

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年6月13日(13.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/122349 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 71/12 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/042047
- (22) 国際出願日: 2023年11月22日(22.11.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-194175 2022年12月5日(05.12.2022) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 酒井 敦史(SAKAI Atsushi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).  
藤井 良輔(FUJII Ryosuke); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化

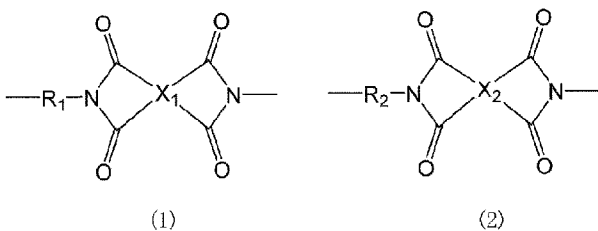
学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 佐藤 勇希(SATO Yuuki); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 福島 卓弥(FUKUSHIMA Takuya); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門E Sビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び成形体



(57) Abstract: The present invention pertains to a resin composition and a molded body containing the resin composition. The resin composition contains: a polyimide resin (A) which includes a repeat structural unit represented by formula (1) and a repeat structural unit represented by formula (2) and in which the content ratio of the repeat structural unit represented by formula (1) with respect to the total of the repeat structural unit represented by formula (1) and the repeat structural unit represented by formula (2) is 20-70 mol%; and a resin represented by a prescribed formula (5) or an acid modified product thereof (B). The ratio [(B)/{(A)+(B)}] of the contained mass of the component (B) with respect to the total contained mass of the component (A) and the component (B) is higher than 0.50. (R<sub>1</sub> represents a divalent group having 6-22 carbon atoms and including at least one alicyclic hydrocarbon structure. R<sub>2</sub> represents a divalent chain-like aliphatic group having 5-16 carbon atoms. X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> each independently represent a tetravalent group having 6-22 carbon atoms and including at least one aromatic ring.)

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 下記式 (1) で示される繰り返し構成単位及び下記式 (2) で示される繰り返し構成単位を含み、該式 (1) の繰り返し構成単位と該式 (2) の繰り返し構成単位の合計に対する該式 (1) の繰り返し構成単位の含有比が 20~70 モル% のポリイミド樹脂 (A) と、所定の式 (5) で示される樹脂又はその酸変性物 (B) とを含有し、前記成分 (A) 及び前記成分 (B) の合計含有質量に対する前記成分 (B) の含有質量の割合  $[(B) / \{(A) + (B)\}]$  が 0.50 超である樹脂組成物、及び、該樹脂組成物を含む成形体。(R<sub>1</sub>は少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数 6~22 の2価の基である。R<sub>2</sub>は炭素数 5~16 の2価の鎖状脂肪族基である。X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、少なくとも1つの芳香環を含む炭素数 6~22 の4価の基である。)

## 明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及び成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及び成形体に関する。

### 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、強い化学結合によって、高熱安定性、高強度、高耐溶媒性を有する有用なエンジニアリングプラスチックであり、幅広い分野で応用されている。

ポリイミド樹脂は高耐熱性である反面、熱可塑性を示さず、成形加工性が低いという問題があったが、近年、熱可塑性を有するポリイミド樹脂も報告されている。熱可塑性ポリイミド樹脂はポリイミド樹脂が本来有している耐熱性に加え、成形加工性にも優れる。そのため熱可塑性ポリイミド樹脂は、汎用の熱可塑性樹脂であるナイロンやポリエステルは適用できなかった、過酷な環境下で使用される成形体への適用も可能である。

[0003] ポリイミド樹脂に熱可塑性を付与するための分子設計の一つとして、脂肪族構造のような柔軟な構造を主鎖に組み込む手法が知られている。脂肪族構造はポリイミドに対して比較的容易に熱可塑性を付与できることや、その嵩高さに起因して低誘電特性を発現しやすいといったメリットがある一方、芳香族構造と比較して耐酸化性に劣り、結果として元来ポリイミドが有する高い難燃性を低下させてしまうという課題がある。そのため、このような熱可塑性ポリイミド樹脂を高難燃性が要求される用途に適用するため、難燃剤を添加して難燃性を向上させる検討もなされている。

例えば特許文献1には、特定構造のポリイミド樹脂及びホスフィン酸金属塩系難燃剤を含有する樹脂組成物が、成形加工性に優れると共に、高い難燃性と良好な外観とを両立し得ることが開示されている。

[0004] 難燃剤等の添加剤を用いる替わりに、2種以上の樹脂成分を用いることで樹脂を改質する方法も知られている。例えば特許文献2には、所定のポリイ

ミド樹脂粒子と、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含有する樹脂組成物が、樹脂由来の軽量性を維持しながら耐熱性、機械的特性等の諸特性を向上できることが開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2019/220968号

特許文献2：国際公開第2021/100716号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献2の開示技術は、ポリイミド樹脂を熱溶融させずに粒子の状態を保ったまま熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に含有させることで耐熱性、機械的特性等を向上させる技術であり、樹脂組成物の難燃性向上には至っていない。

本発明の課題は、難燃剤の使用量が少ないか、又は不使用であっても高難燃性を発現し得る樹脂組成物及び成形体を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、特定の異なるポリイミド構成単位を特定の比率で組み合わせたポリイミド樹脂と、特定構造の芳香族系樹脂とを所定の比率で含有する樹脂組成物により、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、下記に関する。

[1] 下記式(1)で示される繰り返し構成単位及び下記式(2)で示される繰り返し構成単位を含み、該式(1)の繰り返し構成単位と該式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する該式(1)の繰り返し構成単位の含有比が20~70モル%のポリイミド樹脂(A)と、下記式(5)で示される樹脂又はその酸変性物(B)とを含有し、前記成分(A)及び前記成分(B)の合計含有質量に対する前記成分(B)の含有質量の割合 $[(B) / \{(A) + (B)\}]$ が0.50超である、樹脂組成物。



[5] 前記樹脂組成物からなるペレットがマイクロ相分離構造を有する、上記 [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[6] 上記 [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含む成形体。

[7] 前記成形体が射出成形体である、上記 [6] に記載の成形体。

[8] J I S K 7 2 0 1 : 1 9 9 5 に準拠して測定される、厚さ 4 m m の前記成形体の酸素指数が 2 8 以上である、上記 [6] 又は [7] に記載の成形体。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、難燃剤の使用量が少ないか、又は不使用であっても高難燃性を発現し得る樹脂組成物及び成形体を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]フィールドエミッション型走査型透過電子顕微鏡 ( F E - S T E M ) 観察に用いた試料 ( 超薄切片 ) の作製方法を示す模式図である。

[図2]実施例 1 の樹脂組成物 ( ペレット ) の、流れ方向 ( M D ) に対し直交する方向に切断した断面を F E - S T E M により観察した際の顕微鏡写真である。

[図3]フィルムと銅箔との接着性評価に用いる試験片の作製方法を説明するための模式図である。

[図4]フィルムと銅箔との接着性、及び引張接着強さの評価方法を説明するための模式図である。

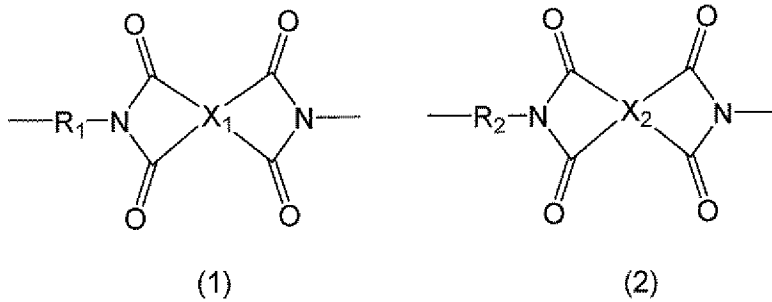
### 発明を実施するための形態

[0010] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、下記式 ( 1 ) で示される繰り返し構成単位及び下記式 ( 2 ) で示される繰り返し構成単位を含み、該式 ( 1 ) の繰り返し構成単位と該式 ( 2 ) の繰り返し構成単位の合計に対する該式 ( 1 ) の繰り返し構成単位の含有比が 2 0 ~ 7 0 モル % のポリイミド樹脂 ( A ) と、下記式 ( 5 ) で示される樹脂又はその酸変性物 ( B ) とを含有し、前記成分 ( A ) 及

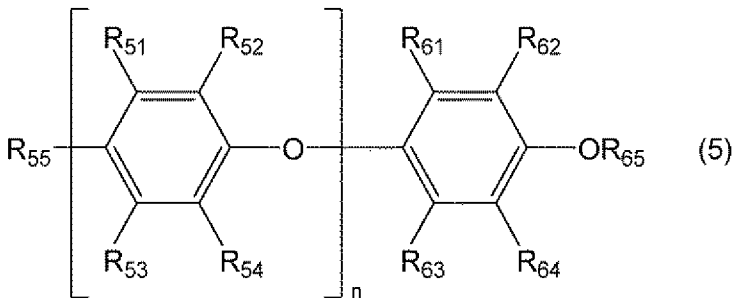
び前記成分 (B) の合計含有質量に対する前記成分 (B) の含有質量の割合  
 $[(B) / \{(A) + (B)\}]$  が 0.50 超である。

[化3]



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

[化4]



( $R_{51} \sim R_{55}$ 、及び $R_{61} \sim R_{64}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1~4のアルキル基であり、 $R_{65}$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。 $n$ は繰り返し構成単位数であり、10以上の数である。)

[0011] 本発明の樹脂組成物は、特定の異なるポリイミド構成単位を上記の特定の比率で組み合わせてなるポリイミド樹脂 (A) と、前記式 (5) で示される樹脂又はその酸変性物 (B) とを所定の割合で含有することにより、難燃剤の使用量が少ないか、又は不使用であっても高難燃性を発現し得る。

本発明において上記効果が得られる理由は定かではないが、次のように考えられる。

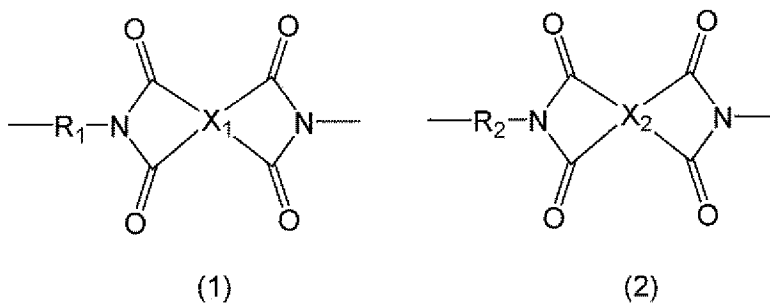
本発明の樹脂組成物は、前記質量割合  $[(B) / \{(A) + (B)\}]$  が 0.50 超であり、芳香環の含有割合が高い樹脂組成物である。そのため、例えば該樹脂組成物からなる成形体を燃焼試験に供した際には、成形体表面でチャー（残炭）形成が促進され、燃焼し難くなると考えられる。また、後述するように成分（A）と成分（B）とは、樹脂組成物中又は成形体中でミクロ相分離構造を形成していると考えられ、成分（A）と成分（B）の相分離界面で、成分（A）中の芳香環と成分（B）中の芳香族構造とが部分的に電荷移動錯体を形成し、熱的に安定化されたと考えられる。

[0012] また本発明の樹脂組成物は、成分（A）及び成分（B）を含有することにより、樹脂材料としては極めて低い誘電率及び誘電正接（以下、これらを纏めて「低誘電特性」ともいう）を達成でき、さらに、銅箔等の金属箔への接着性も良好である。

[0013] <ポリイミド樹脂（A）>

本発明に用いるポリイミド樹脂（A）は、下記式（1）で示される繰り返し構成単位及び下記式（2）で示される繰り返し構成単位を含み、該式（1）の繰り返し構成単位と該式（2）の繰り返し構成単位の合計に対する該式（1）の繰り返し構成単位の含有比が 20～70 モル%である。

[化5]



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

[0014] 本発明に用いるポリイミド樹脂（A）は熱可塑性樹脂であり、その形態と

しては粉末又はペレットであることが好ましい。熱可塑性ポリイミド樹脂は、例えばポリアミド酸等のポリイミド前駆体の状態で成形した後にイミド環を閉環して形成される、ガラス転移温度（ $T_g$ ）を持たないポリイミド樹脂、あるいはガラス転移温度よりも低い温度で分解してしまうポリイミド樹脂とは区別される。

[0015] 式（1）の繰り返し構成単位について、以下に詳述する。

$R_1$ 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。ここで、脂環式炭化水素構造とは、脂環式炭化水素化合物から誘導される環を意味し、該脂環式炭化水素化合物は、飽和であっても不飽和であってもよく、単環であっても多環であってもよい。

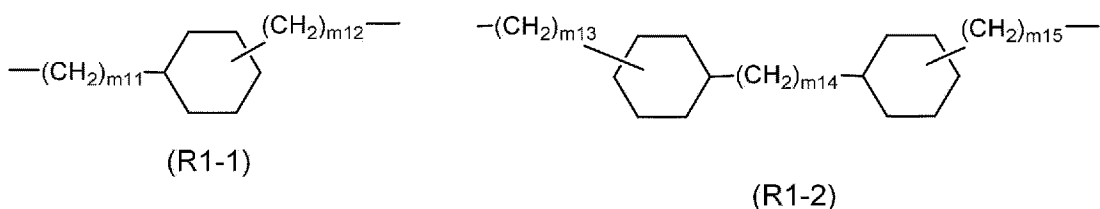
脂環式炭化水素構造としては、シクロヘキサン環等のシクロアルカン環、シクロヘキセン等のシクロアルケン環、ノルボルナン環等のビスシクロアルカン環、及びノルボルネン等のビスシクロアルケン環が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはシクロアルカン環、より好ましくは炭素数4～7のシクロアルカン環、さらに好ましくはシクロヘキサン環である。

$R_1$ の炭素数は6～22であり、好ましくは8～17である。

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

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

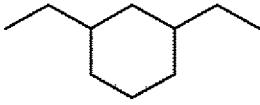
[化6]



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

[0017]  $R_1$ は、特に好ましくは下記式（R 1 - 3）で表される2価の基である。

[化7]



(R1-3)

なお、上記の式（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。

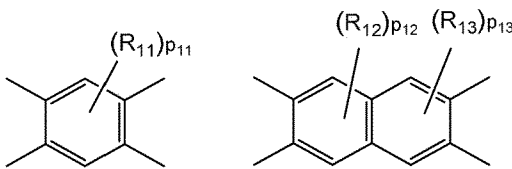
[0018]  $X_1$ は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基である。前記芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、及びテトラセン環が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、より好ましくはベンゼン環である。

$X_1$ の炭素数は6～22であり、好ましくは6～18である。

$X_1$ は芳香環を少なくとも1つ含み、好ましくは1～3個含む。

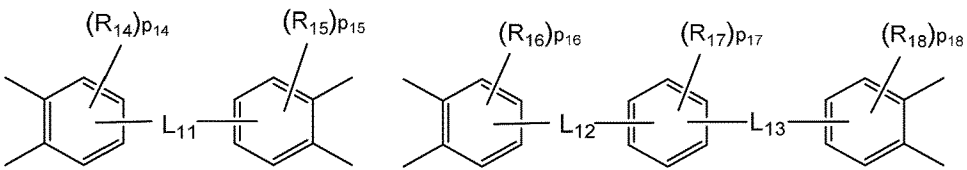
[0019]  $X_1$ は、好ましくは下記式（X - 1）～（X - 4）のいずれかで表される4価の基である。

[化8]



(X-1)

(X-2)



(X-3)

(X-4)

( $R_{11}$ ～ $R_{18}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基である。 $p_{11}$

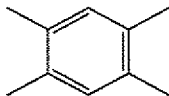
～ $p_{13}$ は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0である。 $p_{14}$ 、 $p_{15}$ 、 $p_{16}$ 及び $p_{18}$ は、それぞれ独立に、0～3の整数であり、好ましくは0である。 $p_{17}$ は0～4の整数であり、好ましくは0である。 $L_{11}～L_{13}$ は、それぞれ独立に、単結合、エーテル基、カルボニル基又は炭素数1～4のアルキレン基である。)

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

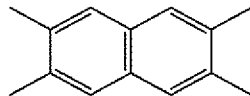
同様に、式(X-3)における $L_{11}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $p_{14}$ 及び $p_{15}$ は、式(X-3)で表される4価の基の炭素数が12～22の範囲に入るように選択され、式(X-4)における $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $p_{16}$ 、 $p_{17}$ 及び $p_{18}$ は、式(X-4)で表される4価の基の炭素数が18～22の範囲に入るように選択される。

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

[化9]



(X-5)



(X-6)

[0021] 次に、式(2)の繰り返し構成単位について、以下に詳述する。

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

$R_2$ は、好ましくは炭素数5～16のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数6～14、更に好ましくは炭素数7～12のアルキレン基であり、な

かでも好ましくは炭素数8～10のアルキレン基である。前記アルキレン基は、直鎖アルキレン基であっても分岐アルキレン基であってもよいが、好ましくは直鎖アルキレン基である。

R<sub>2</sub>は、好ましくはオクタメチレン基及びデカメチレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、特に好ましくはオクタメチレン基である。

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

[化10]



(R2-1)

(R2-2)

(m<sub>21</sub>及びm<sub>22</sub>は、それぞれ独立に、1～15の整数であり、好ましくは1～13、より好ましくは1～11、更に好ましくは1～9である。m<sub>23</sub>～m<sub>25</sub>は、それぞれ独立に、1～14の整数であり、好ましくは1～12、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8である。)

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

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

14、より好ましくは炭素数7～12、更に好ましくは炭素数8～10)である。

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

[0024] 式(1)の繰り返し構成単位と式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する、式(1)の繰り返し構成単位の含有比は20～70モル%である。式(1)の繰り返し構成単位の含有比が上記範囲である場合、一般的な射出成型サイクルにおいても、ポリイミド樹脂を十分に結晶化させ得ることが可能となる。該含有量比が20モル%未満であると成形加工性が低下し、70モル%を超えると結晶性が低下するため、耐熱性が低下する。

式(1)の繰り返し構成単位と式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する、式(1)の繰り返し構成単位の含有比は、高い結晶性を発現する観点から、好ましくは65モル%以下、より好ましくは60モル%以下、更に好ましくは50モル%以下である。

中でも、式(1)の繰り返し構成単位と式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する式(1)の繰り返し構成単位の含有比は20モル%以上、40モル%未満であることが好ましい。この範囲であるとポリイミド樹脂(A)の結晶性が高くなり、より耐熱性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

上記含有比は、成形加工性の観点からは、好ましくは25モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは32モル%以上であり、高い結晶性を発現する観点から、より更に好ましくは35モル%以下である。

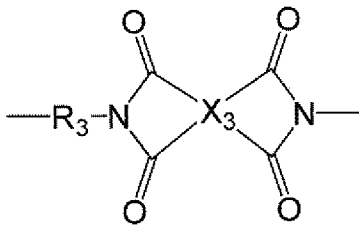
[0025] ポリイミド樹脂(A)を構成する全繰り返し構成単位に対する、式(1)の繰り返し構成単位と式(2)の繰り返し構成単位の合計の含有比は、好ましくは50～100モル%、より好ましくは75～100モル%、更に好ましくは80～100モル%、より更に好ましくは85～100モル%である。

[0026] ポリイミド樹脂(A)は、さらに、下記式(3)の繰り返し構成単位を含有してもよい。その場合、式(1)の繰り返し構成単位と式(2)の繰り返し

し構成単位の合計に対する、式(3)の繰り返し構成単位の含有比は、好ましくは25モル%以下である。一方で、下限は特に限定されず、0モル%を超えていけばよい。

前記含有比は、耐熱性の向上という観点からは、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上であり、一方で結晶性を維持する観点からは、好ましくは20モル%以下、より好ましくは15モル%以下である。

[化11]



(3)

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

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

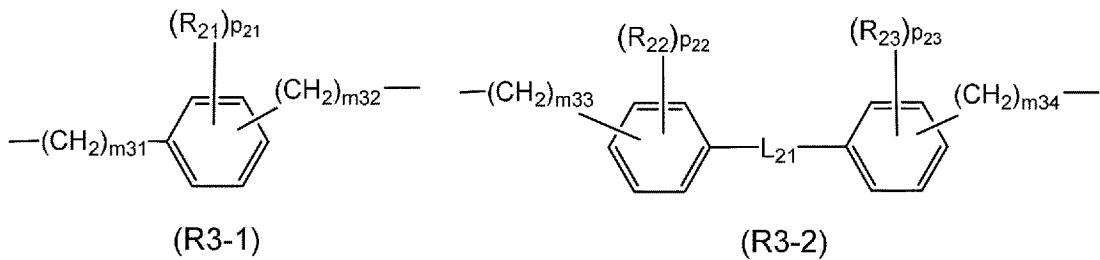
$R_3$ の炭素数は6~22であり、好ましくは6~18である。

$R_3$ は芳香環を少なくとも1つ含み、好ましくは1~3個含む。

また、前記芳香環には1価もしくは2価の電子求引性基が結合していてもよい。1価の電子求引性基としてはニトロ基、シアノ基、p-トルエンシルホニル基、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、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ などが挙げられる。

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

[化12]



( $m_{31}$ 及び $m_{32}$ は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0又は1である。 $m_{33}$ 及び $m_{34}$ は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0又は1である。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、及び $R_{23}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、又は炭素数2～4のアルキニル基である。 $p_{21}$ 、 $p_{22}$ 及び $p_{23}$ は0～4の整数であり、好ましくは0である。 $L_{21}$ は、単結合、エーテル基、カルボニル基又は炭素数1～4のアルキレン基である。)

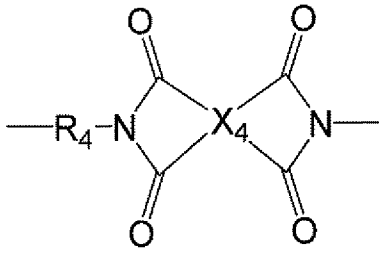
なお、 $R_3$ は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の2価の基であるので、式 (R3-1) における $m_{31}$ 、 $m_{32}$ 、 $R_{21}$ 及び $p_{21}$ は、式 (R3-1) で表される2価の基の炭素数が6～22の範囲に入るように選択される。

同様に、式 (R3-2) における $L_{21}$ 、 $m_{33}$ 、 $m_{34}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $p_{22}$ 及び $p_{23}$ は、式 (R3-2) で表される2価の基の炭素数が12～22の範囲に入るように選択される。

[0029]  $X_3$ は、式 (1) における $X_1$ と同様に定義され、好ましい様態も同様である。

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

[化13]



(4)

(R<sub>4</sub>は-SO<sub>2</sub>-又は-Si(R<sub>x</sub>)(R<sub>y</sub>)O-を含む2価の基であり、R<sub>x</sub>及びR<sub>y</sub>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<sub>4</sub>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。

)

X<sub>4</sub>は、式(1)におけるX<sub>1</sub>と同様に定義され、好ましい様態も同様である。

[0031] ポリイミド樹脂(A)の末端構造には特に制限はないが、炭素数5~14の鎖状脂肪族基を末端に有することが好ましい。

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

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

炭素数5~14の不飽和鎖状脂肪族基としては、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、

2-ヘプテニル基、1-オクテニル基、2-オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基等が挙げられる。

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

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

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

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

し、好ましくは10モル%以下、より好ましくは6モル%以下、更に好ましくは3.5モル%以下である。

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

[0033] ポリイミド樹脂(A)は、360℃以下の融点を有し、かつ150℃以上のガラス転移温度を有することが好ましい。ポリイミド樹脂(A)の融点は、耐熱性の観点から、より好ましくは280℃以上、更に好ましくは290℃以上であり、高い成形加工性を発現する観点からは、好ましくは345℃以下、より好ましくは340℃以下、更に好ましくは335℃以下である。また、ポリイミド樹脂(A)のガラス転移温度は、耐熱性の観点から、より好ましくは160℃以上、より好ましくは170℃以上であり、高い成形加工性を発現する観点からは、好ましくは250℃以下、より好ましくは230℃以下、更に好ましくは200℃以下である。

ポリイミド樹脂(A)の融点、ガラス転移温度は、いずれも示差走査型熱量計により測定することができる。

またポリイミド樹脂(A)は、結晶性、耐熱性、機械的強度、耐薬品性を向上させる観点から、示差走査型熱量計測定により、該ポリイミド樹脂を熔融後、降温速度20℃/分で冷却した際に観測される結晶化発熱ピークの熱量(以下、単に「結晶化熱量」ともいう)が、5.0mJ/mg以上であることが好ましく、10.0mJ/mg以上であることがより好ましく、17.0mJ/mg以上であることが更に好ましい。結晶化熱量の上限値は特に限定されないが、通常、45.0mJ/mg以下である。

ポリイミド樹脂(A)の融点、ガラス転移温度、結晶化熱量は、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

[0034] ポリイミド樹脂(A)の0.5質量%濃硫酸溶液の30℃における対数粘度は、好ましくは0.2~2.0dL/g、より好ましくは0.3~1.8dL/gの範囲である。対数粘度が0.2dL/g以上であれば、得られる樹脂組成物を成形体とした際に十分な機械的強度が得られ、2.0dL/g

以下であると、成形加工性及び取り扱い性が良好になる。対数粘度 $\mu$ は、キャノンフェンスケ粘度計を使用して、30℃において濃硫酸及び上記ポリイミド樹脂溶液の流れる時間をそれぞれ測定し、下記式から求められる。

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

$t_0$  : 濃硫酸の流れる時間

$t_s$  : ポリイミド樹脂溶液の流れる時間

$C$  : 0.5 (g/dL)

[0035] ポリイミド樹脂(A)の重量平均分子量 $M_w$ は、好ましくは10,000~150,000、より好ましくは15,000~100,000、更に好ましくは20,000~80,000、より更に好ましくは30,000~70,000、より更に好ましくは35,000~65,000の範囲である。ポリイミド樹脂(A)の重量平均分子量 $M_w$ が10,000以上であれば得られる成形体の機械的強度が良好になり、40,000以上であれば機械的強度の安定性が良好になり、150,000以下であれば成形加工性が良好になる。

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

[0036] (ポリイミド樹脂(A)の製造方法)

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

[0037] 少なくとも1つの芳香環を含むテトラカルボン酸は4つのカルボキシ基が直接芳香環に結合した化合物であることが好ましく、構造中にアルキル基を含んでいてもよい。また前記テトラカルボン酸は、炭素数6~26であるものが好ましい。前記テトラカルボン酸としては、ピロメリット酸、2,3,

5, 6-トルエンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等が好ましい。これらの中でもピロメリット酸がより好ましい。

[0038] 少なくとも1つの芳香環を含むテトラカルボン酸の誘導体としては、少なくとも1つの芳香環を含むテトラカルボン酸の無水物又はアルキルエステル体が挙げられる。前記テトラカルボン酸誘導体は、炭素数6~38であるものが好ましい。テトラカルボン酸の無水物としては、ピロメリット酸一無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 5, 6-トルエンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。テトラカルボン酸のアルキルエステル体としては、ピロメリット酸ジメチル、ピロメリット酸ジエチル、ピロメリット酸ジプロピル、ピロメリット酸ジイソプロピル、2, 3, 5, 6-トルエンテトラカルボン酸ジメチル、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジメチル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジメチル、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチル、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジメチル等が挙げられる。上記テトラカルボン酸のアルキルエステル体において、アルキル基の炭素数は1~3が好ましい。

[0039] 少なくとも1つの芳香環を含むテトラカルボン酸及び/又はその誘導体は、上記から選ばれる少なくとも1つの化合物を単独で用いてもよく、2つ以上の化合物を組み合わせて用いてもよい。

[0040] 少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含むジアミンの炭素数は6~22が好ましく、例えば、1, 2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 2-シクロヘキサンジアミン、1, 3-シクロヘキサ

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

[0041] 鎖状脂肪族ジアミンは、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数は5~16が好ましく、6~14がより好ましく、7~12が更に好ましい。また、鎖部分の炭素数が5~16であれば、その間にエーテル結合を含んでもよい。鎖状脂肪族ジアミンとして例えば1, 5-ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタン-1, 5-ジアミン、3-メチルペンタン-1, 5-ジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ヘプタメチレンジアミン、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 9-ノナメチレンジアミン、1, 10-デカメチレンジアミン、1, 11-ウンデカメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン、1, 13-トリデカメチレンジアミン、1, 14-テトラデカメチレンジアミン、1, 16-ヘキサデカメチレンジアミン、2, 2'-(エチレンジオキシ)ビス(エチレンアミン)等が好ましい。

鎖状脂肪族ジアミンは1種類あるいは複数を混合して使用してもよい。これらのうち、炭素数が8~10の鎖状脂肪族ジアミンが好適に使用でき、特に1, 8-オクタメチレンジアミン及び1, 10-デカメチレンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好適に使用できる。

[0042] ポリイミド樹脂(A)を製造する際、少なくとも1つの脂環式炭化水素構

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

[0043] また、上記ジアミン成分中に、少なくとも1つの芳香環を含むジアミンを含有してもよい。少なくとも1つの芳香環を含むジアミンの炭素数は6~22が好ましく、例えば、オルトキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 2-ジエチルベンゼンジアミン、1, 3-ジエチルベンゼンジアミン、1, 4-ジエチルベンゼンジアミン、1, 2-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(3-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 6-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン等が挙げられる。

[0044] 上記において、少なくとも1つの脂環式炭化水素構造を含むジアミンと鎖状脂肪族ジアミンの合計量に対する、少なくとも1つの芳香環を含むジアミンの仕込み量のモル比は、25モル%以下であることが好ましい。一方で、下限は特に限定されず、0モル%を超えていればよい。

前記モル比は、耐熱性の向上という観点からは、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上であり、一方で結晶性を維持する観点からは、好ましくは20モル%以下、より好ましくは15モル%以下である。

また、前記モル比は、ポリイミド樹脂(A)の着色を少なくする観点からは、好ましくは12モル%以下、より好ましくは10モル%以下、更に好ま

しくは5モル%以下、より更に好ましくは0モル%である。

[0045] ポリイミド樹脂(A)を製造する際、前記テトラカルボン酸成分と前記ジアミン成分の仕込み量比は、テトラカルボン酸成分1モルに対してジアミン成分が0.9~1.1モルであることが好ましい。

[0046] またポリイミド樹脂(A)を製造する際、前記テトラカルボン酸成分、前記ジアミン成分の他に、末端封止剤を混合してもよい。末端封止剤としては、モノアミン類及びジカルボン酸類からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。末端封止剤の使用量は、ポリイミド樹脂(A)中に所望量の末端基を導入できる量であればよく、前記テトラカルボン酸及び/又はその誘導体1モルに対して0.0001~0.1モルが好ましく、0.001~0.06モルがより好ましく、0.002~0.035モルが更に好ましい。

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

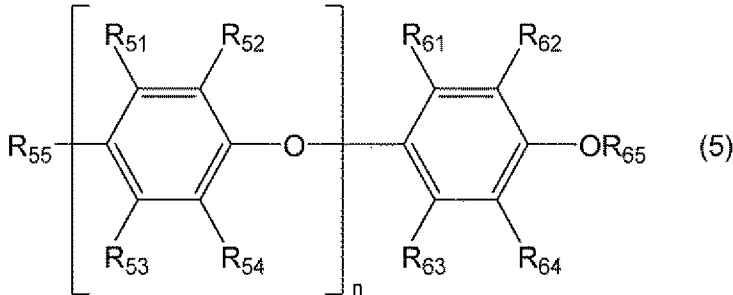
末端封止剤は、特に好ましくはn-オクチルアミン、イソオクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、n-ノニルアミン、イソノニルアミン、n-デシルアミン、及びイソデシルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはn-オクチルアミン、イソオクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、n-ノニルアミン、及びイソノニルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、最も好ましくはn-オクチルアミン、イソオクチルアミン、及び2-エチルヘキシルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0047] ポリイミド樹脂(A)を製造するための重合方法としては、公知の重合方法が適用でき、国際公開第2016/147996号に記載の方法を用いることができる。

[0048] <式(5)で示される樹脂又はその酸変性物(B)>

本発明の樹脂組成物は、ポリイミド樹脂（A）と、下記式（5）で示される樹脂又はその酸変性物（B）とを含有する。

[化14]



（ $R_{51} \sim R_{55}$ 、及び $R_{61} \sim R_{64}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～4のアルキル基であり、 $R_{65}$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。 $n$ は繰り返し構成単位数であり、10以上の数である。）

[0049] 式（5）中、 $R_{51} \sim R_{55}$ 、及び $R_{61} \sim R_{65}$ における炭素数1～4のアルキル基は、直鎖及び分岐状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、又はイソプロピル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0050] 式（5）中、 $R_{51}$ 、 $R_{53}$ 、 $R_{61}$ 、及び $R_{63}$ は、好ましくは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、より好ましくは水素原子又はメチル基であり、さらに好ましくは水素原子である。

$R_{52}$ 、 $R_{54}$ 、 $R_{62}$ 、及び $R_{64}$ は、好ましくは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、より好ましくは水素原子又はメチル基であり、さらに好ましくはメチル基である。

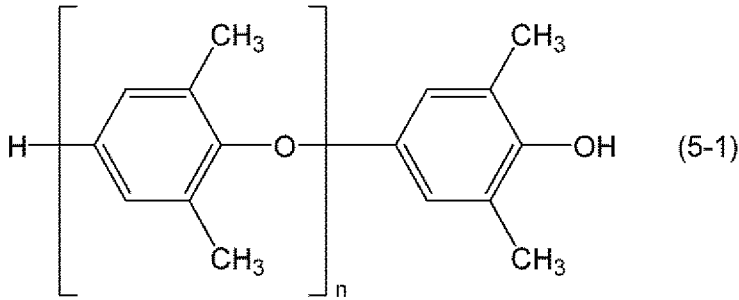
$R_{65}$ は、好ましくは水素原子である。

[0051] 式（5）中、 $n$ は10以上、より好ましくは20以上の数である。

[0052] 前記式（5）で示される樹脂としては、下記式（5-1）で示される樹脂である、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）が好まし

い。

[化15]



(式中、nは前記と同じである。)

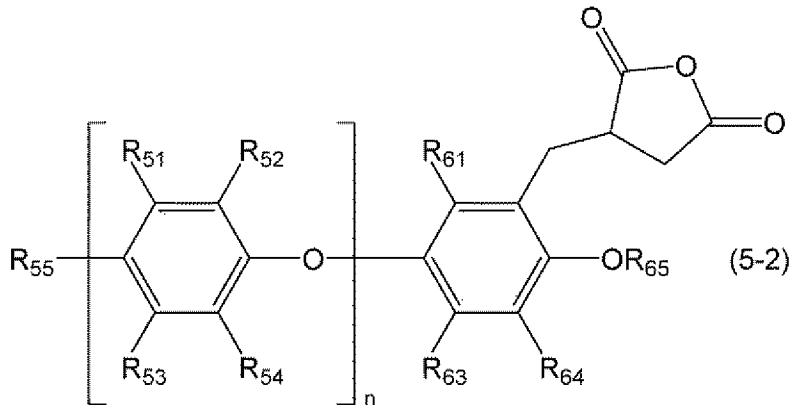
[0053] 前記式(5)で示される樹脂の酸変性物としては、前記式(5)で示される樹脂を、カルボン酸又はカルボン酸誘導体を用いて変性した樹脂が挙げられる。当該カルボン酸又はカルボン酸誘導体としては、前記式(5)で示される樹脂との反応性の観点から、不飽和カルボン酸及びその誘導体が好ましい。

不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、ソルビン酸、メサコン酸、アングリカ酸等が挙げられる。また、不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステル、アミド、イミド、及び金属塩等が挙げられ、これらの中でも酸無水物が好ましい。

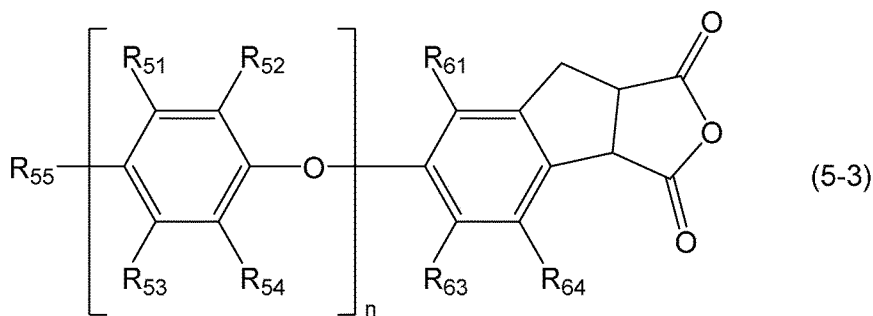
上記の中でも、前記式(5)で示される樹脂の酸変性物は、高難燃性を発現する観点、及び入手性の観点から、好ましくは、前記式(5)で示される樹脂をマレイン酸又はマレイン酸誘導体で変性した樹脂(前記式(5)で示される樹脂のマレイン酸変性物)であり、より好ましくは、前記式(5)で示される樹脂を無水マレイン酸で変性した樹脂である。

[0054] 前記式(5)で示される樹脂のマレイン酸変性物としては、下記式(5-2)及び/又は下記式(5-3)で示される構造を有する樹脂が挙げられる。

[化16]



[化17]



(式中、 $R_{51} \sim R_{55}$ 、 $R_{61}$ 、 $R_{63}$ 、 $R_{64}$ 、 $R_{65}$ 、及び $n$ は前記と同じである。)

[0055] 前記式(5)で示される樹脂の酸変性物における酸変性率は、低誘電特性を得る観点、フィルム成形性向上の観点及び入手性の観点から、好ましくは0.01~5.0質量%、より好ましくは0.05~3.0質量%、更に好ましくは0.1~2.0質量%、より更に好ましくは0.2~1.0質量%である。ここでいう酸変性率とは、酸変性物中の酸由来の構造の含有量(質量%)である。例えば前記式(5)で示される樹脂の酸変性物が、前記式(5)で示される樹脂を無水マレイン酸で変性した樹脂である場合には、酸変性率は、酸変性物中の、無水マレイン酸由来の構造の含有量(質量%)を意味する。

[0056] 成分(B)は、高難燃性を発現する観点、及び入手性の観点から、好ましくは、前記式(5)で示される樹脂又はそのマレイン酸変性物であり、より好ましくは前記式(5)で示される樹脂であり、更に好ましくは前記式(5)

－１）で示される樹脂であるポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）である。

[0057] 成分（Ｂ）の、クロロホルム中、３０℃において測定した固有粘度は、高難燃性を発現する観点、及び成形加工性向上の観点から、好ましくは０．２０～０．６０ｄＬ／ｇであり、より好ましくは０．３０～０．５０ｄＬ／ｇ、更に好ましくは０．３０～０．４５ｄＬ／ｇである。

[0058] 前記式（５）で示される樹脂として、ポリキシレノールシンガポール社製「PX100F」（ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）、 $T_g = 207^\circ\text{C}$ 、クロロホルム中で測定した３０℃における固有粘度＝０．３７ｄＬ／ｇ）、「PX100L」（ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）、 $T_g = 210^\circ\text{C}$ 、クロロホルム中で測定した３０℃における固有粘度＝０．４７ｄＬ／ｇ）等の市販品を用いることもできる。

前記式（５）で示される樹脂を無水マレイン酸で変性した樹脂（マレイン酸変性物）の市販品としては、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「ユピエースPME－８０」（無水マレイン酸変性率０．３８質量％）等が挙げられる。

[0059] <含有量>

樹脂組成物中の成分（Ａ）及び成分（Ｂ）の合計含有質量に対する成分（Ｂ）の含有質量の割合  $[(B) / \{(A) + (B)\}]$  は、高難燃性を発現する観点、及び低誘電特性を得る観点から、０．５０超であり、好ましくは０．６０以上、より好ましくは０．６５以上、更に好ましくは０．７０以上、より更に好ましくは０．７５以上、より更に好ましくは０．８０以上である。また、上限は１．００未満であり、高難燃性を発現する観点から、好ましくは０．９９以下、より好ましくは０．９８以下、更に好ましくは０．９５以下である。

[0060] 樹脂組成物中の成分（Ａ）の含有量は、前記  $[(B) / \{(A) + (B)\}]$  が０．５０超となる範囲であれば特に制限されないが、高難燃性を発現

する観点、及び低誘電特性を得る観点から、好ましくは1～45質量%、より好ましくは2～40質量%、更に好ましくは5～30質量%、より更に好ましくは5～25質量%である。

[0061] 樹脂組成物中の成分(B)の含有量は、前記 $[(B) / \{(A) + (B)\}]$ が0.50超となる範囲であれば特に制限されないが、高難燃性を発現する観点、及び低誘電特性を得る観点から、好ましくは30～99.5質量%、より好ましくは40～99.5質量%、更に好ましくは50～99.5質量%、より更に好ましくは60～98質量%、より更に好ましくは70～95質量%、より更に好ましくは75～95質量%である。

[0062] <添加剤>

本発明の樹脂組成物には、充填剤、強化繊維、艶消剤、可塑剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤、着色剤、摺動性改良剤、酸化防止剤、導電剤、樹脂改質剤、相容化剤等の添加剤を、必要に応じて配合することができる。

上記添加剤を用いる場合、その配合量には特に制限はないが、高難燃性を維持しつつ添加剤の効果を発現させる観点から、樹脂組成物中、通常、50質量%以下であり、好ましくは0.0001～30質量%、より好ましくは0.001～15質量%、更に好ましくは0.01～10質量%である。

[0063] また、本発明の樹脂組成物には、その特性が阻害されない範囲で、成分(A)及び成分(B)以外の樹脂を配合することができる。当該樹脂としては、高耐熱性の熱可塑性樹脂が好ましく、例えば、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアイミド樹脂(A)以外のポリアイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトンケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトンケトン樹脂、ポリベンゾイミダゾール樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。フッ素系樹脂としては、ポリテトラ

フルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等が挙げられる。

これらの中でも、耐熱性、成形加工性、強度及び耐溶剤性の観点から、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、及びポリエーテルエーテルケトン樹脂からなる群から選ばれる1種以上が好ましく、低吸水性の観点からは液晶ポリマーが好ましく、高い難燃性を得る観点からはポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、及びパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

成分(A)及び成分(B)以外の樹脂を併用する場合、樹脂組成物の特性が阻害されない範囲であれば、その配合量には特に制限はない。

[0064] 但し、本発明の樹脂組成物中の成分(A)及び成分(B)の合計含有量は、本発明の効果を得る観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上であり、100質量%以下である。

[0065] 本発明の樹脂組成物は、難燃剤の含有量が少なくても高難燃性を発現し得る。この観点から、樹脂組成物中の難燃剤の含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下、より更に好ましくは0.2質量%以下、より更に好ましくは0.1質量%以下、より更に好ましくは0.05質量%以下、より更に好ましくは0.02質量%以下、より更に好ましくは0.01質量%未満であり、より更に好ましくは0質量%である。

上記難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、フェノール系難燃剤、リン系難燃剤、金属酸化物系難燃剤、金属水酸化物系難燃剤、金属塩系難燃剤、窒素系難燃剤、シリコン系難燃剤、及びホウ素化合物系難燃剤等の、既存の難

燃剤が挙げられる。

[0066] 本発明の樹脂組成物は、ペレット形態にする観点からは溶剤を含まないことが好ましい。具体的には、樹脂組成物中の溶剤の含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下である。

[0067] <樹脂組成物の形態>

本発明の樹脂組成物は任意の形態をとることができるが、後述するミクロ相分離構造を形成することにより高難燃性を発現する観点、及び低誘電特性を得る観点から、好ましくは成分(A)の融点を超える温度で溶融混練して得られたものであり、より好ましくは成分(A)の融点を超える温度で溶融混練して得られたペレットである。すなわち本発明の樹脂組成物中の成分(A)には熱履歴が施されていることが好ましく、該樹脂組成物は、成分(A)を粉末状態で含有する樹脂組成物とは区別される。

本発明の樹脂組成物は熱可塑性を有するため、例えば成分(A)、成分(B)、及び必要に応じて各種任意成分を添加してドライブレンドした後、あるいは、成分(A)の押出機へのフィードとは別の個所より成分(B)及び任意の成分を別フィードした後、押出機内で溶融混練してストランドを押出し、ストランドをカットすることによりペレット化することができる。また、当該ペレットを各種成形機に導入して後述の方法で熱成形することにより、所望の形状を有する成形体を容易に製造することができる。

難燃剤を含有する樹脂組成物では、上記ペレットの製造過程、及び熱成形過程では通常、難燃剤のブリードアウト又は熱分解、着色、白化等が起こりやすいが、本発明の樹脂組成物ではこれらの不具合が生じないという利点がある。

[0068] 本発明の樹脂組成物からなるペレット、及び該樹脂組成物を成形して得られる成形体は、高難燃性を発現する観点、及び低誘電特性を得る観点から、ミクロ相分離構造を有することが好ましい。ミクロ相分離構造は成分(A)と成分(B)との相分離により形成されたマイクロ～ナノレベルの相分離構

造であり、海島構造でも共連続構造でもよいが、海島構造であることが好ましい。海島構造においては、ペレット中の成分（A）及び成分（B）の質量比によって、いずれの成分が「海」を形成していてもよい。

ペレット又は成形体がミクロ相分離構造を有しているか否かについては、ペレット又は成形体の表面又は断面を走査型透過電子顕微鏡（STEM）で観察することによって判別できる。

[0069] [成形体]

本発明は、前記樹脂組成物を含む成形体を提供する。成形体の形状は特に制限されず、例えば、シート、フィルム、ストランド、フィラメント等が挙げられる。これらは工業製品の中間部材であってもよく、最終製品であってもよい。

[0070] 本発明の樹脂組成物は熱可塑性を有するため、熱成形することにより容易に本発明の成形体を製造できる。熱成形方法としては射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形、熱プレス成形、真空成形、圧空成形、レーザー成形、溶接、溶着等が挙げられ、熱溶融工程を経る成形方法であればいずれの方法でも成形が可能である。

前記樹脂組成物の成形加工性の観点から、本発明の成形体は、好ましくは射出成形体である。前記樹脂組成物の射出成形を行う場合には、成形温度及び成形時の金型温度を高温に設定することなく成形可能であるため好ましい。例えば射出成形においては、成形温度を好ましくは400℃以下、より好ましくは360℃以下とし、金型温度を好ましくは260℃以下、より好ましくは220℃以下として成形が可能である。

[0071] 成形体を製造する方法としては、例えば前記方法で作製したペレットを乾燥させた後、該ペレットを各種成形機に導入して熱成形し、所望の形状を有する成形体を製造する方法が挙げられる。

[0072] <難燃性>

本発明の樹脂組成物及び成形体は高い難燃性を有する。具体的には、JIS K 7201：1995に準拠して測定される、厚さ4mmの前記成形

体の酸素指数は、好ましくは28以上、より好ましくは28.5以上、更に好ましくは29以上、より更に好ましくは30以上、より更に好ましくは32以上である。

難燃性の指標の一つとして、酸素指数を測定することで難燃性の度合いを確認することができる。酸素指数とは燃焼を継続させるのに必要となる酸素濃度を表しており、21を超える場合には通常の条件において空気中での燃焼が継続されない。また、一般的には酸素指数が27以上の場合には高い難燃性を示すとされている。

酸素指数は、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。

#### [0073] <低誘電特性>

本発明の樹脂組成物及び成形体は低誘電特性を有し、例えば、測定周波数10GHzにおける誘電率が3.0以下で且つ誘電正接が0.005以下を達成することができる。該誘電率は、好ましくは2.90以下、より好ましくは2.85以下、更に好ましくは2.70以下、より更に好ましくは2.50以下であり、誘電正接は、好ましくは0.004以下、より好ましくは0.003以下である。誘電率及び誘電正接は、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

#### [0074] <接着性>

本発明の樹脂組成物及び成形体は、銅箔等の金属箔への接着性も良好である。したがって本発明の樹脂組成物及び成形体を、銅張積層板等の金属箔積層板に用いることも可能である。本発明の樹脂組成物からなる成形体の銅箔への接着性は、実施例に記載の方法により評価することができる。

#### [0075] <用途>

本発明の樹脂組成物及び成形体は、高い難燃性と、低誘電率及び低誘電正接が要求される用途、例えば、5G、又は70G~300GHzの周波数帯を使用する第6世代移動通信システム(6G)関連部材(スマートフォン、フレキシブルプリント基板、銅張積層板等の金属箔積層板、アンテナ、アンテナ基板等)、上記以外の、各種アンテナ(マイクロ波用アンテナ、ミリ波

用アンテナ、導波管スロットアンテナ、ホーンアンテナ、レンズアンテナ、プリントアンテナ、トリプレートアンテナ、マイクロストリップアンテナ、パッチアンテナ等)、各種アンテナ基板(77GHz車載ミリ波レーダのアンテナ基板、テラヘルツ波レーダのアンテナ基板、航空機用レーダのアンテナ基板、キャタピラ式特殊車両用アンテナ基板、WiGigのアンテナ基板等)、電線被覆材(低誘電電線被覆材等)、ボンディングシート、絶縁フィルム、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)用原料、高周波回路基板、プリント配線基板、チップオンフィルム(COF)フレキシブル基板、多層積層板、LED搭載基板、産業用ロボット基板、家庭用ロボットの通信用基板、半導体素子材料、高周波デバイス用ウエハ、Wi-Fiチップ、無線通信デバイス、伝送線路(同軸線路、ストリップ線路、マイクロストリップ線路、コプレーナ線路、平行線路等)、ベアリング用コート、断熱軸、トレイ、各種ベルト(シームレスベルト等)、耐熱低誘電テープ、耐熱低誘電チューブ、各種センサ(タッチセンサ等)、各種レーダ(車載用レーダ、航空宇宙用レーダ等)、レドーム(レーダードーム)、光通信モジュール(TOSA/ROSA)、8k-TVのケーブルモバイル端末又はデジタル家電(タブレット端末、ノートPC、薄型TV、巻き取り式TV、デジカメ、スマートグラス、スマートウォッチ等)、基地局(マクロセル基地局、スモールセル基地局、C-RAN基地局等)、ドローン(商業用ドローン、長距離移動ドローン等)、監視カメラ、室内又は屋外サーバ、人工衛星、宇宙ステーション用通信機器等に適用できる。

## 実施例

[0076] 次に実施例を挙げて本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、各製造例及び実施例における各種測定及び評価は以下のように行った。

[0077] <赤外線分光分析(IR測定)>

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

[0078] <対数粘度  $\mu$ >

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

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

$t_0$  : 濃硫酸の流れる時間

$t_s$  : ポリイミド樹脂溶液の流れる時間

$C$  : 0.5g/dL

## [0079] &lt;融点、ガラス転移温度、結晶化温度、融解熱量、結晶化熱量&gt;

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

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

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

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

)は、測定試料を昇温速度10℃/分にて、融点以上の温度まで加熱して溶融させた後、降温速度20℃/分で冷却した際に観測される結晶化発熱ピークの面積から算出した。

[0080] <半結晶化時間>

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

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

[0081] <重量平均分子量>

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

カラム：Shodex HFIP-806M

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

カラム温度：40℃

移動相流速：1.0mL/min

試料濃度：約0.1質量%

検出器：IR検出器

注入量：100μm

検量線：標準PMMA

[0082] <熱変形温度（HDT）>

各例で使用した樹脂単独、又は、各例で得られた樹脂組成物を用いて、それぞれ後述する方法により80mm×10mm×厚さ4mmの射出成形体を製造し、測定に使用した。

測定はJIS K 7191-1, 2:2015に準拠して、フラットワイズでの試験を実施した。具体的には、HDT試験装置「Auto-HDT3D-2」（（株）東洋精機製作所製）を用いて、支点間距離64mm、荷重1.80MPa、昇温速度120℃/時間の条件にて熱変形温度を測定した。

[0083] <誘電率、誘電正接>

各例で使用した樹脂単独、又は、各例で得られた樹脂組成物のペレットを用いて、後述する方法により、厚さ1.5mmの射出成形体を作製した。これを切削加工して60mm×1.5mm×厚さ1.5mmの試験片を作製し、測定に使用した。キーサイド・テクノロジー（株）製「PNAネットワークアナライザ N5222B」及び（株）関東電子応用開発製の空洞共振器「CP531」を用い、IEC 62810に準拠して、空洞共振器摂動法により、温度23℃、湿度50%、測定周波数10GHzにおいて、誘電率及び誘電正接を測定した。測定値はn=2の平均値とした。試験片は温度23℃、湿度50%で24時間以上状態調節を行った後、速やかに測定に使用した。

[0084] <酸素指数>

各例で製造した樹脂組成物を用いて、後述する方法により80mm×10mm×厚さ4mmの射出成形体を作製した。この成形体を試験片として、キャンドル燃焼試験機D型（東洋精機製作所製）を用いて、JIS K 7201:1995に準拠した方法で酸素指数を測定した。

[0085] 製造例1（ポリイミド樹脂1の製造）

ディーンスターク装置、リービッヒ冷却管、熱電対、4枚パドル翼を設置した2Lセパラブルフラスコ中に2-（2-メトキシエトキシ）エタノール（日本乳化剤（株）製）500gとピロメリット酸二無水物（三菱ガス化学（株）製）218.12g（1.00mol）を導入し、窒素フローした後、均一な懸濁溶液になるように150rpmで攪拌した。一方で、500mLビーカーを用いて、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（三菱

ガス化学（株）製、シス／トランス比＝7／3）49.79 g（0.35 mol）、1,8-オクタメチレンジアミン（関東化学（株）製）93.77 g（0.65 mol）を2-（2-メトキシエトキシ）エタノール250 gに溶解させ、混合ジアミン溶液を調製した。この混合ジアミン溶液を、プランジャーポンプを使用して徐々に加えた。滴下により発熱が起こるが、内温は40～80℃に収まるよう調整した。混合ジアミン溶液の滴下中はすべて窒素フロー状態とし、攪拌翼回転数は250 rpmとした。滴下が終わったのちに、2-（2-メトキシエトキシ）エタノール130 gと、末端封止剤であるn-オクチルアミン（関東化学（株）製）1.284 g（0.010 mol）を加えさらに攪拌した。この段階で、淡黄色のポリアミド酸溶液が得られた。次に、攪拌速度を200 rpmとした後に、2 Lセパラブルフラスコ中のポリアミド酸溶液を190℃まで昇温した。昇温を行っていく過程において、液温度が120～140℃の間にポリイミド樹脂粉末の析出と、イミド化に伴う脱水が確認された。190℃で30分保持した後、室温まで放冷を行い、濾過を行った。得られたポリイミド樹脂粉末は2-（2-メトキシエトキシ）エタノール300 gとメタノール300 gにより洗浄、濾過を行った後、乾燥機で180℃、10時間乾燥を行い、317 gの結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂1（以下、単に「ポリイミド樹脂1」ともいう）の粉末を得た。

ポリイミド樹脂1のIRスペクトルを測定したところ、 $\nu$ （C=O）1768、1697（ $\text{cm}^{-1}$ ）にイミド環の特性吸収が認められた。対数粘度は1.30 dL/g、 $T_m$ は323℃、 $T_g$ は184℃、 $T_c$ は266℃、融解熱量は26.7 mJ/mg、結晶化熱量は30.0 mJ/mg、半結晶化時間は20秒以下、 $M_w$ は55,000であった。

#### [0086] 製造例2（ポリイミド樹脂2の製造）

ディーンスターク装置、リービッヒ冷却管、熱電対、4枚パドル翼を設置した2 Lセパラブルフラスコ中に2-（2-メトキシエトキシ）エタノール（日本乳化剤（株）製）769 gとピロメリット酸二無水物（三菱ガス化学

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

ポリイミド樹脂2の $T_m$ は344℃、 $T_g$ は166℃、 $T_c$ は299℃、融解熱量は40 mJ/mg、結晶化熱量は35 mJ/mg、 $M_w$ は36,000であった。

[0087] 製造例1~2で得られたポリイミド樹脂の組成及び評価結果を表1に示す。なお、表1中のテトラカルボン酸成分及びジアミン成分のモル%は、ポリイミド樹脂製造時の各成分の仕込み量から算出した値である。

[0088]

[表1]

表 1

		ジアミン成分 (全ジアミン成分中のモル%)			(1)/{(1)+(2)} (モル%) *1	末端封止剤 (テトラカルボン酸成分 1 モルに対するモル量)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	融解熱量 H <sub>m</sub> (mJ/mg)	結晶化 熱量 H <sub>c</sub> (mJ/mg)	半結晶化 時間 (秒)	M <sub>w</sub>
		PMDA	1,3-BAC	OMDA									
製造例1	ポリイミド樹脂1	100	35	65	35	0.01	323	184	266	26.7	30.0	<20	55,000
製造例2	ポリイミド樹脂2	100	20	80	20	0.01	344	166	299	39.8	35.0	未測定	36,000

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

[0089] 表 1 中の略号は下記の通りである。

- ・ PMDA ; ピロメリット酸二無水物
- ・ 1, 3-BAC ; 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン
- ・ OMDA ; 1, 8-オクタメチレンジアミン
- ・ n-OcA ; n-オクチルアミン

[0090] 実施例 1 (樹脂組成物、成形体の作製及び評価)

製造例 1 で得られたポリイミド樹脂 1 の粉末と、成分 (B) であるポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) (ポリキシレノールシンガポール社製「PX100F」、T<sub>g</sub> = 207°C、クロロホルム中で測定した 30°C における固有粘度 = 0.37 dL/g) の粉末とを、表 2 に示す割合でドライブレンドした後、同方向回転二軸混練押出機 ( (株) パーカーコーポレーション製「HK-25D」、スクリュー径 25 mmΦ、L/D = 41) を用いて、バレル温度 330~340°C、スクリュー回転数 120 rpm の条件で溶融混練し押し出した。押し出機より押し出されたストランドを空冷後、ペレタイザー ( (株) 星プラスチック製「ファンカッター FC-Mini-4/N」) によってペレット化した。得られたペレットは 80°C、12 時間乾燥を行った後、射出成形に使用した。

射出成形機 (ファナック (株) 製「ロボショット α-S30iA」) を使用して、バレル温度 360°C、金型温度 180°C、成形サイクル 72 秒にて射出成形を行い、前記評価に用いる所定の形状の射出成形体を作製した。

得られたペレット又は射出成形体を用いて、前述した方法で各種評価を行

った。結果を表2に示す。

[0091] 実施例2、比較例2～4

製造例1で得られたポリイミド樹脂1の粉末と、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の粉末「PX100F」とを表2に示す割合で用い、成形サイクル65～72秒の範囲(実施例2:73秒、比較例2:65秒、比較例3:67秒、比較例4:77秒)で射出成形を行ったこと以外は、実施例1と同様にしてペレット及び射出成形体を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0092] 比較例1

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

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

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

[0093]

[表2]

表 2

			単位	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	比較例
				1	2	3	1	2	4
組成	(A)	ポリイミド樹脂1	質量%	100	70	50	30	10	
	(B)	PX100F	質量%		30	50	70	90	100
	(B)/{(A)+(B)}		—	0.00	0.30	0.50	0.70	0.90	1.00
評価結果	熱物性	融点 (Tm)	°C	323	322	322	323	325	-
		ガラス転移温度 (Tg)	°C	184	202	206	209	208	207
		結晶化温度 (Tc)	°C	266	269	251	250	249	-
		融解熱量 (Hm)	mJ/mg	26.7	19.1	13.2	9.3	3.6	-
		結晶化熱量 (Hc)	mJ/mg	30.0	19.8	12.8	8.0	2.8	-
		HDT (荷重1.8MPa)	°C	170	179	183	191	194	195
	誘電特性	誘電率(10Hz)	—	2.68	/	/	/	2.46	/
		誘電正接(10Hz)	—	0.004	/	/	/	0.003	/
	難燃性	酸素指数	—	25.5	24.0	27.5	32.0	32.5	30.0

[0094] 表2に示すように、実施例1～2の樹脂組成物からなる成形体は、比較例1～4の成形体と比較して酸素指数が向上しており、難燃性が高いことがわかる。

[0095] 比較例5～6、実施例3～4

製造例2で得られたポリイミド樹脂2と、成分(B)であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) (ポリキシレノールシンガポール社製「PX100L」、Tg=210°C、クロロホルム中で測定した30°Cにおける固有粘度=0.47dL/g)の粉末とを表3に示す割合で用いたこと以外は、実施例1と同様にしてペレット及び射出成形体を作製し、酸素指数の測定を行った。結果を表3に示す。

[0096] [表3]

表 3

			単位	比較例	比較例	実施例	実施例
				5	6	3	4
組成	(A)	ポリイミド樹脂2	質量%	100	90	30	10
	(B)	PX100L	質量%		10	70	90
	(B)/{(A)+(B)}		—	0.00	0.10	0.70	0.90
評価結果	難燃性	酸素指数	—	26.0	22.0	28.0	30.5

[0097] 表3に示すように、実施例3～4の樹脂組成物からなる成形体も比較例5～6の成形体と比較して酸素指数が高く、高難燃性であることがわかる。

[0098] 表2～3に示した各成分の詳細は下記の通りである。

<成分(A)>

- ・ポリイミド樹脂1：製造例1で得られた結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂1
- ・ポリイミド樹脂2：製造例2で得られた結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂2

<成分(B)>

- ・PX100F：ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリキシレノールシンガポール社製「PX100F」、 $T_g = 207^\circ\text{C}$ 、クロロホルム中で測定した $30^\circ\text{C}$ における固有粘度 $= 0.37 \text{ dL/g}$
- ・PX100L：ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリキシレノールシンガポール社製「PX100L」、 $T_g = 210^\circ\text{C}$ 、クロロホルム中で測定した $30^\circ\text{C}$ における固有粘度 $= 0.47 \text{ dL/g}$

[0099] さらに、実施例1で得られたペレットのモルフォロジーを以下の方法で確認した。

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

この切片を30分、四酸化ルテニウムの気相中で染色した後、フィールドエミッション型走査型透過電子顕微鏡(FE-STEM、カールツァイス製「Gemini SEM500」)を用いて、加速電圧： $30 \text{ kV}$ 、カラムモード：Normal、アパーチャサイズ： $20 \mu\text{m}$ 、作動距離： $3.6 \text{ m}$ 、検出信号：aSTEM A、観察倍率：1万倍で、STEM検出器を用いて透過観察した(図2)。図2の観察画像において、暗い部分は染色部、明るい部分が非染色部に相当する。観察画像において、色が濃い部分は、四酸化ルテニウムにより染色されやすい樹脂(B)で構成されていると判断し

た。

図2より、実施例1で得られたペレット中では、ポリイミド樹脂(A)と樹脂(B)とがミクロ相分離構造(海島構造)を形成していることがわかる。また、ポリイミド樹脂(A)が島部、樹脂(B)が海部を形成していると推定される。

[0100] 実施例1A(フィルムの作製及び評価、並びに、該フィルムと銅箔との接着性評価)

<フィルムの作製>

実施例1で得られた樹脂組成物のペレットを150℃、10時間乾燥させた後、幅150mmのTダイを備えたφ20mm単軸押出成形機に投入して、樹脂温度350~360℃で熔融混練した。熔融混練した樹脂組成物を単軸押出成形機のTダイから連続的に押し出し、その後、140℃の冷却ロールである金属ロールで冷却することにより、厚さ70μmのフィルムを得た。

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

[0101] <フィルムと銅箔との接着性>

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

ヒートシール後に離型紙を除去し、図3(a)に示すフィルムのMD方向にカットして、幅1cmの短冊状の試験片を作製した(図3(b))。図3(b)におけるフィルム3'と銅箔4'との接着面積は1cm<sup>2</sup>である。

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

[0102] <引張接着強さ>

前記「フィルムと銅箔との接着性」評価と同様の方法で試験片を作製し、評価に使用した。万能試験機（（株）東洋精機製作所製「ストログラフV G」）のつかみ具に、前記試験片を、上側がフィルム、下側が銅箔となるように、長辺が重力方向に平行になるよう設置した。J I S K 6 8 4 9 - 1 9 9 4 に準拠して、温度：23℃、試験レンジ：200N、試験速度：5mm/分の条件で引張せん断試験を行い、引張接着強さ（N/cm<sup>2</sup>）を求めた。

[0103] 実施例2A

フィルムの作製に用いる樹脂組成物を、実施例2で得られた樹脂組成物に変更したこと以外は、実施例1Aと同様の方法でフィルムを作製し、評価を行った。結果を表4に示す。

[0104] [表4]

表4

			単位	実施例 1A	実施例 2A
組成	(A)	ポリイミド樹脂1	質量%	30	10
	(B)	PX100F	質量%	70	90
フィルム厚さ			μm	70	70
評価 結果	接着性	フィルムと銅箔との接着性	—	有	有
		引張接着強さ（フィルム-銅箔）	N/cm <sup>2</sup>	28.0	19.5

[0105] 表4より、本発明の樹脂組成物からなるフィルムは銅箔への接着性を有することから、銅張積層板等の金属箔積層板に用いることも可能である。

### 産業上の利用可能性

[0106] 本発明によれば、難燃剤の使用量が少ないか、又は不使用であっても高難燃性を発現し得る樹脂組成物及び成形体を提供できる。

### 符号の説明

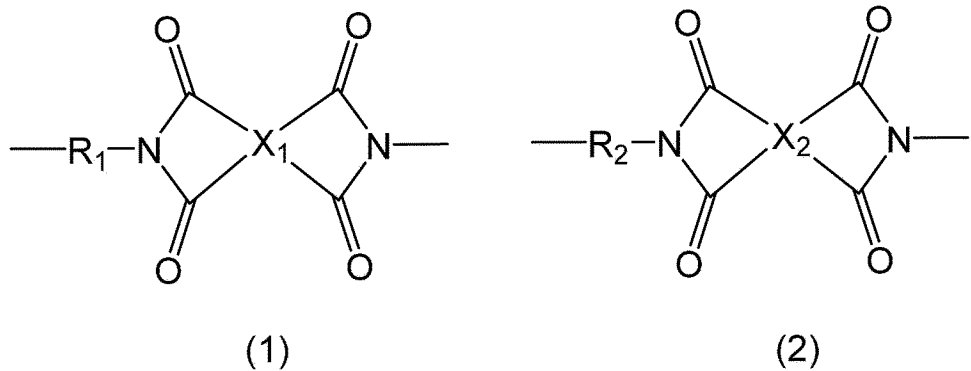
- [0107] 1     ペレット
- 2     超薄切片
- 3, 3'    フィルム
- 4, 4'    銅箔

## 請求の範囲

## [請求項1]

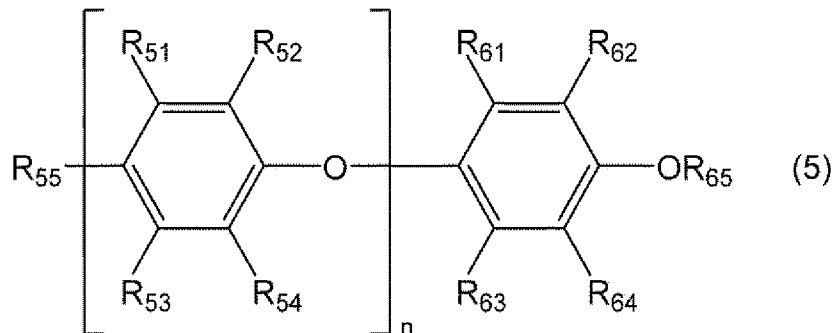
下記式（１）で示される繰り返し構成単位及び下記式（２）で示される繰り返し構成単位を含み、該式（１）の繰り返し構成単位と該式（２）の繰り返し構成単位の合計に対する該式（１）の繰り返し構成単位の含有比が２０～７０モル％のポリイミド樹脂（Ａ）と、下記式（５）で示される樹脂又はその酸変性物（Ｂ）とを含有し、前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）の合計含有質量に対する前記成分（Ｂ）の含有質量の割合  $[(B) / \{(A) + (B)\}]$  が０．５０超である、樹脂組成物。

## [化1]



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

## [化2]



（ $R_{51} \sim R_{55}$ 、及び $R_{61} \sim R_{64}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒド

ロキシ基、又は炭素数1～4のアルキル基であり、 $R_{65}$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。 $n$ は繰り返し構成単位数であり、10以上の数である。）

[請求項2] 前記樹脂組成物中の前記成分(A)及び前記成分(B)の合計含有量が50質量%以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記成分(B)の、クロロホルム中、30℃において測定した固有粘度が0.20～0.60 dL/gである、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記樹脂組成物が前記成分(A)の融点を超える温度で溶融混練して得られたものである、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

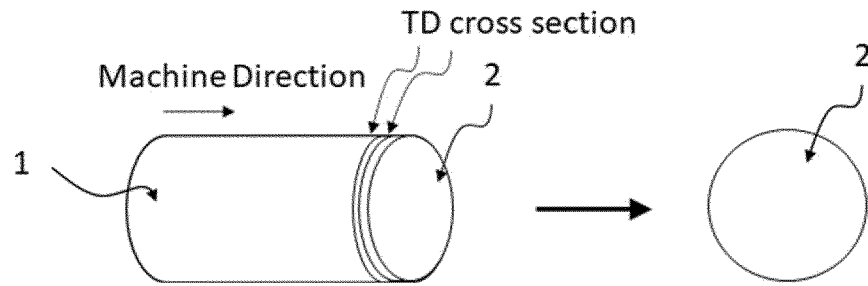
[請求項5] 前記樹脂組成物からなるペレットがミクロ相分離構造を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含む成形体。

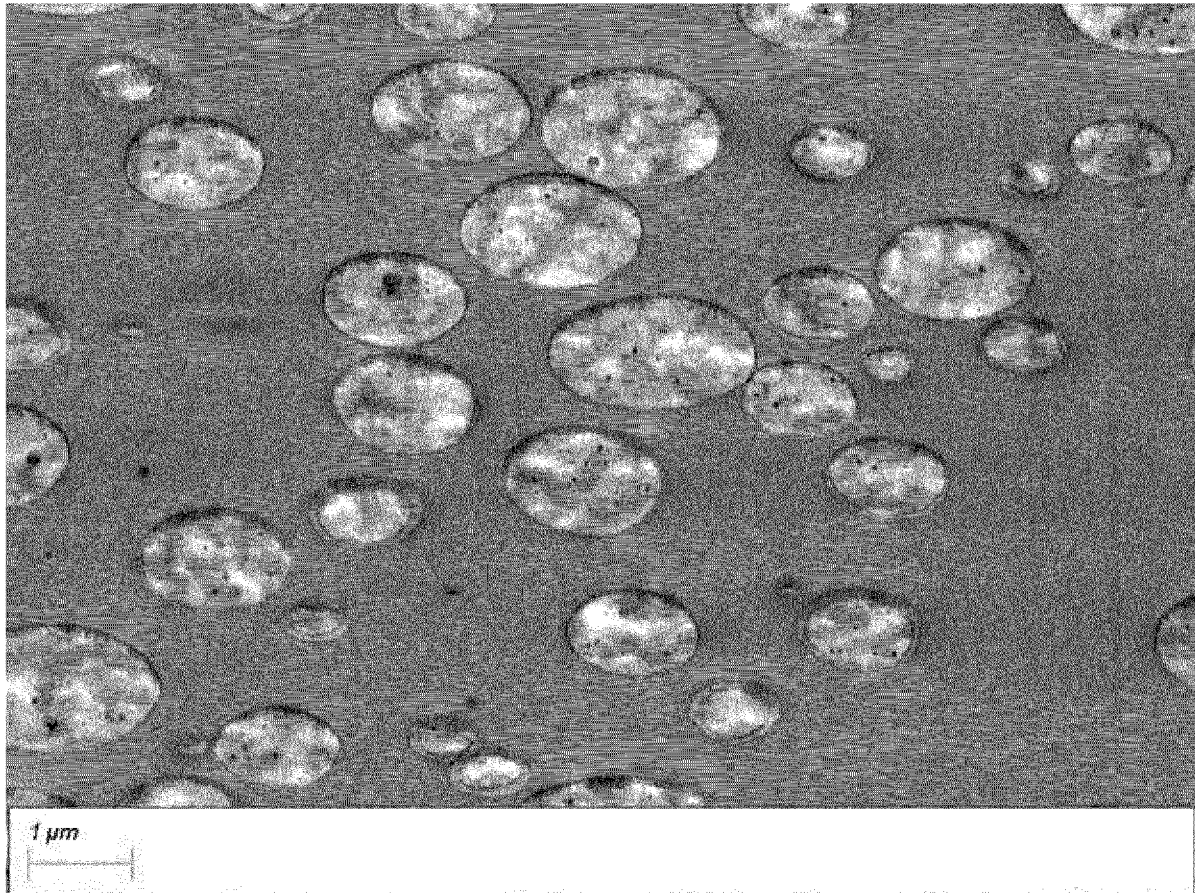
[請求項7] 前記成形体が射出成形体である、請求項6に記載の成形体。

[請求項8] JIS K 7201:1995に準拠して測定される、厚さ4 mmの前記成形体の酸素指数が2.8以上である、請求項6又は7に記載の成形体。

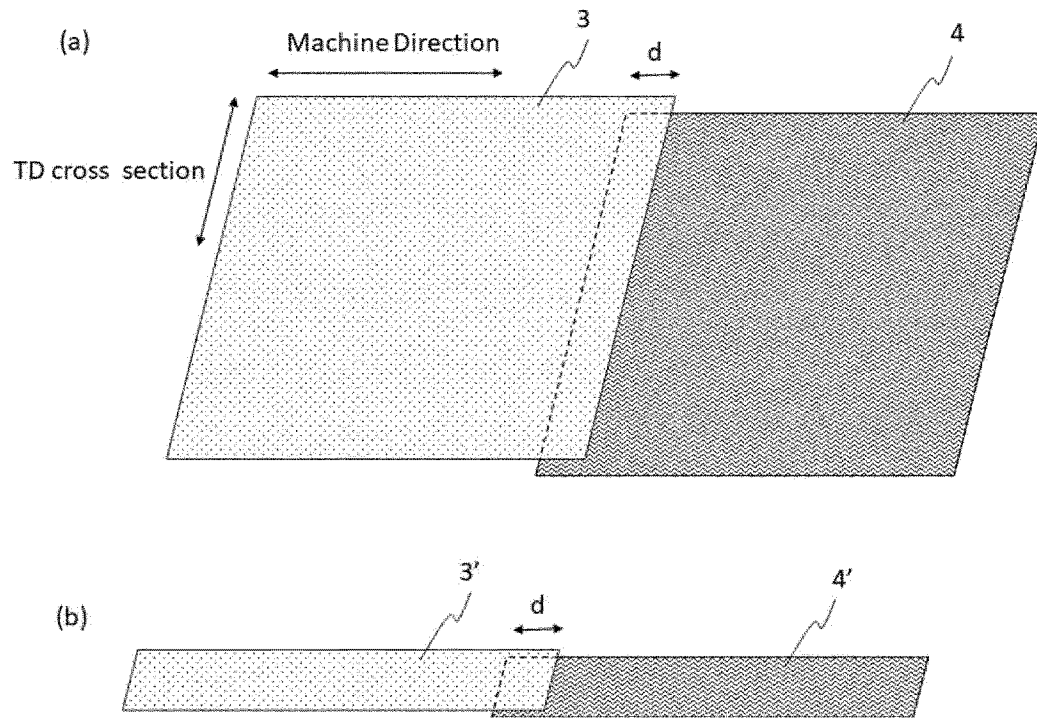
[図1]



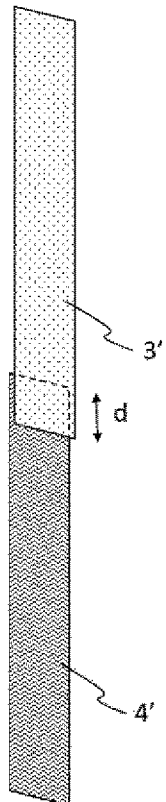
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042047

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08L 71/12</i> (2006.01)i; <i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C08L 79/08</i> (2006.01)i FI: C08L71/12; C08L79/08 B; C08G73/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L71/12; C08G73/10; C08L79/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/100716 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 27 May 2021 (2021-05-27) paragraphs [0064]-[0071], [0079], [0080], [0089], claims, fig. 1	1, 2, 5-8
Y		3
Y	CN 107903608 A (ZHEJIANG WANMA TAIKE NEW MATERIAL CO., LTD.) 13 April 2018 (2018-04-13) claims, paragraphs [0005]-[0026], examples	1-8
Y	WO 2015/020020 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 12 February 2015 (2015-02-12) paragraphs [0028], [0129], [0132]-[0136], examples, claims	1-8
A	CN 103951962 A (ZHENJIANG YIQING COMPOSITE MATERIAL CO., LTD.) 30 July 2014 (2014-07-30) entire text	1-8
A	JP 2004-503651 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 05 February 2004 (2004-02-05) entire text	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>13 December 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>26 December 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/042047**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/100716	A1	27 May 2021	US 2022/0403169 A1 fig. 1, paragraphs [0130]- [0149], [0162]-[0166], [0185], claims EP 4063092 A1 CN 114729187 A KR 10-2022-0104687 A TW 202128840 A	
-----					
CN	107903608	A	13 April 2018	(Family: none)	
-----					
WO	2015/020020	A1	12 February 2015	US 2016/0177062 A1 paragraphs [0037], [0214], [0226]-[0237], examples, claims EP 3031864 A1 CN 105392842 A KR 10-2016-0040183 A TW 201518409 A	
-----					
CN	103951962	A	30 July 2014	(Family: none)	
-----					
JP	2004-503651	A	05 February 2004	US 2003/0125478 A1 entire text US 2003/0225221 A1 WO 2001/096477 A2 EP 1287076 A1	
-----					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 71/12(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i FI: C08L71/12; C08L79/08 B; C08G73/10		
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）） C08L71/12; C08G73/10; C08L79/08 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
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	WO 2021/100716 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 27.05.2021 (2021 - 05 - 27) [0064] ~ [0071]、[0079]、[0080]、[0089]、請求の範囲、図1	1,2,5-8
Y		3
Y	CN 107903608 A (ZHEJIANG WANMA TAIKE NEW MATERIAL CO., LTD.) 13.04.2018 (2018 - 04 - 13) 請求の範囲、[0005] ~ [0026]、実施例	1-8
Y	WO 2015/020020 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 12.02.2015 (2015 - 02 - 12) [0028]、[0129]、[0132] ~ [0136]、実施例、請求の範囲	1-8
A	CN 103951962 A (ZHENJIANG YIQING COMPOSITE MATERIAL CO., LTD.) 30.07.2014 (2014 - 07 - 30) 全文	1-8
A	JP 2004-503651 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 05.02.2004 (2004 - 02 - 05) 全文	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 13.12.2023	国際調査報告の発送日 26.12.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 山口 俊樹 4J 5077 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/042047

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2021/100716	A1	27.05.2021	US	2022/0403169 A1	
					図1、[0130]～[0149]、[0162]～[0166]、[0185]、請求の範囲	
				EP	4063092 A1	
				CN	114729187 A	
				KR	10-2022-0104687 A	
				TW	202128840 A	
-----						
CN	107903608	A	13.04.2018	(ファミリーなし)		
-----						
WO	2015/020020	A1	12.02.2015	US	2016/0177062 A1	
					[0037]、[0214]、[0226]～[0237]、実施例、請求の範囲	
				EP	3031864 A1	
				CN	105392842 A	
				KR	10-2016-0040183 A	
				TW	201518409 A	
-----						
CN	103951962	A	30.07.2014	(ファミリーなし)		
-----						
JP	2004-503651	A	05.02.2004	US	2003/0125478 A1	
					全文	
				US	2003/0225221 A1	
				WO	2001/096477 A2	
				EP	1287076 A1	
-----						