



(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 I811422 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：108128212

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08G63/60 (2006.01)

B32B27/36 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2018/08/22 日本

2018-155145

2018/11/20 日本

2018-217244

(71)申請人：日商東麗股份有限公司(日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：小西彬人 KONISHI, AKITO (JP)；中川裕史 NAKAGAWA, HIROSHI (JP)；梅津

秀之 UMETSU, HIDEYUKI (JP)

(74)代理人：王彥評

(56)參考文獻：

TW 201817788A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

積層體用液晶聚酯樹脂、液晶聚酯樹脂組成物、積層體、液晶聚酯樹脂薄膜、以及積層體及液晶聚酯樹脂薄膜之製造方法

(57)摘要

本發明提供積層體用液晶聚酯樹脂，其係於藉由凝膠滲透層析法/光散射法所測定的絕對分子量之分子量分布中，相對於總波峰面積 100%，絕對分子量 10000 以下的部分之面積分率為 10~40%，且絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率為 3~20%。提供能得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之積層體用液晶聚酯樹脂。提供溶解性優異，低溫下能操作，能得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之液晶聚酯樹脂組成物、包含其之積層體及液晶聚酯樹脂薄膜。

I811422

**【發明摘要】****【中文發明名稱】**

積層體用液晶聚酯樹脂、液晶聚酯樹脂組成物、積層體、液晶聚酯樹脂薄膜、以及積層體及液晶聚酯樹脂薄膜之製造方法

**【中文】**

本發明提供積層體用液晶聚酯樹脂，其係於藉由凝膠滲透層析法/光散射法所測定的絕對分子量之分子量分布中，相對於總波峰面積 100%，絕對分子量 10000 以下的部分之面積分率為 10~40%，且絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率為 3~20%。提供能得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之積層體用液晶聚酯樹脂。提供溶解性優異，低溫下能操作，能得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之液晶聚酯樹脂組成物、包含其之積層體及液晶聚酯樹脂薄膜。

**【指定代表圖】**

無。

**【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】

積層體用液晶聚酯樹脂、液晶聚酯樹脂組成物、積層體、液晶聚酯樹脂薄膜、以及積層體及液晶聚酯樹脂薄膜之製造方法

### 【技術領域】

【0001】本發明關於積層體用液晶聚酯樹脂、液晶聚酯樹脂組成物、積層體及液晶聚酯樹脂薄膜。更詳細而言，關於適用於製造使銅箔等支撐體與樹脂薄膜貼合成的積層體之液晶聚酯樹脂及液晶聚酯樹脂組成物，以及使用其所得之積層體及液晶聚酯樹脂薄膜。

### 【先前技術】

【0002】液晶聚酯樹脂由於具有液晶結構，而耐熱性、流動性及尺寸安定性優異。因此，於以要求彼等特性的電器、電子零件用途為中心之需求係擴大。特別地，隨著近年來的機器之高性能化，上述零件持續小型化或薄壁化。其中，可撓性印刷配線板等所使用之使銅箔等金屬與樹脂薄膜貼合成的積層體，由於極薄且具有可撓性，而空間的自由度大，立體的高密度之組裝為可能，故於以智慧型手機為代表的行動終端等電子機器之小型輕量化中，為不可欠缺的存在，用途擴大中。

【0003】作為將液晶聚酯樹脂使用於如此的積層體之例，例如有提案將含有包含來自芳香族胺衍生物的結構單元之芳香族液晶聚酯與非質子性溶劑而成之溶液組成物，流延於支撐體後，去除溶劑而得到芳香族液晶聚酯薄膜(例如參照專利文獻1)。作為如此用途所用的液晶聚酯樹脂之要求特性，有金屬密著性。作為金屬密著性經提高之液晶聚酯樹脂，有提案摻合有

多含乙二醇單元的液晶聚酯樹脂之液晶聚酯樹脂組成物(例如參照專利文獻 2)、在高溫環境下之氣體量為一定以下之液晶性樹脂(例如參照專利文獻 3)等。

【0004】又，作為液晶聚酯樹脂薄膜之製法，可舉出於塗布包含液晶聚酯樹脂的溶液後，去除溶劑之溶液製膜。液晶聚酯樹脂係可將如鍵結至苯環的氫原子多數被取代成氟原子之苯酚(例如五氟苯酚)的溶劑加溫而使其溶解，但如此的溶劑係熔點高，若將溶液冷卻則會固化。因此，於溶液製膜中，在製膜時必須再度將溶液加溫至 100℃以上的高溫。此時，由於溶劑變成接近沸點之溫度，取決於情況，亦會發生在製膜中溶劑蒸發，在所得之薄膜中發生裂痕，或膜厚不均一等之問題。

【0005】作為解決上述問題之手法，有在樹脂溶液中混合熔點低的溶劑，而降低製膜溫度之方法，例如有提案使用氯仿等的鹵素溶劑(例如專利文獻 4、5)。又，有提案藉由降低液晶聚酯樹脂的液晶性或使其成為高極性等之手法，使液晶聚酯樹脂成為易溶解性，而溶解在對氯苯酚或 N-甲基吡咯啉酮等中之溶液組成物(例如專利文獻 6~10)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻 1：日本特開 2007-238915 號公報

專利文獻 2：日本特開 2002-294039 號公報

專利文獻 3：日本特開 2006-89714 號公報

專利文獻 4：日本特開平 8-281817 號公報

專利文獻 5：日本特開平 2-84440 號公報

專利文獻 6：日本特開 2002-114894 號公報

專利文獻 7：日本特開 2004-277731 號公報

專利文獻 8：日本特開 2004-269874 號公報

專利文獻 9：日本特開 2004-196930 號公報

專利文獻 10：日本特開 2004-315678 號公報

### 【發明內容】

#### [發明欲解決之課題]

【0007】由前述專利文獻 1 中記載之液晶聚酯樹脂所成之薄膜，由於來自芳香族胺衍生物的結構單元之發生氣體多等，故金屬密著性或拉伸特性不充分。又，前述專利文獻 2 中記載之液晶聚酯樹脂組成物或前述專利文獻 3 中記載的液晶性樹脂雖然金屬密著性升高，但尚未充分，再者拉伸特性亦不充分。

【0008】又，於前述專利文獻 4、5 記載之方法中，由於鹵素溶劑為弱溶劑，就所使用的液晶聚酯而言，無法以高濃度溶解液晶聚酯樹脂，製膜性或耐龜裂性不充分。另外，於前述專利文獻 6～10 記載之方法中，由於製膜性不充分，加上溶劑為高沸點，故在溶劑去除時必須加溫到高溫，有發生裂痕或膜厚不均一等薄膜形狀變差之問題。

【0009】本發明之課題在於提供能得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之積層體用液晶聚酯樹脂。又，本發明之另一課題在於提供溶解性優異，低溫下能操作，能得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜液晶聚酯樹脂組成物、包含其之液晶聚酯樹脂薄膜及使用該樹脂組成物的積層體之製造方法。

#### [用以解決課題之手段]

【0010】本發明者們為了解決上述課題而重複專心致力的

檢討，結果發現藉由具有特定的分子量分布之積層體用液晶聚酯樹脂，可得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜，而達成本發明。

【0011】即，本發明係如以下：

(1)一種積層體用液晶聚酯樹脂，其係於藉由凝膠滲透層析法/光散射法所測定的絕對分子量之分子量分布中，相對於總波峰面積 100%，絕對分子量 10000 以下的部分之面積分率為 10～40%，且絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率為 3～20%。

(2)一種液晶聚酯樹脂組成物，其係含有上述液晶聚酯樹脂及溶劑之液晶聚酯樹脂組成物，相對於 100 重量份的前述液晶聚酯樹脂，含有 100～10000 重量份的前述溶劑。

(3)一種液晶聚酯樹脂薄膜，其包含上述液晶聚酯樹脂。

(4)一種積層體，其係積層有支撐體及樹脂層之積層體，於包含上述液晶聚酯樹脂的樹脂層之至少一面，積層有支撐體。

(5)一種積層體之製造方法，其係將上述液晶聚酯樹脂組成物塗布於支撐體上後，去除溶劑。

(6)一種液晶聚酯樹脂薄膜之製造方法，其係藉由從經由上述之方法所得之積層體中，去除支撐體而得到液晶聚酯樹脂薄膜。

[發明之效果]

【0012】依照本發明之積層體用液晶聚酯樹脂，可得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜。再者，依照本發明之液晶聚酯樹脂組成物，溶解性優異，且低溫下能操作，可得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜。如此的樹脂係可適用於電器・電子零件或

機械零件內的可撓性印刷配線板或半導體封裝等中所使用的積層體。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【實施方式】**

[用以實施發明的形態]

**【0013】** 以下，詳細說明本發明。

**【0014】**

<積層體用液晶聚酯樹脂>

本發明之液晶聚酯樹脂係形成異向性熔融相之聚酯。作為如此的聚酯樹脂，例如可舉出由後述之氧羰基單元(oxycarbonyl unit)、二氧基單元(dioxy unit)、二羰基單元(dicarbonyl unit)等之為了形成異向性熔融相而選擇的結構單元所構成之聚酯等。

**【0015】** 接著，說明構成液晶聚酯樹脂之結構單元。

**【0016】** 作為氧羰基單元之具體例，可舉出來自對羥基苯甲酸、間羥基苯甲酸、6-羥基-2-萘甲酸等之芳香族羥基羧酸等的結構單元。從能得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻，製膜性優異的薄膜之觀點來看，作為氧羰基單元，較佳為來自芳香族羥基羧酸的結構單元，更佳為來自對羥基苯甲酸或 6-羥基萘甲酸的結構單元，特佳為來自對羥基苯甲酸的結構單元。

**【0017】** 作為二氧基單元之具體例，可舉出來自 4,4'-二羥基聯苯、氫醌、間苯二酚、第三丁基氫醌、苯基氫醌、氯氫醌、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、3,4'-二羥基聯苯、2,2-雙

(4-羥基苯基)丙烷、4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二羥基二苯基砒、4,4'-二羥基二苯基硫醚、4,4'-二羥基二苯基酮等之芳香族二醇的結構單元；來自乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等之脂肪族二醇的結構單元；來自 1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇等之脂環式二醇的結構單元等。從能得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻，製膜性優異的薄膜之觀點來看，作為二氧基單元，較佳為來自乙二醇、4,4'-二羥基聯苯或氫醌的結構單元，更佳為來自乙二醇或4,4'-二羥基聯苯的結構單元。

【0018】作為二羧基單元之具體例，可舉出來自對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、3,3'-二苯基二羧酸、2,2'-二苯基二羧酸、1,2-雙(苯氧基)乙烷-4,4'-二羧酸、1,2-雙(2-氯苯氧基)乙烷-4,4'-二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸等之芳香族二羧酸的結構單元；來自己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、六氯對苯二甲酸等之脂肪族二羧酸的結構單元；來自 1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸等之脂環式二羧酸的結構單元等。從能得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻，製膜性優異的薄膜之觀點來看，作為二羧基單元，較佳為來自芳香族二羧酸的結構單元，其中特佳為來自對苯二甲酸或間苯二甲酸的結構單元。

【0019】又，於液晶聚酯樹脂中，在不損害液晶性或特性的程度之範圍內，除了上述結構單元之外，還可進一步具有來自對胺基苯甲酸、對胺基苯酚等的結構單元。

【0020】作為構成上述各結構單元的原料之單體，只要是能形成各結構單元之結構，則沒有特別的限定。又，可使用如

此的單體之羥基的醯化物、羧基的酯化物、醯鹵、酸酐等之羧酸衍生物等。

**【0021】** 本發明之液晶聚酯樹脂係在展現液晶性上，而且從得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，相對於液晶聚酯樹脂的全部結構單元 100 莫耳%，較佳為包含 15 莫耳%以上的來自芳香族羥基羧酸的結構單元，更佳為 30 莫耳%以上，尤佳為 40 莫耳%以上。另一方面，從抑制不熔物之生成，得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，較佳為包含 80 莫耳%以下的來自芳香族羥基羧酸的結構單元，更佳為 75 莫耳%以下，尤佳為 70 莫耳%以下。

**【0022】** 本發明之液晶聚酯樹脂係在展現液晶性上，而且從得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，相對於液晶聚酯樹脂的全部結構單元 100 莫耳%，較佳為包含 3 莫耳%以上的來自芳香族二醇的結構單元，更佳為 4 莫耳%以上，尤佳為 5 莫耳%以上。另一方面，從得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，較佳為包含 20 莫耳%以下的來自芳香族二醇的結構單元，更佳為 15 莫耳%以下，尤佳為 10 莫耳%以下。

**【0023】** 本發明之液晶聚酯樹脂係在展現液晶性上，而且從得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，相對於液晶聚酯樹脂的全部結構單元 100 莫耳%，較佳為包含 7 莫耳%以上的來自芳香族二羧酸的結構單元，更佳為 10 莫耳%以上，尤佳為 12 莫耳%以上。另一方面，從得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來

看，較佳為包含 40 莫耳%以下的來自芳香族二羧酸的結構單元，更佳為 35 莫耳%以下，尤佳為 30 莫耳%以下。

【0024】本發明之液晶聚酯樹脂，從在後述溶劑中的溶解性優異，得到無裂痕且膜厚均勻，金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，相對於液晶聚酯樹脂的全部結構單元 100 莫耳%，較佳為包含 3 莫耳%以上的來自碳數 2~4 之脂肪族二醇的結構單元，更佳為 5 莫耳%以上，尤佳為 7 莫耳%以上。另一方面，在展現液晶性上，而且從得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，較佳為包含 40 莫耳%以下的來自碳數 2~4 之脂肪族二醇的結構單元，更佳為 35 莫耳%以下，尤佳為 30 莫耳%以下。

【0025】本發明之液晶聚酯樹脂，從得到金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，相對於前述液晶聚酯樹脂的全部結構單元 100 莫耳%，來自芳香族羧基羧酸的結構單元與來自對苯二甲酸的結構單元之合計較佳為 60 莫耳%以上，更佳為 65 莫耳%以上，尤佳為 68 莫耳%以上。另一方面，來自芳香族羧基羧酸的結構單元與來自對苯二甲酸的結構單元之合計的上限為 100 莫耳%，但從控制液晶聚酯樹脂的結晶性，而溶解性優異，得到無裂痕且膜厚均勻，金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 85 莫耳%以下。又，來自芳香族羧基羧酸的結構單元與來自對苯二甲酸的結構單元係可具有任一個結構單元，而另一個結構單元為 0 莫耳%，但較佳為各自超過 0 莫耳%。

【0026】又，從將液晶聚酯樹脂之分子量分布在後述之合適範圍，得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來

看，相對於來自二羰基單元的結構單元，來自二醇單元的結構單元之比例較佳為 1.01~1.07。

【0027】關於本發明之液晶聚酯樹脂，以下顯示各結構單元之含量的算法。首先，於 NMR(核磁共振)試料管中量取液晶聚酯樹脂，溶解於液晶聚酯樹脂可溶的溶劑(例如，五氟苯酚/重四氫乙烷- $d_2$  混合溶劑)中。接著，可對於所得之溶液，進行  $^1\text{H-NMR}$  光譜測定，從來自各結構單元的波峰之面積比，算出各結構單元之含量。

【0028】從耐熱性之觀點來看，本發明之液晶聚酯樹脂之熔點( $T_m$ )較佳為  $200^\circ\text{C}$  以上，更佳為  $250^\circ\text{C}$  以上，尤佳為  $280^\circ\text{C}$  以上，特佳為  $300^\circ\text{C}$  以上。另一方面，從溶解性優異，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點，或從金屬密著性及拉伸特性優異之觀點來看，液晶聚酯樹脂之熔點( $T_m$ )較佳為  $360^\circ\text{C}$  以下，更佳為  $350^\circ\text{C}$  以下，尤佳為  $340^\circ\text{C}$  以下。

【0029】熔點( $T_m$ )之測定係藉由示差掃描熱量測定進行。具體而言，首先，藉由從室溫起以  $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  之升溫條件，加熱所測定的聚合物，而觀測吸熱峰溫度( $T_{m1}$ )。於吸熱峰溫度( $T_{m1}$ )之觀測後，在吸熱峰溫度( $T_{m1}$ )+ $20^\circ\text{C}$  之溫度下保持聚合物 5 分鐘。然後，以  $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  之降溫條件，將聚合物冷卻到室溫為止。然後，藉由以  $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  之升溫條件，再度加熱聚合物，觀測吸熱峰溫度( $T_{m2}$ )。本發明中所謂的熔點( $T_m$ )，就是指第 2 次的升溫過程中之該吸熱峰溫度( $T_{m2}$ )。

【0030】本發明之液晶聚酯樹脂的熔融黏度，從得到強度優異，金屬密著性及拉伸特性優異，無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，較佳為  $1\text{Pa}\cdot\text{s}$  以上，更佳為  $3\text{Pa}\cdot\text{s}$  以上，尤佳

為  $5\text{Pa}\cdot\text{s}$  以上。另一方面，於成為後述的組成物之際，從液晶聚酯樹脂的溶解性優異，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點，或從得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，液晶聚酯樹脂的熔融黏度較佳為  $35\text{Pa}\cdot\text{s}$  以下，更佳為  $20\text{Pa}\cdot\text{s}$  以下，尤佳為  $10\text{Pa}\cdot\text{s}$  以下。

【0031】還有，此熔融黏度係液晶聚酯樹脂之熔點 ( $T_m$ )+ $10^\circ\text{C}$  的溫度，且為於剪切速度  $1000/\text{秒}$  之條件下，藉由高化式流動性測試儀所測定之值。

【0032】發明者們發現藉由液晶聚酯樹脂之分子量分布為某程度寬廣，可得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜。

【0033】具體而言，本發明之液晶聚酯樹脂係藉由凝膠滲透層析法/光散射法所測定之相對於絕對分子量之分子量分布的總波峰面積  $100\%$ ，絕對分子量  $10000$  以下的部分之面積分率為  $10\sim 40\%$ 。若絕對分子量  $10000$  以下的部分之面積分率小於  $10\%$ ，則在成為後述的組成物時，液晶聚酯樹脂之溶解性係大幅降低。由於液晶聚酯樹脂的末端基減少，成為薄膜時的金屬密著性係大幅降低。從得到金屬密著性優異的薄膜來看，絕對分子量  $10000$  以下的部分之面積分率更佳為  $12\%$  以上，尤佳為  $13\%$  以上。另一方面，若絕對分子量  $10000$  以下的部分之面積分率大於  $40\%$ ，則在成為薄膜時變脆，金屬密著性及拉伸特性係大幅降低。從得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，絕對分子量  $10000$  以下的部分之面積分率更佳為  $35\%$  以下，尤佳為  $30\%$  以下。

【0034】又，本發明之液晶聚酯樹脂係藉由凝膠滲透層析法/光散射法所測定之相對於絕對分子量之分子量分布的總波峰

面積 100%，絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率為 3～20%。若絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率小於 3%，則在成為薄膜時變脆，金屬密著性及拉伸特性係大幅降低。從得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率更佳為 5%以上，尤佳為 7%以上。另一方面，若絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率大於 20%，則在成為後述的組成物時，液晶聚酯樹脂之溶解性係大幅降低。又，由於液晶聚酯樹脂的末端基減少，成為薄膜時的金屬密著性係大幅降低，而且尤其拉伸伸度的拉伸特性係大幅降低。從得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜來看，絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率更佳為 17%以下，尤佳為 15%以下。

【0035】本發明之液晶聚酯樹脂的絕對數量平均分子量，從為了提高薄膜的強度，得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，較佳為 3000 以上，更佳為 5000 以上，尤佳為 7000 以上。又，從液晶聚酯樹脂之溶解性升高之觀點，或從得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，絕對數量平均分子量較佳為 17000 以下，更佳為 15000 以下，尤佳為 13000 以下。

【0036】本發明之液晶聚酯樹脂的絕對重量平均分子量，從為了提高薄膜的強度，得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，較佳為 10000 以上，更佳為 13000 以上，尤佳為 15000 以上。又，從液晶聚酯樹脂之溶解性升高之觀點，或從得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，絕對重量平均分子量較佳為 40000 以下，更佳為 37000 以下，尤佳為

35000 以下。

【0037】將本發明之液晶聚酯樹脂的絕對重量平均分子量除以絕對數量平均分子量而得之值的多分散度，從得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，較佳為 2.2 以上，更佳為 2.3 以上，尤佳為 2.4 以上。又，從得到金屬密著性及拉伸特性優異的薄膜之觀點來看，多分散度較佳為 3.5 以下，更佳為 3.3 以下，尤佳為 3.0 以下。

【0038】還有，絕對分子量係可使用液晶聚酯樹脂可溶的溶劑作為洗提液，藉由 GPC/光散射法(凝膠滲透層析法/光散射法)測定。作為液晶聚酯可溶的溶劑，例如可舉出鹵化酚類、鹵化苯酚與一般有機溶劑之混合溶劑。較佳為五氟苯酚，或五氟苯酚與氯仿之混合溶劑，其中從處理性之觀點來看，特佳為五氟苯酚/氯仿混合溶劑。

【0039】還有，本發明之液晶聚酯樹脂係為了將絕對分子量 10000 以下或 50000 以上的部分之面積分率控制在上述之合適範圍，可舉出以下之(A)~(C)之方法。

【0040】(A)於藉由後述之方法製造液晶聚酯樹脂時的酚性羥基之乙醯化反應中，將在內溫 140°C~145°C的乙醯化反應時間設為 40~100 分鐘之方法。

【0041】(B)於藉由後述之方法製造液晶聚酯樹脂時，將乙酸酐之量設為液晶聚酯樹脂原料的酚性羥基之合計的 1.00~1.08 莫耳當量之方法。

【0042】(C)相對於來自二羰基單元的結構單元，將液晶聚酯樹脂之來自二醇單元的結構單元之比例設為 1.01~1.07 之方法。

【0043】藉由上述之方法，控制聚合速度，而可控制分子量分布，可將絕對分子量 10000 以下或 50000 以上之面積分率控制在上述之合適範圍。其中，較佳為上述(A)之方法。

【0044】

<積層體用液晶聚酯樹脂之製造方法>

製造本發明所使用的液晶聚酯樹脂之方法係沒有特別的限制，可依照眾所周知的聚酯之聚縮合法來製造。具體而言，若以包含來自對羥基苯甲酸的結構單元、來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元、來自對苯二甲酸的結構單元及來自乙二醇的結構單元之液晶聚酯樹脂為例，則可舉出以下之方法。

【0045】(1)從對乙醯氧基苯甲酸、4,4'-二乙醯氧基聯苯與對苯二甲酸及聚對苯二甲酸乙二酯之聚合物或寡聚物或雙( $\beta$ -羥基乙基)對苯二甲酸酯起，藉由脫乙酸聚縮合反應，製造液晶聚酯樹脂之方法。

【0046】(2)對於對羥基苯甲酸、4,4'-二羥基聯苯、對苯二甲酸及聚對苯二甲酸乙二酯等之聚酯的聚合物或寡聚物或雙( $\beta$ -羥基乙基)對苯二甲酸酯，使乙酸酐反應，將酚性羥基予以乙醯化後，藉由脫乙酸聚縮合反應而製造液晶聚酯樹脂之方法。

【0047】(3)於(1)或(2)之製造方法中，在起始原料之一部分，如特開平 3-59024 號公報，使用 1,2-雙(4-羥基苯甲醯基)乙烷之方法。

【0048】其中，從在液晶聚酯樹脂的聚合度之控制方面工業上優異之點來看，較宜使用上述(2)之方法。

【0049】以上述(2)之方法製造時，容易將液晶聚酯樹脂之

分子量分布控制在上述之合適範圍，從金屬密著性及拉伸特性優異之觀點來看，乙酸酐之量較佳為液晶聚酯樹脂原料的酚性羥基之合計的 1.00~1.08 莫耳當量，更佳為 1.02~1.08 莫耳當量。

【0050】又，於酚性羥基之乙醯化反應中，由於以聚合速度變慢的方式控制，可將所得之液晶聚酯樹脂之分子量分布控制成寬廣。從藉由適度緩慢地控制聚合速度，而將所得之液晶聚酯樹脂中的絕對分子量 10000 以下的部分或絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率控制在上述之合適範圍之觀點來看，較佳為將在內溫 140°C~145°C 的乙醯化反應時間設為 110 分鐘以下。更佳為 100 分鐘以下，尤佳為 90 分鐘以下。另一方面，從將聚合速度控制在不過度變慢的程度，而將所得之液晶聚酯樹脂中的絕對分子量 10000 以下的部分或絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率控制在上述之合適範圍之觀點來看，較佳為將在內溫 140~145°C 的乙醯化反應時間設為 40 分鐘以上。更佳為 45 分鐘以上，尤佳為 50 分鐘以上。還有，基於乙醯化反應更有效率地進行之溫度為內溫 140°C 以上，副生成物的乙酸開始餾出之溫度為內溫 145°C，而著眼於在內溫 140~145°C 的乙醯化反應。

【0051】作為本發明所使用的液晶聚酯樹脂之製造方法，亦可藉由固相聚合法而完成聚縮合反應。作為固相聚合法之處理，例如可舉出以下之方法。首先，以粉碎機來粉碎液晶聚酯樹脂之聚合物或寡聚物。將經粉碎的聚合物或寡聚物在氮氣流下或減壓下加熱，聚縮合到所欲的聚合度為止，完成反應。上述加熱較佳為在液晶聚酯之熔點-50°C~熔點-5°C(例如，200~

300°C)之範圍內進行 1~50 小時。

【0052】液晶聚酯樹脂之聚縮合反應亦可在無觸媒下進行，但也可使用乙酸亞錫、鈦酸四丁酯、乙酸鉀及乙酸鈉、三氧化錫、金屬鎂等作為觸媒。

### 【0053】

<液晶聚酯樹脂組成物>

本發明之液晶聚酯樹脂，從在溶劑中的溶解性優異之點來看，可作為含有液晶聚酯樹脂及溶劑的液晶聚酯樹脂組成物，使用於各種的用途。液晶聚酯樹脂組成物係可為液晶聚酯樹脂有溶解殘渣之狀態、液晶聚酯樹脂完全溶解成為液狀之狀態及在液晶聚酯樹脂溶解後藉由冷卻溶液而固化之狀態的任一狀態。

【0054】說明製造如此的液晶聚酯樹脂組成物之方法。作為用於液晶聚酯樹脂組成物之製造的溶劑，只要能溶解液晶聚酯樹脂，則沒有特別的限定，例如可舉出鹵化酚類、鹵化醇及上述溶劑與其它有機溶劑之混合溶劑。

【0055】本發明之液晶聚酯樹脂組成物，從控制在不使溶液黏度過高之程度，在塗布於支撐體等時可均勻地塗布，成為薄膜時金屬密著性及拉伸特性優異，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，相對於 100 重量份的液晶聚酯樹脂，較佳為含有 100 重量份以上的溶劑。更佳為 150 重量份以上，尤佳為 200 重量份以上。另一方面，從確保溶液黏度，而在塗布於支撐體等時可均勻地塗布，成為薄膜時金屬密著性及拉伸特性優異，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，相對於 100 重量份的液晶聚酯樹脂，較佳為含有 10000 重量份以下的溶劑，

更佳為 5000 重量份以下，尤佳為 2000 重量份以下。

【0056】本發明之液晶聚酯樹脂組成物，從溶解性優異之觀點來看，相對於 100 重量份的液晶聚酯樹脂，較佳為包含 100 重量份以上的鍵結至苯環的氫原子 3 個以上被取代成氟原子之苯酚(A)(以下，亦稱為溶劑(A))。溶劑(A)係液晶聚酯樹脂之溶解性優異的溶劑。從溶解性優異之觀點來看，溶劑(A)之含量較佳為 150 重量份以上，更佳為 200 重量份以上。又，從藉由適度的溶液濃度，而金屬密著性及拉伸特性優異，不發生裂痕，可均勻地製造具有厚度的薄膜之觀點來看，相對於 100 重量份的液晶聚酯樹脂，較佳為包含 3000 重量以下的溶劑(A)。溶劑(A)之含量更佳為 2500 重量份以下，尤佳為 2000 重量份以下，特佳為 1500 重量份以下。

【0057】作為溶劑(A)之具體例，可舉出 3,4,5-三氟苯酚、2,4,6-三氟苯酚、2,3,4-三氟苯酚、2,3,5,6-四氟苯酚、2,3,4,5-四氟苯酚、五氟苯酚，尤其從溶解性優異之觀點來看，較佳為五氟苯酚。

【0058】如此的溶劑(A)雖然溶解性優異，但由於熔點高於 30°C，在室溫下為固體，故在製膜時必須將溶液加溫至高溫。本發明之液晶聚酯樹脂組成物，從得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，為了在更低溫下能呈液狀，較佳為進一步包含熔點為 30°C 以下的質子性溶劑(B)(以下，亦稱為溶劑(B))。從在更低溫下能呈液狀，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，溶劑(B)之熔點較佳為 25°C 以下，更佳為 20°C 以下。溶劑(B)之熔點的下限係沒有特別的限制。

【0059】又，從抑制液晶聚酯樹脂之分解，得到無裂痕且

膜厚均勻的薄膜之觀點來看，溶劑(B)係酸解離常數(pKa)較佳為 4~12。溶劑(B)的 pKa 愈低，液晶聚酯樹脂的溶解性愈高，可得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜，故 pKa 較佳為 12 以下，pKa 更佳為 11 以下，尤佳為 10 以下。另一方面，若溶劑(B)的 pKa 過低，則有促進液晶聚酯樹脂的分解之虞，故 pKa 較佳為 4 以上，更佳為 4.5 以上，尤佳為 5 以上。還有，酸解離常數(pKa)係在 25°C 的水中之數值，可藉由化學便覽基礎編修訂 5 版 II-331~II-343(日本化學會編，丸善股份有限公司發行)中記載之方法算出。

【0060】又，溶劑(B)之含量，從在更低溫下能呈液狀，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，相對於 100 重量份的液晶聚酯樹脂，較佳為 1 重量份以上，更佳為 10 重量份以上，尤佳為 50 重量份。從提高液晶聚酯樹脂的溶解性，提高溶液的黏性，而不發生裂痕，可均勻地製造具有厚度的薄膜之觀點來看，相對於 100 重量份的液晶聚酯樹脂，溶劑(B)之含量較佳為 1500 重量份以下，更佳為 1200 重量份以下，尤佳為 1000 重量份以下。

【0061】只要是滿足上述之熔點及 pKa 之範圍的質子性溶劑，則溶劑(B)之種類可為任何者，但從抑制液晶聚酯樹脂之分解的方面，溶解性優異，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，較佳為酚類或醇類，更佳為酚類。作為滿足上述之熔點及 pKa 之範圍的醇類，可舉出氫原子的至少一部分被取代成氟原子之氟醇，其中較佳為六氟異丙醇。又，作為滿足上述之熔點及 pKa 之範圍的酚類，可舉出苯環上之氫原子的至少一部分被烷基、鹵基、三氟甲基等所取代之化合物。其中，較佳為苯

環上之氫原子的至少一部分被鹵基或三氟甲基所取代之化合物。作為如此的化合物之具體例，可舉出鄰氟苯酚、間氟苯酚、鄰氯苯酚、鄰溴苯酚、4-氯-2-氟苯酚、2-氯-4-氟苯酚、3,5-雙(三氟甲基)苯酚等。

【0062】又，從在製膜時能在低溫下去除溶劑(B)，生產性優異，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，溶劑(B)之沸點較佳為 200°C 以下，更佳為 180°C 以下。又，從液晶聚酯樹脂的溶解性之觀點，或在製膜時輕易地不易揮發，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，溶劑(B)之沸點較佳為 60°C 以上，更佳為 80°C 以上，尤佳為 100°C 以上。

【0063】溶劑(A)與溶劑(B)之混合比，只要是液晶聚酯樹脂溶解之混合比，則沒有特別的限制，但從溶解性優異，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，將溶劑(A)與溶劑(B)之全量當作 100 重量%時，溶劑(A)較佳為 35 重量%以上，更佳為 45 重量%以上，尤佳為 50 重量%以上。另一方面，從在更低溫下能呈液狀，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，溶劑(A)較佳為 99 重量%以下，更佳為 95 重量%以下，尤佳為 90 重量%以下。

【0064】本發明之液晶聚酯樹脂組成物，從生產性優異，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，在溫度 100°C 以下較佳為液狀，更佳為 90°C 以下，尤佳為 80°C 以下。此處所言的液狀，就是指將裝有本發明之液晶聚酯樹脂組成物的容器傾斜 90 度時，於 10 秒以內流動者。

【0065】還有，於不損害液晶聚酯樹脂的溶解性之範圍內，亦可添加溶劑(A)及溶劑(B)以外的溶劑。又，按照需要，

藉由過濾器等過濾液晶聚酯樹脂組成物，可去除組成物中所包含的微細異物。

### 【0066】

#### <填充材>

於不損害本發明的效果之範圍內，可在本發明之積層體用液晶聚酯樹脂或液晶聚酯樹脂組成物中，含有眾所周知的填充材、添加劑等。

【0067】作為填充材，例如可舉出纖維狀填充材、晶鬚狀填充材、板狀填充材、粉末狀填充材、粒狀填充材等之填充材。具體而言，作為纖維狀填充材或晶鬚狀填充材，可舉出玻璃纖維、PAN 系或瀝青系之碳纖維、不銹鋼纖維、鋁纖維或黃銅纖維等之金屬纖維、芳香族聚醯胺纖維或液晶聚酯纖維等之有機纖維、石膏纖維、陶瓷纖維、石綿纖維、氧化鋯纖維、氧化鋁纖維、二氧化矽纖維、氧化鈦纖維、碳化矽纖維、岩綿、鈦酸鉀晶鬚、鈦酸鋇晶鬚、硼酸鋁晶鬚、氮化矽晶鬚及針狀氧化鈦等。作為板狀填充材，可舉出雲母、滑石、高嶺土、玻璃碎片、黏土、二硫化鋁及鈣矽石等。作為粉狀或粒狀的填充材，可舉出二氧化矽、玻璃珠、氧化鈦、氧化鋅、聚磷酸鈣及石墨等。上述之填充材係其表面可被眾所周知的偶合劑(例如，矽烷系偶合劑、鈦酸酯系偶合劑等)、其它的表面處理劑所處理。又，填充材亦可併用 2 種以上。

【0068】作為添加劑，例如可摻合由抗氧化劑、熱安定劑(例如，受阻酚、氫醌、亞磷酸酯、硫醚類及此等之取代物等)、紫外線吸收劑(例如，間苯二酚、水楊酸酯)、亞磷酸鹽、次磷酸鹽等之防著色劑、滑劑及脫模劑(褐煤酸及其金屬鹽、其

酯、其半酯、硬脂醇、硬脂醯胺及聚乙烯蠟等)、包含染料或顏料的著色劑、作為導電劑或著色劑的碳黑、結晶成核劑、可塑劑、難燃劑(溴系難燃劑、磷系難燃劑、紅磷、矽氧系難燃劑等)、難燃助劑及抗靜電劑所選出之通常的添加劑。

### 【0069】

<液晶聚酯樹脂薄膜及積層體>

本發明之積層體用液晶聚酯樹脂及液晶聚酯樹脂組成物係可使用作為用於製造液晶聚酯樹脂薄膜或積層體之原料。

【0070】本發明之液晶聚酯樹脂薄膜包含本發明之液晶聚酯樹脂。液晶聚酯樹脂薄膜例如可藉由下述(I)或(II)之方法製造。

【0071】(I)將本發明之液晶聚酯樹脂，例如藉由單軸擠壓機、雙軸擠壓機、排氣式擠壓機、串列式擠壓機等，熔融擠出至支撐體上而得到積層體後，從所得之積層體中去除支撐體之方法。

【0072】(II)將本發明之液晶聚酯樹脂組成物塗布於支撐體上，去除溶劑而得到積層體後，從所得之積層體中去除支撐體之方法。

【0073】從減低液晶聚酯樹脂特有的異向性，薄膜的金屬密著性及拉伸特性優異，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點，或能以簡便的操作得到本發明之液晶聚酯樹脂薄膜之觀點來看，較佳為上述(II)之方法。

【0074】又，本發明之積層體係積層有支撐體及樹脂層之積層體，於包含本發明之液晶聚酯樹脂的樹脂層之至少一面，積層有支撐體之積層體。積層體例如可藉由下述(III)~(VI)之

方法製造。

【0075】(III)將本發明之液晶聚酯樹脂組成物塗布於支撐體上後，去除溶劑之方法。

【0076】(IV)藉由加熱壓接，將經由上述(I)或(II)之方法所製造之薄膜貼附於支撐體之方法。

【0077】(V)藉由接著劑，貼附經由上述(I)或(II)之方法所製造之薄膜與支撐體之方法。

【0078】(VI)藉由蒸鍍，於經由上述(I)或(II)之方法所製造之薄膜上，形成支撐體之方法。

【0079】從可容易地形成均勻的膜厚之樹脂層，當支撐體為金屬箔時，可得到樹脂層與金屬箔之密著性高的積層體，拉伸特性亦優異之觀點來看，較佳為(III)之方法。

【0080】作為上述(II)～(VI)之方法中使用的支撐體，並沒有特別的限制，可選自於金屬箔、玻璃基板、高分子薄膜等。於(II)及(III)之方法所用的支撐體中，重要的是對於所使用的溶劑具有耐性。支撐體可為金屬箔、玻璃基板、高分子薄膜等之單質，也可此等之複合材料。作為高分子薄膜，可舉出具有絕緣性的聚醯亞胺薄膜、液晶聚酯薄膜、環烯烴聚合物薄膜、聚丙烯薄膜等。

【0081】於上述(III)～(V)之方法中，當支撐體為金屬箔時，或於上述(VI)之方法中，作為支撐體為金屬層時所使用之金屬，例如可舉出金、銀、銅、鎳、鋁等。於可撓性印刷配線板用途等中較佳為銅。

【0082】以下，說明藉由上述(III)之方法製造積層體之方法。

【0083】作為將液晶聚酯樹脂組成物塗布支撐體上之方法，例如可舉出輥塗法、浸塗法、噴塗法、旋塗法、淋幕式塗布法、狹縫塗布法、網版印刷法等之各種手段。藉由此等之手段，將液晶聚酯樹脂組成物平坦且均勻地流延至支撐體上，而形成塗膜。

【0084】接著，藉由去除塗膜中的溶劑，而在支撐體之表面上形成液晶聚酯樹脂層。溶劑之去除方法較佳為藉由溶劑之蒸發進行。作為蒸發溶劑之方法，可舉出加熱、減壓、通風等之方法。從抑制溶劑之急劇的蒸發，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，較佳為藉由加熱去除溶劑。加熱溫度只要是溶劑揮發之溫度，則沒有特別的限定，但從抑制溶劑之急劇的蒸發，得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜之觀點來看，較佳為比溶劑之沸點低的溫度。因此，較佳為以高於室溫、低於溶劑的沸點之溫度，進行加熱。

【0085】如此地形成積層體後，從使拉伸特性升高之觀點來看，視需要亦可進一步進行熱處理。熱處理之方法係沒有特別的限定，可使用熱風烘箱、減壓烘箱、熱板等之裝置進行。又，熱處理係可在大氣壓下或支撐體或液晶聚酯樹脂不劣化之範圍內，於加壓下或減壓下進行。另外，從抑制液晶聚酯樹脂的劣化之觀點來看，較佳為在惰性氣體之環境下進行熱處理。例如，可在氮氣流下，從液晶聚酯樹脂之熔點 $-50^{\circ}\text{C}$ ～熔點 $-5^{\circ}\text{C}$ 之範圍到熔點 $+5^{\circ}\text{C}$ ～熔點 $+50^{\circ}\text{C}$ 之範圍為止，費 1～50 小時升溫而進行。

【0086】作為如此所得之積層體的結構，例如可舉出薄膜與支撐體之二層結構、在薄膜之兩面積層有支撐體之三層結

構、在支撐體之兩面積層有薄膜之三層結構、更使薄膜與支撐體交替地積層四層以上之多層結構等。

【0087】經由上述之方法所得之積層體，例如可使用於以各種電腦、OA 機器、AV 機器等為代表的電器・電子零件或安裝有電器・電子零件之可撓性印刷配線板、硬質印刷配線板等之電路基板；車載用半導體、產業用半導體等中所用的半導體封裝；透明導電性薄膜之基材、偏光薄膜之基材、各種調理食品用及微波爐加熱用之包裝薄膜、電磁波屏蔽用薄膜、抗菌性薄膜、氣體分離用薄膜等。由於能容易地得到無裂痕且均勻的膜厚，金屬密著性高，薄膜的拉伸特性亦優異之積層體，故可適用於採用積層體的電器・電子零件或機械零件內之可撓性印刷配線板及硬質印刷配線板等之電路基板或半導體封裝。

[實施例]

【0088】以下，使用實施例來說明本發明，惟本發明不受實施例所限定。於實施例中，液晶聚酯樹脂之組成及特性評價係藉由以下之方法測定。其中，實施例 7、8 為參考例。

【0089】

(1)液晶聚酯樹脂之組成分析

液晶聚酯樹脂之組成分析係藉由  $^1\text{H}$ -核磁共振光譜( $^1\text{H}$ -NMR)測定而實施。於 NMR 試料管中秤量 50mg 的液晶聚酯樹脂，溶解於 800 $\mu\text{L}$  的溶劑(五氟苯酚/1,1,2,2-四氫乙烷- $\text{d}_2=65/35$ (重量比)混合溶劑)中，使用 UNITY INOVA500 型 NMR 裝置(VARIAN 公司製)，以觀測頻率 500MHz、溫度 80 $^\circ\text{C}$ ，實施  $^1\text{H}$ -NMR 測定。從在 7~9.5ppm 附近所觀測之來自各結構單元的波峰之面積比，分析組成。

**【0090】**

## (2) 液晶聚酯樹脂之絕對分子量測定

液晶聚酯樹脂之絕對分子量分布係藉由下述條件所示的凝膠滲透層析法(GPC)/LALLS 法進行測定，求出絕對數量平均分子量、絕對重量平均分子量、絕對分子量 10000 以下的部分之面積分率及絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率。

**【0091】**

## (GPC)

GPC 裝置：Waters 製

檢測器：示差折射率檢測器 RI2410(Waters 製)

管柱：Shodex K-806M(2 支)、K-802(1 支)(昭和電工製)

洗提液：五氟苯酚/氯仿(35/65 w/w%)

測定溫度：23°C

流速：0.8 mL/min

試料注入量：200  $\mu$ L(濃度：0.1%)。

**【0092】**

## (LALLS)

裝置：低角度雷射光散射光度計 KMX-6(Chromatix 製)

檢測器波長：633 nm(He-Ne)

檢測器溫度：23°C。

**【0093】**(3) 液晶聚酯樹脂之熔點(T<sub>m</sub>)

使用示差掃描熱量計 DSC-7(Perkin Elmer 製)，在從室溫起以 20°C/分鐘之升溫條件加熱液晶聚酯樹脂時所觀測的吸熱峰溫度(T<sub>m1</sub>)之觀測後，在 T<sub>m1</sub>+20°C之溫度下保持 5 分鐘。然

後，一旦以 20°C/分鐘之降溫條件冷卻到室溫後，觀測再度以 20°C/分鐘之升溫條件加熱時所觀測的吸熱峰溫度( $T_{m2}$ )。於本發明中，將吸熱峰溫度( $T_{m2}$ )當作熔點( $T_m$ )。

#### 【0094】

##### (4)液晶聚酯樹脂之熔融黏度

使用高化式流動性測試儀 CFT-500D(孔口  $0.5\phi \times 10\text{mm}$ )(島津製作所製)，於  $T_m+10^\circ\text{C}$ 、剪切速度 1000/s 之條件下測定液晶聚酯樹脂的熔融黏度。

#### 【0095】

##### [實施例 1]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 的反應容器中，加入 994 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、216 重量份的固有黏度約 0.6 dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯及 960 重量份的乙酸酐(酐性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145°C 反應 80 分鐘後，從 145°C 起費 4 小時升溫到 320°C 為止。此時，在內溫 140~145°C 的反應時間為 75 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 320°C，費 1.0 小時減壓至 1.0 mmHg(133 Pa)，更繼續反應 20 分鐘，於攪拌所需要的扭矩達到 20 kg·cm 時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至 1.0 kg/cm<sup>2</sup>(0.1 MPa)，經由具有 1 個直徑 10 mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條(strand)狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-1)。

【0096】對於此液晶聚酯樹脂(a-1)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 66.7 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 6.3 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為

16.7 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 10.4 莫耳%。又， $T_m$  為  $313^\circ\text{C}$ ，熔融黏度為  $13\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，絕對數量平均分子量為 10000，絕對重量平均分子量為 26000。

### 【0097】

#### [實施例 2]

於具備攪拌翼及餾出管之 5L 的反應容器中，加入 994 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、216 重量份的固有黏度約  $0.6\text{dl/g}$  的聚對苯二甲酸乙二酯及 943 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.08 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在  $145^\circ\text{C}$  反應 80 分鐘後，從  $145^\circ\text{C}$  起費 4 小時升溫到  $320^\circ\text{C}$  為止。此時，在內溫  $140\sim 145^\circ\text{C}$  的反應時間為 75 分鐘。然後，將聚合溫度保持在  $320^\circ\text{C}$ ，費 1.0 小時減壓至  $1.0\text{mmHg}(133\text{Pa})$ ，更繼續反應 30 分鐘，於攪拌所需要的扭矩達到  $20\text{kg}\cdot\text{cm}$  時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至  $1.0\text{kg/cm}^2(0.1\text{MPa})$ ，經由具有 1 個直徑  $10\text{mm}$  的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-2)。

對於此液晶聚酯樹脂(a-2)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 66.7 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 6.3 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為 16.7 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 10.4 莫耳%。又， $T_m$  為  $313^\circ\text{C}$ ，熔融黏度為  $13\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，絕對數量平均分子量為 9500，絕對重量平均分子量為 26500。

### 【0098】

#### [實施例 3]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 中，加入 994 重量份的對羥基苯甲酸、134 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、216 重量份的固有黏度約 0.6dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯及 960 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145°C 反應 80 分鐘後，從 145°C 起費 4 小時升溫到 320°C 為止。此時，在內溫 140~145°C 的反應時間為 75 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 320°C，費 1.0 小時減壓至 1.0mmHg(133Pa)，更繼續反應 30 分鐘，於攪拌所需要的扭矩達到 20kg·cm 時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至 1.0kg/cm<sup>2</sup>(0.1MPa)，經由具有 1 個直徑 10mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-3)。

【0099】對於此液晶聚酯樹脂(a-3)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 66.4 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 6.6 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為 16.6 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 10.4 莫耳%。又，T<sub>m</sub> 為 313°C，熔融黏度為 13Pa·s，絕對數量平均分子量為 9500，絕對重量平均分子量為 26500。

#### 【0100】

##### [實施例 4]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 的反應容器中，加入 976 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、242 重量份的固有黏度約 0.6dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯及 945 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145°C 反應 75 分鐘反應後，從

145°C起費 4 小時升溫到 310°C為止。此時，在內溫 140~145°C的反應時間為 70 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 310°C，費 1.0 小時減壓至 1.0mmHg(133Pa)，更繼續反應 20 分鐘，於攪拌所需要的扭矩達到 20kg·cm 時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至 1.0kg/cm<sup>2</sup>(0.1MPa)，經由具有 1 個直徑 10mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-4)。

【0101】對於此液晶聚酯樹脂(a-4)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 64.6 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 6.2 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為 17.7 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 11.5 莫耳%。又，T<sub>m</sub> 為 300°C，熔融黏度為 13Pa·s，絕對數量平均分子量為 10000，絕對重量平均分子量為 25500。

#### 【0102】

##### [實施例 5]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 的反應容器中，加入 901 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、346 重量份的固有黏度約 0.6dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯及 884 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145°C反應 85 分鐘反應後，從 145°C起費 4 小時升溫到 290°C為止。此時，在內溫 140~145°C的反應時間為 80 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 290°C，費 1.0 小時減壓至 1.0mmHg(133Pa)，更繼續反應 20 分鐘，於攪拌所需要的扭矩達到 20kg·cm 時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至 1.0kg/cm<sup>2</sup>(0.1MPa)，經由具有 1 個

直徑 10mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-5)。

【0103】對於此液晶聚酯樹脂(a-5)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 56.9 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 5.9 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為 21.6 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 15.7 莫耳%。又， $T_m$  為 263°C，熔融黏度為 13 Pa·s，絕對數量平均分子量為 10500，絕對重量平均分子量為 25000。

#### 【0104】

##### [實施例 6]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 的反應容器，加入 528 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、865 重量份的固有黏度約 0.6dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯及 581 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145°C 反應 90 分鐘後，從 145°C 起費 4 小時升溫到 290°C 為止。此時，在內溫 140~145°C 的反應時間為 85 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 290°C，費 1.0 小時減壓至 1.0 mmHg (133 Pa)，更繼續反應 30 分鐘，於攪拌所需要的扭矩達到 20 kg·cm 時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至 1.0 kg/cm<sup>2</sup> (0.1 MPa)，經由具有 1 個直徑 10mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-6)。

【0105】對於此液晶聚酯樹脂(a-6)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 27.0 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 4.8 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為

36.5 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 31.7 莫耳%。又， $T_m$  為  $210^{\circ}\text{C}$ ，熔融黏度為  $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，絕對數量平均分子量為 12800，絕對重量平均分子量為 36000。

### 【0106】

#### [實施例 7]

於具備攪拌翼及餾出管之 5L 中，加入 994 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、216 重量份的固有黏度約  $0.6\text{dl/g}$  的聚對苯二甲酸乙二酯及 960 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在  $145^{\circ}\text{C}$  反應 110 分鐘後，從  $145^{\circ}\text{C}$  起費 4 小時升溫到  $320^{\circ}\text{C}$  為止。此時，在內溫  $140\sim 145^{\circ}\text{C}$  的反應時間為 105 分鐘。然後，將聚合溫度保持在  $320^{\circ}\text{C}$ ，費 1.0 小時減壓至  $1.0\text{mmHg}(133\text{Pa})$ ，更繼續反應 10 分鐘，於攪拌所需要的扭矩達到  $20\text{kg}\cdot\text{cm}$  時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至  $1.0\text{kg/cm}^2(0.1\text{MPa})$ ，經由具有 1 個直徑 10mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-7)。

【0107】對於此液晶聚酯樹脂(a-7)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 66.7 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 6.3 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為 16.7 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 10.4 莫耳%。又， $T_m$  為  $313^{\circ}\text{C}$ ，熔融黏度為  $13\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，絕對數量平均分子量為 11000，絕對重量平均分子量為 25200。

### 【0108】

#### [實施例 8]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 中，加入 994 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、216 重量份的固有黏度約 0.6dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯及 960 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145°C 反應 50 分鐘後，從 145°C 起費 4 小時升溫到 320°C 為止。此時，在內溫 140~145°C 的反應時間為 43 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 320°C，費 1.0 小時減壓至 1.0mmHg(133Pa)，更繼續反應 60 分鐘，於攪拌所需要的扭矩達到 20kg·cm 時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至 1.0kg/cm<sup>2</sup>(0.1MPa)，經由具有 1 個直徑 10mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-8)。

【0109】對於此液晶聚酯樹脂(a-8)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 66.7 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 6.3 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為 16.7 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 10.4 莫耳%。又，T<sub>m</sub> 為 313°C，熔融黏度為 13Pa·s，絕對數量平均分子量為 8200，絕對重量平均分子量為 25500。

### 【0110】

#### [實施例 9]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 中，加入 994 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、216 重量份的固有黏度約 0.6dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯及 960 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145°C 反應 80 分鐘後，從 145°C 起費 4 小時升

溫到 320°C 為止。此時，在內溫 140~145°C 的反應時間為 43 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 320°C，費 1.0 小時減壓至 1.0 mmHg (133 Pa)，更繼續反應 10 分鐘反應，於攪拌所需要的扭矩達到 10 kg·cm 時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至 1.0 kg/cm<sup>2</sup> (0.1 MPa)，經由具有 1 個直徑 10 mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-9)。

【0111】對於此液晶聚酯樹脂(a-9)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 66.7 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 6.3 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為 16.7 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 10.4 莫耳%。又，T<sub>m</sub> 為 310°C，熔融黏度為 3 Pa·s，絕對數量平均分子量為 5500，絕對重量平均分子量為 16000。

### 【0112】

#### [實施例 10]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 中，加入 994 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的間苯二甲酸、216 重量份的固有黏度約 0.6 dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯及 960 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145°C 反應 80 分鐘後，從 145°C 起費 4 小時升溫到 320°C 為止。此時，在內溫 140~145°C 的反應時間為 75 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 320°C，費 1.0 小時減壓至 1.0 mmHg (133 Pa)，更繼續反應 20 分鐘，於攪拌所需要的扭矩達到 20 kg·cm 時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至 1.0 kg/cm<sup>2</sup> (0.1 MPa)，經由具有 1 個直徑 10 mm 的圓形吐出口

之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-10)。

【0113】對於此液晶聚酯樹脂(a-10)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 66.7 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 6.3 莫耳%，來自間苯二甲酸的結構單元為 16.7 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 10.4 莫耳%。又， $T_m$  為 305°C，熔融黏度為 13 Pa·s，絕對數量平均分子量為 9500，絕對重量平均分子量為 26000。

#### 【0114】

##### [實施例 11]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 的反應容器中，加入 870 重量份的羥基苯甲酸、352 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、89 重量份的氫醌、292 重量份的對苯二甲酸、157 重量份的間苯二甲酸及 1314 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145°C 反應 90 分鐘後，從 145°C 起費 4 小時升溫到 330°C 為止。此時，在內溫 140~145°C 的反應時間為 85 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 330°C，費 1.0 小時減壓至 1.0 mmHg (133 Pa)，更繼續反應 10 分鐘反應，於扭矩達到 10 kg·cm 時完成聚縮合。接著，將反應容器內加壓至 1.0 kg/cm<sup>2</sup> (0.1 MPa)，經由具有 1 個直徑 10 mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-11)。

【0115】對於此液晶聚酯樹脂(a-11)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 53.8 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 16.2 莫耳%，來自氫醌的結構單元為

6.9%，來自對苯二甲酸的結構單元為 15.0 莫耳%，來自間苯二甲酸的結構單元為 8.1 莫耳%。又， $T_m$  為  $310^\circ\text{C}$ ，熔融黏度為  $13\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，絕對數量平均分子量為 9500，絕對重量平均分子量為 21000。

### 【0116】

[比較例 1]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 中，加入 994 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、216 重量份的固有黏度約  $0.6\text{dl/g}$  的聚對苯二甲酸乙二酯及 960 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在  $145^\circ\text{C}$  反應 120 分鐘後，從  $145^\circ\text{C}$  起費 4 小時升溫到  $320^\circ\text{C}$  為止。此時，在內溫  $140\sim 145^\circ\text{C}$  的反應時間為 115 分鐘。然後，將聚合溫度保持在  $320^\circ\text{C}$ ，費 1.0 小時減壓至  $1.0\text{mmHg}(133\text{Pa})$ ，更繼續反應 2 分鐘，於攪拌所需要的扭矩達到  $20\text{kg}\cdot\text{cm}$  時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至  $1.0\text{kg}/\text{cm}^2(0.1\text{MPa})$ ，經由具有 1 個直徑  $10\text{mm}$  的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-12)。

【0117】對於此液晶聚酯樹脂(a-12)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 66.7 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 6.3 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為 16.7 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 10.4 莫耳%。又， $T_m$  為  $313^\circ\text{C}$ ，熔融黏度為  $13\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，絕對數量平均分子量為 12500，絕對重量平均分子量為 25500。

### 【0118】

## [比較例 2]

於具備攪拌翼及餾出管之 5L 中，加入 994 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、216 重量份的固有黏度約 0.6dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯及 960 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145℃反應 120 分鐘後，從 145℃起費 4 小時升溫到 320℃為止。此時，在內溫 140~145℃的反應時間為 115 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 320℃，費 1.0 小時減壓至 1.0mmHg(133Pa)，更繼續反應 15 分鐘反應，於攪拌所需要的扭矩達到 40kg·cm 時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至 1.0kg/cm<sup>2</sup>(0.1MPa)，經由具有 1 個直徑 10mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-13)。

【0119】對於此液晶聚酯樹脂(a-13)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 66.7 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 6.3 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為 16.7 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 10.4 莫耳%。又，T<sub>m</sub> 為 313℃，熔融黏度為 40Pa·s，絕對數量平均分子量為 19200，絕對重量平均分子量為 38500。

## 【0120】

## [比較例 3]

於具備攪拌翼及餾出管之 5L 的反應容器中，加入 870 重量份的對羥基苯甲酸、352 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、89 重量份的醯氫、292 重量份的對苯二甲酸、157 重量份的間苯二甲酸及 1314 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環

境下邊攪拌邊在 145°C 反應 120 分鐘後，從 145°C 起費 4 小時升溫到 330°C 為止。此時，在內溫 140~145°C 的反應時間為 115 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 330°C，嘗試費 1.0 小時減壓至 1.0 mmHg (133 Pa)，但在到達 1.0 mmHg 之前扭矩達到 10 kg·cm，完成聚縮合。接著，將反應容器內加壓至 1.0 kg/cm<sup>2</sup> (0.1 MPa)，經由具有 1 個直徑 10 mm 的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到液晶聚酯樹脂(a-14)。

【0121】對於此液晶聚酯樹脂(a-14)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 53.8 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 16.2 莫耳%，來自氫醌的結構單元為 6.9%，來自對苯二甲酸的結構單元為 15.0 莫耳%，來自間苯二甲酸的結構單元為 8.1 莫耳%。又，T<sub>m</sub> 為 310°C，熔融黏度為 13 Pa·s，絕對數量平均分子量為 11500，絕對重量平均分子量為 21500。

#### 【0122】

[比較例 4]

於具備攪拌翼及餡出管之 5L 的反應容器中，加入 218 重量份的對羥基苯甲酸、126 重量份的 4,4'-二羥基聯苯、112 重量份的對苯二甲酸、1297 重量份的固有黏度約 0.6 dl/g 的聚對苯二甲酸乙二酯及 328 重量份的乙酸酐(酚性羥基合計之 1.10 當量)，於氮氣環境下邊攪拌邊在 145°C 反應 80 分鐘後，從 145°C 起費 4 小時升溫到 290°C 為止。此時，在內溫 140~145°C 的反應時間為 75 分鐘。然後，將聚合溫度保持在 290°C，費 1.0 小時減壓至 1.0 mmHg (133 Pa)，更繼續反應 60 分鐘，於攪拌所需

要的扭矩達到  $20\text{kg} \cdot \text{cm}$  時完成聚合。接著，將反應容器內加壓至  $1.0\text{kg}/\text{cm}^2(0.1\text{MPa})$ ，經由具有 1 個直徑  $10\text{mm}$  的圓形吐出口之噴嘴，將聚合物吐出成股條狀，藉由切刀造粒而得到聚酯樹脂(a-15)，但是未看到液晶性。

【0123】對於此聚酯樹脂(a-15)，進行組成分析，結果來自對羥基苯甲酸的結構單元為 9.6 莫耳%，來自 4,4'-二羥基聯苯的結構單元為 4.1 莫耳%，來自對苯二甲酸的結構單元為 45.2 莫耳%，來自乙二醇的結構單元為 41.1 莫耳%。又， $T_m$  為  $205^\circ\text{C}$ ，熔融黏度為  $50\text{Pa} \cdot \text{s}$ ，絕對數量平均分子量為 12500，絕對重量平均分子量為 38500。

【0124】接著，藉由以下之方法，進行金屬密著性及拉伸特性之評價。

#### 【0125】

#### (5)金屬密著性

對於所得之液晶聚酯樹脂(a-1)~(a-14)及聚酯樹脂(a-15)，以粗粉碎機粉碎而成為粉末，相對於 100 重量份的所得之粉末，於(a-11)、(a-13)、(a-14)中加入 2000 重量份的五氟苯酚，於其以外的樹脂中加入 1300 重量份的五氟苯酚。加熱至  $130^\circ\text{C}$ 而使各液晶聚酯樹脂或聚酯樹脂完全地溶解後，攪拌及脫泡，得到褐色透明的溶液。使用薄膜塗布器，將所得之溶液澆鑄於軋製銅箔(JX 金屬股份有限公司製， $12\mu\text{m}$  厚)上，於熱板上加熱至  $80^\circ\text{C}$ 而去除溶劑後，在各液晶聚酯樹脂或聚酯樹脂之熔點- $10^\circ\text{C}$ ，進行 1 小時熱處理，得到覆銅積層板。接著，從所得之覆銅積層板切出寬度  $10\text{mm}$  的帶狀，以雙面膠帶固定各液晶聚酯樹脂或聚酯樹脂層，依據 JIS C6481(1996)，測定將銅

箔以對於各樹脂層呈垂直之樣子，以 50mm/分鐘之速度撕開時的剝離強度(kgf/cm)。剝離強度愈大，金屬密著性愈優異。

### 【0126】

#### (6) 拉伸特性

對於上述(5)所得之覆銅積層板，使用氯化鐵溶液來去除銅箔，得到 20 $\mu$ m 厚的液晶聚酯樹脂或聚酯樹脂薄膜。根據 JIS K6251(2010)，從薄膜切出平行部寬度 5mm、長度 20mm 之拉伸試驗 3 號啞鈴，依據 JIS K7161(2014)，以 5mm/分鐘的拉伸速度進行拉伸試驗，求出拉伸伸度(%)。拉伸伸度愈高，拉伸特性愈優異。

【0127】表 1 中顯示對於實施例 1~11 及比較例 1~5 所得之丸粒，以上述之方法測定各特性之評價結果。

【0128】[表 1]

	液晶聚 酯樹脂	液晶聚酯樹脂之絕對分子量		液晶聚酯樹脂之組成(莫耳%)				在 140~ 145°C之乙醯 化反應時間	金屬 密著性 剝離 強度 (kgf/cm)	拉伸 特性
		絕對分子量 10000 以下之 面積分率 (%)	絕對分子量 50000 以上之 面積分率 (%)	來自脂肪 族二醇的 結構單元	來自芳香 族羧基羧 酸的結構 單元	來自芳香 族二醇的 結構單元	來自芳香族 二羧酸的結 構單元			
實施例 1	a-1	15	12	10.4	66.7	6.3	16.7	75	0.55	32
實施例 2	a-2	18	13	10.4	66.7	6.3	16.7	75	0.59	35
實施例 3	a-3	18	13	10.4	66.4	6.6	16.6	75	0.58	35
實施例 4	a-4	16	13	11.5	64.6	6.2	17.7	70	0.56	33
實施例 5	a-5	16	12	15.7	56.9	5.9	21.6	80	0.57	33
實施例 6	a-6	12	15	31.7	27.0	4.8	36.5	85	0.50	30
實施例 7	a-7	11	9	10.4	66.7	6.3	16.7	105	0.47	27
實施例 8	a-8	25	18	10.4	66.7	6.3	16.7	43	0.46	27
實施例 9	a-9	35	5	10.4	66.7	6.3	16.7	75	0.51	30
實施例 10	a-10	16	12	10.4	66.7	6.3	16.7	75	0.55	32
實施例 11	a-11	28	5	0.0	53.8	23.1	23.1	75	0.40	24
比較例 1	a-12	9	6	10.4	66.7	6.3	16.7	115	0.30	18
比較例 2	a-13	6	21	10.4	66.7	6.3	16.7	115	0.24	20
比較例 3	a-14	20	2	0.0	53.8	23.1	23.1	115	0.22	16
比較例 4	a-15	9	19	41.1	9.6	4.1	45.2	75	0.22	18

【0129】由表 1 之結果可知，由本發明之液晶聚酯樹脂所成的薄膜係金屬密著性及拉伸特性優異。

【0130】

實施例 12~23、參考例 1~4

以粗粉碎機將液晶聚酯樹脂粉碎成粉末，對於各液晶聚酯樹脂，以表 2 中所示之量混合酚類(A)及質子性溶劑(B)，進行以下(7)~(9)之評價。還有，各實施例中所用的酚類(A)及質子性溶劑(B)係如以下所示。

(A-1)五氟苯酚(熔點 34°C、沸點 143°C、pKa5.5)

(B-1)鄰氯苯酚(熔點 8°C、沸點 175°C、pKa8.5)

(B-2)間氟苯酚(熔點 8°C、沸點 178°C、pKa9.3)

(B-3)間甲酚(熔點 8°C、沸點 203°C、pKa10.0)

(B-4)六氟異丙醇(熔點-4°C、沸點 59°C、pKa9.3)。

【0131】

(7)溶解性

於比溶劑(A)及溶劑(B)之沸點中任一較低的溫度低 10°C之溫度下，攪拌樹脂粉末與溶劑 24 小時，得到液晶聚酯樹脂組成物。將液晶聚酯樹脂完全溶解成為褐色透明且均勻的溶液者評價為 A，將液晶聚酯樹脂變成褐色透明，但為不均勻的溶液者評價為 B，將液晶聚酯樹脂有溶解殘渣者評價為 C。溶解性優異係依 A、B、C 之順序。

【0132】

(8)製膜性(液狀化溫度、膜厚均勻性)

於上述(7)之評價中，對於 A 或 B 的液晶聚酯樹脂組成物，冷卻到 25°C 為止而使液晶聚酯樹脂組成物固化後，每 10 分鐘升

溫 5°C，測定樹脂組成物液狀化之溫度(液狀化溫度)。液狀化溫度愈低，製膜性愈優異。接著，使用薄膜塗布器，將所得之溶液塗布於鋁箔(12 $\mu\text{m}$  厚)上，於熱板上加熱至液狀化溫度而去除溶劑後，於各液晶聚酯樹脂之熔點-10°C之溫度下進行 1 小時熱處理，製作液晶聚酯樹脂薄膜(平均膜厚 50 $\mu\text{m}$ )。從鋁箔剝離所得之液晶聚酯樹脂薄膜，對於任意的 30 點，使用測微計測定膜厚。對於此 30 點的膜厚，算出(膜厚的標準偏差) $\div$ (平均膜厚)(%)之值。此值愈小，膜厚愈均勻，製膜性愈優異。又，於溶液之黏性低等，不滿平均膜厚 50 $\mu\text{m}$ 時，重複前述溶液塗布與溶劑去除，製作平均膜厚 50 $\mu\text{m}$ 之液晶聚酯樹脂薄膜。

### 【0133】

#### (9)製膜時之裂痕發生

對於已進行上述(7)之評價的液晶聚酯樹脂組成物，使用薄膜塗布器，將所得之溶液塗布於鋁箔(12 $\mu\text{m}$  厚)上，於排氣環境下，在熱板上加熱至在(7)所測定的液狀化溫度+20°C而去除溶劑後，於各液晶聚酯樹脂之熔點-10°C下進行 1 小時熱處理，以平均膜厚成為 50 $\mu\text{m}$ 之方式製作液晶聚酯樹脂薄膜。此時，將發生 1cm 以上的裂痕者評價為 C，將發生小於 1cm 的裂痕者評價為 B，將未發生裂痕者評價為 A，而評價耐龜裂性。耐龜裂性優異係依 A、B、C 之順序。又，於溶液之黏性低等，不滿平均膜厚 50 $\mu\text{m}$ 時，重複前述溶液塗布與溶劑去除，評價成為平均膜厚 50 $\mu\text{m}$ 時之裂痕發生。

【0134】[表 2]

	液晶聚酯樹脂 (A) (重量份)	酚類 (B) (重量份)	質子性溶劑 (C) (重量份)	溶解性	製膜性		製膜時之 裂痕發生
					液狀化溫度(°C)	膜厚均勻性 (%)	
實施例 12	a-1(100)	A-1(720)	B-1(180)	A	70	3	A
實施例 13	a-1(100)	A-1(720)	B-2(180)	A	70	3	A
實施例 14	a-1(100)	A-1(720)	B-3(180)	A	85	7	A
實施例 15	a-1(100)	A-1(1520)	B-4(380)	A	100	12	B
實施例 16	a-5(100)	A-1(720)	B-1(180)	A	60	3	A
實施例 17	a-11(100)	A-1(1520)	B-1(380)	A	90	7	A
實施例 18	a-6(100)	A-1(1520)	B-1(380)	A	50	5	A
實施例 19	a-1(100)	A-1(1520)	B-1(380)	A	50	4	A
實施例 20	a-1(100)	A-1(2700)	B-1(180)	A	50	13	B
實施例 21	a-5(100)	A-1(480)	B-1(120)	A	70	3	A
實施例 22	a-6(100)	A-1(200)	B-1(40)	A	70	6	A
實施例 23	a-1(100)	A-1(720)	B-1(1280)	A	70	13	B
參考例 1	a-1(100)	A-1(1300)	-	A	140	21	C
參考例 2	a-5(100)	A-1(1300)	-	A	130	20	C
參考例 3	a-6(100)	A-1(1300)	-	A	120	22	C
參考例 4	a-11(100)	A-1(2000)	-	A	140	25	C

【0135】根據表 2 之結果，本發明之積層體用液晶聚酯樹脂係藉由使用包含前述酚類(A)及前述質子性溶劑(B)之液晶聚酯樹脂組成物，而可得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜。

[產業上利用之可能性]

【0136】本發明之積層體用液晶聚酯樹脂係在成為薄膜時，金屬密著性或拉伸特性優異。又，藉由本發明之液晶聚酯樹脂組成物，可得到無裂痕且膜厚均勻的薄膜。本發明之積層體係可適用於電器・電子零件或機械零件內之可撓性印刷配線板或硬質印刷配線板等之電路基板及半導體封裝等中使用的積層體。

【符號說明】

無。

## 【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種液晶聚酯樹脂，其係積層體用液晶聚酯樹脂，其於藉由凝膠滲透層析法/光散射法所測定的絕對分子量之分子量分布中，相對於總波峰面積 100%，絕對分子量 10000 以下的部分之面積分率為 12~40%，且絕對分子量 50000 以上的部分之面積分率為 3~17%；該液晶聚酯樹脂包含來自芳香族羧基羧酸的結構單元、來自芳香族二羧酸的結構單元及來自芳香族二醇的結構單元。

【第 2 項】如請求項 1 之液晶聚酯樹脂，其中該液晶聚酯樹脂係相對於液晶聚酯樹脂的全部結構單元 100 莫耳%，來自芳香族羧基羧酸的結構單元與來自對苯二甲酸的結構單元之合計為 60~100 莫耳%的液晶聚酯樹脂。

【第 3 項】如請求項 1 或 2 之液晶聚酯樹脂，其中該液晶聚酯樹脂係相對於液晶聚酯樹脂的全部結構單元 100 莫耳%，包含 3~40 莫耳%的來自碳數 2~4 之脂肪族二醇的結構單元。

【第 4 項】如請求項 1 或 2 之液晶聚酯樹脂，其中該液晶聚酯樹脂係相對於液晶聚酯樹脂的全部結構單元 100 莫耳%，包含 15~80 莫耳%的來自芳香族羧基羧酸的結構單元、3~20 莫耳%的來自芳香族二醇的結構單元、7~40 莫耳%的來自芳香族二羧酸的結構單元。

【第 5 項】一種液晶聚酯樹脂組成物，其係含有如請求項 1 至 4 中任一項之液晶聚酯樹脂及溶劑之液晶聚酯樹脂組成物，相對於 100 重量份的該液晶聚酯樹脂，含有 100~10000 重量份的該溶劑。

【第 6 項】如請求項 5 之液晶聚酯樹脂組成物，其中作為該溶

劑，相對於 100 重量份的該液晶聚酯樹脂，含有 50~3000 重量份的鍵結至苯環的氫原子 3 個以上被取代成氟原子之苯酚(A)與 1~1500 重量份的熔點為 30°C 以下且酸解離常數(pKa)為 4~12 之質子性溶劑(B)。

【第 7 項】如請求項 6 之液晶聚酯樹脂組成物，其中該質子性溶劑(B)係酚類。

【第 8 項】如請求項 7 之液晶聚酯樹脂組成物，其中該質子性溶劑(B)係由鄰氟苯酚、間氟苯酚、鄰氯苯酚、鄰溴苯酚、4-氯-2-氟苯酚、2-氯-4-氟苯酚及 3,5-雙(三氟甲基)苯酚所選擇出的至少 1 個以上之化合物。

【第 9 項】如請求項 5 至 8 中任一項之液晶聚酯樹脂組成物，其在溫度 100°C 以下為液狀。

【第 10 項】一種液晶聚酯樹脂薄膜，其包含如請求項 1 至 4 中任一項之液晶聚酯樹脂。

【第 11 項】一種積層體，其係積層有支撐體及樹脂層之積層體，於包含如請求項 1 至 4 中任一項之液晶聚酯樹脂的樹脂層之至少一面，積層有支撐體。

【第 12 項】如請求項 11 之積層體，其中該支撐體係金屬箔。

【第 13 項】一種積層體之製造方法，其係將如請求項 5 至 9 中任一項之液晶聚酯樹脂組成物塗布於支撐體上後，去除溶劑。

【第 14 項】如請求項 13 之積層體之製造方法，其中該支撐體係金屬箔。

【第 15 項】一種液晶聚酯樹脂薄膜之製造方法，其係藉由從經由如請求項 13 或 14 之方法所得之積層體中，去除支撐體而得到液晶聚酯樹脂薄膜。