(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 24 日(24.07.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/112434 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 79/08 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050294

(22) 国際出願日: 2014 年 1 月 10 日(10.01.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-007583 2013 年 1 月 18 日(18.01.2013) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 永原　重徳 (NAGAHARA, Shigenori); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号　東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

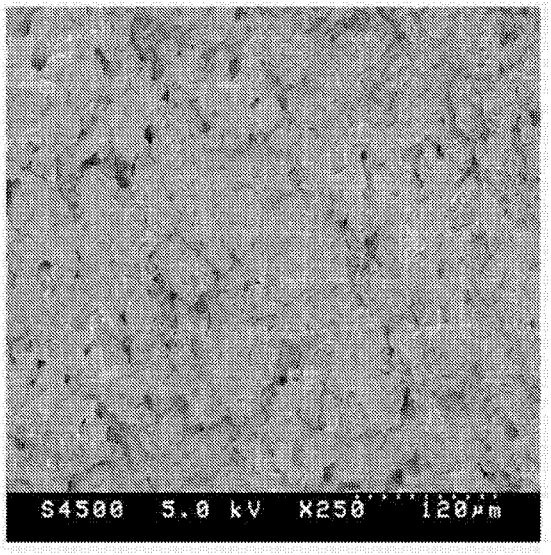
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POLYAMIDEIMIDE COMPOSITION FOR USE IN MOLDING

(54) 発明の名称 : 成形用ポリアミドイミド樹脂組成物

[図1]



(57) **Abstract**: [Problem] Polyamideimide resins are materials that excel in terms of heat resistance, mechanical strength, electrical characteristics, and chemical resistance, but their melt moldability is poor; in particular, polyamideimide resins obtained through methods involving an isocyanate polymerization process merely gel during high-temperature heated molding, and cannot be molded. [Solution] Provided is a polyamideimide resin composition for use in compression molding, wherein a rigid component is introduced into the polyamideimide resin molecular structure giving a polyamideimide resin backbone having toughness, the terminal isocyanate functional groups of the polyamideimide molecule being blocked to suppress polymerization reactions, and a thermoplastic binder being incorporated into a polyamideimide resin obtained through a specific logarithmic viscosity, thereby enhancing the binding force between the resins, and affording mechanical strength, heat resistance, and the like, without the need for post-curing.

(57) 要約: 【課題】ポリアミドイミド樹脂は、耐熱性、機械的強度、電気特性、耐薬品性に優れた材料であるが溶融成形性が劣り特にイソシアネート重合法の製法から得られるポリアミドイミド樹脂は、高温加熱成形でゲル化し成形ができなかった。 【解決手段】ポリアミドイミド樹脂の分子構造に剛直成分の導入と靭性を有するポリアミドイミド樹脂骨格とし、ポリアミドイミド分子末端イソシアネート官能基を封鎖し重合反応を抑制し、特定の対数粘度によって得られるポリアミドイミド樹脂に熱可塑性結着材を含ませることによって樹脂同士間の結合力を高め、ポストキュア不用でも機械的強度、耐熱性などに優れる圧縮成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

WO 2014/112434 A1

明　細　書

発明の名称 ： 成形用ポリアミドイミド樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、溶融成形が可能で機械的、化学的、熱的特性に優れ、成形用途として有用なポリアミドイミド樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアミドイミド樹脂は、機械的強度、耐熱性、電気特性、耐薬品性等に優れた材料であることからワニスやフィルムとして最も多く使用されている。また、機械的強度や耐熱性等の優れた特性を生かし射出成形、押出成形、圧縮成形などの成形方法によって得られた板材や丸棒などは、電気・電子部品、自動車部品、軍需・航空機、産業機器などの工業材料用途への展開も進められている。

[0003] ポリアミドイミド樹脂の重合法は、直接重合法、イソシアネート重合法、酸クロライド法、イミドジカルボン酸法等の製法によって重合し得ることが出来る。現在では直接重合法とイソシアネート重合法の２つの重合製法が主流となっている。

[0004] 一般的に溶融成形が可能なポリアミドイミド樹脂の重合製法は、直接重合法によって得られた対数粘度が低いガラス転移温度（Ｔｇ）が２５０℃前後のポリアミドイミド樹脂のみである。しかし。成形直後の成形品は機械的強度が不足し脆く欠けが発生し易いため成形した後、高温で長時間のポストキュア処理を施すことが必須条件となっており、生産性面からの課題となっている。

[0005] 一方、イソシアネート重合製法で得られるポリアミドイミド樹脂は、溶融成形が困難である。その主な理由は、分子末端イソシアネート官能基の加熱反応による重合が進行しゲル状物が発生するゲル化現象によるもので、成形機台内部でゲル化が発生するとそのゲル化物の除去に多大の費用が必要であったり、或いは成形機械そのものを廃棄しなくてはならない場合もある。

[0006] そこで、イソシアネート重合製法によって得られるポリアミドイミド樹脂の溶融成形性の改良方法として、特許文献１では、ポリアミドイミドを製造するに際して、実質的にアミド基の生成が終了してからイミド基の生成反応を行う方法、特許文献２では、芳香族ポリアミドイミド樹脂の酸成分とイソシアネート成分の割合を変える方法がそれぞれ開示されている。確かにこの製造方法によって得られたポリアミドイミド樹脂の流動開始温度やガラス転移温度（Ｔｇ）の特性値から射出成形法や押出成形法などの成形方法で成形出来そうに思えるが、発明者の検討によれば、実際に成形してみると、成形機台内部でゲル状物などが発生し成形出来なくなった。この様にイソシアネート重合製法からなるポリアミドイミド樹脂の問題を必ずしも解決するに至っていないのが現状である。その他、成形性を得る解決手段として、ポリアミドイミド樹脂骨格に柔軟性や溶融性を付与する基の導入とか可塑剤などを配合することも考えられるが上記同様に問題解決に至っていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第３１８３３０５号公報

特許文献2：特許第３１８３３０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、かかる従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的は、溶融成形及び／又は圧縮成形が可能であって、ポストキュア処理が不用で、且つ機械的強度、化学的、耐熱性等に優れた工業材料を得ることができる成形用ポリアミドイミド樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記ポリアミドイミド樹脂の課題に於いて、特にイソシアネート重合製法からなるポリアミドイミド樹脂の課題を解決するために、鋭意検

討した結果、本発明の完成に至った。

[0010] すなわち、本発明によれば以下の樹脂組成物が提供される。

（１）トリメリット酸無水物とテトラカルボン酸二無水物からなる酸成分と４，４‘―ジフェニルメタンジイソシアネートのジイソシアネート成分と反応させて得られるポリアミドイミド分子の末端イソシアネート官能基が末端封鎖剤で封鎖されてなり、対数粘度０．４～０．７dl/gであるポリアミドイミド樹脂に結着材を含むことを特徴とする成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

（２）前記テトラカルボン酸二無水物が、オキシジフタル酸二無水物、３，３‘４，４’―ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３‘４，４’―ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３‘４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選択される少なくとも１種以上である（１）記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

（３）前記末端封鎖剤が無水フタル酸、ｐ－ビニル安息香酸、アルコール類、フェノール類からなる群より選択される少なくとも１種以上である（１）又は（２）記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

（４）前記結着材が熱可塑性ポリイミド樹脂または熱可塑性ポリエーテルイミド樹脂からなる群より選択される少なくとも１種以上を含む（１）～（３）のいずれかに記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

（５）前記結着材は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が２００℃から２８０℃のオリゴマーまたはポリマーからなる群より選択される少なくとも１種以上である、（１）～（４）のいずれかに記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

（６）前記結着剤を５重量％以上含有する、（１）～（５）のいずれかに記載の成形用ポリアミド樹脂組成物。

（７）粉末状であることを特徴とする（１）～（６）のいずれかに記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

（８）前記粉末の平均粒子径（メジアンｄ５０）が５μｍから１００μｍで

あることを特徴とする（７）記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

（９）（１）～（８）のいずれかに記載の圧縮成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

発明の効果

[0011] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物によれば、溶融成形が可能で、特に圧縮成形法によって得られる成形品は、ポストキュア処理を施す必要がなく機械的強度、耐熱性などの性能に優れ生産性の面に於いても有用な工業材料を得ることができる組成物である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例１の成形品の曲げ試験における破断面の断面図である。

[図2]実施例２の成形品の曲げ試験における破断面の断面図である。

[図3]比較例１の成形品の曲げ試験における破断面の断面図である。

[図4]比較例２の成形品の曲げ試験における破断面の断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明からなる成形用ポリアミドイミド樹脂組成物は、ポリアミドイミド樹脂骨格に剛直成分を導入し耐熱性を付与させると共に樹脂に靭性を与えて樹脂が脆くならない様に組成設計し、ポリアミドイミド分子末端イソシアネート官能基を封鎖し重合反応の進行を停止させると共に最適な対数粘度のポリアミドイミドポリマー溶液を得て、水沈・固化したポリアミドイミド樹脂を粉砕処理し最適粒子径の粉末にすることで成形性を向上させると共に、熱可塑性ポリイミド樹脂または熱可塑性ポリエーテルイミド樹脂などの結着材を含ませつなぎとして機能させることによってポリアミドイミド粉末の粒子間の結合力を高め、そのことによって成形直後に於いても機械的強度や耐熱性を低下させることなく得ることを可能とするものである。

[0014] ところで、特許文献１によるとポリアミドイミド樹脂をプレス成形するプレス温度は、ポリアミドイミド樹脂の熱分解温度に近い高温であることが必要であると記載されている。これらポリアミドイミド樹脂の多くは流動軟化温度が熱分解温度より高めかあるいはその近傍にあるため、成形が限定され

るかあるいは事実上成形不可能であると言えるものである。

[0015] そこで本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物に於いては、下記の点を留意し組成設計をしたものである。

[0016] まず本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物のポリアミドイミド樹脂骨格に剛直成分を導入し熱分解開始温度を高くする。

[0017] 但し、剛直成分を導入すれば耐熱性は得られるものの樹脂が硬く脆くなりやすく割れや欠けが発生し易くなることを本願発明者は見出し、ポリアミドイミド樹脂に靭性を付与させる樹脂設計とした。

[0018] 上記のようにポリアミドイミド樹脂骨格を変えることだけではなく、成形時に起こり易い重合反応を抑制するため予めポリアミドイミド樹脂の末端反応基を封鎖しておく手段を採用することにより、さらに成形性が飛躍的に改良された。

[0019] 上記技術思想による本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂は、酸成分としてトリメリット酸無水物と３，３‘４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物で剛直成分を導入し、靭性が得られる４，４‘－ジフェニルメタンジイソシアネート(ＭＤＩ)との重合からなるポリアミドイミドポリマー末端を無水フタル酸で封鎖したものである。

[0020] 本発明の組成物の特徴の一つは、上記成形用ポリアミドイミド樹脂に結着材を含ませることにある。本発明の結着材とは、樹脂同士間、例えばペレット状樹脂同士間或いは粉砕加工した粉状樹脂同士間のつなぎとして機能させ各々の樹脂同士間の結合力を高め、形状安定化、分散安定化及び接着力向上などの性能向上を目的に含ませるものであって、そのことによって機械的強度や耐熱性を低下させることなくポストキュア不用な組成物としたことにある。

[0021] 上記本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂に結着材を含ませることによって靭性が大きく付与される。これは樹脂設計からの靭性付与と合わせて機械的強度や耐熱性などを低下させることなく向上させてポストキュア処理不要の組成物としたのである。

[0022] 本発明の組成物に加えられる結着材としては、ガラス転移温度（Ｔｇ）が２００℃から２８０℃のオリゴマーまたはポリマーからなるオリゴマー又はポリマーからなる群より選択されてなる少なくとも１種以上であることが好ましく、熱可塑性ポリイミド樹脂又は熱可塑性ポリエーテルイミド樹脂からなる群より選択されてなる少なくとも１種以上を含むことがより好ましい。予め結着材を乾燥処理して脱水した後そのままの形態で成形樹脂と共に混合成形する場合やある域は、結着材を粉末形態に加工して乾燥処理された粉末形態の成形樹脂と共に攪拌・混合した後、例えば成形温度が２５０℃から４００℃以内に設定された成形機台に投入して同時成形し、その後、冷却することで板材や丸棒等の成形品を得る成形方法などを提案することができる。

[0023] 以下、本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物についてより具体的に説明する。本発明のポリアミドイミド樹脂は、イソシアネート重合製法からなるポリアミドイミド樹脂であって、トリメリット酸無水物とテトラカルボン酸二無水物からなる酸成分とジイソシアネート成分とを重合反応して得られるポリアミドイミドの分子の末端イシシアネート官能基を末端封鎖剤で封鎖し対数粘度０．４～０．７dl/gのポリアミドイミドポリマー溶液を得る。そして、ポリアミドイミドポリマー溶液を水沈・固化して乾燥した後に粉砕処理して平均粒子径（メジアンｄ５０）５μｍから１００μｍのポリアミドイミド樹脂粉末を得ることによって成形用樹脂、特に圧縮成形用樹脂が得られる。

[0024] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物に用いられるポリアミドイミド樹脂のトリメリット酸無水物は、全酸成分１００モル％に対して、７５～８５モル％が好ましく使用でき、好ましくは８３モル％である。

[0025] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物に用いられるポリアミドイミド樹脂のテトラカルボン酸二無水物として、無水ピロメリット酸、オキシジフタル酸二無水物、３，３‘４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３‘４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３‘４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、４，４‘―（

２，２－ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物、m(p)－ターフェニル－３，４，３’、４‘－テトラカルボン酸二無水物、シクロブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、１－カルボキシメチル－２，３，５－シクロペンタントリカルボン酸－２，６：３，５－二無水物などが例示され、この中で、オキシジフタル酸二無水物、３，３‘４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３‘４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３‘４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物が好ましく使用でき、特に好ましくは、３，３‘４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が使用できる。全酸成分１００モル％に対して５～２０モル％の範囲で共重合でき、好ましくは１５モル％である。

[0026] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物に用いられるポリアミドイミド樹脂の全成分１００モル％のジイソシアネートとして、イソシアネート重合製法で使用されるジイソシアネート類の中でも４，４‘－ジフェニルメタンジイソシアネート(ＭＤＩ)が好ましく使用できる。

[0027] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物に用いられるポリアミドイミド樹脂の末端封鎖剤として、無水フタル酸、ｐ－ビニル安息香酸、アルコール類、フェノール類が例示できる。これ等末端封鎖剤は、一種または混合で使用できるが沸点が２００℃以上、好ましくは２５０℃以上の化合物の使用が好ましく、中でも無水フタル酸が好ましく４～２０モル％の範囲で使用でき、好ましくは４モル％である。

[0028] 本発明によるイソシアネート重合製法による重合は、上記の酸成分とジイソシアネート成分を、溶媒中、固相中いずれかの方法で合成できるが、特に汎用的な溶液重合が好ましく、溶液重合に用いる溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチル尿素、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、ジメチルジノン等の高沸点極性溶媒が例示され、好ましくＮ－メチル－２－ピロリドンが使用できる。この溶媒中、７０℃～２００℃の温度で反応することができ、好まし

くは１３０～１５０℃の温度で反応させる。

[0029] また、本発明によるイソシアネート重合製法による重合には必要に応じて、アミン類、アルカリ金属、アルカリ土類金属化合物、およびこれ等の塩の触媒を添加して反応を速めることもでき限定するものではない。使用する例示として、ＫＦ（フッ化カリウム）、ＤＢＵ（１，８－ジアザビシクロ－７－ウンデセン）が挙げられ１モル％程度添加し重合する。

[0030] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物の末端封鎖したポリアミドイミド樹脂を得るための末端封鎖剤の添加時期は、重合当初から他の原料と共に一括添加してもよく、また、アミド化反応が開始した直後に添加するなどのいずれかでも構わない。製造作業性の煩雑性を低減する意味では一括添加が好ましい。

[0031] 本発明のポリアミドイミド分子末端イソシアネート官能基封鎖することによる効果として、ポリアミドイミド重合時の異常加熱による暴走重合反応の抑制、重合によって得たポリアミドイミドポリマー溶液の長期保存安定性の確保、成形時の重合反応進行によるゲル化現象の防止などが挙げられる。

[0032] 本発明によって得られたポリアミドイミドポリマー溶液は、水沈・固化した後乾燥し粉砕機によって粉砕した粉末の形態にすることにより特に圧縮成形の場合に好ましく使用される。射出成形や押出成形する場合、一度ペレッ化し使用することが成形し易いので好ましい。

[0033] 本発明のポリアミドイミド樹脂の粉末化は、水沈・固化し乾燥して得られた不揃いのポリアミドイミド樹脂をまず粗粉砕し不揃いのポリアミドイミド樹脂の粉砕長を出来る限り揃え粉末し易くする。次の段階の粉砕で平均粒子径（メジアンｄ５０）が５～１００μｍ範囲の粉末を使用することが出来、好ましくは平均粒子径５～５０μｍの範囲の粉末にすることが圧縮成形するに際し細密充填し易いので好ましい。粉砕機は、状況に応じて任意に選択でき限定するものではないが冷凍粉砕機、スピードミル、ターボミル、ジェットミル、ビーズミル、ミキサー、振動粉砕機、相対流粉砕機、衝撃粉砕機、圧縮粉砕機など多種の粉砕機が用途に合わせて使用できる。

[0034] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物に使用する結着材は、前記のようにガラス転移温度（Ｔｇ）が２００℃から２８０℃のオリゴマー及び／またはポリマーからなる熱可塑性樹脂であって、具体的には熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリエーテルイミドが好ましく使用できる。

[0035] まず本発明に使用する結着材である熱可塑性ポリイミド樹脂の製造方法は、例えば、エーテルジアミンとテトラカルボン酸二無水物を原料として、有機溶媒の存在下で有機ジアミンと縮合重合反応することによって得られ公知の製造方法が利用できる。

[0036] 上記熱可塑性ポリイミド樹脂として、ＥＸＴＥＭ（登録商標）ＸＨ１００５（Ｔｇ２６７℃），ＥＸＴＥＭ（登録商標）ＸＨ１０１５（Ｔｇ２６７℃），ＥＸＴＥＭ（登録商標）ＵＨ１００６（Ｔｇ２８０℃）（すべてＳＡＢＩＣ社から市販）などが挙げられるがこれに限定されない。

[0037] 本発明に使用する結着材である熱可塑性ポリエーテルイミドの製造方法は、例えば、ビスフェノールＡ無水物と特定の有機ジアミンとの反応から製造されるもので、有機ジアミンとしてメタ・フェニレンジアミンやパラ・フェニレンジアミンなどのフェニレンジアミンが使用され公知の製造方法が利用できる。

[0038] 上記熱可塑性ポリエーテルイミドとして、ＵＬＴＥＭ（登録商標）ＣＲＳ５００１（Ｔｇ２２５℃），ＵＬＴＥＭ（登録商標）ＸＨ６０５０（Ｔｇ２４７℃）（すべてＳＡＢＩＣ社から市販）などが挙げられるがこれらに限定されない。

[0039] これ等の結着材は本発明によって得られるポリアミドイミド樹脂粉末に対して、少なくとも５重量％から５０重量％の範囲で含まれることが好ましい。より好ましくは２０重量％から４０重量％である。５重量％以下では粒子間の結合力が弱く機械的強度が得られ難く、５０重量％以上含ませても結合力は殆ど変わらず性能改善の効果が少なく増量すると汚染や離型性不良などが発生し易くなり好ましくない。

[0040] また本発明に使用される結着材のガラス転移温度（Ｔｇ）は、２００℃か

ら２８０℃の範囲が好ましい。更に好ましくは２２０℃から２５０℃が好ましい。Ｔｇ２００℃以下は金型汚染や離型性不良などの問題が発生し易くなる。またＴｇが２８０℃以上の場合は、溶融流動性が低下し易くなることによって結着力が低下し充分な機械的強度が得られ難くなるので好ましくない。そのため成形温度を上げ溶融流動性の改善を図った場合、ポリアミドイミド樹脂が熱劣化を起こし機械的強度や耐熱性が低下し好ましくない。

[0041] また本発明に使用される熱可塑性樹脂の形態は特に限定するものではないが、例えば圧縮成形に用いる場合、粉末形態の方が成形性にとって良くなるので好ましい形態である。この結着材を圧縮成形に使用する場合の粉末の平均粒子径は、微粉末であって粒子径の範囲を限定するものではないが、好ましくは使用するにはポリアミドイミド樹脂の平均粒子径範囲であればより好ましく使用できる。

[0042] また、通常の成形加工法として前記圧縮成形法以外に、射出成形法、押出成形法、中空成形法、ブロー成形法などがある。本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物もこれ等の成形法に充分対応が可能であって、その混合調整方法には、粉末同士、ペレット同士、あるいは粉末とペレットを混合する方法などが有効である。

[0043] 前記成形法における本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物の溶融成形温度は、通常、ポリアミドイミド樹脂の流動軟化温度以上で、且つ熱分解温度以下に設定されるべきである。本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物の場合、まず結着材の流動軟化温度によって最低温度が決められ概ねその目安としては結着材のガラス転移温度（Ｔｇ）より２０℃から１５０℃、更に好ましくは４０℃から８０℃加算した温度設定とすることが好ましく、本発明では、２２０℃から４００℃、好ましくは２８０℃から３５０℃、更に好ましくは３００℃から３３０℃である。

[0044] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物の溶融成形温度の条件設定、溶融成形性などの評価手段として、ＨＡＡＫＥ　ＭｉｎｉＬａｂ ＩＩ（小型樹脂混練・押出成型機）を使用するのが好適である。本機では７ｃｃ程度の樹

脂サンプルで混練の状態や混練中の粘度測定も可能である。

[0045] 本発明においては、必要に応じて充填材を用いてもよい。充填材の形状としては繊維状であっても非繊維状であってもよく、これ等を組み合わせてもよい。充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、金属繊維などが挙げられこれ等に限定するものではない。またタルク、アルミナ、酸化チタン、酸化珪素、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの非繊維状充填材が挙げられこれ等に限定するものではない。

[0046] かかる充填材のその配合量は特に制限はないが、通常本発明のポリアミドイミド樹脂組成物１００重量部に対して１から９０重量部配合することができる。

[0047] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物のガラス転移温度（Ｔｇ）は、２５０℃以上が好ましい。

[0048] 本発明の圧縮成形用ポリアミドイミド樹脂組成物のＴＧＡ（５％減量温度）は、３５０℃以上、好ましくは４００℃以上である。

[0049] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物からなる成形材のガラス転移温度（Ｔｇ）は、３００℃以上が好ましい。

[0050] 本発明の圧縮成形用ポリアミドイミド樹脂組成物からなる成形材のＴＧＡ（５％減量温度）は、３５０℃以上、好ましくは４００℃以上である。

実施例

[0051] 次に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではなく、発明の主旨に基づいたこれら以外の多くの実施態様を含むことは言うまでもない。

[0052] （１）対数粘度（ｄｌ／ｇ）

試料０．５ｇをN-メチルー２－ピロリドン１００ｍｌに溶解して得られたポリアミドイミドポリマー溶液を用いて、ウベローデ粘度管で２５℃において測定した。

[0053] （２）ガラス転移温度（Ｔｇ）

ポリアミドイミドポリマー溶液を水沈・固化して乾燥した後、冷凍粉砕機で粉砕した試料をＤＳＣ（示差走査熱量測定装置）にて測定した。

成形体の測定は、成形体を冷凍粉砕機で粉砕した試料をＤＳＣ（示差走査熱量測定装置）にて測定した。

測定装置　Ｑ１００　ＩＮＳＴＲＵＭＥＮＴＳ社製

測定条件　温度　３０℃→３５０℃（ホールド１分）→３０℃→３５０℃

昇温速度　２０℃/分

雰囲気　　窒素

試料　　５ｍｇ程度

[0054] （３）重量減少開始温度

ポリアミドイミドポリマー溶液を水沈・固化して乾燥した後、冷凍粉砕機で粉砕した試料をＴＧＡ（熱重量測定装置）にて測定した。

成形体の測定は、成形体を冷凍粉砕機で粉砕した試料をＴＧＡ（熱重量測定装置）にて測定した。１０００℃まで熱処理し、５％重量減量した温度を読んだ。

装置　Ｑ５０　ＩＮＳＴＲＵＭＥＮＴＳ社製

定条件　温度　３０℃～１０００℃

昇温速度　５０℃/min

雰囲気　大気(20ml/min)

試料　１０ｍｇ程度

[0055] （４）冷凍粉砕

ポリアミドイミドポリマー溶液を水沈・固化して乾燥した樹脂をフリーザーミルを用い冷凍粉砕し粉末試料とした。

フリーザーミル＃６７７０-１１５　ＳＰＥＸ社製

粉末処理方法　ＳＰＥＸ社製のマニュアルに従い、液体窒素で冷やし粉砕

した。

[0056] （５）粉末の粒子径

ポリアミドイミドポリマー溶液を水沈・固化して乾燥した後、数回冷凍粉砕した試料をレーザ回析/散乱式粒度分布測定装置「ＬＡ－９１０ for Windows（登録商標）」＜ＨＯＲＩＢＡ＞を用い測定した。

[0057] （６）ＨＡＡＫＥ　ＭｉｎｉＬａｂ II

試料約７ｇを投入し、溶融成形性を評価した。

試験装置　ＨＡＡＫＥ　ＭｉｎｉＬａｂ II（ＨＡＡＫＥ社）

設定条件　３００から３３０℃×６０分

環境　窒素雰囲気

回転数　１００rpm

評価ランク

○　：粘度増粘が少なく押出しできた

×　：増粘し流動しなくなった

[0058] （７）加圧溶融成形板材作製

８０ｍｍ長×１０ｍｍ幅×４ｍｍ厚の金型を作製し、試料約６ｇから７ｇ入れ２０Ton加熱溶融プレス機で加圧プレス成形し曲げ試験用板材を得た。

加圧プレス成形装置　（株）神藤金属工業所製２０tonプレス機

型式　ＳＦＡ－２０

使用圧力　最大１５０kg/cm2

成形条件　本発明実施例　３２０℃×６０分

市販品　３２０℃×６０分

評価　板材の目視検査と手折りを実施し評価した。

ポストキュア　市販品の下記ポストキュア条件

常温→１９１℃×１日→２１８℃×１日→２５２℃×１日→２６０℃×１０日

割れの評価ランク

○　：成形後の割れなし、手折りで破壊しない

△　：成形後の割れはあるが、ポストキュア処理によって手折り破壊しない

×　：成形後に割れがあり、手折りで時々破壊する

[0059]（８）曲げ試験評価

ＪＩＳ　Ｋ　７１７１：２０８に準じて測定を実施した。

試料片形状	８０ｍｍ長×１０ｍｍ幅×４ｍｍ厚み
支点間距離	６４ｍｍ
試験速度	１ｍｍ/ｍｉｎ
ローデセル	５ｋＮ
試験環境温度	２３℃

[0060]（９）曲げ試験片の破断面ＳＥＭ観察

曲げ試験で得られた試験片の破断面を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で結着状態を観察した。

走査電子顕微鏡	日立製　Ｓ－４５００
倍率	×２５０

結着状態評価　○：問題なし　△：やや問題あり　　×：問題あり

[0061]　　（参考例）

反応容器に仕込み０．４モル、ＮＣＯ/酸＝０．９８として、トリメリット酸無水物(ＴＭＡ)８３モル%、３，３‘４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（Ｂ

ＴＤＡ）１５モル、無水フタル酸（ＯＰＡ）４モル%、４、４‘－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）１００モル%、フッ化カリウム（ＫＦ）０．０１モル%を固形分が２０%になるようにN-メチルー２－ピロリドンと共に仕込み攪拌しながらスタートから２０分で１００℃に立上げて１００℃６０分継続し、１００℃から１２０℃へ１０分で立上げて１２０℃で６０分継続し、１２０℃から１５０℃へ２０分で立上げて１５０℃で３時間反応して終了してポリアミドイミドポリマー溶液を得た後室温まで冷却した。こ

のポリアミドイミドポリマー溶液を水中に投入し凝固させ充分水洗した後乾燥した。得られたポリアミドイミドポリマーの対数粘度は０．４５dl/gであった。次に、冷凍粉砕処理して得られた平均粒子径（ｄ５０）７１μｍのポリアミドイミド樹脂粉末（ＢＴＤＡ－２）のＤＳＣ、ＴＧＡ測定したところガラス転移温度（Ｔｇ）は２９３℃、５％減量開始温度は４２０℃であった。表１に評価結果を示した。

[0062] （実施例１）

参考例で得られたポリアミドイミド樹脂粉末（ＢＴＤＡ－２）に結着材ＵＬＴＥＭＣＲＳ５００１（Ｔｇ２２５℃、粒子径１５μｍ）を、組成物の総量に対して３０ｗｔ％配合し混合・攪拌した後、１００℃４時間乾燥処理を行った。次に乾燥処理し取出した試料を成形金型に充填し、２０ton加圧プレス成形機を用い３２０℃６０分間最大使用圧力を
掛け加圧溶融成形板材を作製した。この板材には割れが観察されず手折りしても破壊しなかった。次に、曲げ試験を行なったところ曲げ強度は３３．０ＭＰａ、曲げ弾性率が７９５ＭＰａ、伸びが８．５％であった。曲げ試験で得られた破断片を冷凍粉砕し粉状にした試料のＤＳＣ、ＴＧＡ測定したところガラス転移温度（Ｔｇ）は３３１℃、５％減量開始温度は５００℃であった。またＳＥＭ観察で結着状態から配合効果を確認した。表１に評価結果とＳＥＭ観察結果を示した。

[0063] （実施例２）

実施例１の結着材に代えて結着材ＵＬＴＥＮＸＨ６０５０（Ｔｇ２４７℃、粒子径１３μｍ）を、組成物の総量に対して３０ｗｔ％配合し実施例１と同様な処理を行ない２０ton加圧プレス成形機で実施例１と同条件下加圧溶融成形板材を作製し評価した。この板
材には割れが観察されず手折りしても破壊しなかった。次に、曲げ試験を行なったところ曲げ強度は４４．２ＭＰａ、曲げ弾性率が１０３２ＭＰａ、伸びが８．３％であった。曲げ試験で得られた破断片を冷凍粉砕し粉状にした試料のＤＳＣ、ＴＧＡ測定したところガラス転移温度（Ｔｇ）は３２０℃、

５％減量開始温度は４８４℃であった。またＳＥＭ観察で結着状態から配合効果を確認した。表１に評価結果とＳＥＭ観察結果を示した。

[0064] （実施例３）

実施例１の結着材に代えて結着材ＥＸＴＥＭＸＨ１００５（Ｔｇ２６７℃、粒子径１１μｍ）を、組成物の総量に対して３０ｗｔ％配合し実施例１と同様な処理を行ない２０ton加圧プレス成形機で実施例１と同条件下加圧溶融成形板材を作製し評価した。この板材
には割れが観察されず手折りしても破壊しなかった。次に、曲げ試験を行なったところ曲げ強度は２８．４ＭＰａ、曲げ弾性率が９３７ＭＰａ、伸びが４．３％であった。表１に評価結果を示した。

[0065] （実施例４）

参考例で得られたポリアミドイミド樹脂粉末（ＢＴＤＡ－２）に結着材ＥＸＴＥＭＸＨ６０５０（Ｔｇ２４７℃）を組成物の総量に対して３０ｗｔ％配合し混合・混練した後、３００℃に設定した
ＭｉｎｉＬａｂIIに約７ｇ試料を投入し、回転数３０ｒｐｍで約３～５分間溶融混練して押出性を評価した。溶融押出性は特に問題が無かった。

[0066] （比較例１）

参考例で得られたポリアミドイミド樹脂粉末（ＢＴＤＡ－２）を乾燥処理した後、２０ton加圧プレス成形機を用い３２０℃６０分間最大使用圧力を掛け加圧溶融成形板材を
作製した。この板材には割れが観察され手折りしたら数本の板材が破壊した。次に、曲げ試験を行なったところ曲げ強度は９．６ＭＰａ、曲げ弾性率が３７０ＭＰａ、伸びが３．６％であった。曲げ試験で得られた破断片を冷凍粉砕し粉状にした試料のＤＳＣ、ＴＧＡ測定したところガラス転移温度（Ｔｇ）は３５０℃までの測定では鮮明なピークが確認できなかった。５％減量開始温度は４４６℃であった。またＳＥＭ観察で粒子の分散状態を確認した。表１に評価結果とＳＥＭ観察結果を示した。

[0067] （比較例２）

トリメリット酸無水物(ＴＭＡ)、ピロメリット酸無水物、無水フタル酸の酸成分とアミン成分として４，４‘－ジアミノジフェニルエーテル、１，４－フェニレンジアミンからなる対数粘度０．５dl/g、平均粒子径２８μｍのポリアミドイミド樹脂粉末（市販品）を乾燥処理した後、で２０ton加圧プレス成形機を用い３２０℃６０分間最大使用圧力を

掛け加圧溶融成形板材を作製した。この板材には割れが観察され手折りしたら数本の板材が破壊した。次に、曲げ試験を行なったところ曲げ強度は２４．３ＭＰａ、曲げ弾性率が８２２ＭＰａ、伸びが４．１％であった。曲げ試験で得られた破断片を冷凍粉砕し粉状にした試料のＤＳＣ、ＴＧＡ測定したところガラス転移温度（Ｔｇ）は２８６℃、５％減量開始温度は４９０℃であった。またＳＥＭ観察で粒子の分散状態も確認した。表１に評価結果とＳＥＭ観察結果を示した。

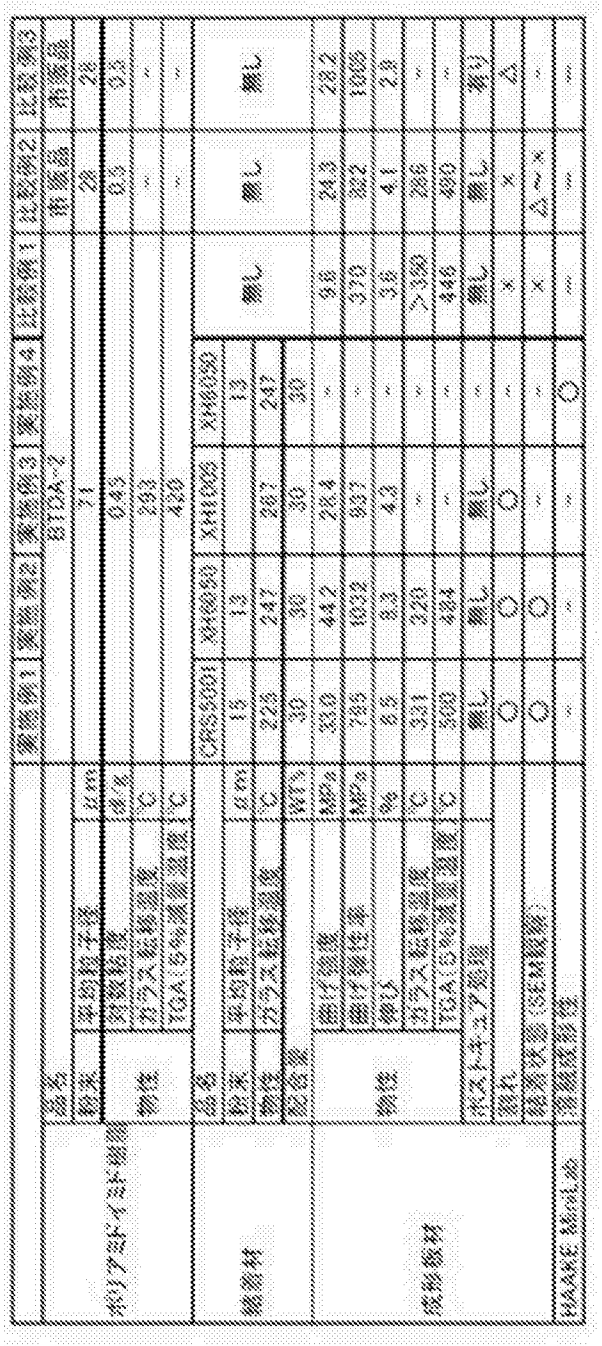
[0068] （比較例３）

比較例２で得られた加圧溶融成形板材を用いて市販品の技術資料に従ってポストキュアを実施した。

この板材を用いて曲げ試験を行なったところ曲げ強度は２８．２ＭＰａ、曲げ弾性率が１００５ＭＰａ、伸びが２．９％であって、数本の板材の割れが確認された。表１に評価結果を示した。

[0069]

[表1]



産業上の利用可能性

[0070] 本発明の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物は、圧縮成形が可能で、ポストキュアが不用で成形上がりに於いても耐熱性、機械的強度、電気特性、耐薬品性等に優れ電気・電子部品、自動車部品、軍需・航空機、産業機器などの工業材料用途に使用されるものである。

請求の範囲

[請求項1] トリメリット酸無水物とテトラカルボン酸二無水物からなる酸成分と４，４‘―ジフェニルメタンジイソシアネートのジイソシアネート成分と反応させて得られるポリアミドイミド分子の末端イソシアネート官能基が末端封鎖剤で封鎖されてなり、対数粘度０．４～０．７dl/gであるポリアミドイミド樹脂に結着材を含むことを特徴とする成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

[請求項2] 前記テトラカルボン酸二無水物が、オキシジフタル酸二無水物、３，３‘４，４’―ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３‘４，４’―ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３‘４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選択される少なくとも１種以上である請求項１記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

[請求項3] 前記末端封鎖剤が無水フタル酸、ｐ－ビニル安息香酸、アルコール類、フェノール類からなる群より選択される少なくとも１種以上である請求項１又は２記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

[請求項4] 前記結着材が熱可塑性ポリイミド樹脂または熱可塑性ポリエーテルイミド樹脂からなる群より選択される少なくとも１種以上を含む請求項１～３のいずれかに記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

[請求項5] 前記結着材は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が２００℃から２８０℃のオリゴマーまたはポリマーからなる群より選択される少なくとも１種以上である、請求項１～４のいずれかに記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

[請求項6] 前記結着剤を５重量％以上含有する、請求項１～５のいずれかに記載の成形用ポリアミド樹脂組成物。

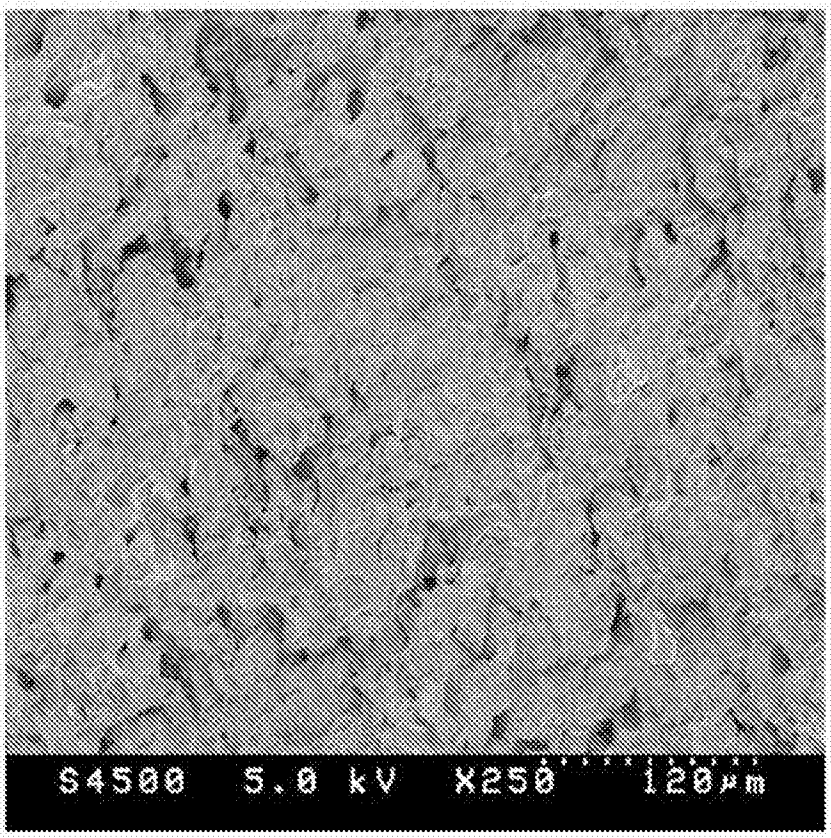
[請求項7] 粉末状であることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

[請求項8] 前記粉末の平均粒子径（メジアンｄ５０）が５μｍから１００μｍで

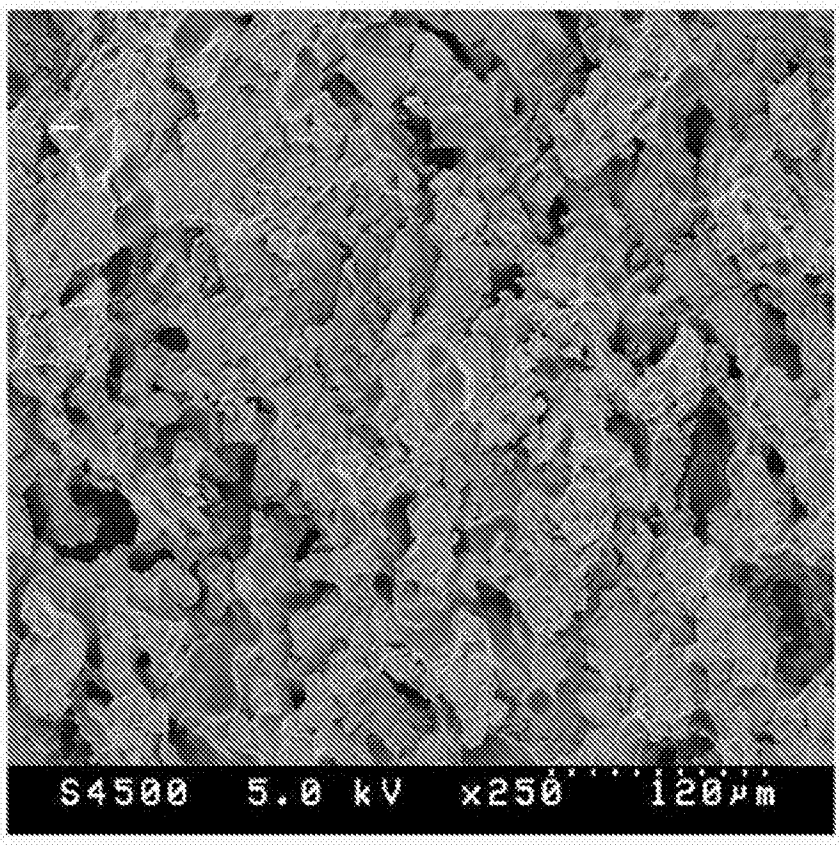
あることを特徴とする請求項７記載の成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

[請求項9] 請求項１～８のいずれかに記載の圧縮成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

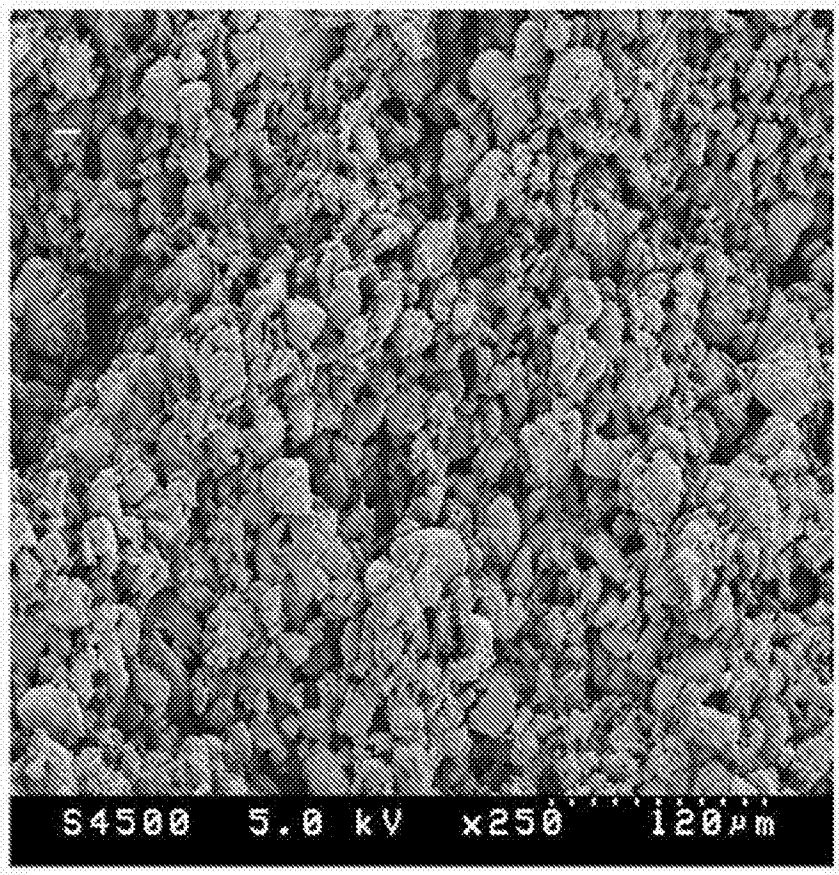
[図1]



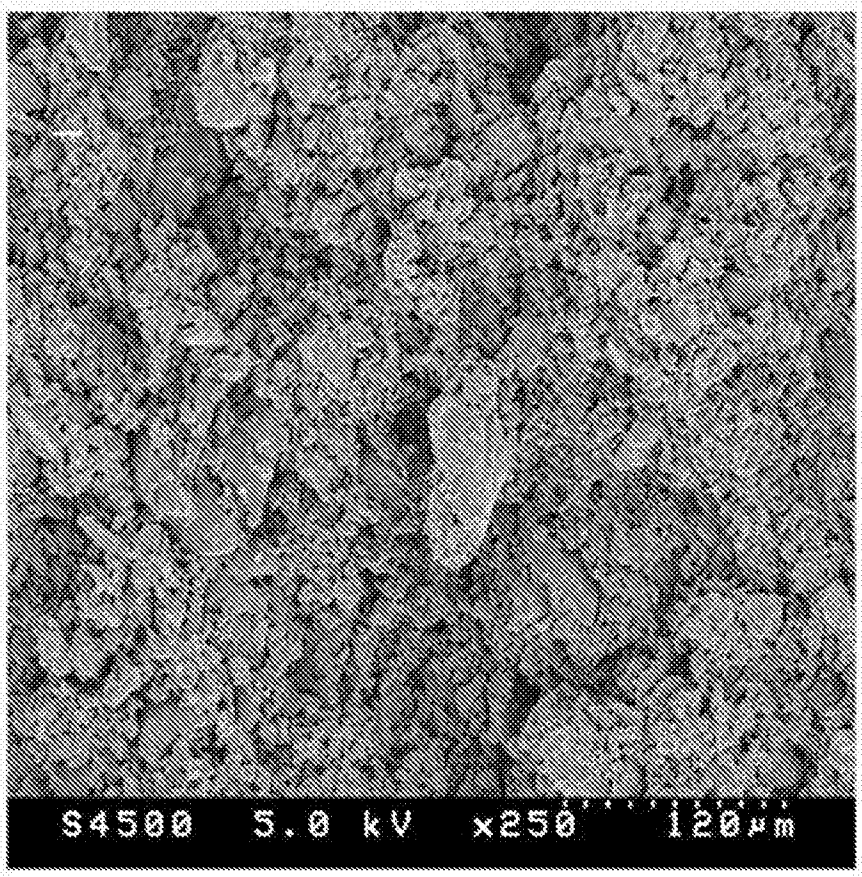
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L79/08(2006.01)i, *C08G73/10*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L79/08, C08G73/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 58-80326 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 May 1983 (14.05.1983), claims; page 3, upper right column, line 11 to lower right column, line 1; page 4, upper right column, line 3 to lower left column, line 14; page 5, lower right column, line 16 to page 6, upper left column, line 3; page 6, upper left column, line 18 to upper right column, line 3; examples & US 4497944 A & DE 3240934 A	1-9
X	JP 7-207157 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 08 August 1995 (08.08.1995), claims; paragraphs [0015] to [0017], [0026], [0033], [0048], [0050]; examples (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 January, 2014 (24.01.14)	04 February, 2014 (04.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050294

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-508427 A (Bayer MaterialScience AG.), 18 March 2010 (18.03.2010), the entire specification & US 2008/0146764 A1 & EP 2087023 A2 & WO 2008/052688 A2 & DE 102006052240 A & CA 2668174 A & KR 10-2009-0086426 A & CN 101578310 A	1-9
P,A	WO 2013/065714 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 10 May 2013 (10.05.2013), the entire description (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５０２９４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L79/08(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L79/08, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 58-80326 A（日立化成工業株式会社）1983.05.14, 特許請求の範囲、３頁右上欄１１～右下欄１行、４頁右上欄３～左下欄１４行、５頁右下欄１６～６頁左上欄３行、６頁左上欄１８～右上欄３行、実施例 & US 4497944 A & DE 3240934 A	1-9
X	JP 7-207157 A（三菱瓦斯化学株式会社）1995.08.08, 特許請求の範囲、[0015]～[0017]、[0026]、[0033]、[0048]、[0050]、実施例　　ファミリーなし	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０１．２０１４	０４．０２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９３４２
繁田　えい子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-508427 A（バイエル・マテリアルサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト）2010.03.18, 明細書全体 & US 2008/0146764 A1 & EP 2087023 A2 & WO 2008/052688 A2 & DE 102006052240 A & CA 2668174 A & KR 10-2009-0086426 A & CN 101578310 A	1-9
PA	WO 2013/065714 A1（東洋紡株式会社）2013.05.10, 明細書全体 ファミリーなし	1-9