(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119213051 A
(43)申请公布日 2024.12.27

(21)申请号 202380034929.3
(22)申请日 2023.06.27
(30)优先权数据
2022-103006 2022.06.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/023699 2023.06.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/004976 JA 2024.01.04
(71)申请人 日清纺化学株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 中岛真一 斋藤有马 小林善明
(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
专利代理师 刘兵
(51)Int.Cl.
C08G 18/79(2006.01)
C08F 290/06(2006.01)
C08F 299/06(2006.01)
C08G 18/62(2006.01)
C08G 18/67(2006.01)
C08G 18/69(2006.01)
C08G 18/75(2006.01)
C08L 75/04(2006.01)
C08L 101/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54)发明名称

聚碳化二亚胺化合物、树脂组合物及树脂固化物

(57)摘要

本发明提供一种聚碳化二亚胺化合物,其为聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)的反应产物,所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团。

CN 119213051 A

1.一种聚碳化二亚胺化合物,其为聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)的反应产物,

所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;

所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团。

2.根据权利要求1所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述聚碳化二亚胺(a)的聚合度为2-20。

3.根据权利要求1或2所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述聚碳化二亚胺(a)的理论分子量为400-8000。

4.根据权利要求1-3中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种为选自二环已基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和四甲基苯二甲基二异氰酸酯中的至少一种。

5.根据权利要求1-4中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,相对于所述聚碳化二亚胺(a)100质量份,所述聚合物(b)的配合量为10-300质量份。

6.根据权利要求1-5中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述聚合物(b)的数均分子量为500-5000。

7.根据权利要求1-6中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述聚合物(b)的所述能够与异氰酸酯基反应的官能团为选自异氰酸酯基、羟基、氨基和羧基中的至少一种。

8.根据权利要求1-7中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述聚碳化二亚胺化合物为所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)和化合物(c)的反应产物,

所述化合物(c)具有(甲基)丙烯酰基,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团。

9.根据权利要求8所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,在所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)和所述化合物(c)的配合量的总量100质量%中,所述聚碳化二亚胺(a)的配合量为20-80质量%。

10.根据权利要求8或9所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述化合物(c)的所述能够与异氰酸酯基反应的官能团为选自异氰酸酯基、羟基、氨基和羧基中的至少一种。

11.根据权利要求8-10中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述化合物(c)为(甲基)丙烯酸单羟基烷基酯。

12.一种树脂组合物,其含有:具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)以及权利要求1-11中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物。

13.根据权利要求12所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物还含有自由基聚合引发剂(E)。

14.一种树脂固化物,其为权利要求12或13所述的树脂组合物的固化物。

15.一种聚碳化二亚胺的制备方法,所述聚碳化二亚胺为聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)的反应产物,所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团,

该方法使所述聚碳化二亚胺(a)与所述聚合物(b)在120℃以下反应。

16.一种聚碳化二亚胺的制备方法,所述聚碳化二亚胺为聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)

和化合物(c)的反应产物,所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团;所述化合物(c)具有(甲基)丙烯酰基,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团,

该方法使所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)和所述化合物(c)在120℃以下反应。

17.一种聚碳化二亚胺的制备方法,所述聚碳化二亚胺为聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)的反应产物,所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团,

该方法使所述聚碳化二亚胺(a)与聚合物(b)在溶剂中反应。

18.一种聚碳化二亚胺的制备方法,所述聚碳化二亚胺为聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)和化合物(c)的反应产物,所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团;所述化合物(c)具有(甲基)丙烯酰基,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团,

该方法使所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)和所述化合物(c)在溶剂中反应。

19.一种树脂组合物,其含有:具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)以及用权利要求15-18中任意一项所述的制备方法得到的聚碳化二亚胺化合物。

20.根据权利要求19所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物还含有自由基聚合引发剂(E)。

21.一种树脂固化物,其为权利要求19或20所述的树脂组合物的固化物。

聚碳化二亚胺化合物、树脂组合物及树脂固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚碳化二亚胺化合物、含有该聚碳化二亚胺化合物的树脂组合物以及该树脂组合物的固化物。

背景技术

[0002] 聚碳化二亚胺化合物利用碳化二亚胺基的高反应性,作为含有酯基的化合物的耐水解稳定剂、或作为具有能够与碳化二亚胺基反应的基团的羧基等的树脂的交联剂而被广泛使用。

[0003] 例如,专利文献1中记载了在碳化二亚胺上加成丙烯酸-2-羟基乙酯等而得到的化合物。

[0004] 在专利文献2中记载了一种碳化二亚胺类化合物,其是通过使具有与碳化二亚胺基反应的官能团的聚丁二烯化合物的该官能团与碳化二亚胺化合物的碳化二亚胺基反应,从而导入聚丁二烯链作为碳化二亚胺化合物的侧链而形成的。

[0005] 在专利文献3中记载了具有源自多元醇的软链段和源自芳香族聚碳化二亚胺的硬链段的聚碳化二亚胺共聚物。

[0006] 现有技术文件

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平9-309871号

[0009] 专利文献2:日本特开2006-257243号

[0010] 专利文献3:国际公开第2018/092752号

发明内容

[0011] 本发明要解决的问题

[0012] 但是,专利文献1-3中记载的碳化二亚胺类化合物和聚碳化二亚胺化合物,提高具有(甲基)丙烯酰基的树脂的耐水性的效果不充分。

[0013] 本发明的目的在于提供提高具有(甲基)丙烯酰基的树脂的耐水性的效果优异的聚碳化二亚胺化合物、含有具有(甲基)丙烯酰基的树脂以及该聚碳化二亚胺化合物且具有优异耐水性的树脂组合物、以及该树脂组合物的固化物。

[0014] 解决问题的手段

[0015] 本发明提供以下的[1]-[14]。

[0016] [1]一种聚碳化二亚胺化合物,其为聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)的反应产物,

[0017] 所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;

[0018] 所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团。

[0019] [2]根据上述[1]所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述聚碳化二亚胺(a)的聚合

度为2-20。

[0020] [3]根据上述[1]或[2]所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述聚碳化二亚胺(a)的理论分子量为400-8000。

[0021] [4]根据上述[1]-[3]中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种为选自二环已基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和四甲基苯二甲基二异氰酸酯中的至少一种。

[0022] [5]根据上述[1]-[4]中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,相对于所述聚碳化二亚胺(a)100质量份,所述聚合物(b)的配合量为10-300质量份。

[0023] [6]根据上述[1]-[5]中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述聚合物(b)的数均分子量为500-5000。

[0024] [7]根据上述[1]-[6]中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述聚合物(b)的能够与所述异氰酸酯基反应的官能团为选自异氰酸酯基、羟基、氨基和羧基中的至少一种。

[0025] [8]根据上述[1]-[7]中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述聚碳化二亚胺化合物为所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)和化合物(c)的反应产物,

[0026] 所述化合物(c)具有(甲基)丙烯酰基,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团。

[0027] [9]根据上述[8]所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,在所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)和所述化合物(c)的配合量的总量100质量%中,所述聚碳化二亚胺(a)的配合量为20-80质量%。

[0028] [10]根据上述[8]或[9]所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述化合物(c)的所述能够与异氰酸酯基反应的官能团为选自异氰酸酯基、羟基、氨基和羧基中的至少一种。

[0029] [11]根据上述[8]-[10]中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物,其中,所述化合物(c)为(甲基)丙烯酸单羟基烷基酯。

[0030] [12]一种树脂组合物,其含有:具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)以及上述[1]-[11]中任意一项所述的聚碳化二亚胺化合物。

[0031] [13]根据上述[12]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物还含有自由基聚合引发剂(E)。

[0032] [14]一种树脂固化物,其为上述[12]或[13]所述的树脂组合物的固化物。

[0033] [15]一种聚碳化二亚胺的制备方法,所述聚碳化二亚胺为聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)的反应产物,所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团,

[0034] 该方法使所述聚碳化二亚胺(a)与所述聚合物(b)在120℃以下反应。

[0035] [16]一种聚碳化二亚胺的制备方法,所述聚碳化二亚胺为聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)和化合物(c)的反应产物,所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团;所述化合物(c)具有(甲基)丙烯酰基,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团,

[0036] 该方法使所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)和所述化合物(c)在120℃以下反

应。

[0037] [17]一种聚碳化二亚胺的制备方法,所述聚碳化二亚胺为聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)的反应产物,所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团,

[0038] 该方法使所述聚碳化二亚胺(a)与聚合物(b)在溶剂中反应。

[0039] [18]一种聚碳化二亚胺的制备方法,所述聚碳化二亚胺为聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)和化合物(c)的反应产物,所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团;所述化合物(c)具有(甲基)丙烯酰基,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团,

[0040] 该方法使所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)和所述化合物(c)在溶剂中反应。

[0041] [19]一种树脂组合物,其含有:具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)以及用上述[15]-[18]中任意一项所述的制备方法得到的聚碳化二亚胺化合物。

[0042] [20]根据上述[19]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物还含有自由基聚合引发剂(E)。

[0043] [21]一种树脂固化物,其为上述[19]或[20]所述的树脂组合物的固化物。

[0044] 本发明的效果

[0045] 根据本发明,能够提供一种提高具有(甲基)丙烯酰基的树脂的耐水性的效果优异的聚碳化二亚胺化合物。

[0046] 另外,根据本发明,能够提供一种含有该聚碳化二亚胺化合物且具有优异耐水性的具有(甲基)丙烯酰基的树脂组合物及其固化物。

具体实施方式

[0047] 以下,对本发明的聚碳化二亚胺化合物、树脂组合物和树脂固化物进行详细说明。

[0048] 本发明中,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0049] [聚碳化二亚胺化合物]

[0050] 本发明的聚碳化二亚胺化合物为聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)的反应产物,

[0051] 所述聚碳化二亚胺(a)将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成,在两末端具有异氰酸酯基;

[0052] 所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团。

[0053] 该聚碳化二亚胺化合物起到提高具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)的耐水性的效果。起到该效果的理由尚不明确,但推测如下。

[0054] 在含有具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)和该聚碳化二亚胺化合物的树脂组合物的固化物中,源自聚碳化二亚胺(a)的碳化二亚胺基与浸入固化物的水分子反应,由此发挥阻碍浸入的水分子使固化物劣化的优异效果。

[0055] 另外,该聚碳化二亚胺化合物在主链具有源自聚合物(b)的结构,所述聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且具有能够与异氰酸酯基反

应的官能团。该聚合物(b)容易使聚碳化二亚胺化合物与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)相溶,因此,所得到的固化物即使在高温多湿条件下也能够保持聚碳化二亚胺化合物与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)相溶化了的均匀的结构。另外,该聚合物(b)由于不阻碍聚碳化二亚胺基的反应性而被取入交联结构内,因此起到提高固化物的强度、耐水性、耐久性等的优异效果。

[0056] 此外,由于聚合物(b)具有能够与异氰酸酯基团反应的官能团,当聚合物(b)与聚碳化二亚胺(a)结合时,聚合物(b)的能够与异氰酸酯基团反应的官能团与聚碳化二亚胺(a)的末端异氰酸酯基键合。因此,可防止聚碳化二亚胺(a)的碳化二亚胺基与聚合物(b)键合而碳化二亚胺基的数量减少,可防止碳化二亚胺基带来的上述效果降低。

[0057] 该聚碳化二亚胺化合物优选为所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)和化合物(c)的反应产物,所述化合物(c)具有(甲基)丙烯酰基且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团。

[0058] 该聚碳化二亚胺化合物具有(甲基)丙烯酰基,能够与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)反应,因此,能够使碳化二亚胺基均匀地分布于其固化物中,其结果,耐水性提高。

[0059] ＜聚碳化二亚胺(a)＞

[0060] 聚碳化二亚胺(a)是将选自脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的至少一种聚合而成的、在两末端具有异氰酸酯基的聚碳化二亚胺。

[0061] 在此,脂肪族二异氰酸酯是指2个异氰酸酯基分别与构成脂肪族烃结构的碳键合的二异氰酸酯。

[0062] 在此,脂环族二异氰酸酯是指2个异氰酸酯基分别键合于构成脂肪族烃结构或脂环族烃结构的碳上,并且2个异氰酸酯基的至少一个键合的碳为构成脂环族烃结构的碳。脂环族二异氰酸酯优选为2个异氰酸酯基分别键合于构成脂环族烃结构的碳的二异氰酸酯。

[0063] 作为脂肪族二异氰酸酯的具体例,例如,可以举出六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(HMDI)、2,5(2,6)-双(异氰酸根合甲基)双环[2.2.1]庚烷、四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMXDI)等。

[0064] 作为脂环族二异氰酸酯的具体例,例如,可以举出环己烷-1,4-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲基环己烷二异氰酸酯(1-甲基环己烷-2,4-二基二异氰酸酯)等。

[0065] 其中,从提高聚碳化二亚胺化合物的合成的容易度、合成的聚碳化二亚胺化合物的保存稳定性以及树脂的耐水性的效果的观点出发,优选二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(HMDI)、四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMXDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),从保存稳定性、碳化二亚胺基的反应性的观点出发,更优选二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(HMDI)。

[0066] 从聚碳化二亚胺化合物的合成中防止凝胶化的观点出发,聚碳化二亚胺(a)的聚合度优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为13以下,更进一步优选为9以下。另外,从与树脂的反应性的观点出发,该聚合度优选为2以上,更优选为3以上。进而,从提高树脂的耐水性的观点出发,该聚合度优选为2-20,更优选为2-15,进一步优选为2-13,更进一步优选为3-9,最优选的范围为5-9。

[0067] 聚合度可以通过实施例中记载的方法来测定。

[0068] 在此,聚碳化二亚胺(a)的聚合度是指将二异氰酸酯化合物聚合而得到的两末端为异氰酸酯基的聚碳化二亚胺(聚碳化二亚胺化合物的前体)中的碳化二亚胺基的数量。例

如,3个二异氰酸酯化合物聚合得到的、具有2个碳化二亚胺基的聚碳化二亚胺的聚合度n为2。

[0069] 聚碳化二亚胺(a)的理论分子量优选为400-8000,更优选为500-6000,进一步优选为600-4000,更进一步优选为600-3500,更进一步优选为600-3000。另外,理论分子量可以基于原料二异氰酸酯化合物的分子量和聚合度算出。

[0070] 聚碳化二亚胺(a)的制备方法没有特别限定,可以使用公知的制备方法进行。例如,可以举出下述(a1)-(a3)所示的合成方法。

[0071] (a1)在催化剂的存在下,使二异氰酸酯化合物进行碳化二亚胺化反应,得到异氰酸酯末端聚碳化二亚胺化合物后,接着添加具有能够与异氰酸酯基反应的官能团的有机化合物(封端剂)进行封端反应的方法

[0072] (a2)将二异氰酸酯化合物和具有能够与异氰酸酯基反应的官能团的有机化合物(封端剂)混合,在催化剂的存在下进行碳化二亚胺化反应和封端反应的方法

[0073] (a3)使二异氰酸酯化合物和具有能够与异氰酸酯基反应的官能团的有机化合物(封端剂)反应而进行异氰酸酯基的封端反应后,在催化剂的存在下进行碳化二亚胺化反应的方法

[0074] 在这些合成方法中,从控制碳化二亚胺基的聚合度和生产效率的观点出发,优选方法(a1)或(a3)。

[0075] 所述碳化二亚胺化反应优选为例如二异氰酸酯化合物在碳化二亚胺化催化剂的存在下的聚合(脱羧缩合反应)(参照美国专利第2941956号说明书、日本特公昭47-33279号公报、J.Org.Chem.28,p.2069-2075(1963)、Chemical Review1981,Vol.81,No.4,p.619-621等)。

[0076] 作为所述碳化二亚胺化催化剂,例如,可以举出1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、3-甲基-1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、1-乙基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、3-甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物以及它们的3-磷杂环戊烯异构体等的磷杂环戊烯氧化物等。它们中,从反应性、获取容易性等的观点出发,优选3-甲基-1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物。

[0077] 所述碳化二亚胺化催化剂的使用量,通常相对于二异氰酸酯化合物100质量份优选为0.01-10质量份,更优选为0.05-5质量份,进一步优选为0.07-3质量份。

[0078] <聚合物(b)>

[0079] 聚合物(b)为选自丁二烯和异戊二烯中的至少一种的聚合物或其氢化物,且为具有能够与异氰酸酯基反应的官能团的聚合物。

[0080] 聚合物(b)具有能够与异氰酸酯基团反应的官能团,因此该官能团与在聚碳化二亚胺(a)的末端存在的异氰酸酯基反应。因此,在使聚合物(b)与聚碳化二亚胺(a)反应时,避免了聚合物(b)的末端与聚碳化二亚胺(a)中的碳化二亚胺基的反应。因此,可以提高所得聚碳化二亚胺化合物的碳化二亚胺当量。另外,可以防止聚合物(b)的末端与聚碳化二亚胺(a)中的碳化二亚胺基反应,在聚碳化二亚胺化合物的侧链形成丁二烯结构或异戊二烯结构,相邻存在的碳化二亚胺基的反应被丁二烯结构或异戊二烯结构疏散。

[0081] 聚合物(b)优选为丁二烯的聚合物(聚丁二烯)或其氢化物、或者异戊二烯的聚合物(聚异戊二烯)或其氢化物且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团的聚合物,更优选为丁二烯的聚合物(聚丁二烯)或其氢化物且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团的聚合物。

[0082] 从提高树脂的耐水性的观点出发,上述聚合物(b)更优选为聚合物的未氢化物。

[0083] 能够与异氰酸酯基反应的官能团,例如,可以举出异氰酸酯基、羟基、氨基和羧基,从易于制备的容易性、原料获取的容易性、聚碳化二亚胺化合物的保存稳定性的良好性的观点出发,优选羟基。

[0084] 聚合物(b)的数均分子量,优选为500-5000,更优选为1000-4000,进一步优选为1000-3500,更进一步优选为1000-3000,更进一步优选为1200-2500。如果该数均分子量为500以上,则可预想与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)的相容性提高、耐水性提高的效果提高。如果为5000以下,则由于分子中碳化二亚胺基所占的比例多,因此由碳化二亚胺基引起的效果提高。

[0085] 数均分子量可以通过实施例中记载的方法来测定。

[0086] 聚合物(b)的每一分子中的能够与异氰酸酯基反应的官能团的数量为1个或2个以上,从碳化二亚胺化合物的保存稳定性良好性、制备的容易性的观点出发,优选为2个以上,更优选为2个。

[0087] <化合物(c)>

[0088] 化合物(c)为具有(甲基)丙烯酰基、且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团的化合物。

[0089] 聚碳化二亚胺化合物具有源自化合物(c)的结构单元时,由于该聚碳化二亚胺化合物具有(甲基)丙烯酰基,因此能够与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)反应,因此能够使碳化二亚胺基均匀地分布于固化物中,发挥耐水性提高的效果。

[0090] 能够与异氰酸酯基反应的官能团,例如,可以举出异氰酸酯基、羟基、氨基、羧基等,从制备的容易性、原料获取的容易性、碳化二亚胺化合物的保存稳定性的良好性的观点出发,优选为羟基。

[0091] 化合物(c)的每一分子中的(甲基)丙烯酰基的数量为1个或2个以上,优选为3个以下。

[0092] 化合物(c)的每一分子中的能够与异氰酸酯基反应的官能团的数量为1个或2个以上,从制备的容易性、原料获取的容易性、碳化二亚胺化合物的保存稳定性的良好性的观点出发,优选为1个或2个,更优选为1个。

[0093] 化合物(c)优选为(甲基)丙烯酸单羟基烷基酯。

[0094] 另外,化合物(c)优选为含有1个羟基的(甲基)丙烯酸酯(以下称为“含羟基(甲基)丙烯酸酯”),更优选为碳原子数5以上且15以下的含羟基(甲基)丙烯酸酯。

[0095] 作为含羟基(甲基)丙烯酸酯,可例示出(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、2-丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙基邻苯二甲酸、甘油单(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸-2-羟基-3-苯氧基丙酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等,优选为(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯。

[0096] <其他成分>

[0097] 本发明涉及的聚碳化二亚胺化合物,在不阻碍本发明效果的范围内,可以是所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)、以及具有(甲基)丙烯酰基且具有能够与异氰酸酯基反应的官能团的化合物(c)与其他成分的反应产物。但是,从发挥本发明的效果的观点出发,优选为仅为所述聚碳化二亚胺(a)、所述聚合物(b)、以及具有(甲基)丙烯酰基且具有能够

与异氰酸酯基反应的官能团的化合物(c)这3种的反应产物。

[0098] 作为其他成分,可以举出具有能够与异氰酸酯基反应的官能团的化合物,例如,1-丁醇等的丁醇;乙二醇、丙二醇等的具有羟基的化合物;丁胺、环己胺等的具有氨基的化合物;丙酸、丁酸等的具有羧基的化合物等。

[0099] <各成分的配合比例>

[0100] 聚碳化二亚胺化合物的原料成分的总量中,所述聚碳化二亚胺(a)的配合量优选为10-90质量%,更优选为20-80质量%,进一步优选为25-80质量%,更进一步优选为40-80质量%,更进一步优选为45-75质量%。该配合量为10-90质量%的范围时,固化物中能够均匀地分布碳化二亚胺基,碳化二亚胺基可以使侵入固化物的水分子反应,抑制损伤。

[0101] 在聚碳化二亚胺化合物的原料成分的总量中,所述聚合物(b)的配合量优选为5-80质量%,更优选为15-75质量%,进一步优选为18-70质量%,更进一步优选为18-58质量%,更进一步优选为22-50质量%。该配合量为5-80质量%的范围时,固化物中能够均匀地分布碳化二亚胺基,碳化二亚胺基可以使侵入固化物的水分子反应,抑制损伤。

[0102] 聚碳化二亚胺化合物的原料成分的总量中,所述化合物(c)的配合量优选为1-15质量%,更优选为2-10质量%,进一步优选为4-10质量%。在该范围内时,能够与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)反应,因此能够使碳化二亚胺基均匀地分布于固化物中,耐水性提高。

[0103] 聚碳化二亚胺化合物的原料成分的总量中,所述聚合物(b)的配合量和所述化合物(c)的配合量优选所述聚合物(b)为5-80质量%且所述化合物(c)为1-15质量%,更优选所述聚合物(b)为15-75质量%且所述化合物(c)为2-10质量%,进一步优选所述聚合物(b)为18-70质量%且所述化合物(c)为4-10质量%,更进一步优选所述聚合物(b)为18-58质量%且所述化合物(c)为4-10质量%,更进一步优选所述聚合物(b)为22-50质量%且所述化合物(c)为4-10质量%。在该范围时,能够在固化物中均匀地分布碳化二亚胺基,碳化二亚胺基可以使侵入到固化物中的水分子反应,从而抑制损伤。

[0104] 相对于聚碳化二亚胺(a)100质量份,所述聚合物(b)的配合量优选为10-300质量份,更优选为20-140质量份,进一步优选为30-110质量份。聚合物(b)的配合量为10质量份以上时,由于能够使碳化二亚胺基均匀地分布于固化物中,因此碳化二亚胺基可以与浸入固化物的水分子反应从而抑制产生损伤。另外,聚合物(b)的配合量为300质量份以下时,固化物中的碳化二亚胺基少,可以抑制由浸入固化物的水分子引起的损伤。

[0105] 相对于聚碳化二亚胺(a)100质量份,所述化合物(c)的配合量优选为1-50质量份,更优选为3-30质量份,进一步优选为5-25质量份。化合物(c)的配合量为1质量份以上时,由于能够与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)反应,因此能够使碳化二亚胺基均匀地分布于固化物中,耐水性提高。另外,化合物(c)的配合量为50质量份以下时,固化物成为高强度,操作性良好。

[0106] 所述聚合物(b)的配合量优选比所述化合物(c)的配合量多。(b)的配合量比所述化合物(c)的配合量少时,固化物中不能均匀地分布碳化二亚胺基,从而不能使碳化二亚胺基与侵入固化物的水分子反应而抑制损伤。

[0107] 相对于1摩尔份的聚碳化二亚胺(a),所述聚合物(b)的配合量优选为0.1-2.0摩尔份,更优选为0.2-1.0摩尔份,进一步优选为0.4-0.6摩尔份。该配合量为0.1-2.0摩尔份的

范围时,固化物中能够均匀地分布碳化二亚胺基,碳化二亚胺基可以使侵入固化物的水分子反应,从而抑制损伤。

[0108] 相对于1摩尔份的聚碳化二亚胺(a),所述化合物(c)的配合量优选为0.1-2.1摩尔份,更优选为0.5-2.0摩尔份,进一步优选为1.0-1.2摩尔份。在该范围内时,能够与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)反应,因此能够使碳化二亚胺基均匀地分布于固化物中,耐水性提高。

[0109] <聚碳化二亚胺化合物的结构>

[0110] 作为聚碳化二亚胺化合物的结构,没有特别限制,只要其具有源自聚碳化二亚胺(a)的结构单元和源自聚合物(b)的结构单元即可,但是优选其还具有源自化合物(c)的结构单元,更优选其仅由源自聚碳化二亚胺(a)的结构单元、源自聚合物(b)的结构单元和源自化合物(c)的结构单元组成。

[0111] 聚碳化二亚胺化合物中的源自聚碳化二亚胺(a)的结构单元、源自聚合物(b)的结构单元、以及源自化合物(c)的结构单元的总量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,更进一步优选为100质量%。

[0112] 作为聚碳化二亚胺化合物的结构,例如,可以举出以下的式(1)或式(2)表示的聚碳化二亚胺化合物,优选为式(1)表示的聚碳化二亚胺化合物。

[0113] C-y-A-x-B-x-A-y-C・・・(1)

[0114] C-y-A-x-B・・・(2)

[0115] 式(1)和式(2)中,

[0116] A是从聚碳化二亚胺(A)中除去两末端的异氰酸酯基后的残基,

[0117] B是从聚合物(B)中除去能够与异氰酸酯基反应的2个官能团后的残基,

[0118] C是从化合物(C)中除去能够与异氰酸酯基反应的1个官能团后的残基,

[0119] x为由聚碳化二亚胺(a)具有的1个异氰酸酯基与聚合物(b)具有的能够与异氰酸酯基反应的官能团中的1个形成的键,

[0120] y是由聚碳化二亚胺(a)具有的1个异氰酸酯基与化合物(c)具有的能够与异氰酸酯基反应的官能团中的1个形成的键。

[0121] 是该结构时,容易与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)相容,并且也可以反应,因此能够使碳化二亚胺基均匀地分布于固化物中,耐水性提高。

[0122] <聚碳化二亚胺化合物的物性>

[0123] 聚碳化二亚胺化合物的NCN当量(每1mol碳化二亚胺基的化学式量)优选为200-1000,更优选为250-800,进一步优选为300-600,更进一步优选为320-600。NCN当量为200以上且1000以下时,容易与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)相容,源自聚碳化二亚胺化合物的碳化二亚胺基在固化物中均匀地存在,因此,通过碳化二亚胺基与浸入固化物的水分子反应,从而发挥阻碍浸入的水分子使固化物劣化的优异效果。

[0124] NCN当量可以通过实施例中记载的方法算出。

[0125] <聚碳化二亚胺化合物的制备方法>

[0126] 聚碳化二亚胺化合物的制备方法没有特别限定。例如,聚碳化二亚胺化合物可以通过将聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)和根据需要的化合物(c)以上述的配合比例配合,并加热搅拌而制备。

[0127] 优选地,聚碳化二亚胺化合物可以通过预先加热聚碳化二亚胺(a),向加热的聚碳化二亚胺(a)中添加聚合物(b)和化合物(c),并加热搅拌而制备。

[0128] 聚碳化二亚胺(a)的加热温度优选为90-120℃,更优选100-115℃,还更优选105-115℃。

[0129] 在向聚碳化二亚胺(a)中添加聚合物(b)和化合物(c)并进行加热搅拌时,加热温度优选为80-120℃,更优选为90-110℃,进一步优选为90-104℃,加热搅拌时间优选为1-10小时,更优选为3-8小时。加热温度为80℃以上时,可以迅速地制备反应产物,加热温度为120℃以下时,可以防止化合物(c)发生聚合。

[0130] 例如,可以通过以下的(1)-(6)中的任一种方法,适当地制备聚碳化二亚胺化合物。

[0131] (1)使聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)在120℃以下反应。

[0132] (2)使聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)和化合物(c)在120℃以下反应。

[0133] (3)使聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)在溶剂中反应。

[0134] (4)使聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)和化合物(c)在溶剂中反应。

[0135] (5)使聚碳化二亚胺(a)和聚合物(b)在溶剂中于120℃以下反应。

[0136] (6)使聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)和化合物(c)在溶剂中于120℃以下反应。

[0137] 另外,在上述(1)-(6)中,也可以进一步在催化剂的存在下使其反应。

[0138] 作为溶剂,从防止化合物(c)发生聚合的观点出发,优选烃类溶剂或酮类溶剂,具体而言,优选甲苯、二甲苯、环己酮、二异丁基酮、甲基异丁基酮、甲基正戊基酮。通过使用溶剂,可以在更低的加热搅拌温度下制备聚碳化二亚胺化合物。在使用溶剂时,在将聚合物(b)和化合物(c)添加到聚碳化二亚胺(a)中并加热搅拌时,加热温度优选为40-120℃,更优选为45-95℃,进一步更优选为45-85℃,更进一步优选为50-80℃,加热搅拌时间优选为1-36小时,更优选为5-24小时。

[0139] 作为催化剂,从促进反应的观点出发,优选为:1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、三亚乙基二胺等的叔胺化合物;二月桂酸二丁基锡、钛酸四辛酯等的有机金属类化合物。通过使用催化剂,可以在更低的加热搅拌温度下制备聚碳化二亚胺化合物。通过使用溶剂,可以在更低的加热搅拌温度下制备聚碳化二亚胺化合物。在使用催化剂时,在将聚合物(b)和化合物(c)添加到聚碳化二亚胺(a)中并加热搅拌时,加热温度优选为40-120℃,更优选为45-95℃,进一步优选为45-85℃,更进一步优选为50-80℃,加热搅拌时间优选为1-36小时,更优选为5-24小时。

[0140] [树脂组合物]

[0141] 本发明的树脂组合物是含有具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)和上述聚碳化二亚胺化合物的树脂组合物。

[0142] 该聚碳化二亚胺化合物对于具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)的提高耐水性的效果优异。

[0143] 其理由尚不明确,但推测如下。即,源自聚合物(b)的部位容易与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)相容,因此,能够使聚碳化二亚胺化合物均匀地分布在树脂组合物及其固化物中。另外,源自化合物(c)的部位,即使在高温多湿条件下也有助于保持聚碳化二亚胺化合物与具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)相溶化了的均匀结构。另外,通过源自聚碳化二亚胺

(a)的碳化二亚胺基与浸入固化物的水分子反应,能够阻碍浸入的水分子使固化物劣化。

[0144] 本发明的树脂组合物优选还含有自由基聚合引发剂(E)。

[0145] <(甲基)丙烯酰基树脂(D)>

[0146] 从耐水性的观点出发,具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)的种类优选不含亲水基的物质。例如为丙烯酸树脂(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚苯醚(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯,更优选为丙烯酸树脂(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚苯醚(甲基)丙烯酸酯。

[0147] 该树脂(D)优选具有甲基丙烯酰基。

[0148] 该树脂(D)的重均分子量优选为40-1000000,更优选为200-10000,进一步优选为1000-5000。该重均分子量为40以上时,可以抑制加热固化中的挥发导致的小孔,为1000000以下时,在成型性和操作性方面优异。

[0149] 从固化物的耐久性的观点出发,该树脂(D)的每一分子中的(甲基)丙烯酰基的数量优选为1-1000,更优选为1-10,进一步优选为1-5,更进一步优选为2。

[0150] <自由基聚合引发剂(E)>

[0151] 作为自由基聚合引发剂(E),例如,可以举出:过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基异丙苯等的二烷基单过氧化物;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己炔-3、双(叔丁基二氧基异丙基)苯、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸酯等的二戊氧基;过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰等的二酰基过氧化物;叔丁基过氧化苯甲酸酯等的单酰基烷基过氧化物;叔丁基过氧化异丙基碳酸酯等的过碳酸;二乙酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物等的二酰基过氧化物等的有机过氧化物;2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、2,2-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]等的有机偶氮类聚合引发剂等。这些可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,从反应性的观点出发,优选有机偶氮类聚合引发剂,更优选偶氮二异丁腈。

[0152] <交联助剂>

[0153] 树脂组合物可以含有交联助剂。

[0154] 作为交联助剂,可以使用公知的交联助剂,例如,可以举出三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、偏苯三酸三烯丙基酯、1,2,4-苯三甲酸三烯丙基酯、三烯丙基异氰脲酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、甘油二甲基丙烯酸酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯等的多官能性单体;氯化亚锡、氯化铁、有机磺酸、聚氯丁二烯、氯磺化聚乙烯等。其中,优选三烯丙基异氰脲酸酯。

[0155] 交联助剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0156] <其他成分>

[0157] 本发明的树脂组合物在不阻碍本发明的效果的范围内,可以含有其他成分。

[0158] 作为其他成分,可以举出环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、酚醛树脂等的树脂;

二氧化硅等的无机填料;甲苯、环己酮等的溶剂等。

[0159] ＜各成分的含量＞

[0160] 本发明的树脂组合物的固体成分中的所述树脂(D)的含量优选为20-95质量%,更优选为60-95质量%,进一步优选为70-90质量%。该含量为20-95质量%时,树脂组合物的固化物的耐水性优异。

[0161] 本发明的树脂组合物的固体成分中的所述聚碳化二亚胺化合物的含量优选为0.1-75质量%,更优选为1-30质量%,进一步优选为5-15质量%。该含量为0.1-75质量%时,树脂组合物的固化物的耐水性优异。

[0162] 含有自由基聚合引发剂(E)时,树脂组合物的固体成分中的自由基聚合引发剂(E)的含量优选为0.1-10质量%,更优选为0.5-5质量%,进一步优选为1-4质量%。

[0163] 含有交联助剂时,树脂组合物的固体成分中的交联助剂的含量优选为0.1-40质量%,更优选为0.5-10质量%,进一步优选为2-8质量%。

[0164] 本发明的树脂组合物的总量中的固体成分浓度优选为20-80质量%,更优选为30-70质量%,进一步优选为40-60质量%。

[0165] 另外,固体成分是指除去溶剂的成分,树脂组合物的总量中的固体成分浓度是指树脂组合物的总量中的除去溶剂的成分(即固体成分)的浓度。

[0166] 〈树脂组合物的制备方法〉

[0167] 树脂组合物的制备方法没有特别限定。例如,可以通过将聚碳化二亚胺化合物、具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)、以及根据需要的自由基聚合引发剂(E)、交联助剂及其他成分按照前述的含量配合,并进行搅拌而制备。

[0168] 搅拌温度优选为10-100℃,更优选为15-80℃,进一步优选为15-50℃。

[0169] 搅拌时间优选为0.5-48小时,更优选为1-48小时,进一步优选为1-24小时,更进一步优选为1-12小时。

[0170] [树脂固化物]

[0171] 本发明的树脂固化物为本发明的树脂组合物的固化物。

[0172] 树脂组合物的详细情况如前所述。

[0173] 通过加热该树脂组合物,可以使其适宜地固化。加热时的加热温度可以根据树脂组合物的组成适当选择,优选为100-250℃,更优选为150-250℃,进一步优选为170-220℃,更进一步优选为180-200℃。

[0174] 加热时间也可以根据树脂组合物的组成适当选择,优选为0.5-50小时,更优选为1-20小时,进一步优选为2-10小时,更进一步优选为4-7小时。

[0175] 实施例

[0176] 以下,通过实施例详细地说明本发明,但本发明并不限定于此。

[0177] [聚碳化二亚胺化合物的合成]

[0178] 首先,合成下述实施例及比较例中使用的各聚碳化二亚胺化合物。

[0179] [原料化合物]

[0180] 下述合成例中使用的原料化合物的详细情况如下所述。另外,本说明书中的分子量为计算值或目录值。

[0181] 〈二异氰酸酯化合物〉

[0182] • HMDI:二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(东京化成工业株式会社制,分子量262.35)

[0183] • IPDI:异佛尔酮二异氰酸酯(东京化成工业株式会社制,分子量222.29)

[0184] • TMXDI:四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯(东京化成工业株式会社制备,分子量244.29)

[0185] • MDI:4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(东京化成工业(株)制,分子量250.25)

[0186] ＜碳化二亚胺化催化剂＞

[0187] • 3-甲基-1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物(东京化成工业株式会社制)

[0188] 〈聚合物(b)〉

[0189] • G1000:羟基末端聚丁二烯(日本曹达株式会社制,羟值76,数均分子量1476)

[0190] • G2000:羟基末端聚丁二烯(日本曹达株式会社制,羟值50,数均分子量2244)

[0191] • G3000:羟基末端聚丁二烯(日本曹达株式会社制、羟值29、数均分子量3868)

[0192] • GI1000:氢化羟基末端聚丁二烯(日本曹达株式会社制,羟值72,数均分子量1558)

[0193] • GI2000:氢化羟基末端聚丁二烯(日本曹达株式会社制,羟值53,数均分子量2117)

[0194] • GI3000:氢化羟基末端聚丁二烯(日本曹达株式会社制,羟值32,数均分子量3506)

[0195] • polybd R-15HT:羟基末端聚丁二烯(出光兴产株式会社制,羟值46.6,数均分子量2408)

[0196] • polybd R-45HT:羟基末端聚丁二烯(出光兴产株式会社制,羟值103,数均分子量1089)

[0197] • poly-ip:羟基末端聚异戊二烯(PipOH)(出光兴产株式会社制,羟值46.1,数均分子量2434)

[0198] • EPOL:氢化羟基末端聚异戊二烯(HPipOH)(出光兴产株式会社制,羟值50.5,数均分子量2222)

[0199] 〈化合物(c)〉

[0200] • 4-HBA:4-羟基丁基丙烯酸酯(东京化成工业株式会社制,分子量144.17)

[0201] • 2-HEMA:甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(东京化成工业株式会社制,分子量130.14)

[0202] • Light Acrylate PE-3A:季戊四醇三丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制,分子量298.29)

[0203] 〈化合物(c')〉

[0204] • 1-丁醇(东京化成工业株式会社制,分子量74.12)

[0205] • 环己胺(东京化成工业株式会社制,分子量99.18)

[0206] ＜溶剂＞

[0207] • 环己酮(东京化成工业株式会社制)

[0208] • 甲基异丁基酮(东京化成工业株式会社制)

[0209] • 二异丁基酮(东京化成工业株式会社制)

[0210] • 甲基正戊基酮(东京化成工业株式会社制)

[0211] • 甲苯(东京化成工业株式会社制)

[0212] • 二甲苯(东京化成工业株式会社制)

[0213] ＜催化剂＞

[0214] • 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(东京化成工业株式会社制)

[0215] • 三亚乙基二胺(东京化成工业株式会社制)

[0216] 〔分析装置、方法〕

[0217] 下述合成例中的各分析用以下的装置和方法进行。

[0218] ＜红外吸收(IR)光谱＞

[0219] • 测定装置:“FTIR-8200PC”,株式会社岛津制作所制

[0220] ＜聚合度＞

[0221] 对于异氰酸酯末端聚碳化二亚胺,通过电位差滴定法(使用装置:自动滴定装置“COM-900”,平沼产业(株)制),求出碳化二亚胺基的聚合度。具体而言,在通过碳化二亚胺化反应而得到的异氰酸酯末端聚碳化二亚胺中混合已知浓度的二正丁基胺的甲苯溶液,使末端异氰酸酯基与二正丁基胺反应,用盐酸标准液对残留的二正丁基胺进行中和滴定,算出异氰酸酯基的残留量(末端NCO量[质量%])。由该末端NCO量求出碳化二亚胺基的聚合度。

[0222] ＜数均分子量＞

[0223] 数均分子量使用凝胶渗透色谱法(GPC法),以标准聚苯乙烯换算而算出。

[0224] RI检测器:RID-10A(株式会社岛津制作所制)

[0225] UV检测器:SPD-20AV(株式会社岛津制作所制)

[0226] 展开溶剂:四氢呋喃(THF)

[0227] (合成例1-1)

[0228] 将200g HMDI及1g碳化二亚胺化催化剂放入带有回流管及搅拌机的0.3L容器中,在氮气流下、175℃下搅拌16小时,得到作为4,4’-二环已基甲烷二异氰酸酯的聚合物的异氰酸酯两末端聚碳化二亚胺(a1-1)。通过IR光谱测定确认到波数2150cm^{-1}前后的碳化二亚胺基的吸收峰。通过电位差滴定法确认到末端NCO量为6.21质量%、聚合度为5.0。

[0229] (合成例1-2～1-7、2-1～2-2、3-1～3-7及比较合成例1)

[0230] 除了二异氰酸酯化合物的种类和配合量、碳化二亚胺化催化剂的配合量、搅拌温度和搅拌时间如表1所示之外,进行与合成实施例1-1相同的操作,得到异氰酸酯两末端聚碳化二亚胺(a1-2)～(a1-7)、(a2-1)～(a2-2)、(a3-1)～(a3-7)和异氰酸酯两末端单碳化二亚胺(a’-1)。

[0231] 将得到的各异氰酸酯两末端聚碳化二亚胺和异氰酸酯两末端单碳化二亚胺的聚合度及分子量的测定结果示于表1。

[0232] (实施例1-1)

[0233] 将39.0g由合成例1-1得到的异氰酸酯两末端聚碳化二亚胺(a1-1)放入另外的带有回流管及搅拌机的0.3L容器中,加热至110℃,向其中添加55.8g作为聚合物(b)的G3000(相对于1mol量异氰酸酯两末端聚碳化二亚胺为0.5mol)以及4.6g作为化合物(c)的4-HBA(相对于1mol量异氰酸酯两末端聚碳化二亚胺为1.1mol),在100℃下加热搅拌的同时使其反应5小时,得到反应产物。对于该反应产物,通过IR光谱测定确认波长2200-2300cm^{-1}的异

氰酸酯基的吸收消失后,从反应容器中取出,冷却至室温(25℃),得到聚碳化二亚胺化合物。(由于在该聚碳化二亚胺化合物的1分子中含有2mol源自聚合度5.0的聚碳化二亚胺(a)的结构,因此,聚碳化二亚胺化合物1分子中的碳化二亚胺基的数量为10)。聚合物(b)的用量是以聚碳化二亚胺化合物的理论分子量为基础算出的。理论分子量可以由羟值求出。羟值为29mgKOH/g时,2000(1分子中具有2mol羟基,为了将mg转换为g而乘以1000的值)×56.1(氢氧化钾的式量)÷29=3868。

[0234] 然后,加入该聚碳化二亚胺化合物、作为具有(甲基)丙烯酰基的树脂(D)的聚苯醚型甲基丙烯酸酯(Sabic公司制,商品名"PPE SA9000",重均分子量1700,树脂的每一分子中的甲基丙烯酰基的数量:2个)、作为交联助剂的三烯丙基异氰脲酸酯、作为自由基聚合引发剂(E)的偶氮二异丁腈以及作为溶剂的甲苯,并以表2所示的配合量进行配合,在20℃下搅拌混合1小时,由此得到固体成分50质量%的树脂组合物。

[0235] 假设聚碳化二亚胺化合物中的、源自聚碳化二亚胺(a)的结构、源自聚合物(b)的构成和源自化合物(c)的结构的mol比为1:0.5:1,计算出聚碳化二亚胺化合物的NCN当量(每1mol碳化二亚胺基的化学式量)。其结果示于表2。

[0236] (实施例1-2～1-10、实施例2-1～2-6、实施例3-1～3-10、实施例4-1～4-9、比较例1-1～1-3和实施例5-1～5-6)

[0237] 聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)、化合物(c)和化合物(c')的种类、配合量以及制备条件如表2-7所示,除此之外,进行与实施例1-1相同的操作,得到聚碳化二亚胺化合物。

[0238] 然后,将该聚碳化二亚胺化合物和表2-7所示的成分按表2-7所示的配合量配合,在表2-7所示的制备条件下搅拌混合,得到树脂组合物。

[0239] (比较例1-4)

[0240] 将56.6g MDI、39.3g G1000、7.7g 4-HBA放入带有回流管及搅拌机的0.3L容器中,在氮气流下,在50℃下搅拌3小时,添加1g碳化二亚胺化催化剂后,在80℃下搅拌5小时,通过IR光谱测定确认波长2200-2300cm^{-1}的异氰酸酯基的吸收消失,得到目标的碳化二亚胺化合物(二异氰酸酯构成、源自聚合物(b)的结构和源自化合物(c)的结构的mol比为8:1:2,因此,该聚碳化二亚胺化合物在1分子中含有2mol理论上聚合度为3.0的聚碳化二亚胺(a)。聚碳化二亚胺化合物1分子中的碳化二亚胺基的数量为6)。

[0241] 另外,在56.6g MDI碳化二亚胺化而聚合度达到3的过程中,由于脱羧而理论上质量减少至49.1g,因此为了方便,在表6中将理论质量%记载为49.1。

[0242] 接着,将该聚碳化二亚胺化合物和表6所示成分以表6所示的配合量配合,在表6所示的制备条件下搅拌混合,得到树脂组合物。

[0243] (实施例6-1)

[0244] 将64.0g由合成例1-4得到的异氰酸酯两末端聚碳化二亚胺(a1-4)放入另外的带有回流管及搅拌机的0.3L容器中,进一步放入100g作为溶剂的环己酮并加热至50℃,目视确认变得均匀后,向其中放入30.1g作为聚合物(b)的G1000(相对于1mol量异氰酸酯两末端聚碳化二亚胺为0.5mol)、6.5g作为化合物(c)的4-HBA(相对于1mol量异氰酸酯两末端聚碳化二亚胺为1.1mol)、0.32g作为催化剂的1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷,然后在50℃下加热搅拌的同时使其反应5小时,得到反应产物。对于该反应产物,通过IR光谱测定确认波长2200-2300cm^{-1}的异氰酸酯基的吸收消失后,从反应容器中取出,冷却至室温(25℃),得到聚

碳化二亚胺化合物。

[0245] 接着,以表8所示的配合量配合该聚碳化二亚胺化合物和表8所示的成分,在表8所示的制备条件下搅拌混合,得到树脂组合物。

[0246] (实施例6-2～6-12)

[0247] 除了聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)、化合物(c)、溶剂和催化剂的种类、混合量以及制备条件如表8所示,除此之外,进行与实施例6-1相同的操作,得到聚碳化二亚胺化合物。

[0248] 接着,以表8所示的配合量配合该聚碳化二亚胺化合物和表8所示的成分,在表8所示的制备条件下搅拌混合,得到树脂组合物。

[0249] [树脂组合物的评价]

[0250] 对于上述实施例和比较例中得到的各树脂组合物,如下所述进行湿热试验(耐水性的加速评价)。其结果如表2-8所示。

[0251] [湿热试验(耐水性的加速评价)]

[0252] 将树脂组合物涂布在铝板上,使其厚度为50μm,在设定为60℃的真空干燥器内干燥1小时。然后升温至190℃,加热5小时,由此得到固化物。

[0253] 在不锈钢加压容器中加入所得固化物和蒸馏水,在设定为120℃的干燥器内静置6小时后,取出固化物,基于下述评价基准进行目视评价。其结果如表2-8所示。

[0254] ＜评价标准＞

[0255] 5:固化物无损伤

[0256] 4:固化物中存在少量气泡

[0257] 3:固化物的面积的20%以上且小于50%存在剥离

[0258] 2:固化物的面积的50%以上且小于80%存在剥离

[0259] 1:固化物的面积的80%以上存在剥离

[0260] [表1]

[0261]

				合成例															比较合成例
				1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	2-1	2-2	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	1
聚碳化二亚胺(*1)				a1-1	a1-2	a1-3	a1-4	a1-5	a1-6	a1-7	a2-1	a2-2	a3-1	a3-2	a3-3	a3-4	a3-5	a3-6	a3-7	a'-1
原料等	二异氰酸酯化合物	HMDI	g	200	200	200	200	200	200	200										200
		IPDI	g								200	200								
		TMXDI	g										200	200	200	200	200	200	200	
		MDI	g																	
	碳化二亚胺化催化剂	3-甲基-1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物	g	1	1	1	1	1	1	1	2	2	4	4	4	4	4	4	4	1
制备条件	搅拌温度		℃	175	175	175	175	175	175	175	170	170	170	170	170	170	170	170	170	185
	搅拌时间		hr	16	9	11	18	22	24	20	7	9	9	12	14	15	16	17	18	4
物性值	聚合度		-	5	2	3	6	9	12	8	3	5	2	3	5	6	8	9	13	1
	理论分子量		-	1352	698	916	1570	2224	2878	2006	756	1112	644	844	1244	1444	1844	2044	2844	480

*1:仅比较合成例为单碳化二亚胺(a'-1)

[0262] [表2]

[0263]

				实施例									
				1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
聚碳化二亚胺化合物	聚碳化二亚胺（a）	a1-1(原料:HMDI,聚合度:5,理论分子量:1352)	g	39.0									
		a1-2(原料:HMDI,聚合度:2,理论分子量:698)	g		35.0				44.0				
		a1-3(原料:HMDI,聚合度:3,理论分子量:916)	g			42.0				51.0			
		a1-4(原料:HMDI,聚合度:6,理论分子量;1570)	g				55.0				64.0		
		a1-5(原料:HMDI,聚合度:9,理论分子量:2224)	g					63.0				71.0	
		a1-6(原料:HMDI,聚合度:12,理论分子量:2878)	g										76.0
		a1-7(原料:HMDI,聚合度:8,理论分子量:2006)	g										
	聚合物（b）	G1000（数均分子量1476）	g						46.5	41.1	30.1	23.6	19.5
		G2000（数均分子量2244）	g		56.3	51.4	39.3	31.8					
		G3000（数均分子量3868）	g	55.8									
		GI1000（数均分子量1558）	g										
		GI2000（数均分子量2117）	g										
		GI3000（数均分子量3506）	g										
		polybd R-15HT（数均分子量2408）	g										
		polybd R-45HT（数均分子量1089）	g										
		poly-ip（数均分子量2434）	g										
		EPOL（数均分子量2222）	g										
	化合物（c）	4-HBA	g	4.6	7.9	7.3	5.5	4.5	10.0	8.8	6.5	5.1	4.2
		2-HEMA	g										
		Light Acrylate PE-3A	g										
	化合物（c'）	1-丁醇	g										
		环己胺	g										
	摩尔比	聚碳化二亚胺（a）	摩尔份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		聚合物（b）	摩尔份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		化合物（c）或化合物（c'）	摩尔份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	质量比	相对于（a）100质量份的（b）的质量份	质量份	143	161	122	71	50	106	81	47	33	26
	制备条件	加热温度	℃	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
		搅拌温度	℃	100	100	100	100	100	100	100	100	100	110
		搅拌时间	hr	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	物性值	NCN当量	—	686	982	727	473	388	790	599	409	345	313
树脂组合物	聚碳化二亚胺化合物		质量份	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	具有(甲基)丙烯酰基的树脂（D）	聚苯醚型甲基丙烯酸酯	质量份	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	交联助剂	三烯丙基异氰脲酸酯	质量份	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	自由基聚合引发剂（E）	偶氮二异丁腈	质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	其他	G1000	质量份										
	溶剂	甲苯	质量份	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
	固体成分浓度		质量%	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	制备条件	搅拌温度	℃	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		搅拌时间	hr	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	评价	湿热试验	-	3	3	4	5	5	4	5	5	5	4

[0264] [表3]

[0265]

				实施例					
				2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
聚碳化二亚胺化合物	聚碳化二亚胺（a）	a2-1(原料:IPDI,聚合度:3,理论分子量:756)	g	27.0		37.0		46.0	
		a2-2(原料:IPDI,聚合度:5,理论分子量:1112)	g		35.0		46.0		55.0
	聚合物（b）	G1000（数均分子量1476）	g					44.9	36.5
		G2000（数均分子量2244）	g			54.9	46.4		
		G3000（数均分子量3868）	g	69.1	60.9				
		GI1000（数均分子量1558）	g						
		GI2000（数均分子量2117）	g						
		GI3000（数均分子量3506）	g						
		polybd R-15HT（数均分子量2408）	g						
		polybd R-45HT（数均分子量1089）	g						
		poly-ip（数均分子量2434）	g						
		EPOL（数均分子量2222）	g						
	化合物（c）	4-HBA	g	5.7	5.0	7.8	6.6	9.6	7.8
		2-HEMA	g						
		Light Acrylate PE-3A	g						
	化合物（c'）	1-丁醇	g						
		环己胺	g						
	摩尔比	聚碳化二亚胺（a）	摩尔份	1	1	1	1	1	1
		聚合物（b）	摩尔份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		化合物（c）或化合物（c'）	摩尔份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	质量比	相对于（a）100质量份的（b）的质量份	质量份	256	174	148	101	98	66
	制备条件	加热温度	℃	110	110	110	110	110	110
		搅拌温度	℃	100	100	100	100	100	100
		搅拌时间	hr	3	3	3	3	3	3
	物性值	NCN当量	—	945	638	674	476	546	399
树脂组合物	聚碳化二亚胺化合物		质量份	10	10	10	10	10	10
	具有(甲基)丙烯酰基的树脂（D）	聚苯醚型甲基丙烯酸酯	质量份	85	85	85	85	85	85
	交联助剂	三烯丙基异氰脲酸酯	质量份	5	5	5	5	5	5
	自由基聚合引发剂（E）	偶氮二异丁腈	质量份	2	2	2	2	2	2
	其他	G1000	质量份						
	溶剂	甲苯	质量份	102	102	102	102	102	102
	固体成分浓度		质量%	50	50	50	50	50	50
	制备条件	搅拌温度	℃	20	20	20	20	20	20
		搅拌时间	hr	1	1	1	1	1	1
	评价	湿热试验	-	3	3	3	5	5	5

[0266] [表4]

[0267]

				实施例									
				3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10
聚碳化二亚胺化合物	聚碳化二亚胺（a）	a3-1(原料:TMXDI,聚合度:2,理论分子量:644)	g						42.0				
		a3-2(原料:TMXDI,聚合度:3,理论分子量:844)	g				40.0			48.0			
		a3-3(原料:TMXDI,聚合度:5,理论分子量:1244)	g	37.0				49.0			58.0		
		a3-4(原料:TMXDI,聚合度:6,理论分子量:1444)	g		41.0								
		a3-5(原料:TMXDI,聚合度:8,理论分子量:1844)	g			47.0							
		a3-6(原料:TMXDI,聚合度:9,理论分子量:2044)	g									70.0	
		a3-7(原料:TMXDI,聚合度:13,理论分子量:2844)	g										76.0
	聚合物（b）	G1000（数均分子量1476）	g						48.1	42	34.4	25.3	19.7
		G2000（数均分子量2244）	g				53.2	44.2					
		G3000（数均分子量3868）	g	57.5	54.9	49.3							
		GI1000（数均分子量1558）	g										
		GI2000（数均分子量2117）	g										
		GI3000（数均分子量3506）	g										
		polybd R-15HT（数均分子量2408）	g										
		polybd R-45HT（数均分子量1089）	g										
		poly-ip（数均分子量2434）	g										
		EPOL（数均分子量2222）	g										
	化合物（c）	4-HBA	g	4.7	4.5	4.0	7.5	6.2	10.3	9.0	7.4	5.4	4.2
		2-HEMA	g										
		Light Acrylate PE-3A	g										
	化合物（c'）	1-丁醇	g										
		环己胺	g										
	摩尔比	聚碳化二亚胺（a）	摩尔份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		聚合物（b）	摩尔份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		化合物（c）或化合物（c'）	摩尔份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	质量比	相对于（a）100质量份的（b）的质量份	质量份	156	134	105	133	90	115	87	59	36	26
	制备条件	加热温度	℃	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
		搅拌温度	℃	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		搅拌时间	hr	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	物性值	NCN当量	—	664	587	490	703	502	763	575	425	325	287
树脂组合物	聚碳化二亚胺化合物		质量份	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	具有(甲基)丙烯酰基的树脂（D）	聚苯醚型甲基丙烯酸酯	质量份	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	交联助剂	三烯丙基异氰脲酸酯	质量份	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	自由基聚合引发剂（E）	偶氮二异丁腈	质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	其他	G1000	质量份										
	溶剂	甲苯	质量份	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
	固体成分浓度		质量%	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	制备条件	搅拌温度	℃	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		搅拌时间	hr	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	评价	湿热试验	-	3	4	5	4	5	4	5	5	5	4

[0268] [表5]

[0269]

				实施例								
				4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9
聚碳化二亚胺化合物	聚碳化二亚胺（a）	a1-1(原料:HMDI,聚合度:5,理论分子量:1352)	g	59.0	59.0	50.0	66.0	50.0	52.0	62.0	62.0	
		a1-2(原料:HMDI,聚合度:2,理论分子量:698)	g									
		a1-3(原料:HMDI,聚合度:3,理论分子量:916)	g									
		a1-4(原料:HMDI,聚合度:6,理论分子量;1570)	g									
		a1-5(原料:HMDI,聚合度:9,理论分子量:2224)	g									
		a1-6(原料:HMDI,聚合度:12,理论分子量:2878)	g									
		a1-7(原料:HMDI,聚合度:8,理论分子量:2006)	g									70.0
	聚合物（b）	G1000（数均分子量1476）	g							33.9	33.9	25.8
		G2000（数均分子量2244）	g									
		G3000（数均分子量3868）	g									
		GI1000（数均分子量1558）	g	34.0	34.0							
		GI2000（数均分子量2117）	g									
		GI3000（数均分子量3506）	g									
		polybd R-15HT（数均分子量2408）	g			44.5						
		polybd R-45HT（数均分子量1089）	g				26.6					
		poly-ip（数均分子量2434）	g					45				
		EPOL（数均分子量2222）	g						42.7			
	化合物（c）	4-HBA	g			5.9	7.7	5.9	6.1			5.5
		2-HEMA	g	6.2								
		Light Acrylate PE-3A	g		6.2							
	化合物（c'）	1-丁醇	g							3.7		
		环己胺	g								4.6	
	摩尔比	聚碳化二亚胺（a）	摩尔份	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		聚合物（b）	摩尔份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		化合物（c）或化合物（c'）	摩尔份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	质量比	相对于（a）100质量份的（b）的质量份	质量份	58	58	89	40	90	82	55	55	37
	制备条件	加热温度	℃	110	110	110	110	110	110	110	110	110
		搅拌温度	℃	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		搅拌时间	hr	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	物性值	NCN当量	—	452.23	485.83	540	408	540	521	432	438	361
树脂组合物	聚碳化二亚胺化合物		质量份	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	具有(甲基)丙烯酰基的树脂（D）	聚苯醚型甲基丙烯酸酯	质量份	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	交联助剂	三烯丙基异氰脲酸酯	质量份	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	自由基聚合引发剂（E）	偶氮二异丁腈	质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	其他	G1000	质量份									
	溶剂	甲苯	质量份	102	102	102	102	102	102	102	102	102
	固体成分浓度		质量%	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	制备条件	搅拌温度	℃	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		搅拌时间	hr	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	评价	湿热试验	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0270] [表6]

[0271]

				比较例			
				1-1	1-2	1-3	1-4
聚碳化二亚胺化合物	聚碳化二亚胺（a）	a1-1(原料:HMDI,聚合度:5,理论分子量:1352)	g				
		a1-2(原料:HMDI,聚合度:2,理论分子量:698)	g				
		a1-3(原料:HMDI,聚合度:3,理论分子量:916)	g				
		a1-4(原料:HMDI,聚合度:6,理论分子量;1570)	g	85.0	85.0		
		a1-5(原料:HMDI,聚合度:9,理论分子量:2224)	g				
		a1-6(原料:HMDI,聚合度:12,理论分子量:2878)	g				
		a1-7(原料:HMDI,聚合度:8,理论分子量:2006)	g				
	单碳化二亚胺	a'-1(原料:HMDI,聚合度:1,理论分子量:480)	g			35.0	
	聚碳化二亚胺（a'）	a'-2(原料:MDI,聚合度:3,理论分子量:868)	g				49.1
	聚合物（b）	G1000（数均分子量1476）	g			53.8	39.3
		G2000（数均分子量2244）	g				
		G3000（数均分子量3868）	g				
		GI1000（数均分子量1558）	g				
		GI2000（数均分子量2117）	g				
		GI3000（数均分子量3506）	g				
		polybd R-15HT（数均分子量2408）	g				
		polybd R-45HT（数均分子量1089）	g				
		poly-ip（数均分子量2434）	g				
		EPOL（数均分子量2222）	g				
	化合物（c）	4-HBA	g	15.6	15.6	11.6	7.7
		2-HEMA	g				
		Light Acrylate PE-3A	g				
	化合物（c'）	1-丁醇	g				
		环己胺	g				
	摩尔比	聚碳化二亚胺（a）	摩尔份	1	1	1	1
		聚合物（b）	摩尔份			0.5	0.5
		化合物（c）或化合物（c'）	摩尔份	1.1	1.1	1.1	1.1
	质量比	相对于（a）100质量份的（b）的质量份	质量份	0	0	154	80
	制备条件	加热温度	℃	110	110	110	50℃→80℃
		搅拌温度	℃	100	100	100	50℃→80℃
		搅拌时间	hr	5	5	5	3+5
	物性值	NCN当量	—	310	310	1362	583
树脂组合物	聚碳化二亚胺化合物		质量份	10	10	10	10
	具有(甲基)丙烯酰基的树脂（D）	聚苯醚型甲基丙烯酸酯	质量份	85	85	85	85
	交联助剂	三烯丙基异氰脲酸酯	质量份	5	5	5	5
	自由基聚合引发剂（E）	偶氮二异丁腈	质量份	2	2	2	2
	其他	G1000	质量份		3		
	溶剂	甲苯	质量份	102	105	102	102
	固体成分浓度		质量%	50	50	50	50
	制备条件	搅拌温度	℃	20	20	20	20
		搅拌时间	hr	1	1	1	1
	评价	湿热试验	-	1	1	1	1

[0272] [表7]

[0273]

				实施例					
				5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
聚碳化二亚胺化合物	聚碳化二亚胺（a）	a1-1(原料:HMDI,聚合度:5,理论分子量:1352)	g						
		a1-2(原料:HMDI,聚合度:2,理论分子量:698)	g						
		a1-3(原料:HMDI,聚合度:3,理论分子量:916)	g						
		a1-4(原料:HMDI,聚合度:6,理论分子量;1570)	g						
		a1-5(原料:HMDI,聚合度:9,理论分子量:2224)	g	71.0	71.0	71.0	71.0	71.0	71.0
		a1-6(原料:HMDI,聚合度:12,理论分子量:2878)	g						
		a1-7(原料:HMDI,聚合度:8,理论分子量:2006)	g						
	聚合物（b）	G1000（数均分子量1476）	g	23.6	23.6	23.6	23.6	23.6	23.6
		G2000（数均分子量2244）	g						
		G3000（数均分子量3868）	g						
		GI1000（数均分子量1558）	g						
		GI2000（数均分子量2117）	g						
		GI3000（数均分子量3506）	g						
		polybd R-15HT（数均分子量2408）	g						
		polybd R-45HT（数均分子量1089）	g						
		poly-ip（数均分子量2434）	g						
		EPOL（数均分子量2222）	g						
	化合物（c）	4-HBA	g	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
		2-HEMA	g						
		Light Acrylate PE-3A	g						
	化合物（c'）	1-丁醇	g						
		环己胺	g						
	摩尔比	聚碳化二亚胺（a）	摩尔份	1	1	1	1	1	1
		聚合物（b）	摩尔份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		化合物（c）或化合物（c'）	摩尔份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	质量比	相对于（a）100质量份的（b）的质量份	质量份	33	33	33	33	33	33
	制备条件	加热温度	℃	110	110	110	110	110	110
		搅拌温度	℃	100	100	100	100	100	100
		搅拌时间	hr	5	5	5	5	5	5
	物性值	NCN当量	—	345	345	345	345	345	345
树脂组合物	聚碳化二亚胺化合物		质量份	1	5	20	70	10	10
	具有(甲基)丙烯酰基的树脂（D）	聚苯醚型甲基丙烯酸酯	质量份	94.5	90	75	25	85	90
	交联助剂	三烯丙基异氰脲酸酯	质量份	5	5	5	5	5	5
	自由基聚合引发剂（E）	偶氮二异丁腈	质量份	2	2	2	2	0.2	5
	其他	G1000	质量份						
	溶剂	甲苯	质量份	103	102	102	102	100	110
	固体成分浓度		质量%	50	50	50	50	50	50
	制备条件	搅拌温度	℃	20	20	20	20	20	20
		搅拌时间	hr	1	1	1	1	1	1
	评价	湿热试验	-	3	4	4	3	4	5

[0274] [表8]

[0275]

				实施例											
				6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8	6-9	6-10	6-11	6-12
聚碳化二亚胺化合物	聚碳化二亚胺（a）	a1-1(原料:HMDI,聚合度:5,理论分子量:1352)	g												
		a1-2(原料:HMDI,聚合度:2,理论分子量:698)	g												
		a1-3(原料:HMDI,聚合度:3,理论分子量:916)	g												
		a1-4(原料:HMDI,聚合度:6,理论分子量:1570)	g	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
		a1-5(原料:HMDI,聚合度:9,理论分子量:2224)	g												
		a1-6(原料:HMDI,聚合度:12,理论分子量:2878)	g												
		a1-7(原料:HMDI,聚合度:8,理论分子量:2006)	g												
	聚合物（b）	G1000（数均分子量1476）	g	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1
		G2000（数均分子量2244）	g												
		G3000（数均分子量3868）	g												
		GI1000（数均分子量1558）	g												
		GI2000（数均分子量2117）	g												
		GI3000（数均分子量3506）	g												
		polybd R-15HT（数均分子量2408）	g												
		polybd R-45HT（数均分子量1089）	g												
		poly-ip（数均分子量2434）	g												
		EPOL（数均分子量2222）	g												
	化合物（c）	4-HBA	g	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		2-HEMA	g												
		Light Acrylate PE-3A	g												
	化合物（c'）	1-丁醇	g												
		环己胺	g												
	摩尔比	聚碳化二亚胺（a）	摩尔份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		聚合物（b）	摩尔份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		化合物（c）或化合物（c'）	摩尔份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	质量比	相对于（a）100质量份的（b）的质量份	质量份	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
	溶剂	环己酮	g	100	100										
		甲基异丁基酮	g			100	100								
		二异丁基酮	g					100	100						
		甲基正戊基酮	g							100	100				
		甲苯	g									100	100		
		二甲苯	g											100	100
	触媒	1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷	g	0.32		0.32		0.32		0.32		0.32		0.32	
		三亚乙基二胺	g		0.64		0.64		0.64		0.64		0.64		0.64
	制备条件	加热温度	℃	50	80	50	80	50	80	50	80	50	80	50	80
		搅拌温度	℃	50	80	50	80	50	80	50	80	50	80	50	80
		搅拌时间	hr	5	24	5	24	5	24	5	24	5	24	5	24
	物性值	NCN当量	—	409	409	409	409	409	409	409	409	409	409	409	409
树脂组合物	聚碳化二亚胺化合物		质量份	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	具有(甲基)丙烯酰基的树脂（D）	聚苯醚型甲基丙烯酸酯	质量份	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	交联助剂	三烯丙基异氰脲酸酯	质量份	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	自由基聚合引发剂（E）	偶氮二异丁腈	质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	其他	G1000	质量份												
	溶剂	甲苯	质量份	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
	固体成分浓度		质量%	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	制备条件	搅拌温度	℃	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		搅拌时间	hr	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	评价	湿热试验	-	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5

[0276] 各实施例的树脂组合物的湿热试验的结果为3以上,耐水性优异。

[0277] 另一方面,比较例1-1和1-2的树脂组合物,由于聚碳化二亚胺化合物不具有源自聚合物(b)的结构,因此湿热试验的结果为1,耐水性差。另外,比较例1-3的树脂组合物由于含有单碳化二亚胺化合物来代替聚碳化二亚胺化合物,因此湿热试验的结果为1,耐水性差。另外,比较例1-4的树脂组合物,由于构成聚碳化二亚胺化合物的二异氰酸酯为芳香族二异氰酸酯,因此湿热试验的结果为1,耐水性差。

[0278] 实施例6-1～6-12中,使聚碳化二亚胺(a)、聚合物(b)和化合物(c)在溶剂和催化剂存在下反应制备了聚碳化二亚胺化合物,因此,在加热温度和搅拌温度为50-80℃这样相对低的温度下反应,也可以良好地制备聚碳化二亚胺化合物。另外,得到的树脂组合物的树脂的耐水性优异。