



(21) 申請案號：112138429 (22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 06 日  
(51) Int. Cl. : C08J5/18 (2006.01) B32B15/08 (2006.01)  
B32B37/12 (2006.01)  
(30) 優先權：2022/10/06 日本 2022-161782  
(71) 申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)  
日本  
(72) 發明人：有本紀久雄 ARIMOTO, KIKUO (JP)；高崎真一 TAKASAKI, SHINICHI (JP)；東  
鄉溪都 TOGO, KEITO (JP)  
(74) 代理人：王彥評；賴碧宏  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 28 頁

## (54) 名稱

熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法

## (57) 摘要

一種熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係利用在熔融時將表現出光學各向異性的液晶聚合物從環狀的模具熔融擠出成管狀，一邊冷卻該管狀的熔融物一邊對其內部空間供給氣體而使其膨脹藉此形成氣泡，並將該氣泡一邊摺疊成片狀一邊引出之吹塑製膜法，其中藉由利用設置在氣泡形成區域之外周側的加熱手段加熱前述氣泡，在從前述模具的出口至前述氣泡的霜線(frost line)的高度  $hf$ 、與從前述模具的出口至前述加熱手段之上端的高度  $ht$  之比  $hf/ht$  為 50% 以上 100% 以下的狀態下一邊加溫一邊進行前述氣泡的引出，製造分子配向度 SOR 為 0.8 ~ 1.5 的熱塑性液晶聚合物薄膜。

A method for producing a thermoplastic liquid crystal polymer film by an inflation film forming method, comprising:

melting liquid crystal polymer which exhibits optical anisotropy in a molten state and extruding molten polymer from an annular die to form a tubular melt; forming a bubble by introducing gas into an interior space of the tubular melt thereby expanding the tubular melt; and pulling up the bubble while folding the bubble into a sheet shape,

wherein the method comprising pulling up the bubble while heating the bubble by a heating unit disposed to outer circumference of the bubble forming region such that a height  $hf$  from a die-lip of the annular die to a frost line level of the bubble and a height  $ht$  from the die-lip to an upper end of the heating unit are controlled to have a ratio  $hf/ht$  of 50 to 100%, and thereby producing a thermoplastic liquid crystal polymer film having a molecular orientation degree SOR of 0.8 to 1.5.



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法

### 【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING THERMOPLASTIC LIQUID  
CRYSTAL POLYMER FILM

### 【中文】

一種熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係利用在熔融時將表現出光學各向異性的液晶聚合物從環狀的模具熔融擠出成管狀，一邊冷卻該管狀的熔融物一邊對其內部空間供給氣體而使其膨脹藉此形成氣泡，並將該氣泡一邊摺疊成片狀一邊引出之吹塑製膜法，其中藉由利用設置在氣泡形成區域之外周側的加熱手段加熱前述氣泡，在從前述模具的出口至前述氣泡的霜線(frost line)的高度  $h_f$ 、與從前述模具的出口至前述加熱手段之上端的高度  $h_t$  之比  $h_f/h_t$  為 50%以上 100%以下的狀態下一邊加溫一邊進行前述氣泡的引出，製造分子配向度 SOR 為 0.8~1.5 的熱塑性液晶聚合物薄膜。

### 【英文】

A method for producing a thermoplastic liquid crystal polymer film by an inflation film forming method, comprising:

melting liquid crystal polymer which exhibits optical anisotropy in a molten state and extruding molten polymer from an annular die to form a tubular melt; forming a

bubble by introducing gas into an interior space of the tubular melt thereby expanding the tubular melt; and pulling up the bubble while folding the bubble into a sheet shape,

wherein the method comprising pulling up the bubble while heating the bubble by a heating unit disposed to outer circumference of the bubble forming region such that a height  $h_f$  from a die-lip of the annular die to a frost line level of the bubble and a height  $h_t$  from the die-lip to an upper end of the heating unit are controlled to have a ratio  $h_f/h_t$  of 50 to 100%, and thereby producing a thermoplastic liquid crystal polymer film having a molecular orientation degree SOR of 0.8 to 1.5.

**【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】

熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法

### 【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING THERMOPLASTIC LIQUID  
CRYSTAL POLYMER FILM

### 【技術領域】

【0001】本案係主張 2022 年 10 月 6 日申請的日本特願 2022-161782 號的優先權，並藉由參照引用其全體作為本申請的一部分。

【0002】本發明係關於能形成光學各向異性的熔融相之熱塑性聚合物(以下，將其簡稱為熱塑性液晶聚合物)或由包含該熱塑性液晶聚合物的聚合物組成物而成的薄膜之製造方法。

### 【先前技術】

【0003】近年來，電子/電氣領域中對於設備的小型化/輕量化的要求越來越強烈，而需要厚度均勻且電氣特性、機械特性等優異之絕緣用薄膜。然而，以往的絕緣用薄膜的原料之聚醯亞胺、聚對苯二甲酸乙二酯等雖可得到厚度均勻的薄膜，但是不僅在高頻區域的電氣特性不充分，而且尤其存在起因於吸濕性高而電氣特性惡化、產生大尺寸變化的問題，而難以實現滿足上述要求的薄膜。

【0004】相對於此，熱塑性液晶聚合物由於顯示優異的電氣特性、低尺寸變化率、高耐熱性、化學安定性

等，而在電子/電氣領域中為有用的。作為簡便地製造由此熱塑性液晶聚合物而成的薄膜的方法，已提案有利用吹塑成形法的製造方法。吹塑成形中，對從環狀的模具擠出的熱塑性樹脂吹入空氣形成氣泡，並引出此氣泡以進行成膜。此時，產生朝引出方向的拉伸、與因朝氣泡的直徑方向的膨脹所引起之朝圓周方向的拉伸，而薄膜被雙軸拉伸。熱塑性液晶聚合物薄膜雖具有容易各向異性地分子配向的特性，但正在研究利用吹塑成形的雙軸拉伸，而各向同性地控制分子配向度的方法。例如，專利文獻 1(日本專利第 4632558 號說明書)中記載了一種吹塑成膜裝置，其特徵係吹塑成膜裝置中具備：測定氣泡的橫向拉伸倍率的變化量的氣泡直徑測定裝置、測定薄膜的分子配向度的分子配向度測定裝置、與根據所測定之氣泡的橫向拉伸倍率與分子配向度來調整供給至氣泡內的空氣而控制氣泡直徑的調節器。

【0005】已研究了各種在吹塑成形時控制氣泡形狀的方法。例如專利文獻 2(日本特開平 5-286032)係記載了一種吹塑薄膜成形裝置，其特徵係在將熱塑性樹脂從具有環狀狹縫的鑄模擠出，在內壓下使其膨脹並且冷卻固化後連續地捲繞的吹塑薄膜成形裝置中，設置有用以在鑄模與從鑄模擠出之熔融樹脂氣泡快速地膨脹的位置之間從該氣泡的周圍加熱其表面的手段。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1]日本專利第 4632558 號說明書

[專利文獻 2]日本特開平 5-286032 號公報

**【發明內容】**

[發明欲解決之課題]

**【0007】**近年來熱塑性液晶聚合物薄膜的需求不斷增加，而要求提高生產性。為了提高吹塑成形的薄膜生產性，可考慮增大模具的直徑以生產大直徑的薄膜，但在用以往的方法僅增大模具的直徑之情況下，由於熔融薄膜的固化所形成之圓筒狀的氣泡會下垂到下方，而有分子配向的控制成為困難的問題。如專利文獻 1 所記載的僅控制供給至氣泡內的空氣，要解決該問題是困難。

**【0008】**專利文獻 2 係記載了藉由設置在鑄模與氣泡急速膨脹的位置(頸部)之間的加熱手段來加熱氣泡表面，緩和熔體破裂，從而在低溫下的擠出與在高速下的引出成為可能，但是該技術的目的係提高由在比較低的溫度下熔融的聚乙烯等製成之薄膜的透明性。熱塑性液晶聚合物由於在熔融時在極低的剪切速度下熔融黏度會降低，因此形成氣泡的融化行為變得與聚乙烯大不相同。

**【0009】**有鑑於上述情事，本發明的目的係提供一種熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係在藉由吹塑成膜法製造熱塑性液晶聚合物薄膜時，即使在從口徑大的模具擠出以提高氣泡的生產性之情況下，也能藉由雙軸拉伸實現所期望的分子配向度。

[用以解決課題之手段]

【0010】本發明可包含以下的態樣。

第 1 態樣係一種熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係利用在熔融時將表現出光學各向異性的液晶聚合物(以下，稱為熱塑性液晶聚合物)從環狀的模具熔融擠出成管狀，一邊冷卻該管狀的熔融物一邊對其內部空間供給氣體而使其膨脹藉此形成氣泡，並將該氣泡一邊摺疊成片狀一邊引出之吹塑製膜法的熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，

其特徵係藉由設置在氣泡形成區域之外周側的利用(例如面狀的)加熱手段加熱前述氣泡，在從前述模具的出口至前述氣泡的霜線(frost line)的高度  $h_f$ 、與從前述模具的出口至前述加熱手段之上端的高度  $h_t$  之比  $h_f/h_t$  為 50%以上 100%以下的狀態下一邊加溫一邊進行前述氣泡的引出，

製造分子配向度 SOR 為 0.8~1.5 的液晶聚合物薄膜。

【0011】第 2 態樣可為一種方法，其係在上述第 1 態樣的熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法中，於高度方向上，使用被分割成至少二段區間的前述加熱手段，在各區間個別地進行溫度控制。

【0012】第 3 態樣可為一種方法，其係在上述第 1 或第 2 態樣的熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法中，將前述熱塑性液晶聚合物從前述模具擠出後至在霜線中固化為止的時間設為 3 秒以上。

【0013】第 4 態樣可為一種方法，其係在上述第 1 至

第 3 中任一態樣的熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法中，將前述氣泡的霜線的高度設為 0.4m 以上 3.0m 以下。

【0014】第 5 態樣可為一種方法，其係在上述第 1 至第 4 中任一態樣的熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法中，將前述氣泡的霜線的氣泡直徑設為 300mm 以上。

【0015】第 6 態樣可為一種方法，其係在上述第 1 至第 5 中任一態樣的熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法中，從前述模具共擠出包含由前述熱塑性液晶聚合物構成之層的多個熱塑性樹脂層的積層體以形成由該積層體而成的氣泡，從藉由引出該氣泡所製造的積層薄膜剝離前述液晶聚合物薄膜。

[發明之效果]

【0016】根據本發明，即使在從口徑大的模具擠出樹脂以提高氣泡的生產性之情況下，亦可控制吹塑成形的雙軸拉伸，可高生產性地提供具有所期望的分子配向度之熱塑性液晶聚合物薄膜。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖 1 為表示本發明之方法中所使用的吹塑薄膜製造裝置之一例的概略側視圖。

圖 2 為表示圖 1 所示之吹塑薄膜製造裝置的加熱手段附近之構成的示意剖面圖。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0018】本發明之熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法係一種熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係利用在熔融時將表現出光學各向異性的液晶聚合物(以下，稱為熱塑性液晶聚合物)從環狀的模具熔融擠出成管狀，一邊冷卻該管狀的熔融物一邊對其內部空間供給氣體而使其膨脹藉此形成氣泡，並將該氣泡一邊摺疊成片狀一邊引出之吹塑製膜法的液晶聚合物薄膜之製造方法，其特徵係藉由利用設置在氣泡形成區域之外周側的加熱手段加熱前述氣泡，在從前述模具的出口至前述霜線的高度(霜線高度) $h_f$ 、與從前述模具的出口至前述加熱手段之上端的高度 $h_t$ 之比 $h_f/h_t$ 為50%以上100%以下的狀態下一邊加溫一邊進行前述氣泡的引出，而製造分子配向度SOR為0.8~1.5的液晶聚合物薄膜。

【0019】發明人等為了解決上述的課題而專心一意研究，結果發現了在以往所使用的熱塑性液晶聚合物薄膜之製造裝置中，僅將模具的直徑大型化，則不會形成與以往的製法相似之形狀的氣泡，霜線高度相對於氣泡直徑的比變小，藉由吹塑成形所伴隨的雙軸拉伸來控制分子配向度變得困難，又在某些情況下，固化的氣泡會垂下並與模具、氣環接觸，而使成膜本身變得困難，以往所使用的僅將氣泡保溫的方法或將氣泡部分地加熱的方法難以解決此問題，進而完成了本發明。

【0020】首先，參照圖1、2來說明本發明中可使用的吹塑薄膜製造裝置10的構成。此外，各圖式為示意的概略圖，各部分的尺寸比並非限制實際裝置的尺寸

比。

【0021】圖 1 為表示本發明之方法中可使用的吹塑薄膜製造裝置 10 的構成之概略側視圖。吹塑薄膜製造裝置 10 具備將熱塑性樹脂熔融擠出的擠出手段(擠出機)1，擠出手段的擠出口設置有環狀的模具 2。從模具 2 擠出的熔融樹脂中吹入空氣而形成氣泡 3，固化的氣泡 3 被因應需要所設置的導板 4 壓碎後，通過夾送輥 5，由 1 根以上的輥 R 運送，並由捲繞手段 6 捲繞。本發明的吹塑薄膜製造裝置 10 係在比模具 2 更上方的部分，具備從外周向氣泡 3 吹入空氣的氣環 7、與加熱氣泡 3 的加熱手段 8。

【0022】圖 2 為用以說明吹塑薄膜製造裝置 10 的模具 2 附近之構成的概略剖面圖。熔融的熱塑性液晶聚合物係從環狀模具 2 的環狀的模唇(間隙)2a 擠出，於其間從空氣吹入口 2b(通風手段)吹入空氣，形成圓筒狀的氣泡 3。熔融樹脂薄膜從模唇 2a(直徑 D)至一定高度 hc 形成圓筒狀部 3a，但之後會由於吹入的空氣而膨脹，在擴徑部 3b 一邊擴大半徑一邊冷卻，在霜線 F 的高度 hf 固化，在其上方的直胴部 3c 形成圓筒狀的固相薄膜。

【0023】本實施形態的裝置中，在模具 2 起的出口附近的高度設置有氣環 7，為了空氣冷卻，而向圓筒部 3a 的基部吹入空氣，加熱手段 8 係設置在氣環 7 的上方。加熱手段 8 可為一段，但本實施形態中，分成下段的第 1 加熱區間 I 與上段的第 2 加熱區間 II，各自以不同的溫度加熱氣泡 3。例如，加熱圓筒部 3a 與擴徑部 3b

的下部之第 1 加熱區間 I，較佳為以比熱塑性液晶聚合物的熔點  $T_m$  低  $20\sim 60^\circ\text{C}$  的溫度、例如比  $T_m$  低  $20\sim 40^\circ\text{C}$  的溫度加熱氣泡 3，從擴徑部 3b 的上部加熱至霜線 F 之上的第 2 加熱區間 II，較佳為以比熱塑性液晶聚合物的熔點  $T_m$  低  $40\sim 100^\circ\text{C}$  的溫度、例如比  $T_m$  低  $60\sim 100^\circ\text{C}$  的溫度左右加熱氣泡 3。雖未圖示，但可以將加熱手段 8 分成三個以上的區間，從下段的區間至上段的區間一邊降低加熱溫度一邊進行氣泡 3 的加熱。加熱手段 8 係以在該加熱手段 8 包圍的區域內收納圓筒狀部 3a、擴徑部 3b、及直胴部 3c 的一部分的方式形成氣泡者，較佳係將霜線高度  $h_f$  控制在從模具 2 的出口至加熱手段 8 之上端的高度  $h_t$  的  $50\sim 100\%$ 、較佳為  $60\sim 95\%$  的高度。此處，所謂的霜線高度  $h_f$  係指作為從模具 2 的出口至霜線 F 的高度所測定之至霜線 F 為止的氣泡長度。又，從模具 2 的出口至霜線高度  $h_f$  的熔融狀態的氣泡 3 之中，較佳係高度方向上  $90\sim 99\%$ 、較佳為  $93\sim 97\%$  的部分形成在加熱手段 8 的下端 8a 至上端 8b 之間。亦即，熔融狀態的氣泡 3 之中，在高度方向上被加熱之部分的長度  $h_m$ 、與霜線高度之比  $h_m/h_f$  較佳係成為上述的比例。

【0024】在上述說明的裝置中，加熱手段(加熱裝置)8 只要能在各區間從外周大致均等地加熱氣泡，則沒有特別限定。例如，可以是在相對於氣泡 3 的引出軸以圓形、多角形等軸對稱的橫剖面形狀配置的放熱板(例如，鐵板等的金屬板)的背面，配置鑄入式加熱器、高

耐熱樣式的橡膠加熱器等的面狀發熱體者；或者也可以是在以軸對稱的橫剖面形狀配置的隔熱構件的內面側配置面狀發熱體者、在軸對稱配置的柱狀發熱體的背面配置熱反射板者。又，可使加熱手段 8 的內部尺寸在圓筒上部 3a 的周圍與擴徑部 3b 的周圍變化。

【0025】如上所述，本發明係藉由一邊加熱熔融狀態之氣泡的周圍一邊進行薄膜的引出，使在霜線 F 固化為止的時間變得比非加熱的情況還長，從而控制氣泡 3 的形狀。例如，根據本發明的方法，從模具 2 擠出之熔融樹脂在霜線 F 固化為止的時間可設為 3 秒以上，視情況可設為 10 秒以上。此時間的上限可為 15 秒左右。

【0026】本發明的方法中，即使在形成了大直徑氣泡的情況下，亦可將薄膜的分子配向度控制在期望的水平。根據本發明，例如可將氣泡 3 的霜線 F 的高度 hf 設為 0.4m 以上、或者 1.0m 以上。然而，若使霜線高度 hf 過大，則裝置會大型化，因此霜線高度 hf 設為 3.0m 以下左右較為妥當。

【0027】本發明的方法中，可將霜線 F 中的氣泡直徑設為 300mm 以上，例如 1000mm 以上，可視情況設為 3000mm。在實際的裝置設計上，氣泡直徑設為 3000mm 以下較為妥當。

【0028】在上述說明的方法中，可製造由熱塑性液晶聚合物而成之單層的薄膜，但也可以將由熱塑性液晶聚合物與其他樹脂、或者熔點不同的熱塑性液晶聚合物而成之熔融狀態的積層體從模具 2 共擠出，依照上述的

熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法將積層薄膜予以成膜後，將熱塑性液晶聚合物薄膜剝離。此時，例如可將三層構造之積層薄膜的兩面設為熱塑性液晶聚合物薄膜，並在成膜後從芯膜剝離。藉此，可進一步提高熱塑性液晶聚合物薄膜的生產性。

### 【0029】

(熱塑性液晶聚合物)

本發明之製造方法中所使用的熱塑性液晶聚合物係由能夠熔融成形的液晶性聚合物形成。此熱塑性液晶聚合物係能夠形成光學各向異性的熔融相的聚合物，只要是能夠熔融成形的液晶性聚合物，則對於其化學構成沒有特別限定，可列舉例如熱塑性液晶聚酯、或於其中導入有醯胺鍵的熱塑性液晶聚酯醯胺等。

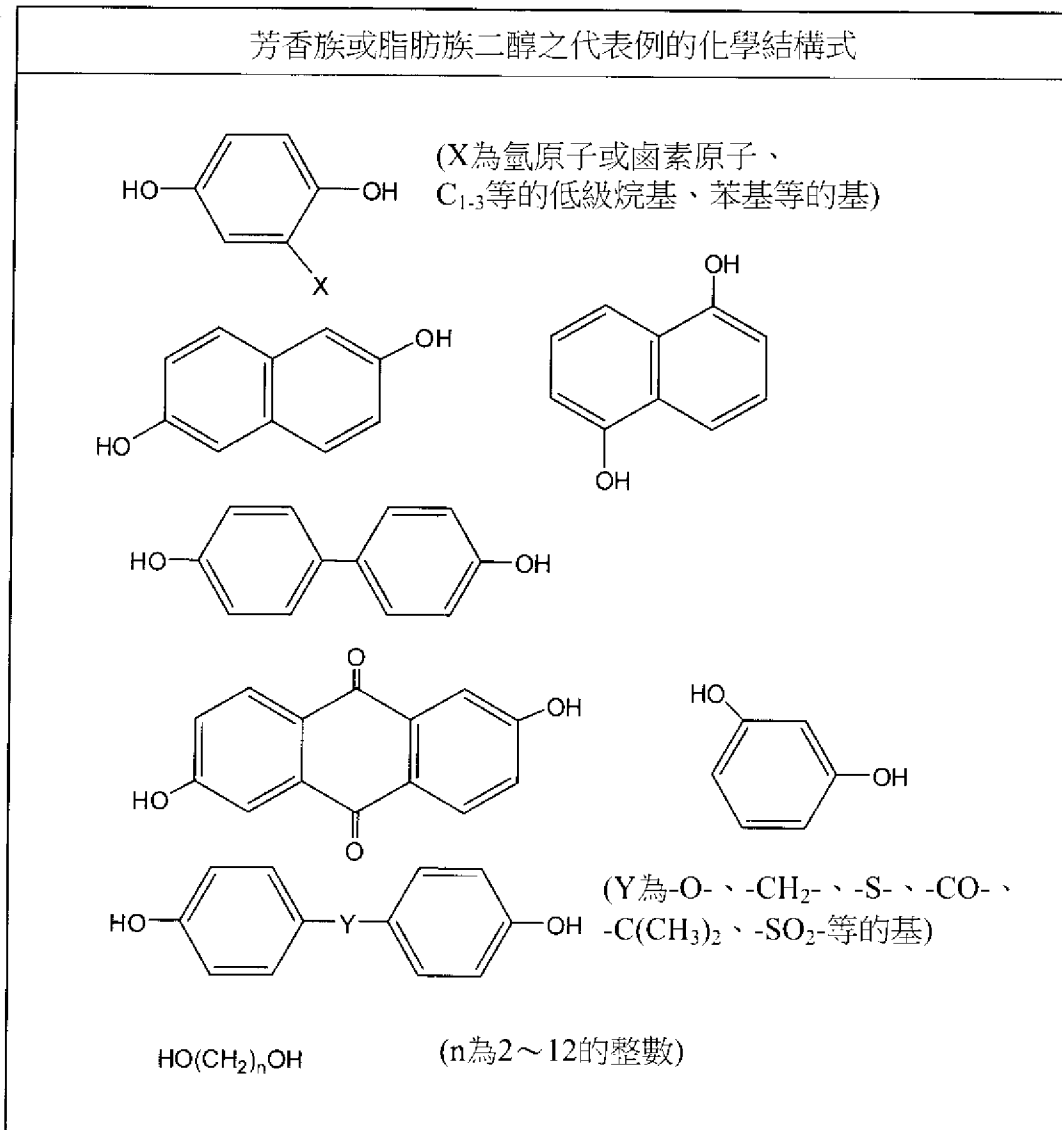
【0030】又，熱塑性液晶聚合物亦可為在芳香族聚酯或芳香族聚酯醯胺中，進一步導入有醯亞胺鍵、碳酸酯鍵、碳二亞胺鍵或三聚異氰酸酯鍵等源自異氰酸酯的鍵結等的聚合物。

【0031】就本發明中所使用的熱塑性液晶聚合物之具體例而言，可列舉由以下例示的分類成(1)至(4)之化合物及其衍生物所導出之公知的熱塑性液晶聚酯及熱塑性液晶聚酯醯胺。但是，為了形成能夠形成光學各向異性的熔融相之聚合物，當然在各種原料化合物的組合中存在適當的範圍。

### 【0032】

(1)芳香族或脂肪族二醇(代表例係參照表1)

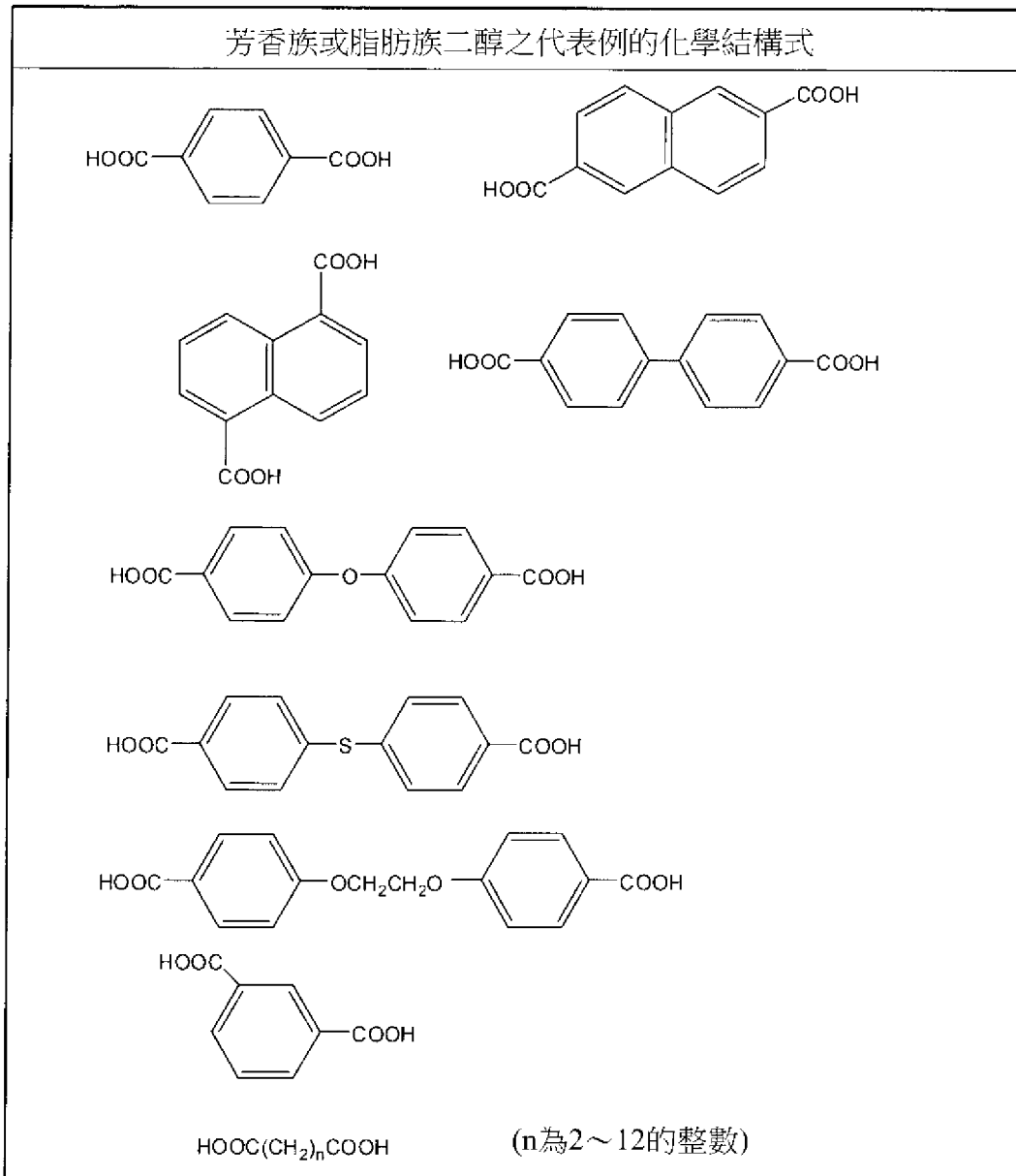
[表 1]



## 【 0033 】

(2) 芳香族或脂肪族二羧酸 (代表例係參照表 2)

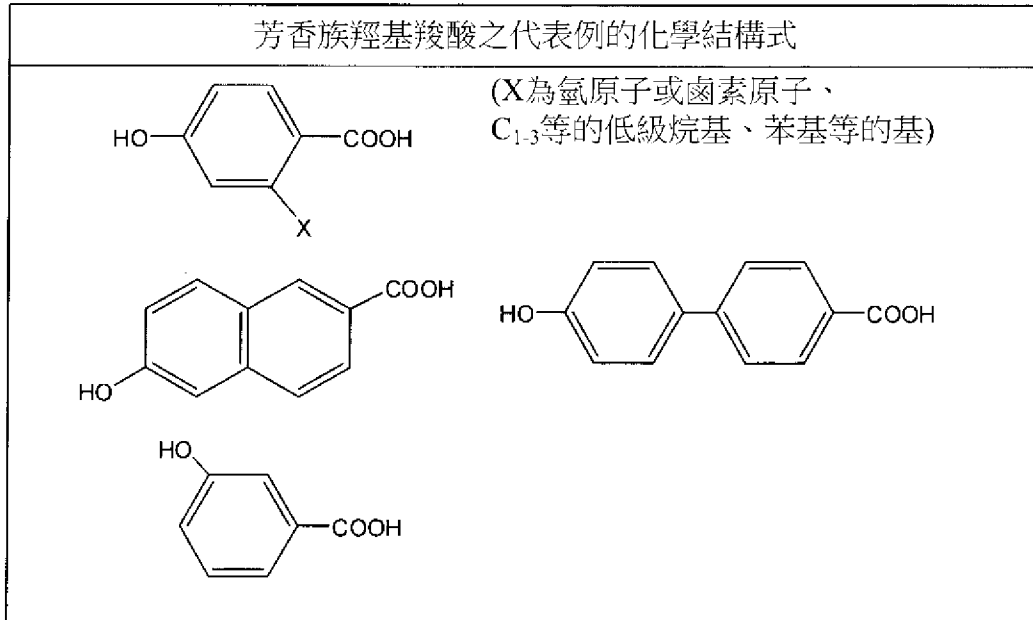
[表 2]



## 【 0034 】

(3) 芳香族羧基酸 (代表例係參照表 3)

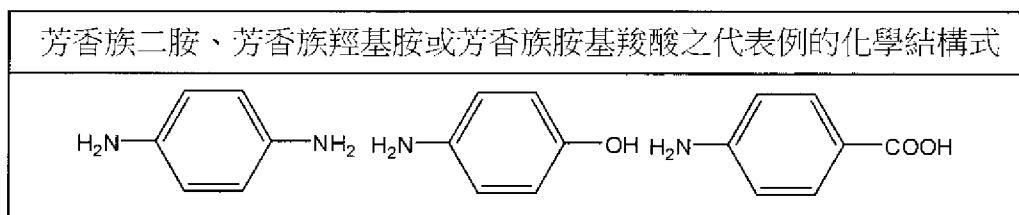
[表 3]



## 【 0035 】

(4) 芳香族二胺、芳香族羧基胺或芳香族胺基羧酸 (代表例係參照表 4)

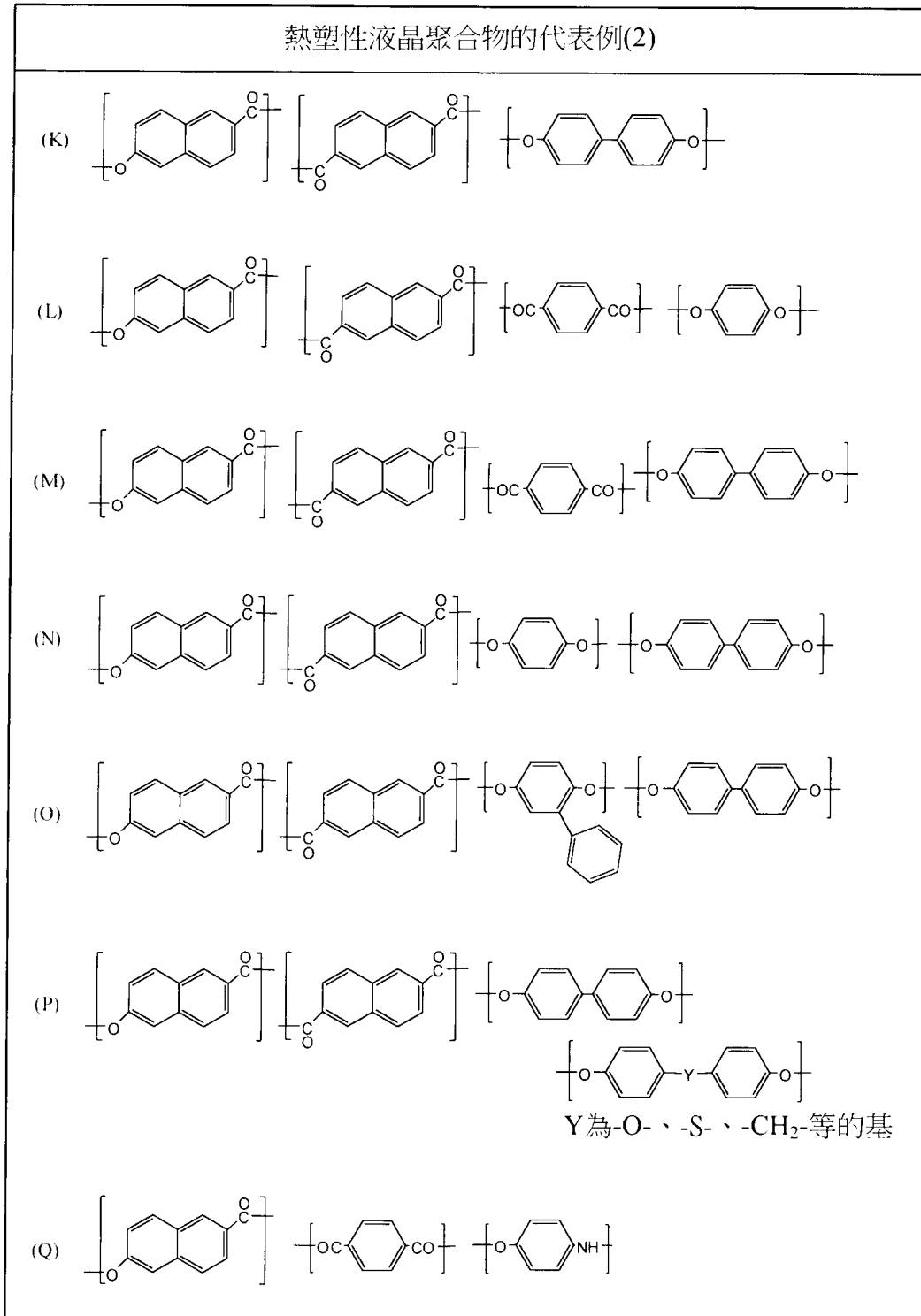
[表 4]



【 0036 】 作為由此等原料化合物所得之熱塑性液晶聚合物的代表例，可列舉具有表 5 及 6 所示之結構單元的共聚物。



[表 6]



【0038】此等共聚物之中，較佳為至少包含對羥基苯甲酸及/或 6-羥基-2-萘甲酸作為重複單元的聚合物，特佳為 (i) 包含對羥基苯甲酸與 6-羥基-2-萘甲酸之重複

單元的共聚物、或(ii)包含選自由對羥基苯甲酸及 6-羥基-2-萘甲酸所構成之群組中的至少一種的芳香族羥基羧酸、至少一種的芳香族二醇、與至少一種的芳香族二羧酸之重複單元的共聚物。

【0039】例如，(i)的共聚物中，在熱塑性液晶聚合物至少包含對羥基苯甲酸與 6-羥基-2-萘甲酸之重複單元的情況，重複單元(A)的對羥基苯甲酸、與重複單元(B)的 6-羥基-2-萘甲酸之莫耳比(A)/(B)，在熱塑性液晶聚合物中，期望為(A)/(B) = 10/90 ~ 90/10 左右，更佳可為(A)/(B) = 15/85 ~ 85/15 左右，進一步較佳可為(A)/(B) = 20/80 ~ 80/20 左右。

【0040】又，在(ii)的共聚物之情況，選自由對羥基苯甲酸及 6-羥基-2-萘甲酸所構成之群組中的至少一種的芳香族羥基羧酸(C)、選自由 4,4'-二羥基聯苯、氫醌、苯基氫醌、及 4,4'-二羥基二苯基醚所構成之群組中的至少一種的芳香族二醇(D)、與選自由對苯二甲酸、間苯二甲酸及 2,6-萘二羧酸所構成之群組中的至少一種的芳香族二羧酸(E)在熱塑性液晶聚合物中的各重複單元之莫耳比，可為芳香族羥基羧酸(C)：前述芳香族二醇(D)：前述芳香族二羧酸(E) = (30 ~ 80)：(35 ~ 10)：(35 ~ 10)左右，更佳可為(C)：(D)：(E) = (35 ~ 75)：(32.5 ~ 12.5)：(32.5 ~ 12.5)左右，進一步較佳可為(C)：(D)：(E) = (40 ~ 70)：(30 ~ 15)：(30 ~ 15)左右。

【0041】又，芳香族羥基羧酸(C)之中源自 6-羥基-2-萘甲酸的重複單元之莫耳比率，例如可為 85 莫耳%以

上，較佳可為 90 莫耳%以上，更佳可為 95 莫耳%以上。芳香族二羧酸(E)之中源自 2,6-萘二羧酸的重複單元之莫耳比率，例如可為 85 莫耳%以上，較佳可為 90 莫耳%以上，更佳可為 95 莫耳%以上。

【0042】又，芳香族二醇(D)可為源自選自由氫醌、4,4'-二羥基聯苯、苯基氫醌、及 4,4'-二羥基二苯基醚所構成之群組中的互相不同之兩種芳香族二醇的重複單元(D1)與(D2)，在該情況下，兩種芳香族二醇之莫耳比可為  $(D1)/(D2) = 23/77 \sim 77/23$ ，更佳可為  $25/75 \sim 75/25$ ，進一步較佳可為  $30/70 \sim 70/30$ 。

【0043】又，源自芳香族二醇的重複結構單元與源自芳香族二羧酸的重複結構單元之莫耳比，較佳為  $(D)/(E) = 95/100 \sim 100/95$ 。若脫離此範圍，會有聚合度不增加而機械強度降低的傾向。

【0044】此外，所謂能形成本發明中所稱光學各向異性的熔融相，例如可以藉由將試料放置在加熱台，在氮氣環境下升溫加熱，觀察試料的透射光來認定。

【0045】就熱塑性液晶聚合物而言較佳者，係熔點(以下，稱為  $T_{m0}$ )例如為  $200 \sim 360^\circ\text{C}$ 之範圍者，較佳為  $240 \sim 350^\circ\text{C}$ 之範圍者，進一步較佳為  $T_{m0}$  為  $260 \sim 330^\circ\text{C}$ 者。此外，熔點可使用差示掃描熱量計，觀察熱塑性液晶聚合物試樣的熱行為而得到。亦即，將以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度進行升溫使熱塑性液晶聚合物試樣完全熔融後，以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度將熔融物冷卻至  $50^\circ\text{C}$ ，再度以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升溫後出現的吸熱波峰的位置，作為熱塑性液晶

聚合物試樣的熔點而求得。

【0046】在不損及本發明的效果之範圍內，前述熱塑性液晶聚合物中可添加聚對苯二甲酸乙二酯、改質聚對苯二甲酸乙二酯、聚烯烴、聚碳酸酯、聚芳酯、聚醯胺、聚苯硫醚、聚醚醯酮、氟樹脂等的熱塑性聚合物、各種添加劑、填充劑等。

【0047】

(熱塑性液晶聚合物薄膜)

在藉由吹塑法將這樣的樹脂擠出成形時，可以預定的拉伸比(相當於 MD 方向的拉伸倍率)及吹塑比(相當於 TD 方向的拉伸倍率)，對於從環狀的模具熔融擠出的圓筒狀片材進行拉伸而製膜。

【0048】這樣的擠出成形的拉伸倍率，作為 MD 方向的拉伸倍率(或拉伸比)，例如可為 1.0~10 左右，較佳可為 1.2~7 左右，進一步較佳可為 1.3~7 左右。又，作為 TD 方向的拉伸倍率(或吹塑比)，例如可為 1.5~20 左右，較佳可為 2~15 左右，進一步較佳可為 2.5~14 左右。藉由本發明的方法，藉由一邊加熱熔融氣泡的周圍一邊進行吹塑薄膜的成膜，能夠利用所期望的拉伸比、吹塑比進行控制。

【0049】藉由以本發明的方法製造熱塑性液晶聚合物薄膜，可將液晶聚合物薄膜的分子配向度 SOR 控制在 0.8~1.5 之範圍。分子配向度 SOR 較佳為 0.9~1.3，進一步較佳為 1.0~1.2，特佳可為 1.0~1.1。此處，所謂分子配向度 SOR(Segment Orientation Ratio(節段定位

率))，係指針對構成分子之節段之賦予分子配向的程度之指標，且為考慮物體厚度之數值。

【0050】於分子配向度的測定，係在微波分子配向度測定機中，將液晶聚合物薄膜以薄膜面垂直於微波的進行方向的方式插入微波共振波導管中，測定穿透該薄膜之微波的電場強度(微波穿透強度)。然後，根據此測定值，由下式算出  $m$  值(稱為折射率)。

$$m = (Z_0 / \Delta z) \times [1 - v_{\max} / v_0]$$

此處， $Z_0$  為裝置常數， $\Delta z$  為物體的平均厚度， $v_{\max}$  為使微波的振動數變化時，賦予最大的微波穿透強度的振動數， $v_0$  為平均厚度為零時(亦即無物體時)的賦予最大微波穿透強度的振動數。

【0051】其次，將相對於微波的振動方向之物體的旋轉角為  $0^\circ$  時，也就是說將微波的振動方向、與物體的分子配向最佳的方向且賦予最小微波穿透強度之方向一致時的  $m$  值設為  $m_0$ ，並將旋轉角為  $90^\circ$  時的  $m$  值設為  $m_{90}$ ，藉由  $m_0/m_{90}$  來算出分子配向度  $SOR$ 。

【0052】可根據需要，進行公知或慣用的熱處理，來調整熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點及/或熱膨脹係數。熱處理條件可根據目的適當設定，例如，相對於熱塑性液晶聚合物的熔點( $T_{m0}$ )，藉由在  $(T_{m0}-10)^\circ\text{C}$  以上(例如， $(T_{m0}-10) \sim (T_{m0}+30)^\circ\text{C}$  左右，較佳為  $(T_{m0}) \sim (T_{m0}+20)^\circ\text{C}$  左右)加熱數小時，可使熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點( $T_m$ )提升。

【0053】熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點( $T_m$ )例如可

為 270~380°C，較佳可為 280~370°C 之範圍者。此外，熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點 ( $T_m$ ) 可與熱塑性液晶聚合物的熔點  $T_{m0}$  同樣地，使用差示掃描熱量計而求得。

【0054】熱塑性液晶聚合物薄膜的厚度可根據用途而適當設定，例如若考慮到用於多層電路基板之絕緣層的材料，可為 10~500 $\mu\text{m}$ ，較佳可為 15~250 $\mu\text{m}$ ，更佳可為 25~180 $\mu\text{m}$ 。

[實施例]

【0055】使用圖 2 所示之吹塑薄膜製造裝置，針對熔點不同的熱塑性液晶聚合物，比較例中一邊以 1 段或僅保溫不加熱一邊製作吹塑薄膜，實施例中一邊進行 2 段、或 3 段的溫度控制一邊製作吹塑薄膜。模具係使用模唇的直徑為 200mm 之物。於下述表示各實施例與比較例的條件。表中  $hf/ht$  為霜線高度  $hf$ 、與至加熱手段 8 之上端的高度  $ht$  之比， $hf/hm$  為霜線高度  $hf$ 、與熔融氣泡之加熱區域的長度(高度方向的長度) $hm$  之比。

【0056】[表 7]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
熔點(°C)	280	325	310	280	280
加熱區間(°C)	2 段 (260/220)	2 段 (290/260)	3 段 (280/240/220)	無	1 段 (260)
hf(m)	0.7	1.5	2.0	0.3	0.7
hf/ht(%)	91	83	91	-	125
hm/hf(%)	96	95	96	-	97
SOR	1.2	1.1	1.1	-	1.6
外觀	良好	良好	良好	成膜失敗	皺褶

【0057】依照本發明的方法，在從模具的出口至霜線的高度  $hf$ 、與從模具的出口至加熱手段之上端的高度

ht 之比  $hf/ht$  為 50%以上 100%以下的狀態下一邊加溫一邊製作吹塑薄膜之實施例 1~3 中，得到了分子配向度被良好地控制，且外觀上也沒有皺褶的薄膜。另一方面，比較例 1 中，以隔熱材包圍熔融氣泡的周圍來保溫，但不僅霜線高度  $hf$  變低，而且氣泡下垂與氣環接觸，而使薄膜的引出失敗了。比較例 2 中，熔融氣泡的加溫部分短，SOR 成為在期望值之範圍外的同時，外觀上也形成皺褶，並未得到良好的薄膜。

[產業上利用之可能性]

【0058】根據本發明，在對熱塑性液晶聚合物薄膜進行吹塑成形的情況，由於能製造即使大直徑的氣泡也沒有皺褶，且分子配向度受到控制的薄膜，因此可提高在電子設備的絕緣基材等用途中所使用之熱塑性液晶聚合物薄膜的生產性。

【0059】如上所述，說明了本發明的適宜實施例，但若當業者看見本案說明書，想必將在顯而易見的範圍內容易地設想到各種的變更及修改。因此，這樣的變更及修改係解釋為由申請專利範圍所限定的發明之範圍內者。

【符號說明】

【0060】

1:擠出手段(擠出機)

2:環狀模具

2a:模唇

2b:吹入口

3:氣泡

4:導板

5:夾送輓

6:捲繞手段

7:氣環

8:加熱手段

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係利用在熔融時將表現出光學各向異性的液晶聚合物(以下，稱為熱塑性液晶聚合物)從環狀的模具熔融擠出成管狀，一邊冷卻該管狀的熔融物一邊對其內部空間供給氣體而使其膨脹藉此形成氣泡，並將該氣泡一邊摺疊成片狀一邊引出之吹塑製膜法的熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，

其特徵係藉由利用設置在氣泡形成區域之外周側的加熱手段加熱前述氣泡，在從前述模具的出口至前述氣泡的霜線(frost line)的高度  $h_f$ 、與從前述模具的出口至前述加熱手段之上端的高度  $h_t$  之比  $h_f/h_t$  為 50%以上 100%以下的狀態下一邊加溫一邊進行前述氣泡的引出，

製造分子配向度 SOR 為 0.8~1.5 的熱塑性液晶聚合物薄膜。

【請求項 2】如請求項 1 之熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係於高度方向上，使用被分割成至少二段區間的前述加熱手段，在各區間個別地進行溫度控制。

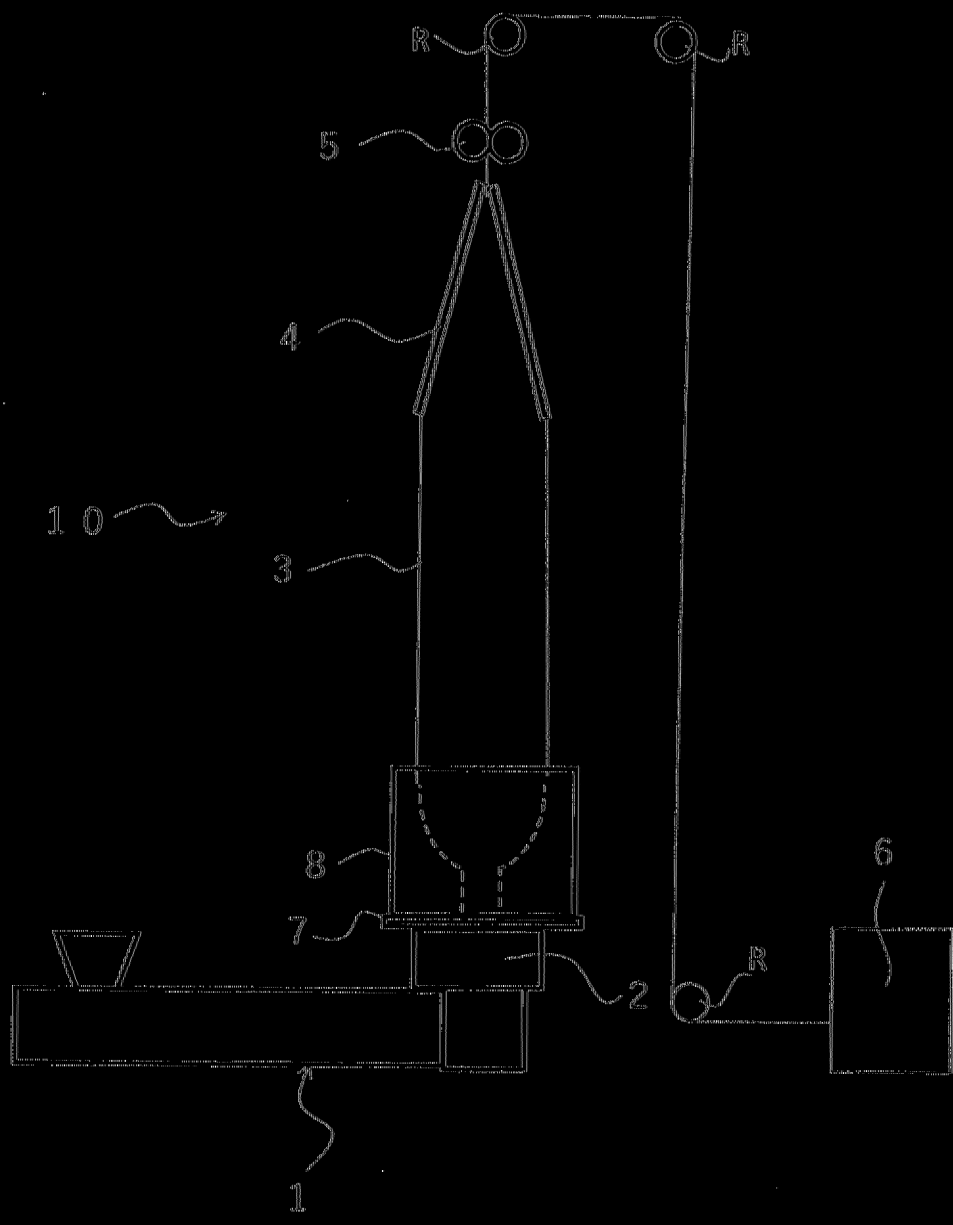
【請求項 3】如請求項 1 或 2 之熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係將前述熱塑性液晶聚合物從前述模具擠出後至在霜線中固化為止的時間設為 3 秒以上。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係將從前述模具的出口至前述氣泡的霜線的高度  $h_f$  設為 0.4m 以上 3.0m 以下。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係將前述氣泡的霜線的氣泡直徑設為 300mm 以上。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之熱塑性液晶聚合物薄膜之製造方法，其係從前述模具共擠出包含由前述熱塑性液晶聚合物構成之層的多個熱塑性樹脂層的積層體以形成由該積層體而成的氣泡，從藉由引出該氣泡所製造的積層薄膜剝離前述熱塑性液晶聚合物薄膜。

〔發明圖式〕



〔圖 1〕

