



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116917562 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 20

(21) 申请号 202280016678.1

(22) 申请日 2022.04.07

(30) 优先权数据

2021-095206 2021.06.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/017257 2022.04.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/259753 JA 2022.12.15

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 荒木隆 大幡裕之 山崎孝介

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 魏中华

(51) Int.Cl.

D04H 13/00 (2006.01)

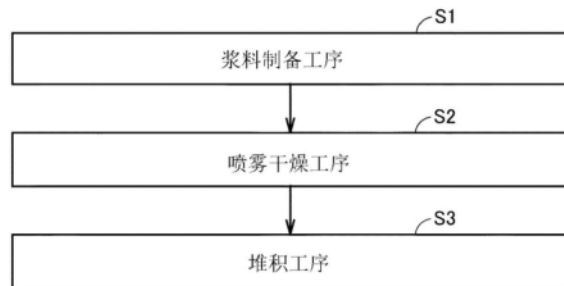
权利要求书1页 说明书11页 附图7页

(54) 发明名称

液晶聚合物网的制造方法

(57) 摘要

基于本发明的液晶聚合物网的制造方法具备：浆料制备工序，制备包含分散介质和分散于上述分散介质中的液晶聚合物纤维的浆料；喷雾干燥工序，将上述浆料喷雾并利用干燥用气体将被喷雾的上述浆料干燥；以及堆积工序，使已喷雾干燥的上述液晶聚合物纤维堆积而形成网。



1. 一种液晶聚合物网的制造方法,具备:
浆料制备工序,制备包含分散介质和分散于所述分散介质中的液晶聚合物纤维的浆料,
喷雾干燥工序,将所述浆料进行喷雾并利用干燥用气体将被喷雾的所述浆料干燥,以及
堆积工序,使已喷雾干燥的所述液晶聚合物纤维堆积而形成网。
2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述喷雾干燥工序中,使与所述液晶聚合物纤维不同的固体材料分散在所述干燥用气体中。
3. 根据权利要求2所述的制造方法,其中,所述固体材料包含向所述浆料中的所述分散介质的分散性低的材料。
4. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述浆料制备工序中,使所述液晶聚合物纤维和与所述液晶聚合物纤维不同的固体材料分散在所述浆料中。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的制造方法,其中,所述喷雾干燥工序中,将所述干燥用气体进行再利用。

液晶聚合物网的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶聚合物网的制造方法。

背景技术

[0002] 高频FPC基板中,使用液晶聚合物(LCP)作为主材料,但要求进一步的低介电化,例如,研究了在LCP中加入氟树脂这样的低介电树脂材料。该情况下,希望加入氟树脂的粉末。另外,除了氟树脂以外,还多需要在LCP中添加用于赋予各种功能的功能性填料。

[0003] 通常的LCP膜通过熔融挤出法而制作,但熔融挤出法中将填料混入LCP时,存在分散性、粘度的差异、因分解而产生气体或腐蚀、拉伸时的膜穿孔等问题(专利文献3:日本特开2019-65061号公报)。

[0004] 还考虑了通过制作LCP纤维的网并将其压制使其充实化而制成膜的方法。作为网的制作方法,还提出了将LCP纤维化、浆料化而制成湿式网的方法。另外,如专利文献2(日本特开2003-129392号公报)所示,还提出了在其中混合填料。如果使LCP为比专利文献2微细的纤维状,则通过将混入有填料的LCP的网进行热压,有可能将网形成为薄的膜状。

[0005] 作为其它网制作方法,已知有以梳棉法、气流成网法(air laying method)为代表的干式法。

[0006] 梳棉法中,使用梳棉机或气流无规成网机(エアランダム機)由切断成1~10cm左右的长度的纤维形成薄的连续网。

[0007] 气流成网法中,首先,将纸浆片、或者被称为短切或切短的长度3~12mm左右的短纤维(合成纤维等)进行干式机械解纤。通过使被解纤的短纤维以空气为介质堆积在行进金属丝网上而形成连续网。

[0008] 作为应用有气流成网法的其它方法,例如,已知有专利文献1(日本特开2018-145574号公报)中公开的网片的制造方法。该方法中,将纤维利用旋转驱动的圆筒筛子进行筛选,并使被筛选出的纤维再次利用旋转驱动的圆筒筛子进行分散。将该已分散的纤维粉一边用溢流管(down flow)进行抽吸一边使其堆积在网筛带上,由此制造网片。应予说明,专利文献1中记载了网片的制作中使用的纤维的直径平均为 $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$,该纤维的长度为 $1\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ 。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2018-145574号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2003-129392号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2019-65061号公报

发明内容

[0014] 作为制作LCP膜的代表性方法,有熔融挤出法(横向拉伸)和熔融挤出法(吹胀)。利用该方法与氟树脂进行复合化时,作为棒状高分子的LCP与通常的无规线圈型高分子的熔

融粘度的温度依赖性不同,因此在熔融状态下LCP的粘度与氟树脂的粘度不一致,与氟树脂的相容性也低。因此,氟树脂形成凝聚体,难以均匀地分散在LCP中。

[0015] 作为该课题的解决方法,有抄纸法。如果为抄纸法,则不会成为熔融状态,因此不会因LCP的粘度与氟树脂的熔融粘度不同而产生氟树脂的凝聚。但是,氟树脂由于亲水性低,因此无法使氟树脂悬浮在包含能够分散LCP的纤维状物的水的分散介质中。

[0016] 应予说明,如果在水中添加表面活性剂等分散剂,则能够使疏水性纤维等分散在水中,但表面活性剂在干燥后也残留在网中,有可能对电子部件用网的电气特性造成不良影响。

[0017] 另外,通过在分散介质中配合大量有机溶剂,能够使疏水性纤维浆化。但是,在抄纸法的情况下,需要使用0.1%左右的稀薄分散液,因此需要使用大量的有机溶剂,产生安全性的问题、制造成本的增加。

[0018] 另一方面,如果为干式法,则氟树脂在水中的分散性不会成为问题。因此,例如,也考虑了利用气流成网法等将LCP微细纤维与氟树脂混合,但LCP微细纤维如果进行干燥,则容易形成凝聚体,因此难以通过筛子或难以在气体中分散。

[0019] 另外,梳棉法时,通常无法使用20mm以下的短纤维。气流成网法时,也可以使用20mm以下的短纤维,但无法使用长度(长边方向尺寸)为几mm以下的纤维。

[0020] 专利文献1所记载的方法中,也可以使用微米级的纤维。进而,与梳棉法、气流成网法相比,所得到的网中的纤维的分散均匀性高。

[0021] 然而,专利文献1所记载的方法中,利用空气中的筛子机构筛选纤维并使其分散。因此,在使用破碎型液晶聚合物纤维(LCP纤维)这样的容易带电且微细的纤维的情况下,纤维的凝聚性高,因此存在纤维未脱离筛子而容易产生堵塞的问题。另外,由于容易产生纤维的凝聚物,因此网中的纤维的分散均匀性降低。应予说明,如果为了改善纤维的分散均匀性而减小筛子的网眼尺寸,则进一步容易产生堵塞。

[0022] 进而,专利文献1所记载的方法中,需要控制气流使纤维堆积在网筛带上。但是,其纤维尺寸越小越容易凝聚,难以利用气流使纤维均匀地分散。

[0023] 另外,在将多种材料复合化而使用作为网的材料的情况下,在干式法中使不同种类的粉末在空气中分散,但搅拌力比湿式弱,因此难以使与液晶聚合物纤维不同的粉体均匀地分散。

[0024] 本发明鉴于上述课题,目的在于提供一种能够使用微细的液晶聚合物纤维而容易地制造液晶聚合物网的制造方法。

[0025] 另外,本发明的一个方式中,目的在于提供一种能够制造使液晶聚合物纤维和与液晶聚合物纤维不同的固体材料复合而成的网的制造方法。

[0026] 基于本发明的液晶聚合物网的制造方法具备:

[0027] 浆料制备工序,制备包含分散介质和分散于上述分散介质中的液晶聚合物纤维的浆料,

[0028] 喷雾干燥工序,将上述浆料喷雾并利用干燥用气体将被喷雾的上述浆料干燥;以及

[0029] 堆积工序,使已喷雾干燥的上述液晶聚合物纤维堆积而形成网。

[0030] 根据本发明,能够使用微细的液晶聚合物纤维而容易地制造液晶聚合物网。

[0031] 另外,本发明的一个方式中,能够制造使液晶聚合物纤维和与液晶聚合物纤维不同的固体材料复合而成的网。

附图说明

- [0032] 图1是表示实施方式的液晶聚合物网的制造工序的流程图。
[0033] 图2是用于对实施方式的液晶聚合物网的制造工序进行说明的示意图。
[0034] 图3是用于对实施方式的液晶聚合物网的制造工序进行说明的示意图。
[0035] 图4是用于对实施方式的液晶聚合物网的制造工序进行说明的示意图。
[0036] 图5是对实施例1和比较例2的液晶聚合物网的截面进行拍摄而得的照片。
[0037] 图6是低分散性的分散介质的确认试验中的分散液的照片。
[0038] 图7是实施例2的复合网的截面照片。
[0039] 图8是将实施例2的复合网压制而得到的膜的截面照片。
[0040] 图9是实施例3的复合网的截面照片。
[0041] 图10是实施例4的复合网的截面照片。
[0042] 图11是比较例1的膜的截面照片。

具体实施方式

[0043] 以下,对本发明的一个实施方式的液晶聚合物(微细纤维)网的制造方法进行说明。

[0044] <<液晶聚合物网的制造方法>>

[0045] 如图1所示,本实施方式的液晶聚合物网的制造方法至少具备浆料制备工序(S1)、喷雾干燥工序(S2)和堆积工序(S3)。

[0046] 浆料制备工序(S1)中,制备包含分散介质和分散在分散介质中的液晶聚合物纤维的浆料。

[0047] 喷雾干燥工序(S2)中,将浆料喷雾并利用干燥用气体将被喷雾的浆料干燥。

[0048] 堆积工序(S3)中,使已喷雾干燥的液晶聚合物纤维堆积而形成网。

[0049] (液晶聚合物网)

[0050] 本发明的一个实施方式的液晶聚合物网(LCP网)为包含液晶聚合物纤维(LCP纤维)的网。

[0051] LCP网优选包含液晶聚合物纤维(LCP纤维)作为主成分。应予说明,本说明书中,“主成分”是指相对于总成分的主成分的体积比率最多的成分,相对于总成分的主成分的比率优选为50体积%~90体积%,更优选为50体积%~80体积%,进一步优选为50体积%~70体积%。LCP网可以仅由LCP纤维构成,也可以包含LCP纤维和其它材料。

[0052] 应予说明,与LCP复合的复合材料(LCP纤维以外的材料)也可以为LCP网的主成分。该情况下,相对于LCP网的总成分的复合材料的比率优选为50体积%~90体积%(LCP纤维为10体积%~50体积%),更优选为50体积%~80体积%(LCP纤维为20体积%~50体积%),进一步优选为50体积%~70体积%(LCP纤维为30体积%~50体积%)。

[0053] 应予说明,本说明书中,“网”是指LCP纤维堆积而成的片上的LCP纤维的集合体,LCP纤维彼此基本上未固着,但也可以部分固着。例如,照射了闪光灯的网也包含在这里所

说的“网”中。

[0054] LCP网的厚度没有特别限定,例如为 $5\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 。

[0055] 本实施方式的LCP网可以通过进行压制而膜化。该膜可以在至少一个面接合有铜箔,也可以在两面接合有铜箔。如此接合有铜箔的LCP膜可以作为一个层压状的成型体,用作例如能够利用减成法形成电路的FCCL(Flexible Copper Clad Laminates,挠性覆铜板)。

[0056] (液晶聚合物纤维)

[0057] 液晶聚合物纤维(LCP纤维)为包含液晶聚合物作为主成分的纤维状粒子(材料)。LCP纤维只要包含纤维状部分,就没有特别限定。纤维状的部分可以为直链状,也可以具有支链等。

[0058] 粉末状微细短纤维中的LCP纤维(纤维状粒子)的平均直径更优选为 $2\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。另外,LCP纤维的平均长径比优选为 $10\sim 500$,更优选为 300 以下,进一步优选为 100 以下。

[0059] 应予说明,LCP粉末中所含的LCP纤维的平均直径和平均长径比通过以下的方法进行测定。

[0060] (LCP纤维的平均直径和平均长径比的测定)

[0061] 使由作为测定对象的LCP纤维构成的LCP粉末分散于乙醇中,制备分散有 0.01 质量%的LCP粉末的浆料。此时,制备浆料使浆料中的水分的含有率为 1 质量%以下。然后,将该浆料在载玻片上滴加 $5\sim 10\mu\text{L}$ 后,使载玻片上的浆料自然干燥。通过使浆料自然干燥,将LCP粉末配置在载玻片上。

[0062] 接下来,利用扫描式电子显微镜对配置在载玻片上的LCP粉末的规定区域进行观察,采集 100 个以上的构成LCP粉末的粒子(LCP纤维)的图像数据。应予说明,图像数据的采集中,根据LCP的每一个粒子的大小而设定上述区域以使图像数据的个数为 100 个以上。另外,对于LCP的各粒子,为了抑制图像数据的采取的遗漏或测定误差的产生,将扫描式电子显微镜的放大倍率适当地变更为 500 倍、 3000 倍或 10000 倍而采取上述图像数据。

[0063] 接下来,使用所采取的上述各图像数据对LCP纤维的各个长边方向尺寸和宽度方向尺寸进行测定。

[0064] 上述图像数据所分别拍摄到的一个LCP纤维中,将从其一个端部穿过该粒子的大致中央到达该一个端部的相反一侧的端部的路径中连接最长路径的两端的直线的方向定义为长边方向。而且,将连接该最长路径的两端的直线的长度作为长边方向尺寸进行测定。

[0065] 另外,在LCP粉末的一个粒子的上述长边方向上相互不同的 3 个位置的地点测定与长边方向正交的方向上的粒子的尺寸。将在该 3 个位置的地点所测定的尺寸的平均值作为LCP粉末的每一个粒子的宽度方向尺寸(纤维直径)。

[0066] 进而,算出长边方向尺寸与纤维直径之比(长边方向尺寸/纤维直径)作为LCP纤维的长径比。

[0067] 然后,将对 100 个LCP纤维所测定的纤维直径的平均值作为平均直径。

[0068] 另外,将对 100 个LCP纤维所测定的长径比的平均值作为平均长径比。

[0069] (液晶聚合物:LCP)

[0070] 作为液晶聚合物,没有特别限定,例如,可举出热致液晶聚合物等。

[0071] 优选液晶聚合物不具有酰胺键。作为不具有酰胺键的热致液晶聚合物,例如,可举出被称为1型液晶聚合物的熔点高、CTE低的对羟基苯甲酸与对苯二甲酸与二羟基联苯的共聚物(对羟基苯甲酸与对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物)、或者被称为1.5型(或3型)的具有1型液晶聚合物与2型液晶聚合物之间的熔点的对羟基苯甲酸与2,6-羟基萘甲酸的共聚物。

[0072] 以下,对本实施方式的制造方法的各工序进行说明。

[0073] <浆料制备工序:S1>

[0074] 浆料制备工序(S1)为制备包含分散介质和分散于分散介质中的液晶聚合物纤维的浆料(LCP浆料)的工序。

[0075] 浆料制备工序中,例如,可以通过使粉末状微细短纤维中的LCP纤维(纤维状的粒子)分散在分散介质中来制备LCP浆料。

[0076] 作为LCP浆料的制备中使用的分散介质,例如,可举出水、乙醇、甲醇、异丙醇、甲苯、苯、二甲苯、苯酚、丙酮、甲乙酮、乙醚、二甲醚、己烷、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、二乙二醇单己基醚等、或者选自这些中的至少2种的混合物等。这些之中优选的分散介质为水、乙醇、或它们的混合物(乙醇水溶液)。

[0077] 应予说明,LCP浆料的制备中使用的LCP粉末也可以包含LCP纤维以外的粒子(实质上不含纤维状部分的粒子、LCP纤维凝聚而成的块状的粒子等),其含有率(个数比率)优选为20%以下。

[0078] 另外,LCP粉末的通过使用基于激光衍射散射法的粒径分布测定装置的粒度测定而测定的D50(平均粒径)的值优选为13 μm 以下。

[0079] 浆料制备工序中,可以使液晶聚合物纤维和与液晶聚合物纤维不同的固体材料分散在浆料中。该情况下,通过形成包含LCP纤维和固体材料的复合体并使该复合体堆积,能够得到LCP纤维和固体材料的分散均匀性高的液晶聚合物网。应予说明,这种情况下使用的固体材料优选为在浆料的分散介质中分散性高的材料。

[0080] <喷雾干燥工序:S2>

[0081] 喷雾干燥工序是将浆料喷雾并利用干燥用气体将被喷雾的浆料干燥的工序。

[0082] 作为喷雾干燥工序(S2)中用于将浆料喷雾并利用干燥用气体将被喷雾的浆料干燥的具体方法,例如,可举出如下方法:如图2所示,利用喷雾装置1向进行循环的干燥用气体2(热风)中(腔室3内)喷雾浆料并使其干燥。

[0083] 另外,如图3所示,可以使用具备具有能够由第1喷嘴11和第2喷嘴12喷出独立的2种流体的具有二流体喷嘴的喷雾装置13的喷雾干燥装置进行浆料的喷雾干燥。例如,通过由第1喷嘴11喷雾LCP浆料,由第2喷嘴12喷出干燥用气体2(经加温的 N_2 气体等),从而将LCP浆料喷雾干燥,成为由LCP纤维构成的微粉末分散在喷雾装置13的下方的腔室内的状态。

[0084] 喷雾干燥工序中,可以使与液晶聚合物纤维不同的固体材料(粉体、纤维状物等)分散在干燥用气体中。该情况下,通过形成包含LCP纤维和固体材料的复合体并使该复合体堆积,能够得到LCP纤维和固体材料的分散均匀性高的液晶聚合物网。

[0085] 这里,配合于干燥用气体中的固体材料优选包含在LCP浆料的分散介质中的分散性低的材料(低分散性材料)。

[0086] 应予说明,LCP网中,在使LCP纤维与除此以外的固体材料复合化的情况下,该固体材料为在LCP浆料的分散介质中分散性高的材料时,可以在LCP浆料中配合该固体材料,也

可以在干燥用气体中配合该固体材料。固体材料为在LCP浆料的分散介质中分散性低的材料时,优选在干燥用气体中分散该固体材料。这是由于将在分散介质中分散性低的固体材料配合在LCP浆料中时,只要不进行材料的表面处理、向分散介质中添加分散剂等,在LCP网中该固体材料的分散均匀性就变低。

[0087] 例如,作为分散性的一个基准,在容量70mL的样品瓶(柏洋株式会社M-70)内的乙醇60质量%水溶液50mL的分散介质中添加0.1体积%的固体材料,将该样品瓶用手振荡10次后,使用台式超声波清洗器“UT206”(夏普株式会社制,振荡频率:37kHz)进行1分钟超声波处理。应予说明,0.1体积%为湿式抄纸法中一般使用的浆料中的固体材料的浓度。静置1分钟后,可以通过目视确认样品瓶内的气液面或底面存在固体材料时,该固体材料相当于在该分散介质中分散性低的固体材料(低分散性材料)。

[0088] 这里,将乙醇60质量%水溶液作为评价分散介质的理由是:如果乙醇的浓度超过60wt%,则乙醇水溶液被视为危险物,湿式抄纸法中的处理变得格外困难。无法在乙醇60wt%水溶液中分散的材料难以在湿式抄纸法中与LCP纤维复合化,因此认为干式法更适合。

[0089] 作为低分散性材料,例如,可举出全氟烷氧基烷烃(PFA)、聚四氟乙烯(PTFE)、FEP(特氟龙:注册商标)、环烯烃聚合物(COP/COC)、聚苯醚(PPE)、间规聚苯乙烯(PS)、聚醚醚酮(PEEK)、双马来酰亚胺、聚降冰片烯(PNB)、烃类聚合物材料等。其中,相当于该低分散性材料的化合物的种类可以根据LCP浆料的分散介质的种类而变动。

[0090] 应予说明,作为一个例子,通过实验确认了平均粒径(D50)为2 μ m的全氟烷氧基烷烃(PFA)和平均粒径为4 μ m的聚四氟乙烯(PTFE)在作为分散介质的包含60质量%的乙醇的乙醇水溶液中基于上述基准而相当于低分散性材料的情况。图6中示出上述低分散性的分散介质的确认试验(静置1分钟后)中的PFA(图6中的(a)) and PTFE(图6中的(b))的分散液的照片。

[0091] 喷雾干燥工序中,可以将干燥用气体再利用。在干燥用气体为N₂等情况下,通过将干燥用气体再利用,可降低环境方面、成本方面等的负荷。

[0092] <堆积工序:S3>

[0093] 堆积工序为使已喷雾干燥的液晶聚合物纤维堆积而形成网的工序。

[0094] 例如,如图4所示,通过从网筛6(输送网筛)的下方抽吸利用喷雾干燥工序在腔室3内的气体中成为分散状态的LCP纤维的微粉末4,使LCP纤维的微粉末4堆积在网筛6上。由此得到堆积物5。

[0095] 如此,通过不使凝聚少的状态的喷雾干燥后的LCP纤维再次凝聚而堆积,能够得到LCP纤维的分散均匀性高的LCP网。

[0096] 作为由堆积物5制作LCP网的具体方法,例如,可举出对LCP纤维的堆积物利用闪光灯等实施瞬间加热处理的方法。通过利用这样的瞬间加热处理使LCP纤维彼此固着,能够制作LCP网。应予说明,如此利用不对堆积物施加压力这样的方法使LCP纤维彼此固着时,能够得到体积大的(空隙率高)LCP网。这样的体积大的LCP网难以通过以往的制造方法(特别是抄纸法等湿式法)得到。

[0097] 其中,由堆积物5制作LCP网的方法没有特别限定,可以根据LCP网的用途对堆积物5以轻微的加热、加压等将网(web)的强度提高至能够从网筛(mesh)上剥离的程度。另外,可

以通过将LCP纤维彼此利用粘接剂等固着来制作LCP网。

[0098] 应予说明,得到的LCP网可以进一步根据需要附于加压工序、卷绕工序等其它工序。

[0099] 根据以上说明的本实施方式的制造方法,即便在使用微细的液晶聚合物纤维的情况下,也能够容易地制造液晶聚合物网。这是因为本实施方式的制造方法不会如干式法那样微细的LCP纤维飞散,不易如专利文献1所记载的方法那样产生微细的LCP纤维的堵塞、气流控制的问题。

[0100] 另外,如LCP纤维那样微细的纤维、容易带电的纤维容易凝聚而产生凝聚体。以往的干式法中,难以在气流中将LCP纤维的凝聚体解纤使LCP纤维充分分散。与此相对,通过在浆料状态下进行润湿性的控制、搅拌,能够使LCP纤维充分分散。而且,通过将LCP纤维的分散状态良好的浆料喷雾干燥,能够在气体中使LCP纤维的干燥粉末以良好的分散状态存在,由保持了该分散状态下的堆积物制作LCP网。由此,无论LCP纤维的大小、带电性,均能够得到LCP纤维的分散均匀性高的LCP网。

[0101] 另外,本实施方式的制造方法中,通过将使对比抄纸法高浓度的LCP纤维的浆料喷雾干燥并分散在气相中的LCP纤维(未捕集)直接堆积,能够与抄纸法相比将溶剂的使用量减少到1/10左右。

[0102] <液晶聚合物粉末的制作方法>

[0103] 以下,对上述的浆料制备工序中使用的液晶聚合物粉末的一个例子说明制作方法的详细内容。该液晶聚合物粉末例如可以通过依次实施以下的粗粉碎工序、微粉碎工序、粗粒除去工序和纤维化工序来制作。

[0104] 作为液晶聚合物粉末的制作中使用的由液晶聚合物构成的原料(LCP原料)的形状,例如,可举出经双轴取向的膜或网、经单轴取向的颗粒、粉体等。构成LCP原料的LCP与构成上述LCP纤维的LCP同样。

[0105] (粗粉碎工序)

[0106] 粗粉碎工序中,将LCP原料粗粉碎。例如,将LCP原料利用切碎机进行粗粉碎。经粗粉碎的LCP粒子的大小只要能够作为后述的微粉碎工序的原料使用,就没有特别限定。经粗粉碎的LCP粒子的最大粒径例如为3mm以下。

[0107] 应予说明,不一定需要实施粗粉碎工序。例如,只要LCP原料能够作为微粉碎工序的原料使用,就可以将LCP原料直接作为微粉碎工序的原料使用。

[0108] (微粉碎工序)

[0109] 微粉碎工序中,将(粗粉碎工序后的)LCP原料以分散于液氮中的状态进行粉碎,得到粒状微粉碎液晶聚合物(微粉碎LCP)。

[0110] 微粉碎工序中,优选使用介质将分散于液氮中的LCP原料粉碎。介质例如为珠粒。本实施方式的微粉碎工序中,从处理液氮的观点考虑,优选使用技术问题较少的珠磨机。作为微粉碎工序中可以使用的装置,例如,可举出IMEX公司制的液氮珠磨机“LNM-08”。

[0111] 由微粉碎工序得到的粒状微粉碎LCP优选利用基于激光衍射散射法的粒径分布测定装置而测定的D50为50 μ m以下。由此,能够抑制下述所示的纤维化工序中粒状微粉碎LCP堵塞喷嘴。

[0112] (粗粒除去工序)

[0113] 接下来,粗粒除去工序中,从上述微粉碎工序中得到的粒状的微粉碎LCP中除去粗粒。例如,可以通过将粒状的微粉碎LCP用筛网过筛而得到筛下的粒状的微粉碎LCP,并且通过除去筛上的粒状液晶聚合物而除去粒状的微粉碎LCP中所含的粗粒。网筛的种类只要适当地选择即可,作为网筛,例如可举出网眼为53 μm 的网筛。应予说明,不一定需要实施粗粒除去工序。

[0114] (纤维化工序)

[0115] 接下来,纤维化工序中,将粒状液晶聚合物利用湿式高压破碎装置进行破碎而得到液晶聚合物粉末。纤维化工序中,首先,使微粉碎LCP分散于纤维化工序用分散介质。分散的微粉碎LCP可以不除去粗粒,但优选除去粗粒。作为纤维化工序用分散介质,例如,可举出水、乙醇、甲醇、异丙醇、甲苯、苯、二甲苯、苯酚、丙酮、甲乙酮、乙醚、二甲醚、己烷或它们的混合物等。该纤维化工序中使用的分散介质优选与上述LCP浆料的分散介质相同。

[0116] 然后,使分散于纤维化工序用分散介质的状态的微粉碎LCP、即糊状或浆料状的微粉碎LCP以高压下进行加压的状态通过喷嘴。通过在高压下通过喷嘴,喷嘴中的基于高速流动的剪切力或碰撞能量作用于液晶聚合物,将粒状的微粉碎LCP破碎,由此进行液晶聚合物的纤维化,能够得到由微细的LCP纤维构成的液晶聚合物粉末。从赋予高剪切力或高碰撞能量的观点考虑,上述喷嘴的喷嘴直径优选在上述喷嘴中不产生微粉碎LCP的堵塞的范围尽可能变小。上述粒状的微粉碎LCP由于粒径较小,因此可以减小纤维化工序中使用的湿式高压破碎装置的喷嘴直径。喷嘴直径例如为0.2mm以下。

[0117] 应予说明,如上所述,在粒状的微粉碎LCP形成有多个微细的裂纹。因此,通过湿式高压破碎装置的加压,分散介质从微细的裂纹侵入到微粉碎LCP的内部。而且,糊状或浆料状的微粉碎LCP通过喷嘴而位于常压下时,侵入到微粉碎LCP的内部的分散介质在少许时间内膨胀。通过侵入到微粉碎LCP内部的分散介质膨胀,从微粉碎LCP的内部进行破坏。因此,纤维化进行到微粉碎LCP的内部,且分离成液晶聚合物的分子在单向排列的结构域单元。如此,本实施方式的纤维化工序中,通过对本实施方式的微粉碎工序中得到的粒状的微粉碎LCP进行解纤,能够得到与通过将以往的冻结粉碎法中得到的粒状的液晶聚合物破碎而得到的液晶聚合物粉末相比,块状粒子的含有率低且由微细的LCP纤维构成的液晶聚合物粉末。

[0118] 应予说明,本实施方式的纤维化工序中,可以通过利用湿式高压破碎装置将微粉碎LCP破碎多次而得到液晶聚合物粉末。但是,从制造效率的观点考虑,基于湿式高压破碎装置的粉碎次数优选少,例如为5次以下。

[0119] 实施例

[0120] 以下,举出实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0121] <实施例1>

[0122] (浆料制备工序:S1)

[0123] 首先,准备分子在面方向进行了双轴取向的LCP膜(熔点:315 $^{\circ}\text{C}$,厚度:250 μm)作为LCP原料。LCP的材质为对羟基苯甲酸与4,6-羟基萘甲酸的共聚物。

[0124] 将该LCP原料利用切碎机(IKA制,MF10)进行粗粉碎。使经粗粉碎的LCP通过设置于切碎机的排出口的网眼3mm的网筛,由此得到粗粉碎LCP。

[0125] 接下来,将粗粉碎LCP利用液氮珠磨机(IMEX公司制,LNM-08,容器容量:0.8L)进

行微粉碎。具体而言,将500mL的介质和30g的粗粉碎LCP投入到容器中,以转速2000rpm进行120分钟粉碎处理。作为介质,使用直径为5mm的氧化锆(ZrO_2)制珠粒。应予说明,液氮珠磨机中,粗粉碎LCP以分散于液氮中的状态进行湿式粉碎处理。如此,通过将粗粉碎LCP利用液氮珠磨机进行粉碎,得到了粒状微粉碎LCP。

[0126] 对该微粉碎LCP测定粒度分布。粒度测定中,对分散于分散介质中的微粉碎LCP实施10秒的超声波处理后,设置于基于激光衍射散射法的粒径分布测定装置(堀场制作所制,LA-950)中,进行粒度分布的测定。应予说明,作为分散介质,使用作为以乙醇为主剂的混合溶剂的Ekinen(注册商标,JapanAlcohol Trading株式会社)。微粉碎LCP的D50的测定值为23 μ m。

[0127] 接下来,将使微粉碎LCP分散于Ekinen而成的分散液用网眼53 μ m的网筛过筛,除去微粉碎LCP中所含的粗粒,并且回收通过了网筛的微粉碎LCP。基于该粗粒除去的微粉碎LCP的收率为85质量%。

[0128] 接下来,使除去了粗粒的微粉碎LCP分散在20质量%乙醇水溶液中。使用湿式高压破碎装置将分散有微粉碎LCP的乙醇浆料以喷嘴直径0.18mm、压力200MPa的条件反复粉碎5次,由此进行纤维化。作为湿式高压破碎装置,使用高压分散机(SUGINO MACHINE制Star Burst Labo)。由此,制备了LCP粉末(LCP纤维)分散于乙醇水溶液的浆料。进一步使用乙醇水溶液(乙醇浓度:50质量%)将该浆料稀释至LCP的浓度为1质量%。由此,制备了以下的喷雾干燥工序中使用的LCP浆料。

[0129] (喷雾干燥工序:S2)

[0130] 将如上所述制备的LCP浆料喷雾干燥。具体而言,使用如图3所示的具备具有能够利用第1喷嘴11和第2喷嘴12喷出独立的2种流体的二流体喷嘴的喷雾装置13的喷雾干燥装置进行喷雾干燥。即,通过由第1喷嘴11喷雾LCP浆料,由第2喷嘴12喷出加温到180 $^{\circ}$ C的 N_2 气体作为干燥用气体,将LCP浆料喷雾干燥,成为由LCP纤维构成的微粉末分散在喷雾装置13的下方的腔室内的状态。

[0131] (堆积工序:S3)

[0132] 在距喷雾装置13的下方40cm的位置设置网眼11 μ m的网筛(株式会社Clever制),从网筛的下方进行抽吸,由此使分散于腔室内的由LCP纤维构成的微粉末堆积在该网筛上,堆积规定量的LCP纤维后,取出该网筛(参照图4)。

[0133] 对取出的网筛上的LCP纤维的堆积物利用闪光灯进行加热处理,为了得到从网筛剥离程度的强度,将表面部分的LCP纤维彼此固着,由此制作LCP网。通过将得到的LCP网从网筛剥离,由此得到实施例1的LCP网。应予说明,得到的LCP网的厚度约为100 μ m(图5)。

[0134] <实施例2>

[0135] 将与实施例1同样的浆料以同样的条件进行喷雾。此时,喷雾干燥工序中,使平均粒径(D50)为2 μ m的PFA粒子的粉末分散在干燥用气体中以达到30体积%浓度。除此以外,与实施例1同样地制作LCP网。得到的复合网显示PFA的良好的分散性(参照图7)。应予说明,图7为实施例2的复合网的截面照片,图7中用斜线的阴影表示的部分为PFA。使该网充实化而得的(加压后的)膜与后述的比较例1(图11)相比,也显示PFA的良好的分散性(参照图8)。图8为上述膜的截面照片。

[0136] <实施例3>

[0137] 将PFA粒子的粉末变更为PTFE,除此以外,与实施例2同样地制作复合网。以该条件堆积而成的复合网显示PTFE的良好的分散性(参照图9)。应予说明,图9为实施例3的复合网的截面照片,图9中由斜线的阴影表示的部分为PTFE。

[0138] <实施例4>

[0139] 加入对实施例1的浆料进行了亲水处理的PFA并使其为30体积%,经过喷雾干燥工序使其堆积,由此形成网。以该条件堆积而成的复合网显示PFA的良好的分散性(参照图10)。应予说明,图10为实施例4的复合网的截面照片,图10中由斜线的阴影表示的部分为PFA。

[0140] 作为亲水处理,利用株式会社魁半导体制的粉体等离子体处理装置进行表面处理直至PFA与水系溶液混合并分散。应予说明,上述粉体等离子体处理装置为在液体中进行大气压等离子体处理的装置,是使用水作为电介质的电介质阻挡放电等离子体装置。这样得到亲水处理完毕的PFA的分散液。

[0141] <实施例5>

[0142] 将PFA粒子的粉末变更为聚降冰片烯,除此以外,与实施例2同样地制作复合网。以该条件堆积而成的复合网显示聚降冰片烯的良好的分散性。

[0143] <比较例1>

[0144] 将利用熔融挤出法将LCP和PFA成型而得的膜的截面状态示于图11。可见PFA的强烈凝聚。

[0145] <比较例2>

[0146] 使用乙醇水溶液(乙醇浓度:50质量%)将与实施例1的浆料制备工序同样地制作的LCP浆料稀释至LCP的浓度为0.1质量%。使用该稀释后的LCP浆料利用方型抄纸法(湿式法)来制作比较例2的LCP网。

[0147] <比较例3>

[0148] 尝试了通过回收与实施例1的浆料制备工序同样地喷雾而生成的LCP纤维并用网眼150 μm 的筛子(SANPO制)进行筛分,使其堆积而形成网。但是,LCP纤维凝聚,无法通过筛子,无法制作出LCP网。

[0149] [LCP网的观察]

[0150] 将树脂填充于实施例1和比较例2中得的LCP网(web)后,将树脂固化,由此制作观察用样品,对该样品进行研磨,由此制作截面(与厚度方向平行的面)。对该研磨截面进一步通过CP(化学研磨)进行加工后,利用扫描式显微镜对该研磨截面进行观察。

[0151] 图5是对实施例1(上侧)和比较例2(下侧)的LCP网的截面(与网的厚度方向平行的面)进行拍摄而得的照片(扫描式电子显微镜像)。应予说明,图5的照片上的数值表示显微镜的放大倍率。根据图5的照片可知:实施例1中能够制造LCP纤维的分散均匀性高的网。另外,可知:实施例1的LCP网与比较例2的利用抄纸法制作的LCP网相比,体积大(空隙率大)。

[0152] 上述实施方式的说明中,也可以将可组合的构成相互组合。

[0153] 应该认为本次公开的实施方式和实施例在所有方面为例示性而非限制性的。本发明的范围由请求保护的范围示出而并非上述的说明,旨在包括与请求保护的范围等同的含义和范围内的所有变更。

[0154] 符号说明

[0155] 1、13喷雾装置,11第1喷嘴,12第2喷嘴,2干燥用气体,3腔室,4LCP纤维的微粉末,5堆积物,6网筛。

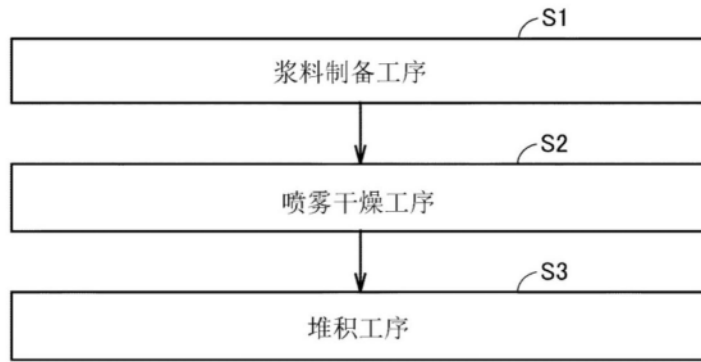


图1

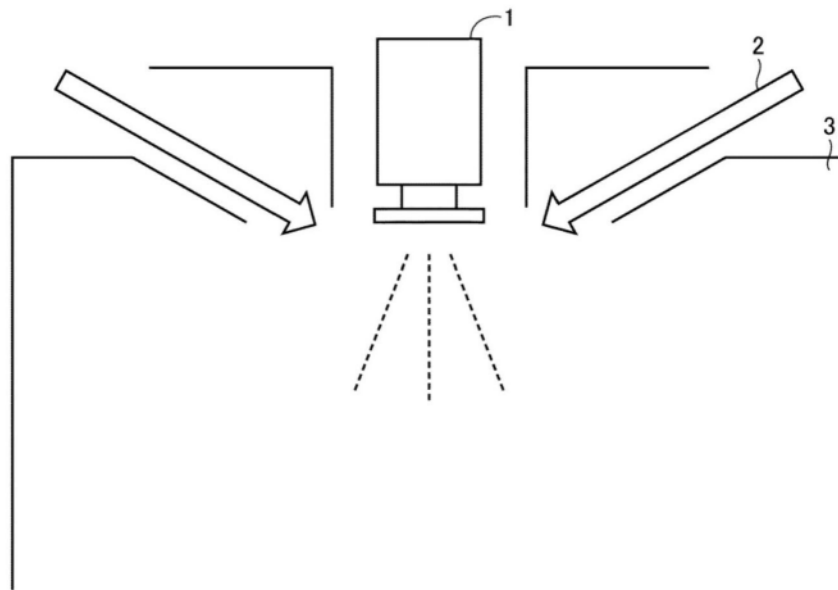


图2

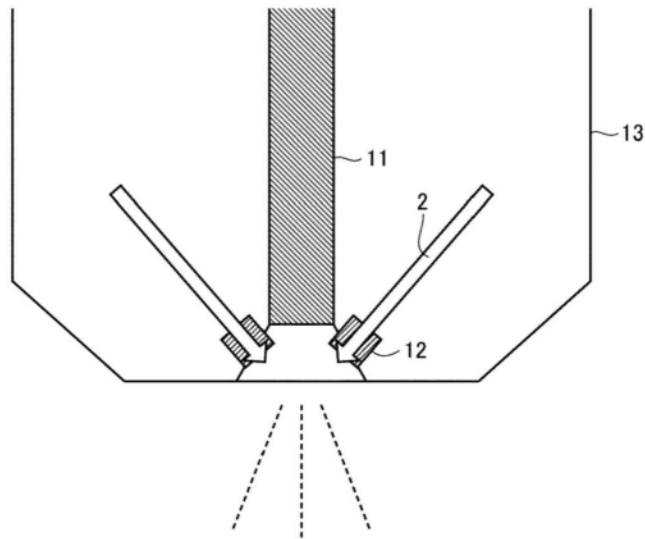


图3

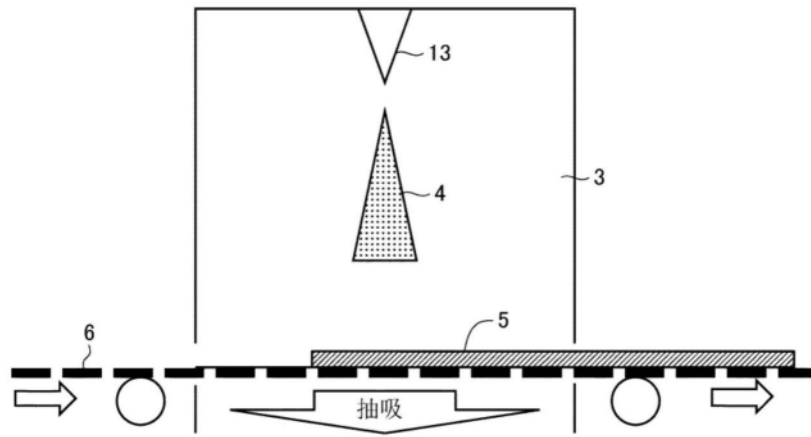


图4

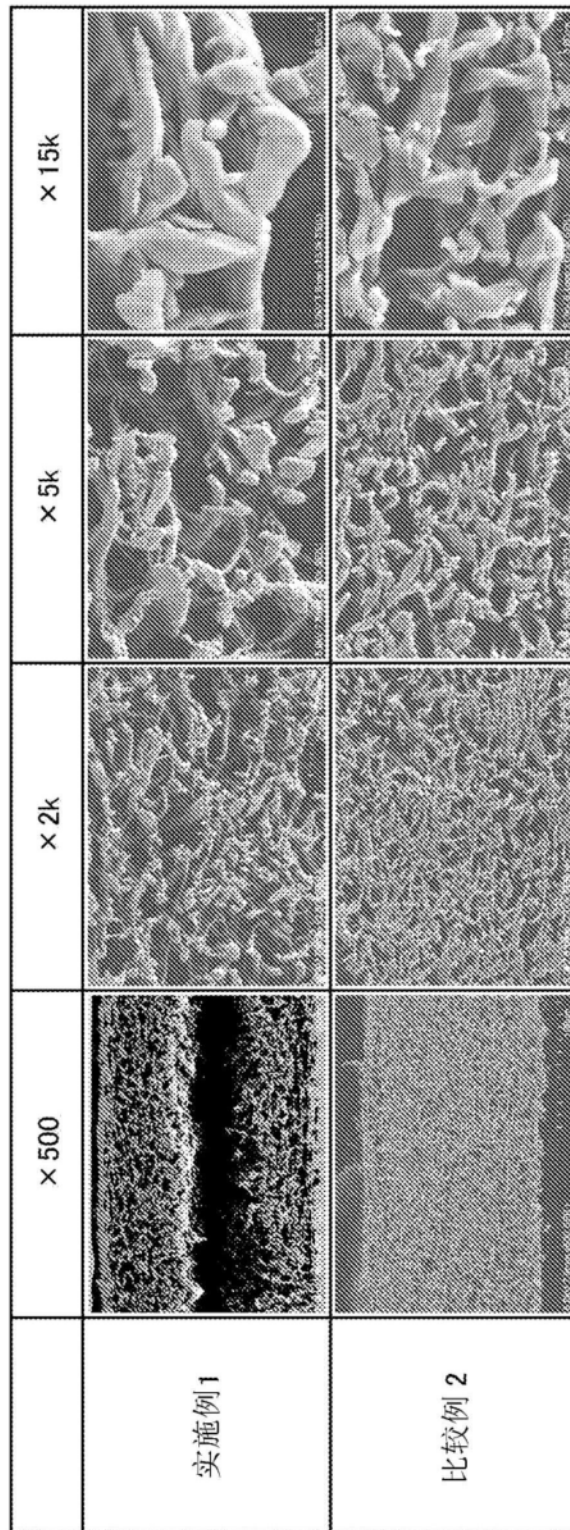
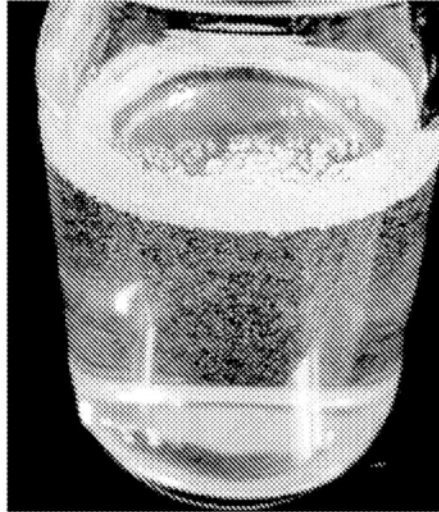


图5

(a) PFA



(b) PTFE

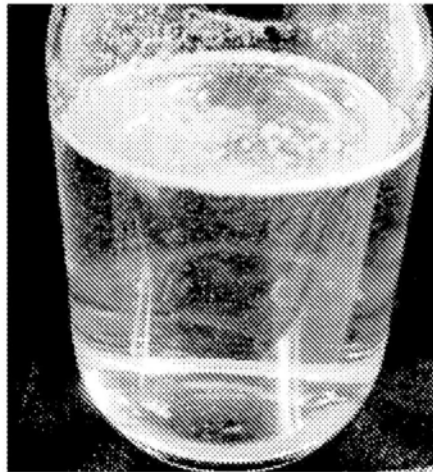


图6

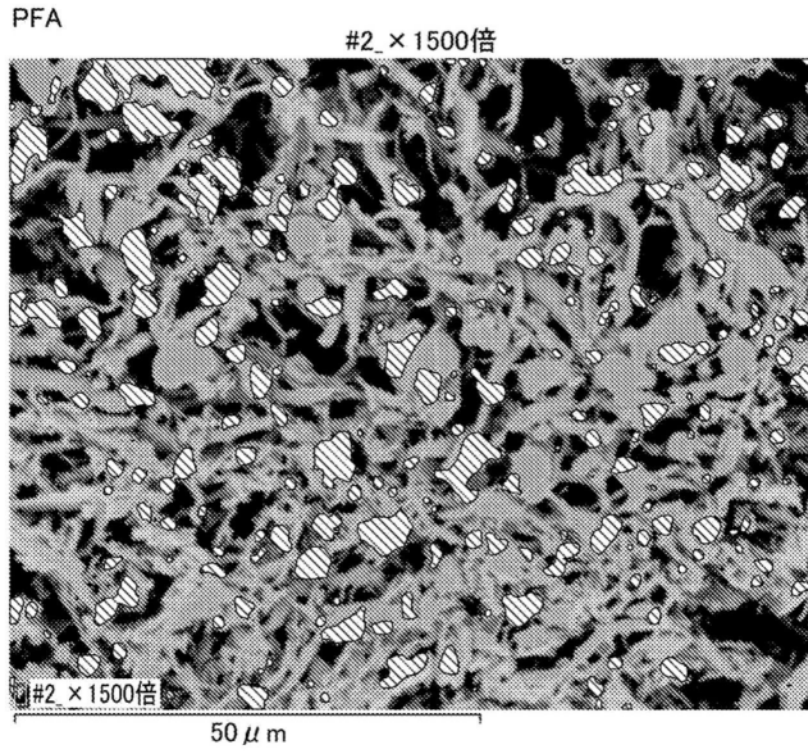


图7

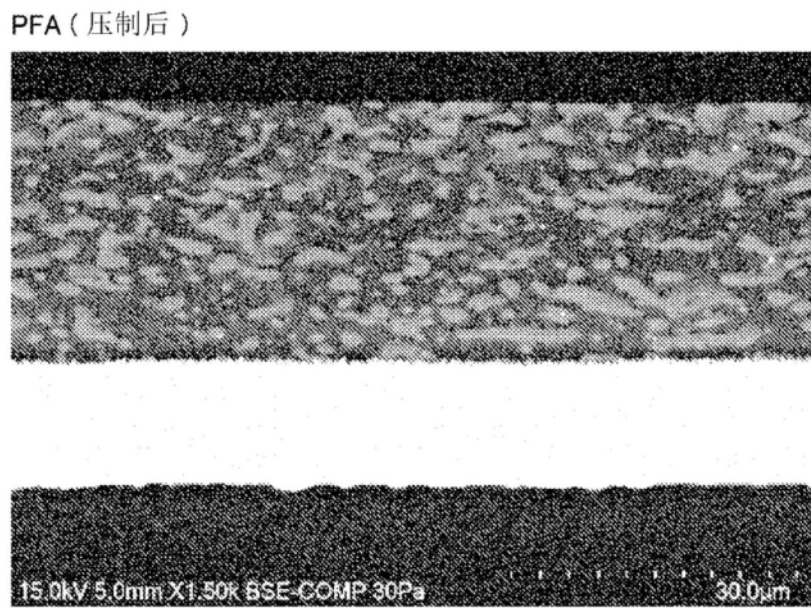


图8

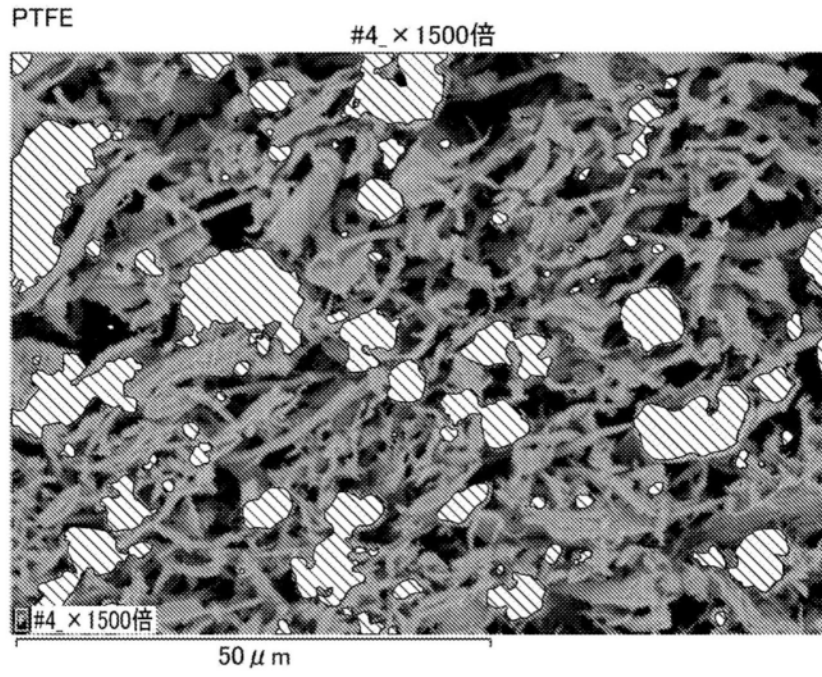


图9

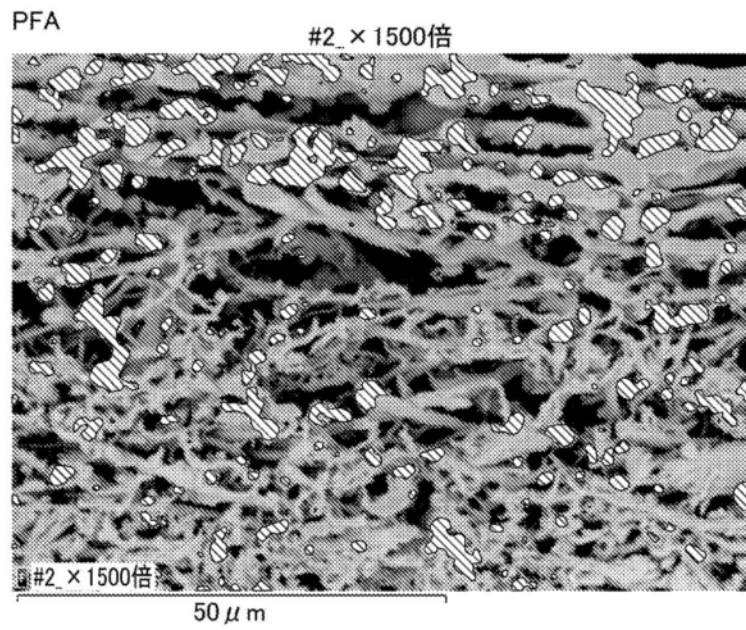


图10

比较例 1 (LCP和PFA的熔融挤出)

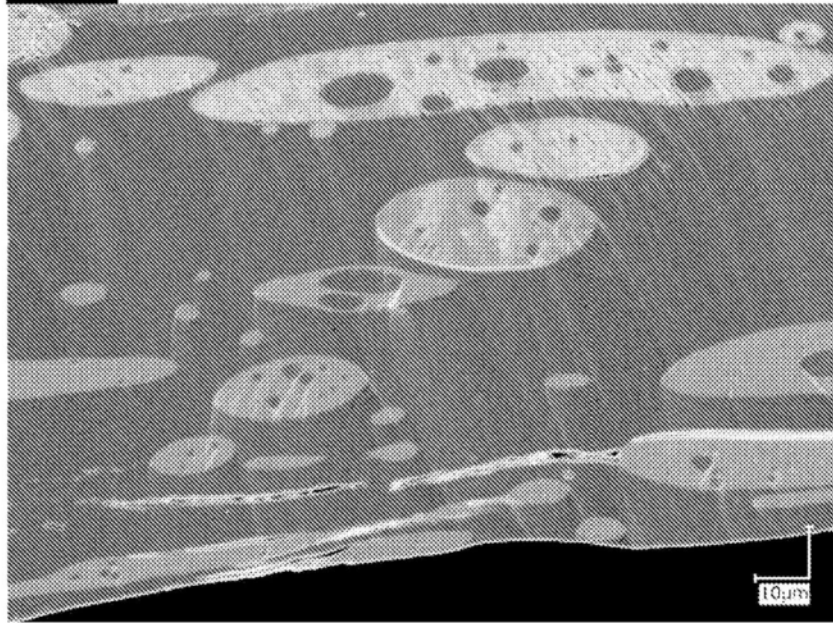


图11