

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 27/12

C08L 67/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95190346.2

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104466C

[22] 申请日 1995.4.26 [21] 申请号 95190346.2

[30] 优先权

[32] 1994. 4. 28 [33] JP [31] 91994/1994

[86] 国际申请 PCT/JP95/00833 1995.4.26

[87] 国际公布 WO95/29956 日 1995.11.9

[85] 进入国家阶段日期 1995.12.26

[71] 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 清水哲男 荒木孝之 山外隆文

山本喜久

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 3 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 热可塑性树脂组合物

[57] 摘要

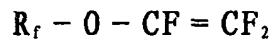
本发明提供了一种热可塑性树脂组合物，它是由分子量为 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ ，分子量末端的羟甲基数与碳原子数 1×10^6 个相对为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个的含氟聚合体与液晶聚酯，或者再加之以羟甲基数低于 2×10^2 个的全氟树脂而组成，可以维持氟树脂所具有的优良的耐热性、耐化学性、耐气候性、表面特性(非粘性、低摩擦性)、耐污染性、电绝缘性等特性，同时可以改善该树脂的以成形收缩率、线膨胀系数为代表的尺寸稳定性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种热可塑性树脂组合物,是由(A)数均分子量为 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ 的含有羟甲基的含氟聚合体 0.1~99 重量%,与(B)液晶聚酯 1~99.9 重量%混合得到的混合物,该含有羟甲基的含氟聚合体(A)是从相对于碳原子数 1×10^6 个在分子链末端具有的羟甲基数为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 的下列全氟类聚合物组中选择的至少一种:四氟乙烯均聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物和四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)-六氟丙烯共聚物。

2. 权利要求1中记载的热可塑性树脂组合物,其中,上述含羟甲基的含氟聚合体(A),是由与碳原子数 1×10^6 个相对分子链末端具有的羟甲基数为 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个的全氟类聚合物组成的组中选择的至少一种。

3. 权利要求1中记载的热可塑性树脂组合物,其中,上述含有羟甲基的含氟聚合体(A),是四氟乙烯与由下式所示的全氟(烷基乙烯基醚)组成的组中选择的至少一种组成的共聚合体,



式中, R_f 为碳原子数 3~4 的全氟烷基,

该共聚合体是从由含全氟(烷基乙烯基醚)单元 1~10 重量%、其分子链末端具有的羟甲基数与碳原子数 1×10^6 个相对为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个,在 380℃ 下 7Kg 荷重时的熔流率为 1~100g/10 分的物质组成的组中选择的至少一种。

4. 权利要求 3 中记载的热可塑性树脂组合物, 其中上述含有羟甲基的含氟聚合体 (A), 其分子链末端所有的羟甲基数与碳原子数 1×10^6 个相对为 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个。

5. 权利要求 3 中记载的热可塑性树脂组合物, 是由上述含有羟甲基的含氟聚合体 (A) 50-99 重量%与上述液晶聚酯 (B) 1-50 重量%混合后得到的。

6. 一种热可塑性树脂组合物, 是由 (A) 数均分子量为 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ 的含有羟甲基的含氟聚合体 0.1-40 重量%, 与 (B) 液晶聚酯 1-50 重量%, 与 (C) 全氟类树脂剩余量混合后得到的混合物, 但 (C) 与含羟甲基的含氟聚合体 (A) 的合计量为 50-99 重量%, 该含羟甲基的含氟聚合体 (A) 是由分子链末端有羟甲基数与碳原子数 1×10^6 个相对为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个的下列全氟类聚合体组中选择的至少一种: 四氟乙烯均聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物和四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)-六氟丙烯共聚物,

该全氟类树脂 (C) 是从分子链末端含羟甲基数与碳原子数 1×10^6 个相对低于 2×10^2 个的聚四氟乙烯、氟化乙丙烯及全氟烯烃组成的组中选择的至少一种。

7. 权利要求 6 中记载的热可塑性树脂组合物, 其中, 上述含有羟甲基的含氟聚合体 (A), 是从分子链末端的羟甲基数与碳原子数 1×10^6 个相对为 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个的全氟类聚合体组成的组中选择的至少一种。

8. 权利要求 6 中记载的热可塑性树脂组合物, 其中, 上述全氟类树脂 (C), 是从 380°C 7Kg 荷重时的熔流率为 1-60g/10 分

的全氟烯烃组成的组中选择的至少一种

9. 权利要求 8 中记载的热可塑性树脂组合物, 其中, 上述含有羟甲基的含氟聚合物 (A), 是由四氟乙烯与由下式所示的全氟 (烷基乙烯基醚) 所组成的组中选择的至少一种组成的共聚合物,

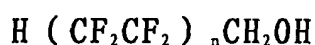


式中, R_f 为碳原子数 3~4 的全氟烷基,

该共聚合物是由含全氟 (烷基乙烯基醚) 单元 1~10 重量%、其分子链末端的羟甲基数与碳原子数 1×10^6 个相对为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个、380℃ 7Kg 荷重时熔流率为 1~100g/10 分的物质组成的组中选择的至少一种。

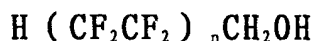
10. 权利要求 9 中记载的热可塑性树脂组合物, 其中, 上述含有羟甲基的含氟聚合物 (A), 是四氟乙烯与全氟 (烷基乙烯基醚) 的共聚合物, 是从其分子链末端的羟甲基数与碳原子数 1×10^6 个相对为 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个的物质组成的组中选择的至少一种。

11. 权利要求 6 中记载的热可塑性树脂组合物, 其中, 上述含有羟甲基的含氟聚合物 (A), 是从由下式所示的含氟聚合物组成的组中选择的至少一种



式中, n 为 $5 \sim 10^3$ 整数。

12. 权利要求 8 中记载的热可塑性树脂组合物, 其中, 上述含有羟甲基的含氟聚合物 (A), 是从由下式所示的含氟聚合物组成的组中选择的至少一种,



式中, n 为 $5 \sim 10^3$ 整数。

热可塑性树脂组合物

本发明涉及将全氟类聚合物与液晶聚酯混合得到的混合物中的互相的分散性及表面粘合性被改善的热可塑性树脂组合物。更详细地是有关由在全氟类聚合物的分子链末端导入羟甲基的聚合物与液晶聚酯混合后得到的混合物组成的热可塑性树脂组合物。

全氟类的氟树脂(例如 *PTFE*、*FEP*、*PFA* 等),由于可以使用的温度范围广,耐化学性、耐碱性、耐酸性、耐水性、耐气候性、耐腐蚀性、耐磨损性、电绝缘性等性能良好,可用作管子、阀、泵等的衬材,可用于柔性管、薄膜、单晶片篮形线圈、泵的叶轮、机械零件、化学实验用具等各种用途。

但是,机械特性、以荷重弯曲温度表示的物理耐热性、以线膨胀系数表示的尺寸的稳定性、成形性等大都比较差。

特别是由于线膨胀系数大,在温度变化激烈的条件下以及高温领域下使用时,存在由于热而发生变化的情况。所以,由上述的氟树脂形成的成形体,作为电子学领域中精度要求较高的零件,化学装置中使用的管子、衬材等使用则比较困难。

为了改善成形体的机械强度、荷重弯曲温度、尺寸的稳定性,尝试在氟树脂中配合使用碳纤维、玻璃纤维等无机填充物,但由于与氟树脂间的分散性及界面的粘合性等亲和性不好,不能得到充分的效果,相反,使成形性、氟树脂所具有的优良的表面特性(非

粘合性、低摩擦性等)降低,另外重复循环的时候,上述填充物容易被切断,由于反复再循环引起强度降低。

另外,进行了许多通过与非氟系耐热性热可塑性树脂的复合化而改善氟树脂的这些缺点的试验,其中也有与形成各向异性熔融相的芳香族聚酯,即液晶性芳香族聚酯(以下简称液晶聚酯)进行复合化的报告。

例如特开平 1—165647 号公报,特开平 2—110156 号公报中记载,在不损害 PVDF 等的含氟聚合物的耐气候性、耐化学性、耐磨损性、耐污染性的条件下使线膨胀系数降低,进而改良机械特性及成形加工性,以此为目的,进行添加例如上述的液晶聚酯等的试验。液晶聚合物与 PTFE(聚四氟乙烯)的混合物,例如在特公平 4-5693 号公报,特开昭 63-230765 号等公报中记载。

但是,含氟聚合物由于表面能小,一般存在着与其它材料的亲和性不好的问题。因此,氟树脂与液晶聚酯熔融混合后产生相分离,其界面的粘合性实质上不等同,容易产生界面的剥离,同时,在混合时,液晶聚酯在氟树脂中很难分散,产生凝集,难以充分发挥添加的效果。

为了提高不同种聚合物彼此间的亲和性,进行了通过添加第 3 种成分即所谓的相溶化剂来改善上述缺点的试验。

例如特开平 1—165647 号公报的权利要求 2 中,特开平 1—197551 号公报及特开平 1—263144 号公报中,都记载了在 PVDF 与各向异性熔融相形成性聚合物的混合物中,分别添加丙烯基聚合物、聚醋酸乙烯基以及聚乙烯基甲基酮的混合物比单纯的混合物效果显著。

但是,这些例子实质上是利用 *PVDF* 与丙烯基聚合物等含羰基的聚合物的优良亲和性合成非氟系相溶化剂,含氟聚合物仅限于 *PVDF*。另外,在使用这样的相溶化剂作为改良亲和性的方法时,由于相溶化剂自身的耐化学性、耐热性等与作为主成分的聚合物相比较差,所以存在成形品的物理性质降低的问题。

也就是说全氟类氟树脂与液晶聚酯混合时,不能得到效果充分的相溶化剂。

本发明的目的是解决上述以往存在的问题,得到能保持全氟类氟树脂优良的耐热性、耐化学性、耐气候性、表面特征(非粘合性、低摩擦性)、耐污染性、电绝缘性等特性,且同时具有优良的机械物理性质、尺寸稳定性、成形加工性、荷重弯曲温度等性能的成形体,提供由末端具有羟甲基的全氟类聚合物与液晶聚酯组成的热可塑性树脂组合物。

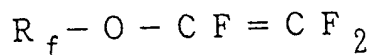
本发明的热可塑性树脂组合物,由

(A)数均分子量 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ 的含有羟甲基的含氟聚合体 0.1~99% (重量%,以下相同)与(B)液晶聚酯 1~99:9%

混合后得到的混合物组成,该含有羟甲基的含氟聚合体(A),是从与碳原子数 1×10^6 个相对其分子链末端的羟甲基数为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个的全氟类聚合体组成的组中选出的至少一种。

上述的含有羟甲基的含氟聚合体(A),优选从与碳原子数 1×10^6 个相对其分子链末端的羟甲基数为 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个全氟类聚合体组成的组中选择出的至少一种。

上述的含有羟甲基的含氟聚合体(A),是由四氟乙烯与,从由式:



(式中, R_f 为碳原子数为 3—4 的全氟烷基)表示的全氟(烷基乙烯基醚)组成的组中选择的至少一种的共聚合体, 该共聚合体优选由具有以下性质: 含有 1~10% 的全氟(烷基乙烯基醚)单元、与碳原子数 1×10^6 个相对其分子链末端的羟甲基数为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个、 $380^\circ\text{C}/7\text{Kg}$ 荷重时熔流率为 1~100g/10 分的物质组成的组中选择的至少一种。

上述含有羟甲基的含氟聚合体(A), 与碳原子数 1×10^6 个相对, 优选其分子链末端的羟甲基数为 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个。

优选将上述的含有羟甲基的含氟聚合体(A) 50—99% 与上述液晶聚酯(B) 1~50% 混合得到的物质。

另外本发明是关于由(A)数均子量为 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ 的含有羟甲基的含氟聚合体 0.1~40% 与

(B)液晶聚酯 1~50% 与

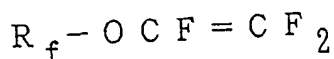
(C)全氟类树脂作为剩余量(但是与含有羟甲基的含氟聚合体的合计量为 50~99%)混合后得到的混合物形成的热可塑性树脂组合物。该含有羟甲基的含氟聚合体(A), 是从与碳原子数 1×10^6 个相对其分子链末端的羟甲基为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个的全氟类聚合体组成的组中选择的至少一种, 该全氟类树脂(C), 是从与碳原子数 1×10^6 个相对, 其分子链末端的羟甲基数少于 2×10^2 个的 PTFE、FEP 及 PFA 组成的组中选择的至少一种。

上述含有羟甲基的含氟聚合体(A), 优选从与碳原子数 1×10^6 个相对, 其分子链末端的羟甲基数为 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 的全氟类聚

合体组成的组中选择的至少一种。

上述全氟类树脂(C),优选从由380℃荷重7Kg时熔流率为1~60g/10分的PFA组成的组中选择的至少一种。

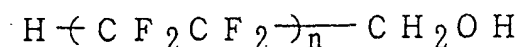
上述含有羟甲基的含氟聚合物(A),是由四氟乙烯与由式:



(式中, R_f 为碳原子数3~4的全氟烷基)表示的全氟(烷基乙烯基醚)组成的组中选择的至少一种的共聚合物,该共聚合物优选由含有1~10%的全氟(烷基乙烯基醚)单位、与碳原子数 1×10^6 个相对其分子链末端的羟甲基数为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个、380℃7Kg荷重时的熔流率为1~100g/10分的物质组成的组中选择的至少一种。

上述含有羟甲基含氟聚合物(A),优选四氟乙烯与全氟(烷基乙烯基醚)的共聚合物是从与碳原子数 1×10^6 个相对,其分子链末端羟甲基数为 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个的物质组成的组中选择的至少一种。

上述含羟甲基含氟聚合物(A),优选从由式:

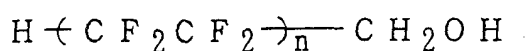


(式中, n 为5~ 10^3 的整数)表示的含氟聚合物组成的组中选择的至少一种。

本发明中使用的含有羟甲基的全氟类聚合物(A),是通过在例

如四氟乙烯单聚合体、四氟乙烯—六氟丙烯共聚合体、四氟乙烯—全氟(烷基乙烯基醚)共聚合体、四氟乙烯—全氟(烷基乙烯基醚)—六氟丙烯三元共聚合体等全氟类聚合体的单个末端或两个末端上引入的羟甲基而得到的。

这些带羟甲基的含氟聚合体的分子量,例如以式:



($n:5\sim100$)所示的化合物,可以使用从分子量为 $5\times10^2\sim1\times10^4$ 的低聚物状的物质,乃至与所谓的 *PTFE* (聚四氟乙烯)、*FEP* (氟化乙丙烯)、*PFA* (全氟烯烃) 分子量相当的同程度的高分子量物质,数均分子量从 5×10^2 到 5×10^5 为止都可以使用。

本发明中使用的含有羟甲基的含氟聚合体(A)中羟甲基的浓度,可以用与这个聚合体中碳原子数 1×10^6 个相对的羟基数来表示,在全氟类聚合体与液晶聚酯混合时,可以有效改善分散性、界面粘合性的羟甲基的浓度,是与其聚合体中碳原子数 1×10^6 个相对,羟基数为 $2\times10^2\sim1\times10^5$ 个,优选 $3\times10^2\sim1\times10^5$ 个。

如上述羟甲基少于 2×10^2 个,则不能得到充分的效果,如超过 1×10^5 个,则组合物的耐热性、耐化学性有降低的倾向。

本发明使用的含羟甲基的含氟聚合体(A),不仅是由一个聚合体分子链的单末端或两个末端带有羟甲基的分子构成,也可以是单末端或者两个末端带有羟甲基的分子与不含羟甲基的分子的混合物。

另个,上述含羟甲基的含氟聚合体(A)中,即使存在不含羟甲

基的含氟聚合体,作为整体如果是相对碳原子数 1×10^6 个,含有羟甲基 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个,优选 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个的物质,则不会损害与液晶聚酯的亲和性。

含有羟甲基的含氟聚合体(A),可以通过各种制造方法得到。

例如在通过自由基聚合反应制造全氟类聚合体时,使用甲醇、乙醇、丙醇等醇类、巯基乙醇作为链转移剂的方法,使用带羟基的自由基聚合引发剂的方法等,可以在末端导入羟甲基。

另外,聚合之后通过高分子反应可以在聚合物的末端导入羟甲基,例如,先使用能够在聚合后使聚合物的末端容易地转换成带有羟甲基的链段的链转移剂或聚合引发剂进行聚合,然后通过高分子反应,可以将得到的聚合体的末端转换为含有羟甲基的链段。

在这些制造方法中,通过自由基聚合反应制造全氟类聚合体时,优选甲醇作为链转移剂在末端导入羟甲基的方法,所得的含有羟甲基的含氟聚合体自身的耐热性及耐化学性不会降低,并且经济有利。

本发明使用的液晶聚酯,是由例如从芳香族二羧酸、脂环二羧酸组成的组中选择的至少一种、芳香族二醇、脂环二醇、脂肪族二醇组成的组中选择的至少一种、芳香族羟基羧酸组成的组中选择的至少一种组成的液晶共聚酯。其组合的代表例有,以对羟基苯甲酸、二苯基二醇、对苯二酸作为主成份的物质(例如住友化学工业(株)制、商品名 *Econole*E2000 或 6000、日本石油化学(株)制、商品名 *Xydar* RC-FC400,或 300、*poly plastics* (株)制、商品名 *ベクトラCseries*、上野制药(株)制、商品名 *UENO LCP2000*、出光石油化学(株)制、商品名出光 *LCP300* 等),以对羟基苯甲酸、6-羟基萘甲

酸作为主成份的物质(例如アイ・シー・アイ・ポリアロン(株)制、商品名 VICTREX SRP、上野制药(株)制、商品名 UENO LCP100、Poly plastics(株)制、商品名ベクトラ A Series、三菱化成(株)制、商品名ノバキュレート E324、出光石油化学(株)制、商品名出光 LCP300、ユニチカ(株)制、商品名ロッドラン LC-500 等),以对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、脂肪族二醇作为主成份的物质(例如三菱化成(株)制、商品名ノバキュレート E310、出光石油化学(株)制、商品名出光 LCP100、ユニチカ(株)制、商品名ロッドラン LC-3000、イーストマンコダック(株)制、商品名 X7G 等)等,但本发明不仅限于这些物质。

在判别这些共聚合体是否为液晶聚合物时,可以利用液晶聚合物在熔融状态下表现出的光学各向异性的性质。光学各向异性,利用通常的偏光显微镜可得到确认。例如,在加热载物台上放置厚度被调整在 1mm 以下的试验片,在氮气气氛下以 2°C/mm 的升温速度进行加热。在这种状态下,偏光显微镜的偏光镜与检光镜垂直相交,比在 40 倍及 100 倍的倍率下进行观测更容易确认。用这种方法也可以同时测定这些共聚合体向液晶相转变的温度。也可以利用热分析方法(如 DSC、TMA 等)测定。

本发明的第 1 种热可塑性树脂组合物是由

(A)含有羟甲基的含氟聚合体与

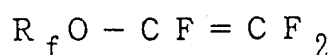
(B)液晶聚酯

2 种成分组成。

此时含羟甲基的含氟聚合体(A),可以使用上述的物质,但由这 2 种成分组成的热可塑性树脂组合物作为成形用使用时,优选

数均分子量为 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 左右的、末端导入了羟甲基的四氟乙烯单聚合体、四氟乙烯—六氟丙烯共聚合体、四氟乙烯—全氟(烷基乙烯基醚)共聚合体、四氟乙烯—全氟(烷基乙烯基醚)—六氟丙烯三元共聚合体等全氟类树脂的末端导入羟甲基的物质,可赋予由与液晶聚酯(B)的组合物得到的成形体良好的耐热性、耐化学性、电气特性、机械物性及表面特性等。

另外,从同时具有比较良好的成形加工性及优良的耐热性(即具有广泛的连续使用温度)方面考虑,优选使用四氟乙烯与由式:



(式中, R_f 为碳原子数 3—4 的全氟烷基)所表示的全氟(烷基乙烯基醚)组成的组中选择的至少一种的共聚合体,优选含有 1~10% 的全氟(烷基乙烯基醚)单元的、分子链末端含有羟甲基的含氟聚合体。

在这个四氟乙烯与全氟(烷基乙烯基醚)的共聚合体中,与碳原子数 1×10^6 个相对,当其分子链末端含有羟甲基 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个时,与液晶聚酯混合时的相互分散性及亲和性较好,更优选含有 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个羟甲基的物质。另外,这种共聚体的熔流率,优选 1~100g/10 分的物质,更优选 3~60g/10 分。

如上述的熔流率小于 1,则在熔融混合体操作时产生分散性不充分以及使组合物的成形加工性降低的倾向;如果超过 100 则由组合物所得到的成形体的机械强度降低。

在这些热可塑性树脂组合物中所用的液晶聚酯,可以使用上

述的物质,但其中最好使用在全氟类树脂的成形温度范围内形成各向异性熔融相的聚合体。

即,由本发明的组合物得到的成形体,优选由全氟类树脂与,在与不引起其热分解的熔融温度范围部分重合的温度范围内能够形成各向异性熔融相(即可以发生熔融)的液晶聚酯构成的物质。

其原因是作为由本发明的组合物得到的成形体的制法,一般包含将上述组合物在熔融状态下互相分散的工序。由于在这种方法中构成组合物的全氟类树脂与液晶聚酯中的任何一种发生热分解反应时,所得到的成形体的物理特性降低,所以不优选。

例如,上述含羟甲基的含氟聚合体(A)是由四氟乙烯与全氟(烷基乙烯基醚)形成的共聚合体时,其含氟聚合体单独的成形温度范围优选300~400℃,更优选320~400℃,在此相混合的液晶聚酯优选在这个温度范围有成形可能的液晶聚酯。作为优选的液晶聚酯,例如全芳香族聚酯,如以对羟基苯甲酸,二苯基二醇、对苯二甲酸为主要成分的物质(例如住友化学工业(株)制、商品名エコノール E2000、E6000及E7000、日本石油化学(株)制、商品名Xydar,RC/FC400及300、poly plastics(株)制、商品名ベクトラC Series、上野制药(株)制、商品名UENO LCP 2000、出光石油化学(株)制、商品名出光LCP300等),以对羟基苯甲酸、6-羟基萘甲酸为主要成分的物质(例如アイ.シー.アイ.ジャパン(株)制、商品名VICTREX SRP、上野制药(株)制、商品名ベクトラA Series、三菱化成(株)制、商品名ノバキユレートE324、出光石油化学(株)制、商品名出光LCP300、ユニチカ(株)制、商品名ロッドランLC-5000等)等。

其中,优选具有更高的耐热性的、连续使用温度、热变形温度,并且在与全氟类树脂的成形温度范围同样的温度下有充分成形可能的物质,如以对羟基苯甲酸,二苯基二醇、对苯二甲酸为重要成分的物质(例如住友化学工业(株)制、商品名エコノールE2000及E6000、日本石油化学(株)制、商品名Xydar RC/FC400及300、poly plastics(株)制、商品名ベクトラC Series、上野制药(株)制、商品名UENO LCP2000、出光石油化学(株)制、商品名出光LCP300等)等。

本发明中的由含羟甲基的含氟聚合体(A)与液晶聚酯(B)2种成分组成的热可塑性树脂组合物中,(A)和(B)的混合比例为(A)0.1~99%,(B)1~99.9%,优选(A)50~99%、(B)1~50%,更优选(A)60~97%、(B)3~40%。

如液晶聚酯(B)的含量低于3%,则含氟聚合体的机械强度、线膨胀系数、成形性的改良效果有减小的倾向,如超过40%,则改良效果在达到一定的值后即不再增加,相反含氟聚合体所具有的优良的耐化学性、电绝缘性、表面特性(非粘合性、低摩擦性)等有降低的倾向。

本发明的第2种热可塑性树脂组成物,是由:

(A)含有羟甲基的含氟聚合体,与

(B)液晶聚酯,与

(C)全氟类树脂

三种成分组成。

即,这种由3种成分组成的热可塑性树脂组合物,是在不含有或仅含特定量以下羟甲基的全氟类树脂(C)与液晶聚酯(B)混合

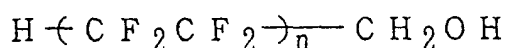
时,末端含有特定量以上羟甲基的全氟类含氟聚合体(A)作为(C)与(B)之间的相溶化剂而起作用,使分散性及界面粘合性得到改善的组合物。

具体来说,(A)、(B)、(C)3种成分的组合物中,其组合物中含有羟甲基的含氟聚合体(A)与部分液晶酯(B)的组合物部分,可以作为剩余部分液晶酯(B)与全氟类树脂(C)之间的相溶化剂而起作用。

作为相溶化剂有效的含有羟甲基的含氟聚合体(A),是从分子链末端带有羟甲基的、与碳原子数 1×10^6 个相对羟甲基数为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个的数均分子量为 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ 的含氟系聚合体组成的组中选择的至少一种。

本发明中使用的含有羟甲基的全氟类聚合体(A),是在例如四氟乙烯单聚合体、四氟乙烯—六氟丙烯共聚合体、四氟乙烯—全氟(烷基乙烯基醚)共聚合体、四氟乙烯—全氟(烷基乙烯基醚)—六氟丙烯3元共聚合体等全氟类聚合体的末端导入羟甲基而得到的。

这些带羟甲基的含氟聚合体的分子量,例如由式:



($n: 5 \sim 100$)所示的化合物,从分子量 $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ 左右的低聚物,到分子量与所谓的PTFE、FEP、PFA大致相同的高分子量物质都可以使用,数均分子量为 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ 的物质也可以使用。

本发明使用的含羟甲基的含氟聚合体(A)的末端羟甲基的浓度,可以用与该聚合体中碳原子数 1×10^6 个相对的羟甲基的数量

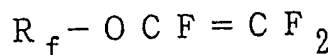
来表示,全氟类聚合体与液晶聚酯混和时,可以提高分散性、界面粘合性效果的羟甲基浓度为与该聚合体中碳原子数 1×10^6 个相对,羟甲基数为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个,优选 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个。

如上述羟甲基少于 2×10^2 个,则不能得到充分的效果,如超过 1×10^5 个,则有使组成物的耐热性、耐化学性降低的倾向。

本发明的由 3 种成分组成的热可塑性树脂组合物中,全氟类氟树脂(C)是从例如 *PTFE*、*FEP*、*PFA* 组成的组中选择的 1 种,分子链末端及侧链上不带有羟甲基、羟基等,或者即使有,但与碳原子数 1×10^6 个相对,也只是少于 2×10^2 个的低浓度的聚合体。

即使在这些全氟类树脂(C)中,也是最优选同时具有较良好的成形性及优良的耐热性(即具有广泛的连续使用温度范围)特征的 *PFA*。

本发明使用的 *PFA*,是由四氟乙烯与由式:



(R_f 为碳原子数 3~4 的全氟烷基)表示的全氟(烷基乙烯基醚)组成的组中选择的至少一种形成的共聚合体,可选择使用含全

氟(烷基乙烯基醚)为 1~10% 的共聚合体,可以使用 380°C 7Kg 荷重时熔流率为 1~100g/10 分的物质,优选 1~60g/10 分,最优选 3~50g/10 分。如上述熔流率小于 1,则进行熔融混练操作时,其分散性不充分,并使组合物的成形性降低;如果超过 100,则由该组合物得到的成形体的机械强度有降低的倾向。

本发明的由 3 种成分得到的热可塑性树脂组合物中使用的液

晶聚酯(B),最好使用与上述的由2种成分组成的热可塑性树脂组合物中所使用的液晶聚酯相同的物质。

本发明的由

(A)含有羟甲基的含氟聚合体,与

(B)液晶聚酯,与

(C)全氟类树脂

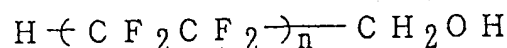
3种成分组成的热可塑性树脂组合物中,(A)、(B)、(C)的混合比例是、(A)为0.1~40%、(B)为1~50%、(C)为剩余部分(但(A)与(C)的合计量为50~99%)、优选(A)为1~30%、(B)为3~40%、(C)为剩余部分(但(A)与(C)的合计量为60~97%)。

如果液晶聚酯(B)的含量小于1%,则对全氟类树脂的机械强度、线膨胀系数、成形性的改良效果不充分,如超过50%(即(A)与(C)的合计量小于50%),则全氟类树脂所具有的优良的耐化学性、电绝缘性、表面特性(非粘性、低摩擦性)等有降低的倾向。

另外,作为(B)与(C)间的相溶化剂使用的含有羟甲基的含氟聚合体(A),如果占组成物合体比例低于0.1%,则(B)与(C)的分散性、界面粘性不充分。

当上述(A)的含量超过30%时,根据(A)的种类及分子量的不同,该组合物以及由此得到的成形体的耐热性、耐化学性、机械特性有降低的倾向,超过40%时,作为(B)与(C)的相溶化剂的效果达到一定值后即不再升高。

作为上述含有羟甲基的含氟聚合体(A),例如是以式:

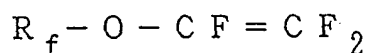


(n :5~100 的整数)所示的分子量 $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ 左右的低聚物状的物质, (A)的含量优选占热可塑树脂组合物全体的 20%以下,更优选低于 10%。

如上述低聚物状的物质含量高于 20%, 则组合物以及由此得到的成形体的耐热性、耐化学性、机械特性有降低的倾向。

本发明的由 3 种成分组成的热可塑性树脂组合物中, 优选的第 1 个具体例是:

(A)四氟乙烯与由式:



(式中, R_f 为碳原子数 3~4 的全氟烷基)表示的全 氟 (烷基乙烯基醚)组成的组中选择的至少一种形成的共聚合体, 是从含全氟 (烷基乙烯基醚)单元为 1~10%、分子链末端的羟甲基数与碳原子数 1×10^6 个相对为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个、 380°C 7Kg 荷重时的熔流率为 1~100g/10 分的物质所组成的组中选择的至少一种, 与

(B)液晶聚酯, 与

(C)分子链末端不含有羟甲基, 或者即使有, 与碳原子数 1×10^6 个相对, 其羟甲基数低于 2×10^2 个的 PFA 混合所得到的混合物, 是 (A)为 0.1~40%, (B)为 1~50%, (C)为剩余部分(但(A)与(C)的合计量为 50~99%)的热可塑性树脂组合物。

即这个组合物是表示当液晶聚酯 (B)与 PFA(C)混合时, 上述 (A)所示的与碳原子数 1×10^6 个相对末端含有的羟甲基数为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个的 PFA 在作为 (B)与(C)之间的相溶化剂使用时,

对相溶性、界面粘合性可有效改善的具体的例子。

其中,含氟聚合体(A),优选与碳原子数 1×10^6 个相对,含有羟甲基 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个物质,其分散性及界面粘合性好,更优选含氟聚合体(A)在 380°C 7Kg 荷重时熔流率为 $10 \sim 100\text{g}/10$ 分的物质。含氟聚合体(A)的熔流率高于 $10\text{g}/10$ 分时,有助于与液晶聚酯混合时的分散效果。如果大于 $100\text{g}/10$ 分,当含氟聚合体(A)以较高的比例($30 \sim 40\%$)混合时,则会使机械强度降低。

液晶聚酯(B),最好使用上述的液晶聚酯,优选芳香族液晶聚酯,其耐热性好。

PFA 的熔流率为 $1 \sim 100\text{g}/10$ 分,优选 $1 \sim 60\text{g}/10$ 分,最优选 $3 \sim 50\text{g}/10$ 分。熔流率小于 1 时,熔融混练操作时的分散性不充分,同时使组合物的成形性有降低的倾向。超过 100 时,由其组合物所得到的成形体的机械强度降低。

(A)、(B)、(C)的混合比例是(A) $0.1 \sim 40\%$,优选 $1 \sim 30\%$, (B)为 $1 \sim 50\%$,优选 $3 \sim 40\%$, (C)为剩余部分(但(A)与(C)的合计量 $50 \sim 99\%$,优选 $60 \sim 97\%$)。液晶聚酯(B)少于 1% 时,对全氟类树脂的机械强度、线膨胀系数、成形性的改良效果不充分,高于 50% 时(即(A)与(C)的合计量不到 50%),全氟类树脂所具有的优良的耐化学性、电绝缘性、表面特性(非粘合性、低摩擦性)等有降低的倾向。

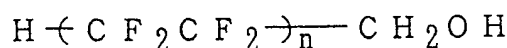
另外,作为(B)与(C)间的相溶化剂使用的含有羟甲基的含氟聚合体(A),如占该组合物全体的 0.1% 以下,则对(B)与(C)的分散性、界面粘合性的改善效果不充分。

如上述(A)超过 30% ,根据(A)的种类及分子量不同,则其组

合物以及由此得到的成形体的耐热性、耐化学性、机械特性有降低的倾向,如超过 40%,则作为(B)与(C)的相溶化剂的效果在达到一定值后即不再增加。

本发明的由 3 种成分组成的热可塑性树脂组合物中,优选的第 2 个具体例是:

由(A)式:



($n: 5 \sim 10^3$ 的整数)所表示的含氟聚合体,与

(B)液晶聚酯,与

(C)分子链末端不含羟甲基,或即使有,与碳原子数 1×10^6 个相对,含有羟基数少于 2×10^2 个的 PFA 混合得到的混合物,是由(A) 0.1~20%, (B) 1~50%, (C) 为剩余部分(但(A)与(B)的合计量为 50~99%)组成的热可塑性树脂组合物。

即这种组合物,是表示当液晶聚酯(B)与 PFA(C)混合时,也可通过混合(A)所示的带羟甲基的低聚物状聚合体来提高(B)与(C)之间的分散性、界面粘合性的具体的例子。

但是,使用这种低聚物状的含氟聚合体(A)时,如添加量过多则使组合物的机械物性及耐化学性有降低的倾向,所以优选 20% 以下,更优选 10% 以下。

因此,(A)、(B)、(C)的特别优选的组成是,(A)为 0.5~10%, (B)为 3~40%, (C)为剩余部分(但(A)与(C)的合计量为 60~97%)。

另外, (B)液晶聚酯以及(C)PFA 的分别优选的形态, 最好使用与上述热可塑性树脂组合物的第1优选具体例中所记载的内容相同的物质。

将含有羟甲基的含氟聚合体(A)与液晶聚酯(B)2种成分混合, 或者在(A)、(B)中再加入不含官能基的全氟类树脂(C)3种成分进行混合的方法, 可以采用多种方法, 但至少必要的是在向液晶聚酯液晶相的转移温度以上的熔融、流动状态下进行。在混合物中, 希望含有羟甲基的含氟聚合体(A)及/或全氟类树脂(C)都呈熔融状态, 这样由于熔融粘度高等原因, 即使保持非熔融性也是有可能的。

作为本发明中使用的熔融混合装置, 例如有混合辊、封闭式混合机、布拉本德混合机、挤压机等, 其中优选挤压机, 因为它在与混练力稍大的液晶聚酯混合时可以进一步提高分散性, 并且在制造组合物时的分散性很好。作为挤压机, 可以使用有单轴或二轴以上螺杆的, 特别优选使用二轴挤压机, 由于混练力较大可以得到分散性较好的组成物, 并且可以自由调节混练力, 所以优选。

本发明的热可塑性树脂组合物, 一般是颗粒状, 可作为注射模塑成形以及注射模塑成形用的成形材料使用。颗粒的制造方法没有特别的限定。例如可以将含有羟甲基的含氟聚合体(A)、液晶聚酯(B)、或(A)及(B)与全氟树脂(C), 使用回转混合机、螺旋混合机、V型混合机、摇摆混合机等进行干混后, 再利用挤压机熔融混合、挤压、切断得到颗粒, 也可以将(A)、(B)、(C)分别利用挤压机经熔融混合后得到颗粒。

以上所例示的液晶聚酯, 作为各自单独的成形体, 通常具有优

良的机械特性(例如强度、弹性率以及冲击强度)。另外由注射模塑成形及挤压成形所得到的成形体,通过熔融时聚合物分子与树脂的流动方向呈平行定向,可以表现出机械物性的增强。这是由于液晶聚合物通过形成各相异性的熔融相而得到的加固效果,这种增加的程度受聚合物分子的定向程度所支配。即,液晶聚合物的熔融成形体的机械物性,根据成形的方法及/或成形体的形状不同而不同。另外,由于同样的原因,液晶聚合物的成形体的机械物性,显示出显著的各向异性。另外由于液晶聚合物的分子构造呈线状,通常具有极小的线膨胀系数(热膨胀率)。并且在与成形体的流动方向平行的方向上显示出更小的值。

只由不含有羟甲基、羟基及其它官能团的或含量很少的一般氟树脂与液晶聚酯的混合物得到的成形体,也由于液晶聚酯在氟树脂中定向,所以与上述液晶聚酯具有同样的性质,与氟树脂单体形成的成形体相比,对尺寸的稳定性、成形加工性等有一定的效果。但是由于氟树脂与液晶聚酯最初缺乏亲和性,混合时氟树脂与液晶聚酯相互的分散性差,容易发生凝集。另外,由氟树脂与液晶聚酯的混合物得到的成形体中,由于氟树脂与液晶聚酯的界面几乎没有界面粘合性,容易发生界面剥离。所以,由于添加液晶聚酯,使得对机械的物性、尺寸稳定性、荷重弯曲温度、成形性的改善效果不充分,另外,氟树脂所具有的优良的耐化学性、表面特性(非粘合性、低摩擦性)及电气绝缘性等特性显著降低。

本发明的热可塑性树脂组合物,是通过使用与碳原子数 1×10^6 个相对在分子链末端导入 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 个羟甲基的含氟聚合体,来改善仅由不含或含少量取代基的氟树脂与液晶聚酯的混

合物的不充分的分散性、界面粘合性的组合物。

也就是说,液晶聚酯的主链上具有酯键、末端含有羟基或羧基。所以,含氟聚合体通过导入羟甲基,在高温下熔融混合时,可以与液晶聚酯主链的酯键发生部分的酯交换反应,改善相互的互溶性,或者导入羟甲基使含氟聚合体的极性提高,特别是在不发生化学反应时提高与液晶聚酯间的界面粘合性、分散性等。

本发明的热可塑性树脂组合物,通过末端含有羟甲基的含氟聚合体(A)与液晶聚酯(B)的混合,或者通过在氟树脂与液晶聚酯的混合物中添加末端带羟甲基的含氟聚合体,可以推定以下三种形式存在:

- (1)仅由含羟甲基的含氟聚合体(A)与液晶聚酯(B)组成的混合物、
- (2)含羟甲基的含氟聚合体(A)与液晶聚酯(B)的反应生成物或者
- (3)以上(1)与(2)的混合物。

本发明的作用机理还不十分清楚,但不能因此而限定本发明。

另外,本发明的树脂组合物,在不损害效果的范围内,可以含有例如玻璃纤维、碳素纤维、アラミド纤维、石墨单晶纤维、钛酸钾单晶纤维、碱基硫酸镁单晶纤维、镁单晶纤维、硼酸镁单晶纤维、碳酸钙单晶纤维、硫酸钙单晶纤维、氧化锌单晶纤维、硼酸铝单晶纤维、氧化铝单晶纤维、碳化硅单晶纤维、氮化硅单晶纤维、硅灰石、ゾノライト、海泡石、石膏纤维、矿渣纤维等纤维状的强化剂,碳粉末、石墨粉末、碳酸钙粉末、滑石粉、云母、粘土、有孔玻璃珠等无机填充剂,聚酰亚胺等耐热性树脂,以及二硫化钼等固体润滑剂及其它的着色剂、阻燃剂等通常使用的无机或有机填充剂,其混合量通常为占组合物总量的1~30%。此时如本发明的树脂组合物中含有

末反应的羟甲基,可以使这些的填充效果进一步提高。

下面用参考例具体说明本发明使用的含有羟甲基的含氟聚合体及全氟类树脂的制法,但本发明不只限于这些物质。

参考例 1

按照特开昭 58—189210 号公报中记载的方法通过水性悬浊聚合法制造四氟乙烯全氟(丙基乙烯基醚)共聚合体(重量比 95/5)。

所得到的 PFA 的末端基团 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOCH}$ 及 $-\text{COOH}$ 相应于碳原子数 10^6 个的个数分别为 100、43 及 2 个。

所得到的 PFA 按照特开平 4—20507 号公报记载的方法,将这些不稳定的分子链末端通过氟气以及氨气等进行处理,使该末端稳定,使末端羟甲基的个数为零。

将所得到的 PFA,使用下面所示的方法;测定末端羟甲基个数以及熔流率。其结果如表 2 所示。

(1)对含氟聚合体的末端基团(羟甲基)的分析

将各种含氟聚合体在 350°C 下压缩成形 30 分钟得到的 0.25~0.3mm 厚度的薄膜进行红外吸收光谱分析,与已知的薄膜的红外吸收光谱相比较,判定末端基团的种类,由光谱差按照下式计算出个数。

$$\text{末端基团个数(每 } 10^6 \text{ 个碳原子)} = \frac{l \times K}{t}$$

l :吸光度

K :校正系数

t :薄膜厚度(mm)

末端基团的校正系数如下所示。

末端基团	吸收波数 (cm^{-1})	校正系数
-COF	1883	440
-COOH	3560	440
-COOCH ₃	1795	400
-CONH ₂	3436	460
-CH ₂ OH	3646	2300

这个校正系数是为了计算每 1×10^6 个碳原子数的末端基,由模型化合物的红外吸收光谱决定的。

红外吸收光谱分析,是用パーキンエルマー-FTIR 分光计 1760 及パーキンエルマー-7700 专业电脑(均由パーキンエルマー公司制造)进行 100 次扫描。

(2) 熔流率

使用岛津制作所(株)生产的高化式熔化点测定仪,直径 2mm、长 8mm 的喷嘴,预热 5 分钟,测定熔流率(g/10min)。

参考例 2

在容量为 3 升的带搅拌器及玻璃衬里的高压釜内加入纯水 780ml,在体系内与氮气充分取代。然后,加入 1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷(R-114)600g、全氟(丙基乙烯基醚)71g、甲醇 200ml,使内部温度为 35℃。连续搅拌,同时压入四氟乙烯使内压为 9.5kgf/cm²G。然后压入将二(ω-羟基全氟代丙酰基)过氧化物溶解在 1,2,2-三氯-1,1,2-三氟乙烷(R-113)中制成的 10% 的溶液 1.0g,开始聚合反应。

随着聚合反应的进行,由于压力降低,在内压降至 8.5kgf/cm²G 时,再加入四氟乙烷加压至 9.5kgf/cm²G,反复进行升压、降

压。

反应过程中将上述的引发剂溶液 1.0g 分 4 次添加。在聚合反应开始 7 小时后,停止供给四氟乙烯,将未反应的单体清除,从高压釜中取出聚合体。然后水洗、过滤、干燥得共聚合体 250g。

通过 ^{19}F -NMR 分析,得到聚合体中全氟(丙基乙烯基醚)的含量为 5.7 重量%。

所得到的共聚合体,按照上述的方法测定末端羧甲基的个数及熔流率,结果如表 2 所示。

参考例 3

除使用甲醇 165ml 以外,其余与参考例 2 同样进行,得到含氟共聚合体。共聚合体中的全氟(丙基乙烯基醚)的含量为 5.5%。

所得到的共聚合体,按照上述的方法测定末端羧甲基的个数及熔流率,结果如表 2 所示。

参考例 4

除使用甲醇 50ml,全氟(丙基乙烯基醚)26g 以外,其余与参考例 2 同样进行,得到含氟共聚合体。

共聚合体中全氟(丙基乙烯基醚)的含量为 3.8%。

所得到的共聚合体,按上述方法测定末端羧甲基的个数以及熔流率。结果如表 2 所示。

参考例 5

在容量为 3 升的装有搅拌器及玻璃衬里的高压釜中加入纯水 780ml、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷(R-114)60g、全氟(丙基乙烯基醚)90g、甲醇 120ml,使内部温度为 15℃。然后一边

搅拌一边压入四氟乙烯,使内压为 $3.0\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 。然后加入将二-(ω -氢化全氟代丙酰基)过氧化物溶解在1,2,2-三氯-1,1,2-三氟乙烷(R-113)中制成的10%溶液1.0g,开始聚合反应。

随着聚合反应的进行,由于压力降低,在内压降至 $2.5\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 时,再通过四氟乙烯加压至 $3.0\text{kgf/cm}^2\text{G}$,反复进行降压、升压。

过程中将上述的引发剂溶液1.0g分4次添加。

在聚合反应开始10小时后,停止供给四氟乙烯,除去未反应的单体,将聚合物从高压釜中取出。然后水洗、过滤、干燥,得共聚合物252g。

通过 ^{19}F -NMR,可知聚合物中全氟(丙基乙烯基醚)的含量为5.2%。

所得到的共聚合物,按照上述的方法测定末端羧甲基个数及熔流率。结果如表2所示。

下面通过实施例具体说明本发明,但本发明不只限于此。

实施例1

将液晶聚酯(住友化学(株)制,商品名スミカーパー-LCP E6000)25.4g,加入到温度设定为 340°C 、内容积为 60cm^3 的布拉本德混合机中,在转数10rpm下熔融2.5分钟,加入由参考例1得到的PFA54.9g,混合2分钟后,在转数为50rpm下加入由参考例2得到的含羧甲基的含氟聚合物4.3g,在转数100rpm下,混练5分钟。将所得到的组合物粉碎,用注射模塑成形机在汽缸温度为 $300\sim 340^\circ\text{C}$ 、锻模温度 190°C 下成形,制作成试验样片。

对所得到的试样,进行下面所述的成形收缩率、拉力试验、弯

曲试验、线膨胀系数、熔流率的试验。结果如表 1 所示。

对由实施例及比较例得到的树脂组合物,按下述实验方法进行评价。

(3)拉力试验

使用オリエンテック(株)制的坦锡伦万能试验机,根据 ASTM D638,使用 Type5 哑铃,在室温下十字头速度为 10mm/min 条件下测定。

(4)弯曲试验

使用オリエンテック(株)制坦锡伦万能试验机,根据 JIS K-6911,在室温下弯曲速度为 2mm/min 下测定。

(5)成形收缩率

根据 ASTM D955,测定与流动方向及流动呈直角方向的成形收缩率。

(6)线膨胀系数

使用理学电气(株)制 TMA,测定荷重为 0.16kgf/cm² 40~150℃下的线膨胀系数。

实施例 2

使用由参考例 1 得到的 PFA50.7g、液晶聚酯(与实例 1 相同)25.4g 由参考例 2 得到的含有羟甲基的含氟聚合体 8.4g,其余操作与实施例 1 相同,进行混练成形。将所得到的试验样片通过与实施例 1 同样的方法进行试验,试验结果如表 1 所示。

实施例 3

使用由参考例 3 得到的含有羟甲基的含氟聚合体 4.3g,代替由参考例 2 得到的含有羟甲基含氟聚合体,其余操作与实施例 1 相

同,进行混练、成形、将得到的试验样片通过与实施例1同样的方法进行试验。试验结果如表1所示。

比较例1

除只使用由参考例1得到的PFA59.2g与液晶聚酯(与实施例1相同)25.3g2种成分之外,其余操作与实施例1相同,进行混练、成形,得到的试验样片,通过与实施例1相同的方法进行试验,结果如表1所示。

比较例3

使用由参考例5得到的含氟聚合物4.3g,代替由参考例2得到的含有羟甲基的含氟聚合物,其余操作与实施例1相同,进行混练、成形,得到的试验样片通过与实施例1相同的方法进行试验,结果如表1所示。

比较例4

使用参考例1所示的PFA,在注射模塑成形机汽缸温度300~340℃、铸模温度190℃的条件下成形,得到的试验样片通过实施例1相同的方法进行试验,结果如表1所示。

表 1

		实施例			比较例			
		1	2	3	1	2	3	4
組成 (重量%)	参考例 1 的PFA	65	60	65	70	65	65	100
	液晶聚酯	30	30	30	30	30	30	-
	参考例 2 共聚合体	5	10	-	-	-	-	-
	参考例 3 共聚合体	-	-	5	-	-	-	-
	参考例 4 共聚合体	-	-	-	-	5	-	-
	参考例 5 共聚合体	-	-	-	-	-	5	-
收 缩 率	流动方向 (%)	1.21	1.31	1.25	1.58	1.17	1.25	5.58
	垂直方向 (%)	3.48	3.57	3.95	4.37	4.41	4.43	5.13
牵 张 试 验	牵张强度 (kgf/cm ²)	327	322	295	276	289	286	199
	牵张弹性率 (kgf/cm ²)	35300	32000	30500	28700	29100	27400	6300
弯 曲 试 验	弯曲强度 (kgf/cm ²)	252	266	245	222	230	225	200
	弯曲弹性率 (kgf/cm ²)	17900	18200	17500	17000	17700	17200	5700
线膨胀系数 (×10 ⁵ /°C)		1.72	1.89	2.41	3.27	2.98	3.21	8.91
熔 流 率 (g/10分)		90	95	80	70	68	75	7.9

1) 350 °C、5k g 荷重下

表 2

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5
末端羟甲基个数 ¹⁾	0	308	223	114	172
熔流率 ²⁾ (g/10min)	16	48	36	14	46

¹⁾ 每 1×10^6 个碳原子数

²⁾ 380℃、7 kg 荷重下

利用本发明,对改善全氟类树脂的机械特性、尺寸稳定性,成形加工性、荷重弯曲温度,其中特别是对以成形收缩率、线膨胀系数为代表的尺寸稳定性有很好的改善效果,而且可以将氟树脂本来所具有的耐热性、耐化学性、耐气候性、表面特性(非粘着性、低摩擦性)、耐污染性、电绝缘性等优良的性能赋予成形体。

其结果可以得到对需要必要的尺寸稳定性、耐热性、电气特性的电子、电气零件,例如连接器芯片、支座、插座、印刷电路板及电线绝缘材料,必要的耐化学性的半导体关连品,特别是因成形性及强度不足难以使用氟树脂单体的大型篮形线圈极板、以及耐热性的阀门、化学泵零件等、需要有滑动性的机械连接部分、例如汽车燃料回转零件、齿轮、轴承等有用的材料。

其中,对连接器、芯片、插座、印刷电路板等电气电子零件及汽

车的自动封缝、减震器用密封垫、动力转向装置用密封垫、空调的压缩机用气密片、产业机械用活塞环、阀环、轴承等机械滑动零件特别有用。