

(21)申請案號：112145980

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

C08L71/12 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/05 日本

2022-194175

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：酒井敦史 SAKAI, ATSUSHI (JP)；藤井良輔 FUJII, RYOSUKE (JP)；佐藤勇希 SATO, YUUKI (JP)；福島卓弥 FUKUSHIMA, TAKUYA (JP)

(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

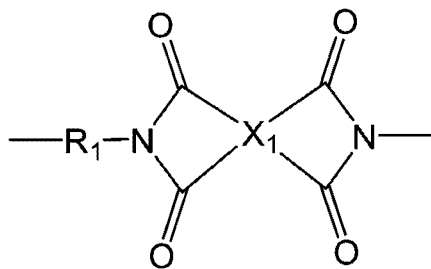
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 51 頁

(54)名稱

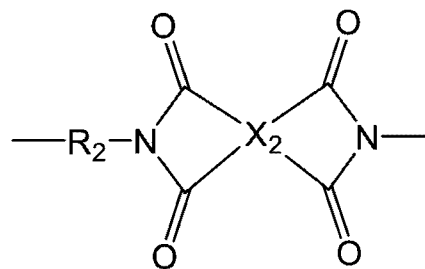
樹脂組成物及成形體

(57)摘要

本發明提供一種樹脂組成物及含有該樹脂組成物的成形體，該樹脂組成物含有聚醯亞胺樹脂(A)及以預定之式(5)表示的樹脂或其酸改性物(B)，該聚醯亞胺樹脂(A)包含下式(1)表示的重複構成單元及下式(2)表示的重複構成單元，且該式(1)之重複構成單元之含量相對於該式(1)之重複構成單元及該式(2)之重複構成單元之合計的含有比例為 20 ~ 70 莫耳%，該成分(B)之含有質量相對於該成分(A)及該成分(B)之合計含有質量的比例 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 超過 0.50，



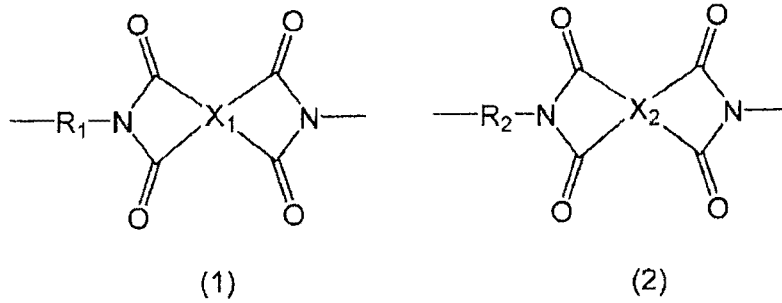
(1)



(2)

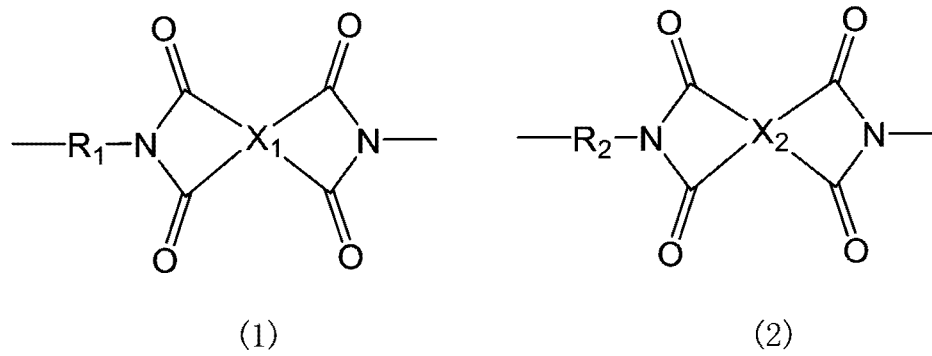
$R_1$  為含至少 1 個脂環烴結構的碳數 6 ~ 22 之 2 價基， $R_2$  為碳數 5 ~ 16 之 2 價鏈狀脂肪族基， $X_1$  及  $X_2$  各自獨立地為含至少 1 個芳香環的碳數 6 ~ 22 之 4 價基。

A resin composition that comprises a polyimide resin (A), which contains a repeating structural unit represented by the following formula (1) and a repeating structural unit represented by the following formula (2), wherein the content ratio of the repeating structural units of formula (1) to the total of the repeating structural units of formula (1) and the repeating structural units of formula (2) is 20 to 70 mol%; and a resin represented by formula (5) or an acid-modified product thereof (B), wherein the ratio of the mass content of the component (B) to the total mass content of the component (A) and the component (B)  $[(B)/\{(A)+(B)\}]$  is over 0.50, and a molded body containing said resin composition.



(R<sub>1</sub> is a divalent group with 6 to 22 carbon atoms containing at least one alicyclic hydrocarbon structure. R<sub>2</sub> is a divalent chain aliphatic group having 5 to 16 carbon atoms. X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are each independently a tetravalent group having 6 to 22 carbon atoms and containing at least one aromatic ring.)

特徵化學式：



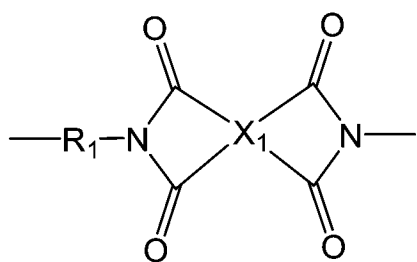
## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 樹脂組成物及成形體

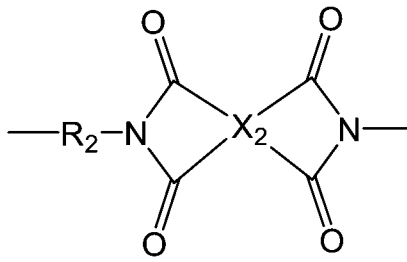
【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

### 【中文】

本發明提供一種樹脂組成物及含有該樹脂組成物的成形體，該樹脂組成物含有聚醯亞胺樹脂(A)及以預定之式(5)表示的樹脂或其酸改性物(B)，該聚醯亞胺樹脂(A)包含下式(1)表示的重複構成單元及下式(2)表示的重複構成單元，且該式(1)之重複構成單元之含量相對於該式(1)之重複構成單元及該式(2)之重複構成單元之合計的含有比例為20~70莫耳%，該成分(B)之含有質量相對於該成分(A)及該成分(B)之合計含有質量的比例 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 超過0.50，



(1)



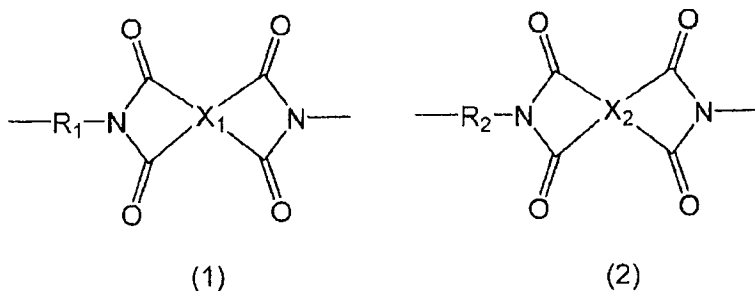
(2)

$R_1$ 為含至少1個脂環烴結構的碳數6~22之2價基， $R_2$ 為碳數5~16之2價鏈狀脂肪族基， $X_1$ 及 $X_2$ 各自獨立地為含至少1個芳香環的碳數6~22之4價基。

### 【英文】

A resin composition that comprises a polyimide resin (A), which contains a repeating structural unit represented by the following formula (1) and a repeating structural unit represented by the following formula (2), wherein the content ratio of

the repeating structural units of formula (1) to the total of the repeating structural units of formula (1) and the repeating structural units of formula (2) is 20 to 70 mol%; and a resin represented by formula (5) or an acid-modified product thereof (B), wherein the ratio of the mass content of the component (B) to the total mass content of the component (A) and the component (B)  $[(B)/\{(A)+(B)\}]$  is over 0.50, and a molded body containing said resin composition.

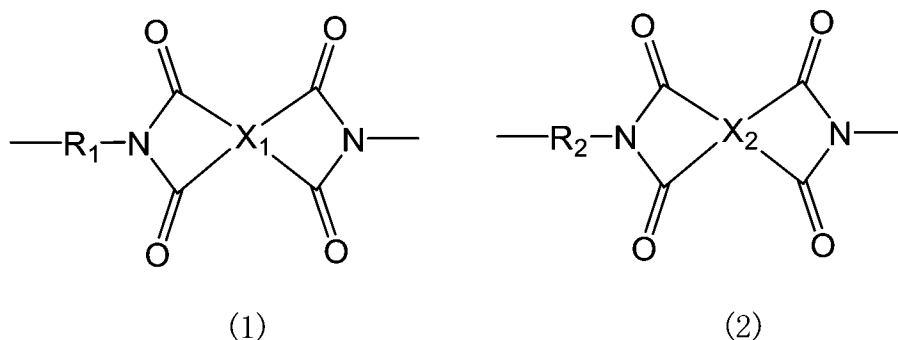


( $R_1$  is a divalent group with 6 to 22 carbon atoms containing at least one alicyclic hydrocarbon structure.  $R_2$  is a divalent chain aliphatic group having 5 to 16 carbon atoms.  $X_1$  and  $X_2$  are each independently a tetravalent group having 6 to 22 carbon atoms and containing at least one aromatic ring. )

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 樹脂組成物及成形體

【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

【技術領域】

【0001】

本發明係關於樹脂組成物及成形體。

【先前技術】

【0002】

聚醯亞胺樹脂因分子鏈的剛直性、共振安定化、強化學鍵，故為具有高熱安定性、高強度、高耐溶劑性之有用的工程塑膠，並應用於廣泛領域。

聚醯亞胺樹脂為高耐熱性，相反地其不展現熱塑性，有成形加工性低之問題，但近年來，亦有人報導了具有熱塑性的聚醯亞胺樹脂。熱塑性聚醯亞胺樹脂除了聚醯亞胺樹脂本來具有的耐熱性之外，成形加工性亦優良。因此熱塑性聚醯亞胺樹脂，亦能採用於無法採用泛用的熱塑性樹脂之尼龍、聚酯的嚴酷環境下使用的成形體。

【0003】

作為用於對於聚醯亞胺樹脂賦予熱塑性的分子設計之一，已知為在主鏈插入如脂肪族結構般柔軟之結構的手法。脂肪族結構具有較容易對於聚醯亞胺賦予熱塑性、由於其體積而容易展現低介電特性等優點，但相較於芳香族結構，耐氧化性較不良，就結果而言有使原本聚醯亞胺所具有的高阻燃性降低之課

題。因此，為了將如此之熱塑性聚醯亞胺樹脂採用於需要高阻燃性之用途，亦探討了添加阻燃劑來使阻燃性提升。

例如專利文獻1揭示一種樹脂組成物，其含有特定結構的聚醯亞胺樹脂及次磷酸金屬鹽系阻燃劑，成形加工性優良，同時可兼顧高阻燃性及良好的外觀。

#### 【0004】

亦已知不使用阻燃劑等添加劑而藉由使用2種以上的樹脂成分以改質樹脂之方法。例如專利文獻2揭示一種樹脂組成物，其含有特定的聚醯亞胺樹脂粒子，及選自於由熱塑性樹脂及熱固性樹脂構成之群組中之至少1種，可以維持來自樹脂之輕量性，同時使耐熱性、機械特性等各種特性提升。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0005】

[專利文獻1] 國際公開第2019/220968號

[專利文獻2] 國際公開第2021/100716號

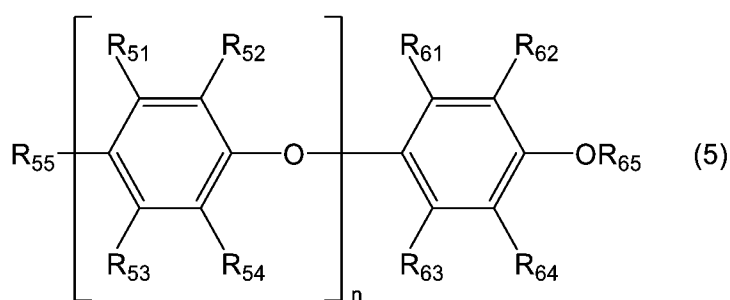
#### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

#### 【0006】

專利文獻2的公開技術，係藉由不使聚醯亞胺樹脂熱熔融而以保持粒子之狀態含於熱塑性樹脂或熱固性樹脂中，以使耐熱性、機械特性等提升之技術，無法提升樹脂組成物的阻燃性。





$\text{R}_{51} \sim \text{R}_{55}$ 、及 $\text{R}_{61} \sim \text{R}_{64}$ 各自獨立地為氫原子、羥基、或碳數1~4之烷基， $\text{R}_{65}$ 係氫原子或碳數1~4之烷基， $n$ 為重複構成單元數，且為10以上之數。

[2] 如[1]之樹脂組成物，其中，該樹脂組成物中的該成分(A)及該成分(B)之合計含量為50質量%以上。

[3] 如[1]或[2]之樹脂組成物，其中，於氯仿中在30°C之溫度下測得的該成分(B)之固有黏度為0.20~0.60dL/g。

[4] 如[1]至[3]中任一項之樹脂組成物，其中，該樹脂組成物為於超過該成分(A)的熔點的溫度下熔融混練而得。

[5] 如[1]至[4]中任一項之樹脂組成物，其中，由該樹脂組成物構成之丸粒具有微相分離結構。

[6] 一種成形體，包含如[1]至[5]中任一項之樹脂組成物。

[7] 如[6]之成形體，其中，該成形體為射出成形體。

[8] 如[6]或[7]之成形體，其中，按照JIS K 7201：1995測定之厚度4mm的該成形體的氧指數為28以上。

[發明之效果]

**【0008】**

藉由本發明，可以提供即使阻燃劑的使用量少，或不使用仍可展現高阻燃性的樹脂組成物及成形體。

**【圖式簡單說明】****【0009】**

[圖1]顯示場發射型掃描型穿透電子顯微鏡(FE-STEM)觀察使用的試樣(超薄切片)的製作方法之示意圖。

[圖2]利用FE-STEM觀察實施例1之樹脂組成物(丸粒)之相對於流動方向(MD)垂直之方向所截斷的剖面時的顯微鏡照片。

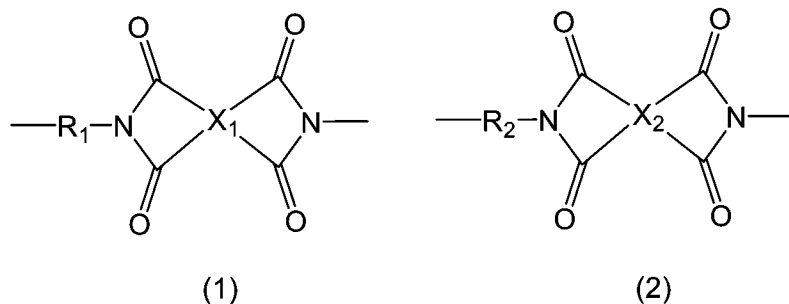
[圖3](a)、(b)係用於說明薄膜與銅箔之黏接性評價使用的試驗片之製作方法的示意圖。

[圖4]係用於說明薄膜與銅箔之黏接性、及拉伸黏接強度之評價方法的示意圖。

**【實施方式】****【0010】****[樹脂組成物]**

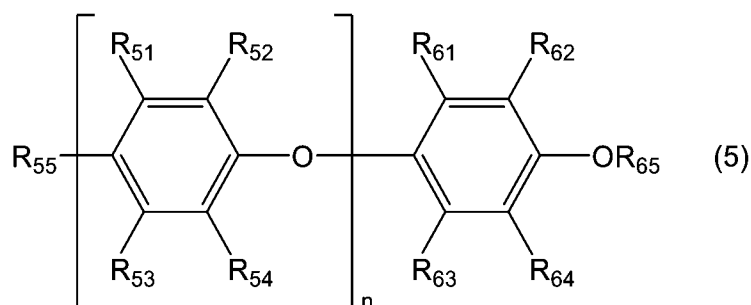
本發明之樹脂組成物，含有聚醯亞胺樹脂(A)及下式(5)表示的樹脂或其酸改性物(B)，該聚醯亞胺樹脂(A)包含下式(1)表示的重複構成單元及下式(2)表示的重複構成單元，且該式(1)之重複構成單元之含量相對於該式(1)之重複構成單元及該式(2)之重複構成單元之合計的含有比例為20~70莫耳%，該成分(B)相對於該成分(A)及該成分(B)之合計含有質量的比例 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 超過0.50。

**[化3]**



$R_1$  為含至少1個脂環烴結構的碳數6~22之2價基， $R_2$  為碳數5~16之2價鏈狀脂肪族基， $X_1$  及  $X_2$  各自獨立地為含至少1個芳香環的碳數6~22之4價基，

[化4]



$R_{51} \sim R_{55}$ 、及  $R_{61} \sim R_{64}$  各自獨立地為氫原子、羥基、或碳數1~4之烷基， $R_{65}$  係氫原子或碳數1~4之烷基， $n$  為重複構成單元數，且為10以上之數。

### 【0011】

本發明之樹脂組成物，藉由以特定比例含有以該特定比率組合了特定不同的聚醯亞胺構成單元的聚醯亞胺樹脂(A)與該式(5)表示的樹脂或其酸改性物(B)，即使阻燃劑的使用量少，或不使用仍可展現高阻燃性。

本發明中獲得上述效果的理由不清楚，但考量如下。

本發明之樹脂組成物，係前述質量比例 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 超過0.50，且芳香環的含有比例高的樹脂組成物。因此，據認為將例如由該樹脂組成物構成之成形體提供至燃燒試驗時，可促進成形體表面形成煤焦(殘碳)，而變得難以燃燒。又，據認為如後述，成分(A)及成分(B)，會於樹脂組成物中或成形體中形成微相分離



形後將醯亞胺環閉環而形成之不具玻璃轉移溫度(Tg)的聚醯亞胺樹脂，或於相較於玻璃轉移溫度更低的溫度會分解的聚醯亞胺樹脂。

### 【0015】

針對式(1)之重複構成單元，以下進行詳述。

$R_1$ 為含至少1個脂環烴結構的碳數6~22之2價基。於此，脂環烴結構，代表由脂環烴化合物衍生的環，該脂環烴化合物，可為飽和亦可為不飽和，可為單環亦可為多環。

就脂環烴結構而言，可例示環己烷環等環烷烴環、環己烯等環烯烴環、降冰片烷環等雙環烷烴環、及降莖烯等雙環烯烴環，但不受限於該等。該等之中，宜為環烷烴環，更佳為碳數4~7之環烷烴環，再更佳為環己烷環。

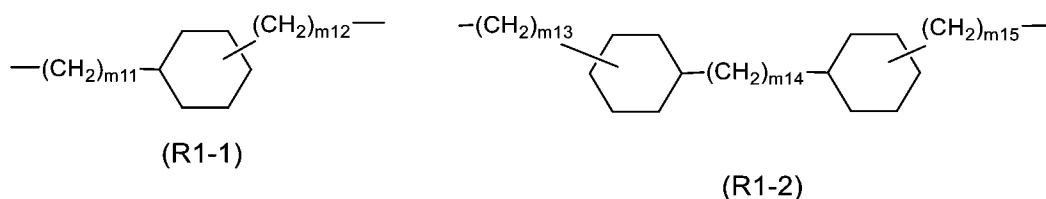
$R_1$ 之碳數為6~22，較佳為8~17。

$R_1$ 含至少一個脂環烴結構，較佳為包含1~3個。

### 【0016】

$R_1$ 宜為下式(R1-1)或(R1-2)表示的2價基。

[化6]

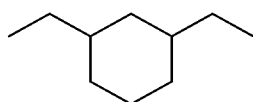


$m_{11}$ 及 $m_{12}$ 各自獨立地為0~2之整數，較佳為0或1。 $m_{13}$ ~ $m_{15}$ 各自獨立地為0~2之整數，較佳為0或1。

### 【0017】

$R_1$ 尤佳為下式(R1-3)表示的2價基。

[化7]



(R1-3)

且，上式(R1-3)表示的2價基中，2個亞甲基相對於環己烷環的位置關係可為順式亦可為反式，又順式與反式之比可以係任何值。

## 【0018】

$X_1$ 為含至少1個芳香環的碳數6~22之4價基。前述芳香環可為單環亦可為縮合環，可例示苯環、萘環、蔥環、及稠四苯環，但不受限於該等。該等之中，宜為苯環及萘環，更佳為苯環。

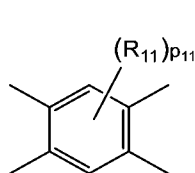
$X_1$ 之碳數為6~22，較佳為6~18。

$X_1$ 含至少1個芳香環，較佳為包含1~3個。

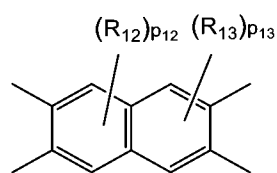
## 【0019】

$X_1$ ，宜為下式(X-1)~(X-4)之任意者表示的4價基。

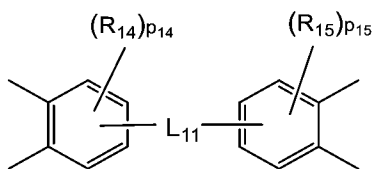
[化8]



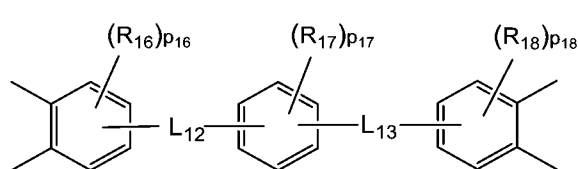
(X-1)



(X-2)



(X-3)



(X-4)

$R_{11} \sim R_{18}$ 各自獨立地為碳數1~4之烷基。 $p_{11} \sim p_{13}$ 各自獨立地為0~2之整數，較佳為0。 $p_{14}$ 、 $p_{15}$ 、 $p_{16}$ 及 $p_{18}$ 各自獨立地為0~3之整數，較佳為0。 $p_{17}$ 為0~4之整數，較佳為0。 $L_{11} \sim L_{13}$ 各自獨立地為單鍵、醚基、羰基或碳數1~4之伸烷基。

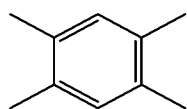
且，由於 $X_1$ 為含至少1個芳香環的碳數6~22之4價基，式(X-2)中的 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $p_{12}$ 及 $p_{13}$ ，係使式(X-2)表示的4價基之碳數落入10~22之範圍進行選擇。

同樣地，式(X-3)中的 $L_{11}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $p_{14}$ 及 $p_{15}$ ，係使式(X-3)表示的4價基之碳數落入12~22之範圍進行選擇，式(X-4)中的 $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $p_{16}$ 、 $p_{17}$ 及 $p_{18}$ ，係使式(X-4)表示的4價基之碳數落入18~22之範圍進行選擇。

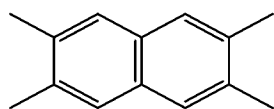
### 【0020】

$X_1$ 尤佳為下式(X-5)或(X-6)表示的4價基。

[化9]



(X-5)



(X-6)

### 【0021】

然後，針對式(2)之重複構成單元於以下進行詳述。

$R_2$ 為碳數5~16之2價鏈狀脂肪族基，較佳為碳數6~14，更佳為碳數7~12，再更佳為碳數8~10。於此，鏈狀脂肪族基，係由鏈狀脂肪族化合物衍生的基團，該鏈狀脂肪族化合物，可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀亦可為支鏈狀，亦可包含氧原子等雜原子。

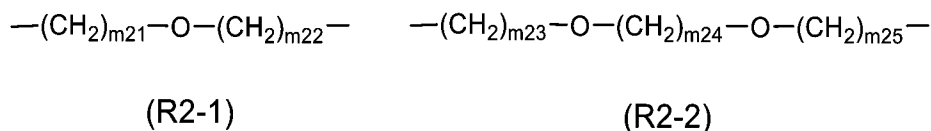
$R_2$ ，宜為碳數5~16之伸烷基，更佳為碳數6~14，再更佳為碳數7~12之伸烷基，其中較佳為碳數8~10之伸烷基。前述伸烷基，可為直鏈伸烷基亦可為支鏈伸烷基，較佳為直鏈伸烷基。

$R_2$ ，宜為選自於由伸辛基及伸癸基構成之群組中之至少1種，尤佳為伸辛基。

### 【0022】

又，就 $R_2$ 之另一理想的樣態而言，可列舉包含醚基的碳數5~16之2價鏈狀脂肪族基。該碳數，較佳為碳數6~14，更佳為碳數7~12，再更佳為碳數8~10。其中較佳為下式(R2-1)或(R2-2)表示的2價基。

[化10]



$m_{21}$ 及 $m_{22}$ 各自獨立地為1~15之整數，較佳為1~13，更佳為1~11，再更佳為1~9。 $m_{23}$ ~ $m_{25}$ 各自獨立地為1~14之整數，較佳為1~12，更佳為1~10，再更佳為1~8。

且，由於 $R_2$ 為碳數5~16(較佳為碳數6~14，更佳為碳數7~12，再更佳為碳數8~10)之2價鏈狀脂肪族基，式(R2-1)中的 $m_{21}$ 及 $m_{22}$ 為使式(R2-1)表示的2價基之碳數落入5~16(較佳為碳數6~14，更佳為碳數7~12，再更佳為碳數8~10)之範圍進行選擇。即， $m_{21}+m_{22}$ 係5~16(較佳為6~14，更佳為7~12，再更佳為8~10)。

同樣地，式(R2-2)中的 $m_{23}$ ~ $m_{25}$ 為使式(R2-2)表示的2價基之碳數落入5~16(較佳為碳數6~14，更佳為碳數7~12，再更佳為碳數8~10)之範圍進行選擇。

即， $m_{23}+m_{24}+m_{25}$ 係5~16(較佳為碳數6~14，更佳為碳數7~12，再更佳為碳數8~10)。

**【0023】**

$X_2$ 與式(1)中的 $X_1$ 同樣定義，較佳的樣態亦同樣。

**【0024】**

式(1)之重複構成單元之含量相對於式(1)之重複構成單元及式(2)之重複構成單元之合計的含有比例係20~70莫耳%。式(1)之重複構成單元的含有比例為上述範圍時，即使於一般的射出成型循環中，仍能夠使聚醯亞胺樹脂充分結晶化。若該含量比未達20莫耳%則成形加工性低下，若超過70莫耳%則結晶性低下，故耐熱性低下。

式(1)之重複構成單元之含量相對於式(1)之重複構成單元及式(2)之重複構成單元之合計的含有比例，考量展現高結晶性之觀點，宜為65莫耳%以下，更佳為60莫耳%以下，再更佳為50莫耳%以下。

其中，式(1)之重複構成單元之含量相對於式(1)之重複構成單元及式(2)之重複構成單元之合計的含有比例宜為20莫耳%以上，且未達40莫耳%。若為該範圍則聚醯亞胺樹脂(A)的結晶性會變高，且可以得到耐熱性更優良的樹脂組成物。

上述含有比例，考量成形加工性之觀點，宜為25莫耳%以上，更佳為30莫耳%以上，再更佳為32莫耳%以上，考量展現高結晶性之觀點，再更佳為35莫耳%以下。

**【0025】**

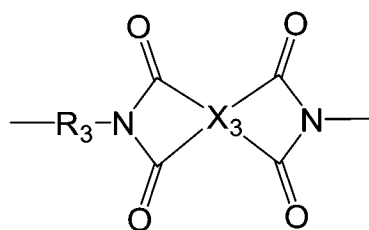
式(1)之重複構成單元及式(2)之重複構成單元之合計相對於構成聚醯亞胺樹脂(A)的全部重複構成單元的含有比例，宜為50~100莫耳%，更佳為75~100莫耳%，再更佳為80~100莫耳%，又再更佳為85~100莫耳%。

**【0026】**

聚醯亞胺樹脂(A)，亦可更含有下式(3)之重複構成單元。該情況中，式(3)之重複構成單元之含量相對於式(1)之重複構成單元及式(2)之重複構成單元之合計的含有比例，宜為25莫耳%以下。另一方面，下限沒有特別受限，只要超過0莫耳%即可。

前述含有比例，考量耐熱性的提升之觀點，宜為5莫耳%以上，更佳為10莫耳%以上，另一方面考量維持結晶性之觀點，宜為20莫耳%以下，更佳為15莫耳%以下。

[化11]



(3)

$R_3$ 為含至少1個芳香環的碳數6~22之2價基。 $X_3$ 為含至少1個芳香環的碳數6~22之4價基。

**【0027】**

$R_3$ 為含至少1個芳香環的碳數6~22之2價基。前述芳香環可為單環亦可為縮合環，可例示苯環、萘環、蔥環、及稠四苯環，但不受限於該等。該等之中，較佳為苯環及萘環，更佳為苯環。

$R_3$ 之碳數為6~22，較佳為6~18。

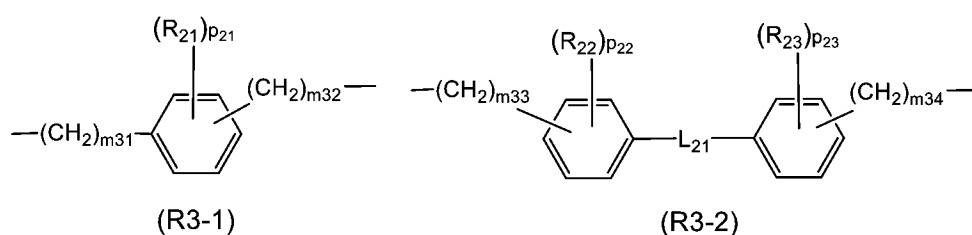
$R_3$ 含至少1個芳香環，較佳為包含1~3個。

又，前述芳香環亦可和1價或2價之拉電子基鍵結。就1價的拉電子基而言可列舉硝基、氰基、對甲苯磺酸基、鹵素、鹵化烷基、苯基、醯基等。就2價的拉電子基而言，可列舉如氟化伸烷基(例如 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (於此， $p$ 為1~10之整數))的鹵化伸烷基，此外可列舉 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 等。

### 【0028】

$R_3$ 宜為下式(R3-1)或(R3-2)表示的2價基。

[化12]



$m_{31}$ 及 $m_{32}$ 各自獨立地為0~2之整數，較佳為0或1。 $m_{33}$ 及 $m_{34}$ 各自獨立地為0~2之整數，較佳為0或1。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、及 $R_{23}$ 各自獨立地為碳數1~4之烷基，碳數2~4之烯基，或碳數2~4之炔基。 $p_{21}$ 、 $p_{22}$ 及 $p_{23}$ 係0~4之整數，較佳為0。 $L_{21}$ 係單鍵、醚基、羰基或碳數1~4之伸烷基。

且，由於 $R_3$ 為含至少1個芳香環的碳數6~22之2價基，式(R3-1)中的 $m_{31}$ 、 $m_{32}$ 、 $R_{21}$ 及 $p_{21}$ 為使式(R3-1)表示的2價基之碳數落入6~22之範圍進行選擇。

同樣地，式(R3-2)中的 $L_{21}$ 、 $m_{33}$ 、 $m_{34}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $p_{22}$ 及 $p_{23}$ 為使式(R3-2)表示的2價基之碳數落入12~22之範圍進行選擇。

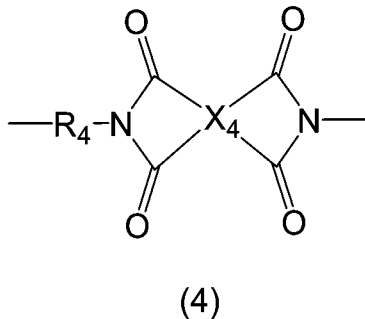
### 【0029】

$X_3$ 與式(1)中的 $X_1$ 同樣定義，較佳的樣態亦同樣。

## 【0030】

聚醯亞胺樹脂(A)亦可更含有下式(4)表示的重複構成單元。

[化13]



$R_4$ 為包含 $-SO_2-$ 或 $-Si(R_x)(R_y)O-$ 的2價基， $R_x$ 及 $R_y$ 各自獨立地表示碳數1~3之鏈狀脂肪族基或苯基。 $X_4$ 為含至少1個芳香環的碳數6~22之4價基。

$X_4$ 與式(1)中的 $X_1$ 同樣定義，較佳的樣態亦同樣。

## 【0031】

聚醯亞胺樹脂(A)的末端結構沒有特別限制，末端具有碳數5~14之鏈狀脂肪族基較佳。

該鏈狀脂肪族基，可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀亦可為支鏈狀。若聚醯亞胺樹脂(A)的末端具有上述特定的基團，可以獲得耐熱老化性優良的樹脂組成物。

就碳數5~14之飽和鏈狀脂肪族基而言，可列舉正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、月桂基基、正十三基、正十四基、異戊基、新戊基、2-甲基戊基、2-甲基己基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、異辛基、2-乙基己基、3-乙基己基、異壬基、2-乙基辛基、異癸基、異十二基、異十三基、異十四基等。

就碳數5~14之不飽和鏈狀脂肪族基而言，可列舉1-戊烯基、2-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、1-庚烯基、2-庚烯基、1-辛烯基、2-辛烯基、壬烯基、癸烯基、十二烯基、十三烯基、十四烯基等。

其中，上述鏈狀脂肪族基宜為飽和鏈狀脂肪族基較佳，飽和直鏈狀脂肪族基更佳。又考量獲得耐熱老化性之觀點，上述鏈狀脂肪族基宜為碳數6以上，更佳為碳數7以上，再更佳為碳數8以上，較佳為碳數12以下，更佳為碳數10以下，再更佳為碳數9以下。上述鏈狀脂肪族基可僅為1種，亦可為2種以上。

上述鏈狀脂肪族基，尤佳為選自於由正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、異壬基、正癸基、及異癸基構成之群組中之至少1種，更佳為選自於由正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、及異壬基構成之群組中之至少1種，最佳為選自於由正辛基、異辛基、及2-乙基己基構成之群組中之至少1種。

又聚醯亞胺樹脂(A)，考量耐熱老化性之觀點，末端胺基及末端羧基以外，末端僅具有碳數5~14之鏈狀脂肪族基較佳。末端具有上述以外的基團時，其含量相對於碳數5~14之鏈狀脂肪族基宜為10莫耳%以下，更佳為5莫耳%以下。

### 【0032】

聚醯亞胺樹脂(A)中的上述碳數5~14之鏈狀脂肪族基的含量，考量展現優良的耐熱老化性之觀點，相對於構成聚醯亞胺樹脂(A)的全部重複構成單元之合計100莫耳%，較佳為0.01莫耳%以上，更佳為0.1莫耳%以上，再更佳為0.2莫耳%以上。又，為了確保足夠的分子量並獲得良好的機械物性，聚醯亞胺樹脂(A)中的上述碳數5~14之鏈狀脂肪族基的含量，相對於構成聚醯亞胺樹脂(A)的全部重複構成單元之合計100莫耳%，較佳為10莫耳%以下，更佳為6莫耳%以下，再更佳為3.5莫耳%以下。

聚醯亞胺樹脂(A)中的上述碳數5~14的鏈狀脂肪族基的含量,可以藉由將聚醯亞胺樹脂(A)解聚合來求得。

### 【0033】

聚醯亞胺樹脂(A),具有360°C以下的熔點,且具有150°C以上的玻璃轉移溫度較佳。聚醯亞胺樹脂(A)的熔點,考量耐熱性之觀點,更佳為280°C以上,再更佳為290°C以上,考量展現高成形加工性之觀點,較佳為345°C以下,更佳為340°C以下,再更佳為335°C以下。又,聚醯亞胺樹脂(A)的玻璃轉移溫度,考量耐熱性之觀點,更佳為160°C以上,再更佳為170°C以上,考量展現高成形加工性之觀點,較佳為250°C以下,更佳為230°C以下,再更佳為200°C以下。

聚醯亞胺樹脂(A)之熔點、玻璃轉移溫度,皆可藉由示差掃描型熱量計進行測定。

又聚醯亞胺樹脂(A),考量使結晶性、耐熱性、機械強度、耐藥品性提升之觀點,利用示差掃描型熱量計測定,將該聚醯亞胺樹脂熔融後以降溫速度20°C/分冷卻時觀測到的結晶化發熱峰之熱量(以下,簡稱為「結晶熱」),為5.0mJ/mg以上較佳,10.0mJ/mg以上更佳,17.0mJ/mg以上再更佳。結晶熱的上限值沒有特別受限,通常係45.0mJ/mg以下。

聚醯亞胺樹脂(A)之熔點、玻璃轉移溫度、結晶熱,具體而言可以利用實施例記載的方法進行測定。

### 【0034】

聚醯亞胺樹脂(A)之0.5質量%濃硫酸溶液於30°C的對數黏度,宜為0.2~2.0dL/g,更佳為0.3~1.8dL/g之範圍。只要對數黏度為0.2dL/g以上,則得到的樹脂組成物成為成形體時可獲得足夠的機械強度,若為2.0dL/g以下,則成形加工

性及操作性變得良好。對數黏度 $\mu$ ，使用Cannon-Fenske黏度計，分別測定於30°C之濃硫酸及上述聚醯亞胺樹脂溶液之流動時間，並由下式求得。

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

$t_0$ ：濃硫酸之流動時間

$ts$ ：聚醯亞胺樹脂溶液之流動時間

$C$ ：0.5(g/dL)

### 【0035】

聚醯亞胺樹脂(A)之重量平均分子量 $M_w$ ，宜為10,000~150,000，更佳為15,000~100,000，再更佳為20,000~80,000，又再更佳為30,000~70,000，又再更佳為35,000~65,000之範圍。若聚醯亞胺樹脂(A)之重量平均分子量 $M_w$ 為10,000以上則得到的成形體的機械強度會變得良好，若為40,000以上則機械強度的安定性會變得良好，若為150,000以下則成形加工性會變得良好。

聚醯亞胺樹脂(A)之重量平均分子量 $M_w$ ，可以將聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作為標準試樣利用凝膠滲透層析(GPC)法進行測定。

### 【0036】

(聚醯亞胺樹脂(A)之製造方法)

聚醯亞胺樹脂(A)，可以利用四羧酸成分與二胺成分進行反應來製造。該四羧酸成分含有含至少1個芳香環的四羧酸及/或其衍生物，該二胺成分含有含至少1個脂環烴結構的二胺及鏈狀脂肪族二胺。

### 【0037】

含至少1個芳香環的四羧酸為4個羧基直接和芳香環鍵結的化合物較佳，結構中亦可包含烷基。又前述四羧酸，宜為碳數6~26者。就前述四羧酸而言，宜

為均苯四甲酸、2,3,5,6-甲苯四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-聯苯四羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸等。該等之中，均苯四甲酸更佳。

#### 【0038】

就含至少1個芳香環的四羧酸的衍生物而言，可列舉含至少1個芳香環的四羧酸的酸酐或烷基酯體。前述四羧酸衍生物，宜為碳數6~38者。就四羧酸的酸酐而言，可列舉均苯四甲酸一酐、均苯四甲酸二酐、2,3,5,6-甲苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐等。就四羧酸的烷基酯體而言，可列舉均苯四甲酸二甲酯、均苯四甲酸二乙酯、均苯四甲酸二丙酯、均苯四甲酸二異丙酯、2,3,5,6-甲苯四羧酸二甲酯、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二甲酯、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二甲酯、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二甲酯、1,4,5,8-萘四羧酸二甲酯等。上述四羧酸的烷基酯體中，烷基的碳數宜為1~3。

#### 【0039】

含至少1個芳香環的四羧酸及/或其衍生物，可單獨使用選自於由上述中之至少1個化合物，亦可組合2個以上化合物使用。

#### 【0040】

含至少1個脂環烴結構的二胺的碳數宜為6~22，例如，較佳為1,2-雙(胺基甲基)環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、1,2-環己烷二胺、1,3-環己烷二胺、1,4-環己烷二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己胺)、碳二胺、檸檬烯二胺、異佛爾酮二胺、降冰片烷二胺、雙(胺基甲基)三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、4,4'-二胺基二環己基丙烷等。可單獨使用該等化合物，亦可組合選自於由該等中之2個以上的化

合物。該等之中，使用1,3-雙(胺基甲基)環己烷較理想。且，含脂環烴結構的二胺一般而言具結構異構物，但順式體/反式體之比率沒有受限。

#### 【0041】

鏈狀脂肪族二胺，可為直鏈狀亦可為支鏈狀，碳數宜為5~16較佳，6~14更佳，7~12再更佳。又，若鏈部分的碳數為5~16，則其間亦可包含醚鍵。就鏈狀脂肪族二胺而言例如宜為1,5-戊二胺、2-甲基戊烷-1,5-二胺、3-甲基戊烷-1,5-二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一亞甲基二胺、1,12-十二亞甲基二胺、1,13-十三亞甲基二胺、1,14-十四亞甲基二胺、1,16-十六亞甲基二胺、2,2'-(伸乙基二氧基)雙(伸乙基胺)等。

鏈狀脂肪族二胺可使用1種或混合多種使用。該等之中，使用碳數為8~10之鏈狀脂肪族二胺為理想的，尤其選自於由1,8-辛二胺及1,10-癸二胺構成之群組中之至少1種為理想的。

#### 【0042】

製造聚醯亞胺樹脂(A)時，含至少1個脂環烴結構的二胺相對於含至少1個脂環烴結構的二胺及鏈狀脂肪族二胺之合計量的投料量之莫耳比宜為20~70莫耳%。該莫耳量，宜為25莫耳%以上，更佳為30莫耳%以上，再更佳為32莫耳%以上，考量展現高結晶性之觀點，較佳為60莫耳%以下，更佳為50莫耳%以下，再更佳為未達40莫耳%，又再更佳為35莫耳%以下。

#### 【0043】

又，上述二胺成分中亦可含有含至少1個芳香環的二胺。含至少1個芳香環的二胺的碳數宜為6~22，例如，可列舉鄰苯二甲胺、間苯二甲胺、對苯二甲胺、1,2-二乙炔基苯二胺、1,3-二乙炔基苯二胺、1,4-二乙炔基苯二胺、1,2-二胺基苯、

1,3-二胺基苯、1,4-二胺基苯、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、 $\alpha,\alpha'$ -雙(4-胺基苯基)1,4-二異丙基苯、 $\alpha,\alpha'$ -雙(3-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,6-二胺基萘、1,5-二胺基萘等。

#### 【0044】

上述中，含至少1個芳香環的二胺相對於含至少1個脂環烴結構的二胺及鏈狀脂肪族二胺之合計量的投料量之莫耳比，宜為25莫耳%以下。另一方面，下限沒有特別受限，只要超過0莫耳%即可。

前述莫耳比，考量耐熱性的提升之觀點，宜為5莫耳%以上，更佳為10莫耳%以上，另一方面考量維持結晶性之觀點，宜為20莫耳%以下，更佳為15莫耳%以下。

又，前述莫耳比，考量減少聚醯亞胺樹脂(A)的著色之觀點，宜為12莫耳%以下，更佳為10莫耳%以下，再更佳為5莫耳%以下，又再更佳為0莫耳%。

#### 【0045】

製造聚醯亞胺樹脂(A)時，前述四羧酸成分與前述二胺成分的投料量比，係二胺成分相對於四羧酸成分1莫耳為0.9~1.1莫耳較佳。

#### 【0046】

又製造聚醯亞胺樹脂(A)時，除了前述四羧酸成分、前述二胺成分之外，亦可混合封端劑。就封端劑而言，選自於由單胺類及二羧酸類構成之群組中之至少1種較佳。封端劑的使用量，只要可以於聚醯亞胺樹脂(A)中導入所需量的末端基之量即可，相對於前述四羧酸及/或其衍生物1莫耳宜為0.0001~0.1莫耳，0.001~0.06莫耳更佳，0.002~0.035莫耳再更佳。

其中，就封端劑而言宜為單胺類封端劑，考量於聚醯亞胺樹脂(A)的末端導入前述碳數5~14之鏈狀脂肪族基並使耐熱老化性提升之觀點，具有碳數5~14之鏈狀脂肪族基的單胺更佳，具有碳數5~14之飽和直鏈狀脂肪族基的單胺再更佳。

封端劑，尤佳為選自於由正辛胺、異辛胺、2-乙基己胺、正壬胺、異壬胺、正癸胺、及異癸胺構成之群組中之至少1種，更佳為選自於由正辛胺、異辛胺、2-乙基己胺、正壬胺、及異壬胺構成之群組中之至少1種，最佳為選自於由正辛胺、異辛胺、及2-乙基己胺構成之群組中之至少1種。

#### 【0047】

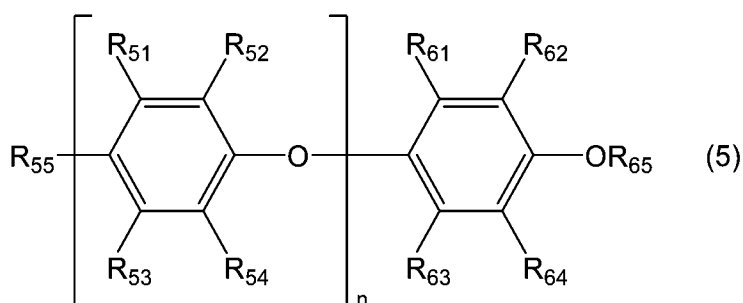
就用於製造聚醯亞胺樹脂(A)的聚合方法而言，可以採用公知的聚合方法，可以使用國際公開第2016/147996號記載的方法。

#### 【0048】

<式(5)表示的樹脂或其酸改性物(B)>

本發明之樹脂組成物，含有聚醯亞胺樹脂(A)、及下式(5)表示的樹脂或其酸改性物(B)。

[化14]



R<sub>51</sub>~R<sub>55</sub>、及R<sub>61</sub>~R<sub>64</sub>各自獨立地為氫原子、羥基、或碳數1~4之烷基，R<sub>65</sub>係氫原子或碳數1~4之烷基。n為重複構成單元數，且為10以上之數。

## 【0049】

式(5)中， $R_{51} \sim R_{55}$ 、及 $R_{61} \sim R_{65}$ 中的碳數1~4之烷基，為直鏈及支鏈狀皆可，例如，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基。該等之中，宜為甲基、乙基、正丙基、或異丙基較佳，甲基更佳。

## 【0050】

式(5)中， $R_{51}$ 、 $R_{53}$ 、 $R_{61}$ 、及 $R_{63}$ ，宜為氫原子或碳數1~4之烷基，更佳為氫原子或甲基，再更佳為氫原子。

$R_{52}$ 、 $R_{54}$ 、 $R_{62}$ 、及 $R_{64}$ ，宜為氫原子或碳數1~4之烷基，更佳為氫原子或甲基，再更佳為甲基。

$R_{65}$ ，宜為氫原子。

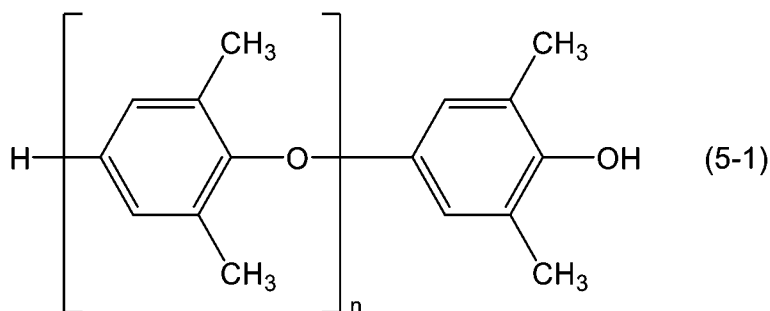
## 【0051】

式(5)中， $n$ 為10以上，較佳為20以上之數。

## 【0052】

就前述式(5)表示的樹脂而言，下式(5-1)表示的樹脂即聚(2,6-二甲基-1,4-苯醌)較佳。

[化15]



式中， $n$ 與前述相同。

## 【0053】

就前述式(5)表示的樹脂之酸改性物而言，可列舉將前述式(5)表示的樹脂使用羧酸或羧酸衍生物進行改性的樹脂。就該羧酸或羧酸衍生物而言，考量與前述式(5)表示的樹脂的反應性之觀點，宜為不飽和羧酸及其衍生物。

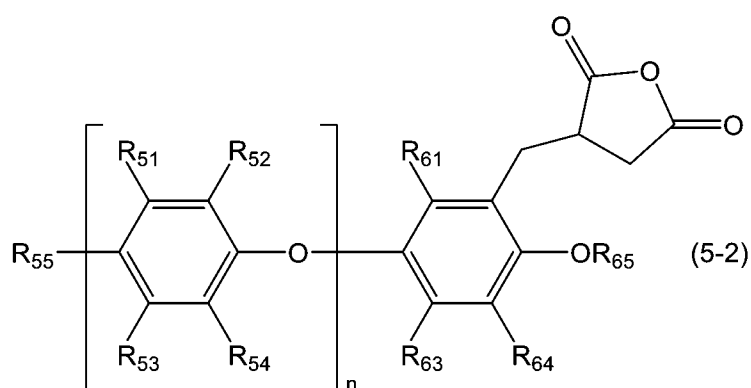
就不飽和羧酸而言，可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸、伊康酸、巴豆酸、檸康酸、山梨酸、中康酸、當歸酸等。又，就不飽和羧酸的衍生物而言，可列舉酸酐、酯、醯胺、醯亞胺、及金屬鹽等，該等之中，酸酐較佳。

上述之中，前述式(5)表示的樹脂的酸改性物，考量展現高阻燃性之觀點，及考量取得性之觀點，宜為將前述式(5)表示的樹脂利用馬來酸或馬來酸衍生物進行了改性的樹脂(前述式(5)表示的樹脂之馬來酸改性物)，更佳為將前述式(5)表示的樹脂利用馬來酸酐進行了改性的樹脂。

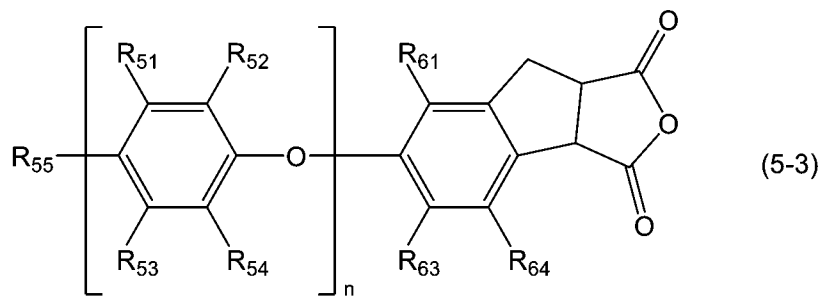
#### 【0054】

就前述式(5)表示的樹脂之馬來酸改性物而言，可列舉具有下式(5-2)及/或下式(5-3)表示的結構的樹脂。

#### [化16]



#### [化17]



式中， $R_{51} \sim R_{55}$ 、 $R_{61}$ 、 $R_{63}$ 、 $R_{64}$ 、 $R_{65}$ 、及 $n$ 與前述相同。

#### 【0055】

前述式(5)表示的樹脂之酸改性物的酸改性率，考量獲得低介電特性之觀點，且考量薄膜成形性提升之觀點及取得性之觀點，宜為0.01~5.0質量%，更佳為0.05~3.0質量%，再更佳為0.1~2.0質量%，又再更佳為0.2~1.0質量%。於此所謂酸改性率，係酸改性物中的來自酸之結構的含量(質量%)。例如前述式(5)表示的樹脂的酸改性物為將前述式(5)表示的樹脂利用馬來酸酐進行了改性的樹脂時，酸改性率，係酸改性物中來自馬來酸酐之結構的含量(質量%)。

#### 【0056】

成分(B)，考量展現高阻燃性之觀點，及考量取得性之觀點，宜為前述式(5)表示的樹脂或其馬來酸改性物，更佳為前述式(5)表示的樹脂，再更佳為前述式(5-1)表示的樹脂即聚(2,6-二甲基-1,4-苯醌)。

#### 【0057】

成分(B)於氯仿中、30°C測得的固有黏度，考量展現阻燃性之觀點，及考量成形加工性提升之觀點，宜為0.20~0.60dL/g，更佳為0.30~0.50dL/g，再更佳為0.30~0.45dL/g。

#### 【0058】

就前述式(5)表示的樹脂而言，亦可以使用Polyxylenol Singapore Pte Ltd製「PX100F」(聚(2,6-二甲基-1,4-苯醌)， $T_g=207^{\circ}\text{C}$ ，氯仿中測得之於 $30^{\circ}\text{C}$ 的固有黏度 $=0.37\text{dL/g}$ )、「PX100L」(聚(2,6-二甲基-1,4-苯醌)， $T_g=210^{\circ}\text{C}$ ，氯仿中測得之於 $30^{\circ}\text{C}$ 的固有黏度 $=0.47\text{dL/g}$ )等市售品。

就將前述式(5)表示的樹脂利用馬來酸酐進行了改性的樹脂(馬來酸改性物)的市售品而言，可列舉三菱工程塑料(股)製「Iupiac PME-80」(馬來酸酐改性率0.38質量%)等。

#### 【0059】

<含量>

樹脂組成物中成分(B)之含有質量相對於成分(A)及成分(B)之合計含有質量的比例 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ ，考量展現高阻燃性之觀點，及考量獲得低介電特性之觀點，係超過0.50，較佳為0.60以上，更佳為0.65以上，再更佳為0.70以上，又再更佳為0.75以上，又再更佳為0.80以上。又，上限未達1.00，考量展現高阻燃性之觀點，宜為0.99以下，更佳為0.98以下，再更佳為0.95以下。

#### 【0060】

樹脂組成物中的成分(A)的含量，只要是前述 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 超過0.50之範圍則沒有特別受限，考量展現高阻燃性之觀點，及考量獲得低介電特性之觀點，較佳為1~45質量%，更佳為2~40質量%，再更佳為5~30質量%，又再更佳為5~25質量%。

#### 【0061】

樹脂組成物中的成分(B)的含量，只要是前述 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 超過0.50之範圍則沒有特別受限，考量展現高阻燃性之觀點，及考量獲得低介電特性之觀點，

較佳為30~99.5質量%，更佳為40~99.5質量%，再更佳為50~99.5質量%，又再更佳為60~98質量%，又再更佳為70~95質量%，又再更佳為75~95質量%。

### 【0062】

#### <添加劑>

本發明之樹脂組成物中，取決於需要可以摻合填充劑、強化纖維、消光劑、塑化劑、抗靜電劑、抗著色劑、抗膠化劑、著色劑、滑動性改良劑、抗氧化劑、導電劑、樹脂改質劑、相容化劑等添加劑。

使用上述添加劑時，其摻含量沒有特別限制，考量維持高阻燃性同時展現添加劑的效果之觀點，樹脂組成物中，通常，係50質量%以下，較佳為0.0001~30質量%，更佳為0.001~15質量%，再更佳為0.01~10質量%。

### 【0063】

又，本發明之樹脂組成物中，於不損害其特性之範圍，可以摻合成分(A)及成分(B)以外的樹脂。就該樹脂而言，宜為高耐熱性的熱塑性樹脂，例如，可列舉聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂(A)以外的聚醯亞胺樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚苯醯醯亞胺樹脂、聚苯硫醯樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚芳酯樹脂、液晶聚合物、聚醚醯酮樹脂、聚醯酮樹脂、聚醚醯酮樹脂、聚醚醯酮醯酮樹脂、聚苯並咪唑樹脂、氟系樹脂等。就氟系樹脂而言，可列舉聚四氟乙烯、全氟烷基乙烯醯共聚物、四氟乙烯/乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、聚三氟氯乙烯等。

該等之中，考量耐熱性、成形加工性、強度及耐溶劑性之觀點，選自於由聚醚醯亞胺樹脂、聚苯硫醯樹脂、及聚醚醯酮樹脂構成之群組中之1種以上較佳，考量低吸水性之觀點較佳為液晶聚合物，考量獲得高阻燃性之觀點選自於

由聚苯硫醚樹脂、聚四氟乙烯、及全氟烷基乙烯醚共聚物構成之群組中之1種以上較佳。

併用成分(A)及成分(B)以外的樹脂時，若為不會阻礙樹脂組成物的特性之範圍，則其摻含量沒有特別限制。

#### 【0064】

然而，本發明之樹脂組成物中的成分(A)及成分(B)的合計含量，考量獲得本發明的效果之觀點，宜為30質量%以上，更佳為40質量%以上，再更佳為50質量%以上，又再更佳為70質量%以上，又再更佳為80質量%以上，又再更佳為90質量%以上，又再更佳為95質量%以上，且100質量%以下。

#### 【0065】

本發明之樹脂組成物，即使阻燃劑的含量少仍可展現高阻燃性。考量該觀點，樹脂組成物中的阻燃劑的含量，較佳為5質量%以下，更佳為2質量%以下，再更佳為1質量%以下，又再更佳為0.5質量%以下，又再更佳為0.2質量%以下，又再更佳為0.1質量%以下，又再更佳為0.05質量%以下，又再更佳為0.02質量%以下，又再更佳為未達0.01質量%，又再更佳為0質量%。

就上述阻燃劑而言，可列舉鹵素系阻燃劑、酚系阻燃劑、磷系阻燃劑、金屬氧化物系阻燃劑、金屬氫氧化物系阻燃劑、金屬鹽系阻燃劑、氮系阻燃劑、聚矽氧系阻燃劑、及硼化合物系阻燃劑等既存的阻燃劑。

#### 【0066】

本發明之樹脂組成物，考量成為丸粒形態之觀點不含溶劑較佳。具體而言，樹脂組成物中的溶劑的含量，較佳為5質量%以下，更佳為1質量%以下，再更佳為0.1質量%以下。

**【0067】****<樹脂組成物之形態>**

本發明之樹脂組成物可為任意形態，考量藉由形成後述微相分離結構而展現高阻燃性之觀點、及考量獲得低介電特性之觀點，宜為在超過成分(A)的熔點的溫度進行熔融混練而得者，更佳為在超過成分(A)的熔點的溫度進行熔融混練而得的丸粒。即本發明之樹脂組成物中的成分(A)經熱歷程較佳，該樹脂組成物，與含有粉末狀態的成分(A)的樹脂組成物有所區別。

本發明之樹脂組成物具有熱塑性，故藉由添加例如成分(A)、成分(B)、及取決於需要的各種任意成分並進行乾摻混後，或從與成分(A)進料至擠製機的地方不同的地方進行成分(B)及任意成分之另一進料後，於擠製機內進行熔融混練並擠製股線，將股線切斷可以進行丸粒化。又，藉由將該丸粒導入於各種成形機並利用後述方法進行熱成形，可以容易地製造具有所需形狀的成形體。

含有阻燃劑的樹脂組成物，於上述丸粒之製造過程、及熱成形過程中通常容易發生阻燃劑之滲出或熱分解、著色、白化等，但是本發明之樹脂組成物有不會產生該等缺陷之優點。

**【0068】**

由本發明之樹脂組成物構成之丸粒，及將該樹脂組成物予以成形而得的成形體，考量展現高阻燃性之觀點，及獲得低介電特性之觀點，具有微相分離結構較佳。微相分離結構係藉由成分(A)與成分(B)之相分離而形成的微米～奈米等級的相分離結構，可為海島結構亦可為共連續結構，為海島結構較佳。海島結構中，根據丸粒中的成分(A)與成分(B)之質量比，任意成分形成「海」皆可。

針對丸粒或成形體是否具有微相分離結構，可以藉由利用掃描型穿透電子顯微鏡(STEM)觀察丸粒或成形體的表面或剖面進行判斷。

#### 【0069】

##### [成形體]

本發明提供含前述樹脂組成物的成形體。成形體的形狀沒有特別受限，例如，可列舉片、薄膜、股線、絲等。它們可為工業製品的中間構件，亦可為最終製品。

#### 【0070】

本發明之樹脂組成物具有熱塑性，故可以藉由熱成形成容易地製造本發明之成形體。就熱成形方法而言可列舉射出成形、擠製成形、片狀擠製成形、吹塑成形、熱壓成形、真空成形、壓空成形、雷射成形、熔接、熔焊等，只要係經熱熔融步驟之成形方法皆能夠成形。

考量前述樹脂組成物的成形加工性之觀點，本發明之成形體，較佳為射出成形體。進行前述樹脂組成物之射出成形時，能夠不用將成形溫度及成形時的模具溫度設定為高溫來進行成形故為理想的。例如射出成形中，能夠於下列成形溫度及模具溫度進行成形，成形溫度較佳為400°C以下，更佳為360°C以下，模具溫度較佳為260°C以下，更佳為220°C以下。

#### 【0071】

就製造成形體之方法而言，例如可列舉使利用前述方法製作的丸粒乾燥後，將該丸粒導入各種成形機並進行熱成形，來製造具有所需形狀的成形體之方法。

#### 【0072】

### <阻燃性>

本發明之樹脂組成物及成形體具有高阻燃性。具體而言，按照JIS K 7201：1995測定之厚度4mm的前述成形體的氧指數，較佳為28以上，更佳為28.5以上，再更佳為29以上，又再更佳為30以上，又再更佳為32以上。

作為阻燃性的指標之一者，可以藉由測定氧指數來確認阻燃性的程度。氧指數表示使燃燒繼續所需要的氧濃度，超過21時則無法於通常條件中之空氣中繼續燃燒。又，一般而言氧指數為27以上時會展現高阻燃性。

氧指數，具體而言可以利用實施例記載的方法進行測定。

### 【0073】

### <低介電特性>

本發明之樹脂組成物及成形體具有低介電特性，例如，可以達成於測定頻率10GHz的介電常數為3.0以下且介電損耗正切為0.005以下。該介電常數，宜為2.90以下，更佳為2.85以下，再更佳為2.70以下，又再更佳為2.50以下，介電損耗正切，宜為0.004以下，更佳為0.003以下。介電常數及介電損耗正切，具體而言可以藉由實施例記載的方法進行測定。

### 【0074】

### <黏接性>

本發明之樹脂組成物及成形體，對於銅箔等金屬箔的黏接性亦良好。因此亦能夠將本發明之樹脂組成物及成形體使用於覆銅疊層板等金屬箔疊層板。由本發明之樹脂組成物構成之成形體之對於銅箔的黏接性，可以利用實施例記載的方法進行評價。

### 【0075】

### <用途>

本發明之樹脂組成物及成形體，可以採用於需要高阻燃性、低介電常數及低介電損耗正切的用途，例如，5G、或使用70G~300GHz之頻率範圍的第6代行動通訊系統(6G)關連構件(智慧型手機、可撓性印刷基板、覆銅疊層板等金屬箔疊層板、天線、天線基板等)、上述以外的各種天線(微波用天線、至高頻用天線、導波管狹縫天線、號角天線、透鏡天線、印刷天線、三板天線、微帶天線、貼片天線等)、各種天線基板(77GHz車載至高頻雷達的天線基板、兆頻波雷達的天線基板、航空器用雷達的天線基板、履帶式特殊車輛用天線基板、WiGig的天線基板等)、電線被覆材(低介電電線被覆材等)、搭接片、絕緣膜、碳纖維強化塑膠(CFRP)用原料、高頻電路基板、印刷配線基板、覆晶膜(COF)可撓性基板、多層疊層板、LED搭載基板、工業用機器人基板、家庭用機器人的通訊用基板、半導體元件材料、高頻器件用晶圓、Wi-fi晶片、無線通訊器件、傳輸線(同軸線、帶狀線、微帶線、共平面線、平行線等)、軸承用塗層、隔熱軸、托盤、各種帶(無縫帶等)、耐熱低介電帶、耐熱低介電管、各種感測器(觸碰感測器等)、各種雷達(車載用雷達、航空宇宙用雷達等)、天線罩(雷達罩)、光通訊模組(TOSA/ROSA)、8k-TV的有線行動裝置或數位家電(平板電腦、筆記型電腦、薄型TV、卷曲式TV、數位相機、智慧眼鏡、智慧手錶等)、基地台(巨細胞式基地台、小細胞式基地台、C-RAN基地台等)、無人機(商業用無人機、長距離移動無人機等)、監視攝影機、室內或戶外伺服器、人工衛星、太空站用通訊機器等。

### [實施例]

#### 【0076】

以下列舉實施例並更詳細說明本發明，但本發明不受限於此。又，各製造例及實施例中的各種測定及評價如以下方式進行。

**【0077】**

<紅外線分光分析(IR測定)>

聚醯亞胺樹脂之IR測定使用日本電子(股)製「JIR-WINSPEC50」進行。

**【0078】**

<對數黏度 $\mu$ >

將聚醯亞胺樹脂於190~200°C進行2小時乾燥後，將該聚醯亞胺樹脂0.100g溶解於濃硫酸(96%，關東化學(股)製)20mL而得的聚醯亞胺樹脂溶液作為測定試樣，使用Cannon-Fenske黏度計於30°C進行測定。對數黏度 $\mu$ 藉由下式來求得。

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

$t_0$ ：濃硫酸的流動時間

$t_s$ ：聚醯亞胺樹脂溶液的流動時間

C：0.5g/dL

**【0079】**

<熔點、玻璃轉移溫度、結晶化溫度、熔解熱、結晶熱>

各例使用的樹脂單獨，或各例得到的樹脂組成物的熔點 $T_m$ 、玻璃轉移溫度 $T_g$ 、結晶化溫度 $T_c$ 、熔解熱 $H_m$ 、及結晶熱 $H_c$ ，使用示差掃描熱量計裝置(TA Instruments公司製「DSC-25」)進行測定。結晶化溫度 $T_c$ 的測定中，針對聚醯亞胺樹脂使用樹脂粉末作為測定試樣，針對結晶性熱塑性樹脂組成物使用丸粒作為測定試樣。

氮氣環境氣體下，對於測定試樣施加下述條件的熱歷程。熱歷程的條件，係第1次昇溫(昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ )，其後冷卻(降溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ )，其後第2次昇溫(昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ )。

熔點 $T_m$ 係讀取第2次昇溫觀測到的吸熱峰的峰頂值來決定。玻璃轉移溫度 $T_g$ 係讀取第2次昇溫觀測到的值來決定。結晶化溫度 $T_c$ 係讀取冷卻時觀測到的發熱峰的峰頂值來決定。且針對 $T_m$ 、 $T_g$ 及 $T_c$ ，觀測到多個峰的情況中係讀取各峰的峰頂值。

熔解熱 $H_m(\text{mJ}/\text{mg})$ ，係將測定試樣以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 加熱至熔點以上的溫度為止並使其熔融後，以降溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 進行冷卻，由再次以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 使其熔融時觀測到的熔點附近的熔解熱峰(吸熱峰)的面積算出。又結晶熱 $H_c(\text{mJ}/\text{mg})$ ，係將測定試樣以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 加熱至熔點以上的溫度為止並使其熔融後，由以降溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 進行冷卻時觀測到的結晶化發熱峰的面積算出。

#### 【0080】

##### <半結晶化時間>

聚醯亞胺樹脂的半結晶化時間，係使用示差掃描熱量計裝置(SII NanoTechnology(股)製「DSC-6220」)進行測定。

於氮氣環境氣體下，於 $420^{\circ}\text{C}$ 保持10分鐘，使聚醯亞胺樹脂完全熔融後，將進行冷卻速度 $70^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 之急冷操作時觀測到的結晶化峰出現時直至到達峰頂所耗費的時間進行計算。且表1中，半結晶化時間為20秒以下時記載為「<20」。

#### 【0081】

##### <重量平均分子量>

聚醯亞胺樹脂之重量平均分子量(Mw)，係使用昭和電工(股)製凝膠滲透層析法(GPC)測定裝置「Shodex GPC-101」並以下述條件進行測定。

管柱：Shodex HFIP-806M

移動相溶劑：含三氟乙酸鈉2mM的六氟異丙醇(HFIP)

管柱溫度：40°C

移動相流速：1.0mL/min

試樣濃度：約0.1質量%

檢測器：IR檢測器

注入量：100 $\mu$ m

檢量線：標準PMMA

#### 【0082】

<熱變形溫度(HDT)>

使用各例使用的樹脂單獨，或各例得到的樹脂組成物，分別利用後述方法來製造80mm×10mm×厚度4mm之射出成形體，並於測定中使用。

測定按照JIS K7191-1,2：2015，並實施於貫層方向的試驗。具體而言，使用HDT試驗裝置「Auto-HDT3D-2」(東洋精機製作所(股)製)，以支點間距離64mm、荷重1.80MPa、昇溫速度120°C/時間之條件測定熱變形溫度。

#### 【0083】

<介電常數、介電損耗正切>

使用各例使用的樹脂單獨，或各例得到的樹脂組成物之丸粒，利用後述方法，製作了厚度1.5mm的射出成形體。將此予以切削加工來製作60mm×1.5mm×厚度1.5mm之試驗片，並使用於測定中。使用Keysight Technologies(股)製「PNA

電路網路分析儀 N5222B」及關東電子應用開發(股)製的空洞共振器「CP531」，按照IEC 62810，並利用空洞共振器擾動法，於溫度23°C、濕度50%、測定頻率10GHz下測定介電常數及介電損耗正切。令測定值為n=2的平均值。將試驗片於溫度23°C、濕度50%進行24小時以上狀態調節後，迅速地於測定中使用。

#### 【0084】

##### <氧指數>

使用各例製造的樹脂組成物，利用後述方法製作了80mm×10mm×厚度4mm的射出成形體。將該成形體作為試驗片，使用蠟燭燃燒試驗機D型(東洋精機製作所製)，利用按JIS K 7201：1995之方法來測定氧指數。

#### 【0085】

##### 製造例1(聚醯亞胺樹脂1之製造)

在設置了迪安斯塔克裝置、李比希冷凝管、熱電偶、4片攪拌葉片的2L可分離式燒瓶中導入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇(日本乳化劑(股)製)500g及均苯四甲酸二酐(三菱瓦斯化學(股)製)218.12g(1.00mol)，經吹氮後，以150rpm攪拌使其成為均勻懸浮溶液。另一方面，使用500mL燒杯，將1,3-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)製，順式/反式比=7/3)49.79g(0.35mol)、1,8-辛二胺(關東化學(股)製)93.77g(0.65mol)溶解於2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇250g，來製備混合二胺溶液。將該混合二胺溶液使用柱塞泵緩慢地加入。雖然因滴加會引起發熱，但內溫係調整控制在40~80°C。混合二胺溶液之滴加中全程設為氮氣流動狀態，攪拌葉片轉速設為250rpm。滴加結束後，加入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇130g、及係封端劑之正辛胺(關東化學(股)製)1.284g(0.010mol)並進一步攪拌。於此階段，得到了淡黃色的聚醯胺酸溶液。然後，將攪拌速度設為200rpm後，將2L可分離式燒瓶

中的聚醯胺酸溶液昇溫至190°C。進行昇溫之過程中，液溫為120~140°C之間確認到聚醯亞胺樹脂粉末之析出，及伴隨醯亞胺化的脫水。於190°C保持30分鐘後，放冷至室溫，並進行過濾。得到的聚醯亞胺樹脂粉末利用2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇300g及甲醇300g進行洗淨，過濾後，利用乾燥機進行180°C、10小時乾燥，得到了317g之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂1(以下，亦簡稱為「聚醯亞胺樹脂1」)之粉末。

測定了聚醯亞胺樹脂1之IR頻譜後，於 $\nu$  (C=O)1768、1697(cm<sup>-1</sup>)觀察到醯亞胺環之特性吸收。對數黏度係1.30dL/g，Tm係323°C，Tg係184°C，Tc係266°C，熔解熱係26.7mJ/mg，結晶熱係30.0mJ/mg，半結晶化時間係20秒以下，Mw係55,000。

#### 【0086】

##### 製造例2(聚醯亞胺樹脂2之製造)

在設置了迪安斯塔克裝置、李比希冷凝管、熱電偶、4枚攪拌葉片的2L可分離式燒瓶中導入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇(日本乳化劑(股)製)769g及均苯四甲酸二酐(三菱瓦斯化學(股)製)174.50g(0.80mol)，經吹氮後，以150rpm攪拌使其成為均勻懸浮溶液。另一方面，使用500mL燒杯，將1,3-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)製，順式/反式比=7/3)22.76g(0.16mol)、1,8-辛二胺(關東化學(股)製)92.33g(0.64mol)溶解於2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇250g，來製備混合二胺溶液。將該混合二胺溶液使用柱塞泵緩慢地加入。雖然因滴加會引起發熱，但內溫係調整控制在40~80°C。混合二胺溶液之滴加中全程設為氮氣流動狀態，攪拌葉片轉速設為250rpm。滴加結束後，加入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇10g，及係封端劑之正辛胺(關東化學(股)製)1.027g(0.008mol)並進一步攪拌。於此階段，得到了

淡黃色的聚醯胺酸溶液。然後，將攪拌速度設為200rpm後，將2L可分離式燒瓶中的聚醯胺酸溶液昇溫至185°C。進行昇溫之過程中，液溫為120~140°C之間確認到聚醯亞胺樹脂粉末之析出，及伴隨醯亞胺化的脫水。於185°C保持30分鐘後，放冷至室溫，並進行過濾。得到的聚醯亞胺樹脂粉末利用甲醇600g洗淨，過濾後，利用乾燥機進行185°C、10小時乾燥，得到了256g之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂2(以下，亦簡稱為「聚醯亞胺樹脂2」)之粉末。

聚醯亞胺樹脂2之Tm係344°C，Tg係166°C，Tc係299°C，溶解熱係40mJ/mg，結晶熱係35mJ/mg，Mw係36,000。

[(0087)]

製造例1~2得到的聚醯亞胺樹脂的組成及評價結果顯示於表1。且，表1中的四羧酸成分及二胺成分的莫耳%，係由聚醯亞胺樹脂製造時的各成分的投料量算出的值。

[(0088)]

[表1]

表 1

		四羧酸成分 (全部四羧酸成分中的莫耳%)		二胺成分 (全部二胺成分中的莫耳%)		(1)/(1)+(2) (莫耳%) *1	未離解的 由四羧酸成分 及二胺成分 (莫耳%)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	溶解熱 Hm (mJ/mg)	結晶熱 Hc (mJ/mg)	半結晶化 時間 (秒)	Mw
		PMDA	1,3-BAC	OMDA	n-OC6A									
製造例1	聚醯亞胺 樹脂1	100	35	65	35	0.01	323	184	265	26.7	30.0	<20	35,000	
製造例2	聚醯亞胺 樹脂2	100	20	80	20	0.01	344	166	299	39.8	35.8	未測定	36,000	

\*1:聚醯亞胺樹脂1之(1)係四羧酸成分中對式(1)之四羧酸成分(1)之合計的莫耳%。

[(0089)]

表1中的簡稱如下述。

・PMDA：均苯四甲酸二酐

- 1,3-BAC；1,3-雙(胺基甲基)環己烷
- OMDA；1,8-辛二胺
- n-OcA；正辛胺

**【0090】**

## 實施例1(樹脂組成物、成形體之製作及評價)

將製造例1得到的聚醯亞胺樹脂1之粉末，及係成分(B)之聚(2,6-二甲基-1,4-苯醌)(Polyxylenol Singapore Pte Ltd製「PX100F」， $T_g=207^{\circ}\text{C}$ ，氯仿中測得之於 $30^{\circ}\text{C}$ 的固有黏度 $=0.37\text{dL/g}$ )之粉末以表2所示之比例乾摻混後，使用同方向旋轉雙軸混練擠製機(PARKER CORPORATION(股)製「HK-25D」，螺桿徑 $25\text{mm}\Phi$ ， $L/D=41$ )，以料筒溫度 $330\sim 340^{\circ}\text{C}$ 、螺桿轉速 $120\text{rpm}$ 之條件進行熔融混練並擠製。將藉由擠製機擠製後之股線予以氣冷後，利用造粒機(Hoshi plastic(股)製「FAN CUTTER FC-Mini-4/N」)進行丸粒化。將得到的丸粒進行 $80^{\circ}\text{C}$ 、12小時乾燥後，使用於射出成形。

使用射出成形機(發那科(股)製「ROBOSHOT  $\alpha$ -S30iA」)，以料筒溫度 $360^{\circ}\text{C}$ 、模具溫度 $180^{\circ}\text{C}$ 、成形循環72秒進行射出成形，來製作使用於前述評價之特定形狀的射出成形體。

使用得到的丸粒或射出成形體，利用前述方法進行各種評價。結果顯示於表2。

**【0091】**

## 實施例2、比較例2~4

以表2所示比例使用製造例1得到的聚醯亞胺樹脂1之粉末、及聚(2,6-二甲基-1,4-苯醌)之粉末「PX100F」，於成形循環 $65\sim 72$ 秒之範圍(實施例2：73秒、比

較例2：65秒、比較例3：67秒、比較例4：77秒)進行射出成形，除此之外，以與實施例1同樣之方式製作丸粒及射出成形體，並進行各種評價。結果顯示於表2。

### 【0092】

#### 比較例1

將製造例1得到的聚醯亞胺樹脂1之粉末使用Labo Plasto Mill (東洋精機製作所(股)製)並以料筒溫度360°C、螺桿轉速150rpm進行熔融混練並擠製。將藉由擠製機擠製後之股線予以氣冷後，利用造粒機(Hoshi plastic(股)製「FAN CUTTER FC-Mini-4/N」)進行丸粒化。將得到的丸粒進行150°C、12小時乾燥後，使用於射出成形。

使用射出成形機(發那科(股)製「ROBOSHOT  $\alpha$ -S30iA」)，以料筒溫度350°C、模具溫度200°C、成形循環50秒進行射出成形，來製作使用於前述評價(HDT測定)之特定形狀的射出成形體。

使用得到的丸粒或射出成形體，利用前述方法進行各種評價。結果顯示於表2。

### 【0093】

#### [表2]

表 2

			單位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	實施例 1	實施例 2	比較例 4
組成	(A)	聚醯亞胺樹脂1	質量%	100	70	50	30	10	
	(B)	PX100L <sub>1</sub>	質量%		30	50	70	90	100
	(B)/{(A)+(B)}		—	0.00	0.30	0.50	0.70	0.90	1.00
評價結果	熱物性	熔點(Tm)	°C	323	322	322	323	325	—
		玻璃轉移溫度(Tg)	°C	184	202	206	209	208	207
		結晶化溫度(Tc)	°C	266	269	251	250	249	—
		溶解熱(ΔH)	kJ/eng	26.7	19.1	13.2	9.3	3.6	—
		結晶熱(ΔC)	kJ/eng	30.0	19.8	12.8	8.0	2.8	—
	介電特性	HDT (荷重1.8MPa)	°C	170	179	183	191	194	195
		介電常數(Df)	—	2.68	/	/	/	2.46	/
		介電正切(tg)	—	0.004	/	/	/	0.003	/
	阻燃性	氧指數	—	25.5	24.0	27.5	32.0	32.5	30.0

[(0094)]

如表2所示，可知由實施例1~2之樹脂組成物構成的成形體，相較於比較例1~4之成形體，氧指數提升，且阻燃性較高。

[(0095)]

比較例5~6、實施例3~4

以表3所示比例使用製造例2得到的聚醯亞胺樹脂2、係成分(B)之聚(2,6-二甲基-1,4-苯醯)(Polyxylenol Singapore Pic Ltd製「PX100L<sub>1</sub>」，Tg 210°C，氣仿中測得之於30°C的固有黏度 0.4/dL/g)之粉末，除此之外，以與實施例1同樣之方式製作丸粒及射出成形體，並進行氧指數的測定。結果顯示於表3。

[(0096)]

[表3]

表 3

組成	(A)	聚醯亞胺樹脂 2	單位	比較例	比較例	實施例	實施例
				5	6	3	4
	(B)	PX100F	質量%	100	90	30	10
			質量%		10	70	90
	(B)/(A)+(B)			—	0.00	0.10	0.70
評價結果	阻燃性	氧指數	—	26.0	22.0	28.0	30.5

[(0097)]

如表3所示，可知由實施例3~4之樹脂組成物構成的成形體相較於比較例5~6之成形體，氧指數亦較高，為高阻燃性。

[(0098)]

表2~3所示之各成分的詳細內容如下述。

&lt;成分(A)&gt;

·聚醯亞胺樹脂 1：製造例1得到的結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂 1

·聚醯亞胺樹脂 2：製造例2得到的結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂 2

&lt;成分(B)&gt;

·PX100F：聚(2,6-二甲基-1,4-苯醯)，Polyxylenol Singapore Pte Ltd 製

「PX100F」，T<sub>g</sub> 20°C，氣仿中測得之於30°C的固有黏度 0.3/dl/g

·PX100L：聚(2,6-二甲基-1,4-苯醯)，Polyxylenol Singapore Pte Ltd 製

「PX100L」，T<sub>g</sub> 210°C，氣仿中測得之於30°C的固有黏度 0.4/dl/g

[(0099)]

再者，實施例1得到的丸粒的形貌藉由以下方法進行確認。

將實施例1得到的丸粒使用超薄切片機(徠卡顯微系統製「TEM UC7」，沿著和圖1所示之丸粒的流動方向(MCD)垂直的方向(即，以鑿出ED剖面之方式)截斷，來製作超薄切片。圖1中，1為丸粒，2為超薄切片。

將該切片於四氧化釷之氣相中染色30分鐘後，使用場發射型掃描型穿透電子顯微鏡(FE-STEM，蔡司製「Gemini SEM500」)，以加速電壓：30kV、管柱模式：正常、孔徑大小：20 $\mu\text{m}$ 、操作距離：3.6mm、檢測訊號：aSTEM A、觀察倍率：1萬倍之條件，使用STEM檢測器穿透觀察(圖2)。圖2的觀察畫面中，暗的部分為染色部，亮的部分相當於非染色部。觀察畫面中，顏色濃的部分，判斷為容易被四氧化釷染色之樹脂(B)所構成。

由圖2可知實施例1得到的丸粒中，聚醯亞胺樹脂(A)及樹脂(B)會形成微相分離結構(海島結構)。又，推測聚醯亞胺樹脂(A)形成島部，樹脂(B)形成海部。

### 【0100】

實施例1A(薄膜之製作及評價，以及該薄膜與銅箔的黏接性評價)

#### <薄膜之製作>

將實施例1得到的樹脂組成物之丸粒於150 $^{\circ}\text{C}$ 進行10小時乾燥後，投入具備寬150mm之T模頭的 $\phi$  20mm單軸擠製成形機，於樹脂溫度350 $\sim$ 360 $^{\circ}\text{C}$ 進行熔融混練。將經熔融混練的樹脂組成物從單軸擠製成形機的T模頭連續擠製，其後，藉由140 $^{\circ}\text{C}$ 之係冷卻輥之金屬輥進行冷卻，得到了厚度70 $\mu\text{m}$ 之薄膜。

於此， $\phi$  20mm單軸擠製成形機的溫度設定為335 $\sim$ 340 $^{\circ}\text{C}$ ，T模頭的溫度設定為335 $^{\circ}\text{C}$ 。

### 【0101】

#### <薄膜與銅箔的黏接性>

準備了利用前述方法製作的10cm $\times$ 10cm之薄膜3，及10cm $\times$ 10cm $\times$ 厚度12 $\mu\text{m}$ 之銅箔4(壓延銅箔，JX金屬(股)「TQ-MS-VSP」)。於脫模紙(材質：PTFE)上，如圖3(a)所示，按銅箔4、薄膜3之順序進行載置且使銅箔4與薄膜3重疊1cm(圖3(a))

中的 $d=1\text{cm}$ )。在其上再載置1片脫模紙，並使用熱傾斜試驗機(東洋精機製作所(股)製，加熱器：上部側)進行熱密封。熱密封條件，係於溫度 $250^{\circ}\text{C}$ 、壓力 $0.4\text{MPa}$ (錶壓)進行60秒。

熱密封後除去脫模紙，並沿著圖3(a)所示的薄膜之MD方向進行切割，製作了寬 $1\text{cm}$ 的條狀之試驗片(圖3(b))。圖3(b)中的薄膜3'與銅箔4'的黏接面積係 $1\text{cm}^2$ 。

然後，拿著得到的試驗片之薄膜3'的短邊，在如圖4般以長邊成為平行於重力方向之方式進行懸吊時，若下側的銅箔4'未於30秒以內落下則判斷為具黏接性。

#### 【0102】

##### <拉伸黏接強度>

利用與前述「薄膜與銅箔的黏接性」評價同樣的方法製作試驗片，並使用於評價。於萬能試驗機(東洋精機製作(股)所製「Strograph VG」)的夾具，將前述試驗片以上側為薄膜，下側為銅箔，並使長邊成為平行於重力方向之方式進行設置。按照JIS K 6849-1994，利用溫度： $23^{\circ}\text{C}$ 、試驗範圍： $200\text{N}$ 、試驗速度： $5\text{mm/分}$ 之條件進行拉伸剪切試驗，來求得拉伸黏接強度( $\text{N/cm}^2$ )。

#### 【0103】

##### 實施例2A

將薄膜的製作中使用的樹脂組成物變更為實施例2得到的樹脂組成物，除此之外，以與實施例1A同樣的方法來製作薄膜，並進行評價。結果顯示於表4。

#### 【0104】

##### [表4]

表 4

			單位	實施例	實施例
				1A	2A
組成	(A)	聚醯亞胺樹脂1	質量%	30	10
	(B)	PX100F	質量%	70	90
薄膜厚度			$\mu\text{m}$	70	70
評價 結果	黏接性	薄膜與銅箔的黏接性	--	有	有
		拉伸黏接強度(薄膜-銅箔)	$\text{N}/\text{cm}^2$	28.0	19.5

〔0105〕

由表4可知，由本發明之樹脂組成物構成之薄膜對於銅箔具有黏接性，故亦能使用於覆銅帶基板等金屬箔帶基板。

〔產業上利用性〕

〔0106〕

藉由本發明，可以提供即使阻燃劑的使用量少，或不使用仍可展現高阻燃性的樹脂組成物及成形體。

〔符號說明〕

〔0107〕

1:丸粒

2:超薄切片

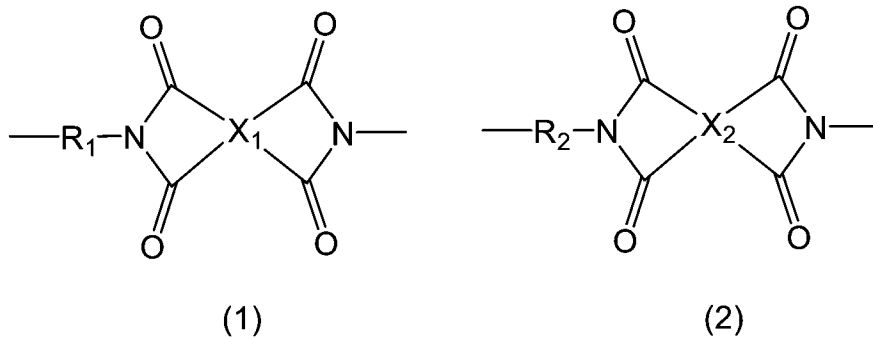
3,3':薄膜

4,4':銅箔

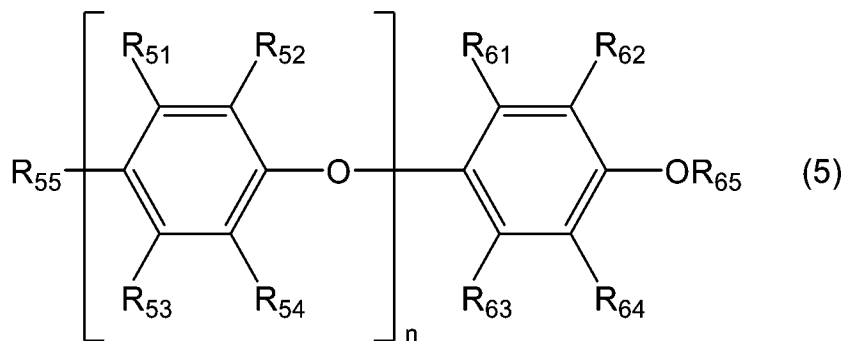
## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種樹脂組成物，含有聚醯亞胺樹脂(A)及下式(5)表示的樹脂或其酸改性物(B)，該聚醯亞胺樹脂(A)包含下式(1)表示的重複構成單元及下式(2)表示的重複構成單元，且該式(1)之重複構成單元之含量相對於該式(1)之重複構成單元及該式(2)之重複構成單元之合計的含有比例為20~70莫耳%，該成分(B)之含有質量相對於該成分(A)及該成分(B)之合計含有質量的比例 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 超過0.50，



$R_1$ 為含至少1個脂環烴結構的碳數6~22之2價基， $R_2$ 為碳數5~16之2價鏈狀脂肪族基， $X_1$ 及 $X_2$ 各自獨立地為含至少1個芳香環的碳數6~22之4價基，



$R_{51} \sim R_{55}$ 、及 $R_{61} \sim R_{64}$ 各自獨立地為氫原子、羥基、或碳數1~4之烷基， $R_{65}$ 係氫原子或碳數1~4之烷基， $n$ 為重複構成單元數，且為10以上之數。

### 【請求項2】

如請求項1之樹脂組成物，其中，該樹脂組成物中的該成分(A)及該成分(B)之合計含量為50質量%以上。

**【請求項3】**

如請求項1或2之樹脂組成物，其中，於氯仿中在30°C之溫度下測得的該成分(B)之固有黏度為0.20~0.60dL/g。

**【請求項4】**

如請求項1至3中任一項之樹脂組成物，其中，該樹脂組成物為於超過該成分(A)的熔點的溫度下熔融混練而得。

**【請求項5】**

如請求項1至4中任一項之樹脂組成物，其中，由該樹脂組成物構成之丸粒具有微相分離結構。

**【請求項6】**

一種成形體，包含如請求項1至5中任一項之樹脂組成物。

**【請求項7】**

如請求項6之成形體，其中，該成形體為射出成形體。

**【請求項8】**

如請求項6或7之成形體，其中，按照JIS K 7201：1995測定之厚度4mm的該成形體的氧指數為28以上。

【發明圖式】

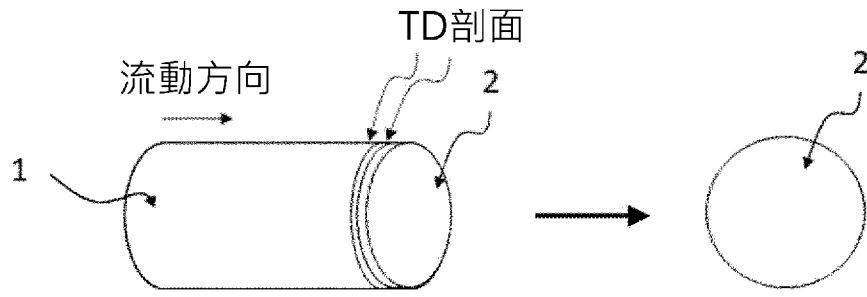


圖 1

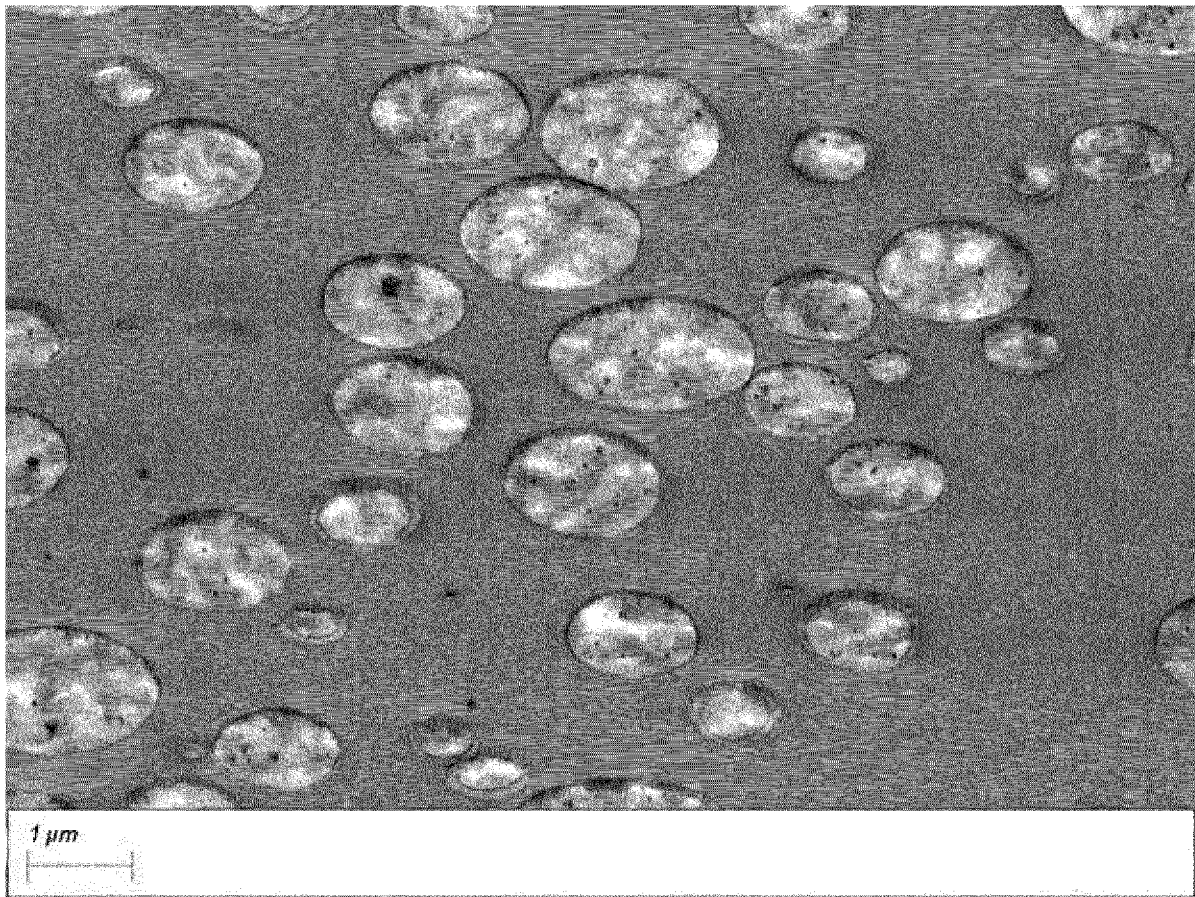


圖 2

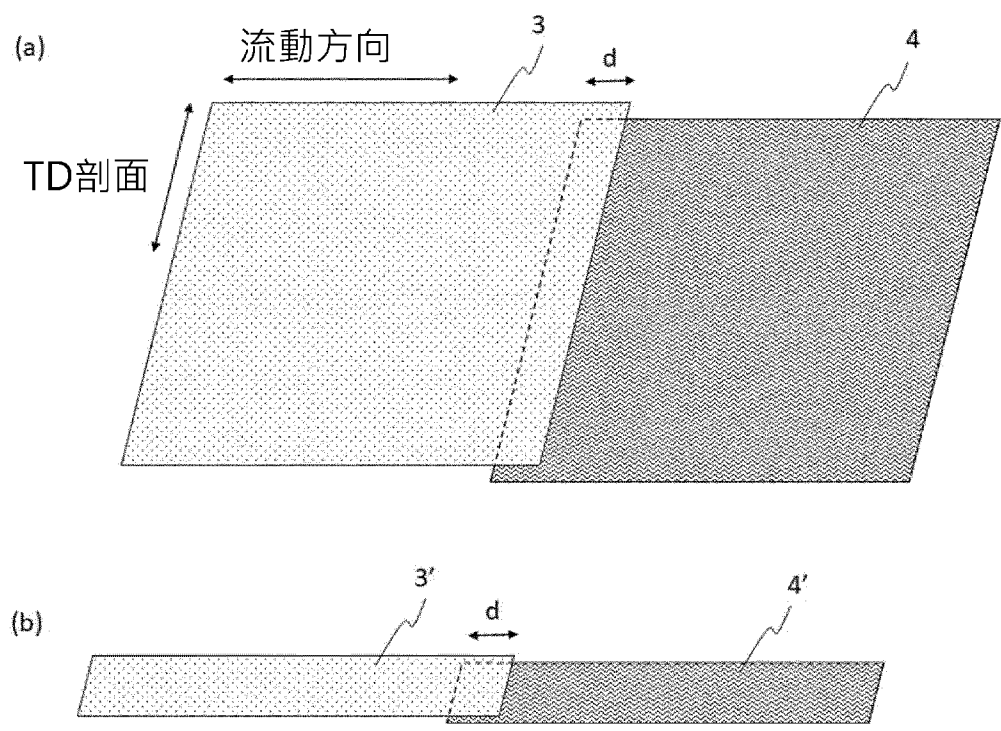


圖 3

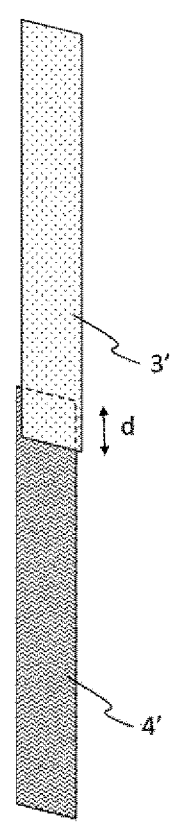


圖 4