



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940603 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：097151244 (22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 29 日
(51)Int. Cl. : C08G73/16 (2006.01) C08G73/14 (2006.01)
C08L79/08 (2006.01) H01B3/30 (2006.01)
(30)優先權：2007/12/28 日本 2007-339859
(71)申請人：宇部興產股份有限公司 (日本) UBE INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本
(72)發明人：高澤亮一 TAKASAWA, RYOICHI (JP) ; 山口裕章 YAMAGUCHI, HIROAKI (JP)
(74)代理人：周良謀；周良吉
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

耐燃性聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂及其樹脂組成物與硬化膜

FLAME RESISTANT POLYURETHANE IMIDE RESIN, AND RESIN COMPOSITIONS AND HARDENED FILMS THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種耐燃性改善之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂、其樹脂組成物及硬化膜。聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，包含：由聚碳酸酯多元醇所構成之軟鏈段，及具有醯亞胺鍵之硬鏈段，在此，聚碳酸酯多元醇，包含：以式： $-OCOO-$ 表示之構造單位(I)，及以殘基 A(惟，A 表示從具至少 n 個醇性羥基之磷化合物除去 n 個醇性羥基後之 n 價殘基，在此 n 為 2 以上之整數)表示之構造單位(II)，末端基為醇性羥基。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940603 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：097151244 (22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 29 日
(51)Int. Cl. : C08G73/16 (2006.01) C08G73/14 (2006.01)
C08L79/08 (2006.01) H01B3/30 (2006.01)
(30)優先權：2007/12/28 日本 2007-339859
(71)申請人：宇部興產股份有限公司 (日本) UBE INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本
(72)發明人：高澤亮一 TAKASAWA, RYOICHI (JP) ; 山口裕章 YAMAGUCHI, HIROAKI (JP)
(74)代理人：周良謀；周良吉
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

耐燃性聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂及其樹脂組成物與硬化膜

FLAME RESISTANT POLYURETHANE IMIDE RESIN, AND RESIN COMPOSITIONS AND
HARDENED FILMS THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種耐燃性改善之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂、其樹脂組成物及硬化膜。聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，包含：由聚碳酸酯多元醇所構成之軟鏈段，及具有醯亞胺鍵之硬鏈段，在此，聚碳酸酯多元醇，包含：以式： $-OCOO-$ 表示之構造單位(I)，及以殘基 A(惟，A 表示從具至少 n 個醇性羥基之磷化合物除去 n 個醇性羥基後之 n 價殘基，在此 n 為 2 以上之整數)表示之構造單位(II)，末端基為醇性羥基。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

【0001】

本發明係關於一種耐燃性改善的聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，包含：由聚碳酸酯多元醇所構成之軟鏈段，及具醯亞胺鍵、或具醯亞胺鍵及醯胺鍵之硬鏈段而構成；特徵在於：前述聚碳酸酯多元醇於分子內含磷原子。又，係關於含有前述聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂之樹脂組成物，及使前述樹脂組成物硬化得到之硬化膜。

【先前技術】

【0002】

就兼有柔軟性及耐熱性之樹脂而言，包含由聚碳酸酯多元醇而來之軟鏈段，及具醯亞胺鍵、或具醯亞胺鍵及醯胺鍵之硬鏈段而構成之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，有人提出各種提案。

【0003】

專利文獻 1、專利文獻 2 當中，記載包含具碳酸酯鍵之軟鏈段及具醯胺醯亞胺基之硬鏈段而構成之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂(變性聚醯胺醯亞胺樹脂)。

【0004】

專利文獻 3、4 中，記載包含具碳酸酯鍵之軟鏈段及具醯亞胺基之硬鏈段而構成之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂(變性聚醯亞胺樹脂)。

【專利文獻 1】日本特開平 11-12500 號公報

【專利文獻 2】日本特開 2001-302795 號公報

【專利文獻 3】日本特開 2002-145981 號公報

【專利文獻 4】日本特開 2006-307183 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之問題)

【0005】

該等聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，除了柔軟性及耐熱性以外，低

翹曲性、電絕緣性、印刷性、耐焊性、耐溶劑性及機械的強度等特性優異，因此適用於作為樹脂組成物例如可撓基板之絕緣保護膜。然而，該等聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂、其樹脂組成物及硬化膜，於耐燃性尚有改善空間。

【0006】

亦即、本發明之目的在於，提供一種聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂、其樹脂組成物及硬化膜，能使就可撓基板之絕緣保護膜而言要求之柔軟性、耐熱性、低翹曲性、電絕緣性、印刷性、耐焊性、耐溶劑性及機械的強度等各種特性不降低，且耐燃性改善。

(解決問題之方式)

【0007】

本發明係關於以下事項。

【0008】

1.一種聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，包含：由聚碳酸酯多元醇所構成之軟鏈段，及具醯亞胺鍵之硬鏈段而構成；

特徵在於：

聚碳酸酯多元醇包含：

以式： —OCOO— 表示之構造單位(I)，及

以殘基 A(惟，A 表示從具至少 n 個醇性羥基之磷化合物將 n 個醇性羥基去除後之 n 價殘基，在此 n 為 2 以上之整數。)表示之構造單位(II)；

且末端基為醇性羥基。

【0009】

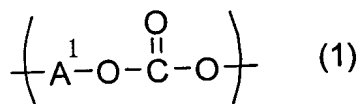
換言之，本發明之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，包含：使用分子內含有磷原子之聚碳酸酯多元醇形成之軟鏈段，及具醯亞胺鍵之硬鏈段構成。

【0010】

2.如上述 1 之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，其中，前述含磷之聚碳酸酯多元醇含通式(1)所示之構造單位。

【0011】

【化】



(式(1)中，A¹表示從具至少 2 個醇性羥基之磷化合物將 2 個醇性羥基除去後之 2 價殘基。)

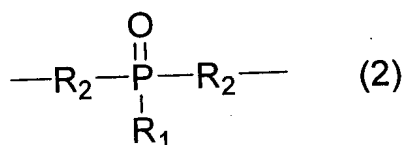
3.如上述 1 之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，其中，前述含磷之聚碳酸酯多元醇之數平均分子量，為 500 至 10000。

【0012】

4.如上述 1 或 2 之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，其中，前述含磷之聚碳酸酯多元醇中，殘基 A 為通式(2)所示：

【0013】

【化】

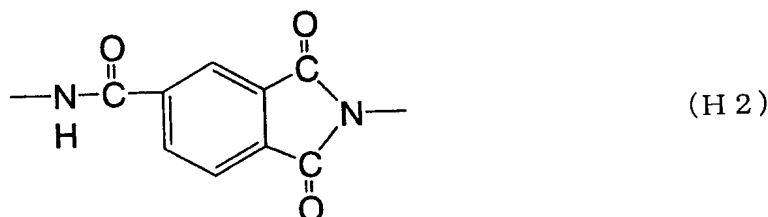
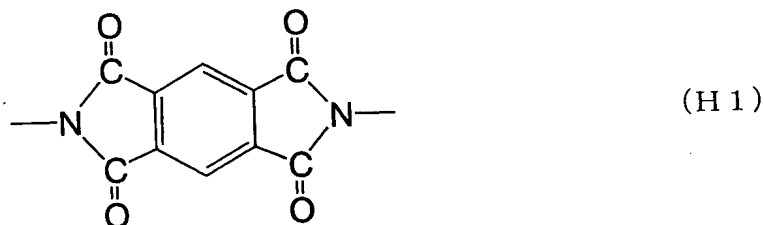


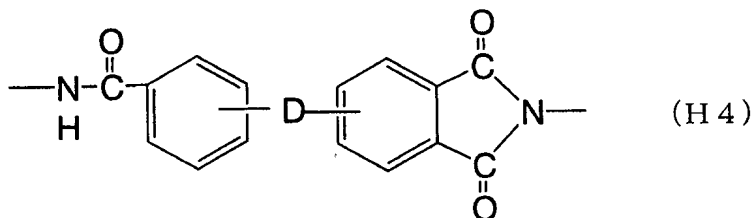
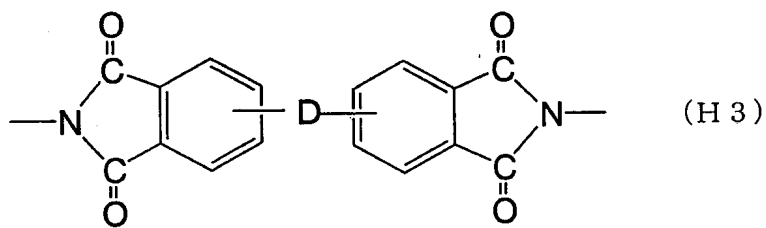
(式(2)中，R₁表示 1 價烴基，R₂獨立地表示 2 價烴基，前述烴基均在構造中可具環狀構造，也可具雜原子)。

5.如上述 1 至 4 中任一項之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，其中，硬鏈段包含擇自式(H1)~(H4)所示之構造單位所構成群組中任一構造單位。

【0014】

【化】





(式中，D 表示直接鍵結、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 任一者)。

6. 一種樹脂組成物，包含上述 1~5 之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂。

【0015】

7. 一種硬化膜，係使上述 6 之樹脂組成物硬化得到。

【0016】

又，本發明中，「聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂」，係聚胺甲酸酯樹脂，且為硬鏈段構造中形成有醯亞胺鍵之樹脂(變性聚胺甲酸酯樹脂)。又，「醯亞胺鍵」係形成醯亞胺環者。本發明之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，可包含「醯亞胺鍵及醯胺鍵」而構成。醯亞胺鍵以與芳香族環一起形成芳香族醯亞胺環為佳。

(發明之效果)

【0017】

依照本發明，可得到一種聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，包含由聚碳酸酯多元醇所構成之軟鏈段以及具醯亞胺鍵之硬鏈段而構成，其耐燃性改善。

【0018】

亦即，依照本發明，可得到一種聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂、其樹脂組成物及硬化膜，能使作為可撓基板之絕緣保護膜要求之柔軟性、耐熱性、低翹曲性、電絕緣性、印刷性、耐焊性、耐溶劑

性及機械強度等各種特性不降低，而耐燃燒性改善。

【0019】

又，本發明之耐燃性聚胺甲酸酯醃亞胺樹脂、其樹脂組成物及硬化膜，亦能應用在電子・電材料、油墨、塗料、塗覆材料、接著劑、帶狀材料、密封材、印刷用輓等。

【實施方式】

(實施發明之最佳形態)

【0020】

以下說明中，為了簡化，有時將「具至少 n 個醇性羥基之磷化合物」適當記載為磷化合物 $A(OH)_n$ 。

【0021】

本發明之聚胺甲酸酯醃亞胺樹脂，係包含由聚碳酸酯多元醇所構成之軟鏈段及具醃亞胺鍵之硬鏈段而構成，

特徵在於：

聚碳酸酯多元醇包含：

以式： $-OCOO-$ 表示之構造單位(I)，及

以殘基 A(惟，A 表示從具至少 n 個醇性羥基之磷化合物將 n 個醇性羥基去除後之 n 價殘基，在此 n 為 2 以上之整數)表示之構造單位(II)；

末端基為醇性羥基。

【0022】

以往一般而言，聚胺甲酸酯樹脂藉由使構成軟鏈段之聚碳酸酯多元醇與構成硬鏈段之多元異氰酸酯的反應得到。

【0023】

本發明之聚胺甲酸酯醃亞胺樹脂，軟鏈段使用聚碳酸酯多元醇(較佳為聚碳酸酯二醇)形成，但硬鏈段，係使用例如(i)使多元異氰酸酯與 3 官能以上之聚羧酸或其衍生物反應而在硬鏈段形成醃亞胺鍵(或醃亞胺鍵及醃胺鍵)之方法，或(ii)使包含多元異氰酸酯與醃亞胺鍵(或醃亞胺鍵及醃胺鍵)而構成之多元醇的反應，而在硬

鏈段導入醯亞胺鍵(或醯亞胺鍵及醯胺鍵)之方法等而形成。

【0024】

形成該等硬鏈段之方法，雖不限定，但是可適當採用以往公知之前述方法。(i)之方法，記載於例如專利文獻 1~3，(ii)之方法記載於例如專利文獻 4。

【0025】

本發明之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，就構成軟鏈段之聚碳酸酯多元醇，藉由使用包含：

以式： —OCOO—

表示之構造單位(I)，及

以殘基 A

(惟，A 表示從具至少 n 個醇性羥基之磷化合物將 n 個醇性羥基去除後之 n 價殘基，在此 n 為 2 以上之整數。)

表示之構造單位(II)，

且末端基為醇性羥基含磷之聚碳酸酯多元醇，能輕易得到。

【0026】

為了構成本發明聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂之軟鏈段，使用之聚碳酸酯多元醇，包含

以式： —OCOO—

表示之構造單位(I)，亦即碳酸酯構造單位(氧羰氧基)，及以殘基 A 表示之構造單位(II)。

【0027】

在此，殘基 A 表示從具至少 n 個醇性羥基之磷化合物 { 亦即磷化合物 A(OH)_n } 將 n 個醇性羥基去除後之 n 價殘基。

【0028】

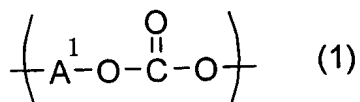
n 為 2 以上整數，較佳為 6 以下、更佳為 2、3 及 4。尤其，含 n 為 2 之殘基 A，亦即以下所示 A^1 較佳。

【0029】

含有 n 為 2 之殘基 A 時，含磷之聚碳酸酯多元醇，含有通式 (1):

【0030】

【化】



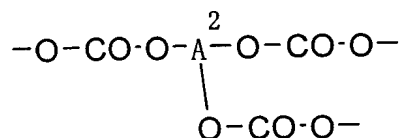
表示之構造單位。在此， A^1 表示從具至少 2 個醇性羥基之磷化合物將 2 個醇性羥基去除後之 2 價殘基。

【0031】

又，聚合物鏈中包含 n 為 3 以上之殘基 A 時，例如下式所示，在聚合物鏈中發生分支。

【0032】

【化】



在此 A^2 表示從具至少 3 個醇性羥基之磷化合物將 3 個醇性羥基去除後之 3 價殘基。

【0033】

當 A 存在於聚合物鏈中時， A 與 n 個構造單位(I)鍵結，又，當存在於聚合物末端時，與至少 1 個 OH 及至少 1 個構造單位(I)鍵結而構成末端醇性羥基。

【0034】

含磷之聚碳酸酯多元醇中包含的殘基 A ，可均為相同，亦可不相同。相異時，可含有 n 相異之殘基 A ，又，亦可含即使 n 相同，構造相異之殘基 A 。

【0035】

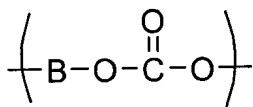
又，當磷化合物 $A(OH)_n$ 恰具 n 個醇性羥基時，殘基 A 本身不含醇性羥基。當磷化合物 $A(OH)_n$ 具有較 n 更多醇性羥基時，殘基 A 本身含有 1 個以上醇性羥基。一般而言，磷化合物 $A(OH)_n$ 恰具 n 個醇性羥基較佳。

【0036】

本發明使用之含磷之聚碳酸酯多元醇，可任意地含有來自於多元醇成分之殘基 B。殘基 B，在一般聚碳酸酯中，係與—OCOO—構造單位鍵結，且係聚合物中含有之殘基，例如從用於製造一般聚碳酸酯使用之多元醇除去 OH 基後之殘基。通常，為 2 價殘基，為了分支構造，亦可含 3 價以上殘基。殘基 B 為 2 價時，構造單位：

【0037】

【化】



，包含在含磷之聚碳酸酯多元醇中。

【0038】

殘基 B，具體而言，係以後述[第 1 方法]或[第 2 方法]，與殘基 A 同時導入於含磷之聚碳酸酯多元醇的基。

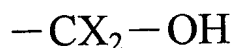
【0039】

含磷之聚碳酸酯多元醇之末端基為醇性羥基。在此，醇性羥基意指，羥基直接鍵結之碳為脂肪族碳，亦即未直接鍵結在構成苯環等芳香族環員之碳。例如，亦指與脂肪族烴基或脂環式烴基之碳原子鍵結者。脂肪族烴基或脂環式烴基之中，就羥基鍵結之碳原子以外之構造要素而言，可包含芳香族基，亦可將脂肪族烴基或脂環式烴基一部分以氧、硫、氮取代。

【0040】

醇性羥基，更佳為能以下述化學式表示之羥基。

【0041】



(X 各自獨立，為氫原子或碳數 1 至 18 之 1 價烴基。)

【0042】

含磷之聚碳酸酯多元醇之末端醇性羥基，為鍵結於殘基 A 之 OH 基，或於共存之情形，為鍵結於多元醇成分由來之殘基 B 的

OH 基。

【0043】

因此，含磷之聚碳酸酯多元醇，包含構造單位(I)、以殘基 A 表示之構造單位(II)、作為任意構造單位之殘基 B，較佳為實質僅由該等所構成。且，末端基具—AOH(亦即，鍵結於殘基 A 之醇性羥基)，且於殘基 B 存在時，具—BOH(亦即鍵結於殘基 B 之醇性羥基)，較佳為實質僅由該等所構成。因此，當殘基 A 及殘基 B 均為 2 價時，較佳之含磷之聚碳酸酯多元醇，具殘基 A 或殘基 B 與構造單位(I)之交替重複構造，且末端為—AOH 或—BOH。

【0044】

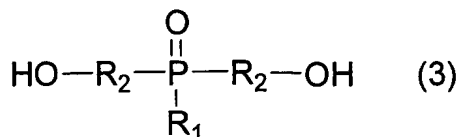
含磷之聚碳酸酯多元醇，藉由含殘基 A，難燃性提升。因此，殘基 A/殘基 B 之比大於 0/1，較佳為 0.1/1 以上。又，殘基 A/殘基 B 之比，可為 1/0，亦即可以不存在殘基 B。

【0045】

磷化合物 A(OH)_n，只要為含磷原子且具 2 個以上醇性羥基之磷化合物，即不特別限定。具 2 個醇性羥基之化合物，例如下述通式(3)所示之磷化合物、或通式(4)所示之胺基磷酸酯、通式(5)所示之磷系多元醇化合物等。均能使用市售品。(3)至(5)之中，從取得容易度、操作性、及反應性等觀點，較佳為使用通式(3)所示之磷化合物。

【0046】

【化】



(式(3)中，R₁ 表示 1 價烴基(脂肪族或芳香族)，較佳為碳數 1~25、更佳為 2~25，又更佳為 2~18 之 1 價脂肪族烴基(較佳為烷基)、或碳數 6 至 20 之含芳香族環的 1 價烴基；R₂ 為鍵結於醇性羥基之基，各自獨立表示 2 價烴基，較佳為碳數 1~25、更佳為 2~25，又更佳為 2~18，尤佳為 2~6 之 2 價脂肪族烴基(較佳為伸烷基(alkylene))、或碳數 6 至 20 之含芳香族環之 2 價烴基，前

述烴基任一者均可在其構造中具環狀構造，且亦可具 N、S、O 等雜原子。

【0047】

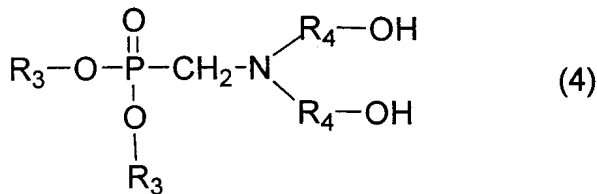
上述通式(3)所示之磷化合物之較佳例，例如：正丁基—雙(3—羥基丙基)氧化磷、正丙基—雙(3—羥基丙基)氧化磷、乙基—雙(3—羥基丙基)氧化磷、甲基—雙(3—羥基丙基)氧化磷、苯基—雙(3—羥基丙基)氧化磷、乙基—雙(2—羥基乙基)氧化磷、甲基—雙(2—羥基乙基)氧化磷、苯基—雙(2—羥基乙基)氧化磷、甲基—雙(羥基甲基)氧化磷、苯基—雙(羥基甲基)氧化磷等。

【0048】

又，正丁基—雙(3—羥基丙基)氧化磷可從日本化學工業股份有限公司製市售品 PO-4500 取得，故為適當。

【0049】

【化】



(式(4)中，各 R₃ 各自獨立表示碳數 1 至 20 之 1 價烴(較佳為碳數 1 至 18，尤其碳數 1 至 6 之 1 價脂肪族烴基，或碳數 6 至 20 之含芳香族環之 1 價烴基)，該等可在基中具醚鍵或酯鍵，且亦可含有羥基。各 R₄ 各自獨立，表示碳數 1 至 20 之 2 價烴基(較佳為碳數 1 至 18，尤其碳數 1 至 6 之 2 價脂肪族烴基，或碳數 6 至 20 之含芳香族環之 2 價烴基)，該等可於基中具醚鍵或酯鍵，且亦可含有羥基)。

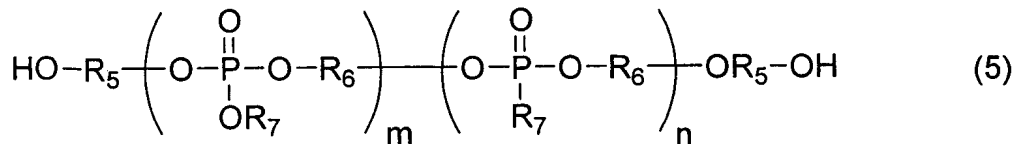
【0050】

上述通式(4)所示之胺基磷酸酯多元醇之具體例，例如：二異丙基—N,N—雙(2—羥基乙基)胺基甲基磷酸酯、二異丁基—N,N—雙(2—羥基乙基)胺基甲基磷酸酯、二辛基—N,N—雙(2—羥基乙基)胺基甲基磷酸酯、二-十八烷基—N,N—雙(2—羥基乙基)胺基甲基磷酸酯、二乙基—N,N—雙(2—羥基乙基)胺基甲基磷酸酯、二乙

基-N,N-雙(2-羥基丙基)胺基甲基磷酸酯等。其中，較佳例例如 ADEKA 股份有限公司以「Adeka Polyol FC-450」市售之二乙基-N,N-雙(2-羥基乙基)胺基甲基磷酸酯。

【0051】

【化】



(式(5)中，各 R₅ 及 R₆ 各自獨立，表示碳數 1 至 20 之 2 價烴基(較佳為碳數 1 至 18，尤其碳數 1 至 6 之 2 價脂肪族烴基，或碳數 6 至 20 之含芳香族環之 2 價烴基)，各 R₇ 各自獨立表示碳數 1 至 18，尤其碳數 1 至 6 之 1 價脂肪族烴基，或碳數 6 至 20 之含芳香族環之 1 價烴基，前述烴基任一者均可在其構造中具環狀構造，且亦可具 N、S、O 等雜原子。

m 及 n，以至少其中之一為 1 以上作為條件，各自獨立，為 0 至 1000 之整數。)

【0052】

其較佳例，例如 Clariant Japan 股份有限公司以商品名「EXOLIT OP550」等市售之水溶性含羥基之寡聚物性之磷系多元醇。此物質，例如可從二甲基甲基磷酸酯、五氧化磷、環氧乙烷及水以莫耳比 2:2:8:1 之反應產物製造。

【0053】

又，就具 3 個或 4 個以上醇性羥基之磷化合物 A(OH)_n 而言，例如前述式(3)~(5)中未鍵結 OH 之烴基具 OH 基之化合物，或前述式(3)~(5)中鍵結著 OH 之烴基更具 OH 基之化合物。

【0054】

就具 3 個醇性羥基之磷化合物 A(OH)_n 而言，例如前述式(3)中，R¹ 具 OH 基，或 R² 其中 1 個更具 OH 基之化合物。R¹ 具 OH 之化合物，例如：4-羥基丁基-雙(3-羥基丙基)氧化磷、參(3-羥基丙基)氧化磷、2-羥基乙基-雙(3-羥基丙基)氧化磷、羥基甲基-雙(3-羥基丙基)氧化磷、參(2-羥基乙基)氧化磷、羥基甲基

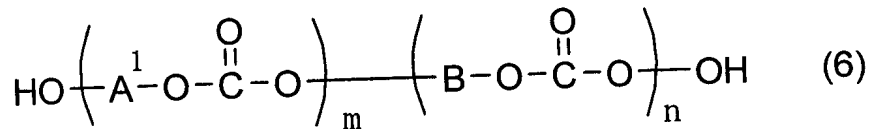
—雙(2-羥基乙基)氧化磷、參(羥基甲基)氧化磷等。

【0055】

本發明之 1 形態中，就含磷之聚碳酸酯多元醇而言，例如可使用下述式(6)。於該分子內含有磷原子之聚碳酸酯二醇，較佳為數平均分子量約 500~10000。又，較佳為 $m/(m+n)$ 為 0.01~1.0。

【0056】

【化】



(式中， A^1 及 B 具前述含意， m 表示正整數， n 表示零或正整數)。

又，通式(6)中， m 及 n 係表示分子內括弧內之重複單位以如何的比例存在，並不限定前述重複單位經嵌段化。又，通常 m 為 1~100、 n 為 0~100。

【0057】

以下，說明本發明使用之含磷之聚碳酸酯多元醇之製備方法。

[第 1 方法]

使聚碳酸酯多元醇，與磷化合物 $\text{A}(\text{OH})_n$ (尤佳為 $n=2$ ，此方法中，以下說明中亦同。)進行酯交換反應。此反應中，若有需要，亦可進一步將 2 元醇化合物加入反應。

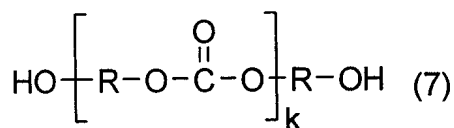
【0058】

聚碳酸酯多元醇，以式(7)所示之聚碳酸酯二醇較佳。惟，式(7)中， R 表示碳數 2 至 25(較佳為 2~15)之伸烷基， k 表示 1~150 之整數。此聚碳酸酯二醇，只要是公知方法，則可以任意方法製造。例如，可利用將相當於式(7)之 R 的碳數 4 至 25(較佳為 4 至 15)之具伸烷基的 2 元醇($\text{HO}-R-\text{OH}$)與碳酸酯化合物進行酯交換反應、碳數 2 至 25(較佳為 2 至 15)之具伸烷基之環狀碳酸酯進行開環聚合、或前述脂肪族 2 元醇與氯甲酸酯或光氣之反應等所製造者。該等之中，藉由前述碳數 4 至 25(較佳為 4 至 15)之具伸烷

基之 2 元醇與碳酸酯化合物之酯交換反應所製造之聚碳酸酯二醇較佳。碳酸酯化合物，例如：二烷基碳酸酯、二芳基碳酸酯、伸烷基碳酸酯、烷基芳基碳酸酯等脂肪族或芳香族之碳酸酯(碳酸酯)。具體而言，例如：二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二-正丁基碳酸酯、二異丁基碳酸酯、二苯基碳酸酯、甲基苯基碳酸酯、伸乙基碳酸酯、伸丙基碳酸酯等。亦可使用併用 2 種以上具伸烷基之 2 元醇得到的共聚合聚碳酸酯二醇。

【0059】

【化】



(式(7)中，k 為 1 至 150 之整數)。

【0060】

此聚碳酸酯多元醇，亦可使用市售品。此聚碳酸酯多元醇之較佳例，例如：宇部興產公司製 ETERNACOLL(註冊商標)系列、KURARAY 股份有限公司製 KURARAY 多元醇系列、DAICEL 化學工業公司製 PLACCEL(註冊商標)系列等。該等聚碳酸酯多元醇，可使用 1 種或組合 2 種以上。又，該等聚碳酸酯多元醇之數平均分子量，以 500 以上者較佳、2000~20000 者更佳。聚碳酸酯多元醇之數平均分子量小時，所製造之含磷之聚碳酸酯多元醇之分子量降低，另一方面，當數平均分子量大時，黏度高，操作變得困難。

【0061】

使反應之磷化合物 A(OH)_n，例如前述(3)至(5)為適當。

【0062】

第 1 方法，例如使聚碳酸酯多元醇與磷化合物 A(OH)_n 以既定比例加料使反應之方法，或將熔融狀態之聚碳酸酯多元醇與磷化合物 A(OH)_n 以既定比例連續供給使反應之方法等，藉此能以批式或連續式進行。

【0063】

使磷化合物 $A(OH)_n$ 與聚碳酸酯多元醇進行酯交換反應時之加料比，相對於磷化合物 $A(OH)_n$ 1 莫耳，添加聚碳酸酯多元醇 0.001 至 10 莫耳，較佳為 0.01 至 1 莫耳，尤佳為 0.05~0.5 莫耳。聚碳酸酯多元醇之加料比少時，所製造之含磷之聚碳酸酯多元醇分子量降低，另一方面，加料比多時，含磷之聚碳酸酯多元醇之含磷率降低。

【0064】

反應溫度為 50 至 300°C、較佳為 50 至 250°C，更佳為 100 至 180°C。反應壓力不特別限制，例如能於常壓實施反應。反應環境，通常為氮氣、氫氣、氬氣等鈍性氣體環境。

【0065】

第 1 方法中，視需要使用酯交換觸媒較佳。聚碳酸酯多元醇係使碳酸酯化合物與相當之二醇反應得到者，其中，酯交換觸媒帶有活性而殘存時，可以不添加酯交換觸媒直接反應，但其他情形，新添加酯交換觸媒使反應較佳。酯交換觸媒之使用量，相對於加料總量，重量基準為 1 至 5000ppm，更佳 10 至 1000ppm 較佳。

【0066】

酯交換觸媒，只要是能催化前述酯交換反應之化合物，即不特別限制。例如，四氯化鈦、四烷氧鈦(四—正丁氧鈦、四異丙氧鈦等)等鈦化合物，或金屬錫、氫氧化錫、氯化錫、二丁基月桂酸錫、二丁基氧化錫、參(乙基己酸)丁基錫等錫化合物較佳。該等中較佳為四烷氧鈦(四—正丁氧鈦、四異丙氧鈦等)、二丁基月桂酸錫、二丁基氧化錫、參(乙基己酸)丁基錫較佳，其中以四烷氧鈦(四—正丁氧鈦、四異丙氧鈦等)尤佳。

【0067】

依照第 1 方法製造之含磷之聚碳酸酯多元醇中，就殘基 B 而言，當使用作為反應原料之聚碳酸酯多元醇由來之 2 價殘基，例如前述式(7)之聚碳酸酯二醇時，包含基—R—。又，將 2 元醇化合物添加到反應時，尚包含從此醇化合物除去 2 個 OH 之殘基。

【0068】

[第2方法]

使磷化合物 $A(OH)_n$ (尤佳為 $n=2$ ，此方法中，以下說明中亦同。) 與碳酸酯化合物或光氣反應。此反應中，若有需要，可進一步將 2 元醇化合物添加至反應中。

【0069】

加料比，相對於多元醇成分(磷化合物 $A(OH)_n$ 及進一步添加之 2 元醇的合計量)1 莫耳，以碳酸酯化合物或光氣 0.5~1 莫耳較佳。

【0070】

使用之碳酸酯化合物，例如：二烷基碳酸酯、二芳基碳酸酯、伸烷基碳酸酯、烷基芳基碳酸酯等脂肪族或芳香族之碳酸酯(碳酸酯)。具體而言，二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二-正丁基碳酸酯、二異丁基碳酸酯、二苯基碳酸酯、甲基苯基碳酸酯、伸乙基碳酸酯、伸丙基碳酸酯等。

【0071】

此反應為酯交換反應，能依照公知之製造聚碳酸酯多元醇之酯交換反應方法進行。亦即，視需要於酯交換觸媒存在下，於將副生之具羥基之脂肪族或芳香族化合物連續地抽出到反應系外之狀態，進行酯交換反應，能適當製備本發明使用之含磷之聚碳酸酯多元醇。

【0072】

酯交換觸媒只要是催化酯交換反應之化合物，即不特別限制。例如，四氯化鈦、四烷氧鈦(四-正丁氧鈦、四異丙氧鈦等)等鈦化合物，或金屬錫、氫氧化錫、氯化錫、二丁基月桂酸錫、二丁基氧化錫、參(乙基己酸)丁基錫等錫化合物較佳。該等中，四烷氧鈦(四-正丁氧鈦、四異丙氧鈦等)、二丁基月桂酸錫、二丁基氧化錫、參(乙基己酸)丁基錫較佳，但其中以四烷氧鈦(四-正丁氧鈦、四異丙氧鈦等)尤佳。使用酯交換觸媒時之使用量，相對於多元醇，以重量基準為 1 至 5000ppm，更佳為 10 至 1000ppm。

【0073】

前述酯交換反應之條件，只要能使目的物產生即不特別限制，但是為了使目的物能以良好效率產生，較佳於常壓下於 80 至 250°C(尤其 110 至 200°C)反應約 1 至 24 小時，接著於減壓下於 80 至 250°C(尤其 110 至 240°C)反應約 0.1 至 20 小時，進一步於同溫度緩緩提高真空度，於最終成為 20mmHg 以下之減壓下，進行約 0.1 至 20 小時反應。又，為了抽出副生苯酚或副生醇，較佳為在反應器設置蒸餾塔，再者，亦可於鈍性氣體(氮氣、氬氣、氫氣等)流通下進行反應。

【0074】

第 2 方法中，將 2 元醇化合物添加到反應時，從此醇化合物將 2 個 OH 去除後之殘基，在得到之含磷之聚碳酸酯多元醇中，以殘基 B 形式包含。未將 2 元醇化合物添加於反應時，含磷之聚碳酸酯多元醇不含殘基 B，且包含碳酸酯構造單位之構造單位(I)及以殘基 A 表示之含磷構造單位(II)。

【0075】

第 2 方法，具有能將殘基 A 表示之構造單位(II)，以低比例至高比例較自由控制之優點，其結果能製造含磷率低之製品至含磷率高之製品。

【0076】

如前述[第 1 方法][第 2 方法]所說明，此等反應中，視需要藉由添加 2 元醇化合物至反應中，能將此 2 元醇化合物由來之殘基，以殘基 B 形式導入本發明使用之含磷之聚碳酸酯多元醇。

【0077】

2 元醇化合物，例如：2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-庚二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇等伸烷基為三亞甲基之化合物；1,4-丁二醇等伸烷基為四亞甲基之化合物；1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,5-己二醇等伸烷基

為五亞甲基化合物；1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇等伸烷基為六亞甲基之化合物；1,7-庚二醇等伸烷基為七亞甲基之化合物；1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇之伸烷基為八亞甲基之化合物；1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,20-二十烷二醇等具長鏈伸烷基之化合物；1,3-環己二醇、1,4-環己二醇、環己烷-1,4-二甲醇、環己烷-1,4-二乙醇、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、2,7-降萜烷二醇、1,4-苯二甲醇等伸烷基所具有之取代基或伸烷基之一部分形成環(脂環及芳香環)之化合物；二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、聚四甲二醇等伸烷基內部碳原子之一部分以氧、硫、氮原子取代之化合物；2,5-四氫呋喃二甲醇、1,4-雙(羥基乙氧基)環己烷等伸烷基內部碳原子之一部分以氧、硫、氮原子取代且伸烷基具有之取代基或伸烷基之一部分形成環(脂環及芳香環)之化合物等。

【0078】

含磷之聚碳酸酯多元醇，數平均分子量為約 500~10000，較佳為約 500~5000，更佳為約 500~3000。因此，當反應生成物之羥基價(分子量)落於目標範圍外時，亦即分子量小時，藉由於減壓下進一步使二醇餾出之狀態使反應，分子量小時，添加二醇進一步進行酯交換反應等公知方法，進行分子量調整較佳。又，若有需要，於分子量調整後，使殘存之酯交換觸媒以水或磷系化合物(磷酸、磷酸丁酯、磷酸二丁酯等)先行失活較佳。

【0079】

又，關於此製造方法，本案發明人等已提出專利申請案，案號 PCT/JP2008/62191。

【0080】

依照前述含磷之聚碳酸酯多元醇(較佳為聚碳酸酯二醇)之製造方法，能使原料磷化合物 $A(OH)_n$ 實質地完全進行酯交換反應，並導入於聚碳酸酯多元醇分子中。在此，「實質地完全」，係指 90% 以上、較佳為 95% 以上、更佳為 98% 以上。此點，可利用反應混

合液之 GPC 分析，由磷化合物 $A(OH)_n$ 之峰部實質消失而輕易確認。

【0081】

因此，此製造方法中，將原料磷化合物 $A(OH)_n$ 「實質地完全」進行酯交換反應時，將此反應混合物直接作為製造本發明聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂之原料為適當。

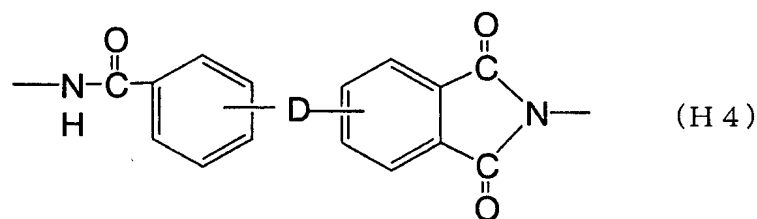
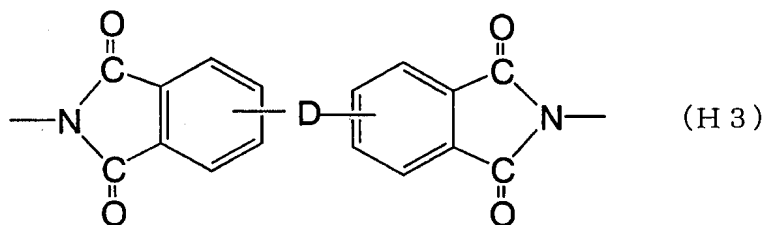
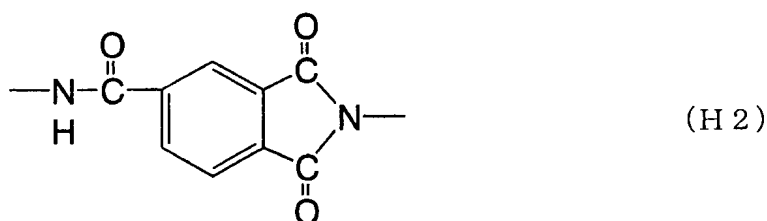
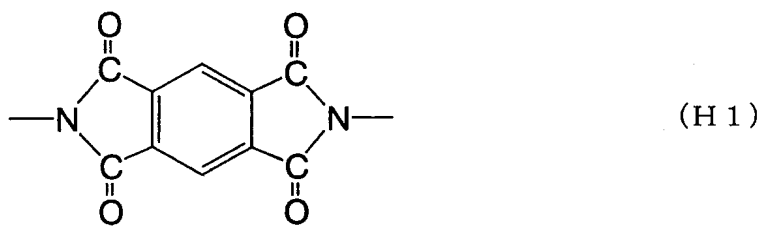
【0082】

另一方面，本發明之聚胺甲酸酯樹脂中，硬鏈段較佳為含次式(H1)~(H4)所示之構造單位：

200940603

【0083】

【化】



(式中，D 表示直接鍵結、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 任一者。)

【0084】

該等構造單位，如以下所示，來自於 3 官能以上之聚羧酸或其衍生物，並導入於分子中。

【0085】

本發明聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂之合成方法不限，但如前述，可依照以往公知之(i)之方法或(ii)之方法輕易得到。

【0086】

(i)之方法，係使至少 1)含磷之聚碳酸酯多元醇、2)多元異氰酸酯化合物、3a)3 官能以上聚羧酸或其衍生物於溶劑中反應之製

造方法，此反應通常使含磷之聚碳酸酯多元醇及多元異氰酸酯化合物於 20~150°C，較佳為 60~120°C 反應 0.1~12 小時後，加入 3 官能以上聚羧酸或其衍生物，於 80~250°C、較佳為 120~200°C 反應 0.5~24 小時反應得到。此反應中，亦可使用酸·鹼等觸媒。

【0087】

(ii)之方法，係使至少 1)含磷之聚碳酸酯多元醇、2)多元異氰酸酯化合物、3b) 包含醯亞胺鍵而構成之多元醇於溶劑中反應之製造方法。此反應，可藉由將含磷之聚碳酸酯多元醇、包含醯亞胺鍵而構成之多元醇等二醇成分，與多元異氰酸酯化合物，於 20~150°C、較佳為 60~120°C 反應 0.1~12 小時得到，可將含磷之聚碳酸酯多元醇與多元異氰酸酯化合物，於 20~150°C、較佳為 60~120°C 反應 0.1~12 小時合成預聚物後，加入以包含醯亞胺鍵而構成之多元醇，於 20~150°C、較佳為 60~120°C 進行 1~24 小時鏈延長反應得到。此反應中，可使用通常胺甲酸乙酯反應使用之觸媒。

【0088】

在此可使用之多元異氰酸酯，以二異氰酸酯較佳。二異氰酸酯化合物，只要是 1 分子中具 2 個異氰酸酯基即可。例如，脂肪族、脂環族或芳香族之二異氰酸酯，較佳為除去異氰酸酯基而為碳數 2~30 之脂肪族、脂環族或芳香族之二異氰酸酯，具體而言 1,4-四亞甲基二異氰酸酯、1,5-五亞甲基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、3-異氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(異佛爾酮二異氰酸酯)、1,3-雙(異氰酸酯甲基)-環己烷、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、伸甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、伸二甲苯二異氰酸酯等。又，本發明之二異氰酸酯化合物，能使用將異氰酸酯基以嵌段劑進行嵌段後之嵌段二異氰酸酯。

【0089】

又，就(i)之方法中使用之 3 官能以上聚羧酸或其衍生物而言，

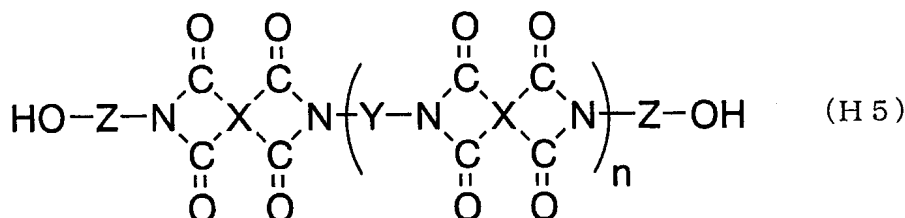
芳香族三羧酸、芳香族四羧酸、及此等之衍生物由於耐熱性或機械特性良好，且使耐燃燒性提升之效果優異，因此較佳。具體而言，偏苯三甲酸酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-苯二羧酸酐)六氟丙烷、均苯四酸二酐、1,4-雙(3,4-苯二羧酸酐)苯、2,2-雙[4-(3,4-苯氧基二羧酸酐)苯基]丙烷、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷等芳香族四羧酸二酐等芳香族聚羧酸酐、及環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、3-甲基-4-環己烯-1,2,4,5-四羧酸二酐等脂環族系四羧酸酐，為較佳可列舉者。該等其中，尤以 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、及 2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、及偏苯三甲酸酐，得到之聚胺甲酸酯醃亞胺樹脂對於有機溶劑之溶解性優異故較佳。

【0090】

又，(ii)之方法使用之含醃亞胺鍵構成之多元醇，只要末端具與異氰酸酯基反應之 2 個以上羥基且分子內至少具醃亞胺鍵，則不限定，例如，可適當使用下述通式(H5)所示之 2 官能性羥基末端醃亞胺寡聚物。又，該 2 官能性羥基末端醃亞胺寡聚物不限定，但係以公知之方法能輕易得到者。專利文獻 4 有詳細說明。

【0091】

【化】



(式中，X 表示將四羧酸之羧基去除後之殘基，Y 表示將雙胺之胺基去除後之殘基，Z 表示 2 價脂肪族或芳香族烴基，n 表示聚醃亞胺構造之重複數，表示 0~20 之整數。)

【0092】

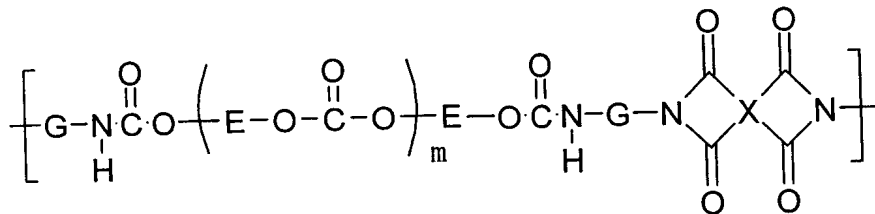
本發明之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂中，軟鏈段係由來自含磷之聚碳酸酯多元醇(較佳為聚碳酸酯二醇)形成之鏈段，硬鏈段係來自於多元異氰酸酯化合物及 3 官能以上聚羧酸或其衍生物而形成之鏈段，或由來自多元異氰酸酯化合物及包含醯亞胺鍵而構成之多元醇形成之鏈段。

【0093】

依照(i)之方法，製造之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂之一典型例，具以下構造。

【0094】

【化】



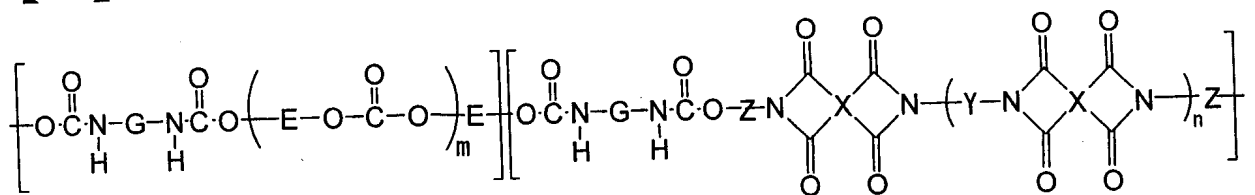
在此，E 表示來自於含磷之聚碳酸酯多元醇之殘基 A、殘基 A¹、殘基 B 等，G 表示從二異氰酸酯化合物除去 2 個異氰酸酯基後之殘基，X 表示將四羧酸之羧基去除後之殘基。m 表示聚碳酸酯多元醇構造之重複數。又，方括弧 [] 包圍之部分，意指重複單位。

【0095】

又，依照(ii)之方法，所製造之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂一典型例，具有以下構造。

【0096】

【化】



在此，E 表示來自於含磷之聚碳酸酯多元醇的殘基 A、殘基 A¹、殘基 B 等，G 表示從二異氰酸酯化合物除去 2 個異氰酸酯基

後之殘基，X 表示將四羧酸之羧基去除後之殘基，Y 表示將雙胺之胺基去除後之殘基，Z 表示 2 價脂肪族或芳香族烴基。m 表示聚碳酸酯多元醇構造之重複數。n 表示聚醯亞胺構造之重複數，為 0~20 之整數。又，方括弧 [] 包圍之部分，意指各重複單位，2 個重複單位，可以無規鍵結，也可嵌段化並鍵結。

【0097】

又，在此所示之 2 個構造式，係為了理解(i)及(ii)之反應所示之例，並不限於此等。

【0098】

本發明之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，令全體為 100 重量%，則軟鏈段為 10~90 重量%，較佳為 20~80 重量%，硬鏈段為 90~10 重量%，較佳為 80~20 重量%。此比例，能藉由原料成分之比例而輕易控制。

【0099】

又，本發明之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂之含磷率(聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂中之磷原子重量%)，含有 0.01 重量%以上、較佳為 0.1 重量%以上、更佳為 1 重量%以上，於改善耐燃性方面較佳。含磷率之上限，可視硬鏈段之比例等組成自己決定，但通常為 30 重量%以下，尤其 20 重量%以下。

【0100】

聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂之含磷率，能使用含磷率事先既知之含磷之聚碳酸酯多元醇作為原料成分而能輕易控制。含磷率為既知之含磷之聚碳酸酯多元醇，當製造聚碳酸酯多元醇時，可藉由使原料成分預先製成目的含磷率之比例，使此等「實質地完全」反應而輕易得到。是否已「實質地完全」進行酯交換反應，能以反應混合液之 GPC 測定等確認。

【0101】

本發明之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，尚可導入具有能與環氧基或異氰酸酯基等反應之反應基的鏈段。藉由製成具此種反應基之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，能於與環氧化合物或異氰酸酯化合物等

組合形成樹脂組成物時，從前述樹脂組成物得到適當硬化物。

【0102】

導入具反應基之鏈段，並不限定，例如可將具羧基或苯酚性羥基等熱反應基或甲基丙烯酸基等光反應基之二醇化合物，與前述 1)~3a) 或 1)~3b) 之化合物同時反應而能輕易地進行。

【0103】

前述具反應基之二醇化合物，具體而言，就具羧基之二醇化合物而言，例如：2,2-雙(羥基甲基)丙酸、2,2-雙(羥基甲基)丁酸等。又，具苯酚性羥基之二醇化合物，例：2,6-雙(羥基甲基)-苯酚、2,6-雙(羥基甲基)-對甲酚等。

【0104】

本發明之聚胺甲酸酯醃亞胺樹脂，能將有機溶劑中環氧化合物或多元異氰酸酯化合物等其他樹脂成分，或無機填充劑等充填材成分，或視需要硬化觸媒等組合，適當得到樹脂組成物。將該樹脂組成物例如以印刷在基材表面形成塗膜，接著將該塗膜以加熱或光照射等以往公知之方法乾燥・硬化，可適當得到硬化膜。此硬化膜，適當地作為可撓基板之絕緣保護膜要求之柔軟性、耐熱性、低翹曲性、電絕緣性、印刷性、耐焊性、耐溶劑性及機械的強度等各種特性不降低，耐燃燒性經改善的硬化膜。

(實施例)

【0105】

以下，將本發明以實施例詳細說明。又，本發明不限於以下實施例。

【0106】

以下各例中之測定、評價，依如下方法進行。

[溶液黏度]

使用東機產業股份有限公司製黏度計 TV-20，於溫度 25℃、旋轉速度 10rpm 進行測定。

【0107】

[起始彈性率、伸長度、斷裂強度]

將試樣溶液塗布在表面經剝離處理之玻璃板，於 80°C 進行 30 分鐘加熱處理，接著於 120°C 進行 60 分鐘加熱處理，得厚度約 100 μ m 之片狀試樣。該片狀試樣切成寬 1cm、長度 7cm，用為試驗片。使用拉伸試驗機(Orientec 製；Tensilon UCT-5T)，以溫度 25°C、濕度 50%RH、十字頭速度 50mm/min、夾頭間距離 5cm 之條件進行測定，求出起始彈性率、伸長度、斷裂強度。

【0108】

[體積電阻、表面電阻]

將試樣溶液塗布在表面經剝離處理之玻璃板，於 80°C 進行 30 分鐘加熱處理，接著於 120°C 進行 60 分鐘加熱處理，得厚度約 100 μ m 之片狀試樣。將此片狀試樣作為試驗片，依照 JIS C2103 進行測定。

【0109】

[氧指數]

將試樣溶液塗布在表面經剝離處理之玻璃板、於 80°C 進行 30 分鐘加熱處理，接著於 120°C 進行 60 分鐘加熱處理，得厚度約 100 μ m 之片狀試樣。以此片狀試樣作為為試驗片，依據 JIS K7201-2 進行測定。惟，本發明之片狀試樣，由於柔軟且無自支持性，因此，將樣本固定在寬 38mm、高度 120mm 之金屬框，進行測定。

【0110】

[低翹曲性]

將試樣之樹脂組成物塗布在宇部興產股份有限公司製聚醯亞胺膜(UPILEX35SGA)表面，形成塗膜，於 80°C 進行 30 分鐘加熱處理，接著於 120°C 進行 60 分鐘加熱處理，形成 10 μ m 厚之硬化膜。將得到之聚醯亞胺膜與硬化膜之積層體裁切成 5cm \times 5cm 之正方形，作為試驗片，並將此等於水平面上以硬化膜成為頂面之狀態擺置，測定試驗片之 4 個角距水平面之高度。求出 4 個角距水平面之高度平均值作為翹曲之指標。

【0111】

[折彎性]

將試樣之樹脂組成物塗布在宇部興產股份有限公司製聚醯亞胺膜(UPILEX 35SGA)表面，形成塗膜，於 80°C 進行 30 分鐘加熱處理，接著於 120°C 進行 60 分鐘加熱處理，形成 10 μ m 厚之硬化膜。將得到之聚醯亞胺膜與硬化膜之積層體，裁切成長 2cm \times 寬 1cm 之長方形，作為試驗片。使試驗片於長度方向之中央，折彎而重疊成使硬化膜成為內側，在其折彎部載置 500g 砝碼，靜置 1 分鐘。將砝碼取走後，將試驗片之折彎部以顯微鏡觀察，無異常記為○，觀察到裂痕・白化等時記為×。

【0112】

[難燃性(UL94V-0)]

將試樣之樹脂組成物塗布於宇部興產股份有限公司製聚醯亞胺膜(UPILEX35SGA)之表面，形成塗膜，於 80°C 進行 30 分鐘加熱處理，接著於 120°C 進行 60 分鐘加熱處理，形成 10 μ m 厚硬化膜。將得到之聚醯亞胺膜與硬化膜之積層體，裁切成長度 5 英吋 \times 寬 0.5 英吋之長方形，作為試驗片。

【0113】

耐燃性之評價，依照 UL94 規格垂直燃燒試驗法進行。亦即，將試驗片以垂直方向固定在附夾鉗之臺座，將上部以夾鉗固定，使得其下端成為 12 英吋(304.8mm)之高度。又，為了確認火星落下時之著火，於樣本下放置脫脂棉。於試驗片下端中央使火燄調整為 0.75 英吋(19.05mm)之燃燒器進行火燄接觸，10 秒後(樣本下部 1 英吋(25.4mm)之部分)，使火燄離開，測定樣本之燃燒時間。熄火後立即再度接觸火燄 10 秒，測定燃燒(紅熱)時間。測定以 n = 5 為 1 組，進行 2 組試驗(計 10 點)。就 UL94V-0 之判定基準而言，確認以下項目。該等項目全部滿足則為合格。

- (1)第 1 次接觸火燄後，未持續燃燒 10 秒以上
- (2)5 點 \times 2 次(計 10 點)接觸火燄後，燃燒時間在 50 秒以內
- (3)火星滴落，未使 12 英吋下之脫脂棉燃燒
- (4)第 2 次接觸火燄後之紅熱燃燒時間，為 30 秒以內
- (5)未往上延燒到夾鉗部

【0114】

[固體成分濃度]

將試樣溶液重量 $W1(g)$ 放入鋁製皿，於 $150^{\circ}C$ 使加熱乾燥 4 小時後，測定乾燥之試樣重量 $W2(g)$ 。固體成分濃度，從 $X(\%) = W1/W2 \times 100$ 求出。

【0115】

[羥基價]

依照 JIS-K-1557 進行。

【0116】

[磷化合物之反應率(GPC 測定)]

使用島津製作所股份有限公司製 LC-10(GPC 管柱 KF-80M \times 2、KF-802)，以 THF 為溶劑進行測定，使用聚苯乙烯標準試樣，求出數平均分子量。

【0117】

以下各例使用之化合物，如下所示。

[磷化合物]

HISHICOLIN PO-4500 (日本化學工業股份有限公司製、正丁基-雙(3-羥基丙基)氧化磷)

[聚碳酸酯二醇]

KURARAY 多元醇 C-5090(KURARAY 股份有限公司製、羥基價 22.6mgKOH/g)

ETERNACOLL UH-CARB100N (宇部興產股份有限公司製、羥基價 110mgKOH/g)

[酯交換觸媒]

四-正丁氧鈦(和光純藥股份有限公司製)

[觸媒失活劑]

二-正丁基亞磷酸酯(和光純藥股份有限公司製)

[聚羧酸衍生物]

2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐(宇部興產股份有限公司製)

偏苯三甲酸酐(和光純藥股份有限公司製)

200940603

[雙胺化合物]

異佛爾酮雙胺(和光純藥股份有限公司製)

[具 1 個醇性羥基之單胺]

3-胺基丙醇(和光純藥股份有限公司製)

[鏈延長劑]

2,2-雙(羥基甲基)丙酸(廣榮 PERSTORP 股份有限公司製)

[多元異氰酸酯化合物]

CORONATE T-80(日本 POLYURETHANE 工業股份有限公司製)

[有機溶劑]

γ -丁內酯(和光純藥股份有限公司製)

乙醇(和光純藥股份有限公司製)

[環氧化合物]

EPICOTE 828EL(Japan Epoxy Resin 股份有限公司製、環氧當量:184~194)

[硬化觸媒]CUREZOL 2E4MZ(四國化成工業股份有限公司製、2-乙基-4-甲基咪唑)

[充填材]

AEROSIL R972(日本 AEROSIL 公司製 比表面積(BET法):110m²/g)

【0118】

[參考例 1]

[含磷之聚碳酸酯二醇之製造]

於具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管之 300mL 玻璃製反應容器，加入 C-5090 150.00g、PO-4500 53.55g，於 100°C 攪拌 1 小時使溶解。升溫至 160°C 後，加入四-正丁氧鈦 0.10g，於攪拌 8 小時之狀態使反應。接著，使反應混合物降溫至 120°C，於 120°C 加入二-正丁基亞磷酸酯 0.13g，攪拌 2 小時攪拌使觸媒失活。

【0119】

藉此反應，得到黏度 16Pa·s、羥基價 150mgKOH/g、於

200940603

20°C 呈液狀之含磷之聚碳酸酯二醇。又，藉由 GPC 測定，確認原料 PO-4500 的 98% 以上已反應。

【0120】

[參考例 2]

[醇性羥基末端醯亞胺寡聚物溶液之製造]

於具有氮氣導入管、DEAN-STARK 接受器、冷卻管之 5L 玻璃製可分離燒瓶，加入 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 1471g、乙醇 507g、及 γ -丁內酯 2092g，於氮氣環境下、90°C 攪拌 1 小時攪拌使反應。接著，於反應混合液加入 3-胺基丙醇 376g、異佛爾酮雙胺 426g，於氮氣環境下，於 120°C 加熱 2 小時及 180°C 加熱 2 小時，於此狀態使醯亞胺化反應產生之水藉由使氮氣流動於反應液中而除去。

【0121】

由以上反應，得到固體成分濃度 50% 之醇性羥基末端醯亞胺寡聚物溶液。

【0122】

[實施例 1]

[聚胺甲酸酯醯亞胺(1)之製造]

於具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管之 300mL 玻璃製反應容器，加入參考例 1 得到之含磷之聚碳酸酯二醇 37.50g、CORONATET-80 13.20g、 γ -丁內酯 50.69g，於 80°C 攪拌 2 小時使反應。對此反應混合液加入 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 7.36g、 γ -丁內酯 7.36g，升溫至 160°C 後，攪拌 4 小時使反應。

【0123】

反應結束後，加入 γ -丁內酯 11.82g，得到固體成分濃度 46 重量%、黏度 89Pa·s、含磷率 2.35 重量% 之胺酯醯亞胺(1)之溶液。

【0124】

使用此聚胺甲酸酯醯亞胺(1)之溶液，製作片狀試樣，測定聚胺甲酸酯醯亞胺(1)之力學特性(起始彈性率、伸長度、斷裂強度)、電絕緣性(體積電阻、表面電阻)、氧指數。結果如表 1 所示。

【0125】

〔實施例 2〕

[聚胺甲酸酯醯亞胺(2)之製造]

於具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管之 300mL 玻璃製反應容器，加入參考例 1 得到之含磷之聚碳酸酯二醇 37.50g、CORONATET-80 13.21g、 γ -丁內酯 50.69g，於 80°C 攪拌 2 小時使反應。對此反應混合液加入偏苯三甲酸酐 4.80g、 γ -丁內酯 4.80g，升溫至 160°C 後，攪拌 4 小時使反應。

【0126】

藉此反應，得到固體成分濃度 50 重量%、黏度 28.4Pa·s、含磷率 2.46 重量%之聚胺甲酸酯醯亞胺(2)之溶液。

【0127】

與實施例 1 以同樣方式測定之聚胺甲酸酯醯亞胺(2)之力學特性、電絕緣性、氧指數之結果，如表 1 所示。

【0128】

〔實施例 3〕

[聚胺甲酸酯醯亞胺(3)之製造]

於具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管之 300mL 玻璃製反應容器，加入參考例 1 得到之含磷之聚碳酸酯二醇 37.50g、參考例 2 得到之醇性羥基末端醯亞胺寡聚物溶液 10.40g、2,2-雙(羥基甲基)丙酸 0.86g、CORONATET-80 10.35g、 γ -丁內酯 48.86g，於 60°C 攪拌 2 小時後，升溫至 80°C，於 80°C 的溫度攪拌 4 小時使反應。

【0129】

藉此反應，得固體成分濃度 50 重量%、黏度 5.8Pa·s、含磷率 2.48 重量%之聚胺甲酸酯醯亞胺(3)之溶液。

【0130】

與實施例 1 以同樣方式測定之聚胺甲酸酯醯亞胺(3)之力學特性、電絕緣性、氧指數結果，如表 1 所示。

【0131】

〔比較例 1〕

[不含磷原子之聚胺甲酸酯醯亞胺(4)之製造]

於具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管之 300mL 玻璃製反應容器，加入不含磷原子之聚碳酸酯二醇 UH-CARB100N 100.00g、CORONATET-80 35.22g、 γ -丁內酯 129.49g，於 80°C 攪拌 2 小時使反應。對此反應混合液加入 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 29.44g、 γ -丁內酯 29.44g，升溫至 160°C 後，攪拌 4 小時使反應。

【0132】

藉此反應，得固體成分濃度 51 重量%、黏度 2.6Pa·s 之不含磷之聚胺甲酸酯醯亞胺(4)之溶液。

【0133】

依照與實施例 1 為同樣方式測定之不含磷原子之聚胺甲酸酯醯亞胺(4)之力學特性、電絕緣性、氧指數，結果如表 1 所示。

【0134】

〔實施例 4〕

[含磷原子之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂組成物之製造]

於實施例 1 得到之聚胺甲酸酯醯亞胺(1)之溶液，相對於聚胺甲酸酯醯亞胺固體成分 100 重量份，添加環氧樹脂 828EL 5 重量份、硬化觸媒 2E4MZ 0.5 份，均勻攪拌・混合。再者，添加作為充填材之 AEROSIL R972 7 重量份並混合後，使用三滾筒進行捏揉，得到聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂組成物。

【0135】

以旋轉黏度計測定此樹脂組成物之黏度。又，關於由此樹脂組成物構成之硬化膜，就力學特性(起始彈性率、伸長度、斷裂強度)、翹曲、折彎、電絕緣性(體積電阻、表面電阻)、難燃性(UL94V-0)進行測定。結果如表 2 所示。

【0136】

〔比較例 2〕

[不含磷原子之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂組成物之製造]

使用比較例 1 得到之不含磷原子之聚胺甲酸酯醯亞胺(4)，除

此以外與實施例 4 同樣地進行，得不含磷原子之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂組成物。

【0137】

關於此樹脂組成物，與實施例 4 進行同樣的評價。結果如表 2 所示。

【0138】

表 1

	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1
含磷率 10rpm (wt%)	2.35	2.46	2.48	0
起始彈性率 (MPa)	812	375	35	238
伸長度 (%)	332	280	536	334
斷裂強度 (MPa)	51	21	7	37
體積電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>1 \times 10^{16}$	$>1 \times 10^{16}$	$>1 \times 10^{16}$	$>1 \times 10^{16}$
表面電阻 (Ω)	$>1 \times 10^{16}$	9×10^{15}	$>1 \times 10^{16}$	$>1 \times 10^{16}$
氧指數	33	35	35	22

【0139】

表 2

	實施例4	比較例2
溶液黏度 (Pa · s)	97	8
起始彈性率 (MPa)	670	386

伸長度 (%)	215	196
斷裂強度 (MPa)	38	48
低翹曲性 (mm)	<0.5	<0.5
折彎性	○	○
體積電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>1 \times 10^{16}$	$>1 \times 10^{16}$
表面電阻 (Ω)	5×10^{15}	5×10^{15}
難燃性 UL94V-0	合格	不合格

【0140】

從以上實施例及比較例可知，本發明之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂及其組成物，具有優異折彎性、低翹曲性、電絕緣性(體積電阻、表面電阻)，同時，從氧指數及難燃性(UL94V-0)之測定結果明確可知，耐燃性改善。

(產業利用性)

【0141】

依照本發明，能提供一種聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂、其樹脂組成物及硬化膜，能使作為可撓基板之絕緣保護膜要求之柔軟性、耐熱性、低翹曲性、電絕緣性、印刷性、耐焊性、耐溶劑性及機械的強度等各種特性不降低，而耐燃性改善。

其結果，由於可撓基板之耐燃性改善，因此使用此可撓基板之平面顯示器、行動電話、個人電腦等電子設備之安全性能大幅改善。

200940603

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97151244

※申請日：97.12.29

※IPC 分類：

C08G 13/16 (2006.01)

(2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

H01B 3/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

耐燃性聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂及其樹脂組成物與硬化膜

FLAME RESISTANT POLYURETHANE IMIDE RESIN, AND
RESIN COMPOSITIONS AND HARDENED FILMS THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供一種耐燃性改善之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂、其樹脂組成物及硬化膜。聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂，包含：由聚碳酸酯多元醇所構成之軟鏈段，及具有醯亞胺鍵之硬鏈段，在此，聚碳酸酯多元醇，包含：以式： $-OCOO-$ 表示之構造單位(I)，及以殘基A(惟，A表示從具至少n個醇性羥基之磷化合物除去n個醇性羥基後之n價殘基，在此n為2以上之整數)表示之構造單位(II)，末端基為醇性羥基。

三、英文發明摘要：

This invention provides polyurethane imide resin with improved flame resistance, and resin compositions and hardened films thereof.

The polyurethane imide resin includes a soft segment consisting of polycarbonatepolyol and a hard segment with imide bond, where the polycarbonatepolyol includes a structural unit (I) expressed by a formula: $-OCOO-$ and a structural unit (II) expressed by a residue A (A represents n valent residues obtained by removing n alcoholic hydroxyl groups from phosphorus compounds containing at least n alcoholic hydroxyl groups and n is an integer, $n \geq 2$), with an alcoholic hydroxyl group as a terminal group.

七、申請專利範圍：

1. 一種聚胺甲酸酯醃亞胺樹脂，

包含：由聚碳酸酯多元醇所構成之軟鏈段，及具有醃亞胺鍵之硬鏈段而構成；

特徵在於：

聚碳酸酯多元醇包含

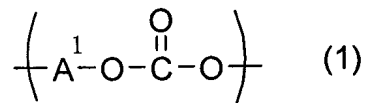
以式： —OCOO— 表示之構造單位(I)，及

以殘基 A(惟，A 表示從具至少 n 個醇性羥基之磷化合物將 n 個醇性羥基去除後之 n 價殘基，在此 n 為 2 以上之整數)表示之構造單位(II)；

末端基為醇性羥基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚胺甲酸酯醃亞胺樹脂，其中，該含磷之聚碳酸酯多元醇，包含通式(1)所示之構造單位：

【化】

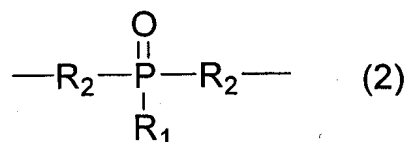


(式(1)中， A^1 表示從具有至少 2 個醇性羥基之磷化合物將 2 個醇性羥基除去後之 2 價殘基)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚胺甲酸酯醃亞胺樹脂，其中，該含磷之聚碳酸酯多元醇之數目平均分子量為 500 至 10000。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚胺甲酸酯醃亞胺樹脂，其中，在該含磷之聚碳酸酯多元醇中，殘基 A 如通式(2)所示：

【化】



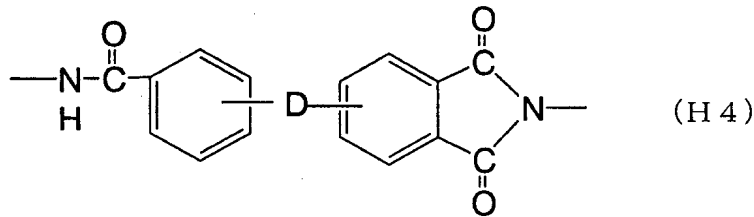
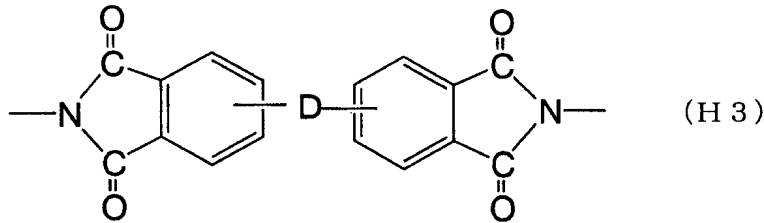
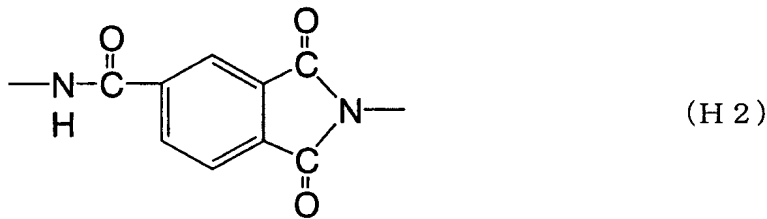
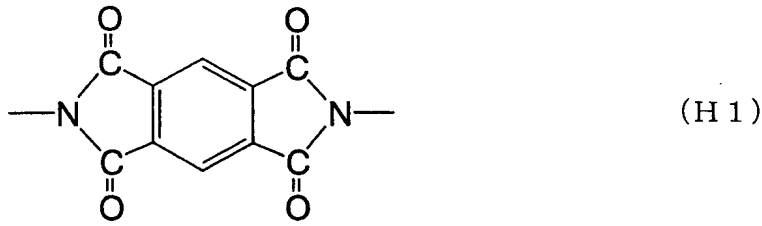
(式(2)中， R_1 表示 1 價烴基， R_2 獨立地表示 2 價烴基，該烴基任一者均可在構造中具有環狀構造，又，亦可具有雜原子)。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之聚胺甲酸酯醃亞胺樹脂，其中，該硬鏈段包含擇自於由式(H1)~(H4)所示之構造單位所

200940603

構成群組中之任一構造單位：

【化】



(式中，D 表示直接鍵結、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 中任一者)。

6. 一種樹脂組成物，含有申請專利範圍第 1~5 項之聚胺甲酸酯醯亞胺樹脂。

7. 一種硬化膜，係將申請專利範圍第 6 項之樹脂組成物硬化而得到。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無