

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-269691  
(P2004-269691A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08G 18/69  
C08G 18/02

F I

C08G 18/69  
C08G 18/02

テーマコード (参考)

4J034

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-62523 (P2003-62523)  
(22) 出願日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(71) 出願人 000003964  
日東電工株式会社  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
(74) 代理人 100085202  
弁理士 森岡 博  
(72) 発明者 貞頼 直樹  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内  
(72) 発明者 堀田 祐治  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内  
Fターム(参考) 4J034 AA05 DP19 HA04 HA07 HC03  
HC12 HC13 HC17 HC46 HC61  
HC64 HC67 HC68 HC70 JA02  
KD14 KD21 RA14

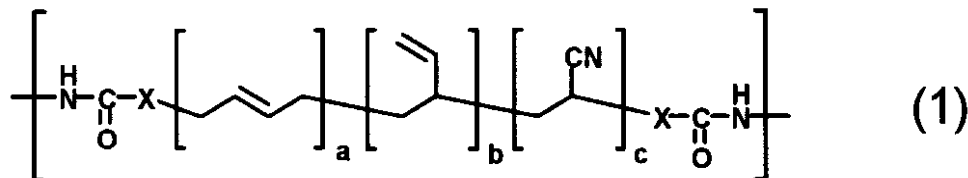
(54) 【発明の名称】 ポリカルボジイミド共重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本来の耐熱性を保持しつつ可撓性にも優れたポリカルボジイミドを得る。高い耐熱性と可撓性を有するフィルム、成型材料が得られる。

【解決手段】 下式(1)及び(2)：

【化1】



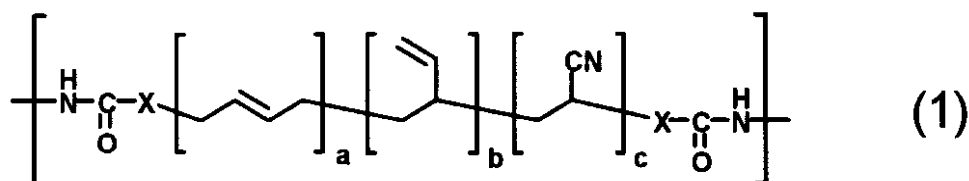
【化2】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

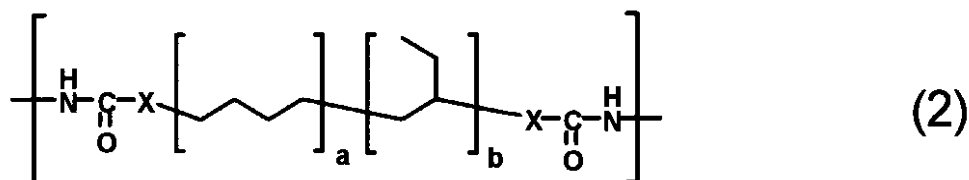
下式 (1) 及び (2) :

【化 1】



10

【化 2】

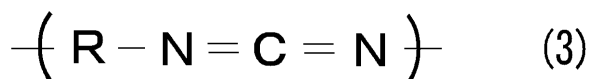


(式中、a、b及びcは各々0~200の整数、Xは炭素数0~5のアルキレン基を意味する。)

20

にて表されるゴム残基より選ばれた少なくとも1種の構造単位をm個、並びに下式(3) :

【化 3】



30

(式中、Rは炭素数4~20のアルキル基又はアリール基を意味する。)

にて表される構造単位n個を有し、かつ両末端にモノイソシアナートより誘導された末端構造単位を有する共重合体であって、mは2以上の整数、nは1以上の整数を表し、m+nが3~1500、m/(m+n)が1/1500~1/3であるポリカルボジイミド共重合体。

【請求項 2】

末端構造単位が、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、または炭素数1~10のアルキル基である請求項1のポリカルボジイミド共重合体。

【請求項 3】

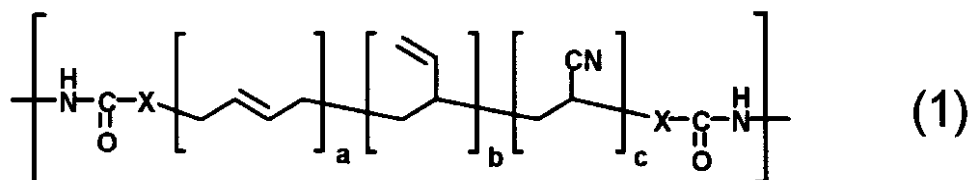
請求項1のポリカルボジイミド共重合体を非プロトン性有機溶媒中に溶解してなるポリカルボジイミド共重合体の溶液。

40

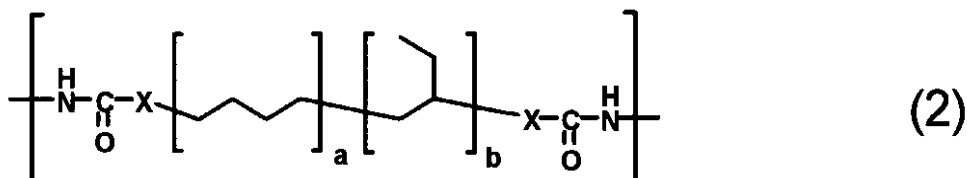
【請求項 4】

下式(1)及び(2) :

## 【化 4】



## 【化 5】



10

(式中、a、b及びcは各々0～200の整数、Xは炭素数0～5のアルキレン基を意味する。)

にて表される繰り返し構造単位を有する液状ゴムから選ばれた少なくとも1種の2官能液状ゴム、有機ジイソシアナート及びモノイソシアナートを、非プロトン性溶媒中、触媒の存在下に反応を行うことを特徴とするポリカルボジイミド共重合体の製造方法。

20

## 【請求項 5】

非プロトン性溶媒が、トルエン、キシレン、炭素数3～5のアルキルトルエン、ベンゼン、炭素数3～36のアルキルベンゼン、ナフタレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、ブタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドから選ばれた少なくとも1種の溶媒である請求項4のポリカルボジイミド共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の技術分野】

30

本発明は高い耐熱性及び電気絶縁性を有するポリカルボジイミド、並びにその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリカルボジイミド樹脂は、耐熱性に優れた熱硬化性樹脂であるが、各種溶媒に難溶であり、かつ溶融時の流動性も低く、実用化にあたり成型加工に困難が伴う。このようなポリカルボジイミドの成型加工性改善のため、特開昭51-61599号、特開昭61-246245号及び特開平4-261428号等には、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(以下、MDI)とモノイソシアナートを使用して粉末状ポリカルボジイミドを得ることが開示されている。かかるポリカルボジイミドは、熱プレスによりシート状に成形することができるが、作業性は高いとは言えず、また成形物は硬く可撓性に乏しい。

40

## 【0003】

また特開平2-292316号および特開平5-310877号には、トリレンジイソシアナート(以下TDI)より重合を行うにあたり、特定溶媒を用いたポリカルボジイミド溶液の製造方法が記載されている。ここでは成形性が改善されると記載されているが、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートから得られるポリカルボジイミドより硬化物の可撓性は低い。

また特開平11-322888号や米国特許第5357021号には、分子中に長鎖ポリエーテルや長鎖ポリエステルをウレタン結合、ウレア結合等で導入しポリカルボジイミドの可撓性の向上をはかることが開示されている。しかしながら、かかる変性によりポリカ

50

ルボジイミドの耐熱性は大きく低下する。

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、高い耐熱性と共に優れた可撓性を有し、加工性、成形性が良好な熱硬化性樹脂のポリカルボジイミド及びその製造法を提供することにある。本発明者らは、かかる課題について鋭気研究を行った。その結果、芳香族ジイソシアナートと直鎖脂肪族イソシアナートを原料として重合を行うにあたり、意外にも反応温度を低く設定することにより従来困難であった脂肪族イソシアナートの導入が可能となり、高耐熱性を保持しつつ可撓性にも優れたポリカルボジイミドが得られるとの知見を得て本発明を完成するに至った。

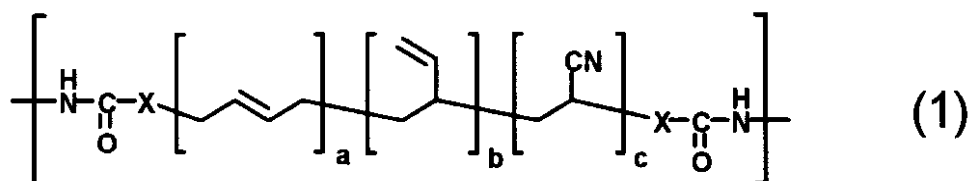
10

【 0 0 0 5 】

【 課題を解決するための手段 】

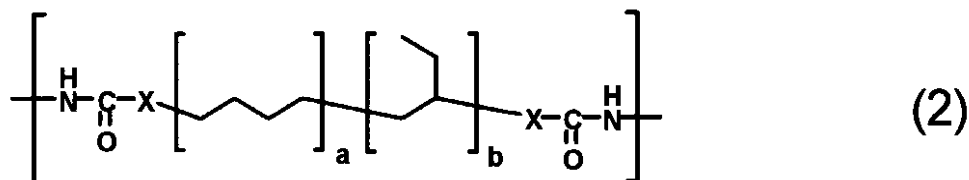
本発明は、下式 ( 1 ) 及び ( 2 ) :

【 化 6 】



20

【 化 7 】

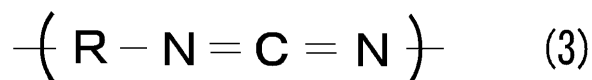


( 式中、 a、 b 及び c は各々 0 ~ 2 0 0 の整数、 X は炭素数 0 ~ 5 のアルキレン基を意味する。 )

30

にて表されるゴム残基より選ばれた少なくとも 1 種の構造単位を m 個、並びに下式 ( 3 ) :

【 化 8 】



40

( 式中、 R は炭素数 4 ~ 2 0 のアルキル基又はアリール基を意味する。 )

にて表される構造単位 n 個を有し、かつ両末端にモノイソシアナートより誘導された末端構造単位を有する共重合体であって、 m は 2 以上の整数、 n は 1 以上の整数を表し、 m + n が 3 ~ 1 5 0 0、 m / ( m + n ) が 1 / 1 5 0 0 ~ 1 / 3 であるポリカルボジイミド共重合体、及びその製造法を提供するものである。

【 0 0 0 6 】

公知の芳香族のみからなるポリカルボジイミドは、その脆性のためにフィルム材料として用いることはできなかった。本発明のポリカルボジイミド共重合体は従来の変性カルボジイミドと異なり、ポリカルボジイミド本来の高耐熱性を保持しつつ、可撓性にも優れた熱硬化性樹脂であり、フィルムや各種の成型材料を提供することができる。

50

## 【0007】

また、本発明のポリカルボジイミド共重合体の更に好ましい態様としては、分子の末端構造単位が置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、または炭素数1～10のアルキル基であるポリカルボジイミド共重合体が挙げられる。また、本発明は、式(1)のポリカルボジイミド共重合体を非プロトン性有機溶媒中に溶解してなるポリカルボジイミド共重合体の溶液をも提供するものである。

## 【0008】

さらに、本発明は前記式(1)及び(2)にて表される繰り返し構造単位を含む液状ゴムから選ばれた少なくとも1種の2官能液状ゴム、有機ジイソシアナート及びモノイソシアナートを、非プロトン性溶媒中、触媒の存在下に反応を行うことを特徴とするポリカルボジイミド共重合体の製造方法を提供するものである。

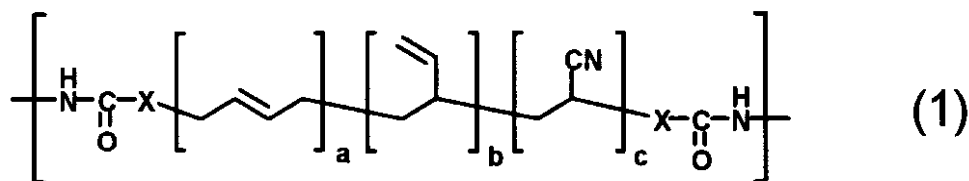
10

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

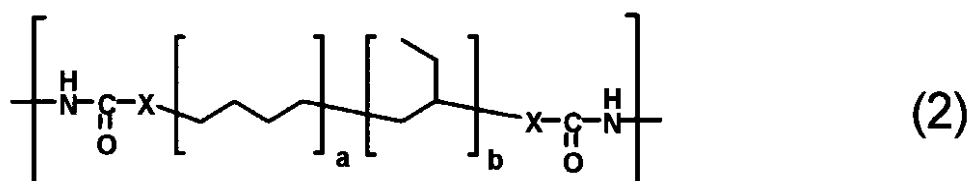
以下に本発明をより詳細に説明する。本発明のポリカルボジイミドは式(1)及び式(2)で表される構造単位(ゴム残基)と、式(3)で表される繰り返し構造単位とを所定の比率で1分子中に含む共重合体である。すなわち、このポリカルボジイミドは、下式(1)及び下式(2)：

## 【化9】



20

## 【化10】



30

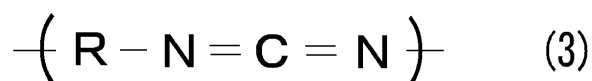
(式中、a、b及びcは各々0～200の整数、Xは炭素数0～5のアルキレン基を意味する。)

にて表される構造単位(ゴム残基)をm個有する。式(1)又は式(2)の構造単位は1分子中に1種類含まれていてもよく2種以上が混合して含まれていてもよい。

## 【0010】

また、他の繰り返し構造単位(イソシアナート残基)である下式(3)：

## 【化11】



40

(式中、Rは炭素数4～20のアルキル基又はアリール基を意味する。)

は1分子中にn個含まれる。

## 【0011】

前記のmは2以上、通常1000以下の整数であり、好ましくは2～10の整数である。

50

また、 $n$  は 1 以上、通常 500 以下の整数であり、好ましくは 1 ~ 10 の整数である。なお、 $m + n$  は 3 ~ 1500、好ましくは 3 ~ 20 であり、 $m / (m + n)$  は  $1 / 1500$  ~  $1 / 3$ 、好ましくは  $1 / 11$  ~  $1 / 3$  である。

## 【0012】

また、末端構造単位としては、置換又は非置換のアリール基、アルキル基が挙げられる。非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。置換基を有するアリール基としては、代表的にはトリル、イソプロピルフェニル、メトキシフェニル、クロロフェニルなどが挙げられる。

また、末端構造単位がアルキル基であるものとしては、 $n$ -ブチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -オクチルなど炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が挙げられる。

10

## 【0013】

(ポリカルボジイミドの製造法)

前記構造を有する本発明のポリカルボジイミド共重合体は、2官能液状ゴムと有機ジイソシアナートとを、非プロトン性溶媒中で反応させた後、鎖長制御のための有機モノイソシアナートとカルボジイミド化触媒を作用させることによって得られる。

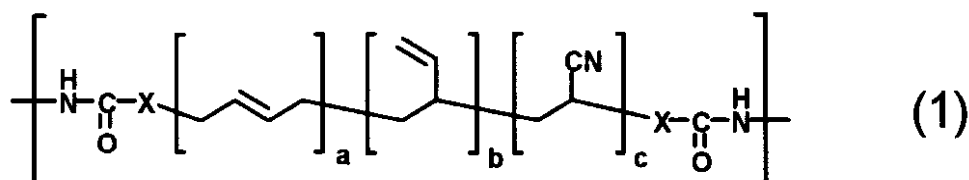
## 【0014】

(2官能液状ゴム)

本発明にて、式(1)及び/又は式(2)の繰り返し構造単位を導入する2官能液状ゴムとしては、例えば液状ポリブタジエン[下式(1);但し  $c = 0$ ]、液状ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体[下式(1);但し  $c \neq 0$ ]などが挙げられる。

20

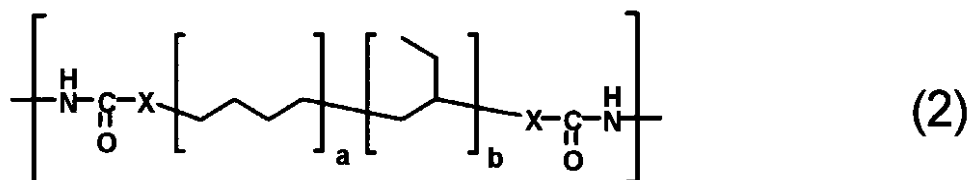
## 【化12】



また、他の2官能液状ゴムとしては、液状水素化ポリブタジエン[下式(2);但し  $c = 0$ ]が挙げられる。

30

## 【化13】



これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0015】

40

前記液状ポリブタジエンとして市販のものとしては、例えば、宇部興産(株)製 Hycar CTB(登録商標)や日本曹達 C-1000などが挙げられる。また液状ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体としては、例えば宇部興産(株)製 Hycar CTBN(登録商標)[例えば CTBN1300X13、CTBN1300X8]などが挙げられる。さらに、液状水素化ポリブタジエンとしては、例えば、日本曹達 CI-1000などを挙げることができる。またこれらは適宜変性して用いてもよい。

## 【0016】

(有機ジイソシアナート)

有機ジイソシアナートとしては、芳香族および脂肪族のジイソシアナートを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。有機ジイソシ

50

アナートの使用量は、前記の 2 官能液状ゴム 100 モルに対して 10 ~ 1000 モル、好ましくは 20 ~ 500 モルである。

(i) 芳香族イソシアナートとしては、下式(4)および下式(5)にて表される構造のものを用いることができる。

【0017】

【化14】



10

(式中、X<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシル基、ハロゲンを表す) 上記式(4)の構造を有する具体的なジイソシアナートとしては、m-フェニレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、6-メトキシ-2,4-フェニレンジイソシアナート、5-ブromo-2,4-トリレンジイソシアナートなどが挙げられる。

【0018】

【化15】



20

(式中、X<sup>2</sup> は炭素数 0 ~ 5 のアルキレン基、オキシ基、スルホ基、スルホキシル基を、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup> は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシル基、ハロゲンを表す)

上記式(5)の構造を有する具体的なジイソシアナートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアナート、4,4'-ジフェニルスルフィドジイソシアナート、4,4'-ジフェニルスルホキシドジイソシアナート、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアナート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアナート、3,3'-ジブromo-4,4'-ビフェニルジイソシアナートなどを挙げることができる。

30

【0019】

(ii) また、脂肪族系有機ジイソシアナートとしては下式(6)、下式(7)および下式(8)に示す構造のジイソシアナートを用いることができる。

【化16】



40

(式中、X<sup>5</sup> および X<sup>6</sup> は炭素数 0 ~ 5 のアルキレン基を、X<sup>7</sup> は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 0 ~ 5 のアルキレン基を表す)

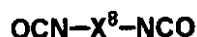
上記(5)の構造を有する具体的なジイソシアナートとしては、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート、4,4'-シクロヘキサ

50

ンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、メチルシクロヘキサン - 2, 4 - ジイソシアナート、2, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンなどを挙げることができる。

【0020】

【化17】



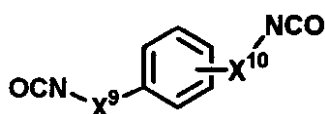
(7)

(式中、 $X^8$  は炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基を表す)

上記式(7)の構造を有する具体的なジイソシアナートとしては、ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4, -トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 4, 4, -トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナートを挙げることができる。

【0021】

【化18】



(8)

(式中、 $X^9$ 、 $X^{10}$  は炭素数 0 ~ 5 のアルキレン基を表す)

上記式(8)の構造を有する具体的なジイソシアナートとしては、キシリレンジイソシアナート、1, 2, 4, 6 - テトラメチルキシリレンジイソシアナート、4 - イソシアナトメチル - フェニルイソシアナートを挙げることができる。

【0022】

(モノイソシアナート)

目的とする共重合体の鎖長制御のために用いるモノイソシアナートとしては、例えばフェニルイソシアナート、ナフチルイソシアナート、トリルイソシアナート、イソプロピルフェニルイソシアナート、メトキシフェニルイソシアナート、クロロフェニルイソシアナートなどの置換、非置換のアリール基を有するイソシアナート；あるいは n - ブチルイソシアナート、n - ヘキシルイソシアナート、n - オクチルイソシアナートなどの炭素数 1 ~ 10 のアルキルイソシアナートなどが挙げられる。

【0023】

モノイソシアナートは、ジイソシアナート成分 100 モルに対して 1 ~ 10 モルを用いるのが好ましい。モノイソシアナートの使用量がこれより少ないと、得られるポリカルボジイミドの分子量が大きくなりすぎたり架橋反応による溶液粘度の上昇や溶液の固化を生じたり、ポリカルボジイミド溶液の保存安定性の著しい低下を引き起こす。一方、モノイソシアナートの使用量がこれより多いと、得られるポリカルボジイミド溶液の溶液粘度が低すぎ、溶液の塗布乾燥によるフィルム成型において良好な成膜ができない。

【0024】

(触媒)

重合反応に用いる触媒は、種々のものを使用してよいが、3 - メチル - 1 - フェニル - 2 - ホスホレン - 1 - オキシド、1 - フェニル - 2 - ホスホレン - 1 - オキシド、1 - フェニル - 2 - ホスホレン - 1 - スルフィド、1 - エチル - 3 - メチル - 2 - ホスホレン - 1 - オキシド、3 - メチル - 1 - フェニル - 1 - ホスファ - 3 - シクロペンテン - 1 - オキシド、2, 5 - ジヒドロ - 3 - メチル - 1 - フェニルホスホール - 1 - オキシドや、これらに対応する異性体、3 - ホスホレンが好ましい。また、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド、ビス(オキサジフェニルホスフィノ)エタンなどの

10

20

30

40

50

ホスフィンオキシド類も使用できる。

【0025】

触媒量は使用するイソシアナート成分全量に対して0.001~5モル%である。使用量がこの範囲より少ないと重合に時間がかかりすぎ実用的でなく、一方、この範囲を超えると反応が速すぎて反応途中でゲル状に固化したり、保存安定性が著しく低下する。

【0026】

(重合反応)

本発明のポリカルボジイミド共重合体は、非プロトン性有機溶媒中、両末端にカルボキシル基を有する鎖状液状ゴムとジイソシアナートをカルボジイミド化触媒の存在下に10~150、好ましくは60~110にて重合反応を行う。重合温度が前記の範囲を越えると、反応が速すぎたり、副反応が生じて反応途中でゲル状に固化したり、保存安定性が著しく低下する。また重合時の反応温度が前記の温度範囲より低いと反応が遅すぎたり、ポリカルボジイミド共重合体溶液にイソシアナート官能基が残存することによって溶液の安定性が低くなり好ましくない。

10

【0027】

本発明のポリカルボジイミド共重合体は、非プロトン性有機溶媒中にてカルボジイミド化の反応を行なうことによりポリカルボジイミド共重合体の溶液を得ることができる。かかる非プロトン性有機溶媒としてはトルエン、キシレン、炭素数3~5のアルキルトルエン、ベンゼン、炭素数3~36のアルキルベンゼン、ナフタレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、ブタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく2種類以上を混合して用いてもよい。また反応に参与しない成分が混在しても良い。

20

【0028】

これら溶媒の使用量は、ポリマー溶液中のポリカルボジイミド共重合体の濃度が1~90重量%になるように用いることができる。ポリマー固形分の濃度が90重量%を超えると粘度が高くなり、また、溶液の保存安定性も悪くなる。またその濃度が1重量%未満になると、得られたポリマーの成型時に大量の溶媒を除去する必要があり実用的でない。

【0029】

本発明の典型的な製造法では、トルエン溶媒中で液状ゴム成分を70重量部、トリレンジイソシアナートを30重量部、1-ナフチルイソシアナートのトリレンジイソシアナートに対して2モル部を混合し、混合物を50で1時間攪拌した後に混合物中にカルボジイミド化触媒を添加する。赤外分光法により反応の経過を確認しながら温度を100に昇温してこの温度で2時間カルボジイミド化反応を行なう。

30

【0030】

【実施例】

つぎに本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

[実施例1]

TDI(2,4-TDI 80%、2,6-TDI 20%の混合物) 42.5 g (244 mmol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート 61.1 g (244 mmol)、CTBN 1300X13 (宇部興産) 48.7 g 及びトルエン 226 g を混合した。これを40で攪拌しながら1時間保持した。赤外分光法により反応の経過を確認してから1-ナフチルイソシアナート 8.3 g (49 mmol)、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド 1.88 g (9.7 mmol) を添加してから反応混合物の温度を80に昇温した。反応の進行は赤外分光法により確認した。具体的には、イソシアナートのN-C-O伸縮振動(2270 cm<sup>-1</sup>)の減少とカルボジイミドのN-C-N伸縮振動(2135 cm<sup>-1</sup>)の増加を観測した。得られたポリカルボジイミド溶液を攪拌しながら1Lのヘプタンに滴下して生成した沈殿を集めて乾燥し、122 gのポリマーを得た。得られたポリマーのIR吸収スペクトル、GPC分析の結果を各々図1、図2に示す。

40

50

## 【0031】

得られたポリカルボジイミド溶液を10 mmHgの減圧下、80℃、1時間の条件で溶媒のトルエンを除去し、残った固形物をJ. Appl. Polym. Sci. 14, 35 (1970)に記載の方法により水酸化カリウム水溶液で加水分解したのちエーテル抽出した。そのエーテル相をガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)を用いてトリレンジアミンおよび4,4'-ジフェニルメタンジアミンを定量した。定量にはそれぞれの標準試料を用いて検量線を作成した。これによりトリレンジアミンおよび4,4'-ジフェニルメタンジアミンの含有量がそれぞれ50:50の比であり、固形物における各ジアミン由来の構造の重量分率は68%であることを確認した。よって、構造単位の割合 $[m/m+n]$ が1/45.4であることを確認した。この比率と、ポリカルボジイミド溶液をGPCで分析して得られた重量平均分子量が $1.3 \times 10^4$ であることから、 $m+n$ は53.8であることが確認できた。

10

## 【0032】

## 【発明の効果】

本発明の芳香族-脂肪族共重合ポリカルボジイミドは、ポリカルボジイミド本来の耐熱性を低下させることなく可撓性が向上し、高い耐熱性を有するフィルムや、成型材料を提供することができる。また、半硬化フィルム状で提供できる。このため、従来困難であった例えば精密電子用の耐熱性接着剤や、ラミネートによって複合膜を作製する分野等への利用が可能である。

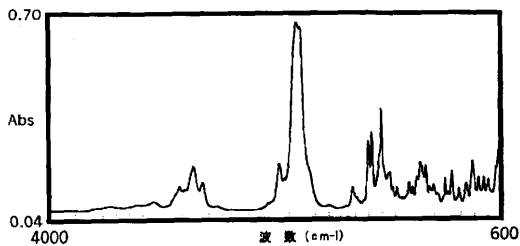
20

## 【図面の簡単な説明】

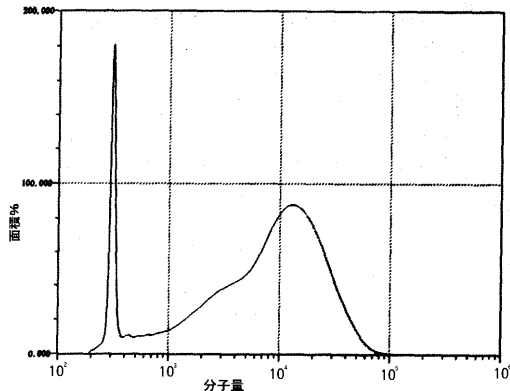
【図1】実施例1にて得られたポリマーのIR吸収スペクトルである。

【図2】実施例1にて得られたポリマーのGPC分析結果を示すチャートである。

## 【図1】

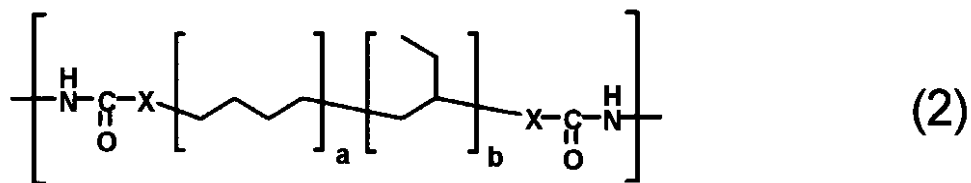


## 【図2】



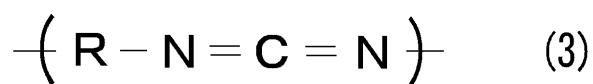
フロントページの続き

【要約の続き】



にて表されるゴム残基より選ばれた少なくとも1種の構造単位をm個、並びに下式(3)：

【化3】



にて表される構造単位n個を有し、かつ両末端にモノイソシアナートより誘導された末端構造単位を有する共重合体であって、mは2以上の整数、nは1以上の整数を表し、m+nが3~1500、m/(m+n)が1/1500~1/3であるポリカルボジイミド共重合体。

【選択図】 なし