



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I888672 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：110143521

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl. :	C08G63/06 (2006.01)	C08G63/60 (2006.01)
	C08G63/78 (2006.01)	C08G63/82 (2006.01)
	C08L67/00 (2006.01)	C09K19/38 (2006.01)
	D01F6/62 (2006.01)	D01D5/08 (2006.01)
	D01D10/02 (2006.01)	

(30)優先權：2020/11/25 日本 2020-195469

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司(日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：池端桂一 IKEHATA, KEIICHI (JP)；鎌田英樹 KAMADA, HIDEKI (JP)；岩崎秀治 IWASAKI, HIDEHARU (JP)；中山和之 NAKAYAMA, KAZUHISA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 572932B

WO 2020/204124A1

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 58 頁

(54)名稱

液晶聚酯纖維及其製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種以成為如於低溫且短時間的熱處理可發揮優異之力學物性，並且耐熱老化性優異之液晶聚酯纖維。前述液晶聚酯纖維包含選自由週期表第 8 ~ 11 族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素。例如，在前述液晶聚酯纖維之前述金屬元素的含量合計可為 1 ~ 1000 重量 ppm。又，前述金屬元素已作為金屬化合物含有，前述金屬化合物的熔點可為液晶聚酯的熔點+30°C 以下。

Provided is a liquid crystal polyester fiber being capable of achieving an excellent mechanical property by a heat treatment at a low temperature and for a short time, and being excellent in a heat aging resistance. The liquid crystal polyester fiber contains at least one metal element selected from a group consisting of metal elements of groups 8 to 11 in the periodic table. For example, the liquid crystal polyester fiber may contain the metal element in a total amount of 1 to 1000 ppm by weight. The liquid crystal polyester fiber may contain the metal element as a metal compound having a melting point of $Mp_0 + 30^\circ\text{C}$ or lower, wherein Mp_0 denotes a melting point of the liquid crystal polyester.



I888672

【發明摘要】

【中文發明名稱】

液晶聚酯纖維及其製造方法

【英文發明名稱】

LIQUID CRYSTAL POLYESTER FIBER AND PRODUCTION
METHOD THEREOF

【中文】

本發明係提供一種以成為如於低溫且短時間的熱處理可發揮優異之力學物性，並且耐熱老化性優異之液晶聚酯纖維。前述液晶聚酯纖維包含選自由週期表第8~11族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素。例如，在前述液晶聚酯纖維之前述金屬元素的含量合計可為1~1000重量ppm。又，前述金屬元素已作為金屬化合物含有，前述金屬化合物的熔點可為液晶聚酯的熔點+30℃以下。

【英文】

Provided is a liquid crystal polyester fiber being capable of achieving an excellent mechanical property by a heat treatment at a low temperature and for a short time, and being excellent in a heat aging resistance. The liquid crystal polyester fiber contains at least one metal element selected from a group consisting of metal elements of groups 8 to 11 in the periodic table. For example, the liquid crystal polyester fiber may contain the metal element in a total amount of 1 to 1000 ppm by weight. The liquid crystal polyester fiber may contain the metal element as a metal compound having a melting point of $Mp_0 + 30^{\circ}\text{C}$ or lower, wherein Mp_0 denotes a melting point of the liquid crystal polyester.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

液晶聚酯纖維及其製造方法

【英文發明名稱】

LIQUID CRYSTAL POLYESTER FIBER AND PRODUCTION
METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明係關於液晶聚酯纖維及其製造方法。

【0002】本案係主張於日本國2020年11月25日所申請之特願2020-195469的優先權，將其全體藉由參照作為本申請的一部分引用。

【先前技術】

【0003】液晶聚酯纖維係由具有剛直之分子結構的聚合物所構成之化學纖維，可藉由熔體紡絲液晶聚酯獲得。而且，液晶聚酯纖維藉由將熔體紡絲所得之紡絲原紗藉由熱處理進行固相聚合，來提高聚合物的分子量，可發揮非常高之力學物性。在固相聚合步驟之熱處理，高溫且長時間雖成為必要，但為了提昇生產性，目前為止已多數研究有於低溫且短時間促進如提高液晶聚酯的分子量般的聚合反應之技術。

【0004】關於液晶聚酯的聚合，例如專利文獻1(日本

特開 2013-67779 號公報) 中記載有在包含選自由對苯二甲酸、對苯二甲酸衍生物、2,6-萘二羧酸及 2,6-萘二羧酸衍生物所構成之群組中之至少 1 種的單體之單體混合物的熔融縮聚，將特定的雜芳香族化合物作為觸媒添加，進行熔融縮聚之液晶聚酯之製造方法，於這般的製造方法，記載有可於低溫且短時間進行反應。

【0005】又，專利文獻 2(國際公開第 2017/68867 號) 中記載有作為聚合觸媒，使用脂肪酸金屬鹽(具體而言，為乙酸鉀)，進行聚合之全芳香族聚酯之製造方法。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻 1：日本特開 2013-67779 號公報

專利文獻 2：國際公開第 2017/68867 號

【發明內容】

【0007】發明欲解決之課題

如此，專利文獻 1~2 中雖記載在液晶聚酯製造中之熔融聚合時之聚合觸媒，但針對成形(例如熔體紡絲)藉由熔融聚合所得之液晶聚酯後之固相聚合中之觸媒皆未記載。

【0008】具體而言，由於如專利文獻 1 所記載之雜芳香族化合物般的鹼性有機觸媒於超過 250℃ 之液晶聚酯的熔體紡絲熱分解，故於之後的固相聚合無法利用。

【0009】又，專利文獻2所記載之鹼金屬離子系的觸媒由於可能亦具有因應分子量的增加，而促進解聚合反應等之副反應的作用，故有到達強度的降低或固相聚合步驟後之纖維之耐熱老化性的低下的缺點。

【0010】在固相聚合步驟，由於亦同時發生帶來聚合反應以外之強度低下的副反應，或軟化纖維之表面，熔合纖維彼此，損害柔軟度的現象等，所以盡可能期望於低溫且短時間選擇性進行僅有助於力學物性提昇的聚合反應。

【0011】本發明係根據這般的問題而完成者，以提供一種以成為如於低溫且短時間的熱處理可發揮優異之力學物性，並且耐熱老化性優異之液晶聚酯纖維作為目的。

用以解決課題之手段

【0012】本發明之發明者們為了達成前述目的，進行努力研究的結果，發現固相聚合可能由於與熔融聚合反應機構不同，或於以往在熔融聚合時所使用之聚合觸媒，無法選擇性促進在固相聚合之反應。而且針對適合在固相聚合之觸媒進一步重複研究的結果，發現(i)藉由使用包含特定的金屬元素之觸媒，於低溫且短時間的熱處理可表現優異之力學特性、進而(ii)可某種程度抑制帶來聚合反應以外之強度低下的副反應的進行，可提昇於固相聚合步驟後所得之熱處理絲的耐熱老化性，而終至完成本發明。

【0013】亦即，本發明可用以下之態樣構成。

[態樣1]

一種液晶聚酯纖維，其係包含選自由週期表第8～11族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素(較佳為選自由銅、鈷及鈹所構成之群組中之至少一種的金屬元素)。

[態樣 2]

一種液晶聚酯纖維，其係如態樣 1 所記載之液晶聚酯纖維，其中，前述金屬元素的含量合計為 1～1000 重量 ppm(較佳為 3～500 重量 ppm，更佳為 5～200 重量 ppm，再更佳為 10～100 重量 ppm)。

[態樣 3]

一種液晶聚酯纖維，其係如態樣 1 或 2 所記載之液晶聚酯纖維，其中，前述金屬元素已作為金屬化合物含有，前述金屬化合物的熔點為液晶聚酯的熔點+30℃以下(較佳為液晶聚酯的熔點+20℃以下)。

[態樣 4]

一種液晶聚酯纖維，其係如態樣 1～3 中任一態樣所記載之液晶聚酯纖維，其中，強度為 18cN/dtex 以上(較佳為 20cN/dtex 以上，更佳為 23cN/dtex 以上)。

[態樣 5]

一種液晶聚酯纖維，其係如態樣 1～4 中任一態樣所記載之液晶聚酯纖維，其中，全片末端量為 20meq/kg 以下(較佳為 3～15meq/kg，更佳為 5～13meq/kg)。

[態樣 6]

一種液晶聚酯纖維，其係如態樣 1～5 中任一態樣所記

載之液晶聚酯纖維，其中，酮鍵量為0.05mol%以下(較佳為0.04mol%以下，更佳為0.02mol%以下)。

[態樣 7]

一種液晶聚酯纖維之製造方法，其係製造如態樣 1~6 中任一態樣所記載之液晶聚酯纖維之方法，其特徵為熔體紡絲包含液晶聚酯、與選自由週期表第 8~11 族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素(較佳為選自由銅、鈷及鈹所構成之群組中之至少一種的金屬元素)的樹脂組成物。

[態樣 8]

一種液晶聚酯纖維之製造方法，其係如態樣 7 所記載之製造方法，其中，在前述樹脂組成物之前述金屬元素的含量合計為 1~1000 重量 ppm(較佳為 3~500 重量 ppm，更佳為 5~200 重量 ppm，再更佳為 10~100 重量 ppm)。

[態樣 9]

一種液晶聚酯纖維之製造方法，其係如態樣 7 或 8 所記載之製造方法，其中，前述金屬元素作為具有液晶聚酯的熔點 +30°C 以下(較佳為液晶聚酯的熔點 +20°C 以下)的熔點之化合物，包含在前述樹脂組成物。

[態樣 10]

一種液晶聚酯纖維之製造方法，其係如態樣 7~9 中任一態樣所記載之製造方法，其係熱處理藉由前述熔體紡絲所得之紡絲原紗。

[態樣 11]

一種液晶聚酯纖維之製造方法，其係如態樣10所記載之製造方法，其中，前述紡絲原紗的全羧基末端量(全CEG量)為5.0meq/kg以下(較佳為4.0meq/kg以下，更佳為3.0meq/kg以下，再更佳為2.5meq/kg以下，又再更佳為2.0meq/kg以下)。

[態樣12]

一種纖維結構物，其係以至少包含一部分如態樣1~6中任一態樣所記載之液晶聚酯纖維構成。

【0014】在本說明書，所謂「液晶聚酯纖維」，表示以液晶聚酯構成之纖維，表示包含藉由熔體紡絲所得之紡絲原紗，及熱處理紡絲原紗所得之熱處理絲的任一者的概念。

【0015】尚，不管申請專利範圍及/或說明書所揭示之至少2個構成要素如何的組合亦包含在本發明。尤其是不管申請專利範圍所記載之請求項的2個以上如何的組合亦包含在本發明。

發明效果

【0016】根據本發明之液晶聚酯纖維，於低溫且短時間的熱處理可發揮優異之力學物性。又，熱處理後之液晶聚酯纖維耐熱老化性優異。

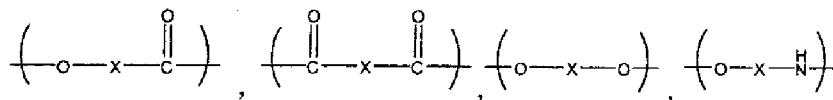
【實施方式】

【0017】[液晶聚酯纖維]

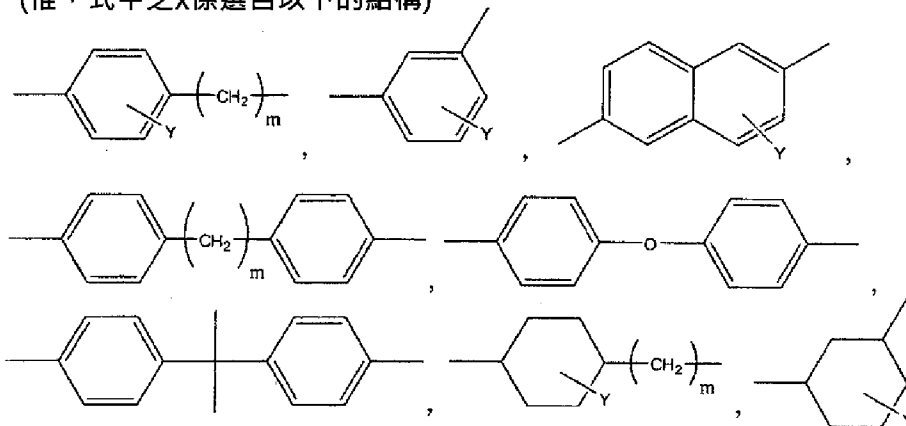
本發明之液晶聚酯纖維以液晶聚酯構成。作為液晶聚酯，例如由源自芳香族二醇、芳香族二羧酸、芳香族羧基羧酸等之返復構成單位所構成，只要不損害本發明之效果，源自芳香族二醇、芳香族二羧酸、芳香族羧基羧酸之構成單位針對其化學構成並非被特別限定者。又，於不損害本發明之效果的範圍，液晶聚酯可包含源自芳香族二胺、芳香族羧基胺或芳香族胺基羧酸之構成單位。例如，作為較佳之構成單位，可列舉表1所示之例。

【0018】

[表1]



(惟，式中之x係選自以下的結構)



(惟，m=0~2，Y=選自氫、鹵素原子、烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、芳基氧基、芳烷基氧基中之取代基)

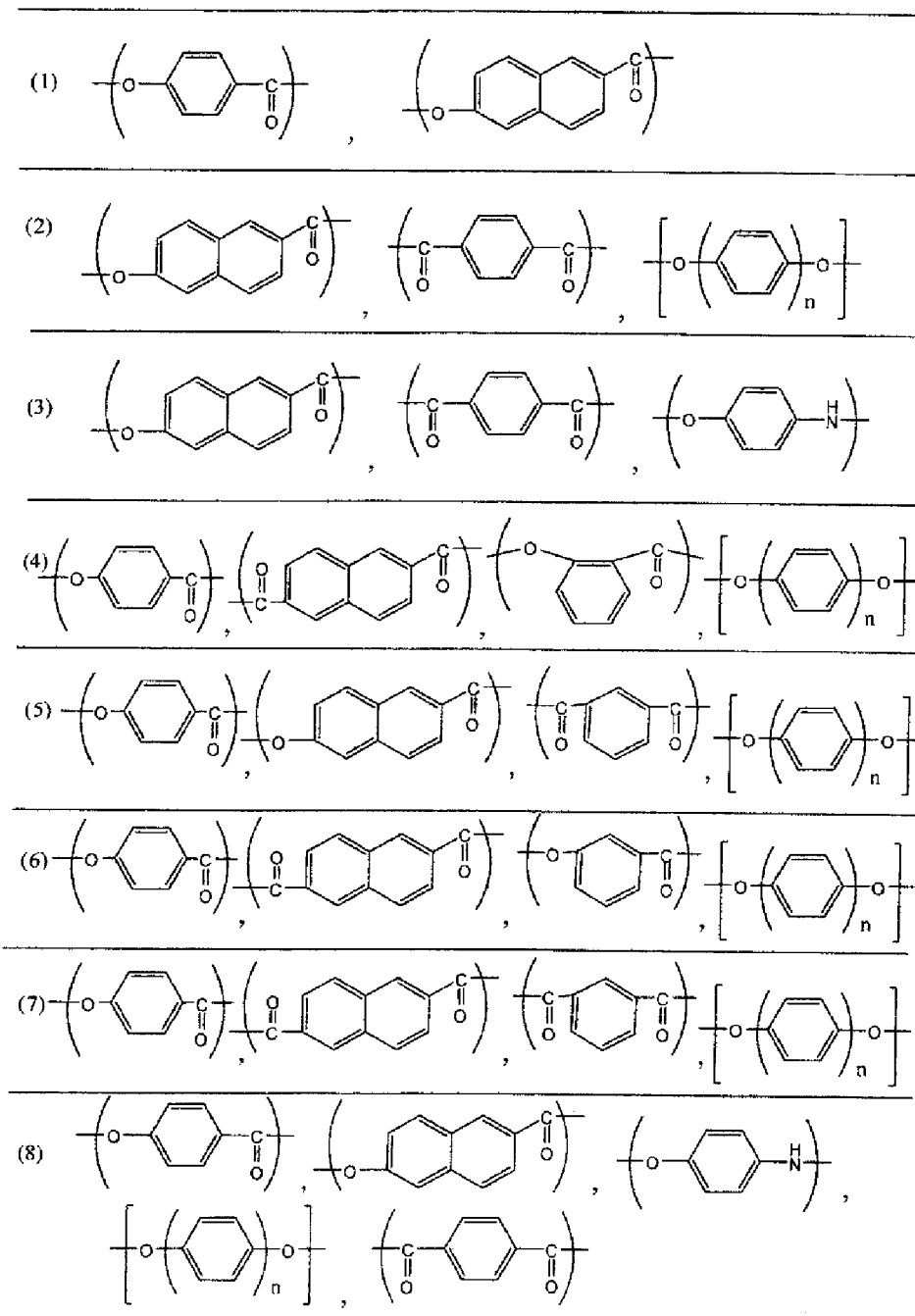
【0019】在表1之構成單位，m為0~2之整數，式中之Y在1~可取代之最大數的範圍，可列舉分別獨立為氫原子、鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、烷基(例如甲基、乙基、異丙基、t-丁基等之碳數1至

4之烷基等)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、n-丁氧基等)、芳基(例如苯基、萘基等)、芳烷基(例如苄基(苯基甲基)、苯乙基(苯基乙基)等)、芳基氧基(例如苯氧基等)、芳烷基氧基(例如苄基氧基等)等。

【0020】作為更佳之構成單位，可列舉下述表2、表3及表4所示之例(1)~(18)所記載之構成單位。尚，式中之構成單位為可表示複數結構之構成單位時，組合二種以上這般的構成單位，可作為構成聚合物之構成單位使用。

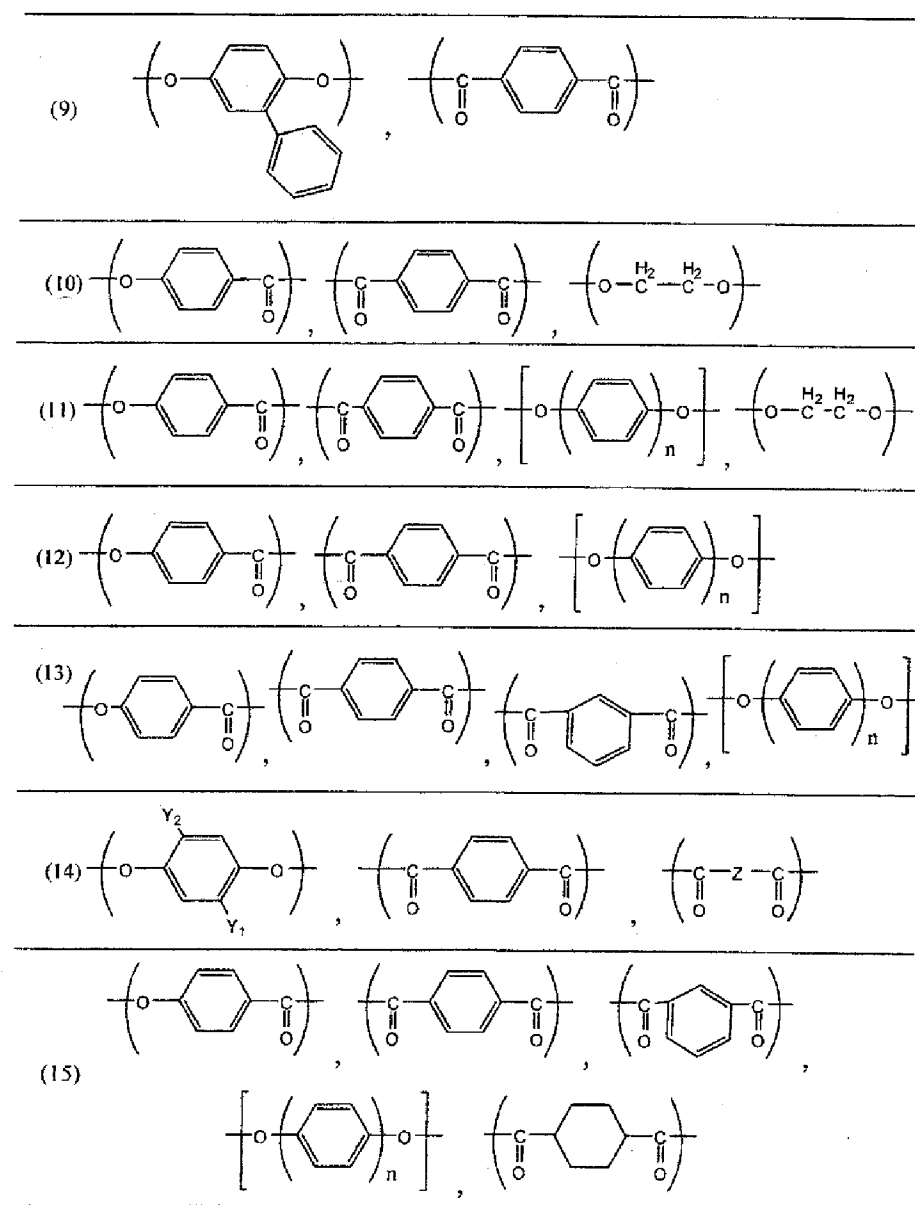
【0021】

[表2]



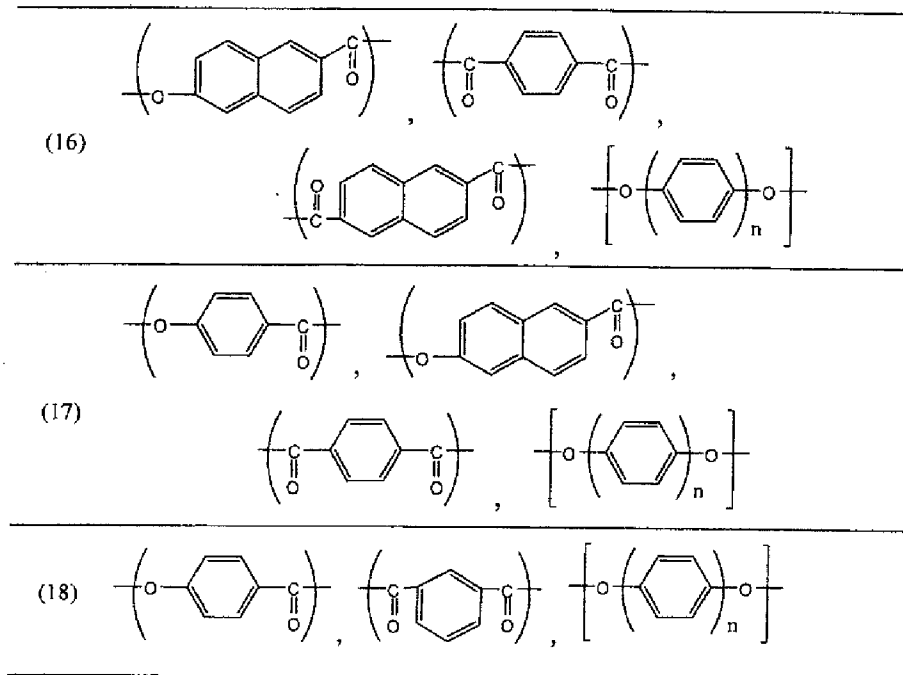
【 0022 】

[表3]



【 0023 】

【表4】

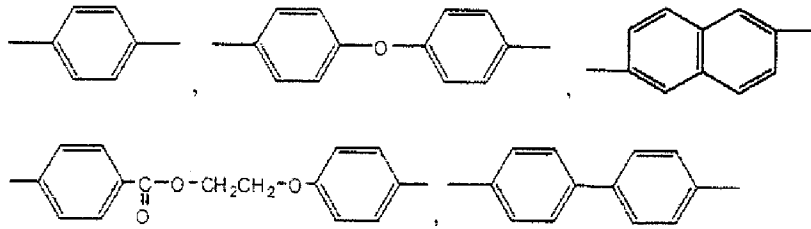


【0024】在表2、表3及表4之構成單位， n 為1或2之整數，且個別的構成單位 $n=1$ 、 $n=2$ 可單獨或組合存在， Y_1 及 Y_2 可分別獨立為氫原子、鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、烷基(例如甲基、乙基、異丙基、 t -丁基等之碳數1至4之烷基等)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、 n -丁氧基等)、芳基(例如苯基、萘基等)、芳烷基(例如苄基(苯基甲基)、苯乙基(苯基乙基)等)、芳基氧基(例如苯氧基等)、芳烷基氧基(例如苄基氧基等)等。此等當中，較佳為氫原子、氯原子、溴原子或甲基。

【0025】又，作為 Z ，可列舉下述式表示之取代基。

【0026】

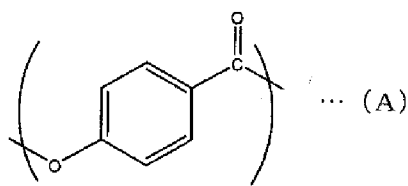
[化1]



【0027】液晶聚酯較佳可為將萘骨架作為構成單位具有之組合。特佳為包含源自羥基苯甲酸之構成單位(A)、與源自羥基萘甲酸(Naphthoic Acid)之構成單位(B)兩者。例如，作為構成單位(A)，可列舉下述式(A)，作為構成單位(B)，可列舉下述式(B)，從提昇熔融成形性的觀點來看，構成單位(A)與構成單位(B)的比率較佳可為9/1~1/1，更佳可為7/1~1/1，再更佳可為5/1~1/1的範圍。

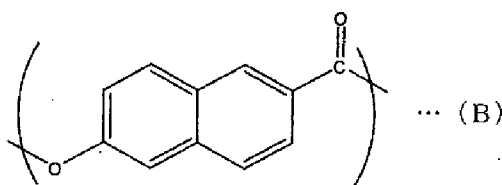
【0028】

[化2]



【0029】

[化3]

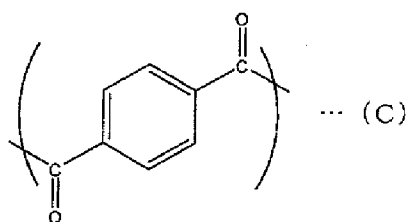


【0030】又，(A)之構成單位與(B)之構成單位的合計，例如相對於全構成單位可為65莫耳%以上，更佳可為70莫耳%以上，再更佳可為80莫耳%以上。聚合物中，特佳為(B)之構成單位為4~45莫耳%的液晶聚酯。

【0031】又，液晶聚酯作為芳香族羥基羧酸，包含源自4-羥基苯甲酸之構成單位，可包含源自芳香族二羧酸之構成單位及源自芳香族二醇之構成單位。例如，作為源自芳香族二羧酸之構成單位，可使用選自由下述式(C)及下述式(D)所構成之群組中之至少1種，作為源自芳香族二醇之構成單位，可使用選自由下述式(E)及下述式(F)所構成之群組中之至少1種。較佳可為包含：源自4-羥基苯甲酸之構成單位(A)(上述式(A))、與作為芳香族二羧酸之源自對苯二甲酸之構成單位(C)(下述式(C))、與源自間苯二甲酸之構成單位(D)(下述式(D))、與作為芳香族二醇之源自4,4'-二羥基聯苯基之構成單位(E)(下述式(E))的液晶聚酯、包含：源自4-羥基苯甲酸之構成單位(A)(上述式(A))、與作為芳香族二羧酸之源自對苯二甲酸之構成單位(C)(下述式(C))、與源自間苯二甲酸之構成單位(D)(下述式(D))、與作為芳香族二醇之源自4,4'-二羥基聯苯基之構成單位(E)(下述式(E))、與源自對苯二酚之構成單位(F)(下述式(F))的液晶聚酯等。

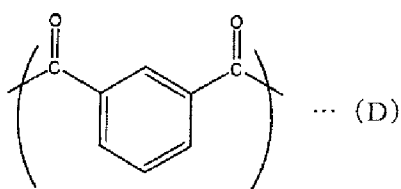
【0032】

[化4]



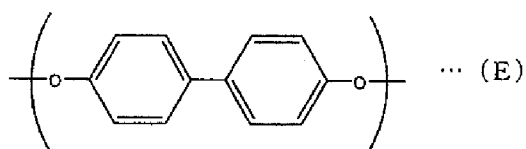
【 0033 】

[化5]



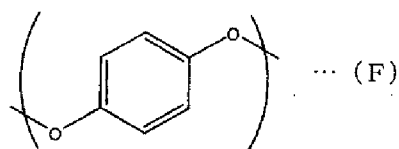
【 0034 】

[化6]



【 0035 】

[化7]



【 0036 】 液晶聚酯可包含源自4-羥基苯甲酸之構成單位，較佳可包含50莫耳%以上，更佳可包含53莫耳%以上，再更佳可包含60莫耳%以上。液晶聚酯中之源自4-羥基苯甲酸之構成單位的含量的上限雖並未特別限定，但例

如可為90莫耳%以下，較佳可為88莫耳%以下，更佳可為85莫耳%以下。

【0037】適合於本發明使用之液晶聚酯的熔點(以下，有時稱為 M_{p0})較佳為250~380°C的範圍，更佳為255~370°C，再更佳為260~360°C，又再更佳為260~330°C。尚，於此所謂熔點，為依照JIS K7121試驗法，以差示掃描熱量計(DSC；METTLER公司製「TA3000」)測定，被觀察到之主吸收峰值溫度。具體而言，於前述DSC裝置取得樣品10~20mg對鋁製鍋封入後，作為載體氣體，將氮氣進行100mL/分鐘流動，並測定以20°C/分鐘昇溫時之吸熱峰值。藉由聚合物的種類，在DSC測定，於1st run未出現明確之峰值時，以50°C/分鐘昇溫至較預料之流動溫度更高50°C的溫度，並於該溫度3分鐘完全熔融後，以80°C/分鐘的降溫速度降溫至50°C，在那之後以20°C/分鐘的昇溫速度測定吸熱峰值即可。

【0038】尚，上述液晶聚酯中，於不損害本發明之效果的範圍，可添加聚對苯二甲酸乙二酯、改質聚對苯二甲酸乙二酯、聚烯烴、聚碳酸酯、聚醯胺、聚苯硫醚、聚醚醚酮、氟樹脂等之熱塑性聚合物。又，可包含氧化鈦、高嶺土、二氧化矽、氧化鋇等之無機物、碳黑、染料或顏料等之著色劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光安定劑等之各種添加劑。

【0039】本發明之液晶聚酯纖維包含選自由週期表第8~11族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元

素。較佳為選自由週期表第4~6週期且第8~11族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素，具體而言，可為選自由鐵、鈉、鐵、鈷、銻、鉍、鎳、鈮、白金、銅、銀及金所構成之群組中之至少一種的金屬元素。由於藉由特定的金屬元素之觸媒作用，可促進在固相聚合之反應的進行，將這般的金屬元素作為固相聚合觸媒包含之液晶聚酯纖維之紡絲原紗，於低溫且短時間的熱處理可表現優異之力學特性。又，由於此等之金屬元素可選擇性進行聚合反應，可某種程度抑制帶來聚合反應以外之強度低下的副反應的進行，包含這般的金屬元素之液晶聚酯纖維之熱處理絲係耐熱老化性優異，亦即，即使於高溫環境下長時間保持，亦可抑制力學特性的降低。

【0040】本發明之液晶聚酯纖維所包含之金屬元素從在固相聚合之聚合反應促進的觀點來看，更佳可為選自由銅、鈷及鈮所構成之群組中之至少一種的金屬元素，再更佳可為銅。

【0041】上述金屬元素可作為具有金屬原子與非金屬原子鍵結之結構的金屬化合物含有。作為金屬化合物，例如可列舉甲酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、戊酸鹽、己酸鹽、庚酸鹽、辛酸鹽、壬酸鹽、癸酸鹽、月桂酸鹽、肉荳蔻酸鹽、棕櫚酸鹽、硬脂酸鹽、環烷酸鹽、苯甲酸鹽、草酸鹽、丙二酸鹽、琥珀酸鹽、己二酸鹽、對苯二甲酸鹽、間苯二甲酸鹽、鄰苯二甲酸鹽、水楊酸鹽、酒石酸鹽、檸檬酸鹽、氟乙酸鹽、氯乙酸鹽、溴乙酸鹽、氟丙酸

鹽、氯丙酸鹽、溴丙酸鹽等之有機酸鹽；硫酸鹽、碳酸鹽、硝酸鹽等之無機酸鹽；氟化物、氯化物、溴化物、碘化物等之鹵素化物；氫氧化物；氧化物；硫化物等。此等之金屬化合物可分別單獨或組合2種以上使用。此等之金屬化合物當中，從具有低熔點，且可提昇對纖維中之分散性的觀點來看，較佳為例如有機酸鹽、無機酸鹽、鹵素化物及氫氧化物。

【0042】金屬化合物若為用作固相聚合觸媒之金屬化合物，雖並未特別限定，但較佳可為用作芳香族羧酸之脫碳酸的觸媒之金屬化合物，從在固相聚合之聚合反應促進的觀點來看，金屬原子可為與配位子配位鍵結之金屬錯合物化合物。作為配位子，若為可配位在金屬化合物中之金屬原子的配位子，雖並未特別限定，但可列舉氮系配位子、氧系配位子、碳系配位子、磷系配位子、硫系配位子等。在金屬化合物，對應上述有機酸鹽之有機酸、對應無機酸鹽之無機酸、對應鹵素化物之鹵素等可作為配位子與金屬原子配位鍵結。

【0043】作為氮系配位子，若為具有可配位在上述金屬原子之氮原子的配位子，雖並未特別限定，但例如可列舉氨(NH₃)、苯胺、二異丙基胺、三乙基胺、三苯基胺、六甲基二矽氮烷、二氮雜聯環十一烯、乙二胺(Ethylenediamine)(en)、2,3-丁烷二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、乙二胺四乙酸(edta)、二伸乙基三胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二伸乙基三胺、1,4,7-三氮雜環壬

烷、三仲乙基四胺、參(2-胺基乙基)胺、六亞甲基四胺等之胺系配位子；吡咯、吡啶(py)、二甲基吡啶、聯吡啶(bpy)、三聯吡啶、咪唑、吡唑、吡咩、嘧啶、三唑、喹啉、異喹啉、吡啶、1,8-萘啶、鄰二氮菲(phen)、2,9-二甲基-1,10-鄰二氮菲、4,7-二苯基-1,10-鄰二氮菲、2,9-二苯基-1,10-鄰二氮菲、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-鄰二氮菲、二甲基胺基吡啶、卟啉(Porphyrin)等之含氮雜芳香族系配位子；乙腈、苯甲腈等之腈系配位子；氰化物(CN⁻)；異硫氰化物(NCS⁻)；亞硝基(NO)等。

【0044】作為氧系配位子，若為具有可配位在上述金屬原子之氧原子的配位子，雖並未特別限定，但例如可列舉二甲基醚、二乙基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等之醚系配位子；甲醇、乙醇、酚、1,1'-聯萘-2,2'-二醇等之醇系配位子；羧酸根(RCOO⁻)、草酸根(ox²⁻)、乙醯丙酮根(acac)等之醯基系配位子；水族(H₂O)；氫氧化物(OH⁻)；側氧基(O²⁻)等。

【0045】作為碳系配位子，若為具有可配位在上述金屬原子之碳原子的配位子，雖並未特別限定，但例如可列舉甲基等之烷基系配位子；苯基等之芳基系配位子；乙烯基系配位子；炔基系配位子；N-雜環狀碳烯等之碳烯系配位子；乙烯、二亞苺基丙酮(dba)等之烯烴系配位子；乙炔、2-苯基乙炔基苯等之炔烴系配位子；環戊二烯、五甲基環戊二烯等之環戊二烯系配位子；1,3-丁二烯、1,5-環辛二烯(cod)等之二烯系配位子；苯、環辛四烯等之環狀聚

烯系配位子；氰基甲基異氰化物、苯基異氰化物等之異氰化物系配位子；羰基(CO)等。

【0046】作為磷系配位子，若為具有可配位在上述金屬原子之磷原子的配位子，雖並未特別限定，但例如可列舉三苯基膦、參(2-甲基苯基)膦、參(2-甲氧基苯基)膦、二-tert-丁基苯基膦、三甲基膦、三-tert-丁基膦、三環己基膦、雙(二苯基膦基)甲烷(dppm)、1,2-雙(二苯基膦基)乙烷(dppe)、1,3-雙(二苯基膦基)丙烷(dppp)、2,2'-雙(二苯基膦基)-1,1'-聯萘基(BINAP)、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯基(SPhos)、2-二環己基膦基-2',4',6'-三異丙基聯苯基(XPhos)、2-二環己基膦基-2'-甲基聯苯基(MePhos)、2-二環己基膦基-2'-(N,N-二甲基胺基)聯苯基(DavePhos)、2-(二-tert-丁基膦基)聯苯基(JohnPhos)等之膦系配位子等。

【0047】作為硫系配位子，若為具有可配位在上述金屬原子之硫原子的配位子，雖並未特別限定，但例如可列舉硫醇系配位子；二甲基亞砜(DMSO)等之亞砜系配位子；噻吩、二苯并噻吩、噻喃等之含硫雜芳香族系配位子；硫代氰化物(SCN⁻)；硫化物(S²⁻)等。

【0048】較佳之配位子雖因金屬原子的種類而異，但為銅時，從在固相聚合之聚合反應促進的觀點來看，較佳為配位氮系配位子，更佳為配位含氮雜芳香族系配位子或氮系螯合劑配位子，再更佳為配位含氮雜芳香族系螯合劑配位子。於此，所謂螯合劑配位子，係於分子中持有二座

以上複數個配位座之配位子，複數個配位座相對於金屬 1 原子，可同時配位之位置的配位子。作為氮系螯合劑配位子，例如可列舉乙二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、參(2-胺基乙基)胺、六亞甲基四胺、聯吡啶、三聯吡啶、鄰二氮菲或該等之衍生物等。

【0049】又，在銅化合物之銅的價數雖可為 0 價、1 價、2 價之任一種，但從避免在熔體紡絲之凝聚或局部化的觀點來看，較佳為 1 價或 2 價，又從在固相聚合之聚合反應促進的觀點來看，更佳為 1 價。

【0050】為鈷時，從於使用時之大氣下的安定性及在固相聚合之聚合反應促進的觀點來看，較佳為配位氧系配位子，更佳為配位醯基系配位子。

【0051】為鈹時，從於使用時之大氣下的安定性及在固相聚合之聚合反應促進的觀點來看，較佳為配位氧系配位子，更佳為配位醯基系配位子(例如羧酸根(較佳為乙酸根、三氟乙酸根))。

【0052】本發明之液晶聚酯纖維雖可因應金屬元素的種類適當設定金屬元素的含量，但例如從良好地兼備在固相聚合之聚合反應促進及副反應的抑制的觀點來看，可合計包含 1~1000 重量 ppm 之上述金屬元素，較佳可包含 3~500 重量 ppm，更佳可包含 5~200 重量 ppm，再更佳可包含 10~100 重量 ppm。金屬元素的含量表示上述金屬元素的全重量相對於液晶聚酯纖維全重量之比例，作為上述之金屬化合物，含有金屬元素的情況下，表示金屬原子換算的

含量。於此，金屬元素的上述含量可為排除附著在油劑等纖維表面之成分，構成纖維本身之成分中之金屬元素的含量。

【0053】本發明之液晶聚酯纖維從在固相聚合之副反應的抑制的觀點來看，可為鹼金屬及鹼土類金屬的含量合計未滿100重量ppm，較佳可為10重量ppm以下，更佳可為5重量ppm以下，再更佳可為1重量ppm以下。於此，鹼金屬及鹼土類金屬的上述含量可為排除附著在油劑等纖維表面之成分，構成纖維本身之成分中之鹼金屬及鹼土類金屬的含量。在本說明書，所謂鹼金屬，係表示鋰、鈉、鉀、銣、銫及銣，所謂鹼土類金屬，係表示鈹、鎂、鈣、銦、鋇及鐳。

【0054】又，本發明之液晶聚酯纖維可含有50重量%以上之液晶聚酯，較佳可含有80重量%以上，更佳可含有90重量%以上，再更佳可含有95重量%以上，又再更佳可含有99.9重量%以上。

【0055】本發明之液晶聚酯纖維之紡絲原紗係羧基末端量(全CEG量)可為5.0meq/kg以下。液晶聚酯的分子末端所存在之羧基與在固相聚合之反應的關係性雖未確定，但認為使分子末端之羧基的量減少應該是使在固相聚合之反應活性化的一個原因，認為全羧基末端量少之紡絲原紗於低溫且短時間的熱處理可發揮優異之力學物性。液晶聚酯纖維之紡絲原紗的全羧基末端量(全CEG量)較佳可為4.0meq/kg以下，更佳可為3.0meq/kg以下，再更佳可為

2.5meq/kg以下，又再更佳可為2.0meq/kg以下。全羧基末端量(全CEG量)為藉由後述之實施例所記載之方法所測定之值，作為纖維1kg中之主要，為存在於構成液晶聚酯纖維之分子中之分子末端的羧基的量。例如，作為存在於液晶聚酯中之高分子末端的羧基，可為源自芳香族羧基羧酸或芳香族二羧酸等之具有羧基之單體的構成單位已形成高分子末端，在存在於這般的高分子末端之構成單位未反應而殘存之羧基。

【0056】本發明之液晶聚酯纖維之紡絲原紗係全片末端量可為50meq/kg以上，較佳可為55meq/kg以上，更佳可為60meq/kg以上。又，可為200meq/kg以下，較佳可為100meq/kg以下。全片末端量表示高分子鏈之數，作為評估分子量之指標使用。表示全片末端量越大，分子量越小，全片末端量越小，分子量越大的傾向。考量液晶聚酯因組成導致定量全部種類的末端困難，故在本發明，全片末端量定義為將相對於液晶聚酯纖維1kg，源自羧基羧酸之羧基末端、與在源自羧基羧酸之羧基，藉由脫碳酸反應脫離二氧化碳之末端的合計量(meq/kg)，除以源自液晶聚酯中之羧基羧酸的構成單位的莫耳比所得之數值，為藉由後述之實施例所記載之方法所測定之值。如上述，藉由對於全片末端量比較大之紡絲原紗進行熱處理，可進行固相聚合，並且可減少全片末端量(亦即增加分子量)。

【0057】本發明之液晶聚酯纖維之紡絲原紗於低溫且短時間的熱處理可發揮優異之力學物性。一般而言，於液

晶聚酯纖維之紡絲原紗的熱處理，為了力學物性的提昇，將長時間(例如20小時左右)作為必要，即使是企圖縮短熱處理時間的情況下，有必要利用伴隨固相聚合的進行，上昇液晶聚酯纖維之熔點，階段性提昇熱處理溫度，並於紡絲原紗的熔點以上之高溫進行熱處理。在本發明，液晶聚酯纖維之紡絲原紗的強度例如為12cN/dtex以下時，藉由低溫且短時間的熱處理，可得到18cN/dtex以上之強度的熱處理絲。作為低溫及短時間的條件，雖因熱處理之方法或供於熱處理之紡絲原紗的量而異，但例如在於批次式之熱處理，藉由於未滿液晶聚酯纖維之紡絲原紗的熔點(Mp)的溫度以3小時以下進行熱處理，可將熱處理絲的強度定為18cN/dtex以上，較佳為定為20cN/dtex以上，更佳為定為23cN/dtex以上。在本發明，液晶聚酯纖維係強度為12cN/dtex以下的情況，可以視為紡絲原紗，為強度超過12cN/dtex的情況，可以視為熱處理絲。

【0058】本發明之液晶聚酯纖維之熱處理絲係強度可為18cN/dtex以上，較佳可為20cN/dtex以上，更佳可為23cN/dtex以上。又，強度的上限值雖並未特別限定，但例如可為40cN/dtex左右。在本發明，所謂液晶聚酯纖維之強度，係指拉伸強度，係藉由後述之實施例所記載之方法所測定之值。

【0059】本發明之液晶聚酯纖維之熱處理絲從提昇強度等之力學物性的觀點來看，較佳為分子量高，例如全片末端量可為20meq/kg以下，較佳可為15meq/kg以下，更佳

可為13meq/kg以下。全片末端量的下限雖並未特別限定，但例如可為3meq/kg以上，較佳可為5meq/kg以上。

【0060】本發明之液晶聚酯纖維之熱處理絲從提昇強度等之力學物性的觀點來看，酮鍵量可為0.05mol%以下，較佳可為0.04mol%以下，更佳可為0.02mol%以下。在本發明，酮鍵量係意指酮鍵的莫耳量相對於酯鍵與酮鍵的合計莫耳量之比例，係藉由後述之實施例所記載之方法所測定之值。酮鍵量過多時，可能因為降低高分子的直線性，有降低液晶聚酯纖維之強度的傾向。酮鍵量的下限雖並未特別限定，但例如可為0.005mol%以上。

【0061】本發明之液晶聚酯纖維之熱處理絲係熔點可為290~400℃，較佳可為300~380℃，更佳可為305~350℃。液晶聚酯纖維藉由固相聚合，其熔點從紡絲原紗的熔點(Mp)上昇。尚，液晶聚酯纖維之熔點係藉由後述之實施例所記載之方法所測定之值。

【0062】本發明之液晶聚酯纖維之熱處理絲係耐熱老化性優異，於250℃加熱100小時時的強力保持率可為70%以上，較佳可為80%以上，更佳可為85%以上。又，於250℃加熱300小時時的強力保持率可為50%以上，較佳可為60%以上，更佳可為65%以上。熱處理絲由於較佳為藉由固相聚合，充分提高強度，故於250℃加熱100小時或300小時時的強力保持率可為100%以下。尚，熱處理絲的強力保持率係藉由後述之實施例所記載之方法所測定之值。

【0063】本發明之液晶聚酯纖維可視用途等適當選擇

單纖維纖度，例如單纖維纖度可為0.5～50dtex，較佳可為1.0～35dtex，更佳可為1.0～15dtex，再更佳可為1.5～10dtex。

【0064】本發明之液晶聚酯纖維可為單纖維(Monofilament)，亦可為複纖維。為複纖維時，該纖維條數可視用途等適當選擇，例如纖維條數可為5～5000條，較佳可為10～4000條，更佳可為30～3000條。

【0065】本發明之液晶聚酯纖維可視用途等適當選擇總纖度，例如總纖度可為10～50000dtex，較佳可為15～30000dtex，更佳可為25～10000dtex。

【0066】

[液晶聚酯纖維之製造方法]

本發明之液晶聚酯纖維之製造方法可至少具備熔體紡絲包含液晶聚酯、與選自由週期表第8～11族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素的樹脂組成物之步驟。

【0067】樹脂組成物若包含上述之液晶聚酯、以及選自由週期表第8～11族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素即可，金屬元素的含有形態雖並未特別限定，但可作為上述之金屬化合物含有。

【0068】樹脂組成物從良好地兼備在固相聚合之聚合反應促進及副反應的抑制的觀點來看，例如可合計含有1～1000重量ppm之上述金屬元素，較佳可含有3～500重量ppm，更佳可含有5～200重量ppm，再更佳可含有10～100

重量 ppm。在樹脂組成物之金屬元素的含量，表示添加之金屬元素的全重量相對於亦包含液晶聚酯及添加之金屬元素的樹脂組成物全重量之比例，作為上述之金屬化合物，含有金屬元素的情況下，表示金屬原子換算的含量。

【0069】又，金屬化合物從在固相聚合之聚合反應促進的觀點來看，可為上述之金屬錯合物化合物，該情況下，作為混合在樹脂組成物的形態，可將配位鍵結全部配位子的狀態之金屬錯合物化合物添加在樹脂，亦可分別將金屬化合物與形成配位子之化合物添加在樹脂。

【0070】金屬化合物從提昇熔體紡絲之長時間運轉性及提昇對樹脂中之分散性的觀點來看，可為具有液晶聚酯的熔點 (Mp_0)+30℃ 以下之熔點的化合物。在熔體紡絲步驟，雖以液晶聚酯的熔點 (Mp_0) 以上的溫度加熱熔融樹脂組成物，但由於藉由樹脂組成物中之金屬元素的觸媒作用，即使在此階段，亦可某種程度進行有關固相聚合之反應，故較佳為金屬化合物亦與液晶聚酯一起於樹脂組成物中進行熔融並促進反應。金屬化合物的熔點的上限值較佳為 $Mp_0+20℃$ 以下。

又，金屬化合物的熔點從加工性的觀點來看，較佳為 400℃ 以下，更佳為 350℃ 以下。金屬化合物的熔點的下限值雖並未特別限定，但從於熔體紡絲機附近之操作性的觀點來看，較佳為 100℃ 以上。

【0071】熔體紡絲可藉由公知或慣用之方法進行，例如可藉由在擠出機，使樹脂組成物熔融後，並以指定的紡

絲溫度從噴嘴排出，藉由導絲滾筒等進行捲繞來獲得。

【0072】本發明之液晶聚酯纖維之製造方法可進一步具備熱處理藉由熔體紡絲所得之紡絲原紗的固相聚合步驟。本發明之液晶聚酯纖維之紡絲原紗由於可藉由特定的金屬元素的觸媒作用，促進在固相聚合之反應，故可將在固相聚合步驟之熱處理定為低溫且短時間。

【0073】供於固相聚合步驟之紡絲原紗從在固相聚合之聚合反應促進的觀點來看，全羧基末端量(全CEG量)可為5.0meq/kg以下，較佳可為4.0meq/kg以下，更佳可為3.0meq/kg以下，再更佳可為2.5meq/kg以下，又再更佳可為2.0meq/kg以下。在上述熔體紡絲步驟，以液晶聚酯的熔點(Mp_0)以上的溫度加熱熔融樹脂組成物時，可能由於樹脂組成物中之金屬元素用作脫碳酸反應的觸媒，故在液晶聚酯之分子末端的羧基，藉由脫離二氧化碳，可減少分子末端之羧基的量。

【0074】在固相聚合步驟之熱處理的方法並未特別限定，例如可為於批次式之熱處理，亦可為藉由運送之連續熱處理。

【0075】例如，於批次式之熱處理中，例如，可以於線軸捲繞成封裝狀的狀態或以絞線狀、短麻(Tow)狀進行熱處理，從可簡單化設備，亦提昇生產性的點來看，以封裝狀進行較佳。線軸有必要耐得住固相聚合的溫度，較佳為鋁或黃銅、鐵、不銹鋼等之金屬製。

【0076】為藉由運送之連續熱處理時，作為其運送方

法，可用接觸運送(例如輸送帶方式、支撐輥方式、於被加熱之滾筒狀的熱處理方式)、非接觸運送(輥到輥(Roll to Roll)方式)的任一種進行。又，處理路線即使為非一直線亦可，可折回在裝置內並配置滾筒或導軌，並可適當變更處理路線的長度、角度、曲率等來進行熱處理。

【0077】固相聚合步驟可使用公知之方法，例如可列舉環境氣體加熱、接觸加熱等之手段。作為環境氣體，適合使用空氣、惰性氣體(例如氮氣、氬氣)或是組合該等之環境氣體等。又，即使將固相聚合於減壓下進行亦無任何妨礙。

【0078】於固相聚合步驟，熱處理溫度可為 230°C 以上，從提昇效率的強度的觀點來看，較佳可為 240°C 以上，更佳可為 250°C 以上。又，熱處理溫度為了防止熔解，可為未滿供於固相聚合步驟之紡絲原紗的熔點(M_p)，例如在 230°C 以上的範圍，可為 $M_p-80^{\circ}\text{C}$ 以上且未滿 $M_p^{\circ}\text{C}$ ，較佳可為 $M_p-50^{\circ}\text{C}$ 以上且未滿 $M_p^{\circ}\text{C}$ ，更佳可為 $M_p-30^{\circ}\text{C}$ 以上且未滿 $M_p^{\circ}\text{C}$ 。於本發明，雖可於低溫之熱處理溫度發揮優異之力學特性，但由於與固相聚合的進行一起上昇液晶聚酯纖維之熔點，故將在固相聚合步驟之最初的熱處理溫度定為未滿紡絲原紗的熔點(M_p)即可，從效率的強度提昇的觀點來看，將熱處理溫度因應固相聚合的進行狀態階段性提高，以超過供於固相聚合步驟之時間點的熔點(紡絲原紗的熔點)的溫度進行熱處理即可。

【0079】於本發明，雖可於短時間之熱處理溫度發揮

優異之力學特性，但可因應熱處理之方法或熱處理溫度，適當設定固相聚合步驟之熱處理時間。若可發揮所期望之力學特性，熱處理時間雖並未特別限定，但例如可從15分鐘～15小時的範圍設定，較佳可為30分鐘～10小時，更佳可為1～8小時，作為短時間之熱處理時間，例如可為15分鐘～3小時。於此所謂熱處理時間，表示在指定的熱處理溫度之保持時間。

【0080】於本發明之液晶聚酯纖維之製造方法，液晶聚酯纖維之固相聚合步驟前後之強度比可為1.5倍以上，較佳可為1.8倍以上，更佳可為2.0倍以上。液晶聚酯纖維之固相聚合步驟前後之強度比的上限雖並未特別限定，但例如可為10倍以下。於此，所謂固相聚合步驟前後之強度比，係指將固相聚合步驟後之液晶聚酯纖維的拉伸強度除以固相聚合步驟前之液晶聚酯纖維(紡絲原紗)的拉伸強度之值。

【0081】於本發明之液晶聚酯纖維之製造方法，例如，為了纖維之集束性提昇或於熱處理之熔合防止，於固相聚合步驟前後，可賦予公知之油劑，如上述，可賦予包含鹼金屬或鹼土類金屬之化合物。

【0082】本發明之液晶聚酯纖維可適合使用在各種纖維結構物。作為纖維結構物，可列舉可作為繩索、混纖系等之一次元結構物、紡織品、針織品、不織布等之二次元結構物等之高次加工品，張力構件(電線、光纖、加熱器線芯系、耳機代碼等之各種電氣製品之代碼等)、細胞

布、繩索、吊帶、編織繩、田徑網、保險帶、魚線、漁網、延繩等之各種纖維製品使用。纖維結構物可以液晶聚酯纖維單獨構成，亦可於不阻礙本發明之效果的範圍包含其他構成構件。

實施例

【0083】 於以下，雖根據實施例更詳細說明本發明，但本發明並非因此等而受到任何限制。尚，在以下之實施例及比較例，藉由下述之方法測定各種物性。

【0084】

(總纖維度、單纖維纖維度)

根據 JIS L 1013：2010 8.3.1 A法，使用大榮科學精器製作所股份有限公司製測量儀器「Wrap Reel by Motor Driven」，將液晶聚酯纖維捲繞在1周1m×100周(計100m)的絞線，將其重量(g)乘以100倍，每一等級進行2次測定，並將其平均值定為所得之液晶聚酯纖維的總纖維度(dtex)。又，將此值除以纖維條數之商作為單纖維纖維度(dtex)。

【0085】

(纖維及樹脂晶片(粒狀成型體)的熔點)

依照 JIS K 7121，使用差示掃描熱量計(DSC；METTLER公司製、「TA3000」)測定，將被觀察之主吸收峰值溫度作為熔點。具體而言，於前述DSC裝置取試料10～20mg並對鋁製鍋封入後，作為載體氣體，將氮氣以

100mL/分鐘的流量流動，並測定從25°C以20°C/分鐘昇溫時之源自液晶聚酯的吸熱峰值。

【0086】

(金屬化合物的熔點)

使用與上述纖維之熔點測定相同之裝置、鍋進行測定。惟，由於排除水合水或殘存溶媒之峰值，作為載體氣體，將氮氣以100mL/分鐘的流量流動，從25°C以20°C/分鐘昇溫至150°C，保持1分鐘後，以-20°C/分鐘降溫至25°C後，再度測定從25°C以20°C/分鐘昇溫時最低溫所出現之吸熱峰值。

【0087】

(金屬元素含量)

藉由以下所記載之「微波分解」，製作分析用液體，並藉由進行ICPMS測定，求出金屬元素含量(重量ppm)。

• 微波分解

使用Myrstone General股份有限公司製微波分解裝置「ETHOS-1」，進行微波分解。於石英嵌件量取液晶聚酯纖維樣品0.1g，並加入硝酸(1.42mol/L)6mL。於放入水5mL與過氧化氫(濃度30~36重量%)2mL之分解容器放入石英嵌件並密閉，進行微波分解。放冷後，等容至50mL，並將以孔徑0.45 μ m過濾器過濾之濾液供於ICP-MS測定。

• ICP-MS測定

使用安捷倫科技公司製 ICP-MS 分析裝置「Agilent7900」，分析在上述微波分解製作之樣品液的金屬元素含量。以載體氣體流量 0.7L/min、RF輸出 1500W 的條件，與 XSTC-622(SPEX公司製標準液)比較，從同一樣品液進行 3 次測定，從其平均值決定各金屬元素含量。

尚，在附著纖維等油劑的樣品，擔心油劑所包含之金屬元素的影響時，用以下之方法進行油劑去除後，再進行微波分解即可。

- 油劑去除

於離子交換水 1L 溶解 2g 非離子系界面活性劑(松本油脂製藥股份有限公司製、ACTINOLF-9)之水溶液，放入 100g 以下的量之液晶聚酯纖維樣品，並進行溫調至 60~90℃，再進行 40 分鐘振動。取出液晶聚酯纖維樣品，並以於進行溫調至 60~90℃ 之離子交換水 1L 進行 40 分鐘×2 次沖洗。取出液晶聚酯纖維樣品，使用大和科學股份有限公司製熱風乾燥機「DN63HI」，於空氣環境下以 80℃ 進行 3 小時以上乾燥，而得到油劑被去除之液晶聚酯纖維樣品。

【0088】

(拉伸強度)

參考 JIS L 1013：2010 8.5.1，使用島津製作所股份有限公司製 Autograph「AGS-100B」，並以試驗長 10cm、拉伸速度 10cm/分鐘的條件，每一絲條樣品進行 6 次的拉伸試驗，將其平均拉伸強力(cN)除以上述的方法測定的總纖度

(dtex)，算出拉伸強度(cN/dtex)。

【0089】

(全CEG量)

將液晶聚酯纖維試料凍結粉碎至成為 $d_{90}=100\mu\text{m}$ 以下為止，於該粉碎試料加入大幅過剩之n-丙基胺，並於 40°C 進行90分鐘加熱攪拌處理，分解試料。此情況下，存在於高分子鏈的內部之酯鍵分解成羧酸n-丙基醯胺與羥基，由於存在於高分子鏈的末端之羧基(CEG)與羥基不會從羧基與羥基產生變化，故藉由HPLC法分離分解物，並藉由將具有羧基之分解物的峰值面積與藉由個別的標品之HPLC分析作成之檢量線進行比較，定量源自各別的單體之羧基末端量(meq/kg)。例如，源自4-羥基苯甲酸或6-羥基-2-萘甲酸之所謂一價羧酸的CEG量，直接藉由定量4-羥基苯甲酸或6-羥基-2-萘甲酸求出，源自對苯二甲酸或間苯二甲酸或2,6-萘二羧酸之所謂二價羧酸的CEG量，藉由定量醯胺化對苯二甲酸單n-丙基醯胺或間苯二甲酸單n-丙基醯胺或2,6-萘二羧酸單n-丙基醯胺之所謂單側的羧基之物質求出。將各試料所包含之全部羧基末端量的合計定為該試料之全羧基末端量(全CEG量)(meq/kg)。

【0090】

(全片末端量)

與上述之全CEG量的測定相同，於液晶聚酯纖維試料使用n-丙基胺分解，定量源自羥基羧酸之羧基末端量及源自羥基羧酸的末端之羧基進行脫碳酸反應所產生之末端量

的合計量 (meq/kg)。例如，源自4-羥基苯甲酸之末端量藉由定量4-羥基苯甲酸及酚求出，源自6-羥基-2-萘甲酸之末端量藉由定量6-羥基-2-萘甲酸及2-萘酚求出。為了考量源自羥基羧酸以外之二醇或二羧酸等之末端量，將源自羥基羧酸之末端量的合計除以源自該試料之液晶聚酯中之羥基羧酸的構成單位的莫耳比之值作為該試料之全片末端量。

【0091】

(酮鍵量)

酮鍵量係藉由 Polymer Degradation and Stability、76、85-94(2002)所記載之熱分解氣相層析法算出。具體而言，使用熱分解裝置 (FRONTIER LAB 股份有限公司製、「PY2020iD」)，將液晶聚酯纖維試料於氫氧化四甲基銨 (TMAH) 共存下進行加熱，藉由熱分解/甲基化，使氣體產生。將此氣體使用氣相層析 (安捷倫科技股份有限公司製、「GC-6890N」) 分析，並從源自酮鍵之峰值面積及源自酯鍵之峰值面積算出酮鍵量 (mol%)。

【0092】

(耐熱老化性)

對絲條樣品施加 80T/m 之 Z 方向的扭曲後，使用大榮科學精器製作所製測量儀器「Wrap Reel by Motor Driven」，將液晶聚酯纖維捲繞在 1 周 1m×50 周 (計 50m) 之絞線。使用大和科學股份有限公司製熱風乾燥機「DN63HI」，於空氣環境下以 250℃ 加熱。絞線每 1 樣品製作 2 個，1 個的加熱時間定為 100 小時，另 1 個定為 300 小

時。加熱時，絞線掛在通過爐內上之任意的金屬棒，於與金屬棒之接觸點以外成為沒有其他接觸點的狀態。加熱後之樣品使用與金屬棒之接觸點以外的部分，並以上述之方法測定平均拉伸強力(cN)。將此值除以耐熱老化性試驗之加熱前之平均拉伸強力(cN)之比乘上100之值，定為在250℃之100小時及300小時之強力保持率(%)。

【0093】

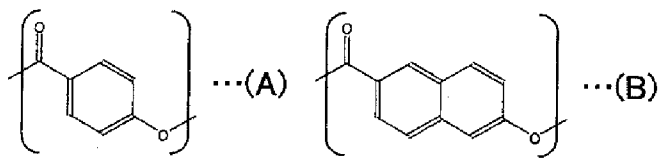
[實施例1]

相對於下述式表示之構成單位(A)與(B)為(A)/(B)=73/27(mol比)，且鹼金屬、鹼土類金屬的含有率合計為10重量ppm以下之液晶聚酯樹脂(α)(Mp_0 : 281℃)之晶片(粒狀成型體)，將作為聚合觸媒之乙酸銅(I)(富士軟片和光化學股份有限公司製、熔點271℃)粉末以銅原子換算成為50重量ppm(相對於樹脂晶片及聚合觸媒的合計量之銅元素含量)的方式加入，並以振動裝置充分混合。將如此進行所得之樹脂晶片與聚合觸媒的混合物以120℃熱風乾燥4小時以上後，在 $\Phi 15\text{mm}$ 雙軸擠出機(TECHNOVEL股份有限公司製、「KZW15TW-45MG-NH(-700)」)以加熱器溫度300℃進行熔融擠出，並以齒輪泵計量並且於紡絲頭供給樹脂組成物。此時，由雙軸擠出機中途之排氣部透過金屬管，連接減壓泵(Orion機械股份有限公司製驅動泵、「KRF40A-V-01B」)，進行將雙軸擠出機內之樹脂組成物非充滿空間減壓至60kPa。又，從此時之擠出機出口，紡絲頭的溫度定為310℃。於紡絲頭具備孔徑0.125mm ϕ 、嘴口長度

(land length)0.175mm、孔數50個之紡絲頭，並以排出量28g/分鐘排出樹脂組成物，而得到以捲繞速度1000m/分鐘，捲繞在線軸之液晶聚酯纖維之紡絲原紗。此時，從就配置紡絲頭正下之油嘴(Oiling Guide)，將2重量%之十二烷基磷酸鈉(富士軟片和光純藥工業股份有限公司製、和光一級)水溶液賦予在紡絲原紗。此水溶液的賦予量為1.4g/分鐘，相對於紡絲原紗之十二烷基磷酸鈉的附著比率計算上為0.1重量%。

【0094】

[化8]



【0095】接著，將於此所得之紡絲原紗4kg以捲繞密度成為 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式，捲繞在鋁製線軸，並使用密閉型烤箱，於氮環境下以2小時從 25°C 昇溫至 250°C ，並於 250°C 進行3小時熱處理，並以2小時從 250°C 降溫至 25°C ，而得到液晶聚酯長纖維之熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0096】

[實施例2]

將碘化銅(I)(富士軟片和光純藥股份有限公司製、試藥特級)、與碘化銅(I)與等莫耳量之1,10-鄰二氮菲(富士軟片和光化學公司製)之2種類的試藥，相對於碘化銅(I)1莫

耳，加入5L之乙腈(富士軟片和光純藥股份有限公司製、試藥特級)，並以懸濁液的狀態進行1小時攪拌後，進行過濾，並於100°C進行3小時乾燥，而得到橙色之固體(熔點300°C)。

除了將此固體作為取代乙酸銅(I)之聚合觸媒，以銅原子換算成為50重量ppm的方式使用之外，其他與實施例1同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0097】

[實施例3]

作為取代乙酸銅(I)之聚合觸媒，除了將乙酸銅(II)(富士軟片和光純藥股份有限公司製、和光一級、熔點115°C)以銅原子換算成為50重量ppm的方式加入之外，其他與實施例1同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0098】

[實施例4]

將硫酸銅(II)五水合物(富士軟片和光純藥股份有限公司製、試藥特級)、與相對於硫酸銅(II)五水合物，為2倍莫耳量之1,10-鄰二氮菲(富士軟片和光化學公司製)之2種類的試藥，加入相對於硫酸銅(II)五水合物1莫耳為5L之乙腈(富士軟片和光純藥股份有限公司製、試藥特級)，並以

懸濁液的狀態進行1小時攪拌後，進行過濾，並於100℃進行3小時乾燥，而得到藍色之固體(熔點294℃)。

除了將此固體作為取代乙酸銅(I)之聚合觸媒，以銅原子換算成為50重量ppm的方式使用之外，其他與實施例1同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0099】

[實施例5]

作為取代乙酸銅(I)之聚合觸媒，除了將乙酸鈷(II)四水合物(富士軟片和光純藥股份有限公司製、和光特級、熔點194℃)以鈷原子換算成為50重量ppm的方式加入之外，其他與實施例1同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0100】

[實施例6]

作為取代乙酸銅(I)之聚合觸媒，除了將乙酸鈮(II)(富士軟片和光純藥股份有限公司製、和光特級、熔點205℃)以鈮原子換算成為50重量ppm的方式加入之外，其他與實施例1同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0101】

[實施例 7]

除了將乙酸銅(I)加在樹脂之重量比率以銅原子換算定為5重量ppm之外，其他與實施例1同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0102】

[實施例 8]

除了將乙酸銅(I)加在樹脂之重量比率以銅原子換算定為500重量ppm之外，其他與實施例1同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0103】

[實施例 9]

相對於實施例1所記載之液晶聚酯樹脂(α)之晶片(粒狀成型體)，作為聚合觸媒，將乙酸銅(I)(富士軟片和光化學股份有限公司製、熔點 271°C)粉末以銅原子換算成為500重量ppm的方式加入，並以振動裝置充分混合。將如此進行所得之樹脂晶片與聚合觸媒的混合物於 120°C 熱風乾燥4小時以上後，在 $\Phi 15\text{mm}$ 雙軸擠出機(TECHNOVEL股份有限公司製、「KZW15TW-45MG-NH(-700)」)以加熱器溫度 300°C 進行熔融擠出，並以齒輪泵計量並且於先端晶粒(Dice)供給樹脂組成物。此時，由雙軸擠出機中途之排氣部透過金屬管，連接減壓泵(Orion機械股份有限公司製驅動泵、「KRF40A-V-01B」)，進行將雙軸擠出機內之樹脂

組成物非充滿空間減壓至60kPa。又，從此時之擠出機出口，先端晶粒(Dice)的溫度定為310℃。於先端晶粒(Dice)，藉由從 ϕ 3mm之圓形孔，以排出量28g/分鐘樹脂成棒狀排出，並以捲繞速度5m/分鐘捲起此，並且以長徑成為5mm以下的方式，以旋轉切刀切出棒狀樹脂組成物，而得到樹脂組成物晶片。將如此進行所得之樹脂組成物晶片(相當混合銅元素500重量ppm)、與液晶聚酯樹脂(α)之晶片以重量比1:9混合，並以振動裝置充分混合，於120℃熱風乾燥4小時以上。將如此進行所得之2種類的晶片的混合品在 Φ 15mm雙軸擠出機(TECHNOVEL股份有限公司製、「KZW15TW-45MG-NH(-700)」)以加熱器溫度300℃進行熔融擠出，並以齒輪泵計量並且對紡絲頭供給樹脂組成物。此時，由雙軸擠出機中途之排氣部透過金屬管，連接減壓泵(Orion機械股份有限公司製驅動泵、「KRF40A-V-01B」)，進行將雙軸擠出機內之樹脂組成物非充滿空間減壓至60kPa。又，從此時之擠出機出口，紡絲頭的溫度定為310℃。於紡絲頭具備孔徑0.125mm ϕ 、嘴口長度(land length)0.175mm、孔數50個之紡絲頭，並以排出量28g/分鐘排出樹脂組成物，而得到以捲繞速度1000m/分鐘，捲繞在線軸之液晶聚酯纖維之紡絲原紗。此時，從就配置紡絲頭正下之油嘴(Oiling Guide)，將2重量%之十二烷基磷酸鈉(富士軟片和光純藥工業股份有限公司製、和光一級)水溶液賦予在紡絲原紗。此水溶液的賦予量為1.4g/分鐘，相對於紡絲原紗之十二烷基磷酸鈉的附著比率

計算上為0.1重量%。

接著，將於此所得之紡絲原紗4kg以捲繞密度成為 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式，捲繞在鋁製線軸，並使用密閉型烤箱，於氮環境下以2小時從 25°C 昇溫至 250°C ，並於 250°C 進行3小時熱處理，並以2小時從 250°C 降溫至 25°C ，而得到液晶聚酯長纖維之熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0104】

[實施例10]

除了使用孔徑 $0.100\text{mm } \phi$ 、嘴口長度(land length) 0.140mm 、孔數100個之紡絲頭之外，其他與實施例1同樣進行，而得到紡絲原紗。然後，與實施例1相同，進行熱處理，而得到熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0105】

[實施例11]

除了使用孔徑 $0.150\text{mm } \phi$ 、嘴口長度(land length) 0.210mm 、孔數20個之紡絲頭之外，其他與實施例1同樣進行，而得到紡絲原紗。然後，與實施例1相同，進行熱處理，而得到熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0106】

[實施例12]

除了使用孔徑 $0.125\text{mm } \phi$ 、嘴口長度(land length)

0.175mm、孔數20個之紡絲頭、以排出量11.0g/分鐘排出樹脂組成物，及將來自油嘴(Oiling Guide)之十二烷基磷酸鈉水溶液的賦予量定為0.55g/分鐘之外，其他與實施例1同樣進行，而得到紡絲原紗。然後，與實施例1相同，進行熱處理，而得到熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

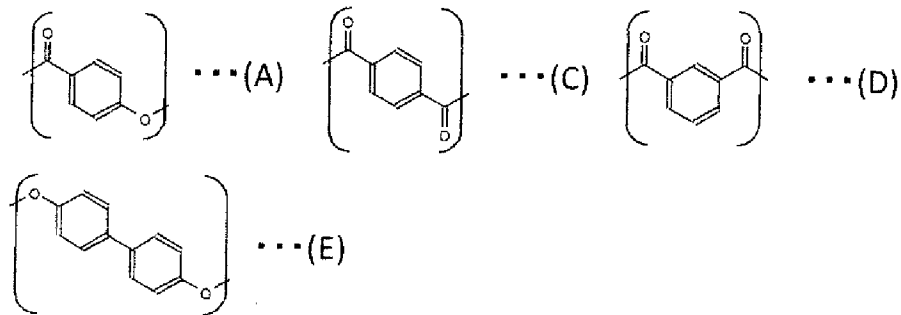
【0107】

[實施例13]

除了並非實施例1所記載之液晶聚酯樹脂(α)，而是以下述式表示之各構成單位的mol比為(A)/(C)/(D)/(E)=65/10/5/20，使用鹼金屬、鹼土類金屬的含有率合計為10重量ppm以下之液晶聚酯樹脂(β)(Mp_0 : 348°C)，並將進行熔融擠出時之擠出機加熱器溫度定為360°C，從擠出機出口將紡絲頭的溫度定為360°C之外，其他與實施例1同樣進行，而得到紡絲原紗。然後，除了將使用密閉型烤箱之紡絲原紗的熱處理溫度定為290°C之外，其他與實施例1同樣進行，而得到熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0108】

[化9]



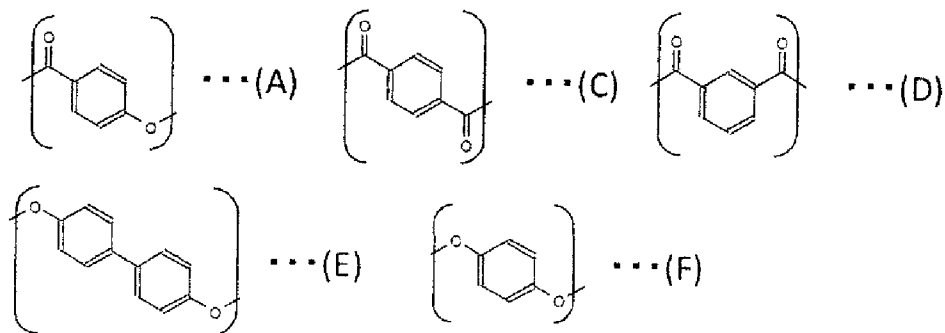
【 0109 】

[實施例 14]

除了並非實施例 1 所記載之液晶聚酯樹脂 (α)，而是以下述式表示之各構成單位的 mol 比為 (A)/(C)/(D)/(E)/(F) = 54/15/8/16/7，使用鹼金屬、鹼土類金屬的含有率合計為 10 重量 ppm 以下之液晶聚酯樹脂 (γ) (Mp_0 : 315°C)，並將進行熔融擠出時之擠出機加熱器溫度定為 340°C，從擠出機出口將紡絲頭的溫度定為 350°C 之外，其他與實施例 1 同樣進行，而得到紡絲原紗。然後，除了將使用密閉型烤箱之紡絲原紗的熱處理溫度定為 260°C 之外，其他與實施例 1 同樣進行，而得到熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維 (紡絲原紗及熱處理絲) 的分析結果示於表 5。

【 0110 】

[化10]



【0111】

[實施例 15]

除了將橙色之固體(碘化銅(I)、1,10-鄰二氮菲)加在樹脂之重量比率以銅原子換算定為10重量ppm之外，其他與實施例2同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0112】

[實施例 16]

除了將橙色之固體(碘化銅(I)、1,10-鄰二氮菲)加在樹脂之重量比率以銅原子換算定為20重量ppm之外，其他與實施例2同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0113】

[實施例 17]

除了將橙色之固體(碘化銅(I)、1,10-鄰二氮菲)加在樹脂之重量比率以銅原子換算定為30重量ppm之外，其他與

實施例2同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0114】

[實施例18]

除了將橙色之固體(碘化銅(I)、1,10-鄰二氮菲)加在樹脂之重量比率以銅原子換算定為70重量ppm之外，其他與實施例2同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0115】

[實施例19]

除了將橙色之固體(碘化銅(I)、1,10-鄰二氮菲)加在樹脂之重量比率以銅原子換算定為100重量ppm之外，其他與實施例2同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0116】

[實施例20]

除了將橙色之固體(碘化銅(I)、1,10-鄰二氮菲)加在樹脂之重量比率以銅原子換算定為150重量ppm之外，其他與實施例2同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【 0117】

[比較例 1]

除了未混合聚合觸媒，將液晶聚酯樹脂(α)之晶片單質作為原料進行紡絲之外，其他與實施例 1 同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表 5。

【 0118】

[比較例 2]

作為取代乙酸銅(I)之聚合觸媒，除了將乙酸鉀(富士軟片和光純藥股份有限公司製、試藥特級)以鉀原子換算成為 50 重量 ppm 的方式加入之外，其他與實施例 1 同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表 5。

【 0119】

[比較例 3]

作為取代乙酸銅(I)之聚合觸媒，除了將 N,N-二甲基-4-胺基吡啶(DMAP)(富士軟片和光純藥股份有限公司製、和光特級)以重量比 1wt% 加入之外，其他與實施例 1 同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表 5。

【 0120】

[比較例 4]

作為取代乙酸銅(I)之聚合觸媒，除了將乙酸鉀(富士軟片和光純藥股份有限公司製、試藥特級)以鉀原子換算成為50重量ppm的方式加入之外，其他與實施例13同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0121】

[比較例5]

作為取代乙酸銅(I)之聚合觸媒，除了將乙酸鉀(富士軟片和光純藥股份有限公司製、試藥特級)以鉀原子換算成為50重量ppm的方式加入之外，其他與實施例14同樣進行，而得到液晶聚酯纖維之紡絲原紗及熱處理絲。將所得之液晶聚酯纖維(紡絲原紗及熱處理絲)的分析結果示於表5。

【0122】

【0123】如表5所示，實施例1~20之紡絲原紗由於包含有特定的金屬元素，藉由該觸媒作用，以於低溫且短時間之熱處理可得到高強度之熱處理絲。進而，於實施例1~20使用之特定的金屬元素，由於可選擇性進行在固相聚合之反應，並可抑制帶來強度低下之副反應的進行，故所得之熱處理絲係耐熱老化性優異。

【0124】另一方面，比較例1之紡絲原紗由於未含有觸媒，於低溫且短時間之熱處理，未充分進行固相聚合，無法得到高強度之熱處理絲。另一方面，於耐熱老化性試驗，藉由在該試驗之加熱，進行固相聚合，並提高強度。

【0125】比較例3之紡絲原紗雖含有作為合成液晶聚酯之聚合觸媒使用之有機觸媒，可能因為於熔體紡絲時熱分解，與未含有觸媒之比較例1相同，於低溫且短時間之熱處理中，未充分進行固相聚合，無法得到高強度之熱處理絲。另一方面，於耐熱老化性試驗，藉由在該試驗之加熱，進行固相聚合，並提高強度。

【0126】於比較例2、4及5，已含有鹼金屬，雖可以於低溫且短時間之熱處理得到高強度之熱處理絲，但作為觸媒，不僅在固相聚合之反應，亦進行副反應，故於耐熱老化性試驗，由實施例1~20之熱處理絲顯著表示強度的低下，耐熱老化性劣化。

產業上之可利用性

【0127】本發明之液晶聚酯纖維可作為繩索、網、漁

網、吊帶、張力構件等之各種纖維製品使用。

【0128】如以上，雖說明本發明之合適的實施形態，但於不脫離本發明之趣旨的範圍，各種追加、變更或削除為可能，這般者亦包含在本發明的範圍內。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種液晶聚酯纖維，其係包含選自由週期表第8~11族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素，強度為12cN/dtex以下，並供於熱處理。

【請求項2】一種液晶聚酯纖維，其係包含選自由週期表第8~11族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素，強度為18cN/dtex以上。

【請求項3】如請求項2之液晶聚酯纖維，其中，全片末端量為20meq/kg以下。

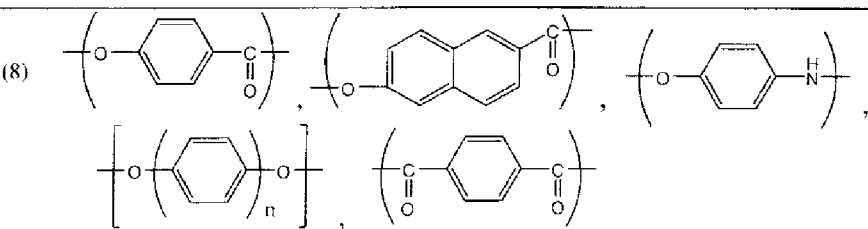
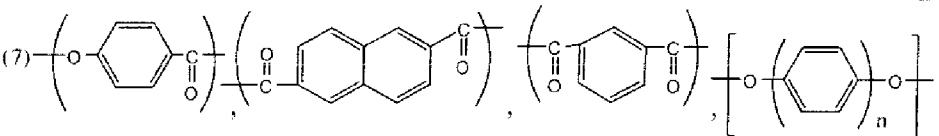
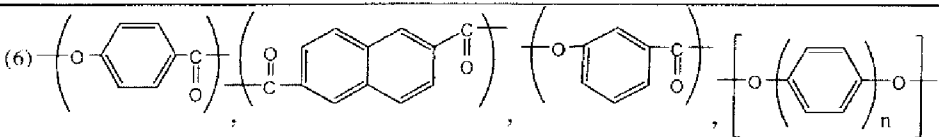
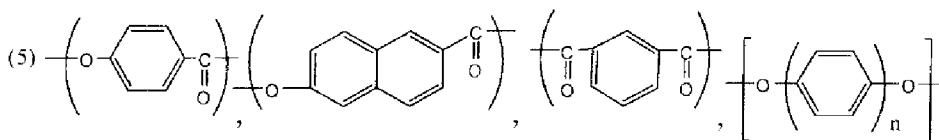
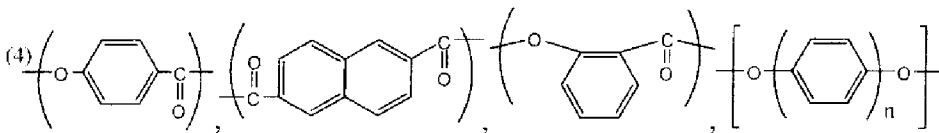
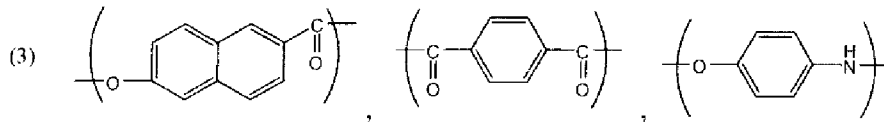
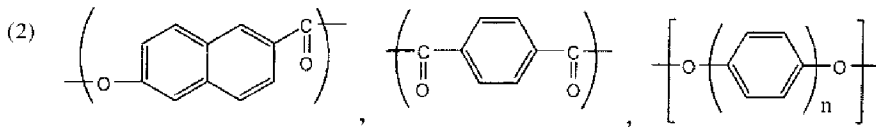
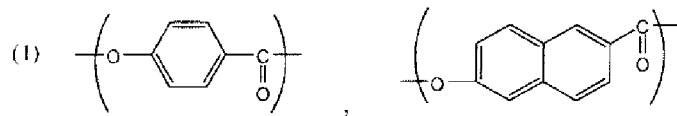
【請求項4】如請求項2之液晶聚酯纖維，其中，酮鍵量為0.05mol%以下。

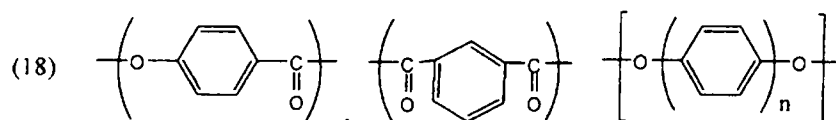
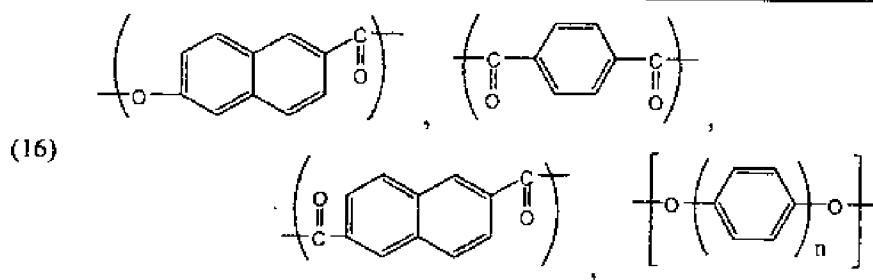
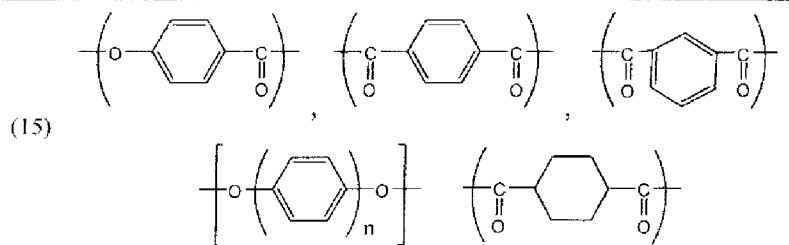
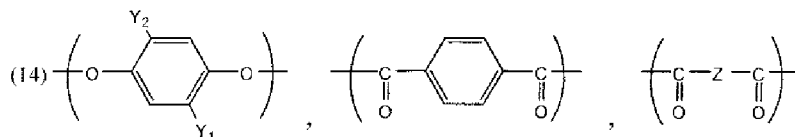
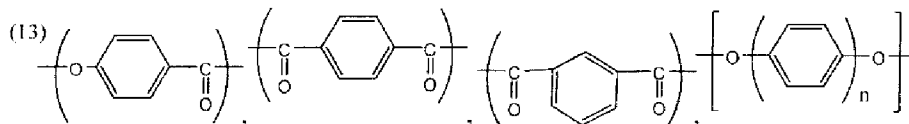
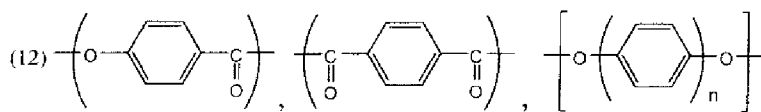
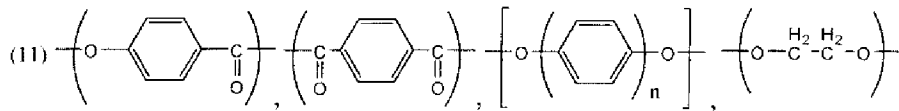
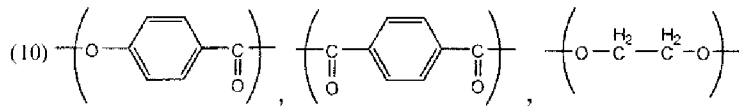
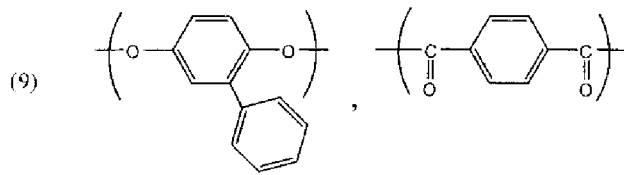
【請求項5】如請求項1~4中任一項之液晶聚酯纖維，其中，前述金屬元素的含量合計為1~1000重量ppm。

【請求項6】如請求項1~4中任一項之液晶聚酯纖維，其中，前述金屬元素已作為金屬化合物含有，前述金屬化合物的熔點為液晶聚酯的熔點+30°C以下。

【請求項7】如請求項1~4中任一項之液晶聚酯纖維，其中，鹼金屬及鹼土類金屬的含量合計未滿100重量ppm。

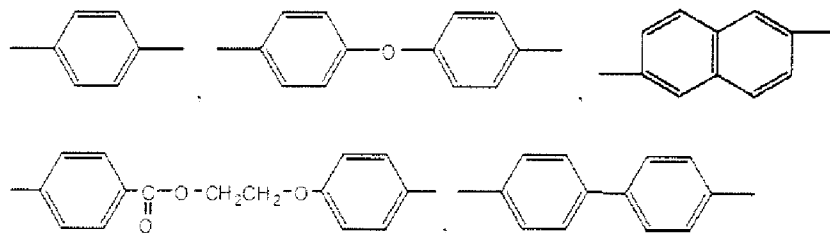
【請求項8】如請求項1~4中任一項之液晶聚酯纖維，其中，前述液晶聚酯纖維所包含之液晶聚酯係由下述式(1)~(16)及(18)之任一種的構成單位的組合所構成，





式中， n 為1或2之整數，且個別的構成單位 $n=1$ 、 $n=2$

可單獨或組合存在， Y_1 及 Y_2 可分別獨立為氫原子、鹵素原子、烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、苯乙基、芳基氧基或芳烷基氧基； Z 為下述式表示之取代基的任一者，



【請求項9】一種液晶聚酯纖維之製造方法，其係製造如請求項1~8中任一項之液晶聚酯纖維之方法，其特徵為熔體紡絲包含液晶聚酯、與選自由週期表第8~11族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素的樹脂組成物。

【請求項10】一種液晶聚酯纖維之製造方法，其係製造如請求項2~4及附屬於請求項2~4中任一項時之請求項5~8中任一項之液晶聚酯纖維之方法，其特徵為熔體紡絲包含液晶聚酯、與選自由週期表第8~11族之金屬元素所構成之群組中之至少一種的金屬元素的樹脂組成物，並熱處理藉由前述熔體紡絲所得之紡絲原紗。

【請求項11】如請求項10之液晶聚酯纖維之製造方法，其中，前述紡絲原紗之全羧基末端量(全CEG量)為5.0meq/kg以下。

【請求項12】如請求項9~11中任一項之液晶聚酯纖維之製造方法，其中，在前述樹脂組成物之前述金屬元素的含量合計為1~1000重量ppm。

【請求項13】如請求項9~11中任一項之液晶聚酯纖維之製造方法，其中，前述金屬元素作為具有液晶聚酯的熔點 $+30^{\circ}\text{C}$ 以下之熔點的化合物，包含在前述樹脂組成物。

【請求項14】一種纖維結構物，其係以至少包含一部分如請求項1~8中任一項之液晶聚酯纖維構成。