



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 60 2004 012 421 T2 2009.04.02

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 660 555 B1

(51) Int Cl.⁸: C08G 63/00 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 60 2004 012 421.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US2004/028919

(96) Europäisches Aktenzeichen: 04 809 677.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2005/035619

(86) PCT-Anmeldetag: 03.09.2004

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 21.04.2005

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 31.05.2006

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 12.03.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 02.04.2009

(30) Unionspriorität:

500087 P 04.09.2003 US
537539 P 20.01.2004 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

WAGGONER, Marion Glen, Hockessin, DE 19350,
US; JACKSON, Richard A., Hockessin, DE 19707,
US

(74) Vertreter:

Marks & Clerk, Luxembourg, LU

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNGSVERFAHREN FÜR FLÜSSIGKRISTALLINES POLYMER

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

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf Verfahren zum Herstellen flüssigkristalliner Polymere. Die Verfahren gewähren flüssigkristalline Polymere mit verbesserten Eigenschaften. In die Verfahren einbezogen ist das Umsetzen von Dicarbonsäuren mit aliphatischen Estern von Diolen und wahlweise Hydroxycarbonsäuren, worin ein Überschuss an Diol(ester) vorliegt; sowie das Behandeln des resultierenden LCP mit einer Dicarbonsäure.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Flüssigkristalline Polymere (LCP) sind Handelsartikel, die jährlich in tausenden von Tonnen erzeugt werden. Sie werden in unzähligen Formen verwendet, als Pressharze und in Folien, beispielsweise um elektrische oder elektronische Bauelemente herzustellen, Kfz-Teile und medizinische Teile. Die LCP werden am häufigsten als Polyester bereitgestellt, sind jedoch auch als Poly(esteramide) verfügbar. Die Kondensationsreaktion zur Erzeugung der Polyester-Bindungen erfolgt am häufigsten durch Kondensieren bei erhöhten Temperaturen einer oder mehrerer Dicarbonsäuren mit den aliphatischen Ester von einem oder mehreren Diolen und/oder den aliphatischen Monoestern von einer oder mehreren Hydroxycarbonsäuren. Obgleich die aliphatischen Ester "vorerzeugt" werden können, d. h. die Bestandteile werden dem Polymerisationsprozess als aliphatische Ester zugegeben, werden die aliphatischen Ester aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel *in situ* durch Zugeben einer geeigneten Menge eines aliphatischen Carbonsäureanhydrids zu dem Polymerisationsgemisch unter Erzeugung des/der aliphatischen Ester zugegeben.

[0003] Im typischen Fall werden alle zur Erzeugung des LCP benötigten Monomere gemeinsam einem Reaktionsapparat mit einer Menge eines aliphatischen Carbonsäureanhydrids und in der Regel Essigsäureanhydrid zugegeben, um Estergruppen mit all den Hydroxylgruppen der Diole und der Hydroxycarbonsäuren zu erzeugen, die in den Estergruppen des Monomers vorhanden sind. Die Mischung wird bis zur vollständigen Esterbildung erhitzt und die gebildete Carbonsäure durch Destillation entfernt. Das Erhitzen wird unter gleichzeitiger Destillation der Carbonsäure fortgesetzt, um die Kondensationspolymerisation auszuführen, wonach normalerweise schließlich ein Vakuum angelegt wird, um die Polymerisation fertig zu stellen. Alternativ kann die Polymerisation der Schmelze an einem bestimmten Punkt unterbrochen werden und das (Prä)polymer bis zu dem gewünschten Molekulargewicht unter Anwendung der so genannten Polymerisation in fester Phase weiter zu polymerisieren. Es kann wünschenswert sein und zwar speziell dann, wenn eines der verwendeten Diole etwas flüchtig ist, einen Überschuss an Diol in der Polymerisation zu verwenden, um etwaige mögliche Verluste des Diols (oder seiner Diester) durch unbeabsichtigte Verflüchtigung und Entfernung aus der Polymerisation zu kompensieren. Allerdings kann es sein, dass die erhaltenen LCP nicht über die optimalen Eigenschaften für die vorgesehenen Anwendungen verfügen, und können speziell spröder sein als bei einigen Anwendungen gewünscht wird.

[0004] In der US-P-6 294 618 wird die Behandlung von LCP mit verschiedenen funktionellen Verbindungen zur Verringerung der Viskosität der LCP beschrieben.

[0005] Wünschenswert sind LCP mit verbesserten Eigenschaften, wie beispielsweise Zug- oder Reißdehnung.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf Verfahren zum Herstellen flüssigkristalliner Polymere (LCP). Es gibt keine Erwähnung von LCP, die mit einem Überschuss an vorliegendem Diol erzeugt werden.

[0007] Einer der Aspekte der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, welches umfasst:

- (a) Erzeugen eines flüssigkristallinen Polymers aus Bestandteilen, die eine oder mehrere erste Dicarbonsäuren aufweisen, aliphatische Diester von einem oder mehreren ersten Diolen sowie wahlweise aliphatische Ester von einer oder mehreren Hydroxycarbonsäuren; und
- (b) Kontaktieren des flüssigkristallinen Polymers mit 2 bis 200 Millilal pro Kilogramm des flüssigkristallinen Polymers einer zweiten Dicarbonsäure bei einer ausreichenden Temperatur, um eine Reaktion der zweiten Dicarbonsäure mit dem flüssigkristallinen Polymer für eine Zeitdauer herbeizuführen, die ausreichend ist, um eine mindestens 10%ige Zunahme der Reißdehnung des füssigkristallinen Polymers zu bewirken;

unter der Voraussetzung, dass das Molverhältnis der Summe der ersten vorliegenden Diole zu der Summe der ersten Dicarbonsäuren 1,01 oder größer beträgt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0008] Hierin werden bestimmte Fachbegriffe verwendet, die nachfolgend beschrieben werden.

[0009] Unter einem "flüssigkristallinen Polymer" wird verstanden, dass das Polymer in dem TOT oder irgendeiner beliebigen anderen, ähnlichen Prüfmethode entsprechend der Beschreibung in der US-P-4 075 262 anisotrop ist. Bevorzugte Polymere sind flüssigkristalline Polyester, wobei diese flüssigkristallinen Polyester ferner bevorzugt aromatische Polyester sind. Unter aromatischen Polyester wird verstanden, dass die Kohlenstoffatome und Sauerstoffatome an den Enden der -C(O)O-Gruppe der Esterbindungen jeweils an den Kohlenstoffatomen gebunden sind, die Bestandteile aromatischer Ringe sind.

[0010] Unter einem "Diol" wird eine organische Verbindung verstanden, die über zwei Hydroxylgruppen verfügt und bevorzugt keine anderen funktionellen Gruppen hat, die Esterbindungen erzeugen können. Bevorzugte Diole sind aromatische Diole, in denen beide Hydroxylgruppen an Kohlenstoffatomen von einem oder zwei verschiedenen aromatischen Ringen gebunden sind.

[0011] Unter einer "Dicarbonsäure" wird eine organische Verbindung verstanden, die zwei Carboxyl-Gruppen hat und vorzugsweise keine andere funktionelle Gruppe, die Esterbindungen erzeugen kann. Bevorzugte Carbonsäuren sind aromatische Dicarbonsäuren, in denen beide Carboxyl-Gruppen an Kohlenstoffatomen von einem oder zwei verschiedenen aromatischen Ringen gebunden sind.

[0012] Unter einer "Hydroxycarbonsäure" wird eine organische Verbindung verstanden, die eine Hydroxyl-Gruppe hat und eine Carboxyl-Gruppe hat und bevorzugt keine anderen funktionellen Gruppen hat, die Esterbindungen erzeugen können. Bevorzugte Hydroxycarbonsäuren sind aromatische Hydroxycarbonsäuren, in denen die Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen an Kohlenstoffatomen von einem oder zwei verschiedenen aromatischen Ringen gebunden sind.

[0013] Unter einem "aliphatischen Diester eines Diols" wird ein Diester verstanden, der aus dem Diol und zwei Carboxyl-Gruppen (R^1CO_2- , worin R^1 Alkyl oder substituiertes Alkyl ist) deriviert von aliphatischen Carbonsäuren, erzeugt wird. Unter einem aliphatischen Ester einer Hydroxycarbonsäure wird ein Monoester verstanden, der aus der Hydroxycarbonsäure und einer der Carboxyl-Gruppen gebildet wird, die von einer aliphatischen Carbonsäure deriviert ist. Bevorzugt sind einige oder alle diese Esteracetate.

[0014] Unter "Reißdehnung" wird die Dehnung bis zum Reißen verstanden, wenn nach dem Standard ASTM Methode D638 unter Anwendung einer Dehnungsgeschwindigkeit von 5,1 mm/min (0,2 inch/min) und unter Verwendung eines Stabes vom Typ I gemessen wird. Die Messungen werden unter Verwendung von Dehnungsmessfühlern ausgeführt, um die im Allgemeinen geringe Reißdehnung genau zu messen.

[0015] Verwendbare Dicarbonsäuren zur Behandlung der LCP schließen Terephthalsäure ein, 2,6-Naphthalendicarbonsäure, Isophthalsäure, 4,4'-Bibenzoesäure, 2-Methylterephthalsäure und Adipinsäure. Bevorzugte Dicarbonsäuren sind Isophthalsäure, 2,6-Naphthalendicarbonsäure und Terephthalsäure, wobei Terephthalsäure und 2,6-Naphthalendicarbonsäure besonders bevorzugt sind. Andere bevorzugte zweite Dicarbonsäuren sind aromatische Dicarbonsäuren, in denen beide Carboxyl-Gruppen direkt an einem Kohlenstoffatom eines aromatischen Ringes gebunden sind.

[0016] Verwendbare Dicarbonsäuren als Monomere für die LCP schließen Terephthalsäure ein, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalendicarbonsäure, 4,4'-Bibenzoesäure und 1,8-Naphthalendicarbonsäure. Verwendbare Diole als Monomere für die LCP schließen Ethylenglykol ein, Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Biphenol, 2,6-Dihydroxynaphthalen, 1,8-Dihydroxynaphthalen, Bisphenol-A und Bisphenol-S. Bevorzugte Diole sind Hydrochinon und 4,4'-Biphenol, wobei Hydrochinon besonders bevorzugt ist. Verwendbare Hydroxycarbonsäuren als Monomere für die LCP schließen 4-Hydroxybenzoësäure ein, 6-Hydroxy-2-naphthoësäure und tert-Butyl-4-hydroxybenzoësäure. Bevorzugte Hydroxycarbonsäuren sind 4-Hydroxybenzoësäure und 6-Hydroxy-2-naphthoësäure, wobei 4-Hydroxybenzoësäure besonders bevorzugt ist.

[0017] Bei der Erzeugung der LCP beträgt das Molverhältnis der Summe der Diole zu der Summe der Dicarbonsäuren 1,01 oder mehr (die Diole liegen mit einem molaren Überschuss von mindestens 1% vor) und beträgt bevorzugt 1,02 oder mehr und besonders bevorzugt 1,03 oder mehr. Das Molverhältnis der Summe der

Diole zu der Summe der Dicarbonsäuren beträgt 1,5 oder weniger und mehr bevorzugt 1,10 oder weniger. Zur Erzeugung eines bevorzugten Bereichs kann jede beliebige untere Grenze und jede beliebige obere Grenze von Diolen kombiniert werden.

[0018] In einem bevorzugten Verfahren zum Herstellen des LCP wird das LCP vollständig in der Schmelze erzeugt und anschließend mit der Dicarbonsäure behandelt. In einem anderen bevorzugten Verfahren wird das LCP zunächst in der Schmelze hergestellt und anschließend das Molekulargewicht des LCP in einer Polymerisation in fester Phase erhöht. Nach der Polymerisation in fester Phase wird das LCP mit der Dicarbonsäure behandelt.

[0019] Die Behandlung des LCP mit der Dicarbonsäure wird am wirksamsten ausgeführt, wenn sich das LCP im schmelzflüssigen Zustand befindet. In einem der bevorzugten Verfahren wird das LCP geschmolzen und mit der Dicarbonsäure in einem Mischer zum Schmelzen gemischt, wie er für Polymere verwendet wird, wie beispielsweise ein Einschneckenextruder oder Doppelschneckenextruder oder ein Kneter. Die Mischung wird bis zu einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des LCP erhitzt, bei der die Dehnung des LCP für eine gewünschte Zeitdauer erhöht wird, in der die Mischung erhitzt und in dem Mischer gemischt wird. Obgleich nicht beabsichtigt ist, dass die vorliegende Erfindung durch irgendeine spezielle Theorie oder Mechanismus beschränkt ist, wird angenommen, dass die Dehnung des LCP zunimmt, wenn die Dicarbonsäure eine Temperatur erreicht, bei der sie mit anderen in der Schmelze vorhandenen Vertretern reagieren kann. Das LCP und die Dicarbonsäure können als Feststoffe vorgemischt werden, bevor sie in den Mixer gegeben werden, oder sie können separat zugegeben und in dem Mischer gemischt werden.

[0020] Andere Materialien, wie beispielsweise Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Gleitmittel, Pigmente und andere zur Verwendung bei der Erzeugung der LCP bekannte Materialien können in das LCP gleichzeitig mit der Dicarbonsäure eingemischt werden. In Testmessungen lässt sich die Dehnung des LCP (einschließlich der anderen Bestandteile, die in das LCP eingemischt waren) mit derjenigen eines LCP verglichen, das die gleiche Zusammensetzung hatte und in der gleichen Weise erzeugt worden war, jedoch ohne dass die Dicarbonsäure vorhanden war. Alternativ kann eine Zusammensetzung hergestellt werden, die das LCP und andere Bestandteile enthält, und anschließend mit der Dicarbonsäure behandelt wird. Die Dehnung des resultierenden LCP lässt sich mit derjenigen der gleichen Zusammensetzung vergleichen, die in der gleichen Weise behandelt wurde, jedoch ohne dass Dicarbonsäure zugesetzt wurde. Es kann "reines" LCP mit Dicarbonsäure behandelt werden, und dessen Dehnung lässt sich mit derjenigen von "reinem" LCP vergleichen, das in der gleichen Weise behandelt wurde, jedoch ohne Dicarbonsäure.

[0021] Beispiele für verwendbare andere Bestandteile schließen Glasfaser ein, gemahlene Glasfaser, hohle oder massive Glaskugeln, Glimmer, Talkum, Titandioxid, Ruß, Carbonfaser und Aramidfaser, sowie Gleitmittel, wie beispielsweise Polyethylenwachse.

[0022] Die Menge der zur Anwendung gelangenden (zweiten) Dicarbonsäure beträgt mindestens 2 und bevorzugt mindestens 5 mval/kg LCP (bezogen lediglich auf das LCP). Die Menge der (zweiten) zugesetzten Dicarbonsäure in der Behandlung des LCP beträgt 200 oder weniger und bevorzugt 100 oder weniger und mehr bevorzugt 50 oder weniger mval/kg LCP (ausschließlich LCP in der Zusammensetzung). "Val" bedeutet äquivalente Carbonsäure-Funktionalität, und 1 Millimol Dicarbonsäure enthält zwei val Carboxyl-Gruppen. Zur Erzeugung eines bevorzugten Bereichs kann jede beliebige untere Grenze und jede beliebige obere Grenze der Inhaltsangaben für die Dicarbonsäure kombiniert werden.

[0023] Andere Arten von difunktionellen Verbindungen können zusätzlich zu der für die Behandlung des LCP verwendeten Dicarbonsäure verwendet werden. Funktionalitäten in derartigen Verbindungen können Hydroxy einschließen, Carboxylat, Ester und primäres oder sekundäres Amin, wobei Hydroxy bevorzugt ist. Verwendbare Hydroxy-Verbindungen schließen Diole und Wasser ein (von der Definition her hierin eine difunktionelle Verbindung), wobei von den Diolen aromatische Diole besonders bevorzugt sind. Verwendbare aromatische Diole schließen Hydrochinon ein, Resorcin, 4,4'-Bisphenol, 2,6-Dihydroxynaphthalen, 1,8-Dihydroxynaphthalen, Bisphenol-A und Bisphenol-S. Derartige bevorzugte aromatische Diole sind Hydrochinon und 4,4'-Biphenol, wobei 4,4'-Biphenol besonders bevorzugt ist.

[0024] Wasser ist ebenfalls eine bevorzugte Hydroxy-Verbindung und kann allein oder in Kombination mit einem Diol und speziell einem aromatischen Diol verwendet werden. Das Wasser kann dem Prozess als Wasser oder in einer Form zugegeben werden, die unter Prozessbedingungen Wasser erzeugt. Beispielsweise kann Wasser als ein Hydrat oder eine andere Verbindung zugegeben werden, die unter den Prozessbedingungen (Temperatur), Wasser "verliert". Derartige Hydrate und andere Verbindungen schließen Aluminiumoxid-trihy-

drat ein, Kupfersulfat-pentahydrat, Bariumchlorid-dihydrat und Calciumsulfat-dihydrat.

[0025] Vorzugsweise überschreitet die Summe der Molmenge anderer difunktioneller Verbindung(en) (ohne Einbeziehung von Wasser, sofern es vorhanden ist) nicht die zweifache molare Gesamtmenge der zur Behandlung des LCP zugegebenen Dicarbonsäure und beträgt mehr bevorzugt 20% bis 100% (Molprozent) der Menge einer solchen zugegebenen Dicarbonsäure. Sofern Wasser vorhanden ist, kann es in sehr viel größeren Mengen im Vergleich zu der molaren Gesamtmenge der zweiten Dicarbonsäure zugegeben werden unabhängig und nicht einschließlich irgendeine andere difunktionelle Verbindung, die zugegeben wird. Sofern Wasser zur Anwendung gelangt, wird es bevorzugt in einem Molverhältnis von 0,2:1 bis 10:1 zu der zugegebenen Dicarbonsäure verwendet. Das bedeutet, dass die Wassermenge vorzugsweise 20% bis 1.000 Mol% bezogen auf die Zahl der Mole der zweiten Dicarbonsäure beträgt. Die Wassermenge in einem Hydrat wird lediglich als die Menge angesetzt, die "freigesetzt" ist, d. h. unter den Prozessbedingungen abgegeben wird. Beispieleweise kann ein Trihydrat lediglich zwei Mole Wasser pro Mol Trihydrat unter bestimmten Temperaturbedingungen liefern. Es können größere Mengen an Wasser benötigt werden, da nicht das gesamte zugegebene Wasser in dem Prozess wirksam werden kann. Sofern Wasser zugegeben wird anstatt es in situ erzeugt wird, wird ein großer Teil wenn nicht der überwiegende Teil des Wassers verloren gehen, da es verdampfen kann und/oder in den Prozessbestandteilen nicht sehr löslich ist. Dasselbe kann für Wasser gelten (möglicherweise in einem geringeren Umfang), das in Hydraten enthalten ist. Die Wassermenge (oder Hydrat, da Wasser als Hydrationswasser vorhanden sein kann), die benötigt wird, um eine bestimmte Viskositätsverminderung unter einer vorgegebenen Reihe von Prozessbedingungen zu erzielen, lässt sich mit Hilfe einer einfachen Experimentation bestimmen. Es ist festgestellt worden, dass die Menge des erforderlichen Wassers (Hydrats) in gewissem Umfang von der Größe der verwendeten Anlage und/oder der "Dichtheit" (die Neigung Wasserdampf zu verlieren) dieser Anlage bestimmt wird.

[0026] Es wird angenommen, dass, wenn sie in mäßigen Mengen vorliegen, wie beispielsweise in den vorgenannten Mengen, andere difunktionelle Verbindungen und speziell Hydroxy-Verbindungen die Schmelzeviskosität des LCP herabsetzen, ohne andere physikalische Eigenschaften des LCP in größerem Maße zu beeinträchtigen. Eine geringere Schmelzeviskosität ist in bestimmten Prozessen des Formens aus der Schmelze von Vorteil, wie beispielsweise beim Spritzgussverfahren, da sie eine leichtere und/oder vollständigere Formfüllung ermöglicht, und speziell dann, wenn die Form schmale oder dünne Öffnungen oder Durchgänge aufweist.

[0027] Wenn das LCP mit der Dicarbonsäure behandelt wird, wird die Zugdehnung des LCP vorzugsweise um mindestens 10% und mehr bevorzugt mindestens 20% erhöht. Die prozentuale Dehnungszunahme wird unter Anwendung der Gleichung berechnet:

$$\% = \frac{(EAT - EBT) \times 100}{EBT}$$

worin EAT die prozentuale Zugdehnung nach der Behandlung ist (mit der Dicarbonsäure) und worin EBT die prozentuale Zugdehnung vor der Behandlung ist.

[0028] Das LCP ist als Pressharz verwendbar, beispielsweise zur Erzeugung von Formteilen, die in elektrischen oder elektronischen Apparaten anwendbar sind, in Kfz-Fahrzeugen, in medizinischen Vorrichtungen und in Folien zur Verwendung bei Verpackung. Formteile können durch Formpressen der das LCP enthaltenen Zusammensetzung erzeugt werden, beispielsweise durch Spritzgießen, Extrusion, Blasformen, Reaktionsspritzguss, Rotationsformen und Pressformen. Folien können durch Extrusion durch eine gerade Düse oder durch eine rotierende Düse erzeugt werden.

BEISPIELE

[0029] In den folgenden Beispielen wurden die Schmelzeviskositäten unter Verwendung eines Viskosimeters Kayness Model 8052, Kayness Corp., Morgantown PA, USA bei 350°C (sofern nicht anders angegeben) und mit einer Schergeschwindigkeit von 1.000/s bestimmt. Die Zugeigenschaften wurden nach der Methode des Standards ASTM D638 unter Verwendung einer Testprobe vom Typ I bei einer Probendicke von 0,32 cm (1/8") und einer Dehnungsgeschwindigkeit von 0,51 cm/min (0,2 Inch/min) bestimmt. Die Tests wurden unter Verwendung von Dehnungsmessfühlern ausgeführt, sodass die normalerweise geringen Bruchdehnungen genau gemessen werden konnten.

[0030] In den Beispielen sind, sofern nicht anders angegeben, alle Teile Gewichtsteile.

[0031] In den Beispielen wurden die folgenden Materialien verwendet:

ATH – Aluminiumoxid-trihydrat

BP – 4,4'-Biphenol

GF – Vetrotex®-Glassfaser, verfügbar bei Saint-Gobain Vetrotex America, Valley Forge, PA 19482, USA;

LCP1 – ein flüssigkristallines Polymer, das aus Hydrochinon/Terephthalsäure/2,6- Naphthalendicarbonsäure/4-Hydroxybenzoësäure mit Molanteilen von 100/30/70/150 erzeugt wird, wobei das Anfangsverhältnis von Hydrochinon zu Dicarbonsäuren 1,05 betrug und das Essigsäureanhydrid der Polymerisation in Form aliphatischer Acetate in situ zugegeben wurde;

LCP2 – ein flüssigkristallines Polymer wie LCP1, jedoch vor dem Compoundieren zu einem höheren Molekulargewicht polymerisiert;

Lube – Licowax®V PE190 – Polyethylenwachs, verfügbar bei Clariant Corp., Charlotte, NC 28205, USA;

NDA – 2,6-Naphthalendicarbonsäure

MV – Schmelzeviskosität – in Pa·s bei einer Schergeschwindigkeit von 1.000/s

Ten. Elong. – Reißdehnung in %

Ten. Mod. – Zugmodul, GPa

Ten. Str. – Zugfestigkeit, MPa

TiO₂ – TiPure® R-100, Titandioxid, verfügbar bei E. I. DuPont des Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE 19898, USA;

TPA – Terephthalsäure

BEISPIELE 1 BIS 11 UND VERGLEICHSBEISPIEL A BIS E

[0032] Alle Zusammensetzungen enthielten 2,0% TiO₂ (Beispiel 11 hatte 4,0% TiO₂), 0,2% Lube, 45,0% GF, die Mengen (Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtzusammensetzung) von BP und TPA sind in Tabelle 1 angegeben, und der Rest LCP1. Die Zusammensetzungen wurden auf einem 30mm-Doppelschneckenextruder von Werner und Pfleiderer mit einer Schneckendrehzahl von 275 U/min gemischt. Die Zylindertemperaturen betrugen 360°, 370°, 370°, 320°, 300°, 300°, 320°, 330°C (Zylinder 2 bis 8 und das Formwerkzeug) für die Beispiele 1 bis 7 und die Vergleichsbeispiel A und B, und betragen 310°C bei den Zylindern 2 bis 8 (Werkzeug 330°C) für die Beispiel 8 bis 11 und Vergleichsbeispiel C bis E. Die Zusammensetzungen wurden beim Austritt aus dem Extruder pelletisiert. Die Pellets wurden zu Prüfkörpern auf einer 1,5 oz Arberg-Spritzgießmaschine gepresst. Die Zylindertemperaturen betragen 330°C für die Beispiele 1 bis 7 und die Vergleichsbeispiele A und B und 320°C für die Beispiel 8 bis 11 und Vergleichsbeispiel C bis E. Die Formtemperaturen betragen alle 70°C. Die Schmelzeviskositäten der Zusammensetzungen wurden so wie die Zugeigenschaften ermittelt und die Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

Beispiel	TPA	BP	MV	Ten. Mod.	Ten. Str.	Ten. Elong.
A	0,0	0,0	36	15,3	116	2,4
B	0,0	0,2	22	13,5	113	2,4
1	0,4	0,0	28	11,0	108	3,7
2	0,6	0,0	19	11,4	107	3,7
3	0,5	0,1	21	12,0	107	3,5
4	0,4	0,2	22	12,7	107	3,5
5	0,1	0,1	20	12,6	123	3,4
6	0,2	0,2	20	13,1	112	3,5
7	0,3	0,3	17	12,5	110	3,4
C	0,0	0,0	41	13,0	114	3,1
D	0,0	0,3	20	12,0	106	3,0
E	0,0	0,6	11	13,0	102	2,6
8	0,8	0,0	19	10,3	113	3,9
9	0,4	0,2	25	11,2	115	3,6
10	0,4	0,4	14	10,8	118	4,0
11	0,4	0,4	15	12,0	115	4,1

[0033] Die Prüfung der Biegeeigenschaften zeigte Trends parallel zu denen, die bei der Zugprüfung erhalten wurden. Obwohl sie geringere Schmelzeviskositäten hatten als die entsprechenden Zusammensetzungen, in denen weder TPA noch BP vorhanden war, hatten die Zusammensetzungen, die TPA enthielten unabhängig davon, ob BP vorhanden war oder nicht, eine höhere Reißdehnung als die Zusammensetzungen, die weder TPA noch lediglich BP enthielten. Dieses zeigt, dass die Zusammensetzungen, die TPA enthalten, schlagzäher als die anderen Zusammensetzungen sind. Darüber hinaus waren Zusammensetzungen, die sowohl TPA als auch BP enthielten, etwas heiler (weißer) in der Farbe.

BEISPIELE 12 BIS 19 UND VERGLEICHSBEISPIEL F

[0034] Alle Zusammensetzungen enthielten 2,0% TiO₂, 0,2% Lube, 45,0% GF, die in Tabelle 2 angegebenen Mengen von NDA, BP und ATH (in Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtzusammensetzung) und der Rest LCP2. Die Zusammensetzungen wurden auf einem 30mm-Doppelschneckenextruder von Werner und Pfleiderer mit einer Schneckendrehzahl von 225 U/min gemischt. Die Zylindertemperaturen betrugen 360°, 360°, 360°, 360°, 360°, 330°, 330°, 330°, 330°C (Zylinder 2 bis 9 und das Werkzeug). Die Zusammensetzungen wurden beim Austritt aus dem Extruder pelletisiert. Die Pellets wurden zu Prüfkörpern auf einer 1,5 oz Arberg-Spritzgießmaschine gepresst. Die Zylindertemperaturen betrugen 330°C und die Formtemperaturen alle 70°C. Die Schmelzeviskositäten (gemessen bei 340°C) der Zusammensetzungen wurden ermittelt so wie die Zugeigenschaften und die Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2

Beispiel	NDA	BP	ATH	MV	Ten. Mod.	Ten. Str.	Ten. Elong.
F	0,00	0,00	0,00	54	15,3	125	3,2
12	0,06	0,00	0,00	58	16,2	136	4,1
13	0,06	0,06	0,00	47	15,0	133	3,8
14	0,06	0,18	0,00	45	15,3	110	2,7
15	0,06	0,00	0,02	52	16,8	131	3,7
16	0,06	0,00	0,06	40	16,5	136	4,0
17	0,06	0,00	0,08	41	16,1	134	3,9
18	0,06	0,06	0,03	38	16,7	132	3,5
19	0,06	0,06	0,06	37	16,5	136	3,8

Patentansprüche

1. Verfahren, umfassend:

(a) Erzeugen eines flüssigkristallinen Polymers aus Bestandteilen, die eine oder mehrere erste Dicarbonsäuren aufweisen, aliphatische Diester von einem oder mehreren ersten Diolen sowie wahlweise aliphatische Ester von einer oder mehreren Hydroxycarbonsäuren; und danach
 (b) Kontaktieren des flüssigkristallinen Polymers mit 2 bis 200 Millival pro Kilogramm des flüssigkristallinen Polymers einer zweiten Dicarbonsäure bei einer ausreichenden Temperatur, um eine Reaktion der zweiten Dicarbonsäure mit dem flüssigkristallinen Polymer für eine Zeitdauer herbeizuführen, die ausreichend ist, um eine mindestens 10%ige Zunahme der Reißdehnung des flüssigkristallinen Polymers zu bewirken; und zwar unter der Voraussetzung, dass das Molverhältnis der Summe von aliphatischen Diestern der vorliegenden ersten Diole zu der Summe der in (a) vorliegenden ersten Dicarbonsäuren 1,01 oder mehr beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Molverhältnis 1,03 bis 1,5 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei 5 bis 50 Millival pro Kilogramm des flüssigkristallinen Polymers einer zweiten Dicarbonsäure vorliegen.

4. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei das flüssigkristalline Polymer repetierende Einheiten enthält, die deriviert sind von einem oder mehreren der folgenden: Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Diphensäure und 1,8-Naphthalindicarbonsäure, Ethylenglykol, Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Biphenol, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, Bisphenol A, Bisphenol S, 4-Hydroxybenzoësäure, 6-Hydroxy-2-naphthoësäure und tert-Butyl-4-hydroxybenzoësäure.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das flüssigkristalline Polymer repetierende Einheiten enthält, die deriviert sind von einem oder mehreren der folgenden: Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Hydrochinon und 4,4'-Biphenol, 4-Hydroxybenzoësäure, 6-Hydroxy-2-naphthoësäure.

6. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei die aliphatischen Ester Acetate sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die aliphatischen Ester in situ erzeugt werden.

8. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei die zweite Dicarbonsäure eine aromatische Dicarbonsäure ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die zweite Dicarbonsäure eine oder mehrere der folgenden ist: 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Isophthalsäure, 4,4'-Diphensäure, 2-Methylterephthalsäure und Adipinsäure.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die zweite Dicarbonsäure eine oder beide von Te-

rephthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure ist.

11. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei die Reißdehnung um mindestens 20% erhöht ist.

12. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei ein zweiter Typ der difunktionellen Verbindung ebenfalls vorhanden ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der zweite Typ der difunktionellen Verbindung in einer Menge von 20 bis 100 Molprozent der zweiten Dicarbonsäure vorhanden ist.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, wobei der zweite Typ der difunktionellen Verbindung ein Diol oder Wasser ist.

15. Verfahren nach Anspruch 12, 13 oder 14, wobei der zweite Typ der difunktionellen Verbindung Wasser ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Wasser in Form eines Hydrats vorliegt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Hydrat Aluminiumoxidtrihydrat ist.

18. Verfahren nach Anspruch 15, 16 oder 17, wobei die vorhandene Wassermenge bezogen auf die Zahl der Mole der zweiten Dicarbonsäure 20 bis 1.000 Molprozent beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen