

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/004440 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 79/08 (2006.01) *C08K 5/5399* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025308

(22) 国際出願日: 2019年6月26日(26.06.2019)

(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 2018-121962 2018年6月27日(27.06.2018) JP
特願 2019-028070 2019年2月20日(20.02.2019) JP

(71) 出願人: 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 上福 篤 (KAMIFUKU, Atsushi); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野4-6 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜T N Kビル Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

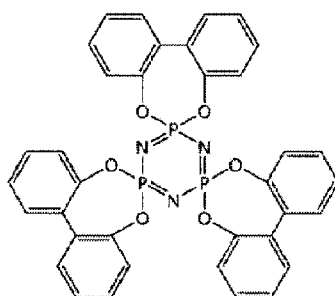
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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: POLYIMIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY OF SAME

(54) 発明の名称: ポリイミド樹脂組成物及びその成形体



(5)

(57) Abstract: Provided are the following: a phosphazene compound-containing polyimide resin composition which exhibits excellent molding processing properties and high thermal stability and does not undergo bleeding out; and a molded body of same. The polyimide resin composition contains a thermoplastic polyimide resin (A) and a phosphazene compound (B), and the phosphazene compound (B) is a compound represented by formula (5).

(57) 要約: 成形加工性に優れ、熱安定性が高く、ブリードアウトが生じない、ホスファゼン系化合物含有ポリイミド樹脂組成物、及びその成形体を提供すること。熱可塑性ポリイミド樹脂(A)と、ホスファゼン系化合物(B)とを含有し、前記ホスファゼン系化合物(B)が下記式(5)で表される化合物である、ポリイミド樹脂組成物。



WO 2020/004440 A1

明 細 書

発明の名称：ポリイミド樹脂組成物及びその成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド樹脂組成物及びその成形体に関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂は、分子鎖の剛直性、共鳴安定化、及び強い化学結合によって、高耐熱性、高強度、及び高耐溶剤性を有することから、幅広い分野で利用されている。また、結晶性を有しているポリイミド樹脂は、その耐熱性、強度、及び耐薬品性を更に向上させることができることから、金属代替材料としての利用が期待されている。しかし、従来のポリイミド樹脂は、高耐熱性である反面、分解温度より低い温度には融点を有しておらず、熱可塑性を示さない。

[0003] 近年、熱可塑性を有するポリイミド樹脂が報告されている。熱可塑性ポリイミド樹脂はポリイミド樹脂が本来有している耐熱性に加え、成形性にも優れるため、従来使用されているポリアミド樹脂、又はポリフェニレンサルファイド樹脂等の熱可塑性樹脂では適用できなかった過酷な環境下で使用される成形体への適用も可能である。熱可塑性ポリイミド樹脂としては、A u r u m（登録商標）等が知られている。この樹脂は、構造中に柔軟なエーテル結合とメタ構造とを複数有することで、剛直な全芳香族ポリイミドでありながら、分解温度より低い温度に融点を有するが、その融点は未だ高いことから、成形の際には400℃を超える高温を必要とし、装置上の制約及びハンドリング性に問題がある。

[0004] そこで、成形が容易で、耐熱性に優れる熱可塑性ポリイミド樹脂が提案されている（例えば、特許文献1）。特許文献1には、ポリマー主鎖に脂肪族構造を導入することで、耐熱性に優れる熱可塑性ポリイミド樹脂が得られることが記載されている。しかしながら、特許文献1に記載されているポリイミド樹脂では、全芳香族ポリイミド樹脂のような高い難燃性が発現しないと

いう問題があった。

[0005] 熱可塑性樹脂を難燃化する方法としては、熱可塑性樹脂中に塩素系化合物、臭素系化合物、又は三酸化アンチモンなどの難燃剤を添加する方法が用いられている。しかし、これらは環境保護の観点、及び毒性の面等からも好ましくないと言われていることから、難燃化手法の改善が求められている。

[0006] そこで、塩素、臭素等のハロゲン、及び金属酸化物を含有しない代替の難燃剤として、リン系難燃剤を用いて難燃化を行うことが検討されている。リン系難燃剤として、従来、赤リン、リン酸エステル、又は縮合リン酸エステル等が使用されている。しかし、赤リンには、加水分解性の問題、及び、腐食性のリン酸が発生することによる金型腐食の問題等がある。リン酸エステル及び縮合リン酸エステルは、比較的リン含有率が低く、耐加水分解性も劣る。それに対し、ホスファゼン系化合物はリン含有率が高く、耐熱性及び耐加水分解性が比較的良好であることから注目されている。前記特許文献1にも、熱可塑性ポリイミド樹脂に添加可能な難燃化剤として、ホスファゼン系化合物が記載されている。

[0007] 一方で、熱可塑性樹脂にホスファゼン系化合物を多量に添加した場合、得られた成形体が高温に曝されると、成形体表面にホスファゼン系化合物が溶出（ブリードアウト）し易く、難燃性能の低下、別の成形体又は材料との接着性の低下等が起こるおそれがある。特に、熱可塑性ポリイミド樹脂のように過酷な環境下で使用される樹脂としては、熱安定性(耐熱性)が高く、高温に曝されてもブリードアウトが生じない、ホスファゼン系化合物含有樹脂組成物の成形体が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2015／020020号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、成形加工性に優れ、熱安定性が高く、ブリードアウトが生じない、ホスファゼン系化合物含有ポリイミド樹脂組成物、及びその成形体を提供することを課題とする。

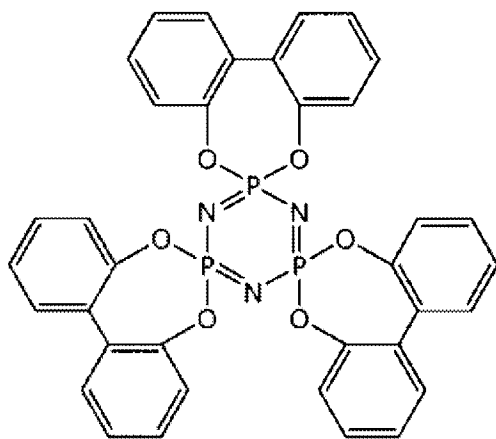
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、熱可塑性ポリイミド樹脂中に特定構造のホスファゼン系化合物を添加することで、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は以下のポリイミド樹脂組成物、及びその成形体を提供する。

[0012] 項1 熱可塑性ポリイミド樹脂（Ａ）と、ホスファゼン系化合物（Ｂ）とを含有し、前記ホスファゼン系化合物（Ｂ）が下記式（５）で表される化合物である、ポリイミド樹脂組成物。

[0013] [化1]

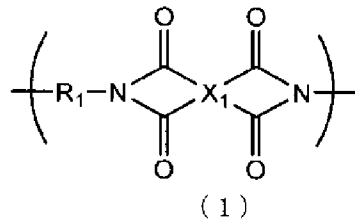


(5)

[0014] 項2 前記熱可塑性ポリイミド樹脂（A）が、下記一般式（1）～（3）で表される構造単位を1種又は2種以上有する重合体である、項1に記載のポリイミド樹脂組成物。

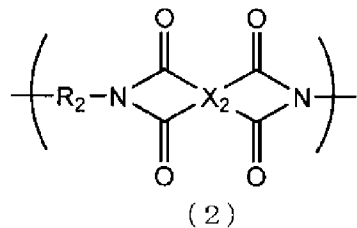
[0015]

[化2]



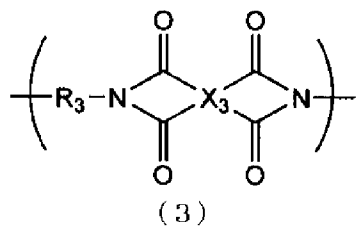
[0016] (式中、 R_1 は、少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数6～22の2価の基である。 X_1 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～30の4価の基である。)

[0017] [化3]



[0018] (式中、 R_2 は、炭素数5～20の2価の鎖状脂肪族基である。 X_2 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基である。)

[0019] [化4]



[0020] (式中、 R_3 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の2価の基である。 X_3 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基である。)

[0021] 項3 前記熱可塑性ポリイミド樹脂(A)を構成する全構造単位に対する一般式(1)～(3)で表される構造単位の合計の含有比が50～100モル%である、項2に記載のポリイミド樹脂組成物。

[0022] 項4 前記熱可塑性ポリイミド樹脂(A)のガラス転移温度が170℃以上である、項1～項3のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物。

- [0023] 項5 前記熱可塑性ポリイミド樹脂（A）の融点が390℃以下である、項1～項4のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [0024] 項6 前記熱可塑性ポリイミド樹脂（A）の含有量が、ポリイミド樹脂組成物全量100質量%に対して50～99質量%である、項1～項5のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [0025] 項7 前記ホスファゼン系化合物（B）の含有量が、ポリイミド樹脂組成物全量100質量%に対して1～50質量%である、項1～項6のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [0026] 項8 項1～項7のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物を用いて作製された成形体。
- [0027] 項9 フィルム状である、項8に記載の成形体。
- [0028] 項10 項1～項7のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物を300～400℃で熱成形する工程を有する、成形体の製造方法。

発明の効果

- [0029] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、難燃剤として式（5）で表される化合物を有していることから、成形性に優れるとともに、熱安定性(耐熱性)が高く、該樹脂組成物で成形体を作製した場合に、高温に曝されても表面への該化合物の溶出を抑制することができる。

発明を実施するための形態

- [0030] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。ただし、以下の実施形態は単なる例示である。本発明は、以下の実施形態に何ら限定されない。

[0031] <ポリイミド樹脂組成物>

本発明のポリイミド樹脂組成物は、熱可塑性ポリイミド樹脂（A）と、ホスファゼン系化合物（B）とを含有することを特徴とし、必要に応じてその他の添加剤をさらに含有することができる。

- [0032] 本発明のポリイミド樹脂組成物の各構成成分等について以下説明する。

- [0033] （熱可塑性ポリイミド樹脂（A））

熱可塑性ポリイミド樹脂（Ａ）（以下「樹脂（Ａ）」と略記することがある）は、加熱により溶融成形可能な樹脂であって、繰り返し単位（構造単位）にイミド環構造を有する高分子（重合体）である公知のものを広く使用することができる。樹脂（Ａ）として、例えば一般式（１）～（３）で表される構造単位を１種又は２種以上有する重合体を挙げることができる。

[0034] 樹脂（Ａ）を構成する全構造単位に対する、一般式（１）～（３）で表される構造単位の合計の含有比は、通常、５０～１００モル％であり、好ましくは７５～１００モル％であり、より好ましくは８０～１００モル％であり、更に好ましくは８５～１００モル％であり、特に好ましくは９５～１００モル％である。

[0035] 樹脂（Ａ）が、一般式（１）～（３）で表される構造体単位以外に含有することができる構造単位としては、例えば、後述する一般式（４）で表される構造単位を挙げることができる。

[0036] 樹脂（Ａ）としては、一般式（１）で表される構造単位及び一般式（２）で表される構造単位を有する重合体、又は、一般式（１）で表される構造単位、一般式（２）で表される構造単位及び一般式（３）で表される構造単位を有する重合体であることが好ましい。

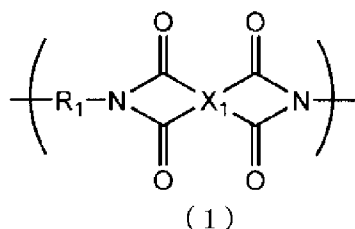
[0037] 樹脂（Ａ）が一般式（１）で表される構造単位及び一般式（２）で表される構造単位を有する重合体である場合、一般式（１）で表される構造単位と一般式（２）で表される構造単位との合計に対する一般式（１）で表される構造単位の含有比は、好ましくは４０～７０モル％であり、より好ましくは４０～６０モル％である。含有比を前記範囲とすることでポリイミド樹脂の半結晶化時間が６０秒以下となり、結晶化速度が速いことから、一般的な射出成形サイクルにおいてもポリイミド樹脂を十分に結晶化させることが可能となる。

[0038] 樹脂（Ａ）が一般式（１）で表される構造単位、一般式（２）で表される構造単位及び一般式（３）で表される構造単位を有する重合体である場合、一般式（１）で表される構造単位と一般式（２）で表される構造単位との合

計に対する一般式（１）で表される構造単位の含有比は、好ましくは４０～７０モル％であり、より好ましくは４０～６０モル％である。含有比を前記範囲とすることでポリイミド樹脂の半結晶化時間が６０秒以下となり、結晶化速度が速いことから、一般的な射出成形サイクルにおいてもポリイミド樹脂を十分に結晶化させることが可能となる。また、一般式（１）で表される構造単位と一般式（２）で表される構造単位との合計に対する一般式（３）で表される構造単位の含有比は、好ましくは２５モル％以下であり、結晶性を維持する観点から、より好ましくは２０モル％以下、さらに好ましくは１５モル％以下である。一方で、下限は特に限定されず、０モル％を超えていればよく、耐熱性の向上という観点からは、好ましくは５モル％以上、より好ましくは１０モル％以上である。

[0039] 以下に、一般式（１）で表される構造単位について詳述する。

[0040] [化5]



[0041] (式中、 R_1 は、少なくとも１つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数６～２２の２価の基である。 X_1 は、少なくとも１つの芳香環を含む炭素数６～３０の４価の基である。)

[0042] R_1 は、少なくとも１つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数６～２２（好ましくは炭素数８～１７）の２価の基である。ここで、脂環式炭化水素構造は、脂環式炭化水素化合物から誘導される環を意味する。該脂環式炭化水素化合物は、飽和であっても不飽和であってもよく、単環であっても多環であってもよい。

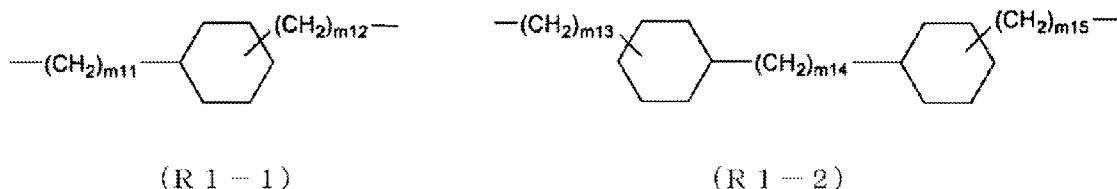
[0043] 脂環式炭化水素構造としては、シクロヘキサン環等のシクロアルカン環；シクロヘキセン等のシクロアルケン環；ノルボルナン環等のビスシクロアルカン環；ノルボルネン等のビスシクロアルケン環；等が例示される。これらの中

でも、好ましくはシクロアルカン環であり、より好ましくは炭素数4～7のシクロアルカン環であり、更に好ましくはシクロヘキサン環である。

[0044] R_1 は、脂環式炭化水素構造を少なくとも1つ含み、好ましくは1～3個含む。

[0045] R_1 は、好ましくは一般式(R 1-1)又は(R 1-2)で表される2価の基である。

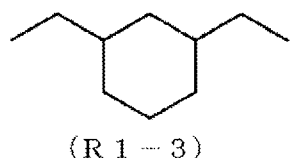
[0046] [化6]



[0047] (式中、 m_{11} 及び m_{12} は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0又は1である。 $m_{13} \sim m_{15}$ は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0又は1である。)

[0048] R_1 は、特に好ましくは一般式(R 1-3)で表される2価の基である。なお、一般式(R 1-3)で表される2価の基において、2つのメチレン基のシクロヘキサン環に対する位置関係はシスであってもトランスであってもよく、またシスとトランスの比は如何なる値でもよい。

[0049] [化7]

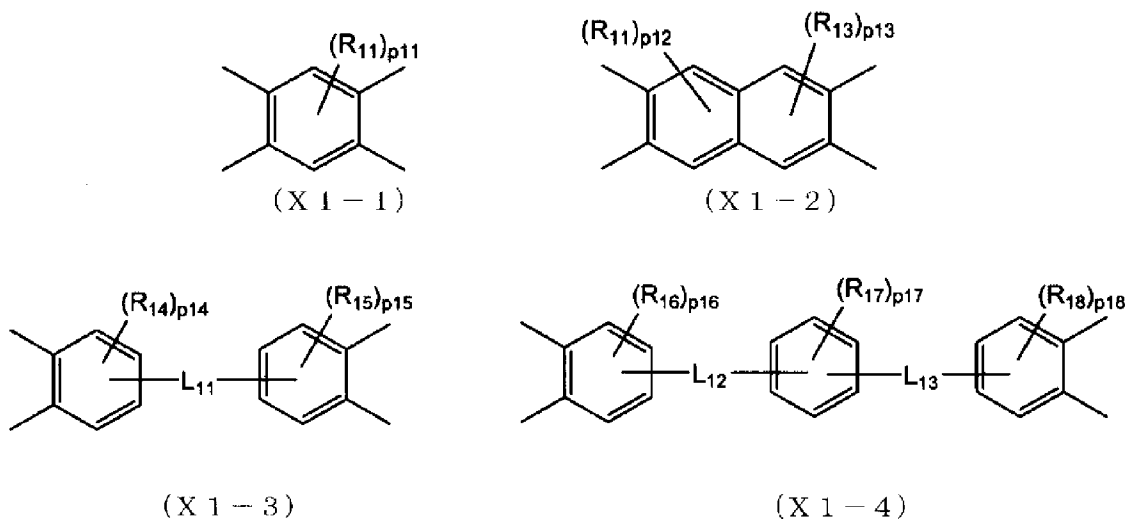


[0050] X_1 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22（好ましくは炭素数6～18）の4価の基である。前記芳香環は単環でも縮合環でもよい。前記芳香環として、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環等が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、より好ましくはベンゼン環である。

[0051] X_1 は、芳香環を少なくとも1つ含み、好ましくは1～3個含む。

[0052] X_1 は、好ましくは一般式 (X 1-1) ~ (X 1-4) のいずれかで表される4価の基である。

[0053] [化8]



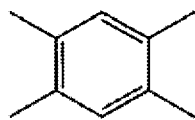
[0054] (式中、 $R_{11} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基である。 $p_{11} \sim p_{13}$ は、それぞれ独立に、0~2の整数であり、好ましくは0である。 $p_{14} \sim p_{16}$ 及び p_{18} は、それぞれ独立に、0~3の整数であり、好ましくは0である。 p_{17} は0~4の整数であり、好ましくは0である。 $L_{11} \sim L_{13}$ は、それぞれ独立に、単結合、エーテル基、カルボニル基又は炭素数1~4のアルキレン基である。)

[0055] なお、 X_1 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6~22の4価の基であるので、一般式 (X 1-2) における R_{12} 、 R_{13} 、 p_{12} 及び p_{13} は、一般式 (X 1-2) で表される4価の基の炭素数が6~22の範囲に入るように選択される。同様に、一般式 (X 1-3) における L_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 p_{14} 及び p_{15} は、一般式 (X 1-3) で表される4価の基の炭素数が6~22の範囲に入るように選択され、一般式 (X 1-4) における L_{12} 、 L_{13} 、 $R_{16} \sim R_{18}$ 及び $p_{16} \sim p_{18}$ は、一般式 (X 1-4) で表される4価の基の炭素数が6~22の範囲に入るように選択される。

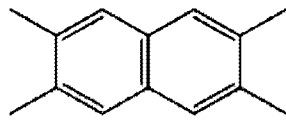
[0056] X_1 は、特に好ましくは一般式 (X 1-5) 又は (X 1-6) で表される4価の基である。

[0057]

[化9]



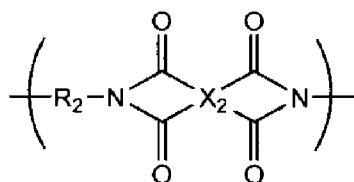
(X 1 - 5)



(X 1 - 6)

[0058] 以下に、一般式（２）で表される構造単位について詳述する。

[0059] [化10]



(2)

[0060] （式中、 R_2 は、炭素数５～２０の２価の鎖状脂肪族基である。 X_2 は、少なくとも１つの芳香環を含む炭素数６～２２の４価の基である。）

[0061] R_2 は、炭素数５～２０（好ましくは炭素数５～１６、より好ましくは炭素数５～１２）の２価の鎖状脂肪族基である。ここで、鎖状脂肪族基は、鎖状脂肪族化合物から誘導される基を意味する。該鎖状脂肪族化合物は、飽和であっても不飽和であってもよく、直鎖状であっても分岐状であってもよく、酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

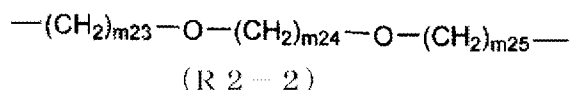
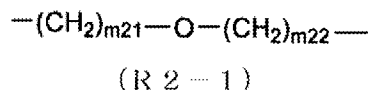
[0062] R_2 は、好ましくは炭素数５～２０のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数５～１６のアルキレン基であり、更に好ましくは炭素数５～１２のアルキレン基であり、なかでも好ましくは炭素数６～１０のアルキレン基である。前記アルキレン基は、直鎖状アルキレン基であっても分岐鎖状アルキレン基であってもよく、好ましくは直鎖状アルキレン基である。

[0063] R_2 は、特に好ましくはヘキサメチレン基である。

[0064] また、 R_2 の別の好適な様態として、エーテル基を含む炭素数５～２０（好ましくは炭素数５～１６、より好ましくは炭素数５～１２）の２価の鎖状脂肪族基が挙げられる。その中でも、好ましくは一般式（ R_2-1 ）又は（ R_2-2 ）で表される２価の基である。

[0065]

[化11]



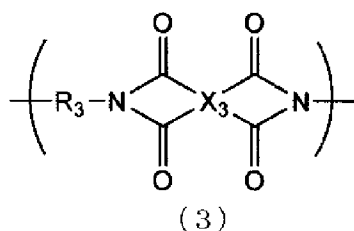
[0066] (式中、 m_{21} 及び m_{22} は、それぞれ独立に、1～19の整数であり、好ましくは1～15の整数であり、より好ましくは1～11の整数であり、更に好ましくは2～6の整数である。 $m_{23} \sim m_{25}$ は、それぞれ独立に、1～18の整数であり、好ましくは1～14の整数であり、より好ましくは1～10の整数であり、更に好ましくは2～4の整数である。)

[0067] なお、 R_2 は、炭素数5～20（好ましくは炭素数5～16、より好ましくは炭素数5～12）の2価の鎖状脂肪族基であるので、一般式（R 2 - 1）における m_{21} 及び m_{22} は、一般式（R 2 - 1）で表される2価の基の炭素数が5～20（好ましくは炭素数5～16、より好ましくは炭素数5～12）の範囲に入るように選択される。すなわち、 $m_{21} + m_{22}$ は5～20（好ましくは5～16、より好ましくは5～12）である。同様に、一般式（R 2 - 2）における $m_{23} \sim m_{25}$ は、一般式（R 2 - 2）で表される2価の基の炭素数が5～20（好ましくは炭素数5～16、より好ましくは炭素数5～12）の範囲に入るように選択される。すなわち、 $m_{23} + m_{24} + m_{25}$ は5～20（好ましくは5～16、より好ましくは5～12）である。

[0068] X_2 は、一般式（1）における X_1 と同様に定義される。 X_2 の好ましい様態も X_1 と同様である。

[0069] 以下に、一般式（3）で表される構造単位について詳述する。

[0070] [化12]



[0071] (式中、 R_3 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の2価の基である。 X_3 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基であ

る。)

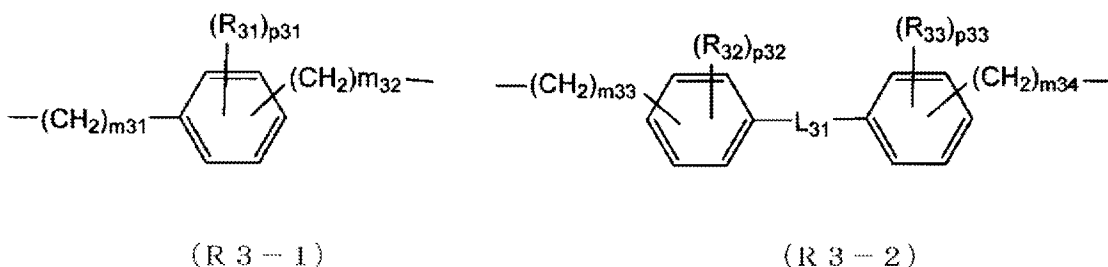
[0072] R_3 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22（好ましくは炭素数6～18）の2価の基である。前記芳香環は単環でも縮合環でもよい。前記芳香環として、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環等が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、より好ましくはベンゼン環である。

[0073] R_3 は、芳香環を少なくとも1つ含み、好ましくは1～3個含む。

[0074] また、前記芳香環には1価もしくは2価の電子求引性基が結合していてもよい。1価の電子求引性基としては、ニトロ基、シアノ基、p-トルエンスルホニル基、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、フェニル基、アシル基などが挙げられる。2価の電子求引性基としては、フッ化アルキレン基（例えば $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CF_2)_p-$ （ここで、 p は1～10の整数である））のようなハロゲン化アルキレン基のほかに、 $-C-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ などが挙げられる。

[0075] R_3 は、好ましくは一般式(R3-1)又は(R3-2)で表される2価の基である。

[0076] [化13]



[0077] (式中、 m_{31} 及び m_{32} は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0又は1である。 m_{33} 及び m_{34} は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0又は1である。 $R_{31} \sim R_{33}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、又は炭素数2～4のアルキニル基である。 $p_{31} \sim p_{33}$ は0～4の整数であり、好ましくは0である。 L_3

$_1$ は、単結合、エーテル基、カルボニル基又は炭素数1～4のアルキレン基である。)

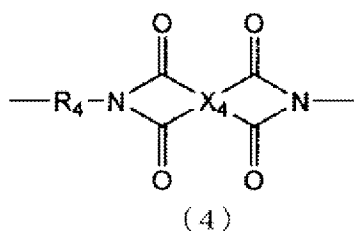
[0078] なお、 R_3 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の2価の基であるので、一般式(R3-1)における m_{31} 、 m_{32} 、 R_{31} 及び p_{31} は、一般式(R3-1)で表される2価の基の炭素数が6～22の範囲に入るように選択される。

[0079] 同様に、一般式(R3-2)における L_{31} 、 m_{33} 、 m_{34} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 p_{32} 及び p_{33} は、一般式(R3-2)で表される2価の基の炭素数が12～22の範囲に入るように選択される。

[0080] X_3 は、一般式(1)における X_1 と同様に定義される。 X_3 の好ましい様態も X_1 と同様である。

[0081] 樹脂(A)が、一般式(1)～(3)で表される構造体単位以外に含有することができる構造単位としては、例えば、一般式(4)で表される構造単位を挙げることができる。

[0082] [化14]



[0083] (式中、 R_4 は $-SO_2-$ 又は $-Si(R_x)(R_y)O-$ を含む2価の基であり、 R_x 及び R_y はそれぞれ独立に、炭素数1～3の鎖状脂肪族基又はフェニル基を表す。 X_4 は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基である。)

[0084] X_4 は、一般式(1)における X_1 と同様に定義される。 X_4 の好ましい様態も X_1 と同様である。

[0085] 樹脂(A)は、非晶性、又は結晶性のどちらの熱可塑性ポリイミド樹脂でもよく、成形性の観点から、結晶性の熱可塑性ポリイミド樹脂であることが好ましい。

[0086] 樹脂（Ａ）の融点は、耐熱性及び成形性の観点から、 390°C 以下であることが好ましく、 360°C 以下であることより好ましく、 330°C 以下であることが更に好ましい。融点の下限は、 200°C 以上であることが好ましく、 250°C 以上であることが好ましく、 270°C 以上であることが更に好ましい。また、ガラス転移温度（ T_g ）は、耐熱性の観点から、 170°C 以上であることが好ましく、 200°C 以上であることがより好ましく、 230°C 以上であることが更に好ましい。前記融点及びガラス転移温度（ T_g ）は、示差走査熱量計（DSC）を用いて、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、試料を予測される融点以上の温度まで加熱し、次に試料を降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で降温し、 20°C まで冷却し、そのまま１分間放置した後、再び昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱昇温することにより測定することができる。

[0087] 樹脂（Ａ）のMFR値は、得られる樹脂組成物の成形性の観点から、 350°C 、荷重 2.16 kg の条件で測定したMFR値が $0.1\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることが好ましく、 $1\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることがより好ましい。一方、耐熱性の観点から、 350°C 、荷重 2.16 kg の条件で測定したMFR値が $100\text{ g}/10\text{ min}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{ g}/10\text{ min}$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{ g}/10\text{ min}$ 以下であることが更に好ましい。また、分子量と溶融粘度とは相関することから、上記MFR値は、樹脂（Ａ）の分子量の指標とすることができる。樹脂（Ａ）のMFR値は、JIS K7210に準拠して測定することができる。

[0088] 樹脂（Ａ）の形状は、溶融混練が可能であれば特に制限はなく、粉末状、顆粒状、ペレット状のいずれも使用することができる。

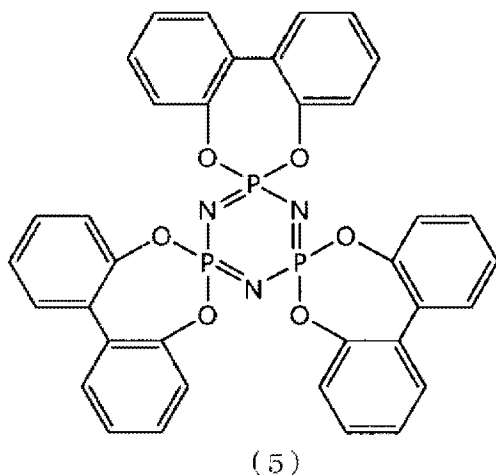
[0089] ポリイミド樹脂組成物における樹脂（Ａ）の含有量は、ポリイミド樹脂組成物全量 100 質量％に対して、通常 $50\sim 99$ 質量％であり、好ましくは $60\sim 97$ 質量％であり、更に好ましくは $70\sim 95$ 質量％である。

[0090] （ホスファゼン系化合物（Ｂ））

ホスファゼン系化合物（Ｂ）は、下記式（５）で表される化合物である。
本発明のポリイミド樹脂組成物は、組成物内に式（５）で表される化合物を

含有することを特徴とする。上記化合物は熱可塑性ポリイミド樹脂組成物に添加しても溶出しないため、難燃効果を維持することができる。よって、式（５）で表される化合物は、熱可塑性ポリイミド樹脂組成物用の難燃剤として好適に使用することができる。

[0091] [化15]

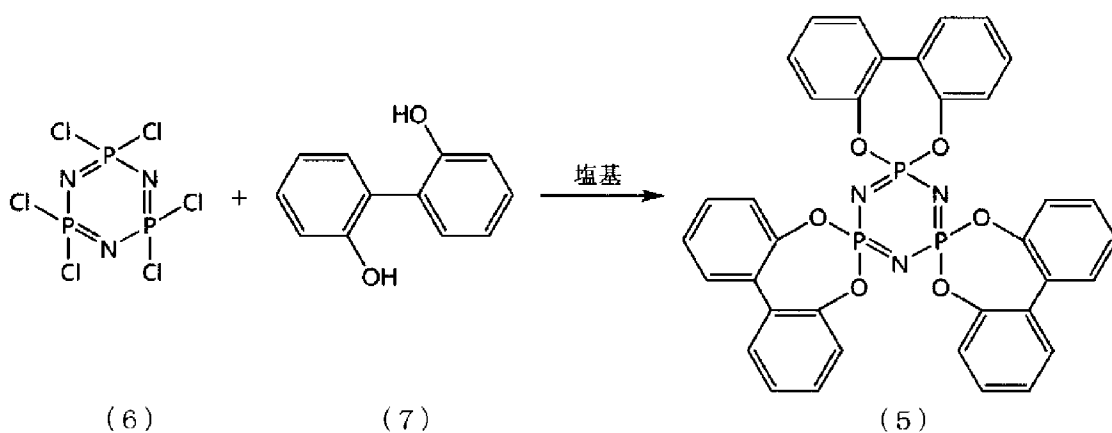


[0092] 式（５）で表される化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料（特開２００２－１６９２４３号公報）、ポリエステル用の難燃剤（米国特許３８６５７８３号公報）等としての使用が報告されている公知の物質である。

[0093] 式（５）で表される化合物は、公知の製造方法を用いて製造することができる。例えば、次の反応式－１に示されるように、米国特許３３５６７６９号公報に記載の方法等により、式（５）で表される化合物を製造することができる。

[0094] [化16]

反応式－１

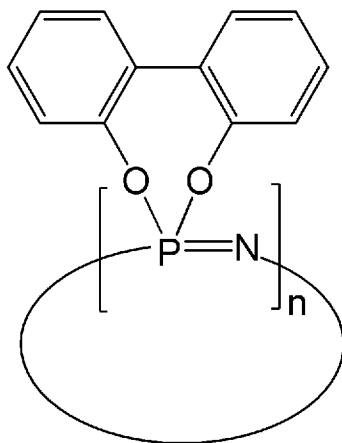


- [0095] 式（６）で表されるヘキサクロロシクロトリホスファゼンは、公知の方法、すなわち五塩化リンと塩化アンモニウムとの反応に基づく製造方法により製造することができる。また、市販のものを用いることもできる。
- [0096] 反応式－１中の塩基として、アルカリ金属塩、アミン化合物等が挙げられ、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩が好ましい。
- [0097] 式（５）で表される化合物は、例えば、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン（６）と２，２′－ビフェノール（７）とを、モノクロロベンゼン等の溶媒中において反応させることにより得ることができる。２，２′－ビフェノール（７）は、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン（６）１ｍｏｌに対して３ｍｏｌ程度使用することが好ましい。反応温度は、２０～１４０℃程度が好ましく、反応時間は０．５～２０時間程度が好ましい。
- [0098] ホスファゼン系化合物（Ｂ）の形状は、溶融混練が可能であれば特に制限はなく、粉末状、顆粒状、ペレット状のいずれも使用することができる。
- [0099] 本発明のポリイミド樹脂組成物には、式（５）で表される化合物が含まれていればよい。
- [0100] 本発明のポリイミド樹脂組成物における、式（５）で表される化合物の配合量は、ポリイミド樹脂１００質量部に対して、好ましくは１～５０質量部程度であり、より好ましくは３～４０質量部程度であり、更に好ましくは５～３０質量部程度である。
- [0101] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、式（５）で表される化合物を含む、下記式（８）で表される混合物が配合される態様を包含する。
- [0102] 式（８）で表される混合物は当該混合物１００質量％中に、例えば、式（８）において n が３である化合物（式（５）で表される化合物）を５０～９０質量％、式（８）において n が４である化合物を５～４０質量％、式（８）において n が５である化合物を０～３０質量％、及び式（８）において n が６～１５である化合物を０～２０質量％含んでいることが好ましい。
- [0103] 本発明のポリイミド樹脂組成物に、式（５）で表される化合物を式（８）

で表される混合物の形態で配合する場合は、式（８）で表される混合物を、式（８）で表される混合物中の n が 3 である化合物（式（５）で表される化合物）が、ポリイミド樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 1～50 質量部程度であり、より好ましくは 3～40 質量部程度であり、更に好ましくは 5～30 質量部程度となるように配合すればよい。

[0104] 式（８）で表される混合物は、上記式（５）で表される化合物の製造方法においてヘキサクロロシクロトリホスファゼンを使用する替わりに、式（９）で表される混合物と 2, 2'-ビフェノールとを塩基存在下で反応させることで製造することができる。なお、式（９）で表される混合物は、式（９）において m が 3 である化合物（式（６）で表される化合物）を 50～90 質量％、式（９）において m が 4 である化合物を 5～40 質量％、式（９）において $m = 5$ である化合物を 0～30 質量％、及び式（９）において m が 6～15 である化合物を 0～20 質量％含むことが好ましい。式（９）で表される混合物は、公知の方法により製造することができ、例えば、特開昭 57-87427 号公報、特公昭 58-19604 号公報、特公昭 61-1363 号公報、又は特公昭 62-20124 号公報等に記載の方法に従って製造することができる。

[0105] [化17]

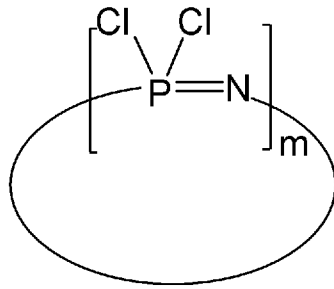


(8)

(n は、3～15 の整数を示す)

[0106]

[化18]



(9)

(mは、3～15の整数を示す)

[0107] ポリイミド樹脂組成物におけるホスファゼン系化合物（B）の含有量は、ポリイミド樹脂組成物全量100質量%に対して、通常1～50質量%であり、好ましくは3～40質量%であり、更に好ましくは5～30質量%である。

[0108] （その他の配合材（C））

本発明のポリイミド樹脂組成物は、樹脂（A）に所望する性能を付与する観点から、その他の配合材（C）を含有することができる。その他の配合材（C）としては、ドリッピング防止剤、繊維状補強材、板状補強材、固体潤滑剤、ホスファゼン系化合物（B）以外の難燃剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、導電剤、難燃助剤、結晶核剤、可塑剤、離形剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤等が挙げられる。

[0109] ドリッピング防止剤として、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（ETFE）、ポリ（トリフルオロクロロエチレン）（CTFE）、ポリフルオロビニリデン（PVdF）、無機充填材等が挙げられる。繊維状補強材として、アラミド繊維、ポリフェニレンベンズオキサゾール（PBO）繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、チタン酸カリウム繊維、ワラストナイト繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、ホウ酸マグネシウム繊維

、ゾノトライト繊維、酸化亜鉛繊維、塩基性硫酸マグネシウム繊維等が挙げられる。板状補強材として、雲母、マイカ、セリサイト、イライト、タルク、カオリナイト、モンモリナイト、ベーマイト、スメクタイト、バーミキュライト、二酸化チタン、チタン酸カリウム、チタン酸リチウムカリウム及びベーマイト等が挙げられる。固体潤滑剤として、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、グラファイト、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、窒化ホウ素等が挙げられる。ホスファゼン系化合物（B）以外の難燃剤として、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、無機リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、シリコン系難燃剤、金属酸化物系難燃剤、金属水酸化物系難燃剤、有機金属塩系難燃剤、窒素系難燃剤、ホウ素化合物系難燃剤等が挙げられる。着色剤として、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、及び染料等が挙げられる。酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、銅系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。紫外線吸収剤として、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、サイリシレート系紫外線吸収剤等が挙げられる。導電剤として、炭素系導電剤、金属系導電剤、金属酸化物系導電剤、界面活性剤等が挙げられる。本発明のポリイミド樹脂組成物には、これらを1種又は2種以上配合してもよい。

[0110] 本発明のポリイミド樹脂組成物が上記その他の配合材（C）を含む場合、その配合量は、その他の配合材（C）の効果を発現させ、かつ樹脂（A）が有する成形加工性及び耐熱性を維持する観点から、ポリイミド樹脂組成物の合計量100質量%中に、好ましくは0.01～40質量%であり、より好ましくは0.1～30質量%であり、さらに好ましくは1～20質量%である。なお、「その他の配合材（C）の配合量」とは、ポリイミド樹脂組成物に用いられるその他の配合材の合計含有量を意味する。

[0111] （樹脂組成物の製造方法）

本発明のポリイミド樹脂組成物は、熱可塑性ポリイミド樹脂（Ａ）と、ホスファゼン系化合物（Ｂ）と、必要に応じて、その他の配合材（Ｃ）の成分とを、混合及び加熱（特に、熔融混練）することによって製造することができる。

[0112] 熔融混練には、例えば、二軸押出機等の公知の熔融混練装置を使用することができる。具体的には、（１）混合機（タンブラー、ヘンシェルミキサー等）で各成分を予備混合して、熔融混練装置で熔融混練し、ペレット化手段（ペレタイザー等）でペレット化する方法；（２）所望する成分のマスターバッチを調製し、必要により他の成分を混合し、熔融混練装置で熔融混練してペレット化する方法；（３）各成分を熔融混練装置に供給してペレット化する方法等により製造することができる。

[0113] 熔融混練における加工温度は、熱可塑性樹脂が熔融し得る温度であれば特に限定はない。通常、熔融混練に用いる熔融混練装置のシリンダー温度をこの範囲に調整する。かくして、所望の効果を発揮する本発明に用いる樹脂組成物が製造される。

[0114] ＜成形体＞

本発明の成形体は、前述の各種成分を含有するポリイミド樹脂組成物を含む。樹脂（Ａ）が加熱により熔融成形可能な樹脂であることから、樹脂（Ａ）を含有する本発明のポリイミド樹脂組成物を熱成形することにより成形体（成形品）を製造することができる。熱成形方法は、熱熔融工程を経る成形方法であればいずれの方法を用いてもよい。熱成形方法として、射出成形、インサート成形、圧縮成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形等が挙げられる。

[0115] 本発明の成形体の製造方法は、本発明のポリイミド樹脂組成物を 300～400℃で熱成形する工程を有することが好ましい。

[0116] 本発明の成形体の形状としては、フィルム、繊維、丸棒、角棒、球状、パイプ、チューブ等の各種形状が挙げられる。また、上記の成形方法を組み合わせた成形方法を採用することができる。

[0117] 本発明の成形体の用途は特に限定はなく、特に耐熱性と難燃性とを要するあらゆる用途で適用することができる。使用可能な用途として、例えば、ワッシャー、ニードルベアリング、シールリング、ギア、ABS パーツ、クラッチリング等の自動車用部材；自動車用軸受、複写機用軸受等の各種軸受；複写機、プリンタ、ファクシミリ及びこれらの複合装置等の各種電子写真式画像形成装置用の定着ベルト又は中間転写ベルト；表面実装用電子部材；コンデンサー用ガスケット；光コネクタ；フレキシブル基板；銅張積層版；多層プリント配線板；等が挙げられる。

実施例

[0118] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0119] なお、実施例及び比較例で使用する熱可塑性ポリイミド樹脂及びホスファゼン系化合物は具体的には次の通りである。

[0120] (熱可塑性ポリイミド樹脂)

熱可塑性ポリイミド樹脂 (A-1) : 融点 319℃、ガラス転移温度 178℃、MFR 値 3.2 g/10 min、三菱瓦斯化学株式会社製、商品名「サープリム TO65S」

[0121] 熱可塑性ポリイミド樹脂の融点及びガラス転移温度は、示差熱量測定装置 (日立ハイテクサイエンス株式会社製、商品名「DSC7000X」) を用いて、試料 10 mg を測定用アルミセルに中に入れ、窒素気流 100 ml/min 条件下、室温から 360℃ まで昇温速度 10℃/min で昇温し、次に試料を降温速度 10℃/min で 20℃ まで冷却し、そのまま 1 分間保持した後、再び昇温速度 10℃/min で 360℃ まで昇温して測定した。

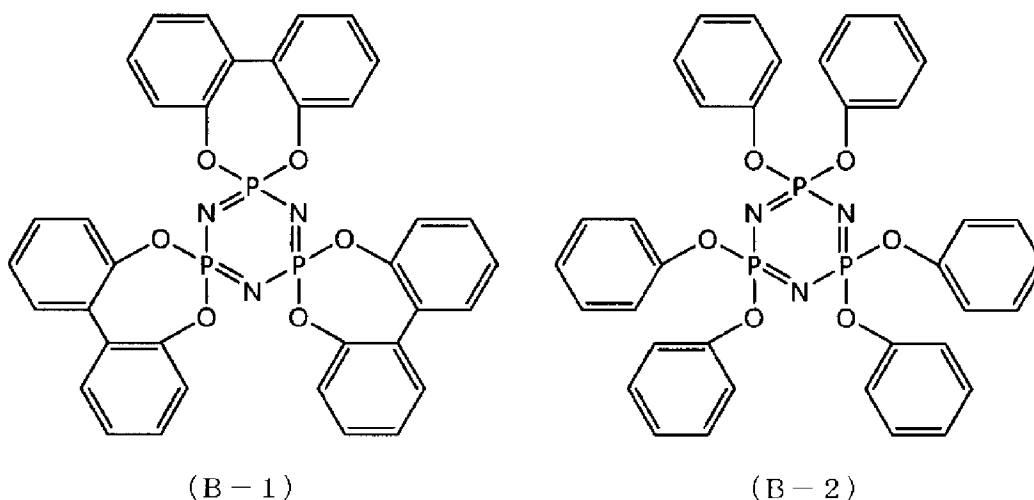
[0122] 熱可塑性ポリイミド樹脂の MFR 値は、JIS K7210 に準じ、350℃、5 分滞留、荷重 2.16 kg の条件下で測定した。

[0123] (ホスファゼン系化合物)

ホスファゼン系化合物として、下記製造例 1 により製造した化合物 (B-

1)、及び市販の化合物(B-2)(和光純薬工業株式会社製)を使用した。

[0124] [化19]



[0125] (ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの製造)

還流冷却装置を取り付けた 1 L フラスコに、モノクロロベンゼン 500 ml、五塩化リン 873.6 g 及び塩化アンモニウム 224.3 g を入れ、5 時間還流させた。還流終了後、加熱を止め、濾過し、蒸留することで、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン 483 g を得て、以下の製造例で用いた。

[0126] (製造例 1 : 化合物 (B-1) の製造)

ディーンスターク装置を取り付けた5 Lフラスコに、2, 2'-ビフェノール (491.1 g, 2.6 mol) とシクロヘキサクロロトリホスファゼンを26.8質量%含むモノクロロベンゼン溶液 (1064.7 g, 2.5 mol) と48%水酸化ナトリウム水溶液 (441.6 g, 5.3 mol) とモノクロロベンゼン (2.3 L) とを入れ、窒素ガスを流し、12時間加熱還流させた。還流終了後、加熱を止め、残った反応混合物に脱イオン水 (1.2 L) を加え、2時間攪拌した。反応器内に析出している結晶を分取し、脱イオン水及びメタノールで洗浄し、乾燥させることで、白色固体を得た (413.88 g)。

[0127] 実施例 1 及び 2、並びに比較例 1 及び 2

表 1 に示す配合割合で、熱可塑性ポリイミド樹脂及びホスファゼン系化合物

物を二軸押出機にて熔融混練し、それぞれペレットを製造した。なお、二軸押出機のシリンダー温度は350℃であった。

[0128] 得られたペレットを射出成形機にてUL試験片（長さ127mm、幅12.7mm 厚さ1.6mm）を成形し、評価サンプルとした。なお、射出成形機のシリンダー温度は350℃であり、金型温度は170℃で成形を行った。

[0129] 評価方法

（混練及び成形性）

二軸押出機の熔融混練及び射出成形を問題なくでき、評価サンプルを作製できたものを「作製できた」と評価した。二軸押出機の熔融混練において、混練開始直後にストランドの引き取りができず、ダイス周辺で激しく発泡して押出不能となり、評価サンプルを作製できなかったものを「作製できなかった」と評価した。結果を表1に示した。

[0130] （難燃性）

得られたUL試験片を用いてUL-94の試験法に準じて評価し、結果を表1に示した。

[0131] （溶出度）

得られたUL試験片（成形体）を120℃で600時間、空気中のオープンにおいて加熱した。加熱後の成形体の質量を測り、アセトンのついキムワイプ（登録商標）で成形体表面に付着した溶出分をふき取り、成形体表面を十分乾燥させた後、再度、成形体の質量を測定し、以下の式から溶出度を算出した。その結果を表1に示した。

[0132] 溶出度[%] = $A/B \times 100$

A = （アセトンでふき取る前の成形体質量）－（アセトンでふき取った後の成形体質量）

B = （アセトンでふき取る前の成形体質量）

[0133] （質量減少率）

実施例及び比較例に使用した原料、並びに実施例1及び比較例1において

得られたペレット各10mgを、示差熱重量同時測定装置（SII株式会社製、商品名「TG/DTA6300」）を用いて、窒素気流200ml/min条件下、室温から500℃まで昇温速度10℃/minで昇温したときの質量変化を測定し、以下の式から質量減少率を算出した。その結果を表2に示した。

$$[0134] \quad \text{質量減少率}[\%] = C/D \times 100$$

$$C = (350^\circ\text{Cのサンプル質量}) - (150^\circ\text{Cのサンプル質量})$$

$$D = (150^\circ\text{Cのサンプル質量})$$

[0135] [表1]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
配合 [質量%]	熱可塑性ポリイミド樹脂(A-1)	90	80	90	100
	ホスファゼン系化合物(B-1)	10	20		
	ホスファゼン系化合物(B-2)			10	
評価結果	混練・成形性	作製できた	作製できた	作製できなかった	作製できた
	難燃性	V-1	V-0	—	V-2
	溶出度[%]	0	0	—	—

[0136] [表2]

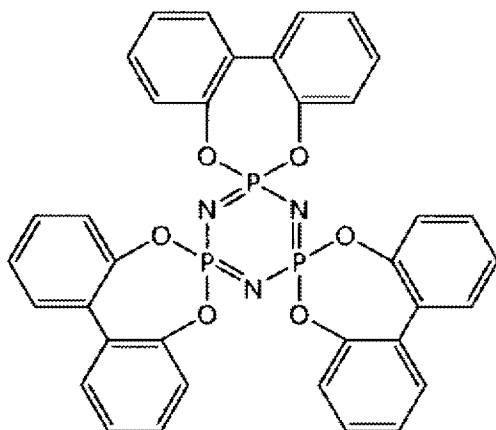
		試験1	試験2	試験3	試験4	試験5
使用サンプル		原料1	原料2	原料3	実施例1	比較例1
含有量 [質量%]	熱可塑性ポリイミド樹脂(A-1)	100			90	90
	ホスファゼン系化合物(B-1)		100		10	
	ホスファゼン系化合物(B-2)			100		10
評価結果	質量減少率[%]	0.1	0.5	6.6	0.2	2.5

[0137] 質量減少率の測定の結果から、本発明の樹脂組成物及びその成型体は熱安定性に優れることがわかる。この効果は、ポリイミド樹脂に止まらず、その他熱可塑性樹脂組成物においても同様に認められるものである。

請求の範囲

[請求項1] 熱可塑性ポリイミド樹脂（A）と、ホスファゼン系化合物（B）とを含有し、前記ホスファゼン系化合物（B）が下記式（5）で表される化合物である、ポリイミド樹脂組成物。

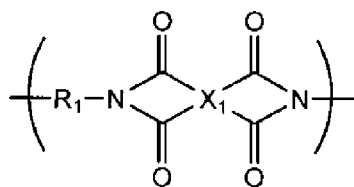
[化1]



(5)

〔請求項2〕 前記熱可塑性ポリイミド樹脂（A）が、下記一般式（1）～（3）で表される構造単位を1種又は2種以上有する重合体である、請求項1に記載のポリイミド樹脂組成物。

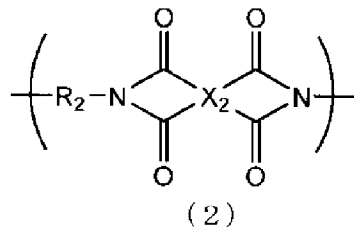
[化2]



(1)

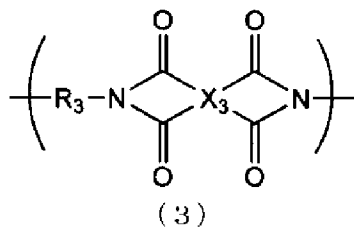
(式中、R₁は、少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数6～22の2価の基である。X₁は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～30の4価の基である。)

[化3]



(式中、 R_2 は、炭素数5～20の2価の鎖状脂肪族基である。 X_2 は、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基である。)

[化4]



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

[請求項3] 前記熱可塑性ポリイミド樹脂(A)を構成する全構造単位に対する一般式(1)～(3)で表される構造単位の合計の含有比が50～100モル%である、請求項2に記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項4] 前記熱可塑性ポリイミド樹脂(A)のガラス転移温度が170℃以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項5] 前記熱可塑性ポリイミド樹脂(A)の融点が390℃以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項6] 前記熱可塑性ポリイミド樹脂(A)の含有量が、ポリイミド樹脂組成物全量100質量%に対して50～99質量%である、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項7] 前記ホスファゼン系化合物(B)の含有量が、ポリイミド樹脂組成

物全量 100 質量％に対して 1～50 質量％である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項8] 請求項 1～7 のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物を用いて作製された成形体。

[請求項9] フィルム状である、請求項 8 に記載の成形体。

[請求項10] 請求項 1～7 のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂組成物を 300～400℃で熱成形する工程を有する、成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L79/08 (2006.01) i, C08K5/5399 (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)

Int.Cl. C08L, C08K

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAlplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-169243 A (KONICA CORP.) 14 June 2002, entire text (Family: none)	1-10
A	JP 51-37149 A (KURARAY CO., LTD.) 29 March 1976, entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2011-502196 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.) 20 January 2011, entire text & US 2011/0130497 A1 (whole document) & WO 2009/055993 A1 & EP 2215100 A1 & CN 101842379 A & KR 10-2010-0097668 A	1-10



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
17 September 2019 (17.09.2019)

Date of mailing of the international search report
01 October 2019 (01.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025308

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 2011-74209 A (JSR CORPORATION) 14 April 2011, entire text (Family: none)	1-10
A	US 3865783 A (AKZONA INCORPORATED) 11 February 1975, whole document (Family: none)	1-10
A	CN 103896985 A (SHENZHEN HUALI XING NEW MATERIAL CO., LTD.) 02 July 2014, whole document (Family: none)	1-10
A	US 3356769 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 05 December 1967, whole document (Family: none)	1-10
A	GB 2304716 A (MINNESOTA MINING & MFG) 26 March 1997, whole document (Family: none)	1-10

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, C08K5/5399(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. C08L, C08K

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2002-169243 A (コニカ株式会社) 2002.06.14, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 51-37149 A (株式会社クラレ) 1976.03.29, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2011-502196 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコーポレイティド) 2011.01.20, 全文 & US 2011/0130497 A1(whole document) & WO 2009/055993 A1 & EP 2215100 A1 & CN 101842379 A	1-10

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

17.09.2019

国際調査報告の発送日

01.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

渡辺 陽子

4 J

9279

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
	& KR 10-2010-0097668 A	
A	JP 2011-74209 A (J S R株式会社) 2011.04.14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 10
A	US 3865783 A (AKZONA INCORPORATED) 1975.02.11, whole document (No Family)	1 - 10
A	CN 103896985 A (SHENZHEN HUALI XING NEW MATERIAL CO., LTD.) 2014.07.02, whole document (No Family)	1 - 10
A	US 3356769 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 1967.12.05, whole document (No Family)	1 - 10
A	GB 2304716 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1997.03.26, whole document (No Family)	1 - 10