

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 67/02

C08K 3/04 C09K 19/54



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98807962.3

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1165580C

[22] 申请日 1998.6.5 [21] 申请号 98807962.3

[30] 优先权

[32] 1997. 6. 6 [33] US [31] 60/048,830

[32] 1998. 3. 31 [33] US [31] 60/048,830

[32] 1998. 3. 31 [33] US [31] 09/052,639

[86] 国际申请 PCT/US1998/011584 1998.6.5

[87] 国际公布 WO1998/055547 英 1998.12.10

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.3

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 G·M·斯塔克 小 T·R·瓦尔克

审查员 高胜华

[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 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 含碳黑的液晶聚酯组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种液晶聚酯模塑组合物, 该组合物能够模塑成厚度小于 1.5mm 且按照 UL-94 20mm 垂直燃烧测试法 (ASTM D3801) 测得的可燃性等级为 94V-0 的制品; 该组合物包含 (i) 基本上由对苯二甲酸残基、2,6-萘二甲酸残基、氢醌残基和对羟基苯甲酸残基组成的某种全芳烃液晶聚酯和 (ii) 约 0.1~10wt% 的以该液晶聚酯模塑组合物总重量为基准计的炭黑。这些液晶聚酯模塑组合物还可含有玻璃纤维。所公开的模塑组合物特别适用于制造各种电子设备中使用的电路板和电气接插件。

ISSN 1008-4274

1. 一种液晶聚酯模塑组合物, 包含:

- (i) 一种液晶聚酯, 它基本上由 1.5~25 摩尔% 对苯二甲酸 T 残基、6.5~37 摩尔% 2,6-萘二甲酸 N 残基、16~42 摩尔% 氢醌 HQ 残基和 17~67 摩尔% 对羟基苯甲酸 PHB 残基所组成; 其中 T、N、HQ 和 PHB 残基的总摩尔百分数等于 100;
- (ii) 0.1~5 wt% 的以液晶聚酯模塑组合物总重量为基准计的碳黑;

其条件是, 由该模塑组合物模塑成的制品的厚度小于 1.5mm, 而该模塑组合物还含有至少 20 wt% 的玻璃纤维, 所说制品按照 UL-94 20mm 垂直燃烧测试法 ASTM D 3801 测得的可燃性等级为 94 V-0。

2. 权利要求 1 的模塑组合物, 其中 T: N 的摩尔比为 10: 90~60: 40, HQ 的摩尔数等于 T 和 N 的总摩尔数, 该液晶聚酯由示差扫描量热法 DSC 测得的熔点为等于或低于 375℃, 而碳黑的含量为以该液晶聚酯模塑组合物总重量为基准计的 0.5~5 wt%。

3. 一种液晶聚酯模塑组合物, 包含:

- (i) 一种液晶聚酯, 它基本上由 1.5~25 摩尔% 对苯二甲酸 T 残基、6.5~37 摩尔% 2,6-萘二甲酸 N 残基、16~42 摩尔% 氢醌 HQ 残基和 17~67 摩尔% 对羟基苯甲酸 PHB 残基所组成; 其中 T、N、HQ 和 PHB 残基的总摩尔百分数等于 100;
- (ii) 0.5~5 wt% 的以该液晶聚酯模塑组合物总重量为基准计的碳黑; 和
- (iii) 至少 20 wt% 的以该液晶聚酯模塑组合物总重量为基准计的玻璃纤维,

其条件是, 由该模塑组合物制成的厚度为小于 1.5mm 的制品, 其按 UL-94 20mm 垂直燃烧测试法 ASTM D 3801 测得的可燃性等级为 94 V-0。

4. 权利要求 3 的模塑组合物, 其中 T: N 的摩尔比为 10: 90~60: 40, HQ 的摩尔数等于 T 和 N 的总摩尔数, 该液晶聚酯由示差扫描量热法 DSC 测得的熔点为等于或低于 375℃, 而玻璃纤维的含量为以液晶聚酯模塑组合物总重量为基准计的 25~40 wt%。

5. 权利要求 3 的模塑组合物, 其中 T: N 的摩尔比为 10: 90~60:

40, HQ 的摩尔数等于 T 和 N 的总摩尔数, 该液晶聚酯由示差扫描量热法 DSC 测得的熔点为等于或低于 375℃, 而碳黑的含量为以该液晶聚酯模塑组合物总重量为基准计的 1~3 wt%, 玻璃纤维的含量为以该液晶聚酯模塑组合物总重量为基准计的 25~40 wt%, 且该玻璃纤维的
5 粗细度即直径为 9~15μm、长度为 0.8~26 mm。

6. 一种模塑制品, 其厚度小于 1.5 mm 且其按 UL-94 20 mm 垂直燃烧测试法 ASTM D 3801 测得的可燃性等级为 94 V-0, 该制品包含:

(i) 一种液晶聚酯, 它基本上由 1.5~25 摩尔%对苯二甲酸 T 残基、6.5~37 摩尔% 2,6-萘二甲酸 N 残基、16~42 摩尔%氢醌 HQ 残基和 17~67 摩尔%对羟基苯甲酸 PHB 残基所组成;
10 其中 T、N、HQ 和 PHB 残基的总摩尔百分数等于 100。

(ii) 0.1~5 wt% 的以模塑制品总重量为基准计的碳黑;

7. 权利要求 6 的模塑制品, 其中 T: N 的摩尔比为 10: 90~60:
15 40, HQ 的摩尔数等于 T 和 N 的总摩尔数, 该液晶聚酯由示差扫描量热法 DSC 测得的熔点为等于或低于 375℃, 而碳黑的含量为以该液晶聚酯模塑组合物总重量为基准计的 0.5~5 wt%。

8. 一种模塑制品, 其厚度小于 0.8 mm 且其按 UL-94 20 mm 垂直燃烧测试法 ASTM D 3801 测得的可燃性等级为 94 V-0, 该制
20 品包含:

(i) 一种液晶聚酯, 它基本上由 1.5~25 摩尔%对苯二甲酸 T 残基、6.5~37 摩尔% 2,6-萘二甲酸 N 残基、16~42 摩尔%氢醌 HQ 残基和 17~67 摩尔%对羟基苯甲酸 PHB 残基所组成; 其中 T、N、HQ 和 PHB 残基的总摩尔百分数等于 100;

25 (ii) 0.1~5 wt% 的以模塑制品总重量为基准计的碳黑;

(iii) 至少 20 wt% 的以该模塑制品总重量计的玻璃纤维。

9. 权利要求 8 的模塑制品, 其中 T: N 的摩尔比为 10: 90~60:
40, HQ 的摩尔数等于 T 和 N 的总摩尔数, 该液晶聚酯由示差扫描量热法 DSC 测得的熔点为等于或低于 375℃, 碳黑含量为以该模塑制品
30 总重量为基准计的 0.5~5 wt%, 玻璃纤维含量为该模塑制品总重量为基准计的 25~40 wt%。

10. 权利要求 8 的模塑制品, 其中 T: N 摩尔比为 20: 80~45: 55,

HQ 的摩尔数等于 T 和 N 的总摩尔数，该液晶聚酯用示差扫描量热法 DSC 测得的熔点为等于或低于 355℃，碳黑的含量为以该模塑制品总重量为基准计的 1~3 wt%，玻璃纤维的含量为以该模塑制品总重量为基准计的 25~40 wt%，该玻璃纤维的粗细度即直径为 9~15μm、长度
5 为 0.8~26 mm。

含碳黑的液晶聚酯组合物

相关申请的引证

- 5 本申请要求 1997 年 6 月 6 日提交的美国临时申请 60/048,830 号的权益。

发明领域

- 10 本发明涉及新的液晶聚酯组合物，该组合物系由对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、氢醌和对羟基苯甲酸衍生而来且包含约 0.1~10 wt% 碳黑。这类新组合物可模塑成很薄的制品，其按照 UL-94 可燃性测试法测得的可燃性等级为 94 V-0。该液晶组合物还具有优良的力学性能、优良的耐温性和优良的阻燃性。该组合物与玻璃纤维共混并注塑成薄型制品时特别有用，可用作电路板和/或电气接插件的支撑体，可应用于电气/电子领域如计算机中。

15 发明背景

- 液晶聚酯 (LCP) 在各种聚合物中独具特色，因为它们具有很高的拉伸强度、弯曲模量和耐温性，这些对于高性能应用领域，如在结构材料应用领域中和电气与电子应用领域中都是非常需要的。对于电气和电子应用而言突出要求的另一种性能就是高的耐燃性。这种性能
20 大多按照 (美国) 保险业实验室燃烧性测试法 (UL-94) 进行测试。对于电气和电子应用来说，V-0 等级 (这是该测试法所能达到的最佳评价) 是必需的。

- 最早所能得到的 LCP 是由聚对苯二甲酸乙二醇酯和对乙酰基苯甲酸制得的那些液晶聚合物。这类 LCP 的缺点是相当差的耐温性和不良
25 的燃烧特性。后来，开发了全芳烃类的 LCP 并实现了工业化。这类全芳烃 LCP 的典型例子在美国专利 4,169,933 中已有叙述，系以对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、氢醌和对羟基苯甲酸为原料而制成的。具有良好拉伸强度、弯曲模量性能以及高耐温性 (高的热形变温度) 的相当薄 (例如小于 1.5mm) 的制品在电气/电子工业中被用作电路板材。对于这类电子应用而言，重要的是这些薄型制品应具有优良的耐燃性，
30 例如要达到按照 UL-94 20mm 垂直燃烧测试法 (ASTM D 3801) 所测得的 94 V-0 等级。

美国专利 5,124,397 公开了一种用作滑板运动的树脂组合物, 其中包含 (a) 某种热致液晶聚酯 (b) 10~70 wt% 球形玻璃碳。大多数所公开的组合物还含石墨、玻璃纤维或聚四氟乙烯。但该专利没有提及这些树脂组合物的可燃性特征。日本已公开的专利申请 JP 08-220,407 A 公开了一种轻型电视摄像镜头壳体, 其中包含混有填料的阻燃液晶树脂。PCT 国际申请 WO 96/06888 公开了含少量低分子量聚乙烯的 LCP。聚乙烯起一种内润滑剂或脱膜剂的作用, 但没有明显提高 LCP 组合物的可燃性。该 PCT 专利文献中的实例 4C 公开了一种 LCP 组合物, 其组成为 (i) 61.5% 的含氢醌 (9.6%)、4,4'-联苯二酚 (9.6%)、对苯二甲酸 (13.5%)、2,6-萘二甲酸 (5.8%) 和对羟基苯甲酸 (61.5%) 残基的 LCP, (ii) 0.5% 氧化的低压聚乙烯, (iii) 23.3% 玻璃纤维, (iv) 1.3% 碳黑和 (v) 13.3% 滑石。该 PCT 专利文献所公开的这种 LCP 组合物旨在用于制造复印机、打字机和与电视设备有关的驱动装置中那些要求力学性能强和耐摩擦的主要部件。但该专利没有提及这种 LCP 组合物的可燃性特征。

日本已公开的专利申请 JP 08-13,248 A 公开了耐火的黑色聚酯纤维, 其制造方法是: 将含 5~40 wt% 碳黑和 60~95 wt% 聚对苯二甲酸乙二醇酯为基料的共聚酯 (该共聚酯系由聚对苯二甲酸乙二醇酯与 5~20 摩尔% 的间苯二甲酸组分共聚而成的) 配制的母粒同不含碳黑的聚对苯二甲酸乙二醇酯母体聚合物进行混合并熔融纺丝。该参考文献没有提到液晶聚酯问题。日本已公开的专利申请 JP 07-196,894 A 公开了一种液晶树脂组合物, 该组合物系由 0.01~10 wt% 碳黑和一种液晶聚酯酰胺或形成各向异性熔体相的聚酯所组成。该液晶树脂组合物还可含以每百份液晶树脂为基准计的 0.5~60 重量份的阻燃有机溴化合物。日本专利 JP 07-196,894 A 所公开的仅是含阻燃剂量有机溴化合物的该树脂组合物的可燃性特征, 这说明这种阻燃剂对于可接受的可燃性评价起实质性作用。

发明概述

我们已发现了精选的一类液晶聚酯组合物, 该组合物包含 (i) 某些全芳烃液晶聚酯, (ii) 碳黑, 以及任选的 (iii) 玻璃纤维, 该组合物具有优良拉伸强度和弯曲模量性能、高的耐温 (耐热形变温度) 性能及改善了的耐燃特性。包含组分 (i) 和 (ii) 及玻璃纤维、例如

30 wt% 玻璃纤维的组合物，其可燃性等级为 94 V-0 并缩短了消焰时间，这是按照 UL-94 20mm 垂直燃烧测试法 (ASTM D 3801) 测定的，所用制件样品的厚度为小于 1.5mm，最好小于 1mm，是由该液晶组合物聚酯经模塑而制成的。本发明组合物的液晶聚酯组分基本上包含基本上由对苯二甲酸 (T) 和 2,6-萘二甲酸 (N) 残基组成的二元酸残基、由氢醌 (HQ) 残基组成的二元醇残基以及对羟基苯甲酸 (PHB) 残基。更具体地说，本发明所用的全芳烃液晶聚酯基本上由约 1.5~25 摩尔% 对苯二甲酸 (T) 残基、约 6.5~37 摩尔% 2,6-萘二甲酸 (N) 残基、约 16~42 摩尔% 氢醌 (HQ) 残基和约 17~67 摩尔% 对羟基苯甲酸 (PHB) 残基所组成；其中 T、N、HQ 和 PHB 残基的总摩尔百分数等于 100。最好，T:N 摩尔比为约 10:90~约 60:40，HQ 的摩尔数等于 T 和 N 的总摩尔数，且用示差扫描量热法 (DSC) 测得的该液晶聚酯的熔点等于或低于 365℃。

我们已经发现，向全芳烃液晶聚酯中加入碳黑会改善这类聚酯的可燃性特征，即明显缩短其按照 UL-94 20mm 垂直燃烧测试法 (ASTM D 3801) 所测得的消焰时间。我们的研究表明，将碳黑连同玻璃纤维一起加入到全芳烃液晶聚酯中会缩短在 UL-94 测试期间的消焰时间且会改善所说聚酯的可燃性评价等级，使之达到按照 UL-94 20mm 垂直燃烧测试法所测定的 V-0 级标准。本发明的液晶聚酯组合物优良的可燃性评价等级不依赖于其中任何阻燃剂的存在，例如含溴阻燃剂的存在。这类含溴化合物对人体健康和在腐蚀性方面都会造成问题，因而其在模塑组合物中的应用通常不受欢迎。因此，本发明的聚酯组合物最好基本上不使用任何阻燃剂，尤其不使用含溴的阻燃剂。

因此，就其最广义的范围而言，我们的发明提供了一种新型的液晶聚酯模塑组合物，该组合物包含：

(i) 一种液晶聚酯，它基本上由约 1.5~25 摩尔% 对苯二甲酸 (T) 残基、约 6.5~37 摩尔% 2,6-萘二甲酸 (N) 残基、约 16~42 摩尔% 氢醌 (HQ) 残基和约 17~67 摩尔% 对羟基苯甲酸 (PHB) 残基所组成；其中 T、N、HQ 和 PHB 残基的总摩尔百分数等于 100。

(ii) 约 0.1~10 wt% 的以液晶聚酯模塑组合物总重量为基准计的碳黑；

其条件是，由该模塑组合物模塑成的制品的厚度小于 1.5mm，而该模塑组合物还含有至少 20 wt % 的玻璃纤维，所说制品按照 UL - 94 20mm 垂直燃烧测试法 (ASTM D 3801) 测得的可燃性等级为 94 V-0。本发明的第二种实施方案中是一种还含有至少 20 wt % 玻璃纤维的上述所规定的液晶聚酯模塑组合物。本发明的液晶聚酯模塑组合物特别适用于制造各种电子设备用的电路板。

发明详述

本发明所提供的全芳烃液晶聚酯基本上包含基本上由对苯二甲酸 (T) 和 2,6-萘二甲酸 (N) 残基组成的二元酸残基、由氢醌 (HQ) 残基组成的二元醇残基以及对羟基苯甲酸 (PHB) 残基。更具体地说，1.5~25 摩尔 % 对苯二甲酸 (T) 残基、约 6.5~37 摩尔 % 2,6-萘二甲酸 (N) 残基、约 16~42 摩尔 % 氢醌 (HQ) 残基和约 17~67 摩尔 % 对羟基苯甲酸 (PHB) 残基所组成；其中 T、N、HQ 和 PHB 残基的总摩尔百分数等于 100。最好，T：N 摩尔比为约 10：90~约 60：40，HQ 的摩尔数等于 T 和 N 的总摩尔数，且用示差扫描量热法 (DSC) 测得的该液晶聚酯的熔点等于或低于约 375℃，最优选的为低于约 365℃。

这些液晶聚酯可以采用本领域技术人员所熟知的方法进行制备，例如可以在有催化剂或无催化剂存在下将对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸及氢醌和对羟基苯甲酸的酰化衍生物加热以制成 LCP 和挥发性羧酸。氢醌和对羟基苯甲酸可能的酰化衍生物的例子包括氢醌二乙酸酯和二丙酸酯以及对乙酰基和对丙酰基苯甲酸。或者，所说组合物可以按照下述方法进行制备，即在一个反应器内，在有催化剂或无催化剂存在下，将对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、氢醌和对羟基苯甲酸与脂族酸酐例如乙酸酐或丙酸酐一起加热，先进行羟基的酰化反应，然后再进行如前所述的缩聚反应。对于本领域技术人员而言，所说的这第二种方法还可以有一种变化，即在第一个反应器内对含羟基的单体单独进行酰化，然后此产物转移到第二个反应器内，加入二元羧酸并进行如上所述的缩聚反应。还有，本发明的液晶聚酯还可按照如下方法进行制备，即先采用上述方法之一合成分子量相对低的聚酯以制成预聚物，然后再采用本领域技术人员所熟知的固态聚合法使该预聚物进一步聚合成高分子量的聚合物。再有，可以在有催化剂或无催化剂存在下在螺杆挤出机中制备本发明的聚酯预聚物，然后再采用本领域技术人员

所熟知的固态聚合法使其进一步聚合成高分子量聚合物。

二元酸单体可以来源于对苯二甲酸和 2,6-萘二甲酸和它们的二芳基酯，如对苯二甲酸二苯基酯和 2,6-萘二甲酸二苯基酯，以及，也可能来源于这些酸的酰氯，但是，二元酸则是优选的。如果采用二元酸
5 的二芳基酯，则氢醌和对羟基苯甲酸的酚羟基必须是未经酯化过的。

适用于制备 LCP 的催化剂包括二烷基锡氧化物、二芳基锡氧化物、二氧化钛、烷氧基钛硅酸盐、烷氧基钛、羧酸的碱金属和碱土金属盐、诸如路易斯酸（如 BF_3 ）和卤化氢（如 HCl ）等的气态酸催化剂以及其它
10 的酸。所用的催化剂量一般约为以起始物料总重量为基准计的约百万份之 50~500 份（低于所用任何酰基酸酐的含量）。如果采用如上所述的多步合成法，则催化剂可以在酰化反应步骤的过程中或缩聚反应步骤的过程中加入。使用约百万份之 100~300 重量份的至少一种含碱金属的催化剂就足够了。

本发明的液晶聚酯的比浓对数粘度（I. V.）为约 4~10 dL/g，优选的为约 5~8 dL/g，该粘度是在 25℃下采用 60:40 重量比的五氟苯酚/1,2,4-三氯苯为溶剂配制成 0.1g/100ml 浓度的溶液并采用 Schott
15 Gerate 粘度计测定的。正如本领域技术人员所知，液晶聚酯可含有少量例如达 10 摩尔%的来源于其它二元酸和二元醇单体的聚酯残基，诸如间苯二酸、1,4-环己二甲酸和 4,4'-联苯二酚，但是，其条件是本发明的模塑组合物的基本性质必须保持不变。所说全芳烃液晶聚酯最
20 优选的是只由对苯二甲酸、2,6-二萘甲酸、氢醌和对羟基苯甲酸残基组成。

本发明的液晶聚酯模塑组合物含约 0.1~10、优选的为约 0.5~5 wt%，以该模塑组合物总重量为基准计的碳黑。任何一种细磨的碳黑
25 均适用于本发明的模塑组合物。合适的碳黑包括，但不限于购自 Cabot 公司的 Black Pearl 800 和 Dusty Dye Black 35。碳黑的粒子大小为约 10~500nm，优选的为约 100~200nm。本发明的液晶聚酯模塑组合物最优选含有约 1~3 wt%的碳黑。向 LCP 中加入碳黑可采用本领域技术人员所熟知的任何方法，只要该碳黑分散良好且对该组合物的力学性能不产生有害影响。合适的分散法的例子包括在 LCP 制备过程中挤混并添加碳黑的方法。在挤混法中，LCP、碳黑和其它任选的
30 添加剂如玻璃纤维是以物理混合物形式被挤出的。此外，LCP 同其它

组分之一可经过预挤出并造粒，然后再跟其它组分进行物理混合并挤出。或者，可将 LCP 与碳黑或 LCP 与玻璃纤维加入到螺杆挤出机的加料斗中，而其它组分（碳黑或玻璃纤维）可在此后从侧加料管加入到螺杆挤出机中。最好，LCP、碳黑和任选的玻璃纤维在一步操作中进行混合，这样可将生产成本降到最低水平。还有一种方法是将例如约 10~50 wt% 的碳黑与一种合适聚合物最好是同一液晶聚酯的混合物进行预挤出，以制成一种母料，然后再将其与另外的 LCP 和玻璃纤维进行混合以制备所需的共混物。

包含上述全芳烃液晶聚酯、碳黑和玻璃纤维均匀共混物的模塑组合物构成了本发明的第二个实施方案。通常，所说的聚酯组合物将包含至少 20 wt%、优选为约 25~40 wt% 的玻璃纤维。用于制备本发明组合物的玻璃纤维包括那些粗细度（直径）约 9~15 μ m、长约 0.8~26mm（约 1/32~1 英寸）的玻璃纤维。玻璃纤维表面可以含涂层也可不含涂层。

本发明的 LCP/碳黑/玻璃纤维组合物对于模塑制备相对薄的制品、例如厚度小于 1.5 mm、优选的小于 1 mm 的制品特别有用。所说 LCP/碳黑/玻璃纤维组合物和模塑制品可采用上述共混技术和合成聚合物组合物共混和成型中常用的方法进行制备。例如，一种或多种本发明所规定的液晶聚酯可与碳黑和玻璃纤维在螺杆挤出机中共混并将其转变成粒料。可以将该液晶聚酯、碳黑和玻璃纤维在直径为 10~400 mm 的同向或反向旋转的双螺杆挤出机中进行共混。采用注塑机可将该 LCP/碳黑/玻璃纤维组合物粒料制成模塑制品。合适的注塑机一般具有 20~约 500 吨锁模力。

本发明的液晶聚酯模塑组合物如需要可含有各种助剂和填料，例如抗氧剂、二氧化钛，阻燃剂和防潮剂。由本发明组合物模塑而成的制品适用于要求具有极好的拉伸强度、弯曲模量、耐燃性及耐热性等综合性能的各种最终用途。所说模塑制品特别适于各种电子学应用，例如能经受焊接条件的注塑电路板和电气接插件。这类电路板的一个基本要求是，其厚度为 0.8 mm（0.03125 英寸）的测试样条按照 UL-94 20mm 垂直燃烧测试法（ASTM D 3801）测得的可燃性等级或评价为 94 V-0。

本发明的含液晶聚酯和玻璃纤维的组合物的制备方法将借助于实

实施例进一步予以举例说明。在这些实施例中，LCP 的比浓对数粘度 (I. V.; dL/g) 是在 25℃ 下采用 60:40 五氟苯酚/1,2,4-三氟苯为溶剂配成 0.1g/100 ml 浓度的溶液并用 Schott Gerate 粘度计测定的。这些试样是在室温下通过搅拌溶解的。熔点是采用 2920 型示差扫描量热计测定的，测定时使用带 LNCA II 型附件的 Thermal Analyst 2200 5 控制系统，其加热速率为 20℃/分钟。

所说液晶聚酯组合物的测定方法是，取约 100mg 该聚酯置于一个电磁搅拌的培养管中使其溶于 2ml 脱氧的二甲基亚砜 (d6) 和 0.5ml 脱氧的 5N NaOH 甲醇溶液 (d4) 中进行水解。该水解是在 80℃ 下进行的。水解完成后，使管子稍微冷却，然后加入 5ml 脱氧的含参比物的 D₂O 以溶解全部固体物。将该溶液加入到 NMR 测试管中并盖上盖子。采用 JEOL Delta 270 波谱仪，在 270.05 MHz 下运行以观察质子核的共振，从而记录下质子的 NMR 波谱数据。

所说 LCP/碳黑/玻璃纤维组合物的制备方法是，采用平均粒子大小为 17nm 的 Black Pearl 800 碳黑 (Cabot 公司产品) 和直径为 11μm、长度为 6.4 mm (1/4 英寸) 的 Owens Corning 玻璃纤维 OC492A 或直径为 14μm、长度为 6.4 mm (1/4 英寸) 的 Owens Corning 玻璃纤维 OC408BC，并在一台长径比 L/D 为 32、有 9 节套筒和 6 个加热段、螺杆直径为 30 mm 的 Werner-Pfleiderer 挤出机中进行共混和挤出。在该挤出机的喉部喂入 LCP 和碳黑，而玻璃纤维则是通过该挤出机下部的侧加料管喂入的。在该挤出机的第一半段温度设定为 335℃，以确保 LCP 的完全溶解。在该挤出机的下半段温度设定为 310℃，以改善挤出料条的完整性，以便将其切成约 3mm (约 1/8 英寸) 的粒料。在一台 Boy 50 注塑机中，采用 335℃ 熔融温度和 90℃ 模温，将混炼得到的粒料注塑成 13 mm × 125 mm × 0.8 mm 的测试样条。在每一操作步骤之前，都要将所说液晶聚合物和共混制成的粒料置于一个 Conair 型去湿干燥器内在 150℃ 下干燥过夜。按照 UL-94 可燃性测试法对该 0.8 mm 厚的测试样条的可燃性进行测定。

实施例 1 和对比例 C-1

采用熔融聚合法，以对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、对二乙酰基苯和对乙酰基苯甲酸为原料，制备由 8.6 摩尔 % 对苯二甲酸残基、20 摩尔 % 2,6-萘二甲酸残基、28.6 摩尔 % 氢醌残基和 42.8 摩尔 % 对羟基

苯甲酸残基组成的、且 I. V. 为约 6.0 dL/g 的液晶聚酯。然后将该 LCP 与 Owens Corning OC492A 玻璃纤维共混以制备含 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（对比例 C-1）。将相同的 LCP 与碳黑和 Owens Corning OC492A 玻璃纤维共混以制得含 1.0 wt% 碳黑和 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（实施例 1）。用这两种模塑组合物制备 13 mm×125 mm×0.8 mm 厚的测试样条并按照 UL-94 可燃性测试法测定该两种样条的可燃性特征。按照 UL-94 20 mm 垂直燃烧测试法测得的（1）实施例 1 测试样条的可燃性评价等级为 V-0/33 和（2）对比例 C-1 测试样条的可燃性评价等级为 V-0/42。数值“33”和“42”指的是一组 5 根的测试样条总的消焰时间（以秒为单位），即一组 5 根的测试样条消焰时间之和（ $t_1 + t_2$ ）。时间 $t_1 + t_2$ 是测试样条在撤去火焰源后继续燃焰所延续的时间（以秒为单位）。1993 年 5 月 14 日出版的“塑料可燃性测试法-UL 94”进一步定义了时间 $t_1 + t_2$ 。如果一组 5 个的样品的消焰时间之和 $t_1 + t_2$ 超过 50 秒，则 UL 94 评价不可能是 V-0 级。

实施例和对比例 C-1 说明，碳黑明显降低了按照本发明方法制备的液晶聚酯模塑组合物的可燃性，特别是缩短了消焰时间。

实施例 2 和 3 以及对比例 C-2

以对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、对二乙酰基苯和对乙酰基苯甲酸为原料，制备由 8.6 摩尔% 对苯二甲酸残基、20 摩尔% 2,6-萘二甲酸残基、28.6 摩尔% 氢醌残基和 42.8 摩尔% 对羟基苯甲酸残基组成的、且 I. V. 为约 6.2 dL/g 的液晶聚酯并采用固态聚合法使其进一步聚合。将该 LCP 与 Owens Corning OC408BC 玻璃纤维进行共混从而制得含 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（对比例 C-2）。将该同一 LCP 与碳黑和 Owens Corning OC408BC 玻璃纤维共混从而制得含 1.0 wt% 碳黑和 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（实施例 2）及含 2.0 wt% 和 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（实施例 3）。用全部这三种模塑组合物制备 13 mm×125 mm×0.8 mm 厚（1/2 英寸×5 英寸×1/32 英寸厚）的若干测试样条并对它们作力学性能和可燃性特征（UL-94 可燃性测试）测定。用若干 13 mm×125 mm×0.8 mm 样条进行可燃性测试。用若干 19 mm×216 mm×3.2 mm 厚（3/4 英寸×8.5 英寸×1/8 英寸厚）样条进行拉伸强度测试。用若干 13 mm×127 mm

×19 mm 厚 (1/2 英寸×5 英寸×1/8 英寸厚) 样条进行弯曲模量测试。测试结果列于表 I。热形变温度值 (HDT; ASTM D 648; 施加 264 磅/英寸² 负荷) 的单位是℃; 拉伸强度值 (ASTM D 638) 的单位是磅/英寸²; 断裂伸长值 (ASTM D 638) 的单位是百分数; 切口悬臂式冲击强度值 (ASTM D 256, 在 23℃ 下测定) 的单位是英尺·磅/英寸。

这些实施例进一步说明, 碳黑能明显缩短试样的消焰时间, 且当混有 30 wt% 玻璃纤维时碳黑对 LCP 的关键性力学性能没有有害的影响。

10

表 I

		实施例		
		C-2	2	3
15	HDT	296	297	296
	拉伸强度	18,169	19,859	19,325
	断裂伸长	1.5	1.7	1.8
	切口悬臂冲击强度	2.1	1.9	1.9
	UL-94 等级评价	V2/42	V0/32	V0/36

20

对比例 C-2 模塑组合物得到 V2 评价等级的原因在于五根测试样条之一发生滴熔并点燃棉花。该组合物的消焰时间是 42 秒, 低于 V-0 评价等级所允许的 50 秒消焰时间。

实施例 4 和对比例 C-3

25 以对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、对二乙酸基苯和对乙酸基苯甲酸为原料, 制备由 8.6 摩尔% 对苯二甲酸残基、20 摩尔% 2,6-萘二甲酸残基、28.6 摩尔% 氢醌残基和 42.8 摩尔% 对羟基苯甲酸残基组成的、且 I. V. 为约 6.5 dL/g 的液晶聚酯并用固态聚合法使其进一步聚合。将该 LCP 与 Owens Corning OC408BC 玻璃纤维共混, 从而制得含
30 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物 (对比例 C-3)。将该同一 LCP 与碳黑和 Owens Corning OC408BC 玻璃纤维共混, 从而制得含 1.0 wt% 碳黑和 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物 (实施例 4)。

由该两种模塑组合物制得若干 $13\text{mm} \times 125\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ 厚的测试样条，并对由该两种模塑组合物分别制成的两组各 5 根的测试样条作可燃性特征（UL-94 可燃性测试）测定。由对比例 C-3 组合物制备的测试样条的可燃性评价等级为 V-0/45 和 V-0/47；而由实施例 4 组合物制备的测试样条的可燃性评价等级为 V-0/35 和 V-0/38。

实施例 5

以对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、对二乙酸基苯和对乙酸基苯甲酸为原料，制备由 8.6 摩尔 % 对苯二甲酸残基、20 摩尔 % 2,6-萘二甲酸残基、28.6 摩尔 % 氢醌残基和 42.8 摩尔 % 对羟基苯甲酸残基组成的、且 I. V. 为约 6.1 dL/g 的液晶聚酯，并采用固相聚合法使其进一步聚合。将该 LCP 与碳黑和 Owens Corning OC408BC 玻璃纤维共混，从而制得含 1.0 wt % 碳黑和 30 wt % 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物。用该模塑组合物制备若干 $13\text{mm} \times 125\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ 厚的测试样条，并对两组的 5 根测试样条进行可燃性特征（UL-94 可燃性测试）测定。该两组测试样条的可燃性评价等级为 V-0/40。

实施例 6

以对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、对二乙酸基苯和对乙酸基苯甲酸为原料，制备由 8.6 摩尔 % 对苯二甲酸残基、20 摩尔 % 2,6-萘二甲酸残基、28.6 摩尔 % 氢醌残基和 42.8 摩尔 % 对羟基苯甲酸残基组成的、且 I. V. 为约 6.0 dL/g 的液晶聚酯，并采用固相聚合法使其进一步聚合。将该 LCP 与碳黑和 Owens Corning OC408BC 玻璃纤维共混，从而制得含 1.0 wt % 碳黑和 30 wt % 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物。用该模塑组合物制备若干 $13\text{mm} \times 125\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ 厚的测试样条，并对两组的 5 根测试样条进行可燃性特征（UL-94 可燃性测试）测定。该两组测试样条的可燃性评价等级为 V-0/37。

实施例 7 和对比例 C-4

采用熔融聚合法，以对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、对二乙酸基苯和对乙酸基苯甲酸为原料，制备由 12.7 摩尔 % 对苯二甲酸残基、20.7 摩尔 % 2,6-萘二甲酸残基、33.4 摩尔 % 氢醌残基和 33.2 摩尔 % 对羟基苯甲酸残基组成的、且 I. V. 为约 6.8 dL/g 和熔点为 332°C 的液晶聚酯。在一台 werner-Pfleiderer 螺杆挤出机中，在第一种方案中将该 LCP 与 Owens Corning OC-492A 玻璃纤维共混，从而制得含

- 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（对比例 4 组合物）；而在第二种方案中，将该 LCP 与 Black Pearl 800 碳黑（Cabot 公司产品）和 Owens Corning OC-492A 玻璃纤维共混，从而制得含 1.0 wt% 碳黑和 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（实施例 7 组合物）。
- 5 在一台 Boy 50-S 注塑机中采用注塑法由该两种模塑组合物制得若干 13mm×125mm×0.8mm 厚的测试样条并对两组的 5 根测试样条作可燃性特征（UL-94 可燃性测试）测定。由实施例 7 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 27 秒且可燃性评价等级为 V-0；而由对比例 4 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 101 秒且可燃性评价等级为
- 10 V-1。

实施例 8 和对比例 C-5

- 采用熔融聚合法，以对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、对二乙酸基苯和对乙酸基苯甲酸为原料，制成由 3.9 摩尔% 对苯二甲酸残基、15.4 摩尔% 2,6-萘二甲酸残基、19.3 摩尔% 氢醌残基和 61.4 摩尔% 对羟基
- 15 苯甲酸残基组成的、且 I. V. 为 6.6 dL/g 和熔点为 322℃ 的液晶聚酯。
- 在一台 werner-Pfleiderer 螺杆挤出机中，在第一种方案中将该 LCP 与 Owens Corning OC-492A 玻璃纤维共混，从而制得含 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（对比例 5 组合物）；而在第二方案中将
- 20 该 LCP 与 Black Pearl 800 碳黑（Cabot 公司产品）和 Owens Corning OC-492A 玻璃纤维共混，从而制得含 1.0 wt% 碳黑和 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（实施例 8 组合物）。在一台 Boy 50-S 注塑机中采用注塑法制得若干 13mm×125mm×0.8mm 厚的测试样条并对两组的 5 根测试样条作可燃性特征（UL-94 可燃性测试）测定。由
- 25 实施例 8 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 39 秒，可燃性评价等级为 V-0；而由对比例 5 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 83 秒，可燃性评价等级为 V-1。

实施例 9 和对比例 C-6

- 采用熔融聚合法，以对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、对二乙酸基苯和对乙酸基苯甲酸为原料，制得由 10.3 摩尔% 对苯二甲酸残基、25.2
- 30 摩尔% 2,6-萘二甲酸残基、35.5 摩尔% 氢醌残基和 29.0 摩尔% 对羟基苯甲酸残基组成的、且 I. V. 为 5.8 dL/g 和熔点为 325℃ 的液晶聚酯。
- 在一台 werner-Pfleiderer 螺杆挤出机中，在第一方案中将该 LCP 与

Owens Corning OC-492A 玻璃纤维共混，从而制得含 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（对比例 6 组合物）；而在第二方案中将该 LCP 与 Black Pearl 800 碳黑(Cabot 公司产品)和 Owens Corning OC-492A 玻璃纤维共混，从而制得含 1.0 wt% 碳黑和 30 wt% 玻璃纤维的液晶聚酯模塑组合物（实施例 9 组合物）。在一台 Boy 50-S 注塑机中采用注塑法用该两种模塑组合物制备若干 13mm×125mm×0.8mm 厚的测试样条并对两组的 5 根测试样条作可燃性特征（UL-94 可燃性测试）测定。由实施例 9 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 42 秒，可燃性评价等级为 V-0；而由对比例 6 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 90 秒，可燃性评价等级为 V-1。

实施例 10 和对比例 C-7

重复实施例 7~9 所述方法，制备包含由 14.3 摩尔% 对苯二甲酸残基、14.3 摩尔% 2,6-萘二甲酸残基、28.6 摩尔% 氢醌残基和 42.8 摩尔% 对羟基苯甲酸残基组成的液晶聚酯及包含（1）30 wt% PPG 3540 玻璃纤维（对比例 7 组合物）和（2）1.0 wt% 碳黑和 30 wt% PPG 3540 玻璃纤维（实施例 10 组合物）的两种组合物。对由该两种组合物制备的两组的 5 根 13mm×125mm×0.8mm 厚的测试样条作可燃性特征（UL-94 可燃性测试）测定。由实施例 10 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 27 秒，可燃性评价等级为 V-0；而由对比例 7 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 101 秒，可燃性评价等级为 V-1。

实施例 11 和对比例 C-8

重复实施例 7~9 所述的方法，制备包含由 8.6 摩尔% 对苯二甲酸残基、20.0 摩尔% 2,6-萘二甲酸残基、28.6 摩尔% 氢醌残基和 42.8 摩尔% 对羟基苯甲酸残基组成的液晶聚酯及包含（1）30 wt% PPG 3540 玻璃纤维（对比例 8 组合物）和（2）1.0 wt% 碳黑和 30 wt% PPG 3540 玻璃纤维（实施例 11 组合物）的两种组合物。对由该两种组合物制备的两组的 5 根 13mm×125mm×0.8mm 厚的测试样条作可燃性特征（UL-94 可燃性测试）测定。由实施例 11 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 43 秒，可燃性评价等级为 V-0；而由对比例 8 制备的测试样条的总燃烧时间为 87 秒，可燃性评价等级为 V-1。

实施例 12 和对比例 C-9

重复实施例 7~9 所述方法，制备包含由 3.8 摩尔% 对苯二甲酸残

基、19.2 摩尔 % 2,6-萘二甲酸残基、23.0 摩尔 % 氢醌残基和 54.0 摩尔 % 对羟基苯甲酸残基组成的液晶聚酯和包含(1)30 wt % PPG 3540 玻璃纤维(对比例 9 组合物)和(2)1.0 wt % 碳黑和 30 wt % PPG 3540 玻璃纤维(实施例 12 组合物)的两种组合物。对由该两种组合物制备的 5 组的两组的 5 根 13mm×125mm×0.8mm 厚的测试样条作可燃性特征 (UL-94 可燃性测试)测定。由实施例 12 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 39 秒,可燃性评价等级为 V-0;而由对比例 9 组合物制备的测试样条的总燃烧时间为 83 秒,可燃性评价等级为 V-1。

本发明已专门引证其中优选的实施方案作了详细叙述,但应理解, 10 各种变化和修正在本发明的精神和范围内均是有效的。