



(10) 授权公告号 CN 115398048 B

(45) 授权公告日 2024.12.10

(21) 申请号 202180027748.9

(22) 申请日 2021.02.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115398048 A

(43) 申请公布日 2022.11.25

(30) 优先权数据
2020-070885 2020.04.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.10.10

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/006143 2021.02.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/205757 JA 2021.10.14

(73) 专利权人 株式会社可乐丽
地址 日本冈山县

(72) 发明人 池端桂一 寺本幸广 井出润也

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
专利代理师 王轩

(51) Int.Cl.
D01F 6/62 (2006.01)
C08G 63/00 (2006.01)
C08G 63/80 (2006.01)
D01F 6/84 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2016176161 A, 2016.10.06

审查员 李静妍

权利要求书1页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

液晶聚酯纤维及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供加热时的气体产生受到抑制的液晶聚酯纤维。上述液晶聚酯纤维的总羧基末端量(总CEG量)为5.0meq/kg以下,强度为18cN/dtex以上。例如,上述液晶聚酯纤维的初始弹性模量偏差可以为3.0%以下。另外,上述液晶聚酯纤维可以包含具有50摩尔%以上的源自4-羟基苯甲酸的结构单元的液晶聚酯。

1. 一种液晶聚酯纤维,其总羧基末端量(总CEG量)为5.0meq/kg以下,强度为18cN/dtex以上,初始弹性模量偏差为3.0%以下。

2. 根据权利要求1所述的液晶聚酯纤维,其包含具有50摩尔%以上的源自4-羟基苯甲酸的结构单元的液晶聚酯。

3. 根据权利要求1或2所述的液晶聚酯纤维,其中,羧基苯基末端的羧基的CEG量为4.0meq/kg以下。

4. 一种液晶聚酯纤维的制造方法,其是制造权利要求1~3中任一项所述的液晶聚酯纤维的方法,该方法至少包括:

以80~220°C对液晶聚酯纤维的纺丝原丝进行预加热的工序、以及以230°C以上对预加热工序后的所述纺丝原丝进行固相聚合的工序,至少在所述固相聚合的工序中,以1.001~1.200倍的伸长倍率运送所述纺丝原丝并进行热处理。

5. 根据权利要求4所述的液晶聚酯纤维的制造方法,其中,一边以卷对卷方式运送所述纺丝原丝,一边进行所述预加热及所述固相聚合。

6. 根据权利要求4所述的液晶聚酯纤维的制造方法,其中,固相聚合前后的强度比为1.5倍以上。

7. 根据权利要求5所述的液晶聚酯纤维的制造方法,其中,固相聚合前后的强度比为1.5倍以上。

8. 根据权利要求4~7中任一项所述的液晶聚酯纤维的制造方法,其中,供于所述固相聚合的工序的纺丝原丝的回潮率为200ppm以下。

9. 一种纤维结构体,其在至少一部分包含权利要求1~3中任一项所述的液晶聚酯纤维。

液晶聚酯纤维及其制造方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请主张2020年4月10日在日本提出申请的日本特愿2020-070885的优先权,将其全文通过参照引用本申请的一部分。

技术领域

[0003] 本发明涉及液晶聚酯纤维及其制造方法。

背景技术

[0004] 目前,作为自行车、汽车、铁路车辆、飞机、风力发电机等的暴露于振动的结构体的构件,报告了使用具有高强度且具有比金属线、玻璃纤维、碳纤维等更优异的振动衰减性的液晶聚酯纤维作为增强纤维的纤维增强复合塑料。例如,在专利文献1(日本特开2016-125051号公报)中公开了一种片状物,其是在至少一个最表面配设有含有全芳香族聚酯纤维及基质树脂的层的片状物,其中,上述层相对于其总重量含有0.1~80重量%的全芳香族聚酯纤维,上述全芳香族聚酯纤维的单位面积重量为20~4000g/m²,上述基质树脂相对于其总重量含有85重量%以上的热固性树脂,上述层的厚度为0.03~50mm。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2016-125051号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的技术问题

[0009] 然而,在专利文献1中,将片状物以热固性树脂的软化点以上且低于固化温度的温度进行成型后,以上述固化温度以上的温度进行固化,由此,制造了振动衰减构件。在通过这样包括加热的工序制造使用了液晶聚酯纤维的纤维增强复合塑料的情况下,在特定的加热温度以上,会在塑料内产生由液晶聚酯纤维产生的热分解气体所形成的气泡。因此,为了保持获得的纤维增强复合塑料的力学特性等物性、外观性,树脂被限制为能够以较低温度进行处理的树脂,存在不能与例如聚碳酸酯树脂那样的成型需要高温的树脂进行组合的课题。

[0010] 本发明是基于这样的问题而完成的,其目的在于提供在纤维增强复合塑料的制造时不产生气泡而能够获得高品质的纤维增强复合塑料的液晶聚酯纤维及其制造方法。

[0011] 用于解决技术问题的方法

[0012] 本发明的发明人等为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现在塑料内产生的气泡的原因在于由液晶聚酯纤维产生的热分解气体,在构成液晶聚酯纤维的液晶聚酯的分子末端存在羧基的情况下,其会在羧基中触发引起脱羧反应。而且,为了减少成为产生气体的主要原因的分子末端羧基的量而反复进行了研究,结果发现,对于液晶聚酯纤维而言,为了提高强度,需要对纺丝原丝实施热处理并进行固相聚合,但如果在水分量多的状态下

达到有效地进行固相聚合的温度,则会在高分子链中的酯键中引起水解,末端的羧基的量会增大。进一步,基于这些见解,发现通过在调整了水分量之后进行固相聚合,能够获得末端的羧基的量少的液晶聚酯纤维,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明可由以下的方式构成。

[0014] (方式1)

[0015] 一种液晶聚酯纤维,其总羧基末端量(总CEG量)为5.0meq/kg以下(优选为4.5meq/kg以下,更优选为4.0meq/kg以下),强度为18cN/dtex以上(优选为20cN/dtex以上,更优选为23cN/dtex以上)。

[0016] (方式2)

[0017] 根据方式1所述的液晶聚酯纤维,其初始弹性模量偏差为3.0%以下(优选为2.5%以下,更优选为2.0%以下)。

[0018] (方式3)

[0019] 根据方式1或2所述的液晶聚酯纤维,其包含具有50摩尔%以上(优选为53摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上)的源自4-羟基苯甲酸的结构单元的液晶聚酯。

[0020] (方式4)

[0021] 根据方式1~3中任一方式所述的液晶聚酯纤维,其中,

[0022] 羧基末端羧基的CEG量为4.0meq/kg以下(优选为3.5meq/kg以下,更优选为3.0meq/kg以下)。

[0023] (方式5)

[0024] 一种液晶聚酯纤维的制造方法,其是制造方式1~4中任一方式所述的液晶聚酯纤维的方法,该方法至少包括:

[0025] 以80~220°C(优选为85~210°C,更优选为90~205°C)对液晶聚酯纤维的纺丝原丝进行预加热的工序;以及

[0026] 以230°C以上(优选为240°C以上,更优选为250°C以上)对预加热工序后的上述纺丝原丝进行固相聚合的工序,

[0027] 至少在上述固相聚合工序中,以1.000~1.200倍(优选为1.001~1.150倍,更优选为1.002~1.100倍,进一步优选为1.003~1.050倍)的伸长倍率运送上述纺丝原丝并进行固相聚合。

[0028] (方式6)

[0029] 根据方式5所述的液晶聚酯纤维的制造方法,其中,

[0030] 一边以卷对卷方式运送上述纺丝原丝,一边进行上述预加热及上述固相聚合。

[0031] (方式7)

[0032] 一种液晶聚酯纤维的制造方法,其是制造方式1所述的液晶聚酯纤维的方法,该方法包括:以230°C以上(优选240°C以上,更优选250°C以上)对液晶聚酯纤维的纺丝原丝进行固相聚合的工序,在上述固相聚合工序中,在将上述纺丝原丝卷绕于筒管的状态下以间歇方式进行热处理,在热处理温度达到230°C的时刻,供于上述固相聚合工序的上述纺丝原丝的由热处理中的丝产生的气体中包含的水分量为每分钟每千克丝1g以下(优选为0.1g以下,更优选为0.01g以下)。

[0033] (方式8)

- [0034] 根据方式5~7中任一方式所述的液晶聚酯纤维的制造方法,其中,
- [0035] 固相聚合工序前后的强度比为1.5倍以上(优选为1.8倍以上,更优选为2.0倍以上)。
- [0036] (方式9)
- [0037] 根据方式5~8中任一方式所述的液晶聚酯纤维的制造方法,其中,
- [0038] 供于上述固相聚合工序的纺丝原丝的回潮率为200ppm以下(优选为180ppm以下,更优选为150ppm以下)。
- [0039] (方式10)
- [0040] 一种纤维结构体,其在至少一部分包含方式1~4中任一方式所述的液晶聚酯纤维。
- [0041] 需要说明的是,权利要求书和/或说明书和/或附图所公开的至少两个构成要素的任意组合均包含于本发明。特别是权利要求书所记载的两个以上权利要求的任意组合也均包含于本发明。
- [0042] 发明的效果
- [0043] 根据本发明的液晶聚酯纤维,能够在加热时抑制气体的产生,能够制造气泡少的品质良好的纤维增强复合塑料。
- [0044] 另外,根据本发明的制造方法,能够制造总羧基末端量(总CEG量)少的液晶聚酯纤维。

附图说明

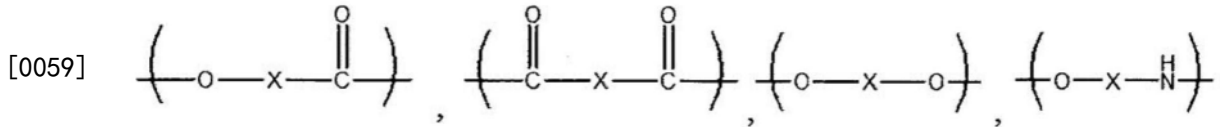
- [0045] 根据以附图为参考的以下的优选实施方式的说明,可以更明确地理解本发明。然而,实施方式及附图仅是为了图示及说明,不应用于确定本发明的范围。本发明的范围由附带的权利要求书来确定。
- [0046] 图1是实施例1的液晶聚酯纤维的制造的工序示意图。
- [0047] 符号说明
- [0048] 1 退卷机
- [0049] 2 第一辊
- [0050] 3 热处理炉
- [0051] 4 第二辊
- [0052] 5 卷取机
- [0053] 6a、6b、6c、6d、6e、6f加热区
- [0054] 7 炉管
- [0055] 8 控制部

具体实施方式

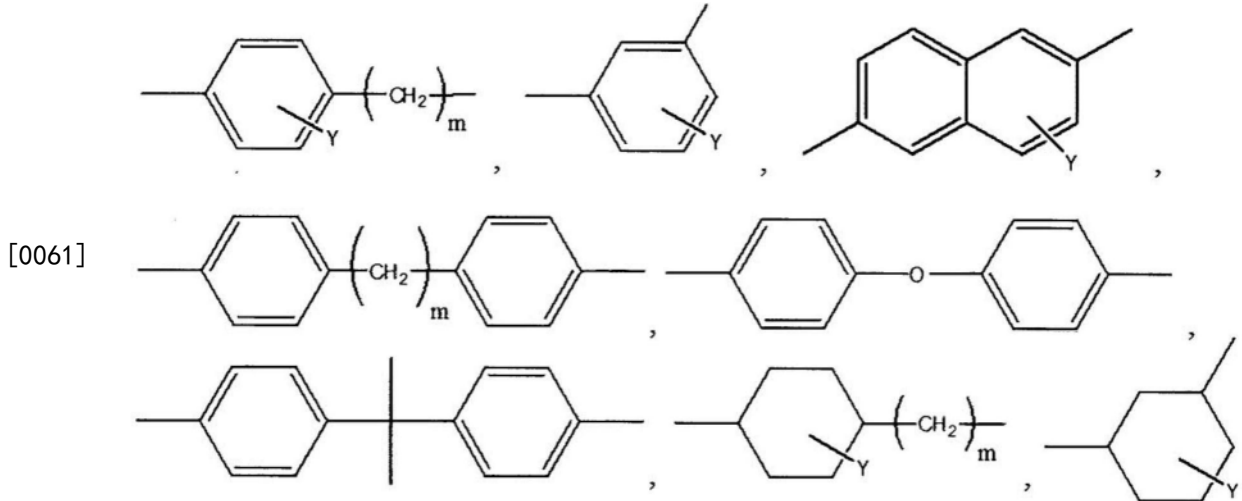
- [0056] [液晶聚酯纤维]
- [0057] 本发明的液晶聚酯纤维由液晶聚酯构成。作为液晶聚酯,由源自例如芳香族二醇、芳香族二羧酸、芳香族羟基羧酸等的重复结构单元形成,只要不损害本发明的效果,对源自芳香族二醇、芳香族二羧酸、芳香族羟基羧酸的结构单元的化学结构并无特别限制。另外,

在不损害本发明效果的范围内,液晶聚酯也可以包含源自芳香族二胺、芳香族羟胺或芳香族氨基羧酸的结构单元。例如,作为优选的结构单元,可举出表1所示的例子。

[0058] [表1]



[0060] (其中,式中的X选自以下结构)



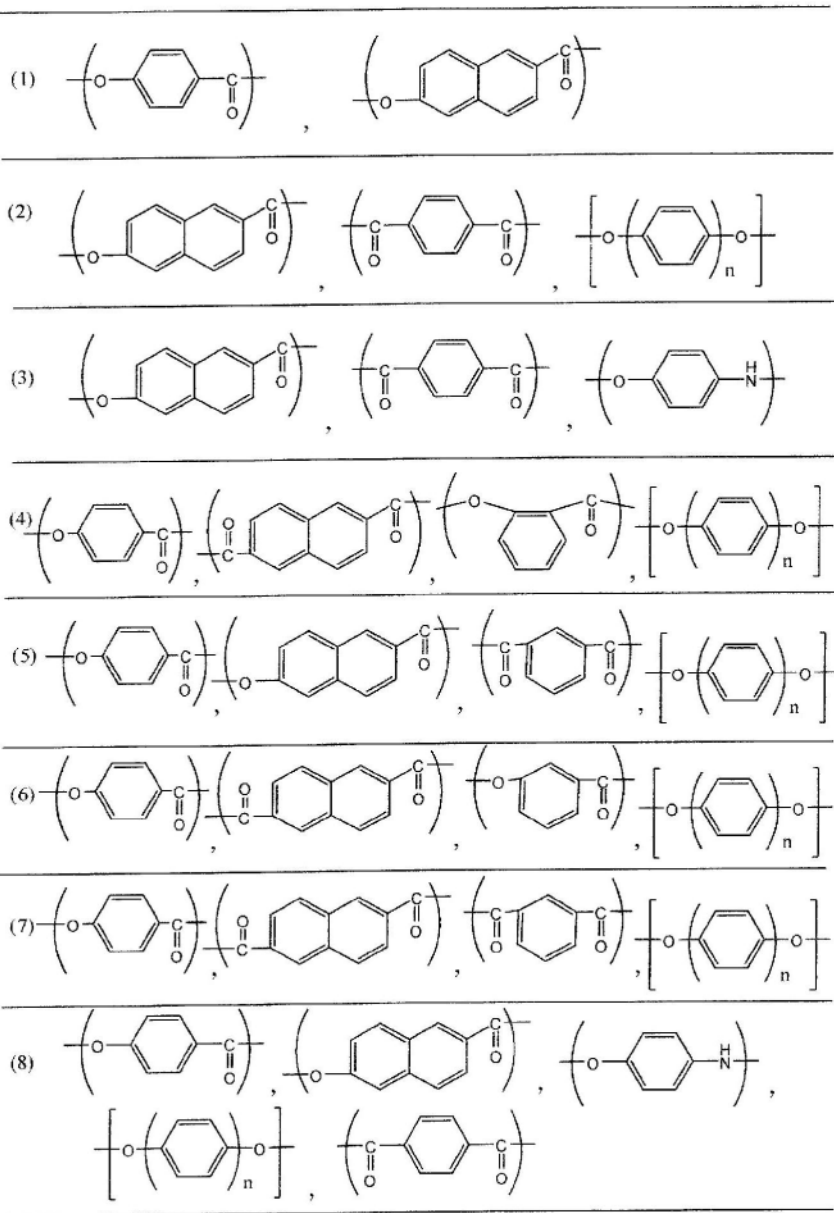
[0062] (其中, $m=0\sim 2$, Y =选自氢、卤原子、烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、

[0063] 芳氧基、芳烷氧基的取代基)

[0064] 在表1的结构单元中, m 为0~2的整数,式中的 Y 可举出在从1到最大可取代数的范围内分别独立的氢原子、卤原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、烷基(例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基等碳原子数为1~4的烷基等)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基等)、芳基(例如苯基、萘基等)、芳烷基(例如苄基(苯甲基)、苯乙基(Phenethyl group)(苯基乙基(Phenylethyl group))等)、芳氧基(例如苯氧基等)、芳烷氧基(例如苄氧基等)等。

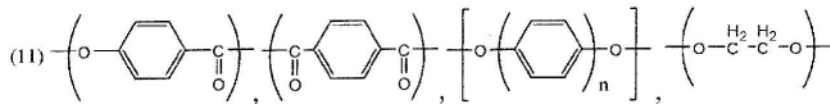
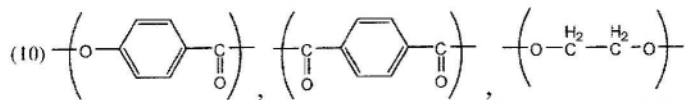
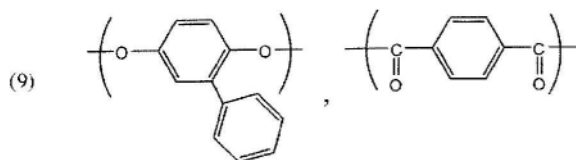
[0065] 作为更优选的结构单元,可举出下述表2、表3及表4所示的例(1)~(18)中记载的结构单元。需要说明的是,在式中的结构单元为能够显示多个结构的结构单元的情况下,可以将两种以上的这样的结构单元组合起来,作为构成聚合物的结构单元而使用。

[0066] [表2]

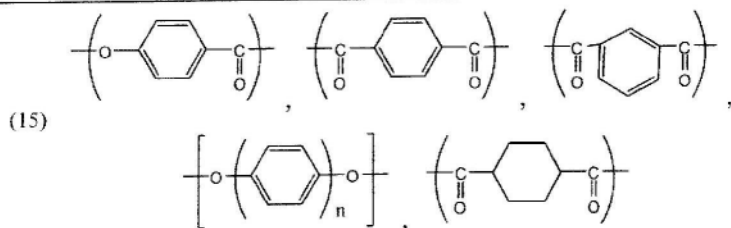
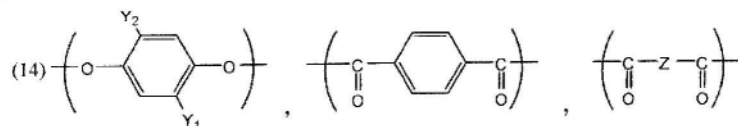
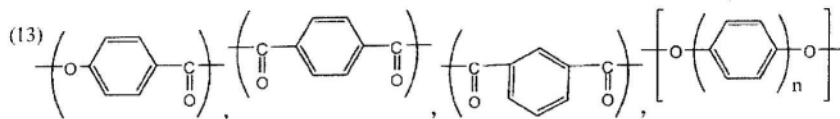
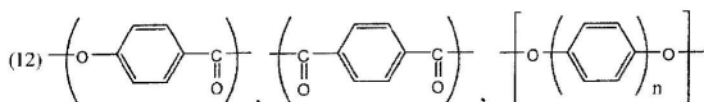


[0067]

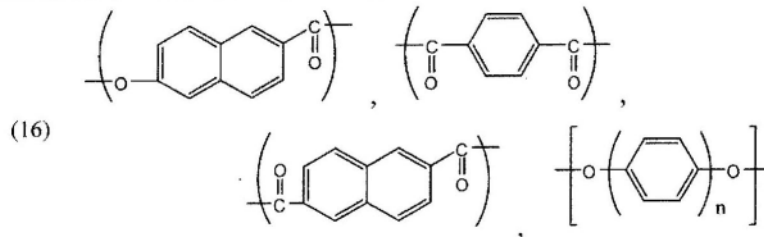
[0068] [表3]



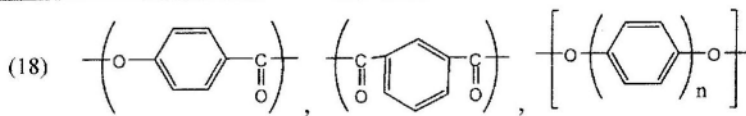
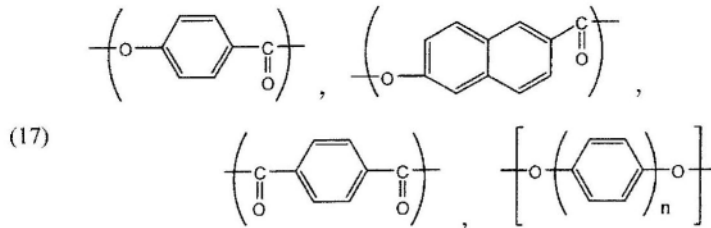
[0069]



[0070] [表4]



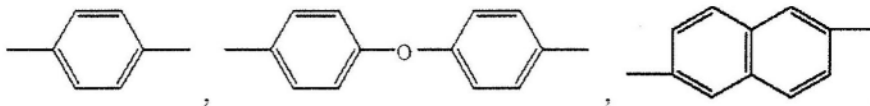
[0071]



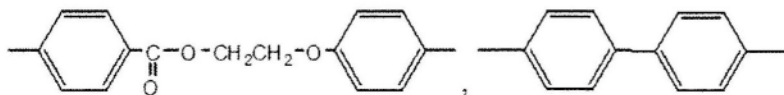
[0072] 在表2、表3及表4的结构单元中, n为1或2的整数, 并且各个结构单元n=1、n=2可以单独存在或组合存在, Y₁及Y₂分别独立, 可以为氢原子、卤原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、烷基(例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基等碳原子数为1~4的烷基等)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基等)、芳基(例如苯基、萘基等)、芳烷基(例如苄基(苯甲基)、苯乙基(苯基乙基)等)、芳氧基(例如苯氧基等)、芳烷氧基(例如苄氧基等)等。其中, 优选为氢原子、氯原子、溴原子、或甲基。

[0073] 另外, 作为Z, 可举出以下化学式所表示的取代基。

[0074] [化学式1]

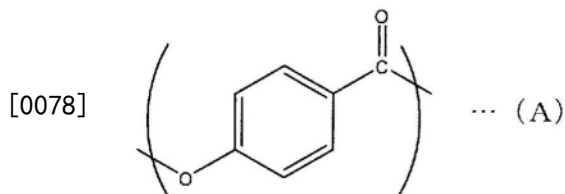


[0075]

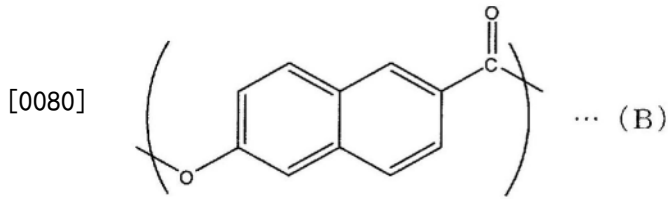


[0076] 液晶聚酯优选可以为具有萘骨架作为结构单元的组合。特别优选包含源自羟基苯甲酸的结构单元(A)和源自羟基萘甲酸的结构单元(B)这两者。例如, 可以举出下式(A)作为结构单元(A), 可以举出下式(B)作为结构单元(B), 从提高熔融成型性的观点出发, 结构单元(A)与结构单元(B)的比率可以优选为9/1~1/1、更优选为7/1~1/1、进一步优选为5/1~1/1的范围。

[0077] [化学式2]



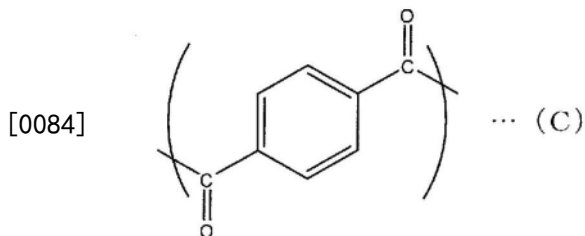
[0079] [化学式3]



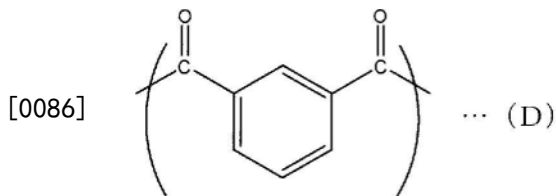
[0081] 另外, (A) 的结构单元和 (B) 的结构单元的合计例如相对于全部结构单元可以为65摩尔%以上, 更优选为70摩尔%以上, 进一步优选为80摩尔%以上。在聚合物中, 特别优选 (B) 的结构单元为4~45摩尔%的液晶聚酯。

[0082] 另外, 液晶聚酯可以包含源自作为芳香族羟基羧酸的4-羟基苯甲酸的结构单元, 包含源自芳香族二羧酸的结构单元及源自芳香族二醇的结构单元。例如, 作为源自芳香族二羧酸的结构单元, 可以使用选自下述式 (C) 及下述式 (D) 中的至少一种, 作为源自芳香族二醇的结构单元, 可以使用选自下述式 (E) 及下述式 (F) 中的至少一种。优选可以为: 包含源自4-羟基苯甲酸的结构单元 (A) (上述式 (A))、源自作为芳香族二羧酸的对苯二甲酸的结构单元 (C) (下述式 (C))、源自间苯二甲酸的结构单元 (D) (下述式 (D))、以及源自作为芳香族二醇的4,4'-二羟基联苯的结构单元 (E) (下述式 (E)) 的液晶聚酯; 包含源自4-羟基苯甲酸的结构单元 (A) (上述式 (A))、源自作为芳香族二羧酸的对苯二甲酸的结构单元 (C) (下述式 (C))、源自间苯二甲酸的结构单元 (D) (下述式 (D))、源自作为芳香族二醇的4,4'-二羟基联苯的结构单元 (E) (下述式 (E))、以及源自对苯二酚的结构单元 (F) (下述式 (F)) 的液晶聚酯等。

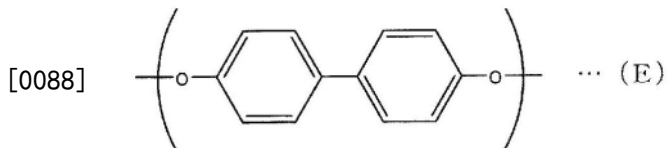
[0083] [化学式4]



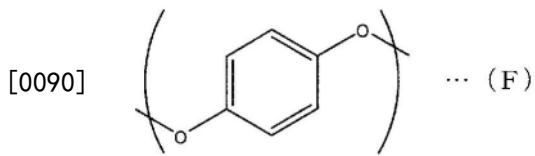
[0085] [化学式5]



[0087] [化学式6]



[0089] [化学式7]



[0091] 液晶聚酯可以包含源自4-羟基苯甲酸的结构单元,优选可以包含50摩尔%以上,可以更优选包含53摩尔%以上,进一步优选包含60摩尔%以上。液晶聚酯中的源自4-羟基苯甲酸的结构单元的含量的上限没有特别限制,例如可以为90摩尔%以下,优选可以为88摩尔%以下,更优选为85摩尔%以下。

[0092] 适用于本发明的液晶聚酯的熔点(以下,有时称为 M_p)优选为250~380°C的范围,更优选为255~370°C,进一步优选为260~360°C,更进一步优选为260~330°C。需要说明的是,这里所谓的熔点是依据JIS K 7121试验法,使用差示扫描量热仪(DSC;Mettler公司制“TA3000”)进行测定并观察到的主吸收峰温度。具体而言,在上述DSC装置中,取10~20mg的样品封入铝制盘后,使作为载气的氮气以100mL/分流通,测定以20°C/分升温时的吸热峰。根据聚合物的种类,在DSC测定中,在第1次操作(1st run)中未出现明确的峰时,以50°C/分升温至比预想的流动温度高50°C的温度,在该温度下完全熔融3分钟后,以80°C/分的降温速度冷却至50°C,然后以20°C/分的升温速度对吸热峰进行测定即可。

[0093] 需要说明的是,在不损害本发明效果的范围内,可以在上述液晶聚酯中添加聚对苯二甲酸乙二醇酯、改性聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃、聚碳酸酯、聚酰胺、聚苯硫醚、聚醚醚酮、氟树脂等热塑性聚合物。另外,也可以包含氧化钛、高岭土、二氧化硅、氧化钡等无机物、炭黑、染料或颜料等着色剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂等各种添加剂。

[0094] 本发明的液晶聚酯纤维可以含有50重量%以上的液晶聚酯,也可以优选含有80重量%以上,更优选含有90重量%以上,进一步优选含有95重量%以上,更进一步优选含有99.9重量%以上。

[0095] 本发明的液晶聚酯纤维的总羧基末端量(总CEG量)为5.0meq/kg以下。总羧基末端量(总CEG量)是通过后述的实施例中记载的方法而测定的值,由1kg纤维中的主要构成液晶聚酯纤维的分子中的存在于分子末端的羧基的量构成。例如,作为液晶聚酯中存在于高分子末端的羧基,可以是如下羧基:源自芳香族羟基羧酸、芳香族二羧酸等具有羧基的单体的结构单元形成了高分子末端,在这样的存在于高分子末端的结构单元中未发生反应而残留的羧基。

[0096] 从抑制加热时的气体产生量的观点出发,本发明的液晶聚酯纤维的总CEG量可以优选为4.5meq/kg以下,更优选为4.0meq/kg以下。总CEG量的下限没有特别限制,例如可以为0.1meq/kg以上。

[0097] 对于本发明的液晶聚酯纤维而言,从抑制加热时的气体产生量的观点出发,分子末端的羧基中羧基苯基(-Ph-COOH(式中:在Ph上也可以具有其它取代基))末端的羧基的CEG量可以为4.0meq/kg以下,优选可以为3.5meq/kg以下,更优选为3.0meq/kg以下。由于羧基苯基末端的羧基源自例如4-羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等具有羧基苯基的单体(任意地,在羧基苯基的苯基可以具有卤原子、烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、芳氧基、芳烷氧基等取代基),是特别容易发生脱羧反应的化学结构,因此,优选减少羧基苯基末端的羧基的CEG量。羧基苯基末端的羧基的CEG量的下限没有特别限制,例如可以为0.1meq/kg以

上。

[0098] 对于本发明的液晶聚酯纤维而言,从抑制加热时的气体产生量的观点出发,羧基苯基末端的羧基的CEG量相对于总CEG量的比率可以为90%以下,可以优选为85%以下,更优选为80%以下。羧基苯基末端的羧基的CEG量相对于总CEG量的比率的下限没有特别限制,例如可以为5%以上。

[0099] 本发明的液晶聚酯纤维的强度为18cN/dtex以上。另外,从提高使用了液晶聚酯纤维作为增强纤维的纤维增强复合塑料的机械强度的观点出发,强度可以优选为20cN/dtex以上,更优选为23cN/dtex以上。另外,强度的上限值没有特别限制,例如为35cN/dtex左右。在本发明中,液晶聚酯纤维的强度是指拉伸强度,是通过后述的实施例中记载的方法测定的值。

[0100] 从提高纤维增强复合塑料整体的力学物性的观点出发,本发明的液晶聚酯纤维的强度偏差可以为3.0%以下,可以优选为2.7%以下,更优选为2.3%以下。另外,强度偏差的下限值没有特别限制,例如为0.1%左右。需要说明的是,强度偏差是通过后述的实施例中记载的方法测定的值。

[0101] 从提高尺寸稳定性的观点出发,本发明的液晶聚酯纤维的初始弹性模量可以为100cN/dtex以上,可以优选为300cN/dtex以上,更优选为500cN/dtex以上。初始弹性模量的上限值没有特别限制,例如为1000cN/dtex左右。需要说明的是,初始弹性模量表示连接强度-伸长率曲线中的伸长率0.25%与1.00%这两点的直线的斜率,是通过后述的实施例中记载的方法测定的值。

[0102] 从提高纤维增强复合塑料整体的力学物性的观点出发,本发明的液晶聚酯纤维的初始弹性模量偏差可以为3.0%以下,可以优选为2.5%以下,更优选为2.3%以下。另外,初始弹性模量偏差的下限值没有特别限制,例如为0.1%左右。这样的初始弹性模量偏差可以在后述的液晶聚酯纤维的制造方法中通过连续热处理而实现。需要说明的是,初始弹性模量偏差是通过后述的实施例中记载的方法测定的值。

[0103] 本发明的液晶聚酯纤维的熔点可以为290~400°C,可以优选为300~380°C,更优选为305~350°C。对于液晶聚酯纤维而言,通过固相聚合,其熔点从纺丝原丝的熔点(以下,有时称为Mp)上升。需要说明的是,液晶聚酯纤维的熔点是通过后述的实施例中记载的方法测定的值。

[0104] 本发明的液晶聚酯纤维可以根据用途等而适当地调整单纤维纤度,例如,单纤维纤度可以为0.5~50dtex,可以优选为1.0~35dtex,更优选为1.0~15dtex,进一步优选为1.5~10dtex。

[0105] 本发明的液晶聚酯纤维可以是单丝,也可以是复丝。在复丝的情况下,其长丝根数可以根据用途等而适当地调整,例如,长丝根数可以为5~5000根,可以优选为10~4000根,更优选为30~3000根。

[0106] 本发明的液晶聚酯纤维可以根据用途等而适当地调整总纤度,例如,总纤度可以为10~50000dtex,可以优选为15~30000dtex,更优选为25~10000dtex。

[0107] [液晶聚酯纤维的制造方法]

[0108] 本发明的发明人等发现,即使将预先调整了总CEG量的液晶聚酯进行纺丝,也无法制造如上所述的液晶聚酯纤维。如果在纺丝原丝含有水分的状态下进行固相聚合,则在高

分子链中的酯键中引起水解,其结果是末端的羧基的量增加。因此,在本发明的制造方法中,通过在纺丝原丝的状态下调整了水分量之后进行固相聚合,得到了末端的羧基的量少的液晶聚酯纤维。

[0109] 即,作为制造本发明的液晶聚酯纤维的方法,至少包括以230°C以上对纺丝原丝进行固相聚合的工序,如后所述,在该固相聚合工序之前对纺丝原丝的水分量进行调整。固相聚合工序中的热处理的方法没有特别限制,例如,可以是基于运送的连续热处理,也可以是以间歇方式进行的热处理。从抑制纤维长度方向的物性的偏差的观点出发,优选为基于运送的连续热处理。

[0110] (基于运送的连续热处理)

[0111] 在进行基于运送的连续热处理的情况下,本发明的液晶聚酯纤维的制造方法可以至少包括:

[0112] 以80~220°C对液晶聚酯纤维的纺丝原丝进行预加热的工序、依据

[0113] 以230°C以上对预加热工序后的上述纺丝原丝进行固相聚合的工序,

[0114] 可以至少在上述固相聚合工序中以1.000~1.200倍的伸长倍率运送上述纺丝原丝并进行热处理。

[0115] 在基于运送的连续热处理中,通过在固相聚合工序之前将纺丝原丝供于特定条件的预加热工序,能够使纺丝原丝干燥,减少水分量。因此,能够在随后的固相聚合工序中抑制液晶聚酯的水解,可以得到总CEG量少且高强度的液晶聚酯纤维。

[0116] 另外,通过一边以特定的伸长倍率连续地运送,一边进行热处理,能够在整个纤维长度方向上在更均匀的环境中进行热处理,因此,能够得到纤维长度方向的力学物性的偏差减少的液晶聚酯纤维。

[0117] 对于液晶聚酯纤维的纺丝原丝而言,其纤维化的方法没有限定,通常可以使用通过熔融纺丝而得到的纤维。熔融纺丝可以通过公知或惯用的方法进行,例如,可以在挤出机中使用于得到由液晶聚酯构成的纺丝原丝的纤维形成树脂熔化后,以给定的纺丝温度从喷嘴喷出,在固化点以下利用导丝辊等进行卷取,由此得到。

[0118] 在预加热工序中,可以通过以80~220°C对纺丝原丝进行预加热而使纺丝原丝干燥。从高效地去除纺丝原丝中的水分的观点出发,预加热的温度可以优选为85°C以上,更优选为90°C以上。另外,如果在水分多的状态下达到有效地进行固相聚合的温度,则会发生水解,CEG量增加,因此,可以优选为210°C以下,更优选为205°C以下。此外,对于预加热的温度而言,从根据纺丝原丝的长丝根数、单纤维纤度等而高效地去除水分的观点出发,可以在上述温度的范围内一边逐步提高一边进行预加热。

[0119] 另外,从高效地去除纺丝原丝中的水分的观点出发,预加热的时间可以为1分钟以上。预加热的时间是指对纺丝原丝的同一部分进行预加热的时间,可以优选为5分钟以上,更优选为10分钟以上。预加热的时间的上限没有特别限制,可以为200分钟以下,例如,从提高制造效率的观点出发,可以为30分钟以下。

[0120] 预加热可以使用公知的方法,可举出例如气体氛围加热、接触加热等方式。作为气体氛围,可以适当使用空气、非活性气体(例如,氮、氩)、或者将它们组合而成的气体氛围等。另外,从去除水分的观点出发,也可以在减压下进行预加热。

[0121] 在气体氛围中实施预加热的情况下,可以通过使用露点低的气体氛围而高效地进

行水分去除。露点可以为30°C以下,可以优选为0°C以下,更优选为-30°C以下。

[0122] 在固相聚合工序中,通过以230°C以上对预加热工序后的纺丝原丝进行热处理而实施固相聚合,能够提高纺丝原丝的强度。从高效地提高强度的观点出发,固相聚合的温度可以优选为240°C以上,更优选为250°C以上。另外,为了防止熔解,固相聚合的温度可以低于供于固相聚合工序的液晶聚酯纤维(纺丝原丝)的熔点(Mp),例如在230°C以上的范围内,可以为Mp-80°C以上且低于Mp°C,可以优选为Mp-50°C以上且低于Mp°C,更优选为Mp-30°C以上且低于Mp°C。其中,由于液晶聚酯纤维的熔点随着固相聚合的进行而上升,因此,只要使固相聚合工序中的初始温度低于液晶聚酯纤维(纺丝原丝)的熔点(Mp)即可,与以恒定温度进行热处理的情况相比,通过根据固相聚合的进行状态而逐步提高固相聚合的温度,能够超过供于固相聚合工序的熔点的时刻以高温进行。需要说明的是,相对于时间逐步或连续性地提高固相聚合的温度能够防止熔粘、并且提高固相聚合的时间效率,从这一点考虑是优选的。

[0123] 从提高强度及提高制造效率的观点出发,基于运送的连续热处理中的固相聚合工序的时间可以为5~1000分钟,可以优选为8~500分钟,更优选为10~100分钟,进一步优选为15~60分钟。另外,固相聚合可以与上述的预加热同样地使用公知的方法。

[0124] 基于运送的连续热处理中的固相聚合可以使用公知的方法,可举出例如气体氛围加热、接触加热等方式。作为气体氛围,可适宜地使用空气、非活性气体(例如,氮、氩)、或者将它们组合而成的气体氛围等。另外,也可以在减压下进行固相聚合。

[0125] 在气体氛围中实施基于运送的连续热处理中的固相聚合的情况下,可以通过使用露点低的气体氛围而高效地进行水分去除。露点可以为0°C以下,可以优选为-20°C以下,更优选为-50°C以下。

[0126] 运送处理只要至少在固相聚合工序中进行即可,也可以根据期望在预加热工序中进行。在预加热工序及固相聚合工序中进行运送处理的情况下,可以在各工序中分别地进行运送处理。例如,可以在进行基于运送的预加热作为预加热工序后,暂时卷取纤维,然后,使用另外的运送装置进行基于运送的热处理作为固相聚合工序。或者,也可以利用同一运送装置进行预加热工序及固相聚合工序这两者。从提高制造效率的观点出发,优选利用同一运送装置进行预加热工序及固相聚合工序这两者。另外,在利用同一运送装置进行预加热工序及固相聚合工序这两者的情况下,可以在预加热之后从预加热的温度暂时降低后,再次提高温度进行固相聚合,也可以从预加热的温度直接提高至固相聚合工序的温度,从在进一步减少了水分量的状态下进行固相聚合的观点出发,优选从预加热的温度直接提高至固相聚合工序的温度而进行。例如,可以通过以从预加热的温度逐步或连续性地提高至固相聚合的温度的方式控制热处理炉内的温度,从而在预加热之后进行固相聚合。

[0127] 固相聚合工序中的运送方法可以通过接触运送(例如,输送机运送方式,支承辊运送方式,加热后的辊上的热处理方式)、非接触运送(卷对卷方式)中的任一种来进行,从避免接触所导致的热量不均、进行更均匀的环境中的处理、抑制纤维长度方向上的力学特性的偏差的观点出发,优选一边以卷对卷方式运送纺丝原丝一边使用热处理炉进行热处理。另外,处理路径可以不是直线,可以在装置内配置折返辊、引导器,适当地变更处理路径的长度、角度、曲率等来进行热处理。另外,在预加热工序中也可以使用同样的方法。

[0128] 固相聚合工序中的运送可以以1.000~1.200倍的伸长倍率运送纺丝原丝。通过以

特定的伸长倍率伸长并运送,在为复丝的情况下,单纤维彼此能够在纤维长度方向的全部部位被平行地拉齐而不松弛,因此,能够抑制纤维长度方向上的力学特性的偏差,并且能够抑制伸长引起的强度的降低。另外,在预加热工序中也可以同样地进行。

[0129] 伸长倍率是表示液晶聚酯纤维在伸长前后伸长了多少倍的数值。在使用两个具有速度差的辊进行伸长的情况下,根据其速度比进行计算而得到。在利用张力辊的载荷进行延伸等使用无法以速度比表示的装置进行伸长的情况下,根据伸长前后(热处理前后)的纤维的总纤度比进行计算而得到。只要强度不因伸长而大幅度降低,就对伸长倍率的范围没有限定,从单纤维彼此拉齐的观点出发,可以优选为1.001~1.150倍,可以更优选为1.002~1.100倍,进一步优选为1.003~1.050倍。

[0130] 作为该伸长的方法,对特定的伸长倍率没有特别限制,可举出例如:在以卷对卷方式进行预加热及固相聚合时,将下游侧的驱动辊的转速设定得高于上游侧的运送辊的转速的方法;在运送过程中一边使用张力辊施加恒定载荷,一边进行热处理的方法;使其通过加热后的纳尔逊辊(Nelson roller)的方法;通过用销等将丝固定好再进行运送热处理,从而利用液晶聚酯纤维相对于纤维轴向具有负热膨胀系数这一点进行伸长的方法等。

[0131] 需要说明的是,虽然延伸技术作为一边使纤维伸长一边进行热处理的技术而广为人知,但该延伸技术是应用于分子取向性低的纤维而用于提高丝的强度、弹性模量的技术,并不是预想应用于本发明的液晶聚酯纤维这样已具有高度取向的高级结构的纤维的技术。而且,适合的处理条件也不同,在延伸技术中,为了尽可能提高取向性,多数情况下将延伸倍率设定为1.5倍以上,但在本发明中,只要进行将单纤维彼此拉齐的伸长即可,因此伸长倍率为1.000~1.200倍的范围是合适的,如果以超出其的倍率进行处理,则经过分子链的滑动等而在高级结构中产生缺陷,容易导致强度的降低。如上所述,由于本发明的伸长技术是与延伸技术不同的技术,因此,在本发明中不使用延伸倍率,而使用了伸长倍率这样的技术用语。

[0132] 另外,在进行固相聚合工序时施加的张力可以根据供于固相聚合工序的液晶聚酯纤维的总纤度等而调整,从使纱路稳定、抑制断丝的观点出发,例如,可以为0.001~0.06cN/dtex,可以优选为0.003~0.05cN/dtex,更优选为0.005~0.04cN/dtex。另外,在预加热工序中也可以同样地进行。

[0133] (间歇式热处理)

[0134] 在间歇式的热处理的情况下,本发明的液晶聚酯纤维的制造方法包括:以230°C以上对液晶聚酯纤维的纺丝原丝进行固相聚合的工序,

[0135] 在上述固相聚合工序中,在将上述纺丝原丝缠绕于筒管的状态下以间歇方式进行热处理,在热处理温度达到230°C的时刻,供于上述固相聚合工序的上述纺丝原丝在热处理中由丝产生的气体中包含的水分量可以为每分钟每千克丝1g以下。

[0136] 在间歇式的热处理中,通过使用调整为特定的水分量的纺丝原丝作为供于固相聚合工序的纺丝原丝,能够在固相聚合工序中抑制液晶聚酯的水解,可以得到总CEG量少且高强度的液晶聚酯纤维。

[0137] 在热处理温度达到230°C的时刻,供于固相聚合工序的纺丝原丝在热处理中由丝产生的气体中包含的水分量可以优选为每分钟每千克丝0.1g以下,也可以更优选为0.01g以下。需要说明的是,水分量是通过后述的实施例中记载方法测定的值。

[0138] 作为将热处理温度达到230°C的时刻的热处理中由丝产生的气体中包含的水分量调整为一定以下的水平的方法,对特定的方法没有特别限制,可以使用不是密闭热处理而持续流动始终干燥的气体的方法、或者使用具备丝干燥用烘箱和水分去除设备的循环路径使干燥的气体进行循环的方法等。另外,通过使用在一个烘箱中连续地进行丝的预加热和固相聚合,能够防止空气中的水分附着于纤维。此时,可以在预加热工序后暂时将丝温度降低至室温之后进行固相聚合,从热效率的观点出发,可以优选在结束预加热工序之后不进行降温而升温进行固相聚合。

[0139] 在固相聚合工序中,通过以230°C以上对调整为特定的水分量的纺丝原丝进行热处理而进行固相聚合,能够在不增加总CEG量的情况下提高纺丝原丝的强度。从提高强度的观点出发,固相聚合的温度可以优选为240°C以上,更优选为250°C以上。另外,为了防止熔解,固相聚合的温度可以低于供于固相聚合工序的液晶聚酯纤维(纺丝原丝)的熔点(Mp),例如,在230°C以上的范围内,可以为Mp-80°C以上且低于Mp°C,可以优选为Mp-50°C以上且低于Mp°C,更优选为Mp-30°C以上且低于Mp°C。其中,由于液晶聚酯纤维的熔点随着固相聚合的进行而上升,因此,只要使固相聚合工序中的初始温度低于液晶聚酯纤维(纺丝原丝)的熔点(Mp)即可,与以恒定的温度进行热处理的情况相比,通过根据固相聚合的进行状态而逐步地提高固相聚合的温度,能够超过供于固相聚合工序的时刻的熔点以高温进行。需要说明的是,相对于时间逐步或连续性地提高固相聚合的温度能够防止熔粘、并且提高固相聚合的时间效率,从这一点考虑是优选的。

[0140] 从提高强度的观点出发,间歇式的热处理中的固相聚合工序的时间可以为2~30小时,可以优选为3~24小时,更优选为5~20小时。另外,固相聚合可以使用公知的方法,可举出例如气体氛围加热、接触加热等方法。作为气体氛围,可适宜地使用空气、非活性气体(例如,氮、氩)、或者将它们组合而成的气体氛围等。另外,也可以在减压下进行固相聚合。

[0141] 在气体氛围下实施间歇式热处理中的固相聚合的情况下,可以通过使用露点低的气体氛围而高效地进行水分去除。露点可以为0°C以下,可以优选为-20°C以下,更优选为-50°C以下。

[0142] 在间歇式的热处理中,例如,可以在以卷装状缠绕于筒管的状态下进行热处理,筒管需要耐受固相聚合的温度,优选为铝、黄铜、铁、不锈钢等金属制品。

[0143] 在本发明的液晶聚酯纤维的制造方法中,在连续热处理及间歇式的热处理的任意方式中,液晶聚酯纤维在固相聚合工序前后的强度比可以为1.5倍以上,可以优选为1.8倍以上,更优选为2.0倍以上。液晶聚酯纤维在固相聚合工序前后的强度比的上限没有特别限制,例如,可以为10倍以下。这里,固相聚合工序前后的强度比是指用固相聚合工序后的液晶聚酯纤维的拉伸强度除以固相聚合工序前的液晶聚酯纤维(纺丝原丝)的拉伸强度所得的值。由于液晶聚酯纤维的纺丝原丝的强度一般为12cN/dtex以下,因此,通过在固相聚合工序前后的强度比达到1.5倍以上的适当的条件下进行固相聚合,能够提高液晶聚酯纤维的强度。

[0144] 在本发明的液晶聚酯纤维的制造方法中,在连续热处理及间歇式的热处理的任意方式中,供于固相聚合工序的丝(预加热工序后的丝)的回潮率(以下,有时称为工序回潮率)可以为200ppm以下。通过使用调整为特定的工序回潮率的丝作为供于固相聚合工序的丝,能够在固相聚合工序中抑制液晶聚酯的水解,可以得到总CEG量少且高强度的液晶聚酯

纤维。供于固相聚合工序的丝的工序回潮率可以优选为180ppm以下,更优选为150ppm以下。供于固相聚合工序的丝的工序回潮率的下限没有特别限制,例如,可以为1ppm以上。需要说明的是,工序回潮率是通过后述的实施例记载的方法测定的值。

[0145] 本发明的液晶聚酯纤维能够加工成在至少一部分包含其的纤维结构体而用于各种用途。纤维结构体可以作为短纤维、短切纤维、长丝纱、纺织纱、绳状物、绳索等所谓的一维结构体而使用,另外,也可以作为使用了液晶聚酯纤维的无纺布、织物、编物等二维结构体而使用。这样的一维结构体、二维结构体可以通过公知的方法使用液晶聚酯纤维而制造。

[0146] 纤维结构体可以由液晶聚酯纤维单独构成,也可以将液晶聚酯纤维和其它纤维组合。纤维结构体例如可以为使用了液晶聚酯纤维和其它纤维的复合纤维(例如,将液晶聚酯纤维和其它纤维混纺而成的混纤丝等)。另外,纤维结构体可以为使用了液晶聚酯纤维和其它纤维的复合布类(例如,将液晶聚酯纤维和其它纤维混纺而成的混纤无纺布或混纤编织物、由液晶聚酯纤维形成的布类和由其它纤维形成的布类的层叠物等)。

[0147] 本发明的液晶聚酯纤维可以用于通常使用液晶聚酯纤维的用途,特别是由于能够抑制加热时的气体产生,因此,可以优选用作纤维增强复合塑料的增强材料、基体材料。

[0148] 实施例

[0149] 以下,基于实施例对本发明更详细地进行说明,但本发明并不限于此。需要说明的是,在以下的实施例及比较例中,通过下述的方法测定了各种物性。

[0150] (总纤度、单纤维纤度)

[0151] 基于JIS L 1013:2010 8.3.1A法,使用株式会社大荣科学精器制作所制造的尺寸测量器“Wrap Reel by Motor Driven”,以绞纱形式卷取100m的液晶聚酯纤维,将其重量(g)乘以100倍,每一水平进行两次测定,将其平均值作为得到的液晶聚酯纤维的总纤度(dtex)。另外,将该值除以长丝根数所得的商作为单纤维纤度(dtex)。

[0152] (熔点)

[0153] 根据JIS K 7121,使用差示扫描量热仪(DSC;Mettler公司制,“TA3000”)进行测定,将观察到的主吸收峰温度作为熔点。具体而言,在上述DSC装置中,取10~20mg的样品封入铝制盘后,使作为载气的氮气以100mL/分的流量流通,测定从25°C以20°C/分升温时的吸热峰值。

[0154] (强度、强度偏差)

[0155] 从连续不间断的液晶聚酯纤维采集50根1m的测定用试样。从沿长度方向将纤维全长50等分的点在各自具有±0.5%幅度的范围内分别采集了这些测定用试样。

[0156] 接下来,以JIS L 1013:2010 8.5.1为参考,使用株式会社岛津制作所制造的万能试验机“AGS-100B”,在试验长度10cm、初始载荷2.94mN/dtex、拉伸速度10cm/分的条件下进行拉伸试验,对于50根测定用试样,分别测定了各断裂一次时的强度,将共计50次的测定的平均值(A_1)作为强度(cN/dtex)。

[0157] 另外,将50次的测定结果的标准偏差(σ_1)除以平均值(A_1)所得的商乘以100,将得到的值作为强度偏差(%)。

[0158] 强度偏差(%) = $(\sigma_1/A_1) \times 100$ (1)

[0159] (初始弹性模量、初始弹性模量偏差)

[0160] 在与上述强度的测定相同的条件下测得的结果中,计算出连接强度-伸长率曲线

中的伸长率0.25%和1.00%这两点的直线的斜率,将共计50次的测定的平均值(A_2)作为初始弹性模量(cN/dtex)。

[0161] 另外,将50次的测定结果的标准偏差(σ_2)除以平均值(A_2)所得的商乘以100,将得到的值作为初始弹性模量偏差(%)。

[0162] 初始弹性模量偏差(%) = $(\sigma_2/A_2) \times 100$ (2)

[0163] (工序回潮率(供于固相聚合工序的丝的回潮率))

[0164] 准备了每一个被测体0.2~0.5g的液晶聚酯纤维样品。捆扎液晶聚酯纤维样品,使其小至可放入到回潮率测定仪(Mitsubishi Analytech公司制,微量水分测定装置“CA-200”及水分汽化装置“VA-200”)的样品用舟皿中的程度,将样品放入样品用舟皿,测定了回潮率。在样品处于室温以上的温度环境下的情况下,为了尽可能减少测定操作中的水分的变动,从准备样品后直至放入水分汽化装置的时间设为1分钟以内。

[0165] 需要说明的是,在将预加热工序和固相聚合工序直接结合而进行的情况下,将取消相当于固相聚合工序的区域的加热而进行了处理的液晶聚酯纤维、或者在预加热工序完成的阶段停止烘箱的加热或气流流通而取出的液晶聚酯纤维作为试样,求出了工序回潮率。

[0166] (热处理中由丝产生的气体中包含的水分量)

[0167] 在热处理室的气流出口侧配管上设置用于采集气体的侧管,由此采集A升的气体,使用回潮率测定仪(Mitsubishi Analytech公司制,微量水分测定装置“CA-200”)测定了采集到的气体中包含的水分量,将该测定值设为B克。将进行了热处理的液晶聚酯纤维(热处理前的纺丝原丝)的重量设为C千克,将气流的流通速度设为D升/分,通过下式计算出热处理中由丝产生的气体中包含的每分钟每千克丝的水分量W[g/(分·kg)]。

[0168] $W = (B \times D) / (A \times C)$ (3)

[0169] (CEG量)

[0170] 将液晶聚酯树脂或纤维样品冷冻粉碎至 $d_{90} = 100\mu\text{m}$ 以下(d_{90} :在粒径分布中累积容积为90%的粒径),在该粉碎试样中加入大幅过量的正丙胺,在40°C下进行90分钟的加热搅拌处理,将试样分解。在该情况下,存在于高分子链的内部的酯键被分解成羧酸正丙基酰胺和羟基,存在于高分子链的末端的羧基(CEG)和羟基保持原状态而未从羧基和羟基发生变化,因此,通过HPLC法分离分解物,将具有羧基的分解物的峰面积与通过HPLC分析制作的各标准品的校准曲线进行比较,由此对源自各单体的羧基末端量(meq/kg)进行了定量。例如,对于源自4-羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸这样的一元羧酸的CEG量而言,通过直接对4-羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸进行定量而求出;对于源自对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸这样的二元羧酸的CEG量而言,通过对对苯二甲酸单正丙基酰胺、间苯二甲酸单正丙基酰胺、2,6-萘二甲酸单正丙基酰胺这样的一个羧基发生酰胺而成的物质进行定量而求出。

[0171] 将各试样所包含的全部羧基末端量的合计作为该试样的总羧基末端量(总CEG量)。另外,将各试样所包含的羧基苯基的羧基末端(例如,源自4-羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等具有羧基苯基的单体的羧基末端)量的合计作为羧基苯基末端的羧基的CEG量。

[0172] (CO_2 气体产生量)

[0173] 通过热分解GC-BID法评价了对液晶聚酯纤维加热时的CO₂气体产生量。具体而言,首先,将液晶聚酯纤维冷冻粉碎至d₉₀=100μm以下,制成分析用试样。对其使用在试样导入部具备热解器、气体探测器BID(电介质阻挡放电离子化检测器)的GC(气相色谱)装置,从在300℃下处理10分钟所产生的气体中分离检测CO₂并定量。测定对同一试样进行三次,将平均值作为来自该试样的CO₂气体产生量(meq/kg)。

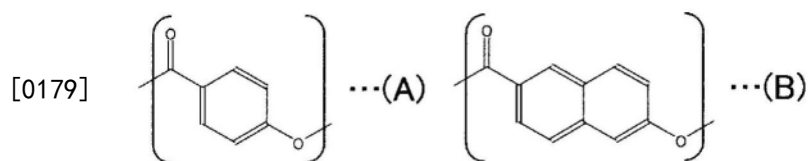
[0174] (纤维增强复合塑料的外观评价)

[0175] 首先,使用液晶聚酯纤维,制作纬线密度13根/2.5cm、经线密度13根/2.5cm的平织物。该织物的单位面积重量为180g/m²,厚度为0.29mm。将该织物裁切为边长10cm的正方形,在其上下两面各重叠一片同样被裁切为边长10cm的正方形的聚碳酸酯膜(三菱气体化学株式会社制,“IUPILON FILM FE-2000”,厚度100μm),在膜完全熔化的温度即280℃下加热3分钟,施加3MPa的压力1分钟后,冷却至100℃以下,由此,得到了作为外观评价用试样的液晶聚酯纤维增强复合聚碳酸酯树脂。需要说明的是,该复合体中的纤维与树脂的重量比率为3:4。用放大镜观察该外观评价用试样的中央、边长6cm的正方形的区域的表面背面,对长径1mm以上的气泡的数量进行了计数。

[0176] [实施例1]

[0177] 使用了下述式所示的结构单元(A)和(B)为(A)/(B)=73/27(mol比)的液晶聚酯(α)(Mp₀:281℃)。通过挤出机将其熔融挤出,用齿轮泵进行计量,并且将供给至聚合物纺丝头。此时,从挤出机出口至纺丝头的温度设为310℃。在纺丝头具备孔径0.125mmφ、路径长(land length)0.175mm、孔数300个的纺丝喷头,以喷出量168g/分喷出聚合物,以卷取速度1000m/分卷取于筒管,得到了纺丝原丝。此时,从配置于纺丝喷头正下方的上油引导件(oiling guide)对纺丝原丝赋予了2重量%的十二烷基磷酸钠(和光纯药工业株式会社制,和光一级)水溶液。该水溶液的赋予量为8.4g/分,十二烷基磷酸钠相对于纺丝原丝的附着比率经计算为0.1重量%。

[0178] [化学式8]



[0180] 接下来,如图1的工序示意图所示,将该纺丝原丝9从退卷机1退出,按照第一辊2、热处理炉3、第二辊4、卷取机5的顺序通过装置并卷取,由此,以卷对卷方式进行基于运送的连续热处理,得到了本实施例的热处理丝10。这里,热处理炉3具有炉管7和控制部8,上述炉管7由一根陶瓷管构成,上述控制部8具有用于对该炉管7的内部进行气体氛围加热的加热部。炉管7具有六个加热区6a~6f,各加热区6a~6f可以通过控制部8分别进行温度控制,它们的路径长度为相同的长度。如下所述设定了连续热处理的条件。设定了第一辊2的转速,使得通过热处理炉3的炉管7的时间(丝试样通过热处理炉3的炉管7的距离/第一辊2的运送速度)为60分钟。另外,设定了第二辊4的转速,使得伸长倍率(第二辊4的转速/第一辊2的转速)为1.005倍。另外,在热处理炉3内,在氮气氛围中,露点为-55℃,六个加热区6a~6f的温度按照通过的顺序设为200℃、260℃、260℃、260℃、290℃、290℃。这里,预加热在加热区6a中以200℃进行了10分钟,固相聚合在加热区6b~6f中以260℃~290℃进行了50分钟。需要

说明的是,为了调整纱路的高度等,也适当地使用了经过糙面精整(matte finish)处理的陶瓷辊、陶瓷引导器(均未图示)。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0181] [实施例2]

[0182] 使用与实施例1同样地得到的纺丝原丝,如下所述以卷对卷方式进行了两次基于运送的连续热处理。

[0183] 在第一次,设定了第一辊2的转速,使得通过热处理炉3的炉管7的时间(丝试样通过热处理炉3的炉管7的距离/第一辊2的运送速度)为60分钟。另外,设定了第二辊4的转速,使得伸长倍率(第二辊4的转速/第一辊2的转速)为1.005倍。另外,在热处理炉3内,在氮气氛围中,露点为-55°C,加热区6a设为200°C,其它加热区6b~6f未进行加热。

[0184] 在第二次,将第一次中用卷取机5采集的处理丝再次配置于退卷机1,并且设定了第一辊2的转速,使得通过热处理炉3的炉管7的时间(丝试样通过热处理炉3的炉管7的距离/第一辊2的运送速度)为60分钟。另外,设定了第二辊4的转速,使得伸长倍率(第二辊4的转速/第一辊2的转速)为1.005倍。另外,在热处理炉3内,在氮气氛围中,露点为-55°C,加热区6a未进行加热,加热区6b~6f按照通过的顺序设为260°C、260°C、260°C、290°C、290°C。

[0185] 这里,预加热在第一次连续热处理中于加热区6a以200°C进行了10分钟,固相聚合在第二次连续热处理中于加热区6b~6f进行260°C~290°C进行了50分钟。需要说明的是,为了调整纱路的高度等,也适当地使用了经过糙面精整处理的陶瓷辊、陶瓷引导器(均未图示)。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0186] [实施例3]

[0187] 除了以将预加热温度设为100°C为目的而将热处理炉3中的加热区6a的温度设为100°C以外,与实施例1同样地得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0188] [实施例4]

[0189] 除了使用孔径0.100mm ϕ 、路径长0.140mm、孔数600个的纺丝喷头以外,与实施例1同样地得到了纺丝原丝。然后,与实施例1同样地进行预加热、固相聚合,得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0190] [实施例5]

[0191] 除了使用孔径0.150mm ϕ 、路径长0.210mm、孔数50个的纺丝喷头以外,与实施例1同样地得到了纺丝原丝。然后,与实施例1同样地进行预加热、固相聚合,得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0192] [实施例6]

[0193] 除了使用孔径0.125mm ϕ 、路径长0.175mm、孔数20个的纺丝喷头、以喷出量11.2g/分喷出聚合物、并且将来自上油引导件的十二烷基磷酸钠水溶液的赋予量设为0.56g/分以外,与实施例1同样地得到了纺丝原丝。然后,与实施例1同样地进行预加热、固相聚合,得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮

率等工序中的分析结果示于表5。

[0194] [实施例7]

[0195] 同时使用四个在实施例1中使用的纺丝头及纺丝喷头,将以喷出量168g/分从各喷头喷出的聚合物重合成一根丝条,以卷取速度1000m/分卷取于筒管,得到了纺丝原丝,除此以外,与实施例1同样地得到了纺丝原丝。此时,从上油引导件赋予十二烷基磷酸钠水溶液的工序在比重合成一根丝条更靠前的阶段分别进行,与实施例1同样地在各纺丝喷头正下方进行了赋予。然后,与实施例1同样地进行预加热、固相聚合,得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0196] [实施例8]

[0197] 在连续热处理中,设定了第一辊2的转速,使得通过热处理炉3的炉管7的时间(丝试样通过热处理炉3的炉管7的距离/第一辊2的运送速度)为960分钟,另外,设定了第二辊4的转速,使得伸长倍率(第二辊4的转速/第一辊2的转速)成为1.005倍,除此以外,与实施例1同样地得到了热处理丝。这里,预加热在加热区6a中以200°C进行了160分钟,固相聚合在加热区6b~6f中以260°C~290°C进行了800分钟。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0198] [实施例9]

[0199] 除了在连续热处理中设定了第二辊4的转速,使得伸长倍率(第二辊4的转速/第一辊2的转速)为1.100倍以外,与实施例1同样地得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

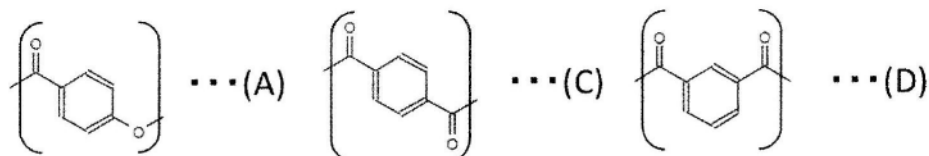
[0200] [实施例10]

[0201] 除了在连续热处理中设定了第二辊4的转速,使得伸长倍率(第二辊4的转速/第一辊2的转速)为1.000倍以外,与实施例1同样地得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

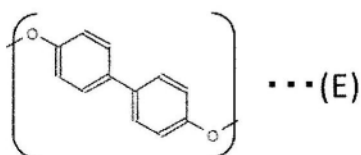
[0202] [实施例11]

[0203] 未使用实施例1中记载的液晶聚酯(α),而是使用了下述式所示的各结构单元的mol比为(A)/(C)/(D)/(E)=65/10/5/20的液晶聚酯(β)(Mp_0 :348°C),并且将从挤出机出口至纺丝头的温度设为350°C,除此以外,与实施例1同样地得到了纺丝原丝。然后,除了将热处理炉3中的六个加热区6a~6f的温度按照通过的顺序设为200°C、300°C、300°C、300°C、330°C、330°C以外,与实施例1同样地得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0204] [化学式9]



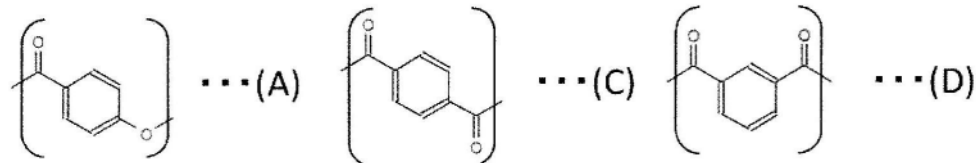
[0205]



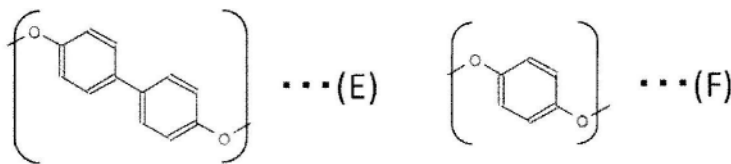
[0206] [实施例12]

[0207] 未使用实施例1中记载的液晶聚酯(α),而是使用了下述式所示的各结构单元的mol比为(A)/(C)/(D)/(E)/(F)=54/15/8/16/7的液晶聚酯(γ)(Mp_0 :315°C),并且将从挤出机出口至纺丝头的温度设为340°C,除此以外,与实施例1同样地得到了纺丝原丝。除了将热处理炉3中的六个加热区6a~6f的温度按照通过的顺序设为200°C、280°C、280°C、280°C、310°C、310°C以外,与实施例1同样地得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0208] [化学式10]



[0209]



[0210] [比较例1]

[0211] 除了在连续热处理中将加热区6a的温度设为260°C以外,与实施例1同样地得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果及纺丝原丝强度或工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0212] [比较例2]

[0213] 除了在连续热处理中将加热区6b~6f的温度设为200°C以外,与实施例1同样地得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及预加热前强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0214] [比较例3]

[0215] 除了在连续热处理中将加热区6a的温度设为300°C以外,与实施例11同样地得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及纺丝原丝强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0216] [比较例4]

[0217] 除了在连续热处理中将加热区6a的温度设为280°C以外,与实施例12同样地得到了热处理丝。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果、以及纺丝原丝强度、工序回潮率等工序中的分析结果示于表5。

[0218] [实施例13]

[0219] 使用了上述结构单元(A)和(B)为(A)/(B)=73/27(mol比)的液晶聚酯(α)(Mp_0 :281°C)。通过挤出机将其熔融挤出,用齿轮泵计量,并且将聚合物供给至纺丝头。将此时的从挤出机出口至纺丝头的温度设为310°C。在纺丝头具备孔径0.125mm ϕ 、路径长0.175mm、孔数300个的纺丝喷头,以喷出量168g/分喷出聚合物,以卷取速度1000m/分卷取于筒管,得到了纺丝原丝。此时,从配置于纺丝喷头正下方的上油引导件对纺丝原丝赋予2.00重量%的十二烷基磷酸钠(和光纯药工业株式会社制,和光一级)水溶液。该水溶液的赋予量为

8.40g/分,十二烷基磷酸钠相对于纺丝原丝的附着比率为0.100重量%。

[0220] 接着,将该纺丝原丝5kg卷绕于铝制筒管,使得卷密度达到 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$,使用将加热氮气流和电加热这两种热源组合使用的形式的烘箱,在氮气氛围中以露点 -55°C 进行了热处理。此时,在10分钟(平均 $10^\circ\text{C}/\text{分}$)内从 20°C 升温至 220°C ,在1分钟(平均 $10^\circ\text{C}/\text{分}$)内从 220°C 升温至 230°C ,为了测定气体中包含的水分量,在 230°C 下保持1分钟,在2分钟(平均 $10^\circ\text{C}/\text{分}$)内从 230°C 升温至 250°C ,在 250°C 下保持16小时,得到了热处理丝。需要说明的是,达到 230°C 的时刻,在热处理中由丝产生的气体中包含的水分量为 $0.0022\text{g}/(\text{分}\cdot\text{kg})$ 。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果示于表5。

[0221] [比较例5]

[0222] 除了将从上油引导件赋予的十二烷基磷酸钠(和光纯药工业公司制,和光一级)水溶液的液体浓度设为0.200重量%,并且将该水溶液向纺丝原丝的赋予量设为84.0g/分以外,与实施例13同样地得到了热处理丝。需要说明的是,达到 230°C 的时刻,在热处理中由丝产生的气体中包含的水分量为 $3.0\text{g}/(\text{分}\cdot\text{kg})$ 。将得到的液晶聚酯纤维(热处理丝)的分析结果示于表5。

[0223]

[表5]

液晶聚酯 种类	纤维分析值(树脂、固相聚合前)						纤维分析值(固相聚合后)						评价			
	总纤度 dtex	单纤维 纤度 dtex	长丝根数 根	强度 (纺丝原丝) cN/dtex	强度 (预加热后) cN/dtex	工序回潮率 ppm	总纤度 dtex	强度 cN/dtex	强度偏差 %	初始弹性 模量 cN/dtex	初始弹性 模量偏差 %	熔点 °C	总CEG量 rmeq/kg	羧基苯基 CEG量 rmeq/kg	CO ₂ 气体 产生量 meq/kg	外观评价 气泡的个数
实施例1	1670	5.6	300	9.1	9.1	101	1660	24.1	2.1	510	2.1	309	3.1	2.2	1.0	0
实施例2	1670	5.6	300	9.1	9.1	101	1659	23.8	2.1	516	2.4	308	3.4	2.5	1.3	1
实施例3	1670	5.6	300	9.1	9.1	112	1660	24.0	2.0	492	2.5	309	3.0	2.1	1.0	0
实施例4	1670	2.8	600	9.2	9.2	75	1656	23.3	1.8	522	2.3	308	3.2	2.2	1.1	0
实施例5	1670	33.4	50	9.1	9.1	91	1663	22.5	2.2	548	2.4	308	3.1	2.2	1.0	0
实施例6	112	5.6	20	9.3	9.3	187	112	25.0	2.1	550	2.1	311	3.1	2.2	1.1	0
实施例7	6720	5.6	1200	8.5	8.5	68	6660	21.9	2.2	423	2.3	307	3.3	2.3	1.1	1
实施例8	1670	5.6	300	9.1	9.1	78	1655	25.7	2.1	533	2.1	318	3.3	2.3	1.1	0
实施例9	1670	5.6	300	9.1	9.1	107	1516	20.4	2.4	536	2.4	309	3.3	2.3	1.2	0
实施例10	1670	5.6	300	9.1	9.1	108	1670	23.0	3.7	517	3.4	310	3.1	2.2	1.0	0
实施例11	1670	5.6	300	7.0	7.0	80	1639	24.6	2.6	948	2.1	365	3.3	3.3	1.5	2
实施例12	1670	5.6	300	8.2	8.2	75	1643	23.7	2.1	561	2.3	348	3.7	3.7	1.4	2
比较例1	1670	5.6	300	9.1	—	579	1658	20.7	2.6	489	2.9	312	9.6	6.8	3.6	8
比较例2	1670	5.6	300	8.1	9.1	703	1672	9.6	2.1	440	2.2	284	6.2	4.4	2.1	4
比较例3	1670	5.6	300	7.0	—	557	1640	19.4	2.8	816	2.4	368	13.4	13.4	6.5	18
比较例4	1670	5.6	300	8.2	—	512	1639	19.0	3.0	524	2.2	351	15.8	15.8	8.0	20
实施例13	1670	5.6	300	9.1	9.1	47	1670	25.4	4.2	485	4.0	326	4.4	3.2	1.5	1
比较例5	1670	5.6	300	9.1	9.1	11034	1670	18.9	6.0	474	7.3	326	11.5	8.4	4.4	10

[0224] 如表5所示,在实施例1及3~12中,在热处理炉3的加热区6a中以200°C或100°C进行了预加热,因此,在随后的加热区6b~6f中,在减少了水分量的状态下进行了固相聚合,

能够降低总CEG量。另外,在实施例2中,将连续热处理分为两次,通过第一次连续热处理在200°C下进行了预加热,因此,在随后的第二次连续热处理中,在减少了水分量的状态下进行了固相聚合,能够降低总CEG量。因此,实施例1~12的液晶聚酯纤维能够抑制气体产生量,使用其制造的纤维增强复合塑料能够抑制气泡的产生。另外,在实施例1~9、11及12中,控制为特定的伸长倍率并通过基于运送的连续热处理而制造了液晶聚酯纤维,因此,能够抑制纤维长度方向上的力学特性的偏差。

[0225] 另一方面,在比较例1、3及4中,未进行减少水分量的预加热,而是从热处理炉3的加热区6a起根据液晶聚酯树脂的种类分别以260°C、300°C及280°C加热来进行热处理,因此,总CEG量大。可以认为其原因在于,由于在水分量多的状态进行了固相聚合,因此发生水解,总CEG量增加。因此,比较例1、3及4的液晶聚酯纤维产生了多达实施例1的2倍以上的CO₂气体,在使用其制造的纤维增强复合塑料中,气泡也比实施例1~12产生得多。

[0226] 在比较例2中,由于未进行有效进行固相聚合的温度、即230°C以上的加热,因此,热处理后的强度未达到18cN/dtex。由此可以推测,使用比较例2的液晶聚酯纤维制造的纤维增强复合塑料的力学特性不足。

[0227] 另外,在实施例13中,由于减少了供于间歇式的固相聚合的纺丝原丝的水分量,因此能够减少总CEG量。因此,实施例13的液晶聚酯纤维能够抑制气体产生量,使用其制造的纤维增强复合塑料能够抑制气泡的产生。

[0228] 另一方面,在比较例5中,由于供于固相聚合的纺丝原丝的水分量多,因此总CEG量大。因此,比较例5的液晶聚酯纤维产生了多达实施例13的2倍以上的CO₂气体,在使用其制造的纤维增强复合塑料中,气泡也比实施例13产生得多。

[0229] 工业实用性

[0230] 本发明的液晶聚酯纤维能够抑制加热时的气体的产生,因此能够适宜地用作纤维增强复合塑料的增强材料。另外,例如在作为短纤维而混合用于橡胶、树脂等的用途中,也能够成在成型、使用时抑制加热时的气体产生,因此能够适宜地用作填充材料。

[0231] 如上所述,对本发明的优选的实施方式进行了说明,但在不脱离本发明主旨的范围内,可以进行各种追加、变更或删除,这些均包含在本发明的范围内。

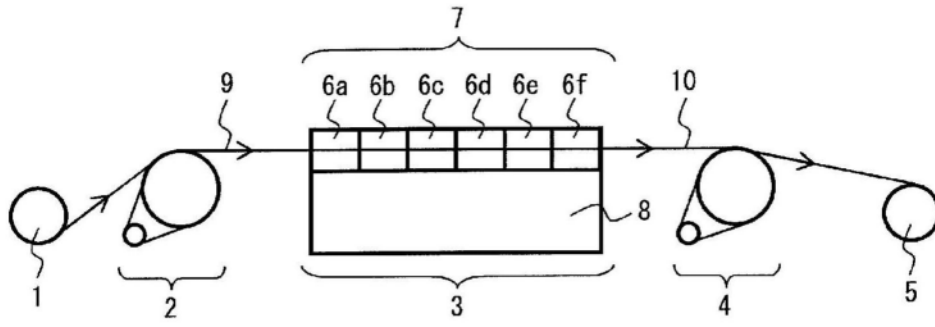


图1