘烤30分钟后,在23℃、50%湿度的环境下放置24小时。对于该涂膜,实施使浸渍于丙酮的棉布往返20次的摩擦试验,目视观察涂膜的外观并进行评价。评价基准如下。

[0501] (评价基准)

[0502] ◎:涂膜上几乎看不到变化

[0503] ○:涂膜上可看到少量痕迹

[0504] ×:涂膜上可看到溶出痕迹

[0505] [评价9]涂料的适用期

[0506] 制备实施例和比较例中得到的各涂料用组合物后,评价在23℃下保存7小时后的、以初始粘度为100%时的25℃的粘度上升率。评价基准如下。

[0507] (评价基准)

[0508] ◎:粘度上升率为100%以上且小于150%

[0509] ○:粘度上升率为150%以上且小于180%

[0510] △:粘度上升率为180%以上且小于200%

[0511] ×:粘度上升率为200%以上

[0512] <多异氰酸酯的合成>

[0513] [合成例1](多异氰酸酯p-1的合成)

[0514] 将安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管、滴液漏斗的4口烧瓶内设为氮气气氛,加入HDI:600份和由三元醇与ε-己内酯衍生的聚酯多元醇(大赛璐株式会社制、商品名“PLACCEL 303”):30份,在搅拌下使反应器内温度在90℃保持1小时而进行氨基甲酸酯化反应。之后使反应器内温度保持60℃,加入异氰脲酸酯化催化剂四甲基癸酸铵,在达到规定的收率的时刻添加磷酸而使反应停止。将反应液过滤,然后用薄膜蒸发罐除去未反应的HDI。用GPC测定反应生成物的数均分子量,通过滴定测定异氰酸酯含有率,由此确认多异氰酸酯的生成。得到的多异氰酸酯p-1的25℃下的粘度为9,500mPa·s,异氰酸酯含有率为19.2%,数均分子量为1,100,平均异氰酸酯基数为5.3。

[0515] [合成例2](多异氰酸酯p-2的合成)

[0516] 将安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管、滴液漏斗的4口烧瓶内设为氮气气氛,添加HDI:600份后使反应器内温度保持在60℃,加入异氰脲酸酯化催化剂四甲基癸酸铵,在反应液的异氰酸酯含有率达到38.7质量%的时刻添加磷酸而使反应停止。将反应液过滤,然后用薄膜蒸发罐除去未反应的HDI。用GPC测定反应生成物的数均分子量,通过滴定测定异氰酸酯含有率,由此确认多异氰酸酯的生成。得到的多异氰酸酯p-2的25℃下的粘度为2,700mPa·s,异氰酸酯含有率为21.7%,数均分子量为660,平均异氰酸酯基数为3.4。

[0517] [合成例3](多异氰酸酯p-3的合成)

[0518] 将安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管、滴液漏斗的4口烧瓶内设为氮气气氛,加入HDI 700份、IPDI 300份、作为三元醇的聚己内酯多元醇系聚酯多元醇“PLACCEL 303”(大赛璐化学的商品名分子量300)30份,在搅拌下使反应器内温度在90℃保持1小时而进行氨基甲酸酯化反应。之后使反应器内温度保持在80℃,加入异氰脲酸酯化催化剂四甲基癸酸铵,在反应液的异氰酸酯含有率达到36.2质量%的时刻添加磷酸而使反应停止。将反应液过滤,然后用薄膜蒸发罐除去未反应的HDI。用GPC测定反应生成物的数均分子量,通过滴定测定异氰酸酯含有率,从而确认多异氰酸酯的生成。得到的多异氰酸酯p-3的25℃下的粘度为180,000mPa·s,异氰酸酯含有率为18.7%,数均分子量为1200,平均异氰酸酯基数为5.3。

[0519] [合成例4] (多异氰酸酯p-4的合成)

[0520] 将安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管、滴液漏斗的4口烧瓶内设为氮气气氛,加入HDI:1000份和由三元醇与 ϵ -己内酯衍生的聚酯多元醇(大赛璐株式会社制、商品名“PLACCEL 308”):340份,在搅拌下使反应器内温度在95℃保持1.5小时而进行氨基甲酸酯化反应。将反应液过滤,然后用薄膜蒸发罐除去未反应的HDI。用GPC测定反应生成物的数均分子量,通过滴定测定异氰酸酯含有率,从而确认多异氰酸酯的生成。得到的多异氰酸酯p-4的25℃下的粘度为4,000mPa·s,异氰酸酯含有率为9.1%,数均分子量为1,500,平均异氰酸酯基数为3.2。

[0521] [表1-1]

[0522]	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4
多异氰酸酯	p-1	p-2	p-3	p-4
NCO合计平均数	5.3	3.4	5.3	3.2
数均分子量	1100	660	1200	1500

[0523] <(1-1)多异氰酸酯组合物的制造>

[0524] [实施例1-1-5]

[0525] (多异氰酸酯组合物PI-a1-1的制造)

[0526] 将安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管、滴液漏斗的4口烧瓶内设为氮气气氛,加入合成例1中得到的多异氰酸酯p-1:500g和乙酸丁酯:200g,在搅拌下升温到60℃,缓慢加入相对于多异氰酸酯p-1中的异氰酸酯基的摩尔数为0.75倍摩尔量的作为封端剂的3,5-二甲基吡唑(以下有时简称为“3,5-DMP”)。全部加入后,进一步搅拌1小时,由此得到多异氰酸酯组合物PI-a1-1。

[0527] [比较例1-3-1]

[0528] (多异氰酸酯组合物PI-b1-1的制造)

[0529] 将合成例1中合成的多异氰酸酯p-1以固体成分相对于组合物的总质量为75质量%的方式用乙酸丁酯稀释,得到多异氰酸酯组合物PI-b1-1。

[0530] [比较例1-3-2]

[0531] (多异氰酸酯组合物PI-b1-2的制造)

[0532] 将3,5-二甲基吡唑的添加量设为相对于多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数为1.05倍摩尔量,除此以外使用与实施例1相同的方法得到多异氰酸酯组合物PI-b1-2。

[0533] [实施例1-1-3]

[0534] (多异氰酸酯组合物PI-a1-3的制造)

[0535] 将比较例1-3-1中得到的多异氰酸酯组合物PI-b1-1和比较例1-3-2中得到的多异氰酸酯组合物PI-b1-2以异氰酸酯基摩尔比1:1(包括封端异氰酸酯基)混合,得到多异氰酸酯组合物PI-a1-3。

[0536] [实施例1-1-1、1-1-2、1-1-4、1-1-6~1-1-11]

[0537] (多异氰酸酯组合物PI-a1-1、PI-a1-2、PI-a1-4、PI-a1-6~PI-a1-11)

[0538] 使所使用的多异氰酸酯和封端剂的种类、封端率以及部分封端多异氰酸酯的含量(摩尔%)如表1-2所记载那样,除此以外使用与实施例1-1-5相同的方法得到多异氰酸酯组合物PI-a1-1、PI-a1-2、PI-a1-4、PI-a1-6~PI-a1-11。需要说明的是,表1-2中,“3,5-DMP”为3,5-

二甲基吡唑，“MEK-Ox”为甲乙酮肟，“ε-CL”为ε-己内酰胺，“DEM”为丙二酸二乙酯(以下同样)。

[0539] [表1-2]

	实施例 1-1-1	实施例 1-1-2	实施例 1-1-3	实施例 1-1-4	实施例 1-1-5	实施例 1-1-6	实施例 1-1-7	实施例 1-1-8	实施例 1-1-9	实施例 1-1-10	实施例 1-1-11	比较例 1-3-1	比较例 1-3-2
多异氰酸酯组合物	PI-a1-1	PI-a1-2	PI-a1-3	PI-a1-4	PI-a1-5	PI-a1-6	PI-a1-7	PI-a1-8	PI-a1-9	PI-a1-10	PI-a1-11	PI-b1-1	PI-b1-2
多异氰酸酯	p-1	p-1	p-1	p-1	p-1	p-1	p-1	p-1	p-1	p-1	p-2	p-1	p-1
封端剂	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	MEK-Ox	ε-CL	DEM	3,5-DMP	-	3,5-DMP
封端率[mol%]	10	30	50	50	75	80	90	75	75	75	75	0	100
部分封端 多异氰酸酯 [mol%]	40	85	0	90	80	70	40	80	80	80	60	0	0

[0540]

[0541] <(1-2)薄膜形成用组合物的制造>

[0542] (含活性氢化合物AH-1-1~AH-1-5的制作)

[0543] 准备丙烯酸类多元醇树脂 (AP) 的乙酸乙酯溶液、聚己内酯二醇树脂 (PCL-1、PCL-2) 和聚碳酸酯二醇树脂 (PCD)。将这些树脂的羟基浓度 (树脂基准)、固体成分和使用的溶剂示于表1-3。

[0544] 按照表1-4记载的比例将上述树脂混合,得到含活性氢化合物AH-1-1~AH-1-5。

[0545] [表1-3]

	AP	PCL-1	PCL-2	PCD
树脂体系	丙烯酸类多元醇	聚己内酯二醇	聚己内酯二醇	聚碳酸酯二醇
[0546] 固体成分浓度[wt%]	41	100	100	100
溶剂	乙酸乙酯	-	-	-
活性氢浓度[wt%] (树脂基准)	1.12	6.42	0.85	6.8

[0547] [表1-4]

含活性氢化合物		AH-1-1	AH-1-2	AH-1-3	AH-1-4	AH-1-5
[0548] 配方组成 [重量份]	AP	100	100	100	100	100
	PCL-1	0	5.3	14.7	0	0
	PCL-2	0	0	0	18.1	0
	PCD	0	0	0	0	9.8

[0549] [实施例1-2-1]

[0550] (薄膜形成用组合物F-a1的制造)

[0551] 对于实施例1-1-3中得到的多异氰酸酯组合物PI-a1-3,以NCO/OH=1.0的方式配合含活性氢化合物AH-1-1,用丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯(PMA)稀释成固体成分25质量%。此时,以相对于树脂的浓度为0.1%的方式添加二月桂酸二丁基锡,得到薄膜形成用组合物F-a1。

[0552] [实施例1-2-2~1-2-15]

[0553] (薄膜形成用组合物F-a2~F-a15的制造)

[0554] 使含活性氢化合物和多异氰酸酯组合物如表1-5所记载,除此以外使用与实施例1-2-1相同的方法得到薄膜形成用组合物F-a2~F-a15。

[0555] [比较例1-4-1]

[0556] (薄膜形成用组合物F-b1的制造)

[0557] 使用比较例1-3-1中得到的多异氰酸酯组合物PI-b1-1作为多异氰酸酯组合物,除此以外使用与实施例1-2-2相同的方法得到薄膜形成用组合物。

[0558] [比较例1-4-2]

[0559] (薄膜形成用组合物F-b2的制造)

[0560] 使用比较例1-3-2中得到的多异氰酸酯组合物PI-b1-2作为多异氰酸酯组合物,除此以外使用与实施例1-2-2相同的方法得到薄膜形成用组合物F-b2。

[0561] <(1-3)一次固化薄膜F1和二次固化薄膜F2的制造>

[0562] 通过上述一次固化薄膜F1的制作方法和使用一次固化薄膜F1的薄膜层叠体的制作方法,使用实施例和比较例中制造的薄膜形成用组合物制作一次固化薄膜F1和二次固化

薄膜F2,进行薄膜的评价。将评价结果示于以下的表1-5。其中,使用比较例1-4-2中制造的薄膜形成用组合物F-b2的薄膜较脆,未能切出用于测定断裂伸长率和断裂应力的试验片。因此,表1-5中记作“不能测定”。

[0563] [表1-5]

薄膜形成用组合物	实施例																比较例	
	1-2-1	1-2-2	1-2-3	1-2-4	1-2-5	1-2-6	1-2-7	1-2-8	1-2-9	1-2-10	1-2-11	1-2-12	1-2-13	1-2-14	1-2-15	1-4-1	1-4-2	
薄膜形成用组合物	F-a1	F-a2	F-a3	F-a4	F-a5	F-a6	F-a7	F-a8	F-a9	F-a10	F-a11	F-a12	F-a13	F-a14	F-a15	F-b1	F-b2	
	PI-a1-3	PI-a1-5	PI-a1-1	PI-a1-2	PI-a1-4	PI-a1-5	PI-a1-6	PI-a1-7	PI-a1-8	PI-a1-9	PI-a1-10	PI-a1-11	PI-a1-5	PI-a1-5	PI-a1-5	PI-b1-1	PI-b1-2	
	AH-1-1	AH-1-1	AH-1-2	AH-1-2	AH-1-2	AH-1-2	AH-1-2	AH-1-2	AH-1-2	AH-1-2	AH-1-2	AH-1-2	AH-1-3	AH-1-4	AH-1-5	AH-1-1	AH-1-1	
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
一次固化薄膜F1	NCO/OH比																	
	官能团X的摩尔数 γ																	
	被封闭的异氰酸酯基的摩尔数 β																	
	0.28	0.41	0.08	0.24	0.40	0.59	0.62	0.69	0.59	0.58	0.56	0.60	0.76	0.38	0.70	0.00	0.54	
二次固化薄膜F2	γ/β																	
	1.00	0.33	9.00	2.33	1.00	0.33	0.25	0.11	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	-	0.00	
	0.28	0.41	0.08	0.24	0.40	0.59	0.62	0.69	0.59	0.58	0.56	0.60	0.76	0.38	0.70	0.00	0.54	
	活性氨基的摩尔数 α																	
一次固化薄膜F1的评价	官能团X的摩尔数 γ'																	
	0.56	0.55	0.82	0.81	0.79	0.78	0.78	0.77	0.78	0.77	0.75	0.80	1.02	0.51	0.93	0.57	0.54	
	0.50	0.25	0.90	0.70	0.50	0.25	0.20	0.10	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	1.00	0.00	
	γ/γ'																	
二次固化薄膜F2的评价	断裂伸长率																	
	△	◎	△	○	◎	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	×	不能测定	
	○	◎	△	○	◎	☆	◎	△	☆	☆	☆	☆	○	☆	◎	○	不能测定	
	耐粘性																	
二次固化薄膜F2的评价	耐溶剂性																	
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐溶剂性																	
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	

[0564]

[0565] 根据表1-5,使用实施例1-2-1~1-2-15的薄膜形成用组合物F-a1~F-a15的薄膜良好地保持了拉伸性、并且耐粘连性优异,另外,在玻璃板上层叠该薄膜而成的薄膜层叠体的耐溶剂性优异。

[0566] 使用了包含封端率较高的多异氰酸酯组合物的薄膜形成用组合物F-a2、F-a5~F-a15的薄膜可观察到断裂伸长率变得特别良好的倾向。

[0567] 另外,使用包含封端率为50~80摩尔%的多异氰酸酯组合物、并且一次固化薄膜的官能团X的摩尔数 γ 为0.1以上且0.4以下的薄膜形成用组合物F-a2、F-a5~F-a7、F-a9~F-a15的薄膜可观察到断裂伸长率、断裂应力均变得特别良好的倾向。

[0568] 另一方面,使用比较例1-4-1和1-4-2的薄膜形成用组合物F-b1~F-b2的薄膜和薄膜层叠体未得到使拉伸性保持良好、并且耐粘连性和耐溶剂性优异的薄膜和薄膜层叠体。

[0569] <(1-4)薄膜形成用组合物和一次固化薄膜F1'的制造>

[0570] [实施例1'-2-1~1'-2-2]

[0571] (薄膜形成用组合物F'-a1的制造)

[0572] 对于多异氰酸酯组合物PI-b1-1,以NCO/OH=1.0的方式配合含羟基的聚酯丙烯酸酯PEA-1(羟基浓度1.21质量%、丙烯酰基浓度11.0质量%)。接着,以相对于PEA-1为5质量%的方式添加光引发剂Omnirad651(IGM树脂制)。再用丙二醇-1-单甲基醚-2-乙酸酯(PMA)稀释成固体成分25质量%。此时,以相对于树脂的浓度为0.1%的方式添加二月桂酸二丁基锡,得到薄膜形成用组合物F'-a1。

[0573] (薄膜形成用组合物F'-a2的制造)

[0574] 将含羟基的聚酯丙烯酸酯变更为PEA-2(羟基浓度2.12质量%、丙烯酰基浓度20.6质量%),除此以外通过与F'-a1相同的方法得到薄膜形成用组合物F'-a2。

[0575] 按照上述一次固化薄膜F1'的制作方法和使用一次固化薄膜F1'的薄膜层叠体的制作方法,使用实施例和比较例中制造的薄膜形成用组合物制作一次固化薄膜F1'和二次固化薄膜F2',进行薄膜的评价。将评价结果示于表1-6。

[0576] [表1-6]

[0577]

		实施例 1'-2-1	实施例 1'-2-2
薄膜形成用组合物		F-a1	F-a2
组成	多异氰酸酯组合物	PI-b1-3	PI-b1-3
	含羟基聚酯丙烯酸酯	PEA-1	PEA-2
	NCO/OH比	1	1
	官能团X的摩尔数 γ	0.59	0.95
一次固化薄膜 F1'	丙烯酰基的摩尔数 δ	1.67	1.79
	γ/δ	0.35	0.53
	γ' ($\gamma' = \gamma + \delta$)	2.26	2.74
二次固化薄膜 F2'	γ/γ'	0.26	0.35
	断裂伸长率	○	△
	断裂应力	○	△
一次固化薄膜 F1'的评价	耐粘连性	○	○
	耐溶剂性	○	○

[0578] 根据表1-6,使用实施例1-3-1~1-3-2的薄膜形成用组合物F-b1~F-b4的薄膜良好地保持了拉伸性、并且耐粘连性优异,另外,在玻璃板上层叠该薄膜而得的薄膜层叠体的耐溶剂性优异。

[0579] <(2-1)多异氰酸酯组合物的制造>

[0580] [实施例2-1-1]

[0581] (多异氰酸酯组合物PI-a2-1的制造)

[0582] 将安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管、滴液漏斗的4口烧瓶内设为氮气气氛,加入合成例1中得到的多异氰酸酯p-1:500g和乙酸丁酯:200g,在搅拌下升温到60℃,缓慢地加入相对于多异氰酸酯p-1中的异氰酸酯基的摩尔数为0.75倍摩尔量的作为封端剂的3,5-二甲基吡唑(以下有时简称为“3,5-DMP”)。全部加入后,进一步搅拌1小时,由此得到多异氰酸酯组合物PI-a2-1。

[0583] [比较例2-3-1]

[0584] (多异氰酸酯组合物PI-b2-1的制造)

[0585] 将合成例1中合成的多异氰酸酯p-1以固体成分相对于组合物的总质量为75质量%的方式用乙酸丁酯稀释,得到多异氰酸酯组合物PI-b2-1。

[0586] [比较例2-3-2]

[0587] (多异氰酸酯组合物PI-b2-2的制造)

[0588] 将3,5-二甲基吡唑的添加量设为相对于多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数为1.05倍摩尔量,除此以外使用与实施例1相同的方法得到多异氰酸酯组合物PI-b2-2。

[0589] [比较例2-3-3]

[0590] (多异氰酸酯组合物PI-b2-3的制造)

[0591] 使用MEK-Ox与3,5-DMP的混合物(MEK-Ox/3,5-DMP=1/1(摩尔比))代替3,5-二甲基吡唑,将添加量设为相对于多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数为1.05倍摩尔量,除此以外使用与实施例1相同的方法得到多异氰酸酯组合物PI-b2-3。

[0592] [实施例2-1-2]

[0593] (多异氰酸酯组合物PI-a2-2的制造)

[0594] 将比较例2-3-1中得到的多异氰酸酯组合物PI-b2-1与比较例2-3-2中得到的多异氰酸酯组合物PI-b2-2按照异氰酸酯基摩尔比1:1(包括封端异氰酸酯基)混合,得到多异氰酸酯组合物PI-a2-2。

[0595] [实施例2-1-3~2-1-11]

[0596] (多异氰酸酯组合物PI-a2-3~PI-a2-11的制造)

[0597] 使使用的多异氰酸酯和封端剂的种类、封端率以及部分封端多异氰酸酯的含量(摩尔%)如表2-1所记载,除此以外使用与实施例1相同的方法得到多异氰酸酯组合物PI-a2-3~PI-a2-11。需要说明的是,表2-1中,“MEK-Ox”为甲乙酮肟,“ε-CL”为ε-己内酰胺(以下同样)。

[0598] [表2-1]

[0599]

	实施例 2-1-1	实施例 2-1-2	实施例 2-1-3	实施例 2-1-4	实施例 2-1-5	实施例 2-1-6	实施例 2-1-7	实施例 2-1-8	实施例 2-1-9	实施例 2-1-10	实施例 2-1-11	比较例 2-3-1	比较例 2-3-2	比较例 2-3-3
多异氰酸酯组合物	PI-a2-1	PI-a2-2	PI-a2-3	PI-a2-4	PI-a2-5	PI-a2-6	PI-a2-7	PI-a2-8	PI-a2-9	PI-a2-10	PI-a2-11	PI-b2-1	PI-b2-2	PI-b2-3
多异氰酸酯 NCO合计平均数	p-1 5.3	p-1 5.3	p-1 5.3	p-1 5.3	p-1 5.3	p-1 5.3	p-1 5.3	p-2 3.4	p-3 5.3	p-4 3.2	p-1 5.3	p-1 5.3	p-1 5.3	p-2 3.4
封端剂	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	MEK-Ox	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	ε-CL	-	3,5-DMP	MEK-Ox/ 3, 5-DMP
封端率 (摩尔%)	75	50	15	25	50	85	50	50	50	50	50	0	100	100
部分封端 多异氰酸酯 (摩尔%)	80	0	50	80	90	50	90	80	90	75	90	0	0	0

[0600] < (2-2) 粘接性树脂组合物的制造 >

[0601] [实施例2-2-1]

[0602] (粘接性树脂组合物S-a1的制造)

[0603] 相对于实施例2-1-1中得到的多异氰酸酯组合物PI-a2-1,以NCO/OH=1.0的方式配合丙烯酸类多元醇树脂的乙酸乙酯溶液(羟基浓度4.5质量%(树脂基准)、树脂固体成分41质量%、以下将该树脂溶液记作“AH-3”),用丙二醇-1-单甲基醚-2-乙酸酯(PMA)稀释为固体成分30质量%,得到粘接性树脂组合物S-a1。

[0604] [实施例2-2-2~2-2-11和比较例2-4-1~2-4-3]

[0605] (粘接性树脂组合物S-a2~S-a11和S-b1~S-b3)

[0606] 设为表2-2记载的多异氰酸酯组合物的种类,除此以外使用与实施例2-2-1相同的方法得到粘接性树脂组合物S-a2~S-a11和S-b1~S-b3。

[0607] 使用上述方法进行实施例和比较例中制造的粘接性树脂组合物的评价。将结果示于以下的表2-2。

[0608] [表2-2]

[0609]

组成	粘接性树脂组合物	实施例 2-2-1	实施例 2-2-2	实施例 2-2-3	实施例 2-2-4	实施例 2-2-5	实施例 2-2-6	实施例 2-2-7	实施例 2-2-8	实施例 2-2-9	实施例 2-2-10	实施例 2-2-11	比较例 2-4-1	比较例 2-4-2	比较例 2-4-3
	多异氰酸酯组合物	S-a1	S-a2	S-a3	S-a4	S-a5	S-a6	S-a7	S-a8	S-a9	S-a10	S-a11	S-b1	S-b2	S-b3
		PI-a2-1	PI-a2-2	PI-a2-3	PI-a2-4	PI-a2-5	PI-a2-6	PI-a2-7	PI-a2-8	PI-a2-9	PI-a2-10	PI-a2-11	PI-b2-1	PI-b2-2	PI-b2-3
评价	活性氢化合物	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3	AH-3
	NCO/OH比	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	层叠前耐溶剂性	3	3	4	4	4	3	4	4	5	4	4	4	1	1
	与上层的密合性	5	4	3	4	5	5	5	4	5	5	3	1	4	4
	高温高湿度下 稳定性	4	4	3	3	5	4	5	4	5	4	3	2	4	3

[0610] 根据表2-2,使用粘接性树脂组合物S-a1~S-a11(实施例2-2-1~2-2-11)的粘接性树脂固化物的层叠前的耐溶剂性、与上层的密合性和高温高湿度下的稳定性均优异。

[0611] 另外,在粘接性树脂组合物S-a1和S-a4(实施例2-2-1和2-2-4)、S-a3和S-a6(实施例2-2-3和2-2-6)中,在包含封端率较高的多异氰酸酯组合物的粘接性树脂组合物S-a4和S-a6(实施例2-2-4和2-2-6)的情况下,可观察到得到的粘接性树脂固化物的与上层的密合性和高温高湿度下的稳定性更优异的倾向,另一方面,在包含封端率较低的多异氰酸酯组合物的粘接性树脂组合物S-a1和S-a3(实施例2-2-1和2-2-3)的情况下,可观察到制成粘接性树脂固化物时的层叠前的耐溶剂性更优异的倾向。

[0612] 另外,在粘接性树脂组合物S-a2和S-a5(实施例2-2-2和2-2-5)中,在包含部分封端多异氰酸酯的含量较高的多异氰酸酯组合物的粘接性树脂组合物S-a5(实施例2-2-5)的情况下,可观察到制成粘接性树脂固化物时的层叠前的耐溶剂性、与上层的密合性和高温高湿度下的稳定性更优异的倾向。

[0613] 另外,在粘接性树脂组合物S-a5、S-a8~S-a10(实施例2-2-5、2-2-8~2-2-10)中,在包含异氰酸酯基合计平均数较大的多异氰酸酯组合物的粘接性树脂组合物S-a5和S-a9(实施例2-2-5和2-2-9)的情况下,可观察到高温高湿度下的稳定性更优异的倾向。

[0614] 另外,在粘接性树脂组合物S-a5、S-a7和S-a11(实施例2-2-5、2-2-7和2-2-11)中,在包含使用3,5-DMP作为封端剂的多异氰酸酯组合物的粘接性树脂组合物S-a5(实施例2-2-5)的情况下,可观察到得到的粘接性树脂固化物的与上层的密合性较其它两例更优异的倾向。

[0615] 另一方面,使用粘接性树脂组合物S-b1~S-b3(比较例2-4-1~2-4-3)的粘接性树脂固化物未获得层叠前的耐溶剂性、与上层的密合性和高温高湿度下的稳定性均优异的结果。

[0616] <(3-1)多异氰酸酯组合物的制造>

[0617] [实施例3-1-1]

[0618] (多异氰酸酯组合物PI-a3-1的制造)

[0619] 将安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管、滴液漏斗的4口烧瓶内设为氮气气氛,加入合成例1中得到的多异氰酸酯p-1:500g和乙酸丁酯:200g,在搅拌下升温到60℃,缓慢地加入相对于多异氰酸酯p-1中的异氰酸酯基的摩尔数为0.75倍摩尔量的作为封端剂的3,5-二甲基吡唑(以下有时简称为“3,5-DMP”)。全部加入后,进一步搅拌1小时,从而得到多异氰酸酯组合物PI-a3-1。

[0620] [比较例3-3-1]

[0621] (多异氰酸酯组合物PI-b3-1的制造)

[0622] 将合成例2中合成的多异氰酸酯p-2以固体成分相对于组合物的总质量为75质量%的方式用乙酸丁酯稀释,得到多异氰酸酯组合物PI-b3-1。

[0623] [比较例3-3-2]

[0624] (多异氰酸酯组合物PI-b3-2的制造)

[0625] 将3,5-二甲基吡唑的添加量设为相对于多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数为1.05倍摩尔量,除此以外使用与实施例1相同的方法得到多异氰酸酯组合物PI-b3-2。

[0626] [比较例3-3-3]

[0627] (多异氰酸酯组合物PI-b3-3的制造)

[0628] 使用MEK-0x与3,5-DMP的混合物(MEK-0x/3,5-DMP=1/1(摩尔比))代替3,5-二甲

基吡唑,将添加量设为相对于多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数为1.05倍摩尔量,除此以外使用与实施例3-1-1相同的方法得到多异氰酸酯组合物PI-b3-3。

[0629] [实施例3-1-12]

[0630] (多异氰酸酯组合物PI-a3-12的制造)

[0631] 将比较例3-3-1中得到的多异氰酸酯组合物PI-b3-1和比较例3-3-2中得到的多异氰酸酯组合物PI-b3-2以异氰酸酯基摩尔比2:1(包括封端异氰酸酯基)混合,得到多异氰酸酯组合物PI-a3-12。

[0632] [实施例3-1-2~3-1-11]

[0633] (多异氰酸酯组合物PI-a3-2~PI-a3-11的制造)

[0634] 使所使用的多异氰酸酯和封端剂的种类、封端率以及部分封端多异氰酸酯的含量(摩尔%)如表3-1所记载,除此以外使用与实施例1相同的方法得到多异氰酸酯组合物PI-a3-2~PI-a3-11。

[0635] [表3-1]

[0636]

	实施例 3-1-1	实施例 3-1-2	实施例 3-1-3	实施例 3-1-4	实施例 3-1-5	实施例 3-1-6	实施例 3-1-7	实施例 3-1-8	实施例 3-1-9	实施例 3-1-10	实施例 3-1-11	实施例 3-1-12	比较例 3-3-1	比较例 3-3-2	比较例 3-3-3
多异氰酸酯组合物	PI-a3-1	PI-a3-2	PI-a3-3	PI-a3-4	PI-a3-5	PI-a3-6	PI-a3-7	PI-a3-8	PI-a3-9	PI-a3-10	PI-a3-11	PI-a3-12	PI-b3-1	PI-b3-2	PI-b3-3
多异氰酸酯	p-1	p-1	p-1	p-1	p-2	p-2	p-2	p-2	p-2	p-2	p-2	p-2	p-2	p-2	p-2
NCO 合计平均数	5.3	5.3	3.4	5.3	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
封端剂	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	3,5-DMP	MEK-Ox	ε-CL	DEM	3,5-DMP	3,5-DMP	-	3,5-DMP	MEK-Ox/ 3,5-DMP
封端率 (摩尔%)	75	50	85	85	85	50	33	33	33	33	15	33	0	100	100
部分封端多异氰酸酯 (摩尔%)	80	90	50	50	40	80	60	60	60	60	40	0	0	0	0

[0637] < (3-2) 涂料用组合物的制造 >

[0638] [实施例3-2-1]

[0639] (涂料用组合物C-a1的制造)

[0640] 对于实施例3-1-1中得到的多异氰酸酯组合物PI-a3-1,以 $\text{NCO}/\text{OH}=1.0$ 的方式配合丙烯酸类多元醇树脂的溶剂石脑油溶液(羟基浓度4.5质量%(树脂基准)、树脂固体成分65质量%、以下将该树脂溶液记作“AH-4”),用乙酸丁酯稀释成固体成分50质量%,得到涂料用组合物C-a1。

[0641] [实施例3-2-2~3-2-12和比较例3-4-1~3-4-3]

[0642] (涂料用组合物C-a2~C-a12和C-b1~C-b3)

[0643] 设为表3-2记载的多异氰酸酯组合物的种类,除此以外使用与实施例3-2-1相同的方法得到涂料用组合物C-a2~C-a12和C-b1~C-b3。

[0644] 使用上述方法进行实施例和比较例中制造的涂料用组合物的评价。将结果示于以下的表3-2。

[0645] [表3-2]

[0646]

	实施例 3-2-1	实施例 3-2-2	实施例 3-2-3	实施例 3-2-4	实施例 3-2-5	实施例 3-2-6	实施例 3-2-7	实施例 3-2-8	实施例 3-2-9	实施例 3-2-10	实施例 3-2-11	实施例 3-2-12	比较例 3-4-1	比较例 3-4-2	比较例 3-4-3
氨基甲酸酯用涂料组合物	C-a1	C-a2	C-a3	C-a4	C-a5	C-a6	C-a7	C-a8	C-a9	C-a10	C-a11	C-a12	C-b1	C-b2	C-b3
组成	PI-a3-1	PI-a3-2	PI-a3-3	PI-a3-4	PI-a3-5	PI-a3-6	PI-a3-7	PI-a3-8	PI-a3-9	PI-a3-10	PI-a3-11	PI-a3-12	PI-b3-1	PI-b3-2	PI-b3-3
	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4	AH-4
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
评价	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×
	○	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎	×	×
	◎	○	△	◎	◎	◎	○	○	○	△	△	△	×	◎	◎

[0647] 根据表3-2,使用涂料用组合物C-a1~C-a12(实施例3-2-1~3-2-12)的涂料用组合物的涂膜的低温干燥性、涂膜的耐溶剂性、涂料的适用期均优异。

[0648] 另外,在涂料用组合物C-a1和C-a4、C-a5、C-a6(实施例3-2-1和3-2-4、3-2-5、3-2-6)中,包含封端率较高的多异氰酸酯组合物的涂料用组合物可观察到涂料的适用期高的倾向,另一方面,包含封端率较低的多异氰酸酯组合物的涂料用组合物C-a3和C-a7、C-a8、C-a9、C-a10、C-a11、C-a12(实施例3-2-3和3-2-7、3-2-8、3-2-9、3-2-10、3-2-11、3-2-12)中,可观察到涂料用组合物的低温干燥性更优异的倾向。

[0649] 另外,在涂料用组合物C-a2和C-a3、C-a6、C-a7、C-a10、C-a11(实施例3-2-2和3-2-3、3-2-6、3-2-7、3-2-10、3-2-11)中,包含部分封端多异氰酸酯的含量为中等程度到较低程度的多异氰酸酯组合物的涂料用组合物的情况下,可观察到得到的涂料固化物的耐溶剂性更优异的倾向,

[0650] 另外,在涂料用组合物C-a7和C-a12(实施例3-2-7和3-2-12)中,包含封端率相同但部分封端多异氰酸酯的比率高的多异氰酸酯组合物的涂料用组合物C-a7(实施例3-2-7)的情况下,可观察到涂料的适用期高的倾向。

[0651] 另一方面,使用涂料用组合物C-b1~C-b3(比较例3-4-1~3-4-3)的涂料固化物未得到涂膜的低温干燥性、涂膜的耐溶剂性、涂料的适用期均优异的结果。

[0652] 产业上的可利用性

[0653] 根据本实施方式的多异氰酸酯组合物,可得到在作为薄膜形成用组合物使用时使薄膜的拉伸性保持良好、并且耐粘连性和耐溶剂性优异、并且在作为粘接性树脂组合物使用时层叠前的耐溶剂性、与作为上层使用的各种功能层的密合性和高温高湿度下的稳定性优异、并且在作为涂料用组合物使用时能够兼顾涂膜的耐溶剂性和涂料的贮存期的多异氰酸酯组合物。根据本实施方式的薄膜形成用组合物,能够提供使拉伸性保持良好、并且耐粘连性和耐溶剂性优异的薄膜。本实施方式的薄膜和薄膜层叠体可以使用前述薄膜形成用组合物来制作,可作为可适合于各种材质的物品的装饰薄膜来利用。本实施方式的粘接性树脂组合物和粘接性树脂固化物可以使用前述多异氰酸酯组合物来制作,可提供层叠前的耐溶剂性、与作为上层使用的各种功能层的密合性和高温高湿度下的稳定性优异的粘接性树脂固化物。根据本实施方式的涂料用组合物和涂料固化物,能够提供涂膜的耐溶剂性优异、涂料的适用期良好的涂料固化物。