

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4006790号
(P4006790)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int.C1.

F 1

C08G 73/14	(2006.01)	C08G 73/14
C08F 2/46	(2006.01)	C08F 2/46
C08F 299/06	(2006.01)	C08F 299/06
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00
C09D 179/08	(2006.01)	C09D 179/08

B

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平9-265817

(22) 出願日

平成9年9月30日(1997.9.30)

(65) 公開番号

特開平11-106510

(43) 公開日

平成11年4月20日(1999.4.20)

審査請求日

平成16年4月9日(2004.4.9)

(73) 特許権者 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100124970

弁理士 河野 通洋

(72) 発明者 山科 洋三

千葉県市原市辰巳台東4-4

(72) 発明者 一ノ瀬 栄寿

千葉県市原市辰巳台東4-4

(72) 発明者 国友 秀夫

千葉県千葉市美浜区稲毛海岸3-3-6-302

(72) 発明者 石川 英宣

千葉県市原市若宮6-5-4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬化性イミドアミド樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの芳香環を含むトリカルボン酸無水物(a)と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)とを、カルボキシル基及び無水酸基の合計モル数がイソシアネート基のモル数に対して過剰となる条件下で反応させる硬化性イミド樹脂の製造方法であり、少なくとも1つの芳香環を含むトリカルボン酸無水物(a)がトリメリット酸無水物で、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)が、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(d)と少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)との反応により得られる化合物であることを特徴とする硬化性イミド樹脂の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な硬化性イミド樹脂に関するものである。さらに詳しくは、分子内にイミド基及びアミド基を含有するアクリレートであり、耐熱性、電気特性等に優れる樹脂を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年紫外線や電子線で硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂は、その硬化速度や環境保

20

護の観点から好ましいため、従来の熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂からの代替が進んでいる。

【0003】

こうした中、各種分野において活性エネルギー線硬化性樹脂の耐熱性や電気特性の向上が要求されている。

【0004】

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

【0005】

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

10

【0006】

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

20

【0007】

また、特開昭58-13657号公報や特開昭57-133108号公報では、イミド基含有の2塩基酸と分子内に架橋可能な二重結合を有する2塩基酸を併用し、ポリオール化合物とともに縮合エステル化を行い、分子末端に水酸基を有する不飽和エステルイミド含有の組成物を得る技術が開示されている。

【0008】

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

30

【0009】

また、特開昭54-89623号公報や特開昭54-91218号公報では、アミド・イミド基を有しかつ分子内に反応性二重結合を有する化合物を開示しているが、同様に光反応性と溶解性に問題があり、かつ製造時の精製や反応が複雑である等の製造面でも問題を有していた。

【0010】

特開平5-232701号公報においてもイミド基を有し、かつ分子内に反応性二重結合を有する化合物を開示しているが、同様に光反応性と溶解性に問題を有しており、かつ製造時の精製やアミンをイミド基生成の原料としている点で、二重結合とのマイケル付加反応を起こし安定性が悪いといった問題を有している。

40

【0011】

また、特開平8-283356号公報では、アミドイミド基を有し、かつ樹脂内にシクロヘキサンジカルボン酸を20%以上有し、さらに組成物中及び/または樹脂中に反応性二重結合を有する化合物を開示しているが、この技術は合成において、-ブチロラクトンやジメチルイミダゾリジンといった毒性のある特殊な溶剤を使用する必要がある。さらに二重結合を直接樹脂骨格に導入する方法が明らかとなっておらず、実施例では希釈剤として使用している。そのためアミドイミド樹脂は硬化反応にほとんど寄与しておらず、硬

50

化した際、硬化物の特性は、希釈剤の特性に大きく左右されやすいといった問題を有している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の様な従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、活性エネルギー線硬化性樹脂の耐熱性や電気特性を改良するとともに、溶剤に可溶であり、かつ活性エネルギー線硬化性を有し、製造が容易である新規な硬化性イミドアミド樹脂の製造方法を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の様な従来技術の問題点に鑑みて、少なくとも1つの芳香環を含むトリカルボン酸無水物(a)と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)とを、カルボキシル基及び無水酸基の合計モル数がイソシアネート基のモル数に対して過剰となる条件下で反応させて得られる硬化性イミドアミド樹脂が上記課題を解決しうることを発見し、本発明を完成させるに至ったものである。10

【0014】

すなわち本発明は、少なくとも1つの芳香環を含むトリカルボン酸無水物(a)と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)とを、カルボキシル基無水酸基の合計モル数がイソシアネート基のモル数に対して過剰となる条件下で反応させる硬化性イミドアミド樹脂の製造方法であり、少なくとも1つの芳香環を含むトリカルボン酸無水物(a)がトリメリット酸無水物で、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)が、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(d)と少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)との反応により得られる化合物であることを特徴とする硬化性イミドアミド樹脂の製造方法を提供するものである。20

【0015】

【発明の実施の形態】

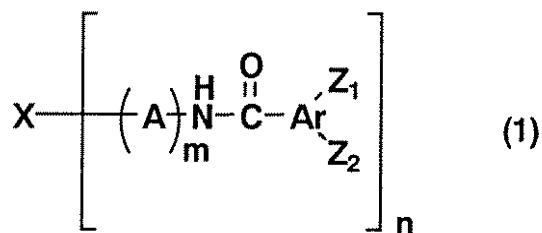
本発明の硬化性イミドアミド樹脂の製造方法は、少なくとも1つの芳香環を有するトリカルボン酸無水物(a)と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)とを、カルボキシル基及び無水酸基の合計モル数がイソシアネート基のモル数に対して過剰となる条件下で反応させる方法であり、少なくとも1つの芳香環を含むトリカルボン酸無水物(a)がトリメリット酸無水物で、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)が、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(d)と少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)との反応により得られる化合物であることを特徴とする硬化性イミドアミド樹脂の製造方法である。この際には必要に応じて少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物(c)を反応させることができる。30

【0016】

本発明の製造方法で得られる硬化性イミドアミド樹脂としては、たとえば下記一般式(1)や一般式(2)で表わされる数平均分子量が300~50,000、好ましくは300~10,000である硬化性イミドアミド樹脂が挙げられる。40

【0017】

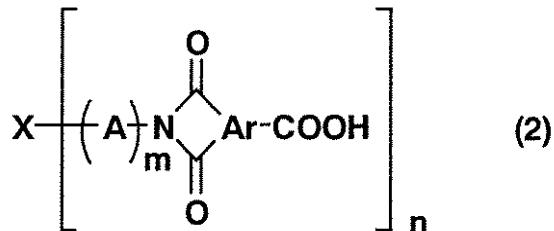
【化1】



【0018】

【化2】

10



【0019】

20

ただし、式中のXは(メタ)アクリロイル基を有する有機基を表し、Z₁、Z₂は、一方がカルボキシル基で他方がカルボキシル基以外の有機基であるか、ともにカルボキシル基であるか、または両者が結合して無水酸基を形成していてもよい。

【0020】

また、Arは少なくとも1つの芳香環を含む有機基を表す。イミドアミド樹脂中に1つ以上の芳香環を有することにより、耐熱性や物性が向上するという効果を奏する。芳香環の数は特に制限されないが溶剤溶解性の点から1~2が好ましい。

【0021】

nは1~10の整数であり、mは0又は1~10の整数である。n、mが10を越えると溶剤溶解性が悪化したり、合成が困難となる。特にnは1~3が好ましく、mは0~8が好ましい。更にmは0~5がより好ましい。

30

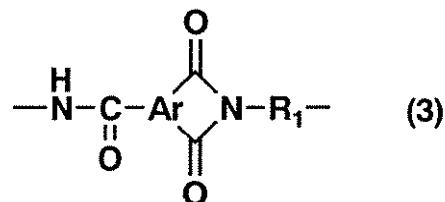
【0022】

Aは、下記一般式(3)、一般式(4)で表される繰り返し単位を表し、樹脂原料の反応条件により、一般式(3)で表される繰り返し単位、一般式(4)で表される繰り返し単位のうちいずれか一方だけを含む場合と両方を含む場合とがあり、本発明はいずれの場合をも包含する。

【0023】

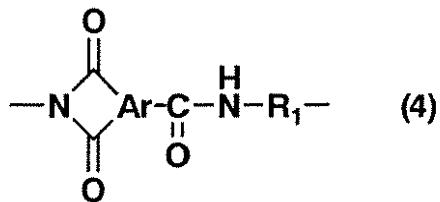
【化3】

40



【0024】

【化4】



【0025】

ただし、式中の Ar は上記と同様であり、 R₁ は、有機基を表すものであり、樹脂原料としての少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する化合物 (c) の残基を表すものである。R₁ の有機基としては、例えば芳香族基、脂肪族基、脂環族基等が挙げられるが、溶剤溶解性の面からは脂環族基が好ましい。また、耐熱性の面からは芳香族基が好ましい。

【0026】

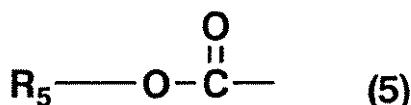
本発明において、 Z₁ 又は Z₂ が下記一般式 (5) で表される有機基である場合が、溶剤溶解性に優れる点で好ましい。下記一般式 (5) 中の R₅ は樹脂原料である水酸基を有する化合物の残基であり、例えば芳香族基、脂肪族基、脂環族基等が等が挙げられるが、アミド結合、エステル結合、エーテル結合、ウレタン結合等の結合を含んでいてもよく、また (メタ) アクリレート基、ビニルエーテル基を含んでいてもよい。

【0027】

【化5】

10

20



【0028】

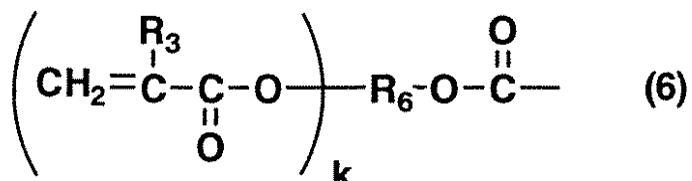
特に Z₁ 、 Z₂ の一方が、下記一般式 (6) で表される (メタ) アクリロイル基を有する有機基である場合、硬化性がより向上するためより好ましい。この一般式 (6) 中の R₃ は H または C₁H₃ を表し、 R₆ は少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル基及び水酸基を有する化合物 (d) の (メタ) アクリロイル基を除いた残基からなる有機基を表し、 k は 1 ~ 10 の整数であり、好ましくは 1 ~ 6 の整数である。 k が 10 を越えると合成上困難となり、好ましくない。

【0029】

【化6】

30

40



【0030】

本発明の製造方法で用いる少なくとも 1 つの芳香環を含むトリカルボン酸無水物 (a) としては、たとえば、無水トリメリット酸、ナフタレン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸無水物等が挙げられる。さらにテトラカルボン酸二無水物である、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン - 3 , 3' , 4 , 4' - テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテル - 3 , 3' , 4 , 4' - テトラカルボン酸二無水物、ベンゼン - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル - 3 , 3' , 4 , 4' - テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル - 2 , 2' , 3 , 3' - テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン - 2 , 3 , 6 , 7 - テ

50

トラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン-1, 3, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ベリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物等の分子内に芳香族有機基を有するテトラカルボン酸の無水物に水酸基を1つ有する化合物により、無水物を1つ開環させたものなどが挙げられる。これらトリカルボン酸一無水物の1種又は2種以上を用いることができる。
10

【0031】

こうした種々のトリカルボン酸無水物(a)のなかで溶剤溶解性ならびに合成しやすいなどの点でトリメリット酸無水物が好適に使用できる。
20

【0032】

またかかる酸無水物としてその一部に上記のテトラカルボン酸二無水物を併用してもよい。

【0033】

少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)としては、たとえばイソシアナートエチルアクリレート、イソシアナートプロピルアクリレート、イソシアナートブチルアクリレート、イソシアナートペンチルアクリレート、イソシアナートヘキシリルアクリレート、イソシアナートオクチルアクリレート、イソシアナートデシルアクリレート、イソシアナートオクタデシルアクリレート、イソシアナートエチルメタクリレート、イソシアナートプロピルメタクリレート、イソシアナートブチルメタクリレート、イソシアナートペンチルメタクリレート、イソシアナートヘキシリルメタクリレート、イソシアナートオクチルメタクリレート、イソシアナートデシルメタクリレート、イソシアナートオクタデシルメタクリレート等が挙げられる。
30

【0034】

また、上記少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)として、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(d)と少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物(c)との反応により得られる化合物を使用することができる。

【0035】

少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(d)と少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物(c)との反応によって少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)とを合成し、さらに必要に応じて少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物(c)と少なくとも1つの芳香環を含むトリカルボン酸無水物(a)とを反応させる場合、分子内にイミド基ならびにアミド基とウレタン結合を有する化合物を生成されることになり、溶剤溶解性の面から好ましいものである。
40

【0036】

少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(d)としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)
50

) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートまたはグリシジル(メタ)アクリレート - (メタ)アクリル酸付加物、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなど各種の水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と、上掲の水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と - カプロラクトンとの開環反応物などが挙げられる。

【0037】

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

【0038】

かかるエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化物、2, 2', 6, 6' - テトラメチルビフェノールのエポキシ化物等の芳香族エポキシ樹脂や脂肪族エポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートのごときヘテロ環含有のエポキシ樹脂も挙げられる。

【0039】

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

【0040】

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

【0041】

また、こうしたイソシアネートモノマーの一種類以上のビュレット体、または、ヌレート体等のポリイソシアネート原料も使用可能であり、さらに上記イソシアネート化合物と各種ポリオールとのウレタン化反応によって得られるアダクト体が使用できる。こうしたイソシアネート化合物のうちでは、溶解性や反応性の面で脂肪族、又は脂環族のイソシアネートが好ましい。

【0042】

また、上述のアダクト体で使用する各種ポリオールとしては、2官能以上のものが使用でき、この場合ポリオールの水酸基とイソシアネート基の反応比率としてモル比で1.5以上のイソシアネート過剰で行うことが好ましい。

【0043】

また、こうしたポリオール原料のうち代表例を挙げれば、エチレングリコール、1, 3

10

20

30

40

50

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

10

【0044】

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

【0045】

また、ここで言うポリオール化合物としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等も使用でき、また単独で使用しても、2種以上の併用であってもよい。またポリオール化合物の分子量の制限はないが、好ましくは、100以上5,000以下のものがよい。

20

【0046】

かかるポリエステルポリオールとしては、上述のポリオール成分とカルボン酸含有化合物の反応によって得られるポリエステルポリオールも使用可能である。かかるカルボン酸含有化合物としては、公知慣用の各種のカルボン酸、またはそれらの酸無水物が使用でき、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンディック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼライン酸、

30

【0047】

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

【0048】

あるいは、オルソフタル酸、4 - スルホフタル酸、1, 10 - デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタン酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロムフタル酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸もしくはピロメリット酸、またはこれらの酸無水物、または、メタノール、エタノール等のアルコールエステル化合物などが挙げられ、また - カプロラクトンと上述のポリオール成分との開環反応によって得られるラクトンポリオールも使用可能である。

40

【0049】

また、ここでポリエーテルポリオールとしては、公知慣用のものが使用できるがそのうちでもとくに代表的なもののみを例示するにとどめれば、ポリテトラメチレングリコール、ブロピレンオキサイド変性ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド変性ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のエーテルグリコールあるいは、3官能以上のポリオールを開始剤として環状エーテルを開

50

環重合してできるポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0050】

また、ここで言うポリカーボネートポリオールとしては、特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ジフェニルカーボネート、ビスクロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、フェニル-トルイル-カーボネート、フェニル-クロロフェニル-カーボネートもしくは2-トリル-4-トリル-カーボネート、またはジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートのような、ジアリール-ないしはジアルキルカーボネートと；

【0051】

上掲された如き、各種のポリオールと、上記した如きポリカルボン酸との反応生成物のよ
うなポリエステルジオールなどとのエステル交換反応によって得られるものなどで代表されるポリオール類との反応によって得られるカーボネート誘導体などが挙げられる。

10

【0052】

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

20

【0053】

本発明における少なくとも1つの芳香環を有するトリカルボン酸無水物(a)と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)と必要に応じて少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)とを反応させることにより、アミド基は上記のイソシアネート基とトリカルボン酸無水物のカルボキシル基との反応により生成させることができる。また、イミド基は上述のイソシアネート基とトリカルボン酸無水物の無水酸基との反応により生成させることができる。この場合、反応温度は、30~180であり、副反応や反応速度の面からは、50~130で行なうことが好ましい。

30

【0054】

こうした酸無水物とイソシアネートの反応によるイミドの合成は、R.A.Meyers(1969)(1969)やRetters.Carleton,他(Journal of applied polymer science Vol.16, PP.2983-2989(1972)(1972)やN.D.Ghatge他(Journal of polymer science Polymer Chemistry Edition, Vol.18, 1905-1909(1980)(1980)に記載されている様に、反応中間体である7員環の構造を経由して脱炭酸しながら生成する。

40

【0055】

アミド基及びイミド基生成の反応においては、少なくとも1つの芳香環を有するトリカルボン酸無水物(a)と少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)に、さらに少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)を併用すると、一般式(1)、(2)での(A)^mで示される単位Aの繰り返し構造が生成される。ポリイソシアネート化合物(c)を使用しない場合は、mが0となる。

40

【0056】

反応は、カルボキシル基及び無水酸基の合計モル数と、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(b)及びポリイソシアネート化合物(c)のイソシアネート基の合計モル数とが、カルボキシル基及び無水酸基の合計モル数過剰で仕込むことが必要である。

【0057】

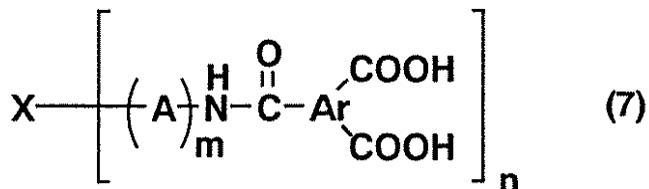
また、上述の設計においては無水酸基またはモノカルボキシル基が末端に存在するが、

50

この無水酸基を水等で開環してカルボン酸を生成させてもよい。この場合、一般式(1)中の Z_1 と Z_2 が各々カルボン酸となり下記一般式(7)となる。

【0058】

【化7】



10

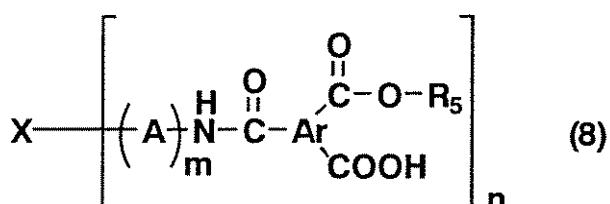
(ただし、式中のX、A、Ar、m、nは上記と同様である。)

【0059】

また、無水酸基を開環する際は、水酸基を有する化合物等で開環させてもよい。この場合一般式(1)中の Z_1 または Z_2 が上記一般式(5)で表される構造となり、Arにエステル結合を介して有機基がつながったものとなる。この場合一般式(1)は、下記一般式(8)となる。

【0060】

【化8】



20

(ただし、式中のX、A、Ar、R₅、m、nは上記と同様である。)

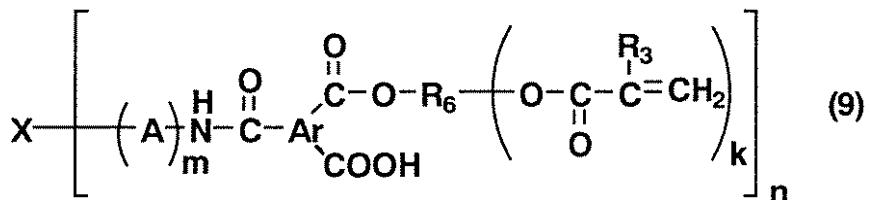
【0061】

また、特に無水酸基を開環する際に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する(メタ)アクリレート(d)を使用することは、活性エネルギー線での硬化性が向上するため、好ましい。この場合一般式(1)は、下記一般式(9)となる。

30

【0062】

【化9】



40

(ただし、式中のX、A、Ar、R₃、R₆、m、n、kは上記と同様である。)

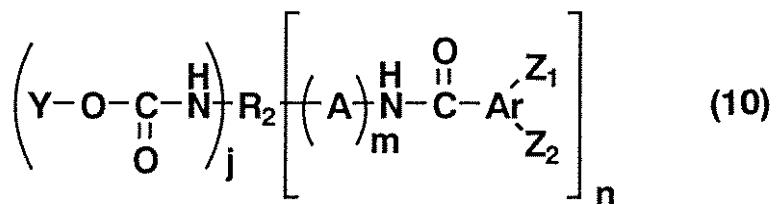
【0063】

また上記の少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物(c)として3官能以上の官能基数を有する原料を使用する場合は、たとえば下記一般式(10)で示される分岐構造を有する化合物を合成することができる。この時使用するポリイソシアネート原料としては、溶解性や物性の面でイソシアヌレート型のポリイソシアネートが好ましい。

【0064】

【化10】

50

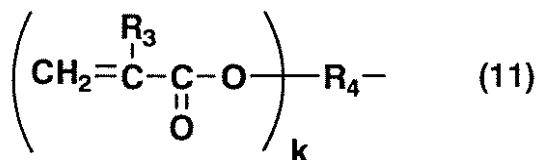


【0065】

ただし、式中の A、Ar、Z₁、Z₂、m、n は上記と同様であり、は有機基を表し、
j は 1 ~ 10 の整数である。また、Y は（メタ）アクリロイル基を有する下記一般式（1
1）で表される有機基を表すものである。

【0066】

【化11】



10

20

【0067】

ただし、式中の R₃、k は上記と同様であり、R₄ は有機基を表す。R₄ の有機基としては、例えば芳香族基、脂肪族基、脂環族基等が等が挙げられるが、これらの基の中にアミド結合、エステル結合、エーテル結合、ウレタン結合等の結合を含んでいてもよい。

【0068】

本発明の製造方法において使用する有機溶媒は、水酸基や活性プロトン等含まない溶剤であれば使用可能であり、例えばエーテル系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤などが挙げられる。またジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルフォキシド、スルホラン、-ブチロラクトンなどの極性溶媒を併用してもよい。

30

【0069】

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

40

【0070】

また、電子線による硬化を行う場合は、各種電子線加速器等の照射源を備えた装置を用いることができ、100 ~ 1000 KeV のエネルギーを持つ電子を照射する。また、熱で硬化させる場合は、熱重合を開始させる触媒や、添加剤を使用することができる。もちろん活性エネルギー線と熱を併用して硬化させることについてもその使用にあたっては、何ら限定がない。

【0071】

本発明の製造方法で得られる硬化性イミドアミド樹脂は、被覆剤、塗料等の用途に広く使用することができる。

【0072】

50

【実施例】

以下実施例の基づいて本発明を具体的に説明する。

【0073】**実施例1**

攪拌装置、温度計、コンデンサーを付けた4口フラスコにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート172.4重量部とイソホロンジイソシアネート222.2重量部を仕込み、攪拌を行いながら60まで昇温した。そこにアロニックスM-305(東亜合成製、水酸基価120KOH-mg/g)467.5重量部を1時間かけ発熱に注意しながら滴下した。さらに60にて2時間反応させ、NCO%が4.9重量%になったところでトリメリット酸無水物192.0重量部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート205.4重量部を加え120に2時間かけ昇温した。60付近から激しく発泡しはじめ、フラスコ内容物は徐々に透明となった。120で10時間反応させた後、IRにて 2270 cm^{-1} のイソシアネートの吸収が消失している事を確認し薄黄色透明液体を得た。この液体のIRを測定したところ、 1780 cm^{-1} と 735 cm^{-1} にイミド基の吸収、 1660 cm^{-1} にアミド基の吸収が、さらに 1850 cm^{-1} 、 1780 cm^{-1} と 720 cm^{-1} に酸無水物の吸収が、さらに 3380 cm^{-1} にカルボキシル基の吸収が確認された。また、 1638 cm^{-1} 、 810 cm^{-1} にアクリレート基の吸収が確認された。FT-IRチャートを図1に示す。さらにC13-NMRからもイミド基アミド基含有アクリレートである事が確認され、上記一般式(1)及び(2)に該当することが確認された。なお、GPCによる分子量分布測定では、数平均分子量がポリスチレン換算で863、重量平均分子量がポリスチレン換算で1040であった。また、酸価は146.9KOH-mg/g(固体分換算)であった。
10
20

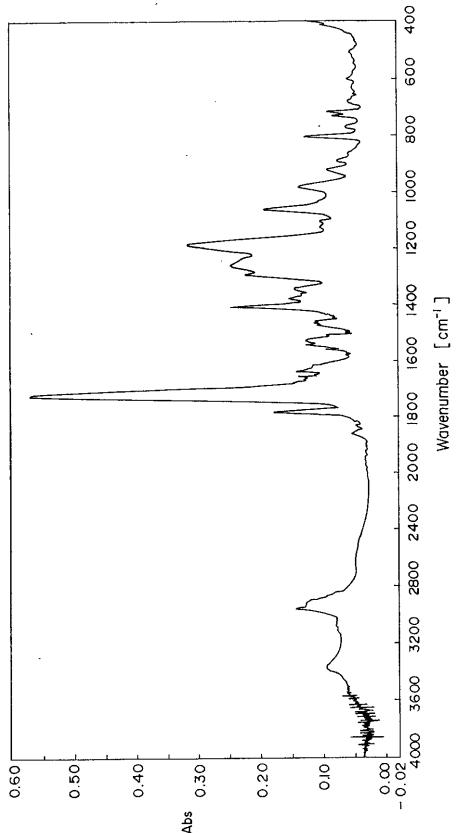
【0074】**【発明の効果】**

本発明の製造方法によれば、溶剤に可溶で、硬化物の耐熱性や電気特性等に優れ、さらに製造が容易な硬化性イミドアミド樹脂が得られるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

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

【図1】



フロントページの続き

審査官 守安 智

(56)参考文献 特開平09-043413(JP,A)

特開平07-300459(JP,A)

特開昭56-014554(JP,A)

特開昭62-086011(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/00-26

C08F 299/02