

(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
2025年2月6日(06.02.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/028162 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 79/08 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) C08K 5/5397 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/024518

(22) 国際出願日: 2024年7月8日(08.07.2024)

(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 2023-126036 2023年8月2日(02.08.2023) 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: 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). 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). 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).

(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

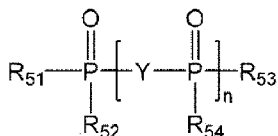
ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E Sビル7階 Tokyo (JP).

(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, 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).

(54) Title: POLYIMIDE RESIN COMPOSITION, MOLDED BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METAL FOIL LAMINATE

(54) 発明の名称: ポリイミド樹脂組成物、成形体及びその製造方法、金属箔積層板



(57) Abstract: Provided are: a polyimide resin composition containing a crystalline thermoplastic polyimide resin (A) having a prescribed structure and a phosphorus-containing compound (B) represented by formula (5); a molded body containing the polyimide resin composition; a method for producing the molded body; and a metal foil laminate. (R₅₁ to R₅₄ each independently are a C1-12 hydrocarbon group. Y is a divalent group represented by -R₅₅-Z-R₅₆-. R₅₅ and R₅₆ each independently are a single bond or a C1-12 alkylene group, and Z is an arylene group. n is an integer of 1-10.)

(57) 要約: 所定構造の結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂(A)と、下記式(5)で示されるリン含有化合物(B)とを含有するポリイミド樹脂組成物、これを含む成形体及びその製造方法、並びに金属箔積層板。(R₅₁~R₅₄はそれぞれ独立に、炭素数1~12の炭化水素基である。Yは-R₅₅-Z-R₅₆-で示される2価の基である。R₅₅及びR₅₆はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1~12のアルキレン基であり、Zはアリーレン基である。nは1~10の整数である。)

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド樹脂組成物、成形体及びその製造方法、金属箔積層板

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド樹脂組成物、成形体及びその製造方法、金属箔積層板に関する。

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] 熱可塑性樹脂の中でも結晶性熱可塑性樹脂は、融点を有し、且つ高温で流動性を発現するため、容易にかつ安価で成形加工が可能である。

結晶性熱可塑性樹脂を含む樹脂材料の熱成形においては、該樹脂の結晶化速度の制御が重要になる。例えば特許文献1では、結晶化速度が高く、且つ溶融時の弾性が低下する液晶ポリマーの溶融成形時の取り扱い性等を改善することを目的として、所定構造の液晶ポリマーとポリイミド樹脂とを含有する樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2022/004471号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1の開示技術において用いられる液晶ポリマーは結晶化速度が高いため、結晶化速度を低下させることで熔融成形時の取り扱い性を向上させている。これに対し、結晶性熱可塑性樹脂の種類によっては、熔融成形時の成形サイクルを向上させることなどを目的として該樹脂の結晶化速度を向上させることが望まれる場合もある。

本発明の課題は、所定構造の結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂を含み、該樹脂単独の場合よりも結晶化速度を向上させたポリイミド樹脂組成物、これを含む成形体及びその製造方法、並びに金属箔積層板を提供することにある。

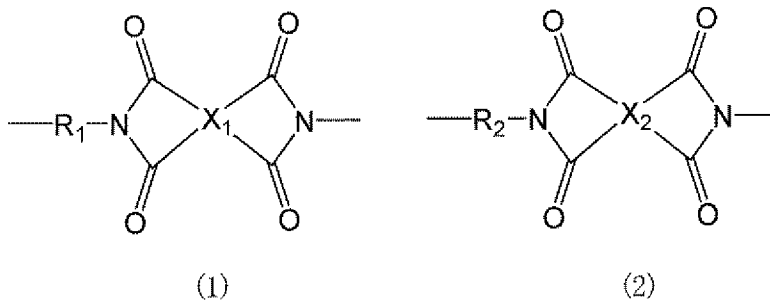
課題を解決するための手段

[0006] 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、特定構造を有するリン含有化合物とを含有するポリイミド樹脂組成物が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15~70モル%の結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂(A)と、下記式(5)で示されるリン含有化合物(B)とを含有する、ポリイミド樹脂組成物。

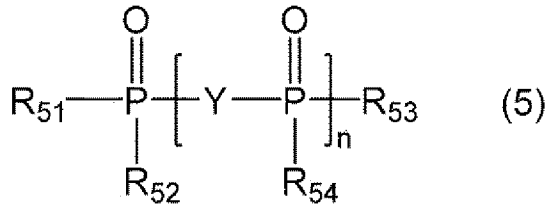
[化1]



(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。R₂は炭素数5~16の2価の鎖状脂肪族基である。X₁及びX₂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]



($\text{R}_{51} \sim \text{R}_{54}$ はそれぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基である。Yは $-\text{R}_{55}-\text{Z}-\text{R}_{56}-$ で示される2価の基である。 R_{55} 及び R_{56} はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1～12のアルキレン基であり、Zはアリーレン基である。nは1～10の整数である。)

[2] 前記ポリイミド樹脂組成物中の前記リン含有化合物(B)の含有量が、前記結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂(A)100質量部に対し0.5～30質量部である、[1]に記載のポリイミド樹脂組成物。

[3] 前記ポリイミド樹脂組成物中の前記結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂(A)及び前記リン含有化合物(B)の合計含有量が50質量%以上である、[1]又は[2]に記載のポリイミド樹脂組成物。

[4] 前記式(5)において、 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{54}$ がフェニル基であり、nが1である、[1]～[3]のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。

[5] 前記ポリイミド樹脂組成物からなるペレットの融点を T_m ($^{\circ}\text{C}$)、結晶化温度を T_c ($^{\circ}\text{C}$)とした場合に、 $T_m - T_c$ が 50°C 以下である、[1]～[4]のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。

[6] [1]～[5]のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物を含む成形体。

[7] [1]～[5]のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物を、前記リン含有化合物(B)の融点を超える温度で溶融混練する工程を含む、成形体の製造方法。

[8] [6]に記載の成形体からなる層と、金属箔からなる層とを有する、金属箔積層板。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、所定構造の結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂を含み、該樹脂単独の場合よりも結晶化速度を向上させたポリイミド樹脂組成物、これを含む成形体及びその製造方法、並びに金属箔積層板を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] [定義]

本明細書において「結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂」とは、融点及びガラス転移温度をともに有するポリイミド樹脂をいう。

本明細書において、本発明のポリイミド樹脂組成物の結晶化速度が結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）単独の場合よりも向上しているか否かは、融点 T_m と結晶化温度 T_c との差分である $T_m - T_c$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）を指標として判断するものとする。ポリイミド樹脂組成物の $T_m - T_c$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）の値が結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）単独の場合よりも小さい場合、結晶化速度が向上しているとみなすことができる。

融点、ガラス転移温度、結晶化温度は、示差走査熱量計を用いて、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0009] [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、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15～70モル%の結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）と、下記式（5）で示されるリン含有化合物（B）とを含有する。

る。結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）に化合物（B）を添加した際に、化合物（B）が結晶核剤と同様に作用することがあり、その場合に、得られる樹脂組成物の結晶化温度 T_c を上昇させる効果を奏すると考えられる。

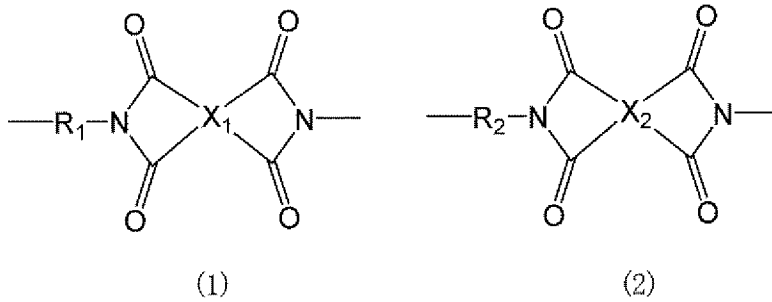
また、結晶核剤として無機化合物が用いられる場合もある。無機化合物は通常、融点を有さないか、又は 400°C を超える高融点を有するが、化合物（B）は結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）と同程度又はそれより低い融点を有する有機化合物であることから、結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）に化合物（B）を添加すると、得られる樹脂組成物の融点 T_m を低下させる効果を奏する。そのため、 $T_m - T_c$ の値が結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）単独の場合よりも低くなり、結晶化速度が向上すると考えられる。

[0011] さらに本発明のポリイミド樹脂組成物は、ポリイミド樹脂（A）及び化合物（B）をともに含有することで、溶融混練時のポリイミド樹脂（A）の分子量低下を抑制し、且つ高い難燃性を達成することができる。この理由としては、溶融混練時にポリイミド樹脂（A）－化合物（B）間の一部において、溶融時流動性を損なわない範囲で架橋が形成されていると想定され、これにより分子量低下抑制効果と、難燃性向上効果が得られていると考えられる。また化合物（B）は難燃性の高いリン原子含有化合物であり、且つエステル構造を有さないため耐熱性が高いという特徴も有する。そのため、融点及びガラス転移温度が比較的高いポリイミド樹脂（A）に添加し、ポリイミド樹脂（A）の融点を超える温度で溶融混練しても熱分解し難く、難燃性向上効果が高いと考えられる。

[0012] <結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）>

本発明に用いる結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（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15～70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。)

[0013] 本発明に用いるポリイミド樹脂(A)は結晶性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。

[0014] 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。

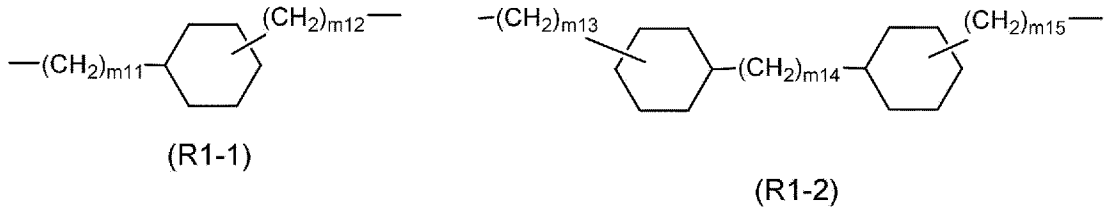
脂環式炭化水素構造としては、シクロヘキサン環等のシクロアルカン環、シクロヘキセン等のシクロアルケン環、ノルボルナン環等のビスシクロアルカン環、及びノルボルネン等のビスシクロアルケン環が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはシクロアルカン環、より好ましくは炭素数4～7のシクロアルカン環、さらに好ましくはシクロヘキサン環である。

R_1 の炭素数は6～22であり、好ましくは8～17である。

R₁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。

[0015] R₁は、好ましくは下記式 (R 1 - 1) 又は (R 1 - 2) で表される2価の基である。

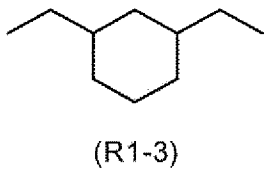
[化6]



(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。)

[0016] R₁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]



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。

[0017] X₁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。

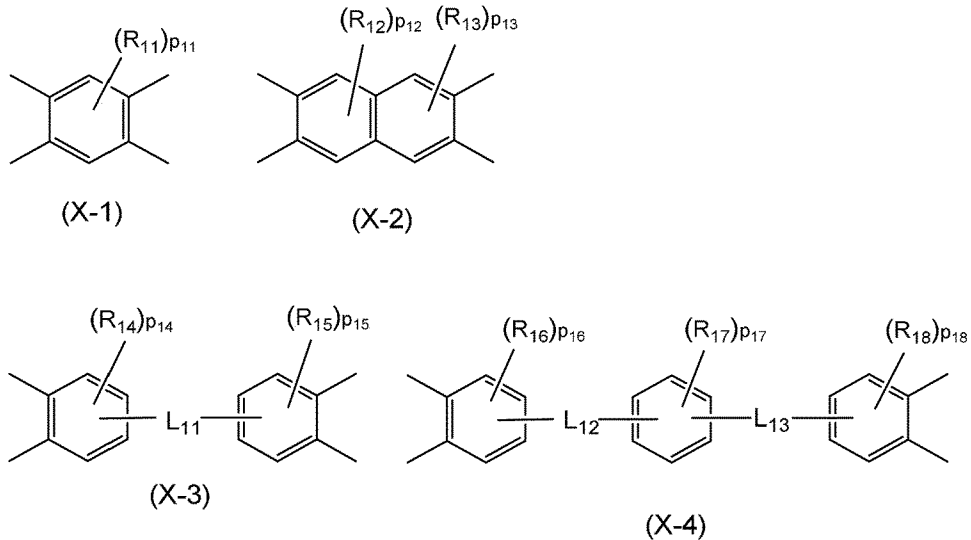
X₁の炭素数は6～22であり、好ましくは6～18である。

X₁は芳香環を少なくとも1つ含み、好ましくは1～3個含む。

[0018] X₁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]



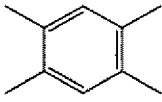
($R_{11} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基である。 $p_{11} \sim p_{13}$ は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0である。 p_{14} 、 p_{15} 、 p_{16} 及び p_{18} は、それぞれ独立に、0～3の整数であり、好ましくは0である。 p_{17} は0～4の整数であり、好ましくは0である。 $L_{11} \sim L_{13}$ は、それぞれ独立に、単結合、エーテル基、カルボニル基又は炭素数1～4のアルキレン基である。)

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。

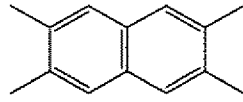
同様に、式(X-3)における L_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 p_{14} 及び p_{15} は、式(X-3)で表される4価の基の炭素数が12～22の範囲に入るように選択され、式(X-4)における L_{12} 、 L_{13} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 p_{16} 、 p_{17} 及び p_{18} は、式(X-4)で表される4価の基の炭素数が18～22の範囲に入るように選択される。

[0019] 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)

[0020] 次に、式(2)の繰り返し構成単位について、以下に詳述する。

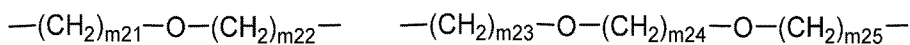
R_2 は炭素数5～16の2価の鎖状脂肪族基であり、好ましくは炭素数6～14、より好ましくは炭素数7～12、更に好ましくは炭素数8～10である。ここで、鎖状脂肪族基とは、鎖状脂肪族化合物から誘導される基を意味し、該鎖状脂肪族化合物は、飽和であっても不飽和であってもよく、直鎖状であっても分岐状であってもよく、酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

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_2 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。

[0021] 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5～16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_{21} 及び m_{22} 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。 $m_{23} \sim m_{25}$

m_5 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_2 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_{21} 及び m_{22} 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）の範囲に入るよう選択される。すなわち、 $m_{21}+m_{22}$ 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 $m_{23} \sim m_{25}$ 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）の範囲に入るよう選択される。すなわち、 $m_{23}+m_{24}+m_{25}$ 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。

[0022] 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。

[0023] 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15～70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得ることが可能となる。該含有量比が15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、より更に好ましくは40モル%未満であり、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。

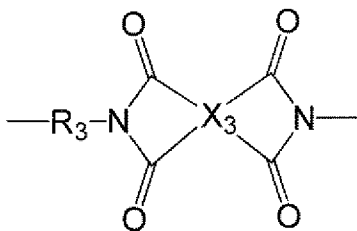
上記含有比は、成形加工性の観点からは、好ましくは20モル%以上である。

[0024] 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。

[0025] 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%を超えていればよい。

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)

(R₃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。X₃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。)

[0026] R₃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。

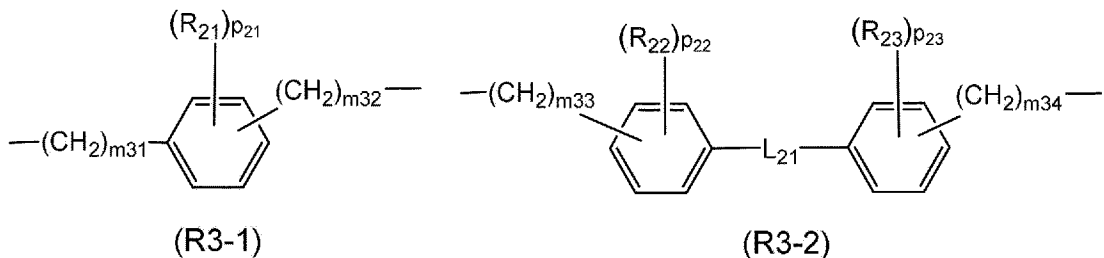
R_3 の炭素数は6～22であり、好ましくは6～18である。

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個もしくは2個の電子求引性基が結合していてもよい。1個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個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。

[0027] R_3 は、好ましくは下記式(R3-1)又は(R3-2)で表される2個の基である。

[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個の基であるので、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個の基の炭素数が6～22の範囲に入るように選択される。

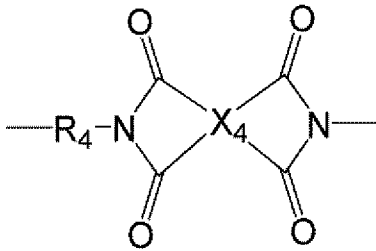
同様に、式(R3-2)における L_{21} 、 m_{33} 、 m_{34} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 p_{22}

及び p_{23} は、式 (R3-2) で表される 2 価の基の炭素数が 12 ~ 22 の範囲に入るよう選択される。

[0028] 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。

[0029] 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_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。)

X_4 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) 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、耐熱老化性に優れた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。

[0031] 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0.01~10モル%、より好ましくは0.1~6モル%、更に好ましくは0.2~3.5モル%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がポリイミド樹脂(A)を構成する全繰り返し構成単位の合計100モル%に対し0.01モル%以上であれば優れた耐熱老化性を発現し、10モル%以下であれば十分な分子量を確保し、良好な機械的物性が得られる。

ここでいう「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」とは、前記式(1)、(2)、(3)、(4)で示される繰り返し構成単位の合計を意味する。

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。

[0032] 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 T_m は、耐熱性の観点から、好ましくは270℃以上、より好ましくは280℃以上、更に好ましくは290℃以上、より更に好ましくは300℃以上、より更に好ましくは310℃以上、より更に好ましくは315℃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℃以下である。

また、ポリイミド樹脂(A)のガラス転移温度 T_g は、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。

[0033] ポリイミド樹脂(A)の結晶化温度 T_c は、耐熱性の観点から、好ましくは200℃以上、より好ましくは220℃以上、更に好ましくは250℃以上であり、成形加工性の観点からは、好ましくは350℃以下、より好ましくは320℃以下、更に好ましくは300℃以下である。

[0034] ポリイミド樹脂(A)は、結晶性、耐熱性、機械的強度、及び耐薬品性の観点から、融解熱量 H_m が、好ましくは5.0 J/g以上、より好ましくは10 J/g以上、更に好ましくは17 J/g以上である。融解熱量 H_m の上限値は特に限定されないが、通常、45 J/g以下である。

ポリイミド樹脂（A）の融解熱量 H_m は、示差走査型熱量計測定により、ポリイミド樹脂（A）を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱して融点以上の温度で溶融させ、次いで降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却した後、再度昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱して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）の面積から算出する。

[0035] またポリイミド樹脂（A）は、結晶性、耐熱性、機械的強度、及び耐薬品性の観点から、結晶化熱量 H_c が、好ましくは 5.0 J/g 以上、より好ましくは 10 J/g 以上、更に好ましくは 17 J/g 以上である。結晶化熱量 H_c の上限値は特に限定されないが、通常、 45 J/g 以下である。

ポリイミド樹脂（A）の結晶化熱量 H_c とは、示差走査型熱量計測定により、ポリイミド樹脂（A）を溶融後、降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却した際に観測される結晶化発熱ピークの熱量を意味する。

ポリイミド樹脂（A）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、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

[0036] ポリイミド樹脂（A）の重量平均分子量 M_w は、好ましくは $10,000\sim 150,000$ 、より好ましくは $15,000\sim 100,000$ 、更に好ましくは $20,000\sim 80,000$ 、より更に好ましくは $25,000\sim 70,000$ 、より更に好ましくは $25,000\sim 65,000$ 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、 $150,000$ 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。

[0037] （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有し、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有する。

[0038] 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。

[0039] 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。

- [0040] 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。
- [0041] 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^{2, 6}]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て用いてもよい。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。
- [0042] 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いてもよい。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 (エチレンジアミン) 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。

[0043] 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15~70モル%であることが好ましい。該モル量は、好ましくは20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。

[0044] 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、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -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。

[0045] 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、ポリアミド樹脂(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。

[0046] ポリアミド樹脂(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。

[0047] またポリアミド樹脂(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、ポリアミド樹脂(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、ポリアミド樹脂(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。

[0048] 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。

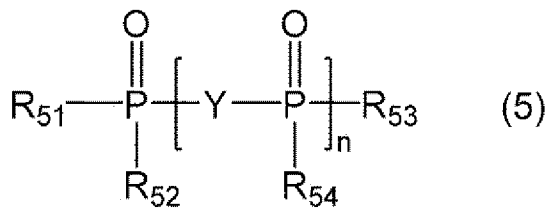
[0049] ポリイミド樹脂組成物中のポリイミド樹脂(A)の含有量は、本発明の効果をj得る観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは88質量%以上であり、また、好ましくは99.5質量%以下である。

[0050] <リン含有化合物(B)>

本発明のポリイミド樹脂組成物は、ポリイミド樹脂(A)と、下記式(5)で示されるリン含有化合物(B)とを含有する。

前記特定の構造を有するポリイミド樹脂(A)に対し化合物(B)を配合することにより、ポリイミド樹脂(A)単独の場合よりも結晶化速度が向上したポリイミド樹脂組成物が得られる。

[化14]



(R₅₁~R₅₄はそれぞれ独立に、炭素数1~12の炭化水素基である。Yは-R₅₅-Z-R₅₆-で示される2価の基である。R₅₅及びR₅₆はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1~12のアルキレン基であり、Zはアリーレン基である。nは1~10の整数である。)

[0051] 式(5)において、R₅₁~R₅₄における炭素数1~12の炭化水素基としては、好ましくは炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基が挙げられ、結晶化速度向上の観点、及び耐熱性向上の観点から、好ましくは炭素数6~12のアリール基であ

る。

該アリール基としては、フェニル基、トルイル基、メシチル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

[0052] 式(5)において、Yは $-R_{55}-Z-R_{56}-$ で示される2価の基であり、 R_{55} 及び R_{56} はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1~12のアルキレン基、好ましくは炭素数1~12のアルキレン基、より好ましくは炭素数1~6のアルキレン基、更に好ましくは炭素数1~4のアルキレン基である。

該アルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、及びイソブチレン基からなる群から選ばれる1種以上が挙げられ、より好ましくはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、及びテトラメチレン基からなる群から選ばれる1種以上であり、更に好ましくはメチレン基である。

[0053] $-R_{55}-Z-R_{56}-$ で示される2価の基において、Zはアリーレン基であり、例えば、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、2,6-ナフチレン基等が挙げられる。これらの中でも、結晶化速度向上の観点から、好ましくは1,3-フェニレン基又は1,4-フェニレン基であり、より好ましくは1,4-フェニレン基である。

[0054] 式(5)において、nは1~10、好ましくは1~4、より好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の整数であり、より更に好ましくは1である。

[0055] リン含有化合物(B)の融点は、好ましくは250~360℃、より好ましくは280~355℃、更に好ましくは300~350℃である。リン含有化合物(B)の融点が250℃以上であると耐熱性の点で有利であり、360℃以下であると、得られるポリイミド樹脂組成物の T_m-T_c の値をポリイミド樹脂(A)単独の場合よりも低下させ、結晶化速度を向上させることが容易になる。

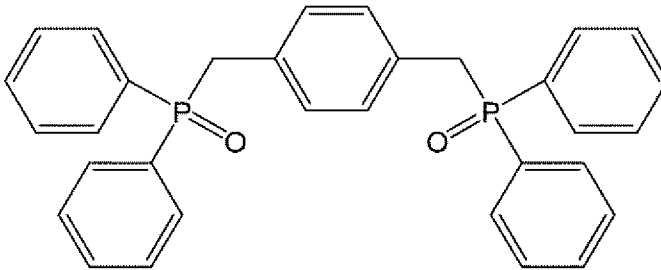
リン含有化合物(B)の融点は、示差走査熱量計を用いて測定できる。

[0056] リン含有化合物(B)は、結晶化速度向上の観点、及び耐熱性向上の観点

から、式（５）において、 $R_{51} \sim R_{54}$ がフェニル基であり、 n が１であることが好ましい。

リン含有化合物（Ｂ）の具体例としては、下記構造式で示される化合物（１，４－ビス〔（ジフェニルホスホロ）メチル〕ベンゼン）が挙げられる。

[化15]



[0057] ポリイミド樹脂組成物中のリン含有化合物（Ｂ）の含有量は、ポリイミド樹脂（Ａ）１００質量部に対し、好ましくは０．５～３０質量部、より好ましくは０．５～２５質量部、更に好ましくは１～２０質量部、より更に好ましくは２～１５質量部、より更に好ましくは３～１５質量部、より更に好ましくは５～１５質量部、より更に好ましくは８～１５質量部である。リン含有化合物（Ｂ）の含有量がポリイミド樹脂（Ａ）１００質量部に対し０．５質量部以上であれば結晶化速度向上効果及び難燃性を付与しやすく、３０質量部以下であれば良好な外観及び耐熱性を維持できる。

[0058] <添加剤>

本発明のポリイミド樹脂組成物には、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、ポリイミド樹脂（Ａ）由来の物性を維持しつつ添加剤の効果を発現させる観点から、ポリイミド樹脂組成物中、通常、５０質量％以下であり、好ましくは０．００１～３０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。

[0059] また、本発明のポリイミド樹脂組成物には、その特性が阻害されない範囲で、ポリイミド樹脂（A）以外の他の樹脂を配合することができる。当該他の樹脂としては、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、ポリイミド樹脂（A）以外のポリイミド樹脂、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樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、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、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が好ましい。

ポリイミド樹脂（A）と他の樹脂とを併用する場合、ポリイミド樹脂組成物の特性が阻害されない範囲であれば、その配合比率には特に制限はない。

[0060] 但し、本発明のポリイミド樹脂組成物中のポリイミド樹脂（A）及びリン含有化合物（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50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、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。

[0061] 本発明のポリイミド樹脂組成物は任意の形態をとることができるが、ペレットであることが好ましい。

本発明のポリイミド樹脂組成物及びこれに用いるポリイミド樹脂（A）は熱可塑性を有するため、例えばポリイミド樹脂（A）、リン含有化合物（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、ポリイミド樹脂（A）の押出機へのフィードとは別の個所よりリン含有化合物（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し出し、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。

本発明のポリイミド樹脂組成物は、ペレット形態にする観点から、溶剤を含まないことが好ましい。具体的には、ポリイミド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。

[0062] <ポリイミド樹脂組成物の熱物性>

本発明のポリイミド樹脂組成物は、結晶化速度が高いものである。例えば、前記ポリイミド樹脂組成物からなるペレットの融点を T_m （℃）、結晶化温度を T_c （℃）とした場合に、 $T_m - T_c$ が、好ましくは52℃以下、より好ましくは50℃以下、更に好ましくは48℃以下、より更に好ましくは45℃以下となる。下限は0℃以上であり、成形性向上の観点からは、好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上である。

ポリイミド樹脂組成物からなるペレットの融点及び結晶化温度は、ポリイミド樹脂（A）と同様の方法で測定できる。

[0063] [成形体]

本発明は、前記ポリイミド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。

[0064] [成形体の製造方法]

本発明のポリイミド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。

[0065] 本発明の成形体の製造方法は、前記ポリイミド樹脂組成物を、リン含有化合物（B）の融点を超える温度で溶融混練する工程を含むことが好ましい。これにより、ポリイミド樹脂組成物中にリン含有化合物（B）を均一分散させることができ、さらに、得られるポリイミド樹脂組成物の $T_m - T_c$ の値をポリイミド樹脂（A）単独の場合よりも低下させ、結晶化速度を向上させることが容易になる。

上記観点から、ポリイミド樹脂組成物を溶融混練する際の温度は、好ましくはリン含有化合物（B）の融点を超える温度であり、より好ましくはリン含有化合物（B）の融点+5℃以上、更に好ましくはリン含有化合物（B）の融点+10℃以上の温度である。

[0066] また、ポリイミド樹脂組成物を溶融混練する際の温度は、好ましくはポリイミド樹脂（A）の融点を超える温度であり、ポリイミド樹脂（A）を溶融させる観点、及び、ポリイミド樹脂（A）やリン含有化合物（B）の劣化を抑制する観点からは、好ましくは250～400℃、より好ましくは290～360℃の範囲である。

[0067] 成形体の製造方法の具体的な手順としては、例えば以下の方法が挙げられる。

まず、ポリイミド樹脂（A）に、リン含有化合物（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、これを押出機内に導入して、押出機内で溶融混練及び押出し、ペレットを作製する。あるいは、ポリイミド樹脂（A）を押出機内に導入して溶融させ、ここにリン含有化合物（B）及び必要に応じて各種任意成分を導入して押出機内でポリイミド樹脂（A）と溶融混練し、押出すことで前述のペレットを作製してもよい。

上記ペレットを乾燥させた後、各種成形機に導入して、好ましくは250～400℃、より好ましくは290～360℃で熱成形し、所望の形状を有

する成形体を製造することができる。

[0068] <難燃性>

本発明のポリイミド樹脂組成物及び成形体は、ポリイミド樹脂（A）及びリン含有化合物（B）を含有することから、高い難燃性を発現する。該難燃性は、UL94VTM試験（薄手材料垂直燃焼試験；ASTM D4804）に準拠した方法で、具体的には実施例に記載の方法に基づいて評価することができる。

[0069] <用途>

本発明のポリイミド樹脂組成物及び成形体は、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。

[0070] 本発明のポリイミド樹脂組成物及び成形体は、ポリイミド樹脂（A）単独の場合よりも融点が低くなるため、金属箔積層板に用いると、金属箔に対する熱融着性が向上する点で好ましい。以下、金属箔積層板について説明する。

[0071] [金属箔積層板]

本発明は、前記ポリイミド樹脂組成物を含む成形体からなる層と、金属箔からなる層とを有する、金属箔積層板を提供する。

金属箔積層板としては、主として銅張積層板が挙げられ、該銅張積層板は、前記ポリイミド樹脂組成物を含むフィルム形状の成形体からなる層（以下、単に「樹脂フィルム層」ともいう）と、少なくとも1層の銅箔層とを有するものであればよい。例えば、前記ポリイミド樹脂組成物を含む樹脂フィルムの少なくとも一方の面、好ましくは両面に銅箔を積層した構成の積層板が挙げられる。

[0072] 銅張積層板の製造に用いる樹脂フィルムは、前記成形体の製造方法と同様の方法で製造することができる。該樹脂フィルム、及び銅張積層板における樹脂フィルム層の厚さは、銅張積層板の強度を確保する観点、樹脂フィルム層と銅箔層との接着性向上の観点から、好ましくは5～500 μm 、より好ましくは10～300 μm 、更に好ましくは12.5～200 μm である。

[0073] 銅張積層板の製造に用いる銅箔は特に制限されず、市販の圧延銅箔、電解銅箔等を用いることができるが、フレキシブル性の観点からは圧延銅箔が好ましい。銅箔層及びその形成に用いる銅箔の厚さは、十分な導電性を確保する観点、及び樹脂フィルム層との接着性向上の観点から、好ましくは2～50 μm 、より好ましくは3～30 μm 、更に好ましくは5～20 μm である。

。該厚さは、銅箔層 1 層あたり、又は銅箔 1 枚あたりの厚さである。

また、銅張積層板の製造に用いる銅箔の表面粗さは特に制限されないが、該銅箔の表面粗さは樹脂フィルムを貼り合わせた後に得られる積層板自体の電気特性に直結し、一般的には低粗度であるほど誘電特性として優れた積層板と成り得る。そのため、銅箔表面の最大高さ粗さ R_z の値は、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲である。銅箔表面の最大高さ粗さ R_z は、例えば表面粗さ計により測定することができる。

[0074] 銅張積層板の厚さは、銅張積層板の強度及び導電性向上の観点から、好ましくは $15 \sim 600 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 500 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ である。なお銅張積層板は、本発明の効果を損なわない限り、前記樹脂フィルム層及び銅箔層以外の任意の層を有していてもよい。

[0075] 銅張積層板の製造方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、前記樹脂フィルムと銅箔とを重ね合わせ、次いで加熱加圧条件下で貼り合わせるにより積層する方法が挙げられる。該樹脂フィルムは熱可塑性のポリイミド樹脂 (A) を含むため、表面を熱溶融させた状態で圧着し、銅箔と貼り合わせる事が可能である。

銅張積層板の製造に用いられる装置としては、樹脂フィルムと銅箔とを加熱加圧条件下で貼り合わせる事が可能な装置であればよく、例えば、ロールラミネーター、平板ラミネーター、真空プレス装置、ダブルベルトプレス装置等が挙げられる。これらの中でも、銅張積層板の生産性の観点、及び、外観良好な銅張積層板を得る観点からは、真空プレス装置、又はダブルベルトプレス装置を用いることが好ましい。ダブルベルトプレス装置とは、上下一対に配置されたエンドレスベルトを備え、該ベルト間に、各層を形成するフィルム形状の材料 (樹脂フィルム及び銅箔) を連続的に送り込み、エンドレスベルトを介して加熱加圧機構により前記材料を加熱加圧成形し、積層体を製造できる装置である。

ダブルベルトプレス装置としては、特開 2010-221694 号公報に記載の装置、(株)ディムコ製のダブルベルトプレス装置等を例示できる。

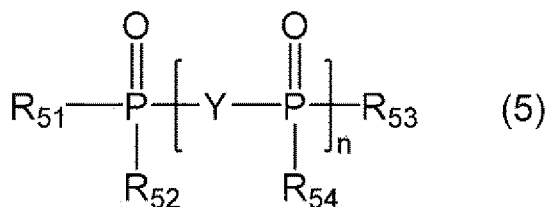
[0076] 前記方法で銅張積層板を製造する際の加熱温度は、樹脂フィルムを軟化又は熔融させることができる温度であれば特に制限されないが、装置上及び製造上の負担を軽減する観点から、好ましくは250～400℃、より好ましくは290～360℃の範囲である。また銅張積層板を製造する際の加圧条件は、樹脂フィルムと銅箔との接着性向上の観点、装置上及び製造上の負担を軽減する観点から、圧力としては好ましくは0.1～20MPa、より好ましくは0.15～15MPa、さらに好ましくは0.2～12MPaである。また、生産効率を向上させる観点から、加圧時間は、好ましくは1～600秒、より好ましくは5～400秒、さらに好ましくは10～300秒の範囲である。

[0077] なお、前記樹脂フィルムは、熱溶着できることが特徴ではあるが、銅張積層板の製造において、樹脂フィルムと銅箔とを接着剤を用いて貼り合わせることも可能である。接着剤としては、ワニス状の接着剤、シート状の接着剤、粉末状の接着剤等任意に選択できる。一方、低誘電特性を担保する観点からは、接着剤としても低誘電特性を有するものが好適である。低誘電特性の接着剤としては、例えば荒川化学工業（株）製のポリイミド接着剤「PIAD」シリーズが挙げられる。

[0078] [使用]

本発明は、下記式（5）で示されるリン含有化合物（B）の、結晶性熱可塑性樹脂の結晶化速度向上剤としての使用も提供することができる。

[化16]



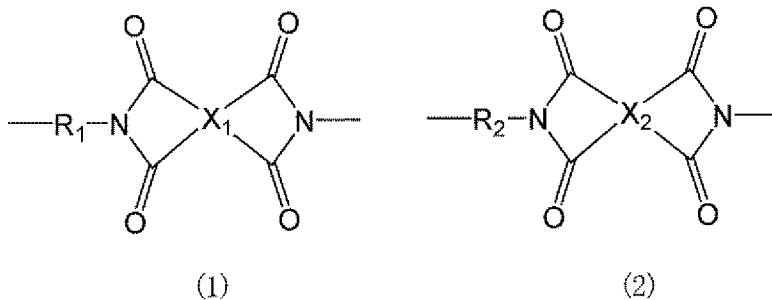
（ $R_{51} \sim R_{54}$ はそれぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基である。Yは $-R_{55}-Z-R_{56}-$ で示される2価の基である。 R_{55} 及び R_{56} はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1～12のアルキレン基であり、Zはアリーレン基である。nは1～10の整数である。）

結晶性熱可塑性樹脂に前記リン含有化合物（B）を配合することで、該結晶性熱可塑性樹脂の結晶化速度を向上させることができる。

[0079] 結晶性熱可塑性樹脂に対するリン含有化合物（B）の配合量は、結晶性熱可塑性樹脂100質量部に対し、好ましくは0.5～30質量部、より好ましくは0.5～25質量部、更に好ましくは1～20質量部、より更に好ましくは2～15質量部、より更に好ましくは3～15質量部、より更に好ましくは5～15質量部、より更に好ましくは8～15質量部である。

[0080] 結晶性熱可塑性樹脂としては特に制限されないが、好ましくは、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15～70モル％の結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）である。

[化17]



（ 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。）

ポリイミド樹脂（A）、リン含有化合物（B）、並びにこれらの好適態様については、前記と同じである。

実施例

[0081] 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、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。

[0082] <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。

[0083] <融点、ガラス転移温度、結晶化温度、融解熱量、結晶化熱量>

ポリイミド樹脂又はポリイミド樹脂組成物の融点 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（TA Instruments社製「DSC-25」）を用いて測定した。各測定において、ポリイミド樹脂（比較例1及び2）については樹脂粉末、その他のポリイミド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（窒素ガス流量50ml/分）、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 （J/g）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 （J/g）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。

[0084] <数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）>

ポリイミド樹脂、又は各例で得られたポリイミド樹脂組成物の数平均分子

量 (Mn) 及び重量平均分子量 (Mw) は、(株) レゾナック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。各測定において、ポリイミド樹脂 (比較例 1 及び 2) については樹脂粉末、ポリイミド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。

カラム : Shodex HFIP-806M

移動相溶媒 : トリフルオロ酢酸ナトリウム 2 mM 含有 HFIP

カラム温度 : 40°C

移動相流速 : 1.0 mL/min

試料濃度 : 約 0.1 質量%

検出器 : IR 検出器

注入量 : 100 µm

検量線 : 標準 PMMA

[0085] <難燃性>

ポリイミド樹脂又は各例で得られたポリイミド樹脂組成物を用いて、後述する方法により 200 mm × 50 mm × 厚さ 0.05 ± 0.01 mm の成形体 (フィルム) を作製した。該フィルムを 23 ± 2°C、50 ± 5% R. H. で 48 時間状態調節を行った後、25 ± 10°C、75% R. H. 以下の試験環境下で、UL 94 VTM 試験 (薄手材料垂直燃焼試験 ; ASTM D4804) に使用した。

[0086] (有炎燃焼時間の合計)

前記フィルムを円筒状に巻き、クランプに垂直に取付け、メタンガスを使用した高さ 20 mm の炎による 3 秒間接炎を 2 回行った際の有炎燃焼時間の合計 (秒) を表 2 に示した (n = 5)。合計時間が短い方が難燃性良好であることを意味する。

[0087] (125 mm 標線までの燃焼到達の有無)

前記フィルムの下端から 125 mm の標線までの燃焼到達の有無を観察し、5 回の試験のうち 125 mm 標線に炎が到達した回数を表 2 に示した。到

達回数が少ない方が難燃性良好であることを意味する。

[0088] (綿着火の有無)

上記燃焼試験において、フィルムの300mm下方に設置した綿への、滴下物による着火の有無を観察した。5回の試験のうち、綿に着火した回数を表2に示した。一度も着火しなかった場合は「無」と表記した。着火回数が少ない方がドリップ防止効果が高く、難燃性良好であることを意味する。

[0089] (難燃性の判定)

UL94VTMの判定基準に基づき、難燃性のランクを判定した。表2において、UL94VTMの判定基準にてVTM-0相当の難燃性を有する場合は「VTM-0相当」、VTM-1相当の難燃性を有する場合は「VTM-1相当」、VTM-2相当の難燃性を有する場合は「VTM-2相当」と表記した。難燃性はVTM-0>1>2の順に高く、VTM-2相当の難燃性に達しない場合は「VTM不適合」とした。

[0090] 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)600gとピロメリット酸二無水物(三菱ガス化学(株)製)218.58g(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)49.42g(0.347mol)、1,8-オクタメチレンジアミン(関東化学(株)製)93.16g(0.645mol)を2-(2-メトキシエトキシ)エタノール250g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フラスコ内に徐々に加えた。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250rpm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）1.934g（0.00149mol）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200rpm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300gとメタノール300g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、316gのポリイミド樹脂1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、 ν （C=O）1768、1697（ cm^{-1} ）にイミド環の特性吸収が認められた。融点 T_m は319℃、ガラス転移温度 T_g は184℃、結晶化温度 T_c は266℃、融解熱量 H_m は28J/g、結晶化熱量 H_c は30J/g、 M_w は39,800であった。

[0091] 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）769gとピロメリット酸二無水物（三菱ガス化学（株）製）174.50g（0.80mol）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）22.76g（0.16mol）、1,8-オクタメチレンジアミン（関東化学（株）製）92.33g（0.64mol）を2-（2-メトキシエトキシ）エタノール250g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フラスコ内に徐々に加えた。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250rpm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10gと、末端封止剤であるn-オクチルアミン(関東化学(株)製)1.541g(0.012mol)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200rpm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120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600g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、256g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IRスペクトルを測定したところ、 ν (C=O)1768、1697(cm^{-1})にイミド環の特性吸収が認められた。融点 T_m は344℃、ガラス転移温度 T_g は160℃、結晶化温度 T_c は295℃、融解熱量 H_m は38J/g、結晶化熱量 H_c は37J/g、 M_w は45,000であった。

[0092] 製造例におけるポリイミド樹脂の組成を表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。

[0093]

[表1]

表 1

		テトラカルボン酸成分 (全テトラカルボン酸成分中のモル%)	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)	Mw
			PMDA	1,3-BAC			
製造例1	ポリイミド樹脂1	100	35	65	35	0.015	39,800
製造例2	ポリイミド樹脂2	100	20	80	20	0.015	45,000

*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%)

[0094] 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

[0095] 実施例 1 ~ 6 (ポリイミド樹脂組成物及び成形体 (樹脂フィルム) の製造、評価)

製造例 1 又は 2 で得られた結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂 (A) と、表 2 に示すリン含有化合物 (B) とをドライブレンドにより十分混合した。得られた混合粉末を、実施例 2 ~ 4 については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-41D」) を用いてバレル温度 : 350℃、スクリー回転数 : 200rpm の条件で、実施例 1, 5, 6 については小型二軸押出機を用いてバレル温度 : 360℃、スクリー回転数 : 100rpm の条件で、直径 2 ~ 3mm のストランドを押し出した。

押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。

実施例2～4については、得られたペレット（ポリイミド樹脂組成物）は190℃、10時間乾燥を行った後、下記方法で押出成形に使用した。

ペレットを幅150mmのTダイスを備えたΦ20mm単軸押出成形機に投入して樹脂温度340～360℃で溶融混練し、単軸押出成形機のTダイスから連続的に押し出した。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0.05±0.01mmの樹脂フィルムを得た。

ここで、Φ20mm単軸押出成形機の温度は340～355℃、Tダイスの温度は350℃にそれぞれ調整した。

得られたペレット（ポリイミド樹脂組成物）又は作製した樹脂フィルムを用いて、前述の方法で各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0096] 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、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-41D」）を用いて、バレル温度：350℃、スクリー回転数：120rpmの条件で直径2～3mmのストランドを押し出した。

押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190℃、10時間乾燥を行った後、押出成形に使用した。

ペレットを幅150mmのTダイスを備えたΦ20mm単軸押出成形機に投入して樹脂温度340～360℃で溶融混練し、単軸押出成形機のTダイスから連続的に押し出した。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0.05±0.01mmの樹脂フィルムを得た。

ここで、Φ20mm単軸押出成形機の温度は340～355℃、Tダイスの温度は350℃にそれぞれ調整した。

製造例1で得られたポリイミド樹脂1の粉末、又は作製した樹脂フィルム

を用いて、前述の方法で各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0097] 比較例2

製造例2で得られたポリイミド樹脂2の粉末を用いて、前述の方法で各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0098] [表2]

表2

(質量%)		比較例	実施例					比較例	実施例
		1	1	2	3	4	5	2	6
(A)	ポリイミド樹脂1	100	99	97	95	90	80		
	ポリイミド樹脂2							100	90
(B)	1,4-ビス[(ジフェニルホスホロソ)メチル]ベンゼン		1	3	5	10	20		10
合計		100	100	100	100	100	100	100	100
成分(A)100質量部に対する成分(B)含有量(質量部)		0	1.01	3.09	5.26	11.1	25.0	0	11.1
熱物性	Tg(°C)	184	164	164	161	152	143	160	139
	Tm(°C)	319	321	321	318	307	314	344	335
	Tc(°C)	266	274	274	274	273	263	295	291
	Hm(J/g)	28	29	29	29	31	35	38	51
	Hc(J/g)	30	29	30	30	30	34	37	51
	Tm-Tc(°C)	53	47	47	44	34	51	49	44
分子量	Mn	10000	18000	22000	14000	19000	18000	18000	18000
	Mw	39800	40000	70000	36000	53000	44000	45000	56000
	Mw/Mn	4.0	2.2	3.2	2.6	2.8	2.4	2.5	3.1
難燃性	有炎燃焼時間の合計(秒)	68	/	9	2	0	/	/	/
	125mm標線までの燃焼到達の有無	無	/	無	無	無	/	/	/
	綿着火の有無	5/5	/	3/5	1/5	無	/	/	/
	難燃性の判定	VTM-2相当	/	VTM-2相当	VTM-2相当	VTM-0相当	/	/	/

※斜線部は未評価

[0099] 表2に示した各成分の詳細は下記の通りである。

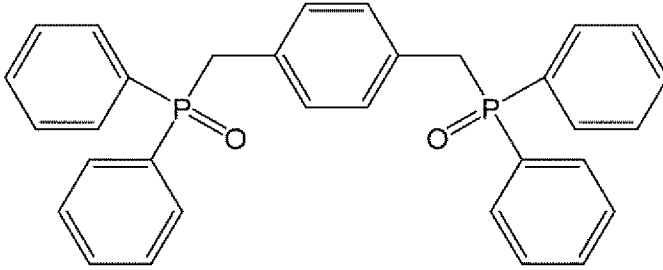
<結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂(A)>

- ・製造例1で得られたポリイミド樹脂1
- ・製造例2で得られたポリイミド樹脂2

<リン含有化合物(B)>

・下記構造式で示される化合物(1, 4-ビス[(ジフェニルホスホロソ)メチル]ベンゼン)、Aurora Fine Chemicals製、融点: 336°C、5%分解温度(昇温速度10°C/分、窒素雰囲気下での測定値): 401°C

[化18]



[0100] 表2の比較例1と実施例1～5との対比、比較例2と実施例6との対比から、本発明のポリイミド樹脂組成物は、ポリイミド樹脂単独の場合と比較して $T_m - T_c$ の値が低下しており、すなわち結晶化速度が向上していることがわかる。さらに、実施例1～6のポリイミド樹脂組成物は、ポリイミド樹脂単独の場合と比較して、熱溶融を行っても分子量の低下が抑制されている。

また比較例1と実施例2～4との対比によれば、本発明のポリイミド樹脂組成物を含む実施例2～4の成形体は、比較例1の成形体と比較して難燃性も向上していることがわかる。

産業上の利用可能性

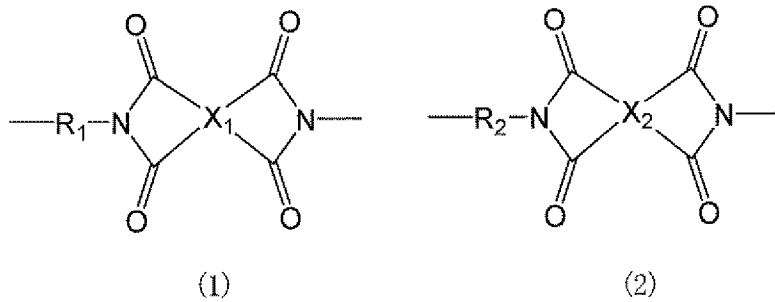
[0101] 本発明によれば、所定構造の結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂を含み、該樹脂単独の場合よりも結晶化速度を向上させたポリイミド樹脂組成物、これを含む成形体及びその製造方法、並びに金属箔積層板を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1]

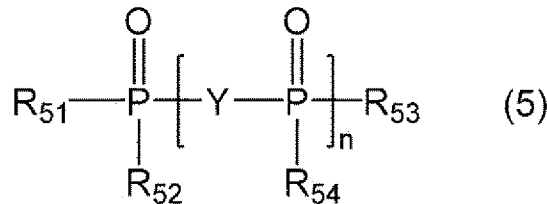
下記式（１）で示される繰り返し構成単位及び下記式（２）で示される繰り返し構成単位を含み、該式（１）の繰り返し構成単位と該式（２）の繰り返し構成単位の合計に対する該式（１）の繰り返し構成単位の含有比が１５～７０モル％の結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（Ａ）と、下記式（５）で示されるリン含有化合物（Ｂ）とを含有する、ポリイミド樹脂組成物。

[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]



（ $R_{51} \sim R_{54}$ はそれぞれ独立に、炭素数１～１２の炭化水素基である。 Y は $-\text{R}_{55}-\text{Z}-\text{R}_{56}-$ で示される２価の基である。 R_{55} 及び R_{56} はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数１～１２のアルキレン基であり、 Z はアリーレン基である。 n は１～１０の整数である。）

[請求項2]

前記ポリイミド樹脂組成物中の前記リン含有化合物（Ｂ）の含有量が、前記結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（Ａ）１００質量部に対し０

- ． 5～30質量部である、請求項1に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリイミド樹脂組成物中の前記結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂（A）及び前記リン含有化合物（B）の合計含有量が50質量%以上である、請求項1又は2に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記式（5）において、 $R_{5.1} \sim R_{5.4}$ がフェニル基であり、 n が1である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ポリイミド樹脂組成物からなるペレットの融点を T_m （℃）、結晶化温度を T_c （℃）とした場合に、 $T_m - T_c$ が50℃以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物を含む成形体。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載のポリイミド樹脂組成物を、前記リン含有化合物（B）の融点を超える温度で溶融混練する工程を含む、成形体の製造方法。
- [請求項8] 請求項6に記載の成形体からなる層と、金属箔からなる層とを有する、金属箔積層板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 79/08(2006.01)i; **C08G 73/10**(2006.01)i; **C08J 5/18**(2006.01)i; **C08K 5/5397**(2006.01)i
 FI: C08L79/08 B; C08G73/10; C08J5/18 CFG; C08K5/5397

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; C08J5/18; C08K5/5397

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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
A	JP 2016-500746 A (CHEMTURA CORPORATION) 14 January 2016 (2016-01-14) claims 7, 19, paragraphs [0016], [0026], [0058]-[0060], examples	1-8
A	JP 2021-176926 A (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 11 November 2021 (2021-11-11) claims, paragraph [0007], examples	1-8
A	JP 2022-514658 A (LANXESS CORPORATION) 14 February 2022 (2022-02-14) claims, paragraphs [0015], [0108], [0117], examples	1-8
A	WO 2022/054862 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 17 March 2022 (2022-03-17) entire text	1-8
A	JP 2022-150087 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MAT CO., LTD.) 07 October 2022 (2022-10-07) entire text	1-8

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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

30 July 2024

Date of mailing of the international search report

06 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/024518

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-500746	A	14 January 2016	US 2015/0031805 A1 claims 7, 27, paragraphs [0016], [0035], [0070]-[0072], examples WO 2015/013370 A1 EP 2885308 A1 CN 104736549 A KR 10-2016-0037128 A	
JP	2021-176926	A	11 November 2021	(Family: none)	
JP	2022-514658	A	14 February 2022	US 2022/0073547 A1 claims, paragraphs [0010], [0095], [0117], examples WO 2020/132075 A2 EP 3898818 A2 CN 113166426 A KR 10-2021-0107664 A	
WO	2022/054862	A1	17 March 2022	US 2023/0323104 A1 entire text CN 116018268 A	
JP	2022-150087	A	07 October 2022	(Family: none)	
JP	2017-119865	A	06 July 2017	KR 10-2017-0077826 A entire text CN 106995678 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 79/08(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 5/5397(2006.01)i FI: C08L79/08 B; C08G73/10; C08J5/18 CFG; C08K5/5397		
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）） C08L79/08; C08G73/10; C08J5/18; C08K5/5397 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	JP 2016-500746 A (ケムチュア コーポレーション) 14.01.2016 (2016-01-14) [請求項7], [請求項19], 段落[0016], [0026], [0058]-[0060], 実施例	1-8
A	JP 2021-176926 A (昭和電工マテリアルズ株式会社) 11.11.2021 (2021-11-11) 特許請求の範囲, 段落[0007], 実施例	1-8
A	JP 2022-514658 A (ランクセス・コーポレーション) 14.02.2022 (2022-02-14) 特許請求の範囲, 段落[0015], [0108], [0117], 実施例	1-8
A	WO 2022/054862 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 17.03.2022 (2022-03-17) 全文	1-8
A	JP 2022-150087 A (日鉄ケミカル&マテリアル株式会社) 07.10.2022 (2022-10-07) 全文	1-8
A	JP 2017-119865 A (荒川化学工業株式会社) 06.07.2017 (2017-07-06) 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、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 30.07.2024	国際調査報告の発送日 06.08.2024	
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） 仁科 努 4W 4079 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/JP2024/024518

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-500746 A	14.01.2016	US 2015/0031805 A1 [請求項7], [請求項27], 段落[0016], [0035], [0070]-[0072], 実施例 WO 2015/013370 A1 EP 2885308 A1 CN 104736549 A KR 10-2016-0037128 A	
JP 2021-176926 A	11.11.2021	(ファミリーなし)	
JP 2022-514658 A	14.02.2022	US 2022/0073547 A1 特許請求の範囲, 段落[0010], [0095], [0117], 実施例 WO 2020/132075 A2 EP 3898818 A2 CN 113166426 A KR 10-2021-0107664 A	
WO 2022/054862 A1	17.03.2022	US 2023/0323104 A1 全文 CN 116018268 A	
JP 2022-150087 A	07.10.2022	(ファミリーなし)	
JP 2017-119865 A	06.07.2017	KR 10-2017-0077826 A 全文 CN 106995678 A	