

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104461 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/10 (2006.01) C08G 73/14 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086036
- (22) 国際出願日: 2016年12月5日(05.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-243133 2015年12月14日(14.12.2015) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齊藤 康之(SAITO Yasuyuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 篤(TAKAHASHI Atsushi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 原田 雄太(HARADA Yuta); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYAMIDE-IMIDE RESIN AND COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: ポリアミドイミド樹脂及び塗料

(57) Abstract: A polyamide-imide resin which has an isocyanate group at an end, and wherein at least a part of the isocyanate group is blocked with an ether group-containing cyclic amine.

(57) 要約: 末端にイソシアネート基を有し、該イソシアネート基の少なくとも一部が、エーテル基含有環状アミンでブロックされた、ポリアミドイミド樹脂。



WO 2017/104461 A1

明 細 書

発明の名称：ポリアミドイミド樹脂及び塗料

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、ポリアミドイミド樹脂、及び該樹脂を用いた塗料に関する。

背景技術

[0002] ポリアミドイミド樹脂は、耐熱性、耐薬品性及び耐溶剤性に優れているため、各種の基材のコート剤として広く使用される。例えば、エナメル線用ワニス、耐熱塗料等として使用されている。

[0003] ポリアミドイミド樹脂は、ジイソシアネート化合物と、三塩基酸無水物等の酸成分とを反応させることにより得られ、末端イソシアネート基をアルコール、フェノール、オキシム等のブロック剤によりブロック化して、安定化させることが知られている（特許文献1）。また、 ϵ -カプロラクタム等のブロック剤により末端にラクタム構造を付加させたポリアミドイミド樹脂も知られている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-146101号公報

特許文献2：特開2014-240450号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ポリアミドイミド樹脂を塗料等のコーティング用途に用いる場合は、応力を緩和できることから塗膜の弾性率が高いことが望まれている。

本発明の実施形態は、高弾性率の塗膜を形成可能なポリアミドイミド樹脂と、該樹脂を用いた貯蔵安定性の高い塗料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、特定のブロック剤を選択することにより、上記課題を共に

解決できることを見いだした。

本発明の一実施形態は、末端にイソシアネート基を有し、該イソシアネート基の少なくとも一部が、エーテル基含有環状アミンでブロックされた、ポリアミドイミド樹脂に関する。

[0007] 別の実施形態は、上記実施形態のポリアミドイミド樹脂、及び溶媒を含有する塗料に関する。

[0008] さらに別の実施形態は、ジイソシアネート化合物と、三塩基酸無水物及び／又は三塩基酸ハライドとを、エーテル基含有環状アミンを含む溶媒中で反応させる工程を含む、ポリアミドイミド樹脂の製造方法に関する。

発明の効果

[0009] 本実施形態のポリアミドイミド樹脂は、末端のイソシアネート基がエーテル基含有環状アミンでブロックされていることにより、貯蔵安定性に優れた塗料を提供し、該塗料を用いて弾性率の高い塗膜を形成することができる。また、エーテル基含有環状アミンは、ポリアミドイミド樹脂の重合溶媒及び塗料の溶媒としても使用できるとの利点があるため、本実施形態のポリアミドイミド樹脂の製造方法によれば、エーテル基含有環状アミンを含む溶媒を用いてポリアミドイミド樹脂を合成することができ、得られたポリアミドイミド樹脂溶液をそのまま、塗料等に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、好ましい実施形態について説明する。

1. ポリアミドイミド樹脂

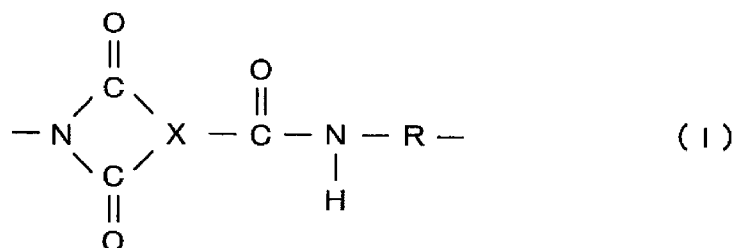
ポリアミドイミド樹脂は、末端のイソシアネート基の少なくとも一部が、エーテル基含有環状アミンでブロックされていることを特徴とする。

一実施形態のポリアミドイミド樹脂は、ジイソシアネート化合物と、酸成分としての三塩基酸無水物又は三塩基酸ハライドとを反応させて得られる樹脂である。ここで、各原料化合物は、各々、任意に複数種を組み合わせ使用してもよい。

[0011] 例えば、以下の一般式で示される構造単位を含み、末端にイソシアネート

基を有するポリアミドイミド樹脂を用いることができる。

〔化1〕



一般式(1)中、Xは、酸塩基酸無水物の酸無水物基(又は酸ハライド基)及びカルボキシル基を除いた残基、Rは、ジイソシアネートのイソシアネート基を除いた残基を示す。

[0012] ジイソシアネート化合物としては、特に限定されないが、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、3, 3'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアレート等が挙げられる。反応性の観点からは、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いることが好ましい。

[0013] 一実施形態のポリアミドイミド樹脂は、ジイソシアネートに加えてジアミン化合物を一部に使用してもよい。ジアミン化合物としては、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノジフェニルスルホン、3，3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン、フェニレンジアミン等が挙げられる。

〔0014〕 三塩基酸無水物としては、特に限定されないが、好ましくはトリメリット酸無水物が挙げられ、三塩基酸ハライドも特に限定はされないが、三塩基酸クロライドが好ましく、トリメリット酸無水物クロライド（無水トリメリット酸クロリド）等が挙げられる。環境への負荷を軽減させる観点から、トリメリット酸無水物等を用いることが好ましい。

[0015] 酸成分としては、上記の三塩基酸無水物（又は三塩基酸ハライド）の他に

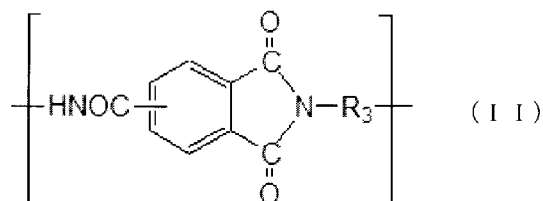
、ジカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物等の飽和又は不飽和多塩基酸を、ポリアミドイミド樹脂の特性を損なわない範囲で用いることができる。

ジカルボン酸としては、特に限定されないが、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、及びセバシン酸等が挙げられる。テトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらは、単独で用いられるほか、複数種を任意の組み合わせで使用してもよい。

三塩基酸以外のカルボン酸（ジカルボン酸とテトラカルボン酸）の総量は、ポリアミドイミド樹脂の特性を保つ観点から、全カルボン酸中に 0～30 モル%の範囲で使用されるのが好ましい。

[0016] 好ましい一実施形態において、ポリアミドイミド樹脂は、次の一般式（I）に示される構造単位を有する。

[化2]



一般式 (I I) 中、R₃は、ジイソシアネートのイソシアネート基（又は任意で使用したジアミンのアミノ基）を除いた残基を示す。

[0017] ジイソシアネートと酸成分（三塩基酸無水物又は三塩基酸無水物ハライドと必要に応じて使用するジカルボン酸及びテトラカルボン酸二無水物の合計量）の使用比率は、生成されるポリアミドイミド樹脂の分子量及び架橋度の観点から、酸成分の総量 1.0 モルに対してジイソシアネート化合物（及び任意で使用するジアミン化合物）を 0.8～1.1 モルとすることが好ましく、0.95～1.08 モルとすることがより好ましく、特に、1.0～1.08 モルとすることが一層好ましい。

[0018] ポリアミドイミド樹脂は、多価アルコールとイソシアネートを反応させて

、変性してもよい。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール、又は、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、トリグリセリンなどの多価アルコールを使用できる。

[0019] 末端イソシアネート基のブロック剤であるエーテル基含有環状アミンは、エーテル基を含む複素環式アミンであり、エーテル基は環状エーテルであることが好ましい。したがって、エーテル基含有環状アミンは、窒素及び酸素をヘテロ原子とする飽和複素環式化合物であることが好ましい。

環は、4員環～7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがより好ましい。

より詳細には、テトラヒドロ-1, 4-オキサジン（モルホリン）環、テトラヒドロ-1, 3-オキサジン環、テトラヒドロ-1, 2-オキサジン環、又はオキサゾリジン環を有する化合物であることが好ましい。これらの複素環化合物は、アルキル基、ホルミル基、アセチル基等の置換基を任意に有していても良く、置換基は、N原子の水素の置換体であることが好ましい。

従来のブロック剤では、ブロッキングにより塗膜の弾性率に変化を与えないが、本実施形態のブロック剤は、ブロッキングにより塗膜の弾性率を高めることができる。

[0020] 好ましい化合物としては、テトラヒドロ-1, 4-オキサジン（モルホリン）、4-メチルモルホリン、4-エチルモルホリン、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン等が挙げられる。これらのうちの複数を組み合わせて使用してもよい。

[0021] ブロック剤によるブロックは、特に限定はされないが、ポリアミドイミド樹脂1モルに対し、そのブロック化の効果を十分に得るために0.05モル以上のエーテル基含有環状アミンでブロックされたものであることが好ましく、樹脂の耐熱性及び硬化性を確保する観点から、0.15モル以下のエーテル基含有環状アミンでブロックされていることが好ましい。

[0022] ポリアミドイミド樹脂の合成条件は多様であり、一概に特定できないが、

ジイソシアネートと三塩基酸無水物を反応させる最も代表的な方法については、例えば、特開平4-39323号公報などに例示されている。また、ブロック化の方法も、特に限定はなく、ブロック剤を樹脂の合成中に反応させてもよいし、樹脂の合成後に反応させてもよい。

ブロック剤を樹脂の合成中に反応させるときは、後述するとおり、エーテル基含有環状アミンを重合溶媒の一部又は全部として用いることができる。重合溶媒としてエーテル基含有環状アミンを用いることにより、樹脂の合成とブロック化を一段階で行うことができ、かつ、塗料の溶媒としてもそのまま使用することができる点で好ましい。

[0023] ポリアミドイミド樹脂の合成後にブロック化する場合は、無溶媒又は他の重合溶媒で樹脂を合成した後に、エーテル基含有環状アミンを添加して反応させればよい。他の重合溶媒は、特に限定されないが、N-メチル-2-ピロリドン、N, N'-ジメチルエチレンウレア、N, N'-ジメチルアセトアミド又はN, N'-ジメチルホルムアミド、及びγ-ブチロラクトン等が挙げられ、これらの2種以上を適宜併用してもよい。

[0024] ポリアミドイミド樹脂の数平均分子量は、塗膜の強度を確保する観点から12,000以上であることが好ましく、15,000以上であることがより好ましい。一方、塗料等として用いる際の塗料化を容易にし且つ塗布に適した粘度とするために、その数平均分子量は30,000以下であることが好ましく、25,000以下であることがより好ましい。

[0025] ポリアミドイミド樹脂の数平均分子量は、樹脂合成時にサンプルリングして、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）等の分析機器を用いて測定し（GPCの場合は標準ポリスチレンの検量線を用いて測定する）、目的とする数平均分子量になるまで合成を継続することにより、上記範囲に管理することができる。

[0026] ポリアミドイミド樹脂は、様々な用途に用いることができる。例えば、耐熱性塗料、摺動部コーティング塗料等の塗料又はコーティング剤を含む、各種保護・被覆材等のバインダー樹脂、すべり性を必要とするフィルムの樹脂

、複写機の中間転写ベルト等として利用される環状のベルト等の、ベルト状に成型する成型品用途に好ましく用いることができる。これらはいずれも、非粘着用途である。

[0027] 本実施形態のポリアミドイミド樹脂は、末端がエーテル基含有の環状アミン化合物でブロックされており、このブロックは熱により脱離する。靱性のある塗膜を得るために、また、アルミニウム基材、及び鉄基材等への密着性を確保するために、塗膜形成時の反応温度は250℃以上であることが好ましい。一方、フィルム用途で使用する場合は、ポリエチレンテレフタレート等の基材フィルムが高温により収縮するため、いったん250℃未満で塗膜を硬化させ、基材フィルムから塗膜を剥離させたのち、改めて塗膜を250℃以上で硬化させ、収縮の少ない靱性に優れたフィルムを得ることができる。

[0028] 2. 塗料

ポリアミドイミド樹脂塗料は、上記ブロック化されたポリアミドイミド樹脂と、溶媒とを少なくとも含む。この溶媒を、「塗料溶媒」とも記す。

ポリアミドイミド樹脂は、その機能を十分に発揮させるために、塗料中に10～50質量%含まれることが好ましい。複数種のポリアミドイミド樹脂を組み合わせ使用してもよく、ブロック化されていないポリアミドイミド樹脂を一部に含んでもよい。

[0029] <溶媒>

溶媒は、ポリアミドイミド樹脂を溶解又は分散させるものであれば、特に限定はされないが、一実施形態においては有機溶媒を用いることが好ましい。

好ましく使用できる溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N'-ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、4-モルホリンカルボアルデヒド等の極性溶媒；キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等のケトン類などが挙げられる。これらを適宜組

み合わせて使用してもよい。

[0030] 塗料溶媒として、上記のエーテル基含有環状アミンを含むことが好ましい。これは、ポリアミドイミド樹脂の末端にエーテル基含有の環状アミンが付加しているため、同じ極性の溶媒が多量に存在することにより、貯蔵安定性が向上し、さらには結晶性が増すことから、塗膜を硬化させた場合にポリマー分子の配向性が向上し、フィルムの弾性率が向上するためである。

こうした観点から、塗料溶媒中のエーテル基含有環状アミンの量は、全溶媒組成の50～100質量%であることが好ましい。塗料溶媒がエーテル基含有環状アミンのみからなる（つまり100質量%）と、ポリアミドイミド樹脂末端と溶媒の極性が同じになるため、塗料の貯蔵安定性と塗膜の弾性率向上のためには最も好ましい。

[0031] この塗料溶媒は、ポリアミドイミド樹脂の製造に使用された重合溶媒をそのまま使用してもよいし、重合溶媒とは別の溶媒を追加して、適宜粘度を調整してもよい。つまり、塗料の調製に際し、ポリアミドイミド樹脂の合成により得られたポリアミドイミド樹脂溶液を、必要に応じて塗料溶媒を追加して、そのまま使用することができる。

[0032] <その他の成分>

ポリアミドイミド樹脂塗料は、上記のポリアミドイミド樹脂と溶媒に加え、さらに硬化剤を含むことができる。硬化剤としては、特に限定されないが、エポキシ樹脂（エポキシ化合物）、フェノール樹脂、メラミン樹脂（メラミン化合物）、イソシアネート化合物などを適宜用いることができ、なかでもエポキシ樹脂（エポキシ化合物）を用いることが好ましい。エポキシ樹脂を配合することにより、ポリアミドイミド樹脂の熱的、機械的、電気的特性をより向上させることができる。また、エポキシ樹脂（エポキシ化合物）、メラミン樹脂（メラミン化合物）、及びイソシアネート化合物は、塗膜の密着性をより向上させることができるために好ましい。

硬化剤とは別に、必要に応じて、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、又はフッ素樹脂等を、単独で、又は混合して用いて

もよい。

[0033] エポキシ樹脂（エポキシ化合物）としては、特に限定されないが、トリグリシジルイソシアヌレート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、アラルキレン骨格含有エポキシ樹脂、ビフェニル-アラルキレン骨格エポキシ樹脂、フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、低級アルキル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

エポキシ樹脂は単独で添加してポリアミドイミド樹脂と反応させてもよいが、硬化後にエポキシ樹脂の未反応物が残留しにくいように、エポキシ樹脂の硬化剤又は硬化促進剤等と共に添加してもよい。

[0034] メラミン化合物としては、特に制限はないが、例えば、メラミンにホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等を反応させたメチロール基含有化合物等が挙げられる。このメチロール基は、炭素原子数1～6個のアルコールによりエーテル化されているものが好ましい。

[0035] イソシアネート化合物としては、デュラネート等のヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから合成されるポリイソシアネート等が挙げられる。これらのポリイソシアネートの質量平均分子量は500～9000であることが好ましく、より好ましくは1000～5000である。

[0036] 塗料に添加されるエポキシ樹脂、イソシアネート化合物、及びメラミン化合物の各配合量は、ポリアミドイミド樹脂100質量部に対して、それぞれ

、それらを配合することによる密着性向上効果を確保しつつポリアミドイミド樹脂の特性も十分に発揮させる観点から、あるいはポリアミドイミド樹脂を十分に硬化させつつ相分離を生じさせないために、例えば1～40質量部であることが好ましく、5～15質量部とすることがより好ましい。

[0037] ポリアミドイミド樹脂にその他の樹脂を混合し、ポリマーアロイ化させてもよい。ポリマーアロイ化の方法は、特に制限はなく、ラボスターラーなど一般的な混合方法を用いることができる。ただし、混合する際は、時間と温度によってはゲル化する可能性があるため、例えば35℃以下の温度で2時間以内に混合を終了させることが好ましい。

[0038] ポリアミドイミド樹脂塗料は、さらにその他の任意の成分を含んでもよい。例えば、顔料、充填材、消泡剤、防腐剤、潤滑剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の、一般的に塗料に用いられる公知の任意成分を添加してもよい。

[0039] 界面活性剤としては、特に制限されるものではないが、塗膜を形成するための成分が均一に混合して、塗膜が乾燥するまで分離せず（分層を起こさず）、焼付け後に多くの残留物が残らないものが好ましい。

[0040] 界面活性剤の含有量は、特に制限されるものではないが、均一な混合状態を保つために塗料中に0.01質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。一方、塗膜の焼付け時に炭化分が多く残留して成膜性に悪影響を与えることがないよう、界面活性剤の含有量は塗料中に10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0041] 塗料は、塗膜の耐水性等を向上させるために、必要に応じて充填材を含有することが好ましい。

充填材の種類は、その耐水性や耐薬品性等を考慮し、塗膜の用途に応じて選択することができ、水に溶解しないものであることが好ましい。具体的には、充填材としては、金属粉、金属酸化物（酸化アルミ、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン等）、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス粒子、セラミ

ックス、炭化珪素、酸化珪素、弗化カルシウム、カーボンブラック、グラファイト、マイカ、及び硫酸バリウム等を挙げることができる。これらは、各々が単独で用いられるほか、複数種を組み合わせ使用してもよい。

[0042] 塗料の塗装方法は特に限定されず、公知の塗装方法、例えばディッピング塗装、スプレー塗装、及び刷毛塗り等を採用できる。塗装方法に応じて、溶媒の量を適宜調節して、適切な濃度に希釈することが好ましい。

[0043] 塗料を塗布した後は、乾燥（予備乾燥）及び硬化（焼成）させて塗膜を形成する。乾燥及び硬化の条件は、特に限定されず、使用する基材の耐熱特性に応じて適宜設定することが好ましい。塗膜の密着性と靱性を確保するためには、250℃以上の加熱を行うことが好ましい。

[0044] 3. ポリアミドイミド樹脂の製造方法

本実施形態のポリアミドイミド樹脂の製造方法は、ジイソシアネート化合物と、三塩基酸無水物及び／又は三塩基酸ハライドとを、エーテル基含有環状アミンを含む溶媒中で反応させる工程を含むことを特徴とする。

使用する原料化合物については、上記ポリアミドイミド樹脂の項において説明したとおりである。

[0045] 重合溶媒であるエーテル基含有環状アミンについても、上記したとおりである。重合溶媒としてエーテル基含有環状アミンを用いることにより、樹脂の合成とイソシアネート基のブロック化を、一段階で行うことができる。さらに、エーテル基含有環状アミンは、ポリアミドイミド樹脂の溶液重合溶媒及び塗料溶媒としても適しているので、得られた重合溶液をそのまま塗料等に用いることができる。

重合溶媒中のエーテル基含有環状アミンの含有量は、50質量%以上であることが好ましい。その場合には、重合後の樹脂溶液を、そのまま塗料として好ましく使用することもできる。

[0046] すなわち、3-アルキル-2-オキサゾリジノン単独で使用してもよいが、その他の極性溶媒と混合して使用してもよい。併用できる重合溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N'-ジメチルエチレンウレア、

N，N－ジメチルアセトアミド又はN，N－ジメチルホルムアミド、及びγ－ブチロラクトン等が挙げられ、これらの2種以上を適宜組み合わせて併用してもよい。

[0047] 反応温度は、特に限定されず、使用する重合溶媒の沸点に応じて適宜設定すればよい。例えば、エーテル基含有環状アミンとしてN－アルキルモルホリンを重合溶媒として用いる場合、100～180℃の温度で反応させることが好ましい。

重合反応は、空気中の水分の影響を低減するため、窒素等の雰囲気下で行うことが好ましい。

[0048] 酸成分とジイソシアネート成分の反応は、例えば次の手順で行うことができる。

(1) 酸成分、及びジイソシアネート成分を一度に使用し、反応させてポリアミドイミド樹脂を合成する方法。

(2) 酸成分と、ジイソシアネート成分の過剰量とを反応させて、末端にイソシアネート基を有するアミドイミドオリゴマーを合成した後、酸成分を追加して末端のイソシアネート基と反応させてポリアミドイミド樹脂を合成する方法。

(3) 酸成分の過剰量と、ジイソシアネート成分を反応させて、末端に酸又は酸無水物基を有するアミドイミドオリゴマーを合成した後、ジイソシアネート成分を追加して末端の酸又は酸無水物基と反応させてポリアミドイミド樹脂を合成する方法。

実施例

[0049] 以下、様々な実施例について詳しく説明するが、好ましい実施形態はこれらに制限されるものではなく、発明の主旨に基づいたこれら以外の多くの実施態様を含むことは言うまでもない。

[0050] <実施例1>

4，4'－ジフェニルメタンジイソシアネート250.3g（1.00モル）、無水トリメリット酸192.1g（1.00モル）、及び4－メチル

モルホリン 660 g を、温度計、攪拌機、及び冷却管を備えた 2 リットルのフラスコに仕込み、乾燥させた窒素気流中で攪拌しながら 110℃ に昇温して約 4 時間反応させ、さらに 160℃ に保持して 6 時間反応させて、数平均分子量 19,000 のブロック化ポリアミドイミド樹脂溶液（固形分濃度：約 40 質量％）を得た。得られたポリアミドイミド樹脂は、NMR 測定により、樹脂 1 モルに対し、0.02 モルの 4-メチルモルホリンでブロックされていることを確認した。

NMR の測定は、Bruker 社製 1H-NMR 装置を用い、以下の条件で行った。

基準物質：テトラメチルシラン、0 ppm

溶媒：ジメチルスルホキシド-d₆

周波数：400 MHz

温度：23℃ ± 3℃

また、各合成樹脂は、アセトンを用いて再沈殿させたものを試料とした。

[0051] ポリアミドイミド樹脂の数平均分子量は、次の条件で測定した。

GPC 機種：日立 L6000

検出器：日立 L4000 型 UV

波長：270 nm

データ処理機：ATT 8

カラム：Gel pack GL-S300MDT-5×2

カラムサイズ：8 mm φ × 300 mm

溶媒：DMF / THF = 1 / 1（リットル） + リン酸 0.06 M + 臭化リチウム 0.06 M

試料濃度：5 mg / 1 ml

注入量：5 μl

圧力：49 kgf / cm² (4.8 × 10⁶ Pa)

流量：1.0 ml / min

[0052] <実施例 2>

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 125.2 g (0.5 モル)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル 132.2 g (0.5 モル)、無水トリメリット酸 192.1 g (1.0 モル)、及び 4-メチルモルホリン 904 g を、温度計、攪拌機、及び冷却管を備えた 2 リットルのフラスコに仕込み、乾燥させた窒素気流中で攪拌しながら 110 °C に昇温して約 4 時間反応させ、さらに 160 °C に保持して 6 時間反応させて、数平均分子量 20,000 のブロック化ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。得られたポリアミドイミド樹脂は、NMR 測定により、樹脂 1 モルに対し、0.11 モルの 4-メチルモルホリンでブロックされていることを確認した。

[0053] <実施例 3>

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 125.2 g (0.5 モル)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル 158.6 g (0.6 モル)、無水トリメリット酸 192.1 g (1.0 モル)、及び N-ホルミルモルホリン 904 g を、温度計、攪拌機、及び冷却管を備えた 2 リットルのフラスコに仕込み、乾燥させた窒素気流中で攪拌しながら温度を 110 °C に昇温して約 4 時間反応させ、さらに 160 °C に保持して 2 時間反応させて、数平均分子量 15,600 のブロック化ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。得られたポリアミドイミド樹脂は、NMR 測定により、樹脂 1 モルに対し、0.15 モルの N-ホルミルモルホリンでブロックされていることを確認した。

[0054] <実施例 4>

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 257.5 g (1.02 モル)、無水トリメリット酸 192.1 g (1.0 モル)、及び N-ホルミルモルホリン 660 g を、温度計、攪拌機、及び冷却管を備えた 2 リットルのフラスコに仕込み、乾燥させた窒素気流中で攪拌しながら 110 °C に昇温して約 4 時間反応させ、さらに 160 °C に保持して 4 時間反応させて、数平均分子量 23,000 のブロック化ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。得られ

たポリアミドイミド樹脂は、NMR測定により、樹脂1モルに対し、0.06モルのN-ホルミルモルホリンでブロックされていることを確認した。

[0055] <比較例1>

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート250.3g (1.0モル)、無水トリメリット酸192.1g (1.0モル)、及びN-メチル-2-ピロリドン660gを、温度計、攪拌機、及び冷却管を備えた2リットルのフラスコに仕込み、乾燥させた窒素気流中で攪拌しながら140℃に昇温して約6時間反応させ、数平均分子量22,000のポリアミドイミド樹脂溶液を得た。

[0056] <密着性>

上記実施例及び比較例で得られた樹脂溶液を、基材（アルミニウム板JIS H 4000、厚み1mm、未研磨）に塗布した後、270℃で30分間焼付けて、膜厚約20μmの塗膜板を作製し、初期の密着性を測定した。

密着性は、旧JIS K 5400に準じて測定した（%、クロスカット残率）。すなわち、試験面にカッターナイフを用いて、1×1mm四方の碁盤目の切り傷を入れ、100個の碁盤目を形成した。碁盤目部分にメンディングテープ#810（スリーエム（株）製）を強く圧着させ、テープをゆっくりと引き剥がした後、碁盤目の状態を観察し、100マス中の残マス数を%で示した。剥離試験は5回行って、各回毎にマス目数を数えた。

[0057] <貯蔵安定性>

得られた樹脂溶液を40℃で6ヶ月間放置し、貯蔵の前後で粘度を測定して、粘度変化率を調べた。粘度は、JIS C 2103 に準拠して、B型回転粘度計を用い、25℃、ローター4号、回転数12rpmで測定した。

[0058] <機械的特性>

ガラス板上に上記各樹脂溶液を塗布し、270℃で30分加熱硬化した後、剥離して、膜厚約20μm、幅10mm、長さ60mmの塗膜を作製した。

引張試験機は、（株）島津製作所製「オートグラフAGS-5kNG」を

用い、チャック間長さ20mm、引張速度5mm／分の条件で引張試験を行って、引張強度、弾性率、及び伸び率を求めた。

以上の結果を、表1に示す。密着性は、5回の試験で得られた平均値を示す。

[0059] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
密着性	クロスカット残率、%	100	100	100	100	100
貯蔵安定性	40℃-6ヶ月、粘度変化率	+51	+22	+24	+23	+120
機械的特性	強度(MPa)	115	133	151	121	106
	弾性率(GPa)	3.3	3.9	4.6	3.1	2.5
	伸び率(%)	8	7	8	9	14

[0060] 表1から、実施例のブロック化ポリアミドイミド樹脂を用いて得られた塗膜は、ブロック化していない比較例のポリアミドイミド樹脂を用いた塗膜と比較して、高弾性率であることがわかる。また、実施例の樹脂溶液は、比較例の樹脂溶液に比べ、格段に貯蔵安定性が高いことも示された。

[0061] 本願の開示は、2015年12月14日に出願された特願2015-243133号に記載の主題と関連しており、それらのすべての開示内容は引用によりここに援用される。

既に述べられたもの以外に、本発明の新規かつ有利な特徴から外れることなく、上記の実施形態に様々な修正や変更を加えてもよいことに注意すべきである。したがって、そのような全ての修正や変更は、添付の請求の範囲に含まれることが意図されている。

請求の範囲

- [請求項1] 末端にイソシアネート基を有し、該イソシアネート基の少なくとも一部が、エーテル基含有環状アミンでブロックされた、ポリアミドイミド樹脂。
- [請求項2] 前記ポリアミドイミド樹脂 1 モルに対し、0.05～0.15モルのエーテル基含有環状アミンでブロックされた、請求項1記載のポリアミドイミド樹脂。
- [請求項3] 数平均分子量が12,000～30,000である、請求項1又は2記載のポリアミドイミド樹脂。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項記載のポリアミドイミド樹脂、及び溶媒を含有する塗料。
- [請求項5] 前記溶媒中のエーテル基含有環状アミンの含有量が50質量%以上である、請求項4記載の塗料。
- [請求項6] ジイソシアネート化合物と、三塩基酸無水物及び／又は三塩基酸ハライドとを、エーテル基含有環状アミンを含む溶媒中で反応させる工程を含む、ポリアミドイミド樹脂の製造方法。
- [請求項7] 前記溶媒中のエーテル基含有環状アミンの含有量が50質量%以上である、請求項6記載のポリアミドイミド樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/10(2006.01)i, C08G18/34(2006.01)i, C08G18/80(2006.01)i, C08G73/14(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D179/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/10, C08G18/34, C08G18/80, C08G73/14, C09D7/12, C09D179/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-240450 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 25 December 2014 (25.12.2014), claims 1, 2; paragraphs [0011], [0017] (Family: none)	1-7
A	JP 2010-508427 A (Bayer MaterialScience AG.), 18 March 2010 (18.03.2010), claim 1; paragraphs [0020], [0038], [0039] & US 2008/0146764 A1 claim 1; paragraphs [0039], [0063] to [0071] & WO 2008/052688 A2 & EP 2087023 A2 & CA 2668174 A1 & KR 10-2009-0086426 A & CN 101578310 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 January 2017 (10.01.17)

Date of mailing of the international search report
24 January 2017 (24.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086036

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-146101 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), claims 1 to 7; paragraph [0023] (Family: none)	1-7
A	JP 58-108268 A (Essex Group, Inc.), 28 June 1983 (28.06.1983), claims; example 1 & US 4374221 A claims 1 to 23; example 1 & GB 2110225 A & DE 3241947 A1 & FR 2516523 A1	1-7
A	JP 58-80326 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 May 1983 (14.05.1983), claims; example 1 & US 4497944 A claims 1 to 21; example 1	1-7
A	JP 8-325344 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 December 1996 (10.12.1996), claims 1 to 5; paragraphs [0015], [0035] (Family: none)	1-7
A	JP 2011-256217 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 22 December 2011 (22.12.2011), claim 1; paragraph [0043] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/10(2006.01)i, C08G18/34(2006.01)i, C08G18/80(2006.01)i, C08G73/14(2006.01)i,
C09D7/12(2006.01)i, C09D179/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/10, C08G18/34, C08G18/80, C08G73/14, C09D7/12, C09D179/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-240450 A (日立化成株式会社) 2014. 12. 25, [請求項 1], [請求項 2], 段落[0011], [0017] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-508427 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチエン ゲゼルシャフト) 2010. 03. 18, [請求項 1], 段落[0020], [0038], [0039] & US 2008/0146764 A1, 請求項 1, 段落[0039], [0063]-[0071] & WO 2008/052688 A2 & EP 2087023 A2 & CA 2668174 A1 & KR 10-2009-	1-7

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.01.2017

国際調査報告の発送日

24.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	0086426 A & CN 101578310 A	
A	JP 2007-146101 A (日立化成工業株式会社) 2007. 06. 14, [請求項 1]-[請求項 7], 段落[0023] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 58-108268 A (エセツクス・グループ・インコーポレイテッド) 1983. 06. 28, 特許請求の範囲, 第 1 例 & US 4374221 A, 請求項 1-23, 実施例 1 & GB 2110225 A & DE 3241947 A1 & FR 2516523 A1	1-7
A	JP 58-80326 A (日立化成工業株式会社) 1983. 05. 14, 特許請求の範囲, 実施例 1 & US 4497944 A, 請求項 1-21, 実施例 1	1-7
A	JP 8-325344 A (日立化成工業株式会社) 1996. 12. 10, [請求項 1]-[請求項 5], 段落[0015], [0035] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-256217 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011. 12. 22, [請求項 1], 段落[0043] (ファミリーなし)	1-7