

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7040692号
(P7040692)

(45)発行日 令和4年3月23日(2022.3.23)

(24)登録日 令和4年3月14日(2022.3.14)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 81/06 (2006.01)

C 0 8 L 81/06

C 0 8 L 79/08 (2006.01)

C 0 8 L 79/08

B

C 0 8 G 73/10 (2006.01)

C 0 8 G 73/10

請求項の数 4 (全25頁)

(21)出願番号 特願2021-570283(P2021-570283)
 (86)(22)出願日 令和3年9月10日(2021.9.10)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/033232
 審査請求日 令和3年11月26日(2021.11.26)
 (31)優先権主張番号 特願2020-158746(P2020-158746)
 (32)優先日 令和2年9月23日(2020.9.23)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (74)代理人 110002620
 特許業務法人大谷特許事務所
 (72)発明者 酒井 敦史
 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
 (72)発明者 佐藤 勇希
 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
 (72)発明者 福島 卓弥
 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
 審査官 岡部 佐知子

最終頁に続く

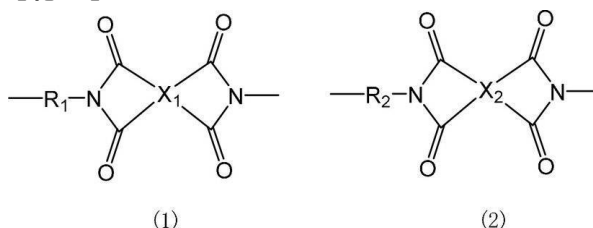
(54)【発明の名称】 ポリイミド樹脂組成物及び成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

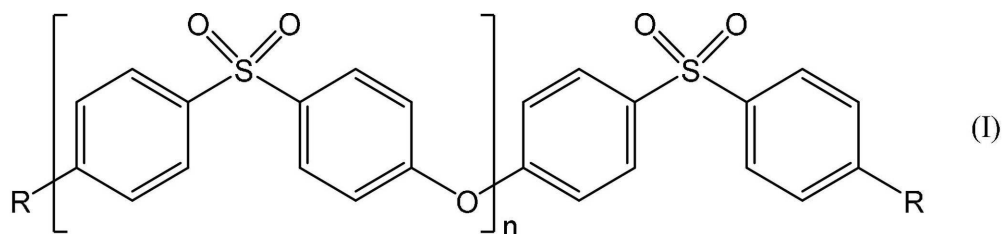
下記式(1)で示される繰り返し構成単位及び下記式(2)で示される繰り返し構成単位を含み、該式(1)の繰り返し構成単位と該式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する該式(1)の繰り返し構成単位の含有比が20～70モル%のポリイミド樹脂(A)と、ポリエーテルスルホン樹脂(B)とを含有し、成分(A)と成分(B)との質量比[(A)/(B)]が0.1/99.9～65/35であり、前記ポリエーテルスルホン樹脂(B)が下記式(I)で示される構造の樹脂であるポリイミド樹脂組成物。

【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】



(式中、Rは末端基を示し、C l又はO Hである。nは平均繰り返し構成単位数を示し、2以上の数である。)

10

【請求項 2】

前記ポリイミド樹脂 (A) とポリエーテルスルホン樹脂 (B) との質量比 [(A) / (B)] が 15 / 85 ~ 60 / 40 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】

前記ポリエーテルスルホン樹脂 (B) の 25℃における固有粘度が 0.20 ~ 1.00 dL / g 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】

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を含む成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、ポリイミド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。また結晶性を有しているポリイミド樹脂はその耐熱性、強度、耐薬品性をさらに向上させることができることから、金属代替等としての利用が期待されている。しかしながら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る。

30

【0003】

ポリイミド成形材料としては高耐熱樹脂ベスベル (登録商標) 等が知られているが (特許文献 1)、高温下でも流動性が極めて低いため成形加工が困難であり、高温、高圧条件下で長時間成形を行う必要があることからコスト的にも不利である。これに対し、結晶性樹脂のように融点を有し、高温での流動性がある樹脂であれば容易にかつ安価で成形加工が可能である。

【0004】

そこで近年、熱可塑性を有するポリイミド樹脂が報告されている。熱可塑性ポリイミド樹脂はポリイミド樹脂が本来有している耐熱性に加え、成形加工性にも優れる。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。

40

例えば特許文献 2 には、少なくとも 1 つの芳香環を含むテトラカルボン酸及び / またはその誘導体、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反応させて得られる、所定の繰り返し構成単位を含む熱可塑性ポリイミド樹脂が開示されている。

【0005】

エンジニアリングプラスチック分野において、物性の改良、用途に応じた機能付与等を目的として、2 種以上の熱可塑性樹脂をコンパウンドしてアロイ化する技術も知られている。特許文献 3 には、所定の繰り返し単位を含む熱可塑性ポリイミド樹脂が開示され、該ポリイミド樹脂と他の樹脂とを併用してポリマーアロイとして用いることも記載されている

50

。特許文献 4 には、ポリエーテルイミド樹脂と、テトラカルボン酸成分と脂肪族ジアミン成分とを含有する結晶性ポリイミド樹脂を含有するポリイミド系樹脂組成物が、耐熱性、剛性、耐衝撃性に優れることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2005-28524 号公報

国際公開第 2013/118704 号

国際公開第 2016/147996 号

特開 2018-70699 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献 3 に記載の熱可塑性ポリイミド樹脂は結晶性を有し、耐熱性、強度、耐薬品性等に優れるが、機械物性の中でも引張特性、とりわけ靱性についてはさらなる改善の余地があった。靱性が向上すると耐衝撃性、制振性等も向上すると考えられ、これら特性が重要視される用途への展開が期待される。ここでいう靱性の向上とは、成形体に引張応力を与えた際に破断するまでの伸びが大きくなることを意味し、例えば引張破壊ひずみ測定によって評価することができる。

特許文献 4 の実施例では、ポリエーテルイミド樹脂と結晶性ポリイミド樹脂を含有するポリイミド系樹脂組成物からなる成形体の引張弾性率及び引張破断伸度を評価しているが、いずれの実施例においても、結晶性ポリイミド樹脂単独の場合を超える引張破断伸度は得られていない。

本発明の課題は、結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂に由来する耐熱性、曲げ特性等は高いレベルを保ちながら、靱性をより向上させたポリイミド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】

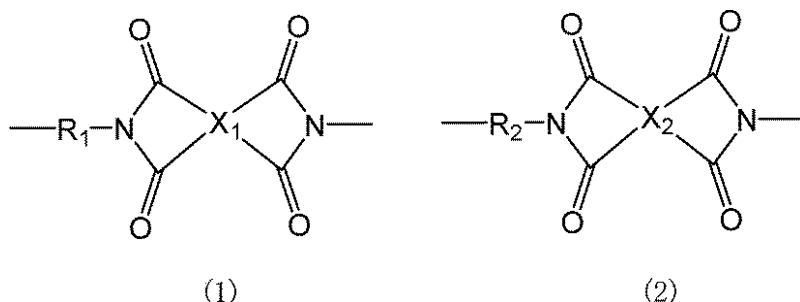
【0008】

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結晶性熱可塑性ポリイミド樹脂と、ポリエーテルスルホン樹脂とを所定の質量比で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 20～70 モル%のポリイミド樹脂（A）と、ポリエーテルスルホン樹脂（B）とを含有し、成分（A）と成分（B）との質量比〔（A）／（B）〕が 0.1／99.9～65／35 であ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。）

〔２〕上記〔１〕に記載のポリイミド樹脂組成物を含む成形体。

【発明の効果】

【０００９】

本発明のポリイミド樹脂組成物及び成形体は、耐熱性及び曲げ特性に優れるとともに韌性が高いことから、耐衝撃性、制振性等が重要視される用途への展開が期待される。例えば、ギア、軸受等の摺動部材、切削部材、ロボットアーム等の構造部材、電線等の巻線被覆材料、ネジ、ナット、パッキン、スピーカー用振動板、リフレクター、第５世代移動通信システム（５Ｇ）及び第６世代移動通信システム（６Ｇ）関連部材、各種フィルム等の用途に適用できる。また、ポリエーテルスルホン樹脂と同様の用途として、水処理膜等への適用も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】フィールドエミッション型走査型透過電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＴＥＭ）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のポリイミド樹脂組成物（ペレット）の、流れ方向（ＭＤ）に対し平行に切断した断面をＦＥ－ＳＴＥＭにより観察した際の顕微鏡写真である。

【図３】実施例２のポリイミド樹脂組成物（ペレット）の、ＭＤに対し平行に切断した断面をＦＥ－ＳＴＥＭにより観察した際の顕微鏡写真である。

【図４】比較例１のポリイミド樹脂組成物（ペレット）の、ＭＤに対し平行に切断した断面をＦＥ－ＳＴＥＭにより観察した際の顕微鏡写真である。

【図５】参考例１のポリエーテルスルホン樹脂（Ｂ１）のペレットの、ＭＤに対し平行に切断した断面をＦＥ－ＳＴＥＭにより観察した際の顕微鏡写真である。

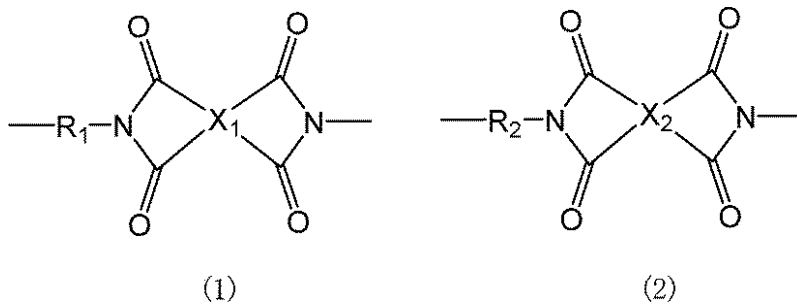
【発明を実施するための形態】

【００１１】

〔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２０～７０モル％のポリイミド樹脂（Ａ）と、ポリエーテルスルホン樹脂（Ｂ）とを含有し、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との質量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕が０．１／９９．９～６５／３５である。

【化２】



（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。）

本発明のポリイミド樹脂組成物は、上記構成とすることにより、耐熱性、曲げ特性等は高いレベルを保ちながら、成分（Ａ）単独又は成分（Ｂ）単独の場合よりも韌性を向上させることができる。

この理由については定かではないが、成分（Ａ）は結晶性熱可塑性樹脂、成分（Ｂ）は非晶性熱可塑性樹脂であり、且つ相互分散性が高いため、成分（Ａ）がマイクロレベルからナノレベルで微分散した樹脂組成物及び成形体が形成されていることによると考えられる。成分（Ａ）がマイクロ～ナノレベルで微分散した成形体は、応力をかけた際に応力分散

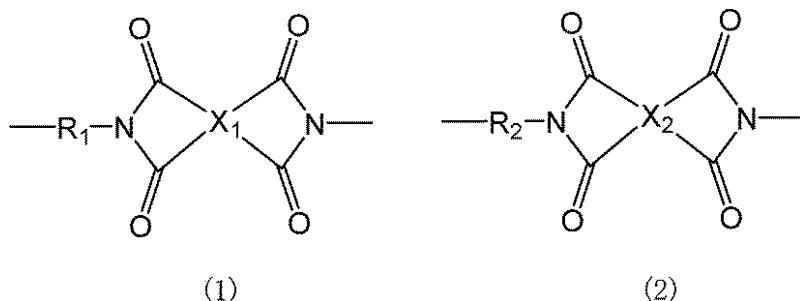
するので、例えば引張応力を与えた際には成形体内部で亀裂が複雑に発生し、複数箇所ではひずみが緩和されるため靱性が向上すると推察される。

【0012】

＜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。）

【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。

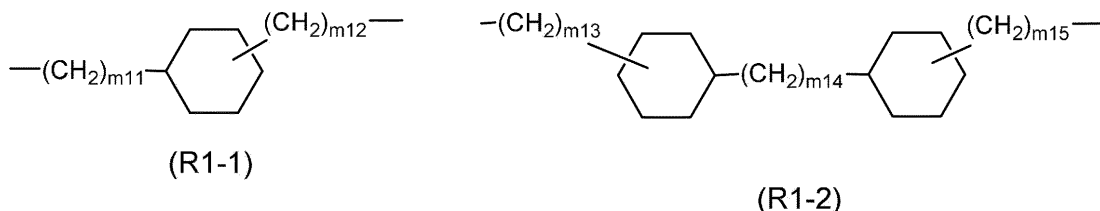
R_1 の炭素数は6～22であり、好ましくは8～17である。

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。

【0015】

R_1 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4】



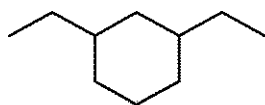
（ m_{11} 及び m_{12} は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0又は1であ

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

【0016】

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5】



(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。

【0017】

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。

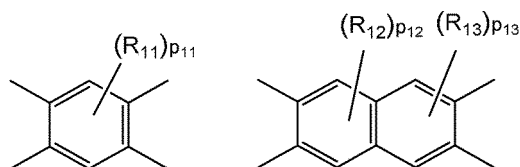
X_1 の炭素数は6～22であり、好ましくは6～18である。

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。

【0018】

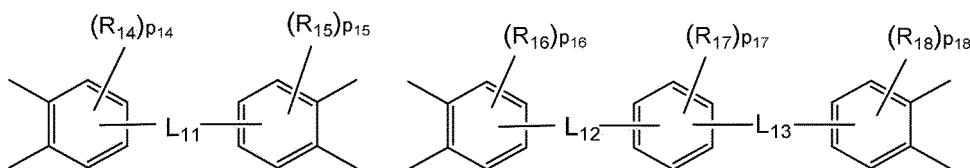
X_1 は、好ましくは下記式($X-1$)～($X-4$)のいずれかで表される4価の基である。

【化6】



(X-1)

(X-2)



(X-3)

(X-4)

($R_{11} \sim R_{18}$ 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、カルボニル基又は炭素数1～4のアルキレン基である。)

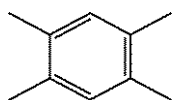
なお、 X_1 は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の4価の基であるので、式($X-2$)における R_{12} 、 R_{13} 、 p_{12} 及び p_{13} は、式($X-2$)で表される4価の基の炭素数が10～22の範囲に入るように選択される。

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。

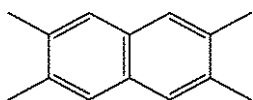
【0019】

X₁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7】



(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。

R₂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い。

R₂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。

R₂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】

X₂は、式(1)におけるX₁と同様に定義され、好ましい様態も同様である。

【0022】

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、より更に好ましくは40モル%未満である。

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が20モル%以上、40モル%未満であると、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成形体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。

【0023】

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。

【0024】

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。

式(3)の繰り返し構成単位を含有する場合、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

10

20

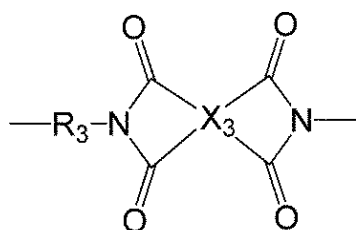
30

40

50

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8】



(3)

10

(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。)

【0025】

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。

R₃の炭素数は6～22であり、好ましくは6～18である。

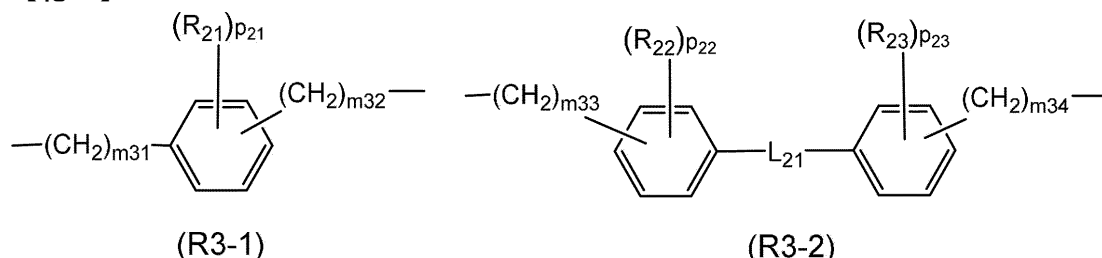
R₃は芳香環を少なくとも1つ含み、好ましくは1～3個含む。

20

【0026】

R₃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9】



(R3-1)

(R3-2)

30

(m₃₁及びm₃₂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。m₃₃及びm₃₄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。R₂₁、R₂₂、及びR₂₃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。p₂₁、p₂₂及びp₂₃は0～4の整数であり、好ましくは0である。L₂₁は、単結合、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、R₃は少なくとも1つの芳香環を含む炭素数6～22の2価の基であるので、式(R₃-1)におけるm₃₁、m₃₂、R₂₁及びp₂₁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。

40

同様に、式(R₃-2)におけるL₂₁、m₃₃、m₃₄、R₂₂、R₂₃、p₂₂及びp₂₃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。

【0027】

X₃は、式(1)におけるX₁と同様に定義され、好ましい様態も同様である。

【0028】

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

50

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。

【0029】

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、より更に好ましくは 2.0 モル%以下、より更に好ましくは 1.2 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。

【0030】

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。

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「結晶化発熱量」ともいう

10

20

30

40

50

）が、 5.0 mJ/mg 以上であることが好ましく、 10.0 mJ/mg 以上であることがより好ましく、 17.0 mJ/mg 以上であることが更に好ましい。結晶化発熱量の上限値は特に限定されないが、通常、 45.0 mJ/mg 以下である。

ポリイミド樹脂（Ａ）の融点、ガラス転移温度、結晶化発熱量は、いずれも示差走査型熱量計により測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

【００３１】

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 $30,000 \sim 70,000$ 、より更に好ましくは $35,000 \sim 65,000$ 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、 $40,000$ 以上であれば機械的強度の安定性が良好になる。また、 $150,000$ 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、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

【００３２】

ポリイミド樹脂（Ａ）の 5 質量％濃硫酸溶液の 30°C における対数粘度は、好ましくは $0.8 \sim 2.0 \text{ dL/g}$ 、より好ましくは $0.9 \sim 1.8 \text{ dL/g}$ の範囲である。対数粘度が 0.8 dL/g 以上であれば、成形体とした際に十分な機械的強度が得られる。対数粘度が 2.0 dL/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 μ は、キャノンフェンスケ粘度計を使用して、 30°C 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)

【００３３】

（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むし、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む。

【００３４】

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もよい。また前記テトラカルボン酸は、炭素数 $6 \sim 26$ 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。

【００３５】

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 $6 \sim 38$ 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、ピロメリット酸ジブロピル、ピロメリット酸ジイソブロピル、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。

【0036】

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。

【0037】

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-シクロヘキサレンジアミン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、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。

【0038】

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。

【0039】

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。

【0040】

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-ジエチニルベンゼンジアミン、1, 3-ジエチニルベンゼンジアミン、1, 4-ジエチニル

10

20

30

40

50

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。

【0041】

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く、より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは15モル%以下である。

10

前記モル比の下限は特に限定されないが、耐熱性の向上という観点からは、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上である。

一方で、ポリイミド樹脂の着色を少なくする観点からは、前記モル比は、より更に好ましくは12モル%以下、より更に好ましくは10モル%以下、より更に好ましくは5モル%以下、より更に好ましくは0モル%である。

【0042】

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。

20

【0043】

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モルが更に好ましく、0.002~0.020モルがより更に好ましく、0.002~0.012モルがより更に好ましい。

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。

30

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。

40

【0044】

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。

【0045】

<ポリエーテルスルホン樹脂(B)>

本発明のポリイミド樹脂組成物は、前記ポリイミド樹脂(A)と、ポリエーテルスルホン樹脂(B)とを質量比〔(A)/(B)〕として0.1/99.9~65/35の割合で含有する。ポリイミド樹脂(A)と、ポリエーテルスルホン樹脂(B)とを所定の比率で含有することにより、耐熱性、曲げ特性等は高いレベルを保ちながら、韌性をより向上させたポリイミド樹脂組成物及び成形体とすることができる。

50

【0046】

成分（B）として用いるポリエーテルスルホン樹脂は、エーテル結合及びスルホン基を有する繰り返し構成単位を含む非晶性熱可塑性樹脂である。なお本発明においては、エーテル結合及びスルホン基を有し、且つイミド結合を有する繰り返し構成単位を含む非晶性熱可塑性樹脂は成分（B）には含まないものとする。

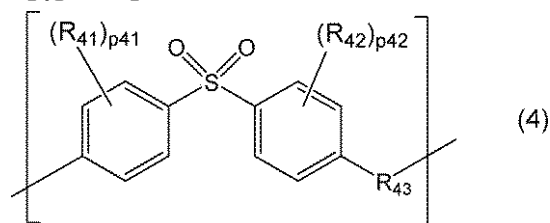
【0047】

ポリエーテルスルホン樹脂（B）としては、良好な耐熱性及び靱性を得る観点から、少なくとも1つの芳香環又は脂環式炭化水素構造を含むことが好ましく、芳香環を含むことがより好ましい。芳香環及び脂環式炭化水素構造の定義は、前記と同じである。

当該ポリエーテルスルホン樹脂（B）としては、下記式（4）で示される繰り返し構成単位を含むものが挙げられる。

10

【化10】



（R₄₁及びR₄₂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。R₄₃は、エーテル結合を含む2価の基である。p₄₁及びp₄₂は、それぞれ独立に、0～4の整数である。）

20

R₄₁及びR₄₂は、好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

R₄₃は、好ましくは $-O-(CH_2)_{m42}-$ で示される2価の基であり、m₄₂は、好ましくは0～4、より好ましくは0～3、更に好ましくは0である。

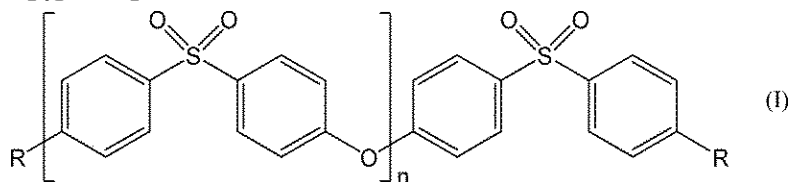
p₄₁及びp₄₂は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0である。

【0048】

ポリエーテルスルホン樹脂（B）としては、より好ましくは下記式（I）で示される構造の樹脂が挙げられる。

30

【化11】



（式中、Rは末端基を示し、Cl又はOHである。nは平均繰り返し構成単位数を示し、2以上の数である。）

より高い靱性を発現する観点からは、式（I）中のRは好ましくはClである。なお式（I）中のRがOHを含むと、反応性を有するポリエーテルスルホン樹脂となる。

40

【0049】

ポリエーテルスルホン樹脂（B）のガラス転移温度は、良好な耐熱性及び靱性を得る観点から、好ましくは210℃以上、より好ましくは215℃以上であり、成形加工性の観点からは、好ましくは280℃以下、より好ましくは260℃以下である。

ガラス転移温度は、前記と同様の方法で測定することができる。

【0050】

ポリエーテルスルホン樹脂（B）の25℃における固有粘度は、良好な耐熱性及び靱性を得る観点から、好ましくは0.20～1.00 dL/g、より好ましくは0.25～1.00 dL/g、更に好ましくは0.30～0.80 dL/g、より更に好ましくは0.3

50

5～0.60 dL/gである。

ポリエーテルスルホン樹脂(B)の固有粘度は、JIS K 7367-5:2000に準拠した方法で、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。上記固有粘度は、熔融等による熱履歴を与えていないポリエーテルスルホン樹脂粉末を用いて25℃で測定した値が上記範囲であることが好ましい。

【0051】

ポリエーテルスルホン樹脂(B)の数平均分子量(Mn)は、良好な耐熱性及び靱性を得る観点から、好ましくは2,000～25,000、より好ましくは3,000～25,000、更に好ましくは3,500～25,000、より更に好ましくは3,500～25,000、より更に好ましくは5,000～20,000である。

10

ポリエーテルスルホン樹脂(B)の重量平均分子量(Mw)は、良好な耐熱性及び靱性を得る観点から、好ましくは5,000～80,000、より好ましくは7,000～80,000、更に好ましくは8,000～80,000、より更に好ましくは8,000～60,000、より更に好ましくは10,000～55,000、より更に好ましくは12,000～55,000である。

ポリエーテルスルホン樹脂(B)の数平均分子量及び重量平均分子量は、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、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。上記数平均分子量及び重量平均分子量は、熔融等による熱履歴を与えていないポリエーテルスルホン樹脂粉末を用いて測定した値が上記範囲であることが好ましい。

20

【0052】

ポリエーテルスルホン樹脂(B)は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ポリエーテルスルホン樹脂(B)の形態は特に制限されず、粉末、ペレットのいずれも用いることができるが、ポリイミド樹脂(A)への分散性向上の観点、熔融等の熱履歴がない状態での性状を維持できる観点から、粉末がより好ましい。

ポリエーテルスルホン樹脂(B)として、市販品を用いることもできる。市販のポリエーテルスルホン樹脂としては、住友化学(株)製の「スミカエクセルPES」シリーズ(3600P、4100P、4800P、5200P、5400P、5900P、7600P、5003P、5003MPS、3600G、4100G、4800G)、BASF社製の「ウルトラゾンE」シリーズ(E1010、E2010、E2020P、E3010、E6020P)等が挙げられる。

30

【0053】

本発明のポリイミド樹脂組成物中のポリイミド樹脂(A)とポリエーテルスルホン樹脂(B)との質量比[(A)/(B)]は、良好な靱性を得る観点から、0.1/99.9～65/35であり、好ましくは1/99～65/35、より好ましくは5/95～65/35、更に好ましくは10/90～65/35、より更に好ましくは15/85～60/40、より更に好ましくは20/80～60/40、より更に好ましくは25/75～60/40、より更に好ましくは25/75～55/45の範囲である。

【0054】

また、ポリイミド樹脂組成物中のポリイミド樹脂(A)及びポリエーテルスルホン樹脂(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70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上である。また、上限は100質量%である。

40

【0055】

<添加剤>

本発明のポリイミド樹脂組成物は、充填材、強化繊維、艶消剤、核剤、可塑剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤、難燃剤、着色剤、摺動性改良剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、導電剤、樹脂改質剤等の添加剤を、必要に応じて含有してもよい。

上記添加剤の含有量には特に制限はないが、ポリイミド樹脂(A)及びポリエーテルスルホン樹脂(B)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は、ポリイミ

50

ド樹脂組成物中、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0.0001~15質量%、更に好ましくは0.001~10質量%である。

【0056】

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。

ポリイミド樹脂（A）及びポリエーテルスルホン樹脂（B）は熱可塑性を有するため、例えばポリイミド樹脂（A）、ポリエーテルスルホン樹脂（B）、及び必要に応じて各種任意成分を押出機内で熔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、得られた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。

【0057】

本発明のポリイミド樹脂組成物のガラス転移温度は、耐熱性の観点から、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240℃以下、更に好ましくは230℃以下である。ガラス転移温度は、前記と同様の方法で測定できる。

【0058】

<引張特性>

本発明のポリイミド樹脂組成物によれば、ポリイミド樹脂（A）単独、あるいはポリエーテルスルホン樹脂（B）単独の場合と比較して、靱性をより向上させた成形体を提供することができる。

例えば引張破壊ひずみに関しては、ポリイミド樹脂組成物を成形して得られる、JIS K 7161-2：2014で規定される1A型試験片について、JIS K 7161-1：2014及びK 7161-2：2014に準拠して、温度23℃、つかみ具間距離50mm、試験速度5mm/分で引張試験を行った際に測定される引張破壊ひずみを、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上とすることができる。引張破壊ひずみは、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

【0059】

<曲げ特性>

本発明のポリイミド樹脂組成物は、曲げ特性について高いレベルを保ちながら、前記の通り靱性を向上させることができる。曲げ特性に関しては、ポリイミド樹脂組成物を成形して得られる、ISO 316で規定される80mm×10mm×厚さ4mmの成形体について、ISO 178：2010に準拠して、温度23℃、試験速度2mm/分で曲げ試験を行った際に測定される曲げ強度を100MPa以上、且つ曲げ弾性率を2.2GPa以上とすることができる。曲げ強度及び曲げ弾性率は、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

【0060】

<その他の特性>

本発明のポリイミド樹脂組成物によれば、ポリイミド樹脂（A）単独、及びポリエーテルスルホン樹脂（B）単独の場合と比較して白色度が高い成形体を作製することができる。そのため本発明のポリイミド樹脂組成物及びその成形体は、リフレクター等への適用も期待される。また本発明のポリイミド樹脂組成物は結晶性熱可塑性樹脂であるポリイミド樹脂（A）に由来する性能を有しているため、耐薬品性も良好である。

【0061】

[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。

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、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。

成形温度はポリイミド樹脂組成物の熱特性（融点及びガラス転移温度）によっても異なるが、例えば射出成形においては、成形温度400℃未満、金型温度220℃以下での成形が可能である。

【0062】

成形体を製造する方法としては、ポリイミド樹脂組成物を400℃未満の温度で熱成形する工程を有することが好ましい。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、ポリエーテルスルホン樹脂（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、好ましくは400℃未満で溶融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、好ましくは400℃未満で溶融し、ここにポ

10

リエーテルスルホン樹脂（B）及び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400℃未満で熱成形し、

所望の形状を有する成形体を製造することができる。

【0063】

本発明の成形体は、耐熱性及び曲げ特性に優れるとともに靱性が高いことから、耐衝撃性、制振性等が重要視される用途への展開が期待される。例えば、ギア、軸受等の摺動部材、切削部材、ロボットアーム等の構造部材、電線等の巻線被覆材料、ネジ、ナット、パッキン、スピーカー用振動板、リフレクター、第5世代移動通信システム（5G）関連部材、各種フィルム等の用途に適用できる。また、ポリエーテルスルホン樹脂と同様の用途として、水処理膜等への適用も期待できる。

20

【実施例】

【0064】

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に行った。

【0065】

<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-WINSPEC50」を用いて行った。

【0066】

<対数粘度μ>

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、キャノンフエ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μは下記式により求めた。

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

t₀：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

【0067】

<融点、ガラス転移温度、結晶化温度、結晶化発熱量>

ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、又は各例で製造した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、及び結晶化発熱量ΔH_m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、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、又はポリイミド樹脂組成物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

40

50

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。

また結晶化発熱量 ΔH_m (mJ/mg) は冷却時に観測された発熱ピークの面積から算出した。

【0068】

<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°C で10分保持し、ポリイミド樹脂を完全に熔融させたのち、冷却速度 $70^\circ\text{C}/\text{分}$ 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。

【0069】

<重量平均分子量及び数平均分子量>

ポリイミド樹脂及びポリエーテルスルホン樹脂の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) 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。ポリエーテルスルホン樹脂については、測定試料としてポリエーテルスルホン樹脂粉末を用いた。

カラム：Shodex HFIP-806M

移動相溶媒：トリフルオロ酢酸ナトリウム 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°C

移動相流速： $1.0\text{ mL}/\text{min}$

試料濃度：約 0.1 質量%

検出器：IR 検出器

注入量： $100\text{ }\mu\text{m}$

検量線：標準 PMMA

【0070】

<固有粘度 $[\eta]$ >

ポリエーテルスルホン樹脂の固有粘度は、JIS K7367-5：2000 に準拠して、下記方法で測定した。なお測定試料としては、ポリエーテルスルホン樹脂粉末を用いた。濃度が $0.5\text{ g}/\text{dL}$ 、 $1.0\text{ g}/\text{dL}$ 、及び $1.5\text{ g}/\text{dL}$ のポリエーテルスルホン樹脂の N，N-ジメチルホルムアミド溶液を調製した。この溶液について、 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ の恒温槽内で、ウベローデ粘度計（No. 0B）を用いてそれぞれ3回ずつ粘度測定を行い、その平均値から還元粘度（単位： dL/g ）を求めた。ポリエーテルスルホン樹脂の濃度（ g/dL ）を横軸、還元粘度（ dL/g ）を縦軸としてプロットして検量線を引き、濃度 $0\text{ g}/\text{dL}$ に外挿した粘度値を固有粘度（単位： dL/g ）の値とした。

【0071】

<熱変形温度（HDT）>

ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、又は各例で製造したポリイミド樹脂組成物を用いて、後述する方法により $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times$ 厚さ 4 mm の成形体を製造し、測定に使用した。

測定は JIS K7191-1，2：2015 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 64 mm 、荷重 1.80 MPa 、昇温速度 $120^\circ\text{C}/\text{時間}$ の条件にて熱変形温度を測定した。

【0072】

<曲げ強度及び曲げ弾性率>

ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、又は各例で製造したポリイミド樹脂組成物

10

20

30

40

50

を用いて、後述する方法によりISO 316で規定される80 mm×10 mm×厚さ4 mmの成形体を作製し、測定に使用した。ベンドグラフ（（株）東洋精機製作所製）を用い、ISO 178：2010に準拠して、温度23℃、試験速度2 mm／分で曲げ試験を行い、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。

【0073】

＜引張強度、引張弾性率及び引張破壊ひずみ＞

ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、又は各例で製造したポリイミド樹脂組成物を用いて、後述する方法によりJIS K 7161-2：2014で規定される1A型試験片を作製し、測定に使用した。引張試験機（東洋精機株式会社製「ストログラフVG-1E」）を用いて、JIS K 7161-1：2014及びK 7161-2：2014に準拠して、温度23℃、つかみ具間距離50 mm、試験速度5 mm／分で引張試験を行い、引張強度、引張弾性率及び引張破壊ひずみを測定した。

【0074】

＜色相＞

ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、又は各例で製造したポリイミド樹脂組成物のペレットを測定に使用した。

色差計（日本電色工業（株）製「ZE2000」）を用い、反射法によりLab値、YI値を測定した。また、Lab値及びYI値を基に白色度を算出した。

なお、Lab値はJIS Z 8781-4：2013、YI値はJIS K 7373：2006にそれぞれ準拠した方法で測定を行い、白色度はJIS Z 8715：1999に準拠した方法で算出を行った。

【0075】

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）500 gとピロメリット酸二無水物（三菱ガス化学（株）製）218.12 g（1.00 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で撹拌した。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）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、撹拌翼回転数は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）を加えさらに撹拌した。この段階で、淡黄色のポリアミド酸溶液が得られた。次に、撹拌速度を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、ν（C=O）1768、1697（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、Tmは323℃、Tgは184℃、Tcは266℃、結晶化発熱量は21.0 mJ／mg、半結晶化時間は20秒以下、Mwは55,000であった。

【0076】

製造例1におけるポリイミド樹脂1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。

【0077】

【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	Tm (℃)	Tg (℃)	Tc (℃)	結晶化 発熱量 ΔHm (mJ/mg)	半結晶 化時間 (秒)	Mw
		PMDA	1,3-BAC	OMDA							
製造例1	ポリイミド樹脂1	100	35	65	35	323	184	266	21.0	<20	55,000

* 1 : ポリイミド樹脂 1 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%)

【0078】

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

【0079】

実施例 1 ~ 2、比較例 1 ~ 2 (ポリイミド樹脂組成物、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、ポリエーテルスルホン樹脂 (B 1) の粉末 (住友化学 (株) 製「スミカエクセル 3600P」、25℃における固有粘度: 0.307 dL/g、Mn: 8,600、Mw: 16,500、Tg: 222℃) 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 25mmφ、L/D=41) を用いて、バレル温度 370℃、スクリュー回転数 150rpm の条件で熔融混練し押し出した。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 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「ロボショット α-S30iA」) を使用して、バレル温度 385℃、金型温度 165℃、成形サイクル 60 秒にて射出成形を行い、各種評価に用いる所定の形状の成形体を作製した。

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

【0080】

実施例 3 ~ 5、比較例 3 ~ 4 (ポリイミド樹脂組成物、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、ポリエーテルスルホン樹脂 (B 2) の粉末 (住友化学 (株) 製「スミカエクセル 4800P」、25℃における固有粘度: 0.389 dL/g、Mn: 7,200、Mw: 16,200、Tg: 221℃) とを、表 2 に示す割合で用いたこと以外は、実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 2 と同様にしてペレット及び成形体を作製し、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0081】

参考例 1

ポリエーテルスルホン樹脂 (B 1) (住友化学 (株) 製「スミカエクセル 3600P」) 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℃、スクリュー回転数 150rpm で熔融混練し押し出した。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 160℃、6 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 α-S30iA」) を使用して、

バレル温度 350℃、金型温度 180℃、成形サイクル 60 秒として射出成形を行い、各種評価に用いる所定の形状の成形体を作製した。

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

【0082】

参考例 2

参考例 1 において、ポリエーテルスルホン樹脂 (B1) の粉末に替えて、ポリエーテルスルホン樹脂 (B2) の粉末 (住友化学 (株) 製「スミカエクスル 4800P」) を用いたこと以外は、参考例 1 と同様にしてペレット及び成形体を作製し、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

10

【0083】

参考例 3

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℃、スクリュウ回転数 150 rpm で熔融混練し押し出した。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 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 α -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、各種評価に用いる所定の形状の成形体を作製した。

20

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

【0084】

30

40

50

【表 2】

表 2		(A1) ポリイミド樹脂 1 (B1) ポリエーテルスルホン樹脂 (3600P) (B2) ポリエーテルスルホン樹脂 (4800P)	参考例1	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	参考例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例3	比較例4	参考例3
			0	30	50	70	90	0	10	30	50	70	90	100
樹脂組成 (質量部)			100	70	50	30	10	-	-	-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	100	90	70	50	30	10	-
			206	198	191	184	180	210	207	203	194	184	177	169
			-	321	321	321	320	-	321	321	321	320	320	323
熱物性			222	215	216	218	188	221	219	220	220	217	190	184
			-	251	276, 251	273	269	-	246	249	264, 250	267	266	266
			-	5.9	10.8	17.7	20.7	-	3.5	7.8	13.1	18.2	23.9	21.0
			145	130	126	130	133	136	135	133	132	128	128	120
機械 物性			2.6	2.5	2.5	2.7	3.0	2.6	2.6	2.6	2.7	2.7	2.8	2.6
			85	82	83	80	83	85	84	83	81	81	81	80
			2.7	2.5	2.4	2.4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5
			6	96	109	9	6	119	127	138	144	8	7	21
色相			47.9	57.8	55.0	52.9	45.8	38.2	55.5	57.4	54.9	52.8	47.3	48.1
			0.2	6.8	8.0	7.8	7.4	1.7	3.7	5.6	6.6	7.1	7.3	6.3
			7.6	20.7	20.1	18.8	17.6	8.2	17.7	19.4	19.0	18.5	18.1	17.8
			28.8	72.8	76.0	74.4	80.6	41.9	62.0	67.6	70.8	72.6	79.9	75.8
			47	53	50	49	43	38	52	53	51	49	44	45

【0085】

表 2 に示した各成分の詳細は下記の通りである。

<ポリイミド樹脂 (A)>

(A1) 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

<ポリエーテルスルホン樹脂 (B)>

(B1) ポリエーテルスルホン樹脂 (3600P)：住友化学 (株) 製「スミカエクスセル 3600P」、式 (I) における R = Cl、25℃における固有粘度：0.307 dL/g、Mn：8,600、Mw：16,500、Tg：222℃

(B2) ポリエーテルスルホン樹脂 (4800P)：住友化学 (株) 製「スミカエクスセル

10

20

30

40

50

4800P」、式(I)における $R = Cl$ 、25℃における固有粘度： 0.389 dL/g 、 $M_n:7,200$ 、 $M_w:16,200$ 、 $T_g:221^\circ\text{C}$

【0086】

表2に示すように、ポリイミド樹脂(A1)とポリエーテルスルホン樹脂(B1)とを質量比で $0.1/99.9 \sim 65/35$ の範囲で含有する実施例1～2のポリイミド樹脂組成物からなる成形体は、ポリイミド樹脂(A1)とポリエーテルスルホン樹脂(B1)の比率が上記範囲外である比較例1及び2、ポリエーテルスルホン樹脂(B1)のみからなる参考例1、及びポリイミド樹脂(A1)のみからなる参考例3の成形体よりも引張破壊ひずみが向上した。

同様に、ポリイミド樹脂(A1)とポリエーテルスルホン樹脂(B2)とを質量比で $0.1/99.9 \sim 65/35$ の範囲で含有する実施例3～5のポリイミド樹脂組成物からなる成形体は、ポリイミド樹脂(A1)とポリエーテルスルホン樹脂(B2)の比率が上記範囲外である比較例3及び4、ポリエーテルスルホン樹脂(B2)のみからなる参考例2、及びポリイミド樹脂(A1)のみからなる参考例3の成形体よりも引張破壊ひずみが向上した。

【0087】

また実施例1～5のポリイミド樹脂組成物は、比較例のポリイミド樹脂組成物及び参考例の樹脂と比較してL値及び白色度が高いことがわかる。

【0088】

また、実施例1、実施例2、及び比較例1で得られたペレットを用いて、各ペレット中のポリイミド樹脂(A1)及びポリエーテルスルホン樹脂(B1)の分散状態を以下の方法で確認した。

各ペレットを、ミクロトーム(REICHERT-JUNG LIMITED製「ULTRACUT E」)を用いて、図1に示すようにペレットの流れ方向(MD)に対し平行に(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。

この切断面を気相中で30分、四酸化ルテニウムにより染色した後、フィールドエミッション型走査型透過電子顕微鏡(FE-STEM、ZEISS製「Gemini SEM500」)を用いて、加速電圧30kV、観察倍率5000倍で観察した(図2～4)。各観察画像において、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ポリエーテルスルホン樹脂(B1)で構成されていると判断した。

図2は実施例1(質量比 $[(A1)/(B1)] = 30/70$)、図3は実施例2(質量比 $[(A1)/(B1)] = 50/50$)、図4は比較例1(質量比 $[(A1)/(B1)] = 70/30$)のペレットの顕微鏡写真である。

図2～4より、実施例1、2及び比較例1で得られたペレット中では、ポリイミド樹脂(A1)とポリエーテルイミドスルホン樹脂(B1)とが均一に分散され、ポリイミド樹脂(A1)が「島」、ポリエーテルイミドスルホン樹脂(B1)が「海」である海島構造を基本構造として形成していることがわかる。また、島の中に湖の形態や、島と島で橋掛けをしている形態を形成することもできる。

なお、対照として、参考例1で得られた、ポリエーテルスルホン樹脂(B1)のみからなるペレットを用いて前記と同様の方法で超薄切片を作成し、四酸化ルテニウムによる染色を行わずにFE-STEMで観察した顕微鏡写真を図5に示した。

【産業上の利用可能性】

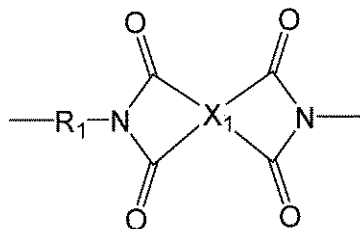
【0089】

本発明のポリイミド樹脂組成物及び成形体は、耐熱性及び曲げ特性に優れるとともに靱性が高いことから、耐衝撃性、制振性等が重要視される用途への展開が期待される。例えば、ギア、軸受等の摺動部材、切削部材、ロボットアーム等の構造部材、電線等の巻線被覆材料、ネジ、ナット、パッキン、スピーカー用振動板、リフレクター、第5世代移動通信システム(5G)及び第6世代移動通信システム(6G)関連部材、各種フィルム等の用途に適用できる。また、ポリエーテルスルホン樹脂と同様の用途として、水処理膜等への

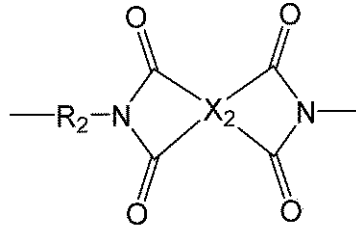
適用も期待できる。

【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、ポリエーテルスルホン樹脂（Ｂ）とを含有し、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との質量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕が０．１／９９．９～６５／３５であるポリイミド樹脂組成物、及びこれを含む成形体である。



(1)

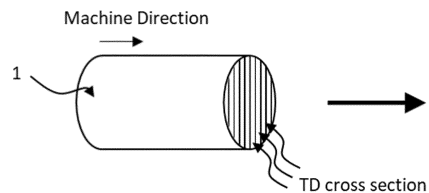


(2)

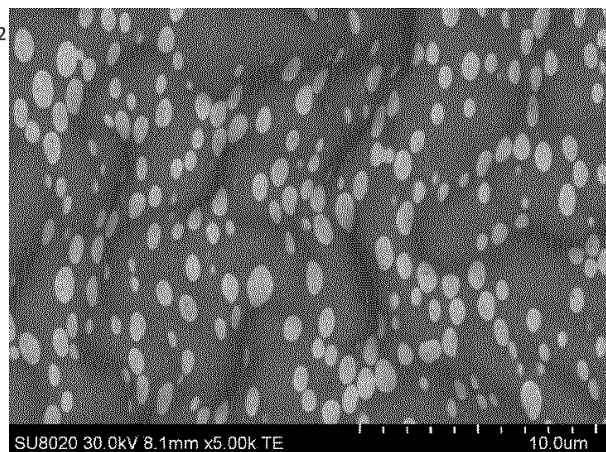
（ R_1 は少なくとも１つの脂環式炭化水素構造を含む炭素数６～２２の２価の基である。
 R_2 は炭素数５～１６の２価の鎖状脂肪族基である。 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、
 少なくとも１つの芳香環を含む炭素数６～２２の４価の基である。）

【図面】

【図１】



【図２】



10

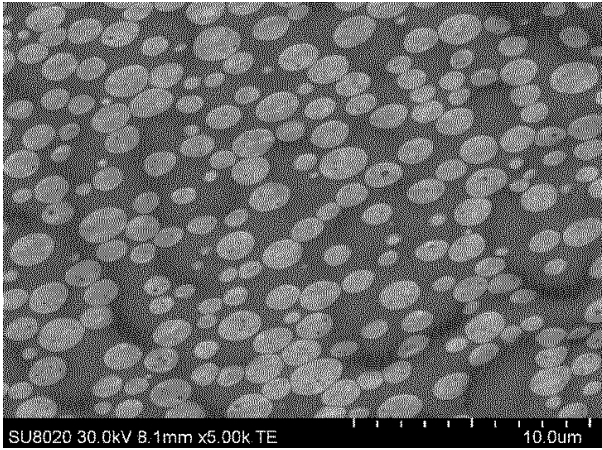
20

30

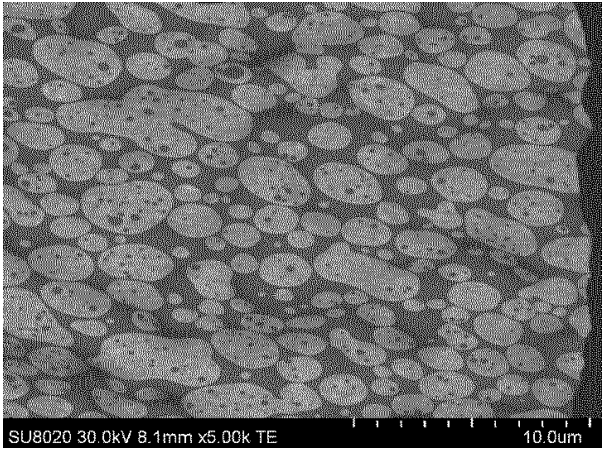
40

50

【図 3】

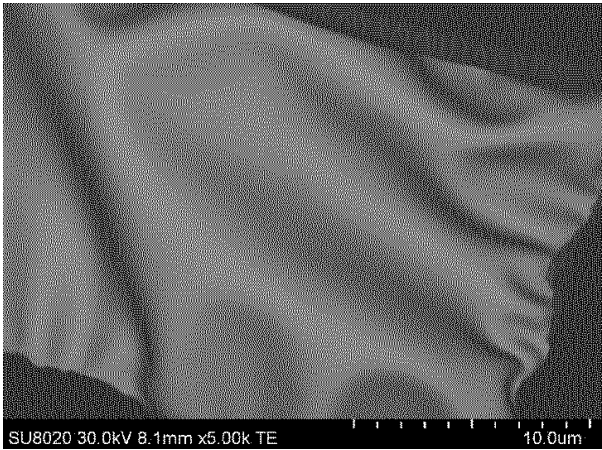


【図 4】



10

【図 5】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-179816 (JP, A)
 特開2012-025847 (JP, A)
 特開2009-155354 (JP, A)
 特開平06-041302 (JP, A)
 国際公開第2019/220968 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C08K 3/00 - 13/08
 C08L 1/00 - 101/16
 C08G 73/10
 CAplus/REGISTRY (STN)