

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6309958号
(P6309958)

(45) 発行日 平成30年4月11日 (2018. 4. 11)

(24) 登録日 平成30年3月23日 (2018. 3. 23)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G	18/83	(2006. 01)	C O 8 G	18/83	
C O 8 G	18/10	(2006. 01)	C O 8 G	18/10	
C O 8 G	18/48	(2006. 01)	C O 8 G	18/48	Z
C O 8 G	18/79	(2006. 01)	C O 8 G	18/79	Z

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-535778 (P2015-535778)
 (86) (22) 出願日 平成25年10月3日 (2013. 10. 3)
 (65) 公表番号 特表2015-531423 (P2015-531423A)
 (43) 公表日 平成27年11月2日 (2015. 11. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/063204
 (87) 国際公開番号 W02014/058700
 (87) 国際公開日 平成26年4月17日 (2014. 4. 17)
 審査請求日 平成28年9月20日 (2016. 9. 20)
 (31) 優先権主張番号 61/710, 791
 (32) 優先日 平成24年10月8日 (2012. 10. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPA
 NY
 アメリカ合衆国 19426 ペンシルバ
 ニア州 カレッジビル, アルコラ ロード
 400
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (72) 発明者 ラリー・エフ・ブリンクマン
 アメリカ合衆国 イリノイ州 60098
 ウッドストック ハルマ・レーン 11
 616

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族カルボジイミドの硬化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族多官能カルボジイミドを重合する方法であって、前記芳香族多官能カルボジイミドをカルボン酸塩と 15 ~ 90 の温度で接触させることを含み、前記芳香族多官能カルボジイミドが、1 . 3 ~ 6 の平均カルボジイミド官能価を有するカルボジイミドプレポリマーであり、前記カルボジイミドプレポリマーが、(i) ジフェニルメタンジイソシアネートおよび前記カルボジイミドプレポリマーの重量に基づいて 31 重量% ~ 45 重量% の脂肪族ポリオール₁の重合残基、(i i) カルボジイミド基、ならびに (i i i) 脂肪族置換基を有するウレタン基を含み、前記カルボジイミドプレポリマーが、前記カルボジイミドプレポリマーの重量に基づいて 2 重量% ~ 5 重量% のカルボジイミド基含量を有する、方法。

【請求項 2】

カルボジイミドプレポリマーとカルボン酸塩とを含む硬化性樹脂組成物であって、前記カルボジイミドプレポリマーが、各カルボジイミド基に隣接する 2 つの芳香族置換基を有し、芳香族多官能カルボジイミドが、1 . 3 ~ 6 の平均カルボジイミド官能価を有するカルボジイミドプレポリマーであり、前記カルボジイミドプレポリマーが、(i) ジフェニルメタンジイソシアネートおよび前記カルボジイミドプレポリマーの重量に基づいて 31 重量% ~ 45 重量% の脂肪族ポリオール₁の重合残基、(i i) カルボジイミド基、ならびに (i i i) 脂肪族置換基を有するウレタン基を含み、前記カルボジイミドプレポリマーが、前記カルボジイミドプレポリマーの重量に基づいて 2 重量% ~ 5 重量% のカルボジイ

10

20

ミド基含量および前記カルボジイミドプレポリマーの重量に基づいて1重量%以下の残留イソシアネート基含量を有し、前記カルボン酸塩の量が、硬化性樹脂組成物の合計に対する割合で、固形分に基づき0.03重量%~0.3重量%である、硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

前記カルボジイミドプレポリマーが、前記カルボジイミドプレポリマーの重量に基づいて30重量%~50重量%のポリエーテルポリオールの重合残基を含み、前記カルボン酸塩がカプセル内に収容されている、請求項2に記載の硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本発明は概して芳香族カルボジイミドを低温で硬化する方法に関する。

【0002】

芳香族カルボジイミドを硬化する方法は周知である。例えば、G. C. Robinson, J. Poly. Sci., Part A., Vol. 2, 3901-3908 (1964)は、感湿有機金属触媒を用いるか、または高温に加熱することによるカルボジイミドの重合を開示している。

【0003】

しかしながら、より商業的に有用な、カルボジイミドを硬化する代替的な方法が求められている。

【発明の概要】

【0004】

本発明は芳香族多官能カルボジイミドを重合する方法を対象とし、本方法は、芳香族多官能カルボジイミドをカルボン酸塩に15~90の温度で接触させることを含む。

【0005】

本発明はさらに、カルボジイミドプレポリマーとカルボン酸塩とを含む硬化性樹脂組成物を対象としており、カルボジイミドプレポリマーは各カルボジイミド基に隣接する2つの芳香族置換基を有する。

【発明を実施するための形態】

【0006】

特筆されない限りは、全ての割合は重量パーセント(重量%)であり、全ての温度はである。特筆されない限りは、ポリマーの構成成分の割合は固形分を基準とする、すなわち、溶媒を除外する。「多官能」とは、1分子またはポリマー鎖毎に1つを超えるイソシアネートまたはカルボジイミド基を有することを意味する。「芳香族多官能カルボジイミド」は、少なくとも1.2の平均カルボジイミド官能価を有し、各カルボジイミド基に隣接して2つの芳香族置換基を有する任意のカルボジイミドである、すなわち、各カルボジイミド基は-Ar-N=C=N-Ar-構造の一部であり、Arは二官能性芳香族置換基、例えば-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-である。芳香族置換基は、少なくとも1つの芳香族環を有し、6~20個の炭素原子を有するものである。好ましい芳香族多官能カルボジイミドおよびカルボジイミドプレポリマーには、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)およびトルエンジイソシアネート(TDI)のイソシアネート末端プレポリマーに由来するもの、好ましくはMDIプレポリマーに由来するもの、およびポリオールが含まれる。TDIはこの名称で販売される市販品を示し、主に2,4-異性体であり、2,6-異性体、およびその他の異性体を少量有する。MDIは4,4'および2,4'異性体の混合物であってもよい。

【0007】

好ましくは、芳香族多官能カルボジイミドは1.2~10、好ましくは1.3~6、好ましくは1.4~5、好ましくは1.5~4の平均カルボジイミド官能価を有する。好ましくは、芳香族多官能カルボジイミドはカルボジイミドプレポリマーである。好ましくは、芳香族多官能カルボジイミドは、0.5重量%~6重量%、好ましくは1重量%~5重量%、好ましくは2重量%~5重量%のカルボジイミド含量(すなわち、固形分に基づく

10

20

30

40

50

化合物またはポリマー鎖におけるカルボジイミド基、 $-N=C=N-$ の量)を有する。

【0008】

好ましくは、本発明のカルボジイミドプレポリマーは、(i)芳香族多官能イソシアネートおよび脂肪族ポリオールの重合残基、(ii)カルボジイミド基、ならびに(iii)脂肪族置換基を有するウレタン基を有する。プレポリマーには遊離芳香族多官能イソシアネートが存在していてもよい。好ましくは、カルボジイミドプレポリマーは、1.2~10、好ましくは1.8~6、好ましくは2~5の平均カルボジイミド官能価を有する。好ましくは、カルボジイミドプレポリマーは0.5重量%~6重量%、好ましくは1重量%~5重量%、好ましくは2重量%~5重量%のカルボジイミド含量を有する。好ましくは、プレポリマーは、芳香族多官能イソシアネートおよび脂肪族ポリオールからイソシアネート末端プレポリマーを形成し、続いて触媒を用いてイソシアネート基の25~75% (好ましくは30~50%、好ましくは35~45%)をカルボジイミド基に変換して、触媒を失活させ、最後に、残る実質的に全てのイソシアネート基を脂肪族アルコールと反応させて脂肪族置換基を有するウレタン基を形成することによって生成される。このイソシアネート基からカルボジイミド基への部分変換によって、プレポリマーにおける重量%イソシアネートを、イソシアネート基の初期範囲である5重量%~17重量% (好ましくは6重量%~15.5重量%)から最終範囲である4重量%~10重量%イソシアネート (好ましくは6重量%~9重量%イソシアネート)に低下させる。好ましくは、これらのステップの全てが25~110、好ましくは40~100、好ましくは50~95の範囲内の温度で行われる。好ましくは、触媒は環状リン化合物であり、例えば、置換ホスホレン-1-オキシド、ホスフェタン4-オキシド、または1,3-ジアザホスホリジン-オキシド、好ましくは1,3-ジメチルホスホリン-1-オキシド、1-エチル-3-メチルホスホリン-1-オキシド、1-フェニル-3-メチルホスホリン-1-オキシド、1-フェニルホスホレン-1-オキシド、1,3,2-ジアザホスホリジン-2-オキシドまたは3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドである。好ましくは、触媒は3-メチルフェニル-2-ホスホレン-1-オキシドである。好ましくは、触媒は、トリメチルシリル化合物またはルイス酸、好ましくはリン酸トリス(トリメチルシリル)、または三フッ化ホウ素を添加することで失活される。

【0009】

好ましくは、カルボジイミドプレポリマーの残留イソシアネート含量は1重量%以下であり、好ましくは0.5重量%以下であり、好ましくは0.3重量%以下であり、好ましくは0.2重量%以下である。好ましくは、イソシアネート末端プレポリマーを生成するのに用いられる芳香族多官能イソシアネートは、2~2.5、好ましくは2~2.2の平均イソシアネート官能価を有する。好ましくは、芳香族多官能イソシアネートはMDIまたはTDI、好ましくはMDIである。好ましくは、脂肪族ポリオールはヒドロキシ末端ポリエステルまたはポリエーテルポリオール、好ましくはポリエーテルポリオールである。好ましくは、脂肪族ポリオールは2~2.5、好ましくは2~2.2、好ましくは2~2.1の平均ヒドロキシル官能価を有する。好ましくは、ポリエーテルポリオールは、エチレン-オキシド、プロピレン-オキシドまたはその組み合わせの重合残基を含む。好ましくは、ポリエーテルポリオールはプロピレン-オキシドの重合残基を少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも95重量%含む。好ましくは、カルボジイミドプレポリマーは、脂肪族ポリオールの重合残基を25重量%~55重量%、好ましくは30重量%~50重量%、好ましくは31重量%~45重量%含む。好ましくは、脂肪族ポリオールは500~2500、好ましくは800~2200、好ましくは1000~2000のMnを有する。カルボジイミドプレポリマーを生成するのに、2つ以上のイソシアネートおよび/または2つ以上のポリオールを用いてもよい。好ましくは、カルボジイミドプレポリマーは芳香族多官能イソシアネートの重合残基を30重量%~60重量%、好ましくは40重量%~55重量%、好ましくは42重量%~53重量%含む。好ましくは、脂肪族アルコールは1~8個の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有する単官能アルコールである。好ましく

10

20

30

40

50

は、脂肪族アルコールは直鎖状または分枝状の第一級もしくは第二級アルコールであり、好ましくは第一級アルコールである。好ましい脂肪族アルコールには、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、イソブタノール、または*tert*-ブタノールが含まれ、好ましくはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、または*n*-ブタノールであり、好ましくは*n*-ブタノールである。好ましくは、カルボジイミドプレポリマーにおける残留脂肪族アルコールの量は5%以下、好ましくは3%以下、好ましくは2%以下、好ましくは1%以下、好ましくは0.5%以下である。

【0010】

好ましくは、芳香族多官能カルボジイミドまたはカルボジイミドプレポリマーの硬化に触媒作用を及ぼすのに用いられるカルボン酸塩は、2~18個の炭素原子、好ましくは2~8個、好ましくは2~4個の炭素原子を有するカルボン酸の塩である。モノカルボン酸の塩が好ましい。好ましくは、カルボン酸の塩は、ハロゲンまたはヒドロキシ基と未置換もしくは一置換であり、好ましくは未置換である。特に好ましいカルボン酸塩は酢酸塩である。好ましくは、カチオンはアルカリ金属であり、好ましくはリチウム、ナトリウムまたはカリウムであり、好ましくはナトリウムまたはカリウムであり、好ましくはカリウムである。好ましくは、芳香族多官能カルボジイミドは15~90、好ましくは20~85、好ましくは25~60でカルボン酸塩と接触される。好ましくは、カルボン酸塩の量は、硬化性樹脂組成物の合計に対する割合で、固形分に基づき0.01重量%~0.5重量%、好ましくは0.03重量%~0.3重量%、好ましくは0.05重量%~0.2重量%である。好ましくは、硬化性樹脂組成物は、アルコキシド、チタン化合物、銅化合物、有機リチウム化合物およびハロゲン化アルミニウムを実質的に含まない。本明細書に用いられる「実質的に含まない」とは、0.5重量%未満、好ましくは0.3重量%未満、好ましくは0.2重量%未満、好ましくは0.1重量%未満、好ましくは0.05重量%未満、好ましくは0.03重量%未満、好ましくは0.02重量%未満、好ましくは0.01重量%未満有することを意味する。

【0011】

本発明の好ましい実施形態では、カルボン酸塩は不活性媒体に封入されており、積層プロセスにおける機械的圧力または熱によって封入材料が除去されるまで硬化物に触媒作用を及ぼすことなく、封入されたカルボン酸塩（「触媒」）がカルボジイミドプレポリマーまたは芳香族多官能カルボジイミドに組み込まれることを可能にする。封入される触媒は典型的に、触媒周りにシェルを蒸着させることで生成される。触媒はカプセル内の単一孔またはリザーバ、もしくはカプセル内の多数の孔の中に収容されていてもよい。シェルの厚さは用いられる材料、触媒の充填レベル、カプセルの形成方法、および意図される最終使用方法によってかなり変動し得る。触媒の充填レベルは、封入される触媒の重量に基づいて、好ましくは5~90%、好ましくは10~90%、好ましくは30~90%である。特定の封入プロセスは他に比べてより高いコア容積充填に適する。早期破損または漏出を確実にするには2つ以上のシェルが望ましい場合がある。

【0012】

封入された触媒は、液滴形成、界面付加および縮合、エマルジョン重合、マイクロ流体重合、逆ミセル重合、空気サスペンション、遠心押出、噴霧乾燥、ブリル化、BITEMプロセス、パンコーティング、およびM-CAPTM封入プロセスを含むがこれらに限定されない任意の多種多様なマイクロ封入法によって生成可能である。

【0013】

液滴形成は、カプセル壁形成の基本的なプロセスである。液滴形成プロセスの例が、米国特許第2,800,457号および同第2,800,458号に記載されている。M-CAPTMプロセスは、圧力で破裂可能な高コア充填容積(>75%)を有する30ミクロン粒子径の封入触媒を生成する上で好ましい方法として認識されている。M-CAPTMプロセスは、米国特許第5,271,881号に具体的に記載されている。ブリル化もまた、封入の好ましい方法として認識されており、触媒の早期放出を防止するために優れ

10

20

30

40

50

た障壁性質を有する高結晶質ワックスを使用することを可能にする。噴霧凝固、噴霧冷却または溶融噴霧としても知られるブリル化は、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 3000\text{ }\mu\text{m}$ の間の大きさで典型的には5～50%の触媒の充填レベルを有するカプセルを提供する。ブリル化法による封入に好適なシェル材料としては、パラフィンワックス、合成ワックス、マイクロクリスタリンワックス、植物ワックス、ポリエチレンワックス、および低分子量ポリマーが挙げられる。最も好ましいブリル化用のシェル材料は、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、融点が $40 \sim 120$ のフィッシャー・トロプシュワックスである。B I T E Mプロセスは、塩基の水溶液の別の好適な封入法である。これは、触媒の早期放出を防止するための優れた障壁性質を有する高結晶性ワックスの使用を可能にする。このプロセスは結果として、水溶触媒液を含む小さいチャンバがワックスマトリックスに埋め込まれる、 $50 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ のカプセルを得る。ブリル化法によって封入するための好適なシェル材料としては、パラフィンワックス、合成ワックス、マイクロクリスタリンワックス、植物性ワックス、ポリエチレンワックス、および低分子量ポリマーが挙げられる。最も好ましいブリル化用のシェル材料はパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、融点が $40 \sim 120$ のフィッシャー・トロプシュワックスである。封入法とは独立して、触媒を封入するために用いられる材料は、合成ワックス、マイクロクリスタリンワックス、植物性ワックス、ポリエチレンワックス、ポリアミド、ポリ尿素（例えば、ポリメチル尿素またはPMU）、マイケル付加ポリマー（すなわち、アセトアセテートまたはマロン酸塩などのドナーと多官能アクリレートなどの受容体との反応生成物）、ポリアクリレート、側鎖結晶化可能ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ホウ酸塩などの架橋体を用いた架橋ポリビニルアルコール、ポリジメチルシロキサン、カルボキシメチルセルロース、ポリスチレン、ポリエチレンビニルアセテートコポリマー、ポリエチレンアクリレートコポリマー、ポリアルファオレフィン、ポリエチレン、不均一触媒反応によって調製される（例えば、メタロセン触媒による）ポリエチレン、ポリプロピレン、不均一触媒反応によって調製される（例えば、メタロセン触媒による）ポリプロピレンが挙げられる。

【0014】

パラフィンワックス、合成ワックス、およびポリエチレンワックスなどの高結晶性、著しい融点の材料、および側鎖結晶化可能ポリアクリレートなどの高結晶、低分子量ポリマーは、組成物の最終的な加工条件と一致する融点の程よい選択によって、熱によって誘発される触媒の放出の可能性を提供する。

【0015】

封入される触媒を含有する一液型配合物における反応生成物の反応の早期開始を防止するのに十分なシェル強度および全体性を提供するために、いくつかのシェルまたはいくつかの別々のコーティングの使用が望ましい場合がある。そのような多シェルカプセルの例としては、パラフィンワックスまたはマイクロクリスタリンワックスのシェル（例えばブリル化によって得られる）に続いてポリメチル尿素（PMU）シェルを有するものが挙げられる。別の例としては、ワックスシェルの後にマイケル付加の炭素によって調製されるシェルを有するものを使用することが挙げられる。カプセルの好ましい粒子径は $0.1 \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、および最も好ましくは $0.1 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である。カプセルの粒子径は、所定条件下で破裂することを確実にするために、用途に合わせられていてもよい。

【0016】

本系の成分は、基板上に塗布される前に溶媒で希釈される。本明細書内でその用語が用いられるように、溶媒は25 度では液状であり、大気圧下で100 以下の沸点を有する物質である。好ましくは、基板に塗布される状態の系の混合成分は固形分を45～75重量%、好ましくは46～60重量%、好ましくは47～55重量%、好ましくは48～53重量%含む。好適な溶媒には、酢酸エチル、酢酸メチルおよびメチルエチルケトンが含まれる。酢酸エチルが特に好ましい。

【0017】

本発明の硬化性樹脂組成物は2つの成分の採用を考慮し、好ましくは結合剤を形成する

べく基板に塗布される前か塗布される間に、好適なミキサー（例えば、電氣的に、空気圧によって、またはその他の動力源の機械的ミキサー、もしくは静的ミキサー）を用いて混合される。よって、カルボジイミドプレポリマー成分は典型的にカルボン酸塩成分とは別にパッケージングされる。混合は、積層プロセスの前に任意の好適な時間で行われてもよい。全ての存在するステップは、室温または超周囲条件下にて行われてもよい。例えば、2つの成分を混合する直前に加熱して、塗布および積層プロセス中に昇温状態で塗布してもよい。温度は50を超えないのが好ましい。希望に応じて、結果として得られる積層体に加熱または冷却を適用してもよい。好ましくは、混合接着組成物をフィルムに移すときにグラビアシリンダが用いられ、続いて第2のフィルムに積層される。

【0018】

10

本発明の結合剤は2～5つの基板を結合するのに便利である。基板は類似する材料でも異なる材料でもよい。好ましい実施形態では、第1の基板層に結合剤の層が塗布されて、結果として得られる結合剤層を第2の基板層で被覆して2つの基板が結合剤の乾燥層によって結合される積層体を形成する。積層体に第3および第4層目のフィルムを加えて、3層または4層の積層体を形成してもよい。好ましい実施形態では、基板層は基板材料のロールの形態で提供される。シートは約0.5～10ミルの厚さであってもよい。より大きな厚さも可能であり、より小さな厚さも同様である（例えば、約5ミクロン以上）。

【0019】

本発明の組成物は、グラビア印刷、フレキソ印刷、従来または無気の噴霧、ロール塗布、はけ塗り、巻線型ロッド塗布法（wire wound rod coating）、ナイフコーティングなどの従来の塗布法、またはカーテン、フラッド、ベル、ディスク、および浸漬コーティングプロセスなどのコーティングプロセスを用いて、望ましい基板に塗布可能である。結合剤のコーティングは表面全体、または、端に沿って、もしくは断続的な位置など、一部のみに行われてもよい。結合剤は、プラスチックフィルム、金属フィルムまたは金属化プラスチックフィルムを積層するためのパッケージングおよびシーリング用途に特に魅力的である。特に好ましいフィルムとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン（鋳造、吹込延伸、二軸延伸）、ナイロン、ポリスチレン、共押出フィルム、ポリエステルフィルム、セラミック（SiO_x、AlO_x）コーティング済フィルム（ポリエステル、ナイロンなど）、ポリアクリル酸コーティング済フィルム（ポリエステル、ナイロンなど）、ポリ塩化ビニリデンコーティング済フィルム、金属化フィルム（ポリエステル、ポリプロピレンなど）などが挙げられる。

20

30

【0020】

実施例

溶液粘度を、およそ25の温度で動作し、測定される粘度範囲に適切な付属品を有するブルックフィールド粘度計を用いて測定した。純樹脂粘度を、示される温度で、スピンドル#27を有する恒温装置少量サンプルアダプタおよびサンプルチャンバを用いて、ブルックフィールド粘度計で測定した。樹脂は以下の手順に記載のとおり調製された。

【0021】

実施例1：カルボジイミドプレポリマー調製

【表 1】

品目	モノマー/中間体	投入量
1	4,4'-MDI - Isonate 125M	301.53
2	Voranol 220-110N	604.54
3	Isonate 50 OP	451.38
4	3-メチルフェニル-2-ホスホレン-1-オキシド	0.3197
5	リン酸トリス(トリメチルシリル)	0.4197
6	n-ブタノール	103.86
7	n-ブタノール	118.79

1. 周囲温度（25～30℃）にて品目1を容器に入れる。
2. 樹脂を窒素下にて攪拌しながら65～75℃に加熱する。
3. 品目#2を0.50時間期間にわたって樹脂混合物に加え、75～85℃に保つ。
4. NCO%を確認する。NCO%≤6.0%であれば、ステップ5に進む。
5. 品目#3を0.25時間期間にわたって樹脂混合物に加え始め、75～85℃に保つ。
6. 品目4を加え、1時間、75～85℃に保ち、NCO%算定用に樹脂をサンプリングする。
7. NCO%<9.0%であれば、品目5および6を加え、75～85℃に保つ。
8. 品目7を加えてNCO%を≤0.10%まで低下させ、NCO%を観察する。
9. NCO%≤0.10%であれば、窒素下でパッケージングする。

樹脂特性：5.99%カルボジイミド、当量667.78。粘度：45にて323, 20000cP、45にて175, 750cP。

【0022】

実施例2：カルボジイミドプレポリマー調製

【表 2】

品目	モノマー/中間体	投入量
1	4,4'-MDI - Isonate 125M	301.20
2	Voranol 220-110N	601.62
3	Isonate OP50	302.42
4	3-メチルフェニル-2-ホスホレン-1-オキシド	0.3171
5	リン酸トリス(トリメチルシリル)	0.39
6	n-ブタノール	105.29
7	n-ブタノール	85.55

1. 周囲温度（25～30℃）にて品目1を容器に入れる。
2. 樹脂を窒素下にて攪拌しながら65～75℃に加熱する。
3. 品目#2を0.50時間期間にわたって樹脂混合物に加え、75～85℃に保つ。
4. NCO%を確認する。NCO%≤6.0%であれば、ステップ5に進む。
5. 品目#3を0.25時間期間にわたって樹脂混合物に加え始め、75～85℃に保つ。
6. 品目4を加え、1時間、75～85℃に保ち、NCO%算定用に樹脂をサンプリングする。
7. NCO%<9.0%であれば、品目5および6を加え、75～85℃に保つ。
8. 品目7を加えてNCO%を≤0.10%まで低下させ、NCO%を観察する。
9. NCO%≤0.10%であれば、窒素下でパッケージングする。

樹脂特性：3.71%カルボジイミド、当量1078.2。粘度：40で132, 000cP、45で71, 750cP、50で41, 700cP。

【0023】

実施例3：カルボジイミドプレポリマー調製

【表 3】

品目	モノマー/中間体	投入量
1	Isonate 50 OP	501.40
2	Voranol 220-056N	731.93
3	3-メチルフェニル-2-ホスホレン-1-オキシド	0.1829
4	三フッ化ホウ素エタレート	0.6127
5	n-ブタノール	55.98
6	n-ブタノール	28.57
7	n-ブタノール	80.23

1. 周囲温度（25～30℃）にて品目1を容器に入れる。
2. 樹脂を窒素下にて攪拌しながら65～75℃に加熱する。
3. 品目#2を1.00時間期間にわたって樹脂混合物に加え、75～85℃に保つ。
4. NCO%を確認する。NCO%≤10.5%であれば、ステップ5に進む。
5. 品目#3を樹脂混合物に加え始め、75～85℃に保つ。
6. 2時間、80～85℃に保ち、NCO%算定用に樹脂をサンプリングする。
7. NCO%<9.0%であれば、品目4および5を加え、75～85℃に保つ。
8. 品目6を加えてNCO%を≤2.00%まで低下させ、NCO%を観察する。
9. 品目7を加えてNCO%を≤0.10%まで低下させる。
10. NCO%≤0.10%であれば、窒素下でパッケージングする。

10

樹脂特性：1.12%カルボジイミド、当量3571.43。粘度：40 で42, 150 cP、45 で25, 600 cP、50 で16, 100 cP。

【0024】

実施例4：カルボジイミドプレポリマー調製

【表 4】

品目	モノマー/中間体	投入量
1	Isonate 50 OP	600.40
2	Voranol 220-056N	702.17
3	3-メチルフェニル-2-ホスホレン-1-オキシド	0.2722
4	三フッ化ホウ素エタレート	0.4690
5	n-ブタノール	50.02
6	n-ブタノール	75.86
7	n-ブタノール	49.86

1. 周囲温度（25～30℃）にて品目1を容器に入れる。
2. 樹脂を窒素下にて攪拌しながら65～75℃に加熱する。
3. 品目#2を1.25時間期間にわたって樹脂混合物に加え、75～85℃に保つ。
4. NCO%を確認する。NCO%≤13.3%であれば、ステップ5に進む。
5. 品目#3を樹脂混合物に加え始め、75～85℃に保つ。
6. 2時間、80～85℃に保ち、NCO%算定用に樹脂をサンプリングする。
7. NCO%<7.7%であれば、品目4および5を加え、75～85℃に保つ。
8. 品目6を加えてNCO%を≤2.00%まで低下させ、NCO%を観察する。
9. 品目7を加えてNCO%を≤0.25%まで低下させる。
10. NCO%≤0.25%であれば、窒素下でパッケージングする。

30

40

樹脂特性：2.12%カルボジイミド、当量1886.79。粘度：40 で91, 000 cP、45 で53, 188 cP、50 で31, 900 cP。

【0025】

実施例5：カルボジイミドプレポリマー調製

50

【表 5】

品目	モノマー/中間体	投入量
1	Isonate 50 OP	701.89
2	Voranol 220-056N	701.66
3	3-メチルフェニル-2-ホスホレン-1-オキシド	0.2987
4	三フッ化ホウ素エタレート	0.2767
5	n-ブタノール	50.40
6	n-ブタノール	79.93
7	n-ブタノール	20.37
8	n-ブタノール	34.73

1. 周囲温度（25～30℃）にて品目1を容器に入れる。
2. 樹脂を窒素下にて攪拌しながら65～75℃に加熱する。
3. 品目#2を1.00時間期間にわたって樹脂混合物に加え、75～85℃に保つ。
4. NCO%を確認する。NCO%≤14.5%であれば、ステップ5に進む。
5. 品目#3を樹脂混合物に加え始め、75～85℃に保つ。
6. 2時間、80～85℃に保ち、NCO%算定用に樹脂をサンプリングする。
7. NCO%<6.2%であれば、品目4および5を加え、75～85℃に保つ。
8. 品目6を加えてNCO%を≤2.00%まで低下させ、NCO%を観察する。
9. 品目7および8を加えてNCO%を≤0.038%まで低下させる。
10. NCO%≤0.38%であれば、窒素下でパッケージングする。

樹脂特性：3.08%カルボジイミド、当量1300.81。粘度：40 で135，250 cP、45 で76，125 cP、50 で44，750 cP。

【0026】

実施例6：カルボジイミドプレポリマー調製

【表 6】

品目	モノマー/中間体	投入量
1	Isonate 50 OP	1002.63
2	Voranol 220-110N	597.39
3	3-メチルフェニル-2-ホスホレン-1-オキシド	0.3324
4	三フッ化ホウ素エタレート	0.6630
5	n-ブタノール	76.16
6	n-ブタノール	77.07
7	n-ブタノール	126.28
8	n-ブタノール	17.36

1. 周囲温度（25～30℃）にて品目1を容器に入れる。
2. 樹脂を窒素下にて攪拌しながら65～75℃に加熱する。
3. 品目#2を0.30時間期間にわたって樹脂混合物に加え、75～85℃に保つ。
4. NCO%を確認する。NCO%≤15.5%であれば、ステップ5に進む。
5. 品目#3を樹脂混合物に加え始め、75～85℃に保つ。
6. 2時間、80～85℃に保ち、NCO%算定用に樹脂をサンプリングする。
7. NCO%<10.0%であれば、品目4および5を加え、75～85℃に保つ。
8. 品目6を加えてNCO%を≤2.00%まで低下させ、NCO%を観察する。
9. 品目7および8を加えてNCO%を≤0.15%まで低下させる。
10. NCO%≤0.15%であれば、窒素下でパッケージングする。

樹脂特性：2.07%カルボジイミド、当量1932.37。粘度：40 で1，860，000 cP、45 で933，000 cP、50 で508，600 cP。

【 0 0 2 7 】

実施例 7 :

酢酸エチル溶液 10.0 g 中の実施例 1 のカルボジイミド樹脂 10.0 g に、エタノール中 3.37 % 酢酸カリウムを 0.20 g 混合して塗布し、1.0 lbs / rm (1.628 g / m²) の コーティング重量 を得た。積層体は周囲条件で硬化された。結合強度は硬化時間の機能として観察され、以下のように報告される。

【 0 0 2 8 】

【表 7】

積層構造	結合強度(N/15 mm)		
	7日間	14日間	21日間
ポリプロピレン/ポリプロピレン	1.29 / AS	1.15 / AS	0.72 / AS
ポリプロピレン/ポリエチレン	1.38 / AS	1.98 / AS Zip	1.62 / AS Zip
ポリエステル/ポリエチレン	2.10 / AS	1.17 / AS Zip	1.00 / AS Zip
ナイロン/ポリエチレン	1.63 / AS	0.70 / AS Zip	0.67 / AS Zip
金属化ポリエステル/ポリエチレン	1.51 / AS	0.55 / AS Zip	0.59 / AS Zip
金属化ポリプロピレン/ポリエチレン	1.40 / AS	1.13 / AS	1.10 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリプロピレン	0.93 / AS	1.80 / AS	1.44 / AS
裏付きホイル/ナイロン	0.46 / AS	0.21 / AS	0.46 / AS
裏付きホイル/ポリエステル	0.34 / AS	0.83 / AS	0.66 / AS

AS : 粘着割り

Zip : Zipper 結合

【 0 0 2 9 】

実施例 8 :

酢酸エチル溶液 10.0 g 中の実施例 2 のカルボジイミドの樹脂 10.0 g に、エタノール中 0.92 % 酢酸カリウムを 2.0 g 混合して塗布し、1.0 lbs / rm (1.628 g / m²) の コーティング重量 を得た。積層体は周囲条件で硬化された。結合強度は硬化時間の機能として観察され、以下のように報告される。

【 0 0 3 0 】

【表 8】

積層構造	結合強度(N/15 mm)		
	7日間	14日間	21日間
ポリプロピレン/ポリプロピレン	2.49 / AS	1.87 / AS	1.15 / AS
ポリプロピレン/ポリエチレン	0.70 / AS	1.94 / AS	2.08 / AS
ポリエステル/ポリエチレン	0.55 / AS	2.99 / AS	2.93 / AS
ナイロン/ポリエチレン	0.33 / AS	0.21 / AS	0.15 / AS
金属化ポリエステル/ポリエチレン	2.74 / AS	0.79 / AS	0.73 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリエチレン	1.39 / AS	0.86 / AS	0.81 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリプロピレン	0.89 / As	0.22 / AS Zip	0.23 / AS Zip
裏付きホイル/ナイロン	0.31 / AS	0.69 / AS	0.70 / AS
裏付きホイル/ポリエステル	0.27 / AS	1.05 / AS	1.32 / AS

AS : 粘着割り

Zip : Zipper 結合

【 0 0 3 1 】

実施例 9 :

酢酸エチル溶液 10.0 g 中の実施例 3 のカルボジイミドの樹脂 10.0 g に、エタノール中 0.92 % 酢酸カリウム 2.0 g を混合して塗布し、1.0 lbs / rm (1.628 g / m²) の コーティング重量 を得た。積層体は周囲条件で硬化された。結合強度は硬化時間の機能として観察され、以下のように報告される。

【 0 0 3 2 】

【表 9】

積層構造	結合強度(N/15 mm)		
	7日間	14日間	21日間
ポリプロピレン/ポリプロピレン	0.76 / AS	0.59 / AS	0.42 / AS
ポリプロピレン/ポリエチレン	0.78 / AS	0.81 / AS	1.03 / AS
ポリエステル/ポリエチレン	0.47 / AS	0.44 / AS	0.43 / AS
ナイロン/ポリエチレン	0.87 / AS	0.80 / AS	0.86 / AS
金属化ポリエステル/ポリエチレン	1.24 / AS	0.94 / AS	0.89 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリエチレン	0.07 / AS	0.80 / AS	0.58 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリプロピレン	0.52 / AS	0.73 / AS	0.47 / AS
裏付きホイル/ナイロン	0.47 / AS	0.59 / AS	0.56 / AS
裏付きホイル/ポリエステル	0.32 / AS	0.36 / AS	0.33 / AS

AS : 粘着割り

【 0 0 3 3 】

実施例 1 0 :

酢酸エチル溶液 1 0 . 0 g 中の実施例 4 のカルボジイミドの樹脂 1 0 . 0 g に、エタノール中 0 . 9 2 % 酢酸カリウム 2 . 0 g を混合して塗布し、 $1 . 0 \text{ lbs / rm}$ ($1 . 6 2 8 \text{ g / m}^2$) のコーティング重量を得た。積層体は周囲条件で硬化された。結合強度は硬化時間の機能として観察され、以下のように報告される。

【 0 0 3 4 】

【表 1 0】

積層構造	結合強度(N/15 mm)		
	7日間	14日間	21日間
ポリプロピレン/ポリプロピレン	0.12 / AS	0.09 / AS	0.07 / AS
ポリプロピレン/ポリエチレン	0.11 / AS	0.10 / AS	0.05 / AS
ポリエステル/ポリエチレン	0.11 / AS	0.08 / AS	0.06 / AS
ナイロン/ポリエチレン	0.18 / AS	0.09 / AS	0.06 / AS
金属化ポリエステル/ポリエチレン	0.11 / AS	0.08 / AS	0.09 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリエチレン	0.12 / AS	0.07 / AS	0.04 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリプロピレン	0.08 / AS	0.04 / AS	0.06 / AS
裏付きホイル/ナイロン	0.04 / AS	0.03 / AS	0.02 / AS
裏付きホイル/ポリエステル	0.08 / AS	0.02 / AS	0.04 / AS

AS : 粘着割り

【 0 0 3 5 】

実施例 1 1 :

酢酸エチル溶液 1 0 . 0 g 中の実施例 5 のカルボジイミドの樹脂 1 0 . 0 g に、エタノール中 0 . 9 2 % 酢酸カリウムを 2 . 0 g 混合して塗布し、 $1 . 0 \text{ lbs / rm}$ ($1 . 6 2 8 \text{ g / m}^2$) のコーティング重量を得た。積層体は周囲条件で硬化された。結合強度は硬化時間の機能として観察され、以下のように報告される。

【 0 0 3 6 】

【表 1 1】

積層構造	結合強度(N/15 mm)		
	7日間	14日間	21日間
ポリプロピレン/ポリプロピレン	1.16 / AS	0.96 / AS	1.20 / AS
ポリプロピレン/ポリエチレン	2.11 / AS	1.78 / AS	1.72 / AS
ポリエステル/ポリエチレン	1.91 / AS	1.78 / AS	1.82 / AS
ナイロン/ポリエチレン	2.53 / AS	2.10 / AS	2.27 / AS
金属化ポリエステル/ポリエチレン	1.80 / AS	2.11 / AS	2.05 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリエチレン	2.63 / AS	2.11 / AS	2.29 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリプロピレン	2.06 / AS	2.32 / AS	2.24 / AS
裏付きホイル/ナイロン	1.25 / AS	1.23 / AS	1.41 / AS
裏付きホイル/ポリエステル	1.05 / AS	1.05 / AS	1.16 / AS

AS : 粘着割り

【 0 0 3 7 】

実施例 1 2 :

酢酸エチル溶液 1 0 . 0 g 中の実施例 6 のカルボジイミド樹脂 1 0 . 0 g に、エタノール中 0 . 9 2 % 酢酸カリウムを 2 . 0 g 混合して塗布し、 $1 . 0 \text{ lbs / rm } (1 . 6 2 8 \text{ g / m}^2)$ の コーティング重量 を得た。積層体は周囲条件で硬化された。結合強度は硬化時間の機能として観察され、以下のように報告される。

【 0 0 3 8 】

【表 1 2】

積層構造	結合強度(N/15 mm)		
	7日間	14日間	21日間
ポリプロピレン/ポリプロピレン	0.53 / AS	0.54 / AS	1.01 / AS
ポリプロピレン/ポリエチレン	2.46 / AS	2.18 / AS	2.84 / AS
ポリエステル/ポリエチレン	3.19 / AS	1.34 / AS	0.81 / AS
ナイロン/ポリエチレン	2.08 / AS	0.94 / AS	1.18 / AS
金属化ポリエステル/ポリエチレン	4.16 / AS	1.20 / AS	1.19 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリエチレン	2.74 / AS	0.95 / AS	0.82 / AS
金属化ポリプロピレン/ポリプロピレン	2.46 / AS	0.47 / AS	0.85 / AS
裏付きホイル/ナイロン	1.22 / AS	1.04 / AS	1.02 / AS
裏付きホイル/ポリエステル	1.19 / AS	1.35 / AS	1.72 / AS

AS : 粘着割り

フロントページの続き

- (72)発明者 ブラッドリー・エイ・ジャコブス
アメリカ合衆国 イリノイ州 60012 クリスタル・レイク サドル・リッジ 701
- (72)発明者 アミラ・エイ・マリーン
アメリカ合衆国 イリノイ州 60102 アルゴンキン ハンティントン・コート 620
- (72)発明者 デイヴィッド・イー・ヴィエッティ
アメリカ合衆国 イリノイ州 60013 キャリー モーホーク・ストリート 49
- (72)発明者 ジョセフ・ジェイ・ズパンシク
アメリカ合衆国 イリノイ州 60137 - 3217 グレン・エリン スティブルフォード・ドライブ 141

審査官 松浦 裕介

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2005/0245721(US, A1)
欧州特許出願公開第01593727(EP, A1)
米国特許出願公開第2006/0069234(US, A1)
米国特許第05079326(US, A)
特開昭61-040354(JP, A)
特開2002-187932(JP, A)
特開平02-261881(JP, A)
欧州特許出願公開第00380178(EP, A1)
特開平07-053918(JP, A)
米国特許第05574083(US, A)
特開2005-320539(JP, A)
特開2005-320538(JP, A)
特開2006-089743(JP, A)
特開昭61-268714(JP, A)
特開平05-320611(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

I P C	C 08 L	1 / 00	-	101 / 14
	C 08 K	3 / 00	-	13 / 08
	C 08 G	18 / 00	-	18 / 87
	C 08 G	71 / 00	-	71 / 04
	C 08 G	73 / 00	-	73 / 26
	C 09 D	1 / 00	-	10 / 00
	C 09 D	101 / 00	-	201 / 10