



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 34 182 T2 2007.03.08

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 986 613 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 34 182.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/11584

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 926 315.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 1998/055547

(86) PCT-Anmeldetag: 05.06.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 10.12.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 22.03.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 12.04.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 08.03.2007

(51) Int Cl.⁸: C08L 67/02 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C09K 19/54 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

48830 P 06.06.1997 US
52639 31.03.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US

(72) Erfinder:

STACK, Michael, Gary, Kingsport, TN 37663, US;
WALKER, Roosevelt, Theodore, Kingsport, TN
37664, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINE POLYESTERZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND RUSS

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**BEZUGNAHME AUF EINE VERWANDTE ANMELDUNG**

[0001] Diese Anmeldung beansprucht den Nutzen aus der vorläufigen US-Anmeldung Nr. 60/048830, eingereicht am 6. Juni 1997.

GEBIET DER ERFINDUNG

[0002] Diese Erfindung betrifft neue flüssigkristalline Polyesterzusammensetzungen, abgeleitet von Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Hydrochinon und p-Hydroxybenzoësäure, compoundiert mit Glasfasern und enthaltend 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Ruß. Diese neuen Zusammensetzungen können zu dünnen Gegenständen geformt werden, die eine Entflammbarkeitsklassifikation von 94V-0, wie durch den UL-94 Flammability Test (Entflammbarkeitstest UL-94) bestimmt, zeigen. Die flüssigkristallinen Polyesterzusammensetzungen besitzen auch ausgezeichnete mechanische, Temperaturbeständigkeits- und Flammbeständigkeiteigenschaften. Die Zusammensetzungen sind besonders nützlich, wenn sie zu dünnen Gegenständen spritzgegossen werden, die als Träger für Leiterplatten und/oder als elektrische Verbindungsstücke für elektrische/elektronische Anwendungen, wie beispielsweise in Computern, verwendbar sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0003] Flüssigkristalline Polyester (LCPs) sind einzigartig unter den Polymeren, weil sie sehr hohe Zugfestigkeits-, Biege- und Temperaturbeständigkeitseigenschaften haben, die für Hochleistungsanwendungen, wie beispielsweise in baulichen Anwendungen und in elektrischen und elektronischen Anwendungen, äußerst wünschenswert sind. Eine andere Eigenschaft, die für die elektrischen und elektronischen Eigenschaften in hohem Maße wünschenswert ist, ist eine hohe Brennbeständigkeit. Diese Eigenschaft wird am häufigsten mit dem Underwriters Laboratories Flammability Test (Entflammbarkeitstest der Underwriters-Laboratorien) (UL-94) gemessen. Eine Bewertung von V-0 (was die bestmögliche Bewertung aus dem Test ist) wird für elektrische und elektronische Anwendungen gewünscht.

[0004] Unter den frühesten verfügbaren LCPs waren diejenigen, die von Poly(ethylenterephthalat) und p-Acetoxybenzoësäure abgeleitet waren. Diese LCPs hatten die Nachteile relativ schlechter Temperaturbeständigkeit und inadäquater charakteristischer Entflammbarkeitseigenschaften. Später wurden dann vollaromatische LCPs entwickelt und in den Handel gebracht. Typisch für diese vollaromatischen LCPs sind diejenigen, die in der US-Patentschrift 4169933 beschrieben sind und von Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Hydrochinon und p-Hydroxybenzoësäure abgeleitet sind. Relativ dünne, z.B. weniger als 1,5 mm, Gegenstände mit guten Zugfestigkeits- und Biegemoduleigenschaften und hohen thermischen (FormbeständigkeitsTemperatur) Eigenschaften werden als Leiterplatten in der elektrischen/elektronischen Industrie angewendet. Für derartige elektronische Anwendungen ist es wichtig, dass diese dünnen Gegenstände ausgezeichnete Brennbeständigkeit haben, z.B. eine Klassifizierung von 94V-0, wie durch den UL-94 20 mm Vertical Burning Test (senkrechter Brenntest) (ASTM D 3801) bestimmt.

[0005] Die US-Patentschrift 5124397 offenbart eine Harzzusammensetzung für gleitende Bewegung, umfassend (a) bestimmte thermotrope flüssigkristalline Polyester und (b) 10 bis 70 Gewichtsprozent kugelförmigen glasartigen Kohlenstoff. Die meisten von den offebarten Zusammensetzungen enthalten auch Graphit, Glasfaser oder Poly(tetrafluorethylen). Die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften der Harzzusammensetzungen werden in der Patentschrift nicht erwähnt. Die veröffentlichte japanische Patentanmeldung JP 08-220407 A offenbart eine Halterung für eine Lichtabtastlinse, umfassend ein gefülltes flammenhemmendes Flüssigkristallharz. Die internationale PCT-Anmeldung WO 96/06888 offenbart LCPs, die eine kleine Menge von Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht enthalten. Das Polyethylen wirkt als internes Schmiermittel oder Formtrennmittel, aber erhöht die Entflammbarkeit der LCP-Zusammensetzung nicht wesentlich. Beispiel 4C von diesem PCT-Patentdokument offenbart eine LCP-Zusammenstzung, bestehend aus (i) 61,5% von einem LCP, enthaltend Reste von Hydrochinon (9,6%), 4,4'-Biphenol (9,6%), Terephthalsäure (13,5%), 2,6-Naphthalindicarbonsäure (5,8%) und p-Hydroxybenzoësäure (61,5%), (ii) 0,5% oxidiertem Niederdruckpolyethylen, (iii) 23,3% Glasfaser, (iv) 1,3% Ruß und (v) 13,3% Talkum. Die LCP-Zusammensetzungen, die durch dieses PCT-Patentdokument in Erwägung gezogen werden, sind für eine Verwendung bei der Herstellung von Grundbestandteilen in Antriebsvorrichtungen von Kopiergeräten, Drucken und mit Video verbundener Ausrüstung, bestimmt, welche starke charakteristische mechanische und hohe tribologische Eigenschaften benötigen. Charakteristische Entflammbarkeitseigenschaften der LCP-Zusammensetzungen werden nicht erwähnt.

[0006] Die veröffentlichte japanische Patentanmeldung JP 08-13248 A offenbart feuerbeständige schwarze Polyesterfasern, hergestellt durch Mischen und Schmelzverspinnen einer Stammischung, enthaltend 5–40 Gewichtsprozent Ruß und 60–95 Gewichtsprozent von auf Poly(ethylenterephthalat) basierendem Copolymer-Polyester, hergestellt durch Copolymerisation von Poly(ethylenterephthalat) mit 5–20 Molprozent einer Isophthalsäurekomponente und einem Matrixpolymer, bestehend aus Polyethylenterephthalat, das keinen Ruß enthält. Flüssigkristalline Polyester werden von dieser Druckschrift nicht in Erwägung gezogen. Die veröffentlichte japanische Patentanmeldung JP 07-196894 A offenbart eine flüssigkristalline Harzzusammensetzung, bestehend aus 0,01–10 Gewichtsprozent Ruß und einem flüssigkristallinen Polyesteramid oder Polyester, die eine anisotrope Schmelzphase erzeugen. Die flüssigkristallinen Harzzusammensetzungen können auch 0,5–60 Gewichtsteile einer flammenhemmenden Organobromverbindung pro 100 Teile des flüssigkristallinen Harzes enthalten. JP 07-196894 A offenbart charakteristische Entflammbarkeitseigenschaften nur für Harzzusammensetzungen, die eine flammenhemmende Menge einer Organobromverbindung enthalten, was darauf schließen lässt, dass das Vorhandensein eines derartigen Flammenhemmstoffs wichtig für eine annehmbare Entflammbarkeitsbewertung ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Wir haben eine ausgewählte Klasse von flüssigkristallinen Polyesterzusammensetzungen entdeckt, umfassend (i) bestimmte vollaromatische Flüssigkristallpolyester, (ii) Ruß und (iii) Glasfasern, die ausgezeichnete Zugfestigkeits- und Biegsmoduleneigenschaften, hohe thermische (Formbeständigkeitstemperatur) Eigenschaften und verbesserte charakteristische Entflammbarkeitseigenschaften zeigen. Zusammensetzungen, umfassend die Komponenten (i) und (ii) und Glasfasern, z.B. 30 Gewichtsprozent Glasfasern, zeigen eine Entflammbarkeitsklassifikation von 94V-O und verringerte Nachbrennzeiten, wie sie durch den UL-94 20 mm Vertical Burning Test (ASTM D 3801) unter Verwendung eines Gegenstands mit einer Dicke von weniger als 1,5 mm, vorzugsweise weniger als 1 mm, geformt aus der Flüssigkristall-Polyesterzusammensetzung, bestimmt werden. Die Flüssigkristall-Polyesterkomponente der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung besteht im wesentlichen aus Disäureresten, bestehend aus Terephthalsäure-(T)- und 2,6-Naphthalindicarbon-säure-(N)-Resten; Diolresten, bestehend aus Hydrochinon-(HQ)-Resten; und p-Hydroxybenzoësäure-(PHB)-Resten. Genauer gesagt bestehen die vollaromatischen flüssigkristallinen Polyester, die in der vorliegenden Erfindung benutzt werden, aus 1,5 bis 25 Molprozent Terephthalsäure-(T)-Resten, 6,5 bis 37 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbon-säure-(N)-Resten, 16 bis 42 Molprozent Hydrochinon-(HQ)-Resten und 17 bis 67 Molprozent p-Hydroxybenzoësäure(PHB)-Resten; wobei die gesamten Molprozente von T-, N-, HQ- und PHB-Resten gleich 100 sind. Vorzugsweise ist das T:N-Molverhältnis 10:90 bis 60:40, sind die Mole von HQ gleich den gesamten Molen von T und N und haben die flüssigkristallinen Polyester Schmelzpunkte, bestimmt durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC), die gleich oder niedriger als 365°C sind.

[0008] Wir haben entdeckt, dass die Zugabe von Ruß zu vollaromatischen flüssigkristallinen Polyestern die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften derartiger Polyester verbessert, indem sie die Nachbrennzeiten, erhalten in dem UL-94 20 mm Vertical Burning Test (ASTM D 3801), signifikant verringert. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zugabe von Ruß zusammen mit Glasfaser zu vollaromatischen flüssigkristallinen Polyestern die Nachbrennzeit während des UL-94-Tests verringert und die Entflammbarkeitsbewertung des Polyesters auf V-O, wie mit dem UL-94 20 mm Vertical Burning Test gemessen, verbessern kann. Die ausgezeichnete Entflammbarkeitsbewertung, welche die flüssigkristallinen Polyesterzusammensetzungen der Erfindung zeigen, ist nicht von dem Vorhandensein irgendwelcher Flammhemmstoffe, wie beispielsweise bromhaltige Flammhemmstoffe, darin abhängig. Derartige bromhaltige Verbindungen stellen sowohl Gesundheits- als auch Korrosionsprobleme dar, und ihre Verwendung in Formmassen wird normalerweise nicht begünstigt. So sind die Polyesterzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise im wesentlichen frei von irgendwelchen Flammhemmstoffen, insbesondere bromhaltigen Flammhemmstoffen.

[0009] Daher stellt unsere Erfindung in ihren breitesten Aspekten eine neue flüssigkristalline Polyesterformmasse bereit, umfassend:

- (i) einen vollaromatischen Flüssigkristallpolyester, bestehend aus 1,5 bis 25 Molprozent Terephthalsäure-(T)-Resten, 6,5 bis 37 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbon-säure-(N)-Resten, 16 bis 42 Molprozent Hydrochinon-(HQ)-Resten und 17 bis 67 Molprozent p-Hydroxybenzoësäure-(PHB)-Resten; wobei die gesamten Molprozent von T-, N-, HQ- und PHB-Resten gleich 100 sind; und
- (ii) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigkristallinen Polyesterformmasse, Ruß; und
- (iii) mindestens 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigkristallinen Polyesterformmasse, Glasfaser;

mit der Maßgabe, dass Gegenstände mit einer Dicke von weniger als 1,5 mm, geformt aus der Formmasse, eine Entflammbarkeitsklassifikation von 94V-O, wie durch den UL-94 20 mm Vertical Burning Test (ASTM D 3801) bestimmt, zeigen. Die flüssigkristallinen Polyesterformmassen der vorliegenden Erfindung sind besonders gut für die Herstellung von Leiterplatten in verschiedenen elektronischen Vorrichtungen geeignet.

[0010] Weiterhin umfasst die Erfindung die Verwendung von Ruß, um die Entflammbarkeit einer flüssigkristallinen Polyesterformmasse, enthaltend einen vollaromatischen flüssigkristallinen Polyester und Glasfasern, zu verringern.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vollaromatischen, flüssigkristallinen Polyester, die durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt werden, bestehen aus Disäureresten, bestehend aus Terephthalsäure-(T)- und 2,6-Naphthalindicarbonsäure-(N)-Resten; Diolresten, bestehend aus Hydrochinon-(HQ)-Resten; und p-Hydroxybenzoësäure-(PHB)-Resten, genauer gesagt 1,5 bis 25 Molprozent Terephthalsäure-(T)-Resten, 6,5 bis 37 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäure-(N)-Resten, 16 bis 42 Molprozent Hydrochinon-(HQ)-Resten und 17 bis 67 Molprozent p-Hydroxybenzoësäure-(PHB)-Resten; wobei die gesamten Molprozent von T-, N-, HQ- und PHB-Resten gleich 100 sind. Vorzugsweise ist das T:N-Molverhältnis 10:90 bis 60:40, sind die Mole von HQ den gesamten Molen von T und N gleich und haben die flüssigkristallinen Polyester Schmelzpunkte, bestimmt durch Differentialschmelzenkalorimetrie (DSC), gleich oder weniger als etwa 375°C, am meisten bevorzugt weniger als etwa 365°C.

[0012] Diese flüssigkristallinen Polyester können durch Verfahrensweisen hergestellt werden, die dem Fachmann bekannt sind, z.B. durch Erwärmen von Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und acylierten Derivaten von Hydrochinon und p-Hydroxybenzoësäure mit oder ohne einen Katalysator, um den LCP und eine flüchtige Carbonsäure zu erzeugen. Zu Beispielen von möglichen acylierten Derivaten von Hydrochinon und p-Hydroxybenzoësäure gehören Hydrochinondiacetat und -dipropionat und p-Acetoxy- und p-Propionyloxybenzoësäure. Alternativ können die Zusammensetzungen hergestellt werden, indem Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Hydrochinon und p-Hydroxybenzoësäure in einem Reaktor mit einem aliphatischen Säureanhydrid, wie beispielsweise Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid, mit oder ohne einen Katalysator erwärmt werden, um zuerst die Acylierung der Hydroxgruppen auszuführen und dann die Polykondensationsreaktion wie zuvor beschrieben zu bewirken. Für den Fachmann ist eine nützliche Variation dieses alternativen Verfahrens die gesonderte Acylierung der hydroxyhaltigen Monomere in einem ersten Reaktor, die Überführung dieses Produkts in einen zweiten Reaktor, die Zugabe der Dicarbonsäuren und die Ausführung der Polykondensationsreaktion wie zuvor beschrieben. Auch können die flüssigkristallinen Polyester der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, indem zuerst ein Polyester mit relativ geringem Molekulargewicht durch eines der bereits beschriebenen Verfahren synthetisiert wird, um ein Vorpolymer zu erzeugen, welches dann durch Festphasenpolymerisationstechniken, die dem Fachmann bekannt sind, zu einem hohen Molekulargewicht weiter polymerisiert werden kann. Auch kann ein Vorpolymer der Polyester der Erfindung mit oder ohne einen Katalysator in einem Extruder hergestellt werden und durch Festphasenpolymerisationstechniken, die dem Fachmann bekannt sind, weiter zu hohem Molekulargewicht polymerisiert werden.

[0013] Die Disäurereste können von Terephthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Diarylesteren davon, z.B. Diphenylterephthalat und Diphenyl-2,6-naphthalindicarboxylat, und möglicherweise Säurechloriden davon abgeleitet sein, obwohl die Disäuren bevorzugt werden. Wenn die Diarylester der Disäuren verwendet werden, sollten die phenolischen Hydroxylgruppen des Hydrochinons und der p-Hydroxybenzoësäure unverestert sein.

[0014] Zu Katalysatoren, die zur Verwendung bei der Herstellung der LCPs geeignet sind, gehören Dialkylzinnoxid, Diarylzinnoxid, Titandioxid, Alkoxytitansilicate, Titanalkoxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von Carbonsäuren, gasförmige Säurekatalysatoren, wie beispielsweise Lewis-Säuren, z.B. BF_3 , Halogenwasserstoffe, z.B. HCl, und dergleichen. Die benutzte Menge von Katalysator beträgt typischerweise etwa 50 bis etwa 500 Teile pro Million, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangsmaterialien (abzüglich der Menge eines angewendeten Acylanhydrids). Wenn ein Mehrstufensyntheseverfahren wie vorstehend beschrieben verwendet wird, kann der Katalysator während des Acylierungs- oder Polykondensationsschrittes hinzugegeben werden. Die Verwendung von etwa 100 bis etwa 300 Gewichtsteilen pro Million von mindestens einem alkalimetallhaltigen Katalysator ist ausreichend.

[0015] Die flüssigkristallinen Polyester der vorliegenden Erfindung haben inhärente Viskositäten (IVs) in dem Bereich von 4 bis 10 dl/g, vorzugsweise 5 bis 8 dl/g, gemessen bei 25°C in 60:40, bezogen auf das Gewicht, Pentafluorphenol/1,2,4-Trichlorbenzol mit 0,1 g/100 ml in einem Viskosimeter von Schott Geräte. Wie dem

Fachmann offensichtlich ist, können die flüssigkristallinen Polyester kleinere Mengen, z.B. bis zu 10 Molprozent des Polyesters, an Resten enthalten, die von anderen Disäure- und Diolmonomeren, wie beispielsweise Isophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 4,4'-Biphenol, abgeleitet sind, jedoch mit der Maßgabe, dass die Grundeigenschaften der Formmassen der Erfindung beibehalten werden. Die vollaromatischen flüssigkristallinen Polyester bestehen am meisten bevorzugt allein aus Resten von Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Hydrochinon und p-Hydroxybenzoësäure.

[0016] Die flüssigkristallinen Polyesterformmassen der vorliegenden Erfindung enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, etwa 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5, Gewichtsprozent Ruß. Jeder Ruß, der feinteilig ist, ist für die Verwendung in den Formmassen der vorliegenden Erfindung geeignet. Zu geeigneten Rußen gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Black Pearl 800 und Dusty Dye Black 35 von Carbot Corporation. Die Teilchengröße der Ruße kann von etwa 10 bis zu 500 Nanometer reichen, wobei ein Teilchengrößenbereich von etwa 100 bis 200 Nanometer bevorzugt wird. Die flüssigkristallinen Polyesterformmassen enthalten am meisten bevorzugt etwa 1 bis 3 Gewichtsprozent Ruß. Der Ruß kann zu dem LCP durch ein beliebiges auf dem Fachgebiet bekanntes Mittel hinzugegeben werden, so lange wie der Ruß gut dispergiert wird und die mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzung nicht nachteilig beeinflusst. Zu Beispielen geeigneter Dispersionsverfahren gehören Extrusion und Zugabe des Rußes während der Herstellung des LCP. In dem Extrusionsverfahren können der LCP, Ruß und andere optionale Zusatzstoffe wie beispielsweise Glasfaser als physikalisches Gemisch extrudiert werden. Auch kann der LCP und einer von den anderen Bestandteilen vorextrudiert und pelletisiert, physikalisch mit dem(n) verbliebenen Bestandteilen) gemischt und extrudiert werden. Alternativ können der LCP und Ruß oder der LCP und Glasfaser an dem Einfülltrichter des Extruders hinzugegeben werden und der andere Bestandteil (der Ruß oder die Glasfaser) können später seitlich in den Extruder eingeführt werden. Vorzugsweise werden der LCP, der Ruß und die Glasfaser in einem Arbeitsgang gemischt, so daß die Herstellungskosten auf einem Minimum gehalten werden. Eine andere Alternative ist, ein Gemisch von dem Ruß, z.B. etwa 10 bis 50 Gewichtsprozent, in einem geeigneten Polymer, vorzugsweise der gleiche flüssigkristalline Polyester, vorzuextrudieren, um eine Stammischung zu erzeugen, die dann weiter mit zusätzlichem LCP und Glasfaser gemischt wird, um die gewünschte Mischung herzustellen.

[0017] Formmassen, umfassend eine innige Mischung von dem vorstehend beschriebenen vollaromatischen flüssigkristallinen Polyester, Ruß und Glasfasern, bilden eine zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Normalerweise enthalten die Polyesterzusammensetzungen mindestens 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 25 bis 40 Gewichtsprozent, Glasfasern. Zu beim Herstellen der Zusammensetzungen der Erfindung verwendbaren Glasfasern gehören diejenigen mit Dicken (Durchmesser) von etwa 9 bis 15 Mikrometern und Faserlängen von etwa 0,8 bis 26 mm (etwa 1/32 bis 1 Zoll). Die Glasfasern können beschichtet oder unbeschichtet sein.

[0018] Die LCP/Ruß/Glasfaser-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind besonders zum Formen von relativ dünnen Gegenständen, z.B. eine Dicke von weniger als 1,5 mm, vorzugsweise weniger als 1 mm, verwendbar. Die LCP/Ruß/Glasfaser-Zusammensetzungen und Formgegenstände können hergestellt werden, indem die vorstehend beschriebenen Compoundierungstechniken und Verfahrensweisen verwendet werden, die bei der Compoundierung und Formgebung synthetischer Polymerzusammensetzungen herkömmlich sind. Zum Beispiel können ein oder mehrere von den hier definierten flüssigkristallinen Polyestern mit Ruß und Glasfaser in einem Extruder compoundiert und zu Pellets umgewandelt werden. Der flüssigkristalline Polyester, Ruß und Glasfaser können in Doppelschneckenextrudern von 10 bis 400 mm, die gleichlaufend oder entgegenlaufend sein können, compoundiert werden. Pellets von den LCP/Ruß/Glasfaser-Zusammensetzungen können mit Hilfe einer Spritzgießmaschine zu Formgegenständen geformt werden. Geeignete Spritzgießmaschinen haben typischerweise eine Spannkraft von 20 bis etwa 500 Tonnen.

[0019] Die flüssigkristallinen Formmassen der Erfindung können, wenn gewünscht, verschiedene Zusatzstoffe und Füllstoffe, wie beispielsweise Antioxidantien, Titandioxid, Flammhemmstoffe und Tropfunterdrückungsmittel, enthalten. Gegenstände, die aus den Zusammensetzungen geformt sind, sind für eine Vielzahl von Endverwendungen brauchbar, die eine Kombination von sehr guten Zugfestigkeits-, Biege-, Entflammbarkeits- und Wärmebeständigkeitseigenschaften erfordern. Die Formgegenstände sind besonders zur Verwendung in elektronischen Anwendungen, wie beispielsweise spritzgegossene Leiterplatten und elektrische Verbindungsstücke, brauchbar, die Bedingungen des Löten widerstehen. Eine wichtige Anforderung an derartige Leiterplatten ist es, daß ein Prüfstab mit einer Dicke von 0,8 mm (0,03125 Zoll) eine Entflammbarkeitsklassifikation oder Bewertung von 94V-0, wie durch den UL-94 20 mm Vertical Burning Test (ASTM D 3801) bestimmt, hat.

[0020] Die Herstellung der flüssigkristallinen Polyester und der glasfaserhaltigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. In den Beispielen werden

inhärente Viskositäten (IVs; dl/g) der LCPs bei 25°C in 60:40 Pentafluorphenol/1,2,4-Trichlorbenzol mit 0,1 g/100 ml in einem Viskosimeter von Schott Geräte gemessen. Die Proben werden durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Schmelzpunkte werden durch Verwendung eines Differentialscanningkalorimeters, Modell 2920, unter Verwendung eines Kontrollsystems Thermal Analyst 2200 mit Zubehör LNCA II mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°C/Minute bestimmt.

[0021] Die Zusammensetzung der flüssigkristallinen Polyester wird durch Hydrolysieren von etwa 100 mg des Polyesters in einem magnetisch gerührten Kulturröhrchen in 2 ml desoxidiertem Dimethylsulfoxid (d6) und 0,5 ml desoxidierter 5 N NaOH in Methanol (d4) bestimmt. Die Hydrolyse wird bei 80°C durchgeführt. Nach der Hydrolyse wird das Röhrchen leicht gekühlt und dann werden 5 ml desoxidiertes D₂O, das eine Referenz enthält, hinzugegeben, um alle Feststoffe zu lösen. Die Lösung wird dann in das NMR-Röhrchen gegeben und verschlossen. Die Proton-NMR-Spektraldaten werden zur Beobachtung des Protonenkerns mit einem Spektrometer JEOL Delta 270 gesammelt, das bei 270,05 MHz arbeitet.

[0022] Die LCP/Ruß/Glasfaser-Zusammensetzungen werden mit Ruß Black Pearl 800 (Cabot Corporation) mit einer mittleren Teilchengröße von 17 nm und Glasfaser Owens Corning OC492A mit einem Durchmesser von 11 Mikrometern und einer Länge von 6,4 mm (1/4 Zoll) oder Glasfaser Owens Corning OC408BC mit einem Durchmesser von 14 Mikrometern und einer Länge von 6,4 mm (1/4 Zoll) durch Compoundieren in und Extrudieren aus einem 30-mm-Werner-Pfeiderer-Extruder mit einem L/D-Verhältnis von 32, 9 Zylindern und 6 Zonen hergestellt. Der LCP und Ruß werden in den Hals des Extruders eingeführt und die Glasfaser wird stromabwärts durch eine seitliche Zuführung eingeführt. Ein Temperatursollwert von 335°C wird in der ersten Hälfte des Extruders verwendet, um vollständiges Schmelzen des LCP zu sichern. Ein niedrigerer Sollwert von 310°C wird in der Stromabwärthälfte des Extruders verwendet, um die Integrität des Extrudatstrangs zu verbessern, der in Pellets von etwa 3 mm (etwa 1/8 Zoll) zerhackt wird. Die compoundierten Pellets werden zu Prüfstäben von 13 mm × 125 mm × 0,8 mm auf einer Boy 50 Injection Molding Machine (Spritzgießmaschine) mit einer Schmelztemperatur von 335°C und einer Formtemperatur von 90°C spritzgegossen. Das flüssigkristalline Polymer und die compoundierten Pellets werden vor jedem Schritt bei 150°C über Nacht in einem feuchtigkeitsentziehenden Conair-Trockner getrocknet. Die Entflammbarkeit der 0,8 mm dicken Prüfstäbe wird bestimmt, wie durch den UL-94-Flammability-Test festgelegt ist.

BEISPIEL 1 UND VERGLEICHSBEISPIEL C-1

[0023] Ein flüssigkristalliner Polyester, bestehend aus 8,6 Molprozent Terephthalsäureresten, 20 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 28,6 Molprozent Hydrochinonresten und 42,8 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten sowie mit einer IV von etwa 6,0 dl/g, wird durch Schmelzpolymerisationsverfahren aus Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, p-Diacetoxybenzol und p-Acetoxybenzoësäure hergestellt. Der LCP wird dann mit Glasfaser Owens Corning OC492A compoundiert, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 30 Gewichtsprozent Glasfaser, herzustellen (Vergleichsbeispiel C-1). Der gleiche LCP wird mit Ruß und Glasfaser Owens Corning OC492A compoundiert, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse zu erhalten, die 1,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser enthält (Beispiel 1). Prüfstäbe, 13 mm × 125 mm × 0,8 mm dick, werden aus beiden Formmassen hergestellt und die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften werden durch den UL-94 Flammability Test bestimmt. Die Entflammbarkeitsbewertung (1) der Prüfstäbe von Beispiel 1 ist V-O/33 und (2) der Prüfstäbe von Vergleichsbeispiel C-1 ist V-O/42, wie durch den UL-94 20 mm Vertical Burning Test bestimmt wird. Die Werte „33“ und „42“ bezeichnen gesamte Nachbrennzeiten (in Sekunden) für einen Satz von 5 getesteten Stäben, d.h. die Summe der Nachbrennzeiten ($t_1 + t_2$) für einen Satz von 5 Stäben. Die Zeiten t_1 und t_2 sind die Zeiten in Sekunden, in denen der Stab weiter flammt, nachdem die Flammenquelle entfernt wurde. „Tests for Flammability of Plastics Materials – UL 94“ („Tests zur Entflammbarkeit von Kunststoffmaterialien – UL 94“), veröffentlicht am 14. Mai 1993, definieren weiter die Zeiten $t_1 + t_2$. Wenn die Summe der Nachbrennzeiten $t_1 + t_2$ für einen Satz von 5 Proben 50 Sekunden überschreitet, kann die UL-94-Bewertung nicht V-O sein.

[0024] Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel C-1 veranschaulichen, daß Ruß die Entflammbarkeit, insbesondere die Nachbrennzeiten, einer flüssigkristallinen Polyesterformmasse gemäß der vorliegenden Erfindung signifikant verringert.

BEISPIELE 2 UND 3 UND VERGLEICHSBEISPIEL C-2

[0025] Ein flüssigkristalliner Polyester, bestehend aus 8,6 Moleprozent Terephthalsäureresten, 20 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 28,6 Molprozent Hydrochinonresten und 42,8 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten und mit einer IV von etwa 6,2 dl/g, wird aus Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure,

p-Diacetoxybenzol und p-Acetoxybenzoësäure hergestellt und durch eine Festphasenverfahrensweise weiter polymerisiert. Der LCP wird mit Glasfaser Owens Corning OC408BC compoundiert, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 30 Gewichtsprozent Glasfaser, herzustellen (Vergleichsbeispiel C-2). Der gleiche LCP wird mit Ruß und Glasfaser Owens Corning OC408BC compoundiert, um flüssigkristalline Polyesterformmassen, enthaltend 1,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser (Beispiel 2) und 2,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser (Beispiel 3), zu erhalten. Prüfstäbe, 13 mm × 125 mm × 0,8 mm dick (1/2 Zoll × 5 Zoll × 1/32 Zoll dick), werden aus allen drei Formmassen hergestellt und die mechanischen Eigenschaften und die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften (UL-94 Flammability Test) werden bestimmt. Entflammbarkeitstests wurden an Stäben von 13 mm × 125 mm × 0,8 mm durchgeführt. Zugfestigkeitstests wurden an 19 mm × 216 mm × 3,2 dicken (3/4 Zoll × 8,5 Zoll × 1/8 Zoll dicken) Stäben durchgeführt. Biegetests wurden an 13 mm × 127 mm × 19 mm dicken (1/2 Zoll × 5 Zoll × 1/8 Zoll dicken) Stäben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Die für die Erweichungstemperaturen angegebenen Werte (HDT; ASTM D 648; bei 264 Pound pro Quadratzoll, d.h. 1,82 MPa) sind °C; die für die Zugfestigkeit angegebenen Werte (ASTM D 638) sind MPa (Pound pro Quadratzoll); die für Bruchdehnung angegebenen Werte (ASTM 638) sind Prozentgehalte; und die Werte für Notched Izod (Izod-Kerbschlag) (ASTM 256; durchgeführt bei 23°C) sind Joule pro Meter (Fuß-Pound pro Zoll).

[0026] Diese Beispiele veranschaulichen weiterhin, dass Ruß die Nachbrenzeit der Proben signifikant verringert und keine schädliche Auswirkung auf die kritischen mechanischen Eigenschaften des LCP hat, wenn er mit 30 Gewichtsprozent Glasfaser compoundiert wird.

TABELLE 1

	<u>Beispiele</u>		
	<u>C-2</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
HDT	296	297	296
Zugfestigkeit	125,3 (18,169)	136,9 (19,859)	133,2 (19,325)
Bruchdehnung	1,5	1,7	1,8
Izod-Kerbschlag	110 (2,1)	100 (1,9)	100 (1,9)
UL-94-Bewertung	V2/42	VO/32	VO/36

[0027] Die Formmasse von Beispiel C-2 erhielt eine V2-Bewertung, weil einer der fünf getesteten Stäbe tropfte und die Baumwolle entzündete. Die Nachbrenzeit für diese Zusammensetzung betrug 42 Sekunden, was niedriger ist als die für eine V-0-Bewertung erlaubten 50 Sekunden Nachbrenzeit.

BEISPIEL 4 UND VERGLEICHSBEISPIEL C-3

[0028] Ein flüssigkristalliner Polyester, bestehend aus 8,6 Molprozent Terephthalsäureresten, 20 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 28,6 Molprozent Hydrochinonresten und 42,8 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten und mit einer IV von etwa 6,5 dl/g, wird aus Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, p-Diacetoxybenzol und p-Acetoxybenzoësäure hergestellt und durch eine Festphasenverfahrensweise weiter polymerisiert. Der LCP wird mit Glasfaser Owens Corning OC408BC compoundiert, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 30 Gewichtsprozent Glasfaser, herzustellen (Vergleichsbeispiel C-3). Der gleiche LCP wird mit Ruß und Glasfaser Owens Corning OC408BC compoundiert, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 1,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser, zu erhalten (Beispiel 4). Prüfstäbe, 13 min × 125 mm × 0,8 mm dick, werden aus beiden Formmassen hergestellt und die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften (UL-94 Flammability Test) werden für zwei Gruppen von fünf Prüfstäben für jede Formmasse bestimmt. Die aus der Zusammensetzung der Vergleichsprobe C-3 hergestellten Prüfstäbe haben Entflammbarkeitsbewertungen von V-O/45 und V-O/47, wohingegen die aus der Zusammensetzung von Beispiel 4 hergestellten Prüfstäbe Entflammbarkeitsbewertungen von V-O/35 und V-O/38 haben.

BEISPIEL 5

[0029] Ein flüssigkristalliner Polyester, bestehend aus 8,6 Molprozent Terephthalsäureresten, 20 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 28,6 Molprozent Hydrochinonresten und 42,8 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten und mit einer IV von etwa 6,1 dl/g wird aus Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, p-Diacetoxybenzol und p-Acetoxybenzoësäure hergestellt und durch eine Festphasenverfahrensweise weiter polymerisiert. Dieser LCP wird mit Ruß und Glasfaser Owens Corning OC408BC compoundiert, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 1,0 Gewichtsprozent Ruß, und 30 Gewichtsprozent Glasfaser,

zu erhalten. Prüfstäbe, 13 mm × 125 mm × 0,8 mm dick, werden aus der Formmasse hergestellt und die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften (UL-94 Flammability Test) werden für zwei Gruppen von fünf Prüfstäben bestimmt. Beide Gruppen von Prüfstäben haben Entflammbarkeitsbewertungen von V-O/40.

BEISPIEL 6

[0030] Ein flüssigkristalliner Polyester, bestehend aus 8,6 Molprozent Terephthalsäureresten, 20 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 28,6 Molprozent Hydrochinonresten und 42,8 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten und mit einer IV von etwa 6,0 dl/g, wird aus Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, p-Diacetoxybenzol und p-Acetoxybenzoësäure hergestellt und durch eine Festphasenverfahrensweise weiter polymerisiert. Dieser LCP wird mit Ruß und Glasfaser Owens Corning OC408BC compoundiert, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 1,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser, zu erhalten. Prüfstäbe, 13 mm × 125 mm × 0,8 mm dick, werden aus der Formmasse hergestellt und die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften (UL-94 Flammability Test) werden für zwei Gruppen von fünf Prüfstäben bestimmt. Beide Gruppen von Prüfstäben haben Entflammbarkeitsbewertungen von V-O/37.

BEISPIEL 7 UND VERGLEICHSBEISPIEL C-4

[0031] Ein flüssigkristalliner Polyester, bestehend aus 12,7 Molprozent Terephthalsäureresten, 20,7 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 33,4 Molprozent Hydrochinonresten und 33,2 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten und mit einer IV von etwa 6,8 dl/g und einem Schmelzpunkt von 332°C, wird durch Schmelzpolymerisation aus Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, p-Diacetoxybenzol und p-Acetoxybenzoësäure hergestellt. Dieser LCP wird in einem Werner-Pfleiderer-Extruder compoundiert, in einem Fall mit Glasfaser Owens Corning OC-492A, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 30 Gewichtsprozent Glasfaser, zu erhalten (Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 4), und in einem zweiten Fall mit Ruß Black Pearl 800 (Cabot Corporation) und Glasfaser Owens Corning OC-492A, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 1,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser (Zusammensetzung von Beispiel 7), zu erhalten. Prüfstäbe, 13 mm × 125 mm × 0,8 mm dick, werden aus den Formmassen durch Spritzgießen in einer Boy 50-S Injection Molding Machine hergestellt und die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften (UL-94 Flammability Test) werden für zwei Gruppen von fünf Prüfstäben bestimmt. Die aus der Zusammensetzung von Beispiel 7 hergestellten Prüfstäbe hatten eine Gesamtbrennzeit von 27 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-O, wohingegen die aus der Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 4 hergestellten Prüfstäbe eine Gesamtbrennzeit von 101 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-1 hatten.

BEISPIEL 8 UND VERGLEICHSBEISPIEL C-5

[0032] Ein flüssigkristalliner Polyester, bestehend aus 3,9 Molprozent Terephthalsäureresten, 15,4 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 19,3 Molprozent Hydrochinonresten und 61,4 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten und mit einer IV von 6,6 dl/g und einem Schmelzpunkt von 322°C, wird durch Schmelzpolymerisation aus Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, p-Diacetoxybenzol und p-Acetoxybenzoësäure hergestellt. Dieser LCP wird in einem Werner-Pfleiderer Extruder compoundiert, in einem Fall mit Glasfaser Owens Corning OC-492A, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 30 Gewichtsprozent Glasfaser (Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 5), zu erhalten, und in einem zweiten Fall mit Ruß Black Pearl 800 (Cabot Corporation) und Glasfaser Owens Corning OC-492A, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 1,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser (Zusammensetzung von Beispiel 8), zu erhalten. Prüfstäbe, 13 mm × 125 mm × 0,8 min dick, werden aus den Formmassen durch Spritzgießen in einer Boy 50-S Injection Molding Machine hergestellt und die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften (UL-94 Flammability Test) werden für zwei Gruppen von fünf Prüfstäben bestimmt. Die aus der Zusammensetzung von Beispiel 8 hergestellten Prüfstäbe hatten eine Gesamtbrennzeit von 39 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-O, wohingegen die aus der Zusammensetzung von Vergleichsbeispiels 5 hergestellten Prüfstäbe eine Gesamtbrennzeit von 83 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-1 hatten.

BEISPIEL 9 UND VERGLEICHSBEISPIEL C-6

[0033] Ein flüssigkristalliner Polyester, bestehend aus 10,3 Molprozent Terephthalsäureresten, 25,2 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 35,5 Molprozent Hydrochinonresten und 29,0 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten und mit einer IV von 5,8 dl/g und einem Schmelzpunkt von 325°C, wird durch Schmelzpolymerisation aus Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, p-Diacetoxybenzol und p-Acetoxybenzoë-

säure hergestellt. Dieser LCP wird in einem Werner-Pfleiderer-Extruder compoundiert, in einem Fall mit Glasfaser Owens Corning OC-492A, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 30 Gewichtsprozent Glasfaser (Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 6) zu erhalten, und in einem zweiten Fall mit Ruß Black Pearl 800 (Cabot Corporation) und Glasfaser Owens Corning OC-492A, um eine flüssigkristalline Polyesterformmasse, enthaltend 1,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser (Zusammensetzung von Beispiel 9), zu erhalten. Prüfstäbe, 13 mm × 125 mm × 0,8 mm dick, werden aus den Formmassen durch Spritzgießen in einer Boy 50-S Injection Molding Machine hergestellt und die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften (UL-94 Flammability Test) werden für zwei Gruppen von fünf Prüfstäben bestimmt. Die aus der Zusammensetzung von Beispiel 9 hergestellten Prüfstäbe hatten eine Gesamtbrennzeit von 42 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-O, wohingegen die aus der Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 6 hergestellten Prüfstäbe eine Gesamtbrennzeit von 90 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-1 hatten.

BEISPIEL 10 UND VERGLEICHSBEISPIEL C-7

[0034] Die in den Beispielen 7–9 beschriebenen Verfahrensweisen werden wiederholt, um Zusammensetzungen, umfassend einen flüssigkristallinen Polyester, bestehend aus 14,3 Molprozent Terephthalsäureresten, 14,3 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 28,6 Molprozent Hydrochinonresten und 42,8 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten, enthaltend (1) 30 Gewichtsprozent Glasfaser PPG 3540 (Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 7) und (2) 1,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser PPG 3540 (Zusammensetzung von Beispiel 10), herzustellen. Die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften (UL-94 Flammability Test) werden für zwei Gruppen von fünf aus den Zusammensetzungen hergestellten Prüfstäben, 13 mm × 125 mm × 0,8 mm dick, bestimmt. Die aus der Zusammensetzung von Beispiel 10 hergestellten Prüfstäbe hatten eine Gesamtbrennzeit von 27 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-O, wohingegen die aus der Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 7 hergestellten Prüfstäbe eine Gesamtbrennzeit von 101 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-1 hatten.

BEISPIEL 11 UND VERGLEICHSBEISPIEL C-8

[0035] Die in den Beispielen 7–9 beschriebenen Verfahrensweisen werden wiederholt, um Zusammensetzungen, umfassend einen flüssigkristallinen Polyester, bestehend aus 8,6 Molprozent Terephthalsäureresten, 20,0 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 28,6 Molprozent Hydrochinonresten und 42,8 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten, enthaltend (1) 30 Gewichtsprozent Glasfaser PPG 3540 (Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 8) und (2) 1,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser PPG 3540 (Zusammensetzung von Beispiel 11), herzustellen. Die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften (UL-94 Flammability Test) werden für zwei Gruppen von aus den Zusammensetzungen hergestellten fünf Prüfstäben, 13 mm × 125 mm × 0,8 mm dick, bestimmt. Die aus der Zusammensetzung von Beispiel 11 hergestellten Prüfstäbe hatten eine Gesamtbrennzeit von 43 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-O, wohingegen die aus der Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 8 hergestellten Prüfstäbe eine Gesamtbrennzeit von 87 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-1 hatten.

BEISPIEL 12 UND VERGLEICHSBEISPIEL C-9

[0036] Die in den Beispielen 7–9 beschriebenen Verfahren werden wiederholt, um Zusammensetzungen, umfassend einen flüssigkristallinen Polyester, bestehend aus 3,8 Molprozent Terephthalsäureresten, 19,2 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäureresten, 23,0 Molprozent Hydrochinonresten und 54,0 Molprozent p-Hydroxybenzoësäureresten, enthaltend (1) 30 Gewichtsprozent Glasfaser PPG 3540 (Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 9) und (2) 1,0 Gewichtsprozent Ruß und 30 Gewichtsprozent Glasfaser PPG 3540 (Zusammensetzung von Beispiel 12), herzustellen. Die charakteristischen Entflammbarkeitseigenschaften (UL-94 Flammability Test) werden für zwei Gruppen von fünf aus den Zusammensetzungen hergestellten Prüfstäben, 13 mm × 125 mm × 0,8 mm dick, bestimmt. Die aus der Zusammensetzung von Beispiel 12 hergestellten Prüfstäbe hatten eine Gesamtbrennzeit von 39 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-O, wohingegen die aus den Zusammensetzungen von Vergleichsbeispiel 9 hergestellten Prüfstäbe eine Gesamtbrennzeit von 83 Sekunden und eine Entflammbarkeitsbewertung von V-1 hatten.

[0037] Die Erfindung wurde im einzelnen mit besonderem Bezug auf bevorzugte Ausführungsformen davon beschrieben.

Patentansprüche

1. Flüssigkristalline Polyesterformmasse, umfassend:

- (i) einen vollaromatischen Flüssigkristallpolyester, bestehend aus 1,5 bis 25 Molprozent Terephthalsäure-(T)-Resten, 6,5 bis 37 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäure-(N)-Resten, 16 bis 42 Molprozent Hydrochinon-(HQ)-Resten und 17 bis 67 Molprozent p-Hydroxybenzoësäure-(PHB)-Resten; wobei die gesamten Molprozent von T-, N-, HQ- und PHB-Resten gleich 100 sind und der Flüssigkristallpolyester eine inhärente Viskosität in dem Bereich von 4 bis 10 dl/g, gemessen bei 25°C in 60:40, bezogen auf das Gewicht, Pentafluorphenol/1,2,4-Trichlorbenzol, hat;
- (ii) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigkristallinen Polyesterformmasse, Ruß; und
- (iii) mindestens 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigkristallinen Polyesterformmasse, Glasfaser; mit der Maßgabe, daß Gegenstände mit einer Dicke von weniger als 1,5 mm, geformt aus der Formmasse, eine Entflammbarkeitsklassifikation von 94V-O, wie durch den UL-94 20 mm Vertical Burning Test (ASTM D 3801) bestimmt, zeigen.

2. Formmasse nach Anspruch 1, wobei das T:N-Molverhältnis 10:90 bis 60:40 beträgt, die Mole von HQ gleich den Gesamtmothen von T und N sind, die flüssigkristallinen Polyester Schmelzpunkte, bestimmt durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC), gleich oder weniger als 375°C haben.

3. Formmasse nach Anspruch 2, wobei der vorhandene Anteil von Glasfaser 25 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigkristallinen Polyesterformmasse, beträgt.

4. Formmasse nach Anspruch 1, wobei das T:N-Molverhältnis 10:90 bis 60:40 beträgt, die Mole von HQ gleich den Gesamtmothen von T und N sind, die flüssigkristallinen Polyester Schmelzpunkte, bestimmt durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC), gleich oder weniger als 375°C haben, der vorhandene Anteil von Ruß 1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigkristallinen Polyesterformmasse, beträgt, der vorhandene Anteil von Glasfaser 25 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigkristallinen Polyesterformmasse, beträgt und die Glasfasern Dicken (Durchmesser) von 9 bis 15 Mikrometern und Faserlängen von 0,8 bis 26 mm haben.

5. Formgegenstand mit einer Dicke von weniger als 1,5 mm und einer Entflammbarkeitsklassifikation von 94V-O, wie durch den UL-94 20 mm Vertical Burning Test (ASTM D 3801), bestimmt, bestehend aus:

- (i) einem vollaromatischen Flüssigkristallpolyester, bestehend aus 1,5 bis 25 Molprozent Terephthalsäure-(T)-Resten, 6,5 bis 37 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäure-(N)-Resten, 16 bis 42 Molprozent Hydrochinon-(HQ)-Resten und 17 bis 67 Molprozent p-Hydroxybenzoësäure-(PHB)-Resten; wobei die gesamten Molprozent von T-, N-, HQ- und PHB-Resten gleich 100 sind und der Flüssigkristallpolyester eine inhärente Viskosität in dem Bereich von 4 bis 10 dl/g, gemessen bei 25°C in 60:40, bezogen auf das Gewicht, Pentafluorphenol/1,2,4-Trichlorbenzol, hat;
- (ii) 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formgegenstands, Ruß; und
- (iii) mindestens 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formgegenstands, Glasfaser.

6. Formgegenstand nach Anspruch 5, wobei das T:N-Molverhältnis 10:90 bis 60:40 beträgt, die Mole von HQ gleich den Gesamtmothen von T und N sind, die flüssigkristallinen Polyester Schmelzpunkte, bestimmt durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC), gleich oder weniger als 375°C haben.

7. Formgegenstand nach Anspruch 6, wobei der vorhandene Anteil von Glasfaser 25 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formgegenstands, beträgt.

8. Formgegenstand nach Anspruch 7, wobei das T:N-Molverhältnis 20:80 bis 45:55 beträgt, die Mole von HQ gleich den Gesamtmothen von T und N sind, die flüssigkristallinen Polyester Schmelzpunkte, bestimmt durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC), gleich oder weniger als 355°C haben, der vorhandene Anteil von Ruß 1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formgegenstands, beträgt, der vorhandene Anteil von Glasfaser 25 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formgegenstands, beträgt, und die Glasfasern Dicken (Durchmesser) von 9 bis 15 Mikrometern und Faserlängen von 0,8 bis 26 mm haben.

9. Verwendung von Ruß, um die Entflammbarkeit einer flüssigkristallinen Polyesterformmasse, umfassend

DE 698 34 182 T2 2007.03.08

einen vollaromatischen Flüssigkristallpolyester und Glasfaser, zu verringern.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen