



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073809 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480019076. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 03. 18

*C08F 299/06*(2006. 01)

(30) 优先权数据

*C08G 18/67*(2006. 01)

2013-066363 2013. 03. 27 JP

*C09D 175/14*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/057282 2014. 03. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/156813 JA 2014. 10. 02

(71) 申请人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 村川卓 安村隆志

(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

代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

活性能量射线固化性组合物、其固化涂膜、和具有该固化涂膜的物品

(57) 摘要

提供一种活性能量射线固化性组合物,其特征在于,其含有(甲基)丙烯酸酯(A),所述(甲基)丙烯酸酯(A)具有异氰脲酸酯环、平均重复单元数为4~20的聚氧亚烷基链和己内酯结构。该活性能量射线固化性组合物能够赋予在用手指接触各种物品表面时感到柔软的柔感性,而且能够形成与塑料基材的密合性优异的涂膜。作为前述物品,例如可以举出:电冰箱、电视、空调等家电制品的主体和其控制器、手机、智能电话、个人计算机等信息终端的壳体、汽车内部装饰材料等各种塑料成型品。

1. 一种活性能量射线固化性组合物, 其特征在于, 其含有 (甲基) 丙烯酸酯 (A), 所述 (甲基) 丙烯酸酯 (A) 具有异氰脲酸酯环、平均重复单元数为 4 ~ 20 的聚氧亚烷基链和己内酯结构。

2. 根据权利要求 1 所述的活性能量射线固化性组合物, 其中, 固体成分中的酯基浓度为 1.9 ~ 6.5mmol/g。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的活性能量射线固化性组合物, 其中, 所述 (甲基) 丙烯酸酯 (A) 是使具有异氰脲酸酯环的多异氰酸酯 (a1)、平均重复单元数为 4 ~ 20 的聚氧亚烷基单 (甲基) 丙烯酸酯 (a2) 和己内酯改性烷基单 (甲基) 丙烯酸酯 (a3) 进行反应而得到的。

4. 根据权利要求 3 所述的活性能量射线固化性组合物, 其中, 所述聚氧亚烷基单 (甲基) 丙烯酸酯 (a2) 为聚氧亚丙基单 (甲基) 丙烯酸酯和 / 或聚氧亚乙基单 (甲基) 丙烯酸酯。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的活性能量射线固化性组合物, 其中, 所述多异氰酸酯 (a1) 包含六亚甲基二异氰酸酯的三聚体。

6. 根据权利要求 3 ~ 5 中任一项所述的活性能量射线固化性组合物, 其中, 所述 (甲基) 丙烯酸酯 (a3) 所具有的己内酯结构的平均重复单元数为 2 ~ 10。

7. 一种固化涂膜, 其特征在于, 其是对权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的活性能量射线固化性组合物照射活性能量射线而得到的。

8. 一种物品, 其特征在于, 其具有权利要求 7 所述的固化涂膜。

## 活性能量射线固化性组合物、其固化涂膜、和具有该固化涂膜的物品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及能够对各种物品表面赋予柔感性、能够得到与基材的密合性高的涂膜的活性能量射线固化性组合物和使用其的物品。

### 背景技术

[0002] 近年来,电冰箱、电视、空调等家电制品的主体和其控制器、手机、智能电话、个人计算机等信息终端的壳体等中广泛使用了塑料成型品。这些塑料成型品有时直接使用成型后的部件,但为了赋予设计性大多进行了涂装。目前,作为所赋予的设计,大多为颜色、光泽等视觉上能够识别的设计,最近研究了例如通过涂装赋予用手指接触时感到柔软的柔感性等触感。

[0003] 作为赋予上述柔感性的材料,提出了一种活性能量射线固化型面涂层用组合物,其含有活性能量射线固化性氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和光聚合引发剂,所述活性能量射线固化性氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯是通过使1分子中具有2个以上羟基的聚酯多元醇和六亚甲基二异氰酸酯反应,并使所得异氰酸酯化合物进一步与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯进行反应而得到的(例如参照专利文献1)。然而,该活性能量射线固化型面涂层用组合物存在柔感性所需的高弹性和低抓握感(gripping feeling)之类的触感不充分的问题。

[0004] 因此,要求能够对塑料成型品表面赋予优异的柔感性、进而与塑料成型品的密合性高的活性能量射线固化性组合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2007-131700号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本发明要解决的问题在于,提供能够对各种物品表面赋予优异触感的柔感性、能够得到与基材的密合性高的涂膜的活性能量射线固化性组合物和使用其的物品。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人等为了解决上述问题进行了深入研究,结果发现:通过使用一种活性能量射线固化性组合物,其特征在于,其含有(甲基)丙烯酸酯(A),所述(甲基)丙烯酸酯(A)具有异氰脲酸酯环、平均重复单元数为4~20的聚氧亚烷基链和己内酯结构,能够对各种物品表面赋予柔感性,能够得到与基材的密合性高的涂膜,从而完成了发明。

[0012] 即,本发明涉及活性能量射线固化性组合物和使用其的物品,所述活性能量射线固化性组合物的特征在于,其含有(甲基)丙烯酸酯(A),所述(甲基)丙烯酸酯(A)具有异氰脲酸酯环、平均重复单元数为4~20的聚氧亚烷基链和己内酯结构。

### [0013] 发明的效果

[0014] 本发明的活性能量射线固化性组合物能够对各种物品表面赋予柔感性,能够得到与基材的密合性高的涂膜。因此,能够对电冰箱、电视、空调等家电制品的主体和其控制器、手机、智能电话、个人计算机等信息终端的壳体等的范围广泛的塑料成型品的表面赋予柔感性。

### 具体实施方式

[0015] 本发明的活性能量射线固化性组合物含有(甲基)丙烯酸酯(A),所述(甲基)丙烯酸酯(A)具有异氰脲酸酯环、平均重复单元数为4~20的聚氧亚烷基链和己内酯结构

[0016] 需要说明的是,本发明中,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和甲基丙烯酰基的一者或两者,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的一者或两者,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸的一者或两者。

[0017] 首先,对前述(甲基)丙烯酸酯(A)进行说明。前述(甲基)丙烯酸酯(A)在其结构中具有异氰脲酸酯环、平均重复单元数为4~20的聚氧亚烷基链和己内酯结构。

[0018] 作为前述(甲基)丙烯酸酯(A)的制造方法,例如可以举出下述(1)~(7)的方法。

[0019] 方法(1),使具有异氰脲酸酯环的多异氰酸酯化合物(a1)的异氰酸酯基、与聚氧亚烷基单(甲基)丙烯酸酯(a2)所具有的羟基和己内酯改性烷基单(甲基)丙烯酸酯(a3)所具有的羟基进行氨基甲酸酯化反应。

[0020] 方法(2),使前述多异氰酸酯化合物(a1)的异氰酸酯基、与聚亚烷基二醇所具有的2个羟基中的1个羟基和己内酯改性烷基单(甲基)丙烯酸酯(a3)所具有的羟基进行氨基甲酸酯化反应,然后使剩余的羟基与(甲基)丙烯酸进行酯化反应。

[0021] 方法(3),使前述多异氰酸酯化合物(a1)的异氰酸酯基、与聚氧亚烷基单(甲基)丙烯酸酯(a2)所具有的羟基、以及多元醇的羟基的一部分或全部用己内酯改性而成的化合物所具有的羟基的一部分进行氨基甲酸酯化反应,然后使剩余的羟基与(甲基)丙烯酸进行酯化反应。

[0022] 方法(4),使前述多异氰酸酯化合物(a1)的异氰酸酯基、与聚亚烷基二醇所具有的2个羟基中的1个羟基、以及多元醇的羟基的一部分或全部用己内酯改性而成的化合物所具有的羟基的一部分进行氨基甲酸酯化反应,然后使剩余的羟基与(甲基)丙烯酸进行酯化反应。

[0023] 方法(5),前述方法(2)的氨基甲酸酯化反应后,使剩余的羟基与具有异氰酸酯基和(甲基)丙烯酰基的化合物(a4)反应。

[0024] 方法(6),前述方法(3)的氨基甲酸酯化反应后,使剩余的羟基与具有异氰酸酯基和(甲基)丙烯酰基的化合物(a4)反应。

[0025] 方法(7),前述方法(4)的氨基甲酸酯化反应后,使剩余的羟基与具有异氰酸酯基和(甲基)丙烯酰基的化合物(a4)反应。

[0026] 需要说明的是,上述方法(1)~(7)中进行的氨基甲酸酯化反应和酯化反应可以通过公知的方法来进行。例如,氨基甲酸酯化反应优选在氨基甲酸酯化催化剂的存在下进行。作为前述氨基甲酸酯化催化剂,例如可以举出:三乙胺等胺化合物、二月桂酸二丁基锡、

二月桂酸二辛基锡、三月桂酸辛基锡、二新癸酸二辛基锡、二乙酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、二辛酸锡等有机锡化合物、辛酸锌（2-乙基己酸锌）等有机金属化合物等。

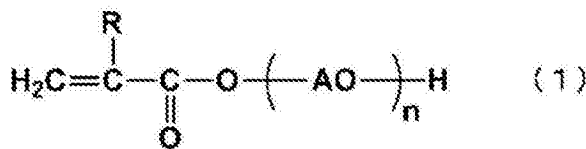
[0027] 另外,上述方法(2)~(7)中,由于仅涉及到前述多异氰酸酯化合物(a1)与聚氧亚烷基的氨基甲酸酯化反应而有产生聚氨酯的问题,因此难以控制该反应,但方法(1)中不存在这样的问题,因此更容易得到前述(甲基)丙烯酸酯(A),故优选。

[0028] 作为前述多异氰酸酯化合物(a1),只要在其结构上具有异氰脲酸酯环即可,例如可以举出二异氰酸酯的三聚体。作为前述二异氰酸酯,例如可以举出:六亚甲基二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等。另外,使这些二异氰酸酯的三聚体与多元醇进行反应而得到的多异氰酸酯也可以作为前述多异氰酸酯化合物(a1)使用。作为前述多元醇,例如可以举出:2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,3-己二醇、1,6-己二醇等脂肪族二醇、不饱和脂肪族醇的二聚体等。另外,这些多异氰酸酯化合物(a1)可以单独使用也可以组合使用2种以上。

[0029] 上述多异氰酸酯化合物(a1)中,从可以得到触感更良好的柔感性的方面出发,优选包含六亚甲基二异氰酸酯的三聚体。

[0030] 前述聚氧亚烷基单(甲基)丙烯酸酯(a2)为具有平均重复单元数为4~20的聚氧亚烷基链和1个(甲基)丙烯酰基的化合物,例如可以举出下述通式(1)所示的化合物。

[0031]



[0032] (通式(1)中,R表示氢原子或甲基,A表示亚烷基,n表示平均重复数,其范围为4~20。需要说明的是,A为1种或2种以上,为2种以上的情况下,重复单元可以以无规状配置也可以以嵌段状配置。)

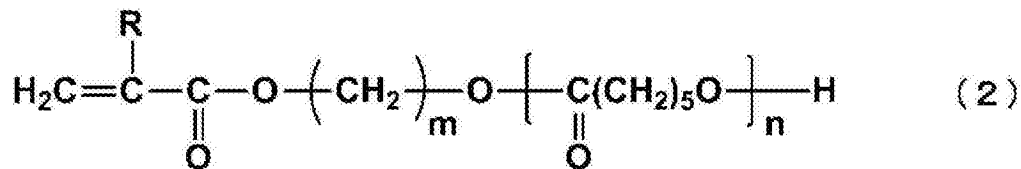
[0033] 另外,前述聚氧亚烷基单(甲基)丙烯酸酯(a2)在上述通式(1)所示的化合物中,优选A为碳原子数1~6的亚烷基、A为亚丙基的聚氧亚丙基单(甲基)丙烯酸酯,更优选A为亚乙基的聚氧亚乙基单(甲基)丙烯酸酯。

[0034] 进而,上述通式(1)中,表示氧亚烷基的平均重复数的n的范围优选为5~14、更优选为6~13。

[0035] 作为前述聚氧亚烷基单(甲基)丙烯酸酯(a2)的具体例,可以举出:日油株式会社制造的“BLEMMER AP-400”(氧亚丙基(以下简记作“PO”)的平均重复单元数n=6)、“BLEMMER AP-550”(PO的平均重复单元数n=9)、“BLEMMER AP-800”(PO的平均重复单元数n=13)、“BLEMMER AE-200”(氧亚乙基(以下简记作“EO”)的平均重复单元数n=4.5)、“BLEMMER AE-400”(EO的平均重复单元数n=10)等。需要说明的是,这些聚氧亚烷基单(甲基)丙烯酸酯(a2)可以单独使用也可以组合使用2种以上。

[0036] 作为前述己内酯改性烷基(甲基)丙烯酸酯(a3),例如可以举出下述通式(2)所示的化合物。

[0037]



[0038] (通式(2)中, R表示氢原子或甲基, m为1~6的整数, n表示平均重复单元数, 其范围为1~10。)

[0039] 作为前述(甲基)丙烯酸酯(a3), 这些之中, 从密合性、柔感性提高的方面出发, 优选己内酯结构的平均重复单元数为2~10的(甲基)丙烯酸酯。

[0040] 作为前述(甲基)丙烯酸酯(a3)的具体例, 可以举出: Daicel Corporation制造的“Placel FA-2D”(通式(2)中的m=2、n=2)、“Placel FA-5”(通式(2)中的m=2、n=5)、“Placel FA-10”(通式(2)中的m=2、n=10)等。需要说明的是, 这些(甲基)丙烯酸酯(a3)可以单独使用也可以组合使用2种以上。

[0041] 作为前述具有异氰酸酯基和(甲基)丙烯酰基的化合物(a4), 例如可以举出: 2-(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、1,1-(双(甲基)丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯等。

[0042] 上述方法(1)中, 制造前述(甲基)丙烯酸酯(A)时, 前述多异氰酸酯化合物(a1)所具有的异氰酸酯基的当量数(NCO)、与将前述聚氧亚乙基单(甲基)丙烯酸酯(a2)所具有的羟基的当量数(OHa2)和前述己内酯改性烷基(甲基)丙烯酸酯(a3)所具有的羟基的当量数(OHa3)加和而得到的当量数(OH)的当量比(NCO/OH)优选为0.8~1.1的范围、更优选为0.9~1.05的范围、进一步优选为0.95~1.02的范围。

[0043] 本发明的活性能量射线固化性组合物只要含有前述(甲基)丙烯酸酯(A)即可, 从与基材的密合性得到提高的方面出发, 组合物的固体成分中的酯基浓度优选为1.9~6.5mmol/g的范围、更优选为2.2~6mmol/g的范围。

[0044] 需要说明的是, 本发明中, 组合物的固体成分中的酯基浓度是指, 根据“组合物的固体成分中的酯基浓度(mmol/g)”=“(甲基)丙烯酸酯(A)中的酯基的摩尔数(mmol)”/“组合物的固体成分的质量(g)”通过计算而求出的。需要说明的是, 光聚合引发剂不包含在组合物的固体成分中。

[0045] 另外, 在本发明的活性能量射线固化性组合物中除了前述(甲基)丙烯酸酯(A)以外还可以配混作为其他成分的活性能量射线固化性单体(B)。此时的组合物的固体成分中的酯基浓度是指, 根据“组合物的固体成分中的酯基浓度(mmol/g)”=“(甲基)丙烯酸酯(A)中的酯基的摩尔数(mmol)+活性能量射线固化性单体(B)中的酯基的摩尔数(mmol)”/“组合物的固体成分的质量(g)”通过计算而求出的。需要说明的是, 光聚合引发剂不包含在组合物的固体成分中。

[0046] 作为前述活性能量射线固化性单体(B), 例如可以举出: N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。另外, 这些活性能量射线固化性单体(B)可以单独使用也可以组合使用2种以上。

[0047] 另外, 本发明的活性能量射线固化性组合物通过涂布在基材上后照射活性能量射线从而可以形成固化涂膜。该活性能量射线是指, 紫外线、电子束、α射线、β射线、γ射

线等电离辐射线。照射作为活性能量射线的紫外线而形成固化涂膜时,优选在本发明的活性能量射线固化性组合中添加光聚合引发剂(C)来提高固化性。另外,根据需要进一步添加光敏化剂,也可以提高固化性。另一方面,使用电子束、 $\alpha$ 射线、 $\beta$ 射线、 $\gamma$ 射线那样的电离辐射线时,即使不使用光聚合引发剂(C)、光敏化剂也可以迅速固化,因此无需特意添加光聚合引发剂(C)、光敏化剂。

[0048] 作为前述光聚合引发剂(C),可以举出:分子内裂解型光聚合引发剂和夺氢型光聚合引发剂。作为分子内裂解型光聚合引发剂,例如可以举出:二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、苯偶酰二甲基缩酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-2-吗啉基(4-甲硫基苯基)-1-丙酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮等苯乙酮系化合物;苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丙基醚等苯偶姻;2,4,6-三甲基苯偶姻二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等酰基氧化膦系化合物;联苯酰、苯甲酰甲酸甲酯等。

[0049] 另一方面,作为夺氢型光聚合引发剂,例如可以举出:二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯-4-苯基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、羟基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基-2-苯基硫醚、丙烯酸化二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物;2-异丙基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮等噻吨酮系化合物;米希勒酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮等氨基二苯甲酮系化合物;10-丁基-2-氯吡啶酮、2-乙基蒽醌、9,10-菲醌、樟脑醌等。这些光聚合引发剂(C)可以单独使用也可以组合使用2种以上。

[0050] 另外,作为前述光敏化剂,例如可以举出:脂肪族胺、芳香族胺等胺、邻甲苯基硫脲等脲、二乙基二硫代磷酸钠、均苄基异硫脲对甲苯磺酸盐等硫化物等。

[0051] 这些光聚合引发剂和光敏化剂的用量相对于本发明的活性能量射线固化型水性涂料中的不挥发成分100质量份,分别优选为0.05~20质量份、更优选为0.5~10质量%。

[0052] 另外,为了赋予良好的触感,优选在本发明的活性能量射线固化性组合中配混二氧化硅颗粒(D)。作为前述二氧化硅颗粒(D),可以举出:干式二氧化硅、湿式二氧化硅等。其中,从触感进一步得到提高的方面出发,优选干式二氧化硅,更优选用有机化合物进行了表面修饰的干式二氧化硅。作为前述二氧化硅颗粒的平均粒径,优选为1~20 $\mu\text{m}$ 的范围、更优选为5~15 $\mu\text{m}$ 的范围。需要说明的是,平均粒径是利用激光衍射/散射式粒度分析仪测定的。

[0053] 进而,为了赋予更良好的触感,优选在本发明的活性能量射线固化性组合中配混硅系表面调整剂(E)。作为前述表面调整剂(E),例如可以举出:聚硅氧烷改性丙烯酸类树脂、聚醚改性聚二甲基硅氧烷等。

[0054] 在本发明的活性能量射线固化性组合中,作为除了上述成分(A)~(E)之外的配混物,可以使用:有机溶剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调整剂、耐光稳定剂、耐气候稳定剂、耐热稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、流平剂、有机颜料、无机颜料、颜料分散剂等添加剂。

[0055] 另外,作为本发明的活性能量射线固化性组合物的涂覆方法,根据涂覆的物品而不同,例如可以举出:凹版涂布机、辊涂机、逗点涂布机、刮刀涂布机、气刀涂布机、帘式涂布

机、吻合涂布机、喷淋涂布机、轮式涂布机 (wheeler coater)、旋涂机、浸渍、丝网印刷、喷涂、涂抹器、棒涂机等方法。

[0056] 进而,本发明的活性能量射线固化性组合物为了调整至适于上述涂覆方法的粘度,优选有机溶剂进行稀释。作为该有机溶剂,例如可以举出:甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、丙二醇单甲醚、丙二醇正丙醚、乙二醇单丁醚、双丙酮醇等醇溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正丙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等酯溶剂;甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环己酮等酮溶剂等。这些溶剂可以单独使用也可以组合使用 2 种以上。

[0057] 作为使本发明的活性能量射线固化性组合物固化的活性能量射线,如上述所述,为紫外线、电子束、 $\alpha$  射线、 $\beta$  射线、 $\gamma$  射线那样的电离辐射线,作为具体的能量源或固化装置,例如可以举出:杀菌灯、紫外线用荧光灯、碳弧、氙灯、复印用高压汞灯、中压或高压汞灯、超高压汞灯、无电极灯、金属卤化物灯、以自然光等作为光源的紫外线、或利用扫描型、帘型电子束加速器的电子束等。

[0058] 本发明的活性能量射线固化性组合物可以对各种物品的表面赋予柔感性。

[0059] 本发明的活性能量射线固化性组合物可以直接涂覆于作为被涂装物的物品,也可以在涂覆适于被涂装物的底漆涂布材料后再涂覆本发明的活性能量射线固化性组合物。

[0060] 作为前述底漆涂布材料,例如可以使用:将丙烯酸类树脂等用有机溶剂稀释而成的单液型;将用有机溶剂稀释多元醇而成的液体和用有机溶剂稀释多异氰酸酯而成的液体混合而得到的双液型等各种材料。

[0061] 对于作为被涂装物的物品的材质,可以举出:聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(以下简称作“ABS”)、PC-ABS 的聚合物合金、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰胺(PA)、聚丙烯(PP)等各种树脂;在这些树脂中加入了玻璃纤维等填料而成的纤维强化塑料(FRP);铁、铜、锌、铝、镁等各种金属和它们的合金等。

[0062] 本发明的物品具有本发明的活性能量射线固化性组合物的固化涂膜,例如可以举出:电冰箱、电视、空调等家电制品的主体和其控制器、手机、智能电话、个人计算机等信息终端的壳体、汽车内部装饰材料等塑料成型品。

[0063] 实施例

[0064] 以下,列举具体的实施例更详细地说明本发明。

[0065] (合成例 1:多官能丙烯酸酯(1)的合成)

[0066] 向具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷凝管和空气导入口的反应容器中投料六亚甲基二异氰酸酯的三聚体(NCO:23.5 质量%)178.72 质量份、二丁基羟基甲苯 1.28 质量份、对甲氧基苯酚 0.13 质量份和二新癸酸二辛基锡 0.13 质量份,在空气的通气下,边搅拌边升温至 60℃。接着,用 1 小时滴加聚氧亚乙基单丙烯酸酯(日油株式会社制造的“BLEMNER AE-400”、E0 的平均重复单元数  $n = 10$ 、羟值 = 95.6)269.35 质量份和聚己内酯改性羟基乙基单丙烯酸酯(Daicel Corporation 制造的“Placel FA-2D”、己内酯的平均重复单元数  $n = 2$ 、羟值 = 163.0)193.0 质量份的混合物。滴加结束后,将反应容器中升温至 80℃,搅拌 5 小时,从而进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释使得不挥发成分为 80 质量%,得到多官能丙烯酸酯(1)的溶液(固体成分中的酯基浓度:3.3mmol/g)。

[0067] (合成例 2:多官能丙烯酸酯(2)的合成)



[0068] 向具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷凝管和空气导入口的反应容器中投料六亚甲基二异氰酸酯的三聚体 (NCO :23.5 质量%) 178.72 质量份、二丁基羟基甲苯 1.58 质量份、对甲氧基苯酚 0.16 质量份和二新癸酸二辛基锡 0.16 质量份,在空气的通气下,边搅拌边升温至 60℃。接着,用 1 小时滴加聚氧亚乙基单丙烯酸酯 (日油株式会社制造的“BLEMMER AE-400”、EO 的平均重复单元数  $n = 10$ 、羟值 = 95.6) 496.8 质量份和聚己内酯改性羟基乙基单丙烯酸酯 (Daicel Corporation 制造的“Placel FA-5”、己内酯的平均重复单元数  $n = 5$ 、羟值 = 80.0) 121.9 质量份的混合物。滴加结束后,将反应容器中升温至 80℃,搅拌 5 小时,从而进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释使得不挥发成分为 80 质量%,得到多官能丙烯酸酯 (2) 的溶液 (固体成分中的酯基浓度 :2.4mmol/g)。

[0069] (合成例 3 :多官能丙烯酸酯 (3) 的合成)

[0070] 向具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷凝管和空气导入口的反应容器中投料六亚甲基二异氰酸酯的三聚体 (NCO :23.5 质量%) 178.72 质量份、二丁基羟基甲苯 1.40 质量份、对甲氧基苯酚 0.14 质量份和二新癸酸二辛基锡 0.14 质量份,在空气的通气下,边搅拌边升温至 60℃。接着,用 1 小时滴加聚氧亚乙基单丙烯酸酯 (日油株式会社制造的“BLEMMER AE-400”、EO 的平均重复单元数  $n = 10$ 、羟值 = 95.6) 407.02 质量份和聚己内酯改性羟基乙基单丙烯酸酯 (Daicel Corporation 制造的“Placel FA-2D”、己内酯的平均重复单元数  $n = 2$ 、羟值 = 163.0) 112.3 质量份的混合物。滴加结束后,将反应容器中升温至 80℃,搅拌 5 小时,从而进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释使得不挥发成分为 80 质量%,得到多官能丙烯酸酯 (3) 的溶液 (固体成分中的酯基浓度 :2.4mmol/g)。

[0071] (合成例 4 :多官能丙烯酸酯 (4) 的合成)

[0072] 向具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷凝管和空气导入口的反应容器中投料六亚甲基二异氰酸酯的三聚体 (NCO :23.5 质量%) 178.72 质量份、二丁基羟基甲苯 1.60 质量份、对甲氧基苯酚 0.16 质量份和二新癸酸二辛基锡 0.16 质量份,在空气的通气下,边搅拌边升温至 60℃。接着,用 1 小时滴加聚氧亚乙基单丙烯酸酯 (日油株式会社制造的“BLEMMER AE-400”、EO 的平均重复单元数  $n = 10$ 、羟值 = 95.6) 483.04 质量份和聚己内酯改性羟基乙基单丙烯酸酯 (Daicel Corporation 制造的“Placel FA-5”、己内酯的平均重复单元数  $n = 5$ 、羟值 = 80.0) 138.05 质量份的混合物。滴加结束后,将反应容器中升温至 80℃,搅拌 5 小时,从而进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释使得不挥发成分为 80 质量%,得到多官能丙烯酸酯 (4) 的溶液 (固体成分中的酯基浓度 :2.5mmol/g)。

[0073] (合成例 5 :多官能丙烯酸酯 (5) 的合成)

[0074] 向具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷凝管和空气导入口的反应容器中投料六亚甲基二异氰酸酯的三聚体 (NCO :23.5 质量%) 178.72 质量份、二丁基羟基甲苯 1.76 质量份、对甲氧基苯酚 0.18 质量份和二新癸酸二辛基锡 0.18 质量份,在空气的通气下,边搅拌边升温至 60℃。接着,用 1 小时滴加聚氧亚乙基单丙烯酸酯 (日油株式会社制造的“BLEMMER AE-400”、EO 的平均重复单元数  $n = 10$ 、羟值 = 95.6) 71.83 质量份和聚己内酯改性羟基乙基单丙烯酸酯 (Daicel Corporation 制造的“Placel FA-5”、己内酯的平均重复单元数  $n = 5$ 、羟值 = 80.0) 631.0 质量份的混合物。滴加结束后,将反应容器中升温至 80℃,搅拌 5 小时,从而进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释使得不挥发成分为 80 质量%,得到多官能丙烯酸酯 (5) 的溶液 (固体成分中的酯基浓度 :6.3mmol/g)。

[0075] (合成例 6:多官能丙烯酸酯 (R1) 的合成)

[0076] 向具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷凝管和空气导入口的反应容器中投料六亚甲基二异氰酸酯的三聚体 (NCO :23.5 质量%) 178.72 质量份、二丁基羟基甲苯 1.44 质量份、对甲氧基苯酚 0.14 质量份和二新癸酸二辛基锡 0.14 质量份,在空气的通气下,边搅拌边升温至 60℃。接着,用 1 小时滴加聚氧亚乙基单丙烯酸酯 (日油株式会社制造的“BLEMMER AE-400”、EO 的平均重复单元数  $n = 10$ 、羟值 = 95.6) 598.56 质量份。滴加结束后,将反应容器中升温至 80℃,搅拌 5 小时,从而进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释使得不挥发成分为 80 质量%,得到多官能丙烯酸酯 (R1) 的溶液 (固体成分中的酯基浓度 :1.3mmol/g)。

[0077] (合成例 7:多官能丙烯酸酯 (R2) 的合成)

[0078] 向具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷凝管和空气导入口的反应容器中投料异佛尔酮二异氰酸酯 111 质量份、二丁基羟基甲苯 1.5 质量份、对甲氧基苯酚 0.15 质量份和二新癸酸二辛基锡 0.15 质量份,在空气的通气下,边搅拌边升温至 60℃。接着,用 1 小时滴加聚己内酯改性羟基乙基单丙烯酸酯 (Daicel Corporation 制造的“Placel FA-5”、己内酯的平均重复单元数  $n = 5$ 、羟值 = 80.0) 715.3 质量份。滴加结束后,将反应容器中升温至 80℃,搅拌 5 小时,从而进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释使得不挥发成分为 80 质量%,得到多官能丙烯酸酯 (R2) 的溶液 (固体成分中的酯基浓度 :7.4mmol/g)。

[0079] (实施例 1:活性能量射线固化性组合物 (1) 的制备)

[0080] 向合成例 1 中得到的多官能丙烯酸酯 (1) 的溶液 (不挥发成分为 80 质量%) 112.5 质量份 ((以多官能丙烯酸酯 (1) 计为 90 质量份) 中加入光聚合引发剂 (BASF Japan Ltd. 制造的“IRGACURE184”、1-羟基环己基苯基酮) 3 质量份、二氧化硅颗粒 (Evonik Co., Ltd. 制造的“ACEMATT 3300”、平均粒径为 9.5  $\mu\text{m}$ ) 10 质量份、聚硅氧烷改性丙烯酸类树脂 (BYK Japan KK. 制造的“BYK-3550”不挥发成分为 52 质量%;以下简记作“表面调整剂 (1)”) 0.77 质量份 (以有效成分计为 0.4 质量份) 和聚醚改性聚二甲基硅氧烷 (BYK Japan KK. 制造“BYK-333”、不挥发成分为 100 质量%;以下简记作“表面调整剂 (2)”) 0.3 质量份,混合均匀,得到固体成分中的酯基浓度为 2.9mmol/g 的活性能量射线固化性组合物 (1)。

[0081] (实施例 2 ~ 5:活性能量射线固化性组合物 (2) ~ (5) 的制备)

[0082] 变更为下述表 1 所示的组成,除此之外,通过与实施例 1 同样地进行操作,制备活性能量射线固化性组合物 (2) ~ (5)。

[0083] (比较例 1 ~ 2:活性能量射线固化性组合物 (R1) ~ (R2) 的制备)

[0084] 变更为下述表 1 所示的组成,除此之外,通过与实施例 1 同样地进行操作,制备活性能量射线固化性组合物 (R1) ~ (R2)。

[0085] 将上述得到的活性能量射线固化性组合物 (1) ~ (5) 和 (R1) ~ (R2) 的组成示于表 1。

[0086] [表 1]

[0087]

表 1		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
活性能量射线固化性组合物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(R1)	(R2)
组成 (质量份)	多官能丙烯酸酯 (1) (不挥发成分 80 质量%)	1125						
	多官能丙烯酸酯 (2) (不挥发成分 80 质量%)		1125					
	多官能丙烯酸酯 (3) (不挥发成分 80 质量%)			1125				
	多官能丙烯酸酯 (4) (不挥发成分 80 质量%)				1125			
	多官能丙烯酸酯 (5) (不挥发成分 80 质量%)					1125		
	多官能丙烯酸酯 (R1) (不挥发成分 80 质量%)						1125	
	多官能丙烯酸酯 (R2) (不挥发成分 80 质量%)							1125
	光聚合引发剂	3	3	3	3	3	3	3
	二氧化硅颗粒	10	10	10	10	10	10	10
	表面调整剂 (1) (不挥发成分 52 质量%)	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77
表面调整剂 (2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
EO 的平均重复单元数 n		10	10	10	10	10	10	
己内酯的平均重复单元数 n		2	5	2	5	5		5
固体成分中的酯基浓度 (mmol/g)		2.9	2.1	2.1	2.2	5.6	1.2	6.6

[0088] (实施例 6:活性能量射线固化性组合物 (1) 的评价)

[0089] 将上述得到的活性能量射线固化性组合物 (1) 用稀释剂 (二丙酮醇 / 甲基异丁基酮 / 乙酸乙酯 / 乙酸丁酯 = 30/30/20/20 (质量%)) 稀释至能够喷涂涂装的粘度,然后在 ABS 的树脂板 (厚度 1mm) 的表面上进行喷涂涂装。之后,在室温 (25°C) 下放置 10 分钟,然后在干燥机中以 60°C 进行 10 分钟的预干燥,然后使用功率 80W/cm 的高压汞灯,进行照射量 0.8J/cm<sup>2</sup> 的紫外线照射,制作评价用固化涂膜。

[0090] [密合性试验和评价]

[0091] 基于 JIS K-5400 的划格法附着力试验测定上述得到的评价用固化涂膜。在前述固化膜上用刀具切入 1mm 宽度的切口,将划格的数量设为 100 个,以覆盖全部划格的方式粘附玻璃胶带,根据迅速撕下而附着并残留的划格的数量,通过下述基准评价密合性。

[0092] ◎ :90 ~ 100 个

[0093] ○ :80 ~ 89 个

[0094] △ :50 ~ 79 个

[0095] × :49 个以下

[0096] [柔感性的评价]

[0097] 用手指接触上述得到的评价用固化涂膜的表面,根据所得触感通过下述基准评价柔感性。

[0098] 5 :有弹性,如丝绸那样的触感

[0099] 4 :弹性稍低,但有干爽触感

[0100] 3:无弹性,稍有抓握感的触感

[0101] 2:无弹性,有抓握感的触感

[0102] 1:有发粘的触感

[0103] (实施例 7 ~ 10:活性能量射线固化性组合物 (2) ~ (5) 的评价)

[0104] 分别使用由实施例 2 ~ 5 得到的活性能量射线固化性组合物 (2) ~ (5) 来代替实施例 6 中使用的由实施例 1 得到的活性能量射线固化性组合物 (1),除此之外,与实施例 6 同样地进行,制作评价用固化涂膜,评价涂膜外观、密合性和柔感性。

[0105] (比较例 3 ~ 4:活性能量射线固化性组合物 (R1) ~ (R2) 的评价)

[0106] 分别使用由比较例 1 ~ 2 得到的活性能量射线固化性组合物 (R1) ~ (R2) 来代替实施例 6 中使用的由实施例 1 得到的活性能量射线固化性组合物 (1),除此之外,与实施例 6 同样地进行,制作评价用固化涂膜,评价涂膜外观、密合性和柔感性。

[0107] 将上述实施例 6 ~ 10 和比较例 3 ~ 4 的评价结果示于表 2。

[0108] [表 2]

[0109]

表 2	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较例 3	比较例 4
活性能量射线固化性组合物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(R1)	(R2)
密合性	◎	○	○	◎	◎	×	◎
(划格法附着力试验中残留的数量)	100	85	85	95	100	0	100
柔感性	4	5	5	5	4	5	2

[0110] 可知,作为本发明的活性能量射线固化性组合物的实施例 1 ~ 5 与基材的密合性非常高。另外还可知,其固化涂膜具有良好的触感的柔感性(实施例 6 ~ 10)。

[0111] 另一方面,比较例 1 为(甲基)丙烯酸酯(A)中不具有聚己内酯结构的例子,可知与基材的密合性不良(比较例 3)。

[0112] 比较例 2 为(甲基)丙烯酸酯(A)中不具有聚氧亚烷基链的例子,可知柔感性不充分(比较例 4)。