

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **281 090 A7**

5(51) C 08 G 63/676

PATENTAMT der DDR

(21) AP C 08 G / 316 482 3

(22) 07.06.88

(45) 01.08.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Graßhoff, Karin, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (71)

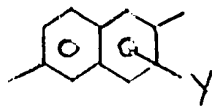
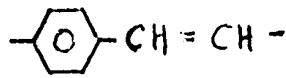
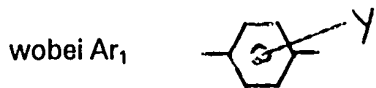
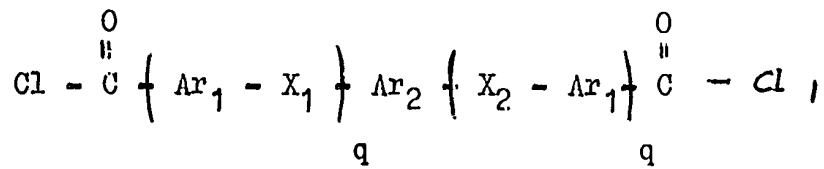
(54) Verfahren zur Herstellung eines regulären, linearen, thermotropen, vernetzbaren Polyesters mit mesogenen Einheiten und flexiblen Spacern in der Polymerhauptkette

(55) Polyester; Dicarbonsäurechlorid; Dihydroxykomponente; Spezialwerkstoff, flüssigkristallin; LCP

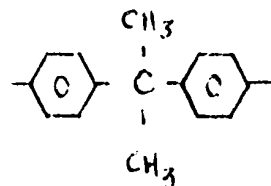
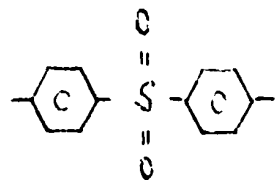
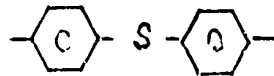
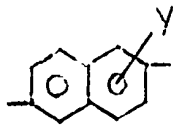
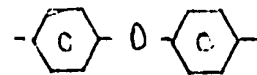
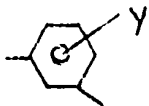
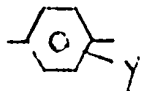
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines regulären, thermotropen, vernetzbaren Polyesters mit mesogenen Einheiten und flexiblen Spacern in der Polymerhauptkette, welcher durch Hochtemperaturlösungskondensation erhalten wird. Dabei wird ein komplexes Dicarbonsäurechlorid mit einer als Oligomer vorliegenden ungesättigten Dihydroxykomponente polykondensiert. Es werden Polyester erhalten, die nach ihrer Verarbeitung durch Vernetzung unschmelzbar werden und dabei ihre vorteilhaften flüssigkristallinen Eigenschaften behalten. Diese Polyester sind Spezialwerkstoffe mit hoher Festigkeit und Wärmebeständigkeit bei einfacher Verarbeitbarkeit.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines regulären, thermotropen, vernetzbaren Polyesters mit mesogenen Einheiten und flexiblen Spacern in der Polymerhauptkette durch Hochtemperaturlösungspolykondensation, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein komplexes Dicarbonsäuredichlorid der allgemeinen Formel

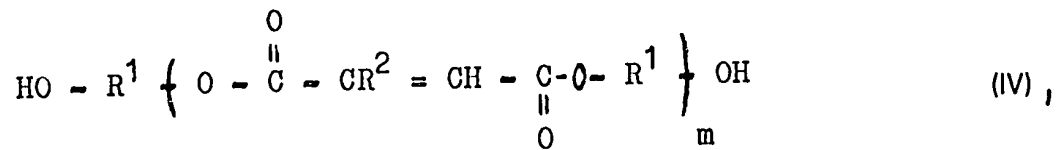


und Ar₂



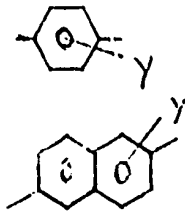
mit Y = H, F, Cl, CN, C_nH_{2n+1}, OC_nH_{2n+1}, Phenyl, n = 1 bis 4 darstellen kann und wobei für X₁ = OCO X₂ = COO sein muß und für X₁ = COO X₂ = OCO sein muß, und q eine Zahl von 1 bis 5

ist, mit einer als Oligomer vorliegenden ungesättigten Dihydroxykomponente der allgemeinen Formel



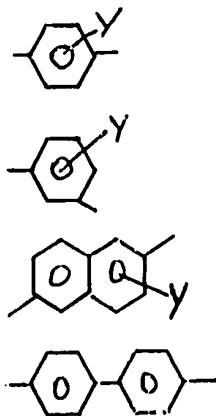
wobei R¹ die Bedeutung einer linearen aliphatischen gesättigten Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einer oxaliphatischen Gruppe mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen hat, R² ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und m 1 bis 4 ist, im Molverhältnis 1:5 bis 5:1 im Temperaturbereich von 140 bis 240°C innerhalb von 0,5 bis 4 Stunden unter Inertgas polykondensiert wird und mit Vernetzermengen von 1:20 bis 20:1 pro Mol Doppelbindungen im Polymer bei 140 bis 180°C vernetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Molverhältnis von Dicarbonsäuredichlorid und Dihydroxykomponente bevorzugt 1:2 bis 2:1 ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Dicarbonsäuredichlorid und die Dihydroxykomponente bevorzugt äquimolar eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß q = 1 ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß Ar₁



mit Y = H ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß Ar₂



mit Y = H, Cl, CH₃, OCH₃ ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß als R¹ in der oligomeren Dihydroxykomponente eine Kette von 2 bis 8 Methylengruppen eingesetzt werden kann und R² Wasserstoff ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß R¹ in der oligomeren Dihydroxyverbindung $-(\text{CH}_2-\text{CR}^3-\text{O})_s-$ mit s = 2 bis 4 und R³ = H, CH₃ und R² Wasserstoff ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß m in der Dihydroxykomponente 1 und/oder 2 ist.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Polyester durch Zusatz der bekannten Vernetzer im Verhältnis 1:10 bis 10:1 pro Mol Doppelbindung im Polymer vernetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, 9 und 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als komplexes Dicarbonsäuredichlorid Terephthaloyl-bis-(4-oxybenzoylchlorid) und als oligomere Dihydroxykomponente Dihydroxydialkylfumarat mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette in

- äquimolarem Verhältnis bei 170 bis 220°C in einem inerten Lösungsmittel unter Inertgas 1 bis 2 Stunden polykondensiert werden und der Polyester mit 1 bis 5 Mol Styren pro Mol Doppelbindung im Polymer vernetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, 9 und 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als komplexes Dicarbonsäuredichlorid 0,0'-1,4-Phenylen-bis-terephthaloylcarbonsäurechlorid und als oligomere Dihydroxykomponente Dihydroxydialkylfumarat mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette in äquimolarem Verhältnis bei 170 bis 220°C in einem inerten Lösungsmittel unter Inertgas 1 bis 2 Stunden polykondensiert werden und der Polyester mit 1 bis 5 Mol Styren pro Mol Doppelbindung im Polymer vernetzt wird.
 13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, 9 und 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als komplexes Dicarbonsäuredichlorid 2,6-Naphthaloyl-bis-(4-oxybenzoylchlorid) und als oligomere Dihydroxykomponente Dihydroxydialkylfumarat mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette in äquimolarem Verhältnis bei 170 bis 220°C in einem inerten Lösungsmittel unter Inertgas 1 bis 2 Stunden polykondensiert werden und der Polyester mit 1 bis 5 Mol α -Methylstyren pro Mol Doppelbindung im Polymer vernetzt wird.
 14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, 9 und 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als komplexes Dicarbonsäuredichlorid 1,4-Dioxycarbonyl-2-chlorophenylen-bis-(4-benzoylchlorid) und als oligomere Dihydroxykomponente Dihydroxydialkylfumarat mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette in äquimolarem Verhältnis bei 170 bis 220°C in einem inerten Lösungsmittel unter Inertgas 1 bis 2 Stunden polykondensiert werden und der Polyester mit 1 bis 5 Mol Styren pro Mol Doppelbindung im Polymer vernetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines regulären, linearen, thermotropen, vernetzbaren Polyesters mit mesogenen Einheiten und flexiblen Spacern in der Polymerhauptkette, welcher durch Hochtemperaturlösungspolykondensation erhalten wird. Die Anwendung der Erfindung wird erwartet, wo Spezialwerkstoffe mit hoher Festigkeit und Wärmebeständigkeit bei einfacher Verarbeitbarkeit benötigt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind eine Vielzahl von linearen, thermotropen Polymeren bekannt. Es handelt sich dabei auch um Polyester, die eine anisotrope Schmelze bilden und durch Verarbeitung aus dieser Schmelze zu Erzeugnissen mit besonders günstigen mechanischen Eigenschaften, wie hohe Festigkeiten und hohem Modul, führen (US-PS 4393191, 4184996, 4473682). Die Formkörper, Folien und Fäden aus thermotropen Polymeren sind naturgemäß nur bis zu Temperaturen unterhalb ihres Polymerschmelzpunktes beständig. Deshalb wurde untersucht, flüssigkristalline Polyester nach der Verarbeitung unter Beibehaltung ihrer vorteilhaften Eigenschaften in ihrer Gestalt fixieren zu können, d. h. entweder den Schmelzpunkt drastisch zu erhöhen oder die Polymere unschmelzbar zu machen. Ein bekanntes Verfahren ist die nachträgliche Temperung des verarbeiteten Polymeren bei Temperaturen kurz unter dem Schmelzpunkt für mehrere Stunden, was zu einer Molmassenerhöhung und damit auch zu höheren Schmelzpunkten führt (US-PS 4066620, 4473682, 4499259, 4500699). Eine andere Möglichkeit ist die Fixierung der Polymere durch Vernetzung. Beschrieben wurden vollaromatische thermotrope Polyester, die nach der Formgebung durch Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre oxydativ vernetzt wurden (US-PS 4224433). Von Nachteil sind dabei die gleichzeitig ablaufenden Abbaureaktionen am Polymer. In der US-PS 4350809 werden Polymere beschrieben, einschließlich Polyester, die anisotrope Schmelzen bilden und in der Polymerkette sogenannte „selbstvernetzende“ Reaktanten besitzen. Das sind Monomerbausteine mit meist drei oder mehr reaktiven Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-, Isocyanat- oder Carbodimidgruppen oder Kombinationen davon. In US-PS 4417043 sind Polymere angeführt, die durch Additionspolymerisation monoethylenisch ungesättigter Monomere hergestellt werden und als Vernetzer Verbindungen mit zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie p-Divinylbenzen, Allylacrylat, Malein- oder Fumarsäurediallylester u. ä., enthalten. Dabei kann nur ein sehr kleiner Betrag an Vernetzungsmitteln eingesetzt werden (0,01 bis 5%), da die Polymere bereits bei der Herstellung vernetzen und höhere Beträge zu einem nicht weiter verarbeitbaren Feststoff führen.

Beschrieben werden weiterhin flüssigkristalline, vollaromatische Polymere mit Stilben oder Tolaneinheiten in der Polymerhauptkette (US-PS 4654412), die durch Elektronenacceptermonomere, wie Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure oder Itaconsäure, vernetzt werden können. Nachteilig sind dabei die hohen Schmelz- und Verarbeitungstemperaturen sowie die hohe Schmelzviskosität bei vollaromatischen flüssigkristallinen Polyestern. Von weiterem Nachteil sind die langen Vernetzungszeiten bei hohen Temperaturen (20 Stunden) und die anschließend notwendige Temperung über mehrere Stunden.

In US-PS 4398019 werden flüssigkristalline Polyester und Polyesteramide mit Fumarsäureeinheiten in der Polymerhauptkette beschrieben. Weitere Bestandteile sind aliphatische Dicarbonsäuren, aromatische Hydroxycarbonsäuren, Diphenole und p-Aminophenole. Es handelt sich bei diesen Polyestern um statistisch aufgebaute Polymere mit unterschiedlichen Sequenzen. Diese Polymere sind für Vernetzungsreaktionen unter Erhalt der LC-Eigenschaften nicht geeignet, da die Steifigkeit bei Aufspaltung der C=C-Doppelbindung verlorengeht.

Verfahren zur Herstellung regulär aufgebauter LC-Polymere mit starren und flexiblen Einheiten in der Polymerhauptkette, die

eine reaktionsfähige ungesättigte Gruppe in Form von Fumarsäure in der mesogenen Gruppe enthalten, sind aus Makromol. Chemie, Rapid Communication Vol. 0 (1985), Heft 9, S. 601 bekannt. Der Nachteil dieses Polyesters besteht darin, daß eine Reaktion der C=C-Doppelbindung zur Einfachbindung, wie das bei Additionen oder Vernetzungen der Fall wäre, durch Destabilisierung der mesogenen Gruppe zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften führt (Vysokomol. Soedin. B24 [1987] 7, S. 504). Ebenfalls bekannt sind regulär aufgebaute flüssigkristalline Polyester mit langen, gesättigten, einheitlichen Spacern, wie 1,10 Oxydekan oder Oligooxypropylen, die einen für die Verarbeitung sehr günstigen, niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, die jedoch wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes nur eine eingeschränkte Anwendungsbreite aufweisen. (Vysokomol. Soedin. A26 [1984] 12, S. 2570).

Im bekannten Stand der Technik sind keine Mittel und Methoden angeführt, wie ein regulär aufgebauter, ungesättigter, flüssigkristalliner Polyester mit genügend niedrigem Schmelzpunkt hergestellt werden kann, der unter Erhalt der flüssigkristallinen Eigenschaften vernetzt werden kann.

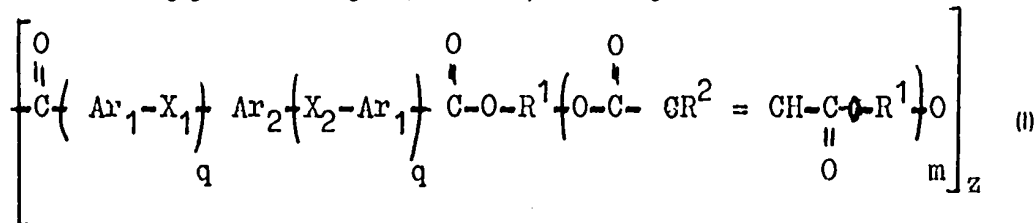
Ziel der Erfindung

Es ist deshalb das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung regulärer, linearer, thermotroper Polyester mit genügend niedrigem Schmelzpunkt zu finden, die nach ihrer Verarbeitung durch Vernetzung unschmelzbar werden und dabei ihre vorteilhaften flüssigkristallinen Eigenschaften behalten.

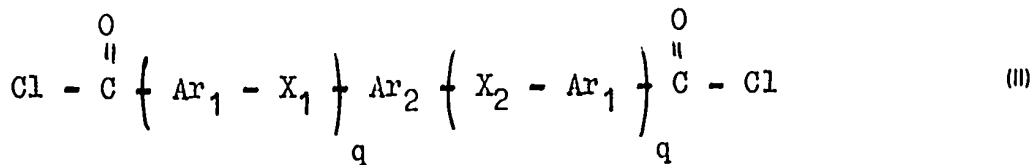
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, reguläre, lineare, thermotrope, vernetzbare Polyester mit geeigneten Ausgangsstoffen herzustellen.

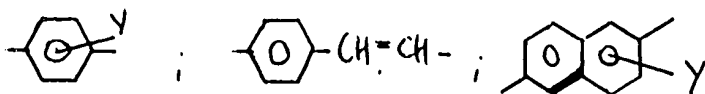
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polyester der allgemeinen Formel



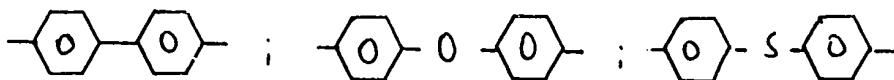
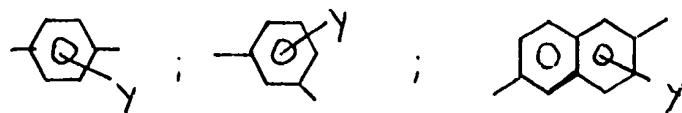
durch die an sich bekannte Methode der Hochtemperaturlösungspolykondensation, ausgehend von einem komplexen Dicarbonsäurechlorid der allgemeinen Struktur

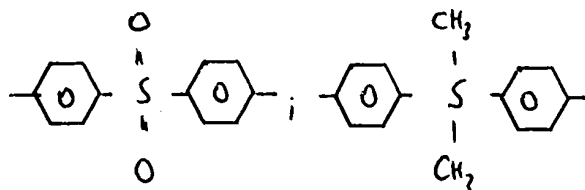


hergestellt werden, wobei Ar₁

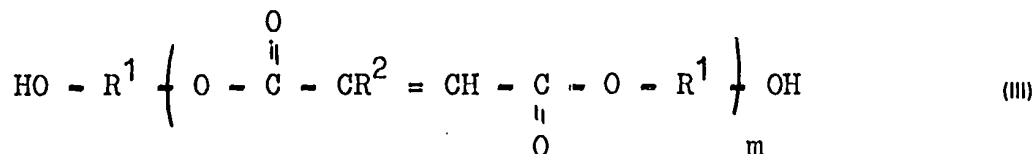


und Ar₂





mit Y = H, F, Cl, CN, C_nH_{2n+1}, OC_nH_{2n+1}, Phenyl, n = 1 bis 4 sein kann und für X₁ = OCO X₂ = COO sein muß und für X₁ = COO X₂ = OCO sein muß und q eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, und die Dihydroxykomponente, die eine oder mehrere ungesättigte Gruppen für die Herstellung eines regulären, linearen, thermotropen, vernetzbaren Polyesters enthält, in Form eines Oligomeren der allgemeinen Formel

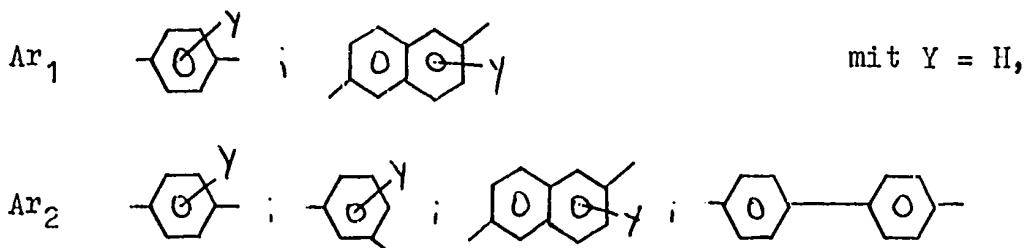


eingesetzt wird, wobei R¹ die Bedeutung einer linearen, aliphatischen, gesättigten Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einer oxaliphatischen Gruppe mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen hat, R² ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und m eine Zahl von 1 bis 4 ist.

Dem Einsatz des Oligomeren kommt insofern besondere Bedeutung zu, da die Herstellung des regulären, thermotropen, vernetzbaren Polyesters aus den einzelnen Komponenten aromatische Hydroxycarbonsäure, aromatische Dicarbonsäure, aromatische Dihydroxyverbindungen, Dicarbonsäure, aliphatisches Diol bzw. deren reaktiven Derivaten nach den an sich bekannten Methoden der Polykondensation aus den einzelnen Monomeren nicht möglich ist.

Das Oligomer wird nach einer für die Herstellung von Estern üblichen Kondensationsreaktion aus einer ungesättigten Dicarbonsäure und dem 2- bis 10fachen Überschuß einer aliphatischen Dihydroxyverbindung hergestellt. Es kann dabei in der Schmelze, in Lösung oder azeotrop gearbeitet werden.

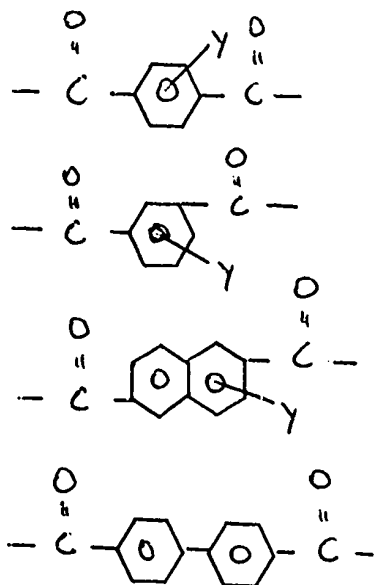
Die Verwendung einer ungesättigten Dihydroxyverbindung der Struktur (III) ermöglicht die gezielte Einführung von reaktionsfähigen Doppelbindungen bezüglich ihrer Anzahl und ihrer Position im Polyester und ermöglicht eine nachträgliche Vernetzung unter Beibehaltung der flüssigkristallinen Eigenschaften. Für die Polykondensation wird die monoethylenisch oder mehrfach ungesättigte Dihydroxyverbindung mit dem komplexen Dicarbonsäurechlorid der Formel (II) im Molverhältnis 1:5 bis 5:1 eingesetzt. Bevorzugt kommen Molverhältnisse von 1:2 bis 2:1 zur Anwendung. Am günstigsten wird äquimolar gearbeitet. Bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist q = 1,



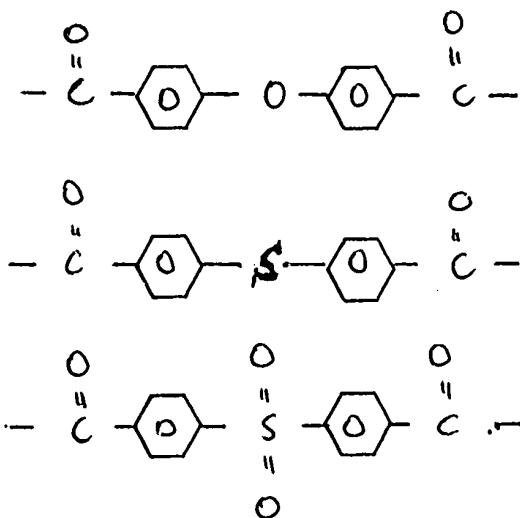
mit Y = H, Cl, CH₃, OCH₃, R¹ in der oligomeren Dihydroxykomponente eine Kette von 2 bis 8 Methylengruppen, R² Wasserstoff oder R¹ - (CH₂-CR³-O)_s mit s = 2 bis 4, R³ = H, CH₃ und R² Wasserstoff, m = 1 und/oder 2.

Vorteilhaft ist es, daß als komplexes Dicarbonsäuredichlorid Terephthaloyl-bis-(4-oxybenzoylchlorid) und als oligomere Dihydroxykomponente Dihydroxydialkylfumarat mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette in äquimolarem Verhältnis bei 170 bis 220°C in einem inerten Lösungsmittel unter Inertgas 1 bis 2 Stunden polykondensiert und der Polyester mit 1 bis 5 Mol Styren pro Mol Doppelbindung im Polymer vernetzt wird. Als komplexes Dicarbonsäuredichlorid können auch 0,0'-1,4-Phenylen-bis-terephthaloylcarbonsäurechlorid, 2,6-Naphthaloyl-bis-(4-oxybenzoylchlorid) oder 1,4-Dioxy-carbonyl-2-chlorophenyl-bis-(4-benzoylchlorid) eingesetzt werden. Als Lösungsmittel für die Polykondensation dienen hochsiedende, inerte Stoffe oder Stoffgemische, wie α-Chlornaphthalin, β-Methylnaphthalin, Diphenylether oder Aromatengemische. Die Veresterung wird unter Inertgas bei Normaldruck bei Temperaturen von 140 bis 240°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt 0,5 bis 4 Stunden. Intensive Rührung ist möglich. Der Polyester wird durch Fällung in einem geeigneten Lösungsmittel isoliert.

Dieser so hergestellte Polyester enthält pro Struktureinheit (II) eine oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Komponenten, wie Fumarsäure oder substituierte Fumarsäure. Weitere Bestandteile des Polyesters sind gesättigte aliphatische oder oxaliphatische Dirole, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol sowie ein- oder mehrkernige aromatische Hydroxycarbonsäuren, wie p-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, p-Hydroxyzimtsäure sowie deren ringsubstituierte Derivate. Die Substituenten können Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen, Halogene oder Cyanogruppen sein. Beispiele dazu sind 6-Hydroxy-5-chloro-2-Naphthalincarbonsäure, 6-Hydroxy-5-methyl-2-naphthalincarbonsäure, 6-Hydroxy-5-methoxy-2-naphthalincarbonsäure, 6-Hydroxy-7-chloro-2-naphthalincarbonsäure, 6-Hydroxy-4,7-dichloro-2-naphthalincarbonsäure usw. Bevorzugte Hydroxycarbonsäuren sind p-Hydroxybenzoesäure und 6-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure. Ein weiterer Bestandteil des Polyesters sind ein- oder mehrkernige aromatische Dicarbonsäuren. Als Beispiele sind die Einheiten genannt:



mit Y = H, F, Cl, CN, C_nH_{2n+1}, OC_nH_{2n+1}, Phenyl, mit n = 1 bis 4,



Möglich sind auch Mischungen dieser Dicarbonsäuren oder Substituenten am aromatischen Ring, wie Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylsubstituenten, CN-Substituenten oder Halogene. Bevorzugt eingesetzt werden jedoch unsubstituierte Terephthalsäure und/oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure. Letztendlich kommen aromatische Dihydroxyverbindungen zum Einsatz. Das sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder substituierte Verbindungen, wie Chlorhydrochinon, Methoxyhydrochinon, Phenylhydrochinon, Methylhydrochinon, Ethylhydrochinon, Cyanhydrochinon.

Die Schmelze der Polyester ist anisotrop. Die Schmelztemperaturen sind kleiner als 200°C. Die Polyester haben eine Lösungsviskosität im Bereich von 0,250 bis 0,930 dl/g, gemessen in Phenol/Tetrachlorethan.

Der Polyester ist schmelzverarbeitbar, ohne daß im Verarbeitungsbereich thermische Eigenvernetzung auftritt. Er ist löslich in gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform, Dichlorethan, Tetrachlorethan, o-Dichlorbenzen, Dimethylformamid, Kresol, N-Methylpyrrolidon. Die Vernetzung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Erhitzen und/oder Bestrahlen mit UV-, Elektronen- oder Gammastrahlung in Gegenwart von Katalysatoren oder Sensibilisatoren. Als Katalysatoren sind Peroxide, wie z. B. Benzoylperoxid, AIBN, Di-tert-Butylperoxid anwendbar. Auch die Zugabe von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, die zur Vernetzung konventioneller ungesättigter Polyester eingesetzt werden, ist möglich. Das sind z. B. Styren, α-Methylstyren, p-Divinylbenzen, Vinyltoluen, 2-Chlorstyren, 2,5-Dichlorstyren, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyridin, N-Vinylcarbazol, Vinylacetat, Acrylsäure, Acrylate, Methacrylsäure, Methacrylate, Butylacrylate, Fumarsäuremonoester, Fumarsäurediester, Maleinsäurediester, Diallylphthalat, Diallylterephthalat, Dimethylacrylamid, Acrylnitril, Diallylfumarat, Triallylcyanarat, Dimethylterephthalat. Die Vernetzung ist zu jeder beliebigen Zeit sowohl unmittelbar nach der Herstellung des Polyesters als auch nach einer Zwischenlagerung bis zu mehreren Jahren möglich. Zur Vernetzung wird der Polyester in Mengen von 0,1 bis 50%, bezogen auf sein Gewicht, in einem Lösungsmittel gelöst, welches gut zur Folienbildung befähigt ist und das Polymer vollständig auflöst. Peroxid wird in den zur Vernetzung ungesättigter Polyester üblichen Mengen und/oder das radikalisch polymerisierbare Monomer im Verhältnis 1:20 bis 20:1 pro Mol Doppelbindung im Polymeren zugegeben und eine Folie gegossen. Bevorzugt werden Monomermengen von 1:10 bis 10:1 pro Mol Doppelbindung im Polymeren zugegeben. Der Polyester kann auch direkt im polymerisierbaren Monomer im angegebenen Verhältnis gelöst und eine Folie gegossen werden, die dann vernetzt wird. Die Vernetzung ohne Zusatz von Monomeren kann durch Tempern, z. B. des Spritzgußkörpers in der Form bei Temperaturen von 210 bis 250°C über 5 bis 240 min, vernetzt werden.

Vorteilhafte Ausgestaltungen sind:

- $q = 1, m = 1, R^1 = \left\{ \text{CH}_2 \right\}_n$ mit $n = 4$ bis 8
- $\text{Ar}_1 = \text{Ar}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$ mit $Y = \text{H}, X_1 = \text{COO}, X_2 = \text{OCO}$
- $\text{Ar}_1 = \text{Ar}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Y}$ mit $Y = \text{H}, X_1 = \text{OCO}, X_2 = \text{COO}$
- $\text{Ar}_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$ und $\text{Ar}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{Y}$ mit $Y = \text{H}, X_1 = \text{OCO}, X_2 = \text{COO}$
- $\text{Ar}_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$ mit $Y = \text{H}$ und $\text{Ar}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$
mit $Y = \text{Cl}, X_1 = \text{COO}, X_2 = \text{OCO}$.

Der Polyester kann durch Zusatz von Vernetzern oder durch Energiezufuhr vernetzt werden.

Ausführungsbeispiele:

Nachstehend soll die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

0,125 Mol Fumarsäure und 2 Mol Hexandiol werden azeotrop in 300 ml Toluol als Schlepplmittel zu Dihydroxydihexylfumarat verestert.

Der gereinigte Ester hat einen Schmelzpunkt von 62°C IR (KBr) $\text{C}=\text{C}: 3080\text{cm}^{-1}, 990\text{cm}^{-1}, \text{C}=\text{O}: 1720\text{cm}^{-1}, \text{OH}: 3440\text{cm}^{-1}$. Für die Polykondensation werden in einem Dreihalskolben mit Stickstoffeinleitung, Rückflußkühler und Rührer 10 mmol Dihydroxydihexylfumarat, 10 mmol Terephthaloyl-bis-(4-oxybenzoylchlorid) sowie 10 ml Diphenylether vorgelegt. Die Mischung wird etwa 15 min mit Stickstoff gespült und anschließend 1 Stunde bei 190°C unter Stickstoff polykondensiert. Das Polymer wird heiß in Toluol ausgefällt und abgesaugt. Nach der Extraktion mit Aceton im Soxhlett-Apparat wird das Polymer im Vakuum bei 60 bis 80°C 12 Stunden getrocknet.

Das Polymer hat einen Schmelzpunkt von 140°C , die Schmelze ist anisotrop. Die Übergangstemperatur zur isotropen Schmelze liegt bei 180°C . Der Polyester hat eine Lösungsviskosität von $0,35\text{ dl/g}$ in Phenol/Tetrachlorethan, gemessen bei 30°C . Zur Bildung einer vernetzbaren Folie werden 200 mg Polymer in 13 ml Chloroform gelöst und 50 mg Styren zugegeben. Die Lösung wird auf eine Glasplatte gegossen und das Lösungsmittel verdampft. Es läßt sich eine dünne, schwach getrübe Folie abziehen, die durch 15minütiges Tempern bei 140 bis 160°C vernetzt wird.

Die vernetzte Folie ist anisotrop bis 250°C , unschmelzbar und unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie CHCl_3 , Dichlorethan, Aceton, Benzen, Toluol, Dichlorbenzen u. ä.

Beispiel 2

Aus $0,125$ Mol Fumarsäure und 2 Mol Octandiol wird durch Azeotropveresterung Dihydroxydioctylfumarat hergestellt, $T_m = 59^\circ\text{C}$. Das entsprechende Polymer wird wie in Beispiel 1 hergestellt. $T_m = 142^\circ\text{C}, T_{ni} = 160^\circ\text{C}, \eta_{inn} = 0,910\text{ dl/g}$. Die entsprechend Beispiel 1 hergestellte Folie wird nach dem Tempern unschmelzbar und bleibt anisotrop bis 220°C .

Beispiel 3

Dihydroxydihexylfumarat wird mit 0,0'-1,4-Phenylen-bis-terephthaloylcarbonsäurechlorid einer Polykondensation wie in Beispiel 1 unterzogen.

Der Polyester hat einen Schmelzpunkt von $T_m = 160^\circ\text{C}$ und wird isotrop bei $T_{ni} = 185^\circ\text{C}$. $\eta_{inn} = 0,850\text{ dl/g}$.

Die entsprechend Beispiel 1 hergestellte Folie wird nach dem Tempern unschmelzbar und bleibt anisotrop bis 230°C .

Beispiel 4

Dihydroxydihexylfumarat wird mit 1,4-Dioxy-carbonyl-2-chlorphenylen-di(4-benzoylchlorid) einer Polykondensation wie in Beispiel 1 unterzogen.

Der Polyester hat einen Schmelzpunkt von $T_m = 83^\circ\text{C}$ und wird isotrop bei $T_{ni} = 160^\circ\text{C}$. $\eta_{inn} = 0,63\text{ dl/g}$.

5 g Polyester werden aufgeschmolzen und die Schmelze bei 100°C mit 1 g Styren vermischt. Der Polyester wird in eine Form gegossen und bei 140°C 45 min gehärtet. Der vernetzte Polyester ist unschmelzbar und anisotrop bei 200°C .

Beispiel 5

Dihydroxydibutylfumarat ($T_m = 74^\circ\text{C}$) wird mit 2,6-Naphthaloyl-bis-(p-oxybenzoylchlorid) nach Beispiel 1 polykondensiert. Der Polyester hat einen Schmelzpunkt von $T_m = 174^\circ\text{C}$ und wird isotrop bei $T_{ni} = 220^\circ\text{C}$. $\eta_{inn} = 0,720\text{ dl/g}$.

Der Polyester wird mit α -Methylstyren nach Beispiel 1 zu einer Folie verarbeitet und bei 140 bis 180°C innerhalb von 2 Stunden vernetzt. Die vernetzte Folie ist anisotrop bis 250°C .