

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6465724号
(P6465724)

(45) 発行日 平成31年2月6日 (2019.2.6)

(24) 登録日 平成31年1月18日 (2019.1.18)

(51) Int.Cl. F 1
CO 8 G 69/26 (2006.01) CO 8 G 69/26
CO 8 G 73/10 (2006.01) CO 8 G 73/10

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-80807 (P2015-80807)	(73) 特許権者	000004086
(22) 出願日	平成27年4月10日 (2015.4.10)		日本化薬株式会社
(65) 公開番号	特開2016-199678 (P2016-199678A)		東京都千代田区丸の内二丁目1番1号
(43) 公開日	平成28年12月1日 (2016.12.1)	(72) 発明者	栗橋 透
審査請求日	平成29年9月25日 (2017.9.25)		東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社内
		(72) 発明者	古江 誠
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社内
		(72) 発明者	岩田 智史
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社内
		(72) 発明者	清柳 典子
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂及びポリイミド樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

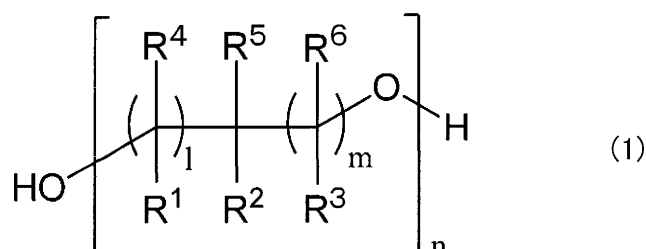
一分子中に3つ以上の水酸基を有する多価アルコール (a) と核水添無水トリメリット酸ハライド (b-1) 又は核水添無水トリメリット酸ハライド (b-1) と無水トリメリット酸ハライド (b-2) の混合物を反応させて得られる多官能酸無水物 (A) に、アミノ基を有する化合物 (B-1) として少なくとも、一分子中に1つのアミノ基を含む化合物及び一分子中に2つのアミノ基を含む化合物を反応させて得られるポリアミド樹脂 (C)

。

【請求項2】

多価アルコール (a) が、下記一般式 (1)

【化1】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して、 R^1 、 R^3 、 R^4 、

R^5 、 R^6 は水素原子、水酸基、炭素数 1～11 の炭化水素基、もしくは炭素数 1～4 のヒドロキシアルキル基を表し、 R^2 は水酸基、もしくは炭素数 1～4 のヒドロキシアルキル基を表す。 l は 0～11、 m と n はそれぞれ 1～11 の整数を表す。) で表される一分子中に少なくとも 3 つの水酸基を含有する多価アルコール ($a-1$) である請求項 1 に記載のポリアミド樹脂 (C)。

【請求項 3】

請求項 1 記載の多官能酸無水物 (A) が多価アルコール (a) に、アルキレンオキサイド、環状エーテル、及び環状エステルからなる群より選ばれる 1 以上とを反応させて得られる多価アルコール ($a-2$) と核水添無水トリメリット酸ハライド ($b-1$) 又は核水添無水トリメリット酸ハライド ($b-1$) と無水トリメリット酸ハライド ($b-2$) の混合物を反応させて得られる多官能酸無水物 (a) であるポリアミド樹脂 (C)。

10

【請求項 4】

請求項 1 乃至は請求項 3 のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂 (C) から誘導されるポリイミド樹脂 (D)。

【請求項 5】

一分子中に 3 つ以上の水酸基を有する多価アルコール (a) と核水添無水トリメリット酸ハライド ($b-1$) 又は核水添無水トリメリット酸ハライド ($b-1$) と無水トリメリット酸ハライド ($b-2$) の混合物を反応させて得られる多官能酸無水物 (A) に、イソシアネート基を有する化合物 (B-2) を反応させて得られるポリイミド樹脂 (E)。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、多価アルコール化合物に特定の構造を有する酸無水物基を導入し得られる多官能酸無水物 (A) に、さらにアミノ基を有する化合物 (B-1) を反応させて得られるポリアミド樹脂 (C)、さらに (C) から誘導されるポリイミド樹脂 (D)、及び多官能酸無水物 (A) にイソシアネート基を有する化合物 (B-2) を反応させて得られるポリイミド樹脂 (E)、ポリアミド樹脂 (C)、ポリイミド樹脂 (D)、又はポリイミド樹脂 (E) を含む組成物、及び用途に関する。

【背景技術】

【0002】

30

ポリアミド樹脂やポリイミド樹脂は、カルボン酸無水物化合物とアミノ基含有化合物、もしくはイソシアネート基含有化合物から誘導される樹脂であり、高い耐熱性を有する化合物として広く使用される材料である。一般的には、電気電子材料、高耐熱性材料等の用途に幅広く用いられるものである。しかし、一般的に用いられるポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂は着色性が高く、透明性の高い用途に使用することが難しかった (特許文献 1)。

【0003】

このため、透明性を付与したポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂を得るために種々の酸無水物含有化合物、アミノ基含有化合物、イソシアネート基含有化合物を反応させて樹脂を得る検討がなされている (特許文献 2、特許文献 3)。

40

【0004】

しかし、耐熱性と透明性、樹脂の強靱性は相反する特性であり、耐熱性を向上させようとする透明性と強靱性が悪化し、耐熱性と透明性を両立しようとする、今度は樹脂が脆弱となり、これらの特性を高い次元で併せ持つ材を得ることは困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2000-053862 号公報

【特許文献 2】特開 2010-100674 号公報

【特許文献 3】特開 2013-010917 号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、透明性と耐熱性、更に強靱性を有するポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂を得ることを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは特定の構造を有する多官能酸無水物（A）に、アミノ基を有する化合物（B-1）、またはイソシアネート基を有する化合物（B-2）を反応させて得られるポリアミド樹脂又はポリイミド樹脂が、透明性、耐熱性、強靱性を併せ持つ特徴を有すること

10

【0008】

即ち、本発明は

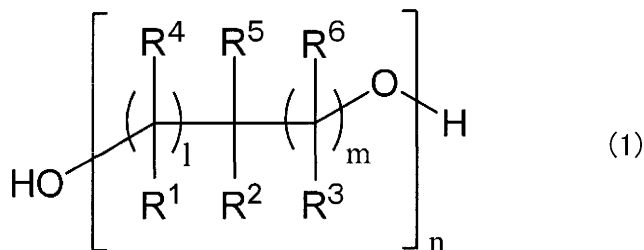
（1）一分子中に3つ以上の水酸基を有する多価アルコール（a）と核水添無水トリメリット酸ハライド（b-1）又は核水添無水トリメリット酸ハライド（b-1）と無水トリメリット酸ハライド（b-2）の混合物を反応させて得られる多官能酸無水物（A）に、アミノ基を有する化合物（B-1）を反応させて得られるポリアミド樹脂（C）に関する。

（2）多価アルコール（a）が、下記一般式（1）

【0009】

20

【化1】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、水酸基、炭素数1～11の炭化水素基、もしくは炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を表し、 R^2 は水酸基、もしくは炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を表す。1は0～11、mとnはそれぞれ1～11の整数を表す。）で表される多価アルコール（a-1）である前記ポリアミド樹脂（C）に関する。

30

【0010】

（3）前記多官能酸無水物（A）が多価アルコール（a）に、アルキレンオキサイド、環状エーテル、及び環状エステルからなる群より選ばれる1以上を反応させて得られる多価アルコール（a-2）と核水添無水トリメリット酸ハライド（b-1）又は核水添無水トリメリット酸ハライド（b-1）と無水トリメリット酸ハライド（b-2）の混合物を反応させて得られる多官能酸無水物（A）であるポリアミド樹脂（C）に関する。

40

（4）前記ポリアミド樹脂（C）から誘導されるポリイミド樹脂（D）に関する。

（5）前記多官能酸無水物（A）に、イソシアネート基を有する化合物（B-2）を反応させて得られるポリイミド樹脂（E）。

（6）前記ポリアミド樹脂（C）、ポリイミド樹脂（D）又はポリイミド樹脂（E）を含む樹脂組成物に関する。

（7）皮膜形成用材料である前記樹脂組成物に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明のポリアミド樹脂及びポリイミド樹脂は、透明性と耐熱性、強靱性の高い樹脂組成物を与える。本発明の樹脂組成物は、この特性を生かして、皮膜形成用材料、好適には

50

、絶縁材料、レジスト材料、塗料、印刷インキ、接着剤等の用途に好適である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のポリアミド樹脂及びポリイミド樹脂は、一分子中に3つ以上の水酸基を有する多価アルコール(a)に、核水添無水トリメリット酸ハライド(b-1)、又は、核水添無水トリメリット酸ハライド(b-1)及び無水トリメリット酸ハライド(b-2)の混合物とを反応させて得られる多官能酸無水物(A)から誘導される。

【0013】

多価アルコール(a)の水酸基が1分子中に2つ以下の場合、耐熱性、透明性、強靱性を得ることが出来ない。

10

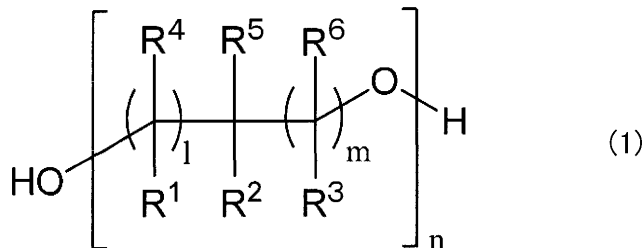
【0014】

多価アルコール(a)としては例えば、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロヘキサントリオール、シクロヘキサントリメタノール等のトリオール類、イノシトール等の糖誘導ポリオール類等が好ましい。

【0015】

これらのうち、特に下記一般式(1)で示される構造を有している多価アルコール(a)が好ましい。

【0016】



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、水酸基、炭素数1~11の炭化水素基、もしくは炭素数1~4のヒドロキシアルキル基を表し、 R^2 は水酸基、もしくは炭素数1~4のヒドロキシアルキル基を表す。1は0~11、mとnはそれぞれ1~11の整数を表す。)

30

【0017】

上記一般式(1)において、1またはmが2以上の場合、複数存在することになる R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 は、それぞれの R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 が異なる置換基をとってよい。例えば、1=4の場合、4つ存在する R^1 は4つが同一の置換基でも、すべて異なる置換基でもよい。 R^3 、 R^4 、 R^6 についても R^1 と同様である。

【0018】

多価アルコール(a)の具体例としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、2-ヒドロキシアルキルメチル-1, 4-ブタンジオール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどのトリオール類、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類、ジペンタエリスリトール、ポリグリセリンなどのポリオール等が挙げられる。

40

【0019】

これらのうち、一般式(1)で示される分子中に4~6個の水酸基を有する多価アルコール(a)を用いた場合に、得られる硬化物の特性が優れている。特にペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールが、硬化物の特性の良さ、材料の入手のしやすさの観点から好ましい。

【0020】

本発明において多価アルコール(a-2)とは、多価アルコール(a)にアルキレンオキサイド、環状エーテル、及び、環状エステルからなる群より選ばれるいずれか一つ以上を付加重合させた構造を持つ化合物のことを指す。また、多価アルコール(a-2)は反

50

応性や硬化物の特性を用途に応じて最適化することもできる。

【0021】

一般式(1)中、 R^1 で示される炭化水素基とは炭素原子と水素原子のみから構成される原子団を指す。

【0022】

炭化水素基の炭素数は1～11が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、直鎖または分枝のペンチル基、直鎖または分枝のヘキシル基、直鎖または分枝のヘプチル基、直鎖または分枝のオクチル基等の脂肪族炭化水素基や、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基や、フェニル基、トリル基、ナフチル基、メチルナフチル基等の芳香族基、ベンジル基、ナフチルメチル基等の芳香族置換アルキル基等を挙げることができる。このうち本発明においては、本発明の硬化物の透明性が良好な点で脂肪族炭化水素基や脂環式炭化水素基が好ましく、メチル基とエチル基が強靱性と耐熱性が良好な本発明の硬化物を与える点からより好ましい。

10

【0023】

R^1 または R^2 で示される、ヒドロキシアルキル基とは、直鎖状、分岐状アルキル基の水素原子の1つ又は2つ以上が水酸基で置換されている原子団を指す。

【0024】

ヒドロキシアルキル基の炭素数は1～4が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基及びイソブチル基の水素原子の1つ又は2つ以上が水酸基で置換されたものが挙げられる。このうち本発明においては、反応が容易な点で、水酸基が末端炭素に1つ置換されたものが好ましい。ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基が本発明の硬化物の強靱性と耐熱性が良好な点からより好ましい。

20

【0025】

本発明において用いられるアルキレンオキサイドとは、三員環の環状エーテルを有する化合物を指す。

【0026】

アルキレンオキサイドの炭素数は2～8が好ましい。例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等を挙げることができる。これらのアルキレンオキサイドは1種または必要に応じて2種以上を混合したものでも良い。中でも、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種であると、入手し易く、安価であるため本発明において好ましい。

30

【0027】

アルキレンオキサイドの使用量は、多価アルコール(a)の水酸基1当量に対して、通常三員環の環状エーテル0.1～6.0当量、好ましくは、0.2～2.0当量である。この範囲であれば得られる硬化物の耐熱性及び強靱性が良好である。

【0028】

本発明において用いられる環状エーテルとは、4員環以上の環状の炭化水素の1つ以上の炭素が酸素で置換された構造を有する化合物であれば特段の限定はない。

40

【0029】

環状エーテルは4～6員環が好ましく、具体例としてはオキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等を挙げることができる。これらの環状エーテルは1種または必要に応じて2種以上を混合したものでも良い。中でも、テトラヒドロフランは入手し易く、安価であるため本発明において好ましい。

【0030】

環状エーテルの使用量は、多価アルコール(a)の水酸基1当量に対して、環状エーテル0.1～6.0当量、好ましくは、0.2～2.0当量である。この範囲であれば得られる硬化物の耐熱性及び強靱性が良好である。

【0031】

50

本発明において用いられる環状エステルとは、環状の炭化水素の中にエステル結合を含む構造を有する化合物であれば特段の限定はない。

【0032】

環状エステルの炭素数は2～6であることが好ましい。環状エステルの具体例としてはアセトラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン等を挙げることができる。これらの環状エステルは1種または必要に応じて2種以上を混合したものでも良い。中でも、カプロラクトンは入手し易く、安価であるため本発明において好ましい。

【0033】

環状エステルの使用量は、多価アルコール(a)の水酸基1当量に対して、環状エステル0.1～6.0当量、好ましくは、0.2～2.0当量である。この範囲であれば得られる硬化物の耐熱性及び強靱性が良好である。

【0034】

多価アルコール(a-2)の例を具体例に示すと、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンテトラヒドロフラン付加物、トリメチロールプロパンカプロラクトン付加物、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物、ペンタエリスリトールプロピレンオキサイド付加物、ペンタエリスリトールテトラヒドロフラン付加物、ペンタエリスリトールカプロラクトン付加物、ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物、ジペンタエリスリトールプロピレンオキサイド付加物、ジペンタエリスリトールテトラヒドロフラン付加物、ジペンタエリスリトールカプロラクトン付加物、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートエチレンオキサイド付加物、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートプロピレンオキサイド付加物、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートテトラヒドロフランオキサイド付加物、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートカプロラクトンオキサイド付加物、等が挙げられる。

【0035】

本発明において用いられる無水核水添トリメリット酸ハライド(b-1)とは、多価アルコールに酸無水物基を導入し、多官能酸無水物化合物とするために用いられる。これにより、酸無水物基の開環エステル化を伴うことなく、酸無水物基を導入することができる。また核水添されていることから、耐熱、耐光下においても着色が少なく、その硬化物は高い光学特性を維持しながら、耐熱性、強靱性に優れる。したがって、樹脂として高い透明性を求められる樹脂材料等に好適に使用できる。

【0036】

本発明において用いられる無水トリメリット酸ハライド(b-2)も(b-1)同様の目的をもって使用されるものである。これを併用することにより高い耐熱性を発揮させることができる。

【0037】

無水核水添トリメリット酸ハライド(b-1)または無水トリメリット酸ハライド(b-2)としては、例えば、フッ素化物、塩素化物、臭素化物及びヨウ素化物等が挙げられ、中でも反応の容易さから塩素化物が好ましい。

【0038】

多官能酸無水物(A)の合成は、公知の手法により行うことができる。多価アルコール(a)と無水核水添トリメリット酸ハライド(b-1)または無水トリメリット酸ハライド(b-2)(以下、ハライド類)との反応における試剤の添加の方法には特に制限がなく任意の添加法が採用できる。例えば、多価アルコール(a)と塩基性物質を溶媒に溶解し、これに溶媒に溶解した上記のハライド類をゆっくりと滴下する方法、あるいは、逆に必要に応じて溶媒に溶解した上記のハライド類中に多価アルコール(a)と塩基性物質の混合溶液を滴下する方法、ハライド(類と多価アルコール(a)の混合溶液の中へ塩基性物質を滴下する方法、さらには、多価アルコール(a)の溶液の中に核水添無水トリメリット酸ハライドの溶液と塩基性物質の溶液を同時に滴下する、などが採用可能である。

【0039】

塩基性物質存在下の多価アルコール（a）とハライド類の反応では、反応の進行とともに塩基性物質が中和して生成した塩酸塩が生じる。これを濾過して除去した後、ろ液を濃縮することで、多官能酸無水物（A）の粗生成物が高収率で得られる。これを、適当な溶媒に溶解し、水洗後濃縮してから減圧乾燥すると純度の高い多官能酸無水物（A）が得られる。さらに必要に応じて適当な溶媒で再結晶を行うことで、より純度の高い多官能酸無水物（A）が得られる。

【0040】

多価アルコール（a）の使用量は通常水酸基当量で、ハライド類1に対して、0.6～1.0、好ましくは、0.8～1.0である。この範囲であれば多価アルコール（a）の水酸基はすべてエステル化され未反応のハライド類が系内に余ることはない。

10

【0041】

ハライド類と多価アルコール（a）の反応において使用可能な溶媒は原料に対して不活性であれば特に限定されないが、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン-ビス（2-メトキシエチル）エーテル等のエーテル溶媒、ピコリン、ピリジン等の芳香族アミン溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のようなケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の様な芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のような含ハロゲン溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のようなアミド系溶媒、ヘキサメチルホスホルアミド等のような含リン溶媒、ジメチルスルホキシド等のような含イオウ溶媒、γ-ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のようなエステル系溶媒、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のような含窒素溶媒、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール等の水酸基を有する芳香族系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は単独でも、2種類以上混合して用いてもよい。

20

【0042】

ここで挙げた溶媒には多価アルコール（a）から多価アルコール（a-2）を製造する際に用いられる環状エーテルや環状エステルが含まれているが、多価アルコール（a）にハライド類を反応させる際は、反応温度は-10℃～80℃、好ましくは0℃～70℃、より好ましくは10℃～60℃である。反応温度が80℃よりも高いと多価アルコール（a）に環状エーテルや環状エステルが反応して、多価アルコール（a-2）が得られ、多価アルコール（a）とハライド類の反応率が低下する。反応時間は、特に制限はないが通常10分～48時間、好ましくは30分～24時間である。反応は通常、常圧で行われるが、必要に応じて加圧下、または減圧下でも実施することができる。

30

【0043】

多価アルコール（a）に環状エーテルや環状エステルを反応させて多価アルコール（a-2）を製造する際は、反応温度は80℃～250℃、好ましくは90℃～220℃、より好ましくは100℃～200℃である。反応時間は、特に制限はないが通常10分～48時間、好ましくは30分～24時間である。反応は通常、常圧で行われるが、必要に応じて加圧下、または減圧下でも実施することができる。

40

【0044】

多官能酸無水物（A）を得る反応における溶質の濃度は、通常5質量%～50質量%、副反応の制御、沈殿の濾過工程を考慮すると好ましくは10質量%～40質量%で行われる。10質量%以上40質量%以下の範囲で行われるのがより好ましい。

【0045】

通常反応雰囲気は、窒素下で行う。反応容器は密閉型反応容器でも開放型反応容器でもよいが、反応系を不活性雰囲気に保つため、開放型の場合には不活性ガスでシールできるものを用いる。

【0046】

50

塩基性物質は、反応の進行とともに発生する塩化水素を中和するために用いる。この際使用される塩基性物質の種類としては特に限定されないが、ピリジン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン等の有機3級アミン類、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム等の無機の塩基性物質を用いることができる。ピリジンや、トリエチルアミンは安価に入手できる点や液体で溶解性に富むため反応操作が容易になる、という点で好ましい。また、無機の塩基性物質は安価に入手できる点で好ましい。

【0047】

使用される塩基性物質の量は、特に制限はないが過剰に使用しすぎると生成物に混入したり、精製負荷が大きくなったりするので、ハライド類に対して通常1.0モル倍～3.0モル倍、好ましくは1.2モル倍～2.0モル倍、さらに好ましくは1.5モル倍～1.0モル倍が採用される。

10

【0048】

水洗操作の際、多官能酸無水物(A)は一部加水分解を受けて、多価カルボン酸に変化するが、これは、減圧下加熱処理をすることにより、一部加水分解して生成した多価カルボン酸を容易に多官能酸無水物(A)に戻すことができる。この減圧下加熱処理工程の際採用される温度は80℃～200℃、好ましくは100℃～180℃であり、減圧度は、1.0MPa以下、好ましくは1MPa以下であり、加熱時間の上限は特に制限はないが、通常は10分～48時間、好ましくは30分～24時間である。

【0049】

こうして得られた多官能酸無水物をさらに精製することも可能である。その場合の精製方法としては、再結晶、昇華、洗浄、活性炭処理、カラムクロマトグラフィーなど任意に行うことができる。またこれら精製法を繰り返しても、組み合わせて実施することも可能である。こうして得られる多官能酸無水物の純度は例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という)などの分析で得られるピークの面積比として、通常90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上である

20

【0050】

多官能酸無水物(A)の酸無水物基と、本発明で用いられるアミノ基を有する化合物(B-1)のアミノ基が付加反応によりアミド酸となり、本発明のポリアミド樹脂(C)が得られる。さらに必要に応じて本発明のポリアミド樹脂(C)を縮合させ、本発明のポリイミド(D)に誘導することもできる。

30

【0051】

1分子中に1つのアミノ基を有する化合物の具体例としては、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキサンアミン、オクタンアミン、デカンアミン、ステアリルアミン、シクロヘキサンアミン、シクロヘキサンメチルアミン、ノルボルネンアミン、ノルボルネンメチルアミン、アダマンチルアミン等の直鎖状、及び環状、ビスシクロ環状の脂肪族モノアミン類等、アニリン、トリイジン、エチルアニリン、ブチルアニリン、ジメチルアニリン、アニシジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、アミノアントラセン、N, N-ジメチルフェニレンジアミン、N, N-ジフェニルフェニレンジアミン、N-フェニルパラフェニレンジアミン、アミノジフェニルメタン、クロロアニリン、ブロモアニリン、ヨードアニリン、等の芳香族モノアミン類が挙げられる。

40

【0052】

1分子中に2つのアミノ基を有する化合物の具体例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ネオペンチルジアミン、オクタメチレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ノルボルナンジアミン等の直鎖状、及び環状、ビスシクロ環状の脂肪族ジアミン類、フェニレンジアミン、ジメチルビスフェニルジアミン、ジアミノナフタレン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジメチルジフェニルメタン、ジアミノベンゾフェノン、メチレンビスジエチルアニリン、ビス(アミノフェニル)シクロヘキサン、ビス(アミノフェニル)フルオレン、ビス(アミノフェニル)スルホン、ビス(ヒドロキシアミノフェニル)エーテル、ビス(ヒドロキシアミノフェノキシ)ベンゼン等が挙げられる。

50

【0053】

化合物（B-1）が有するアミノ基は、好ましくは1分子中に1～2個であることがポリアミド樹脂（C）の分子量を望ましい範囲とする。1分子中に1個では分子量が大きくなり、3個以上の場合にはゲル化する場合がある。

本発明のポリアミド樹脂（C）の分子量の制御は、一分子中に1つのアミノ基を含むものと2つのアミノ基を含むものを混合して用いて行う。

【0054】

多官能酸無水物（A）の酸無水物基と、本発明で用いられるイソシアネート基を有する化合物（B-2）のイソシアネート基が付加、脱炭酸し、本発明のポリイミド樹脂が得られる。

【0055】

1分子中に1つのイソシアネート基を有する化合物の具体例としては、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、シクロペンチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネートアセテート等の脂肪族モノイソシアネート類、フェニルイソシアネート、メチルフェニルイソシアネート、エチルフェニルイソシアネート、ブチルフェニルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、ジプロピルフェニルイソシアネートベンジルイソシアネート、メチルベンジルイソシアネート、フェニルエチルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、ナフチルエチルイソシアネート、メトキシフェニルイソシアネート、エトキシフェニルイソシアネート、クロロメチルフェニルイソシアネート等の芳香族モノイソシアネート類が挙げられる。

【0056】

1分子中に2つのイソシアネート基を有する化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサヒドロキシレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートプロピル）ベンゼン、メチレンビス（フェニルイソシアネート）、ジイソシアネートジメチルジフェニルメタン、等の芳香族ジイソシアネート類が挙げられる。

【0057】

1分子中に3つ以上のイソシアネート基を有する化合物としては、リシントリイソネート、または、上記の二官能イソシアネート類のイソシアヌレート変性物やビュレット変性物、アダクト変性物等が挙げられる。

【0058】

例えば皮膜形成等の形状付与をすることなくポリイミド樹脂を取り出す場合は、化合物（B-2）が有するイソシアネート基は、1分子中に1～2個であることが好ましい。このようにすることで、ポリイミド樹脂（D）の分子量を望ましい範囲とする。1分子中に1個では分子量が大きくなり、2個以上の場合には多量に用いるとゲル化する場合がある。イミド化することで溶解性が低下し、特に分子量の高いものは、塗工やフィルム化が困難となる。

ポリイミド樹脂（D）の分子量の制御は、一分子中に1つのイソシアネート基を有するものと2つ以上のイソシアネート基を有するものを混合して行う。

【0059】

一方、多塩基酸無水物（A）とイソシアネート基を有する化合物（B-2）を混合し、反応前に形状付与を行った後に反応させてポリイミド樹脂（E）を得る場合には、多官能のイソシアネート基を有する化合物（B-2）を使用することが好ましい。

【0060】

多官能酸無水物（A）とアミノ基を有する化合物（B-1）またはイソシアネート基を有する化合物（B-2）の反応は、公知の方法が適用できる。

【0061】

この際、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物、即ち多官能酸無水物（A）、化合物（B-1）又は化合物（B-2）、場合により溶剤その他を加えた反応物の総量に対して0.1～10質量%である。その際の反応温度は60～150℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。使用する触媒の具体例としては、例えば、硫酸等の無機酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチピン、メチルトリフェニルスチピン等の有機塩基類、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等の金属塩類が挙げられる。

10

【0062】

本酸付加反応は、無溶剤で反応させる、若しくは溶剤で希釈して反応させることも出来る。ここで用いることが出来る溶剤としては、溶解性をもち本反応に対して不活性溶剤であれば特に限定はない。

【0063】

好ましい溶剤の使用量は、得られる樹脂の粘度や用途により適宜調整されるべきものであるが、好ましくは固形分として90～30質量%、より好ましくは80～50質量%である。

【0064】

具体的に例示すれば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族系炭化水素溶剤、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素溶剤、及びそれらの混合物である石油エーテル、ホワイトガソリン、ソルベントナフサ等が挙げられる。

20

また、エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のアルキルアセテート類、γ-ブチロラクトン等の環状エステル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のモノ、若しくはポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノアセテート類、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のポリカルボン酸アルキルエステル類等が挙げられる。

30

また、エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、エチルブチルエーテル等のアルキルエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類等が挙げられる。

また、ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等が挙げられる。

40

このほか、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶剤等も好適に用いられる。

【0065】

多官能酸無水物（A）とアミノ基を有する化合物（B-1）においては、先ず酸無水物基にアミノ基が付加し、アミド酸、アミック酸と称されるポリアミド樹脂（C）が得られる。この段階ではまだ溶剤等への溶解性や熱可塑性高いため、この段階で目的とする形状、例えばシート状等への形状付与、被覆するための塗加工にも好適である。

【0066】

ポリアミド樹脂（C）を更に加熱することで、アミド酸が縮合反応しポリイミド樹脂（

50

D)が誘導される。ポリイミド樹脂(D)で必要とされる形状付与性が維持できる場合は、ポリイミド樹脂(D)としたのちに形状付与することもできる。

【0067】

多官能酸無水物(A)とイソシアネート基を有する化合物(B-2)の反応においては、先ず酸無水物基にイソシアネート基が付加し、比較的不安定な環状の中間体を経由し、脱炭酸反応を経てポリイミド樹脂(E)に至る。比較的不安定な中間体を経るため中間体としての加工は難しいが、一括でポリイミド樹脂(E)に誘導することが出来る。

【0068】

本発明のポリイミド樹脂の製造の際は求められる特性に応じて、アミノ基を有する化合物(B-1)又はイソシアネート基を有する化合物(B-2)を選択する。

10

【0069】

本発明には本発明のポリアミド樹脂(C)、ポリイミド樹脂(D)またはポリイミド樹脂(E)を含む樹脂組成物も含まれる。本発明の樹脂組成物はそれぞれの目的に応じ、組成物中に70質量%を上限にその他の成分を加えることもできる。

組成物に用いるその他の材料としては、例えば、その他の反応性を有する樹脂類、反応性を有しない、所謂イナート樹脂類、着色顔料、体質顔料、硬化剤、安定剤、可塑剤、揮発性溶剤等が挙げられる。ポリアミド樹脂(C)には、反応可能なカルボキシル基が残留する。本発明の樹脂組成物はカルボキシル基と反応可能な硬化剤を含んでよい。

【0070】

本発明におけるその他反応性を有する樹脂類とは、ポリアミド樹脂(C)、ポリイミド樹脂(D)またはポリイミド樹脂(E)と反応する、しないは問わず、単独で硬化反応することが出来る樹脂類や反応性希釈材類を指す。例えば(メタ)アクリルエステル類、エポキシ(メタ)アクリレート類、ウレタン(メタ)アクリレート類、エステル(メタ)アクリレート類を有するエポキシ樹脂類等が挙げられる。これらは70質量%までの範囲において用いることが好ましい。

20

【0071】

ここで用いることができるエポキシ樹脂は公知一般のエポキシ樹脂が使用可能である。これらのうち、好ましくは一分子中に2つ以上のエポキシ基を含むものであり、所謂エポキシ当量(エポキシ基1当量あたりの分子量)が、180~400までの範囲であることが好ましい。この範囲よりも値が小さいものは脆弱な硬化物となり、大きい場合には十分な硬化性を発揮しない。

30

具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂類、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリシクロデカン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0072】

この他に反応性を示さない樹脂類(いわゆるイナートポリマー)、たとえばその他のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ケトンホルムアルデヒド樹脂、クレゾール樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、スチレン樹脂、グアナミン樹脂、天然及び合成ゴム、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、及びこれらの変性物を用いることもできる。これらは40質量%までの範囲において用いることが好ましい。

40

【0073】

本発明では着色顔料を本発明の樹脂組成物を着色材料とするために用いられるものである。これらは構成により有機顔料と無機顔料に分類されるが、これらは目的とする色や用途に合わせて、適宜選択されるものである。

【0074】

有機顔料としては、その基本骨格により分類される。例えば、イソインドリノン系、イソインドリン系、アゾメチン系、アントラキノン系、アントロン系、キサントゲン系、ジケトピロロピロール系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、インジゴイド系、ジオ

50

キサジン系、フタロシアニン系等の多環顔料類、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合ジスアゾ系等のアゾ顔料類、レーキ顔料類、蛍光顔料類が挙げられる。

【0075】

無機顔料類としては、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、雲母、カーボンブラック、ベンガラ、アルミフレーク等が挙げられる。

【0076】

また、本発明で示される体質顔料は、着色を目的としない顔料を示し、組成物の粘度や流動性、硬化物の機械的特性を得ることを目的に使用されるものである。

【0077】

たとえば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、黒鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ポリスチレンビーズ、ポリエチレンビーズ、ポリプロピレンビーズ、ポリテトラフルオロエタンビーズ等が挙げられる。

【0078】

また、本発明で示される硬化剤とは、さらに硬化物の架橋度を高める目的で使用されるものである。例えばポリアミド樹脂（C）のカルボキシル基等と反応可能な官能基を有する化合物等が例示される。具体的にはビスフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂類、ジアリルフタレート樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等の多官能フェノール樹脂類、メラミン、メチロール化メラミン、ベンゾグアナミン等の多官能アミン類等を用いることもできる。

【0079】

その他の添加剤としては、例えばメラミン等の熱硬化触媒、その他反応性樹脂類を硬化させるための開始剤、アエロジル等のチキソトロピー付与剤、シリコン系、フッ素系のレベリング剤や消泡剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤、安定剤、酸化防止剤等を使用することが出来る。

【0080】

また使用目的に応じて、粘度を調整する目的で、50質量%、さらに好ましくは35質量%までの範囲において揮発性溶剤を添加することも出来る。

【0081】

本発明において皮膜形成用材料とは、基材表面を被覆することを目的として利用されるものである。具体的な用途としては、グラビアインキ、フレキソインキ、シルクスクリーンインキ、オフセットインキ等のインキ材料、ハードコート、トップコート、オーバープリントニス、クリヤコート等の塗工材料、ラミネート用、金属用他各種接着剤、粘着剤等の接着材料、レジスト材料等これに該当する。さらには、皮膜形成用材料を一時的に剥離性基材に塗工しフィルム化した後、本来目的とする基材に貼合し皮膜を形成させる、いわゆる転写材料等も皮膜形成用材料に該当する。

【0082】

皮膜形成させる方法としては特に制限はないが、グラビア等の凹版印刷方式、フレキソ等の凸版印刷方式、シルクスクリーン等の孔版印刷方式、オフセット等の平版印刷方式、ロールコーター、ナイフコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スピンコーター等の各種塗工方式が任意に採用できる。

【実施例】

【0083】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0084】

合成例1：多官能酸無水物（A）の合成1

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、表中に記載の無水物クロリド（b）を表に記載量（（a）の水酸基に対して1.1当量）、にテトラヒドロフランを45g加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら5℃まで冷却

10

20

30

40

50

後、表中に記載の（a）を表中記載量、ピリジン（（a）の水酸基に対して1.2当量）とテトラヒドロフラン54gを加えて均一にした溶液を、液温を10℃以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、室温で1時間攪拌し、次いで50℃まで昇温し、反応を8時間継続した。続いて、反応液を20℃まで冷却し、不溶解分であるピリジン塩酸塩をろ去した後、ろ液を濃縮した。濃縮物を酢酸エチル120mlに溶解させ、30mlの水で3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無水硫酸マグネシウムをろ去した後、ろ液を濃縮し、得られた濃縮物を15mlの酢酸エチルに溶かし、トルエンで再結晶し生成物を得た。

【0085】

比較合成例1：2官能酸無水物の合成

合成例1に準じて、多官能酸無水物を合成した。結果を合成例1と併せて下記表に示した。

【0086】

【表1】

合成例	(a)	官能基数	(b)	収率
合成例 1-1	TMP (13.4g)	n=3	HTAC (59.4g)	75%
合成例 1-2	PE (13.6g)	n=4	HTAC (79.3g)	80%
合成例 1-3	PE4EO (31.2g)	n=4	HTAC (79.3g)	65%
合成例 1-4	TMP (13.4g)	n=3	HTAC/TMAC=50/50 (58.1g)	75%
合成例 1-5	THI (26.1g)	n=3	HTAC (59.4g)	60%
比較合成例 1-1	BPA2EO (31.6g)	n=2	HTAC (39.6g)	70%
比較合成例 1-2	BG (9.0g)	n=2	TMAC (38.3g)	70%
比較合成例 1-3	TMP (13.4g)	n=3	TMAC (56.5g)	75%

【0087】

表中略語

TMP：トリメチロールプロパン

PE：ペンタエリスリトール

PE4EO：ペンタエリスリトール4モルエチレンオキシド付加物

BPA2EO：ビスフェノールA2モルエチレンオキシド付加物

BG：1,3-ブチレングリコール

THI：トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート

HTAC：核水添無水トリメリット酸クロリド

TMAC：無水トリメリット酸クロリド

【0088】

実施例1：ポリアミド樹脂（C）の調製

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、合成例1で調製した多官能酸無水物（A）を20mmol（質量は表中記載）溶剤としてγ-ブチロラクトンを、（A）と（B）の総量に対して固形分20質量%となる量加え攪拌溶解させた。

さらにアミノ基を有する化合物（B-1）として表中記載の化合物を加え、80℃で5時間反応を行った。

【0089】

比較例1：2官能ポリアミド樹脂の調製

実施例1と同様に、表中記載のその他の2官能酸無水物を20mmol（質量は表中記載）用いて反応を行った。

【0090】

【表 2】

実施例	合成例 (A)	化合物 (B)		MW
実施例 1-1	合成例 1-1 13.5g	An 3.7g(40mmol)	ODA 2.0g(10mmol)	2300
実施例 1-2	合成例 1-1 13.5g	An 3.7g(40mmol)	DADPS 2.5g(10mmol)	2200
実施例 1-3	合成例 1-1 13.5g	ADAM 6.1g(40mmol)	NBDA 1.5g(10mmol)	2900
実施例 1-4	合成例 1-1 13.5g	An 2.8g(30mmol)	ODA 3.0g(15mmol)	3300
実施例 1-5	合成例 1-2 17.1g	An 5.6g(60mmol)	ODA 2.0g(10mmol)	4200
実施例 1-6	合成例 1-3 20.8g	An 5.6g(60mmol)	ODA 2.0g(10mmol)	3800
実施例 1-7	合成例 1-3 20.8g	ADAM 12.1g(80mmol)	ODA 0g(0mmol)	1100
実施例 1-8	合成例 1-4 13.3g	An 3.7g(40mmol)	ODA 2.0g(10mmol)	2200
実施例 1-9	合成例 1-5 16.0g	An 3.7g(40mmol)	ODA 2.0g(10mmol)	1900
比較例 1-1	比較合成例 1-1 13.5g	An 1.9g(20mmol)	ODA 2.0g(10mmol)	2200
比較例 1-2	比較合成例 1-2 8.8g	An 1.9g(20mmol)	ODA 2.0g(10mmol)	2200
比較例 1-3	比較合成例 1-3 13.2g	An 3.7g(40mmol)	ODA 2.0g(10mmol)	2300

10

【0091】

20

表中略語

MW：ゲル透過クロマトグラフ（GPC）によるポリスチレン換算質量平均分子量

An：アニリン

ODA：ジアミノジフェニルエーテル

DADPS：ビス（アミノフェニル）スルホン

NBDA：ノルボルネンジアミン

ADAM：アダマンチルアミン

【0092】

実施例 2：ポリイミド樹脂（D）の調製

攪拌機、ディーンスターク型還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素気流中、実施例 1 で調製したポリアミド樹脂（C）溶液を固形分相当として 15 g（実際の仕込み量は固形分 20 質量％で除したもの）、脱水反応により生じる水を反応系外から取り出すことを目的としてトルエンを 10 g、触媒としてピリジンを 0.1 質量％加え、170℃で還流下、ディーンスターク管を用いて縮合水を除去しながら 5 時間反応を行った。

30

水分の留出が完了したことを確認し、赤外吸収スペクトルにてイミド化合物の特有の吸収（1780 cm^{-1} 、1720 cm^{-1} ）が生じていることを確認した。

溶離液に N-メチルピロリドンを使用した GPC を用いてポリイミド樹脂（D）の分子量を測定した。

【0093】

【表 3】

実施例	ポリアミド樹脂 (C)	MW
実施例 2-1	実施例 1-1	3400
実施例 2-2	実施例 1-2	3500
実施例 2-3	実施例 1-3	3800
実施例 2-4	実施例 1-4	3600
実施例 2-5	実施例 1-5	4800
実施例 2-6	実施例 1-6	4400
実施例 2-7	実施例 1-7	1500
実施例 2-8	実施例 1-8	3800
実施例 2-9	実施例 1-9	2900
比較例 2-1	比較例 1-1	2000
比較例 2-2	比較例 1-2	1900
比較例 2-3	比較例 1-3	3400

10

【0094】

実施例 3：ポリイミド樹脂 (E) の調製

20

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、合成例 1 で調製した多官能酸無水物 (A) を 20 mmol (質量は表中記載) 溶剤として γ -ブチロラク톤を、(A) と (B) の総量に対して固形分 20 質量%となる量加え攪拌溶解させた。

さらにイソシアネート基を有する化合物 (B-2) として表中記載の化合物を加え、窒素気流中 180 °C で 5 時間反応を行った。

【0095】

比較例 3：2 官能ポリイミド樹脂の調製

実施例 3 と同様に、表中記載のその他の 2 官能酸無水物を 20 mmol (質量は表中記載) 用いて反応を行った。

【0096】

30

【表 4】

実施例	合成例 (A)	化合物 (B-2)		MW
実施例 3-1	合成例 1-1 13.5g	DPPI 8.1g(40mmol)	MBPI 2.5g(10mmol)	2800
実施例 3-2	合成例 1-1 13.5g	CHI 5.0g(40mmol)	NBDI 1.8g(10mmol)	2200
実施例 3-3	合成例 1-1 13.5g	DPPI 6.1g(30mmol)	MBPI 3.8g(15mmol)	4300
実施例 3-4	合成例 1-2 17.1g	DPPI 12.2g(60mmol)	MBPI 2.5g(10mmol)	3500
実施例 3-5	合成例 1-3 20.8g	DPPI 12.2g(60mmol)	MBPI 2.5g(10mmol)	3700
比較例 3-1	比較合成例 1-1 13.5g	DPPI 4.1g(20mmol)	MBPI 2.5g(10mmol)	1200
比較例 3-2	比較合成例 1-2 8.8g	DPPI 4.1g(20mmol)	MBPI 2.5g(10mmol)	1100

40

【0097】

表中略語

DPPI：ジイソプロピルフェニルイソシアネート

MBPI：メチレンビス(フェニルイソシアネート)

CHI：シクロヘキシルイソシアネート

NBDI：ノルボルネンジイソシアネート

【0098】

実施例 4：ポリアミド樹脂 (C) の評価

50

実施例 1 及び比較例 1 において合成したポリアミド樹脂 (C) 溶液を固形分換算で 6 g (実際の仕込み量は固形分 20 質量%で除したもの)、硬化剤としてビスフェノール型エポキシ樹脂 (4 (4 (1, 1-ビス (p-ヒドロキシフェニル) -エチル) α, α-ジメチルベンジル) フェノール) : NC-6300 日本化薬製、エポキシ当量 230 g / eq)、を 2 g 加え、さらに硬化触媒としてメラミンを 0.1 g 加え、均一になるまで溶解攪拌した。得られた樹脂組成物を剥離加工を施した型枠に流し込み、減圧下で溶剤を揮発させながら 150℃で 5 時間硬化させた。硬化物の評価を下記の通り行った。

【0099】

(1) 耐熱性評価

得られた硬化物のガラス転移点を動的機械特性評価装置 (DMA) を用いて測定を行った。

評価基準

○：180℃以上；△：140℃以上；×：140℃未満

(2) 着色性評価

評価基準

○：ほぼ無色透明；△：やや黄色に着色している；×：黄色から褐色に着色している

(3) 耐光性評価

得られた塗膜をスーパーUV試験機 (岩崎電気) にて 8 時間紫外線光を照射し、目視で照射終了後の塗膜の着色性を照射前の硬化物と比較評価した。評価基準は以下の通り。

◎：変色なし＝照射前とほぼ同じレベルの着色

○：黄色味に僅かに変色する

△：黄色変色が認められる

×：褐色に変色する

【0100】

【表 5】

実施例	化合物 (C)	耐熱性	着色性	耐光変色
実施例 4-1	実施例 1-1	○	△	△
実施例 4-2	実施例 1-2	○	○	△
実施例 4-3	実施例 1-3	○	○	◎
実施例 4-4	実施例 1-4	△	○	△
実施例 4-5	実施例 1-5	○	○	○
実施例 4-6	実施例 1-6	△	○	○
実施例 4-7	実施例 1-7	△	○	○
実施例 4-8	実施例 1-8	○	△	△
実施例 4-9	実施例 1-9	△	○	○
比較例 4-1	比較例 1-1	×	△	△
比較例 4-2	比較例 1-2	×	△	△
比較例 4-3	比較例 1-3	○	△	×

【0101】

以上の結果から、本発明のポリアミド樹脂 (C) は、耐熱性、着色性、耐光性に優れた皮膜形成用材料となることが示された。

【0102】

実施例 5：ポリアミド樹脂 (D) 及びポリアミド樹脂 (E) の評価、金属用コート材料としての評価

実施例 2 及び 3 で得られたポリアミド樹脂 (D) 及びポリアミド樹脂 (E) 溶液を、固形分換算で 6 g (実際の仕込み量は固形分 20 質量%で除したもの)、着色顔料として、

酸化チタン顔料タイプークCR-90（石原産業株式会社）3gを小型ビーズミルを用いて混練し白色塗料組成物を得た。

【0103】

得られた塗料組成物を、ワイヤーバーコータ#8にてTFS基板（錫フリー銅板）上に塗工し、180℃1時間、窒素ガス気流中のイナートオーブンにて溶剤を揮発させて塗膜を得た。得られた塗膜の評価を下記の通り行った。

【0104】

金属用コーティング材料の評価

（1）硬化性評価

硬化後塗膜の硬さを鉛筆硬度試験（JIS-K5600-5-4：1999）に準じて評価した。 10

（2）密着性評価

金属基材への密着性をクロスカット剥離試験（JIS-K5600-5-6：1999）に準じて評価した。

評価基準もJIS-K5600に準拠し、下記の分類によって評価した。

分類0：剥離なし、良好

分類1：角部に僅かに剥離あり

分類2：角部に剥離あり

分類3：マス目の半分未満の剥離あり

分類4：マス目の半分以上の剥離あり 20

分類5：ほぼ全面的な剥離あり、不良

（3）耐衝撃性評価

塗膜の耐衝撃性をデュポン衝撃試験（JIS-K5600-5-6：1999）に準じて評価した。錘は500g、打撃型は6.35mm、落下高さは250mmにて実施した。

○：割れなし；△：割れはあるものの剥離なし；×：剥離

（4）耐光性評価

得られた塗膜をスーパーUV試験機（岩崎電気）にて8時間紫外線光を照射し、照射終了後の白色塗膜の着色性を目視で評価した。評価基準は以下の通り。

◎：変色なし 30

○：黄色味に僅かに変色する

△：黄色変色が認められる

×：褐色に変色する

【0105】

【表 6】

実施例	樹脂 (D) (E)	硬度	密着性	衝撃性	耐光変色
実施例 5-1	実施例 2-1	H	1	△	△
実施例 5-2	実施例 2-2	2H	0	○	○
実施例 5-3	実施例 2-3	H	1	△	◎
実施例 5-4	実施例 2-4	H	1	○	△
実施例 5-5	実施例 2-5	2H	0	○	△
実施例 5-6	実施例 2-6	H	0	○	△
実施例 5-7	実施例 3-1	H	1	○	△
実施例 5-8	実施例 3-2	2H	1	○	◎
実施例 5-9	実施例 3-5	H	0	○	◎
比較例 5-1	比較例 2-1	HB	4	×	×
比較例 5-2	比較例 3-1	B	4	×	×

10

【0106】

以上の結果は本発明のポリイミド樹脂 (D) 及びポリイミド樹脂 (E) が、密着性、硬化性、耐衝撃性に優れたコーティング組成物を与えることを示す。

20

【0107】

実施例 6：ポリイミド樹脂 (E) の評価、銅箔被覆材料としての評価

合成例 1 で得られた酸無水物 (A) を表中記載量、イソシアネート化合物 (B-2) を表中記載量、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを (A) と (B) の総計に対して、固形分 80 質量%となるように添加し溶解させた。その後触媒としてピリジンを (A) と (B) の総計に対して、0.5 質量%となるように溶解させ、ワイヤーバーコーター #8 をもちいて、銅箔のマット面 (粗面) に塗工した。

塗工後、段階的に温度を昇温させながら窒素雰囲気下、イナータオープンを用いて 180℃、5 時間の加熱を行い、溶剤揮発と銅箔上にてイミド化し、ポリイミド樹脂 (E) を得た。得られたポリイミド樹脂 (E) の評価を下記の通り行った。

30

【0108】

(1) 硬化性評価

実施例 5 に準じて行った。

(2) 密着性評価

実施例 5 に準じて行った

(3) 折り曲げ性評価

塗膜を銅箔と共に、塗膜面に対して山折り 180° 折り込み、その後また戻した後の塗膜の状態を光学顕微鏡でその状態を観察した。

評価基準

○：割れ、亀裂は観察されない；△：僅かな亀裂が観察された；×：割れが発生した

40

(4) カール性評価

得られた塗工物を 10 cm 角の正方形に切り出し、ガラス板上に塗面を上にして四辺を粘着テープで張り付けた。その後 7 cm 角の正方形の対角線上にカッターナイフで切れ目を入れて、25℃、50% RH の恒温恒湿室に 24 時間なじませた後に、切れ目がどの程度カールしているかを、上に反った高さで評価した。

評価基準

◎：ほとんど反りは観察されない

○：高さ 1 cm 未満

△：高さ 3 cm 未満

×：高さ 3 cm 以上

50

【0109】

【表7】

実施例	酸無水物(A)	NCO(B-2)	硬度	密着性	折り曲げ	反り
実施例 6-1	合成例 1-2 17.1g	MBDI 10.0g	2H	0	△	△
実施例 6-2	合成例 1-3 20.8g	IPDI 8.9g	H	0	○	△
実施例 6-3	合成例 1-3 20.8g	MBPI 10.0g	2H	0	○	○
実施例 6-4	合成例 1-3 20.8g	THMDI 13.5g	H	0	○	◎
比較例 6-1	比較合成例 1-1 13.5g	MBPI 13.5g	B	0	△	×
比較例 6-2	比較合成例 1-2 8.8g	MBPI 13.5g	B	0	△	×

10

【0110】

表中略語

I P D I : イソホロンジイソシアネート

T H M D I : トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート

【0111】

以上の結果は本発明のポリイミド樹脂(E)が優れた銅箔被覆材料であることを示す。

【産業上の利用可能性】

【0112】

20

本発明のポリアミド樹脂(C)、ポリイミド樹脂(D)及びポリイミド樹脂(E)の用途として、今回は金属用塗工材料、銅箔被覆材料を例に挙げて特性評価を行った。この樹脂は変色が少なく、密着性、強靱性、耐熱性に優れ、また着色性にも優れたコーティング材料、印刷インキに好適である。

フロントページの続き

審査官 長岡 真

- (56)参考文献 特開平06-053208 (JP, A)
特開昭57-092057 (JP, A)
国際公開第2010/107045 (WO, A1)
特開昭57-002322 (JP, A)
特開2002-293859 (JP, A)
特表2007-518835 (JP, A)
特開2011-246726 (JP, A)
特開2012-163712 (JP, A)
特開2014-180846 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 69/00-69/50
C08G 73/00-73/22
CAplus/REGISTRY (STN)