



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 19 450 T2** 2005.09.01

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 964 014 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 19 450.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 304 476.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **08.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.09.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 63/60**
C08L 67/00

(30) Unionspriorität:

15925898 **08.06.1998** **JP**

18458798 **30.06.1998** **JP**

(73) Patentinhaber:

Sumitomo Chemical Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

Ohbe, Yoshitaka, Tsukuba-shi, Ibaraki, JP;

Akiyoshi, Kazunori, Tsukuba-shi, Ibaraki, JP;

Yamaguchi, Takanari, Tsukuba-shi, Ibaraki, JP

(54) Bezeichnung: **Aromatische flüssigkristalline Polyester und daraus hergestellte Harzzusammensetzung**

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 eingelegt, 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

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz, welches hervorragende Formbarkeitseigenschaften zur Bildung einer Folie (Folienformbarkeit) aufweist, und eine Harzmasse davon.

Beschreibung des betroffenen Fachgebiets

[0002] Seit kurzem sind aus verschiedenen Polymeren hergestellte Folien im Alltag unentbehrlich. Es sind beispielsweise verschiedene Folien, wie Folien mit hoher Festigkeit; Folien mit hoher Elastizität, Sauerstoffbarrierefolien, leitfähige Folien, wärmebeständige Folien, lichtabschirmende Folien und dergleichen, entwickelt worden. Sauerstoff- oder Wasserdampfbarrierefolien werden u. a. in unserem Leben als Verpackungsmaterialien unabhängig von industrieller Verwendung oder privatem Gebrauch weithin verwendet.

[0003] Als das Material mit Sauerstoffbarriereeigenschaft und Wasserdampfbarriereeigenschaft werden flüssigkristalline Polymere, insbesondere ein aromatischer, thermotrop flüssigkristalliner Polyester (nachstehend manchmal als LCP abgekürzt), erwähnt, und eine aus diesem Polyester geformte Folie wird untersucht. Es wird beispielsweise von Folien berichtet, die aus einem flüssigkristallinen Copolyester hergestellt sind, der sich aus PET/p-Hydroxybenzoesäure (nachstehend manchmal als POB abgekürzt) mit einer aliphatischen Kette in der Hauptkette zusammensetzt (Japanische Patentanmeldung (JP-B) Nr. 8-2974), oder aus einem teilaromatischen, flüssigkristallinen Polyester hergestellt sind (JP-B Nr. 6-53383), und von Folien, die aus einem vollaromatischen, flüssigkristallinen Polyester hergestellt sind (JP-A Nr. 7-323506 und 7-251438), und dergleichen. Bei diesen Untersuchungen ist es jedoch schwierig, dünne Folien zu formen, da die Molekülausrichtung in Fließrichtung (MD) stattfindet, was charakteristisch für LCP ist, und Anisotropie bei der mechanischen Festigkeit gegen die Querrichtung (TD) erfolgt, deshalb ist es schwierig, eine brauchbare dünne Folie auf LCP-Basis mit einer Dicke von 50 µm oder weniger zu erhalten.

[0004] Vollaromatische LCPs erfordern oft eine Verarbeitungstemperatur von über 300 °C, außer durch Copolymerisation verschiedener aromatischer Hydrocarbonsäuren erhaltene PET/POB-Copolyester (z. B. Vectra-Serie), und wärmebeständige vollaromatische, flüssigkristalline Polyester mit einer Formbeständigkeitstemperatur (TDUL – engl.: temperature of deflection under load) von über 250 °C benötigen manchmal eine noch höhere Verarbeitungstemperatur von 350 °C oder mehr, deshalb ist eine teure und spezielle Formmaschine notwendig.

[0005] Als Folienformverfahren aus einem vollaromatischen Polyester, welcher eine optisch anisotrope Schmelze bildet, sind ein Verfahren zur Blasfolienformung und ein Verfahren zur Flachfolienformung unter Verwendung einer T-Düse, z. B. in JP-B Nr. 62-58378 und 63-33450 und dergleichen, offenbart. Jedes dieser Verfahren benötigt jedoch eine Verarbeitungstemperatur von 340 °C oder mehr, und eine Herabsetzung der Verarbeitungstemperatur wird immer noch benötigt.

[0006] Ein vollaromatischer, flüssigkristalliner Polyester, welcher ein Molekulargewicht für eine ausreichende mechanische Festigkeit hat und bei einer niedrigen Temperatur (320 °C oder niedriger) geformt werden kann, ist in JP-B Nr. 63-3888 offenbart, und ein teilaromatischer, flüssigkristalliner Polyester ist in JP-A Nr. 61-102234 und dergleichen offenbart. Als Folienformverfahren aus den Polyestern ist ein Verfahren zur Folienformung bei einer hohen Schergeschwindigkeit in JP-A Nr. 2-3430 beschrieben, ein Folienformverfahren unter Verwendung einer Ringdüse und dergleichen ist in US-Patent Nr. 4975312 und WO 9015706 beschrieben. Jedes unter diesen offenbart ein Verfahren zum Relaxieren der Anisotropie eines flüssigen Polyesters durch ein spezielles Formverfahren, welches eine Begrenzung beim Dünnermachen der Folie hat, und praktische Probleme bleiben noch immer. Außerdem sollte das Preis-Leistungs-Verhältnis weiter verbessert werden, da ein Monomer mit einer speziellen chemischen Struktur verwendet wird. JP-A Nr. 2-3430 beschreibt die Schmelzfestigkeit als einen der technischen Faktoren bei der Foliebildung. Dieses Dokument beschreibt ein aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz, das sich aus einer einzigen aromatischen Hydrocarbonsäureeinheit ableitet, und die Schmelzstärke wird als ein Faktor zur Herstellung einer Folie bei einer hohen Schergeschwindigkeit beschrieben, und es gibt keinen Vorschlag in Bezug auf andere aromatische, flüssigkristalline Polyesterharze.

[0007] Außerdem beschreibt zur Schmelzpunktserniedrigung eines aromatischen, flüssigkristallinen Poly-

terharzes beispielsweise Brit. Polym. J. 1980, 154-162 ein Verfahren zum Einführen einer gebogenen Kettenstruktur, wie einer aliphatischen Kette, in die Hauptkette, ein Verfahren zum Einführen eines Substituenten in einen aromatischen Ring, ein Verfahren zum Einführen einer m-orientierenden gebogenen Struktur (Isophthalsäure, Resorcin und dergleichen) und ein Verfahren zum Einführen einer Kurbelwellenstruktur (z. B. 6-Hydroxy-2-naphthoesäure, 2,6-Dihydroxynaphthalin und dergleichen). Ein vollaromatischer, flüssigkristalliner Polyester, der aus einem aromatischen Hydroxycarbonsäurederivat synthetisiert ist, das eine Kurbelwellenstruktur einführt, ist in JP-B Nr. 63-3888 beschrieben, und wird als Harz, welches bei einer Verarbeitungstemperatur von 320 °C oder niedriger geformt werden kann, in der Praxis verwendet. Ein Monomer mit Kurbelwellenstruktur ist jedoch teuer, deshalb sind aromatische Polyester entwickelt worden, die aus einer aromatischen Hydroxycarbonsäure, einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aromatischen Diol unter Verwendung einer m-orientierenden gebogenen Struktur (Isophthalsäure, Resorcin und dergleichen) erhalten wurden, was vorteilhaft für die Rohstoffkosten ist. Derartige aromatische Polyester werden beispielsweise in JP-B Nr. 47-47870 und 52-24467, JP-A Nr. 1-152123 und dergleichen beschrieben, die Verarbeitungstemperaturen davon betragen jedoch 320 °C oder mehr. JP-B Nr. 62-58378 beschreibt, dass, selbst wenn sich alle aromatischen Dicarbonsäurekomponenten aus Isophthalsäure zusammensetzen, die Folienformungstemperatur der T-Düse 360 °C beträgt.

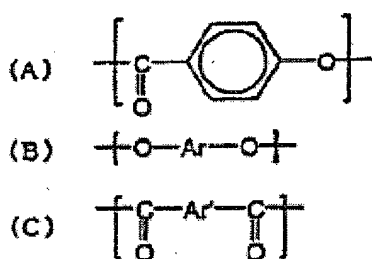
[0008] Folienmaterialien auf LCP-Basis mit hoher Gasbarrierewirkung und Verarbeitbarkeit bei einer niedrigen Temperatur von 320 °C oder geringer weisen noch eine Menge Probleme bei der praktischen Verwendung auf.

[0009] Unter derartigen Voraussetzungen sind durch die vorliegende Erfindung zu lösenden Probleme, d. h. ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz, welches ausreichende Wärmebeständigkeit als Verpackungsmaterial und verbesserte Niedertemperatur-Verarbeitbarkeit aufweist und eine Folie mit hervorragender Gasbarriereeigenschaft liefern kann, und eine Harzmasse davon bereit zu stellen.

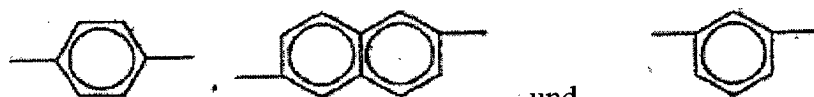
ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Das erfindungsgemäße aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz wird aus einer aromatischen Hydroxycarbonsäure, einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aromatischen Diol, durch Optimieren des Formulierungsverhältnisses der vorstehend beschriebenen drei Komponenten, hergestellt, was zu einem bei niedriger Temperatur verarbeitbaren aromatischen, flüssigkristallinen Polyester führt.

[0011] Genauer gesagt, stellt die vorliegende Erfindung ein aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz, umfassend eine aromatische Hydroxycarbonsäureeinheit, eine aromatische Dicarbonsäureeinheit und eine aromatische Dioleinheit, welches 30 bis 80 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (A), 10 bis 35 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (B) und 10 bis 35 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (C) umfasst:



wobei Ar einen zweiwertigen aromatischen Rest bedeutet, Ar' zwei oder mehrere aus



ausgewählte Reste bedeutet und der Gehalt an



, bezogen auf den Gesamtgehalt an Ar', 48 bis 95 Mol-% beträgt, und welches eine logarithmische Viskosität von 1,5 dl/g oder mehr, eine Fließtemperatur von 300 °C oder weniger und eine Schmelzspannung, gemessen

bei einer Temperatur, die um 25 °C oder mehr oberhalb der Fließtemperatur liegt, von 1,0 g oder mehr aufweist, wobei die Fließtemperatur als die Temperatur (°C) definiert ist, bei der die mit einem Kapillar-Rheometer gemessene Schmelzviskosität 48.000 Poise beträgt, wenn das Harz, welches durch Erwärmen bei einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 4 °C/min geschmolzen wurde, durch eine Düse mit einem Innendurchmesser von 1 mm und einer Länge von 10 mm unter einer Belastung von 100 kgf/cm² extrudiert wird.

[0012] Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung eine aromatische, flüssigkristalline Polyesterharzmasse, welche (α) einen aromatischen, flüssigkristallinen Polyester gemäß der vorliegenden Erfindung als kontinuierliche Phase und (β) ein Copolymer mit einem mit dem aromatischen, flüssigkristallinen Polyester reaktiven Rest als dispergierte Phase umfasst, und welche eine Fließtemperatur von 300 °C oder weniger aufweist, wobei die Fließtemperatur als die Temperatur (°C) definiert ist, bei der die mit einem Kapillar-Rheometer gemessene Schmelzviskosität 48.000 Poise beträgt, wenn das Harz, das durch Erwärmen bei einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 4 °C/min geschmolzen wurde, durch eine Düse mit einem Innendurchmesser von 1 mm und einer Länge von 10 mm unter einer Belastung von 100 kgf/cm² extrudiert wird.

[0013] Das erfindungsgemäße aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz ist ein aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz, umfassend ein eine aromatische Hydroxycarbonsäureeinheit, eine aromatische Dicarbonsäureeinheit und eine aromatische Dioleinheit enthaltendes Copolymer, wobei das Polyesterharz die Wiederholungseinheit (A) in einer Menge von 30 bis 80 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wiederholungseinheiten, enthält, eine logarithmische Viskosität von 1,5 dl/g oder mehr aufweist, eine Fließtemperatur von 300 °C oder weniger aufweist und eine Schmelzspannung, gemessen bei einer Temperatur, die um 25 °C oder mehr oberhalb der Fließtemperatur liegt, von 1,0 g oder mehr zeigt und optische Anisotropie (Flüssigkristallinität) beim Schmelzen, ausgezeichnete Schmelzformbarkeit, Chemikalienbeständigkeit und mechanische Eigenschaft zeigt.

[0014] In dem erfindungsgemäßen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz wird die Menge an Wiederholungseinheit (A) von weniger als 30 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge von das Polymer bildenden Wiederholungseinheiten, nicht verwendet, da dann die Flüssigkristallinität schwach ist.

[0015] Es ist vom Standpunkt der mechanischen Eigenschaften und der Formbarkeit bevorzugt, dass das erfindungsgemäße aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz eine durch die nachstehende Formel definierte logarithmische Viskosität (η_{inh}) von 1,5 dl/g oder mehr, stärker bevorzugt 2,0 dl/g oder mehr, weiter bevorzugt 2,5 dl/g oder mehr, aufweist. Es ist außerdem vom Standpunkt der Formbarkeit und dergleichen bevorzugt, dass die obere Grenze von η_{inh} bevorzugt 10 dl/g oder weniger, stärker bevorzugt 8 dl/g oder weniger, beträgt. Wenn η_{inh} 1,5 dl/g oder weniger beträgt, sind Folienformbarkeit und mechanische Festigkeit problematisch.

$$\eta_{inh} = (\ln(\eta_{rel}))/C$$

[0016] In der Formel bezeichnet η_{rel} die relative Viskosität und stellt das Verhältnis von Fallzeit einer Polymerlösung zur Fallzeit eines Lösungsmittels zwischen den angegebenen markierten Linien in einer Kapillare dar. C entspricht der Konzentration einer Polymerlösung, und die Einheit davon ist g/dl. Die Viskosität wird mit einem Ostwald-Viskosimeter unter Verwendung von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenol als Lösungsmittel bei einer Polymerkonzentration von 0,1 g/dl und einer Temperatur von 60 °C gemessen.

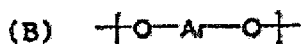
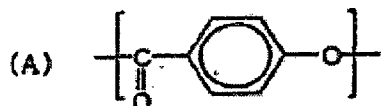
[0017] Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit ist η_{inh} geeigneterweise 10 dl/g oder weniger, besser geeignet 8 dl/g oder weniger. Wenn η_{inh} ist kleiner als 1,5 dl/g ist, ist das Molekulargewicht gering, und Probleme bei Folienformbarkeit und mechanischer Festigkeit können auftreten.

[0018] Das erfindungsgemäße aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz hat eine Fließtemperatur von 300 °C oder weniger, bevorzugt zwischen 230 und 295 °C, weiter bevorzugt zwischen 240 und 290 °C. Eine Fließtemperatur von über 300 °C ist nicht bevorzugt, da die Folieverarbeitungstemperatur 320 °C überschreiten kann.

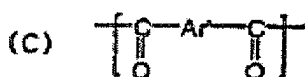
[0019] Das erfindungsgemäße aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz zeigt eine Schmelzspannung (nachstehend manchmal als "MT" (engl.: melt tension) abgekürzt), gemessen bei einer Temperatur, die um 25 °C oder mehr oberhalb der Fließtemperatur liegt, von 1,0 g oder mehr, bevorzugt 2 g oder mehr, weiter bevorzugt 4 g oder mehr, unter Bedingungen eines Innendurchmessers von 2,1 mm und einer Länge von 8 mm einer Kapillare und einer Kolbengeschwindigkeit von 5 mm/min. Wenn der MT-Wert weniger als 1,0 g beträgt, ist die Frostlinie häufig schwer stabil zu halten, und die Blasfolienformung wird. Der MT-Wert beträgt bevorzugt 30 g oder weniger, und stärker bevorzugt 25 g oder weniger. Je geringer die Temperaturabhängigkeit des MT-Wer-

tes, umso stärker ist dies im Hinblick auf die Folienformbarkeit bevorzugt.

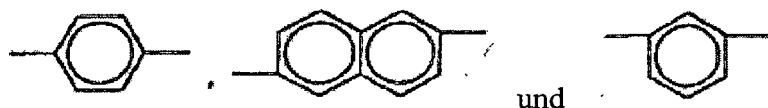
[0020] Das erfindungsgemäße aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz ist ein aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz, umfassend 30 bis 80 Mol-%, stärker bevorzugt 40 bis 70 Mol-%, der nachstehenden Wiederholungseinheit (A), 10 bis 35 Mol-%, stärker bevorzugt 15 bis 30 Mol-%, der nachstehenden Wiederholungseinheit (B) und 10 bis 35 Mol-%, stärker bevorzugt 15 bis 30 Mol-%, der nachstehenden Wiederholungseinheit (C):



wobei in der Formel Ar einen zweiwertigen aromatischen Rest bedeutet,



in der Formel Ar' zwei oder mehrere aus



ausgewählte Reste bedeutet und der Gehalt an

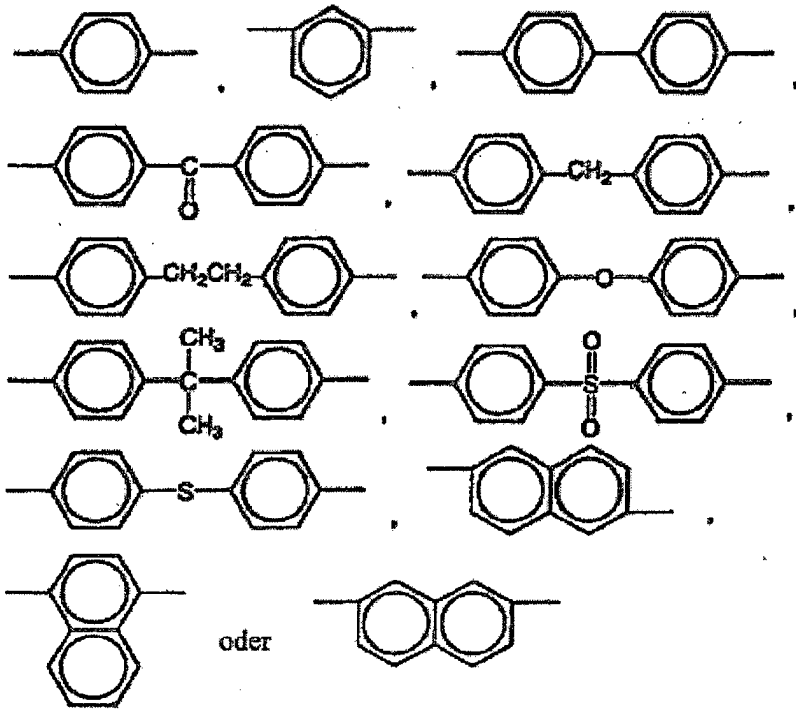


, bezogen auf den Gesamtgehalt an Ar', 48 bis 95 Mol-% beträgt.

[0021] Der Anteil der Wiederholungseinheit (A) beträgt 30 bis 80 Mol-%. Wenn der Anteil mehr als 80 Mol-% beträgt, kann das aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz manchmal Teile enthalten, welche bei Erwärmen nicht geschmolzen werden, und folglich nimmt die Schmelzverarbeitbarkeit ab, und wenn der Anteil weniger als 30 Mol-% beträgt, wird die Flüssigkristallinität oft schwach.

[0022] Der Anteil der Wiederholungseinheit (B) beträgt 10 bis 35 Mol-%, und der Anteil der Wiederholungseinheit (C) beträgt 10 bis 35 Mol-%, so dass das aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz gut ausgewogene physikalische Eigenschaften zeigt.

[0023] Ar in der Wiederholungseinheit (B) bedeutet einen zweiwertigen aromatischen Rest und bevorzugt einen Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Stärker bevorzugt schließt Ar ein:



[0024] Als die Wiederholungseinheit (B) wird insbesondere die nachstehende Wiederholungseinheit (B1) bevorzugt.



[0025] Ar' in der Wiederholungseinheit (C) bedeutet zwei oder mehrere aus



ausgewählte, und der Gehalt an



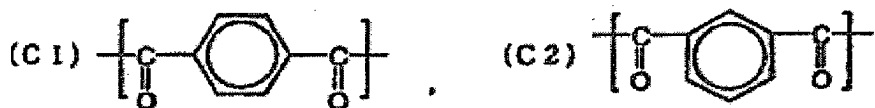
, bezogen auf den Gesamtgehalt an Ar', beträgt 48 bis 95 Mol-%, stärker bevorzugt 48 bis 94 Mol-%, weiter bevorzugt 48 bis 92 Mol-%.

[0026] Der Anteil von weniger als 48 Mol-% wird nicht verwendet. Insbesondere wird ein Anteil von weniger als 40 Mol-% nicht verwendet, da sich dann die Kristallinität verstärken kann, wodurch die Schmelzverarbeitungstemperatur erhöht wird. Andererseits wird der Anteil von über 95 Mol-% nicht verwendet, da dann die Behandlung in der Festphasenpolymerisation schwierig sein kann und die Folienformbarkeit gering sein kann. Der Anteil an



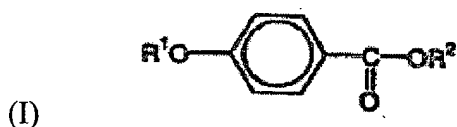
in Ar' in der Wiederholungseinheit (C) von 48 bis 95 Mol-% ist vom Standpunkt der Folienformbarkeit bevorzugt, da sich dann die Schmelzspannung auch erhöht. Außerdem wird in diesem Fall das Formen (Folienformen) bei niedrigerer Temperatur möglich, und insbesondere ist es auch möglich, eine dünne Folie von 20 µm oder weniger mit Sauerstoffbarriereeigenschaft und hervorragender Wasserdampfbarriereeigenschaft zu erhalten.

[0027] Es ist besonders bevorzugt, dass die Wiederholungseinheit (C) aus 52 bis 5 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (C1) und 48 bis 95 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (C2) zusammengesetzt ist. Stärker bevorzugt ist die Wiederholungseinheit (C) aus 52 bis 6 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (C1) und 48 bis 94 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (C2) zusammengesetzt, weiter bevorzugt ist die Wiederholungseinheit (C) aus 52 bis 8 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (C1) und 48 bis 92 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (C2) zusammengesetzt.



[0028] In dem erfindungsgemäßen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz ist die Temperaturabhängigkeit der Schmelzviskosität klein, und der Bereich der Schmelzverarbeitungstemperatur neigt dazu, groß zu sein. Bei dem erfindungsgemäßen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz ist es bevorzugt, dass das Verhältnis der Schmelzviskosität (η_2/η_1) von (η_1), gemessen bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} oder 1000 s^{-1} bei einer Temperatur, bei welcher sich die anisotrope Schmelzphase zu bilden beginnt (Fließtemperatur), und der Schmelzviskosität (η_2), gemessen bei der gleichen Schergeschwindigkeit wie η_1 bei einer um $20 \text{ }^\circ\text{C}$ höheren Temperatur als die Fließtemperatur, 0,10 bis 0,80 (stärker bevorzugt 0,20 bis 0,70) beträgt und höher als das eines herkömmlichen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes (0,10 oder weniger) ist. Bei diesem erfindungsgemäßen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz wird angenommen, dass die Temperaturabhängigkeit der Schmelzviskosität gering ist und die Formbeständigkeit bei der Verarbeitung verbessert wird.

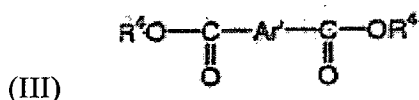
[0029] Das erfindungsgemäße aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz kann beispielsweise hergestellt werden durch Einfüllen von 30 bis 80 Mol-% einer Verbindung der nachstehenden Formel (I), 10 bis 35 Mol-% einer Verbindung der nachstehenden Formel (II) und 10 bis 35 Mol-% einer Verbindung der nachstehenden Formel (III) in einen Reaktionsbehälter, Polykondensieren des eingefüllten Gemisches bei einer Temperatur von 270 bis $350 \text{ }^\circ\text{C}$, um ein aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz mit einer Fließtemperatur von $210 \text{ }^\circ\text{C}$ oder mehr und um $30 \text{ }^\circ\text{C}$ oder mehr unterhalb der Temperatur der Polykondensationsreaktion herzustellen, Entnehmen des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes im geschmolzenen Zustand, welches der Inhalt des Reaktionsbehälters ist, und Verfestigen des Harzes, dann Pulverisieren des verfestigten Harzes zu Teilchen mit einer Teilchengröße von 3 mm oder weniger und Behandeln des Pulvers bei einer Temperatur von 200 bis $310 \text{ }^\circ\text{C}$ nach wie vor im festen Zustand unter Inertgasatmosphäre über 1 bis 24 Stunden, und Granulieren des Produkts in einem wärme geschmolzenen Zustand in Pellets:



wobei in der Formel R^1 ein Wasserstoffatom, eine Formylgruppe, Acetylgruppe, Propionylgruppe oder Benzoylgruppe bedeutet und R^2 ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, Benzylgruppe oder Phenylgruppe bedeutet,



wobei in der Formel Ar einen zweiwertigen aromatischen Rest bedeutet und R^3 ein Wasserstoffatom, eine Acetylgruppe, Propionylgruppe oder Benzoylgruppe bedeutet,



wobei in der Formel Ar' zwei oder mehrere aus



ausgewählte bedeutet und der Gehalt an



, bezogen auf den Gesamtgehalt an Ar', 48 bis 95 Mol-% beträgt und R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, Benzylgruppe oder Phenylgruppe bedeutet.

[0030] Beispiele der Verbindung der vorstehend beschriebenen Formel (I) schließen p-Hydroxybenzoesäure, p-Formyloxybenzoesäure, p-Acetoxybenzoesäure, p-Propionyloxybenzoesäure, Methyl-p-hydroxybenzoat, Propyl-p-hydroxybenzoat, Phenyl-p-hydroxybenzoat, Benzyl-p-hydroxybenzoat, Methyl-p-acetoxybenzoat, Phenyl-p-acetoxybenzoat und dergleichen ein, und insbesondere p-Hydroxybenzoesäure oder p-Acetoxybenzoesäure ist bevorzugt.

[0031] In der vorliegenden Erfindung können m-Hydroxybenzoesäure, m-Formyloxybenzoesäure, m-Acetoxybenzoesäure, m-Propionyloxybenzoesäure, Methyl-m-hydroxybenzoat, Propyl-m-hydroxybenzoat, Phenyl-m-hydroxybenzoat, Benzyl-m-hydroxybenzoat, Methyl-m-acetoxybenzoat, 6-Hydroxy-2-naphthoesäure, 6-Acetoxy-2-naphthoesäure, Methyl-6-hydroxy-2-naphthoat, Phenyl-6-hydroxy-2-naphthoat oder Methyl-6-hydroxy-2-naphthoat zusammen innerhalb des Bereichs, welcher keinen wesentlichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit (Folienformbarkeit) des erhaltenen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes ausübt, verwendet werden.

[0032] Beispiele der Verbindung der vorstehend beschriebenen Formel (II) schließen 1,4-Dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxybenzol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenylethan, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 1,4-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und Verbindungen, erhalten durch Substituieren der Dihydroxygruppe dieser Verbindungen durch Diacetoxy-, Dipropionyloxy- oder Dibenzoyloxygruppe, und außerdem Verbindungen, erhalten durch Kernsubstitution durch einen Alkylrest, wie eine Methylgruppe, eine tert-Butylgruppe und dergleichen, und einen Arylrest, wie eine Phenylgruppe und dergleichen, einen Alkoxyrest, wie eine Methoxygruppe und dergleichen, oder ein Halogenatom, wie ein Chloratom und dergleichen, ein. Bevorzugte Beispiele sind aus 1,4-Dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxybenzol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan und aus Verbindungen, erhalten durch Substituieren der Dihydroxygruppe dieser Verbindungen durch eine Diacetoxygruppe, ausgewählt. Weitere bevorzugte Beispiele sind aus 1,3-Dihydroxybenzol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether und aus Verbindungen, erhalten durch Substituieren der Dihydroxygruppe dieser Verbindungen durch eine Diacetoxygruppe, ausgewählt, und 4,4'-Dihydroxydiphenyl oder 4,4'-Diacetoxydiphenyl ist besonders bevorzugt.

[0033] Die Verbindungen der vorstehend beschriebenen Formel (III) werden in einem Gemisch aus zwei oder mehreren Verbindungen, die sich mindestens im Ar'-Teil unterscheiden, verwendet, und Beispiele derartiger Verbindungen schließen Terephthalsäure, Methylterephthalat, Ethylterephthalat, Propylterephthalat, Benzylterephthalat, Phenylterephthalat, 2,6-Dicarboxynaphthalin, 2,6-Dimethyloxycarboxynaphthalin, 2,6-Diethyloxycarboxynaphthalin, 2,6-Dipropylloxycarboxynaphthalin, 2,6-Dibenzoyloxycarboxynaphthalin, 2,6-Diphenyloxycarboxynaphthalin, Isophthalsäure, Methylisophthalat, Ethylisophthalat, Propylisophthalat, Benzylisophthalat und Phenylisophthalat ein. In der vorliegenden Erfindung werden Isophthalsäure, Methylisophthalat, Ethylisophthalat, Propylisophthalat, Benzylisophthalat und Phenylisophthalat unter den vorstehend beschriebenen Verbindungen, die beispielhaft für die Formel (III) angegeben sind, in einer Menge von 40 bis 95 Mol-%, stärker bevorzugt 45 bis 94 Mol-%, weiter bevorzugt 48 bis 92 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der verwendeten Verbindungen der Formel (III), verwendet.

[0034] Als Verbindung der Formel (III) sind Terephthalsäure, Isophthalsäure und 2,6-Dicarboxynaphthalin bevorzugt, und Terephthalsäure und Isophthalsäure sind weiter bevorzugt.

[0035] Das Molverhältnis ((II) : (III)) einer Verbindung der Formel (II) zu einer Verbindung der Formel (III) beim Einfüllen beträgt bevorzugt (90 bis 115) : 100, stärker bevorzugt (100 bis 110) : 100, vom Standpunkt der physikalischen Eigenschaften des Polymers, insbesondere der Wärmebeständigkeit.

[0036] Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes wird zuerst ein aus den Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) zusammengesetztes Gemisch in einem Reaktionsbehälter polykondensiert, und jede Verbindung kann in den Reaktionsbehälter entweder auf einmal oder portionsweise eingefüllt werden. Die Umsetzung kann unter Atmosphäre eines Inertgases, z. B. Stickstoff, bei Normaldruck, vermindertem Druck oder einer Kombination davon, durchgeführt werden, und ein chargenweises

Verfahren, kontinuierliches Verfahren oder eine Kombination davon kann übernommen werden.

[0037] Wenn eine Verbindung mit einer phenolischen Hydroxygruppe als die Verbindung der Formel (I) oder (II) verwendet wird, ist es bevorzugt, dass eine Umsetzung, welche eine derartige Verbindung in eine Verbindung umwandelt, die leicht zu polykondensieren ist (z. B. eine Veresterungsreaktion unter Verwendung eines Säureanhydrids, wie Essigsäureanhydrid und dergleichen), vor der Polykondensationsreaktion in einem anderen Reaktionsbehälter als dem für die Polykondensationsreaktion verwendeten oder in demselben für die Polykondensationsreaktion verwendeten Reaktionsbehälter durchgeführt wird, dann wird die Polykondensationsreaktion nachfolgend durchgeführt. Wenn eine Verbindung mit einer phenolischen Hydroxygruppe als die Verbindung der Formel (I) oder (II) verwendet wird, ist es stärker bevorzugt, dass ein Säureanhydrid, wie Essigsäureanhydrid und dergleichen, in einer Menge, die der phenolischen Hydroxygruppe äquivalent ist oder die größer ist (vorzugsweise 1,1- bis 1,3-faches Äquivalent), zusammen mit einem aus den Verbindungen der Formel (I), (II) und (III) zusammengesetzten Gemisch in einen Reaktionsbehälter eingefüllt wird, die Veresterungsreaktion durchgeführt wird, dann die Polykondensationsreaktion durchgeführt wird.

[0038] Die Temperatur der Polykondensationsreaktion in der vorliegenden Erfindung beträgt bevorzugt 270 bis 350 °C, und stärker bevorzugt 280 bis 330 °C. Wenn die Reaktionstemperatur niedriger als 270 °C beträgt, ist das Fortschreiten der Reaktion langsam, und bei über 350 °C können Nebenreaktionen, wie Zersetzung und dergleichen stattfinden. Eine mehrstufige Reaktionstemperatur kann ebenfalls übernommen werden, und gegebenenfalls ist es möglich, dass ein bei der Umsetzung hergestelltes aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz während der Umsetzung oder unmittelbar nach Erreichen der maximalen Temperatur im geschmolzenen Zustand entnommen wird.

[0039] Obgleich die Polykondensationsreaktion sogar ohne Verwendung eines Katalysators gewöhnlich genügend fortschreitet, können gegebenenfalls Verbindungen, wie Oxide, Acetate und dergleichen von Ge, Sn, Ti, Sb, Co, Mn und dergleichen, als Katalysator verwendet werden. Bei Lebensmittelverpackungsfolien kann die Entfernung einer Katalysatorkomponente notwendig sein, folglich ist ein katalysatorfreies Verfahren bevorzugt.

[0040] Bekannte Typen von Reaktionsbehältern können für die Polykondensationsreaktion verwendet werden. Bei einem vertikalen Reaktionsbehälter sind Mehrstufenpaddelflügel, Turbinenflügel, Doppelspiralflügel bevorzugt, und bei einem horizontalen Reaktionsbehälter sind diejenigen vorteilhaft, in welchen Flügel unterschiedlicher Formen, z. B. linsenförmige Flügel, brillenförmige Flügel, Mehrkreisflächflügel und dergleichen, senkrecht zur einfachen oder doppelten Rührachse montiert sind.

[0041] Das Erwärmen des Reaktionsbehälters wird mit einem Wärmeträger, Gas- oder Elektroheizer, durchgeführt, und es ist bevorzugt, dass Rührachse, Flügel, Leitblech und dergleichen zur gleichmäßigen Erwärmung ebenfalls erwärmt werden.

[0042] Wenn der Reaktionsbehälter mehrstufig oder unterteilt ist, wird die Reaktionstemperatur des letzten Teils als die Polykondensationstemperatur der vorliegenden Erfindung bezeichnet. Die Zeit der Polykondensationsreaktion sollte in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen geeignet bestimmt werden, und vorzugsweise beträgt sie 0,5 bis 5 Stunden bei der vorstehenden Reaktionstemperatur.

[0043] Bei dem Verfahren zur Herstellung eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes ist es wichtig, dass die Fließtemperatur eines durch Polykondensationsreaktion erhaltenen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes 210 °C oder mehr beträgt und um 30 °C oder mehr niedriger als die Temperatur der Polykondensationsreaktion ist. Weiter bevorzugt ist es, dass die Fließtemperatur des erhaltenen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes 215 °C oder mehr beträgt und um 33 °C oder mehr niedriger als die Temperatur der Polykondensationsreaktion ist. Wenn die Fließtemperatur weniger als 210 °C beträgt, ist das Molekulargewicht eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes nicht ausreichend, und es gibt Probleme in Bezug auf Formverarbeitung und physikalische Eigenschaften. Selbst wenn Nachbehandlungen, wie Festphasenpolymerisation und dergleichen, durchgeführt werden, tritt Schmelzadhäsion von aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzen auf, und eine große Menge an Nebenprodukten wird gebildet, was auch zu wirtschaftlichem Nachteil führt. Wenn die Fließtemperatur nahe der Temperatur der Polykondensationsreaktion ist, erhöht sich die Viskosität eines Polyesters und dessen Entnehmen wird schwierig, und außerdem verschlechtert sich auch die Rühr- und Mischbarkeit, und ungleichmäßiges Erwärmen kann den entgegengesetzten Einfluss auf die Wärmebeständigkeit des Polymers ausüben. Vom industriellen Standpunkt ist außerdem die kontinuierliche Verwendung eines Polymerisationsbehälters vorteilhaft, da bei chargenweiser Polymerisation das Spülen von Polymerisationsbehältern die Kosten erhöht und die Bedingungen des Austragens der Schmelze be-

sonders wichtig sind. Zum Spülen der Reaktionsbehälter sind Spülverfahren unter Verwendung von Glycolen und/oder Aminen aufgeführt, die in JP-A Nr. 5-29592 und 5-29593 durch den Anmelder nahegelegt sind.

[0044] Das aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz wird im geschmolzenen Zustand, im Hinblick auf die Färbung des so erhaltenen Polymers bevorzugt unter Atmosphäre eines Inertgases, wie Stickstoff, entnommen. Es kann jedoch in Luft entnommen werden, wenn der Feuchtigkeitsgehalt gering ist.

[0045] Als Vorrichtung zum Entnehmen des erfindungsgemäßen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes im geschmolzenen Zustand sind bekannte Extruder, Zahnradpumpen beispielhaft angegeben, und ein Ventil kann auch ausreichend sein. Da sich das entnommene Harz nach einer Weile verfestigt, wird dann das Harz mit einem Stranggranulator und einem Querschneider geschnitten und gemäß der Aufgabe pulverisiert. Zur Behandlung einer großen Menge des Harzes in einer kurzen Zeit wird ein Verfahren, bei welchem das Harz durch eine Vorrichtung mit konstanter Zufuhr fließen gelassen und mit einem Doppelbandkühler abgekühlt wird, wie in JP-A Nr. 6-256485 durch den Anmelder beschrieben, beispielhaft angegeben.

[0046] Bei der allgemeinen industriellen Verwendung außer dem Lebensmittelbereich können dem Polykondensationssystem ein Lösungsmittel, Gleitmittel, Stabilisator und Additiv innerhalb des Bereichs, welcher die Schmelzviskosität nicht erheblich verändert, vorher zugegeben werden.

[0047] Obwohl das im geschmolzenen Zustand entnommene aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz manchmal so wie es ist verwendet werden kann, wird bevorzugt eine Festphasenpolymerisation durchgeführt, um unumgesetzte Ausgangsstoffe zu entfernen, das Molekulargewicht zu erhöhen und physikalische Eigenschaften zu verbessern.

[0048] Es ist bevorzugt, dass das resultierende aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz mit einer bekannten Mühle in Teilchen (Pulver) mit einer mittleren Teilchengröße (gemäß dem Rosin-Rammer-Verfahren) von 3 mm oder weniger, bevorzugt 0,5 mm oder weniger, weiter bevorzugt 0,1 bis 0,4 mm, pulverisiert wird, und Festphasenpolymerisation durch Wärmebehandlung unter Inertgasatmosphäre mit Aufrechterhalten des festen Teilchenzustands durchgeführt wird.

[0049] Wenn die Teilchengröße 3 mm oder mehr beträgt, unterscheidet sich die Polymerisationsgeschwindigkeit und ebenfalls die Diffusionsgeschwindigkeit von aus der Umsetzung von Ausgangsstoffen resultierenden Nebenprodukten zwischen Oberflächenschicht und innerem Teil, folglich wird die Molekulargewichtsverteilung breit, und die Entfernung von Stoffen, die abgetrennt werden sollten, wird unzureichend, deshalb erfolgen manchmal Schäumen und Gasentwicklung.

[0050] Es ist notwendig, Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit und maximale Behandlungstemperatur bei der Festphasenpolymerisation auszuwählen, so dass aromatische, flüssigkristalline Polyesterpartikel nicht schmelzverklebt werden. Wenn Schmelzadhäsion auftritt, wird die Oberfläche kleiner, und die Polykondensationsreaktion und Entfernung von Komponenten mit einem niedrigeren Siedepunkt werden verzögert. In Bezug auf die maximale Behandlungstemperatur bei der Festphasenpolymerisation ohne Verursachung von Schmelzadhäsion ist es wirkungsvoll, die Behandlung bei einer Temperatur in dem Bereich von 200 bis 310 °C, stärker bevorzugt von 230 bis 300 °C, unter Inertgasatmosphäre durchzuführen. Bei einer Temperatur außerhalb des vorstehenden Bereichs ist die Umsetzung langsam, und die Behandlungszeit ist unwirtschaftlich länger, und die Behandlungstemperatur von 310 °C oder mehr ist nicht bevorzugt, da dann Pulverpartikel miteinander schmelzverklebt oder geschmolzen werden, und ein Festphasenzustand nicht aufrechterhalten werden kann.

[0051] Das Inertgas ist ausgewählt aus Stickstoff, Helium, Argon und Kohlendioxid, und unter diesen ist Stickstoff bevorzugt. Wenn Luft, insbesondere Sauerstoff, vorhanden ist, wird ein aromatischer, flüssigkristalliner Polyester bei einer hohen Temperatur oxidiert, und eine Verschlechterung von physikalischen Eigenschaften und Färbung können auftreten, deshalb ist das Vorhandensein von Sauerstoff nicht bevorzugt.

[0052] Bei der Festphasenpolymerisation können ein bekannter Trockner, Reaktor, Mischer, Elektrofen und dergleichen verwendet werden, und ein geschlossener Ofen mit Gasströmung wird bevorzugt.

[0053] Die Form des in der vorliegenden Erfindung bei der gewöhnlichen Schmelzverarbeitung verwendeten aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes ist ein Pulver oder ein nach Granulierung des Harzes im wärme geschmolzenen Zustand mit einem Doppelschneckenextruder und dergleichen erhaltenes Pellet (granuliertes Pellet), und ein granuliertes Pellet ist stärker bevorzugt.

[0054] Die Fließtemperatur (FT1) eines Pellets nach Granulierung des erfindungsgemäßen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes zeigt die Tendenz, niedriger als die Fließtemperatur (FT0) im Pulverzustand vor der Granulierung zu sein. Diese Tendenz ist im Vergleich zu einem herkömmlichen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz unter Verwendung des Verfahrens der Festphasenpolymerisation größer. Als Grund für diese Differenz vermutet man den Unterschied in der Kristallinität und dergleichen aufgrund des Unterschiedes des Masseanteils aromatischer Dicarbonsäuren und der Bedingungen der Festphasenpolymerisation, Details davon sind jedoch nicht klar. Es ist bevorzugt, dass FT1 niedriger als eine Temperatur ist, welche um 10 °C niedriger als FT0 ist, und weiter bevorzugt niedriger als eine Temperatur, welche um 20 °C niedriger als FT0 ist, zur Erniedrigung der Schmelztemperatur des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes und zur Steigerung der Schmelzverarbeitbarkeit.

[0055] Zum Granulieren eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes in ein Pellet im wärmege-schmolzenen Zustand können bekannte Verfahren verwendet werden. Es gibt auch ein Verfahren, bei welchem ein Harz im geschmolzenen Zustand aus einem Polymerisationsbehälter parallelen Schlitzwalzen zugeführt wird, zu einem Strang (Faden) geformt wird und der Strang mit einem Stranggranulator und dergleichen geschnitten wird. Zum Granulieren eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzpulvers zum Herstellen eines Pellets wird ein Harz unter Verwendung eines Ein- oder Doppelschneckenextruders geschmolzen und geknetet, mit Luft abgekühlt oder falls notwendig mit Wasser gekühlt, anschließend wird das Harz mit einem normalerweise verwendeten Pelletierer (Stranggranulator) zu einem Pellet geformt. Solch eine für die Umsetzung einer gewöhnlichen Polymerlegierung benötigte Hochleistungsknetmaschine ist deswegen nicht bevorzugt, weil ein Abbau infolge von Wärmeerzeugung durch Scheren erfolgen kann. Beim Durchführen des Schmelzknetens ist die Einstelltemperatur eines Zylinders einer Knetvorrichtung (Düsenkopftemperatur) bevorzugt in dem Bereich von 200 bis 350 °C, stärker bevorzugt von 230 bis 330 °C, weiter bevorzugt von 240 bis 320 °C.

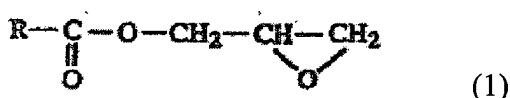
[0056] Außerdem kann der vorstehend erwähnte flüssigkristalline Polyester vorzugsweise für eine flüssigkristalline Polyesterharzmasse, umfassend diesen flüssigkristallinen Polyester (α) als kontinuierliche Phase und ein Copolymer (β) mit einem mit dem aromatischen, flüssigkristallinen Polyester reaktiven Rest als dispergierte Phase, verwendet werden. Hierbei beträgt die Fließtemperatur dieser flüssigkristallinen Polyesterharzmasse 300°C oder weniger.

[0057] Beispiele von mit flüssigkristallinen Polyestern reaktiven funktionellen Gruppen schließen eine Epoxygruppe, Oxazolygruppe, Aminogruppe ein, und unter diesen ist die Epoxygruppe bevorzugt.

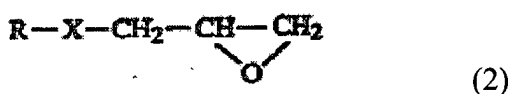
[0058] Bei dem Copolymer (β) der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Einführen einer mit einem flüssigkristallinen Polyester reaktiven funktionellen Gruppe in das Copolymer nicht besonders begrenzt, sondern ein bekanntes Verfahren kann verwendet werden. Es ist beispielsweise möglich, ein Monomer mit der funktionellen Gruppe durch Copolymerisation in einer Synthesestufe des Copolymers einzuführen, oder es ist auch möglich, ein Monomer mit der funktionellen Gruppe mit dem Copolymer zu pfpfocopolymerisieren.

[0059] Als eine Epoxygruppe wird vorzugsweise die Glycidylgruppe beispielhaft angegeben. Als Monomer mit Glycidylgruppen können ungesättigte Carbonsäureglycidylester und ungesättigte Glycidylether vorzugsweise verwendet werden.

[0060] Verbindungen mit einer ungesättigten Carbonsäureglycidylestergruppe oder einer ungesättigten Glycidylethergruppe sind durch die nachstehend erwähnten allgemeinen Formeln (1) und (2) wiedergegeben:



in der Formel bedeutet R einen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 13 Kohlenstoffatomen mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung,



in der Formel bedeutet R einen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung, und X bedeutet -CH₂-O- oder



[0061] Beispiele ungesättigter Carbonsäureglycidylester schließen Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Itaconsäurediglycidylester, Butentricarbonsäuretriglycidylester und p-Styrolcarbonsäureglycidylester ein.

[0062] Beispiele ungesättigter Glycidylether schließen Vinylglycidylether und Allylglycidylether ein.

[0063] Das vorstehende Copolymer (β) mit einem mit dem aromatischen, flüssigkristallinen Polyester reaktiven Rest ist ein Copolymer, welches vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-% einer ungesättigten Glycidylcarboxylateinheit und/oder einer ungesättigten Glycidylethereinheit enthält.

[0064] Außerdem kann das vorstehende Copolymer (β) mit einem mit dem aromatischen, flüssigkristallinen Polyester reaktiven Rest entweder Kautschuk oder thermoplastisches Harz sein und kann außerdem ein Gemisch aus thermoplastischem Harz und Kautschuk sein. Wenn Kautschuk verwendet wird, sind Schmelzverarbeitungseigenschaft und Flexibilität der Masse hervorragend, und er ist bevorzugt.

[0065] Das erfindungsgemäße Copolymer (β) hat bevorzugt eine Schmelzwärme von weniger als 3 J/g.

[0066] Die Mooney-Viskosität des Copolymers (β) beträgt geeigneterweise 3 bis 70, stärker geeignet 3 bis 30, weiter geeignet 4 bis 25. Die "Mooney-Viskosität" hierin bedeutet einen mit einem großen Rotor bei 100 °C gemäß JIS K6300 gemessenen Wert.

[0067] Ein "Kautschuk" entspricht hierin einem Polymer mit Kautschukelastizität bei Raumtemperatur, offenbart in der Neuauflage des "Polymer Dictionary" (verfasst von der Polymer Society, veröffentlicht 1988 durch Asakura Shoten). Beispiele davon schließen Naturkautschuk, Butadienpolymer, Butadien-Styrol-Copolymer, (einschließlich statistischen Copolymers, Blockcopolymers (einschließlich SEBS-Kautschuk und SBS-Kautschuk) und Pfropfcopolymer) oder hydrierte Produkte davon, Isoprenpolymer, Chlorbutadienpolymer, Butadien-Acrylnitril-Copolymer, Isobutylpolymer, Isobutyl-Butadien-Copolymer, Isobutyl-Isopren-Copolymer, Acrylat-Ethylen-Copolymer-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Copolymer-Kautschuk, Ethylen-Buten-Copolymer-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Styrol-Copolymer-Kautschuk, Styrol-Isopren-Copolymer-Kautschuk, Styrol-Butylen-Copolymer, Styrol-Ethylen-Propylen-Copolymer-Kautschuk, Perfluorkautschuk, Fluorkautschuk, Chloroprenkautschuk, Butylkautschuk, Silikonkautschuk, Copolymer-Kautschuk aus Ethylen-Propylen-nicht konjugiertem Dien, Thiolkautschuk, Polysulfidkautschuk, Polyurethankautschuk, Polyetherkautschuk (wie Polypropylenoxid), Epichlorhydrinkautschuk, Polyesterelastomer und Polyamidelastomer ein. Unter diesen Beispielen ist Acrylat-Ethylen-Copolymer bevorzugt, und (Meth)arylat-Ethylen-Copolymer-Kautschuk ist weiter bevorzugt.

[0068] Diese kautschukartigen Materialien können in irgendeinem Herstellungsverfahren, wie einem Emulsionspolymerisationsverfahren und einem Lösungspolymerisationsverfahren, mit irgendeinem Katalysator, wie Trialkylaluminium, Lithiumhalogenid und nickelhaltigem Katalysator, hergestellt werden.

[0069] Copolymere (β) der vorliegenden Erfindung schließen die vorstehend erwähnten Kautschuke ein, die einen mit einem flüssigkristallinen Polyester (A) reaktive funktionelle Gruppe aufweisen.

[0070] Genauer gesagt, schließen bevorzugte Beispiele von erfindungsgemäßen Kautschuken mit einem mit einem flüssigkristallinen Polyester (β) reaktiven Rest der vorliegenden Erfindung Copolymer-Kautschuk aus (Meth)acrylat-Ethylen-ungesättigtem Carbonsäureglycidylester und/oder ungesättigtem Glycidylether ein.

[0071] Hierbei ist das (Meth)acrylat ein aus einer Acrylsäure oder Methacrylsäure und einem Alkohol erhaltener Ester. Als der Alkohol wird ein Alkohol mit 1-8 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Als das (Meth)acrylat sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, tert-Butylacrylat, tert-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat bevorzugt. Diese (Meth)acrylate können allein oder als Kombination aus zwei oder mehreren verwendet werden.

[0072] Das Komponentenverhältnis des oben erwähnten Copolymer-Kautschuks aus (Meth)acrylat-Ethylen-ungesättigtem Carbonsäureglycidylester und/oder ungesättigtem Glycidylether beträgt bevorzugt mehr als 40, aber weniger als 97 Gew.-%, stärker bevorzugt 45 bis 70 Gew.-%, (Meth)acrylat, bevorzugt mehr als 3, aber weniger als 50 Gew.-%, stärker bevorzugt 10 bis 49 Gew.-%, einer Ethyleneinheit, und bevorzugt mehr als 0,1, aber weniger als 30 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, einer ungesättigten Carbonsäure-

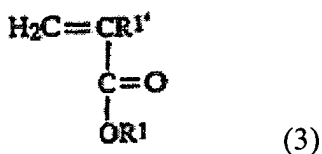
glycidylester- und/oder einer ungesättigten Glycidylethereinheit.

[0073] Wenn das Komponentenverhältnis außerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, verschlechtern sich manchmal Wärmebeständigkeit und/oder mechanische Eigenschaften des Gegenstandes, wie einer Folie und Bahn, und es ist nicht bevorzugt.

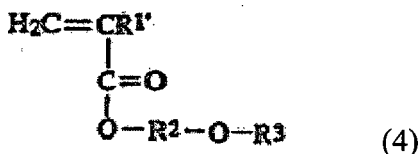
[0074] Der vorstehende Copolymer-Kautschuk kann in einem gewöhnlichen Verfahren, wie Massepolymerisation, Emulsionspolymerisation und Lösungspolymerisation mit einem radikalischen Initiator hergestellt werden. Ein repräsentatives Polymerisationsverfahren ist in JP-B Nr. 46-45085 und JP-B-61-127709 offenbart. Genauer gesagt, kann die Herstellung unter den Bedingungen eines Drucks von 500 kg/cm² oder mehr, einer Temperatur von 40 bis 300 °C in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators, der zum Bilden eines freien Radikals imstande ist, durchgeführt werden.

[0075] Andere Beispiele des Kautschuks, welche als erfindungsgemäßes Copolymer (β) verwendet werden können, schließen einen Acrylkautschuk mit einer funktionellen Gruppe und einen Blockcopolymer-Kautschuk aus Vinylaromat-konjugiertem Dien, welcher einen mit einem flüssigkristallinen Polyester reaktiven Rest aufweist, ein.

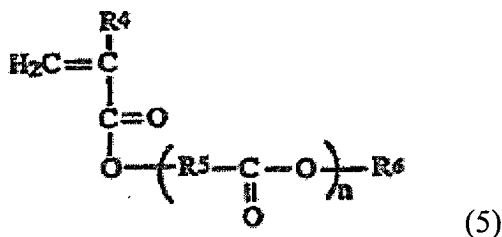
[0076] Der Acrylkautschuk umfasst hauptsächlich mindestens eines, ausgewählt aus den Monomeren der nachstehenden allgemeinen Formeln (3) bis (5):



wobei R¹ einen Alkylrest oder einen Cyanoalkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet;



wobei R² einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R³ einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet; und



wobei R⁴ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet, R⁵ einen Alkylrest mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁶ einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Derivat davon bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeutet.

[0077] Beispiele von Alkylacrylaten der vorstehend erwähnten allgemeinen Formel (3) schließen Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Actylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Nonylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat und Cyanoethylacrylat ein.

[0078] Beispiele von Alkoxyalkylacrylaten der vorstehend erwähnten allgemeinen Formel (4) schließen Methoxyethylacrylat, Ethoxyethylacrylat, Butoxyethylacrylat und Ethoxypropylacrylat ein. Eine Art oder zwei oder mehrere Arten davon können als eine Hauptkomponente des Acrylkautschuks verwendet werden.

[0079] Als eine Komponente des Acrylkautschuks wird ein ungesättigtes Monomer benötigt, das mit mindestens einer aus den Verbindungen der vorstehend erwähnten allgemeinen Formeln (3) bis (5) ausgewählten Verbindung copolymerisierbar ist.

[0080] Beispiele der ungesättigten Monomere schließen Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Styrolhalogenid, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylnaphthalin, N-Methylolacrylamid, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Benzylacrylat, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure und Maleinsäure ein.

[0081] Ein geeignetes Verhältnis von Acrylkautschuk mit einer mit dem flüssigkristallinen Polyester reaktiven funktionellen Gruppe beträgt 40,0-99,9 Gew.-% des aus mindestens einer der Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formeln (3) bis (5) ausgewählten Monomers 0,1-30,0 Gew.-% eines ungesättigten Glycidylcarboxylats und/oder eines ungesättigten Glycidylethers und 0,0-30,0 Gew.-% eines ungesättigten Monomers, welches mit dem aus mindestens einer der Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formeln (3) bis (5) ausgewählten Monomer copolymerisieren kann.

[0082] Wenn das Komponentenverhältnis dieses Acrylkautschuks innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, sind Wärmebeständigkeit, Schlagfestigkeit und Schmelzverarbeitungseigenschaft der Masse gut, und es ist bevorzugt.

[0083] Als das Herstellungsverfahren für den Acrylkautschuk können bekannte Polymerisationsverfahren, wie Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Lösungspolymerisation oder Massepolymerisation, in Gegenwart eines radikalischen Initiators, welche beispielsweise in JP-A-59-113010, JP-A-62-64809, JP-A-3-160008 oder WO 95/04764 beschrieben sind, verwendet werden.

[0084] Als Blockcopolymer-Kautschuk aus Vinylaromatverbindung/konjugierter Dienverbindung mit einer mit dem flüssigkristallinen Polyester reaktiven Epoxygruppe sind ein Kautschuk, erhältlich durch Epoxydieren eines Blockcopolymers, das Folgen einer Vinylaromatverbindung (a) und Folgen einer konjugierten Dienverbindung (b) umfasst, und hydrierter Kautschuk des vorstehenden Blockcopolymers eingeschlossen.

[0085] Das Vinylaromatverbindung-Blockcopolymer und sein hydriertes Produkt können durch ein herkömmliches Verfahren, z. B. wie in JP-B-40-23798 und JP-A-59-133203 beschrieben, hergestellt werden.

[0086] Vinylaromatverbindungen schließen Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol und Vinylnaphthalin ein. Unter diesen ist Styrol bevorzugt.

[0087] Konjugierte Dienverbindungen schließen Butadien, Isopren, Piperilen, 1,3-Pentadien und 3-Butyl-1,3-octadien ein. Unter diesen sind Butadien und Isopren bevorzugt.

[0088] Als der als Copolymer (β) verwendete Kautschuk wird bevorzugt ein Copolymer-Kautschuk aus (Meth)acrylat-Ethylen-(ungesättigtem Glycidylcarboxylat und/oder ungesättigtem Glycidylether) verwendet.

[0089] Der Kautschuk kann gegebenenfalls vulkanisiert werden und kann als vulkanisierter Kautschuk verwendet werden. Die Vulkanisierung kann durch die Verwendung einer polyfunktionellen organischen Säure, einer polyfunktionellen Aminverbindung oder einer Imidazolverbindung ausgeführt werden. Vulkanisationsverfahren sind aber nicht darauf beschränkt.

[0090] Beispiele des thermoplastischen Harzes mit einer Epoxygruppe als konkretes Beispiel eines Copolymers (β) mit einem mit dem aromatischen, flüssigkristallinen Polyester reaktiven Rest schließen ein eine Epoxygruppe enthaltendes Ethylencopolymer ein, umfassend:

(a) 50-99 Gew.-% der Ethyleneinheit,

(b) 0,1-30 Gew.-%, bevorzugt 0,5-20 Gew.-% einer ungesättigten Glycidylcarboxylateinheit und/oder einer ungesättigten Glycidylethereinheit

(c) 0-50 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Esterverbindungseinheit.

[0091] Beispiele der ethylenisch ungesättigten Esterverbindung (c) schließen ein: Vinylester einer Carbonsäure, wie Vinylacetat, Vinylpropionat; und Alkylester einer α,β -ungesättigten Carbonsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat. Unter diesen sind Vinylacetat, Methylacrylat und Ethylacrylat bevorzugt.

[0092] Konkrete Beispiele des eine Epoxygruppe enthaltenden Ethylencopolymers schließen ein: ein Copolymer, welches aus einer Ethyleneinheit und Glycidylmethacrylateinheit besteht; ein Copolymer, welches aus einer Ethyleneinheit, Glycidylmethacrylateinheit und Methylacrylateinheit besteht; ein Copolymer, welches aus einer Ethyleneinheit, Glycidylmethacrylateinheit und Ethylacrylateinheit besteht; und ein Copolymer, welches aus einer Ethyleneinheit, Glycidylmethacrylateinheit und Vinylacetateinheit besteht.

[0093] Der Schmelzindex des eine Epoxygruppe enthaltenden Ethylencopolymers (kann nachstehend MFR genannt sein; JIS K6760, 190 °C, 2,16 kg Belastung) ist geeigneterweise 0,5-100 g/10 min und besser geeignet 2-50 g/10 min, im Hinblick auf die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Masse und die Kompatibilität mit flüssigkristallinem.

[0094] Bei dem eine Epoxygruppe enthaltenden Ethylencopolymer liegt der Steifigkeitsmodul bevorzugt in dem Bereich von 10-1300 kg/cm² und stärker bevorzugt von 20-1100 kg/cm². Wenn der Steifigkeitsmodul außerhalb dieses Bereichs liegt, werden die Verarbeitungseigenschaft oder mechanische Eigenschaften der Masse manchmal ungenügend.

[0095] Das eine Epoxygruppe enthaltende Ethylencopolymer wird gewöhnlich durch das Verfahren der radikalischen Hochdruckpolymerisation des Copolymerisierens einer ungesättigten Epoxyverbindung und Ethylen unter Verwendung eines Radikale erzeugenden Mittels, bei einem Druck von 500 bis 4000 Atmosphären und 100-300 °C in Gegenwart oder Abwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels und Kettenübertragungsmittels hergestellt. Außerdem kann es auch durch das Verfahren des Mischens von ungesättigter Epoxyverbindung und Radikale erzeugendem Mittel in Polyethylen und Durchführen der Schmelzpfropfcopolymerisation im Extruder hergestellt werden.

[0096] Die erfindungsgemäße flüssigkristalline Polyesterharzmasse umfasst den vorstehenden flüssigkristallinen Polyester (α) und das vorstehende Copolymer (β), wobei der flüssigkristalline Polyester (α) eine kontinuierliche Phase bildet und das Copolymer (β) mit einem mit dem aromatischen, flüssigkristallinen Polyester reaktiven Rest eine dispergierte Phase bildet.

[0097] Wenn der flüssigkristalline Polyester keine kontinuierliche Phase bildet, können die Gasbarriereeigenschaft, Wärmebeständigkeit usw. der Folie bemerkenswert abnehmen, und es ist nicht bevorzugt.

[0098] Von der Harzmasse, umfassend ein Copolymer mit einer funktionellen Gruppe und einen flüssigkristallinen Polyester, kann angenommen werden, dass eine Reaktion zwischen den Komponenten (α) und (β) der Masse stattfindet, während die Komponente (α) eine kontinuierliche Phase bildet und die Komponente (β) fein dispergiert, und so das Schmelzverarbeitungsvermögen der Masse verbessert wird, obwohl Details des Mechanismus unbekannt sind.

[0099] Bei der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Polyesterharzmasse beträgt die Fließtemperatur 300 °C oder weniger, bevorzugt 220-295 °C und stärker bevorzugt 230-280 °C. Wenn die Fließtemperatur 300 °C überschreitet, kann die Verarbeitungstemperatur der Folienformung manchmal 310 °C übersteigen, und es ist nicht bevorzugt.

[0100] Die erfindungsgemäße flüssigkristalline Polyesterharzmasse umfasst 56-99,9 Gew.-%, bevorzugt 65-98 Gew.-% und stärker bevorzugt 70-98 Gew.-% eines flüssigkristallinen Polyesters (α), und 44,0-0,1 Gew.-%, bevorzugt 35-2 Gew.-% und stärker bevorzugt 30-2 Gew.-% eines Copolymers (β) mit einem mit dem aromatischen, flüssigkristallinen Polyester reaktiven Rest.

[0101] Wenn die Komponente (α) weniger als 56,0 Gew.-% beträgt, verschlechtern sich die Gasbarriereeigenschaft und Wärmebeständigkeit von Formgegenständen, wie aus dieser Masse erhaltener Folie oder Bahn, und es ist nicht bevorzugt. Wenn die Komponente (α) 99,9 Gew.-% überschreitet, kann das Schmelzverarbeitungsvermögen der Masse absinken, und außerdem wird sie teuer im Preis, und es ist nicht bevorzugt.

[0102] Wenn die Fließtemperatur (FT2) der erfindungsmäßigen flüssigkristallinen Polyesterharzmasse höher als die Temperatur ist, welche um 20 °C niedriger als die Fließtemperatur (FT1) des flüssigkristallinen Polyesters der Komponente (α) dieser Masse ist, wird das Schmelzverarbeitungsvermögen verbessert, und es ist bevorzugt. Es ist besser geeignet, dass FT2 höher als die Temperatur ist, welche um 10 °C niedriger als FT1 ist. Es ist auch geeignet, dass FT2 höher als FT1 ist.

[0103] In der erfindungsmäßigen flüssigkristallinen Polyesterharzmasse ist die Temperaturabhängigkeit der Schmelzviskosität gering, und der Bereich der Schmelzverarbeitungstemperatur ist groß. In der erfindungsmäßigen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzmasse, wobei das Verhältnis (η_2/η_1) der Schmelzviskosität (η_1), gemessen bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s⁻¹ oder 1000 s⁻¹ bei der Fließtemperatur, und der Schmelzviskosität (η_2), gemessen bei derselben Schergeschwindigkeit wie bei η_1 bei einer um 20 °C höheren Temperatur als die Fließtemperatur, 0,20 bis 0,80, bevorzugt 0,30 bis 0,80 und stärker bevorzugt 0,40 bis 0,80 beträgt. Das Verhältnis weist einen höheren Wert als jene Werte herkömmlicher flüssigkristalliner Polyester

auf. Die erfindungsgemäße Harzmasse unter Verwendung eines flüssigkristallinen Polyesters hat eine geringe Temperaturabhängigkeit der Schmelzviskosität, und man nimmt an, dass die Formungsstabilität gut wird.

[0104] In der erfindungsmäßigen flüssigkristallinen Polyesterharzmasse ist es geeignet, dass die Schmelzspannung (MT), gemessen bei einer Temperatur, die um 25 °C oder mehr oberhalb der Fließtemperatur liegt, 1,5 g oder mehr, stärker bevorzugt 2 g oder mehr und weiter bevorzugt 5 g oder mehr beträgt. Obwohl es auch von der Zusammensetzung der flüssigkristallinen Polyesterharzmasse abhängig ist, kann die Blasfolienformung schwierig werden oder die Frostlinie kann nicht stabilisiert werden, wenn die MT geringer als 1,5 g ist.

[0105] Als das Verfahren der Herstellung der erfindungsmäßigen flüssigkristallinen Polyesterharzmasse können bekannte Verfahren verwendet werden. Jede Komponente kann beispielsweise im Lösungszustand gemischt werden, und anschließend wird das Eindampfen des Lösungsmittels oder das Ausfällen durchgeführt. Vom industriellen Standpunkt ist das Verfahren des Mischens jeder Komponente im geschmolzenen Zustand bevorzugt. Für das Schmelzkneten können Knetvorrichtungen, wie ein gegenwärtig im Allgemeinen verwendeter Einschnellen- oder Doppelschnellen-Extruder und verschiedene Knetter, verwendet werden. Die Doppelwellen-Hochleistungsknetmaschine ist besonders bevorzugt.

[0106] Beim Schmelzkneten ist die Zylindereinstelltemperatur der Knetvorrichtung geeigneterweise 200-350 °C, besser geeignet 230-330 °C und weiter geeignet 230-310 °C.

[0107] Beim Kneten kann jede Komponente, mit einem Trommelmischer oder einem Henschel-Mischer, vorher gleichmäßig gemischt werden, und gegebenenfalls kann jede Komponente getrennt und quantitativ in einen Knetter eingefüllt werden.

[0108] Ein anorganischer Füllstoff kann dem in der vorliegenden Erfindung verwendeten aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz gegebenenfalls zugesetzt werden. Beispiele derartiger anorganischer Füllstoffe schließen Calciumcarbonat, Talk, Ton, Silica, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Titanoxid, Aluminiumoxid, Gips, Glasflocke, Glasfaser, Kohlefaser, Aluminiumoxidfaser, Silica/Aluminiumoxid-Faser, Aluminiumboratwhisker, Kaliumtitanatfaser und dergleichen ein.

[0109] Falls notwendig können verschiedene Zusatzstoffe, wie ein organischer Füllstoff, Antioxidans, Wärmestabilisator, optischer Stabilisator, Flammschutzmittel, Gleitmittel, Antistatikmittel, anorganisches oder organisches Farbmittel, Konservierungsmittel, Vernetzungsmittel, Schäummittel, Fluoreszenzmittel, Oberflächenglättungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Oberflächenglanzes, Mittel zur Verbesserung des Trennens, wie ein Fluorharz, und dergleichen, während des Herstellungsverfahrens oder im weiteren Verarbeitungsverfahren dem in der vorliegenden Erfindung verwendeten aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz weiter zugegeben werden.

[0110] Die Bildung einer Folie aus einem erfindungsgemäßen aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz ist nicht besonders begrenzt und kann durch ein gut bekanntes Verfahren leicht durchgeführt werden. Beispielsweise kann eine Folie durch ein T-Düsenverfahren, bei welchem ein geschmolzenes Harz durch eine T-Düse extrudiert und aufgewickelt wird, oder ein Blasfolienformverfahren, bei welchem ein geschmolzenes Harz in zylindrischer Form durch einen mit einer Ringdüse ausgerüsteten Extruder extrudiert, abgekühlt und aufgewickelt wird, erhalten werden, oder eine Folie kann auch durch weiteres einachsiges Ziehen einer durch ein Spritzgießverfahren oder ein Extrusionsverfahren erhaltenen Bahn hergestellt werden.

[0111] Als weiter geeignetes Formverfahren (Folienformverfahren) der Folie aus aromatischem, flüssigkristallinen Polyesterharz wird ein Blasfolienformverfahren aufgeführt. Das aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz wird nämlich einem mit einer Düse mit einem Ringspalt ausgerüsteten Schmelzknetextruder zugeführt, und das Schmelzkneten wird bei einer Zylindereinstelltemperatur von 200 bis 320 °C, bevorzugt 210 bis 310 °C, weiter bevorzugt 220 bis 310 °C, durchgeführt, um eine zylindrische Folie nach oben oder unten durch den Ringspalt des Extruders zu extrudieren. Die Höhe des Ringspaltbeträgt 0,1 bis 5 mm, bevorzugt 0,2 bis 2 mm, und der Durchmesser des Ringspaltbeträgt gewöhnlich 20 bis 1000 mm, bevorzugt 25 bis 600 mm.

[0112] Auf die schmelzextrudierte, zylindrisch geschmolzene Harzfolie in Längsrichtung (MD) wird ein Zug angewandt, und gleichzeitig wird die Folie in Querrichtung (TD), welche senkrecht zu der Längsrichtung ist, durch Blasen von Luft oder Inertgas, z. B. ein Stickstoffgas, von der Innenseite dieser zylindrischen Folie aus gedehnt.

[0113] Beim Blasfolienformen eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes in der vorliegenden Er-

findung ist die TD-Streckvergrößerung, und zwar das Blasverhältnis, bevorzugt 1,5 bis 15 und weiter bevorzugt 2,5 bis 15. Bevorzugt ist die MD-Streckvergrößerung, und zwar das Streckverhältnis, 1,5 bis 40 und weiter bevorzugt 2,5 bis 30. Dabei ist das Blasverhältnis (Durchmesser einer zylindrischen Folie)/(Durchmesser einer Düse), und das Ziehverhältnis ist (Oberfläche eines Ringspaltes)/(Schnittfläche einer Folie). Wenn die Einstellungsbedingungen beim Blasfolienformen außerhalb der vorstehend beschriebenen Bereiche sind, ist es schwierig, eine Folie aus aromatischem, flüssigkristallinen Polyesterharz, welche eine einheitliche Dicke aufweist, keine Falte und eine geeignete Festigkeit hat, zu erhalten.

[0114] Der Umfang der gedehnten Folie wird gewöhnlich mit Luft oder Inertgas, z. B. einem Stickstoffgas und dergleichen, abgekühlt, dann durch Abzugswalzen aufgenommen. Beim Blasfolienformen können solche Bedingungen ausgewählt werden, dass eine zylindrisch geschmolzene Folie gedehnt wird, um in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes einen Zylinder mit einheitlicher Dicke und glatter Oberfläche zu erhalten.

[0115] Die Dicke einer Schicht aus aromatischem, flüssigkristallinen Polyesterharz in der vorliegenden Erfindung ist nicht speziell begrenzt und beträgt bevorzugt 1 bis 500 μm , weiter bevorzugt 1 bis 200 μm .

BEISPIELE

[0116] Die vorliegende Erfindung wird mit Beispielen weiter erläutert, aber der Umfang der vorliegenden Erfindung ist nicht darauf beschränkt. Physikalische Eigenschaften wurden mit den nachstehend dargestellten Verfahren gemessen.

[0117] Fließtemperatur (FT): Sie ist ein die Schmelzfließfähigkeit darstellender Index und entspricht einer Temperatur ($^{\circ}\text{C}$), bei welcher die mit einem Kapillar-Rheometer (z. B. Koka Flow Tester CFT-500, hergestellt von Shimadzu Corp.) gemessene Schmelzviskosität 48.000 Poise beträgt, wenn ein Probeharz (etwa 2 g), welches durch Erwärmen bei einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ geschmolzen wurde, durch eine Düse mit einem Innendurchmesser von 1 mm und einer Länge von 10 mm unter einer Belastung von 100 kgf/cm^2 extrudiert wird.

[0118] Übergangstemperatur zum Flüssigkristall: Sie wurde durch endotherme Peaks angegeben, wenn das Wärmeverhalten einer Probe unter Verwendung einer Differentialthermoanalyse (TAS-200, hergestellt von Rigaku Co., Ltd.) unter einem Stickstoffstrom von 70 ml/min mit Erhöhung der Temperatur bei einer Geschwindigkeit von 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ gemessen wurde.

[0119] In Bezug auf die Gewichtsabnahme wurden etwa 20 mg eines Probeharzes mit einer Teilchengröße von 250 μm oder weniger bei einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in Stickstoffatmosphäre erwärmt, und die Gewichtsänderung bis zu 400 $^{\circ}\text{C}$ wurde unter Verwendung einer Differentialthermoanalyse (TAS-200, hergestellt von Rigaku K.K.) gemessen, und das Verhältnis der Gewichtsabnahme (%) wurde bezogen auf das Ausgangsgewicht berechnet.

[0120] Optische Anisotropie: Die optische Anisotropie eines Probeharzes im geschmolzenen Zustand ergab sich durch Erwärmen eines auf einem Heiztisch angeordneten Probeharpulvers mit einer Teilchengröße von 250 μm oder weniger bei einer Geschwindigkeit von 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ unter polarisiertem Licht und visuelles Beobachten oder Aufzeichnen der Menge an Durchlicht mit einem XY-Schreiber erbracht.

[0121] Schmelzviskosität: Etwa 10 g einer Probe wurden in den Capirograph 1B (hergestellt von Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) unter Verwendung einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm und einer Länge von 10 mm gefüllt und die Schmelzviskosität wurde bei einer Temperatur mit einer vorgegebenen Schergeschwindigkeit (100 s^{-1} , 1000 s^{-1}) gemessen.

[0122] Schmelzspannung: Etwa 10 g einer Probe wurden in den Capirograph 1B (hergestellt von Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) gegeben, und die Probe wurde unter Verwendung einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von 2,095 mm und einer Länge von 8,0 mm bei einer Extrusionsgeschwindigkeit eines Kolbens von 5,0 mm/min mit einer sich automatisch erhöhenden Aufwickelgeschwindigkeit durch eine Aufwickelmaschine mit veränderbarer Geschwindigkeit in Fadenform aufgenommen, und die Bruchspannung wurde gemessen. Die Schmelzspannung wird bei einer Temperatur gemessen, die um 25 $^{\circ}\text{C}$ oder mehr oberhalb der Fließtemperatur liegt, vorzugsweise bei der niedrigsten derartigen Temperatur, bei welcher die Schmelzspannung messbar ist.

[0123] Sauerstoffdurchlässigkeit: Sie wurde gemäß JIS K7126 A (Differentialdruckverfahren) bei einer Temperatur von 20 °C gemessen. Die Einheit ist $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 1 \text{ atm}$.

[0124] Wasserdampfdurchlässigkeit: Sie wurde gemäß JIS Z0208 (Cup-Methode) bei einer Temperatur von 40 °C und einer relativen Feuchte von 90 % gemessen. Die Einheit ist $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 1 \text{ atm}$.

[0125] Die Sauerstoffdurchlässigkeit und die Wasserdampfdurchlässigkeit wurden bezüglich einer Foliendicke von 25 μm berechnet.

[0126] Lichtdurchlässigkeit einer Folie: Die Durchlässigkeit (%) wurde unter Verwendung eines selbstaufzeichnenden Spektrophotometers U-3500, hergestellt von Hitachi Ltd., gemessen.

[0127] Zugfestigkeit einer Folie: Die Messung wurde gemäß JIS K7127 (Zugfestigkeitsverfahren für Kunststoffolie und -bahn) unter Verwendung eines stabförmigen Probekörpers bei einer Probenanzahl von 5 und einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min durchgeführt.

[0128] Das Folieerscheinungsbild wurde durch Beobachtung mit den Augen eingeschätzt.

O: Die Folie hat eine einheitliche Dicke, und es wird kein herausragender Anteil an unzureichendem Schmelzen beobachtet.

X: Die Folie hat eine uneinheitliche Dicke und es wird ein herausragender Anteil an unzureichendem Schmelzen beobachtet.

[0129] Die logarithmische Viskosität wird mit der nachstehenden Formel berechnet.

$$\eta_{\text{inh}} = (\ln(\eta_{\text{rel}}))/C$$

[0130] In der Formel bezeichnet η_{rel} die relative Viskosität und stellt das Verhältnis von Fallzeit einer Polymerlösung zur Fallzeit eines Lösungsmittels zwischen bestimmten markierten Linien in einer Kapillare dar. C entspricht der Konzentration einer Polymerlösung, und die Einheit davon ist g/dl. Die Viskosität wird mit einem Ostwald-Viskosimeter unter Verwendung von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenol als Lösungsmittel bei einer Polymerkonzentration von 0,1 g/dl und einer Temperatur von 60 °C gemessen.

Beispiel 1

(1) Schmelzpolymerisation

[0131] Ein ein y-förmiges Zwischenstück tragender 3-Liter-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Dimroth-Kühler, einem Stickstoffeinleitungsrohr und einem Thermoelement zur Messung der Innentemperatur und versehen mit einem ankerförmigen Rührblatt und einem Thermoelement auch außen an dem Kolben, wurde verwendet, in dieses Polymerisationsgefäß wurden 979,8 g (7,09 mol) p-Hydroxybenzoesäure (POB), 440,3 g (2,36 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 117,9 g (0,71 mol) Terephthalsäure (TPA), 275,0 g (1,66 mol) Isophthalsäure (IPA) und 1328 g (13,0 mol) Essigsäureanhydrid eingefüllt, und die Außentemperatur des Kolbens wurde mit einem Mantelheizer unter Stickstoffstrom auf 150 °C erhöht, und die Acetylierungsreaktion wurde über etwa 3 Stunden unter Rückfluss mit Rühren bei 200 Umdrehungen pro Minute durchgeführt. Nach der Acetylierungsreaktion wurde die Temperatur bei einer Geschwindigkeit von 1 °C/min erhöht und etwa 2 Stunden bei 320 °C gehalten, um die Schmelzpolymerisation durchzuführen. Während dieses Verfahrens wurde die als Nebenprodukt durch die Polykondensationsreaktion gebildete Essigsäure ständig entfernt. Während der Polymerisation wurde die Probeentnahme bei 1 Stunde durchgeführt, und die Fließtemperatur wurde gemessen, wobei festgestellt wurde, dass sie 223 °C betrug. Nach etwa 2 Stunden wurde das Rühren beendet und das Polymer konnte im geschmolzenen Zustand leicht entnommen werden, und es gab wenig Anhaften an dem Polymerisationsgefäß und dem Rührblatt. Der erhaltene Polyester wurde inzwischen verfestigen gelassen. Die Ausbeute betrug 1595 g (99,7 %, bezogen auf die theoretische Ausbeute).

[0132] Dasselbe Verfahren wurde dreimal wiederholt, und der erhaltene Polyester wurde in Quadrate von etwa 3 bis 5 cm geschnitten, dann in Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1 mm oder weniger unter Verwendung einer Mahlmaschine pulverisiert, dann wurde die Fließtemperatur (FT) gemessen, wobei festgestellt wurde, dass sie 228 °C betrug. Dieses Polymer (Prepolymer) zeigte eine optisch anisotrope Schmelze.

(2) Festphasenpolymerisation

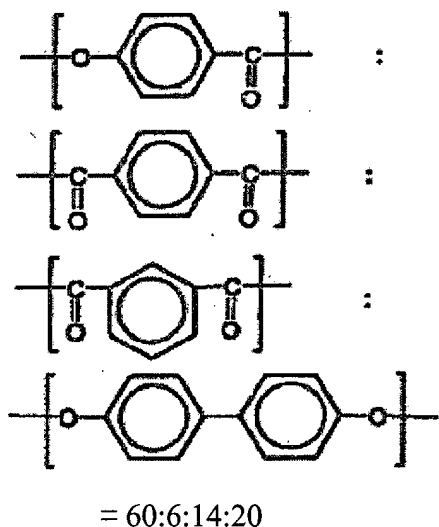
[0133] Dieses Prepolymer wurde auf eine Aluminiumschale gebracht, welche in einen Ofen in Stickstoffatmosphäre gestellt wurde, von Raumtemperatur bis 200 °C über 1 Stunde unter Stickstoffatmosphäre erwärmt und weiter bis zu 250 °C über 8,5 Stunden erwärmt und über 5 Stunden gehalten, dann abgekühlt und herausgenommen, wodurch ein Polymer eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes mit einer FT von 289 °C erhalten wurde (erweitertes Polymer). In diesem Stadium betrug die Gewichtsabnahme 1,3 %.

(3) Granulierung

[0134] Das erhaltene erweiterte Polymer wurde mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 310 °C und einer Schneckenrotation von 80 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Pellet des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes mit einer FT von 256 °C erhalten wurde. Die Schmelzspannung dieses Harzpellets bei 291 °C (FT + 35 °C) betrug 1,6 g, und die bei 60 °C gemessene logarithmische Viskosität (η_{inh}) betrug 2,53 dl/g. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 1 dargestellt.

(4) Blasfolienbildung

[0135] Das erhaltene Pellet des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes wurde unter Verwendung einer Mühle Labo Plasto (hergestellt von Toyo Seiki Seisaku-sho Ltd.), an welche ein Doppelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 30 mm angeschlossen wurde, und an dessen Kopfteil eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Düsenpalt von 0,75 mm montiert wurde, bei einer Zylindertemperatur von 275 °C, einer Düsenkopftemperatur von 276 °C und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 40 m/min in eine Folie überführt, wodurch eine Folie mit einer Falbreite von 150 mm erhalten wurde. Die Stabilität des Folienformverfahrens war gut, die Foliendicke betrug 19 bis 23 μm , und das Erscheinungsbild der Folie war hervorragend, und es wurde kein herausragender Anteil beobachtet.



Beispiel 2

(1) Schmelzpolymerisation

[0136] Nach demselben Verfahren wie in Beispiel 1 (1) außer, dass die Gesamtmenge an Terephthalsäure (TPA) und Isophthalsäure (IPA) auf 2,36 mol konstant gehalten wurde und das Komponentenverhältnis auf TPA/IPA = 10/90 geändert wurde, unter Beibehaltung von 979,8 g (7,09 mol) p-Hydroxybenzoesäure (POB), 440,3 g (2,36 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD) und 1328 g (13,0 mol) Essigsäureanhydrid, wurde die Schmelzpolymerisation bei 320 °C über 2 Stunden durchgeführt, das Rühren wurde beendet, und das Polymer konnte im geschmolzenen Zustand leicht entnommen werden, und es gab wenig Anhaften an dem Polymerisationsgefäß und dem Rührblatt. Dieses Polymer hatte eine FT von 220 °C und zeigte eine optisch anisotrope Schmelze. Die Ausbeute des erhaltenen Polyesters betrug 1592 g (99,5 %, bezogen auf die theoretische Ausbeute).

(2) Festphasenpolymerisation

[0137] Dieselbe Festphasenpolymerisation wie in Beispiel 1 (2) wurde durchgeführt, außer, dass "Erhöhung der Temperatur bis zu 250 °C über 8,5 Stunden" zu "Erhöhung der Temperatur bis zu 260 °C über 10 Stunden" geändert wurde, wodurch ein aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz mit einer FT von 283 °C (erweitertes Polymer) erhalten wurde. In diesem Stadium betrug die Gewichtsabnahme 1,3 %.

(3) Granulierung

[0138] Das erhaltene erweiterte Polymer wurde mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 293 °C und einer Schneckenrotation von 80 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Pellet des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes mit einer FT von 245 °C erhalten wurde. Die Schmelzspannung dieses Harzpellets bei 295 °C (FT + 50 °C) betrug 1,4 g. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 1 dargestellt.

(4) Blasfolienbildung

[0139] Das erhaltene Pellet des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes wurde in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 (4) bei einer Zylindertemperatur von 285 °C, einer Düsenkopftemperatur von 285 °C und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 10 m/min in eine Folie überführt, wodurch eine Folie mit einer Faltbreite von 150 mm erhalten wurde. Die Folienformung wurde stabil durchgeführt, die Foliendicke betrug 30 bis 35 µm, und das Erscheinungsbild der Folie war hervorragend, und es wurde kein herausragender Anteil an unzureichendem Schmelzen beobachtet.

Beispiel 3

(1) Schmelzpolymerisation

[0140] Nach demselben Verfahren wie in Beispiel 1 (1) außer, dass die Gesamtmenge an Terephthalsäure (TPA) und Isophthalsäure (IPA) auf 2,36 mol konstant gehalten wurde und das Komponentenverhältnis auf TPA/IPA = 50/50 geändert wurde, unter Beibehaltung von 979,8 g (7,09 mol) p-Hydroxybenzoesäure (POB), 440,3 g (2,36 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD) und 1328 g (13,0 mol) Essigsäureanhydrid, wurde die Schmelzpolymerisation bei 320 °C über 2 Stunden durchgeführt, das Rühren wurde beendet, und das Polymer konnte im geschmolzenen Zustand leicht entnommen werden, und es gab wenig Anhaften an dem Polymerisationsgefäß und dem Rührblatt. Dieses Polymer hatte eine FT von 224 °C und zeigte eine optisch anisotrope Schmelze. Die Ausbeute des erhaltenen Polyesters betrug 1590 g (99,4 %, bezogen auf die theoretische Ausbeute).

(2) Festphasenpolymerisation

[0141] Dieselbe Festphasenpolymerisation wurde wie in Beispiel 1 (2) durchgeführt, außer, dass "Erhöhung der Temperatur bis zu 250 °C über 8,5 Stunden" auf "Erhöhung der Temperatur bis zu 260 °C über 10 Stunden" geändert wurde, wodurch ein aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz mit einer FT von 299 °C (erweitertes Polymer) erhalten wurde. In diesem Stadium betrug die Gewichtsabnahme 1,4 %.

(3) Granulierung

[0142] Das erhaltene erweiterte Polymer wurde mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 310 °C und einer Schneckenrotation von 80 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Pellet des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes mit einer FT von 279 °C erhalten wurde. Die Schmelzspannung dieses Harzpellets bei 309 °C (FT + 30 °C) betrug 1,9 g. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 1 dargestellt.

(4) Blasfolienbildung

[0143] Das erhaltene Pellet des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes wurde in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 (4) bei einer Zylindertemperatur von 310 °C, einer Düsenkopftemperatur von 310 °C und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 15 m/min in eine Folie überführt, wodurch eine Folie mit einer Faltbreite von 150 mm erhalten wurde. Die Blase war stabil, die Foliendicke betrug 25 bis 30 µm, und das Folienercheinungsbild war hervorragend, und es wurde kein herausragender Anteil an unzureichendem Schmelzen

beobachtet.

Beispiel 4

(1) Schmelzpolymerisation

[0144] In einen SUS-Polymerisationsbehälter von 50 l mit einem ankerförmigen Rührblatt, in welchem der Zwischenraum zwischen der Wandung des Polymerisationsbehälters und dem Rührblatt gering war, wurden 20,45 g (113,5 mol) p-Acetoxybenzoesäure, 1,89 g (11,4 mol) Terephthalsäure, 4,40 g (26,5 mol) Isophthalsäure und 10,22 kg (37,8 mol) 4,4'-Diacetoxyphenyl gefüllt, und der Behälter wurde mit einem Wärmeträgersystem mit Ölumlauflauf unter Stickstoffstrom erwärmt, nach Erreichen der Temperatur des Wärmeträgers von 150 °C bei etwa 0,7 °C/min allmählich auf 300 °C erwärmt, während dieses Verfahrens wurde die als Nebenprodukt durch die Polykondensationsreaktion gebildete Essigsäure ständig entfernt. Die Temperatur des Wärmeträgers wurde auf 300 bis 310 °C gehalten, und dann wurde die Probenahme bei 1 Stunde durchgeführt, und die Fließtemperatur wurde gemessen, wobei festgestellt wurde, dass sie 235 °C betrug. Nach der weiteren Umsetzung über 1 Stunde wurde dann das Rühren beendet. Das Polymer konnte im geschmolzenen Zustand leicht entnommen werden, und es gab wenig Anhaften an dem Polymerisationsbehälter und dem Rührblatt. Das erhaltene Polymer hatte eine FT von 236 °C, und die Ausbeute betrug 20,6 kg (98,1 %, bezogen auf die theoretische Ausbeute), und ein den flüssigkristallinen Übergang begleitender endothermer Peak zeigte sich bei einer Temperatur von 265 °C oder mehr.

(2) Festphasenpolymerisation

[0145] Das erhaltene Polymer wurde mit einer gewöhnlichen Rohmahlmaschine und einer Feinmahlmaschine pulverisiert, wodurch Partikel von 1,0 mm oder weniger erhalten wurden. Diese wurden in einem Ofen in Stickstoffatmosphäre über 5 Stunden bei einer Endbehandlungstemperatur von 260 °C behandelt, wodurch ein Polymer eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes mit einer FT von 309 °C (erweitertes Polymer) erhalten wurde. In diesem Stadium betrug die Gewichtsabnahme 1,3 %.

(3) Granulierung

[0146] Das erhaltene erweiterte Polymer wurde mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 329 °C und einer Schneckenrotation von 100 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Pellet des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes mit einer FT von 269 °C erhalten wurde. Die Schmelzspannung dieses Harzpellets bei 319 °C (FT + 50 °C) betrug 24 g, und die bei 60 °C gemessene logarithmische Viskosität (η_{inh}) betrug 3,83 dl/g. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 1 dargestellt.

(4) Blasfolienbildung

[0147] Das erhaltene Pellet des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes wurde unter Verwendung derselben Vorrichtung wie in Beispiel 1 (4) auf dessen Kopfteil eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Düsenpalt von 0,75 mm montiert wurde, bei einer Zylindertemperatur von 315 °C, einer Düsenkopftemperatur von 315 °C und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 5 bis 40 m/min in eine Folie überführt, wodurch eine Folie mit einer Faltbreite von 150 bis 160 mm erhalten wurde. Die Blase war stabil, die Foliendicke betrug 43 bis 52 μm bei einer Aufwickelgeschwindigkeit von 5 m/min, 10 bis 17 μm bei einer Aufwickelgeschwindigkeit von 30 m/min, und das Folienerscheinungsbild war hervorragend, und es wurde kein herausragender Anteil an unzureichendem Schmelzen beobachtet. Die Wasserdampfpermeationsrate der bei einer Aufwickelgeschwindigkeit von 5 m/min erhaltenen Folie betrug 0,4 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$, und die Sauerstoffdurchlässigkeit betrug 2,6 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 1 \text{ atm}$. Die Lichtdurchlässigkeit einer Folie mit einer Dicke von 4 bis 6 μm bei 600 nm betrug 50 %. Die Festigkeit der Folie ist in Tabelle 2 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 1

(1) Schmelzpolymerisation

(entsprechend dem Zusammensetzungsverhältnis von Terephthalsäure/Isophthalsäure = 75/25 (Mol-%))

[0148] In derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 wurden 979,8 g (7,09 mol) p-Hydroxybenzoesäure (POB), 440,3 g (2,36 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 293,8 g (1,77 mol) Terephthalsäure (TPA), 97,9 g (0,59 mol)

Isophthalsäure (IPA) und 1328 g (13,0 mol) Essigsäureanhydrid eingefüllt. Die Temperatur des Gemischs wurde mit der Durchführung der Acetylierung und dem Entfernen von Essigsäure erhöht, und die Schmelzpolymerisation wurde bei 320 °C über 1 Stunde durchgeführt, und das Produkt wurde im geschmolzenen Zustand entnommen und verfestigen gelassen und anschließend pulverisiert.

(2) Festphasenpolymerisation

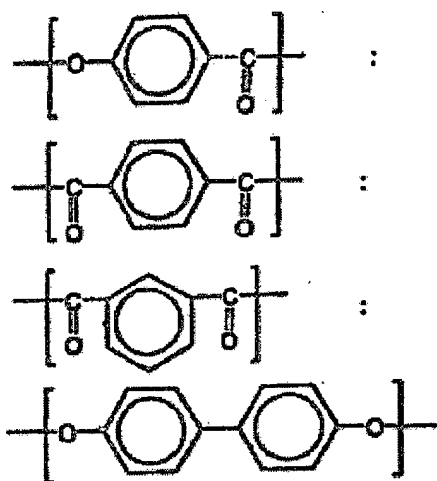
[0149] Das Polymer wurde der Festphasenpolymerisation unter Stickstoffatmosphäre über 4 Stunden bei einer Endbehandlungstemperatur von 270 °C unterzogen, wodurch ein erweitertes Polymer des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes (FT = 327 °C) erhalten wurde.

(3) Granulierung

[0150] Das erhaltene erweiterte Polymer wurde mit einem Doppelschneckenextruder wie in Beispiel (1) 3 bei einer Düsenkopftemperatur von 329 °C und einer Schneckenrotation von 100 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Harzpellet mit einer FT von 324 °C erhalten wurde. Die Schmelzspannung dieses Harzpellets bei 354 °C (FT + 30 °C) betrug 1,3 g. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 1 dargestellt.

(4) Blasfolienbildung

[0151] Es wurde versucht, das erhaltene Pellet des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 (4) bei einer Zylindertemperatur von 315 °C und einer Düsenkopftemperatur von 320 °C in eine Folie zu überführen, das Pellet war jedoch nicht geschmolzen, und es konnte keine Folie geformt werden.



= 60:15:5:20

Tabelle 1

	FT (°C)	100 s ⁻¹			1000 s ⁻¹		
		η_1	η_2	η_2/η_1	η_1	η_2	η_2/η_1
Messtemperatur		FT	FT + 20		FT	FT + 20	
Beispiel 1	256	42800	12570	0,29	6581	2733	0,42
Beispiel 2	245	43650	18260	0,42	8149	4203	0,52
Beispiel 3	279	45650	13500	0,30	6833	2733	0,40
Beispiel 4	269	42800	19500	0,46	8520	4170	0,49
Vergleichsbeispiel 1	324	38000	2300	0,06	6500	550	0,09

Tabelle 2

	Formbedingungen				Auswertung der Folie					
	Aufwickelgeschwindigkeit (m/min)	Dicke (µm)	Blasverhältnis	Streckverhältnis	MD-Richtung			TD-Richtung		
					Zugfestigkeit (kg/mm ²)	Dehnung (%)	Elastizitätsmodul (kg/mm ²)	Zugfestigkeit (kg/mm ²)	Dehnung (%)	Elastizitätsmodul (kg/mm ²)
Beispiel 4	5	45±5	4,2	4	21,78	6,5	82600	9,89	3,4	55000
	30	14±4	4,3	12,5	21,66	3,6	97500	6,86	4,8	30500
Vergleichsbeispiel 1	Foliebildung war unmöglich.				nicht gemessen			nicht gemessen		

(1) Aromatisches, flüssigkristalliner Polyester der Komponente (α)

Referenzbeispiel 1

Herstellung des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesters A-1

(1) Schmelzpolymerisation

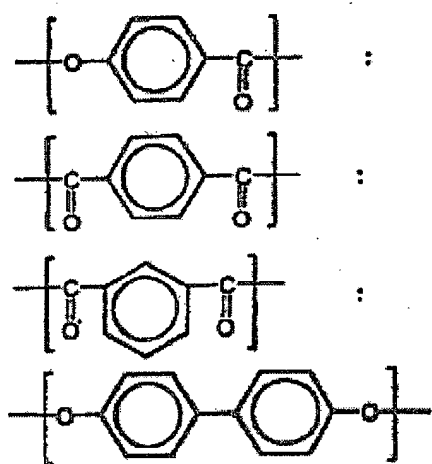
[0152] Ein ein y-förmiges Zwischenstück tragender 3-Liter-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Dimroth-Kühler, einem Stickstoffeinleitungsrohr und einem Thermoelement zur Messung der Innentemperatur und versehen mit einem ankerförmigen Rührblatt und einem Thermoelement auch außen an dem Kolben, wurde verwendet. In dieses Polymerisationsgefäß wurden 979,8 g (7,09 mol) p-Hydroxybenzoesäure (POB), 440,3 g (2,36 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 117,9 g (0,71 mol) Terephthalsäure (TPA), 275,0 g (1,66 mol) Isophthalsäure (IPA) und 1328 g (13,0 mol) Essigsäureanhydrid eingefüllt, und die Außentemperatur des Kolbens wurde mit einem Mantelheizer unter Stickstoffstrom auf 150 °C erhöht, und die Acetylierungsreaktion wurde über etwa 3 Stunden unter Rückfluss mit Rühren bei etwa 200 Umdrehungen pro Minute durchgeführt.

[0153] Nach der Acetylierungsreaktion wurde der Dimroth-Kühler gegen einen Liebig-Kühler ausgetauscht, und die Temperatur wurde bei einer Geschwindigkeit von 1 °C/min erhöht und etwa 2 Stunden bei 320 °C gehalten, um die Schmelzpolymerisation mit Entfernen von Essigsäure und Essigsäureanhydridüberschuss durchzuführen. Während der Polymerisation wurde die Probenentnahme bei 1 Stunde der Polymerisation durchgeführt, und die Fließtemperatur wurde gemessen, wobei festgestellt wurde, dass sie 223 °C betrug.

[0154] Nach etwa 2 Stunden Schmelzpolymerisation bei 320 °C wurde das Rühren beendet, und das Polymer wurde im geschmolzenen Zustand entnommen. Der erhaltene Polyester wurde inzwischen verfestigen gelassen. Die Ausbeute betrug 1583 g (99,0 %).

[0155] Dasselbe Verfahren wurde dreimal wiederholt, und der erhaltene Polyester wurde in Quadrate von etwa 3 bis 5 cm geschnitten, dann unter Verwendung einer Mahlmaschine in Rohpartikel pulverisiert, dann wurde die Fließtemperatur (FT) gemessen, wobei festgestellt wurde, dass sie 230 °C betrug.

[0156] Dieses Prepolymer wurde auf eine Aluminiumschale gebracht, welche in einen Ofen in Stickstoffatmosphäre gestellt wurde. Nach vollständigem Austausch des Ofeninneren mit Stickstoff wurde der Ofen anschließend von Raumtemperatur bis 200 °C über 1 Stunde unter Stickstoffatmosphäre erwärmt und weiter bis zu 240 °C über 7 Stunden erwärmt (die Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit betrug etwa 0,1 °C/min) und über 5 Stunden gehalten, um die Festphasenpolymerisation durchzuführen, dann unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt, und ein Festphasenpolymerisationspulver wurde erhalten (erweitertes Polymer). Das erweiterte Polymer hatte eine FT von 280 °C, und die logarithmische Viskosität betrug 3,3 dl/g. Das Polymer wird als A-1 abgekürzt. Das Polymer zeigte optische Anisotropie in der Schmelze. Die Wiederholungsstruktur des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesters A-1 ist wie folgt.



= 60:6:14:20

[0157] Das erhaltene Polymer wurde mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 300 °C und einer Schneckenrotation von 100 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch Pellets mit einer FT von 255 °C erhalten wurden. Die Schmelzspannung der Pellets bei 295 °C (FT + 40 °C) betrug 1,2 g.

Referenzbeispiel 2

Herstellung der aromatischen, flüssigkristallinen Polyester A-2 und A-3

[0158] Gemäß Referenzbeispiel 1, außer, dass die Komponentenverhältnisse TPA/IPA auf 10/90 (A-2) oder 50/50 (A-3) geändert wurden, während die Gesamtmenge an Terephthalsäure (TPA) und Isophthalsäure (IPA) auf 2,36 mol konstant gehalten wurde, wurde die Schmelzpolymerisation durchgeführt.

[0159] Bei der Festphasenpolymerisation wurde der Ofen von Raumtemperatur auf 190 °C über 1 Stunde und auf 200 °C über 30 Minuten erwärmt und weiter erwärmt bis zu 260 °C über 10 Stunden und 5 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, um die Festphasenpolymerisation durchzuführen. Die erweiterten Polymere A-2 und A-3 der Festphasenpolymerisation wurden erhalten. Beide erweiterten Polymere zeigten eine Schmelze mit optischer Anisotropie.

A-2: TPA/IPA = 10/90 (Mol-%), FT = 283 °C, logarithmische Viskosität = 2,6 dl/g.

A-3: TPA/IPA = 50/50 (Mol-%), FT = 299 °C, logarithmische Viskosität = 2,9 dl/g.

[0160] A-2 wurde mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 293 °C und einer Schneckenrotation von 80 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Pellet mit einer FT von 245 °C erhalten wurde. Die Schmelzspannung dieses Harzpellets bei 295 °C (FT + 50 °C) betrug 1,4 g.

[0161] A-3 wurde mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 310 °C und einer Schneckenrotation von 100 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Pellet mit einer FT von 279 °C erhalten wurde. Die Schmelzspannung dieses Harzpellets bei 309 °C (FT + 30 °C) betrug 1,9 g.

Referenzbeispiel 3

Herstellung des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesters A-4

(1) Schmelzpolymerisation

[0162] Ein ein y-förmiges Zwischenstück tragender 3-Liter-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Dimroth-Kühler, einem Stickstoffeinleitungsrohr und einem Thermoelement zur Messung der Innentemperatur und versehen mit einem ankerförmigen Rührblatt und einem Thermoelement auch außen an dem Kolben, wurde verwendet. In dieses Polymerisationsgefäß wurden 979,8 g (7,09 mol) p-Hydroxybenzoesäure (POB), 440,3 g (2,36 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 117,9 g (0,71 mol) Terephthalsäure (TPA), 275,0 g (1,66 mol) Isophthalsäure (IPA) und 1328 g (13,0 mol) Essigsäureanhydrid eingefüllt, und die Außentemperatur des Kolbens

wurde mit einem Mantelheizer unter Stickstoffstrom auf 150 °C erhöht, und die Acetylierungsreaktion wurde über etwa 3 Stunden unter Rückfluss mit Rühren bei etwa 200 Umdrehungen pro Minute durchgeführt.

[0163] Nach der Acetylierungsreaktion wurde der Dimroth-Kühler gegen einen Liebig-Kühler ausgetauscht, und die Temperatur wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 °C/min erhöht und etwa 2 Stunden bei 320 °C gehalten, um die Polymerisation mit Entfernen von Essigsäure und Essigsäureanhydridüberschuss durchzuführen. Während der Polymerisation wurde die Probeentnahme bei 1 Stunde der Polymerisation durchgeführt, und die Fließtemperatur wurde gemessen, wobei festgestellt wurde, dass sie 223 °C betrug.

[0164] Nach etwa 2 Stunden Schmelzpolymerisation bei 320 °C wurde das Rühren beendet, und das Polymer wurde im geschmolzenen Zustand entnommen.

[0165] Dasselbe Verfahren wurde dreimal wiederholt, und der erhaltene Polyester wurde in Quadrate von etwa 3 bis 5 cm geschnitten, dann unter Verwendung einer Mahlmaschine in Rohteilchen pulverisiert, dann wurde die Fließtemperatur (FT) gemessen, wobei festgestellt wurde, dass sie 232 °C betrug.

[0166] Dieses Prepolymer wurde auf eine Aluminiumschale gebracht, welche in einen Ofen in Stickstoffatmosphäre gestellt wurde. Nach vollständigem Austausch des Ofeninneren mit Stickstoff wurde der Ofen anschließend von Raumtemperatur bis 200 °C über 1 Stunde unter Stickstoffatmosphäre erwärmt und weiter bis zu 270 °C über 12 Stunden erwärmt (die Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit betrug etwa 0,1 °C/min) und über 5 Stunden gehalten, um die Festphasenpolymerisation durchzuführen, dann unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt, und ein Festphasenpolymerisationspulver wurde erhalten (erweitertes Polymer). Das erweiterte Polymer hatte eine FT von 314 °C, und die logarithmische Viskosität betrug 3,8 dl/g. Das Polymer wird als A-4 abgekürzt. Das Polymer zeigte optische Anisotropie in der Schmelze.

[0167] A-4 wurde mit einem Doppelschneckenextruder TEX-30, hergestellt von Nihon Seiko Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 315 °C und einer Schneckenrotation von 200 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Pellet mit einer FT von 260 °C erhalten wurde. Die Schmelzspannung dieses Harzpellets bei 310 °C (FT + 50 °C) betrug 10,3 g.

(2) Copolymere der Komponente (β)

B-1: Bondfast 7L (Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

Zusammensetzung: Ethylen/Glycidylmethacrylat/Methylacrylat = 67/3/30.

MFR (190 °C, 2,16 kg Belastung) = 9 g/10 min.

Steifigkeitsmodul = 60 kg/cm².

B-2: Ein Copolymer-Kautschuk wurde gemäß JP-A-61-127709 erhalten.

Methylacrylat/Ethylen/Glycidylmethacrylat = 59,0/38,7/2,3 (Gewichtsverhältnis).

Mooney-Viskosität = 15.

Beispiel 5

[0168] 90 Gew.-% des erweiterten Polymers (A-1) und 10 Gew.-% (B-1) wurden homogen vermischt und mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 291 °C und einer Schneckenrotation von 80 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Harzmassepellet mit einer FT von 255 °C erhalten wurde. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Schmelzspannung ist in Tabelle 4 dargestellt.

[0169] Die erhaltene Masse des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes wurde unter Verwendung einer Mühle Labo Plasto (hergestellt von Toyo Seiki Seisaku-sho Ltd.), an welche ein Doppelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 30 mm angeschlossen wurde, und auf dessen Kopfteil eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Düsenpalt von 0,75 mm montiert wurde, bei einer Zylindertemperatur von 280-290 °C, einer Düsenkopftemperatur von 290 °C und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 20 m/min in eine Folie überführt, wodurch eine Folie mit einer Falbreite von 150 mm erhalten wurde. Die Stabilität des Folienformverfahrens war gut, die Foliendicke betrug 14 bis 21 µm, und das Erscheinungsbild der Folie war hervorragend. Die Sauerstoffdurchlässigkeit betrug 5,7 cm³/m²·24 h·1 atm, und die Wasserdurchlässigkeit betrug 0,46 g/m²·24 h·1 atm.

Beispiel 6

[0170] 80 Gew.-% des erweiterten Polymers (A-1) und 20 Gew.-% (B-1) wurden homogen vermischt und mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 265 °C und einer Schneckenrotation von 100 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Harzmassepellet mit einer FT von 237 °C erhalten wurde. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Schmelzspannung ist in Tabelle 4 dargestellt.

[0171] Die erhaltene Masse des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes wurde unter Verwendung derselben Folienformvorrichtung des Beispiels 5 bei einer Zylindertemperatur von 270-275 °C, einer Düsenkopftemperatur von 275 °C und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 10 m/min in eine Folie überführt, wodurch eine Folie mit einer Faltbreite von 150 mm erhalten wurde. Die Stabilität des Folienformverfahrens war gut, die Foliendicke betrug 28 bis 33 µm, und das Erscheinungsbild der Folie war hervorragend.

Beispiel 7

[0172] 90 Gew.-% des erweiterten Polymers (A-4) und 10 Gew.-% (B-2) wurden homogen vermischt und mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 320 °C und einer Schneckenrotation von 100 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Harzmassepellet mit einer FT von 267 °C erhalten wurde. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Schmelzspannung ist in Tabelle 4 dargestellt.

Beispiel 8

[0173] 90 Gew.-% des erweiterten Polymers (A-2) und 10 Gew.-% (B-1) wurden homogen vermischt und mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 293 °C und einer Schneckenrotation von 100 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Harzmassepellet mit einer FT von 247 °C erhalten wurde. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Schmelzspannung ist in Tabelle 4 dargestellt.

[0174] Die erhaltene Masse des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes wurde unter Verwendung derselben Folienformvorrichtung aus Beispiel 5 bei einer Zylindertemperatur von 270-275 °C, einer Düsenkopftemperatur von 276 °C und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 10 m/min in eine Folie überführt, wodurch eine Folie mit einer Faltbreite von 150 mm erhalten wurde. Die Stabilität des Folienformverfahrens war gut, die Foliendicke betrug 25 bis 30 µm, und das Erscheinungsbild der Folie war hervorragend.

Beispiel 9

[0175] 90 Gew.-% des erweiterten Polymers (A-3) und 10 Gew.-% (B-1) wurden homogen vermischt und mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 310 °C und einer Schneckenrotation von 100 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Harzmassepellet mit einer FT von 282 °C erhalten wurde. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Schmelzspannung ist in Tabelle 4 dargestellt.

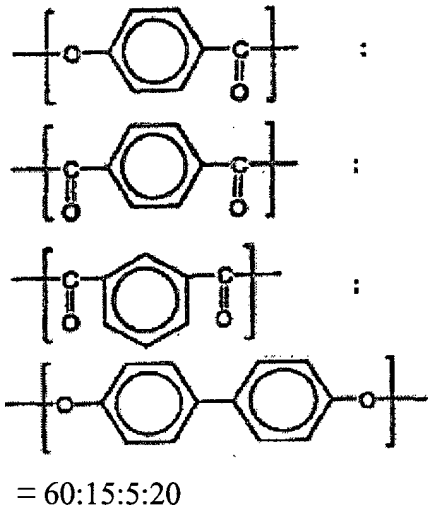
[0176] Die erhaltene Masse des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes wurde unter Verwendung derselben Folienformvorrichtung des Beispiels 5 bei einer Zylindertemperatur von 310 °C, einer Düsenkopftemperatur von 310 °C und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 20 m/min in eine Folie überführt, wodurch eine Folie mit einer Faltbreite von 150 mm erhalten wurde. Die Folienformungsstabilität war gut, die Foliendicke betrug 15 bis 22 µm, und das Erscheinungsbild der Folie war hervorragend.

Vergleichsbeispiel 2

[0177] Gemäß Referenzbeispiel 1 wurden in einen 5 l SUS-Polymerisationsbehälter 979,8 g (7,09 mol) p-Hydroxybenzoesäure (POB), 440,3 g (2,36 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 293,8 g (1,77 mol) Terephthalsäure (TPA), 97,9 g (0,59 mol) Isophthalsäure (IPA) und 1328 g (13,0 mol) Essigsäureanhydrid eingefüllt, und die Temperatur wurde mit der Durchführung der Acetylierungsreaktion und dem Entfernen von Essigsäure erhöht. Nach der Schmelzpolymerisation wurde das Polymer im geschmolzenen Zustand entnommen und pulverisiert. Die Fließtemperatur (FT) betrug 260 °C.

[0178] Dieses Prepolymer wurde unter Stickstoffatmosphäre über 2 Stunden auf 200 °C erwärmt und weiter

über 3 Stunden bis zu 270 °C erwärmt und 3 Stunden gehalten, um die Festphasenpolymerisation durchzuführen, wodurch ein erweitertes Polymer (A-5) des flüssigkristallinen Polyesters erhalten wurde. Das erweiterte Polymer hat eine von FT von 327 °C. Der Polyester weist ein Verhältnis von TPA/IPA = 75/25 (Molverhältnis) auf.



[0179] Das Polymer wurde mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 330 °C und einer Schneckenrotation von 80 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein granuliertes Pellet mit einer FT von 324 °C erhalten wurde. Die Schmelzspannung (MT) (gemessen bei FT + 40 °C) betrug 0,8 g.

[0180] 85 Gew.-% des erweiterten Polymers (A-5) und 15 Gew.-% (B-1) wurden homogen vermischt und mit einem Doppelschneckenextruder PCM-30, hergestellt von Ikegai Co., Ltd., bei einer Düsenkopftemperatur von 329 °C und einer Schneckenrotation von 80 Umdrehungen pro Minute schmelzgeknetet, wodurch ein Harzmassepellet mit einer FT von 326 °C erhalten wurde. Die Schmelzviskosität ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Schmelzspannung ist in Tabelle 4 dargestellt.

[0181] Es wurde versucht, die erhaltene Masse des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes unter Verwendung derselben Folienformvorrichtung des Beispiels 5, bei einer Zylindertemperatur von 305 °C, einer Düsenkopftemperatur von 310 °C in eine Folie zu überführen, die Masse schmolz jedoch nicht und es konnten keine Folien erhalten werden.

Tabelle 3

	FT (°C)	100 s ⁻¹			1000 s ⁻¹		
		η ₁	η ₂	η ₂ /η ₁	η ₁	η ₂	η ₂ /η ₁
Messtemperatur		FT	FT + 20		FT	FT + 20	
Beispiel 5	255	29300	14200	0,48	6120	3140	0,51
Beispiel 6	237	27000	20700	0,77	5730	4160	0,73
Beispiel 7	267	35320	17160	0,49	9240	4600	0,50
Beispiel 8	247	40050	18510	0,46	7110	3920	0,55
Beispiel 9	282	31730	12570	0,40	5560	2620	0,46
Vergleichsbeispiel 2	326	35050	10230	0,29	9340	2690	0,29

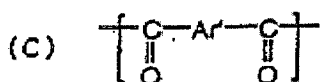
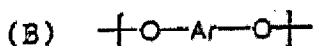
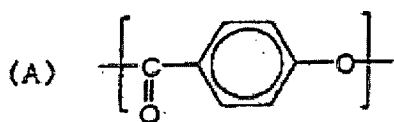
Tabelle 4

	FT (°C)	MT (g)	Messtemperatur (°C)
Beispiel 5	255	2,1	295
Beispiel 6	237	2,2	297
Beispiel 7	267	9,2	327
Beispiel 8	247	2,0	297
Beispiel 9	282	5,1	312
Vergleichsbeispiel 2	326	3,3	366

[0182] Das aromatische, flüssigkristalline Polyesterharz und die Harzmasse davon der vorliegenden Erfindung zeigt eine geringere Temperaturabhängigkeit der Schmelzviskosität und neigt dazu, einen größeren Bereich der Schmelzverarbeitungstemperatur im Vergleich mit einem bekannten vollaromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz aufzuweisen, und die Schmelzspannung davon kann mit dem Unterdrücken des Anstiegs der Verarbeitungstemperatur erhöht werden, und die Folienformungsverarbeitbarkeit davon ist hervorragend. Eine aus dem aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz hergestellte Folie weist ausreichende Wärmebeständigkeit und verbesserte Niedertemperatur-Formungsverarbeitbarkeit als Verpackungsmaterial auf und hat eine ausgezeichnete Gasbarriereeigenschaft und außerdem wenig herausragenden Anteil an unzureichendem Schmelzen, und das Erscheinungsbild davon ist hervorragend, deshalb kann sie als Folienmaterial für verschiedene Verpackungszwecke, wie Lebensmittelverpackung, Arzneimittelverpackung, Verpackung von Kosmetika, Verpackung von Elektromaterial und dergleichen, verwendet werden.

Patentansprüche

1. Aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz, umfassend eine aromatische Hydroxycarbonsäureeinheit, eine aromatische Dicarbonsäureeinheit und eine aromatische Dioleinheit, welches 30 bis 80 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (A), 10 bis 35 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (B) und 10 bis 35 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (C) umfasst:



wobei Ar einen zweiwertigen aromatischen Rest bedeutet, Ar' zwei oder mehrere aus



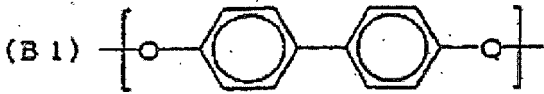
ausgewählte Reste bedeutet, und der Gehalt an



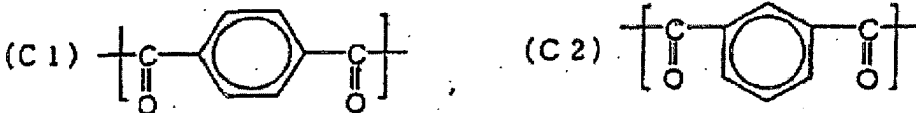
bezogen auf den Gesamtgehalt an Ar' 48 bis 95 Mol-% beträgt, und welches eine logarithmische Viskosität von 1,5 dl/g oder mehr, eine Fließtemperatur von 300°C oder weniger, und eine Schmelzspannung, gemessen bei einer Temperatur, die um 25°C oder mehr oberhalb der Fließtemperatur liegt von 1,0 g oder mehr aufweist, wobei die Fließtemperatur als die Temperatur (°C) definiert ist, bei der die mit einem Kapillar-Rheometer bestimmte Schmelzviskosität 48,000 Poise beträgt, wenn das Harz, welches durch Erwärmen bei einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 4°C/min geschmolzen wurde, durch eine Düse mit einem Innendurchmes-

ser von 1 mm und einer Länge von 10 mm unter einer Belastung von 100 kgf/cm² extrudiert wird.

2. Harz gemäß Anspruch 1; wobei die Wiederholungseinheit (B) die nachstehende Wiederholungseinheit (B1) ist:

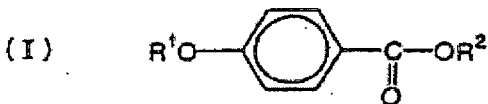


3. Harz gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Wiederholungseinheit (C) 52 bis 5 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (C1) und 48 bis 95 Mol-% der nachstehenden Wiederholungseinheit (C2) umfasst:



4. Harz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Verhältnis η_2/η_1 der Schmelzviskosität (η_1), gemessen bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s⁻¹ oder 1000 s⁻¹ bei der Fließtemperatur des Harzes und der Schmelzviskosität (η_2), gemessen bei der gleichen Schergeschwindigkeit wie η_1 bei einer um 20°C höheren Temperatur als die Fließtemperatur, 0,10 bis 0,80 beträgt.

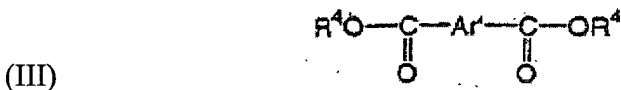
5. Verfahren zur Herstellung eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes, umfassend die Schritte Einfüllen in ein Reaktionsgefäß von 30 bis 80 Mol-% einer Verbindung der nachstehenden Formel (I):



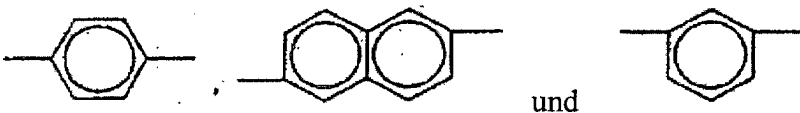
wobei R¹ ein Wasserstoffatom, eine Formylgruppe, Acetylgruppe, Propionylgruppe oder Benzoylgruppe bedeutet, und R² ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, Benzylgruppe oder Phenylgruppe bedeutet, 10 bis 35 Mol-% einer Verbindung der nachstehenden Formel (II):



wobei Ar einen zweiwertigen aromatischen Rest bedeutet, und R³ ein Wasserstoffatom, eine Acetylgruppe, Propionylgruppe oder Benzoylgruppe bedeutet, und 10 bis 35 Mol-% einer Verbindung der nachstehenden Formel (III):



wobei Ar' zwei oder mehrere aus



ausgewählte Gruppen bedeutet und der Gehalt an



bezogen auf den Gesamtgehalt an Ar' 48 bis 95 Mol-% beträgt, und R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, Benzylgruppe oder Phenylgruppe bedeutet, Polykondensieren des eingefüllten Gemisches bei einer Temperatur von 270 bis 350°C, um ein aromatisches, flüssigkristallines Polyesterharz mit einer Fließtemperatur von 210°C oder mehr und um 30°C oder mehr unterhalb der Temperatur der Polykondensationsreaktion herzustellen, Entfernen des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes in einem flüssigen Zustand aus dem Reaktionsgefäß und Verfestigen des Harzes, dann Pulverisieren des verfestigten Harzes in Teilchen mit einer Teilchengröße von 3 mm oder weniger und Behandeln des Pulvers bei einer Temperatur von 200 bis 310°C nach wie vor im festen Zustand unter einer Inertgasatmosphäre über 1 bis 24 Stunden

den, und Granulieren des Produkts in einem wärmeerschmolzenen Zustand in Pellets.

6. Aromatische, flüssigkristalline Polyesterharzfolie, im Wesentlichen bestehend aus einem aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharz nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

7. Aromatischer, flüssigkristalliner Polyesterharzfolie, erhältlich durch Blasformen eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes nach einem der Ansprüche 1 bis 4 bei einem Blasverhältnis (TD Streckvergrößerung) von 1,5 bis 15 und einem Streckverhältnis (MD Streckvergrößerung) von 1,5 bis 40.

8. Verfahren zur Herstellung einer aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzfolie, umfassend Verwenden eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

9. Verfahren zur Herstellung einer aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzfolie, umfassend Blasformen eines aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzes nach einem der Ansprüche 1 bis 4 bei einem Blasverhältnis (TD Streckvergrößerung) von 1,5 bis 15 und einem Streckverhältnis (MD Streckvergrößerung) von 1,5 bis 40.

10. Aromatische, flüssigkristalline Polyesterharzmasse, welche (α) einen aromatischen, flüssigkristallinen Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als kontinuierliche Phase und (β) ein Copolymer mit einem mit dem aromatischen flüssigkristallinen Polyester reaktiven Rest als eine dispergierte Phase umfasst, und welche eine Fließtemperatur von 300°C oder weniger aufweist, wobei die Fließtemperatur als die Temperatur (°C) definiert ist, bei der die mit einem Kapillar-Rheometer gemessene Schmelzviskosität 48,000 Poise beträgt, wenn das Harz, das durch Erwärmen bei einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 4°C/min geschmolzen wurde, durch eine Düse mit einem Innendurchmesser von 1 mm und einer Länge von 10 mm unter einer Belastung von 100 kgf/cm² extrudiert wird.

11. Masse gemäß Anspruch 10, wobei das Verhältnis Viskosität 2/Viskosität 1 0,20 bis 0,80 beträgt, wobei Viskosität 1 die Schmelzviskosität ist, die bei der Fließtemperatur mit einer Schergeschwindigkeit von 100 s⁻¹ oder 1000 s⁻¹ gemessen ist, und Viskosität 2 die Schmelzviskosität ist, die bei einer um 20°C höheren Temperatur als die Fließtemperatur mit der gleichen Schergeschwindigkeit wie die bei der Messung der Schmelzviskosität bei der Fließtemperatur verwendeten Schergeschwindigkeit gemessen wird.

12. Masse gemäß Anspruch 10 oder 11, wobei die bei einer um mindestens 20°C höheren Temperatur als die Fließtemperatur gemessene Schmelzspannung 1,5 g oder mehr beträgt.

13. Masse gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, welche durch Schmelzkneten von 56,0 bis 99,9 Gew.-% des aromatischen, flüssigkristallinen Polyesters (α) und 44,0 bis 0,1 Gew.-% des Copolymers (β) erhältlich ist.

14. Masse gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei der mit dem aromatischen, flüssigkristallinen Polyester reaktive Rest eine Oxazolylgruppe, Epoxygruppe oder Aminogruppe ist.

15. Masse gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14, wobei das Copolymer (β) ein Kautschuk mit einer Epoxygruppe ist.

16. Masse gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14, wobei das Copolymer (β) ein thermoplastisches Harz mit einer Epoxygruppe ist.

17. Masse gemäß einem der Ansprüche 10 bis 16, wobei das Copolymer (β) 0,1 bis 30 Gew.-% einer ungesättigten Glycidylcarboxylateinheit und/oder einer ungesättigten Glycidylethereinheit umfasst.

18. Folie einer aromatischen, flüssigkristallinen Polyesterharzmasse, umfassend eine aromatische, flüssigkristalline Polyesterharzmasse nach einem der Ansprüche 10 bis 17.

19. Folie gemäß Anspruch 18, erhältlich durch Blasformen einer aromatischen flüssigkristallinen Polyesterharzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 bis 17 bei einem Blasverhältnis (TD Streckvergrößerung) von 1,5 bis 15 und einem Streckverhältnis (MD Streckvergrößerung) von 1,5 bis 40.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen