



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120303346 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 11

(21) 申请号 202380081970.6

(22) 申请日 2023.11.22

(30) 优先权数据

2022-194171 2022.12.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/042046 2023.11.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/122348 JA 2024.06.13

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 酒井敦史 藤井良辅 佐藤勇希

福岛卓弥

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 李茂家 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08L 79/08 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

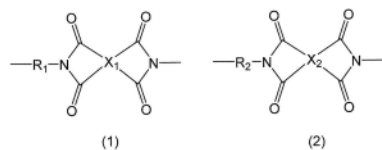
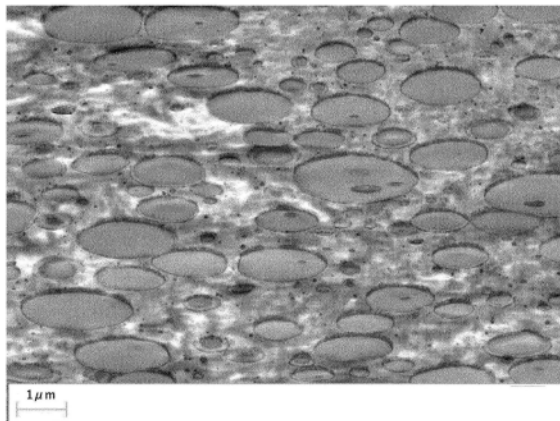
权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

树脂组合物和成形体

(57) 摘要

一种树脂组合物和包含该树脂组合物的成形体,所述树脂组合物含有:聚酰亚胺树脂(A),其包含下述式(1)所示的重复结构单元和下述式(2)所示的重复结构单元,且该式(1)的重复结构单元相对于该式(1)的重复结构单元与该式(2)的重复结构单元的总计的含有比为20~70摩尔%;以及规定的式(5)所示的树脂或其酸改性物(B),前述成分(B)的含有质量相对于前述成分(A)和前述成分(B)的总计含有质量的比例[(B)/{(A)+(B)}]为0.50以下。(R₁为包含至少1个脂环式烃结构的碳数6~22的二价基团。R₂为碳数5~16的二价链状脂肪族基团。X₁和X₂各自独立地为包含至少1个芳香环的碳数6~22的四价基团。)

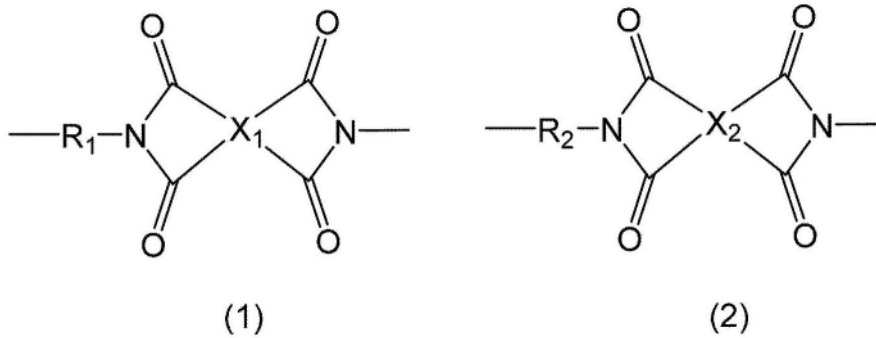


1. 一种树脂组合物,其含有:

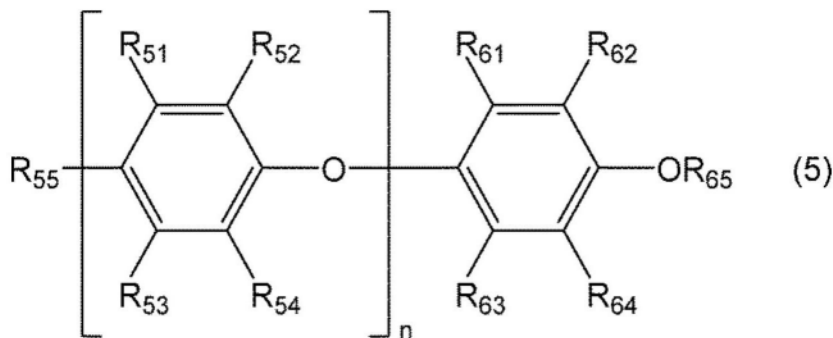
聚酰亚胺树脂(A),其包含下述式(1)所示的重复结构单元和下述式(2)所示的重复结构单元,且该式(1)的重复结构单元相对于该式(1)的重复结构单元与该式(2)的重复结构单元的总计的含有比为20~70摩尔%;以及

下述式(5)所示的树脂或其酸改性物(B),

所述成分(B)的含有质量相对于所述成分(A)和所述成分(B)的总计含有质量的比例 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 为0.50以下,



R_1 为包含至少1个脂环式烃结构的碳数6~22的二价基团; R_2 为碳数5~16的二价链状脂肪族基团; X_1 和 X_2 各自独立地为包含至少1个芳香环的碳数6~22的四价基团;



$R_{51} \sim R_{55}$ 和 $R_{61} \sim R_{64}$ 各自独立地为氢原子、羟基或碳数1~4的烷基, R_{65} 为氢原子或碳数1~4的烷基; n 为重复结构单元数且为10以上的数。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的所述成分(A)和所述成分(B)的总含量为50质量%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述成分(B)的在氯仿中、30°C下测定的特性粘度为0.20~0.60dL/g。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物是在高于所述成分(A)的熔点的温度下进行熔融混炼而得的。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物,其中,由所述树脂组合物形成的粒料具有微相分离结构。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物,其测定频率10GHz下的介电常数为3.0以下且介电损耗角正切为0.005以下。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的树脂组合物,其中,将所述树脂组合物成形而得的成形体的、依据JIS K7197:2012测定的温度23~210°C的范围下的热线膨胀系数的绝对值为100ppm/°C以下。

8. 一种成形体,其包含权利要求1~7中任一项所述的树脂组合物。
9. 根据权利要求8所述的成形体,其中,所述成形体为薄膜。

树脂组合物和成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物和成形体。

背景技术

[0002] 聚酰亚胺树脂是因分子链的刚直性、共振稳定化、强的化学键合而具有高热稳定性、高强度、高耐溶剂性的有用的工程塑料,被应用于广泛的领域。

[0003] 聚酰亚胺树脂为高耐热性,但另一方面,存在不显示热塑性、成形加工性低的问题,但近年来,还报告了具有热塑性的聚酰亚胺树脂。热塑性聚酰亚胺树脂除了聚酰亚胺树脂本来具有的耐热性以外,成形加工性也优异。因此,热塑性聚酰亚胺树脂也能够应用于在作为通用的热塑性树脂的尼龙、聚酯无法应用的严酷的环境下使用的成形体。

[0004] 还已知聚酰亚胺树脂显示出低介电常数和低介电损耗角正切(以下,也将它们统称为“低介电特性”)。例如在专利文献1中公开了由热塑性聚酰亚胺树脂形成的具有低介电特性的薄膜,并记载了能够将该薄膜应用于高频电路基板、覆铜层叠板等。

[0005] 另外,专利文献2中公开了含有规定的液晶聚合物和特定的结晶性热塑性聚酰亚胺树脂的树脂组合物的熔融时的操作性优异,熔融混炼和挤出容易,并且能够兼顾低介电常数和低介电损耗角正切。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2022/202150号

[0009] 专利文献2:国际公开第2022/004471号

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 近年来,低介电材料作为第五代移动通信系统(5G)和第六代移动通信系统(6G)关联构件的需求提高,从得到高电特性的观点出发,在有机材料中也期望进一步降低介电常数和介电损耗角正切。然而,例如专利文献2的公开技术那样组合使用了热塑性聚酰亚胺和其它低介电树脂的热塑性树脂组合物中,即使能够通过注射成形来制作成形体,在利用挤出法的薄膜成形中成形性也低,有时难以制作外观良好的薄膜。

[0012] 本发明的课题在于提供具有优异的低介电特性、薄膜成形性良好的树脂组合物、以及包含该树脂组合物的成形体。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人等发现,通过以规定的比率含有将特定的不同的聚酰亚胺结构单元以特定的比率组合而成的聚酰亚胺树脂和特定结构的芳香族系树脂的树脂组合物,能够解决上述课题。

[0015] 即,本发明涉及下述内容。

[0016] [1]一种树脂组合物,其含有:聚酰亚胺树脂(A),其包含下述式(1)所示的重复结

及包含该树脂组合物的成形体。

附图说明

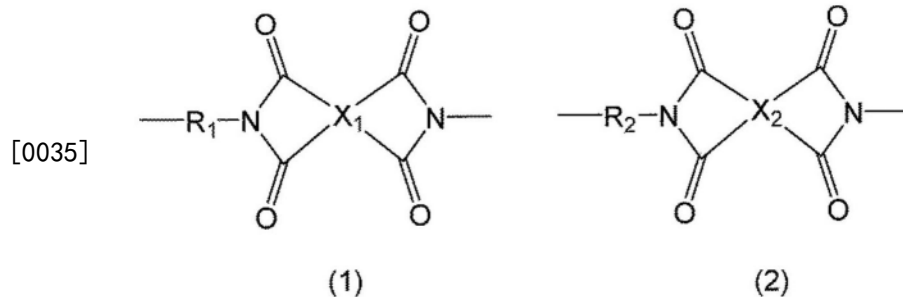
[0031] 图1是表示场发射型扫描透射电子显微镜 (FE-STEM) 观察中使用的试样 (超薄切片) 的制作方法的示意图。

[0032] 图2是利用FE-STEM观察实施例5的树脂组合物 (粒料) 的、在与流动方向 (MD) 正交的方向切断的截面时的显微镜照片。

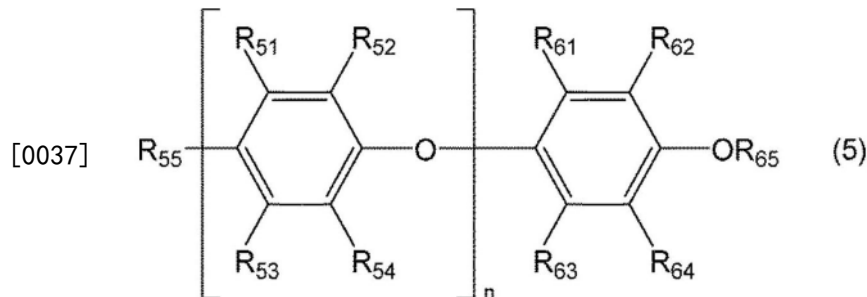
具体实施方式

[0033] [树脂组合物]

[0034] 本发明的树脂组合物含有: 聚酰亚胺树脂 (A), 其包含下述式 (1) 所示的重复结构单元和下述式 (2) 所示的重复结构单元, 且该式 (1) 的重复结构单元相对于该式 (1) 的重复结构单元与该式 (2) 的重复结构单元的总计的含有比为 20 ~ 70 摩尔%; 以及下述式 (5) 所示的树脂或其酸改性物 (B), 前述成分 (B) 的含有质量相对于前述成分 (A) 和前述成分 (B) 的总计含有质量的比例 $[(B) / \{(A) + (B)\}]$ 为 0.50 以下。



[0036] (R_1 为包含至少 1 个脂环式烃结构的碳数 6 ~ 22 的二价基团, R_2 为碳数 5 ~ 16 的二价链状脂肪族基团, X_1 和 X_2 各自独立地为包含至少 1 个芳香环的碳数 6 ~ 22 的四价基团。)



[0038] ($R_{51} \sim R_{55}$ 和 $R_{61} \sim R_{64}$ 各自独立地为氢原子、羟基、或碳数 1 ~ 4 的烷基, R_{65} 为氢原子或碳数 1 ~ 4 的烷基。n 为重复结构单元数且为 10 以上的数。)

[0039] 本发明的树脂组合物通过以规定的比例含有将特定的不同的聚酰亚胺结构单元以上述特定的比率组合而成的聚酰亚胺树脂 (A) 和前述式 (5) 所示的树脂或其酸改性物 (B), 从而成为具有优异的低介电特性、薄膜成形性良好的树脂组合物。

[0040] 本发明中得到上述效果的理由尚不明确, 但认为如下。

[0041] 成分 (A) 和成分 (B) 均为具有低介电特性的热塑性树脂, 成分 (A) 为结晶性热塑性树脂, 成分 (B) 为非晶性热塑性树脂。通过使用成分 (A) 和成分 (B), 可获得具有优异的低介电特性的树脂组合物。

[0042] 然而,通常结晶性热塑性树脂和非晶性热塑性树脂难以相容化,将它们混合而得到的树脂组合物即使能够通过注射成形来制作成形体,在利用挤出法的薄膜成形中成形性也低,有时难以制作外观良好的薄膜。

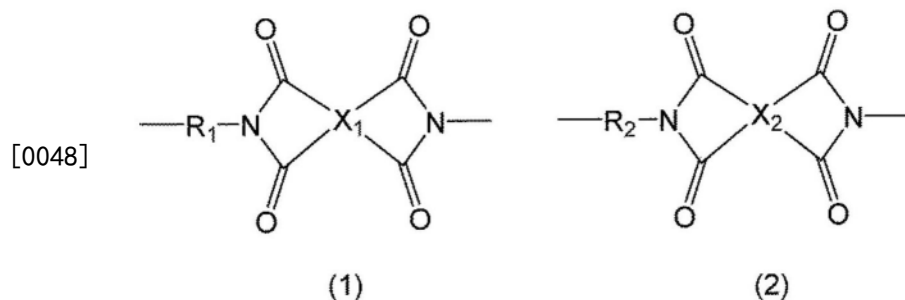
[0043] 在本发明中,通过使用成形加工性优异的成分(A)作为结晶性热塑性树脂,并且以特定的比例使用成分(A)和成分(B),成分(A)和成分(B)能够形成微米~纳米级的微分散结构(微相分离结构)。特别是通过使上述质量比例 $[(B) / \{(A) + (B)\}]$ 为0.50以下,在成分(A)与成分(B)形成海岛结构作为微相分离结构的情况下,成分(A)容易存在于海侧。由此,源自成分(B)的氧化劣化的变色(ヤケ)等得到抑制,因此认为能够在维持低介电特性的同时提高基于挤出法的薄膜成形性。

[0044] 另外,本发明的树脂组合物通过使上述质量比例 $[(B) / \{(A) + (B)\}]$ 为0.50以下,能够制成具有源自成分(A)的高结晶性的树脂组合物。由此,得到的树脂组合物和成形体例如回流焊耐性也优异。本说明书中,树脂组合物的结晶性可以以溶解热量为指标来判断。

[0045] 进而,根据本发明的树脂组合物,能够制作热线膨胀系数低、尺寸稳定性优异的成形体。

[0046] <聚酰亚胺树脂(A)>

[0047] 本发明中使用的聚酰亚胺树脂(A)包含下述式(1)所示的重复结构单元和下述式(2)所示的重复结构单元,且该式(1)的重复结构单元相对于该式(1)的重复结构单元与该式(2)的重复结构单元的总计的含有比为20~70摩尔%。



[0049] (R_1 为包含至少1个脂环式烃结构的碳数6~22的二价基团, R_2 为碳数5~16的二价链状脂肪族基团, X_1 和 X_2 各自独立地为包含至少1个芳香环的碳数6~22的四价基团。)

[0050] 本发明中使用的聚酰亚胺树脂(A)为热塑性树脂,作为其形态,优选为粉末或粒料。热塑性聚酰亚胺树脂与如下聚酰亚胺树脂有区别:例如在聚酰胺酸等聚酰亚胺前体的状态下成形后使酰亚胺环闭环而形成的、不具有玻璃化转变温度(T_g)的聚酰亚胺树脂、或者在低于玻璃化转变温度的温度下分解的聚酰亚胺树脂。

[0051] 以下对式(1)的重复结构单元进行详述。

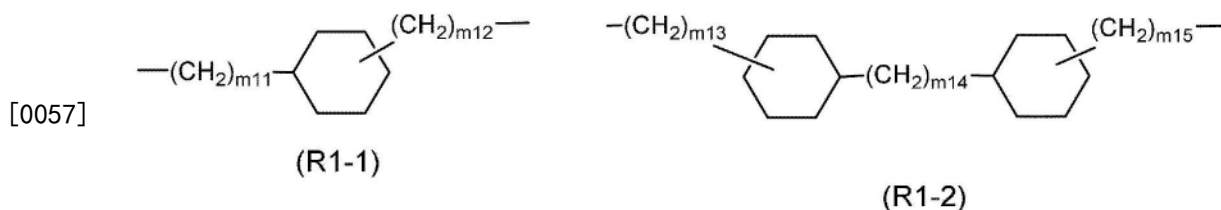
[0052] R_1 为包含至少1个脂环式烃结构的碳数6~22的二价基团。此处,脂环式烃结构是指由脂环式烃化合物衍生的环,该脂环式烃化合物可以是饱和的也可以是不饱和的,可以是单环也可以是多环。

[0053] 作为脂环式烃结构,可例示出环己烷环等环烷烃环、环己烯等环烯烃环、降冰片烷环等双环烷烃环、以及降冰片烯等双环烯烃环,但并不限于这些。其中,优选环烷烃环,更优选碳数4~7的环烷烃环,进一步优选环己烷环。

[0054] R_1 的碳数为6~22,优选为8~17。

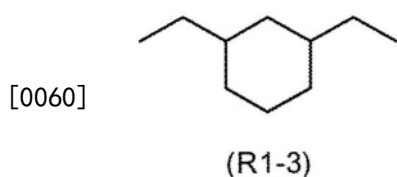
[0055] R_1 包含至少1个脂环式烃结构, 优选包含1~3个。

[0056] R_1 优选为下述式 (R1-1) 或 (R1-2) 所示的二价基团。



[0058] (m_{11} 和 m_{12} 各自独立地为 0~2 的整数, 优选为 0 或 1, m_{13} ~ m_{15} 各自独立地为 0~2 的整数, 优选为 0 或 1。)

[0059] R_1 特别优选为下述式 (R1-3) 所示的二价基团。



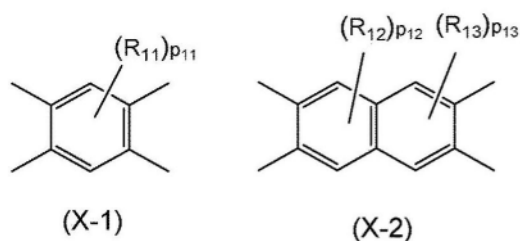
[0061] 需要说明的是, 上述式 (R1-3) 所示的二价基团中, 2 个亚甲基相对于环己烷环的位置关系可以为顺式, 也可以为反式, 另外, 顺式与反式之比可以为任意值。

[0062] X_1 为包含至少1个芳香环的碳数 6~22 的四价基团。上述芳香环可为单环也可为稠合环, 可例示苯环、萘环、蒽环以及并四苯环, 但并不限于这些。其中, 优选苯环和萘环, 更优选苯环。

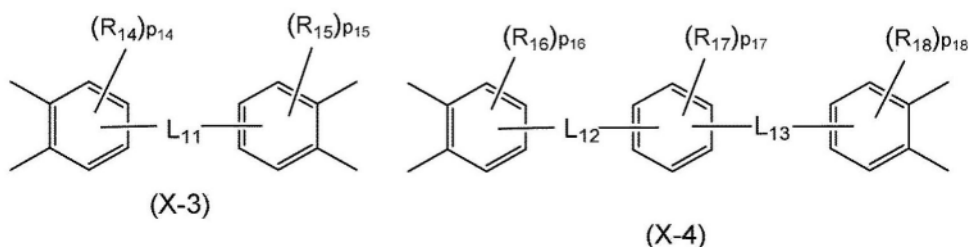
[0063] X_1 的碳数为 6~22, 优选为 6~18。

[0064] X_1 包含至少1个芳香环, 优选包含 1~3 个。

[0065] X_1 优选为下述式 (X-1) ~ (X-4) 中的任意者所示的四价基团。



[0066]

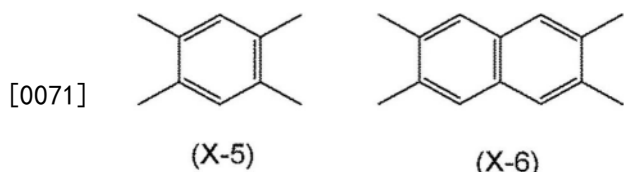


[0067] (R_{11} ~ R_{18} 各自独立地为碳数 1~4 的烷基, p_{11} ~ p_{13} 各自独立地为 0~2 的整数, 优选为 0, p_{14} 、 p_{15} 、 p_{16} 和 p_{18} 各自独立地为 0~3 的整数, 优选为 0, p_{17} 为 0~4 的整数, 优选为 0, L_{11} ~ L_{13} 各自独立地为单键、醚基、羰基或碳数 1~4 的亚烷基。)

[0068] 需要说明的是, X_1 为包含至少1个芳香环的碳数 6~22 的四价基团, 因此式 (X-2) 中的 R_{12} 、 R_{13} 、 p_{12} 和 p_{13} 以式 (X-2) 所示的四价基团的碳数落入 10~22 的范围的方式选择。

[0069] 同样地,式(X-3)中的 L_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 p_{14} 和 p_{15} 以使式(X-3)所示的四价基团的碳数落入12~22的范围的方式进行选择,式(X-4)中的 L_{12} 、 L_{13} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 p_{16} 、 p_{17} 和 p_{18} 以使式(X-4)所示的四价基团的碳数落入18~22的范围的方式进行选择。

[0070] X_1 特别优选为下述式(X-5)或(X-6)所示的四价基团。



[0072] 接着,以下对式(2)的重复结构单元进行详述。

[0073] R_2 为碳数5~16的二价链状脂肪族基团,优选碳数6~14,更优选碳数7~12,进一步优选碳数8~10。此处,链状脂肪族基团是指由链状脂肪族化合物衍生的基团,该链状脂肪族化合物可以是饱和的也可以是不饱和的,可以是直链状也可以是支链状,可以包含氧原子等杂原子。

[0074] R_2 优选为碳数5~16的亚烷基,更优选为碳数6~14、进一步优选碳数7~12的亚烷基,尤其优选为碳数8~10的亚烷基。上述亚烷基可以为直链亚烷基,也可以为支链亚烷基,优选为直链亚烷基。

[0075] R_2 优选为选自八亚甲基和十亚甲基中的至少1种,特别优选为八亚甲基。

[0076] 另外,作为 R_2 的另一优选方式,可列举包含醚基的碳数5~16的二价链状脂肪族基团。该碳数优选为碳数6~14,更优选为碳数7~12,进一步优选为碳数8~10。其中,优选为下述式(R2-1)或(R2-2)所示的二价基团。



[0077]

(R2-1)

(R2-2)

[0078] (m_{21} 和 m_{22} 各自独立地为1~15的整数,优选为1~13、更优选为1~11、进一步优选为1~9。 m_{23} ~ m_{25} 各自独立地为1~14的整数,优选为1~12、更优选为1~10、进一步优选为1~8。)

[0079] 需要说明的是, R_2 为碳数5~16(优选碳数6~14、更优选碳数7~12、进一步优选碳数8~10)的二价链状脂肪族基团,因此式(R2-1)中的 m_{21} 和 m_{22} 以式(R2-1)所示的二价基团的碳数落入5~16(优选碳数6~14、更优选碳数7~12、进一步优选碳数8~10)的范围的方式进行选择。即, $m_{21}+m_{22}$ 为5~16(优选为6~14,更优选为7~12,进一步优选为8~10)。

[0080] 同样地,式(R2-2)中的 m_{23} ~ m_{25} 以式(R2-2)所示的二价基团的碳数落入5~16(优选碳数6~14,更优选碳数7~12,进一步优选碳数8~10)的范围的方式进行选择。即, $m_{23}+m_{24}+m_{25}$ 为5~16(优选碳数6~14,更优选碳数7~12,进一步优选碳数8~10)。

[0081] X_2 与式(1)中的 X_1 同样地定义,优选的方式也同样。

[0082] 式(1)的重复结构单元相对于式(1)的重复结构单元与式(2)的重复结构单元的总计的含有比为20~70摩尔%。式(1)的重复结构单元的含有比为上述范围时,即使在一般的注射成形周期中,也能够使聚酰亚胺树脂充分地结晶化。若该含量比小于20摩尔%,则成形加工性降低,若高于70摩尔%,则结晶性降低,因此耐热性降低。

[0083] 从表现出高结晶性的观点出发,式(1)的重复结构单元相对于式(1)的重复结构单

元和式(2)的重复结构单元的总计的含有比优选为65摩尔%以下,更优选为60摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以下。

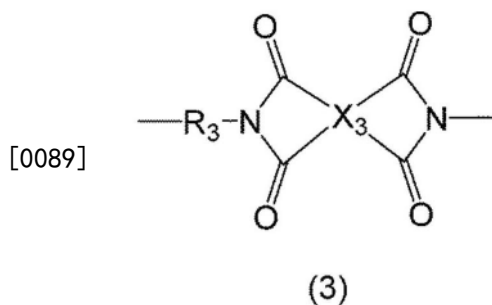
[0084] 其中,式(1)的重复结构单元相对于式(1)的重复结构单元与式(2)的重复结构单元的总计的含有比优选为20摩尔%以上且小于40摩尔%。若为该范围,则聚酰亚胺树脂(A)的结晶性变高,能够得到耐热性更优异的树脂组合物。

[0085] 从成形加工性的观点出发,上述含有比优选为25摩尔%以上、更优选为30摩尔%以上、进一步优选为32摩尔%以上,从表现出高结晶性的观点出发,更进一步优选为35摩尔%以下。

[0086] 相对于构成聚酰亚胺树脂(A)的全部重复结构单元,式(1)的重复结构单元与式(2)的重复结构单元的总计的含有比优选为50~100摩尔%,更优选为75~100摩尔%,进一步优选为80~100摩尔%,更进一步优选为85~100摩尔%。

[0087] 聚酰亚胺树脂(A)可以进一步含有下述式(3)的重复结构单元。此时,式(3)的重复结构单元相对于式(1)的重复结构单元与式(2)的重复结构单元的总计的含有比优选为25摩尔%以下。另一方面,下限没有特别限定,高于0摩尔%即可。

[0088] 从提高耐热性的观点出发,上述含有比优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上,另一方面,从维持结晶性的观点出发,优选为20摩尔%以下、更优选为15摩尔%以下。



[0090] (R_3 为包含至少1个芳香环的碳数6~22的二价基团。 X_3 为包含至少1个芳香环的碳数6~22的四价基团。)

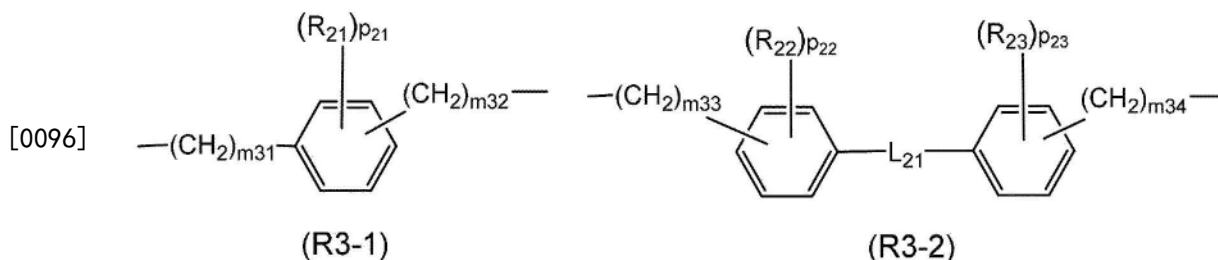
[0091] R_3 为包含至少1个芳香环的碳数6~22的二价基团。上述芳香环可为单环也可为稠合环,可例示苯环、萘环、蒽环以及并四苯环,但并不限定于这些。其中,优选苯环和萘环,更优选苯环。

[0092] R_3 的碳数为6~22,优选为6~18。

[0093] R_3 包含至少1个芳香环,优选包含1~3个。

[0094] 另外,在上述芳香环上可以键合有一价或二价的吸电子基团。作为一价吸电子基团,可以举出硝基、氰基、对甲苯磺酰基、卤素、卤代烷基、苯基、酰基等。作为二价吸电子基团,除了氟代亚烷基(例如 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CF_2)_p-$ (此处,p为1~10的整数))这样的卤代亚烷基以外,还可以举出 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 等。

[0095] R_3 优选为下述式(R3-1)或(R3-2)所示的二价基团。



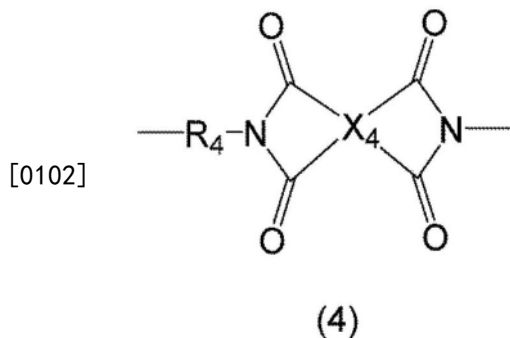
[0097] (m_{31} 和 m_{32} 各自独立地为0~2的整数,优选为0或1。 m_{33} 和 m_{34} 各自独立地为0~2的整数,优选为0或1。 R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 各自独立地为碳数1~4的烷基、碳数2~4的烯基或碳数2~4的炔基。 p_{21} 、 p_{22} 和 p_{23} 为0~4的整数,优选为0。 L_{21} 为单键、醚基、羰基或碳数1~4的亚烷基。)

[0098] 另外, R_3 为包含至少1个芳香环的碳数6~22的二价基团,因此式(R3-1)中的 m_{31} 、 m_{32} 、 R_{21} 和 p_{21} 以式(R3-1)所示的二价基团的碳数落入6~22的范围的方式选择。

[0099] 同样地,式(R3-2)中的 L_{21} 、 m_{33} 、 m_{34} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 p_{22} 和 p_{23} 以式(R3-2)所示的二价基团的碳数落入12~22的范围的方式进行选择。

[0100] X_3 与式(1)中的 X_1 同样地定义,优选的方式也同样。

[0101] 聚酰亚胺树脂(A)可以进一步含有下述式(4)所示的重复结构单元。



[0103] (R_4 为包含 $-SO_2-$ 或 $-Si(R_x)(R_y)O-$ 的二价基团, R_x 和 R_y 各自独立地表示碳数1~3的链状脂肪族基团或苯基。 X_4 是包含至少1个芳香环的碳数6~22的四价基团。)

[0104] X_4 与式(1)中的 X_1 同样地定义,优选的方式也同样。

[0105] 聚酰亚胺树脂(A)的末端结构并无特别限制,优选在末端具有碳数5~14的链状脂肪族基团。

[0106] 该链状脂肪族基团可以是饱和的也可以是不饱和的,可以是直链状也可以是支链状。聚酰亚胺树脂(A)在末端具有上述特定基团时,能够得到耐热老化性优异的树脂组合物。

[0107] 作为碳数5~14的饱和链状脂肪族基团,可列举: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、异戊基、新戊基、2-甲基戊基、2-甲基己基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、异辛基、2-乙基己基、3-乙基己基、异壬基、2-乙基辛基、异癸基、异十二烷基、异十三烷基、异十四烷基等。

[0108] 作为碳数5~14的不饱和链状脂肪族基团,可列举: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。

[0109] 其中,上述链状脂肪族基团优选为饱和链状脂肪族基团,更优选为饱和直链状脂肪族基团。另外,从得到耐热老化性的观点出发,上述链状脂肪族基团优选碳数为6以上,更

优选碳数为7以上,进一步优选碳数为8以上,优选碳数为12以下,更优选碳数为10以下,进一步优选碳数为9以下。上述链状脂肪族基团可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0110] 上述链状脂肪族基团特别优选为选自正辛基、异辛基、2-乙基己基、正壬基、异壬基、正癸基和异癸基组成的组中的至少一种,进一步优选为选自正辛基、异辛基、2-乙基己基、正壬基和异壬基组成的组中的至少一种,最优选为选自正辛基、异辛基和2-乙基己基组成的组中的至少一种。

[0111] 另外,从耐热老化性的观点出发,聚酰亚胺树脂(A)优选在末端除了末端氨基和末端羧基以外,仅具有碳数5~14的链状脂肪族基团。在末端具有上述以外的基团时,其含量优选相对于碳数5~14的链状脂肪族基团为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下。

[0112] 从表现出优异的耐热老化性的观点出发,相对于构成聚酰亚胺树脂(A)的全部重复结构单元的总计100摩尔%,聚酰亚胺树脂(A)中的上述碳数5~14的链状脂肪族基团的含量优选为0.01摩尔%以上,更优选为0.1摩尔%以上,进一步优选为0.2摩尔%以上。另外,为了确保充分的分子量并得到良好的机械物性,相对于构成聚酰亚胺树脂(A)的全部重复结构单元的总计100摩尔%,聚酰亚胺树脂(A)中的上述碳数5~14的链状脂肪族基团的含量优选为10摩尔%以下,更优选为6摩尔%以下,进一步优选为3.5摩尔%以下。

[0113] 聚酰亚胺树脂(A)中的上述碳数5~14的链状脂肪族基团的含量可通过将聚酰亚胺树脂(A)解聚而求出。

[0114] 聚酰亚胺树脂(A)优选具有360°C以下的熔点、且具有150°C以上的玻璃化转变温度。从耐热性的观点出发,聚酰亚胺树脂(A)的熔点更优选为280°C以上,进一步优选为290°C以上,从表现出高成形加工性的观点出发,优选为345°C以下,更优选为340°C以下,进一步优选为335°C以下。另外,从耐热性的观点出发,聚酰亚胺树脂(A)的玻璃化转变温度更优选为160°C以上、更优选为170°C以上,从表现出高成形加工性的观点出发,优选为250°C以下、更优选为230°C以下、进一步优选为200°C以下。

[0115] 聚酰亚胺树脂(A)的熔点、玻璃化转变温度均可利用差示扫描型量热计进行测定。

[0116] 另外,对于聚酰亚胺树脂(A),从提高结晶性、耐热性、机械强度、耐化学药品性的观点出发,通过差示扫描型量热计测定,将该聚酰亚胺树脂(A)熔融后,以20°C/分钟的降温速度冷却时观测到的结晶化放热峰的热量(以下也简称为“结晶化热量”)优选为5.0mJ/mg以上、更优选为10.0mJ/mg以上、进一步优选为17.0mJ/mg以上。结晶化热量的上限值没有特别限定,通常为45.0mJ/mg以下。

[0117] 聚酰亚胺树脂(A)的熔点、玻璃化转变温度、结晶化热量具体而言可以利用实施例记载的方法进行测定。

[0118] 聚酰亚胺树脂(A)的0.5质量%浓硫酸溶液在30°C下的对数粘度优选为0.2~2.0dL/g,更优选为0.3~1.8dL/g的范围。若对数粘度为0.2dL/g以上,则将得到的树脂组合物制成成形体时可得到充分的机械强度,如果为2.0dL/g以下,则成形加工性和操作性变得良好。对数粘度 μ 使用坎农-芬斯克粘度计,在30°C下分别测定浓硫酸和上述聚酰亚胺树脂溶液的流动时间,由下式求出。

[0119] $\mu = \ln(t_s/t_0) / C$

[0120] t_0 : 浓硫酸的流动时间

[0121] t_s : 聚酰亚胺树脂溶液的流动时间

[0122] C:0.5(g/dL)

[0123] 聚酰亚胺树脂(A)的重均分子量 M_w 优选为10,000~150,000、更优选为15,000~100,000、进一步优选为20,000~80,000、更进一步优选为30,000~70,000、更进一步优选为35,000~65,000的范围。若聚酰亚胺树脂(A)的重均分子量 M_w 为10,000以上,则得到的成形体的机械强度变得良好,若为40,000以上,则机械强度的稳定性变得良好,若为150,000以下,则成形加工性变得良好。

[0124] 聚酰亚胺树脂(A)的重均分子量 M_w 可以将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为标准试样,通过凝胶渗透色谱(GPC)法进行测定。

[0125] (聚酰亚胺树脂(A)的制造方法)

[0126] 聚酰亚胺树脂(A)可以通过使四羧酸成分与二胺成分反应来制造。该四羧酸成分含有包含至少1个芳香环的四羧酸和/或其衍生物,该二胺成分含有包含至少1个脂环式烃结构的二胺和链状脂肪族二胺。

[0127] 包含至少1个芳香环的四羧酸优选为4个羧基直接键合于芳香环的化合物,结构中可包含烷基。另外,上述四羧酸优选碳数为6~26。作为上述四羧酸,优选均苯四甲酸、2,3,5,6-甲苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸等。其中,更优选均苯四甲酸。

[0128] 作为包含至少1个芳香环的四羧酸的衍生物,可举出包含至少1个芳香环的四羧酸的酐或烷基酯体。上述四羧酸衍生物优选碳数为6~38。作为四羧酸的酸酐,可列举出均苯四甲酸一酐、均苯四甲酸二酐、2,3,5,6-甲苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐等。作为四羧酸的烷基酯体,可举出均苯四甲酸二甲酯、均苯四甲酸二乙酯、均苯四甲酸二丙酯、均苯四甲酸二异丙酯、2,3,5,6-甲苯四甲酸二甲酯、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二甲酯、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二甲酯、3,3',4,4'-联苯四甲酸二甲酯、1,4,5,8-萘四甲酸二甲酯等。上述四羧酸的烷基酯体中,烷基的碳数优选为1~3。

[0129] 包含至少1个芳香环的四羧酸和/或其衍生物可以单独使用选自上述中的至少1种化合物,也可以组合使用2种以上的化合物。

[0130] 包含至少1个脂环式烃结构的二胺的碳数优选为6~22,例如优选1,2-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)、香芹酮二胺、柠檬烯二胺、异佛尔酮二胺、降冰片烷二胺、双(氨基甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷等。可以单独使用这些化合物,也可以组合使用选自它们中的2种以上的化合物。其中,可以优选使用1,3-双(氨基甲基)环己烷。需要说明的是,包含脂环式烃结构的二胺通常具有结构异构体,但顺式体/反式体的比率没有限定。

[0131] 链状脂肪族二胺可以为直链状也可以为支链状,碳数优选为5~16,更优选为6~14,进一步优选为7~12。另外,如果链部分的碳数为5~16,则其间可以含有醚键。作为链状脂肪族二胺,例如优选1,5-五亚甲基二胺、2-甲基戊烷-1,5-二胺、3-甲基戊烷-1,5-二胺、1,6-六亚甲基二胺、1,7-七亚甲基二胺、1,8-八亚甲基二胺、1,9-九亚甲基二胺、1,10-十亚甲基二胺、1,11-十一亚甲基二胺、1,12-十二亚甲基二胺、1,13-十三亚甲基二胺、1,14-十

四亚甲基二胺、1,16-十六亚甲基二胺、2,2'-(亚乙基二氧基)双(亚乙基胺)等。

[0132] 链状脂肪族二胺可以使用1种或混合使用多种。其中,可以优选使用碳数为8~10的链状脂肪族二胺,特别是可以优选使用选自1,8-八亚甲基二胺和1,10-十亚甲基二胺组成的组中的至少一种。

[0133] 制造聚酰亚胺树脂(A)时,包含至少1个脂环式烃结构的二胺的投入量相对于包含至少1个脂环式烃结构的二胺与链状脂肪族二胺的总计量的摩尔比优选为20~70摩尔%。该摩尔量优选为25摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上,进一步优选为32摩尔%以上,从表现出高结晶性的观点出发,优选为60摩尔%以下,更优选为50摩尔%以下,进一步优选小于40摩尔%,进一步优选为35摩尔%以下。

[0134] 另外,上述二胺成分中可以含有包含至少1个芳香环的二胺。包含至少1个芳香环的二胺的碳数优选为6~22,例如可列举出邻苯二甲胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、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、1,2-二氨基苯、1,3-二氨基苯、1,4-二氨基苯、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、 α , α' -双(4-氨基苯基)1,4-二异丙基苯、 α , α' -双(3-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,6-二氨基萘、1,5-二氨基萘等。

[0135] 上述中,包含至少1个芳香环的二胺的投入量相对于包含至少1个脂环式烃结构的二胺与链状脂肪族二胺的总计量的摩尔比优选为25摩尔%以下。另一方面,下限没有特别限定,高于0摩尔%即可。

[0136] 从提高耐热性的观点出发,上述摩尔比优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,另一方面,从维持结晶性的观点出发,优选为20摩尔%以下,更优选为15摩尔%以下。

[0137] 另外,从减少聚酰亚胺树脂(A)的着色的观点出发,上述摩尔比优选为12摩尔%以下、更优选为10摩尔%以下、进一步优选为5摩尔%以下、更进一步优选为0摩尔%。

[0138] 制造聚酰亚胺树脂(A)时,关于上述四羧酸成分与上述二胺成分的投入量比,优选相对于四羧酸成分1摩尔,二胺成分为0.9~1.1摩尔。

[0139] 另外,在制造聚酰亚胺树脂(A)时,除了上述四羧酸成分、上述二胺成分以外,还可以混合封端剂。作为封端剂,优选为选自单胺类和二羧酸类组成的组中的至少1种。封端剂的使用量只要是能够向聚酰亚胺树脂(A)中导入期望量的末端基团的量即可,相对于上述四羧酸和/或其衍生物1摩尔,优选为0.0001~0.1摩尔,更优选为0.001~0.06摩尔,进一步优选为0.002~0.035摩尔。

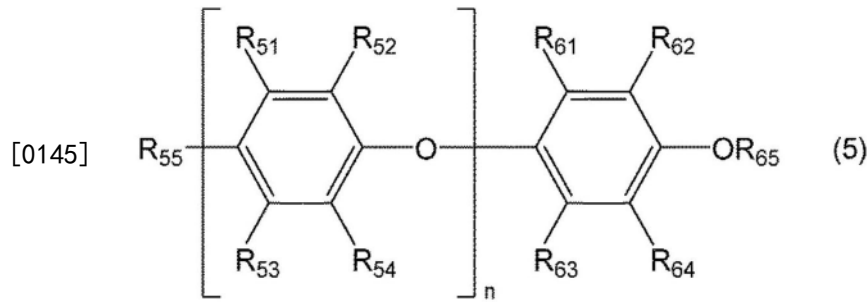
[0140] 其中,作为封端剂,优选单胺类封端剂,从在聚酰亚胺树脂(A)的末端导入上述碳数5~14的链状脂肪族基团而提高耐热老化性的观点出发,更优选具有碳数5~14的链状脂肪族基团的单胺,进一步优选具有碳数5~14的饱和直链状脂肪族基团的单胺。

[0141] 封端剂特别优选为选自正辛胺、异辛胺、2-乙基己胺、正壬胺、异壬胺、正癸胺和异癸胺组成的组中的至少1种,进一步优选为选自正辛胺、异辛胺、2-乙基己胺、正壬胺和异壬胺组成的组中的至少1种,最优选为选自正辛胺、异辛胺和2-乙基己胺组成的组中的至少1种。

[0142] 作为用于制造聚酰亚胺树脂(A)的聚合方法,可以应用公知的聚合方法,可以使用国际公开第2016/147996号中记载的方法。

[0143] <式(5)所示的树脂或其酸改性物(B)>

[0144] 本发明的树脂组合物含有聚酰亚胺树脂(A)和下述式(5)所示的树脂或其酸改性物(B)。



[0146] ($R_{51} \sim R_{55}$ 和 $R_{61} \sim R_{64}$ 各自独立地为氢原子、羟基、或碳数1~4的烷基, R_{65} 为氢原子或碳数1~4的烷基。 n 为重复结构单元数且为10以上的数。)

[0147] 式(5)中, $R_{51} \sim R_{55}$ 和 $R_{61} \sim R_{65}$ 中的碳数1~4的烷基可为直链和支链状中的任意者,例如可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基。其中,优选甲基、乙基、正丙基或异丙基,更优选甲基。

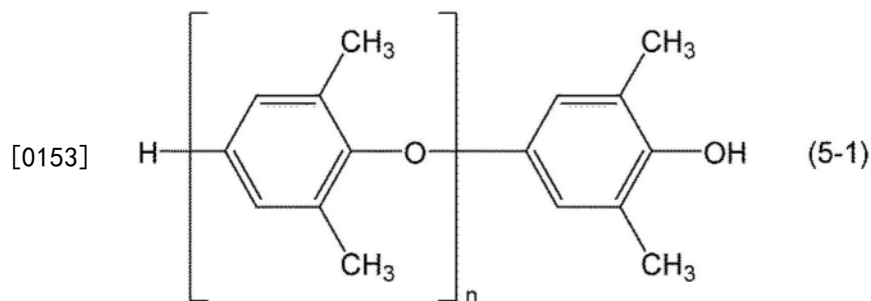
[0148] 式(5)中, R_{51} 、 R_{53} 、 R_{61} 和 R_{63} 优选为氢原子或碳数1~4的烷基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选为氢原子。

[0149] R_{52} 、 R_{54} 、 R_{62} 和 R_{64} 优选为氢原子或碳数1~4的烷基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选为甲基。

[0150] R_{65} 优选为氢原子。

[0151] 式(5)中, n 为10以上、更优选为20以上的数。

[0152] 作为上述式(5)所示的树脂,优选下述式(5-1)所示的树脂即聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。



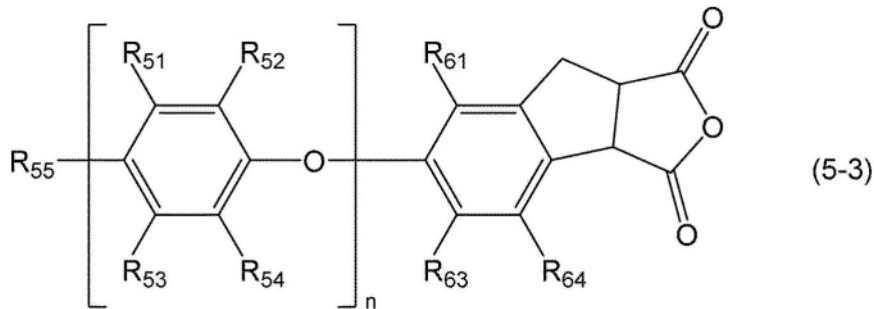
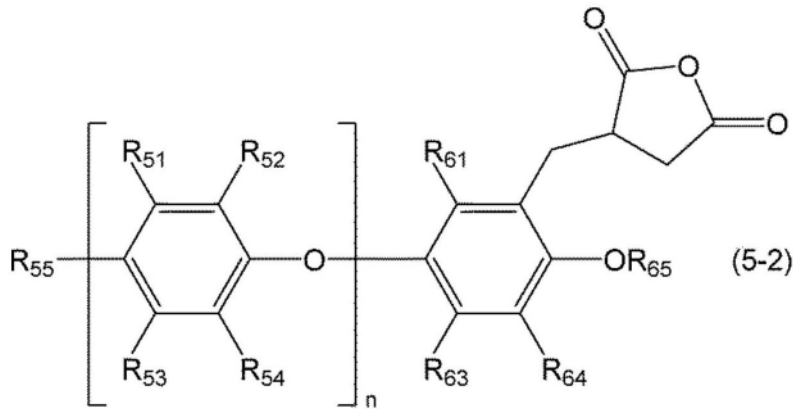
[0154] (式中, n 与上述相同。)

[0155] 作为式(5)所示的树脂的酸改性物,可以举出用羧酸或羧酸衍生物对式(5)所示的树脂进行改性而得的树脂。出于与式(5)所示的树脂的反应性的观点,羧酸或羧酸衍生物优选为不饱和羧酸和其衍生物。

[0156] 作为不饱和羧酸,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、柠康酸、山梨酸、中康酸、当归酸等。另外,作为不饱和羧酸的衍生物,可以举出酸酐、酯、酰胺、酰亚胺和金属盐等,其中优选酸酐。

[0157] 上述之中,出于得到低介电特性的观点、薄膜成形性提高的观点和获得性的观点出发,上述式(5)所示的树脂的酸改性物优选为用马来酸或马来酸衍生物对上述式(5)所示的树脂进行改性而得的树脂(上述式(5)所示的树脂的马来酸改性物),更优选为用马来酸酐对上述式(5)所示的树脂进行改性而得的树脂。

[0158] 作为式(5)所示的树脂的马来酸改性物,可以举出具有由下式(5-2)和/或下式(5-3)所示的结构树脂。



[0160] (式中, $R_{51} \sim R_{55}$ 、 R_{61} 、 R_{63} 、 R_{64} 、 R_{65} 和 n 与上述相同。)

[0161] 从得到低介电特性的观点、薄膜成形性提高的观点和获得性的观点出发,上述式(5)所示的树脂的酸改性物中的酸改性率优选为0.01~5.0质量%、更优选为0.05~3.0质量%、进一步优选为0.1~2.0质量%、更进一步优选为0.2~1.0质量%。此处的酸改性率是指酸改性物中的源自酸的结构含量(质量%)。例如上述式(5)所示的树脂的酸改性物为将上述式(5)所示的树脂用马来酸酐进行改性而得的树脂时,酸改性率是指酸改性物中的源自马来酸酐的结构含量(质量%)。

[0162] 从得到低介电特性的观点、薄膜成形性提高的观点和获得性的观点出发,成分(B)优选为上述式(5)所示的树脂或其马来酸改性物,更优选为上述式(5)所示的树脂,进一步优选为上述式(5-1)所示的树脂即聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。

[0163] 从得到低介电特性的观点、提高薄膜成形性的观点出发,成分(B)在氯仿中、30℃下测定的特性粘度优选为0.20~0.60dL/g,更优选为0.30~0.50dL/g,进一步优选为0.30~0.45dL/g。

[0164] 作为上述式(5)所示的树脂,也可以使用Polyxylenol Singapore Pte Ltd制“PX100F”(聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、 $T_g=207^\circ\text{C}$ 、在氯仿中测定的30℃下的特性粘度=0.37dL/g)、“PX100L”(聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、 $T_g=210^\circ\text{C}$ 、在氯仿中测定的30℃下的特性粘度=0.47dL/g)等市售品。

[0165] 作为将上述式(5)所示的树脂用马来酸酐进行改性而得的树脂(马来酸改性物)的市售品,可举出三菱工程塑料株式会社制“Iupiace PME-80”(马来酸酐改性率0.38质量%)等。

[0166] <含量>

[0167] 从提高薄膜成形性的观点出发,树脂组合物中的成分(B)的含有质量相对于成分(A)和成分(B)的总计含有质量的比例 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 为0.50以下,优选为0.40以下,更优选为0.30以下,进一步优选为0.20以下,更进一步优选为0.15以下。另外,下限高于0,从得到低介电特性的观点出发,优选为0.005以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.05以上,更进一步优选为0.10以上。

[0168] 树脂组合物中的成分(A)的含量只要是使上述 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 为0.50以下的范围就没有特别限制,从得到低介电特性的观点、薄膜成形性提高的观点出发,优选为50~99.9质量%、更优选为60~99.5质量%、进一步优选为70~99.5质量%、更进一步优选为80~99质量%、更进一步优选为80~98质量%、更进一步优选为80~95质量%。

[0169] 树脂组合物中的成分(B)的含量只要是使上述 $[(B)/\{(A)+(B)\}]$ 为0.50以下的范围就没有特别限制,从得到低介电特性的观点、薄膜成形性提高的观点出发,优选为0.1~50质量%、更优选为0.5~40质量%、进一步优选为0.5~30质量%、更进一步优选为1~20质量%、更进一步优选为2~20质量%、更进一步优选为5~20质量%。

[0170] <添加剂>

[0171] 本发明的树脂组合物中,可以根据需要配混填充剂、增强纤维、消光剂、增塑剂、防静电剂、防着色剂、防凝胶化剂、着色剂、滑动性改良剂、抗氧化剂、导电剂、树脂改性剂、相容化剂等添加剂。

[0172] 使用上述添加剂的情况下,其配混量没有特别限制,从维持低介电特性和薄膜成形性并且表现出添加剂的效果的观点出发,在树脂组合物中,通常为50质量%以下,优选为0.0001~30质量%,更优选为0.001~15质量%,进一步优选为0.01~10质量%。

[0173] 另外,本发明的树脂组合物中,在不阻碍其特性的范围内,可以配混除成分(A)和成分(B)以外的树脂。作为该树脂,优选高耐热性的热塑性树脂,例如可举出聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂(A)以外的聚酰亚胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚苯醚酰亚胺树脂、聚苯硫醚树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚芳酯树脂、液晶聚合物、聚醚醚酮树脂、聚醚酮树脂、聚醚酮酮树脂、聚醚醚酮酮树脂、聚苯并咪唑树脂、氟系树脂等。作为氟系树脂,可举出聚四氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、聚三氟氯乙烯等。

[0174] 其中,从耐热性、成形加工性、强度和耐溶剂性的观点出发,优选选自聚醚酰亚胺树脂、聚苯硫醚树脂和聚醚醚酮树脂组成的组中的1种以上,从低吸水性观点出发,优选液晶聚合物,从得到高阻燃性的观点出发,优选选自聚苯硫醚树脂、聚四氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚共聚物组成的组中的1种以上。

[0175] 在组合使用除成分(A)和成分(B)以外的树脂的情况下,只要为不阻碍树脂组合物的特性的范围,则其配混量并无特别限制。

[0176] 但是,从得到本发明的效果的观点出发,本发明的树脂组合物中的成分(A)和成分(B)的总含量优选为30质量%以上、更优选为40质量%以上、进一步优选为50质量%以上、更进一步优选为70质量%以上、更进一步优选为80质量%以上、更进一步优选为90质量%以上、更进一步优选为95质量%以上,且为100质量%以下。

[0177] 从制成粒料形态的观点出发,本发明的树脂组合物优选不含溶剂。具体而言,树脂组合物中的溶剂的含量优选为5质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.1质

量%以下。

[0178] <树脂组合物的形态>

[0179] 本发明的树脂组合物可以采用任意的形态,从通过形成后述的微相分离结构而得到优异的低介电特性的观点出发,优选在高于成分(A)的熔点的温度下进行熔融混炼而得者,更优选在高于成分(A)的熔点的温度下进行熔融混炼而得到的粒料。即,优选对本发明的树脂组合物中的成分(A)实施热历程,该树脂组合物与以粉末状态含有成分(A)的树脂组合物存在区别。

[0180] 本发明的树脂组合物具有热塑性,因此例如可以在添加成分(A)、成分(B)、和根据需要的各种任意成分并进行干混后,或者从与成分(A)向挤出机的进料不同的部位分别进料成分(B)和任意成分后,在挤出机内进行熔融混炼并挤出线料,切割线料,由此进行粒料化。另外,通过将该粒料导入各种成形机并利用后述的方法进行热成形,能够容易地制造具有所期望的形状的成形体。

[0181] 从得到低介电特性的观点出发,由本发明的树脂组合物形成的粒料和将该树脂组合物成形而得到的成形体优选具有微相分离结构。微相分离结构是通过成分(A)与成分(B)的相分离而形成的微米~纳米级的相分离结构,可以是海岛结构,也可以是共连续结构,优选为海岛结构。在海岛结构中,根据粒料中的成分(A)和成分(B)的质量比,任意成分可以形成“海”,但从得到优异的薄膜成形性的观点出发,优选成分(A)形成“海”。

[0182] 关于粒料或成形体是否具有微相分离结构,可以通过用扫描型透射电子显微镜(STEM)观察粒料或成形体的表面或截面来判别。

[0183] 从提高结晶性的观点、提高薄膜成形性的观点、以及提高所得成形体的回流焊耐性等观点出发,本发明的树脂组合物的熔解热量(Hm)优选为10mJ/mg以上、更优选为12mJ/mg以上、进一步优选为15mJ/mg以上、更进一步优选为18mJ/mg以上。上限值没有特别限定,通常为45.0mJ/mg以下。

[0184] 熔解热量(Hm)具体而言可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0185] [成形体]

[0186] 本发明提供包含上述树脂组合物的成形体。成形体的形状没有特别限制,例如可以举出片、薄膜、线料、长丝等。它们可以是工业制品的中间构件,也可以是最终制品。

[0187] 从有效地发挥本发明的效果的观点出发,本发明的成形体优选为薄膜。该薄膜的厚度没有特别限制,作为与通过挤出成形法制作的薄膜的厚度,通常为500 μm 以下,优选为200 μm 以下,更优选小于100 μm ,进一步优选为80 μm 以下,更进一步优选为60 μm 以下。薄膜的厚度的下限值通常为5 μm 以上,优选为10 μm 以上。

[0188] 本说明书中,“薄膜的厚度”是指薄膜的厚度的平均值。另外,在薄膜形状的成形体中,除了树脂薄膜的形态以外,还包括构成多层层叠板的树脂层的形态、涂层的形态等。

[0189] 本发明的树脂组合物具有热塑性,因此通过热成形能够容易地制造本发明的成形体。作为热成形方法,可列举出注射成形、挤出成形、吹胀成形、吹塑成形、热压成形、真空成形、压空成形、激光成形、焊接、熔接等,只要是经过热熔融工序的成形方法,则可以利用任意方法进行成形。

[0190] 制造薄膜形状的成形体时,优选挤出成形,例如可以在290 $^{\circ}\text{C}$ 以上且400 $^{\circ}\text{C}$ 以下、优选290 $^{\circ}\text{C}$ 以上且360 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度范围内成形。

[0191] 作为制造成形体的方法,例如可以举出如下方法:使利用上述方法制作的粒料干燥后,将该粒料导入各种成形机进行热成形,制造具有期望形状的成形体。

[0192] <低介电特性>

[0193] 本发明的树脂组合物和成形体具有低介电特性,例如可以实现测定频率10GHz下的介电常数为3.0以下且介电损耗角正切为0.005以下。该介电常数优选为2.90以下,更优选为2.85以下,进一步优选为2.70以下,更进一步优选为2.50以下,更进一步优选为2.40以下,介电损耗角正切优选为0.004以下,更优选为0.003以下。介电常数及介电损耗角正切具体而言可通过实施例记载的方法来测定。

[0194] <热线膨胀系数(CTE)>

[0195] 本发明的树脂组合物和成形体显示低CTE。例如,可以使将树脂组合物成形而得的成形体的、依据JIS K7197:2012测定的温度23°C~210°C的范围内的热线膨胀系数的绝对值优选为100ppm/°C以下、更优选为90ppm/°C以下、进一步优选为85ppm/°C以下、更进一步优选为80ppm/°C以下、更进一步优选为75ppm/°C以下、更进一步优选为70ppm/°C以下。

[0196] 需要说明的是,若为实施了拉伸的成形体,则CTE的值发生变动,因此用于CTE测定的成形体优选为未拉伸的成形体,更优选为注射成形体。

[0197] 在注射成形体中,也存在流动方向(MD)和与其正交的方向(TD),有时在MD和TD上CTE不同。此时,优选MD和TD的热线膨胀系数的绝对值的平均为上述范围。此处,MD和TD的热线膨胀系数的绝对值的平均值是指{(MD的热线膨胀系数的绝对值)+(TD的热线膨胀系数的绝对值)}/2。

[0198] 进而,从尺寸稳定性的观点出发,MD或TD中的至少一者、优选MD的热线膨胀系数的绝对值优选为55ppm/°C以下,更优选为50ppm/°C以下。

[0199] 成形体的热线膨胀系数是通过热机械分析(TMA法)在压缩模式下测定的值,具体而言,可以通过实施例记载的方法测定。

[0200] <用途>

[0201] 本发明的树脂组合物和成形体优选用于要求低介电常数和低介电损耗角正切的用途,例如能够应用于5G、或使用70G~300GHz的频带的第六代移动通信系统(6G)相关构件(智能手机、柔性印刷电路板、覆铜层叠板等金属箔层叠板、天线、天线基板等)、上述以外的各种天线(微波用天线、毫米波用天线、波导管缝隙天线、喇叭天线、透镜天线、印刷天线、三板天线(triplate antenna)、微带天线、贴片天线等)、各种天线基板(77GHz车载毫米波雷达的天线基板、太赫兹波雷达的天线基板、航空器用雷达的天线基板、履带式特殊车辆用天线基板、WiGig的天线基板等)、电线包覆材料(低介电电线包覆材料等)、接合片、绝缘薄膜、碳纤维增强塑料(CFRP)用原料、高频电路基板、印刷布线基板、覆晶薄膜(COF)柔性基板、多层层叠板、LED搭载基板、工业用机器人基板、家庭用机器人的通信用基板、半导体元件材料、高频器件用晶片、Wi-fi芯片、无线通信器件、传输线(同轴线路、带状线路、微带线路、共面线路、平行线路等)、轴承用涂层、隔热轴、托盘、各种带(无缝带等)、耐热低电介质带、耐热低电介质管、各种传感器(接触式传感器等)、各种雷达(车载用雷达、航空航天用雷达等)、天线罩(雷达罩)、光通信模块(TOSA/ROSA)、8k-TV的电缆移动终端或数字家电(平板终端、笔记本PC、薄型TV、卷绕式TV、数码相机、智能眼镜、智能手表等)、基站(宏小区基站、小小区(small cell)基站、C-RAN基站等)、无人机(商业用无人机、长距离移动无人机等)、监

视摄像机、室内或室外服务器、人造卫星、空间站用通信设备等。

[0202] 实施例

[0203] 接着,列举实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于此。另外,各制造例和实施例中的各种测定及评价如下进行。

[0204] <红外线分光分析(IR测定)>

[0205] 聚酰亚胺树脂的IR测定使用JEOL Ltd.制“JIR-WINSPEC50”进行。

[0206] <对数粘度 μ >

[0207] 将聚酰亚胺树脂在190~200°C下干燥2小时后,将使该聚酰亚胺树脂0.100g溶解于浓硫酸(96%、关东化学株式会社制)20mL而得的聚酰亚胺树脂溶液作为测定试样,使用坎农-芬斯克粘度计在30°C下进行测定。对数粘度 μ 通过下述式求出。

[0208] $\mu = \ln[(t_s/t_0)/C]$

[0209] t_0 :浓硫酸的流动时间

[0210] t_s :聚酰亚胺树脂溶液的流动时间

[0211] C:0.5g/dL

[0212] <熔点、玻璃化转变温度、结晶化温度、溶解热量、结晶化热量>

[0213] 各例中使用的树脂单独或各例中得到的树脂组合物的熔点 T_m 、玻璃化转变温度 T_g 、结晶化温度 T_c 、溶解热量 H_m 和结晶化热量 H_c 使用差示扫描量热计装置(TA Instruments公司制“DSC-25”)进行测定。在结晶温度 T_c 的测定中,对于聚酰亚胺树脂使用树脂粉末,对于结晶性热塑性树脂组合物使用粒料作为测定试样。

[0214] 在氮气气氛下,对测定试样施加下述条件的热历程。热历程的条件为第一次升温(升温速度10°C/分钟)、其后冷却(降温速度20°C/分钟)、其后第二次升温(升温速度10°C/分钟)。

[0215] 关于熔点 T_m ,读取在第二次升温观测到的吸热峰的峰顶值来确定。玻璃化转变温度 T_g 读取在第二次升温观测到的值而确定。结晶化温度 T_c 读取冷却时观测到的放热峰的峰顶值而确定。需要说明的是,关于 T_m 、 T_g 和 T_c ,对于观测到多个峰的情况,读取各峰的峰顶值。

[0216] 溶解热量 H_m (mJ/mg)由将测定试样以升温速度10°C/分钟加热至熔点以上的温度使其熔融后,以降温速度20°C/分钟冷却,再次以升温速度10°C/分钟熔融时观测到的熔点附近的溶解热量峰(吸热峰)的面积算出。另外,结晶化热量 H_c (mJ/mg)由将测定试样以升温速度10°C/分钟加热至熔点以上的温度使其熔融后,以降温速度20°C/分钟冷却时观测到的结晶化放热峰的面积算出。

[0217] <半结晶化时间>

[0218] 聚酰亚胺树脂的半结晶化时间使用差示扫描量热计装置(SII NanoTechnology Inc.制“DSC-6220”)进行测定。

[0219] 在氮气气氛下、420°C下保持10分钟,使聚酰亚胺树脂完全熔融后,进行冷却速度70°C/分钟的骤冷操作时,计算从观测到的结晶峰出现时到达到峰顶所花费的时间。需要说明的是,表1中,半结晶化时间为20秒以下的情况记作“<20”。

[0220] <重均分子量>

[0221] 聚酰亚胺树脂的重均分子量(M_w)使用昭和电工株式会社制的凝胶渗透色谱(GPC)

测定装置“Shodex GPC-101”在下述条件下测定。

[0222] 柱:Shodex HFIP-806M

[0223] 流动相溶剂:含有2mM三氟乙酸钠的六氟异丙醇 (HFIP)

[0224] 柱温:40°C

[0225] 流动相流速:1.0mL/min

[0226] 试样浓度:约0.1质量%

[0227] 检测器:IR检测器

[0228] 注入量:100 μ m

[0229] 标准曲线:标准PMMA

[0230] <热变形温度 (HDT)>

[0231] 使用各例中使用的树脂单独或各例中得到的树脂组合物,通过后述的注射成形法制造80mm \times 10mm \times 厚度4mm的成形体,用于测定。

[0232] 测定依据JIS K7191-1,2:2015,实施平向试验 (flatwise test)。具体而言,使用HDT试验装置“Auto-HDT3D-2”(株式会社东洋精机制作所制),在支点间距离64mm、载荷1.80MPa、升温速度120°C/小时的条件下测定热变形温度。

[0233] <薄膜成形性>

[0234] 将各例中使用的树脂单独或各例中得到的树脂组合物的粒料投入到LABOPLAST MILL T模挤出成形装置(株式会社东洋精机制作所制、挤出机 Φ 20mm、L/D=25、T模的模宽150mm、模唇宽0.4mm)中,在挤出温度310~350°C、目标厚度50 μ m的条件下进行约15分钟挤出成形,制作薄膜。目视观察挤出成形中的薄膜,按照下述基准评价薄膜成形性。

[0235] A:在薄膜表面未见凸起、积料(目ヤニ)。

[0236] B:在薄膜表面看到若干凸起、积料,但为允许范围。

[0237] C:在薄膜表面产生大量凸起、积料。

[0238] <介电常数、介电损耗角正切>

[0239] 使用各例中使用的树脂单独或各例中得到的树脂组合物,通过“薄膜成形性”评价中记载的方法制造厚度50~60 μ m的薄膜,用于测定。使用Keysight Technologies制“PNA网络分析仪N5222B”和株式会社关东电子应用开发制的空腔谐振器“CP531”,依据IEC 62810,通过空腔谐振微扰法,在温度23°C、湿度50%、测定频率10GHz下,测定介电常数和介电损耗角正切。测定值为n=2的平均值。薄膜在温度23°C、湿度50%下进行24小时以上的状态调节后,迅速用于测定。

[0240] <热线膨胀系数 (CTE)>

[0241] CTE依据JIS K7197:2012进行测定。使用各例中使用的树脂单独或各例中得到的树脂组合物的粒料,通过后述的方法制作JIS K 7139:2009多目的试验片类型A1的注射成形体。将从该注射成形体的平行部切出5mm \times 4mm \times 10mm的尺寸的试验片用于测定。

[0242] 将上述试验片作为测定试样,使用Hitachi High-Tech Science Corporation制的热机械分析装置“TMA7100C”,在氮气流中(150mL/分钟),以压缩模式在载荷49mN、升温速度5°C/分钟的条件下进行23°C~300°C为止的升温来进行热机械分析(TMA)测定。对注射成形体的流动方向(MD)和与其正交的方向(TD)进行TMA测定,由23°C~210°C下的测定值求出CTE。另外,将(MD的CTE+TD的CTE)/2设为MD及TD的CTE的平均值。

[0243] 制造例1 (聚酰亚胺树脂1的制造)

[0244] 向设置有迪安-斯塔克装置、李比希冷却管、热电偶、4片桨叶的2L可分离式烧瓶中导入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇(日本乳化剂株式会社制)500g和均苯四甲酸二酐(三菱瓦斯化学株式会社制)218.12g(1.00mol),进行氮气吹扫后,以150rpm进行搅拌以形成均匀的悬浮溶液。另一方面,使用500mL烧杯,使1,3-双(氨基甲基)环己烷(三菱瓦斯化学株式会社制、顺式/反式比=7/3)49.79g(0.35mol)、1,8-八亚甲基二胺(关东化学株式会社制)93.77g(0.65mol)溶解于2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇250g,制备混合二胺溶液。使用柱塞泵缓慢加入该混合二胺溶液。通过滴加而引起放热,但以内温成为40°C~80°C的方式进行调整。混合二胺溶液的滴加中全部为氮气吹扫状态,搅拌叶片转速为250rpm。滴加结束后,加入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇130g和作为封端剂的正辛胺(关东化学株式会社制)1.284g(0.010mol)并进一步搅拌。在该阶段,得到淡黄色的聚酰胺酸溶液。接着,将搅拌速度设为200rpm后,将2L可分离式烧瓶中的聚酰胺酸溶液升温至190°C。在进行升温的过程中,在液温为120~140°C之间确认到聚酰亚胺树脂粉末的析出和伴随酰亚胺化的脱水。在190°C下保持30分钟后,放冷至室温,进行过滤。所得到的聚酰亚胺树脂粉末利用2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇300g和甲醇300g进行清洗、过滤后,用干燥机在180°C下进行10小时干燥,得到317g的结晶性热塑性聚酰亚胺树脂1(以下也简称为“聚酰亚胺树脂1”)的粉末。

[0245] 测定聚酰亚胺树脂1的IR光谱,结果在 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1768、1697(cm^{-1})确认到酰亚胺环的特性吸收。对数粘度为1.30dL/g, T_m 为323°C, T_g 为184°C, T_c 为266°C, 溶解热量为21.0mJ/mg, 结晶化热量为20.3mJ/mg, 半结晶化时间为20秒以下, M_w 为55,000。

[0246] 制造例2 (聚酰亚胺树脂2的制造)

[0247] 向设置有迪安-斯塔克装置、李比希冷却管、热电偶、4片桨叶的2L可分离式烧瓶中导入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇(日本乳化剂株式会社制)769g和均苯四甲酸二酐(三菱瓦斯化学株式会社制)174.50g(0.80mol),进行氮气吹扫后,以150rpm进行搅拌以形成均匀的悬浮溶液。另一方面,使用500mL烧杯,使1,3-双(氨基甲基)环己烷(三菱瓦斯化学株式会社制、顺式/反式比=7/3)22.76g(0.16mol)、1,8-八亚甲基二胺(关东化学株式会社制)92.33g(0.64mol)溶解于2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇250g,制备混合二胺溶液。使用柱塞泵缓慢加入该混合二胺溶液。通过滴加而引起放热,但以内温成为40°C~80°C的方式进行调整。混合二胺溶液的滴加中全部为氮气流状态,搅拌叶片转速为250rpm。滴加结束后,加入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇10g和作为封端剂的正辛胺(关东化学株式会社制)1.027g(0.008mol)并进一步搅拌。在该阶段,得到淡黄色的聚酰胺酸溶液。接着,将搅拌速度设为200rpm后,将2L可分离式烧瓶中的聚酰胺酸溶液升温至185°C。在进行升温的过程中,在液温为120~140°C之间确认到聚酰亚胺树脂粉末的析出和伴随酰亚胺化的脱水。在185°C下保持30分钟后,放冷至室温,进行过滤。将得到的聚酰亚胺树脂粉末用甲醇600g洗涤、过滤后,用干燥机在185°C下干燥10小时,得到256g的结晶性热塑性聚酰亚胺树脂2(以下也简称为“聚酰亚胺树脂2”)的粉末。

[0248] 聚酰亚胺树脂2的 T_m 为344°C、 T_g 为166°C、 T_c 为299°C、溶解热量为40mJ/mg、结晶化热量为35mJ/mg、 M_w 为36,000。

[0249] 将制造例1~2中所得的聚酰亚胺树脂的组成及评价结果示于表1中。需要说明的是,表1中的四羧酸成分及二胺成分的摩尔%为由聚酰亚胺树脂制造时的各成分的投入量

算出的值。

[0250] [表1]

[0251] 表1

[0252]

	四羧酸成分 (全部四羧酸成分中的摩尔%)	二胺成分 (全部二胺成分中的摩尔%)			(1)/((1)+(2)) (摩尔%) *1	封端剂 (相对于四羧酸成分1摩尔的摩尔量)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	熔解热量 Hm (mJ/mg)	结晶化 热量 Hc (mJ/mg)	半结晶化 时间 (秒)	Mw
		PMDA	1,3-BAC	OMDA									
制造例1	聚酰亚胺树脂1	100	35	65	35	0.01	323	184	266	26.7	30.0	<20	55,000
制造例2	聚酰亚胺树脂2	100	20	80	20	0.01	344	166	299	39.8	35.0	未测定	36,000

[0253] *1:聚酰亚胺树脂中的式(1)的重复结构单元相对于式(1)的重复结构单元和式(2)的重复结构单元的总计的含有比(摩尔%)

[0254] 表1中的简称如下所述。

[0255] • PMDA:均苯四甲酸二酐

[0256] • 1,3-BAC:1,3-双(氨基甲基)环己烷

[0257] • OMDA:1,8-八亚甲基二胺

[0258] • n-OcA:正辛胺

[0259] 实施例1(树脂组合物的制作和评价)

[0260] 将制造例1中得到的聚酰亚胺树脂1的粉末和作为成分(B)的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)(Polyxylenol Singapore Pte Ltd制“PX100F”、Tg=207°C、在氯仿中测定的30°C下的特性粘度=0.37dL/g)的粉末以表2所示的比例进行干混后,使用同方向旋转双螺杆混炼挤出机(PARKER CORPORATION制“HK-25D”、螺杆直径25mmΦ、L/D=41),在机筒温度330~340°C、螺杆转速120rpm的条件下进行熔融混炼并挤出。将由挤出机挤出的线料空气冷却后,利用造粒机Hoshi Plastics Co.,Ltd.制“Fan Cutter FC-Mini-4/N”)进行粒料化。将得到的粒料在80°C下干燥12小时后,用于注射成形。

[0261] 使用注射成形机(FANUC株式会社制“Roboshotα-S30iA”),以机筒温度360°C、模具温度180°C、成形周期67秒进行注射成形,制作用于上述评价的规定形状的注射成形体。

[0262] 另外,通过上述“薄膜成形性”评价中记载的方法制作薄膜。

[0263] 使用得到的粒料、注射成形体或薄膜,通过上述方法进行各种评价。将结果示于表2。

[0264] 实施例2~4、比较例2~4

[0265] 以表2所示的比例使用制造例1中得到的聚酰亚胺树脂1的粉末和聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)“PX100F”的粉末,在成形周期52秒~77秒的范围(实施例2:52秒、实施例3:65秒、实施例4:67秒、比较例2:67秒、比较例3:72秒、比较例4:77秒)内进行注射成形,除此以外,与实施例1同样地制作粒料和注射成形体以及薄膜,进行各种评价。将结果示于表2。

[0266] 比较例1

[0267] 将制造例1中得到的聚酰亚胺树脂1的粉末使用LABO PLASTMILL(株式会社东洋精机制作所制)在机筒温度360°C、螺杆转速150rpm下熔融混炼并挤出。将由挤出机挤出的线料空气冷却后,利用造粒机Hoshi Plastics Co.,Ltd.制“Fan Cutter FC-Mini-4/N”)进行

粒料化。将得到的粒料在150°C下干燥12小时后,用于注射成形。

[0268] 使用注射成形机(FANUC株式会社制“ROBOSHOT α -S30iA”),以机筒温度350°C、模具温度200°C、成形周期50秒进行注射成形,制作用于上述评价(HDT测定)的规定形状的注射成形体。

[0269] 另外,通过上述“薄膜成形性”评价中记载的方法制作薄膜。

[0270] 使用得到的粒料、注射成形体或薄膜,通过上述方法进行各种评价。将结果示于表2。

[0271] [表2]

[0272] 表2

[0273]

			单位	比较例	实施例	实施例	实施例	实施例	比较例	比较例	比较例	
				1	1	2	3	4	2	3	4	
组成	(A)	聚酰亚胺树脂 1	质量%	100	99	90	70	50	30	10		
	(B)	PX100F	质量%		1	10	30	50	70	90	100	
	(B)/[(A)+(B)]		-	0.00	0.01	0.10	0.30	0.50	0.70	0.90	1.00	
评价结果	热物性	熔点 (Tm)	°C	323	321	321	322	322	323	325	-	
		玻璃化转变温度 (Tg)	°C	184	182	184	202	206	209	208	207	
		结晶化温度 (Tc)	°C	266	266	266	269	251	250	249	-	
		溶解热量 (Hm)	mJ/mg	26.7	28.4	22.3	19.1	13.2	9.3	3.6	-	
		结晶化热量 (Hc)	mJ/mg	30.0	30.1	24.0	19.8	12.8	8.0	2.8	-	
		HDT (载荷1.8MPa)	°C	170	172	176	179	183	191	194	195	
		薄膜成形性	-	A	A	A	A	B	C	C	C	
		介电特性	介电常数 (10Hz)	-	2.82	2.68	2.66	2.64	2.60	2.58	2.55	2.51
			介电损耗角正切 (10Hz)	-	0.0050	0.0046	0.0045	0.0037	0.0029	0.0026	0.0024	0.0028
		尺寸稳定性	CTE 23-210°C (MD)	ppm/°C	79	55	42	64		64	49	64
	CTE 23-210°C (TD)		ppm/°C	82	86	84	69		68	64	65	
	CTE (MD+TD)/2		ppm/°C	81	71	63	67		66	57	64	

[0274] 实施例5、比较例5~7

[0275] 在实施例1中,以表3所示的比例使用Polyxylenol Singapore Pte Ltd制“PX100L”代替“PX100F”作为聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),除此以外,与上述同样地制作粒料和注射成形体以及薄膜,进行各种评价。将结果示于表3。

[0276] 比较例8

[0277] 在比较例1中,使用制造例2中得到的聚酰亚胺树脂2代替聚酰亚胺树脂1,将注射成形时的机筒温度变更为360°C,将模具温度变更为180°C,除此以外,与上述同样地制作粒料和注射成形体以及薄膜,进行各种评价。将结果示于表3。

[0278] 实施例6

[0279] 在实施例1中,以表3所示的比例使用制造例2中得到的聚酰亚胺树脂2和作为聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的Polyxylenol Singapore Pte Ltd制“PX100L”,除此以外,与上述同样地制作粒料和注射成形体以及薄膜,进行各种评价。将结果示于表3。

[0280] 实施例7

[0281] 在实施例5中,代替“PX100L”,而使用马来酸酐改性聚苯醚(三菱工程塑料株式会社制“Iupiace PME-80”,马来酸酐改性率:0.38质量%),将注射成形时的机筒温度变更为360°C,将模具温度变更为160°C,除此以外,与上述同样地制作粒料和注射成形体以及薄膜,进行各种评价。将结果示于表3。

[0282] [表3]

[0283] 表3

			单位	比较例	实施例	比较例	比较例	比较例	比较例	实施例	实施例	
				1	5	5	6	7	8	6	7	
组成	(A)	聚酰亚胺树脂 1	质量%	100	70	30	10					70
		聚酰亚胺树脂 2	质量%						100	90		
	(B)	PX100L	质量%		30	70	90	100		10		
		PME80	质量%									30
	(B)/[(A)+(B)]			-	0.00	0.30	0.70	0.90	1.00	0.00	0.10	0.30
评价结果	热物性	熔点 (Tm)	°C	323	323	324	325	-	344	346	324	
		玻璃化转变温度 (Tg)	°C	184	203	210	212	210	166	159, 207	205	
		结晶化温度 (Tc)	°C	266	265	249	247	-	299	305	272	
		熔解热量 (Hm)	mJ/mg	26.7	18.4	8.3	4.0	-	39.8	35.8	19.5	
		结晶化热量 (Hc)	mJ/mg	30.0	18.5	7.1	3.2	-	35.0	33.6	19.2	
	HDT (载荷1.8MPa)	°C	170	180	191	194	194	168	158	175		
	薄膜成形性			-	A	A	C	C	C	A	A	B
	介电特性	介电常数 (10Hz)	-	2.82	2.81	2.82				2.70	2.61	2.55
		介电损耗角正切 (10Hz)	-	0.0050	0.0036	0.0030				0.0040	0.0036	0.0031
	尺寸稳定性	CTE 23-210°C (MD)		ppm/°C	79	54	57	58	60	58	-	54
CTE 23-210°C (TD)		ppm/°C	82	72	68	64	64	87	-	64		
CTE (MD+TD)/2		ppm/°C	81	63	63	61	62	73	-	59		

[0284]

[0285] 表2~表3所示的各成分的详细情况如下所述。

[0286] <成分(A)>

[0287] • 聚酰亚胺树脂1:制造例1中得到的结晶性热塑性聚酰亚胺树脂1

[0288] • 聚酰亚胺树脂2:制造例2中得到的结晶性热塑性聚酰亚胺树脂2

[0289] <成分(B)>

[0290] • PX100F:聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、Polyxylenol Singapore Pte Ltd制“PX100F”、Tg=207°C、在氯仿中测定的30°C下的特性粘度=0.37dL/g

[0291] • PX100L:聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、Polyxylenol Singapore Pte Ltd制“PX100L”、Tg=210°C、在氯仿中测定的30°C下的特性粘度=0.47dL/g

[0292] • PME80:马来酸酐改性聚苯醚、三菱工程塑料株式会社制“Iupiac PME-80”、马来酸酐改性率0.38质量%

[0293] 如表2~3所示,本实施例的树脂组合物的薄膜成形性良好。进而,由实施例1~5、7的树脂组合物形成的成形体显示比由成分(A)形成的比较例1的成形体更低的介电特性及低CTE,特别是在MD上显示低CTE。由实施例6的树脂组合物形成的成形体也显示出比由成分(A)形成的比较例8的成形体低的介电特性。

[0294] 另外可知,实施例1~5、7的树脂组合物的熔解热量Hm高于比较例2~7,即为高结晶性。

[0295] 进而,通过以下的方法确认实施例5中得到的粒料的形态。

[0296] 使用超薄切片机(Leica Microsystems制“EMUC7”),如图1所示,将实施例5中得到的粒料沿与粒料的流动方向(MD)正交的方向(即,以形成TD截面的方式)切断,制作超薄切片。在图1中,1是粒料,2是超薄切片。

[0297] 将该切片在四氧化钨的气相中染色30分钟后,使用场发射型扫描型透射电子显微镜(FE-STEM,Carl Zeiss制“Gemini SEM500”),以加速电压:30kV、柱模式:Normal、孔径尺

寸:20 μ m、工作距离:3.6mm、检测信号:aSTEM A、观察倍率:1万倍,使用STEM检测器进行透射观察(图2)。在图2的观察图像中,暗的部分相当于染色部,亮的部分相当于非染色部。在观察图像中,判断为颜色深的部分由容易被四氧化钨染色的树脂(B)构成。

[0298] 由图2可知,在实施例5中得到的粒料中,聚酰亚胺树脂(A)与树脂(B)形成海岛结构。另外,推测聚酰亚胺树脂(A)形成海部,树脂(B)形成岛部。

[0299] 实施例8~11

[0300] 以表4所示的比例使用制造例1中得到的聚酰亚胺树脂1的粉末和聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)“PX100F”的粉末,进而配混表4所示的量的添加剂,以成形周期61秒~88秒进行注射成形,除此以外,与实施例1同样地制作粒料和注射成形体以及薄膜,进行各种评价。将结果示于表4。

[0301] 另外,表4中记载的氧指数通过以下方法进行评价。

[0302] <氧指数>

[0303] 使用各例中使用的树脂单独和各例中制造的树脂组合物,通过上述方法制作80mm \times 10mm \times 厚度4mm的注射成形体。将该成形体作为试验片,使用烛式燃烧试验机D型(东洋精机制作所制),通过依据JIS K 7201:1995的方法测定氧指数。氧指数越高,意味着阻燃性越优异。

[0304] [表4]

[0305] 表4

[0306]

			单位	比较例	实施例	实施例	实施例	实施例	比较例	
				1	8	9	10	11	4	
组成	(A)	聚酰亚胺树脂 1	质量%	100	69.90	69.31	85.72	66.67		
	(B)	PX100F	质量%		29.96	29.70	9.52	28.57	100	
	添加剂	201 FF	质量%		0.14					
		Irganox 1010	质量%			0.99				
		SR-3000	质量%				4.76	4.76		
(B)/[(A)+(B)]			-	0.00	0.30	0.30	0.10	0.30	1.00	
评价结果	薄膜成形性		-	A	A	A	A	A	C	
	介电特性	介电常数 (10Hz)	-	2.82	2.80	2.64	2.79	2.37	2.51	
		介电损耗角正切(10Hz)	-	0.0050	0.0038	0.0035	0.0036	0.0031	0.0028	
	阻燃性	氧指数	-	25.5	22.0	24.0	27.5	32.0	30.0	

[0307] 表4所示的各成分的详细情况如下所述。

[0308] <成分(A)>

[0309] • 聚酰亚胺树脂1:制造例1中得到的结晶性热塑性聚酰亚胺树脂1

[0310] <成分(B)>

[0311] • PX100F:聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、Polyxylenol Singapore Pte Ltd制“PX100F”、Tg=207 $^{\circ}$ C、在氯仿中测定的30 $^{\circ}$ C下的特性粘度=0.37dL/g

[0312] <添加剂>

[0313] • 201FF:PolyAd Services GmbH制“201FF Stabilizer”、抗氧化剂、KI/CuI/Zn Stearate=80/10/10(质量比)

[0314] • Irganox 1010:季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、BASF

Japan株式会社制、酚系抗氧化剂

[0315] • SR-3000:大八化学工业株式会社制、缩合磷酸酯系阻燃剂

[0316] 如表4所示,在含有抗氧化剂、阻燃剂等添加剂的树脂组合物中,也能够维持低介电特性和薄膜成形性。特别是含有阻燃剂的实施例10和11的树脂组合物显示出优异的低介电特性和阻燃性。

[0317] 产业上的可利用性

[0318] 根据本发明,能够提供具有优异的低介电特性、薄膜成形性良好的树脂组合物、以及包含该树脂组合物的成形体。

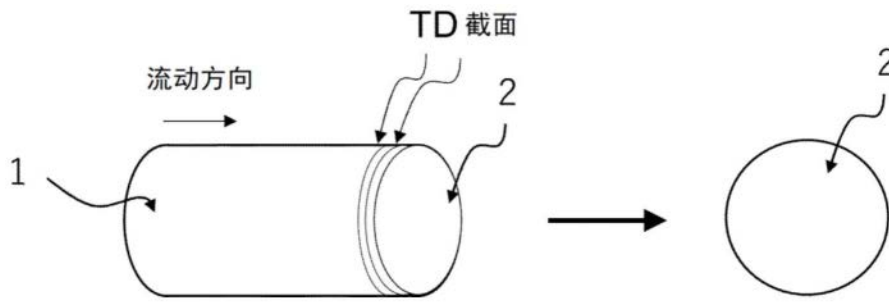


图1

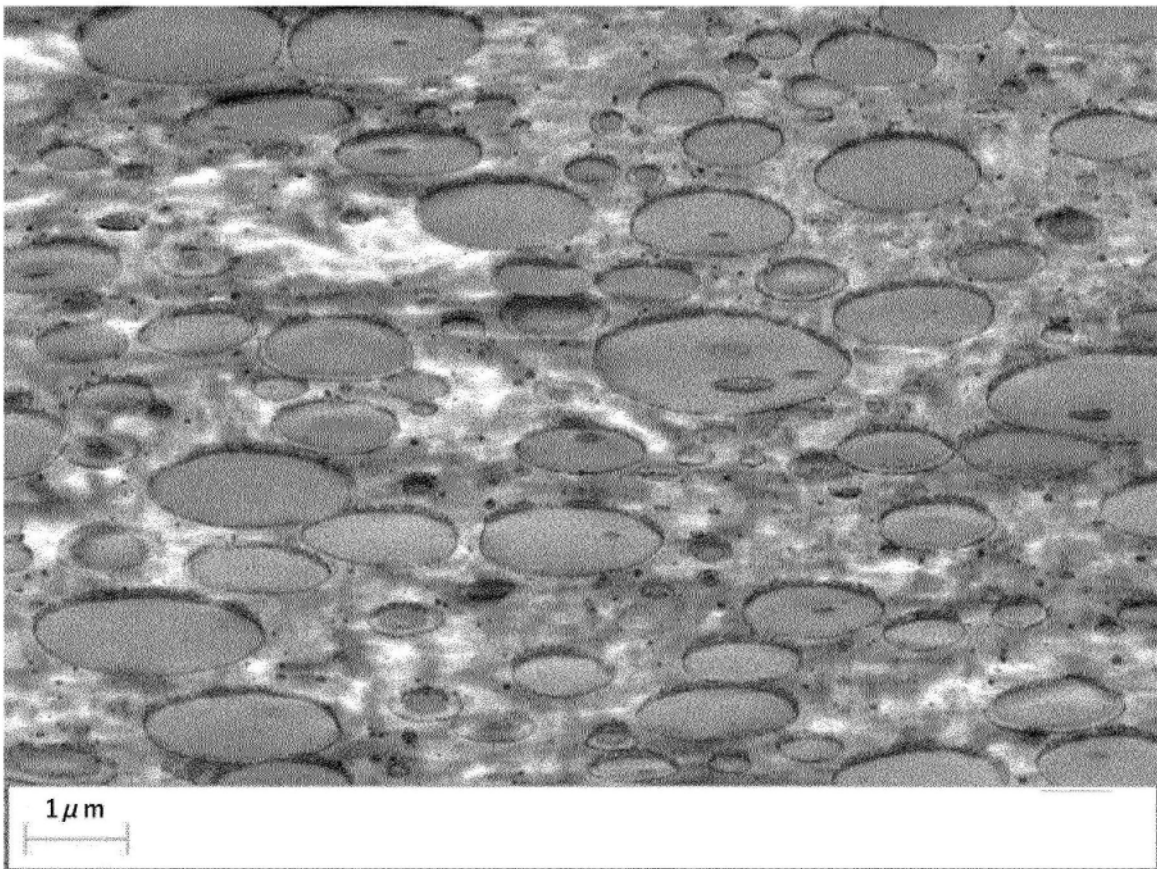


图2