



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114945468 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 20

(21) 申请号 202080091749.5

(22) 申请日 2020.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114945468 A

(43) 申请公布日 2022.08.26

(30) 优先权数据
2020-006036 2020.01.17 JP
2020-145683 2020.08.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/047622 2020.12.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/145149 JA 2021.07.22

(73) 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 小西彬人 中川裕史 田边纯树
梅津秀之

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 李渊茹 段承恩

(51) Int. Cl.
B32B 27/20 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C08K 3/013 (2006.01)
B32B 7/027 (2006.01)
C08G 63/06 (2006.01)
C08G 63/60 (2006.01)
C08G 63/664 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 110494471 A, 2019.11.22
审查员 关天悦

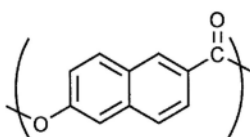
权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

液晶聚酯树脂、液晶聚酯树脂组合物、成型品、叠层体和液晶聚酯树脂膜及其制造方法

(57) 摘要

一种液晶聚酯树脂,其中,相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,包含下述结构单元(I)42~80摩尔%,由下式[1]定义的 ΔS (熔化熵)为 $0.01 \times 10^{-3} \sim 2.7 \times 10^{-3} \text{ J/g} \cdot \text{K}$ 。 $\Delta S(\text{J/g} \cdot \text{K}) = \Delta H_m(\text{J/g})/T_m(\text{K}) - [1]$ (T_m 是指在差示量热测定中,在 20°C /分钟的升温条件下将液晶聚酯从室温进行加热时观测到吸热峰温度(T_{m1})后,在 $T_{m1}+20^\circ\text{C}$ 的温度下保持了5分钟后,在 20°C /分钟的降温条件下暂时冷却直到室温,再次在 20°C /分钟的升温条件下进行加热时观测到的吸热峰温度, ΔH_m 为 T_m 的吸热峰面积。)

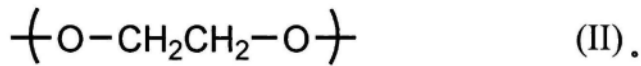
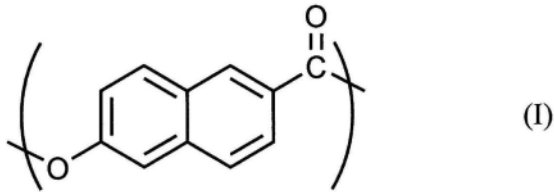


(I)

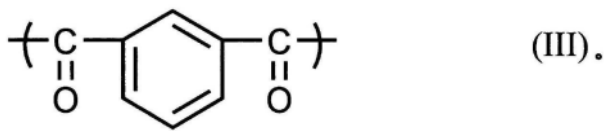
1. 一种液晶聚酯树脂,其中,相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,包含下述结构单元(I)47~80摩尔%,且包含下述结构单元(II)1~15摩尔%,由下式[1]定义的 ΔS 即熔化熵为 $0.01 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,

$$\Delta S (\text{J/g} \cdot \text{K}) = \Delta H_m (\text{J/g}) / T_m (\text{K}) - [1]$$

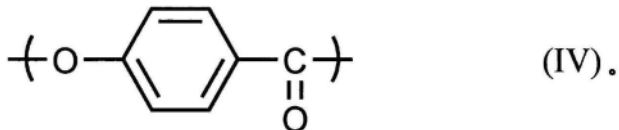
T_m 是指在差示量热测定中,在 20°C /分钟的升温条件下将液晶聚酯从室温进行加热时观测到吸热峰温度 T_{m1} 后,在 $T_{m1}+20^\circ\text{C}$ 的温度下保持5分钟,然后在 20°C /分钟的降温条件下暂时冷却到室温,再次在 20°C /分钟的升温条件下进行加热时观测到的吸热峰温度, ΔH_m 为 T_m 的吸热峰面积,



2. 根据权利要求1所述的液晶聚酯树脂,其进一步包含下述结构单元(III)1~20摩尔%,

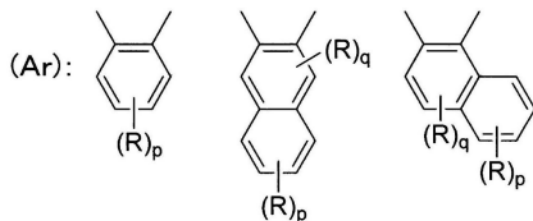
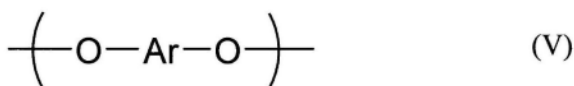


3. 根据权利要求1或2所述的液晶聚酯树脂,其进一步包含下述结构单元(IV)1~15摩尔%,



4. 根据权利要求1或2所述的液晶聚酯树脂,结构单元(II)和结构单元(III)的合计量为9~22摩尔%。

5. 根据权利要求1或2所述的液晶聚酯树脂,其进一步包含下述结构单元(V)0.01~10摩尔%,



Ar表示选自所述(Ar)所示的基团中的2价基团,取代基R表示F、Cl、Br、 CF_3 、苯基、碳原子数1~5的烷基或碳原子数1~5的烷氧基,p为0~4的整数中的任一者,q为0~2的整数中的

任一者。

6. 根据权利要求1或2所述的液晶聚酯树脂,所述液晶聚酯树脂是平均粒径为0.1~200 μm 的粉末。

7. 一种液晶聚酯树脂组合物,其中,相对于权利要求1~6中任一项所述的液晶聚酯树脂100重量份,含有填充材料10~500重量份。

8. 一种液晶聚酯树脂组合物,是含有权利要求1~6中任一项所述的液晶聚酯树脂或权利要求7所述的液晶聚酯树脂组合物、以及溶剂的液晶聚酯树脂组合物,其中,相对于液晶聚酯树脂100重量份,含有所述溶剂100~10000重量份。

9. 一种成型品,其包含权利要求1~6中任一项所述的液晶聚酯树脂、或权利要求7所述的液晶聚酯树脂组合物。

10. 一种液晶聚酯树脂膜,其包含权利要求1~6中任一项所述的液晶聚酯树脂、或权利要求7所述的液晶聚酯树脂组合物。

11. 一种叠层体,是叠层有支持体和树脂层的叠层体,其中,在包含权利要求1~6中任一项所述的液晶聚酯树脂、或权利要求7所述的液晶聚酯树脂组合物的树脂层的至少一面叠层有支持体。

12. 一种叠层体的制造方法,将权利要求8所述的液晶聚酯树脂组合物涂布在支持体上,然后除去溶剂。

13. 一种液晶聚酯树脂膜的制造方法,从通过权利要求12所述的方法而获得的叠层体除去支持体,从而获得液晶聚酯树脂膜。

液晶聚酯树脂、液晶聚酯树脂组合物、成型品、叠层体和液晶 聚酯树脂膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶聚酯树脂、液晶聚酯树脂组合物、叠层体以及液晶聚酯树脂膜。更详细而言,涉及液晶聚酯树脂、液晶聚酯树脂组合物、以及使用它们而获得的叠层体和液晶聚酯树脂膜。

背景技术

[0002] 液晶聚酯树脂由于具有液晶结构,因此耐热性、流动性、尺寸稳定性优异。因此,以要求这些特性的电气/电子部件为中心而需求扩大。其中,在以智能手机为代表的便携终端、车载基板等中,使用了将液晶聚酯树脂膜与金属箔等贴合而得的叠层体,随着近年来的高频带用途需求增加,需求大幅扩大。在高频环境下,传输损耗增大是课题,为了从材料方面减少传输损耗,需要使用低介电、特别是低介电损耗角正切的材料。进一步,随着近年来的设备的高性能化、小型化和轻量化,设备内部变为更高温,因此高温下的低介电损耗角正切化变得重要。作为将液晶聚酯树脂进行了低介电损耗角正切化的例子,提出了具有一定量的包含6-羟基-2-萘甲酸的结构单元的液晶聚酯树脂(例如,专利文献1)。此外,同样地提出了通过具有一定量以上的包含6-羟基-2-萘甲酸的结构单元,从而提高了阻挡性的液晶聚酯树脂(例如,专利文献2、3)。

[0003] 另一方面,将液晶聚酯树脂膜与金属箔等贴合而得的叠层体通过液晶聚酯树脂与金属的线膨胀系数具有差异,从而有时在热处理后叠层体变形。作为抑制叠层体的变形的办法,可举出液晶聚酯树脂的高弹性模量化和低线膨胀化等。作为提高液晶聚酯树脂的特性的例子,提出了通过减少液晶聚酯树脂的 ΔS (熔化熵),从而使机械特性、耐热性和低温冲击强度提高(例如,专利文献4)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2004-196930号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2005-126651号公报

[0008] 专利文献3:日本特开平5-1140号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2004-352862号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 对于上述专利文献1所记载的方法,除了具有液晶聚酯树脂的介电损耗角正切高,并且高温下的介电损耗角正切也高的课题以外,还具有弹性模量低、线膨胀率高这样的课题。对于上述专利文献2、3所记载的方法,虽然液晶聚酯树脂的阻挡性提高,但是除了高温下的介电损耗角正切高以外,还具有弹性模量低、线膨胀率高这样的课题。此外,对于上述专利文献4所记载的方法,虽然液晶聚酯树脂的机械特性提高,但是除了弹性模量低、线膨

胀率高以外,还具有高温下的介电损耗角正切也高这样的课题。

[0012] 本发明的课题在于,提供在制成膜的情况下,在高温下具有低介电损耗角正切,进一步具有高弹性模量和低线膨胀率的液晶聚酯树脂、液晶聚酯树脂组合物、由其获得的成型品、液晶聚酯树脂膜、和使用该树脂、树脂组合物的叠层体的制造方法。

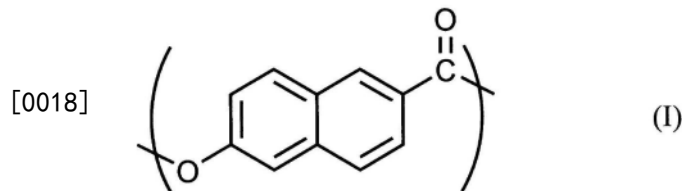
[0013] 用于解决课题的方法

[0014] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行了深入研究,结果发现,通过包含一定量的来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元,将 ΔS (熔化熵)控制在一定以下,从而成为在制成膜的情况下,在高温下具有低介电损耗角正切,进一步具有高弹性模量和低线膨胀率的液晶聚酯树脂,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明如下所述:

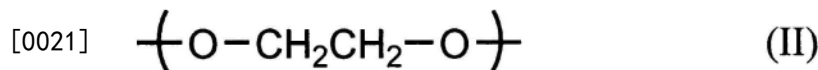
[0016] (1) 一种液晶聚酯树脂,其中,相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,包含下述结构单元(I)42~80摩尔%,由下式[1]定义的 ΔS (熔化熵)为 $0.01 \times 10^{-3} \sim 2.7 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 。

[0017] $\Delta S(\text{J/g} \cdot \text{K}) = \Delta H_m(\text{J/g})/T_m(\text{K}) - [1]$

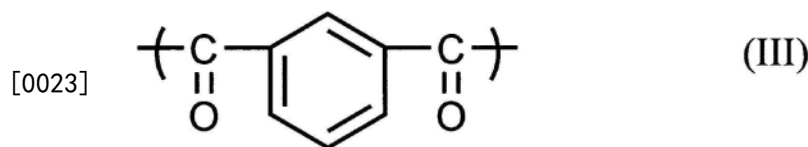


[0019] (T_m 是指在差示量热测定中,在 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温条件下将液晶聚酯从室温进行加热时观测到吸热峰温度(T_{m1})后,在 $T_{m1}+20^\circ\text{C}$ 的温度下保持5分钟,然后在 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的降温条件下暂时冷却到室温,再次在 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温条件下进行加热时观测到的吸热峰温度, ΔH_m 为 T_m 的吸热峰面积。)

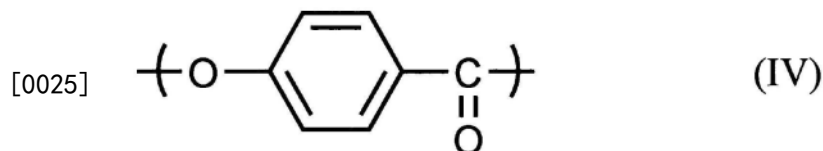
[0020] (2) 根据(1)所述的液晶聚酯树脂,其进一步包含下述结构单元(II)1~15摩尔%。



[0022] (3) 根据(1)或(2)所述的液晶聚酯树脂,其进一步包含下述结构单元(III)1~20摩尔%。



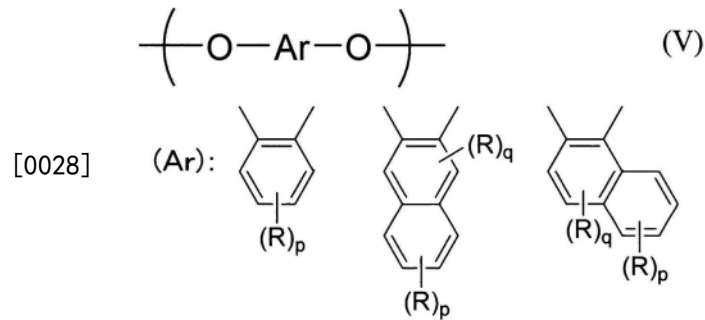
[0024] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的液晶聚酯树脂,其进一步包含下述结构单元(IV)1~15摩尔%。



[0026] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的液晶聚酯树脂,结构单元(II)和结构单元(III)的合计量为9~22摩尔%。

[0027] (6) 根据(1)~(5)中任一项所述的液晶聚酯树脂,其进一步包含下述结构单元(V)

0.01 ~ 10摩尔%。



[0029] [Ar表示选自上述(Ar)所示的基团中的2价基团,取代基R表示F、Cl、Br、CF₃、苯基、碳原子数1~5的烷基或碳原子数1~5的烷氧基,p为0~4的整数中的任一者,q为0~2的整数中的任一者]

[0030] (7) 根据(1)~(6)中任一项所述的液晶聚酯树脂,上述液晶聚酯树脂是平均粒径为0.1~200 μm 的粉末。

[0031] (8) 一种液晶聚酯树脂组合物,其中,相对于(1)~(7)中任一项所述的液晶聚酯树脂100重量份,含有填充材料10~500重量份。

[0032] (9) 一种液晶聚酯树脂组合物,是含有(1)~(7)中任一项所述的液晶聚酯树脂或(8)所述的液晶聚酯树脂组合物、以及溶剂的液晶聚酯树脂组合物,其中,相对于液晶聚酯树脂100重量份,含有上述溶剂100~10000重量份。

[0033] (10) 一种成型品,其包含(1)~(7)中任一项所述的液晶聚酯树脂、或(8)所述的液晶聚酯树脂组合物。

[0034] (11) 一种液晶聚酯树脂膜,其包含(1)~(7)中任一项所述的液晶聚酯树脂、或(8)所述的液晶聚酯树脂组合物。

[0035] (12) 一种叠层体,是叠层有支持体和树脂层的叠层体,其中,在包含(1)~(7)中任一项所述的液晶聚酯树脂、或(8)所述的液晶聚酯树脂组合物的树脂层的至少一面叠层有支持体。

[0036] (13) 一种叠层体的制造方法,将(9)所述的液晶聚酯树脂组合物涂布在支持体上,然后除去溶剂。

[0037] (14) 一种液晶聚酯树脂膜的制造方法,从通过(13)所述的方法而获得的叠层体除去支持体,从而获得液晶聚酯树脂膜。

[0038] 发明的效果

[0039] 本发明的液晶聚酯树脂在制成膜的情况下,在高温下具有低介电损耗角正切,进一步具有高弹性模量和低线膨胀率。由这样的树脂获得的膜适合于电气/电子部件、机械部件内的柔性印刷配线板、半导体封装等所使用的叠层体。

具体实施方式

[0040] 以下,详细地说明本发明。

[0041] <液晶聚酯树脂>

[0042] 液晶聚酯树脂为形成各向异性熔融相的聚酯。作为这样的聚酯树脂,可举出例如,由从后述氧基羰基单元、二氧基单元、二羰基单元等以形成各向异性熔融相的方式选择的

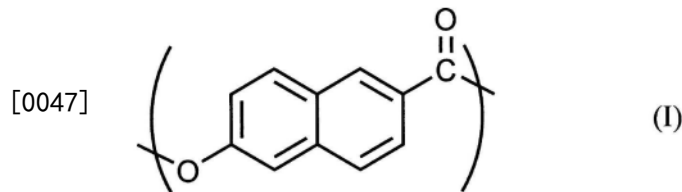
结构单元构成的聚酯等。

[0043] 接下来,对构成液晶聚酯树脂的结构单元进行说明。

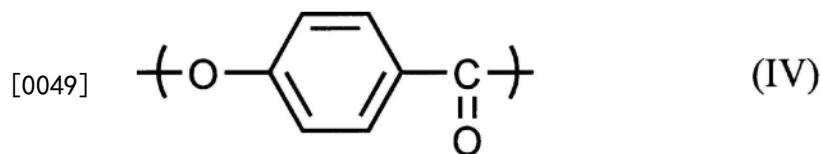
[0044] 本发明的液晶聚酯树脂相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,作为氧基羰基单元,包含下述结构单元(I)42摩尔%以上。结构单元(I)为来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元。在结构单元(I)小于42摩尔%的情况下,高温下的介电损耗角正切大幅变高,进一步弹性模量大幅降低,线膨胀率也变高。从在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,结构单元(I)优选为47摩尔%以上,更优选为52摩尔%以上,进一步优选为57摩尔%以上,特别优选为62摩尔%以上。

[0045] 另一方面,本发明的液晶聚酯树脂相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,包含下述结构单元(I)80摩尔%以下。在结构单元(I)多于80摩尔%的情况下,除了易于生成来源于结构单元(I)的长链的不溶异物,弹性模量和线膨胀率大幅恶化以外,在溶剂中的溶解性、外观恶化。除了在溶剂中的溶解性优异以外,还从为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,结构单元(I)优选为77摩尔%以下,更优选为75摩尔%以下,进一步优选为72摩尔%以下,特别优选为70摩尔%以下。

[0046] 此外,结构单元(I)优选在全部结构单元之中包含最多。



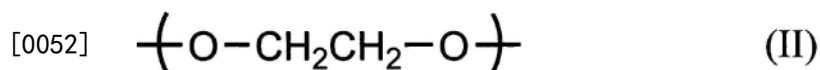
[0048] 关于本发明的液晶聚酯树脂,从可以将后述 ΔS (熔化熵)容易地控制为优选的范围,在通过后述方法而制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选作为氧基羰基单元,进一步包含结构单元(IV)1摩尔%以上。结构单元(IV)为来源于对羟基苯甲酸的结构单元。更优选为1.5摩尔%以上,进一步优选为2摩尔%以上。另一方面,从可以将后述 ΔS (熔化熵)容易地控制为优选的范围,在制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选包含结构单元(IV)15摩尔%以下。更优选为13摩尔%以下,进一步优选为12摩尔%以下。



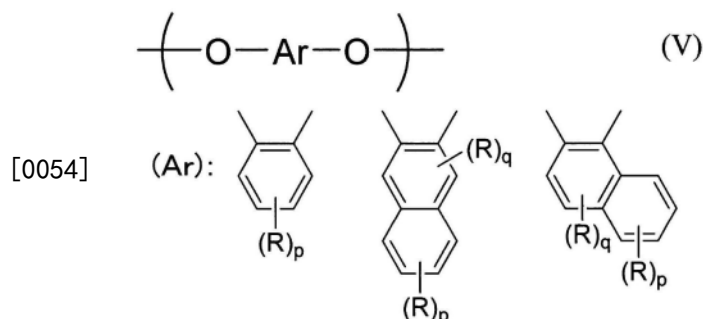
[0050] 此外,作为氧基羰基单元,可以使用来源于间羟基苯甲酸等的结构单元。

[0051] 关于本发明的液晶聚酯树脂,从在溶剂中的溶解性优异的观点,可以将后述 ΔS (熔化熵)容易地控制在优选的范围,在通过后述方法而制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,作为二氧基单元,包含下述结构单元(II)1摩尔%以上。结构单元(II)为来源于乙二醇的结构单元。更优选为1.5摩尔%以上,进一步优选为2摩尔%以上。另一方面,从可以将后述 ΔS (熔化熵)容易地控制在优选的范围,在通过后述方法而制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,

优选包含结构单元 (II) 15 摩尔% 以下。更优选为 13 摩尔% 以下, 进一步优选为 10 摩尔% 以下。



[0053] 此外, 本发明的液晶聚酯树脂从在溶剂中的溶解性优异的观点, 可以将后述 ΔS (熔化熵) 容易地控制为优选的范围, 通过后述方法而制成膜的情况下, 在高温下为低介电损耗角正切, 进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑, 优选相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元 100 摩尔%, 作为二氧基单元, 包含下述结构单元 (V) 0.01 摩尔% 以上。更优选为 0.1 摩尔% 以上, 进一步优选为 0.2 摩尔% 以上, 特别优选为 0.3 摩尔% 以上。另一方面, 从可以将后述 ΔS (熔化熵) 容易地控制在优选的范围, 在通过后述方法而制成膜的情况下, 在高温下为低介电损耗角正切, 进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑, 优选包含结构单元 (V) 10 摩尔% 以下。更优选为 5 摩尔% 以下, 进一步优选为 4 摩尔% 以下, 特别优选为 3 摩尔% 以下。



[0055] (上述结构单元 (V) 中的 Ar 表示选自上述 (Ar) 所示的基团中的 2 价基团, 取代基 R 表示 F、Cl、Br、CF₃、苯基、碳原子数 1 ~ 5 的烷基或碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基, p 为 0 ~ 4 的整数中的任一者, q 为 0 ~ 2 的整数中的任一者)

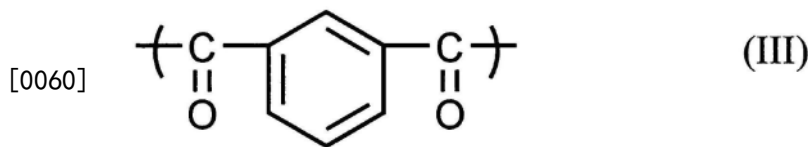
[0056] 作为上述结构单元 (V) 的具体例, 可举出来源于儿茶酚、甲基儿茶酚、乙基儿茶酚、叔丁基儿茶酚、苯基儿茶酚、氯儿茶酚、氟儿茶酚、溴儿茶酚、甲氧基儿茶酚、2,3-二羟基萘、1,2-二羟基萘等的结构单元。从获得的容易性、聚合性、高温下的低介电损耗角正切、以及高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑, 优选为来源于儿茶酚衍生物的结构单元, 更优选为来源于儿茶酚、甲基儿茶酚、叔丁基儿茶酚的结构单元, 进一步优选为来源于儿茶酚的结构单元。

[0057] 作为除结构单元 (II) (V) 以外的二氧基单元的具体例, 可举出由 4,4'-二羟基联苯、氢醌、间苯二酚、叔丁基氢醌、苯基氢醌、氯氢醌、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、3,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基二苯基砜、4,4'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二羟基二苯甲酮等芳香族二醇生成的结构单元; 由丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等脂肪族二醇生成的结构单元; 由 1,4-环己烷二醇、1,4-环己烷二甲醇等脂环式二醇生成的结构单元等, 作为二氧基单元, 可以使用它们中的 1 种以上。从在高温下为低介电损耗角正切, 进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑, 优选为由芳香族二醇生成的结构单元, 更优选为 4,4'-二羟基联苯、氢醌。

[0058] 作为除结构单元 (II) (V) 以外的二氧基单元的含量, 从在高温下为低介电损耗角正切, 进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑, 优选为 1 摩尔% 以上, 更优选为 3 摩

尔%以上,进一步优选为5摩尔%以上。此外,从在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选为20摩尔%以下,更优选为15摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。

[0059] 本发明的液晶聚酯树脂从在溶剂中的溶解性优异的观点,可以将后述 ΔS (熔化熵) 容易地控制在优选的范围,在通过后述方法而制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,作为二羰基单元,包含下述结构单元(III) 1摩尔%以上。结构单元(III) 为来源于间苯二甲酸的结构单元。更优选为3摩尔%以上,进一步优选为5摩尔%以上。另一方面,从可以将后述 ΔS (熔化熵) 容易地控制为优选的范围,在通过后述方法而制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选为20摩尔%以下,更优选为17摩尔%以下,进一步优选为13摩尔%以下,特别优选为10摩尔%以下。



[0061] 作为除结构单元(III)以外的二羰基单元的具体例,可举出由对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、3,3'-二苯基二甲酸、2,2'-二苯基二甲酸、1,2-双(苯氧基)乙烷-4,4'-二甲酸、1,2-双(2-氯苯氧基)乙烷-4,4'-二甲酸、4,4'-二苯基醚二甲酸等芳香族二羧酸生成的结构单元;由己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、六氢对苯二甲酸等脂肪族二羧酸生成的结构单元;由1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸等脂环式二羧酸生成的结构单元等,作为二羰基单元,可以使用它们中的1种以上。从在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选为由芳香族二羧酸生成的结构单元,更优选为对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸。

[0062] 作为除结构单元(III)以外的二羰基单元的含量,从在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选为1摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上,进一步优选为5摩尔%以上。此外,从在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选为20摩尔%以下,更优选为15摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。

[0063] 本发明的液晶聚酯树脂从在溶剂中的溶解性优异的观点,可以将后述 ΔS (熔化熵) 容易地控制在优选的范围,在通过后述方法而制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,结构单元(II)和结构单元(III)的合计量优选为9摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为11摩尔%以上。另一方面,从可以将后述 ΔS (熔化熵) 容易地控制在优选的范围,在通过后述方法而制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,结构单元(II)和结构单元(III)的合计量优选为22摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为18摩尔%以下。关于结构单元(II)和结构单元(III),可以具有任一个结构单元,且另一结构单元为0摩尔%。

[0064] 此外,在液晶聚酯树脂中,除了上述结构单元以外,在不损害液晶性、特性的程度的范围内还可以进一步具有由对氨基苯甲酸、对氨基苯酚等生成的结构单元。

[0065] 成为构成上述各结构单元的原料的单体只要是能够形成各结构单元的结构,就没有特别限定。此外,可以使用那样的单体的羟基的酰基化物、羧基的酯化物、酰基卤、酸酐等羧酸衍生物等。

[0066] 关于液晶聚酯树脂,以下显示各结构单元的含量的算法。可以如下求出:首先,在将液晶聚酯树脂粉碎后,添加四甲基氢氧化铵,使用岛津制GCMS-QP5050A,进行热分解GC/MS测定来求出。未检测到的、或检测限度以下的结构单元的含量作为0摩尔%而计算。

[0067] 本发明的液晶聚酯树脂的由下式[1]定义的 ΔS (熔化熵)为 $0.01 \times 10^{-3} \sim 2.7 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 。

[0068] $\Delta S(\text{J/g} \cdot \text{K}) = \Delta H_m(\text{J/g})/T_m(\text{K}) - [1]$

[0069] (T_m 是指在差示扫描量热测定中,在 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温条件下将液晶聚酯树脂从室温进行加热时观测到吸热峰温度(T_{m1})后,在 $T_{m1}+20^\circ\text{C}$ 的温度下保持了5分钟,然后在 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的降温条件下冷却到室温,再次在 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温条件下进行加热时观测到的吸热峰温度, ΔH_m 为该 T_m 的吸热峰面积。)

[0070] ΔS 为 $0.01 \times 10^{-3} \sim 2.7 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 表示 ΔS 较小。 ΔS 越小,则液晶聚酯树脂的分子链的状态在熔融前后越没有变化。即,表示在液晶聚酯树脂的固体状态和熔融状态两者,液晶聚酯树脂的分子链以刚直且有序的状态存在。因此,在通过后述方法而制成膜的情况下等,即使在成型时不易受到剪切力的情况下,液晶聚酯树脂的分子链也成为刚直且有序的状态。基于上述情况,在 ΔS 较小的情况下,即使在通过后述方法而制成膜的情况下,也可以在高温下为低介电损耗角正切,可以进一步为高弹性模量和低线膨胀率。

[0071] 在差示量热测定中的吸热峰面积(ΔH_m)过度小、或未观测到等, ΔS 小于 $0.01 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 的情况下,结晶性受损,因此高温下的介电损耗角正切大幅变高,进一步弹性模量大幅降低,线膨胀率也变高。从在通过后述方法而制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选为 $0.05 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 以上,更优选为 $0.1 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 以上,进一步优选为 $0.2 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 以上。

[0072] 另一方面,在 ΔS 大于 $2.7 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 的情况下,在通过后述方法而制成膜的情况下,高温下的介电损耗角正切大幅变高,进一步弹性模量大幅降低,线膨胀率也变高。从除了在溶剂中的溶解性提高以外,在通过后述方法而制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,优选为 $2.5 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 以下,更优选为 $2.2 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 以下,进一步优选为 $2.0 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ 以下。

[0073] 如果相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,包含结构单元(I)42~80摩尔%,并且满足下述(1)~(3)的条件之中的2个以上,则可以将 ΔS 容易地控制为上述范围。

[0074] (1)相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,以1~15摩尔%、或上述优选的范围包含上述结构单元(II)。

[0075] (2)相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,以1~20摩尔%、或上述优选的范围包含上述结构单元(III)。

[0076] (3)相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%,以1~15摩尔%、或上述优选的范围包含上述结构单元(IV)。

[0077] 从更易于将 ΔS 控制为上述范围,在通过后述方法而制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,特别优选满足(1)的条

件。

[0078] 此外, (2) (3) 的条件之中, 在通过后述方法而制成膜的情况下, 特别是从为高弹性模量的观点考虑, 优选满足 (3) 的条件, 特别是从为低线膨胀率的观点考虑, 优选满足 (2) 的条件。

[0079] 另一方面, 从更易于将 ΔS 控制为上述范围, 在通过后述方法而制成膜的情况下, 在高温下为低介电损耗角正切, 进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑, 进一步优选满足下述 (4) 或 (5) 的条件。

[0080] (4) 相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%, 以合计为9~22摩尔%、或上述优选的范围包含上述结构单元(II)和(III)。

[0081] (5) 相对于液晶聚酯树脂的全部结构单元100摩尔%, 以0.01~10摩尔%、或上述优选的范围包含上述结构单元(V)。

[0082] 从将上述 ΔS 控制为优选的范围, 在高温下为低介电损耗角正切, 进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑, 液晶聚酯树脂的熔点(T_m) 优选为220°C以上, 更优选为240°C以上, 进一步优选为265°C以上。另一方面, 从由于在溶剂中的溶解性优异, 因此容易通过后述方法而制成膜的观点考虑, 液晶聚酯树脂的熔点(T_m) 优选为360°C以下, 更优选为340°C以下, 进一步优选为320°C以下。

[0083] 从将上述 ΔS 控制为优选的范围, 在高温下为低介电损耗角正切, 进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑, 液晶聚酯树脂的 ΔH_m (上述 T_m 的吸热峰面积) 优选为1.5J/g以下。优选为1.4J/g以下, 更优选为1.3J/g以下, 进一步优选为1.2J/g以下。另一方面, 从将上述 ΔS 控制为优选的范围, 在高温下为低介电损耗角正切, 进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑, 优选为0.01J/g以上。更优选为0.05J/g以上, 进一步优选为0.1J/g以上, 特别优选为0.2J/g以上。熔点(T_m) 和 ΔH_m 的测定通过上述差示扫描量热测定进行。

[0084] 从在高温下为低介电损耗角正切, 进一步在制成膜的情况下为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑, 液晶聚酯树脂的熔融粘度优选为1Pa·s以上, 更优选为3Pa·s以上, 进一步优选为5Pa·s以上。另一方面, 从由于在溶剂中的溶解性优异, 因此容易通过后述方法而制成膜的观点考虑, 液晶聚酯树脂的熔融粘度优选为35Pa·s以下, 优选为20Pa·s以下, 进一步优选为10Pa·s以下。

[0085] 另外, 该熔融粘度为在液晶聚酯树脂的熔点(T_m)+10°C的温度、或在液晶聚酯树脂的熔点为270°C以下的情况下为280°C的条件下, 并且, 在剪切速度1000/秒的条件下, 通过高化型流动度试验仪而测定的值。

[0086] 本发明的液晶聚酯树脂也能够进行粉碎而制成粉末。从由于能够抑制粉末的凝集因此在后述溶剂中的溶解速度提高的观点考虑, 液晶聚酯树脂粉末的平均粒径优选为0.1 μ m以上, 更优选为0.5 μ m以上, 进一步优选为1 μ m以上。另一方面, 从在后述溶剂中的溶解速度提高的观点考虑, 液晶聚酯树脂粉末的平均粒径优选为200 μ m以下, 更优选为150 μ m以下, 进一步优选为100 μ m以下。

[0087] 另外, 液晶聚酯树脂粉末的平均粒径为将分散在纯水中的液晶聚酯树脂粉末, 使用激光衍射/光散射方式的粒度分布计Microtrac MT3300EXII (日机装株式会社制), 将纯水的折射率设为1.333, 测定液晶聚酯树脂粉末的体积基准的累积粒度分布时的平均粒径(D_{50}) 的值。

[0088] <液晶聚酯树脂的制造方法>

[0089] 制造在本发明中使用的液晶聚酯树脂的方法没有特别限制,可以按照公知的聚酯的缩聚法制造。具体而言,如果以由来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元、来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元、来源于对苯二甲酸的结构单元、来源于间苯二甲酸的结构单元、和来源于乙二醇的结构单元形成的液晶聚酯树脂作为例子,则可举出以下方法。

[0090] (1) 由6-乙酰氧基-2-萘甲酸、4,4'-二乙酰氧基联苯、间苯二甲酸、以及聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯的聚合物或低聚物或双(β -羟基乙基)对苯二甲酸酯通过脱乙酸缩聚反应而制造液晶聚酯树脂的方法。

[0091] (2) 使乙酸酐与6-羟基-2-萘甲酸、4,4'-二羟基联苯、间苯二甲酸、和聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯的聚合物或低聚物或双(β -羟基乙基)对苯二甲酸酯反应而将酚性羟基进行了乙酰化,然后通过脱乙酸缩聚反应而制造液晶聚酯树脂的方法。

[0092] (3) 在(1)或(2)的制造方法中起始原料的一部分使用1,2-双(6-羟基-2-萘甲酰基)乙烷的方法。

[0093] 其中,从在液晶聚酯树脂的聚合度的控制中在工业上优异的方面考虑,优选使用(2)的方法。

[0094] 作为在本发明中使用的液晶聚酯树脂的制造方法,也能够通过固相聚合法使缩聚反应完成。作为采用固相聚合法进行的处理,可举出例如,以下方法。首先,将液晶聚酯树脂的聚合物或低聚物用粉碎机进行粉碎。将粉碎了的聚合物或低聚物在氮气气流下、或减压下加热,进行缩聚直到所希望的聚合度,从而使反应完成。上述加热优选在液晶聚酯的熔点-50°C~熔点-5°C(例如,200~300°C)的范围进行1~50小时。

[0095] 液晶聚酯树脂的缩聚反应在无催化剂的条件下也进行,但也可以使用乙酸亚锡、钛酸四丁酯、乙酸钾和乙酸钠、三氧化铋、金属镁等作为催化剂。

[0096] <液晶聚酯树脂溶解的溶剂>

[0097] 本发明的液晶聚酯树脂从在溶剂中的溶解性优异方面考虑,可以制成含有液晶聚酯树脂和溶剂的液晶聚酯树脂组合物而用于各种用途。

[0098] 这里所谓的溶剂,是指相对于溶剂100重量份,液晶聚酯树脂能够溶解1重量份以上的溶剂。

[0099] 此外,这里所谓的液晶聚酯树脂组合物,可以为液晶聚酯树脂虽然溶解了但是一部分残留的状态、液晶聚酯树脂完全溶解而成为液态的状态、和在液晶聚酯树脂溶解后溶液被冷却从而固化了的状态中的任一状态。

[0100] 对制造这样的液晶聚酯树脂组合物的方法进行说明。作为溶剂,只要是可以在上述范围溶解液晶聚酯树脂的溶剂,就没有特别限定,可举出例如,卤代酚类、卤代醇、和上述溶剂与一般有机溶剂的混合溶剂。作为卤代酚,可举出2-氯苯酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2-氟苯酚、3-氟苯酚、4-氟苯酚、2-溴苯酚、4-氯-2-氟苯酚、2-氯-4-氟苯酚、3,4,5-三氟苯酚、2,4,6-三氟苯酚、2,3,5,6-四氟苯酚、五氟苯酚等,作为卤代醇,可举出六氟异丙醇。从溶解性方面考虑,优选为4-氯苯酚、五氟苯酚,更优选包含五氟苯酚最多。

[0101] 本发明的液晶聚酯树脂组合物从将溶液粘度控制为不过高的程度,在涂布于支持体等时可以均匀地涂布,在制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,相对于液晶聚酯树脂100重量份,溶剂优选为100重量份

以上。更优选为150重量份以上,进一步优选为200重量份以上。另一方面,从通过确保溶液粘度,从而在涂布于支持体等时可以均匀地涂布,在制成膜的情况下,在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,相对于液晶聚酯树脂100重量份,溶剂优选为10000重量份以下。更优选为5000重量份以下,进一步优选为2000重量份以下。

[0102] 根据需要,可以将上述液晶聚酯树脂组合物通过过滤器等进行过滤,将组合物中包含的微细的异物除去。

[0103] <填充材料>

[0104] 在不损害本发明的效果的范围,可以使本发明的液晶聚酯树脂、或包含溶剂的液晶聚酯树脂组合物含有公知的填充材料、添加剂等。

[0105] 作为填充材料,可以举出例如,纤维状填充材料、晶须状填充材料、板状填充材料、粉末状填充材料、粒状填充材料等填充材料。具体而言,作为纤维状填充材料或晶须状填充材料,可举出玻璃纤维、PAN系、沥青系的碳纤维、不锈钢纤维、铝纤维、黄铜纤维等金属纤维、芳香族聚酰胺纤维、液晶聚酯纤维等有机纤维、石膏纤维、陶瓷纤维、石棉纤维、氧化锆纤维、氧化铝纤维、二氧化硅纤维、氧化钛纤维、碳化硅纤维、岩棉、钛酸钾晶须、钛酸钡晶须、硼酸铝晶须、氮化硅晶须、和针状氧化钛等。作为板状填充材料,可举出云母、滑石、高岭土、玻璃薄片、粘土、二硫化钼、硅灰石、和氮化硼等。作为粉状或粒状的填充材料,可举出二氧化硅、玻璃珠、氧化钛、氧化锌、多磷酸钙、石墨和聚四氟乙烯等。上述填充材料可以将其表面用公知的偶联剂(例如,硅烷系偶联剂、钛酸酯系偶联剂等)、其它表面处理剂进行处理。此外,填充材料可以并用2种以上。

[0106] 作为添加剂,例如,可以混配选自抗氧化剂、热稳定剂(例如,受阻酚、氢醌、亚磷酸酯、硫醚类和它们的取代体等)、紫外线吸收剂(例如,间苯二酚、水杨酸酯)、亚磷酸盐、次磷酸盐等着色防止剂、润滑剂和脱模剂(褐煤酸及其金属盐、其酯、其半酯、硬脂醇、硬脂酰胺和聚乙烯蜡等)、包含染料或颜料的着色剂、作为导电剂或着色剂的炭黑、结晶成核剂、增塑剂、阻燃剂(溴系阻燃剂、磷系阻燃剂、红磷、有机硅系阻燃剂等)、阻燃助剂、和抗静电剂中的通常的添加剂。

[0107] 作为混配上述填充材料和添加剂的方法,可以使用例如,在液晶聚酯树脂中混配填充材料和其它固体状的添加剂等的干式掺混法、在液晶聚酯树脂中混配填充材料和其它液体状的添加剂等的溶液混配法、将填充材料和其它添加剂在液晶聚酯树脂的聚合时添加的方法、在液晶聚酯树脂中熔融混炼填充材料和其它添加剂的方法、向包含溶剂的液晶聚酯树脂组合物添加填充材料和其它添加剂的方法等。其中,优选为进行熔融混炼的方法、向包含溶剂的液晶聚酯树脂组合物中添加填充材料和其它添加剂的方法,从在液晶聚酯树脂中的分散性的观点考虑,更优选为向包含溶剂的液晶聚酯树脂组合物中添加填充材料和其它添加剂的方法。

[0108] 熔融混炼中可以使用公知的方法。可以举出例如,班伯里密炼机、橡胶辊机、捏合机、单螺杆或双螺杆挤出机等。其中优选为双螺杆挤出机。熔融混炼温度优选为液晶聚酯树脂的熔点以上且熔点+50℃以下。

[0109] 作为混炼方法,可举出1)将液晶聚酯树脂、填充材料、其它添加剂从主进料机一并投入而进行混炼的方法(一并混炼法),2)将液晶聚酯树脂和其它添加剂从主进料机投入而

进行了混炼后,将填充材料和根据需要的其它添加剂从侧进料机添加而进行混炼的方法(侧进料法),3)制作高浓度包含液晶聚酯树脂和其它添加剂的液晶聚酯树脂组合(母粒),接着以成为规定的浓度的方式将母粒与液晶聚酯树脂、填充材料进行混炼的方法(母粒法)等。此外,作为添加填充材料和其它添加剂的方法,可举出一并混炼法、逐次添加法、添加高浓度组合(母料)的方法等,可以为任一方法。

[0110] 本发明的液晶聚酯树脂和液晶聚酯树脂组合可以通过通常的注射成型、挤出成型、压制成型、溶液流延制膜、纺丝等成型方法,而加工为具有优异的表面外观(色调)、机械性质、耐热性的成型品。作为这里所谓的成型品,可举出注射成型品、挤出成型品、压制成型品、片、管、未拉伸膜、单轴拉伸膜、双轴拉伸膜等各种膜、未拉伸丝、超拉伸丝等各种纤维等。从在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的本发明的液晶聚酯树脂的效果能够显著获得的观点考虑,优选为膜,其中优选为通过溶液流延制膜而成型的膜。下面对膜的制造方法进行描述。

[0111] <液晶聚酯树脂膜和叠层体>

[0112] 本发明的液晶聚酯树脂和液晶聚酯树脂组合可以作为用于制造液晶聚酯树脂膜、叠层体的原料而使用。

[0113] 本发明的液晶聚酯树脂膜包含本发明的液晶聚酯树脂或液晶聚酯树脂组合。液晶聚酯树脂膜例如可以通过下述(I)或(II)的方法制造。

[0114] (I)将本发明的液晶聚酯树脂例如通过单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、排气挤出机、串联挤出机等在支持体上熔融挤出而获得了叠层体后,从所得的叠层体除去支持体的方法。

[0115] (II)将本发明的液晶聚酯树脂组合涂布在支持体上,除去溶剂而获得了叠层体后,从所得的叠层体除去支持体的方法。(上述溶液流延制膜)

[0116] 从在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点,可以以简便的操作而获得本发明的液晶聚酯树脂膜的观点考虑,优选为上述(II)的方法。

[0117] 此外,本发明的叠层体为叠层了支持体和树脂层的叠层体,并且为在包含本发明的液晶聚酯树脂或液晶聚酯树脂组合的树脂层的至少一面叠层了支持体的叠层体。叠层体例如可以通过下述(III)~(VI)的方法制造。

[0118] (III)将本发明的液晶聚酯树脂组合涂布在支持体上后,除去溶剂的方法。

[0119] (IV)将通过上述(I)或(II)的方法而制造的膜通过加热压接而粘贴于支持体的方法。

[0120] (V)将通过上述(I)或(II)的方法而制造的膜与支持体通过粘接剂而粘贴的方法。

[0121] (VI)在通过上述(I)或(II)的方法而制造的膜上通过蒸镀而形成支持体的方法。

[0122] 从可以容易地形成均匀的膜厚的树脂层,并且树脂层与支持体的密合性高,可以获得变形少的叠层体的观点考虑,优选为(III)的方法。

[0123] 作为上述(II)~(VI)的方法所使用的支持体,没有特别限制,选自金属箔、玻璃基板、高分子膜等。在(II)和(III)的方法所使用的支持体中,对所使用的溶剂具有耐性是重要的。支持体可以为单独的金属箔、玻璃基板、高分子膜等,也可以为它们的复合原材料。作为高分子膜,可举出具有绝缘性的聚酰亚胺膜、液晶聚酯膜、环烯烃聚合物膜、聚丙烯膜等。

[0124] 在上述(III)~(V)的方法中,作为在支持体为金属箔的情况下、在上述(VI)的方

法中支持体为金属层的情况下使用的金属,可举出例如,金、银、铜、镍、铝等。在电气/电子部件、机械部件内的柔性印刷配线板和刚性印刷配线板等电路基板用途等中,优选为铜。

[0125] 以下,说明通过上述(III)的方法而制造叠层体的方法。

[0126] 作为在支持体上涂布液晶聚酯树脂组合物的方法,可举出例如,辊涂法、浸渍涂布法、喷雾涂布机法、旋涂法、帘涂法、槽缝式涂布法、丝网印刷法等各种手段。通过这些手段将液晶聚酯树脂组合物在支持体上平坦并且均匀地流延而形成涂膜。

[0127] 接着,通过除去涂膜中的溶剂,从而在支持体的表面形成液晶聚酯树脂层。溶剂的除去方法优选通过溶剂的蒸发而进行。作为将溶剂蒸发的方法,可举出加热、减压、通风等方法。从抑制溶剂的急剧的蒸发,能够没有裂缝地获得膜厚均匀的膜的观点考虑,优选通过加热而除去溶剂。加热温度只要是溶剂挥发的温度,就没有特别限定,但从抑制溶剂的急剧的蒸发,能够没有裂缝地获得膜厚均匀的膜的观点考虑,优选为低于溶剂的沸点的温度。因此,优选在高于室温、且低于溶剂的沸点的温度下加热。

[0128] 在这样操作而形成了叠层体后,从在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率的观点考虑,根据需要,可以进一步进行热处理。热处理的方法没有特别限定,可以使用热风烘箱、减压烘箱、电热板等装置进行。此外,热处理可以在大气压下、或在支持体、液晶聚酯树脂不劣化的范围在加压下、减压下进行。此外,从抑制液晶聚酯树脂的劣化的观点考虑,优选在非活性气体的气氛下进行热处理。可举出例如,在氮气气流下,在液晶聚酯树脂的熔点-100°C~熔点+50°C的范围进行1~50小时热处理的方法、通过经1~50小时从液晶聚酯树脂的熔点-100°C~熔点-5°C的范围进行升温直到熔点+5°C~熔点+50°C的范围来进行热处理的方法。

[0129] 作为这样操作而获得的叠层体的结构,可举出例如,膜与支持体的二层结构、使支持体叠层在膜的两面的三层结构、使膜叠层在支持体的两面的三层结构、以及使膜与支持体交替地叠层了四层以上的多层结构等。

[0130] 通过上述方法而获得的叠层体可以用于例如,以各种计算机、OA设备、AV设备等为代表的电气/电子部件、安装了电气/电子部件的柔性印刷配线板、刚性印刷配线板等电路基板;车载用半导体、产业用半导体等所使用的半导体封装;透明导电性膜的基材、偏光膜的基材、各种烹调食品用和微波炉加热用的包装膜、电磁波屏蔽用膜、抗菌性膜、气体分离用膜等。树脂层由于在高温下为低介电损耗角正切,进一步为高弹性模量和低线膨胀率,因此可容易地获得抑制了高温下的传输损耗、和变形的叠层体,因此适合于使用叠层体的、电气/电子部件、机械部件内的柔性印刷配线板和刚性印刷配线板等电路基板、半导体封装。

[0131] 实施例

[0132] 以下,使用实施例说明本发明,但本发明不受实施例限定。在实施例中,液晶聚酯树脂的组成和特性评价通过以下方法进行了测定。

[0133] (1) 液晶聚酯树脂的组成分析

[0134] 在粉碎了的液晶聚酯树脂颗粒0.1mg中添加四甲基氢氧化铵25%甲醇溶液2 μ L,使用岛津制GCMS-QP5050A进行热分解GC/MS测定,求出液晶聚酯树脂中的各构成成分的组成比。

[0135] (2) 液晶聚酯的熔点(T_m)和熔化熵(ΔS)测定

[0136] 通过差示扫描量热计DSC-7(パーキンエルマー制),将液晶聚酯树脂在20℃/分钟的升温条件下从室温进行加热时观测到吸热峰温度(T_{m1})后,在 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 的温度下保持了5分钟,然后在20℃/分钟的降温条件下暂时冷却到室温,再次在20℃/分钟的升温条件下进行加热时观测到吸热峰温度,将其设为熔点(T_m),将该吸热峰面积设为熔化热(ΔH_m)。由 T_m 和 ΔH_m 通过下式[2]而算出 $\Delta S(\text{J/g}\cdot\text{K})$ 。在以下制造例中,将熔点记载为 T_m ,将熔化熵记载为 ΔS 。

$$[0137] \quad \Delta S(\text{J/g}\cdot\text{K}) = \Delta H_m(\text{J/g})/T_m(\text{K}) - [2]$$

[0138] (3) 液晶聚酯树脂的熔融粘度

[0139] 使用高化型流动度试验仪CFT-500D(孔口 $0.5\phi\times 10\text{mm}$)(岛津制作所制),在 $T_m+10^{\circ}\text{C}$ 、或 T_m 小于 270°C 的情况下为 280°C 的条件下,在剪切速度 $1000/\text{s}$ 的条件下测定了液晶聚酯树脂的熔融粘度。

[0140] (4) 液晶聚酯树脂粉末的平均粒径

[0141] 将分散在纯水水中的液晶聚酯树脂粉末使用激光衍射/光散射方式的粒度分布计Microtrac MT3300EXII(日机装株式会社制),将纯水的折射率设为1.333,测定液晶聚酯树脂粉末的体积基准的累积粒度分布,算出平均粒径(D_{50})。

[0142] [实施例1]

[0143] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸25重量份、6-羟基-2-萘甲酸1355重量份、4,4'-二羟基联苯184重量份、间苯二甲酸164重量份、特性粘度为约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯121重量份和乙酸酐1032重量份(酚性羟基合计的1.08当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在 145°C 下使其反应120分钟后,从 145°C 经4小时升温直到 300°C 。然后,将聚合温度保持在 300°C ,经1.0小时而减压为 1.0mmHg (133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到 $10\text{kg}\cdot\text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-1)。

[0144] 对该液晶聚酯树脂(A-1)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为1.7摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为67.8摩尔%,来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为9.3摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为5.9摩尔%,来源于间苯二甲酸的结构单元(结构单元(III))为9.3摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为5.9摩尔%。此外, T_m 为 280°C , ΔS 为 $0.85\times 10^{-3}\text{J/g}\cdot\text{K}$,熔融粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0145] [实施例2]

[0146] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸124重量份、6-羟基-2-萘甲酸1304重量份、特性粘度为约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯225重量份和乙酸酐839重量份(酚性羟基合计的1.05当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在 145°C 下使其反应120分钟后,从 145°C 经4小时升温直到 300°C 。然后,将聚合温度保持在 300°C ,经1.0小时而减压为 1.0mmHg (133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到 $10\text{kg}\cdot\text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-2)。

[0147] 对该液晶聚酯树脂(A-2)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元

(结构单元(IV))为8.8摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为68.1摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为11.5摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为11.5摩尔%。此外, T_m 为276°C, ΔS 为 $1.75 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0148] [实施例3]

[0149] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸37重量份、6-羟基-2-萘甲酸965重量份、4,4'-二羟基联苯335重量份、间苯二甲酸299重量份和乙酸酐1011重量份(酚性羟基合计的1.10当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145°C下使其反应120分钟后,从145°C经4小时升温直到300°C。然后,将聚合温度保持在300°C,经1.0小时而减压为 1.0mmHg (133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-3)。

[0150] 对该液晶聚酯树脂(A-3)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为3.0摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为57.0摩尔%,来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为20.0摩尔%,来源于间苯二甲酸的结构单元(结构单元(III))为20.0摩尔%。此外, T_m 为257°C, ΔS 为 $2.68 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0151] [实施例4]

[0152] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入6-羟基-2-萘甲酸1355重量份、4,4'-二羟基联苯218重量份、间苯二甲酸194重量份、特性粘度为约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯121重量份和乙酸酐1052重量份(酚性羟基合计的1.08当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145°C下使其反应120分钟后,从145°C经4小时升温直到300°C。然后,将聚合温度保持在300°C,经1.0小时而减压为 1.0mmHg (133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-4)。

[0153] 对该液晶聚酯树脂(A-4)进行了组成分析,结果来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为66.7摩尔%,来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为10.8摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为5.8摩尔%,来源于间苯二甲酸的结构单元(结构单元(III))为10.8摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为5.8摩尔%。此外, T_m 为280°C, ΔS 为 $1.68 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0154] [实施例5]

[0155] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸186重量份、6-羟基-2-萘甲酸1186重量份、特性粘度为约 0.6dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯259重量份和乙酸酐820重量份(酚性羟基合计的1.05当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145°C下使其反应120分钟后,从145°C经4小时升温直到300°C。然后,将聚合温度保持在300°C,经1.0小时而减压为 1.0mmHg (133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-5)。

[0156] 对该液晶聚酯树脂(A-5)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元

(结构单元(IV))为13.0摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为60.9摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为13.0摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为13.0摩尔%。此外, T_m 为235°C, ΔS 为 $1.93 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0157] [实施例6]

[0158] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸149重量份、6-羟基-2-萘甲酸1270重量份、聚萘二甲酸乙二醇酯(帝人株式会社制“Teonex”TN8050SC)283重量份和乙酸酐839重量份(酚性羟基合计的1.05当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145°C下使其反应120分钟后,从145°C经4小时升温直到300°C。然后,将聚合温度保持在300°C,经1.0小时而减压为1.0mmHg(133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-6)。

[0159] 对该液晶聚酯树脂(A-6)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为10.6摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为66.4摩尔%,来源于2,6-萘二甲酸的结构单元为11.5摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为11.5摩尔%。此外, T_m 为271°C, ΔS 为 $2.68 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0160] [实施例7]

[0161] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸37重量份、6-羟基-2-萘甲酸1304重量份、4,4'-二羟基联苯126重量份、对苯二甲酸112重量份、特性粘度为约0.6dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯216重量份和乙酸酐943重量份(酚性羟基合计的1.08当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145°C下使其反应120分钟后,从145°C经4小时升温直到300°C。然后,将聚合温度保持在300°C,经1.0小时而减压为1.0mmHg(133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-7)。

[0162] 对该液晶聚酯树脂(A-7)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为2.5摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为64.2摩尔%,来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为6.3摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为16.7摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为10.4摩尔%。此外, T_m 为257°C, ΔS 为 $2.49 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0163] [实施例8]

[0164] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸106重量份、6-羟基-2-萘甲酸1372重量份、特性粘度为约0.6dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯182重量份和乙酸酐863重量份(酚性羟基合计的1.05当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145°C下使其反应120分钟后,从145°C经4小时升温直到300°C。然后,将聚合温度保持在300°C,经1.0小时而减压为1.0mmHg(133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-8)。

[0165] 对该液晶聚酯树脂(A-8)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为7.7摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为73.3

摩尔%，来源于对苯二甲酸的结构单元为9.5摩尔%，来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为9.5摩尔%。此外， T_m 为292℃， ΔS 为 $2.14 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ ，熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0166] [实施例9]

[0167] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入6-羟基-2-萘甲酸1016重量份、4,4'-二羟基联苯436重量份、对苯二甲酸350重量份、间苯二甲酸39重量份、特性粘度为约0.6dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯242重量份和乙酸酐1132重量份(酚性羟基合计的1.10当量)，在氮气气氛下一边搅拌一边在145℃下使其反应120分钟后，从145℃经4小时升温直到300℃。然后，将聚合温度保持在300℃，经1.0小时而减压为1.0mmHg(133Pa)，进一步继续反应，在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa)，经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出，通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-9)。

[0168] 对该液晶聚酯树脂(A-9)进行了组成分析，结果来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为42.9摩尔%，来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为18.6摩尔%，来源于对苯二甲酸的结构单元为26.7摩尔%，来源于间苯二甲酸的结构单元(结构单元(III))为1.9摩尔%，来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为10.0摩尔%。此外， T_m 为263℃， ΔS 为 $2.09 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ ，熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0169] [实施例10]

[0170] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸124重量份、6-羟基-2-萘甲酸1270重量份、氢醌20重量份、间苯二甲酸30重量份、特性粘度为约0.6dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯225重量份和乙酸酐859重量份(酚性羟基合计的1.05当量)，在氮气气氛下一边搅拌一边在145℃下使其反应120分钟后，从145℃经4小时升温直到300℃。然后，将聚合温度保持在300℃，经1.0小时而减压为1.0mmHg(133Pa)，进一步继续反应，在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa)，经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出，通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-10)。

[0171] 对该液晶聚酯树脂(A-10)进行了组成分析，结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为8.7摩尔%，来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为65.2摩尔%，来源于氢醌的结构单元为1.7摩尔%，来源于对苯二甲酸的结构单元为11.3摩尔%，来源于间苯二甲酸的结构单元(结构单元(III))为1.7摩尔%，来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为11.3摩尔%。此外， T_m 为268℃， ΔS 为 $1.72 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$ ，熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0172] [实施例11]

[0173] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸25重量份、6-羟基-2-萘甲酸1355重量份、4,4'-二羟基联苯151重量份、儿茶酚20重量份、间苯二甲酸164重量份、特性粘度为约0.6dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯121重量份和乙酸酐1032重量份(酚性羟基合计的1.08当量)，在氮气气氛下一边搅拌一边在145℃下使其反应120分钟后，从145℃经4小时升温直到300℃。然后，将聚合温度保持在300℃，经1.0小时而减压为1.0mmHg(133Pa)，进一步继续反应，在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa)，经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条

状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-11)。

[0174] 对该液晶聚酯树脂(A-11)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为1.7摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为67.8摩尔%,来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为7.6摩尔%,来源于儿茶酚的结构单元(结构单元(V))为1.7摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为5.9摩尔%,来源于间苯二甲酸的结构单元(结构单元(III))为9.3摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为5.9摩尔%。此外, T_m 为272°C, ΔS 为 $0.81 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0175] [实施例12]

[0176] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸25重量份、6-羟基-2-萘甲酸1355重量份、4,4'-二羟基联苯84重量份、儿茶酚59重量份、间苯二甲酸164重量份、特性粘度为约0.6dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯121重量份和乙酸酐1032重量份(酚性羟基合计的1.08当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145°C下使其反应120分钟后,从145°C经4小时升温直到300°C。然后,将聚合温度保持在300°C,经1.0小时而减压为1.0mmHg(133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-12)。

[0177] 对该液晶聚酯树脂(A-12)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为1.7摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为67.8摩尔%,来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为4.2摩尔%,来源于儿茶酚的结构单元(结构单元(V))为5.1摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为5.9摩尔%,来源于间苯二甲酸的结构单元(结构单元(III))为9.3摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为5.9摩尔%。此外, T_m 为255°C, ΔS 为 $0.83 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0178] [比较例1]

[0179] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入6-羟基-2-萘甲酸1355重量份、4,4'-二羟基联苯126重量份、间苯二甲酸112重量份、特性粘度为约0.6dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯216重量份和乙酸酐985重量份(酚性羟基合计的1.13当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145°C下使其反应120分钟后,从145°C经4小时升温直到300°C。然后,将聚合温度保持在300°C,经1.0小时而减压为1.0mmHg(133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到 $10 \text{kg} \cdot \text{cm}$ 时完成聚合。接下来将反应容器内加压到 1.0kg/cm^2 (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-13)。

[0180] 对该液晶聚酯树脂(A-13)进行了组成分析,结果来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为66.7摩尔%,来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为6.3摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为16.7摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为10.4摩尔%。此外, T_m 为264°C, ΔS 为 $3.54 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0181] [比较例2]

[0182] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入6-羟基-2-萘甲酸1016重量份、4,4'-二羟基联苯335重量份、间苯二甲酸299重量份和乙酸酐1011重量份(酚性羟基合计的1.10当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145°C下使其反应120分钟后,从145°C经4小时升

温直到300℃。然后,将聚合温度保持在300℃,经1.0小时而减压为1.0mmHg (133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到10kg·cm时完成聚合。接下来将反应容器内加压到1.0kg/cm² (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-14)。

[0183] 对该液晶聚酯树脂(A-14)进行了组成分析,结果来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为60.0摩尔%,来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为20.0摩尔%,来源于间苯二甲酸的结构单元(结构单元(III))为20.0摩尔%。此外,T_m为261℃,ΔS为3.59×10⁻³J/g·K,熔融粘度为10Pa·s。

[0184] [比较例3]

[0185] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸124重量份、6-羟基-2-萘甲酸1186重量份、特性粘度为约0.6dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯346重量份和乙酸酐809重量份(酚性羟基合计的1.10当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145℃下使其反应120分钟后,从145℃经4小时升温直到300℃。然后,将聚合温度保持在300℃,经1.0小时而减压为1.0mmHg (133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到10kg·cm时完成聚合。接下来将反应容器内加压到1.0kg/cm² (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-15)。

[0186] 对该液晶聚酯树脂(A-15)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为8.3摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为58.3摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为16.7摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为16.7摩尔%。此外,未观测到T_m,因此ΔS不能算出。280℃下的熔融粘度为10Pa·s。

[0187] [比较例4]

[0188] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸746重量份、6-羟基-2-萘甲酸678重量份和乙酸酐1029重量份(酚性羟基合计的1.12当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145℃下使其反应120分钟后,从145℃经4小时升温直到300℃。然后,将聚合温度保持在300℃,经1.0小时而减压为1.0mmHg (133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到15kg·cm时完成聚合。接下来将反应容器内加压到1.0kg/cm² (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-16)。

[0189] 对该液晶聚酯树脂(A-16)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为60.0摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为40.0摩尔%。此外,T_m为265℃,ΔS为0.72×10⁻³J/g·K,熔融粘度为10Pa·s。

[0190] [比较例5]

[0191] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸25重量份、6-羟基-2-萘甲酸813重量份、4,4'-二羟基联苯419重量份、对苯二甲酸374重量份和乙酸酐965重量份(酚性羟基合计的1.05当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145℃下使其反应1小时后,从145℃以4小时升温直到360℃。然后,将聚合温度保持在360℃,以1.0小时减压到1.0mmHg (133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到20kg·cm时完成聚合。接下来将反应容器内加压到1.0kg/cm² (0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状物地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-17)。

[0192] 对该液晶聚酯树脂(A-17)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为2.0摩尔%,来源于6-羟基-2-萘甲酸的结构单元(结构单元(I))为48.0摩尔%,来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为25.0摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为25.0摩尔%。此外, T_m 为350℃, ΔS 为 $2.80 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为25Pa·s。

[0193] [比较例6]

[0194] 在具备搅拌叶片和馏出管的5L的反应容器中加入对羟基苯甲酸994重量份、4,4'-二羟基联苯126重量份、对苯二甲酸112重量份、特性粘度为约0.6dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯216重量份和乙酸酐960重量份(酚性羟基合计的1.10当量),在氮气气氛下一边搅拌一边在145℃下使其反应60分钟后,从145℃经4小时升温直到320℃。然后,将聚合温度保持在320℃,经1.0小时而减压为1.0mmHg(133Pa),进一步继续反应,在搅拌所需的转矩达到20kg·cm时完成聚合。接下来将反应容器内加压到1.0kg/cm²(0.1MPa),经由具有1个直径10mm的圆形排出口的口模而将聚合物条状地排出,通过切割器制成粒状而获得了液晶聚酯树脂(A-18)。

[0195] 对该液晶聚酯树脂(A-18)进行了组成分析,结果来源于对羟基苯甲酸的结构单元(结构单元(IV))为66.7摩尔%,来源于4,4'-二羟基联苯的结构单元为6.3摩尔%,来源于对苯二甲酸的结构单元为16.7摩尔%,来源于乙二醇的结构单元(结构单元(II))为10.4摩尔%。此外, T_m 为313℃, ΔS 为 $1.90 \times 10^{-3} \text{J/g} \cdot \text{K}$,熔融粘度为13Pa·s。

[0196] 关于在实施例1~12和比较例1~6中获得的颗粒,用粗粉碎机进行粉碎而制成粉末,进行了(4)的评价。相对于所得的粉末100重量份,在(A-1)~(A-15)中加入五氟苯酚900重量份,在(A-16)~(A-17)中加入五氟苯酚3000重量份,在(A-18)中加入了五氟苯酚1300重量份。通过加热到130℃从而使各液晶聚酯树脂完全溶解后,进行搅拌而脱泡,获得了褐色透明的溶液。将所得的溶液在电解铜箔(福田金属箔粉工业株式会社制,12μm厚)上使用制膜器进行流延,在电热板上加热到80℃而除去了溶剂后,在温度200℃下进行1小时热处理,获得了覆铜叠层板。关于所得的覆铜叠层板,使用氯化铁溶液而除去铜箔,获得25μm厚的液晶聚酯树脂膜,将进行了下述(5)~(7)的评价的结果示于表1中。

[0197]

表 1

液晶聚酯树脂	液晶聚酯树脂粉末的平均粒径 (μm)	ΔS ($10^{-3} J/g \cdot K$)	结构单元 (I) (摩尔%)	结构单元 (II) (摩尔%)	结构单元 (III) (摩尔%)	结构单元 (IV) (摩尔%)	结构单元 (V) (摩尔%)	结构单元 (II) 和 (III) 的合计 (摩尔%)	20GHz、150℃下的介电损耗角正切	膜的拉伸弹性模量 (GPa)	膜的线膨胀率 (ppm/℃)
实施例 1	90	0.85	67.8	5.9	9.3	1.7	0.0	15.3	0.0057	6.2	67
实施例 2	93	1.75	68.1	11.5	0.0	8.8	0.0	11.5	0.0064	6.3	64
实施例 3	120	2.68	57.0	0.0	20.0	3.0	0.0	20.0	0.0101	5.0	93
实施例 4	95	1.68	66.7	5.8	10.8	0.0	0.0	16.7	0.0061	5.8	55
实施例 5	95	1.93	60.9	13.0	0.0	13.0	0.0	13.0	0.0068	5.7	66
实施例 6	122	2.68	66.4	11.5	0.0	10.6	0.0	11.5	0.0096	4.9	94
实施例 7	107	2.49	64.2	10.4	0.0	2.5	0.0	10.4	0.0082	5.2	85
实施例 8	98	2.14	73.3	9.5	0.0	7.7	0.0	9.5	0.0075	5.5	90
实施例 9	115	2.09	42.9	10.0	1.9	0.0	0.0	11.9	0.0104	4.9	86
实施例 10	94	1.72	65.2	11.3	1.7	8.7	0.0	13.0	0.0080	5.9	56
实施例 11	87	0.81	67.8	5.9	9.3	1.7	1.7	15.3	0.0050	6.7	48
实施例 12	88	0.83	67.8	5.9	9.3	1.7	5.1	15.3	0.0052	6.5	50
比较例 1	127	3.54	66.7	10.4	0.0	0.0	0.0	10.4	0.0127	4.3	113
比较例 2	125	3.59	60.0	0.0	20.0	0.0	0.0	20.0	0.0126	4.4	122
比较例 3	130	不能算出	58.3	16.7	0.0	8.3	0.0	16.7	0.0175	3.0	133
比较例 4	133	0.72	40.0	0.0	0.0	60.0	0.0	0.0	0.0131	3.4	110
比较例 5	152	2.80	48.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0124	4.4	112
比较例 6	135	1.90	0.0	10.4	0.0	66.7	0.0	10.4	0.0195	1.7	144

[0198] (5) 高温下的介电损耗角正切评价

[0199] 关于所得的液晶聚酯树脂膜,切出为70mm见方的正方形,通过按照JISR 1641的分体式圆柱谐振器法,使用网络分析仪(キーサイト・テクノロジー社制:N5290A),测定了频率20GHz、温度150℃下的介电损耗角正切。值低时,介电损耗角正切优异。

[0200] (6) 弹性模量评价

[0201] 关于所得的液晶聚酯树脂膜,将样品切出为长度150mm、宽度10mm的长条状,使用(株)オリエンテック制TENSILONUCT-100,以初始拉伸夹盘间距离50mm,拉伸速度200mm/分钟,按照JISK 7127所规定的方法进行5次测定,算出其拉伸弹性模量的平均值。值高时,弹性模量优异。

[0202] (7) 线膨胀率评价

[0203] 关于所得的液晶聚酯树脂膜,切出为长度50mm、宽度4mm的长条状,通过セイコー

電子工業制SSC-5020・TMA100,以10℃/分钟的速度升温直到30℃~200℃,测定了30℃~200℃的线膨胀系数。线膨胀系数越低,则线膨胀率越优异。

[0204] 实施例13~25、比较例7~12

[0205] 将通过上述而获得的液晶聚酯树脂(A-1)~(A-18)用粗粉碎机粉碎而制成粉末,进行了(4)的评价。将溶剂(B-1)以表2所示的量混合,通过加热到130℃从而使各液晶聚酯树脂完全溶解。然后,冷却直到50℃,将溶剂(B-2)以表2所示的量混合,进行搅拌而脱泡,获得了褐色透明的溶液。接着,将填充材料(C)以表2所示的量混合。将所得的溶液在电解铜箔(福田金属箔粉工业株式会社制,12μm厚)上使用制膜器进行流延,在电热板上加热到80℃而除去了溶剂后,在温度200℃下进行1小时热处理,获得了覆铜叠层板。关于所得的覆铜叠层板,使用氯化铁溶液而除去铜箔,获得25μm厚的液晶聚酯树脂膜,将进行了上述(5)~(7)的评价的结果示于表2中。

[0206]

表2

	液晶聚酯树脂 (A) (重量份)	液晶聚酯树脂 粉末的平均 粒径 (μm)	溶剂(B)		填充材料(C)		20GHz、 150℃下的 介电损耗角 正切	膜的拉伸 弹性模量 (GPa)	膜的 线膨胀率 (ppm/℃)
			(重量份)	(重量份)	(重量份)	(重量份)			
实施例 13	A-1(100)	90	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0052	6.3	40
实施例 14	A-2(100)	93	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0059	6.4	46
实施例 15	A-3(100)	120	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0095	5.1	77
实施例 16	A-4(100)	95	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0057	6.0	39
实施例 17	A-5(100)	95	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0064	5.9	50
实施例 18	A-6(100)	122	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0090	5.1	77
实施例 19	A-7(100)	107	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0078	5.4	70
实施例 20	A-8(100)	98	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0070	5.7	75
实施例 21	A-9(100)	115	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0097	5.0	71
实施例 22	A-10(100)	94	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0056	6.0	39
实施例 23	A-11(100)	87	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0044	6.8	33
实施例 24	A-12(100)	88	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0046	6.6	36
实施例 25	A-1(100)	90	B-1(900)	B-2(500)	C-1(130)	C-2(40)	0.0042	5.9	51
比较例 7	A-13(100)	127	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0123	4.4	100
比较例 8	A-14(100)	125	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0121	4.5	107
比较例 9	A-15(100)	130	B-1(900)	B-2(500)	-	C-2(40)	0.0169	3.3	115
比较例 10	A-16(100)	133	B-1(3000)	B-2(1667)	-	C-2(40)	0.0125	3.7	95
比较例 11	A-17(100)	152	B-1(3000)	B-2(1667)	-	C-2(40)	0.0120	4.5	98
比较例 12	A-18(100)	135	B-1(1300)	B-2(722)	-	C-2(40)	0.0188	2.1	122

[0207] 另外,在各实施例和比较例中使用的、溶剂(B-1)、溶剂(B-2)和填充材料(C)如以下所示那样。熔点、沸点、酸解离常数(pKa)引用了文献值。

[0208] (B-1) 五氟苯酚(熔点34°C,沸点143°C,pKa5.5)

[0209] (B-2) 邻氯苯酚(熔点8°C,沸点175°C,pKa8.5)

[0210] (C-1) 聚四氟乙烯微粉末(3M制“ダイニオン”TF 9207Z,平均粒径4 μ m)

[0211] (C-2) 氮化硼(LONG TON制WU-BN-002,平均粒径0.6 μ m)

[0212] 根据表1和表2的结果,通过使用包含规定量的结构单元(I)、 ΔS 为规定的范围的液晶聚酯树脂、或使用了该树脂的液晶聚酯树脂组合物,从而可以获得在高温下具有低介电损耗角正切,进一步具有高弹性模量和低线膨胀率的膜。

[0213] 产业可利用性

[0214] 本发明的液晶聚酯树脂在制成膜的情况下,在高温下具有低介电损耗角正切,进一步具有高弹性模量和低线膨胀率。本发明的液晶聚酯树脂膜和叠层体在向使用以多片叠层作为特征的叠层板的柔性印刷配线板、刚性印刷配线板等电路基板、和半导体封装的使用中是适合的。