



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104968696 B

(45)授权公告日 2017.06.16

(21)申请号 201380070615.5

(22)申请日 2013.12.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104968696 A

(43)申请公布日 2015.10.07

(30)优先权数据
2013-008506 2013.01.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/082572 2013.12.04

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/112234 JA 2014.07.24

(73)专利权人 住友精化株式会社

地址 日本兵库县

(72)发明人 增原悠策 桥本直幸

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 褚瑶杨

(51)Int.Cl.
C08F 290/00(2006.01)
C08B 37/16(2006.01)

审查员 王碧云

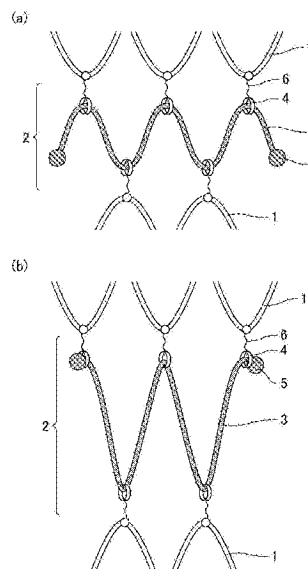
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

软质材料用组合物和软质材料

(57)摘要

本发明目的在于提供一种软质材料用组合物,其能够得到透明性、应力松弛性和强度优异的软质材料,即使在高温下该软质材料的伸长率也不会大幅降低。此外,本发明目的在于提供一种使用该软质材料用组合物而制造的软质材料。本发明为一种软质材料用组合物,其含有由环状分子、以刺穿状贯通该环状分子的开口部的线性分子、将该线性分子的两端封端的封端基团构成的聚轮烷和自由基聚合性单体,所述聚轮烷具有至少1个具有自由基聚合性基团的环状分子,所述聚轮烷具有的自由基聚合性基团数为2个以上。



1. 一种软质材料用组合物,其中,所述组合物含有聚轮烷和自由基聚合性单体,所述聚轮烷由环状分子、以刺穿状贯通该环状分子的开口部的线性分子、将该线性分子的两端封端的封端基团构成,

所述聚轮烷具有至少1个具有自由基聚合性基团的环状分子,

所述聚轮烷具有的自由基聚合性基团数为2个以上,

所述自由基聚合性单体为分子内具有1个自由基聚合性基团的1官能团自由基聚合性单体,

所述分子内具有1个自由基聚合性基团的1官能团自由基聚合性单体含有1官能团的(甲基)丙烯酸酯。

2. 如权利要求1所述的软质材料用组合物,其中,环状分子具有的自由基聚合性基团含有选自由(甲基)丙烯酰基和乙烯基组成的组中的至少1种。

3. 一种软质材料,其中,所述软质材料使用权利要求1或2所述的软质材料用组合物制造。

软质材料用组合物和软质材料

技术领域

[0001] 本发明涉及含有聚轮烷的软质材料用组合物。此外,本发明涉及使用该软质材料用组合物而制造的软质材料。

背景技术

[0002] 对于由环状分子、以刺穿状贯通该环状分子的开口部的线性分子、将该线性分子的两端封端的封端基团构成的聚轮烷来说,其具有特征性的粘弹特性等,因此,被期待应用于各个领域。为了使聚轮烷的特征性的粘弹特性反映至材料上,研究了将聚轮烷作为交联剂使用。

[0003] 作为使用了聚轮烷作为交联剂的材料,例如专利文献1公开了一种聚氨酯系弹性体,其具有永久变形、应力松弛性和磁滞损失小这样的特征。

[0004] 此外,专利文献2中公开了一种粘接剂,通过使具有羟基的(甲基)丙烯酸酯共聚物和聚轮烷交联,其兼具高应力松弛性和高保持力。这是以聚轮烷和(甲基)丙烯酸酯共聚物各自具有的羟基用作反应点进行交联的方法。但是,通常难以使羟基之间直接反应,因此,通过多官能团异氰酸酯使其发生化学键合。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2011-241401号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2010-138258号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 专利文献1中公开的聚氨酯系弹性体为聚氨酯系的材料,因此容易着色,不适合要求可见光透明性的用途。此外,该聚氨酯系弹性体存在应力松弛性低的问题。

[0011] 专利文献2中公开的粘接剂的特征是兼具高应力松弛性和高保持力,但是有时强度不充分。此外,其使用了多官能团异氰酸酯,因此在制造时的安全性方面、难以合用与异氰酸酯反应的成分的方面存在问题。

[0012] 本发明目的在于提供一种软质材料用组合物,其能够得到透明性、应力松弛性和强度优异的软质材料,其伸长率即使在高温下也不会大幅降低。此外,本发明目的在于提供一种使用该软质材料用组合物而制造的软质材料。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 本发明为软质材料用组合物,其含有聚轮烷和自由基聚合性单体,所述聚轮烷由环状分子、以刺穿状贯通该环状分子的开口部的线性分子、将该线性分子的两端封端的封端基团构成,所述聚轮烷具有至少1个具有自由基聚合性基团的环状分子,并且所述聚轮烷具有的自由基聚合性基团数为2个以上。

[0015] 以下对本发明进行详述。

[0016] 本发明人发现通过使聚轮烷的环状分子带有自由基聚合性基团,并用作针对自由基聚合性单体的交联剂,能够得到透明性、应力松弛性和强度优异的软质材料,其伸长率即使在高温下也不会大幅降低,从而完成了本发明。

[0017] 使用附图对使用本发明的软质材料用组合物而制造的软质材料为应力松弛性和强度优异的材料理由进行说明。

[0018] 图1为示出使用本发明的软质材料用组合物而制造的软质材料的结构的一例的示意图。如图1(a)所示,软质材料具有源自自由基聚合性单体的聚合物段1经由源自聚轮烷的段2交联的结构。对于源自聚轮烷的段2,线性分子3以刺穿状贯通环状分子4的开口部的形式被包含,该线性分子3的两端以封端基团5封端。基于自由基聚合性单体的聚合物所具有的自由基聚合性基团和聚轮烷的自由基聚合性基团反应,由此形成交联点6,基于自由基聚合性单体的聚合物被交联。在本发明的软质材料用组合物中,与基于自由基聚合性单体的聚合物反应的聚轮烷为环状分子4中具有自由基聚合性基团的聚轮烷。因此,交联点6形成于环状分子4上,能够同环状分子4一起在线性分子3上自由移动。

[0019] 如图1(b)所示,拉伸使用本发明的软质材料用组合物而制造的软质材料时,交联点6在线性分子3上移动。因此,应力被分散而不集中。

[0020] 如此,对于使用本发明的软质材料用组合物而制造的软质材料,从外部施加力时,交联点移动,从而能够使应力分散,因此与使用交联点固定的以往的交联剂而制造的软质材料相比较,其为应力松弛性和强度优异的材料。此外,由于其是将基于自由基聚合性单体的聚合物交联而构成的,因此透明性优异。进一步,通常的高分子材料在高温下存在断裂伸长率降低的趋势,相对于此,使用本发明的软质材料用组合物而制造的软质材料的断裂伸长率在高温下的降低率小,或者断裂伸长率在高温下变大。

[0021] 本发明的软质材料用组合物含有聚轮烷,其由环状分子、以刺穿状贯通该环状分子的开口部的线性分子、将该线性分子的两端封端的封端基团构成的聚轮烷。

[0022] 对于所述环状分子来说,只要能以线性分子以刺穿状贯通于开口部的方式进行包含,且能在所述线性分子上移动,则对其没有特别限定。作为将所述环状分子包含于所述线性分子的方法,可以使用以往公知的方法(例如,日本特开2005-154675号公报所述的方法)。

[0023] 需要说明的是,在本说明书中,所述环状分子的“环状”是指为实质的环状,只要能在所述线性分子上移动,可以不是完全的闭环结构体,例如可以为螺旋结构体。

[0024] 作为所述环状分子,可以举出例如环状聚醚、环状聚酯、环状聚醚胺等环状聚合物、环糊精等。

[0025] 作为所述环状聚合物,可以举出例如冠醚及其衍生物、杯芳烃及其衍生物、环蕃及其衍生物、穴醚及其衍生物等。

[0026] 作为所述环状分子,根据所用线性分子的种类适当选择,但是从容易获得和能够选择多种封端基团的角度出发,优选 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精等环糊精。例如,如后述那样选择聚乙二醇作为线性分子的情况下,从所得到的包含体的稳定性的方面出发,优选 α -环糊精。

[0027] 使用环糊精作为所述环状分子的情况下,该环糊精的羟基的一部分可以由能够赋予聚轮烷对于自由基聚合性单体的溶解性的取代基取代。作为能够赋予所述溶解性的取代

基,可以举出例如乙酰基、碳原子数1~18的烷基、三苯甲基、三甲基甲硅烷基、苯基、聚酯链、氧亚乙基链、聚丙烯酸酯链等。这些取代基可以单独引入1种,也可以引入2种以上。引入2种以上的取代基的情况下,例如引入氧亚乙基链和聚酯链的情况下,可以使用如下方法等:首先以氧亚乙基链取代环糊精的羟基,将引入的氧亚乙基链末端的羟基作为起点,引入聚酯链。也可以在存在于环糊精本身的羟基上加成羟丙基,然后,通过该羟丙基的羟基进行 ϵ -己内酯的开环聚合来引入聚己内酯(聚酯)链。

[0028] 从提高聚轮烷对于自由基聚合性单体的溶解性的方面出发,这些取代基的相对于环糊精的羟基的引入率(取代率)优选为10~90%,更优选为30~70%。

[0029] 本发明的软质材料用组合物中的聚轮烷具有至少1个具有自由基聚合性基团的环状分子,并且所述聚轮烷具有的自由基聚合性基团数为2个以上。从所得到的软质材料的应力分散性的方面出发,所述聚轮烷优选具有至少2个具有自由基聚合性基团的环状分子。

[0030] 对于所述自由基聚合性基团,其可以直接引入到环状分子的反应点,例如可以直接引入到环糊精的羟基,也可以引入到能够赋予所述溶解性的取代基的末端反应点,例如在环糊精的羟基上加成羟丙基后,通过该羟丙基的羟基进行 ϵ -己内酯的开环聚合,引入聚己内酯(聚酯)链,在所形成的聚己内酯链的末端的羟基引入所述自由基聚合性基团。

[0031] 所述聚轮烷中的自由基聚合性基团的引入率优选的下限为1%。所述自由基聚合性基团的引入率为1%以上时,所得到的软质材料的强度优异。所述自由基聚合性基团的引入率更优选的下限为5%,进一步优选的下限为10%。此外,所述自由基聚合性基团的引入率优选的上限为90%,更优选的上限为80%。

[0032] 对于所述自由基聚合性基团的引入率的计算方法,以环状分子为环糊精的情况为例进行说明。

[0033] (直接在环糊精的羟基引入自由基聚合性基团的情况或者为了赋予溶解性而预先在环糊精引入的所述取代基具有羟基的情况)

[0034] 根据“JIS K 0070”求出羟基的物质质量,使用由自由基聚合性基团引前的聚轮烷的羟基值所求出的自由基聚合性基团引入前的1摩尔聚轮烷中的羟基的物质质量A1(摩尔)和由自由基聚合性基团引入后的聚轮烷的羟基值所求出的自由基聚合性基团引入后的1摩尔聚轮烷中的羟基的物质质量A2(摩尔),由以下的式子可以求出引入率。

[0035] 自由基聚合性基团的引入率(%) = $\{(A1-A2)/A1\} \times 100$

[0036] (为赋予溶解性而预先引入环糊精的所述取代基不具有羟基的情况)

[0037] 根据“JIS K 0070”求出羟基的物质质量,使用由溶解性赋予基团引入前的聚轮烷的羟基值所求出的溶解性赋予基团引入前的1摩尔聚轮烷中的羟基的物质质量A3(摩尔)和由溶解性赋予基团引入后的聚轮烷的羟基值所求出的溶剂性赋予基团引入后的1摩尔聚轮烷中的羟基的物质质量A4(摩尔)和由自由基聚合性基团引入后的聚轮烷的羟基值所求出的自由基聚合性基团引入后的1摩尔聚轮烷中的羟基的物质质量A5(摩尔),由以下的式子能够求出引入率。

[0038] 自由基聚合性基团的引入率(%) = $\{(A4-A5)/A3\} \times 100$

[0039] 需要说明的是,环状分子不是环糊精的情况等引入取代基的反应点不是羟基的情况下,根据可以测定该反应点(反应基团)数的方法代替所述“JIS K 0070”求出1摩尔聚轮烷中的反应基团的物质质量,与上述计算方法同样地进行,能够计算自由基聚合性基团的引

入率。

[0040] 作为所述环状分子具有的自由基聚合性基团,可以举出例如(甲基)丙烯酰基、乙烯基、马来酰亚胺基等。其中,从自由基聚合性优异的角度出发,优选含有选自自由(甲基)丙烯酰基和乙烯基组成的组中的至少1种,更优选含有(甲基)丙烯酰基。

[0041] 需要说明的是,在本说明书中,所述“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基”和“甲基丙烯酰基”。

[0042] 对于所述自由基聚合性基团,可以通过使引入该自由基聚合性基团前的环状分子具有的羟基等反应性基团于具有可与该反应性基团反应的官能基团和自由基聚合性基团的化合物反应来进行引入。

[0043] 作为具有可与所述反应性基团反应的官能基团和自由基聚合性基团的化合物,引入(甲基)丙烯酰基作为自由基聚合性基团的情况下,可以举出例如(甲基)丙烯酰氯、(甲基)丙烯酸酐、2-(甲基)丙烯酰氧乙基异氰酸酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、 α -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 β -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯等。

[0044] 引入乙烯基作为自由基聚合性基团的情况下,可以举出例如,对乙烯基苯甲酸、对叔丁基苯乙烯、异氰酸3-异丙烯基- α , α -二甲基苄酯、氯乙酸乙烯酯等。

[0045] 引入马来酰亚胺基作为自由基聚合性基团的情况下,可以举出例如3-马来酰亚胺基丙烯酸、3-马来酰亚胺丙酸N-琥珀酰亚胺酯、4-马来酰亚胺丁酸N-琥珀酰亚胺酯、6-马来酰亚胺己酸N-琥珀酰亚胺酯等。

[0046] 其中,从容易获得和反应简便的方面出发,优选(甲基)丙烯酰氯、2-(甲基)丙烯酰氧乙基异氰酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、异氰酸3-异丙烯基- α , α -二甲基苄酯、氯乙酸乙烯酯。

[0047] 将所述环状分子相对于所述环状分子包合所述线性分子时能够最大限度进行包合的量(最大包含量)的包含量用以百分比表示时,将其作为包合比,此时,包合比的优选的下限为0.1%,优选的上限为60%,更优选的下限为1%,更优选的上限为50%,进一步优选的下限为5%,进一步优选的上限为40%。

[0048] 需要说明的是,所述最大包含量可以根据线性分子的长度和环状分子的厚度决定。例如,线性分子为聚乙二醇,环状分子为 α -环糊精的情况下的最大包含量以通过实验求出(参见Macromolecules 1993,26,5698-5703)。

[0049] 所述线性分子只要能够以刺穿状包合于环状分子的开口部,则对其没有特别限定,可以举出例如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚(甲基)丙烯酸、纤维素系树脂(羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等)、聚丙烯酰胺、聚环氧乙烷、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯基缩醛系树脂、聚乙烯基甲基醚、多胺、聚乙亚胺、酪蛋白、明胶、淀粉等和/或它们的共聚物、聚乙烯、聚丙烯以及与其他烯烃系单体的共聚树脂等聚烯烃系树脂、聚酯树脂、聚氯乙烯树脂、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物等聚苯乙烯系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚树脂等丙烯酸系树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂、聚乙烯基缩丁醛树脂等;以及它们的衍生物或改性物、聚异丁烯、聚四氢呋喃、聚苯胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、尼龙等聚酰胺类、聚酰亚胺类、聚异戊二烯、聚丁二烯等聚二烯类、聚二甲基硅氧烷等聚硅氧烷类、聚砷类、聚亚胺类、聚乙酸酐类、聚脲类、聚硫醚类、聚磷腈类、聚酮类、聚苯类、聚卤代烯烃类、以及它们

的衍生物等。其中,优选聚乙二醇、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚丁二烯、聚丙二醇、聚四氢呋喃、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚乙烯基甲基醚,更优选为聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯、聚丙烯,进一步优选聚乙二醇。

[0050] 需要说明的是,本说明书中,所述“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”。

[0051] 所述线性分子的质均分子量的优选的下限为3000,优选的上限为30万。线性分子的质均分子量为3000以上时,环状分子在线性分子上的移动量大,所得到的软质材料的应力松弛性优异。线性分子的质均分子量为30万以下时,聚轮烷对自由基聚合性单体显示出充分的溶解性。所述线性分子的质均分子量的更优选的下限为5000,更优选的上限为10万,进一步优选的下限为1万,进一步优选的上限为5万。

[0052] 所述线性分子的质均分子量利用凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定,其为由聚乙二醇换算求出的值。作为通过GPC测定基于聚乙二醇换算的质均分子量时的色谱柱,可以举出例如TSKgel SuperAWM-H(东曹公司制造)等。

[0053] 此外,只要没有特别说明,所述线性分子以外的质均分子量是利用GPC进行测定并由聚苯乙烯换算求出的值。作为通过GPC测定基于聚苯乙烯换算的质均分子量时的色谱柱,可以举出例如TSKgel SuperHM-M(东曹公司制造)等。

[0054] 对于在本发明的软质材料用组合物中所用的聚轮烷,优选线性分子为聚乙二醇,环状分子为源自 α -环糊精的分子。

[0055] 所述封端基团配置于环状分子包含的线性分子的两个末端,具有起到使环状分子不脱离那样的作用的功能。作为将线性分子的两端以封端基团封端的方法,可以使用以往公知的方法(例如,日本特开2005-154765号公报所述的方法等)。

[0056] 作为所述封端基团,可以举出例如二硝基苯基类、环糊精类、金刚烷基类、三苯甲基类、荧光素类、倍半硅氧烷类、茛类、葱类等,质均分子量1000~100万的高分子的主链或者侧链等。

[0057] 其中,优选二硝基苯基类、环糊精类、金刚烷基类、三苯甲基类、荧光素类、倍半硅氧烷类、茛类,更优选金刚烷基类、三苯甲基类。

[0058] 作为所述质均分子量1000~100万的高分子,可以举出例如聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚二甲基硅氧烷、聚丙烯酸酯等。

[0059] 在聚轮烷中可以混合存在2种以上这些的封端基团。

[0060] 所述聚轮烷相对于本发明的软质材料用组合物整体的含量优选的下限为0.2质量%,优选的上限为30质量%。所述聚轮烷的含量为0.2质量%以上时,所得到的软质材料的强度优异。所述聚轮烷的含量为30质量%以下时,所得到的软质材料的柔软性、断裂伸长率优异。所述聚轮烷相对于本发明的软质材料用组合物整体的含量更优选的下限为0.5质量%,更优选的上限为20质量%。

[0061] 本发明的软质材料用组合物含有自由基聚合性单体。

[0062] 作为所述自由基聚合性单体,可以举出例如苯乙烯系单体、乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯等。其中,从能够赋予所得到的软质材料充分的应力松弛性的角度出发,优选含有分子内具有1个自由基聚合性基团的1官能团自由基聚合性单体。例如,使用多官能团(甲基)丙烯酸酯等多官能团自由基聚合性单体的情况下,存在多个交联点,赋予所得到的软质材料的应力分散性的效果有时不能充分发挥。

[0063] 作为所述苯乙烯系单体,可以举出例如,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、 α -丁基苯乙烯、 α -己基苯乙烯、4-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-溴苯乙烯、4-硝基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、乙烯基甲苯等。

[0064] 作为所述乙烯基化合物,可以举出例如环己烯、4-乙烯基环己烯、5-乙烯基双环[2,2,1]庚-2-烯等。

[0065] 所述(甲基)丙烯酸酯中,作为1官能团的物质,可以举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸-3-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸-1,3-二甲基丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸-3-乙氧基丙酯、丙烯酸-2-乙氧基丁酯、丙烯酸-3-乙氧基丁酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、 α -(羟甲基)丙烯酸-乙酯、 α -(羟甲基)丙烯酸-甲酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺等。

[0066] 所述(甲基)丙烯酸酯中,作为2官能团以上的物质,可以举出例如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,5-戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、双(4-甲基丙烯酰基硫苯)硫醚、双(2-甲基丙烯酰基硫乙基)硫醚、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯等。

[0067] 其中,从能够赋予所得到的软质材料充分的柔软性、拉伸率、强度的角度出发,优选(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯,更优选(甲基)丙烯酸、1官能团的(甲基)丙烯酸酯,进一步优选(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸-3-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸-1,3-二甲基丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸-3-乙氧基丙酯、丙烯酸-2-乙氧基丁酯、丙烯酸-3-乙氧基丁酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、 α -(羟甲基)丙烯酸-乙酯、 α -(羟甲基)丙烯酸-甲酯,特别优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯。

[0068] 这些自由基聚合性单体可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0069] 需要说明的是,在本说明书中,所述“n官能团(n为自然数)”是指1分子内具有n个自由基聚合性基团。

[0070] 使用2种以上所述自由基聚合性单体的情况的各自由基聚合性单体的比例可根据

应该赋予软质材料所期望的物性而适当地设定。

[0071] 所述自由基聚合性单体相对于本发明的软质材料用组合物整体的含量优选的下限为35质量%，优选的上限为99.8质量%。所述自由基聚合性单体的含量在上述范围内时，得到的软质材料的柔软性、断裂伸长率、强度优异。所述自由基聚合性单体相对于本发明的软质材料用组合物整体的含量更优选的下限为40质量%，更优选的上限为99.5质量%。

[0072] 对于本发明的软质材料用组合物中的所述聚轮烷的含量和所述自由基聚合性单体的含量的比例(质量比)，优选聚轮烷:自由基聚合性单体=0.5:99.5~40:60。所述聚轮烷的比例为0.5以上时，所得到的软质材料的强度优异。所述聚轮烷的比例为40以下时，所得到的软质材料的柔软性、断裂伸长率优异。所述聚轮烷的比例更优选的上限为30，进一步优选的上限为20。

[0073] 本发明的软质材料用组合物优选含有自由基聚合引发剂。

[0074] 作为所述自由基聚合引发剂，可以举出由热产生自由基的热自由基聚合引发剂、由光产生自由基的光自由基聚合引发剂等。使用本发明的软质材料用组合物制造厚膜的软质材料的情况下，若为光聚合，则有时产生深部的固化不良、固化延迟，因此优选使用热自由基聚合引发剂。

[0075] 作为所述热自由基聚合引发剂，可以举出例如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二异戊腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)等偶氮系化合物；过氧化甲乙酮、过氧化甲基异丁酮、过氧化环己酮、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、2,4-二氯过氧化苯甲酰等过氧化物系化合物等。

[0076] 作为所述光自由基聚合引发剂，可以举出例如对异丙基- α -羟基异丁基苯酮、 α -羟基异丁基苯酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、4'-甲硫基-2,2-二甲基-2-吗啉基苯乙酮、苯偶姻异丁基醚、氯噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等。

[0077] 这些自由基聚合引发剂可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

[0078] 对于这些自由基聚合引发剂，可根据使用的自由基聚合性单体的种类和比例，在对于自由基聚合性单体的溶解性允许的范围内适当地选择使用。

[0079] 对于所述自由基聚合引发剂的含量，根据所述自由基聚合性单体和自由基聚合引发剂的活性进行适当地调整，但是通常相对于所述聚轮烷的环状分子的自由基聚合性基团和自由基聚合性单体的自由基聚合性基团的总量为100摩尔，所述自由基聚合引发剂的含量优选的下限为0.001摩尔，优选的上限为1摩尔。所述自由基聚合引发剂的含量为0.001摩尔以上时，能够使自由基聚合反应充分地进行。所述自由基聚合引发剂的含量为1摩尔以下时，得到的软质材料的强度优异。所述自由基聚合引发剂的含量更优选的下限为0.01摩尔，更优选的上限为0.8摩尔，进一步优选的下限为0.05摩尔，进一步优选的上限为0.5摩尔。

[0080] 对于本发明的软质材料用组合物，为了将所得到的软质材料的柔软性、弹性模量调整为期望值，其可以含有增塑剂。

[0081] 作为所述增塑剂，可以举出例如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸双十三烷基酯、邻苯二甲酸辛癸酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二环己酯等邻苯二甲酸衍生物；间苯二甲酸二甲酯等间苯

二甲酸衍生物;四氢邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯等四氢邻苯二甲酸衍生物;己二酸二甲酯、己二酸二丁酯、己二酸二正己酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸异壬酯、己二酸二异癸酯、己二酸二丁基二甘醇酯等己二酸衍生物;壬二酸二-2-乙基己酯等壬二酸衍生物;癸二酸二丁酯等癸二酸衍生物;十二烷-2-酸衍生物;马来酸二丁酯、马来酸二-2-乙基己酯等马来酸衍生物;富马酸二丁酯等富马酸衍生物;偏苯三酸三-2-乙基己酯等偏苯三酸衍生物;均苯四甲酸衍生物;乙酰柠檬酸三丁酯等柠檬酸衍生物;衣康酸衍生物;油酸衍生物,蓖麻醇酸衍生物;硬脂酸衍生物;其它脂肪酸衍生物;磺酸衍生物;磷酸衍生物;戊二酸衍生物;属于己二酸、壬二酸、邻苯二甲酸等二元酸和二醇及一元醇等的聚合物的聚酯系增塑剂;二醇衍生物;甘油衍生物;氯化石蜡等石蜡衍生物;环氧衍生物聚酯系聚合型增塑剂;聚醚系聚合型增塑剂;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯衍生物等。其中,优选与所述聚轮烷和所述自由基聚合性单体以及这些聚合物的相容性良好的物质,更优选为低挥发性、加热减量少的增塑剂的己二酸衍生物、邻苯二甲酸衍生物、戊二酸衍生物、偏苯三酸衍生物、均苯四甲酸衍生物、柠檬酸衍生物、聚酯系增塑剂、甘油衍生物、环氧衍生物聚酯系聚合型增塑剂、聚醚系聚合型增塑剂。

[0082] 这些增塑剂可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0083] 相对于所述自由基聚合性单体100质量份,所述增塑剂的含量优选为小于100质量份,更优选为小于50质量份。

[0084] 对于本发明的软质材料用组合物,为了确保稳定性,其可以含有阻聚剂。

[0085] 作为所述阻聚剂,可以举出例如4-甲氧基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、6-叔丁基-2,4-二甲基苯酚、4,4'-硫代双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等。

[0086] 这些阻聚剂可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0087] 相对于所述聚轮烷和所述自由基聚合性单体的总量100质量份,所述阻聚剂的含量优选的上限为0.2质量份。所述阻聚剂的含量为0.2质量份以下时,自由基聚合反应充分地进行,不受阻碍。所述阻聚剂的含量更优选的上限为0.1质量份。

[0088] 对于本发明的软质材料用组合物,含有溶剂时需要干燥工序、厚膜化困难、成型困难,因此优选不含有溶剂,但是为了改善操作性等,也可以含有溶剂。

[0089] 作为所述溶剂,可以举出例如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、四氟丙醇等醇类;氯仿、二氯甲烷等卤代烃类;乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇等二醇类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮、3-辛酮等酮类;乙酸乙酯、2-羟基丙酸乙酯、3-甲基-3-甲氧基丙酸正丁酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸异丙酯、丁酸正丁酯、丙酮酸乙酯、 γ -丁内酯、乳酸乙酯等酯类;二乙醚、环戊基甲基醚、四氢呋喃等醚类;甲苯、二甲苯、单氯苯、二氯苯等芳香族类;正戊烷、环戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、环庚烷等烃类;2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、 ϵ -己内酰胺等内酰胺类;乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等二醇醚类;此外还可举出乙腈、环丁砜、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺等。

[0090] 此外,在不阻碍本发明的目的的范围内,本发明的软质材料用组合物可以适当含

有固化剂、固化催化剂、交联剂、偶联剂、流平剂、润滑剂、抗静电剂、抗氧化剂、光稳定剂、热稳定剂、着色抑制剂、金属钝化剂、阻燃剂、填料、着色剂、光催化材料、防锈剂、防水剂、导电性材料、抗粘连剂、软化剂、脱模剂、消泡剂、荧光增白剂、上蓝剂、链转移剂等。

[0091] 作为制造本发明的软质材料用组合物的方法,可以举出例如将所述聚轮烷、所述自由基聚合性单体、根据需要所用的增塑剂等添加剂加入至可以搅拌的容器中,进行搅拌并使其溶解的方法等。

[0092] 此外,在本发明的软质材料用组合物中,所述聚轮烷和所述自由基聚合性单体可以一部分聚合。即,使用本发明的软质材料用组合物制造软质材料时,以提高操作性等目的希望提高软质材料用组合物的粘度的情况下,可以将所述聚轮烷和所述自由基聚合性单体聚合至期望的粘度(预备聚合)。进行预备聚合的情况下,优选在达到期望的粘度后添加阻聚剂使聚合反应停止。使用预备聚合后添加阻聚剂使聚合反应停止得到的软质材料用组合物制造软质材料的情况下,优选添加自由基聚合引发剂。作为此时所用的自由基聚合引发剂,上述物质中,优选过氧化物系化合物。

[0093] 将如此得到的本发明的软质材料用组合物聚合,由此能够制造软质材料。此外,使用本发明的软质材料用组合物而制造的软质材料也是本发明之一。

[0094] 本发明的软质材料能够通过如下过程制造:将所得到的本发明的软质材料用组合物脱气,脱泡后,浇铸至特定形状的模具框内,维持软质材料用组合物不接触空气(氧)的状态,通过基于加热的热聚合或者基于光照射的光聚合进行聚合。

[0095] 作为对本发明的软质材料用组合物进行脱气、脱泡的方法,只要能够充分地去去除碍聚合反应的软质材料用组合物内的溶解氧,对其没有特别限定,可以使用以往公知的方法,例如基于氮气、氩气等惰性气体的鼓泡、真空减压脱气、超声波脱气、中空纤维膜脱气、这些的组合的方法等。

[0096] 通过热聚合制造本发明的软质材料的情况下,可以将脱气、脱泡后的本发明的软质材料用组合物填充至特定形状的模具框内,采用加热使其进行聚合反应的方法。

[0097] 对于热聚合反应的聚合温度和聚合时间,根据使用的自由基聚合性单体的种类和比例,以及使用热自由基聚合引发剂的情况下的该热自由基聚合引发剂的种类和使用量等不同,但是通常聚合温度优选 $0\sim 180^{\circ}\text{C}$,更优选 $20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。此外,聚合时间优选 $0.2\sim 50$ 小时,更优选 $1\sim 24$ 小时。

[0098] 通过光聚合制造本发明的软质材料的情况下,可以将含有所述光自由基聚合引发剂的本发明的软质材料用组合物脱气、脱泡,填充至特定形状的模具框内,采用进行光照射使其进行聚合反应的方法。

[0099] 作为用于光聚合反应的光源,可以举出例如低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、氢灯、重氢灯、卤素灯、准分子激光器、氮气激光器、氩镉激光器等。

[0100] 照射的光的累积光量根据使用的自由基聚合性单体的种类和比例、光自由基聚合引发剂的种类和使用量、以及成型体的形状等不同,但是通常优选 $0.01\sim 500\text{J}/\text{cm}^2$,更优选 $0.1\sim 100\text{J}/\text{cm}^2$ 。

[0101] 聚合后,从模具框内取出聚合物,由此得到本发明的软质材料。

[0102] 对于本发明的软质材料,其由自由基聚合物构成,所述自由基聚合物是通过聚轮烷作为交联剂发挥作用而形成的,具有在使用以往用于交联自由基聚合性单体的交联剂而

制造的自由基聚合体难以实现的“高断裂强度”、“高断裂伸长率”和“高应力松弛性”。由于具有这样的功能,因此本发明的软质材料能够适当地用于例如鞋底材料、头盔、保护器等缓冲材料或者冲击吸收材料、缓冲材料、防震材料、隔音材料、纤维用材料、光学用粘接剂、缓和层材料、寝具用填充剂、湿布剂、创伤覆盖材料、保护垫、涂层剂等用途。

[0103] 发明效果

[0104] 根据本发明能够提供一种软质材料用组合物,其能够得到透明性、应力松弛性和强度优异的软质材料,即使高温下软质材料的伸长率也不会大幅降低。此外,根据本发明能够提供使用该软质材料用组合物而制造的软质材料。

附图说明

[0105] [图1]图1为示出使用本发明的软质材料用组合物而制造的软质材料的结构的一例示意图。

具体实施方式

[0106] 以下,列举实施例对本发明进行更详细地说明,但是本发明不仅限于这些实施例。以下,参考专利文献1中所述的方法制备用于制造例的聚轮烷。

[0107] (制造例1)

[0108] 聚轮烷(环状分子的包含比25%)具有聚乙二醇(质均分子量35000)作为线性分子、引入羟丙基后接枝聚合 ϵ -己内酯得到的 α -环糊精(羟丙基的取代率49%、聚己内酯的聚合率4.1)作为环状分子、金刚烷氨基作为封端基团,在该聚轮烷的35质量%二甲苯溶液300g中,添加4-甲氧基苯酚60mg作为阻聚剂,在室温搅拌,由此使4-甲氧基苯酚完全溶解。进一步,添加2-甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯19.1g,搅拌30分钟后,升温至60℃,在该状态使其反应4小时。将所得到的反应液冷却至室温后,添加至大量的甲醇中并搅拌,利用离心分离法取出沉淀物。使所得到的沉淀物溶解于大量的丙酮中,添加至大量的甲醇中并搅拌使其再沉淀,利用离心分离法取出沉淀物。对得到的沉淀物进行干燥,得到聚轮烷(PR-1)117.9g,其中,环状分子具有作为(甲基)丙烯酰基型自由基聚合性基团的甲基丙烯酰氧乙基氨基甲酰基,并且该聚轮烷具有2个以上该自由基聚合性基团。对于所得到的聚轮烷(PR-1),根据上述的计算方法求出自由基聚合性基团的引入率。其结果,聚轮烷(PR-1)中的甲基丙烯酰氧乙基氨基甲酰基(自由基聚合性基团)的引入率为79%。

[0109] (制造例2)

[0110] 将2-甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯的添加量变更为7.2g,除此以外,与制造例1同样地进行,得到环状分子具有作为(甲基)丙烯酰基型自由基聚合性基团的甲基丙烯酰氧乙基氨基甲酰基且具有2个以上该自由基聚合性基团的聚轮烷(PR-2)106.2g。对于所得到的聚轮烷(PR-2),与制造例1同样地进行,求出自由基聚合性基团的引入率。其结果,聚轮烷(PR-2)中的甲基丙烯酰氧乙基氨基甲酰基(自由基聚合性基团)的引入率为30%。

[0111] (制造例3)

[0112] 将2-甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯的添加量变更为2.4g,除此以外,与制造例1同样地进行,得到环状分子具有作为(甲基)丙烯酰基型自由基聚合性基团的甲基丙烯酰氧乙基氨基甲酰基并且具有2个以上该自由基聚合性基团的聚轮烷(PR-3)101.8g。对于所得到的

聚轮烷 (PR-3), 与制造例1同样地进行, 求出自由基聚合性基团的引入率。其结果, 聚轮烷 (PR-3) 中的甲基丙烯酰氧乙基氨基甲酰基 (自由基聚合性基团) 的引入率为11%。

[0113] (制造例4)

[0114] 聚轮烷 (环状分子的包合比25%) 具有聚乙二醇 (质均分子量35000) 作为线性分子、引入羟丙基后接枝聚合 ϵ -己内酯的 α -环糊精 (羟丙基的取代率49%, 聚己内酯的聚合率4.1) 作为环状分子、金刚烷氨基作为封端基团, 将该聚轮烷 (环状分子的包合比25%) 的35质量%二甲苯溶液300g添加至大量的甲醇中并搅拌, 利用离心分离法取出沉淀物。使所得到的沉淀物溶解于大量的丙酮中, 添加至大量的甲醇中并搅拌使其再沉淀, 利用离心分离法取出沉淀物。对所得到的沉淀物进行干燥, 得到不具有自由基聚合性基团的聚轮烷 (PR-4) 99.8g。

[0115] (实施例1~16, 比较例1~18)

[0116] 以表1、2所示的混合量添加各材料至具备搅拌子的30mL容积的样品瓶中, 在25℃搅拌1小时, 由此得到均匀的溶液。将2, 2'-偶氮二异丁腈作为聚合引发剂添加至所得到的溶液中, 在25℃搅拌30分钟后, 进行3分钟超声波处理, 得到软质材料用组合物。将所得到的软质材料用组合物充分地脱气, 注入至直径80mm、厚度2mm的玻璃模具中, 在60℃加热10小时, 使其完成聚合反应后, 脱模得到软质材料。

[0117] 需要说明的是, 在表1、2中, “MMA”为丙烯酸甲酯 (关东化学公司制造)、“2-EHA”为丙烯酸-2-乙基己酯 (东京化成工业公司制造)、“BA”为丙烯酸正丁酯 (东京化成工业公司制造)、“EA”为丙烯酸乙酯 (东京化成工业公司制造)、“MEA”为丙烯酸-2-甲氧基乙酯 (东京化成工业公司制造)、“TEGDMA”为二甲基丙烯酸三乙二醇酯 (东京化成工业公司制造)、“TMPTA”为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学工业公司制造)、“MBAA”为N,N'-亚甲基二丙烯酰胺 (东京化成工业公司制造)、“ATBC”为乙酰柠檬酸三丁酯 (东京化成工业公司制造)、“AIBN”为2, 2'-偶氮二异丁腈 (和光纯药工业公司制造)。

[0118] [表1]

[0119]

	具有 2 个以上自由基聚合性基团的聚轮烷(g)		自由基聚合性单体(g)					增塑剂(g)	聚合引发剂(mg)
			MMA	2-EHA	BA	EA	MEA	ATBC	AIBN
实施例 1	PR-1	0.0892	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.4
实施例 2	PR-1	0.2050	4.00	6.01	-	-	-	1.784	22.5
实施例 3	PR-1	0.4171	4.01	6.00	-	-	-	1.784	22.3
实施例 4	PR-1	0.6183	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.6
实施例 5	PR-2	0.0892	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.4
实施例 6	PR-2	0.6181	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.2
实施例 7	PR-3	0.6180	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.4
实施例 8	PR-1	0.0891	4.00	6.00	-	-	-	-	22.4
实施例 9	PR-1	0.2053	4.00	6.01	-	-	-	-	22.3
实施例 10	PR-2	0.0892	4.00	6.00	-	-	-	-	22.4
实施例 11	PR-3	0.6182	4.00	6.02	-	-	-	-	22.5
实施例 12	PR-1	0.0891	2.00	8.00	-	-	-	1.784	19.8
实施例 13	PR-1	0.2051	2.01	8.00	-	-	-	1.784	19.6
实施例 14	PR-1	0.0892	4.00	-	6.00	-	-	1.784	26.5
实施例 15	PR-1	0.2051	4.01	-	6.00	-	-	1.784	26.5
实施例 16	PR-1	0.0892	-	-	-	4.02	6.00	1.784	26.6

[0120]

[表2]

	以往的交联剂(g)		自由基聚合性单体(g)					增塑剂	聚合引发剂
			MMA	2-EHA	BA	EA	MEA	(g)	(mg)
							ATBC	AIBN	
比较例 1	TEGDMA	0.0402	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.5
比较例 2	TEGDMA	0.0893	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.4
比较例 3	TEGDMA	0.2053	4.00	6.01	-	-	-	1.784	22.8
比较例 4	TMPTA	0.0163	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.3
比较例 5	TMPTA	0.0276	4.01	6.00	-	-	-	1.784	22.4
比较例 6	TMPTA	0.0616	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.5
比较例 7	TMPTA	0.1414	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.6
比较例 8	MBA	0.0321	4.01	6.00	-	-	-	1.784	22.5
比较例 9	PR-4	0.0893	4.00	6.00	-	-	-	1.784	22.4
比较例 10	TEGDMA	0.0403	4.00	6.00	-	-	-	-	22.4
[0121] 比较例 11	TEGDMA	0.0892	4.00	6.00	-	-	-	-	22.6
比较例 12	TEGDMA	0.2050	4.01	6.01	-	-	-	-	22.8
比较例 13	TEGDMA	0.0400	2.00	8.00	-	-	-	1.784	19.5
比较例 14	TEGDMA	0.0892	2.02	8.01	-	-	-	1.784	19.7
比较例 15	TEGDMA	0.2054	2.00	8.00	-	-	-	1.784	19.9
比较例 16	TEGDMA	0.0402	4.00	-	6.00	-	-	1.784	26.6
比较例 17	TEGDMA	0.0892	4.00	-	6.02	-	-	1.784	27.0
比较例 18	TEGDMA	0.0402	-	-	-	4.00	6.02	1.784	26.6

[0122] (比较例19)

[0123] 与专利文献1的实施例1同样地进行,制作聚氨酯系的软质材料用组合物。以下示出具体的制作方法。

[0124] (不具有自由基聚合性基团的聚轮烷(A-1)的制作)

[0125] 与国际公开第05/080469号小册子所述的方法同样地制作化合物(以下也称为“HAPR35”, α -环糊精包合比25%,羟丙基的取代率49%),其中,聚轮烷(环状分子的包合比25%)具有聚乙二醇(质均分子量35000)作为线性分子、 α -环糊精作为环状分子、金刚烷氨基作为封端基团,该聚轮烷的 α -环糊精的羟基的一部分被进一步羟丙基化了。

[0126] 在三颈烧瓶中加入20g所得到的HAPR35,缓缓充入氮气的同时,引入90g ϵ -己内酯。在100℃通过60分钟机械搅拌机搅拌均匀后,添加预先以甲苯稀释的2-乙基己酸锡(50质量%溶液)6g,使其反应5小时,去除溶剂,得到不具有自由基聚合性基团的聚轮烷(A-1)。

[0127] (交联剂B-1的制作)

[0128] 在200mL容积的反应槽中加入1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷(三井化学公司制造,“TAKENATE600”)28.0g,在氮气气流下搅拌的同时升温至80℃。将聚碳酸酯二醇(旭化成 Chemicals公司制造,“DURANOLT-5650J”)49.8g加温至70℃,用4小时缓缓滴注至反应槽后,进一步搅拌3小时,得到两个末端具有异氰酸酯基的聚碳酸酯。

[0129] 在200mL容积的反应槽中加入77.78g所得到的两个末端具有异氰酸酯基的聚碳酸酯,在氮气气流下搅拌的同时升温至100℃。在此加入 ϵ -己内酰胺20.38g并搅拌6小时,得到以 ϵ -己内酰胺保护聚碳酸酯的两个末端的异氰酸酯基的交联剂B-1。利用FT-IR测定,结果

源自在 2250cm^{-1} 附近的异氰酸酯基的峰消失,因此确认保护了异氰酸酯基。

[0130] (软质材料用组合物的制作)

[0131] 将32.2g不具有自由基聚合性基团的聚轮烷(A-1)、46.0g交联剂B-1、29.4g聚碳酸酯二醇(旭化成Chemicals公司制造,“DURANOL T-5650J”)、11.0mg作为脱保护用催化剂的二月桂酸二丁基锡和2.11g作为稳定剂的2,4-双(十二烷基硫代甲基)-6-甲基苯酚(BASF公司制造,“Irganox1726”)加入反应槽中并升温至 80°C ,搅拌为均匀溶液后,在减压下进行脱泡,得到聚氨酯系的软质材料用组合物。

[0132] (软质材料的制作)

[0133] 将所得到的软质材料用组合物充分地脱气,注入直径80mm、厚度2mm的玻璃模具中,在 150°C 加热5小时使其完成聚合反应后,脱模,得到软质材料。

[0134] (比较例20)

[0135] 与专利文献1的实施例2同样地进行,制作聚氨酯系的软质材料用组合物。以下示出具体的制作方法。

[0136] (交联剂B-2的制作)

[0137] 在200mL容积的反应槽中加入1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷(三井化学公司制造,“TAKENATE600”)30.0g,在氮气气流下搅拌的同时升温至 80°C 。

[0138] 将聚碳酸酯二醇(旭化成Chemicals公司制造,“DURANOL T-5650E”)33.2g加温至 70°C ,用2小时缓缓滴注至反应槽后,进一步搅拌3小时,得到两个末端具有异氰酸酯基的聚碳酸酯。

[0139] 在200mL容积的反应槽中加入所得到的两个末端具有异氰酸酯基的聚碳酸酯63.2g,在氮气气流下搅拌的同时升温至 100°C 。在此加入 ϵ -己内酰胺19.9g并搅拌6小时,得到以 ϵ -己内酰胺保护聚碳酸酯的两个末端的异氰酸酯基的交联剂B-2。利用FT-IR测定,结果源自 2250cm^{-1} 附近的异氰酸酯基的峰消失,因此确认保护了异氰酸酯基。

[0140] (软质材料用组合物的制作)

[0141] 将30.0g与比较例19同样地进行而得到的不具有自由基聚合性基团的聚轮烷(A-1)、83.1g交联剂B-2、66.9g聚碳酸酯二醇(旭化成Chemicals公司制造,“DURANOL T-5650J”)、52mg作为脱保护用催化剂的二月桂酸二丁基锡和1.80g作为稳定剂的2,4-双(十二烷基硫代甲基)-6-甲基苯酚(BASF公司制造,“Irganox1726”)加入反应槽并升温至 80°C ,搅拌为均匀的溶液后,在减压下进行脱泡,得到聚氨酯系的软质材料用组合物。

[0142] (软质材料的制作)

[0143] 将所得到的软质材料用组合物充分地脱气,注入直径80mm、厚度2mm的玻璃模具中,在 150°C 加热5小时使其完成聚合反应后,脱模,得到软质材料。

[0144] <评价>

[0145] 对于各实施例和各比较例中所得到的软质材料,进行以下的评价。将结果列于表3、4。

[0146] (透明性)

[0147] 以目视确认各实施例和各比较例中所得到的软质材料。将透明、无着色和浑浊的软质材料设为“○”,将能看见白浊和着色的软质材料设为“×”来评价透明性。

[0148] (拉伸试验(断裂强度、断裂伸长率和断裂伸长率降低率))

[0149] 使用将各实施例和各比较例中所得到的软质材料冲裁为哑铃形状(JIS K 6251中规定的7号形)的试验片,在以下的条件实施拉伸试验,求出断裂强度和断裂伸长率。

[0150] 装置:AUTO GRAPH AG-1000D型(岛津制作所公司制作)

[0151] 测力传感器:50N用

[0152] 测定温度:25℃、80℃

[0153] 标线间距离:20mm

[0154] 拉伸速度:10mm/min

[0155] 此外,将在25℃的断裂伸长率设为B1,在80℃的断裂伸长率设为B2,通过以下的式子求出断裂伸长率降低率。

[0156] 断裂伸长率降低率(%) = $\{(B1-B2)/B1\} \times 100$

[0157] (拉伸应力松弛试验)

[0158] 使用将各实施例和各比较例中所得到的软质材料冲裁为哑铃形状(JIS K 6251中规定的7号形)的试验片,使用与拉伸试验相同的装置实施拉伸应力松弛试验。对试验片施予表3、4示出的变形量,保持变形量固定不变的状态40分钟。将此时的最大应力值设为B3,经过40分钟后的应力值设为B4,通过以下的式子,求出应力松弛率。

[0159] 应力松弛率(%) = $\{(B3-B4)/B3\} \times 100$

[0160] [表3]

[0161]

	透 明 性	拉伸试验(25℃)		拉伸试验(80℃)		断 裂 伸 长 率 降 低 率 (%)	拉伸应力松弛试 验		备 注
		断 裂 强 度 (MPa)	断 裂 伸 长 率 (%)	断 裂 强 度 (MPa)	断 裂 伸 长 率 (%)		变 形 量 (%)	应 力 松 弛 率 (%)	
实 施 例 1	○	0.45	705	0.45	812	-15	400	58.9	MMA:2-EHA=4:6 有增塑剂
实 施 例 2	○	0.85	471	0.48	437	7	-	-	
实 施 例 3	○	1.30	382	0.50	344	10	-	-	
实 施 例 4	○	0.82	221	0.56	194	12	75	17.1	
实 施 例 5	○	0.85	890	0.35	928	-4	400	56.1	
实 施 例 6	○	1.00	305	0.41	263	14	75	22.2	
实 施 例 7	○	1.30	510	0.29	434	15	-	-	
实 施 例 8	○	2.52	501	0.49	812	-62	300	27.5	MMA:2-EHA=4:6 无增塑剂
实 施 例 9	○	3.22	482	0.62	411	15	-	-	
实 施 例 10	○	3.24	453	0.64	942	-107	-	-	
实 施 例 11	○	3.51	487	0.35	448	8	-	-	MMA:2-EHA=2:8 有增塑剂
实 施 例 12	○	0.22	745	0.17	634	15	400	63.8	
实 施 例 13	○	0.33	425	0.26	418	2	-	-	MMA:BA=4:6 有增塑剂
实 施 例 14	○	0.58	905	0.30	799	12	400	59.7	
实 施 例 15	○	1.12	521	0.45	469	10	-	-	EA:MEA=4:6 有增塑剂
实 施 例 16	○	0.92	770	0.31	641	17	400	53.1	

[0162] [表4]

	透明性	拉伸试验(25℃)		拉伸试验(80℃)		断裂伸长率降低率(%)	拉伸应力松弛试验		备注
		断裂强度(MPa)	断裂伸长率(%)	断裂强度(MPa)	断裂伸长率(%)		变形量(%)	应力松弛率(%)	
比较例 1	○	0.45	649	0.18	367	43	400	34	MMA:2-FHA=4:6 有增塑剂
比较例 2	○	0.59	419	0.35	173	59	-	-	
比较例 3	○	0.47	205	0.21	69	66	75	5.41	
比较例 4	○	0.12	563	0.10	163	71	-	-	
比较例 5	○	0.45	569	0.21	235	59	400	28.5	
比较例 6	○	0.63	467	0.31	215	54	-	-	
比较例 7	○	0.5	184	0.19	67	64	-	-	
比较例 8	○	0.27	456	0.11	222	51	-	-	
比较例 9	×:白浊	0.13	950	-	-	-	400	75.3	
比较例 10	○	2.48	472	0.31	211	55	300	21.1	MMA:2-EHA=4:6 无增塑剂
比较例 11	○	2.51	452	0.35	184	59	300	18.2	
比较例 12	○	1.71	309	0.30	78	75	-	-	
比较例 13	○	0.11	508	0.07	218	57	400	44.2	MMA:2-EHA=2:8 有增塑剂
比较例 14	○	0.14	269	0.08	90	62	-	-	
比较例 15	○	0.12	80	0.08	39	51	-	-	
比较例 16	○	0.58	800	0.33	301	62	400	38.9	MMA:BA=4:6 有增塑剂
比较例 17	○	0.61	478	0.34	213	55	-	-	
比较例 18	○	0.9	697	0.30	204	71	400	24.6	EA:MFA=4:6 有增塑剂
比较例 19	×:黄色着色	0.9	142	-	-	-	75	2.8	聚氨酯系弹性体
比较例 20	×:黄色着色	0.2	245	-	-	-	75	5.1	

[0163]

[0164] 比较使用了相同的自由基聚合性单体和增塑剂的实施例1~7和比较例1~8可知,相对于使用了通常的交联剂的比较例1~8的软质材料,将环状分子具有自由基聚合性基团的聚轮烷用作交联剂的实施例1~7的软质材料具有高断裂伸长率和/或断裂强度。实施例8~11和比较例10~12的比较、实施例12、13和比较例13~15的比较以及实施例14、15与比较例16、17的比较也能得到相同的结果。

[0165] 此外,与各断裂强度为同程度的实施例16、12的软质材料相比较可知,使用聚氨酯系的软质材料用组合物而得到的比较例19、20的软质材料的断裂伸长率明显降低。

[0166] 进一步,比较施予相同变形量时的应力松弛率可知,相对于使用了通常的交联剂的软质材料和使用聚氨酯系的软质材料用组合物而得到的软质材料,本发明的软质材料示出高应力松弛率。

[0167] 即,根据本发明,能够制作具备通常难以兼具的高强度和g高应力松弛性的软质材

料,同时能够实现在通常的交联剂中难以实现的应力伸长特性。

[0168] 工业利用可能性

[0169] 根据本发明能够提供一种软质材料用组合物,其能够得到透明性、应力松弛性和强度优异的软质材料,即使在高温下软质材料的伸长率也不会大幅降低。此外,根据本发明能够提供一种使用该软质材料用组合物而制造的软质材料。

[0170] 符号说明

[0171] 1 源自自由基聚合性单体的聚合物段

[0172] 2 源自聚轮烷的段

[0173] 3 线性分子

[0174] 4 环状分子

[0175] 5 封端基团

[0176] 6 交联点

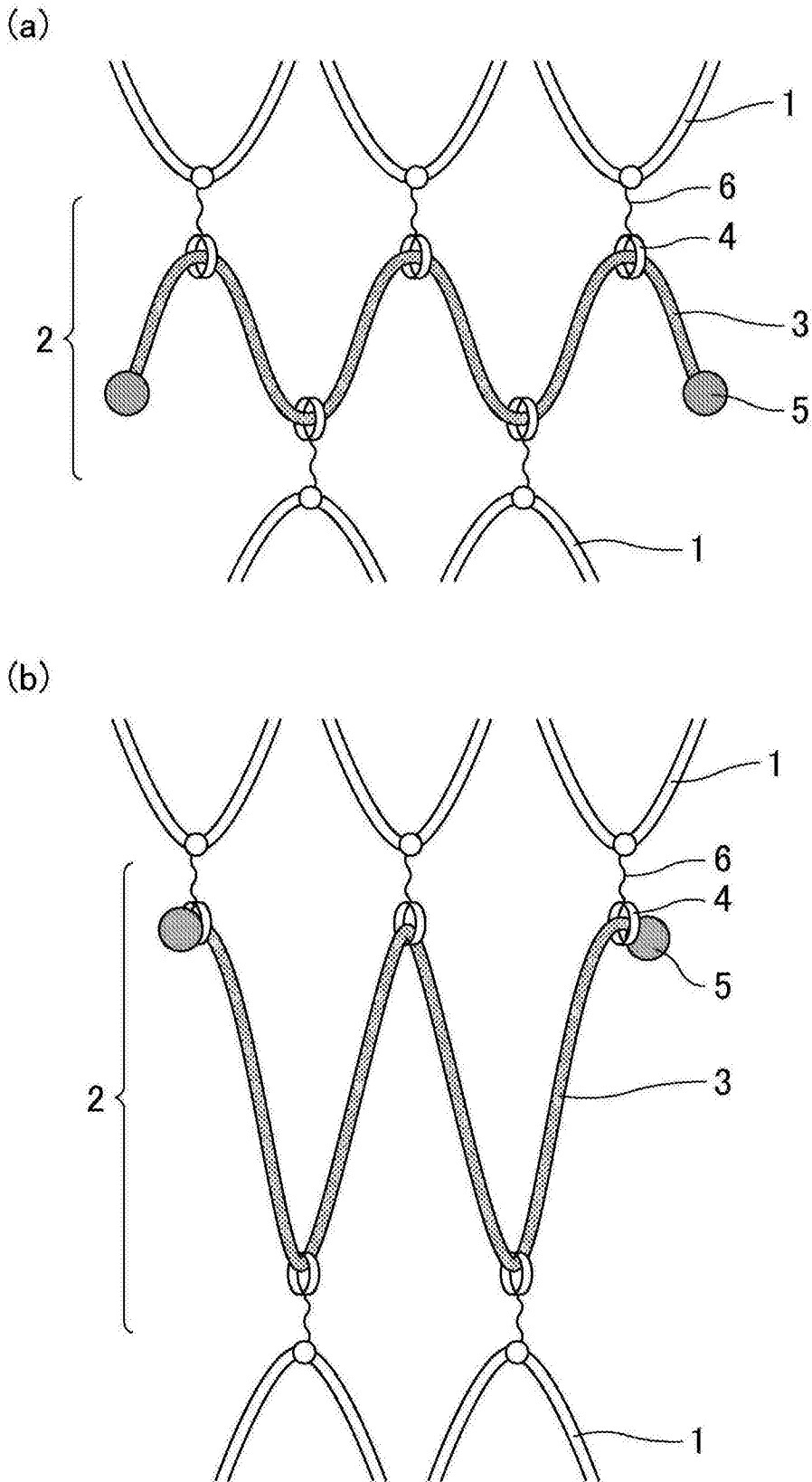


图1