



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119562981 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 04

(21) 申请号 202380053551.1

(22) 申请日 2023.09.22

(30) 优先权数据

2022-189568 2022.11.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/034530 2023.09.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/116572 JA 2024.06.06

(71) 申请人 东洋纺艾睦希株式会社

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 家根武久 川楠哲生 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 73/10 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

C09D 179/08 (2006.01)

C09J 179/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

含酰亚胺基树脂

(57) 摘要

本发明提供一种在保持含酰亚胺基树脂的优异耐热性的同时,适合于粘接剂用途、涂料用途,同时满足溶剂溶解性、柔软性、密合性的含酰亚胺基树脂以及含有其的粘接剂组合物、涂料组合物。一种含有具有酯基或醚基的二酐化合物(A)和长链脂肪族二元羧酸(B)作为结构单元的含酰亚胺基树脂。一种含有所述含酰亚胺基树脂和固化剂(C)的树脂组合物。一种含有所述含酰亚胺基树脂或所述树脂组合物的粘接剂组合物或涂料组合物。

1. 一种含酰亚胺基树脂,其特征在于,含有具有酯基或醚基的二酐化合物(A)和长链脂肪族二元羧酸(B)作为结构单元。

2. 根据权利要求1所述的含酰亚胺基树脂,其特征在于,所述二酐化合物(A)为亚烷基二醇双偏苯三酸酐。

3. 根据权利要求1所述的含酰亚胺基树脂,其特征在于,所述二酐化合物(A)为4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐或氧双邻苯二甲酸酐。

4. 根据权利要求1所述的含酰亚胺基树脂,其特征在于,所述长链脂肪族二元羧酸(B)为二聚酸。

5. 根据权利要求1所述的含酰亚胺基树脂,其特征在于,以构成所述含酰亚胺基树脂的总多元羧酸成分量为100摩尔%计时,所述二酐化合物(A)和所述长链脂肪族二元羧酸(B)的共聚量各自为1~80摩尔%的范围。

6. 根据权利要求1所述的含酰亚胺基树脂,其特征在于,以构成所述含酰亚胺基树脂的总胺成分量或总异氰酸酯成分量为100摩尔%计时,在胺成分和异氰酸酯成分之中,具有芳香环的成分的共聚量为30摩尔%以上。

7. 一种粘接剂组合物,其特征在于,含有权利要求1~6中任一项所述的含酰亚胺基树脂。

8. 一种涂料组合物,其特征在于,含有权利要求1~6中任一项所述的含酰亚胺基树脂。

9. 一种树脂组合物,其特征在于,含有权利要求1~6中任一项所述的含酰亚胺基树脂和固化剂(C)。

10. 一种粘接剂组合物,其特征在于,含有权利要求9所述的树脂组合物。

11. 一种涂料组合物,其特征在于,含有权利要求9所述的树脂组合物。

含酰亚胺基树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种溶剂溶解性、柔软性、密合性优异,适用于粘接剂用途、涂料用途的含酰亚胺基树脂组合物。

背景技术

[0002] 以聚酰亚胺为代表的含酰亚胺基树脂由于因芳香族性单体与酰亚胺基所体现的耐热性、机械强度和绝缘性优异,因此广泛用于柔性印刷线路板的基膜等中。另一方面,因其刚直的分子结构,故溶剂溶解性差。因此,需要以作为酰亚胺基前体的酰胺酸的状态溶于溶剂中后进行涂布,施加溶剂干燥而由酰胺酸进行脱水闭环反应来形成酰亚胺基,但为了充分地进行反应,需要进行超过200℃更优选超过300℃的加热,可用的用途受限。

[0003] 在保持作为其特征的耐热性、机械强度的同时,设想将含酰亚胺基树脂在例如粘接剂、涂料之类的用途中展开应用时,要求其易溶于溶剂以及对基材的密合性优异,具有柔软性。作为提升溶剂溶解性而用于粘接剂用途、涂料用途中的方法,讨论了共聚大体积结构的单体来提升溶剂溶解性的方法、共聚具有柔软长链结构的单体方法和导入酰胺基来提升溶剂溶解性的方法等。

[0004] 在专利文献1中,提出了可通过使用特殊的大体积结构单体,获得溶剂溶解性优异的聚酰亚胺树脂。

[0005] 在专利文献2中,提出了一种将改性聚酰胺酰亚胺用作粘接剂的主剂,其是在聚酰亚胺系树脂的分子链末端导入了柔软且具有作为反应性官能团的氨基的长链硅氧烷。

现有技术文献

专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2016-196630

专利文献2:日本特开2005-179513

[0007] 然而,如专利文献1中那样的大体积结构单体,由于结构特殊,价格非常高昂,因此经济性较差,此外难以在粘接剂、涂料之类的用途中赋予必要的柔软性、密合性。此外,如专利文献2那样使用具有长链硅氧烷结构的单体时,虽然可赋予柔软性,但存在树脂本来具有的耐热性下降的担忧。此外,需要使用非常高价的具有硅氧烷键的起始原料,经济性较差。即,依靠现有的技术,不能获得溶剂溶解性、柔软性、密合性优异,适合于粘接剂用途、涂料用途的树脂以及树脂组合物。

发明内容

发明要解决的问题

[0008] 本发明是为了解决上述现有技术的问题点而被提出,其目的在于提供一种在保持含酰亚胺基树脂的优异耐热性的同时,适合于粘接剂用途、涂料用途,同时满足溶剂溶解性、柔软性、密合性的含酰亚胺基树脂以及含有其的粘接剂组合物、涂料组合物。

解决问题的技术手段

[0009] 本发明人为了实现上述目的而进行深入研究的结果,发现向含酰亚胺基树脂导入具有酯基或醚基的二酐化合物以及长链脂肪族二元羧酸,进一步地使用具有芳香环的成分作为胺或者异氰酸酯成分时,所得的含酰亚胺基树脂能够同时满足溶剂溶解性、柔软性、密合性,解决上述问题,从而完成本发明。

[0010] 即,本发明由以下[1]~[11]的构成组成。

[1]一种含酰亚胺基树脂,其特征在于,含有具有酯基或醚基的二酐化合物(A)和长链脂肪族二元羧酸(B)作为结构单元。

[2]根据[1]中记载的含酰亚胺基树脂,其特征在于,所述二酐化合物(A)为亚烷基二醇双偏苯三酸酐。

[3]根据[1]中记载的含酰亚胺基树脂,其特征在于,所述二酐化合物(A)为4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐或氧双邻苯二甲酸酐。

[4]根据[1]中记载的含酰亚胺基树脂,其特征在于,所述长链脂肪族二元羧酸(B)为二聚酸。

[5]根据[1]中记载的含酰亚胺基树脂,其特征在于,以构成所述含酰亚胺基树脂的总多元羧酸成分量为100摩尔%计时,所述二酐化合物(A)和所述长链脂肪族二元羧酸(B)的共聚量各自在1~80摩尔%的范围。

[6]根据[1]中记载的含酰亚胺基树脂,其特征在于,以构成所述含酰亚胺基树脂的总胺成分量或总异氰酸酯成分量为100摩尔%计时,在胺成分和异氰酸酯成分之中具有芳香环的成分的共聚量为30摩尔%以上。

[7]一种粘接剂组合物,其特征在于,含有[1]~[6]的任一项中记载的含酰亚胺基树脂。

[8]一种涂料组合物,其特征在于,含有[1]~[6]的任一项中记载的含酰亚胺基树脂。

[9]一种树脂组合物,其特征在于,含有[1]~[6]的任一项中记载的含酰亚胺基树脂和固化剂(C)。

[10]一种粘接剂组合物,其特征在于,含有[9]中记载的树脂组合物。

[11]一种涂料组合物,其特征在于,含有[9]中记载的树脂组合物。

发明的效果

[0011] 本发明的含酰亚胺基树脂可以同时表现出优异的溶剂溶解性、柔软性、密合性。因此,本发明含酰亚胺基树脂可以优选用作粘接剂组合物和涂料组合物的原料。

具体实施方式

[0012] 以下,针对本发明的实施方式进行详述,但本发明不限于这些。

[0013] 本发明的含酰亚胺基树脂,其特征在于,含有具有酯基或醚基的二酐化合物(A)(以下称为二酐化合物(A)或也简称为(A)成分)以及长链脂肪族二元羧酸(B)(以下也简称为(B)成分)作为结构单元。

[0014] <含酰亚胺基树脂>

含酰亚胺基树脂是指具有酰亚胺基作为重复单元的树脂,即所谓的聚酰亚胺树脂,但除了酰亚胺基以外,还可具有例如酰胺基、氨基酯基、酯基、醚基等其他基团的结合作为

重复单元。

[0015] <二酐化合物(A)>

在将所得的含酰亚胺基树脂用作粘接剂组合物时,具有酯基或醚基的二酐化合物(A)因其酯基或醚基的极性,而具有可提升粘接剂与受粘接体表面的相互作用,表现出更牢固的粘接强度的效果。此外,酯基或醚基的存在使单体中的酸酐基彼此之间的距离变长。作为其结果,还可以期待因所得的聚酰亚胺系树脂中的酰亚胺基在树脂中的量降低带来的溶剂溶解性的提高。

[0016] 作为具有酯基的二酐化合物(A),例如可举出:乙二醇双偏苯三酸酐、丙二醇双偏苯三酸酐、1,4-丁二醇双偏苯三酸酐、六亚甲基二醇双偏苯三酸酐、聚乙二醇双偏苯三酸酐、聚丙二醇双偏苯三酸酐等亚烷基二醇双偏苯三酸酐。此外,作为具有醚基的二酐化合物(A),例如可举出:4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐、氧双邻苯二甲酸酐等。此外,还可以使用将这些化合物的任意1种氢化后的化合物。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。以构成含酰亚胺基树脂的总多元羧酸成分量为100摩尔%计时,(A)成分的共聚量优选为1~80摩尔%,更优选为10~60摩尔%,进一步优选为15~50摩尔%。成分的共聚量低于上述下限时,存在溶剂溶解性、粘接性较差的担忧,高于上述上限时,后述的长链脂肪族羧酸量相对变少,导致柔软性不足,此外原料价格升高,存在工业上不利的担忧。

[0017] <长链脂肪族二元羧酸(B)>

长链脂肪族二元羧酸(B)是指含有具有碳原子数为10以上的烷基链和2个羧酸的结构化合物。烷基链的一部分可以具有支链、环状结构、双键。例如可举出:十二烷二酸等各烷烃的两分子链末端具有羧酸的化合物、二聚酸等。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。这些之中优选为二聚酸。若使用二聚酸,则在将所得树脂组合物用于粘接剂或涂料用途时,容易表现出柔软性和溶剂溶解性。二聚酸是通过碳原子数为18的不饱和脂肪酸的二聚化生成的碳原子数36的二羧酸。作为二聚酸,还可以使用将不饱和键氢化后的二聚酸。

[0018] 由于含酰亚胺基树脂以芳香族为主体,因此通常溶剂溶解性较差。然而,由于本发明的含酰亚胺基树脂导入了长链脂肪族结构,因此树脂骨架柔软,溶剂溶解性提高。此外,含酰亚胺基树脂通常在粘接剂贴合工序、涂料涂布/干燥后的基材变形中缺乏流动性、柔软性,其结果难以获得对基材的充分粘接强度。但是,本发明的含酰亚胺基树脂中,作为结构单元,长链脂肪族二元羧酸(B)参与共聚,故由该脂肪族链而赋予流动性和柔软性,可在热压贴合时填充受粘接体表面凹凸,作为结果,能够提升粘接性。此外,通过赋予柔软性,其可随着涂料涂布/干燥后的基材变形而变形。以构成含酰亚胺基树脂的总多元羧酸成分量为100摩尔%计时,长链脂肪族二元羧酸(B)的共聚量优选为1~80摩尔%,更优选为10~70摩尔%,进一步优选为30~60摩尔%。长链脂肪族二元羧酸(B)的共聚量低于上述下限时,存在溶剂溶解性、粘接性、柔软性变差的担忧;超过上述上限时,则存在含酰亚胺基树脂不能获得良好的耐热性的担忧。

[0019] 含酰亚胺基树脂可具有上述(A)成分和(B)成分以外的多元羧酸成分。作为那样的多元羧酸成分,从提升所得的含酰亚胺基树脂和粘接剂或涂料组合物的耐热性的观点出发,优选使用具有芳香环的多元羧酸成分。作为具有芳香环的多元羧酸成分,例如可举出:偏苯三甲酸酐、均苯四酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐、联苯四羧酸二酐、萘四羧酸二酐、二苯基砜四羧酸二酐、茈四羧酸二酐、(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸、间苯二甲

酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸等。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。从耐热性、柔软性与粘接强度的平衡出发,以构成含酰亚胺基树脂的总多元羧酸成分量为100摩尔%计时,具有芳香环的多元羧酸成分的共聚量优选为20~90摩尔%,更优选为30~80摩尔%,进一步优选为40~70摩尔%。需要说明的是,其中在(A)成分具有芳香环时包含于该计算中。

[0020] 此外,作为多元羧酸成分,除了已作说明的具有芳香环的多元羧酸成分之外,还可在不损害本发明效果的程度内,使用已作说明的长链脂肪族或脂环族多元羧酸或多元羧酸的单酐或二酐化合物。例如,可举出:上述具有芳香环的多元羧酸成分的任意1种的氢化物、Meso-丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、戊烷-1,2,4,5-四羧酸二酐、环丁烷四羧酸二酐、环戊烷四羧酸二酐、环己烷-1-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、环己烷二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、2-甲基琥珀酸。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。

[0021] 对于含酰亚胺基树脂而言,可通过聚合作为主原料的多元羧酸成分与胺成分或异氰酸酯成分而制得。此时,作为胺成分,可以使用二官能以上的具有氨基的化合物;作为异氰酸酯成分,可以使用二官能以上的具有异氰酸酯基的化合物。

[0022] 作为构成含酰亚胺基树脂的异氰酸酯成分,从提升粘接剂组合物耐热性的观点出发,优选为具有芳香环的成分,例如可举出:二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯及其同分异构体以及二甲基二苯甲烷二异氰酸酯、二乙基二苯甲烷二异氰酸酯、二甲氧基二苯甲烷二异氰酸酯、二苯醚二异氰酸酯、二苯甲酮二异氰酸酯、二苯基砜二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、4,4'-[2,2双(4-苯氧基苯基)丙烷]二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯、二乙基联苯二异氰酸酯、二甲氧基联苯二异氰酸酯、二乙氧基联苯二异氰酸酯以及这些的同分异构体等。此外,作为胺成分,可举出将上述异氰酸酯成分的异氰酸酯基取代为氨基的成分。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。这些胺成分和异氰酸酯成分之中,从耐热性、柔软性与粘接强度的平衡出发,以构成含酰亚胺基树脂的总胺成分量或总异氰酸酯成分量为100摩尔%计时,具有芳香环的成分的共聚量优选为30摩尔%以上,更优选为40摩尔%以上,进一步优选为50摩尔%。上限没有特别限定,但通常为100摩尔%。

[0023] 此外,作为异氰酸酯成分或胺成分,除了已作说明的具有芳香环的异氰酸酯成分或胺成分之外,还可在不损害本发明效果的程度内,使用脂肪族或脂环族的异氰酸酯成分或胺成分。例如可举出:上述具有芳香环的异氰酸酯成分或胺成分的任意1种的氢化物、异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、亚丙基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等,作为胺成分,可举出:将这些异氰酸酯成分的异氰酸酯基取代为氨基的成分。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。从使用获得的含酰亚胺基树脂的树脂组合物的耐热性的观点出发,以总异氰酸酯成分和胺成分量为100摩尔%计时,这些成分的共聚量优选为50摩尔%以下,进一步优选为20摩尔%以下。

[0024] 在含酰亚胺基树脂中,为了增加与固化剂的反应点,提升所得的树脂组合物的耐热性,可共聚具有3个以上官能团的化合物。例如可举出:均苯三甲酸等多官能羧酸、5-羟基间苯二甲酸等具有羟基的二羧酸、5-氨基间苯二甲酸等具有氨基的二羧酸、丙三醇、聚甘油等具有3个以上羟基的化合物、三(2-氨基乙基)胺等具有3个以上氨基的化合物。以总多元羧酸成分量或总异氰酸酯成分量与胺成分量的合计量为100摩尔%计时,其共聚量优选为20摩尔%以下。超过20摩尔%时,存在树脂聚合时发生凝胶化,生成不溶物的担忧。

[0025] 在不损害本发明效果的程度内,作为赋予所得树脂柔软性的成分,可以使聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚硅氧烷等与含酰亚胺基树脂共聚。此时,含酰亚胺基树脂中的这些成分的共聚量较多时,存在耐热性、经济性受损的担忧,因此以总多元羧酸成分量或总异氰酸酯成分量与胺成分量的合计量为100摩尔%计时,这些成分的共聚量优选为10摩尔%以下。

[0026] <含酰亚胺基树脂的制造方法>

对于含酰亚胺基树脂而言,可以使用使多元羧酸成分与异氰酸酯成分发生反应来制造的方法(异氰酸酯法)、或使多元羧酸成分与胺成分发生反应生成酰胺酸后将其闭环的方法(直接法)、或使具有羧酸酐和羧酰氯的化合物与胺成分反应的方法(酰氯法)等公知方法进行制造。在工业上,基于副生成物的二氧化碳以气体被排除体系外的观点,异氰酸酯法有利。

[0027] 以下,对于含酰亚胺基树脂的制造法,代表性地对异氰酸酯法进行陈述,但也可通过使用各自对应的胺成分、具有羧酰氯的化合物,按照上述的直接法、酰氯法同样地制造含酰亚胺基树脂。

[0028] 含酰亚胺基树脂的聚合反应可在溶剂中将多元羧酸成分和异氰酸酯成分加热至60℃~200℃的同时通过搅拌进行。此时,多元羧酸成分/异氰酸酯成分的摩尔比例,优选为90/100~100/90的范围。需要说明的是,通常含酰亚胺基树脂中的多元羧酸成分和异氰酸酯成分的含量(共聚量)与聚合时的各成分的比例相同。此外,为了促进反应,可以使用氟化钠、氟化钾、甲醇钠等碱金属类、三乙二胺、三乙胺、1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环[4,3,0]-5-壬烯等胺类、二月桂酸二丁基锡等催化剂。这些催化剂过少时,则不能充分地获得作为目的的催化剂效果;过多时,则存在引起副反应的可能,因此以多元羧酸成分或异氰酸酯成分的任意较多的一方为100摩尔%计,优选使用0.01~5摩尔%,更优选使用0.1~3摩尔%。

[0029] 作为可以用于含酰亚胺基树脂的聚合反应的溶剂,例如可举出:N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-丁基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二甲基咪唑啉酮、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、环己酮、环戊酮等。其中,从所得的含酰亚胺基树脂的溶解性与聚合反应效率的良好度出发,优选为N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基乙酰胺。此外,聚合反应后可通过使用聚合反应中使用的溶剂或其他低沸点溶剂稀释来调整不挥发成分浓度、溶液粘度。这些可以单独使用,也可以组合多种使用。

[0030] 作为稀释用低沸点溶剂,可举出:甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂、己烷、庚烷、辛烷等脂肪族系溶剂、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇等醇系溶剂、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、环戊酮等酮系溶剂、乙醚、四氢呋喃等醚系溶剂、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等酯系溶剂等。

[0031] <树脂组合物>

本发明的含酰亚胺基树脂可以单独或根据需要组合固化剂(C)来用作粘接剂或涂料用树脂组合物。通过组合含酰亚胺基树脂与固化剂来使用,可以依靠与固化剂的反应,加固耐热性优异的含酰亚胺基树脂充分密贴于基材上的状态,赋予其优异的密合性,适合作为粘接剂和涂料。

[0032] <固化剂(C)>

作为与含酰亚胺基树脂组合使用的固化剂(C),没有特别限定,可举出:环氧树脂、

异氰酸酯系固化剂、聚碳二亚胺等。这些之中,从与含酰亚胺基树脂的反应温度和反应时间适合、此外获得的反应物的耐热性、混合含酰亚胺基树脂与固化剂后的稳定性的观点出发,优选为环氧树脂。

[0033] 环氧树脂可以使用硅酮、聚氨酯、聚酰亚胺、聚酰胺等进行改性,此外还可以在分子骨架内含有硫原子、氮原子等。作为环氧树脂,例如可举出:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂、六氢邻苯二甲酸缩水甘油酯、上述双酚型环氧树脂的氢化物、上述酚醛清漆型环氧树脂的氢化物等脂环族环氧树脂、二聚酸缩水甘油酯、环氧化聚丁二烯、环氧化大豆油等线状脂肪族环氧树脂等。从反应物的耐热性、含酰亚胺基树脂与固化剂混合后的稳定性、环氧树脂的环氧当量优选为100~300g/eq,更优选为150~200g/eq。此外,环氧树脂的种类优选为具有芳香环的树脂,进一步优选为双酚型环氧树脂和酚醛清漆型环氧树脂。

[0034] 作为环氧树脂的市售品,例如可举出:三菱化学株式会社制造的商品名jER828、1001等双酚A型环氧树脂、日铁化学&材料株式会社制造的商品名ST-2004、2007等氢化双酚A型环氧树脂、DIC株式会社制造的EXA-9726、日铁化学&材料株式会社制造的商品名YDF-170、2004等双酚F型环氧树脂、三菱化学株式会社制造的商品名jER152、154、Dow Chemical公司制造的商品名DEN-438等苯酚酚醛清漆型环氧树脂、DIC株式会社制造的商品名HP7200、HP7200H等二环戊二烯型环氧树脂、日铁化学&材料株式会社制造的商品名YDCN-700系列、日本化药株式会社制造的商品名EOCN-125S、103S、104S等甲酚酚醛清漆型环氧树脂、日铁化学&材料株式会社制造的商品名YD-171等可挠性环氧树脂、三菱化学株式会社制造的商品名Epon1031S、BASF JAPAN株式会社制造的商品名Araldite 0163、Nagase Chemtex株式会社制造的商品名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造的商品名Epikote 604、日铁化学&材料株式会社制造的商品名YH-434、BASF JAPAN株式会社制造的商品名Araldite PT810等含杂环环氧树脂、大赛璐化学工业株式会社制造的商品名CELLOXIDE 2021、EHPE3150、UCC公司制造的ERL4234等脂环式环氧树脂、DIC株式会社制造的商品名EPICLONEXA-1514等双酚S型环氧树脂、日产化学工业株式会社制造的TEPIC等异氰脲酸三缩水甘油酯、三菱化学株式会社制造的商品名YX-4000等双二甲酚型环氧树脂、三菱化学株式会社制造的商品名YL-6056等双酚型环氧树脂、三菱气体化学株式会社制造的商品名TETRAD-X、TETRAD-C、日本化药株式会社制造的商品名GAN、住友化学株式会社制造的商品名ELM-120等缩水甘油胺型环氧树脂。

[0035] 以树脂组合物的不挥发成分整体为100质量%计时,本发明的树脂组合物中的含酰亚胺基树脂的含量优选为30~99质量%,进一步优选为60~95质量%。含酰亚胺基树脂的含量过少时,树脂组合物中的高分子量成分变少,因此变脆,存在难以操作的担忧。另一方面,含酰亚胺基树脂的含量过多时,固化剂的比例变少,固化不充分,因此存在耐热性下降的担忧。此外,以树脂组合物的不挥发成分整体为100质量%计时,本发明的树脂组合物中的固化剂(C)的含量优选为1~70质量%,进一步优选为5~40质量%。固化剂(C)的含量过少时,不能获得充分的热固化性,作为结果存在粘接剂组合物的耐热性变差的担忧。固化剂(C)的含量过多时,树脂组合物的柔软性受损,存在粘接强度下降的担忧。

[0036] <其他成分>

在本发明的树脂组合物中,特别地在固化剂为环氧树脂时,可以在不损害特性的范围内添加使环氧树脂固化的进一步的固化剂、用于促进环氧树脂与含酰亚胺基树脂反应的固化催化剂。作为相关的固化剂,只要为与环氧树脂反应的化合物,就没有特别限定,例如可举出:胺系固化剂、具有酚性羟基的化合物、具有羧酸的化合物、具有酸酐的化合物等。这些固化剂用于调整环氧树脂与含酰亚胺基树脂的官能团当量。作为固化催化剂,只要促进环氧树脂与含酰亚胺基树脂和上述固化剂的反应就没有特别限制,例如可举出:四国化成工业株式会社制造的2MZ、2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZ等咪唑衍生物、甲基胍胺、苯并胍胺等胍胺类、二氨基二苯甲烷、间苯二胺、间苯二甲胺、二氨基二苯砜、二氰二氨、尿素、尿素衍生物、三聚氰胺、多酰肼等多胺类、这些的有机酸盐和/或环氧加成物、三氟化硼的胺络合物、乙基二氨基-S-三嗪、2,4-二氨基-S-三嗪、2,4-二氨基-6-二甲苯基-S-三嗪等三嗪衍生物、三甲胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛胺、N-苄基二甲胺、吡啶、N-甲基吗啉、六(N-甲基)三聚氰胺、2,4,6-三(二甲基氨基苯酚)、四甲基胍、DBU(1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯)、DBN(1,5-二氮杂双环[4,3,0]-5-壬烯)等叔胺类、这些的有机酸盐和/或四苯硼酸盐、聚乙烯酚、聚乙烯酚溴化物、三丁基膦、三苯基膦、三-2-氰乙基膦等有机膦类、三正丁基(2,5-二羟基苯基)溴化膦、十六烷基三丁基氯化膦、四苯基磷鎓四苯硼酸盐等季膦盐类、苄基三甲基氯化铵、苯基三丁基氯化铵等季铵盐类、上述多元羧酸酐、二苯基四氟硼酸碘鎓盐、三苯基硫鎓六氟锑酸盐、2,4,6-三苯基硫代吡喃六氟磷酸盐、Irgacure-261(CibaSpecialtyChemicals株式会社制造)、Optoma-SP-170(株式会社ADEKA制造)等光阳离子聚合催化剂、苯乙烯-马来酸酐树脂、异氰酸苯酯与二甲胺的等摩尔反应物、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等有机多异氰酸酯与二甲胺的等摩尔反应物等。这些固化剂和固化催化剂均可单独地使用,或组合2种以上使用。

[0037] 在本发明的树脂组合物中,可以以提升对基材的粘接性的目的,添加硅烷偶联剂。作为其具体例,可举出:氨基硅烷、巯基硅烷、乙烯基硅烷、环氧硅烷、甲基丙烯酰基硅烷、异氰酸酯硅烷、酮亚胺硅烷或者这些的混合物或反应物、或者通过这些与多异氰酸酯的反应制得的化合物等。作为这样的硅烷偶联剂,例如可举出:3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷、二(三甲氧基硅基丙基)胺、二(三乙氧基硅基丙基)胺、双甲氧基二甲氧基硅基丙基胺、双乙氧基二乙氧基硅基丙基胺、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷等氨基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基乙基二乙氧基硅烷等巯基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三-(2-甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷等乙烯基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基二甲基乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基

硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等甲基丙烯酰基硅烷、异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷等异氰酸酯丙基硅烷、酮亚胺化丙基三甲氧基硅烷、酮亚胺化丙基三乙氧基硅烷等酮亚胺硅烷。这些均可单独地使用1种,或合用2种以上使用。这些硅烷偶联剂中,由于环氧硅烷具有反应性的环氧基,因此能够与含酰亚胺基树脂发生反应,从提升耐热性、耐湿热性的观点出发而优选。以树脂剂组合物的不挥发成分整体为100质量%计时,硅烷偶联剂的混合量优选为0~3质量%,更优选为0~2质量%。配合量超出上述范围时倾向于耐热性下降。

[0038] 在本发明的树脂组合物中,可在不损害本发明效果的范围内,以提升耐热性的目的,添加有机填料、无机填料。作为有机填料,可举出:作为耐热性树脂的聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等粉末。此外,作为无机填料,例如可举出:二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、氧化钽(Ta_2O_5)、氧化锆(ZrO_2)、氮化硅(Si_3N_4)、钛酸钡($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)、碳酸钡(BaCO_3)、钛酸铅($\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$)、锆钛酸铅(PZT)、锆钛酸镧铅(PLZT)、氧化镓(Ga_2O_3)、尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、滑石(talc)($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、钛酸铝($\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$)、含氧化钇氧化锆($\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$)、硅酸钡($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$)、氮化硼(BN)、碳酸钙(CaCO_3)、硫酸钙(CaSO_4)、氧化锌(ZnO)、钛酸镁($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、硫酸钡(BaSO_4)、有机膨润土、粘土、云母、氢氧化铝、氢氧化镁、次膦酸金属盐等。其中,从分散的容易度、提升耐热性的效果出发,优选二氧化硅。这些均可单独地,也可组合2种以上使用。此外,这些有机填料和无机填料的添加量相对于树脂组合物的不挥发成分,优选为1~30质量%,进一步优选为3~15质量%。有机填料、无机填料的添加量过多时,存在涂膜脆化的担忧,添加量过少时,存在不能获得充分的提升耐热性效果的担忧。

此外,作为涂料树脂组合物,也可以以着色为目的使用各种含量。

[0039] 在本发明的树脂组合物中,可在不损害本发明效果的范围内,以赋予阻燃性的目的添加阻燃剂。作为可用的阻燃剂没有特别限制,可以使用通常的填料系阻燃剂、溶剂溶解性的阻燃剂,这些均可单独地或组合2种以上使用。

[0040] <粘接剂组合物>

本发明的含酰亚胺基树脂和本发明的树脂组合物,由于对基材的密合性和柔软性优异,故适合作为含有这些的粘接剂组合物使用。在用作粘接剂情况下的用途没有限制,特别地由于对金属、耐热性膜的密合性优异,因此适合于金属之间、耐热性膜之间或金属与耐热性膜间的贴合。因仍然保持着聚酰亚胺树脂所有的耐热性、绝缘性,故更具体地适用于电气电子制品的部件等构成。此外,作为金属之间的贴合或金属与工程塑料的贴合用途,也可用于汽车结构用、内饰用粘接剂、建筑用粘接剂。

[0041] <涂料组合物>

本发明的含酰亚胺基树脂和本发明的树脂组合物因其对基材的密合性和柔软性优异,故适合作为含有这些的涂料组合物使用。在用作涂料剂情况下的用途没有特别限制,特别地由于对金属、耐热性膜的密合性优异或柔软性也优异,因此也适合于要求将涂料涂布干燥后折弯基材等的加工适应性的用途中。

实施例

[0042] 以下,通过实施例证实本发明的效果,但本发明并不限于这些。需要说明的是,实施例中的特性评价按照以下的方法进行。

[0043] (溶剂溶解性的评价方法)

以下记载的含酰亚胺基树脂的聚合中,在将其稀释、取出后和混合固化剂作为粘接剂组合物的1小时后的3个时间点上,观察溶液的流动性,基于以下的评价基准评价溶剂溶解性。

(评价基准)

A:在上述的任意时间点上均维持着流动性

B:在上述的任意1个时间点上不能维持流动性,发生不溶化或固化

[0044] (作为粘接剂的粘接性的评价方法)

将树脂组合物溶液涂布于聚酰亚胺膜(kaneka制造Apical12.5NPI)至干燥后的厚度达20 μm ,在140 $^{\circ}\text{C}$ 下使用热风干燥机干燥3分钟,获得B阶状态的样品。将该B阶样品的树脂组合物涂布面与铜箔(JX日矿日石制造BHY厚度18 μm)的光泽面重叠,放入加热至150 $^{\circ}\text{C}$ 的炉中,热固化4小时。针对热固化后的样品,使用拉伸试验机(岛津制造自动绘图AG-X plus),在25 $^{\circ}\text{C}$ 的氛围下,以50mm/min的速度将铜箔沿180 $^{\circ}$ 的方向抽剥,测定粘接强度,按照以下的评价基准评价粘接性。

(评价基准)

A:粘接强度为0.5N/mm以上

B:粘接强度低于0.5N/mm

[0045] (作为涂料的密合性评价方法)

在厚度0.3mm的铝板上涂布混合了固化剂的树脂组合物至干燥后的厚度达5 μm ,在100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥固化5分钟,在230 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥固化10分钟后,在树脂组合物涂布面上切出10格 $\times$ 10格的合计100格的格子状切口,在其表面上贴附透明胶带(注册商标),以60 $^{\circ}$ 的角度剥离透明胶带,观察有无树脂组合物的剥离,按照以下的评价基准评价密合性。

(评价基准)

A:1格也未剥离

B:存在1格以上的剥离

[0046] (作为涂料的加工适应性评价方法)

在厚度0.3mm的铝板上涂布混合了固化剂的树脂组合物至干燥后的厚度达5 μm ,在100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥固化5分钟,在230 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥固化10分钟后,将树脂组合物涂布面朝向外侧折弯180 $^{\circ}$,观察此时折弯部分的树脂组合物有无裂纹、剥离,按照以下的评价基准评价加工适应性。

(评价基准)

A:无裂纹和剥离

B:有裂纹或剥离

[0047] (含酰亚胺基树脂(1)的制造例)

向配备了搅拌机、冷却管、氮气导入管和温度计的4口可分离烧瓶中,添加30摩尔份偏苯三酸酐、20摩尔份BPADA、50摩尔份二聚酸、100摩尔份二苯甲烷二异氰酸酯以及作为聚合溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮至脱羧后的树脂成分浓度达40质量%,在氮气下升温至100 $^{\circ}\text{C}$ 使其反应2小时,进一步地升温至150 $^{\circ}\text{C}$ 使其反应5小时。之后,添加作为稀释溶剂的环己酮稀释至树脂成分的浓度为30质量%,制得含酰亚胺基树脂(1)的溶液。

[0048] (含酰亚胺基树脂(2)~(13)的制造例)

除了将原料以及溶剂的种类和量变更为表1所示的树脂组成之外,按照与含酰亚胺基树脂1相同的方法,制作含酰亚胺基树脂(2)~(13)溶液。

[0049] 表1中使用的原料的详细内容如以下所述。

二聚酸:Croda制造PRIPOL1013

氢化二聚酸:Croda制造PRIPOL1009

十二烷二酸:富士胶片和光纯药工业株式会社制造

BPADA:富士胶片和光纯药工业株式会社制造4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐

ODPA:东京化成工业制造氧双邻苯二甲酸酐

TMEG:新日本理化株式会社制造乙二醇双偏苯三酸酐

TPMG:TryleadChemical制造丙二醇双偏苯三酸酐

TMA:富士胶片和光纯药工业株式会社制造偏苯三酸酐

PMDA:东京化成工业公司均苯四酸酐

MDI:富士胶片和光纯药工业株式会社制造二苯甲烷二异氰酸酯

TDI:东京化成工业制造甲苯二异氰酸酯

ToDI:日本曹达制造二甲基联苯二异氰酸酯

NMP:富士胶片和光纯药工业株式会社制造N-甲基-2-吡咯烷酮

DMAc:富士胶片和光纯药工业株式会社制造N,N-二甲基乙酰胺

[0050] [表1]

		含酰亚胺基树脂												
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
树脂组成 (摩尔%)	二聚酸	50	40		70	20	40	50	40	50			70	
	氢化二聚酸			50										
	十二烷二酸										30			
	BPADA	20		20	20	60	20			20	30	20		
	ODPA							20						
	TMEG		20				20							
	TPMG								20					
	TMA	30	40	30	10	20	10	30	40	30	40	80	30	40
	PMDA						10							60
	MDI	100	100	80		100	100	100	100	100	100	100	100	100
聚合溶剂	TDI			20										
	ToDI				80									
稀释溶剂	NMP	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○
	DMAc									○				
稀释溶剂	环己酮	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○
	甲苯									○				

[0051] <实施例1>

混合以固形物成分计为85质量份的含酰亚胺基树脂(1)溶液和以固形物成分计为15质量份的jER828(作为固化剂的环氧树脂(C))制作树脂组合物。需要说明的是,针对jER828,事先调制固形物成分为30质量%的二甲基乙酰胺溶液来使用。针对所得的粘接剂组合物,实施作为粘接剂的粘接性、作为涂料的密合性和加工适应性的各种评价。结果如表2所示。

[0052] <实施例2~13、比较例1~3>

除了将含酰亚胺基树脂、固化剂的种类和量变更为表2所示的粘接剂组合物混合之外,按照与实施例1相同的方法,制作树脂组合物。需要说明的是,针对固化剂,事先调制

固形物成分为30质量%的二甲基乙酰胺溶液来使用。对所得粘接剂组合物,实施作为粘接剂的粘接性、作为涂料的密合性和加工适应性的各种评价。结果如表2所示。

[0053] 表2中使用的固化剂的详细内容如以下所述。

jER828:三菱化学制造的环氧树脂(双酚型环氧树脂环氧当量189g/eq)

jER152:三菱化学制造的环氧树脂(苯酚酚醛清漆型环氧树脂环氧当量177g/eq)

jER1001:三菱化学制造的环氧树脂(双酚型环氧树脂环氧当量475g/eq)

[0054] [表2]

树脂组合物的混合 (固形物成分质量%)		实施例											比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
含酰亚胺基 树脂	(1)	85									90	70			
	(2)		85												
	(3)			85											
	(4)				85										
	(5)					85									
	(6)						85								
	(7)							85							
	(8)								85						
	(9)									85					
	(10)														
	(11)												85		
	(12)													85	
	(13)														85
固化剂	jER828	15		15	15	15	15	15	15	15			15	15	15
	jER152		15									30			
	jER1001										10				
评价结果	溶剂溶解性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	作为粘接剂的粘接性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	不能评价
	作为涂料的密合性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	不能评价
	作为涂料的加工适应性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	不能评价

[0055] 由表2可知,满足本发明的必要条件的实施例1~11的树脂组合物能够同时表现出优异的溶剂溶解性、柔软性、密合性,适合于粘接剂和涂料用途。与此相对,在比较例1中由于含酰亚胺基树脂不具有长链脂肪族二元羧酸(B)作为结构单元,因此虽然表现出作为涂料对基材的密合性,但在试验时伴随着树脂组合物的大变形的粘接剂粘接性和涂料加工适应性的评价中,柔软性不足,不能获得良好的结果。在比较例2中,由于含酰亚胺基树脂不具有具有酯基或醚基的二酐化合物(A)作为结构单元,因此对基材的密合性较差,作为结果的粘接剂粘接性、涂料密合性、涂料加工适应性较差。在比较例3中,由于含酰亚胺基树脂不具有具有酯基或醚基的二酐化合物(A)和长链脂肪族二元羧酸(B)作为结构单元,因此溶剂溶解性极差,在含酰亚胺基树脂的聚合中树脂不溶化。因此,不能获得树脂组合物,不能作为粘接剂和涂料进行评价。

产业上的可利用性

[0056] 由于使用本发明含酰亚胺基树脂的树脂组合物的溶剂溶解性、柔软性、密合性优异,因此适合于粘接剂、涂料等用途。因此,本发明在工业上极其有用。