



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 22 754 T2** 2005.12.01

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 985 749 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 22 754.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 114 456.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **23.07.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.12.2005**

(51) Int Cl.7: **D01F 6/62**

D01F 6/82, D01F 6/84, D01D 10/02

(30) Unionspriorität:

151037 10.09.1998 US

(73) Patentinhaber:

Celanese Acetate, LLC., Charlotte, N.C., US

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IE

(72) Erfinder:

**Flint, John A., Berkeley Heights, US; Jaffe,
Michael, Maplewood, US; Haider, Ishaq M.,
Bernardsville, US; DiBiase, Joseph J., Nazareth,
US; Cornetta, John E., Chester, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur thermischen Behandlung von Hochdenier-Filamenten aus thermotropischen Flüssigkristallpolymeren direkt auf der Spule**

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

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

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung von Filamenten aus einem thermotropen, flüssigkristallinen Polymer mit einem hohen Titer. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Wärmebehandlung von Filamenten mit einem hohen Titer, die aus einer Vielzahl von thermotropen, flüssigkristallinen, vollständig aromatischen Polyestern und Polyesteramiden bestehen, direkt auf der Spule, auf der die Filamente aufgewickelt werden.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Thermotrope, flüssigkristalline Polymere (LCP) sind eine wichtige Polymerklasse, bei denen es sich gewöhnlich um vollständig aromatische Moleküle handelt, die eine Vielfalt von Heteroatom-Bindungen einschließlich Ester- und/oder Esteramid-Bindungen enthalten. Beim Erwärmen auf eine ausreichend hohe Temperatur schmelzen LCP unter Bildung einer flüssigkristallinen Schmelzphase (die oft als "anisotrope Phase" bezeichnet wird) statt einer isotropen Schmelze. Gewöhnlich bestehen LCP aus linearen ("starrten Stab-")Molekülen, die sich unter Erhalt der gewünschten flüssigkristallinen Ordnung aneinander reihen können. Als Folge weisen LCP eine niedrige Schmelzviskosität und somit verbesserte Gebrauchseigenschaften und Verarbeitbarkeiten auf.

[0003] Aufgrund der Orientierung von LCP unter Bildung von "starrten Stab-")Molekülen weisen LCP extrem gute mechanische Eigenschaften auf. Somit ist im Fachgebiet wohlbekannt, dass LCP zu Formteilen wie Folien, Stangen, Rohren, Fasern und verschiedenen anderen Formteilen geformt werden können. Darüber hinaus ist im Fachgebiet auch bekannt, dass LCP, insbesondere in Faserform, nach einem Wärmebehandlungsverfahren außergewöhnlich gute mechanische Eigenschaften aufweisen. Alle der im Fachgebiet bekannten Verfahren beschreiben jedoch nur die Bildung von Fasern mit einem niedrigen Titer, z.B. von etwa 10 Denier pro Filament (dpf), die sowohl in ihren gesponnenen als auch in ihren wärmebehandelten Formen gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

[0004] Somit besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Verfügbarmachung eines Verfahrens zur Bildung gleichmäßig orientierter LCP-Filamente mit einem hohen Titer. "Filament mit einem hohen Titer" bedeutet ein Filament mit mehr als 50 dpf.

[0005] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Verfügbarmachung eines Verfahrens zur Bildung von LCP-Filamenten mit einem hohen Titer von mehr als 50 dpf, die in der gesponnenen und in der wärmebehandelten Form verbesserte Eigenschaften der mechanischen, thermischen und chemischen Beständigkeit aufweisen.

[0006] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Verfügbarmachung eines Verfahrens zur Bildung von LCP-Filamenten mit einem hohen Titer, die Eigenschaften aufweisen, die mit denjenigen von LCP-Fasern mit einem niedrigen Titer (d.h. Filamenten von weniger als 10 dpf) im gesponnenen sowie im wärmebehandelten Zustand vergleichbar sind.

[0007] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Verfügbarmachung von LCP-Filamenten mit einem hohen Titer von mehr als 50 dpf mit Eigenschaften, die mit denjenigen von LCP-Fasern mit einem niedrigen Titer von weniger als 10 dpf vergleichbar sind.

[0008] Schließlich besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Verfügbarmachung eines kostengünstigen, industriell ökonomischen Weges zur Wärmebehandlung der Filamente mit einem hohen Titer dieser Erfindung direkt auf der Spule zur Erzeugung von Filamenten mit einem hohen Titer mit überlegenen mechanischen und physikalischen Eigenschaften.

[0009] Die Bildung gleichmäßig orientierter LCP-Filamente mit einem hohen Titer, die sowohl in der gesponnenen als auch in der wärmebehandelten Form verbesserte Eigenschaften der mechanischen, thermischen und chemischen Beständigkeit aufweisen, ist in hohem Maße wünschenswert. Zum Beispiel können LCP-Filamente mit einem hohen Titer in Stahlgürtelreifen Stahldrähte ersetzen. Weiterhin wird, weil LCP-Filamente im Vergleich zu Stahldrähten eine wesentlich niedrigere Dichte aufweisen, erwartet, dass LCP-Filamente ge-

genüber Stahldrähten weitaus überlegene Eigenschaften aufweisen. Weiterhin ist aus dem folgenden Stand der Technik offensichtlich, dass ein realer Bedarf an Filamenten mit einem hohen Titer besteht, die verbesserte Eigenschaften der mechanischen, thermischen und chemischen Beständigkeit aufweisen.

Stand der Technik

[0010] Die folgenden Literaturstellen sind als Hintergrund des Standes der Technik offenbart.

[0011] Das U.S.-Patent Nr. 4 183 895 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von polymeren Produkten, die eine anisotrope Schmelze bilden. Es wird beansprucht, dass die Fasern mit verbesserten mechanischen Eigenschaften durch ein Wärmebehandlungsverfahren erhalten werden und die Zugfestigkeit der Fasern um wenigstens 50 % und auf wenigstens 10 g/d erhöht ist.

[0012] Das U.S.-Patent Nr. 4 468 364 lehrt ein Verfahren zum Extrudieren von thermotropen, flüssigkristallinen Polymeren (LCP). Es wird beansprucht, dass man durch die Extrusion eines LCP durch eine Düsenöffnung mit einem L/D-Verhältnis von weniger als 2 (vorzugsweise 0) und ein Streckverhältnis von weniger als 4 (vorzugsweise 1) Filamente mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten kann.

[0013] Das U.S.-Patent Nr. 4 910 057 beschreibt ein hochgradig gedehntes Element mit einer im Wesentlichen gleichmäßigen Querschnittskonfiguration, die zu einer verbesserten Funktion als versteifende Halterung in einem optischen Faserkabel fähig ist.

[0014] Das U.S.-Patent Nr. 5 246 776 beschreibt ein Aramid-Monofilament und ein Verfahren zur Herstellung davon.

[0015] Das U.S.-Patent Nr. 5 427 165 beschreibt eine Verstärkungsanordnung, die wenigstens teilweise aus kontinuierlichen Monofilamenten aus (einem) flüssigkristallinen organischen Polymer(en) besteht. Bei den dort verwendeten Polymeren handelt es sich hauptsächlich um Aramide.

[0016] Die japanische Offenlegungsschrift Nr. 4-333616 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Filamenten mit 50 bis 2000 dpf aus geschmolzenen flüssigkristallinen Polymeren. Die mechanischen Eigenschaften dieser Filamente im wärmebehandelten Zustand waren denjenigen Eigenschaften, die für die entsprechenden Filamente mit einem niedrigeren Titer von 5 bis 10 dpf berichtet wurden, signifikant unterlegen.

[0017] J. Rheology 1992, Band 36 (S. 1057 – 1078) berichtet über eine Untersuchung der Rheologie und des Orientierungsverhaltens eines thermotropen flüssigkristallinen Polyesters unter Verwendung von Kapillardüsen mit verschiedenen Aspektverhältnissen.

[0018] J. Appl. Polym. Sci. 1995, Band 55 (S. 1489–1493) berichtet über die Orientierungsverteilung in extrudierten Stäben aus thermotropen, flüssigkristallinen Polyestern. Die Orientierungsfunktion erhöht sich mit einer steigenden scheinbaren Scherrate von 166 bis 270 s⁻¹, nimmt aber mit einer steigenden scheinbaren Scherrate von 566 bis 780 s⁻¹ ab.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0019] Unerwartet und überraschend ist jetzt gefunden worden, dass Filamente mit einem hohen Titer von wenigstens 50 d pro Filament sowohl im gesponnenen Zustand als auch wärmebehandelt hergestellt werden können, die über den Querschnitt im Wesentlichen eine gleichmäßige molekulare Orientierung aufweisen. Weiterhin weisen diese Filamente mit einem hohen Titer bemerkenswert gute Zugeigenschaften auf, indem sie wenigstens 80 bis 90 % der Eigenschaften, die von herkömmlichen Filamenten mit einem niedrigen Titer von 5 bis 10 dpf erwartet werden, beibehalten, was bisher für alle oben kurz beschriebenen Literaturstellen des Standes der Technik unerreichbar war.

[0020] Somit wird gemäß dieser Erfindung ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines Filaments aus einem thermotropen, flüssigkristallinen Polymer, wobei das Polymer aus der aus vollständig aromatischen Polyestern, aromatisch-aliphatischen Polyestern, aromatischen Polyazomethinen, aromatischen Polyesteramiden und aromatischen Polyestercarbonaten bestehenden Gruppe ausgewählt ist und die folgenden Eigenschaften hat:

- (i) einen Titer von wenigstens 50 d pro Filament,
- (ii) eine Zugfestigkeit von wenigstens 20 g/d,

(iii) einen Modul von wenigstens 600 g/d und

(iv) eine Dehnung von wenigstens 3 %,

wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

(a) Erwärmen des thermotropen, flüssigkristallinen Polymers auf eine Temperatur von wenigstens 15 °C oberhalb seines Schmelzübergangs, wodurch ein flüssiger Strom aus dem thermotropen Polymer gebildet wird,

(b) Leiten des Stroms durch eine erwärmte Extrusionskammer, wobei die Kammer über eine geeignete zylindrische Bohrung zur Bildung des Filaments aus dem Polymer verfügt und wobei die zylindrische Bohrung ein Aspektverhältnis von Länge zu Durchmesser (L/D) von mehr als 1 und weniger als 15 verfügt, und das

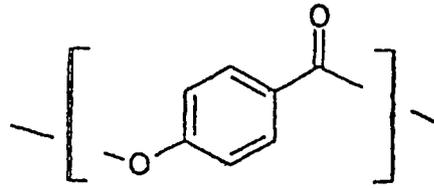
(c) Aufwickeln des Filaments auf eine Spule bei einer geringen Spannung von wenigstens 5 g und einer Aufwickelgeschwindigkeit von wenigstens 200 m/min und einem Auszieh- (DD-)Verhältnis von wenigstens 4 bis 40, so dass das Filament mit einer im Wesentlichen gleichmäßigen molekularen Orientierung über seinen Querschnitt und mit einem Titer von wenigstens 50 d/Filament gebildet wird, und die

(d) Wärmebehandlung des Filaments direkt auf der Spule bei einer Temperatur von 10 °C bis 30 °C unterhalb des Schmelzpunkts des Polymers und bei Druckbedingungen, gegebenenfalls in Gegenwart einer inerten Atmosphäre, für einen Zeitraum, der ausreichend ist, um das wärmebehandelte Filament zu bilden.

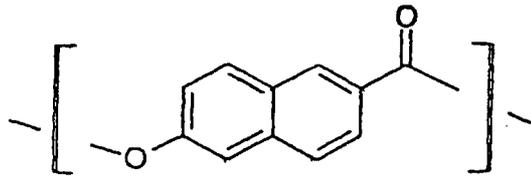
[0021] Andere Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden weiterhin in der folgenden, ausführlichen Beschreibung ihrer bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

[0022] Beispiele für die aromatisch-aliphatischen Polyester und Polyesteramide, die beim Praktizieren der Erfindung verwendet werden können, umfassen diejenigen mit den folgenden Strukturen.

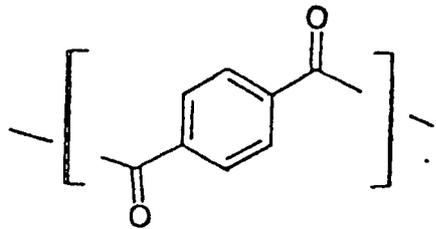
[0023] I ist



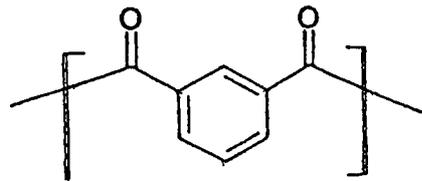
II ist



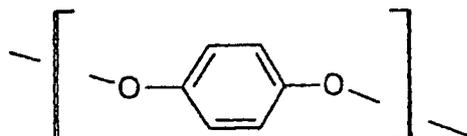
III ist



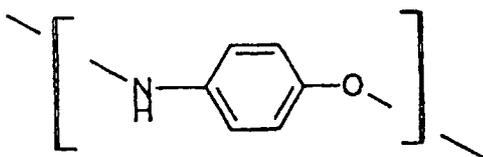
IV ist



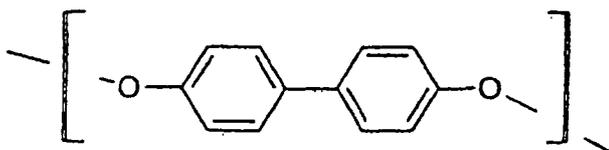
V ist



VI ist



und VII ist



AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0024] Wie oben diskutiert wurde, offenbaren Literaturstellen des Standes der Technik verschiedene Verfahren zur Herstellung von Filamenten von thermotropen Polymeren einschließlich Filamenten mit einem hohen Titer. Ein spezielles Beispiel für ein Verfahren zur Herstellung von Filamenten mit einem hohen Titer ist im U.S.-Patent Nr. 4 468 364 offenbart. In dieser Arbeit wurden die thermotropen Polymeren aus Düsen mit einem größeren Durchmesser bei niedrigen Abzugsgeschwindigkeiten extrudiert, was automatisch dickere Filamente ergab. Die Polymerschmelze wurde auch bei niedrigen Durchsätzen, d.h. Geschwindigkeiten des Polymers in der Düse, und mit einer Aufnahme der Filamente mit einer niedrigen Geschwindigkeit extrudiert. Dies bedeutet, dass die meiste Orientierung des Filaments aus dem konvergierenden Strom in der Düse selbst stammt, was erklärt, warum eine Erhöhung der Kapillarlänge eine Verminderung der Orientierung, d.h. der Orientierung oder des Filamentmoduls, bewirkt. Der Durchgang des Polymers durch die Kapillare vor dem Austreten aus der Düse führt zur Desorientierung des Stroms, die durch den konvergierenden Teil der Düse oberhalb der Kapillare induziert wurde.

[0025] Anders als bei den Verfahrensbedingungen des oben diskutierten Standes der Technik wird das Verfahren der vorliegenden Erfindung bei höheren Abzugsgeschwindigkeiten betrieben, mit der Folge, dass das Filament eine Dehnung erfährt, wodurch der Filamentdurchmesser abnimmt, sobald er aus der Düsenöffnung austritt. Dieser dehnende Strom ergibt die meiste Orientierung im Filament, wodurch ein Filament mit einer im Wesentlichen gleichmäßigen Querschnittsorientierung erhalten wird.

[0026] Weiterhin macht die vorliegende Erfindung auch ein kommerziell praktisches Verfahren verfügbar, bei dem der Polymerdurchsatz erhöht werden kann. Weil der Druck über der Düse linear mit dem Durchsatz steigt, erreicht der Druck bei kleinen Düsen unpraktische Werte.

[0027] Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung sind die bevorzugten Polymere thermotrope, flüssigkristalline Polymere. Thermotrope, flüssigkristalline Polymere sind Polymere, die in der Schmelzphase flüssigkristallin (d.h. anisotrop) sind. Thermotrope, flüssigkristalline Polymere umfassen vollständig aromatische Polyester, aromatisch-aliphatische Polyester, aromatische Polyazomethine, aromatische Polyesteramide, aromatische Polyamide und aromatische Polyestercarbonate. Die aromatischen Polyester werden in dem Sinn als "vollständig" aromatisch betrachtet, als jeder im Polyester vorhandene Rest wenigstens einen aromatischen Ring zum Polymerrückgrat beisteuert.

[0028] Spezielle Beispiele für geeignete aromatisch-aliphatische Polyester sind Copolymere von Polyethylenterephthalat und Hydroxybenzoesäure, die in Polyester X7G-A Self Reinforced Thermoplastic, by W. J. Jackson, Jr., H. F. Kuhfuss, and T. F. Gray, Jr., 30th Anniversary Technical Conference, 1975 Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Section 17-D, 5. 1-4, offenbart sind. Eine weitere Offenbarung eines solchen Copolymers kann in "Liquid Crystal Polymers: I. Preparation and Properties of p-Hydroxybenzoic Acid Copolymers", Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Band 14, S.

2043-58 (1976), von W. J. Jackson, Jr., und H. F. Kuhfuss, gefunden werden.

[0029] Aromatische Polyazomethine und Verfahren zur Herstellung davon sind in den U.S.-Patenten Nr. 3 493 522, 3 493 524, 3 503 739, 3 516 970, 3 516 971, 3 526 611, 4 048 148 und 4 122 070 offenbart. Spezielle Beispiele für solche Polymere umfassen Poly(nitrilo-2-methyl-1,4-phenylnitriloethylidin-1,4-phenylenethylidin), Poly(nitrilo-2-methyl-1,4-phenylnitrilomethylidin-1,4-phenylenmethylidin) und Poly(nitrilo-2-chlor-1,4-phenylnitrilomethylidin-1,4-phenylenmethylidin).

[0030] Aromatische Polyesteramide sind in den U.S.-Patenten 5 204 443, 4 330 457, 4 966 956, 4 355 132, 4 339 375, 4 351 917 und 4 351 918 offenbart. Spezielle Beispiele für solche Polymere umfassen ein Polymer, das aus 4-Hydroxybenzoesäure, 2,6-Hydroxynaphthoesäure, Terephthalsäure, 4,4'-Biphenol und 4-Aminophenol umfassenden Monomeren gebildet ist, und ein Polymer, das aus dem 4-Hydroxybenzoesäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hydrochinon und 4-Aminophenol umfassenden Monomeren gebildet ist.

[0031] Bevorzugte aromatische Polyamide sind diejenigen, die schmelzverarbeitbar sind und eine oben beschriebene thermotrope Schmelzphase bilden. Spezielle Beispiele für solche Polymere umfassen ein Polymer, das aus Terephthalsäure, Isophthalsäure und 2,2'-Bis(4-aminophenyl)propan umfassenden Monomeren gebildet ist.

[0032] Aromatische Polyestercarbonate sind im U.S.-Patent Nr. 4 107 143 offenbart. Beispiele für solche Polymere umfassen diejenigen, die im Wesentlichen aus Hydroxybenzoesäure-Einheiten, Hydrochinon-Einheiten, Carbonateinheiten und aromatischen Carbonsäure-Einheiten bestehen.

[0033] Die Flüssigkristallpolymere, die zur Verwendung im Verfahren der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, sind die thermotropen, vollständig aromatischen Polyester. Spezielle Beispiele für solche Polymere können in den U.S.-Patenten Nr. 3 991 013, 3 991 014, 4 057 597, 4 066 620, 4 075 262, 4 118 372, 4 146 702, 4 163 779, 4 156 070, 4 159 365, 4 169 933, 4 181 792 und 4 188 476 und in der GB-Anmeldung Nr. 2 002 404 gefunden werden.

[0034] Vollständig aromatische Polyester, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, sind in den U.S.-Patenten der Anmelderin Nr. 4 067 852, 4 083 829, 4 130 545, 4 161 470, 4 184 996, 4 238 599, 4 238 598, 4 230 817, 4 224 433, 4 219 461 und 4 256 624 offenbart. Die hier offenbarten vollständig aromatischen Polyester sind typischerweise dazu fähig, bei einer Temperatur unterhalb von etwa 350 °C eine anisotrope Schmelzphase zu bilden.

[0035] Die vollständig aromatischen Polyester, die zur Verwendung im Verfahren der vorliegenden Erfindung geeignet sind, können durch eine Vielzahl von esterbildenden Techniken gebildet sein, wobei organische Monomerverbindungen, die funktionelle Gruppen aufweisen, die bei einer Kondensation die jeweiligen Repetiereinheiten bilden, umgesetzt werden. Zum Beispiel kann es sich bei den funktionellen Gruppen der organischen Monomerverbindungen um Carbonsäuregruppen, Hydroxylgruppen, Estergruppen, Acyloxygruppen, Säurehalogenide etc. handeln. Die organischen Monomerverbindungen können in Abwesenheit eines Wärmetauscherfluids mittels eines Schmelzacidolyseverfahrens umgesetzt werden. Demgemäß können sie anfänglich unter Bildung einer Schmelzlösung der Reaktanden erwärmt werden, wobei die Reaktion andauert, während feste Polymerteilchen darin suspendiert werden. Ein Vakuum kann zur Erleichterung der Entfernung von flüchtigen Stoffen angelegt werden, die während der Endstufe der Kondensation gebildet werden (z.B. Essigsäure oder Wasser).

[0036] Im U.S.-Patent Nr. 4 083 829 der Anmelderin mit dem Titel "Melt Processable Thermotropic Wholly Aromatic Polyester" wird ein Aufschlammungs-Polymerisationsverfahren beschrieben, das zur Bildung der vollständig aromatischen Polyester, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, verwendet werden können. Nach einem solchen Verfahren wird das feste Produkt in einem Wärmetauschermedium suspendiert.

[0037] Wenn entweder das Schmelzacidolyse-Verfahren oder das Aufschlammungsverfahren von U.S.-Patent Nr. 4 083 829 verwendet wird, können die organischen Monomerreaktanden, von denen die vollständig aromatischen Polyester stammen, anfänglich in einer modifizierten Form bereitgestellt werden, wobei die üblichen Hydroxygruppen solcher Monomere verestert werden (d.h., dass sie als niedere Acylester erhalten werden). Die niederen Acylgruppen haben vorzugsweise etwa 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatome. Vorzugsweise werden Acetatester organischer Monomerreaktanden erhalten.

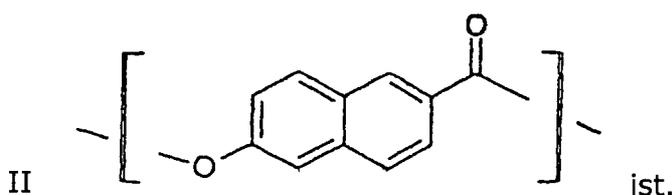
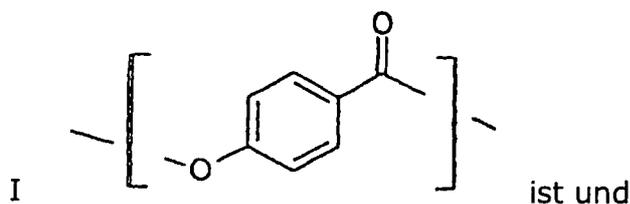
[0038] Repräsentative Katalysatoren, die gegebenenfalls entweder beim Schmelzacidolyseverfahren oder im Aufschlammungsverfahren von U.S.-Patent Nr. 4 083 829 verwendet werden können, umfassen Dialkylzinnoxid (zum Beispiel Dibutylzinnoxid), Diarylzinnoxid, Titandioxid, Antimontrioxid, Alkoxytitansilicate, Titanalkoxide, Alkali- und Erdalkalimetallsalze von Carbonsäuren (zum Beispiel Zinkacetat), gasförmige Säurekatalysatoren wie Lewisäuren (zum Beispiel BF_3), Halogenwasserstoffe (zum Beispiel HCl) und einen ähnlichen, einem Fachmann bekannten Katalysator. Die Menge eines eingesetzten Katalysators beträgt typischerweise etwa 0,001 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Monomergewicht, und am üblichsten etwa 0,01 bis etwa 0,2 Gew.-%.

[0039] Die vollständig aromatischen Polyester, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, weisen üblicherweise ein Massenmittel der Molmasse von 10 000 bis 200 000 und vorzugsweise 20 000 bis 50 000 (zum Beispiel 30 000 bis 40 000) auf. Eine solche Molmasse kann durch üblicherweise eingesetzte Techniken wie die Gelpermeationschromatographie oder Viskositätsmessungen an Lösungen bestimmt werden. Andere Verfahren umfassen die Endgruppenbestimmung mittels Infrarot-Spektroskopie an formgepressten Folien oder magnetische kernresonanzspektroskopische (NMR-)Messungen von polymeren Lösungen oder ein Festphasen-NMR von Polymerpulver oder -folien. Alternativ können Lichtstreuungstechniken in einer Pentafluorphenollösung zur Bestimmung der Molmasse eingesetzt werden.

[0040] Die vollständig aromatischen Polyester oder Polyesteramide weisen darüber hinaus üblicherweise eine logarithmische Viskositätszahl (d.h. I.V.) von wenigstens 2,0 dl/g, zum Beispiel 2,0 bis 10,0 dl/g, auf, wenn sie mit einer Konzentration von 0,1 Gew.-% in einem 1:1-Lösungsmittelgemisch von Hexafluorisopropanol (HFIP)/Pentafluorphenol (PFP) (v/v) bei 25 °C gelöst werden.

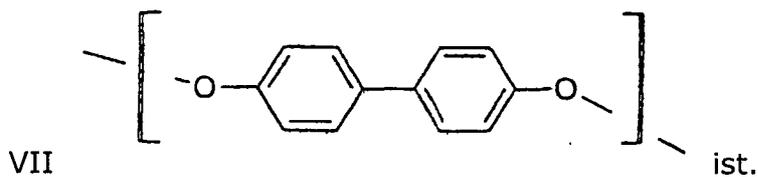
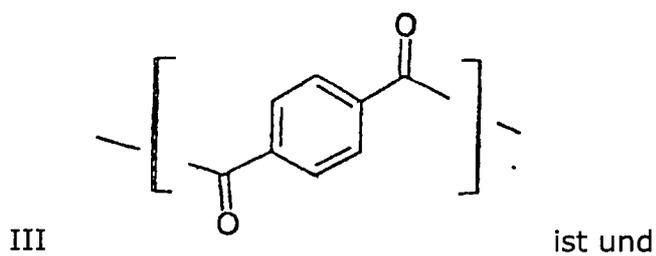
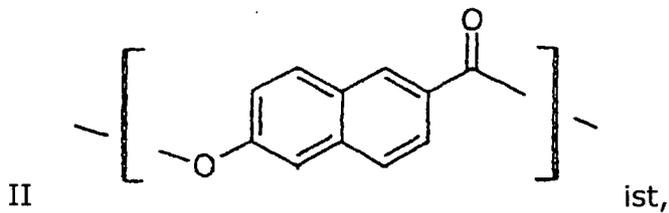
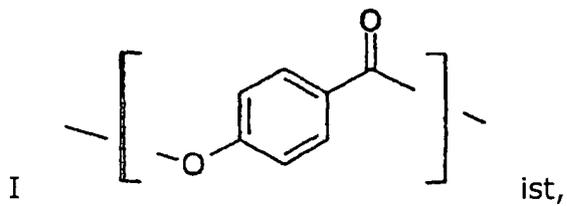
[0041] Besonders bevorzugte Polymere für das Verfahren dieser Erfindung sind vollständig aromatische Polyester und Polyesteramide. In bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung sind speziell bevorzugte Polyester unten aufgeführt:

a) Der vollständig aromatische Polyester, der dazu fähig ist, eine anisotrope Schmelzphase bei einer Temperatur unterhalb von 350 °C zu bilden und im Wesentlichen aus den Repetiereinheiten I und II besteht, wobei



Der oben beschriebene vollständig aromatische Polyester ist im U.S.-Patent Nr. 4 161 470 offenbart. Der Polyester umfasst 10 bis 90 mol-% der Einheit I und 10 bis 90 mol-% der Einheit II. In einer Ausführungsform ist Einheit II in einer Konzentration von 65 bis 85 mol-% und vorzugsweise in einer Konzentration von 70 bis 80 mol-%, zum Beispiel 75 mol-%, vorhanden. In einer anderen Ausführungsform ist Einheit II in einem geringeren Anteil von 15 bis 35 mol-% und vorzugsweise in einer Konzentration von 20 bis 30 mol-% vorhanden.

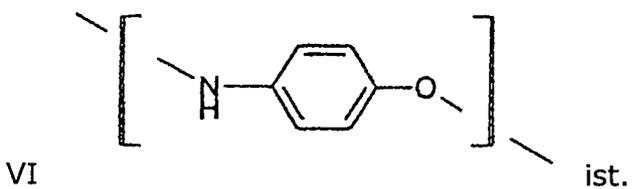
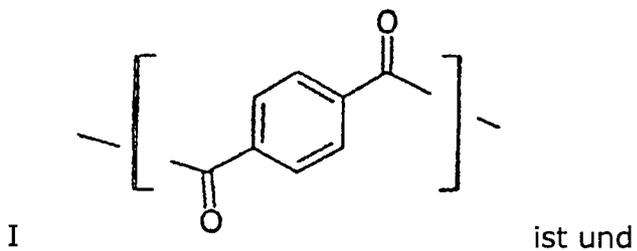
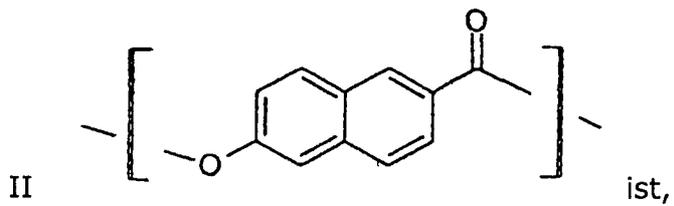
b) Der vollständig aromatische Polyester, der dazu fähig ist, eine anisotrope Schmelzphase bei einer Temperatur unterhalb von 400 °C zu bilden, der im Wesentlichen aus den Repetiereinheiten I, II, III und VII besteht, wobei:



Der Polyester umfasst 40 bis 60 mol-% der Einheit I, 2 bis 30 mol-% der Einheit II und 19 bis 29 mol-% einer jeden der Einheiten III und IV. In einer der bevorzugten Ausführungsformen umfasst der Polyester 60 bis 70 mol-% der Einheit I, 3 bis 5 mol-% der Einheit II und 12,5 bis 18,5 mol-% einer jeden der Einheiten III und IV.

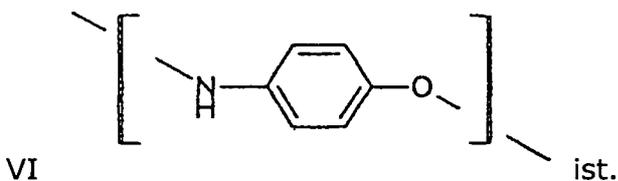
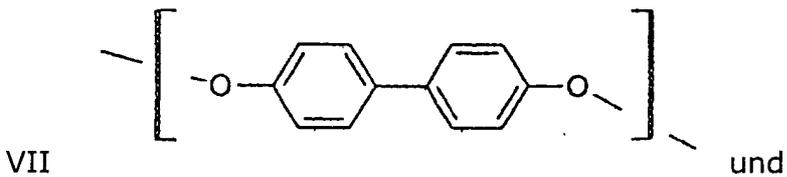
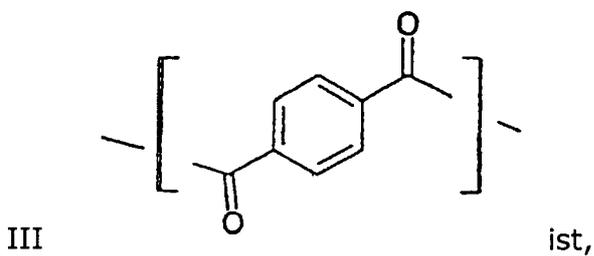
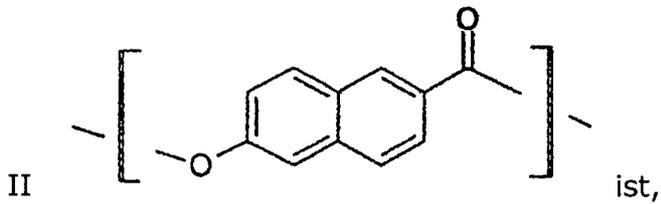
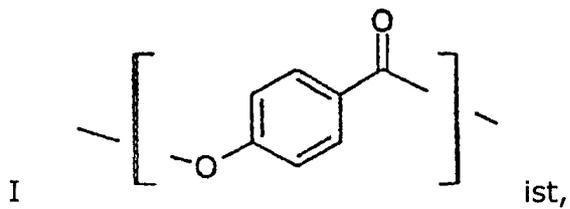
[0042] Die bevorzugten Polyesteramide des Verfahrens der vorliegenden Erfindung sind unten zusammengefasst:

a) Das vollständig aromatische Polyesteramid, das dazu fähig ist, bei einer Temperatur unterhalb von 360 °C eine anisotrope Schmelzphase zu bilden und im Wesentlichen aus den Repeatingeinheiten II, I und VI besteht, wobei



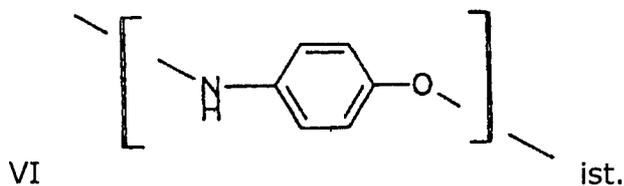
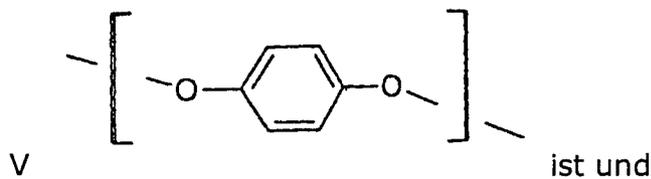
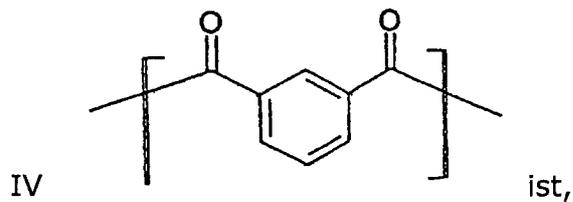
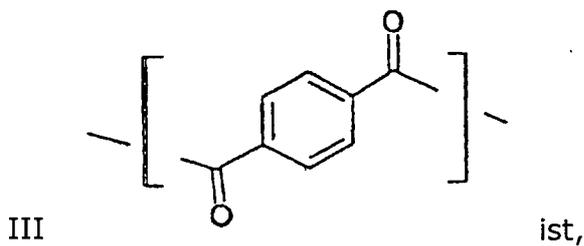
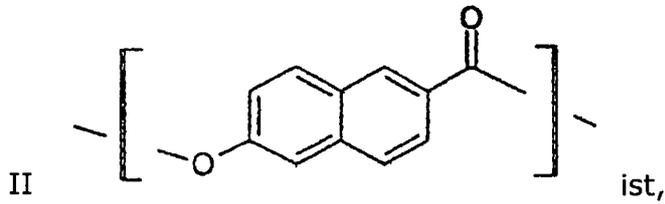
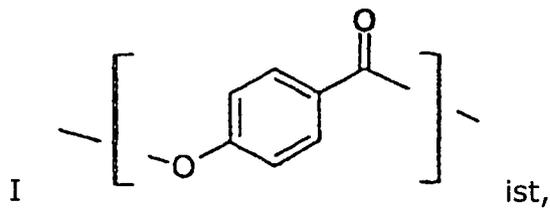
Das oben beschriebene vollständig aromatische Polyesteramid ist im U.S.-Patent Nr. 4 330 457 offenbart. Das Polyesteramid umfasst 25 bis 75 mol-% von Einheit II, 37,5 bis 12,5 mol-% einer jeden der Einheiten I und VI. Das Polyesteramid umfasst vorzugsweise 40 bis 70 mol-% von Einheit II und 15 bis 30 mol-% einer jeden der Einheiten I und VI. In einer der bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung umfasst das Polyesteramid 60 bis 65 mol-% von Einheit II und 17,5 bis 20 mol-% einer jeden der Einheiten I und VI.

b) Die vollständig aromatischen Polyesteramide, die zur Bildung einer anisotropen Schmelzphase bei einer Temperatur unterhalb von 380 °C fähig sind und im Wesentlichen aus den Repetiereinheiten I, II, III, VII und VI bestehen, wobei:



Das oben beschriebene vollständig aromatische Polyesteramid ist im U.S.-Patent Nr. 5 204 443 offenbart. Das Polyesteramid umfasst 40 bis 70 mol-% der Einheit I, 1 bis 20 mol-% der Einheit II, 14,5 bis 30 mol-% der Einheit III, 7 bis 27,5 mol-% der Einheit VII und 2,5 bis 7,5 mol-% der Einheit VI.

c) Das vollständig aromatische Polyesteramid, das zur Bildung einer anisotropen Schmelzphase bei einer Temperatur unterhalb von 350 °C fähig ist und im Wesentlichen aus den Repetiereinheiten I, II, III, IV, V und VI besteht, wobei:



Das oben beschriebene Polyesteramid umfasst 40 bis 70 mol-% der Einheit I, 10 bis 20 mol-% der Einheit II, 2,5 bis 20 mol-% der Einheit III, 0 bis 3 mol-% der Einheit IV, 12,5 bis 27,5 mol-% der Einheit V und 2,5 bis 7,5 mol-% der Einheit VI.

[0043] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein flüssiger Strom aus einem flüssigkristallinen Polymer einer beliebigen herkömmlichen Extrusionsvorrichtung zugeführt. Dies wird erreicht, indem das thermotrope, flüssigkristalline Polymer der vorliegenden Erfindung unter Bildung einer Schmelze erwärmt wird. Jedes der bekannten Verfahren zur Erwärmung des Polymers unter Bildung einer Schmelze kann in dieser Erfindung eingesetzt werden. Die speziell eingesetzte Vorrichtung ist für den Betrieb des Verfahrens der vorliegenden Erfindung nichtkritisch, und jede geeignete Vorrichtung kann hier verwendet werden. Bei einer solchen Vorrichtung, von der gefunden wurde, dass sie zur Verwendung mit thermotropen, flüssigkristallinen Polymeren geeignet

ist, wird ein Kontakt-Schmelzverfahren eingesetzt, sodass die Verweilzeit der Schmelze kurz und konstant gehalten werden kann. Die Vorrichtung umfasst eine erhitzte Fläche, gegen die ein geformter Stab aus flüssigkristallinem Polymer gepresst wird. Der Flüssigkeitsstrom aus geschmolzenem Polymer wird dann in die Extrusionskammer eingeführt, in deren Inneren sich ein Filterpaket und eine zylindrische Öffnung befinden. Nach dem Durchleiten durch das Filterpaket wird die Polymerschmelze durch die zylindrische Öffnung extrudiert.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Kammer aus einer zylindrischen Kammer mit einer einzigen Öffnung, in der das Polymer auf eine Temperatur im Bereich von 20 °C bis 50 °C oberhalb ihres Schmelzübergangs erwärmt wird. In dieser bevorzugten Ausführungsform wird eine zylindrische Öffnung mit einem Aspektverhältnis (L/D) von 1 bis 10 verwendet. Der hier verwendete Begriff "Aspektverhältnis" ist dahingehend aufzufassen, dass er das Verhältnis der Länge (L) zum Durchmesser (D) der zylindrischen Öffnung definiert. In einer noch mehr bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung liegt das Aspektverhältnis der zylindrischen Öffnung im Bereich von 1 bis 3.

[0045] Nachdem der flüssige Strom aus dem flüssigkristallinen Polymer durch die Öffnung extrudiert ist, bildet das Polymer einen länglich geformten Gegenstand, dessen Polymermoleküle im Wesentlichen parallel zur Fließrichtung orientiert sind. Die Orientierung der Polymermoleküle kann durch eine Bestimmung des Orientierungswinkels durch Röntgenanalyse bestätigt werden. Die extrudierten Formkörper in Form von Filamenten werden dann ausgezogen und auf einer Filamentspule aufgenommen. Gemäß dem Verfahren dieser Erfindung ist es kritisch, dass das zweckmäßige Ausziehverhältnis verwendet wird, um den maximalen Nutzen aus der Praxis dieser Erfindung zu ziehen. Somit wird in einer bevorzugten Ausführungsform ein Ausziehverhältnis im Bereich von 4 bis 20 eingesetzt. In einer noch mehr bevorzugten Ausführungsform wird ein Ausziehverhältnis im Bereich von 4 bis 15 eingesetzt. Das hier verwendete Auszieh- (DD-)Verhältnis (Abzugsverhältnis) ist als das Verhältnis der Querschnittsfläche der Öffnung (A_1) zur Querschnittsfläche des Filaments (A_2) definiert. Dieses Verhältnis wird oft auch als das Verhältnis der Aufnahmegeschwindigkeit des Filaments (V_2) zur Extrusionsgeschwindigkeit des Filaments (V_1) ausgedrückt. Somit kann das Auszieh- (DD-)Verhältnis durch die folgende Gleichung:

$$DD = A_1/A_2 = V_2/V_1$$

ausgedrückt werden.

[0046] Somit können gemäß der vorliegenden Erfindung thermotrope, flüssigkristalline, polymere Filamente mit einer im Wesentlichen gleichmäßigen molekularen Orientierung hergestellt werden, die ungewöhnlich überlegene mechanische Eigenschaften aufweisen. Zum Beispiel ist es durch ein richtiges Praktizieren des Verfahrens der vorliegenden Erfindung jetzt möglich, ein Filament mit einem hohen Titer mit zuvor unerreichbaren Eigenschaften zu erhalten. Insbesondere ist jetzt gefunden worden, dass Filamente mit einem Titer im Bereich von 100 bis 1000 d pro Filament (dpf) leicht unter Befolgung des Verfahrens dieser Erfindung hergestellt werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform können Filamente mit einem Titer im Bereich von 150 bis 500 dpf leicht hergestellt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können Filamente mit einem Titer im Bereich von 180 bis 300 dpf leicht hergestellt werden. Der hier verwendete Begriff "Titer" ist als das in Gramm angegebene Gewicht von 9000 m Filament definiert. Der hier verwendete Begriff "dpf" ist der Titer eines einzelnen kontinuierlichen Filaments.

[0047] Die Temperatur- und Druckbedingungen, unter denen das flüssigkristalline Polymer extrudiert werden kann, sind für das Verfahren der vorliegenden Erfindung nicht kritisch und können von einem Fachmann leicht bestimmt werden. Typischerweise werden thermotrope Polymere bei einer Temperatur von 280 °C bis 400 °C und bei einem Druck von 100 psi bis 5000 psi extrudiert.

[0048] Die oben diskutierten flüssigkristallinen Polymere weisen sehr steife, stabartige Moleküle auf. Im unbewegten Zustand reihen die Polymermoleküle sich in lokalen Bereichen aneinander, wodurch geordnete Arrays oder Domänen gebildet werden. Das Vorhandensein einer Domänentextur innerhalb der Mikrostruktur eines flüssigkristallinen Polymers kann durch herkömmliche Techniken mit polarisiertem Licht unter Verwendung eines Polarisationsmikroskops mit gekreuzten Polarisatoren bestätigt werden.

[0049] Die mechanischen Eigenschaften von Filamenten, die gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, können noch weiter verbessert werden, indem die Gegenstände nach der Extrusion einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Die Gegenstände können in einer inerten Atmosphäre (z.B. Stickstoff, Argon, Helium) thermisch behandelt werden. Zum Beispiel kann der Gegenstand auf eine Temperatur von 10 °C bis 30 °C unterhalb der Schmelztemperatur des flüssigkristallinen Polymers gebracht werden,

wobei das Filament bei dieser Temperatur ein fester Gegenstand bleibt. Die Dauer der Wärmebehandlung reicht gewöhnlich von wenigen Minuten bis zu einigen Tagen, z.B. von 0,5 bis 200 h oder mehr. Vorzugsweise wird die Wärmebehandlung für einen Zeitraum von 1 bis 48 h (z.B. 24 bis 30 h) durchgeführt. Durch die Wärmebehandlung werden die Eigenschaften des Gegenstands verbessert, indem die Molmasse des flüssigkristallinen Polymers erhöht und der Kristallinitätsgrad erhöht wird.

[0050] Jeder der oben beschriebenen bevorzugten thermotropen Polyester oder jedes der oben beschriebenen bevorzugten thermotropen Polyesteramide kann in dieser bevorzugten Ausführungsform verwendet werden. Weiterhin kann, wie hier beschrieben ist, die Wärmebehandlung in Stufen bei einer Endtemperatur von 15 °C unterhalb des Schmelzübergangs des thermotropen Polymers durchgeführt werden.

[0051] Überraschenderweise ist jetzt gefunden worden, dass die Zugeigenschaften der Filamente nach der Wärmebehandlung durch das Anlegen einer geringen Spannung beim Aufwickeln des Filaments auf der Spule außerordentlich verbessert werden. Zum Beispiel scheinen Spannungen von 5 g bis 30 g wesentlich zu sein. Es ist bevorzugt, dass Spannungen von 10 g angelegt werden, um den maximalen Nutzen aus der Praxis dieser Erfindung zu erhalten.

[0052] Diese Erfindung wird durch die folgenden Beispiele, die für veranschaulichende Zwecke angegeben sind und den Rahmen der vorliegenden Erfindung keinesfalls einschränken, weiter veranschaulicht.

Beispiele (Allgemeines)

[0053] In den folgenden Beispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

HBA	= 4-Hydroxybenzoesäure
HNA	= 2,6-Hydroxynaphthoesäure
TA	= Terephthalsäure
IA	= Isophthalsäure
NDA	= 2,6-Naphthalindicarbonsäure
BP	= 4,4'-Biphenol
HQ	= Hydrochinon
AA	= 1-Acetoxy-4-acetamidobenzol
IV	= logarithmische Viskositätszahl
dl/g	= Deziliter/Gramm; die Maßeinheit für IV
Gew.-%	= Gewichtsprozent; gewöhnlich zur Wiedergabe der Konzentration einer Lösung verwendet, deren IV zu messen ist – bedeutet Gramm Polymer in 100 ml eines Lösungsmittelgemisches.
MV	= Schmelzviskosität
DSC	= Differentialscanningkalorimetrie
T	= Zugfestigkeit
M	= Modul
E	= Dehnung
gpd	= Gramm pro Denier

Allgemeine, zur Charakterisierung des Polymers verwendete analytische Techniken:

[0054] Zur Charakterisierung des verwendeten Polymers und der gemäß der vorliegenden Erfindung gebildeten Filamente wurde eine Vielzahl von analytischen Techniken eingesetzt, die die Folgenden einschlossen: IV: Die Lösungsviskosität der Polymerproben, die IV, wurde bei 25 °C mit einer Konzentration von 0,1 Gew.-% in einer Lösung aus gleichen Teilen, bezogen auf das Volumen, von Pentafluorphenol und Hexafluorisopropanol gemessen.

MV: Die MV der Polymerproben wurde mittels eines Kayeness-Schmelzrheometers, Modell 2052, ausgestattet mit einem Hastalloy-Kolben und einer Stempelspitze, gemessen. Der Radius der Düsenöffnung betrug 0,015 inch, und ihre Länge betrug 1 inch. Zum Zweck der Bestimmung der Schmelzviskosität wurde ein Diagramm der Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit erzeugt, indem die Viskositäten bei Scherraten von 56, 166, 944, 2388 und 8333 s⁻¹ gemessen wurden, und die Viskositäten bei 100 und 1000 s⁻¹ wurden interpoliert. DSC: Die DSC von Polymerproben wurde mittels eines Thermoanalyse-Systems 7700 von Perkin Elmer durchgeführt. Bei allen Durchgängen wurden die in Aluminiumtiegel versiegelten Proben unter einer Stickstoffatmosphäre mit einer Rate von 20 °C/min erwärmt oder abgekühlt. Die aus dem zweiten Heizdurchgang erhaltenen DSC-Kurven wurden für die Analyse verwendet.

Lichtmikroskopie: Proben für die mikroskopische Analyse wurden durch ein dünnes Schneiden mittels eines

Glasmesser-Mikrotoms angefertigt. Die Schnitte wurden mittels Mikroskopie mit polarisiertem Licht untersucht, wodurch das morphologische Verhalten bei Raumtemperaturen beobachtet wurde.

Zugeigenschaften: Mechanische Eigenschaften der Monofilamentproben wurden gemäß ASTM D 387.2 gemessen. Alle Proben wurden mit einer Einspannlänge von 10 inch, einer Dehnungsrate von 20 % und einem Reißen von 10 Filamenten getestet.

Beispiel 1

[0055] Dieses Beispiel 1 veranschaulicht die allgemeine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eines im gesponnenen Zustand vorliegenden Filaments mit einem hohen Titer aus einem flüssigkristallinen, vollständig aromatischen Polyester, der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, d.h. von Filamenten, die mit einer Düse mit einem Aspektverhältnis (L/D) von mehr als 2 und einem Auszieh- (DD-)Verhältnis gleich oder größer als 4 geformt sind.

[0056] Filamente wurden aus einem thermotropen, flüssigkristallinen, vollständig aromatischen Polyester gebildet, der HBA-Einheiten und HNA-Einheiten umfasst (VECTRA™ A, von HNA Holdings, Inc., Charlotte, NC kommerziell erhältlich). Dieses Polymer wies eine Schmelztemperatur von 280 °C und eine logarithmische Viskosität von 6,30 dl/g auf, wenn in einer Konzentration von 0,1 Gew.-% Lösung in gleichen Teilen, bezogen auf das Volumen von Pentafluorphenol und Hexafluorisopropanol, bei 25 °C gemessen wurde.

[0057] Eine Probe des Polymers wurde über Nacht bei 130 °C unter Vakuum getrocknet. Das Polymer wurde in einem Extruder mit einem Durchmesser von 1 Inch geschmolzen, und das Extrudat wurde mittels einer herkömmlichen Polymer-Dosierpumpe dem Spinnpaket zudosiert, wo es durch 50/80-Metallsplitter filtriert wurde. Die Schmelze wurde dann durch eine Einloch-Spinn Düse mit verschiedenen, in Tabelle 1 aufgeführten Aspektverhältnissen (L/D) extrudiert. Auf das austretende Filament wurde eine Querstrom-Abschreckung einwirken gelassen, um eine Kühlung und eine stabile Spinnumgebung zu gewährleisten. Die Abschreckvorrichtung befand sich 4 cm unterhalb der Spinn Düsen-Stirnfläche und war 120 cm lang und 15 cm breit. Die Abschreck-Fließgeschwindigkeit an der Oberseite betrug 30 mpmin (0,5 mps). Das Monofilament wurde entweder mit Wasser oder mit einer Spinnpräparation appetriert, bevor es um ein Galettensystem zur Regelung der Aufnahmegeschwindigkeit geführt wurde. Schließlich wurde es auf einer Aufspulmaschine von Sahn aufgenommen.

[0058] Die mechanischen Eigenschaften der gemäß diesem Beispiel 1 hergestellten Monofilamente wurden nach ASTM D387.2 gemessen, und die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden Monofilamente auch auf die oben beschriebene Weise mit der Ausnahme extrudiert, dass die DD-Verhältnisse unter 4 gehalten wurden. Bei einigen dieser vergleichenden Durchgänge wurden auch Spinn Düsen mit kleineren Aspektverhältnissen (L/D kleiner als 2) verwendet, wie in Tabelle I aufgeführt ist. Die mechanischen Eigenschaften dieser Monofilamente wurden unter Verwendung derselben Verfahren, die oben und auch in Tabelle I aufgeführt sind, gemessen.

[0059] Die in Tabelle I aufgeführten Daten deuten auf eine drastische Verbesserung der Eigenschaften von Monofilamenten, die mit Spinn Düsen mit einem Aspektverhältnis (L/D) von mehr als 1 und einem DD-Verhältnis von mehr als 4 extrudiert wurden, im Vergleich zu denjenigen Monofilamenten hin, die mit Spinn Düsen mit einem Aspektverhältnis (L/D) von weniger als 2 und einem DD-Verhältnis von weniger als 4 extrudiert wurden. Dieses Beispiel veranschaulicht somit die vorteilhaften Auswirkungen, die durch das Extrudieren eines flüssigkristallinen Polymers durch eine Spinn Düse mit einem L/D von mehr als 2 mit einem Abzugsverhältnis von mehr als 4 gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erreicht werden.

Tabelle I

Probe Nr.	L/D	Abzug	Titer (g)	Zugfestigkeit (gpd)	Modul (gpd)	Dehnung (%)
38592-46-1	0	56,5	239	5,7	466	1,4
38592-49-1	0	3,0	216	7,4	589	1,6
38445-37-7	1	6,2	219	9	615	1,8
38592-48-1	1	54,7	247	6,4	475	1,5
38664-1-1	1	6,4	225	10,2	597	2
38592-43-1	2	17,3	231	8,5	587	1,8
38592-45-1	10	57,0	237	6	533	1,4
38592-47-2	10	2,3	276	8,8	466	2,4

Beispiel 2

[0060] Gemäß Beispiel 1 erzeugte Monofilamente wurden einer Wärmebehandlung mit den folgenden Stufen unterzogen. Eine Wärmebehandlung kurzer Stücke des Monofilaments wurde auf Rahmen unter einer Spannung von null in einem Strom von trockenem Stickstoff unter Anwendung eines programmierten Temperaturprofils durchgeführt. Die programmierten Temperaturprofile einer jeden der Wärmebehandlungen der Monofilamente sind in Tabelle II aufgeführt. Das wärmebehandelte Monofilament wurde mit einer Messlänge von 10 inch, einer Dehnungsrate von 20 % und einem Filamentreißen von 10 % getestet. Nach der Wärmebehandlung wurden die mechanischen Eigenschaften der Monofilamente gemessen, und sie sind in Tabelle II aufgeführt.

[0061] Die Messungen wurden unter Anwendung derselben Tests wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Daten zeigen eine Verbesserung der Eigenschaften, die durch das Einwirkenlassen von in Stufen erfolgenden Wärmebehandlungsbedingungen auf die Monofilamente erhalten wird.

Tabelle II

Probe Nr.	Vorwärm- bedingung	Wärme- behandlungs- Bedingung	Öffnungs- größe (Abzug)	Titer (g)	Zugf. (gpd)	Mod. (gpd)	Dehnung (%)
38543-02-1	230 °C/2 h	2 h halten bei 270 °C	0,015" (6,2)	207	25,64	699	3,25
38543-02-3	230 °C/2 h	8 h halten bei 270 °C	0,015" (6,2)	211	25,64	690	3,31
38543-02-5	230 °C/2 h	14 h halten bei 270 °C	0,015" (6,2)	213	24,36	633	3,17
38543-03-1	Keine	2 h halten bei 270 °C	0,015" (6,2)	211	21,69	621	3,03
38445-38-6	Keine	Gesponnen (Kontrolle)	0,025" (17,1)	205	10,1	593	1,88
38543-02-2	230 °C/2 h	2 h halten bei 270 °C	0,025" (17,1)	201	22,45	682	3,04
38543-02-4	230 °C/2 h	8 h halten bei 270 °C	0,025" (17,1)	203	24,76	641	3,25
38543-02-3	230 °C/2 h	14 h halten bei 270 °C	0,025" (17,1)	213	23,44	613	3,31
38543-03-2	Keine	2 h halten bei 270 °C	0,025" (17,1)	200	18,12	586	2,78

Beispiel 3

[0062] Die Beispiele 1 und 2 wurden in diesem Beispiel 3 mit der Ausnahme wiederholt, dass die Filamente mit hohem Titer aus dem Polymer Vectra A gebildet wurden. In Tabelle III sind die Eigenschaften der Filamente im gesponnenen und wärmebehandelten Zustand aufgeführt.

Tabelle III

Probe Nr.	Wärmebehandlungs-Bedingung	Öffnungsgröße (Abzug)	Titer (g)	Zugf. (gpd)	Mod. (gpd)	Dehnung (%)
38538-16-6	Im gesponnenen Zustand	0,015 inch	228	10,4	546	2,0
38543-09-1	230 °C/2 h; 270 °C/2 h	(6,2)	228	22,3	608	3,2
38538-16-7	Im gesponnenen Zustand	0,015 inch	339	9,8	531	2,0
38543-09-2	230 °C/2 h; 270 °C/2 h	(6,2)	334	18,8	625	2,5
38538-16-8	Im gesponnenen Zustand	0,015 inch	449	10,0	532	2,1
38543-09-3	230 °C/2 h 270 °C/2 h	(6,2)	439	17,1	583	2,7
38538-20-3	Im gesponnenen Zustand	0,025 inch	461	9,5	543	2,0
38543-09-4	230 °C/2 h, 270 °C/2 h	(17,1)	454	18,5	648	2,8
38538-20-5	Im gesponnenen Zustand	0,025 inch	667	9,0	540	1,9
38543-09-5	230 °C/2 h, 270 °C/2 h	(17,1)	645	17,6	562	2,8
38538-20-7	Im gesponnenen Zustand	0,025 inch	868	8,8	486	2,1
38543-09-6	230 °C/2 h, 270 °C/2 h	(17,1)	866	14,2	528	2,6

Beispiel 4

[0063] Die Beispiele 1 und 2 wurden in diesem Beispiel 4 mit der Ausnahme wiederholt, dass in diesem Beispiel 4 ein thermotropes Polyesteramid verwendet wurde. Das in diesem Beispiel 4 verwendete Polyesteramid umfasst HNA-, TA- und AA-Einheiten. (VECTRA™ B, kommerziell erhältlich von HNA Holdings, Inc.) In Tabelle IV sind die Eigenschaften der einzelnen Filamente mit hohem Titer im gesponnenen und wärmebehandelten Zustand aufgeführt.

Tabelle IV

Probe Nr.	Wärmebehandlungs-Bedingung	Öffnungsgröße	Titer	Zugf. (gpd)	Mod. (gpd)	Dehnung (%)
38445-44-2	Im gesponnenen Zustand	0,015 inch	213	9,5	698	1,80
38543-06-1	2 h vorwärmen bei 230 °C; 2 h halten bei 270°C	0,015 inch	211	11,1	676	1,92
38543-06-3	2 h vorwärmen bei 230 °C; 8 h halten bei 270 °C	0,015 inch	208	16,8	697	2,60
38543-06-5	2 h vorwärmen bei 230 °C; 14 h halten bei 270 °C	0,015 inch	208	21,6	710	3,00
38445-44-4	Im gesponnenen Zustand	0,025 inch	235	9,4	705	1,78
38543-06-2	2 h vorwärmen bei 230 °C; 2 h halten bei 270°C	0,025 inch	228	11,0	680	1,89
38543-06-4	2 h vorwärmen bei 230°C; 8 h halten bei 270°C	0,025 inch	228	17,1	702	2,59
38543-06-6	2 h vorwärmen bei 230°C; 14 h halten bei 270°C	0,025 inch	232	20,8	698	2,97

[0064] Einige der VECTRA™-B-Filamentproben wurden auch unter optimalen Temperatur- und Zeitbedingungen wärmebehandelt. Die Ergebnisse dafür sind in Tabelle V aufgeführt.

Tabelle V

Probe Nr.	Wärmebehandlungs-Bedingung	Öffnungsgröße	Titer (g)	Zugf. (gpd)	Mod. (gpd)	Dehnung (%)
38445-44-2	Im gesponnenen Zustand	0,015 inch	213	9,5	698	1,80
38543-10-1	260°C/1 h, 290°C/2 h, 300 °C/2 h	0,015 inch	207	15,4	676	2,4
38543-10-2	260 °C/1 h, 280 °C/2 h; 300°C/2 h	0,015 inch	204	24,9	705	3,6
38543-10-3	230 °C/2 h, 270 °C/2 h, 290 °C/2 h	0,015 inch	206	20,1	709	3,0
38543-10-4	230 °C/2 h, 250 °C/2 h, 280 °C/2 h	0,015 inch	210	7,7	717	1,3
38543-10-5	230 °C/2 h, 270 °C/18 h	0,015 inch	212	17,7	739	2,6
38445-44-4	Im gesponnenen Zustand	0,025 inch	235	9,4	705	1,78
38543-10-6	230 °C/2 h, 270 °C/18 h	0,015 inch	230	18,6	755	2,6

Beispiel 5

[0065] Die Beispiele 1 und 2 wurden in diesem Beispiel 5 mit der Ausnahme wiederholt, dass in diesem Beispiel ein thermotropes Polyesteramid verwendet wurde. Das in diesem Beispiel verwendete Polyesteramid umfasst HBA-, HNA-, TA-, BP- und AA-Einheiten. (VECTRA™ Ei, kommerziell erhältlich von HNA Holdings, Inc.) In Tabelle VI sind die Eigenschaften der aus diesem Polymer gebildeten einzelnen Filamente mit hohem Titer im gesponnenen und wärmebehandelten Zustand aufgeführt.

Tabelle VI

Probe Nr.	Wärmebehandlungs-Bedingung	Öffnungsgröße (Abzug)	Titer (g)	Zugf. (gpd)	Mod. (gpd)	Dehnung (%)
38445-49-8	Im gesponnenen Zustand	0,015 inch (6,2)	219	7,0	576	1,30
38543-07-1	Kein Vorwärmen 2 h bei 300 °C	0,015 inch (6,2)	214	21,7	819	2,6
38543-07-3	Kein Vorwärmen 6 h bei 300 °C	0,015 inch (6,2)	214	23,5	837	2,5
38543-07-5	Kein Vorwärmen 10 h bei 300 °C	0,015 inch (6,2)	210	23,6	857	2,5
38538-01-1	Im gesponnenen Zustand	0,025 inch (17,1)	227	6,6	608	1,15
38543-07-2	Kein Vorwärmen 2 h bei 300 °C	0,025 inch (17,1)	216	19,8	838	2,2
38543-07-4	Kein Vorwärmen 6 h bei 300 °C	0,025 inch (17,1)	222	21,2	856	2,2
38543-07-6	Kein Vorwärmen 10 h bei 300 °C	0,015 inch (17,1)	230	21,4	841	2,3

[0066] Beispiel 6 Die Beispiele 1 und 2 wurden in diesem Beispiel 6 mit der Ausnahme wiederholt, dass in diesem Beispiel ein thermotropes Polyesteramid verwendet wurde. Das in diesem Beispiel verwendete Polyesteramid umfasst HBA-, HNA-, TA-, BP- und AA-Einheiten. (VECTRA™ L, kommerziell erhältlich von HNA Holdings, Inc.) In Tabelle VII sind die Eigenschaften der aus diesem Polymer gebildeten einzelnen Filamente mit hohem Titer im gesponnenen und wärmebehandelten Zustand aufgeführt.

Tabelle VII

Probe Nr.	Wärmebehandlungs-Bedingung	Öffnungsgröße (Abzug)	Titer (g)	Zugf. (gpd)	Mod. (gpd)	Dehnung (%)
38538-25-1	Im gesponnenen Zustand	0,015 inch (6,2)	228	8,6	551	1,6
38543-11-1	230 °C/2 h	0,015 inch (6,2)	223	20,4	671	3,0
38543-11-3	270 °C/8 h, 230 °C/2 h	0,015 inch (6,2)	225	21,7	697	2,6
38543-11-5	270 °C/16 h, 300 °C/8 h	0,015 inch (6,2)	221	19,0	607	2,7
38538-26-1	Im gesponnenen Zustand	0,025 inch (17,1)	233	7,5	564	1,5
38543-11-2	230 °C/2 h	0,025 inch (17,1)	227	17,1	673	2,4
38543-11-4	270 °C/8 h, 230 °C/2 h	0,025 inch (17,1)	225	18,5	687	2,3
38543-11-6	270 °C/16 h, 300 °C/8 h	0,025 inch (17,1)	216	17,8	616	2,5

Beispiel 7

[0067] Beispiel 7 veranschaulicht die Wärmebehandlung von Filament, das gemäß einer der bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung direkt auf eine Spule aufgewickelt wird.

[0068] Zur Entwicklung der Fähigkeiten der direkt auf der Spule erfolgenden Wärmebehandlung wurde eine Wärmebehandlungseinrichtung konstruiert, bei der ein mit Gummidichtungen ausgestatteter Behälter eingesetzt wurde. Ein programmierbarer Präzisions-Gebläseluftofen mit entlang der Innenwandungen verlaufenden Kupferleitungen wurde zum Aufwärmen der Spulen verwendet, nachdem diese im Behälter positioniert und abgedichtet wurden. Stickstoffgas mit 60 bis 100 ft³/h unter Standardbedingungen (SCFH) wurde in die Kupferleitungen eingeführt, wodurch gewährleistet war, dass das Stickstoffgas das Wärmebehandlungspaket durchdringt. Das Spülgas wurde erwärmt, während es durch die Ofenleitungen gelangte. Das erwärmte Stickstoffgas wurde in den Behälter geleitet und floss von der Mitte der Spule nach außen. Der Stickstoff wurde dann aus dem Behälter und aus dem Ofen abgelassen, wodurch eine Entfernung der Reaktionsprodukte, die ansonsten die Entwicklung der Eigenschaft hemmen könnten, gewährleistet war.

[0069] Die Wärmebehandlungsspulen mit einem Durchmesser von 6 inch und einer Breite von etwa 13 inch bestanden aus perforierten Aluminiumzylindern. Die Außenseite der Zylinder war mit Fiberfrax, einer porösen Keramikmatte, bedeckt, um das Schrumpfen der Monofilamente während der Wärmebehandlung zu berücksichtigen. Aus Sicherheitsgründen (Vorhandensein von Glasteilchen) wurde das Fiberfrax mit Strümpfen aus Polybenzimidazol (PBI) umhüllt. Auf der Grundlage von empirischen Befunden ergab eine permanente Schicht aus VectranTM-Garn, die um die Oberseite der PBI-Umhüllung gewickelt war, bessere Wärmebehandlungseigenschaften. Zur Verbesserung der Paketbildung (Abstreifen) für die Monofilamentbearbeitung wurden auch Aluminiumflansche an beiden Enden der Spule hinzugefügt. Zur Spulenherstellung wurden die im gesponnenen Zustand vorliegenden Monofilamente mit einer niedrigen Spannung unter Verwendung einer Leasona-Wickelvorrückung mit 50 m/min auf die Wärmebehandlungsspulen aufgewickelt. Nach der Wärmebehandlung wurde die Faser auf die fertige Produktpule umgewickelt.

[0070] Es wurde festgestellt, dass es für eine auf der Spule erfolgende Wärmebehandlung zum Erhalt guter Zugeigenschaften von wesentlicher Bedeutung ist, dass das Aufwickeln der Faser bei einer niedrigen Spannung erfolgt. Durch die Verwendung einer niedrigen Umwickelspannung, niedrigen Drehzahlen und einem Fasergleitmittel (Appretur oder Wasser) wurden Monofilamente mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften

ten erhalten. Das standardmäßige Wärmebehandlungsverfahren für gemäß dem Verfahren dieser Erfindung gebildete Monofilamente ist unten aufgeführt. Die anfängliche Verweilzeit bei 230 °C wurde aufgenommen, um eine Erhöhung des Erweichungspunkts und eine Eliminierung einer Streifenförmigkeit der Faser zu ermöglichen.

[0071] Wärmebehandlungszyklus:

- (1) – Schnelle Erhöhung auf 230 °C
- (2) – Verweilen bei 230 °C für 2 h
- (3) – Erhöhung mit 15 °C/h auf 270 °C
- (4) – Verweilen bei 270 °C für 8 h
- (5) – Abkühlen auf 100 °C vor dem Öffnen des Ofens.

[0072] Monofilamente aus HBA- und HNA-Einheiten, VECTRA™ A, wurden mit 300 m/min und einem zweckmäßigen Abzug so aufgewickelt, dass 220 d erhalten wurden. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften wurden die Filamente auf der Spule wärmebehandelt, wodurch kontinuierlich wärmebehandelte Monofilamente erhalten wurden. Beim Aufwickeln und Umwickeln ist eine niedrige Spannung zur Bestimmung der endgültigen Eigenschaften sehr wichtig. Bei diesem Experiment wurde eine Spannung von etwa 10 g während des Aufwickelns auf die Wärmebehandlungsspulen als kritisch betrachtet, um optimale Eigenschaften bei der Herstellung einer Rohspule zu erreichen, die ohne Schwierigkeiten wärmebehandelt und abgewickelt werden kann. Spannungen von weniger als 10 g führten zur Erzeugung von Spulen, bei denen die Faser von der Spule abfiel und die schwierig abzuwickeln waren. Die physikalischen Eigenschaften von Proben, die bei einer Spannung bei 50 m/min umgewickelt wurden, sind wie folgt: Zugfestigkeit = 25,89 g/d, Dehnung = 3,28 % und Modul = 660,1 g/d.

Beispiel 8

[0073] Beispiel 7 wurde in Beispiel 8 mit der Ausnahme wiederholt, dass eine erhöhte Umwickelspannung von 20 g eingesetzt wurde. Die physikalischen Eigenschaften des wärmebehandelten Monofilaments sind wie folgt: Zugfestigkeit = 18,03 g/d, Dehnung = 2,50 % und Modul = 650,8 g/d.

Beispiel 9

[0074] Beispiel 7 wurde in diesem Beispiel 9 mit der Ausnahme wiederholt, dass zwei im gesponnenen Zustand vorliegende Monofilamentproben direkt (während des Spinnens mit 300 m/min) auf den Wärmebehandlungsspulen aufgenommen wurden. Die Spannungen der Spinnstraße wurden als 10 und 20 g bestimmt, und die physikalischen Eigenschaften sind unten aufgeführt.

Probe Nr. 1: im gesponnenen Zustand vorliegende Probe auf Leesona mit 300 m/min und einer Spannung von 10 g:

Zugfestigkeit = 20,3 g/d, Dehnung = 2,9 % und Modul = 663 g/d.

Probe Nr. 2: im gesponnenen Zustand vorliegende Probe auf Leesona mit 300 m/min und einer Spannung von 20 g:

Zugfestigkeit = 15,6 g/d, Dehnung = 2,2 % und Modul = 652 g/d.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wärmebehandlung eines Filaments aus einem thermotropen, flüssigkristallinen Polymer, wobei das Polymer aus der aus vollständig aromatischen Polyestern, aromatisch-aliphatischen Polyestern, aromatischen Polyazomethinen, aromatischen Polyesteramiden und aromatischen Polyestercarbonaten bestehenden Gruppe ausgewählt ist und die folgenden Eigenschaften hat:

- (i) einen Titer von wenigstens 50 d pro Filament,
- (ii) eine Zugfestigkeit von wenigstens 20 g/d,
- (iii) einen Modul von wenigstens 600 g/d und
- (iv) eine Dehnung von wenigstens 3 %,

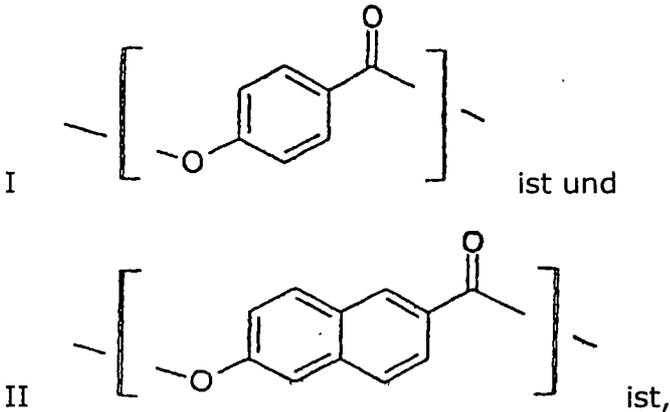
wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Erwärmen des thermotropen, flüssigkristallinen Polymers auf eine Temperatur von wenigstens 15 °C oberhalb seines Schmelzübergangs, wodurch ein flüssiger Strom aus dem thermotropen Polymer gebildet wird,
- (b) Leiten des Stroms durch eine erwärmte Extrusionskammer, wobei die Kammer über eine geeignete zylindrische Bohrung zur Bildung des Filaments aus dem Polymer verfügt und wobei die zylindrische Bohrung ein Aspektverhältnis von Länge zu Durchmesser (L/D) von mehr als 1 und weniger als 15 verfügt, und das
- (c) Aufwickeln des Filaments auf eine Spule bei einer geringen Spannung von wenigstens 5 g und einer Auf-

wickelgeschwindigkeit von wenigstens 200 m/min und einem Auszieh- (DD-)Verhältnis von wenigstens 4 bis 40, so dass das Filament mit einer im Wesentlichen gleichmäßigen molekularen Orientierung über seinen Querschnitt und mit einem Titer von wenigstens 50 d/Filament gebildet wird, und die
(d) Wärmebehandlung des Filaments direkt auf der Spule bei einer Temperatur von 10 °C bis 30 °C unterhalb des Schmelzpunkts des Polymers und bei Druckbedingungen, gegebenenfalls in Gegenwart einer inerten Atmosphäre, für einen Zeitraum, der ausreichend ist, um das wärmebehandelte Filament zu bilden.

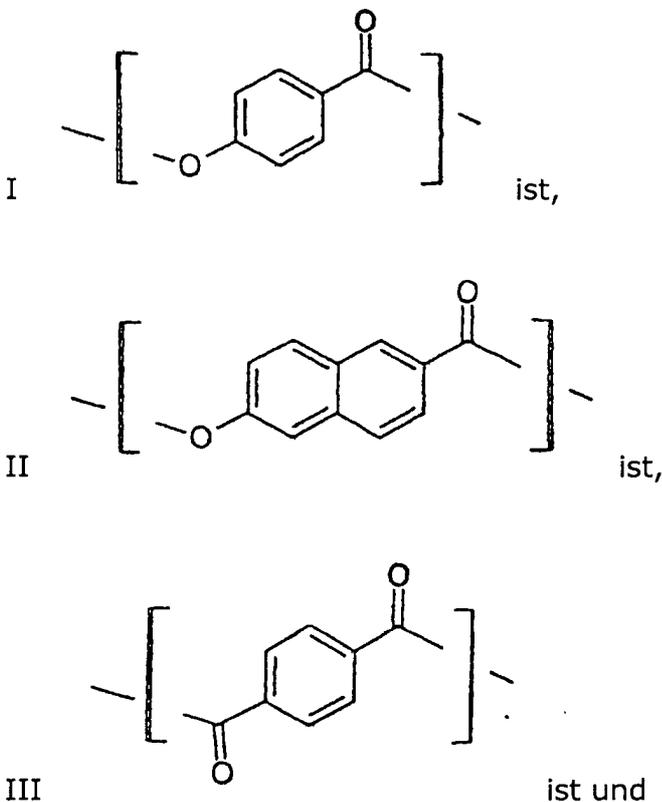
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das thermotrope, flüssigkristalline Polymer ein vollständig aromatischer Polyester ist.

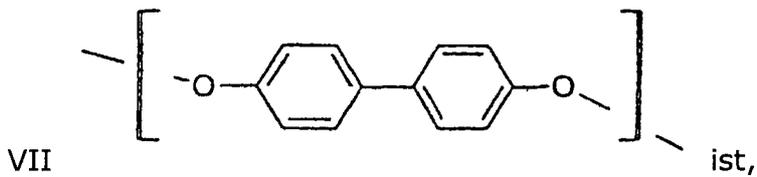
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Polyester einen schmelzverarbeitbaren, vollständig aromatischen Polyester umfasst, der dazu fähig ist, bei einer Temperatur unterhalb von 350 °C eine anisotrope Schmelzphase zu bilden, die im Wesentlichen aus den Repetiereinheiten I und II besteht, wobei:



wobei der Polyester 10 bis 90 mol-% der Einheit I und 10 bis 90 mol-% der Einheit II umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Polyester einen schmelzverarbeitbaren, vollständig aromatischen Polyester umfasst, der dazu fähig ist, bei einer Temperatur unterhalb von 400 °C eine anisotrope Schmelzphase zu bilden, die im Wesentlichen aus den Repetiereinheiten I, II, III und VII besteht, wobei

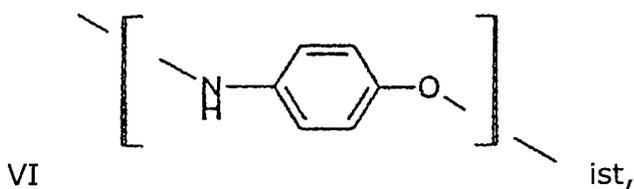
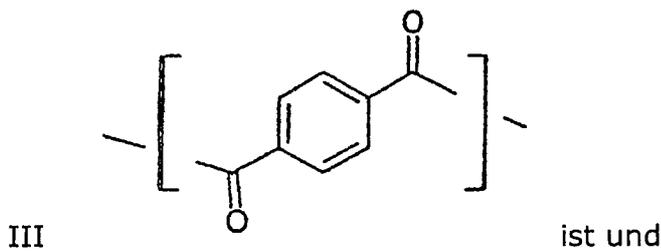
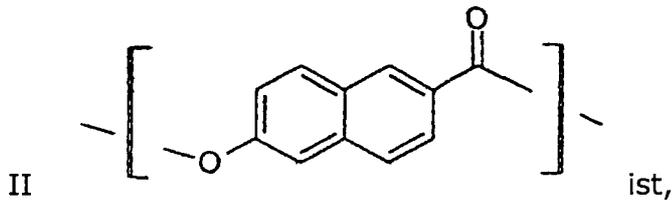




wobei der Polyester 40 bis 70 mol-% der Einheit I, 1 bis 20 mol-% der Einheit II und 14,5 bis 30 mol-% einer jeden der Einheiten III und VII umfasst.

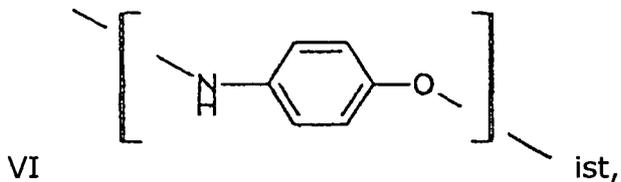
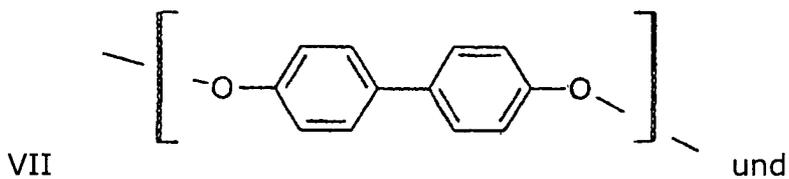
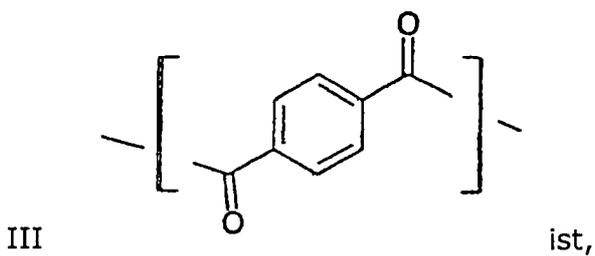
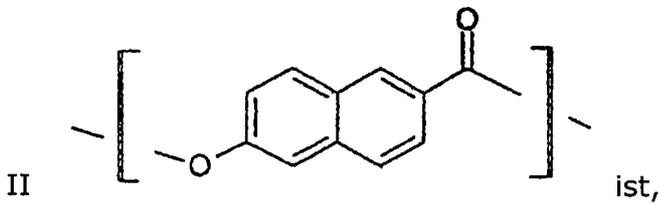
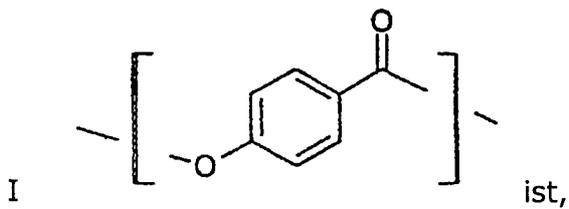
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das thermotrope, flüssigkristalline Polymer ein vollständig aromatisches Polyesteramid ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Polyesteramid ein schmelzverarbeitbares, vollständig aromatisches Polyesteramid umfasst, das dazu fähig ist, bei einer Temperatur unterhalb von 360 °C eine anisotrope Schmelzphase zu bilden, die im Wesentlichen aus den Repetiereinheiten II, III und VI besteht, wobei:



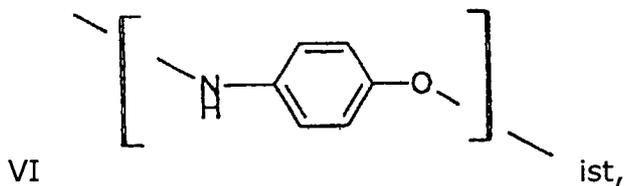
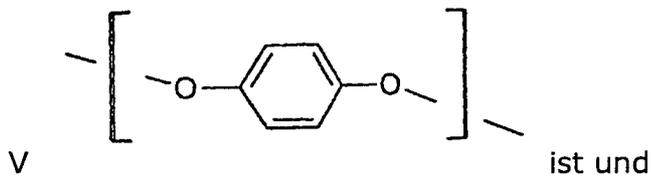
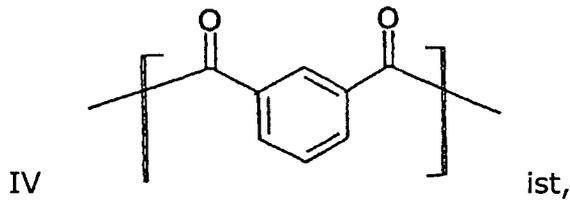
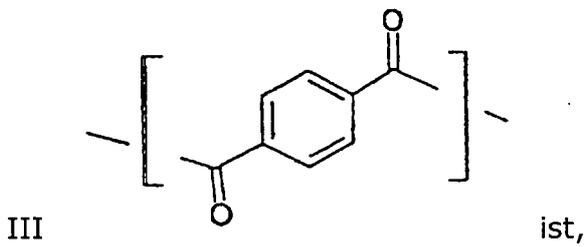
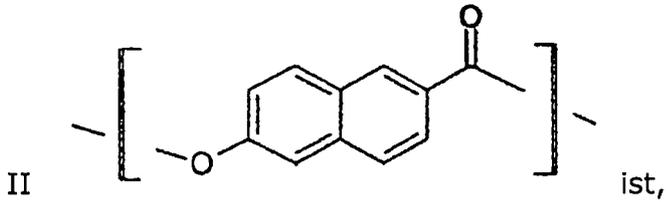
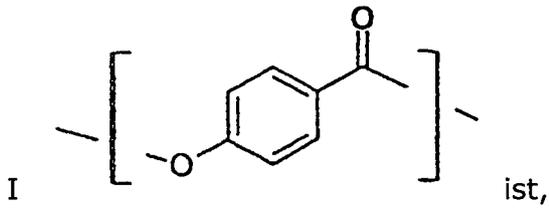
wobei das Polyesteramid 40 bis 70 mol-% der Einheit II, 15 bis 30 mol-% einer jeden der Einheiten III und VI umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Polyesteramid ein schmelzverarbeitbares, vollständig aromatisches Polyesteramid umfasst, das dazu fähig ist, bei einer Temperatur unterhalb von 380 °C eine anisotrope Schmelzphase zu bilden, die im Wesentlichen aus den Repetiereinheiten I, II, III, VII und VI besteht, wobei:



wobei das Polyesteramid 40 bis 70 mol-% der Einheit I, 1 bis 20 mol-% der Einheit II, 14,5 bis 30 mol-% der Einheit III, 7 bis 27,5 mol-% der Einheit VII und 2,5 bis 7,5 mol-% der Einheit VI umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Polyesteramid ein schmelzverarbeitbares, vollständig aromatisches Polyesteramid umfasst, das dazu fähig ist, bei einer Temperatur unterhalb von 350 °C eine anisotrope Schmelzphase zu bilden, die im Wesentlichen aus den Repetiereinheiten I, II, III, IV, V und VI besteht, wobei:



wobei das Polyesteramid 40 bis 70 mol-% der Einheit I, 10 bis 20 mol-% der Einheit II, 2,5 bis 20 mol-% der Einheit III, 0 bis 3 mol-% der Einheit IV, 12,5 bis 27,5 mol-% der Einheit V und 2,5 bis 7,5 mol-% der Einheit VI umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das thermotrope, flüssigkristalline Polymer auf eine Temperatur von 20 °C bis 50 °C oberhalb seines Schmelzübergangs erwärmt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Aspektverhältnis (L/D) 1 bis 10 beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Aspektverhältnis (L/D) 1 bis 3 beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Ausziehverhältnis 4 bis 20 beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Ausziehverhältnis 4 bis 15 beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Filament ein Monofilament ist.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Titer des Filaments 100 bis 1000 d/Filament beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Titer des Filaments 150 bis 500 d/Filament beträgt.
17. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Titer des Filaments 180 bis 300 d/Filament beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen