



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119947882 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 06

(21) 申请号 202380071055.9

(22) 申请日 2023.09.28

(30) 优先权数据

2022-161782 2022.10.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/035441 2023.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/075636 JA 2024.04.11

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本

(72) 发明人 有本纪久雄 高崎真一 东乡溪都

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 盛曼 金龙河

(51) Int.Cl.

B29C 48/92 (2006.01)

B29K 67/00 (2006.01)

B29K 77/00 (2006.01)

B29L 9/00 (2006.01)

B29C 48/08 (2006.01)

B29C 48/21 (2006.01)

B29C 48/32 (2006.01)

B29C 48/885 (2006.01)

B29C 48/89 (2006.01)

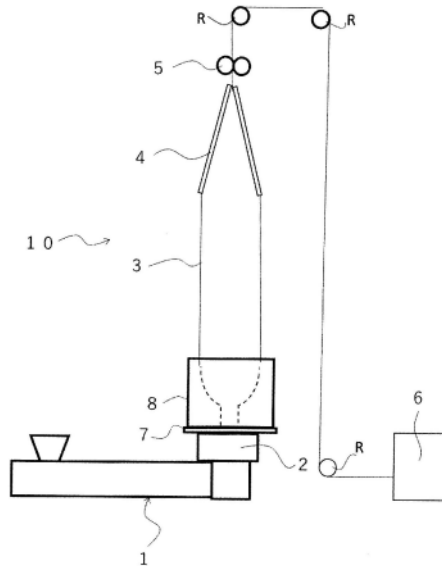
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

热塑性液晶聚合物膜的制造方法

(57) 摘要

一种利用吹胀制膜法的热塑性液晶聚合物膜的制造方法,所述吹胀制膜法中,将在熔融时显示光学各向异性的液晶聚合物从环状的模具熔融挤出成管状,在将该管状的熔融物冷却的同时向其内部空间供给气体而使其膨胀,由此形成膜泡,在将该膜泡合拢成片状的同时进行牵引,所述热塑性液晶聚合物膜的制造方法中,利用设置在膜泡形成区域的外周侧的加热机构对所述膜泡进行加热,由此在从所述模具的出口到所述膜泡的霜线为止的高度 h_f 与从所述模具的出口到所述加热机构的上端为止的高度 h_t 之比 h_f/h_t 为50%以上且100%以下的状态下加温的同时进行所述膜泡的牵引,制造取向度 SOR 为0.8~1.5的热塑性液晶聚合物膜。



1. 一种热塑性液晶聚合物膜的制造方法,其是利用吹胀制膜法的热塑性液晶聚合物膜的制造方法,所述吹胀制膜法中,将在熔融时显示光学各向异性的液晶聚合物(以下称为热塑性液晶聚合物)从环状的模具熔融挤出成管状,在将该管状的熔融物冷却的同时向其内部空间供给气体而使其膨胀,由此形成膜泡,在将该膜泡合拢成片状的同时进行牵引,

所述热塑性液晶聚合物膜的制造方法的特征在于,

利用设置在膜泡形成区域的外周侧的加热机构对所述膜泡进行加热,由此在从所述模具的出口到所述膜泡的霜线为止的高度 h_f 与从所述模具的出口到所述加热机构的上端为止的高度 h_t 之比 h_f/h_t 为50%以上且100%以下的状态下进行加温的同时进行所述膜泡的牵引,

制造分子取向度SOR为0.8~1.5的热塑性液晶聚合物膜。

2. 根据权利要求1所述的热塑性液晶聚合物膜的制造方法,其中,使用在高度方向上被分割成至少两段区段的所述加热机构在各区段分别进行温度控制。

3. 根据权利要求1或2所述的热塑性液晶聚合物膜的制造方法,其中,将从所述热塑性液晶聚合物从所述模具被挤出起至在霜线处固化为止的时间设为3秒以上。

4. 根据权利要求1或2所述的热塑性液晶聚合物膜的制造方法,其中,将从所述模具的出口到所述膜泡的霜线为止的高度 h_f 设为0.4m以上且3.0m以下。

5. 根据权利要求1或2所述的热塑性液晶聚合物膜的制造方法,其中,将所述膜泡的霜线的泡径设为300mm以上。

6. 根据权利要求1或2所述的热塑性液晶聚合物膜的制造方法,其中,从所述模具将包含由所述热塑性液晶聚合物构成的层的两个以上热塑性树脂层的层叠体共挤出而形成由该层叠体构成的膜泡,并牵引该膜泡,由此制造层叠膜,从所述层叠膜剥离所述热塑性液晶聚合物膜。

热塑性液晶聚合物膜的制造方法

技术领域

[0001] 本申请要求在2022年10月6日提交的日本特愿2022-161782号的优先权,通过参照引用其整体作为构成本申请的一部分的内容。

[0002] 本发明涉及能够形成光学各向异性的熔融相的热塑性聚合物(以下将其简称为热塑性液晶聚合物)或由含有该热塑性液晶聚合物的聚合物组合物构成的膜的制造方法。

背景技术

[0003] 近年来,在电子、电气领域中,对设备的小型化、轻量化的要求越来越强,要求厚度均匀、电特性、机械特性等优良的绝缘用膜。但是,对于作为以往的绝缘用膜的原料的聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯等而言,虽然能够得到厚度均匀的膜,但是不仅在高频区域的电特性不充分,而且特别是由于吸湿性高而导致电特性变差、产生大的尺寸变化成为问题,难以实现满足上述要求的膜。

[0004] 与此相对,热塑性液晶聚合物由于显示出优良的电特性、低的尺寸变化率、高耐热性、化学稳定性等,因此在电子、电气领域中是有用的。作为简便地制造由该热塑性液晶聚合物构成的膜的方法,提出了利用吹胀成型法的制造方法。在吹胀成型中,向从环状的模具挤出的热塑性树脂吹入空气而形成膜泡,并牵引该膜泡,由此进行成膜。此时,由于向牵引方向的拉伸和膜泡向径向的膨胀而产生向圆周方向的拉伸,膜被双轴拉伸。热塑性液晶聚合物膜具有容易各向异性地进行分子取向的特性,但正在研究通过利用吹胀成型的双轴拉伸来各向同性地控制分子取向度的方法。例如,专利文献1(日本专利第4632558号说明书)中记载了一种吹胀成膜装置,其特征在于,具备:在吹胀成膜装置中测定膜泡的横向拉伸倍率的变化量的泡径测定装置;测定膜的分子取向度的分子取向度测定装置;以及基于所测定的膜泡的横向拉伸倍率和分子取向度调整向膜泡内的空气的供给来控制泡径的调节器。

[0005] 在吹胀成型时,对控制膜泡的形状的方法进行了各种研究。例如专利文献2(日本特开平5-286032)记载了一种吹胀膜成型装置,其特征在于,在从具有环状狭缝的模头挤出热塑性树脂并使其在内压下膨胀而冷却固化后连续卷绕的吹胀膜成型装置中,在模头与从模头挤出的熔融树脂膜泡急剧膨胀的位置之间设置有用于从该膜泡的周围加热其表面的机构。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利第4632558号说明书

[0009] 专利文献2:日本特开平5-286032号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 近年来,热塑性液晶聚合物膜的需求不断提高,要求提高生产率。为了提高利用吹胀成型的膜的生产率,考虑增大模具的直径,生产大径的膜,但在通过现有的方法仅增大模

具的直径的情况下,由于熔融膜的固化而形成的圆筒状的膜泡下垂到下方,存在难以控制分子取向的问题。该问题如专利文献1所记载的那样,仅控制向膜泡内的空气的供给时难以解决。

[0012] 专利文献2记载了利用设置在模头与膜泡急剧膨胀的位置(颈部)之间的加热机构对膜泡表面进行加热,缓和熔体破裂,由此能够进行低温下的挤出和高速牵引,但该技术的目的在于提高由在较低的温度下熔融的聚乙烯等构成的膜的透明性。热塑性液晶聚合物在熔融时以极低的剪切速度降低熔融粘度,因此形成膜泡的熔体的行为与聚乙烯大不相同。

[0013] 鉴于上述情况,本发明的目的在于提供一种热塑性液晶聚合物膜的制造方法,该方法在通过吹胀成膜法制造热塑性液晶聚合物膜时,即使在从口径大的模具挤出树脂而提高了膜泡的生产率的情况下,也能够通过双轴拉伸来实现期望的分子取向度。

[0014] 用于解决问题的方法

[0015] 本发明可以包含以下的方式。

[0016] 第一方式为一种热塑性液晶聚合物膜的制造方法,其是利用吹胀制膜法的热塑性液晶聚合物膜的制造方法,所述吹胀制膜法中,将在熔融时显示光学各向异性的液晶聚合物(以下称为热塑性液晶聚合物)从环状的模具熔融挤出成管状,在将该管状的熔融物冷却的同时向其内部空间供给气体而使其膨胀,由此形成膜泡,在将该膜泡合拢成片状的同时进行牵引,所述热塑性液晶聚合物膜的制造方法的特征在于,

[0017] 利用设置在膜泡形成区域的外周侧的(例如面状的)加热机构对上述膜泡进行加热,由此在从上述模具的出口到上述膜泡的霜线为止的高度 h_f 与从上述模具的出口到上述加热机构的上端为止的高度 h_t 之比 h_f/h_t 为50%以上且100%以下的状态下进行加温的同时进行上述膜泡的牵引,

[0018] 制造分子取向度SOR为0.8~1.5的热塑性液晶聚合物膜。

[0019] 第二方式可以为如下方法:在上述第一方式的热塑性液晶聚合物膜的制造方法中,使用在高度方向上被分割成至少两段区段的上述加热机构在各区段分别进行温度控制。

[0020] 第三方式可以为如下方法:在上述第一方式或第二方式的热塑性液晶聚合物膜的制造方法中,将从上述热塑性液晶聚合物从上述模具被挤出起至在霜线处固化为止的时间设为3秒以上。

[0021] 第四方式可以为如下方法:在上述第一方式~第三方式中的任一方式的热塑性液晶聚合物膜的制造方法中,将上述膜泡的霜线的高度设为0.4m以上且3.0m以下。

[0022] 第五方式可以为如下方法:在上述第一方式~第四方式中的任一方式的热塑性液晶聚合物膜的制造方法中,将上述膜泡的霜线的泡径设为300mm以上。

[0023] 第六方式可以为如下方法:在上述第一方式~第五方式中的任一方式的热塑性液晶聚合物膜的制造方法中,从上述模具将包含由上述热塑性液晶聚合物构成的层的两个以上热塑性树脂层的层叠体共挤出而形成由该层叠体构成的膜泡,并牵引该膜泡,由此制造层叠膜,从上述层叠膜剥离上述热塑性液晶聚合物膜。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,即使在从口径大的模具挤出树脂而提高了膜泡的生产率的情况下,也能够控制利用吹胀成型的双轴拉伸,以高生产率提供具有期望的分子取向度的热塑性液

晶聚合物膜。

附图说明

[0026] 图1是示出本发明的方法中使用的吹胀膜制造装置的一例的概略侧视图。

[0027] 图2是示出图1所示的吹胀膜制造装置的加热机构附近的构成的示意截面图。

具体实施方式

[0028] 本发明的热塑性液晶聚合物膜的制造方法是一种热塑性液晶聚合物膜的制造方法,其是利用吹胀制膜法的热塑性液晶聚合物膜的制造方法,所述吹胀制膜法中,将在熔融时显示光学各向异性的液晶聚合物(以下称为热塑性液晶聚合物)从环状的模具熔融挤出成管状,在将该管状的熔融物冷却的同时向其内部空间供给气体而使其膨胀,由此形成膜泡,在将该膜泡合拢成片状的同时进行牵引,所述热塑性液晶聚合物膜的制造方法的特征在于,利用设置在膜泡形成区域的外周侧的加热机构加热上述膜泡,由此在从上述模具的出口到上述膜泡的霜线为止的高度 h_f 与从上述模具的出口到上述加热机构的上端为止的高度 h_t 之比 h_f/h_t 为50%以上且100%以下的状态下进行加温的同时进行上述膜泡的牵引,制造分子取向度SOR为0.8~1.5的热塑性液晶聚合物膜。

[0029] 发明人为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现,在以往使用的热塑性液晶聚合物膜的制造装置中,仅使模具的直径大型化时不能形成与以往的制法相似形状的膜泡,霜线高度相对于泡径之比变小,难以通过伴随吹胀成型的双轴拉伸来控制分子取向度,另外,根据情况,固化后的膜泡下垂并与模具、风环接触,成膜本身变得困难,通过以往使用的仅对膜泡进行保温的方法、对膜泡进行局部加热的方法难以解决该问题,从而完成了本发明。

[0030] 首先,参照图1、2对可以在本发明中使用的吹胀膜制造装置10的构成进行说明。需要说明的是,各附图是示意性的概略图,各部的尺寸比并非限定实际装置中的尺寸比。

[0031] 图1是示出可以在本发明的方法中使用的吹胀膜制造装置10的构成的概略侧视图。吹胀膜制造装置10具备将热塑性树脂熔融挤出的挤出机构(挤出机)1,在挤出机构的挤出口设置有环状的模具2。向从模具2被挤出的熔融树脂中吹入空气而形成膜泡3,固化后的膜泡3被根据需要设置的导板4压扁后,从夹送辊5通过,由一个以上的辊R输送,由卷绕机构6卷绕。本发明的吹胀膜制造装置10在比模具2靠上的部分具备从外周向膜泡3喷吹空气的风环7和对膜泡3进行加热的加热机构8。

[0032] 图2是用于说明吹胀膜制造装置10的模具2附近的构成的概略截面图。熔融的热塑性液晶聚合物从环状模具2的环状的模唇(缝隙)2a被挤出,在这期间从空气吹入口2b(通风机构)吹入空气,形成圆筒状的膜泡3。从模唇2a(直径D)起到一定的高度 h_c 为止,熔融树脂膜形成圆筒状部3a,然后,由于吹入的空气而膨胀,在扩径部3b扩大半径的同时进行冷却,在霜线F的高度 h_f 处固化,在其上方的直筒部3c形成圆筒状的固相膜。

[0033] 在本实施方式的装置中,在模具2起的出口附近的高度处设置有风环7,为了进行空冷,向圆筒部3a的基部喷吹空气,加热机构8设置在风环7的上方。加热机构8可以是一段,在本实施方式中,分成下段的第一加热区段I和上段的第二加热区段II,分别在不同的温度下对膜泡3进行加热。例如,对圆筒部3a和扩径部3b的下部进行加热的第一加热区段I优选

在比热塑性液晶聚合物的熔点 T_m 低 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 的温度、例如比 T_m 低 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 的温度下对膜泡3进行加热,对扩径部3b的上部至霜线的上方进行加热的第二加热区段II优选在比热塑性液晶聚合物的熔点 T_m 低 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度、例如比 T_m 低 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度左右对膜泡3进行加热。虽然未图示,也可以将加热机构8分割成三个以上的区段,在从下段的区段向上段的区段降低加热温度的同时进行膜泡3的加热。加热机构8以圆筒状部3a、扩径部3b和直筒部3c的一部分落入该加热机构8所包围的区域内的方式形成膜泡,优选将霜线高度 h_f 控制在从模具2的出口到加热机构8的上端为止的高度 h_t 的 $50 \sim 100\%$ 、优选 $60 \sim 95\%$ 的高度。在此,霜线高度 h_f 是指作为从模具2的出口到霜线F为止的高度测定的、到霜线F为止的膜泡长度。另外,优选使从模具2的出口到霜线高度 h_f 为止的熔融状态的膜泡3中在高度方向上 $90 \sim 99\%$ 、优选 $93 \sim 97\%$ 的部分形成在加热机构8的下端8a到上端8b之间。即,熔融状态的膜泡3中在高度方向上被加热的部分的长度 h_m 与霜线高度之比 h_m/h_f 优选为上述比例。

[0034] 在上述说明的装置中,加热机构(加热装置)8只要是能够在各区段从外周大致均等地加热膜泡的构成就没有特别限制。例如,可以是在相对于膜泡3的牵引轴以圆形、多边形等轴对称的横截面形状配置的散热板(例如,铁板等金属板)的背面配置铸入式加热器、高耐热规格的橡胶加热器等面状发热体的构成,或者也可以是在以轴对称的横截面形状配置的隔热构件的内表面侧配置有面状发热体的构成、在轴对称地配置的柱状发热体的背面配置有热反射板的构成。另外,也可以在圆筒上部3a的周围和扩径部3b的周围使加热机构8的内部尺寸变化。

[0035] 如上所述,本发明通过在对熔融状态的膜泡的周围进行加热的同时进行膜的牵引,使到在霜线F处固化为止的时间比不加热的情况长,由此控制膜泡3的形状。例如,根据本发明的方法,能够将到从模具2挤出的熔融树脂在霜线F处固化为止的时间设定为3秒以上,根据情况设定为10秒以上。该时间的上限可以是约15秒。

[0036] 在本发明的方法中,即使在形成大径的膜泡的情况下,也能够将膜的分子取向度控制在期望的水平。根据本发明,例如能够使膜泡3的霜线F的高度 h_f 为 0.4m 以上或者 1.0m 以上。但是,使霜线高度 h_f 过大时,装置大型化,因此使霜线高度 h_f 为约 3.0m 以下是妥当的。

[0037] 在本发明的方法中,能够使霜线处的泡径为 300mm 以上、例如为 1000mm 以上、根据情况为 3000mm 。从实际的装置设计出发,使泡径为 3000mm 以下是妥当的。

[0038] 在上述说明的方法中,可以制造由热塑性液晶聚合物构成的单层的膜,但也可以将由热塑性液晶聚合物和其它树脂或熔点不同的热塑性液晶聚合物构成的熔融状态的层叠体从模具2共挤出,按照上述热塑性液晶聚合物膜的制造方法将层叠膜进行成膜,然后剥离热塑性液晶聚合物膜。此时,例如可以使三层结构的层叠膜的两面为热塑性液晶聚合物膜,在成膜后从芯膜剥离。由此,能够进一步提高热塑性液晶聚合物膜的生产率。

[0039] (热塑性液晶聚合物)

[0040] 在本发明的制造方法中使用的热塑性液晶聚合物由能够熔融成型的液晶性聚合物形成。该热塑性液晶聚合物是能够形成光学各向异性的熔融相的聚合物,只要是能够熔融成型的液晶性聚合物,则对其化学构成没有特别限制,例如可以列举热塑性液晶聚酯或者在其中引入了酰胺键的热塑性液晶聚酯酰胺等。

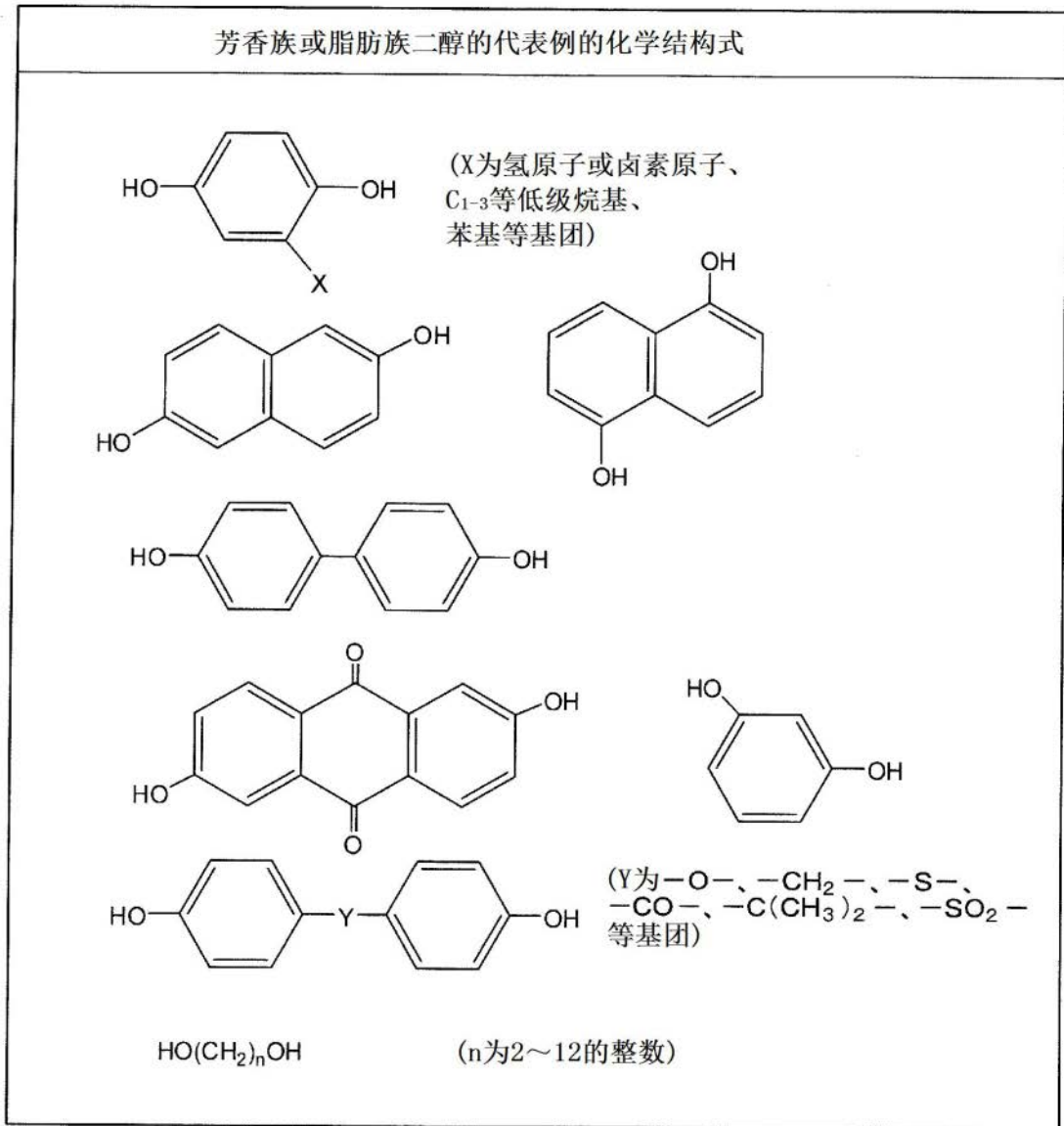
[0041] 另外,热塑性液晶聚合物也可以是在芳香族聚酯或芳香族聚酯酰胺中进一步引入了酰亚胺键、碳酸酯键、碳二亚胺键或异氰尿酸酯键等来自异氰酸酯的键等的聚合物。

[0042] 作为在本发明中使用的热塑性液晶聚合物的具体例,可以列举由以下例示的分类为(1)~(4)的化合物及其衍生物导出的公知的热塑性液晶聚酯和热塑性液晶聚酯酰胺。但是,为了形成能够形成光学各向异性的熔融相的聚合物,各种原料化合物的组合存在适当的范围,这是不言而喻的。

[0043] (1) 芳香族或脂肪族二醇(代表例参照表1)

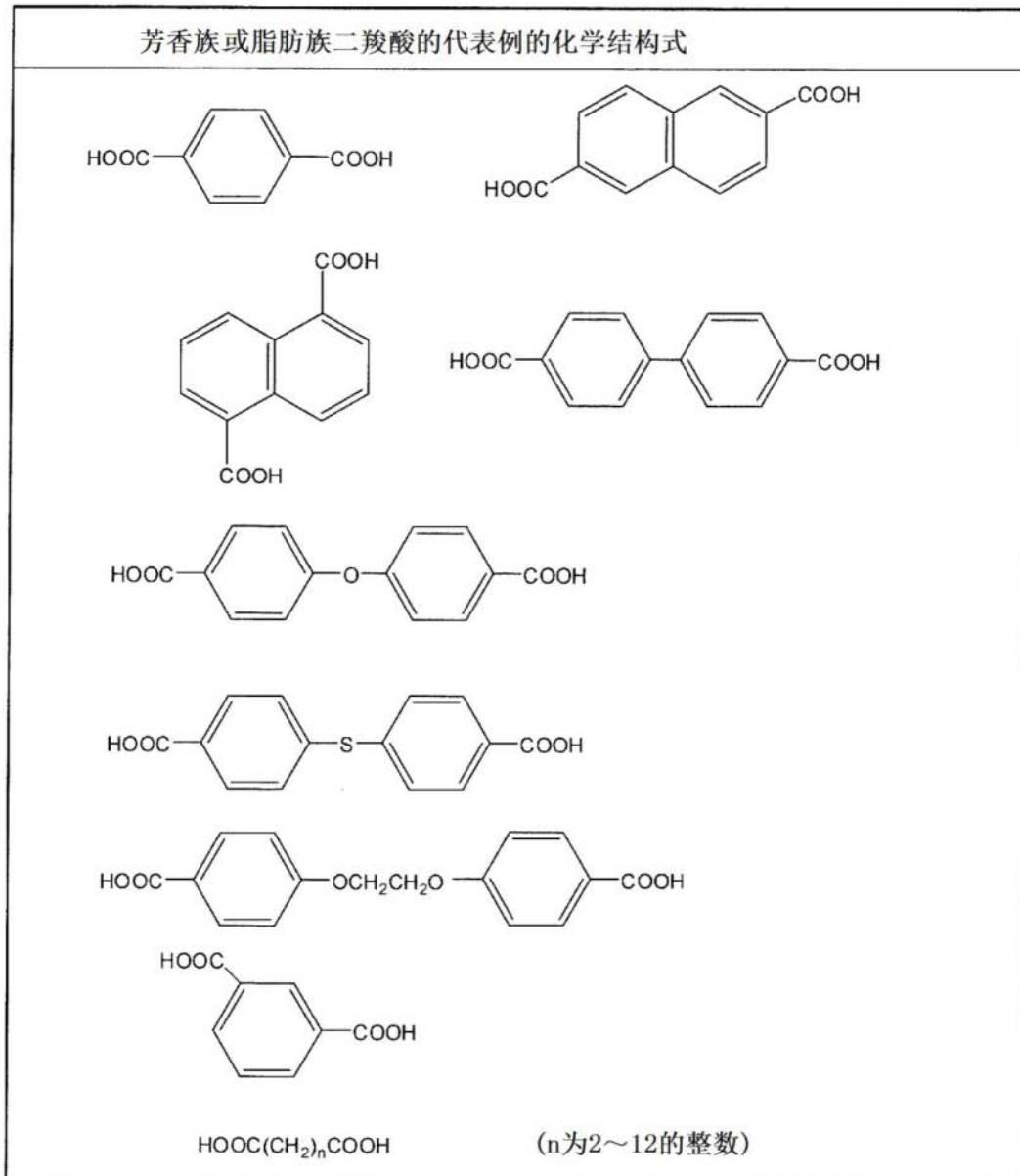
[表1]

[0044]



[0045] (2) 芳香族或脂肪族二羧酸(代表例参照表2)

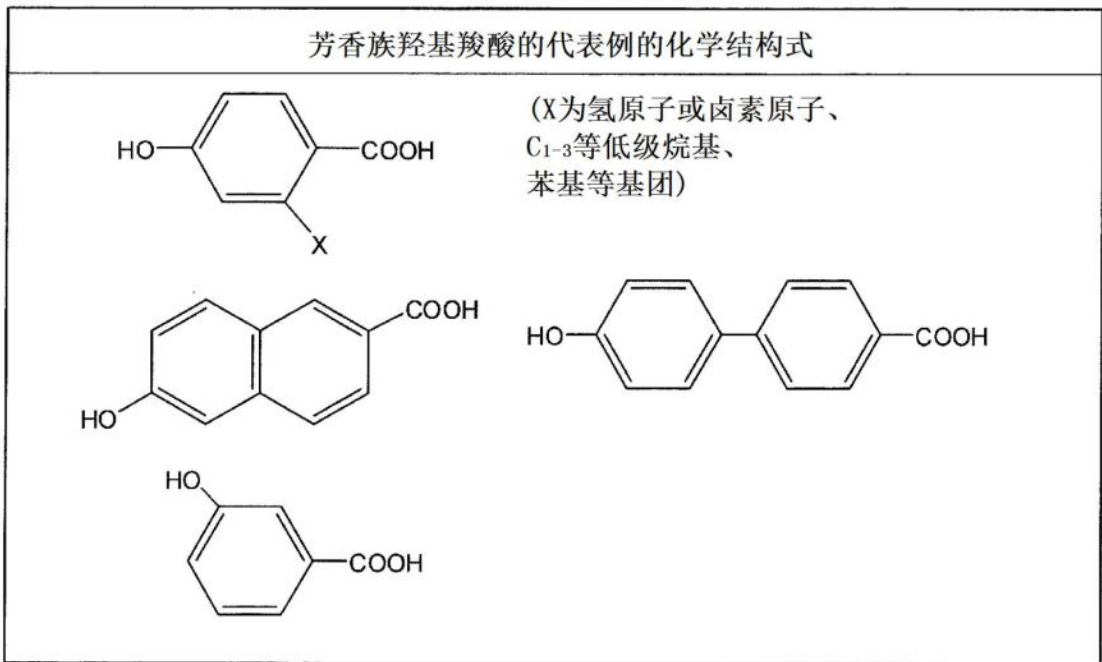
[表2]



[0046]

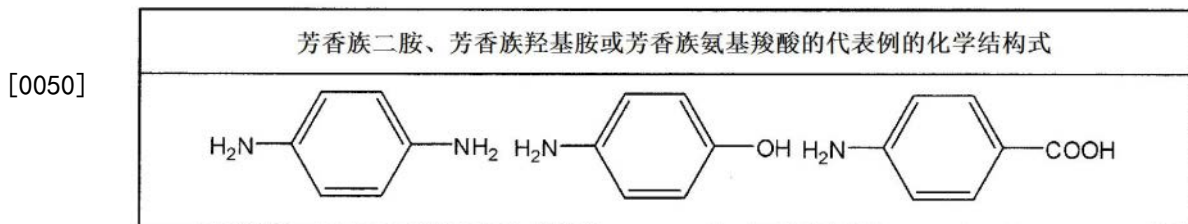
[0047] (3) 芳香族羟基羧酸(代表例参照表3)

[表3]



[0049] (4) 芳香族二胺、芳香族羟基胺或芳香族氨基羧酸(代表例参照表4)

[表4]



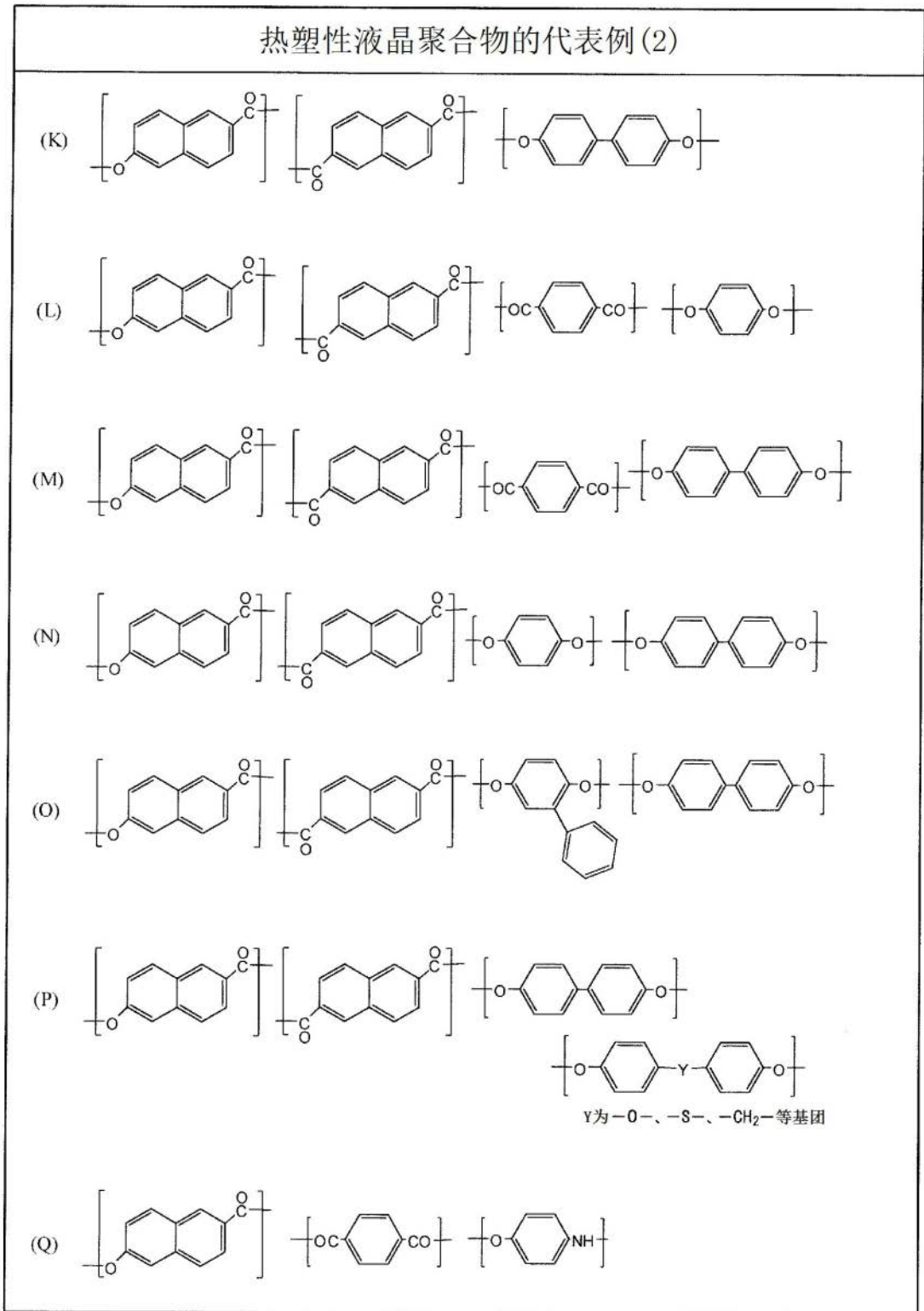
[0051] 作为由这些原料化合物得到的热塑性液晶聚合物的代表例,可以列举具有表5和6所示的结构单元的共聚物。

[表5]

热塑性液晶聚合物的代表例(1)	
(A)	$\left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right]$
(B)	$\left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(C)	$\left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(D)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(E)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(F)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Y} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$ <small>Y为-O-、-S-、-CH₂-等基团</small>
(G)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right]$
(H)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(I)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(J)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$

[0052]

[表6]



[0053]

[0054] 在这些共聚物中,优选至少包含对羟基苯甲酸和/或6-羟基-2-萘甲酸作为重复单元的聚合物,特别优选 (i) 包含对羟基苯甲酸和6-羟基-2-萘甲酸的重复单元的共聚物或者 (ii) 包含选自由对羟基苯甲酸和6-羟基-2-萘甲酸组成的组中的至少一种芳香族羟基羧酸、至少一种芳香族二醇和至少一种芳香族二羧酸的重复单元的共聚物。

[0055] 例如,在 (i) 的共聚物中,在热塑性液晶聚合物至少含有对羟基苯甲酸和6-羟基-

2-萘甲酸的重复单元的情况下,重复单元(A)的对羟基苯甲酸与重复单元(B)的6-羟基-2-萘甲酸的摩尔比(A)/(B)在热塑性液晶聚合物中优选为(A)/(B)=约10/90~约90/10,更优选为(A)/(B)=约15/85~约85/15,进一步优选为(A)/(B)=约20/80~约80/20。

[0056] 另外,在(ii)的共聚物的情况下,选自由对羟基苯甲酸和6-羟基-2-萘甲酸组成的组中的至少一种芳香族羟基羧酸(C)与选自由4,4'-二羟基联苯、氢醌、苯基氢醌和4,4'-二羟基二苯醚组成的组中的至少一种芳香族二醇(D)与选自由对苯二甲酸、间苯二甲酸和2,6-萘二甲酸组成的组中的至少一种芳香族二羧酸(E)的、在热塑性液晶聚合物中的各重复单元的摩尔比可以为芳香族羟基羧酸(C):上述芳香族二醇(D):上述芳香族二羧酸(E)=约(30~80):约(35~10):约(35~10),更优选为(C):(D):(E)=约(35~75):约(32.5~12.5):约(32.5~12.5),进一步优选为(C):(D):(E)=约(40~70):约(30~15):约(30~15)。

[0057] 另外,芳香族羟基羧酸(C)中来自6-羟基-2-萘甲酸的重复单元的摩尔比率例如可以为85摩尔%以上,优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上。芳香族二羧酸(E)中来自2,6-萘二甲酸的重复单元的摩尔比率例如可以为85摩尔%以上,优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上。

[0058] 另外,芳香族二醇(D)可以为来自选自由氢醌、4,4'-二羟基联苯、苯基氢醌和4,4'-二羟基二苯醚组成的组中的相互不同的两种芳香族二醇的重复单元(D1)和(D2),在此情况下,两种芳香族二醇的摩尔比可以为(D1)/(D2)=23/77~77/23,更优选为25/75~75/25,进一步优选为30/70~70/30。

[0059] 另外,来自芳香族二醇的重复结构单元与来自芳香族二羧酸的重复结构单元的摩尔比优选为(D)/(E)=95/100~100/95。当偏离该范围时,具有聚合度不上升、机械强度降低的倾向。

[0060] 需要说明的是,本发明所说的能够形成光学各向异性的熔融相例如可以通过将试样放置在热台上、在氮气气氛下升温加热并观察试样的透射光来认定。

[0061] 作为热塑性液晶聚合物,优选是熔点(以下称为 T_{m0})例如为200~360°C的范围的热塑性液晶聚合物,优选是240~350°C的范围的热塑性液晶聚合物,进一步优选是 T_{m0} 为260~330°C的热塑性液晶聚合物。需要说明的是,熔点可以使用差示扫描量热计观察热塑性液晶聚合物样品的热行为而得到。即,将使热塑性液晶聚合物样品以10°C/分钟的速度升温而使其完全熔融、然后将熔融物以10°C/分钟的速度冷却至50°C、再次以10°C/分钟的速度升温后出现的吸热峰的位置作为热塑性液晶聚合物样品的熔点来求出。

[0062] 在不损害本发明的效果的范围内,可以在上述热塑性液晶聚合物中添加聚对苯二甲酸乙二醇酯、改性聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃、聚碳酸酯、聚芳酯、聚酰胺、聚苯硫醚、聚醚醚酮、氟树脂等热塑性聚合物、各种添加剂、填充剂等。

[0063] (热塑性液晶聚合物膜)

[0064] 在通过吹胀法将这样的树脂挤出成型时,可以对从环状的模具熔融挤出的圆筒状片以规定的拉伸比(相当于MD方向的拉伸倍率)和吹胀比(相当于TD方向的拉伸倍率)进行拉伸来制膜。

[0065] 关于这样的挤出成型的拉伸倍率,作为MD方向的拉伸倍率(或拉伸比),例如可以为约1.0~约10,优选为约1.2~约7,进一步优选为约1.3~约7。另外,作为TD方向的拉伸倍率(或吹胀比),例如可以为约1.5~约20,优选为约2~约15,进一步优选为约2.5~约14。根

据本发明的方法,通过对熔融膜泡的周围进行加热的同时进行吹胀膜的成膜,能够进行基于期望的拉伸比、吹胀比的控制。

[0066] 通过利用本发明的方法制造热塑性液晶聚合物膜,能够将液晶聚合物膜的分子取向度SOR控制在0.8~1.5的范围。分子取向度SOR优选为0.9~1.3,进一步优选为1.0~1.2,特别优选为1.0~1.1。在此,分子取向度SOR(Segment Orientation Ratio)是指提供关于构成分子的链段的分子取向的程度的指标,是考虑了物体的厚度的值。

[0067] 在分子取向度的测定中,在微波分子取向度测定机中,将液晶聚合物膜以膜面垂直于微波的行进方向的方式插入微波共振导波管中,测定透过该膜的微波的电场强度(微波透过强度)。然后,基于该测定值,通过下式计算出m值(称为折射率)。

$$[0068] \quad m = (Z_0 / \Delta z) \times [1 - \nu_{\max} / \nu_0]$$

[0069] 在此, Z_0 为装置常数, Δz 为物体的平均厚度, ν_{\max} 为改变微波的振动频率时提供最大的微波透过强度的振动频率, ν_0 为平均厚度为零时(即没有物体时)提供最大微波透过强度的振动频率。

[0070] 接着,将相对于微波的振动方向的物体的旋转角为 0° 时、也就是微波的振动方向与物体的分子最常取向的方向、即提供最小微波透过强度的方向一致时的m值设为 m_0 ,将旋转角为 90° 时的m值设为 m_{90} ,通过 m_0/m_{90} 计算出分子取向度SOR。

[0071] 根据需要,也可以进行公知或惯用的热处理,调整热塑性液晶聚合物膜的熔点和/或热膨胀系数。热处理条件可以根据目的而适当设定,例如,可以相对于热塑性液晶聚合物的熔点(T_{m0}),在 $(T_{m0}-10)^\circ\text{C}$ 以上(例如,约 $(T_{m0}-10) \sim (T_{m0}+30)^\circ\text{C}$ 、优选约 $(T_{m0}) \sim (T_{m0}+20)^\circ\text{C}$)的温度下加热数小时,由此使热塑性液晶聚合物膜的熔点(T_m)上升。

[0072] 热塑性液晶聚合物膜的熔点(T_m)例如可以为 $270 \sim 380^\circ\text{C}$,优选为 $280 \sim 370^\circ\text{C}$ 的范围。需要说明的是,热塑性液晶聚合物膜的熔点(T_m)可以与热塑性液晶聚合物的熔点 T_{m0} 同样地使用差示扫描量热计求出。

[0073] 热塑性液晶聚合物膜的厚度可以根据用途而适当设定,例如考虑到用于多层电路基板的绝缘层的材料时,可以为 $10 \sim 500\mu\text{m}$,优选为 $15 \sim 250\mu\text{m}$,更优选为 $25 \sim 180\mu\text{m}$ 。

[0074] 实施例

[0075] 使用图2所示的吹胀膜制造装置,对于熔点不同的热塑性液晶聚合物,在比较例中,在进行一段的温度控制或者仅保温而不加热的同时制作吹胀膜,在实施例,在进行两段或三段的温度控制的同时制作吹胀膜。作为模具,使用模唇的直径为200mm的模具。将各实施例和比较例的条件示于下述中。表中, h_f/h_t 为霜线高度 h_f 与到加热机构8的上端为止的高度 h_t 之比, h_f/h_m 为霜线高度 h_f 与熔融膜泡的加热区域的长度(高度方向的长度) h_m 之比。

[表7]

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2
熔点(°C)	280	325	310	280	280
加热区段 (°C)	两段 (260/220)	两段 (290/260)	三段 (280/240/220)	无	一段 (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
外观	良好	良好	良好	成膜失败	褶皱

[0076] 根据本发明的方法,在从模具的出口到霜线为止的高度hf与从模具的出口到加热机构的上端为止的高度ht之比hf/ht为50%以上且100%以下的状态下进行加温的同时制作了吹胀膜的实施例1~3中,得到了分子取向度得到良好地控制、外观上也没有褶皱的膜。另一方面,在比较例1中,用隔热材料包围熔融膜泡的周围并进行了保温,但是霜线高度hf降低,而且膜泡下垂,与风环接触,膜的牵引失败。在比较例2中,熔融膜泡的加温部分短,SOR在期望值的范围外,并且在外观上也形成褶皱,没有得到良好的膜。

[0077] 产业上的可利用性

[0078] 根据本发明,在对热塑性液晶聚合物膜进行吹胀成型的情况下,即使是大径的膜泡也没有褶皱,能够制造分子取向度得到控制的膜,因此,能够提高电子设备的绝缘基材等用途中使用的热塑性液晶聚合物膜的生产率。

[0079] 如上所述,对本发明的优选实施例进行了说明,但本领域技术人员参照本申请说明书在显而易见的范围内容易地设想各种变更和修正。因此,这样的变更和修正被解释为在由权利要求书限定的发明的范围内。

[0080] 符号说明

[0081] 1挤出机构(挤出机)

[0082] 2环状模具

[0083] 2a模唇

[0084] 2b吹入口

[0085] 3膜泡

[0086] 4导板

[0087] 5夹送辊

[0088] 6卷绕机构

[0089] 7风环

[0090] 8加热机构

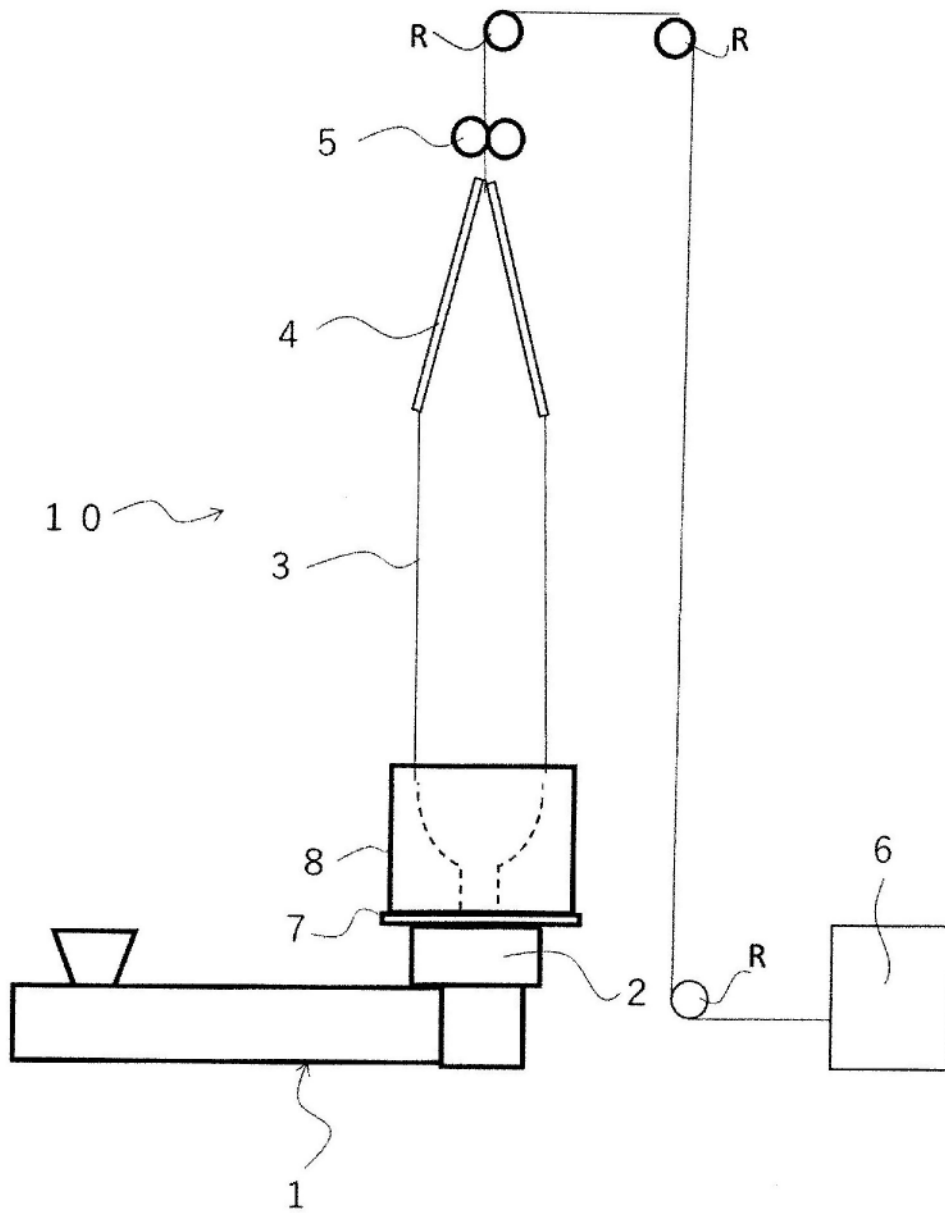


图1

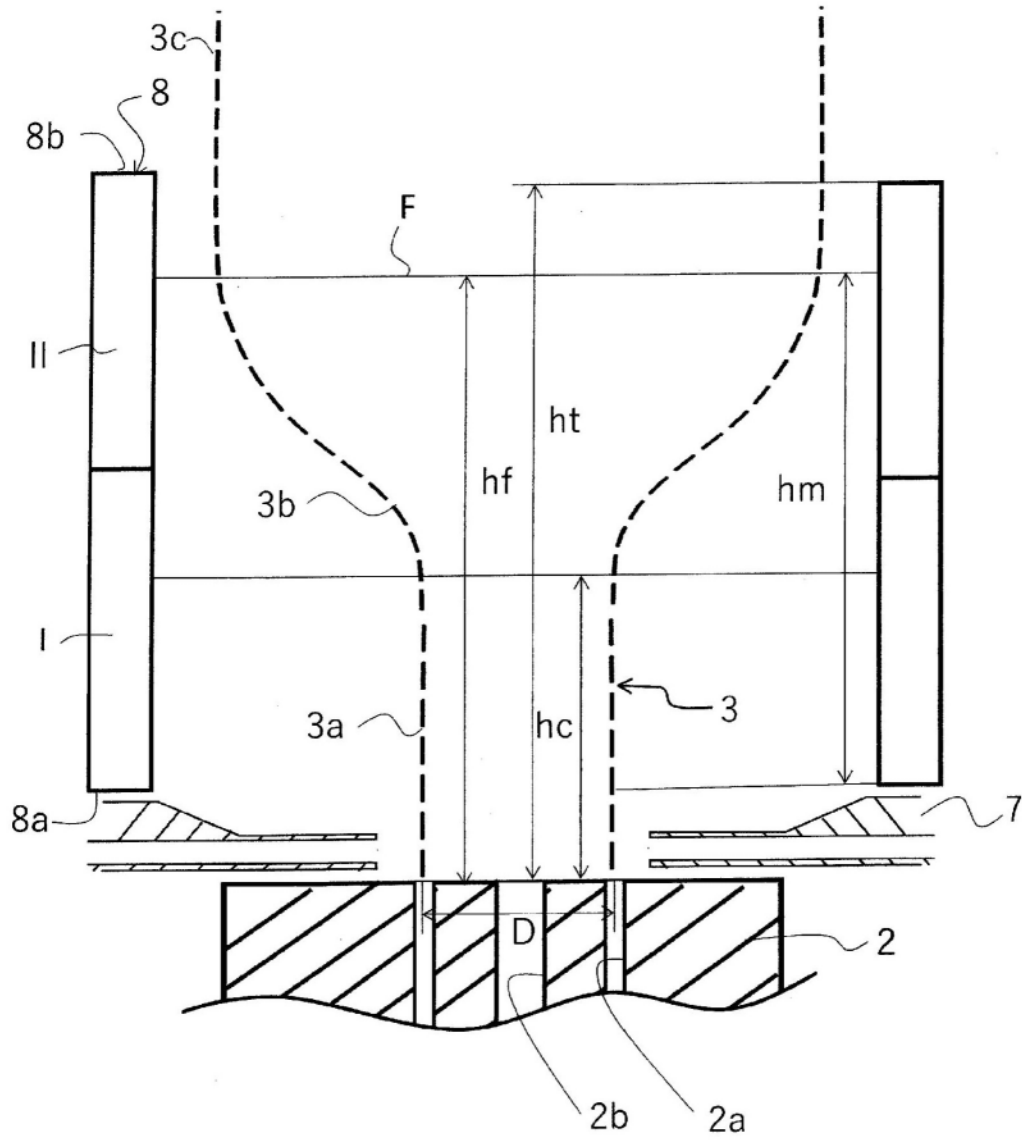


图2