



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113614173 A

(43) 申请公布日 2021.11.05

(21) 申请号 201980094467.8	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2019.05.16	C08L 79/08 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2021.09.22	C08G 73/14 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2019/019560 2019.05.16	C08K 5/20 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/230330 JA 2020.11.19	C08L 63/00 (2006.01)
(71) 申请人 昭和电工材料株式会社 地址 日本东京	C09D 7/63 (2006.01)
(72) 发明人 齐藤康之 高桥笃 佐竹丽	C09D 179/08 (2006.01)
(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002 代理人 白丽	

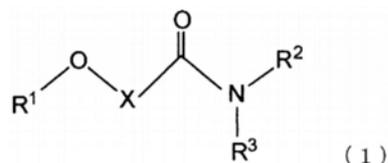
权利要求书1页 说明书14页

## (54) 发明名称

聚酰胺酰亚胺树脂组合物及聚酰胺酰亚胺树脂的制造方法

## (57) 摘要

本发明提供一种聚酰胺酰亚胺树脂组合物，其包含聚酰胺酰亚胺树脂、和含有下式(1)所示化合物的溶剂，式中，R<sup>1</sup>为碳原子数为1~8的烷基，R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>各自独立地为氢原子或碳原子数为1~8的烷基，X为碳原子数为1~8的亚烷基。





## 聚酰胺酰亚胺树脂组合物及聚酰胺酰亚胺树脂的制造方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及聚酰胺酰亚胺树脂组合物及聚酰胺酰亚胺树脂的制造方法。

### 背景技术

[0002] 聚酰胺酰亚胺树脂由于耐热性、耐化学试剂性及耐溶剂性优异,因此在各种用途中被广泛使用。例如,具有芳香族环的聚酰胺酰亚胺树脂被用于构成漆包线用清漆、耐热性涂料及滑动构件用涂料等针对各种基材的涂料。

[0003] 包含聚酰胺酰亚胺树脂的涂料中,有时以提高低温固化性及机械强度为目的而添加环氧树脂(例如参照专利文献1)。但是,现有的涂料即便是能够在低温下固化,也难以获得具有可充分令人满意的密合性的涂膜,期待进一步的改善。

[0004] 另外,一直以来,聚酰胺酰亚胺树脂代表性地是通过在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或二甲基乙酰胺(DMAC)等极性溶剂中进行聚合反应来进行制造。聚合反应时使用的极性溶剂通常也被用作构成包含聚酰胺酰亚胺树脂的涂料的溶剂,在上述极性溶剂中,优选使用NMP。但是,NMP近年来从环保规定等观点出发其使用逐渐有所限制,因此希望能够减少在环保规定中不期待的NMP的使用量、或者在不使用NMP的情况下制造聚酰胺酰亚胺树脂。

[0005] 与其相对,例如使用DMAC等除NMP以外的极性溶剂制造的聚酰胺酰亚胺树脂与使用NMP制造的聚酰胺酰亚胺树脂相比较,具有涂膜的密合性降低的倾向。另外,出于原本在制造聚酰胺酰亚胺树脂的现有方法中通常需要120℃以上的加热、以及随着通过聚合反应所获得的聚酰胺酰亚胺树脂的数均分子量(Mn)增大、树脂的溶解性会降低、反应溶液的流动性会变差等理由,希望提高工作效率。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2012-77249号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的技术问题

[0010] 鉴于上述状况,本公开提供低温固化性优异、且可作为能够形成具有优异密合性的涂膜的涂料进行使用、进而适合环保规定的聚酰胺酰亚胺树脂组合物。另外,本公开提供效率良好地制造构成上述聚酰胺酰亚胺树脂组合物的聚酰胺酰亚胺树脂的方法。

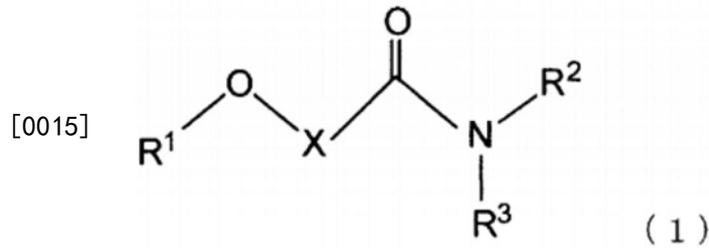
[0011] 用于解决技术问题的手段

[0012] 本发明人们对聚酰胺酰亚胺树脂组合物进行了深入研究。结果发现,在聚酰胺酰亚胺树脂的制造时,通过使用分子内具有烷氧基( $R^1O-$ )且具有酰胺结构( $-NR^2R^3$ )的特定化合物作为溶剂,可以效率良好地制造聚酰胺酰亚胺树脂,并且作为构成聚酰胺酰亚胺树脂组合物的溶剂也可以优选地使用上述化合物,从而完成了本发明。即,本发明的实施方式涉及以下内容。但本发明并不限于以下的实施方式,包含各种实施方式。

[0013] 一个实施方式涉及一种聚酰胺酰亚胺树脂组合物,其包含聚酰胺酰亚胺树脂、和

含有下式 (1) 所示化合物的溶剂。

[0014] [化学式编号1]



[0016] 式中,  $R^1$  为碳原子数为1~8的烷基,  $R^2$  及  $R^3$  各自独立地为氢原子或碳原子数为1~8的烷基, X为碳原子数为1~8的亚烷基。

[0017] 上述聚酰胺酰亚胺树脂优选数均分子量为10,000~24,000且分散度为2.0~2.8。

[0018] 上述聚酰胺酰亚胺树脂优选具有利用包含选自脲化合物、醇及乙烯基醚化合物中的至少1种的封端剂进行了封端的末端基。

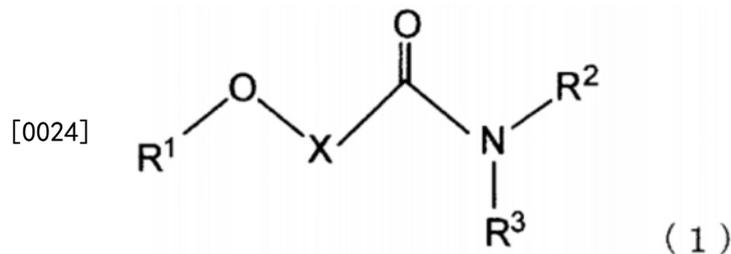
[0019] 上述式 (1) 所示的化合物优选包含选自3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、及3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺中的至少1个。

[0020] 上述聚酰胺酰亚胺树脂组合物优选进一步包含环氧树脂。

[0021] 上述聚酰胺酰亚胺树脂组合物优选作为覆盖金属基材的表面的涂料进行使用。

[0022] 一个实施方式涉及一种聚酰胺酰亚胺树脂的制造方法, 该制造方法包含: 在含有下式 (1) 所示化合物的溶剂中使包含二异氰酸酯化合物与三元酸酐或三元酰卤的单体混合物发生反应。

[0023] [化学式编号2]



[0025] 式中,  $R^1$  为碳原子数为1~8的烷基,  $R^2$  及  $R^3$  各自独立地为氢原子或碳原子数为1~8的烷基, X为碳原子数为1~8的亚烷基。

[0026] 上述反应优选在60~140℃的温度下实施。

[0027] 上述制造方法优选进一步包含: 在包含使上述单体混合物在上述溶剂中反应所获得的聚酰胺酰亚胺树脂的反应溶液中添加包含选自脲化合物、醇及乙烯基醚化合物中的至少1种的封端剂, 将聚酰胺酰亚胺树脂的末端基进行封端。

[0028] 发明内容

[0029] 以下对本发明的实施方式进行说明。但本发明并不限于以下所记载的实施方式, 包含各种实施方式。

[0030] 1. 聚酰胺酰亚胺树脂组合物

[0031] 一个实施方式涉及包含聚酰胺酰亚胺树脂和含有后述式 (1) 所示化合物的溶剂的聚酰胺酰亚胺树脂组合物 (以下也称作树脂组合物)。以下, 具体地对各构成成分进行说明。

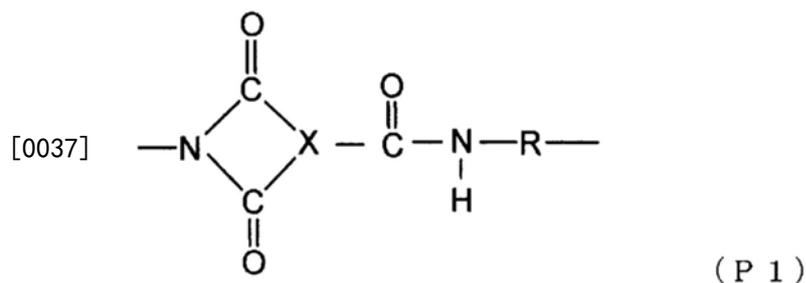
[0032] (聚酰胺酰亚胺树脂)

[0033] 聚酰胺酰亚胺树脂是分子骨架内具有酰胺键和酰亚胺键的树脂,可以通过使二异氰酸酯化合物及/或二胺成分与包含三元酸酐或三元酰卤的酸成分发生反应来获得。

[0034] 一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂可以是使包含二异氰酸酯化合物与三元酸酐或三元酰卤的单体混合物发生反应而获得的树脂。用于制造聚酰胺酰亚胺树脂所使用的上述树脂原料(各单体)可以分别任意地组合多种进行使用。另外,单体混合物除了二异氰酸酯化合物及三元酸酐或三元酰卤以外,还可以进一步包含任意的单体。任意的单体可以是能够作为聚酰胺酰亚胺树脂的树脂原料进行使用的化合物。例如,可举出三异氰酸酯化合物、二胺化合物以及二羧酸化合物及四羧酸酐等酸成分。

[0035] 一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂优选包含下式(P1)所示的结构单元。

[0036] [化学式编号3]



[0038] 式中,X表示除了三元酸酐(三元酰卤)的酸酐基和羧基(酰卤基)之外的残基。R表示二异氰酸酯化合物的除了异氰酸酯基之外的残基。使用二胺化合物时,R可以从二胺化合物中除去氨基之后的残基。

[0039] 能够作为树脂原料进行使用的二异氰酸酯化合物并无特别限定,作为具体例子,可举出4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、3,3'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸基联苯、对苯二异氰酸酯、及甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯等。

[0040] 作为三异氰酸酯化合物,可举出1,3,5-三异氰酸基-2-甲基苯。

[0041] 另外,作为二胺化合物,可举出4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、苯二亚甲基二胺、苯二胺等。

[0042] 一个实施方式中,优选使用二异氰酸酯化合物。其中,从提高弹性模量的观点出发,优选使用3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸基联苯。另外,从材料成本的观点出发,优选使用4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0043] 三元酸酐并无特别限定,作为具体例,优选地可举出偏苯三酸酐。另外,三元酰卤也并无特别限定,优选三元酰氯。作为具体例,可举出偏苯三酸酐氯化物(偏苯三酸酐酰氯)等。从减轻对环境的负荷的观点出发,作为酸成分,优选使用偏苯三酸酐等。

[0044] 作为酸成分,还可以并用除上述三元酸酐(或三元酰卤)以外的酸成分。例如,可以在不损害聚酰胺酰亚胺树脂的特性的范围内使用二羧酸化合物及四羧酸二酐等饱和或不饱和多元酸。作为二羧酸化合物的具体例,可举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸及癸二酸。作为四羧酸二酐的具体例,可举出均苯四酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐、及联苯四羧酸二酐。这些示例的化合物可以单独使用,也可以任意地组合使用多种。

[0045] 一个实施方式中,从提高柔软性的观点出发,作为酸成分,优选使用己二酸或癸二酸。另外,从提高强度的观点出发,优选使用联苯四羧酸二酐。一个实施方式中,除三元酸酐

(三元酰卤)以外的羧酸成分(二羧酸及四羧酸二酐等)从保持聚酰胺酰亚胺树脂的特性的观点出发,优选以相对于全部酸成分、上述羧酸成分的总量为0~30摩尔%的范围来使用。

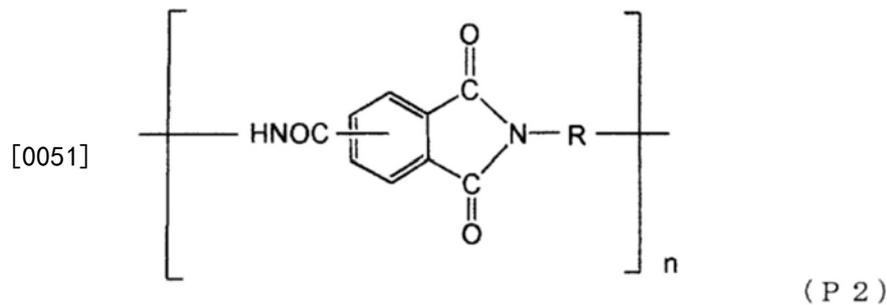
[0046] 一个实施方式中,相对于成为树脂原料的单体混合物的总量,二异氰酸酯化合物与三元酸酐或三元酰卤的合计量优选为50摩尔%以上、更优选为70摩尔%以上、进一步优选为90摩尔%以上。上述合计量可以为100摩尔%。

[0047] 二异氰酸酯化合物(及二胺化合物)与酸成分的使用比率从所生成的聚酰胺酰亚胺树脂的分子量及交联度的观点出发,相对于酸成分的总量1.0摩尔,二异氰酸酯化合物(及二胺化合物)优选为0.8~1.1摩尔、更优选为0.95~1.08摩尔、特别地更优选为1.0~1.08摩尔。这里,上述酸成分是指三元酸酐或三元酸酐酰卤和根据需要使用的其它羧酸成分(二羧酸及四羧酸二酐)的合计量。

[0048] 聚酰胺酰亚胺树脂的合成条件是多种多样的,无法一概而论,例如对于使二异氰酸酯与三元酸酐发生反应的最为代表性的方法,在日本特开平4-39323号公报等中有示例。聚酰胺酰亚胺树脂的代表性制造方法在后叙述。

[0049] 一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂优选具有下式(P2)所示的结构单元。

[0050] [化学式编号4]



[0052] 式中,R表示二异氰酸酯化合物的除去异氰酸酯基之后的残基。使用二胺化合物时,R可以从二胺化合物除去氨基之后的残基。n表示1以上的整数。

[0053] 聚酰胺酰亚胺树脂的数均分子量(Mn)从成膜性的观点出发,优选为10,000以上、更优选为15,000以上、进一步优选为17,000以上。另外,从涂料制备时的操作性的观点出发,上述Mn优选为24,000以下、更优选为22,000以下、进一步优选为21,000以下、最优选为20,000以下。使上述Mn为24,000以下时,可以抑制制造聚酰胺酰亚胺树脂时的反应溶液的浑浊、或者可以抑制粒状的固体析出到反应溶液中。因此,无需用其它的贫溶剂将合成溶剂暂时地替换后再使所析出的聚酰胺酰亚胺树脂再溶解,可以提高操作性及处理性的改善。从这种观点出发,一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂的Mn优选为10,000~24,000的范围。

[0054] 聚酰胺酰亚胺树脂的Mn可以通过如下方法调整至上述范围内:在树脂合成时对树脂进行采样,使用凝胶渗透色谱仪(GPC)等分析仪器进行测定,继续合成直至达到目标Mn值。使用GPC时,Mn可以使用标准聚苯乙烯的标准曲线进行测定。

[0055] 一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂的分散度(重均分子量/数均分子量)优选为2.0~2.8的范围、更优选为2.1~2.6的范围、进一步优选为2.2~2.5的范围。当聚酰胺酰亚胺树脂的分散度过小时,即便是在聚酰胺酰亚胺树脂组合物中添加环氧树脂等其它树脂时,也缺乏低温固化性,容易变得难以获得对于金属基材的优异密合性。另一方面,当上述分散度过大时,树脂组合物易于凝胶化。而当聚酰胺酰亚胺树脂的分散度为2.0以上时,易

于获得对于金属基材的优异密合性。另外,当聚酰胺酰亚胺树脂的分散度为2.8以下时,可以容易地抑制树脂组合物的凝胶化,因此可以效率良好地制备适于各种用途的树脂组合物。

[0056] 从上述观点出发,一个实施方式中,为了构成可作为涂料优选使用的聚酰胺酰亚胺树脂组合物,优选使用数均分子量为10,000~24,000且分散度为2.0~2.8的聚酰胺酰亚胺树脂。如此,用于构成上述聚酰胺酰亚胺树脂组合物的聚酰胺酰亚胺树脂优选满足特定范围的数均分子量和特定范围的分散度这两者。例如,即便是数均分子量为24,000以下的聚酰胺酰亚胺树脂,当其分散度小于2.0时,即便是在树脂组合物中进一步配合环氧树脂使其固化,也有难以获得对于基材的充分密合性的倾向。

[0057] 作为聚酰胺酰亚胺树脂的原料使用二异氰酸酯化合物时,聚酰胺酰亚胺树脂在末端具有二异氰酸酯化合物来源的异氰酸酯基及酸成分来源的羧基这两者或者其中任一者。从控制反应性的观点出发,优选将聚酰胺酰亚胺树脂的末端羧基及末端异氰酸酯基中的至少一者进行封端。

[0058] 一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂优选具有经封端的末端异氰酸酯基及/或经封端的末端羧基。聚酰胺酰亚胺树脂的末端异氰酸酯基被封端了时,易于抑制树脂组合物的粘度上升及浑浊、凝胶化等不良情况。因此,例如在40℃下保管树脂组合物45天后对其外观变化进行观察时,不会发生浑浊等不良情况,易于获得优异的储存稳定性。另外,将聚酰胺酰亚胺树脂的末端羧基被封端化了时,在加热固化时会发生酰基化反应,易于抑制柔软性及固化性降低。另外,当树脂末端的极性发生变化、将树脂组合物涂布在基材上时,易于抑制发生从基材的渗出、涂布性的降低。

[0059] 聚酰胺酰亚胺树脂的末端基的封端可以使用该技术领域中公知的封端剂来实施。一个实施方式中,作为对于异氰酸酯基的封端剂,优选使用脲化合物或醇。另外,作为对于羧基的封端剂,优选使用乙烯基醚化合物。

[0060] 作为脲化合物的具体例,可举出二甲基酮脲、甲乙酮脲、二乙基酮脲、甲基丁基酮脲及二丁基酮脲等。其中,从沸点及反应性的观点出发,最优选甲乙酮脲。

[0061] 醇可以是伯醇、也可以是仲醇。作为醇的具体例,可举出甲醇、乙醇、丙醇、苜醇、苯酚、甲酚及异丙醇等。

[0062] 作为乙烯基醚化合物的具体例,可举出乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚及2-乙基己基乙烯基醚等。乙烯基醚化合物具有键合于乙烯基的脂肪族烃链越长、则使聚酰胺酰亚胺树脂的极性变化得越大的倾向。因此,优选根据树脂组合物的用途选择适当的化合物。例如,将树脂组合物作为涂料应用于铝等金属基材时,优选使用丁基乙烯基醚及异丙基乙烯基醚。

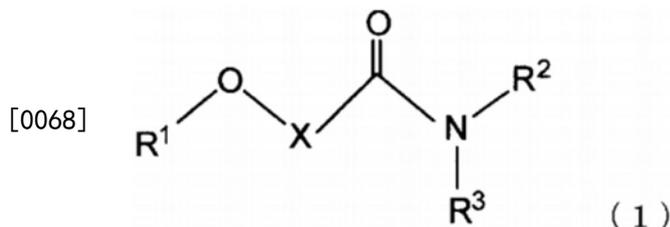
[0063] 利用封端剂对聚酰胺酰亚胺树脂的改性(封端)也可以应用在制造树脂时添加封端剂作为原料的一部分的方法、在制造树脂后添加封端剂的方法中的任一种。虽无特别限定,在一个实施方式中,当在制造树脂后添加封端剂时,相对于聚酰胺酰亚胺树脂1摩尔,优选使用0.05摩尔以上、0.15摩尔以下的封端剂。

[0064] 聚酰胺酰亚胺树脂的玻璃化转变温度从耐热性的观点出发,优选为200℃以上、更优选为250℃以上。

[0065] (溶剂)

[0066] 聚酰胺酰亚胺树脂组合物包含下式(1)所示的化合物作为能够溶解或分散聚酰胺酰亚胺树脂的溶剂。上述溶剂可以包含下式所示化合物的1种,或者可以包含2种以上。此外,对于上述聚酰胺酰亚胺树脂组合物中的溶剂,为了与制造聚酰胺酰亚胺树脂时使用的聚合溶剂(后述)进行区分,有时记为储存溶剂。

[0067] [化学式编号5]



[0069] 式中, $R^1$ 为碳原子数为1~8的烷基、 $R^2$ 及 $R^3$ 各自独立地为氢原子或碳原子数为1~8的烷基,X为碳原子数为1~8的亚烷基。

[0070] 上述烷基及上述亚烷基可以是直链结构、支链结构及环状结构中的任一种。一个实施方式中,上述烷基及上述亚烷基优选分别为直链结构。

[0071]  $R^1$ 优选是碳原子数为1~6的烷基、更优选是碳原子数为1~4的烷基。一个实施方式中, $R^1$ 最优选为甲基或正丁基。

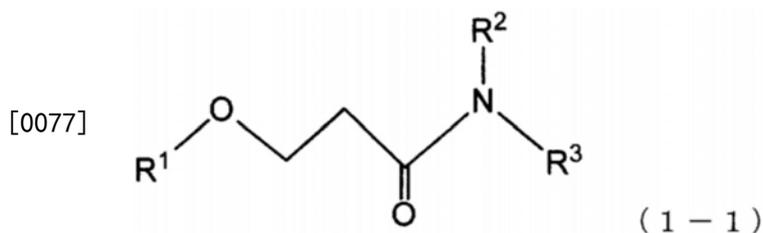
[0072]  $R^2$ 及 $R^3$ 各自独立地优选为碳原子数为1~6的烷基、更优选为碳原子数为1~4的烷基。一个实施方式中,最优选 $R^2$ 及 $R^3$ 各自独立地为甲基或乙基。

[0073] X优选为碳原子数为1~6的亚烷基、更优选为碳原子数为1~4的亚烷基。一个实施方式中,进一步优选为碳原子数为2~4的直链亚烷基。

[0074] 上式(1)所示的化合物的特征在于,在分子内具有烷氧基( $R^1O-$ )且具有酰胺结构( $-NR^2R^3$ )。具有这种结构的化合物由于聚酰胺酰亚胺树脂的溶解性优异、对于基材的接触角小、润湿性优异,因此可作为溶剂优选地使用。另外,由于上述化合物的挥发性优异,因此在使用树脂组合物作为涂料时,可以没有限制地进行干燥,因而可以容易地获得优异的固化性。进而,上述化合物与作为聚酰胺酰亚胺树脂的溶剂一直以来使用的NMP等极性溶剂相比,从对于环保规定的符合性优异的方面来说也是优选的。

[0075] 一个实施方式中,在作为溶剂使用的上式(1)所示的化合物中,优选下式(1-1)所示的 $\beta$ -烷氧基丙酰胺。

[0076] [化学式编号6]



[0078] 式中, $R^1$ 为1~8的烷基, $R^2$ 及 $R^3$ 各自独立地为氢原子或碳原子数为1~8的烷基。 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 的优选实施方式如上述式(1)中前文说明的那样。

[0079] 作为上述 $\beta$ -烷氧基丙酰胺的具体例,可举出3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-正丙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-异丙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-甲氧基-N,N-二乙基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二乙基丙酰

胺、3-正丙氧基-N,N-二乙基丙酰胺、3-异丙氧基-N,N-二乙基丙酰胺、及3-丁氧基-N,N-二乙基丙酰胺。

[0080] 一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂优选包含选自3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺及3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺中的至少一个作为溶剂。

[0081] 树脂组合物中的溶剂的构成并无特别限定。一个实施方式中,全部溶剂中的上述式(1)所示化合物的含量可以为100质量%,更优选上述式(1-1)所示化合物的含量为100质量%。该实施方式中,上述溶剂优选为3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺或3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、或者它们的组合。

[0082] 另一实施方式中,溶剂还可以根据需要包含除上述式(1)所示化合物以外的溶剂。包含除上述化合物以外的溶剂时,其含量相对于全部溶剂优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下。并用其它溶剂时,通过将配合量调整至上述范围内,易于维持由上述式(1)所示化合物所带来的润湿性提高等效果。

[0083] 虽无特别限定,作为上述其它溶剂的具体例,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N'-二甲基甲酰胺、1,3-二甲基咪唑烷酮、4-甲酰吗啉等极性溶剂;二甲苯、甲苯等芳香族烃;甲乙酮、甲基异丁基酮、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯等酮类等。

[0084] 树脂组合物中的溶剂的量并无特别限定,可以根据使用目的进行调整。例如,若为涂料时,根据涂饰方法,按照达到适当粘度的方式用溶剂进行稀释来调整树脂浓度即可。一个实施方式中,相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份,溶剂的使用量优选为80~200质量份、更优选为100质量份~150质量份。

[0085] 上述树脂组合物中的溶剂(储存溶剂)的特征在于包含上述式(1)所示的化合物。一个实施方式中,上述树脂组合物可以直接包含在制造聚酰胺酰亚胺树脂时所使用过的聚合溶剂。即,作为一个实施方式,当在制造聚酰胺酰亚胺树脂时使用上述式(1)所示化合物作为聚合溶剂时,其反应溶液可以以原本的状态构成聚酰胺酰亚胺树脂组合物。或者,还可以在上述反应溶液中根据需要追加其它溶剂来构成聚酰胺酰亚胺树脂组合物。这些实施方式如后所述,从易于在树脂的制造中获得具有所希望的Mn及分散度的聚酰胺酰亚胺树脂、而且操作效率优异的方面来说也是优选的。

[0086] 另外,另一实施方式中,当在制造聚酰胺酰亚胺树脂时使用除上述式(1)所示化合物以外的溶剂作为聚合溶剂时,可以向其反应溶液中添加上述式(1)所示的化合物作为储存溶剂来构成聚酰胺酰亚胺树脂组合物。作为其它方法,还可以向除去了上述反应溶液中的至少一部分聚合溶剂的溶液(经浓缩的反应溶液)中添加上述式(1)所示化合物作为储存溶剂来构成聚酰胺酰亚胺树脂组合物。

[0087] (固化剂)

[0088] 一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂组合物还可以包含上述聚酰胺酰亚胺树脂及溶剂、以及固化剂。作为固化剂并无特别限定,可以使用选自环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、及封端异氰酸酯中的至少1个。一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂优选包含聚酰胺酰亚胺树脂及溶剂、以及环氧树脂。通过在树脂组合物中配合环氧树脂,易于进一步提高聚酰胺酰亚胺树脂的热特性、机械特性及电特性。

[0089] 作为环氧树脂并无特别限定,可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、溴化双酚A型环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛

清漆型环氧树脂、溴化苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、含萘骨架的环氧树脂、含亚芳烷基骨架的环氧树脂、联苯-亚芳烷基骨架环氧树脂、苯酚水杨醛酚醛清漆型环氧树脂、低级烷基取代苯酚水杨醛酚醛清漆型环氧树脂、含二环戊二烯骨架的环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、脂环式环氧树脂等。这些环氧树脂可以单独使用,也可以混合使用2种以上。

[0090] 环氧树脂可以单独添加、与聚酰胺酰亚胺树脂反应。或者,还可以环氧树脂与针对环氧树脂的固化剂或固化促进剂等成分一起添加,以使得在固化后、环氧树脂的未反应物难以残留。

[0091] 一个实施方式中,在配合环氧树脂时,其配合比例相对于聚酰胺酰亚胺树脂100质量份优选为1~30质量份的范围、更优选为3~15质量份。除此以外,上述树脂组合物还可以根据需要将不同于上述固化剂的聚醚砜树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、或氟树脂等树脂成分单独地包含或者包含2种以上。

[0092] 上述树脂组合物还可以根据其使用目的,进一步包含其它的任意成分。例如,树脂组合物可以作为涂料优选地使用。作为涂料使用树脂组合物时,树脂组合物还可以根据需要进行进一步包含颜料、填充材料、消泡剂、防腐剂、润滑剂及表面活性剂等任意成分。

[0093] 上述树脂组合物可以在各种用途中使用。例如,可以作为耐热性涂料、滑动部涂覆涂料等涂料或者涂覆剂进行使用。另外,可以优选地作为各种保护材料及被覆材料等的粘合剂树脂;以及厨房设备中利用的氟涂料的粘合剂树脂;需要光滑性的薄膜的树脂;作为复印机的中间转印带等被利用的环状带等成型为带状的成型品用材料来进行使用。这些均是非粘合用途。

[0094] 作为一个实施方式,包含聚酰胺酰亚胺树脂、含上式(1)所示化合物的溶剂、以及环氧树脂的树脂组合物可作为涂料优选地使用。涂料通过包含特定的化合物作为溶剂,具有对于基材的优异润湿性及优异的成膜性。另外,将涂料涂布在基材上所获得的涂膜的干燥性优异且低温固化性及密合性优异。

[0095] 能够应用上述涂料的基材并无特别限定,例如可以是由铝、不锈钢、铁、及铜等构成的金属基材。更具体地说,可以是主要用于发动机活塞等汽车用滑动构件中的、由铝合金或铁构成的金属基材。另外,可以是主要用于锅、压力锅及平底锅等厨房设备中的、由铝合金或不锈钢构成的金属基材。

[0096] 一个实施方式中,上述涂料特别是可优选地用于形成针对由铝或铝合金构成的金属基材(以下称作铝基材)的绝缘覆膜或保护层。铝基材通常在250℃以上的高温下的热处理时有基材变形的顾虑。但是,上述涂料由于低温固化性优异,因此对于铝基材,在低于250℃、例如200℃~230℃左右的温度下涂膜的固化充分地进行,可以获得优异的密合性。

[0097] <聚酰胺酰亚胺树脂的制造方法>

[0098] 一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂的制造方法的特征在于,其包含以下工序:在包含上述式(1)所示化合物的溶剂中使包含二异氰酸酯化合物与三元酸酐及/或三元酰卤的单体混合物发生反应。

[0099] 上述制造方法中,对于作为单体混合物使用的树脂原料,如在上述聚酰胺酰亚胺树脂组合物一项中说明的那样。

[0100] 对于作为聚合溶剂使用的上述式(1)所示的化合物,也如前文说明的那样。上述化

合物还可优选地作为聚酰胺酰亚胺树脂的聚合溶剂使用,可以将所得的反应溶液以原样的形态、作为树脂组合物在涂料等用途中进行使用。上述式(1)所示的化合物中,可以优选地使用上述式(1-1)所示的 $\beta$ -烷氧基丙酰胺。作为具体例,可举出3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺及3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺。可以单独使用它们中的一个,也可以将它们组合使用。

[0101] 作为聚合溶剂,可以单独地使用上述式(1)所示的化合物,也可以与其它的极性溶剂混合后使用。作为能够并用的极性溶剂,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙酰基吗啉、N-乙酰基吗啉、N,N'-二甲基亚乙基脒、N,N-二甲基乙酰胺或N,N-二甲基甲酰胺、及 $\gamma$ -丁内酯等,可以单独使用它们中的1种,也可以将它们组合2种以上使用。

[0102] 作为聚合溶剂使用上述式(1)所示的化合物时,可以容易地获得数均分子量(Mn)为10,000~24,000且分散度为2.0~2.8的聚酰胺酰亚胺树脂。因此,在包含制造聚酰胺酰亚胺树脂的工序的树脂组合物的制造中,通过使用上述式(1)所示化合物作为聚合溶剂,可以效率良好地获得具有所希望特性的树脂组合物。

[0103] 另一方面,作为聚合溶剂使用NMP或DMAC等现有的极性溶剂时,所得聚酰胺酰亚胺树脂的分散度大概为1.5~2.4,作为涂料使用时具有难以获得充分密合性的倾向。特别是,当数均分子量小于16,000时,有分散度减小的倾向。作为聚合溶剂使用上述式(1)所示化合物时,在与使用以往极性溶剂获得的聚酰胺酰亚胺树脂的对比中,可获得即使Mn小、分散度也大的聚酰胺酰亚胺树脂。这种聚酰胺酰亚胺树脂的使用在与环氧树脂及酰胺树脂等树脂的组合下,对于低温固化性及涂膜的密合性等特性的提高是有效的。

[0104] 反应温度并无特别限定,根据所使用的聚合溶剂的沸点、适当地设定即可。例如,由于可以优选地使用 $\beta$ -烷氧基丙酰胺作为聚合溶剂,反应温度可以为60~140°C的范围。一个实施方式中,在使用3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺及/或3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺时,优选在60~120°C的温度下实施反应。反应温度更优选为60~110°C的范围、进一步优选为75~100°C的范围。

[0105] 对于聚合反应,为了减少空气中的水分的影响,优选在氮气等环境气体下进行。

[0106] 作为一个实施方式,在反应时也可以使用催化剂。例如,作为催化剂可以使用叔胺类或磷酸系化合物。这些催化剂可以根据树脂制造时的反应温度及纯化方法来进行选择。从制造树脂的反应后的分离纯化的观点出发,作为催化剂,优选使用三乙基胺。

[0107] 一个实施方式中,聚酰胺酰亚胺树脂例如可以按照以下顺序进行制造。

[0108] (1) 一次性地使用酸成分、以及二异氰酸酯成分及/或二胺成分,使它们反应来合成聚酰胺酰亚胺树脂的方法。

[0109] (2) 使酸成分与过剩量的二异氰酸酯成分及/或二胺成分反应,合成在末端具有异氰酸酯基或氨基的酰胺酰亚胺低聚物后,追加酸成分,使其与末端的异氰酸酯基及/或氨基反应,从而合成聚酰胺酰亚胺树脂的方法。

[0110] (3) 使过剩量的酸成分与二异氰酸酯成分及/或二胺成分反应,合成在末端具有酸或酸酐基的酰胺酰亚胺低聚物后,追加二异氰酸酯成分及/或二胺成分,使其与末端的酸或酸酐基反应,从而合成聚酰胺酰亚胺树脂的方法。

[0111] 一个实施方式中,上述制造方法还可以进一步具有利用封端剂对聚酰胺酰亚胺树脂的末端进行处理的工序(封端工序)。能够使用的封端剂如前文说明的那样。例如,在对聚酰胺酰亚胺树脂的末端异氰酸酯基进行封端时,可以使用包含脲化合物及醇中的至少一者

的封端剂来进行实施。封端工序可以在加热下实施,也可以根据需要使用本技术领域中公知的催化剂来实施。除此以外,封端工序可以按照本技术领域中公知的方法实施。但是,例如进行封端之前的末端异氰酸酯基有时会进行自反应,因此优选控制进行封端之前的树脂浓度或添加封端剂时的温度。

[0112] 一个实施方式中,上述制造方法具有以下工序:在包含上述式(1)所示化合物的溶剂中使包含二异氰酸酯化合物与三元酸酐及/或三元酰卤的单体混合物发生反应的工序(a);和在工序(a)中获得的反应溶液中添加封端剂,对聚酰胺酰亚胺树脂的末端进行封端的工序(b)。上述封端工序(b)中,封端剂优选包含选自脲化合物、醇及乙烯基醚化合物中的1个以上。例如,作为封端剂使用脲化合物及/或醇时,可以获得具有经封端的末端异氰酸酯基的聚酰胺酰亚胺树脂。

## 实施例

[0113] 以下通过实施例更为详细地说明本发明,但本发明并不限于这些。

[0114] 1聚酰胺酰亚胺树脂的制造

[0115] 后述的实施例及比较例中制造的聚酰胺酰亚胺树脂的数均分子量(Mn)是在以下记载的条件下进行测定所获得的值。另外,分散度是作为上述数均分子量(Mn)与同样测得的重均分子量(Mw)之比(Mw/Mn)而算出的值。

[0116] <数均分子量的测定条件>

[0117] GPC机型:日立L6000

[0118] 检测器:日立L4000型UV

[0119] 波长:270nm

[0120] 数据处理机:ATT 8

[0121] 色谱柱:Gelpack GL-S300MDT-5×2

[0122] 柱尺寸:8mm φ × 300mm

[0123] 溶剂:DMF/THF=1/1(升)+磷酸0.06M+溴化锂0.06M

[0124] 试样浓度:5mg/1mL

[0125] 注入量:5μL

[0126] 压力:49kgf/m<sup>2</sup>(4.8×10<sup>6</sup>Pa)

[0127] 流量:1.0ml/min

[0128] 柱温:40℃

[0129] (实施例1)

[0130] 将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯250.3g(1.00摩尔)、偏苯三酸酐192.1g(1.00摩尔)及3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺(DMPA)660g投入到2升的烧瓶中。一边搅拌所投入的原料,一边使温度升至100℃,保持该温度地反应7小时,获得包含聚酰胺酰亚胺树脂的溶液。聚酰胺酰亚胺树脂的数均分子量为18,900、分散度为2.3。在该溶液中添加甲乙酮脲8.7g,在90℃下反应2小时,获得末端经封端的聚酰胺酰亚胺树脂的溶液A。

[0131] (实施例2)

[0132] 将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯250.3g(1.00摩尔)、偏苯三酸酐192.1g(1.00摩尔)及3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺(DMPA)660g投入到2升的烧瓶中。一边搅拌所投入的原

料,一边使温度升至100℃,保持该温度地反应7.5小时,获得包含聚酰胺酰亚胺树脂的溶液。聚酰胺酰亚胺树脂的数均分子量为19,700、分散度为2.4。在该溶液中添加乙醇6.1g和丁基乙烯基醚4.3,在80℃下反应2小时,获得末端经封端的聚酰胺酰亚胺树脂的溶液B。

[0133] (实施例3)

[0134] 将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯150.2g(0.6摩尔)、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸基联苯105.7(0.4摩尔)、偏苯三酸酐192.1g(1.0摩尔)及3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺(DMPA)672g投入到2升的烧瓶中。一边搅拌所投入的原料,一边使温度升至100℃,保持该温度地反应7.5小时,获得包含聚酰胺酰亚胺树脂的溶液。聚酰胺酰亚胺树脂的数均分子量为18,300、分散度为2.2。在该溶液中添加甲乙酮肟8.7g和丁基乙烯基醚4.3,在80℃下反应2小时,获得末端经封端的聚酰胺酰亚胺树脂的溶液C。

[0135] (比较例1)

[0136] 将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯250.3g(1.00摩尔)、偏苯三酸酐192.1g(1.00摩尔)及N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)660g投入到2升的烧瓶中。一边搅拌所投入的原料,一边用约3小时的时间使温度升至125℃,保持该温度地反应6小时,获得包含聚酰胺酰亚胺树脂的溶液D。聚酰胺酰亚胺树脂的数均分子量为18,200、分散度为1.8。

[0137] (比较例2)

[0138] 将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯250.3g(1.00摩尔)、偏苯三酸酐192.1g(1.00摩尔)及N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)660g投入到2升的烧瓶中。一边搅拌所投入的原料,一边用约3小时的时间使温度升至135℃,保持该温度地反应8小时,获得包含聚酰胺酰亚胺树脂的溶液E。聚酰胺酰亚胺树脂的数均分子量为27,900、分散度为1.6。

[0139] (比较例3)

[0140] 将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯150.2g(0.6摩尔)、混合甲苯二异氰酸酯(Coronate T-60)69.7g(0.4摩尔)、偏苯三酸酐192.1g(1.00摩尔)及γ-丁内酯(GBL)660g投入到2升的烧瓶中。一边搅拌所投入的原料,一边用约3小时的时间使温度升至135℃,保持该温度地反应8小时,获得包含聚酰胺酰亚胺树脂的溶液F。聚酰胺酰亚胺树脂的数均分子量为24,300、分散度为1.6。

[0141] (比较例4)

[0142] 将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯250.3g(1.00摩尔)、偏苯三酸酐192.1g(1.00摩尔)及N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)660g投入到2升的烧瓶中。一边搅拌所投入的原料,一边用约3小时的时间使温度升至135℃,保持该温度地反应8小时,获得包含聚酰胺酰亚胺树脂的溶液G。聚酰胺酰亚胺树脂的数均分子量为23,900、分散度为1.6。

[0143] <2>涂料的制备及评价

[0144] (涂料的制备)

[0145] 在实施例1~3及比较例1~4中获得的树脂的溶液A~G中分别加入环氧树脂进行混合,制备聚酰胺酰亚胺树脂组合物(涂料)。

[0146] 此外,按照以涂料的总质量为基准计、聚酰胺酰亚胺树脂的含量达到25质量%的方式,根据需要追加与制造聚酰胺酰亚胺树脂时使用的聚合溶剂相同的溶剂。另外,用于制备上述涂料所使用的环氧树脂为三井化学制的Epomix(注册商标)R-140;其是2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的利用表氯醇获得的二缩水甘油基醚化物,添加使涂料中的环氧树脂浓度达

到约4质量%的量(即,相对于上述聚酰胺酰亚胺树脂的含量为25质量%的溶液100质量份,使环氧树脂为4.25质量份)。

[0147] (涂膜的评价)

[0148] 使用前文制备的各涂料形成涂膜,如下评价涂膜特性。

[0149] (1) 密合性

[0150] 在铝基材(A1050P、厚度为1mm、尺寸为50mm×100mm、未研磨)的表面上涂布各涂料之后,放入干燥机中,在80℃下预备干燥30分钟。接着,在230℃下用30分钟的时间进行加热固化,由此在铝基材上形成膜厚为35μm的涂膜(试验样品A)。另外,作为固化温度的对比,与上述同样地涂布涂料之后,放入干燥机中,在80℃下预备干燥5分钟,接着,在150℃下用60分钟的时间进行加热固化,由此在铝基材上形成膜厚为35μm的涂膜(试验样品B)。

[0151] 对于如上制作的试验样品A及试验样品B,如下评价涂膜对于铝基材的初始密合性。

[0152] 密合性按照原JIS K 5400进行测定(十字切割残留率%)。即,在涂膜表面(试验面)上使用切割刀刻入1×1mm见方的棋盘格的刻痕,形成100个棋盘格。在棋盘格部分上大力地按压Mending tape#810(3M株式会社制),慢慢地将胶带剥离后,观察棋盘格的状态。进行这种剥离试验5次,每次剥离试验计数剩余格子数,算出平均值。表1中示出100个格子中的剩余格子数(%)的平均值。

[0153] (2) 铅笔硬度

[0154] 与用于评价上述密合性而制作的试验样品A及试验样品B同样地准备2种试验样品,根据原JIS K 5400的铅笔硬度试验,进行涂膜的铅笔硬度试验。目视观察试验后的涂膜表面,评价有无伤痕。将观察到明显伤痕的铅笔硬度示于表1中。

[0155] (3) 弯折试验

[0156] 与用于评价上述密合性而制作的试验样品A同样地准备试验样品,进行弯折试验。将试验样品缠绕在具有规定直径的棒上,目视观察涂膜表面,评价有无裂纹。将发生了明显裂纹的棒的直径示于表1中。

[0157] (4) 耐溶剂性(固化性)

[0158] 在铁板(SPCC-SB、厚度为0.5mm、尺寸为20mm×50mm)的表面上涂布各涂料之后,放入干燥机中,在80℃下预备干燥30分钟。接着,在150℃下用60分钟的时间进行加热固化,在铁板上形成膜厚为15μm的涂膜。将如此获得的试验样品以浸渍于调整至20~30℃的温度的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中的状态置于超声波洗涤机中,放置1小时。1小时后取出试验样品,用丙酮进行洗涤并干燥后,测定试验样品的质量。接着,由浸渍前后的试验样品的质量之差算出涂膜残留率(%),评价固化性。表1中示出涂膜残留率(%)。

[0159]

表1

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
涂料成分 (PAI树脂的溶液)	A	B	C	D	E	F	G
	18,900	19,700	18,300	18,200	27,900	24,300	23,900
	44,200	47,400	40,000	32,500	45,200	40,000	38,400
PAI树脂	2.3	2.4	2.2	1.8	1.6	1.6	1.6
分散度 (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	DMPA	DMPA	DMPA	NMP	NEP	GBL	DMAC
溶剂 (聚合溶剂)	100	100	100	100	98	88	87
密合性 (%)	100	100	100	100	65	72	60
铅笔硬度	2H						
弯折试验	2 mm	2 mm	2 mm	3 mm	3 mm	3 mm	3 mm
耐溶剂性 (涂膜残留率%)	96	92	98	78	71	25	43

[0160] 由表1所示的结果可知,在聚酰胺酰亚胺树脂的制造中,在使用3-甲氧基-N,N-丙酰胺时(实施例1~3),相比较于作为比较例示出的使用现有代表性的极性溶剂所获得的聚酰胺酰亚胺树脂,可获得M<sub>n</sub>更小、且分散度更大的聚酰胺酰亚胺树脂。另外,通过使用这种

聚酰胺酰亚胺树脂的溶液构成涂料,即便在150℃的低温固化时也可获得优异的耐溶剂性(固化性),可以与230℃的高温硬化时同样地获得密合性等优异的涂膜特性(参照实施例1~3)。另一方面,比较例2~4中,涂膜的密合性低、特别是低温固化时的密合性显著降低。对于涂膜的弯折性及耐溶剂性(固化性),相对于实施例,比较例1~4均是更差的结果。