



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116034026 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 28

(21) 申请号 202180056642.1

(22) 申请日 2021.08.11

(30) 优先权数据

2020-136980 2020.08.14 JP

2020-204468 2020.12.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/029662 2021.08.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/034903 JA 2022.02.17

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 尾泽纪生 佐佐木彻 阿部正登志

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

专利代理师 胡烨

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

树脂组合物、成形体、复合体及其用途

(57) 摘要

本发明提供弯曲弹性模量高、耐热性和低温耐冲击性优异的成形体和可获得所述成形体的树脂组合物。包含聚芳醚酮和含氟弹性体和无机填料、相对于聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计的含氟弹性体的比例为1~45体积%、无机填料的比例为1~50质量%、且基于ASTM D648的荷重1.82MPa下的负载变形温度高于下述比较组合物的树脂组合物以及所述树脂组合物的成形体。比较组合物：包含聚芳醚酮和含氟弹性体但不含无机填料的树脂组合物，除了在无机填料的有无这点不同以外，聚芳醚酮的种类、含氟弹性体的种类以及相对于聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计的含氟弹性体的体积比例均与所述树脂组合物相同。

1. 树脂组合物, 其是包含聚芳醚酮和含氟弹性体和无机填料的树脂组合物,
其中, 相对于所述聚芳醚酮的体积和所述含氟弹性体的体积的合计, 所述含氟弹性体的体积的比例为1~45体积%,
相对于所述树脂组合物, 所述无机填料的质量的比例为1~50质量%,
基于ASTM D648、在荷重1.82MPa的条件下测定的负载变形温度高于下述比较组合物的所述负载变形温度,
比较组合物: 包含所述聚芳醚酮和所述含氟弹性体但不含所述无机填料的树脂组合物, 其中, 除了在所述无机填料的有无这点不同以外, 所述聚芳醚酮的种类、所述含氟弹性体的种类、以及相对于所述聚芳醚酮的体积和所述含氟弹性体的体积的合计的所述含氟弹性体的体积比例均与所述树脂组合物相同。
2. 如权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 所述含氟弹性体是具有基于四氟乙烯的单元和基于丙烯的单元的共聚物、具有基于六氟丙烯的单元和基于偏二氟乙烯的单元的共聚物、或具有基于四氟乙烯的单元和基于由下式(1)表示的化合物的单元的共聚物,
$$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}^{\text{F}}) \quad (1)$$

式中, R^{F} 是碳数1~8的直链状或支链状的全氟烷基。
3. 如权利要求1或2所述的树脂组合物, 其中, 所述聚芳醚酮选自聚醚酮、聚醚醚酮或聚醚酮酮。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物, 其中, 基于JIS-Z8781-4的色调测定中的亮度 L^* 在60以上。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物, 其中, 所述无机填料是纤维状无机填料、平板状无机填料或粒状无机填料。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物, 其中, 作为所述无机填料, 包含选自碳纤维、石墨、碳纳米管、玻璃纤维及二氧化硅的1种以上。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的树脂组合物, 其中, 作为所述无机填料的至少一部分, 包含碳纤维或玻璃纤维。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的树脂组合物, 其中, 还包含高分子填料。
9. 如权利要求8所述的树脂组合物, 其中, 所述高分子填料是聚四氟乙烯。
10. 如权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物, 其中, 还包含选自增塑剂、紫外线吸收剂及光稳定剂的1种以上。
11. 成形体, 其是权利要求1~10中任一项所述的树脂组合物的成形物。
12. 复合体, 其是权利要求11所述的成形体和其它材料被复合化或层叠化而得的复合体。
13. 便携式电子设备、滑动构件、三维电路零部件、电线或能源资源钻探用部件, 其具备权利要求11所述的成形体或权利要求12所述的复合体。

树脂组合物、成型体、复合体及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、成型体、复合体及其用途。

背景技术

[0002] 聚芳醚酮(聚醚醚酮、聚醚酮、聚醚酮酮等)的耐热性优异,弯曲弹性模量高。所以聚芳醚酮作为成型体的材料被广泛用于各个领域。

[0003] 但是,聚芳醚酮的成型体在常温或低温下的耐冲击性不足。

[0004] 作为能得到聚芳醚酮的耐冲击性提高的成型体的树脂组合物,提出了下述的树脂组合物。

[0005] • 包含聚芳醚酮和含氟弹性体、含氟弹性体分散在聚芳醚酮中、含氟弹性体的数均粒径为 $1\sim 300\mu\text{m}$ 、聚芳醚酮和含氟弹性体的体积比为 $97:3\sim 55:45$ 、且具有 $1000\sim 3700\text{MPa}$ 的弯曲弹性模量的树脂组合物(专利文献1)。

[0006] • 包含聚芳醚酮和含氟弹性体、聚芳醚酮的相对于含氟弹性体的特定条件下的熔体流动速率之比为 $0.2\sim 5.0$ 、且聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计中聚芳醚酮的体积的比例为 $60\sim 97$ 体积%的树脂组合物(专利文献2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2017/188280号

[0010] 专利文献2:国际公开第2019/198771号

发明内容

[0011] 发明所要解决的技术问题

[0012] 专利文献1、2记载的树脂组合物由于包含含氟弹性体,因此可能有损聚芳醚酮的高弯曲弹性模量。另外,形成为成型体时的耐热性不够,并且低温下的耐冲击性也有改善余地。

[0013] 本发明提供弯曲弹性高、耐热性和低温耐冲击性优异的成型体,以及可获得该成型体的树脂组合物。

[0014] 解决技术问题所采用的技术方案

[0015] 本发明者经过认真探讨后发现,利用包含聚芳醚酮和含氟弹性体和无机填料的特定的组合物,可解决以上的技术问题。

[0016] 这里,基于本领域技术人员的常识可预测,如果使用聚芳醚酮、含氟弹性体、无机填料这3种成分,则成型体的耐热性、弯曲弹性模量应比包含聚芳醚酮和无机填料这2种成分的组合物低。

[0017] 但出人意料的是,本发明者发现,相较于包含聚芳醚酮和无机填料这2种成分的组合物,包含聚芳醚酮、含氟弹性体、无机填料的树脂组合物的成型体的耐热性、弯曲弹性模量、低温耐冲击性反而超出了本领域技术人员通常的预想范围而提升,从而完成了本发明。

[0018] 本发明具有以下形态。

[0019] [1]树脂组合物,其是包含聚芳醚酮和含氟弹性体和无机填料的树脂组合物,其中,相对于所述聚芳醚酮的体积和所述含氟弹性体的体积的合计,所述含氟弹性体的体积的比例为1~45体积%,相对于所述树脂组合物,所述无机填料的质量的比例为1~50质量%,基于ASTM D648、在荷重1.82MPa的条件下测定的负载变形温度(日文:荷重たわみ温度)高于下述比较组合物的所述负载变形温度,

[0020] 比较组合物:包含所述聚芳醚酮和所述含氟弹性体但不含所述无机填料的树脂组合物,其中,除了在所述无机填料的有无这点不同以外,所述聚芳醚酮的种类、所述含氟弹性体的种类、以及相对于所述聚芳醚酮的体积和所述含氟弹性体的体积的合计的所述含氟弹性体的体积比例均与所述树脂组合物相同。

[0021] [2]如[1]的树脂组合物,其中,所述含氟弹性体是具有基于四氟乙烯的单元和基于丙烯的单元的共聚物、具有基于六氟丙烯的单元和基于偏二氟乙烯的单元的共聚物、或具有基于四氟乙烯的单元和基于由下式(1)表示的化合物的单元的共聚物,

[0022] $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}^{\text{F}})$ (1)

[0023] 其中, R^{F} 是碳数1~8的直链状或支链状的全氟烷基。

[0024] [3]如[1]或[2]的树脂组合物,其中,所述聚芳醚酮选自聚醚酮、聚醚醚酮或聚醚酮酮。

[0025] [4]如[1]~[3]中任一项的树脂组合物,其中,基于JIS-Z8781-4的色调测定中的亮度 L^* 在60以上。

[0026] [5]如[1]~[4]中任一项的树脂组合物,其中,所述无机填料是纤维状无机填料、平板状无机填料或粒状无机填料。

[0027] [6]如[1]~[5]中任一项的树脂组合物,其中,作为所述无机填料,包含选自碳纤维、石墨、碳纳米管、玻璃纤维及二氧化硅的1种以上。

[0028] [7]如[1]~[6]中任一项的树脂组合物,其中,作为所述无机填料的至少一部分,包含碳纤维或玻璃纤维。

[0029] [8]如[1]~[7]中任一项的树脂组合物,其中,还包含高分子填料。

[0030] [9]如[8]的树脂组合物,其中,所述高分子填料是聚四氟乙烯。

[0031] [10]如[1]~[9]中任一项的树脂组合物,其中,还包含选自增塑剂、紫外线吸收剂及光稳定剂的1种以上。

[0032] [11]成形体,其是所述[1]~[10]中任一项的树脂组合物的成形物。

[0033] [12]复合体,其是所述[11]的成形体和其它材料被复合化或层叠化而得的复合体。

[0034] [13]便携式电子设备、滑动构件、三维电路零部件、电线或能源资源钻探用部件,其具备所述[11]的成形体或[12]的复合体。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明的树脂组合物,可以获得弯曲弹性模量高、耐热性和低温耐冲击性优异的成形体。

[0037] 本发明的成形体的弯曲弹性模量高、耐热性和低温耐冲击性优异。

具体实施方式

[0038] 本说明书中的术语的含义和定义如下所述。

[0039] 聚芳醚酮或含氟弹性体的“体积”是将聚芳醚酮或含氟弹性体的质量(g)除以其比重(g/cm^3)而算出的值。

[0040] 聚芳醚酮或含氟弹性体的“比重”是通过水中置换(悬浮)方法测定的23℃下的值。

[0041] 树脂组合物中的含氟弹性体的“数均粒径”是用扫描型电子显微镜观察树脂组合物的成形体,测定随机选择的100个粒子的最大直径并进行算术平均而得的值。

[0042] 熔融混炼前的含氟弹性体的“数均粒径”是用光学显微镜观察含氟弹性体,测定随机选择的100个粒子的最大直径并进行算术平均而得的值。

[0043] 成形体的“弯曲弹性模量”是根据ASTM D790测定的值。

[0044] 聚芳醚酮的“熔点”是用差示扫描量热测定(DSC)法测定的熔融峰的最大值所对应的温度。

[0045] 含氟弹性体中的“氟含量”表示相对于构成含氟弹性体的全部原子的总质量的氟原子的质量的比例。氟含量是根据由熔融NMR测定和全氟含量测定求出的含氟弹性共聚物中的各单元的摩尔比算出的值。

[0046] 含氟弹性体的“门尼粘度($\text{ML}_{1+10}, 121^\circ\text{C}$)”是根据JIS K 6300-1:2000(对应国际标准ISO 289-1:2005、ISO 289-2:1994)测定的值。

[0047] “基于单体的单元”是指1分子单体聚合而直接形成的原子团以及对该原子团的一部分进行化学转换而得的原子团的统称。本说明书中,也将基于单体的单元简记为单体单元。例如,将基于TFE的单元也记为TFE单元。

[0048] “单体”是指具有聚合性碳-碳双键的化合物。

[0049] <树脂组合物>

[0050] 本发明的树脂组合物包含聚芳醚酮和含氟弹性体和无机填料。

[0051] 本发明的树脂组合物在不损害本发明的效果的范围内,也可以根据需要包含聚芳醚酮和含氟弹性体和无机填料以外的成分(以下记为“其它成分”)。

[0052] 本发明的树脂组合物的负载变形温度 T_0 高于下述比较组合物(1)的负载变形温度 T_1 。负载变形温度 T_0 是基于ASTM D648、在荷重1.82MPa的条件下对本发明的树脂组合物进行测定而得的值。

[0053] 比较组合物(1):包含聚芳醚酮和含氟弹性体但不含无机填料的树脂组合物,其中,除了在无机填料的有无这点不同以外,聚芳醚酮的种类、含氟弹性体的种类、以及相对于聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计 V_{A+B} 的含氟弹性体的体积比例均与树脂组合物相同。

[0054] 本发明的树脂组合物不含其它成分时,比较组合物(1)是仅由聚芳醚酮和含氟弹性体构成的组合物。因此,比较组合物(1)的组成可基于本发明的树脂组合物中的聚芳醚酮的体积、含氟弹性体的体积来决定。

[0055] 本发明的树脂组合物还包含其它成分时,比较组合物(1)是由聚芳醚酮和含氟弹性体和其它成分构成的组合物。此时的比较组合物(1)中的其它成分的含量、相对于聚芳醚酮的含量、相对于含氟弹性体的含量以及相对于它们的合计量的含量均与本发明的树脂组合物中的其它成分的这些含量相同。

[0056] 这里,比较组合物(1)中的聚芳醚酮、含氟弹性体及其它成分与本发明的树脂组合物中的聚芳醚酮、含氟弹性体及其它成分均相同。因此,负载变形温度 T_1 对于基于本发明树脂组合物的组成而决定了组成的比较组合物(1)是基于ASTM D648、在荷重1.82MPa的条件下进行测定而得的值。

[0057] 负载变形温度 T_0 和负载变形温度 T_1 的差: (T_0-T_1) 的下限值超过 0°C ,优选在 40°C 以上,更优选在 60°C 以上,进一步优选在 80°C 以上,最好在 100°C 以上。 T_0-T_1 如果在所述下限值以上,则成形体的耐热性更佳。 T_0-T_1 的上限值越大越好,无特别限定。 T_0-T_1 例如可在 180°C 以下,也可在 160°C 以下。

[0058] 本发明的树脂组合物的负载变形温度 T_0 的下限值只要是比负载变形温度 T_1 大的值,则无特别限定,优选在 160°C 以上,更优选在 180°C 以上,进一步优选在 200°C 以上,最优选在 240°C 以上。负载变形温度 T_0 如果在所述下限值以上,则成形体的耐热性更佳。负载变形温度 T_0 的上限值越大越好,无特别限定。负载变形温度 T_0 例如可在 330°C 以下,也可在 320°C 以下。

[0059] 本发明的树脂组合物的负载变形温度 T_0 优选高于下述比较组合物(2)的负载变形温度 T_2 。

[0060] 比较组合物(2):包含聚芳醚酮和无机填料但不含含氟弹性体的树脂组合物,其中,聚芳醚酮的种类及无机填料的种类与本发明的组合物相同,聚芳醚酮的体积与本发明的树脂组合物中的聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计 V_{A+B} 相同,且无机填料的质量比例与本发明的树脂组合物中的无机填料的质量的比例相同。

[0061] 本发明的树脂组合物不含其它成分时,比较组合物(2)是仅由聚芳醚酮和无机填料构成的组合物。因此,比较组合物(2)的组成可基于本发明的树脂组合物中的聚芳醚酮的体积、含氟弹性体的体积、无机填料的质量来决定。

[0062] 本发明的树脂组合物还包含其它成分时,比较组合物(2)的组成可基于本发明的树脂组合物中的聚芳醚酮的体积、含氟弹性体的体积、其它成分的量、无机填料的质量来决定。

[0063] 这里,比较组合物(2)中的聚芳醚酮、无机填料及其它成分与本发明的树脂组合物中的聚芳醚酮、无机填料及其它成分均相同。因此,负载变形温度 T_2 对于基于本发明树脂组合物的组成而决定了组成的比较组合物(2)是基于ASTM D648、在荷重1.82MPa的条件下进行测定而得的值。

[0064] 负载变形温度 T_0 和负载变形温度 T_2 的差: (T_0-T_2) 的下限值超过 0°C ,优选在 5°C 以上,更优选在 10°C 以上,特别优选在 15°C 以上,最好在 20°C 以上。 T_0-T_2 如果在所述下限值以上,则成形体的耐热性更佳。通常,使用聚芳醚酮、含氟弹性体、无机填料这3种成分时,因为使用含氟弹性体的缘故可预测其耐热性应低于包含聚芳醚酮和无机填料这2种成分的组合物。因此,如果负载变形温度 T_0 高于负载变形温度 T_2 ,则可以说成形体的耐热性与本领域技术人员预测相反而明显地更优异。 T_0-T_2 的上限值越大越好,无特别限定。 T_0-T_2 例如可在 80°C 以下,也可在 70°C 以下。

[0065] 相对于聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计,含氟弹性体的体积的比例为1~45体积%,优选2~42体积%,更优选3~40体积%,进一步优选5~35体积%。如果含氟弹性体的体积的比例在上述范围的下限值以上,则可得到耐冲击性优异的成形体。如果含

氟弹性体的体积的比例在上述范围的上限值以下,则可得到耐热性和机械物性优异的成形体。

[0066] 相对于除去了无机填料的体积的树脂组合物的体积,聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计比例优选为50~100体积%,更优选为60~100体积%,进一步优选为70~100体积%。上述比例低于100体积%时,树脂组合物还包含其它成分。

[0067] 聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计如果为上述范围的下限值以上,则成形体可充分发挥耐热性、机械物性及耐冲击性。树脂组合物还包含其它成分时,相对于除去了无机填料的体积的树脂组合物的体积,聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计比例如果在99体积%以下,则可赋予成形体以来自其它成分的新特性。

[0068] 相对于本发明组合物的无机填料的质量的比例为1~50质量%,优选为5~45质量%,更优选为5~40质量%,进一步优选为10~40质量%。无机填料的质量的比例如果在上述下限值以上,则成形体的耐热性、低温耐冲击性优异,弯曲特性模量变高。而且,负载变形温度 T_0 比负载变形温度 T_1 更高。无机填料的质量的比例如果在上述上限值以下,则成形时的流动性更佳,易成形本发明的树脂组合物。

[0069] 从树脂组合物的成形加工性提升的角度考虑,本发明的树脂组合物中,优选含氟弹性体分散于聚芳醚酮中。

[0070] 分散的含氟弹性体的数均粒径优选为0.5~10 μm ,更优选为1~5 μm 。如果含氟弹性体的数均粒径在上述范围的下限值以上,则可充分确保树脂组合物中的含氟弹性体的耐冲击性。如果含氟弹性体的数均粒径在上述范围的上限值以下,则含氟弹性体可均匀地分散在聚芳醚酮中。

[0071] 本发明的树脂组合物在制成厚度为4.0mm的试验片时的弯曲弹性模量优选在3GPa以上,更优选在3.5GPa以上,进一步优选在4GPa以上,特别优选在4.5GPa以上。如果弯曲弹性模量在上述下限值以上,则成形体的机械物性更佳。对弯曲弹性模量的上限值没有特别限定,例如可在15GPa以下,也可在13GPa以下。

[0072] 本发明的树脂组合物在制成厚度为4.0mm的试验片时的弯曲强度优选在110MPa以上,更优选在120MPa以上,进一步优选在130MPa以上,特别优选在140MPa以上。如果弯曲强度在上述下限值以上,则成形体的机械物性更佳。对弯曲强度的上限值没有特别限定,例如可在250MPa以下,也可在240MPa以下。

[0073] 本发明的树脂组合物在制成厚度为4.0mm的试验片时的-40℃下的悬臂梁冲击强度优选在0.6J/cm以上,更优选在0.65J/cm以上,进一步优选在0.70J/cm以上,特别优选在0.75J/cm以上。如果-40℃下的悬臂梁冲击强度在上述下限值以上,则成形体的低温耐冲击性优异。对-40℃下的悬臂梁冲击强度的上限值没有特别限定,例如可在1.5J/cm以下,也可在1.2J/cm以下。

[0074] 本发明的树脂组合物在制成厚度为4.0mm的试验片时的23℃下的悬臂梁冲击强度优选在0.6J/cm以上,更优选在0.65J/cm以上,进一步优选在0.70J/cm以上,特别优选在0.75J/cm以上。如果23℃下的悬臂梁冲击强度在上述下限值以上,则成形体的常温耐冲击性优异。对23℃下的悬臂梁冲击强度的上限值没有特别限定,例如可在1.6J/cm以下,也可在1.3J/cm以下。

[0075] 在本发明的树脂组合物中,根据JIS-Z8781-4对厚度为4mm的注射成形板进行色调

测定时的亮度L*优选在60以上,更优选在65以上,进一步优选在70以上,进一步更优选在75以上,特别优选在80以上。如果L*在上述下限值以上,则成形体的亮度优异。L*的上限值为100。

[0076] (聚芳醚酮)

[0077] 作为聚芳醚酮,从机械物性和耐热性的角度考虑,优选聚醚酮(以下也记为“PEK”)、聚醚醚酮(以下也记为“PEEK”)、或聚醚酮酮(以下也记为“PEKK”),特别优选PEEK。

[0078] 作为聚醚醚酮,可例举例如ViktrexPEEK(威格斯(Viktrex)公司制)、VestaKeep(赢创(EVONIK)公司制)、Ketaspire(苏威特种聚合物(Solvay specialty polymers)公司制)。但是,聚芳醚酮并不限于这些例示。

[0079] 作为聚醚酮酮,可例举例如Kepstan(阿科玛(Arkema)公司制)。但是,聚醚酮酮并不限于该例示。

[0080] 聚芳醚酮可以同时使用2种以上,也可以单独使用1种。

[0081] 聚芳醚酮的熔点优选为200~430℃,更优选为250~400℃,进一步优选为280~380℃。如果聚芳醚酮的熔点在上述范围的下限值以上,则成形体的耐热性更优异。如果聚芳醚酮的熔点在上述范围的上限值以下,则可抑制熔融混炼时由含氟弹性体的热分解造成的物性劣化,可维持含氟弹性体的特性(耐冲击性、耐化学品性等)。

[0082] 聚芳醚酮可以是市售的聚芳醚酮,也可以通过公知的方法由各种原料制造而得。

[0083] (含氟弹性体)

[0084] 含氟弹性体优选是具有基于选自四氟乙烯(以下也记为“TFE”)、六氟丙烯(以下也记为“HFP”)、偏二氟乙烯(以下也记为“VdF”)及三氟氯乙烯(以下也记为“CTFE”)的至少1种单体(以下也记为“单体(m1)”)的单元的含氟弹性共聚物。

[0085] 含氟弹性体是根据ASTM D6204测定的、在100℃、50cpm下的储能模量G'呈现在80以上、且不具有熔点的弹性共聚物,区别于氟树脂。

[0086] 含氟弹性体可以同时使用2种以上,也可以单独使用1种。

[0087] 含氟弹性体可以是仅由选自TFE单元、HFP单元、VdF单元和CTFE单元的2种或3种单元构成的含氟弹性共聚物,也可以是由基于单体(m1)的单元、和1种以上的基于能与单体(m1)共聚的下述单体(m2)的单元构成的含氟弹性共聚物。

[0088] 单体(m2)是选自乙烯(以下也记为“E”)、丙烯(以下也记为“P”)、全氟(烷基乙烯基醚)(以下也记为“PAVE”)、氟乙烯(以下也记为“VF”)、1,2-二氟乙烯(以下也记为“DiFE”)、1,1,2-三氟乙烯(以下也记为“TrFE”)、3,3,3-三氟-1-丙烯(以下也记为“TFP”)、1,3,3,3-四氟丙烯及2,3,3,3-四氟丙烯的单体。

[0089] PAVE是由下式(1)表示的化合物。

[0090] $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}^{\text{F}})$ (1)

[0091] 其中,R^F是碳数1~8的直链状或支链状的全氟烷基。

[0092] 作为PAVE,可例举全氟(甲基乙烯基醚)(以下也记为“PMVE”)、全氟(乙基乙烯基醚)(以下也记为“PEVE”)、全氟(丙基乙烯基醚)(以下也记为“PPVE”)、全氟(丁基乙烯基醚)(以下也记为“PBVE”)。

[0093] 含氟弹性体还可具有1种以上的基于能与单体(m1)共聚且与单体(m1)的共聚物是弹性共聚物的、除单体(m1)和单体(m2)以外的单体(以下也记为“单体(m3)”)的单元。

[0094] 基于单体(m3)的单元的比例相对于构成含氟弹性体的全部单元,优选为0~20摩尔%,更优选为0~5摩尔%,特别优选为0摩尔%。

[0095] 含氟弹性体中,构成含氟弹性体的全部单元优选由2种或3种基于单体(m1)的单元构成,或者由1种以上的基于单体(m1)的单元和1种以上的基于单体(m2)的单元构成。但是,只要是在对本发明的树脂组合物的特性不造成影响的范围内,还可以含有作为杂质等的这些单元以外的单元。

[0096] 由2种或3种基于单体(m1)的单元构成的含氟弹性共聚物、以及由1种以上的基于单体(m1)的单元和1种以上的基于单体(m2)的单元构成的含氟弹性共聚物有助于成形体的耐冲击性。

[0097] 作为含氟弹性体,可例举下述3种共聚物。这里,在下述的3种共聚物中具体示出的各单元的合计的比例相对于构成共聚物的全部单元优选在50摩尔%以上。

[0098] 具有TFE单元和P单元的共聚物(以下也记为“含TFE/P共聚物”)、

[0099] 具有HFP单元和VdF单元的共聚物(其中,具有P单元的聚合物除外)(以下也记为“含HFP/VdF共聚物”)、

[0100] 具有TFE单元和PAVE单元的共聚物(其中,具有P单元或VdF单元的聚合物除外)(以下也记为“含TFE/PAVE共聚物”)。

[0101] 作为含TFE/P共聚物,可例举下述的共聚物。

[0102] 可例举TFE/P(表示由TFE单元和P单元构成的共聚物,对于其它也同样)、TFE/P/VF、TFE/P/VdF、TFE/P/E、TFE/P/TFP、TFE/P/PAVE、TFE/P/1,3,3,3-四氟丙烯、TFE/P/2,3,3,3-四氟丙烯、TFE/P/TrFE、TFE/P/DiFE、TFE/P/VdF/TFP、TFE/P/VdF/PAVE,其中优选TFE/P。

[0103] 作为含HFP/VdF共聚物,可例举HFP/VdF、TFE/VdF/HFP、TFE/VdF/HFP/TFP、TFE/VdF/HFP/PAVE、VdF/HFP/TFP、VdF/HFP/PAVE,其中优选HFP/VdF。

[0104] 作为含TFE/PAVE共聚物,可例举TFE/PAVE,特别优选PAVE是PMVE或PPVE的TFE/PMVE和TFE/PMVE/PPVE,其中优选TFE/PMVE。

[0105] 作为含氟弹性体的其它例,还可例举TFE/VdF/2,3,3,3-四氟丙烯、VdF/PAVE、VdF/2,3,3,3-四氟丙烯、E/HFP。

[0106] 作为含氟弹性体,优选含TFE/P共聚物、含HFP/VdF共聚物、含TFE/PAVE共聚物,更优选含TFE/P共聚物,特别优选TFE/P。TFE/P在熔融混炼时的热稳定性良好,熔融混炼时的搬运性稳定。此外,本发明的成形体的着色和发泡减少。

[0107] 从容易有助于成形体的耐冲击性的角度考虑,构成含氟弹性体的各单元的比例优选为下述范围。

[0108] TFE/P中的各单元的摩尔比(TFE:P,以下同样)优选为30~80:70~20,更优选为40~70:60~30,进一步优选为60~50:40~50。

[0109] 在TFE/P/VF中,TFE:P:VF优选为30~60:60~20:0.05~40。

[0110] 在TFE/P/VdF中,TFE:P:VdF优选为30~60:60~20:0.05~40。

[0111] 在TFE/P/E中,TFE:P:E优选为20~60:70~30:0.05~40。

[0112] 在TFE/P/TFP中,TFE:P:TFP优选为30~60:60~30:0.05~20。

[0113] 在TFE/P/PAVE中,TFE:P:PAVE优选为40~70:60~29.95:0.05~20。

[0114] 在TFE/P/1,3,3,3-四氟丙烯中,TFE:P:1,3,3,3-四氟丙烯优选为30~60:60~20:

0.05~40。

[0115] 在TFE/P/2,3,3,3-四氟丙烯中,TFE:P:2,3,3,3-四氟丙烯优选为30~60:60~20:0.05~40。

[0116] 在TFE/P/TrFE中,TFE:P:TrFE优选为30~60:60~20:0.05~40。

[0117] 在TFE/P/DiFE中,TFE:P:DiFE优选为30~60:60~20:0.05~40。

[0118] 在TFE/P/VdF/TFP中,TFE:P:VdF:TFP优选为30~60:60~20:0.05~40:0.05~20。

[0119] 在TFE/P/VdF/PAVE中,TFE:P:VdF:PAVE优选为30~70:60~20:0.05~40:0.05~20。

[0120] 在HFP/VdF中,HFP:VdF优选为99~5:1~95。

[0121] 在TFE/VdF/HFP中,TFE:VdF:HFP优选为20~60:1~40:20~60。

[0122] 在TFE/VdF/HFP/TFP中,TFE:VdF:HFP:TFP优选为30~60:0.05~40:60~20:0.05~20。

[0123] 在TFE/VdF/HFP/PAVE中,TFE:VdF:HFP:PAVE优选为30~70:60~20:0.05~40:0.05~20。

[0124] 在VdF/HFP/TFP中,VdF:HFP:TFP优选为1~90:95~5:0.05~20。

[0125] 在VdF/HFP/PAVE中,VdF:HFP:PAVE优选为20~90:9.95~70:0.05~20。

[0126] 在TFE/PAVE中,TFE:PAVE优选为40~70:60~30。

[0127] 此外,在PAVE是PMVE的情况下,TFE:PMVE优选为40~70:60~30。

[0128] 在TFE/PMVE/PPVE中,TFE:PMVE:PPVE优选为40~70:3~57:3~57。

[0129] 在TFE/VdF/2,3,3,3-四氟丙烯中,TFE:VdF:2,3,3,3-四氟丙烯优选为1~30:30~90:5~60。

[0130] 在VdF/PAVE中,VdF:PAVE优选为3~95:97~5。

[0131] 在VdF/2,3,3,3-四氟丙烯中,VdF:2,3,3,3-四氟丙烯优选为30~95:70~5。

[0132] 在E/HFP中,E:HFP优选为40~60:60~40。

[0133] 含氟弹性体中的氟含量优选为50~74质量%,更优选为55~70质量%。TFE/P中的氟含量优选为57~60质量%,HFP/VdF中的氟含量优选为66~71质量%,TFE/PMVE中的氟含量优选为66~70质量%。如果氟含量在上述范围的下限值以上,则成形体的耐热性和耐化学品性更优异。如果氟含量在上述范围的上限值以下,则成形体的耐冲击性更优异。

[0134] 含氟弹性体的数均分子量优选为1万~150万,更优选为2万~100万,进一步优选为2万~80万,特别优选为5万~60万。如果含氟弹性体的数均分子量在上述范围的下限值以上,则成形体的机械物性更优异。如果含氟弹性体的数均分子量在上述范围的上限值以下,则流动性高、聚芳醚酮中的分散良好、成形体的耐冲击性更优异。

[0135] 含氟弹性体的门尼粘度(ML_{1+10} , 121℃)优选为20~200,更优选为30~150,进一步优选为40~120。门尼粘度是分子量的指标,门尼粘度的值大则表示分子量大,门尼粘度的值小则表示分子量小。如果门尼粘度在上述范围内,则树脂组合物的成形加工性更优异,成形体的机械物性更优异。

[0136] 含氟弹性体可通过将1种以上的单体(m1)、根据需要使用的单体(m2)和单体(m3)中的一方或双方的1种以上聚合来制造。

[0137] 作为聚合方法,可例举乳液聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法等。从含

氟弹性共聚物的数均分子量及共聚物组成的调整容易、生产性优异的角度考虑,优选在水性介质和乳化剂的存在下将单体聚合的乳液聚合法。

[0138] 在乳液聚合法中,在水性介质、乳化剂和自由基聚合引发剂的存在下将单体聚合,得到弹性体的胶乳。在单体聚合时,可以添加pH调节剂。

[0139] (无机填料)

[0140] 对无机填料的形状无特别限定,可以是纤维状,也可以是板状或粒状(包括球状)。从机械性能和摩擦磨损性能的观点来看,优选纤维状。在要求成形体的各向同性的用途中,优选板状无机填料、粒状无机填料。对无机填料的尺寸没有特别限定。根据成形体的用途,可以使用纳米尺寸、微米尺寸、毫米尺寸的任意尺寸的无机填料。

[0141] 可以并用2种以上的无机填料。特别优选并用纤维状无机填料和粒状或片状无机填料。

[0142] 对纤维状无机填料的纤维长度没有特别限定,优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上 10mm 以下。优选其纤维长度基本上无限的连续纤维。例如,纤维状无机填料的纤维长度可为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 、 $10\sim 1000\mu\text{m}$ 或 $1\sim 10\text{mm}$ 。如果纤维状无机填料的纤维长度在上述下限值以上,则成形体的耐热性进一步提高。此外,成形体的机械物性和摩擦磨损性能也提升。如果纤维状无机填充材料的纤维长度在上述上限值以下,则容易确保成形时的流动性。

[0143] 对纤维状无机填料的直径没有特别限定,优选为 $0.001\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下。例如,纤维状无机填料可具有 $0.001\sim 1\mu\text{m}$ 、 $1\sim 5\mu\text{m}$ 或 $5\sim 30\mu\text{m}$ 的直径。

[0144] 如果纤维状无机填料的直径在上述下限值以上,则成形体的耐热性更优异。此外,成形体的机械物性和摩擦磨损性能也提升。如果纤维状无机填料的直径在上述上限值以下,则纤维状无机填料的分散性提高。

[0145] 对粒状无机填料的平均粒径没有特别限定,优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上 10mm 以下。粒状无机填料的平均粒径可以是例如 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 或 $1\text{mm}\sim 10\text{mm}$ 。如果粒状无机填料的平均粒径在上述下限值以上,则成形体的耐热性也更优异。此外,成形体的机械物性和摩擦磨损性能也提升。如果粒状无机填料的平均粒径在上述上限值以下,则容易确保成形时的流动性。

[0146] 对板状无机填料的厚度没有特别限定,优选为 1nm 以上 $100\mu\text{m}$ 以下。板状无机填料的厚度可以是例如 $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 、 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。如果板状无机填料的厚度在上述下限值以上,则成形体的耐热性更优异。此外,成形体的机械物性和摩擦磨损性能也提升。如果板状无机填料的厚度在上述上限值以下,则容易确保成形时的流动性。

[0147] 对板状无机填料的长度没有特别限定,优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下。板状无机填料的长径可为例如 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 或 $100\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 。如果板状无机填料的长径在上述下限值以上,则成形体的耐热性更优异。此外,成形体的机械物性和摩擦磨损性能也提升。如果板状无机填充剂的粒径在上述上限值以下,则容易确保成形时的流动性。

[0148] 作为无机填料,可例举例如碳纤维、石墨、石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、石膏纤维、云母、滑石、玻璃片、硅灰石、钛酸钾、硼酸铝、氮化硼、氮化铝、碳酸钙、氧化硅(二氧化硅)、氧化钛、硫酸钡、氧化锌、氢氧化铝、氢氧化镁、粘土、炭黑、无机颜料、二硫化钼、金属粉末、磁性材料、沸石等。

[0149] 其中,从成形体的耐热性更优异的观点出发,优选碳纤维、石墨、碳纳米管、玻璃纤

维,更优选玻璃纤维、碳纤维,从成形体的亮度更佳的观点出发,特别优选玻璃纤维。

[0150] 作为玻璃纤维,可例举短切纤维、磨碎纤维、具有异形截面的扁平玻璃纤维。此外,从电特性的观点来看,可以使用具有低介电常数的玻璃纤维。

[0151] 作为碳纤维,可例举PAN系碳纤维、沥青系各向同性碳纤维、沥青系各向异性碳纤维。对于碳纤维的形状,可以根据所需的物性选择短切纤维、磨碎纤维。

[0152] 还优选玻璃纤维和碳纤维等纤维状无机填料与其它无机填料并用。作为其它无机填料,可例举粒状无机填料和板状无机填料。这些其它无机填料的尺寸可以小于上述优选尺寸(例如,纳米尺寸的粒状无机填料)。作为其它无机填料,可例举炭黑和二氧化硅。作为纤维状无机填料与其它无机填料并用的具体例,可例举玻璃纤维与二氧化硅的并用、碳纤维与炭黑的并用。

[0153] 作为炭黑,可以使用用作氟橡胶填料的炭黑。可例举例如炉黑、乙炔黑、热裂解炭黑和槽法炭黑等。其中,优选炉黑。作为炉黑,可例举HAF-LS炭、HAF炭、HAF-HS炭、FEF炭、GPF炭、APF炭、SRF-LM炭、SRF-HM炭、MT炭等,优选MT炭。

[0154] 当树脂组合物包含炭黑和其它无机填料时,相对于树脂组合物,炭黑的含量优选为1~45质量%,更优选为3~20质量%。如果炭黑的含量在上述范围的下限值以上,则成形体的强度提高,可以充分得到掺合了炭黑而获得的效果。当炭黑含量在上述范围的上限值以下时,成形体的伸长率优异。当炭黑的含量在上述范围内时,成形体的强度和伸长率得到很好的平衡。

[0155] (其它成分)

[0156] 作为其它成分,可例举高分子填料、增塑剂、阻燃剂等添加剂。

[0157] 其它成分可以2种以上并用。

[0158] 作为高分子填料,可例举液晶聚合物、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯弹性体、聚芳酯、聚己内酯、苯氧基树脂、聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺610、聚酰胺46、芳族聚酰胺、聚酰胺弹性体、聚苯醚、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、聚乙烯、聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚物、丙烯酸橡胶、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-苯基马来酸酐共聚物、乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、有机硅弹性体、芳纶等。

[0159] 其中,为了进一步降低成形体的介电常数和介电损耗角正切,优选使用聚四氟乙烯。树脂组合物含有聚四氟乙烯时,相对于本发明的树脂组合物100质量%,聚四氟乙烯的含量优选为3~30质量%,更优选为5~20质量%。如果聚四氟乙烯的含量在上述上限值以下,则成形体的强度更优异。如果聚四氟乙烯的含量在上述下限值以上,则可以获得进一步提高介电特性的效果。

[0160] 作为增塑剂,可例举邻苯二甲酸酯、己二酸酯等。

[0161] 作为阻燃剂,可例举氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸镁、三氧化二锑、锑酸钠、五氧化二锑、磷腈化合物、磷酸酯(磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸甲苯基苯基酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯等)、多磷酸铵、多磷酸密胺·蜜白胺·密勒胺、红磷、钼化合物、硼酸化合物、聚四氟乙烯等。

[0162] 作为其它成分,还可例举紫外线吸收剂、光稳定剂等。作为紫外线吸收剂,包括三嗪系紫外线吸收剂、羟苯基三嗪系紫外线吸收剂、二苯甲酮系紫外线吸收剂和苯并三唑系紫外线吸收剂。特别优选苯并三唑系紫外线吸收剂。作为光稳定剂,适用受阻胺系光稳定剂。

[0163] 相对于本发明的树脂组合物100质量%,紫外线吸收剂和光稳定剂的含量分别优选为0.01~10.0质量%,更优选为0.1~5.0质量%。

[0164] (树脂组合物的制造方法)

[0165] 树脂组合物可通过将聚芳醚酮和含氟弹性体和无机填料、及根据需要使用的其它成分熔融混炼来制造。无机填料可在熔融混炼聚芳醚酮和含氟弹性体时添加,也可在熔融混炼聚芳醚酮和含氟弹性体后添加。

[0166] 在树脂组合物中还包含其它成分的情况下,其它成分可在熔融混炼聚芳醚酮和含氟弹性体时添加,也可在熔融混炼聚芳醚酮和含氟弹性体后添加。

[0167] 从制作复合物时的操作容易度的角度考虑,熔融混炼前的含氟弹性体优选为碎屑状。

[0168] 熔融混炼前的含氟弹性体的数均粒径优选在10mm以下,更优选在8mm以下,进一步优选在6mm以下。如果熔融混炼前的含氟弹性体的数均粒径在上述范围内,则熔融混炼时由螺杆来搬运的搬运性稳定。

[0169] 熔融混炼中的聚芳醚酮和含氟弹性体的体积比与树脂组合物中的聚芳醚酮和含氟弹性体的体积比相同。如果聚芳醚酮的体积的比例及含氟弹性体的体积的比例在上述的范围内,则形成为成型体时的耐热性、弯曲弹性模量、耐冲击性提升。

[0170] 作为熔融混炼装置,可例举公知的具有熔融混炼功能的装置。作为熔融混炼装置,优选可具备混炼效果高的螺杆的单轴挤出机或双轴挤出机,更优选双轴挤出机,特别优选具备混炼效果高的螺杆的双轴挤出机。作为混炼效果高的螺杆,可选择对熔融混炼对象物具有足够的混炼效果、且不会施加过度的剪切力的螺杆。作为熔融混炼装置,可例举LABO PLASTOMILL混炼机(东洋精机制作所株式会社(東洋精機製作所社)制)、KZW系列双轴混炼挤出机(TECHNOVEL公司(テクノベル社)制)。

[0171] 作为向熔融混炼装置供给聚芳醚酮和含氟弹性体的方法,可将聚芳醚酮和含氟弹性体预先混合后供给至熔融混炼装置,也可以将聚芳醚酮和含氟弹性体分别供给至熔融混炼装置。

[0172] 作为向熔融混炼装置供给无机填料的方法,优选在将聚芳醚酮和含氟弹性体熔融混炼后添加无机填料。也可以将无机填料分别与聚芳醚酮、含氟弹性体预先混合后再供给至熔融混炼装置。

[0173] 在使其它成分包含在树脂组合物中的情况下,其它成分可以在与聚芳醚酮和含氟弹性体的一方预先混合后供给至熔融混炼装置,也可以与聚芳醚酮和含氟弹性体分开地供给至熔融混炼装置。此外,其它成分也可以在将聚芳醚酮和含氟弹性体熔融混炼后添加。

[0174] 将聚芳醚酮和含氟弹性体熔融混炼时的温度(以下也记为“熔融混炼温度”)优选根据聚芳醚酮、含氟弹性体进行设定。熔融混炼温度优选为220~480℃,更优选为280~450℃,进一步优选为290~420℃,特别优选为300~400℃。

[0175] 熔融混炼聚芳醚酮和含氟弹性体时的挤出剪切速度优选根据熔融混炼温度下的

由聚芳醚酮和含氟弹性体构成的熔融混炼对象物的熔融粘度进行设定。熔融混炼中的挤出剪切速度优选为 $3\sim 2500\text{秒}^{-1}$,更优选为 $10\sim 2000\text{秒}^{-1}$,进一步优选为 $15\sim 1500\text{秒}^{-1}$ 。

[0176] 熔融混炼对象物在熔融混炼装置内的滞留时间优选为 $10\sim 290\text{秒}$,更优选为 $20\sim 240\text{秒}$,进一步优选为 $30\sim 210\text{秒}$ 。

[0177] 聚芳醚酮和含氟弹性体的熔融混炼优选以数均粒径为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 的含氟弹性体的粒子分散在聚芳醚酮中的方式来实现。通过适当调整熔融混炼温度、挤出剪切速度及熔融混炼对象物在熔融混炼装置内的滞留时间,可将数均粒径为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 的含氟弹性体的粒子分散在聚芳醚酮中。

[0178] 通过提高熔融混炼温度,含氟弹性体容易分散在聚芳醚酮中,不易残留含氟弹性体的粗大粒子。通过降低熔融混炼温度,不易促进含氟弹性体的热分解,树脂组合物的耐热性更优异,且含氟弹性体的粒径不会变得过小。

[0179] 通过提高挤出剪切速度,含氟弹性体容易分散在聚芳醚酮中,不易残留含氟弹性体的粗大粒子。通过降低挤出剪切速度,含氟弹性体的粒径不会变得过小。

[0180] 如果延长熔融混炼对象物在熔融混炼装置内的滞留时间,则含氟弹性体容易分散在聚芳醚酮中,不容易残留含氟弹性体的粗大粒子。如果缩短滞留时间,则不易促进含氟弹性体的热分解。

[0181] 熔融混炼优选在实质上不存在交联剂和交联助剂的条件下实施。在实质上不存在交联剂和交联助剂的条件下进行熔融混炼是指,在使树脂组合物中的含氟弹性体实质上不交联的条件下进行熔融混炼。树脂组合物中的含氟弹性体是否实质上交联可通过树脂组合物的弯曲弹性模量的值来确认。

[0182] 通过对包含聚芳醚酮和含氟弹性体的熔融混炼对象物进行熔融混炼而得的树脂组合物能够熔融成形,可作为成形体的材料使用。

[0183] 本发明的树脂组合物可以制成粉末状而作为涂布材料使用。作为被涂布的物品的用途,可例举国际公开第2015/182702号中记载的用途。

[0184] (作用机理)

[0185] 以上说明的本发明的树脂组合物的负载变形温度 T_0 高于比较组合物(1)的负载变形温度 T_1 ,可获得耐热性优异的成形体。

[0186] 另外,相对于聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计的含氟弹性体的体积的比例在5体积%以上,含氟弹性体的量足够。因此,可充分确保成形体的耐冲击性。

[0187] 此外,相对于聚芳醚酮的体积和含氟弹性体的体积的合计的含氟弹性体的体积的比例在45体积%以下,聚芳醚酮的量足够。因此,可充分确保成形体的弯曲弹性模量、耐热性。

[0188] 而且,本发明的树脂组合物除了聚芳醚酮和含氟弹性体以外,还包含相对于组合物为1质量%的无机填料,因此,如后述的实施例所示,可获得基于聚芳醚酮和含氟弹性体和无机填料这3种成分的协同作用效果。其结果是,成形体的弯曲弹性模量、耐热性、低温耐冲击性反而超出本领域技术人员通常的预想范围而提升。对于获得协同效果的原因不一定明确,但考虑是基于聚芳醚酮的结晶化的影响。

[0189] 因此,由本发明的树脂组合物,可获得弯曲弹性模量高、耐热性和低温耐冲击性优良的成形体。

[0190] <成形体>

[0191] 本发明的成形体是本发明的树脂组合物的成形物。本发明的成形体的形状可根据成形体的形态、用途等适当选择。

[0192] 本发明的成形体的弯曲弹性模量高、耐热性和低温耐冲击性优良，因此可用于要求这些特性的用途。

[0193] 本发明的树脂组合物包含例如玻璃纤维和二氧化硅作为无机填料时，成形体的亮度高，因此适用于重视外观的用途。聚芳醚酮原本是褐色的。因此，聚芳醚酮通常用白色颜料等增白，或着色成褐色以外的颜色后再使用。然而，使用此类着色颜料可能损害聚芳醚酮的优异物性。

[0194] 本发明的树脂组合物包含例如玻璃纤维和二氧化硅作为无机填料时，成形体的基于JIS-Z8781-4的色调测定中的L*值高，亮度高。因此，不需要进行增白和着色处理，聚芳醚酮的优异物性不易受到损害。因此，还具有可适用于重视外观的便携式电子设备的优点。

[0195] 作为本发明的成形体的形态、用途，可例举便携式电子设备的筐体(外壳)、便携式电子设备的连接构件、滑动构件、三维电路零部件、齿轮、致动器、活塞、轴承、飞机内饰材料、衬套、管(用于燃料等)、软管、罐、密封件、线材、电线(电线、电缆等)用绝缘覆盖材料、膜、片材、瓶、纤维等。

[0196] 由于便携式电子设备是手持使用的，因此食品和化妆品中所含的油、饮料、汗液和皮脂等液体很可能会附着于其上。由于本发明的成形体不易因这些附着物而变色和劣化，因此适用于便携式电子设备的用途。

[0197] 作为便携式电子设备，可例举例如移动电话、移动终端、膝上型计算机、平板计算机、收音机、相机、相机配件、手表、计算器、音乐播放器、全球定位系统接收器、手机游戏机、硬盘驱动器、移动记录设备、便携式播放设备和便携式无线电接收器。

[0198] 作为便携式电子设备的筐体的形态，可例举例如便携式电子设备的后盖、前盖、天线壳、边框及骨架。筐体可以由本发明的成形体的单一部分构成的构件，也可以是由多个部分构成的构件。这里，骨架是安装电子设备、微处理器、屏幕、键盘、小键盘、天线、电池插座等便携式电子设备的零部件的构件。

[0199] 筐体位于便携式电子设备的内部的情况下，筐体可能从便携式电子设备的外部不可见，也可能从便携式电子设备的外部部分可见。用于保护和支撑内部结构的盖子等的筐体可暴露于便携式电子设备的外部。

[0200] 作为便携式电子设备的连接部件的形态，可例举便携式电子设备的电路板、麦克风、扬声器、显示器、电池、外壳、电连接器、电子连接器、铰链、天线、开关、与开关垫间的卡扣式连接器等。连接部件可适用于移动电话、移动终端(PDA)、音乐存储设备、收听设备、便携式DVD播放器、电流计、便携式电子游戏机和便携式个人计算机(例如笔记本电脑等)等便携式电子设备。

[0201] 三维电路零部件是在成形为三维形状的树脂零部件的表面形成有电路图案的零部件，用作移动电子设备的天线零部件和车载电子设备的零部件。作为形成电路图案的方法，采用通过激光蚀刻电路图案后进行电镀的激光直接成型(LDS)法。本发明的成形体的低介电特性优异，可适用于三维电路零部件。

[0202] 作为管、软管、槽、密封件、线材的用途，可例举国际公开第2015/182702号中记载

的用途。此外,作为管、软管的用途,可例举石油、天然气、页岩油等能源资源钻探用的管。其中,优选石油钻探用管。

[0203] 作为电线用绝缘被覆材料的用途,可例举电机线圈用的电线或平角铜线、特别是混合动力汽车(HEV)和电动汽车(EV)的驱动电机中的平角导体的绝缘被覆材料。作为平角导体的绝缘被覆材料的形态,优选膜。此外,作为电线用绝缘被覆材料的用途,可例举能源资源(石油、天然气、页岩油等)钻探用的井下电缆的绝缘被覆材料等。其中,优选石油钻探用的井下电缆的绝缘被覆材料。

[0204] 作为膜、片材的用途,可例举扬声器振动膜、外伤和骨折用的平板、各种电绝缘用胶粘带等的绝缘纸(电机的绝缘纸等)、石油和天然气管道用密封带等、热固性和热塑性的复合材料成形时的脱模膜。

[0205] 当成形体为膜时,其用途优选为具有该膜的扬声器振动板、电线覆盖用膜、柔性印刷电路板、OA设备用耐热辊和其它纤维复合材料的膜含浸用膜。膜的厚度优选为1~100 μm ,更优选为2~80 μm ,进一步优选为5~50 μm 。如果膜的厚度在该范围的下限值以上,则膜的强度提高。通过膜的厚度在上述范围的上限值以下,则膜在下一步骤中的处理性优异。

[0206] 当成形体为管时,其用途优选为带有管的医用导管、线材包覆、分析仪器的配管。

[0207] 当挤出成形体为纤维时,其用途优选为防护服和各种滤器。

[0208] 作为成形方法,可例举注射成形、挤出成形、共挤出成形、吹塑成形、压缩成形、传递成形、压延成形等。

[0209] 当成形体为膜时,作为成形方法,可例举T模法、吹胀法等挤出成形法。在T模法中,可通过调整T模内的节流杆或模唇来精密地控制熔融树脂的流量及膜的厚度。在吹胀法中,通过从圆形模向挤出品内部通入空气使其膨胀以得到膜,从而可使膜的厚度均匀。

[0210] 在成形体为纤维时,作为成形法,优选熔融纺丝法这样的挤出成形法。

[0211] <复合体>

[0212] 本发明的复合体中,以上本发明的成形体与其它材料被复合化或层叠化。作为其它材料,可例举金属、玻璃、塑料、橡胶等。

[0213] 作为塑料的具体例,可例举国际公开第2015/182702号记载的塑料,可例举液晶聚合物、聚芳基酮、聚醚砜、聚苯砜、聚缩醛、聚氨酯等。作为聚酰胺,可例举聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺46、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺6/66共聚物、聚酰胺6/66/610共聚物、聚酰胺MXD6、聚酰胺6T、聚酰胺9T、聚酰胺6/6T共聚物等。

[0214] 作为其它材料,优选金属、玻璃。作为金属,优选铁、铜、不锈钢、钢、铝、镁、钛等。

[0215] 由于本发明的复合体是具有优异耐化学品性的成形体与其它材料的复合体,因此本发明的复合体适用于在制造过程中用强化学品处理的材料的用途。如树脂与金属、玻璃等的复合体被广泛用于便携式电子设备那样,本发明的成形体与金属、玻璃等其它材料的复合体适合应用于便携式电子设备。

[0216] 便携式电子设备中所使用的金属(铝、不锈钢等)和树脂的复合体通常经过阳极氧化处理以提高表面硬度和外观。阳极氧化是一种使用强化学品在金属表面形成氧化层以提高表面硬度的处理。因此,需要阳极氧化处理的金属和树脂的复合体、特别是在树脂部分具有优异的耐化学品性。由于本发明的复合体易于进行阳极氧化处理,因此适用于注重外观的便携式电子设备。

[0217] 本发明的成形体和金属的复合体的金属部分不透过电磁波,因此电波信号可穿过本发明的成形体的部分。由于本发明的成形体的低介电特性也优异,因此本发明的成形体与金属的复合体从低介电特性的观点考虑适合用于便携式电子设备。

[0218] 本发明的复合体例如可以通过使成形体与其它材料接合来制造。对接合方法没有特别限定,可以采用各种方法。

[0219] 例如,将本发明的成形体与涂有粘接剂的金属等其它材料接合的方法;向注射成形时放置在模具中的金属部件将熔融的本发明的树脂组合物注射成形的方法。

[0220] 通过注射成形与金属复合化时,本发明的成形体可以直接与金属部件复合,也可以在对金属部件的表面进行化学接合处理或对金属部件的表面进行用于形成凹凸的物理或化学处理后进行注射成形。

[0221] 作为化学接合处理,可采用涂有粘接剂的金属部件。作为通过物理加工形成凹凸的方法,可例举例如激光加工、机械加工。作为通过化学处理形成凹凸的方法,可例举例如化学蚀刻。

[0222] 通过注射成形制造的成形体和金属的复合体可以通过机械加工、切削加工制成所需的形状。

[0223] 实施例

[0224] 以下,采用实施例更详细地说明本发明,但本发明不限定于以下的实施例。例1~4、7~10、例14~18是实施例,例5、6、11~13是比较例。

[0225] (评价用注射成形体的制作)

[0226] 使用注射成形机(发那科株式会社(ファナック社)制,ROBOSHOTA-50),在筒体温度:380℃、模具温度:170℃的条件下对树脂组合物进行注射成形,得到厚度4.0mm的评价用注射成形体。

[0227] (弯曲弹性模量、弯曲强度)

[0228] 从评价用注射成形体切割出长度80mm、宽度10mm的试验片。对于试验片,使用TENSILON(A&D公司(エー・アンド・デイ社)制,RTF-1350),根据JIS K7171,以负载单元额定值10kN、支点间距离64mm、速度2mm/分钟测定了弯曲弹性模量、弯曲强度。

[0229] (悬臂梁冲击强度)

[0230] 从评价用注射成形体切割出长度80mm、宽度10mm的试验片,在试样片的高40mm的位置处形成切口。

[0231] 对于试验片,使用悬臂梁冲击试验装置(东洋精机制作所株式会社(東洋精機製作所社)制),以锤容量:2.75J、锤荷重:13.97N、从轴心到重心为止的距离:10.54cm、从轴心到击打点为止的距离:33.5cm的条件测定了悬臂梁冲击强度。测定在23℃及-40℃下实施。

[0232] (负载变形温度)

[0233] 从评价用注射成形体切割出长度80mm、宽度10mm的试验片。根据ASTM D648,使用东洋精机制作所株式会社制的HDT&VSPT TESTER,在荷重1.82MPa、升温速度2℃/分钟条件下测定达到变形量0.254mm时的温度。

[0234] (介电常数)

[0235] 使用熔融热压机对树脂组合物进行加压成形,得到厚度0.24mm的压制片。参考ASTM D2520,使用PNA-L网络分析仪(安捷伦科技有限公司(アジレントテクノロジー社)制、

N5230A)及空腔谐振器(关东电子应用开发株式会社(関東電子応用開発社)制、CP481),在温度:23℃、湿度:50%RH、频率:10GHz的条件下测定了压制片的介电常数。

[0236] (动摩擦系数)

[0237] 使用TSE公司(ティーエスイー社)制摩擦摩耗试验机FRT IIEAA,通过基于JIS K-7218的松原式摩擦测定法(圆筒型环对环)实施试验。

[0238] 室温下,以压力0.4MPa、旋转速度0.5m/秒、试验时间1小时的条件使作为对手材料的环(材料:SUS316,接触面积:2cm²)与由树脂组合物通过注射成形制得的圆筒型试验片接触。测定试验片的动摩擦系数。

[0239] (色调测定)

[0240] 对于评价用注射成形体,根据JIS-Z8781-4,使用须试验机株式会社(スガ試験機株式会社)制SM校色计算机SM-T实施色调测定,测定L*、a*、b*。

[0241] (耐化学品性)

[0242] 将各评价用注射成形体在23℃的70%硫酸溶液中分别浸渍24小时和168小时后,对各评价用注射成形体进行拉伸试验,测定拉伸强度和拉伸伸长率。

[0243] (原料)

[0244] 聚芳醚酮(A-1):PEEK(熔点:340℃、熔体流动速率:22g/10分钟、比重:1.32、大赛璐赢创公司(ダイセルエボニック社)制、VESTAKEEP 3300G)。

[0245] 含氟弹性体B-1:四氟乙烯-丙烯共聚物(熔体流动速率:11g/10分钟、比重:1.55、门尼粘度(ML₁₊₁₀,121℃):100、储能模量G'(100℃、50cpm):390、AGC株式会社制、AFLAS(注册商标)150FC)。

[0246] 无机填料(C-1):玻璃纤维(日东纺织株式会社(日東紡績)制,NE玻璃CN3DE-451)

[0247] 无机填料(C-2):玻璃纤维(日东纺织株式会社制,NE玻璃CN3DE-941)

[0248] 无机填料(C-3):碳纤维(卓尔泰克公司制,PXCA0250-83)

[0249] 高分子填料(D-1):聚四氟乙烯(AGC株式会社制L169J)

[0250] 高分子填料(D-2):聚四氟乙烯(AGC株式会社制L170JE)

[0251] 紫外线吸收剂(E-1):羟苯基三嗪(HPT)系紫外线吸收剂(巴斯夫(BASF)公司制Tinuvin479)

[0252] 光稳定剂(E-2):受阻胺系光稳定剂(HALS)(巴斯夫公司制Tinuvin PA144)

[0253] (例1~4、7~10)

[0254] 将聚芳醚酮(A-1)和含氟弹性体(B-1)和无机填料(C-1)、无机填料(C-2)或无机填料(C-3)和高分子填料(D-1)以表1、2所示的配比进行混合,并使用送料器以2.0kg/小时投入双轴混炼挤出机(TECHNOVEL公司制、KZW15TW-45HG1100、螺杆径:15mmΦ、L/D:45)的螺杆的基端。在螺杆转速:200rpm、筒体、模及模头的设定温度:C1=340℃、C2=350℃、C3=360℃、C4=370℃、C5=370℃、C6=370℃、D=350℃、H=350℃的条件下从模前端挤出股线,将挤出的股线在水槽中冷却,用造粒机进行切割,得到树脂组合物的粒料。

[0255] 表1、2所示的配比中,“体积比(体积%)”是相对于聚芳醚酮(A-1)的体积和含氟弹性体(B-1)的体积的合计的各自的体积的比例。另外,“无机填料的比(质量%)”及“高分子填料的比(质量%)”是相对于树脂组合物100质量%的各无机填料及高分子填料的比。这些内容在以下所示的其它例中同样如此。

[0256] (例5、11)

[0257] 除了未使用无机填料、聚芳醚酮(A-1)和含氟弹性体(B-1)按照表1、2所示的配比混合以外,与实施例1同样操作制得树脂组合物的粒料。这里,例5的组合物是例1~4、7的树脂组合物的比较组合物(1)。而例11的组合物是例8~10的树脂组合物的比较组合物(1)。

[0258] (例6)

[0259] 除了未使用含氟弹性体和无机填料、仅使用了聚芳醚酮(A-1)以外,与实施例1同样操作制得树脂组合物的颗粒。

[0260] (例12、13)

[0261] 除了未使用含氟弹性体、聚芳醚酮(A-1)和无机填料(C-1)或无机填料(C-2)按照表2所示的配比混合以外,与实施例1同样操作制得树脂组合物的粒料。这里,例12的组合物是例1、8的树脂组合物的比较组合物(2)。而例13的组合物是例2、7、9的树脂组合物的比较组合物(2)。

[0262] (例14~18)

[0263] 除了按照表中记载的配比以外,与例10同样操作来制造。

[0264] 例1~18中的树脂组合物的配比组成和所得的树脂组合物的物性示于以下的表1~3。

[0265] [表1]

[0266]

			例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7
配 比	体积比	聚芳醚酮 (A-1)	80	80	80	80	80	100	80
	(体积%)	含氟弹性体 (B-1)	20	20	20	20	20	—	20
	无机填料	无机填料 (C-1)	20	—	—	—	—	—	—
	的比例	无机填料 (C-2)	—	20	30	—	—	—	20
	(质量%)	无机填料 (C-3)	—	—	—	20	—	—	—
	其它成分 的比例 (质量%)	高分子填料 (D-1)	—	—	—	—	—	—	10
物 性	弯曲弹性模量 (GPa)		7.6	7.0	8.6	11.0	3	3.6	6.3
	弯曲强度 (Mpa)		190.0	190.0	195	190.0	100	152	149
	拉伸强度 (Mpa)		117.0	117.0	134	119.0	70	85	95
	悬臂梁冲击强度 (J/cm) 23℃		1.04	1.06	0.74	0.79	0.61	0.38	0.97
	悬臂梁冲击强度 (J/cm) -40℃		1.06	1.08	0.88	0.72	0.37	0.34	0.89
	负载变形温度 (℃)		290	290	290	290	152	155	280
	与比较组合物 1 的 负载变形温度之差		138	138	138	138	0	3	128
	与例 6 的负载变形温度之差		135	135	135	135	-3	0	125
	介电常数 (10GHz)		3.2	3.3	3.3	—	2.9	—	2.9
	动摩擦系数		0.3	0.28	0.3	0.31	0.5	—	—
	色调 L*		84.7	85	84	—	—	—	—
	色调 a*		-0.09	-0.09	-0.09	—	—	—	—
	色调 b*		8.7	8.8	8.8	—	—	—	—
	耐化学品性 (浸渍 24 小时后的拉伸强度 (MPa))		115	116	—	—	—	—	—
	耐化学品性 (浸渍 24 小时后的拉伸伸长率 (%))		4	5	—	—	—	—	—
	耐化学品性 (浸渍 168 小时后的拉伸强度 (MPa))		116	117	—	—	—	—	—
	耐化学品性 (浸渍 168 小时后的拉伸伸长率 (%))		4	4	—	—	—	—	—

[0267] [表2]

			例 8	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13
配 比	体积比	聚芳醚酮(A-1)	70	70	70	70	100	100
	(体积%)	含氟弹性体(B-1)	30	30	30	30	—	—
	无机填料	无机填料(C-1)	20	—	—	—	20	—
	的比例	无机填料(C-2)	—	20	30	—	—	20
	(质量%)	无机填料(C-3)	—	—	—	—	—	—
物 性	弯曲弹性模量(GPa)		5.9	6.4	8.3	2.6	6.6	6.4
	弯曲强度(Mpa)		120.0	160.0	177	75	215.0	209.0
	拉伸强度(Mpa)		90	105.0	117	60	123.0	118.0
	悬臂梁冲击强度(J/cm) 23℃		0.94	0.96	0.76	1.64	0.83	0.69
	悬臂梁冲击强度(J/cm) -40℃		0.94	1.03	0.87	0.59	0.92	0.87
	负载变形温度(℃)		275	281	290	151	254	252
	与比较组合物 1 的 负载变形温度之差		124	130	139	0	103	101
	与例 6 的负载变形温度之差		120	126	135	-4	99	97
	介电常数(10GHz)		3.1	3.1	3.1	2.86	3.4	3.4
	动摩擦系数		0.31	0.3	0.3	0.52	0.3	0.3
	色调 L*		85.9	86.1	86	—	57.7	58.1
	色调 a*		-0.09	-0.09	-0.09	—	-0.54	-0.55
	色调 b*		8	8.2	8.1	—	12.8	12.5
	耐化学品性 (浸渍 24 小时后的拉伸强度(MPa))		91	101	—	—	—	—
	耐化学品性 (浸渍 24 小时后的拉伸伸长率(%))		4	4	—	—	—	—
	耐化学品性 (浸渍 168 小时后的拉伸强度(MPa))		89	104	—	—	—	—
	耐化学品性 (浸渍 168 小时后的拉伸伸长率(%))		5	4	—	—	—	—

[0269] [表3]

			例 14	例 15	例 16	例 17	例 18
[0270]	配	体积比	聚芳醚酮(A-1)	80	80	80	80
		(体积%)	含氟弹性体(B-1)	20	20	20	20
		无机填料	无机填料(C-1)				
	比	的比例	无机填料(C-2)	30	30	30	30
		(质量%)	无机填料(C-3)				
		其它成	高分子填料(D-2)			15	30
	分	的比例	紫外线吸收剂(E-1)	0.5	1.0	0.5	
		(质量%)	光稳定剂(E-2)		0.5		
	物	色调 L*	82.1	82.8	79.2	84.6	83.5
		色调 a*	-0.3	-0.2	-0.3	0.22	0.33
		色调 b*	10.1	11.1	15.2	11	11.5

[0271] 例1~4、7的树脂组合物的负载变形温度高于例5的组合物的负载变形温度。例1~4、7的弯曲弹性模量、耐热性、低温耐冲击性优于例5的组合物。

[0272] 此外,例8~10的树脂组合物的负载变形温度高于例11的组合物的负载变形温度。例8~10的弯曲弹性模量、耐热性、低温耐冲击性优于例11的组合物。

[0273] 使用了无机填料(C-1)的例1、8的耐热性、耐冲击性优于同样使用了无机填料(C-1)的例12。

[0274] 使用了无机填料(C-2)的例2、9的耐热性、耐冲击性优于同样使用了无机填料(C-2)的例13。

[0275] 关于耐热性,根据本领域技术人员的常识预测,例1、2、8、9的树脂组合物除了聚芳醚酮(A-1)和无机填料(C-1)或(C-2)以外还含有含氟弹性体(B-1),因此其耐热性应低于由聚芳醚酮(A-1)和无机填料(C-1)或(C-2)的2种成分构成的例12、13的组合物。

[0276] 但是,例1、8的树脂组合物的负载变形温度却高于由聚芳醚酮(A-1)和无机填料(C-1)的2种成分构成的例12的组合物的负载变形温度。而且,例2、9的树脂组合物的负载变形温度也高于由聚芳醚酮(A-1)和无机填料(C-2)的2种成分构成的例13的组合物。

[0277] 从该结果可知,通过包含聚芳醚酮和含氟弹性体和无机填料的树脂组合物,可获得这3种成分的协同作用效果,成形体的耐热性反而超出本领域技术人员通常预想的范围而提高。

[0278] 关于弯曲弹性模量,根据本领域技术人员的常识预测,例1、2、9的树脂组合物除了聚芳醚酮(A-1)和无机填料(C-1)或(C-2)以外还含有含氟弹性体(B-1),因此其弯曲弹性模量应低于由聚芳醚酮(A-1)和无机填料(C-1)或(C-2)的2种成分构成的例12、13的组合物。

[0279] 但是,例1的树脂组合物的弯曲弹性模量却高于由聚芳醚酮(A-1)和无机填料(C-1)的2种成分构成的例12的组合物。而且,例2、9的树脂组合物的弯曲弹性模量也得到了与由聚芳醚酮(A-1)和无机填料(C-2)的2种成分构成的例13的组合物同等以上的结果。

[0280] 从该结果可知,通过包含聚芳醚酮和含氟弹性体和无机填料的树脂组合物,可获得这3种成分的协同作用效果,成形体的弯曲弹性模量反而超出本领域技术人员通常预想

的范围而提高。

[0281] 关于亮度,例1、2、3、8~10的亮度L*均在80以上,评价结果良好。此外,例16的亮度L*在75以上,例14、15、17、18的亮度L*均在80以上,评价结果良好。

[0282] 关于耐化学品性,例1、2、8、9的拉伸强度、拉伸伸长率的数值如表1、2所示,维持浸渍于70%硫酸溶液前的数值,由该结果可认为其耐化学品性良好。

[0283] 关于介电常数,例1~3、例8~10的介电常数低于例12、13,例7的介电常数更低。由该结果可认为低介电特性良好。

[0284] 产业上利用的可能性

[0285] 本发明的树脂组合物的成形体的弯曲弹性模量高,耐热性、低温耐冲击性优异,所以可被用于要求这些特性的用途中。

[0286] 这里引用2020年8月14日提出申请的日本专利申请2020-136980号及2020年12月9日提出申请的日本专利申请2020-204468号的说明书、权利要求书和摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。