

(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 10 月 19 日 (19.10.2017) WIPO | PCT



(10) 国际公布号
WO 2017/177922 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 63/60 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) C08K 3/14 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) C08K 5/101 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/080252
- (22) 国际申请日: 2017 年 4 月 12 日 (12.04.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610226652.6 2016 年 4 月 13 日 (13.04.2016) 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, 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, Zhong-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)。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)。罗德彬 (LUO, Debing); 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)。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)。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)。曾祥斌 (ZENG, Xiangbin); 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)。黄险波 (HUANG, Xianbo); 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: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路 191 号中石化大厦 B 塔 44 楼, Guangdong 510620 (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, 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))。

(54) Title: LIQUID CRYSTAL POLYESTER COMPOSITION

(54) 发明名称: 一种液晶聚酯组合物

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is a liquid crystal polyester composition. The weight content of a metal chromium element ranges from 0.1 ppm to 500 ppm on the basis of the total weight of the liquid crystal polyester composition. The method for measuring the weight content of a metal chromium element comprises: drying a liquid crystal polyester composition in the temperature of 120°C for 4 hours, taking out 1 g of a sample to be treated, adding nitric acid and hydrogen peroxide, carrying out heating for 2 hours, and continuously adding nitric acid and hydrogen peroxide in the process; and after the dissolution of the sample is completed, taking the dissolved sample, and analyzing the weight content of a metal chromium element by using the 720ES full-automatic inductive coupling plasma atomic emission spectrometer produced by the Agilent company. In the present invention, when the weight content of the metal chromium element added in the liquid crystal polyester composition ranges from 0.1 ppm to 500 ppm on the basis of the total weight of the liquid crystal polyester composition, the high-temperature resistance stability of the obtained liquid crystal polyester composition is unexpectedly and remarkably improved.

(57) 摘要: 本发明公开了一种液晶聚酯组合物, 基于液晶聚酯组合物的总重量, 金属铬元素的重量含量为 0.1ppm-500ppm。所述金属铬元素的重量含量的测试方法: 将液晶聚酯组合物在 120°C 干燥 4 小时, 取 1g 待处理样品, 加入硝酸和双氧水, 加热 2 小时, 期间不断加入硝酸和双氧水; 样品的消解完成后, 取消解后的试样, 采用 Agilent 公司型号为 720ES 的全自动电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品中金属铬元素的重量含量。本发明通过选用在液晶聚酯组合物配方中添加金属铬元素的重量含量基于液晶聚酯组合物的总重量为 0.1ppm-500ppm 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。

WO 2017/177922 A1

一种液晶聚酯组合物

技术领域

5 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，具有较高的熔点和耐高温稳定性，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
10 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
15 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。

CN1234749 公开了一种液晶聚酯树脂，其中含有 4-羟基间苯二甲酸和/或水
20 杨酸而来的重复单元作为共聚成分，而且含有 10~5000ppm 的碱金属化合物，并称树脂的着色性优良、耐热性高，且机械性好。该发明主要侧重液晶聚酯着色度和冲击性能的改善，并未在实施例或专利中其它部分阐明耐热性能是否有变化。且该专利并未说明发明是否适用于液晶聚酯组合物。

US6755991 公开了一种液晶聚酯组合物，包含至少一种芳族二羧酸，至少一
25 种含萘环羧酸以及 1~1000ppm 至少一种碱金属和 0~3000ppm 至少一种过渡金属。该发明制备的液晶聚酯组合物具有改进的白度和冲击强度，并未提及高温耐热稳定性是否变化。

到目前为止，关于在液晶聚酯组合物中添加金属铬元素对所述液晶聚酯组合物高温耐热稳定性的影响未见报道。

30 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金属

铬元素的重量含量基于液晶聚酯组合物的总重量为 0.1ppm-500ppm 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。

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
5 稳定性得到显著改善的液晶聚酯组合物。

本发明是通过如下技术方案实现的：

一种液晶聚酯组合物，基于液晶聚酯组合物的总重量，金属铬元素的重量含
量为 0.1ppm-500ppm。

优选地，基于液晶聚酯组合物的总重量，金属铬元素的重量含量优选为
10 0.5ppm-300ppm，更优选为 1ppm-100ppm。

其中，金属铬元素的重量含量的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥
4 小时，取 1g 待处理样品，加入硝酸和双氧水，加热 2 小时，期间不断加入硝
酸和双氧水；样品的消解完成后，取消解后的试样，采用 Agilent 公司型号为 720ES
的全自动电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品中金属铬元素的重量含量。

15 目前尚未有文献报道在液晶聚酯组合物中引入金属铬元素对组合物性能的影响，本发明意外发现在液晶聚酯组合物中引入适量的铬元素，液晶聚酯组合物在高温环境下显现出惊人的耐热稳定性。而当液晶聚酯组合物中金属铬元素的重量含量超过特定值时，液晶组合物含有较高金属残留物质，势必会影响其作为电子电器类零部件的介电性能，大大缩小其使用范围，且流动性会出现显著的下降。

20 金属铬元素的引入通常是通过添加含铬化合物来实现的，含铬化合物可以选自铬酸钠、铬酸钡、铬酸铅、铬酸铯、铬酸铵、铬酸银等铬酸盐，重铬酸钾、重铬酸铵等重铬酸盐，也可以是铬酰氯、乙酸铬（III）氢氧化物、硫酸铬、硝酸铬、磷酸铬、乙酸铬、碳化铬、草酸铬钾、三氟化铬、三氧化二铬、氯化铬、氯化铬六水合物等无机化合物，也可以是铬酸双（三苯基甲硅烷基）酯、氯铬酸四丁基
25 铵、重铬酸吡啶盐、重铬酸咪唑、重铬酸喹啉、2,2'-联吡啶氯铬酸、3-羧基吡啶重铬酸盐、4-羧基吡啶重铬酸盐、三羰基（N-甲苯胺）铬、乙酰丙酮铬、六羰基铬、苯三羰基铬、（苯甲酸乙酯）三羰基铬（0）、三（2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮）铬（III）、三（乙腈）三羰基铬（0）、二羰基（五甲基环戊二烯基）铬二聚物、（苯甲酸甲酯）三羰基铬、双（乙基环戊二烯）铬（II）等有机化合物。本
30 发明所指出的金属铬元素的来源不仅限于上述举例，无论使用哪种形式的含铬化

合物，都能够使用原子发射光谱法检测到。金属铬元素的重量含量是以金属铬元素本身而不是以添加金属铬元素的含铬化合物为基准的。以 ppm 表示的金属铬元素的重量含量是以液晶聚酯组合物的总重量为基准计算的。

本发明的液晶聚酯组合物还可以包括金属钡元素，基于液晶聚酯组合物的总重量，金属钡元素的重量含量为 0.1ppm-500ppm，优选为 1ppm-200ppm。

其中，金属钡元素的重量含量的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥 4 小时，取 1g 待处理样品，加入硝酸和双氧水，加热 2 小时，期间不断加入硝酸和双氧水；样品的消解完成后，取消解后的试样，采用 Agilent 公司型号为 720ES 的全自动电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品中金属钡元素的重量含量。

金属钡元素的引入通常是通过添加含钡化合物来实现的，含钡化合物可以选自钛酸钡、硝酸钡、氢氧化钡、锆酸钡、铈酸钡、钪酸钡、氯硼酸钡、硫酸钡、氧化钡、乙酸钡、硫化钡、亚硝酸钡、偏磷酸钡、氟化钡、氯化钡、硫代硫酸钡、硫氰酸钡、碘化钡、钨酸钡、钼酸钡、铬酸钡、锰酸钡、高氯酸钡、高碘酸钡、三氟甲磺酸钡、碳酸钡等无机化合物，也可以选自 2-乙基己酸钡、乙酰丙酮钡、2,4-六氟化钡戊烷、叔丁醇钡、异丙氧基钡、二(6,6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酮)钡、二苯胺-4-磺酸钡、双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)钡、环己烷丁酸钡等有机化合物。本发明所指出的金属钡元素的来源不仅限于上述举例，无论使用哪种形式的含钡化合物，都能够使用原子发射光谱法检测到。金属钡元素的重量含量是以金属钡元素本身而不是以添加金属钡元素的含钡化合物为基准的。以 ppm 表示的金属钡元素的重量含量是以液晶聚酯组合物的总重量为基准计算的。

本发明的液晶聚酯组合物还可以包括金属锡元素，基于液晶聚酯组合物的总重量，金属锡元素的重量含量为 0.1ppm-500ppm，优选为 1ppm-200ppm。

其中，金属锡元素的重量含量的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥 4 小时，取 1g 待处理样品，加入硝酸和双氧水，加热 2 小时，期间不断加入硝酸和双氧水；样品的消解完成后，取消解后的试样，采用 Agilent 公司型号为 720ES 的全自动电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品中金属锡元素的重量含量。

金属锡元素的引入通常是通过添加含锡化合物来实现的，含锡化合物可以选自锡酸钠、锡酸钾、乙酸锡(IV)、氧化锡(II)、氧化锡(IV)、硫化锡(II)、硫酸锡(II)、草酸锡、醋酸锡、二氟化锡、四氟化锡、异辛酸亚锡、氯化锡、

溴化锡、碘化锡等无机化合物，也可以是三苯基乙酸锡、三环锡、1-甲基-2-(三丁基锡基)吡咯、1-甲基-2-(三丁基锡基)咪唑、1-甲基-4-(三丁基锡基)-1H-吡唑、1-甲基-5-(三丁基锡基)咪唑、2-(三丁基锡烷基)呋喃、2-(三正丁基锡基)噁唑、2-三丁基甲锡烷基噁唑、3-(三正丁基锡)吡啶、N-甲基-2-(三丁基锡基)吡啶、N-甲基-4-(三丁基锡基)咪唑、丁基锡酸、三丁基乙烯基锡、三丁基氢化锡、三丁基氧化锡、三丁基锡异氰酸酯、三甲基(三丁基锡烷基)硅烷、三甲基氯化锡、乙炔基三正丁基锡、六甲基二锡、六苯基二锡、四丁基锡、四乙基锡、四乙烯基锡、苯丁锡、三丁基(1-乙氧基乙烯)锡等有机化合物。本发明所指出的金属锡元素的来源不仅限于上述举例，无论使用哪种形式的含锡化合物，都能够使用原子发射光谱法检测到。金属锡元素的重量含量是以金属锡元素本身而不是以添加金属锡元素的含锡化合物为基准的。以 ppm 表示的金属锡元素的重量含量是以液晶聚酯组合物的总重量为基准计算的。

其中，所述液晶聚酯组合物，按重量份计，包括如下组分：

液晶聚酯	100 份；
填充剂	5 份-100 份。

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，包含如下重复单元：

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-羟基苯甲酸的重单元和/或 2-羟基-6-萘甲酸的重单元；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，所述填充剂选自纤维状填充剂和/或板状填充剂；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；所述板状填充剂选自滑石、云母、石墨、高岭土中的一种或几种；优选为云母。

优选地，所述玻璃纤维的数均纤维直径为 3 微米-30 微米，数均长径比大于等于 5，数均纤维长度为 50 微米-3000 微米；所述云母的平均粒径为 0.5 微米-200 微米。

当添加填充剂，相对于液晶聚酯 100 重量份，添加超过 100 份以上的填充剂，液晶聚酯组合物的机械强度可能降低。添加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。

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，
5 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，铁酸盐
10 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
15 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
20 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。

本发明的实施方式的液晶聚酯中配合填充剂、各种添加剂等的方法，没有特定的限定，可以使用干式掺混、溶液混合法、液晶聚酯的聚合是添加、熔融混炼等，其中优选为熔融混炼。如捏合机，单轴或双轴挤出机、胶辊机等，其中优选
25 使用双轴挤出机。熔融混炼的温度为液晶聚酯的熔点以上，熔点+50℃以下。

作为混炼方法，可以使用从后装进料机一并投入液晶聚酯、填充剂、各种添加剂来进行混炼的方法；也可以从后装进料机透入液晶聚酯和各种添加剂，从侧进料机添加填充剂进行混炼的方法，亦可以制备高浓度包含液晶聚酯和各种添加剂的液晶聚酯组合物母粒，接着将液晶聚酯组合物母粒与填充剂进行混炼以成为
30 规定的浓度的方法等的任一种方法。

本发明的实施方式的液晶聚酯组合物通过进行注射成型、注射压缩成型、压缩成型、挤出成型、吹塑成型、压制成型纺丝等公知的熔融成型品。这里所述的成型品，可以为注射成型品、挤出成型品、压制成型品、片、管、未拉伸薄膜、单轴拉伸薄膜、双轴拉伸薄膜等各种膜制品、未拉伸丝、超拉伸丝等各种纤维丝等。在挤出成型的情况下，可显著获得本发明的效果，因此优选。

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、含铬化合物和/或含钡化合物和/或含锡化合物、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。

其中含铬化合物可以选自铬酸钠、铬酸钡、铬酸铅、铬酸铯、铬酸铵、铬酸银等铬酸盐，重铬酸钾、重铬酸铵等重铬酸盐，也可以是铬酰氯、乙酸铬（III）氢氧化物、硫酸铬、硝酸铬、磷酸铬、乙酸铬、碳化铬、草酸铬钾、三氟化铬、三氧化二铬、氯化铬、氯化铬六水合物等无机化合物，也可以是铬酸双（三苯基甲硅烷基）酯、氯铬酸四丁基铵、重铬酸吡啶盐、重铬酸咪唑、重铬酸喹啉、2,2'-联吡啶氯铬酸、3-羧基吡啶重铬酸盐、4-羧基吡啶重铬酸盐、三羰基（N-甲苯胺）铬、乙酰丙酮铬、六羰基铬、苯三羰基铬、（苯甲酸乙酯）三羰基铬（0）、三（2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮）铬（III）、三（乙腈）三羰基铬（0）、二羰基（五甲基环戊二烯基）铬二聚物、（苯甲酸甲酯）三羰基铬、双（乙基环戊二烯）铬（II）等有机化合物。本发明所指出的金属铬元素的来源不仅限于上述举例，无论使用哪种形式的含铬化合物，都能够使用原子发射光谱法检测到。金属铬元素的重量含量是以金属铬元素本身而不是以添加金属铬元素的含铬化合物为基准的。以 ppm 表示的金属铬元素的重量含量是以液晶聚酯组合物的总重量为基准计算的。

其中含钡化合物可以选自钛酸钡、硝酸钡、氢氧化钡、锆酸钡、铈酸钡、钪酸钡、氯硼酸钡、硫酸钡、氧化钡、乙酸钡、硫化钡、亚硝酸钡、偏磷酸钡、氟化钡、氯化钡、硫代硫酸钡、硫氰酸钡、碘化钡、钨酸钡、钼酸钡、铬酸钡、锰酸钡、高氯酸钡、高碘酸钡、三氟甲磺酸钡、碳酸钡等无机化合物，也可以选自 2-乙基己酸钡、乙酰丙酮钡、2,4-六氟化钡戊烷、叔丁醇钡、异丙氧基钡、二（6,6,7,7,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酮）钡、二苯胺-4-磺酸钡、双（2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸）钡、环己烷丁酸钡等有机化合物。本发明所指出的金属钡

元素的来源不仅限于上述举例，无论使用哪种形式的含钡化合物，都能够使用原子发射光谱法检测到。金属钡元素的重量含量是以金属钡元素本身而不是以添加金属钡元素的含钡化合物为基准的。以 ppm 表示的金属钡元素的重量含量是以液晶聚酯组合物的总重量为基准计算的。

- 5 其中含锡化合物可以选自锡酸钠、锡酸钾、乙酸锡（IV）、氧化锡（II）、氧化锡（IV）、硫化锡（II）、硫酸锡（II）、草酸锡、醋酸锡、二氟化锡、四氟化锡、异辛酸亚锡、氯化锡、溴化锡、碘化锡等无机化合物，也可以是三苯基乙酸锡、三环锡、1-甲基-2-(三丁基锡基)吡咯、1-甲基-2-(三丁基锡基)咪唑、1-甲基-4-(三丁基锡基)-1H-吡唑、1-甲基-5-(三丁基锡基)咪唑、2-(三丁基锡烷基)呋喃、2-(三正丁基锡基)噁唑、2-三丁基甲锡烷基噻唑、3-(三正丁基锡)吡啶、N-甲基-2-(三丁基锡基)吡啶、N-甲基-4-(三丁基锡基)咪唑、丁基锡酸、三丁基乙烯基锡、三丁基氢化锡、三丁基氧化锡、三丁基锡异氰酸酯、三甲基(三丁基锡烷基)硅烷、三甲基氯化锡、乙炔基三正丁基锡、六甲基二锡、六苯基二锡、四丁基锡、四乙基锡、四乙烯基锡、苯丁锡、三丁基(1-乙氧基乙烯)锡等有机化合物。本发明所指出的金属锡元素的来源不仅限于上述举例，无论使用哪种形式的含锡化合物，都能够使用原子发射光谱法检测到。金属锡元素的重量含量是以金属锡元素本身而不是以添加金属锡元素的含锡化合物为基准的。以 ppm 表示的金属锡元素的重量含量是以液晶聚酯组合物的总重量为基准计算的。
- 10
- 15

- 本发明所获得的液晶聚酯组合物形成的成型品可以有如下应用，以各种齿轮、各种壳体、传感器、LED 灯、连接器、插座、电阻器、继电器壳体、继电器底座、继电器用绕线轴、开关、线圈轴、电容器、可变电容器壳体、光拾波器、共振器、各种端子板、变压器、插头、印刷布线板、调谐器、扬声器、传声器、头戴式听筒、小型电动机、磁头底座、功率模块、外壳、半导体、液晶显示器部件、FDD 托架、FDD 底盘、HDD 部件、电动机刷握、抛物面天线、计算机相关部件等为代表的电气电子部件、以 VTR 部件、电视部件、熨斗、电吹风、电饭煲部件、微波炉部件、音响部件、音频、激光盘、光盘等语音设备部件、照明部件、电冰箱部件、空调部件、打字机部件、文字处理机部件等为代表的家庭、企业电气制品部件、办公室计算机相关部件、电话机相关部件、传真机相关部件、复印机相关部件、洗涤用夹具、无油轴承、船尾轴承、水中轴承等各种轴承、电动机部件、以点火器、打字机等为代表的机械相关部件、以显微镜、双筒望远镜、
- 20
- 25
- 30

照相机、钟表等为代表的光学设备、精密机械相关部件；交流发电机端子、交流发电机连接器、IC 调节器、调光器用电位器底座、排气气阀等各种阀、燃料关联、排气系、吸气系的各种管、进气口喷嘴通气管、进气歧管、燃料泵、发动机冷却水接头、汽化器主体、汽化器隔离物、排气气体传感器、冷却水传感器、油温传感器、节气门位置传感器、曲轴位置传感器、空气流量计、制动衬块磨损传感器、空调用恒温器底座、空调用电动机绝缘体、电动窗等车载用电动机绝缘体、取暖器暖风流量控制阀、散热器电动机用刷握、水泵叶轮、涡轮叶片、刮水器电动机相关部件、分电器、起动机开关、起动机继电器、传动装置用线束、窗户洗涤器喷嘴、空调面板开关基板、燃料关联电磁阀用线圈、保险丝用连接器、喇叭端子、电装部件绝缘板、步进电动机转子、灯圈、灯座、灯光反射器、灯壳、制动活塞、螺线管线轴、发动机滤油器、点火装置壳体等汽车、车辆相关部件等，在印刷布线板，小型薄壁电子器件等中特别有用。

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金属铬元素的重量含量基于液晶聚酯组合物的总重量为 0.1ppm-500ppm 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。

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。

所述金属铬元素的重量含量的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥 4 小时，取 1g 待处理样品，加入硝酸和双氧水，加热 2 小时，期间不断加入硝酸和双氧水；样品的消解完成后，取消解后的试样，采用 Agilent 公司型号为 720ES 的全自动电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品中金属铬元素的重量含量。

所述金属钡元素的重量含量的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥 4 小时，取 1g 待处理样品，加入硝酸和双氧水，加热 2 小时，期间不断加入硝酸和双氧水；样品的消解完成后，取消解后的试样，采用 Agilent 公司型号为 720ES 的全自动电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品中金属钡元素的重量含量。

所述金属锡元素的重量含量的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥 4 小时，取 1g 待处理样品，加入硝酸和双氧水，加热 2 小时，期间不断加入硝酸和双氧水；样品的消解完成后，取消解后的试样，采用 Agilent 公司型号为 720ES

的全自动电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品中金属锡元素的重量含量。

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。

5 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。

10 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，将玻纤过滤掉，然后制成浓度为 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= $[\ln(\eta_r)]/C$ 计算得到，其中 η_r 为相对粘度（ $t_{\text{溶液}}/t_{\text{溶剂}}$ ），C 为溶液浓度。

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
15 120℃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；
20 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，熔融粘度和比容对数粘度降低值较小，代表高温耐热稳定性较好。通常，组合物中所包含的填充剂（如玻璃纤维、滑石等）对液晶聚酯组合物的耐热性并无影响，在高温下聚合物会发生热分解使分子
25 链断裂，分子量下降。液晶聚酯组合物中加入含铬化合物使液晶聚酯组合物耐热性提高的机理尚不完全清楚，可能是金属离子与大分子形成络合物，使结构更加稳定；亦有可能是金属离子对分子链增长起到了催化作用，在高温下分子链增长速率与分子链断裂速率相近，使得大分子结构整体保持稳定。

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
30 下：

4-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);

5 2-羟基-6-萘甲酸 (HNA);

对苯二酚 (HQ);

2,6-萘二甲酸 (NDA);

本发明中使用的含铬化合物:

碳化铬: 西格玛-奥德里奇 (上海) 贸易有限公司;

10 乙酸铬: 西格玛-奥德里奇 (上海) 贸易有限公司;

乙酰丙酮铬: 西格玛-奥德里奇 (上海) 贸易有限公司;

(苯甲酸乙酯) 三羰基铬: 西格玛-奥德里奇 (上海) 贸易有限公司;

本发明中使用的含钡化合物:

乙酸钡: 西格玛-奥德里奇 (上海) 贸易有限公司;

15 本发明中使用的含锡化合物:

氧化锡 (IV): 西格玛-奥德里奇 (上海) 贸易有限公司;

本发明中使用的玻璃纤维: 牌号 CS03JAPX-1, 数均纤维直径 10 微米, 数均长径比 300, 数均纤维长度 3000 微米, Asahi Fiber Glass Co., Ltd.

实施例 A1-A4: 液晶聚酯的制备

20 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°C-160°C, 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°C-160°C 加热到 300°C-350°C, 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°C-280°C, 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

30 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 1-17 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、填充剂、含铬化合物
 5 和/或含钡化合物和/或含锡化合物、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、熔融粘度和比容对数粘度列于表 2 中；

其中，液晶聚酯组合物中的金属铬元素、金属钡元素、金属锡元素含量是在
 10 液晶聚酯组合物的制备过程中通过含铬化合物、含钡化合物、含锡化合物的实际
 添加量来进行调整并测得的。

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 （ 重 量 份）	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
碳 化 铬 （ ppm）	462	191	45									
乙 酸 铬 （ ppm）				348	251	38						
乙 酰 丙 酮 铬 （ ppm）							499	297	98			
（ 苯 甲 酸 乙 酯 ） 三 羰 基 铬 （ ppm）										0.2	0.5	1.2

乙酸钡（ppm）													
氧化锡(IV)(ppm)													
熔点(℃)		355	355	355	351	351	352	351	353	353	283	283	283
熔融粘度 (Pa · s)	密炼前	35	32	32	29	29	28	69	66	62	30	30	30
	密炼后	29	27	28	22	23	25	52	54	55	24	25	26
比容对数粘度 (dl/g)	密炼前	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.5	4.5	4.5	4.2	4.2	4.2
	密炼后	4.5	4.6	4.7	3.5	3.6	3.7	3.6	3.8	4.0	3.7	3.8	3.9

续表 2

		实 施 例 13	实 施 例 14	实 施 例 15	实 施 例 16	实 施 例 17
液晶聚酯 (重量份)		实 施 例 A1	实 施 例 A1	实 施 例 A1	实 施 例 A1	实 施 例 A1
		100	100	100	100	100
玻璃纤维 (重量份)		30	30	30	30	30
碳化铬 (ppm)		45	45	45	45	45
乙酸铬 (ppm)						
乙酰丙酮铬 (ppm)						
(苯甲酸乙酯) 三羰基铬 (ppm)						
乙酸钡 (ppm)		461	50			50
氧化锡 (IV) (ppm)				466	42	42
熔点(°C)		357	358	357	358	359
熔融粘度 (Pa · s)	密炼前	31	31	31	31	30
	密炼后	29	30	29	30	30
比容对数 粘度(dL/g)	密炼前	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	密炼后	4.8	4.9	4.8	4.9	5.0

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 A1

		100	100	100	100	100	100
玻璃纤维(重量份)		30	30	30	30	30	30
碳化铬(ppm)						542	611
乙酸铬(ppm)							
乙酰丙酮铬(ppm)							
(苯甲酸乙酯)三 羰基铬(ppm)							
乙酸钡(ppm)							
氧化锡(IV)(ppm)							
熔点(°C)		353	348	351	279	350	351
熔融粘度 (Pa·s)	密 炼 前	30	26	58	29	42	45
	密 炼 后	20	16	26	15	31	29
比容对数 粘度 (dl/g)	密 炼 前	5.0	4.0	4.5	4.2	4.9	4.8
	密 炼 后	4.1	3.1	3.1	3.4	4.2	4.2

从表 2 的实施例 1-17 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金属铬元素的重量含量基于液晶聚酯组合物的总重量为 0.1ppm-500ppm 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。

5

权 利 要 求 书

1. 一种液晶聚酯组合物，其特征在于，基于液晶聚酯组合物的总重量，金属铬元素的重量含量为 0.1ppm-500ppm。

2. 根据权利要求 1 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，金属铬元素的重量含量的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥 4 小时，取 1g 待处理样品，加入硝酸和双氧水，加热 2 小时，期间不断加入硝酸和双氧水；样品的消解完成后，取消解后的试样，采用 Agilent 公司型号为 720ES 的全自动电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品中金属铬元素的重量含量。

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，金属铬元素的重量含量优选为 0.5ppm-300ppm，更优选为 1ppm-100ppm。

4. 根据权利要求 1 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，还包括金属钡元素，基于液晶聚酯组合物的总重量，金属钡元素的重量含量为 0.1ppm-500ppm，优选为 1ppm-200ppm。

5. 根据权利要求 4 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，金属钡元素的重量含量的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥 4 小时，取 1g 待处理样品，加入硝酸和双氧水，加热 2 小时，期间不断加入硝酸和双氧水；样品的消解完成后，取消解后的试样，采用 Agilent 公司型号为 720ES 的全自动电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品中金属钡元素的重量含量。

6. 根据权利要求 1 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，还包括金属锡元素，基于液晶聚酯组合物的总重量，金属锡元素的重量含量为 0.1ppm-500ppm，优选为 1ppm-200ppm。

7. 根据权利要求 6 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，金属锡元素的重量含量的测试方法：将液晶聚酯组合物在 120℃干燥 4 小时，取 1g 待处理样品，加入硝酸和双氧水，加热 2 小时，期间不断加入硝酸和双氧水；样品的消解完成后，取消解后的试样，采用 Agilent 公司型号为 720ES 的全自动电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品中金属锡元素的重量含量。

8. 根据权利要求 1-7 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，按重量份计，包括如下组分：

液晶聚酯 100 份；

填充剂 5 份-100 份。

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。

10. 根据权利要求 8 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：

- | | | |
|----|-----------------|-----------------|
| 10 | 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%。 |

11. 根据权利要求 10 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：

- | | | |
|----|-----------------|-----------------|
| 15 | 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%。 |

12. 根据权利要求 10 或 11 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。

13. 根据权利要求 8 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，所述填充剂选自纤维状填充剂和/或板状填充剂；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；所述板状填充剂选自滑石、云母、石墨、高岭土中的一种或几种；优选为云母。

14. 根据权利要求 13 所述的液晶聚酯组合物，其特征在于，所述玻璃纤维的数均纤维直径为 3 微米-30 微米，数均长径比大于等于 5，数均纤维长度为 50

微米-3000 微米；所述云母的平均粒径为 0.5 微米-200 微米。

15. 根据权利要求 8 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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/080252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/60 (2006.01) i; C08L 67/00 (2006.01) i; C08K 7/14 (2006.01) i; C08K 5/098 (2006.01) i; C08K 3/14 (2006.01) i; C08K 5/101 (2006.01) i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 63; C08L 67; C08K 7; C08K 5; C08K 3

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)

CNABS, WPI, CNKI: liquid crystalline polyester, chromium, Cr, barium, Ba, tin, Sn, ppm

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103717672 A (TORAY IND INC.), 09 April 2014 (09.04.2014), description, paragraphs [0016], [0018] and [0019]	1-15
X	JP 2007204740 A (TOYOBO KK), 16 August 2007 (16.08.2007), claims 1-16	1-15
X	JP 2004018730 A (MITSUI CHEM INC.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims 1-4	1-15
X	EP 2886602 A1 (INVISTA TECHNOLOGIES SARL), 24 June 2015 (24.06.2015), claims 1-15	1-15
X	JP 2007182477 A (TOYOBO KK), 19 July 2007 (19.07.2007), claims 1-7	1-15
PX	CN 105801823 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.), 27 July 2016 (27.07.2016), claims 1-15	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 05 July 2017 (05.07.2017)	Date of mailing of the international search report 24 July 2017 (24.07.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 TANG, Shaohua Telephone No.: (86-10) 62084439

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/080252

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103717672 A	09 April 2014	WO 2013099111 A1	04 July 2013
		JP 5240420 B	17 July 2013
		TW 201336677 A	16 September 2013
		KR 20140012774 A	03 February 2014
		EP 2725062 A1	30 April 2014
		US 2014170393 A1	19 June 2014
		KR 101427558 B	06 August 2014
		TW 1450818 B	01 September 2014
		CN 103717672 B	08 July 2015
JP 2007204740 A	16 August 2007	None	
JP 2004018730 A	22 January 2004	None	
EP 2886602 A1	24 June 2015	None	
JP 2007182477 A	19 July 2007	None	
CN 105801823 A	27 July 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/080252

A. 主题的分类 C08G 63/60(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08K 5/098(2006.01)i; C08K 3/14(2006.01)i; C08K 5/101(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) C08G63; C08L67; C08K7; C08K5; C08K3 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)) CNABS, WPI, CNKI: 液晶聚酯, 铬, 钡, 锡; liquid crystalline polyester, chromium, Cr, barium, Ba, tin, Sn, ppm		
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
X	CN 103717672 A (TORAY IND INC) 2014年 4月 9日 (2014 - 04 - 09) 说明书第16段, 18-19段,	1-15
X	JP 2007204740 A (TOYOBO KK) 2007年 8月 16日 (2007 - 08 - 16) 权利要求1-16	1-15
X	JP 2004018730 A (MITSUI CHEM INC) 2004年 1月 22日 (2004 - 01 - 22) 权利要求1-4	1-15
X	EP 2886602 A1 (INVISTA TECHNOLOGIES SARL) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 权利要求1-15	1-15
X	JP 2007182477 A (TOYOBO KK) 2007年 7月 19日 (2007 - 07 - 19) 权利要求1-7	1-15
PX	CN 105801823 A (金发科技股份有限公司) 2016年 7月 27日 (2016 - 07 - 27) 权利要求1-15	1-15
☐ 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 2017年 7月 5日		国际检索报告邮寄日期 2017年 7月 24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 唐少华 电话号码 (86-10)62084439

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/080252

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	103717672	A	2014年 4月 9日	WO 2013099111 A1	2013年 7月 4日
				JP 5240420 B	2013年 7月 17日
				TW 201336677 A	2013年 9月 16日
				KR 20140012774 A	2014年 2月 3日
				EP 2725062 A1	2014年 4月 30日
				US 2014170393 A1	2014年 6月 19日
				KR 101427558 B	2014年 8月 6日
				TW I450818 B	2014年 9月 1日
				CN 103717672 B	2015年 7月 8日
JP	2007204740	A	2007年 8月 16日	无	
JP	2004018730	A	2004年 1月 22日	无	
EP	2886602	A1	2015年 6月 24日	无	
JP	2007182477	A	2007年 7月 19日	无	
CN	105801823	A	2016年 7月 27日	无	