

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 63/60

C08G 69/44 C08J 5/00

C08L 67/00 C08L 77/12

D01F 6/84



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02815936.5

[43] 公开日 2004 年 10 月 27 日

[11] 公开号 CN 1541237A

[22] 申请日 2002. 6. 11 [21] 申请号 02815936. 5

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 15 [33] JP [31] 181647/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/005782 2002. 6. 11

[87] 国际公布 WO2002/102874 日 2002. 12. 27

[85] 进入国家阶段日期 2004. 2. 13

[71] 申请人 株式会社上野制药应用研究所

地址 日本大阪府大阪市中央区高丽桥 2 丁目 4 番 8 号

[72] 发明人 上野隆三 北山雅也 米谷起一

加藤博行 浅原素纪

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

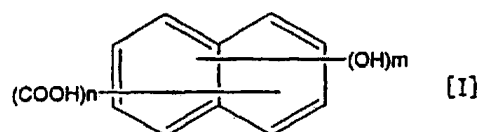
代理人 赵苏林 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 热致变液晶聚合物

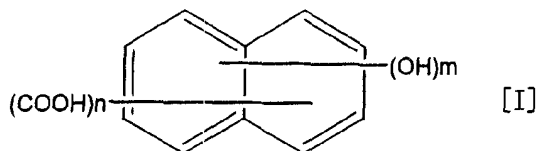
[57] 摘要

本发明涉及一种热致变液晶聚合物, 它通过使通式(I)(其中 m 和 n 中的一个为 1, 另一个为 2)表示的三官能羟基萘羧酸和/或其反应性衍生物与其它聚合单体共聚来获得, 和涉及一种含有该聚合物的组合物。热致变液晶聚合物或组合物得到了具有降低的力学强度各向异性并具有优异熔合强度的模制品。



ISSN 1008-4274

1、一种热致变液晶聚合物，它通过使通式 (I) 表示的三官能羟基羧酸和/或其反应性衍生物与其它聚合单体共聚来获得：



其中  $m$  和  $n$  中的一个为 1，另一个为 2。

2、根据权利要求 1 的热致变液晶聚合物，其中通式 (I) 表示的三官能羟基羧酸是 2-羟基萘-3,6-二甲酸或 3,5-二羟基萘-2-甲酸。

10 3、根据权利要求 1 的热致变液晶聚合物，其中基于所有聚合单体计，通式 (I) 表示的三官能羟基羧酸的比例是 0.01-10 摩尔%。

4、根据权利要求 1 的热致变液晶聚合物，其中其它聚合单体是选自以下的至少一种化合物：芳族羟基羧酸、芳族二羧酸、芳族二醇、芳族氨基羧酸、芳族羟基胺、芳族二胺和脂族二醇。

15 5、根据权利要求 4 的热致变液晶聚合物，其中其它聚合单体包括基本上等摩尔的芳族二羧酸和芳族二醇。

6、根据权利要求 4 的热致变液晶聚合物，其中其它聚合单体包括芳族羟基羧酸。

20 7、根据权利要求 6 的热致变液晶聚合物，其中基于所有聚合单体计，芳族羟基羧酸的比例是 10-90 摩尔%。

8、根据权利要求 6 的热致变液晶聚合物，其中其它聚合单体进一步包括选自以下的至少一种化合物：芳族二羧酸、芳族二醇、芳族氨基羧酸、芳族羟基胺、芳族二胺和脂族二醇。

25 9、根据权利要求 6 的热致变液晶聚合物，其中其它聚合单体进一步包括选自芳族二羧酸和芳族二醇的至少一种化合物。

10、根据权利要求 9 的热致变液晶聚合物，其中其它聚合单体进一步包括选自芳族氨基羧酸、芳族羟基胺、芳族二胺和脂族二醇的至少一种化合物。

11、根据权利要求 10 的热致变液晶聚合物，其中芳族二羧酸与芳

族二醇、芳族羟基胺、芳族二胺和脂族二醇的总量之间的摩尔比在45/55至55/45的范围内。

12、根据权利要求4的热致变液晶聚合物，其中芳族羟基羧酸是选自4-羟基苯甲酸和2-羟基-6-萘甲酸的至少一种化合物。

5        13、根据权利要求4的热致变液晶聚合物，其中芳族二羧酸是选自对苯二甲酸、间苯二甲酸和2,6-萘二甲酸的至少一种化合物。

14、根据权利要求4的热致变液晶聚合物，其中芳族二醇是选自氢醌、间苯二酚、2,6-二羟基萘和4,4'-二羟基联苯的至少一种化合物。

10       15、热致变液晶聚合物组合物，它包含根据权利要求1-14任一项的热致变液晶聚合物和增强剂和/或填料。

16、热致变液晶聚合物组合物，它包含根据权利要求1-14任一项的热致变液晶聚合物和其它树脂组分。

15       17、一种选自模塑制品、膜和纤维的制品，它通过将根据权利要求1-14任一项的热致变液晶聚合物进行熔融模塑而获得。

18、一种选自模塑制品、膜和纤维的制品，它通过将根据权利要求15或16的热致变液晶聚合物组合物进行熔融模塑而获得。

## 热致变液晶聚合物

## 技术领域

- 5 本发明涉及一种新型热致变液晶聚合物,含有该热致变液晶聚合物的组合物以及由其制得的模塑制品。根据本发明,由常规热致变液晶聚合物制得的模塑制品的一些显著缺陷例如高力学各向异性和低熔合强度被最小化。

## 10 背景技术

- 目前,越来越需要高性能塑料,已经开发了具有各种功能的新型聚合物。在这些塑料中,具有光学各向异性且其分子链沿着平行方向以熔融状态排列为特征的液晶树脂(热致变液晶聚合物)已经引起注意,这是因为它们具有优异的流动和力学性能。另外,根据分子结构,它们具有高的负载下挠曲温度以及高的连续使用温度。

- 15 由具有这些性能的热致变液晶聚合物以及填充的纤维状增强剂(例如玻璃纤维)或无机填料制成的树脂组合物适用于各种产品,例如电子和电气部件,包括与计算机相关的部件、机械部件和精密仪器部件。例如,它们已用于马达组件,例如连接器、继电器箱、开关、线圈筒管、冷凝器、连接器、话筒、committator 和分离器,和用于屏蔽部件例如线圈、晶体和 IC 芯片。

- 另一方面,上述这些热致变液晶聚合物的分子容易在即使轻微的剪切强度下取向。因此在模塑制品中有一些缺点,例如在与物质流动方向平行的加工方向(MD)与相对于MD而言的横向(TD)之间的模具收缩的显著差别。换言之,模塑制品具有在力学强度方面的高各向异性。所以,在制品具有熔合线时,聚合物在熔合线上显示差的强度。

- 25 为了改进这种由于分子取向或在模塑时各向异性引起的力学性能降低的现象,现有技术已经提出了各种方法。例如,日本专利出版物(KOKOKU)No38007/1993公开了一种通过特定化合物的缩聚制备芳族聚酯的方法,其特征在于将具有多官能基团的化合物例如1,3,5-三羟基苯、3,5-二羟基苯甲酸、5-羟基间苯二甲酸或其官能衍生物加入到反应体系中。采用该方法,可以获得具有改进的模塑性能和降低的各

向异性的芳族聚酯，且不会显著降低它们的热性能。该出版物教导了这些多官能化合物例如 1, 3, 5-三羟基苯等能提供具有良好热稳定性的聚合物，因为它们的立体位阻较少和反应性高。

但是，所述方法不能提供令人满意的热致变液晶聚合物中模塑收缩  
5 方面的改进熔合强度和降低各向异性的效果。

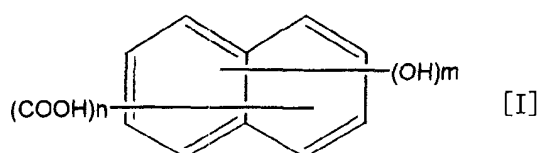
#### 本发明的公开内容

#### 本发明要解决的问题

10 本发明的目的是提供一种热致变液晶聚合物，它能提供具有较少的力学强度各向异性和改进的熔合强度的模塑制品；提供一种含有该热致变液晶聚合物的组合物和由其制得的模塑制品，以及所得的制品例如纤维和膜。

15 本发明人已经发现，可以通过使特定的三官能羟基萘羧酸与其它聚合单体共聚来获得热致变液晶聚合物，该聚合物的主链沿着平行方向以熔融态规则地排列，从而得到各向异性熔体相，并适合于进行熔融加工，基于此完成了本发明。

本发明提供一种热致变液晶聚合物，它通过使通式 (I) 表示的三官能羟基萘羧酸和/或其反应性衍生物与其它聚合单体共聚来获得：



20

其中  $m$  和  $n$  中的一个为 1，另一个为 2。

本发明的热致变液晶聚合物显示光学各向异性。

25 含有通式 (I) 表示的三官能羟基萘羧酸的热致变液晶聚合物显示较之常规热致变液晶聚合物的改进的熔合强度和更低的力学强度各向异性，所述常规热致变液晶聚合物具有这些缺陷。

在本发明的热致变液晶聚合物中，基于构成该聚合物的所有聚合单体计，通式 (I) 表示的三官能羟基萘羧酸的比例优选是 0.01-10 摩尔 %。

本发明进一步提供一种热致变液晶聚合物组合物，它含有本发明的

热致变液晶聚合物和增强剂和/或填料。本发明还提供一种通过熔融加工本发明的热致变液晶聚合物或本发明的热致变液晶聚合物组合物获得的生产制品。

在通式(I)中,羟基(-OH)和羧基(-COOH)都可以存在于萘环上的任何位置上。优选一个羟基和一个羧基位于相同的苯环上,一个羟基或羧基位于另一个苯环上。

在本说明书和所附的权利要求书中,术语“反应性衍生物”表示能将所述单体单元引入聚合物中的单体的衍生物。合适的本发明单体的反应性衍生物包括烷基酯和酰卤。

在本申请中,“芳族”表示具有由最多4个稠合环组成的芳族基团。

“脂族”表示具有饱和或不饱和碳链的化合物,该碳链含有2-12个碳原子并可以是支化的。

“脂环族”表示具有含3-6个碳原子的饱和碳环的化合物。

通式(I)表示的三官能羟基萘羧酸例如包括2-羟基萘-3,6-二甲酸、2-羟基萘-3,7-二甲酸、4-羟基萘-1,3-二甲酸、4-羟基萘-1,8-二甲酸、2-羟基萘-1,8-二甲酸、3-羟基萘-1,8-二甲酸、1,4-二羟基萘-2-甲酸、3,7-二羟基萘-2-甲酸和3,5-二羟基萘-2-甲酸。其中,优选使用2-羟基萘-3,6-二甲酸和3,5-二羟基萘-2-甲酸,因为它们能降低模塑制品的力学强度各向异性和改进熔合强度并同时保持其它力学性能。特别优选的是2-羟基萘-3,6-二甲酸。

基于构成该聚合物的所有聚合单体计,通式(I)表示的三官能羟基萘羧酸的比例优选是0.01-10摩尔%,更优选0.1-5摩尔%。当该比例高于10摩尔%时,所得的聚合物趋于具有交联键,导致热致变液晶性降低。相反,当该比例低于0.01摩尔%时,降低各向异性和改进熔合强度的效果趋于降低。

用于本发明热致变液晶聚合物的其它聚合单体可以是用于常规热致变液晶聚合物的那些单体,包括芳族羟基羧酸、芳族二羧酸、芳族二醇、芳族氨基羧酸、芳族羟基胺、芳族二胺和脂族二醇。尽管如本文所述,这些聚合单体可以以其反应性衍生物的形式使用。

作为用于本发明的其它聚合单体,一种或多种上述单体化合物的低聚物可以与通式(I)表示的化合物进行共聚。在本说明书和所附的权利要求书中,在讨论每种聚合单体的比例时,当低聚物用作“聚合单

体”时，基于聚合单体单元是以每种构成低聚物的单体单元计算。

作为用于本发明热致变液晶聚合物的其它聚合单体，包含芳族羧基羧酸的那些和包含基本上等摩尔芳族二羧酸和芳族二醇的那些是优选使用的。

- 5        作为用于本发明热致变液晶聚合物的其它聚合单体，更优选包括以下组合：

芳族羧基羧酸，和

至少一种选自以下的化合物：芳族二羧酸、芳族二醇、芳族氨基羧酸、芳族羧基胺、芳族二胺和脂族二醇。

- 10       在上述聚合单体中，优选使用以下组合：

芳族羧基羧酸，和

至少一种选自以下的化合物：芳族二羧酸和芳族二醇，和

至少一种选自以下的化合物：芳族氨基羧酸、芳族羧基胺、芳族二胺和脂族二醇。

- 15       特别是，本发明的热致变液晶聚合物优选含有以下物质作为其它聚合单体：

芳族羧基羧酸，和

基本上等摩尔的至少一种芳族二羧酸和至少一种芳族二醇以提供性能平衡。

- 20       当本发明的热致变液晶聚合物含有 5 摩尔%或更多的芳族二羧酸（基于聚合单体的总量计）时，芳族二羧酸与芳族二醇、芳族羧基胺、芳族二胺和脂族二醇的总量之间的摩尔比优选在 45/55 至 55/45 的范围内。

- 25       用于本发明的芳族羧基羧酸的例子包括 4-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、2-羟基苯甲酸、2-羟基-6-萘甲酸、2-羟基-5-萘甲酸、2-羟基-7-萘甲酸、2-羟基-3-萘甲酸、4'-羟基苯基-4-苯甲酸、3'-羟基苯基-4-苯甲酸、4'-羟基苯基-3-苯甲酸、和其烷基、烷氧基或卤素取代物。作为取代基的烷基和烷氧基优选具有 1-6 个碳原子。

- 30       其中，4-羟基苯甲酸和 2-羟基-6-萘甲酸优选单独使用或组合使用，因为它们使得能容易控制所得液晶聚酯的性能或熔点。

在本发明的液晶聚酯中，基于聚合单体总量计，芳族羧基羧酸的比例优选是 10-90 摩尔%，更优选 50-90 摩尔%。

可以在本发明液晶聚酯中用作其它聚合单体的芳族二羧酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、4,4'-二羧基联苯、3,4'-二羧基联苯、4,4''-二羧基三联苯、双(4-羧基苯基)醚、双(4-羧基苯氧基)丁烷、双(4-羧基苯基)乙烷、双(3-羧基苯基)醚、和双(3-羧基苯基)乙烷,以及其烷基、烷氧基或卤素取代物。

其中,优选使用对苯二甲酸、间苯二甲酸和2,6-萘二甲酸,特别优选对苯二甲酸,因为它能有效提高所得液晶聚合物的耐热性。

当本发明的热致变液晶聚合物含有芳族二羧酸时,基于聚合单体总量计,其比例优选不超过45摩尔%,更优选不超过25摩尔%。

在本发明中用作其它聚合单体的芳族二醇的例子包括氢醌、间苯二酚、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,6-二羟基萘、3,3'-二羟基联苯、3,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基双酚醚、双(4-羟基苯基)乙烷、2,2'-二羟基联萘,以及其烷基、烷氧基或卤素取代物。

其中,优选使用氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯和2,6-二羟基萘,特别是氢醌、4,4'-二羟基联苯或2,6-二羟基萘,因为它们在聚合过程具有良好的反应性。

在本发明中用作其它聚合单体的芳族羟基胺例子包括4-氨基苯酚、N-甲基-4-氨基苯酚、3-氨基苯酚、3-甲基-4-氨基苯酚、4-氨基-1-萘酚、4-氨基-4'-羟基联苯、4-氨基-4'-羟基二苯醚、4-氨基-4'-羟基联苯基甲烷、4-氨基-4'-羟基联苯基硫醚和2,2'-二氨基联萘。其中,优选使用4-氨基苯酚,因为它有助于所得聚合物的良好性能平衡。

当使用芳族二醇和/或芳族羟基胺时,基于聚合单体总量计,它们的总比例优选不超过45摩尔%,更优选不超过25摩尔%。

根据本发明,本发明的热致变液晶聚合物优选含有至少一种选自芳族二羧酸、芳族二醇和芳族羟基胺的化合物,因为所述化合物能促进使得在与通式(I)表示的三官能羟基萘羧酸反应时在共聚过程中支化聚合物链的产生得到控制。

另外,除非损害本发明的目的,本发明的热致变液晶聚合物可以与不同于上述的可共聚单体进行共聚。这些聚合单体的例子包括芳族二胺、芳族氨基羧酸、脂环族二羧酸、脂族二醇、脂环族二醇、芳族巯基羧酸、芳族二硫醇、芳族巯基苯酚以及它们的反应性衍生物。其中,



优选使用芳族二胺、芳族氨基羧酸和脂族二醇。基于聚合单体总量计，这些单体的比例优选不超过 20 摩尔%。

芳族二胺和芳族氨基羧酸的例子包括 1,4-亚苯基二胺、1,3-亚苯基二胺、N-甲基-1,4-亚苯基二胺、N,N'-二甲基-1,4-亚苯基二胺、  
5 4,4'-二氨基苯基硫醚（硫代二苯胺）、4,4'-二氨基联苯基砒、2,5-二氨基甲苯、4,4'-亚乙基二苯胺、4,4'-二氨基联苯氧基乙烷、4,4'-二氨基联苯基甲烷（亚甲基二苯胺）、4,4'-二氨基联苯基醚（氧基二苯胺）、4-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、6-氨基-2-萘甲酸和 7-氨基-2-萘甲酸。作为芳族二胺，特别优选 1,4-亚苯基二胺和 1,3-亚苯基  
10 二胺，作为芳族氨基羧酸，特别优选 4-氨基苯甲酸。

脂环族二羧酸、脂族二醇和脂环族二醇的例子包括六氢对苯二甲酸，和直链或支链脂族二醇，例如反-1,4-环己二醇、顺-1,4-环己二醇、反-1,4-环己烷二甲醇、顺-1,4-环己烷二甲醇、反-1,3-环己烷二醇、顺-1,2-环己烷二醇、反-1,3-环己烷二甲醇、乙二醇、亚丙基二  
15 醇、亚丁基二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、和新戊二醇，以及它们的反应性衍生物。其中优选使用乙二醇、亚丙基二醇和亚丁基二醇。

芳族巯基羧酸、芳族二硫醇和芳族巯基苯酚的例子包括 4-巯基苯甲酸、2-巯基-6-萘甲酸、2-巯基-7-萘甲酸、苯-1,4-二硫醇、苯-1,3-  
20 二硫醇、2,6-萘二硫醇、2,7-萘二硫醇、4-巯基苯酚、3-巯基苯酚、6-巯基-2-羟基萘、7-巯基-2-羟基萘、以及它们的反应性衍生物。

本发明的热致变液晶聚合物显示各向异性熔体相。各向异性熔体相可以通过常规偏振光系统使用正交光偏振器来确定。更具体地说，在 Leitz 热段上的样品在氮气氛下可以用 Leitz 偏光显微镜以 40 倍放大  
25 率观察。上述聚合物是光学各向异性的。即，当用正交光偏振器观察时，聚合物传送光。当样品是光学各向异性的时，样品即使在静态下也传送偏振光。

在本发明中，与基本组分三官能羟基萘羧酸一起构成热致变液晶聚合物的优选的聚合单体组合的例子包括：

30 4-羟基苯甲酸/2-羟基-6-萘甲酸，  
4-羟基苯甲酸/对苯二甲酸/4,4'-二羟基联苯，  
4-羟基苯甲酸/对苯二甲酸/间苯二甲酸/4,4'-二羟基联苯，

4-羟基苯甲酸/对苯二甲酸/间苯二甲酸/4,4'-二羟基联苯/氢醌,

4-羟基苯甲酸/对苯二甲酸/氢醌,

4-羟基苯甲酸/2-羟基-6-萘甲酸/对苯二甲酸/4,4'-二羟基联  
5 苯,

4-羟基苯甲酸/2-羟基-6-萘甲酸/对苯二甲酸/氢醌,

4-羟基苯甲酸/2,6-萘二甲酸/4,4'-二羟基联苯,

4-羟基苯甲酸/对苯二甲酸/2,6-萘二甲酸/氢醌,

4-羟基苯甲酸/2,6-萘二甲酸/氢醌,

10 4-羟基苯甲酸/2-羟基-6-萘甲酸/2,6-萘二甲酸/氢醌,

4-羟基苯甲酸/对苯二甲酸/2,6-萘二甲酸/氢醌/4,4'-二羟基联  
苯,

4-羟基苯甲酸/对苯二甲酸/4-氨基苯酚,

4-羟基苯甲酸/对苯二甲酸/4,4'-二羟基联苯/4-氨基苯酚,

15 4-羟基苯甲酸/2-羟基-6-萘甲酸/对苯二胺,

4-羟基苯甲酸/2-羟基-6-萘甲酸/4-氨基苯甲酸,

4-羟基苯甲酸/对苯二甲酸/乙二醇,

4-羟基苯甲酸/对苯二甲酸/4,4'-二羟基联苯/乙二醇,

4-羟基苯甲酸/2-羟基-6-萘甲酸/对苯二甲酸/乙二醇,

20 4-羟基苯甲酸/2-羟基-6-萘甲酸/对苯二甲酸/4,4'-二羟基联苯/  
乙二醇,

对苯二甲酸/丁基氢醌/苯基氢醌,

对苯二甲酸/苯基氢醌/双酚 A。

在本发明的热致变液晶聚合物中,其它具有 3 个或更多个官能团的  
25 多官能聚合单体可以与通式 (I) 表示的三官能羟基萘羧酸一起使用。  
这些其它多官能聚合单体的例子包括 4-羟基间苯二甲酸、5-羟基间苯  
二甲酸、1,2,4-苯三酸、1,3,5-苯三甲酸和 1,2,4,5-苯四酸。当使用  
其它多官能聚合单体时,基于聚合单体总量计,它们的比例优选是  
0.01-5 摩尔%。

30 用于本发明热致变液晶聚合物的三官能羟基萘羧酸可以通过任何  
常规方法制备。例如 2-羟基萘-3,6-二甲酸可以按照 W098/17621 描述  
的方法获得,但不限于该方法。

本发明进一步提供一种制备热致变液晶聚合物的方法,包括将通式(I)表示的三官能羟基萘羧酸加入反应体系中,从而使三官能羟基萘羧酸与其它聚合单体共聚。

在本发明方法中,通式(I)表示的三官能羟基萘羧酸可以与其它聚合单体同时加入反应体系中,或可以分别添加、一次添加或在完成共聚反应之前顺序添加。

对制备本发明热致变液晶聚合物的方法没有限制,可以使用任何公知的方法。例如,可以使用制备热致变液晶聚合物的常规方法,得到在通式(I)表示的三官能羟基萘羧酸与上述组合的其它聚合单体组分之间的酯键连,例如熔融酸解法和淤浆聚合法。

熔融酸解法优选用于本发明。在该方法中,聚合单体首先加热到反应物的熔融溶液状态,然后该溶液反应得到熔融聚合物。该方法的最后步骤可以在真空下进行以促进除去挥发性副产物例如乙酸或水。

淤浆聚合法的特征在于单体在热交换流体中反应,得到固态聚合物,作为在热交换液体介质中的悬浮液形式。

在熔融酸解法或淤浆聚合法中,用于制备热致变液晶聚合物的通式(I)表示的三官能羟基萘羧酸和其它聚合单体组分可以通过在环境温度下酯化羟基而获得的变性的形式、即低级酰基酯的形式进行反应。

低级酰基可以优选具有2-5个、优选2-3个碳原子,对于该反应而言,最优选使用聚合单体组分的乙酰酯。

聚合单体的低级酰基酯可以预先通过将这些单体分别酰化制备,或可以在反应体系中通过在热致变液晶聚合物的制备期间向聚合单体中加入酰化剂例如乙酸酐来制备。

在熔融酸解法或淤浆聚合法中,聚合反应优选在150-400℃、更优选250-370℃的温度下,在环境压力和/或减压下进行。在需要时,可以使用催化剂。

催化剂的例子包括有机锡化合物,例如氧化二烷基锡(例如氧化二丁基锡)和氧化二芳基锡;有机钛化合物,例如二氧化钛、三氧化锑、烷氧基硅酸钛和烷醇钛;羧酸的碱金属或碱土金属盐,例如乙酸钾;和气态酸催化剂,例如路易斯酸(例如 $\text{BF}_3$ )和卤代烃(例如 $\text{HCl}$ )。

当使用催化剂时,基于聚合单体总量计,在反应中加入的催化剂的

量可以优选是 5-1000ppm, 更优选 10-200ppm。

优选, 本发明的热致变液晶聚合物是这样的, 它的粘度 log 值可以在五氟苯酚中检测。于 60℃ 下在五氟苯酚中以 0.1g/dl 浓度检测的该聚合物粘度 log 值优选是 0.3dl/g 或更高, 更优选 0.5-10 dl /g, 5 最优选 1-8 dl /g。

本发明热致变液晶聚合物的熔融粘度用毛细管流变仪检测, 可以优选是 1-1000Pa·s, 更优选 5-300 Pa·s。

本发明进一步提供一种热致变液晶聚合物组合物, 通过将增强剂和/或填料与热致变液晶聚合物混合获得。增强剂和/或填料的形式可以是任何常规用于树脂组合物的增强剂和/或填料, 例如纤维状、片状或10 颗粒状。

纤维状增强剂和填料的例子可以包括玻璃纤维、二氧化硅-氧化铝纤维、氧化铝纤维、碳纤维和聚芳酰胺纤维。其中优选使用玻璃纤维, 因为它具有物理性能与成本之间的优良平衡。

15 片状或颗粒状填料的例子可以包括滑石、云母、石墨、硅灰石、碳酸钙、白云石、粘土、玻璃片、玻璃珠、硫酸钡和氧化钛。

增强剂和/或填料可以单独或组合加入本发明的热致变液晶聚合物中。在本发明的热致变液晶聚合物中, 增强剂和/或填料的加入量可以是 0-100 重量份, 特别是 20-70 重量份, 基于 100 重量份热致变液晶20 聚合物计。

在需要时, 本发明的热致变液晶聚合物可以进一步与常规用于树脂组合物的一种或多种添加剂混合, 例如模塑润滑剂, 例如高级脂肪酸、高级脂肪酸酯、高级脂肪酰胺、高级脂肪酸金属盐、聚硅氧烷、氟碳树脂; 着色剂, 例如染料和颜料; 抗氧化剂; 热稳定剂; UV 吸收剂; 25 抗静电剂和表面活性剂。

另外, 可以向本发明的热致变液晶聚合物或热致变液晶聚合物组合物的粒料中加入一种能提供外润滑效果的试剂, 例如高级脂肪酸、高级脂肪酸酯、高级脂肪酸金属盐或氟碳型表面活性剂, 使得该试剂粘附于粒料的表面上, 然后使该粒料进行注塑。

30 可以向本发明的热致变液晶聚合物中加入一种或多种其它树脂组分。其它树脂组分的例子包括热塑性树脂, 例如聚酰胺、聚酯、聚苯硫醚、聚醚酮、聚碳酸酯、聚苯醚和它们的变性衍生物, 聚砜, 聚醚

砜和聚醚酰亚胺；和热固性树脂，例如酚醛树脂、环氧树脂和聚酰亚胺树脂。含有其它树脂组分的热致变液晶聚合物组合物可以包括在本发明的范围内。

- 加入聚合物中的其它树脂组分的量可以根据树脂组合物的用途确定，可以向 100 重量份热致变液晶聚合物中加入优选最多 100 重量份、优选最多 50 重量份的其它树脂组分。

本发明的热致变液晶聚合物组合物可以如下获得：向热致变液晶聚合物中加入填料、增强剂和其它树脂组分，并使用捏合机例如班伯里混合机、捏合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等将该混合物在从接近聚合物熔点至比熔点高 100℃ 之间的温度下熔融捏合。

本发明的热致变液晶聚合物或热致变液晶聚合物组合物可以使用常规熔融模塑法进行模塑，优选注塑、压塑、挤塑和吹塑。特别是，聚合物可以应用于 T-模进行膜挤出，通过膨胀模塑等进行吹模塑，和熔体纺丝。用本发明热致变液晶聚合物获得的模塑制品例如注塑制品、膜、纤维和容器显示较低的各向异性，并当模塑制品具有任何熔合线时显示改进的熔合强度。因此，根据本发明的热致变液晶聚合物或热致变液晶聚合物组合物特别用于电子和电气设备、机械和汽车的部件。

## 20 实施例

参考以下实施例进一步描述本发明。以下实施例用于说明本发明，但不限制本发明的范围。在实施例中，各参数如下检测。

### 〈熔点〉

使用差示扫描量热仪，以 20℃/分钟的速度将聚合物从 50℃ 加热到 355℃，吸热峰顶温度作为熔点。

### 〈log 粘度〉

将所得的聚合物溶解在五氟苯酚中，得到 0.1 重量%的聚合物溶液。在 60℃ 恒温浴中检测聚合物溶液在乌式 (Ubbelohde) 粘度计的毛细管中自由降落所需的时间，并计算 log 粘度  $\eta$ 。

### 30 〈弯曲强度〉

使所得的树脂经过注塑机，夹持压力为 15 吨（料筒温：熔点+30℃，模具温度：70℃），得到用于弯曲实验的 12.7×64×1.6 (mm) 的

试样。这些试样用在一端具有浇口的常规模具模塑，或用在两端具有两个浇口的熔合线型模具进行。检测各试样的弯曲强度，并计算熔合线弯曲强度的保留率（弯曲强度/熔合线弯曲强度×100）。弯曲强度实验根据 ASTM D790 进行。

### 5 〈线性膨胀系数〉

上述弯曲试样沿着加工方向（下文称为 MD）和横向（下文称为 TD）从中心部分切割，得到 12.7×64×1.6（mm）的试样。TD 和 MD 方向的于 23-200℃ 的线性膨胀系数根据 ASTM D696 检测。

#### 实施例 1

- 10 将以下化合物加入装有搅拌叶片和冷凝器的反应容器中，在以下条件下进行脱乙酸的缩聚反应。

4-羟基苯甲酸：70.81 摩尔%

2-羟基-6-萘甲酸：26.19 摩尔%

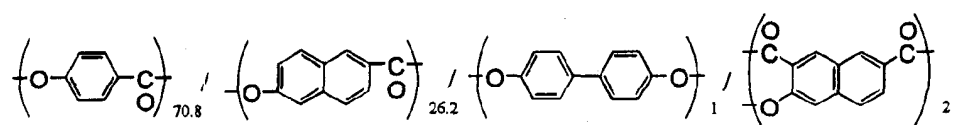
4,4'-二羟基联苯：1 摩尔%

- 15 2-羟基萘-3,6-二甲酸：2 摩尔%

乙酸酐：6.8 摩尔

乙酸钾：26ppm

- 20 在氮气氛下，将混合物在 1 小时内从 40℃ 加热到 150℃，于 150℃ 保持 0.5 小时，在 5 小时内加热到 325℃，并于 325℃ 反应 10 分钟，然后于 325℃ 降低压力。15 分钟后，压力降低到 200mmHg。搅拌力矩达到预定水平。此时，缩聚反应完成。结果，蒸馏出大约理论量的乙酸，获得具有以下理论结构式的聚合物：



- 25 该聚合物的 log 粘度值是  $\eta = 5.7$ ，熔点是 275℃。

所得的聚合物经粉碎，然后模塑以评价熔合线强度以及在 TD 和 MD 方向上的线性膨胀系数。结果以及 log 粘度值  $\eta$  和熔点列在表 1 中。

#### 实施例 2

- 30 将以下化合物加入装有搅拌叶片和冷凝器的反应容器中，按照与实

实施例 1 相同的方式进行缩聚和模塑。评价熔合线强度以及在 TD 和 MD 方向上的线性膨胀系数。结果以及 log 粘度值  $\eta$  和熔点列在表 1 中。

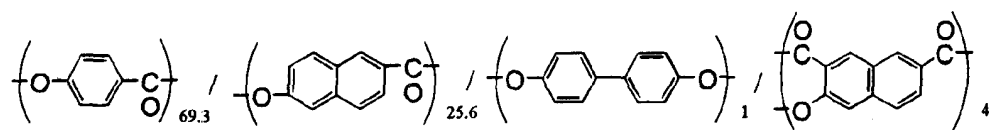
4-羟基苯甲酸: 69.35 摩尔%

2-羟基-6-萘甲酸: 25.65 摩尔%

5 4,4'-二羟基联苯: 1 摩尔%

2-羟基萘-3,6-二甲酸: 4 摩尔%

乙酸酐: 6.78 摩尔



### 10 实施例 3

将以下化合物加入装有搅拌叶片和冷凝器的反应容器中,按照与实施例 1 相同的方式进行缩聚和模塑。评价熔合线强度以及在 TD 和 MD 方向上的线性膨胀系数。结果以及 log 粘度值  $\eta$  和熔点列在表 1 中。

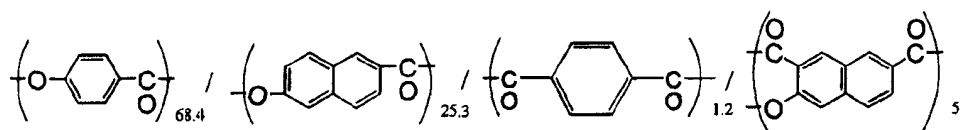
4-羟基苯甲酸: 68.44 摩尔%

15 2-羟基-6-萘甲酸: 25.31 摩尔%

对苯二甲酸: 1.25 摩尔%

2-羟基萘-3,6-二甲酸: 5 摩尔%

乙酸酐: 6.6 摩尔



20

### 实施例 4

将以下化合物加入装有搅拌叶片和冷凝器的反应容器中,按照与实施例 1 相同的方式进行缩聚和模塑。评价熔合线强度以及在 TD 和 MD 方向上的线性膨胀系数。结果以及 log 粘度值  $\eta$  和熔点列在表 1 中。

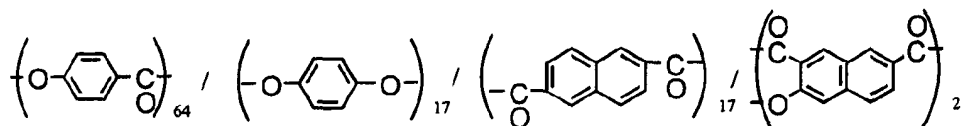
25 4-羟基苯甲酸: 64 摩尔%

氢醌: 17 摩尔%

2,6-萘二甲酸: 17 摩尔%

2-羟基萘-3,6-二甲酸: 2 摩尔%

乙酸酐: 6.7 摩尔



#### 5 实施例 5

将以下化合物加入装有搅拌叶片和冷凝器的反应容器中,按照与实施例 1 相同的方式进行缩聚和模塑。评价熔合线强度以及在 TD 和 MD 方向上的线性膨胀系数。结果以及 log 粘度值  $\eta$  和熔点列在表 1 中。

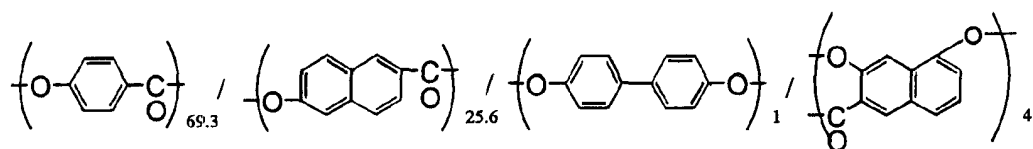
4-羟基苯甲酸: 69.35 摩尔%

10 2-羟基-6-萘甲酸: 25.65 摩尔%

4,4'-二羟基联苯: 1 摩尔%

3,5-二羟基萘-2-甲酸: 4 摩尔%

乙酸酐: 7.0 摩尔



15

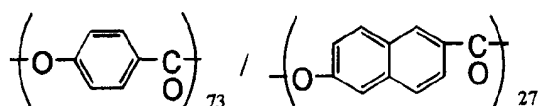
#### 对比例 1

将以下化合物加入装有搅拌叶片和冷凝器的反应容器中,按照与实施例 1 相同的方式进行缩聚和模塑。评价熔合线强度以及在 TD 和 MD 方向上的线性膨胀系数。结果以及 log 粘度值  $\eta$  和熔点列在表 1 中。

20 4-羟基苯甲酸: 73 摩尔%

2-羟基-6-萘甲酸: 27 摩尔%

乙酸酐: 6.7 摩尔



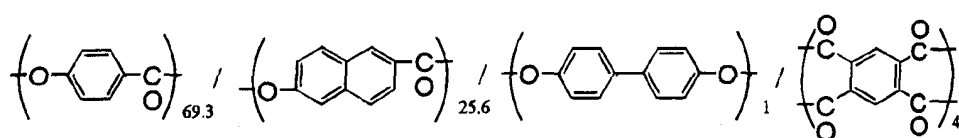
#### 25 对比例 2

将以下化合物加入装有搅拌叶片和冷凝器的反应容器中,按照与实



施例 1 相同的方式进行缩聚和模塑。评价熔合线强度以及在 TD 和 MD 方向上的线性膨胀系数。结果以及 log 粘度值  $\eta$  和熔点列在表 1 中。

- 4-羟基苯甲酸: 4.68 摩尔%  
 2-羟基-6-萘甲酸: 1.75 摩尔%  
 5 4,4'-二羟基联苯: 0.06 摩尔%  
 1,2,4,5-苯四酸: 0.04 摩尔%  
 乙酸酐: 6.8 摩尔  
 乙酸钾: 26ppm



10

表 1

|       | 熔点<br>(°C) | log 粘<br>度 $\eta$ | 弯曲<br>强度<br>(MPa) | 熔合线弯<br>曲强度<br>(MPa) | 熔合线弯<br>曲强度保<br>留率 (%) | 线性膨胀系数                    |                           |       |
|-------|------------|-------------------|-------------------|----------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|
|       |            |                   |                   |                      |                        | TD $\times 10^5$<br>(1/K) | MD $\times 10^5$<br>(1/K) | TD/MD |
| 实施例 1 | 275        | 5.7               | 174               | 44                   | 25                     | 4.8                       | 0.62                      | 7.7   |
| 实施例 2 | 273        | 5.1               | 169               | 47                   | 28                     | 4.0                       | 0.59                      | 6.8   |
| 实施例 3 | 271        | 4.2               | 164               | 39                   | 24                     | 4.6                       | 0.63                      | 7.3   |
| 实施例 4 | 292        | 4.8               | 159               | 35                   | 22                     | 3.9                       | 0.56                      | 7.0   |
| 实施例 5 | 272        | 4.8               | 170               | 36                   | 21                     | 5.4                       | 0.57                      | 9.5   |
| 对比例 1 | 282        | 5.5               | 168               | 15                   | 9                      | 5.5                       | 0.20                      | 28    |
| 对比例 2 | 281        | 6.4               | 181               | 24                   | 13                     | 5.9                       | 0.31                      | 19    |

从表 1 的结果可见,与不含三官能羟基萘羧酸的对比例 1 和在其中含 1, 2, 4, 5-苯四酸的对比例 2 相比, 其中与三官能羟基萘羧酸共聚的  
5 本发明热致变液晶聚合物显示在薄部分改进的熔合线强度和降低的线性膨胀系数的各向异性, 同时保持良好的弯曲强度。

### 工业应用性

10 本发明的热致变液晶聚合物适合用于电子和电气部件, 例如与计算机相关的部件、机械部件和精密仪器部件。它们可以用于马达部件, 例如连接器、继电器箱、开关、线圈筒管、冷凝器、连接器、话筒、committator 和分离器, 和用于屏蔽元件例如线圈、晶体和 IC 芯片。