公告本

申請日期	2002,02,07
案號	91102182
類別	C08L 19/68

（以上各欄由本局填註）

TP15729

575636

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	耐熱性組成物
	英文	HEAT-RESISTANT COMPOSITION
二、發明創作人	姓名	1.多田祐二(TADA Yuji) 2.清水敏之(SHIMIZU Toshiyuki)
	國籍	1.日本 2.日本
	住、居所	1.德島縣德島市川內町加賀須野 463 大塚化学株式会社德島研究所內 2.滋賀縣大津市堅田二丁目 1 番 1 號 東洋紡績株式会社総合研究所內
三、申請人	姓名（名稱）	1.東洋紡績股份有限公司(東洋紡績株式会社) (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISYA) 2.大塚化學股份有限公司(大塚化学株式会社) (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.)
	國籍	1.日本 2.日本
	住、居所（事務所）	1.日本國大阪府大阪市北區堂島浜二丁目 2 番 8 號 2.日本國大阪府大阪市中央區大手通 3-2-27
	代表人姓名	1.津村準二(TSUMURA Junji) 2.大塚雄二郎(OTSUKA Yujiro)

承辦人代碼：	
大　　類：	
IPC 分類：	

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ，☑有 □無主張優先權

2001.02.09 特願 2001-034161

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼:

五、發明說明（1）

技術領域

本發明係有關一種作爲黏合劑、塗覆劑、油墨極爲有用、難燃性優異的耐熱性組成物等。

先前技術

溶劑可溶型聚醯亞胺就其優異的耐熱性而言，利用作爲耐熱性塗覆材、耐熱性黏合材，係爲製造電子零件或印刷配線板等時不可欠缺的材料。

然而，溶劑可溶型聚醯亞胺於實際使用時會有幾個問題產生。具體而言必須改善低沸點溶劑之溶解性，提高耐熱性等。

有關改善對低沸點溶劑之溶解性，由於一般的溶劑可溶型聚醯亞胺僅稍微溶解於 N-甲基-2-吡咯啶酮或環丁碸等，此等溶劑皆爲高沸點溶劑，故爲除去塗覆時之溶劑時必須在高溫下乾燥。有關於此點，爲抑制乾燥時樹脂惡化時，在氮氣氣氛下使用時爲吸濕的原因，會引起特性降低等之問題。

有關提高耐熱性，上述溶劑可溶型聚醯亞胺一般爲經醯亞胺化的熱塑性物，惟由於此等熱塑性物在玻璃轉移溫度(Tg)以上的溫度範圍內容易引起激烈的熱變形，故所使用的聚醯亞胺的 Tg 必須比所要求的耐熱性高很多。

解決上述問題的方法有幾種習知的技術。有關改善對低沸點溶劑之溶解性，例如爲使乾燥條件爲較溫和的條件時，一般將脂環族成份或脂肪族成分導入聚醯亞胺系樹脂以

五、發明說明（2）

賦予對低沸點溶劑之溶解性。然而，該方法會有降低聚醯亞胺系樹脂所具有的耐熱性或難燃性問題。另外，有關提高耐熱性於爲賦予較高度的耐熱性時，必須使用較爲剛直的成分。然而，由於藉此會降低溶劑溶解性，故與上述課題之改善對低沸點溶劑之溶解性對立，極爲困難。此外，使用環氧樹脂等之交聯成份以改善耐熱性時，交聯成份容易燃燒，且聚醯亞胺系樹脂組成物之難燃性降低。因此，聚醯亞胺系樹脂爲維持現狀難燃性，且爲使改善對低沸點溶劑之溶解性與提高耐熱性對立時，必須併用難燃劑。

有關該難燃劑以往使用磷酸酯等之磷化合物或氫氧化鋁等之無機系氫氧化物。磷酸酯等化合物由於一般熔點及沸點低，且與聚醯亞胺系樹脂之相溶性低，故爲因難燃劑擴散開來而使聚醯亞胺系樹脂之黏合性降低的原因。另外，有關高溫時之黏合性，磷化合物會被液化或氣化，且特別是高溫時及高溫處理後之黏合性會降低，成爲薄片等之原因等係爲經知。而且，有關無機系氫氧化物，爲賦予充份的難燃性時對耐熱性組成物而言必須大量配合，會有黏合性、彎曲性、吸濕性等之各種特性降低的問題。

如上所述，目前無法製得同時具有充分的對低沸點溶劑之溶解性、耐熱性、難燃性、黏合性、力學特性、不具鹵素原子之聚醯亞胺系耐熱性組成物。

發明所欲解決的問題

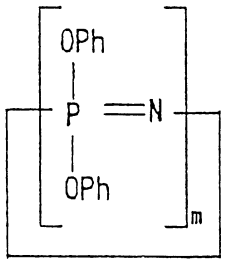
本發明爲解決上述問題者，係提供一種同時具有對低沸

五、發明說明（3）

點溶劑之溶解性、耐熱性、難燃性、黏合性、力學特性、不具鹵素原子之聚醯亞胺系耐熱性組成物。

解決問題的手段

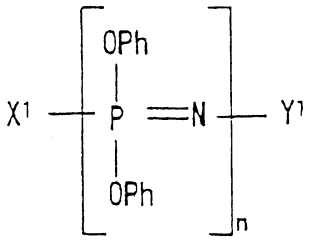
本發明之耐熱性組成物，如申請專利範圍第 1 項所述其包含溶劑可溶性聚醯亞胺系樹脂(A)與磷紅化合物(B)，其特徵爲該磷紅化合物(B)含有至少一種下述化學式(1)所示環狀苯氧基磷紅(B1)，或下述化學式(2)所示鏈狀苯氧基磷紅化合物(B2)，或對該環狀苯氧基磷紅化合物(B1)或該鏈狀苯氧基磷紅化合物(B2)任一方之磷紅化合物而言藉由含有至少一種鄰-伸苯基，間-伸苯基，對-伸苯基或化學式(3)所示雙伸苯基之交聯基交聯所成的交聯苯氧基磷紅化合物中，該交聯基存在於磷紅化合物之苯基脫離的 2 個氧原子間，且苯基之含有比例以含有該環狀苯氧基磷紅化合物(B1)或該鏈狀磷紅化合物(B2)中任一方的磷紅化合物中全部苯基總數爲基準爲 50～99.9%，且分子內不具游離羥基之交聯苯氧基磷紅(B3)的磷紅化合物(B)，



(1)

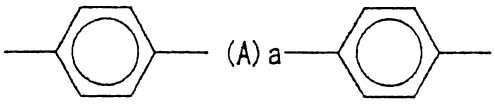
（其中 m 表示 3～25 之整數，Ph 表示苯基）

五、發明說明（4）



(2)

（其中 X^1 表示基 -N=P(OPh)$_3$ 或基 -N=P(O)OPh，Y^1 表示基 -N=P(Oph)$_4$ 或基 -N=P(O)(OPh)$_2$，n 表示 3～10,000 整數，Ph 與上述相同）



(3)

（其中 A 表示 -C(CH_3)$_2$-，-SO_2-，-S-或-O-，a 表示 0 或 1）。

而且，本發明之耐熱性組成物，如申請專利範圍第 2 項所述於申請專利範圍第 1 項之發明中，其特徵爲聚醯亞胺系樹脂(A)係爲含有至少一種選自於脂肪族化合物成分、脂環族化合物成分、或雙酚化合物之環氧烷基加成物成分的溶劑溶解性賦予成份、可溶於含低沸點溶劑之溶劑的聚醯亞胺系樹脂。

而且，本發明之耐熱性組成物，如申請專利範圍第 3 項所述於如申請專利範圍第 1 項之耐熱性組成物，其中含有至少一種選自於環氧化合物、丙烯酸化合物、或異氰酸酯化合物的反應性化合物(C)。

而且，本發明之耐熱性組成物，如申請專利範圍第 4 項

五、發明說明（5）

所述於如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之耐熱性組成物，其中聚醯亞胺樹脂(A)爲聚醯胺醯亞胺樹脂，且反應性化合物(C)爲環氧化合物。

而且，本發明之耐熱性組成物，如申請專利範圍第 5 項所述於如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之耐熱性組成物，其中聚醯亞胺樹脂(A)爲聚酯醯亞胺樹脂，且反應性化合物(C)爲環氧化合物。

而且，本發明之耐熱性組成物，如申請專利範圍第 6 項所述於如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之耐熱性組成物，其中聚醯亞胺樹脂(A)爲聚醚醯亞胺樹脂，且反應性化合物(C)爲環氧化合物。

而且，本發明之印刷配線板用黏合劑，如申請專利範圍第 7 項所述其特徵爲如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

而且，本發明之印刷配線板用黏合劑片板，如申請專利範圍第 8 項所述其特徵爲如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

而且，本發明之多層印刷配線板，如申請專利範圍第 9 項所述其特徵爲如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

而且，本發明之印刷配線板用密封劑，如申請專利範圍第 10 項所述其特徵爲如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

五、發明說明（6）

而且，本發明之印刷配線板用絕緣性電路保護膜，如申請專利範圍第 11 項所述其特徵爲如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

而且，本發明之電路保護劑，如申請專利範圍第 12 項所述其特徵爲如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

而且，本發明之表層薄膜，如申請專利範圍第 13 項所述於一種，其特徵爲如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

而且，本發明之表層油墨，如申請專利範圍第 14 項所述其特徵爲如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

而且，本發明之印刷配線板用基板，如申請專利範圍第 15 項所述其特徵爲如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

而且，本發明之金屬貼合積層板，如申請專利範圍第 16 項所述其特徵爲使用如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

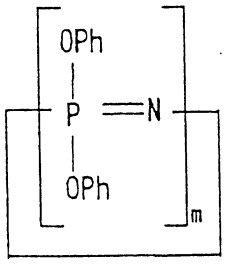
而且，本發明之印刷配線板用導電漿料，如申請專利範圍第 17 項所述其特徵爲使用如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之耐熱性組成物所成。

發明之實施形態

本發明人等再三深入研究的結果，發現一種耐熱性組成

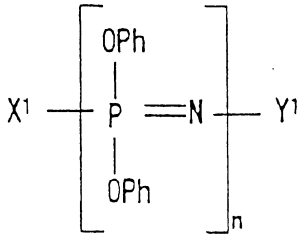
五、發明說明（7）

物，其包含溶劑可溶性聚醯亞胺系樹脂(A)與磷紅化合物(B)，其特徵爲該磷紅化合物(B)含有至少一種下述化學式(1)所示環狀苯氧基磷紅(B1)，或下述化學式(2)所示鏈狀苯氧基磷紅化合物(B2)，或對該環狀苯氧基磷紅化合物(B1)或該鏈狀苯氧基磷紅化合物(B2)任一方之磷紅化合物而言藉由含有至少一種鄰-伸苯基，間-伸苯基，對-伸苯基或化學式(3)所示雙伸苯基之交聯基交聯所成的交聯苯氧基磷紅化合物中，該交聯基存在於磷紅化合物之苯基脫離的 2 個氧原子間，且苯基之含有比例以含有該環狀苯氧基磷紅化合物(B1)或該鏈狀磷紅化合物(B2)中任一方的磷紅化合物中全部苯基總數爲基準爲 50～99.9%，且分子內不具游離羥基之交聯苯氧基磷紅(B3)的磷紅化合物(B)，可得溶劑溶解性，耐熱性，難燃性，黏合性之平衡化，基於該新見解，遂而完成本發明。



(1)

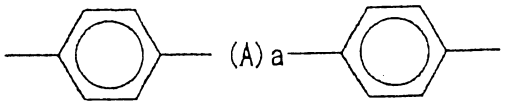
(其中 m 表示 3～25 之整數，Ph 表示苯基)



(2)

五、發明說明（8）

（其中 X^1 表示基 -N=P(OPh)$_3$ 或基 -N=P(O)OPh，Y^1 表示基 -N=P(Oph)$_4$ 或基 -N=P(O)(OPh)$_2$，n 表示 3～10,000 整數，Ph 與上述相同）



(3)

（其中 A 表示 -C(CH$_3$)$_2$-，-SO$_2$-，-S-或-O-，a 表示 0 或 1）。

此處，「苯基之含有比例以含有該環狀苯氧基磷紝化合物(B1)或該鏈狀磷紝化合物(B2)中任一方的磷紝化合物中全部苯基總數爲基準爲 50～99.9%，且分子內不具游離羥基之交聯苯氧基磷紝(B3)」係指上述含有環狀磷紝化合物(B1)或鏈狀苯氧基磷紝化合物(B2)中任一方之磷紝化合物的苯基脫離，藉由在 2 個氧原子之間存在該交聯基，交聯苯氧基磷紝化合物(B3)中苯基之含有比例以含有該環狀苯氧基磷紝化合物(B1)或該鏈狀磷紝化合物(B2)中任一方的磷紝化合物中全部苯基總數爲基準爲 50～99.9%。藉由使非交聯苯氧基磷紝化合物交聯，交聯苯氧基磷紝化合物中苯基與非交聯苯氧基磷紝化合物相比係減少。

對磷紝化合物之聚醯亞胺系樹脂而言賦予高難燃性效果係爲經知。然而，由於以往存在的苯氧基化磷紝等爲液狀

五、發明說明（9）

，在高溫下進行處理後黏合性大幅降低，且特別是以金屬板夾住所使用的黏合劑時成爲薄片或剝離的原因。

(聚醯亞胺系樹脂)

本發明之耐熱性組成物中聚醯亞胺系樹脂(A)係指在樹脂架構中具有醯亞胺環作爲重複單位的樹脂，除聚醯亞胺外例如聚醯胺醯亞胺、聚酯醯亞胺、聚醚醯亞胺、馬來醯亞胺等。

本發明之聚醯亞胺系樹脂(A)可以異氰酸酯法或酸氯化物法等之一般方法使酸成分與胺成分反應製造。爲異氰酸酯法時，可使用的有基溶劑例如 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲氧基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啶酮、六甲基磷醯胺等之醯胺系有機溶劑、N-甲基己內酯等之內酯系有機溶劑、1,3-二甲基-2-咪唑啉二酮、四甲基尿素等之尿素系有機溶劑、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-雙(2-甲氧基乙基)乙烷、雙[2-(2-甲氧基乙氧基)乙烷]等烴系有機溶劑、雙(2-甲氧基乙基)醚、雙[2-(2-乙氧基乙氧基)乙基]醚、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、四氫呋喃、二甘醇二甲醚等之醚系有機溶劑、γ-丁內酯等之酯系有機溶劑、吡啶、甲基吡啶等之吡啶系有機溶劑、二甲基亞碸、二甲基碸、環丁碸等之硫系有機溶劑、硝基甲烷、硝基乙烷、硝基苯等之硝系有機溶劑、乙醯腈等之腈系有機溶劑等，惟不受此等所限制，且上述有機溶劑可單獨使用或2種以上之混合系使用。

五、發明說明（10）

反應溫度通常以 50～220℃較佳。此外，反應可在無觸媒下進行，對異氰酸酯與活性氫化合物反應而言之觸媒，例如 3 級胺類、鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物，或鈷、鈦、錫、鋅等金屬、半金屬化合物等存在下進行。

於聚醯亞胺系樹脂中製得聚醯胺醯亞胺，聚酯醯亞胺時，必須使用偏苯三甲酸酐作爲酸成分。

偏苯三甲酸酐以外之可共聚合的酸成份例如乙二酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、環己烷二酸、馬來酸、馬來酸酐、衣康酸、衣康酸酐、二聚酸、加氫二聚酸等之脂肪族或脂環族二羧酸、或對苯酞酸、異酞酸、萘二羧酸、二苯基甲烷-4,4-二羧酸、二苯醚-4,4-二羧酸、雙[(4-羧基)酞酸醯亞胺]-4,4-二苯醚、雙[(4-羧基)酞酸醯亞胺]-a,a'-間二甲苯、5-羥基異酞酸等之芳香族二羧酸、丁烷-1,2,4-三羧酸、萘-1,2,4-三羧酸及此等之酸酐、均苯三酸、二苯甲酮四羧酸、苯-1,2,3,4-四羧酸、聯苯基四羧酸、萘四羧酸、紫蘇烯-3,4,9,10-四羧酸、乙二醇雙(脫水偏苯三酸)、丙二醇雙(脫水偏苯三酸)、3,3',4,4'-氧化二酞酸等之四羧酸及此等之二酐。此等可單獨使用或 2 種以上之混合物使用。

二胺成分例如 4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷，1,4'-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟炳烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)二苯醚

五、發明說明（11）

、1,3-雙(4-胺基苯氧基)二苯醚、1,3-雙(3-胺基苯氧基)二苯醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)二苯基丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)二苯基丙烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)二苯基丙烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]碸、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]碸、雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]碸、3,3'-二胺基二苯基碸、4,4'-二胺基二苯基碸、4,4'-[1,3-伸苯基雙(1-甲基次乙基)]雙苯胺、4,4'-[1,4-伸苯基雙(1-甲基次乙基)]雙苯胺、3,3'-[1,4-伸苯基雙(1-甲基次乙基)]雙苯胺、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、間-伸苯基二胺、對-伸苯基二胺、氧化二苯胺、六氟異次丙基二胺、1,4-萘二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、2,7-萘二胺、2,2'-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯甲酮、異佛爾酮二胺、六伸甲基二胺、四伸甲基二胺、5-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3'-三甲基茚滿、異次丙基二苯胺，3,3'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二環己基、1,4-二胺基環己基、鄰-三吡，2,4-甲苯基二胺、2,6-甲苯基二胺、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、6-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三伸甲基茚滿、或單獨使用對應此等之二異氰酸酯或2種以上之混合物。於本發明中，就溶劑溶解性與耐熱性而言異佛爾酮二胺、六伸甲基二胺、二胺基二環己基甲烷及對應此等之異氰酸酯較佳。

五、發明說明（12）

此外，除上述化合物外可使用胺基苯甲酸、羥基苯甲酸、雙酚類等環氧烷基加成物、含磷原子之多醇、含磷原子之二羧酸等之二官能性化合物。此等可視賦予反應性或密接性、難燃性爲目的使用。此等成分在不會降低苯發明使用的聚醯亞胺系樹脂之特性範圍內，通常對全部二胺成分而言爲 50 莫耳%以下，較佳者爲 30 莫耳%以下。

本發明耐熱性組成物之分子量最適值視各成分及用途不同，通常於 N-甲基-2-吡咯啶酮中，30℃之對數黏度值爲 0.1～2.5(dl/g)較佳。

而且，上述聚醯亞胺系樹脂(A)除於溶劑中聚合外，亦可在熔融狀態下聚合。特別是有關聚醚醯亞胺、聚酯醯亞胺，由於不含芳香族醯胺鍵，故沒有醯胺鍵結部分之支鏈可能性，適合熔融聚合。有關熔融聚合，爲聚酯醯亞胺時可藉由二胺與多元羧酸製得的含醯亞胺環之化合物於聚酯中共聚合的方法製造。對聚醯亞胺共聚合可以使用含聚醯亞胺環之二羧酸或醇類作爲一般的羧酸成分、醇成分中之一成分，使用習知的方法進行聚合予以共聚合化。可使用的羧酸成份、醇成分、聚合觸媒、聚合條件可使用習知者。

本發明耐熱性組成物中所使用的聚醯亞胺系樹脂(A)以含有至少一種選自於脂肪族化合物成分、脂環族化合物成分、雙酚化合物之環氧烷基加成物成份的溶劑溶解性賦予成分、可溶於含有低沸點溶劑之溶劑中較佳。

五、發明說明（13）

脂肪族化合物成份及脂環族化合物成分爲至少一種選自於上述脂肪族羧酸、脂環族羧酸、脂肪族異氰酸酯、脂環族異氰酸酯，爲使耐熱性、溶劑溶解性、難燃性平衡時，必須不含碳數 4 以下之成分，較佳者爲不含碳數 6 以下之成分，更佳者爲不含碳數 8 以下之成分。

該理由係例如以使用碳數 4 之脂肪族二羧酸與碳數 20 之脂肪族二羧酸說明時，使同量的脂肪族二羧酸在芳香族聚醯亞胺中共聚合時，藉由自碳數 20 者改爲碳數 4 者，難燃性高的芳香族聚醯亞胺單位之平均連鏈長變爲 1/5。難燃性高的芳香族聚醯亞胺單位之平均連鏈長變短時，由於燃燒時不易碳化，藉由添加難燃劑以賦予難燃效果變小。因此，以不含碳數 6 以下之成分較佳。適合者例如二聚酸、加氫二聚酸、異佛爾酮二胺、六伸甲基二胺、二胺基二環已基甲烷及對應此等之異氰酸酯等。

另外，雙酚化合物脂環氧烷基加成份例如雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、雙酚等之環氧乙烷加成物或環氧丙烷加成物等。環氧烷基之加成量沒有特別的限制，惟就熱安定性而言平均爲單末端 5 莫耳以下，較佳者爲 3 莫耳以下，更佳者爲 2 莫耳以下。

此等成分之特徵爲對共聚合量而言溶劑溶解性之改良效果大，實質上耐熱性降低量小。共聚合量對全部羧酸成份或全部胺成分而言，必須爲 1～100 莫耳%。藉此可特別改良芳香族系溶劑、酮系溶劑、醚系溶劑之溶解性。

五、發明說明（14）

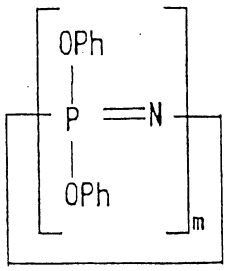
本發明之耐熱性組成物中所使用的聚醯亞胺系樹脂(A)可以爲經醯亞胺化的聚醯亞胺及硬化時醯亞胺化的聚醯胺酸，配合時不易引起反應，安定性高，以使用經醯亞胺化的聚醯亞胺較佳。

本發明之耐熱性組成物中所使用的聚醯亞胺系樹脂(A)例如爲下述反應性化合物與具有反應性之官能基時，亦可含有羧基、胺基、羥基、異氰酸酯基、不飽和鍵等。

(磷紝化合物)

本發明耐熱性組成物之苯氧基磷紝化合物(B)只要是藉由二氯化磷紝化合物與苯酚類鹼金屬鹽反應所得者即可，沒有特別的限制，可廣泛使用習知物。該苯氧基磷紝化合之具體例如

(1) 化學式所示環狀苯氧基磷紝化合物(以下稱爲「環狀苯氧基磷紝化合物(B1)」)

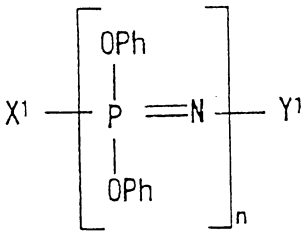


(1)

(其中 m 表示 3～25 之整數，Ph 表示苯基)

(2) 化學式所示鏈狀苯氧基磷紝化合物(以下稱爲「鏈狀苯氧基磷紝化合物(B2)」)

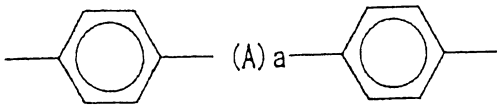
五、發明說明（15）



(2)

（其中 X^1 表示基 -N=P(Oph)$_3$ 或基 -N=P(O)OPh，Y^1 表示基 -N=P(Oph)$_4$ 或基 -N=P(O)(OPh)$_2$，n 表示 3～10,000 整數，Ph 與上述相同）

(3) 環狀苯氧基磷紝化合物(B1)或鏈狀苯氧基磷紝化合物(B2)中至少一方之磷紝化合物爲鄰-伸苯基，間-伸苯基，對-伸苯基或化學式(3)所示雙伸苯基之交聯基交聯所成的交聯苯氧基磷紝化合物中，該交聯基存在於磷紝化合物之苯基脫離的 2 個氧原子間，且苯基之含有比例以含有該環狀苯氧基磷紝化合物(B1)或該鏈狀磷紝化合物(B2)中任一方的磷紝化合物中全部苯基總數爲基準爲 50～99.9%，且分子內不具游離羥基之交聯苯氧基磷紝(以下稱爲「交聯苯氧基磷紝化合物(B3)」)等



(3)

（其中 A 係表示 -C(CH$_3$)$_2$-、-SO$_2$-、-S-或-O-，a 表示 0 或 1）。

而且，化學式(2)之末端基 X^1 及 Y^1 使反應條件等變化，在一般的反應條件下例如非水系中進行穩定的反應時，X^1

五、發明說明（16）

爲基 -N=P(OPh)$_3$，Y^1 爲基 -N=P(OPh)$_4$ 之構造，在反應系內存在有水分或鹼金屬氫氧化物之反應條件下，或產生轉移反應之嚴苛反應條件下進行反應時，除 X^1 爲基 -N=P(OPh)$_3$，Y^1 係表示基 -N=P(OPh)$_4$ 之構造外，可以混有 X^1 爲基 -N=P(O)OPh，Y^1 爲基 -N=P(O)(OPh)$_2$ 之構造者的狀態。

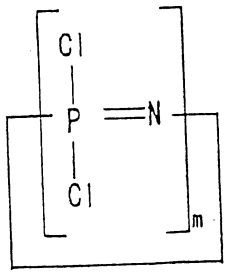
而且，於本說明書中「分子內不具游離的羥基」係指分析化學便覽(改訂第 3 版，日本分析化學會編，丸善(股)，1981 年)第 353 頁記載的醋酸酐與吡啶以乙醯化法定量時，游離的羥基在檢測臨界值以下之意。此處所指檢測臨界值係指 1 克試料(本發明之交聯苯氧基磷紝化合物)中羥基當量之檢測臨界值，更具體而言爲 1×10^{-6} 羥基當量/克以下。而且，以上述乙醯化法分析本發明之交聯苯氧基磷紝化合物時計算殘留的原料苯酚之羥基量，由於原料苯酚可藉由高速液體色層分析法定量，故可僅定量交聯苯氧基磷紝化合物中之游離的羥基。

爲交聯苯氧基磷紝化合物時，由於使含有環狀苯氧基磷紝化合物或鏈狀苯氧基磷紝化合物中任一方之磷紝化合物以具有二個苯酚性羥基之化合物交聯，故預測製造時二個苯酚性羥基中會有一個未反應而殘留下來。沒有該未反應殘留的苯酚性羥基以「分子內不具游離的羥基」表示。

上述苯氧基磷紝化合物中，環狀苯氧基磷紝化合物(B1)及鏈狀苯氧基磷紝化合物(B2)係藉由二氯化磷紝與鹼金屬苯酚鹽反應製得。

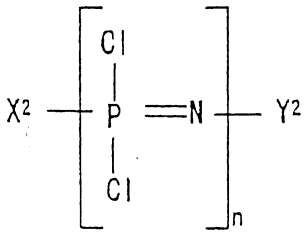
五、發明說明（17）

二氯化磷紝化合物可使用習知物，例如化學式(4)所示之環狀二氯化磷紝化合物(以下稱爲「環狀二氯化磷紝化合物(4)」)，化學式(5)所示鏈狀二氯化磷紝化合物「以下稱爲鏈狀二氯化磷紝化合物(5)」。



(4)

(其中 m 與上述相同)



(5)

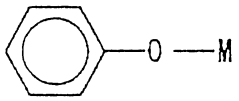
(其中 X^1 表示基 $-N=PCl_3$ 或基 $-N=P(O)Cl$，Y^1 表示基 $-N=P(Cl)_4$ 或基 $-N=P(O)(Cl)_2$，n 與上述相同)

二氯化磷紝化合物可以單獨一種使用或二種以上併用。亦可以與環狀物併用。二氯化磷紝化合物例如可藉由 H.R.Allcock 著，"Phosphorus-Nitrogen Compounds"，Academic Press，(1972)，J.E.Mark，H.R.Allcock，R. West 著，"Inorganic Polymers"，Prentics-Hall International Inc.,(1992)等記載的習知方法製得。其

五、發明說明（18）

中沒有例示之例，首先在氯化苯或四氯乙烷中使氯化銨與五氯化磷(或氯化銨與三氯化磷與氯)，在120～130℃下反應，以脫鹽酸化製得m爲3～25之環狀二氯化磷紝化合物(4)或n爲3～25之鏈狀二氯化磷紝化合物(5)。此等二氯化磷紝化合物(二氯化磷紝寡聚物)爲一般混合物製得。而且，自如此所得的環狀或鏈狀二氯化磷紝寡聚物混合物，藉由蒸餾或再結晶，可製得六氯化環三磷紝，八氯化四磷紝及十氯化環五磷紝等環狀二氯化磷紝化合物。此外，使六氯化環三磷紝加熱製220～250℃，藉由開環聚合，可製造n爲25～10000之鏈狀二氯化磷紝化合物(5)。二氯化磷紝化合物可混合環狀及鏈狀二氯化磷紝使用，或分離單獨使用。

金屬苯酚鹽可使用習知物，例如化學式(6)所示鹼金屬苯酚鹽(以下稱爲「鹼金屬苯酚鹽(6)」)。



(6)

(其中M表示鹼金屬)

於化學式(6)中，M所示之鹼金屬例如鈉、鉀、鋰。鹼金屬苯酚鹽(6)之具體例如苯酚鈉鹽、苯酚鉀、苯酚鋰等。鹼金屬苯酚鹽可單獨使用或2種以上併用。

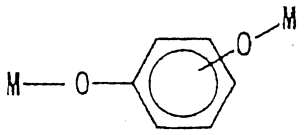
交聯苯氧基磷紝化合物(B3)例如藉由在二氯化磷紝化合物中混合鹼金屬苯酚鹽與二苯酚鹽，予以反應(第一步驟)，然後在所得的化合物中另使鹼金屬苯酚鹽反應(第二步

五、發明說明（19）

驟）製得。

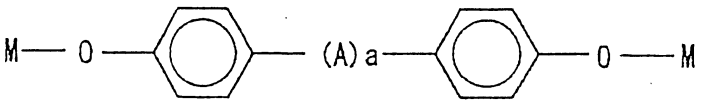
二氯化磷衍化合物可使用與上述相同者。當然，可以2種以上混合使用，亦可以環狀物與鏈狀物併用。鹼金屬苯酚鹽可使用上述相同者，或2種以上併用。

二苯酚鹽可使用習知物，例如化學式(7)所示鄰-、間-、對-取代鹼金屬二苯酚鹽(以下稱爲「鹼金屬二苯酚鹽(7)」)、化學式(8)所示鹼金屬二苯酚鹽(以下稱爲「鹼金屬二苯酚鹽(8)」)等。



(7)

(其中，M係與上述相同)



(8)

(其中，A、a及M係與上述相同)

於鹼金屬二苯酚鹽(7)中，2個基-O-M(M係與上述相同)可以爲鄰、間或對位中任一位置關係。鹼金屬二苯酚鹽(7)之具體例如間苯二酚、氫醌、兒茶酚等之鹼金屬苯酚鹽。於此等之中以鈉鹽及鋰鹽較佳。鹼金屬二苯酚鹽(7)可單獨使用或2種以上併用。鹼金屬二苯酚鹽(8)之具體例如4,4'-異次丙基二苯酚(雙苯酚-A)、4,4'-磺醯基二苯酚(雙酚-S)、4,4'-硫化二苯酚、4,4'-氧化二苯酚、4,4'-二苯

五、發明說明（20）

酚等之鹼金屬鹽等。於此等之中以鈉鹽及鋰鹽較佳。鹼金屬二苯酚鹽(8)可單獨一種使用或 2 種以上併用。鹼金屬二苯酚鹽(7)及鹼金屬二苯酚鹽(8)可各單獨使用或此等併用。

交聯苯氧基磷紝化合物(B3)之製造第一步驟中，二氯化磷紝化合物中之氯原子藉由鹼金屬苯酚鹽及鹼金屬二苯酚鹽反應，沒有完全消耗下，即二氯化磷紝化合物中之氯原子藉由鹼金屬苯酚鹽及鹼金屬二苯酚鹽反應，仍殘存下，以調整鹼金屬苯酚鹽及鹼金屬二苯酚鹽之使用量爲宜。藉此使鹼金屬二苯酚鹽之兩個-O-M 基(M 係與上述相同)鍵結於二氯化磷紝化合物之磷原子上。第一步驟中鹼金屬苯酚鹽及鹼金屬二苯酚鹽之使用量以二氯化磷紝化合物之氯量爲基準，兩苯酚鹽之合計通常爲 0.05～0.9 當量，較佳者爲 0.1～0.8 當量。

於第二步驟中，上述第一步驟生成的化合物中之氯原子藉由調整鹼金屬苯酚鹽之使用量較佳。鹼金屬苯酚鹽之使用量以二氯化磷紝化合物之氯量爲基準，通常爲 1～1.5 當量，較佳者爲 1～1.2 當量。

鹼金屬苯酚鹽(第一步驟及第二步驟使用的合計量)與鹼金屬二苯酚鹽之使用比例(鹼金屬二苯酚鹽/鹼金屬苯酚鹽，莫耳比)，通常爲 1/2000～1/4，較佳者爲 1/20～1/6。

第一步驟及第二步驟之反應各通常在室溫～150℃，較佳者爲 80～140℃之溫度下進行，通常爲 1～12 小時，較

五、發明說明（21）

佳者爲 3～7 小時完成反應。第一步驟及第二步驟之反應，通常皆在苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類、單氯苯、二氯苯等鹵化芳香族烴等之有機溶劑中進行。

而且，交聯苯氧基磷紝化合物(B3)中苯基之含有比例，以至少含有任一環狀苯氧基磷紝化合物(B1)或鏈狀苯氧基磷紝化合物(B2)之磷紝化合物中全部苯基之總數爲基準，爲 50～99.9%，較佳者爲 70～90%。

上述苯氧基磷紝化合物中以使用交聯苯氧基磷紝化合物(B3)較佳。苯氧基磷紝化合物可單獨 1 種使用或 2 種以上併用，可提供本發明處理。

配合量對組成物全體而言以 0.1～50%較佳。若小於 0.1%時賦予難燃性效果小，而若大於 50%時黏合性降低或力學特性降低，故不爲企求。

(溶劑及低沸點溶劑)

本發明中所使用的溶劑直接使用作爲上述反應溶劑所使用者時，此等反應溶劑大多爲高沸點，會有必須在高溫下除去溶劑，且在製造步驟及特性上引起問題，惟本發明聚醯亞胺系樹脂爲解決此等問題時，其特徵爲可溶解於含有低沸點溶劑之溶劑中。

本發明所使用的低沸點溶劑可使用在酮類、醇類、醚類、酯類、芳香族類、胺類、醯胺類等之溶劑中，沸點爲 170℃以下，較佳者爲 160℃以下者。例如丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環戊酮、環己酮、甲醇、乙醇、異丙醇、

五、發明說明（22）

丁醇、二乙醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚等之各種醇醚，各種丙二醇醚、醋酸乙酯、甲苯、二甲苯、三乙胺、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等。本發明之耐熱性組成物中聚醯亞胺系樹脂必須可溶解於在全部溶劑中含有30質量%以上此等低沸點溶劑者。溶解性之評估可由溶液之透明性評估。

本發明中所使用的聚醯亞胺系樹脂之溶液，可於聚合完成後，藉由上述含有低沸點溶劑之溶劑稀釋使用，除此之外可藉由再沉或乾燥等的方法僅使樹脂成分分離，再溶解於含有低沸點溶劑之溶劑而製得。藉由該方法可製得不含高沸點溶劑之溶液，可製得乾燥性優異的聚醯亞胺系樹脂溶液。

(反應性化合物)

本發明所使用的反應性化合物(C)可使用各種化合物，例如環氧化合物、不飽和化合物類、異氰酸酯化合物等。

環氧化合物例如分子量300～5000聚環氧丙醚類或聚環氧丙酯類，主成分必須爲由分子量1000～2000之環氧化合物構成。環氧化合物例如雙酚A之二環氧丙醚及其寡聚物、雙酚F之二環氧丙醚及其寡聚物、雙酚S之二環氧丙醚及其寡聚物、氫化雙酚A之二環氧丙醚及其寡聚物、雙酚化合物之環氧烷基加成物之二環氧丙醚、鄰酞酸二環氧丙酯、異酞酸二環氧丙酯、對酞酸二環丙酯、對-氧化苯甲酸二環氧丙酯、四氫化酞酸二環氧丙酯、六氫酞酸二環

五、發明說明（23）

氧丙酯、琥珀酸二環氧丙酯、己二酸二環氧丙酯、癸二酸二環氧丙酯、乙二醇二環氧丙醚、丙二醇二環氧丙醚、1,4-丁二醇二環氧丙醚、1,6-己二醇二環氧丙醚、新戊醇二環氧丙醚及聚烷二醇二環氧丙醚類、偏苯三甲酸三環氧丙酯、異氰酸三環氧丙酯、1,4-二環氧丙基氧化苯、二環氧丙基伸丙基尿素、丙三醇三環氧丙醚、三羥甲基丙烷三環氧丙醚、季戊四醇三環氧丙醚、山梨糖醇四環氧丙醚、三環氧丙基參(2-羥基乙基)異氰酸酯、丙三醇環氧烷基加成物之三環氧丙醚、二胺基二苯基甲烷之聚環氧丙醚、N,N-二環氧丙基胺基-1,3-環氧丙基苯醚、聯苯型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、二苯醚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、二環戊二烯苯酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、胺系環氧樹脂、脂環族二環氧基縮醛、脂環族二環氧基己二酸酯、脂環族二環氧基羧酸酯、乙烯基環己烯二氧化物等。較佳的環氧化合物例如雙酚類之二環氧丙醚、甲酚或苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、二胺基二苯基甲烷之聚環氧丙醚等。

不飽和化合物類例如(甲基)丙烯酸酯類、苯乙烯等之乙烯系化合物，醋酸乙烯酯等之乙烯酯類、(甲基)丙烯酸醯胺類、烯丙基化合物等，使用沸點低的化合物時由於在硬度溫度下揮發，故不爲企求，以具有充分高的沸點之化合物較佳。較佳的不飽和化合物例如(甲基)丙烯酸烯胺類與沸點爲 100℃以上醇類之酯類，(甲基)丙烯酸烯胺類乙烯

五、發明說明（24）

化合物等。此等可單獨使用或2種以上混合物使用。

異氰酸酯化合物爲芳香族、脂肪族二異氰酸酯、3價以上聚異氰酸酯，可以爲低分子化合物、或高分子化合物。例如四伸甲基二異氰酸酯、六伸甲基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基二異氰酸酯、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯、二甲苯基二異氰酸酯、氫化二甲苯基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯或此等之異氰酸酯化合物的三聚物，及此等異氰酸酯化合物之過剩量，與例如乙二醇、丙二醇、三羥甲基丙烷、丙三醇、山梨糖醇、乙二胺、單甲醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等之低分子活性氫化合物或各種聚酯多元醇等反應所得的末端含異氰酸酯基之化合物。而且，亦可使用以各種化合物嵌段化的異氰酸酯化合物。此等可單獨使用或2種以上之混合物使用。

另外，添加反應性化合物時，爲使硬化後之 Tg 不會降低時所使用的反應性化合物以環氧樹脂較佳，特別是以酚醛清漆型環氧樹脂爲主成分之環氧樹脂較佳。

(配合)

於本發明中配合的方法，可利用聚醯亞胺系樹脂(A)與磷紅化合物(B)等溶解於共同的溶劑中，形成塗覆材的方法，可使用習知聚醯亞胺系樹脂之溶劑。聚醯亞胺系樹脂溶解於反應性化合物中時，亦可使用溶解反應性化合物作爲溶劑。所使用的溶劑例如芳香族烴、酮類、酯類、醚類(環狀醚類、醇醚類等)、N-取代醯胺類、醇類、羧酸類、

五、發明說明（25）

胺類、氯系溶劑等之有機溶劑或水及此等 2 種以上之混合物。

使用反應性化合物(C)時，可添加反應性化合物之硬化劑。爲環氧化合物時，可以不添加硬化劑使用，惟較佳者有添加硬化劑。環氧化合物之硬化劑例如有胺類、硫醇類、酸化合物類、酸酐類、苯酚類、異氰酸酯類等。而且，潛在性硬化劑可使用二氰基二胺，各種氰基接枝物，銨鹽，咪唑類等，此等可單獨使用或 2 種以上之混合物使用。配合量等可以原有習知處方配合，惟添加量對反應性化合物而言爲 0.1～50 重量份爲宜。而且，使用潛在性硬化劑時，由於組成物中存在有溶劑，會產生保存安定性降低等之問題，故使用潛在性硬化劑時本發明之硬化性組成物爲無溶劑型，或在硬化性組成物中添加潛在性硬化劑之弱溶劑。

反應性化合物爲不飽和化合物時，必須藉由熱產生游離基之聚合起始劑。聚合起始劑可使用過氧化物類、偶氮化合物、過硫酸鹽類、其他螯合系起始劑。此等可單獨使用或 2 種以上之混合物使用。

反應性化合物爲異氰酸酯化合物時，可使用胺類、多元醇類等。此等可單獨使用或 2 種以上之混合物使用。

本發明中所使用的耐熱性組成物中適合組合者有聚醯胺醯亞胺與磷紝化合物與視其所需一種或二種以上反應性化合物，聚酯醯亞胺與磷紝化合物與視其所需一種或二種以

五、發明說明（26）

上反應性化合物，聚醚醯亞胺與磷紝化合物與視其所需一種或二種以上反應性化合物，聚醯亞胺與磷紝化合物與視其所需一種或二種以上反應性化合物之組合，更佳者爲聚醯胺醯亞胺與磷紝化合物與視其所需環氧化合物，聚酯醯亞胺與磷紝化合物與視其所需環氧化合物，聚醚醯亞胺與磷紝化合物與視其所需環氧化合物，聚醯胺醯亞胺與磷紝化合物與視其所需不飽和化合物之組合。

另外，本發明之組成物可藉由添加磷紝化合物以賦予高度的難燃性，可直接利用於要求高度難燃性之領域中，可配合其他硬化劑，流動性改質劑，膠體二氧化矽等無機粉末、難燃劑、顏料、染料、消泡材等之其他無機/有機化合物等各種添加劑等。其他硬化劑例如苯酚甲醛樹脂、胺基樹脂、多官能氮雜環丙烷化合物等。此等交聯劑亦可併用硬化劑或促進劑。而且，併用難燃劑時難燃劑可併用各種鹵素化合物、磷化合物、磷酸酯、矽系難燃劑、無機氫氧化物、聚磷酸及其銨鹽、含磷原子之環氧樹脂等之習知難燃劑，惟視本發明之目的而定以不使用鹵素系化合物較佳。此外，除磷紝化合物外藉由添加少量的磷系化合物，更可提高其難燃性。

除此之外，可使用各種具有難燃性之反應性化合物。例如於使用環氧樹脂時，可用鹵化環氧樹脂、磷系多元醇(例如克拉里安頓製，ExditOP550)，磷系環氧樹脂、含有三吡環或異氰酸酯環之苯酚樹脂或環氧樹脂等，惟視本發

五、發明說明（27）

明之目的而定以不使用鹵素系化合物較佳。反應性化合物除環氧樹脂外，可使用以上述反應性難燃劑之構造爲基準的化合物。

本發明之耐熱性組成物就其優異的耐熱性、溶劑溶解性、難燃性、黏合性而言，可使用作爲印刷配線板用材料，可具有降低製造成本與高品質化。此等具體的使用例係爲該業者習知，例如印刷配線板用黏合劑、印刷配線板用黏合劑片板、印刷配線板用密封劑、印刷配線板用絕緣性電路保護膜、電路保護劑、表層薄膜、表層油墨、印刷配線板用導電漿料、印刷配線板用基板及使用此等所製造的金屬貼合積層板、多層印刷配線板等。

就本發明之耐熱性組成物加工成片板狀時的方法而言，爲在 PET 等之基材薄膜上塗覆本發明之耐熱性組成物後，藉由乾燥製得附有載體之黏合劑片板。此時，在使 PET 等基材剝離的狀態下捲取，可製得無載體之黏合劑片板。而且，本發明爲金屬貼合積層板時，除使上述片板狀耐熱性組成物與銅箔貼合外，直接塗覆於金屬箔後，藉由乾燥予以製得。多層印刷配線板用材料除在數個印刷配線板之間夾住上述黏合劑片板外，亦可藉由在印刷配線板上塗覆本發明之耐熱性組成物，予以乾燥者黏合其他的印刷配線板製得。電路保護被覆劑除可使上述黏合片板作爲被覆用薄膜予以貼合外，可藉由進行直接塗覆使用。此外，本發明之耐熱性組成物含浸於不織布，可提高其黏合材片板之機

五、發明說明（28）

械強度等。而且，本發明之耐熱性組成物可使用作爲各種印刷配線板用材料，除硬質基板外可使用軟性印刷配線板用。

此外，本發明之耐熱性組成物除一般的電氣特性優異外，塗覆適性優異，且耐移動性等優異，可使用於電路保護用絕緣保護膜等。

本發明之耐熱性組成物可與其他樹脂混合使用。另外，以本發明之耐熱性組成物作爲基材時，黏合劑、塗覆劑、油墨等具有可適用於浸漬塗覆法、毛刷塗覆法、輥塗覆法、噴霧法、照相凹版凸覆法、押出法、刮刀塗覆法、一般塗覆法、各種印刷法。

實施例

於下述中藉由實施例更詳細地說明本發明，惟本發明不受此等所限制。實施例中，簡稱爲份者係表示重量份，%係表示質量%。各測定項目如下述方法進行。

(1) 溶劑溶解性

使聚醯亞胺系樹脂溶解於二甲基乙醯胺中，形成固成分濃度 25%，由溶液之透明性判斷溶解性。

(2) 對數黏度

使 0.1 克聚醯亞胺系樹脂溶解於 20cc 的 N-甲基-2-吡咯啶酮中，在 30℃下測定。

(3) 玻璃轉移溫度(Tg)

藉由荷重 1 克，試樣尺寸 5×20mm，升溫速度 10℃/

五、發明說明（29）

分，TMA 拉伸測定法測定。

試樣薄膜之製作係在 PET 薄膜上塗覆乾燥後之厚度 50μm 之樹脂組成物，在 100℃下乾燥 10 分鐘。使乾燥後之塗膜自 PET 薄膜剝離，並在 200℃，減壓下(10mmHg 以下)之乾燥條件下乾燥 2 小時，自其中切取試樣。

(4) 黏合性

在聚醯亞胺薄膜(東麗製，卡布噸，35μm)上塗覆乾燥後之厚度爲 5μm 之樹脂組成物，在 165℃，減壓下乾燥 2 小時。於其上重疊電解銅箔，使用壓製機，在 300℃，2 分鐘，20kgf/cm^2 下進行壓製。壓製後，在 220℃下進行熱處理 1 小時。然後，將切出 1cm 寬度者之聚醯亞胺薄膜面固定於模具上，且藉由拉伸試驗機測定朝聚醯亞胺薄膜使銅箔之黏合強度。(剝離速度 5cm/min，180 度剝離)

(5) 密接性

在氧化鋁板(厚度 250μm)上塗覆乾燥後厚度爲 30μm 之樹脂組成物，且以 100℃×10 分鐘乾燥後，另以 250℃×1 小時，減壓下乾燥。使其藉由 ASTM D-3369 爲基準的方法，對塗膜之基材而言評估密接性。

(6) 難燃性評估

試樣薄膜之製作係藉由與 Tg 測定用試樣之製作相同的方法進行。使該試樣以 UL94 爲基準方法，評估難燃

五、發明說明（30）

性。

(7) 耐熱性

使用上述黏合性評估用試樣，保持於 300℃之焊接中浸漬 30 秒，評估外觀變化或黏合強度降低情形。

(聚醯亞胺系樹脂(A-1)合成例)

在反應器中加入 96.6 克偏苯三甲酸酐、62.6 克二苯基甲烷二異氰酸酯、65.5 克加氫二苯基甲烷二異氰酸酯、0.44 克甲氧化鈉，200 克 N-甲基-2-吡咯啶酮，攪拌且在約 30 分鐘內升溫至 150℃。然後，在 150℃下攪拌 5 小時後，加入 400 克 N-甲基-2-吡咯啶酮予以稀釋。另外，冷卻至 50℃以下，以甲醇再沉澱，進行減壓乾燥，製得聚醯亞胺系樹脂(A-1)。所得樹脂之對數黏度爲 0.55，玻璃轉移溫度爲 250℃。而且，溶劑溶解性佳。

(聚醯亞胺系樹脂(A-2)合成例)

在反應器中加入 76.8 克偏苯三甲酸酐、41 克在兩末端上具有羧酸之矽化合物、62.5 克二苯基甲烷二異氰酸酯、55.6 克異佛爾酮二異氰酸酯、0.44 克氟化鉀、200 克 γ-丁內酯，攪拌且在約 2 小時內升溫至 190℃。然後，在 190℃下攪拌 2 小時後，冷卻至 150℃以下，加入 400 克 N-甲基-2-吡咯啶酮予以稀釋。另外，冷卻至 50℃以下後，以甲醇再沉澱，進行減壓乾燥，製得聚醯亞胺系樹脂(A-2)。所得樹脂之對數黏度爲 0.45，玻璃轉移溫度爲 250℃。而且，溶劑溶解性佳。

五、發明說明（31）

(聚醯亞胺系樹脂(A-3)合成例)

在反應器中加入 76.8 克偏苯三甲酸酐、128.8 克二苯基甲烷二異氰酸酯、57.6 克加氫二聚酸、250 克二甲基乙醯胺(DMAc)，攪拌且在 120℃下反應 4 小時。然後，冷卻至室溫，固成分濃度爲 25%下，使用 DMAc 稀釋，製得固成分濃度 25%之聚醯亞胺系樹脂(A-3)。所得樹脂之對數黏度爲 0.40，玻璃轉移溫度爲 250℃。而且，溶劑溶解性佳。

(聚醯亞胺系樹脂(A-4)合成例)

在反應器中加入 96.6 克偏苯三甲酸酐、62.6 克二苯基甲烷二異氰酸酯、67.8 克二甲苯基二異氰酸酯、0.44 克氟化鉀、200 克 N-甲基-2-吡咯啶酮，攪拌且在約 30 分鐘內升溫至 150℃。然後，在 150℃下攪拌 5 小時後，加入 400 克 N-甲基-2-吡咯啶酮予以稀釋。另外，冷卻至 50℃以下，以甲醇再沉澱，進行減壓乾燥，製得聚醯亞胺系樹脂(A-4)。所得樹脂之對數黏度爲 0.50，玻璃轉移溫度爲 300℃。而且，溶劑溶解性佳。

於下述中，「-Ph」表示苯基，「-Ph-」表示伸苯基。

(藉由對伸苯基具有交聯構造之苯氧基磷紝化合物(B3-1)之合成例)

使 103.5 克(1.1 莫耳)苯酚、44.0 克(1.1 莫耳)氫氧化鈉、50 克水及 500ml 甲苯之混合物加熱回硫，且僅將水除去至系外，調製苯酚鈉鹽之甲苯溶液。

與上述反應並行，在 2L 四口燒瓶中加入 16.5 克(0.15

五、發明說明（32）

莫耳）氫醌、94.1 克(1.0 莫耳)苯酚、31.1 克(1.3 莫耳)氫氧化鋰、52 克水及 600ml 甲苯之混合物，加熱回流，僅將水除去至系外，調製氫醌與苯酚之鋰鹽之甲苯溶液。在該甲苯溶液中在攪拌，30℃以下，滴入含有 1.0 單位莫耳(115.)9 克二氯化磷紝寡聚物(三聚物 62%、四聚物 12%、五聚物及六聚物 11%、七聚物 3%、八聚物以上 12%之混合物)之 580 克，20%氯化苯溶液後，在 110℃下攪拌反應 3 小時。然後，使先調製的苯酚鈉鹽之甲苯溶液在攪拌下添加後，在 110℃下繼續反應 4 小時。

於反應終了後，使反應混合物以 1.0L，3%氫氧化鈉水溶液洗淨 3 次，然後以 1.0L 水洗淨 3 次後，在減壓下濃縮有機層。使所得的生成物在 80℃，3mmHg 以下加熱真空乾燥 11 小時，製得 211 克微黃色粉末。

上述所得交聯苯氧基磷紝化合物之加水分解氯爲 0.04%，重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算(藉由 GPC 換算)爲 1080，藉由磷含率及 CHN 元素分析值之最終物組成爲[N=P(-O-p-Ph-O)0.15 (-O-Ph)1.7]。重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算(藉由 GPC 換算)爲 1100，以 TG/DTA 分析時沒有明確的熔點顯示，分解開始溫度爲 306℃，5%重量減少溫度爲 311℃。而且，藉由乙醯化法進行殘存羥基定量的結果，爲檢測界線(1g 試樣之羥基當量：1×10^{-6} 當量/g 以下)以下。所得的磷紝化合物爲磷紝化合物(B3-1)。(藉由 2,2-雙(對-氧化苯基)異次丙基具有交聯構造之苯氧

五、發明說明（33）

基磷紝化合物(B3-2)之合成例）

在 1L 四口燒瓶中加入 65.9 克(0.7 莫耳)苯酚及 500ml 甲苯，在攪拌下，使內部液溫保持於 25℃下，投入細微裁斷的 0.65 克原子金屬鈉(14.9 克)。投完後，在 77～113℃下直至金屬鈉完全消失，繼續攪拌 8 小時。

與上述反應並行，在 3L 四口燒瓶中加入 0.25 莫耳(57.1 克)雙酚 A，1.1 莫耳(103.5 克)苯酚及 800ml 四氫呋喃(THF)，在攪拌下使液溫保持於 25℃，投入微細裁斷的金屬鋰 1.6 克原子(11.1 克)，投入終了時，在 61～68℃下直至金屬鋰完全消失爲止，持續攪拌 8 小時。在該漿料溶液中在攪拌，使內部液溫保持於 20℃以下，在 1 小時內滴入含有 1.0 莫耳(115.9 克)二氯化磷紝寡聚物(濃度：37%，氯苯溶液 313 克，組成：三聚物 75%，四聚物 17%，五聚物及六聚物 6%，七聚物 1%，八聚物以上 1%之混合物)後，在 80℃下攪拌反應 2 小時。然後,在攪拌下，使內部液溫保持於 20℃下，在 1 小時內添加另外調製的苯酚鈉鹽溶液後，在 80℃下繼續反應 5 小時。

於反應終了後，使反應混合物濃縮，除去 THF，添加 1.0L 新甲苯。使該甲苯以 1L，2%氫氧化鈉水溶液洗淨 3 次，然後以 1L 水洗淨 3 次後，在減壓下濃縮有機層。使所得的生成物在 80℃，3mmHg 以下加熱真空乾燥 11 小時，製得 229 克白色粉末。

上述所得交聯苯氧基磷紝化合物之加水分解氯爲 0.07%

五、發明說明（34）

，藉由磷含率及 CHN 元素分析值之最終物組成爲[N=P(-O-Ph-C(CH_3)$_2$-Ph-O-)0.25 (-O-Ph)1.50]。重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算(藉由 GPC 換算)爲 1130，以 TG/DTA 分析時沒有明確的熔點顯示，分解開始溫度爲 308℃，5%重量減少溫度爲 313℃。而且，藉由乙醯化法進行殘存羥基定量的結果，爲檢測界線(1 克試樣之羥基當量：1×10^{-6} 當量/克以下)以下。所得的磷紝化合物爲磷紝化合物(B3-2)。

(藉由 4,4-磺醯基二伸苯基(雙酚-S 殘基)具有交聯構造之苯氧基磷紝化合物(B3-3)之合成例)

在 1L 四口燒瓶中加入 37.6 克(0.4 莫耳)苯酚及 500mlTHF，在攪拌下，使內部液溫保持於 25℃下，投入細微裁斷的 0.45 克原子金屬鈉(9.2 克)。投完後，在 65～72℃下直至金屬鈉完全消失，繼續攪拌 5 小時。

與上述反應並行，在 1L 四口燒瓶中加入 160.0 克(1.70 莫耳)苯酚與 12.5 克(0.05 莫耳)雙酚 S 溶解於 500mlTHF 中，在 25℃以下投入金屬鈉 1.8 克原子(41.4 克)，投入終了時在 1 小時內升溫至 61℃，在 61～68℃下持續攪拌 6 小時，調製苯酚鈉鹽混合溶液。使該溶液在 25℃以下冷卻，攪拌下滴入二氯化磷紝寡聚物(三聚物 62%，四聚物 12%，五聚物及六聚物 11%，七聚物 3%，八聚物以上 12%之混合物)1.0 單位莫耳(115.9 克)之 580 克，20%氯化苯溶液後，在 71～73℃下攪拌反應 5 小時。

五、發明說明（35）

然後，使先調製的苯酚鈉鹽混合溶液滴入後，在 71～73℃下繼續反應 3 小時。

於反應終了後，使反應混合物濃縮，再溶解於 500ml 氯苯中，以 5%氫氧化鈉水溶液洗淨 3 次，以 5%硫酸洗淨，5%碳酸氫鈉水溶液洗淨，水洗淨 3 次後，濃縮乾固，製得 218 克淡黃色蠟狀物。

上述所得交聯苯氧基磷紝化合物之加水分解氯爲 0.01%以下，藉由磷含率及 CHN 元素分析值，該組成物之組成大約爲 [N=P(-O-p-Ph-SO_2-Ph-O-)0.05 (-O-Ph)1.90]。重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算(藉由 GPC 換算)爲 1080，以 TG/DTA 分析時溶解溫度(Tm)爲 103℃，分解開始溫度爲 320℃，5%重量減少溫度爲 334℃。而且，藉由乙醯化法進行殘存羥基定量的結果，爲檢測界線(1 克試樣之羥基當量：1×10^{-6} 當量/克以下)以下。所得的磷紝化合物爲磷紝化合物(B3-3)。

(實施例 1)

如下述表 1 所示配合例比例，使 70 重量份聚醯亞胺系樹脂(A-1)、30 重量份磷紝化合物(B3-1)、300 重量份 DMAc 加入反應容器中，在室溫下攪拌、溶解，製得實施例 1 之耐熱性組成物。

(實施例 2)

如下述表 1 所示配合例比例，使 70 重量份聚醯亞胺系樹脂(A-2)、25 重量份磷紝化合物(B3-2)、20 重量份 DMAc

五、發明說明（36）

、5重量份阿耶羅吉魯#300、80重量份環戊酮、200重量份四氫呋喃各加入反應容器中，在室溫下攪拌，溶解，製得實施例2之耐熱性組成物。

(實施例3)

如下述表1所示配合例比例，使80重量份聚醯亞胺系樹脂(A-3)、15重量份磷紅化合物(B3-3)、20重量份DMAc、2重量份磷酸三苯酯、3重量份EP154、280重量份環戊酮各加入反應容器中，在室溫下攪拌、溶解，製得實施例3之耐熱性組成物。

(實施例4)

如下述表1所示配合例比例，使85重量份聚醯亞胺系樹脂(A-4)、5重量份磷紅化合物(B3-1)、150重量份DMAc、5重量份阿耶羅吉魯#300、3重量份EP154、50重量份二甘醇二甲醚加入反應容器中，在室溫下攪拌、溶解，製得實施例1之耐熱性組成物。

(比較例1)

在反應容器中加入76.8克偏苯三甲酸酐、100.1克二苯基甲烷二異氰酸酯、0.40克甲氧化鈉、150克N-甲基-2-吡咯啶酮，在攪拌下，約在30分鐘升溫至150℃。然後，在150℃下攪拌5小時後，溶液不會產生白濁情形下加入N-甲基-2-吡咯啶酮與環己酮稀釋成固成分濃度20%，冷卻至50℃以下。此時，環己酮之含有量對全部容劑而言約爲25%。而且，所得樹脂以甲醇再沉澱，求得的對數黏度爲

五、發明說明（37）

0.43，玻璃轉移溫度爲 280℃。

使用該聚醯亞胺系樹脂評估耐熱性時，浸漬於焊接浴時觀察薄片情形。評估所用試樣之玻璃轉移溫度爲 220℃，該原因係由於乙 165℃ ×2 小時 ×減壓下之乾燥不充分，塗膜中有溶劑殘留，樹脂被可塑化之故。

(比較例 2)

於實施例 1 中不使用磷紝化合物下，僅使用聚醯亞胺樹脂(A-1)評估耐熱性時，浸漬於焊接浴中觀察薄片。而且，進行評估難燃性時不具相當於 V-0 之難燃性。

(比較例 3)

如下述表 1 中所示配合例比例，將 70 重量份聚醯亞胺系樹脂(A-1)、30 重量份 SPR-100、300 重量份 DMAc 各加入反應容器，在室溫下攪拌、溶解，製得比較例 3 之耐熱性組成物。

(比較例 4)

如下述表 1 中所示配合例比例，將 70 重量份聚醯亞胺系樹脂(A-1)、25 重量份磷酸三苯酯、300 重量份 DMAc、5 重量份阿耶羅吉魯#300 各加入反應容器，在室溫下攪拌、溶解，製得比較例 4 之耐熱性組成物。

(比較例 5)

如下述表 1 中所示配合例比例，將 70 重量份聚醯亞胺系樹脂(A-2)、25 重量份氫氧化鋁、300 重量份 DMAc、5 重量份 EP154 各加入反應容器，在室溫下攪拌、溶解，製

五、發明說明（38）

得比較例5之耐熱性組成物。

（比較例6）

如下述表1中所示配合例比例，將80重量份聚醯亞胺系樹脂(A-4)、10重量份磷酸三苯酯、150重量份DMAc、5重量份阿耶羅吉魯(譯音)#300、5重量份EP154、50重量份二甘醇二甲醚各加入反應容器，在室溫下攪拌、溶解，製得比較例6之耐熱性組成物。

表1

	實施例				比較例			
	1	2	3	4	3	4	5	6
聚醯亞胺系樹脂(重量份)	A-1 70	A-2 70	A-3 80	A-4 85	A-1 70	A-1 70	A-2 70	A-4 80
磷紝化合物(重量份)	B3-1 30	B3-2 25	B3-3 15	B3-1 5	-	-	-	-
SPR-100(重量份)	-	-	-	-	30	-	-	-
磷酸三苯酯(重量份)	-	-	2	-	-	25	-	10
氫氧化鋁(重量份)	-	-	-	-	-	-	25	-
阿耶羅吉魯(譯音)#300(重量份)	-	-	-	5	-	5	-	5
EP154(重量份)	-	-	3	5	-	-	5	5
DMAc(重量份)	300	20	20	150	300	300	300	150
環戊酮(重量份)	-	80	280	-	-	-	-	-
四氫呋喃(重量份)	-	200	-	-	-	-	-	-
二甘醇二甲醚(重量份)	-	-	-	50	-	-	-	50

*SPR-100：丙氧基化環磷紝(大塚化學製)

五、發明說明（39）

在溶劑中不含 30%以上低沸點溶劑之系中，觀察因乾燥不足而有耐熱性降低的情形(比較例 1)。而且，可溶於低沸點溶劑者由於耐熱性賦予溶劑溶解性之成分，觀察有耐熱性降低(比較例 2)。

爲彌補難燃性降低，添加磷酸酯等之難燃劑時，會有黏合性降低的情形(比較例 4)，熱處理後之外觀降低(比較例 3)等之問題，無法製得耐熱性，黏合性，溶劑溶解性，難燃性等特性令人滿足者。

然而，對此而言實施例 1～4 之耐熱性組成物，可製得此等特性全部令人滿足的樹脂組成物。

(線間絕緣電阻及絕緣破壞電壓)

實施例 2 之耐熱性組成物與比較例 4 之耐熱性組成物中，使用在聚醯亞胺薄膜中貼合銅箔之試樣作爲黏合性評估用，以 JIS C5016 基準的方法，測定線間絕緣電阻及絕緣破壞電壓。

實施例 2 之耐熱性組成物各爲 $1.5\times10^{15}\Omega$，2.0kV，加熱循環後不見特性降低。另外，比較例 4 之耐熱性組成物各爲 $1.2\times10^{15}\Omega$，1.8kV，加熱循環後 1.0×10^{15}，1.3kV，可見性能降低的情形。由該結果可知，本發明之耐熱性組成物就電特性及熱處理後之性能變化而言極爲優異。

有關實施例 1～4 之耐熱性組成物，及比較例 3、4、6 之耐熱性組成物，各試驗黏合強度、難燃性(UL94V-0)、熱處理後之外觀、熱處理後之黏合強度。此等結果如下述

五、發明說明（41）

表 3

	實施例		比較例	
	3	4	5	6
密接性	100/100	100/100	30/100	20/100
難燃性(UL94V-0)	OK	OK	NG	OK
熱處理後之外觀	OK	OK	OK	無光澤
熱處理後之密接性	100/100	100/100	30/100	10/100

於表 3 中，難燃性係以僅由樹脂組成物所成厚度爲 25μm 之薄膜進行評估。而且，熱處理係在氧化鋁板上積層樹脂組成物狀態者(氧化鋁板/樹脂組成物之構成)熱處理。熱處理後之密接性係爲進行上述熱處理者之密接性。

比較例 5 之耐熱性組成物的難燃性爲 NG。而且，比較例 6 之耐熱性組成物於熱處理後之外觀爲沒有光澤。

有關實施例 3、4 之耐熱性組成物，比較例 6、7 之耐熱性組成物，使用#150 篩網版在貼合銅箔之積層板的銅箔面上進行篩網印刷，製作附有表面塗覆之貼合銅箔的積層板。此處，貼合有銅箔之積層板使用實施例 1 之耐熱性組成物，使用以(黏合性)評估項目所記載的方法製作者。

於 100℃ ×10 分鐘乾燥該貼合銅箔之積層板後，再於 250℃ ×1 小時減壓下乾燥。如此所得的附有表面塗覆之貼合銅箔的積層板，評估其密接性、難燃性、耐熱性、熱處理後之外觀、熱處理後之密接性。

五、發明說明（42）

	實施例 3	實施例 4	比較例 6	比較例 7
密接性	100/100	100/100	40/100	30/100
難燃性	OK	OK	NG	OK
熱處理後之外觀	OK	OK	OK	起泡
熱處理後之密接性	100/100	100/100	40/100	20/100

比較例 6 之耐熱性組成物的密接性不佳，難燃性爲 NG。而且，比較例 7 之耐熱性組成物之密接性不佳，耐熱性評估中對浸漬於焊接浴時會產生起泡。

而且，此次揭示的實施形態及實施例全部爲例示，惟本發明不受此等所限制。本發明之範圍不爲上述說明者，係指申請專利範圍所示者，包含與申請專利範圍均等之意及範圍內全部變更者。

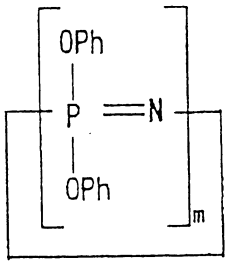
發明之效果

本發明之耐熱性組成物，溶劑溶解性、耐熱性、黏合強度、難燃性、及電氣特性及熱安定性優異。而且，本發明之耐熱性組成物可使用於黏合材、塗覆材、油墨等，無法預知本發明所具之效益。

四、中文發明摘要（發明之名稱：　耐熱性組成物　）

本發明係提供一種兼具有對低沸點溶劑之溶解性，耐熱性、難燃性、黏合性、力學特性、不具鹵素原子的聚醯亞胺系樹脂組成物。

本發明之耐熱性組成物包含溶劑可溶性聚醯亞胺系樹脂(A)與下述磷紝(phosphazen)化合物(B)，該磷紝化合物(B)爲下述化學式(1)所示環狀苯氧基磷紝化合物(B1)，



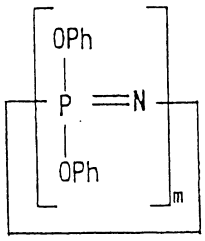
(1)

其中 m 表示 3～25 之整數，Ph 表示苯基。

英文發明摘要（發明之名稱：　HEAT-RESISTANT COMPOSITION　）

[Purpose]　Provided is a halogen-free polyimide resin composition which has solubility in low boiling point solvents as well as heat resistant, flame resistant, adhesive and mechanical properties.

[Constitution]　A heat-resistant composition according the present invention comprises a solvent-dissolvable polyimide (A) and a phosphazen compound (B) as indicated below, said phosphazen compound (B) being a cyclic phenoxyphosphazen represented by the following formula (1)



(1)

wherein m represents a integer of 3 to 25, and Ph represents phenyl group.

修正
補充

五、發明說明（40）

表 2 所示。

表 2

	實施例			比較例		
	1	2	3	3	4	6
黏合強度(kgf/cm)	1.1	0.9	1.0	0.7	0.2	0.5
難燃性(UL94V-0)	OK	OK	OK	OK	NG	OK
熱處理後之外觀	OK	OK	OK	起泡	剝離	起泡
熱處理後之黏合強度	1.1	0.8	1.0	0.3	0.2	0.1

於表 2 中，難燃性係藉由貼合銅箔，由於藉由蝕刻處理處去銅箔，難燃性以「在 kapton(聚醯亞胺膜)上塗覆 5μm 樹脂組成物之薄膜」進行評估。而且，熱處理係使積層有銅箔之狀態者(銅箔/樹脂組成物/kapton 之構成)熱處理。而且，於表 2 中「起泡」係指如文字所述樹脂組成物部分膨脹成帆船之意。熱處理後之黏合強度係爲進行上述熱處理後之黏合強度。

比較例 3、6 之耐熱性組成物於熱處理後之外觀爲起泡。而且，比較例 4 之耐熱性組成物的難燃性爲 NG，且熱處理後之外觀爲剝離情形。

其次，有關實施例 3、4 之耐熱性組成物，及比較例 5、6 之耐熱性組成物，各試驗密接性、難燃性(UL94V-0)、熱處理後之外觀、熱處理後之密接性。此等之結果如下述表 3 所示。

修正
補充

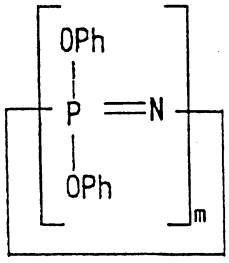
六、申請專利範圍

第 91102182 號「耐熱性組成物」專利案

(92 年 2 月 27 日修正)

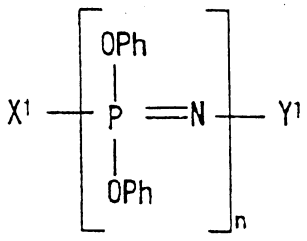
六申請專利範圍：

1.一種耐熱性組成物，其包含溶劑可溶性聚醯亞胺系樹脂(A)與磷紅化合物(B)，其中該磷紅化合物(B)含有至少一種下述化學式(1)所示環狀苯氧基磷紅(B1)，或下述化學式(2)所示鏈狀苯氧基磷紅化合物(B2)，或對該環狀苯氧基磷紅化合物(B1)或該鏈狀苯氧基磷紅化合物(B2)任一方之磷紅化合物而言藉由含有至少一種鄰-伸苯基、間-伸苯基、對-伸苯基或化學式(3)所示雙伸苯基之交聯基交聯所成的交聯苯氧基磷紅化合物中，該交聯基存在於磷紅化合物之苯基脫離的 2 個氧原子間，且苯基之含有比例以含有該環狀苯氧基磷紅化合物(B1)或該鏈狀磷紅化合物(B2)中任一方的磷紅化合物中全部苯基總數爲基準爲 50～99.9%，且分子內不具游離羥基之交聯苯氧基磷紅(B3)的磷紅化合物(B)，



(1)

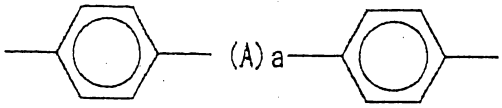
(其中 m 表示 3～25 之整數，Ph 表示苯基)



(2)

六、申請專利範圍

（其中 X^1 表示基 -N=P(OPh)$_3$ 或基 -N=P(O)OPh，Y^1 表示基 -N=P(OPh)$_4$ 或基 -N=P(O)(OPh)$_2$，n 表示 3～10,000 整數，Ph 與上述相同）



(3)

（其中 A 表示 -C(CH$_3$)$_2$-、-SO$_2$-、-S-或-O-，a 表示 0 或 1）。

2. 如申請專利範圍第 1 項之耐熱性組成物，其中聚醯亞胺系樹脂(A)係爲含有至少一種選自於脂肪族化合物成分、脂環族化合物成分、或雙酚化合物之環氧烷基加成物成分的溶劑溶解性賦予成份、可溶於含低沸點溶劑之溶劑的聚醯亞胺系樹脂。

3. 如申請專利範圍第 1 項之耐熱性組成物，其中含有至少一種選自於環氧化合物、丙烯酸化合物、或異氰酸酯化合物的反應性化合物(C)。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之耐熱性組成物，其中聚醯亞胺樹脂(A)爲聚醯胺醯亞胺樹脂，且反應性化合物(C)爲環氧化合物。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之耐熱性組成物，其中聚醯亞胺樹脂(A)爲聚酯醯亞胺樹脂，且反應性化合物(C)爲環氧化合物。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之耐熱性組成物

六、申請專利範圍

，其中聚醯亞胺樹脂(A)爲聚醚醯亞胺樹脂，且反應性化合物(C)爲環氧化合物。

7.一種印刷配線板用黏合劑，其由使用如申請專利範圍第1至6項中任一項之耐熱性組成物所形成。

8.一種印刷配線板用黏合劑片板，其由使用如申請專利範圍第1至6項中任一項之耐熱性組成物所形成。

9.一種多層印刷配線板，其由使用如申請專利範圍第1至6項中任一項之耐熱性組成物所形成。

10.一種印刷配線板用密封劑，其由使用如申請專利範圍第1至6項中任一項之耐熱性組成物所形成。

11.一種印刷配線板用絕緣性電路保護膜，其由使用如申請專利範圍第1至6項中任一項之耐熱性組成物所形成。

12.一種電路保護劑，其由使用如申請專利範圍第1至6項中任一項之耐熱性組成物所形成。

13.一種表層薄膜，其由使用如申請專利範圍第1至6項中任一項之耐熱性組成物所形成。

14.一種表層油墨，其由使用如申請專利範圍第1至6項中任一項之耐熱性組成物所形成。

15.一種印刷配線板用基板，其由使用如申請專利範圍第1至6項中任一項之耐熱性組成物所形成。

16.一種金屬貼合積層板，其由使用如申請專利範圍第1至6項中任一項之耐熱性組成物所形成。