

(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
2024年1月18日(18.01.2024)



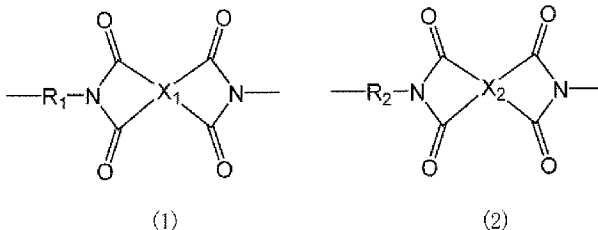
(10) 国際公開番号

WO 2024/014123 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 79/08 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01) C09J 7/35 (2018.01)
B33Y 70/00 (2020.01) C09J 171/00 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) C09J 179/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/018691
- (22) 国際出願日: 2023年5月19日(19.05.2023)
- (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 2022-112706 2022年7月13日(13.07.2022) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 酒井 敦史(SAKAI Atsushi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 藤井 良輔(FUJII Ryosuke); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 佐藤 勇希(SATO Yuuki); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 金子 直樹(KANEKO Naoki); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, MOLDED PRODUCT, METAL FOIL LAMINATED BOARD, BONDING SHEET, FILAMENT, AND MATERIAL FOR THREE-DIMENSIONAL FABRICATION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物、成形体、金属箔積層板、ボンディングシート、フィラメント、及び三次元造形用材料



(57) Abstract: This thermoplastic resin composition contains: a crystalline thermoplastic polyimide resin (A) which contains a repeating constituent unit represented by formula (1) and a repeating constituent unit represented by formula (2) and in which the content of the repeating constituent unit represented by formula (1) is 15-70 mol% relative to the total amount of the repeating constituent unit represented by formula (1) and the repeating constituent unit represented by formula (2); and a polyetherketoneketone resin (B). The absolute value of the difference between the melting point T_{m_A} of component (A) and the melting point T_{m_B} of component (B), i.e., $|T_{m_A} - T_{m_B}|$ is 0-40°C. (R_1 is a C6-C22 divalent group which comprises at least one alicyclic hydrocarbon structure; R_2 is a C5-C16 divalent chain aliphatic group; and X_1 and X_2 are each independently a C6-C22 tetravalent group which comprises at least one aromatic ring.)

(57) 要約: 下記式(1)で示される繰り返し構成単位及び下記式(2)で示される繰り返し構成単位を含み、該式(1)の繰り返し構成単位と該式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する該式(1)の繰り返し構成単位の含有比が15~70モル%である結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂(A)、及び、ポリエーテルケトンケトン樹脂(B)を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記成分(A)の融点 T_{m_A} と、前記成分(B)の融点 T_{m_B} との差の絶対値 $|T_{m_A} - T_{m_B}|$ が0~40°Cである、熱可塑性樹脂組成物。(R₁は少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数6~22の2価の基である。R₂は炭素数5~16の2価の鎖状脂肪族基である。X₁及びX₂は、それぞれ独立に、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6~22の4価の基である。)

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E Sビル7階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

熱可塑性樹脂組成物、成形体、金属箔積層板、ボンディングシート、フィラメント、及び三次元造形用材料

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂組成物、成形体、金属箔積層板、ボンディングシート、フィラメント、及び三次元造形用材料に関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂は分子鎖の剛直性、共鳴安定化、強い化学結合によって、高熱安定性、高強度、高耐溶媒性を有する有用なエンジニアリングプラスチックであり、幅広い分野で応用されている。また結晶性を有しているポリイミド樹脂はその耐熱性、強度、耐薬品性をさらに向上させることができることから、金属代替等としての利用が期待されている。しかしながらポリイミド樹脂は高耐熱性である反面、熱可塑性を示さず、成形加工性が低いという問題がある。

[0003] そこで近年、熱可塑性を有するポリイミド樹脂が報告されている。熱可塑性ポリイミド樹脂はポリイミド樹脂が本来有している耐熱性に加え、成形加工性にも優れる。そのため熱可塑性ポリイミド樹脂は、汎用の熱可塑性樹脂であるナイロンやポリエステルは適用できなかった過酷な環境下で使用される成形体への適用も可能である。

例えば特許文献1には、少なくとも1つの芳香環を含むテトラカルボン酸及び／またはその誘導体、少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含むジアミン、及び鎖状脂肪族ジアミンを反応させて得られる、所定の繰り返し構成単位を含む熱可塑性ポリイミド樹脂が開示されている。

[0004] エンジニアリングプラスチック分野において、物性の改良、用途に応じた機能付与等を目的として、2種以上の熱可塑性樹脂をコンパウンドしてアロイ化する技術も知られている。特許文献2には、所定の繰り返し単位を含む

熱可塑性ポリイミド樹脂が開示され、該ポリイミド樹脂と他の樹脂とを併用してポリマーアロイとして用いることも記載されている。

特許文献3には、特定の異なるポリイミド構成単位を特定の比率で組み合わせ、かつ特定範囲の重量平均分子量を有するポリイミド樹脂と、ポリエーテルケトン系樹脂とを含有する樹脂成形体が、低荷重環境下での熱変形温度が高く耐熱性に優れることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2013/118704号
特許文献2：国際公開第2016/147996号
特許文献3：国際公開第2019/220969号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献1～3に記載のポリイミド樹脂はいずれも結晶性熱可塑性樹脂である。

ところで、近年、3Dプリンタ等を用いた三次元造形技術が研究されている。3Dプリンタを用いた一般的な成形方法には、3Dプリンタを用いて、焼結可能な成分とバインダー成分とを含む3Dプリンタ用成型材料を所望の形状となるよう積層し、次いで焼成して成形体を作製するという粉末焼結積層方式、または熱で溶かした樹脂をノズルから出して一層ずつ積み重ねていく造形方式である熱融解積層方式がある。

粉末焼結積層方式ではバインダー成分として熱可塑性樹脂を用いることができるが、結晶化温度が過度に高い結晶性熱可塑性樹脂を用いると、積層した3Dプリンタ用成型材料同士が接着し難く、積層中の温度差に由来したヒケが発生することで、成形不良が生じるおそれがある。

- [0007] 本発明の課題は、結晶性熱可塑性樹脂を含み、耐熱性及び結晶性を保持しつつ、該結晶性熱可塑性樹脂よりも結晶化温度を低下させることが可能な熱

可塑性樹脂組成物を提供することにある。

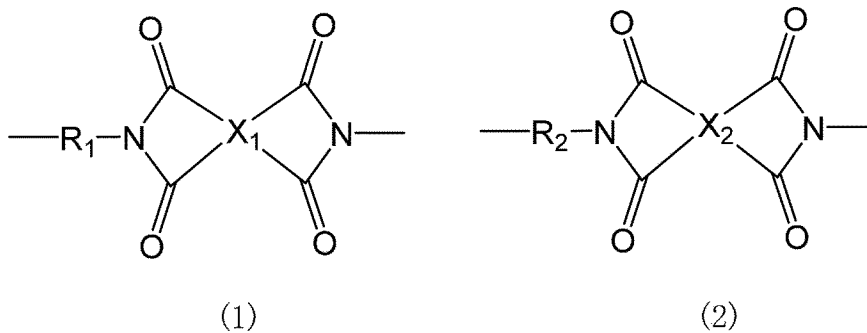
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、融点差が特定の範囲にある、特定種の2種の結晶性熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物が上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、下記に関する。

[1] 下記式(1)で示される繰り返し構成単位及び下記式(2)で示される繰り返し構成単位を含み、該式(1)の繰り返し構成単位と該式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する該式(1)の繰り返し構成単位の含有比が15~70モル%である結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂(A)、及び、ポリエーテルケトンケトン樹脂(B)を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記成分(A)の融点 T_{m_A} と、前記成分(B)の融点 T_{m_B} との差の絶対値 $|T_{m_A} - T_{m_B}|$ が0~40℃である、熱可塑性樹脂組成物。

[化1]



(R_1 は少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数6~22の2価の基である。 R_2 は炭素数5~16の2価の鎖状脂肪族基である。 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6~22の4価の基である。)

[2] 前記成分(A)の融点 T_{m_A} 及び前記成分(B)の融点 T_{m_B} が共に270~360℃の範囲である、上記[1]に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[3] 前記熱可塑性樹脂組成物中の前記成分(A)と前記成分(B)との質量比が1/99~80/20である、上記[1]又は[2]に記載の熱可塑性

性樹脂組成物。

[4] 前記熱可塑性樹脂組成物中の前記成分(A)及び前記成分(B)の合計含有量が50質量%以上である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[5] 前記熱可塑性樹脂組成物の結晶化熱量が10mJ/mg以上である、上記[1]～[4]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[6] 前記熱可塑性樹脂組成物が融点 T_m を有し、且つ、該融点 T_m と、該熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度 T_c との差($T_m - T_c$)が65℃以上である、上記[1]～[5]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[7] 前記($T_m - T_c$)が80℃以上である、上記[6]に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[8] 前記熱可塑性樹脂組成物がラメラ様のミクロ相分離構造を有する、上記[1]～[7]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[9] さらに充填材を含有する、上記[1]～[8]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[10] 上記[1]～[9]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含む成形体。

[11] 上記[10]に記載の成形体からなる層と、金属箔からなる層とを有する、金属箔積層板。

[12] 上記[1]～[9]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含むボンディングシート。

[13] 上記[1]～[9]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含むフィラメント。

[14] 上記[1]～[9]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含む三次元造形用材料。

発明の効果

[0009] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性及び結晶性を有し、結晶化温度の上昇が抑制され、熱成形性が良好であるとともに三次元造形時にも接着性低

下やヒケが生じ難いので、例えば3Dプリンタ用成型材料として好適である。また本発明の熱可塑性樹脂組成物は、結晶化温度の低下効果により被着体に対する良好な接着性を発現し、耐熱性も高いことから、ボンディングシート、銅張積層板等の金属箔積層板への使用にも適している。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]フィールドエミッション型走査型透過電子顕微鏡 (FE-STEM) 観察に用いた試料 (超薄切片) の作製方法を示す模式図である。

[図2]実施例3の熱可塑性樹脂組成物 (ペレット) の、流れ方向 (MD) に対し直交する方向に切断した断面をFE-STEMにより観察した際の顕微鏡写真である。

[図3]実施例3で得られた射出成形体の、流れ方向 (MD) に対し直交する方向に切断した断面をFE-STEMにより観察した際の顕微鏡写真である。

[図4]フィルム同士の接着性評価に用いる試験片の作製方法を説明するための模式図である。

[図5]フィルム同士の接着性の評価方法を説明するための模式図である。

[図6]フィルムと銅箔との接着性評価に用いる試験片の作製方法を説明するための模式図である。

[図7]フィルムと銅箔との接着性、及び引張接着強さの評価方法を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

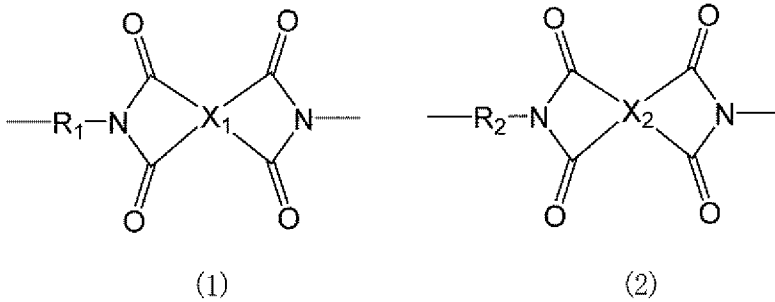
[0011] [熱可塑性樹脂組成物]

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、下記式(1)で示される繰り返し構成単位及び下記式(2)で示される繰り返し構成単位を含み、該式(1)の繰り返し構成単位と該式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する該式(1)の繰り返し構成単位の含有比が15~70モル%である結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂(A)、及び、ポリエーテルケトン樹脂(B)を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、

前記成分(A)の融点 T_{m_A} と、前記成分(B)の融点 T_{m_B} との差の絶対値

$|T_{m_A} - T_{m_B}|$ が $0 \sim 40^\circ\text{C}$ である。

[化2]



(R_1 は少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数6～22の2価の基である。 R_2 は炭素数5～16の2価の鎖状脂肪族基である。 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基である。)

[0012] 本発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、結晶性熱可塑性樹脂である成分(A)及び成分(B)を含有し、耐熱性及び結晶性を保持しつつ、該結晶性熱可塑性樹脂よりも結晶化温度を低下させることが可能である。すなわち、熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度は、原料樹脂である成分(A)単独又は成分(B)単独での結晶化温度よりも低くなる。

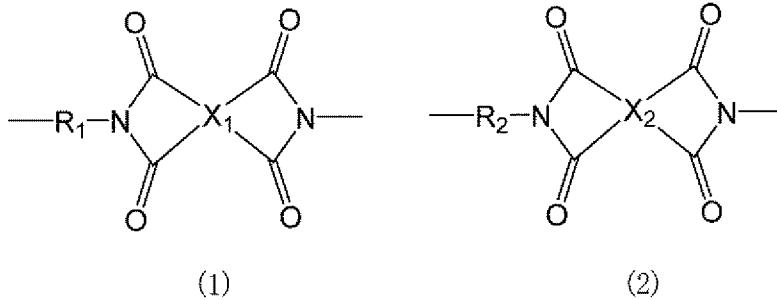
本発明において上記効果が得られる理由は定かではないが、本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形体において、 $|T_{m_A} - T_{m_B}|$ が特定値以下となる成分(A)と成分(B)とを用いると、成分(A)と成分(B)との分子間相互作用により後述するラメラ様のミクロ相分離構造が形成されることが見出されており、この特徴的なモルフォロジー形成により結晶化温度の低下効果が発現していると推察される。また、実用上十分な耐熱性及び結晶性も保持されることが考えられる。

なお、成分(B)であるポリエーテルケトン樹脂に替えて、ポリエーテルエーテルケトン樹脂(PEEK)を用いた場合には、成分(A)とコンパウンドしても、得られる熱可塑性樹脂組成物及びその成形体においてラメラ様のミクロ相分離構造は形成されず、結晶化温度の低下効果も発現しない。

[0013] <結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂 (A)>

本発明に用いる結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂 (A) (以下、単に「ポリイミド樹脂 (A)」ともいう) は、下記式 (1) で示される繰り返し構成単位及び下記式 (2) で示される繰り返し構成単位を含み、該式 (1) の繰り返し構成単位と該式 (2) の繰り返し構成単位の合計に対する該式 (1) の繰り返し構成単位の含有比が 15 ~ 70 モル% である。

[化3]



(R₁は少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数6~22の2価の基である。R₂は炭素数5~16の2価の鎖状脂肪族基である。X₁及びX₂は、それぞれ独立に、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6~22の4価の基である。)

[0014] 本発明に用いるポリイミド樹脂 (A) は結晶性熱可塑性樹脂であり、その形態としては粉末又はペレットであることが好ましい。本明細書において「熱可塑性ポリイミド樹脂」とは、例えばポリアミド酸等のポリイミド前駆体の状態で成形した後にイミド環を閉環して形成される、ガラス転移温度 (T_g) を持たないポリイミド樹脂、あるいはガラス転移温度よりも低い温度で分解してしまうポリイミド樹脂とは区別される。

[0015] 式 (1) の繰り返し構成単位について、以下に詳述する。

R₁は少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数6~22の2価の基である。ここで、脂環式炭化水素構造とは、脂環式炭化水素化合物から誘導される環を意味し、該脂環式炭化水素化合物は、飽和であっても不飽和であってもよく、単環であっても多環であってもよい。

脂環式炭化水素構造としては、シクロヘキサン環等のシクロアルカン環、

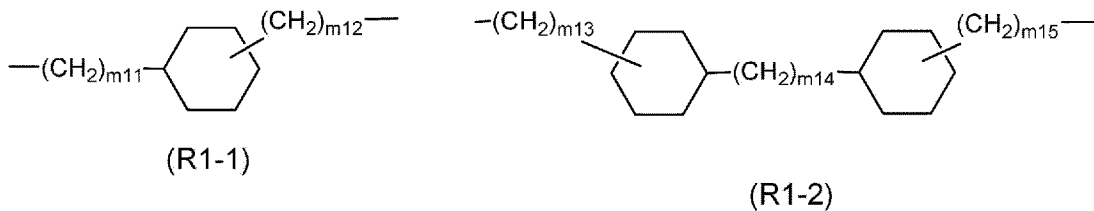
シクロヘキセン等のシクロアルケン環、ノルボルナン環等のビスシクロアルカン環、及びノルボルネン等のビスシクロアルケン環が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはシクロアルカン環、より好ましくは炭素数4～7のシクロアルカン環、さらに好ましくはシクロヘキサン環である。

R_1 の炭素数は6～22であり、好ましくは8～17である。

R_1 は脂環式炭化水素構造を少なくとも1つ含み、好ましくは1～3個含む。

[0016] R_1 は、好ましくは下記式 (R1-1) 又は (R1-2) で表される2価の基である。

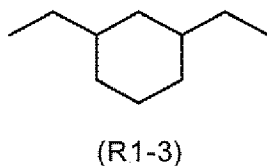
[化4]



(m_{11} 及び m_{12} は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0又は1である。 m_{13} ～ m_{15} は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0又は1である。)

[0017] R_1 は、特に好ましくは下記式 (R1-3) で表される2価の基である。

[化5]



なお、上記の式 (R1-3) で表される2価の基において、2つのメチレン基のシクロヘキサン環に対する位置関係はシスであってもトランスであってもよく、またシスとトランスの比は如何なる値でもよい。

[0018] X_1 は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基である。前記芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、及びテトラセン環が例示されるが、これらに限定されるわけではな

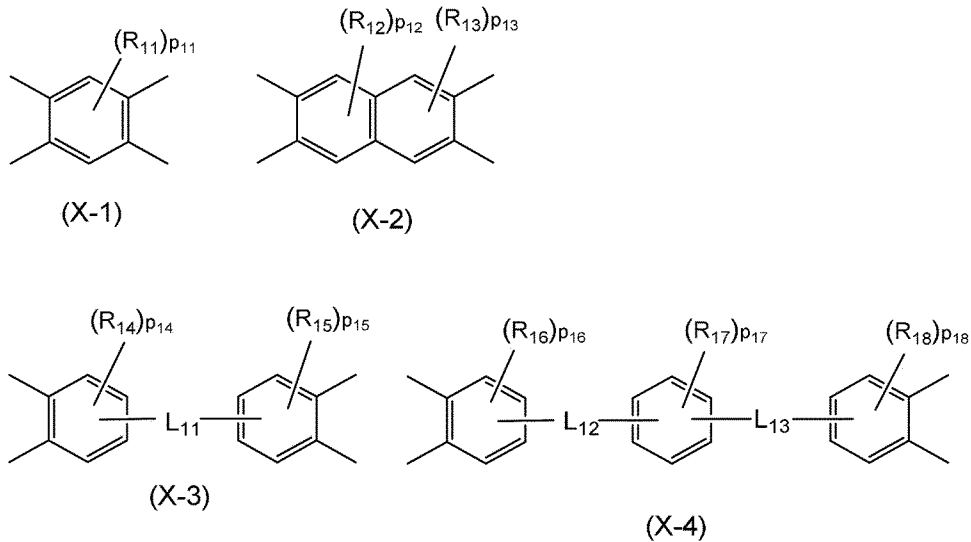
い。これらの中でも、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、より好ましくはベンゼン環である。

X_1 の炭素数は6～22であり、好ましくは6～18である。

X_1 は芳香環を少なくとも1つ含み、好ましくは1～3個含む。

[0019] X_1 は、好ましくは下記式(X-1)～(X-4)のいずれかで表される4価の基である。

[化6]



($R_{11} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基である。 $p_{11} \sim p_{13}$ は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0である。 p_{14} 、 p_{15} 、 p_{16} 及び p_{18} は、それぞれ独立に、0～3の整数であり、好ましくは0である。 p_{17} は0～4の整数であり、好ましくは0である。 $L_{11} \sim L_{13}$ は、それぞれ独立に、単結合、エーテル基、カルボニル基又は炭素数1～4のアルキレン基である。)

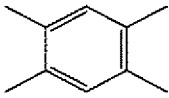
なお、 X_1 は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基であるので、式(X-2)における R_{12} 、 R_{13} 、 p_{12} 及び p_{13} は、式(X-2)で表される4価の基の炭素数が10～22の範囲に入るように選択される。

同様に、式(X-3)における L_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 p_{14} 及び p_{15} は、式(X-3)で表される4価の基の炭素数が12～22の範囲に入るように選択され、式(X-4)における L_{12} 、 L_{13} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 p_{16} 、 p_{17}

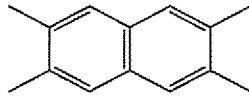
及び p_{18} は、式 (X-4) で表される 4 価の基の炭素数が 18 ~ 22 の範囲に入るように選択される。

[0020] X_1 は、特に好ましくは下記式 (X-5) 又は (X-6) で表される 4 価の基である。

[化7]



(X-5)



(X-6)

[0021] 次に、式 (2) の繰り返し構成単位について、以下に詳述する。

R_2 は炭素数 5 ~ 16 の 2 価の鎖状脂肪族基であり、好ましくは炭素数 6 ~ 14、より好ましくは炭素数 7 ~ 12、更に好ましくは炭素数 8 ~ 10 である。ここで、鎖状脂肪族基とは、鎖状脂肪族化合物から誘導される基を意味し、該鎖状脂肪族化合物は、飽和であっても不飽和であってもよく、直鎖状であっても分岐状であってもよく、酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

R_2 は、好ましくは炭素数 5 ~ 16 のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 14、更に好ましくは炭素数 7 ~ 12 のアルキレン基であり、なかでも好ましくは炭素数 8 ~ 10 のアルキレン基である。前記アルキレン基は、直鎖アルキレン基であっても分岐アルキレン基であってもよいが、好ましくは直鎖アルキレン基である。

R_2 は、好ましくはオクタメチレン基及びデカメチレン基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、特に好ましくはオクタメチレン基である。

[0022] また、 R_2 の別の好適な様態として、エーテル基を含む炭素数 5 ~ 16 の 2 価の鎖状脂肪族基が挙げられる。該炭素数は、好ましくは炭素数 6 ~ 14、より好ましくは炭素数 7 ~ 12、更に好ましくは炭素数 8 ~ 10 である。その中でも好ましくは下記式 (R2-1) 又は (R2-2) で表される 2 価の基である。

[化8]



(R2-1)

(R2-2)

(m_{21} 及び m_{22} は、それぞれ独立に、1～15の整数であり、好ましくは1～13、より好ましくは1～11、更に好ましくは1～9である。 $m_{23} \sim m_{25}$ は、それぞれ独立に、1～14の整数であり、好ましくは1～12、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8である。)

なお、 R_2 は炭素数5～16（好ましくは炭素数6～14、より好ましくは炭素数7～12、更に好ましくは炭素数8～10）の2価の鎖状脂肪族基であるので、式(R2-1)における m_{21} 及び m_{22} は、式(R2-1)で表される2価の基の炭素数が5～16（好ましくは炭素数6～14、より好ましくは炭素数7～12、更に好ましくは炭素数8～10）の範囲に入るように選択される。すなわち、 $m_{21} + m_{22}$ は5～16（好ましくは6～14、より好ましくは7～12、更に好ましくは8～10）である。

同様に、式(R2-2)における $m_{23} \sim m_{25}$ は、式(R2-2)で表される2価の基の炭素数が5～16（好ましくは炭素数6～14、より好ましくは炭素数7～12、更に好ましくは炭素数8～10）の範囲に入るように選択される。すなわち、 $m_{23} + m_{24} + m_{25}$ は5～16（好ましくは炭素数6～14、より好ましくは炭素数7～12、更に好ましくは炭素数8～10）である。

[0023] X_2 は、式(1)における X_1 と同様に定義され、好ましい様態も同様である。

[0024] 式(1)の繰り返し構成単位と式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する、式(1)の繰り返し構成単位の含有比は15～70モル%である。式(1)の繰り返し構成単位の含有比が上記範囲である場合、一般的な射出成型サイクルにおいてもポリイミド樹脂(A)を結晶化させることが可能であり、且つ、成分(B)とコンパウンドした際の、結晶化温度の低下効果の発現が容易になる。

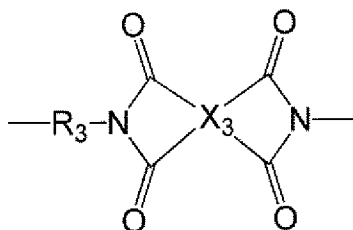
式（１）の繰り返し構成単位と式（２）の繰り返し構成単位の合計に対する、式（１）の繰り返し構成単位の含有比は、成形加工性の観点からは、好ましくは２０モル％以上、より好ましくは２５モル％以上、更に好ましくは３０モル％以上、より更に好ましくは３２モル％以上であり、高い結晶性を維持する観点から、好ましくは６５モル％以下、より好ましくは６０モル％以下、更に好ましくは５０モル％以下、より更に好ましくは４０モル％以下、より更に好ましくは４０モル％未満、より更に好ましくは３５モル％以下である。

[0025] ポリイミド樹脂（Ａ）を構成する全繰り返し構成単位に対する、式（１）の繰り返し構成単位と式（２）の繰り返し構成単位の合計の含有比は、好ましくは５０～１００モル％、より好ましくは７５～１００モル％、更に好ましくは８０～１００モル％、より更に好ましくは８５～１００モル％である。なお「ポリイミド樹脂（Ａ）を構成する全繰り返し構成単位の合計」とは、１つのポリイミド構造を含む構成単位を１構成単位とみなした場合の、ポリイミド樹脂（Ａ）中の該構成単位の合計を意味する。

[0026] ポリイミド樹脂（Ａ）は、さらに、下記式（３）の繰り返し構成単位を含有してもよい。その場合、式（１）の繰り返し構成単位と式（２）の繰り返し構成単位の合計に対する、式（３）の繰り返し構成単位の含有比は、好ましくは２５モル％以下であり、結晶性を維持する観点からは、好ましくは２０モル％以下、より好ましくは１５モル％以下である。

また前記含有比は、耐熱性の向上という観点からは、好ましくは５モル％以上、より好ましくは１０モル％以上である。

[化9]



(3)

(R_3 は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6~22の2価の基である。 X_3 は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6~22の4価の基である。)

[0027] R_3 は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6~22の2価の基である。前記芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、及びテトラセン環が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、より好ましくはベンゼン環である。

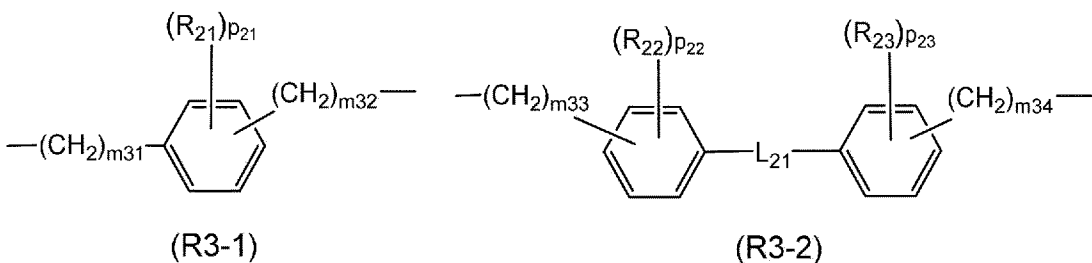
R_3 の炭素数は6~22であり、好ましくは6~18である。

R_3 は芳香環を少なくとも1つ含み、好ましくは1~3個含む。

また、前記芳香環には1価もしくは2価の電子求引性基が結合していてもよい。1価の電子求引性基としてはニトロ基、シアノ基、p-トルエンホルミル基、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、フェニル基、アシル基などが挙げられる。2価の電子求引性基としては、フッ化アルキレン基（例えば $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CF_2)_p-$ （ここで、 p は1~10の整数である））のようなハロゲン化アルキレン基のほかに、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ などが挙げられる。

[0028] R_3 は、好ましくは下記式(R3-1)又は(R3-2)で表される2価の基である。

[化10]



(m_{31} 及び m_{32} は、それぞれ独立に、0~2の整数であり、好ましくは0又は1である。 m_{33} 及び m_{34} は、それぞれ独立に、0~2の整数であり、好ましくは0又は1である。 R_{21} 、 R_{22} 、及び R_{23} は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~4のアルケニル基、又は炭素数2~4のアルキニル基である。 p_{21} 、 p_{22} 及び p_{23} は0~4の整数であり、好ましくは

0である。L₂₁は、単結合、エーテル基、カルボニル基又は炭素数1～4のアルキレン基である。)

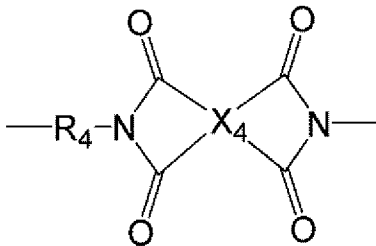
なお、R₃は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の2価の基であるので、式(R3-1)におけるm₃₁、m₃₂、R₂₁及びp₂₁は、式(R3-1)で表される2価の基の炭素数が6～22の範囲に入るように選択される。

同様に、式(R3-2)におけるL₂₁、m₃₃、m₃₄、R₂₂、R₂₃、p₂₂及びp₂₃は、式(R3-2)で表される2価の基の炭素数が12～22の範囲に入るように選択される。

[0029] X₃は、式(1)におけるX₁と同様に定義され、好ましい様態も同様である。

[0030] ポリイミド樹脂(A)は、さらに、下記式(4)で示される繰り返し構成単位を含有してもよい。

[化11]



(4)

(R₄は-SO₂-又は-Si(R_x)(R_y)O-を含む2価の基であり、R_x及びR_yはそれぞれ独立に、炭素数1～3の鎖状脂肪族基又はフェニル基を表す。X₄は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基である。)

X₄は、式(1)におけるX₁と同様に定義され、好ましい様態も同様である。

[0031] ポリイミド樹脂(A)の末端構造には特に制限はなく、末端アミノ基及び末端カルボキシ基の他、芳香環含有基、脂肪族基等を有していてもよい。中でも、ポリイミド樹脂(A)は、炭素数5～14の鎖状脂肪族基を末端に有

することが好ましい。

該鎖状脂肪族基は、飽和であっても不飽和であってもよく、直鎖状であっても分岐状であってもよい。ポリイミド樹脂（A）が上記特定の基を末端に有すると、耐熱老化性に優れる樹脂組成物を得ることができる。

炭素数5～14の飽和鎖状脂肪族基としては、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、ラウリル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルペンチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、イソノニル基、2-エチルオクチル基、イソデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラデシル基等が挙げられる。

炭素数5～14の不飽和鎖状脂肪族基としては、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、2-ヘプテニル基、1-オクテニル基、2-オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基等が挙げられる。

中でも、上記鎖状脂肪族基は飽和鎖状脂肪族基であることが好ましく、飽和直鎖状脂肪族基であることがより好ましい。また耐熱老化性を得る観点から、上記鎖状脂肪族基は好ましくは炭素数6以上、より好ましくは炭素数7以上、更に好ましくは炭素数8以上であり、好ましくは炭素数12以下、より好ましくは炭素数10以下、更に好ましくは炭素数9以下である。上記鎖状脂肪族基は1種のみでもよく、2種以上でもよい。

上記鎖状脂肪族基は、特に好ましくは*n*-オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*n*-デシル基、及びイソデシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくは*n*-オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、及びイソノニル基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、最も好

ましくはn-オクチル基、イソオクチル基、及び2-エチルヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

またポリイミド樹脂(A)は、耐熱老化性の観点から、末端アミノ基及び末端カルボキシ基以外に、炭素数5~14の鎖状脂肪族基のみを末端に有することが好ましい。上記以外の基を末端に有する場合、その含有量は、好ましくは炭素数5~14の鎖状脂肪族基に対し10モル%以下、より好ましくは5モル%以下である。

[0032] ポリイミド樹脂(A)中の上記炭素数5~14の鎖状脂肪族基の含有量は、優れた耐熱老化性を発現する観点から、ポリイミド樹脂(A)を構成する全繰り返し構成単位の合計100モル%に対し、好ましくは0.01モル%以上、より好ましくは0.1モル%以上、更に好ましくは0.2モル%以上である。また、十分な分子量を確保し良好な機械的物性を得るためには、ポリイミド樹脂(A)中の上記炭素数5~14の鎖状脂肪族基の含有量は、ポリイミド樹脂(A)を構成する全繰り返し構成単位の合計100モル%に対し、好ましくは10モル%以下、より好ましくは6モル%以下、更に好ましくは3.5モル%以下である。

ポリイミド樹脂(A)中の上記炭素数5~14の鎖状脂肪族基の含有量は、ポリイミド樹脂(A)を解重合することにより求めることができる。

[0033] ポリイミド樹脂(A)は、360℃以下の融点を有し、かつ150℃以上のガラス転移温度を有することが好ましい。ポリイミド樹脂(A)の融点 T_{m_A} は、耐熱性の観点から、好ましくは270℃以上、より好ましくは280℃以上、更に好ましくは290℃以上であり、高い成形加工性を発現する観点からは、好ましくは345℃以下、より好ましくは340℃以下、更に好ましくは335℃以下である。

また、ポリイミド樹脂(A)のガラス転移温度 T_g は、耐熱性の観点から、より好ましくは160℃以上、より好ましくは170℃以上であり、高い成形加工性を発現する観点からは、好ましくは250℃以下、より好ましくは230℃以下、更に好ましくは200℃以下である。

[0034] ポリイミド樹脂 (A) の結晶化温度 T_c は、耐熱性の観点から、好ましくは 200°C 以上、より好ましくは 220°C 以上、更に好ましくは 250°C 以上であり、成形加工性の観点からは、好ましくは 350°C 以下、より好ましくは 320°C 以下、更に好ましくは 300°C 以下である。

[0035] ポリイミド樹脂 (A) は、結晶性、耐熱性、機械的強度、及び耐薬品性の観点から、融解熱量 H_m が、好ましくは 5.0 mJ/mg 以上、より好ましくは 10.0 mJ/mg 以上、更に好ましくは 17.0 mJ/mg 以上である。融解熱量 H_m の上限値は特に限定されないが、通常、 45.0 mJ/mg 以下である。

ポリイミド樹脂 (A) の融解熱量 H_m とは、示差走査型熱量計測定により、ポリイミド樹脂 (A) を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱して融点以上の温度で溶融させ、次いで降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却した後、再度昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱して溶融させた際に観測される融点付近の融解熱量ピークの熱量を意味する。

[0036] またポリイミド樹脂 (A) は、結晶性、耐熱性、機械的強度、及び耐薬品性の観点から、結晶化熱量 H_c が、好ましくは 5.0 mJ/mg 以上、より好ましくは 10.0 mJ/mg 以上、更に好ましくは 17.0 mJ/mg 以上である。結晶化熱量 H_c の上限値は特に限定されないが、通常、 45.0 mJ/mg 以下である。

ポリイミド樹脂 (A) の結晶化熱量 H_c とは、示差走査型熱量計測定により、ポリイミド樹脂 (A) を溶融後、降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却した際に観測される結晶化発熱ピークの熱量を意味する。

ポリイミド樹脂 (A) の融点 T_{m_A} 、ガラス転移温度 T_g 、結晶化温度 T_c 、融解熱量 H_m 、及び結晶化熱量 H_c は、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

[0037] ポリイミド樹脂 (A) の 0.5 質量%濃硫酸溶液の 30°C における対数粘度は、好ましくは $0.2\sim 2.0\text{ dL/g}$ 、より好ましくは $0.3\sim 1.8\text{ dL/g}$ の範囲である。対数粘度が 0.2 dL/g 以上であれば、得られる

熱可塑性樹脂組成物を成形体とした際に十分な機械的強度が得られ、2.0 dL/g以下であると、成形加工性及び取り扱い性が良好になる。対数粘度 μ は、キャノンフェンスケ粘度計を使用して、30°Cにおいて濃硫酸及び上記ポリイミド樹脂溶液の流れる時間をそれぞれ測定し、下記式から求められる。

$$\mu = \ln(t_s / t_0) / C$$

t_0 : 濃硫酸の流れる時間

t_s : ポリイミド樹脂溶液の流れる時間

C : 0.5 (g/dL)

[0038] ポリイミド樹脂(A)の重量平均分子量 M_w は、好ましくは10,000~150,000、より好ましくは15,000~100,000、更に好ましくは20,000~80,000、より更に好ましくは30,000~70,000、より更に好ましくは35,000~65,000の範囲である。ポリイミド樹脂(A)の重量平均分子量 M_w が10,000以上であれば得られる成形体の機械的強度が良好になり、40,000以上であれば機械的強度の安定性が良好になり、150,000以下であれば成形加工性が良好になる。

ポリイミド樹脂(A)の重量平均分子量 M_w は、ポリメチルメタクリレート(PMMA)を標準試料としてゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)法により測定することができる。

[0039] (ポリイミド樹脂(A)の製造方法)

ポリイミド樹脂(A)は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させることにより製造することができる。該テトラカルボン酸成分は少なくとも1つの芳香環を含むテトラカルボン酸及び/又はその誘導体を含み、該ジアミン成分は少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含むジアミン及び鎖状脂肪族ジアミンを含み、鎖状脂肪族ジアミンを含む。

[0040] 少なくとも1つの芳香環を含むテトラカルボン酸は4つのカルボキシ基が直接芳香環に結合した化合物であることが好ましく、構造中にアルキル基を

含んでいてもよい。また前記テトラカルボン酸は、炭素数6～26であるものが好ましい。前記テトラカルボン酸としては、ピロメリット酸、2, 3, 5, 6-トルエンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等が好ましい。これらの中でもピロメリット酸がより好ましい。

[0041] 少なくとも1つの芳香環を含むテトラカルボン酸の誘導体としては、少なくとも1つの芳香環を含むテトラカルボン酸の無水物又はアルキルエステル体が挙げられる。前記テトラカルボン酸誘導体は、炭素数6～38であるものが好ましい。テトラカルボン酸の無水物としては、ピロメリット酸一無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 5, 6-トルエンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。テトラカルボン酸のアルキルエステル体としては、ピロメリット酸ジメチル、ピロメリット酸ジエチル、ピロメリット酸ジプロピル、ピロメリット酸ジイソプロピル、2, 3, 5, 6-トルエンテトラカルボン酸ジメチル、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジメチル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジメチル、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチル、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジメチル等が挙げられる。上記テトラカルボン酸のアルキルエステル体において、アルキル基の炭素数は1～3が好ましい。

[0042] 少なくとも1つの芳香環を含むテトラカルボン酸及び/又はその誘導体は、上記から選ばれる少なくとも1つの化合物を単独で用いてもよく、2つ以上の化合物を組み合わせて用いてもよい。

[0043] 少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含むジアミンの炭素数は6～22が好ましく、例えば、1, 2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,

3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 2-シクロヘキサンジアミン、1, 3-シクロヘキサンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、カルボンジアミン、リモネンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、ビス(アミノメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルプロパン等が好ましい。これらの化合物を単独で用いてもよく、これらから選ばれる2つ以上の化合物を組み合わせ用いてもよい。これらのうち、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンが好適に使用できる。なお、脂環式炭化水素構造を含むジアミンは一般的には構造異性体を持つが、シス体/トランス体の比率は限定されない。

[0044] 鎖状脂肪族ジアミンは、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数は5~16が好ましく、6~14がより好ましく、7~12が更に好ましい。また、鎖部分の炭素数が5~16であれば、その間にエーテル結合を含んでいてもよい。鎖状脂肪族ジアミンとして例えば1, 5-ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタン-1, 5-ジアミン、3-メチルペンタン-1, 5-ジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ヘプタメチレンジアミン、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 9-ノナメチレンジアミン、1, 10-デカメチレンジアミン、1, 11-ウンデカメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン、1, 13-トリデカメチレンジアミン、1, 14-テトラデカメチレンジアミン、1, 16-ヘキサデカメチレンジアミン、2, 2'-(エチレンジオキシ)ビス(エチレンアミン)等が好ましい。

鎖状脂肪族ジアミンは1種類あるいは複数を混合して使用してもよい。これらのうち、炭素数が8~10の鎖状脂肪族ジアミンが好適に使用でき、特に1, 8-オクタメチレンジアミン及び1, 10-デカメチレンジアミンが

らなる群から選ばれる少なくとも1種が好適に使用できる。

[0045] ポリイミド樹脂(A)を製造する際、少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含むジアミンと鎖状脂肪族ジアミンの合計量に対する、少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含むジアミンの仕込み量のモル比は15~70モル%であることが好ましい。該モル量は、好ましくは20モル%以上、より好ましくは25モル%以上、更に好ましくは30モル%以上、更に好ましくは32モル%以上であり、高い結晶性を発現する観点から、好ましくは60モル%以下、より好ましくは50モル%以下、更に好ましくは40モル%未満、更に好ましくは35モル%以下である。

[0046] また、上記ジアミン成分中に、少なくとも1つの芳香環を含むジアミンを含有してもよい。少なくとも1つの芳香環を含むジアミンの炭素数は6~22が好ましく、例えば、オルトキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,2-ジエチルベンゼンジアミン、1,3-ジエチルベンゼンジアミン、1,4-ジエチルベンゼンジアミン、1,2-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)1,4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,6-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン等が挙げられる。

[0047] 上記において、少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含むジアミンと鎖状脂肪族ジアミンの合計量に対する、少なくとも1つの芳香環を含むジアミンの仕込み量のモル比は、5モル%以下であることが好ましく、結晶性を維持する観点からは、より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは15モル%以下である。また、耐熱性向上の観点からは、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上である。

また、前記モル比は、ポリイミド樹脂(A)の着色を少なくする観点から

は、好ましくは12モル%以下、より好ましくは10モル%以下、更に好ましくは5モル%以下、より更に好ましくは0モル%である。

[0048] ポリイミド樹脂(A)を製造する際、前記テトラカルボン酸成分と前記ジアミン成分の仕込み量比は、テトラカルボン酸成分1モルに対してジアミン成分が0.9~1.1モルであることが好ましい。

[0049] またポリイミド樹脂(A)を製造する際、前記テトラカルボン酸成分、前記ジアミン成分の他に、末端封止剤を混合してもよい。末端封止剤としては、モノアミン類及びジカルボン酸類からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。末端封止剤の使用量は、ポリイミド樹脂(A)中に所望量の末端基を導入できる量であればよく、前記テトラカルボン酸及び/又はその誘導体1モルに対して0.0001~0.1モルが好ましく、0.001~0.06モルがより好ましく、0.002~0.035モルが更に好ましい。

中でも、末端封止剤としてはモノアミン類末端封止剤が好ましく、ポリイミド樹脂(A)の末端に前述した炭素数5~14の鎖状脂肪族基を導入して耐熱老化性を向上させる観点から、炭素数5~14の鎖状脂肪族基を有するモノアミンがより好ましく、炭素数5~14の飽和直鎖状脂肪族基を有するモノアミンが更に好ましい。

末端封止剤は、特に好ましくはn-オクチルアミン、イソオクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、n-ノニルアミン、イソノニルアミン、n-デシルアミン、及びイソデシルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはn-オクチルアミン、イソオクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、n-ノニルアミン、及びイソノニルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、最も好ましくはn-オクチルアミン、イソオクチルアミン、及び2-エチルヘキシルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

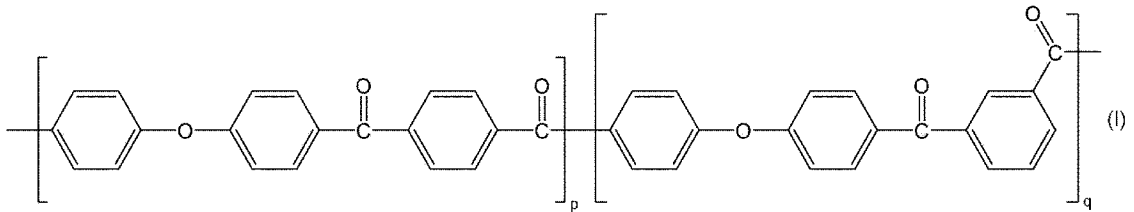
[0050] ポリイミド樹脂(A)を製造するための重合方法としては、公知の重合方法が適用でき、国際公開第2016/147996号に記載の方法を用いることができる。

[0051] <ポリエーテルケトンケトン樹脂 (B)>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、特定の結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂 (A) と、ポリエーテルケトンケトン樹脂 (B) とを含有する。

ポリエーテルケトンケトン樹脂 (B) としては、好ましくは下記構造式 (1) で示される樹脂が挙げられる。

[化12]



(式中、p、qはそれぞれ独立に、構成単位数を示す数である。)

[0052] 前記構造式 (1) で示される樹脂は、ジフェニルエーテル、テレフタル酸クロライド、及びイソフタル酸クロライドを用いて製造される。

前記構造式 (1) で示される樹脂において、イソフタル酸クロライドに由来する構成単位に対するテレフタル酸クロライドに由来する構成単位のモル比 (以下「T/I比」ともいう) は、結晶性を確保する観点、及び、成分 (A) とコンパウンドした際に十分な結晶化温度の低減効果を得る観点から、好ましくは50/50~99/1、より好ましくは50/50~90/10、更に好ましくは60/40~80/20、より更に好ましくは60/40~75/25、より更に好ましくは65/35~75/25である。

[0053] ポリエーテルケトンケトン樹脂 (B) の融点 T_{mB} は、耐熱性の観点から、好ましくは270℃以上、より好ましくは280℃以上、更に好ましくは290℃以上であり、高い成形加工性を発現する観点からは、好ましくは360℃以下、より好ましくは345℃以下、更に好ましくは340℃以下、より更に好ましくは335℃以下である。

ポリエーテルケトンケトン樹脂 (B) のガラス転移温度は、耐熱性の観点から、140℃以上、より好ましくは150℃以上であり、高い成形加工性を発現する観点からは、好ましくは200℃以下、より好ましくは180℃

以下である。

ポリエーテルケトンケトン樹脂（B）の融点 T_{m_B} 、ガラス転移温度は、いずれも示差走査型熱量計により、成分（A）の場合と同様の方法で測定することができる。

[0054] ポリエーテルケトンケトン樹脂（B）として、ARKEMA製のポリエーテルケトンケトン樹脂（PEKK）6000シリーズ、7000シリーズ、8000シリーズ等の市販品を用いることもできる。

[0055] ここで、熱可塑性樹脂組成物に用いる成分（A）の融点 T_{m_A} と、成分（B）の融点 T_{m_B} との差の絶対値 $|T_{m_A} - T_{m_B}|$ は、結晶化温度の低減効果を得る観点から、 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $0 \sim 30^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 20^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $0 \sim 15^\circ\text{C}$ である。

$|T_{m_A} - T_{m_B}|$ が0でない場合、 T_{m_A} と T_{m_B} はどちらがより高温であってもよい。

[0056] また、熱可塑性樹脂組成物に用いる成分（A）の融点 T_{m_A} 及び成分（B）の融点 T_{m_B} は、結晶性及び耐熱性向上の観点、並びに、適度な結晶性を確保する観点から、共に $270 \sim 360^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、 $280 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲であることがより好ましく、 $290 \sim 345^\circ\text{C}$ の範囲であることが更に好ましい。

[0057] 熱可塑性樹脂組成物中の成分（A）と成分（B）との質量比は、結晶化温度の低減効果向上の観点、及び、適度な結晶性を確保する観点から、好ましくは $1/99 \sim 80/20$ 、より好ましくは $5/95 \sim 70/30$ 、更に好ましくは $10/90 \sim 70/30$ 、より更に好ましくは $15/85 \sim 70/30$ である。

[0058] <充填材>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、所望の性能に応じて、さらに充填材を含有することができる。

充填材の形状は特に限定されるものではなく、粒状、板状、及び繊維状の充填材のいずれも用いることができる。粒状又は板状充填材の粒径は、熱可

塑性樹脂組成物の用途等に応じて適宜選択することができるが、熱可塑性樹脂組成物の成形加工性を維持し、及び得られる成形体の機械的強度等を向上させる観点から、平均粒径は好ましくは0.1～200 μm 、より好ましくは0.5～100 μm である。

[0059] 充填材は、耐熱性の観点から、無機充填材であることが好ましい。粒状又は板状の無機充填材としては、シリカ、アルミナ、カオリナイト、ワラストナイト、マイカ、タルク、クレイ、セリサイト、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、炭化ケイ素、三硫化アンチモン、硫化錫、硫化銅、硫化鉄、硫化ビスマス、硫化亜鉛、ガラス等が挙げられる。なお、上記ガラスは、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズであってもよい。

繊維状の無機充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、グラファイト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化珪素繊維、ホウ素繊維、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、マグネシウム系ウイスキー、珪素系ウイスキー等が挙げられる。

なお、これらの無機充填材は、表面処理を施したものでもよい。

[0060] 熱可塑性樹脂組成物が充填材を含有する場合、熱可塑性樹脂組成物中の充填材の含有量は、所望の性能によっても異なるが、好ましくは0.05～70質量%、より好ましくは0.1～50質量%、更に好ましくは1～30質量%である。

[0061] <添加剤>

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、上記以外に、艶消剤、可塑剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤、着色剤、摺動性改良剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、導電剤、樹脂改質剤等の添加剤を、必要に応じて配合することができる。

上記添加剤を用いる場合、その配合量には特に制限はないが、ポリイミド樹脂(A)及びポリエーテルケトン樹脂(B)由来の物性を維持しつ

つ添加剤の効果を発現させる観点から、熱可塑性樹脂組成物中、通常、50質量%以下であり、好ましくは0.0001~30質量%、より好ましくは0.001~15質量%、更に好ましくは0.01~10質量%である。

[0062] また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、その特性が阻害されない範囲で、ポリアミド樹脂(A)及びポリエーテルケトンケトン樹脂(B)以外の他の樹脂を配合することができる。当該他の樹脂としては、高耐熱性の熱可塑性樹脂が好ましく、例えば、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂(A)以外のポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトンケトン樹脂、ポリベンゾイミダゾール樹脂、等が挙げられる。

[0063] 但し、本発明の熱可塑性樹脂組成物中の成分(A)及び成分(B)の合計含有量は、結晶化温度の低下効果を十分に得る観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上であり、100質量%以下である。

[0064] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は任意の形態をとることができるが、ペレットであることが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物がペレット形態である場合には、例えばポリアミド樹脂(A)、ポリエーテルケトンケトン樹脂(B)、及び必要に応じて各種任意成分を添加してドライブレンドした後、あるいは、ポリアミド樹脂(A)の押出機へのフィードとは別の個所よりポリエーテルケトンケトン樹脂(B)及び任意の成分を別フィードした後、押出機内で熔融混練してストランドを押し出し、ストランドをカットすることによりペレット化することができる。

[0065] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ペレット形態にする観点から、溶剤を含

まないことが好ましい。具体的には、熱可塑性樹脂組成物中の溶剤の含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下である。

[0066] 熱可塑性樹脂組成物は、十分な結晶性を確保する観点から、好ましくは結晶化熱量 H_c が 10 mJ/mg 以上であり、より好ましくは 15 mJ/mg 以上、更に好ましくは 17 mJ/mg 以上である。熱可塑性樹脂組成物の結晶化熱量 H_c の上限は特に限定されないが、通常、 45 mJ/mg 以下である。

[0067] また熱可塑性樹脂組成物は、十分な結晶性を確保する観点、及び熱成形性を高める観点から、融点 T_m を有し、且つ、該融点 T_m と、熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度 T_c との差($T_m - T_c$)が 65°C 以上であることが好ましい。 $(T_m - T_c)$ は、より好ましくは 70°C 以上、更に好ましくは 80°C 以上、より更に好ましくは 95°C 以上である。 $(T_m - T_c)$ の上限は特に限定されないが、通常、 150°C 以下である。

熱可塑性樹脂組成物の融点 T_m は、耐熱性の観点から、好ましくは 270°C 以上、より好ましくは 280°C 以上、更に好ましくは 290°C 以上、より更に好ましくは 320°C 以上であり、高い熱成形性を発現する観点からは、好ましくは 360°C 以下、より好ましくは 345°C 以下、更に好ましくは 340°C 以下、より更に好ましくは 335°C 以下である。

熱可塑性樹脂組成物の結晶化熱量 H_c 、融点、及び結晶化温度は、前記と同様の方法で測定できる。また、結晶化温度 T_c のピークが複数観測された場合は、 T_m と、最も低温側に位置するピーク $T_{c_{\text{MIN}}}$ との差分($T_m - T_{c_{\text{MIN}}}$)が上記範囲になることが好ましい。

熱可塑性樹脂組成物の $T_{c_{\text{MIN}}}$ は、十分な結晶性を確保する観点から、好ましくは 190°C 以上、より好ましくは 200°C 以上、更に好ましくは 220°C 以上であり、十分な接着性を発現する観点からは、好ましくは 300°C 以下、より好ましくは 270°C 以下、更に好ましくは 255°C 以下である。

[0068] [成形体]

本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物を含む成形体を提供する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は熱可塑性を有するため、熱成形することにより容易に本発明の成形体を製造できる。熱成形方法としては射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形、熱プレス成形、真空成形、圧空成形、レーザー成形、溶接、溶着、3Dプリンタ成形等が挙げられ、熱溶融工程を経る成形方法であればいずれの方法でも成形が可能である。

熱成形は、成形温度を例えば400℃を超える高温に設定することなく成形可能であるため好ましい。中でも射出成形を行う場合には、成形温度及び成形時の金型温度を高温に設定することなく成形可能であるため好ましい。例えば射出成形においては、成形温度を好ましくは400℃以下、より好ましくは360℃以下とし、金型温度を好ましくは260℃以下、より好ましくは220℃以下として成形することが可能である。

[0069] 成形体を製造する方法としては、例えば前記方法で作製したペレットを乾燥させた後、該ペレットを各種成形機に導入して、好ましくは290～360℃で熱成形し、所望の形状を有する成形体を製造することができる。

[0070] 本発明の成形体の形状は特に限定されないが、例えば、シート、フィルム、ストランド、フィラメント等が挙げられる。これらは工業製品の中間部材であってもよく、最終製品であってもよい。

例えば、成形体の製造において3Dプリンタ成形法を用いると、フィラメント形状の成形体を容易に作製することができる。すなわち本発明によれば、前記熱可塑性樹脂組成物を含むフィラメントを提供できる。

該フィラメントの形状は特に制限されないが、3Dプリンタ成形法により作製する観点からは、フィラメント径は好ましくは10mm以下、より好ましくは5mm以下、更に好ましくは3.5mm以下であり、また、好ましくは0.1mm以上である。

また本発明の成形体は、炭素繊維、ガラス繊維等の連続繊維に前記熱可塑性樹脂組成物を含浸させて得られる、繊維強化複合材であってもよい。

[0071] 本発明の熱可塑性樹脂組成物及び成形体は、ラメラ様のミクロ相分離構造

を有することが好ましい。「ラメラ様のミクロ相分離構造」とは、略層状又は繊維状のミクロ相分離構造を意味し、例えば熱可塑性樹脂組成物又は成形体の表面又は断面を走査型透過電子顕微鏡（STEM）で観察することにより判別できる。ラメラ様のミクロ相分離構造における、略層状又は繊維状の相分離構造のアスペクト比は、好ましくは4以上、より好ましくは5以上であり、通常、200以下である。

熱可塑性樹脂組成物又は成形体のミクロ相分離構造の観察は、実施例に記載の方法により行うことができる。

[0072] <用途>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性及び結晶性を有し、結晶化温度の上昇が抑制され、熱成形性が良好であるとともに三次元造形時にも接着性低下やヒケが生じ難い。そのため、例えば3Dプリンタ用成型材料として好適である。また本発明の熱可塑性樹脂組成物は、結晶化温度の低下効果により被着体に対する良好な接着性を発現し、耐熱性も高いことから、ボンディングシート、銅張積層板等の金属箔積層板への使用にも適している。

したがって本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物を含む三次元造形用材料、ボンディングシートを提供することができる。

また本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物を含む成形体からなる層と、金属箔からなる層とを有する、金属箔積層板を提供することができる。

[0073] 金属箔積層板としては、主として銅張積層板が挙げられ、該銅張積層板は、前記熱可塑性樹脂組成物を含むフィルム形状の成形体からなる層（以下、単に「樹脂フィルム層」ともいう）と、少なくとも1層の銅箔層とを有するものであればよい。例えば、前記熱可塑性樹脂組成物を含む樹脂フィルムの少なくとも一方の面、好ましくは両面に銅箔を積層した構成の積層板が挙げられる。

[0074] 銅張積層板の製造に用いる樹脂フィルムは、前記成形体の製造方法と同様の方法で製造することができる。該樹脂フィルム、及び銅張積層板における樹脂フィルム層の厚さは、銅張積層板の強度を確保する観点、樹脂フィルム

層と銅箔層との接着性向上の観点から、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $12.5 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

[0075] 銅張積層板の製造に用いる銅箔は特に制限されず、市販の圧延銅箔、電解銅箔等を用いることができるが、フレキシブル性の観点からは圧延銅箔が好ましい。銅箔層及びその形成に用いる銅箔の厚さは、十分な導電性を確保する観点、及び樹脂フィルム層との接着性向上の観点から、好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。該厚さは、銅箔層1層あたり、又は銅箔1枚あたりの厚さである。

また、銅張積層板の製造に用いる銅箔の表面粗さは特に制限されないが、該銅箔の表面粗さは樹脂フィルムを貼り合わせた後に得られる積層板自体の電気特性に直結し、一般的には低粗度であるほど誘電特性として優れた積層板と成り得る。そのため、銅箔表面の最大高さ粗さ R_z の値は、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲である。銅箔表面の最大高さ粗さ R_z は、例えば表面粗さ計により測定することができる。

[0076] 銅張積層板の厚さは、銅張積層板の強度及び導電性向上の観点から、好ましくは $15 \sim 600 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 500 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ である。なお銅張積層板は、本発明の効果を損なわない限り、前記樹脂フィルム層及び銅箔層以外の任意の層を有していてもよい。

[0077] 銅張積層板の製造方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、前記樹脂フィルムと銅箔とを重ね合わせ、次いで加熱加圧条件下で貼り合わせるにより積層する方法が挙げられる。該樹脂フィルムは熱可塑性のポリイミド樹脂(A)を含むため、表面を熱溶融させた状態で圧着し、銅箔と貼り合わせる事が可能である。

銅張積層板の製造に用いられる装置としては、樹脂フィルムと銅箔とを加熱加圧条件下で貼り合わせる事が可能な装置であればよく、例えば、ロールラミネーター、平板ラミネーター、真空プレス装置、ダブルベルトプレス装置等が挙げられる。これらの中でも、銅張積層板の生産性の観点、及び、外観良好な銅張積層板を得る観点からは、真空プレス装置、又はダブルベル

トプレス装置を用いることが好ましい。ダブルベルトプレス装置とは、上下一対に配置されたエンドレスベルトを備え、該ベルト間に、各層を形成するフィルム形状の材料（樹脂フィルム及び銅箔）を連続的に送り込み、エンドレスベルトを介して加熱加圧機構により前記材料を加熱加圧成形し、積層体を製造できる装置である。

ダブルベルトプレス装置としては、特開2010-221694号公報に記載の装置、（株）ディムコ製のダブルベルトプレス装置等を例示できる。

[0078] 前記方法で銅張積層板を製造する際の加熱温度は、樹脂フィルムを軟化又は熔融させることができる温度であれば特に制限されないが、装置上及び製造上の負担を軽減する観点から、好ましくは250～400℃、より好ましくは280～350℃の範囲である。また銅張積層板を製造する際の加圧条件は、樹脂フィルムと銅箔との接着性向上の観点、装置上及び製造上の負担を軽減する観点から、圧力としては好ましくは0.1～20MPa、より好ましくは0.15～15MPa、更に好ましくは0.2～12MPaである。また、生産効率を向上させる観点から、加圧時間は、好ましくは1～600秒、より好ましくは5～400秒、更に好ましくは10～300秒の範囲である。

[0079] なお、前記樹脂フィルムは、熱溶着できることが特徴ではあるが、銅張積層板の製造において、樹脂フィルムと銅箔とを接着剤を用いて貼り合わせることも可能である。接着剤としては、ワニス状の接着剤、シート状の接着剤、粉末状の接着剤等任意に選択できる。一方、低誘電特性を担保する観点からは、接着剤としても低誘電特性を有するものが好適である。低誘電特性の接着剤としては、例えば荒川化学工業（株）製のポリイミド接着剤「PIAD」シリーズが挙げられる。

[0080] その他の本発明の熱可塑性樹脂組成物又は成形体の用途として、輸送機器（自動車、航空機等）、産業機器、電気電子部材、半導体・液晶製造装置部品（ウエハキャリア、ICトレイ、搬送ローラー等）、食品・飲料製造装置部品、医療機器部品（各種器具のハウジング、滅菌器具、消毒器具、生体素

材、HPLCカラム、フィルタ、輸液ポンプギア、機器ハンドル等)、航空機部品(クリップ、ブラケットファスナー、構造部品、コンパートメント用リテーナー、ベントグリル等)、人工衛星部品、絶縁フィルム、コピー機のベルトフィルム、スイッチ、コネクタ、モーター部品、ベアリング、シールリング、ギア、コンプレッサーリング、バルブ、チューブ、ABSブレーキングシステム、トランスミッション部品、スラストワッシャー、シールリング、ピストン部品、スピンドルナット、スロットライナー(絶縁紙)、生体素材(カテーテル用チューブ、人工股関節、人工歯根、クラウン、ブリッジ、可撤式アバットメント等)、スピーカー振動板、モノフィラメント、コーティング材(電線被覆材等)を例示できる。

実施例

[0081] 次に実施例を挙げて本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、各製造例及び実施例における各種測定及び評価は以下のように行った。

[0082] <赤外線分光分析(IR測定)>

ポリイミド樹脂のIR測定は日本電子(株)製「JIR-WINSPEC 50」を用いて行った。

[0083] <対数粘度 μ >

ポリイミド樹脂を190~200℃で2時間乾燥した後、該ポリイミド樹脂0.100gを濃硫酸(96%、関東化学(株)製)20mLに溶解したポリイミド樹脂溶液を測定試料とし、キャノンフェンスケ粘度計を使用して30℃において測定を行った。対数粘度 μ は下記式により求めた。

$$\mu = \ln [(t_s / t_0) / C]$$

t_0 : 濃硫酸の流れる時間

t_s : ポリイミド樹脂溶液の流れる時間

C : 0.5g/dL

[0084] <融点、ガラス転移温度、結晶化温度、融解熱量、結晶化熱量>

各例で使用した熱可塑性樹脂単独、又は、各例で得られた熱可塑性樹脂組

成物の融点 T_m 、ガラス転移温度 T_g 、結晶化温度 T_c 、融解熱量 H_m 、及び結晶化熱量 H_c は、示差走査熱量計装置（TA Instruments社製「DSC-25」）を用いて測定した。結晶化温度 T_c の測定において、ポリイミド樹脂については樹脂粉末、その他の結晶性熱可塑性樹脂及び結晶性熱可塑性樹脂組成物についてはペレットを測定試料として用いた。

窒素雰囲気下、測定試料に下記条件の熱履歴を課した。熱履歴の条件は、昇温1度目（昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ）、その後冷却（降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ ）、その後昇温2度目（昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ）である。

融点 T_m は昇温2度目で観測された吸熱ピークのピークトップ値を読み取り決定した。ガラス転移温度 T_g は昇温2度目で観測された値を読み取り決定した。結晶化温度 T_c は冷却時に観測された発熱ピークのピークトップ値を読み取り決定した。なお T_m 、 T_g 及び T_c に関して、ピークが複数観測されたものについては各ピークのピークトップ値を読み取った。

融解熱量 H_m (mJ/mg) は、測定試料を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ にて、融点以上の温度まで加熱して溶融させた後、降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却し、再度、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で溶融させた際に観測される融点付近の融解熱量ピーク（吸熱ピーク）の面積から算出した。また結晶化熱量 H_c (mJ/mg) は、測定試料を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ にて、融点以上の温度まで加熱して溶融させた後、降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却した際に観測される結晶化発熱ピークの面積から算出した。

<半結晶化時間>

ポリイミド樹脂の半結晶化時間は、示差走査熱量計装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製「DSC-6220」）を用いて測定した。

窒素雰囲気下、 420°C で10分保持し、ポリイミド樹脂を完全に溶融させたのち、冷却速度 $70^\circ\text{C}/\text{分}$ の急冷操作を行った際に、観測される結晶化ピークの出現時からピークトップに達するまでにかかった時間を計算した。なお表1中、半結晶化時間が20秒以下である場合は「<20」と表記した。

[0085] <重量平均分子量>

ポリイミド樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、昭和電工 (株) 製のゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) 測定装置「Shodex GPC-101」を用いて下記条件にて測定した。

カラム：Shodex HFIP-806M

移動相溶媒：トリフルオロ酢酸ナトリウム 2 mM 含有ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP)

カラム温度：40℃

移動相流速：1.0 mL/min

試料濃度：約 0.1 質量%

検出器：IR 検出器

注入量：100 μ m

検量線：標準 PMMA

[0086] <熱変形温度 (HDT)>

各例で使用した熱可塑性樹脂単独、又は、各例で得られた熱可塑性樹脂組成物を用いて、それぞれ後述する方法により 80 mm \times 10 mm \times 厚さ 4 mm の成形体を製造し、測定に使用した。

測定は JIS K 7191-1, 2:2015 に準拠して、フラットワイズでの試験を実施した。具体的には、HDT 試験装置「Auto-HDT 3D-2」((株) 東洋精機製作所製) を用いて、支点間距離 64 mm、荷重 1.80 MPa、昇温速度 120℃/時間の条件にて熱変形温度を測定した。

[0087] < $T_m - T_{c_{MIN}}$ >

前記方法により測定した融点 T_m と結晶化温度 T_c との差分を算出した。なお、結晶化温度 T_c のピークが 2 以上認められる場合は、融点 T_m と、最も低い結晶化温度のピークトップ値 ($T_{c_{MIN}}$) との差分を算出し、表 2 に示した。

[0088] 製造例 1 (ポリイミド樹脂 1 の製造)

ディーンスターク装置、リービッヒ冷却管、熱電対、4枚パドル翼を設置した2Lセパラブルフラスコ中に2-(2-メトキシエトキシ)エタノール(日本乳化剤(株)製)500gとピロメリット酸二無水物(三菱ガス化学(株)製)218.12g(1.00mol)を導入し、窒素フローした後、均一な懸濁溶液になるように150rpmで攪拌した。一方で、500mLビーカーを用いて、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学(株)製、シス/トランス比=7/3)49.79g(0.35mol)、1,8-オクタメチレンジアミン(関東化学(株)製)93.77g(0.65mol)を2-(2-メトキシエトキシ)エタノール250gに溶解させ、混合ジアミン溶液を調製した。この混合ジアミン溶液を、プランジャーポンプを使用して徐々に加えた。滴下により発熱が起こるが、内温は40~80℃に収まるよう調整した。混合ジアミン溶液の滴下中はすべて窒素フロー状態とし、攪拌翼回転数は250rpmとした。滴下が終わったのちに、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール130gと、末端封止剤であるn-オクチルアミン(関東化学(株)製)1.284g(0.010mol)を加えさらに攪拌した。この段階で、淡黄色のポリアミド酸溶液が得られた。次に、攪拌速度を200rpmとした後に、2Lセパラブルフラスコ中のポリアミド酸溶液を190℃まで昇温した。昇温を行っていく過程において、液温度が120~140℃の間にポリイミド樹脂粉末の析出と、イミド化に伴う脱水が確認された。190℃で30分保持した後、室温まで放冷を行い、濾過を行った。得られたポリイミド樹脂粉末は2-(2-メトキシエトキシ)エタノール300gとメタノール300gにより洗浄、濾過を行った後、乾燥機で180℃、10時間乾燥を行い、317gの結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂1(以下、単に「ポリイミド樹脂1」ともいう)の粉末を得た。

ポリイミド樹脂1のIRスペクトルを測定したところ、 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1768、1697(cm^{-1})にイミド環の特性吸収が認められた。対数粘度は1.30dL/g、 T_m は323℃、 T_g は184℃、 T_c は266℃、融

解熱量は21.0 mJ/mg、結晶化熱量は20.3 mJ/mg、半結晶化時間は20秒以下、Mwは55,000であった。

[0089] 製造例2 (ポリイミド樹脂2の製造)

ディーンスターク装置、リービッヒ冷却管、熱電対、4枚パドル翼を設置した2Lセパラブルフラスコ中に2-(2-メトキシエトキシ)エタノール(日本乳化剤(株)製)769gとピロメリット酸二無水物(三菱ガス化学(株)製)174.50g(0.80mol)を導入し、窒素フローした後、均一な懸濁溶液になるように150rpmで攪拌した。一方で、500mLビーカーを用いて、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学(株)製、シス/トランス比=7/3)34.14g(0.24mol)、1,8-オクタメチレンジアミン(関東化学(株)製)80.79g(0.56mol)を2-(2-メトキシエトキシ)エタノール250gに溶解させ、混合ジアミン溶液を調製した。この混合ジアミン溶液を、プランジャーポンプを使用して徐々に加えた。滴下により発熱が起こるが、内温は40~80℃に収まるよう調整した。混合ジアミン溶液の滴下中はすべて窒素フロー状態とし、攪拌翼回転数は200rpmとした。滴下が終わったのちに、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール10gと、末端封止剤であるn-オクチルアミン(関東化学(株)製)1.027g(0.008mol)を加えさらに攪拌した。この段階で、淡黄色のポリアミド酸溶液が得られた。次に、攪拌速度を250rpmとした後に、2Lセパラブルフラスコ中のポリアミド酸溶液を185℃まで昇温した。昇温を行っていく過程において、液温度が120~140℃の間にポリイミド樹脂粉末の析出と、イミド化に伴う脱水が確認された。185℃で30分保持した後、室温まで放冷を行い、濾過を行った。得られたポリイミド樹脂粉末はメタノール600gにより洗浄、濾過を行った後、乾燥機で185℃、10時間乾燥を行い、256gの結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂2(以下、単に「ポリイミド樹脂2」ともいう)の粉末を得た。

ポリイミド樹脂2のTmは330℃、Tgは179℃、Tcは278℃、

融解熱量は34 mJ/mg、結晶化熱量は32 mJ/mg、Mwは37,000であった。

[0090] 製造例3 (ポリイミド樹脂3の製造)

ディーンスターク装置、リービッヒ冷却管、熱電対、4枚パドル翼を設置した2Lセパラブルフラスコ中に2-(2-メトキシエトキシ)エタノール(日本乳化剤(株)製)769gとピロメリット酸二無水物(三菱ガス化学(株)製)174.50g(0.80mol)を導入し、窒素フローした後、均一な懸濁溶液になるように150rpmで攪拌した。一方で、500mLビーカーを用いて、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学(株)製、シス/トランス比=7/3)22.76g(0.16mol)、1,8-オクタメチレンジアミン(関東化学(株)製)92.33g(0.64mol)を2-(2-メトキシエトキシ)エタノール250gに溶解させ、混合ジアミン溶液を調製した。この混合ジアミン溶液を、プランジャーポンプを使用して徐々に加えた。滴下により発熱が起こるが、内温は40~80℃に収まるよう調整した。混合ジアミン溶液の滴下中はすべて窒素フロー状態とし、攪拌翼回転数は250rpmとした。滴下が終わったのちに、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール10gと、末端封止剤であるn-オクチルアミン(関東化学(株)製)1.027g(0.008mol)を加えさらに攪拌した。この段階で、淡黄色のポリアミド酸溶液が得られた。次に、攪拌速度を200rpmとした後に、2Lセパラブルフラスコ中のポリアミド酸溶液を185℃まで昇温した。昇温を行っていく過程において、液温度が120~140℃の間にポリイミド樹脂粉末の析出と、イミド化に伴う脱水が確認された。185℃で30分保持した後、室温まで放冷を行い、濾過を行った。得られたポリイミド樹脂粉末はメタノール600gにより洗浄、濾過を行った後、乾燥機で185℃、10時間乾燥を行い、256gの結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂3(以下、単に「ポリイミド樹脂3」ともいう)の粉末を得た。

ポリイミド樹脂3のIRスペクトルを測定したところ、Tmは344℃、

T_gは166℃、T_cは299℃、融解熱量は40mJ/mg、結晶化熱量は35mJ/mg、M_wは36,000であった。

[0091] 製造例4 (ポリイミド樹脂4の製造)

ディーンスターク装置、リービッヒ冷却管、熱電対、4枚パドル翼を設置した2Lセパラブルフラスコ中に2-(2-メトキシエトキシ)エタノール(日本乳化剤(株)製)650gとピロメリット酸二無水物(三菱ガス化学(株)製)257.75g(1.180mol)を導入し、窒素フローとした後、均一な懸濁溶液になるように150rpmで攪拌した。一方で、500mLビーカーを用いて、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学(株)製、シス/トランス比=7/3)83.96g(0.5902mol)、1,6-ヘキサメチレンジアミン(富士フィルム和光純薬(株)製)54.86g(0.4722mol)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(和歌山精化工業(株)製)23.64g(0.1180mol)を2-(2-メトキシエトキシ)エタノール250gに溶解させ、混合ジアミン溶液を調製した。この混合ジアミン溶液を、プランジャーポンプを使用して徐々に加えた。滴下により発熱が起こるが、内温は40~80℃に収まるよう調整した。混合ジアミン溶液の滴下中はすべて窒素フロー状態とし、攪拌翼回転数は250rpmとした。滴下が終わったのちに、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール100gと、末端封止剤であるn-オクチルアミン(関東化学(株)製)2.270g(0.0176mol)を加えさらに攪拌した。この段階で、黄色透明な均一ポリアミド酸溶液が得られた。次に、攪拌速度を200rpmとした後に、2Lセパラブルフラスコ中のポリアミド酸溶液を190℃まで昇温した。昇温を行っていく過程において、液温度が130~150℃の間にポリイミド樹脂粉末の析出と、イミド化に伴う脱水が確認された。190℃で30分保持した後、室温まで放冷を行い、濾過を行った。得られたポリイミド樹脂粉末は2-(2-メトキシエトキシ)エタノール300gとメタノール300gにより洗浄、濾過を行った後、乾燥機で190℃、10時間乾燥を行い、360gのポリイミド樹脂

4の粉末を得た。

ポリイミド樹脂4のIRスペクトルを測定したところ、 ν (C=O) 1771、1699 (cm⁻¹) にイミド環の特性吸収が認められた。対数粘度は0.63 dL/g、T_mは337℃、T_gは233℃、T_cは283℃、融解熱量は20 mJ/mg、結晶化熱量は24 mJ/mg、半結晶化時間は20秒以下、M_wは30,000であった。

[0092] 製造例1～4で得られたポリイミド樹脂(A)の組成及び評価結果を表1に示す。なお、表1中のテトラカルボン酸成分及びジアミン成分のモル%は、ポリイミド樹脂製造時の各成分の仕込み量から算出した値である。

[0093]

[表1]

製造例	ポリイミド樹脂	テトラカルボン酸成分 (全テトラカルボン酸成分中のモル%)		ジアミン成分 (全ジアミン成分中のモル%)				(1)/{(1)+(2)} (モル%) *1	末端封止剤 (テトラカルボン酸成分 1 モルに 対するモル量)		Tm (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	融解熱量Hm (ml/mg)	結晶化 熱量 Hc (ml/mg)	半結晶化 時間 (秒)	Mw
		PMDA	1,3-BAC	OMDA	HMDA	ODA	n-Oca		Bza								
製造例1	ポリイミド樹脂1	100	35	65				35	0.01		323	184	266	21.0	20.3	<20	55,000
製造例2	ポリイミド樹脂2	100	30	70				30	0.01		330	179	278	34	32	未測定	37,000
製造例3	ポリイミド樹脂3	100	20	80				20	0.01		344	166	299	40	35	未測定	36,000
製造例4	ポリイミド樹脂4	100	50		40	10		55.6		0.015	337	233	283	20	24	<20	30,000

*1: ポリイミド樹脂中の式 (1) の繰り返し構成単位と式 (2) の繰り返し構成単位の合計に対する、式 (1) の繰り返し構成単位の含有比 (モル%)

表 1

[0094] 表1中の略号は下記の通りである。

- ・PMDA ; ピロメリット酸二無水物
- ・1,3-BAC ; 1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン
- ・OMDA ; 1,8-オクタメチレンジアミン
- ・HMDA ; 1,6-ヘキサメチレンジアミン
- ・ODA ; 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
- ・n-OcA ; n-オクチルアミン
- ・BzA ; ベンジルアミン

[0095] 実施例1 (熱可塑性樹脂組成物、成形体の作製及び熱物性評価)

製造例1で得られたポリイミド樹脂1の粉末と、成分(B)であるポリエーテルケトンケトン樹脂(ARKEMA製「7002」、T/I比:70/30、 $T_{mB}=330^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=157^{\circ}\text{C}$)のペレットとを、表2に示す割合でドライブレンドした後、同方向回転二軸混練押出機((株)パーカーコーポレーション製「HK-25D」、スクリー径25mm Φ 、L/D=41)を用いて、バレル温度 370°C 、スクリー回転数150rpmの条件で溶融混練し押し出した。押出機より押し出されたストランドを空冷後、ペレタイザー((株)星プラスチック製「ファンカッターFC-Mini-4/N」)によってペレット化した。得られたペレットは 150°C 、12時間乾燥を行った後、射出成形に使用した。

射出成形機(ファナック(株)製「ロボショット α -S130iA」)を使用して、バレル温度 360°C 、金型温度 200°C 、成形サイクル207秒にて射出成形を行い、前記評価(HDT測定)に用いる所定の形状の射出成形体を作製した。

得られたペレット又は射出成形体を用いて、前述した方法で各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0096] 実施例2

製造例1で得られたポリイミド樹脂1の粉末と、ポリエーテルケトンケトン樹脂のペレットとを表2に示す割合で用い、成形サイクル244秒で射出

成形を行ったこと以外は、実施例1と同様にしてペレット及び射出成形体を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0097] 実施例3

製造例1で得られたポリイミド樹脂1の粉末と、ポリエーテルケトンケトン樹脂のペレットとを表2に示す割合で用い、成形サイクル224秒で射出成形を行ったこと以外は、実施例1と同様にしてペレット及び射出成形体を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0098] 実施例4

製造例1で得られたポリイミド樹脂1の粉末と、ポリエーテルケトンケトン樹脂のペレットとを表2に示す割合で用い、成形サイクル374秒で射出成形を行ったこと以外は、実施例1と同様にしてペレット及び射出成形体を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0099] 比較例1

製造例1で得られたポリイミド樹脂1の粉末をラボプラストミル（（株）東洋精機製作所製）を用いてバレル温度360℃、スクリー回転数150rpmで熔融混練し押し出した。押し出機より押し出されたストランドを空冷後、ペレタイザー（（株）星プラスチック製「ファンカッターFC-Mini-4/N」）によってペレット化した。得られたペレットは150℃、12時間乾燥を行った後、射出成形に使用した。

射出成形機（ファナック（株）製「ROBOSHOT α -S30iA」）を使用して、バレル温度350℃、金型温度200℃、成形サイクル50秒として射出成形を行い、前記評価（HDT測定）に用いる所定の形状の射出成形体を作製した。

得られたペレット又は射出成形体を用いて、前述した方法で各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0100] 比較例2

前記ポリエーテルケトンケトン樹脂（ARKEMA社製「7002」）のペレットを、160℃、6時間乾燥を行った後、射出成形に使用した。

射出成形機（ファナック（株）製「ROBOSHOT α -S130iA」）を使用して、バレル温度360℃、金型温度200℃、成形サイクル404秒として射出成形を行い、前記評価（HDT測定）に用いる所定の形状の射出成形体を作製した。

得られたペレット又は射出成形体を用いて、前述した方法で各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0101] 比較例3

実施例4において、成分（B）であるポリエーテルケトン樹脂に替えて、ポリエーテルエーテルケトン樹脂（B'）（PEEK、VICTREX社製「PEEK 90G」、 $T_{mB}=342^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=154^{\circ}\text{C}$ ）を用いたこと以外は、実施例4と同様にしてペレット及び射出成形体を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0102] 比較例4

前記ポリエーテルエーテルケトン樹脂（VICTREX社製「PEEK 90G」）をラボプラストミル（（株）東洋精機製作所製）を用いてバレル温度350℃、スクリー回転数150rpmで溶融混練し押し出した。押し出機より押し出されたストランドを空冷後、ペレタイザー（（株）星プラスチック製「ファンカッターFC-Mini-4/N」）によってペレット化した。得られたペレットは160℃、6時間乾燥を行った後、射出成形に使用した。

射出成形機（ファナック（株）製「ROBOSHOT α -S30iA」）を使用して、バレル温度350℃、金型温度195℃、成形サイクル60秒として射出成形を行い、前記評価（HDT測定）に用いる所定の形状の射出成形体を作製した。

得られたペレット又は射出成形体を用いて、前述した方法で各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0103] 比較例5～7

比較例1において、ポリイミド樹脂1の粉末に替えて、表2に記載のポリ

イミド樹脂の粉末を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にしてペレットを製作し、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0104] 実施例 5 ～ 7

実施例 4 において、ポリイミド樹脂 1 の粉末に替えて、表 2 に記載のポリイミド樹脂の粉末を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にしてペレットを製作し、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0105]

[表2]

組成	単位	Tm _A - Tm _B															
		比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 5	比較例 6	実施例 6	比較例 7	実施例 7		
(A)	ポリイミド樹脂1 (Tm _A =323°C)	質量%	100	70	50	30	10										
	ポリイミド樹脂2 (Tm _A =330°C)	質量%								100							
	ポリイミド樹脂3 (Tm _A =344°C)	質量%										100					
	ポリイミド樹脂4 (Tm _A =337°C)	質量%												100	10		
(B)	PEKK (Tm _B =330°C)	質量%		30	50	70	90	100						90	90		
(B')	PEEK (Tm _B =342°C)	質量%							90	100							
		°C	—	7	7	7	7	—	19	—	—	0	—	14	—	5	
評価結果	融点 (Tm)	°C	323	323	323	333	334	330	345	343	343	330	335	344	335	337	335
	ガラス転移温度 (Tg)	°C	185	161	159	159	160	157	152	154	154	179	160	166	160	233	160
	結晶化温度 (Tc)	°C	270 (234)	287,268 (227)	284,261 (216)	225 (278)	241	269	297	291	291	278	250	299	253	283	248
	*強度が弱いピークの温度を括弧内に表示した。																
	融解熱量 (Hm)	mJ/mg	21.0	21	25	29	32	31	40	37	37	34	32	40	32	20	34
	結晶化熱量 (Hc)	mJ/mg	20.3	19	24	28	31	36	34	32	32	32	33	35	33	24	33
	HDT 荷重1.8MPa	°C	170	155	155	158	159	157	164	157	157	52	85	45	82	54	87
Tm - Tc MIN	°C	89	96	107	108	93	61	48	52	52	52	85	45	82	54	87	

[0106] 表2に示した各成分の詳細は下記の通りである。

<結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂(A)>

・ポリイミド樹脂1~4:製造例1~4で得られた結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂1~4

<ポリエーテルケトン樹脂(B)>

・ARKEMA社製「7002」、T/I比:70/30、 $T_{mB}=330^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=157^{\circ}\text{C}$

<ポリエーテルエーテルケトン樹脂(B')>

・VICTREX社製「PEEK 90G」、 $T_{mB}=342^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=154^{\circ}\text{C}$

[0107] 表2に示すように、本実施例の熱可塑性樹脂組成物(実施例1~7)の最低結晶化温度 T_{cMIN} は、原料樹脂である成分(A)又は成分(B)単独の結晶化温度 T_c よりも低くなっていることがわかる。さらに本実施例の熱可塑性樹脂組成物は、いずれも結晶化熱量 H_c が $10\text{mJ}/\text{mg}$ 以上であり、十分な結晶性も維持している。

また、本実施例の熱可塑性樹脂組成物の $(T_m - T_{cMIN})$ の値は、原料樹脂である成分(A)又は成分(B)単独の値よりも高くなっており、より熱成形に適した物性を有していると考えられる。

[0108] さらに、実施例3で得られたペレット及び射出成形体のモルフォロジーを以下の方法で確認した。

実施例3で得られたペレットを、ウルトラマイクローム(ライカマイクロシステムズ製「EM UC7」)を用いて、図1に示すようにペレットの流れ方向(MD)に対し直交する方向に(すなわち、TD断面が出るように)切断し、超薄切片を作製した。図1において、1はペレット、2は超薄切片である。

この切片を30分、四酸化ルテニウムの気相中で染色した後、フィールドエミッション型走査型透過電子顕微鏡(FE-STEM、ZEISS製「Gemini SEM500」)を用いて、加速電圧 30kV 、観察倍率3万倍

で、STEM検出器を用いて透過観察した（図2）。

また、実施例3で得られた射出成形体をダイヤモンドホイールソー（SOUTH BAY TECHNOLOGY製「MODEL 650」）を用いて、射出成形体の多目的試験片の試験部の流れ方向（MD）に対し直交する方向に（すなわち、TD断面が出るように）切断し、試験部中央部分を切り出した。切り出した断面の中央付近から、ウルトラマイクロトームを用いてペレットと同様の手順で超薄切片を作製した。この切片を30分、四酸化ルテニウムの気相中で染色した後、フィールドエミッション型走査型透過電子顕微鏡（FE-STEM、ZEISS製「Gemini SEM500」）を用いて、加速電圧30kV、観察倍率3万倍で観察した（図3）。

図2及び図3より、実施例3で得られたペレット及び射出成形体中では、結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）とポリエーテルケトン樹脂（B）とがラメラ様のマイクロ相分離構造を形成していることがわかる。

[0109] 実施例8（フィルムの作製及び評価、並びに、該フィルムと銅箔との接着性評価）

<フィルムの作製>

実施例3で得られた熱可塑性樹脂組成物のペレットを150℃、10時間乾燥させた後、幅150mmのTダイスを備えたφ20mm単軸押出成形機に投入して、樹脂温度350～360℃で溶融混練した。溶融混練した熱可塑性樹脂組成物を単軸押出成形機のTダイスから連続的に押し出し、その後、140℃の冷却ロールである金属ロールで冷却することにより、厚さ50μmのフィルムを得た。

ここで、φ20mm単軸押出成形機の温度は335～340℃、Tダイスの温度は335℃に設定した。

[0110] <全光線透過率>

フィルムの全光線透過率（%）は、JIS K7361-1:1997に準拠し、色彩・濁度同時測定器（日本電色工業（株）製「COH400」）を用いて測定した。

[0111] <H a z e >

フィルムのH a z e (%) は、J I S K 7 1 3 6 : 2 0 0 0 に準拠し、色彩・濁度同時測定器（日本電色工業（株）製「C O H 4 0 0」）を用いて測定した。

[0112] <Y I >

フィルムのY I 値は、J I S K 7 3 7 3 : 2 0 0 6 に準拠し、色彩・濁度同時測定器（日本電色工業（株）製「C O H 4 0 0」）を用いて測定した。

[0113] <色相 (L a b) >

フィルムのL、a、b 値は、J I S Z 8 7 8 1 - 4 : 2 0 1 3 に準拠し、色差計（日本電色工業（株）製「Z E 2 0 0 0」）を用い、反射法により測定した。

[0114] <誘電率、誘電正接>

フィルムの誘電率及び誘電正接は、アジレント・テクノロジー（株）製「P N A - L ネットワークアナライザ N 5 2 3 0 A」及び（株）関東電子応用開発製の空洞共振器「C P 5 3 1」を用い、I E C 6 2 8 1 0 に準拠して、空洞共振器摂動法により、温度 2 3 °C、湿度 5 0 %、測定周波数 1 0 G H z において、誘電率及び誘電正接を測定した。測定値は n = 2 の平均値とした。フィルムはデシケーターにて乾燥後、速やかに測定に使用した。

[0115] <フィルム同士の接着性>

前記方法で作製した 1 0 c m × 1 0 c m のフィルム 3 a, 3 b を準備した。離型紙（材質：P T F E）の上に、図 4 (a) に示すように 2 枚のフィルム 3 a, 3 b を載置し、且つ 2 枚のフィルムが 1 c m 重なるようにした（図 4 (a) における d = 1 c m）。この上にもう 1 枚の離型紙を載置して、熱傾斜試験機（（株）東洋精機製作所製、ヒーター：上部側）を用いてヒートシールした。ヒートシール条件は、温度 2 5 0 °C、圧力 0. 4 M P a（ゲージ圧）で 6 0 秒間である。

ヒートシール後に離型紙を除去し、図 4 (a) に示すフィルムの M D 方向

にカットして、幅1 cmの短冊状の試験片を作製した（図4（b））。図4（b）におけるフィルム3 a' と3 b' との接着面積は1 cm²である。

次いで、得られた試験片の一方の短辺を持ち、図5のように長辺が重力方向に平行になるように吊るした際に、下側のフィルムが30秒以内に落下しなければ接着性ありと判断した。

[0116] <フィルムと銅箔との接着性>

前記方法で作製した10 cm×10 cmのフィルム3 aと、10 cm×10 cm×厚さ12 μmの銅箔4（圧延銅箔、JX金属（株）「BHM-102F-HA-V2」）を準備した。離型紙（材質：PTFE）の上に、図6（a）に示すように、銅箔4、フィルム3 aの順に載置し、且つ銅箔4とフィルム3 aとが1 cm重なるようにした（図6（a）におけるd=1 cm）。この上にもう1枚の離型紙を載置して、熱傾斜試験機（（株）東洋精機製作所製、ヒーター：上部側）を用いてヒートシールした。ヒートシール条件は、温度250℃、圧力0.4 MPa（ゲージ圧）で60秒間である。

ヒートシール後に離型紙を除去し、図6（a）に示すフィルムのMD方向にカットして、幅1 cmの短冊状の試験片を作製した（図6（b））。図6（b）におけるフィルム3 a' と銅箔4' との接着面積は1 cm²である。

次いで、得られた試験片のフィルム3 a' の短辺を持ち、図7のように長辺が重力方向に平行になるように吊るした際に、下側の銅箔4' が30秒以内に落下しなければ接着性ありと判断した。

[0117] <引張接着強さ>

前記「銅箔との接着性」評価と同様の方法で試験片を作製し、評価に使用した。万能試験機（（株）東洋精機製作所製「ストログラフVG」）のつかみ具に、前記試験片を、上側がフィルム、下側が銅箔となるように、長辺が重力方向に平行になるよう設置した（図7）。JIS K 6849-1994に準拠して、温度：23℃、試験レンジ：200N、試験速度：5 mm/分の条件で引張せん断試験を行い、引張接着強さ（N/cm²）を求めた。

[0118] 実施例9、比較例8～10

フィルムの作製に用いる熱可塑性樹脂組成物を、表3に記載の熱可塑性樹脂又は熱可塑性樹脂組成物に変更したこと以外は、実施例8と同様の方法でフィルムを作製し、評価を行った。結果を表3に示す。

[0119] [表3]

表3

			単位	比較例	実施例	実施例	比較例	比較例
				8	8	9	9	10
組成	(A)	ポリイミド樹脂1 (T _{mA} =323°C)	質量%	0	30	70	100	0
	(B)	PEKK (T _{mB} =330°C)	質量%	100	70	30	0	0
	(B')	PEEK (T _{mB} =342°C)	質量%	0	0	0	0	100
フィルム厚さ			μm	50	50	50	50	50
評価結果	光学特性	全光線透過率	%	86.8	86.4	84.8	86.7	-
		Haze	%	2.1	2.2	6.0	2.1	-
		YI	—	4.9	9.4	16	9.3	-
		L	—	94.6	94.4	93.6	94.5	-
		a	—	-0.7	-0.9	-1.1	-0.4	-
		b	—	2.9	5.3	9.2	5.1	-
	誘電特性	誘電率 @10GHz	—	3.3	3.0	2.9	2.7	3.2
		誘電正接 @10GHz	—	0.006	0.006	0.006	0.004	0.004
	接着性	フィルム同士の接着性	—	有	有	有	有	-
		銅箔との接着性	—	有	有	有	有	無
引張接着強さ (フィルム-銅箔)			N/cm ²	14.6	14.9	14.5	14.5	測定不可

[0120] 表3に示した各成分の詳細は下記の通りである。

<結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂 (A) >

・ポリイミド樹脂1：製造例1で得られた結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂1

<ポリエーテルケトンケトン樹脂 (B) >

・ARKEMA社製「7002」、T/I比：70/30、T_{mB}=330°C、T_g=157°C

<ポリエーテルエーテルケトン樹脂 (B') >

・VICTREX社製「PEEK 90G」、T_{mB}=342°C、T_g=154°C

[0121] 表3より、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムは、1種の熱可塑性樹脂からなるフィルムと比較しても全光線透過率の顕著な低下、あるいは、Haze、YI等が極端に上昇することがなく、透明性を有している。また、低誘電率及び低誘電正接を示し、フィルム同士及びフィルム-銅箔間の接着性も確保できる。

なお比較例 10 に示すように、PEEK フィルムは銅箔との接着性が低い。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性及び結晶性を有し、結晶化温度の上昇が抑制され、熱成形性が良好であるとともに三次元造形時にも接着性低下やヒケが生じ難いので、例えば 3D プリント用成型材料として好適である。また本発明の熱可塑性樹脂組成物は、結晶化温度の低下効果により被着体に対する良好な接着性を発現し、耐熱性も高いことから、ボンディングシート、銅張積層板等の金属箔積層板への使用にも適している。

符号の説明

[0123] 1 ペレット
2 超薄切片
3 a, 3 b, 3 a', 3 b' フィルム
4, 4' 銅箔

合計含有量が50質量%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項5] 前記熱可塑性樹脂組成物の結晶化熱量が $10\text{ mJ} / \text{mg}$ 以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項6] 前記熱可塑性樹脂組成物が融点 T_m を有し、且つ、該融点 T_m と、該熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度 T_c との差($T_m - T_c$)が 65°C 以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項7] 前記($T_m - T_c$)が 80°C 以上である、請求項6に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項8] 前記熱可塑性樹脂組成物がラメラ様のミクロ相分離構造を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項9] さらに充填材を含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含む成形体。

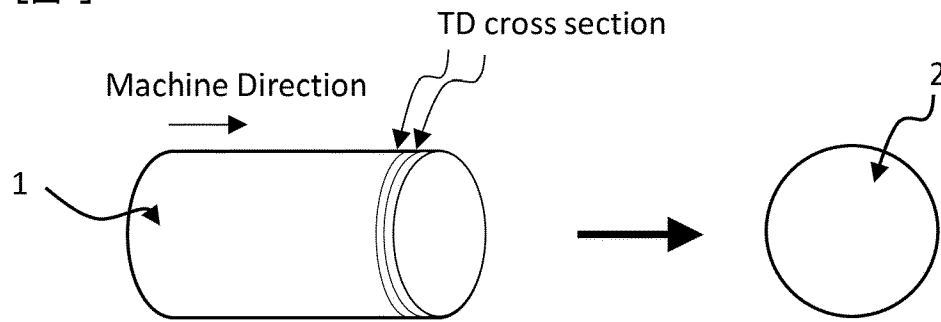
[請求項11] 請求項10に記載の成形体からなる層と、金属箔からなる層とを有する、金属箔積層板。

[請求項12] 請求項1～9のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含むボンディングシート。

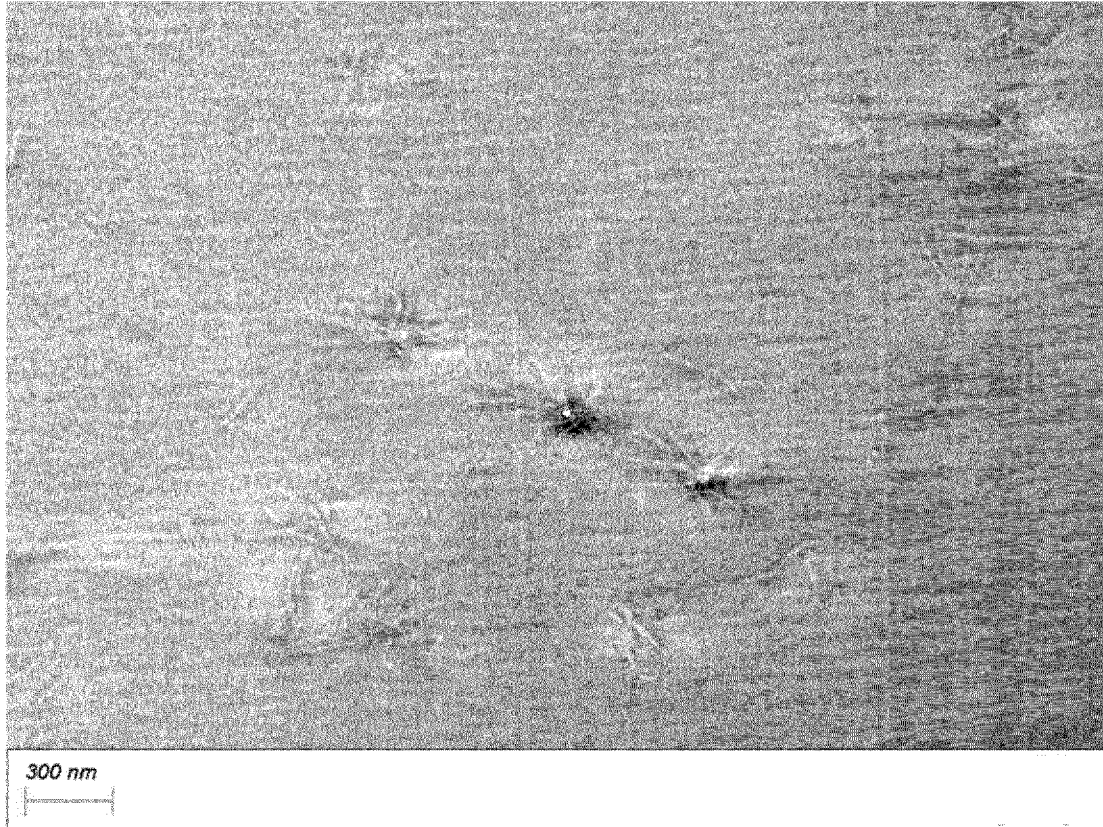
[請求項13] 請求項1～9のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含むフィラメント。

[請求項14] 請求項1～9のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含む三次元造形用材料。

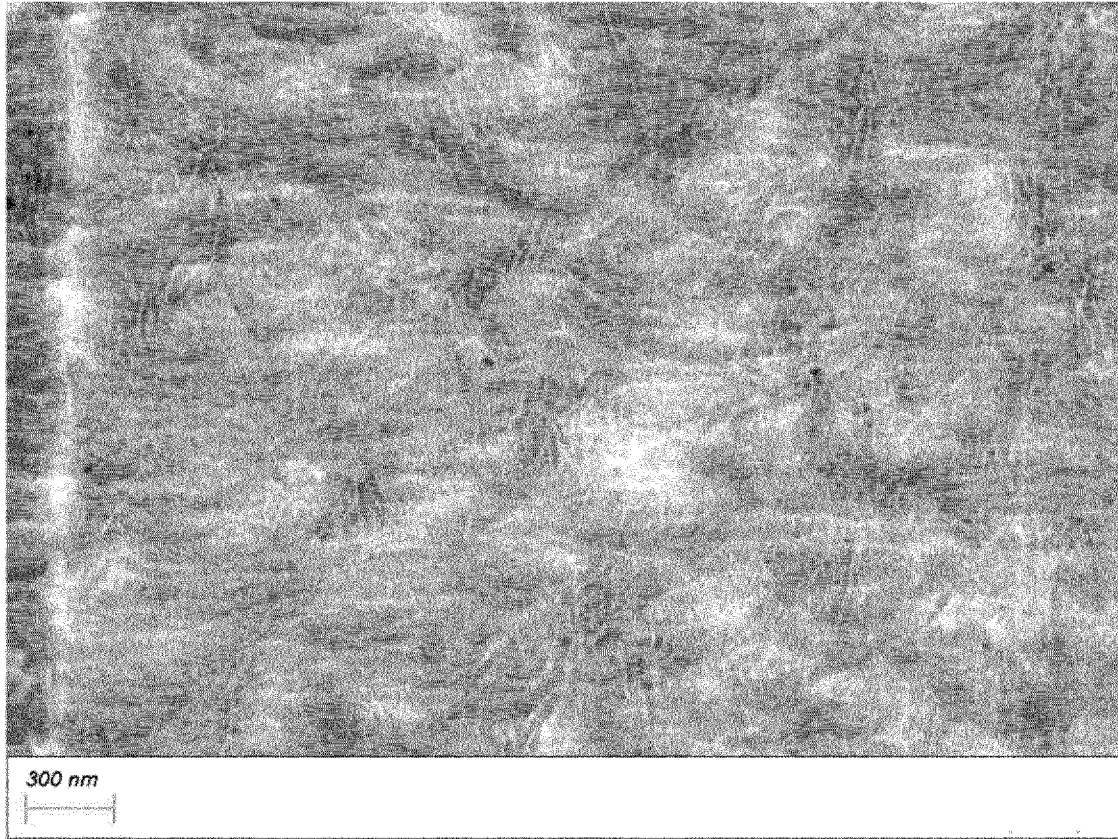
[圖1]



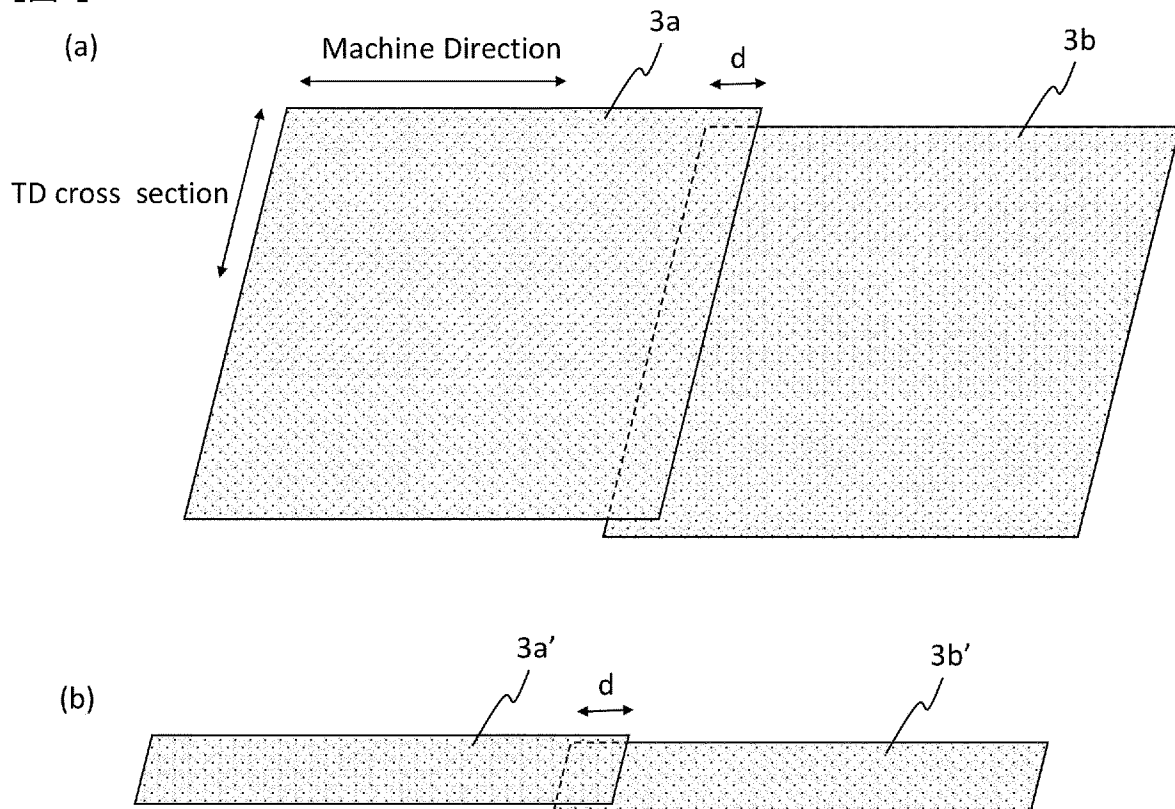
[圖2]



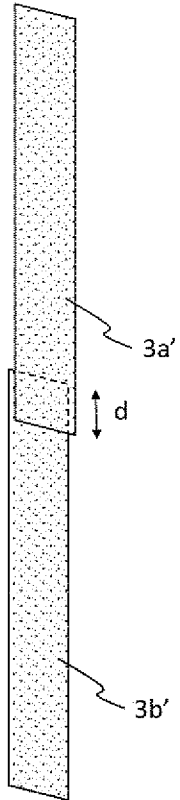
[図3]



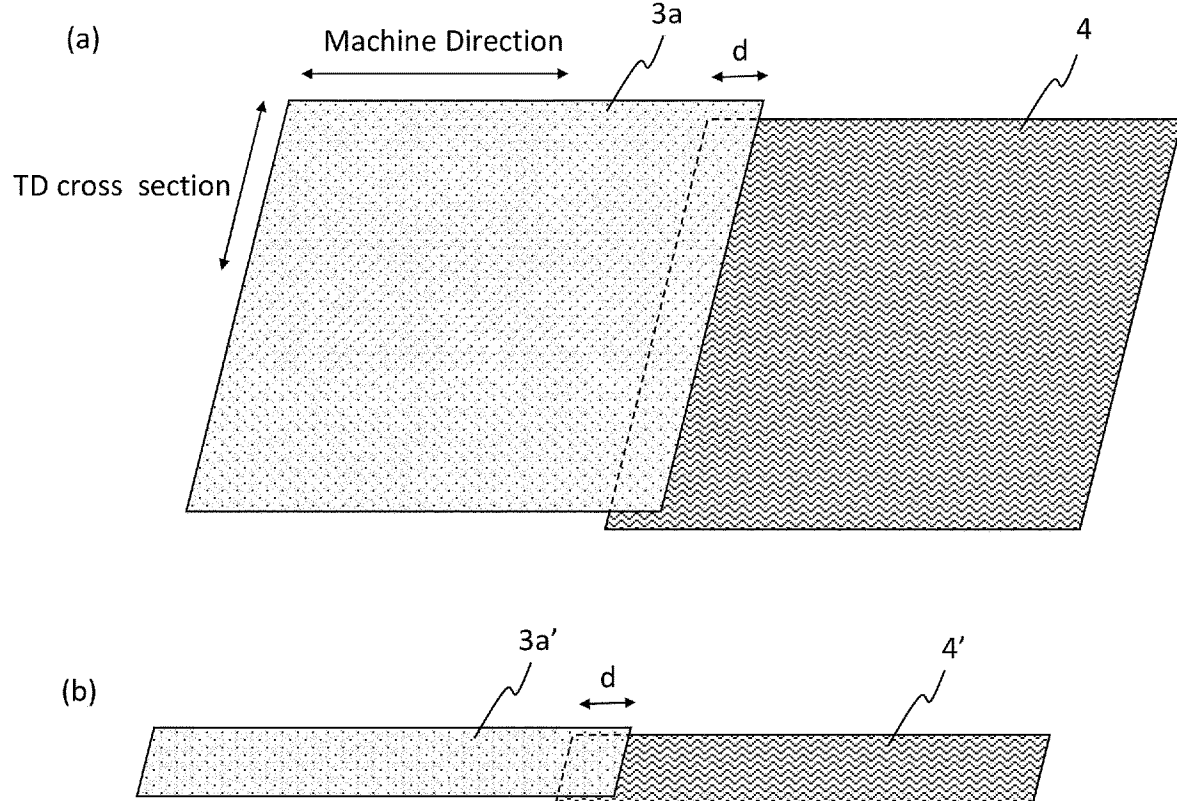
[図4]

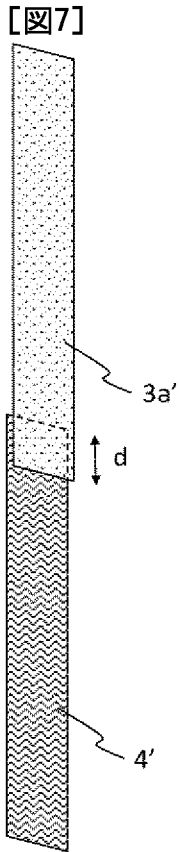


[図5]



[図6]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/018691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 79/08</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/088</i> (2006.01)i; <i>B33Y 70/00</i> (2020.01)i; <i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/35</i> (2018.01)i; <i>C09J 171/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 179/04</i> (2006.01)i FI: C08L79/08 B; B32B15/088; B33Y70/00; C08G73/10; C08L101/00; C09J7/35; C09J171/00; C09J179/04		
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) C08L79/08; B32B15/088; B33Y70/00; C08G73/10; C08L101/00; C09J7/35; C09J171/00; C09J179/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X	WO 2019/220969 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 21 November 2019 (2019-11-21) claims, paragraphs [0014], [0033], [0054], [0062], [0065]	1-7, 9-14
A		8
A	WO 2016/147996 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 22 September 2016 (2016-09-22) entire text	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 14 June 2023		Date of mailing of the international search report 08 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/018691

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/220969	A1	21 November 2019	US 2021/0230370 A1 claims, paragraphs [0029], [0080], [0125], [0141], [0145] EP 3795640 A1 CN 112105695 A KR 10-2021-0013020 A TW 201946972 A	
<hr/>					
WO	2016/147996	A1	22 September 2016	US 2017/0130003 A1 whole document EP 3272785 A1 CN 106536598 A KR 10-2017-0002690 A TW 201638151 A	
<hr/>					

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L 79/08(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; C09J 171/00(2006.01)i; C09J 179/04(2006.01)i FI: C08L79/08 B; B32B15/088; B33Y70/00; C08G73/10; C08L101/00; C09J7/35; C09J171/00; C09J179/04</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L79/08; B32B15/088; B33Y70/00; C08G73/10; C08L101/00; C09J7/35; C09J171/00; C09J179/04</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2019/220969 A1（三菱瓦斯化学株式会社）21.11.2019（2019-11-21） 請求の範囲，[0014]，[0033]，[0054]，[0062]，[0065]</td> <td>1-7, 9-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/147996 A1（三菱瓦斯化学株式会社）22.09.2016（2016-09-22） 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	WO 2019/220969 A1（三菱瓦斯化学株式会社）21.11.2019（2019-11-21） 請求の範囲，[0014]，[0033]，[0054]，[0062]，[0065]	1-7, 9-14	A		8	A	WO 2016/147996 A1（三菱瓦斯化学株式会社）22.09.2016（2016-09-22） 全文	1-14
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												
X	WO 2019/220969 A1（三菱瓦斯化学株式会社）21.11.2019（2019-11-21） 請求の範囲，[0014]，[0033]，[0054]，[0062]，[0065]	1-7, 9-14												
A		8												
A	WO 2016/147996 A1（三菱瓦斯化学株式会社）22.09.2016（2016-09-22） 全文	1-14												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>14.06.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.08.2023</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>堀内 建吾 4J 7885</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/018691

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/220969	A1	21.11.2019	US	2021/0230370	A1	
					Claims, [0029], [0080], [0125], [0141], [0145]		
				EP	3795640	A1	
				CN	112105695	A	
				KR	10-2021-0013020	A	
				TW	201946972	A	

WO	2016/147996	A1	22.09.2016	US	2017/0130003	A1	
					Whole document		
				EP	3272785	A1	
				CN	106536598	A	
				KR	10-2017-0002690	A	
				TW	201638151	A	
