



(21)申請案號：113125755

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 10 日

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

C08K5/51 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

C08J3/20 (2006.01)

(30)優先權：2023/08/02 日本

2023-126036

(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：藤井良輔 FUJII, RYOSUKE (JP)；酒井敦史 SAKAI, ATSUSHI (JP)；佐藤勇希 SATO, YUUKI (JP)

(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

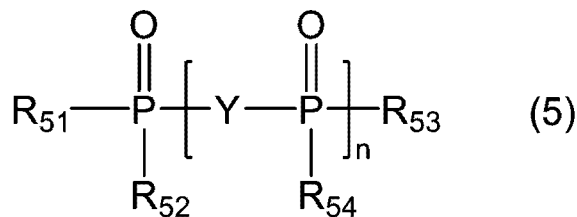
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

聚醯亞胺樹脂組成物、成形體及其製造方法、金屬箔疊層板

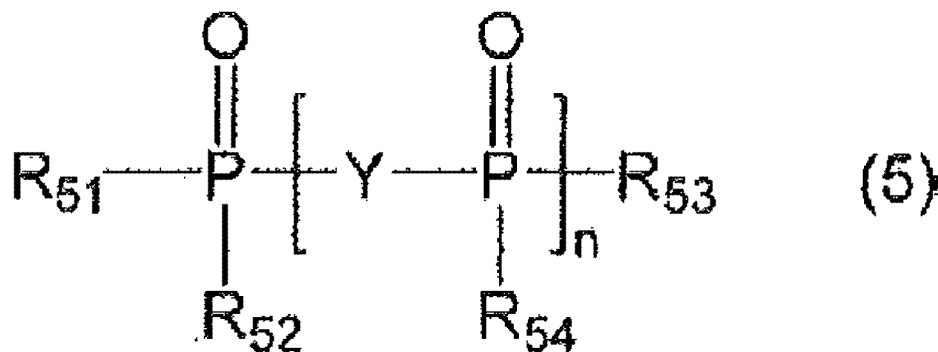
(57)摘要

本發明係含有預定結構之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)及下式(5)表示之含磷化合物(B)之聚醯亞胺樹脂組成物、含有其之成形體及其製造方法、以及金屬箔疊層板。



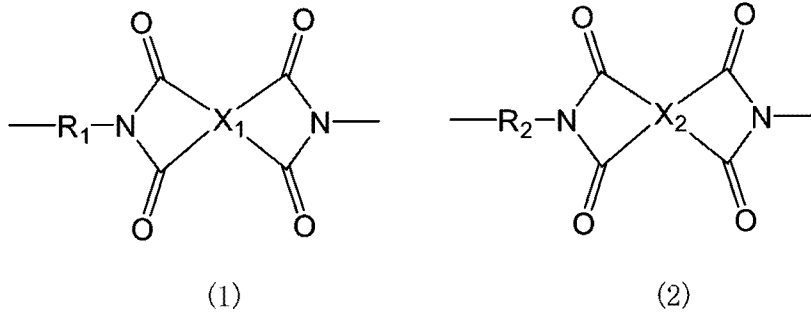
R₅₁~R₅₄ 各自獨立地為碳數 1~12 之烴基，Y 係-R₅₅-Z-R₅₆-表示之 2 價基，R₅₅ 及 R₅₆ 各自獨立地為單鍵或碳數 1~12 之伸烷基，Z 係伸芳基，n 係 1~10 之整數。

A polyimide resin composition containing a crystalline thermoplastic polyimide resin (A) of a predetermined structure and a phosphorus-containing compound (B) represented by the following formula (5), a molded body containing the same and manufacturing method thereof, and a metal foil laminate.



(R₅₁ to R₅₄ are each independently a hydrocarbon group having 1 to 12 carbon atoms. Y is a divalent group represented by -R₅₅-Z-R₅₆-. R₅₅ and R₅₆ are each independently a single bond or an alkylene group having 1 to 12 carbon atoms, and Z is an arylene group. n is an integer from 1 to 10.)

特徵化學式：



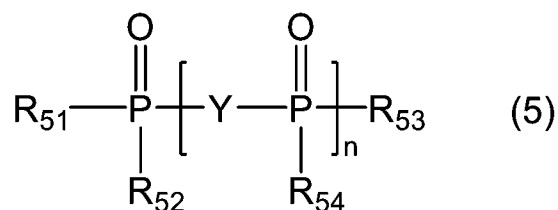
【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚醯亞胺樹脂組成物、成形體及其製造方法、金屬箔疊層板

【英文發明名稱】 POLYIMIDE RESIN COMPOSITION, MOLDED BODY AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND GOLD FOIL LAMINATE

【中文】

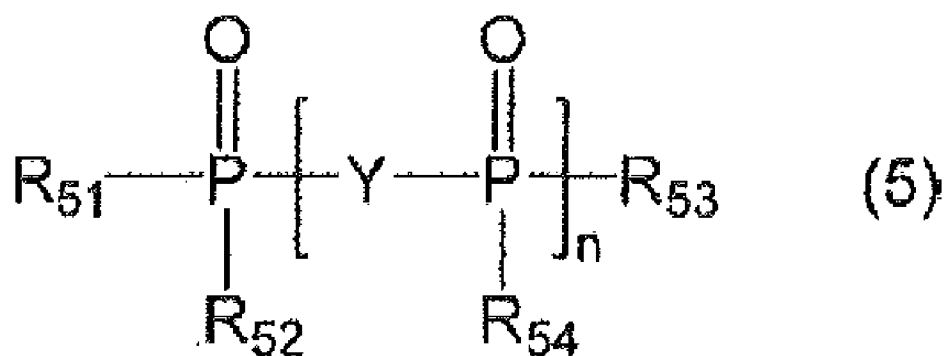
本發明係含有預定結構之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)及下式(5)表示之含磷化合物(B)之聚醯亞胺樹脂組成物、含有其之成形體及其製造方法、以及金屬箔疊層板。



R₅₁~R₅₄各自獨立地為碳數1~12之烴基，Y係-R₅₅-Z-R₅₆-表示之2價基，R₅₅及R₅₆各自獨立地為單鍵或碳數1~12之伸烷基，Z係伸芳基，n係1~10之整數。

【英文】

A polyimide resin composition containing a crystalline thermoplastic polyimide resin (A) of a predetermined structure and a phosphorus-containing compound (B) represented by the following formula (5), a molded body containing the same and manufacturing method thereof, and a metal foil laminate.

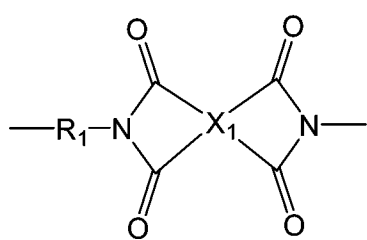


(R₅₁ to R₅₄ are each independently a hydrocarbon group having 1 to 12 carbon atoms. Y is a divalent group represented by -R₅₅-Z-R₅₆-. R₅₅ and R₅₆ are each independently a single bond or an alkylene group having 1 to 12 carbon atoms, and Z is an arylene group. n is an integer from 1 to 10.)

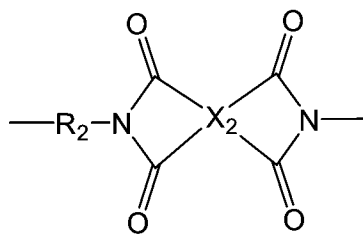
【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



(1)



(2)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚醯亞胺樹脂組成物、成形體及其製造方法、金屬箔疊層板

【英文發明名稱】 POLYIMIDE RESIN COMPOSITION, MOLDED BODY AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND GOLD FOIL LAMINATE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於聚醯亞胺樹脂組成物、成形體及其製造方法、金屬箔疊層板。

【先前技術】

【0002】

聚醯亞胺樹脂由於分子鏈之剛直性、共振穩定化、強化學鍵而係具有高熱穩定性、高強度、高耐溶劑性之有用的工程塑膠，被應用在廣泛的領域。

聚醯亞胺樹脂雖然係高耐熱性，另一方面，不會展現熱塑性而有成形加工性低之問題，近年來，亦有人報告具有熱塑性之聚醯亞胺樹脂。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夠應用於可在係汎用的熱塑性樹脂之尼龍、聚酯所無法應用的嚴酷環境下使用之成形體。

【0003】

熱塑性樹脂之中結晶性熱塑性樹脂具有熔點，且於高溫會表現流動性，故能夠容易且便宜地成形加工。

針對含結晶性熱塑性樹脂之樹脂材料之熱成形，該樹脂之結晶化速度之控制變得重要。例如專利文獻1提供一種樹脂組成物，其含有預定結構之液晶聚合

物及聚醯亞胺樹脂，目的為改善結晶化速度高，且熔融時之彈性會下降之液晶聚合物在熔融成形時之操作性等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]國際公開第2022/004471號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

就專利文獻1之揭示技術中使用之液晶聚合物而言結晶化速度高，故藉由降低結晶化速度會使熔融成形時之操作性提升。反觀，根據結晶性熱塑性樹脂之種類，亦有改善熔融成形時之成形週期等為目的，使該樹脂之結晶化速度提升為理想之情況。

本發明之課題係提供包含預定結構之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂，且比起該樹脂單獨之情況結晶化速度經提升之聚醯亞胺樹脂組成物、含有其之成形體及其製造方法、以及金屬箔疊層板。

[解決課題之手段]

【0006】

本發明人們發現含有將特定不同的聚醯亞胺結構單元按特定的比率組合之聚醯亞胺樹脂、及具有特定結構之含磷化合物之聚醯亞胺樹脂組成物可以解決上述課題。

即本發明係關於下述。

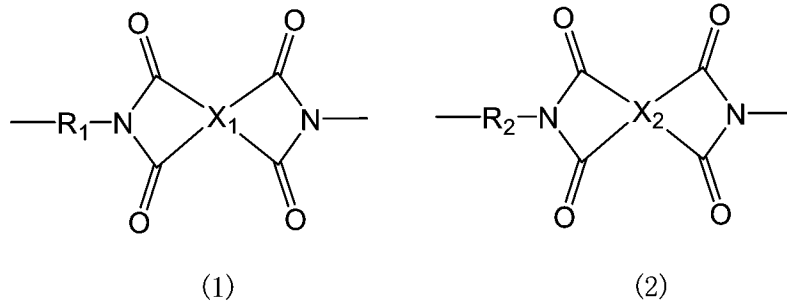
[1] 一種聚醯亞胺樹脂組成物，含有：

第 2 頁，共 40 頁(發明說明書)

結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)，包含下式(1)表示之重複構成單元及下式(2)表示之重複構成單元，且該式(1)之重複構成單元相對於該式(1)之重複構成單元與該式(2)之重複構成單元之合計之含有比為15~70莫耳%、及

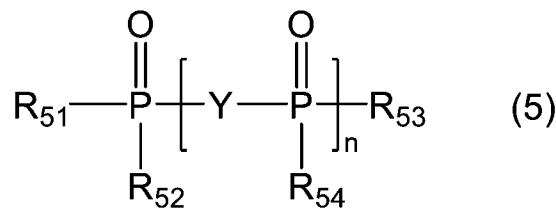
下式(5)表示之含磷化合物(B)，

[化1]



R_1 係含至少1個脂環烴結構之碳數6~22之2價基， R_2 係碳數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個芳香環之碳數6~22之4價基，

[化2]



R_{51} ~ R_{54} 各自獨立地為碳數1~12之烴基， Y 係- R_{55} - Z - R_{56} -表示之2價基， R_{55} 及 R_{56} 各自獨立地為單鍵或碳數1~12之伸烷基， Z 係伸芳基， n 係1~10之整數。

[2] 如[1]之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，該聚醯亞胺樹脂組成物中之該含磷化合物(B)之含量，相對於該結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)100質量份，為0.5~30質量份。

[3] 如[1]或[2]之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，該聚醯亞胺樹脂組成物中之該結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)及該含磷化合物(B)之合計含量為50質量%以上。

[4] 如[1]至[3]中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，該式(5)中， R_{51} ~ R_{54} 係苯基， n 為1。

[5] 如[1]至[4]中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，於令由該聚醯亞胺樹脂組成物構成之丸粒之熔點為 $T_m(^{\circ}\text{C})$ ，且令結晶化溫度為 $T_c(^{\circ}\text{C})$ 時， T_m-T_c 為 50°C 以下。

[6] 一種成形體，包含如[1]至[5]中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物。

[7] 一種成形體之製造方法，包含下列步驟：

將如[1]至[5]中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物於超過該含磷化合物(B)之熔點之溫度進行熔融混練。

[8] 一種金屬箔疊層板，具有由如[6]之成形體構成之層及由金屬箔構成之層。

[發明之效果]

【0007】

藉由本發明，可以提供包含預定結構之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂，且比起該樹脂單獨之情況結晶化速度經提升之聚醯亞胺樹脂組成物、含有其之成形體及其製造方法、以及金屬箔疊層板。

【實施方式】

【0008】

[定義]

本說明書中所謂「結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂」，係指同時具有熔點及玻璃轉移溫度之聚醯亞胺樹脂。

本說明書中，本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之結晶化速度是否比結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)單獨之情況更提升，係將熔點 T_m 與結晶化溫度 T_c 之差 $T_m-T_c(^{\circ}\text{C})$ 作為指標來判斷。聚醯亞胺樹脂組成物之 $T_m-T_c(^{\circ}\text{C})$ 之值比結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)單獨之情況更小時，可以視為結晶化速度提升了。

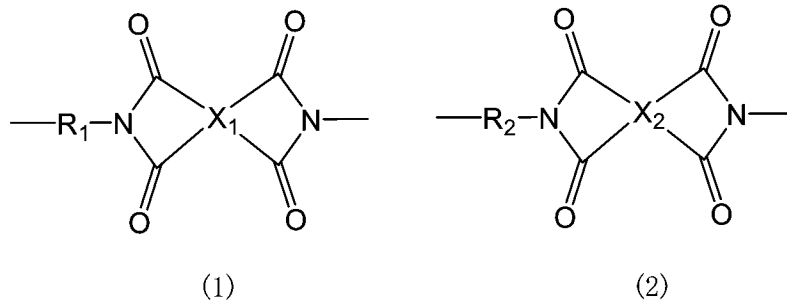
熔點、玻璃轉移溫度、結晶化溫度，可以使用示差掃描熱量計，並藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0009】

[聚醯亞胺樹脂組成物]

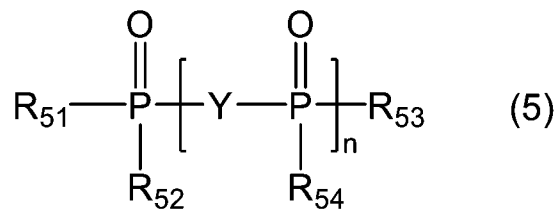
本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，含有結晶性聚醯亞胺樹脂(A)及下式(5)表示之含磷化合物(B)，該結晶性熱可塑性聚醯亞胺樹脂(A)包含下式(1)表示之重複結構單元及下式(2)表示之重複結構單元，且該式(1)之重複結構單元相對於該式(1)之重複結構單元及該式(2)之重複結構單元之合計之含有比為15~70莫耳%。

[化3]



R_1 係含至少1個脂環烴結構之碳數6~22之2價基， R_2 係碳數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個芳香環之碳數6~22之4價基。

[化4]



R_{51} ~ R_{54} 各自獨立地為碳數1~12之烴基，Y係- R_{55} -Z- R_{56} -表示之2價基， R_{55} 及 R_{56} 各自獨立地為單鍵或碳數1~12之伸烷基，Z係伸芳基，n係1~10之整數。

【0010】

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物藉由組合以上述特定比率組合特定不同之聚醯亞胺構成單元而成之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)(以下，亦簡稱為「聚醯亞

胺樹脂(A)」)與特定含磷化合物(B)(以下，亦簡稱為「化合物(B)」)，而為比起聚醯亞胺樹脂(A)單獨之情況結晶化速度經提升之樹脂組成物。

本發明中獲得上述效果之理由雖尚未明瞭，據認為如下述。

一般而言，結晶性熱塑性樹脂之結晶化速度提升會使用結晶核劑等。據認為在結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)中添加了化合物(B)時，化合物(B)會發揮與結晶核劑同樣之作用，該情況中，會發揮使得到的樹脂組成物之結晶化溫度 T_c 上昇之效果。

又，有時亦使用無機化合物作為結晶核劑。無機化合物通常不具有熔點、或具有超過 400°C 之高熔點，但化合物(B)係具有與結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)同程度或比其更低之熔點之有機化合物，故若於結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)添加化合物(B)，會發揮使得到的樹脂組成物之熔點 T_m 降低之效果。因此，據認為 T_m-T_c 之值會變得比結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)單獨之情況更低，而結晶化速度會提升。

【0011】

再者本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，藉由含有聚醯亞胺樹脂(A)及化合物(B)兩者，會抑制熔融混練時之聚醯亞胺樹脂(A)之分子量下降，且可以達成高阻燃性。就該理由而言，推測於熔融混練時聚醯亞胺樹脂(A)-化合物(B)間之一部分，於不會損失熔融時流動性之範圍會形成交聯，據認為藉此可獲得抑制分子量下降之效果、及阻燃性提升之效果。又化合物(B)係阻燃性高之含磷原子之化合物，且亦擁有不具有酯結構故耐熱性高之特徵。因此，據認為即使添加於熔點及玻璃轉移溫度較高之聚醯亞胺樹脂(A)，並於超過聚醯亞胺樹脂(A)之熔點之溫度進行熔融混練仍不易熱分解，阻燃性提升之效果高。

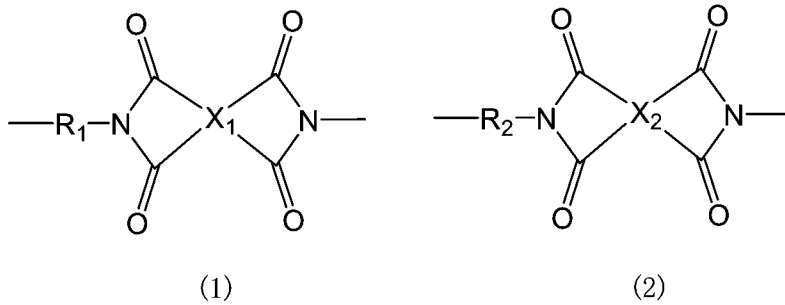
【0012】

<結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)>

第 6 頁，共 40 頁(發明說明書)

本發明中使用之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)，含有下式(1)表示之重複結構單元及下式(2)表示之重複結構單元，且該式(1)之重複結構單元相對於該式(1)之重複結構單元及該式(2)之重複結構單元之合計之含有比係15~70莫耳%。

[化5]



R_1 係含至少1個脂環族結構之碳數6~22之2價基， R_2 係碳數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個芳香環之碳數6~22之4價基。

【0013】

本發明中使用之聚醯亞胺樹脂(A)係結晶性熱塑性樹脂，其形態宜為粉末或丸粒。熱塑性聚醯亞胺樹脂，有別於例如：在以聚醯胺酸等聚醯亞胺前驅物之狀態成形後，將醯亞胺環予以閉環而形成的不具玻璃轉移溫度(Tg)之聚醯亞胺樹脂、或是在低於玻璃轉移溫度之溫度下會分解之聚醯亞胺樹脂。

【0014】

關於式(1)之重複結構單元，詳述如下。

R_1 係含有至少1個脂環族結構之碳數6~22之2價基。此處，脂環族結構，意指衍生自脂環族化合物之環，該脂環族化合物可以係飽和亦可以係不飽和，可以係單環亦可以係多環。

脂環族結構，可示例：環己烷環等環烷環、環己烯等環烯環、降莖烷環等雙環烷環、及降莖烯等雙環烯環，但並不受限於此等。此等之中，宜為環烷環，較宜為碳數4~7之環烷環，更宜為環己烷環。

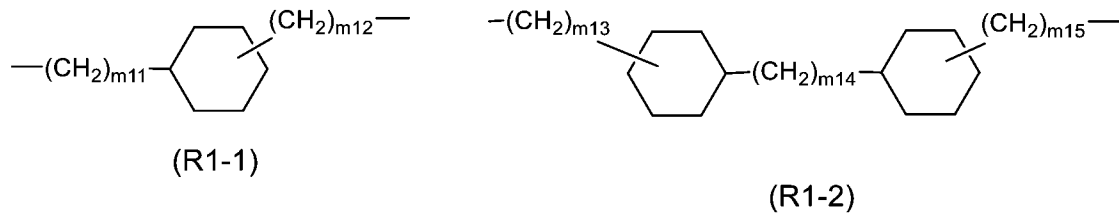
R_1 之碳數係6~22，宜為8~17。

R₁含有至少1個脂環族烴結構，宜含有1~3個。

【0015】

R₁宜為下式(R1-1)或(R1-2)表示之2價基。

[化6]

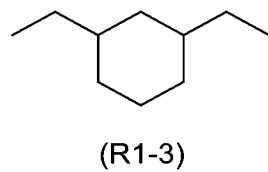


m₁₁及m₁₂各自獨立地係0~2之整數，宜為0或1。m₁₃~m₁₅各自獨立地係0~2之整數，宜為0或1。

【0016】

R₁特宜為下式(R1-3)表示之2價基。

[化7]



另外，上述式(R1-3)表示之2價基中，2個亞甲基相對於環己烷環的位置關係可以係順式亦可以係反式，此外，順式與反式之比可以係任意值。

【0017】

X₁係含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價基。前述芳香環可以係單環亦可以係縮合環，可示例為：苯環、萘環、蔥環、及稠四苯環，但並不受限於此等。此等之中，宜為苯環及萘環，較宜為苯環。

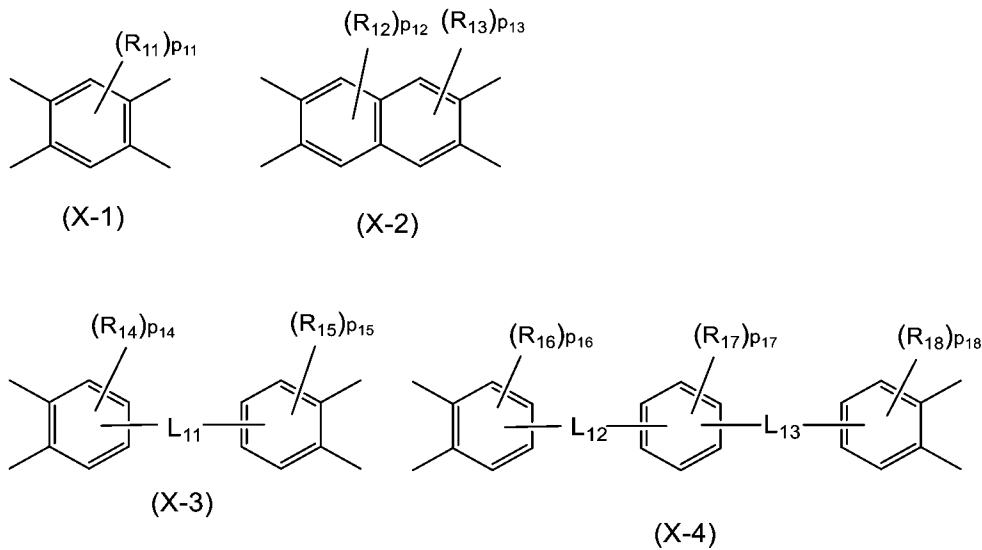
X₁之碳數係6~22，宜為6~18。

X₁含有至少1個芳香環，宜含有1~3個。

【0018】

X₁宜為下式(X-1)~(X-4)中任一者表示之4價基。

[化8]



R_{11} ~ R_{18} 各自獨立地係碳數1~4之烷基。 p_{11} ~ p_{13} 各自獨立地係0~2之整數，宜為0。 p_{14} 、 p_{15} 、 p_{16} 及 p_{18} 各自獨立地係0~3之整數，宜為0。 p_{17} 係0~4之整數，宜為0。 L_{11} ~ L_{13} 各自獨立地係單鍵、醚基、羰基或碳數1~4之伸烷基。

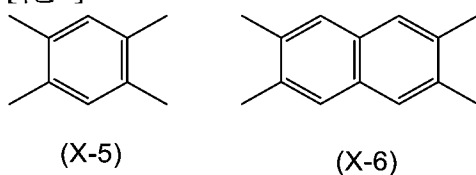
另外， X_1 係含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價基，故式(X-2)中之 R_{12} 、 R_{13} 、 p_{12} 及 p_{13} 係以式(X-2)表示之4價基之碳數會落入10~22之範圍之方式予以選擇。

同樣地，式(X-3)中之 L_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 p_{14} 及 p_{15} 係以式(X-3)表示之4價基之碳數會落入12~22之範圍之方式予以選擇，式(X-4)中之 L_{12} 、 L_{13} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 p_{16} 、 p_{17} 及 p_{18} 係以式(X-4)表示之4價基之碳數會落入18~22之範圍之方式予以選擇。

【0019】

X_1 特宜為下式(X-5)或(X-6)表示之4價基。

[化9]



【0020】

然後，關於式(2)之重複結構單元，詳述如下。

R_2 係碳數5~16之2價鏈狀脂肪族基，宜為碳數6~14，較宜為碳數7~12，更宜為碳數8~10。此處，鏈狀脂肪族基意指衍生自鏈狀脂肪族化合物的基，該鏈狀脂肪族化合物可以係飽和亦可以係不飽和，可以係直鏈狀亦可以係分支狀，亦可含有氧原子等雜原子。

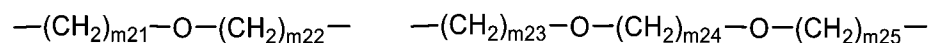
R_2 宜為碳數5~16之伸烷基，較宜為碳數6~14，更宜為碳數7~12之伸烷基，其中，宜為碳數8~10之伸烷基。前述伸烷基，可以係直鏈伸烷基亦可以係分支伸烷基，宜為直鏈伸烷基。

R_2 宜為選自由伸辛基及伸癸基構成之群組中之至少1種，特宜為伸辛基。

【0021】

此外， R_2 之其他理想的態樣，可舉例：含有醚基之碳數5~16之2價鏈狀脂肪族基。該碳數宜為碳數6~14，較宜為碳數7~12，更宜為碳數8~10。其中，宜為下式(R2-1)或(R2-2)表示之2價基。

[化10]



(R2-1)

(R2-2)

m_{21} 及 m_{22} 各自獨立地係1~15之整數，宜為1~13，較宜為1~11，更宜為1~9。

m_{23} ~ m_{25} 各自獨立地係1~14之整數，宜為1~12，較宜為1~10，更宜為1~8。

另外， R_2 係碳數5~16(宜為碳數6~14，較宜為碳數7~12，更宜為碳數8~10)之2價鏈狀脂肪族基，故式(R2-1)中之 m_{21} 及 m_{22} ，係以式(R2-1)表示之2價基之碳數會落入5~16(宜為碳數6~14，較宜為碳數7~12，更宜為碳數8~10)之範圍之方式予以選擇。亦即， $m_{21}+m_{22}$ 係5~16(宜為6~14，較宜為7~12，更宜為8~10)。

同樣地，式(R2-2)中之 m_{23} ~ m_{25} ，係以式(R2-2)表示之2價基之碳數會落入5~16(宜為碳數6~14，較宜為碳數7~12，更宜為碳數8~10)之範圍之方式予以選

擇。亦即， $m_{23}+m_{24}+m_{25}$ 係5~16(宜為碳數6~14，較宜為碳數7~12，更宜為碳數8~10)。

【0022】

X_2 係與式(1)中之 X_1 為同樣定義，理想的態樣亦相同。

【0023】

式(1)之重複結構單元相對於式(1)之重複結構單元與式(2)之重複結構單元之合計之含有比係15~70莫耳%。式(1)之重複結構單元之含有比係上述範圍時，即使在一般的射出成形週期中，仍能夠使聚醯亞胺樹脂充分地結晶化。該含量比若未達15莫耳%則成形加工性降低，若超過70莫耳%則結晶性降低，故耐熱性會降低。

式(1)之重複結構單元相對於式(1)之重複結構單元與式(2)之重複結構單元之合計之含有比，就表現高結晶性之觀點而言，宜為65莫耳%以下，較宜為60莫耳%以下，更宜為50莫耳%以下，再更宜為未達40莫耳%，就表現高結晶性之觀點而言，再更宜為35莫耳%以下。

上述含有比，就成形加工性之觀點而言，宜為20莫耳%以上。

【0024】

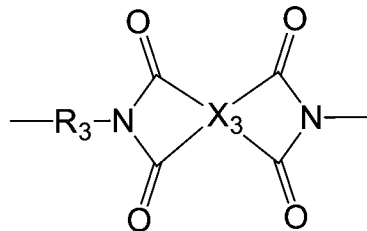
式(1)之重複結構單元與式(2)之重複結構單元之合計相對於構成聚醯亞胺樹脂(A)之全部重複結構單元之含有比，宜為50~100莫耳%，較宜為75~100莫耳%，更宜為80~100莫耳%，再更宜為85~100莫耳%。

【0025】

聚醯亞胺樹脂(A)亦可更含有下式(3)之重複結構單元。此情形下，式(3)之重複結構單元相對於式(1)之重複結構單元與式(2)之重複結構單元之合計之含有比，宜為25莫耳%以下。另一方面，下限值並無特別限制，超過0莫耳%即可。

前述含有比，就耐熱性改善之觀點而言，宜為5莫耳%以上，較宜為10莫耳%以上，另一方面，就維持結晶性之觀點而言，宜為20莫耳%以下，較宜為15莫耳%以下。

[化11]



(3)

R_3 係含有至少1個芳香環之碳數6~22之2價基。 X_3 係含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價基。

【0026】

R_3 係含有至少1個芳香環之碳數6~22之2價基。前述芳香環可以係單環亦可以係縮合環，可示例：苯環、萘環、蔥環、及稠四苯環，但並不受限於此等。此等之中，宜為苯環及萘環，較宜為苯環。

R_3 之碳數係6~22，宜為6~18。

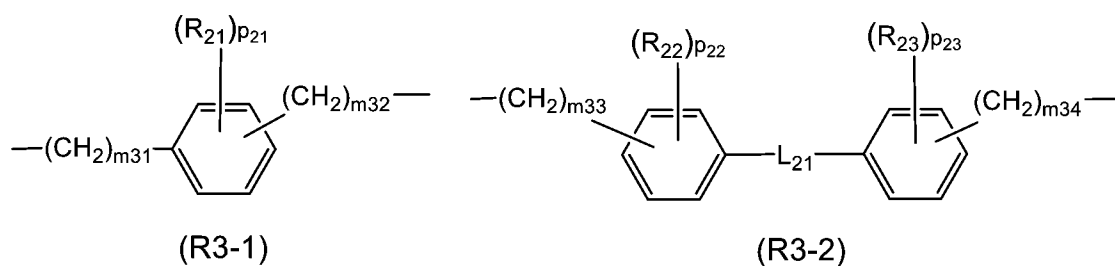
R_3 含有至少1個芳香環，宜含有1~3個。

此外，前述芳香環亦可以鍵結1價或是2價之電子吸引基。1價之電子吸引基可舉例：硝基、氰基、對甲苯磺醯基、鹵素、鹵化烷基、苯基、醯基等。2價之電子吸引基，可舉例：如氟化伸烷基(例如 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CF_2)_p-$ (此處， p 係1~10之整數))之鹵化伸烷基，除此之外， $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 等。

【0027】

R_3 宜為下式(R3-1)或(R3-2)表示之2價基。

[化12]



m_{31} 及 m_{32} 各自獨立地係0~2之整數，宜為0或1。 m_{33} 及 m_{34} 各自獨立地係0~2之整數，宜為0或1。 R_{21} 、 R_{22} 、及 R_{23} 各自獨立地係碳數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，宜為0。 L_{21} 係單鍵、醚基、羰基或碳數1~4之伸烷基。

另外， R_3 係含有至少1個芳香環之碳數6~22之2價基，故式(R3-1)中之 m_{31} 、 m_{32} 、 R_{21} 及 p_{21} ，係以式(R3-1)表示之2價基之碳數會落入6~22之範圍之方式予以選擇。

同樣地，式(R3-2)中之 L_{21} 、 m_{33} 、 m_{34} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 p_{22} 及 p_{23} ，係以式(R3-2)表示之2價基之碳數會落入12~22之範圍之方式予以選擇。

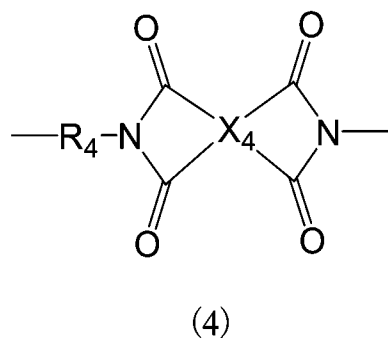
【0028】

X_3 與式(1)中之 X_1 為同樣定義，理想的態樣亦相同。

【0029】

聚醯亞胺樹脂(A)亦可更含有下式(4)表示之重複結構單元。

[化13]



(4)

R_4 係含有 $-SO_2-$ 或 $-Si(R_x)(R_y)O-$ 之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 係含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價基。

X_4 與式(1)中之 X_1 為同樣定義，理想的態樣亦相同。

【0030】

聚醯亞胺樹脂(A)之末端結構並無特別限制，宜在末端具有碳數5~14之鏈狀脂肪族基。

該鏈狀脂肪族基可以係飽和亦可以係不飽和，可以係直鏈狀亦可以係分支狀。聚醯亞胺樹脂(A)若在末端具有上述特定的基，則可以得到耐熱老化性優良的樹脂組成物。

碳數5~14之飽和鏈狀脂肪族基，可舉例：正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、月桂基、正十三烷基、正十四烷基、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、異十二烷基、異十三烷基、異十四烷基等。

碳數5~14之不飽和鏈狀脂肪族基，可舉例：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，較宜為飽和直鏈狀脂肪族基。此外，就得到耐熱老化性之觀點而言，上述鏈狀脂肪族基宜為碳數6以上，較宜為碳數7以上，更宜為碳數8以上，宜為碳數12以下，較宜為碳數10以下，更宜為碳數9以下。上述鏈狀脂肪族基可以僅為1種，亦可以係2種以上。

上述鏈狀脂肪族基，特宜為選自由正辛基、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，更宜為選自由正辛基、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，最佳為選自由正辛基、異辛基、及2-乙基己基構成之群組中之至少1種。

此外，聚醯亞胺樹脂(A)，就耐熱老化性之觀點而言，除了末端胺基及末端羧基以外，宜為在末端僅具有碳數5~14之鏈狀脂肪族基。末端具有上述以外之基時，其含量，宜為相對於碳數5~14之鏈狀脂肪族基為10莫耳%以下，較宜為5莫耳%以下。

【0031】

聚醯亞胺樹脂(A)中之上述碳數5~14之鏈狀脂肪族基之含量，相對於構成聚醯亞胺樹脂(A)之全部重複構成單元之合計100莫耳%，宜為0.01~10莫耳%，較宜為0.1~6莫耳%，更宜為0.2~3.5莫耳%。若聚醯亞胺樹脂(A)中之上述碳數5~14之鏈狀脂肪族基之含量相對於構成聚醯亞胺樹脂(A)之全部重複構成單元之合計100莫耳%為0.01莫耳%以上則會表現優良之耐熱老化性，若為10莫耳%以下則會確保足夠的分子量，且可獲得良好之機械物性。

此處所謂「構成聚醯亞胺樹脂(A)之全部重複構成單元之合計」，意指前述式(1)、(2)、(3)、(4)表示之重複構成單元之合計。

聚醯亞胺樹脂(A)中之上述碳數5~14之鏈狀脂肪族基之含量，可以藉由將聚醯亞胺樹脂(A)解聚合來求得。

【0032】

聚醯亞胺樹脂(A)宜為具有360°C以下之熔點，且具有150°C以上之玻璃轉移溫度。聚醯亞胺樹脂(A)之熔點 T_m ，就耐熱性之觀點而言，宜為270°C以上，較宜為280°C以上，更宜為290°C以上，再更宜為300°C以上，再更宜為310°C以上，再更宜為315°C以上，就表現高成形加工性之觀點而言，宜為345°C以下。

此外，聚醯亞胺樹脂(A)之玻璃轉移溫度 T_g ，就表現高成形加工性之觀點而言，宜為250°C以下，較宜為230°C以下，更宜為200°C以下。

【0033】

聚醯亞胺樹脂(A)之結晶化溫度 T_c ，就耐熱性之觀點而言，宜為 200°C 以上，較宜為 220°C 以上，更宜為 250°C 以上，就成形加工性之觀點而言，宜為 350°C 以下，較宜為 320°C 以下，更宜為 300°C 以下。

【0034】

聚醯亞胺樹脂(A)，就結晶性、耐熱性、機械強度、及耐藥品性之觀點而言，熔解熱量 H_m ，宜為 5.0J/g 以上，較宜為 10J/g 以上，更宜為 17J/g 以上。熔解熱量 H_m 之上限值沒有特別受限，通常為 45J/g 以下。

聚醯亞胺樹脂(A)之熔解熱量 H_m ，係藉由示差掃描型熱量計測定，將聚醯亞胺樹脂(A)以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 進行加熱使其於熔點以上之溫度熔融，然後以降溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 冷卻後，從再次以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 進行加熱使其熔融時所觀測到熔點附近之熔解熱量峰部(吸熱峰部)之面積算出。

【0035】

又聚醯亞胺樹脂(A)，就結晶性、耐熱性、機械強度、及耐藥品性之觀點而言，結晶熱 H_c ，宜為 5.0J/g 以上，較宜為 10J/g 以上，更宜為 17J/g 以上。結晶熱 H_c 之上限值沒有特別受限，通常為 45J/g 以下。

聚醯亞胺樹脂(A)之結晶熱 H_c ，意指藉由示差掃描型熱量計測定，將聚醯亞胺樹脂(A)予以熔融後，以降溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 冷卻時所觀測到之結晶化放熱峰部之熱量。

聚醯亞胺樹脂(A)之熔點 T_m 、玻璃轉移溫度 T_g 、結晶化溫度 T_c 、熔解熱量 H_m 、及結晶熱 H_c ，具體而言可以利用實施例中記載之方法測定。

【0036】

聚醯亞胺樹脂(A)之重量平均分子量 M_w ，宜為 $10,000\sim 150,000$ ，較宜為 $15,000\sim 100,000$ ，更宜為 $20,000\sim 80,000$ ，再更宜為 $25,000\sim 70,000$ ，再更宜為 $25,000\sim 65,000$ 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

得到的成形體之機械強度會變得良好，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)作為標準試料並藉由凝膠滲透層析(GPC)法來進行測定。

【0037】

(聚醯亞胺樹脂(A)之製造方法)

聚醯亞胺樹脂(A)可以藉由使四羧酸成分及二胺成分進行反應來製造。該四羧酸成分包含含有至少1個芳香環之四羧酸及/或其衍生物，該二胺成分包含含有至少1個脂環族烴結構之二胺及鏈狀脂肪族二胺。

【0038】

含有至少1個芳香環之四羧酸宜為4個羧基直接鍵結在芳香環之化合物，結構中亦可含有烷基。此外，前述四羧酸，宜為碳數6~26者。前述四羧酸，宜為均苯四甲酸、2,3,5,6-甲苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸、3,3',4,4'-聯苯四甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸等。此等之中，較宜為均苯四甲酸。

【0039】

含有至少1個芳香環之四羧酸之衍生物，可舉例：含有至少1個芳香環之四羧酸之酐或烷酯體。前述四羧酸衍生物，宜為碳數6~38者。四羧酸之酐，可舉例：均苯四甲酸一酐、均苯四甲酸二酐、2,3,5,6-甲苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐等。四羧酸之烷酯體，可舉例：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-甲苯四甲酸二甲酯、3,3',4,4'-二苯基砒四甲酸二甲酯、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸二甲酯、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二甲酯、1,4,5,8-萘四甲酸二甲酯等。上述四羧酸之烷酯體中，烷基之碳數宜為1~3。

【0040】

含有至少1個芳香環之四羧酸及/或其衍生物，可以單獨使用選自上述中之至少1個化合物，亦可以組合使用2個以上之化合物。

【0041】

含有至少1個脂環族烴結構之二胺之碳數宜為6~22，例如，宜為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'-二胺二環己基甲烷、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己胺)、香芹酮二胺(Carvone diamine)、檸檬烯二胺、異佛酮二胺、降莖烷二胺、雙(胺基甲基)三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺二環己基甲烷、4,4'-二胺二環己基丙烷等。可以單獨使用此等化合物，亦可以組合使用選自此等中之2個以上之化合物。此等之中，可以理想地使用1,3-雙(胺基甲基)環己烷。另外，含有脂環族烴結構之二胺一般而言具有結構異構物，但順式異構物/反式異構物之比率沒有限制。

【0042】

鏈狀脂肪族二胺，可以係直鏈狀亦可以係分支狀，碳數宜為5~16，較宜為6~14，更宜為7~12。此外，鏈部分之碳數若係5~16，則它們之間亦可含有醚鍵。鏈狀脂肪族二胺，宜為例如1,5-五亞甲基二胺、2-甲基戊烷-1,5-二胺、3-甲基戊烷-1,5-二胺、1,6-六亞甲基二胺、1,7-七亞甲基二胺、1,8-伸辛基二胺、1,9-九亞甲基二胺、1,10-伸癸基二胺、1,11-伸十一基二胺、1,12-伸十二基二胺、1,13-伸十三基二胺、1,14-伸十四基二胺、1,16-伸十六基二胺、2,2'-(乙烯二氧基)雙(乙炔胺)等。

鏈狀脂肪族二胺可以使用1種或是亦可混合使用多種。此等之中，可理想地使用碳數係8~10之鏈狀脂肪族二胺，尤其是可以理想地使用選自由1,8-伸辛基二胺及1,10-伸癸基二胺構成之群組中之至少1種。

【0043】

製造聚醯亞胺樹脂(A)時，含有至少1個脂環族烴結構之二胺之進料量相對於含有至少1個脂環族烴結構之二胺與鏈狀脂肪族二胺之合計量之莫耳比，宜為15~70莫耳%。該莫耳量宜為20莫耳%以上，就表現高結晶性之觀點而言，宜為60莫耳%以下，較宜為50莫耳%以下，更宜為未達40莫耳%，更宜為35莫耳%以下。

【0044】

此外，上述二胺成分中，亦可包含含有至少1個芳香環之二胺。含有至少1個芳香環之二胺之碳數宜為6~22，例如可舉例：鄰亞二甲苯基二胺、間亞二甲苯基二胺、對亞二甲苯基二胺、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'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、 α,α' -雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、 α,α' -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。

【0045】

上述中，含有至少1個芳香環之二胺之進料量相對於含有至少1個脂環族烴結構之二胺與鏈狀脂肪族二胺之合計量之莫耳比，宜為25莫耳%以下。另一方面，下限值並無特別限制，超過0莫耳%即可。

前述莫耳比，就耐熱性改善之觀點而言，宜為5莫耳%以上，較宜為10莫耳%以上，另一方面就維持結晶性之觀點而言，宜為20莫耳%以下，較宜為15莫耳%以下。

此外，前述莫耳比，就減少聚醯亞胺樹脂(A)之著色之觀點而言，宜為12莫耳%以下，較宜為10莫耳%以下，更宜為5莫耳%以下，再更宜為0莫耳%。

【0046】

製造聚醯亞胺樹脂(A)時，前述四羧酸成分與前述二胺成分之進料量比，宜為相對於四羧酸成分1莫耳，二胺成分係0.9~1.1莫耳。

【0047】

此外，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。封端劑宜為選自由單胺類及二羧酸類構成之群組中之至少1種。封端劑之使用量，只要是可以將期望量之末端基導入聚醯亞胺樹脂(A)中的量即可，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，較宜為0.001~0.06莫耳，更宜為0.002~0.035莫耳。

其中，封端劑宜為單胺類封端劑，就將前述碳數5~14之鏈狀脂肪族基導入聚醯亞胺樹脂(A)之末端並改善耐熱老化性之觀點而言，較宜為具有碳數5~14之鏈狀脂肪族基之單胺，更宜為具有碳數5~14之飽和直鏈狀脂肪族基之單胺。

封端劑，特宜為選自由正辛胺、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，更宜為選自由正辛胺、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，最佳為選自由正辛胺、異辛胺、及2-乙基己胺構成之群組中之至少1種。

【0048】

用以製造聚醯亞胺樹脂(A)之聚合方法，可以應用公知之聚合方法，且可以使用國際公開第2016/147996號中記載之方法。

【0049】

聚醯亞胺樹脂組成物中之聚醯亞胺樹脂(A)之含量，就獲得本發明之效果之觀點而言，宜為50質量%以上，較宜為60質量%以上，更宜為70質量%以上，再更宜為80質量%以上，再更宜為88質量%以上，又，宜為99.5質量%以下。

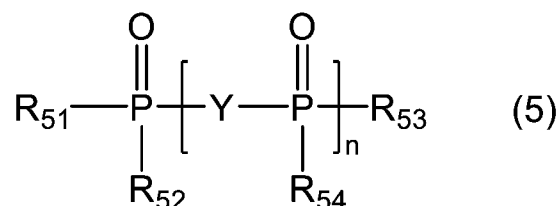
【0050】

<含磷化合物(B)>

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，含有聚醯亞胺樹脂(A)、及下式(5)表示之含磷化合物(B)。

藉由對前述具有特定結構之聚醯亞胺樹脂(A)摻合化合物(B)，可獲得比聚醯亞胺樹脂(A)單獨之情況結晶化速度經提升之聚醯亞胺樹脂組成物。

[化14]



$\text{R}_{51} \sim \text{R}_{54}$ 各自獨立地為碳數1~12之烴基，Y係- R_{55} -Z- R_{56} -表示之2價基， R_{55} 及 R_{56} 各自獨立地為單鍵或碳數1~12之伸烷基，Z係伸芳基，n係1~10之整數。

【0051】

式(5)中，就 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{54}$ 中之碳數1~12之烴基而言，可列舉宜為碳數1~12之烷基、碳數6~12之芳基、或碳數7~12之芳烷基，就結晶化速度提升之觀點、及耐熱性提升之觀點而言，宜為碳數6~12之芳基。

就該芳基而言，可列舉苯基、甲苯基、均三甲苯基、聯苯基、萘基等，宜為苯基。

【0052】

式(5)中，Y係- R_{55} -Z- R_{56} -表示之2價基， R_{55} 及 R_{56} 各自獨立地為單鍵或碳數1~12之伸烷基，宜為碳數1~12之伸烷基，較宜為碳數1~6之伸烷基，更宜為碳數1~4之伸烷基。

就該伸烷基而言，可列舉較佳為選自於由亞甲基、伸乙基、三亞甲基、伸丙基、四亞甲基、及伸異丁基構成之群組中之1種以上，較宜為選自於由亞甲基、伸乙基、三亞甲基、及四亞甲基構成之群組中之1種以上，更宜為亞甲基。

【0053】

$-R_{55}-Z-R_{56}-$ 表示之2價基中，Z係伸芳基，例如，可列舉1,2-伸苯基、1,3-伸苯基、1,4-伸苯基、4,4'-伸聯苯基、2,6-伸萘基等。該等之中，就結晶化速度提升之觀點而言，宜為1,3-伸苯基或1,4-伸苯基，較宜為1,4-伸苯基。

【0054】

式(5)中，n係1~10，宜為1~4，較宜為1~3，更宜為1~2之整數，再更宜為1。

【0055】

含磷化合物(B)之熔點，宜為250~360°C，較宜為280~355°C，更宜為300~350°C。若含磷化合物(B)之熔點為250°C以上則就耐熱性方面為有利，若為360°C以下，則變得容易使得到的聚醯亞胺樹脂組成物之 T_m-T_c 之值比聚醯亞胺樹脂(A)單獨之情況下降，而使結晶化速度提升。

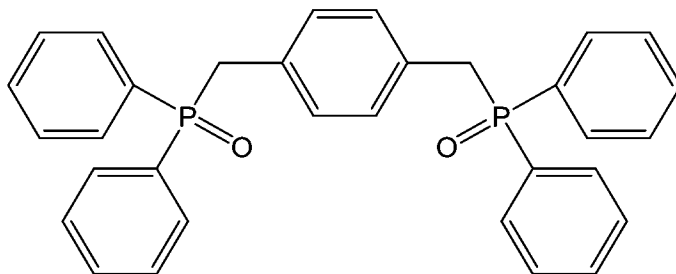
含磷化合物(B)之熔點，可以使用示差掃描熱量計測定。

【0056】

含磷化合物(B)，就結晶化速度提升之觀點、及耐熱性提升之觀點而言，式(5)中， $R_{51}\sim R_{54}$ 係苯基，n為1較佳。

就含磷化合物(B)之具體例而言，可列舉下述結構式表示之化合物(1,4-雙[(二苯基氧磷基)甲基]苯)。

[化15]



【0057】

聚醯亞胺樹脂組成物中之含磷化合物(B)之含量，相對於聚醯亞胺樹脂(A)100質量份，宜為0.5~30質量份，較宜為0.5~25質量份，更宜為1~20質量份，

再更宜為2~15質量份，再更宜為3~15質量份，再更宜為5~15質量份，再更宜為8~15質量份。若含磷化合物(B)之含量相對於聚醯亞胺樹脂(A)100質量份為0.5質量份以上則容易提供結晶化速度提升之效果及阻燃性，若為30質量份以下則可以維持良好之外觀及耐熱性。

【0058】

<添加劑>

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物中，因應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、抗膠凝劑、著色劑、滑動性改良劑、抗氧化劑、導電劑、樹脂改質劑等添加劑。

使用上述添加劑時，其摻含量沒有特別限制，就維持來自聚醯亞胺樹脂(A)之物性同時表現添加劑之效果之觀點而言，聚醯亞胺樹脂組成物中，通常為50質量%以下，宜為0.0001~30質量%，較宜為0.001~15質量%，更宜為0.01~10質量%。

【0059】

又，本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，於不妨礙其特性之範圍，可以摻合聚醯亞胺樹脂(A)以外之其它樹脂。就該其它樹脂而言，宜為高耐熱性之熱塑性樹脂，例如，可列舉聚醯亞胺樹脂、聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂(A)以外之聚醯亞胺樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺醯亞胺樹脂、聚苯醚樹脂、改性聚苯醚樹脂、聚苯硫醚樹脂、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、聚苯并咪唑樹脂等。此等之中，就耐熱性、成形加工性、強度及耐溶劑性之觀點而言，宜為選自由聚醚醯亞胺樹脂、聚苯硫醚樹脂、及聚醚醯酮樹脂構成之群組中之1種以上，就低吸水性之觀點而言，宜為液晶聚合物，就得到高阻燃性之觀點而言，宜為聚苯硫醚樹脂。

將聚醯亞胺樹脂(A)與其他樹脂併用時，只要是不阻礙聚醯亞胺樹脂組成物之特性之範圍，則其摻合比率沒有特別限制。

【0060】

惟，本發明之聚醯亞胺樹脂組成物中之聚醯亞胺樹脂(A)及含磷化合物(B)之合計含量，就獲得本發明之效果之觀點而言，宜為50質量%以上，較宜為60質量%以上，更宜為70質量%以上，再更宜為80質量%以上，再更宜為90質量%以上，再更宜為95質量%以上，且係100質量%以下。

【0061】

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物可以製成任意形態，但宜為丸粒。

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物及其所使用之聚醯亞胺樹脂(A)由於具有熱塑性，可以藉由例如添加聚醯亞胺樹脂(A)、含磷化合物(B)、及因應需要之各種任意成分並進行乾式混摻後、或是從與聚醯亞胺樹脂(A)向擠製機之進料處為不同的地方分別進料含磷化合物(B)及任意成分後，於擠製機內進行熔融混練，擠製股線，並裁切股線來進行丸粒化。此外，藉由將該丸粒導入各種成形機並以後述方法進行熱成形，可以輕易地製造具有所欲之形狀之成形體。

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，就製成丸粒形態之觀點而言，不包含溶劑較佳。具體而言，聚醯亞胺樹脂組成物中之溶劑之含量，宜為5質量%以下，較宜為1質量%以下，更宜為0.1質量%以下。

【0062】

<聚醯亞胺樹脂組成物之熱物性>

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，係結晶化速度高者。例如，於令由前述聚醯亞胺樹脂組成物構成之丸粒之熔點為 $T_m(^{\circ}\text{C})$ ，且令結晶化溫度為 $T_c(^{\circ}\text{C})$ 時， T_m-T_c 宜為 52°C 以下，較宜為 50°C 以下，更宜為 48°C 以下，再更宜為 45°C 以下。下限係 0°C 以上，就成形性提升之觀點而言，宜為 10°C 以上，較宜為 20°C 以上。

由聚醯亞胺樹脂組成物構成之丸粒之熔點及結晶化溫度，可以利用與聚醯亞胺樹脂(A)相同之方法測定。

【0063】

[成形體]

本發明提供含前述聚醯亞胺樹脂組成物之成形體。

成形體之形狀沒有特別受限，例如，可列舉片材、薄膜、股線、細線等。該等可為工業製品之中間構件，亦可為最終製品。

【0064】

[成形體之製造方法]

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物由於具有熱塑性，故可以藉由進行熱成形而輕易地製造本發明之成形體。熱成形方法可舉例：射出成形、擠製成形、吹袋成形(Inflation molding)、吹塑成形(Blow molding)、熱壓製成形、真空成形、加壓成形、雷射成形、熔接、熔合等，只要是經由熱熔融步驟之成形方法則任一方法皆能夠成形。

【0065】

本發明之成形體之製造方法，包含將前述聚醯亞胺樹脂組成物於超過含磷化合物(B)之熔點之溫度進行熔融混練之步驟較佳。藉此，可以使含磷化合物(B)於聚醯亞胺樹脂組成物中均勻分散，且變得容易使得到的聚醯亞胺樹脂組成物之Tm-Tc之值比聚醯亞胺樹脂(A)單獨之情況更下降，而使結晶化速度提升。

就上述觀點而言，將聚醯亞胺樹脂組成物予以熔融混練時之溫度，宜為超過含磷化合物(B)之熔點之溫度，較宜為含磷化合物(B)之熔點+5°C以上，更宜為含磷化合物(B)之熔點+10°C以上之溫度。

【0066】

又，將聚醯亞胺樹脂組成物予以熔融混練時之溫度，宜為超過聚醯亞胺樹脂(A)之熔點之溫度，就使聚醯亞胺樹脂(A)熔融之觀點、及抑制聚醯亞胺樹脂(A)、含磷化合物(B)之劣化之觀點而言，宜為250~400°C，較宜為290~360°C之範圍。

【0067】

就成形體之製造方法之具體程序而言，例如可列舉以下方法。

首先，在聚醯亞胺樹脂(A)中，添加含磷化合物(B)及因應需要之各種任意成分並進行乾式摻混後，將其導入擠製機內，並於擠製機內進行熔融混練及擠製來製作丸粒。或，亦可將聚醯亞胺樹脂(A)導入擠製機內使其熔融，於此導入含磷化合物(B)及因應需要之各種任意成分並於擠製機內與聚醯亞胺樹脂(A)進行熔融混練、擠製，藉此製作前述丸粒。

使上述丸粒乾燥後，導入各種成形機，宜為於250~400°C，較宜為於290~360°C進行熱成形，可以製造具有所需形狀之成形體。

【0068】

<阻燃性>

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物及成形體，含有聚醯亞胺樹脂(A)及含磷化合物(B)，故會表現高阻燃性。該阻燃性，係用依循UL94VTM試驗(薄材料垂直燃燒試驗；ASTM D4804)之方法，具體而言可以基於實施例中記載之方法來進行評價。

【0069】

<用途>

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物及成形體，例如，可應用於5G、或使用70G~300GHz之頻帶之第6代行動通訊系統(6G)相關構件(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)、上述以外之各種天

線(微波用天線、至高頻用天線、開槽波導陣列天線、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車載至高頻雷達之天線基板、兆赫波雷達之天線基板、航空器用雷達之天線基板、履帶式特殊車輛用天線基板、WiGig之天線基板等)、電線被覆材(低介電電線被覆材等)、搭接片、絕緣薄膜、碳纖維強化塑膠(CFRP)用原料、高頻電路基板、印刷配線基板、覆晶薄膜(COF)可撓性基板、多層疊層板、LED搭載基板、工業用機器人基板、家庭用機器人之通訊用基板、半導體元件材料、高頻元件用晶圓、Wi-fi晶片、無線通訊元件、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、航空航天用雷達等)、天線罩(雷達罩)、光通訊模組(TOSA/ROSA)、8k-TV之有線行動裝置或數位家電(平板電腦、筆記型電腦、薄型電視、捲曲式電視、數位相機、智慧眼鏡、智慧手錶等)、基地台(巨細胞式基地台(Macro cell base station)、小細胞式基地台(Small cell base station)、C-RAN基地台等)、無人機(商業用無人機、長距離移動無人機等)、監控攝影機、室內或戶外伺服器、人造衛星、太空站用通訊設備等。

【0070】

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物及成形體，比起聚醯亞胺樹脂(A)單獨之情況熔點更低，故若使用於金屬箔疊層板，則於對金屬箔之熱熔接性提升之方面較佳。以下，針對金屬箔疊層板進行說明。

【0071】

[金屬箔疊層板]

本發明提供一種金屬箔疊層板，具有：由含有前述聚醯亞胺樹脂組成物之成形體構成之層及由金屬箔構成之層。

金屬箔疊層板，主要可舉例覆銅疊層板，該覆銅疊層板只要是具有由含有前述聚醯亞胺樹脂組成物之薄膜形狀之成形體構成之層(以下，亦簡稱「樹脂薄膜層」)、及至少1層之銅箔層者即可。例如，可舉例於含有前述聚醯亞胺樹脂組成物之樹脂薄膜之至少一面，宜為於兩面疊層了銅箔之構成之疊層板。

【0072】

覆銅疊層板之製造中使用之樹脂薄膜，可以用與前述成形體之製造方法同樣之方法製造。該樹脂薄膜、及覆銅疊層板中之樹脂薄膜層之厚度，就確保覆銅疊層板之強度之觀點、改善樹脂薄膜層與銅箔層之黏接性之觀點而言，宜為5~500 μm ，較宜為10~300 μm ，更宜為12.5~200 μm 。

【0073】

覆銅疊層板之製造中使用之銅箔並無特別限制，可以使用市售之壓延銅箔、電解銅箔等，但就可撓性性之觀點而言，宜為壓延銅箔。銅箔層及其形成中使用之銅箔之厚度，就確保充分的導電性之觀點、及改善與樹脂薄膜層之黏接性之觀點而言，宜為2~50 μm ，較宜為3~30 μm ，更宜為5~20 μm 。該厚度係每1層銅箔層、或每1片銅箔之厚度。

此外，覆銅疊層板之製造中使用之銅箔之表面粗糙度並無特別限制，但該銅箔之表面粗糙度和貼合樹脂薄膜後得到之疊層板本身的電特性有直接關聯，一般而言粗糙度越低則能成為介電特性越優良的疊層板。因此，銅箔表面之最大高度粗糙度 R_z 之值，宜為0.1~1 μm ，較宜為0.2~0.8 μm 之範圍。銅箔表面之最大高度粗糙度 R_z ，例如可以藉由表面粗糙度計來進行測定。

【0074】

覆銅疊層板之厚度，就改善覆銅疊層板之強度及導電性之觀點而言，宜為15~600 μm ，較宜為25~500 μm ，更宜為50~300 μm 。另外，只要不損害本發明之效果，覆銅疊層板亦可具有前述樹脂薄膜層及銅箔層以外之任意的層。

【0075】

覆銅疊層板之製造方法並無特別限制，可以使用公知之方法。例如，可舉例藉由將前述樹脂薄膜與銅箔重疊，然後在加熱加壓條件下貼合以進行疊層之方法。由於該樹脂薄膜含有熱塑性之聚醯亞胺樹脂(A)，故能夠將表面以熱熔融後之狀態進行壓接，並與銅箔貼合。

覆銅疊層板之製造中使用之裝置，只要是能夠在加熱加壓條件下將樹脂薄膜及銅箔貼合之裝置即可，例如可舉例：輥壓機、平板疊合機、真空壓製裝置、雙帶式壓製裝置等。此等之中，就覆銅疊層板之生產性之觀點、及得到外觀良好的覆銅疊層板之觀點而言，宜使用真空壓製裝置、或雙帶式壓製裝置。雙帶式壓製裝置，意指具備於上下配置一對環帶，於該帶之間連續地送入形成各層之薄膜形狀之材料(樹脂薄膜及銅箔)，間隔環帶藉由加熱加壓機構將前述材料進行加熱加壓成形而能夠製造疊層體之裝置。

雙帶式壓製裝置，可示例日本特開2010-221694號公報中記載之裝置、迪夢柯(股)製之雙帶式壓製裝置等。

【0076】

用前述方法製造覆銅疊層板時之加熱溫度，只要是可以使樹脂薄膜軟化或熔融之溫度則並無特別限制，就減輕裝置上及製造上之負擔之觀點而言，宜為250~400°C，較宜為290~360°C之範圍。此外，製造覆銅疊層板時之加壓條件，就改善樹脂薄膜與銅箔之黏接性之觀點、減輕裝置上及製造上之負擔之觀點而言，壓力宜為0.1~20MPa，較宜為0.15~15MPa，更宜為0.2~12MPa。此外，就改善生產效率之觀點而言，加壓時間宜為1~600秒，較宜為5~400秒，更宜為10~300秒之範圍。

【0077】

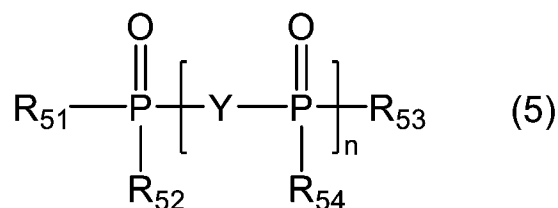
另外，前述樹脂薄膜，其特徵係可以熱熔合，但在覆銅疊層板之製造中，亦能夠將樹脂薄膜及銅箔使用黏接劑貼合。黏接劑可任意選擇清漆狀之黏接劑、片狀之黏接劑、粉末狀之黏接劑等。另一方面，就擔保低介電特性之觀點而言，即使作為黏接劑仍具有低介電特性者為理想。低介電特性之黏接劑，例如可舉例荒川化學工業(股)製之聚醯亞胺黏接劑「PIAD」系列。

【0078】

[使用]

本發明亦可以提供下式(5)表示之含磷化合物(B)作為結晶性熱塑性樹脂之結晶化速度提升劑之使用。

[化16]



R_{51} ~ R_{54} 各自獨立地為碳數1~12之烴基，Y係- R_{55} -Z- R_{56} -表示之2價基， R_{55} 及 R_{56} 各自獨立地為單鍵或碳數1~12之伸烷基，Z係伸芳基，n係1~10之整數。

藉由於結晶性熱塑性樹脂中摻合前述含磷化合物(B)，可以使該結晶性熱塑性樹脂之結晶化速度提升。

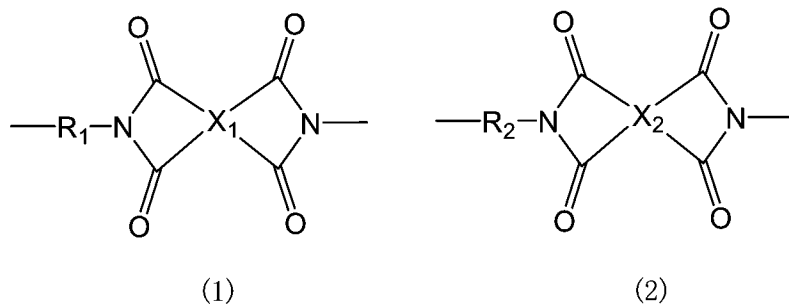
【0079】

含磷化合物(B)相對於結晶性熱塑性樹脂之摻含量，相對於結晶性熱塑性樹脂100質量份，宜為0.5~30質量份，較宜為0.5~25質量份，更宜為1~20質量份，再更宜為2~15質量份，再更宜為3~15質量份，再更宜為5~15質量份，再更宜為8~15質量份。

【0080】

結晶性熱塑性樹脂並無特別限制，宜為包含下式(1)表示之重複構成單元及下式(2)表示之重複構成單元，且該式(1)之重複構成單元相對於該式(1)之重複構成單元與該式(2)之重複構成單元之合計之含有比為15~70莫耳%之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)。

[化17]



R_1 係含至少1個脂環烴結構之碳數6~22之2價基， R_2 係碳數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個芳香環之碳數6~22之4價基。

針對聚醯亞胺樹脂(A)、含磷化合物(B)、以及該等理想之態樣，與前述相同。

[實施例]

【0081】

接著舉例實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不受限於此。此外，各製造例、實施例中之各種測定及評價係用以下方式進行。

【0082】

<紅外線光譜分析(IR測定)>

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

【0083】

<熔點、玻璃轉移溫度、結晶化溫度、溶解熱量、結晶熱>

聚醯亞胺樹脂或聚醯亞胺樹脂組成物之熔點 T_m 、玻璃轉移溫度 T_g 、結晶化溫度 T_c 、溶解熱量 H_m 、及結晶熱 H_c ，使用示差掃描熱量計(TA Instruments公司

製「DSC-25」)測定。各測定中，針對聚醯亞胺樹脂(比較例1及2)係以樹脂粉末作為測定試樣使用，針對其它聚醯亞胺樹脂組成物則以丸粒作為測定試樣使用。

氮氣環境下(氮氣流量50ml/分鐘)，對測定試樣施加下述條件之熱歷程。熱歷程之條件，係第1次昇溫(昇溫速度10°C/分鐘)、其後冷卻(降溫速度20°C/分鐘)、其後第2次昇溫(昇溫速度10°C/分鐘)。

熔點 T_m 係讀取於第2次昇溫觀測到的吸熱峰部之峰頂值來決定。玻璃轉移溫度 T_g 係讀取於第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放熱峰部之峰頂值來決定。且關於 T_m 、 T_g 及 T_c ，針對觀測到多個峰部之情況係讀取各峰部之峰頂值。

熔解熱量 H_m (J/g)，係將測定試樣以昇溫速度10°C/分鐘，加熱至熔點以上之溫度加熱使其熔融後，以降溫速度20°C/分鐘進行冷卻，從再次以昇溫速度10°C/分鐘使其熔融時觀測到熔點附近之熔解熱量峰部(吸熱峰部)之面積算出。又結晶熱 H_c (J/g)，係將測定試樣以昇溫速度10°C/分鐘，加熱至熔點以上之溫度使其熔融後，以降溫速度20°C/分鐘進行冷卻時觀測到之結晶化放熱峰部之面積算出。

【0084】

<數平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)>

聚醯亞胺樹脂、或各例中得到的聚醯亞胺樹脂組成物之數平均分子量(M_n)及重量平均分子量(M_w)，使用Resonac(股)製之膠體過濾層析(GPC)測定裝置「Shodex GPC-101」並以下述條件進行測定。各測定中，針對聚醯亞胺樹脂(比較例1及2)係以樹脂粉末作為測定試樣使用，針對聚醯亞胺樹脂組成物係以丸粒作為測定試樣使用。

管柱：Shodex HFIP-806M

移動相溶劑：含有三氟乙酸鈉2mM之HFIP

管柱溫度：40°C

移動相流速：1.0mL/min

試料濃度：約0.1質量%

檢測器：IR檢測器

注入量：100 μ m

檢量線：標準PMMA

【0085】

<阻燃性>

使用聚醯亞胺樹脂或各例中得到之聚醯亞胺樹脂組成物，並藉由後述方法製作200mm×50mm×厚度0.05±0.01mm之成形體(薄膜)。將該薄膜於23±2°C、50±5%R.H.進行48小時狀態調節後，於25±10°C、75%R.H.以下之試驗環境下，使用於UL94VTM試驗(薄材料垂直燃燒試驗；ASTM D4804)。

【0086】

(有火焰燃燒時間之合計)

將前述薄膜捲為圓筒狀，並於夾鉗垂直地安裝，實施2次藉由使用了甲烷氣體之高度20mm之火焰所為之3秒接觸火焰時之有火焰燃燒時間之合計(秒)表示於表2(n=5)。合計時間越短意指阻燃性良好。

【0087】

(有無燃燒到達125mm標線)

觀察有無燃燒到達距離前述薄膜之下端125mm之標線，5次試驗之中火焰到達125mm標線之次數表示於表2。到達次數少者意指阻燃性良好。

【0088】

(有無綿著火)

在上述燃燒試驗中，觀察有無對於設置在薄膜之下方300mm之綿之由滴落物導致之著火。5次試驗之中，綿著火之次數表示於表2。一次也沒有著火之情形係標記為「無」。著火次數少者意指防滴落效果高、阻燃性良好。

【0089】

(阻燃性之判定)

基於UL94VTM之判定基準來判定阻燃性之級別。表2中，於UL94VTM之判定基準中具有相當於VTM-0之阻燃性之情形係標記為「相當於VTM-0」，具有相當於VTM-1之阻燃性之情形係標記為「相當於VTM-1」，具有相當於VTM-2之阻燃性之情形係標記為「相當於VTM-2」。阻燃性係依VTM-0>1>2之順序為高，且沒有達到相當於VTM-2之阻燃性之情形定義為「VTM不適合」。

【0090】

製造例1(聚醯亞胺樹脂1之製造)

在設置了迪安-斯塔克(Dean-Stark)裝置、李必氏(Liebig)冷卻管、熱電偶、4片攪拌葉片之2L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)600g及均苯四甲酸二酐(三菱瓦斯化學(股)製)218.58g(1.00mol)，經氮氣流動後，以150rpm攪拌使其成為均勻的懸浮溶液。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)49.42g(0.347mol)、1,8-仲辛基二胺(關東化學(股)製)93.16g(0.645mol)溶解於2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇250g，製備混合二胺溶液。使用柱塞泵緩慢地將該混合二胺溶液加入燒瓶內。雖然因滴加會引起放熱，但內溫係調整控制在40~80°C。混合二胺溶液之滴加時係全程設定成氮氣流動狀態，攪拌葉片轉速設定成250rpm。在滴加結束後，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)1.934g(0.00149mol)進一步進行攪拌。於此階段會得到淡黃色之聚醯胺酸溶液。然後，將攪拌速度設定成200rpm後，將2L分離式燒瓶中之聚

醯胺酸溶液昇溫至190°C。進行昇溫之過程中，於液溫係120~140°C之間確認到聚醯亞胺樹脂粉末之析出、及伴隨醯亞胺化之脫水。於190°C保持30分鐘後，進行放冷直到室溫，並進行過濾。得到之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進行清洗、過濾後，以乾燥機進行180°C、10小時乾燥，得到316g之聚醯亞胺樹脂1之粉末。

測定聚醯亞胺樹脂1之IR頻譜後，於 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1768，1697(cm^{-1})觀察到醯亞胺環之特性吸收。熔點 T_m 係319°C，玻璃轉移溫度 T_g 係184°C，結晶化溫度 T_c 係266°C，熔解熱量 H_m 係28J/g，結晶熱 H_c 係30J/g， M_w 係39,800。

【0091】

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、李比希冷卻管、熱電偶、4片攪拌葉片之2L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)，經氮氣流動後，以150rpm攪拌使其成為均勻的懸浮溶液。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-伸辛基二胺(關東化學(股)製)92.33g(0.64mol)溶解於2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇250g，製備混合二胺溶液。使用柱塞泵緩慢地將該混合二胺溶液加入燒瓶內。雖然因滴加會引起放熱，但內溫係調整控制在40~80°C。混合二胺溶液之滴加時係全程設定成氮氣流動狀態，攪拌葉片轉速設定成250rpm。在滴加結束後，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)1.541g(0.012mol)進一步進行攪拌。於此階段會得到淡黃色之聚醯胺酸溶液。然後，將攪拌速度設定成200rpm後，將2L分離式燒瓶中之聚醯胺酸溶液昇溫至185°C。進行昇溫之過程中，於液溫係120~140°C之間確認到聚醯亞胺樹脂粉末之析出、及伴隨醯亞胺化之脫水。於185°C保持120分鐘後，進行放冷直到室溫，並進行過濾。得到之聚醯亞胺樹脂

粉末利用甲醇600g進行清洗，過濾後，以乾燥機進行185°C、10小時乾燥，得到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。

測定聚醯亞胺樹脂2之IR頻譜後，於 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1768，1697(cm^{-1})觀察到醯亞胺環之特性吸收。熔點 T_m 係344°C，玻璃轉移溫度 T_g 係160°C，結晶化溫度 T_c 係295°C，熔解熱量 H_m 係38J/g，結晶熱 H_c 係37J/g， M_w 係45,000。

【0092】

製造例中之聚醯亞胺樹脂之組成表示於表1。另外，表1中之四羧酸成分及二胺成分之莫耳%，係由聚醯亞胺樹脂製造時之各成分之進料量算出之值。

【0093】

[表1]

表 1

		四羧酸成分 (全部四羧酸成分 中之莫耳%)	二胺成分 (全部二胺成分中之 莫耳%)		(1)/{(1)+(2)} (莫耳%)*1	封端劑(相對 於四羧酸成 分1莫耳之莫 耳量)	M_w
			PMDA	1,3-BAC			
製造例1	聚醯亞胺 樹脂1	100	35	65	35	0.015	39,800
製造例2	聚醯亞胺 樹脂2	100	20	80	20	0.015	45,000

*1: 聚醯亞胺樹脂中之式(1)之重複構成單元相對於式(1)之重複構成單元及式(2)之重複構成單元之合計之含有比(莫耳%)

【0094】

表1中之簡稱如下。

- PMDA；均苯四甲酸二酐
- 1,3-BAC；1,3-雙(胺甲基)環己烷
- OMDA；1,8-伸辛基二胺
- n-OcA；正辛胺

【0095】

實施例1~6(聚醯亞胺樹脂組成物及成形體(樹脂薄膜)之製造、評價)

將製造例1或2中得到的結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)、及表2所示之含磷化合物(B)藉由乾式摻混充份混合。針對實施例2~4，將得到的混合粉末使用同方向旋轉雙軸混練擠製機(PARKER CORPORATION(股)製「HK-25D-41D」)，以料筒溫度：350°C、螺桿轉速：200rpm之條件，擠製直徑2~3mm之股線，針對實施例1、5、6，將得到的混合粉末使用小型雙軸擠製機，以料筒溫度：360°C、螺桿轉速：100rpm之條件，擠製直徑2~3mm之股線。

將藉由擠製機擠製之股線予以空冷後，利用造粒機(Hoshi plastic(股)製「FAN CUTTER FC-Mini-4/N」)進行丸粒化。

針對實施例2~4，得到的丸粒(聚醯亞胺樹脂組成物)進行190°C、10小時乾燥後，利用下述方法使用於擠製成形。

將丸粒投入具備寬150mm之T模頭之Φ20mm單軸擠製成形機，並於樹脂溫度340~360°C進行熔融混練，從單軸擠製成形機之T模頭連續地擠製。其後，藉由係140°C之冷卻輥之金屬輥進行冷卻，得到了厚度 0.05 ± 0.01 mm之樹脂薄膜。

於此，各自調整成Φ20mm單軸擠製成形機之溫度係340~355°C，T模頭之溫度係350°C。

使用得到之丸粒(聚醯亞胺樹脂組成物)或製得之樹脂薄膜，用前述之方法進行各種評價。結果顯示於表2。

【0096】

比較例1

將製造例1中得到的聚醯亞胺樹脂1之粉末使用同方向旋轉雙軸混練擠製機(PARKER CORPORATION(股)製「HK-25D-41D」)，以料筒溫度：350°C、螺桿轉速：120rpm之條件擠製直徑2~3mm之股線。

將藉由擠製機擠製之股線予以空冷後，利用造粒機(Hoshi plastic(股)製「FAN CUTTER FC-Mini-4/N」)進行丸粒化。得到的丸粒進行190°C、10小時乾燥後，使用於擠製成形。

將丸粒投入具備寬150mm之T模頭之Φ20mm單軸擠製成形機，並於樹脂溫度340~360°C進行熔融混練，從單軸擠製成形機之T模頭連續地擠製。其後，藉由係140°C之冷卻輥之金屬輥進行冷卻，得到了厚度 0.05 ± 0.01 mm之樹脂薄膜。

於此，各自調整成Φ20mm單軸擠製成形機之溫度係340~355°C，T模頭之溫度係350°C。

使用製造例1中得到的聚醯亞胺樹脂1之粉末、或製得之樹脂薄膜，利用前述之方法進行各種評價。結果顯示於表2。

【0097】

比較例2

使用製造例2中得到的聚醯亞胺樹脂2之粉末，利用前述之方法進行各種評價。結果顯示於表2。

【0098】

[表2]

表 2

(質量%)		比較例	實施例					比較例	實施例
		1	1	2	3	4	5	2	6
(A)	聚醯亞胺樹脂1	100	99	97	95	90	80		
	聚醯亞胺樹脂2							100	90
(B)	1,4-雙[(二苯基氧磷基)甲基]苯		1	3	5	10	20		10
合計		100	100	100	100	100	100	100	100
成分(B)含量(質量份)相對於成分(A)100質量份		0	1.01	3.09	5.26	11.1	25.0	0	11.1
熱物性	Tg (°C)	184	164	164	161	152	143	160	139
	Tm (°C)	319	321	321	318	307	314	344	335
	Tc (°C)	266	274	274	274	273	263	295	291
	Hm (J/g)	28	29	29	29	31	35	38	51
	Hc (J/g)	30	29	30	30	30	34	37	51
	Tm-Tc (°C)	53	47	47	44	34	51	49	44
分子量	Mn	10000	18000	22000	14000	19000	18000	18000	18000
	Mw	39800	40000	70000	36000	53000	44000	45000	56000
	Mw/Mn	4.0	2.2	3.2	2.6	2.8	2.4	2.5	3.1
阻燃性	有火焰燃燒時間之合計(秒)	68		9	2	0			
	有無燃燒到達125mm標線	無		無	無	無			
	有無綿著火	5/5		3/5	1/5	無			
	阻燃性之判定	相當於VTM-2		相當於VTM-2	相當於VTM-2	相當於VTM-0			

※斜線部分係未評價

【0099】

表2所示之各成分之詳細內容如下述。

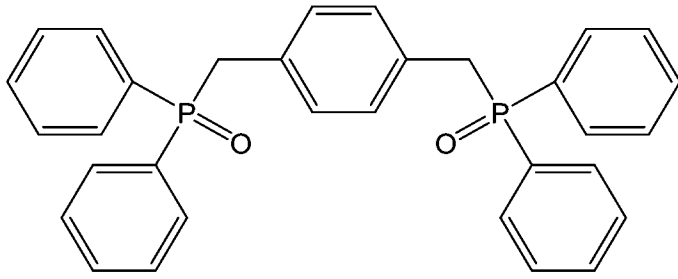
<結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)>

- ・製造例1中得到的聚醯亞胺樹脂1
- ・製造例2中得到的聚醯亞胺樹脂2

<含磷化合物(B)>

・下述結構式表示之化合物(1,4-雙[(二苯基氧磷基)甲基]苯)，Aurora Fine Chemicals製，熔點：336°C，5%分解溫度(昇溫速度10°C/分鐘，於氮氣環境下之測定值)：401°C

[化18]

**【0100】**

由表2之比較例1與實施例1~5之對比、比較例2與實施例6之對比，可知本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，比起聚醯亞胺樹脂單獨之情況， T_m - T_c 之值會下降，即結晶化速度會提升。再者，實施例1~6之聚醯亞胺樹脂組成物，比起聚醯亞胺樹脂單獨之情況，即使進行熱熔融，分子量之下降仍會被抑制。

又根據比較例1與實施例2~4之對比，可知含有本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之實施例2~4之成形體，比起比較例1之成形體，阻燃性亦會提升。

[產業上利用性]

【0101】

藉由本發明，可以提供包含預定結構之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂，且比起該樹脂單獨之情況結晶化速度經提升之聚醯亞胺樹脂組成物、含有其之成形體及其製造方法、以及金屬箔疊層板。

如請求項1或2之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，該聚醯亞胺樹脂組成物中之該結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂(A)及該含磷化合物(B)之合計含量為50質量%以上。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，該式(5)中， $R_{51}\sim R_{54}$ 係苯基， n 為1。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，於令由該聚醯亞胺樹脂組成物構成之丸粒之熔點為 $T_m(^{\circ}C)$ ，且令結晶化溫度為 $T_c(^{\circ}C)$ 時， T_m-T_c 為 $50^{\circ}C$ 以下。

【請求項6】

一種成形體，包含如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物。

【請求項7】

一種成形體之製造方法，包含下列步驟：

將如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物於超過該含磷化合物(B)之熔點之溫度進行熔融混練。

【請求項8】

一種金屬箔疊層板，具有由如請求項6之成形體構成之層及由金屬箔構成之層。