



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 20 019 T2** 2009.04.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 572 835 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 19/38** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 20 019.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/40239**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 790 523.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/058915**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.12.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **15.07.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.09.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.04.2009**

(30) Unionspriorität:
434263 P 18.12.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(72) Erfinder:
**WAGGONER, Marion Glen, Landenberg, PA 19350,
US; SAMUELS, Michael Robert, Wilmington, DE
19808, US**

(74) Vertreter:
Marks & Clerk, Luxembourg, LU

(54) Bezeichnung: **FLÜSSIGKRISTALLPOLYMERZUSAMMENSETZUNG**

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

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Ein flüssig-kristallines Polymer, das Wiederholungseinheiten aufweist, die von 4,4'-Biphenol, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und 4-Hydroxybenzoesäure in einem ausgewählten beschränkten Zusammensetzungsbereich derivatisiert werden, weist ausgezeichnete Hochtemperatureigenschaften auf.

STAND DER TECHNIK

[0002] Flüssig-kristalline Polymere (LCP) werden im Handel für eine Reihe verschiedener Anwendungen vertrieben und in vielen Fällen besitzen sie (Kombinationen von) Eigenschaften, denen andere Polymere nicht gleichkommen. Viele LCP besitzen gute Hochtemperatureigenschaften, die beispielsweise bei etwa 250°C bis 320°C nützlich sind. Es gibt andere LCP, von denen behauptet worden ist, dass sie bei hohen Temperaturen nützlich sind, diese haben jedoch oft andere Nachteile wie schlechte Verarbeitbarkeit und/oder schlechte Wärmebeständigkeit bei ihren Schmelzverarbeitungs- und/oder Anwendungstemperaturen aufgewiesen. Deshalb sind LCP mit verbesserten Hochtemperatureigenschaften von Interesse. Es werden hier LCP beschrieben, die Wiederholungseinheiten aufweisen, die von 4,4'-Biphenol, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und 4-Hydroxybenzoesäure in einem ausgewählten beschränkten Zusammensetzungsbereich derivatisiert sind.

[0003] Die US-Patentschrift 4849499 beschreibt Copolymere, die die oben beschriebenen Wiederholungseinheiten enthalten. Von keinem der tatsächlich hergestellten Polymere wird berichtet, dass es einen Schmelzpunkt über 400°C aufweist und die hier beschriebenen Zusammensetzungsbereiche werden nicht erwähnt.

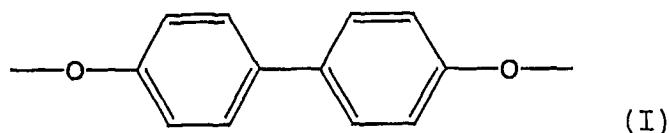
[0004] Die japanischen Patentschrift 7-47624 B2 beschreibt Polymere mit den Wiederholungseinheiten, die von 4,4'-Biphenol, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und 4-Hydroxybenzoesäure derivatisiert sind. Obwohl der in diesem Patent beschriebene Zusammensetzungsbereich sich mit dem Zusammensetzungsbereich dieser Erfindung überschneidet, wird von keinen Beispielen innerhalb des Bereichs dieser Erfindung berichtet und alle tatsächlich hergestellten Polymere weisen eine „das Fließen auslösende Temperatur“ von weniger als 320°C auf und es wird von ihnen berichtet, dass sie bei 320°C Flüssigkeiten sind.

[0005] Im Arbeitsbeispiel 1 der japanischen Patentanmeldung 8-41187 wird von der Herstellung eines LCP berichtet, das von 4,4'-Biphenol, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und 4-Hydroxybenzoesäure derivatisiert ist und einen Schmelzpunkt von 387°C aufweist. Der Zusammensetzungsbereich dieses LCP liegt außerhalb des hier beanspruchten Zusammensetzungsbereichs.

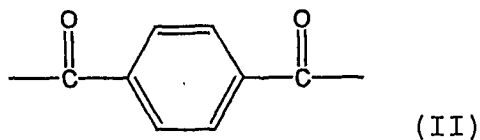
ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Diese Erfindung betrifft eine Zusammensetzung umfassend ein flüssig-kristallines Polymer bestehend im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten der Formel:

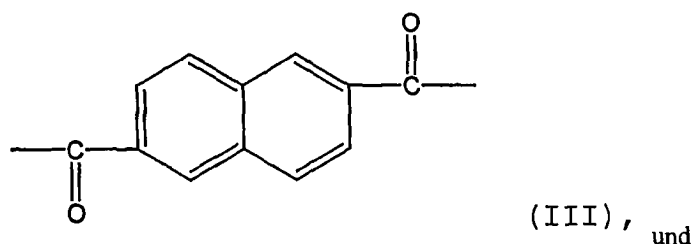
(a)



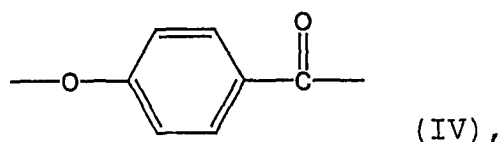
(b)



(c)



(d)



wobei (II) 85–98 Molteile, (III) 2–15 Molteile und (IV) 100 bis 210 Molteile pro 100 Molteile von (I) beträgt, vorausgesetzt, dass

das Molverhältnis von $(I)/\{(II) + (III)\}$ etwa 0,90 bis etwa 1,10 beträgt:

wenn (IV) 175 oder mehr Molteile beträgt, (III) 2 bis 10 Molteile beträgt; und ein Schmelzpunkt des flüssig-kristallinen Polymers 400°C oder mehr beträgt.

EINZELHEITEN DER ERFINDUNG

[0007] In diesen Polymeren wird (I) von 4,4'-Biphenol derivatisiert, (II) wird von Terephthalsäure derivatisiert, (III) wird von 2,6-Naphthalindicarbonsäure derivatisiert, (IV) wird von 4-Hydroxybenzoesäure oder einem oder mehreren ihrer jeweiligen reaktiven Derivate derivatisiert.

[0008] In einem bevorzugten LCP beträgt (III) etwa 3 bis etwa 10 Molteile und noch bevorzugter 3 bis etwa 8 Molteile und/oder (II) beträgt etwa 90 bis etwa 97 Molteile und noch bevorzugter etwa 93 bis etwa 97 Molteile und/oder (IV) beträgt etwa 100 bis etwa 200 Molteile, noch bevorzugter etwa 100 bis etwa 175 Molteile und am bevorzugtesten etwa 100 bis etwa 160 Molteile. Auch beträgt das Molverhältnis von $(I)/\{(II) + (III)\}$ etwa 0,95 bis etwa 1,05 und noch bevorzugter etwa 0,98 bis etwa 1,02. Irgendeiner dieser bevorzugten Zusammensetzungsbereiche kann mit irgendeinem der anderen bevorzugten Zusammensetzungsbereiche kombiniert werden.

[0009] Das LCP weist bevorzugt einen Schmelzpunkt von etwa 410°C oder mehr auf. Der Schmelzpunkt wird als der Scheitelwert der Schmelzendotherme beim zweiten Erhitzen, durch Differentialscanningcalorimetrie der ASTM-Methode D3418-82 gemäß mit einer Erwärmungsrate von 25°C/min gemessen, angenommen. Mit „zweitem Erwärmen“ ist gemeint, dass das LCP von der Raumtemperatur mit 25°C/min auf über den Schmelzpunkt erhitzt, mit 25°C/min auf etwa 200°C abgekühlt und dann wiederum mit 25°C/min auf über den Schmelzpunkt erhitzt wird. Der Schmelzpunkt des zweiten Erhitzens wird während des zweiten Schmelzens des LCP bestimmt.

[0010] Die LCP können durch irgendeine herkömmliche Methode des Herstellens aromatischer Polyester-LCP hergestellt werden. Ein typisches Verfahren zum Herstellen derartiger LCP involviert das Mischen von

4,4'-Biphenol, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und 4-Hydroxybenzoesäure mit einer ausreichenden Menge eines Carbonsäureanhydrids wie Essigsäureanhydrid, um die Hydroxylgruppen des 4,4'-Biphenols und der 4-Hydroxybenzoesäure zu acylieren und daraufhin das Erhitzen der so gebildeten Mischung zum Entfernen des Carbonsäurenebenprodukts. Alternativ kann der erwünschte Ester vorher gebildet und dem Polymerisationsgefäß zugegeben und die Polymerisation ohne Zusatz von Carbonsäureanhydrid durchgeführt werden. Die Polymerisierungsmischung wird schließlich auf eine relativ hohe Temperatur, typischerweise während der letzten Stufen unter Vakuum unter Bildung des endgültigen LCP erhitzt. Dies erfolgt, während die Prozessmischung eine Flüssigkeit (in der Schmelze) ist. Jedoch kann es, wenn der Schmelzpunkt des endgültigen erwünschten LCP, wie im vorliegenden Falle, sehr hoch ist, schwierig sein, die Mischung auf eine derart hohe Temperatur (über den Schmelzpunkt) zu erhitzen. In einer derartigen Situation wird die Flüssigkeit abgekühlt und verfestigt, bevor das LCP vollständig gebildet ist (das Molekulargewicht das erwünschte Niveau erreicht hat) und in kleine Partikel gebrochen. Diese Partikel werden dann, während sie sich im „festen Zustand“ befinden, unter einem Strom von inertem Gas wie Stickstoff oder unter Vakuum erhitzt, um das Molekulargewicht auf das erwünschte Niveau zu erhöhen. Dieser letztere Teil des Verfahrens ist allgemein als Festphasenpolymerisation (SSP) bekannt, siehe beispielsweise F. Pilati in G. Allen, et al., Verfasser, Comprehensive Polymer Science, Band 5, Pergamon Press, Oxford, 1989, Kapitel 13. Bei den erfindungsgemäßen Polymeren ist die SSP eine bevorzugte Art und Weise des Erhöehens des Molekulargewichts auf das erwünschte Niveau. Auch wird mindestens ein Teil des SSP-Vorgangs bevorzugt bei einer Temperatur von etwa 300°C oder mehr und noch bevorzugter etwa 320°C oder mehr durchgeführt.

[0011] Es wird vorgezogen, dass die erfindungsgemäßen LCP-Zusammensetzungen auch 5 bis 1000 ppm eines Alkalimetallkations (als Alkalimetallkation, nicht als gesamte Verbindung, von der das Alkalimetallkation ein Teil ist), insbesondere dann umfasst, wenn das LCP unter Anwendung von SSP (Festphasenpolymerisation) hergestellt wird. Durch die Anwesenheit von Alkalimetallkation wird der Schmelzpunkt des gebildeten LCP oft erhöht und/oder (wenn die SSP beim Polymerisationsvorgang angewendet wird) die Farbe des so gebildeten LCP ist heller. Nicht in diese 5 bis 1000 ppm des Alkalimetallkations eingeschlossen sind Alkalimetallkationen, die Teil von Füllstoffen oder anderen ähnlichen Materialien wie Glas oder Mineralfüllstoffen sind, wenn sie während der SSP vorliegen. Typischerweise wird das Alkalimetallkation der Polymerisation als Monomverbindung zugesetzt. Es kann sich dabei um das Alkalimetallsalz eines Carboxyl enthaltenden Monomers, wie beispielsweise Dinatriumterephthalat oder Kalium-4-hydroxybenzoat, handeln. Eine bevorzugte Methode des Zusetzens des Alkalimetallkations ist als Alkalimetallsalz von 4-Hydroxybenzoesäure, insbesondere Kalium-4-hydroxybenzoat. Wenn eine Hydroxycarbonsäure eines der Monomere ist, so ist ein Alkalimetallsalz dieser Verbindung eine bevorzugte Art und Weise des Zusetzens des Alkalimetallkations. Andere Alkalimetallsalze wie Lithiumacetat können verwendet werden. Während anorganische Salze verwendet werden können, sind sie eventuell nicht so wirksam als organische Salze wie Alkalimetallcarboxylate.

[0012] Bevorzugt ist das Alkalimetallkation ein Lithium-, Natrium- oder Kalium-, noch bevorzugter Kaliumkation. Die Menge des Alkalimetallkations basiert auf der Menge des Alkalimetallkations selbst, nicht der Verbindung, in der es zugesetzt wird. Die Menge des Alkalimetallkations in ppm basiert auf der Gesamtmenge an LCP im Prozess. Mindestens 5 ppm, bevorzugt 10 ppm, des Alkalimetallkations liegen vor. Die Höchstmenge des Alkalimetallkations beträgt etwa 1000 ppm, bevorzugt etwa 100 ppm und am bevorzugtesten etwa 40 ppm. Irgendeine der obigen bevorzugten Höchst- und Mindestmengen an Alkalimetallkation können unter Bildung eines bevorzugten Alkalimetallkationenbereichs kombiniert werden.

[0013] Die erfindungsgemäßen LCP weisen Schmelzpunkte von etwa 400°C oder mehr auf, wodurch sie bei Anwendungen nützlich sind, wo eine gute Wärmefestigkeit gegen relativ hohe Temperaturen erforderlich ist. Die LCP sind als Pressharze und für Folien nützlich und können zu geformten Teilen (einem Teil mit einer oder mehreren regelmäßigen oder geplanten Dimensionen und/oder Gestalten) durch typische Schmelzverformungsverfahren wie Spritzgießen, Extrusion und Warmformen schmelzgeformt werden.

[0014] In den Beispielen werden folgende Abkürzungen benutzt:

AA	– Essigsäureanhydrid
BP	– 4,4'-Biphenol
HBA	– 4-Hydroxybenzoesäure
KHBA	– Kalium-4-hydroxybenzoat
N	– 2,6-Naphthalindicarbonsäure
T	– Terephthalsäure
Tm	– Polymerschmelzpunkt

BEISPIELE 1–4

[0015] Die Monomere und das Essigsäureanhydrid sind in molaren Verhältnissen in Tabelle 1 angegeben und die benutzten Gewichtsmengen sind in Tabelle 2 aufgezeigt. Für die Beispiele 1–3 wurden Monomere in einen Harzkessel von 3 l, der mit einem oberen Glasschliffabschluss und einer Rührvorrichtung ausgestattet war, hineingewogen. Eine Vigreux-Säule wurde mit dem Glasschliffabschluss verbunden und der obere Teil der Säule wurde mit einem Rückflussströmungsteiler und Kühler ausgestattet. Nach Eingeben der Reaktanden wurde der Apparat, wie beschrieben, angeschlossen, eine Stickstoffgasausspülung wurde eingeschaltet und ein auf 160°C erhitztes Flüssigmetallbad wurde in die Position hochgehoben, um etwa 75% des unteren Teils des Kessels zu erhitzen. Zu diesem Zeitpunkt wurde der Rückflussströmungsteiler so eingestellt, dass 100% der kondensierten Dämpfe in den Kessel zurückgeführt wurden. Der Vorgang wurde unter Rühren und 100% Rückfluss 30 min lang durchgeführt. Daraufhin wurde der Strömungsteiler teilweise geöffnet, bis eine schätzungsweise Menge von 75% des kondensierten Materials in den Kessel zurückgeführt und 25% zu einem Produktsammelbehälter entfernt worden waren.

[0016] Als nächstes wurde die Temperatur des Metallbads von 160°C auf 330°C–335°C über eine Zeitspanne von etwa 3 h erhöht. Der Druck wurde während des ganzen Vorgangs bei einer Atmosphäre gehalten. Nachdem die Temperatur 330–335°C erreicht hatte, wurde der Druck bei einer Atmosphäre gehalten, bis der Rührmotor das maximale Drehmoment erreicht hatte. Dann wurde die Stickstoffspülung beendet, die Rührvorrichtung abgeschaltet und der Kessel geöffnet und das Produkt als Feststoff aus dem Kessel entfernt.

[0017] Auf das Isolieren der festen Materialien hin wurde jedes der Materialien in die Bleche eines Umlaufgasofens zur Festphasenpolymerisation bis zum endgültigen hohen Molekulargewicht hineingegeben. Stickstoff wurde als Gas verwendet, um Luft aus dem Ofen auszuschließen. Die Temperatur des Ofens wurde auf folgender Höhe gehalten. Es erfolgte Erhitzen so schnell wie möglich auf 270°C und die Temperatur wurde 1 h lang gehalten. Dann erfolgte ein Erhitzen so schnell wie möglich auf 310°C und die Temperatur wurde 1 h lang gehalten. Schließlich erfolgte ein Erhitzen auf eine Endtemperatur von 340°C und die Temperatur wurde 4 h lang gehalten, gefolgt vom Abkühlen auf die Raumtemperatur.

[0018] Das Polymer aus Beispiel 4 wurde auf ähnliche Weise hergestellt, mit der Ausnahme, dass das Reaktionsgefäß ein Reaktor aus Hasteloy®-Metall eines inneren Fassungsvermögens von etwa 19 l war und eine Säule mit einer Füllung aus Hohlglaszylindern statt der Vigreux-Säule verwendet wurde und die endgültige Reaktortemperatur 320°C betrug.

[0019] Die Zusammensetzungen der Polymere und Reaktanden, die in das Gefäß eingegeben wurden, sind in den Tabellen 1 und 2 jeweils in Molteilen und in Gramm angegeben. Die Schmelzpunkte der Polymere sind in Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 1

Beispiel	BP	T	N	HBA	ppmK ⁺
1	100	90	10	200	25
2	100	97	3	150	25
3	100	90	10	100	25
4	100	95	5	175	25

TABELLE 2

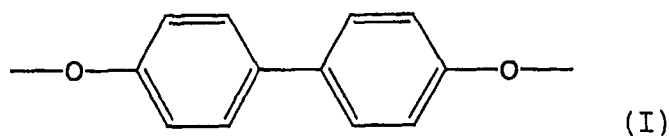
Beispiel	BP, g	T, g	N, g	HBA, g	AA, g	KHBA, gm	TM, °C
1	281,9	226,3	32,7	418,1	636,7	0,10	406
2	317,8	275,1	11,1	353,6	628,2	0,10	437
3	358,6	287,9	41,6	266,0	607,4	0,10	425
4	3196	2710	186,1	4150	6745	1,0	421

[0020] Als ein LCT mit der Zusammensetzung des Beispiels 2 ohne Anwesenheit von Kaliumkation hergestellt wurde, betrug der Schmelzpunkt 424°C und die Farbe des Polymers war dunkler.

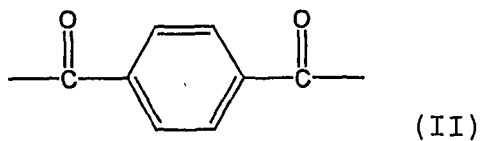
Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend ein flüssig-kristallines Polymer bestehend im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten der Formel:

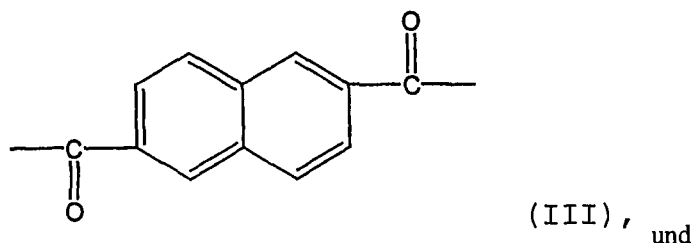
(a)



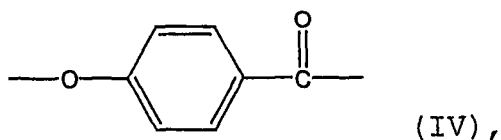
(b)



(c)



(d)



wobei (II) 85–98 Molteile, (III) 2–15 Molteile und (IV) 100 bis 210 Molteile pro 100 Molteile von (I) beträgt, vorausgesetzt, dass das Molverhältnis von (I)/{(II) + (III)} etwa 0,90 bis etwa 1,10 beträgt; wenn (IV) 175 oder mehr Molteile beträgt, (III) 2 bis 10 Molteile beträgt; und ein Schmelzpunkt des flüssig-kristallinen Polymers 400°C oder mehr beträgt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei 3 bis etwa 10 Molteile von (III) vorliegen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei 90 bis 97 Molteile von (II) vorliegen.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei etwa 100 bis etwa 175 Molteile von (IV) vorliegen.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei 3 bis etwa 10 Molteile von (III) vorliegen, 90 bis 97 Molteile von (II) vorliegen und etwa 100 bis etwa 175 Molteile von (IV) vorliegen.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Schmelzpunkt etwa 410°C oder mehr beträgt.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Molverhältnis etwa 0,95 bis etwa 1,05 beträgt.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die zusätzlich 5 bis etwa 1000 ppm eines Alkalimetallions umfasst.
9. Geformter Teil oder Film der Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen