



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105324438 B

(45) 授权公告日 2020.11.06

---

(21) 申请号 201380075704.9  
(22) 申请日 2013.10.17  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
    申请公布号 CN 105324438 A  
(43) 申请公布日 2016.02.10  
(30) 优先权数据  
    2013-086720 2013.04.17 JP  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
    2015.10.16  
(86) PCT国际申请的申请数据  
    PCT/JP2013/078189 2013.10.17  
(87) PCT国际申请的公布数据  
    W02014/171028 JA 2014.10.23  
(73) 专利权人 大赛璐赢创株式会社  
    地址 日本东京都

(72) 发明人 明石达树 六田充辉  
(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494  
    代理人 封新琴  
(51) Int.Cl.  
    C08L 101/00 (2006.01)  
    C08L 27/12 (2006.01)  
    C08L 71/10 (2006.01)  
(56) 对比文件  
    CN 101880436 A, 2010.11.10  
    JP 2006274073 A, 2006.10.12  
    JP 2004149610 A, 2004.05.27  
    US 5206280 A, 1993.04.27  
    审查员 封志强

---

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

耐光性提高剂

(57) 摘要

本发明提供可以提高或改善非氟类热塑性树脂(例如,芳族聚酰胺、液晶聚酯、芳族聚醚酮树脂等超级工程塑料)的耐光性添加剂。该添加剂包括含氟树脂。这样的含氟树脂例如可以为将四氟乙烯作为聚合成分的含氟树脂,特别可以是四氟乙烯共聚物(例如,选自四氟乙烯和其它氟化烯烃的共聚物、四氟乙烯和氟化乙烯基醚的共聚物、四氟乙烯和其它氟化烯烃和氟化乙烯基醚的共聚物中的至少一种)。

1. 一种含氟树脂用于提高或改善芳族聚醚酮树脂的耐光性的用途，

其中，所述含氟树脂为选自四氟乙烯和其它全氟烯烃的共聚物、四氟乙烯和全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物、及四氟乙烯和其它全氟烯烃和全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物中的至少1种四氟乙烯共聚物，且在该四氟乙烯共聚物中，四氟乙烯的比例为55~99.5重量%，并且，所述含氟树脂相对于所述芳族聚醚酮树脂100重量份的使用比例为20重量份以下，并且，所述含氟树脂形成平均粒径为0.01~2 $\mu\text{m}$ 且平均粒子间距为5 $\mu\text{m}$ 以下的分散相。

2. 根据权利要求1所述的用途，其中，芳族聚醚酮树脂为聚醚醚酮。

3. 一种提高芳族聚醚酮树脂的耐光性的方法，其包括：

相对于芳族聚醚酮树脂100重量份，添加20重量份以下的含氟树脂，所述含氟树脂形成平均粒径为0.01~2 $\mu\text{m}$ 且平均粒子间距为5 $\mu\text{m}$ 以下的分散相，其中，所述含氟树脂为选自四氟乙烯和其它全氟烯烃的共聚物、四氟乙烯和全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物、及四氟乙烯和其它全氟烯烃和全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物中的至少1种四氟乙烯共聚物，且在该四氟乙烯共聚物中，四氟乙烯的比例为55~99.5重量%。

## 耐光性提高剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可以提高或改善非氟类热塑性树脂(例如,芳族聚酰胺、液晶聚酯、芳族聚醚酮树脂等超级工程塑料)的耐光性(或光稳定性)的添加剂(或改良剂)。

### 背景技术

[0002] 已知芳族聚酰胺、液晶聚酯、芳族聚醚酮树脂(聚芳基醚酮树脂)等超级工程塑料,在耐热性、机械强度等方面是非常优异的热塑性树脂,但存在耐光性不足的情况。例如在光进行作用的环境下,发现各种树脂特性发生变质(例如,机械特性的降低、变色等)的情况较多。

[0003] 作为改善这样的耐光性的方法,研究了添加通用的稳定剂(光稳定剂、抗氧化剂等)等方案,但存在以下情况:由于超级工程塑料的熔点、成型温度(成型加工温度)非常高,因此在成型加工的过程中,这样通用的稳定剂会进行热分解,不能得到充分改善耐光性的效果。另外,不仅发生热分解,稳定剂的分解物还会引起树脂增稠,使热稳定性降低。

[0004] 需要说明的是,日本特开2006-274073号公报(专利文献1)中公开了如下树脂组合物:其含有(A)聚芳基醚酮树脂70~99质量%及(B)氟树脂30~1质量%,且树脂组合物中分散的(B)氟树脂的平均粒径为0.1~30 $\mu\text{m}$ 。而且,该文献中记载了这样的树脂组合物提供在滑动性、耐溶剂性、耐热性方面优异的树脂成型体。

[0005] 另外,W02012/005133号公报(专利文献2)中公开了以下树脂组合物:出于改善滑动性及抗冲击性的目的,该树脂组合物包含芳族聚醚酮树脂及氟树脂,氟树脂为四氟乙烯和全氟烯属不饱和化合物的共聚物,芳族聚醚酮树脂和氟树脂的质量比为95:5~50:50,氟树脂在芳族聚醚酮树脂中分散为粒子状,氟树脂的平均分散粒径为3 $\mu\text{m}$ 以下。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2006-274073号公报(权利要求书,[0005]段)

[0009] 专利文献2:W02012/005133号公报(权利要求书,实施例)

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 因此,本发明的目的在于提供可以提高或改善非氟类热塑性树脂(特别是,超级工程塑料)的耐光性(或光稳定性)的添加剂。

[0012] 本发明的其它目的在于,提供即使在经过高温下的熔融混合过程,也可以保持耐光性改善作用的添加剂。

[0013] 解决问题的方法

[0014] 已知如上述专利文献那样的将氟树脂分散在芳族聚醚酮树脂中的技术,但其目的在于改善滑动性等。需要说明的是,虽然专利文献2的[0049]段中有关于耐候性优异的主旨的记载,但不过记载了作为氟树脂的通常特性,另外,耐候性和耐光性为不同的概念。

[0015] 在这样的情况下,本发明人为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现:意外地含氟树脂可以赋予非氟类热塑性树脂(例如,超级工程塑料)改善耐光性的作用,特别是以添加到非氟类热塑性树脂中的树脂组合物的形态,则即使经过高温下的熔融混合过程,也不损坏热稳定性等,保持充分的耐光性改善作用,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明的耐光性提高剂(耐光性改善剂、耐光性赋予剂、光稳定剂),为用于提高(或改善)非氟类热塑性树脂的耐光性(或光稳定性)的添加剂,其包括含氟树脂。

[0017] 含氟树脂可以是以四氟乙烯为聚合成分的含氟树脂。另外,含氟树脂也可以是热塑性氟树脂(或可热熔融的氟树脂)。代表的含氟树脂,可以为四氟乙烯共聚物,特别可以是选自四氟乙烯和其它氟化烯烃的共聚物(例如,四氟乙烯和其它全氟烯烃的共聚物)、四氟乙烯和氟化乙烯基醚的共聚物(例如,四氟乙烯和全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物)、及四氟乙烯和其它氟化烯烃和氟化乙烯基醚的共聚物(例如,四氟乙烯和其它全氟烯烃和全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物)中的至少1种。

[0018] 非氟类热塑性树脂,可以是超级工程塑料(例如,玻璃化转变温度100℃以上的超级工程塑料),特别可以是选自芳族聚酰胺、液晶聚酯及芳族聚醚酮树脂中的至少1种[例如,芳族聚醚酮树脂(例如,聚醚醚酮)]。

[0019] 在本发明中还包含包括非氟类热塑性树脂和上述耐光性提高剂(含氟树脂)的树脂组合物。另外本发明中,还包含由这样的树脂组合物形成的成型体。

[0020] 进一步,在本发明中还包含将上述耐光性提高剂(含氟树脂)添加(或混合)至非氟类热塑性树脂,而提高(或改善)非氟类热塑性树脂的耐光性(或光稳定性)的方法。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本发明的添加剂,可以提高或改善非氟类热塑性树脂的耐光性。而且,这样的添加剂即使经过高温的熔融混合过程,也不引起分解或伴随分解的增稠,因此可以保持提高或改善耐光性的作用。因此,特别是本发明的添加剂优选可以适用于非含氟热塑性树脂中需要高温下的成型或加工的热塑性树脂,例如,芳族聚酰胺、液晶聚酯、芳族聚醚酮等超级工程塑料。

[0023] 另外,由于本发明的添加剂为树脂状,因此可以抑制非氟类热塑性树脂的树脂特性降低,也可以根据树脂特性,将源自含氟树脂的优异的特性赋予非氟类热塑性树脂。而且,可以高水平地抑制渗出(ブリード)等。因此,就本发明的添加剂而言,有效性及实用性非常高。

## 具体实施方式

[0024] 本发明的添加剂(耐光性提高剂、耐光性改善剂、耐光性赋予剂)为用于提高或改善非氟类热塑性树脂的耐光性的添加剂,其包括:含氟树脂。

[0025] [含氟树脂]

[0026] 作为含氟树脂(氟树脂)只要是含氟(或氟取代而成的)树脂即可,没有特别限定,可以举出例如:将含氟单体作为聚合成分的树脂(聚合物)。

[0027] 作为具体的将含氟单体作为聚合成分的树脂(含氟树脂),可以举出:含氟单体的均聚物或共聚物、含氟单体和共聚性单体的共聚物等。

[0028] 作为含氟单体,可以举出例如,氟化烯烃[或含氟烯烃或氟取代烯烃,例如,氟乙

烯、偏氟乙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯等氟化链状烯烃(例如,氟化 $C_{2-6}$ 烯烃,优选为氟化 $C_{2-4}$ 烯烃,进一步优选为全氟 $C_{2-4}$ 烯烃)等]、氟化乙烯基醚[或含氟乙烯基醚或氟取代乙烯基醚,例如,全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)等氟化烷基乙烯基醚(例如,氟化 $C_{1-6}$ 烷基乙烯基醚,优选为氟化 $C_{1-4}$ 烷基乙烯基醚,进一步优选为全氟 $C_{1-4}$ 烷基乙烯基醚)等]、氟化烯丙基醚[或含氟烯丙基醚或氟取代烯丙基醚,例如,全氟(烷基烯丙基醚)等氟化烷基烯丙基醚(例如,氟化 $C_{1-6}$ 烷基烯丙基醚,优选为氟化 $C_{1-4}$ 烷基烯丙基醚,进一步优选为全氟 $C_{1-4}$ 烷基烯丙基醚)等]、含氟间二氧杂环戊烯类单体[例如,2,2-二(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-间二氧杂环戊烯]等。

[0029] 含氟单体可以单独或组合两种以上。

[0030] 这些含氟单体中,全氟单体优选例如,全氟烯烃(例如,四氟乙烯、六氟丙烯等全氟 $C_{2-4}$ 烯烃)、全氟乙烯基醚[例如,全氟(丙基乙烯基)醚]等全氟( $C_{1-6}$ 烷基乙烯基醚)等等。

[0031] 因此,含氟单体也可以包括全氟单体。这样的情况下,相对于含氟单体全部,全氟单体的比例可以从10重量%以上(例如,20重量%以上)的范围选择,例如,30重量%以上(例如,40重量%以上),优选为50重量%以上(例如,60重量%以上),进一步优选为70重量%以上(例如,75重量%以上),特别可以是80重量%以上(例如,90重量%以上)。

[0032] 作为共聚性单体(其它共聚性单体,不含氟的共聚性单体),只要可以共聚即可,没有特别限定,可以举出例如,烯烃[例如,乙烯、丙烯等链状烯烃(例如, $C_{2-6}$ 烯烃,优选为 $C_{2-4}$ 烯烃)]、氟以外的卤化烯烃(例如,氯乙烯、溴乙烯等氯化或溴化 $C_{2-4}$ 烯烃)等。共聚性单体可以单独或组合两种以上。

[0033] 需要说明的是,在含氟单体和共聚性单体的共聚物中,共聚性单体相对于含氟单体100重量份的比例例如可以为30重量份以下(例如,0.01~30重量份),优选为20重量份以下(例如,0.03~15重量份),进一步优选为10重量份以下(例如,0.05~5重量份)。

[0034] 代表的含氟树脂,可以举出聚氟化烯烃(例如,聚四氟乙烯等)、氟化烯烃共聚物{例如,氟化烯烃的共聚物[例如,四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物等四氟乙烯和其它氟化烯烃(特别是全氟烯烃,优选为全氟 $C_{3-4}$ 烯烃)的共聚物]、氟化烯烃和氟化乙烯基醚的共聚物[例如,四氟乙烯和全氟(丙基乙烯基醚)的共聚物等四氟乙烯和氟化乙烯基醚(特别是全氟(烷基乙烯基醚),优选为全氟( $C_{1-6}$ 烷基乙烯基醚))的共聚物;四氟乙烯和六氟丙烯和全氟(丙基乙烯基醚)的共聚物等四氟乙烯和其它氟化烯烃(特别是全氟烯烃,优选为全氟 $C_{3-4}$ 烯烃)和氟化乙烯基醚(特别是全氟(烷基乙烯基醚),优选为全氟( $C_{1-6}$ 烷基乙烯基醚))的共聚物等等}。

[0035] 其中,就将四氟乙烯作为聚合成分的含氟树脂而言,优选例如:聚四氟乙烯;四氟乙烯和其它氟化烯烃(特别是全氟烯烃,优选为全氟 $C_{3-4}$ 烯烃)的共聚物;四氟乙烯和氟化乙烯基醚(特别是全氟(烷基乙烯基醚),优选为全氟( $C_{1-6}$ 烷基乙烯基醚))的共聚物;四氟乙烯和其它氟化烯烃(特别是全氟烯烃,优选为全氟 $C_{3-4}$ 烯烃)和氟化乙烯基醚(特别是全氟(烷基乙烯基醚),优选为全氟( $C_{1-6}$ 烷基乙烯基醚))的共聚物;等等。

[0036] 另外,优选在含氟树脂中还包含热塑性含氟树脂(或可以热熔融的氟树脂)。需要说明的是,在这样的热塑性氟树脂中不包括聚四氟乙烯。由于在非氟类热塑性树脂中,热塑性含氟树脂易于以比较小的粒径进行分散(微分散),因此可以将提高耐光性的作用效率良好地赋予(或表现于)非氟类热塑性树脂。

[0037] 从这样的观点考虑,特别优选含氟树脂中包含四氟乙烯共聚物,例如,四氟乙烯和其它氟化烯烃的共聚物、四氟乙烯和氟化乙烯基醚的共聚物、四氟乙烯和其它氟化烯烃和氟化乙烯基醚的共聚物等。

[0038] 需要说明的是,在四氟乙烯共聚物中,四氟乙烯相对于四氟乙烯共聚物全部(或四氟乙烯和不是四氟乙烯的单体的总量)的比例可以从30重量%以上(例如,40~99.9重量%)的范围选择,例如可以为50重量%以上(例如,55~99.5重量%),优选为60重量%以上(例如,65~99重量%),进一步优选为70重量%以上(例如,75~98重量%),特别是80重量%以上(例如,85~95重量%)。

[0039] 需要说明的是,含氟树脂还可以经表面处理(例如,等离子体处理、氟气处理、氨处理等)的树脂。

[0040] 在含氟树脂具有熔点的情况下,其熔点没有特别限制,例如可以为400℃以下(例如,200~380℃),优选为230~350℃(例如,250~300℃)左右。另外,含氟树脂也可以是在后述的非氟类热塑性树脂的熔融温度会熔融的树脂。

[0041] [耐光性提高剂及树脂组合物]

[0042] 本发明的耐光性提高剂(含氟树脂)可以用作用于提高或改善非氟类热塑性树脂的耐光性的添加剂。

[0043] 作为非氟类热塑性树脂(不含氟的热塑性树脂,简称热塑性树脂、树脂等),只要是不含氟的树脂(不属于含氟树脂范畴的树脂)即可,没有特别限定,可以举出例如,非氟类含卤素树脂(例如,聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯等含氯树脂)、苯乙烯类树脂(例如,聚苯乙烯、AS树脂等苯乙烯共聚物)、丙烯酸类树脂(例如,聚甲基丙烯酸甲酯等)、烯烃树脂[例如,链状烯烃树脂(聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯等)、环状烯烃树脂(所谓COP、COC等)等]、聚缩醛树脂、聚碳酸酯树脂(例如,芳族聚碳酸酯等)、聚酯树脂[例如,脂肪族聚酯树脂(例如,聚乳酸等)、芳族聚酯树脂(聚芳酯、液晶聚酯等)]、聚酰胺树脂[例如,脂肪族聚酰胺(聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺11、聚酰胺12等)、芳族聚酰胺等]、聚苯醚树脂(聚苯醚、改性聚苯醚等)、聚醚酮树脂(聚芳基醚酮树脂或芳族聚醚酮树脂等)、聚砜树脂(聚砜、聚醚砜等)、聚酰亚胺树脂(聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺等)、聚苯硫醚树脂(聚苯硫醚等)、聚酮硫化物(poly(ketone sulfide))树脂(聚酮硫化物等)、聚苯并咪唑树脂(聚苯并咪唑等)等。

[0044] 需要说明的是,热塑性树脂可以为结晶性树脂,也可以为非晶性树脂。

[0045] 热塑性树脂,可以单独或组合两种以上。

[0046] 这些热塑性树脂之中,作为分类为工程塑料(特别是超级工程塑料)的树脂,可以举出例如,聚芳酯(PAR)、液晶聚酯(或液晶聚合物、LCP)、芳族聚酰胺[例如,半芳族聚酰胺(将芳族二羧酸成分或芳族二胺成分作为聚合成分的聚酰胺等)、全芳族聚酰胺等]、芳族聚醚酮树脂、聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚苯硫醚(PPS)、聚酮硫化物、聚苯并咪唑(PBI)等。

[0047] 其中,在本发明中,优选芳族聚酰胺、液晶聚酯及芳族聚醚酮树脂,特别是从含氟树脂的分散性的观点出发,可以优选使用芳族聚醚酮树脂。以下,针对芳族聚酰胺、液晶聚酯及芳族聚醚酮树脂进行详述。

[0048] (芳族聚酰胺)

[0049] 作为芳族聚酰胺,可以举出:在作为聚合成分的二胺成分及二羧酸成分中至少一方的成分(例如,二羧酸成分)为芳族成分的聚酰胺等。这样的芳族聚酰胺,可以为全芳族聚酰胺[例如,芳族二胺成分(后述的成分等)及芳族二羧酸成分(后述的成分等)作为聚合成分的聚酰胺],可以是半芳族聚酰胺[例如,二胺成分及二羧酸成分中一方的成分(例如,芳族二羧酸成分)为包含芳族成分的聚酰胺],特别也可以优选使用半芳族聚酰胺。

[0050] 作为构成芳族聚酰胺的二胺成分,可以举出例如:脂肪族二胺成分[烷基二胺(例如,乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、甲基戊二胺、2-甲基丙二胺、3-甲基丙二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十二烷基二胺等C<sub>2-14</sub>烷基二胺等)等]、脂环族二胺成分[例如,1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、1,2-二氨基环己烷等二氨基C<sub>5-8</sub>环烷烃;1,3-二(氨基甲基)环己烷、1,4-二(氨基甲基)环己烷、1,2-二(氨基甲基)环己烷等二(氨基C<sub>1-4</sub>烷基)C<sub>5-8</sub>环烷烃;4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷等二(氨基C<sub>5-8</sub>环烷基)C<sub>1-4</sub>烷;异佛尔酮二胺等]、芳族二胺成分[例如,苯二胺(例如,对苯二胺等)、萘二胺(例如,1,5-二氨基萘等)、二氨基联苯(例如,4,4'-二氨基联苯)、二(氨基烷基)芳烃(例如,苯二甲胺等二(氨基C<sub>1-4</sub>烷基)苯等)等]。二胺成分,可以单独或组合两种以上。

[0051] 作为构成芳族聚酰胺的二羧酸成分,可以举出例如,脂肪族二羧酸成分(例如,琥珀酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷基二酸、十一烷基二酸等C<sub>2-20</sub>烷基二羧酸)、脂环族二羧酸(例如,1,4-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、六氢邻苯二甲酸酐、3-甲基-六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、3-甲基六氢邻苯二甲酸、4-甲基六氢邻苯二甲酸等C<sub>5-10</sub>环烷基二羧酸等)、芳族二羧酸成分(例如,邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸等C<sub>6-10</sub>芳烃二羧酸等)等。这些二羧酸成分,可以单独或组合两种以上。

[0052] 作为代表的半芳族聚酰胺包含二羧酸成分和二胺成分[至少包含脂肪族二胺成分(例如,己二胺、壬二胺等)等非芳族二胺成分的二胺成分]作为聚合成分的聚酰胺[例如,聚邻苯二甲酰胺(PPA)等]等,其中,该二羧酸成分包含芳族二羧酸成分(特别是至少含有对苯二甲酸成分的芳族二羧酸成分)。

[0053] 需要说明的是,在这样的半芳族聚酰胺中,芳族二羧酸成分和/或二胺成分可以单独或组合两种以上。例如,就芳族二羧酸成分而言,可以将对苯二甲酸成分和其它芳族二羧酸成分(例如,间苯二甲酸成分等)组合。另外,可以将芳族二羧酸成分和非芳族二羧酸成分(例如,己二酸等脂肪族二羧酸成分)组合。进一步,在将芳族二羧酸成分和非芳族二羧酸成分组合的情况下,相对于二羧酸成分全部,芳族二羧酸成分的比例例如可以为30摩尔%以上(例如,35~99摩尔%),优选为40摩尔%以上(例如,45~97摩尔%),进一步优选为50摩尔%以上(例如,60~95摩尔%)。

[0054] (液晶聚酯)

[0055] 作为液晶聚酯(液晶聚合物),可以为全芳族液晶聚合物、半芳族液晶聚合物中的任意材料,特别可以优选使用全芳族液晶聚合物。

[0056] 另外,液晶聚酯只要至少具有液晶聚酯单元即可,也可以为具有其它单元(或键,例如,醚单元、酰胺单元、碳酸酯单元等)的液晶聚酯(例如,液晶聚酯醚、液晶聚酯酰胺、液晶聚酯碳酸酯等)。

[0057] 作为构成液晶聚酯的聚合成分(缩聚成分、单体),可以举出例如:芳族羟基羧酸成分[例如,羟基苯甲酸(对羟基苯甲酸、间羟基苯甲酸、邻羟基苯甲酸)、羟基萘甲酸(例如,6-羟基-2-萘甲酸、5-羟基-2-萘甲酸)等羟基芳烃羧酸、羟基苯基苯甲酸(例如,4'-羟基苯基-4-苯甲酸、3'-羟基苯基-4-苯甲酸)等]、芳族二羧酸成分[例如,苯二羧酸(例如,对苯二甲酸、间苯二甲酸等)、萘二羧酸(例如,2,6-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸等)、二羧基联苯(例如,4,4'-二羧基苯等)、二苯基醚二羧酸(例如,二苯基醚-4,4'-二羧酸等)等]、芳族二醇成分[例如,苯二醇(例如,氢醌等)、二羟基萘(例如,2,6-二羟基萘等)、二羟基联苯(例如,4,4'-羟基联苯等)、二羟基二苯基醚(例如,4,4'-二羟基二苯基醚)等]、芳族羟基胺成分[例如,氨基苯酚(例如,对氨基苯酚等)、氨基萘酚(例如,4-氨基-1-萘酚等)、氨基羟基联苯(例如,4-氨基-4'-羟基联苯等)等]、芳族二胺成分[例如,苯二胺(例如,对苯二胺等)、萘二胺(例如,1,5-二氨基萘等)、二氨基联苯(例如,4,4'-二氨基联苯)等]、芳族氨基羧酸成分[例如,氨基苯甲酸(例如,对氨基苯甲酸等)、氨基萘甲酸(例如,6-氨基萘甲酸等)等]等芳族成分(双官能芳族成分)。

[0058] 芳族成分也可以具有取代基(例如,烷基、烷氧基、卤原子等)。另外,芳族成分中也包含反应性衍生物[例如,羟基取代之为酰氧基的化合物,羧基取代之为酯基(例如,烷基羰基、芳氧基羰基等)或酰卤基(例如,甲酰氯基)的化合物,氨基取代之为酰氨基的化合物]等]。

[0059] 这些芳族成分,可以单独或组合两种以上。

[0060] 另外,聚合成分通常至少包含这些芳族成分即可,还可以包含非芳族成分{例如,脂肪族二醇成分(例如,乙二醇、1,4-丁二醇等 $C_{2-10}$ 烷基二醇)、聚酯成分[例如,包含聚芳酸烷二醇酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚 $C_{6-10}$ 芳酸 $C_{2-4}$ 烷基二醇酯)等脂肪族骨架的聚酯成分]等}、三官能以上的成分[例如,芳族羟基二羧酸成分(例如,羟基异苯二甲酸、羟基萘二羧酸等)等]。这些成分,可以单独或组合两种以上。

[0061] 作为具体的液晶聚酯包括至少以芳族羟基羧酸成分作为聚合成分的液晶聚酯,该芳族羟基羧酸成分例如为:(i)芳族羟基羧酸成分(例如,羟基苯甲酸成分等)、和芳族二羧酸成分(例如,苯二羧酸成分、萘二羧酸等)、和从芳族二醇成分(例如,二羟基联苯等)、芳族羟基胺及芳族二胺中选择的至少1种成分的缩聚物;(ii)2以上的芳族羟基羧酸成分[例如,羟基苯甲酸成分和其它芳族羟基羧酸成分(例如,羟基萘甲酸成分等)]的缩聚物;(iii)芳族羟基羧酸成分(例如,羟基苯甲酸成分)、和芳族二羧酸成分(例如,苯二羧酸成分、萘二羧酸等)、和聚酯成分(例如,芳酸烷二醇酯(polyalkylene arylate)等)的缩聚物等。

[0062] 液晶聚酯,通常可以为至少将羟基苯甲酸成分作为聚合成分的液晶聚酯,特别可以是将羟基苯甲酸成分及其它聚合成分作为聚合成分的液晶聚酯。在这样包含其它聚合成分作为聚合成分的液晶聚酯中,羟基苯甲酸成分(4-羟基苯甲酸成分等)相对于聚合成分全部的比例例如可以为10~95摩尔%,优选为20~90摩尔%,进一步优选为30~80摩尔%左右。

[0063] (芳族聚醚酮树脂)

[0064] 就芳族聚醚酮树脂(聚芳基醚酮树脂)而言,通常,含有包括亚芳基和醚基[-O-]和羰基[-C(=O)-]的重复单元的情况较多。作为这样的树脂,没有特别限制,可以包含例如,下述式(a1)~(a5)中的任意所示的重复单元。



[0065]  $[-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-]$  (a1)

[0066]  $[-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-]$  (a2)

[0067]  $[-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-]$  (a3)

[0068]  $[-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-]$  (a4)

[0069]  $[-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-]$  (a5)

[0070] (式中, Ar表示任意具有取代基的2价芳族烃环基团)

[0071] 作为Ar所示的2价芳族烃环基团, 可以例示例如: 亚苯基(邻、间或对亚苯基等); 亚萘基等 $\text{C}_{6-10}$ 亚芳基; 亚联苯基(2,2'-亚联苯基、3,3'-亚联苯基、4,4'-亚联苯基等)等亚联 $\text{C}_{6-10}$ 芳基; 邻、间或对亚三联苯基等亚三 $\text{C}_{6-10}$ 芳基等。这些芳族烃环基团, 也可以具有取代基例如, 卤原子、烷基(甲基等直链状或支链状的 $\text{C}_{1-4}$ 烷基等)、卤烷基、羟基、烷氧基(甲氧基等直链状或支链状的 $\text{C}_{1-4}$ 烷氧基等)、巯基、烷基硫基、羧基、磺基、氨基、N-取代氨基、氰基等。需要说明的是, 重复单元(a1)~(a5)中各Ar的种类可以互相相同, 也可以不同。

[0072] 优选Ar为亚苯基(例如, 对亚苯基)、亚联苯基(例如, 4,4'-亚联苯基)。

[0073] 作为具有重复单元(a1)的树脂, 可以例示聚醚酮(例如, Victrex公司制造“PEEK-HT”)等。作为具有重复单元(a2)的树脂, 可以例示聚醚酮酮(例如, Arkema+Oxford Performance Material公司制造“PEKK”)等。作为具有重复单元(a3)的树脂, 可以例示聚醚醚酮(例如, Victrex公司制造“VICTREX PEEK”、Evonik公司制造“Vestakeep(注册商标)”, Daicel-Evonik公司制造“Vestakeep-J”, Solvay Advanced Polymers公司制造“Ketaspire(注册商标)”)、聚醚-二苯基-醚-苯基-酮-苯基(例如, Solvay Advanced Polymers公司制造“Kadel(注册商标)”)等。作为具有重复单元(a4)的树脂, 可以例示聚醚酮醚酮酮(例如, Victrex公司制造“VICTREX ST”)等。作为具有重复单元(a5)的树脂, 可以例示聚醚醚酮酮等。

[0074] 在包括亚芳基和醚基团和羰基的重复单元中, 醚段(E)和酮段(K)的比例, 例如为前者/后者(E/K)=0.5/1~2/1, 优选为1/1~2/1左右。醚段赋予分子链柔软性, 酮段赋予分子链刚性, 因此存在以下倾向: 醚段越多结晶化速度越快, 最终可以达到的结晶度越高; 酮段越多, 玻璃化转变温度及熔点越高。

[0075] 在芳族聚醚酮树脂之中, 优选具有重复单元(a1)~(a3)中任意的芳族聚醚酮树脂, 特别是从较高玻璃化转变温度及熔点和较快结晶化速度之间均衡优异的观点出发, 优选具有重复单元(a3)的芳族聚醚酮树脂(例如, 聚醚醚酮)。

[0076] 需要说明的是, 就芳族聚醚酮树脂而言, 可以利用上述那样的市售品, 也可以利用通过常用的方法(例如, 将芳族二醇成分和芳族二卤化物成分缩合的方法, 将芳族单卤化物单醇成分自缩合的方法等利用亲核取代反应的方法)合成的物质。

[0077] 作为芳族二醇成分, 可以例示二羟基苯(氢醌等)、二羟基二苯甲酮(4,4'-二羟基二苯甲酮等)等。作为芳族二卤化物成分, 可以例示二卤代二苯甲酮(4,4'-二氟二苯甲酮, 4,4'-二氯二苯甲酮等)等。作为芳族单卤化物单醇成分, 可以例示卤代羟基二苯甲酮(4-氟-4'-羟基二苯甲酮等)等。

[0078] 缩合反应可以在碱和/或溶剂的存在下进行。作为碱, 可以例示碱金属盐, 例如(无水)碳酸钾等碱金属碳酸盐等。作为溶剂, 可以例示高沸点溶剂, 例如二苯砜、环丁砜等。反应温度例如可以为150~400℃, 优选为200~350℃左右。

[0079] 需要说明的是,反应产物可以通过常用的分离手段,例如,过滤、浓缩、结晶、色谱法等进行分离精制。另外,反应产物也可以根据需要进行洗涤、干燥。作为洗涤溶剂,可以例示水、醇类(甲醇、乙醇等)、酮类(丙酮等)、它们的混合溶剂等。进一步,就固态状的反应产物而言,为了调整粒度可以进行破碎,也可以进行分级。

[0080] 从调整结晶化温度等方面考虑,就反应产物的末端基团(卤原子等)而言,可以用例如碱磺酸盐基团(锂磺酸盐基团、钠磺酸盐基团、钾磺酸盐基团等)等进行修饰。

[0081] 热塑性树脂的数均分子量没有特别限制,例如可以为,凝胶渗透色谱法(GPC)中,以聚苯乙烯换算为5,000以上(例如,5,000~1,000,000),优选为8,000以上(例如,10,000~500,000),进一步优选为15,000以上(例如,20,000~100,000)。

[0082] 热塑性树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ )或熔点,没有特别限定,可以根据树脂的种类适宜选择。例如,在热塑性树脂为工程塑料(特别是超级工程塑料)那样的高耐热性的树脂的情况下,玻璃化转变温度可以为 $60^{\circ}\text{C}$ 以上(例如, $65\sim 250^{\circ}\text{C}$ ),优选为 $70^{\circ}\text{C}$ 以上(例如, $85\sim 230^{\circ}\text{C}$ ),进一步优选为 $80^{\circ}\text{C}$ 以上(例如, $85\sim 200^{\circ}\text{C}$ ),特别可以为 $100^{\circ}\text{C}$ 以上。特别是芳族聚醚酮树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ )例如可以为 $100^{\circ}\text{C}$ 以上,优选为 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $140\sim 180^{\circ}\text{C}$ 左右。

[0083] 另外,在热塑性树脂为工程塑料(特别是超级工程塑料)那样的高耐热性的树脂(结晶性树脂)的情况下,熔点可以从 $150^{\circ}\text{C}$ 以上(例如, $180\sim 450^{\circ}\text{C}$ )的范围选择,也可以优选为 $200^{\circ}\text{C}$ 以上(例如, $230\sim 430^{\circ}\text{C}$ ),进一步优选为 $250^{\circ}\text{C}$ 以上(例如, $270\sim 400^{\circ}\text{C}$ )。特别是芳族聚醚酮树脂的熔点,例如可以为 $300^{\circ}\text{C}$ 以上,优选为 $310\sim 400^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $320\sim 380^{\circ}\text{C}$ 左右。

[0084] 玻璃化转变温度及熔点,例如,可以通过差示扫描量热分析(DSC)测定。

[0085] 需要说明的是,热塑性树脂的熔融粘度没有特别限定,从效率良好地分散含氟树脂并得到耐光性充分改善作用这样的观点考虑,存在优选具有适度的粘度的情况。

[0086] 从这样的观点考虑,例如,将芳族聚醚酮树脂于 $400^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 $60\text{s}^{-1}$ 的熔融粘度设为 $V_a$ 时, $V_a$ 例如可以为 $50\sim 4000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,优选为 $100\sim 3000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,进一步优选为 $150\sim 2500\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,特别是 $200\sim 2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右。熔融粘度可以使用常用的装置,例如,毛细管流变仪进行测定。

[0087] 另外,从分散性的观点考虑,存在优选适度调整热塑性树脂和含氟树脂之间的熔融粘度比的情况。例如,可以选择组合两种成分,并将含氟树脂在规定温度[例如,挤出机中气缸温度等熔融混合时的温度(例如, $390^{\circ}\text{C}$ )]、剪切速度 $60\text{s}^{-1}$ 的熔融粘度设为 $V_b$ 时,从而使热塑性树脂和含氟树脂的熔融粘度比例如为 $V_a/V_b=0.05/1\sim 10/1$ ,优选为 $0.1/1\sim 8/1$ ,进一步优选为 $0.2/1\sim 7/1$ ,特别是为 $0.3/1\sim 6/1$ (例如, $0.3/1\sim 5/1$ )左右。

[0088] 相对于热塑性树脂100重量份,本发明的添加剂(耐光性提高剂)的使用比例(添加比例)例如可以从 $0.1\sim 300$ 重量份(例如, $0.5\sim 200$ 重量份)左右的范围选择,可以为 $1\sim 150$ 重量份,优选为 $3\sim 100$ 重量份,进一步优选为 $5\sim 90$ 重量份,以及优选为 $7\sim 80$ 重量份(例如, $10\sim 70$ 重量份)左右。

[0089] 特别是本发明的添加剂,由于即使比例较低也能得到充分的提高耐光性的作用,因此相对于热塑性树脂100重量份,耐光性提高剂的使用比例(添加比例)例如可以为20重量份以下(例如, $1\sim 18$ 重量份),优选为15重量份以下(例如, $2\sim 12$ 重量份),进一步优选为

10重量份以下(例如,3~8重量份)左右。

[0090] 另一方面,由于本发明的耐光性提高剂为树脂状,因此即使比例比较高,也不产生渗出等,可以效率良好地得到提高耐光性的效果。因此,在优选将源自含氟树脂的特性积极地赋予热塑性树脂的情况下等,相对于热塑性树脂100重量份,耐光性提高剂的使用比例可以为20重量份以上(例如,20~200重量份),优选为25重量份以上(例如,27~150重量份),进一步优选为30重量份以上(例如,35~100重量份)左右。

[0091] 需要说明的是,相对于非氟类热塑性树脂及含氟树脂的总量,含氟树脂(或后述的分散相)的体积比例(体积使用比例)可以从0.1~95%(例如,0.3~90%)左右的范围选择,例如可以为0.5~85%(例如,0.7~80%),优选为1~70%(例如,1.5~60%),进一步优选为2~60%(例如,2.5~50%),特别是3~45%(例如,4~40%)左右。

[0092] 如上所述,通过本发明的耐光性提高剂,可得到提高了(或赋予了或表现了)耐光性的树脂(树脂组合物)。本发明还包含这样的树脂组合物,即包含热塑性树脂(非氟类热塑性树脂)和耐光性提高剂(含氟树脂)的树脂组合物。

[0093] 需要说明的是,在这样的树脂组合物中,热塑性树脂、耐光性提高剂(含氟树脂)的种类或其混合比例,可以从与上述相同的范围选择。

[0094] 只要是在不影响本发明的效果的范围内,树脂组合物可以根据需要包含其它添加剂。作为其它添加剂,可以例示例如,稳定剂(热稳定剂、光稳定剂等),填料[例如,玻璃纤维、玻璃粉、碳纤维、碳粉、碳纳米管、金属氧化物(氧化铝、氧化锌等)、金属氮化物(氮化铝、氮化硼等)等无机填料]、增塑剂、润滑剂、着色剂等。这些其它添加剂,可以分别单独使用或组合二种以上使用。

[0095] 树脂组合物特别可以优选包含填料(或强化材料)。

[0096] 填料(或填充剂)可以是纤维状、针状(晶须)、粒子状、板状等任意形状,特别优选纤维状或针状。

[0097] 作为纤维状填充剂,可以举出例如,无机纤维(例如,玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、活性碳纤维、铝硅酸纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、金属纤维、钛酸钾纤维等)、有机纤维(例如,芳纶纤维、液晶聚酯纤维等)。作为针状填充剂,可以举出例如,硅酸盐(硅灰石等)、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、氧化铝晶须、碳酸钙晶须等。填料可以单独或组合两种以上。

[0098] 其中,从与非氟类热塑性树脂(及含氟树脂)的组的耐光性的观点出发,可以优选使用玻璃纤维、针状填充剂等。另外,从保持薄壁部分的刚性或强度的观点考虑,也优选这些填料。

[0099] 需要说明的是,出于提高填料相对于热塑性树脂的分散性等目的,可以用表面处理剂对填料进行表面处理。作为表面处理剂,可以举出例如,有机类表面处理剂[例如,偶联剂(例如,硅烷偶联剂、钛偶联剂等)、树脂(例如,丙烯酸树脂、氨基甲酸酯树脂、环氧树脂等)等]等。表面处理剂可以单独或组合两种以上。

[0100] 相对于热塑性树脂100重量份,其它添加剂的比例可以根据其种类等选择,例如填料的比可以从0.5~200重量份(例如,0.7~150重量份)左右的范围选择,也可以为1~100重量份,优选为3~80重量份,进一步优选为5~60重量份,特别是10~50重量份左右。

[0101] 另外,相对于热塑性树脂及含氟树脂的总量100重量份,填料的比可以从0.3~150重量份(例如,0.5~120重量份)左右的范围选择,也可以为1~100重量份,优选为2~80

重量份,进一步优选为3~60重量份,特别是5~50重量份(例如,8~40重量份)左右。

[0102] 树脂组合物的熔融粘度可以根据热塑性树脂的种类适宜选择,例如,在热塑性树脂为芳族聚醚酮树脂的情况下,于温度400℃、剪切速度 $60\text{s}^{-1}$ 的熔融粘度例如可以为50~4000Pa·s,优选为100~3000Pa·s,以及优选为150~2500Pa·s左右。

[0103] 树脂组合物还可以具有相分离结构。在具有这样的相分离结构的情况下,热塑性树脂及耐光性提高剂中的任一者可以形成连续相或分散相。需要说明的是,根据热塑性树脂的种类或耐光性提高剂的添加比例(混合比例)等决定形成连续相还是形成分散相,但通常可以由热塑性树脂形成(或连续相包含热塑性树脂)连续相,由耐光性提高剂(含氟树脂)形成(或分散相包含耐光性提高剂(含氟树脂))分散相。分散相可以为各向同性形状,也可以为各向异性形状。

[0104] 分散相的平均粒径例如可以为 $300\mu\text{m}$ 以下(例如, $0.01\sim 250\mu\text{m}$ ),优选为 $200\mu\text{m}$ 以下(例如, $0.03\sim 150\mu\text{m}$ ),进一步优选为 $100\mu\text{m}$ 以下(例如, $0.05\sim 70\mu\text{m}$ )。特别是根据树脂的种类,为了效率良好地得到提高耐光性的效果,存在优选减小分散相的平均粒径(即,使其微分散)的情况。在这样的情况下,分散相的平均粒径可以从 $30\mu\text{m}$ 以下(例如, $10\mu\text{m}$ 以下)的范围选择:可以为 $5\mu\text{m}$ 以下,例如, $3\mu\text{m}$ 以下(例如, $2\mu\text{m}$ 以下),优选为 $1\mu\text{m}$ 以下(例如, $0.7\mu\text{m}$ 以下),进一步优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以下(例如, $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ 左右);也可以为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以下。在这样的平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 以下的情况下,分散相的最大粒径例如可以为 $4\mu\text{m}$ 以下,优选为 $3\mu\text{m}$ 以下(例如, $2\mu\text{m}$ 以下),进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以下(例如, $0.8\mu\text{m}$ 以下)。

[0105] 另外,分散相(例如,含氟树脂)的平均粒子间距为 $200\mu\text{m}$ 以下(例如, $150\mu\text{m}$ 以下,优选为 $100\mu\text{m}$ 以下),通常可以从 $30\mu\text{m}$ 以下(例如, $20\mu\text{m}$ 以下)左右的范围选择,例如,可以为 $10\mu\text{m}$ 以下(例如, $7\mu\text{m}$ 以下),优选为 $5\mu\text{m}$ 以下(例如, $0.01\sim 4\mu\text{m}$ ),进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以下(例如, $0.1\sim 2.5\mu\text{m}$ ),特别是 $2\mu\text{m}$ 以下(例如, $0.2\sim 1.5\mu\text{m}$ )。

[0106] 存在通过如上所述调整分散相的粒径或粒子间距(以及体积比例),得到更高效率良好地提高耐光性的效果的情况。

[0107] 需要说明的是,分散相的粒径或粒子间距[以及比例(重量比例和/或体积比例)]可以通过以下测定:利用常用的装置[透射型电子显微镜(TEM)、扫描型电子显微镜(SEM)、激光显微镜、原子力显微镜(AFM)等]对由树脂组合物形成的片进行显微镜观察,以光学分析装置对得到的图像进行二值化处理等。

[0108] 树脂组合物的制造方法(或耐光性提高剂的添加方法或使用方法)没有特别限定,可以通过将热塑性树脂和耐光性提高剂(含氟树脂)进行混合(将耐光性提高剂添加或混合到热塑性树脂中)来制造。需要说明的是,耐光性提高剂可以如上所述,进行混合并且使其分散于热塑性树脂中。具体而言,树脂组合物通常可以通过将各成分进行熔融捏合而制备。更具体而言,以下情况较多:将各成分根据需要经混合机(滚筒机、V型混合机、亨舍尔混合器、诺塔混合机(nauta mixer)、螺带混合机、机械化学装置、挤出混合机等)进行预备混合,然后用各种捏合机(例如,混炼机、单螺杆或双螺杆挤出机等)进行熔融捏合(或熔融混合)。混合或捏合温度(熔融捏合温度)是至少可以熔融热塑性树脂的温度(特别是可以熔融热塑性树脂及含氟树脂的温度)即可,根据树脂的种类不同,例如可以从 $100^\circ\text{C}$ 以上(例如, $130\sim 500^\circ\text{C}$ ),优选为 $150^\circ\text{C}$ 以上(例如, $180\sim 450^\circ\text{C}$ ),进一步优选为 $200^\circ\text{C}$ 以上(例如, $250\sim 400$

℃)的范围选择。特别是在热塑性树脂为芳族聚醚酮树脂的情况下,混合温度例如可以为300~450℃,优选为350~400℃左右。搅拌速度(旋转速度)例如可以为150~500rpm,优选为200~400rpm(例如,250~350rpm)左右。熔融混合物(熔融捏合物),可以通过常用的造粒手段(造粒机等)进行造粒。

[0109] 如上所述得到树脂组合物。树脂组合物可以通过常用的方法成型而使用。因此,本发明中,还包含由所述树脂组合物形成的成型体。成型体的形状,例如,可以为膜状或片状等二维形状,也可以为棒状、管状、板状等三维形状等。

[0110] 成型体通过常用的方法,例如,挤出成型、注塑成型、冲压成型等形成。在注塑成型等中,气缸温度可以从和熔融混合温度同等的范围选择。

[0111] 实施例

[0112] 以下,基于实施例对本发明进行更具体地说明,但本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,对使用的各种原料、各种物性的评价方法如下所述。

[0113] [原料]

[0114] (非氟类热塑性树脂)

[0115] PEEK(聚醚醚酮):Daicel-Evonik(株)制造,Vestakeep-J ZV7403

[0116] PPA(半芳族聚酰胺):Daicel-Evonik(株)制造,VESTAMID HT plus M1000

[0117] LCP(液晶聚酯):Polyplastics(株)制造,Vectra A130(玻璃纤维30%含有品)

[0118] (含氟树脂)

[0119] 四氟乙烯-六氟丙烯类共聚物(组成重量比:四氟乙烯/六氟丙烯/全氟(丙基乙烯基醚)=87.5/11.5/1.0,MFR:27g/10分钟),以下,称为“FEP”。

[0120] 四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚类共聚物(组成重量比:四氟乙烯/全氟(丙基乙烯基醚)=94.5/5.5,MFR:23g/10分钟),以下,称为“PFA”。

[0121] 聚四氟乙烯:商品名“KTH-645”,(株)喜多村制造,以下,称为“PTFE”。

[0122] (抗氧化剂)

[0123] 商品名“SUMILIZER GA-80”,住友化学工业(株)制造

[0124] (光稳定剂)

[0125] 商品名“TINUVIN 234”,BASF公司制造

[0126] [耐光性试验]

[0127] 使用金属卤化物式耐光性试验机(Daipla Wintes制造SUPER WIN MINI SWM-03FS),以200小时、120℃、照射强度160W/m<sup>2</sup>(300~400nm处的强度)的条件下,对JIS试验片进行了光照射。

[0128] [拉伸强度的保持率及拉伸断裂应变的保持率]

[0129] 在耐光性试验的前后,根据JIS K7113对拉伸强度及拉伸断裂应变进行了测定。而且,通过下述式从这些测定值分别算出这些变化率。

[0130] 拉伸强度的保持率= $[B_1/A_1] \times 100(\%)$

[0131] (式中,A<sub>1</sub>表示耐光性试验前的树脂组合物的拉伸强度,B<sub>1</sub>表示耐光性试验后的树脂组合物的拉伸强度。)

[0132] 拉伸断裂应变的保持率= $[B_2/A_2] \times 100(\%)$

[0133] (式中,A<sub>2</sub>表示耐光性试验前的树脂组合物的拉伸断裂应变,B<sub>2</sub>表示耐光性试验后

的树脂组合物的拉伸断裂应变。)

[0134] [挤出性]

[0135] 将在挤出机内增稠、且不能得到颗粒状的树脂组合物(树脂颗粒)的物质评价为×,并非这样的物质评价为○。

[0136] [分散相(含氟树脂)的平均粒径及平均粒子间距]

[0137] 将从树脂组合物以规定的温度(PEEK于380℃、PPA于340℃、LCP于350℃)进行热压成型得到的压制片,固定于超薄切片机(Leica公司制造,ULTRACUT S)的试样座,以液态氮将腔室内冷却到-80℃,切取厚度90nm的薄切片。通过附着有20%乙醇溶液的铂环对得到的薄切片进行回收,使其附着于铜制的片状筛网(应研商事公司制造,200A)。使用透射型电子显微镜(日立制造所公司制造,H7100FA),观察附着于铜制的片状筛网的薄切片而制作负片,将该负片通过扫描仪(EPSON公司制造,GT-9400UF)进行电子图像化,使用光学分析装置(Nireco公司制造,LUZEX AP)进行电子图像的二值化处理,算出分散相(含氟树脂)的平均粒径及平均粒子间距。

[0138] (实施例1~7及比较例1~2)

[0139] 以下述表所示的配合比例(重量比例、体积比例)将表所示成分预备混合后(实施例1~7及比较例1)或直接(比较例2),投进二螺杆捏合挤出机的主料斗,于气缸温度370℃、螺杆转速300rpm的条件下进行熔融捏合并进行挤出得到树脂组合物(挤出性的评价为○的物质为颗粒状的树脂组合物)。

[0140] 然后,将得到的树脂组合物的颗粒投进装有JIS试验片制作用模具(模具温度200℃)的注塑成型机(气缸温度380℃)进行注塑成型,制造各种JIS试验片,对各种特性进行了测定。需要说明的是,由于在比较例1中没有得到颗粒状的树脂组合物,因此没有进行各种特性的测定。

[0141] (实施例8及比较例3)

[0142] 以下述表所示的配合比例(重量比例、体积比例)将表所示成分预备混合后(实施例8)或直接(比较例3),投进二螺杆捏合挤出机的主料斗,于气缸温度340℃、螺杆转速300rpm的条件下进行熔融捏合并进行挤出得到树脂组合物。

[0143] 然后,将得到的树脂组合物的颗粒投进安装有JIS试验片制作用模具(模具温度140℃)的注塑成型机(气缸温度340℃)进行注塑成型,制造各种JIS试验片,对各种特性进行了测定。

[0144] (实施例9及比较例4)

[0145] 以下述表所示的配合比例(重量比例、体积比例)将表所示成分预备混合后(实施例9)或直接(比较例4),投进二螺杆捏合挤出机的主料斗,于气缸温度370℃、螺杆转速300rpm的条件下进行熔融捏合并进行挤出得到树脂组合物。

[0146] 然后,将得到的树脂组合物的颗粒投进装有JIS试验片制作用模具(模具温度80℃)的注塑成型机(气缸温度350℃)进行注塑成型,制造各种JIS试验片,对各种特性进行了测定。

[0147] 结果示于表中。需要说明的是,表中的体积比例,为相对于非氟类热塑性树脂(PEEK、PPA、LCP)及含氟树脂(FEP、PFA或PTFE)的总量的体积比例。

[0148] [表1]

[0149]

[表 1]

表

	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	比较例1	比较例2
PEEK (重量份)	95	90	80	60	50	80	80	100	100
FEP (重量份)	5	10	20	40	50	0	0	0	0
PFA (重量份)	0	0	0	0	0	20	0	0	0
PTFE (重量份)	0	0	0	0	0	0	20	0	0
FEP、PFA 或 PTFE 的 体积比例 (%)	3	6	13	28	37	13	13	0	0
光稳定剂 (重量份)	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0
抗氧化剂 (重量份)	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0
挤出性	○	○	○	○	○	○	○	×	-
拉伸强度保持率 (%)	72	105	104	97	100	94	68	-	55
拉伸断裂应变保持率 (%)	14	45	65	75	78	65	27	-	5
分散相 (含氟树脂) 的 平均粒径 (μm)	0.2	0.5	0.4	0.9	1.5	0.5	51	-	-
分散相 (含氟树脂) 的 平均粒子间距 (μm)	0.6	1.0	0.5	0.4	0.4	0.6	60.5	-	-

[0150]

[表 2]

[0151]

续表

[表 2]

	实施例8	比较例3	实施例9	比较例4
PPA (重量份)	80	100	0	0
LCP (重量份)	0	0	70	70
FEP (重量份)	20	0	30	0
FEP的体积比例 (%)		0		0
玻璃纤维 (重量份)	0	0	30	30
挤出性	○	○	○	○
拉伸强度保持率 (%)	95	68	98	77
拉伸断裂应变保持率 (%)	55	10	80	69
分散相 (含氟树脂) 的平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	1.7	-	2.8	-
分散相 (含氟树脂) 的平均粒子间距 ( $\mu\text{m}$ )	2.1	-	1.9	-

[0152] 从表的结果可知:通过向非氟类热塑性树脂(PEEK、PPA、LCP)中添加含氟树脂,改善了耐光性。

[0153] 工业实用性

[0154] 本发明的添加剂作为用于提高或改善非氟类热塑性树脂的耐光性的添加剂有效。而且,本发明的添加剂,即使经过高温下的熔融混合过程,也可以保持改善耐光性的作用,因此特别优选用于提高或改善超级工程塑料(例如,芳族聚酰胺、液晶聚酯、芳族聚芳基酮树脂)的耐光性。

[0155] 另外,经这样的本发明的添加剂改善或提高了耐光性的非氟类热塑性树脂(非氟类热塑性树脂和耐光性提高剂的树脂组合物),可以根据树脂的种类使用于各种用途,可以优选作为例如:家用电器、办公自动化(OA)设备、移动设备等的构成构件等利用。特别是,由于这样的树脂组合物机械特性也优异的情况较多,因此也优选作为智能手机、个人电脑(笔记本型、平板电脑型等)、电子书阅读器、数码相机等的薄型开关等。