



(10) 申请公布号 CN 116829614 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202280016176.9

(22) 申请日 2022.02.22

(30) 优先权数据

2021-027824 2021.02.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/007250 2022.02.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/181612 JA 2022.09.01

(71) 申请人 东洋纺MC株式会社

地址 日本国大阪府大阪市北区梅田一丁目
13番1号大阪梅田双子塔南栋

(72) 发明人 松本修平 园田辽

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 汤国华

(51) Int.Cl.

C08G 18/71 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

氨基甲酸酯树脂、树脂组合物以及粘接剂组合物、和氨基甲酸酯树脂的制造方法

(57) 摘要

【课题】本发明提供一种具有现有氨基甲酸酯树脂无法实现的耐弯曲性、伸长率优异，并且不粘连的氨基甲酸酯树脂、树脂组合物以及粘接剂组合物，和该氨基甲酸酯树脂的制造方法。【解决手段】一种氨基甲酸酯树脂，其满足以下(1)~(3)：(1)玻璃化转变温度(T_g)为40℃以上；(2)重均分子量(M_w)为180000~2000000；(3)分子量分布(M_w/M_n)为9~200(其中，M_n表示数均分子量)。

1. 一种氨基甲酸酯树脂,其满足以下(1)~(3):
 - (1) 玻璃化转变温度 T_g 为 40°C 以上;
 - (2) 重均分子量 M_w 为 $180000\sim 2000000$;
 - (3) 分子量分布 M_w/M_n 为 $9\sim 200$,其中, M_n 表示数均分子量。
2. 根据权利要求1所述的氨基甲酸酯树脂,其中,所述氨基甲酸酯树脂具有源自化合物C的自由基聚合性双键以及所述化合物C的聚合物中的至少一方作为结构单元,所述化合物C在同一分子内具有与羟基或异氰酸酯基具有反应性的官能团和自由基聚合性双键。
3. 根据权利要求1或2所述的氨基甲酸酯树脂,其中,所述氨基甲酸酯树脂为具有羧基的氨基甲酸酯树脂。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的氨基甲酸酯树脂,其中,所述氨基甲酸酯树脂的酸值为 $50\sim 500\text{eq/t}$ 。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的氨基甲酸酯树脂,其中,所述氨基甲酸酯树脂具有多元醇A作为结构单元,所述多元醇A含有选自由聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚烯烃多元醇组成的组中的至少一种多元醇,所述多元醇A的玻璃化转变温度为 $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。
6. 一种树脂组合物,其包含权利要求1~5中任一项所述的氨基甲酸酯树脂和交联剂。
7. 根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,所述交联剂含有环氧树脂或异氰酸酯树脂。
8. 一种粘接剂组合物,其含有权利要求6或7所述的树脂组合物。
9. 一种氨基甲酸酯树脂的制造方法,其特征在于,在制作具有多元醇A、聚异氰酸酯化合物B以及化合物C作为结构单元的氨基甲酸酯聚合物后,进一步进行自由基聚合;所述化合物C在同一分子内具有与羟基或异氰酸酯基具有反应性的官能团和自由基聚合性双键。

氨基甲酸酯树脂、树脂组合物以及粘接剂组合物、和氨基甲酸酯树脂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氨基甲酸酯树脂、树脂组合物以及粘接剂组合物、和氨基甲酸酯树脂的制造方法。更详细而言,涉及耐粘连性、耐弯曲性、伸长率优异的粘接剂组合物。

背景技术

[0002] 氨基甲酸酯树脂的可挠性、耐磨损性、耐油性、耐化学药品性、粘接性等良好,被广泛用于涂料、油墨、粘接剂、其他涂布剂用途。近年来,柔性印刷电路板(以下也称为FPC)被应用于需要柔软性、节省空间性的电子设备的电路板材料、安装用基板材料等,在要求高耐热性的用途中的使用正在发展,要求兼顾耐热性和可挠性。

[0003] 一般而言,为了提高粘接剂、涂布剂的耐热性,已知有提高树脂的玻璃化转变温度的方法,但另一方面,若提高玻璃化转变温度,则树脂的柔软性下降,存在可挠性差的问题。例如,专利文献1中,提出了在食品包装用的氨基甲酸酯系粘接剂组合物中,通过含有玻璃化转变温度高的多元醇和玻璃化转变温度低的多元醇,而耐热水性优异的氨基甲酸酯系粘接剂组合物(专利文献1)。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:日本特许3583629号公报

发明内容

发明要解决的课题

[0005] 但是,在用于制造FPC的薄膜中,有将粘接剂涂布于脱模膜并利用辊保存直至制造工序为止的情况,存在保存时粘接剂与以辊状卷绕的另一侧膜粘连的问题。对于粘连的问题,已知有提高树脂的玻璃化转变温度的方法,但若提高玻璃化转变温度,则又会产生可挠性的问题,因此仅通过调节树脂的玻璃化转变温度难以同时解决这两者的课题。

[0006] 本发明的目的在于提供一种现有氨基甲酸酯树脂无法实现的耐弯曲性、伸长率优异,并且不粘连的氨基甲酸酯树脂、树脂组合物以及粘接剂组合物、和该氨基甲酸酯树脂的制造方法。

用于解决课题的手段

[0007] 本发明人等为了解决上述课题而经过了深入研究,结果发现,具有特定的玻璃化转变温度、同时平均分子量较大、并且具有较广的分子量分布的氨基甲酸酯树脂可以解决上述可挠性以及粘连的两者的问题,从而完成了本发明。

[0008] 即,本发明为一种氨基甲酸酯树脂,其满足以下(1)~(3):

- (1)玻璃化转变温度(Tg)为40℃以上;
- (2)重均分子量(Mw)为180000~2000000;
- (3)分子量分布(Mw/Mn)为9~200(其中,Mn表示数均分子量)。

[0009] 所述氨基甲酸酯树脂优选具有源自化合物(C)的自由基聚合性双键以及所述化合物(C)的聚合物中的至少一种作为结构要素,所述化合物(C)在同一分子内具有与羟基或异氰酸酯基具有反应性的官能团和自由基聚合性双键。

[0010] 所述的氨基甲酸酯树脂优选具有羧基,酸值为50~500eq/t。

[0011] 所述氨基甲酸酯树脂可以具有多元醇(A)作为结构单元,所述多元醇(A)含有选自由聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚烯烃多元醇组成的组中的至少一种多元醇,优选所述多元醇(A)的玻璃化转变温度为-30~30℃。

[0012] 所述氨基甲酸酯树脂可以制成包含交联剂的树脂组合物。所述交联剂可优选使用环氧树脂或异氰酸酯树脂,所述树脂组合物可用作粘接剂组合物。

[0013] 作为所述氨基甲酸酯树脂的制造方法,可以通过在制作具有多元醇(A)、聚异氰酸酯化合物(B)以及化合物(C)作为构成要素的氨基甲酸酯聚合物后,进一步进行自由基聚合来制造,所述化合物(C)在同一分子内具有与所述多元醇(A)或所述聚异氰酸酯化合物(B)具有反应性的官能团、和自由基聚合性双键。

发明效果

[0014] 根据本发明,可以提供可挠性优异、并且不粘连的氨基甲酸酯树脂、树脂组合物以及粘接剂组合物。

具体实施方式

[0015] 本发明的氨基甲酸酯树脂为满足以下(1)~(3)的氨基甲酸酯树脂。

- (1)玻璃化转变温度(Tg)为40℃以上;
- (2)重均分子量(Mw)为180000~2000000;
- (3)分子量分布(Mw/Mn)为9~200。

[0016] <要件(1)>

本发明的氨基甲酸酯树脂的玻璃化转变温度(Tg)需要在40℃以上。通过使Tg为40℃以上,可以具有需要的可挠性以及耐热性。更优选为45℃以上,进一步优选为50℃以上。上限没有特别限定,实用上为60℃以下。玻璃化转变温度通过实施例记载的方法测定。

[0017] <要件(2)>

本发明的氨基甲酸酯树脂的重均分子量(Mw)通常为150000~2000000。优选为180000以上,更优选为200000以上,进一步优选为220000以上。另外,优选为1800000以下,更优选为1700000以下,进一步优选为1600000以下。通过使重均分子量在上述范围内,可以制成不粘连、即耐粘连性优异,并且可挠性优异的氨基甲酸酯树脂。重均分子量通过实施例中记载的方法测定。

[0018] <要件(3)>

本发明的氨基甲酸酯的分子量分布(Mw/Mn)需要为9~200。更优选为10以上,进一步优选为15以上,最优选为20以上。另外,更优选为180以下,进一步优选为170以下,最优选为160以下。通过使分子量分布在上述范围内,可以制成高分子量并且溶剂溶解性优异的氨基甲酸酯树脂。其理由虽然不确定,但认为是:由于分子量分布较宽,从而高分子量成分与低分子量成分共存,低分子量成分作为高分子量成分的相容剂起作用,因此形成高分子量、具有优异的耐粘连性、并且溶剂溶解性优异、加工性好的氨基甲酸酯树脂。分子量分布(Mw/

Mn)为重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比,与上述重均分子量同样地,通过实施例中记载的方法测定。

[0019] 本发明的氨基甲酸酯树脂就构成单元而言没有特别限定,可以使用由包含多元醇(A)以及聚异氰酸酯化合物(B)的结构单元所构成的氨基甲酸酯树脂。

[0020] <多元醇(A)>

可构成本发明的氨基甲酸酯树脂的多元醇(A)(以下也称为成分(A))没有特别限定,可举出聚醚二醇、聚酯二醇、聚醚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚烯烃二醇、有机硅多元醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、3,3-二羟甲基庚烷、1,9-壬二醇及2-甲基-1,8-辛二醇等脂肪族二醇;1,4-环己烷二醇、1,4-环己烷二甲醇、三环癸烷二醇、三环癸烷二甲醇、螺二醇、氢化双酚A、氢化双酚A的环氧乙烷加成物及环氧丙烷加成物等脂环族二醇;对二甲苯二醇、间二甲苯二醇、邻二甲苯二醇、1,4-苯二酚、1,4-苯二酚的环氧乙烷加成物、双酚A、双酚A的环氧乙烷加成物及环氧丙烷加成物等在双酚类的两个酚性羟基上分别加成1~数摩尔的环氧乙烷或环氧丙烷得到的二醇类等芳香族二醇等。这些可以单独或并用两种以上。

[0021] 作为聚醚二醇,可举出将环状醚开环聚合而得到的聚醚二醇,例如可举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等。作为聚酯二醇,可举出通过二羧酸(琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸等)或其酸酐与低分子量二醇(乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、3,3-二羟甲基庚烷、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、环己烷二甲醇、双羟基乙氧基苯、对苯二甲醇、间苯二甲醇、邻苯二甲醇、1,4-苯二酚等)的缩聚而得到的产物,例如可举出聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸己二醇酯、聚癸二酸丁二醇酯等,通过内脂向低分子量二醇的开环聚合而得到的产物,例如可举出聚己内酯、聚甲基戊内酯等。作为聚醚酯二醇,可举出将环状醚在聚酯二醇上开环聚合而得的产物、将聚醚二醇与二羧酸缩聚而得的产物,例如可举出聚(聚四亚甲基醚)己二酸酯等。作为聚碳酸酯二醇,可举出从低分子量二醇与碳酸亚烷基酯或碳酸二烷基酯通过脱二醇或脱醇而得到的聚碳酸亚丁酯、聚碳酸六亚甲酯、聚(3-甲基-1,5-戊烯)碳酸酯等。作为聚烯烃多元醇,可举出聚丁二烯多元醇、氢化聚丁二烯多元醇、聚异戊二烯多元醇等。作为有机硅多元醇,可举出聚二甲基硅氧烷多元醇等。

[0022] 作为本发明中使用的成分(A),优选玻璃化转变温度为-30℃以上。更优选为-25℃以上,进一步优选为-20℃以上。另外,优选为30℃以下,更优选为25℃以下,进一步优选为20℃以下。通过使玻璃化转变温度在上述范围内,制成氨基甲酸酯树脂时的耐粘连性以及可挠性变得良好。另外,成分(A)由多种成分构成的情况下,成分(A)的玻璃化转变温度根据各成分的玻璃化转变温度和各成分的质量比以加权平均计算。

[0023] <聚异氰酸酯化合物(B)>

可构成本发明的氨基甲酸酯树脂的聚异氰酸酯化合物(B)(以下也称为成分(B))只要是聚异氰酸酯化合物则没有特别限定,例如可举出芳香族聚异氰酸酯、脂肪族聚异氰酸酯或脂环族聚异氰酸酯。作为芳香族聚异氰酸酯,没有特别限定,例如可举出二苯基甲

烷-2,4'-二异氰酸酯、或3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二甲基二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二乙基二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二甲氧基二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,3'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,4'-二异氰酸酯、二苯基醚-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲酮-4,4'-二异氰酸酯、二苯基砜-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、对二甲苯二异氰酸酯、萘-2,6-二异氰酸酯、4,4'-[2,2-双(4-苯氧基苯基)丙烷]二异氰酸酯、3,3'或2,2'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-或2,2'-二乙基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二乙氧基联苯-4,4'-二异氰酸酯等。若考虑耐热性、密合性、溶解性、成本方面等,则优选二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、3,3'-或2,2'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯。这些可以单独或并用两种以上。

[0024] 关于聚异氰酸酯化合物(B)的加入量比,根据多元醇(A)的羟基和成分(B)的异氰酸酯基,优选以异氰酸酯基/羟基(NCO/OH)的摩尔比计而成为1.01~5的量比,更优选为1.01~2。加入量比小于1.01时,分子量较低而成为较脆的树脂;另一方面,超过5时,反应时粘度增高而容易凝胶化,因此均不优选。另外,含有后述的成分(D)时,羟基以成分(A)和成分(D)的羟基的总量来计算。

[0025] <在同一分子内具有与羟基或异氰酸酯基具有反应性的官能团、和自由基聚合性双键的化合物(C)>

本发明的氨基甲酸酯树脂可以具有在同一分子内具有与羟基或异氰酸酯基具有反应性的官能团、和自由基聚合性双键的化合物(C)(以下也称为成分(C))作为结构单元。作为这样的成分(C)的例子,可举出甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯(昭和电工公司制,KarenzMOI)、丙烯酸2-异氰酸酯乙酯(昭和电工公司制,KarenzAOI)、2-(2-甲基丙烯酰氧基乙基氧基)乙基异氰酸酯(昭和电工公司制,KarenzMOI-EG)、1,1-(双丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯(昭和电工公司制,KarenzBEI)、甲基丙烯酸2-羟基乙酯(共荣社化学公司制,LIGHT ESTER HO-250(N))、甲基丙烯酸2-羟基丙酯(共荣社化学公司制,LIGHT ESTER HOP(N))、丙烯酸2-羟基乙酯(共荣社化学公司制,LIGHT ESTER HOP-A(N))、甲基丙烯酸2-羟基丁酯(共荣社化学公司制,LIGHT ESTER HOB(N))等。从自由基反应性的观点考虑,成分(C)的自由基聚合性双键优选位于成分(C)的分子末端。

[0026] 在以成分(B)为100重量份时,成分(C)在氨基甲酸酯树脂中的含量优选为1~20重量份,更优选为2~10重量份。成分(C)的含量小于1重量份时,由自由基聚合引起的高分子量化不充分;超过20重量份时,容易在自由基聚合时凝胶化,因此不优选。

[0027] <具有1个以上羧基的多元醇(D)>

本发明的氨基甲酸酯树脂可以包含具有1个以上羧基的多元醇(D)(以下也称为成分(D))作为结构单元。作为这样的成分(D)的例子,可举出3,5-二羟基苯甲酸、2,2-双(羟基甲基)丙酸、2,2-双(羟基甲基)丁酸、2,2-双(2-羟基乙基)丙酸、2,2-双(3-羟基丙基)丙酸、双(羟基甲基)乙酸、双(4-羟基苯基)乙酸、2,2-双(羟基甲基)丁酸、4,4-双(4-羟基苯基)戊酸、酒石酸等。

[0028] 本发明的氨基甲酸酯树脂优选具有50~500eq/t的酸值。更优选为80eq/t以上,进

一步优选为100eq/t以上。另外,优选为450eq/t以下,进一步优选为400eq/t以下。通过使酸值在上述范围内,可以用于与后述交联剂的交联反应。若酸值小于50eq/t,则无法保持用交联剂固化时作为固化涂膜的强度,进而伸长率下降,在弯曲性试验中容易产生裂纹。另外,若酸值大于500eq/t,则成为交联点非常多的固化涂膜,失去可挠性。

[0029] 本发明的氨基甲酸酯树脂可以通过例如以下的方法来制造。即,首先通过公知的预聚物化法制作包含所述成分(A)、成分(B)以及成分(C)作为结构单元的氨基甲酸酯聚合物。接着,添加自由基聚合引发剂,通过使源自成分(C)的自由基聚合性双键进行自由基聚合,可以制造高分子量化且分子量分布较广的氨基甲酸酯树脂。根据该方法,即使是以往难以溶液化的高分子量的树脂,也可以以溶液的状态制造。另外,所述氨基甲酸酯聚合物还可以具有成分(D)作为结构单元。

[0030] 作为所述方法中的聚合溶剂,只要是与异氰酸酯的反应性低的聚合溶剂,就可以使用,例如,优选不包含胺等碱性化合物的溶剂。作为这样的溶剂,例如可举出甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、环己烷、异佛尔酮、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、氯仿及二氯甲烷等。

[0031] 作为制造氨基甲酸酯树脂时的催化剂,可以使用通常的氨基甲酸酯化反应催化剂。例如,可举出二丁基锡二月桂酸酯、二辛基锡二月桂酸酯、二丁基锡二辛酸酯、辛酸锡等锡系;乙酰丙酮铁、氯化铁等铁系;三乙胺、二甲基吡啶、甲基吡啶、十一碳烯、三乙烯二胺(1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷)、DBU(1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯)等胺类等。

[0032] 作为自由基聚合引发剂,例如可举出偶氮双异丁腈、偶氮双二甲基戊腈、偶氮双环己腈、1,1'-偶氮双(1-乙酰氧基-1-苯基乙烷)、2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯、4,4'-偶氮双-4-氰基戊酸等偶氮化合物;过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、过氧化辛酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰、异丁基过氧化物、过氧化乙酰环己基磺酰、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新庚酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二异丁酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化二碳酸二正丁酯、过氧化二碳酸双(2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化乙基己酸-1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化-2-乙基己酸-1,1,2-三甲基丙酯、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔戊酯、过氧化-2-乙基己基碳酸叔丁酯、过氧化烯丙基碳酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸-1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化异丙基单碳酸-1,1,2-三甲基丙酯、过氧化异壬酸-1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化异壬酸-1,1,2-三甲基丙酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化月桂酰等有机过氧化物。

[0033] 自由基聚合引发剂的种类可以根据溶剂溶解性、聚合温度进行选择。例如,本发明中没有特别限定,作为自由基聚合引发剂,优选在其聚合温度下的半衰期为10分钟以上3小时以内的聚合引发剂。自由基聚合引发剂的使用量只要根据目标聚合率、反应条件等进行调整即可,本发明中,相对于成分(C)的加入量,自由基聚合引发剂的添加量优选为0.001~

15重量%。这些自由基聚合引发剂可以单独使用一种,也可以混合两种以上使用。另外,聚合温度优选为10~180℃,更优选为30~150℃。聚合时的树脂固体成分优选为5~95重量%,更优选为20~60重量%。

[0034] 除了上述成分(A)~(D)、以及自由基聚合引发剂以外,还可以使用任意合适的其他成分,例如链转移剂、丁二烯及苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)等橡胶状聚合物、热稳定剂、紫外线吸收剂等。另外,此处,链转移剂可以根据生成的氨基甲酸酯树脂、使用的原料单体的种类进行选择。例如,本发明中没有特别限定,作为链转移剂,优选正辛基硫醇、正十二烷基硫醇。热稳定剂也可以出于抑制生成的氨基甲酸酯树脂的热分解、防止氨基甲酸酯化反应时自由基聚合性双键的热聚合的目的而使用。作为热稳定剂,可举出甲基对苯二酚、叔丁基邻苯二酚、氯醌等酚系化合物,二苯基苦味酰肼、二苯基胺等胺类,氯化铁、氯化铜等高原子价金属盐等。紫外线吸收剂出于抑制生成的氨基甲酸酯树脂因紫外线引起的劣化的目的而使用。

[0035] <交联剂>

为了提高可挠性等,本发明的氨基甲酸酯树脂可以配合各种交联剂及视需要而定的其他树脂来得到交联涂膜。作为交联剂,可举出环氧树脂、异氰酸酯树脂、硅烷化合物等。

[0036] 作为所述环氧树脂,只要是每1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂,则没有特别限定。例如可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型、或将它们氢化而得的物质、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等缩水甘油醚系环氧树脂;六氢邻苯二甲酸缩水甘油酯、二聚酸缩水甘油酯等缩水甘油酯系环氧树脂;环氧化聚丁二烯、环氧化大豆油等线状脂肪族环氧树脂等。另外,所述环氧树脂可以被例如有机硅、氨基甲酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺等改性,分子骨架内可以包含硫原子、氮原子等。作为这些的市售品,例如可举出三菱化学株式会社制的商品名为JER828、1001等的双酚A型环氧树脂;新日铁住金化学株式会社制的商品名为ST-2004、2007等氢化双酚A型环氧树脂;DIC株式会社制的EXA-9726、新日铁住金化学株式会社制的商品名为YDF-170、2004等的双酚F型环氧树脂;三菱化学株式会社制的商品名为JER152、154、陶氏化学公司制的商品名为DEN-438、DIC株式会社制的商品名为HP7200、HP7200H等的苯酚酚醛清漆型环氧树脂;新日铁住金化学株式会社制的商品名为YDCN-700系列、日本化药株式会社制的商品名为EOCN-125S、103S、104S等的甲酚酚醛清漆型环氧树脂;新日铁住金化学株式会社制的商品名为YD-171等的可挠性环氧树脂;三菱化学株式会社制的商品名为Epon1031S、汽巴精化株式会社制的商品名为Araldite0163、Nagase Chemtex株式会社制的商品名为DENACOL EX-611、EX-614、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321等多官能环氧树脂;三菱化学株式会社制的商品名为EPIKOTE 604、新日铁住金化学株式会社制的商品名为YH-434、汽巴精化株式会社制的商品名为Araldite PT810等含有杂环的环氧树脂;大赛璐化学工业株式会社制的商品名为CELLOXIDE 2021、EHPE 3150、UCC公司制的ERL4234等的脂环式环氧树脂;DIC株式会社制的商品名为EPICLON EXA-1514等的双酚S型环氧树脂;日产化学工业株式会社制的TEPIC等异氰脲酸三缩水甘油基酯;三菱化学株式会社制的商品名为YX-4000等的联二甲酚型环氧树脂;三菱化学株式会社制的商品名为YL-6056等的双酚型环氧树脂等。另外,这些可以单独使用,也可以组合多种使用。

[0037] 作为所述异氰酸酯树脂,可举出对苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、甲苯二异氰酸

酯、二苯甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等,以及它们的三聚体、氢化物或它们的低分子量多元醇加成物等。

[0038] 作为所述硅烷化合物,可举出乙酰氧基硅烷、烷氧基硅烷、酮肟硅烷、氨基硅烷、氨基氧基硅烷等。

[0039] 交联剂的添加量优选使交联剂中的反应性官能团量相对于氨基甲酸酯树脂的酸值为1~2倍左右。另外,交联涂膜的形成通过涂布配合有交联剂的混合物并在40~200℃下加热数秒~数小时来进行。

实施例

[0040] 以下,举出实施例具体说明本发明。

[0041] <玻璃化转变温度>

利用精工电子工业株式会社制的差示扫描热量分析计“DSC220型”,将测定试样5mg放入铝盘,盖上盖子进行密封,一度在250℃保持5分钟后,用液氮进行骤冷,然后从-150℃到250℃以20℃/分钟的升温速度进行测定。根据得到的曲线,将玻璃化转变温度以下的基线的延长线与转变部中显示最大斜率的切线的交点的温度作为玻璃化转变温度。

[0042] <重均分子量、数均分子量以及分子量分布>

使用凝胶渗透色谱(GPC),在以下条件下进行测定,使用分析软件(Lab Solutions (TM)岛津制作所公司制),计算换算成标准聚苯乙烯的重均分子量、数均分子量以及分子量分布(重均分子量/数均分子量)的值。

测定装置东曹制HLC-8220

色谱柱将TSKgel super HM-H 2根及SuperH 2500 1根以串联连接

检测器差示折射率(RI)检测器

溶液调整将四氢呋喃作为溶剂而使用样品的0.05重量%溶液

柱温40℃

注入量20μL

流速0.6ml/分钟

[0043] <酸值>

将试样0.2g溶解于20ml的氯仿中,使用酚酞作为指示剂,用0.1N的氢氧化钾乙醇溶液进行滴定。根据该滴定量,将中和所消耗的氢氧化钾mg数换算成每树脂1g的量来计算酸值(100eq/t=5.6mgKOH/g)。

[0044] (氨基甲酸酯树脂组合物溶液的制备)

将实施例或比较例中得到的氨基甲酸酯树脂及交联剂,以使氨基甲酸酯树脂及交联剂合计的固体成分浓度成为20重量%的方式溶解于甲基乙基酮中,制备氨基甲酸酯树脂组合物溶液。交联剂的配合量基于氨基甲酸酯树脂的酸值而设定为使氨基甲酸酯树脂的酸值(eq/t)成为交联剂的官能团当量(eq/t)的1.1倍的量。

交联剂使用以下物质。

CL-1:HP-7200(DIC公司制环氧树脂)环氧当量3,861eq/t

CL-2:jER152(三菱化学公司制环氧树脂)环氧当量5,747eq/t

[0045] <耐粘连性试验>

将用上述方法制备的氨基甲酸酯树脂组合物溶液以涂布器125 μ m涂布于铜箔,在120 $^{\circ}$ C下干燥3分钟,制作涂膜。在干燥树脂上放置聚酰亚胺膜(Kaneka公司制APICAL12.5NPI),并在其上放置负荷1kg的标准砝码,在40 $^{\circ}$ C气氛下静置3天后,切断成宽10mm长50mm,然后,使用拉伸试验机(岛津制autographAG-X plus),在40 $^{\circ}$ C的气氛下将聚酰亚胺膜在90 $^{\circ}$ 的方向上以50mm/分钟的速度剥离,测定粘接强度。粘接强度为0.1N/mm以下,则判断为无粘性。

评价○:无粘性(有耐粘连性)

×:有粘性(无耐粘连性)

[0046] <拉伸试验>

将用上述方法制备的氨基甲酸酯树脂组合物溶液以涂布器125 μ m涂布于Teflon(注册商标)片材上,在120 $^{\circ}$ C下干燥3分钟后,进一步在150 $^{\circ}$ C下固化1小时,制作固化涂膜。将固化涂膜切断成宽10mm长50mm,制成拉伸试验片。使用拉伸试验机(岛津制autographAG-X plus),在25 $^{\circ}$ C下以50mm/分钟的速度进行拉伸试验,测定达到断裂时的试验片的长度,如下进行评价。

评价方法:伸长率(%) = 100 \times (断裂时的试验片长度 - 试验前的试验片长度) \div 试验前的试验片长度

[0047] <弯曲性试验>

在用上述方法制备的氨基甲酸酯树脂组合物溶液中,以相对于氨基甲酸酯树脂和交联剂的总量100重量份成为20重量份的方式进一步添加碳黑(御国色素公司制MHI BLACK#C570)作为着色剂,并以固体成分浓度成为20重量%的方式追加甲基乙基酮,得到着色剂混合溶液。

用涂布器125 μ m将得到的着色剂混合溶液涂布于铜箔上,在120 $^{\circ}$ C下干燥3分钟后,进一步在150 $^{\circ}$ C下固化1小时,制作固化涂膜。将该涂膜以弯曲半径R=0.2mm予以弯折、再回复原样的操作重复10次,用显微镜(KEYENCE公司制VHX-1000)观察曲面,将可见铜箔之处判断为裂纹。

评价○:无裂纹

×:有裂纹

[0048] (实施例1)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入NEWPOL BPE-20T(三洋化成工业公司制,聚醚多元醇)45.30g(0.149摩尔)、PTMG2000(三菱化学公司制,聚烯烃多元醇)105.70g(0.053摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸10.57g(0.071摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)63.42g(0.253摩尔)和KarenzMOI(昭和电工公司制,甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯)5.85g(0.038摩尔),加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.063g(0.417毫摩尔)作为催化剂,溶解于作为溶剂的环己酮137.5g、甲基乙基酮137.5g中。然后,在氮气气流下,一边搅拌一边在80 $^{\circ}$ C下反应6小时后,添加过氧化月桂酰0.293g(0.735毫摩尔),进一步在80 $^{\circ}$ C下反应5小时,然后,添加正丁醇5.85g(0.079摩尔),用甲基乙基酮400.0g进行稀释,使溶液温度冷却至室温,由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-1)溶液。

将对树脂溶液进行干燥而得的试样10mg溶解于氘代DMSO0.6ml后,将该溶液填充

于NMR管中,通过核磁共振法($^1\text{H-NMR}$)进行测定。锁场溶剂使用氘代DMSO,累计次数设为64次。测定装置使用BRUKER公司制NMR装置AVANCE-NEO 600(共振频率600MHz)来进行测定。将氘代DMSO的峰设为2.5ppm时,确认到源自自由基聚合性双键的峰(5.5ppm、6.0ppm)几乎全部消失。

[0049] (实施例2)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入ETERNACOLL UM90(1/1)(宇部兴产公司制,聚碳酸酯多元醇)89.03g(0.099摩尔)、G-1000(日本曹达公司制,聚烯烃多元醇)8.09g(0.008摩尔)、PTMG2000(三菱化学公司制,聚醚多元醇)64.75g(0.032摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸11.33g(0.077摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)51.80g(0.207摩尔)和KarenzMOI(昭和电工公司制,甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯)4.56g(0.029摩尔),加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.052g(0.341毫摩尔)作为催化剂,溶解于作为溶剂的环己酮137.5g、甲基乙基酮137.5g中。然后,在氮气气流下,一边搅拌一边在80℃下反应6小时后,添加过氧化月桂酰0.205g(0.515毫摩尔),进一步在80℃下反应5小时后,添加正丁醇4.56g(0.058摩尔),用甲基乙基酮400.0g进行稀释,使溶液温度冷却至室温,由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-2)溶液。通过与实施例1同样的NMR法,确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0050] (实施例3)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入pripol2033(Croda Japan公司制,二聚多元醇)283.29g(0.497摩尔)、DURANOL T5652(旭化成化学公司制,聚碳酸酯多元醇)70.00g(0.035摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸24.90g(0.168摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)168.17g(0.672摩尔)和KarenzMOI(昭和电工公司制,甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯)14.78g(0.095摩尔),加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.168g(1.105毫摩尔)作为催化剂,溶解于作为溶剂的环己酮362.1g、甲基乙基酮362.1g中。然后,在氮气气流下,一边搅拌一边在80℃下反应6小时后,添加过氧化月桂酰0.670g(1.681毫摩尔),进一步在80℃下反应5小时后,添加正丁醇14.78g(0.190摩尔),用甲基乙基酮939.6g进行稀释,使溶液温度冷却至室温,由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-3)溶液。通过与实施例1同样的NMR法,确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0051] (实施例4)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入GK390(东洋纺公司制,聚酯多元醇,酸值小于1eq/t)393.53g(0.026摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸19.68g(0.133摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)37.32g(0.149摩尔)和KarenzMOI(昭和电工公司制,甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯)3.36g(0.022摩尔),加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.037g(0.245毫摩尔)作为催化剂,溶解于作为溶剂的环己酮298.6g、甲基乙基酮298.6g中。然后,在氮气气流下,一边搅拌一边在80℃下反应6小时后,添加过氧化月桂酰0.151g(0.379毫摩尔),进一步在80℃下反应5小时后,添加正丁醇3.36g(0.044摩尔),用甲基乙基酮760.0g进行稀释,使溶液温度冷却至室温,由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-4)溶液。通过与实施例1同样的NMR法,确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0052] (实施例5)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入UR3200(东洋纺公司制,聚氨酯多元醇,酸值小于1eq/t) 394.74g (0.013摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸19.74g (0.133摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) 35.53g (0.142摩尔)和KarencMOI(昭和电工公司制,甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯) 3.09g (0.020摩尔),加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.036g (0.233毫摩尔)作为催化剂,溶解于作为溶剂的环己酮298.8g、甲基乙基酮298.8g中。然后,在氮气气流下,一边搅拌一边在80℃下反应6小时后,添加过氧化月桂酰0.139g (0.349毫摩尔),进一步在80℃下反应5小时后,添加正丁醇0.139g (0.002摩尔),用甲基乙基酮760.1g进行稀释,使溶液温度冷却至室温,由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-5)溶液。通过与实施例1同样的NMR法,确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0053] (实施例6)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入ETERNACOLL UM90(1/1)(宇部兴产公司制,聚碳酸酯多元醇) 107.14g (0.119摩尔)、PTMG2000(三菱化学公司制,聚醚多元醇) 71.43g (0.036摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸10.71g (0.072摩尔)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI) 35.71g (0.212摩尔)和KarencMOI(昭和电工公司制,甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯) 4.79g (0.031摩尔),加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.036g (0.234毫摩尔)作为催化剂,溶解于作为溶剂的环己酮149.4g、甲基乙基酮149.4g中。然后,在氮气气流下,一边搅拌一边在80℃下反应6小时后,添加过氧化月桂酰0.216g (0.541毫摩尔),进一步在80℃下反应5小时后,添加正丁醇4.79g (0.062摩尔),用甲基乙基酮385.5g进行稀释,使溶液温度冷却至室温,由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-6)溶液。通过与实施例1同样的NMR法,确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0054] (实施例7)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入ETERNACOLL UM-90(1/1)(宇部兴产公司制,聚碳酸酯多元醇) 99.00g (0.110摩尔)、PTMG2000(三菱化学公司制,聚醚多元醇) 81.00g (0.041摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸3.60g (0.024摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) 41.40g (0.165摩尔)和KarencMOI(昭和电工公司制,甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯) 3.69g (0.024摩尔),加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.041g (0.272毫摩尔)作为催化剂,溶解于作为溶剂的环己酮149.5g、甲基乙基酮149.5g中。然后,在氮气气流下,一边搅拌一边在80℃下反应6小时后,添加过氧化月桂酰0.166g (0.417毫摩尔),进一步在80℃下反应5小时后,添加正丁醇3.69g (0.048摩尔),用甲基乙基酮385.5g进行稀释,使溶液温度冷却至室温,由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-7)溶液。通过与实施例1同样的NMR法,确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0055] (实施例8)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入ETERNACOLL UM90(1/1)(宇部兴产公司制,聚碳酸酯多元醇) 78.95g (0.088摩尔)、PTMG2000(三菱化学公司制,聚醚多元醇) 78.95g (0.039摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸15.00g (0.101摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) 52.21g (0.209摩尔)和KarencMOI(昭和电工公司制,甲基丙烯酸2-

异氰酸酯乙酯) 4.83g (0.031摩尔), 加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.052g (0.343毫摩尔) 作为催化剂, 溶解于作为溶剂的环己酮149.4g、甲基乙基酮149.4g中。然后, 在氮气气流下, 一边搅拌一边在80℃下反应6小时后, 添加过氧化月桂酰0.218g (0.546毫摩尔), 进一步在80℃下反应5小时后, 添加正丁醇4.83g (0.062摩尔), 用甲基乙基酮384.9g进行稀释, 使溶液温度冷却至室温, 由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-8)溶液。通过与实施例1同样的NMR法, 确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0056] (实施例9)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中, 装入pripol2033 (Croda Japan公司制, 二聚多元醇) 283.29g (0.497摩尔)、DURANOL T5652 (旭化成化学公司制, 聚碳酸酯多元醇) 70.00g (0.035摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸24.90g (0.168摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) 168.17g (0.672摩尔) 和KarenczMOI (昭和电工公司制, 甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯) 14.78g (0.095摩尔), 加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.168 (1.105毫摩尔) 作为催化剂, 溶解于作为溶剂的环己酮362.1g、甲基乙基酮362.1g中。然后, 在氮气气流下, 一边搅拌一边在80℃下反应6小时后, 添加过氧化月桂酰0.449g (1.13毫摩尔), 进一步在80℃下反应5小时后, 添加正丁醇14.78g (0.190摩尔), 用甲基乙基酮939.6g进行稀释, 使溶液温度冷却至室温, 由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-9)溶液。通过与实施例1同样的NMR法, 确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0057] (实施例10)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中, 装入pripol2033 (Croda Japan公司制, 二聚多元醇) 283.29g (0.497摩尔)、DURANOL T5652 (旭化成化学公司制, 聚碳酸酯多元醇) 70.00g (0.035摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸24.90g (0.168摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) 168.17g (0.672摩尔) 和KarenczMOI (昭和电工公司制, 甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯) 14.78g (0.095摩尔), 加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.168 (1.105毫摩尔) 作为催化剂, 溶解于作为溶剂的环己酮362.1g、甲基乙基酮362.1g中。然后, 在氮气气流下, 一边搅拌一边在80℃下反应6小时后, 添加过氧化月桂酰1.34g (3.36毫摩尔), 进一步在80℃下反应5小时后, 添加正丁醇14.78g (0.190摩尔), 用甲基乙基酮939.6g进行稀释, 使溶液温度冷却至室温, 由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-10)溶液。通过与实施例1同样的NMR法, 确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0058] (比较例1)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中, 装入pripol2033 (Croda Japan公司制, 二聚多元醇) 139.75g (0.245摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸9.78g (0.066摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) 75.47g (0.302摩尔) 和KarenczMOI (昭和电工公司制, 甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯) 6.56g (0.042摩尔), 加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.075 (0.495毫摩尔) 作为催化剂, 溶解于作为溶剂的环己酮137.5g、甲基乙基酮137.5g中。然后, 在氮气气流下, 一边搅拌一边在80℃下反应6小时后, 添加正丁醇6.56g (0.079摩尔), 用甲基乙基酮400.0g进行稀释, 使溶液温度冷却至室温, 由此得到不挥发成

分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-11)溶液。通过与实施例1同样的NMR法,确认到残存有自由基聚合性双键。

[0059] (比较例2)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入pripol2033(Croda Japan公司制,二聚多元醇)139.75g(0.245摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸9.78g(0.066摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)226.41g(0.906摩尔),加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.075g(0.495毫摩尔)作为催化剂,溶解于作为溶剂的环己酮137.5g、甲基乙基酮137.5g中。然后,在氮气气流下,一边搅拌一边在80℃下反应,结果,由于MDI相对于多元醇大大过量,分子量增大,聚合溶液凝胶化,因此无法得到氨基甲酸酯树脂(PU-12)溶液。

[0060] (比较例3)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入UR3958(东洋纺公司制,聚氨酯多元醇,酸值小于1eq/t)444.66g(0.022摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸19.68g(0.133摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)5.34g(0.021摩尔)和KarenzMOI(昭和电工公司制,甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯)0.47g(0.003摩尔),加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.005g(0.035毫摩尔)作为催化剂,溶解于作为溶剂的环己酮298.3g、甲基乙基酮298.3g中。然后,在氮气气流下,一边搅拌一边在80℃下反应6小时后,添加过氧化月桂酰0.021g(0.053毫摩尔),进一步在80℃下反应5小时后,添加正丁醇0.47g(0.006摩尔),用甲基乙基酮754.4g进行稀释,使溶液温度冷却至室温,由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-13)溶液。通过与实施例1同样的NMR法,确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0061] (比较例4)

在具备搅拌装置、温度计、冷凝器、氮气导入管的反应容器中,装入ETERNACOLL UM90(1/1)(宇部兴产公司制,聚碳酸酯多元醇)77.92g(0.137摩尔)、PTMG2000(三菱化学公司制,聚醚多元醇)116.88g(0.058摩尔)、2,2-二羟甲基丁酸10.71g(0.072摩尔)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)19.48g(0.078摩尔)和KarenzMOI(昭和电工公司制,甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯)2.94g(0.019摩尔),加入1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯0.020g(0.128毫摩尔)作为催化剂,溶解于作为溶剂的环己酮148.3g、甲基乙基酮148.3g中。然后,在氮气气流下,一边搅拌一边在80℃下反应6小时后,添加过氧化月桂酰0.132g(0.331毫摩尔),进一步在80℃下反应5小时后,添加正丁醇2.94g(0.038摩尔),用甲基乙基酮403.0g进行稀释,使溶液温度冷却至室温,由此得到不挥发成分为25质量%的淡黄色且粘稠的氨基甲酸酯树脂(PU-14)溶液。通过与实施例1同样的NMR法,确认到自由基聚合性双键几乎全部消失。

[0062] 分别将上述实施例及比较例中得到的氨基甲酸酯树脂的性状示于表1中,试验评价结果示于表2中。

[0063] [表1]

	氨基甲酸酯树脂	玻璃化转变温度 (°C)	酸值 (eq/t)	重均分子量Mw	分子量分布 Mw/Mn	多元醇 (A) 的玻璃化转变温度 (°C)
实施例1	PU-1	47	317	830,000	48.8	-9
实施例2	PU-2	56	340	1,220,000	93.8	28
实施例3	PU-3	51	285	320,000	18.8	-11
实施例4	PU-4	44	295	280,000	17.5	7
实施例5	PU-5	41	296	620,000	36.5	-3
实施例6	PU-6	41	322	360,000	24.0	29
实施例7	PU-7	43	103	1,000,000	62.5	-2
实施例8	PU-8	51	461	430,000	43.0	-7
实施例9	PU-9	42	303	180,000	9.0	-19
实施例10	PU-10	56	300	1,530,000	139.1	-3
比较例1	PU-11	41	304	32,000	2.1	29
比较例2	PU-12	氨基甲酸酯聚合中溶液凝胶化, 未能得到氨基甲酸酯树脂。				29
比较例3	PU-13	0	313	440,000	25.9	-45
比较例4	PU-14	42	322	110,000	20.4	-12

[0064] [表2]

	氨基甲酸酯树脂	交联剂	耐粘性试验	拉伸试验伸长率 (%)	弯曲性试验
实施例1	PU-1	CL-1	○	178	○
实施例2	PU-2	CL-1	○	233	○
实施例3	PU-3	CL-1	○	172	○
实施例4	PU-4	CL-1	○	175	○
实施例5	PU-5	CL-2	○	193	○
实施例6	PU-6	CL-1	○	200	○
实施例7	PU-7	CL-1	○	184	○
实施例8	PU-8	CL-1	○	156	○
实施例9	PU-9	CL-1	○	164	○
实施例10	PU-10	CL-1	○	219	○
比较例1	PU-11	CL-1	○	147	×
比较例2	PU-12	未得到氨基甲酸酯树脂溶液, 无法进行试验评价。			
比较例3	PU-13	CL-1	×	264	○
比较例4	PU-14	CL-1	○	67	×

[0065] 比较例1中, 由于重均分子量小, 因此拉伸伸长率小, 在弯曲性试验中产生裂纹。比较例2以成为与比较例1相同程度的分子量分布 (Mw/Mn) 的方式通过氨基甲酸酯聚合进行了高分子量化, 但聚合溶液凝胶化, 未能得到氨基甲酸酯树脂溶液。比较例3中, 多元醇整体的玻璃化转变温度及作为制造后的氨基甲酸酯树脂的玻璃化转变温度均低, 因此在40°C下产

生粘性。比较例4中,分子量分布(Mw/Mn)高,但重均分子量低,因此伸长率低,在弯曲性试验中产生裂纹。另一方面,根据表2可知,实施例1~10可以得到耐粘连性、可挠性(弯曲性、伸长率)良好的氨基甲酸酯树脂。

工业上的可利用性

[0066] 本发明的氨基甲酸酯树脂由于耐粘连性优异而即使涂布于膜并以辊状保存,也不会有粘连的问题。另外,可挠性也优异,因此可用作要求耐弯曲性的粘接剂组合物,特别是作为FPC用粘接剂有用。