

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4087467号
(P4087467)

(45) 発行日 平成20年5月21日(2008.5.21)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int. Cl. F I
C07C 267/00 (2006.01) C O 7 C 267/00
C08K 5/29 (2006.01) C O 8 K 5/29

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平8-149898	(73) 特許権者	000004374
(22) 出願日	平成8年5月21日(1996.5.21)		日清紡績株式会社
(65) 公開番号	特開平9-309871		東京都中央区日本橋人形町2丁目3番1号
(43) 公開日	平成9年12月2日(1997.12.2)	(74) 代理人	100091247
審査請求日	平成13年10月10日(2001.10.10)		弁理士 小林 雅人
		(72) 発明者	今城 靖雄
			東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡績株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	山根 武
			東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡績株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	高橋 郁夫
			東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡績株式会社東京研究センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二重結合を有するカルボジイミド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式



(式中、 R_1 及び R_3 はそれぞれ、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ア릴アルコール、3 - プテン - 1 - オール、4 - ペンテン - 1 - オール、ア릴アミン、N - メチルア릴アミン、N - エチル - 2 - メチルア릴アミン、ジア릴アミン、アシルクロヘキシルアミン、ブタジエンモノオキシド、1、2 - エポキシ - 5 - ヘキセン、1、2 - エポキシ - 7 - オクテン、アシルグリシジルエーテル、2 - アシルフェノール、2 - アシルオキシエタノール、ペンタエリスリトールトリアシルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2 - スルフォエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロキシプロパン又はポリプロピレングリコールモノアクリレートからイソシアネート基と反応し得る官能基を除いた有機残基を表し、同一-或いは異なってもよく、 R_2 は 4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロ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、トリレンジイソシアネート又はトリ

イソプロピリデンフェニルジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは互いに異なる種類のものであっても良く、Xは前記イソシアネート基と、前記イソシアネート基と反応し得る官能基との反応で形成された結合を表し、nは3～20の整数を表す。)

で表されることを特徴とする二重結合を有するカルボジイミド。

【請求項2】

式



(式中、 R_1 及び R_3 はそれぞれ、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、アリルアミン、N-メチルアリルアミン、N-エチル-2-メチルアリルアミン、ジアリルアミン、アリルシクロヘキシルアミン、ブタジエンモノオキシド、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-7-オクテン、アリルグリシジリエーテル、2-アリルフェノール、2-アリルオキシエタノール、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2-スルフォエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン又はポリプロピレングリコールモノアクリレートからイソシアネート基と反応し得る官能基を除いた有機残基を表し、同一或いは異なっているとしてもよく、 R_2 は4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロ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、トリレンジイソシアネート又はトリイソプロピリデンフェニルジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは互いに異なる種類のものであっても良く、Xは前記イソシアネート基と、前記イソシアネート基と反応し得る官能基との反応で形成された結合を表し、nは3～20の整数を表す。)

で表される二重結合を有するカルボジイミドを主成分とすることを特徴とするエステル結合を有する樹脂用の耐加水分解安定剤。

【請求項3】

エステル結合を有する樹脂が、ポリエステル樹脂又はポリエステルポリウレタン樹脂である請求項2に記載のエステル結合を有する樹脂用の耐加水分解安定剤。

【請求項4】

式



(式中、 R_1 及び R_3 はそれぞれ、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、アリルアミン、N-メチルアリルアミン、N-エチル-2-メチルアリルアミン、ジアリルアミン、アリルシクロヘキシルアミン、ブタジエンモノオキシド、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-7-オクテン、アリルグリシジリエーテル、2-アリルフェノール、2-アリルオキシエタノール、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2-スルフォエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン又はポリプロピレングリコールモノアクリレートからイソシアネート基と反応し得る官能基を除いた有機残基を表し、同一或いは異なっているとしてもよく、 R_2 は4,4'-ジシクロヘキシルメタンジ

イソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロ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、トリレンジイソシアネート又はトリイソプロピリデンフェニルジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは互いに異なる種類のものであっても良く、Xは前記イソシアネート基と、前記イソシアネート基と反応し得る官能基との反応で形成された結合を表し、nは3～20の整数を表す。)

で表される二重結合を有するカルボジイミドを主成分とすることを特徴とするカルボジイミド基と反応し得る基を有する樹脂用の架橋剤。

【請求項5】

式



(式中、 R_1 及び R_3 はそれぞれ、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、アリルアミン、N-メチルアリルアミン、N-エチル-2-メチルアリルアミン、ジアリルアミン、アリルシクロヘキシルアミン、ブタジエンモノオキシド、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-7-オクテン、アリルグリシジリエーテル、2-アリルフェノール、2-アリルオキシエタノール、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2-スルフォエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレートからイソシアネート基と反応し得る官能基を除いた有機残基を表し、同一-或いは異なってもよく、 R_2 は4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロ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、トリレンジイソシアネート又はトリイソプロピリデンフェニルジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは互いに異なる種類のものであっても良く、Xは前記イソシアネート基と、前記イソシアネート基と反応し得る官能基との反応で形成された結合を表し、nは3～20の整数を表す。)

で表される二重結合を有するカルボジイミドを主成分とすることを特徴とするオレフィン二重結合を有する化合物用の架橋剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン二重結合を有する新規なカルボジイミドに関するものであり、更に詳しくは、エステル結合を有する樹脂用の耐加水分解安定化剤として、或いは、カルボジイミド基と反応し得る基を有する樹脂用又はオレフィン二重結合を有する化合物用の架橋剤として優れた性能を示す、新規なカルボジイミドに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

式



という構造を有するカルボジイミドは、カルボジイミド基の高い反応性を利用して、エステル結合を含有する化合物の耐加水分解安定剤や、カルボジイミド基と反応し得る基であるカルボキシル基を有する樹脂、例えばアクリル樹脂の架橋剤として広く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

しかしながら、従来から上記のような用途に使用されているカルボジイミドは、単に樹脂に添加するという態様で使用されているだけなので、樹脂からブリードアウトし、所望の性能が得られない場合があるばかりか、ブリードアウトしたカルボジイミドにより隣接する素材等が汚染されてしまうという欠点があり、又、所望の性能を得るために添加量を増やすと、カルボジイミドが樹脂への可塑硬化剤として機能してしまい、本来の樹脂の性能を低下させるという問題がある。

【 0 0 0 4 】

特に、水性樹脂の架橋剤として使用する場合、カルボジイミドも水性でなくてはならないため、架橋効果が低いと水に対し水性樹脂と共にカルボジイミドが溶け出し、樹脂の耐水性や耐洗濯性を悪化させてしまう。

【 0 0 0 5 】

更に、架橋効果を向上させるために、カルボジイミド樹脂を枝分かれさせたり、カルボジイミド当量（カルボジイミド基を一モル与えるためのカルボジイミド化合物の重さ [g]）を下げたりするという努力がなされているが、枝分かれをさせすぎると、カルボジイミドの立体障害が大きくなりすぎてカルボジイミドの反応性が落ちるため、枝分かれには限度があり、又、カルボジイミドを得るための安価な原料（イソシアネート）が限られているため、カルボジイミド当量を低下させる努力にも限界がある。

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記従来技術の難点を解消し、エステル結合を有する樹脂、例えば、ウレタン樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、不飽和ポリエステル、及び、カルボジイミドと反応し得る基を有する樹脂、例えばアクリル樹脂、ラテックスへ添加した場合に、当該樹脂と重合することによりそれらを網目状に架橋し、樹脂の性能の低下させたりブリードアウトすることもなく、従って耐加水分解安定剤及び樹脂架橋剤として有用することのできる、少なくとも2つのオレフィン二重結合を有する新規なカルボジイミド化合物を提供することを主たる目的としてなされた。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため本発明が採用した二重結合を有するカルボジイミドの構成は、式



（式中、 R_1 及び R_3 はそれぞれ、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアルコール、3 - プテン - 1 - オール、4 - ペンテン - 1 - オール、アリルアミン、N - メチルアリルアミン、N - エチル - 2 - メチルアリルアミン、ジアリルアミン、アリルシクロヘキシルアミン、ブタジエンモノオキシド、1, 2 - エポキシ - 5 - ヘキセン、1, 2 - エポキシ - 7 - オクテン、アリルグリシジリエーテル、2 - アリルフェノール、2 - アリルオキシエタノール、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2 - スルフォエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロキシプロパン又はポリプロピレングリコールモノアクリレートからイソシアネート基と反応し得る官能基を除いた有機残基を表し、同一-或いは異なってもよく、 R_2 は 4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロ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、トリレンジイソシアネート又はトリイソプロピリデンフェニルジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは互いに異なる種類のものであっても良く、X は前記イソシアネート基と、前記イソシアネート基と反応し得る官能基との反応で形成された結合を表し、 n は 3 ~ 20 の整数を表す。）

10

20

30

40

50

で表されることを特徴とするものである。

【0008】

又、同じく上記目的を達成するため本発明が採用したエステル結合を有する樹脂用の耐加水分解安定剤、或いは、カルボジイミド基と反応し得る基を有する樹脂又はオレフィン二重結合を有する化合物用の架橋剤の構成は、上記カルボジイミドを主成分とすることを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の態様】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】

本発明の二重結合を有するカルボジイミドは、上記式(1)で表されるものであり、この式(1)において、 R_1 及び R_3 はそれぞれ、少なくとも1つのオレフィン二重結合を有し、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物から当該官能基を除いた、炭素数3~40の有機残基を表している。尚、 R_1 及び R_3 は同一であっても、或いは異なってもよい。

【0011】

上記有機残基としての R_1 及び R_3 を与えるための、少なくとも1つのオレフィン二重結合を有し、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物(以下、二重結合化合物と略す場合がある)としては、具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、アリルアミン、N-メチルアリルアミン、N-エチル-2-メチルアリルアミン、ジアリルアミン、アリルシクロヘキシルアミン、ブタジエンモノオキシド、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-7-オクテン、アリルグリシジルーエテル、2-アリルフェノール、2-アリルオキシエタノール、ペンタエリスリトールトリアリルーエテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、-ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2-スルフォエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン又はポリプロピレングリコールモノアクリレート等を例示することができる。従って、前記 R_1 及び R_3 は、これら二重結合化合物からイソシアネート基と反応し得る官能基を除いた有機残基である。

【0012】

又、上記式(1)において、 R_2 はジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、具体的には、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、或いは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート又はトリイソプロピリデンフェニルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表している。尚、 R_2 は1種類のジイソシアネートに由来する残基であっても、異なる種類、例えば、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートの混合物等に由来する残基であっても良い。

【0013】

更に、上記式(1)において、Xは前記イソシアネート基と、前記イソシアネート基と反応し得る官能基との反応で形成された結合、具体的にはウレタン結合、ウレア結合、イミド結合やアミド結合を表し、 n は3~20の整数を表わしている。

【0014】

上記のように構成される本発明の二重結合を有するカルボジイミドを製造するには、まず、式

10

20

30

40

50

$OCN - (R_2 - NCN)_n - R_2 - NCO \quad \dots (2)$

(式中の R_2 の定義は上記と同一である。)で表されるカルボジイミド変性ジイソシアネートを、対応するジイソシアネートをカルボジイミド触媒の存在下に加熱することにより製造する。

【0015】

上記カルボジイミド化触媒としては、有機リン系化合物が好適であり、特に活性の面でフォスフォレンオキシド類が好ましい。具体的には、3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド、3-メチル-1-エチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1,3-ジメチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-エチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-メチル-2-フォスフォレン-1-オキシド及びこれらの二重結合異性体を例示することができ、中でも工業的に入手の容易な3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシドが特に好ましい。

10

【0016】

前記カルボジイミド化反応は、従来より知られている方法により行うことができ、例えば、任意の脂肪族ジイソシアネートを、それに対し不活性な溶媒に溶解し又は無溶媒で、窒素等の不活性気体の気流下又はバブリング下、上記触媒を全イソシアネートに対し0.1~10重量% (経済的理由を無視すれば、触媒量を増加させることももちろん可能である)、好ましくは0.5~5重量%加え、150~200の反応温度範囲内で加熱及び攪拌することにより、脱二酸化炭素を伴うカルボジイミド化反応を進めればよい。

20

【0017】

又、芳香族ジイソシアネートを使用する場合は、同様にして上記触媒を0.01~1重量%、好ましくは0.01~0.5重量%加え、20~80の反応温度範囲内で加熱及び攪拌すればよい。

【0018】

上記カルボジイミド化反応において、得られるカルボジイミドの重合度を調整するには、反応中のカルボジイミドの重合度を滴定法によってイソシアネートの残存量を測定することにより、随時追跡しておき、所望の重合度のカルボジイミドが生成した段階で、反応温度を例えば30に冷却することにより、反応を停止させ、その段階での重合度のカルボジイミドを得ればよく、又、所望の重合度になった段階で、末端封止剤(イソシアネートと反応し得る官能基を有する不飽和有機化合物)を導入してもよい。

30

【0019】

次いで、得られたカルボジイミド変性ジイソシアネートと、それに対し当量の前記二重結合化合物を、それらに対し不活性な溶媒に溶解し又は無溶媒で加熱して反応させることにより、本発明の二重結合を有するカルボジイミドを得るのである。尚、この際、ウレタン化触媒やウレア化触媒を加えても差し支えない。

【0020】

上記カルボジイミド変性ジイソシアネートと二重結合化合物との反応に使用できる溶媒としては、イソシアネート、カルボジイミドや不飽和有機化合物の官能基に対し不活性であり、カルボジイミド化合物及び不飽和有機化合物を溶解することができるものであれば、特に制限はないが、好ましい溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼンやキシレン等の芳香族炭化水素；クロロフォルム、ジクロロメタンやパークレン等のハロゲン化炭化水素；THF等のエーテル、或いは、テトラメチルキシリレンジイソシアネートを使用した場合については、アセトン等のケトンやDMF等のアミド等を挙げることができる。

40

【0021】

尚、前記ウレタン化触媒やウレア化触媒としては、一般に使用されているものであればよく、特に制限はないが、例えばアミン系の触媒が活性が高いため好ましい。

【0022】

上記反応の終了は、赤外線吸収スペクトル(IR)において、2200~2300 cm^{-1} に観測されるイソシアネート基の消滅により確認することができる。又、反応温度や反応

50

時間は、カルボジイミド変性イソシアネートと二重結合化合物の反応性、使用する触媒の種類や量、二重結合化合物の沸点等によって適宜選択されるが、好ましくは0 ~ 180、更に好ましくは20 ~ 160 であり、反応温度が高すぎたり時間が長すぎたりすると、工業的に不利になるばかりか、オレフィン二重結合が重合してしまう場合があるので好ましくない。

【0023】

更に、合成中及び貯蔵中は、重合を避けるために光を避けることは当然であり、場合によれば適宜の重合禁止剤を加えてもよいが、酸素の存在が重合を阻害するので、酸素が存在すれば重合禁止剤は必ずしも必要ではない。

【0024】

本発明の二重結合を有するカルボジイミドが上記式(1)で表されるものであることは、IR、核磁気共鳴吸収スペクトル(NMR)或いはゲルパーミュエションカラムクロマトグラフィー(GPC)等の分析により、確認することができる。

【0025】

まず、すでに説明したように、IR分析によりイソシアネートと不飽和化合物の官能基が定量的に反応したことは、イソシアネートの吸収が消滅したことにより確認することができる。

【0026】

又、カルボジイミド基の存在は2100~2200 cm⁻¹の吸収より確認でき、更に、二重結合化合物とカルボジイミド化合物のイソシアネートとが反応してできる結合、例えば二重結合化合物におけるエポキシ基、アルコール基やアミノ基とイソシアネートとの反応の場合、それぞれ1700~1800、1700~1800、1400~1700 cm⁻¹に、反応によって生じた結合の吸収が確認することができる。

【0027】

プロトンについてのNMR分析では、4.5~7 ppmに、H₂C=CH-、H₂C=C(R)-のプロトンが観測され、その積分値と、メチル、メチレン等の他のプロトンの積分値と比較することにより、理論量の二重結合が存在することが確認することができる。

【0028】

更に、GPC分析により、スチレン換算の分子量を得、ほぼ理論的な重合度を確認することができる。

【0029】

この新規な本発明のカルボジイミドは、単独又は他のオレフィン二重結合を持つ化合物、即ち、重合性不飽和モノマー、オリゴマー或いは不飽和樹脂と共に、必要に応じて光、熱又は重合開始剤により重合させ、樹脂の強度を向上させることができる他、耐加水分解安定性、耐熱性、耐水性、耐薬品性や各種基材に対し接着性に富む新規なポリマーを得ることができ、つまり従来の上記のような樹脂を改質することができるのである。

【0030】

尚、上記オレフィン二重結合を持つモノマーやオリゴマーとしては、エチレン、プロピレン、スチレン、イソプレン、ブタジエン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸、メチルメタクリル酸、アクリル酸、酢酸ビニル等のモノマーやオリゴマーが、不飽和樹脂としては不飽和ポリエステル樹脂を、それぞれ例示することができる。

【0031】

又、本発明のカルボジイミドは、例えば不飽和ポリエステル樹脂と共に重合すると、不飽和ポリエステル樹脂の強度及び耐加水分解性が向上させることができ、又、カルボジイミド基と反応し得る基を持つ樹脂に添加して重合させると、当該樹脂の耐水性や耐薬品性が向上させることができる。

【0032】

更に、前記分子内に少なくとも一つ重合可能な不飽和結合とイソシアネートと反応しうる基を少なくとも一つ持つ化合物が、親水性の基(例えばエチレンオキシド、プロピレンオ

10

20

30

40

50

キシド、アミン、四級アンモニウム塩、スルホン酸塩等)を分子内に含有するものである場合、カルボジイミドの重合度を適当な範囲とすれば、親水性の不飽和カルボジイミドを得ることができ、これらは水性樹脂の架橋剤としても有用である。

【0033】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0034】

- カルボジイミド変性ジイソシアネートの合成 -

4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI) 3.0 Kgとカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-フォスホレン-1-オキシド、以下、合成例において同じである) 15 gを、5リットルの反応釜に仕込み、機械式攪拌機により200rpmで攪拌しながら、185℃で10時間反応させ、重合度n=3.2のイソシアネート基を末端に持つカルボジイミドを得た(合成番号A)。

【0035】

ジイソシアネートと触媒量及び反応時間を表1に示すように変え、それ以外は上記と同様に合成を行い、合成番号B~Lまでのカルボジイミドを得た。

【0036】

【表1】

合成番号	イソシアネート	量 (kg)	触媒 (g)	反応時間 (hr)	重合度 (n)	分子量	溶媒一量(g)
A	HMDI	3.0	15	10	3.2	960	
B	HMDI	3.0	15	15	10.5	2551	
C	IPDI	3.0	15	12	3.1	775	
D	IPDI	3.0	15	16	10.2	2041	
E	TMXDI	3.0	60	10	3.5	944	
F	TMXDI	3.0	60	15	12.1	2664	
G	TIDI	3.0	3	7	2.9	966	
H	TIDI	3.0	3	15	9.7	2657	
I	MDI	1.0	0.5	4	5.2	1323	THF-900 固形分8.66wt%
J	MDI	1.0	1	2	10.7	2457	THF-900 固形分8.54wt%
K	TDI	1.0	0.5	4	4.6	7730	パークレン-900 固形分8.09wt%
L	TDI	1.0	1	3	12.0	1736	パークレン-900 固形分7.85wt%

【0037】

尚、表1中のジイソシアネートの略号の意味は以下の通りであり、又、重合度及び分子量は、滴定法により求めたNCO%から算出した。

HMDI: 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート

TMXDI: テトラメチルキシリレンジイソシアネート

IPDI: イソホロンジイソシアネート

MDI: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

TDI: トリレンジイソシアネート

TIDI: トリイソプロピリデンフェニルジイソシアネート

【0038】

実施例1

合成番号Aで得られたカルボジイミド変性ジイソシアネート96gに、トルエン50gと

、二重結合化合物としての2-ヒドロキシエチルアクリレートをイソシアネートの1当量にあたる23.2g加え、機械式攪拌機を用い200rpmで攪拌しながら95℃で5時間反応させることにより、分子量1260(ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー〔GPC〕により測定したスチレン換算の分子量〔以下、実施例において同じ〕)の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

【0039】

実施例2乃至27

二重結合化合物及びその量を表2に示すように変え、それ以外は実施例1と同様に合成を行い、表2に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

【0040】

実施例28乃至54

溶媒を使用せず、二重結合化合物の種類及び量を含めて実施例1乃至27と同様にして、表2に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

【0041】

【表2】

実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量	実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量
1	あ	23.2	1260	28	あ	23.2	1260
2	い	26.0	1290	29	い	26.0	1290
3	う	26.0	1310	30	う	26.0	1310
4	え	28.8	1320	31	え	28.8	1320
5	お	59.7	1600	32	お	59.7	1600
6	か	62.4	1700	33	か	62.4	1700
7	き	25.6	1260	34	き	25.6	1260
8	く	28.4	1270	35	く	28.4	1270
9	け	11.6	1160	36	け	11.6	1160
10	こ	14.4	1180	37	こ	14.4	1180
11	さ	17.2	1190	38	さ	17.2	1190
12	せ	19.8	1200	39	せ	19.8	1200
13	そ	19.4	1190	40	そ	19.4	1190
14	た	27.8	1270	41	た	27.8	1270
15	つ	19.6	2200	42	つ	19.6	2200
16	て	25.2	1250	43	て	25.2	1250
17	と	22.8	1220	44	と	22.8	1220
18	な	26.8	1250	45	な	26.8	1250
19	に	20.4	1180	46	に	20.4	1180
20	ぬ	51.3	1490	47	ぬ	51.3	1490
21	ね	70.0	1970	48	ね	70.0	1970
22	の	100.0	2190	49	の	100.0	2190
23	は	74.0	1720	50	は	74.0	1720
24	ひ	32.4	1700	51	ひ	32.4	1700
25	ふ	90.0	2290	52	ふ	90.0	2290
26	へ	45.6	2030	53	へ	45.6	2030
27	ほ	84.0	1990	54	ほ	84.0	1990

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

尚、表 2 中の二重結合化合物の符号の意味は以下の通りである（以下、実施例において同じ）。

あ：2 - ヒドロキシエチルアクリレート

い：2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

う：2 - ヒドロキシプロピルアクリレート

え：2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート

お：ペンタエリスリトールトリアクリレート

か：ペンタエリスリトールトリメタクリレート

き：グリシジルアクリレート

10

く：グリシジルメタクリレート

け：アリルアルコール

こ：3 - ブテン - 1 - オール

さ：4 - ペンテン - 1 - オール

し：アリルアミン

す：N - メチルアリルアミン

せ：N - エチル - 2 - メチルアリルアミン

そ：ジアリルアミン

た：アリルシクロヘキシルアミン

ち：ブタジエンモノオキシド

20

つ：1, 2 - エポキシ - 5 - ヘキセン

て：1, 2 - エポキシ - 7 - オクテン

と：アリルグリシジルエーテル

な：2 - アリルフェノール

に：2 - アリルオキシエタノール

ぬ：ペンタエリスリトールトリアリルエーテル

ね：ポリエチレングリコールモノメタクリレート

の：ポリプロピレングリコールモノメタクリレート

は：ポリエチレングリコールモノアクリレート

ひ：2 - スルフォエチルメタクリレート

30

ふ：ポリエチレングリコールモノアリレート

へ：2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロキシプロパン

ほ：ポリプロピレングリコールモノアクリレート

【 0 0 4 3 】

実施例 5 5 乃至 8 1

カルボジイミド変性ジイソシアネートとして合成番号 B のものを 2 5 5 . 1 g 使用した以外は、二重結合化合物の種類及び量を含めて実施例 2 8 乃至 5 4 と同様にして、表 3 に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

【 0 0 4 4 】

実施例 8 2 乃至 1 0 8

40

カルボジイミド変性ジイソシアネートとして合成番号 C のものを 7 7 . 5 g 使用した以外は、二重結合化合物の種類及び量を含めて実施例 2 8 乃至 5 4 と同様にして、表 3 に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

【 0 0 4 5 】

【表 3】

実施例	二重結合 化合物	量 (g)	分子量	実施例	二重結合 化合物	量 (g)	分子量
55	あ	23.2	2960	82	あ	23.2	1060
56	い	26.0	2980	83	い	26.0	1090
57	う	26.0	3010	84	う	26.0	1120
58	え	28.8	2990	85	え	28.8	1130
59	お	59.7	3260	86	お	59.7	1410
60	か	62.4	3380	87	か	62.4	1500
61	き	25.6	2910	88	き	25.6	1060
62	く	28.4	2890	89	く	28.4	1080
63	け	11.6	2900	90	け	11.6	960
64	こ	14.4	2890	91	こ	14.4	980
65	さ	17.2	2890	92	さ	17.2	1000
66	せ	19.8	2860	93	せ	19.8	1010
67	そ	19.4	2830	94	そ	19.4	990
68	た	27.8	2910	95	た	27.8	1080
69	つ	19.6	3860	96	つ	19.6	2000
70	て	25.2	2910	97	て	25.2	1060
71	と	22.8	2860	98	と	22.8	1030
72	な	26.8	2880	99	な	26.8	1060
73	に	20.4	2810	100	に	20.4	990
74	ぬ	51.3	3100	101	ぬ	51.3	1300
75	ね	70.0	4070	102	ね	70.0	1720
76	の	100.0	4160	103	の	100.0	1960
77	は	74.0	3350	104	は	74.0	1530
78	ひ	32.4	3970	105	ひ	32.4	1430
79	ふ	90.0	4610	106	ふ	90.0	2030
80	へ	45.6	4640	107	へ	45.6	1730
81	ほ	84.0	3900	108	ほ	84.0	1770

10

20

30

【0046】

実施例109乃至135

カルボジイミド変性ジイソシアネートとして合成番号Dのものを204.1g使用した以外は、二重結合化合物の種類及び量を含めて実施例28乃至54と同様にして、表4に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

40

【0047】

【表4】

実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量
109	あ	23.2	2420
110	い	26.0	2440
111	う	26.0	2470
112	え	28.8	2460
113	お	59.7	2730
114	か	62.4	2840
115	き	25.6	2380
116	く	28.4	2370
117	け	11.6	2340
118	こ	14.4	2340
119	さ	17.2	2340
120	せ	19.8	2330
121	そ	19.4	2300
122	た	27.8	2380
123	つ	19.6	3330
124	て	25.2	2380
125	と	22.8	2340
126	な	26.8	2360
127	に	20.4	2290
128	ぬ	51.3	2580
129	ね	70.0	3400
130	の	100.0	3530
131	は	74.0	2830
132	ひ	32.4	3240
133	ふ	90.0	3870
134	へ	45.6	3800
135	ほ	84.0	3290

10

20

30

【0048】

実施例136乃至165

カルボジイミド変性ジイソシアネートとして合成番号Eのものを94.4g、二重結合化合物として以下の表5に示す種類及び量を使用し、50℃で8時間（実施例147乃至151については3時間）反応させた以外は実施例28乃至54と同様にして、表5に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

40

【0049】

実施例166乃至195

カルボジイミド変性ジイソシアネートとして合成番号Fのものを266.4g使用した以外は、二重結合化合物の種類及び量を含めて実施例136乃至165と同様にして（但し、反応時間は、二重結合化合物「し～た」を使用した場合については3時間、その他は8時間とした）、表5に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

【0050】

【表5】

50

実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量	実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量
136	あ	23.2	1240	166	あ	23.2	3080
137	い	26.0	1270	167	い	26.0	3110
138	う	26.0	1300	168	う	26.0	3130
139	え	28.8	1310	169	え	28.8	3110
140	お	59.7	1580	170	お	59.7	3380
141	か	62.4	1680	171	か	62.4	3500
142	き	25.6	1240	172	き	25.6	3030
143	く	28.4	1250	173	く	28.4	3010
144	け	11.6	1150	174	け	11.6	3020
145	こ	14.4	1160	175	こ	14.4	3010
146	さ	17.2	1180	176	さ	17.2	3010
147	し	11.4	1160	177	し	11.4	3050
148	す	14.2	1170	178	す	14.2	3030
149	せ	19.8	1180	179	せ	19.8	2980
150	そ	19.4	1170	180	そ	19.4	2940
151	た	27.8	1250	181	た	27.8	3030
152	ち	14.0	1170	182	ち	14.0	3040
153	つ	19.6	2180	183	つ	19.6	3970
154	て	25.2	1240	184	て	25.2	3030
155	と	22.8	1200	185	と	22.8	2980
156	な	26.8	1230	186	な	26.8	2990
157	に	20.4	1170	187	に	20.4	2920
158	ぬ	51.3	1470	188	ぬ	51.3	3210
159	ね	70.0	1950	189	ね	70.0	4220
160	の	100.0	2170	190	の	100.0	4300
161	は	74.0	1710	191	は	74.0	3470
162	ひ	32.4	1670	192	ひ	32.4	4130
163	ふ	90.0	2270	193	ふ	90.0	4770
164	へ	45.6	2000	194	へ	45.6	4830
165	ほ	84.0	1970	195	ほ	84.0	4040

10

20

30

【0051】

実施例196乃至225

カルボジイミド変性ジイソシアネートとして合成番号Gのものを96.6g使用した以外は、二重結合化合物の種類及び量を含めて実施例136乃至165と同様にして(但し、反応時間は、二重結合化合物「し~た」を使用した場合については3時間、その他は8時間とした)、表6に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

40

【0052】

実施例226乃至255

カルボジイミド変性ジイソシアネートとして合成番号Hのものを265.7g使用した以外は、二重結合化合物の種類及び量を含めて実施例136乃至165と同様にして(但し、反応時間は、二重結合化合物「し~た」を使用した場合については3時間、その他は8時間とした)、表6に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

50

【 0 0 5 3 】

【 表 6 】

実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量	実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量
196	あ	23.2	1270	226	あ	23.2	3080
197	い	26.0	1290	227	い	26.0	3100
198	う	26.0	1320	228	う	26.0	3120
199	え	28.8	1330	229	え	28.8	3110
200	お	59.7	1610	230	お	59.7	3370
201	か	62.4	1700	231	か	62.4	3500
202	き	25.6	1260	232	き	25.6	3020
203	く	28.4	1270	233	く	28.4	3000
204	け	11.6	1170	234	け	11.6	3010
205	こ	14.4	1180	235	こ	14.4	3000
206	さ	17.2	1200	236	さ	17.2	3000
207	し	11.4	1180	237	し	11.4	3040
208	す	14.2	1190	238	す	14.2	3020
209	せ	19.8	1210	239	せ	19.8	2970
210	そ	19.4	1190	240	そ	19.4	2940
211	た	27.8	1280	241	た	27.8	3020
212	ち	14.0	1190	242	ち	14.0	3030
213	つ	19.6	2200	243	つ	19.6	3970
214	て	25.2	1260	244	て	25.2	3020
215	と	22.8	1230	245	と	22.8	2970
216	な	26.8	1260	246	な	26.8	2990
217	に	20.4	1190	247	に	20.4	2910
218	ぬ	51.3	1490	248	ぬ	51.3	3200
219	ね	70.0	1980	249	ね	70.0	4210
220	の	100.0	2200	250	の	100.0	4290
221	は	74.0	1730	251	は	74.0	3460
222	ひ	32.4	1710	252	ひ	32.4	4120
223	ふ	90.0	2300	253	ふ	90.0	4760
224	へ	45.6	2040	254	へ	45.6	4810
225	ほ	84.0	2000	255	ほ	84.0	4030

10

20

30

40

【 0 0 5 4 】

実施例 2 5 6 乃至 2 8 5

カルボジイミド変性ジソシアネートとして合成番号 I のテトラヒドロフラン (T H F) 溶液を 7 6 3 . 7 g 、二重結合化合物として以下の表 7 に示す種類及び量を使用し、5 0 で 6 時間反応させた以外は実施例 1 乃至 2 7 と同様にして、表 7 に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

【 0 0 5 5 】

実施例 2 8 6 乃至 3 1 5

カルボジイミド変性ジソシアネートとして合成番号 J のテトラヒドロフラン (T H F) 溶液を 1 4 3 8 . 5 g 使用した以外は、二重結合化合物の種類及び量を含めて実施例 2 5

50

6乃至285と同様にして、表7に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

【0056】

【表7】

実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量	実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量
256	あ	11.6	1650	286	あ	11.6	2860
257	い	13.0	1670	287	い	13.0	2880
258	う	13.0	1700	288	う	13.0	2910
259	え	14.4	1710	289	え	14.4	2900
260	お	29.8	1980	290	お	29.8	3160
261	か	31.2	2080	291	か	31.2	3290
262	き	12.8	1630	292	き	12.8	2820
263	く	14.2	1640	293	く	14.2	2800
264	け	5.8	1560	294	け	5.8	2790
265	こ	7.2	1570	295	こ	7.2	2790
266	さ	8.6	1580	296	さ	8.6	2790
267	し	5.7	1570	297	し	5.7	2820
268	す	7.1	1580	298	す	7.1	2810
269	せ	9.9	1580	299	せ	9.9	2760
270	そ	9.7	1560	300	そ	9.7	2730
271	た	13.9	1640	301	た	13.9	2810
272	ち	7.0	1580	302	ち	7.0	2820
273	つ	9.8	2580	303	つ	9.8	3760
274	て	12.6	1630	304	て	12.6	2820
275	と	11.4	1600	305	と	11.4	2770
276	な	13.4	1620	306	な	13.4	2780
277	に	10.2	1550	307	に	10.2	2710
278	ぬ	25.6	1850	308	ぬ	25.6	3000
279	ね	35.0	2450	309	ね	35.0	3950
280	の	50.0	2640	310	の	50.0	4050
281	は	37.0	2090	311	は	37.0	3250
282	ひ	16.2	2220	312	ひ	16.2	3840
283	ふ	45.0	2820	313	ふ	45.0	4470
284	へ	22.8	2630	314	へ	22.8	4490
285	ほ	42.0	2430	315	ほ	42.0	3790

【0057】

実施例316乃至345

カルボジイミド変性ジイソシアネートとして合成番号Kのパークレン溶液を477.8g使用した以外は、二重結合化合物の種類及び量を含めて実施例256乃至285と同様にして、表8に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

【0058】

実施例346乃至375

カルボジイミド変性ジイソシアネートとして合成番号1のパークレン溶液を1105.7

10

20

30

40

50

g 使用した以外は、二重結合化合物の種類及び量を含めて実施例 256 乃至 285 と同様にして、表 8 に示す分子量の二重結合を有するカルボジイミドを合成した。

【0059】

【表 8】

実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量	実施例	二重結合化合物	量 (g)	分子量
316	あ	11.6	8500	346	あ	11.6	2090
317	い	13.0	8520	347	い	13.0	2110
318	う	13.0	8540	348	う	13.0	2140
319	え	14.4	8430	349	え	14.4	2140
320	お	29.8	8670	350	お	29.8	2410
321	か	31.2	8870	351	か	31.2	2520
322	き	12.8	8310	352	き	12.8	2070
323	く	14.2	8190	353	く	14.2	2060
324	け	5.8	8540	354	け	5.8	2010
325	こ	7.2	8460	355	こ	7.2	2010
326	さ	8.6	8400	356	さ	8.6	2020
327	し	5.7	8640	357	し	5.7	2030
328	す	7.1	8520	358	す	7.1	2020
329	せ	9.9	8260	359	せ	9.9	2010
330	そ	9.7	8170	360	そ	9.7	1990
331	た	13.9	8260	361	た	13.9	2070
332	ち	7.0	8560	362	ち	7.0	2030
333	つ	9.8	9260	363	つ	9.8	3010
334	て	12.6	8310	364	て	12.6	2060
335	と	11.4	8210	365	と	11.4	2020
336	な	13.4	8180	366	な	13.4	2040
337	に	10.2	8090	367	に	10.2	1970
338	ぬ	25.6	8340	368	ぬ	25.6	2270
339	ね	35.0	10920	369	ね	35.0	2990
340	の	50.0	10590	370	の	50.0	3150
341	は	37.0	8650	371	は	37.0	2520
342	ひ	16.2	11380	372	ひ	16.2	2810
343	ふ	45.0	12130	373	ふ	45.0	3420
344	へ	22.8	13130	374	へ	22.8	3300
345	ほ	42.0	10120	375	ほ	42.0	2920

【0060】

尚、上記のようにして合成した本発明の二重結合を有するカルボジイミドの性状は以下のようであった。

実施例 1 ~ 27 :

淡黄色液体 (溶液)

実施例 28 ~ 54 (48 , 49 , 50 , 52 , 54 , を除く。) 及び 55 ~ 81 (75 , 76 , 77 , 79 , 81 , を除く。)

10

20

30

40

50

：淡黄色固体でmp（軟化点）が35 ~ 45

実施例82 ~ 108（102, 103, 104, 106, 108, を除く）及び109 ~ 135（129, 130, 131, 133, 135, を除く）

：淡黄色固体、mp（軟化点）が35 ~ 55

実施例136 ~ 195：粘度の高い褐色液体

実施例196 ~ 255（219, 220, 221, 223, 225, 249, 250, 251, 253, 255, を除く。）

：淡黄色固体でmp（軟化点）が45 ~ 65

実施例256 ~ 375：淡黄色液体（溶液）

実施例48, 49, 50, 52, 54, 75, 76, 77, 79, 81, 102, 103, 104, 106, 108, 129, 130, 131, 133, 135, 219, 220, 221, 223, 225, 249, 250, 251, 253, 255

：淡黄色粘度の高い液体

【0061】

更に、本発明の二重結合を有するカルボジイミドについては、以下のようにしてその構造を確認した。

【0062】

1. IR

2200 ~ 2300 cm^{-1} のイソシアネートのピークが消滅したことを観察し、これによりイソシアネートと、それに対し当量のイソシアネートと反応し得る基が定量的に反応したことを確認した。又、2100 ~ 2200 cm^{-1} のカルボジイミドのピークを観察し、これにより得られた化合物にはカルボジイミド基が存在し、3000 ~ 3500 cm^{-1} 付近のアルキル由来のC-Hピークとの比が変化していないことから、カルボジイミドの減少は見られず、理論量存在することを確認した。

【0063】

更に、二重結合化合物き、く、ち、つ、て、とを用いた実施例では、1700 ~ 1800 cm^{-1} にエポキシとイソシアネートとの反応によって生じたピークを、同あ、い、う、え、お、か、け、こ、さ、な、に、ぬ、ね、の、は、ひ、ふ、へ、ほを用いた実施例では、1700 ~ 1800 cm^{-1} にアルコールとイソシアネートとの反応によって生じたピークを、同じ、す、せ、そ、たを用いた実施例では、1400 ~ 1700 cm^{-1} にアミンとイソシアネートとの反応によって生じたピークを確認した。

【0064】

2. NMR

4.5 ~ 7 ppmに、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ や $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-$ のプロトンを観察すると共に、分子内のメチル及び/又はメチレン基のプロトンピークの積分値から、二重結合の炭素に結合しているプロトン量を算出し、定量的に不飽和結合が理論量存在することを確認した。

【0065】

- 本発明の二重結合を有するカルボジイミドの耐加水分解安定効果の検定 -

1. 以下の成分よりなる組成物を、直径50mmの円形状の型に20g注入し、100で6時間硬化させた。

不飽和ポリエステル樹脂（武田薬品工業（株）製「ポリマール6316」[商品名]）
100g

実施例1乃至375で合成した二重結合を有するカルボジイミド 5g

過酸化ベンゾイル（BPO） 1g

【0066】

2. 同様に、以下の成分よりなる組成物を、直径50mmの円形状の型に20g注入し、30で2時間ゲル化させ、50で24時間硬化させた。

不飽和ポリエステル樹脂（日立化成工業（株）製「ポリセット5595PT-L」[商品名]） 100g

10

20

30

40

50

実施例 1 乃至 375 で合成した二重結合を有するカルボジイミド 5 g
メチルエチルケトパーオキサイド 1 g

【0067】

3. 実施例 1 乃至 375 で合成した二重結合を有するカルボジイミドを添加しない以外は、上記 1. 及び 2. と同様にして、それぞれに関するブランクとした。

【0068】

上記のような条件で得た樹脂成形物を 90 の熱水中に浸漬し、240 時間後の樹脂の状態を目視で観察し、膨れ、クラックを評価したところ、実施例 1 乃至 375 で合成した二重結合を有するカルボジイミドを添加したのものについては、樹脂成形物の表面は滑らかであったが、カルボジイミドを添加しないブランクについては、表面及び内部にクラックが発生していた。

【0069】

- 本発明の二重結合を有するカルボジイミドの樹脂架橋効果の検定 -

1. 水性アクリル樹脂（ジョンソンアンドジョンソン製：ジョンクリル 61J [商品名]、酸価 195、固形分 30.5% の水溶液）に青色顔料を加え、更に、実施例 48, 49, 50, 52, 54, 75, 76, 77, 79, 81, 102, 103, 104, 106, 108, 129, 130, 131, 133, 135, 159, 160, 161, 163, 165, 189, 190, 191, 193, 195, 219, 220, 221, 223, 225, 249, 250, 251, 253, 255, 279, 280, 281, 283, 285, 309, 310, 311, 313, 315, 339, 340, 341, 343, 345, 369, 370, 371, 373, 375 で合成した二重結合を有するカルボジイミドを当量（樹脂のカルボン酸とカルボジイミド基が当量）加え、PET フィルム状にバーコーターで 100 μm の厚さに製膜し、80 で 30 分乾燥して、30 μm のフィルムを作製した。

【0070】

2. 油性アクリル樹脂（ジョンソンアンドジョンソン製：ジョンクリル J586 [商品名]、酸価 105、固形分 20% のトルエン溶液）に青色顔料を加え、更に、実施例 1 ~ 375 で合成した二重結合を有するカルボジイミドを当量（樹脂のカルボン酸とカルボジイミド基が当量）加え、PET フィルム状にバーコーターで 100 μm の厚さに製膜し、100 で 10 分乾燥して、20 μm のフィルムを作製した。

【0071】

3. 二重結合を有するカルボジイミドを添加しない以外は、上記 1. 及び 2. と同様にして、それぞれに関するブランクとした。

【0072】

上記のようにして得られたそれぞれのフィルムを、脱脂綿に、A : 28% アンモニア、B : 水とメタノール = 4 : 6 の各溶媒を染み込ませたもので軽く擦り、色落ちした回数を評価したところ、本発明の二重結合を有するカルボジイミドを添加したフィルムは、水性、油性共に、各溶媒で 100 回以上擦っても色落ちは見られなかったが、本発明の二重結合を有するカルボジイミドを添加しない油性フィルムでは、溶媒 A は 20 回、溶媒 B は 5 回で、同様に水性フィルムでは、A は 3 回、B は 1 回で色落ちした。

【0073】

【発明の効果】

本発明の二重結合を有するカルボジイミドは、式



で表されるものであり、このカルボジイミドは、エステル結合を有する樹脂用の耐加水分解安定化剤として、或いは、カルボジイミド基と反応し得る基を有する樹脂用又はオレフィン二重結合を有する化合物用の架橋剤として優れた性能を示すものである。

フロントページの続き

(72)発明者 堀江 直史

東京都足立区西新井栄町 1 - 1 8 - 1 日清紡績株式会社東京研究センター内

審査官 爾見 武志

(56)参考文献 西独国特許出願公開第 2 7 1 1 9 5 6 (D E , A)

米国特許第 5 1 0 5 0 1 0 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 267/00

C08K 5/29 - 5/31