



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 572 T2** 2006.02.09

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 957 132 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 572.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 303 721.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.05.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 77/00** (2006.01)

C08L 77/12 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 5/092 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

12935298 **12.05.1998** **JP**

(73) Patentinhaber:

Toray Industries, Inc., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

(72) Erfinder:

Umetsu, Hideyuki, Nagoya-shi, Aichi, 458-0044,

JP; Sugimura, Masahiro, Mizuho-ku, Aichi

467-0042, JP; Makabe, Yoshiki, Nagoya-shi, Aichi,

458-0821, JP

(54) Bezeichnung: **Polyamidharz-Zusammensetzung**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyamidharzzusammensetzung und Formteile daraus. Die Vorteile der Zusammensetzung sind, dass, während sie sich in Formzylindern befindet, die Fließfähigkeit erhalten bleibt, dass die zum Formen benötigte Menge an Polyesterharz nur geringe Schwankungen aufweist und dass Fehler wie Fadenbildung beim Formen der Zusammensetzung reduziert werden; die Vorteile der Formteile aus der Zusammensetzung liegen in guter Schlagzähigkeit und gutem äußerem Erscheinungsbild.

[0002] Da sie gute mechanische Eigenschaften, gute Abriebfestigkeit, gute elektrische Eigenschaften, gute chemische Beständigkeit und gute Verarbeitbarkeit besitzen, finden Polyamidharze wie typischerweise Nylon 6 und Nylon 66 als technische Kunststoffe in verschiedenen Bereichen weit verbreitete Anwendung; z.B. für Kraftfahrzeuge, elektrische und elektronische Geräte und in anderen Bereichen von Baumaterialien, Kurzwaren, etc.

[0003] Hochqualitätskunststoffe werden in den erwähnten Bereichen für zahlreiche Anwendungen eingesetzt, und die Qualitätsverbesserung der Kunststoffe ist daher höchst erwünscht. Im Bereich von Kraftfahrzeugen wird beispielsweise gewünscht, die Zerstörung der Umwelt durch Abgase so stark wie möglich einzudämmen. Dafür werden Kraftfahrzeugteile in kleineren Teilen und mit dünneren Wänden hergestellt, um so leichtere und kompaktere Autos zu produzieren. Auf einem anderen Gebiet, dem elektrischer und elektronischer Geräte, sind tragbare PCs sehr beliebt, und deren Gehäuse sollen idealerweise leicht sein. Gegenwärtig werden Polyamidharze in Anwendungen dieser Bereiche eingesetzt, und es ist erwünscht, die Wandstärke der Polyamidharzformteile weiter zu reduzieren. Dazu muss die Fließfähigkeit der Polyamidharze verbessert werden.

[0004] Unter diesen Umständen wurde eine große Anzahl an Polymeren mit verschiedenen neuartigen Eigenschaften entwickelt und auf den Markt gebracht. Von diesen sind optisch-anisotrope flüssigkristalline Polymere, deren Parallelausrichtung der Molekülkette charakteristisch ist, von besonderem Interesse, da sie über hohe Fließfähigkeit und gute mechanische Eigenschaften verfügen. Da Polymere dieser Art hohe Festigkeit und Steifheit besitzen, wird die Nachfrage, insbesondere für kleine Formteile aus diesen Polymeren in den Bereichen Elektrotechnik und Elektronik und auch im Bereich Bürogeräte, immer stärker. Mehrere Verfahren zur Vermischung der beiden verschiedenen Harze, d.h. von flüssigkristallinem Harz und Thermoplast, wurden bisher vorgeschlagen, um Harzgemische mit guten Eigenschaften beider Harze zu erlangen, wie z.B. in JP-A-56-115357, JP-A-01-259062, JP-A-03-054222, JP-A-05-086286 und JP-A-09-012875.

[0005] Das bloße Vermischen der beiden Polymere führte jedoch zu keinen nennenswerten Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften des resultierenden Gemischs, da die zwei Polymere nicht gut miteinander verträglich sind. Aufgrund ihrer geringen Verträglichkeit muss eines der beiden Polymere im Gemisch der beiden eine fremde Verunreinigungs-komponente sein, wodurch die Schlagzähigkeit von Formteilen aus dem Gemisch verringert wird. Es wurde außerdem herausgefunden, dass, wenn das Gemisch in einer großen Formmaschine geformt wird, es aufgrund der langen Haltezeit in der Form oft zu Amid-Ester-Wechselwirkungen kommt. Als Folge wird die Fließfähigkeit des Gemischs in der Form eher verringert, was das Gegenteil des angestrebten Ziels, die Fließfähigkeit von Harzgemischen zu erhöhen, darstellt. JP-A-09-012875 offenbart eine Harzzusammensetzung, die ein bestimmtes endblockiertes Polyamid und ein flüssigkristallines Harz umfasst. Dazu wird erklärt, dass Monocarbonsäuren und Säureanhydride als End-Blocker für Polyamide verwendet werden können. Insbesondere besteht die offenbarte Erfindung darin, ein Polyamid und ein flüssigkristallines Harz auf einfache, übliche Art des Vermischens zu verschneiden, wobei das Polyamid während der Polymerisation endblockiert wird, um so die Wechselwirkung mit dem flüssigkristallinen Harz im resultierenden Gemisch zu verzögern. Im offenbarten Verfahren ist die Verträglichkeit der beiden Polymere jedoch nach wie vor gering, und die physikalischen Eigenschaften des resultierenden Gemischs der beiden Polymere verschlechtern sich unweigerlich. Die Erfinder des vorliegenden Erfindungsgegenstands haben ein Verfahren versucht, bei dem eine große Formmaschine zur Herstellung von großen Formteilen verwendet wurde, und in Folge herausgefunden, dass das Harzgemisch, da es sich zwangsläufig im Zylinder befindet, zerfällt und schäumt und sich sogar seine Viskosität erhöht. Die Experimente haben deshalb eher eine Verringerung der Fließfähigkeit des Harzgemischs ergeben. Es wird angenommen, dass das Phänomen der Viskositätserhöhung zur Verringerung der Fließfähigkeit des Harzgemischs auf die zwischen den beiden Harzen im Gemisch erfolgten Amid-Ester-Wechselwirkung zurückzuführen ist.

[0006] Die Erfindung befasst sich mit dem Problem, eine Polyamidharzzusammensetzung bereitzustellen, die bei Temperaturen verarbeitet werden kann, bei denen übliche Polyamidharze verarbeitet werden. Die Zusammensetzung löst auch andere Probleme, wie z.B., dass die Zusammensetzung üblichen Polyamidharzen inwohnende, gute Eigenschaften nicht einbüßt, dass sie immer gut fließfähig bleibt, selbst wenn sie sich in Form-

zylindern zum Formen zu Formteilen mit bestimmter Morphologie befindet, dass die benötigte Menge an Polyesterharz zum Formen der Zusammensetzung nur geringe Schwankungen aufweist, dass Fehler wie Fadenbildung beim Formen der Zusammensetzung reduziert werden und dass die Formteile aus der Zusammensetzung gute Schlagzähigkeit und ein gutes äußeres Erscheinungsbild aufweisen.

[0007] Die Erfindung stellt eine Polyamidharzzusammensetzung bereit, die 100 Gewichtsteile eines Polyamidharzes, 0,01 bis 100 Gewichtsteile eines flüssigkristallinen Harzes und 0,01 bis 5 Gewichtsteile einer Polycarbonsäureanhydrid-Komponente umfasst.

[0008] Bei der Formulierung einer derartigen Zusammensetzung, kann – z.B. vor dem Formen – die Anhydrid-Komponente mit anderen Komponenten des Gemischs reagieren, wodurch zumindest ein Teil der Carbonsäureanhydrid-Komponente in zumindest einer anderen Komponente des Harzes vorliegt. Eine derartige Zusammensetzung liegt im Schutzzumfang der Erfindung. Hinsichtlich der Gewichtsbasis dürfen die Einheiten in den anderen, vom Anhydrid stammenden Komponenten nicht als Teil des Gehalts an anderen Komponenten, sondern als Teil des Anhydrid-Gehalts angesehen werden.

[0009] Somit stellt die Erfindung gemäß eines weiteren Aspekt eine Polyamidharzzusammensetzung bereit, die durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen eines Polyamidharzes und 0,01 bis 100 Gewichtsteilen eines flüssigkristallinen Harzes in geschmolzener Form und 0,01 bis 5 Gewichtsteilen eines Polycarbonsäureanhydrids in geschmolzener oder flüssiger Form erhältlich ist.

[0010] Nachstehend werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung angeführt.

[0011] In einer Zusammensetzung als Ausführungsform der Erfindung sollte die Flüssigkristall-Übergangstemperatur des flüssigkristallinen Harzes vorzugsweise nicht über dem Schmelzpunkt des Polyamidharzes liegen.

[0012] Die Zusammensetzung kann darüber hinaus einen Füllstoff in einer Menge von 0,5 bis 300 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge des Polyamidharzes, des flüssigkristallinen Harzes und des Säureanhydrids, enthalten.

[0013] In der Zusammensetzung liegt die Schmelzviskosität des flüssigkristallinen Harzes vorzugsweise nicht über 50 Pa·s, gemessen bei einer Temperatur von 25°C über dem Schmelzpunkt des Polyamidharzes und einer Scherrate von 1.000 s⁻¹.

[0014] In der Zusammensetzung ist das Säureanhydrid vorzugsweise ein Dicarbonsäureanhydrid und vorzugsweise aromatisch. Noch bevorzugter ist das Säureanhydrid zumindest eines von Bernsteinsäureanhydrid, 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

[0015] Ein kastenförmiger Formteil gemäß der Erfindung weist dünnwandige Abschnitte aus der Polyamidharzzusammensetzung auf, wobei jene dünnwandigen Abschnitte, die eine Dicke von höchstens 1,0 mm aufweisen, zumindest 10% der gesamten Oberfläche des Formteils ausmachen.

[0016] Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden im Folgenden detaillierter beschrieben. Mit "Gewicht" ist hier "Masse" gemeint.

[0017] Das in der Erfindung verwendete Polyamidharz kann ein Nylon sein, das aus Ausgangsmaterialien wie einer Aminosäure, einem Lactam oder aber einem Diamin und einer Dicarbonsäure hergestellt wurde. Typische Beispiele für Ausgangsmaterialien umfassen Aminosäuren, wie z.B. 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, 12-Aminododecansäure und p-Aminomethylbenzolcarbonsäure, Lactame, wie z.B. ε-Aminocaprolactam und ω-Lauro lactam, aliphatische, alicyclische oder aromatische Diamine, wie z.B. Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, Nonamethylendiamin, Undecamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, 2,2,4-/2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 5-Methylnonamethylendiamin, m-Xyloldiamin, p-Xyloldiamin, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)propan, Bis(aminopropyl)piperazin und Aminoethylpiperazin; aliphatische, alicyclische oder aromatische Dicarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2-Chlorterephthalsäure, 2-Methylterephthalsäure, 5-Methylisophthalsäure, 5-Natriumsulfoisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure und Hexahydroisophthalsäure. Von diesen Ausgangsmaterialien abgeleitete Nylon-Homopolymere oder -Copolymere können in der Er-

findung allein oder als Gemische verwendet werden.

[0018] Nylonharze mit guter Hitzebeständigkeit und Festigkeit und einem Schmelzpunkt von nicht unter 200°C werden als Polyamidharze zur Verwendung in der Erfindung besonders bevorzugt. Als typische Beispiele dafür gelten: Polycapramid (Nylon 6), Polyhexamethylenadipamid (Nylon 66), Polytetramethylenadipamid (Nylon 46), Polyhexamethylensebacamid (Nylon 610), Polyhexamethylendodecamid (Nylon 612), Polynonanmethylenerephthalamid (Nylon 9T), Polyhexamethylenadipamid/Polyhexamethylenerephthalamid-Copolymer (Nylon 66/6T), Polyhexamethylenerephthalamid/Polycapramid-Copolymer (Nylon 6T/6), Polyhexamethylenadipamid/Polyhexamethylenisophthalamid-Copolymer (Nylon 66/6I), Polydodecamid/Polyhexamethylenerephthalamid-Copolymer (Nylon 12/6T), Polyhexamethylenadipamid/Polyhexamethylenerephthalamid/Polyhexamethylenisophthalamid-Copolymer (Nylon 66/6T/6I), Polyhexamethylenerephthalamid/Polyhexamethylenisophthalamid-Copolymer (Nylon 6T/6I), Polyhexamethylenerephthalamid/Poly(2-methylpentamethylenerephthalamid)-Copolymer (Nylon 6T/MST), Polyxylylenadipamid (Nylon XD6) sowie Gemische und Copolymere davon.

[0019] Besonders bevorzugt werden Nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 46, Nylon 9T, Nylon 6/66-Copolymer, Nylon 6/12-Copolymer, Nylon 9T, Nylon 6T/6-Copolymer, Nylon 66/6T-Copolymer, Nylon 6T/6I-Copolymer, Nylon 66/6T/6I-Copolymer, Nylon 12/6T-Copolymer und Nylon 6T/MST-Copolymer.

[0020] In der Praxis wird oft bevorzugt, diese Nylonharze als Gemische zu verwenden, je nach gewünschten Eigenschaften wie Formbarkeit, Hitzebeständigkeit und Wasserabsorptionsbeständigkeit der Harze.

[0021] Vorzugsweise ist der Polymerisationsgrad des in der Erfindung verwendeten Polyamidharzes so beschaffen, dass eine relative Viskosität des Harzes, gemessen in Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bei einer Harzkonzentration von 1,5 und bei 25°C, von 1,5 bis 5,0, noch bevorzugter von 2,0 bis einschließlich 4,0, bereitgestellt wird.

[0022] Der Gehalt an endständigem Amino des in der Erfindung verwendeten Polyamidharzes beträgt vorzugsweise höchstens 100×10^{-6} Äqu./g, noch bevorzugter höchstens 70×10^{-6} Äqu./g, noch bevorzugter höchstens 50×10^{-6} Äqu./g.

[0023] Ein Verfahren zur Messung des Gehalts an endständigem Amino des in der Erfindung verwendeten Polyamidharzes lautet wie folgt. Eine 20mg-Probe wird in ein NMR-Probenröhrchen eingewogen, in 0,6 ml eines zugesetzten Lösungsmittels (Hexafluorisopropanol-d'2) gelöst und NMR-Spektrometrie bei einer Frequenz von 599,9 MHz unterzogen.

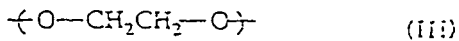
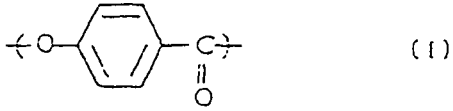
[0024] Das in der Erfindung verwendete flüssigkristalline Harz ist so beschaffen, dass es eine anisotrope Schmelzphase hervorrufen kann. Es umfasst z.B. flüssigkristalline Polyester mit Struktureinheiten, die aus aromatischen Oxycarbonyl-Einheiten, aromatischen Dioxy-Gruppen, aromatischen Dicarbonyl-Einheiten und Etylendioxy-Einheiten ausgewählt sind und eine anisotrope Schmelzphase bilden können; flüssigkristalline Polyesteramide mit Struktureinheiten, die aus den oben erwähnten ausgewählt sind, zusammen mit anderen Struktureinheiten, die aus aromatischen Iminocarbonyl-Einheiten, aromatischen Diimino-Einheiten und aromatischen Iminoxy-Einheiten ausgewählt sind und eine anisotrope Schmelzphase hervorrufen können.

[0025] Die aromatischen Oxycarbonyl-Einheiten umfassen z.B. von p-Hydroxybenzoesäure und 6-Hydroxy-2-naphthoesäure abgeleitete Struktureinheiten; die aromatischen Dioxy-Einheiten umfassen z.B. von 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Hydrochinon, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl, t-Butylhydrochinon, Phenylhydrochinon, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und 4,4'-Dihydroxydiphenylether abgeleitete; die aromatischen Dicarbonyl-Einheiten umfassen z.B. von Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 1,2-Bis(phenoxy)ethan-4,4'-dicarbonsäure, 1,2-Bis(2-chlorphenoxy)ethan-4,4'-dicarbonsäure und 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure abgeleitete; die aromatischen Iminoxy-Einheiten umfassen z.B. von 4-Aminophenol abgeleitete.

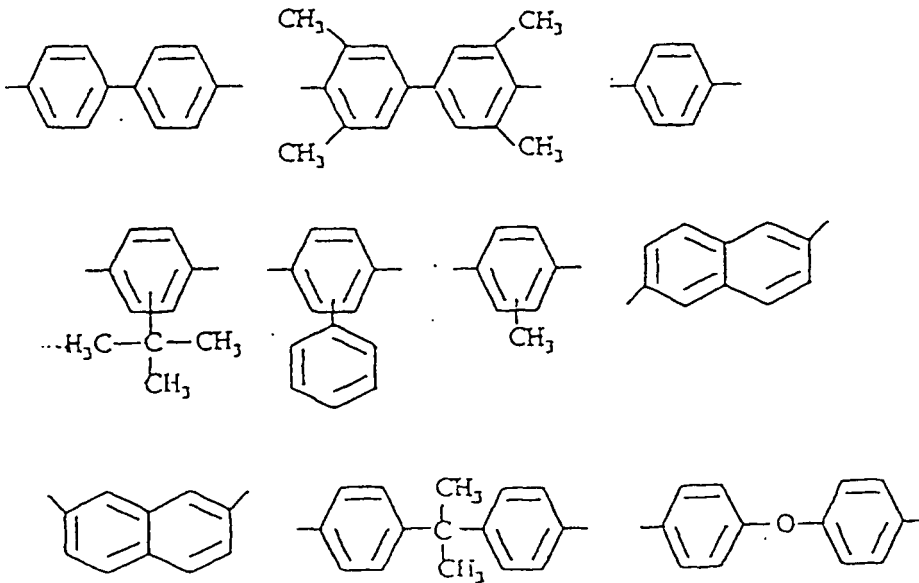
[0026] Spezifische Beispiele für flüssigkristalline Polyester sind flüssigkristalline Polyester mit Struktureinheiten, die von p-Hydroxybenzoesäure, von 6-Hydroxy-2-naphthoesäure und aromatischen Dihydroxyverbindungen und/or aliphatischen Dicarbonsäuren abgeleitet sind; flüssigkristalline Polyester mit Struktureinheiten, die von p-Hydroxybenzoesäure, von 4,4'-Dihydroxybiphenyl sowie Terephthalsäure und Adipinsäure abgeleitet sind; flüssigkristalline Polyester mit Struktureinheiten, die von p-Hydroxybenzoesäure, von aromatischen Dihydroxyverbindungen wie 4,4'-Dihydroxybiphenyl und Hydrochinon und von Terephthalsäure und/oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure abgeleitet sind; flüssigkristalline Polyester mit Struktureinheiten, die von p-Hydroxybenzo-

esäure, von Ethylenglykol und von Terephthalsäure und Isophthalsäure abgeleitet sind; flüssigkristalline Polyester mit Struktureinheiten, die von p-Hydroxybenzoesäure, von Ethylenglykol, 4,4'-Dihydroxybiphenyl und von Terephthalsäure und/oder Sebacinsäure abgeleitet sind; flüssigkristalline Polyester mit Struktureinheiten, die von p-Hydroxybenzoesäure, von Ethylenglykol, von aromatischen Dihydroxyverbindungen, von aromatischen Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure abgeleitet sind.

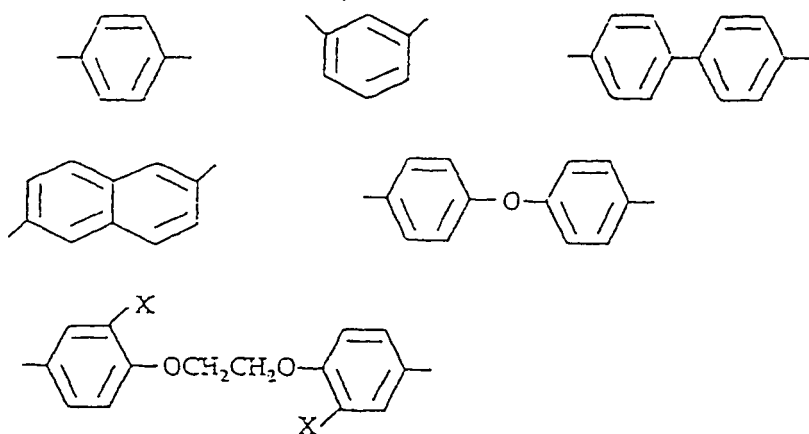
[0027] Bevorzugte Beispiele für flüssigkristalline Polyester, die eine anisotrope Schmelzphase bilden können, sind flüssigkristalline Polyester mit einer der folgenden Struktureinheiten (I), (II), (III), (IV) und flüssigkristalline Polyester mit einer der folgenden Struktureinheiten (I), (III) und (IV), die anisotrope Schmelzphasen bilden können,



worin R1 eine oder mehrere der folgenden Gruppen darstellt:



R2 eine oder mehrere der folgenden Gruppen darstellt:

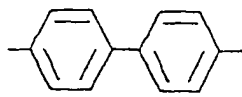


X ein Wasserstoffatom oder ein Chloratom darstellt.

[0028] Struktureinheit (I) leitet sich von p-Hydroxybenzoesäure ab; Struktureinheit (II) leitet sich von zumindest einer aromatischen Dihydroxyverbindung ab, die aus 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl, Hydrochinon, t-Butylhydrochinon, Phenylhydrochinon, Methylhydrochinon, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und 4,4'-Dihydroxydiphenylether ausgewählt ist; Struktureinheit (III) rührt von Ethylenglykol her; und Struktureinheit (IV) rührt von zumindest einer aromatischen Dicarbonsäure her, die aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,2-Bis(2-chlorphenoxy)ethan-4,4'-dicarbonsäure und 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure ausgewählt ist.

[0029] Von den oben erwähnten Struktureinheiten wird jene, worin R1 wie folgt ist, besonders bevorzugt:

[4]



[0030] Ebenfalls bevorzugt wird jene, worin R2 wie folgt ist:

[5]



[0031] Bevorzugte flüssigkristalline Polyester zur Verwendung in der Erfindung sind Copolymere, welche die Struktureinheiten (I), (III) und (IV) umfassen, worin das Copolymerisationsverhältnis dieser Einheiten (I), (II), (III) und (IV) frei definiert werden kann. Um gute Ergebnisse der Erfindung zu erzielen, muss das Copolymerisationsverhältnis jedoch vorzugsweise wie folgt sein:

In Copolymeren, welche die Struktureinheiten (I), (III) und (IV) umfassen, machen die Struktureinheiten (I) vorzugsweise 30 bis 80 Mol-%, noch bevorzugter 45 bis 75 Mol-%, aller Struktureinheiten (I), (III) und (IV) aus.

[0032] In Copolymeren, welche die Struktureinheiten (I), (II), (III) und (IV) umfassen, beträgt die Gesamtmenge der Struktureinheiten (I) und (II) vorzugsweise 30 bis 95 Mol-%, noch bevorzugter 40 bis 85 Mol-%, aller Struktureinheiten (I), (II) und (III). Die Struktureinheiten (III) machen vorzugsweise 5 bis 70 Mol-%, noch bevorzugter 15 bis 60 Mol-%, aller Struktureinheiten (I), (II) und (III) aus. Das Molverhältnis zwischen den Struktureinheiten (I) und (II), d.h. (I)/(II), beträgt vorzugsweise 75/25 bis 95/5, noch bevorzugter 78/22 bis 93/7. Vorzugsweise liegen die Struktureinheiten (IV) im Wesentlichen äquimolar zur Gesamtmenge der Struktureinheiten (II) und (III) vor.

[0033] Flüssigkristalline Polyesteramide können ebenfalls in der Erfindung verwendet werden. Vorzugsweise umfassen diese zusätzlich zu den oben erwähnten Struktureinheiten (I) bis (IV) p-Iminophenoxy-Einheiten, die von p-Aminophenol abgeleitet sind und eine anisotrope Schmelzphase bilden können.

[0034] Die in der Erfindung vorzugsweise verwendeten flüssigkristallinen Polyester und Polyesteramide können zusätzlich zu den oben erwähnten Struktureinheiten (I) bis (IV) beliebige andere Struktureinheiten von Co-

monomeren wie etwa aromatischen Dicarbonsäuren, wie z.B. 3,3'-Diphenyldicarbonsäure und 2,2'-Diphenyldicarbonsäure, aliphatischen Dicarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure, alicyclischen Dicarbonsäuren, wie z.B. Hexahydroterephthalsäure, aromatischen Diolen, wie z.B. Chlorhydrochinon, 3,4'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxybenzophenon und 3,4'-Dihydroxybiphenyl, aliphatischen und alicyclischen Diolen, wie z.B. Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Cyclohexandiol und 1,4-Cyclohexandimethanol, aromatischen Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. m-Hydroxybenzoesäure und 2,6-Dihydroxynaphthoesäure, sowie etwa p-Aminophenol und p-Aminobenzoessäure umfassen, sofern die zusätzlichen Comonomer-Einheiten die flüssigkristallinen Eigenschaften der Copolymere nicht beeinträchtigen.

[0035] Die oben erwähnten, in der Erfindung verwendeten flüssigkristallinen Harze können nach jedem bekannten Polykondensationsverfahren zur Herstellung herkömmlicher Polyester hergestellt werden.

[0036] Zur Herstellung der oben erwähnten flüssigkristallinen Polyester werden z.B. folgende Verfahren bevorzugt.

(1) Ein Polyester wird aus Komponenten mit Ausnahme von p-Hydroxybenzoesäure, hergestellt, dann erhitzt und zusammen mit p-Acetoxybenzoesäure in trockenem Stickstoffstrom geschmolzen, um copolymerisierte Polyester-Fragmente durch saure Hydrolyse zu bilden, und danach wird die Viskosität des resultierenden Copolyesters unter reduziertem Druck erhöht.

(2) p-Acetoxybenzoesäure, eine diacylierte aromatische Dihydroxyverbindung, wie z.B. 4,4'-Diacetoxybiphenyl oder Diacetoxybenzol, und eine aromatische Dicarbonsäure, wie z.B. 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure oder Isophthalsäure, werden Polykondensation unter Deacetylierung unterzogen.

(3) p-Hydroxybenzoesäure, eine aromatische Dihydroxyverbindung, wie z.B. 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder Hydrochinon, eine aromatische Dicarbonsäure, wie z.B. 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure oder Isophthalsäure, und Acetanhydrid werden an den phenolischen Hydroxylgruppen einer Acylierung, gefolgt von Polykondensation unter Deacetylierung unterzogen.

(4) Phenyl-p-hydroxybenzoat, eine aromatische Dihydroxyverbindung, wie z.B. 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder Hydrochinon, und ein Diphenylester einer aromatischen Dicarbonsäure, wie z.B. 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure oder Isophthalsäure, werden einer Polykondensation unter Phenolabspaltung unterzogen.

(5) p-Hydroxybenzoesäure und eine aromatische Dicarbonsäure, wie z.B. 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure oder Isophthalsäure, werden zur Herstellung eines Diphenylesters mit einer vorbestimmten Menge Diphenylcarbonat umgesetzt und dann in einer Polykondensation unter Phenolabspaltung mit einer aromatischen Dihydroxyverbindung, wie z.B. 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder Hydrochinon, umgesetzt.

(6) Die Verfahren (2) und (3) werden in Gegenwart eines Polymers oder Oligomers eines Polyesters, wie z.B. Polyethylterephthalat, oder in Gegenwart eines Bis(β -hydroxyethyl)esters einer aromatischen Dicarbonsäure, wie z.B. Bis(β -hydroxyethyl)-terephthalat, durchgeführt.

[0037] Die Polykondensation zur Herstellung der flüssigkristallinen Harze kann in Abwesenheit eines Katalysators ausgeführt werden, wofür jedoch eine Metallverbindung wie Zinn(II)-acetat, Tetrabutyltitanat, Kaliumacetat, Natriumacetat oder Antimontrioxid, oder sogar metallisches Magnesium verwendet werden kann.

[0038] Die logarithmische Viskosität des in der Erfindung verwendeten flüssigkristallinen Harzes kann in Pentafluorphenol gemessen werden und beträgt, darin gemessen, vorzugsweise nicht weniger als 0,03 g/dl bei einer Konzentration von 0,1 g/dl und 60°C; noch bevorzugter beträgt sie 0,05 bis 10,0 dl/g.

[0039] Die Flüssigkristall-Übergangstemperatur des in der Erfindung verwendeten flüssigkristallinen Harzes liegt vorzugsweise nicht höher als der Schmelzpunkt des damit zu kombinierenden Polyamidharzes, noch bevorzugter nicht höher als 10°C unter dem Schmelzpunkt des Polyamidharzes, noch bevorzugter nicht höher als 20°C unter dem Schmelzpunkt des Polyamidharzes, da das flüssigkristalline Harz, dessen Flüssigkristall-Übergangstemperatur niedriger als der Schmelzpunkt des damit zu kombinierenden Polyamidharzes liegt, einheitlich im Polyamidharz dispergiert werden kann und somit erfindungsgemäß bessere Ergebnisse erzielt.

[0040] Zur Messung der Flüssigkristall-Übergangstemperatur des flüssigkristallinen Harzes wird ein dünnes Teststück des Harzes hergestellt, auf einer Probenhaltevorrückung eines Polarisationsmikroskops montiert und darauf allmählich erhitzt, wobei die Temperatur, bei der das Teststück unter Scherbeanspruchung milchiges Licht ausstrahlt, gemessen wird. Die Flüssigkristall-Übergangstemperatur der besonders bevorzugten flüssigkristallinen Harze zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung liegt um etwa 20°C unter ihrem Schmelzpunkt.

[0041] Um gemäß vorliegender Erfindung bessere Ergebnisse zu erzielen, beträgt die Schmelzviskosität des flüssigkristallinen Harzes, gemessen bei der Temperatur des Schmelzpunkts des damit zu kombinierenden Polyamidharzes, vorzugsweise nicht mehr als 50 Pa·s, noch bevorzugter 0,1 bis 30 Pa·s, insbesondere 0,5 bis 25 Pa·s. Die Schmelzviskosität wird mittels eines vertikalen Durchflusstesters gemessen, bei dem die Probe durch ein Strahlrohr mit einem Durchmesser von 0,5 mmφ und einer Länge von 10 mm bei einer Scherrate von 1.000 (1/s) ausströmt.

[0042] In der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung beträgt die dem Polyamid zugesetzte Menge an flüssigkristallinem Harz 0,01 bis 100, vorzugsweise jedoch 0,05 bis 80, noch bevorzugter 0,1 bis 100, Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polyamidharzes. Innerhalb des definierten Bereichs beeinträchtigt das zugesetzte flüssigkristalline Harz die charakteristischen Eigenschaften des Polyamidharzes nicht, und die resultierende Harzzusammensetzung kann mehrere zusätzliche Vorteile aufweisen. Zum Beispiel besitzt die Zusammensetzung gute Fließfähigkeit, die zum Formen der Zusammensetzung benötigte Menge an Polyesterharz weist nur geringe Schwankungen auf, Fehler wie Fadenbildung beim Formen der Zusammensetzung werden reduziert, und die Formteile der Zusammensetzung besitzen gute Schlagzähigkeit und ein gutes äußeres Erscheinungsbild.

[0043] Das Säureanhydrid in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung umfasst beispielsweise Benzoesäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Octansäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Acetanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Decansäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, 1,8-Naphthalinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

[0044] Die dem Polyamidharz zuzusetzende Menge an Säureanhydrid beträgt 0,01 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gewichtsteile, noch bevorzugter 0,1 bis 2 Gewichtsteile. Bei zu geringer Säureanhydridmenge weist die Harzzusammensetzung die oben angeführten Vorteile nicht auf. Die Zusammensetzung besitzt z.B. keine gute Fließfähigkeit. Bei zu großer Menge bildet die Zusammensetzung jedoch beim Compoundieren viel Gas, das reibungslose Einfüllen der Zusammensetzung in die Formen gestaltet sich oft schwierig, und außerdem werden die Formteile gelb und weisen viele Hohlräume auf. Darüber hinaus weisen die Formteile mangelhaftes Äußeres und schlechtere mechanische Eigenschaften auf.

[0045] Zumindest ein Teil des in der Polyamidharzzusammensetzung vorhandenen Säureanhydrids braucht nicht in der endgültigen Zusammensetzung als Anhydrid selbst gegenwärtig sein. Es kann z.B. während der Formulierung einer Polyamidharzzusammensetzung mit Wasser oder dem Polyamid- oder flüssigkristallinen Harz oder sogar mit Monomeren oder Oligomeren davon in der Zusammensetzung in Form des Anhydrids selbst oder in beliebiger anderer umgesetzter Form davon vorliegen.

[0046] Um das Polyamidharz, das flüssigkristalline Harz und das Säureanhydrid zu vermischen und die Zusammensetzung der Erfindung herzustellen, werden diese im Allgemeinen in geschmolzener Form verknetet. Zum Schmelzkneten kann jedes bekannte Verfahren angewandt werden. Zum Beispiel können die konstituierenden Komponenten in geschmolzener Form in einem Temperaturbereich von 180 bis 380°C beispielsweise mit Banbury-Mischern, Gummi-Walzen, Knetern, Ein- oder Doppelschneckenextrudern geknetet werden, um die Harzzusammensetzung der Erfindung zu erhalten. Vorzugsweise werden sie jedoch mit Extrudern vermischt. Die Mischabfolge dafür ist nicht speziell definiert. Vorzugsweise werden das Polyamidharz und das Säureanhydrid miteinander verknetet. Es werden das Polyamidharz und das Säureanhydrid z.B. zuerst vermischt, und dieser Mischung wird das flüssigkristalline Harz zugesetzt. Bei Verwendung eines Zweistufenextruders mit seitlichem Feeder werden die zwei Erstgenannten darin vermischt, und dem resultierenden Gemisch wird über den seitlichen Feeder das flüssigkristalline Harz zugesetzt. Es wird auch bevorzugt, das Polyamidharz, das flüssigkristalline Harz und das Säureanhydrid alle gleichzeitig zu vermischen.

[0047] Der Polyamidharzzusammensetzung der Erfindung kann ein Füller zugesetzt werden, um die Eigenschaften der Zusammensetzung noch zusätzlich zu verbessern, z.B. um die mechanische Festigkeit der Zusammensetzung zu erhöhen. Der Füller ist nicht näher definiert, und erfindungsgemäß können beliebige faserförmige, tafelförmige, pulverförmige oder körnige Füller verwendet werden. Die in der Erfindung insbesondere verwendeten Füller umfassen faserförmige oder Whisker-ähnliche Füller, wie z.B. Glasfasern, PAN-Kohlefasern, oder Pech, Metallfasern, wie z.B. Edelfahlfasern, Aluminiumfasern oder Messingfasern, organische Fasern, wie z.B. aromatische Polyamidfasern, sowie Calciumsulfatfasern, Keramikfasern, Asbestfasern, Zirconiumdioxidfasern, Aluminiumoxidfasern, Siliciumdioxidfasern, Titanoxidfasern, Siliciumcarbidfasern, Steinwolle, Kaliumtitanatwhisker, Bariumtitanatwhisker, Aluminiumboratwhisker und Siliciumnitridwhisker und auch andere pulverförmige, körnige oder tafelförmige Füller aus z.B. Mika, Talk, Kaolin, Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Glasperlen, Glasschuppen, Glas-Mikrohohlperlen, Ton, Molybdändisulfid, Wollastonit, Titanoxid, Zinkoxid, Cal-

ciumphosphat oder Graphit. Von diesen Füllern werden Glasfasern und Kohlefasern bevorzugt. Besonders bevorzugt sind PAN-Kohlefasern, um die Zusammensetzung elektrisch leitend zu machen. Die in der Erfindung verwendete Art der Glasfasern ist nicht spezifisch definiert, und im Allgemeinen können alle Harze verstärkenden Glasfasern eingesetzt werden. Sie können beispielsweise aus langfaserigen und kurzfaserigen Typen, gehackten und geschnittenen Glasfasern ausgewählt sein. Zwei oder mehrere dieser Füller können in Kombination verwendet werden. Die in der Erfindung verwendeten Füller können mit beliebigen bekannten Haftvermittlern (z.B. Silanhaftvermittler oder Titanhaftvermittler) oder mit beliebigen anderen Oberflächenbehandlungsmitteln oberflächenbehandelt werden.

[0048] Glasfasern zur Verwendung in der Erfindung können mit einem Thermoplast, wie z.B. Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, oder mit einem Duroplast, wie z.B. Epoxidharz, beschichtet oder damit gebündelt sein.

[0049] Im Allgemeinen beträgt die Füllermenge in der Zusammensetzung vorzugsweise höchstens 300 Gewichtsteile, noch bevorzugter jedoch 10 bis 250 Gewichtsteile, insbesondere 20 bis 150 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge des Polyamidharzes, des flüssigkristallinen Harzes und des Säureanhydrids.

[0050] Vorzugsweise wird der Polyamidharzzusammensetzung der Erfindung eine Kupferverbindung zugesetzt, um so die Langzeit-Hitzestabilität der Zusammensetzung zu verbessern. Typische Beispiele der Kupferverbindung umfassen Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(I)-bromid, Kupfer(II)-bromid, Kupfer(I)-iodid, Kupfer(II)-iodid, Kupfer(II)-sulfat, Kupfer(II)-nitrat, Kupfer(II)-orthophosphat(V), Kupfer(I)-acetat, Kupfer(II)-acetat, Kupfer(II)-salicylat, Kupfer(II)-stearat, Kupfer(II)-benzoat und Komplexe eines anorganischen Kupferhalogenids, wie z.B. eines der oben erwähnten, mit beispielsweise Xylylendiamin, 2-Mercaptobenzimidazol oder Benzimidazol. Davon werden einwertige Kupferverbindungen, insbesondere einwertige Kupferhalogenide, bevorzugt. Bevorzugte Beispiele für die Verbindungen sind Kupfer(I)-acetat und Kupfer(I)-iodid, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 2 Gewichtsteilen, noch bevorzugter 0,015 bis 1 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polyamidharzes. Bei einer zu großen Menge setzt sich freies metallisches Kupfer in der Schmelze der geformten Zusammensetzung ab, was zu einer unerwünschten Verfärbung der Formteile führt, was deren Marktwert senkt. Gemäß der Erfindung kann der Zusammensetzung in Kombination mit der Kupferverbindung ein Alkalimetallhalogenid zugesetzt werden. Beispiele für Alkalimetallhalogenide sind Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumiodid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumiodid, Natriumbromid und Natriumiodid. Besonders bevorzugt sind Kaliumiodid und Natriumiodid.

[0051] Um die mechanische Festigkeit und die Steifigkeit der Formteile aus der Zusammensetzung wirksam zu verbessern, wird der Harzzusammensetzung der Erfindung vorzugsweise ein Alkoxysilan mit zumindest einer funktionellen Gruppe, ausgewählt aus Epoxy-, Amino-, Isocyanato-, Hydroxyl-, Mercapto- und Ureidogruppen, zugesetzt. Spezifische Beispiele für das Alkoxysilan umfassen Epoxid enthaltende Alkoxysilane, wie z.B. γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltriethoxysilan und β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan; Mercapto enthaltende Alkoxysilane, wie z.B. γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan und γ -Mercaptopropyltriethoxysilan; Ureido enthaltende Alkoxysilane, wie z.B. γ -Ureidopropyltriethoxysilan und γ -Ureidopropyltrimethoxysilan und γ -(2-Ureidoethyl)aminopropyltrimethoxysilan; Isocyanat enthaltende Alkoxysilane, wie z.B. γ -Isocyanatopropyltriethoxysilan und γ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan, γ -Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan, γ -Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan, γ -Isocyanatopropylethyldimethoxysilan, γ -Isocyanatopropylethyldiethoxysilan und γ -Isocyanatopropyltrichlorsilan; Amino enthaltende Alkoxysilane, wie z.B. γ -(2-Aminoethyl)aminopropylmethyldimethoxysilan, γ -(2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan und γ -Aminopropyltrimethoxysilan; Hydroxyl enthaltende Alkoxysilane, wie z.B. γ -Hydroxypropyltrimethoxysilan und γ -Hydroxypropyltriethoxysilan.

[0052] Die Harzzusammensetzung der Erfindung kann beliebige übliche Additive enthalten, beispielsweise Antioxidantien und Hitzestabilisatoren (z.B. sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, Phosphite und substituierte Derivate davon; Ultraviolettabsorber (z.B. Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone); Farbinhibitoren, wie z.B. Phosphite, Hypophosphite; Schmiermittel und Formtrennmittel (z.B. Montansäure und deren Salze, Ester und Halbester, Steraylalkohol, Stearamid, Polyethylenwachs); Farbstoffe (z.B. Nigrosin) und Pigmente (z.B. Cadmiumsulfid, Phthalocyanin) enthaltende Färbemittel; Leitfähigkeitsmittel und Färbemittel, wie z.B. Ruß; Nukleierungsmittel; Weichmacher; Flammenschutzmittel (z.B. roter Phosphor, Magnesiumhydroxid, Melamin, Cyanursäure und Salze davon, Poly(bromstyrol), bromiertes Polystyrol, Polyphenyletherbromide, bromierte Epoxidverbindungen, Polycarbonatbromide; Flammenschutzmittel-Verstärker (z.B. Antimonverbindungen, Fluorharze, Phenolharze; und Antistatikmittel.

[0053] Diese Additive können der Zusammensetzung vorbestimmte Eigenschaften verleihen.

[0054] Um sie der Harzzusammensetzung zuzusetzen, werden die oben erwähnten Füller und Additive vorzugsweise mit den konstituierenden Komponenten der Zusammensetzung als Schmelze verknetet. Zum Schmelzkneten kann jedes bekannte Verfahren angewandt werden. Beispielsweise werden sie unter Zuhilfenahme von Banbury-Mischern, Gummiwalzen, Knetern, Ein- oder Doppelschneckenextrudern mit den konstituierenden Komponenten in Schmelze bei einer Temperatur im Bereich zwischen 180 und 380°C verknetet. Diese Additive können der Harzzusammensetzung während der Herstellung der Zusammensetzung jederzeit zugesetzt werden, indem die konstituierenden Komponenten des Polyamidharzes, das Säureanhydrid und das flüssigkristalline Harz gemäß der oben angeführten bevorzugten Verfahren, vermischt werden. Insbesondere werden das Polyamidharz und das Säureanhydrid zuerst als Schmelze vermischt und diesen das flüssigkristalline Harz und der Füller zugesetzt; oder die Komponenten werden alle gleichzeitig vermischt; oder das Polyamidharz, das Säureanhydrid und das flüssigkristalline Harz werden zuerst vermischt und diesen dann die Füller oder andere Additive zugesetzt; oder das Polyamidharz, das Säureanhydrid und das flüssigkristalline Harz werden zuerst vermischt, um eine Harzzusammensetzung (A) herzustellen, und die resultierende Harzzusammensetzung (A) wird mit einem Füller vermischt, um eine hochkonzentrierte Zusammensetzung ("Master") (B) herzustellen. Ein beliebiges dieser Verfahren kann erfindungsgemäß angewandt werden.

[0055] Um Formteile aus der Harzzusammensetzung der Erfindung herzustellen, kann jedes übliche Formverfahren angewandt werden, z.B. Spritzgußverfahren, Strangpressen, Blasformen, Formpressen oder Spritzformpressen, bei denen z.B. dreidimensionale Formteile, Platten, Behälter oder Rohre geformt werden. Da die Zusammensetzung gute Fließfähigkeit besitzt, wird sie besonders bevorzugt zu Formteilen mit dünnwandigen Abschnitten geformt (z.B. tafelförmige Formteile oder kastenförmige Formteile, jedoch bevorzugt kastenförmige Formteile), insbesondere zu solchen mit dünnwandigen Abschnitten mit einer Dicke von nicht mehr als 1,0 mm. Insbesondere wird die Zusammensetzung besonders wirksam zu Formteilen mit dünnwandigen Abschnitten geformt, deren dünnwandige Abschnitte mit einer Maximaldicke von 1,0 mm zumindest 10% der Gesamtoberfläche des Formteils ausmachen; noch bevorzugter machen die dünnwandigen Abschnitte mit einer Maximaldicke von 1,0 mm zumindest 15% davon aus; insbesondere machen dünnwandige Abschnitte mit einer Maximaldicke von 0,8 mm zumindest 15% davon aus. Um die Zusammensetzung zu diesen Formteilen zu formen, wird vorzugsweise ein Spritzguss- oder Spritzformpressverfahren angewandt.

[0056] Wie oben bereits angeführt verfügt die Polyamidharzzusammensetzung der Erfindung über eine Reihe neuartiger Vorteile. Im Speziellen verliert die Zusammensetzung im Gegensatz zu üblichen Polyamidharzen ihre guten Eigenschaften nicht und bleibt während des gesamten Formprozesses fließfähig. Die Herstellbarkeit von Formteilen aus der Zusammensetzung ist gut, da die zum Formen benötigte Menge an Polyesterharz nur geringe Schwankungen aufweist und Fehler wie Fadenbildung beim Formen der Zusammensetzung reduziert werden. Außerdem verfügen die Formteile aus der Zusammensetzung über gute Schlagzähigkeit und ein gutes äußeres Erscheinungsbild. Aufgrund dieser Eigenschaften kann die Harzzusammensetzung zu verschiedenen Formteilen geformt werden. Beispielsweise sind die Formteile als Teile für elektrische und elektronische Geräte geeignet, typischerweise etwa für verschiedene Zahnradgetriebe, verschiedene Gehäuse, Sensoren, LEP-Lampen, Gerätestecker, Buchsen, Widerstände, Relaisgehäuse, Schalter, Spulen, Kondensatoren, verschiedene Kondensatorgehäuse, optische Pick-ups, Oszillatoren, Platten für verschiedene Klemmen, Transformatoren, Stecker, steckbare Leiterplatten, Tuner, Lautsprecher, Mikrofone, Kopfhörer, kleine Motoren, Magnetkopfhauptbestandteile, Leistungsbausteine, Gehäuse, Halbleiter, LCD-Anzeigeteile, FDD-Laufwerke, FDD-Rahmen, HDD-Teile, Motorbürstenhalter, Parabolantennen und Computerteile; Teile für elektrische Geräte zur Verwendung in Haushalt und Büro, wie typischerweise als Teile von Videogeräten, Fernsehgeräten, Bügeleisen, Haartrocknern, Reiskochern, Mikrowellenherden, akustischen Geräten, Musikgeräten, einschließlich Tonbandgeräten, Laser- und Kompaktdiscs; Beleuchtungsgeräten, Kühlschränken, Klimaanlage, Schreibmaschinen und Textverarbeitungsgeräten; Bürogeräten und Computern, Telefonen, Faxgeräten, Kopiermaschinen und Waschgeräten; Maschinen, wie typischerweise als deverse Lager, wie z.B. selbstschmierende Lager, Hinterlager und Unterwasserlager; für Motorteile, Feuerzeuge und Schreibmaschinen; Teile von optischen Instrumenten und Präzisionsgeräten, wie typischerweise Teile von Mikroskopen, Ferngläsern, Kameras und Armbanduhren; Kraftfahrzeug- und Fahrzeugteile, typischerweise Drehstromgenerator клемmen, Drehstromgeneratorsteckbuchsen, Regler für integrierte Schaltungen, verschiedene Ventile wie Abgasventile, für verschiedene Treibstoff-Einlassöffnungs- und Emissionssysteme, Lufteinlassdüsen-Schnorchel, Ansaugkrümmer, Brennstoffpumpen, Motorkühlwasserverbindungen, Vergasergehäuse, Vergaserdistanzstücke, Abgassensoren, Kühlwassersensoren, Öltemperatursensoren, Bremsbackenabnutzungssensoren, Gashebelpositionsgeber, Kurbelwellenpositionsgeber, Luftstrommesser, Thermostathauptbestandteile für Klimaanlage, Luftstromkontrollventile für Heizgeräte, Bürstenhalter für Radiatormotoren, Wasserpumpenflügelräder, Turbinenschaukel, Wischermotorenteile, Verteiler, Anlassschalter, Anlassrelais, Kabelbäume für Triebwerke, Windschutzscheibenwaschanlagendüsen, Klimaanlage-Schalttafel, Spulen für kraftstoffbezogene elektromagnetische Ventile, Sicherungsklemmen, Hornanschlüsse, Isolierplatten für elektrische Teile, Schrittmotorrotoren,

Lampenfassungen, Lampenreflektoren, Lampengehäuse, Bremskolben, zylindrische Spulen, Motorölfilter, Schaltgetriebegehäuse, Zündspulen- und Zündgehäuseteile. Insbesondere eignet sich die Harzzusammensetzung der Erfindung für kastenförmige Formteile, speziell für solche, die leicht sein müssen, wie z.B. für CD- und DVD-Laden, Gehäuse für Mobiltelefone, Schnurlostelefone, PC-Gehäuse sowie Gehäuse für verschiedene andere Geräte und Instrumente. Im Speziellen ist die Zusammensetzung besonders für kastenförmige Formteile mit dünnwandigen Abschnitten geeignet, in denen maximal 1,0 mm dicke dünnwandige Abschnitte zumindest 10% der gesamten Oberfläche des Formteils ausmachen. Am besten eignet sich die Zusammensetzung für PC-Gehäuse.

[0057] Nachstehend wird die Erfindung noch detaillierter anhand der folgenden Beispiele beschrieben.

Bezugsbeispiele:

A-1:

[0058] ϵ -Caprolactam wurde auf übliche Weise polymerisiert, um Pellets aus Nylon 6 herzustellen. Die gemessene relative Viskosität des Polyamids betrug 2,70, dessen Schmelzpunkt betrug 222°C, und dessen Gehalt an endständigem Amino betrug $4,0 \times 10^{-6}$ g/Äqu.

A-2:

[0059] Ein äquimolares Salz von Hexamethyldiamin und Adipinsäure wurde auf übliche Weise polymerisiert, um Pellets aus Nylon 66 herzustellen. Die gemessene relative Viskosität des Polyamids betrug 2,75, dessen Schmelzpunkt betrug 262°C, und dessen Gehalt an endständigem Amino betrug $4,9 \times 10^{-6}$ g/Äqu.

A-3:

[0060] Eine wässrige Lösung eines Gemischs aus Hexamethyldiammoniumterephthalat (6T-Salz) und Aminododekansäure (Feststoffkonzentration: 60 Gew.-%), das auf eine Menge an Hexamethylterephthalamid-Einheiten von 50 Mol-% und eine Menge von Dodecamid-Einheiten von 50 Mol-% eingestellt worden war, wurde zur Polymerisation in einen Druckreaktor gefüllt, unter Rühren erhitzt und unter einem Wasserdampfdruck von 19 kg/cm² 1,5 Stunden lang umgesetzt, anschließend etwa 2 Stunden lang entgast und etwa 30 Minuten lang unter Stickstoffatmosphäre bei Normaldruck erneut umgesetzt. Das so erhaltene Polyamidharz wies eine relative Viskosität von 2,55, einen Schmelzpunkt von 283 °C und einen Gehalt an endständigem Amino von $4,5 \times 10^{-6}$ g/Äqu. auf.

A-4:

[0061] Wie in Bezugsbeispiel 1 wurde ϵ -Caprolactam auf übliche Weise polymerisiert, jedoch wurden 100 Gewichtsteilen des Monomers, ϵ -Caprolactam, 0,1 Gewichtsteile eines endständigen Blockiermittels, Benzoesäure, zugesetzt. Man erhielt Nylon 6-Kugeln. Die gemessene relative Viskosität des Polyamids betrug 2,70, dessen Schmelzpunkt betrug 222°C, und dessen Gehalt an endständigem Amino betrug $2,1 \times 10^{-6}$ g/Äqu.

B-1:

[0062] 528 Gewichtsteile p-Hydroxybenzoesäure, 126 Gewichtsteile 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 112 Gewichtsteile Terephthalsäure, 864 Gewichtsteile Polyethylterephthalat mit einer Grenzviskosität von etwa 0,6 dl/g und 586 Gewichtsteile Acetanhydrid wurden in einen Reaktor gefüllt, der mit einem Rührer und einer Destillationsbrücke ausgestattet war, und darin polymerisiert. Als Ergebnis wurde ein flüssigkristallines Harz erhalten, das 42,5 Mol-% aromatische Oxycarbonyl-Einheiten, 7,5 Mol-% aromatische Dioxy-Einheiten, 50 Mol-% Ethylendioxy-Einheiten und 57,5 Mol-% aromatische Dicarbonsäure sowie eine Flüssigkristall-Übergangstemperatur von 184°C aufwies. Die Schmelzviskosität des Harzes, gemessen durch eine kleine Öffnung von 0,5 ϕ \times 10 mm bei verschiedenen Temperaturen und einer Scherrate von 1.000 s⁻¹, betrug bei 287°C 30 Pa·s und bei 308°C 1 Pa·s.

B-2:

[0063] 777 Gewichtsteile p-Hydroxybenzoesäure, 126 Gewichtsteile 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 112 Gewichtsteile Terephthalsäure, 519 Gewichtsteile Polyethylterephthalat mit einer Grenzviskosität von etwa 0,6 dl/g und 816 Gewichtsteile Acetanhydrid wurden in einen Reaktor gefüllt, der mit einem Rührer und einer Destilla-

tionsbrücke ausgestattet war, und darin polymerisiert. Als Ergebnis wurde ein flüssigkristallines Harz erhalten, das 62,5 Mol-% aromatische Oxycarbonyl-Einheiten, 7,5 Mol-% aromatische Dioxy-Einheiten, 30 Mol-% Ethylendioxy-Einheiten und 37,5 Mol-% aromatische Dicarbonsäure-Einheiten sowie eine Flüssigkristall-Übergangstemperatur von 205°C aufwies. Die Schmelzviskosität des Harzes, gemessen durch eine kleine Öffnung von $0,5 \phi \times 10 \text{ mm}$ bei verschiedenen Temperaturen und einer Scherrate von 1.000 s^{-1} , betrug bei 247°C 35 Pa·s, bei 287°C 20 Pa·s und bei 308°C 2 Pa·s.

B-3:

[0064] 907 Gewichtsteile p-Hydroxybenzoesäure, 457 Gewichtsteile 2,6-Hydroxynaphthoesäure und 872 Gewichtsteile Acetanhydrid wurden in einen Reaktor gefüllt, der mit einem Rührer und einer Destillationsbrücke ausgestattet war, und darin polymerisiert. Als Ergebnis wurden Pellets eines Harzes erhalten, das 100 Mol-% aromatische Oxycarbonyl-Einheiten und eine Flüssigkristall-Übergangstemperatur von 260°C aufwies. Die Schmelzviskosität des Harzes, gemessen durch eine kleine Öffnung von $0,5 \phi \times 10 \text{ mm}$ bei verschiedenen Temperaturen und einer Scherrate von 1.000 s^{-1} , betrug bei 287°C 120 Pa·s und bei 308°C 35 Pa·s. Die Schmelzviskosität des Harzes bei 247°C konnte jedoch nicht gemessen werden.

[0065] Die Flüssigkristall-Übergangstemperatur (TN) der Harze wurde mittels eines von Yanako hergestellten Mikrometers für Schmelzpunktmessungen ermittelt.

Beispiele 1 bis 9 und Vergleichsbeispiele 1 bis 12:

[0066] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wurden das Polyamidharz (A-1 bis A-4) und das flüssigkristalline Harz (B-1 bis B-3), die in den Bezugsbeispielen hergestellt wurden, sowie das Acetanhydrid und die Kohlefasern mit einer mittleren Länge von 6 mm, jeweils in einer vorbestimmten Menge eingewogen und trocken vermischt. Mittels eines Einschnellenextruders ($30 \text{ mm } \phi$) wurden die resultierenden Gemische einzeln geschmolzen und pelletiert. Die Zylindertemperatur war wie in Tabelle 1 angegeben, und die Anzahl der Schneckenumdrehungen betrug zwischen 30 und 100 U/min. Nach Heißlufttrocknung wurden die Pellets in eine Sumitomo Nestal-Spritzgießmaschine Promat 40/25 (hergestellt von Sumitomo Heavy Machine Industry) gefüllt und im Spritzgussverfahren zu Teststücken geformt. Die Zylindertemperatur und die Formtemperatur waren wie in Tabelle 1 angeführt. Diese Teststücke wurden nach den unten beschriebenen Verfahren auf ihre Eigenschaften untersucht.

(1) Fließfähigkeit

[0067] Jede Zusammensetzungsprobe wurde für eine Verweilzeit von 20 Minuten im Zylinder der Formmaschine belassen und zu Teststücken mit einer Dicke von 0,5 mm und einer Breite von 12,7 mm bei einem Einspritzverhältnis von 99% und einem Einspritzdruck von 500 kp/cm^2 geformt, woraufhin die Länge des laufenden Teststücks (die Länge des beförderten Harzstabs) gemessen wurde.

(2) Schlagzähigkeit

[0068] Jedes kerbenlose Teststück (Dicke: 1/8 Zoll) wurde einem Charpy-Kerbschlagtest gemäß JIS K6911 unterzogen.

(3) Erscheinungsbild der Oberfläche

[0069] $70 \times 70 \times 2 \text{ mm}$ dicke quadratische Platten wurden mittels Spritzgussverfahren geformt und daraufhin sichtgeprüft, ob ihre Oberfläche aufgrund von Unreinheiten aufgebläht war oder sich aufgrund von Gasbildung gelblich verfärbt hatte, oder ob Fasern auf ihrer Oberfläche zu erkennen waren. "Gut" in Tabelle 1 bedeutet, dass die Proben ein gutes Erscheinungsbild der Oberfläche aufwiesen, während "schlecht" bedeutet, dass die Proben einige Oberflächenfehler aufweisen.

(4) Schwankungen des Polyesterharzes

[0070] Es wurden Biegeprobestücke mit einer Größe von $12,7 \times 127 \times 3,2 \text{ mm}$ nach einem Formzyklus einer 5 Sekunden langen Einspritzung, einer 10 Sekunden langen Kühlung und einer 4 Sekunden langen Haltezeit geformt. Der Zyklus wurde 20 Mal wiederholt und die Schwankungen des unter Druck im Zylinder befindlichen Polyesterharzes wurden auf ihre Standardabweichung gemessen. Mit Polyesterharz ist die im Zylinder zwischen der Schneckenspitze und der Strahldüse verbliebene Menge an Harz (g) gemeint, während das Harz durch

den Zylinder geformt wird; dies wird anhand der Position zwischen Strahldüse und Schneckenspitze angegeben. Der Standard hierfür betrug 5 mm. Beim Polsterharz wird die für eine volle Ladung in der Form benötigte Menge plus Alpha (+ α) eingewogen und in die Form gefüllt (um Formfehler, die Lunker in den Formteilen verursachen, zu vermeiden), sodass das überschüssige Harz in der Spitze des Zylinders übrig bleibt. Die Menge des überschüssigen Harzes, d.h. α , gibt das Polsterharz an.

(5) Fadenbildung beim Formen

[0071] In Test (4) wurde der Zustand des aus der Strahldüse auslaufenden Harzes daraufhin überprüft, ob sich um das Harz Fäden gebildet hatten oder nicht. "Ja" in Tabelle 1 bedeutet, dass Fadenbildung festgestellt wurde; "nein" bedeutet, dass keine Fadenbildung festgestellt wurde.

Tabelle 1

	Polyamid- harz 100 Gew.- Tl.	Flüssig- kristallines Harz (Gew.-Tl.)	Säure- anhydrid (Gew.-Tl.)	Füller (Gew.-Tl.)	Betriebs- temperatur (°C)	Form- temperatur (°C)	Fließ- fähigkeit (mm)	Schlag- festigkeit (kg·cm/cm ²)	Oberflächen- glattheit	Polster- harz α	Faden- bildung
Beispiel 1	A-1	B-1 (3)	Bernstein- säureanhydrid (0,5)	-	250	80	120	6,0	gut	0,09	nein
Beispiel 2	A-1	B-2 (3)	Phthalsäure- anhydrid (0,8)	-	250	80	117	5,8	gut	0,11	nein
Beispiel 3	A-2	B-1 (3)	Bernstein- säureanhydrid (0,5)	-	290	80	131	3,9	gut	0,14	nein
Beispiel 4	A-2	B-2 (3)	Bernstein- säureanhydrid (0,5)	-	290	80	129	3,8	gut	0,14	nein
Beispiel 5	A-3	B-2 (3)	Phthalsäure- anhydrid (0,5)	-	305	80	134	3,2	gut	0,18	nein
Beispiel 6	A-1	B-1 (3)	Bernstein- säureanhydrid (0,5)	CF (45)	270	80	88	4,2	gut	0,10	nein
Beispiel 7	A-1	B-1 (25)	Bernstein- säureanhydrid (0,5)	-	270	80	145	4,2	gut	0,16	nein
Beispiel 8	A-2	B-3 (3)	Phthalsäure- anhydrid (0,5)	-	290	80	108	2,7	gut	0,21	nein
Beispiel 9	A-4	B-1 (3)	Bernstein- säureanhydrid (0,3)	CF (45)	270	80	88	4,0	gut	0,10	nein

	Polyamid- harz 100 Gew.- Tl.	Flüssig- kristallines Harz (Gew.-Tl.)	Säure- anhydrid (Gew.-Tl.)	Füller (Gew.-Tl.)	Betriebs- temperatur (°C)	Form- temperatur (°C)	Fließ- fähigkeit (mm)	Schlag- festigkeit (kg·cm/cm ²)	Ober- flächen- glattheit	Polster- harz α	Faden- bildung
Vergleichs- beispiel 1	A-1	-	-	-	250	80	90	4,0	gut	0,25	ja
Vergleichs- beispiel 2	A-2	-	-	-	290	80	96	2,2	gut	0,27	ja
Vergleichs- beispiel 3	A-3	-	-	-	305	80	101	1,7	gut	0,33	ja
Vergleichs- beispiel 4	A-1	-	Bernstein- säureanhydrid (0,5)	-	250	80	92	3,5	schlecht	0,24	ja
Vergleichs- beispiel 5	A-1	B-1 (3)	-	-	250	80	86	3,8	gut	0,16	nein
Vergleichs- beispiel 6	A-1	B-1 (200)	Bernstein- säureanhydrid (0,5)	-	250	80	130	1,2	schlecht	0,73	nein
Vergleichs- beispiel 7	A-1	B-1 (3)	Bernstein- säureanhydrid (7,0)	-	250	80	125	2,0	schlecht	0,45	ja
Vergleichs- beispiel 8	A-1	-	-	CF (45)	270	80	66	3,0	schlecht	0,21	ja
Vergleichs- beispiel 9	A-1	B-1 (3)	-	CF (45)	270	80	62	2,6	gut	0,18	nein
Vergleichs- beispiel 10	A-1	-	Bernstein- säureanhydrid (0,5)	CF (45)	270	80	67	2,4	schlecht	0,22	ja
Vergleichs- beispiel 11	A-4	-	-	CF (45)	270	80	67	3,0	schlecht	0,22	ja
Vergleichs- beispiel 12	A-4	B-1 (3)	-	CF (45)	270	80	64	2,4	gut	0,20	nein

[0072] Aus den Daten in obiger Tabelle 1 geht hervor, dass alle Polyamidharzzusammensetzungen als Ausführungsformen der Erfindung, selbst wenn sie während des Formens eine relativ lange Verweilzeit über in den Formzylindern einer großen Formmaschine waren, über gute Fließfähigkeit und gute Formbarkeit verfügen.

Hinsichtlich der Formbarkeit weisen die Harzzusammensetzungen als Ausführungsformen der Erfindung keine wesentlichen Schwankungen in der im Zylinder verbleibenden Menge an Polyesterharz auf und sind frei von Fadenbildung um die von ihnen durchströmte Strahldüse herum. Außerdem ist daraus ersichtlich, dass die Formteile aus Harzzusammensetzungen als Ausführungsformen der Erfindung allesamt über gute mechanische Festigkeit, was die Schlagzähigkeit anzeigt, und über ein gutes Erscheinungsbild der Oberfläche verfügen.

Patentansprüche

1. Polyamidharzzusammensetzung, umfassend 100 Gewichtsteile eines Polyamidharzes, 0,01 bis 100 Gewichtsteile eines flüssigkristallinen Harzes und 0,01 bis 5 Gewichtsteile einer Polycarbonsäureanhydrid-Komponente, wobei zumindest ein Teil der Polycarbonsäureanhydrid-Komponente gegebenenfalls in Form von Einheiten vorliegt, die von Polycarbonsäureanhydrid in zumindest einer anderen Komponente des Harzes stammen, dann aber keinen Anteil des genannten Gewichtsteil-Gehalts der anderen Komponente darstellt.

2. Polyamidharzzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Flüssigkristall-Übergangstemperatur des flüssigkristallinen Harzes nicht höher ist als der Schmelzpunkt des Polyamidharzes.

3. Polyamidharzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, die weiters einen Füllstoff in einer Menge von 0,05 bis 300 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge des Polyamidharzes, des flüssigkristallinen Harzes und des Säureanhydrids, enthält.

4. Polyamidharzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin die Schmelzviskosität des flüssigkristallinen Harzes nicht höher als 50 Pa·s ist, gemessen bei einer Temperatur von 25°C über dem Schmelzpunkt des Polyamidharzes und einer Scherrate von 1.000 sec⁻¹.

5. Polyamidharzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das Säureanhydrid zumindest eines von Bernsteinsäureanhydrid, 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid ist.

6. Kastenförmiges Formteil mit dünnwandigen Abschnitten mit einer Dicke von höchstens 1 mm, das aus einer Polyamidharzzusammensetzung geformt ist, die 100 Gewichtsteile eines Polyamidharzes, 0,01 bis 100 Gewichtsteile eines flüssigkristallinen Harzes und 0,01 bis 5 Gewichtsteile einer Polycarbonsäureanhydrid-Komponente umfasst, worin die dünnwandigen Abschnitte zumindest 10% der gesamten Oberfläche des Formteils ausmachen.

7. Polyamidharzzusammensetzung, die durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen eines Polyamidharzes und 0,01 bis 100 Gewichtsteilen eines flüssigkristallinen Harzes in geschmolzener Form und 0,01 bis 5 Gewichtsteilen eines Polycarbonsäureanhydrids in geschmolzener oder flüssiger Form erhältlich ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen