

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0074230 (43) 공개일자 2012년07월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08J 5/18 (2006.01) C08G 63/12 (2006.01) C08L 67/03 (2006.01) B29D 7/01 (2006.01)		(71) 출원인 스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 일본 도쿄도 주오구 신가와 2쵸메 27-1
(21) 출원번호 10-2011-0140961		(72) 발명자 미야코시 료 일본 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6 스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
(22) 출원일자 2011년12월23일 심사청구일자 없음		곤도 다케시 일본 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6 스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
(30) 우선권주장 JP-P-2010-289624 2010년12월27일 일본(JP)		오카모토 사토시 일본 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6 스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
		(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 액정 폴리에스테르 필름의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 목적은 우수한 두께 방향의 열 전도성을 갖는 액정 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이다. 제공되는 것은 액정 폴리에스테르 및 용매를 함유하는 액체 조성물을 캐스팅하고; 용매를 제거하고; 1.0 ℃/분 이상의 속도로 150 ℃ 이하로부터 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 ℃ 초과 사이의 온도로 온도를 상승시키고; 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 ℃ 초과 사이의 온도에서, 수득된 필름을 열 처리하는 것을 포함하는 액정 폴리에스테르 필름이다. 액정 폴리에스테르로서, 320 ℃ 이하의 액정 전이 온도를 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 액정 폴리에스테르 필름의 제조 방법:

- (1) 액정 폴리에스테르 및 용매를 함유하는 액체 조성물을 캐스팅하는 단계;
- (2) 용매를 제거하는 단계;
- (3) 1.0 ℃/분 이상의 속도로 150 ℃ 이하로부터 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 ℃ 초과 사이의 온도로, 용매-제거된 필름을 가열하는 단계;
- (4) 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 ℃ 초과 사이의 온도에서 필름을 추가로 가열하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 액정 폴리에스테르가 하기 화학식 (1) 로 나타내어지는 반복 단위, 하기 화학식 (2) 로 나타내어지는 반복 단위 및 하기 화학식 (3) 으로 나타내어지는 반복 단위를 포함하는 액정 폴리에스테르인, 액정 폴리에스테르 필름의 제조 방법:

- (1) $-O-Ar^1-CO-$,
- (2) $-CO-Ar^2-CO-$, 및
- (3) $-X-Ar^3-Y-$

[식 중,

Ar^1 은 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 비페닐렌기를 나타내고;

Ar^2 및 Ar^3 은 각각 독립적으로 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기 또는 하기 화학식 (4) 로 나타내어지는 기를 나타내고;

X 및 Y 는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 이미노기를 나타내고;

Ar^1 , Ar^2 또는 Ar^3 로 나타내어지는 기에 존재하는 수소 원자는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기 또는 아릴기로 치환될 수 있음], 및

- (4) $-Ar^4-Z-Ar^5-$

[식 중,

Ar^4 및 Ar^5 는 각각 독립적으로 페닐렌기 또는 나프틸렌기를 나타내고;

Z 는 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술폰기 또는 알킬리덴기를 나타냄].

청구항 3

제 2 항에 있어서, 액정 폴리에스테르가 액정 폴리에스테르를 구성하는 모든 반복 단위의 총량을 기준으로, 30 내지 80 mol% 의 화학식 (1) 로 나타내어지는 반복 단위, 10 내지 35 mol% 의 화학식 (2) 로 나타내어지는 반복 단위, 및 10 내지 35 mol% 의 화학식 (3) 으로 나타내어지는 반복 단위를 포함하는 액정 폴리에스테르인, 액정 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, X 및/또는 Y 가 이미노기(들)인 액정 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 액정 폴리에스테르가 320 ℃ 이하의 액정 전이 온도를 갖는, 액정 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 액정 폴리에스테르가 260 ℃ 이하의 흐름 개시 온도를 갖는 액정 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 액정 폴리에스테르가 13,000 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 액정 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정 폴리에스테르 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 폴리에스테르는 높은 내열성 및 낮은 유전 손실을 가지므로, 인쇄 회로 기판의 절연층으로서 액정 폴리에스테르 필름의 사용이 검토되었다. 상기의 제조 방법으로서, 액정 폴리에스테르 및 용매를 함유하는 액체 조성물을 플로우-캐스팅(flow-cast)한 후, 용매를 제거하고, 수득된 필름을 열 처리하는 방법이 또한 검토되었다. 예를 들어, JP-A-2004-250688 은 액정 폴리에스테르의 유리 전이 온도 이상 및 액정 전이 온도 이하의 온도에서 열처리를 수행하는 것을 기재하고 있다. 구체적으로는, 320 ℃의 액정 전이 온도를 갖는 액정 폴리에스테르를 사용하여 필름을 수득한 후, 수득된 필름을 290 ℃ 또는 320 ℃에서 열 처리하는 것이 개시되어 있다. JP-A-2004-315678 은 열 처리가 200 내지 400 ℃에서 수행되는 것을 기재하고 있으며, 구체적으로는 200 ℃의 액정 전이 온도를 갖는 액정 폴리에스테르를 사용하여 필름을 수득한 후 수득된 필름을 250 ℃에서 열 처리하는 것을 개시하고 있다. JP-A-2005-47043 은 열처리가 200 내지 400 ℃에서 수행된다는 것을 기재하고 있고, 구체적으로는 350 ℃의 액정 전이 온도를 갖는 액정 폴리에스테르를 사용하여 필름을 수득한 후 수득된 필름을 320 ℃에서 열 처리하는 것을 기재하고 있다.

발명의 내용

[0003] JP-A-2004-250688, JP-A-2004-315678 및 JP-A-2005-47043 에 개시된 방법에 의해 수득된 액정 폴리에스테르 필름의 두께 방향(thickness direction)의 열 전도성은 반드시 만족스러운 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 두께 방향의 열 전도성을 갖는 액정 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0004] 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 액정 폴리에스테르 및 용매를 함유하는 액체 조성물을 캐스팅하고; 용매를 제거하고; 1.0 ℃/분 이상의 속도로 150 ℃ 이하의 온도로부터 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 ℃ 초과 사이의 온도로 온도를 증가시키고; 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 ℃ 초과 사이의 온도에서 수득된 필름을 열 처리하는 것을 포함하는, 액정 폴리에스테르 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0005] 본 발명에 따르면, 우수한 두께 방향의 열 전도성을 갖는 액정 폴리에스테르 필름을 수득할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 액정 폴리에스테르는 용융 상태의 메소다형(mesomorphism)을 나타내고, 바람직하게는 450 ℃ 이하의 온도에서 용융되는 액정 폴리에스테르이다. 액정 폴리에스테르는 액정 폴리에스테르 아미드, 액정 폴리에스테르 에테르, 액정 폴리에스테르 카르보네이트 또는 액정 폴리에스테르 이미드일 수 있다. 액정 폴리에스테르는 바람직하게는 원료 단량체로서 오직 방향족 화합물만을 사용함으로써 수득되는 완전한 방향족 액정 폴리에스테르이다.

[0007] 액정 폴리에스테르의 전형적 예는 방향족 히드록시카르복실산, 방향족 디카르복실산, 그리고 방향족 디올, 방향족 히드록시아민 및 방향족 디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물의 중합(중축

합)에 의해 수득되는 것; 방향족 히드록시카르복실산 중 다수 종의 중합에 의해 수득되는 것; 방향족 디카르복실산, 그리고 방향족 디올, 방향족 히드록시아민 및 방향족 디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물의 중합에 의해 수득되는 것; 및 폴리에스테르 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 방향족 히드록시카르복실산의 중합에 의해 수득되는 것을 포함한다. 본원에서, 각각 독립적으로 방향족 히드록시카르복실산, 방향족 디카르복실산, 방향족 디올, 방향족 히드록시아민 및 방향족 디아민 중 일부 또는 모두 대신에 이의 중합성 유도체가 사용될 수 있다.

[0008] 카르복실기를 갖는 화합물 예컨대 방향족 히드록시카르복실산 또는 방향족 디카르복실산의 중합성 유도체의 예는 카르복실기를 알콕시카르복실기 또는 아릴옥시카르보닐기로 전환함으로써 수득되는 것 (에스테르); 카르복실기를 할로포르밀기로 전환함으로써 수득되는 것 (산 할라이드); 및 카르복실기를 아실옥시카르보닐기로 전환함으로써 수득되는 것 (산 무수물)을 포함한다. 히드록실기를 갖는 화합물 예컨대 방향족 히드록시카르복실산, 방향족 디올 또는 방향족 히드록시아민의 중합성 유도체의 예는, 히드록실기를 아실화를 통해 아실옥실기로 전환함으로써 수득되는 것 (아실화 생성물)을 포함한다. 아미노기를 갖는 화합물 예컨대 방향족 히드록시아민 또는 방향족 디아민의 중합성 유도체의 예는 아실화를 통해 아미노기를 아실아미노기로 전환함으로써 수득되는 것 (아실화 생성물)을 포함한다.

[0009] 액정 폴리에스테르는 바람직하게는 하기 화학식 (1)로 나타내어지는 반복 단위 (이하 "반복 단위 (1)"로 나타내어지는 경우가 있음)를 포함하고, 더 바람직하게는 반복 단위 (1), 하기 화학식 (2)로 나타내어지는 반복 단위 (이하 "반복 단위 (2)"로 나타내어지는 경우가 있음) 및 하기 화학식 (3)으로 나타내어지는 반복 단위 (이하 "반복 단위 (3)"으로 나타내어지는 경우가 있음)를 포함한다:

[0010] (1) $-O-Ar^1-CO-$,

[0011] (2) $-CO-Ar^2-CO-$, 및

[0012] (3) $-X-Ar^3-Y-$

[0013] [식 중,

[0014] Ar^1 은 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 비페닐렌기를 나타내고;

[0015] Ar^2 및 Ar^3 은 각각 독립적으로 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기 또는 하기 화학식 (4)로 나타내어지는 기를 나타내고;

[0016] X 및 Y는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 이미노기를 나타내고;

[0017] Ar^1 , Ar^2 또는 Ar^3 로 나타내어지는 기에 존재하는 수소 원자는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기 또는 아릴기로 치환될 수 있음], 및

[0018] (4) $-Ar^4-Z-Ar^5-$

[0019] [식 중,

[0020] Ar^4 및 Ar^5 는 각각 독립적으로 페닐렌기 또는 나프틸렌기를 나타내고;

[0021] Z는 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술포닐기 또는 알킬리덴기를 나타냄].

[0022] 할로젠 원자의 예는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 포함한다. 알킬기의 예는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기 및 n-데실기를 포함하고, 탄소수는 일반적으로 1 내지 10이다. 아릴기의 예는 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, 1-나프틸기 및 2-나프틸기를 포함하고, 탄소수는 일반적으로 6 내지 20이다.

수소 원자가 이러한 기로 치환되는 경우, 이의 수는 독립적으로 보통 2 이하, 바람직하게는 1 이하이고, 각각 모든 기는 Ar^1 , Ar^2 또는 Ar^3 로 나타내어진다.

[0023] 알킬리덴기의 예는 메틸렌기, 에틸리덴기, 이소프로필리덴기, n-부틸리덴기 및 2-에틸헥실리덴기를 포함하고, 탄소수는 일반적으로 1 내지 10이다.

[0024] 반복 단위 (1)은 소정 방향족 히드록시카르복실산으로부터 유래된 반복 단위이다. 반복 단위 (1)은 바

람직하게는 Ar^1 이 p-페닐렌기인 반복 단위 (p-히드록시벤조산으로부터 유래된 반복 단위), 또는 Ar^1 이 2,6-나프틸렌기인 반복 단위 (6-히드록시-2-나프토산으로부터 유래된 반복 단위) 이다.

[0025] 반복 단위 (2) 는 소정 방향족 디카르복실산으로부터 유래된 반복 단위이다. 반복 단위 (2) 는 바람직하게는 Ar^2 가 p-페닐렌기인 반복 단위 (테레프탈산으로부터 유래된 반복 단위), Ar^2 가 m-페닐렌기인 반복 단위 (이소프탈산으로부터 유래된 반복 단위), Ar^2 가 2,6-나프틸렌기인 반복 단위 (6-히드록시-2-나프토산으로부터 유래된 반복 단위), 또는 Ar^2 가 디페닐에테르-4,4'-디일기인 반복 단위 (디페닐에테르-4,4'-디카르복실산으로부터 유래된 반복 단위) 이다.

[0026] 반복 단위 (3) 은 소정 방향족 디올, 방향족 히드록실아민 또는 방향족 디아민으로부터 유래된 반복 단위이다. 반복 단위 (3) 은 바람직하게는 Ar^3 이 p-페닐렌기인 반복 단위 (히드로퀴논, p-아미노페놀 또는 p-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복 단위), 또는 Ar^3 이 4,4'-비페닐렌기인 반복 단위 (4,4'-디히드록시비페닐, 4-아미노-4'-히드록시비페닐 또는 4,4'-디아미노비페닐로부터 유래된 반복 단위) 이다.

[0027] 반복 단위 (1) 의 함량은 일반적으로 모든 반복 단위의 총량 (액정 폴리에스테르를 구성하는 각각의 반복 단위의 질량을 이의 각각의 반복 단위의 화학식량으로 나누어 각각의 반복 단위의 물질의 양에 상응하는 양 (mol) 을 측정 한 후, 얻은 양을 합계 낸 값) 을 기준으로, 30 mol% 이상, 바람직하게는 30 내지 80 mol%, 더 바람직하게는 30 내지 60 mol%, 보다 더 바람직하게는 30 내지 40 mol% 이다. 반복 단위 (2) 의 함량은 일반적으로 모든 반복 단위의 총량을 기준으로, 35 mol% 이하, 바람직하게는 10 내지 35 mol%, 더 바람직하게는 20 내지 35 mol%, 보다 더 바람직하게는 30 내지 35 mol% 이다. 반복 단위 (3) 의 함량은 일반적으로 모든 반복 단위의 총량을 기준으로, 35 mol% 이하, 바람직하게는 10 내지 35 mol%, 더 바람직하게는 20 내지 35 mol%, 보다 더 바람직하게는 30 내지 35 mol% 이다. 반복 단위 (1) 의 함량이 증가하면, 내열성뿐만 아니라 강도 및 강성이 개선될 가능성이 있다. 그러나 함량이 너무 크면, 용매 중의 액정 폴리에스테르의 용해도는 감소될 가능성이 있다.

[0028] 반복 단위 (3) 의 함량에 대한 반복 단위 (2) 의 함량의 비율은 일반적으로 [반복 단위 (2) 의 함량]/[반복 단위 (3) 의 함량] (mol/mol) 에 관하여, 0.9/1 내지 1/0.9, 바람직하게는 0.95/1 내지 1/0.95, 더 바람직하게는 0.98/1 내지 1/0.98 이다.

[0029] 액정 폴리에스테르는 독립적으로 각각의 반복 단위 (1) 내지 (3) 중 2 종 이상을 포함할 수 있다. 액정 폴리에스테르는 반복 단위 (1) 내지 (3) 이외의 반복 단위를 포함할 수 있고, 이의 함량은 일반적으로 모든 반복 단위의 총량을 기준으로 10 mol% 이하, 바람직하게는 5 mol% 이하이다.

[0030] 액정 폴리에스테르는 바람직하게는 용매 중의 우수한 용해성으로 인해 X 및/또는 Y 가 이미노기(들) 인 반복 단위, 즉 소정 방향족 히드록실아민으로부터 유래된 반복 단위 및/또는 방향족 디아민으로부터 유래된 반복 단위를 반복 단위 (3) 으로서 포함하고, 더 바람직하게는 X 및/또는 Y 가 이미노기(들) 인 반복 단위만을 반복 단위 (3) 으로서 포함한다.

[0031] 액정 폴리에스테르는 바람직하게는 액정 폴리에스테르를 구성하는 반복 단위에 상응하는 원료 단량체를 용융-중합함으로써 제조된다. 용융 중합은 촉매의 존재 하에 수행될 수 있고, 촉매의 예는 금속 화합물 예컨대 마그네슘 아세테이트, 제1주석 아세테이트, 테트라부틸 티타네이트, 납 아세테이트, 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트 및 안티몬 트리옥사이드; 및 질소-함유 헤테로시클릭 화합물 예컨대 4-(디메틸아미노)피리딘 및 1-메틸이미다졸을 포함한다. 이러한 촉매 중에서, 질소-함유 헤테로시클릭 화합물이 바람직하게는 사용된다. 용융 중합체 생성물은 또한 임의로 고체-상 중합될 수 있다.

[0032] 본 발명에서 원료 물질로서 사용된 상기에 따라 수득된 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도는 바람직하게는 320 °C 이하, 더 바람직하게는 150 내지 320 °C, 보다 더 바람직하게는 150 내지 300 °C, 특히 바람직하게는 150 내지 280 °C 이다. 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도가 감소하면, 열 처리 후 필름의 두께 방향의 열 전도성이 증진될 수 있다. 그러나, 액정 전이 온도가 너무 낮으면, 필름의 내열성뿐만 아니라 강도 및 강성이 심지어 열 처리 후에도 불충분해질 가능성이 있다.

[0033] 액정 전이 온도는 또한 액정화 온도로 불리우며, 액정 폴리에스테르가 10 °C/분의 속도로 온도를 상승시키면서 편광 현미경을 사용하여 직교 니콜 (crossed nicol) 하에 용융되는 경우에 솔리렌 (Schlieren) 패턴이 나타나는 온도이다.

- [0034] 본 발명에서 원료 물질로서 사용된 상기에 따라 수득된 액정 폴리에스테르의 흐름 개시 온도는 바람직하게는 260 °C 이하, 더 바람직하게는 120 내지 260 °C, 보다 더 바람직하게는 150 내지 250 °C, 특히 바람직하게는 150 내지 220 °C 이다. 액정 폴리에스테르의 흐름 개시 온도가 감소하면, 수득된 액정 폴리에스테르 필름의 두께 방향의 열 전도성이 증진될 수 있고, 열 처리 이후 필름의 두께 방향의 열 전도성이 증진될 수 있다. 그러나, 흐름 개시 온도가 너무 낮으면, 필름의 내열성, 강도 및 강성은 심지어 열 처리 후에도 불충분해질 가능성이 있다.
- [0035] 흐름 개시 온도는 또한 흐름 온도로 불리울 수 있고, 액정 폴리에스테르가 9.8 MPa (100 kg/cm²) 의 하중 하에 4 °C/분의 가열 속도로 가열하면서 용융되고 모세관 유량계를 사용하여 1 mm 의 내부 직경 및 10 mm 의 길이를 갖는 노즐을 통해 압출되는 경우 용융 점도가 4,800 Pa·s (48,000 poise) 이 되는 온도를 의미하며, 흐름 개시 온도는 액정 폴리에스테르의 분자량을 나타내는 지수로서 역할한다 ("Liquid Crystalline Polymer - Synthesis, Molding, and Application", Naoyuki Koide 편집, 95 페이지, CMC Publishing CO., LTD., 1987 년 6 월 5 일 발행을 참조).
- [0036] 본 발명에서 원료 물질로 사용된 상기에 따라 수득된 액정 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 13,000 이하, 더 바람직하게는 3,000 내지 13,000, 보다 더 바람직하게는 5,000 내지 12,000, 특히 바람직하게는 5,000 내지 10,000 이다. 액정 폴리에스테르의 중량 평균 분자량이 감소하면, 열 처리 후에 필름의 두께 방향의 열 전도성이 증진될 수 있다. 그러나, 중량 평균 분자량이 너무 작으면, 필름의 내열성, 강도 및 강성이 심지어 열 처리 후에도 불충분해질 가능성이 있다.
- [0037] 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정될 수 있다.
- [0038] 액체 조성물은 이에 따라 수득된 액정 폴리에스테르를 용매에 용해시키거나 분산시킴으로써, 바람직하게는 용매에 용해시킴으로써 수득된다. 적절하게 선택하여, 사용하고자 하는 액정 폴리에스테르가 용해 또는 분산될 수 있는 용매, 바람직하게는 사용하고자 하는 액정 폴리에스테르가 용해될 수 있는 용매, 구체적으로는 50 °C 에서 1 질량% 이상의 농도 ([액정 폴리에스테르]/[액정 폴리에스테르 + 용매]) 로 용해될 수 있는 용매를 용매로서 사용할 수 있다.
- [0039] 용매의 예는 할로젠화 탄화수소 예컨대 디클로로메탄, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄 및 o-디클로로벤젠; 페놀 할라이드 예컨대 p-클로로페놀, 펜타클로로페놀 및 펜타플루오로페놀; 에테르 예컨대 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 및 1,4-디옥산; 케톤 예컨대 아세톤 및 시클로헥사논; 에스테르 예컨대 에틸 아세테이트 및 γ-부티로락톤; 카르보네이트 예컨대 에틸렌 카르보네이트 및 프로필렌 카르보네이트; 아민 예컨대 트리에틸아민; 질소-함유 헤테로시클릭 방향족 화합물 예컨대 피리딘; 니트릴 예컨대 아세토니트릴 및 숙시노니트릴; 아마이드 예컨대 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸 피롤리돈, 우레아 화합물 예컨대 테트라메틸우레아; 니트로 화합물 예컨대 니트로메탄 및 니트로벤젠; 황 화합물 예컨대 디메틸 술폰사이드 및 술폰란; 및 인 화합물 예컨대 헥사메틸인산 아마이드 및 트리-n-부틸인산을 포함한다. 이러한 용매 중 2 종 이상이 사용될 수 있다.
- [0040] 용매는 바람직하게는 비양성자성 화합물, 특히 할로젠 원자를 갖지 않는 비양성자성 화합물 (낮은 내식성으로 인해 용매가 쉽게 취급될 수 있으므로) 을 주요 성분으로서 함유하는 용매이다. 전체 용매 중의 비양성자성 화합물의 함량은 바람직하게는 50 내지 100 질량%, 더 바람직하게는 70 내지 100 질량%, 보다 더 바람직하게는 90 내지 100 질량% 이다. 액정 폴리에스테르를 용해시키기 쉬우므로 아마이드 예컨대 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸 피롤리돈을 비양성자성 화합물로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0041] 용매는 바람직하게는 액정 폴리에스테르를 용해시키기 쉬우므로 3 내지 5 의 쌍극자 모멘트를 갖는 화합물을 주요 성분으로서 함유하는 용매이다. 3 내지 5 의 쌍극자 모멘트를 갖는 화합물의 전체 용매 중 함량은 바람직하게는 50 내지 100 질량%, 더 바람직하게는 70 내지 100 질량%, 보다 더 바람직하게는 90 내지 100 질량% 이다. 비양성자성 화합물로서, 3 내지 5 의 쌍극자 모멘트를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 용매는 바람직하게는 쉽게 제거될 수 있으므로 220 °C 이하의 1 기압에서의 비점을 갖는 화합물을 주요 성분으로서 함유하는 용매이다. 220 °C 이하의 1 기압에서의 비점을 갖는 화합물의 전체 용매 중 함량은 바람직하게는 50 내지 100 질량%, 더 바람직하게는 70 내지 100 질량%, 보다 더 바람직하게는 90 내지 100 질량% 이다. 비양성자성 화합물로서, 220 °C 이하의 1 기압에서의 비점을 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0043] 액체 조성물 중의 액정 폴리에스테르의 함량은 일반적으로 액정 폴리에스테르 및 용매의 총량을 기준으로, 5 내지 60 질량%, 바람직하게는 10 내지 50 질량%, 더 바람직하게는 15 내지 45 질량% 이고, 함량은 원하는 점도를 갖는 액체 조성물을 수득하고 원하는 두께를 갖는 필름을 수득하도록 적절하게 조절된다.
- [0044] 액체 조성물은 1 종 이상의 기타 성분 예컨대 충전제, 첨가제, 및 액정 폴리에스테르 이외의 수지를 함유할 수 있다.
- [0045] 충전제의 예는 무기 충전제 예컨대 실리카, 알루미늄, 티타늄 산화물, 바륨 티타네이트, 스트론튬 티타네이트, 알루미늄 히드록시드 및 칼슘 카르보네이트; 및 유기 충전제 예컨대 경화 에폭시 수지, 가교 벤조구아나민 수지 및 가교 아크릴 수지를 포함한다. 이의 함량은 일반적으로 액정 폴리에스테르 및 충전제의 총량을 기준으로, 0 내지 80 부피% 이다.
- [0046] 첨가제의 예는 레벨링제, 소포제, 항산화제, 자외선 흡수제, 내연제 및 착색제를 포함한다. 이의 함량은 일반적으로 100 질량부의 액정 폴리에스테르를 기준으로 0 내지 5 질량부이다.
- [0047] 액정 폴리에스테르 이외의 수지의 예는 액정 폴리에스테르 이외의 열가소성 수지, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리아미드, 액정 폴리에스테르 이외의 폴리에스테르, 폴리페닐렌 술피드, 폴리에테르케톤, 폴리카르보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌에테르 및 폴리에테르이미드; 및 열경화성 수지 예컨대 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지 및 시아네이트 수지를 포함한다. 이의 함량은 일반적으로 100 질량부의 액정 폴리에스테르를 기준으로, 0 내지 20 질량부이다.
- [0048] 액체 조성물은 액정 폴리에스테르, 용매, 임의로 사용되는 기타 성분을 한꺼번에 또는 적절한 순서로 혼합함으로써 제조될 수 있다. 충전제가 기타 성분으로서 사용되는 경우, 액체 조성물은 바람직하게는 용매에 액정 폴리에스테르를 용해시켜 액정 폴리에스테르 용액을 수득한 후, 이러한 액정 폴리에스테르 용액에 충전제를 분산시킴으로써 제조된다.
- [0049] 이에 따라 수득된 액체 조성물은 플로우-캐스팅된 후 용매가 액체 조성물로부터 제거되고, 수득된 필름은 열 처리된다.
- [0050] 액체 조성물은 적합한 지지 기판 예컨대 유리 시트, 수지 시트 또는 금속 시트에 플로우-캐스팅될 수 있다. 캐스팅법의 예는 롤러 코팅법, 딥 코팅법, 분무 코팅법, 스핀너 코팅법 (spinner coating method), 커튼 코팅법 (curtain coating method), 슬롯 코팅법 (slot coating method) 및 스크린 인쇄법을 포함한다.
- [0051] 용매는 바람직하게는 작업하기 쉬우므로 증발에 의해 제거된다. 방법의 예는 가열, 저압 및 통풍 방법을 포함하고, 이러한 방법이 조합으로 사용될 수 있다. 그중에서도, 용매의 제거는 생산성 및 작업성의 관점에서 바람직하게는 가열, 더 바람직하게는 통풍하면서의 가열에 의해 수행된다. 용매가 제거되는 온도는 일반적으로 20 내지 200 °C, 바람직하게는 40 내지 150 °C 이다. 용매의 제거 시간은 일반적으로 0.2 내지 4 시간, 바람직하게는 0.5 내지 3 시간이다. 용매는 완전히 제거되지 않을 수 있고, 잔여 용매는 이후의 열 처리에 의해 제거될 수 있다.
- [0052] 본 발명에서, 온도는 1.0 °C/분 이상의 속도로 150 °C 이하의 온도로부터 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 °C 초과 사이의 온도로 상승되고, 이후 용매 제거에 의해 수득된 필름은 원료 물질로서 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 °C 초과 사이의 온도에서 열 처리된다. 이에 따라, 우수한 두께 방향의 열 전도성을 갖는 액정 폴리에스테르 필름을 수득할 수 있다.
- [0053] 온도 상승 속도는 바람직하게는 3.0 °C/분 이상, 더 바람직하게는 6.0 °C/분 이상, 보다 더 바람직하게는 8.0 °C/분 이상이고, 또한 이는 일반적으로 50 °C/분 이하, 바람직하게는 20 °C/분 이하이다. 온도 증가 속도가 증가하면, 열 처리 후에 필름의 두께 방향의 열 전도성이 증진될 수 있다. 그러나, 온도 증가 속도가 너무 높으면 제어되기 어려우므로, 액정 폴리에스테르가 분해될 수도 있거나 필름이 기포를 가질 수도 있다.
- [0054] 온도는 바람직하게는 120 °C 이하의 온도, 더 바람직하게는 100 °C 이하의 온도로부터 상기 속도로 상승된다. 온도는 바람직하게는 액정 전이 온도 + 10 °C 또는 그 이상의 온도, 더 바람직하게는 액정 전이 온도 + 20 °C 또는 그 이상의 온도로 상승된다.
- [0055] 1.0 °C/분 이상의 속도로 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 °C 초과 사이의 온도까지 상기 언급된 온도를 상승시킨 후에, 필름은 이어서 바람직하게는 액정 전이 온도 이하로의 온도 감소 없이 열 처리된다.
- [0056] 액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 °C 초과 사이의 온도에서의 열 처리는, 바람직하게

는 액정 전이 온도 + 10 ℃ 내지 액정 전이 온도 + 80 ℃, 더 바람직하게는 액정 전이 온도 + 20 ℃ 내지 액정 전이 온도 + 60 ℃ 에서 수행된다. 액정 전이 온도와 액정 전이 온도 80 ℃ 초과 사이의 온도에서의 열 처리 시간은 일반적으로 0.5 내지 10 시간, 바람직하게는 2 내지 4 시간이다.

[0057] 이에 따라 수득된 액정 폴리에스테르 필름의 두께는 두께 방향의 열 전도성 및 유연성의 관점에서 바람직하게는 500 μm 이하, 더 바람직하게는 200 μm 이하이다. 필름이 너무 얇은 경우 필름이 잘 부러지므로, 두께는 일반적으로 10 μm 이상이다.

[0058] 필름은 열 처리 이후, 또는 용매 제거 후 열 처리 이전에 지지 기판으로부터 분리될 수 있다. 금속 포일로 구성된 전도층을 갖는 액정 폴리에스테르 필름은 또한 지지 기판과 필름을 분리하지 않고 지지 기판으로서 금속 포일을 사용함으로써 수득될 수 있다.

[0059] 이에 따라 수득된 액정 폴리에스테르 필름의 하나 이상의 표면에 전도층을 형성함으로써 전도층을 갖는 액정 폴리에스테르 필름을 수득할 수 있다.

[0060] 전도층은 접착제를 사용하여 금속 포일을 결합시키거나, 열 압축을 사용하여 용접을 통해 적층시킴으로써 형성될 수 있다. 전도층은 도금법, 스크린 인쇄법, 박막증착법 등을 사용하는 금속 입자 코팅에 의해 형성될 수 있다. 금속 포일 또는 금속 입자를 구성하는 금속의 예는 구리, 알루미늄 및 은을 포함한다. 전도성 및 비용의 관점에서 구리가 바람직하게는 사용된다.

[0061] 이에 따라 수득된, 전도층을 갖는 액정 폴리에스테르 필름은 전도층에 소정의 배선 패턴을 형성하고, 임의의 다수의 필름을 적층시킴으로써, 절연층으로서 액정 폴리에스테르 필름을 포함하는 인쇄 회로 기판으로서 적절히 사용될 수 있다. 상기 인쇄 회로 기판은 바람직하게는 LED 용도로 사용될 수 있다.

[0062] 상기-수득된 액정 폴리에스테르 필름은 액정 폴리에스테르로부터 형성되므로, 필름은 이의 열 방출 성능이 높고, 또한 이의 작업성, 기계적 강도, 치수 안정성, 내화학성 및 기체 장벽 특성이 우수하다. 또한, 필름은 이의 내열성이 높고 이의 흡습성이 낮으므로, 필름은 (i) 장치, 예컨대 다양한 컴퓨터, OA 장치 및 AV 장치, 및 (ii) 반도체, 예컨대 자동차내 반도체 및 산업 반도체의 열 방출 성능-수반 부품으로서 사용될 수 있다. 특히, 필름은 바람직하게는 예를 들어 전자 부품 및 전자 부품을 함유하는 회로 기판으로부터 발생하는 열을 효과적으로 방출할 수 있는, 열 방출 성능-수반 시트로서 사용될 수 있다.

[0063] 실시예

[0064] [액정 폴리에스테르의 액정 전이 온도의 측정]

[0065] 편광 현미경의 가열 단계에서, 액정 폴리에스테르를 위치시키고, 10 ℃/분의 속도로 온도를 상승시키면서 직교 니콜 하에 액정 폴리에스테르를 용융시킨 후, 솔리덴 패턴이 나타나는 온도를 측정하였다. 액정 폴리에스테르가 계속되는 정지 하에 완전히 용융되지 않는 경우, 스프링 압력에 의한 가압 하에 액정 폴리에스테르를 완전히 용융시켰다.

[0066] [액정 폴리에스테르의 흐름 개시 온도의 측정]

[0067] 흐름 시험기 (모델 "CFT-500", Shimadzu Corporation 사제) 를 사용하여, 내부 직경 1 mm 및 길이 10 mm 로 측정된 노즐을 포함하는 다이와 부착된 실린더에 액정 폴리에스테르 약 2 g 을 충전하였다. 9.8 MPa (100 kg/cm²) 의 하중 하에, 4 ℃/분의 속도로 온도를 상승시키면서 액정 폴리에스테르를 용융시키고, 용융된 액정 폴리에스테르를 노즐을 통해 압출한 후, 4,800 Pa·S (48,000 poise) 의 점도가 나타나는 온도를 측정하였다.

[0068] [액정 폴리에스테르의 중량 평균 분자량의 측정]

[0069] 하기 조건 하에 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 로 폴리스티렌-등가 중량 평균 분자량을 측정하였다.

[0070] 장치: TOSOH CORPORATION 사제 "HLC-8120GPC"

[0071] 샘플: 0.5 질량% 의 액정 폴리에스테르 농도를 갖는 N-메틸 피롤리돈 용액

[0072] 샘플의 주입량: 100 μl

[0073] 컬럼: TOSOH CORPORATION 사제 "α-M" 및 "α-3000" 이 연결됨

[0074] 이동상: 50 mmol/L 의 리튬 브로마이드 농도를 갖는 N-메틸 피롤리돈 용액

[0075] 이동상의 흐름 속도: 0.7 ml/분

- [0076] 검출기: UV-가시광 검출기 (UV-8020 의 상품명의 TOSOH CORPORATION 사제)
- [0077] [액정 폴리에스테르 필름의 두께 방향의 열 전도성 측정]
- [0078] 하기 식에 의해 열 전도성을 계산하였다: 열 전도성 = 열 확산성 $\times$ 비열 $\times$ 밀도. ai-Phase Co., Ltd. 사제의 "ai-상 이동 (ai-Phase Mobile)" 을 사용하여 온도와 분석 (샘플 크기: 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 1 mm) 에 의해 실온에서 열 확산성을 측정하였다. 시차 주사 열량계 (DSC) 를 사용하여 사파이어 표준 물질과 비교함으로써 비열을 측정하였다. 아르키메데스 (Archimedian) 방법으로 밀도를 측정하였다.
- [0079] 제조예 1 (액정 폴리에스테르 (1) 의 제조)
- [0080] 교반기, 토크계, 질소 기체 도입 튜브, 온도계 및 환류 컨덴서가 장착된 반응기에, 6-히드록시-2-나프토산 1,976 g (10.5 mol), 4-히드록시아세토아닐리드 1,474 g (9.75 mol), 이소프탈산 1,620 g (9.75 mol) 및 아세트산 무수물 2,374 g (23.25 mol) 을 충전하고, 반응기 내의 기체를 질소 기체로 대체하였다. 질소 기체 흐름 하에 교반하면서 15 분 동안 실온으로부터 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 상승시킨 후에, 혼합물을 3 시간 동안 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 환류시켰다. 이후, 부산된 아세트산 및 미반응 아세트산 무수물을 증류 제거하면서 2 시간 및 50 분에 걸쳐 150 $^{\circ}\text{C}$ 로부터 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 상승시켰다. 온도가 300 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달되는 시점에서, 반응기로부터 내용물을 취한 후, 실온으로 냉각시켰다. 수득된 고체를 분쇄기로 분쇄하여 분말화된 액정 폴리에스테르 (1) 을 수득하였다. 수득된 액정 폴리에스테르 (1) 은 260 $^{\circ}\text{C}$ 의 액정 전이 온도, 180 $^{\circ}\text{C}$ 의 흐름 개시 온도 및 7,000 의 중량 평균 분자량을 나타냈다.
- [0081] 제조예 2 (액정 폴리에스테르 (2) 의 제조)
- [0082] 교반기, 토크계, 질소 기체 도입 튜브, 온도계 및 환류 컨덴서가 장착된 반응기에, 6-히드록시-2-나프토산 1,976 g (10.5 mol), 4-히드록시아세토아닐리드 1,474 g (9.75 mol), 이소프탈산 1,620 g (9.75 mol) 및 아세트산 무수물 2,374 g (23.25 mol) 을 충전하고, 반응기 내의 기체를 질소 기체로 대체하였다. 질소 기체 흐름 하에 교반하면서 15 분에 걸쳐 실온으로부터 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 상승시킨 후, 혼합물을 3 시간 동안 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 환류시켰다. 이후, 부산된 아세트산 및 미반응 아세트산 무수물을 증류 제거하면서 2 시간 및 50 분에 걸쳐 150 $^{\circ}\text{C}$ 로부터 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 상승시켰다. 3 시간 동안 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 유지시킨 후에, 반응기로부터 내용물을 취한 후, 실온으로 냉각시켰다. 수득된 고체를 분쇄기로 분쇄하여 분말화된 액정 폴리에스테르 (2) 를 수득하였다. 수득된 액정 폴리에스테르 (2) 는 290 $^{\circ}\text{C}$ 의 액정 전이 온도, 244 $^{\circ}\text{C}$ 의 흐름 개시 온도 및 11,000 의 중량 평균 분자량을 나타냈다.
- [0083] 제조예 3 (액정 폴리에스테르 (3) 의 제조)
- [0084] 제조예 2 에서 수득된 액정 폴리에스테르 (2) 를 질소 기체 분위기 하에 3 시간 동안 223 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열함으로써 고체 상 중합시킨 후, 냉각시켜 분말화된 액정 폴리에스테르 (3) 을 수득하였다. 수득된 액정 폴리에스테르 (3) 은 340 $^{\circ}\text{C}$ 의 액정 전이 온도, 273 $^{\circ}\text{C}$ 의 흐름 개시 온도, 및 17,000 의 중량 평균 분자량을 나타냈다.
- [0085] 제조예 4 (액정 폴리에스테르 (4) 의 제조)
- [0086] 교반기, 토크계, 질소 기체 도입 튜브, 온도계 및 환류 컨덴서를 갖춘 반응기에, 6-히드록시-2-나프토산 2,823 g (15.0 mol), 4-히드록시아세토아닐리드 1,134 g (7.5 mol), 이소프탈산 1,246 g (7.5 mol) 및 아세트산 무수물 2,603 g (25.8 mol) 을 충전하고, 반응기 내의 기체를 질소 기체로 대체하였다. 질소 기체 흐름 하에 교반하면서 15 분에 걸쳐 실온으로부터 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 상승시킨 후, 혼합물을 3 시간 동안 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 환류시켰다. 이후, 부산된 아세트산 및 미반응 아세트산 무수물을 증류 제거하면서 2 시간 및 50 분에 걸쳐 150 $^{\circ}\text{C}$ 로부터 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 상승시켰다. 온도가 300 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달되는 시점에서, 반응기로부터 내용물을 취한 후, 실온으로 냉각시켰다. 수득된 고체를 분쇄기로 분쇄하여 분말화된 액정 폴리에스테르 (4) 를 수득하였다. 수득된 액정 폴리에스테르 (4) 는 240 $^{\circ}\text{C}$ 의 액정 전이 온도, 180 $^{\circ}\text{C}$ 의 흐름 개시 온도 및 8,400 의 중량 평균 분자량을 나타냈다.
- [0087] 제조예 5 (액정 폴리에스테르 (5) 의 제조)
- [0088] 교반기, 토크계, 질소 기체 도입 튜브, 온도계 및 환류 컨덴서가 장착된 반응기에, 6-히드록시-2-나프토산 2,823 g (15.0 mol), 4-히드록시아세토아닐리드 1,134 g (7.5 mol), 이소프탈산 1,246 g (7.5 mol) 및 아세트산 무수물 2,603 g (25.8 mol) 을 충전시키고, 반응기 내의 기체를 질소 기체로 대체하였다. 질소 기체 흐름 하에 교반하면서 15 분에 걸쳐 실온으로부터 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 상승시킨 후에, 혼합물을 3 시간 동안

150 ℃ 에서 환류시켰다. 이후, 부산된 아세트산 및 미반응 아세트산 무수물을 증류 제거하면서 3 시간 및 30 분에 걸쳐 150 ℃ 로부터 280 ℃ 로 온도를 상승시켰다. 온도가 280 ℃ 에 도달되는 시점에서, 반응기로부터 내용물을 취한 후, 실온으로 냉각시켰다. 수득된 고체를 분쇄기로 분쇄하여 분말화된 액정 폴리에스테르 (5) 를 수득하였다. 수득된 액정 폴리에스테르 (5) 는 215 ℃ 의 액정 전이 온도, 161 ℃ 의 흐름 개시 온도 및 6,000 의 중량 평균 분자량을 나타냈다.

[0089]

실시에 1 내지 4, 비교예 1 내지 5

[0090]

표 1 에 나타난 액정 폴리에스테르 (2,200 g) 을 N,N-디메틸아세트아미드 7,800 g 에 첨가한 후, 2 시간 동안 100 ℃ 에서 가열하여 액정 폴리에스테르 용액을 수득하였다. 수득된 용액을 교반 및 탈기하고, 용매의 제거 후에 두께가 50 μm 로 조절되도록 구리 포일에 플로우-캐스팅한 후, 1 시간 동안 60 ℃ 에서 건조시켰다. 이후, 질소 기체 흐름 하에 표 1 에 나타난 속도로 40 ℃ 로부터 300 ℃ 로 온도를 상승시킨 후, 3 시간 동안 300 ℃ 에서 유지하였다. 에칭에 의해 구리 포일을 갖는 수득된 필름으로부터 구리 포일을 제거하여 액정 폴리에스테르 필름을 수득한 후, 두께 방향의 열 전도성을 측정하였다. 결과를 아래 표 1 에 나타냈다.

[0091]

[표 1]

		실시에				비교예			
		1	2	3	4	1	2	3	4
액정 폴리에스테르	종류	(1)	(1)	(2)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
액정 전이 온도	°C	260	260	290	240	260	290	340	240
흐름 개시 온도	°C	180	180	244	180	180	244	273	180
중량 평균 분자량		7,000	7,000	11,000	8,400	7,000	11,000	17,000	8,400
온도 상승	(°C/분)	9.0	1.5	9.0	9.0	0.5	0.5	9.0	0.5
열 전도성	(W/mK)	0.80	0.61	0.60	1.2	0.50	0.46	0.42	0.68
									0.22

[0092]