

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08K 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380106074.3

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100482724C

[22] 申请日 2003.12.16

[21] 申请号 200380106074.3

[30] 优先权

[32] 2002.12.18 [33] US [31] 60/434,261

[86] 国际申请 PCT/US2003/040243 2003.12.16

[87] 国际公布 WO2004/058916 英 2004.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.14

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·S·布卢姆

[56] 参考文献

CN1366532A 2002.8.28

EP0271326A 1988.6.15

CN1377937A 2002.11.6

EP0406941A 1991.1.9

审查员 相 欣

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

耐磨性高温液晶聚合物

[57] 摘要

一种高温液晶聚酯(LCP)组合物, 和自其制造的制品, 提供在 PVs(压力×速度)至少 1.75MPa-m/s(50,000psi-fpm)下“良好”至“优良”的耐磨性。高温 LCP 是基质材料, 含有润滑性填料和具有至少 320℃的起始熔融温度。

1. 一种组合物，包含作为基质材料的、起始熔融温度 320℃ 以上的、含有至少两种润滑性填料的液晶聚酯 (LCP)，其中所述组合物起始熔融温度为至少 320℃，在至少 1.75 MPa·m/s 的压力×速度条件下具有耐磨性，其中所述液晶聚酯物料具有衍生自 4-羟基苯甲酸，4,4'-联苯酚，对苯二甲酸，以及 2,6-萘二羧酸和间苯二甲酸之一或两者的重复单元，且其中第一种填料是石墨，第二种填料是碳纤维。

2. 按照权利要求 1 的组合物，其中所述液晶聚酯占 45~95 wt%。

3. 按照权利要求 1 的组合物，进一步包括选自含氟聚合物、二硫化钼、粘土、云母、滑石、氧化锌、碳化钨、硅氧烷、炭黑、粒状聚酰亚胺、氮化硼、芳族聚酰胺、钛酸钾、钛酸钡、聚四氟乙烯 (PTFE) 以及其组合的填料。

4. 按照权利要求 1 的组合物，其中所述填料包括 1~20 wt% 的第一种填料和 1~30 wt% 的第二种填料。

5. 按照权利要求 1 或 4 的组合物，还包含第三种填料，所述第三种填料占 1~20 wt%。

6. 按照权利要求 5 的组合物，其中所述第三种填料是云母。

7. 按照权利要求 5 的组合物，还包含第四种填料，其中所述第四种填料占 0~15 wt%。

8. 按照权利要求 7 的组合物，其中所述第四种填料是粒状聚酰亚胺。

9. 按照权利要求 1 的组合物，其中所述液晶聚酯物料占 65 wt%，含有四种填料，其中所述填料占：(A) 10 wt% 石墨，(B) 10 wt % 碳纤维，(C) 5 wt% 云母，和 (D) 10 wt% 粒状聚酰亚胺。

10. 一种自按照权利要求 1~9 之一的组合物制造的制品。

耐磨性高温液晶聚合物

技术领域

本发明涉及一种聚酯组合物和具有高耐磨性的制品。更具体地说，本发明涉及具有良好至优良耐磨性的、含有润滑性填料的高温液晶聚合物（LCPs）。

背景技术

液晶聚合物（LCPs）用于包括模塑用树脂的种种用途。LCPs 有种种用途的原因在于：它们具有理想的（综合）性能，这些性能乃是其它聚合物不能相比的。许多 LCPs 具有良好的有用的高温性能，例如从 250℃~约 320℃。一些 LCPs 在较高温度下是有用的，已申请专利保护，但是其常常有其它缺点，例如加工性差、形稳性差和/或在其熔融加工和/或应用温度下热稳定性差。因此，具有改善的高温性能如形稳性的 LCPs 乃是令人感兴趣的。因此，理想的是，拥有在高 PVs（压力×速度）下具有良好至优良耐磨性的高温 LCPs。

如下公开内容会与本发明种种方面有关，可以简要概述如下：

授予 George 等的 US Pat. No 5,789,523 公开了一类聚酰亚胺组合物，能够通过向组合物中混合无机、低硬度、热稳定、片形硅酸盐如白云母、滑石和高岭土而得到大大改善，结果改善了耐磨性并降低了摩擦系数。该专利公开了一种共混材料而没有公开粒状聚酰亚胺。

授予 Kaku 等的 US Pat. No. 5,470,922 公开了一类由聚酰亚胺母体树脂和聚酰胺或聚酯的聚合物共混物，优选以液晶聚合物的形式，提供了具有优良物理特性和注塑能力的聚酰亚胺产品。该专利没有公开高温 LCPs。

授予 Tsutsumi 等的 US Pat. No.5,312,866 公开了一种模塑树脂组合物，包含 99.9~50 wt% 聚酰亚胺物料，和 0.1~50 wt% PEK（聚醚酮）树脂和/或聚酯树脂；更具体地说，包含能够在 420℃ 或更低温度下形成各向异性熔融相的聚酯树脂，和一种基于聚酰亚胺的模塑树脂组合物，包含所述树脂和其它添加剂如酚醛树脂、含氟树脂、石墨、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、钛酸钾纤维和结晶促进剂，其在耐热性、耐化学药品性、机械强度和加工性方面均优良。

授予 Shibata 等的 US Pat. No.5,004,497 公开了一种摩擦材料，含有 0.85~30 wt% 碳纤维和 2~20 wt% 芳族聚酰胺纤维。该摩擦材料在摩擦系数的高温稳定性方面优越，具有良好的耐磨性，免于磨耗粘附和磨损不匀，还具有优良抗褪色性能。该专利公开了一种热固性基质材料。

发明内容

简言之，按照本发明一个方面，提供一种组合物，其包含作为基质材料的、起始熔融温度 320℃ 以上的、含有至少两种润滑性填料的液晶聚酯 (LCP)，其中所述组合物起始熔融温度为至少 320℃，耐磨性至少 1.75 MPa·m/s (50,000 Psi·fpm)。

按照本发明的另一方面，提供一种由下述组合物制造的制品，即其包含作为基质材料的、起始熔融温度 320℃ 以上的、含有至少两种润滑性填料的液晶聚酯 (LCP)，其中所述组合物起始熔融温度为至少 320℃，耐磨性至少 1.75 MPa·m/s (50,000 Psi·fpm)。

虽然本发明将与其优选实施方案一起进行叙述，但是总能理解，无意限制本发明于所述实施方案。相反，意图是涵盖在本发明精神和范围中的、受限于所附权利要求的所有替代、改进和等价内容。

具体实施方式

在本发明中，含有润滑性填料的高温液晶聚合物 (LCPs) 能够在 PVs 至少 1.75 MPa 下保持“良好”至“优良”的耐磨性能。对于这种用途来说，把具有至少 320℃ 起始熔融温度的那些 LCPs 认为是高温 LCPs。另外，对于这种用途来说，下表格 1 以磨损因子定义各类耐磨性（如“良好”、“优良”等）。

表格 1:

耐磨性分类	磨损因子(cc-s/m-kg-hr) $\times 10^{-6}$
优良	小于 50
良好至中等	小于 100
勉强够格	100-120
不可接受	大于 120

用于本发明的润滑性填料包括石墨、碳纤维、含氟聚合物、二硫

化钼、云母、滑石、氧化锌、碳化钨、硅氧烷、炭黑、粒状聚酰亚胺、氮化硼、芳族聚酰胺、钛酸钾、钛酸钡、和聚四氟乙烯 (PTFE)，以及其组合。

按照本发明适用的种种聚酰亚胺，包括在 US Pat. No.3,179,614 中所述的那些，其内容在此引入供作参考。本文叙述的聚酰亚胺制备自至少一种二胺和至少一种酐。优选的能够应用的二胺包括间苯二胺 (MPD)、对苯二胺 (PPD)、氧化二苯胺 (ODA)、亚甲基双苯胺 (MDA) 和甲苯二胺 (TDA)。优选的能够应用的酐包括四羧基二苯甲酮 (BTDA)、联苯二酐 (BPDA)、偏苯三甲酸酐 (TMA)、均苯四甲酸二酐 (PMDA)、马来酐 (MA) 和 NA 酸酐 (NA)。

优选的聚酰亚胺包括自下述酐和二胺组合所制备者：BTDA-MPD、MA-MDA、BTDA-TDA-MPD、BTDA-MDA-NA、TMA-MPD 和 TMA-ODA、BPDA-ODA、BPDA-MPD、BPDA-PPD、BTDA-4,4'-二氨基二苯甲酮，以及 BTDA-双(对苯氧基)-对,对'联苯。用于本发明的特别满意的聚酰亚胺是自均苯四甲酸二酐和 4,4'-氧化二苯胺 (PMDA-ODA) 制备者。

本发明的一个实施方案是使用聚酯物料作为基质材料。优选聚酯基质材料是液晶聚合物 (LCP)，最优选具有衍生自 4-羟基苯甲酸、4,4'-联苯酚、对苯二甲酸、及 2,6-萘二羧酸和间苯二甲酸之一或两者的重复单元的 LCP。

本发明的一个实施方案是关于如表 6 中所示的含有两种润滑性填料的 LCP 基质。本发明优选实施方案是具有上文表格 1 所限定的良好至优良耐磨性的、含有至少三种润滑性填料的 LCP 基质材料。三种润滑性填料的实例，在这个实施方案中包括，但不限于，在 LCP 基质材料中使用云母、石墨和碳纤维。本发明最优选的实施方案在 LCP 基质中含有四种润滑性填料，具有所述表格 1 限定的良好至优良耐磨性。四种润滑性填料的实例，在这个实施方案中包括，但不限于，在 LCP 基质材料中使用云母、石墨、粒状聚酰亚胺和碳纤维。

要求耐磨性良好至优良的制品是本发明的另一个实施方案。典型的制品包括但不限于轴承、齿轮、衬套和刷洗用具。

通过以下实施例进一步说明本发明，在实施例 1 中，份数和百分数均按重量计，除非另有说明。在实施例 1 中，磨耗试件通过机加工所述

组合物的试块来制备。机加工磨耗/摩擦试块的 6.35 mm (0.25") 宽接触表面, 使其曲率与 35 mm (1.38") 直径×9.74 mm (0.34") 宽金属配合环的外周边一致。所得试块经烘箱干燥, 并以干燥剂保存直至测试。

实施例

测定 T_m (即熔融温度) 和起始熔融温度, 采用 25℃/min 加热速率, 采用或者 DuPont Model 1090 Dual Sample Differential Scanning Calorimeter (差示扫描量热器) 或者 TA Instruments Model 2010 Differential Scanning Calorimeter, 按照 ASTM D3418 进行。本发明 LCP 的起始熔点为至少 320℃。当采用差示扫描量热法测定时, 把熔点看作二次加热熔融吸热峰。

表 1: 起始熔点和 T_m

LCP	起始 (°C)	T_m (°C)
Zenite® 4000	250	323
Zenite® 6000	286	337
Zenite® 7000	285	348
Zenite® 9100	303	318
Sumitomo® E5000	332	399
Xydar® RC- 210B	351	407
Zenite® 9900HT	364	434

在本文中, 除了表 1 中的 LCP 物料之外, 还试验了 Cypek® HT-M (Cytec 工业公司制造), 提供非-LCP 基质材料与 LCP 基质材料之比较。Cypek® HT-M 是一种聚醚酮酮 (PEKK), 其起始熔融温度为 334℃, T_m 为 358℃。

磨耗试验采用 Falex No.1 Ring and Block Wear and Friction-Tester (环块磨耗摩擦试验仪) 进行。在 ASTM 试验法 D2714 中叙述了该设备。在称重之后, 干燥块对着旋转金属环安装, 并采用选择的试验压力使其对着该环负荷。设定环的旋转速度于所要求的速度。在配合表面之间不使用润滑剂。环是 SAE 4620 钢, Rc 58-63, 6-12 RMS。每个

试验都采用新环。试验时间为 24 hr，除外摩擦磨损高的情况，在这种情况下试验提前终止。连续记录摩擦力。在达到试验时间时，折下试块，称重，磨损通过下述磨损因子计算式计算

磨损体积 (cc-s/m-kg-hr) = 重量损失 (g) / [物料比重 (g/cc) × 试验时间 (hr) × 负荷 (kg) × 速度 (m/s)]

关于磨损因子要求数字低，关于摩擦系数要求数字低或范围窄。优选摩擦系数 < 0.20。当进行磨损试验，认为样品有损坏时，则观测样品熔融，以便能够计算不可使用的重量损失。

实施例 1

在本实施例中，将 65 wt% 液晶聚酯 (Zenite® 9900 HT，杜邦公司制造) 与下列物料共混：10 wt% 4767 合成石墨 (Asbury Graphite Mills 公司制造)，10 wt% Amoco VMX 26 碎碳纤维 (即 Amoco 公司制造)，5 wt% 云母 (Alsibronz 10，Engelhard 公司制造) 和 10 wt% 粒状聚酰亚胺树脂 (如 Vespel® SP-1，杜邦公司制造)。共混采用 30 mm 双螺杆挤出机完成，机筒设定：区 2~5 为 390℃，区 6~9 为 385℃，模头 410℃，在区 4 和 8 有排气口。采用喷水进行骤冷。采用标准转刀切粒机将线料切成粒料。将粒料模压成标准 6.4 mm 厚 ASTM (D-638) 拉伸试条，所用设备为 170 g 容量，145 吨闭合压力注塑机。温度分布为：后端 370℃，中心 400℃，前端 405℃，喷嘴 405℃。模具设定在 130℃。注射条件为：增压 1 秒，注射 15 秒，保压 15 秒，注射压力 3.4 MPa，射料杆速度：快速，螺杆速度 120 rpm 和背压：最小。通过机加工将样品制成试样。磨损试验在表 2 所示 PV (压力×速度) 下进行。样品 No1 的结果表明耐磨性“优良” (参见表格 1)。在 PV 1.75 MPa-m/s (50,000 psi-fpm) 下磨损因子表示耐磨性“优良”。更令人惊异的是，对于具有起始熔融温度 364℃ 的基质材料 Zenite® 9900 HT 而言，在 PV 3.5 MPa-m/s (100,000 psi-fpm) 下磨损因子仍然表示耐磨性“优良” (小于 50×10^{-6} cc-s/m-kg-hr)。通常在 PV 3.5 MPa-m/s (100,000 psi-fpm) 下，预料会损坏，原因是：聚合物经受不住由摩擦力、负荷和速度之组合引起的热积累，并因此发生熔融。认为高温 LCP 与润滑性填料的组合，在这种 PV 水平下，提供“优良”的耐磨性。

表 2

试样 No.	PV (MPa-m/s)	磨损因子 (cc-s/m·kg-hr) $\times 10^{-6}$	摩擦系数
1	1.75	23.6	0.14
1	3.5	25.2	0.13

实施例 2

在本实施例中，将 65 wt% 液晶聚酯 (DuPont Zenite[®] 7000) 与下列物料共混：10 wt% 4767 合成石墨 (Asbury)，10 wt% Amoco VMX26 碎碳纤维 (Amoco)，5 wt% 云母 (Alsibronz 10, (Engelhard)) 和 10 wt% 粒状聚酰亚胺树脂 (DuPont Vespel[®] SP-1)。共混采用 30 mm 双螺杆挤出机完成，机筒设定于 320℃，模头于 335℃，在区 4 和 8 有排气口。采用喷水进行骤冷。采用标准转刀切粒机将线料切成粒料。将粒料模压成标准 6.4 mm 厚 ASTM (D638) 拉伸试条，所用设备为 170 g 容量，145 吨闭合压力注塑机。温度分布为：后端 335℃，中心 340℃，前端 340℃，和喷嘴 345℃。增压 1.5 秒，注射 5 秒，保压 15 秒，注射压力 5.5 MPa，射料杆速度：快速，螺杆速度 115 rpm 和背压 0.3 MPa。通过机加工将样品制成试样。磨损试验在表 3 所示 PV (压力×速度) 下进行。

在表 3 中，Zenite[®] 7000 (杜邦) 用作基质材料，表明在 PVs 1.75 MPa-m/s (50,000 psi-fpm) 和 2.63 MPa-m/s (75143 psi-fpm) 下耐磨性“优良”。然而，在 3.5 MPa-m/s (100,000 psi-fpm) 下样品熔融。Zenite[®] 7000 (Dupont) 具有 285℃ 起始温度，低于本发明高温 LCPs 起始温度 (即 320℃)。

表 3

试样 No.	PV (MPa-m/s)	磨损因子 (cc-s/m·kg-hr) $\times 10^{-6}$	摩擦系数
2	1.75	30.7	0.07
2	2.63	27.4	0.075
2	3.5	熔融	熔融

实施例 3

在本实施例中使用相同于实施例 1 中使用的样品制备方法。将 65 wt% 液晶聚酯 (E5000, Sumitomo 制造) 与下列物料共混: 10 wt% 4767 合成石墨 (Asbury)、10 wt% Amoco VMX26 碎碳纤维 (Amoco)、5 wt% 云母 (Alsibronz 10 (Engelhard)) 和 10 wt% 粒状聚酰亚胺树脂 (DuPont Vespel® SP-1)。磨耗试验在表 4 所示 PV (压力×速度) 下进行。在样品 3 中, 如在实施例 1 中在 1.75 MPa-m/s 和 3.5 MPa-m/s 下保持耐磨性“优良”。基质物料是 Sumitomo E5000, 具有 332℃ 的起始熔融温度。这些结果表示起始熔融温度为 320℃ 以上的基质材料提供“优良”的耐磨性。再次认为润滑性填料与高温基质物料相组合提供“优良”的耐磨性。

表 4

样品 No.	PV (MPa-m/s)	磨损因子 (cc-s/m-kg-hr) $\times 10^{-6}$	摩擦系数
3	1.75	23.6	0.092
3	3.5	28.4	0.092

实施例 4

在本实施例中 also 使用相同于实施例 2 中使用的样品制备方法。将 65 wt % 液晶聚酯 Zenite® 9100 (杜邦) 与下列物料共混: 10 wt% 4767 合成石墨 (Asbury)、10 wt% Amoco VMX26 碎碳纤维 (Amoco)、5 wt% 云母 (Alsibronz 10 (Engelhard)) 和 10 wt% 粒状聚酰亚胺树脂 (Vespel® SP-1 (杜邦))。磨耗试验在表 5 所示 PVs 下进行。

样品 4 表明在 1.75 MPa-m/s 下耐磨性“良好”, (参见表格 1) 而在 3.5 MPa-m/s 下损坏。基质材料具有 303℃ 起始熔融温度, 低于本发明的 320℃。

表5

样品 No.	PV (MPa-m/s)	磨损因子 (cc-s/m-kg-hr) $\times 10^{-6}$	摩擦系数
4	1.75	51.8	0.21
4	3.5	熔融	熔融

实施例 5:

将 70 wt% Aurum[®] JCL-3010 树脂(三井化学公司制造)和 10 wt% Aurum[®] JCL-3030 树脂(三井公司)采用与实施例 1 相同的方法与聚合物共混。Aurum[®] 树脂是自润滑、碳纤维填充热塑性聚酰亚胺。该实施例表明含有两种润滑性填料物料、其中之一是碳纤维的共混热塑性聚酰亚胺和 LCP 基质材料。磨耗试验在 PV 为 3.5 MPa-m/s 下进行, 结果报告在表 6 中。

在获得所要求的耐磨性中, 共混用 LCP 和树脂的选择是关键。这点由表 6 结果示出。对于表 6 所列 LCP 物料而言, 磨耗试验在 PV 3.5 MPa-m/s (100,000 psi-fpm) 下进行。样品 7 和 8 表示在该 PV 下耐磨性“优良”, 而其余的表 6 样品损坏。在样品 7 和 8 中与 Aurum[®]共混的 LCPs 均具有 320℃ 以上的起始熔融温度。样品 5 和 6 损坏, 与 Aurum[®]树脂(三井)共混的每种物料具有的起始熔融温度均低于本发明的起始熔融温度(即<320℃)。样品 9 说明, 与起始熔融温度至少 320℃ 的非 LCP 共混不足以获得良好至优良的耐磨性。在样品 9 中的 PEKK 物料具有 334℃ 的起始熔融温度。

这些结果表明, 损坏的样品即使在高温基质如 Aurum[®]树脂(三井)(~388℃ T_m)中也不能应付高 PVs 的热需求和尺寸需求。高温 LCP 与润滑性填料一起应用得到所要求的耐磨性。

表6

样品 No.	液晶聚酯	磨损因子 (cc-s/m-kg-hr) $\times 10^{-6}$	摩擦系数
5	Zenite® 7000	熔融	熔融
6	Zenite® 9100	熔融	熔融
7	Zenite® 9900HT	48.5	0.21
8	Sumitomo® E5000	38.6	0.13
9	Cypek® HT-M	熔融	熔融

实施例 6

在本实施例中使用相同于实施例 1 中使用的样品制备方法。将 70 wt % 液晶聚酯 (Sumitomo E5000) 与下列物料共混: 10 wt% 4767 合成石墨 (Asbury)、5 wt% Panex® 33 MF 碎碳纤维 (Zoltek® 制造) 和 10 wt% 云母 (Alsibronz 10 (Engelhard))。磨耗试验在表 7 所示 PV (压力×速度) 下进行。该样品提供一个实例, 说明含有三种填料的基质物料在 PV 1.75 MPa-m/s (50,000 psi-fpm) 下具有“优良”的耐磨性。

表7

样品 No.	PV (MPa-m/s)	磨损因子 (cc-s/m-kg-hr) $\times 10^{-6}$	摩擦系数
10	1.75	30	0.14

所以, 显而易见, 按照本发明提供一种高温液晶聚酯组合物, 它在 PVs 至少 1.75 MPa-m/s (50,000 psi-fpm) 下具有高耐磨性, 完全达到了上文所述目标和效益。在将本发明与其具体实施方案一起叙述时, 显然, 本领域技术人员总会显而易见许多替代、改善和变更。所以, 意图是使本发明涵盖所有在所附权利要求的精神和概括范围内的替代、改善和变更。