



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I888645 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：110134303

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 15 日

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

C08L79/08 (2006.01)

C08L81/06 (2006.01)

(30)優先權：2020/09/23 日本

2020-158746

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

日本

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

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

(56)參考文獻：

TW I601761B

CN 109476853A

審查人員：王嘉薇

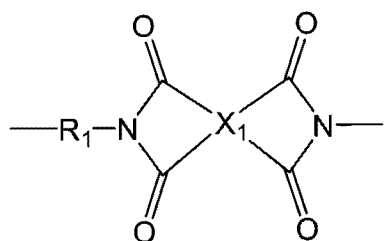
申請專利範圍項數：5 項 圖式數：5 共 45 頁

(54)名稱

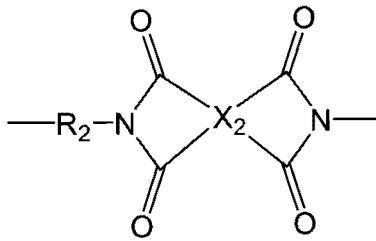
聚醯亞胺樹脂組成物及成形體

(57)摘要

一種聚醯亞胺樹脂組成物，含有聚醯亞胺樹脂(A)、及聚醚砜樹脂(B)，該聚醯亞胺樹脂(A)係含有下式(1)表示之重複構成單元及下式(2)表示之重複構成單元，該式(1)之重複構成單元的含量相對於該式(1)之重複構成單元與該式(2)之重複構成單元之合計含量之比為 20~70 莫耳%，成分(A)與成分(B)之質量比[(A)/(B)]為 0.1/99.9~65/35；以及含有該聚醯亞胺樹脂組成物之成形體。



(1)

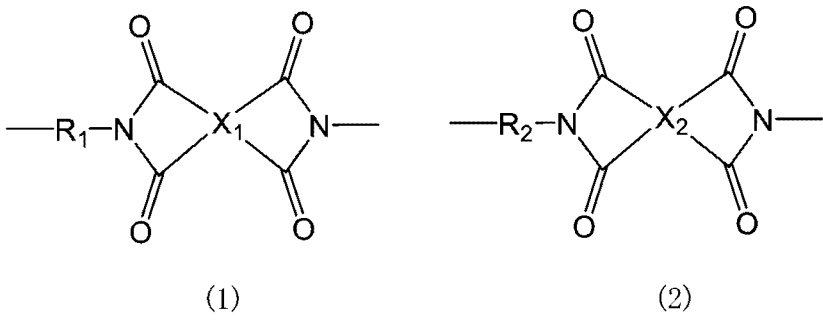


(2)

(R₁ 係含有至少 1 個脂環族烴結構之碳數 6~22 之 2 價基；R₂ 係碳數 5~16 之 2 價鏈狀脂肪族基；X₁ 及 X₂ 係各自獨立地為含有至少 1 個芳香環之碳數 6~22 之 4 價基。)

The invention provides a polyimide resin composition containing: a polyimide resin (A) which contains a repeating structural unit represented by formula (1) shown below and a repeating structural unit represented by formula (2) shown below, in which the ratio of the amount of the repeating structural unit of formula (1) relative to the total amount of the repeating structural unit of formula (1) and the repeating structural unit of formula (2) is within a range from 20 to 70 mol%, and a polyether sulfone resin (B), wherein the mass

ratio [(A/B)] between the component (A) and the component (B) is within a range from 0.1/99.9 to 65/35. The invention also provides a molded article containing this polyimide resin composition.



(R₁ represents a bivalent group of 6 to 22 carbon atoms that contains at least one alicyclic hydrocarbon structure. R₂ represents a bivalent chain-like aliphatic group of 5 to 16 carbon atoms. X₁ and X₂ each independently represent a tetravalent group of 6 to 22 carbon atoms that contains at least one aromatic ring.)

指定代表圖：

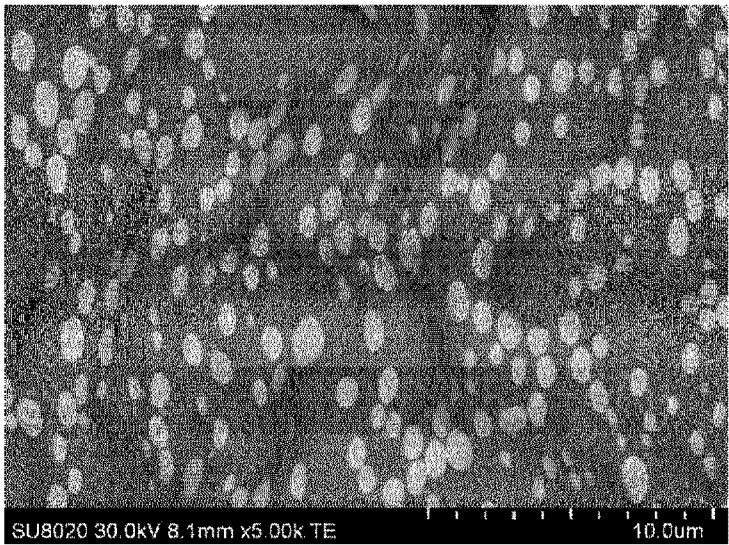


圖 2



I888645

【發明摘要】

【中文發明名稱】

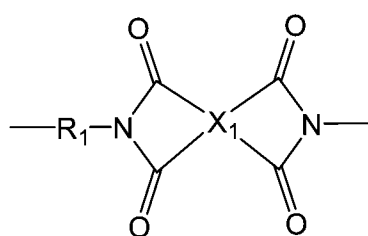
聚醯亞胺樹脂組成物及成形體

【英文發明名稱】

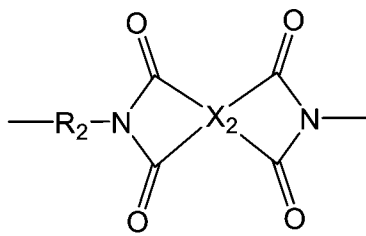
POLYIMIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

【中文】

一種聚醯亞胺樹脂組成物，含有聚醯亞胺樹脂(A)、及聚醚砜樹脂(B)，該聚醯亞胺樹脂(A)係含有下式(1)表示之重複構成單元及下式(2)表示之重複構成單元，該式(1)之重複構成單元的含量相對於該式(1)之重複構成單元與該式(2)之重複構成單元之合計含量之比為20~70莫耳%，成分(A)與成分(B)之質量比[(A)/(B)]為0.1/99.9~65/35；以及含有該聚醯亞胺樹脂組成物之成形體。



(1)



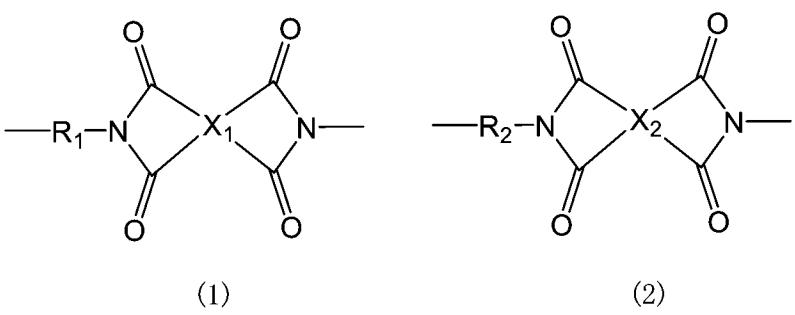
(2)

(R₁係含有至少1個脂環族烴結構之碳數6~22之2價基；R₂係碳數5~16之2價鏈狀脂肪族基；X₁及X₂係各自獨立地為含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價基。)

【英文】

The invention provides a polyimide resin composition containing: a polyimide resin (A) which contains a repeating structural unit represented by formula (1) shown below

and a repeating structural unit represented by formula (2) shown below, in which the ratio of the amount of the repeating structural unit of formula (1) relative to the total amount of the repeating structural unit of formula (1) and the repeating structural unit of formula (2) is within a range from 20 to 70 mol%, and a polyether sulfone resin (B), wherein the mass ratio [(A/B)] between the component (A) and the component (B) is within a range from 0.1/99.9 to 65/35. The invention also provides a molded article containing this polyimide resin composition.



(R₁ represents a bivalent group of 6 to 22 carbon atoms that contains at least one alicyclic hydrocarbon structure. R₂ represents a bivalent chain-like aliphatic group of 5 to 16 carbon atoms. X₁ and X₂ each independently represent a tetravalent group of 6 to 22 carbon atoms that contains at least one aromatic ring.)

【指定代表圖】 圖2

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺樹脂組成物及成形體

【英文發明名稱】

POLYIMIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於聚醯亞胺樹脂組成物及成形體。

【先前技術】

【0002】

聚醯亞胺樹脂係因為分子鏈之剛性、共振穩定化、強化學鍵，為具有高熱安定性、高強度、高耐溶劑性之有用的工程塑膠，被應用於廣泛的領域中。此外，具有結晶性之聚醯亞胺樹脂因為可更改善其耐熱性、強度、耐藥品性，而期待作為金屬替代品等的用途。然而，聚醯亞胺樹脂係高耐熱性的另一方面，有著不展現熱塑性，成形加工性低的問題。

【0003】

就聚醯亞胺成形材料而言，已知有高耐熱樹脂VESPEL(註冊商標)等(專利文獻1)，即使在高溫下流動性仍極低，故難以成形加工，且因為需要於高溫、高壓條件下進行長時間成形故成本上來說亦不利。相對於此，若為如結晶性樹脂般之具有熔點，於高溫有流動性之樹脂則可較容易且以低成本進行成形加工。

【0004】

因此，近年來有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就具有之耐熱性優良之外，成形加工性亦優良。因此，熱塑性聚醯亞胺樹脂也可以使用於無法使用係為泛用之熱塑性樹脂之尼龍或聚酯之於嚴峻環境下使用的成形體。

例如專利文獻2中，有揭示使含有至少1個芳香環之四羧酸及/或其衍生物、含有至少1個脂環族烴結構之二胺、及鏈狀脂肪族二胺反應而獲得之含有預定之重複構成單元的熱塑性聚醯亞胺樹脂。

【0005】

在工程塑膠領域中，就改善物性、因應用途賦予功能等目的而言，亦已知將2種以上之熱塑性樹脂予以複合進行合金化之技術。專利文獻3中揭示含有預定之重複單元的熱塑性聚醯亞胺樹脂，亦記載將該聚醯亞胺樹脂與其他樹脂併用作為聚合物合金來使用。專利文獻4中揭示含有聚醚醯亞胺樹脂、及含四羧酸成分與脂肪族二胺成分之結晶性聚醯亞胺樹脂的聚醯亞胺系樹脂組成物係耐熱性、剛性、耐衝擊性優良。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2005-28524號公報

[專利文獻2]國際公開第2013/118704號

[專利文獻3]國際公開第2016/147996號

[專利文獻4]日本特開2018-70699號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】

專利文獻3中記載之熱塑性聚醯亞胺樹脂具有結晶性，且耐熱性、強度、耐藥品性等優良，但針對機械物性之中的拉伸特性，特別是韌性尚有更進一步改善的餘地。考慮到若韌性改善則耐衝擊性、防震性等亦改善，而期待對於重視此等特性之用途的發展。此處所述之韌性的改善，係指對於成形體施加拉伸應力時直到斷裂為止的伸長量變大的含意，例如可藉由拉伸斷裂應變測定進行評價。

專利文獻4之實施例中，評價由含有聚醚醯亞胺樹脂與結晶性聚醯亞胺樹脂之聚醯亞胺系樹脂組成物構成之成形體的拉伸彈性模數及拉伸斷裂伸度，但在任一之實施例中，皆無法獲得超過單獨結晶性聚醯亞胺樹脂之情況的拉伸斷裂伸度。

本發明之課題係提供在保持高水準之來自結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂之耐熱性、彎曲特性等的同時，使韌性更為改善的聚醯亞胺樹脂組成物及成形體。

[解決課題之手段]

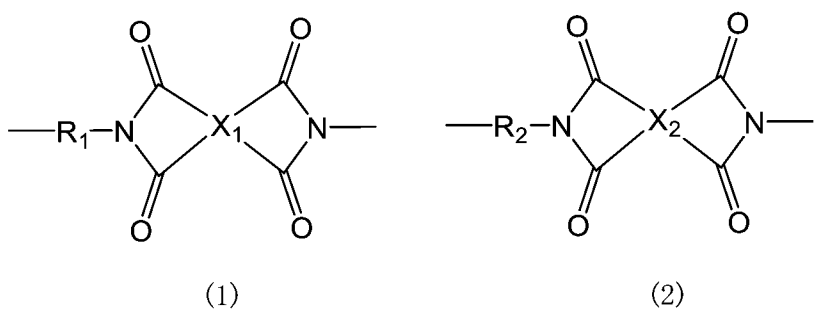
【0008】

本案發明者們，發現以預定之質量比含有以特定之比率組合特定之不同的聚醯亞胺構成單元而得的結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂、及聚醚砜樹脂的聚醯亞胺樹脂組成物可解決上述課題。

亦即，本發明係如下述。

[1]一種聚醯亞胺樹脂組成物，含有聚醯亞胺樹脂(A)、及聚醚砜樹脂(B)，該聚醯亞胺樹脂(A)係含有下式(1)表示之重複構成單元及下式(2)表示之重複構成單元，該式(1)之重複構成單元的含量相對於該式(1)之重複構成單元與該式(2)之重複構成單元之合計含量之比為20~70莫耳%，成分(A)與成分(B)之質量比[(A)/(B)]為0.1/99.9~65/35；

[化1]



R₁係含有至少1個脂環族烴結構之碳數6~22之2價基；R₂係碳數5~16之2價鏈狀脂肪族基；X₁及X₂係各自獨立地為含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價基。

[2]一種成形體，含有如上述[1]之聚醯亞胺樹脂組成物。

[發明之效果]

【0009】

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物及成形體，因為耐熱性及彎曲特性優良且韌性高，而期待對於重視耐衝擊性、防震性等之用途的發展。例如可適用於齒輪、軸承等滑動構件、切割構件、機械手臂等之結構構件、電線等的捲繞被覆材料、螺絲、螺帽、墊料、揚聲器用振動板、反射器、第五代行動通訊系統(5G)及第6代行動通訊系統(6G)相關構件、各種薄膜等用途中。此外，作為與聚醚砜樹脂同樣的用途，亦期待使用於水處理膜等。

【圖式簡單說明】**【0010】**

[圖1]展示使用於場發射掃描穿透式電子顯微鏡(FE-STEM)觀察中之樣本(超薄切片)的製作方法的示意圖。

[圖2]將實施例1之聚醯亞胺樹脂組成物(丸粒)之沿相對於流動方向(MD)為平行進行切割而得之剖面，藉由FE-STEM觀察時的顯微鏡相片。

[圖3]將實施例2之聚醯亞胺樹脂組成物(丸粒)之沿相對於MD為平行進行切割而得之剖面，藉由FE-STEM觀察時的顯微鏡相片。

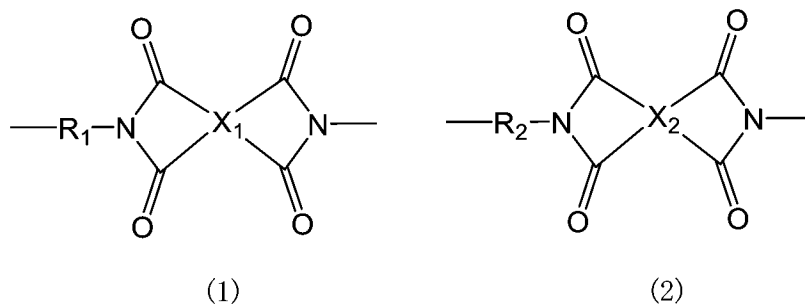
[圖4]將比較例1之聚醯亞胺樹脂組成物(丸粒)之沿相對於MD為平行進行切割而得之剖面，藉由FE-STEM觀察時的顯微鏡相片。

[圖5]將參考例1之聚醚砜樹脂(B1)之丸粒之沿相對於MD為平行進行切割而得之剖面，藉由FE-STEM觀察時的顯微鏡相片。

【實施方式】**【0011】****[聚醯亞胺樹脂組成物]**

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物係含有聚醯亞胺樹脂(A)、及聚醚砜樹脂(B)，該聚醯亞胺樹脂(A)係含有下式(1)表示之重複構成單元及下式(2)表示之重複構成單元，該式(1)之重複構成單元的含量相對於該式(1)之重複構成單元與該式(2)之重複構成單元之合計含量之比為20~70莫耳%，成分(A)與成分(B)之質量比[(A)/(B)]為0.1/99.9~65/35。

[化2]



(R_1 係含有至少1個脂環族烴結構之碳數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 係各自獨立地為含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價基。)

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物藉由製成上述構成，能在維持高水準之耐熱性、彎曲特性等的同時，使韌性比起單獨成分(A)或單獨成分(B)之情況更為改善。

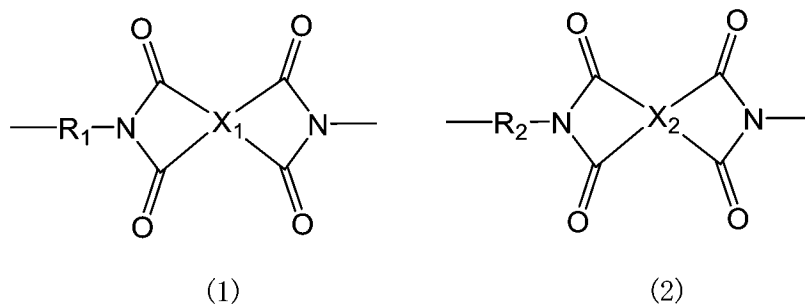
關於該理由係尚未明瞭，據認為成分(A)係結晶性熱塑性樹脂、成分(B)係非晶性熱塑性樹脂，且相互分散性高，故形成成分(A)以微米等級至奈米等級微分散而得的樹脂組成物及成形體。據推測成分(A)以微米~奈米等級之微分散而得的成形體，因為在施加應力時應力分散，例如在施加拉伸應力時，成形體內部會產生複雜之龜裂，於多處應變會被緩和，故改善韌性。

【0012】

<聚醯亞胺樹脂(A)>

本發明中使用之聚醯亞胺樹脂(A)係含有下式(1)表示之重複構成單元及下式(2)表示之重複構成單元，該式(1)之重複構成單元的含量相對於該式(1)之重複構成單元與該式(2)之重複構成單元之合計含量之比為20~70莫耳%。

[化3]



(R_1 係含有至少1個脂環族烴結構之碳數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 係各自獨立地為含有至少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係例如以聚醯胺酸等聚醯亞胺前驅物之狀態成形後，將醯亞胺環閉環所形成，與不具有玻璃轉移溫度(T_g)之聚醯亞胺樹脂、或在比玻璃轉移溫度更低的溫度便會分解之聚醯亞胺樹脂有所區別。

【0014】

針對式(1)之重複構成單元，詳細如以下所述。

R_1 係含有至少1個脂環族烴結構之碳數6~22之2價之基。此處，脂環族烴結構係指從脂環族烴化合物所衍生之環，該脂環族烴化合物可為飽和亦可為不飽和，可為單環亦可為多環。

作為脂環族烴結構，例示環己烷環等環烷烴環、環己烯等環烯烴環、降莰烷環等雙環烷烴環、及降莰烯等雙環烯烴環，但不限定為此等。此等之中，宜為環烷烴環，更宜為碳數4~7之環烷烴環，進一步宜為環己烷環。

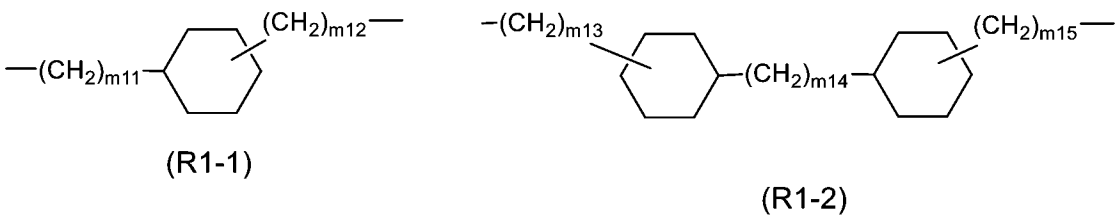
R_1 之碳數係6~22，宜為8~17。

R_1 係含有至少1個脂環族烴結構，宜為含有1~3個。

【0015】

R₁宜為下式(R1-1)或(R1-2)表示之2價的基。

[化4]

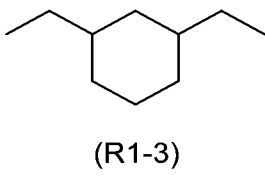


(m₁₁及m₁₂係各自獨立地為0~2之整數，宜為0或1。m₁₃~m₁₅係各自獨立地為0~2之整數，宜為0或1。)

【0016】

R₁尤其宜為下式(R1-3)表示之2價之基。

[化5]



此外，上述式(R1-3)表示之2價之基中，2個亞甲基之對於環己烷環之位置關係可為順式亦可為反式，此外順式與反式之比可為任意值。

【0017】

X₁係含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價之基。上述芳香環可為單環亦可為縮合環，例示苯環、萘環、蒽環、及稠四苯環，但不限定於此等。此等之中，宜為苯環及萘環，更宜為苯環。

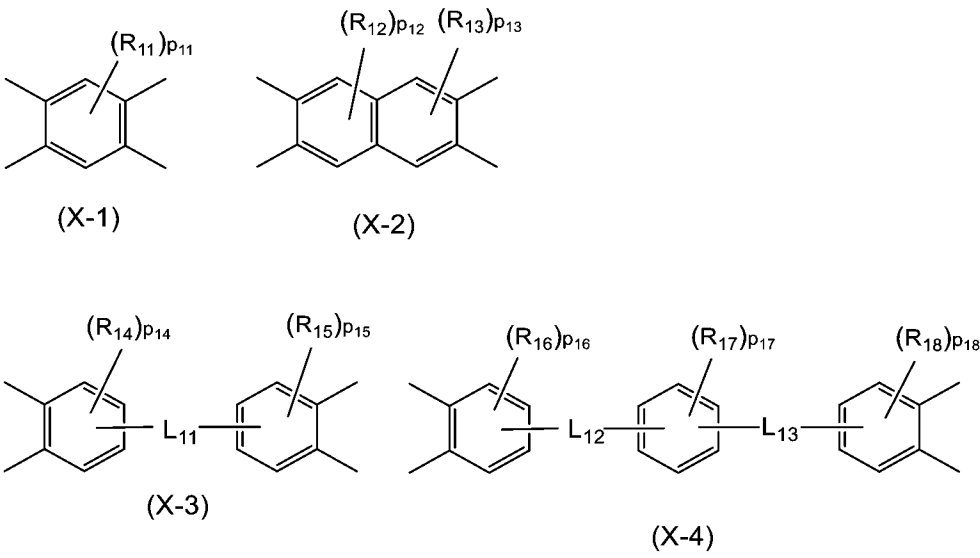
X₁之碳數係6~22，宜為6~18。

X₁係含有至少1個芳香環，宜含有1~3個。

【0018】

X₁宜為下式(X-1)~(X-4)之任一者表示之4價的基。

[化6]



(R₁₁~R₁₈係各自獨立地為碳數1~4之烷基。p₁₁~p₁₃係各自獨立地為0~2之整數，宜為0。p₁₄、p₁₅、p₁₆及p₁₈係各自獨立地為0~3之整數，宜為0。p₁₇係0~4之整數，宜為0。L₁₁~L₁₃係各自獨立地為單鍵、羰基或碳數1~4之伸烷基。)

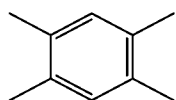
此外，X₁係含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價的基，故式(X-2)中之R₁₂、R₁₃、p₁₂及p₁₃係以式(X-2)表示之4價之基之碳數落在10~22之範圍內的方式來選擇。

同樣地，式(X-3)中之L₁₁、R₁₄、R₁₅、p₁₄及p₁₅係以式(X-3)表示之4價的基的碳數落在12~22之範圍內的方式來選擇，式(X-4)中之L₁₂、L₁₃、R₁₆、R₁₇、R₁₈、p₁₆、p₁₇及p₁₈係以式(X-4)表示之4價的基的碳數落在18~22之範圍內的方式來選擇。

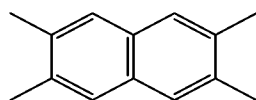
【0019】

X₁尤其宜為下式(X-5)或(X-6)表示之4價的基。

[化7]



(X-5)



(X-6)

【0020】

然後，針對式(2)之重複構成單元，詳細如下述。

R_2 係碳數5~16之2價之鏈狀脂肪族基，宜為碳數6~14，更宜為碳數7~12、進一步宜為碳數8~10。此處，鏈狀脂肪族基係指從鏈狀脂肪族化合物衍生之基，該鏈狀脂肪族化合物可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀，亦可為分支狀。

R_2 宜為碳數5~16之伸烷基，更宜為碳數6~14，進一步宜為碳數7~12之伸烷基，其中宜為碳數8~10之伸烷基。上述伸烷基可為直鏈狀伸烷基亦可為分支伸烷基，宜為直鏈伸烷基。

R_2 宜為選自於由八亞甲基及十亞甲基構成之群組中之至少1種，尤其宜為八亞甲基。

【0021】

X_2 係與式(1)中之 X_1 為同樣的定義，理想態樣亦相同。

【0022】

式(1)之重複構成單元的含量相對於式(1)之重複構成單元與式(2)之重複構成單元之合計含量之比係20~70莫耳%。式(1)之重複構成單元之含量比為上述範圍之情況下，即使於一般之射出成型循環中，亦能使聚醯亞胺樹脂充分地結晶化。若該含量比未達20莫耳%則成形加工性降低，若超過70莫耳%則結晶性降低，故耐熱性降低。

式(1)之重複構成單元的含量相對於式(1)之重複構成單元與式(2)之重複構成單元之合計含量之比，考慮到展現高結晶性之觀點，宜為65莫耳%以下，更宜為60莫耳%以下，進一步宜為50莫耳%以下，更宜為未達40莫耳%。

若式(1)之重複構成單元的含量相對於式(1)之重複構成單元與式(2)之重複構成單元之合計含量之比為20莫耳%以上、未達40莫耳%，則聚醯亞胺樹脂(A)之結晶性變高，可獲得耐熱性更為優良的樹脂成形體。上述含量之比，考慮成形加工性之觀點，宜為25莫耳%以上，更宜為30莫耳%以上，進一步宜為32莫耳%以上，考慮展現高結晶性之觀點，更宜為35莫耳%以下。

【0023】

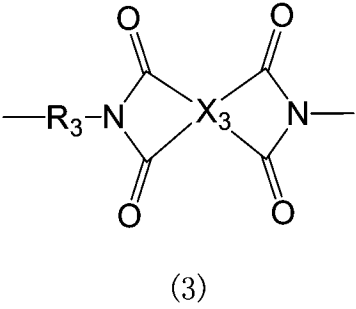
式(1)之重複構成單元與式(2)之重複構成單元之合計含量相對於構成聚醯亞胺樹脂(A)之全部重複構成單元之含量之比，宜為50~100莫耳%，更宜為75~100莫耳%，進一步宜為80~100莫耳%，更進一步宜為85~100莫耳%。

【0024】

聚醯亞胺樹脂(A)可更含有下式(3)之重複構成單元。該情況，式(3)之重複構成單元之含量相對於式(1)之重複構成單元與式(2)之重複構成單元之合計含量之比，宜為25莫耳%以下。另一方面，下限係沒有特別之限定，超過0莫耳%即可。

含有式(3)之重複構成單元之情況，上述含量比，考慮改善耐熱性之觀點，宜為5莫耳%以上，更宜為10莫耳%以上，另一方面，考慮維持結晶性之觀點，宜為20莫耳%以下，更宜為15莫耳%以下。

[化8]



(R₃係含有至少1個芳香環之碳數6~22之2價之基。X₃係含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價之基。)

【0025】

R₃係含有至少1個芳香環之碳數6~22之2價之基。上述芳香環可為單環亦可為縮合環，可例示苯環、萘環、蒽環、及稠四苯環，但不限定於此等。此等之中，宜為苯環及萘環，更宜為苯環。

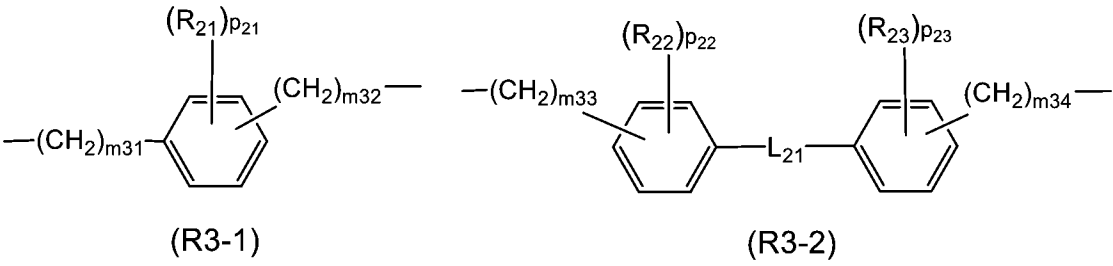
R₃之碳數係6~22，宜為6~18。

R₃含有至少1個芳香環，宜含有1~3個。

【0026】

R₃宜為下式(R3-1)或(R3-2)表示之2價之基。

[化9]



(m₃₁及m₃₂係各自獨立地為0~2之整數，宜為0或1。m₃₃及m₃₄係各自獨立地為0~2之整數，宜為0或1。R₂₁、R₂₂、及R₂₃係各自獨立地為碳數1~4之烷基、碳數

2~4之烯基、或碳數2~4之炔基。 p_{21} 、 p_{22} 及 p_{23} 係0~4之整數，宜為0。 L_{21} 係單鍵、羰基或碳數1~4之伸烷基。)

此外， R_3 係含有至少1個芳香環之碳數6~22之2價之基，故式(R3-1)中之 m_{31} 、 m_{32} 、 R_{21} 及 p_{21} 係以式(R3-1)表示之2價之基之碳數落在6~22之範圍內的方式來選擇。

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價之基之碳數落在12~22之範圍內的方式來選擇。

【0027】

X_3 係與式(1)中之 X_1 為同樣的定義，理想態樣亦相同。

【0028】

聚醯亞胺樹脂(A)之末端結構係沒有特別之限制，宜於末端具有碳數5~14之鏈狀脂肪族基。

該鏈狀脂肪族基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀亦可為分支狀。若聚醯亞胺樹脂(A)於末端具有上述特定之基，可獲得耐熱老化性優良之樹脂組成物。

就碳數5~14之飽和鏈狀脂肪族基而言，可列舉正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、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。

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

其中，上述鏈狀脂肪族基宜為飽和鏈狀脂肪族基，更宜為飽和直鏈狀脂肪族基。此外，考慮獲得耐熱老化性之觀點，上述鏈狀脂肪族基宜為碳數6以上，更宜為碳數7以上，進一步宜為碳數8以上，且宜為碳數12以下，更宜為碳數10以下，進一步宜為碳數9以下。上述鏈狀脂肪族基可僅為1種，亦可為2種以上。

上述鏈狀脂肪族基尤其宜為選自於由正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、異壬基、正癸基、及異癸基構成之群組中之至少1種，更宜為選自於由正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、及異壬基構成之群組中之至少1種，最好宜為選自於由正辛基、異辛基、及2-乙基己基構成之群組中之至少1種。

此外，聚醯亞胺樹脂(A)考慮耐熱老化性之觀點，除了含有末端胺基及末端羧基以外，宜於末端僅具有碳數5~14之鏈狀脂肪族基。於末端具有上述以外之基的情況，其含量係相對於碳數5~14之鏈狀脂肪族基宜為10莫耳%以下，更宜為5莫耳%以下。

【0029】

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，考慮展現優良之耐熱老化性之觀點，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莫耳%以上，更宜為0.1莫耳%以上，進一步宜為0.2莫耳%以上。此外，為了確保足夠之分子量獲得良好之機械物性，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10莫耳%以下，更宜為6莫耳%以下，更宜為3.5莫耳%以下，更宜為2.0莫耳%以下，更宜為1.2莫耳%以下。

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，可藉由將聚醯亞胺樹脂(A)進行解聚合來求得。

【0030】

聚醯亞胺樹脂(A)係具有360°C以下之熔點，且具有150°C以上之玻璃轉移溫度較為理想。聚醯亞胺樹脂(A)之熔點，考慮耐熱性之觀點，更宜為280°C以上，進一步宜為290°C以上，考慮展現高成形加工性之觀點，宜為345°C以下，更宜為340°C以下，進一步宜為335°C以下。此外，聚醯亞胺樹脂(A)之玻璃轉移溫度，考慮耐熱性之觀點，更宜為160°C以上，進一步宜為170°C以上，考慮展現高成形加工性之觀點，宜為250°C以下，更宜為230°C以下，進一步宜為200°C以下。

此外，聚醯亞胺樹脂(A)，考慮改善結晶性、耐熱性、機械強度、耐藥品性之觀點，藉由差示掃描型量熱計測定將該聚醯亞胺樹脂溶解後，以降溫速度20°C/分鐘冷卻時所觀測之結晶化放熱峰部之熱量(以下也稱為「結晶化放熱量」)宜為5.0mJ/mg以上，更宜為10.0mJ/mg以上，進一步宜為17.0mJ/mg以上。結晶化放熱量之上限值係沒有特別之限定，通常為45.0mJ/mg以下。

聚醯亞胺樹脂(A)之熔點、玻璃轉移溫度、結晶化放熱量皆可藉由差示掃描型量熱計進行測定，具體而言可藉由實施例中記載之方法測定。

【0031】

聚醯亞胺樹脂(A)之重量平均分子量 M_w 宜為10,000~150,000，更宜為15,000~100,000，更宜為20,000~80,000，進一步宜為30,000~70,000，更進一步宜為35,000~65,000之範圍。聚醯亞胺樹脂(A)之重量平均分子量 M_w 若為10,000以上則獲得之成形體之機械強度變得良好，若為40,000以上則機械強度之安定性變得良好。此外，若為150,000以下則成形加工性變良好。

聚醯亞胺樹脂(A)之重量平均分子量 M_w 可藉由將聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 作為標準品之凝膠過濾層析(GPC)法進行測定，具體而言可藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0032】

聚醯亞胺樹脂(A)之5質量%濃硫酸溶液之於30°C的對數黏度，宜為0.8~2.0dL/g，更宜為0.9~1.8dL/g之範圍。若對數黏度為0.8dL/g以上，在製成成形體時可獲得充分之機械強度。若對數黏度為2.0dL/g以下，則成形加工性及操作性變得良好。使用坎能-芬斯克黏度計(cannon-fenske viscometer)，各別測定在30°C之濃硫酸及上述聚醯亞胺樹脂溶液之流動時間，依下式來求得對數黏度 μ 。

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

t_0 ：濃硫酸之流動時間

t_s ：聚醯亞胺樹脂溶液之流動時間

C ：0.5(g/dL)

【0033】

(聚醯亞胺樹脂(A)之製造方法)

聚醯亞胺樹脂(A)可藉由使四羧酸成分與二胺成分反應來製造。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。

【0034】

含有至少1個芳香環之四羧酸宜為4個羧基直接鍵結於芳香環的化合物，於結構中亦可包含烷基。此外，上述四羧酸宜為碳數6~26者。就上述四羧酸而言，

宜為均苯四甲酸、2,3,5,6-甲苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、3,3',4,4'-聯苯四甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸等。此等之中更宜為均苯四甲酸。

【0035】

就含有至少1個芳香環之四羧酸之衍生物而言，可列舉含有至少1個芳香環之四羧酸之酸酐或烷基酯體。上述四羧酸衍生物宜為碳數6~38者。就四羧酸之酸酐而言，可列舉均苯四甲酸一酐、均苯四甲酸二酐、2,3,5,6-甲苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐等。就四羧酸之烷基酯體而言，可列舉均苯四甲酸二甲酯、均苯四甲酸二乙酯、均苯四甲酸二丙酯、均苯四甲酸二異丙酯、2,3,5,6-甲苯四甲酸二甲酯、3,3',4,4'-二苯基砒四甲酸二甲酯、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二甲酯、3,3',4,4'-聯苯基四甲酸二甲酯、1,4,5,8-萘四甲酸二甲酯等。上述四羧酸之烷基酯體中，烷基之碳數宜為1~3。

【0036】

含至少1個芳香環之四羧酸及/或其衍生物可單獨使用選自上述之至少1種化合物，亦可組合2種以上之化合物。

【0037】

含至少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'-二胺基二環己基甲烷、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己基胺)、香芹酮二胺(carvone diamine)、檸檬烯二胺、異佛爾酮二胺、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'-二胺基二環己基甲烷、4,4'-二胺基二環己基丙烷等。此等化合物可單獨使用，亦可將選自此等之

2種以上之化合物組合使用。此等之中，可適當地使用1,3-雙(胺基甲基)環己烷。此外，含有脂環族烴結構之二胺一般具有結構異構物，惟，順式體/反式體之比率係沒有限定。

【0038】

鏈狀脂肪族二胺，可為直鏈狀亦可為分支狀，碳數宜為5~16，更宜為6~14，進一步宜為7~12。此外，若鏈部分之碳數為5~16，於其之間亦可含有醚鍵。就鏈狀脂肪族二胺而言，例如宜為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、1,7-六亞甲基二胺、1,8-八亞甲基二胺、1,9-九亞甲基二胺、1,10-十亞甲基二胺、1,11-十一亞甲基二胺、1,12-十二亞甲基二胺、1,13-十三亞甲基二胺、1,14-十四亞甲基二胺、1,16-十六亞甲基二胺、2,2'-(伸乙二氧基)雙(伸乙基胺)等。

鏈狀脂肪族二胺可使用1種亦可混合多種使用。此等之中，可適當地使用碳數8~10之鏈狀脂肪族二胺，尤其可適當地使用選自於由1,8-八亞甲基二胺及1,10-十亞甲基二胺構成之群組中之至少1種。

【0039】

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的加入量相對於含有至少1個脂環族烴結構之二胺與鏈狀脂肪族二胺之合計量的莫耳比宜為20~70莫耳%。該莫耳量宜為25莫耳%以上，更宜為30莫耳%以上，進一步宜為32莫耳%以上，考慮展現高結晶性之觀點，宜為60莫耳%以下，更宜為50莫耳%以下，進一步宜為未達40莫耳%，更進一步宜為35莫耳%以下。

【0040】

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個芳香環之二胺的碳數宜為6~22，可舉例如鄰苯二甲胺、間苯二甲胺、對苯二甲胺、1,2-二乙炔基苯二胺、1,3-二乙炔基苯二胺、1,4-二乙炔基苯二胺、1,2-二胺基苯、1,3-二胺基苯、1,4-二胺基苯、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、 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。

【0041】

上述中，含有至少1個芳香環之二胺之加入量相對於含有至少1個脂環族烴結構之二胺與鏈狀脂肪族二胺之合計量的莫耳比，宜為25莫耳%以下，更宜為20莫耳%以下，進一步宜為15莫耳%以下。

上述莫耳比之下限係沒有特別之限定，考慮改善耐熱性之觀點，宜為5莫耳%以上，更宜為10莫耳%以上。

另一方面，考慮減少聚醯亞胺樹脂之著色的觀點，上述莫耳比，更宜為12莫耳%以下，更宜為10莫耳%以下，進一步宜為5莫耳%以下，更進一步宜為0莫耳%。

【0042】

製造聚醯亞胺樹脂(A)時，上述四羧酸成分與上述二胺成分之加入量的比，係相對於四羧酸成分1莫耳，二胺成分宜為0.9~1.1莫耳。

【0043】

此外，製造聚醯亞胺樹脂(A)時，在上述四羧酸成分、上述二胺成分之外，亦可更混合封端劑。就封端劑而言，宜為選自於由單胺類及二羧酸類構成之群

組中之至少1種。封端劑之使用量係能於聚醯亞胺樹脂(A)中導入期望量之末端基的量即可，相對於上述四羧酸及/或其衍生物1莫耳宜為0.0001~0.1莫耳，更宜為0.001~0.06莫耳，進一步宜為0.002~0.035莫耳，更進一步宜為0.002~0.020莫耳，更進一步宜為0.002~0.012莫耳。

其中，作為封端劑宜為單胺類封端劑，考慮於聚醯亞胺樹脂(A)之末端導入上述之碳數5~14之鏈狀脂肪族基使耐熱老化性改善之觀點，更宜為具有碳數5~14之鏈狀脂肪族基的單胺，進一步宜為具有碳數5~14之飽和直鏈狀脂肪族基的單胺。

封端劑尤其宜為選自於由正辛胺、異辛胺、2-乙基己基胺、正壬胺、異壬胺、正癸胺、及異癸胺構成之群組中之至少1種，更宜為選自於由正辛胺、異辛胺、2-乙基己基胺、正壬胺、及異壬胺構成之群組中之至少1種，最好宜為選自於由正辛胺、異辛胺、及2-乙基己基胺構成之群組中之至少1種。

【0044】

就用以製造聚醯亞胺樹脂(A)之聚合方法而言，可使用公知之聚合方法，可使用於國際公開第2016/147996號中記載之方法。

【0045】

<聚醚砜樹脂(B)>

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物係以質量比[(A)/(B)]為0.1/99.9~65/35之比例含有上述聚醯亞胺樹脂(A)、及聚醚砜樹脂(B)。藉由以預定之比率含有聚醯亞胺樹脂(A)、及聚醚砜樹脂(B)，可製成在維持高水準之耐熱性、彎曲特性等的同時，使韌性更為改善的聚醯亞胺樹脂組成物及成形體。

【0046】

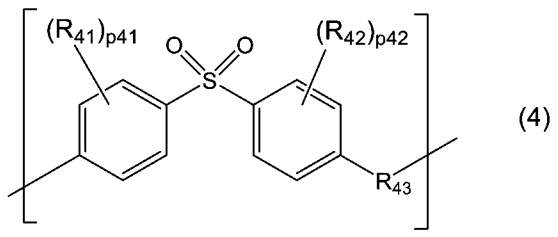
作為成分(B)使用之聚醚砜樹脂係含有具有醚鍵及磺醯基之重複構成單元之非晶性熱塑性樹脂。此外，本發明中，含有具醚鍵及磺醯基，且具有醯亞胺鍵之重複構成單元之非晶性熱塑性樹脂係不包含於成分(B)。

【0047】

作為聚醚砜樹脂(B)，考慮獲得良好之耐熱性及韌性之觀點，宜含有至少1個芳香環或脂環族烴結構，更宜含有芳香環。芳香環及脂環族烴結構之定義係與上述相同。

作為該聚醚砜樹脂(B)，可列舉含有下式(4)表示之重複構成單元者。

[化10]



(R₄₁及R₄₂係各自獨立地為碳數1~4之烷基、碳數2~4之烯基、或碳數2~4之炔基。R₄₃係含有醚鍵之2價之基。p₄₁及p₄₂係各自獨立地為0~4之整數。)

R₄₁及R₄₂宜為碳數1~4之烷基，更宜為甲基。

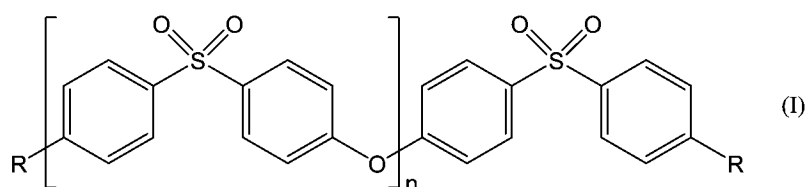
R₄₃宜為-O-(CH₂)_{m42}-表示之2價的基，m₄₂宜為0~4，更宜為0~3，進一步宜為0。

p₄₁及p₄₂宜為0~2，更宜為0。

【0048】

作為聚醚砜樹脂(B)，更佳可列舉下式(I)表示之結構的樹脂。

[化11]



(式中，R表示末端基，為Cl或OH。N表示平均重複構成單元數，為2以上之數。)

考慮展現更高韌性的觀點，式(I)中之R宜為Cl。此外，若式(I)中之R含有OH，則成為具有反應性之聚醚砜樹脂。

【0049】

聚醚砜樹脂(B)之玻璃轉移溫度，考慮獲得良好之耐熱性及韌性之觀點，宜為210℃以上，更宜為215℃以上，考慮成形加工性之觀點，宜為280℃以下，更宜為260℃以下。

玻璃轉移溫度能藉由與上述同樣的方法進行測定。

【0050】

聚醚砜樹脂(B)之於25℃之固有黏度，考慮良好之耐熱性及韌性之觀點，宜為0.20~1.00dL/g，更宜為0.25~1.00dL/g，進一步宜為0.30~0.80dL/g，更進一步宜為0.35~0.60dL/g。

聚醚砜樹脂(B)之固有黏度可藉由依循JIS K7367-5：2000之方法進行測定，具體而言係藉由實施例中記載之方法進行測定。上述固有黏度，在使用未施加熔融等所為之熱歷程之聚醚砜樹脂粉末於25℃所測定之值為上述範圍較為理想。

【0051】

聚醚砜樹脂(B)之數目平均分子量(Mn)，考慮獲得良好之耐熱性及韌性之觀點，宜為2,000~25,000，更宜為3,000~25,000，進一步宜為3,500~25,000，更進一步宜為3,500~25,000，更進一步宜為5,000~20,000。

聚醚砜樹脂(B)之重量平均分子量(Mw)，考慮獲得良好之耐熱性及韌性之觀點，宜為5,000~80,000，更宜為7,000~80,000，更宜為8,000~80,000，進一步宜為8,000~60,000，更進一步宜為10,000~55,000，更進一步宜為12,000~55,000。

聚醚砜樹脂(B)之數目平均分子量及重量平均分子量可藉由將聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作為標準品之凝膠過濾層析(GPC)法進行測定，具體而言可藉由實施例中記載之方法進行測定。上述數目平均分子量及重量平均分子量，在使用未施加熔融等所為之熱歷程之聚醚砜樹脂粉末於25°C所測定之值為上述範圍較為理想。

【0052】

聚醚砜樹脂(B)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。聚醚砜樹脂(B)之形態係沒有特別之限制，可使用粉末、丸粒之任一者，考慮能改善對於聚醯亞胺樹脂(A)之分散性的觀點、能維持在沒有熔融等熱歷程狀態之性狀的觀點，更宜為粉末。

作為聚醚砜樹脂(B)，亦可使用市售商品。就市售之聚醚砜樹脂而言，可列舉住友化學(股)製之「SUMIKAEXCEL PES」系列(3600P、4100P、4800P、5200P、5400P、5900P、7600P、5003P、5003MPS、3600G、4100G、4800G)、BASF公司製之「Ultrason E」系列(E1010、E2010、E2020P、E3010、E6020P)等。

【0053】

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物中之聚醯亞胺樹脂(A)與聚醚砜樹脂(B)之質量比[(A)/(B)]，考慮獲得良好之韌性之觀點，係0.1/99.9~65/35，宜為1/99~65/35，更宜為5/95~65/35，更宜為10/90~65/35，進一步宜為15/85~60/40，進一步宜為20/80~60/40，進一步宜為25/75~60/40，進一步宜為25/75~55/45之範圍。

【0054】

此外，聚醯亞胺樹脂組成物中之聚醯亞胺樹脂(A)及聚醚砜樹脂(B)之合計含量，考慮獲得本發明之效果之觀點，宜為50質量%以上，更宜為70質量%以上，進一步宜為80質量%以上，更進一步宜為90質量%以上。此外，上限係100質量%。

【0055】

<添加劑>

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物亦可因應需求含有填充材、強化纖維、消光劑、成核劑、塑化劑、抗靜電劑、抗著色劑、抗凝膠化劑、阻燃劑、著色劑、滑動性改良劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、導電劑、樹脂改質劑等添加劑。

上述添加劑之含量係沒有特別之限定，考慮在維持來自聚醯亞胺樹脂(A)及聚醚砜樹脂(B)之物性的同時，展現添加劑之效果的觀點，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%，更宜為0.0001~15質量%，進一步宜為0.001~10質量%。

【0056】

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物可製成任意之形態，宜為丸粒。

聚醯亞胺樹脂(A)及聚醚砜樹脂(B)具有熱塑性，故例如可藉由將聚醯亞胺樹脂(A)、聚醚砜樹脂(B)、及因應需求之各種任意成分於擠製機內進行熔融混練並

擠製成股線狀，將股線進行剪切而製成丸粒。此外，藉由將獲得之丸粒導入至各種成形機並以後述之方法進行熱成形，可輕易地製造具有期望之形狀的成形體。

【0057】

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物之玻璃轉移溫度，考慮耐熱性之觀點，宜為160°C以上，更宜為170°C以上，考慮展現高成形加工性之觀點，宜為250°C以下，更宜為240°C以下，進一步宜為230°C以下。玻璃轉移溫度可藉由與上述同樣的方法測定。

【0058】

<拉伸特性>

根據本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，可提供相較於單獨聚醯亞胺樹脂(A)、或單獨聚醚砜樹脂(B)之情況，韌性更為改善的成形體。

例如關於拉伸斷裂應變，針對將聚醯亞胺樹脂組成物進行成形而獲得之JIS K7161-2：2014所規定之1A型試驗片，依循JIS K7161-1：2014及K7161-2：2014，以溫度23°C、夾具之間的距離50mm、試驗速度5mm/分鐘進行拉伸試驗時所測定之拉伸斷裂應變，宜能成為50%以上，更宜為70%以上，進一步宜為90%以上。拉伸斷裂應變具體而言可藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0059】

<彎曲特性>

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物能在針對彎曲特性維持高水準的同時，如同前述使韌性改善。關於彎曲特性，針對將聚醯亞胺樹脂組成物進行成形而獲得之ISO316所規定之80mm×10mm×厚度4mm之成形體，依循ISO178：2010，以溫

度23°C、試驗速度2mm/分鐘進行彎曲試驗時所測定之彎曲強度能成為100MPa以上，且彎曲彈性模數能成為2.2GPa以上。彎曲強度及彎曲彈性模數，具體而言可藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0060】

<其他特性>

根據本發明之聚醯亞胺樹脂組成物，相較於單獨聚醯亞胺樹脂(A)、及單獨聚醚砜樹脂(B)之情況，能製作白度較高之成形體。因此，本發明之聚醯亞胺樹脂組成物及其成形體亦期待使用於反射器等。此外，本發明之聚醯亞胺樹脂組成物係具有來自為結晶性熱塑性樹脂之聚醯亞胺樹脂(A)的性能，故耐藥品性亦良好。

【0061】

[成形體]

本發明係提供含有上述聚醯亞胺樹脂組成物之成形體。

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物因為具有熱塑性，故藉由熱成形可輕易地製造本發明之成形體。就熱成形方法而言可列舉射出成形、擠製成形、吹塑成形、熱壓製成形、真空成形、壓空成形、雷射成形、熔接、熔著等，只要是經由熱熔融步驟之成形方法則任意方法皆可成形。

成形溫度取決於聚醯亞胺樹脂組成物之熱特性(熔點及玻璃轉移溫度)而不相同，例如在射出成形中，可在成形溫度未達400°C、模具溫度220°C以下成形。

【0062】

就製造成形體之方法而言，宜具有將聚醯亞胺樹脂組成物以未達400°C之溫度進行熱成形之步驟。作為具體之流程，可舉例如以下之方法。

首先，對於聚醯亞胺樹脂(A)，添加聚醚砜樹脂(B)及因應需求之各種任意成分進行乾摻混後，將其導入至擠製機內，宜為以未達400°C進行熔融於擠製機內熔融混練並擠製，製作丸粒。或者，亦可將聚醯亞胺樹脂(A)導入至擠製機內，宜為以未達400°C進行熔融，並於其中導入聚醚砜樹脂(B)及各種任意成分，於擠製機內與聚醯亞胺樹脂(A)進行熔融混練並進行擠製，來製作前述之丸粒。

使上述丸粒乾燥後，導入至各種成形機，宜為以未達400°C進行熱成形，可製造具有期望之形狀的成形體。

【0063】

本發明之成形體因為耐熱性及彎曲特性優良且韌性高，故期待於重視耐衝擊性、防震性等之用途的發展。例如可使用於齒輪、軸承等滑動構件、切割構件、機械手臂等之結構構件、電線等的捲繞被覆材料、螺絲、螺帽、墊料、揚聲器用振動板、反射器、第五代行動通訊系統(5G)相關構件、各種薄膜等用途中。此外，作為與聚醚砜樹脂同樣之用途，亦期待使用於水處理膜等。

[實施例]

【0064】

然後列舉實施例來更詳細地說明本發明，但本發明不限定於此等。此外，各製造例及實施例中之各種測定及評價係如以下方式進行。

【0065】

<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。

【0066】

<對數黏度μ>

將聚醯亞胺樹脂於190~200°C乾燥2小時後，將該聚醯亞胺樹脂0.100g溶解於濃硫酸(96%，關東化學(股)製)20mL而得之聚醯亞胺樹脂溶液作為測定樣本，使用坎能-芬斯克黏度計於30°C進行測定。對數黏度 μ 係藉由下式求得。

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

t_0 ：濃硫酸之流動時間

ts ：聚醯亞胺樹脂溶液之流動時間

C ：0.5g/dL

【0067】

<熔點、玻璃轉移溫度、結晶化溫度、結晶化放熱量>

聚醯亞胺樹脂、聚醚砜樹脂、或各例中製造之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 、及結晶化放熱量 ΔH_m 係使用差示掃描量熱計裝置(SII NanoTechnology Inc. 製「DSC-6220」)測定。

在氮氣環境下，對於聚醯亞胺樹脂、聚醚砜樹脂、或聚醯亞胺樹脂組成物施加下述條件之熱歷程。熱歷程之條件係升溫第1次(升溫速度10°C/分鐘)，之後冷卻(降溫速度20°C/分鐘)，之後升溫第2次(升溫速度10°C/分鐘)。

熔點 T_m 係讀取於升溫第2次所觀測之吸熱峰部之峰頂值來決定。玻璃轉移溫度 T_g 係讀取於升溫第2次所觀測之值來決定。結晶化溫度 T_c 係讀取冷卻時所觀測之放熱峰部之峰頂值來決定。此外，關於 T_m 、 T_g 及 T_c ，針對有觀測到多個峰部者，係讀取各峰部之峰頂值。

此外，結晶化放熱量 ΔH_m (mJ/mg)係從冷卻時所觀測之放熱峰部的面積算出。

【0068】

<半結晶化時間>

聚醯亞胺樹脂之半結晶化時間係使用差示掃描量熱計裝置 (SII NanoTechnology Inc.製「DSC-6220」)測定。

氮氣環境下，於420°C維持10分鐘，使聚醯亞胺樹脂完全熔融後立即進行冷卻速度70°C/分鐘之急冷操作，計算從觀測之結晶化峰部出現時至到達峰頂為止所耗的時間。此外，表1中，半結晶化時間為20秒以下時記載為「<20」。

【0069】

<重量平均分子量及數目平均分子量>

聚醯亞胺樹脂及聚醚砜樹脂之重量平均分子量(Mw)及數目平均分子量(Mn)係使用昭和電工(股)製之凝膠過濾層析(GPC)測定裝置「Shodex GPC-101」藉由下述條件進行測定。針對聚醚砜樹脂，使用聚醚砜樹脂粉末作為測定樣本。

管柱：Shodex HFIP-806M

流動相溶劑：含三氟乙酸鈉2mM之六氟異丙醇 (HFIP)

管柱溫度：40°C

流動相流速：1.0mL/min

樣本濃度：約0.1質量%

檢測器：IR檢測器

注入量：100 μ m

檢量線：標準PMMA

【0070】

<固有黏度[η]>

聚醚砜樹脂之固有黏度係依循JIS K7367-5：2000，以下述方法測定。此外，使用聚醚砜樹脂粉末作為測定樣本。

調製濃度為0.5g/dL、1.0g/dL、及1.5g/dL之聚醚砜樹脂之N,N-二甲基甲醯胺溶液。針對該溶液，於 $25\pm0.05^{\circ}\text{C}$ 之恆溫槽內，使用烏氏黏度計(No.0B)各別各進行3次黏度測定，從其平均值算出還原黏度(單位：dL/g)。將聚醚砜樹脂之濃度(g/dL)作為橫軸、將還原黏度(dL/g)作為縱軸來繪製並畫出檢量線，將外插於濃度0g/dL之黏度值作為固有黏度(單位：dL/g)之值。

【0071】

<熱變形溫度(HDT)>

使用聚醯亞胺樹脂、聚醚砜樹脂、或各例中製造之聚醯亞胺樹脂組成物，藉由後述方法製造80mm×10mm×厚度4mm之成形體，用於測定中。

測定係依循JIS K7191-1,2：2015，實施於貫層方向(Flatwise)的試驗。具體而言，使用HDT試驗裝置「Auto-HDT3D-2」(東洋精機製作所(股)製)，以支點間距離64mm、負荷1.80MPa、升溫速度 $120^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 之條件來測定熱變形溫度。

【0072】

<彎曲強度及彎曲彈性模數>

使用聚醯亞胺樹脂、聚醚砜樹脂、或各例中製造之聚醯亞胺樹脂組成物，藉由後述方法製作ISO316所規定之80mm×10mm×厚度4mm之成形體，用於測定。使用BENDOGRAPH(東洋精機製作所(股)製)，依循ISO178：2010，以溫度 23°C 、試驗速度2mm/分鐘進行彎曲試驗，測定彎曲強度及彎曲彈性模數。

【0073】

<拉伸強度、拉伸彈性模數及拉伸斷裂應變>

使用聚醯亞胺樹脂、聚醚砜樹脂、或各例中製造之聚醯亞胺樹脂組成物，藉由後述方法製作JIS K7161-2：2014所規定之1A型試驗片，使用於測定中。使用拉伸試驗機(東洋精機(股)公司製「Strograph VG-1E」)，依循JIS K7161-1：2014及K7161-2：2014，以溫度23°C、夾具間距離50mm、試驗速度5mm/分鐘進行拉伸試驗，測定拉伸強度、拉伸彈性模數及拉伸斷裂應變。

【0074】

<色相>

將聚醯亞胺樹脂、聚醚砜樹脂、或各例中製造之聚醯亞胺樹脂組成物之丸粒使用於測定中。

使用色差計(日本電色工業(股)製「ZE2000」)，藉由反射法測定Lab值、YI值。此外，基於Lab值及YI值算出白度。

此外，Lab值係依循JIS Z8781-4：2013之方法進行測定，YI值係依循JIS K7373：2006之方法進行測定，白度係依循JIS Z8715：1999之方法算出。

【0075】

製造例1(聚醯亞胺樹脂1之製造)

在設置了迪安-斯塔克裝置(Dean-Stark apparatus)、李比希冷凝管(Liebig condenser)、熱電偶、4片槳葉之2L可分離燒瓶中導入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇(日本乳化劑(股)製)500g及均苯四甲酸二酐(三菱瓦斯化學(股)製)218.12g(1.00mol)，經流通氮氣後，以150rpm攪拌使其成為均勻之懸浮溶液。另一方面，使用500mL燒杯，使1,3-雙(胺基甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)製，順式/反式比=7/3)49.79g(0.35mol)、1,8-八亞甲基二胺(關東化學(股)製)93.77g(0.65mol)溶解於2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇250g，調製混合二胺溶液。將

該混合二胺溶液使用柱塞泵緩慢地添加。滴加會引起放熱，調整使內部溫度保持在40~80℃。混合二胺溶液之滴加中全部設為氮氣流通狀態，攪拌葉轉速設為250rpm。在滴加結束後，更加入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇130g、為封端劑之正辛胺(關東化學(股)製)1.284g(0.010mol)並攪拌。於該階段，獲得淡黃色之聚醯胺酸溶液。然後，將攪拌速度設為200rpm後，將2L可分離燒瓶中之聚醯胺酸溶液升溫至190℃。在進行升溫之過程中，於液體溫度為120~140℃之間確認有聚醯亞胺樹脂粉末的析出、及伴隨著醯亞胺化的脫水。於190℃維持30分鐘後，放置冷卻至室溫，進行過濾。獲得之聚醯亞胺樹脂粉末藉由2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇300g及甲醇300g清洗，進行過濾後，於乾燥機進行180℃、10小時乾燥，獲得317g之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂1(以下也簡稱為「聚醯亞胺樹脂1」)之粉末。

測定聚醯亞胺樹脂1之IR光譜時，於 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1768、1697(cm^{-1})確認有醯亞胺環的特性吸收。對數黏度係1.30dL/g， T_m 係323℃， T_g 係184℃， T_c 係266℃，結晶化放熱量係21.0mJ/mg，半結晶化時間係20秒以下， M_w 係55,000。

【0076】

製造例1中之聚醯亞胺樹脂1之組成及評價結果表示於表1。此外，表1中之四羧酸成分及二胺成分之莫耳%係從聚醯亞胺樹脂製造時之各成分之加入量所算得之值。

【0077】

[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	Tm (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	結晶化 放熱量 ΔHm (mJ/mg)	半結 晶化 時間 (秒)	Mw
		PMDA	1,3-BAC	OMDA							
製造例 1	聚醯亞胺 樹脂 1	100	35	65	35	323	184	266	21.0	<20	55,000

*1：聚醯亞胺樹脂1中之式(1)之重複構成單元之含量相對於式(1)之重複構成單元與式(2)之重複構成單元之合計含量的比(莫耳%)

【0078】

表1中之簡稱係如同下述。

- PMDA；均苯四甲酸二酐
- 1,3-BAC；1,3-雙(胺基甲基)環己烷
- OMDA；1,8-八亞甲基二胺

【0079】

實施例1~2、比較例1~2(聚醯亞胺樹脂組成物、成形體之製作及評價)

將製造例1所獲得之聚醯亞胺樹脂1之粉末、與聚醚砜樹脂(B1)之粉末(住友化學(股)製「SUMIKAEXCEL 3600P」、於25°C之固有黏度：0.307dL/g、Mn：8,600、Mw：16,500、Tg：222°C)，按表2所示之比例乾摻混後，使用同向旋轉二軸混練擠製機 (PARKER CORPORATION製「HK-25D」、螺桿徑25mmΦ、L/D=41)，以料筒溫度370°C、螺桿旋轉速150rpm之條件進行熔融混練並擠製。將藉由擠製機擠製而得之股線經空氣冷卻後，藉由造粒機(HOSHIPLA INCORPORATED COMPANY製「FAN-CUTTER FC-Mini-4/N」)製成丸粒。將獲得之丸粒以150°C乾燥12小時後，使用於射出成形。

使用射出成形機(FANUC CORPORATION製「ROBOSHOT α -S30iA」)，藉由料筒溫度385°C、模具溫度165°C、成形循環60秒進行射出成形，製作使用於各種評價之預定形狀之成形體。

使用獲得之丸粒及成形體，以前述方法進行各種評價。結果表示於表2。

【0080】

實施例3~5、比較例3~4(聚醯亞胺樹脂組成物、成形體之製作及評價)

按表2表示之比例使用製造例1所獲得之聚醯亞胺樹脂1之粉末、及聚醚砜樹脂(B2)之粉末(住友化學(股)製「SUMIKAEXCEL 4800P」、於25°C之固有黏度：0.389dL/g、Mn：7,200、Mw：16,200、Tg：221°C)，除此以外，以與實施例1~2及比較例1~2同樣的方式製作丸粒及成形體，進行各種評價。結果表示於表2。

【0081】

參考例1

將聚醚砜樹脂(B1)(住友化學(股)製「SUMIKAEXCEL 3600P」)之粉末使用LABO PLASTOMILL(東洋精機製作所(股)製)以料筒溫度360°C、螺桿旋轉速150rpm進行熔融混練並擠製。將藉由擠製機擠製而得之股線經空氣冷卻後，藉由造粒機(HOSHIPLA INCORPORATED COMPANY製「FAN-CUTTER FC-Mini-4/N」)製成丸粒。獲得之丸粒進行160°C、6小時乾燥後，使用於射出成形。

使用射出成形機(FANUC CORPORATION製「ROBOSHOT α -S30iA」)，以料筒溫度350°C、模具溫度180°C、成形循環60秒進行射出成形，製作用於各種評價之預定形狀之成形體。

使用獲得之丸粒及成形體，以前述方法進行各種評價。結果表示於表2。

【0082】

參考例2

參考例1中，使用聚醚砜樹脂(B2)之粉末(住友化學(股)製「SUMIKAEXCEL 4800P」)來替代聚醚砜樹脂(B1)之粉末，除此以外，以與參考例1同樣的方式製作丸粒及成形體，進行各種評價。結果表示於表2。

【0083】

參考例3

將製造例1獲得之聚醯亞胺樹脂1之粉末使用LABO PLASTOMILL (東洋精機製作所(股)製)以料筒溫度360℃、螺桿旋轉速150rpm進行熔融混鍊並擠製。將藉由擠製機擠製而得之股線經空氣冷卻後，藉由造粒機(HOSHIPLA INCORPORATED COMPANY製「FAN-CUTTER FC-Mini-4/N」)製成丸粒。將獲得之丸粒進行150℃、12小時乾燥後，使用於射出成形。

使用射出成形機(FANUC CORPORATION製「ROBOSHOT α -S30iA」)，以料筒溫度350℃、模具溫度200℃、成形循環50秒進行射出成形，製作用於各種評價之預定形狀之成形體。

使用獲得之丸粒及成形體，以上述方法進行各種評價。結果表示於表2。

【0084】

[表2]

		參 考 例 1	實 施 例 1	實 施 例 2	比 較 例 1	比 較 例 2	參 考 例 2	實 施 例 3	實 施 例 4	實 施 例 5	比 較 例 3	比 較 例 4	參 考 例 3
樹脂組成 (質量份)	(A1)聚鹽亞胺樹脂1	0	30	50	70	90	0	10	30	50	70	90	100
	(B1)聚醚醚樹脂(3600P)	100	70	50	30	10	-	-	-	-	-	-	-
	(B2)聚醚醚樹脂(4800P)	-	-	-	-	-	100	90	70	50	30	10	-
熱物性	HDT(負荷1.80MPa)	206	198	191	184	180	210	207	203	194	184	177	169
	熔點(Tm)	-	321	321	321	320	-	321	321	321	320	320	323
	玻璃轉移溫度(Tg)	222	215	216	218	188	221	219	220	220	217	190	184
	結晶化溫度(Tc)	-	251	276、251	273	269	-	246	249	264、250	267	266	266
	結晶化吸熱量(ΔHm)	-	5.9	10.8	17.7	20.7	-	3.5	7.8	13.1	18.2	23.9	21.0
機械物性	彎曲強度	145	130	126	130	133	136	135	133	132	128	128	120
	彎曲彈性模數	2.6	2.5	2.5	2.7	3.0	2.6	2.6	2.6	2.7	2.7	2.8	2.6
	拉伸強度	85	82	83	80	83	85	84	83	81	81	81	80
	拉伸彈性模數	2.7	2.5	2.4	2.4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5
	拉伸斷裂應變	6	96	109	9	6	119	127	138	144	8	7	21
色相	L	47.9	57.8	55.0	52.9	45.8	38.2	55.5	57.4	54.9	52.8	47.3	48.1
	a	0.2	6.8	8.0	7.8	7.4	1.7	3.7	5.6	6.6	7.1	7.3	6.3
	b	7.6	20.7	20.1	18.8	17.6	8.2	17.7	19.4	19.0	18.5	18.1	17.8
	YI	28.8	72.8	76.0	74.4	80.6	41.9	62.0	67.6	70.8	72.6	79.9	75.8
	白度	47	53	50	49	43	38	52	53	51	49	44	45

【0085】

表2表示之各成分的詳細係如同下述。

<聚醯亞胺樹脂(A)>

(A1)聚醯亞胺樹脂1：製造例1獲得之結晶性熱塑性聚醯亞胺樹脂1

<聚醚砜樹脂(B)>

(B1)聚醚砜樹脂(3600P)：住友化學(股)製「SUMIKAEXCEL 3600P」、式(I)中之 $R=Cl$ 、於25°C之固有黏度：0.307dL/g、 M_n ：8,600、 M_w ：16,500、 T_g ：222°C

(B2)聚醚砜樹脂(4800P)：住友化學(股)製「SUMIKAEXCEL 4800P」、式(I)中之 $R=Cl$ 、於25°C之固有黏度：0.389dL/g、 M_n ：7,200、 M_w ：16,200、 T_g ：221°C

【0086】

如表2所示，由以質量比為0.1/99.9~65/35之範圍含有聚醯亞胺樹脂(A1)及聚醚砜樹脂(B1)之實施例1~2之聚醯亞胺樹脂組成物構成的成形體，相較於聚醯亞胺樹脂(A1)與聚醚砜樹脂(B1)之比率在上述範圍外之比較例1及2、僅由聚醚砜樹脂(B1)構成之參考例1、及僅由聚醯亞胺樹脂(A1)構成之參考例3之成形體，係拉伸斷裂應變更為改善。

同樣地，由以質量比為0.1/99.9~65/35之範圍含有聚醯亞胺樹脂(A1)及聚醚砜樹脂(B2)之實施例3~5之聚醯亞胺樹脂組成物構成之成形體，相較於聚醯亞胺樹脂(A1)與聚醚砜樹脂(B2)之比率在上述範圍外之比較例3及4、僅由聚醚砜樹脂(B2)構成之參考例2、及僅由聚醯亞胺樹脂(A1)構成之參考例3之成形體，係拉伸斷裂應變更為改善。

【0087】

此外，實施例1~5之聚醯亞胺樹脂組成物比起比較例之聚醯亞胺樹脂組成物及參考例之樹脂，可知L值及白度較高。

【0088】

此外，使用實施例1、實施例2、及比較例1獲得之丸粒，藉由以下方法確認各丸粒中之聚醯亞胺樹脂(A1)及聚醚砜樹脂(B1)之分散狀態。

將各丸粒，使用切片機(REICHERT-JUNG LIMITED製「ULTRACUT E」)，以如圖1表示之方式沿相對於丸粒之流動方向(MD)為平行(亦即，露出TD剖面)進行切割，製作超薄切片。圖1中，1係丸粒，2係超薄切片。

將該剖面於氣相中藉由30分鐘、四氧化釷染色後，使用場發射掃描穿透式電子顯微鏡(FE-STEM、ZEISS製「GeminiSEM500」)，以加速電壓30kV、觀察倍率5000倍觀察(圖2~4)。各觀察圖像中，顏色深的部分係判斷為以容易被四氧化釷染色之聚醚砜樹脂(B1)所構成。

圖2係實施例1(質量比[(A1)/(B1)]=30/70)之丸粒之顯微鏡相片、圖3係實施例2(質量比[(A1)/(B1)]=50/50)之丸粒之顯微鏡相片、圖4係比較例1(質量比[(A1)/(B1)]=70/30)之丸粒之顯微鏡相片。

從圖2~4，可知實施例1、2及比較例1獲得之丸粒中，聚醯亞胺樹脂(A1)與聚醚砜樹脂(B1)係均勻地分散，形成聚醯亞胺樹脂(A1)為「島」、聚醚砜樹脂(B1)為「海」之海島結構作為基本結構。此外亦可形成為島中有湖之形態、或島與島有橋連接之形態。

此外，作為對照，使用參考例1獲得之僅由聚醚砜樹脂(B1)構成之丸粒以與上述同樣的方法製作超薄切片，不進行四氧化釷所為之染色並以FE-STEM進行觀察而得之顯微鏡相片表示於圖5。

[產業上利用性]

【0089】

本發明之聚醯亞胺樹脂組成物及成形體，因為耐熱性及彎曲特性優良且韌性高，而期待對於重視耐衝擊性、防震性等之用途的發展。例如可適用於齒輪、軸承等滑動構件、切割構件、機械手臂等之結構構件、電線等的捲繞被覆材料、螺絲、螺帽、墊料、揚聲器用振動板、反射器、第五代行動通訊系統(5G)及第6代行動通訊系統(6G)相關構件、各種薄膜等用途中。此外，作為與聚醚砜樹脂同樣的用途，亦期待使用於水處理膜等。

【符號說明】

【0090】

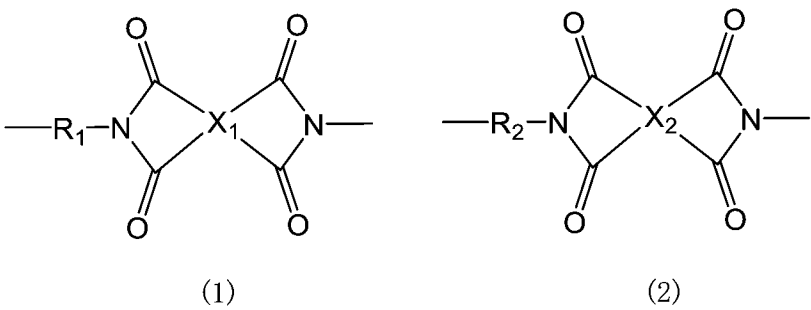
1:丸粒

2:超薄切片

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

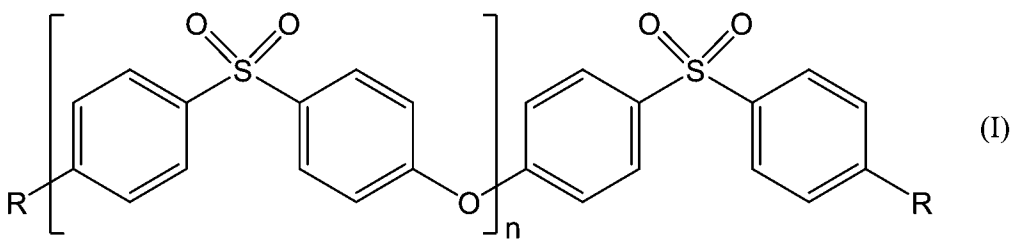
一種聚醯亞胺樹脂組成物，含有聚醯亞胺樹脂(A)、及聚醚砜樹脂(B)，該聚醯亞胺樹脂(A)係具有結晶性且含有下式(1)表示之重複構成單元及下式(2)表示之重複構成單元，該式(1)之重複構成單元的含量相對於該式(1)之重複構成單元與該式(2)之重複構成單元之合計含量之比為20~70莫耳%，成分(A)與成分(B)之質量比[(A)/(B)]為0.1/99.9~65/35；



R₁係含有至少1個脂環族烴結構之碳數6~22之2價基；R₂係碳數5~16之2價鏈狀脂肪族基；X₁及X₂係各自獨立地為含有至少1個芳香環之碳數6~22之4價基。

【請求項2】

如請求項1之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，該聚醚砜樹脂(B)係具有下式(I)表示之結構的樹脂；



式中，R表示末端基，為Cl或OH；n表示平均重複構成單元數，為2以上之數。

【請求項3】

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(A)與該聚醚砜樹脂(B)之質量比[(A)/(B)]為15/85~60/40。

【請求項4】

如請求項1或2之聚醯亞胺樹脂組成物，其中，該聚醚砜樹脂(B)之於25°C之固有黏度為0.20~1.00dL/g。

【請求項5】

一種成形體，含有如請求項1至4中任一項之聚醯亞胺樹脂組成物。

【發明圖式】

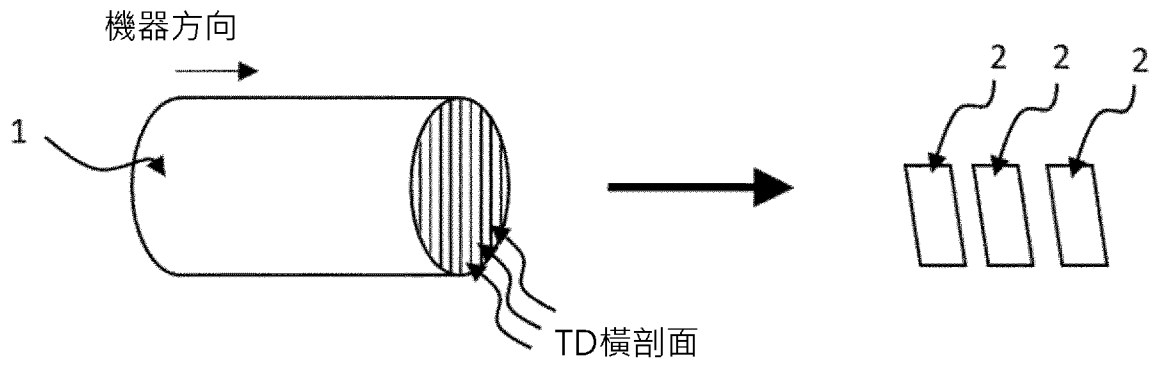


圖 1

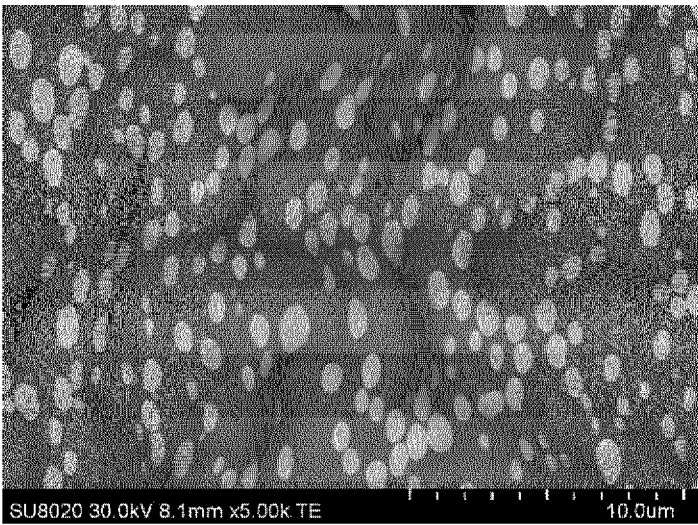


圖 2

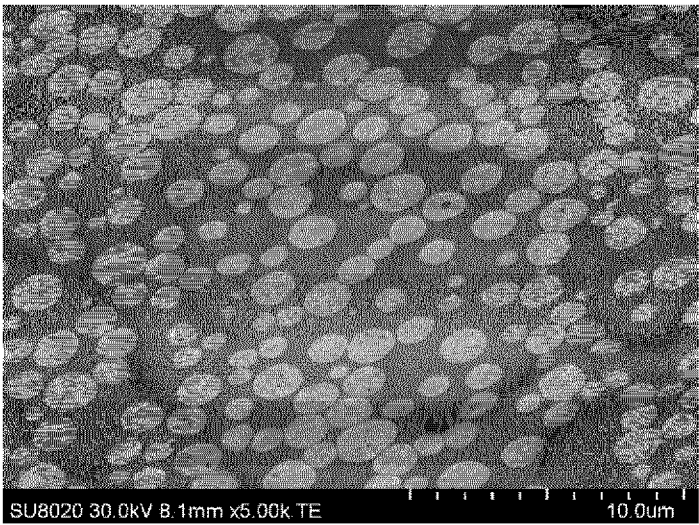


圖 3

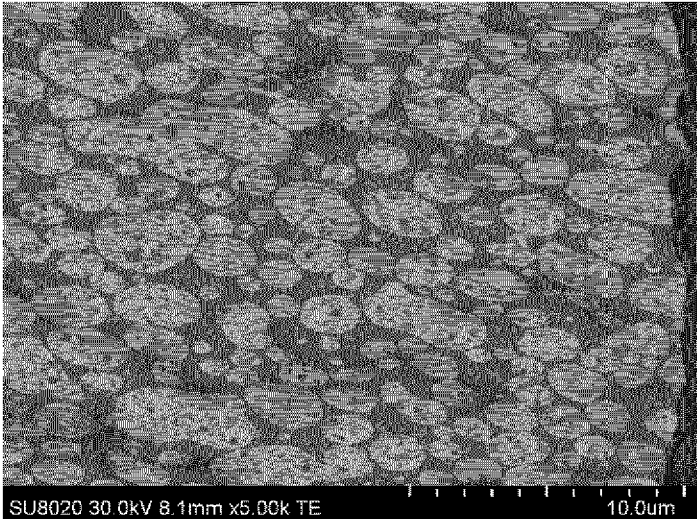


圖 4

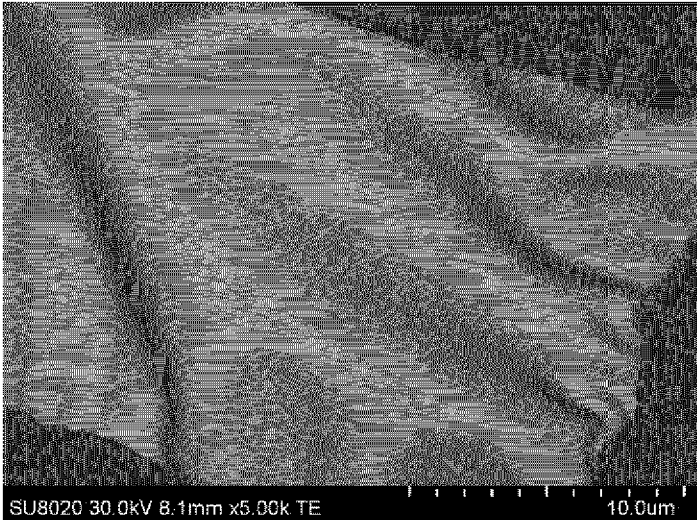


圖 5