

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7464698号

(P7464698)

(45)発行日 令和6年4月9日(2024.4.9)

(24)登録日 令和6年4月1日(2024.4.1)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 101/02 (2006.01)

C 0 8 L 101/02

C 0 8 L 81/02 (2006.01)

C 0 8 L 81/02

C 0 8 L 25/06 (2006.01)

C 0 8 L 25/06

C 0 8 L 67/00 (2006.01)

C 0 8 L 67/00

C 0 8 L 71/10 (2006.01)

C 0 8 L 71/10

請求項の数 12 (全49頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-512228(P2022-512228)

(86)(22)出願日 令和3年3月29日(2021.3.29)

(86)国際出願番号 PCT/JP2021/013370

(87)国際公開番号 WO2021/200852

(87)国際公開日 令和3年10月7日(2021.10.7)

審査請求日 令和5年2月6日(2023.2.6)

(31)優先権主張番号 特願2020-60489(P2020-60489)

(32)優先日 令和2年3月30日(2020.3.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号

(74)代理人 110003524

弁理士法人愛宕総合特許事務所

(74)代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

(74)代理人 100113217

弁理士 奥貫 佐知子

(74)代理人 100202496

弁理士 鹿角 剛二

(72)発明者 野村 晃久

大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号

帝人株式会社内

(72)発明者 添田 淳史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂との相溶性に優れた重合体

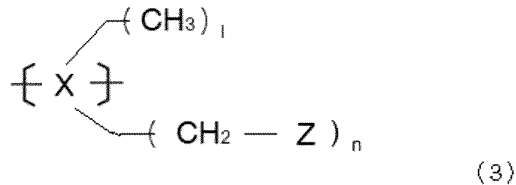
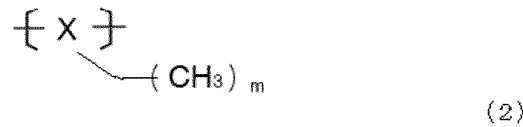
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

A成分としての熱可塑性樹脂(A)100質量部及びB成分としての重合体(B)3～900質量部、並びにC成分としての熱可塑性樹脂(C)を前記熱可塑性樹脂(A)100質量部に対して100～500質量部を含有し、

前記重合体(B)が、主として下記式(1)、(2)および(3)で表される単位を含み、

【化 1】



10

(単位 (1) ~ (3) において、X は、ベンゼン環を有する繰り返し単位であり、単位 (2) において、 $-\text{CH}_3$ は、X のベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、m は置換した数を表し 1 ~ 6 の整数であり、単位 (3) は、単位 (2) の $-\text{CH}_3$ の水素原子がカルボン酸もしくはその無水物由来の置換基“Z”で置換した単位であり、n は置換した数を表し 1 ~ 6 の整数であり、 $l + n = m$ であり、単位 (3) は、n が 1、2、3、4、5 または 6 である単位、若しくはこれらの組み合わせから構成される単位である。)

20

単位 (1)、(2) および (3) の合計モル数を 100 モルとしたとき、単位 (1) のモル数は 0 ~ 95 モルであり、単位 (2) のモル数は 0 ~ 50 モルであり、単位 (3) のモル数は、2 ~ 80 モルである重合体であり、

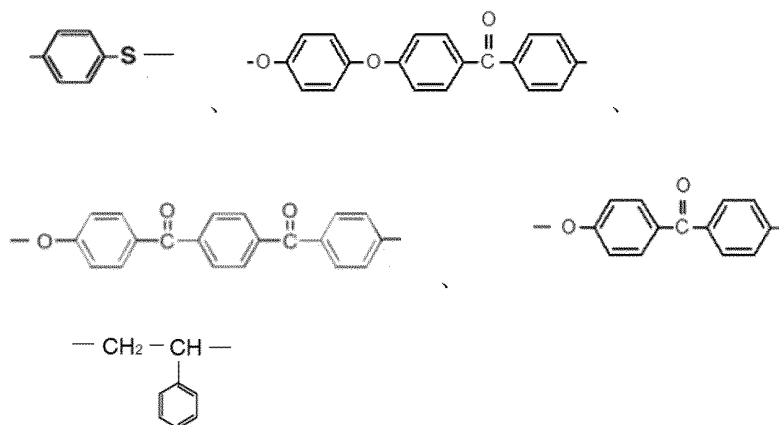
前記熱可塑性樹脂 (C) が、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトンケトン (PEKK)、ポリエーテルケトン (PEK) およびポリスチレン (PS) からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

単位 (1) ~ (3) において、X は、

30

【化 2】



40

である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

式 (3) 中の Z は、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の置換基である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

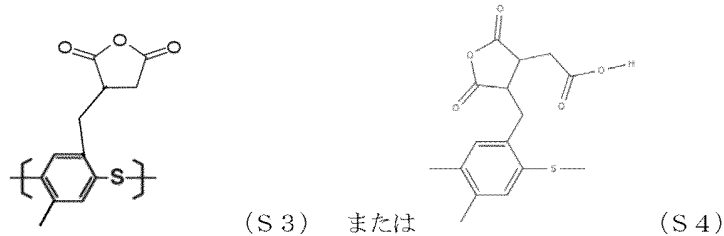
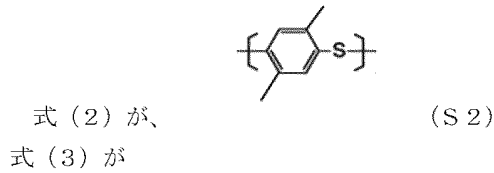
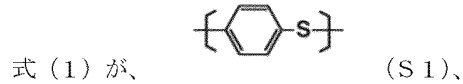
単位 (1) のモル数は 10 ~ 95 モルであり、単位 (2) のモル数は 0 ~ 35 モルであり

50

、単位（３）のモル数は、５～５５モルである請求項１に記載の樹脂組成物。

【請求項５】

【化３】



で表され、

単位（S1）＋単位（S2）＋（単位（S3）または単位（S4））の合計１００モルに対し、単位（S1）のモル数は２０～９０モル、単位（S2）のモル数は０～３０モル、単位（S3）または単位（S4）のモル数は１０～５０モルである請求項１に記載の樹脂組成物。

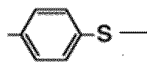
【請求項６】

熱可塑性樹脂（Ａ成分）は、ポリエステル樹脂、液晶性ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂である請求項１に記載の樹脂組成物。

【請求項７】

熱可塑性樹脂（Ａ成分）が液晶性ポリエステル樹脂であり、重合体（Ｂ成分）が単位（１）～（３）において、Xが、

【化４】



である重合体（Ｉ）であり、C成分がA成分より多い場合はA成分が島相及びC成分が海相であり、A成分がC成分よりも多い場合はC成分が島相及びA成分が海相であり、B成分は海相と島相の界面に存在する樹脂組成物であって、当該樹脂組成物を熔融混練してペレットとしたときの島相の粒子径Drが５μm～５０μmの範囲にある、請求項１に記載の樹脂組成物。

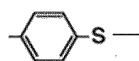
【請求項８】

請求項１～７の何れか一項に記載の樹脂組成物からなる成形体。

【請求項９】

液晶性ポリエステル樹脂（Ａ成分）１００質量部に対し、７５～９００質量部の重合体（Ｂ成分）を含有する樹脂組成物からなり、重合体（Ｂ成分）は、単位（１）～（３）において、Xが、

【化５】



である重合体（Ｉ）であり、C成分がA成分より多い場合はA成分が島相及びC成分が海

相であり、A成分がC成分よりも多い場合はC成分が島相及びA成分が海相であり、B成分は海相と島相の界面に存在する成形体であって、

(i) 比誘電率が、2.0～4.0の範囲にあり、

(ii) 誘電正接が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ の範囲にあり、

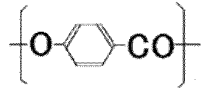
(iii) 島相の粒子径Drが $0.5 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲にある、

請求項8記載の成形体。

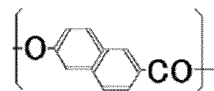
【請求項10】

液晶性ポリエステル（A成分）は、主鎖に下記式（a1）および（a2）で表される単位を含有し、（a1）／（a2）のモル比が、（5～8）／（5～2）である請求項9記載の成形体。

【化6】



(a1)

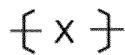


(a2)

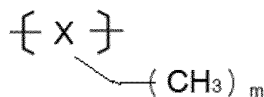
【請求項11】

(α) 主として下記式（1）および（2）で表される単位を含み、

【化7】



(1)



(2)

（単位（1）～（2）において、Xは、ベンゼン環を有する繰り返し単位であり、単位（2）において、 $-\text{CH}_3$ は、Xのベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、mは置換した数を表し1～6の整数である。）

単位（1）および（2）の合計モル数を100モルとしたとき、単位（1）のモル数は0～98モルであり、単位（2）のモル数は2～100モルである重合体（b）を調製する工程（α）、および

（β）重合体（b）と、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物とを溶融混練する工程（β）、を含む請求項1記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項12】

工程（β）において、100重量部の重合体（b）に対し、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を0.05～20重量部、溶融混練する請求項11記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性樹脂との相溶性に優れた重合体およびそれを含有する樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂は、その優れた射出成形性や機械物性などの諸特性を生かし、機械機構部品、電気・電子部品および自動車部品などの幅広い分野に利用されている。

近年、複数の熱可塑性樹脂を混合する、ポリマーアロイの技術がポリマーの物性改善の手段として盛んに研究されている。ポリマーアロイの目的は、複数の熱可塑性樹脂を混合することによって、各熱可塑性樹脂の特徴を合わせ持った樹脂を得ることである。このようなポリマーアロイは既存のポリマーによって構成されるため、ポリマーブレンドによって得られる新規ポリマーの性質が予想できること、新規ポリマーの開発に比べ、開発リスクが小さいことなどの利点から、自動車部品、電気・電子材料部品などの用途において、ポリマーアロイの開発が注目されている。

10

【0003】

しかしながら、混合の対象となるポリマー同士が溶け合わない非相溶の関係にある場合、単なる混合によっては分散に限界があり、改質の効果が得られない場合がある。そのような場合、相溶化剤を用いて両ポリマー相の分散を改善させることが知られている。相溶化剤として、層状チタン酸の層間に有機塩基性化合物を挿入することにより得られるナノシート化層状チタン酸が提案されている（特許文献1）。

【0004】

また、ポリ乳酸樹脂と、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂等とを、相溶化剤を用いて配合してなる樹脂組成物が提案されている（特許文献2）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2008-45087号公報

【文献】特開2007-246845号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明の目的は、ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂との相溶性に優れた重合体を提供することにある。また本発明の目的は、熱可塑性樹脂および前記重合体を含有する分散性に優れた樹脂組成物を提供することにある。さらに本発明の目的は、前記樹脂組成物からなり、加工性に優れた成形体（フィルム）を提供することにある。

30

また本発明の目的は、液晶ポリエステル樹脂（LCP樹脂）と、ベンゼン環にカルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を有するポリフェニレンスルフィド（PPS）由来の重合体とを含有する樹脂組成物からなる成形体であって、分散性に優れ、比誘電率および誘電正接が低く、高周波回路の基板材料として適している成形体を提供することにある。

【0007】

本発明者は、ベンゼン環にカルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を有する重合体は、ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂との相溶性に優れることを見出し、本発明を完成した。

40

また本発明者は、熱可塑性樹脂（A成分）および前記重合体（B成分）を含有する樹脂組成物は、島相の粒子径 D_r が小さく分散性に優れることを見出し、本発明を完成した。さらに本発明者は、前記樹脂組成物からなるフィルムは、加工性が良好であり、折れ難いことを見出した。

また本発明者は、液晶ポリエステル樹脂（LCP樹脂）と、ベンゼン環にカルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を有するポリフェニレンスルフィド（PPS）由来の重合体（I）とを含有する樹脂組成物からなる成形体は、分散性に優れ、比誘電率および誘電正接が低く、高周波回路の基板材料として適していることを見出し、本発明を完成した。

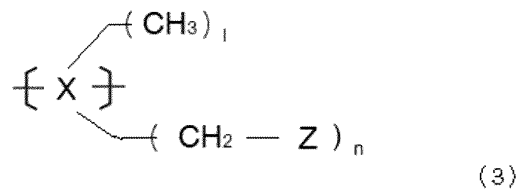
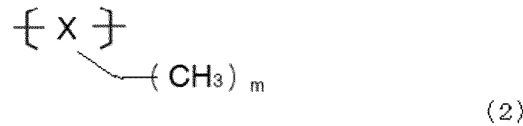
【課題を解決しようとする手段】

【0008】

50

本発明は、以下の発明を包含する。

1. A成分としての熱可塑性樹脂（A）100質量部及びB成分としての重合体（B）3～900質量部、並びにC成分としての熱可塑性樹脂（C）を前記熱可塑性樹脂（A）100質量部に対して100～500質量部を含有し、
前記重合体（B）が、主として下記式（1）、（2）および（3）で表される単位を含み、
 【化1】



（単位（1）～（3）において、Xは、ベンゼン環を有する繰り返し単位であり、単位（2）において、 ---CH_3 は、Xのベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、mは置換した数を表し1～6の整数であり、単位（3）は、単位（2）の ---CH_3 の水素原子がカルボン酸もしくはその無水物由来の置換基“Z”で置換した単位であり、nは置換した数を表し1～6の整数であり、 $l+n=m$ であり、単位（3）は、nが1、2、3、4、5または6である単位、若しくはこれらの組み合わせから構成される単位である。）

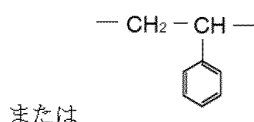
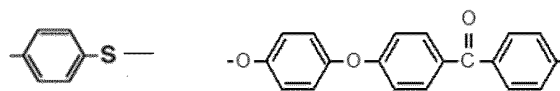
単位（1）、（2）および（3）の合計モル数を100モルとしたとき、単位（1）のモル数は0～95モルであり、単位（2）のモル数は0～50モルであり、単位（3）のモル数は、2～80モルである重合体であり、

前記熱可塑性樹脂（C）が、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリエーテルケトン（PEK）およびポリスチレン（PS）からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする樹脂組成物。

【0009】

2. 単位（1）～（3）において、Xは、

【化2】



である前項1記載の樹脂組成物。

【0010】

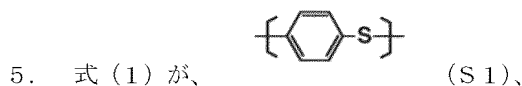
3. 式(3)中のZは、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の置換基である前項1に記載の樹脂組成物。

【0011】

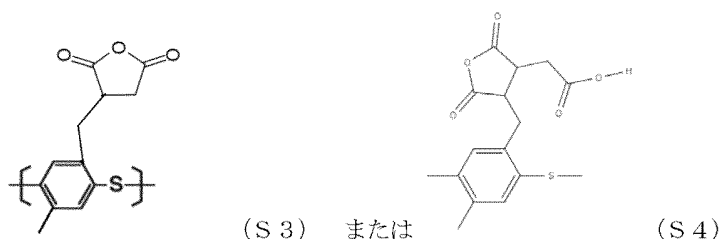
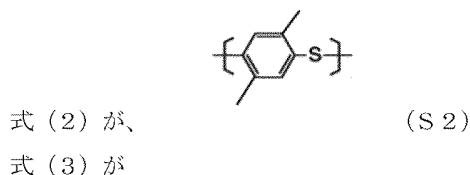
4. 単位(1)のモル数は10～95モルであり、単位(2)のモル数は0～35モルであり、単位(3)のモル数は、5～55モルである前項1に記載の樹脂組成物。

【0012】

【化3】



10



20

で表され、

単位(S1) + 単位(S2) + (単位(S3)または単位(S4))の合計100モルに対し、単位(S1)のモル数は20～90モル、単位(S2)のモル数は0～30モル、単位(S3)または単位(S4)のモル数は10～50モルである前項1記載の樹脂組成物。

30

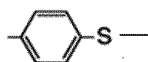
【0014】

6. 熱可塑性樹脂(A成分)は、ポリエステル樹脂、液晶性ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂である前項1記載の樹脂組成物。

【0017】

7. 熱可塑性樹脂(A成分)が液晶性ポリエステル樹脂であり、重合体(B成分)が単位(1)～(3)において、Xが、

【化4】



40

である重合体(I)であり、C成分がA成分より多い場合はA成分が島相及びC成分が海相であり、A成分がC成分よりも多い場合はC成分が島相及びA成分が海相であり、B成分は海相と島相の界面に存在する樹脂組成物であって、当該樹脂組成物を熔融混練してペレットとしたときの島相の粒子径Drが5μm～50μmの範囲にある、前項1記載の樹脂組成物。

【0018】

8. 前項1～7の何れか一項に記載の樹脂組成物からなる成形体。

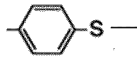
【0019】

9. 液晶性ポリエステル樹脂(A成分)100質量部に対し、75～900質量部の重

50

合体（B成分）を含有する樹脂組成物からなり、重合体（B成分）は、単位（1）～（3）において、Xが、

【化5】



である重合体（I）であり、C成分がA成分より多い場合はA成分が島相及びC成分が海相であり、A成分がC成分よりも多い場合はC成分が島相及びA成分が海相であり、B成分は海相と島相の界面に存在する成形体であって、

（i）比誘電率が、2.0～4.0の範囲にあり、

（ii）誘電正接が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ の範囲にあり、

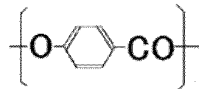
（iii）島相の粒子径Drが0.5 μm～80 μmの範囲にある、

前項8記載の成形体。

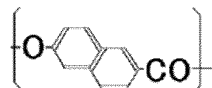
【0020】

10. 液晶性ポリエステル（A成分）は、主鎖に下記式（a1）および（a2）で表される単位を含有し、（a1）／（a2）のモル比が、（5～8）／（5～2）である前項9記載の成形体。

【化6】



（a1）

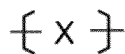


（a2）

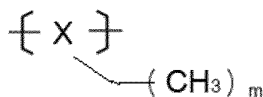
【0021】

11. （α）主として下記式（1）および（2）で表される単位を含み、

【化7】



（1）



（2）

（単位（1）～（2）において、Xは、ベンゼン環を有する繰り返し単位であり、単位（2）において、-CH₃は、Xのベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、mは置換した数を表し1～6の整数である。）

単位（1）および（2）の合計モル数を100モルとしたとき、単位（1）のモル数は0～98モルであり、単位（2）のモル数は2～100モルである重合体（b）を調製する工程（α）、および

（β）重合体（b）と、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物とを溶融混練する工程（β）、を含む前項1記載の樹脂組成物の製造方法。

【0022】

12. 工程（β）において、100重量部の重合体（b）に対し、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を

0.05～20重量部、溶融混練する前項11記載の製造方法。

【発明の効果】

【0023】

本発明の重合体(B)は、ベンゼン環にカルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を有するので、ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂との相溶性に優れる。本発明の樹脂組成物は、分散性に優れ、またフィルム等に加工でき、成形体として有用である。

本発明の重合体(B)の側鎖のカルボン酸もしくはその無水物由来の置換基は、熱可塑性樹脂の末端と反応し、熱可塑性樹脂とのブロックポリマーを形成し、一種の相溶化剤が形成されているものと推定される。

【0024】

本発明の樹脂組成物は成形したとき、樹脂組成物中の島成分の粒子径 D_r に対する、成形体中の島成分の粒子径 D_r の比が小さく、分散安定性に優れる。本発明の成形体は、島成分の粒子径 D_r が所定の範囲にあり分散性に優れ加工性に優れる。本発明の成形体の製造方法によれば、分散性に優れた成形体を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

〔重合体(B)〕

本発明の重合体(B)は、式(1)、(2)および(3)の単位の合計モル数を100モルとしたとき、式(1)で表される単位のモル数は0～95モルであり、式(2)で表される単位のモル数は0～50モルであり、式(3)で表される単位のモル数は、2～80モルである。式(1)、(2)および(3)の単位のモル数は、合計が100モルとなるように決められる。

【0026】

本発明の重合体(B)は、以下の3つの態様が含まれる。

態様1：式(1)、式(2)および式(3)が存在する態様

式(1)で表される単位のモル数は10～95モルであり、式(2)で表される単位のモル数は1～35モルであり、式(3)で表される単位のモル数は、5～55モルである。好ましくは式(1)で表される単位のモル数は20～90モルであり、式(2)で表される単位のモル数は1～30モルであり、式(3)で表される単位のモル数は、10～50モルである。

態様2：式(1)および式(3)が存在する態様

式(1)で表される単位のモル数は10～95モルであり、式(3)で表される単位のモル数は、5～90モルである。好ましくは式(1)で表される単位のモル数は20～90モルであり、式(3)で表される単位のモル数は、10～80モルである。

態様3：式(2)および式(3)が存在する態様

式(2)で表される単位のモル数は10～98モルであり、式(3)で表される単位のモル数は、2～90モルである。好ましくは式(2)で表される単位のモル数は20～80モルであり、式(3)で表される単位のモル数は、20～80モルである。

重合体(B)中の式(1)で表される単位のモル数、式(2)で表される単位のモル数および、式(3)で表される単位のモル数は、合計で100モルとなる。

【0027】

本発明の重合体(B)は、ベンゼン環を有する繰り返し単位Xを有する。本発明の重合体(B)は、Xがポリフェニレンスルフィド(PPS)由来の重合体(I)、Xがポリエーテルエーテルケトン(PEEK)由来の重合体(II)、Xがポリエーテルケトン(PEKK)由来の重合体(III)、Xがポリエーテルケトン(PEK)由来の重合体(IV)およびXがポリスチレン(PS)由来の重合体(V)を包含する。

本発明の重合体(B)の式(1)、(2)および(3)の単位を合わせた重合度(k)は、好ましくは50～2000、より好ましくは100～1800、さらに好ましくは200～1500である。

【0028】

10

20

30

40

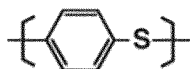
50

<重合体 (I)>

重合体 (I) は、主鎖がポリフェニレンスルフィド (PPS) 由来の重合体である。重合体 (I) は、主として下記式 (I-1)、(I-2) および (I-3) で表される単位を含む。

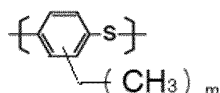
【0029】

【化8】



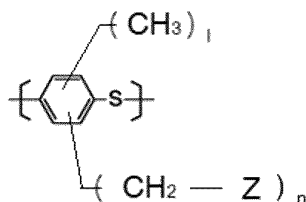
(I-1)

式 (I-1) は、ポリフェニレンスルフィド (PPS) の繰り返し単位である。



(I-2)

式 (I-2) で表される単位において、 $-CH_3$ は、ベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、 m は置換した数を表し 1～6 の整数である。



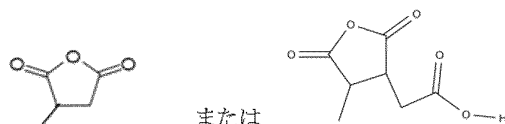
(I-3)

式 (I-3) で表される単位は、式 (I-2) で表される単位の $-CH_3$ の水素原子が置換基 “Z” で置換した単位である。Z は、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基である。Z として、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の基が挙げられる。

【0030】

Z は、好ましくは下記式で表される構造を有する。

【化9】



n は置換した数を表し 1～6 の整数であり、 $l + n = m$ である。式 (I-3) で表される単位は、 n が 1、2、3、4、5 または 6 である単位、若しくはこれらの組み合わせから構成される単位である。

【0031】

単位 (I-1)、単位 (I-2) および単位 (I-3) の合計モル数を 100 モルとしたとき、単位 (I-1) のモル数は、好ましくは 0～95 モル、より好ましくは 10～95 モル、さらに好ましくは 20～90 モルであり、特に好ましくは 25～85 モルであり、単位 (I-2) のモル数は好ましくは 0～50 モル、より好ましくは 0～35 モル、さらに好ましくは 0～30 モルであり、特に好ましくは 0～25 モルであり、単位 (I-3)

10

20

30

40

50

) のモル数は、2～80モル、好ましくは5～55モル、より好ましくは10～50モルであり、特に好ましくは15～45モルである。

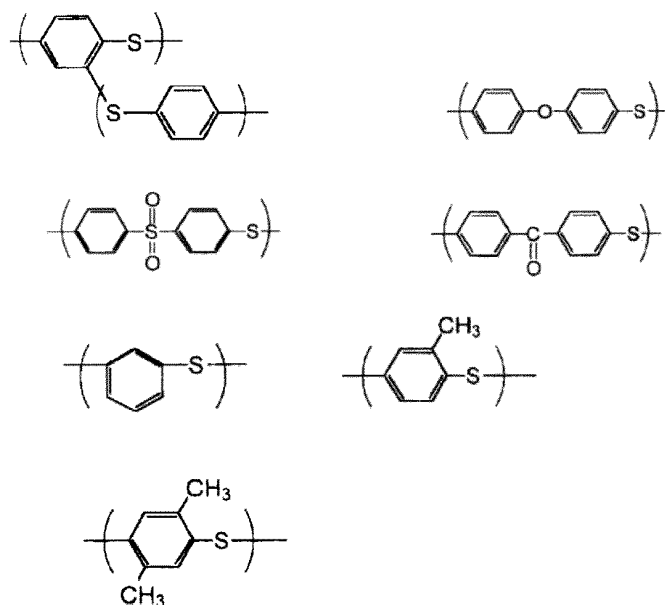
【0032】

重合体(I)は、主として式(I-1)、(I-2)および(I-3)で表される単位を含む。ここで、「主として」とは、重合体(I)の全単位のモル数を100モル%としたとき、70～100モル%、好ましくは80～100モル%、より好ましくは90～100モル%である。

重合体(I)はその繰り返し単位の30モル%未満が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

【0033】

【化10】



【0034】

重合体(I)の数平均分子量は、好ましくは5,000～50,000、より好ましくは8,000～40,000、さらに好ましくは10,000～30,000である。また、重量平均分子量と数平均分子量との比として定義される、重合体(I)の多分散性は、好ましくは2.0～4.5、より好ましくは2.0～4.0、さらに好ましくは2.0～3.5である。

【0035】

重合体(I)は、回転ディスク型粘度計により300℃で測定される熔融粘度が、好ましくは100～50,000ポアズ、より好ましくは100～20,000ポアズ、さらに好ましくは300～10,000ポアズである。

【0036】

重合体(I)として、下記式(S1)、(S2)および(S3)で表される繰り返し単位を有する重合体が挙げられる。

【0037】

10

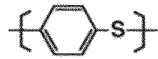
20

30

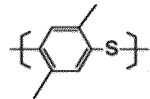
40

50

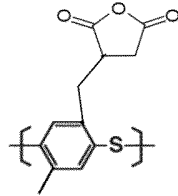
【化 1 1】



(S 1)



(S 2)



(S 3)

10

【0 0 3 8】

単位 (S 1)、単位 (S 2) および単位 (S 3) の合計モル数を 1 0 0 モルとしたとき、単位 (S 1) のモル数は、好ましくは 0 ~ 9 5 モル、より好ましくは 1 0 ~ 9 5 モル、さらに好ましくは 2 0 ~ 9 0 モルであり、特に好ましくは 2 5 ~ 8 5 モルであり、単位 (S 2) のモル数は好ましくは 0 ~ 5 0 モル、より好ましくは 0 ~ 3 5 モル、さらに好ましくは 0 ~ 3 0 モルであり、特に好ましくは 0 ~ 2 5 モルであり、単位 (S 3) のモル数は、2 ~ 8 0 モル、好ましくは 5 ~ 5 5 モル、より好ましくは 1 0 ~ 5 0 モルであり、特に好ましくは 1 5 ~ 4 5 モルである。

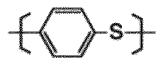
20

【0 0 3 9】

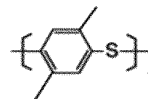
重合体 (I) として、下記式 (S 1)、(S 2) および (S 4) で表される繰り返し単位を有する重合体が挙げられる。

【0 0 4 0】

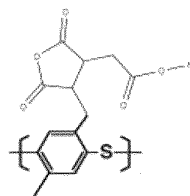
【化 1 2】



(S 1)



(S 2)



(S 4)

30

40

【0 0 4 1】

単位 (S 1)、単位 (S 2) および単位 (S 4) の合計モル数を 1 0 0 モルとしたとき、単位 (S 1) のモル数は、好ましくは 0 ~ 9 5 モル、より好ましくは 1 0 ~ 9 5 モル、さらに好ましくは 2 0 ~ 9 0 モルであり、特に好ましくは 2 5 ~ 8 5 モルであり、単位 (S 2) のモル数は好ましくは 0 ~ 5 0 モル、より好ましくは 0 ~ 3 5 モル、さらに好ましくは 0 ~ 3 0 モルであり、特に好ましくは 0 ~ 2 5 モルであり、単位 (S 4) のモル数は

50

、好ましくは2～80モル、より好ましくは5～55モル、さらに好ましくは10～50モル、特に好ましくは15～45モルである。

【0042】

—CO—O—CO—で表される原子団の量は、重合体(I)の式(S1)で表される繰り返し単位1モルあたり、好ましくは0.1～2、より好ましくは0.2～1.5、さらに好ましくは0.3～1.0である。

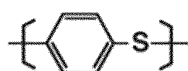
【0043】

＜重合体(I)の製造＞

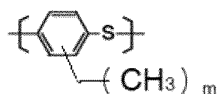
重合体(I)は、主として下記式(I-1)および(I-2)で表される単位を含むメチル基を有する重合体(i)を製造した後、該重合体(i)とクエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種以上の化合物とを溶融混練して、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を導入することにより得られる。

【0044】

【化13】



(I-1)



(I-2)

【0045】

単位(I-1)および単位(I-2)の合計モル数を100モルとしたとき、単位(I-1)のモル数は、好ましくは0～95モルであり、より好ましくは0～80モルであり、さらに好ましくは0～60モルであり、単位(I-2)のモル数は、好ましくは1～100モルであり、より好ましくは5～100モルである。

【0046】

重合体(i)は、下記の方法1または方法2により、式(I-1)で表される単位を有する共重合体(以下、PPSと呼ぶことがある)を製造する際に、側鎖にメチル基を有する芳香族化合物を共重合成分として用い、式(I-2)で表される単位を導入することにより製造することができる。

【0047】

(方法1：アルカリ金属の硫化物とのジハロゲン芳香族化合物とを反応)

PPSは、有機アミド溶媒中でアルカリ金属の硫化物などの水硫化物イオンを提供する材料と、ジハロゲン芳香族化合物とを反応させ製造することができる。

アルカリ金属の硫化物として、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムまたはその混合物などが挙げられる。

ジハロゲン芳香族化合物として、o-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン、p-ジハロベンゼン、ジハロトルエン、ジハロナフタレン、メトキシジハロベンゼン、ジハロビフェニル、ジハロ安息香酸、ジハロジフェニルエーテル、ジハロジフェニルスルホン、ジハロジフェニルスルホキシド、ハロジフェニルケトンなどが挙げられる。

【0048】

ジハロゲン芳香族化合物は、単独でまたはそれらの任意の組み合わせで使用することができる。具体的な代表例のジハロゲン芳香族化合物として、p-ジクロロベンゼン；m-ジクロロベンゼン；o-ジクロロベンゼン；2,5-ジクロロトルエン；1,4-ジブromoベンゼン；1,4-ジクロロナフタレン；1-メトキシ-2,5-ジクロロベンゼン；4,4'-ジクロロビフェニル；3,5-ジクロロ安息香酸；4,4'-ジクロロジフェニルエーテル；4,4'-ジクロロジフェニルスルホン；4,4'-ジクロロジフェニルスル

10

20

30

40

50

ホキシド；および4, 4'-ジクロロジフェニルケトンなど挙げることができる。

PPSの末端基を形成するか、重合反応、PPSの分子量を調整するために、ジハロ芳香族化合物と組み合わせてモノハロ化合物（例えばモノハロゲン芳香族化合物）を使用することもできる。

【0049】

（方法2：硫黄含有反応物をジヨード芳香族化合物と重合させる方法）

PPSは、硫黄含有反応物をジヨード芳香族化合物と重合させる方法によって製造することができる。

【0050】

ジヨード芳香族化合物は、ジヨードベンゼン（DIB）、ジヨードナフタレン、ジヨードビフェニル、ジヨードビスフェノール、およびジヨードベンゾフェノンから成る群から選択される少なくとも1つであってもよい。また、ジヨード芳香族化合物は、置換基、例えばアルキル基またはスルホン基などを含んでもよい。また、酸素または窒素原子が芳香族基に含有されるジヨード芳香族化合物を使用してもよい。

【0051】

ジヨード芳香族化合物と反応する硫黄元素の形態は特に限定されない。硫黄元素は一般に8個の原子が室温で結合しているシクロオクタ硫黄（S₈）の形態で存在する。そのような形態ではないが、固体状または液体状の市販の硫黄を特に限定されずに使用してもよい。

【0052】

また、反応物は重合開始剤、安定化剤、またはそれらの混合物をさらに含んでもよい。具体的には、重合開始剤は、1, 3-ジヨード-4-ニトロベンゼン、メルカプトベンゾチアゾール、2, 2'-ジチオベンゾチアゾール、シクロヘキシル-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、およびブチル-ベンゾチアゾールスルホンアミドから成る群から選択される少なくとも1つであってもよいが、それらに限定されない。また、安定化剤は、樹脂の重合反応で一般に使用される安定化剤である限り、特に限定されずに使用してもよい。

【0053】

重合反応は、ジヨード芳香族化合物および硫黄含有反応物の重合反応を開始することができる任意の条件下で行うことができる。例えば、重合反応は、温度上昇および圧力降下の反応条件下で行うことができ、具体的には180～250℃および50～450トールの初期反応条件から270～350℃および0.001～20トールの最終反応条件までの温度上昇および圧力降下を行いながら1～30時間で行うことができる。より具体的には、重合反応は、280～300℃および0.1～0.5トールの最終反応条件下で行うことができる。

【0054】

一方、重合反応の間に、重合がある程度まで進行したタイミングで、重合停止剤を反応物にさらに加えてもよい。重合停止剤は、重合を停止させるために重合したポリマー中に含まれるヨウ素基を除去できる限り、特に限定されない。具体的には、重合停止剤は、ジフェニルスルフィド、ジフェニルエーテル、ジフェニル、ベンゾフェノン、ジベンゾチアゾールジスルフィド、モノヨードアリール化合物、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールスルホンアミド、チウラム、ジチオカルバメート、およびジフェニルジスルフィドから成る群から選択される少なくとも1つであってもよい。

【0055】

上記のように調製されるPPSは、その主鎖に結合しているヨウ素および遊離ヨウ素を含んでもよい。具体的には、主鎖に結合しているヨウ素および遊離ヨウ素の含量は10～10,000ppmであってもよい。主鎖に結合しているヨウ素および遊離ヨウ素の含量は、PPS試料を高温で熱処理し、次いでイオンクロマトグラフィーを使用して定量化を行うことにより、以下の実施例で記載されるように測定することができる。遊離ヨウ素は、上記のようなジヨード芳香族化合物および硫黄含有反応物の重合工程で生成され、最終的に形成されるPPSから化学的に分離された状態で残留しているヨウ素分子、ヨウ

10

20

30

40

50

素イオン、ヨウ素ラジカルなどを集合的に包含する。

【0056】

その後、該重合体 (i) と、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物とを溶融混練して、側鎖にカルボン酸無水物を導入して、式 (I-3) で表される繰り返し単位を形成することにより製造することが出来る。

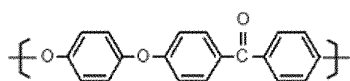
【0057】

<重合体 (II)>

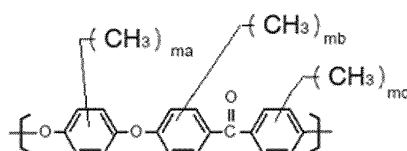
重合体 (II) は、主鎖がポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 由来の重合体である。重合体 (II) は、主として下記式 (II-1)、(II-2) および (II-3) で表される単位を含む。

【0058】

【化14】

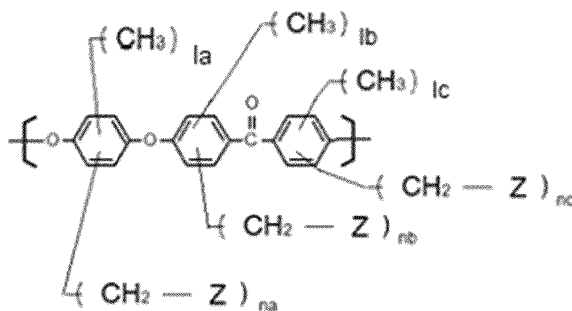


(II-1)



(II-2)

式 (II-2) で表される単位において、 $-CH_3$ は、ベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、 m_a 、 m_b 、 m_c は置換した数を表し、 $m_a + m_b + m_c = 1 \sim 6$ の整数である。



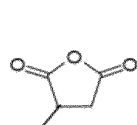
(II-3)

式 (II-3) で表される単位は、式 (II-2) で表される単位の $-CH_3$ の水素原子が置換基 “Z” で置換した単位である。

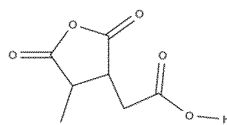
【0059】

Z は、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基である。Z として、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の基が挙げられる。Z は、好ましくは下記式で表される構造を有する。

【化15】



または



n_a 、 n_b 、 n_c は置換した数を表し、 $n_a + n_b + n_c + l_a + l_b + l_c = 1 \sim 6$ の整数である。式 (3) で表される単位は、 n_a 、 n_b 、 n_c 、 l_a 、 l_b 、 l_c が 0、

10

20

30

40

50

1、2、3、4、5または6である単位、若しくはこれらの組み合わせから構成される単位である。

【0060】

単位(II-1)、単位(II-2)および単位(II-3)の合計モル数を100モルとしたとき、単位(II-1)のモル数は、好ましくは0~95モル、より好ましくは10~95モル、さらに好ましくは20~90モルであり、特に好ましくは25~85モルであり、単位(II-2)のモル数は、好ましくは0~50モル、より好ましくは0~35モル、さらに好ましくは0~30モルであり、特に好ましくは0~25モルであり、単位(II-3)のモル数は、好ましくは2~80モル、より好ましくは5~55モル、さらに好ましくは10~50モル、特に好ましくは15~45モルである。

10

【0061】

重合体(II)は、主として式(II-1)、(II-2)および(II-3)で表される単位を含む。ここで、「主として」とは、重合体(II)の全単位のモル数を100モル%としたとき、70~100モル%、好ましくは80~100モル%、より好ましくは90~100モル%である。

重合体(II)は、その繰り返し単位の30モル%未満が、他の繰り返し単位で構成されていてもよい。

【0062】

重合体(II)の還元粘度(η_{sp}/C)は、特に制限はないが、好ましい範囲として0.1~2.5 dL/g、より好ましくは0.2~2.0 dL/g、さらに好ましくは0.3~1.8 dL/gを例示できる。かかる好適な粘度範囲に調整することにより、力学特性に優れた成形品が得られる。

20

【0063】

重合体(II)の融点は、好ましい範囲として、200~450℃、より好ましくは230~400℃、さらに好ましくは250~350℃を例示できる。かかる好適な温度範囲に調整することにより、成形性と耐熱性に優れた成形品が得られる。なおここで、重合体(II)の融点は、示差走査型熱量測定装置を用いて吸熱ピーク温度を観測することにより測定することが可能である。

【0064】

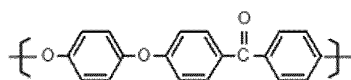
<重合体(II)の製造>

重合体(II)は、主として下記式(II-1)および(II-2)で表される単位を含むメチル基を有する重合体(ii)を製造した後、該重合体(ii)とクエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種以上の化合物とを溶融混練して、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を導入することにより得られる。

30

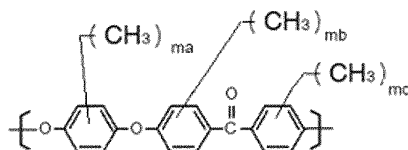
【0065】

【化16】



(II-1)

40



(II-2)

式(II-2)で表される単位において、 $-CH_3$ は、ベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、 ma 、 mb 、 mc は置換した数を表し $ma + mb + mc = 1 \sim 6$ の整数である。

50

【0066】

単位（ⅠⅠ－１）および単位（ⅠⅠ－２）の合計モル数を１００モルとしたとき、単位（ⅠⅠ－１）のモル数は、好ましくは０～９０モルであり、より好ましくは０～８０モルであり、単位（ⅠⅠ－２）のモル数は、好ましくは１０～１００モルであり、より好ましくは２０～１００モルである。

【0067】

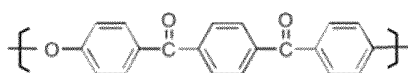
メチル基を有する重合体（ⅱ）は、ヒドロキノと、４，４－ジフルオロベンゾフェノンとを、炭酸カリウム触媒の存在下反応させる際に、メチル基で置換されたヒドロキノンや、メチル基で置換された４，４－ジフルオロベンゾフェノンを共重合させることにより製造することができる。

【0068】

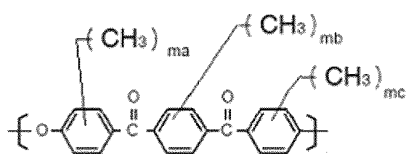
<重合体（ⅠⅠⅠ）>

重合体（ⅠⅠⅠ）は、主鎖がポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）由来の重合体である。重合体（ⅠⅠⅠ）は、主として下記式（ⅠⅠⅠ－１）、（ⅠⅠⅠ－２）および（ⅠⅠⅠ－３）で表される単位を含む。

【化１７】

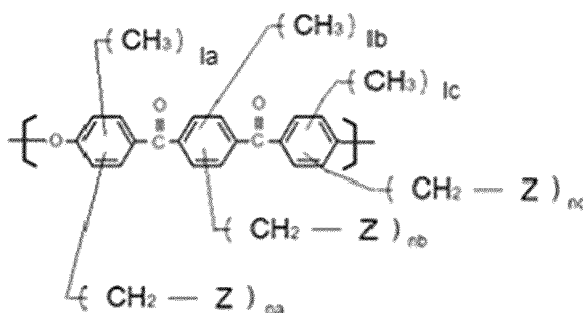


(ⅠⅠⅠ－１)



(ⅠⅠⅠ－２)

式（ⅠⅠⅠ－２）で表される単位において、 $-\text{CH}_3$ は、ベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、 m_a 、 m_b 、 m_c は置換した数を表し $m_a + m_b + m_c = 1 \sim 6$ の整数である。



(ⅠⅠⅠ－３)

式（ⅠⅠⅠ－３）で表される単位は、式（ⅠⅠⅠ－２）で表される単位の $-\text{CH}_3$ の水素原子が置換基“Ｚ”で置換した単位である。

【0069】

Ｚは、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基である。Ｚとして、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の基が挙げられる。Ｚは、好ましくは下記式で表される構造を有する。

10

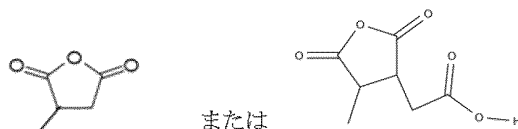
20

30

40

50

【化 18】



【0070】

n_a 、 n_b 、 n_c は置換した数を表し、 $n_a + n_b + n_c + l_a + l_b + l_c = 1 \sim 6$ の整数である。

式(III-3)で表される単位は、 n_a 、 n_b 、 n_c 、 l_a 、 l_b 、 l_c が0、1、2、3、4、5または6である単位、若しくはこれらの組み合わせから構成される単位である。

【0071】

単位(III-1)、単位(III-2)および単位(III-3)の合計モル数を100モルとしたとき、単位(III-1)のモル数は、好ましくは0～95モル、より好ましくは10～95モル、さらに好ましくは20～90モルであり、特に好ましくは25～85モルであり、単位(III-2)のモル数は、好ましくは0～50モル、より好ましくは0～35モル、さらに好ましくは0～30モルであり、特に好ましくは0～25モルであり、単位(III-3)のモル数は、好ましくは2～80モル、より好ましくは5～55モル、さらに好ましくは10～50モル、特に好ましくは15～45モルである。

【0072】

重合体(III)は、主として式(III-1)、(III-2)および(III-3)で表される単位を含む。ここで、「主として」とは、重合体(III)の全単位のモル数を100モル%としたとき、好ましくは70～100モル%、より好ましくは80～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%である。重合体(III)は、その繰り返し単位の30モル%未満が、他の繰り返し単位で構成されていてもよい。

【0073】

重合体(III)の還元粘度(η_{sp}/C)は、特に制限はないが、好ましい範囲として0.1～2.5 dL/g、より好ましくは0.2～2.0 dL/g、さらに好ましくは0.3～1.8 dL/gを例示できる。かかる好適な粘度範囲に調整することにより、力学特性に優れた成形品が得られる。

【0074】

重合体(III)の融点は、好ましい範囲として、200～450℃、より好ましくは230～400℃、さらに好ましくは250～350℃を例示できる。かかる好適な温度範囲に調整することにより、成形性と耐熱性に優れた成形品が得られる。なおここで、重合体(III)の融点は、示差走査型熱量測定装置を用いて吸熱ピーク温度を観測することにより測定することが可能である。

【0075】

<重合体(III)の製造>

重合体(III)は、主として下記式(III-1)および(III-2)で表される単位を含むメチル基を有する重合体(iii)を製造した後、該重合体(iii)とクエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種以上の化合物とを溶融混練して、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を導入することにより得られる。

10

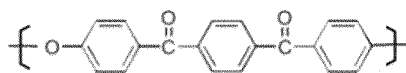
20

30

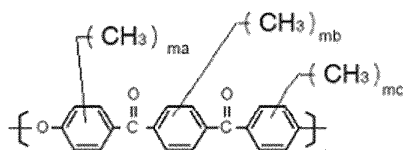
40

50

【化 19】



(III-1)



(III-2)

10

【0076】

式 (III-2) で表される単位において、 $-CH_3$ は、ベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、 ma 、 mb 、 mc は置換した数を表し、 $ma + mb + mc = 1 \sim 6$ の整数である。

【0077】

単位 (III-1) および単位 (III-2) の合計モル数を 100 モルとしたとき、単位 (III-1) のモル数は、好ましくは 0～90 モルであり、より好ましくは 0～80 モルであり、単位 (III-2) のモル数は、好ましくは 10～100 モルであり、より好ましくは 20～100 モルである。

20

【0078】

メチル基を有する重合体 (iii) は、ベンゾフェノンと、両端に塩素を結合させたケトン基を持つベンゼン環を、塩化アルミニウムなどを触媒として反応させる際に、メチル基で置換されたベンゾフェノンや、メチル基で置換されたケトン基を持つベンゼン化合物を共重合させることにより製造することができる。

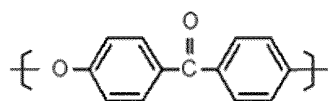
【0079】

<重合体 (IV)>

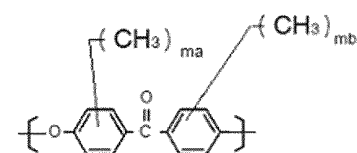
重合体 (IV) は、主鎖がポリエーテルケトン (PEK) 由来の重合体である。重合体 (IV) は、主として下記式 (IV-1)、(IV-2) および (IV-3) で表される単位を含む。

30

【化 20】



(IV-1)

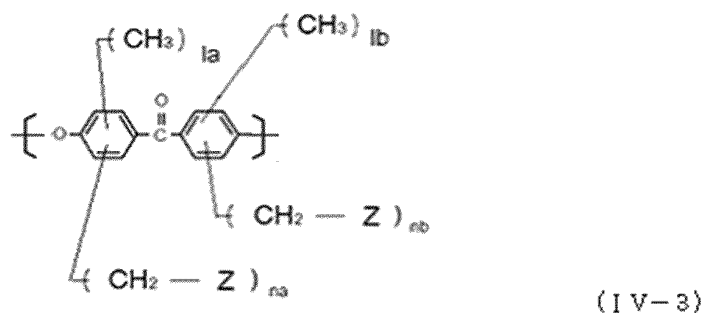


(IV-2)

40

式 (IV-2) で表される単位において、 $-CH_3$ は、ベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、 ma 、 mb は置換した数を表し、 $ma + mb = 1 \sim 6$ の整数である。

50



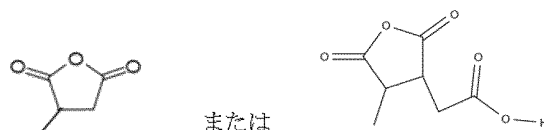
10

式 (IV-3) で表される単位は、式 (IV-2) で表される単位の一 CH_3 の水素原子が置換基 “Z” で置換した単位である。

【0080】

Z は、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基である。Z として、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の基が挙げられる。Z は、好ましくは下記式で表される構造を有する。

【化21】



20

n_a 、 n_b は置換した数を表し、 $n_a + n_b + l_a + l_b = 1 \sim 6$ の整数である。式 (3) で表される単位は、 n_a 、 n_b 、 l_a 、 l_b が、0、1、2、3、4、5 または 6 である単位、若しくはこれらの組み合わせから構成される単位である。

【0081】

単位 (IV-1)、単位 (IV-2) および単位 (IV-3) の合計モル数を 100 モルとしたとき、単位 (IV-1) のモル数は、好ましくは 0～95 モル、より好ましくは 10～95 モル、さらに好ましくは 20～90 モルであり、特に好ましくは 25～85 モルであり、単位 (IV-2) のモル数は好ましくは 0～50 モル、より好ましくは 0～35 モル、さらに好ましくは 0～30 モルであり、特に好ましくは 0～25 モルであり、単位 (IV-3) のモル数は、好ましくは 2～80 モル、より好ましくは 5～55 モル、さらに好ましくは 10～50 モル、特に好ましくは 15～45 モルである。

30

【0082】

重合体 (IV) は、主として式 (IV-1)、(IV-2) および (IV-3) で表される単位を含む。ここで、「主として」とは、重合体 (IV) の全単位のモル数を 100 モル%としたとき、好ましくは 70～100 モル%、より好ましくは 80～100 モル%、さらに好ましくは 90～100 モル%である。

40

重合体 (IV) は、その繰り返し単位の 30 モル%未満が、他の繰り返し単位で構成されていてもよい。

【0083】

重合体 (IV) の還元粘度 (η_{sp}/C) は、特に制限はないが、好ましい範囲として 0.1～2.5 dL/g、より好ましくは 0.2～2.0 dL/g、さらに好ましくは 0.3～1.8 dL/g を例示できる。かかる好適な粘度範囲に調整することにより、力学特性に優れた成形品が得られる。

重合体 (IV) の融点は、好ましい範囲として、200～450℃、より好ましくは 230～400℃、さらに好ましくは 250～350℃ を例示できる。かかる好適な温度範囲に調整することにより、成形性と耐熱性に優れた成形品が得られる。なおここで、重合

50

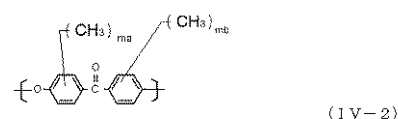
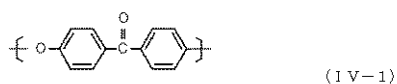
体（ⅠⅤ）の融点は、示差走査型熱量測定装置を用いて吸熱ピーク温度を観測することにより測定することが可能である。

【００８４】

<重合体（ⅠⅤ）の製造>

重合体（ⅠⅤ）は、主として下記式（ⅠⅤ－１）および（ⅠⅤ－２）で表される単位を含むメチル基を有する重合体（ⅱⅤ）を製造した後、該重合体（ⅱⅤ）とクエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物とを熔融混練して、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を導入することにより得られる。

【化２２】



式（ⅠⅤ－２）で表される単位において、 $-CH_3$ は、ベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、 ma 、 mb は置換した数を表し、 $ma + mb = 1 \sim 6$ の整数である。

【００８５】

単位（ⅠⅤ－１）および単位（ⅠⅤ－２）の合計モル数を１００モルとしたとき、単位（ⅠⅤ－１）のモル数は、好ましくは０～９０モルであり、より好ましくは０～８０モルであり、単位（ⅠⅤ－２）のモル数は、好ましくは１０～１００モルであり、より好ましくは２０～１００モルである。

重合体（ⅱⅤ）は、フッ素と水酸基とを両端に結合させたベンゾフェノン結合させて製造し、その際に、ベンゼン環にメチル基を有するベンゾフェノンを共重合させ製造する。

【００８６】

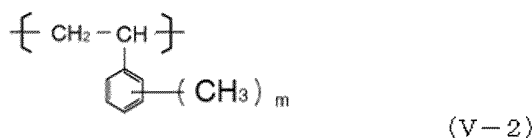
<重合体（Ⅴ）>

重合体（Ⅴ）は、主鎖がポリスチレン（ＰＳ）由来の重合体である。重合体（Ⅴ）は、主として下記式（Ⅴ－１）、（Ⅴ－２）および（Ⅴ－３）で表される単位を含む。

【化２３】



式（Ⅴ－１）は、ポリスチレンを構成する繰り返し単位である。



式（Ⅴ－２）で表される単位において、 $-CH_3$ は、ベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、 m は置換した数を表し１～６の整数である。

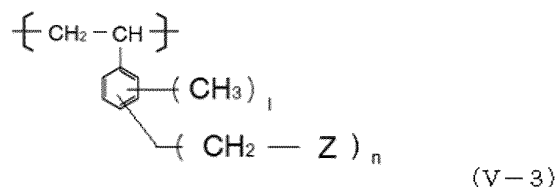
10

20

30

40

50



式（V-3）で表される単位は、式（V-2）で表される単位の一CH₃の水素原子が置換基“Z”で置換した単位である。

【0087】

Zは、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基である。Zとして、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の基が挙げられる。Zは、好ましくは下記式で表される構造を有する。

【化24】



nは置換した数を表し1～6の整数であり、l+n=mである。式（V-3）で表される単位は、nが1、2、3、4、5または6である単位、若しくはこれらの組み合わせから構成される単位である。

【0088】

単位（V-1）、単位（V-2）および単位（V-3）の合計モル数を100モルとしたとき、単位（V-1）のモル数は、好ましくは0～95モル、より好ましくは10～95モル、さらに好ましくは20～90モルであり、特に好ましくは25～85モルであり、単位（V-2）のモル数は、好ましくは0～50モル、より好ましくは0～35モル、さらに好ましくは0～30モルであり、特に好ましくは0～25モルであり、単位（V-3）のモル数は、好ましくは2～80モル、より好ましくは5～55モル、さらに好ましくは10～50モル、特に好ましくは15～45モルである。

【0089】

重合体（V）は、主として式（V-1）、（V-2）および（V-3）で表される単位を含む。ここで、「主として」とは、重合体（V）の全単位のモル数を100モル%としたとき、好ましくは70～100モル%、より好ましくは80～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%である。重合体（V）はその繰り返し単位の30モル%未満が、他の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

重合体（V）のガラス転移温度は、好ましい範囲として、20～150℃、より好ましくは50～135℃、さらに好ましくは60～120℃を例示できる。かかる好適な温度範囲に調整することにより、成形性と耐熱性に優れた成形品が得られる。なおここで、重合体（V）のガラス転移温度は、示差走査型熱量測定装置を用いることにより測定することが可能である。

重合体（V）の分子量はGPCを用いて、クロロホルムを溶離液としてGPC測定をすることにより求めることができる。重合体（V）の分子量は重量平均分子量として、好ましくは10000～400000、より好ましくは20000～350000、さらに好ましくは30000～300000を例示できる。

【0090】

重合体（V）として、式（V-1）が、ポリスチレン、スチレン／アクリロニトリル重合体およびゴム変性スチレン系樹脂などに由来する単位であっても良い。ゴム変性スチレン系樹脂の具体例としては、例えば、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ABS樹脂（

アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル／アクリル／スチレン重合体)、およびAES樹脂(アクリロニトリル／エチレンプロピレン／スチレン重合体)などが挙げられる。重合体(V)は、メタロセン触媒を用いて重合することにより形成されるシンジオタクチック構造を有していてもよい。

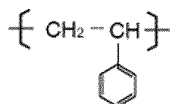
【0091】

＜重合体(V)の製造＞

重合体(V)は、主として下記式(V-1)および(V-2)で表される単位を含むメチル基を有する重合体(v)を製造した後、該重合体(v)とクエン酸、マレイン酸、イタコン酸およびこれらの無水物から選ばれる少なくとも一種以上の化合物とを熔融混練して、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を導入することにより得られる。

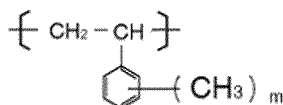
10

【化25】



(V-1)

式(V-1)は、ポリスチレンを構成する繰り返し単位である。



(V-2)

20

式(V-2)で表される単位において、-CH₃は、ベンゼン環の水素原子に置換したメチル基で、mは置換した数を表し1～6の整数である。

【0092】

単位(V-1)および(V-2)の合計モル数を100モルとしたとき、単位(V-1)のモル数は、好ましくは0～90モルであり、より好ましくは0～80モルであり、単位(V-2)のモル数は、好ましくは10～100モルであり、より好ましくは20～100モルである。

30

重合体(v)は、ベンゼン環をメチル基で置換したスチレンを重合することにより製造することができる。

【0093】

〔樹脂組成物〕

本発明において、重合体(B)をB成分と呼ぶことがある。本発明の樹脂組成物は、100質量部の熱可塑性樹脂(A成分)に対し、3～900質量部の前記重合体(B成分)を含有する。

熱可塑性樹脂(A成分)として、ポリエステル樹脂、液晶性ポリエステル樹脂(LCP樹脂)、ポリアミド樹脂等が挙げられる。

40

熱可塑性樹脂(A成分)としてポリエステル樹脂や液晶性ポリエステル樹脂(LCP樹脂)を用いる場合は、前記重合体(B成分)の含有量は100質量部のポリエステル樹脂や液晶性ポリエステル樹脂(LCP樹脂)に対し、好ましくは10～800質量部、より好ましくは20～700質量部である。

熱可塑性樹脂(A成分)としてポリアミド樹脂を用いる場合、前記重合体(B成分)の含有量は100質量部のポリアミド樹脂に対し、好ましくは4～800質量部、より好ましくは5～400質量部である。

本発明の樹脂組成物は、さらに100質量部の該熱可塑性樹脂(A成分)に対して5～500質量部の他の熱可塑性樹脂(C成分)を含有する態様がある。他の熱可塑性樹脂(C成分)は、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリエーテルエーテルケトン(PE

50

E K)、ポリエーテルケトンケトン (PEKK)、ポリエーテルケトン (PEK) およびポリスチレン (PS) からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂であることが好ましい。

【0094】

<ポリエステル樹脂>

ポリエステル樹脂は、(1) ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体、(2) ヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体、および(3) ラクトンからなる群より選択される少なくとも1種の残基を主構造単位とする重合体または重合体である。ここで、「主構造単位とする」とは、全構造単位中、(1)～(3) からなる群より選択される少なくとも1種の残基を50モル%以上有することを指し、それらの残基を80モル%以上有することが好ましい態様である。これらの中でも、(1) ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体の残基を主構造単位とする重合体または重合体が、機械物性や耐熱性により優れる点で好ましい。

【0095】

上記のジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、1,4-アントラセンジカルボン酸、1,5-アントラセンジカルボン酸、1,8-アントラセンジカルボン酸、2,6-アントラセンジカルボン酸、9,10-アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

【0096】

また、上記のジオールまたはそのエステル形成性誘導体としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール、ダイマージオールなどの炭素数2～20の脂肪族または脂環式グリコール、ポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの分子量200～100,000の長鎖グリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、ト-ブチルハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどの芳香族ジオキシ化合物およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

【0097】

ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体を構造単位とする重合体または重合体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリプロピレンテレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリ

ール、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート／サクシネート、ポリプロピレンテレフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／アジペート、ポリプロピレンテレフタレート／セバケート、ポリブチレンテレフタレート／セバケート、ポリプロピレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／サクシネート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／セバケートなどの芳香族ポリエステル樹脂などが挙げられる。これらの重合体および重合体は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。ここで、「／」は重合体を表す。

【００９８】

これらの中でも、機械物性および耐熱性をより向上させる観点から、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体の残基と脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体の残基を主構造単位とする重合体または重合体がより好ましく、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体の残基とプロピレングリコール、１，４－ブタンジオールから選ばれる脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体の残基を主構造単位とする重合体または重合体がさらに好ましい。

【００９９】

中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート／ナフタレート、ポリブチレンアジペート／テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート／セバケートおよびポリブチレンテレフタレート／ナフタレートなどから選ばれる少なくとも１種の芳香族ポリエステルが特に好ましい。

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンデカンジカルボキシレート／テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート／ナフタレート、ポリブチレン／エチレンテレフタレートから選ばれる少なくとも１種がより好ましい。また、これら２種以上を任意の含有量で用いることもできる。

【０１００】

本発明で用いられるポリエステルは、機械特性をより向上させる点で、重量平均分子量（ M_w ）が８，０００以上であることが好ましい。また、重量平均分子量（ M_w ）が５００，０００以下の場合、流動性が向上できるため、好ましい。より好ましくは３００，０００以下であり、さらに好ましくは２５０，０００以下である。

【０１０１】

本発明で用いられるポリエステルは、公知の重縮合法や開環重合法などにより製造することができる。製造方法は、バッチ重合および連続重合のいずれでもよく、また、エステル交換反応および直接重合による反応のいずれでも適用することができるが、生産性の観点から、連続重合が好ましく、また、直接重合がより好ましく用いられる。

【０１０２】

ポリエステルが、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体または重合体である場合には、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、エステル化反応またはエステル交換反応し、次いで重縮合反応することにより製造することができる。

【０１０３】

エステル化反応またはエステル交換反応および重縮合反応を効果的に進めるために、これらの反応時に重合反応触媒を添加することが好ましい。重合反応触媒の具体例としては、チタン酸のメチルエステル、テトラ－ n －プロピルエステル、テトラ－ n －ブチルエステル、テトライソプロピルエステル、テトライソブチルエステル、テトラ－ t －ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステル、トリル

10

20

30

40

50

エステルあるいはこれらの混合エステルなどの有機チタン化合物、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキシド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシド、ジドデシルスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、トリフェニルスズハイドロオキシド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイド、ブチルヒドロキシスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸などのアルキルスタンノン酸などのスズ化合物、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドなどのジルコニア化合物、三酸化アンチモンおよび酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

10

【0104】

これらの重合反応触媒の中でも、有機チタン化合物およびスズ化合物が好ましく、チタン酸のテトラ-*n*-ブチルエステルがさらに好ましく用いられる。重合反応触媒の添加量は、ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.01~0.2重量部の範囲が好ましい。

【0105】

ラクトンとしては、例えば、グリコリド、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 δ -ブチロラクトン、 β -または γ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0106】

<液晶性ポリエステル樹脂（LCP樹脂）>

20

本発明でA成分として用いられる液晶性ポリエステル樹脂（LCP樹脂）として、例えば芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族および／または脂肪族ジカルボニル単位、アルキレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる液晶性ポリエステルが挙げられる。

【0107】

芳香族オキシカルボニル単位としては、例えば、*p*-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸などから生成した構造単位が挙げられる。

芳香族ジオキシ単位としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、*tert*-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどから生成した構造単位が挙げられる。

30

芳香族および／または脂肪族ジカルボニル単位としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス（2-クロルフェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボン酸および4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸などから生成した構造単位が挙げられる。

アルキレンジオキシ単位としてはエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等から生成した構造単位が挙げられる。

【0108】

40

芳香族イミノオキシ単位としては、例えば、4-アミノフェノールなどから生成した構造単位が挙げられる。

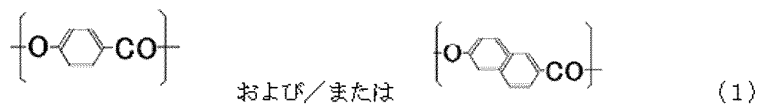
【0109】

下記式（1）、（2）、（3）および（4）の構造単位からなる液晶ポリエステルが好ましい。

（構造単位（1））

50

【化 2 6】



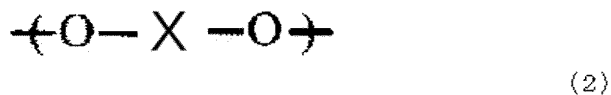
構造単位(1)はp-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位である。

【0110】

(構造単位(2))

【化 2 7】

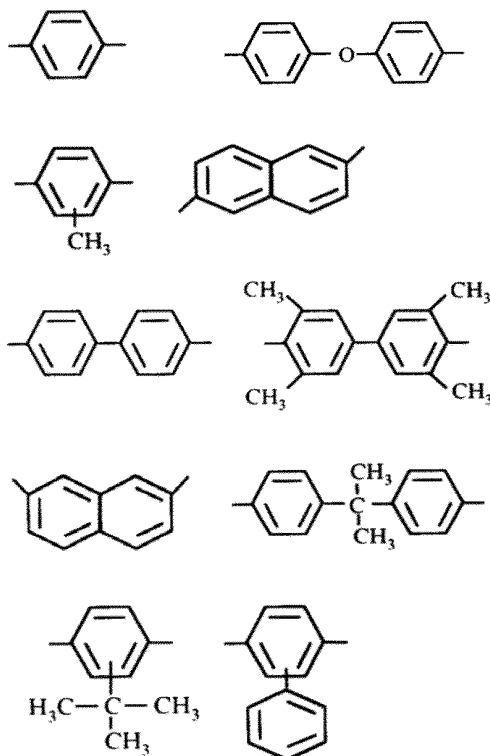
10



式(2)中、Xは、下記の基から選ばれる少なくとも一種の基である。

【0111】

【化 2 8】



20

30

【0112】

40

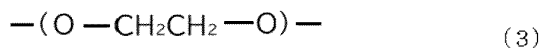
構造単位(2)は、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、セブチルハイドロキノン、フェニルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた一種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物から生成した構造単位である。

【0113】

(構造単位(3))

50

【化 2 9】

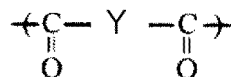


構造単位(3)は、エチレングリコールから生成した構造単位である。

【0 1 1 4】

(構造単位(4))

【化 3 0】



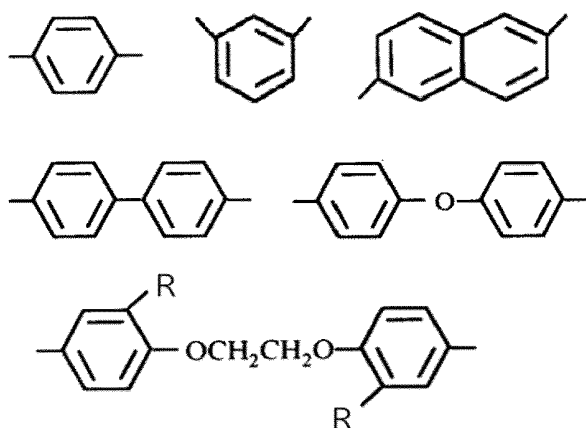
(4)

10

【0 1 1 5】

式(3)中、Yは、下記の基から選ばれる少なくとも一種の基である。

【化 3 1】



20

【0 1 1 6】

ただし、式中Rは、水素原子、ハロゲンおよびアルキル基から選ばれる少なくとも一種である。アルキル基は炭素数1～6のものが好ましい。

構造単位(4)は、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸および4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から選ばれた一種以上の芳香族ジカルボン酸から生成した構造単位である。

【0 1 1 7】

液晶性ポリエステル(LCP)は、上記したように、構造単位(1)、(3)、(4)からなる重合体および上記構造単位(1)、(2)、(3)、(4)からなる重合体から選択される1種以上であり、構造単位(1)、(2)、(3)および(4)の共重合量は任意である。しかし、本発明の特性を発揮させるためには次の共重合量であることが好ましい。

40

【0 1 1 8】

すなわち、構造単位(1)、(2)、(3)、(4)からなる重合体の場合は、構造単位(1)および(2)の合計は、構造単位(1)、(2)および(3)の合計に対して30～95モル%が好ましく、40～85モル%がより好ましい。また、構造単位(3)は構造単位(1)、(2)および(3)の合計に対して70～5モル%が好ましく、60～15モル%がより好ましい。また、構造単位(1)の(2)に対するモル比[(1)/(2)]は好ましくは75/25～95/5であり、より好ましくは78/22～93/7

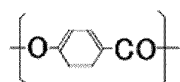
50

である。また、構造単位（４）は構造単位（２）および（３）の合計と実質的に等モルであることが好ましい。

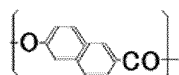
【０１１９】

ＬＣＰ樹脂（Ａ成分）は、下記式（ａ１）および（ａ２）で表される繰り返し単位を含
有し、（ａ１）／（ｂ１）のモル比が、（５～８）／（２～５）であり、数平均分子量が
２００００～５００００であることが好ましい。

【化３２】



(a 1)



(a 2)

10

ＬＣＰ樹脂（Ａ成分）の数平均分子量は、好ましくは２５０００～４５０００、より好
ましくは３００００～４００００である。

ＬＣＰ樹脂（Ａ成分）の融点は、前記重合体（Ｂ成分）への分散性、溶融混練時の熱分
解による物性低下の抑制、耐熱性付与の点から２８０～３６０℃が好ましく、より好まし
くは２８５～３５０℃、さらに好ましくは２９０～３３５℃である。

20

【０１２０】

（液晶性ポリエステル樹脂（ＬＣＰ樹脂）の製造）

本発明において使用するＬＣＰ樹脂（Ａ成分）の製造方法は、特に制限がなく、公知の
ポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。例えば、次の製造方法が好ましく挙げられ
る。

【０１２１】

（１）ｐ－アセトキシ安息香酸および４，４’－ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベ
ンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物と２，６－ナフタレンジカルボン
酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から脱酢酸縮重合反応によっ
て液晶性ポリエステル樹脂を製造する方法。

30

（２）ｐ－ヒドロキシ安息香酸および４，４’－ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン
などの芳香族ジヒドロキシ化合物と２，６－ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イ
ソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をア
シル化した後、脱酢酸重縮合反応によって液晶性ポリエステル樹脂を製造する方法。

（３）ｐ－ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステルおよび４，４’－ジヒドロキシビフェニ
ル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物と２，６－ナフタレンジカルボン酸
、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルから脱フ
ェノール重縮合反応により液晶性ポリエステル樹脂を製造する方法。

【０１２２】

（４）ｐ－ヒドロキシ安息香酸および２，６－ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、
イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に所定量のジフェニルカーボネートを反応させて
、それぞれジフェニルエステルとした後、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキ
ノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物を加え、脱フェノール重縮合反応により液晶性ポリ
エステル樹脂を製造する方法。

40

（５）ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのポリマー、オリゴマーまたはビス
（β－ヒドロキシエチル）テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス（β－ヒドロ
キシエチル）エステルの存在下で（１）または（２）の方法により液晶性ポリエステル樹
脂を製造する方法。

【０１２３】

<ポリアミド樹脂>

50

本発明で用いられるポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミド樹脂である。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 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-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0124】

本発明において、特に有用なポリアミド樹脂は、150℃以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリペンタメチレンアジパミド(ナイロン56)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン6/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミドコポリマー(ナイロン6T/12)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T/6I)、ポリキシリレンアジパミド(ナイロンXD6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ-2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/M5T)、ポリノナメチレンテレフタルアミド(ナイロン9T)およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0125】

とりわけ好ましいポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン6/66コポリマー、またナイロン6T/66コポリマー、ナイロン6T/6Iコポリマー、ナイロン6T/12、およびナイロン6T/6コポリマーなどのヘキサメチレンテレフタルアミド単位を有する重合体を挙げることができ、更にこれらのポリアミド樹脂を耐衝撃性、成形加工性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

これらポリアミド樹脂の重合度には特に制限がないが、サンプル濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度として、1.5~7.0の範囲のものが好ましく、特に2.0~6.0の範囲のポリアミド樹脂が好ましい。

本発明で使用されるポリアミド樹脂の含有量は95~60重量%であり、好ましくは90~70重量%である。

【0126】

(組成比)

本発明の樹脂組成物は、100質量部の熱可塑性樹脂（A成分）および3～900質量部の重合体（B成分）を含有する。

重合体（B成分）の含有量の上限は、熱可塑性樹脂（A成分）100質量部に対し、好ましくは700質量部、より好ましくは500質量部である。重合体（B成分）の含有量の下限は、熱可塑性樹脂（A成分）100質量部に対し、好ましくは90質量部、より好ましくは100質量部である。

本発明の樹脂組成物において、さらに他の熱可塑性樹脂（C成分）を含有する態様では、他の熱可塑性樹脂（C成分）の含有量は、100質量部の該熱可塑性樹脂（A成分）に対して、好ましくは10～450質量部、より好ましくは20～400質量部である。

本発明の樹脂組成物は、B成分の方がA成分よりも多い場合は、通常、A成分を島相とし、B成分を海相とする。A成分の方がB成分よりも多い場合は、通常、B成分を島相とし、A成分を海相とする。本発明の樹脂組成物は、側鎖にカルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を有する重合体（B成分）を含有しているので、熔融混練してペレットとしたときの島相の粒子径Drが小さく、分散性が良好である。この島相の粒子径Drは0.1μm～100μmの範囲にあり、好ましくは5μm～50μmの範囲にあり、より好ましくは、10μm～45μmである。

【0127】

<成形体>

本発明の成形体は、前記樹脂組成物からなる。本発明の成形体は、フィルム、板状であることが好ましい。本発明の成形体は、熱可塑性樹脂（A成分）と、側鎖にカルボキシル基もしくは無水カルボキシル基を有する重合体（B成分）との相互作用により、樹脂組成物中の熱可塑性樹脂（A成分）の分散性が良好である。

成形体は、A成分を島相または海相とし、B成分を海相または島相とし、

(i) 比誘電率が、2.0～4.0の範囲にあり、

(ii) 誘電正接が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ の範囲にあり、

(iii) 島相の粒子径Drが0.5μm～80μmの範囲にある、

ことが好ましい。ここで、B成分の方がA成分よりも多い場合は、通常、A成分を島相とし、B成分を海相とする。A成分の方がB成分よりも多い場合は、通常、B成分を島相とし、A成分を海相とする。

(比誘電率)

本発明の成形体は、比誘電率が、2.0～4.0の範囲にある。比誘電率の上限は、好ましくは3.8、より好ましくは3.5である。比誘電率の下限は、好ましくは2.2、より好ましくは2.5である。

(誘電正接)

本発明の成形体は、誘電正接が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ の範囲にある。誘電正接の上限は、好ましくは 5.0×10^{-3} 、より好ましくは 3.0×10^{-3} である。誘電正接の下限は、好ましくは 5.0×10^{-4} 、より好ましくは 1.0×10^{-3} である。

(3成分系)

なお、本発明の成形体が、熱可塑性樹脂（A成分）と重合体（B成分）と他の熱可塑性樹脂（C成分）を含む樹脂組成物からなる場合は、A成分を島相または海相とし、C成分を海相または島相とし、

(i) 比誘電率が、2.0～4.0の範囲にあり、

(ii) 誘電正接が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ の範囲にあり、

(iii) 島相の粒子径Drが0.5μm～80μmの範囲にある、

ことが好ましい。ここで、C成分の方がA成分よりも多い場合は、通常、A成分が島相を形成し、C成分が海相を形成する。A成分の方がC成分よりも多い場合は、通常、C成分が島相を形成し、A成分が海相を形成する。

【0128】

<充填剤など>

樹脂組成物には、充填剤を含有させることができる。充填剤は、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスフレーク、炭素繊維、珪灰石、ウイスキー、粉碎ガラス、マイカ、硫酸バリウム、タルク、シリカ、およびそれらの任意の組み合わせから選択できる。具体的には、充填剤は、炭酸カルシウムおよびガラス繊維から選択できる。より具体的には、充填剤は、炭酸カルシウムおよびガラス繊維を含有していてもよい。

充填剤は、樹脂組成物の総重量に対して40～70質量%、具体的には40～65質量%の量で含まれていてもよい。樹脂組成物は、20～60質量%のPPS樹脂と、0.5～10質量%のフェノキシ樹脂と、0.5～15質量%のガラスビーズと、40～70質量%の充填剤と、0.05～2.0質量%のヒドロタルサイトとを含んでいてもよい。

典型的な添加剤、例えば耐熱性安定化剤、潤滑剤、静電防止剤、核剤、スリップ剤、顔料、またはそれらの組み合わせなどを、必要に応じて適切な量で樹脂組成物にさらに加えてもよい。

【0129】

〔樹脂組成物および成形体の態様〕

<LC P樹脂および重合体（I）を含有する成形体>

LC P樹脂は、低い誘電率を有し信号速度が速く、また誘電正接が低く電気エネルギーの損失が小さいため、高周波回路の基板材料としての利用が進められている。しかし、LC P樹脂は、一軸方向に分子配向が起こるため、フィブリル化や表面あれ等が起こりやすく、成形加工性に改良の余地がある。

LC P樹脂の優れた特性と、ポリフェニレンスルフィド樹脂（PPS樹脂）の優れた特性を生かすため、LC P樹脂とPPS樹脂とのアロイが種々検討されている。

しかし、LC P樹脂は、液晶構造という剛直なメソゲンが隙間なく配列する特殊な分子構造を有しており、凝集力が強く自由体積が小さいために、PPS樹脂とのアロイにおいては一端微細な分散構造を形成することができたとしても、熱滞留や物理的せん断場の変化などによって、液晶性ポリエステル相が再凝集してしまい、安定的な材料とすることができなかった。そのため、LC P樹脂とのPPS樹脂とのアロイの分散構造を改良すること求められている。

【0130】

そこで、本発明の目的は、LC P樹脂とPPS樹脂由来の重合体（I）とを含有する樹脂組成物からなる成形体であって、分散性に優れ、比誘電率および誘電正接が低い高周波回路の基板材料に適した成形体を提供することにある。

本発明者は、LC P樹脂（A成分）に、カルボン酸もしくはその無水物由来の置換基を有するポリフェニレンスルフィド樹脂（前記重合体（I）、B成分）を添加した樹脂組成物からなる成形体は、分散性に優れ、比誘電率および誘電正接が低く、高周波回路の基板材料として適していることを見出し、本発明を完成した。

【0131】

成形体は、100質量部のLC P樹脂（A成分）、および10～900質量部の重合体（I）を含有する樹脂組成物からなることが好ましい。

重合体（I）の構造は、前述の通りである。重合体（I）の含有量の上限は、LC P樹脂（A成分）100質量部に対し、好ましくは800質量部、より好ましくは700質量部、さらに好ましくは500質量部である。重合体（I）の含有量の下限は、LC P樹脂（A成分）100質量部に対し、好ましくは20質量部、より好ましくは90質量部、さらに好ましくは100質量部である。

【0132】

成形体は、A成分を島相とし、B成分を海相とし、

（i）比誘電率が、2.0～4.0の範囲にあり、

（ii）誘電正接が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ の範囲にあり、

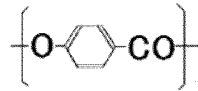
（iii）島相の粒子径Drが0.5 μm～80 μmの範囲にある、

ことが好ましい。

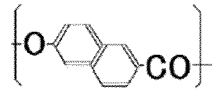
【0133】

ＬＣＰ樹脂（Ａ成分）は、主鎖に下記式（a1）および（a2）で表される単位を含有し、（a1）／（a2）のモル比が、（５～８）／（５～２）であることが好ましい。ＬＣＰ樹脂（Ａ成分）の数平均分子量は、好ましくは２０，０００～５０，０００、より好ましくは２５，０００～４５，０００、さらに好ましくは３０，０００～４０，０００である。

【化33】



(a1)



(a2)

成形体は、Ａ成分を島相とし、Ｂ成分を海相とする。島相の粒子径 D_r は、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲にあり、より好ましくは、 $10\mu\text{m}$ ～ $45\mu\text{m}$ の範囲である。樹脂組成物は、島相の粒子径 D_r が小さく分散性に優れる。成形体は、分散性、分散安定性、フィルム加工性に優れる。

【0134】

<ポリアミド樹脂（Ａ成分）および重合体（Ｉ）を含有する成形体>

成形体は、１００質量部のポリアミド樹脂（Ａ成分）、および７５～９００質量部の重合体（Ｉ）を含有する樹脂組成物からなることが好ましい。

重合体（Ｉ）の構造は、前述の通りである。

重合体（Ｉ）の含有量の上限は、ポリアミド樹脂（Ａ成分）１００質量部に対し、好ましくは８００質量部、より好ましくは４００質量部である。重合体（Ｉ）の含有量の下限は、ポリアミド樹脂（Ａ成分）１００質量部に対し、好ましくは４質量部、より好ましくは５質量部である。

【0135】

該ポリアミド樹脂（Ａ成分）として、ナイロン６、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６６、ナイロン６１０、ナイロン６Ｔおよびナイロン９Ｔからなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂が挙げられる。該ポリアミド樹脂（Ａ成分）の分子量は、１００００～５０００００であることが好ましい。

【0136】

該成形体は、Ａ成分、Ｂ成分のいずれが海相と島相になってもよい。島相の粒子径 D_r は、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ の範囲にあり、より好ましくは、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲である。該樹脂組成物は、島相の粒子径 D_r が小さく分散性に優れる。成形体は、分散性、分散安定性、フィルム加工性に優れる。実施例４、５は、Ａ成分が海相となり、Ｂ成分が島相である。

【0137】

<ＬＣＰ樹脂（Ａ成分）およびＰＰＳ樹脂（Ｃ成分）並びに重合体（Ｉ）を含有する成形体>

成形体として、ＬＣＰ樹脂（Ａ成分）および下記式で表される繰り返し単位を有するポリフェニレンスルフィド樹脂（ＰＰＳ樹脂）をＣ成分とし、重合体（Ｉ）をＢ成分とする樹脂組成物からなる成形体が挙げられる。

ＰＰＳ樹脂の分子量は、重量平均分子量で好ましくは１０，０００以上、さらに好ましくは１５，０００以上、より好ましくは１８，０００以上であることが好ましい。

10

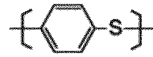
20

30

40

50

【化 3 4】

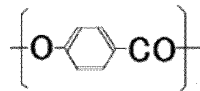


【0138】

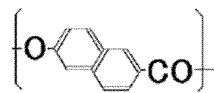
LCP樹脂（A成分）は、主鎖に下記式（a1）および（a2）で表される単位を含有し、（a1）／（a2）のモル比が、（5～8）／（5～2）であることが好ましい。LCP樹脂（A成分）の数平均分子量は、好ましくは20,000～50,000、より好ましくは25,000～45,000、さらに好ましくは30,000～40,000である。

10

【化 3 5】



(a1)



(a2)

20

【0139】

重合体（I）は、前述の通りポリフェニレンスルフィド由来の構造を有する。

重合体（I）の含有量の上限は、A成分100質量部に対し、好ましくは700質量部、より好ましくは500質量部である。重合体（I）の含有量の下限は、LCP樹脂（A成分）100質量部に対し、好ましくは3質量部、より好ましくは10質量部である。

【0140】

成形体は、A成分、C成分のいずれが海相と島相になってもよい。B成分は相容化剤として、海相と島相の界面に存在する。島相の粒子径Drは、0.1μm～100μmの範囲にあり、好ましくは0.5μm～80μmの範囲にあり、より好ましくは、1μm～50μmの範囲である。樹脂組成物は、島相の粒子径Drが小さく分散性に優れる。成形体は、分散性、分散安定性、フィルム加工性に優れる。実施例6、7、8、9はC成分が海相となり、A成分が島相である。

30

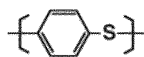
【0141】

<ポリアミド樹脂（A成分）およびPPS樹脂（C成分）並びに重合体（I）を含有する成形体>

成形体として、ポリアミド樹脂および下記式で表される繰り返し単位を有するポリフェニレンスルフィド樹脂（PPS樹脂）をC成分とし、重合体（I）をB成分とする樹脂組成物からなる成形体が挙げられる。PPS樹脂の分子量は、重量平均分子量で好ましくは10,000以上、さらに好ましくは15,000以上、より好ましくは18,000以上であることが好ましい。

40

【化 3 6】



ポリアミド樹脂（A成分）として、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン6Tおよびナイロン9Tからなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂が挙げられる。該ポリアミド樹脂（A成分）の分子量は、数平均分子量で10000～100000、より好ましくは15000～80000であることが好ましい。

50

【0142】

該重合体（Ⅰ）の構造は、前述の通りである。該重合体（Ⅰ）の含有量の上限は、A成分100質量部に対し、好ましくは800質量部、より好ましくは400質量部である。重合体（Ⅰ）の含有量の下限は、ポリアミド樹脂（A成分）100質量部に対し、好ましくは4質量部、より好ましくは5質量部である。

【0143】

該成形体は、A成分を島相とし、C成分を海相とする。島相の粒子径Drは、0.1μm～100μmの範囲にあり、好ましくは0.3μm～80μmの範囲にあり、より好ましくは、0.5μm～50μmの範囲である。該樹脂組成物は、島相の粒子径Drが小さく分散性に優れる。成形体は、分散性、分散安定性、フィルム加工性に優れる。

10

【0144】

< LCP樹脂および重合体（Ⅱ）を含有する成形体 >

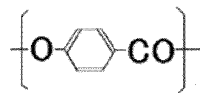
成形体として、LCP樹脂および重合体（Ⅱ）（PEEK）を含有する樹脂組成物からなる成形体が挙げられる。

【0145】

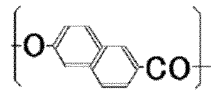
LCP樹脂（A成分）は、主鎖に下記式（a1）および（a2）で表される単位を含有し、（a1）／（a2）のモル比が、（5～8）／（5～2）であることが好ましい。LCP樹脂（A成分）の数平均分子量は、好ましくは20,000～50,000、より好ましくは25,000～45,000、さらに好ましくは30,000～40,000である。

20

【化37】



(a1)



(a2)

30

【0146】

重合体（Ⅱ）は前述のとおり、PEEK由来の重合体である。重合体（Ⅱ）は、式（Ⅱ-1）、（Ⅱ-2）および（Ⅱ-3）で表される単位を含む。単位（Ⅱ-1）、単位（Ⅱ-2）および単位（Ⅱ-3）の合計モル数を100モルとしたとき、単位（Ⅱ-1）のモル数は好ましくは20～50モル、単位（Ⅱ-2）のモル数は好ましくは20～40モル、単位（Ⅱ-3）のモル数は好ましくは10～60モルである。

重合体（Ⅱ）の含有量の上限は、A成分100質量部に対し、好ましくは800質量部、より好ましくは700質量部である。重合体（Ⅰ）の含有量の下限は、LCP樹脂（A成分）100質量部に対し、好ましくは10質量部、より好ましくは20質量部である。

【0147】

40

該成形体は、A成分を島相とし、B成分を海相とする。島相の粒子径Drは、0.1μm～100μmの範囲にあり、好ましくは0.5μm～80μmの範囲にあり、より好ましくは、1μm～50μmの範囲である。該樹脂組成物は、島相の粒子径Drが小さく分散性に優れる。成形体は、分散性、分散安定性、フィルム加工性に優れる。

【0148】

< LCP樹脂またはポリアミド樹脂（A成分）および重合体（Ⅴ）を含有する成形体 >

成形体として、LCP樹脂またはポリアミド樹脂および重合体（Ⅴ）を含有する樹脂組成物からなる成形体が挙げられる。

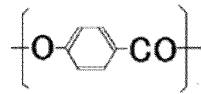
【0149】

LCP樹脂（A成分）は、主鎖に下記式（a1）および（a2）で表される単位を含有

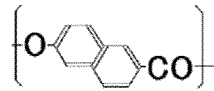
50

し、(a 1) / (a 2) のモル比が、(5 ~ 8) / (5 ~ 2) であることが好ましい。LCP 樹脂 (A 成分) の数平均分子量は、好ましくは 20,000 ~ 50,000、より好ましくは 25,000 ~ 45,000、さらに好ましくは 30,000 ~ 40,000 である。

【化 38】



(a 1)



(a 2)

【0150】

ポリアミド樹脂 (A 成分) として、ナイロン 6、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 66、ナイロン 610、ナイロン 6T および ナイロン 9T からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂が挙げられる。該ポリアミド樹脂 (A 成分) の分子量は、数平均分子量で 10000 ~ 100000、より好ましくは 15000 ~ 80000 であることが好ましい。

【0151】

重合体 (V) は前述のとおり、ポリスチレン由来の重合体である。重合体 (V) は、式 (V-1)、(V-2) および (V-3) で表される単位を含む。単位 (V-1)、単位 (V-2) および単位 (V-3) の合計モル数を 100 モルとしたとき、単位 (V-1) のモル数は好ましくは 20 ~ 50 モル、単位 (V-2) のモル数は好ましくは 20 ~ 40 モル、単位 (V-3) のモル数は好ましくは 10 ~ 60 モルである。

重合体 (V) の含有量の上限は、A 成分 100 質量部に対し、好ましくは 700 質量部、より好ましくは 500 質量部である。重合体 (I) の含有量の下限は、LCP 樹脂 (A 成分) 100 質量部に対し、好ましくは 10 質量部、より好ましくは 20 質量部である。

【0152】

該成形体は、A 成分を島相とし、B 成分を海相とする。島相の粒子径 D_r は、 $0.1 \mu\text{m}$ ~ $100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ ~ $80 \mu\text{m}$ の範囲にあり、より好ましくは、 $1 \mu\text{m}$ ~ $50 \mu\text{m}$ の範囲である。該樹脂組成物は、島相の粒子径 D_r が小さく分散性に優れる。成形体は、分散性、分散安定性、フィルム加工性に優れる。

【実施例】

【0153】

以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0154】

1. 樹脂組成物 (ペレット) および樹脂成形体 (フィルム) の特性の測定

樹脂組成物 (ペレット) および樹脂成形体 (フィルム) の特性は、以下の方法で測定した。

【0155】

(1) 島相の粒子径 D_r

粒子径は、島相の形を円と仮定し、島相の面積から換算される直径を、島相の粒子径 D_r とする。すなわち、島相の面積 S とすると、粒子径 D_r は、 $(4S/\pi)^{1/2}$ で表される。

なお、本発明における島相の粒子径 D_r は、加重平均で定義する。すなわち樹脂組成物 (ペレット) または樹脂成形体 (フィルム) 中の任意の島相 20 個の個々の粒子径を D_{ri} とすると、島相の加重平均粒子径 D_r は、以下、の式により求められる。

島相の加重平均粒子径 $D_r = (\sum D r i^2) / (\sum D r i)$

【0156】

(2) 分散安定性

分散安定性は、樹脂組成物（ペレット）中の島相の加重平均粒子径 D_r^p に対する、樹脂成形体（フィルム）中の島相の加重平均粒子径 D_r^f の比 (D_r^f / D_r^p) で表す。

【0157】

(3) フィルム加工性

フィルムの加工性（折れ性）は以下のようにして評価した。

折り曲げても裂けない：2点

強く折り曲げると裂ける：1点

簡単に裂ける：0点

【0158】

(4) 比誘電率および誘電正接

キーサイト・テクノロジー社製ネットワークアナライザ N5290A、関東電子応用開発社製スプリットシリンダ共振器 28GHz CR-728 を用いて、測定周波数 28GHz で、スプリットシリンダ法にて、複素比誘電率測定を行った。得られた結果から、比誘電率および誘電正接を求めた。

【0159】

2. 使用した市販の樹脂

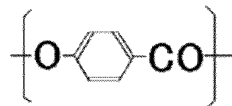
使用した市販の樹脂は以下の通りである。

(LCP樹脂)

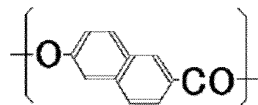
LCP樹脂 (LCP-C) として、下記式 (a1) および (a2) で表される繰り返し単位を有するティコナ社製ベクトラ A950（数平均分子量 35000）を用いた。

【0160】

【化39】



(a1)



(a2)

【0161】

(PPS-C)

PPS-Cとして、ポリフェニレンスルフィド樹脂 (INITZ社製、製品名ECOTRAN B200、重量平均分子量 30000~60000) を用いた。

(PA6)

PA6として、ポリカプロアミド（ナイロン6）（BASF社製、製品名ウルトラミッド B3F、数平均分子量 20000~50000）を用いた。

(PA12)

PA12としてポリドデカンアミド（ナイロン12）（宇部興産製、製品名UBESTA 3020、数平均分子量 20000~50000）を用いた。

【0162】

〔実施例1~2、比較例1~2〕重合体 (I) PPS-3

<PPS樹脂の特性の測定>

カルボン酸無水物基を側鎖に有する PPS-3 と PPS-4、主鎖の末端にフェニル基を有する PPS-1 および市販の PPS-C を PPS 樹脂と呼ぶことがある。

PPS樹脂の融点（ T_m ）、数平均分子量（ M_n ）、多分散指数（ PDI ）、および溶融粘度（ MV ）を以下の方法により測定した。

【0163】

（１）溶融粘度

回転ディスク型粘度計により $T_m + 20^\circ\text{C}$ で溶融粘度を測定した。周波数掃引法において、角周波数を $0.6 \sim 500 \text{ rad/s}$ で測定し、 1.0 rad/s での粘度を溶融粘度として定義した。

（２）融点

示差走査熱量計（ DSC ）を使用して、温度を 30 から 320°C まで 20°C/分 のスピードで上昇させ、 30°C まで冷却し、次いで 30 から 320°C まで 20°C/分 のスピードで上昇させながら、融点を測定した。

（３）数平均分子量（ M_n ）および多分散指数（ PDI ）

0.4 質量％の溶液となるように、PPS樹脂を１-クロロナフタレン中に 250°C で 25 分間かけて攪拌しながら溶解させることにより、試料を製造した。その後、高温ゲル浸透クロマトグラフィー（ GPC ）システム（ 210°C ）のカラムにおいて、試料を 1 mL/分 の流量で流すことにより、様々な分子量を有するPPS樹脂を順次分離し、 RI 検出器を使用することにより、分離されたPPS樹脂の分子量に対応する強度を測定した。分子量が既知である標準試料（ポリスチレン）により検量線を作成した後、試料の相対的な数平均分子量（ M_n ）および多分散指数（ PDI ）を計算した。

（４）共重合比の算出（ $S1/S2$ 、 $S1/S2/S3$ 、 $S1/S2/S4$ の算出）

$Brucker$ 製 NMR 装置 $DSX300WB$ を用いて、 $13C-NMR$ （ DD/MAS ）測定を行い、モノマー由来のピークの面積比を算出することにより、共重合比を算出した。

【0164】

<実施例１>重合体（ I ）（ $PPS-3$ ）

側鎖に無水マレイン酸由来の基を有するPPS樹脂（ $PPS-3$ ）を以下の方法で調製した。

（重合体（ i ）の調製）

オートクレーブに、 32.6 質量部の硫化ナトリウム、 0.04 質量部の水酸化ナトリウム、 79 質量部の NMP を仕込み、攪拌した、 200°C まで昇温した。ついで、 110.25 質量部の $1,4$ -ジクロロベンゼン（ $M_w = 147.00$ ）、 44.64 質量部（ 0.25 モル）の $2,5$ -ジクロロ- p -キシレン（ $M_w = 175.05$ ）、 0.302 質量部（ 0.277 モル）の $1,4$ -ベンゾキノン（ $M_w = 108.10$ ）および 20 質量部の NMP を添加した。反応系を 260°C まで昇温し、 1 時間攪拌した。その後、冷却し 100 メッシュのフィルターでろ過した後、残渣を 130°C の熱水で 2 回洗浄した。さらに残渣をろ過し、減圧乾燥して、下記式で表される構造を有する重合体（ i ）（ $pps-3$ ）を得た。

【0165】

仕込み比は、 $(s1)/(s2) = 75/25$ であったが、得られた重合体（ i ）の $(s1)/(s2) = 5.5/1$ （モル比）であった。重合体（ i ）（ $pps-3$ ）のポリスチレン換算の、数平均分子量（ M_n ）は、 20000 、重量平均分子量（ M_w ）は 45000 、 M_w/M_n は 2.25 であった。

10

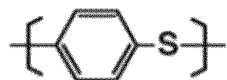
20

30

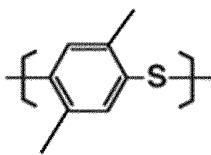
40

50

【化 4 0】



(S 1)



(S 2)

10

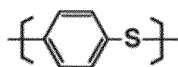
【0 1 6 6】

(溶融混練)

得られた重合体 (i) (PPS-3) および無水マレイン酸を質量比 20 / 1 の割合で、ドライブレンドし、樹脂フィーダーより供給し、TEM26-SS2 軸押出機 (東芝機械製) を用い樹脂温度 300 °C の温度で溶融混練しペレットとし下記式で表される構造を有する重合体 (I) (PPS-3) を得た。

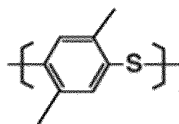
【0 1 6 7】

【化 4 1】

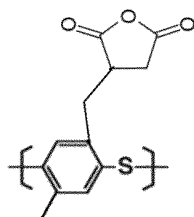


(S 1)

20



(S 2)



(S 3)

30

【0 1 6 8】

得られた PPS-3 のモル比 (S1) / (S2) / (S3) は、80 / 2 / 18 であった。PPS-3 のポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) は 23000、重量平均分子量 (Mw) は 50000、Mw / Mn は 2.17 であった。

共重合比は、Bruker 製 NMR 装置 DSX300WB を用いて、¹³C-NMR (DD / MAS) 測定を行い、モノマー由来のピークの面積比を算出することにより算出した。

40

溶融粘度は、回転ディスク型粘度計により Tm + 20 °C で溶融粘度を測定した。周波数掃引法において、角周波数を 0.6 ~ 500 rad / s で測定し、1.0 rad / s での粘度を溶融粘度として定義した。

融点は示差走査熱量計 (DSC) を使用して、温度を 30 から 320 °C まで 20 °C / 分のスピードで上昇させ、30 °C まで冷却し、次いで 30 から 320 °C まで 20 °C / 分のスピードで上昇させながら、融点を測定した。

【0 1 6 9】

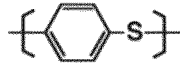
<実施例 2> PPS-4 の調製

50

側鎖に無水クエン酸由来の基を有するPPS樹脂（PPS-4）を以下の方法で調製した。実施例1と同様にして、重合体（i）を調製し、得られた重合体（i）（pps-4）およびクエン酸を質量比20／1の割合で、ドライブレンドし、樹脂フィーダーより供給し、TEM26-SS2軸押出機（東芝機械製）を用い樹脂温度300℃の温度で熔融混練しペレットとし下記式で表される構造を有するPPS-4を得た。

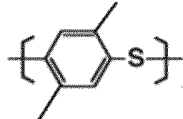
【0170】

【化42】

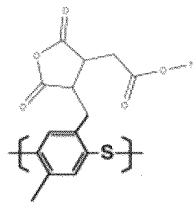


(S1)

10



(S2)



(S4)

20

【0171】

得られたPPS-4のモル比（S1）／（S2）／（S4）は、80／2／18であった。PPS-4のポリスチレン換算の数平均分子量（Mn）は23000、重量平均分子量（Mw）は50000、Mw／Mnは2.17であった。

共重合比は、Bruker製NMR装置DSX300WBを用いて、13C-NMR（DD／MAS）測定を行い、モノマー由来のピークの面積比を算出することにより算出した。

30

熔融粘度は、回転ディスク型粘度計によりTm+20℃で熔融粘度を測定した。周波数掃引法において、角周波数を0.6～500rad／sで測定し、1.0rad／sでの粘度を熔融粘度として定義した。

融点は示差走査熱量計（DSC）を使用して、温度を30から320℃まで20℃／分のスピードで上昇させ、30℃まで冷却し、次いで30から320℃まで20℃／分のスピードで上昇させながら、融点を測定した。

【0172】

<実施例3>樹脂組成物およびフィルム

TEM26-SS2軸押出機（東芝機械製）を用いて市販のLCP樹脂（LCP-C）、PPS樹脂（PPS-3）を表1に示した割合で、ドライブレンドし、樹脂フィーダーより供給し、表1の割合で重量式サイドフィーダーを用いて添加し、樹脂温度300℃の温度で熔融混練し、樹脂組成物のペレットとした。

40

次いでこのペレットを、成形機を用いて樹脂温度300℃、金型温度130℃の温度条件で、厚さ0.2mm、幅40mm、長さ40mmのフィルム状の高周波回路の基板を製造した。得られた基板の、分散安定性、フィルム加工性、比誘電率、誘電正接を表1に示す。

【0173】

<比較例1～2>

（PPS-1の調製）

50

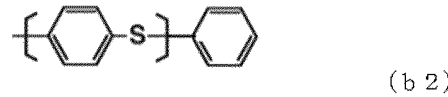
主鎖の末端にフェニル基を有するPPS樹脂（PPS-1）を以下の方法で調製した。
5, 130質量部のp-ジヨードベンゼン（p-DIB）、450質量部の硫黄、および反応開始剤として4質量部の1, 3-ジヨード-4-ニトロベンゼンを含む反応物を、反応器の内部温度を測定することが可能な熱電対と窒素パージするためおよび反応器を180℃まで加熱することにより真空化するための真空ラインとを備えた5Lの反応器中で、完全に溶融および混合した後、硫黄を7回（各々19質量部）加えながら、220℃および350トールの初期反応条件から300℃の最終反応温度および0.6~0.9トールの圧力まで4時間かけて段階的に温度上昇および圧力降下を行うことにより、重合反応を行った。

【0174】

重合反応が80%進行したら（重合反応の進行度は相対的な粘度比〔（現在の粘度／目標粘度）〕によって特定され、現在の粘度は、重合反応が進行している反応器から試料を採取した後に粘度計で測定された。また、目標粘度は600ポアズに設定された。）、35質量部のジフェニルジスルフィドを重合阻害剤としてそこへ加え、反応を1時間行い、下記式（b1）および（b2）で表される構造を有するPPS-1を得た。

【0175】

【化43】



PPS-1のポリスチレン換算の、数平均分子量（Mn）は、7520、重量平均分子量（Mw）は41700、Mw／Mnは5.55であった。末端フェニル基の含有量はポリマー1分子鎖中に1~2個であった。

【0176】

（樹脂組成物およびフィルム）

LCP樹脂、PPS樹脂の割合を表1に示した割合にした以外は、実施例3と同じ方法で、樹脂組成物のペレットを調製し、フィルムを製造した。得られた基板の、分散安定性、フィルム加工性、比誘電率、誘電正接を表1に示す。

【0177】

【表1】

		実施例3	比較例1	比較例2
LCP樹脂(A成分)	LCP-C	100	100	100
PPS樹脂(B成分)	PPS-1	—	150	400
	PPS-3	150	—	—
ペレットの特性	粒子径 Dr (μm)	27	50	42
フィルムの特性	フィルム加工性	2	0	0
	比誘電率	3.20	3.21	3.24
	誘電正接	2.49×10 ⁻³	2.25×10 ⁻³	2.31×10 ⁻³
	フィルム中の粒子径 Dr (μm)	24	100	86
	分散安定性	0.89	2	2.0

【0178】

実施例3と比較例1～2とを対比すると、PPS-3を用いた実施例3の成形体は、樹脂組成物（ペレット）中の島相（LCP樹脂）の加重平均粒子径 D_{rP} に対する、樹脂成形体（フィルム）中の島相の加重平均粒子径 D_{r^f} の比（ D_{r^f}/D_{rP} ）が低く、分散安定性に優れていることがわかる。

【0179】

＜実施例4～5、比較例3～4＞ PPS樹脂＋ポリアミド樹脂

PPS樹脂として、側鎖に無水マレイン酸由来の基を有するPPS-3を用い、ポリアミド樹脂（PA6（ポリカプロアミド（ナイロン6））、PA12（ポリドデカンアミド（ナイロン12））の割合を表2に示した割合にした以外は、実施例3と同じ方法で、フィルムを製造した。ポリアミド樹脂が海相となり、PPS-3やPPS-Cが島相として分散したものが得られた。得られたフィルムの、分散安定性、粒子径 D_r 、フィルム加工性、フィルム中の粒子径 D_r を表2に示す。

【0180】

【表2】

実施例	実施例4	実施例5	比較例3	比較例4
組成	PA6/PPS-3	PA12/PPS-3	PA6/PPS-C	PA12/PPS-C
組成比	8/2	8/2	7.5/2.5	7.5/2.5
分散安定性	2	2	0	0
粒子径 $D_r(\mu m)$	0.6	0.8	30	25
フィルム加工性	2	2	0	0
フィルム中 粒子径 $D_r(\mu m)$	0.7	0.9	100	90

【0181】

＜実施例6～9＞PPS-C＋PPS-3＋LCP-C

TEM26-SS2軸押出機（東芝機械製）を用いてPPS-C（市販品）、LCP樹脂（市販品、LCP-C）、PPS樹脂（PPS-3）を表3に示した割合で、ドライブレンドし、樹脂フィーダーより供給し、表3の割合で重量式サイドフィーダーを用いて添加し、樹脂温度300℃の温度で溶融混練し、ペレットとした。PPS-Cが海相となり、LCP-Cが島相として分散したものが得られた。

次いでこのペレットを、成形機を用いて樹脂温度300℃、金型温度130℃の温度条件で、厚さ0.2mm、幅40mm、長さ40mmのフィルムを製造した。得られたフィルムの、分散安定性、粒子径 D_r 、フィルム加工性、フィルム中の粒子径 D_r を表3に示す。

【0182】

10

20

30

40

50

【表 3】

実施例	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
組成	PPS-C/PPS-3/LCP-C	PPS-C/PPS-3/LCP-C	PPS-C/PPS-3/LCP-C	PPS-C/PPS-3/LCP-C
組成比	4/2/4	6/2/2	7/1/2	7.5/0.5/2
分散安定性	2	2	2	2
粒子径 Dr (μm)	34	24	26	23
フィルム加工性	2	2	2	2
フィルム中の粒子径 Dr (μm)	36	20	25	26

10

【0183】

＜実施例 10～11＞ポリアミド+PPS-3+PPS-C

TEM26-SS2 軸押出機（東芝機械製）を用いて PPS 樹脂（市販品、PPS-C）、PPS 樹脂（PPS-3）、市販品のポリアミド樹脂（PA6、PA12）を表 4 に示した割合で、ドライブレンドし、樹脂フィーダーより供給し、表 4 の割合で重量式サイドフィーダーを用いて添加し、樹脂温度 300℃の温度で熔融混練し、ペレットとした。ポリアミド樹脂が海相となり、PPS-C が島相として分散したものが得られた。

20

次いでこのペレットを、成形機を用いて樹脂温度 310℃、金型温度 130℃の温度条件で、厚さ 0.2mm、幅 40mm、長さ 40mm のフィルムを製造した。得られたフィルムの、分散安定性、粒子径 Dr、フィルム加工性、フィルム中の粒子径 Dr を表 4 に示す。

【0184】

【表 4】

実施例	実施例 10	実施例 11
組成	PA6/PPS-3/PPS-C	PA12/PPS-3/PPS-C
組成比	7.5/0.5/2	7.5/0.5/2
分散安定性	2	2
粒子径 Dr (μm)	0.9	0.8
フィルム加工性	2	2
フィルム中 粒子径 Dr (μm)	1.2	1.2

30

【0185】

〔実施例 12～13、比較例 5〕重合体（II）

＜実施例 12＞PEEK 共重合体の製造

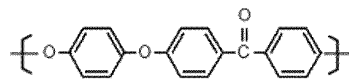
（重合体（ii）の調製）

側鎖にメチル基を有する peek-1 を以下の方法で調製した。すなわち、オートクレーブに、29.5 質量部の 4,4-ジフルオロベンゾフェノン、7.3 質量部のヒドロキノン、8.3 質量部のメチルヒドロキノン、223 質量部のスルホラン、5.3 質量部の炭酸カリウムを仕込み、300℃で 4 時間攪拌した。加熱を止め、冷却した後に、220 質量部のイオン交換水を入れ、熱水洗浄した。その後、冷却し 100 メッシュのフィルターでろ過した後、残渣を 130℃の熱水で 2 回洗浄した。さらに残渣をろ過し、減圧乾燥

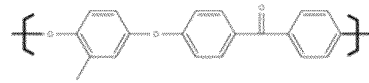
40

50

して、下記式 (e e 1) および (e e 2) で表される単位を有する p e e k - 1 を得た。
【化 4 4】



(e e 1)



(e e 2)

10

p e e k - 1 のモル比 (e e 1) / (e e 2) は、5 4 / 4 6 であった。p e e k - 1 の還元粘度 η_{sp}/C は 0. 2 であった。

共重合比は B r u k e r 製 N M R 装置 D S X 3 0 0 W B を用いて、トリフルオロ酢酸とクロロホルム混合液を溶媒として、 ^1H N M R 測定を行うことにより算出した。還元粘度は溶媒に硫酸を使用して、溶液粘度を測定することにより、算出した。

【0 1 8 6】

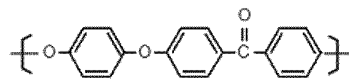
(溶融混練)

得られた p e e k - 1 およびクエン酸を質量比 = 2 0 / 1 の割合で、ドライブレンドし、樹脂フィーダーより供給し、T E M 2 6 - S S 2 軸押出機 (東芝機械製) を用い樹脂温度 3 0 0 °C の温度で溶融混練しペレットとし下記式で表される構造を有する P E E K - 1 を得た。

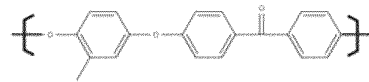
20

【0 1 8 7】

【化 4 5】

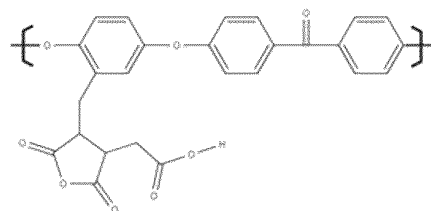


(E E 1)



(E E 2)

30



(E E 3)

得られた P E E K - 1 のモル比 (E E 1) / (E E 2) / (E E 3) は、5 4 / 2 0 / 2 6 であった。P E E K - 1 の分子量は重量平均分子量で 1 6 0 0 0 0 であった。

40

分子量の測定方法：昭和電工製 G P C を用いて、クロロフェノールおよびジクロロベンゼンを溶離液として G P C 測定を実施した。ポリスチレンを標準物質として、分子量を求めた。共重合比は B r u k e r 製 N M R 装置 D S X 3 0 0 W B を用いて、トリフルオロ酢酸とクロロホルム混合液を溶媒として、 ^1H N M R 測定を行うことにより算出した。

【0 1 8 8】

<実施例 1 3> 樹脂組成物およびフィルム

T E M 2 6 - S S 2 軸押出機 (東芝機械製) を用いて L C P 樹脂 (L C P - C)、P E E K - 1 を表 5 に示した割合で、ドライブレンドし、樹脂フィーダーより供給し、表 5 の割合で重量式サイドフィーダーを用いて添加し、樹脂温度 3 0 0 °C の温度で溶融混練し、

50

ペレットとした。PEEK-1が海相となり、LCP-Cが島相として分散したものが得られた。

次いでこのペレットを、成形機を用いて樹脂温度300℃、金型温度130℃の温度条件で、厚さ0.2mm、幅40mm、長さ40mmのフィルムを製造した。得られたフィルムの、分散安定性、粒子径Dr、フィルム加工性、フィルム中の粒子径Drを表5に示す。

【0189】

＜比較例5＞樹脂組成物およびフィルム

（PEEK-Cの製造）

PEEK-Cを以下の方法で調製した。すなわち、オートクレーブに、8質量部の4,4-ジフルオロベンゾフェノン、4質量部のヒドロキノン、60質量部のスルホラン、5.3質量部の炭酸カリウムを仕込み、300℃で4時間攪拌した。加熱を止め、冷却した後、220質量部のイオン交換水を入れ、熱水洗浄した。その後、冷却し100メッシュのフィルターでろ過した後、残渣を130℃の熱水で2回洗浄した。さらに残渣をろ過し、減圧乾燥して、PEEK-Cを得た。得られたPEEK-Cの分子量は重量平均分子量で200000であった。分子量の測定方法：昭和電工製GPCを用いて、クロロフェノールおよびジクロロベンゼンを溶離液としてGPC測定を実施した。ポリスチレンを標準物質として、分子量を求めた。

PEEK-1の代わりに、上記の方法で準備したPEEK-Cを用いた以外は、実施例13と同じ方法で、樹脂組成物およびフィルムを得た。PEEK-Cが海相となり、LCP-Cが島相として分散したものが得られた。得られたフィルムの、分散安定性、粒子径Dr、フィルム加工性、フィルム中の粒子径Drを表5に示す。

【0190】

【表5】

実施例	実施例13	比較例5
組成	PEEK-1/LCP-C	PEEK-C/LCP-C
組成比	8/2	8/2
分散安定性	2	0
粒子径Dr(μm)	13	68
フィルム加工性	2	0
フィルム中 粒子径Dr(μm)	16	103

【0191】

〔実施例14～17、比較例6～8〕重合体(V)

＜実施例14＞ポリスチレン共重合体の製造

（重合体(v)の調製）

側鎖にメチル基を有するps-1を以下の方法で調製した。すなわち、ケン化度80%のポリビニルアルコール0.15質量部を70質量部のイオン交換水に室温にて嫌気下で溶解した。そこに、15.62質量部のスチレン、17.73質量部のメチルスチレンを加え、重合開始剤として0.05質量部のアゾビスイソブチロニトリルを加え、60℃に昇温し、嫌気下で6時間攪拌し、重合した。得られた分散液を400質量部のメタノールで再沈殿し、下記式(st1)および(st2)で表される単位を有するポリスチレン共重合体(ps-1)を得た。

【0192】

10

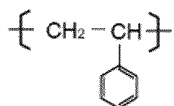
20

30

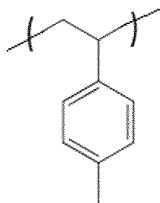
40

50

【化 4 6】



(s t 1)



(s t 2)

得られた p s - 1 のモル比 (s t 1) / (s t 2) は、5 6 / 4 4 であった。p s - 1 分子量は重量平均分子量で 1 2 0 0 0 0 であった。

分子量の測定方法：昭和電工製 G P C を用いて、クロロホルムを溶離液として G P C 測定を実施した。ポリスチレンを標準物質として、分子量を求めた。共重合比は B r u k e r 製 N M R 装置 D S X 3 0 0 W B を用いて、クロロホルムを溶媒として、 ^1H N M R 測定を行うことにより算出した。

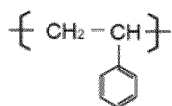
【 0 1 9 3 】

(溶融混練)

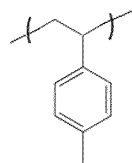
得られた p s - 1 およびクエン酸を質量比 = 2 0 / 1 の割合で、ドライブレンドし、樹脂フィーダーより供給し、T E M 2 6 - S S 2 軸押出機（東芝機械製）を用い樹脂温度 3 0 0 °C の温度で溶融混練しペレットとし下記式で表される構造を有する P S - 1 を得た。

【 0 1 9 4 】

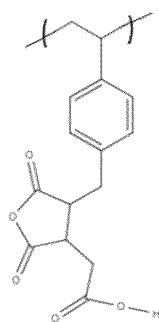
【化 4 7】



(S T 1)



(S T 2)



(S T 3)

得られた P S - 1 のモル比 (S T 1) / (S T 2) / (S T 3) は、5 6 / 1 2 / 3 2 であった。P S - 1 の分子量は重量平均分子量で 1 3 0 0 0 0 であった。

分子量の測定方法：昭和電工製 G P C を用いて、クロロホルムを溶離液として G P C 測定を実施した。ポリスチレンを標準物質として、分子量を求めた。

共重合比はB r u k e r 製N M R 装置D S X 3 0 0 W Bを用いて、クロロホルムを溶媒として、¹H N M R測定を行うことにより算出した。

【0195】

<実施例15>樹脂組成物およびフィルム

T E M 2 6 - S S 2 軸押出機（東芝機械製）を用いてL C P 樹脂（市販品、L C P - C）、P S - 1を表6に示した割合で、ドライブレンドし、樹脂フィーダーより供給し、表1の割合で重量式サイドフィーダーを用いて添加し、樹脂温度300℃の温度で熔融混練し、ペレットとした。P S - 1が海相となり、L C P - Cが島相として分散したものが得られた。

次いでこのペレットを、成形機を用いて樹脂温度300℃、金型温度130℃の温度条件で、厚さ0.2mm、幅40mm、長さ40mmのフィルムを製造した。得られたフィルムの、分散安定性、粒子径D r、フィルム加工性、フィルム中の粒子径D rを表6に示す。

【0196】

<実施例16～17>樹脂組成物およびフィルム

L C P 樹脂（市販品、L C P - C）の代わりに、ポリアミド樹脂（市販品、P A 6）またはポリアミド樹脂（市販品、P A 1 2）を用いた以外は、実施例15と同様にして、樹脂組成物およびフィルムを製造した。ポリアミド樹脂が海相となり、P S - 1が島相として分散したものが得られた。得られたフィルムの、分散安定性、粒子径D r、フィルム加工性、フィルム中の粒子径D rを表6に示す。

【0197】

【表6】

実施例	実施例 15	実施例 16	実施例 17
組成	PS-1/LCP-C	PA6/PS-1	PA12/PS-1
組成比	8/2	8/2	8/2
分散安定性	2	2	2
粒子径 D r (μm)	23	5.7	4.1
フィルム加工性	2	2	2
フィルム中 粒子径 D r (μm)	26	7.0	4.7

【0198】

<比較例6～8>樹脂組成物およびフィルム

（ポリスチレンの製造）

側鎖にメチル基を有しないP S - Cを以下の方法で調製した。すなわち、ケン化度80%のポリビニルアルコール0.15質量部を70質量部のイオン交換水に室温にて嫌気下で溶解した。そこに、33質量部のスチレンを加え、重合開始剤として0.05質量部のアゾビスイソブチロニトリルを加え、60℃に昇温し、嫌気下で6時間攪拌し、重合した。

得られたポリスチレンの分子量は重量平均分子量で180000であった。分子量の測定方法：昭和電工製G P Cを用いて、クロロホルムを溶離液としてG P C測定を実施した。ポリスチレンを標準物質として、分子量を求めた。

P S - 1の代わりに、上記記載の方法で準備したポリスチレン樹脂（P S - C）を用いた以外は、実施例15と同様にして、樹脂組成物およびフィルムを製造した。比較例6はP S - Cが海相となり、L C P - Cが島相として分散したものが得られた。比較例7と8はポリアミド樹脂が海相となり、P S - Cが島相として分散したものが得られた。得られたフィルムの、分散安定性、粒子径D r、フィルム加工性、フィルム中の粒子径D rを表7に示す。

【表 7】

比較例	比較例 6	比較例 7	比較例 8
組成	PS-C/LCP-C	PA6/PS-C	PA12/PS-C
組成比	8/2	8/2	8/2
分散安定性	0	0	0
粒子径 Dr (μ m)	35	17	25
フィルム加工性	0	0	0
フィルム中 粒子径 Dr (μ m)	79	75	83

10

【産業上の利用可能性】

【0199】

本発明の重合体は、熱可塑性樹脂の相溶化剤として用いることができる。本発明の樹脂組成物および成形体は、自動車部品、電気・電子材料部品などに用いることができる。また携帯電話用の高周波回路の基板や、5 G 通信の野外基地局の筐体、フレキシブルプリント配線板に用いることができる。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C O 8 L 77/00 (2006.01) C O 8 L 77/00
C O 8 J 3/20 (2006.01) C O 8 J 3/20 Z C E Z

大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
(72)発明者 暁開 真之
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
(72)発明者 山中 克浩
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開平02-169667 (JP, A)
特開平02-214774 (JP, A)
特開平08-170024 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C O 8 L 101/00-101/16
C O 8 L 81/02
C O 8 L 25/04-25/08
C O 8 L 67/00-67/08
C O 8 L 71/00-71/14
C O 8 L 77/00-77/12
C O 8 J 3/20