(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5027242号
(P5027242)
(45)発行日　平成24年9月19日(2012.9.19)　(24)登録日　平成24年6月29日(2012.6.29)

(51)Int.Cl.　　F I
C08L 79/08 (2006.01)　　C08L 79/08 A
C08J 3/21 (2006.01)　　C08L 79/08 B
C08J 3/21 CFG

請求項の数 7　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願2009-538432 (P2009-538432)
(86)(22)出願日　平成19年8月13日 (2007.8.13)
(65)公表番号　特表2010-510377 (P2010-510377A)
(43)公表日　平成22年4月2日 (2010.4.2)
(86)国際出願番号　PCT/US2007/075812
(87)国際公開番号　WO2008/066974
(87)国際公開日　平成20年6月5日 (2008.6.5)
審査請求日　平成21年7月9日 (2009.7.9)
(31)優先権主張番号　11/562,628
(32)優先日　平成18年11月22日 (2006.11.22)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(73)特許権者　508171804
サビック・イノベーティブ・プラスチックス・アイピー・ベスローテン・フェンノートシャップ
オランダ国４６１２　ピーエックス・ベルゲン・オプ・ゾーム，プラスティクスラーン　１
(74)代理人　100105924
弁理士　森下　賢樹
(72)発明者　ガルーチ、ロバート、ラッセル
アメリカ合衆国、４７６２０、インディアナ州、マウント　ヴァーノン、タングルウッド　ドライブ、１１０９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリマーブレンド組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）遊離アミン基と遊離無水物基、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される成分を含み、反応性末端基の合計濃度が０．５～２０モル％であり、さらに、第１の二無水物と第１のジアミンとから誘導される構造単位を含むプレポリマーと、
（ｂ）構造基と末端基、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される反応性成分を含み、反応性末端基の合計濃度が０．０５～０．３モル％であるポリマーと、
を溶融混合するステップを含むポリマーブレンドの製造方法であって、
前記ポリマーは、第２の二無水物と第２のジアミンとから誘導される構造単位を含み、
前記第１の二無水物が前記第２の二無水物と同じであるか、あるいは前記第１のジアミンが前記第２のジアミンと同じであり、
前記反応性成分は、前記遊離無水物基、遊離アミン基、またはこれらの組み合わせに対して反応性を有しており、
前記ポリマーブレンドは、非剥離性であり、
前記プレポリマーは、完全にイミド化が終了していないオリゴマーであることを特徴とする方法。
【請求項２】
さらに、前記プレポリマーおよび前記ポリマーの組成、含有量およびまたは混合割合の調整により、前記ブレンドのガラス転移温度を調整するステップを含むことを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項３】
請求項１に記載の方法にしたがってポリマーブレンドを製造するステップと、
前記ポリマーブレンドを追加成分と溶融混合するステップと、
を含むことを特徴とする組成物の製造方法。
【請求項４】
前記プレポリマーは、（窒素原子数＋酸素原子数＋硫黄原子数）に対する炭素原子数の割合が２．８～４．２であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
前記第１の二無水物あるいは前記第２の二無水物は、オキシジフタル酸無水物類、ビスフェノールＡ二無水物類およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記第１のジアミンあるいは前記第２のジアミンは、ジアミノジアリールスルホン類、メタフェニレンジアミン類、パラフェニレンジアミン類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記プレポリマーは、オキシジフタル酸無水物類とジアミノジアリールスルホン類とから誘導される構造単位を含み、前記ポリマーは、ビスフェノールＡ二無水物類とジアミノジアリールスルホン類とから誘導される構造単位を含むことを特徴とする請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はポリマーブレンドを含有する組成物とその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリマーブレンド類は多くの分野で使用されている。例えば、金属部品はプラスチック材料（ポリマー組成物）で製造された部品に置き換えられて、軽量で、金属部品と同等もしくはそれを上回る性能を持つ部品が誕生している。自動車のボンネット内部品などの多くの用途においては、耐熱性の高いプラスチック材料が求められている。頻繁に求められてはいるが、耐熱性の高いプラスチック材料では成形が難しい。ポリマー類をブレンドすることは、高耐熱性などの物性と加工性について所望の組み合わせを有するプラスチック材料を実現するための１つの方法である。ポリマーブレンド類には、混和性ポリマー類や非混和性ポリマー類、あるいはこれらの組み合わせがある。非混和性ポリマー類を含むブレンド類は少なくとも２相を有しており、こうしたブレンド類は相溶性かあるいは非相溶性の何れかであろう。非混和性ポリマー類の非相溶性ブレンドでは、ポリマー加工中、特に射出成形中に、層間剥離や皮膜芯構造の形成などに見られるように、相分離が発生しうる。こうした材料で言及される「層間剥離」とは、剥離あるいは半透明紙効果を生じる表面層の視認可能な分離を指す。非相溶性の場合にはまた、機械的特性が低く、表面周縁部の外観が悪くなる（縞模様や真珠光沢の発生など）。非混和性ポリマー類の相溶性ブレンドにおいては通常、層間剥離は生じず、受け入れ可能な最終用途特性を有しうる。
【０００３】
一方、混和性ポリマーブレンド類の場合には、所望の最終用途特性が得られ、また混和性組成範囲内にあるそれぞれの成分が持つ特性の中間の製品特性を作り出せるという利点も得られる。混和性ブレンド類では層間剥離が生じることはなく、通常、整合性のある物理的特性が得られる。
【０００４】
２つのポリマー類の混和性ブレンドは一般に望ましいものであるにもかかわらず、それを実現するのは難しい。同種あるいは類似の分類に入る２つのポリマー類をブレンドすれ

ば混和性になる可能性が高いと期待されるが、同種の分類に入るポリマー類は非混和性になることが頻繁にあり、多相の組成物を形成する。例えば、ソルベイ（Ｓｏｌｖａｙ）社のＡＣＵＤＥＬ　２０００は、ＰＰＳＵとＰＳＵの２つのポリスルホン類の非混和性ブレンドである。さらに、そうした同種の分類に入るポリマー類の非混和性ブレンドについては、多くの例が文献に示されている。このように、ポリマーの混和性については、同種に分類されるポリマー類であっても、予測困難である。

【０００５】

前述の理由から、非剥離性ポリマーブレンド類、すなわち、剥離の生じないブレンド類に対して、混和性ブレンドであるか非混和性ブレンドであるかにかかわらず、相溶性ブレンド類に対するニーズは存在するが、このニーズは満たされていない。より具体的には、高耐熱性を有するポリマーブレンド類の開発と、そうしたポリマーブレンド類の製造方法の開発に対するニーズは満たされていない。

【発明の概要】

【０００６】

本発明は、非剥離性ポリマーブレンドを含有する熱可塑性樹脂組成物類の製造方法を含んでいる。ある実施形態においては、ポリマーブレンドの製造方法はプレポリマーとポリマーとの溶融混合を含む。前記プレポリマーは、遊離アミン基と遊離無水物基、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される成分を含み、また、二無水物とジアミンとから誘導される構造単位を含んでいる。前記ポリマーは、構造基と末端基、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される反応性成分を含んでいる。前記反応性成分は、前記遊離無水物基、遊離アミン基、またはこれらの組み合わせに対して反応性を有する。該ポリマーブレンドは非剥離性である。

【０００７】

一部の実施形態においては、前記方法は、二無水物とジアミンとから誘導される構造単位を含有するポリマーの利用を含む。一部の実施形態においては、前記プレポリマーとポリマーは共通のジアミンあるいは二無水物を含んでいる。前記プレポリマーとポリマーが共通のジアミンあるいは二無水物を含有する場合、前記ポリマーブレンドは、前記プレポリマーとポリマーの量が所定のガラス転移温度を有するブレンドを製造するに十分であれば、１つの所定ガラス転移温度を有するであろう。

【０００８】

一部の実施形態においては、前記方法は、異なるジアミン類と二無水物類とから誘導されるプレポリマーとポリマーの利用を含む。前記プレポリマーとポリマーが異なるジアミン類と二無水物類とから誘導される場合、前記ポリマーブレンドは２つ以上の所定ガラス転移温度を有するであろう。

【０００９】

一部の実施形態においては、組成物の製造方法は、プレポリマーとポリマーとを溶融混合してポリマーブレンドを製造するステップと、該ポリマーブレンドと追加成分とを溶融混合するステップと、を含む。前記プレポリマーは、遊離アミン基と遊離無水物基およびこれらの組み合わせからなる群から選択される成分を含み、さらに、二無水物とジアミンとから誘導される構造単位を含んでいる。前記ポリマーは、構造基と末端基、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される反応性成分を含んでいる。前記反応性成分は、前記遊離無水物基、遊離アミン基、またはこれらの組み合わせに対して反応性を有する。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】層間剥離を生じた試料の写真を示す。

【図２】本質的に層間剥離のない試料の写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明は、（ａ）遊離アミン基およびまたは遊離無水物基を含むプレポリマー類と、（ｂ）前記プレポリマーの遊離無水物基およびまたは遊離アミン基と反応性を有する構造基

およびまたは末端基を有するポリマー類と、から誘導される非剥離性組成物類が今や製造できるとの予期せぬ発見に基づいている。驚くべきことに、前記組成物類（および該組成物類から誘導される成形品類）においては、非混和性で非相溶性ブレンド類に通常見られる層間剥離の問題が克服されうる。組成物類（および該組成物類から誘導される成形品類）においては混和性を向上させ、混和性ブレンド組成物類の範囲を拡大することもできる。

【００１２】

作用例を除き、あるいは別途明示がある場合を除き、明細書および請求項で用いられている成分量や反応条件等を表す数字や表現は、すべての場合について「約」という用語で修飾されるものと理解されたい。本明細書では種々の数値範囲が開示されている。これらの範囲は連続的であり、最小値と最大値間のすべての数値を含む。別途明示がある場合を除き、本明細書のこうした様々な数値範囲は近似である。

【００１３】

本明細書で用いられる、「第１の」「第２の」などや、「第１位の」「第２位の」など、および「（ａ）」「（ｂ）」などの用語は、いかなる順序や量あるいは重要度を表すものではなく、ある成分と他の成分とを区別するために用いるものである。単数表現は複数も包含する。「適宜な」あるいは「適宜に」は、後述する事象や状況が起こっても起こらなくてもよいことを意味し、関連する説明は事象が起こった場合と事象が起こらなかった場合の両方を包含する。同成分あるいは同特性に係るすべての範囲の終点は、その終点を含んでおり独立に組み合わせることができる。明細書全体において、「１つの実施形態」、［他の実施形態］、「ある実施形態」「一部の実施形態」などは、該実施形態に関連して記載される特定の要素（例えば、特長や構造、特性、およびまたは特徴など）が本明細書の少なくとも１つの実施形態に含まれていることを意味しており、これ以外の実施形態に含まれていても含まれていなくてもよい。また、記載された要素（類）は、種々の実施形態で適切に組み合わせられるものと理解されたい。

【００１４】

化合物は正式名称を用いて記述される。例えば、示された基によって置換されていない位置は、示された結合あるいは水素原子で飽和する原子価を有するものと理解されたい。２つの文字間あるいは記号間にない「－」は、置換基の結合点を示している。例えば、－ＣＨＯはカルボニル基の炭素を経由して結合される。

【００１５】

ベンジルプロトンの定義は当分野では周知であり、本発明の観点では、それは、フェニル環あるいはベンゼン環などの少なくとも１つの芳香族環に化学的に直接結合した少なくとも１つの脂肪族炭素原子であって、この炭素原子に直接結合した少なくとも１つのプロトンを有する脂肪族炭素原子を包含する。

【００１６】

本明細書において、「実質的にベンジルプロトンを含まない」あるいは「本質的にベンジルプロトンを含まない」とは、例えば、ポリイミドスルホンプレポリマーなどの前記プレポリマーが、含有するベンジルプロトンから誘導される構造単位を約５モル％未満しか含まず、一部の実施形態では約３モル％未満しか含まず、また他の実施形態では約１モル％未満しか含まないことを意味する。ベンジル水素としても周知の「ベンジルプロトンを含まない」とは、前記プレポリマーが、ベンジルプロトンあるいはベンジル水素含有のモノマー類および末端キャップ類から誘導される構造単位を０モル％含むことを意味する。ベンジルプロトンの量は、化学構造に基づいた通常の化学分析によって求められる。ある実施形態においては、前記ポリマーブレンドは本質的にベンジルプロトンを含まない。

【００１７】

用語「アルキル」は、指定された数の炭素原子を有するＣ１－３０の分枝鎖および直鎖の不飽和脂肪族炭化水素基類を含むものとする。アルキルには、これに限定されないが、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｓ－ペンチル、ｎ－およびｓ－ヘキシル、ｎ－およびｓ－ヘプチル、およ

びｎ－およびｓ－オクチルなどが含まれる。用語「アリール」は、これに限定されないが、指定された炭素数を含む、フェニル、トロポン、インダニル、あるいはナフチルなどの、芳香族部分を意味するものとする。

【００１８】

別途明記した場合を除き、ＡＳＴＭ試験はすべて、ＡＳＴＭ標準２００３年度版からのものである。

【００１９】

本明細書で用いられる「ポリマーブレンド」とは、２種類以上のポリマー類の巨視的に均質な混合物を意味する。「混和性ブレンド」とは、単一のガラス転移温度（T_g）を有するポリマーブレンドであって、倍率１５、０００倍の透過型電子顕微鏡で判断される単相樹脂形態のことである。「層間剥離」とは、ポリマー組成物からなる成形品本体から表面層が分離することを指す。層間剥離の有無は、後述するように、０．５ｍ離れた位置からの目視検査（両眼とも視力１．０）で判断することができる。

【００２０】

「相溶性」ポリマーブレンドとは、すべての部分において巨視的に均質な物理的特性を示し、２つ以上のガラス転移温度（T_g）を有し、また、上記の電子顕微鏡で観察して多相系の樹脂微細組織を示すが、層間剥離は生じない非混和性ポリマーブレンドのことである。

【００２１】

用語「非剥離性」とは、組成物の特性、あるいは、該組成物から誘導される成形品に言及し、該成形品あるいは組成物は、剥離あるいは半透明紙効果を生じる表面層の視認可能な分離を生じることはない。本明細書では、非剥離性成形品のことを、「本質的に層間剥離がない」とも言う。

【００２２】

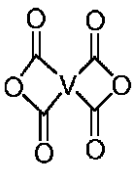
「本質的に層間剥離がない」とは、目視検査で層間剥離が見られないことである。ある実施形態においては、検査対象試料は射出成形された棒である。層間剥離が見られる試料を図１に示す。本質的に層間剥離が見られない試料を図２に示す。「目視検査」は、０．５ｍ離れた位置から、裸眼（例えば、正常視力に必要な補正レンズを除いていかなる拡大器具も用いずに、両眼とも視力１．０）で判断される。

【００２３】

前記「プレポリマー」とは、二無水物とジアミンとから誘導される構造単位を含む、完全にはイミド化が終了していないオリゴマーである。典型的な二無水化物類は式（Ｉ）で表わされる構造を有する。

【００２４】

【化１】



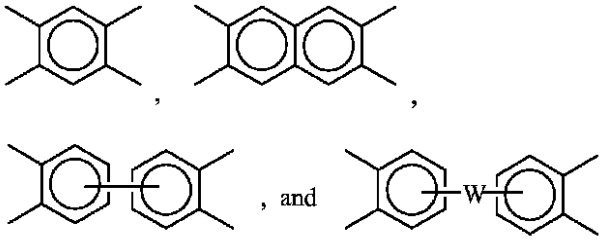
(I)

【００２５】

式中、Ｖは、炭素原子数が５～５０の、置換または未置換、飽和または不飽和の芳香族単環式および多環式基類と、炭素原子数が１～３０の、置換または未置換のアルキル基類と、炭素原子数が２～３０の置換または未置換のアルケニル基類と、これらのものを少なくとも１つを含む組み合わせと、からなる群から選択される四価のリンカーである。好適な置換基類およびまたはリンカー類には、これに限定されないが、炭素環式基、アリール基、エーテル類、スルホン類、硫化物類、アミド類、エステル類、およびこれらのものを少なくとも１つを含む組み合わせなどが含まれる。典型的なリンカー類は、これに限定されないが、式（ＩＩ）などで表わされる四価の芳香族基を含む。

【００２６】

【化２】



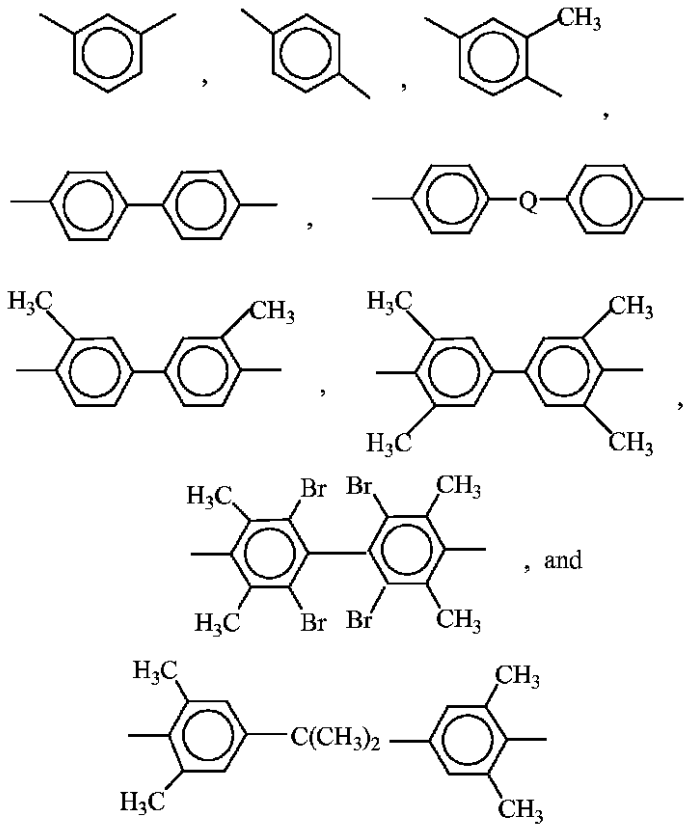
(II)

【００２７】

式中、Ｗは、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－、－Ｃ$_y$Ｈ$_{2y}$－（ｙは１～２０の整数）、および、パーフルオロアルキレン基を含むそれらのハロゲン化誘導体類などの二価部分か、あるいは、－Ｏ－または－Ｏ－Ｚ－Ｏ－基の二価結合が３，３’、３，４’、４，３’、あるいは４，４’の位置にあり、Ｚは、これに限定されないが、式（ＩＩＩ）で表わされる二価部分を含んでいることを特徴とするＯ－Ｚ－Ｏ－基である。

【００２８】

【化３】



(III)

【００２９】

式中、Ｑは、これに限定されないが、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－、－Ｃ$_y$Ｈ$_{2y}$－（ｙは１～２０の整数）、および、パーフルオロアルキレン基を含むこれらのハロゲン化誘導体類を含む二価部分である。一部の実施形態においては、前記四価のリンカーＶは、ハロゲン類を含まない。一部の実施形態においては、生成するプレポリマー（ポリマーブレンドと同様に）が優れた溶融安定性を有しえるように、ベンジルプロトンを含まない基が用いられる。

【００３０】

ある実施形態においては、前記二無水物は、芳香族ビス（エーテル無水物）を含んでいる。芳香族ビス（エーテル無水物）の具体例は、例えば、米国特許第３，９７２，９０２号や同第４，４５５，４１０号に開示されている。芳香族ビス（エーテル無水物）類の例

としては、２，２－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］プロパン二無水物（ビスフェノール－Ａ二無水物）、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルエーテル二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ベンゾフェノン二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物、２，２－ビス［４－（２，３－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］プロパン二無水物、４，４’－ビス（２，３－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルエーテル二無水物、４，４’－ビス（２，３－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物、４，４’－ビス（２，３－ジカルボキシフェノキシ）ベンゾフェノン二無水物、４，４’－ビス（２，３－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物、４－（２，３－ジカルボキシフェノキシ）－４’－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニル－２，２－プロパン二無水物、４－（２，３－ジカルボキシフェノキシ）－４’－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルエーテル二無水物、４－（２，３－ジカルボキシフェノキシ）－４’－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物、４－（２，３－ジカルボキシフェノキシ）－４’－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ベンゾフェノン二無水物、４－（２，３－ジカルボキシフェノキシ）－４’－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物、および、これらのものの少なくとも２つを含む混合物などがある。ある実施形態では、前記二無水物は、オキシジフタル酸無水物類、ビスフェノール－Ａ二無水物類およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【００３１】

前記のビス（エーテル無水物）類は、二極性の非プロトン性溶媒の存在下で、ニトロ置換フェニルジニトリルと二価フェノール化合物の金属塩との反応生成物を加水分解し、その後脱水することにより調製される。

【００３２】

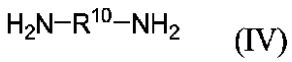
二無水物と等価な化学物質を使用してもよい。二無水物の化学的等価物類としては、二無水物を形成する四官能性カルボン酸類と、前記四官能性カルボン酸類のエステルあるいは部分エステル誘導体類などが含まれる。混合酸無水物類または無水物エステル類も前記二無水物の等価物として使用できる。本明細書および特許請求の範囲で使用される「二無水物」は、二無水物類およびそれらの化学的等価物類を指す。

【００３３】

有用な二無水物は式（ＩＶ）で表わされる構造を有する。

【００３４】

【化４】



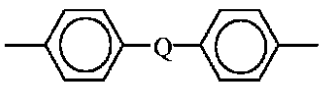
(IV)

【００３５】

式中、R^{10}は、炭素原子数が６～２０の芳香族炭化水素部分およびそれらのハロゲン化誘導体類、炭素原子数が２～２０の直鎖または分枝鎖アルキレン部分、炭素原子数が３～２０の環式アルキレン部分、あるいは、一般式（Ｖ）で表わされる二価部分、などの置換または未置換二価有機部分である。

【００３６】

【化５】



(V)

【００３７】

式中、Ｑは上記で定義した通りである。有機ジアミン類の具体例は例えば、米国特許第３，９７２，９０２号および同第４，４５５，４１０号に開示されている。ジアミン類の例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジエチレ

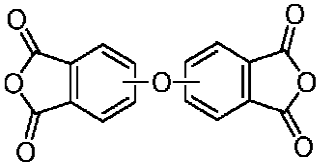
ントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、１，１２－ドデカンジアミン、１，１８－オクタデカンジアミン、３－メチルヘプタメチレンジアミン、４，４－ジメチルヘプタメチレンジアミン、４－メチルノナメチレンジアミン、５－メチルノナメチレンジアミン、２，５－ジメチルヘキサメチレンジアミン、２，５－ジメチルヘプタメチレンジアミン、２，２－ジメチルプロピレンジアミン、Ｎ－メチル－ビス（３－アミノプロピル）アミン、３－メトキシヘキサメチレンジアミン、１，２－ビス（３－アミノプロポキシ）エタン、ビス（３－アミノプロピル）スルフィド、１，４－シクロヘキサンジアミン、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、２，４－ジアミノトルエン、２，６－ジアミノトルエン、ｍ－キシレンジアミン、ｐ－キシレンジアミン、２－メチル－４，６－ジエチル－１，３－フェニレン－ジアミン、５－メチル－４，６－ジエチル－１，３－フェニレン－ジアミン、ベンジジン、３，３’－ジメチルベンジジン、３，３’－ジメトキシベンジジン、１，５－ジアミノナフタレン、ビス（４－アミノフェニル）メタン、ビス（２－クロロ－４－アミノ－３，５－ジエチルフェニル）メタン、ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２，４－ビス（ｐ－アミノ－ｔ－ブチル）トルエン、ビス（ｐ－アミノ－ｔ－ブチルフェニル）エーテル、ビス（ｐ－メチル－ｏ－アミノフェニル）ベンゼン、ビス（ｐ－メチル－ｏ－アミノペンチル）ベンゼン、１，３－ジアミノ－４－イソプロピルベンゼン、ビス（４－アミノフェニル）スルフィド、ビス（４－アミノフェニル）スルホン、ビス（４－アミノフェニル）エーテル、および、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサンなどがある。これらの化合物の混合物類を用いてもよい。ある実施形態においては、前記ジアミンは、芳香族ジアミンであり、より具体的には、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、スルホニルジアニリン、および、これらの混合物である。ある実施形態においては、前記ジアミンは、ジアミノジアリールスルホン類、メタフェニレンジアミン類、パラフェニレンジアミン類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【００３８】

一部の実施形態においては、前記プレポリマーは、オキシジフタル酸無水物（ＯＤＰＡ）とジアミノジアリールスルホン（ＤＡＳ）とから誘導される構造単位を含むポリエーテルイミドプレポリマーである。オキシジフタル酸無水物は一般式（ＶＩ）で表わされる構造を有しており、その誘導体類についてさらに以下に定義する。

【００３９】

【化６】



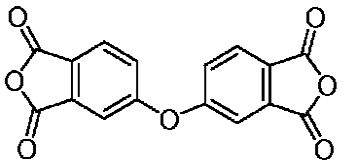
(VI)

【００４０】

式（ＶＩ）で表わされる前記オキシジフタル酸無水物類には、４，４’－オキシビスフタル酸無水物、３，４’－オキシビスフタル酸無水物、３，３’－オキシビスフタル酸無水物、およびこれらの任意の混合物類などが含まれる。例えば、式（ＶＩ）のオキシジフタル酸無水物は、下記の式（ＶＩＩ）で表わされる構造を有する４，４’－オキシビスフタル酸無水物でもよい。

【００４１】

【化７】



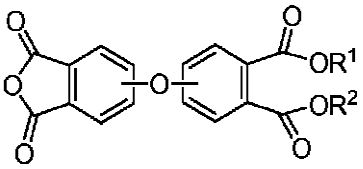
(VII)

【００４２】

用語オキシジフタル酸無水物類には、前記プレポリマーの製造にも用いられるオキシジフタル酸無水物類の誘導体類が含まれる。ポリエーテルイミド生成反応における前記オキシジフタル酸無水物の化学的等価物として機能しうるオキシジフタル酸無水物誘導体類には、式（ＶＩＩＩ）で表わされるオキシジフタル酸無水物誘導体類が含まれる。

【００４３】

【化８】



(VIII)

【００４４】

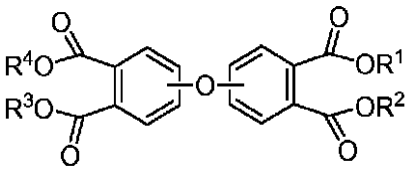
式中、R^1およびR^2は独立に、水素、Ｃ１－Ｃ８アルキル基、またはアリール基のいずれかである。R^1およびR^2は同じであっても異なっていてもよく、共に、オキシジフタル酸無水物酸やオキシジフタル酸無水物エステル、オキシジフタル酸無水物酸エステルを生成する。

【００４５】

オキシジフタル酸無水物類の誘導体類は、下記式（ＩＸ）で表わされるものであってもよい。

【００４６】

【化９】



(IX)

【００４７】

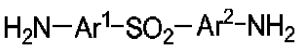
式中、R^1、R^2、R^3、および、R^4は独立に、水素、Ｃ１－Ｃ８アルキル基、またはアリール基のいずれかである。R^1、R^2、R^3、およびR^4は同じであっても異なっていてもよく、共に、オキシジフタル酸やオキシジフタルエステル、オキシジフタル酸エステルを生成する。

【００４８】

ジアミノジアリールスルホン（ＤＡＳ）類は一般式（Ｘ）で表わされる構造を有する。

【００４９】

【化１０】

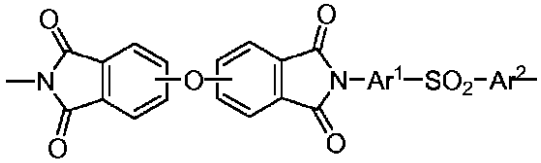


(X)

【００５０】

式中、Ar^1およびAr^2は独立に、単環構造あるいは多環構造を持つアリール基である。数個のアリール環が、例えば、エーテル結合やスルホン結合あるいは２つ以上のスルホン結合などで互いに結合していてもよい。前記アリール環は縮合していてもよい。ある実施形態においては、Ar^1およびAr^2は独立に、５～１２の炭素原子を含む。ある実施形態では、Ar^1およびAr^2は共にフェニル基である。

【００５１】
ある実施形態においては、前記プレポリマーは、式（ＸＩ）で表わされる構造単位を２つ以上、具体的には１０～１０００個、より具体的には３０～５００個含むＯＤＰＡ／ＤＡＳポリエーテルイミドである。
【００５２】
【化１１】



(XI)

【００５３】
式中、Ａｒ[1]およびＡｒ[2]は上記で定義した通りである。
【００５４】
ある実施形態においては、前記プレポリマーの合計反応性末端基濃度は、０．５～２０モル％である。反応性末端基は、無水物類とその化学的等価物類、およびアミン類と定義される。一部の実施形態においては、プレポリマーの重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィ（ＧＰＣ）で測定して、１，０００～１００，０００ｇ／モルである。
【００５５】
前記プレポリマーは、炭素（Ｃ）原子数と、窒素（Ｎ）や酸素（Ｏ）、硫黄（Ｓ）などの非炭素原子数との比を変えることができる。例えば、ある実施形態においては、前記プレポリマーは、Ｃ原子数／Ｎ＋Ｏ＋Ｓ原子数が２．８～４．２である。ある実施形態では、酸素原子数が窒素原子数の２．５倍以上である。別の実施形態では、酸素原子数は、窒素原子数の２．５～５．０倍である。別の実施形態では、酸素原子数は硫黄原子数の７倍以上である。別の実施形態では、酸素原子数は、硫黄原子数の７～１０倍である。
【００５６】
前記プレポリマーは、米国特許第４，８３５，２４９号に記載された方法などの、任意の好適な方法で製造されてもよい。この方法では、反応物質のモノマー類を溶剤に溶解し、その後ポリマーが溶液から沈殿するまで重合化し、最終的に濾過あるいはその他の関連する分離方法を用いて分離する。
【００５７】
前記プレポリマーがＯＤＰＡ／ＤＡＳプレポリマーの場合には、該プレポリマーは、ジアミンと二無水物とを溶剤中で攪拌しスラリーを作るステップと、前記ジアミンと二無水物が十分反応するように、前記スラリーを、前記二無水物の融点以下、または、前記ジアミンの融点以下、または、前記ジアミンと二無水物の両融点以下に加熱するステップと、前記ジアミンと二無水物とを反応させて、溶剤から沈殿させるに十分な分子量を持つポリエーテルイミドを形成するステップと、を含むスラリー／沈殿法を用いて製造される。
【００５８】
上記のプロセスでは、前記ポリマー類が容易に攪拌できる微粉末としてスラリーから沈殿するように、前記反応温度を最小限の溶解性モノマー類の融点以下に保つことが重要である。蒸留やその他の手段で水分や他の揮発性副生成物を反応混合物から取り除くことが有用である。ある実施形態では、水分は共沸蒸留される。一部の実施形態では、水分は、例えば、分子篩を用いた化学吸収で除去できる。他の実施例では、水分は、例えば、反応混合物上または混合物中を通過する窒素などのガス流を用いて除去できる。また、２つ以上の水分除去方法を組み合わせてもよい。
【００５９】
ある実施形態では、前記重合は、最小限の溶解性モノマー（類）となる融点を完全に下回る温度で行われる。これは、前記溶剤の沸点と前記最小限の溶解性モノマー（類）の融点が１００℃を超える場合に有用であり、これによって、大気圧下の重合反応からの水分除去が可能となる。

【００６０】
前記重合を減圧下、例えば、１～３００ｐｓｉ（２１．１ｋｇｆ／ｃｍ^2）、より具体的には、１ｐｓｉ（０．０７０ｋｇｆ／ｃｍ^2）～１００ｐｓｉ（７．０ｋｇｆ／ｃｍ^2）でおこなうことが有用である。これには色々な理由があるが、その１つは、反応温度を上昇させてイミド化の速度を上げるためである。沈殿したポリマーの固着や凝集を防ぐためには、圧力が上昇した場合にも、温度を前記最小限の溶解性モノマー（類）の融点以下に保つことがさらに重要である。一部の実施形態においては、圧力を大気圧に維持しながら、反応系から水分を除去することが有用であろう。一部の実施形態においては、大気圧以上の圧力を用いる多段プロセスで水分を除去することが有用となりうる。

【００６１】
一部の実施形態においては、モノマー類の初期充填量の５０質量％以上が消費された後に、沈殿したポリマーを分離することが有用となりうる。他の実施形態においては、前記沈殿したポリマーは、初期充填量の９０質量％以上が消費された後に分離されてもよい。これは、種々の方法、例えば、濾過法や遠心分離法、浮遊法、凍結乾燥法、および、これらの１つ以上を含む組み合わせなどを用いて行うことができる。一部の実施形態においては、分離された沈殿ポリエーテルイミドの内、その９５質量％以上は２ｍｍメッシュスクリーンを通過する。一部の実施形態においては、前記分離された沈殿ポリエーテルイミドは、平均粒径が１０～５０００μｍの遊離浮遊粉末となる。

【００６２】
スラリー製造に用いる前記溶剤は、最初のモノマー類の１つ以上が最小限溶解性となるように選ぶ。「最小限溶解性」とは、反応開始に当たって（初期の反応条件で）該モノマーの１～５０質量％は溶解していないものと定義される。さらに、前記溶剤は、できたポリマーが大部分不溶となるように、すなわち、ポリマーの溶解度が１０質量％以下、さらに具体的には、５質量％以下、より具体的には、１質量％以下となるように選択されるべきである。一部の実施形態においては、前記溶剤は非プロトン性の極性溶媒を含んでいる。一部の実施形態においては、前記溶剤は水に不溶であり、すなわち、室温中で同量の水に溶解する量は、溶剤の全量に対して５質量％以下、より具体的には１質量％以下である。一部の実施形態において、前記溶剤は前記製造プロセスおよびその後の分離中の火災の危険性を低減するために、例えば、７０℃以上などの高い発火温度を有している。

【００６３】
また、窒素原子やリン原子、硫黄原子、あるいはこれらの２つ以上を含む組み合わせなどを含まない溶剤が一部の実施形態においては有用であるかもしれない。これらのより極性の原子を含まない溶剤類では、前記ポリマーからの除去がさらに容易であり、こうしたより効果的でない溶剤であるということは、モノマー類およびポリマー類が最小限の溶解性あるいは不溶性となりやすい。

【００６４】
前記のプレポリマー製造に有用な溶剤類としては、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、およびブロモベンゼンなどのハロゲン化芳香族化合物類；フェネトール、アニソールおよびベラトロールなどのアリールエーテル類；キシレン類およびトルエンなどのアルキル芳香族化合物類；ニトロベンゼンなどのニトロ芳香族化合物類；ナフチレンやアルキル置換の縮合芳香族系類などのポリアリール種；アリールスルホン；鉱油類などの高分子アルカン化合物類；および、これらの溶剤類の１つ以上を含む組み合わせ、などが含まれる。一部の実施形態においては、前記溶剤あるいは溶剤の組み合わせの大気圧沸点は１５０～２５０℃である。

【００６５】
前記プレポリマーの製造反応では、反応物質と溶剤とは任意のレベルとすることができる。一部の実施例においては、固体の質量％は、重合反応の開始時において、溶剤に対して反応物質の５～５０質量％とすることができる。他の実施例においては、１５～４０質量％が有用であろう。さらに他の実施例では、溶剤に対してさらに高濃度の反応物質を用いて反応炉効率を上げてもよい。

【００６６】
ポリエーテルイミドプレポリマーを、おおよそ等モル量の二無水物（あるいは二無水物の化学的等価物）をジアミンと反応させるという促進的なプロセスを用いて製造してもよい。一部の実施形態においては、二無水物とジアミンの量が５モル％未満だけ異なっており、このために、ポリマー類の分子量（Ｍｗ）を例えば１，０００ｇ／モル以上などと十分なものにすることができ、また、反応媒質から沈殿し、剛性や耐衝撃強度、耐引き裂き性あるいは耐亀裂性などの有用な機械的特性を得ることができる。
【００６７】
ポリエーテルイミドポリマー類とプレポリマー類は、重合反応に使われるジアミンと二無水物の量と前記重合反応の完成度とに応じて、アミンと無水物末端基類のレベルを変えてもよい。種々のアミンと無水物、およびカルボン酸やカルボン酸塩、アミド酸、およびアミドカルボン酸塩などの無水物誘導体類は、使用可能な末端基の例である。本明細書で用いられるように、「アミン末端基」は、アミン類と、アミン末端基から誘導される任意の関連末端基類とを含んでいることが理解されるであろう。本明細書で用いられるように、「無水物末端基」は、無水物類と、カルボン酸やカルボン酸塩類、アミド酸類、およびアミドカルボン酸塩類などの無水物誘導体類とを含んでいることも理解されるであろう。これらの末端基の全種類あるいは２種以上、または本質的に１種類が含まれていてもよい。一般に、ポリエーテルイミドの反応性末端基の合計濃度は、０．０５～０．３モル％とすることができる。その一方、プレポリマーの反応性末端基の合計濃度は、０．５～２０モル％とすることができる。本明細書で用いられるように、用語「反応性末端基」とは、溶解処理中に揮発性種を発生させる種々の使用可能な末端基のうちの任意のものを指す。最も反応性の高い末端基は、アミンまたは無水物であろう。ある実施形態では、前記プレポリマーの反応性末端基の合計含有量は１～１０モル％、より具体的には５～１０モル％である。
【００６８】
アミンや無水物、関連末端基類の濃度は、当分野で周知の種々の滴定や分光法を用いて分析できる。分光法には、赤外線分光法、核磁気共鳴法、ラマン分光法、および、蛍光分光法などが含まれる。赤外線分光法については、Ａ．Ｋｒｅｕｚ，ｅｔ ａｌ．，ａｎｄ Ｊ．Ｐｏｌｙ．Ｓｃｉ．Ｐａｒｔ Ａ－１，ｖｏｌ．４，ｐｐ．２０６７－２６１６（１９６６）に、その例が記載されている。滴定法については、Ｙ．Ｊ．Ｋｉｍ，ｅｔ ａｌ．，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，ｖｏｌ．２６，ｐｐ．１３４４－１３５８（１９９３）に、その例が記載されている。例えば、Ｋ．Ｐ．Ｃｈａｎ ｅｔ ａｌ．，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，ｖｏｌ．２７，ｐ．６７３１（１９９４）ａｎｄ Ｊ．Ｓ．Ｃｈａｏ，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｂｕｌｌ．，ｖｏｌ．１７，ｐ．３９７（１９８７）に記載されるような種々の方法における測定感度を向上させるために、ポリマー末端基の誘導体類を製造することは有利であろう。
【００６９】
該プレポリマーの分子量は、ゲル透過クロマトグラフィ（ＧＰＣ）で測定できる。ここで言う分子量とは、重量平均分子量（Ｍｗ）のことである。ある実施形態では、該プレポリマーのゲル透過クロマトグラフィ（ＧＰＣ）で測定した重量平均分子量は、１，０００～１００，０００ｇ／モルである。一部の実施形態においては、Ｍｗは２，０００～２０，０００にすることができる。
【００７０】
前記ポリマーは、溶融混合条件下で、無水物やアミン、あるいは、これらの組み合わせと反応性を有する末端基を含んでいる。末端基には、これに限定されないが、アミン、無水物、水酸基、アルコール、アミド、エポキシド、エステル、チオール、酸および活性化芳香族ハロゲン化合物、およびこれらの組み合わせなどが含まれる。典型的なポリマー類には、ポリイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリアミドイミド類、ポリアリールエーテルケトン類、ポリアリールケトン類、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルエーテルケト

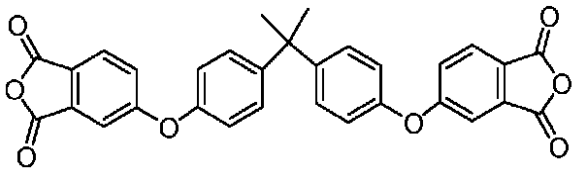
ン類、ポリアリールスルホン類、液晶ポリマー類、ポリアミド類、ポリエステル類、ポリスルホン類、ポリフェニレンスルフィド類、ポリベンゾイミダゾール類、ポリフェニレン類、およびこれらの組み合わせなどが含まれる。前述の典型的なポリマー類としては、例えば、Ａｕｒｕｍ ポリイミド類（三井化学（株））、ＵＬＴＥＭポリエーテルイミド類（Ｇｅｎｅｒａｌ Ｅｌｅｃｔｒｉｃ Ｃｏｍｐａｎｙ）、ＰＥＥＫ（Ｖｉｃｔｒｅｘ ｐｌｃ．）、Ｒａｄｅｌポリスルホン類（Ｓｏｌｖａｙ）、および、Ｆｏｒｔｒｏｎ ＰＰＳ（Ｔｉｃｏｎａ）などが市販されている。

【００７１】

前記ポリマーは、前記二無水物類およびジアミン類から誘導されるポリエーテルイミドであってもよい。一部の実施形態においては、前記プレポリマーおよびまたはポリマーの製造に使用される前記二無水物（類）は、オキシジフタル酸無水物とビスフェノールＡ二無水物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。一部の実施形態においては、前記プレポリマーおよびまたはポリマーの製造に使用される前記ジアミン（類）は、ジミノジアリールスルホン類、メタフェニレンジアミン類、パラフェニレンジアミン類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。一部の実施形態においては、前記ポリマーは、ビスフェノールＡ二無水物（ＢＰＡＤＡ）およびジアミノジアリールスルホン（ＤＡＳ）から誘導される構造単位を含むポリエーテルイミドである。ビスフェノールＡ二無水物は、下記式（ＸＩＩ）で表わされる構造を有する。

【００７２】

【化１２】



(XII)

【００７３】

オキシジフタル酸無水物に関する上記の議論と同様、用語「ビスフェノールＡ二無水物」は、ポリエーテルイミド生成反応におけるビスフェノールＡ二無水物に対する化学等価物として機能しうる無水物官能性の化学的誘導体類を含む。

【００７４】

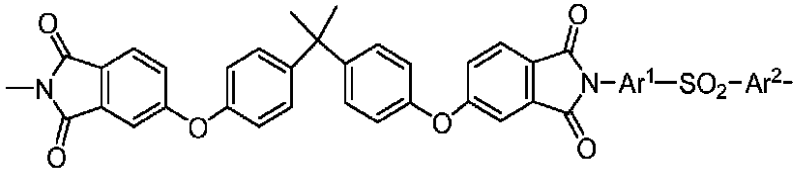
ある実施形態においては、前記ジアミノジアリールスルホンは、ジアミノジフェニルスルホンである。

【００７５】

ある実施形態においては、前記ポリマーは、式（ＸＩＩＩ）で表わされる構造単位を２個以上、具体的には１０～１０００個、より具体的には３０～５００個含むＢＰＡＤＡ／ＤＡＳポリエーテルイミドである。

【００７６】

【化１３】



(XIII)

【００７７】

前記ポリエーテルイミドの重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲル透過クロマトグラフィ（ＧＰＣ）で測定して５，０００～１００，０００ｇ／モルとすることができる。一部の実施形態においては、Ｍｗは１０，０００～８０，０００とすることができる。

【００７８】

一部の実施形態においては、前記ポリマーは、ビスフェノールＡ二無水物（ＢＰＡＤＡ）とフェニレンジアミン（ＰＤ）とから誘導されるポリエーテルイミド（ＢＰＡＤＡ／

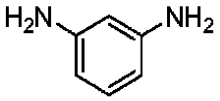
ＰＤポリエーテルイミド）である。より具体的には、該構造単位は、ビスフェノール－Ａ二無水物（ＢＰＡＤＡ）とメタフェニレンジアミン（ＭＰＤ）から、あるいはＢＰＡＤＡとパラフェニレンジアミン（ＰＰＤ）から、またはこれらの組み合わせから誘導されうる。

【００７９】

メタフェニレンジアミン（ＭＰＤ）は、下記式（ＩＸ）で表される構造を有する。

【００８０】

【化１４】



(IX)

【００８１】

パラフェニレンジアミン（ＰＰＤ）は、下記式（ＸＩ）で表される構造を有する。

【００８２】

【化１５】



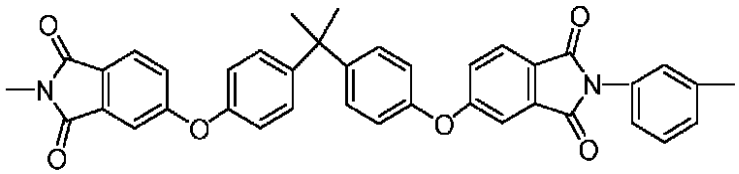
(XI)

【００８３】

前記ＢＰＡＤＡ／ＰＤポリエーテルイミドは、式（Ｘ）で表される構造単位、あるいは式（ＸＩＩ）で表される構造単位、またはこれらの組み合わせの構造単位を、２個以上、具体的には１０～１０００個、より具体的には３０～５００個含んでいる。

【００８４】

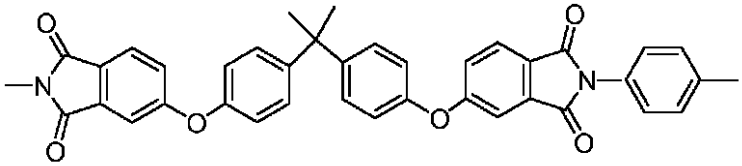
【化１６】



(X)

【００８５】

【化１７】



(XII)

【００８６】

前記ポリマーがポリエーテルイミドである実施形態では、該ポリエーテルイミドを、当分野で既知の任意の方法を用いて製造してもよい。ある実施形態においては、反応物質であるモノマー類と生成ポリマー類の両方を溶解する高い極性を持つ溶剤を用いる方法が使用されうる。ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）やジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ）、Ｎ－メチルピロリジノン（ＮＭＰ）、ヘキサメチルホスホルアミド（ＨＭＰＡ）およびジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）などの溶剤類は、この方法に使用されうる。生成するポリマー類は完全に溶解するが、フィルムキャスティングやその他の蒸発プロセスの一部として溶剤を除去することにより、あるいは、メタノールなどの抗溶剤を用いた沈殿などによって、該ポリマー類を溶液から分離できる。

【００８７】

本明細書で記載の組成物類には、充填材や強化材、添加剤、あるいはこれらの組み合わせなどが含まれていてもよい。典型的な充填材および強化材は、ガラス繊維やミルドガラ

ス、ガラス玉、フレークなどである。タルクや珪灰石、雲母、カオリンまたはモンモリロナイト粘土、シリカ、石英、バライト、およびこれらの２つ以上の組み合わせなどの鉱物を加えてもよい。前記組成物類には、例えば、炭素繊維やナノチューブ、および金属繊維類、金属粉末類、導電性カーボン、ナノスケールの補強材類を含むその他の添加剤類、およびこれらの組み合わせなどの無機系充填材類が含まれうる。

【００８８】

他の添加剤類としては、紫外線吸収剤、光安定剤やその他の安定剤、潤滑剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤、帯電防止剤、起泡剤、発泡剤、金属不活性剤、およびこれらを１つ以上含む組み合わせなどがある。酸化防止剤類は、亜リン酸塩類や亜ホスホン酸エステル類、およびヒンダードフェノールやこれらの混合物などの化合物類でありうる。トリアリール亜リン酸塩およびアリールホスホン酸塩を含むリン含有安定剤類は、有用な添加剤として注目される。二官能性リン含有化合物も用いられる。安定剤類の分子量は３００以上であってもよい。一部の実施形態においては、分子量が５００以上のリン含有安定剤類は有用である。リン含有安定剤類は、組成物中に通常０．０５～０．５質量％存在する。流動性改良剤類および離型剤類も考慮される。

【００８９】

別の実施形態においては、該組成物はさらに、第２のポリマーを含んでいてもよい。そうしたポリマー類には、これに限定されないが、ＰＰＳＵ（ポリフェニレンスルホン）、ＰＥＩ（ポリ（エーテルイミド））、ＰＳＵ（ポリスルホン）、ＰＣ（ポリカーボネート）、ＰＰＥ（ポリフェニレンエーテル）、ＰＭＭＡ（ポリメタクリル酸メチル）、ＡＢＳ（アクリロニトリルブタジエンスチレン）、ＰＳ（ポリスチレン）、ＰＶＣ（ポリ塩化ビニル）、ＰＦＡ（パーフルオロアルコキシアルカン）、ＭＦＡ（ＴＦＥ（テトラフルオロエチレン）とＰＦＶＥ（パーフルオロビニルエーテル）との共重合体）、ＦＥＰ（フッ素化エチレンプロピレンポリマ類）、ＰＰＳ（ポリ（フェニレンスルフィド））、ＰＥＫ（ポリ（エーテルケトン））、ＰＥＥＫ（ポリ（エーテル－エーテルケトン））、ＥＣＴＦＥ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）、ＰＶＤＦ（ポリビニリデンフッ化物）、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、ＰＯＭ（ポリアセタール）、ＰＡ（ポリアミド）、ＵＨＭＷ－ＰＥ（超高分子ポリエチレン）、ＰＰ（ポリプロピレン）、ＰＥ（ポリエチレン）、ＨＤＰＥ（高密度ポリエチレン）、ＬＤＰＥ（低密度ポリエチレン）、ＰＢＩ（ポリベンゾイミダゾール）、ＰＡＩ（ポリ（アミド－イミド））、ポリ（エーテルスルホン）、ポリ（アリールスルホン）、ポリフェニレン類、ポリベンゾオキサゾール類、ポリベンゾチアゾール類、およびこれらのブレンド類および共重合体類などが含まれる。

【００９０】

組成物類は、任意の方法を用いて製造されてもよい。例えば、前プレポリマーと前記ポリマー、および任意に添加剤類を、二軸スクリュ押出機などの適切な装置内で、適切な温度、例えば２５０℃～４５０℃で溶融混合して組成物を製造できる。溶融混合は、前記プレポリマーとポリマーを溶融状態に維持するに十分な温度で前記の組成物を混合して行われる。該温度は、前記プレポリマーとポリマーの分解温度未満である。一部の実施形態においては、溶融混合に押出機が利用される。該押出機には任意に吸引孔を設けることができる。一部の実施形態においては、前記プレポリマーとポリマーを溶融混合して前記のポリマーブレンドを製造し、追加成分をこのポリマーブレンドに添加する。前記ポリマーブレンドをペレット化して追加成分と混合してもよく、あるいはペレット化せずに、追加成分を前記ポリマーブレンドに添加してもよい。

【００９１】

前記プレポリマーの量は、プレポリマーとポリマーの合計質量に対して、１～９９質量％、より具体的には１０～９０質量％、さらに具体的には２０～８０質量％であってもよい。前記ポリマーは、同じく２つの合計質量に対して、１～９９質量％、より具体的には１０～９０質量％、さらに具体的には２０～８０質量％であってもよい。

【００９２】

本発明の組成物は、任意の数の方法により成形品に成形できる。好適な方法には、例えば、射出成形、ブロー成形、圧縮成形、異形押出し、シートまたはフィルム押出し成形、焼結法、ガスアシスト成形、構造用フォーム成形、および熱成形などが含まれる。フィルムおよびシート押出成形プロセスには、これに限定されないが、メルトキャスティング、インフレーションフィルム押出、およびカレンダ成形などが含まれる。こうした成形品の例としては、これに限定されないが、フィルム類、膜類、管類、複合材類、半導体処理具類、ワイヤーコーティング類およびジャケッティング類、流体取扱部品類、調理器具類、フードサービス用品類、医療器具類、トレー類、プレート類、ハンドル類、ヘルメット類、動物檻類、電気コネクタ類、電気設備筐体類、エンジン部品類、自動車エンジン部品類、ベアリング類、照明ソケット類およびリフレクタ類、電動機部品類、配電設備、通信設備、コンピュータ類、およびスナップ式コネクタに成形された器具を含めたその他の成形品がある。前記ブレンド類は繊維類としても使用され、また、パウダーコーティングなどのコーティングとしても使用されうる。

【００９３】

フィルム類の厚さは、一部の例では０．１～１０００μｍである。共押出やラミネーション法を用いて複合多層フィルム類やシート類を製造してもよい。単層あるいは複層基材に単層あるいは複層コーティングを行って、引っ掻き抵抗性や耐紫外線性、美的訴求力などの特性を追加的に付与してもよい。ローリングやスプレー、ディッピング、刷毛塗り、あるいはフローコーティングなどの標準的な塗装方法を用いてコーテンィングしてもよい。代替法として、適当な溶剤における前記組成物の溶液や懸濁液を基材やベルトあるいはロールにキャスティングし、次にこの溶剤を除去してフィルムやシートを製造してもよい。スパッタや真空蒸着、および箔成層法などの標準的なプロセスを用いて、フィルム類を金属化してもよい。

【００９４】

延伸フィルムは、インフレーションフィルム押出あるいは、キャスティングまたはカレンダ掛けされたフィルムを熱変形温度近傍で従来の延伸技術を用いて延伸する方法により製造されてもよい。例えば、放射状延伸パンタグラフ法を多軸での同時延伸に適用したり、ｘ－ｙ方向延伸パンタグラフ法を面内ｘ－ｙ方向同時延伸あるいは遂次延伸に適用することができる。流れ方向への延伸を行うスピードの異なるロール部と横方向への延伸を行うテンタ枠部とを備えた機械などの、遂次式の一軸延伸部を備えた装置も、一軸延伸および二軸延伸を実現するものとして用いられる。

【００９５】

本明細書で議論する組成物類は、第１の側と第２の側を有する第１のシートであって、前記第１のシートは熱可塑性のポリマーを含み、前記第１のシートの前記第１の側は複数のリブの第１の側上に配置されることを特徴とする第１のシートと、第１の側と第２の側を有する第２のシートであって、前記第２のシートは熱可塑性のポリマーを含み、前記第２のシートの前記第１の側は上記複数のリブの第２の側上に配置されることを特徴とする第２のシートと、を備え、前記複数のリブの前記第１の側は、前記複数のリブの前記第２の側に対向することを特徴とする多層シートに変えることができる。

【００９６】

前記のフィルム類およびシート類はさらに、これに限定されないが、熱成形、真空成形、圧力成形、射出成形および圧縮成形などを含む成形加工方法により熱可塑的に加工されて成形品にされてもよい。多層成形品は、下記の単層あるいは多層のフィルムあるいはシート基材に、熱可塑性樹脂を射出成形して製造されてもよい。１）例えば、転写染料をスクリーン印刷して、任意に単色または複数色を表面に有する、単層または多層の熱可塑性基板を製造する。２）基板を成形して３次元形状にトリミングし、該基板の３次元形状に適合する表面を有する金型に該基板を取りつける方法などにより、前記基板を型構造に適合させる。３）前記基板と前記金型との間隙に熱可塑性樹脂を射出して、（ｉ）一体的に永久接着した３次元製品を製造、あるいは、（ｉｉ）印刷基板から前記射出樹脂に模様や美的効果を転写し、その後該印刷基板を取り除いて、美的効果を成形樹脂に付与する。

【００９７】
当業者であれば、該成形品の外観を変えたり機能を付加するために、これに限定されないが、熱固定や模様付け、エンボス加工、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、および真空蒸着などの通常の硬化処理と表面改質処理が行えることは理解するであろう。従って、本発明の別の実施形態は、前記の組成物から製造される成形品類、シート類およびフィルム類に関する。
【００９８】
前記組成物類の物性および該組成物類から誘導される成形品類の物性は有用であり、変えることができる。例えば、前記プレポリマーおよびポリマーが共通のジアミンを含有する実施形態においては、前記ポリマーブレンドは単一のガラス転移温度を有しうる。
【００９９】
前記ポリマーブレンドが単一のガラス転移温度を有する場合は、該転移温度は１００℃以上、より具体的には１２５℃以上、さらに具体的には１５０℃以上とすることができる。該ガラス転移温度は６００℃以下とすることができる。
【０１００】
前記プレポリマーおよびポリマーが共通のモノマーを含有しない実施形態においては、前記相溶性ポリマーブレンドは、２つ以上のガラス転移温度を有する。一部の実施形態においては、該組成物は２つのガラス転移温度を有する。一部の実施形態においては、最小のガラス転移温度が５０℃以上、より具体的には７５℃以上、さらに具体的には１００℃以上である。前記最小のガラス転移温度は６００℃以下とすることができる。
【０１０１】
一部の実施形態においては、前記ポリマーブレンドの溶融粘度は、ＡＳＴＭ　Ｄ３８３５に準拠し、せん断速度を１００～１０，０００ｓｅｃ$^{-1}$としたキャピラリーレオメータにより測定して、３８０℃において、５０～２０，０００Ｐａ・秒である。この範囲内において該溶融粘度を１００Ｐａ・秒以上、より具体的には２００Ｐａ・秒以上にできる。またこの範囲内において、該粘度を１５，０００Ｐａ・秒以下、より具体的には１０，０００Ｐａ・秒以下にできる。
【０１０２】
別の実施形態においては、前記組成物（およびそれから誘導される成形品類）のＡＳＴＭ　Ｄ６４８に準拠した熱変形温度は１００℃以上にすることができる。ある実施形態においては、組成物類のＡＳＴＭ　Ｄ６４８に準拠した熱変形温度は１００～４００℃とすることができる。別の実施形態においては、前記組成物類およびそれから誘導される成形品類のＡＳＴＭ　Ｄ６３８に準拠した引張強度は、７０ＭＰａ以上とすることができる。ある実施形態においては、それらの引張強度は７０～５００ＭＰａとすることができる。該組成物類の熱膨張係数は変えることができる。ある実施形態では、熱膨張係数は、昇温速度を５℃／分とした熱機械分析で測定して、温度３０～２００℃において１００ｐｐｍ／℃未満である。別の実施形態においては、熱膨張係数は、昇温速度を５℃／分とした熱機械分析で測定して、温度３０～２００℃において５～１００ｐｐｍ／℃である。
【０１０３】
また、組成物類および該組成物類から誘導される成形品類は好都合な熱エイジング特性を示す。例えば、ある実施形態においては、組成物（およびそれから誘導される成形品類）の連続使用温度は１５０℃以上である。組成物の連続使用温度を１５０～４００℃とすることもできる。
【０１０４】
好都合なことに、本明細書に記載の組成物類は、以前には利用できなかった組成物類と成形品類とを提供する。例えば、前記組成物類は、非混和性で非相溶性のブレンドにおける層間剥離の問題を克服して、非常に有用な応用分野を持つという、非混和性でありながら相溶性であるブレンドの特徴を示すことができる。前記組成物類は、さらに広範囲の混和性ブレンド組成物類を提供できる。本発明の組成物類は、改良された外観透明性を示すことができる。こうしたブレンド類の混和性の範囲を拡大することは、実際的に非常に重

要である。単一のガラス転移温度（Ｔｇ）と所定の透明性を有する広範囲のブレンド組成物類を製造することが今や可能である。

【０１０５】

下記の実施例は、当業者に追加的な指針を提供するものである。提供される実施例は単に代表的なものであり、添付の特許請求の範囲に定義される本発明を、いかなる方法でも限定するものではない。

【０１０６】

（実施例）

実施例で用いる材料を表１に示す。実施例に記載の量は、使用した第１および第２のポリマーの合計質量に対する質量％である。

【０１０７】

【表１】

PEI 1 (ODPA/DAS)	オキシジフタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホンとから誘導される構造単位類を含み、分子量が30，000g／モルのポリエーテルイミド。
PEI 2 (BPADA/DDS)	ビスフェノールーA二無水物とジアミノジフェニルスルホンとから誘導される構造単位類を含み、分子量が38，000g／モルのポリエーテルイミド。該ポリマーは、GE Plastics社からULTEM XH6050の商標名で販売されている。
PEI 3 (BPADA/MPD)	ビスフェノールーA二無水物類とメタフェニレンジアミンとから誘導される構造単位類を含み、分子量が38，000g／モルのポリエーテルイミド。該ポリマーは、GE Plastics社からULTEM1000の商標名で販売されている。
プレポリマー (ODPA/DAS)	オキシジフタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホンとから誘導される構造単位類を含み、分子量が15，000g／モル、反応性末端基合計濃度が14モル％のポリエーテルイミド。

【０１０８】

（実施例１～９）

これらの実施例の目的は、反応性プレポリマーとブレンドすることにより、非混和性かつ非相溶性ブレンドにおける層間剥離の問題を克服できることを示すことである。これらの実施例はまた、反応性プレポリマーとのブレンドにより、非混和性でありながら相溶性のブレンドにおける混和性を改良でき、非常に広範囲の混和性ブレンド組成物類を生成できることを示している。これらの実施例はまた、外観性がいかに向上するかも示している。

【０１０９】

（調製方法）

表２の組成物類を、吸引孔付きの二軸スクリュ内で、温度３００～４３０℃で該成分を溶融混合して調製した。スクリュ速度を、通常１００～３５０ＲＰＭ／分の範囲で変えた。

（試験方法）

【０１１０】

示差走査熱量分析（ＤＳＣ）を用いて組成物類のガラス転移温度を測定した。射出成形したＡＳＴＭ引張試験用棒を用い、目視検査にて形態観察を行った。前記引張試験用棒は２８０℃×２４０時間養生し、層間剥離の有無を目視検査にてチェックした。目視検査は、０．５ｍ離れた位置から、正常な視力（例えば、正常視力に必要な補正レンズを除き、いかなる拡大器具も用いずに、両眼とも視力１．０）で判断される。結果を表２および３に示す。

（結果）

【０１１１】

【表２】

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4*
プレポリマー (ODPA/DDS)	85	75	60	-
PEI 1 (ODPA/DDS)	-	-	-	85
PEI 3 (BPADA/MPD)	15	25	40	15
T_g	2	2	2	2
形態	2相	2相	2相	2相
外観	不透明	不透明	不透明	不透明
熱エイジング時の層間剥離	なし	なし	なし	あり

*比較実施例

【０１１２】

【表３】

	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8*	Ex. 9*
プレポリマー (ODPA/DDS)	85	75	60	-	-
PEI 1 (ODPA/DDS)	-	-	-	85	60
PEI 2 (BPADA/DDS)	15	25	40	15	40
T_g	1	1	1	2	2
形態	1相	1相	1相	2相	2相
外観	透明	透明	透明	半透明	半透明
熱エイジング時の層間剥離	なし	なし	なし	なし	なし

*比較実施例

【０１１３】

（考察）

比較実施例４（これはプレポリマーをベースにしたものではない）と比較して実施例１～３（これらはプレポリマーをベースにしている）は、プレポリマーを用いてブレンドを製造した場合に、ポリエーテルイミドブレンド類の意外な挙動を示している。ＰＥＩ１とＰＥＩ３のブレンド類では、ＰＥＩ３のレベルが低くても（１５質量％）、２相の形態と層間剥離が見られた。対照的に、プレポリマーとＰＥＩ３のブレンドでは、前記の２相の樹脂形態が見られたにもかかわらず、４０質量％であっても、２８０度×２４０時間の熱エイジング後に層間剥離は見られなかった。驚くべきことに、反応性プレポリマーとの溶融混合で、非混和性かつ非相溶性ブレンドにおける層間剥離の問題が克服され、実際的に重要な、非混和性ながらも相溶性のブレンドを生成した。

【０１１４】

比較実施例８および９（これらはプレポリマーをベースにしたものではない）と比較して実施例５～７（これらはポリプレマーをベースにしている）は、プレポリマーを用いてブレンドを製造した場合に、ポリエーテルイミドブレンド類の意外な挙動を示している。ＰＥＩ１とＰＥＩ２のブレンド類では、ＰＥＩ２のレベルが低い（１５質量％）場合には２相の形態が見られた。多相樹脂形態にもかかわらず、ＰＥＩ１とＰＥＩ２のブレンドでは、なんの層間剥離も見られなかった。対照的に、プレポリマーとＰＥＩ２のブレンドでは、ＰＥＩ２が同レベル（１５質量％）の場合には、また高レベル（４０質量％）であっても、単一のＴｇを持つ単相形態を示した。これらのブレンドの何れにも、２８０℃×２４０時間の熱エイジング後に層間剥離は見られなかった。

【０１１５】

実施例７のブレンドも優れた物性を示した。より具体的には、このブレンドの引張強度は１２０ＭＰａ、曲げ強度は１７０ＭＰａ、１．８ＭＰａの応力下での熱変形温度は２４０℃、温度３０～２００℃における熱膨張係数は４５ｐｐｍ／℃であった。

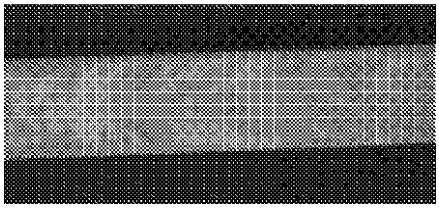
【０１１６】

このように実施例５～７によって、反応性プレポリマーとブレンドすることによって、非混和性でありながら相溶性のブレンドの非混和性が改良され、非常に広範囲の混和性ブレンド組成物類が生成されることが示された。外観についても半透明から透明へと改良された。こうしたブレンドの混和性の範囲が拡大されることは、単一のＴｇと透明性を有するブレンドがいまや広範囲に設計できうるために、実際的に大きな重要性を持っている。

【０１１７】
いくつかの実施形態を基に本発明を説明したが、当業者には、本発明の範囲を逸脱することなしに種々の変更が可能であり、本発明の要素は等価なもので置換可能であることは理解されるであろう。さらに、特定の状況や材料を本発明が教示するものに適応させるために、本発明の本質的な範囲を逸脱することなしに、多くの修正が可能である。従って、本発明は、発明を実施するための最良の形態として開示された特定の実施形態に限定されることなく、添付の請求項の範囲に入るすべての実施形態を含むものと意図される。本明細書において番号で特定した特許のすべては、参照によりその全体が援用される。

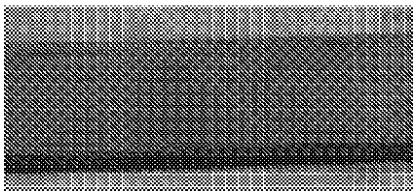
【図１】

FIG. 1



【図２】

FIG. 2



フロントページの続き

(72)発明者　ミューレン、ターラ
アメリカ合衆国、４７６２０、インディアナ州、マウント　ヴァーノン、ウェストリッジ　ドライブ、１９１１
(72)発明者　オドレ、ロイ
アメリカ合衆国、４７６２０、インディアナ州、マウント　ヴァーノン、ザウアークラウト　レーン　ノース、７４０１
(72)発明者　セス、カピル、チャンドラカント
アメリカ合衆国、４７７１２、インディアナ州、エヴァンスビル、ホープコート、３３１
(72)発明者　ホワイト、ジェイムズ、エム
アメリカ合衆国、１２３０９、ニューヨーク州、ニスカユナ、バレンシアロード、１５６６

審査官　岩田　行剛

(56)参考文献　特開平０８－２３９６４５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－００７４４９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５１０３７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２６６１３８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２２０５５０（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５３１７８６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L　79/08
C08J　3/20-3/22