

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **281 091 A7**

(51) C 08 G 69/44

## PATENTAMT der DDR

---

(21)	AP C 08 G / 317 043 6	(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 Polyesteramids mit mesogenen Einheiten und flexiblen Spacern in der Polymerhauptkette**

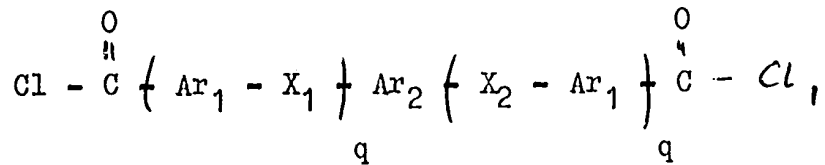
---

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

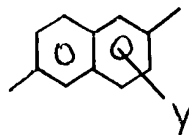
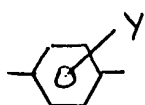
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines regulären, thermotropen, vernetzbaren Polyesteramides mit mesogenen Einheiten und flexiblen Spacern in der Polymerhauptkette, welcher durch Hochtemperaturlösungskondensation erhalten wird. Dabei wird ein komplexes Dicarbonsäurechlorid mit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

Patentansprüche:

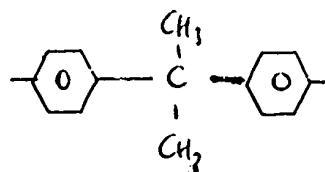
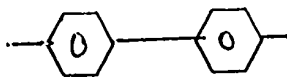
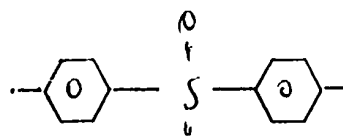
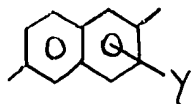
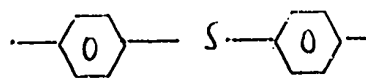
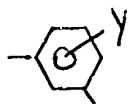
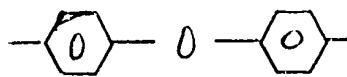
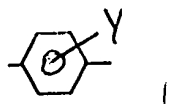
1. Verfahren zur Herstellung eines regulären, thermotropen, vernetzbaren Polyesteramides mit mesogenen Einheiten und flexiblen Spacern in der Polymerhauptkette durch Hochtemperaturlösungspolykondensation, gekennzeichnet dadurch, daß ein komplexes Dicarbonsäuredichlorid der allgemeinen Formel



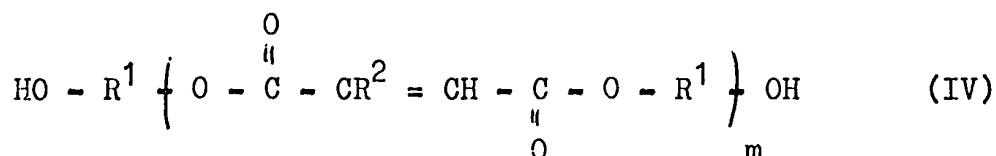
wobei Ar<sub>1</sub>



und Ar<sub>2</sub>

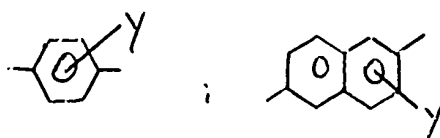


mit Y = H, F, Cl, CN, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, Phenyl, n = 1 bis 4 darstellen kann und wobei für X<sub>1</sub> = NHCO X<sub>2</sub> = CONH sein muß und für X<sub>1</sub> = CONH X<sub>2</sub> = NHCO sein muß und q eine ganze Zahl von 1 bis 2 sein kann mit einer als Oligomer vorliegenden ungesättigten Dihydroxykomponente der allgemeinen Formel



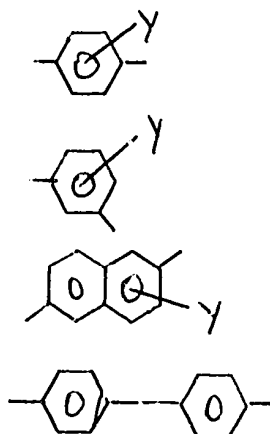
wobei  $\text{R}^1$  die Bedeutung einer linearen aliphatischen gesättigten Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einer oxyaliphatischen Gruppe mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen hat,  $\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $m$  1 bis 4 ist, im Molverhältnis 1:5 bis 5:1 im Temperaturbereich 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 1:2 bis 2:1 ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Dicarbonsäuredichlorid und die Dihydroxykomponente 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  $\text{Ar}_1$



mit  $\text{Y} = \text{H}$  ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß  $\text{Ar}_2$



mit  $\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$  ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß als  $\text{R}^1$  in der oligomeren Dihydroxykomponente eine Kette von 2 bis 8 Methylengruppen eingesetzt werden kann und  $\text{R}^2$  Wasserstoff ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß  $\text{R}^1$  in der oligomeren Dihydroxyverbindung  $\{-\text{CH}_2-\text{CR}^3-\text{O}-\}_s$  mit  $s = 2$  bis 4, und  $\text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3$  und  $\text{R}^2$  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 das Polyesteramid 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 4, 7, 9 und 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als komplexes Dicarbonsäurechlorid Terephthaloyl-bis-(4-aminobenzoylchlorid) 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 das Polyesteramid mit 1 bis 5 Mol Styren pro Mol Doppelbindung im Polymer vernetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, 7, 9 und 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als komplexes Dicarbonsäurechlorid  $N,N'$ -1,4-Phenylen-bis-terephthalamidocarbonylchlorid 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 das Polyesteramid mit 1 bis 5 Mol Styren pro Mol Doppelbindung im Polymer vernetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, 7, 9 und 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als komplexes Dicarbonsäurechlorid 2,6-Naphthoyl-bis-(4-Aminobenzoylchlorid) 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 das Polyesteramid mit 1 bis 5 Mol  $\alpha$ -Methylstyren pro Mol Doppelbindung im Polymer vernetzt wird.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines regulären, linearen, thermotropen, vernetzbaren Polyesteramides mit mesogenen Einheiten und flexiblen Spacern in der Polymerhauptkette, welches 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 Polyesteramide, 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 (EP 63880, EP 67032, EP 81900, EP 7715, US-PS 4351917, US-PS 4272625). 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 Beitrag an Vernetzungseingangs 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 Elektronenacceptormonomere, 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, aromatischen 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. 6 (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 aufgebautes, ungesättigtes, flüssigkristallines Polyesteramid mit genügend niedrigem Schmelzpunkt hergestellt werden kann, das unter Erhalt der flüssigkristallinen Eigenschaften vernetzt werden kann.

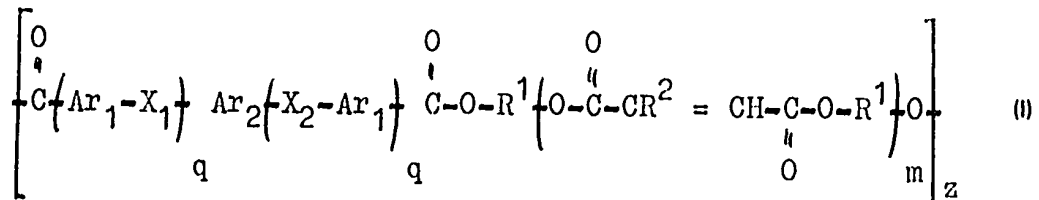
**Ziel der Erfindung**

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

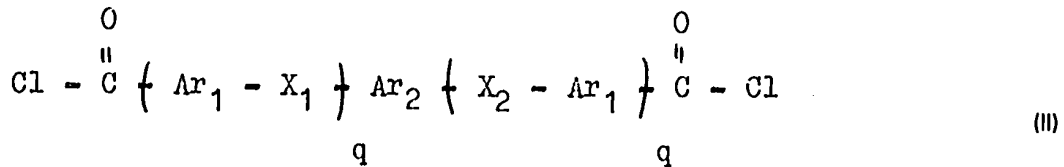
**Darlegung des Wesens der Erfindung**

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

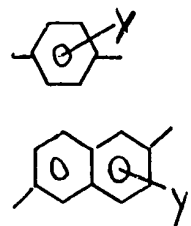
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polyesteramide der allgemeinen Formel



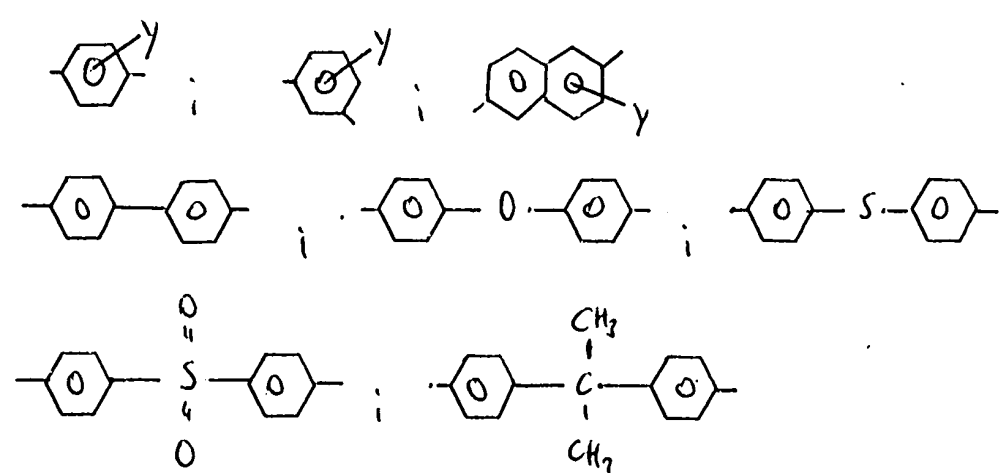
durch die an sich bekannte Methode der Hochtemperaturlösungspolykondensation, ausgehend von einem komplexen Dicarbonsäurechlorid der allgemeinen Struktur



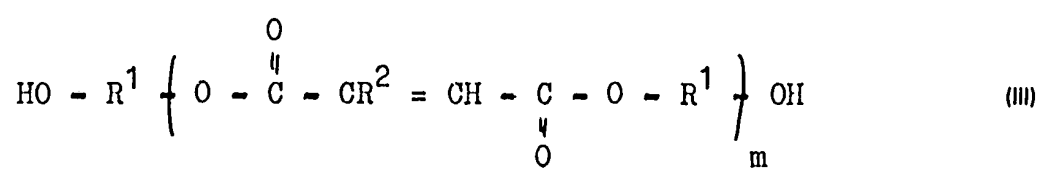
hergestellt werden, wobei Ar<sub>1</sub>



und Ar<sub>2</sub>



mit Y = H, F, Cl, CN, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, Phenyl, n = 1 bis 4 sein kann und für X<sub>1</sub> = NHCO X<sub>2</sub> = CONH sein muß und für X<sub>1</sub> = CONH X<sub>2</sub> = NHCO sein muß und q 1 oder 2 sein kann und die Dihydroxykomponente, die eine oder mehrere ungesättigte Gruppen für die Herstellung eines regulären, linearen, thermotropen, vernetzbaren Polyesteramides enthält, in Form eines Oligomeren der allgemeinen Formel

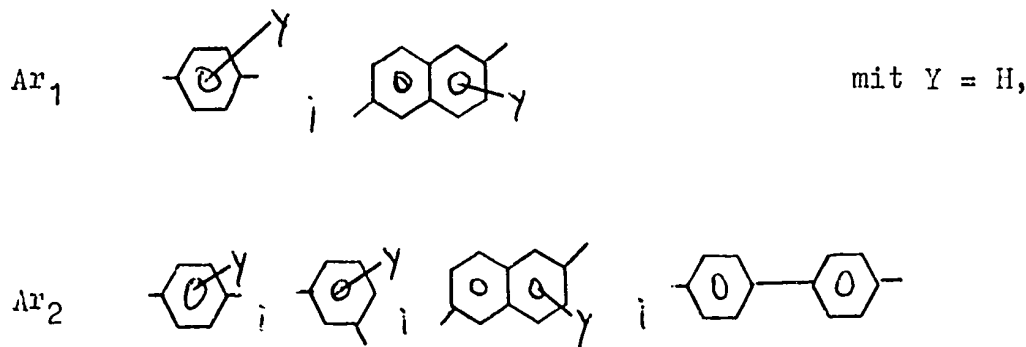


eingesetzt wird, wobei  $R^1$  die Bedeutung einer linearen, aliphatischen, gesättigten Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einer oxyaliphatischen Gruppe mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen hat,  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $m$  eine Zahl von 1 bis 4 ist.

Dem Einsatz des Oligomeren kommt insofern besondere Bedeutung zu, da die Herstellung des regulären, linearen, thermotropen, vernetzbaren Polyesteramides aus den einzelnen Komponenten aromatische Aminocarbonsäure oder aromatisches Diamin und aromatische Dicarbonsäure, ungesättigte 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 Polyesteramid 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.

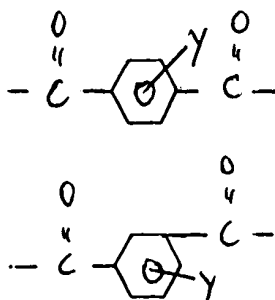
Bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist  $q = 1$ ,

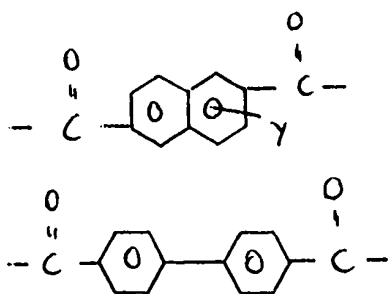


mit  $Y = H, Cl, CH_3, OCH_3,$   $R^1$  in der oligomeren Dihydroxykomponente eine Kette von 2 bis 8 Methylengruppen,  $R^2$  Wasserstoff oder  $R^1 - (CH_2 - CR^3 - O)$  mit  $s = 2$  bis 4,  $R^3 = H, CH_3$  und  $R^2$  Wasserstoff,  $m = 1$  und/oder 2.

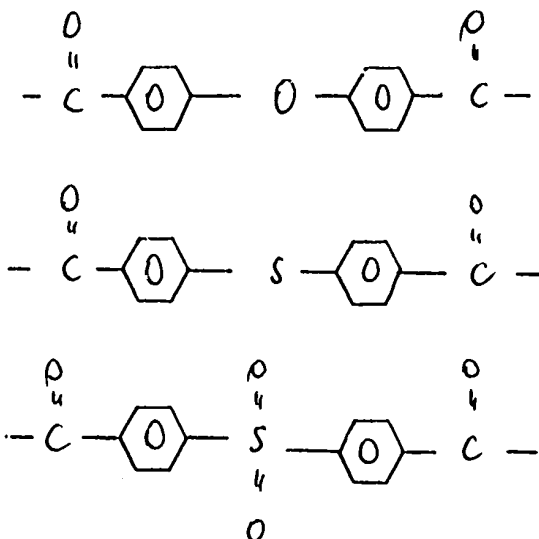
Vorteilhaft es ist, daß als komplexes Dicarbonsäuredichlorid Terephthaloyl-bis-(4-aminobenzoylchlorid) und als oligomere Dihydroxykomponente Dihydroxydialkylfumarat mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette in äquimolarem Verhältnis bei 170 bis 220°C in einem inerten Lösungsmittel unter Inertgas 1 bis 2 Stunden polykondensiert und das Polyesteramid mit 1 bis 5 Mol Styren pro Mol Doppelbindung im Polymer vernetzt wird. Als komplexes Dicarbonsäuredichlorid kann auch N,N'-1,4-Phenylen-bis-terephthalamidocarbonylchlorid, 2,6-Naphthyl-bis-(4-amino-benzoylchlorid) eingesetzt werden. Als Lösungsmittel für die Polykondensation dienen hochsiedende, inerte Stoffe oder Stoffgemische, wie -Chlornaphthalin,  $\beta$ -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. Das Polyesteramid wird durch Fällung in einem geeigneten Lösungsmittel isoliert.

Dieses so hergestellte Polyesteramid enthält pro Struktureinheit (I) eine oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Komponenten, wie Fumarsäure oder substituierte Fumarsäure. Weitere Bestandteile des Polyesteramides sind gesättigte aliphatische oder oxyaliphatische 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 Aminocarbonsäuren, wie p-Aminobenzoesäure, 6-Aminonaphthalin-2-carbonsäure, m-Aminobenzoesäure sowie deren ringsubstituierte Derivate. Die Substituenten können Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen, Halogen und/oder Cyanogruppen sein. Beispiele dazu sind 6-Amino-5-methoxy-2-naphthalincarbonsäure, 1-Amino-2-chloro-4-benzoesäure usw. Bevorzugte Aminocarbonsäuren sind p-Aminobenzoesäure, m-Aminobenzoesäure. Ein weiterer Bestandteil des Polyesteramides sind ein- oder mehrkernige aromatische Dicarbonsäuren. Als Beispiele sind die Einheiten genannt:

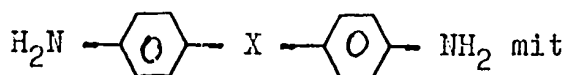




mit Y = H, F, Cl, CN, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, Phenyl, mit n = 1 bis 4.



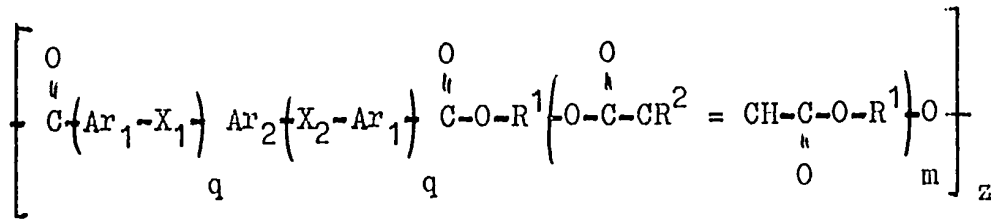
Möglich sind auch Mischungen dieser Dicarbonsäuren oder Substituenten am aromatischen Ring, wie Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylsubstituenten, CN-Substituenten, CN-Substituenten oder Halogene. Bevorzugt eingesetzt werden jedoch unsubstituierte Terephthalsäure und/oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure. Letztendlich kommen aromatische Diaminoverbindungen zum Einsatz. Das sind z. B. p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, oder Strukturen der Form



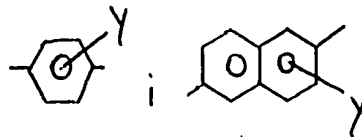
X = -; O; CO; CH<sub>2</sub> S, SO<sub>2</sub>

oder substituiertes p-Phenylendiamin mit Chloro-, Methyl-, Ethyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Phenyl- oder Cyanosubstituenten. Die Schmelze der Polyesteramide ist anisotrop. Die Schmelztemperaturen sind kleiner als 250°C. Die Polyesteramide haben eine Lösungsviskosität im Bereich von 0,250 bis 0,930 dl/g, gemessen in Phenol/Tetrachlorethan. Das Polyesteramid 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, u-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, Dimethylacralamid, Acrylnitril, Diallylfumarat, Triallylcyanarat, Dimethylallylterephthalat. Die Vernetzung ist zu jeder beliebigen Zeit sowohl unmittelbar nach der Herstellung des Polyesteramides als auch nach einer Zwischenlagerung bis zu mehreren Jahren möglich. Zur Vernetzung wird das Polyesteramid 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. Das Polyesteramid 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 240min, vernetzt werden. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die vernetzten Folien und Formkörper anisotrop sind und diese Anisotropie bis weit über den Isotropiepunkt des unvernetzten flüssigkristallinen Polymeren erhalten bleibt.

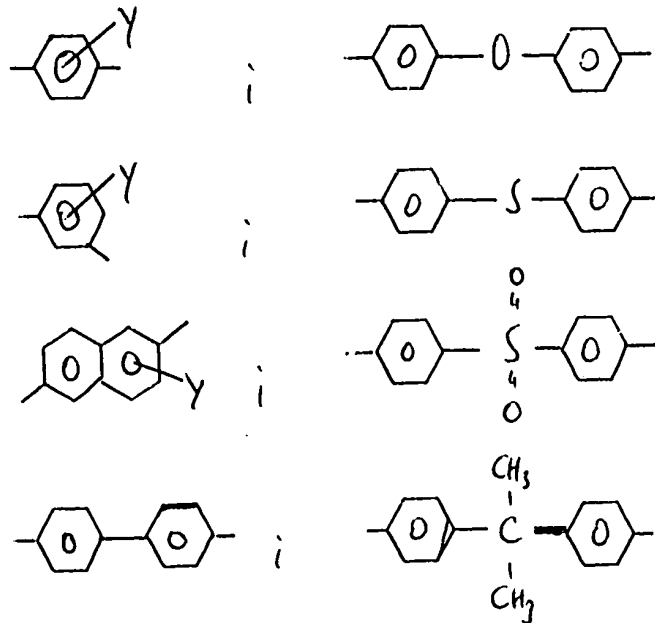
In weiterer Ausgestaltung sieht die Erfindung ein reguläres, lineares, thermotropes, vernetzbares Polyesteramid mit mesogenen Einheiten und flexiblen Spacern in der Polymerhauptkette vor, der die allgemeine Struktur



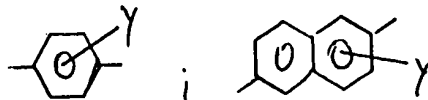
besitzt, wobei Ar<sub>1</sub> die Bedeutung von



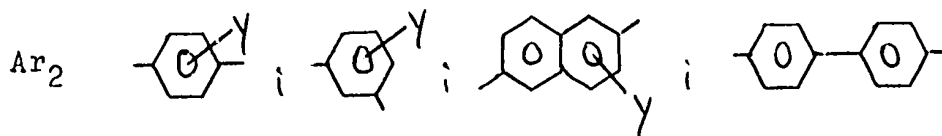
und Ar<sub>2</sub> von



mit Y = H, F, Cl, CN, Phenyl, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> für n = 1 bis 4 einnehmen kann und für X<sub>1</sub> = NHCO X<sub>2</sub> = CONH sein muß und für X<sub>1</sub> = CONH X<sub>2</sub> = NHCO sein muß und q 1 oder 2 sein kann, R<sup>1</sup> die Bedeutung einer aliphatischen, gesättigten Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einer oxyaliphatischen Gruppe {CH<sub>2</sub>-CR<sup>3</sup>-O}<sub>s</sub> mit s = 2 bis 4 und R<sup>3</sup> = H, CH<sub>3</sub> hat und m; bis 4 sein kann. In einer bevorzugten Ausführungsform ist q = 1, m = 1 oder 2, Ar<sub>1</sub>

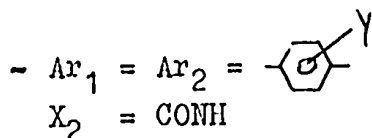


mit Y = H

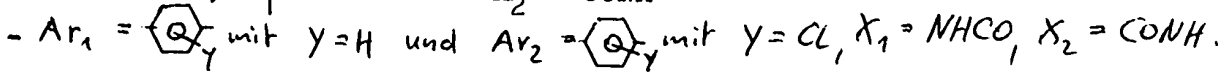
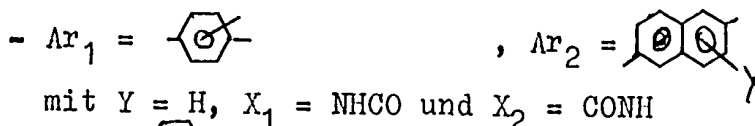
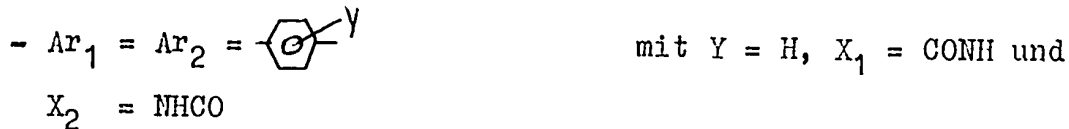


mit Y = H, Cl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>.

Weiterhin kann als R<sup>1</sup> eine Kette von 2 bis 8 Methylengruppen, beispielsweise {CH<sub>2</sub>-CR<sup>3</sup>O} mit R<sup>3</sup> = H, CH<sub>3</sub> und s = 2 bis 4 und als R<sup>2</sup> Wasserstoff eingesetzt werden. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind:



mit Y = H, X<sub>1</sub> = ~~NHCO~~ und



Das Polyesteramid 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 Schlepptmittel zu Dihydroxydihexylfumarat verestert. Der durch mehrmaliges Umfällen gereinigte Ester hat einen Schmelzpunkt von 62°C.

IR (KBr) C=C: 3080 cm<sup>-1</sup>, 990 cm<sup>-1</sup>  
 C=O: 1720 cm<sup>-1</sup>  
 OH: 3440 cm<sup>-1</sup>

Für die Polykondensation werden in einem Dreihalskolben mit Stickstoffeinleitung, Rückflußkühler und Rührer 10 mmol Dihydroxydihexylfumarat, 10 mmol Terephthaloyl-bis-(4-aminobenzoylchlorid) 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 besitzt einen Schmelzpunkt von T<sub>m</sub> = 187°C, T<sub>ni</sub> = 203°C, ζ<sub>inn</sub> = 0,45 dl/g in Phenol/Tetrachlorethan bei 30°C.

Zur 1%igen Polymerlösung in Chloroform werden 2 Mol α-Methyl/Styren pro Mol Doppelbindungen zugegeben und eine Folie gegossen. Diese Folie läßt sich durch 30minütiges Tempern bei 160°C ansteigend auf 200°C vernetzen. Das vernetzte Polymer ist unschmelzbar und anisotrop bis 260°C.

**Beispiel 2**

Entsprechend Beispiel 1 wird Dihydroxydioctylfumarat (T<sub>m</sub> = 59°C) mit Terephthaloyl-bis-(4-aminobenzoylchlorid) äquimolar polykondensiert. Das Polymer schmilzt bei 175°C, wird isotrop bei 201°C. Die Lösungsviskosität wurde in Phenol/Tetrachlorethan bei 30°C ermittelt, als ζ<sub>inn</sub> = 0,87 dl/g.

Nach der analog Beispiel 1 durchgeführten Vernetzung ist das Polymer unschmelzbar und anisotrop bis 245°C.

**Beispiel 3**

Entsprechend Beispiel 1 wird Dihydroxydihexylfumarat wie N,N'-p-Phenyl-bis-(terephthalamidocarbonylchlorid) äquimolar polykondensiert. Das Polymer schmilzt bei 198°C und wird isotrop bei 228°C. Das Polymer wird in einer Form aufgeschmolzen und 3 Stunden bei 210°C vernetzt.

Das vernetzte Polyesteramid ist unschmelzbar, unlöslich in gebräuchlichen Lösungsmitteln und anisotrop bis zum Zersetzungsbeginn bei 300°C.