202406962

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202406962 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：112119427 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 05 月 25 日

(51)Int. Cl.： *C08G18/66 (2006.01)* *C08G18/75 (2006.01)*
C08J5/18 (2006.01) *B32B27/40 (2006.01)*

(30)優先權：2022/05/27 日本 2022-086653

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)
日本

(72)發明人：黑岩巧 KUROIWA, SATOSHI (JP) ；小林剛史 KOBAYASHI, TAKESHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂、薄膜及塗裝保護薄膜

(57)摘要

本發明之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂係含有聚異氰酸酯成分與多元醇成分的反應生成物。聚異氰酸酯成分係含有 1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與 1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷。多元醇成分係含有聚碳酸酯多元醇與低分子量多元醇。聚碳酸酯多元醇係含有 25℃下呈固形狀之結晶性聚碳酸酯多元醇。相對於 1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與 1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷的總量，1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷為 50~90 莫耳%，1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷為 10~50 莫耳%。

202406962

【發明摘要】

【中文發明名稱】　熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂、薄膜及塗裝保護薄膜

【中文】

本發明之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂係含有聚異氰酸酯成分與多元醇成分的反應生成物。聚異氰酸酯成分係含有1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷。多元醇成分係含有聚碳酸酯多元醇與低分子量多元醇。聚碳酸酯多元醇係含有25℃下呈固形狀之結晶性聚碳酸酯多元醇。相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷的總量，1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷為50~90莫耳%，1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷為10~50莫耳%。

【指定代表圖】　無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂、薄膜及塗裝保護薄膜

【技術領域】

【0001】本發明係關於熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂、薄膜及塗裝保護薄膜。

【先前技術】

【0002】熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂(TPU)一般係藉由聚異氰酸酯、高分子量多元醇及低分子量多元醇之反應所獲得。熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂係例如被成形為薄膜狀。薄膜狀之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂係於用於保護汽車塗裝面的塗裝保護薄膜(Paint Protection Film(PPF)，積層薄膜)中，被使用作為基底薄膜。

【0003】作為塗裝保護薄膜(PPF)之基底薄膜，已知例如以下薄膜。薄膜係含有熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂。熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂係含有聚異氰酸酯成分與多元醇成分的反應生成物。聚異氰酸酯成分係含有1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷。多元醇成分係含有於25℃呈液狀之非晶性聚碳酸酯二醇與碳數2~6之低分子量二元醇(例如參照專利文獻1)。

【0004】此種薄膜具備優越之伸縮特性(回復力)及耐熱性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】[專利文獻1] 國際公開2019/069802號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0006】另一方面，對於薄膜進一步被要求對指痕附著之復原性(指痕回復性)。關於此點，上述薄膜有指痕回復性不充分的情形。

【0007】本發明係兼具伸縮特性(回復力)、耐熱性及指痕回復性的熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，以及含有此熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之薄膜及塗裝保護薄膜。

(解決問題之技術手段)

【0008】本發明[1]為一種熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，係含有聚異氰酸酯成分及多元醇成分的反應生成物；上述聚異氰酸酯成分係含有1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷；上述多元醇成分係含有聚碳酸酯多元醇與低分子量多元醇；上述聚碳酸酯多元醇係含有25℃下呈固形狀之結晶性聚碳酸酯多元醇；相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷的總量，1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷之比例為50莫耳%以上且90莫耳%以下，1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之比例為10莫耳%以上且50莫耳%以下。

【0009】本發明[2]係如上述[1]之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，其中，上述聚碳酸酯多元醇係由上述結晶性聚碳酸酯多元醇所構成。

【0010】本發明[3]係如上述[1]或[2]之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，其中，上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之硬鏈段濃度為18質量%以上且35質量%以下。

【0011】本發明[4]係如上述[1]~[3]中任一項之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，其中，上述聚碳酸酯多元醇係含有數量平均分子量1200以下之第1聚碳酸酯多元醇、與數量平均分子量1800以上之第2聚碳酸酯多元醇。

【0012】本發明[5]為一種薄膜，係含有上述[1]~[4]中任一項之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂。

【0013】本發明[6]為一種塗裝保護薄膜，係具備剝離層、配置於上述剝離層之至少一面的黏著層、與配置於上述黏著層之至少一面的基底薄膜層；上述基底薄膜層係含有上述[5]記載之薄膜。

(對照先前技術之功效)

【0014】本發明之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之原料成分係含有既定比例之1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷、與包含結晶性聚碳酸酯多元醇及低分子量多元醇的多元醇成分。

【0015】1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷係具有較高結晶性。又，低分子量多元醇係形成硬鏈段，使結晶性提升。又，結晶性聚碳酸酯多元醇係具有較高之結晶性。

【0016】又，原料成分係含有1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷。1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷係具有較低結晶性。

【0017】而且，原料成分中，將1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之比例被調整為既定範圍。

【0018】亦即，聚胺基甲酸酯構造之結晶性係藉由原料成分進行調整。藉此，熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂可均衡良好地兼具伸縮特性(回復力)、耐熱性及指痕回復性。

【0019】又，本發明之薄膜及塗裝保護薄膜由於含有上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，因此可均衡性良好地兼具指痕回復性、伸縮特性(回復力)、及耐熱性。

【實施方式】

【0020】本發明之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂係藉由使聚異氰酸酯成分、與多元醇成分反應所獲得。換言之，熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂係聚異氰酸酯成分與多元醇成分的反應生成物。

【0021】

1. 聚異氰酸酯成分

(1) 雙(異氰酸基甲基)環己烷

聚異氰酸酯成分係含有雙(異氰酸基甲基)環己烷(H_6XDI)作為必須成分。雙(異氰酸基甲基)環己烷係包含1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷。

【0022】1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷(1,4-H_6XDI)係具有立體異構物。作為立體異構物，可舉例如順-1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷(以下稱為順1,4體)與反-1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷(以下稱為反1,4體)。

【0023】1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷係含有例如反1,4體(反式體)、與順1,4體(順式體)。又，反1,4體及順1,4體之總量為100莫耳%。

【0024】相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷之總莫耳，反1,4體(反式體)之含有比例為60莫耳%以上、較佳為70莫耳%以上、更佳為75莫耳%以上、再更佳為80莫耳%以上。又，相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷之總莫耳，反1,4體(反式體)之含量比例為例如99.5莫耳%以下、較佳為99莫耳%以下、更佳為96莫耳%以下、再更佳為90莫耳%以下。

【0025】換言之，相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷之總莫耳，順1,4體(順式體)之含有比例為0.5莫耳%以上、較佳為1莫耳%以上、更佳為4莫耳%以上、再更佳為10莫耳%以上。又，相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷之總莫耳，順1,4體(順式體)為例如40莫耳%以下、較佳為30莫耳%以下、更佳為25莫耳%以下、再更佳為20莫耳%以下。

【0026】1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷可藉由公知方法製造。1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷之製造方法係被記載於例如國際專利公開WO2009/051114號公報、國際公開WO2019/069802號公報。

【0027】1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷可為單體，亦可為改質物。作為改質物，可舉例如脲二酮改質物、異三聚氰酸酯改質物、亞胺基噁二咔二酮改質物、縮二脲改質物、脲基甲酸酯改質物、多元醇加成體、噁二咔三酮改質物、及碳二醯亞胺改質物。此等可單獨使用或併用2種以上。1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷較佳為單體。

【0028】作為1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷(1,3-H6XDI)並無特別之限制，可使用公知之1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷。

【0029】1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷可為單體，亦可為改質物。作為改質物，可舉例如脲二酮改質物、異三聚氰酸酯改質物、亞胺基噁二咔二酮改質物、縮二脲改質物、脲基甲酸酯改質物、多元醇加成體、噁二咔三酮改質物、及碳二醯亞胺改質物。此等可單獨使用或併用2種以上。1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷較佳為單體。

【0030】為了均衡性良好地提升熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之伸縮特性(回復力)、耐熱性及指痕回復性，1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷被依既定比例併用。

【0031】更具體而言，相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之總量，1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷之比例為50莫耳%以上、較佳為55莫耳%以上、更佳為60莫耳%以上、再更佳為65莫耳%以上。又，相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之總量，1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷之比例為90莫耳%以下、較佳為85莫耳%以下、更佳為80莫耳%以下、再更佳為75莫耳%以下。

【0032】又，相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之總量，1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之比例為10莫耳%以上、較佳為15莫耳%以上、更佳為20莫耳%以上、再更佳為25莫耳%以上。又，相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之總量，1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之比例為50莫耳%以下、較佳為45莫耳%以下、更佳為40莫耳%以下、再更佳為35莫耳%以下。

【0033】

(2)其他聚異氰酸酯

聚異氰酸酯可含有其他聚異氰酸酯作為任意成分。其他聚異氰酸酯係雙(異氰酸基甲基)環己烷除外之的聚異氰酸酯。

【0034】作為其他聚異氰酸酯，可舉例如脂肪族聚異氰酸酯、脂環族聚異氰酸酯(雙(異氰酸基甲基)環己烷除外)、芳香族聚異氰酸酯、及芳香脂肪族聚異氰酸酯。

【0035】作為脂肪族聚異氰酸酯，可舉例如五亞甲基二異氰酸酯(PDI)、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)。作為脂環族聚異氰酸酯，可舉例如異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、降萡烯二異氰酸酯(NBDI)、及亞甲基雙(環己基異氰酸酯)(H_{12}MDI)。作為芳香族聚異氰酸酯，可舉例如二異氰酸甲苯酯(TDI)、二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、甲苯胺二異氰酸酯(TODI)、及萘二異氰酸酯(NDI)。作為芳香脂肪族聚異氰酸酯，可舉例如伸苯二甲基二異氰酸酯(XDI)及四甲基伸苯二甲基二異氰酸酯(TMXDI)。又，其他聚異氰酸酯可為單體，亦可為上述改質物。此等可單獨使用或併用2種以上。

【0036】其他聚異氰酸酯之含有比例相對於聚異氰酸酯成分之總量，係為例如50質量%以下、較佳為30質量%以下、更佳為10質量%以下、特佳為0質量%。

【0037】亦即，相對於聚異氰酸酯成分之總量，雙(異氰酸基甲基)環己烷的含有比例為例如超過50質量%以上、較佳為70質量%以上、更佳為90質量%以上、特佳為100質量%。換言之，聚異氰酸酯成分較佳為由雙(異氰酸基甲基)環己烷所構成，更佳係由1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷所構成。

【0038】

2. 多元醇成分

多元醇成分係包含高分子量多元醇與低分子量多元醇。多元醇成分較佳係由高分子量多元醇與低分子量多元醇所構成。

【0039】

(1) 高分子量多元醇

高分子量多元醇係於分子中具有2個以上羥基、較高分子量之有機化合物。較高分子量係表示數量平均分子量超過400。

【0040】高分子量多元醇係含有聚碳酸酯多元醇作為必須成分。聚碳酸酯多元醇係含有結晶性聚碳酸酯多元醇作為必須成分。

【0041】結晶性聚碳酸酯多元醇係含有25℃下呈固形狀之聚碳酸酯多元醇。又，所謂固形狀係表示藉由E型黏度計所測定25℃下之黏度為超過500000mPa・s之狀態。

【0042】作為結晶性聚碳酸酯多元醇，可舉例如以多元醇作為起始劑之碳酸伸乙酯的開環聚合物。作為起始劑之多元醇可舉例如碳數2~8之二元醇、及碳數2~8之三元醇。作為碳數2~8之二元醇可舉例如乙二醇、

1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、二乙二醇及三乙二醇。碳數2~8之三元醇可舉例如甘油、三羥甲基乙烷及三羥甲基丙烷。此等可單獨使用或併用2種以上。作為多元醇較佳可舉例如二元醇。

【0043】藉由多元醇對碳酸伸乙酯進行開環聚合的方法並無特別限制，可採用公知之方法。

【0044】結晶性聚碳酸酯多元醇之數量平均分子量(聚苯乙烯換算分子量)為超過400、較佳為500以上、更佳為1000以上。又，結晶性聚碳酸酯多元醇之數量平均分子量(聚苯乙烯換算分子量)為例如10000以下、較佳為8000以下、更佳為5000以下、再更佳為3000以下、特佳為2000以下。

【0045】結晶性聚碳酸酯多元醇之平均羥基數為例如1.8以上、較佳為2以上。又，結晶性聚碳酸酯多元醇之平均羥基數為例如4以下、較佳為3以下、更佳為2以下。結晶性聚碳酸酯多元醇之平均羥基數特佳為2。換言之，作為結晶性聚碳酸酯多元醇特佳可舉例如結晶性聚碳酸酯二元醇。

【0046】聚碳酸酯多元醇可含有非晶性聚碳酸酯多元醇作為任意成分。

【0047】非晶性聚碳酸酯多元醇係25℃下呈液體狀之聚碳酸酯多元醇。又，所謂液體狀係表示藉E型黏度計所測定25℃下之黏度為500000mPa・s以下的狀態。

【0048】非晶性聚碳酸酯多元醇例如可藉由將上述結晶性聚碳酸酯多元醇，以作為改質劑之多元醇進行改質而獲得。作為改質劑之多元醇，可舉例如碳數4~10之二元醇。作為碳數4~10之二元醇，可舉例如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、1,10-癸二醇、

3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、及2,2-二甲基-1,3-丙二醇。此等可單獨使用或併用2種以上。

【0049】尚且，將碳酸伸乙酯之開環聚合物藉由二元醇進行改質的方法並無特別限制，其可採用公知方法。例如，以二元醇作為起始劑，依公知方法使碳酸伸乙酯開環聚合後，使所得開環聚合物、與作為改質劑之二元醇進一步進行共聚合。

【0050】非晶性聚碳酸酯多元醇之數量平均分子量(聚苯乙烯換算分子量)為超過400、較佳為500以上、更佳為1000以上。又，非晶性聚碳酸酯多元醇之數量平均分子量(聚苯乙烯換算分子量)為例如10000以下、較佳為8000以下、更佳為5000以下、再更佳為3000以下、特佳為2000以下。

【0051】非晶性聚碳酸酯多元醇之平均羥基數，為例如1.8以上、較佳為2以上。又，非晶性聚碳酸酯多元醇之平均羥基數為例如4以下、較佳為3以下、更佳為2以下。非晶性聚碳酸酯多元醇之平均羥基數特佳為2。換言之，作為非晶性聚碳酸酯多元醇，特佳可舉例如非晶性聚碳酸酯二元醇。

【0052】非晶性聚碳酸酯多元醇之含有比例相對於聚碳酸酯多元醇之總量(結晶性聚碳酸酯多元醇與非晶性聚碳酸酯多元醇的總量)，係為例如50莫耳%以下、較佳為40莫耳%以下、更佳為30莫耳%以下、再更佳為20莫耳%以下、更更佳為10莫耳%以下，特佳為0莫耳%。

【0053】換言之，相對於聚碳酸酯多元醇之總量(結晶性聚碳酸酯多元醇與非晶性聚碳酸酯多元醇)之總量，結晶性聚碳酸酯多元醇之含有比例為例如50莫耳%以上、較佳為60莫耳%以上、更佳為70莫耳%以上、再

更佳為80莫耳%以上、更更佳為90莫耳%以上，特佳為100莫耳%。亦即，聚碳酸酯多元醇較佳為由結晶性聚碳酸酯多元醇所構成。

【0054】聚碳酸酯多元醇之數量平均分子量(聚苯乙烯換算分子量)為超過400、較佳為500以上、更佳為1000以上。又，聚碳酸酯多元醇之數量平均分子量(聚苯乙烯換算分子量)為例如10000以下、較佳為8000以下、更佳為5000以下、再更佳為3000以下、特佳為2000以下。

【0055】聚碳酸酯多元醇之平均羥基數，為例如1.8以上、較佳為2以上。又，聚碳酸酯多元醇之平均羥基數為例如4以下、較佳為3以下、更佳為2以下。聚碳酸酯多元醇之平均羥基數特佳為2。換言之，作為聚碳酸酯多元醇，特佳可舉例如非晶性聚碳酸酯二元醇。

【0056】聚碳酸酯多元醇可單獨使用或併用2種以上。較佳係併用2種以上之聚碳酸酯多元醇。亦即，由均衡性良好地提升熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之伸縮特性(回復力)、耐熱性及指痕回復性的觀點而言，較佳係併用2種以上之聚碳酸酯多元醇。

【0057】更具體而言，聚碳酸酯多元醇係含有數量平均分子量1200以下之第1聚碳酸酯多元醇、與數量平均分子量1800以上之第2聚碳酸酯多元醇。

【0058】第1聚碳酸酯多元醇可舉例如上述的結晶性聚碳酸酯多元醇及上述非晶性聚碳酸酯多元醇。作為第1聚碳酸酯多元醇，由均衡性良好地提升熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之伸縮特性(回復力)、耐熱性及指痕回復性的觀點而言，較佳可舉例如上述結晶性聚碳酸酯多元醇。

【0059】第1聚碳酸酯多元醇之數量平均分子量為超過400、較佳為500以上、更佳為1000以上。又，第1聚碳酸酯多元醇之數量平均分子量為1200以下、較佳為1150以下、更佳為1100以下、再更佳為1050以下。

【0060】第2聚碳酸酯多元醇可舉例如上述結晶性聚碳酸酯多元醇及上述非晶性聚碳酸酯多元醇。作為第2聚碳酸酯多元醇，由均衡性良好地提升熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之伸縮特性(回復力)、耐熱性及指痕回復性的觀點而言，較佳可舉例如上述結晶性聚碳酸酯多元醇。

【0061】第2聚碳酸酯多元醇之數量平均分子量為1800以上、較佳為1850以上、更佳為1900以上、再更佳為1950以上。又，第2聚碳酸酯多元醇之數量平均分子量(聚苯乙烯換算分子量)為例如10000以下、較佳為8000以下、更佳為5000以下、再更佳為3000以下、特佳為2000以下。

【0062】聚碳酸酯多元醇亦可例如僅含有第1聚碳酸酯多元醇。又，聚碳酸酯多元醇亦可例如僅含有第2聚碳酸酯多元醇。較佳係聚碳酸酯多元醇含有第1聚碳酸酯多元醇與第2聚碳酸酯多元醇。在聚碳酸酯多元醇含有第1聚碳酸酯多元醇與第2聚碳酸酯多元醇時，此等之含有比例可視目的及用途而適當設定。

【0063】例如相對於第1聚碳酸酯多元醇與第2聚碳酸酯多元醇之總莫耳，第1聚碳酸酯多元醇為例如超過0莫耳%、較佳為40莫耳%以上。又，相對於第1聚碳酸酯多元醇與第2聚碳酸酯多元醇之總莫耳，第1聚碳酸酯多元醇為例如未滿10莫耳%、較佳為60莫耳%以下。

【0064】又，相對於第1聚碳酸酯多元醇與第2聚碳酸酯多元醇之總莫耳，第2聚碳酸酯多元醇為例如超過0莫耳%、較佳為40莫耳%以上。又，相對於第1聚碳酸酯多元醇與第2聚碳酸酯多元醇之總莫耳，第2聚碳酸酯多元醇為例如未滿100莫耳%、較佳為60莫耳%以下。

【0065】高分子量多元醇可含有其他高分子量多元醇作為任意成分。其他高分子量多元醇係聚碳酸酯多元醇除外之高分子量多元醇。

【0066】作為其他高分子量多元醇，可舉例如聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇、環氧多元醇、植物油多元醇、聚烯烴多元醇、丙烯酸多元醇及乙烯基單體改質多元醇。此等可單獨使用或併用2種以上。

【0067】相對於高分子量多元醇之總量，其他高分子量多元醇之含有比例為例如50質量%以下、較佳為30質量%以下、更佳為10質量%以下，特佳為0質量%。

【0068】亦即，相對於高分子量多元醇之總量，聚碳酸酯多元醇之含有比例為例如50質量%以上、較佳為70質量%以上、更佳為90質量%以上，特佳為100質量%。換言之，高分子量多元醇特佳為由聚碳酸酯多元醇所構成。

【0069】高分子量多元醇之數量平均分子量(聚苯乙烯換算分子量)為超過400、較佳為500以上、更佳為1000以上。又，高分子量多元醇之數量平均分子量(聚苯乙烯換算分子量)為例如10000以下、較佳為8000以下、更佳為5000以下、再更佳為3000以下、特佳為2000以下。

【0070】相對於高分子量多元醇與低分子量多元醇之總量，高分子量多元醇之含有比例為例如10莫耳%以上、較佳為20莫耳%以上、更佳為30莫耳%以上。又，相對於高分子量多元醇與低分子量多元醇之總量，高分子量多元醇之含有比例為例如95莫耳%以下、較佳為70莫耳%以下、更佳為50莫耳%以下。

【0071】

(2) 低分子量多元醇

低分子量多元醇係於分子中具有2個以上羥基，較低分子量之有機化合物。所謂較低分子量，係表示數量平均分子量為400以下。

【0072】低分子量多元醇例如含有碳數2~6之低分子量二醇。碳數2~6之低分子量二醇係1分子中之碳數為2以上且6以下、1分子中具有2個羥基、分子量400以下的化合物。

【0073】作為碳數2~6之低分子量二醇，可舉例如碳數2~6之烷二醇、碳數2~6之醚二醇、及碳數2~6之烯二醇。作為碳數2~6之烷二醇，可舉例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇(1,4-BD)、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、及2,2-二甲基-1,3-丙二醇。作為碳數2~6之醚二醇，可舉例如二乙二醇、三乙二醇、及二丙二醇。作為碳數2~6之烯二醇，可舉例如1,4-二羥基-2-丁烯。此等可單獨使用或併用2種以上。

【0074】碳數2~6之低分子量二醇之碳數為2以上、較佳為3以上。又，碳數2~6之低分子量二醇之碳數為6以下、較佳為5以下。碳數2~6之低分子量二醇之碳數特佳為4。

【0075】作為碳數2~6之低分子量二醇，較佳可舉例如碳數2~6之烷二醇，更佳可舉例如1,4-丁二醇。

【0076】低分子量多元醇視需要亦可含有其他低分子量多元醇。其他低分子量多元醇係碳數2~6之低分子量二醇除外的低分子量多元醇。作為其他低分子量多元醇可舉例如碳數7以上之低分子量二元醇、及3元以上之低分子量多元醇。此等可單獨使用或併用2種以上。

【0077】其他低分子量多元醇之含有比例相對於低分子量多元醇之總量，係為例如50質量%以下、較佳為30質量%以下、更佳為10質量%以下，特佳為0質量%。

【0078】亦即，碳數2~6之低分子量二醇之含有比例相對於低分子量多元醇之總量，係為例如50質量%以上、較佳為70質量%以上、更佳為

90質量%以上，特佳為100質量%。換言之，低分子量多元醇特佳為由碳數2~6之低分子量二醇所構成。

【0079】低分子量多元醇之分子量為例如30以上、較佳為70以上。又，低分子量多元醇之分子量為400以下、較佳為300以下。

【0080】低分子量多元醇之含有比例可視目的及用途而適當設定。低分子量多元醇之含有比例較佳係被適當設定成可使後述硬鏈段濃度成為所需之範圍。

【0081】例如，相對於高分子量多元醇與低分子量多元醇之總量，低分子量多元醇之含有比例為例如5莫耳%以上、較佳為30莫耳%以上、更佳為50莫耳%以上。又，相對於高分子量多元醇與低分子量多元醇之總量，低分子量多元醇之含有比例為例如90莫耳%以下、較佳為80莫耳%以下、更佳為70莫耳%以下。

【0082】

3. 熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂

熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂係如上述般，為原料成分之聚異氰酸酯成分與多元醇成分的反應生成物。換言之，熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂係藉由聚異氰酸酯成分與多元醇成分之反應所製造(反應步驟)。

【0083】反應步驟中，作為使聚異氰酸酯成分與多元醇成分反應的方法，可採用公知之方法。作為反應方法，可舉例如單次法及預聚物法。

【0084】單次法係例如使聚異氰酸酯成分與多元醇成分一次進行反應。預聚物法係例如首先使聚異氰酸酯成分與高分子量多元醇反應，合成異氰酸酯基末端預聚物。接著，使異氰酸酯基末端預聚物、與低分子量多元醇反應。由提升各種物性的觀點而言，較佳可舉例如預聚物法。

【0085】預聚物法中，係使聚異氰酸酯成分與高分子量多元醇反應，以合成異氰酸酯基末端預聚物(預聚物合成步驟)。

【0086】於預聚物合成步驟中，係使聚異氰酸酯成分與高分子量多元醇依既定比例調配。調配比例係根據聚異氰酸酯成分中之異氰酸酯基相對於高分子量多元醇中之羥基的當量比(異氰酸酯基/羥基)而進行調整。

【0087】亦即，聚異氰酸酯成分中之異氰酸酯基相對於高分子量多元醇中之羥基的當量比(異氰酸酯基/羥基)為例如1.3以上、較佳為1.5以上。又，聚異氰酸酯成分中之異氰酸酯基相對於高分子量多元醇中之羥基的當量比(異氰酸酯基/羥基)為例如20以下、較佳為15以下、更佳為10以下、再更佳為8以下。

【0088】以質量基準計，相對於高分子量多元醇100質量份，聚異氰酸酯成分為例如5質量份以上、較佳為10質量份以上、更佳為15質量份以上。又，相對於高分子量多元醇100質量份，聚異氰酸酯成分為例如150質量份以下、較佳為100質量份以下、更佳為90質量份以下。

【0089】預聚物合成步驟中，使聚異氰酸酯成分與高分子量多元醇反應的方法並無特別之限制，作為反應方法，可舉例如塊狀聚合及溶液聚合。

【0090】塊狀聚合時，例如於氮氣流下使聚異氰酸酯成分與高分子量多元醇進行反應。反應溫度為例如50℃以上。又，反應溫度為例如250℃以下、較佳為200℃以下。又，反應時間為例如0.5小時以上、較佳為1小時以上。又，反應時間為例如48小時以下、較佳為24小時以下。

【0091】溶液聚合時，係使聚異氰酸酯成分及高分子量多元醇於公知之有機溶劑存在下進行反應。反應溫度為例如50℃以上。又，反應溫度

為例如120℃以下、較佳為100℃以下。又，反應時間為例如0.5小時以上、較佳為1小時以上。又，反應時間為例如48小時以下、較佳為24小時以下。

【0092】藉此，可依聚異氰酸酯成分與高分子量多元醇之反應生成液的型式，得到異氰酸酯基末端預聚物。

【0093】又，預聚物合成步驟中，視需要亦可調配公知之胺基甲酸乙酯化觸媒。胺基甲酸乙酯化觸媒之調配比例可配合目的及用途而適當設定。

【0094】又，預聚物合成步驟中，視需要亦可將異氰酸酯基末端預聚物依公知方法進行精製。作為精製方法，可舉例如蒸餾及萃取。

【0095】接著，於此方法中，使上述異氰酸酯基末端預聚物與低分子量多元醇反應，以得到熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂(鏈伸長步驟)。

【0096】於鏈伸長步驟中，使異氰酸酯基末端預聚物與低分子量多元醇依既定比例調配。調配比例係根據異氰酸酯基末端預聚物中之異氰酸酯基相對於低分子量多元醇中之羥基的當量比(異氰酸酯基/羥基)進行調整。

【0097】亦即，異氰酸酯基末端預聚物中之異氰酸酯基相對於低分子量多元醇中之羥基的當量比(異氰酸酯基/羥基)為例如0.75以上、較佳為0.9以上。又，異氰酸酯基末端預聚物中之異氰酸酯基相對於低分子量多元醇中之羥基的當量比(異氰酸酯基/羥基)為例如1.3以下、較佳為1.1以下。

【0098】依質量基準計，相對於異氰酸酯基末端預聚物100質量份，低分子量多元醇為例如1.0質量份以上、較佳為2.5質量份以上、更佳為3.5質量份以上、再更佳為4.5質量份以上、特佳為5.5質量份以上，又例如為15.0質量份以下、較佳為10.0質量份以下、更佳為9.0質量份以下。

【0099】鏈伸長步驟中，使異氰酸酯基末端預聚物與低分子量多元醇反應的方法並無特別限制。作為反應方法，可舉例如上述塊狀聚合及上述溶液聚合。

【0100】藉此，可依異氰酸酯基末端預聚物與低分子量多元醇之反應生成物的型式獲得熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂。

【0101】又，鏈伸長步驟中，視需要亦可調配公知之胺基甲酸乙酯化觸媒。胺基甲酸乙酯化觸媒之調配比例可配合目的及用途進行適當設定。

【0102】熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂可視需要含有公知添加劑。作為添加劑，可舉例如抗氧化劑、耐熱安定劑、紫外線吸收劑、耐光安定劑，又亦可列舉如抗水解劑、染料、可塑劑、抗黏連劑、表面改質劑、滑劑、脫模劑、顏料、填充材、防鏽劑、及填充劑。此等可單獨使用或併用2種以上。添加劑的添加量及添加時機可配合目的及用途適當設定。

【0103】熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂可視需要進行熟化處理(熟化步驟)。熟化步驟中，係對上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂(未熟化處理物)進行熟化處理。藉此，可得到熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之熟化處理物。

【0104】熟化溫度為例如50℃以上、較佳為60℃以上、更佳為70℃以上。又，熟化溫度為例如100℃以下、較佳為90℃以下。熟化時間為例如3日以上、較佳為4日以上、更佳為5日以上、再更佳為6日以上。又，熟化時間為例如10日以下、較佳為9日以下、更佳為8日以下。

【0105】熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之硬鏈段濃度由耐熱性之觀點而言，為例如18質量%以上、較佳為20質量%以上、更佳為22質量%以上。又，熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之硬鏈段濃度由伸縮特性的觀點而言，為例如35質量%以下、較佳為30質量%以下、更佳為25質量%以下。

【0106】熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之硬鏈段濃度若為上述範圍，其可特別良好地兼具指痕回復性與耐熱性。

【0107】亦即，上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂中，聚異氰酸酯成分係含有1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷。相較於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷之結晶性，1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之結晶性較低。因此，相較於聚異氰酸酯成分僅含有1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷的情況，在聚異氰酸酯成分含有1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷的情況下，熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之結晶性變較低。其結果，熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂具有優越之指痕回復性。另一方面，在熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之結晶性為較低時，有熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之耐熱性變低的情形。於此種情況下，硬鏈段濃度若被調整為既定範圍，則可抑制熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之耐熱性降低。亦即，若硬鏈段濃度為上述範圍，則熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂可特別良好地兼具指痕回復性與耐熱性。

【0108】又，熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之硬鏈段(藉由聚異氰酸酯成分與低分子量多元醇之反應所形成的硬鏈段)濃度，例如可由各成分之調配比例(填裝)依公知方法算出。

【0109】更具體而言，硬鏈段濃度係於例如採用預聚物法的情況，可由各成分之調配配方(填裝)藉下式算出。

【0110】[低分子量多元醇(g)+(低分子量多元醇(g)/ 低分子量多元醇之分子量(g/mol)) ×聚異氰酸酯成分之平均分子量(g/mol)]÷(聚異氰酸酯成分(g)+ 多元醇成分之總質量(g)) ×100

【0111】而且，上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之原料成分係含有既定比例之1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷、與含有結晶性聚碳酸酯多元醇與低分子量多元醇的多元醇成分。

【0112】1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷係具有較高結晶性。又，低分子量多元醇係形成硬鏈段，而使結晶性提升。又，結晶性聚碳酸酯多元醇係具有較高結晶性。

【0113】又，原料成分係含有1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷。1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷係具有較低結晶性。

【0114】而且，原料成分中，1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之比例被調整為既定範圍。

【0115】亦即，聚胺基甲酸酯構造之結晶性係藉由原料成分進行調整。藉此，熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂可均衡性良好地兼具伸縮特性(回復力)、耐熱性及指痕回復性。

【0116】再者，聚胺基甲酸酯構造之結晶性若如上述般調整，則熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之耐起霜性及融解特性亦優越。

【0117】因此，上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂可適合使用於各種成形品之製造。亦即，將上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂依公知成形方法進行成形，可得到含有熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之成形品。

【0118】作為成形方法，可舉例如熱壓縮成形、射出成形、擠出成形、裁斷成形、熔融紡絲成形、及3D印刷機成形。此等可單獨使用或併用2種以上。

【0119】作為成形方法，較佳可舉例如擠出成形。例如，首先將熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂進行一次成形，而得到熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之顆粒。

接著，將熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之顆粒進行二次成形，而得到所需形狀之成形品。

【0120】作為成形品之形狀，可舉例如薄膜狀、片狀、板狀、纖維狀、股線狀、管狀、中空狀、及箱狀。此等可單獨使用或併用2種以上。成形品之形狀較佳可舉例如薄膜狀。

【0121】換言之，作為成形品，較佳可舉例如含有熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之薄膜。此種薄膜由於含有上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，因此可均衡性良好地兼具指痕回復性、伸縮特性(回復力)、及耐熱性。

【0122】因此，上述薄膜可適合使用於被要求上述各種物性的領域。更具體而言，上述薄膜可適合用作為例如各種保護薄膜的基底薄膜。作為保護薄膜並無特別之限制，可舉例如塗裝保護薄膜(Paint Protection Film(PPF))、汽車內裝材之保護薄膜、風力發電用槳之保護薄膜、及玻璃之保護薄膜。較佳可舉例如塗裝保護薄膜。塗裝保護薄膜係於汽車產業等之各種產業領域中，用於保護各種製品之塗裝面。

【0123】更具體而言，塗裝保護薄膜(PPF)係被黏貼於各種製品(例如汽車、機車)之塗裝面。藉此，塗裝保護薄膜可保護各種製品之表面。

【0124】塗裝保護薄膜(PPF)係至少具備上述含有熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之薄膜。例如，塗裝保護薄膜(PPF)為積層薄膜，其具備：剝離層、配置於剝離層之至少一面的黏著層、配置於黏著層之至少一面的基底薄膜層。更具體而言，塗裝保護薄膜(PPF)為例如具備：含聚酯樹脂之剝離層；配置於此剝離層上之丙烯酸黏著層；與配置於丙烯酸黏著層上之基底薄膜層。又，塗裝保護薄膜(PPF)亦可進一步具備：配置於基底薄膜層上之表面保護層。

【0125】而且，基底薄膜層含有上述薄膜。亦即，作為塗裝保護薄膜(PPF)之基底薄膜層，係使用上述含有熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之薄膜。藉此，塗裝保護薄膜(PPF)具備優越的伸縮特性(回復力)、耐熱性及指痕回復性。因此，塗裝保護薄膜(PPF)可良好地保護各種製品(汽車、機車等)。

【0126】又，上述薄膜(例如基底薄膜層)亦可藉任意方法使之著色。亦即，上述薄膜(例如基底薄膜層)亦可為彩色薄膜。例如，在保護薄膜之基底薄膜層為彩色薄膜時，保護薄膜如上述般可保護各種製品，並可將各種製品著色。更具體而言，例如使用於汽車之塗裝保護薄膜之基底薄膜為彩色薄膜時，塗裝保護薄膜可保護汽車之塗裝面，並可輕易變更汽車之車體顏色。

【0127】上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂、薄膜及塗裝保護薄膜可適合使用於被要求伸縮特性(回復力)、耐熱性及指痕回復性的各種產業領域。上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂、薄膜及塗裝保護薄膜特別可適合使用於用於保護車輛(例如汽車、機車)之塗裝面的塗裝保護領域。

[實施例]

【0128】以下，根據實施例及比較例說明本發明，但本發明並不受限定於此等。又，在未特別提及之前提下，「份」及「%」係指質量基準。又，以下記載中所使用之調配比例(含有比例)、物性值、參數等具體數值，可取代為上述「發明實施方式」中所記載之與此等相對應之調配比例(含有比例)、物性值、參數等該記載的上限值(定義為「以下」、「未滿」之數值)或下限值(定義為「以上」、「超過」之數值)。

【0129】

1)原料

＜聚異氰酸酯成分(a)＞

1,4-H_6XDI：依國際專利公開2019/069802號公報之製造例3之記載所得的1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷。反式體86莫耳%、順式體14莫耳%

1,3-H_6XDI：1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷，商品名TAKENATE600，三井化學公司製

【0130】

＜高分子量多元醇(b)＞

b-1)PCD1000：數量平均分子量(Mn)1000，結晶性聚碳酸酯二醇，商品名ETERNACOLL UH-100W，平均羥基數2，宇部興產製

b-2)PCD2000：數量平均分子量(Mn)2000，結晶性聚碳酸酯二醇，商品名ETERNACOLL UH-200W，平均羥基數2，宇部興產製

b-3)液狀PCD1000：數量平均分子量(Mn)1000，非晶性聚碳酸酯二醇，商品名ETERNACOLL UP-100，平均羥基數2，宇部興產製

b-4)液狀PCD2000：數量平均分子量(Mn)2000，非晶性聚碳酸酯二醇，商品名ETERNACOLL UP-200，平均羥基數2，宇部興產製

b-5)PCL1000：數量平均分子量(Mn)1000，聚己內酯二醇，商品名Placcel 210N，平均羥基數2，DAICEL公司製

b-6)PCL2000：數量平均分子量(Mn)2000，聚己內酯二醇，商品名Placcel 220N，平均羥基數2，DAICEL公司製

【0131】

＜低分子量多元醇(c)＞

1,4-BD：1,4-丁二醇，三菱化學公司製

【0132】

2)熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂

[實施例1~14及比較例1~14]

依表1~表4記載之配方，製得熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂及片材。

【0133】更具體而言，首先，計量事先調溫為80℃之高分子量多元醇(b)，於氮環境下，在80℃之油浴中，將高分子量多元醇(b)攪拌1小時。接著，對高分子量多元醇(b)添加下述添加劑，於氮環境下，於80℃油浴中攪拌1小時。

【0134】

IRGANOX245(BASF公司製，耐熱安定劑) 0.3質量份

Tinuvin 571(BASF公司製，紫外線吸收劑) 0.4質量份

ADK STAB LA-72(ADEKA公司製，HALS) 0.1質量份

(以上為相對於聚異氰酸酯成分、高分子量多元醇及低分子量多元醇之總量100質量份的比例)

【0135】接著，依表1~表4記載之比例，對高分子量多元醇(b)及添加劑之混合物，添加聚異氰酸酯成分(a)。進一步相對於混合物以5ppm之比例添加作為胺基甲酸乙酯化觸媒之辛酸錫的溶液(溶劑：己二酸二異壬基酯，濃度：4質量%)。接著，將混合物於80℃油浴中攪拌混合5分鐘，使其反應。藉此，得到異氰酸酯基末端預聚物(預聚物合成步驟)。

【0136】接著，對異氰酸酯基末端預聚物添加調溫為80℃的低分子量多元醇(c)，並攪拌混合3~20分鐘。

【0137】又，以異氰酸酯基末端預聚物之異氰酸酯基相對於低分子量多元醇(c)中之羥基的當量比(異氰酸酯基/羥基)成為1.00的方式，調整低分子量多元醇(c)之添加量。又，一邊注意發熱速度，一邊適當添加上述觸媒溶液。

【0138】接著，將反應生成液流入至事先調溫為150℃的鐵氟龍(註冊商標)製缸中，以150℃反應2小時後，再於100℃進行反應20小時(鏈伸長步驟)。藉此，得到熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂。

【0139】接著，取出熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂(未熟化處理物)，藉由切膠機切斷為骰子狀。接著，藉由粉碎機將骰子狀之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂進行粉碎。藉此得到粉碎顆粒。

【0140】接著，將粉碎顆粒於80℃烘爐中進行熟化7日，於真空減壓下，以23℃進行乾燥12小時。藉此，得到熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之熟化處理物。

【0141】其後，將熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之熟化處理物藉由單軸擠出機(型號： SZW40-28MG，TECHNOVEL公司製)進行成形，而得到顆粒(一次成形物)。又，擠出機之螺桿轉速為30rpm、汽缸溫度150~250℃。將熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之顆粒於真空減壓下、以80℃乾燥12小時。

【0142】其後，將顆粒使用單軸擠出機(型式：SZW40-28MG，TECHNOVEL公司製)進行成形，得到薄膜(二次成形物)。又，擠出機之螺桿轉速為20rpm、汽缸溫度為150~250℃。將熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之薄膜使用於以下評價試驗。

【0143】又，藉下式算出熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之硬鏈段濃度。[低分子量多元醇(g)+(低分子量多元醇(g)/ 低分子量多元醇之分子量(g/mol)) ×聚異氰酸酯成分之平均分子量(g/mol)]÷(聚異氰酸酯成分(g)+多元醇成分之總質量(g)) ×100

【0144】

4)評價

<硬度(蕭氏A，shoreA)>

根據JIS K 7312(1996)測定熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之薄膜的蕭氏A硬度。

【0145】

＜伸縮特性：回復力(形狀復原率)＞

將熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之薄膜安裝於萬能試驗機Mode 1205N(INTESCO製，標線間距離80mm，拉張速度500ml/min)，使其伸長標線間距離之60%(48mm)後再釋放。

【0146】釋放經15秒後，測定標線間距離，並測定薄膜之回復率。又，薄膜之回復率係伸長前之薄膜長度相對於伸長後之薄膜長度的比率(%)。薄膜之回復率越高(越接近100%)，則表示回復率(形狀復原率)越高。

【0147】伸縮特性之判定基準如下述。

◎：回復率98.5%以上

○：回復率97.5%以上且未滿98.5%

△：回復率97.0%以上且未滿97.5%

×：回復率未滿97.0%

【0148】

＜指痕回復＞

於熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之薄膜表面抵接直徑20mm之中心衝，將衝頭朝薄膜方向擠出14mm使其凸變形。其後，使薄膜自衝頭釋放。10分鐘後，測定薄膜之凸部(衝頭痕跡)高度。

【0149】又，算出薄膜之凸部殘存率。凸部殘存率係釋放後之凸部高度相對於釋放前之凸部高度的比率(%)。凸部殘存率越低(越接近0%)，表示指痕回復越高。

【0150】指痕回復之判定基準如下。

◎：凸部殘存率未滿10%

○：凸部殘存率10%以上且未滿17%

△：凸部殘存率17%以上且未滿19%

×：凸部殘存率19%以上

【0151】

＜耐熱性：貯藏彈性係數(E’)＞

使用動態黏彈性測定裝置(IT計測制御製，型式：DVA-220)，以測定溫度-100℃~250℃、升溫速度5℃/min、拉張模式、標線間長20mm、靜/動應力比1.8、測定頻率10Hz之條件，測定熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之薄膜的動態黏彈性波譜。

【0152】然後，測定80℃下之貯藏彈性係數E’。又，E’越高，表示耐熱性越優越。

【0153】耐熱性之判定基準如下。

◎：貯藏彈性係數E’(80℃)20×10^6MPa以上

○：貯藏彈性係數E’(80℃)10×10^6MPa以上且未滿20×10^6MPa

×：貯藏彈性係數E’(80℃)未滿10×10^6MPa

【0154】

＜耐起霜性＞

將熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之薄膜以30℃及相對濕度80%保管35日。其後，藉由HAZE METER NDH-5000(日本電色工業公司製)測定薄膜之霧值。

【0155】

＜融解焓(單位：J/g＞

使用示差掃描熱量計(DSC7000X，日立 High-Tech Science製)，如以下般測定。

【0156】亦即，於鋁製盤中採取熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂約10mg。將於此鋁製盤覆蓋護件並經摺疊者作為測定用試料(樣本)。同樣地採取氧化鋁者作為參考試料。

【0157】將樣本及參考物安裝於槽內之既定位置後，於流量30NmL/min之氮氣流下，將試料以10℃/min之速度由20℃冷卻至-100℃，於同溫度下保持5分鐘後，以10℃/min之速度升溫至270℃，其後，以10℃/min之速度冷卻至-70℃。

【0158】然後，在-100℃至270℃之升溫中所出現的波峰內，測定160℃以上之吸熱波峰(融解波峰)的波峰溫度、及其波峰之熱量(焓變化)(J/g)。

【0159】[表1]

No.			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4
調配比例(莫耳%)	聚異氰酸酯成分(a)	1,4-H6XDI	100	100	100	100	70	70	70	90
		1,3-H6XDI	-	-	-	-	30	30	30	10
	高分子量多元醇(b)	PCD1000	21	20	-	-	17	14	21	18
		PCD2000	21	-	-	-	17	14	21	18
		液狀PCD1000	-	-	21	49	-	-	-	-
		液狀PCD2000	-	20	21	-	-	-	-	-
		PCL1000	-	-	-	-	-	-	-	-
		PCL2000	-	-	-	-	-	-	-	-
	低分子量多元醇(c)	1,4-BD	58	60	58	51	66	28	58	64
當量比(NCO/OH)	預聚物合成步驟		2.38	2.50	2.38	2.04	2.94	3.57	2.38	2.78
	鏈伸長步驟		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硬鏈段濃度(質量%)			18	20	19	20	25	30	18	22
評價	硬度	shoreA	90	92	92	90	88	92	82	90
	伸縮特性	回復率(%)	98.2	97.9	97.6	97.3	98.5	97.8	98.9	98.3
		評價	○	○	○	△	◎	○	◎	○
	指痕回復	凸部殘存率(%)	22	20	20	19	12	13	12	17
		評價	×	×	×	×	○	○	○	△
	耐熱性	E'(80℃) 10^6(MPa)	21	21	21	12	13	16	10	15
		評價	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
	耐起霜性	霧值(%)	-	-	-	3.3	-	-	-	-
	融解特性	融解波峰	173	-	192	176	156	161	148	-
		焓(J/g)	13	-	3	10	9	12	4	-

【0160】[表2]

No.			實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	比較例5
調配比例(莫耳%)	聚異氰酸酯成分(a)	1,4-H6XDI	85	85	77	77	50	50	40
		1,3-H6XDI	15	15	23	23	50	50	60
	高分子量多元醇(b)	PCD1000	21	17	20	17	14	12	10
		PCD2000	21	17	20	17	14	12	10
		液狀PCD1000	-	-	-	-	-	-	-
		液狀PCD2000	-	-	-	-	-	-	-
		PCL1000	-	-	-	-	-	-	-
		PCL2000	-	-	-	-	-	-	-
	低分子量多元醇(c)	1,4-BD	58	66	60	66	72	76	80
當量比(NCO/OH)	預聚物合成步驟		2.38	2.94	2.50	2.94	3.57	4.17	5.00
	鏈伸長步驟		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硬鏈段濃度(質量%)			18	25	30	25	30	35	40
評價	硬度	shoreA	85	90	92	88	86	91	90
	伸縮特性	回復率(%)	98.6	98.5	98.3	98.8	98.1	97.0	96.7
		評價	◎	◎	○	○	○	△	×
	指痕回復	凸部殘存率(%)	13	14	14	12	16	17	20
		評價	○	○	○	○	○	△	×
	耐熱性	E'(80℃) 10^6(MPa)	13	16	18	13	11	12	9
		評價	○	○	○	○	○	○	×
	耐起霜性	霧值(%)	-	-	-	-	-	-	-
	融解特性	融解波峰	154	172.5	174.2	164	138.2	142	-
		焓(J/g)	8	15	14	9	3	12	-

【0161】[表3]

No.			實施例11	實施例12	比較例6	實施例13	實施例14	比較例7
調配比例(莫耳%)	聚異氰酸酯成分(a)	1,4-H6XDI	70	70	70	70	70	70
		1,3-H6XDI	30	30	30	30	30	30
	高分子量多元醇(b)	PCD1000	38	30	-	-	14	-
		PCD2000	-	-	-	20	-	-
		液狀PCD1000	-	-	19	10	-	36
		液狀PCD2000	-	-	12	-	14	-
		PCL1000	-	-	-	-	-	-
		PCL2000	-	-	-	-	-	-
	低分子量多元醇(c)	1,4-BD	62	69	69	70	72	64
當量比(NCO/OH)	預聚物合成步驟		2.63	3.28	3.22	3.33	3.57	2.78
	鏈伸長步驟		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硬鏈段濃度(質量%)			28	35	25	30	30	30
評價	硬度	shoreA	90	95	88	91	91	94
	伸縮特性	回復率(%)	97.9	97.5	98.1	97.8	97.8	97.1
		評價	○	○	○	○	○	△
	指痕回復	凸部殘存率(%)	14	17	16	14	13	8
		評價	○	△	○	○	○	◎
	耐熱性	E'(80℃) 10^6(MPa)	16	12	9	14	13	8
		評價	○	○	×	○	○	×
	耐起霜性	霧值(%)	1.1	-	1.2	-	-	1.0
	融解特性	融解波峰	150	92	155	165	166	152
		焓(J/g)	9	12	5	15	14	17

【0162】[表4]

No.			比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
調配比例(莫耳%)	聚異氰酸酯成分(a)	1,4-H6XDI	70	70	100	100	100
		1,3-H6XDI	30	30	-	-	-
	高分子量多元醇(b)	PCD1000	-	-	-	-	-
		PCD2000	-	-	-	-	-
		液狀PCD1000	-	-	-	-	-
		液狀PCD2000	-	-	-	-	-
		PCL1000	35	-	33	46	-
		PCL2000	-	19	-	-	28
	低分子量多元醇(c)	1,4-BD	65	81	67	54	72
當量比(NCO/OH)	預聚物合成步驟		2.86	5.26	3.00	2.17	3.57
	鏈伸長步驟		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硬鏈段濃度(質量%)			30	35	32	22	25
評價	硬度	shoreA	90	91	95	90	90
	伸縮特性	回復率(%)	97.1	97.1	94.5	95.2	95.0
		評價	△	△	×	×	×
	指痕回復	凸部殘存率(%)	26	21	-	-	-
		評價	×	×	-	-	-
	耐熱性	E'(80℃) 10^6(MPa)	13	25	52	24	28
		評價	○	◎	○	○	○
	耐起霜性	霧值(%)	-	-	-	-	-
	融解特性	融解波峰	152	176.3	188	168	182
		焓(J/g)	13	19	20	12	16

【0163】又，上述發明係以本發明例示之實施形態所提供，但此僅單純為例示性者，而不應作限定性之解釋。在該技術領域中具有通常知識者當知本發明的變形例，亦被涵括於後述申請專利範圍內。

(產業上之可利用性)

【0164】本發明之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂、薄膜及塗裝保護薄膜可適合使用於保護車輛之塗裝面的塗裝保護領域。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，係含有聚異氰酸酯成分與多元醇成分的反應生成物者；

上述聚異氰酸酯成分係含有

1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷、與

1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷；

上述多元醇成分係含有聚碳酸酯多元醇與低分子量多元醇；

上述聚碳酸酯多元醇係含有25℃下呈固形狀之結晶性聚碳酸酯多元醇；

相對於1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷與1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷的總量，

1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷之比例為50莫耳%以上且90莫耳%以下，

1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷之比例為10莫耳%以上且50莫耳%以下。

【請求項2】 如請求項1之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，其中，上述聚碳酸酯多元醇係由上述結晶性聚碳酸酯多元醇所構成。

【請求項3】 如請求項1之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，其中，上述熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂之硬鏈段濃度為18質量%以上且35質量%以下。

【請求項4】 如請求項1之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂，其中，上述聚碳酸酯多元醇係含有

數量平均分子量1200以下之第1聚碳酸酯多元醇、與

數量平均分子量1800以上之第2聚碳酸酯多元醇。

【請求項5】 一種薄膜，其特徵為含有請求項1之熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂。

【請求項6】 一種塗裝保護薄膜，係具備：

剝離層、

配置於上述剝離層之至少一面的黏著層、與

配置於上述黏著層之至少一面的基底薄膜層；

上述基底薄膜層係含有請求項5之薄膜。