(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2017 年 7 月 6 日 (06.07.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/114162 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 67/03 (2006.01) *C08K 5/132* (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/109985

(22) 国际申请日: 2016 年 12 月 14 日 (14.12.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201511015735.2 2015 年 12 月 30 日 (30.12.2015) CN

(71) 申请人: **金发科技股份有限公司 (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号陈志凤, Guangdong 510663 (CN)。

(72) 发明人: **李闻达 (LI, Wenda)**; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **孙华伟 (SUN, Huawei)**; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **肖中鹏 (XIAO, Zhongpeng)**; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **王鹏 (WANG, Peng)**; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **罗德彬 (LUO, Debin)**; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **许柏荣 (XU, Bairong)**; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **易庆锋 (YI, Qingfeng)**; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **周广亮 (ZHOU, Guangliang)**; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **曹民 (CAO, Min)**; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **姜苏俊 (JIANG, Sujun)**; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: **广州致信伟盛知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU WISON I.P. LAW FIRM)**; 中国广东省广州市越秀区东风东路 767 号东宝大厦 1501-02 室, Guangdong 510600 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR,

[见续页]

(54) **Title**: LIQUID CRYSTAL POLYESTER COMPOSITION

(54) **发明名称** : 一种液晶聚酯组合物

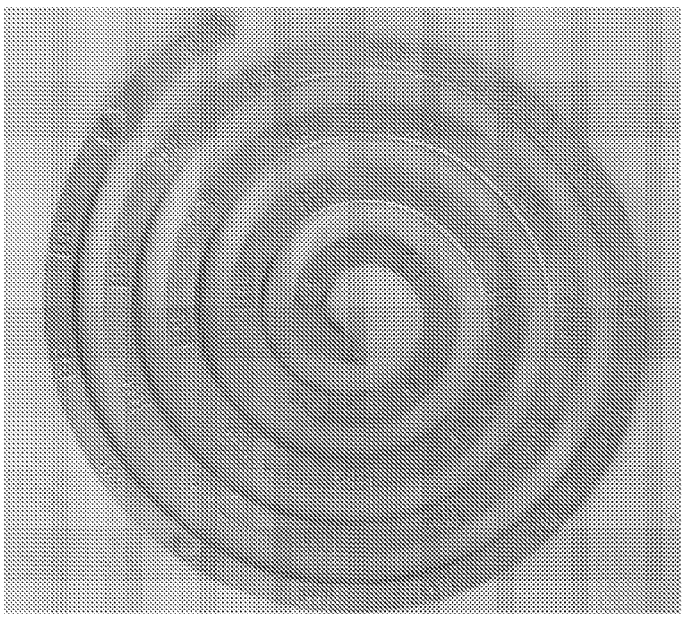


图 1

(57) **Abstract**: Disclosed is a liquid crystal polyester composition, comprising the following components in parts by weight: 100 parts of a liquid crystal polyester and 5-100 parts of a fibrous filler; and the weight content of 4-hydroxyacetophenone is 0.5 ppm to 550 ppm based on the total weight of the liquid crystal polyester composition. According to the present invention, by selecting and using 4-hydroxyacetophenone for adding to a liquid crystal polyester composition formulation in a content of 0.5 ppm to 550 ppm based on the total weight of the liquid crystal polyester composition, the heat-resistant stability of the obtained liquid crystal polyester composition at high temperatures is significantly improved unexpectedly, the liquidity thereof is also improved, and the other aspects of the performances of the liquid crystal polyester composition are not influenced.

(57) **摘要**: 本发明公开了一种液晶聚酯组合物，按重量份计，包括如下组分：液晶聚酯 100 份；纤维状填充剂 5 份-100 份；基于液晶聚酯组合物的总重量，4-羟基苯乙酮的重量含量为 0.5ppm-550ppm。本发明通过选用在液晶聚酯组合物配方中添加 4-羟基苯乙酮的含量基于液晶聚酯组合物的总重量为 0.5ppm-550ppm 时，得到的液晶聚酯组合物的高温耐热稳定性得到意想不到的显著改善，流动性也得到了提高，且不影响液晶聚酯组合物的其它方面性能。

WO 2017/114162 A1

IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) **指定国** (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种液晶聚酯组合物

技术领域

本发明涉及高分子材料领域，特别涉及一种液晶聚酯组合物。

背景技术

液晶聚酯（LCP）作为一种特种工程类材料，与通用树脂相比，具有较高的熔点和高耐热稳定性，然而液晶聚酯仍然存在着在高温下加工时热分解或因受外力热剪切而分子链断链，导致各方面性能下降的现象。为了改善液晶聚酯的耐热稳定性，本领域专业人员做了许多尝试。

US5397502 公开了一种耐热稳定性改善的液晶聚合物组合物，组合物包含 15~3000ppm 的碱金属或 50~3000ppm 的镁或钙；液晶聚合物含有对羟基苯甲酸、对苯二酚、联苯二酚、对苯二甲酸、2，6-萘二甲酸和联苯二甲酸重复单元。金属物质的引入提高了组合物的熔点及热变形温度，使耐热性得到改善。然而专利中提到使液晶聚合物与功能性化合物在高温下接触并持续足够长的时间使得其熔体粘度下降至少 10%。本领域专业技术人员所公知，液晶树脂长时间在高于其熔融温度下处理，由于热分解会会导致熔体粘度和分子量的降低，由此带来的还有力学性能的下降，以及副反应的发生，这可能会增大树脂起泡的风险。

CN1408816 公开了一种热稳定性改善且焊接过程中不产生气泡的液晶聚酯树脂组合物，其是通过向 100 重量份液晶聚酯中加入 0.01-0.2 重量份亚磷酸酯化合物来实现的。但是该专利并未提及其流动性是否有改善。

到目前为止，关于在液晶聚酯组合物中添加 4-羟基苯乙酮对所述液晶聚酯组合物的流动性、高温耐热稳定性的影响未见报道。

本发明人经过大量实验惊讶地发现，选用在液晶聚酯组合物配方中添加 4-羟基苯乙酮的含量基于液晶聚酯组合物的总重量为 0.5ppm-550ppm 时，得到的液晶聚酯组合物的高温耐热稳定性得到意想不到的显著改善，流动性也得到了提高，且不影响液晶聚酯组合物的其它方面性能。

发明内容

为了克服现有技术的缺点与不足，本发明的首要目的在于提供一种高温耐热稳定性得到显著改善，流动性提高，且不影响其它方面性能的液晶聚酯组合物。

本发明是通过如下技术方案实现的：

一种液晶聚酯组合物，按重量份计，包括如下组分：

液晶聚酯 100 份；

纤维状填充剂 5 份-100 份；

基于液晶聚酯组合物的总重量，4-羟基苯乙酮的重量含量为0.5ppm-550ppm。

优选地，基于液晶聚酯组合物的总重量，4-羟基苯乙酮的重量含量优选为1ppm-350ppm，更优选为 2ppm-150ppm。

其中，4-羟基苯乙酮的重量含量的测试方法：取 500mg 液晶聚酯组合物样品加入 25ml 容量瓶中，加入 2.5ml 浓度为 5mol/L 的 $NaOH/CH_3OH$ 混合溶液，并加入 10ml 除水二甲基亚砜；在 60℃的温度下保持氮气氛围，对容量瓶进行震荡 24h 以上，待样品中的液晶树脂水解完全后，加水溶解水解形成的芳族单体盐，并用盐酸中和过量的碱，冷冻干燥所得样品，该样品为液晶聚酯完全水解物与组合物中无机填料的混合物；将水解后的样品溶于丙酮中，采用美国安捷伦公司 1260 型高效液相色谱仪，测试样品中的 4-羟基苯乙酮；并采用外标法对水解样品中的 4-羟基苯乙酮进行定量。

而当在液晶聚酯组合物配方中添加 4-羟基苯乙酮的重量含量超过 550ppm，会使得液晶聚酯组合物的力学性能下降。

其中，所述液晶聚酯组合物的熔点为 150℃-400℃；所述熔点的测试方法为：通过 NETZSCH 公司 DSC 200 F3 型差示扫描量热仪 DSC，在从室温开始以 20℃/分钟的升温条件测试，观测到吸热峰温度 T_{m1} 后，在比 T_{m1} 高 20℃的温度下保持 5 分钟，然后在 20℃/分钟的降温条件下冷却至室温，然后再次以 20℃/分钟的升温条件进行测定，此时观测到的吸热峰温度 T_{m2} 即为液晶聚酯组合物的熔点。

其中，所述液晶聚酯，按摩尔百分比计，包含如下重复单元：

衍生自芳香族羟基羧酸的重复单元 30mol%-100mol%；

衍生自芳香族二醇的重复单元 0mol%-35mol%；

衍生自芳香族二羧酸的重复单元 0mol%-35mol%。

优选地，所述液晶聚酯，按摩尔百分比计，包括如下重复单元：

衍生自芳香族羟基羧酸的重复单元　　50mol%-100mol%；

衍生自芳香族二醇的重复单元　　0mol%-25mol%；

衍生自芳香族二羧酸的重复单元　　0mol%-25mol%。

其中，所述衍生自芳香族羟基羧酸的重复单元选自衍生自 4-羟基苯甲酸的重复单元和/或 2-羟基-6-萘甲酸的重复单元；所述衍生自芳香族二醇的重复单元选自对苯二酚的重复单元和/或 4,4’-二羟基联苯的重复单元；所述衍生自芳香族二羧酸的重复单元选自对苯二甲酸的重复单元、间苯二甲酸的重复单元、2,6-萘二甲酸的重复单元中一种或几种。

上述液晶聚酯的制备方法，可以采用本领域技术人员熟知的标准缩聚技术方法，包括如下步骤：

在装配有搅拌器、温度计、氮气导入管和回流冷凝装置的反应釜中按照配比分别加入衍生自芳香族羟基羧酸的重复单元、衍生自芳香族二醇的重复单元和衍生自芳香族二羧酸的重复单元，并加入一定比例的醋酸酐为酰化剂；然后将氮气通入反应釜中进行置换；开动搅拌，在氮气流中将反应混合物由室温加热到 140℃-160℃，在此温度下回流 1 小时-3 小时；此后继续升温，将混合物经 2 小时-4 小时从 140℃-160℃加热到 300℃-350℃，在此过程中蒸出未反应的醋酸酐和副反应产物醋酸；终缩聚阶段，对反应体系进行减压，并通过观察扭矩升高作为反应结束的终点判断；此时将熔体状态的预聚物经放料口排出，并冷却至室温；进一步将预聚物转移至固相聚合装置，经 5 小时-7 小时将温度由室温升高至 260℃-280℃，在此温度下保温 9 小时-11 小时进行固相聚合反应；反应结束后将产物导出，从而得到液晶聚酯。

其中，所述纤维状填充剂选自玻璃纤维、石棉纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅-氧化铝纤维、钛酸钾纤维、碳或石墨纤维、金属纤维中的一种或几种；优选为玻璃纤维。

优选地，所述玻璃纤维的平均纤维直径为 3 微米-30 微米，平均长径比大于等于 5，平均纤维长度为 50 微米-1500 微米。

当添加纤维状填充剂，相对于液晶聚酯 100 重量份，添加超过 100 份以上的纤维状填充剂，液晶聚酯组合物的机械强度可能降低。添加纤维状填充剂的方法不特别限制，并且可以列举在本领域中公知的方法。

此外，除了上述组分以外，可以以不损害本发明目的的量向本发明中使用的液晶聚酯组合物中加入公知的各种添加剂；各种添加剂可以选自填料、增塑剂、稳定剂、着色剂、润滑剂、脱模剂、抗氧剂中的一种或几种。

为了改善机械强度，可以在根据本发明的液晶聚酯组合物中混入颗粒、薄片等形式的无机或有机填料。

颗粒状填料的实例包括硅酸盐如硅酸钙、硅酸铝、滑石、粘土、硅藻土、硅灰石、各种金属粉末如氧化铁、氧化钛、氧化锌、三氧化锑、氧化铝和硫酸钙、炭黑、石墨、二氧化硅、石英砂、玻璃珠、研磨的玻璃空心微珠和玻璃粉末。

薄片填料的实例包括云母、玻璃薄片和各种金属箔。其他有机填料包括例如芳香族聚酯、芳香族聚酰亚胺、聚酰胺等制成的耐热高强度纤维。

根据需要，这些填料可以用通常已知的表面处理剂进行表面处理。

合适的增塑剂为邻苯二甲酸酯。

合适的稳定剂包括有机亚磷酸酯，如亚磷酸三苯酯，亚磷酸三-（2,6-二甲基苯基）酯，亚磷酸三-壬基苯基酯，二甲基苯膦酸酯，磷酸三甲酯等，有机亚磷酸酯，烷基化的一元酚或者多元酚，多元酚和二烯的烷基化反应产物，对甲酚或者二环戊二烯的丁基化反应产物，烷基化的氢醌类，羟基化的硫代二苯基醚类，亚烷基-双酚，苄基化合物，多元醇酯类，苯并三唑类，二苯甲酮类的一种或者多种组合。

合适的脱模剂包括硬脂酸金属盐类，硬脂酸烷基酯类，硬脂酸季戊四醇酯类，石蜡，褐煤蜡等等。

合适的着色剂包括各种颜料，染料，如无机颜料的金属氧化物和混合金属氧化物的氧化锌，氧化钛，氧化铁，硫化物如硫化锌等；铝酸盐，硅酸盐，铬酸盐，铁酸盐等，炭黑，群青；有机颜料如偶氮类，重氮类，蒽醌类、酞菁、喹啉类，萘，酮，嗪类等等。

合适的润滑剂包括高级脂肪酸、高级脂肪酯、高级脂肪酸的金属盐等。

合适的抗氧剂包括有机亚磷酸酯，烷基化的一元酚或者多元酚，多元酚和二烯的烷基化反应产物，对甲酚或者二环戊二烯的丁基化反应产物，烷基化的氢醌类，羟基化的硫代二苯基醚类，亚烷基-双酚，苄基化合物，多元醇酯类等。

各种添加剂不限于上述几种，可任选含有对液晶聚酯的热稳定性和物理性质无害的其它种类组分以及热塑性组合物中常见的其它物质，如一种或多种的聚丙

烯、聚酰胺、聚酯、聚苯硫醚、聚醚酮、聚碳酸酯、聚醚砜、聚苯基醚及其改性物质，热塑性树脂如聚醚酰亚胺，热固性树脂如酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂和氰化物树脂。

根据本发明的液晶聚酯经过本领域公知的熔体模塑成型方法例如挤出成型、注射成型、压制成型和吹塑成型均可加工成液晶聚酯组合物。

其中，通过挤出成型工艺得到的液晶聚酯组合物，具体步骤如下：按照配比将液晶聚酯、填充剂、4-羟基苯乙酮和/或各种添加剂用高速混合机混合均匀后，加入双螺杆挤出机，在 280RPM-320RPM 的螺杆转速下熔融混合，螺筒温度为290℃-355℃，挤出，冷却、切粒，即得液晶聚酯组合物。

本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

本发明通过选用在液晶聚酯组合物配方中添加 4-羟基苯乙酮的含量基于液晶聚酯组合物的总重量为 0.5ppm-550ppm 时，得到的液晶聚酯组合物的高温耐热稳定性得到意想不到的显著改善，流动性也得到了提高，且不影响液晶聚酯组合物的其它方面性能。

附图说明

图 1 为使用宽 5mm、厚 1mm 螺旋状成型模具，将液晶聚酯填充成型的成型品示意图。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本发明，以下实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制。

所述 4-羟基苯乙酮的重量含量的测试方法：取 500mg 液晶聚酯组合物样品加入 25ml 容量瓶中，加入 2.5ml 浓度为 5mol/L 的 NaOH/CH_3OH 混合溶液，并加入 10ml 除水二甲基亚砜；在 60℃的温度下保持氮气氛围，对容量瓶进行震荡 24h 以上，待样品中的液晶树脂水解完全后，加水溶解水解形成的芳族单体盐，并用盐酸中和过量的碱，冷冻干燥所得样品，该样品为液晶聚酯完全水解物与组合物中无机填料的混合物；将水解后的样品溶于丙酮中，采用美国安捷伦公司 1260 型高效液相色谱仪，测试样品中的 4-羟基苯乙酮；并采用外标法对水解样品中的 4-羟基苯乙酮进行定量。

所述液晶聚酯组合物的熔融粘度的测试方法：采用 Dynisco LCR7000 型毛细管流变仪对液晶聚酯组合物进行测试，测试温度为液晶聚酯组合物熔点+20℃，

剪切速率为 1000 秒$^{-1}$，使用内径 1mm，长度 40mm 的口模测量。

所述液晶聚酯组合物的熔点的测试方法：通过 NETZSCH 公司 DSC 200 F3 型差示扫描量热仪（DSC），在从室温开始以 20℃/分钟的升温条件测试，观测到吸热峰温度 T_{m1} 后，在比 T_{m1} 高 20℃的温度下保持 5 分钟，然后在 20℃/分钟的降温条件下冷却至室温，然后再次以 20℃/分钟的升温条件进行测定，此时观测到的吸热峰温度 T_{m2} 为液晶聚酯组合物的熔点。

所述液晶聚酯组合物的比容对数粘度的测试方法：将液晶聚酯组合物溶解于五氟苯酚中，制成浓度为 0.01 g/mL 的溶液，测试温度为 60℃，采用内径为 0.7 mm 的乌氏粘度计测量；并由公式：比容对数粘度=[ln(ηr)]/C 计算得到，其中 ηr 为相对粘度（t 溶液/t 溶剂），C 为溶液浓度。

所述液晶聚酯组合物的流动性的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥 4 小时后，加入注射成型机，料筒温度设定为比液晶聚酯组合物的熔点高 20℃，模具温度设为 120℃，在 3MPa 注射压力和 50mm/s 的注射速率下，使用宽 5mm、厚 1mm 螺旋状成型模具，将液晶聚酯组合物填充成型，如图 1 所示；测定成型品的长度，即为熔体流动长度，流动长度越长则说明液晶聚酯组合物的流动性越优异。

所述液晶聚酯组合物的高温耐热稳定性的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥 4 小时后，加入 HAAKE Polylab OS 型密炼仪进行密炼，密炼温度比液晶聚酯组合物的熔点高 20℃，转子的转速为 50 rpm，密炼时间为 1 小时；密炼完成后，将熔融的液晶聚酯组合物从密炼机内取出，并冷却到室温；同一样品在密炼前与密炼后均取样进行熔融粘度和比容对数粘度的测试，并进行比较分析；由于密炼是在液晶聚酯组合物熔融温度之上进行，此时将有热分解反应发生；且密炼仪转子的旋转对聚合物熔体的分子链有剪切作用，通常会伴随分子量的降低。因此比较密炼前后熔融粘度和比容对数粘度的变化，可以较直观的反映液晶聚酯组合物在高温下的高温耐热稳定性，粘度降低值较小，代表高温耐热稳定性较好。

本发明中使用的液晶聚酯含有的重复单元对应的单体的名称和缩写分别如下：

对羟基苯甲酸（HBA）；

4,4’-二羟基联苯（BP）；

对苯二甲酸（TA）；

间苯二甲酸（IA）；

2-羟基-6-萘甲酸（HNA）；

对苯二酚 （HQ）；

2,6-萘二甲酸（NDA）；

本发明中使用的 4-羟基苯乙酮：阿拉丁试剂（上海）有限公司；

本发明中使用的玻璃纤维：牌号 ECS309A-3，重庆国际复合材料有限公司。

实施例 A1-A4：液晶聚酯的制备

在装配有搅拌器、温度计、氮气导入管和回流冷凝装置的反应釜中按照配比分别加入衍生自芳香族羟基羧酸的重复单元、衍生自芳香族二醇的重复单元和衍生自芳香族二羧酸的重复单元，并加入一定比例的醋酸酐为酰化剂；然后将氮气通入反应釜中进行置换；开动搅拌，在氮气流中将反应混合物由室温加热到 140℃-160℃，在此温度下回流 1 小时-3 小时；此后继续升温，将混合物经 2 小时-4 小时从 140℃-160℃加热到 300℃-350℃，在此过程中蒸出未反应的醋酸酐和副反应产物醋酸；终缩聚阶段，对反应体系进行减压，并通过观察扭矩升高作为反应结束的终点判断；此时将熔体状态的预聚物经放料口排出，并冷却至室温；进一步将预聚物转移至固相聚合装置，经 5 小时-7 小时将温度由室温升高至 260℃-280℃，在此温度下保温 9 小时-11 小时进行固相聚合反应；反应结束后将产物导出，从而得到液晶聚酯。

表 1 实施例 A1-A4 的具体配比及其测试性能结果

	实施例 A1	实施例 A2	实施例 A3	实施例 A4
HBA（mol%）	60	2	34	75
HNA（mol%）		48		25
BP（mol%）	20	25		
HQ（mol%）			33	
TA（mol%）	15	25	3	
IA（mol%）	5			
NDA（mol%）			30	

实施例 1-12 及对比例 1-6：液晶聚酯组合物的制备

按表 2 的配比将由实施例 A1-A4 制备所得液晶聚酯、纤维状填充剂、4-羟基苯乙酮和/或各种添加剂用高速混合机混合均匀后，加入双螺杆挤出机，在 280RPM-320RPM 的螺杆转速下熔融混合，螺筒温度为 290℃-355℃，挤出，冷却、切粒，即得液晶聚酯组合物。所得液晶聚酯组合物的熔点、流动长度、熔融粘度和比容对数粘度列于表 2 中。

表 2

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
液晶聚酯（重量份）		实施例 A1	实施例 A1	实施例 A1	实施例 A2	实施例 A2	实施例 A2	实施例 A3	实施例 A3	实施例 A3	实施例 A4	实施例 A4	实施例 A4
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
玻璃纤维	含量（重量份）	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	平均纤维直径（微米）	10	3	25	14	18	30	19	23	7	9	12	16
	平均长径比	5	8	7	9		6	12	11	13	15	10	12
	平均纤维长度（微米）	60	100	140	230	280	327	439	1000	1200	1500	658	842
4-羟基苯乙酮（ppm）		400	200	60	150	350	550	1	2	0.5	450	280	10
熔点(℃)		355	355	355	350	349	348	352	353	352	281	281	282
流动长度(mm)		499	506	510	506	498	491	457	461	455	519	521	525
熔融粘度 (Pa · s)	密炼前	26	26	26	22	22	22	45	45	46	19	19	19
	密炼后	24	25	26	22	21	20	41	42	41	16	18	19
比容对数粘度 (dl/g)	密炼前	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.6	4.6	4.6	4.2	4.2	4.2
	密炼后	4.7	4.9	5.0	3.9	3.8	3.6	4.3	4.5	4.2	4.0	4.1	4.2

续表 2

		对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	对比例5	对比例6
液晶聚酯		实施例A1	实施例A2	实施例A3	实施例A4	实施例A1	实施例A2
		100	100	100	100	100	100
玻璃纤维	含量（重量份）	30	30	30	30	30	30
	平均纤维直径（微米）	11	4	23	15	11	5
	平均长径比	6	7	8	10	6	9
	平均纤维长度（微米）	65	105	144	233	62	107
4-羟基苯乙酮（ppm）		0	0	0	0	600	730
熔点(℃)		353	348	351	279	353	348
流动长度(mm)		476	488	425	487	478	488
熔融粘度(Pa·s)	密炼前	30	26	58	29	30	26
	密炼后	23	19	26	15	23	19
比容对数粘度(dl/g)	密炼前	5.0	4.0	4.5	4.2	5.0	4.0
	密炼后	4.3	3.3	3.7	3.7	4.4	3.3

从表 2 的实施例 1-12 及对比例 1-6 的比较可以看出，本发明通过选用在液晶聚酯组合物配方中添加 4-羟基苯乙酮的含量基于液晶聚酯组合物的总重量为 0.5ppm-550ppm 时，得到的液晶聚酯组合物的高温耐热稳定性得到意想不到的显著改善，流动性也得到了提高。

权 利 要 求 书

1、一种液晶聚酯组合物，按重量份计，包括如下组分：

液晶聚酯 100 份；

纤维状填充剂 5 份-100 份；

基于液晶聚酯组合物的总重量，4-羟基苯乙酮的重量含量为 0.5ppm-550ppm。

2、根据权利要求 1 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，4-羟基苯乙酮的重量含量的测试方法：取 500mg 液晶聚酯组合物样品加入 25ml 容量瓶中，加入 2.5ml 浓度为 5mol/L 的 $NaOH/CH_3OH$ 混合溶液，并加入 10ml 除水二甲基亚砜；在 60℃的温度下保持氮气氛围，对容量瓶进行震荡 24h 以上，待样品中的液晶树脂水解完全后，加水溶解水解形成的芳族单体盐，并用盐酸中和过量的碱，冷冻干燥所得样品，该样品为液晶聚酯完全水解物与组合物中无机填料的混合物；将水解后的样品溶于丙酮中，采用美国安捷伦公司 1260 型高效液相色谱仪，测试样品中的 4-羟基苯乙酮；并采用外标法对水解样品中的 4-羟基苯乙酮进行定量。

3、根据权利要求 1 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，基于液晶聚酯组合物的总重量，4-羟基苯乙酮的重量含量优选为 1ppm-350ppm，更优选为 2ppm-150ppm。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，所述液晶聚酯组合物的熔点为 150℃-400℃；所述熔点的测试方法为：通过 NETZSCH 公司 DSC 200 F3 型差示扫描量热仪 DSC，在从室温开始以 20℃/分钟的升温条件测试，观测到吸热峰温度 T_{m1} 后，在比 T_{m1} 高 20℃的温度下保持 5 分钟，然后在 20℃/分钟的降温条件下冷却至室温，然后再次以 20℃/分钟的升温条件进行测定，此时观测到的吸热峰温度 T_{m2} 即为液晶聚酯组合物的熔点。

5、根据权利要求 1 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，所述液晶聚酯，按摩尔百分比计，包含如下重复单元：

衍生自芳香族羟基羧酸的重复单元 30mol%-100mol%；

衍生自芳香族二醇的重复单元 0mol%-35mol%；

衍生自芳香族二羧酸的重复单元 0mol%-35mol%。

6、根据权利要求 5 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，所述液晶聚酯，按摩

尔百分比计，包括如下重复单元：

衍生自芳香族羟基羧酸的重复单元 50mol%-100mol%；

衍生自芳香族二醇的重复单元 0mol%-25mol%；

衍生自芳香族二羧酸的重复单元 0mol%-25mol%。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，所述衍生自芳香族羟基羧酸的重复单元选自衍生自 4-羟基苯甲酸的重复单元和/或 2-羟基-6-萘甲酸的重复单元；所述衍生自芳香族二醇的重复单元选自对苯二酚的重复单元和/或 4,4’-二羟基联苯的重复单元；所述衍生自芳香族二羧酸的重复单元选自对苯二甲酸的重复单元、间苯二甲酸的重复单元、2,6-萘二甲酸的重复单元中一种或几种。

8、根据权利要求 1 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，所述纤维状填充剂选自玻璃纤维、石棉纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅-氧化铝纤维、钛酸钾纤维、碳或石墨纤维、金属纤维中的一种或几种；优选为玻璃纤维。

9、根据权利要求 8 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，所述玻璃纤维的平均纤维直径为 3 微米-30 微米，平均长径比大于等于 5，平均纤维长度为 50 微米-1500 微米。

10、根据权利要求 1 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，还包含各种添加剂；所述各种添加剂选自填料、增塑剂、稳定剂、着色剂、润滑剂、脱模剂、抗氧剂中的一种或几种。

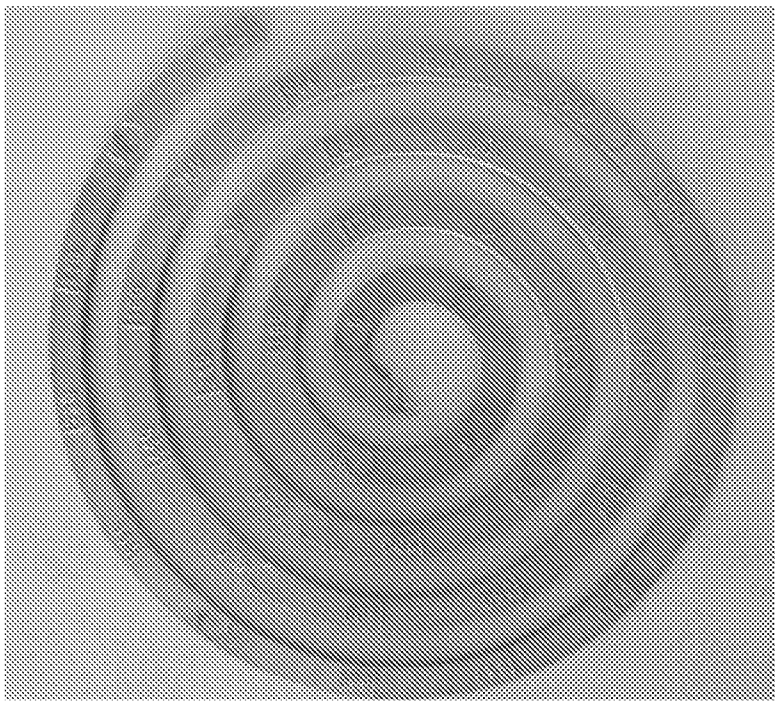


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/109985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/03 (2006.01) i; C08K 7/14 (2006.01) i; C08K 5/132 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08L 67; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; CNABS; CNKI; DWPI; EPODOC: polyester, liquid crystal+, fluid +, flow+, +fiber, +fibre, hydr0xyl+, +acetophenone, acetyl benzene, phenylethylketone, +phenol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105566868 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 May 2016 (11.05.2016) claims 1-10	1-10
PX	CN 105504714 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 April 2016 (20.04.2016) claims 1-11	1-10
PX	CN 105585828 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 May 2016 (18.05.2016) claims 1-11	1-10
PX	CN 105504247 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 April 2016 (20.04.2016) claims 1-12	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 March 2017	21 March 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Kaiyang Telephone No. (86-10) 62084429

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/109985

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105542136 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 May 2016 (04.05.2016) claims 1-12	1-10
Y	CN 104725619 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 June 2015 (24.06.2015) description, paragraphs [0011]-[0028]	1-10
Y	CN 102352259 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.; SHANGHAI KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 15 February 2012 (15.02.2012) claims 1-10	1-10
Y	CN 101007950 A (UENO SEIYAKU OYO KENKYUJO K.K.) 01 August 2007 (01.08.2007) claims 1-10	1-10
Y	CN 102471532 A (RHODIA OPERATIONS SAS) 23 May 2012 (23.05.2012) description, paragraphs [0004]-[0024]	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/109985

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105566868 A	11 May 2016	None	
CN 105504714 A	20 April 2016	None	
CN 105585828 A	18 May 2016	None	
CN 105504247 A	20 April 2016	None	
CN 105542136 A	04 May 2016	None	
CN 104725619 A	24 June 2015	None	
CN 102352259 A	15 February 2012	CN 102352259 B	23 October 2013
CN 101007950 A	01 August 2007	TW I379889 B	21 December 2012
		EP 1686144 A1	02 August 2006
		SG 124413 A1	30 August 2006
		DE 602006002041 D1	18 September 2008
		JP 2006206824 A	10 August 2006
		US 2006186375 A1	24 August 2006
		JP 4625340 B2	02 February 2011
		KR 101171815 B1	13 August 2012
		US 7393467 B2	01 July 2008
		KR 20060088067 A	03 August 2006
		TW 200632074 A	16 September 2006
		EP 1686144 B1	06 August 2008
		CN 101007950 B	03 August 2011
		AT 403688 T	15 August 2008
CN 102471532 A	23 May 2012	EP 2449017 A1	09 May 2012
		US 8980996 B2	17 March 2015
		FR 2947278 B1	22 June 2012
		US 2012108763 A1	03 May 2012
		WO 2011000735 A1	06 January 2011
		FR 2947278 A1	31 December 2010

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2016/109985

A. 主题的分类

C08L 67/03(2006.01)i；C08K 7/14(2006.01)i；C08K 5/132(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08L；C08L67；C08K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT;CNABS;CNKI;DWPI;EPODOC：液晶，聚酯，流动，羟基苯乙酮，酚，纤维，POLYESTER, LIQUID CRYSTAL+， FLUID +，FLOW+， +FIBER，+FIBRE，HYDROXYL+， +ACETOPHENONE, ACETYL BENZENE, PHENYLETHYLKETONE，+PHENOL

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105566868 A (金发科技股份有限公司) 2016年 5月 11日 (2016-05-11) 权利要求1-10	1-10
PX	CN 105504714 A (金发科技股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016-04-20) 权利要求1-11	1-10
PX	CN 105585828 A (金发科技股份有限公司) 2016年 5月 18日 (2016-05-18) 权利要求1-11	1-10
PX	CN 105504247 A (金发科技股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016-04-20) 权利要求1-12	1-10
PX	CN 105542136 A (金发科技股份有限公司) 2016年 5月 4日 (2016-05-04) 权利要求1-12	1-10
Y	CN 104725619 A (金发科技股份有限公司) 2015年 6月 24日 (2015-06-24) 说明书第0011-0028段	1-10
Y	CN 102352259 A (金发科技股份有限公司 上海金发科技发展有限公司) 2012年 2月 15日 (2012-02-15) 权利要求1-10	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2017年 3月 10日	2017年 3月 21日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 李开扬 电话号码 (86-10)62084429

表 PCT/ISA/210 （第2页） (2009年7月)

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101007950 A (株式会社上野制药应用研究所) 2007年 8月 1日 (2007 - 08 - 01) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 102471532 A (罗地亚经营管理公司) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第4-24段	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/109985

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	105566868	A	2016年 5月 11日	无			
CN	105504714	A	2016年 4月 20日	无			
CN	105585828	A	2016年 5月 18日	无			
CN	105504247	A	2016年 4月 20日	无			
CN	105542136	A	2016年 5月 4日	无			
CN	104725619	A	2015年 6月 24日	无			
CN	102352259	A	2012年 2月 15日	CN	102352259	B	2013年 10月 23日
CN	101007950	A	2007年 8月 1日	TW	I379889	B	2012年 12月 21日
				EP	1686144	A1	2006年 8月 2日
				SG	124413	A1	2006年 8月 30日
				DE	602006002041	D1	2008年 9月 18日
				JP	2006206824	A	2006年 8月 10日
				US	2006186375	A1	2006年 8月 24日
				JP	4625340	B2	2011年 2月 2日
				KR	101171815	B1	2012年 8月 13日
				US	7393467	B2	2008年 7月 1日
				KR	20060088067	A	2006年 8月 3日
				TW	200632074	A	2006年 9月 16日
				EP	1686144	B1	2008年 8月 6日
				CN	101007950	B	2011年 8月 3日
				AT	403688	T	2008年 8月 15日
CN	102471532	A	2012年 5月 23日	EP	2449017	A1	2012年 5月 9日
				US	8980996	B2	2015年 3月 17日
				FR	2947278	B1	2012年 6月 22日
				US	2012108763	A1	2012年 5月 3日
				WO	2011000735	A1	2011年 1月 6日
				FR	2947278	A1	2010年 12月 31日