



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115896972 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 04

(21) 申请号 202211127178.3

D01F 1/10 (2006.01)

(22) 申请日 2022.09.16

C08G 63/668 (2006.01)

(71) 申请人 广东普利特材料科技有限公司

D03D 13/00 (2006.01)

地址 523000 广东省东莞市常平镇常平上坑北路26号101室

D03D 15/283 (2021.01)

申请人 上海普利特化工新材料有限公司
上海普利特复合材料股份有限公司

(72) 发明人 王勇 蔡莹 杨拯 陈通华

钟轩阳 许斌 魏伟 张锴 周晓
李宏 周臻纶 周文

(74) 专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有限公司 31227

专利代理师 胡永宏

(51) Int. Cl.

D01F 6/92 (2006.01)

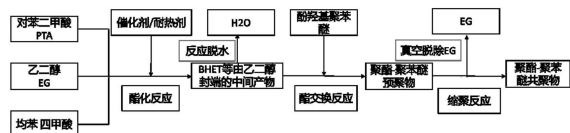
权利要求书3页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯织物及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯织物及其制备方法,主要包含超支化聚酯-聚苯醚功能母粒3~15份,常规纺丝级LCP液晶树脂85~97份。具体包括以下制备过程(1)通过大分子结构设计制备了一种新型的聚酯-聚苯醚共聚物功能母粒;(2)将制备的聚酯-聚苯醚共聚物功能母粒与常规纺丝级液晶LCP聚酯进行共混纺丝加工成改性LCP液晶聚酯纤维,再由所制备的改性液晶聚酯纤维经平纹编织成液晶聚酯织物。本发明通过对材料自身的结构与性能的优化设计实现只需微量添加所制备的功能母粒即可达到改善全芳香族液晶聚酯与聚苯醚树脂的相容性,并最大限度的保存了液晶聚酯纤维原有的力学,耐热等性能。



1. 一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:一种经超支化聚酯-聚醚功能母粒改性的LCP树脂通过纺丝加工成改性LCP液晶聚酯纤维,再由所制备的改性液晶聚酯纤维经平纹编织而成;

其中,所述的改性的LCP树脂由以下组份按照重量百分比计的原料通过直接共混或者单双螺杆挤出造粒而来:

常规纺丝级LCP树脂:85~97%;

超支化聚酯-聚苯醚功能母粒:3~15%;

所述的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒由端酚羟基聚苯醚、对苯二甲酸PTA、乙二醇EG、均苯四甲酸、催化剂和抗老化助剂在反应釜中由氮气保护下通过逐步聚合反应制得;

所述的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒以对苯二甲酸与乙二醇质量总和为基准,各组份按以下用量制备而成:

端酚羟基的聚苯醚 10 ~ 30%;

均苯四甲酸 1 ~ 3%;

催化剂 100 ~ 500ppm;

热稳定剂 0.1 ~ 0.5%;

对苯二甲酸与乙二醇 余下组份。

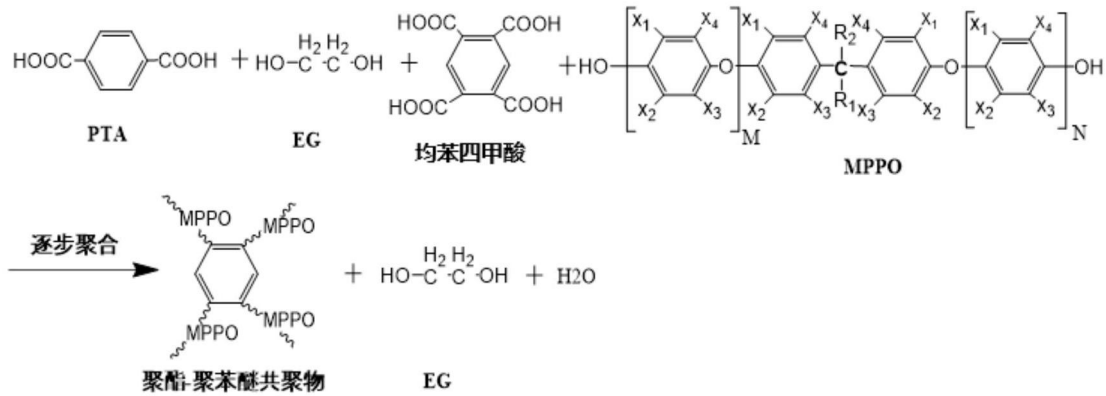
2. 根据权利要求1所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的常规纺丝级LCP树脂为在熔融状态下显示液晶性的聚酯树脂,所述的液晶聚酯的熔体粘度为20~100Pa·S,DSC熔融温度范围为250℃~350℃;具体由芳香族多元酸,芳香族羟基羧酸与芳香族多元醇作为聚合单体中的两种或多种组合而成。

3. 根据权利要求2所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的液晶聚酯的熔体粘度为30~60Pa·S,DSC熔融温度范围为280~335℃。

4. 根据权利要求2所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的芳香族多元酸与芳香族羟基羧酸选自对苯二甲酸,对羟基苯甲酸,6-羟基-2-萘苯甲酸,2,6-萘二甲酸,间苯二甲酸中的芳香族二酸或芳香族羟基羧酸化合物;所述的芳香族多元醇为重复单元为2,6-萘二酚,4,4'-二羟基联苯,对苯二酚中的芳香族二醇化合物。

5. 根据权利要求1所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒为端酚羟基聚苯醚单体含量为20%,均苯四甲酸含量为2%的功能母粒,其熔体粘度为5.0Pa·S,熔融温度为251℃。

6. 根据权利要求1所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒聚合方程式如下:



7. 根据权利要求6所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述MPPO化学分子式所示的端羟基的聚苯醚为数均分子量为1000~50000的两端带有酚羟基的聚苯醚,其中X₁,X₂,X₃,X₄选自氢原子,卤素,烷基官能团;R₁,R₂选自烷基,氢原子,卤素,酚羟基,烷氧基官能团。

8. 根据权利要求7所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的X₁,X₂,X₃,X₄本技术方案为H原子;R₁,R₂ R₁,R₂为烷甲基基团。

9. 根据权利要求1所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的催化剂为钛系催化剂或锆系催化剂中的一种或几种混合物。

10. 根据权利要求9所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的催化剂为乙二醇钛,钛酸四丁酯,三氧化二锆,乙二醇锆,醋酸锆中的一种或者几种混合物。

11. 根据权利要求10所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的催化剂为乙二醇锆。

12. 根据权利要求1所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的热稳定剂为烷基磷酸酯,磷酸三甲酯或亚磷酸酯中的一种或几种混合物。

13. 根据权利要求12所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其特征在于:所述的热稳定剂为亚磷酸酯。

14. 根据权利要求1-13任意之一所述的一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯织物的制备方法,其特征在于,包括以下制备步骤:

(1) 超支化聚酯-聚苯醚功能母粒的制备

由于不同种类的二元醇或者其他种类的多羟基醇与羧酸基团的反应活性各不相同,经过大量的聚合路线与工艺验证,优选的在对苯二甲酸PTA,将均苯四甲酸与乙二醇EG完成酯化反应后,加入端羟基聚苯醚反应釜中进行酯交换反应,待酯交换反应结束后进入缩聚反应阶段,最终经缩聚反应制得的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒;

所述的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒在80L聚酯聚合反应釜中按照下列制备工艺进行超支化聚酯-聚苯醚功能母粒的制备,其具体制备工艺如下:

酯化阶段:将对苯二甲酸PTA,均苯四甲酸与乙二醇EG按照酸醇摩尔比为1:1.3~1.5称量好与催化剂,热稳定剂一同投入反应釜中在氮气保护下进行酯化反应,反应条件为:反应温度230~250℃,压强为0.25~0.4Mpa,控制分馏柱顶温度110~135℃,待反应出水量达到

理论出水量的93~95%时结束,开始泄压准备进入酯交换阶段;

酯交换阶段:待反应釜压力泄至常压后将事先称量好的端羟基的聚苯醚投入反应釜中,充氮气调节反应釜压力,开始酯交换反应,反应温度为230~250℃,反应釜内压强为0.25~0.4Mpa,分馏柱顶温度110~135℃,待反应出水量达到理论出水量的97%以上时开始泄压,准备进入缩聚阶段;

缩聚阶段:待反应釜压力降至常压后,开始抽真空进行缩聚反应,真空度20~60Pa,待出料功率达到80L反应釜搅拌功率设定值为200W~250W的预定值后,缩聚反应结束,去真空出料造粒制备成支化聚酯-聚苯醚功能母粒;

所制备的功能母粒的熔体粘度为3~20Pa·S,熔融温度为210℃~260℃;

(2) 改性全芳香族液晶聚酯及其纤维的制备:

i. 改性全芳香族液晶LCP聚酯切片的制备

所述的改性全芳香族液晶LCP聚酯是将上述制备的支化聚酯-聚苯醚功能母粒与常规纺丝级LCP液晶聚酯按照重量份数通过直接物理共混或者单双螺杆挤出造粒而来:

常规纺丝级LCP树脂:85~97%;

超支化聚酯-聚苯醚功能母粒:3~15%;

所述的改性全芳香族液晶LCP聚酯的单双螺杆挤出工艺为:挤出温度为290℃~360℃,主螺杆转速为500~550r/min,水槽温度30℃~60℃;

ii. 改性全芳香族LCP纤维的制备:

将所制备的功能母粒与纺丝级LCP液晶聚酯树脂经真空干燥后直接物理共混纺丝制备成改性液晶LCP纤维,具体工艺参数如下:

聚酯-聚苯醚母粒干燥温度80℃~110℃,真空度10~30Pa,干燥时间12~24小时;改性芳香族LCP树脂切片与常规纺丝级LCP聚酯切片,干燥温度100℃~130℃,真空度10~30Pa,干燥时间8~12小时;

纺丝工艺:纺丝机螺杆温度260~360℃,纺丝模头温度260~360℃,牵伸辊温度70~120℃,纺丝甬道温度150~250℃,计量泵频率10~50HZ,纺丝速度500m/min~2000m/min,牵伸倍数1.0~1.5倍;

(3) 用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物的制备:

将上述制备的改性液晶聚合物纤维通过织造的方式得到用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其经密在3~35/cm之间,纬密在3~35/cm之间。织造得到的液晶聚合物织布厚度在15~250微米且公差在20%以内。

一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯 织物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯织物及其制备方法,属于纤维材料加工领域又属于半导体领域。

背景技术

[0002] 随着电子设备零部件的小型化,高性能化以及5G时代的到来,导致该领域对覆铜电路板(PCB)的要求也朝着高密度,高精度和高性能方向迅猛发展。其中用于评估覆铜板PCB性能的主要指标有介电常数Dk和介电损耗因子Df两个关键性指标,其中Dk与Df越小,越稳定代表高频高速PCB板基材的信号传输性能越好。此外也对PCB覆铜板的耐热性能,力学性能以及阻燃性能也提出了更高的要求。

[0003] 传统的PCB使用玻纤布作为增强材质,其DK在6~7左右,已无法满足5G高频高速的要求。好在近年来经过该领域无数技术从业者的探索与努力,通过使用具有高强度,高耐热,高频低介电,低介电损耗的LCP液晶聚酯材料制备的基体织物与铜箔复合制备出了一系列满足5G时代高频高速要求的PCB覆铜板材料。此外PPO树脂因其具有极低且稳定的介电常数与介电损耗性能,也已被无数行业相关技术人员将其作为高频高速PCB覆铜板的固化层进行了大量研究,但是由于聚苯醚PPO树脂与玻纤布,LCP液晶聚酯织物的相容性较差,从而导致由其制备的PCB覆铜板的剥离强度相对不足,甚至发生层间分层破坏,最终严重影响PCB线路板的加工和使用质量。因此解决PPO树脂与基体织物或无织物材料的相容性问题是影响其在高频高速PCB覆铜板领域应用的主要问题。

[0004] 如专利CN111101256A公开了一种液晶聚合物织布以及制备方法,其特征在于:通过熔融纺丝方式制备得到液晶聚合物纤维,接着将液晶聚合物纤维以织造方式制备得到液晶聚合物织布,该液晶聚合物织布具有强度好,厚度均匀,介电常数与介电损耗因子低等特点,主要用于制备PCB覆铜板。

[0005] 如专利CN202110418357.1公开一种低介电高强度树脂组合物,其特征在于:利用官能化可交联聚苯醚树脂与带有苯环结构的热塑性树脂聚合物的交联反应在玻璃纤维基体材料间形成交联网络穿插结构,有效避免了传统方案中使用不同树脂聚合物导致相分离的问题,但是由于体系中交联固化剂,热塑性树脂聚合物等高介电常数物质的大量引入,影响了PPO树脂本身的介电性能,使得最终制备的PCB覆铜板的综合介电常数均在3.4以上,同时由于交联反应的存在极大的提升了包含有官能化可交联聚苯醚树脂的组合物与基体玻纤布浸渍工艺的复杂程度,极大的降低了生产效率,增加了制备成本。

[0006] 为从根本上解决液晶聚合物织布与覆铜板固化层PPO树脂的相容性问题,本案发明团队对目前上述存在的问题,进行了长期研究,探索,逐有本案产生。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚

酯织物及其制备方法。

[0008] 所述的用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物是通过一种经超支化聚酯—聚醚功能母粒改性的LCP树脂通过纺丝加工成改性LCP液晶聚酯纤维,再由所制备的改性液晶聚酯纤维经平纹编织而成。

[0009] 其中,所述的改性的LCP树脂由以下按照重量百分比计的原料通过直接共混或者单双螺杆挤出造粒而来:

[0010] 常规纺丝级LCP树脂:85~97%;

[0011] 超支化聚酯-聚苯醚功能母粒:3~15%。

[0012] 其中,所述的常规纺丝级全芳香族液晶聚酯(LCP)为在熔融状态下显示液晶性的聚酯树脂,本发明使用的液晶聚酯优选为熔体粘度为20~100Pa·S,优选为30~60Pa·S, DSC熔融温度范围在250℃~350℃,优选为280~335℃。具体由芳香族多元酸,芳香族羟基羧酸与芳香族多元醇作为聚合单体中的两种或多种组合而成,所述的芳香族多元酸与芳香族羟基羧酸为对苯二甲酸,对羟基苯甲酸,6-羟基-2-萘苯甲酸,2,6-萘二甲酸,间苯二甲酸等等芳香族二酸或芳香族羟基羧酸化合物,所述的芳香族多元醇重复单元为2,6-萘二酚,4,4'-二羟基联苯,对苯二酚等等芳香族二醇化合物;

[0013] 所述的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒由端酚羟基聚苯醚,对苯二甲酸PTA,乙二醇EG,均苯四甲酸,催化剂,抗老化助剂在反应釜中由氮气保护下通过逐步聚合反应制得,本技术方案优先为经本技术团队大量实验论证得出的酚羟基聚苯醚单体含量为20%,支化物均苯四甲酸含量为2%的功能母粒,其熔体粘度为5.0Pa·S,熔融温度为251℃。

[0014] 所述的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒以对苯二甲酸与乙二醇质量总和为基准,其余组份的质量百分比如下:

端酚羟基的聚苯醚 10 ~ 30%;

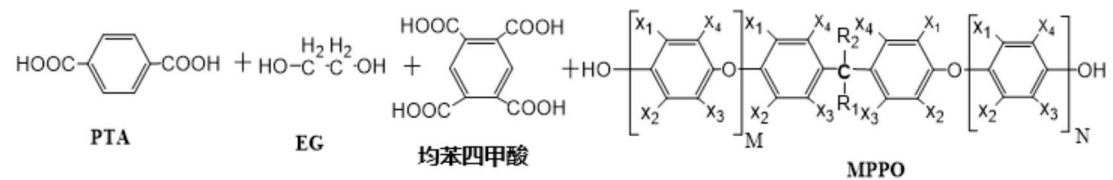
均苯四甲酸 1 ~ 3%;

[0015] 催化剂 100 ~ 500ppm;

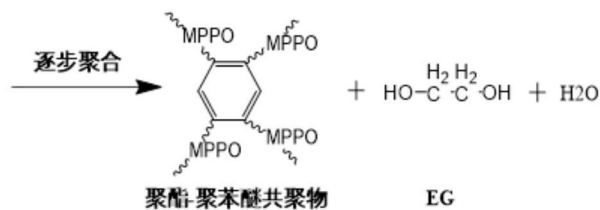
热稳定剂 0.1 ~ 0.5%;

对苯二甲酸与乙二醇 余下组份。

[0016] 所述的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒聚合方程式如下:



[0017]



[0018] 所述的端羟基的聚苯醚为如上述MPPO的化学分子式所示,数均分子量为1000~50000的两端带有酚羟基的聚苯醚,其中X1,X2,X3,X4可为氢原子,卤素,烷基等官能团但不

限于以上官能团,其中X1,X2,X3,X4本技术方案优选为H原子,R1,R2可为烷基,氢原子,卤素,酚羟基或者烷氧基等且不限于以上官能团,本技术方案优选R1,R2为烷甲基基团。

[0019] 所述的催化剂为钛系催化剂或锑系催化剂如乙二醇钛,钛酸四丁酯或者三氧化二锑,乙二醇锑,醋酸锑的一种或者几种混合物,本发明优选为乙二醇锑。

[0020] 所述的热稳定剂为烷基磷酸酯,磷酸三甲酯或亚磷酸酯中的一种或几种混合物,本发明优选方案为亚磷酸酯。

[0021] 上述一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯织物及其制备方法,包括以下制备步骤:

[0022] (1) 超支化聚酯-聚苯醚功能母粒的制备

[0023] 由于不同种类的二元醇或者其他种类的多羟基醇与羧酸基团的反应活性各不相同,经过大量的聚合路线与工艺验证,优选的在对苯二甲酸PTA,将均苯四甲酸与乙二醇EG完成酯化反应后,加入端羟基聚苯醚反应釜中进行酯交换反应,待酯交换反应结束后进入缩聚反应阶段,最终经缩聚反应制得的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒,具体制备技术路线如图1所示。

[0024] 所述的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒,按照图1技术路线,在80L聚酯聚合反应釜中按照下列制备工艺进行超支化聚酯-聚苯醚功能母粒的制备,其具体制备工艺如下:

[0025] 酯化阶段:将对苯二甲酸PTA,均苯四甲酸与乙二醇EG按照酸醇摩尔比为1:1.3~1.5称量好与催化剂,热稳定剂一同投入反应釜中在氮气保护下进行酯化反应,反应条件为:反应温度230~250℃,压强为0.25~0.4Mpa,控制分馏柱顶温度110~135℃,待反应出水量达到理论出水量的93~95%时结束,开始泄压准备进入酯交换阶段。

[0026] 酯交换阶段:待反应釜压力泄至常压后将事先称量好的端羟基的聚苯醚投入反应釜中,充氮气调节反应釜压力,开始酯交换反应,反应温度为230~250℃,反应釜内压强为0.25~0.4Mpa,分馏柱顶温度110~135℃,待反应出水量达到理论出水量的97%以上时开始泄压,准备进入缩聚阶段。

[0027] 缩聚阶段:待反应釜压力降至常压后,开始抽真空进行缩聚反应,真空度20~60Pa,待出料功率达到预定值后(80L反应釜搅拌功率设定值为200W~250W),缩聚反应结束,去真空出料造粒制备成支化聚酯-聚苯醚功能母粒。

[0028] 由上述方法制备的支化聚酯-聚苯醚功能母粒,由于其特殊的球状支化大分子结构使其具有高流动以及特性粘度低的特性,所制备的功能母粒的熔体粘度为3~20Pa·S,熔融温度为210℃~260℃。

[0029] (2) 改性全芳香族液晶聚酯及其纤维的制备:

[0030] iii. 改性全芳香族液晶LCP聚酯切片的制备

[0031] 所述的改性全芳香族液晶LCP聚酯是将上述制备的支化聚酯-聚苯醚功能母粒与常规纺丝级LCP液晶聚酯按照重量份数通过直接物理共混或者单双螺杆挤出造粒而来:

[0032] 常规纺丝级LCP树脂:85~97%

[0033] 超支化聚酯-聚苯醚功能母粒:3~15%

[0034] 所述的改性全芳香族液晶LCP聚酯的单双螺杆挤出工艺为:挤出温度为290℃~360℃,主螺杆转速为500~550r/min,水槽温度30℃~60℃。

[0035] iv. 改性全芳香族LCP纤维的制备:

[0036] 将上述制备的功能母粒与改性全芳香族液晶聚酯的直接共混物或挤出切片经单/双螺杆纺丝机进行熔融纺丝制备而来,技术方案优选为将所制备的功能母粒与纺丝级LCP液晶聚酯树脂经真空干燥后直接物理共混纺丝制备成改性液晶LCP纤维,具体工艺参数如下:

[0037] 聚酯-聚苯醚母粒干燥温度80℃~110℃,真空度10~30Pa,干燥时间12~24小时;改性芳香族LCP树脂切片与常规纺丝级LCP聚酯切片,干燥温度100℃~130℃,真空度10~30Pa,干燥时间8~12小时。

[0038] 纺丝工艺:纺丝机螺杆温度260~360℃,纺丝模头温度260~360℃,牵伸辊温度70~120℃,纺丝甬道温度150~250℃,计量泵频率10~50HZ,纺丝速度500m/min~2000m/min,牵伸倍数1.0~1.5倍。

[0039] (3) 用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物的制备:

[0040] 将上述制备的改性液晶聚合物纤维通过织造的方式得到用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其经密在3~35/cm之间,纬密在3~35/cm之间。织造得到的液晶聚合物织布厚度在15~250微米且公差在20%以内。

[0041] 本发明专利提供了一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯织物及其制备方法,该方法主要包括一种经超支化聚酯-聚醚功能母粒改性的LCP树脂进行纺丝加工成改性LCP液晶聚酯纤维,再由所制备的改性液晶聚酯纤维经平纹编织而成。

[0042] 所述的超支化聚酯-聚苯醚功能母粒是从大分子结构设计方向着手,投入大量精力进行聚合路线与工艺探索制备的一种新型聚酯-聚苯醚共聚物又称超支化聚酯-聚苯醚功能母粒,该支化聚酯-聚苯醚分子结构中的聚酯链段赋予了该共聚物与芳香族聚酯的相容性,而聚苯醚链段又赋予了该共聚物与聚苯醚PPO树脂的相容性,此外其母粒本身的特殊球状支化大分子结构又赋予了该功能母粒超高的流动性能以及低熔体粘度性能。当含有该超支化聚酯-聚苯醚功能母粒与常规纺丝级全芳香族聚酯的共混切片或者改性切片通过双螺杆挤或单螺杆共混纺丝时,由于功能母粒本身的低熔体粘度与高流动性,在喷丝口位置首先会快速的往熔体两侧分布,从而实现支化聚酯-聚苯醚功能母粒树脂优先富集于全芳香族液晶聚酯纤维表面,有效的提升了由该改性液晶聚酯纤维制备的液晶聚酯织物与聚苯醚PPO树脂的相容性,起到提高由其制备的PCB覆铜板的剥离强度不足的问题。

[0043] 本发明技术方案与现有技术相比,具有以下技术优势:

[0044] (1) 一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯织物及其制备方法,本发明通过结合当前液晶LCP聚酯织物在低介电PCB覆铜板领域应用的行业痛点,从大分子结构角度着手制备了一种新型聚酯-聚苯醚共聚物又称超支化聚酯-聚苯醚功能母粒同时结合结合聚合物改性技术利用所制备的功能母粒对常规纺丝级液晶LCP聚酯进行改性,通过材料自身的结构与性能的优化实现只需微量添加所制备的功能母粒即可达到改善全芳香族液晶聚酯与聚苯醚树脂的相容性,起到提高由其制备的PCB覆铜板的剥离强度不足的问题。

[0045] (2) 鉴于所制备的超支化聚酯-聚醚功能母粒自身的优异特性最终实现支化聚酯-聚苯醚功能母粒树脂优先富集于全芳香族液晶聚酯纤维表面,而纤维内部不含或只含有少量的功能树脂,只需微量添加即可达到极大改善全芳香族液晶聚酯纤维与聚苯醚树脂相容性的问题,最大限度的保存了液晶聚酯纤维原有的力学,同时减少功能助剂的添加对

液晶聚酯可纺性的影响,最终确保了由其所制备的液晶树脂织物的优异性能。

附图说明

[0046] 图1为超支化聚酯-聚苯醚共聚物母粒合成技术路线图。

具体实施方式

[0047] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明内容。应该强调的是,这些实施例仅用于对本发明的进一步说明,而不能理解为对本发明保护范围的限制。此外应理解,在阅读了本发明所述的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0048] 下列实施例中的纺丝级全芳香族聚酯树脂选择上海普利特化工有限公司制备的熔点分别为280℃,310℃,335℃,熔体粘度35Pa·S,40Pa·S,50Pa·S的纺丝级LCP树脂。

[0049] 支化聚酯-聚苯醚功能母粒为经本技术团队大量实验论证得出的酚羟基聚苯醚单体含量为20%,支化物均苯四甲酸含量为2%的功能母粒,其熔体粘度为5.0Pa·S,熔融温度为251℃,具体由下列按照重量份计的原料制备而来:

端酚羟基的聚苯醚分子量 8000	20 %
均苯四甲酸	2%
[0050] 催化剂	200ppm
热稳定剂	0.3%
对苯二甲酸与乙二醇	余下组份

[0051] 所述的端羟基的聚苯醚为市售数均分子量为8000,X1,X2,X3,X4为H原子,R1,R2为烷甲基官能团的端羟基的聚苯醚。

[0052] 所述的催化剂为乙二醇锑。

[0053] 所述的热稳定剂为亚磷酸酯。

[0054] 上述一种利于PPO树脂复合的全芳香族液晶聚酯纤维及其制备方法,包括以下制备步骤:

[0055] (1) 超支化聚酯-聚苯醚功能母粒的制备

[0056] 酯化阶段:按照醇酸摩尔比1.4:1将对苯二甲酸PTA与乙二醇EG 15Kg,均苯四甲酸0.30公斤,催化剂乙二醇锑3克,热稳定剂亚磷酸酯45克,一同投入反应釜中在氮气保护下进行酯化反应,反应条件为:反应设定温度245℃,设定压强为0.3Mpa,分馏柱顶设定温度120℃,待反应出水量达到理论出水量的95%时开始泄压准备进入酯交换阶段。

[0057] 酯交换阶段:待反应釜压力泄至常压后将端酚羟基的聚苯醚3.0公斤投入反应釜中,充氮气调节反应釜压力,开始酯交换反应,反应设定温度为240℃,反应釜内压强为0.3Mpa,分馏柱顶温度120℃,待反应出水量达到理论出水量的97%以上时开始泄压,进入缩聚阶段。

[0058] 缩聚阶段:待反应釜压力降至常压后,开始抽真空进行缩聚反应,真空度50Pa,反应设定温度260℃,待出料功率达到235W时缩聚反应结束,去真空出料造粒制备成支化聚酯-聚苯醚共聚物功能母粒。

[0059] 实施例中选用将本技术团队提供的功能母粒与纺丝级LCP液晶聚酯树脂经真空干燥后直接物理共混纺丝制备成改性液晶LCP纤维。

[0060] 实施例1

[0061] 一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯织物及其制备方法,由按照重量份数比97:3,95:5,90:10,85:15将熔体粘度为35Pa·S,40Pa·S,50Pa·S,DSC熔融温度为280℃LCP与所制备的支化聚酯-聚苯醚功能母粒共混纺丝加工成改性LCP液晶聚酯纤维,再由所制备的改性液晶聚酯纤维经平纹编织而成。主要包含以下制备步骤:

[0062] (1) 改性全芳香族液晶LCP聚酯纤维的制备:

[0063] 将上述制备的支化聚酯-聚苯醚功能母粒与纺丝级熔体粘度分别为35Pa·S,40Pa·S,50Pa·S,DSC熔融温度为280℃的全芳香族LCP树脂经真空干燥后以97:3,95:5,90:10,85:15比例混合得到共混纺丝切片,然后将共混纺丝切片经单双螺杆纺丝机进行熔融纺丝即可得到利于PPO树脂复合的全芳香族液晶聚酯纤维,具体工艺参数如下:

[0064] 聚酯-聚苯醚母粒干燥设定温度105℃,真空度设定22Pa,干燥时间设定16小时;芳香族LCP树脂干燥设定温度110℃,真空度设定22Pa,干燥时间设定12小时。

[0065] 共混切片纺丝工艺:纺丝机螺杆1~5区设定加工温度依次为270℃,285℃,290℃,300℃,305℃,305℃,纺丝模头设定温度305℃,牵伸辊设定温度85℃,纺丝甬道设定温度170℃,计量泵设定频率22HZ,纺丝速度分别设定值为1500m/min牵伸倍数1.25倍。

[0066] 对上述不同纺丝速度以及不同比例树脂的可纺性进行评估并对其所制备的全芳香族液晶聚酯纤维进行拉伸强度以及由其织成的织物制备成PCB覆铜板并对其进行剥离强度,介电常数测试。

[0067] (2) 用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物的制备:

[0068] 将上述制备的改性液晶聚合物纤维通过织造的方式得到用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其经密为15/cm之间,纬密为15/cm。

[0069] 对上述支化聚酯-聚苯醚功能母粒以不同比例与不同粘度的全芳香族LCP树脂进行可纺性评估并对所制备的改性全芳香族液晶聚酯纤维进行拉伸强度以及由其织成的织物制备成PCB覆铜板并对其进行剥离强度,介电常数测试。

[0070] 实施例2

[0071] 一种用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯织物及其制备方法,由按照重量份数比97:3,95:5,90:10,85:15将熔体粘度为35Pa·S,40Pa·S,50Pa·S,DSC熔融温度为310℃LCP与所制备的支化聚酯-聚苯醚功能母粒共混纺丝加工成改性LCP液晶聚酯纤维,再由所制备的改性液晶聚酯纤维经平纹编织而成。主要包含以下制备步骤:

[0072] (1) 改性全芳香族液晶LCP聚酯纤维的制备:

[0073] 将上述制备的支化聚酯-聚苯醚功能母粒与纺丝级熔体粘度分别为35Pa·S,40Pa·S,50Pa·S,DSC熔融温度为310℃的全芳香族LCP树脂经真空干燥后以97:3,95:5,90:10,85:15比例混合得到共混纺丝切片,然后将共混纺丝切片经单双螺杆纺丝机进行熔融纺丝即可得到利于PPO树脂复合的全芳香族液晶聚酯纤维,具体工艺参数如下:

[0074] 聚酯-聚苯醚母粒干燥设定温度105℃,真空度设定22Pa,干燥时间设定16小时;芳香族LCP树脂干燥设定温度110℃,真空度设定22Pa,干燥时间设定12小时。

[0075] 共混切片纺丝工艺:纺丝机螺杆1~5区设定加工温度依次为310℃,315℃,315℃,

320℃, 320℃, 325℃, 纺丝模头设定温度325℃, 牵伸辊设定温度85℃, 纺丝甬道设定温度170℃, 计量泵设定频率22HZ, 纺丝速度分别设定值为1500m/min牵伸倍数1.25倍。

[0076] (2) 用于制备低介电, 高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物的制备:

[0077] 将上述制备的改性液晶聚合物纤维通过织造的方式得到用于制备低介电, 高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物, 其经密为15/cm之间, 纬密为15/cm。

[0078] 对上述支化聚酯-聚苯醚功能母粒以不同比例与不同熔体粘度的全芳香族LCP树脂进行可纺性评估并对由其所制备的改性全芳香族液晶聚酯纤维进行拉伸强度以及由其织成的织物制备成PCB覆铜板并对其进行剥离强度, 介电常数测试。

[0079] 实施例3

[0080] 一种用于制备低介电, 高剥离强度PCB覆铜板的LCP液晶聚酯织物及其制备方法, 由按照重量份数比97:3, 95:5, 90:10, 85:15将熔体粘度为35Pa·S, 40Pa·S, 50Pa·S, DSC熔融温度为335℃的纺丝级LCP树脂与所制备的支化聚酯-聚苯醚功能母粒共混纺丝加工成改性LCP液晶聚酯纤维, 再由所制备的改性液晶聚酯纤维经平纹编织而成。主要包含以下制备步骤:

[0081] (1) 改性全芳香族液晶LCP聚酯纤维的制备:

[0082] 将上述制备的支化聚酯-聚苯醚功能母粒与纺丝级熔体粘度分别为35Pa·S, 40Pa·S, 50Pa·S, DSC熔融温度为335℃的全芳香族LCP树脂经真空干燥后以97:3, 95:5, 90:10, 85:15比例混合得到共混纺丝切片, 然后将共混纺丝切片经单双螺杆纺丝机进行熔融纺丝即可得到利于PP0树脂复合的全芳香族液晶聚酯纤维, 具体工艺参数如下:

[0083] 聚酯-聚苯醚母粒干燥设定温度105℃, 真空度设定22Pa, 干燥时间设定16小时; 芳香族LCP树脂干燥设定温度110℃, 真空度设定22Pa, 干燥时间设定12小时。

[0084] 共混切片纺丝工艺: 纺丝机螺杆1~5区设定加工温度依次为330℃, 335℃, 335℃, 340℃, 340℃, 345℃, 纺丝模头设定温度345℃, 牵伸辊设定温度85℃, 纺丝甬道设定温度170℃, 计量泵设定频率22HZ, 纺丝速度分别设定值为1500m/min牵伸倍数1.25倍。

[0085] (2) 用于制备低介电, 高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物的制备:

[0086] 将上述制备的改性液晶聚合物纤维通过织造的方式得到用于制备低介电, 高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物, 其经密为15/cm之间, 纬密为15/cm。

[0087] 对上述支化聚酯-聚苯醚功能母粒以不同比例与不同熔体粘度的全芳香族LCP聚酯进行可纺性评估并对由其所制备的改性全芳香族液晶聚酯纤维进行拉伸强度以及由其织成的织物制备成PCB覆铜板并对其进行剥离强度, 介电常数测试。

[0088] 对比例1

[0089] 直接采用熔体粘度为35Pa·S, 40Pa·S, 50Pa·S, DSC熔融温度为280℃, 310℃, 335℃的纺丝级全芳香族液晶LCP树脂按照下列纺丝工艺进行纺丝加工成常规LCP液晶聚酯纤维。

[0090] 将上述制备的改性液晶聚合物纤维通过织造的方式得到用于制备低介电, 高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物, 其经密为15/cm之间, 纬密为15/cm。

[0091] 对以上常规纺丝级LCP液晶聚酯进行可纺性评估并对由其所制备的常规全芳香族液晶聚酯纤维进行拉伸强度以及由其织成的织物制备的PCB覆铜板的剥离强度, 介电常数测试。

[0092] 对比例2

[0093] 采用通过PP0树脂与熔体粘度为35Pa·S,40Pa·S,50Pa·S,DSC熔融温度为280℃,310℃,335℃的纺丝级全芳香族液晶LCP树脂直接物理共混法制备的制备的PP0母粒与全芳香族液晶聚酯进行共混纺丝加工成改性LCP液晶聚酯纤维,再由所制备的改性液晶聚酯纤维经平纹编织成液晶聚酯织物,并对相关性能进行测试评价,具体操作步骤如下:

[0094] 由按照重量份数比97:3,95:5,90:10,85:15将纺丝级全芳香族液晶LCP与所制备的PP0树脂母粒共混纺丝制备而来。

[0095] 所述的PP0树脂母粒,由下列按照重量份计的原料制备而来:

[0096] 纺丝级LCP树脂: 80%

[0097] PP0树脂: 20%

[0098] 所述的PP0树脂为常规高频高速PCB覆铜板的固化层用PP0树脂。

[0099] 上述的PP0树脂复合全芳香族液晶聚酯纤维及其制备方法,包括以下制备步骤:

[0100] (1) PP0树脂母粒的制备

[0101] 按重量份数,将熔体粘度为35Pa·S,40Pa·S,50Pa·S,DSC熔融温度为280℃与310℃的纺丝级全芳香族液晶LCP树脂,PP0树脂在预混剂中混合均匀后采用双螺杆挤出机共混挤出造粒而来,说螺杆挤出温度设定为熔点温度+15℃,主螺杆转速为500~550r/min,水槽温度30℃~60℃。

[0102] (2) PP0直接改性全芳香族液晶聚酯织物的制备:

[0103] 将上述聚苯醚PP0母粒与纺丝级全芳香族LCP树脂经真空干燥后以97:3,95:5,90:10,85:15比例混合得到共混纺丝切片,然后将共混纺丝切片经单双螺杆纺丝机进行熔融纺丝即可得到利于PP0树脂复合的全芳香族液晶聚酯纤维,将上述制备的改性液晶聚合物纤维通过织造的方式得到用于制备低介电,高剥离强度PCB覆铜板的液晶聚酯织物,其经密为15/cm之间,纬密为15/cm。

[0104] 对上述聚苯醚PP0母粒以不同比例与不同粘度的全芳香族LCP树脂进行可纺性评估并对所制备的改性全芳香族液晶聚酯纤维进行拉伸强度以及由其织成的织物制备的PCB覆铜板的剥离强度,介电常数测试。

[0105] 将上述实施例1~3以及对比例1~2所制备的一系列改性全芳香族液晶聚酯纤维以及由其织成的织物制备成PCB覆铜板,按照以下的测试标准及条件进行性能测试,测试数据如表1,表2所示。

[0106] 纤维强度测试,按照JIS L1013:2010记载的方法,拉伸速度50mm/分钟条件下,对所制备的LCP纤维单丝进行强度测试,每种纤维测试30次,测试结果取算术平均值。

[0107] PCB板剥离强度测试,按照IPC-TM-650 2.4.9测试方法进行测试,记录数据为双面板两个面中剥离强度较小的值。

[0108] 介电常数测试,采用仪器Agilent N5230A,夹具SPDR,测定频率为10GHz进行测量。

[0109] 可纺性评估,主要通过1500m/min的纺丝速率下评估不同母粒添加量下对不同粘度,熔点LCP液晶聚酯树脂的可纺性评估,纺丝过程无断丝,毛丝,纺丝连续性好,可纺性评估为好;纺丝过程中有出现间断性的断丝或毛丝,但是纺丝连续性尚可,可纺性评估为较好;纺丝过程中极易出现断丝,毛丝,纺丝连续性较差,可纺性评估为差。

[0110] 表1实施例1~2及对比例1~2LCP液晶聚酯纤维的力学性能及其可纺性评估

序号	纺丝级 LCP 树脂熔点 (°C)	纺丝级 LCP 树脂熔体粘度 (Pa·s)	常规 PPO 树脂母粒含量 (%)	支化聚酯-聚苯醚功能母粒含量 (%)	纤维强度 (cN/dtex)	可纺性评估
实施例 1	280	35	/	3	8.3	好
				5	7.6	好
				10	6.9	较好
				15	4.2	差
		40	/	3	9.4	好
				5	8.6	较好
				10	7.3	差
				15	11.6	较好
50	/	3	11.6	较好		
		5	10.2	差		
实施例 2	310	35	/	3	9.4	较好
				5	8.5	差
		40	/	3	11.2	好
				5	10.4	好
				10	9.6	较好
				15	5.1	差
		50	/	3	12.1	较好
				5	无数据	差
实施例 3	335	35	/	3	9.3	差
				5	11.9	较好
		40	/	3	4.6	差
				5	13.2	好
		50	/	3	12.3	较好
				5	6.5	差
对比例 1	280	35	/	/	8.9	好
		40			10.1	好
		50			11.9	较好
	310	35	/	/	10.3	较好
		40			11.7	好
		50			12.9	较好
	335	35	/	/	10.3	较好
		40			12.5	好
		50			13.4	好
对比例 2	280	35	3	/	5.8	差
		40	3		3.2	差
		50	3		无数据	差
	310	35	3	/	4.3	差
		40	3		7.3	差
		50			无数据	差

[0111]

[0112]	335	35	3	/	无数据	差
		40	3		6.2	差
		50	3		7.8	差

[0113] 备注：上述纤维拉伸强度显示无数据，是指纺丝未成功，无产品数据。

[0114] 表2实施例1~3及对比例1~2为全芳香族液晶LCP聚酯织物制备的PCB覆铜板的性能评估

序号	纺丝级 LCP 树脂熔点 (°C)	纺丝级 LCP 树脂熔体粘度 (Pa·s)	常规 PPO 树脂母粒含量 (%)	支化聚酯-聚苯醚功能母粒含量 (%)	PCB 覆铜板剥离强度 (N/mm)	PCB 覆铜板介电常数	
实施例 1	280	35	/	3	1.30	3.2	
				5	1.84	3.1	
				10	1.86	3.1	
		40	/	3	1.64	3.1	
				5	1.88	3.2	
				3	1.81	3.1	
实施例 2	310	35	/	3	1.33	3.0	
		40	/	3	1.68	2.9	
				5	1.89	3.0	
		50	/	3	1.76	2.9	
实施例 3	335	40	/	3	1.71	3.0	
		50	/	3	1.84	3.1	
				5	1.89	3.1	
[0115] 对比例 1	280	35	/	/	0.94	3.1	
		40	/	/	0.96	3.1	
		50	/	/	0.97	3.2	
	310	35	/	/	0.97	3.0	
		40	/	/	0.99	3.1	
		50	/	/	1.00	3.0	
	335	35	/	/	0.96	3.1	
		40	/	/	0.99	3.1	
		50	/	/	1.01	3.2	
	对比例 2	280	35	3	/	1.04	3.0
			40	3	/	0.93	3.1
		310	35	3	/	0.98	3.1
40			3	/	1.13	3.0	
335		40	3	/	1.09	3.2	
		50	3	/	1.15	3.1	

[0116] 表1为实施例1~3及对比例1~2为LCP液晶聚酯纤维的力学性能及其可纺性评估，从测试数据分析得到与对比例2相比，本技术方案极大的改善了改性LCP液晶树脂的可纺性及其所制备的改性纤维的力学性能，与对比例1常规的纺丝级液晶LCP聚酯相比，本技术方案所制备的改性LCP液晶聚酯的可纺性以及改性纤维力学性能稍有下降但下降不多，

任然能够满足LCP液晶聚酯的纺丝及其纤维的织造要求。

[0117] 表2为实施例1~3及对比例1~2为由全芳香族LCP液晶聚酯织物制备的PCB覆铜板的性能评估,从测试数据分析得到,与对比例1~2相比通过本技术方案制备的改性LCP液晶聚酯织物能够极大的改善其所制备的PCB覆铜板的剥离强度,所制备的PCB覆铜板的介电强度均在3.2以内,具有低介电性。

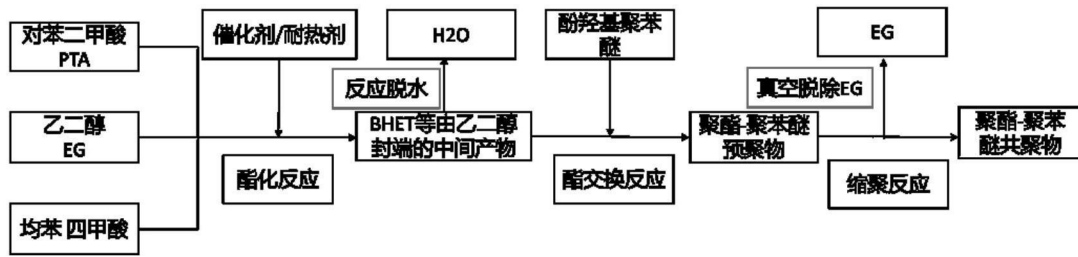


图1