

(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
2023年9月7日(07.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/166971 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01) C08K 5/52 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/004918

(22) 国際出願日: 2023年2月14日(14.02.2023)

(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 2022-031098 2022年3月1日(01.03.2022) 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: 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).

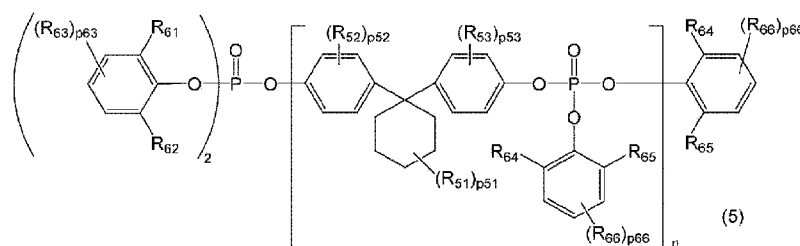
(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門 E S ビル7階 Tokyo (JP).

(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, 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,

(54) Title: POLYIMIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: ポリイミド樹脂組成物及び成形体



(57) Abstract: A polyimide resin composition that contains polyimide resin (A) having a specific structure and compound (B) represented by formula (5). (R₅₁ is an alkyl group having 1-10 carbon atoms or an alkoxy group having 1-10 carbon atoms. R₅₂ to R₅₃ and R₆₁ to R₆₆ are independently an alkyl group having 1-4 carbon atoms or an alkoxy group having 1-4 carbon atoms. p₅₁ is an integer of 0-6, p₅₂ and p₅₃ are independently an integer of 0-4, and p₆₃ and p₆₆ are independently an integer of 0-3. When p₅₁ to p₅₃, p₆₃ or p₆₆ are 2 or more, the multiple R₅₁s to R₅₃s, R₆₃s or R₆₆s may be either the same as or different from each other. n is an integer of 1-10.)

(57) 要約: 特定構造を有するポリイミド樹脂(A)と、下記式(5)で示される化合物(B)とを含有するポリイミド樹脂組成物である。(R₅₁は炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数1~10のアルコキシ基である。R₅₂~R₅₃、及びR₆₁~R₆₆はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシ基である。p₅₁は0~6の整数、p₅₂及びp₅₃はそれぞれ独立に0~4の整数であり、p₆₃及びp₆₆はそれぞれ独立に0~3の整数である。p₅₁~p₅₃、p₆₃、又はp₆₆が2以上である場合、複数のR₅₁~R₅₃、R₆₃又はR₆₆は、互いに同一でも異なってもよい。nは1~10の整数である。)

WO 2023/166971 A1

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))

明 細 書

発明の名称：ポリイミド樹脂組成物及び成形体

技術分野

[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。

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が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一般的には知られている。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。その一方、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。

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ポリイミド樹脂組成物が、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。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2019/220968号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ポリイミド樹脂の中でも、特に半芳香族系ポリイミド樹脂や全脂肪族系ポリイミド樹脂、あるいはフッ素などの嵩高い置換基を有したポリイミド樹脂は、元来ポリイミド樹脂が有する高い耐熱性や寸法安定性に加え、樹脂材料としては極めて低い誘電特性（低誘電率及び低誘電正接）を達成できる。そのため、ポリイミド樹脂は低誘電特性が要求される第5世代移動通信システム（5G）関連部材（フレキシブルプリント基板、アンテナ等）、その他電気・電子部材への適用も注目されている。これらの用途においては低誘電特性の他に、特許文献1の開示技術と同様に、高難燃性を有すること、難燃剤等を添加してもブリードアウト等が生じず外観が良好であることが要求される。

しかしながらフレキシブルプリント基板のように、成形体の厚さが薄い場合、例えば成形体の厚さが500 μm 以下、200 μm 以下、さらには100 μm を下回る場合には、高難燃性及び良好な外観を極めて達成し難くなる。特許文献1の開示技術はこの点において改善の余地があった。

本発明の課題は、厚さが薄い（例えば500 μm 以下）場合であっても高い難燃性と良好な外観とを両立し得る成形体を作製できるポリイミド樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

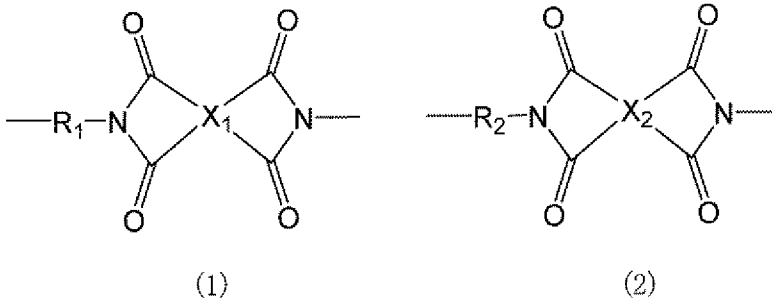
[0006] 本発明者らは、特定の異なるポリイミド構成単位を特定の比率で組み合わせたポリイミド樹脂と、特定構造を有する有機系難燃剤とを含有するポリイミド樹脂組成物が上記課題を解決できることを見出した。

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

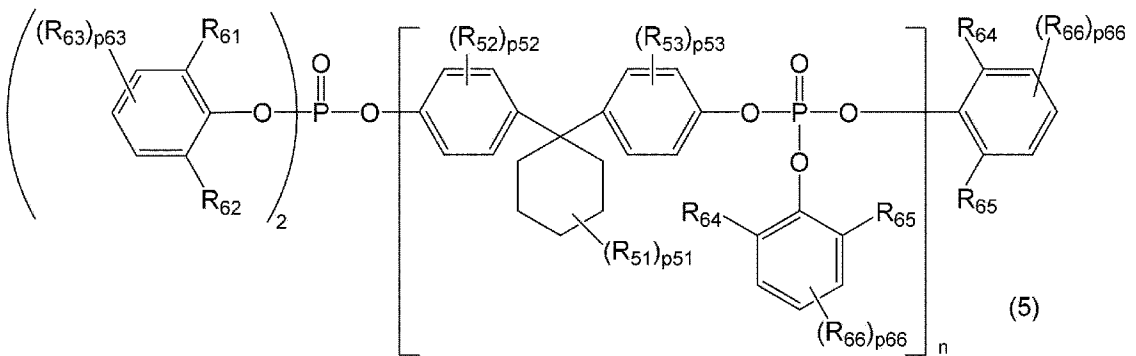
20～70モル%のポリイミド樹脂（A）と、下記式（5）で示される化合物（B）とを含有する、ポリイミド樹脂組成物。

[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} は炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基である。 R_{52} ～ R_{53} 、及び R_{61} ～ R_{66} はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基である。 p_{51} は0～6の整数、 p_{52} 及び p_{53} はそれぞれ独立に0～4の整数であり、 p_{63} 及び p_{66} はそれぞれ独立に0～3の整数である。 p_{51} ～ p_{53} 、 p_{63} 、又は p_{66} が2以上である場合、複数の R_{51} ～ R_{53} 、 R_{63} 又は R_{66} は、互いに同一でも異なってもよい。 n は1～10の整数である。）

発明の効果

[0007] 本発明のポリイミド樹脂組成物によれば、厚さが薄い（例えば500μm

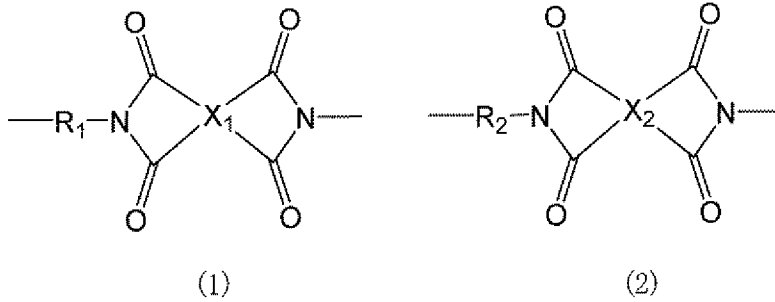
以下) 場合であっても高い難燃性と良好な外観とを両立し得る成形体を作製できる。さらに、該ポリイミド樹脂組成物及びこれを含む成形体は高耐熱性(高ガラス転移温度)及び低誘電特性を有する。そのため本発明のポリイミド樹脂組成物及び成形体は、高い難燃性と、低誘電率及び低誘電正接とが要求される用途、例えば、5G、又は70G~300GHzの周波数帯を使用する第6世代移動通信システム(6G)関連部材、各種アンテナ、各種アンテナ基板、電線被覆材、ボンディングシート、絶縁フィルム、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)用原料、高周波回路基板、プリント配線基板、チップオンフィルム(COF)フレキシブル基板、多層積層板、LED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、ベアリング用コート、断熱軸、トレー、各種ベルト、耐熱低誘電テープ、耐熱低誘電チューブ、各種センサ、各種レーダ、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、基地局、ドローン、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。

発明を実施するための形態

[0008] [ポリイミド樹脂組成物]

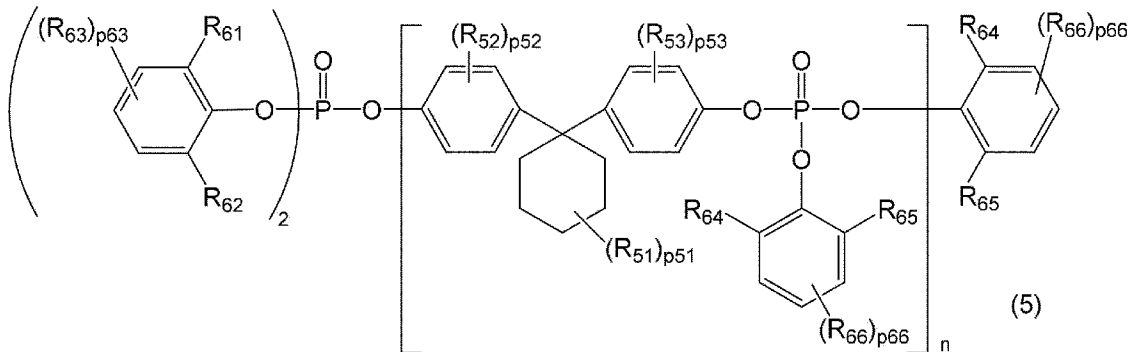
本発明のポリイミド樹脂組成物は、下記式(1)で示される繰り返し構成単位及び下記式(2)で示される繰り返し構成単位を含み、該式(1)の繰り返し構成単位と該式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する該式(1)の繰り返し構成単位の含有比が20~70モル%のポリイミド樹脂(A)と、下記式(5)で示される化合物(B)とを含有する。

[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} は炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基である。 R_{52} ～ R_{53} 、及び R_{61} ～ R_{66} はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基である。 p_{51} は0～6の整数、 p_{52} 及び p_{53} はそれぞれ独立に0～4の整数であり、 p_{63} 及び p_{66} はそれぞれ独立に0～3の整数である。 p_{51} ～ p_{53} 、 p_{63} 、又は p_{66} が2以上である場合、複数の R_{51} ～ R_{53} 、 R_{63} 又は R_{66} は、互いに同一でも異なってもよい。 n は1～10の整数である。)

[0009] 本発明のポリイミド樹脂組成物は、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)を含有することにより熱可塑性を発現し、成形加工性に優れた樹脂組成物となる。また当該ポリイミド樹脂(A)と特定の化合物(B)とを組み合わせることで、厚さが

薄い（例えば500 μ m以下）場合であっても高い難燃性と良好な外観とを両立し得る成形体を作製できる。

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。化合物（B）は芳香族縮合リン酸エステル系難燃剤の中でも高耐熱性を有する。一方で、融点を有する有機系難燃剤であることから、ホスフィン酸金属塩系難燃剤等の融点を有さない粒状難燃剤とは異なり、熱成形時のポリイミド樹脂（A）との相溶性が比較的高いと考えられる。そのため本発明のポリイミド樹脂組成物によれば、厚さの薄い成形体を作製した場合でも高い難燃性を発現することができ、成形体中で化合物（B）の析出、熱分解、ブリードアウト等が起こり難く、良好な外観を維持できると考えられる。

[0010] ポリイミド樹脂（A）は結晶性が高い熱可塑性樹脂であり、ここにホスフィン酸金属塩系難燃剤等の融点を有さない粒状難燃剤を添加すると、該難燃剤が結晶核剤として作用して結晶化を促進させる傾向がある。一般に、結晶性熱可塑性樹脂の結晶化が速すぎると、結晶化進行に伴って固化が進行し、溶融混練～冷却時の押出性が低下する場合がある。しかしながら化合物（B）はポリイミド樹脂（A）の結晶化を遅延、すなわち固化速度を低下させる効果があり、得られるポリイミド樹脂組成物の押出性を向上させる効果も有する。

さらに、化合物（B）を含むポリイミド樹脂組成物は、ポリイミド樹脂（A）に由来する低誘電特性を維持又は向上させることができるため、樹脂材料としては極めて低い誘電率及び誘電正接を達成できる。

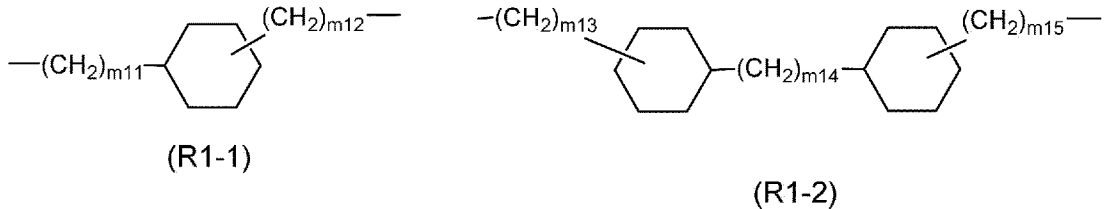
[0011] <ポリイミド樹脂（A）>

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。

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。

[0014] 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。

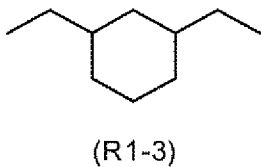
[化6]



(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。)

[0015] 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。

[0016] 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。

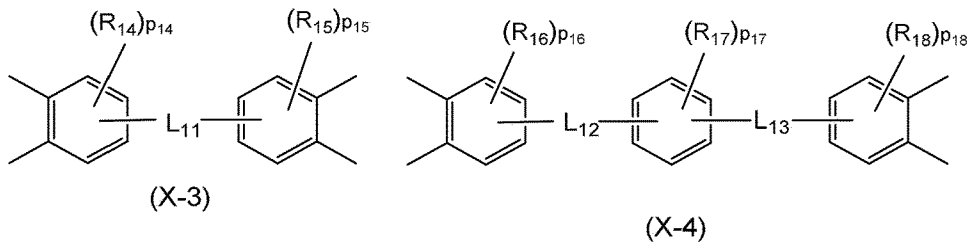
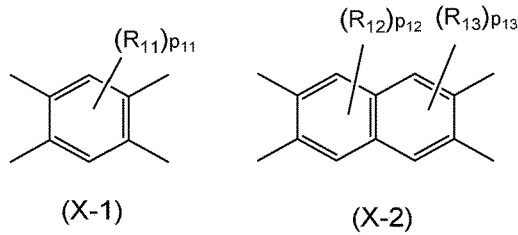
X₁の炭素数は6～22であり、好ましくは6～18である。

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。

[0017] 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]



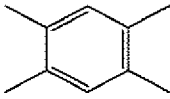
($R_{11} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基である。 $p_{11} \sim p_{13}$ は、それぞれ独立に、0～2の整数であり、好ましくは0である。 p_{14} 、 p_{15} 、 p_{16} 及び p_{18} は、それぞれ独立に、0～3の整数であり、好ましくは0である。 p_{17} は0～4の整数であり、好ましくは0である。 $L_{11} \sim L_{13}$ は、それぞれ独立に、単結合、エーテル基、カルボニル基又は炭素数1～4のアルキレン基である。)

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。

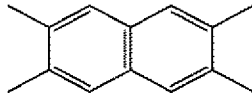
同様に、式(X-3)における L_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 p_{14} 及び p_{15} は、式(X-3)で表される4価の基の炭素数が12～22の範囲に入るように選択され、式(X-4)における L_{12} 、 L_{13} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 p_{16} 、 p_{17} 及び p_{18} は、式(X-4)で表される4価の基の炭素数が18～22の範囲に入るように選択される。

[0018] 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)

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[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。

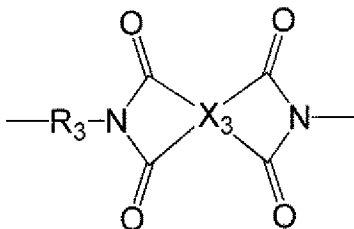
上記含有比は、成形加工性の観点からは、好ましくは25モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは32モル%以上であり、高い結晶性を発現する観点から、より更に好ましくは35モル%以下である。

[0023] ポリイミド樹脂(A)を構成する全繰返し構成単位に対する、式(1)の繰返し構成単位と式(2)の繰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)の繰返し構成単位を含有してもよい。その場合、式(1)の繰返し構成単位と式(2)の繰返し構成単位の合計に対する、式(3)の繰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)

(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。)

[0025] 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。

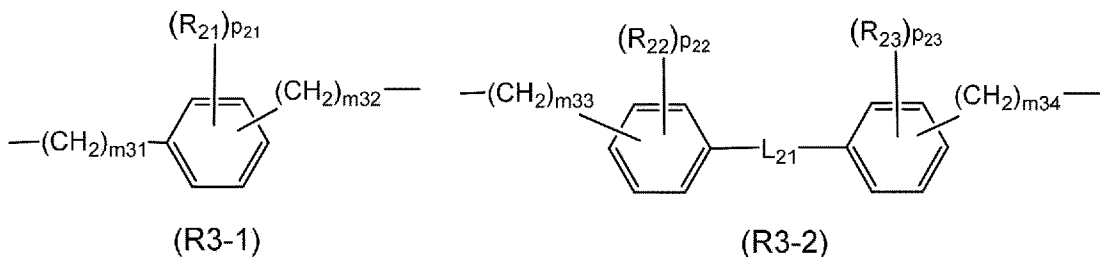
R_3 の炭素数は6～22であり、好ましくは6～18である。

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-トルエンスルホニル基、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、フェニル基、アシル基などが挙げられる。2価の電子求引性基としては、フッ化アルキレン基（例えば $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CF_2)_p-$ （ここで、 p は1～10の整数である））のようなハロゲン化アルキレン基のほかに、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ などが挙げられる。

[0026] 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

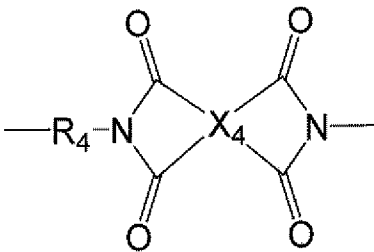
るので、式 (R 3 - 1) における m_{31} 、 m_{32} 、 R_{21} 及び p_{21} は、式 (R 3 - 1) で表される 2 価の基の炭素数が 6 ~ 22 の範囲に入るように選択される。

同様に、式 (R 3 - 2) における L_{21} 、 m_{33} 、 m_{34} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 p_{22} 及び p_{23} は、式 (R 3 - 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] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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溶解後、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)が、5.0mJ/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、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0.5質量%濃硫酸溶液の 30°C における対数粘度は、好ましくは $0.2 \sim 2.0 \text{ dL/g}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 1.8 \text{ dL/g}$ の範囲である。対数粘度が 0.2 dL/g 以上であれば、得られるポリイミド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、 2.0 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。

[0034] (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み得る。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

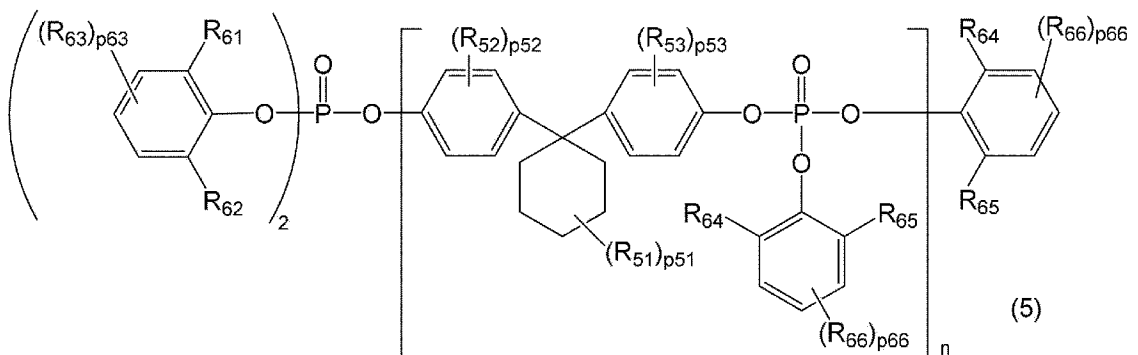
[0045] ポリイミド樹脂(A)を製造するための重合方法としては、公知の重合方法が適用でき、国際公開第2016/147996号に記載の方法を用いることができる。

[0046] <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、難燃剤として式(5)で示される化合物(B)を用いることにより、得られる成形体は、厚さが薄い場合であっても高い難燃性及び良好な外観が得られる。また化合物(B)を用いることで、ポリイミド樹脂組成物の押出性も向上し、さらに、樹脂材料としては極めて低い誘電率及び誘電正接を達成できる。

[化14]



(R₅₁)は炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数1~10のアルコキシ基である。R₅₂~R₅₃、及びR₆₁~R₆₆はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシ基である。p₅₁は0~6の整数、p₅₂及びp₅₃はそれぞれ独立に0~4の整数であり、p₆₃及びp₆₆はそれぞれ独

立に0～3の整数である。 $p_{51} \sim p_{53}$ 、 p_{63} 、又は p_{66} が2以上である場合、複数の $R_{51} \sim R_{53}$ 、 R_{63} 又は R_{66} は、互いに同一でも異なってもよい。 n は1～10の整数である。)

[0047] 式(5)において、 R_{51} は炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、更に好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。

[0048] 炭素数1～10のアルキル基としては、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、tert-ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、ネオペンチル基(2, 2-ジメチルプロピル基)、tert-ペンチル基(1, 1-ジメチルプロピル基)、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、 n -ヘプチル基、イソヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1-プロピルブチル基、1, 1-ジメチルペンチル基、1, 2-ジメチルペンチル基、1, 3-ジメチルペンチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、1-エチル-1-メチルブチル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-エチル-3-メチルブチル基、2-エチル-1-メチルブチル基、2-エチル-1-メチルブチル基、2-エチル-2-メチルブチル基、2-エチル-3-メチルブチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、1-

エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、1-プロピルヘプチル基、2-プロピルヘプチル基、ノニル基、及びデシル基が挙げられる。

[0049] 上記のアルキル基の中でも、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、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、ネオペンチル基 (2, 2-ジメチルプロピル基)、tert-ペンチル基 (1, 1-ジメチルプロピル基)、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、又は1-エチル-2-メチルプロピル基が好ましく、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、又はtert-ブチル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましく、メチル基がより更に好ましい。

[0050] 炭素数1~10のアルコキシ基としては、直鎖及び分岐状のいずれであってもよく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、2-メチルブトキシ基、1-メチルブトキシ基、1, 2-ジメチルプロポキシ基、ネオペンチルオキシ基 (2, 2-ジメチルプロポキシ基)、tert-ペンチルオキシ基 (1, 1-ジメチルプロポキシ基)、n-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、1-エチルブトキシ基、2-エチルブトキシ基、1, 1-ジメチルブトキシ基、1, 2-ジメチルブトキシ基、1, 3-ジメチルブトキシ基、2, 2-ジメチルブトキシ基、2, 3-ジメチルブトキシ基、1-エチル-1-メチルプロポキシ基、1-エチル-2-メチルプロポキシ基、n-ヘプ

チルオキシ基、イソヘプチルオキシ基、1-メチルヘキシルオキシ基、2-メチルヘキシルオキシ基、3-メチルヘキシルオキシ基、4-メチルヘキシルオキシ基、1-エチルペンチルオキシ基、2-エチルペンチルオキシ基、3-エチルペンチルオキシ基、1-プロピルブトキシ基、1, 1-ジメチルペンチルオキシ基、1, 2-ジメチルペンチルオキシ基、1, 3-ジメチルペンチルオキシ基、1, 4-ジメチルペンチルオキシ基、1-エチル-1-メチルブトキシ基、1-エチル-2-メチルブトキシ基、1-エチル-3-メチルブトキシ基、2-エチル-1-メチルブトキシ基、2-エチル-1-メチルブトキシ基、2-エチル-2-メチルブトキシ基、2-エチル-3-メチルブトキシ基、1, 1-ジエチルプロポキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、1-メチルヘプチルオキシ基、2-メチルヘプチルオキシ基、3-メチルヘプチルオキシ基、4-メチルヘプチルオキシ基、5-メチルヘプチルオキシ基、1-エチルヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3-エチルヘキシルオキシ基、4-エチルヘキシルオキシ基、1-プロピルヘプチルオキシ基、2-プロピルヘプチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基等が挙げられる。

[0051] 上記のアルコキシ基の中でも、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、2-メチルブトキシ基、1-メチルブトキシ基、1, 2-ジメチルプロポキシ基、ネオペンチルオキシ基（2, 2-ジメチルプロポキシ基）、tert-ペンチルオキシ基（1, 1-ジメチルプロポキシ基）、n-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、1-エチルブトキシ基、2-エチルブトキシ基、1, 1-ジメチルブトキシ基、1, 2-ジメチルブトキシ基、1, 3-ジメチルブトキシ基、2, 2-ジメチルブトキシ基、2, 3-ジメチルブトキシ基、1-エチル-1-メチルプロポキシ基又は1-エチル-2-メチルプロポキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポ

キシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基又はtert-ブトキシ基がより好ましい。

[0052] $R_{52} \sim R_{53}$ 、及び $R_{61} \sim R_{66}$ はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1~4のアルキル基、より好ましくは炭素数1~3のアルキル基、更に好ましくは炭素数1又は2のアルキル基である。

炭素数1~4のアルキル基としては、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、又はtert-ブチル基が挙げられる。

上記のアルキル基の中でも、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、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0053] 炭素数1~4のアルコキシ基としては、直鎖及び分岐状のいずれであってもよく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、又はtert-ブトキシ基が挙げられる。

上記のアルコキシ基の中でも、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基又はイソプロポキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましい。

[0054] 式(5)中、 p_{51} は0~6の整数であり、好ましくは0~5、より好ましくは0~3である。

p_{52} 及び p_{53} はそれぞれ独立に0~4の整数であり、好ましくは0~2、より好ましくは0である。

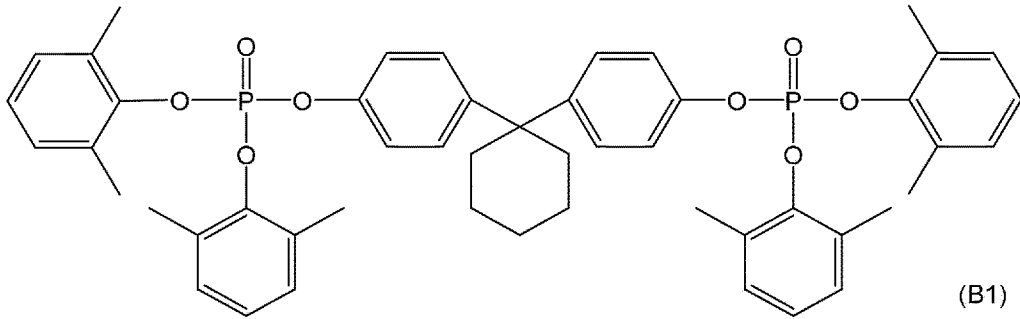
p_{63} 及び p_{66} はそれぞれ独立に0~3の整数であり、好ましくは0~1、より好ましくは0である。

n は、1~10、好ましくは1~5、より好ましくは1~3、更に好ましくは1の整数である。

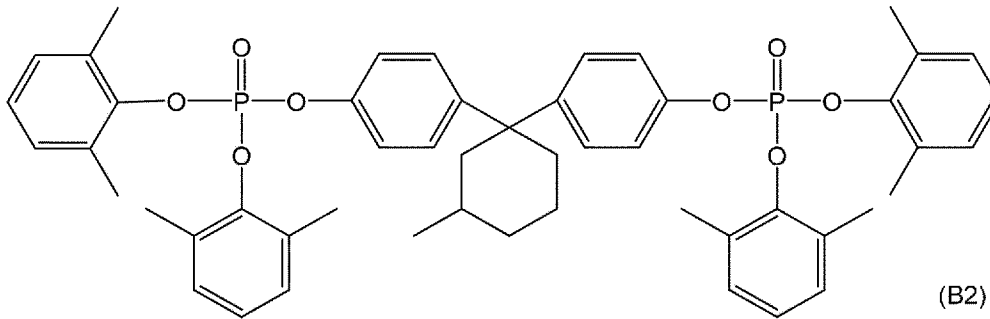
[0055] 化合物(B)は、厚さが例えば500 μm 以下である薄い成形体において

も高い難燃性と良好な外観とを両立する観点から、下記構造式（B1）～（B3）で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。より好ましくは、化合物（B）は下記構造式（B3）で示される化合物である。

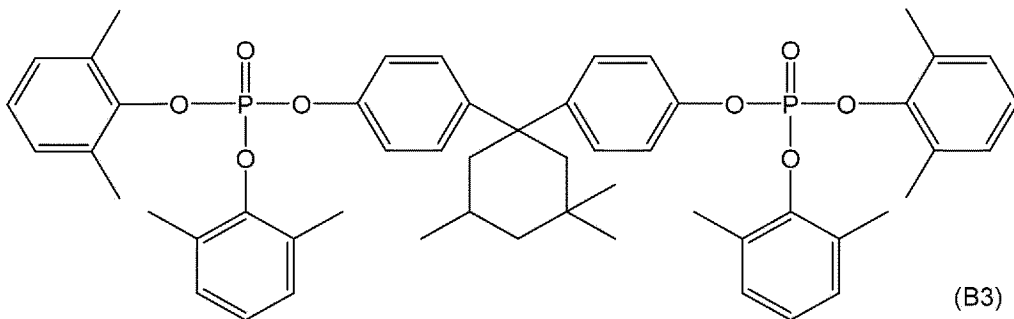
[化15]



[化16]



[化17]



[0056] 化合物（B）として、大八化学工業（株）製「SR-3000」等の市販品を用いることもできる。

[0057] ポリイミド樹脂組成物中の化合物（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0.1～30質量部、より好ましくは0.5～30質量部、更に好ましくは1～30質量部、より更に好ましくは2

～30質量部、より更に好ましくは4～25質量部、より更に好ましくは5～25質量部、より更に好ましくは5～20質量部、より更に好ましくは5～15質量部である。化合物(B)の含有量がポリイミド樹脂(A)100質量部に対し0.1質量部以上であれば難燃性向上効果及び低誘電特性を付与しやすく、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] <成分(C) : ホスフィン酸金属塩(C1)及びフッ素樹脂(C2)からなる群から選ばれる少なくとも1種>

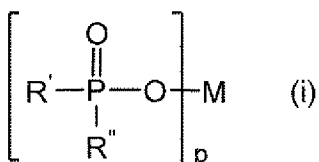
本発明のポリイミド樹脂組成物は、ドリップ防止効果を向上させ、難燃性をより高めること等を目的として、ホスフィン酸金属塩(C1)及びフッ素樹脂(C2)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分(C)を含有することができる。

[0059] (ホスフィン酸金属塩(C1))

ホスフィン酸金属塩(C1)は、ドリップ防止効果向上の観点から、Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、及びFeからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の塩であることが好ましい。当該金属としては、より好ましくはMg、Ca、及びAl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Alである。

[0060] ドリップ防止効果向上の観点、及び良好な外観を得る観点から、ホスフィン酸金属塩(C1)は、より具体的には下記式(i)で示される化合物であることが好ましい。

[化18]



(R'及びR''はそれぞれ独立に炭素数1～12の炭化水素基であり、Mは金属原子である。pはMで示される金属原子の価数である。)

[0061] 前記式(i)において、R'及びR''はそれぞれ独立に炭素数1～12の炭化水素基を示す。当該炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロ

アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*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、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、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、イソドデシル基等の、炭素数1~12のアルキル基が挙げられる。

上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基等の、炭素数5~12のシクロアルキル基が挙げられる。

上記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、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、ドデセニル基等の、炭素数2~12のアルケニル基が挙げられる。

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、トルイル基、ビフェニル基、ナフチル基等の、炭素数6~12のアリール基が挙げられる。

また、上記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル等のアラルキル基等の、炭素数7~12のアラルキル基が挙げられる。

上記の中でも、R' 及びR'' はアルキル基であることが好ましい。アルキル基の炭素数は、好ましくは1~8、より好ましくは1~6、更に好ましくは1~3である。

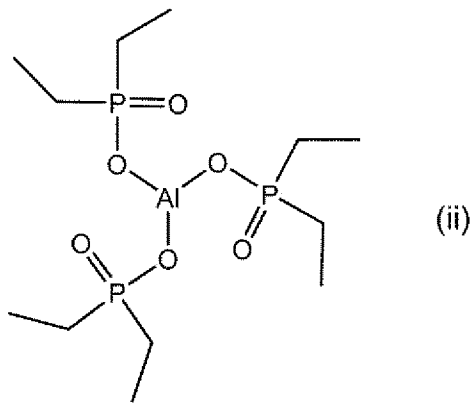
R' 及びR'' は同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

[0062] 前記式 (i) において、Mは金属原子であり、Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、及びFeからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。Mは、より好ましくはMg、Ca、及びAl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Alである。

[0063] ホスフィン酸金属塩 (C1) としては、前記式 (i) においてR' 及びR'' が炭素数1~12のアルキル基であり、MがAlである化合物 (ジアルキルホスフィン酸アルミニウム) であることが好ましい。この場合、前記式 (i) におけるpは3である。R' 及びR'' のより好ましい態様は前記と同じである。

更に好ましくは、ホスフィン酸金属塩 (C1) は、前記式 (i) においてR' 及びR'' がエチル基であり、MがAlである化合物 (ジエチルホスフィン酸アルミニウム) である。ジエチルホスフィン酸アルミニウムは、下記構造式 (ii) で示される化合物である。

[化19]



[0064] ホスフィン酸金属塩 (C1) はホスフィン酸金属塩であることから、通常、固体の化合物であり、ポリイミド樹脂 (A) への分散性の観点からは粉末状であることが好ましい。また、ドリップ防止効果向上の観点、及び良好な外観を維持する観点からは、ホスフィン酸金属塩 (C1) の粒子径が小さいことが好ましい。上記観点から、ホスフィン酸金属塩 (C1) の粒子径 (D50) は、好ましくは40 μm以下、より好ましくは30 μm以下、更に好ましくは20 μm以下、より更に好ましくは10 μm以下、より更に好まし

くは5 μm 以下である。ホスフィン酸金属塩 (C 1) の粒子径 (D 5 0) が40 μm 以下、特に10 μm 以下であると、得られるポリイミド樹脂組成物及び成形体において、より高い難燃性と良好な外観とが得られる。またホスフィン酸金属塩 (C 1) の粒子径 (D 5 0) は、取り扱い性 (舞い上がり性) や凝集抑制の観点からは、好ましくは0.1 μm 以上であり、より好ましくは0.5 μm 以上、更に好ましくは1 μm 以上である。

ホスフィン酸金属塩 (C 1) の粒子径 (D 5 0) は、レーザー回折式粒度分布計により測定することができる。

[0065] ホスフィン酸金属塩 (C 1) のリン含有量は、ドリップ防止効果向上の観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、ドリップ防止効果に加えてさらに高い難燃性を発現する観点からは、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上である。また、ポリイミド樹脂 (A) への分散性向上の観点、及び良好な外観を維持する観点から、ホスフィン酸金属塩 (C 1) のリン含有量は好ましくは40質量%以下である。

[0066] ホスフィン酸金属塩 (C 1) は公知の方法で製造することができる。また、ホスフィン酸金属塩 (C 1) として市販のホスフィン酸金属塩系難燃剤を用いることもできる。市販のホスフィン酸金属塩系難燃剤としては、例えば、クラリアントケミカルズ (株) 製の「EXOLIT OP1230」、「EXOLIT OP1240」、「EXOLIT OP1400」、「EXOLIT OP930」、「EXOLIT OP935」、「EXOLIT OP945」、「EXOLIT OP945TP」等が挙げられる。

[0067] (フッ素樹脂 (C 2))

フッ素樹脂 (C 2) としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレンとエチ

レンとの共重合体（E T F E）、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルコキシエチレンとの共重合体、等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。中でも、ドリップ防止効果向上の観点、良好な外観及び耐熱性を維持する観点からは、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

[0068] 本発明に用いるフッ素樹脂（C 2）は、ポリイミド樹脂（A）への分散性及び取り扱い性の観点から、粉末状であることが好ましい。フッ素樹脂（C 2）が粉末状である場合、その平均粒径（D 5 0）は特に制限されないが、ポリイミド樹脂（A）への分散性及び取り扱い性の観点から、好ましくは1～50 μm、より好ましくは2～40 μm、更に好ましくは3～30 μm、より更に好ましくは5～20 μmである。

上記平均粒径（D 5 0）は、レーザー回折光散乱式粒度分布測定器により測定することができる。

[0069] フッ素樹脂（C 2）として、市販品を用いることもできる。市販のフッ素樹脂のうちポリテトラフルオロエチレンとしては、例えば（株）喜多村製の「KT-300M」、「KT-400M」、「KT-600M」、「KTL-450A」、「KTL-450」、「KTL-610」、「KTL-610A」、「KTL-620」、「KTL-20N」、「KTL-10N」、「KTL-10S」、「KTL-9N」、「KTL-9S」、「KTL-8N」、「KTL-4N」、「KTL-2N」、「KTL-1N」、「KTL-8F」、「KTL-8FH」、「KTL-500F」、スリーエム ジャパン（株）製の3MダイニオンPTFEマイクロパウダー「TF9201Z」、「TF9205」、「TF9207」、ダイキン工業（株）製のFA-500H、FA-5601等の「ポリフロンMPA」シリーズ、「ポリフロンPTFE-M」シリーズ、「ポリフロンPTFE-F」シリーズ、「ポリフロンPTFE ルブロン」シリーズ等が挙げられる。

[0070] 成分（C）は1種又は2種以上を用いてもよく、ホスフィン酸金属塩（C 1）とフッ素樹脂（C 2）とを併用してもよい。ドリップ防止効果向上の観

点、良好な外観及び耐熱性、並びに、銅、鋼板等の金属への密着性を維持する観点からは、成分（C）としてはホスフィン酸金属塩（C1）が好ましい。

[0071] 成分（C）を用いる場合、ポリイミド樹脂組成物中の成分（C）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0.01～5質量部、より好ましくは0.05～3質量部、更に好ましくは0.1～2質量部、より更に好ましくは0.2～2質量部である。ポリイミド樹脂組成物中の成分（C）の含有量がポリイミド樹脂（A）100質量部に対し0.01質量部以上であればドリップ防止効果を付与しやすく、5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。

また、成分（C）を用いる場合、ポリイミド樹脂組成物中の成分（C）に対する成分（B）の質量比〔（B）／（C）〕は、ドリップ防止効果、難燃性、良好な外観及び耐熱性を得る観点から、好ましくは1.0～40、より好ましくは5.0～30、更に好ましくは10～20である。

[0072] 但し、厚さが500 μ m以下の薄い成形体においても高い難燃性、良好な外観及び耐熱性を得る観点、特に、得られるポリイミド樹脂組成物及び成形体の燃焼時間を低減させる観点からは、ポリイミド樹脂組成物中の成分（C）の含有量は少ない方が好ましい。ポリイミド樹脂組成物及び成形体の燃焼時間の低減を優先させる観点からは、ポリイミド樹脂組成物中の成分（C）の含有量は、ポリイミド樹脂（A）100質量部に対し、より更に好ましくは1.5質量部以下、より更に好ましくは1質量部以下、より更に好ましくは0.5質量部以下、より更に好ましくは0.1質量部以下とすることができる。

[0073] <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、樹脂改質剤等の成分（C）以外の添加剤を、必要に応じて配合することができる。各種添加剤の効果に関して、例えばマイカやタルクな

どの無機充填剤であって、特にマイクロ～サブミクロンサイズ、あるいはナノサイズのパウダー（中実粒子）を添加した場合には、得られる成形体（特にフィルム）外観を担保した上で充填剤が持つ低CTE（線膨張係数）化効果を付与できるため好適である。また、中空シリカをはじめとした中空材料、その中でもマイクロ～サブミクロンサイズ、あるいはナノサイズの中空材料を添加した場合には、フィルム外観を担保した上で充填剤が持つ低誘電特性改善効果を付与できるため好適である。良好な外観を担保した上で低CTE化効果、もしくは低誘電特性改善効果を付与する観点から、前記中実粒子及び中空材料の粒子径（D50）は、好ましくは40 μm 以下、より好ましくは30 μm 以下、更に好ましくは20 μm 以下、より更に好ましくは10 μm 以下、より更に好ましくは5 μm 以下である。また、取り扱い性向上（舞い上がり抑制）及び凝集抑制の観点からは、好ましくは0.1 μm 以上であり、より好ましくは0.5 μm 以上、更に好ましくは1 μm 以上である。D50は、レーザー回折式粒度分布計により測定することができる。

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0.0001～30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。

[0074] 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、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。

[0075] 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。

[0076] 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）、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、押出機内で熔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。

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、本発明のポリイミド樹脂組成物ではこれらの不具合が起こりにくく、良好な外観を維持できる。

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。

[0077] [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ないが、厚さが薄い成形体であっても高い難燃性と良好な外観とが得られるという本発明の効果を有効に発揮する観点からは、厚さが500 μ m以下、好ましくは200 μ m以下、より好ましくは100 μ m未満、更に好ましくは80 μ m以下、より更に好ましくは60 μ m以下のフィルム形状であることが好ましい。厚さの下限値は、通常、5 μ m以上、好ましくは10 μ m以上である。

本明細書において「フィルム形状の成形体の厚さ」とは、フィルム形状の成形体の厚さの平均値を意味する。またフィルム形状の成形体には、樹脂フィルムの形態の他、多層積層板を構成する樹脂層の形態、コーティング層の形態等が含まれる。

但し本発明の成形体の形状は厚さ500 μ m以下のフィルム形状に限定されない。例えば、厚さが500 μ mを超える平板状の成形体であっても、本発明の効果をj得ることがjできる。

[0078] 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、熱熔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。厚さ500 μ m以下のフィルム形状の成形体を製造する場合は、押出成形が好ましい。また、厚さが500 μ mを超える平板状の成形体を製造する場合は、射出成形等を用いることができる。

熱成形は、成形温度を例えば400 $^{\circ}$ Cを超える高温に設定することなく成形可能であるため好ましい。中でも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。なお、本発明で用いるポリイミド樹脂(A)は、一般的な結晶性樹脂と比べると結晶化速度が極めて速いため、ガラス転移温度を大きく下回る(例えば $T_g - 50^\circ\text{C}$)ような金型温度においても、結晶化を進行させることが可能である。

[0079] 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290~360℃で熱成形する工程を有することが好ましい。360℃超~390℃での熱成形も可能であるが、ポリイミド樹脂(A)や他の樹脂成分の劣化を抑制する観点からは、360℃以下の温度で熱成形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、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、好ましくは290~360℃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290~360℃で溶融し、ここに化合物(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。

本発明のポリイミド樹脂組成物は290~360℃という比較的低い温度で押出成形等の熱成形を行うことが可能であるため、成形加工性に優れ、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。熱成形時の温度は、好ましくは310~360℃である。

[0080] <難燃性>

本発明のポリイミド樹脂組成物及び成形体は、厚さが500 μm 以下の薄い成形体とした場合でも高い難燃性を発現する。該難燃性は、UL94VT

M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。

[0081] <低誘電特性>

本発明のポリイミド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。

[0082] <用途>

本発明のポリイミド樹脂組成物によれば、厚さが薄い（例えば500μm以下）場合であっても高い難燃性と良好な外観とを両立し得る成形体を作製できる。

さらに、該ポリイミド樹脂組成物及びこれを含む成形体は高耐熱性（高ガラス転移温度）及び低誘電特性を有するため、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、トレー、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。

上記の中でも、本発明のポリイミド樹脂組成物及び成形体は、銅張積層板を主とした金属箔積層板に用いることがより好ましい。以下、金属箔積層板について説明する。

[0083] [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。

[0084] 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 μ m、より好

ましくは10～300 μm 、更に好ましくは12.5～200 μm である。

[0085] 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 R_z の値は、好ましくは0.1～1 μm 、より好ましくは0.2～0.8 μm の範囲である。銅箔表面の最大高さ R_z は、例えば表面粗さ計により測定することができる。

[0086] 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15～600 μm 、より好ましくは25～500 μm 、更に好ましくは50～300 μm 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。

[0087] 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事が好ましい。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。

[0088] 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280～350℃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。

[0089] 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。

実施例

[0090] 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。

[0091] <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。

[0092] <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 μ は下記式により求めた。

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

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 : 0.5g/dL

[0093] <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 、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。

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。

[0094] <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。

半結晶化時間が20秒以下のポリイミド樹脂の測定条件は窒素雰囲気下、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、決定した。

[0095] <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

[0096] <難燃性>

実施例1～8、比較例1～3に関しては、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200mm×50mm×厚さ0.05±0.01mmの成形体（フィルム）を作製した。該フィルムを23±2℃、50±5%RH、で48時間状態調節を行った後、25±10℃、75%RH、以下の試験環境下で、UL94VTM試験（薄手材料垂直燃焼試験；ASTM D4804）に使用した。

具体的には、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20mm炎による3秒間接炎を2回行い、その燃焼挙動により難燃性を評価した。

実施例9に関しては、後述する方法により80mm×10mm×厚さ4m

mの平板状の成形体を作製し、該平板を $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{R. H.}$ 、で48時間状態調節を行った後、 $25 \pm 10^\circ\text{C}$ 、 $75\% \text{R. H.}$ 以下の試験環境下で、UL94V試験（20mm垂直燃焼試験；ASTM D3801）に使用した。具体的には、前記平板をクランプに垂直に取付け、メタンガスを使用した20mm炎による10秒間接炎を2回行い、その燃焼挙動により難燃性を評価した。

[0097]（1回目及び2回目の接炎後の最大有炎燃焼時間）

前記接炎を2回行ったうちの、接炎後の最大有炎燃焼時間（秒）を表2及び表5に示した（ $n=5$ ）。燃焼時間が短い方が難燃性良好であることを意味する。

[0098]（有炎燃焼時間の合計）

有炎燃焼時間の合計（秒）を表2及び表5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。

[0099]（2回目の接炎後の有炎・無炎燃焼時間の合計）

前記2回目の接炎後の有炎・無炎燃焼時間の合計を表2及び表5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。

[0100]（125mm標線までの燃焼到達の有無）

実施例1～8、比較例1～3において、前記フィルムの下端から125mm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125mm標線に炎が到達した回数を表3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。

[0101]（綿着火の有無）

上記燃焼試験において、フィルム又は平板の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3及び表5に示した。一度も着火しなかった場合は「0/5」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いことを意味する。

[0102]（難燃性の判定）

表3においては、UL94VTMの判定基準に基づき、難燃性のランクを

判定した。UL 94 VTMの判定基準にてVTM-0相当の難燃性を有する場合は「VTM-0」、VTM-1相当の難燃性を有する場合は「VTM-1」、VTM-2相当の難燃性を有する場合は「VTM-2」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。

表5においてはUL 94 Vの判定基準に基づき、難燃性のランクを判定した。UL 94 Vの判定基準にてV-0相当の難燃性を有する場合は「V-0」、V-1相当の難燃性を有する場合は「V-1」、V-2相当の難燃性を有する場合は「V-2」と表記した。難燃性はV-0>1>2の順に高く、V-2相当の難燃性に達しない場合は「V不適合」とした。

[0103] <誘電率及び誘電正接>

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押出成形してフィルム状の成形体を作製し、次いで裁断を行って、62mm×75mm×厚さ0.05±0.01mmの評価用フィルムを得た。該フィルムを熱風乾燥機で100℃、24時間乾燥後、23±2℃、50±5%R.H.で48時間状態調節を行った。その後、速やかに測定に使用した。

測定装置として、キーサイト・テクノロジー（株）製「P5008A Keysight Streamline USB Vector Network Analyzer, 53GHz」を用い、IEC 62631-2-1に準拠して、23℃、50%R.H.、測定周波数10GHzにおいて、誘電率及び誘電正接を測定し、表4に示した。測定値はn=3の平均値とした。

[0104] <外観>

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200mm×50mm×厚さ0.05±0.01mmの成形体を作製し、その外観を目視観察して下記基準で評価し、表4に示した。

A：フィルム表面が平滑であり、外観良好。

B：フィルム表面に細かな凹凸や皺が見られる。

C：フィルムの湾曲や厚みムラが見られる。

[0105] <ストランド押出性>

ポリイミド樹脂又はポリイミド樹脂組成物のストランド押出性は、下記基準で評価し、表4に示した。

AA：一定のストランド径を保ち、千切れることなく連続して押出し可能。また、押出後、ストランドが不透明化するまで3秒以上かかる。

A：一定のストランド径を保ち、千切れることなく連続して押出し可能。また、押出後、ストランドが3秒以内に不透明化する。

B：ストランドの脈動が見られ径が不安定となる、又は弱い発煙が見られるが千切れることなく連続して押出し可能。

C：ストランドの千切れや強い発煙、ベントアップが発生し、連続して押出しすることが困難。

[0106] 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）49.79g（0.35mol）、1,8-オクタメチレンジアミン（関東化学（株）製）93.77g（0.65mol）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130gと、末端封止剤

であるn-オクチルアミン（関東化学（株）製）1.284g（0.0100mol）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℃の間にポリア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。得られたポリアミド樹脂粉末は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、317gのポリアミド樹脂1の粉末を得た。

ポリアミド樹脂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1.30dL/g、Tmは323℃、Tgは184℃、Tcは266℃、結晶化発熱量は21.0mJ/mg、半結晶化時間は20秒以下、Mwは55,000であった。

[0107] 製造例1におけるポリア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、ポリア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。

[0108] [表1]

表1

製造例	ポリアミド樹脂	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 (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	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	ポリアミド樹脂1	100	35	65	35	323	184	266	21.0	<20	55,000

*1: ポリアミド樹脂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%)

[0109] 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

[0110] 実施例 1～8、比較例 1～3（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 で得られたポリイミド樹脂 1 と、表 2～4 に示す化合物と、その他の成分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 120 rpm で、直径 2～3 mm のストランドを押し出した。この際のストランド押出性を前記基準により評価した。

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（ポリイミド樹脂組成物）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 150 mm の T ダイスを備えた Φ 20 mm 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 ± 0.01 mm の樹脂フィルムを得た。

ここで、Φ 20 mm 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 2～4 に示す。

[0111]

[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	3	6	7	8
樹脂組成物	(A) ポリイミド樹脂1	100	99	95	90	88	80	93	90	89.5	89	89.5
	(B) SR-3000		1	5	10	12	20			10	10	10
	(C1) OP945							7	10	0.5	1	
	(C2) KTL-450											0.5
合計		100	100	100	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	1.0	5.3	11.1	13.6	25.0	0	0	11.2	11.2	11.2
成分(A)100質量部に対する成分(C)含有量(質量部)		0	0	0	0	0	0	7.5	11.1	0.6	1.1	0.6
組成物中の成分(A)及び成分(B)の合計含有量(質量%)		100	100	100	100	100	100	93	90	99.5	99	99.5
評価結果	1回目及び2回目の接炎後の最大有炎燃焼時間(秒)	7	7	1	1	1	0	18	8	3	7	7
	有炎燃焼時間の合計(秒)	29	18	1	1	1	0	109	40	9	9	11
	2回目の接炎後の有炎・無炎燃焼時間の合計(秒)	16	18	1	1	0	0	38	11	5	7	9

[0112] [表3]

表 3

(質量%)		比較例	実施例							
		1	1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂組成物	(A) ポリイミド樹脂1	100	99	95	90	88	80	89.5	89	89.5
	(B) SR-3000		1	5	10	12	20	10	10	10
	(C1) OP945							0.5	1	
	(C2) KTL-450									0.5
合計		100	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	1.0	5.3	11.1	13.6	25.0	11.2	11.2	11.2
成分(A)100質量部に対する成分(C)含有量(質量部)		0	0	0	0	0	0	0.6	1.1	0.6
組成物中の成分(A)及び成分(B)の合計含有量(質量%)		100	100	100	100	100	100	99.5	99	99.5
評価結果	125mm標線までの燃焼到達の有無	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	綿着火の有無	4/5	2/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	難燃性の判定	VTM-2	VTM-2	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0

[0113]

[表4]

表 4

(質量%)	比較例	実施例					比較例		実施例				
		1	1	2	3	4	5	2	3	6	7	8	
樹脂組成物	(A) ポリイミド樹脂1	100	99	95	90	88	80	93	90	89.5	89	89.5	
	(B) SR-3000		1	5	10	12	20			10	10	10	
	(C1) OP945							7	10	0.5	1		
	(C2) KTL-450											0.5	
合計		100	100	100	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	1.0	5.3	11.1	13.6	25.0	0	0	11.2	11.2	11.2	
成分(A)100質量部に対する成分(C)含有量(質量部)		0	0	0	0	0	0	7.5	11.1	0.6	1.1	0.6	
組成物中の成分(A)及び成分(B)の合計含有量(質量%)		100	100	100	100	100	100	93	90	99.5	99	99.5	
評価結果	熱物性	Tg	183	179	174	164	169	163	166	167	169	164	166
		Tm	321	321	318	315	317	313	321	321	315	314	317
		Tc	268	267	264	257	266	257	266	265	259	259	280
		ΔHm	28	29	30	25	27	24	27	25	27	28	25
	誘電特性	誘電率	2.79	2.81	2.65	2.80	2.75	2.74	2.54	2.58	2.63	2.58	2.45
		誘電正接	0.0025	0.0027	0.0027	0.0025	0.0021	0.0019	0.0026	0.0024	0.0021	0.0021	0.0018
	外観		A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	B
	ストランド押出性		A	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	C

[0114] 表2～4に示した各成分の詳細は下記の通りである。

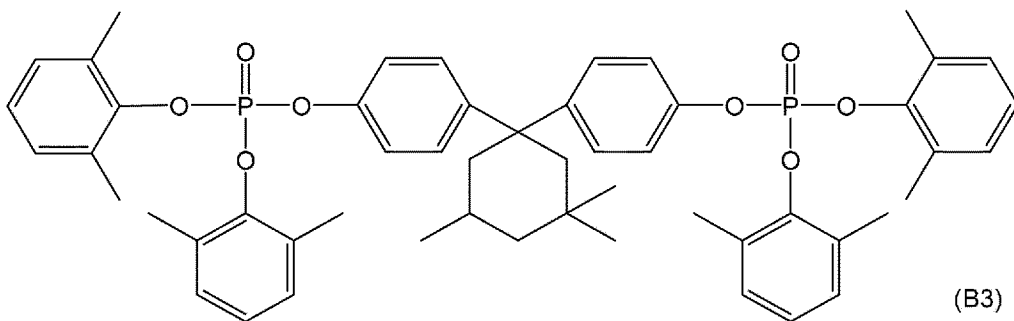
<ポリイミド樹脂 (A)>

(A) 製造例1で得られたポリイミド樹脂1、Mw : 55,000

<化合物 (B)>

(B) SR-3000 : 下記構造式 (B3) で示される化合物、大八化学工業 (株) 製

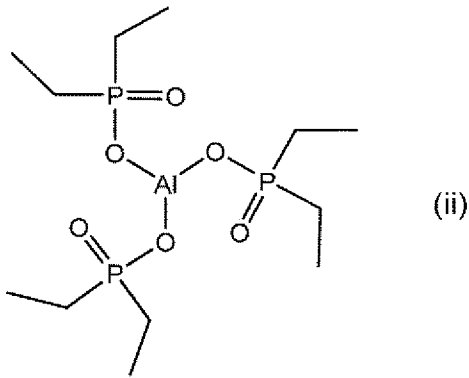
[化20]



<成分 (C)>

(C1) EXOLIT OP945 : 下記構造式 (ii) で示されるホスフィン酸金属塩系難燃剤 (ジエチルホスフィン酸アルミニウム)、クラリアントケミカルズ (株) 製、粒子径 (D50) : 1.3 μm、リン含有量 : 23質量%

[化21]



(C2) KTL-450 : ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、(株) 喜多村製

[0115] 表2～3には難燃性の評価結果を示した。表2より、本発明のポリイミド樹脂組成物を含む成形体は、比較例の成形体よりも燃焼時間が短く、難燃性が良好であることがわかる。また表3より、特に実施例2～8においては、厚さ0.05mm±0.01mmという非常に薄い成形体であるにも関わらず、UL94VTMの判定基準でVTM-0相当の難燃性を達成することができた。

[0116] 表4には熱物性、誘電特性、外観、及びストランド押出性の評価結果を示した。表4より、本発明のポリイミド樹脂組成物を含む成形体はいずれも外観良好である。ストランド押出性に関しては、難燃剤として化合物(B)のみを含有する実施例1～5のポリイミド樹脂組成物が特に良好な結果を示した。これは、他の難燃剤(成分(C1))とは異なり、化合物(B)が結晶核剤として作用せず、ポリイミド樹脂(A)の結晶化を遅延させる効果があるためと考えられる。

さらに、本発明のポリイミド樹脂組成物を含む成形体は誘電率が3以下で且つ誘電正接が0.005以下であり、樹脂成形体としては極めて低い誘電率及び誘電正接を示した。

[0117] 実施例9 (ポリイミド樹脂組成物及び成形体(厚さ4mm平板)の製造、評価)

実施例2と同様の方法でポリイミド樹脂組成物のペレットを作製した。該

ペレットは190℃、10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、JIS K7161-2:2014で規定される1A型試験片を作製した。

得られた1A型試験片を80mm×10mm×厚さ4mmの平板に加工した後に、前述した方法で難燃性評価を行った。結果を表5に示す。なお、難燃性以外の評価結果については実施例2と同じである。

[0118] [表5]

表 5

(質量%)		実施例9
樹脂組成物	(A) ポリイミド樹脂1	95
	(B) SR-3000	5
合計		100
成分(A)100質量部に対する成分(B)含有量(質量部)		5.3
組成物中の成分(A)及び成分(B)の合計含有量(質量%)		0
成形体厚さ(mm)		4
評価結果	1回目及び2回目の接炎後の最大有炎燃焼時間(秒)	0
	有炎燃焼時間の合計(秒)	0
	2回目の接炎後の有炎・無炎燃焼時間の合計(秒)	0
	綿着火の有無	0/5
	難燃性の判定(UL94Vランク)	V-0

[0119] 表5より、本発明のポリイミド樹脂組成物を含む成形体は、厚さが500 μ mを超える場合においても良好な難燃性を示した。

産業上の利用可能性

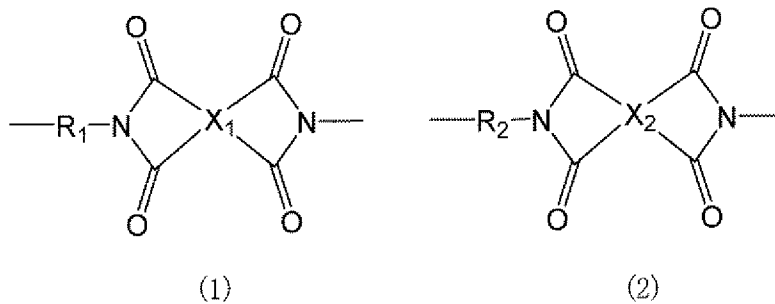
[0120] 本発明のポリイミド樹脂組成物によれば、厚さが薄い（例えば500 μ m以下）場合であっても高い難燃性と良好な外観とを両立し得る成形体を作製できる。さらに、該ポリイミド樹脂組成物及びこれを含む成形体は高耐熱性（高ガラス転移温度）及び低誘電特性を有する。そのため本発明のポリイミド樹脂組成物及び成形体は、高い難燃性と、低誘電率及び低誘電正接とが要求される用途、例えば、5G、又は70G~300GHzの周波数帯を使用

する第6世代移動通信システム（6G）関連部材、各種アンテナ、各種アンテナ基板、電線被覆材、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、ベアリング用コート、断熱軸、トレイ、各種ベルト、耐熱低誘電テープ、耐熱低誘電チューブ、各種センサ、各種レーダ、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、基地局、ドローン、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。

請求の範囲

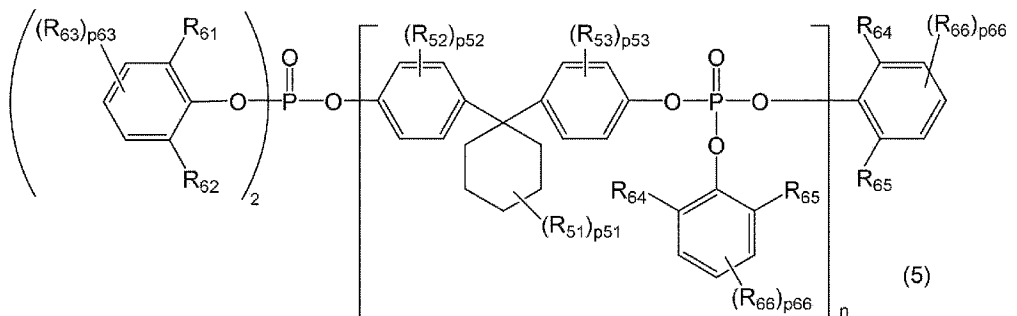
[請求項1] 下記式(1)で示される繰り返し構成単位及び下記式(2)で示される繰り返し構成単位を含み、該式(1)の繰り返し構成単位と該式(2)の繰り返し構成単位の合計に対する該式(1)の繰り返し構成単位の含有比が20~70モル%のポリイミド樹脂(A)と、下記式(5)で示される化合物(B)とを含有する、ポリイミド樹脂組成物。

[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]



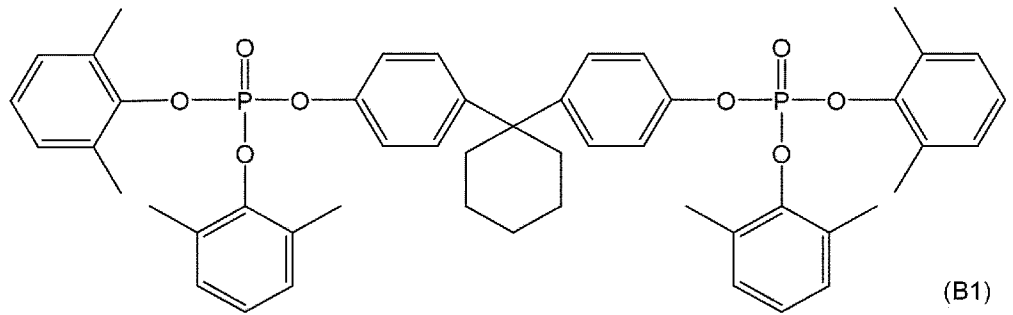
(R_{51} は炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数1~10のアルコキシ基である。 R_{52} ~ R_{53} 、及び R_{61} ~ R_{66} はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシ基である。 p_{51} は0~6の整数、 p_{52} 及び p_{53} はそれぞれ独立に0~4の整数で

あり、 p_{63} 及び p_{66} はそれぞれ独立に0～3の整数である。 p_{51} ～ p_{53} 、 p_{63} 、又は p_{66} が2以上である場合、複数の R_{51} ～ R_{53} 、 R_{63} 又は R_{66} は、互いに同一でも異なってもよい。 n は1～10の整数である。)

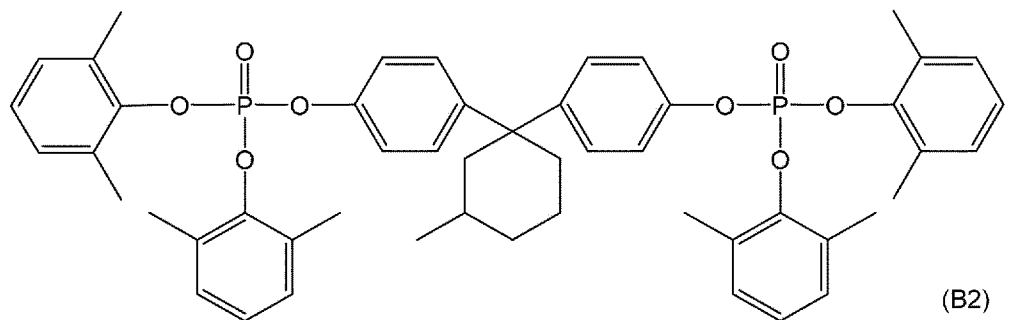
[請求項2] 前記ポリイミド樹脂組成物中の前記化合物(B)の含有量が、前記ポリイミド樹脂(A)100質量部に対し0.1～30質量部である、請求項1に記載のポリイミド樹脂組成物。

[請求項3] 前記化合物(B)が下記構造式(B1)～(B3)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のポリイミド樹脂組成物。

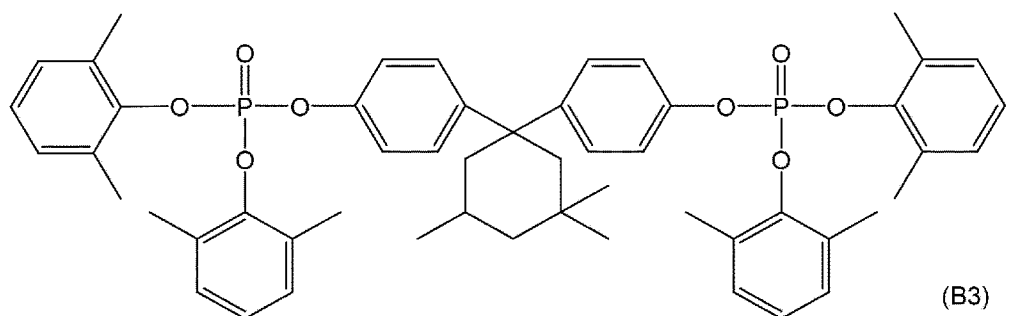
[化3]



[化4]



[化5]



- [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。
- [請求項5] 前記成形体が厚さ500 μ m以下のフィルム形状である、請求項4に記載の成形体。
- [請求項6] 請求項4又は5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/JP2023/004918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 79/08</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/088</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/18</i> (2006.01)i; <i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/52</i> (2006.01)i FI: C08L79/08; B32B15/088; B32B27/18 B; C08G73/10; C08K5/52		
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; B32B15/088; B32B27/18; C08G73/10; C08K5/52		
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) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/020020 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 12 February 2015 (2015-02-12) claims, paragraphs [0092]-[0094], [0141], [0163], [0179], examples	1-6
Y	JP 2020-200419 A (TEIJIN LTD) 17 December 2020 (2020-12-17) paragraphs [0002], [0005], examples	1-6
Y	JP 2020-189944 A (TEIJIN LTD) 26 November 2020 (2020-11-26) paragraphs [0002], [0005], examples	1-6
Y	WO 2020/031495 A1 (DAIHACHI CHEM IND) 13 February 2020 (2020-02-13) paragraph [0007], examples	1-6
A	WO 2019/220968 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 21 November 2019 (2019-11-21) entire text	1-6
<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 18 April 2023		Date of mailing of the international search report 16 May 2023
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/JP2023/004918

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/020020	A1	12 February 2015	US 2016/0177062 A1 claims, paragraphs [0129]- [0138], [0244]-[0245], [0273], [0301]-[0302], examples EP 3031864 A1 CN 105392842 A KR 10-2016-0040183 A TW 201518409 A	
JP	2020-200419	A	17 December 2020	(Family: none)	
JP	2020-189944	A	26 November 2020	(Family: none)	
WO	2020/031495	A1	13 February 2020	US 2021/0309917 A1 paragraph [0017], examples EP 3835366 A1 CN 112533995 A KR 10-2021-0040388 A TW 202018069 A	
WO	2019/220968	A1	21 November 2019	US 2021/0253856 A1 entire text EP 3795641 A1 CN 112088188 A KR 10-2021-0013019 A TW 202003697 A	

<p>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; B32B 15/088(2006.01)i; B32B 27/18(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08K 5/52(2006.01)i FI: C08L79/08; B32B15/088; B32B27/18 B; C08G73/10; C08K5/52</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L79/08; B32B15/088; B32B27/18; C08G73/10; C08K5/52</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p>			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										
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																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2015/020020 A1（三菱瓦斯化学株式会社）12.02.2015（2015-02-12） 特許請求の範囲、段落0092-0094、0141、0163、0179、実施例</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-200419 A（帝人株式会社）17.12.2020（2020-12-17） 段落0002、0005、実施例</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-189944 A（帝人株式会社）26.11.2020（2020-11-26） 段落0002、0005、実施例</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2020/031495 A1（大八化学工業株式会社）13.02.2020（2020-02-13） 段落0007、実施例</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/220968 A1（三菱瓦斯化学株式会社）21.11.2019（2019-11-21） 全文</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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</p>			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	Y	WO 2015/020020 A1（三菱瓦斯化学株式会社）12.02.2015（2015-02-12） 特許請求の範囲、段落0092-0094、0141、0163、0179、実施例	1-6	Y	JP 2020-200419 A（帝人株式会社）17.12.2020（2020-12-17） 段落0002、0005、実施例	1-6	Y	JP 2020-189944 A（帝人株式会社）26.11.2020（2020-11-26） 段落0002、0005、実施例	1-6	Y	WO 2020/031495 A1（大八化学工業株式会社）13.02.2020（2020-02-13） 段落0007、実施例	1-6	A	WO 2019/220968 A1（三菱瓦斯化学株式会社）21.11.2019（2019-11-21） 全文	1-6
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																		
Y	WO 2015/020020 A1（三菱瓦斯化学株式会社）12.02.2015（2015-02-12） 特許請求の範囲、段落0092-0094、0141、0163、0179、実施例	1-6																		
Y	JP 2020-200419 A（帝人株式会社）17.12.2020（2020-12-17） 段落0002、0005、実施例	1-6																		
Y	JP 2020-189944 A（帝人株式会社）26.11.2020（2020-11-26） 段落0002、0005、実施例	1-6																		
Y	WO 2020/031495 A1（大八化学工業株式会社）13.02.2020（2020-02-13） 段落0007、実施例	1-6																		
A	WO 2019/220968 A1（三菱瓦斯化学株式会社）21.11.2019（2019-11-21） 全文	1-6																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>18.04.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>16.05.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>古妻 泰一 4J 3408</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																			

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/JP2023/004918

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/020020	A1	12.02.2015	US	2016/0177062	A1	
				特許請求の範囲、段落 0129-0138、0244-0245、0273、0301-0302、 実施例			
				EP	3031864	A1	
				CN	105392842	A	
				KR	10-2016-0040183	A	
				TW	201518409	A	
JP	2020-200419	A	17.12.2020	(ファミリーなし)			
JP	2020-189944	A	26.11.2020	(ファミリーなし)			
WO	2020/031495	A1	13.02.2020	US	2021/0309917	A1	
				段落0017、実施例			
				EP	3835366	A1	
				CN	112533995	A	
				KR	10-2021-0040388	A	
				TW	202018069	A	
WO	2019/220968	A1	21.11.2019	US	2021/0253856	A1	
				全文			
				EP	3795641	A1	
				CN	112088188	A	
				KR	10-2021-0013019	A	
				TW	202003697	A	