

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3879200号  
(P3879200)

(45) 発行日 平成19年2月7日(2007.2.7)

(24) 登録日 平成18年11月17日(2006.11.17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 491/048 (2006.01)

C O 7 D 491/048

C O 7 D 209/48 (2006.01)

C O 7 D 209/48

Z

C O 8 G 18/34 (2006.01)

C O 8 G 18/34

Z

C O 8 G 73/12 (2006.01)

C O 8 G 73/12

C O 8 F 20/36 (2006.01)

C O 8 F 20/36

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-265816  
 (22) 出願日 平成9年9月30日(1997.9.30)  
 (65) 公開番号 特開平11-106469  
 (43) 公開日 平成11年4月20日(1999.4.20)  
 審査請求日 平成16年4月9日(2004.4.9)

(73) 特許権者 000002886  
 大日本インキ化学工業株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (74) 代理人 100124970  
 弁理士 河野 通洋  
 (72) 発明者 一ノ瀬 栄寿  
 千葉県市原市辰巳台東4-4  
 (72) 発明者 山科 洋三  
 千葉県市原市辰巳台東4-4  
 (72) 発明者 国友 秀夫  
 千葉県千葉市美浜区稲毛海岸3-3-6-302  
 (72) 発明者 石川 英宣  
 千葉県市原市若宮6-5-4

最終頁に続く

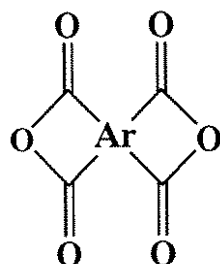
(54) 【発明の名称】 硬化型イミド樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)

【化1】



(1)

(ただし、式中のArは芳香環を含む有機基を表す。)

で示されるテトラカルボン酸二無水物と、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(a)とを、無水酸基のモル数がイソシアネート基のモル数に対して過剰となる条件下で反応させることを特徴とする硬化型イミド樹脂の製造方法。

【請求項2】

上記一般式(1)で示されるテトラカルボン酸二無水物と、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(a)とを、無水酸基のモル数がイ

ソシアネート基のモル数に対して過剰となる条件下で反応させて末端に無水酸基を有するイミド樹脂とした後、水又はアルコール性水酸基を有する化合物と反応させて無水酸基を開環させる請求項 1 に記載の硬化型イミド樹脂の製造方法。

【請求項 3】

上記一般式 ( 1 ) で示されるテトラカルボン酸二無水物と、少なくとも 1 つの ( メタ ) アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物 ( a ) とを、無水酸基のモル数がイソシアネート基のモル数に対して過剰となる条件下で反応させて末端に無水酸基を有するイミド樹脂とした後、少なくとも 1 つの ( メタ ) アクリロイル基及び水酸基を有する化合物 ( b ) と反応させて無水酸基を開環させる請求項 1 に記載の硬化型イミド樹脂の製造方法。

10

【請求項 4】

上記一般式 ( 1 ) で示されるテトラカルボン酸二無水物がピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン - 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラカルボン酸二無水物であり、かつ、少なくとも 1 つの ( メタ ) アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物 ( a ) が、イソシアネートエチル ( メタ ) アクリレートである請求項 1、2 又は 3 に記載の硬化型イミド樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な硬化型イミド樹脂の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、特に分子内にイミド基を含有するウレタンアクリレートであり、耐熱性、電気特性等に優れた硬化型イミド樹脂の製造方法を提供するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

近年 紫外線や電子線で硬化する活性エネルギー線硬化型樹脂は、その硬化速度や環境保護の観点から、熱硬化型樹脂や熱可塑性樹脂からの代替が進んでいる。こうした中、各種分野において活性エネルギー線硬化型樹脂の耐熱性や電気特性の向上の要求をされている。

【0003】

現在、活性エネルギー線硬化型樹脂は、エステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等多種多様にわたっているが 性能には限界がある。

30

【0004】

また、従来から、耐熱性高分子となる活性エネルギー線硬化型樹脂および組成物として、その成分として イミド基を含有してなる樹脂が検討されている。たとえば、その成分のポリイミド前駆体であるポリアミック酸に化学線により二量化、または重合可能な炭素 - 炭素二重結合、アミノ基またはその四級化塩を含む化合物をイオン結合を介して導入した組成物 ( 特公昭 59 - 52822 号公報 )、ポリアミック酸のカルボキシル基にエステル結合で感光性基を導入した組成物 ( 特公昭 55 - 30207 号公報、特公昭 55 - 41422 号公報 ) ポリアミック酸のカルボキシル基にエステル結合やイオン結合でメタクリロイル基を導入した組成物 ( 特開昭 56 - 38038 号公報、特公昭 59 - 52822 号公報 ) 等がある。

40

【0005】

このような従来の技術は、すべてイミド結合を生成させるため、光による重合や反応の後熱処理によりイミド前駆体を閉環しイミド化するものである。しかし、この際、感光基の部分は、離脱して揮散し、ポイドやピンホール、膜厚減少、平坦性が得られないといった課題を有している。

【0006】

また、特開昭 58 - 13657 号公報や特開昭 57 - 133108 号公報では、イミド基含有の 2 塩基酸と分子内に架橋可能な 2 重結合を有する 2 塩基酸を併用し、ポリオール化合物とともに縮合エステル化を行い分子末端に水酸基を有する不飽和エステルイミド含

50

有の組成物に関する技術が開示されている。

【 0 0 0 7 】

これら方法では、すでにイミド基を分子内に有していて 後工程でイミド閉環を行う必要が無い為、上述の問題が回避できるが、剛直な分子主鎖に反応性の 2 重結合を有している為光での反応性に劣り、またもともとイミド結合を有しているため N - メチルピロリドン等の毒性のある極性溶剤を使用しなければならない問題があり、さらに残留するポリオールを除去しなければならない問題点を有している。

【 0 0 0 8 】

また、特開昭 5 4 - 8 9 6 2 3 号公報や特開昭 5 4 - 9 1 2 1 8 号公報では、アミド・イミド基を有し、かつ分子内に反応性 2 重結合を有する化合物を開示しているが、同様に光反応性と溶解性に問題を有していて、かつ製造時の精製や反応が複雑である等の製造面でも問題を有していた。

10

【 0 0 0 9 】

特開平 5 - 2 3 2 7 0 1 号公報においても、イミド基を有し、かつ分子内に反応性 2 重結合を有する化合物を開示しているが、同様に光反応性と溶解性に問題を有していて、かつ製造時の精製やアミンをイミド基生成の原料としている点で 2 重結合とのマイケル付加反応を起こし安定性が悪いといった問題を有している。

【 0 0 1 0 】

また、特開平 8 - 2 8 3 3 5 6 号公報では、アミドイミド基を有し、かつ樹脂内にシクロヘキサジカルボン酸を 2 0 % 以上有し、さらに組成物中及び / または樹脂中に反応性 2 重結合を有する化合物を開示しているが、この技術は合成において、 $\gamma$ -ブチロラクトンやジメチルイミダゾリジンといった毒性のある特殊な溶剤を使用する必要がある。さらに二重結合を直接樹脂骨格に導入する方法が明らかとなっておらず、実施例では希釈剤として使用している。そのためアミドイミド樹脂は硬化反応にほとんど寄与しておらず、硬化した際、硬化物の特性は、希釈剤の特性に大きく左右されやすいといった問題を有している。

20

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の様な従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、活性エネルギー線硬化型樹脂の耐熱性や電気特性の向上を改良するとともに溶剤に可溶で、かつ光硬化性が向上し、製造が容易である新規な硬化型イミド樹脂の製造方法を提供するものである。

30

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式 ( 1 ) で示されるテトラカルボン酸二無水物と ( メタ ) アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物等を、無水酸基のモル数がイソシアネート基のモル数に対して過剰となる条件下で反応させて得られる硬化型イミド樹脂が上記課題を解決することができることを見だし、本発明を完成させるに至った。

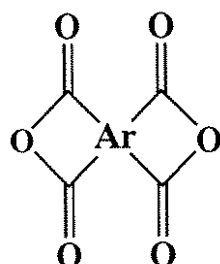
【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明は、下記一般式 ( 1 )

40

【 0 0 1 4 】

【化 2】



(1)

50

(ただし、式中の Ar は芳香環を含む有機基を表す。)

で示されるテトラカルボン酸二無水物と、少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物 (a) とを、無水酸基のモル数がイソシアネート基のモル数に対して過剰となる条件下で反応させることを特徴とする硬化型イミド樹脂の製造方法に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の硬化型イミド樹脂の製造方法は、上記一般式 (1) で示されるテトラカルボン酸二無水物と少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物 (a) とを、無水酸基のモル数がイソシアネート基のモル数に対して過剰となる条件下で反応させる方法であり、これらの反応に際しては、必要に応じてイミド基の繰り返し単位を生成させる為、さらに分子内に 2 つのイソシアネート基を有する化合物 (c1) を反応させることができる。

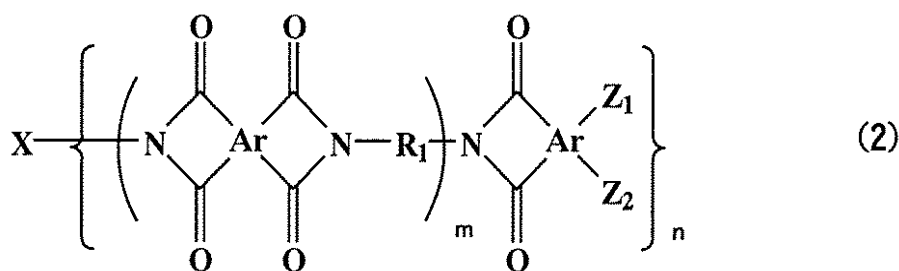
10

【0016】

上記本発明の製造方法で得られる硬化型イミド樹脂としては、たとえば下記一般式 (2)

【0017】

【化3】



20

で示される数平均分子量が 300 ~ 50,000 の硬化性イミド樹脂が挙げられる。

【0018】

式中、X は、(メタ) アクリロイル基を有する有機基を表し、樹脂原料の少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル基及び水酸基を有する化合物 (a) の残基を表すものである。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub> は、一方がカルボキシル基であり、他方がカルボキシル基以外の有機基であるか、ともにカルボキシル基であるか、又は、Z<sub>1</sub> と Z<sub>2</sub> が結合して無水酸を形成していてもよい有機基を表し、樹脂原料の上記一般式 (1) で示されるテトラカルボン酸二無水物の残基、又はこの無水物を開環した基を表すものである。

30

【0019】

また、Ar は少なくとも 1 つの芳香環を含む有機基を表す。樹脂中に芳香環を有することによりイミド樹脂の耐熱性や物性の向上効果が得られる。芳香環の数は特に制限されないが、1 ~ 2 が好ましい。

【0020】

n は 1 ~ 10 の整数であり、m は 0 又は 1 ~ 10 の整数である。n、m が 10 を越えるとイミド樹脂の溶解性が悪化したり、イミド樹脂の合成が困難となる。特に n は 1 ~ 3 の整数が好ましく、m は 0 又は 1 ~ 8 の整数が好ましい。

40

【0021】

式中 R<sub>1</sub> は、有機基を表すものであり、樹脂原料の分子内に 2 つのイソシアネート基を有する化合物 (c1) の残基を表すものである。この有機基としては、特に限定するものではないが、例えば脂肪族、脂環族、芳香族、ヘテロ環状等有する化合物等が挙げられる。これらのうち耐熱性の点で、環状構造を有するものが好ましい。

【0022】

上記本発明の製造方法で用いる上記一般式 (1) で示されるテトラカルボン酸二無水物

50

としては、たとえばピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ベンゼン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル - 2, 2', 3, 3' - テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン - 2, 3, 6, 7 - テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、4, 8 - ジメチル - 1, 2, 3, 5, 6, 7 - ヘキサヒドロナフタレン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、2, 6 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 7 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - テトラクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン - 1, 3, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ベリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4 - カルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物等の分子内に芳香族有機基を有するテトラカルボン酸の無水物が挙げられる。これらの化合物の1種又は2種以上を用いることができる。これらのテトラカルボン酸の無水物の中で、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物が好適に使用できる。

10

20

**【0023】**

また、酸無水物としてその一部にトリカルボン酸の無水物を併用することができる。トリカルボン酸無水物としては、例えば無水トリメリット酸、ナフタレン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸無水物などが挙げられる。

**【0024】**

少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(a)としては、イソシアナートエチルアクリレート、イソシアナートプロピルアクリレート、イソシアナートブチルアクリレート、イソシアナートペンチルアクリレート、イソシアナートヘキシルアクリレート、イソシアナートオクチルアクリレート、イソシアナートデシルアクリレート、イソシアナートオクタデシルアクリレート、イソシアナートエチルメタクリレート、イソシアナートプロピルメタクリレート、イソシアナートブチルメタクリレート、イソシアナートペンチルメタクリレート、イソシアナートヘキシルメタクリレート、イソシアナートオクチルメタクリレート、イソシアナートデシルメタクリレート、イソシアナートオクタデシルメタクリレート等が挙げられる。

30

**【0025】**

また、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(a)としては、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b)と少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)との反応によって得られる分子内にウレタン結合を有する化合物を使用しても良く、また上記ウレタン結合を有しない化合物との併用を行っても良い。

40

**【0026】**

こうした少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b)と少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)との反応によって少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物(a)を合成し、一般式(1)で示されるテトラカルボン酸二無水物と反応させる場合は、分子内にイミド基とウレタン基を有する化合物を生成することになり、溶解性や物性の面から好ましいものである。

**【0027】**

かかる少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b)とし

50

ては、例えば 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレートまたはグリシジル (メタ) アクリレート - (メタ) アクリル酸付加物、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレートなど各種の水酸基を有する (メタ) アクリレート化合物、上掲の水酸基を有する (メタ) アクリレート化合物と  $\epsilon$ -カプロラクトンとの開環反応物などを挙げるができる。

10

**【0028】**

さらに、少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル基及び水酸基を有する化合物 (b) として、各種エポキシ化合物と (メタ) アクリル酸を反応させて得られるエポキシ (メタ) アクリレートも使用することができる。エポキシ基と (メタ) アクリル酸との反応によりエポキシ環が開環し、この時 (メタ) アクリル酸エステルと水酸基が生成される。

**【0029】**

かかるエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノール A 型エポキシ、ビスフェノール S 型エポキシ、ビスフェノール F 型エポキシ、フェノールノボラックエポキシ、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化合物、2, 2', 6, 6' - テトラメチルビフェノールのエポキシ化合物等の芳香族エポキシ樹脂やネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルや 1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのごとき脂肪族エポキシ樹脂や 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサノカルボキシレートやビス - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) アジペートのごとき脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートのごときヘテロ環含有のエポキシ樹脂も使用可能である。

20

**【0030】**

少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する化合物 (c) としては、分子内に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物が使用可能であるが、イミド基の繰り返し単位生成の為に使用するイソシアネート化合物としては、2 官能のものが合成の安定性の上好ましい。

30

**【0031】**

かかる少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する化合物 (c) としては、たとえば o - トリレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネート、p - キシレンジイソシアネート、m - キシレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3' - ジメチルジフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、3, 3' - ジエチルジフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、m - キシレンジイソシアネート、p - キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類、またイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボヌレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族、脂環族のイソシアネートなどが挙げられる。

40

**【0032】**

また、こうしたイソシアネート化合物の一種類以上のビュレット体、または、ヌレート体等のポリイソシアネート原料も使用することができ、さらに上記イソシアネート化合物と各種ポリオールとのウレタン化反応によって得られるアダクト体を使用することもできる。こうしたイソシアネート原料中では、脂肪族、脂環族のイソシアネートが溶解性や反応性の面で好ましく、好適に使用できる。

**【0033】**

50

また上述のアダクト体を製造するに際し使用する各種ポリオールとしては、2官能以上のポリオールが使用できる。ポリオールの水酸基とイソシアネート基の反応比率としてモル比でイソシアネート過剰で行うことが好ましい。またポリオールの分子量としては、5,000以下のものを使用できる。

【0034】

また、こうしたポリオールのうち代表例を挙げれば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジクロロネオペンチルグリコール、ジプロモネオペンチルグリコール、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジオール、スピログリコール、トリシクロデカンジメチロール、水添ビスフェノールA、エチレンオキサイド付加ビスフェノールA、プロピレンオキサイド付加ビスフェノールA、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等が挙げられる。

10

【0035】

3官能以上のポリオール化合物としては、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールエタン、ジトリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセロール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキサノール-1、トリス2ヒドロキシエチルイソシアヌレート、マンニット、ソルビトール、イノシトール、グルコース類などが挙げられる。これらのうち、ジペンタエリスリトールが、特に好ましく用いられる。

20

【0036】

また、ここで言うポリオール化合物としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等も使用でき、単独又は2種以上の併用して用いてもよい。またポリオール化合物の分子量の制限はないが、100~5,000のものが好ましい。

【0037】

かかるポリエステルポリオールとしては、上述のポリオール成分とカルボン酸含有化合物の反応によって得られるポリエステルポリオール、メタノール、エタノール等のアルコールエステル化合物、 $\epsilon$ -カプロラクトンと上述のポリオール成分との開環反応によって得られるラクトンポリオール等が挙げられる。

30

【0038】

かかるカルボン酸含有化合物としては、公知慣用の各種のカルボン酸、またはそれらの酸無水物が使用でき、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととどめれば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼライン酸、

40

【0039】

2,2,4-トリメチルアジピン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、またはジメチル-ないしはジエチルエステルの如き、5-ナトリウム-スルホイソフタル酸のジ-低級アルキルエステル類、

【0040】

あるいは、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1,10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタン酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロムフタル酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸もしくはピロメリット酸

50

、またはこれらの酸無水物等が挙げられる。

【0041】

また、ポリエーテルポリオールとしては、公知慣用のものが使用できるがそのうちでもとくに代表的なもののみを例示するにとどめれば、ポリテトラメチレングリコール、プロピレンオキサイド変性ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド変性ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のエーテルグリコールあるいは、2官能以上のポリオールを開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサンド、テトラヒドロフラン、メチル等のアルキル基を置換されたテトラヒドロフラン等環状エーテルを一種以上で開環重合してできるポリエーテルポリオール等が挙げられる。

10

【0042】

また、ここで言うポリカーボネートポリオールとしては、特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ジフェニルカーボネート、ビスクロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、フェニル-トルイル-カーボネート、フェニル-クロロフェニル-カーボネートもしくは2-トリル-4-トリル-カーボネート、またはジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートのような、ジアリール-ないしはジアルキルカーボネートと；上掲された如き、各種のポリオールと、上記した如きポリカルボン酸との反応生成物のようなポリエステルジオールなどやエステル交換反応によって得られるポリオール類との反応によって得られる部類のカーボネート誘導体などが挙げられる。

【0043】

20

少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物(a)として上述の少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(b)と少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)との反応により得ようとする場合は、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(b)の水酸基と少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)のイソシアネート基がイソシアネート基過剰の条件でウレタン化することが必要であり、好ましくは、水酸基に対して1.2~5倍のイソシアネート過剰で反応させることが好ましい。また少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(b)と少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)は、2種類以上の混合した系でもかまわない。

【0044】

30

本発明の製造方法で得られる硬化性イミド樹脂中のイミド結合は、テトラカルボン酸二無水物の無水酸基とイソシアネート基との反応により生成するが、反応温度は、30~180であり、副反応や反応速度の面から、80~150で行うことが好ましい。

【0045】

こうした酸無水物とイソシアネートの反応によるイミドの合成は、R.A.Meyers(1969)やReters.Carleton,他(Journal of applied polymer science Vol.16, PP.2983-2989(1972))やN.D.Ghatge 他(Journal of polymer science Polymer Chemistry Edition, Vol.18, 1905-1909(1980))等に記載されている。

【0046】

イミド基生成の反応においては、一般式(1)で示されるテトラカルボン酸二無水物と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物(a)と、さらにイミド基の繰り返し単位を生成させる為、分子内に2つのイソシアネート基を有する化合物(c1)を併用してもよく、この化合物(c1)を使用することにより、上記一般式(2)で繰り返し数mの繰り返し単位が生成する。もっともイソシアネート化合物(c1)を併用しない場合は、繰り返し数mが0となる。分子内に2つのイソシアネート基を有する化合物(c1)としては、上述の少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)の具体例として記載した化合物を使用できるが、この化合物(c)中の2官能の化合物を使用することが好ましい。

40

【0047】

この際、無水酸基のモル数と、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基とイソシアネ

50



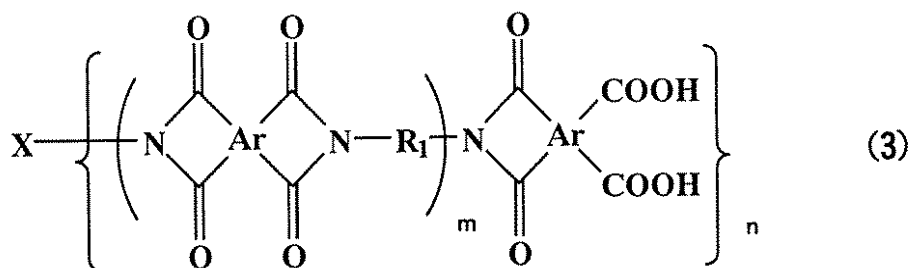
ート基を有する化合物 (a) および必要に応じて使用する少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する化合物 (c 1) におけるイソシアネート基のモル数とは、無水酸基過剰のモル数で仕込むことが必要である。

【0048】

また、上述の設計においては無水酸基が末端に存在するが、この無水酸基を水等で開環してカルボン酸基を生成させても良い。この場合一般式 (2) 中の  $Z_1$  と  $Z_2$  がともにカルボン酸基となり、一般式 (3) となる。

【0049】

【化 4】



10

(ただし、式中の  $X$ 、 $Ar$ 、 $R_1$ 、 $m$ 、 $n$  は、上記と同様である。)

【0050】

また、無水酸基を開環する際は、水酸基を有する化合物等で開環させてもよい。この場合一般式 (2) 中の  $Z_1$  又は  $Z_2$  が、下記一般式 (4) で示される構造となり、 $Ar$  にエステル結合を介して有機基がつながったものとなる。この場合一般式 (2) は下記一般式 (5) となる。

20

【0051】

【化 5】



30

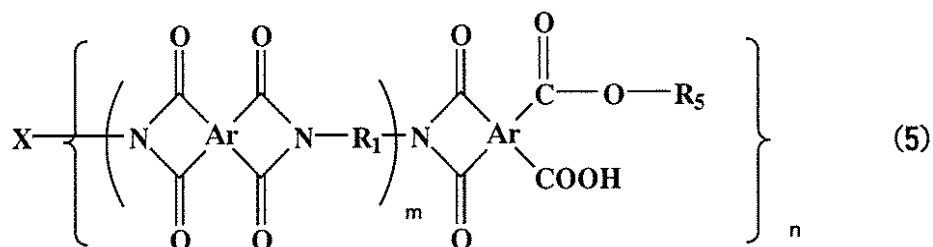
【0052】

ただし、式中の  $R_5$  は、有機基であり、例えば、飽和、不飽和を問わず使用でき脂肪族、脂環族、芳香族等化合物が挙げられ、エーテル、エステル、ウレタン、アミド、等の結合基を含んでいても良いものである。 $R_5$  により溶解性が向上するので、好ましい。 $R_5$  は、無水酸基を開環する際に、水酸基含有化合物を使用する場合、当該化合物の残基を示すものである。水酸基含有化合物として、(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物を使用すると、 $R_5$  が(メタ)アクリロイル基を含む基となり、硬化性が向上するため好ましい。

【0053】

【化 6】

40



(ただし、式中の  $X$ 、 $Ar$ 、 $R_1$ 、 $m$ 、 $n$  は、上記と同様であり、 $R_5$  は有機基を示し水酸基を有する化合物の反応残基を示す。)

50

## 【 0 0 5 4 】

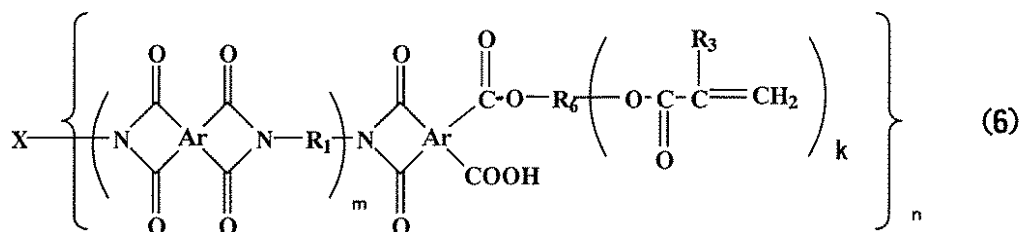
このとき使用される水酸基を有する化合物としては、アルコール性水酸基を1個以上有している化合物であれば制限がなく使用することができ、たとえばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等1価のアルコールや上記のポリオール原料、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b)等を使用することができる。

## 【 0 0 5 5 】

また、無水酸基を開環する際の水酸基を有する化合物等を上記の少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b)を使用することにより活性エネルギー線照射による硬化性が向上するため好ましい。この場合一般式(2)は、一般式(6) 10

## 【 0 0 5 6 】

## 【化7】



(ただし、式中のX、Ar、R<sub>1</sub>、m、nは、上記と同様であり、R<sub>3</sub>は、H又はメチル基であり、R<sub>6</sub>は有機基であり、kは1から10の整数である。)

## 【 0 0 5 7 】

本発明のイミド樹脂の製造において使用する有機溶媒は、水酸基や活性プロトン等を含まない溶剤であれば使用可能である。例えばエーテル系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤などが挙げられる。また、これらの溶剤の他に、極性溶剤としてジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルフォキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトンなどを併用することができる。

## 【 0 0 5 8 】

反応においては、ウレタン化触媒やイミド化触媒等を使用してもよく、また、酸化防止剤や重合禁止剤等を使用してもよい。本発明の製造方法で得られるイミド樹脂の硬化方法として、活性エネルギー線照射による硬化が望ましいが、熱でも硬化が可能である。活性エネルギー線で硬化させる場合は、紫外線や電子線が使用可能である。紫外線としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ等が使用できる。紫外線波長としては、1900~3800オングストロームの波長が主に使用される。また紫外線で硬化を行う場合は、光開始剤や光増感剤を使用することができる。

## 【 0 0 5 9 】

また電子線による硬化を行う場合は、各種電子線加速器等の照射源を備えた装置を用いることができ、100~1000KeVのエネルギーを持つ電子を照射する。また熱で硬化させる場合は、熱重合を開始させる触媒や、添加剤を使用することができる。もちろん活性エネルギー線と熱を併用して硬化させることもできる。

## 【 0 0 6 0 】

本発明の製造方法で得られる硬化型イミド樹脂は、被覆用、接着用等の用途に広く用いることができる。

## 【 0 0 6 1 】

## 【実施例】

以下実施例の基づいて本発明を具体的に説明する。

## 実施例 1

10

20

30

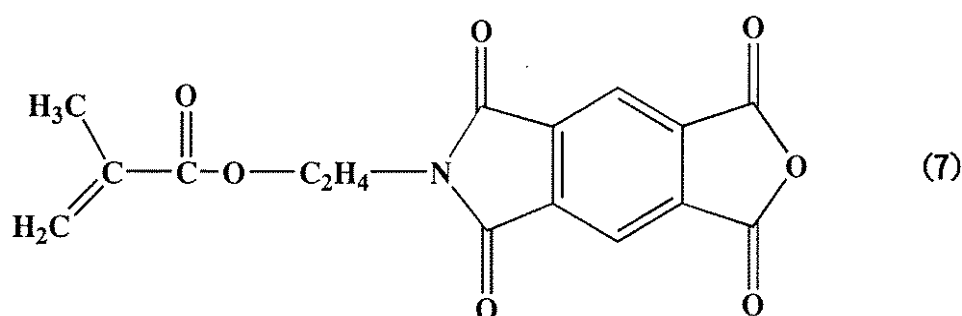
40

50

攪拌装置、温度計、コンデンサーを付けたフラスコにジメチルホルムアミド（DMF）の93.3重量部と2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの155.2重量部を仕込み、攪拌を行いながら、40 に昇温した。次いで無水ピロメリット酸の152.6重量部を加え、130 まで昇温した。反応は、発泡とともに進行した。130 で4時間反応させ目的とする物質を得た。系内は薄茶色のクリア液体となった。赤外線吸収スペクトル（以下IRという）にて特性吸収を測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である $2270\text{ cm}^{-1}$ が完全に消滅し、 $725\text{ cm}^{-1}$ と $1780\text{ cm}^{-1}$ と $1720\text{ cm}^{-1}$ にイミド基の吸収と、 $1860\text{ cm}^{-1}$ と $910\text{ cm}^{-1}$ に酸無水物の吸収があり、さらにGPC、核磁気共鳴スペクトル（以下NMRという）から一般式（7）で示されるイミド基含有メタクリレートであることが確認された。尚、GPCによる分子量分布測定では、数平均分子量がポリスチレン換算で380であった。また、酸価は、301 KOH - mg / g（固形分換算）であった。図1にIRのチャート図を示す。

【0062】

【化8】



【0063】

実施例2

攪拌装置、温度計、コンデンサーを付けたフラスコに実施例1にて得られた一般式（7）の化合物のDMF溶液（樹脂分70重量%）100重量部を仕込み、80 まで昇温した。この中に蒸留水の10重量部を滴下した。滴下後フラスコ内を100 に昇温し、3時間反応を行った。

【0064】

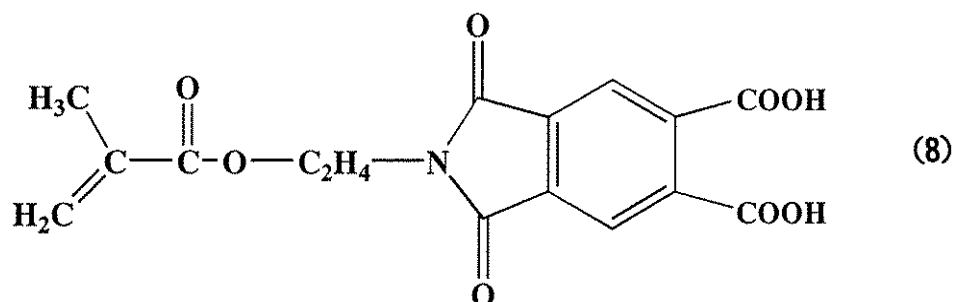
IRにて特性吸収を測定した結果、酸無水物基の特性吸収である $1860\text{ cm}^{-1}$ と $910\text{ cm}^{-1}$ が消滅し、 $725\text{ cm}^{-1}$ と $1780\text{ cm}^{-1}$ と $1720\text{ cm}^{-1}$ にイミド基の吸収が確認された。

【0065】

さらにGPC、NMRから下記一般式（8）で示されるイミド基含有メタクリレートであることが主成分であると確認された。尚、GPCによる分子量分布測定では、数平均分子量がポリスチレン換算で398であった。また、酸価は、297 KOH - mg / g（固形分換算）であった。図2にIRのチャート図を示す。

【0066】

【化9】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 7 】

## 実施例 3

攪拌装置、温度計、コンデンサーを付けたフラスコに実施例 1 にて得られた一般式 ( 7 ) の化合物の DMF 溶液 ( 樹脂分 7 0 重量 % ) 1 0 0 重量部を仕込み、8 0 まで昇温した。この中にヒドロキシエチルアクリレートの 4 0 重量部を滴下した。滴下後フラスコ内を 1 0 0 に昇温し、3 時間反応を行った。

## 【 0 0 6 8 】

I R にて特性吸収を測定した結果、酸無水物基の特性吸収である  $1860\text{ cm}^{-1}$  と  $910\text{ cm}^{-1}$  が消滅し、 $725\text{ cm}^{-1}$  と  $1780\text{ cm}^{-1}$  と  $1720\text{ cm}^{-1}$  にイミド基の吸収が確認された。

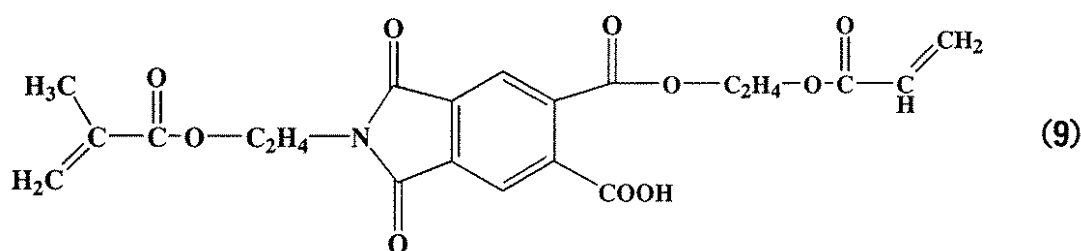
10

## 【 0 0 6 9 】

さらに G P C、N M R から下記一般式 ( 9 ) で示されるイミド基含有メタクリレートが主成分であると確認された。尚、G P C による分子量分布測定では、数平均分子量がポリスチレン換算で 5 0 0 であった。また、酸価は、 $110\text{ KOH} - \text{mg} / \text{g}$  ( 固形分換算 ) であった。図 3 に I R のチャート図を示す。

## 【 0 0 7 0 】

## 【 化 1 0 】



20

## 【 0 0 7 1 】

## 【 発明の効果 】

本発明は、分子中に ( メタ ) アクリロイル基を有する硬化型イミド樹脂の製造方法に関するものであり、この製造方法で得られる硬化型イミド樹脂は硬化性、耐熱性、電気特性等に優れる。

30

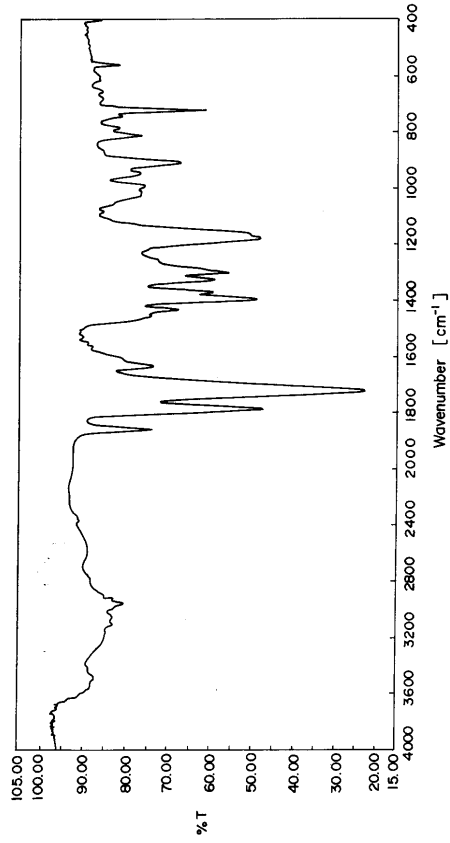
## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 実施例 1 で得られた硬化型イミド樹脂の赤外線吸収スペクトルのチャート図である。

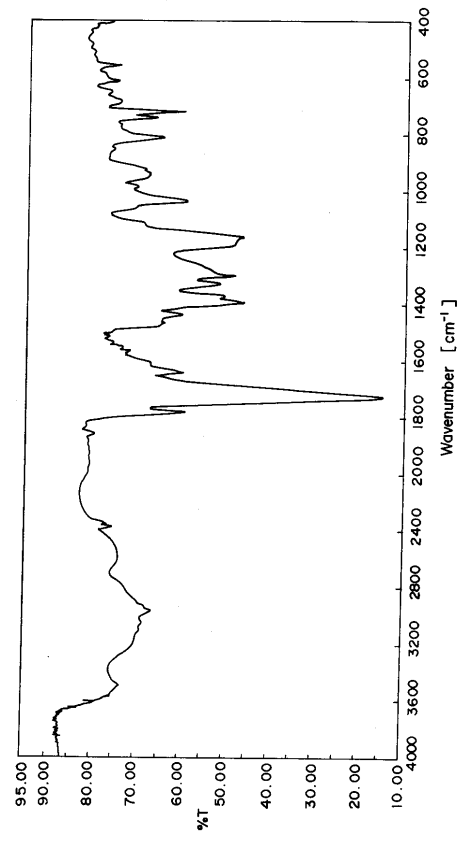
【 図 2 】 実施例 2 で得られた硬化型イミド樹脂の赤外線吸収スペクトルのチャート図である。

【 図 3 】 実施例 3 で得られた硬化型イミド樹脂の赤外線吸収スペクトルのチャート図である。

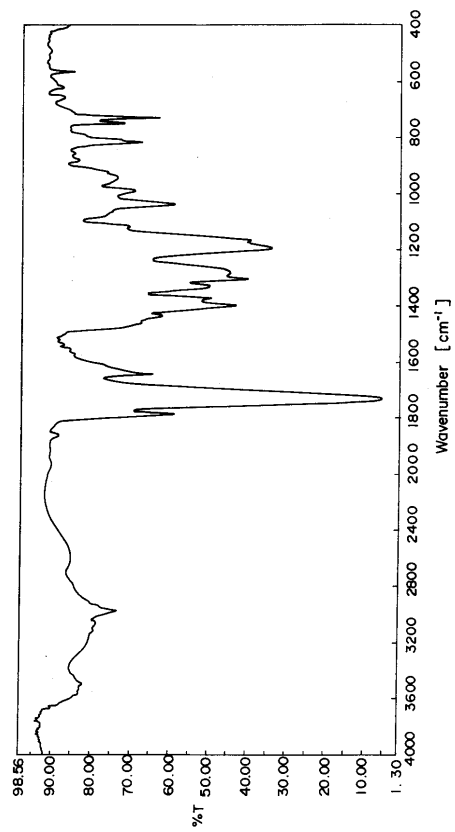
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

審査官 吉宗 亜弓

(56)参考文献 特開平07-300459(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C07D491/048

C07D209/48

C08G 18/00- 18/87

C08G 73/00- 73/26

CA(STN)

REGISTRY(STN)