

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7017460号
(P7017460)

(45)発行日 令和4年2月8日(2022.2.8)

(24)登録日 令和4年1月31日(2022.1.31)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G	18/09	(2006.01)	C 0 8 G	18/09	0 5 0
C 0 8 G	18/30	(2006.01)	C 0 8 G	18/30	0 2 0
C 0 8 G	18/48	(2006.01)	C 0 8 G	18/48	0 3 3
C 0 8 G	18/73	(2006.01)	C 0 8 G	18/73	
C 0 8 G	18/00	(2006.01)	C 0 8 G	18/00	C

請求項の数 8 (全30頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-81246(P2018-81246)	(73)特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22)出願日	平成30年4月20日(2018.4.20)	(74)代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
(65)公開番号	特開2019-11457(P2019-11457A)	(74)代理人	100149607 弁理士 宇田 新一
(43)公開日	平成31年1月24日(2019.1.24)	(72)発明者	小角 和広 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井 化学株式会社内
審査請求日	令和3年1月6日(2021.1.6)	(72)発明者	品川 亮 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井 化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2017-128387(P2017-128387)	(72)発明者	江崎 昭宏 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井 化学株式会社内
(32)優先日	平成29年6月30日(2017.6.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 ポリカルボジイミド組成物の製造方法、ポリカルボジイミド組成物、水分散組成物、溶液組成物、樹脂組成物および樹脂硬化物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートと、オキシエチレン基を含有する分子量200以上のアルコールを含むアルコール類とをウレタン化反応させるウレタン化工程と、
前記ウレタン化工程における反応生成物を、カルボジイミド化触媒の存在下において加熱し、カルボジイミド化反応させ、ポリカルボジイミド組成物を得るカルボジイミド化工程とを備え、
前記アルコール類が、水を含み、
前記水の割合が、前記ポリイソシアネート100モルに対して1.0モル以下であり、
前記アルコール類が、
オキシエチレン(E O)基およびオキシプロピレン(P O)基を併有するE O P O併有アルコールを含み、
前記E O P O併有アルコールにおいて、オキシエチレン基およびオキシプロピレン基の総質量に対するオキシエチレン基の割合が、20質量%以上80質量%以下であることを特徴とする、ポリカルボジイミド組成物の製造方法。

【請求項2】

前記ポリイソシアネートが、脂肪族ポリイソシアネートであることを特徴とする、請求項1に記載のポリカルボジイミド組成物の製造方法。

【請求項3】

前記ポリイソシアネートがペンタメチレンジイソシアネートであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポリカルボジイミド組成物の製造方法。

【請求項 4】

1 級イソシアネート基を有するポリイソシアネートと、
オキシエチレン基を含有する分子量 200 以上のアルコールを含むアルコール類との反応生成物であり、
前記アルコール類が、水を含み、
前記水の割合が、前記ポリイソシアネート 100 モルに対して 1.0 モル以下であり、
前記アルコール類が、
オキシエチレン (EO) 基およびオキシプロピレン (PO) 基を併有する EOPO 併有 10
アルコールを含み、

前記 EOPO 併有アルコールにおいて、オキシエチレン基およびオキシプロピレン基の
総質量に対するオキシエチレン基の割合が、20 質量%以上 80 質量%以下である
ことを特徴とする、ポリカルボジイミド組成物。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のポリカルボジイミド組成物が、
固形分濃度 5 質量%以上 90 質量%以下の割合で水に分散された水分散液であることを特徴とする、水分散組成物。

【請求項 6】

請求項 4 に記載のポリカルボジイミド組成物が、 20
固形分濃度 5 質量%以上 90 質量%以下の割合で有機溶媒に溶解された溶液であることを特徴とする、溶液組成物。

【請求項 7】

カルボキシル基を有する主剤と、
請求項 4 に記載のポリカルボジイミド組成物を含む硬化剤と
を含有することを特徴とする、樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする、樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】 30

【0001】

本発明は、ポリカルボジイミド組成物の製造方法、ポリカルボジイミド組成物、水分散組成物、溶液組成物、樹脂組成物および樹脂硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、塗料、接着剤、コーティング剤などの分野においては、主剤と硬化剤とを含む樹脂組成物が知られており、硬化剤として、例えば、カルボジイミド系硬化剤が知られている。

【0003】

より具体的には、カルボジイミド系硬化剤としては、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートとポリエチレングリコールモノメチルエーテルと 1 - メトキシ - 2 - プロパノールとをウレタン化反応させ、さらに、カルボジイミド化触媒 (3 - メチル - 1 - フェニル - 2 - ホスホリン - 1 - オキシド) を添加してカルボジイミド化反応させて得られるポリカルボジイミド組成物が、提案されている (例えば、特許文献 1 (実施例 2) 参照。)

【0004】 40

そして、このようなポリカルボジイミド組成物 (硬化剤) と主剤とからなる樹脂組成物を、乾燥および硬化させることによって、塗膜などの樹脂硬化物を得ることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開 WO 2017/119443 パンフレット 50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、上記のようなポリカルボジイミド組成物は、原料であるアルコール類が過剰の水を含有する場合、熱安定性が十分ではなく、製造時の熱によって高粘度化し、生産性（製造作業性、品質など）を低下させるという不具合がある。

【0007】

本発明は、熱安定性および生産性に優れるポリカルボジイミド組成物を得るためのポリカルボジイミド組成物の製造方法、ポリカルボジイミド組成物、ポリカルボジイミド組成物を含む水分散組成物および溶液組成物、ポリカルボジイミド組成物を含む樹脂組成物、さらには、その樹脂組成物を硬化させた樹脂硬化物である。

10

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明〔1〕は、1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートと、オキシエチレン基を含有する分子量200以上のアルコールを含むアルコール類とをウレタン化反応させるウレタン化工程と、前記ウレタン化工程における反応生成物を、カルボジイミド化触媒の存在下において加熱し、カルボジイミド化反応させ、ポリカルボジイミド組成物を得るカルボジイミド化工程とを備え、前記アルコール類が、水を含み、前記水の割合が、前記ポリイソシアネート100モルに対して1.0モル以下である、ポリカルボジイミド組成物の製造方法を含んでいる。

20

【0009】

本発明〔2〕は、前記アルコール類が、オキシエチレン（EO）基およびオキシプロピレン（PO）基を併有するEOP併有アルコールを含み、前記EOP併有アルコールにおいて、オキシエチレン基およびオキシプロピレン基の総質量に対するオキシエチレン基の割合が、20質量%以上80質量%以下である、上記〔1〕に記載のポリカルボジイミド組成物の製造方法を含んでいる。

【0010】

本発明〔3〕は、前記ポリイソシアネートが、脂肪族ポリイソシアネートである、上記〔1〕または〔2〕に記載のポリカルボジイミド組成物の製造方法を含んでいる。

【0011】

本発明〔4〕は、前記ポリイソシアネートがペンタメチレンジイソシアネートである、上記〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載のポリカルボジイミド組成物の製造方法を含んでいる。

30

【0012】

本発明〔5〕は、1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートと、オキシエチレン基を含有する分子量200以上のアルコールを含むアルコール類との反応生成物であり、前記アルコール類が、水を含み、前記水の割合が、前記ポリイソシアネート100モルに対して1.0モル以下である、ポリカルボジイミド組成物を含んでいる。

【0013】

本発明〔6〕は、上記〔5〕に記載のポリカルボジイミド組成物が、固形分濃度5質量%以上90質量%以下の割合で水に分散された水分散液である、水分散組成物を含んでいる。

40

【0014】

本発明〔7〕は、上記〔5〕に記載のポリカルボジイミド組成物が、固形分濃度5質量%以上90質量%以下の割合で有機溶媒に溶解された溶液である、溶液組成物を含んでいる。

【0015】

本発明〔8〕は、カルボキシル基を有する主剤と、上記〔5〕に記載のポリカルボジイミド組成物を含む硬化剤とを含有する、樹脂組成物を含んでいる。

【0016】

本発明〔9〕は、上記〔8〕に記載の樹脂組成物の硬化物である、樹脂硬化物を含んでいる。

50

【発明の効果】

【0017】

本発明のポリカルボジイミド組成物の製造方法では、1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートと、オキシエチレン基を含有する分子量200以上のアルコールを含むアルコール類との反応において、アルコール類の水含有量が所定量以下であるため、熱安定性および生産性に優れたポリカルボジイミド組成物を得ることができる。

【0018】

そのため、本発明のポリカルボジイミド組成物、そのポリカルボジイミド組成物を含む水分散組成物および溶液組成物、さらに、ポリカルボジイミド組成物を含む樹脂組成物は、熱安定性および生産性に優れる。

10

【0019】

また、本発明の樹脂硬化物は、上記の樹脂組成物の硬化物であるため、生産性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明のポリカルボジイミド組成物の製造方法では、まず、1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートと、アルコール類とをウレタン化反応させ、その後、得られる反応生成物を、カルボジイミド化反応させる。これにより、1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートと、アルコール類との反応生成物として、ポリカルボジイミド組成物を得る。

【0021】

より具体的には、この方法では、まず、1級イソシアネート基を有するポリイソシアネート（以下、単にポリイソシアネートと称する場合がある。）と、アルコール類とをウレタン化反応させる（ウレタン化工程）。

20

【0022】

1級イソシアネート基は、イソシアネート基（-NCO）が結合している炭素原子（C）に、水素原子（H）が2つ結合している1価の官能基（-CH₂NCO）と定義される。

【0023】

1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートは、1級イソシアネート基を少なくとも1つ有していればよく、例えば、2級イソシアネート基、3級イソシアネート基などを有していてもよい。

30

【0024】

2級イソシアネート基は、イソシアネート基（-NCO）が結合している炭素原子（C）に、水素原子（H）が1つ結合している2価の官能基（-CHR-NCO（Rは置換基を示す。））と定義される。

【0025】

また、3級イソシアネート基は、イソシアネート基（-NCO）が結合している炭素原子（C）に、水素原子（H）が結合していない3価の官能基（-CR₁R₂-NCO（R₁およびR₂は同種または異種の置換基を示す。））と定義される。

【0026】

1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートとしては、例えば、1級イソシアネート基を有する脂肪族ポリイソシアネート、1級イソシアネート基を有する脂環族ポリイソシアネート、1級イソシアネート基を有する芳香脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

40

【0027】

1級イソシアネート基を有する脂肪族ポリイソシアネートは、1級イソシアネート基を有する鎖状（直鎖状または分岐鎖状：非環式）脂肪族ポリイソシアネートであって、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート）、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）、1,6-ヘキサ

50

メチレンジイソシアネート (HDI)、2, 4, 4 - または 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアネートメチルカプエート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0028】

1級イソシアネート基を有する脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (イソホロンジイソシアネート; IPDI)、1, 3 - または 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンもしくはその混合物 (水添XDI)、ノルボルナンジイソシアネート (NBDI) などの脂環族ジイソシアネートなどが挙げられる。

10

【0029】

1級イソシアネート基を有する芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3 - または 1, 4 - キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物 (XDI) などの芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0030】

これら 1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートは、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

【0031】

1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートとして、耐光性、ハンドリング性および水分散性の観点から、好ましくは、1級イソシアネート基を有する脂肪族ポリイソシアネート、1級イソシアネート基を有する脂環族ポリイソシアネートが挙げられ、耐薬品性の観点から、より好ましくは、1級イソシアネート基を有する脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。

20

【0032】

1級イソシアネート基を有する脂肪族ポリイソシアネートとして、入手容易性の観点から、好ましくは、1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネート (PDI)、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) が挙げられ、より好ましくは、1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネート (PDI) が挙げられる。

【0033】

1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネートは、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートに比べて炭素数が少なく、分子量が小さい。そのため、同じ分子量のポリカルボジイミド組成物を製造する場合、1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネートを用いると、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートを用いる場合に比べ、ポリカルボジイミド組成物中のカルボジイミド基濃度を高くすることができる。その結果、各種物性 (耐水性、耐薬品性など) に優れた樹脂硬化物 (後述) を得ることができる。また、炭素数が奇数である 1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネートは、炭素数が偶数である 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートに比べ、奇数炭素数に由来する非晶構造によって結晶性が低いため、ハンドリング性および分散性に優れ、得られる樹脂硬化物 (後述) の物性を向上させることができる。

30

【0034】

さらに、1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネートを用いると、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートを用いる場合に比べ、後述するウレトニイミン基の熱分解が起こりやすく、そのため、ポリカルボジイミド組成物を収率よく得ることができる。また、低い温度でもハンドリングできるため、ウレトニイミンの高分子量化を抑制できる。

40

【0035】

アルコール類としては、分子量 200 以上のアルコールと、分子量 200 未満のアルコールとが挙げられる。

【0036】

なお、アルコール類が単量体の場合、その分子量は、分子構造から算出することができる。また、アルコール類が重合体の場合、その分子量は、数平均分子量 (ポリスチレン換算

50

)として、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定される。

【0037】

そして、アルコール類は、必須成分として、分子量200以上のアルコールを含んでいる。

【0038】

分子量200以上のアルコールとしては、オキシエチレン基を含有する分子量200以上のアルコール(以下、分子量200以上のオキシエチレン含有アルコールと称する場合がある。)、オキシエチレン基を含有しない分子量200以上のアルコール(以下、分子量200以上のオキシエチレン不含アルコールと称する場合がある。)が挙げられる。

【0039】

分子量200以上のアルコールは、必須成分として、分子量200以上のオキシエチレン含有アルコールを含んでいる。

10

【0040】

オキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)は、2つの炭素原子、4つの水素原子および1つの酸素原子からなる基である。

【0041】

すなわち、オキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)は、1つ以上の水素原子が他の原子団に置換されたもの(例えば、オキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-)など)とは、区別される。

【0042】

また、オキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)は、その末端の炭素原子が、水素原子や炭化水素基に結合したもの(例えば、エチルエーテル基(H-CH₂CH₂O-)、プロピルエーテル基(CH₃-CH₂CH₂O-)など)とも、区別される。

20

【0043】

このようなオキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)構造を分子中に有するアルコールが、オキシエチレン含有アルコールであると定義される。

【0044】

また、分子量200以上のオキシエチレン含有アルコールは、オキシエチレン基の他、オキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-)を含有することができ、そのオキシプロピレン基の有無によって、さらに分類される。

【0045】

具体的には、分子量200以上のオキシエチレン含有アルコールとして、オキシエチレン(EO)基を含有し、オキシプロピレン(PO)基を含有しない分子量200以上のアルコール(以下、分子量200以上のEO含有PO不含アルコールと称する。)と、オキシエチレン(EO)基およびオキシプロピレン(PO)基を併有する分子量200以上のアルコール(以下、分子量200以上のEOPPO併有アルコールと称する。)とが挙げられる。

30

【0046】

分子量200以上のEO含有PO不含アルコールは、1分子中に1つ以上のオキシエチレン基を含有し、オキシプロピレンを含有せず、1つ以上の水酸基を含有する、分子量200以上の有機化合物である。

40

【0047】

そのようなEO含有PO不含アルコールとしては、分子量200以上のEO含有PO不含ポリオール、分子量200以上のEO含有PO不含モノオールが挙げられる。

【0048】

分子量200以上のEO含有PO不含ポリオールは、1分子中に1つ以上のオキシエチレン基を含有し、オキシプロピレンを含有せず、2つ以上の水酸基を含有する、分子量200以上の有機化合物である。

【0049】

分子量200以上のEO含有PO不含ポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレンポリオールなどが挙げられる。

50

【 0 0 5 0 】

ポリオキシエチレンポリオールは、例えば、低分子量ポリオールなどを開始剤として、エチレンオキサイドを付加反応させる（また、プロピレンオキサイドを付加反応させない）ことにより、得ることができる。

【 0 0 5 1 】

低分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する分子量60以上500未満（好ましくは、400未満）の化合物であって、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,2-トリメチルペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、アルカン(C7~20)ジオール、1,3-または1,4-シクロヘキサジメタノールおよびそれらの混合物、1,3-または1,4-シクロヘキサジオールおよびそれらの混合物、水素化ビスフェノールA、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオール、ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリスプロパノールアミンなどの3価アルコール、例えば、テトラメチロールメタン（ペンタエリスリトール）、ジグリセリンなどの4価アルコール、例えば、キシリトールなどの5価アルコール、例えば、ソルビトール、マンニトール、アリトール、イジトール、ダルシトール、アルトリトール、イノシトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコール、例えば、ペルセイトールなどの7価アルコール、例えば、ショ糖などの8価アルコールなどが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

10

20

【 0 0 5 2 】

低分子量ポリオールとして、好ましくは、2価アルコールが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

なお、これら低分子量ポリオールにエチレンオキサイドを付加反応させる方法としては、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。

【 0 0 5 4 】

また、ポリオキシエチレンポリオールの官能基数（水酸基数）は、開始剤（低分子量ポリオールなど）の官能基数（水酸基数の数）と同じであり、例えば、開始剤として2価アルコールを用いる場合には、ポリオキシエチレンポリオールとして、2官能のポリオキシエチレングリコールが得られる。

30

【 0 0 5 5 】

これらEO含有PO不含ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【 0 0 5 6 】

EO含有PO不含ポリオールとして、好ましくは、ポリオキシエチレングリコールが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

分子量200以上のEO含有PO不含モノオールは、1分子中に1つ以上のオキシエチレン基を含有し、オキシプロピレンを含有せず、1つの水酸基を含有する、分子量200以上の有機化合物である。

40

【 0 0 5 8 】

分子量200以上のEO含有PO不含モノオールとしては、例えば、片末端封止ポリオキシエチレングリコールなどが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

片末端封止ポリオキシエチレングリコールは、ポリオキシエチレングリコールの片方の末端水酸基を、オキシアルキレン基により置換したポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルである。

【 0 0 6 0 】

50

片末端封止ポリオキシエチレングリコールは、例えば、上記した2価アルコールの片方の末端水酸基がアルキル基で封止された1価アルコール(ジプロピレングリコールのモノアルキルエーテルなど)を開始剤として、エチレンオキシドを付加反応させる(また、プロピレンオキシドを付加反応させない)ことにより、得ることができる。

【0061】

ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルにおいて、アルキル基の炭素数は、1以上であり、例えば、20以下、好ましくは、8以下、より好ましくは、6以下、さらに好ましくは、4以下、とりわけ好ましくは、2以下である。すなわち、片末端を封止するためのアルキル基として、メチル基、エチル基が挙げられる。そのようなポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルとして、具体的には、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリオキシエチレングリコールモノエチルエーテルが挙げられる。

10

【0062】

これらEO含有PO不含モノオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0063】

EO含有PO不含モノオールとして、好ましくは、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられ、より好ましくは、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。

【0064】

これらEO含有PO不含アルコールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

20

【0065】

EO含有PO不含アルコールとして、好ましくは、EO含有PO不含モノオールが挙げられる。

【0066】

分子量200以上のEOP併有アルコールは、1分子中に1つ以上のオキシエチレン基と、1つ以上のオキシプロピレン基と、1つ以上の水酸基とを併有する、分子量200以上の有機化合物である。

【0067】

このようなEOP併有アルコールとしては、分子量200以上のEOP併有ポリオール、分子量200以上のEOP併有モノオールが挙げられる。

30

【0068】

分子量200以上のEOP併有ポリオールは、1分子中に1つ以上のオキシエチレン基と、1つ以上のオキシプロピレン基と、2つ以上の水酸基とを併有する、分子量200以上の有機化合物である。

【0069】

分子量200以上のEOP併有ポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン(ランダムおよび/またはブロック)共重合体などが挙げられる。

【0070】

ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体(以下、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンポリオールと称する。)は、例えば、上記した低分子量ポリオール(好ましくは、2価アルコール)などを開始剤として、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを付加反応させることにより、得ることができる。

40

【0071】

なお、低分子量ポリオールにエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを付加反応させる方法としては、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。

【0072】

また、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンポリオールの官能基数(水酸基数)は、開始剤(低分子量ポリオールなど)の官能基数(水酸基数の数)と同じであり、例えば、開始剤として2価アルコールを用いる場合には、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンポリオールとして、2官能のポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール

50

が得られる。

【0073】

EOPPO併有ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0074】

EOPPO併有ポリオールとして、好ましくは、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンポリオールが挙げられ、より好ましくは、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールが挙げられる。

【0075】

分子量200以上のEOPPO併有モノオールは、1分子中に1つ以上のオキシエチレン基と、1つ以上のオキシプロピレン基と、1つの水酸基とを併有する、分子量200以上の有機化合物である。

10

【0076】

分子量200以上のEOPPO併有モノオールとしては、例えば、片末端封止ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールなどが挙げられる。

【0077】

片末端封止ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールは、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールの片方の末端水酸基を、オキシアリル基により置換したポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールモノアルキルエーテルである。

【0078】

片末端封止ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールは、例えば、上記した2価アルコールの片方の末端水酸基がアルキル基で封止された1価アルコール(ジプロピレングリコールのモノアルキルエーテルなど)を開始剤として、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドを付加反応させることにより、得ることができる。

20

【0079】

ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールモノアルキルエーテルにおいて、アルキル基の炭素数は、1以上であり、例えば、20以下、好ましくは、8以下、より好ましくは、6以下、さらに好ましくは、4以下、とりわけ好ましくは、2以下である。すなわち、片末端を封止するためのアルキル基として、好ましくは、メチル基、エチル基が挙げられる。そのようなポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールモノアルキルエーテルとして、具体的には、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールモノエチルエーテルが挙げられる。

30

【0080】

これらEOPPO併有モノオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0081】

EOPPO併有モノオールとして、好ましくは、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられ、より好ましくは、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。

【0082】

これらEOPPO併有アルコールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

40

【0083】

EOPPO併有アルコールとして、好ましくは、EOPPO併有モノオールが挙げられる。

【0084】

また、EOPPO併有アルコールにおいて、オキシエチレン基およびオキシプロピレン基の総質量に対するオキシエチレン基の割合は、熱安定性および貯蔵安定性の向上を図る観点から、例えば、1質量%以上、好ましくは、10質量%以上、より好ましくは、20質量%以上、さらに好ましくは、30質量%以上であり、例えば、99質量%以下、好ましくは、90質量%以下、より好ましくは、80質量%以下、さらに好ましくは、70質量%以下である。

50

【 0 0 8 5 】

なお、オキシエチレン基およびオキシプロピレン基の総質量に対するオキシエチレン基の割合は、仕込みから算出することができる。

【 0 0 8 6 】

これら分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン含有アルコールは、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

【 0 0 8 7 】

分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン含有アルコールとして、熱安定性および貯蔵安定性の向上を図る観点から、好ましくは、E O P O 併有アルコールが挙げられ、より好ましくは、E O P O 併有モノオールが挙げられる。

10

【 0 0 8 8 】

換言すれば、分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン含有アルコールは、好ましくは、E O P O 併有アルコール（より好ましくは、E O P O 併有モノオール）を単独で含有する。

【 0 0 8 9 】

また、分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン含有アルコールが、オキシエチレン基の繰返し単位を有する場合、その繰返し単位数は、例えば、2 以上、好ましくは、3 以上、より好ましくは、5 以上、さらに好ましくは、1 0 以上であり、例えば、6 0 以下、好ましくは、5 0 以下である。

【 0 0 9 0 】

オキシエチレン基の繰返し単位数が上記範囲であれば、合成時の安定性と、ポリカルボジイミド組成物の水分散性の向上を図ることができる。

20

【 0 0 9 1 】

また、分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン含有アルコールの分子量（数平均分子量）は、2 0 0 以上、好ましくは、2 5 0 以上、より好ましくは、3 0 0 以上、さらに好ましくは、4 0 0 以上であり、例えば、5 0 0 0 以下、好ましくは、3 0 0 0 以下、より好ましくは、2 0 0 0 以下、さらに好ましくは、1 0 0 0 以下である。

【 0 0 9 2 】

分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン含有アルコールの分子量（数平均分子量）が上記範囲であれば、合成時の安定性と、ポリカルボジイミド組成物の水分散性の向上を図ることができる。

30

【 0 0 9 3 】

また、分子量 2 0 0 以上のアルコールは、上記した分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン含有アルコールの他、任意成分として、分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン不含アルコールを含有することができる。

【 0 0 9 4 】

なお、オキシエチレン基（- C H ₂ C H ₂ O - ）を分子中に有していないアルコールが、オキシエチレン不含アルコールであると定義される。

【 0 0 9 5 】

分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン不含アルコールとして、より具体的には、例えば、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、ノナデカノール、エイコサノールなどのオキシエチレン基を含有しない分子量 2 0 0 以上のモノオール、例えば、ビスフェノール A、水添ビスフェノール A などのオキシエチレン基を含有しない分子量 2 0 0 以上のポリオールなどが挙げられる。

40

【 0 0 9 6 】

これら分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン不含アルコールは、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

【 0 0 9 7 】

分子量 2 0 0 以上のオキシエチレン不含アルコールの分子量（数平均分子量）は、2 0 0 以上、好ましくは、2 5 0 以上、より好ましくは、3 0 0 以上、さらに好ましくは、4 0

50

0以上であり、例えば、5000以下、好ましくは、3000以下、より好ましくは、2000以下、さらに好ましくは、1000以下である。

【0098】

分子量200以上のアルコールにおいて、オキシエチレン不含アルコールの含有割合は、特に制限されず、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、適宜設定される。

【0099】

分子量200以上のアルコールは、水分散性の観点から、好ましくは、分子量200以上のオキシエチレン不含アルコールを含有せず、分子量200以上のオキシエチレン含有アルコールを単独で含有する。

【0100】

また、アルコール類は、上記した分子量200以上のアルコールの他、任意成分として、分子量200未満のアルコールを含有することができる。

【0101】

分子量200未満のアルコールとしては、オキシエチレン基を含有する分子量200未満のアルコール（以下、分子量200未満のオキシエチレン含有アルコールと称する場合がある。）、オキシエチレン基を含有しない分子量200未満のアルコール（以下、分子量200未満のオキシエチレン不含アルコールと称する場合がある。）が挙げられる。

【0102】

分子量200未満のオキシエチレン含有アルコールとしては、例えば、エチレングリコール（ $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ ）、ジエチレングリコール（ $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ ）などのオキシエチレン基を含有する分子量200未満のポリオール、例えば、2-メトキシエタノール（ $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ ）、2-エトキシエタノール（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ ）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（別名カルピトール）（ $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ ）などのオキシエチレン基を含有する分子量200未満のモノオールなどが挙げられる。

【0103】

分子量200未満のオキシエチレン含有アルコールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0104】

分子量200未満のオキシエチレン不含アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノールなどのオキシエチレン基を含有しない分子量200未満のモノオール、例えば、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどのオキシエチレン基を含有しない分子量200未満のポリオールなどが挙げられる。

【0105】

分子量200未満のオキシエチレン不含アルコールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0106】

これら分子量200未満のアルコールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0107】

分子量200未満のアルコールの分子量（数平均分子量）は、200未満、好ましくは、150以下、より好ましくは、100以下であり、例えば、30以上、好ましくは、40以上である。

【0108】

アルコール類において、分子量200未満のアルコールの含有割合は、特に制限されず、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、適宜設定される。

【0109】

アルコール類は、水分散性および耐水性のバランスの観点から、好ましくは、分子量20

10

20

30

40

50

0未満のアルコールを含有することなく、分子量200以上のアルコールを単独で含有し、より好ましくは、分子量200以上のオキシエチレン含有アルコールを単独で含有する。

【0110】

アルコール類中のオキシエチレン基の含有割合は、特に制限されないが、得られるポリカルボジイミド組成物のオキシエチレン基の含有割合が所定範囲となるように、調整される。

【0111】

具体的には、ポリカルボジイミド組成物のオキシエチレン基の含有割合は、例えば、3質量%以上、好ましくは、10質量%以上、より好ましくは、15質量%以上であり、例えば、50質量%以下、好ましくは、40質量%以下、より好ましくは、35質量%以下である。

10

【0112】

オキシエチレン基の含有割合が上記範囲であれば、ポリカルボジイミド組成物の、溶剤に対する溶解性および水分散性の向上を図ることができ、また、耐水性に優れた樹脂硬化物（後述）を得ることができる。

【0113】

なお、オキシエチレン基の含有割合は、仕込み量から算出することができる。

【0114】

一方、このようなアルコール類は、水を含有する場合がある。

【0115】

例えば、市販品のアルコール類や、常法で得られるアルコール類において、水の含有量は、アルコール類および水の総量に対して、通常、5000ppmを超過する。また、ポリイソシアネート100モルに対する水の割合（後述）が、通常、1.0モルを超過する。

20

【0116】

しかし、アルコール類が、上記の割合で水を含有している場合、得られるポリカルボジイミド組成物の熱安定性が十分ではなく、製造時の熱によって高粘度化し、生産性（製造作業性、品質など）を低下させるという不具合がある。

【0117】

そこで、この方法では、ウレタン化工程の前に、好ましくは、アルコール類を脱水処理し、アルコール類中の水の割合を所定範囲に調整する（脱水工程）。

【0118】

脱水処理としては、特に制限されないが、例えば、加熱処理、減圧処理、ろ過処理、遠心脱水処理、乾燥剤（脱水剤）処理などが挙げられる。これら脱水処理は、単独使用または2種類以上併用することができる。

30

【0119】

脱水処理として、好ましくは、加熱処理および減圧処理が挙げられ、より好ましくは、それらの併用（すなわち、加熱減圧処理）が挙げられる。

【0120】

一方、このような脱水処理において、アルコール類の水を完全に除去する場合、高レベルに加熱および減圧する必要が生じ、また、長時間処理する必要が生じるなど、高コスト化を惹起し、生産性に劣る。

40

【0121】

そのため、脱水工程では、低コスト化および生産性の観点から、完全に水を除去することなく、水の少なくとも一部をアルコール類中に残存させる。すなわち、アルコール類は、上記のアルコールと水とを含有するアルコール組成物である。

【0122】

このような観点から、加熱減圧処理における温度条件は、例えば、50以上、好ましくは、100以上であり、例えば、300以下、好ましくは、200以下である。

【0123】

また、圧力条件は、例えば、0.01kPa以上、好ましくは、0.1kPa以上、より好ましくは、1kPa以上であり、例えば、10kPa以下、好ましくは、5kPa以下

50

、より好ましくは、3 kPa以下、さらに好ましくは、2 kPa以下である。

【0124】

また、処理時間は、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上、より好ましくは、3時間以上であり、例えば、20時間以下、好ましくは、10時間以下、より好ましくは、5時間以下である。

【0125】

これにより、水の含有量が低減されたアルコール類が得られる。

【0126】

水の含有量は、アルコール類および水の総量に対して、例えば、10 ppm以上、好ましくは、100 ppm以上、より好ましくは、200 ppm以上であり、例えば、5000 ppm以下、好ましくは、3000 ppm以下、より好ましくは、1000 ppm以下である。

10

【0127】

水の含有量は、後述する実施例に準拠して、カールフィッシャー法により測定できる。

【0128】

また、水の含有量は、ポリイソシアネートとアルコール類とのウレタン化反応時において、ポリイソシアネートとアルコール類中の水とのモル比が所定範囲となるように、調整される。

【0129】

具体的には、水の割合は、ポリイソシアネート100モルに対して、例えば、0.01モル以上、好ましくは、0.05モル以上であり、1.0モル以下、好ましくは、0.9モル以下である。

20

【0130】

ポリイソシアネートに対する水の割合が上記上限以下であれば、ポリカルボジイミド組成物の熱安定性の向上を図ることができ、製造時におけるポリカルボジイミド組成物の高粘度化を抑制できる。

【0131】

また、水の割合は、ポリカルボジイミド組成物の粘度上昇率を抑制する観点から、より好ましくは、ポリイソシアネート100モルに対して、0.10モル以上、さらに好ましくは、0.12モル以上であり、また、より好ましくは、0.40モル以下、さらに好ましくは、0.30モル以下である。

30

【0132】

また、水の割合は、ポリカルボジイミド組成物の低粘度化を図る観点から、好ましくは、ポリイソシアネート100モルに対して、0.40モルを超過、さらに好ましくは、0.50モル以上であり、また、より好ましくは、0.80モル以下、さらに好ましくは、0.60モル以下である。

【0133】

ポリイソシアネートに対する水の割合は、仕込み量から算出することができる。

【0134】

そして、この方法では、上記の脱水工程で脱水されたアルコール類と、上記したポリイソシアネートとをウレタン化反応させる（ウレタン化工程）。

40

【0135】

ウレタン化工程において、ポリイソシアネートとアルコール類との反応割合は、ポリイソシアネートと、アルコール類中の水とのモル比が上記範囲となるように、設定される。

【0136】

より具体的には、ポリイソシアネートおよびアルコール類の種類にもよるが、ポリイソシアネートとアルコール類との反応割合は、アルコール類の水酸基に対する、ポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比(NCO/OH)として、例えば、2を超過し、好ましくは、3以上、より好ましくは、4以上であり、例えば、16以下、好ましくは、14以下、より好ましくは、10以下である。すなわち、ウレタン化工程では、好ましくは、

50

水酸基に対してイソシアネート基が過剰となる割合で反応させる。

【0137】

ポリイソシアネートとアルコール類との反応割合が上記範囲内であれば、熱安定性に優れたポリカルボジイミド組成物が得られる。

【0138】

また、この反応においては、必要に応じて、例えば、アミン類や有機金属化合物などの公知のウレタン化触媒を添加してもよい。

【0139】

アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N-メチルモルホリンなどの3級アミン類、例えば、テトラエチルヒドロキシルアンモニウムなどの4級アンモニウム塩、例えば、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。

10

【0140】

有機金属化合物としては、例えば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメルカプチド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジラウレート(ジラウリン酸ジブチル錫(IV))、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジメルカプチド、ジオクチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジクロリドなどの有機錫系化合物、例えば、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛などの有機鉛化合物、例えば、ナフテン酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物、例えば、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、例えば、オクテン酸銅などの有機銅化合物、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物などが挙げられる。

20

【0141】

さらに、ウレタン化触媒として、例えば、炭酸カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウムなどのカリウム塩が挙げられる。

【0142】

これらウレタン化触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0143】

なお、ウレタン化触媒の配合割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

30

【0144】

また、ウレタン化工程における反応条件は、ポリイソシアネートおよびアルコール類の種類や、上記の当量比(NCO/OH)などに応じて、設定される。

【0145】

より具体的には、ウレタン化工程における反応条件は、例えば、常圧および不活性ガス(例えば、窒素ガス)雰囲気下において、反応温度が、例えば、30以上、好ましくは、60以上であり、例えば、150以下、好ましくは、120以下である。また、反応時間が、例えば、1時間以上、好ましくは、3時間以上であり、例えば、50時間以下、好ましくは、40時間以下である。

【0146】

これにより、ポリイソシアネートのウレタン変性体(アルコール変性体)を得ることができる。なお、ポリイソシアネートのウレタン変性体(アルコール変性体)は、分子末端にイソシアネート基を有する。

40

【0147】

次いで、この方法では、上記のウレタン化工程における反応生成物を含む反応液を、カルボジイミド化触媒の存在下において加熱し、カルボジイミド化反応させる(カルボジイミド化工程)。

【0148】

カルボジイミド化触媒としては、特に制限されないが、例えば、トリアルキルリン酸エステル系化合物、フォスフォレンオキシド系化合物、フォスフォレンスルフィド系化合物、

50

ホスフィンオキシド系化合物、ホスフィン系化合物などが挙げられる。

【0149】

トリアルキルリン酸エステルとしては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリオクチルホスフェートなどの炭素数3～24のトリアルキルリン酸エステル系化合物などが挙げられる。

【0150】

フォスフォレンオキシド系化合物としては、例えば、3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド(MPPO)、1-エチル-3-メチル-2-フォスフォレン-1-オキシド(EMPO)、1-ブチル-3-メチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-ベンジル-3-メチル-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-メチル-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-オキシドおよびこれらの二重結合異性体などの炭素数4～18のフォスフォレンオキシド系化合物などが挙げられる。

10

【0151】

フォスフォレンスルフィド系化合物としては、例えば、1-フェニル-2-フォスフォレン-1-スルフィドなどの炭素数4～18のフォスフォレンスルフィド系化合物などが挙げられる。

【0152】

ホスフィンオキシド系化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシドなどの炭素数3～21のホスフィンオキシド系化合物などが挙げられる。

20

【0153】

ホスフィン系化合物としては、例えば、ビス(オキサジフェニルホスフィノ)エタンなどの炭素数3～30のホスフィン系化合物などが挙げられる。

【0154】

これらカルボジイミド化触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0155】

カルボジイミド化触媒として、好ましくは、フォスフォレンオキシド系化合物が挙げられ、より好ましくは、3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-エチル-3-メチル-2-フォスフォレン-1-オキシドが挙げられる。

30

【0156】

上記のカルボジイミド化触媒を用いれば、カルボジイミド化の活性を向上して、反応温度を低下させることができ、また、ウレトニイミン化などの副反応を抑制して、ポリカルボジイミド組成物を収率よく得ることができ、また、カルボジイミド基の含有量の向上を図ることができる。

【0157】

カルボジイミド化触媒として、耐水性に優れた樹脂硬化物(後述)を得る観点から、とりわけ好ましくは、3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシドが挙げられる。

40

【0158】

カルボジイミド化触媒の配合割合は、ポリイソシアネート(ウレタン化工程において用いられたポリイソシアネート)100質量部に対して、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、0.05質量部以上であり、例えば、20質量部以下、好ましくは、10質量部以下である。

【0159】

また、カルボジイミド化工程における反応条件は、得られるポリカルボジイミド組成物のカルボジイミド基の含有割合が、後述する特定範囲となるように設定される。より具体的には、カルボジイミド化反応の進行を図り、ウレトニイミンの低減を図る観点から、常圧および不活性ガス(窒素ガスなど)雰囲気下において、反応温度が、例えば、125以

50

上、好ましくは、130 以上、より好ましくは、135 以上であり、例えば、180 以下、好ましくは、170 以下、より好ましくは、160 以下である。また、反応時間が、例えば、1 時間以上、好ましくは、3 時間以上であり、例えば、50 時間以下、好ましくは、40 時間以下である。

【0160】

このような条件で反応させることにより、ウレタン化工程で得られた反応生成物（ポリイソシアネートのウレタン変性体）が、イソシアネート基を介して脱炭酸縮合し、効率よくカルボジイミド基を生成することができる。

【0161】

より具体的には、反応温度が上記下限以上であれば、生成したウレトニイミンがカルボジイミドとイソシアネート基に分解する反応を促進しつつ、カルボジイミド化反応を進行させることができる。上記下限未満の温度であると、この熱分解反応が非常に起こりにくくなり、ウレトニイミンの含有量が増加し、カルボジイミド基の含有率が低下する。また、ウレトニイミンの増加による分子量が増加し、反応液が固化する場合がある。一方、反応温度が上記上限以下であれば、重合ロスを低減することができる。上記上限温度を超えてしまうと、カルボジイミド化、ウレトニイミン化以外の重合反応が促進され、カルボジイミド基の含有量が低下するだけでなく、分子量増加によって反応液が固化しやすくなる。

10

【0162】

また、カルボジイミド化工程では、円滑にカルボジイミド化反応させ、また、脱炭酸縮合を促進する観点から、好ましくは、有機溶媒の存在下において、反応液を還流させる。すなわち、還流下において、カルボジイミド化反応させる。

20

【0163】

有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、例えば、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミルなどのアルキルエステル類、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルカルピトールアセテート、エチルカルピトールアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PMA）、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル類、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル類、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メチル、ヨウ化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性非プロトン類などが挙げられる。これら有機溶媒は、単独使用または2種類以上併用することもできる。

30

40

【0164】

有機溶媒として、好ましくは、還流時の温度が、上記した反応温度の範囲内である有機溶媒が挙げられる。

【0165】

そのような有機溶媒として、具体的には、キシレン、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

【0166】

有機溶媒の配合割合は、特に制限されないが、ポリイソシアネート（ウレタン化工程において用いられたポリイソシアネート）100質量部に対して、例えば、50質量部以上、

50

好ましくは、100質量部以上であり、例えば、2000質量部以下、好ましくは、500質量部以下である。

【0167】

有機溶媒の存在下で反応液を還流させることにより、ウレトニミンの分解反応を促進しつつ、円滑にカルボジイミド化反応させることができ、また、イソシアネート基のカルボジイミド化に伴って生じる炭酸ガスを脱離させることができるため、カルボジイミド化の促進を図ることができる。

【0168】

そして、このような方法によって、ウレタン基およびカルボジイミド基を含有し、また、場合によりウレトニミン基を含有するポリカルボジイミド組成物が得られる。

10

【0169】

より具体的には、まず、ウレタン化工程において、ポリイソシアネートのイソシアネート基に由来するウレタン基が生成する。

【0170】

次いで、ウレタン化工程で得られた反応生成物（ポリイソシアネートのウレタン変性体）が、カルボジイミド化工程において加熱されると、分子末端のイソシアネート基に由来するカルボジイミド基が生成し、また、場合により、生成したカルボジイミド基の一部が分子末端のイソシアネート基と反応し、ウレトニミン基が生成する。なお、ウレトニミン基は、カルボジイミド化工程において加熱が継続されることにより熱分解され、カルボジイミド基と、分子末端のイソシアネート基とが再生し、さらに、分子末端のイソシアネート基に由来するカルボジイミド基が生成する。

20

【0171】

このようにして、ポリイソシアネートのイソシアネート基が、ウレタン基およびカルボジイミド基（さらに、場合によりウレトニミン基）に変換される。

【0172】

その結果、ウレタン基およびカルボジイミド基を含有し、また、場合によりウレトニミン基を含有するポリカルボジイミド組成物が得られる。

【0173】

また、この方法では、必要に応じて、上記したカルボジイミド化工程において得られたポリカルボジイミド組成物と、アルコール類とを、さらに反応させることもできる。なお、以下において、カルボジイミド化工程の前のウレタン化工程を、第1ウレタン化工程と称し、また、カルボジイミド化工程の後のウレタン化工程を、第2ウレタン化工程と称する場合がある。

30

【0174】

具体的には、カルボジイミド化工程において得られたポリカルボジイミド組成物が、さらに、分子末端にイソシアネート基を有する場合には、そのポリカルボジイミド組成物とアルコール類とを反応させることにより、分子末端のイソシアネート基をウレタン化することができる。

【0175】

第2ウレタン化工程において、アルコール類としては、上記した分子量200以上のオキシエチレン含有アルコールなどが挙げられる。

40

【0176】

第2ウレタン化工程におけるアルコール類の配合割合は、第1ウレタン化工程で用いられるアルコール類と、第2ウレタン化工程で用いられるアルコール類との総量が、第1ウレタン化工程で用いられるポリイソシアネートに対して所定の割合となるように、調整される。

【0177】

具体的には、第1ウレタン化工程で用いられるアルコール類の水酸基と、第2ウレタン化工程で用いられるアルコール類の水酸基との総量に対して、ポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が、例えば、2を超過し、好ましくは、3以上、よ

50

り好ましくは、4以上であり、例えば、16以下、好ましくは、14以下、より好ましくは、10以下である。

【0178】

また、この反応においては、必要に応じて、上記したウレタン化触媒を添加してもよい。なお、ウレタン化触媒の配合割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0179】

また、第2ウレタン化工程における反応条件としては、常圧および不活性ガス（例えば、窒素ガス）雰囲気下において、反応温度が、上記カルボジイミド化工程の反応温度と同じ範囲であることが好ましい。また、反応時間が、例えば、15分以上、好ましくは、30分以上であり、例えば、5時間以下、好ましくは、1時間以下である。

10

【0180】

これにより、ポリカルボジイミド組成物が有する分子末端のイソシアネート基と、アルコール類が有する水酸基とが、ウレタン化反応する。

【0181】

その結果、分子末端にイソシアネート基を有さない、または、分子末端のイソシアネート基が低減されたポリカルボジイミド組成物が得られる。

【0182】

なお、第2ウレタン化工程が実施されると、アルコール類由来の副生成物が多くなり、分子量が急激に増加して流動性が低下し、作業性が低下する場合や、また、水分散組成物における分散性が低下する場合がある。そのため、好ましくは、第2ウレタン化工程を実施せず、第1ウレタン化工程およびカルボジイミド化工程のみを実施する。

20

【0183】

なお、ポリカルボジイミド組成物の製造方法は、上記に限定されず、例えばポリイソシアネートとカルボジイミド化触媒とアルコール類とを一括配合し、加熱することもできる。

【0184】

また、必要に応じて、ポリカルボジイミド組成物から、例えば、未反応のポリイソシアネート、未反応のアルコール類、低分子量化合物（副生成物）、有機溶媒、カルボジイミド化触媒、ウレタン化触媒などを、蒸留、抽出、ろ過などの公知の方法によって除去することもできる。

30

【0185】

また、ポリカルボジイミド組成物には、必要に応じて、さらに、公知の添加剤、例えば、貯蔵安定剤（o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミドなど）、可塑剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、耐光安定剤、酸化防止剤、離型剤、触媒、顔料、染料、滑剤、フィラー、加水分解防止剤などを、適宜のタイミングで添加することができる。なお、添加剤の添加割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0186】

また、ポリカルボジイミド組成物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0187】

このようにして得られるポリカルボジイミド組成物のカルボジイミド当量（g/mol）は、例えば、350以上、好ましくは、360以上、より好ましくは、370以上、さらに好ましくは、380以上、とりわけ好ましくは、390以上であり、450以下、好ましくは、440以下、より好ましくは、430以下、さらに好ましくは、420以下、とりわけ好ましくは、410以下である。

40

【0188】

なお、カルボジイミド当量（g/mol）は、 ^{13}C -NMRなどの公知の方法で測定される。

【0189】

また、このようにして得られるポリカルボジイミド組成物のオキシエチレン基の含有割合

50

は、上記したように、例えば、3質量%以上、好ましくは、10質量%以上、より好ましくは、15質量%以上であり、例えば、50質量%以下、好ましくは、40質量%以下、より好ましくは、35質量%以下である。

【0190】

ポリカルボジイミド組成物のオキシエチレン基の含有割合が上記範囲であれば、水分散組成物（後述）および溶液組成物の両方を得ることができる。

【0191】

そして、上記のポリカルボジイミド組成物の製造方法では、1級イソシアネート基を有するポリイソシアネートと、オキシエチレン基を含有する分子量200以上のアルコールを含むアルコール類との反応において、アルコール類の水含有量が所定量以下であるため、熱安定性および生産性に優れるポリカルボジイミド組成物を得ることができる。

10

【0192】

そのため、上記のポリカルボジイミド組成物は、樹脂硬化物を得るための樹脂組成物において、硬化剤として好適に用いられる。

【0193】

樹脂組成物は、ポリカルボジイミド組成物を含む硬化剤と、カルボキシル基を有する主剤とを含有している。

【0194】

硬化剤は、ポリカルボジイミド組成物を含んでいれば、特に制限されないが、例えば、ポリカルボジイミド組成物が水に分散された水分散液（以下、水分散組成物と称する。）や、ポリカルボジイミド組成物が有機溶媒に溶解された溶液（以下、溶液組成物と称する。）などとして調製される。

20

【0195】

水分散組成物は、ポリカルボジイミド組成物と水とを含有している。

【0196】

ポリカルボジイミド組成物を水に分散させる方法としては、特に制限されず、ポリカルボジイミド組成物に水を添加し、攪拌する方法や、水にポリカルボジイミド組成物を添加し、攪拌する方法などが挙げられる。好ましくは、ポリカルボジイミド組成物に水を添加する。

【0197】

ポリカルボジイミド組成物と水との割合は、特に制限されないが、水分散組成物におけるポリカルボジイミド組成物（樹脂成分）の濃度（すなわち、固形分濃度）が、例えば、5質量%以上、好ましくは、10質量%以上であり、例えば、90質量%以下、好ましくは、80質量%以下である。

30

【0198】

硬化剤が水分散組成物であれば、水系樹脂（主剤）との相溶性の向上を図ることができ、また、耐水性および耐薬品性に優れた硬化物を得ることができる。また、このような水分散組成物は、上記ポリカルボジイミド組成物を含むため、熱安定性および生産性に優れる。

【0199】

溶液組成物は、ポリカルボジイミド組成物と有機溶媒とを含有している。

40

【0200】

有機溶媒としては、上記した有機溶媒が挙げられ、好ましくは、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレンが挙げられる。

【0201】

ポリカルボジイミド組成物を有機溶媒に溶解させる方法としては、特に制限されず、ポリカルボジイミド組成物に有機溶媒を添加し、攪拌する方法や、有機溶媒にポリカルボジイミド組成物を添加し、攪拌する方法などが挙げられる。好ましくは、ポリカルボジイミド組成物に有機溶媒を添加する。

【0202】

ポリカルボジイミド組成物と有機溶媒との割合は、特に制限されないが、溶液組成物にお

50

けるポリカルボジイミド組成物（樹脂成分）の濃度（すなわち、固形分濃度）が、例えば、5質量%以上、好ましくは、10質量%以上であり、例えば、90質量%以下、好ましくは、80質量%以下である。

【0203】

硬化剤が溶液組成物であれば、油系樹脂（主剤）との相溶性の向上を図ることができ、また、耐水性および耐薬品性に優れた硬化物を得ることができる。また、このような溶液組成物は、上記ポリカルボジイミド組成物を含むため、熱安定性および生産性に優れる。

【0204】

カルボキシル基を有する主剤としては、カルボキシル基を有する水系樹脂、カルボキシル基を有する油系樹脂などが挙げられる。

10

【0205】

カルボキシル基を有する水系樹脂としては、例えば、カルボキシル基を有する親水性高分子が挙げられ、具体的には、カルボキシル基を有する親水性ポリエステル樹脂、カルボキシル基を有する親水性ポリアミド樹脂、カルボキシル基を有する親水性ポリウレタン樹脂、カルボキシル基を有する親水性アクリル樹脂、カルボキシル基を有する親水性ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン - ポリエチレン（ランダム・ブロック）共重合体、その他、繰り返し単位の炭素数が4以上のポリオレフィン）樹脂などが挙げられる。これらカルボキシル基を有する水系樹脂は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0206】

カルボキシル基を有する水系樹脂として、好ましくは、カルボキシル基を有する親水性ポリウレタン樹脂、カルボキシル基を有する親水性アクリル樹脂が挙げられる。

20

【0207】

カルボキシル基を有する油系樹脂としては、例えば、カルボキシル基を有する疎水性高分子が挙げられ、具体的には、カルボキシル基を有する疎水性ポリエステル樹脂、カルボキシル基を有する疎水性ポリアミド樹脂、カルボキシル基を有する疎水性ポリウレタン樹脂、カルボキシル基を有する疎水性アクリル樹脂、カルボキシル基を有する疎水性ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン - ポリエチレン（ランダム・ブロック）共重合体、その他、繰り返し単位の炭素数が4以上のポリオレフィン）樹脂などが挙げられる。これらカルボキシル基を有する油系樹脂は、単独使用または2種類以上併用することができる。

30

【0208】

カルボキシル基を有する油系樹脂として、好ましくは、カルボキシル基を有する疎水性ポリウレタン樹脂、カルボキシル基を有する疎水性アクリル樹脂が挙げられる。

【0209】

これらは単独使用または2種類以上併用することができる。

【0210】

主剤および硬化剤として、好ましくは、主剤が水系樹脂であり、硬化剤が水分散組成物である組み合わせが挙げられる。また、好ましくは、主剤が油系樹脂であり、硬化剤が溶液組成物である組み合わせも挙げられる。

40

【0211】

樹脂組成物として、有機溶媒を低減し、地球環境を保護する観点から、好ましくは、水系主剤と水分散組成物との組み合わせが挙げられる。

【0212】

また、樹脂組成物は、上記した主剤と上記した硬化剤とを含有していれば、特に制限はなく、主剤および硬化剤が個別に用意され、使用時に混合される二液タイプであってもよく、また、主剤および硬化剤が予め混合されている一液タイプであってもよい。

【0213】

樹脂組成物として、好ましくは、二液タイプの樹脂組成物が挙げられる。

【0214】

50

主剤および硬化剤の含有割合は、それらの総量 100 質量部に対して、主剤が、例えば、10 質量部以上、好ましくは、30 質量部以上であり、例えば、99.5 質量部以下、好ましくは、95.0 質量部以下である。また、硬化剤が、例えば、0.5 質量部以上、好ましくは、5 質量部以上であり、例えば、90 質量部以下、好ましくは、70 質量部以下である。

【0215】

また、主剤中のカルボキシル基に対する、硬化剤中のカルボジイミド基のモル比が、例えば、0.1 以上、好ましくは、0.2 以上であり、例えば、2.0 以下、好ましくは、1.5 以下である。

【0216】

また、主剤および硬化剤には、必要に応じて、そのいずれか一方またはその両方に、例えば、エポキシ樹脂、触媒、塗工改良剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤などの安定剤、可塑剤、界面活性剤、顔料、充填剤、有機または無機微粒子、防黴剤、シランカップリング剤などの添加剤を配合してもよい。これらの添加剤の配合量は、その目的および用途により適宜決定される。

【0217】

また、主剤として、上記したカルボキシル基を有する水系樹脂、および/または、上記したカルボキシル基を有する油系樹脂と、その他の樹脂（例えば、水酸基含有ポリウレタン樹脂、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、メラミン樹脂など）とを併用することもできる。

【0218】

また、硬化剤として、上記したポリカルボジイミド組成物と、その他の硬化剤（例えば、ポリイソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂など）とを併用することもできる。

【0219】

そして、このような樹脂組成物では、硬化剤として、上記したポリカルボジイミド組成物が用いられるため、熱安定性および生産性に優れる。

【0220】

樹脂硬化物を製造する方法としては、特に制限されないが、例えば、樹脂組成物が一液タイプの場合は樹脂組成物をそのまま、被塗物または被着物に塗布する。また、樹脂組成物が二液タイプの場合は主剤および硬化剤を混合して、得られた混合物を、被塗物または被着物に塗布する。そして、樹脂組成物を加熱硬化させることにより、樹脂硬化物が得られる。

【0221】

上記の樹脂組成物では、硬化温度が比較的低温であって、具体的には、例えば、100 以下、好ましくは、80 以下である。また、例えば、20 以上、好ましくは、30 以上である。

【0222】

また、硬化時間が比較的短時間であって、具体的には、例えば、1 時間以下、好ましくは、30 分以下である。また、例えば、1 分以上、好ましくは、5 分以上である。

【0223】

また、必要により、加熱硬化された樹脂硬化物を、さらに乾燥させることもできる。

【0224】

そのような場合、乾燥温度は、室温でよく、例えば、10 以上、好ましくは、15 以上であり、例えば、40 以下、好ましくは、30 以下である。

【0225】

また、乾燥時間は、例えば、1 分以上、好ましくは、5 分以上であり、例えば、2 時間以下、好ましくは、1 時間以下である。

【0226】

そして、得られた樹脂硬化物は、熱安定性および生産性に優れる樹脂組成物の硬化物であるため、生産性に優れる。

10

20

30

40

50

【 0 2 2 7 】

また、ポリカルボジイミド組成物が、脂肪族ポリイソシアネートを用いて得られている場合、そのポリカルボジイミド組成物を用いて得られる樹脂硬化物は、耐光性（耐候性）にも優れる。

【 0 2 2 8 】

そのため、樹脂組成物および樹脂硬化物は、コーティング材料、接着材料（接着剤）、粘着材料（粘着材）、インキ、シーラント、成形材料、フォームおよび光学材料、さらには、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニルアルコールなどの樹脂を改質する樹脂改質剤、捺染処理剤、繊維処理剤などの各種分野において、好適に用いられる。

10

【 0 2 2 9 】

コーティング材料として用いられる場合には、例えば、プラスチック用塗料、自動車外装用塗料、自動車内装用塗料、電気・電子材料用塗料、光学材料（レンズなど）用塗料、建材用塗料、ガラスコート塗料、木工塗料、フィルムコーティング塗料、インキ塗料、人工および合成皮革用塗料（コート剤）、缶用塗料（コート剤）、紙コート塗料、感熱紙コート塗料などが挙げられる。

【 0 2 3 0 】

上記プラスチック用塗料としては、例えば、プラスチック材料（例えば、ポリオレフィン類、ABS、ポリカーボネート類、ポリアミド類、ポリエステル類およびこれらの複合体などの各種高分子材料）が用いられる成形品用塗料、具体的には、筐体（携帯電話、スマートフォン、パソコン、タブレットなど）用塗料、自動車部品（自動車内装材やヘッドランプなど）用塗料、家庭用電化製品用塗料、ロボット材料用塗料、家具用塗料、文具用塗料、ゴム、エラストマーおよびゲルなどの柔軟な素材用の塗料、アイウエア材料（レンズなど）用塗料、電子機器の光学レンズ用塗料（表面コート剤）などが、挙げられる。

20

【 0 2 3 1 】

また、上記自動車外装用塗料としては、例えば、新車向け（中塗り、ベース、トップなど）塗料、自動車補修用（中塗り、ベース、トップなど）塗料、外装部品（アルミニウムホイール、バンパーなど）用塗料などが挙げられる。

【 0 2 3 2 】

上記の樹脂組成物を自動車外装用塗料として使用する場合、主剤としては、上記したカルボキシル基を有する水系樹脂、上記したカルボキシル基を有する油系樹脂を使用することができる。好ましくは、カルボキシル基を有する水系樹脂が用いられる。

30

【 0 2 3 3 】

カルボキシル基を有する水系樹脂として、好ましくは、カルボキシル基を有する親水性アクリル樹脂、カルボキシル基を有する親水性ポリウレタン樹脂、カルボキシル基を有する親水性ポリエステル樹脂が挙げられ、より好ましくは、カルボキシル基を有する親水性アクリル樹脂、カルボキシル基を有する親水性ポリエステル樹脂が挙げられる。また、上記したカルボキシル基を有する水系樹脂を2種類以上併用することができる。

【 0 2 3 4 】

また、主剤として、上記したカルボキシル基を有する水系樹脂、および/または、上記したカルボキシル基を有する油系樹脂と、その他の樹脂（例えば、水酸基含有ポリウレタン樹脂、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、メラミン樹脂など）とを併用することもできる。

40

【 0 2 3 5 】

上記の樹脂組成物を自動車外装用塗料として使用する場合、主剤の固形分濃度は、通常、5質量%以上、好ましくは、20質量%以上、より好ましくは、30質量%以上であり、例えば、80質量%以下、好ましくは、70質量%以下、より好ましくは、60質量%以下である。

【 0 2 3 6 】

また、主剤の固形分換算の酸価は、例えば、5 mg KOH / g 以上、好ましくは、10 m

50

g KOH / g 以上であり、例えば、200 mg KOH / g 以下、好ましくは、100 mg KOH / g 以下である。

【0237】

硬化剤としては、上記したポリカルボジイミド組成物が挙げられ、また、ポリカルボジイミド組成物と、その他の硬化剤（例えば、ポリイソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂など）とを併用することもできる。

【0238】

また、上記フィルムコーティング塗料としては、例えば、光学用部材（光学フィルム、光学シートなど）用塗料、光学用コーティング材料、繊維用塗料、電子電機材料用塗料、食品パッケージ用塗料、医療フィルム用塗料、化粧品パッケージ用塗料、加飾フィルム用塗料、離形フィルム用塗料などが挙げられる。

10

【0239】

接着剤としては、例えば、包材用接着剤、電気機器用接着剤、液晶ディスプレイ（LCD）用接着剤、有機ELディスプレイ用接着剤、有機EL照明用接着剤、表示装置（電子ペーパーやプラズマディスプレイなど）用接着剤、LED用接着剤、自動車用内外装向け接着剤、家電用接着剤、建築材料用接着剤、太陽電池バックシート用接着剤、各種電池（リチウムイオン電池など）用接着剤などが挙げられる。

【0240】

また、上記インキ塗料としては、各種インキ（版インキ、スクリーンインキ、フレキソインキ、グラビアインキ、ジェットインキ、捺染インキなど）のビヒクルが挙げられる。

20

【0241】

なお、ポリカルボジイミド組成物の用途は、上記に限定されず、例えば、固体として、ポリエステルやポリアミド系樹脂やポリ乳酸、あるいは、液状として、ポリエステルポリオールなどの耐加水分解防止剤、酸変性、例えば、マレイン酸変性ポリオレフィンとの複合化、あるいは酸変性ポリオレフィンを水分散したポリオレフィン系エマルジョン、酸部位を含有するアクリルエマルジョンとの複合化や硬化剤、カーボンファイバーやガラス繊維など各種繊維の収束材、CFRPやFRPなど繊維強化プラスチックの強化材やサイジング剤や硬化剤などとして、好適に用いることができる。

【実施例】

【0242】

次に、本発明を、製造例、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

30

【0243】

<ポリカルボジイミド組成物中におけるオキシエチレン基の含有割合（質量%）>
ポリカルボジイミド組成物に対するオキシエチレン基の含有割合は、仕込み量および化学構造式から算出した。

40

【0244】

製造例1（ペンタメチレンジイソシアネートの製造）

国際公開パンフレットWO2012/121291号の明細書における実施例1と同じ操作にて、99.9質量%の1,5-ペンタメチレンジイソシアネート（以後PDIと略する場合がある。）を得た。

【0245】

製造例2A（ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルの製造）

開始剤としてジプロピレングリコールモノメチルエーテル、触媒として水酸化カリウム（以下、KOH）をそれぞれ用いて、温度110、最大反応圧力0.4MPaゲージ（G

50

）において、ポリオール中のエチレンオキシドとプロピレンオキサイドとの質量比が50：50となるように、水酸基価（以下、OHV）が102 mg KOH / gまで、これらのアルキレンオキシド（エチレンオキシドおよびプロピレンオキサイド）をランダム付加重合させ、粗製ポリオールを調製した。

【0246】

次いで、窒素雰囲気下、80 に加熱した粗製ポリオールに対し、イオン交換水、および、KOHに対して1.05当量のリン酸（75.2重量%の水溶液の形態）を添加し、80 において、2時間中和反応させた。

【0247】

次いで、昇温しながら、減圧脱水を開始し、圧力が40 kPaの時点で、吸着剤を添加した。最終的に、105、1.33 kPa以下の条件で3時間加熱減圧処理した。

10

【0248】

その後、ろ過することにより、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルを得た。

【0249】

ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルの、オキシエチレン基およびオキシプロピレン基の総量に対するオキシエチレン基の割合（以下、EO比率とする。）は、50質量%であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定された数平均分子量（ポリスチレン換算）は、550であった。

【0250】

製造例2B（ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルの製造）エチレンオキシドとプロピレンオキサイドとの質量比を30：70（EO：PO）に変更した以外は、製造例2Aと同じ方法で、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルを得た。

20

【0251】

ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルのEO比率は、30質量%であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定された数平均分子量（ポリスチレン換算）は、550であった。

【0252】

製造例2C（ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルの製造）エチレンオキシドとプロピレンオキサイドとの質量比を70：30（EO：PO）に変更した以外は、製造例2Aと同じ方法で、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルを得た。

30

【0253】

ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルのEO比率は、70質量%であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定された数平均分子量（ポリスチレン換算）は、550であった。

【0254】

製造例2D（ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルの製造）エチレンオキシドとプロピレンオキサイドとの質量比を10：90（EO：PO）に変更した以外は、製造例2Aと同じ方法で、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルを得た。

40

【0255】

ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルのEO比率は、10質量%であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定された数平均分子量（ポリスチレン換算）は、550であった。

【0256】

製造例2E（ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルの製造）エチレンオキシドとプロピレンオキサイドとの質量比を90：10（EO：PO）に変更した以外は、製造例2Aと同じ方法で、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノ

50

メチルエーテルを得た。

【0257】

ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテルのEO比率は、90質量%であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定された数平均分子量（ポリスチレン換算）は、550であった。

【0258】

実施例1

・ポリカルボジイミド組成物の製造

<脱水工程>

アルコール類としての製造例2Aで得られたポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル（EO比率50質量%、分子量550）100質量部を、150 1 . 3 k P a 条件下で3時間、加熱減圧処理した。これにより、アルコール類中の水の含有量を243 p p mに調整した。

10

【0259】

なお、水の含有量は、J I S K 0 0 6 8（2001年）に準拠したカールフィッシャー法により測定した（以下同様。）。

【0260】

<ウレタン化工程>

攪拌器、温度計、還流管、および窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、室温下で、製造例1で得られたペンタメチレンジイソシアネートを100 . 0質量部、上記ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル（EO比率50質量%、分子量550）を71 . 35質量部装入した。窒素を導入しながら、常圧下で80 に加温し、6時間攪拌した。

20

【0261】

このとき、アルコール類中の水の量は、ポリイソシアネート100モルに対して、0 . 148モルであった。

【0262】

<カルボジイミド化工程>

続けて、PMA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を368 . 4質量部、3 - メチル - 1 - フェニル - 2 - フォスフォレン - 1 - オキシド（MPPPO）を2 . 0質量部装入し、還流下（150 ）で8時間攪拌して、反応を終了させた（カルボジイミド化工程）。

30

【0263】

反応終了後、80 まで冷却し、PMAを減圧下で留去させ、ポリカルボジイミド組成物を得た。

【0264】

得られたポリカルボジイミド組成物の一部を取り出し、25 におけるE型粘度を測定した結果、1700 m P a ・ sであった。

・ポリカルボジイミド組成物の水分散体（水分散組成物）の調製

ポリカルボジイミド組成物をフラスコに入れ、80 に加温し、樹脂固形分が40%になるように蒸留水を徐々に加えた。5分間攪拌した後に、室温まで冷却した。これにより、ポリカルボジイミド組成物の水分散体を得た。

40

【0265】

・ポリカルボジイミド組成物の溶液（溶液組成物）の調製

ポリカルボジイミド組成物をフラスコに入れ、80 に加温し、樹脂固形分が40%になるように酢酸ブチルを徐々に加えた。5分間攪拌した後に、室温まで冷却した。これにより、ポリカルボジイミド組成物の溶液を得た。

【0266】

・水系の樹脂組成物の調製

得られたポリカルボジイミド組成物の水分散体を硬化剤とした。そして、硬化剤1 . 5質

50

量部と、主剤としてのポリウレタンディスパージョン（固形分30質量%、固形分のカルボキシル基当量3100g/mol）98.5質量部とを混合し、樹脂組成物を調製した。

【0267】

・溶剤系の樹脂組成物の調製

得られたポリカルボジイミド組成物の溶液を硬化剤とした。そして、硬化剤1.0質量部と、主剤としてのアクリル樹脂（固形分50質量%、固形分のカルボキシル基当量2004g/mol）39.2質量部と、溶剤としての酢酸ブチル59.8質量部とを混合し、樹脂組成物を調製した。

【0268】

実施例2

脱水工程において、アルコール類としての製造例2Aで得られたポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル（EO比率50質量%、分子量550）100質量部を、105 1.3kPa条件下で1時間、加熱減圧処理した。これにより、アルコール類中の水の含有量を1000ppmに調整した。

【0269】

その後、上記ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル（EO比率50質量%、分子量550）を使用した以外は、実施例1と同じ方法でポリカルボジイミド組成物を得た。ポリイソシアネート100モルに対する水の割合、および、25におけるE型粘度を、表1に示す。

【0270】

また、実施例1と同じ方法で、ポリカルボジイミド組成物の水分散体および溶液を調製し、樹脂組成物を調製した。

【0271】

実施例3

脱水工程において、アルコール類としての製造例2Bで得られたポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル（EO比率30質量%、分子量550）100質量部を、105 1.3kPa条件下で1時間、加熱減圧処理した。これにより、アルコール類中の水の含有量を1000ppmに調整した。

【0272】

その後、上記ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル（EO比率30質量%、分子量550）を使用した以外は、実施例1と同じ方法でポリカルボジイミド組成物を得た。ポリイソシアネート100モルに対する水の割合、および、25におけるE型粘度を、表1に示す。

【0273】

また、実施例1と同じ方法で、ポリカルボジイミド組成物の水分散体および溶液を調製し、樹脂組成物を調製した。

【0274】

実施例4

脱水工程において、アルコール類としての製造例2Cで得られたポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル（EO比率70質量%、分子量550）100質量部を、105 1.3kPa条件下で1時間、加熱減圧処理した。これにより、アルコール類中の水の含有量を1000ppmに調整した。

【0275】

その後、上記ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル（EO比率70質量%、分子量550）を使用した以外は、実施例1と同じ方法でポリカルボジイミド組成物を得た。ポリイソシアネート100モルに対する水の割合、および、25におけるE型粘度を、表1に示す。

【0276】

また、実施例1と同じ方法で、ポリカルボジイミド組成物の水分散体および溶液を調製し、樹脂組成物を調製した。

10

20

30

40

50

【 0 2 7 7 】

参考例 5

脱水工程において、アルコール類としての製造例 2 D で得られたポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル (E O 比率 1 0 質量 %、分子量 5 5 0) 1 0 0 質量部を、1 0 5 1 . 3 k P a 条件下で 1 時間、加熱減圧処理した。これにより、アルコール類中の水の含有量を 1 0 0 0 p p m に調整した。

【 0 2 7 8 】

その後、上記ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル (E O 比率 1 0 質量 %、分子量 5 5 0) を使用した以外は、実施例 1 と同じ方法でポリカルボジイミド組成物を得た。ポリイソシアネート 1 0 0 モルに対する水の割合、および、2 5 における E 型粘度を、表 1 に示す。

10

【 0 2 7 9 】

また、実施例 1 と同じ方法で、ポリカルボジイミド組成物の水分散体および溶液を調製し、樹脂組成物を調製した。

【 0 2 8 0 】

参考例 6

脱水工程において、アルコール類としての製造例 2 E で得られたポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル (E O 比率 9 0 質量 %、分子量 5 5 0) 1 0 0 質量部を、1 0 5 1 . 3 k P a 条件下で 1 時間、加熱減圧処理した。これにより、アルコール類中の水の含有量を 1 0 0 0 p p m に調整した。

20

【 0 2 8 1 】

その後、上記ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル (E O 比率 9 0 質量 %、分子量 5 5 0) を使用した以外は、実施例 1 と同じ方法でポリカルボジイミド組成物を得た。ポリイソシアネート 1 0 0 モルに対する水の割合、および、2 5 における E 型粘度を、表 1 に示す。

【 0 2 8 2 】

また、実施例 1 と同じ方法で、ポリカルボジイミド組成物の水分散体および溶液を調製し、樹脂組成物を調製した。

【 0 2 8 3 】

参考例 7

脱水工程において、アルコール類としてのユニオックス M 5 5 0 (日本油脂社製、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル、E O 比率 1 0 0 質量 %、分子量 5 5 0) 1 0 0 質量部を、1 0 5 1 . 3 k P a 条件下で 1 時間、加熱減圧処理した。これにより、アルコール類中の水の含有量を 1 0 0 0 p p m に調整した。

30

【 0 2 8 4 】

その後、上記ユニオックス M 5 5 0 (日本油脂社製、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル、E O 比率 1 0 0 質量 %、分子量 5 5 0) を使用した以外は、実施例 1 と同じ方法でポリカルボジイミド組成物を得た。ポリイソシアネート 1 0 0 モルに対する水の割合、および、2 5 における E 型粘度を、表 1 に示す。

【 0 2 8 5 】

また、実施例 1 と同じ方法で、ポリカルボジイミド組成物の水分散体および溶液を調製し、樹脂組成物を調製した。

40

【 0 2 8 6 】

比較例 1

脱水工程において、アルコール類としての製造例 2 A で得られたポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル (E O 比率 5 0 質量 %、分子量 5 5 0) 1 0 0 質量部を、1 0 5 2 0 k P a 条件下で 1 時間、加熱減圧処理した。これにより、アルコール類中の水の含有量を 1 0 0 0 0 p p m に調整した。

【 0 2 8 7 】

その後、上記ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル (E O 比率

50

50質量%、分子量550)を使用した以外は、実施例1と同じ方法でポリカルボジイミド組成物を得た。ポリイソシアネート100モルに対する水の割合、および、25におけるE型粘度を、表1に示す。

【0288】

また、実施例1と同じ方法で、ポリカルボジイミド組成物の水分散体および溶液を調製し、樹脂組成物を調製した。

【0289】

比較例2

脱水工程において、アルコール類としてのユニオックスM550(日本油脂社製、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル、EO比率100質量%、分子量550)100質量部を、105 20kPa条件下で1時間、加熱減圧処理した。これにより、アルコール類中の水の含有量を10000ppmに調整した。

【0290】

その後、上記ユニオックスM550(日本油脂社製、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル、EO比率100質量%、分子量550)を使用した以外は、実施例1と同じ方法でポリカルボジイミド組成物を得た。ポリイソシアネート100モルに対する水の割合、および、25におけるE型粘度を、表1に示す。

【0291】

また、実施例1と同じ方法で、ポリカルボジイミド組成物の水分散体および溶液を調製し、樹脂組成物を調製した。

【0292】

<評価>

<熱安定性>

ポリカルボジイミド組成物10gを50mLフラスコに入れて、窒素ブローした後、密栓し、80にて保管した。そして、所定時間(45分)後の25におけるE型粘度を測定した。このときの粘度が低いものほど、熱安定性に優れるとした。

【0293】

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 18/10 (2006.01)

C 0 8 G 18/10

C 0 8 G 18/28 (2006.01)

C 0 8 G 18/28 0 1 5

化学株式会社内

(72)発明者 山下 達也

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

(72)発明者 中川 俊彦

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

(72)発明者 森田 広一

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

(72)発明者 山崎 聡

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開平10-060272(JP,A)

特開2016-138230(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7