



공개특허 10-2022-0161319



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0161319  
(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08G 63/189</i> (2006.01) <i>C08J 5/18</i> (2006.01) <i>C09J 167/02</i> (2006.01)	(71) 출원인 <b>도요보 가부시키가이샤</b> 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13 반 1고
(52) CPC특허분류 <i>C08G 63/189</i> (2013.01) <i>C08J 5/18</i> (2021.05)	(72) 별명자 <b>사카모토 고이치</b> 일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요 보 가부시키가이샤 나이
(21) 출원번호 10-2022-7033567	<b>미우라 와타루</b> 일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요 보 가부시키가이샤 나이
(22) 출원일자(국제) 2021년03월26일 심사청구일자 없음	<b>가와쿠스 데츠오</b> 일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요 보 가부시키가이샤 나이
(85) 번역문제출일자 2022년09월27일	(74) 대리인
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/013038	김진희, 김태홍
(87) 국제공개번호 WO 2021/200712 국제공개일자 2021년10월07일	
(30) 우선권주장 JP-P-2020-060683 2020년03월30일 일본(JP)	

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **폴리에스테르, 접착제 및 필름**

### (57) 요 약

본 발명은 용제 용해성, 내열성, 태크성이 우수하고, 비유전율 및 유전 정점이 낮고, 유전 특성이 우수한 폴리에스테르, 및 그것을 함유하는 접착제 및 필름을 제공하는 것을 과제로 한다.

다가 카르복실산 성분 및 다가 알코올 성분을 구조 단위로서 가지며, 다가 카르복실산 성분을 100 몰%로 했을 때에, 나프탈렌디카르복실산 성분을 50 몰% 이상 함유하고, 다가 알코올 성분을 100 몰%로 했을 때에, 다이머디올 성분을 20 몰% 이상 함유하는 공중합 폴리에스테르.

(52) CPC특허분류

*C09J 167/02* (2013.01)

*C08J 2367/02* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다가 카르복실산 성분 및 다가 알코올 성분을 구조 단위로서 가지며, 다가 카르복실산 성분을 100 몰%로 했을 때에, 나프탈렌디카르복실산 성분을 50 몰% 이상 함유하고, 다가 알코올 성분을 100 몰%로 했을 때에, 다이머디올 성분을 20 몰% 이상 함유하는 폴리에스테르.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 유리 전이 온도가 -30°C 이상인 폴리에스테르.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 10 GHz에서의 비유전율( $\epsilon_c$ )이 3.0 이하, 유전 정접( $\tan \delta$ )이 0.008 이하인 폴리에스테르.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 폴리에스테르를 함유하는 접착제.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 폴리에스테르를 함유하는 필름.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은, 폴리에스테르, 접착제 및 필름에 관한 것이다. 더욱 자세하게는, 유전 특성이 우수한 폴리에스테르, 및 그것을 함유하는 접착제 및 필름에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002]

폴리에스테르는 코팅제, 잉크 및 접착제 등에 이용되는 수지 조성물의 원료로서 널리 사용되고 있고, 일반적으로 다가 카르복실산과 다가 알코올로 구성된다. 다가 카르복실산과 다가 알코올의 선택과 조합에 의한 유연성이나, 분자량의 고저를 자유롭게 컨트롤할 수 있기 때문에, 코팅제 용도나 접착제 용도를 비롯하여, 여러가지 용도로 널리 사용되고 있다.

[0003]

그 중에서도 폴리에스테르는 구리를 포함하는 금속과의 접착성이 우수하여, 예폭시 수지 등의 경화제를 배합하여 플렉시블 프린트 배선판(FPC) 등의 접착제에 사용되어 왔다. (예컨대 특허문헌 1).

[0004]

FPC는 우수한 굴곡성을 갖기 때문에, 퍼스널 컴퓨터(PC)나 스마트폰 등의 다기능화, 소형화에 대응할 수 있고, 그 때문에 좁고 복잡한 내부에 전자 회로 기판을 삽입하기 위해 많이 사용되고 있다. 최근, 전자 기기의 소형화, 경량화, 고밀도화, 고출력화가 진행되고, 이러한 유행으로 인해 배선판(전자 회로 기판)의 성능에 대한 요구가 점점 더 고도화되고 있다. 특히 FPC에서의 전송 신호의 고속화에 따라 신호의 고주파화가 진행되고 있다. 이에 따라, FPC에는, 고주파 영역에서의 저유전 특성(저유전율, 저유전 정접)의 요구가 높아지고 있다. 또한, FPC에 이용되는 기재에 관해서도, 종래의 폴리아미드(PI)나 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)뿐만 아니라, 저유전 특성을 갖는 액정 폴리머(LCP)나 신디오텍릭 폴리스티렌(SPS) 등의 기재 필름이 제안되어 있다. 이와 같은 저유전 특성을 달성하기 위해, FPC의 기재나 접착제의 유전체 손실을 저감하는 방책이 이루어지고 있다. 접착제로는 폴리울레핀과 예폭시의 조합(특허문헌 2) 등의 개발이 진행되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005]

(특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본특허공고 평 6-104813

(특허문현 0002) 특허문현 2 : WO2016/047289호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문현 1에 기재된 폴리에스테르 수지는, 비유전율 및 유전 정접이 높고, 전술한 저유전 특성을 갖지 않아, 고주파 영역의 FPC에 부적합하다. 또한, 특허문현 2에 기재된 접착제는 보강판이나 층간에 사용되는 접착제의 내열성이 우수하다고 하기는 어렵다.

[0007] 본 발명은, 이러한 종래 기술의 과제를 배경으로 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 목적은, 용제 용해성, 내열성, 태크성이 우수하고, 비유전율 및 유전 정접이 낮고, 유전 특성이 우수한 폴리에스테르, 및 그것을 함유하는 접착제를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 이하에 나타내는 수단에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여 본 발명에 도달했다.

[0009] 즉, 본 발명은 이하의 구성으로 이루어진다.

[0010] 다가 카르복실산 성분 및 다가 알코올 성분을 구조 단위로서 가지며, 다가 카르복실산 성분을 100 몰%로 했을 때에, 나프탈렌디카르복실산 성분을 50 몰% 이상 함유하고, 다가 알코올 성분을 100 몰%로 했을 때에, 다이머디올 성분을 20 몰% 이상 함유하는 폴리에스테르.

[0011] 상기 폴리에스테르는 유리 전이 온도가 -30°C 이상인 것이 바람직하다.

[0012] 10 GHz에서의 비유전율( $\epsilon_c$ )이 3.0 이하, 유전 정접( $\tan \delta$ )이 0.008 이하인 폴리에스테르.

[0013] 상기 폴리에스테르를 함유하는 접착제.

[0014] 상기 폴리에스테르를 함유하는 필름.

### 발명의 효과

[0015] 본 발명의 폴리에스테르는, 용제 용해성, 내열성, 태크성이 우수하고, 또한 유전 특성이 우수하다. 이 때문에, 고주파 영역의 FPC용 접착제 및 필름으로서 적합하다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명의 실시의 일형태에 관해 이하에 상세히 설명한다. 다만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 이미 설명한 범위 내에서 여러가지 변형을 가한 양태로 실시할 수 있다.

[0017] 본 발명의 폴리에스테르는, 다가 카르복실산 성분과 다가 알코올 성분의 중축합물에 의해 얻을 수 있는 화학 구조로 이루어지고, 다가 카르복실산 성분과 다가 알코올 성분은 각각 1종 또는 2종 이상의 선택된 성분으로 이루어진 것이다.

[0018] 본 발명의 폴리에스테르는, 전체 다가 카르복실산 성분 100 몰% 중, 나프탈렌디카르복실산 성분을 50 몰% 이상 함유한다. 바람직하게는 70 몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 80 몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 90 몰% 이상이며, 100 몰%이어도 지장없다. 나프탈렌디카르복실산 성분을 많이 사용함으로써 폴리에스테르의 유전 특성이 향상된다.

[0019] 나프탈렌디카르복실산 성분으로는, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,3-나프탈렌디카르복실산, 1,8-나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있고, 모두 사용할 수 있으며, 2종 이상을 사용해도 좋다. 그 중에서도 2,6-나프탈렌디카르복실산이 중합시의 반응성 및 입수성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0020] 본 발명의 폴리에스테르는, 나프탈렌디카르복실산 성분 이외의 다가 카르복실산 성분을 함유할 수 있다. 나프탈렌디카르복실산 성분 이외의 다가 카르복실산 성분으로는, 특별히 한정되지 않지만, 다가 카르복실산 성분으로

는, 방향족 다가 카르복실산 성분 또는 지환족 다가 카르복실산 성분인 것이 바람직하고, 방향족 디카르복실산 성분 또는 지환족 디카르복실산 성분인 것이 보다 바람직하다. 공중합 성분으로서 방향족 다가 카르복실산 성분 또는 지환족 다가 카르복실산 성분을 사용함으로써 우수한 유전 특성을 발현할 수 있다.

[0021] 방향족 디카르복실산 성분으로는, 특별히 한정되지 않지만, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 4,4'-디카르복시비페닐, 5-나트륨솔포이소프탈산, 또는 이들의 에스테르 등을 사용할 수 있다.

[0022] 지환족 디카르복실산 성분으로는, 특별히 한정되지 않지만, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 테트라하이드로프탈산, 메틸테트라하이드로프탈산, 테트라하이드로프탈산무수물, 메틸테트라하이드로프탈산무수물, 수소 침가 나프탈렌디카르복실산 등을 사용할 수 있다.

[0023] 본 발명의 폴리에스테르는, 전체 다가 알코올 성분 100 몰% 중, 다이머디올을 20 몰% 이상 함유한다. 바람직하게는 30 몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 40 몰% 이상이다. 다이머디올을 많이 사용함으로써 폴리에스테르의 유전 특성 및 용제 용해성이 향상된다.

[0024] 상기 다이머디올은, C10~24의 불포화 지방산을 이량화하여 얻어진 탄소수 20~48의 다이머산 및 이들을 수첨하여 얻어지는 포화 다이머산의 카르복실기를 환원함으로써 얻어진다. 또한, 다이머디올의 원료로는, 식물유를 이용해도 좋다. 다이머디올은 C10~24의 불포화 지방산의 삼량체인 트리머나 트리머를 수첨하여 얻어지는 포화 트리머를 더 포함하고 있어도 좋다.

[0025] 본 발명의 폴리에스테르는, 다이머디올 이외의 다가 알코올 성분을 함유할 수 있다. 다이머디올 이외의 다가 알코올로는, 특별히 한정되지 않지만, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 2-메틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-n-프로필-1,3-프로판디올, 2,2-디-n-프로필-1,3-프로판디올, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,2-디-n-부틸-1,3-프로판디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올 등의 지방족 다가 알코올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 트리시클로데칸디메탄올 등의 지환족 다가 알코올, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리알킬렌에테르글리콜 등을 사용할 수 있고, 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 트리시클로데칸디메탄올이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 폴리에스테르에는, 3가 이상의 다가 카르복실산 성분 및/또는 3가 이상의 다가 알코올 성분을 공중합 할 수도 있다. 3가 이상의 다가 카르복실산 성분으로는, 예컨대 트리멜리트산, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 트리메스산, 무수트리멜리트산(TMA), 무수피로멜리트산(PMDA) 등의 방향족 카르복실산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 등의 지방족 카르복실산 등을 들 수 있고, 이들을 1종 또는 2종 이상의 사용이 가능하다. 3가 이상의 다가 알코올 성분으로는, 예컨대, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, a-메틸글루코오스, 만니톨, 소르비톨을 들 수 있고, 이들로부터 1종 또는 2종 이상의 사용이 가능하다. 다만, 3가 이상의 다가 카르복실산 성분 및/또는 3가 이상의 다가 알코올 성분의 공중합량이 많으면, 폴리에스테르의 유전 특성이 악화하는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다. 3가 이상의 다가 카르복실산 성분 및/또는 3가 이상의 다가 알코올 성분을 공중합하는 경우, 다가 카르복실산 성분 및 다가 알코올 성분의 합계 200 몰% 중, 5 몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 몰% 이하이다.

[0027] 본 발명의 폴리에스테르의 10 GHz에서의 유전 정접은 0.008 이하가 바람직하고, 0.005 이하가 보다 바람직하다. 유전 정접이 낮은 폴리에스테르인 것에 의해, 저유전 특성이 양호한 접착제 조성물을 형성할 수 있다.

[0028] 본 발명의 폴리에스테르의 10 GHz에서의 비유전율은 3.0 이하가 바람직하고, 2.6 이하가 보다 바람직하다. 비유전율이 낮은 폴리에스테르인 것에 의해, 저유전 특성이 양호한 접착제 조성물을 형성할 수 있다.

[0029] 본 발명의 폴리에스테르의 유리 전이 온도는 -30°C 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -20°C 이상이다. 유리 전이 온도를 -30°C 이상의 범위로 함으로써 양호한 유전 특성을 발현한다. 또한 수지 표면의 태크성(접착성)이 억제되는 경향이 있어, 수지의 취급성이 향상된다. 또한, 유리 전이 온도는 100°C 이하인 것이 바람직하다. 유리 전이 온도를 100°C 이하로 함으로써, 80°C 정도의 저온에서도 라미네이트할 수 있다. 또한, 유리 전이 온도가 낮을수록 접착 강도는 양호해지는 경향이 있다.

[0030] 본 발명의 폴리에스테르를 제조하는 중합 축합 반응의 방법으로는, 예컨대, 1) 다가 카르복실산과 다가 알코올을 공지의 촉매 존재하에 가열하고, 탈수 에스테르화 공정을 거쳐, 탈다가 알코올 · 중축합 반응을 행하는 방법, 2) 다가 카르복실산의 알코올에스테르체와 다가 알코올을 공지의 촉매 존재하에 가열, 에스테르 교환 반응을 거쳐, 탈다가 알코올 · 중축합 반응을 행하는 방법, 3) 해중합을 행하는 방법 등이 있다. 상기 1), 2)의 방법에 있

어서, 산 성분의 일부 또는 전부를 산무수물로 치환해도 좋다.

[0031] 본 발명의 폴리에스테르를 제조할 때에는, 종래 공지의 종합 촉매, 예컨대, 테트라-n-부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 티탄옥시아세틸세토네이트 등의 티탄 화합물, 삼산화안티몬, 트리부톡시안티몬 등의 안티몬 화합물, 산화게르마늄, 테트라-n-부톡시게르마늄 등의 게르마늄 화합물, 기타, 마그네슘, 철, 아연, 망간, 코발트, 알루미늄 등의 아세트산염 등을 사용할 수 있다. 이들 촉매는 1종 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0032] 본 발명의 폴리에스테르의 수평균 분자량은 5000 이상인 것이 바람직하고, 10000 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 100000 이하인 것이 바람직하고, 50000 이하인 것이 보다 바람직하고, 30000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위 내이면, 용제에 용해했을 때의 취급이 쉽고, 접착 강도가 양호해지고, 또한 유전 특성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0033] 본 발명의 폴리에스테르의 산가는,  $200 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$  이하인 것이 바람직하고,  $100 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$  이하인 것이 보다 바람직하고,  $50 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$  이하인 것이 더욱 바람직하고,  $40 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$  이하인 것이 특히 바람직하고,  $30 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$  이하인 것이 가장 바람직하다. 수지 산가를 상기 범위 내로 하는 것에 의해 저유전 특성이나 포트라이프가 우수하고, 이소시아네이트 경화계에 있어서는 기재 밀착성, 가교성이 높아지는 효과도 기대할 수 있다.

[0034] 본 발명의 폴리에스테르의 산가를 올리는 방법으로는, 예컨대, (1) 중축합 반응 종료후에, 3가 이상의 다가 카르복실산 및/또는 3가 이상의 무수 다가 카르복실산을 첨가하여 반응시키는 방법(산부가)이나, (2) 중축합 반응 시에, 열, 산소, 물 등을 작용시켜 의도적으로 수지 변질을 행하는 등의 방법이 있고, 이들을 임의로 행할 수 있다. 상기 산부가 방법에서의 산부가에 이용되는 다가 카르복실산무수물로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 무수헥사히드로프탈산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산2무수물, 3,3,4,4-비페닐테트라카르복실산2무수물, 에틸렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트 등을 들 수 있고, 이들을 1종 또는 2종 이상의 사용이 가능하다. 바람직하게는 무수트리멜리트산이다.

[0035] 본 발명의 폴리에스테르는 접착제로서 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 폴리에스테르는 유전 특성이 우수하기 때문에, 고주파 영역의 FPC용 접착제에 적합하다.

[0036] 본 발명의 폴리에스테르를 접착제로서 사용하는 경우, 경화제를 더 포함하여 접착제 조성물로 할 수 있다. 경화제로는, 예폭시 수지, 폴리이소시아네이트, 폴리카르보디이미드 등을 이용할 수 있다. 이들 경화제로 가교함으로써, 수지의 응집력을 높이고, 내열성을 향상시킬 수 있다. 내열성과 유전 특성에 미치는 영향이 적은 점에서, 폴리이소시아네이트가 바람직하다. 경화제의 함유량은, 폴리에스테르 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 질량부 이상이며, 더욱 바람직하게는 1 질량부 이상이며, 특히 바람직하게는 2 질량부 이상이다. 상기 하한치 이상으로 함으로써 충분한 경화 효과가 얻어지고, 우수한 접착성 및 땀납 내열성을 발현할 수 있다. 또한, 30 질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 질량부 이하이며, 더욱 바람직하게는 15 질량부 이하이며, 특히 바람직하게는 10 질량부 이하이다. 상기 상한치 이하로 함으로써, 포트라이프성 및 저유전 특성이 양호해진다. 즉, 상기 범위 내로 함으로써, 접착성, 땀납 내열성 및 포트라이프성에 더하여, 우수한 저유전 특성을 갖는 접착제 조성물을 얻을 수 있다.

[0037] 본 발명의 폴리에스테르는 필름으로서 사용할 수 있다. 본 발명의 폴리에스테르를 필름으로서 사용하는 경우, 폴리에스테르를 그대로 필름형으로 가공하여 사용해도 좋고, 또한 유리 섬유나 실리카 등의 각종 필러를 분산한 것을 필름형으로 가공하여 사용할 수도 있다. 본 발명의 필름의 두께나 형상은 특별히 한정되지 않고, 종종 시트로 호칭되는 형태도 여기에 포함한다.

[0038] 본 발명의 필름은 유전 특성이 우수하기 때문에, 고속 전송용의 리지드 기반이나 FPC의 CCL 베이스 필름으로서 적합하다.

### 0039] 실시예

[0040] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 한편, 본 실시예 및 비교예에 있어서, 단순히 "부"라는 것은 질량부를 나타내는 것으로 한다.

#### [0041] (1) 폴리에스테르의 조성의 측정

[0042] 400 MHz의  $^1\text{H}$ -핵자기 공명 스펙트럼 장치(이하, NMR로 약기하는 경우가 있다)를 이용하여, 폴리에스테르를 구성하는 다가 카르복실산 성분, 다가 알코올 성분의 몰비 정량을 행했다. 용매에는 중클로로포름을 사용했다. 한편, 산 후부가에 의해 폴리에스테르의 산가를 올린 경우에는, 산 후부가에 이용한 산 성분 이외의 산 성분의

합계를 100 몰%로 하여, 각 성분의 몰비를 산출했다.

[0043] (2) 유리 전이 온도의 측정

시차 주사형 열량계(SII사, DSC-200)를 이용하여 측정했다. 시료(폴리에스테르) 5 mg를 알루미늄 누름 덮개형 용기에 넣어 밀봉하고, 액체 질소를 이용하여 -50°C까지 냉각시켰다. 계속해서 150°C까지 20°C/분의 승온 속도로 승온시키고, 승온 과정에서 얻어지는 흡열 곡선에 있어서, 흡열 피크가 나오기 전(유리 전이 온도 이하)의 베이스라인의 연장선과, 흡열 피크로 향하는 접선(피크의 상승 부분부터 피크의 정점까지의 사이에서의 최대 경사를 나타내는 접선)의 교점의 온도를 유리 전이 온도( $T_g$ , 단위 : °C)로 했다.

[0045] (3) 수평균 분자량의 측정

폴리에스테르의 시료를, 수지 농도가 0.5 중량% 정도가 되도록 테트라히드로푸란으로 용해 및/또는 희석하고, 구멍 직경 0.5 μm의 폴리사불화에틸렌제 맴브레인 필터로 여과한 것을 측정용 시료로 했다. 테트라히드로푸란을 이동상으로 하고, 시차 굴절계를 검출기로 하는 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 분자량을 측정했다. 유속은 1 mL/분, 컬럼 온도는 30°C로 했다. 컬럼에는 쇼와덴코 제조 KF-802, 804L, 806L을 이용했다. 분자량 표준에는 단분산 폴리스티렌을 사용했다.

[0047] (4) 산가의 측정

폴리에스테르의 시료 0.2 g를 40 mL의 클로로포름에 용해하고, 0.01 N의 수산화칼륨에탄올 용액으로 적정하여, 폴리에스테르  $10^6$  g 당의 당량(eq/ $10^6$  g)을 구했다. 지시약에는 페놀프탈레이인을 이용했다.

[0049] 이하, 본 발명의 폴리에스테르, 및 비교예가 되는 폴리에스테르의 제조예를 나타낸다.

[0050] (실시예 1)

[0051] 폴리에스테르(a1)의 제조예

교반기, 컨덴서, 온도계를 구비한 반응 용기에 2,6-나프탈렌디카르복실산디메틸 326부, 다이머디올(Croda사, Pri pol2033) 1520부, 촉매로서 오르토티탄산테트라부틸을 전체 산 성분에 대하여 0.03 몰% 넣고, 160°C부터 220°C까지 4시간에 걸쳐 승온, 탈수 공정을 거치면서 에스테르화 반응을 행했다. 다음으로 중축합 반응 공정은, 계내를 20분에 걸쳐 5 mmHg까지 감압하고, 250°C까지 승온을 더 진행시켰다. 계속해서, 0.3 mmHg 이하까지 감압하고, 60분간의 중축합 반응을 행한 후, 이것을 취출했다. 얻어진 폴리에스테르(a1)는 NMR에 의한 조성 분석의 결과, 몰비로 2,6-나프탈렌디카르복실산/다이머디올=100/100[몰비]였다. 또한, 유리 전이 온도는 -17°C였다. 얻어진 폴리에스테르(a1)에 관해, 용제 용해성, 태크성, 내열성, 비유전율 및 유전 정접의 각 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 1에 기재했다.

[0053] (실시예 2~8, 비교예 1~7)

[0054] 폴리에스테르(a2)~(a14)의 제조예

[0055] 폴리에스테르(a1)의 제조예에 준하고, 원료의 종류와 배합 비율을 변경하여, 폴리에스테르(a2)~(a14)를 합성했다. 물성 및 평가 결과를 표 1에 기재했다. 한편, PTMG1000은 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(평균 분자량 1000)이다.

[0056] 비유전율( $\epsilon_{\infty}$ ) 및 유전 정접( $\tan \delta$ )

[0057] 톨루엔에 고형분 농도가 30 질량%가 되도록 용해한 폴리에스테르를 두께 100 μm의 텤플론(등록상표) 시트에, 건조 후의 두께가 25 μm이 되도록 도포하여, 130°C에서 3분 건조했다. 계속해서 텤플론(등록상표) 시트를 박리하여 시험용의 수지시트를 얻었다. 그 후 얻어진 시험용 수지 시트를 8 cm×3 mm의 스트립형으로 샘플을 재단하여 시험용 샘플을 얻었다. 비유전율( $\epsilon_{\infty}$ ) 및 유전 정접( $\tan \delta$ )은, 네트워크 애널라이저(안리츠사 제조)를 사용하고, 공동 공진기 섭동법으로 온도 23°C, 주파수 10 GHz의 조건으로 측정했다.

[0058] <비유전율의 평가 기준>

[0059] ◎ : 2.3 이하

[0060] ○ : 2.3 초과 3.0 이하

[0061] × : 3.0 초과

[0062] <유전 정접의 평가 기준>

◎ : 0.005 이하

○ : 0.005 초과 0.008 이하

× : 0.008 초과

태크성

[0067] 툴루엔에 고형분 농도가 30 질량%가 되도록 용해한 폴리에스테르 바니시를 폴리에스테르 필름(도요보 제조 E5101, 두께 50 μm, 코로나 처리면)에, 건조 후의 두께가 25 μm이 되도록 도포하여, 130°C에서 3분 건조했다. 실온(23°C)에서, 건조한 접착제 시트를 폭 25 mm, 길이 200 mm로 절단하고, 접착제층면을 압연 동박 기재(JX 금속 주식회사 제조, BHY 시리즈)에 접착하고, 위로부터 2 kg의 고무 류러로 20 mm/초의 속도로 2왕복시켜 접착제 시트를 압착시켰다. 그 후, 박리 속도 300 mm/분의 조건으로 180° 박리하고, 박리된 기재의 상태를 확인했다. 기재에 풀이 남지 않게 계면 박리한 것을 ○, 접착제층이 기재측에 전사되는 것을 ×로 했다.

[0068] <태크성의 평가 기준>

○ : 풀이 남지 않게 계면 박리

× : 풀이 남아 있거나, 또는 접착제층이 기재측에 전사

용제 용해성

[0072] 폴리에스테르를 툴루엔에 고형분 농도가 60 질량% 또는 50 질량%가 되도록 80°C에서 6시간 교반하면서 용해했을 때의 용해성에 관해 다음 기준으로 평가했다.

[0073] <용제 용해성의 평가 기준>

◎ : 고형분 농도 60 질량%에서 용해 잔여물 없이 완전히 용해

○ : 고형분 농도 50 질량%에서 용해 잔여물 없이 완전히 용해

× : 고형분 농도 50 질량%에서 수지의 용해 잔여물 있음

내열성

[0078] 시차열 · 열중량 동시 측정 장치(주식회사 시마즈 제작소, DTG-60)를 이용하여 측정했다. 폴리에스테르 50 mg를 백금 셀에 넣고, 유속 20 ml/min의 질소 분위기 하에, 5°C/min의 승온 속도로 1000°C까지 승온했다. 고온에서의 분해가 진행되어, 중량이 초기의 95%가 되는 온도를 5% 중량 감소 온도로 하여, 내열성의 지표로 했다.

[0079] <내열성의 평가 기준>

○ : 5% 중량 감소 온도가 300°C 이상

× : 5% 중량 감소 온도가 300°C 미만

표 1

실시예·비교예	실시예							비교예							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7
폴리에스테르	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	a10	a11	a12	a13	a14	a15
다기기로복실산 성분 [물%]	100	80	60	100	100	100	60	97	100	100	100				45
다이마산	20														
테레포탈산		40						40							70 58 100 55
이소프탈산															10
아디프산															20 42
트리에틸산무수물									3						20 42
다가 알코올 성분 [물%]	100	100	100	55	34	25	55	45	15	5					100 100
트리에틸산무수물 부탄디올				45	66	25	45	47							65 41
에틸렌글리콜							25		8	45	50	50	35	58	-
PTMG1000															1
네오펜릴글리콜							25								
물성									40	45	50				
수평균 분자량	24400	14000	15900	15500	11000	10000	13000	17000	10900	12000	13500	24000	25500	12200	15900
산가 [ccf/ $10^6$ g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
유리 전이 온도 [°C]	-17	-30	-20	10	47	79	0	17	70	80	100	19	-15	-34	-33
평가	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	○	○
용제 용해성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
태크성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
내열성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
비유전율	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	※	※	×
유전 정점	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	※	※	×

\*비교예 1~3은 물루엔에 용해되지 않았기 때문에, 태크성, 비유전율 및 유전 정점을 할 수 없다.

[0082]

### 산업상 이용가능성

[0083]

본 발명의 폴리에스테르는, 용제 용해성, 내열성, 태크성이 우수하고, 비유전율 및 유전 정점이 낮고, 고주파 영역의 FPC용 접착제 및 필름으로서 유용하다.