



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0098896  
(43) 공개일자 2023년07월04일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>D01F 8/14 (2006.01) C08G 63/83 (2006.01)<br/>D01D 5/084 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>D01F 8/14 (2013.01)<br/>C08G 63/83 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7019765</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2021년11월15일<br/>심사청구일자 2023년06월12일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년06월12일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/041909</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/113802<br/>국제공개일자 2022년06월02일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2020-195469 2020년11월25일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>주식회사 쿠라레<br/>일본국 오카야마켄 구라시키키시 사카즈1621</p> <p>(72) 발명자<br/>이케하타 게이이치<br/>일본 오카야마켄 구라시키키시 다마시마오토시마 7471반치 주식회사 쿠라레 나이<br/>가마다 히데키<br/>일본 오카야마켄 구라시키키시 다마시마오토시마 7471반치 주식회사 쿠라레 나이<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인코리어나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **액정 폴리에스테르 섬유 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

저온이며 또한 단시간의 열처리로 우수한 역학 물성을 발휘할 수 있게 됨과 함께, 내열 노화성이 우수한 액정 폴리에스테르 섬유를 제공한다. 상기 액정 폴리에스테르 섬유는, 주기표 제 8 ~ 11 족의 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소를 포함한다. 예를 들어, 상기 액정 폴리에스테르 섬유에 있어서의 상기 금속 원소의 함유량은, 합계 1 ~ 1000 중량ppm 이어도 된다. 또, 상기 금속 원소가 금속 화합물로서 함유되어 있고, 상기 금속 화합물의 용점이 액정 폴리에스테르의 용점 + 30 °C 이하여도 된다.

(52) CPC특허분류  
*DOI* 5/084 (2013.01)

(72) 발명자  
**이와사키 히데하루**

일본 오사카후 오사카시 기타쿠 가쿠다쵸 8방 1고  
주식회사 쿠라레 나이

**나카야마 가즈히사**

일본 오카야마켄 구라시키시 다마시마오토시마  
7471반치 주식회사 쿠라레 나이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

주기표 제 8 족 ~ 11 족의 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소를 포함하는, 액정 폴리에스테르 섬유.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 원소의 함유량이 합계 1 ~ 1000 중량ppm 인, 액정 폴리에스테르 섬유.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금속 원소가 금속 화합물로서 함유되어 있고, 상기 금속 화합물의 용점이 액정 폴리에스테르의 용점 + 30 °C 이하인, 액정 폴리에스테르 섬유.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

강도가 18 cN/dtex 이상인, 액정 폴리에스테르 섬유.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

전체 편말단량이 20 meq/kg 이하인, 액정 폴리에스테르 섬유.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

케톤 결합량이 0.05 mol% 이하인, 액정 폴리에스테르 섬유.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 폴리에스테르 섬유를 제조하는 방법으로서, 액정 폴리에스테르와, 주기표 제 8 ~ 11 족의 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소를 포함하는 수지 조성물을 용융 방사하는, 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 수지 조성물에 있어서의 상기 금속 원소의 함유량이 합계 1 ~ 1000 중량ppm 인, 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 금속 원소가 액정 폴리에스테르의 용점 + 30 °C 이하의 용점을 갖는 화합물로서 상기 수지 조성물에 포함되는, 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용융 방사에 의해 얻어진 방사 원사를 열처리하는, 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

상기 방사 원사의 전체 카르복시 말단량 (전체 CEG 량) 이 5.0 meq/kg 이하인, 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 폴리에스테르 섬유를 적어도 일부에 포함하여 구성된 섬유 구조물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본원은, 일본에서 2020년 11월 25일에 출원된 일본 특허출원 2020-195469호의 우선권을 주장하는 것으로서, 그 전체를 참조에 의해 본 출원의 일부를 이루는 것으로서 인용한다.

[0002] 본 발명은, 액정 폴리에스테르 섬유 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 액정 폴리에스테르 섬유는, 강직한 분자 구조를 갖는 폴리머로 이루어지는 화학 섬유이고, 액정 폴리에스테르를 용융 방사함으로써 얻을 수 있다. 그리고, 액정 폴리에스테르 섬유는, 용융 방사하여 얻어진 방사 원사를 열처리에 의해 고상 중합함으로써 폴리머의 분자량을 높여 매우 높은 역학 물성을 발휘시킬 수 있다. 고상 중합 공정에 있어서의 열처리에서는 고온이며 또한 장시간을 필요로 하지만, 생산성을 향상시키기 위해서, 저온이며 또한 단시간에 액정 폴리에스테르의 분자량을 높이는, 중합 반응을 촉진시키는 기술이 지금까지 많이 연구 되어 왔다.

[0004] 액정 폴리에스테르의 중합에 관하여, 예를 들어, 특허문헌 1 (일본 공개특허공보 2013-67779호) 에는, 테레프탈산, 테레프탈산 유도체, 2,6-나프탈렌디카르복실산 및 2,6-나프탈렌디카르복실산 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 모노머를 포함하는 모노머 혼합물의 용융 중축합에 있어서, 특정한 복소 방향족 화합물을 촉매로서 첨가하여 용융 중축합하는 액정 폴리에스테르의 제조 방법이 기재되어 있고, 이와 같은 제조 방법에서는, 저온이며 또한 단시간에 반응을 진행시킬 수 있는 것이 기재되어 있다.

[0005] 또, 특허문헌 2 (국제 공개 제2017/68867호) 에는, 중합 촉매로서 지방산 금속염 (구체적으로는 아세트산칼륨) 을 사용하여 중합을 실시하는 전방향족 폴리에스테르의 제조 방법이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2013-67779호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2017/68867호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 이와 같이, 특허문헌 1 ~ 2 에는, 액정 폴리에스테르 제조에 있어서의 용융 중합시의 중합 촉매가 기재되어 있지만, 용융 중합에 의해 얻어진 액정 폴리에스테르를 성형 (예를 들어, 용융 방사) 한 후의 고상 중합에 있어서의 촉매에 대해서는 어느 것에도 기재되어 있지 않다.

[0008] 구체적으로는, 특허문헌 1 에 기재된 복소 방향족 화합물과 같은 염기성 유기 촉매는, 250 °C 를 상회하는 액정

폴리에스테르의 용융 방사로 열분해되어 버리기 때문에, 그 후의 고상 중합에서 이용할 수 없다.

- [0009] 또, 특허문헌 2 에 기재된 알칼리 금속 이온계의 촉매는, 분자량의 증가에 따라 해중합 반응 등의 부반응을 촉진시키는 작용도 갖고 있기 때문인지, 도달 강도의 저하나, 고상 중합 공정 후의 섬유의 내열 노화성의 저하와 같은 결점이 있었다.
- [0010] 고상 중합 공정에 있어서는, 중합 반응 이외의 강도 저하를 초래하는 부반응이나, 섬유의 표면이 연화되어 섬유 끼리가 용착되고, 유연함을 손상시키는 현상 등도 동시에 발생하기 때문에, 가능한 한 저온이며 또한 단시간에 역학 물성 향상에 기여하는 중합 반응만을 선택적으로 진행시키는 기술이 요망된다.
- [0011] 본 발명은 이와 같은 문제에 기초하여 이루어진 것으로, 저온이며 또한 단시간의 열처리로 우수한 역학 물성을 발휘할 수 있게 됨과 함께, 내열 노화성이 우수한 액정 폴리에스테르 섬유를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 본 발명의 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 고상 중합은 용융 중합과는 반응 기구가 상이하기 때문인지, 종래 용융 중합시에 사용되어 온 중합 촉매에서는, 고상 중합에 있어서의 반응을 선택적으로 촉진시킬 수 없는 것을 알아내었다. 그리고, 고상 중합에 적합한 촉매에 대하여 추가로 연구를 거듭한 결과, (i) 특정한 금속 원소를 포함하는 촉매를 사용함으로써, 저온이며 또한 단시간의 열처리로 우수한 역학 특성을 발현시킬 수 있는 것, 또한 (ii) 중합 반응 이외의 강도 저하를 초래하는 부반응의 진행을 어느 정도 억제할 수 있고, 고상 중합 공정 후에 얻어지는 열처리사의 내열 노화성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명의 완성에 이르렀다.
- [0013] 즉, 본 발명은, 이하의 양태로 구성될 수 있다.
- [0014] [양태 1]
- [0015] 주기표 제 8 ~ 11 족의 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소 (바람직하게는 구리, 코발트, 및 팔라듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소) 를 포함하는, 액정 폴리에스테르 섬유.
- [0016] [양태 2]
- [0017] 양태 1 에 기재된 액정 폴리에스테르 섬유로서, 상기 금속 원소의 함유량이 합계 1 ~ 1000 중량ppm (바람직하게는 3 ~ 500 중량ppm, 보다 바람직하게는 5 ~ 200 중량ppm, 더욱 바람직하게는 10 ~ 100 중량ppm) 인, 액정 폴리에스테르 섬유.
- [0018] [양태 3]
- [0019] 양태 1 또는 2 에 기재된 액정 폴리에스테르 섬유로서, 상기 금속 원소가 금속 화합물로서 함유되어 있고, 상기 금속 화합물의 용점이 액정 폴리에스테르의 용점 + 30 ℃ 이하 (바람직하게는 액정 폴리에스테르의 용점 + 20 ℃ 이하) 인, 액정 폴리에스테르 섬유.
- [0020] [양태 4]
- [0021] 양태 1 ~ 3 중 어느 일 양태에 기재된 액정 폴리에스테르 섬유로서, 강도가 18 cN/dtex 이상 (바람직하게는 20 cN/dtex 이상, 보다 바람직하게는 23 cN/dtex 이상) 인, 액정 폴리에스테르 섬유.
- [0022] [양태 5]
- [0023] 양태 1 ~ 4 중 어느 일 양태에 기재된 액정 폴리에스테르 섬유로서, 전체 편말단량이 20 meq/kg 이하 (바람직하게는 3 ~ 15 meq/kg, 보다 바람직하게는 5 ~ 13 meq/kg) 인, 액정 폴리에스테르 섬유.
- [0024] [양태 6]
- [0025] 양태 1 ~ 5 중 어느 일 양태에 기재된 액정 폴리에스테르 섬유로서, 케톤 결합량이 0.05 mol% 이하 (바람직하게는 0.04 mol% 이하, 보다 바람직하게는 0.02 mol% 이하) 인, 액정 폴리에스테르 섬유.
- [0026] [양태 7]
- [0027] 양태 1 ~ 6 중 어느 일 양태에 기재된 액정 폴리에스테르 섬유를 제조하는 방법으로서, 액정 폴리에스테르와, 주기표 제 8 ~ 11 족의 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소 (바람직하게는

구리, 코발트, 및 팔라듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소) 를 포함하는 수지 조성물을 용융 방사하는, 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.

- [0028] [양태 8]
- [0029] 양태 7 에 기재된 제조 방법으로서, 상기 수지 조성물에 있어서의 상기 금속 원소의 함유량이 합계 1 ~ 1000 중량ppm (바람직하게는 3 ~ 500 중량ppm, 보다 바람직하게는 5 ~ 200 중량ppm, 더욱 바람직하게는 10 ~ 100 중량ppm) 인, 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.
- [0030] [양태 9]
- [0031] 양태 7 또는 8 에 기재된 제조 방법으로서, 상기 금속 원소가 액정 폴리에스테르의 용점 + 30 °C 이하 (바람직하게는 액정 폴리에스테르의 용점 + 20 °C 이하) 의 용점을 갖는 화합물로서 상기 수지 조성물에 포함되는, 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.
- [0032] [양태 10]
- [0033] 양태 7 ~ 9 중 어느 일 양태에 기재된 제조 방법으로서, 상기 용융 방사에 의해 얻어진 방사 원사를 열처리하는, 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.
- [0034] [양태 11]
- [0035] 양태 10 에 기재된 제조 방법으로서, 상기 방사 원사의 전체 카르복시 말단량 (전체 CEG 량) 이 5.0 meq/kg 이하 (바람직하게는 4.0 meq/kg 이하, 보다 바람직하게는 3.0 meq/kg 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 meq/kg 이하, 보다 더 바람직하게는 2.0 meq/kg 이하) 인, 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.
- [0036] [양태 12]
- [0037] 양태 1 ~ 6 중 어느 일 양태에 기재된 액정 폴리에스테르 섬유를 적어도 일부에 포함하여 구성된 섬유 구조물.
- [0038] 본 명세서에 있어서, 「액정 폴리에스테르 섬유」란, 액정 폴리에스테르로 구성되는 섬유를 나타내고, 용융 방사에 의해 얻어진 방사 원사, 및 방사 원사를 열처리하여 얻어지는 열처리사 모두 포함하는 개념을 나타낸다.
- [0039] 또한, 청구의 범위 및/또는 명세서에 개시된 적어도 2 개의 구성 요소의 어떠한 조합도, 본 발명에 포함된다. 특히, 청구의 범위에 기재된 청구항의 2 개 이상의 어떠한 조합도 본 발명에 포함된다.

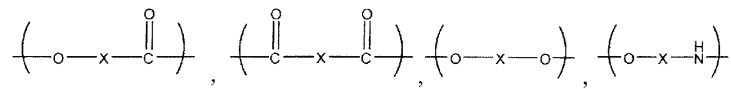
**발명의 효과**

- [0040] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유에 의하면, 저온이며 또한 단시간의 열처리로 우수한 역학 물성을 발휘할 수 있다. 또, 열처리 후의 액정 폴리에스테르 섬유는 내열 노화성이 우수하다.

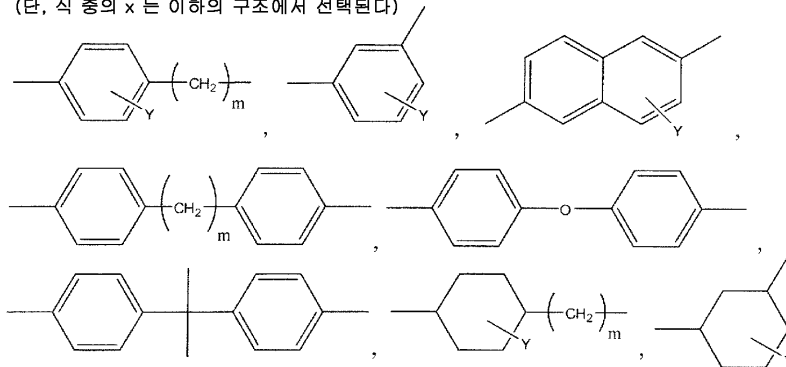
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0041] [액정 폴리에스테르 섬유]
- [0042] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유는, 액정 폴리에스테르로 구성된다. 액정 폴리에스테르로는, 예를 들어 방향족 디올, 방향족 디카르복실산, 방향족 하이드록시카르복실산 등에서 유래하는 반복 구성 단위로 이루어지고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 방향족 디올, 방향족 디카르복실산, 방향족 하이드록시카르복실산에서 유래하는 구성 단위는, 그 화학적 구성에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 또, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 액정 폴리에스테르는, 방향족 디아민, 방향족 하이드록시아민 또는 방향족 아미노카르복실산에서 유래하는 구성 단위를 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 바람직한 구성 단위로는, 표 1 에 나타내는 예를 들 수 있다.

표 1



(단, 식 중의 x 는 이하의 구조에서 선택된다)



(단, m = 0 ~ 2 이고, Y = 수소, 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아르알킬옥시기에서 선택되는 치환기이다)

[0043]

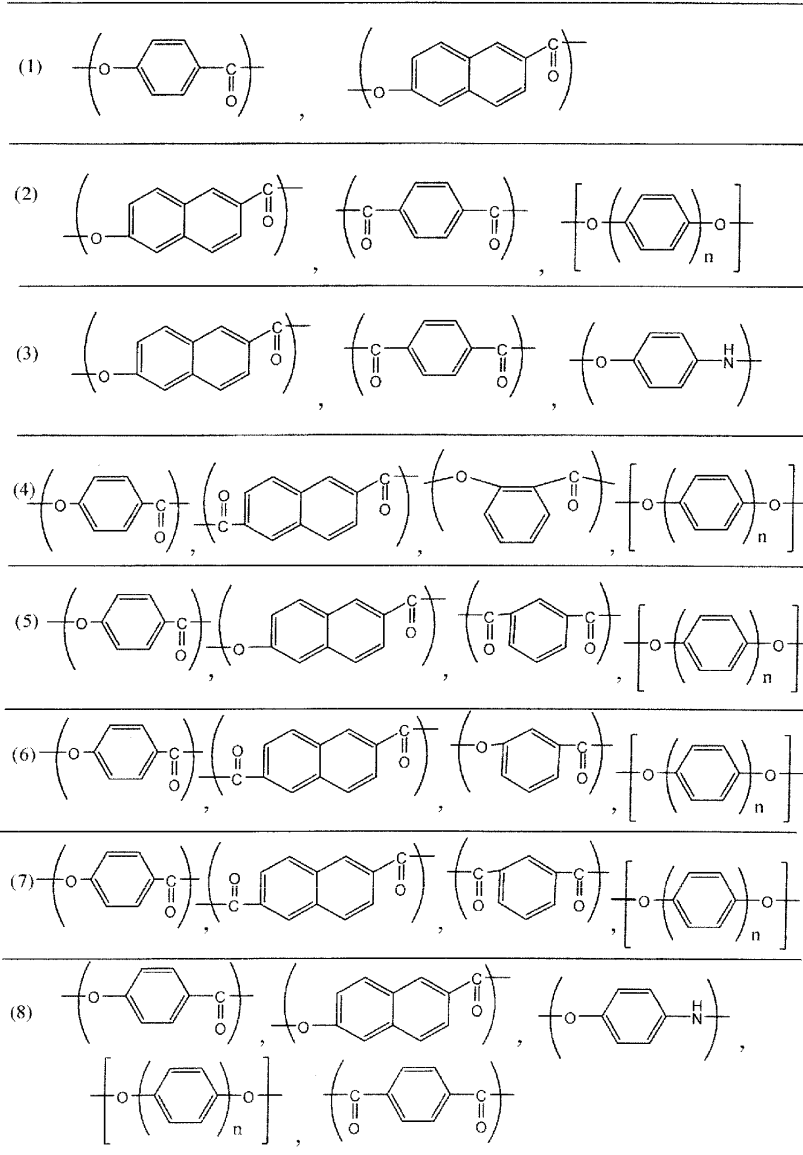
[0044]

표 1 의 구성 단위에 있어서, m 은 0 ~ 2 의 정수이고, 식 중의 Y 는, 1 ~ 치환 가능한 최대수의 범위에 있어서, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 (예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등), 알킬기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1 내지 4 의 알킬기 등), 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기 등), 아릴기 (예를 들어, 페닐기, 나프틸기 등), 아르알킬기 (예를 들어, 벤질기 (페닐메틸기), 페네틸기 (페닐에틸기) 등), 아릴옥시기 (예를 들어, 페녹시기 등), 아르알킬옥시기 (예를 들어, 벤질옥시기 등) 등을 들 수 있다.

[0045]

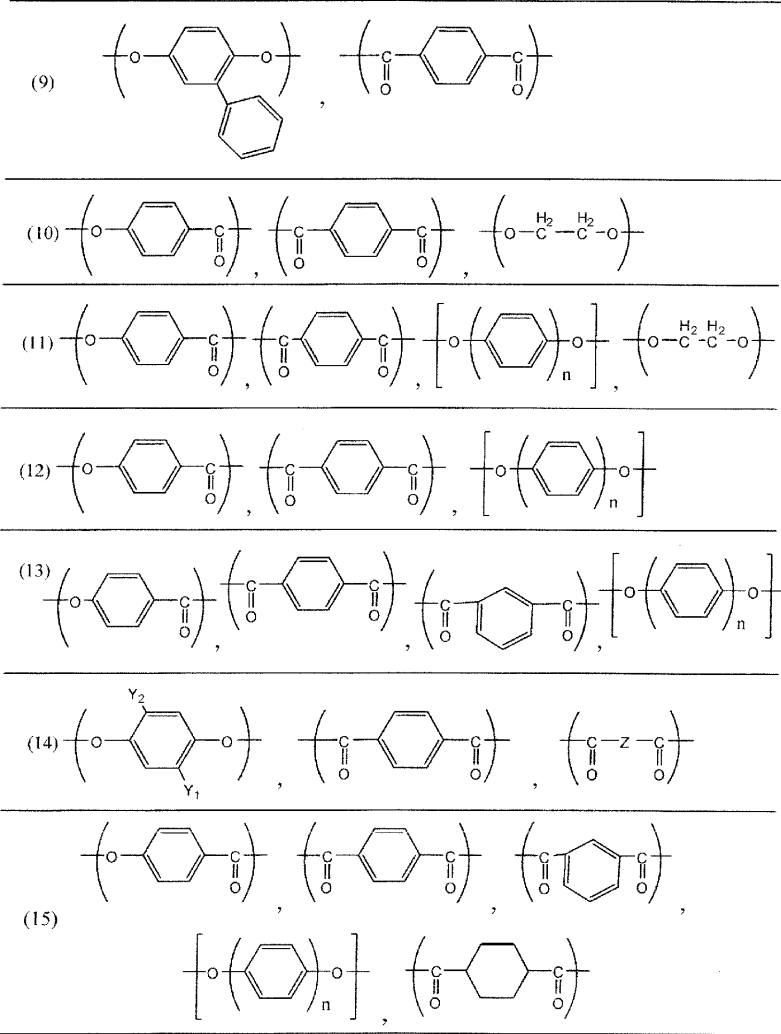
보다 바람직한 구성 단위로는, 하기 표 2, 표 3 및 표 4 에 나타내는 예 (1) ~ (18) 에 기재되는 구성 단위를 들 수 있다. 또한, 식 중의 구성 단위가, 복수의 구조를 나타낼 수 있는 구성 단위인 경우, 그러한 구성 단위를 2 종 이상 조합하여, 폴리머를 구성하는 구성 단위로서 사용해도 된다.

표 2



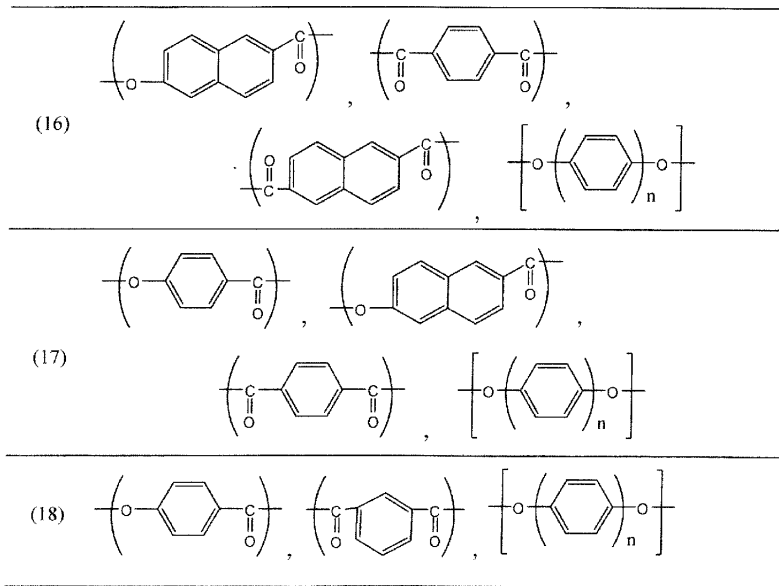
[0046]

표 3



[0047]

표 4



[0048]

[0049]

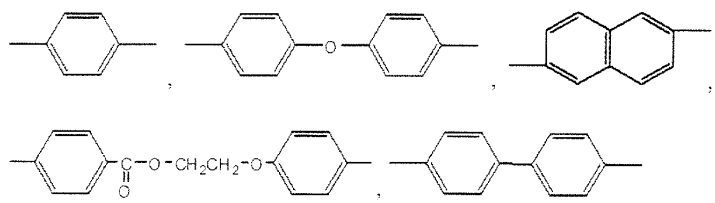
표 2, 표 3 및 표 4의 구성 단위에 있어서, n은 1 또는 2의 정수이고, 각각의 구성 단위 n = 1, n = 2는, 단독으로 또는 조합하여 존재해도 되고, Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 (예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등), 알킬기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 알킬기 등), 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기 등), 아릴기 (예를 들어, 페닐기, 나프틸기 등), 아르알킬기 (예를 들어, 벤질기 (페닐메틸기), 페네틸기 (페닐에틸기) 등), 아릴옥시기 (예를 들어, 페녹시기 등), 아르알킬옥시기 (예를 들어, 벤질옥시기 등) 등이어도 된다. 이것들 중, 수소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 또는 메틸기가 바람직하다.

[0050]

또, Z로는, 하기 식으로 나타내는 치환기를 들 수 있다.

[0051]

[화학식 1]



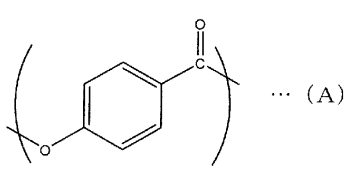
[0052]

[0053]

액정 폴리에스테르는, 바람직하게는, 나프탈렌 골격을 구성 단위로서 갖는 조합이어도 된다. 하이드록시벤조산 유래의 구성 단위 (A)와, 하이드록시나프토산 유래의 구성 단위 (B)의 양방을 포함하는 것이 특히 바람직하다. 예를 들어, 구성 단위 (A)로는 하기 식 (A)를 들 수 있고, 구성 단위 (B)로는 하기 식 (B)를 들 수 있으며, 용융 성형성을 향상시키는 관점에서, 구성 단위 (A)와 구성 단위 (B)의 비율은, 바람직하게는 9/1 ~ 1/1, 보다 바람직하게는 7/1 ~ 1/1, 더욱 바람직하게는 5/1 ~ 1/1의 범위여도 된다.

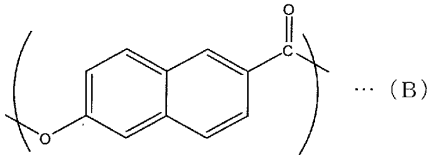
[0054]

[화학식 2]



[0055]

[0056] [화학식 3]

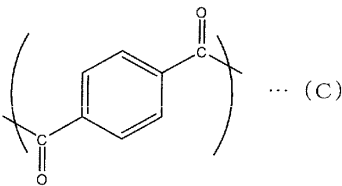


[0057]

[0058] 또, (A)의 구성 단위와 (B)의 구성 단위의 합계는, 예를 들어, 전체 구성 단위에 대하여 65 몰% 이상이어도 되고, 보다 바람직하게는 70 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 80 몰% 이상이어도 된다. 폴리머 중, 특히 (B)의 구성 단위가 4 ~ 45 몰%인 액정 폴리에스테르가 바람직하다.

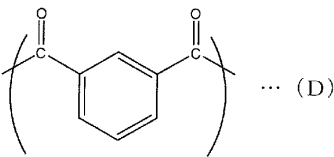
[0059] 또, 액정 폴리에스테르는, 방향족 하이드록시카르복실산으로서 4-하이드록시벤조산에서 유래하는 구성 단위를 포함하고, 방향족 디카르복실산에서 유래하는 구성 단위 및 방향족 디올에서 유래하는 구성 단위를 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 방향족 디카르복실산에서 유래하는 구성 단위로서 하기 식 (C) 및 하기 식 (D)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용해도 되고, 방향족 디올에서 유래하는 구성 단위로서 하기 식 (E) 및 하기 식 (F)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용해도 된다. 바람직하게는, 4-하이드록시벤조산에서 유래하는 구성 단위 (A) (상기 식 (A))와, 방향족 디카르복실산으로서 테레프탈산에서 유래하는 구성 단위 (C) (하기 식 (C))와, 이소프탈산에서 유래하는 구성 단위 (D) (하기 식 (D))와, 방향족 디올로서 4,4'-디하이드록시비페닐에서 유래하는 구성 단위 (E) (하기 식 (E))를 포함하는 액정 폴리에스테르, 4-하이드록시벤조산에서 유래하는 구성 단위 (A) (상기 식 (A))와, 방향족 디카르복실산으로서 테레프탈산에서 유래하는 구성 단위 (C) (하기 식 (C))와, 이소프탈산에서 유래하는 구성 단위 (D) (하기 식 (D))와, 방향족 디올로서 4,4'-디하이드록시비페닐에서 유래하는 구성 단위 (E) (하기 식 (E))와, 하이드로퀴논에서 유래하는 구성 단위 (F) (하기 식 (F))를 포함하는 액정 폴리에스테르 등이어도 된다.

[0060] [화학식 4]



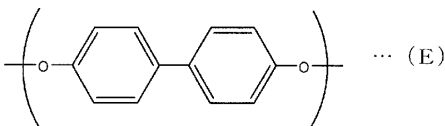
[0061]

[0062] [화학식 5]



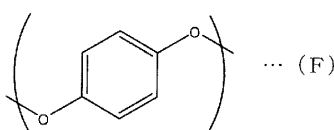
[0063]

[0064] [화학식 6]



[0065]

[0066] [화학식 7]



[0067]

[0068] 액정 폴리에스테르는, 4-하이드록시벤조산에서 유래하는 구성 단위를 포함하고 있어도 되고, 바람직하게는 50 몰% 이상 포함하고 있어도 되고, 보다 바람직하게는 53 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 60 몰% 이상 포함하고

있어도 된다. 액정 폴리에스테르 중의 4-하이드록시벤조산에서 유래하는 구성 단위의 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 90 몰% 이하여도 되고, 바람직하게는 88 몰% 이하, 보다 바람직하게는 85 몰% 이하여도 된다.

[0069] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 액정 폴리에스테르의 용점 (이하,  $M_p$  이라고 칭하는 경우가 있다) 은 250 ~ 380 °C 의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 255 ~ 370 °C , 더욱 바람직하게는 260 ~ 360 °C , 보다 더 바람직하게는 260 ~ 330 °C 이다. 또한, 여기서 말하는 용점이란, JIS K 7121 시험법에 준거하여, 시차 주사 열량계 (DSC ; 메틀러사 제조의 「TA3000」 ) 로 측정하고, 관찰되는 주흡수 피크 온도이다. 구체적으로는, 상기 DSC 장치에 샘플 10 ~ 20 mg 을 취하여 알루미늄제 펜에 봉입한 후, 캐리어 가스로서 질소를 100 mL/분 흘리고, 20 °C/분으로 승온시켰을 때의 흡열 피크를 측정한다. 폴리머의 종류에 따라서 DSC 측정에 있어서 1st run 으로 명확한 피크가 나타나지 않는 경우에는, 예상되는 흐름 온도보다 50 °C 높은 온도까지 50 °C/분으로 승온시키고, 그 온도에서 3 분간 완전히 용융시킨 후, 80 °C/분의 강온 속도로 50 °C 까지 강온시키고, 그러한 후에 20 °C/분의 승온 속도로 흡열 피크를 측정하면 된다.

[0070] 또한, 상기 액정 폴리에스테르에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리올레핀, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르에테르케톤, 불소 수지 등의 열가소성 중합체를 첨가해도 된다. 또한 산화티탄, 카올린, 실리카, 산화바륨 등의 무기물, 카본 블랙, 염료나 안료 등의 착색제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광안정제 등의 각종 첨가제를 포함하고 있어도 된다.

[0071] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유는, 주기표 제 8 ~ 11 족의 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소를 포함한다. 바람직하게는 주기표 제 4 ~ 6 주기 또한 제 8 ~ 11 족의 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소이고, 구체적으로는 철, 루테튬, 오스뎀, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은 및 금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소여도 된다. 특정한 금속 원소의 촉매 작용에 의해 고상 중합에 있어서의 반응의 진행을 촉진시킬 수 있기 때문에, 그러한 금속 원소를 고상 중합 촉매로서 포함하는 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사는, 저온이며 또한 단시간의 열처리로 우수한 역학 특성을 발현시킬 수 있다. 또, 이들 금속 원소는 중합 반응을 선택적으로 진행시킬 수 있고, 중합 반응 이외의 강도 저하를 초래하는 부반응의 진행을 어느 정도 억제할 수 있기 때문에, 그러한 금속 원소를 포함하는 액정 폴리에스테르 섬유의 열처리사는, 내열 노화성이 우수한, 즉, 고온 환경 하에서 장시간 유지해도, 역학 특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0072] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유에 포함되는 금속 원소는, 고상 중합에 있어서의 중합 반응 촉진의 관점에서, 보다 바람직하게는 구리, 코발트, 및 팔라듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소여도 되고, 더욱 바람직하게는 구리여도 된다.

[0073] 상기 금속 원소는, 금속 원자가 비금속 원자와 결합한 구조를 갖는 금속 화합물로서 함유하고 있어도 된다. 금속 화합물로는, 예를 들어, 포름산염, 아세트산염, 프로피온산염, 부티르산염, 발레르산염, 카프론산염, 에난트산염, 카프틸산염, 펠라르곤산염, 카프르산염, 라우르산염, 미리스트산염, 팔미트산염, 스테아르산염, 나프텐산염, 벤조산염, 옥살산염, 말론산염, 숙신산염, 아디프산염, 테레프탈산염, 이소프탈산염, 프탈산염, 살리실산염, 타르타르산염, 시트르산염, 플루오로아세트산염, 클로로아세트산염, 브로모아세트산염, 플루오로프로피온산염, 클로로프로피온산염, 브로모프로피온산염 등의 유기산염 ; 황산염, 탄산염, 질산염 등의 무기산염 ; 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물 등의 할로겐화물 ; 수산화물 ; 산화물 ; 황화물 등을 들 수 있다. 이들 금속 화합물은, 각각 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 금속 화합물 중, 저융점을 가져 섬유 중에 대한 분산성을 향상시킬 수 있는 관점에서, 예를 들어, 유기산염, 무기산염, 할로겐화물, 및 수산화물이 바람직하다.

[0074] 금속 화합물은, 고상 중합 촉매로서 작용하는 금속 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 방향족 카르복실산의 탈탄산의 촉매로서 작용하는 금속 화합물이어도 되고, 고상 중합에 있어서의 중합 반응 촉진의 관점에서, 금속 원자가 배위자와 배위 결합한 금속 착물 화합물이어도 된다. 배위자로는, 금속 화합물 중의 금속 원자에 배위 가능한 배위자이면 특별히 한정되지 않지만, 질소계 배위자, 산소계 배위자, 탄소계 배위자, 인계 배위자, 황계 배위자 등을 들 수 있다. 금속 화합물에 있어서, 상기 유기산염에 대응하는 유기산, 무기산염에 대응하는 무기산, 할로겐화물에 대응하는 할로겐 등이 배위자로서 금속 원자와 배위 결합하고 있어도 된다.

[0075] 질소계 배위자로는, 상기 금속 원자에 배위 가능한 질소 원자를 갖는 배위자이면 특별히 한정되지 않지만, 예를

들어, 암민 (NH<sub>3</sub>), 아닐린, 디이소프로필아민, 트리에틸아민, 트리페닐아민, 헥사메틸디실라잔, 디아자비스클로 운데센, 에틸렌디아민 (en), 2,3-부탄디아민, N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 에틸렌디아민사아세트산 (edta), 디에틸렌트리아민, N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민, 1,4,7-트리아자시클로노난, 트리에틸렌테트라민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 헥사메틸렌테트라민 등의 아민계 배위자 ; 피롤, 피리딘 (py), 디메틸피리 딘, 비피리딘 (bpy), 터피리딘, 이미다졸, 피라졸, 피라진, 피리미딘, 트리아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 1,8-나프티리딘, 페난트롤린 (phen), 2,9-디메틸-1,10-페난트롤린, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 2,9-디페닐-1,10-페난트롤린, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 디메틸아미노피리딘, 포르피린 등의 함 질소 복소 방향족계 배위자 ; 아세토니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴계 배위자 ; 시아나이드 (CN<sup>-</sup>) ; 이소티오 시아나이드 (NCS<sup>-</sup>) ; 니트로실 (NO) 등을 들 수 있다.

[0076] 산소계 배위자로는, 상기 금속 원자에 배위 가능한 산소 원자를 갖는 배위자이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄 등의 에테르계 배위자 ; 메탄올, 에탄올, 페놀, 1,1'-비나프탈렌-2,2'-디올 등의 알코올계 배위자 ; 카르복실라토 (RCOO<sup>-</sup>), 옥살라토 (ox<sup>2-</sup>), 아세틸아세토네이트 (acac) 등의 아실계 배위자 ; 아쿠아 (H<sub>2</sub>O) ; 하이드록사이드 (OH<sup>-</sup>) ; 옥소 (O<sup>2-</sup>) 등 을 들 수 있다.

[0077] 탄소계 배위자로는, 상기 금속 원자에 배위 가능한 탄소 원자를 갖는 배위자이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸 등의 알킬계 배위자 ; 페닐 등의 아릴계 배위자 ; 비닐계 배위자 ; 알킬닐계 배위자 ; N-헤테로 고리 형 카르벤 등의 카르벤계 배위자 ; 에틸렌, 디벤질리덴아세톤 (dba) 등의 알켄계 배위자 ; 아세틸렌, 2-페닐에 티닐벤젠 등의 알킨계 배위자 ; 시클로펜타디엔, 펜타메틸시클로펜타디엔 등의 시클로펜타디엔계 배위자 ; 1,3- 부타디엔, 1,5-시클로옥타디엔 (cod) 등의 디엔계 배위자 ; 벤젠, 시클로옥타테트라엔 등의 고리형 폴리엔계 배 위자 ; 시아노메틸이소시아나이드, 페닐이소시아나이드 등의 이소시아나이드계 배위자 ; 카르보닐 (CO) 등을 들 수 있다.

[0078] 인계 배위자로는, 상기 금속 원자에 배위 가능한 인 원자를 갖는 배위자이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들 어, 트리페닐포스핀, 트리스(2-메틸페닐)포스핀, 트리스(2-메톡시페닐)포스핀, 디-tert-부틸페닐포스핀, 트리메 틸포스핀, 트리-tert-부틸포스핀, 트리스클로헥실포스핀, 비스(디페닐포스피노)메탄 (dppm), 1,2-비스(디페닐포 스피노)에탄 (dppe), 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판 (dppp), 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸 (BINAP), 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐 (SPhos), 2-디시클로헥실포스피노-2',4',6'-트리이소프 로필비페닐 (XPhos), 2-디시클로헥실포스피노-2'-메틸비페닐 (MePhos), 2-디시클로헥실포스피노-2'-(N,N-디메틸 아미노)비페닐 (DavePhos), 2-(디-tert-부틸포스피노)비페닐 (JohnPhos) 등의 포스핀계 배위자 등을 들 수 있다.

[0079] 황계 배위자로는, 상기 금속 원자에 배위 가능한 황 원자를 갖는 배위자이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들 어, 티올계 배위자 ; 디메틸술폭사이드 (DMSO) 등의 술폭사이드계 배위자 ; 티오펜, 디벤조티오펜, 티오피란 등의 함황 복소 방향족계 배위자 ; 티오시아나이드 (SCN<sup>-</sup>) ; 술파이드 (S<sup>2-</sup>) 등을 들 수 있다.

[0080] 바람직한 배위자는 금속 원자의 종류에 따라 상이하지만, 구리의 경우, 고상 중합에 있어서의 중합 반응 촉진의 관점에서, 질소계 배위자가 배위하고 있는 것이 바람직하고, 함질소 복소 방향족계 배위자 또는 질소계 킬레이 트 배위자가 배위하고 있는 것이 보다 바람직하고, 함질소 복소 방향족계 킬레이트 배위자가 배위하고 있는 것 이 더욱 바람직하다. 여기서, 킬레이트 배위자란, 분자 중에 2 좌 이상의 복수의 배위좌를 갖는 배위자이고, 복수의 배위좌가 금속 1 원자에 대하여 동시에 배위할 수 있는 위치에 있는 배위자이다. 질소 계 킬레이트 배위자로는, 예를 들어 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 트리스(2-아미노에 틸)아민, 헥사메틸렌테트라민, 비피리딘, 터피리딘, 페난트롤린 또는 그들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0081] 또한, 구리 화합물에 있어서의 구리의 가수는, 0 가, 1 가, 2 가의 어느 것이어도 되지만, 용융 방사에 있어서 의 응집이나 국제화를 피하는 관점에서, 1 가 또는 2 가인 것이 바람직하고, 또한 고상 중합에 있어서의 중합 반응 촉진의 관점에서, 1 가인 것이 보다 바람직하다.

[0082] 코발트의 경우, 사용시의 대기 하에서의 안정성 및 고상 중합에 있어서의 중합 반응 촉진의 관점에서, 산소계 배위자가 배위하고 있는 것이 바람직하고, 아실계 배위자가 배위하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0083] 팔라듐의 경우, 사용시의 대기 하에서의 안정성 및 고상 중합에 있어서의 중합 반응 촉진의 관점에서, 산소계

배위자가 배위하고 있는 것이 바람직하고, 아실계 배위자 (예를 들어, 카르복실라토 (바람직하게는, 아세타토, 트리플루오로아세타토)) 가 배위하고 있는 것이 보다 바람직하다.

- [0084] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유는, 금속 원소의 종류에 따라 금속 원소의 함유량을 적절히 설정할 수 있는데, 예를 들어 고상 중합에 있어서의 중합 반응 촉진 및 부반응의 억제를 양호하게 양립시키는 관점에서, 상기 금속 원소를 합계 1 ~ 1000 중량ppm 포함하고 있어도 되고, 바람직하게는 3 ~ 500 중량ppm, 보다 바람직하게는 5 ~ 200 중량ppm, 더욱 바람직하게는 10 ~ 100 중량ppm 포함하고 있어도 된다. 금속 원소의 함유량은, 액정 폴리에스테르 섬유 전체 중량에 대한 상기 금속 원소의 전체 중량의 비율을 나타내고, 상기 서술한 금속 화합물로서 금속 원소를 함유하는 경우에는, 금속 원자 환산의 함유량을 나타낸다. 여기서, 금속 원소의 상기 함유량은, 유제 등 섬유 표면에 부착되어 있는 성분을 제외한, 섬유 자체를 구성하는 성분 중의 금속 원소의 함유량이어도 된다.
- [0085] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유는, 고상 중합에 있어서의 부반응의 억제 관점에서, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 함유량이 합계 100 중량ppm 미만이어도 되고, 바람직하게는 10 중량ppm 이하, 보다 바람직하게는 5 중량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1 중량ppm 이하여도 된다. 여기서, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 상기 함유량은, 유제 등 섬유 표면에 부착되어 있는 성분을 제외한, 섬유 자체를 구성하는 성분 중의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 함유량이어도 된다. 본 명세서에 있어서, 알칼리 금속이란, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 프랑슘을 나타내고, 알칼리 토금속이란, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 라듐을 나타낸다.
- [0086] 또한, 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유는, 액정 폴리에스테르를 50 중량% 이상 함유하고 있어도 되고, 바람직하게는 80 중량% 이상, 보다 바람직하게는 90 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 99.9 중량% 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0087] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사는 전체 카르복시 말단량 (전체 CEG 량) 이 5.0 meq/kg 이하여도 된다. 액정 폴리에스테르의 분자 말단에 존재하는 카르복시기와 고상 중합에 있어서의 반응의 관계성은 확실하지는 않지만, 분자 말단의 카르복시기의 양을 감소시키는 것이 고상 중합에 있어서의 반응을 활성화시키는 한 요인이 아닐까 생각되며, 전체 카르복시 말단량이 적은 방사 원사는, 저온이며 또한 단시간의 열처리로 우수한 역학 물성을 발휘할 수 있을 것으로 생각된다. 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사의 전체 카르복시 말단량 (전체 CEG 량) 은, 바람직하게는 4.0 meq/kg 이하, 보다 바람직하게는 3.0 meq/kg 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 meq/kg 이하, 보다 더 바람직하게는 2.0 meq/kg 이하여도 된다. 전체 카르복시 말단량 (전체 CEG 량) 은, 후술하는 실시예에 기재한 방법에 의해 측정되는 값이고, 섬유 1 kg 중의 주로 액정 폴리에스테르 섬유를 구성하는 분자 중의 분자 말단에 존재하는 카르복시기의 양이다. 예를 들어, 액정 폴리에스테르 중의 고분자 말단에 존재하는 카르복시기로는, 방향족 하이드록시카르복실산이나 방향족 디카르복실산 등의 카르복시기를 갖는 모노머에서 유래하는 구성 단위가 고분자 말단을 형성하고 있고, 그러한 고분자 말단에 존재하는 구성 단위에 있어서 반응하지 않고 잔존하고 있는 카르복시기여도 된다.
- [0088] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사는, 전체 편말단량이 50 meq/kg 이상이어도 되고, 바람직하게는 55 meq/kg 이상, 보다 바람직하게는 60 meq/kg 이상이어도 된다. 또한, 200 meq/kg 이하여도 되고, 바람직하게는 100 meq/kg 이하여도 된다. 전체 편말단량은, 고분자 사슬의 수를 나타내고, 분자량을 평가하는 지표로서 사용된다. 전체 편말단량이 클수록 분자량이 작고, 전체 편말단량이 작을수록 분자량이 큰 경향을 나타낸다. 액정 폴리에스테르가 조성에 의해 모든 종류의 말단을 정량하는 것이 곤란한 것을 고려하여, 본 발명에 있어서, 전체 편말단량은, 액정 폴리에스테르 섬유 1 kg 에 대한, 하이드록시카르복실산 유래의 카르복시기 말단과, 하이드록시카르복실산 유래의 카르복시기에 있어서 탈탄산 반응에 의해 이산화탄소가 탈리된 말단의 합계량 (meq/kg) 을, 액정 폴리에스테르 중의 하이드록시카르복실산 유래의 구성 단위의 몰비로 나누어 얻어지는 수치로 정의하고, 후술하는 실시예에 기재한 방법에 의해 측정되는 값이다. 상기와 같이 전체 편말단량이 비교적 큰 방사 원사에 대해 열처리함으로써 고상 중합이 진행되어 전편 말단량을 감소 (요컨대, 분자량을 증가) 시킬 수 있다.
- [0089] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사는, 저온이며 또한 단시간의 열처리로 우수한 역학 물성을 발휘할 수 있다. 일반적으로, 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사의 열처리에서는, 역학 물성의 향상을 위해서 장시간 (예를 들어, 20 시간 정도) 을 필요로 하고, 열처리 시간의 단축을 도모하는 경우에도, 고상 중합의 진행에 수반하여 액정 폴리에스테르 섬유의 용점이 상승하는 것을 이용하여, 단계적으로 열처리 온도를 높여 방사 원사의 용점 이상의 고온에서 열처리할 필요가 있다. 본 발명에 있어서는, 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사의 강도가 예를 들어 12 cN/dtex 이하인 경우, 저온이며 또한 단시간의 열처리에 의해 18 cN/dtex 이상의

강도의 열처리사를 얻을 수 있다. 저온 및 단시간의 조건으로는 열처리의 방법이나 열처리에 제공하는 방사 원사의 양에 따라라도 상이하지만, 예를 들어, 배치식에 의한 열처리에 있어서, 액정 폴리에스테르 섬유 방사 원사의 용점 (Mp) 미만의 온도에서 3 시간 이하로 열처리함으로써, 열처리사의 강도를 18 cN/dtex 이상으로 해도 되고, 바람직하게는 20 cN/dtex 이상, 보다 바람직하게는 23 cN/dtex 이상으로 해도 된다. 본 발명에 있어서, 액정 폴리에스테르 섬유는, 강도가 12 cN/dtex 이하인 경우에 방사 원사로 간주해도 되고, 강도가 12 cN/dtex 를 초과하는 경우에 열처리사로 간주해도 된다.

[0090] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 열처리사는, 강도가 18 cN/dtex 이상이어도 되고, 바람직하게는 20 cN/dtex 이상, 보다 바람직하게는 23 cN/dtex 이상이어도 된다. 또한, 강도의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 40 cN/dtex 정도여도 된다. 본 발명에 있어서, 액정 폴리에스테르 섬유의 강도란, 인장 강도를 말하고, 후술하는 실시예에 기재한 방법에 의해 측정되는 값이다.

[0091] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 열처리사는, 강도 등의 역학 물성 향상의 관점에서 분자량이 높은 것이 바람직하고, 예를 들어, 전체 편말단량이 20 meq/kg 이하여도 되고, 바람직하게는 15 meq/kg 이하, 보다 바람직하게는 13 meq/kg 이하여도 된다. 전체 편말단량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 3 meq/kg 이상이어도 되고, 바람직하게는 5 meq/kg 이상이어도 된다.

[0092] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 열처리사는, 강도 등의 광학 물성 향상의 관점에서, 케톤 결합량이 0.05 mol% 이하여도 되고, 바람직하게는 0.04 mol% 이하, 보다 바람직하게는 0.02 mol% 이하여도 된다. 본 발명에 있어서, 케톤 결합량은, 에스테르 결합과 케톤 결합의 합계 몰량에 대한 케톤 결합의 몰량의 비율을 의미하고, 후술하는 실시예에 기재한 방법에 의해 측정되는 값이다. 케톤 결합량이 지나치게 많은 경우, 고분자의 직선성이 저하되기 때문인지, 액정 폴리에스테르 섬유의 강도가 저하되는 경향이 있다. 케톤 결합량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 0.005 mol% 이상이어도 된다.

[0093] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 열처리사는 용점이 290 ~ 400 °C 여도 되고, 바람직하게는 300 ~ 380 °C, 더욱 바람직하게는 305 ~ 350 °C 여도 된다. 액정 폴리에스테르 섬유는 고상 중합에 의해 그 용점이 방사 원사의 용점 (Mp) 으로부터 상승한다. 또한, 액정 폴리에스테르 섬유의 용점은, 후술하는 실시예에 기재한 방법에 의해 측정되는 값이다.

[0094] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 열처리사는, 내열 노화성이 우수하고, 250 °C 에서 100 시간 가열한 경우의 강력 유지율이 70 % 이상이어도 되고, 바람직하게는 80 % 이상, 더욱 바람직하게는 85 % 이상이어도 된다. 또한, 250 °C 에서 300 시간 가열한 경우의 강력 유지율이 50 % 이상이어도 되고, 바람직하게는 60 % 이상, 보다 바람직하게는 65 % 이상이어도 된다. 열처리사는 고상 중합에 의해 강도가 충분히 높아져 있는 것이 바람직하므로, 250 °C 에서 100 시간 또는 300 시간 가열한 경우의 강력 유지율은 100 % 이하여도 된다. 또한, 열처리사의 강력 유지율은, 후술하는 실시예에 기재한 방법에 의해 측정되는 값이다.

[0095] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유는, 용도 등에 따라 단섬유 섬도를 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어, 단섬유 섬도가 0.5 ~ 50 dtex 여도 되고, 바람직하게는 1.0 ~ 35 dtex, 보다 바람직하게는 1.0 ~ 15 dtex, 더욱 바람직하게는 1.5 ~ 10 dtex 여도 된다.

[0096] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유는, 모노 필라멘트여도 되고, 멀티 필라멘트여도 된다. 멀티 필라멘트의 경우, 그 필라멘트 개수는 용도 등에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어, 필라멘트 개수는 5 ~ 5000 개여도 되고, 바람직하게는 10 ~ 4000 개, 보다 바람직하게는 30 ~ 3000 개여도 된다.

[0097] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유는, 용도 등에 따라 총섬도를 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어 총섬도가 10 ~ 50000 dtex 여도 되고, 바람직하게는 15 ~ 30000 dtex, 보다 바람직하게는 25 ~ 10000 dtex 여도 된다.

[0098] [액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법]

[0099] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법은, 액정 폴리에스테르와, 주기표 제 8 ~ 11 족의 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소를 포함하는 수지 조성물을 용융 방사하는 공정을 적어도 구비하고 있어도 된다.

[0100] 수지 조성물은, 상기 서술한 액정 폴리에스테르, 그리고 주기표 제 8 ~ 11 족의 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소를 포함하고 있으면 되고, 금속 원소의 함유 형태는 특별히 한정되지 않지만, 상기 서술한 금속 화합물로서 함유하고 있어도 된다.

[0101] 수지 조성물은, 고상 중합에 있어서의 중합 반응 촉진 및 부반응의 억제를 양호하게 양립시키는 관점에서, 예를

들어, 상기 금속 원소를 합계 1 ~ 1000 중량ppm 함유해도 되고, 바람직하게는 3 ~ 500 중량ppm, 보다 바람직하게는 5 ~ 200 중량ppm, 더욱 바람직하게는 10 ~ 100 중량ppm 함유해도 된다. 수지 조성물에 있어서의 금속 원소의 함유량은, 액정 폴리에스테르 및 첨가하는 금속 원소도 포함하는 수지 조성물 전체 중량에 대한, 첨가하는 금속 원소의 전체 중량의 비율을 나타내고, 상기 서술한 금속 화합물로서 금속 원소를 함유하는 경우에는, 금속 원자 환산의 함유량을 나타낸다.

- [0102] 또, 금속 화합물은, 고상 중합에 있어서의 중합 반응 촉진의 관점에서, 상기 서술한 금속 착물 화합물이어도 되고, 그 경우, 수지 조성물에 혼합하는 형태로는, 이미 배위자가 배위 결합한 상태의 금속 착물 화합물을 수지에 첨가해도 되고, 금속 화합물과 배위자를 형성하는 화합물을 따로따로 수지에 첨가해도 된다.
- [0103] 금속 화합물은, 용융 방사의 장시간 운전성 향상 및 수지 중에 대한 분산성 향상의 관점에서, 액정 폴리에스테르의 용점 ( $Mp_0$ ) + 30 °C 이하의 용점을 갖는 화합물이어도 된다. 용융 방사 공정에 있어서, 액정 폴리에스테르의 용점 ( $Mp_0$ ) 이상의 온도에서 수지 조성물을 가열 용융시키지만, 수지 조성물 중의 금속 원소의 촉매 작용에 의해 이 단계에서도 고상 중합에 관련되는 반응을 어느 정도 진행시킬 수 있기 때문에, 수지 조성물 중에서 액정 폴리에스테르와 함께 금속 화합물도 용융시켜 반응을 촉진시키는 것이 바람직하다. 금속 화합물의 용점의 상한값은  $Mp_0 + 20$  °C 이하인 것이 바람직하다.
- [0104] 또한, 금속 화합물의 용점은, 가공성의 관점에서 400 °C 이하인 것이 바람직하고, 350 °C 이하인 것이 보다 바람직하다. 금속 화합물의 용점의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 용융 방사기 근방에서의 취급성의 관점에서, 100 °C 이상인 것이 바람직하다.
- [0105] 용융 방사는 공지 또는 관용의 방법에 의해 실시할 수 있고, 예를 들어, 압출기에 있어서 수지 조성물을 용융시킨 후, 소정의 방사 온도에서 노즐로부터 토출하여, 고대 롤러 등에 의해 권취함으로써 얻을 수 있다.
- [0106] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법은, 용융 방사에 의해 얻어진 방사 원사를 열처리하는 고상 중합 공정을 추가로 구비하고 있어도 된다. 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사는, 특정한 금속 원소의 촉매 작용에 의해 고상 중합에 있어서의 반응을 촉진시킬 수 있기 때문에, 고상 중합 공정에 있어서의 열처리를 저온이며 또한 단시간으로 할 수 있다.
- [0107] 고상 중합 공정에 제공하는 방사 원사는, 고상 중합에 있어서의 중합 반응 촉진의 관점에서, 전체 카르복시 말단량 (전체 CEG 량) 이 5.0 meq/kg 이하여도 되고, 바람직하게는 4.0 meq/kg 이하, 보다 바람직하게는 3.0 meq/kg 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 meq/kg 이하, 보다 더 바람직하게는 2.0 meq/kg 이하여도 된다. 상기 용융 방사 공정에 있어서, 액정 폴리에스테르의 용점 ( $Mp_0$ ) 이상의 온도에서 수지 조성물을 가열 용융시킬 때, 수지 조성물 중의 금속 원소가 탈탄산 반응의 촉매로서 작용하기 때문인지, 액정 폴리에스테르의 분자 말단의 카르복시기에 있어서, 이산화탄소가 탈리됨으로써, 분자 말단의 카르복시기의 양을 감소시킬 수 있다.
- [0108] 고상 중합 공정에 있어서의 열처리의 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 배치식에 의한 열처리여도 되고, 반송에 의한 연속 열처리여도 된다.
- [0109] 예를 들어, 배치식에 의한 열처리에서는, 예를 들어, 보빈에 패키징상으로 감은 상태나, 실패상, 토우상으로 열처리를 실시해도 되고, 설비를 간소화할 수 있고, 생산성도 향상되는 점에서 패키징상으로 실시하는 것이 바람직하다. 보빈은 고상 중합의 온도에 견딜 필요가 있고, 알루미늄이나 황동, 철, 스테인리스 등의 금속체인 것이 바람직하다.
- [0110] 반송에 의한 연속 열처리의 경우, 그 반송 방법으로서, 접촉 반송 (예를 들어, 컨베이어 방식, 서포트 롤 방식, 가열된 롤러상에 의한 열처리 방식), 비접촉 반송 (롤·투·롤 방식) 중 어느 것으로 실시해도 된다. 또한, 처리 경로는 일직선이 아니어도 되고, 장치 내에 폴딩 롤러나 가이드를 배치하여, 처리 경로의 길이, 각도, 곡률 등을 적절히 변경하여 열처리를 실시해도 된다.
- [0111] 고상 중합 공정은, 공지된 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어, 분위기 가열, 접촉 가열 등의 수단을 들 수 있다. 분위기로는 공기, 불활성 가스 (예를 들면, 질소, 아르곤) 혹은 그들을 조합한 분위기 등이 바람직하게 이용된다. 또한, 고상 중합을 감압 하에서 실시해도 전혀 지장이 없다.
- [0112] 고상 중합 공정에서는, 열처리 온도는 230 °C 이상이어도 되고, 효율적인 강도 향상의 관점에서, 바람직하게는 240 °C 이상, 보다 바람직하게는 250 °C 이상이어도 된다. 또한, 열처리 온도는, 용해를 방지하기 위해서 고상 중합 공정에 제공하는 방사 원사의 용점 ( $Mp$ ) 미만이어도 되고, 예를 들면, 230 °C 이상의 범위에 있어서,

Mp - 80 ℃ 이상 Mp ℃ 미만이어도 되고, 바람직하게는 Mp - 50 ℃ 이상 Mp ℃ 미만, 보다 바람직하게는 Mp - 30 ℃ 이상 Mp ℃ 미만이어도 된다. 본 발명에서는 저온의 열처리 온도에서 우수한 역학 특성을 발휘시킬 수 있지만, 고상 중합의 진행과 함께 액정 폴리에스테르 섬유의 용점은 상승하기 때문에, 고상 중합 공정에 있어서의 최초의 열처리 온도를 방사 원사의 용점 (Mp) 미만으로 하면 되고, 효율적인 강도 향상의 관점에서, 열처리 온도를 고상 중합의 진행 상태에 따라 단계적으로 높여, 고상 중합 공정에 제공하는 시점의 용점 (방사 원사의 용점) 을 초과한 온도에서 열처리해도 된다.

[0113] 본 발명에서는 단시간의 열처리로 우수한 역학 특성을 발휘시킬 수 있지만, 열처리의 방법이나 열처리 온도에 따라 고상 중합 공정의 열처리 시간을 적절히 설정할 수 있다. 원하는 역학 특성을 발휘시킬 수 있으면 열처리 시간은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 15 분 ~ 15 시간의 범위에서 설정할 수 있고, 바람직하게는 30 분 ~ 10 시간, 보다 바람직하게는 1 ~ 8 시간이어도 되고, 단시간의 열처리 시간으로는, 예를 들면, 15 분 ~ 3 시간이어도 된다. 여기서의 열처리 시간이란, 소정의 열처리 온도에 있어서의 유지 시간을 나타낸다.

[0114] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법에서는, 액정 폴리에스테르 섬유의 고상 중합 공정 전후의 강도비가 1.5 배 이상이어도 되고, 바람직하게는 1.8 배 이상, 보다 바람직하게는 2.0 배 이상이어도 된다. 액정 폴리에스테르 섬유의 고상 중합 공정 전후의 강도비의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 10 배 이하여도 된다. 여기서, 고상 중합 공정 전후의 강도비란, 고상 중합 공정 후의 액정 폴리에스테르 섬유의 인장 강도를 고상 중합 공정 전의 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사) 의 인장 강도로 나눈 값을 말한다.

[0115] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유의 제조 방법에서는, 예를 들어, 섬유의 집속성 향상이나 열처리에 의한 융착 방지를 위해, 고상 중합 공정 전후에서 공지된 유제를 부여해도 되고, 상기 서술한 바와 같이 알칼리 금속이나 알칼리 토금속을 포함하는 화합물을 부여해도 된다.

[0116] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유는, 각종 섬유 구조물에 바람직하게 사용할 수 있다. 섬유 구조물로는, 로프, 혼섬사 등의 1 차원 구조물, 직물, 편물, 부직포 등의 2 차원 구조물 등의 고차 가공품을 들 수 있고, 텐션 멤버 (전선, 광 파이버, 히터선 코어사, 이어폰 코드 등의 각종 전기 제품의 코드 등), 세일 크로스, 로프, 슬링 벨트, 자일, 육상 네트, 구명삭, 낚시줄, 어망, 연승 등의 각종 섬유 제품으로서 사용할 수 있다. 섬유 구조물은, 액정 폴리에스테르 섬유 단독으로 구성되어 있어도 되고, 다른 구성 부재를 본 발명의 효과가 저해되지 않는 범위에서 포함하고 있어도 된다.

[0117] 실시예

[0118] 이하에 실시예에 기초하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 조금도 제한을 받는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서는, 하기의 방법에 의해 각종 물성을 측정하였다.

[0119] (총섬도, 단섬유 섬도)

[0120] JIS L 1013 : 2010 8.3.1 A 법에 기초하여, 주식회사 다이에이 과학 정기 제작소 제조 검척기 「Wrap Reel by Motor Driven」 을 사용하여 액정 폴리에스테르 섬유를 1 주 (周) 1 m × 100 주 (합계 100 m) 의 실패에 감고, 그 중량 (g) 을 100 배하여 1 수준당 2 회의 측정을 실시하고, 그 평균값을 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유의 총섬도 (dtex) 로 하였다. 또, 이 값을 필라멘트 개수로 나눈 몫을 단섬유 섬도 (dtex) 로 하였다.

[0121] (섬유 및 수지 칩 (입상 성형체) 의 용점)

[0122] JIS K 7121 에 준거하여, 시차 주사 열량계 (DSC ; 메틀러사 제조, 「TA3000」 ) 를 사용하여 측정하고, 관찰되는 주흡수 피크 온도를 용점으로 하였다. 구체적으로는, 상기 DSC 장치에, 시료 10 ~ 20 mg 을 취하여 알루미늄제 팬에 봉입한 후, 캐리어 가스로서 질소를 100 mL/분의 유량으로 흘리고, 25 ℃ 로부터 20 ℃/분으로 승온시켰을 때의 액정 폴리에스테르 유래의 흡열 피크를 측정하였다.

[0123] (금속 화합물의 용점)

[0124] 상기 섬유의 용점 측정과 동일한 장치, 팬을 사용하여 측정하였다. 단, 수화수나 잔존 용매의 피크를 제거하기 위해서, 캐리어 가스로서 질소를 100 mL/분의 유량으로 흘리고, 25 ℃ 로부터 20 ℃/분으로 150 ℃ 까지 승온시켜, 1 분 유지 후, -20 ℃/분으로 25 ℃ 까지 강온시킨 후, 다시 25 ℃ 로부터 20 ℃/분으로 승온시켰을 때 가장 저온에 나타나는 흡열 피크를 측정하였다.

[0125] (금속 원소 함유량)

[0126] 이하에 기재하는 「마이크로파 분해」 에 의해 분석용 액체를 제작하고, ICP-MS 측정을 실시함으로써 금속 원소

함유량 (중량 ppm) 을 구하였다.

[0127]

· 마이크로파 분해

[0128]

마일스톤 제너럴 주식회사 제조 마이크로파 분해 장치 「ETHOS-1」을 사용하여 마이크로파 분해를 실시하였다. 액정 폴리에스테르 섬유 샘플 0.1 g 을 퀴츠 인서트에 칭량하고, 질산 (1.42 mol/L) 6 mL 를 첨가하였다. 물 5 mL 와 과산화수소 (농도 30 ~ 36 중량%) 2 mL 를 넣은 분해 용기에 퀴츠 인서트를 넣고 밀폐하여 마이크로파 분해를 실시하였다. 방랭 후, 50 mL 로 정용 (定容) 하고, 구멍 직경 0.45  $\mu$ m 필터로 여과한 여과액을 ICP-MS 측정에 제공하였다.

[0129]

· ICP-MS 측정

[0130]

애질런트·테크놀로지사 제조 ICP-MS 분석 장치 「Agilent7900」을 사용하여 상기 마이크로파 분해로 제작한 샘플액의 금속 원소 함유량을 분석하였다. 캐리어 가스 유량 0.7 L/min, RF 출력 1500 W 의 조건으로, XSTC-622 (SPEX 사 제조 표준액) 와 비교하여 동일 샘플액으로부터 3 회 측정을 실시하고, 그 평균값으로부터 각 금속 원소 함유량을 결정하였다.

[0131]

또한, 섬유 등 유제가 부착되어 있는 샘플에 있어서, 유제가 포함하는 금속 원소의 영향이 염려되는 경우에는, 이하의 방법으로 유제 제거를 실시한 후, 마이크로파 분해를 실시하면 된다.

[0132]

· 유제 제거

[0133]

이온 교환수 1 L 에 논이온계 계면 활성제 (마츠모토 유지 제약 주식회사 제조, 액티놀 F-9) 를 2 g 용해시킨 수용액에 100 g 이하의 양의 액정 폴리에스테르 섬유 샘플을 넣고, 60 ~ 90  $^{\circ}$ C 로 온도 조절을 실시하고, 40 분 진탕을 실시하였다. 액정 폴리에스테르 섬유 샘플을 꺼내어, 60 ~ 90  $^{\circ}$ C 로 온도 조절을 한 이온 교환수 1 L 로 40 분  $\times$  2 회 행굼을 실시하였다. 액정 폴리에스테르 섬유 샘플을 꺼내어, 야마토 과학 주식회사 제조 열풍 건조기 「DN63HI」를 사용하여 공기 분위기 하, 80  $^{\circ}$ C 에서 3 시간 이상 건조를 실시하여, 유제가 제거된 액정 폴리에스테르 섬유 샘플을 얻었다.

[0134]

(인장 강도)

[0135]

JIS L 1013 : 2010 8.5.1 을 참고로, 주식회사 시마즈 제작소 제조 오토그래프 「AGS-100B」를 사용하여, 시험 길이 10 cm, 인장 속도 10 cm/분의 조건에서, 사조 1 샘플에 대하여 6 회의 인장 시험을 실시하고, 그 평균 인장 강력 (cN) 을 상기 서술한 방법으로 측정된 총섬도 (dtex) 로 나누어, 인장 강도 (cN/dtex) 를 산출하였다.

[0136]

(전체 CEG 량)

[0137]

액정 폴리에스테르 섬유 시료를 d90 = 100  $\mu$ m 이하가 될 때까지 동결 분쇄하고, 그 분쇄 시료에 대과잉의 n-프로필아민을 첨가하고, 40  $^{\circ}$ C 에서 90 분간 가열 교반 처리를 실시하여, 시료를 분쇄하였다. 이 경우, 고분자 사슬의 내부에 존재한 에스테르 결합은 카르복실산 n-프로필아미드와 하이드록시기로 분해되고, 고분자 사슬의 말단에 존재한 카르복시기 (CEG) 와 하이드록시기는 그대로 카르복시기와 하이드록시기로부터 변화하지 않으므로, HPLC 법에 의해 분해물을 분리하고, 카르복시기를 갖는 분해물의 피크 면적을, 각각의 표준의 HPLC 분석에 의해 작성한 검량선과 비교함으로써 각각의 모노머 유래의 카르복시 말단량 (meq/kg) 을 정량하였다. 예컨대, 4-하이드록시벤조산이나 6-하이드록시-2-나프토산과 같은 1 개의 카르복실산 유래의 CEG 량은, 그대로 4-하이드록시벤조산이나 6-하이드록시-2-나프토산을 정량함으로써 구해지고, 테레프탈산이나 이소프탈산이나 2,6-나프탈렌디카르복실산과 같은 2 개의 카르복실산 유래의 CEG 량은, 테레프탈산모노n-프로필아미드나 이소프탈산모노n-프로필아미드나 2,6-나프탈렌디카르복실산모노n-프로필아미드와 같은 편방의 카르복실기가 아미드화된 물질을 정량함으로써 구해진다. 각 시료가 포함하는 모든 카르복시 말단량의 합계를, 그 시료의 전체 카르복시 말단량 (전체 CEG 량) (meq/kg) 으로 하였다.

[0138]

(전체 편말단량)

[0139]

상기의 전체 CEG 량의 측정과 동일하게, 액정 폴리에스테르 섬유 시료에 n-프로필아민을 사용하여 분해하고, 하이드록시카르복실산 유래의 카르복시 말단량, 및 하이드록시카르복실산 유래의 말단의 카르복시기가 탈탄산 반응하여 발생하는 말단량의 합계량 (meq/kg) 을 정량하였다. 예를 들어, 4-하이드록시벤조산 유래의 말단량은, 4-하이드록시벤조산 및 페놀을 정량함으로써 구해지고, 6-하이드록시-2-나프토산 유래의 말단량은, 6-하이드록시-2-나프토산 및 2-나프톨을 정량함으로써 구해진다. 하이드록시카르복실산 이외의 디올이나 디카르복실산 유래 등의 말단량을 고려하기 위해, 하이드록시카르복실산 유래의 말단량의 합계를, 당해 시료의 액정 폴

리에스테르 중의 하이드록시카르복실산 유래의 구성 단위의 몰비로 나눈 값을, 그 시료의 전체 편말단량으로 하였다.

[0140] (케톤 결합량)

[0141] 케톤 결합량은, Polymer Degradation and Stability, 76, 85-94 (2002) 에 기재되는, 열분해 가스 크로마토그래피법에 의해 산출하였다. 구체적으로는, 열분해 장치 (프론티어·래버러토리 주식회사 제조, 「PY2020iD」) 를 사용하여, 액정 폴리에스테르 섬유 시료를 수산화테트라메틸암모늄 (TMAH) 공존 하에서 가열하고, 열분해/메틸화에 의해 가스를 발생시켰다. 이 가스를 가스 크로마토그래피 (애질런트·테크놀로지 주식회사 제조, 「GC-6890N」) 를 사용하여 분석하고, 케톤 결합에서 유래하는 피크 면적 및 에스테르 결합에서 유래하는 피크 면적으로부터 케톤 결합량 (mol%) 을 산출하였다.

[0142] (내열 노화성)

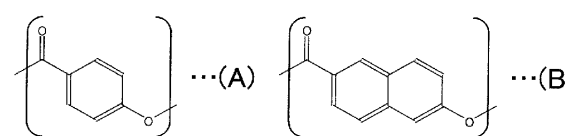
[0143] 사조 샘플에 80 T/m 의 Z 방향의 꼬임을 가한 후, 다이에이 과학 정기 제작소 제조 검척기 「Wrap Reel by Motor Driven」 를 사용하여 액정 폴리에스테르 섬유를 1 주 1 m × 50 주 (합계 50 m) 의 실패에 감았다. 야마토 과학 주식회사 제조 열풍 건조기 「DN63HI」 를 사용하여 공기 분위기 하, 250 °C 에서 가열하였다. 실패는 1 샘플당 2 개 제작하고, 1 개의 가열 시간은 100 시간으로 하고, 다른 1 개는 300 시간으로 하였다. 가열시, 실패는 노 내 위쪽에 놓인 임의의 금속봉에 걸쳐, 금속봉과의 접촉점 이외에 접촉 지점이 없는 상태로 하였다.

가열 후의 샘플은, 금속봉과의 접촉점 이외의 부분을 이용하여 상기 서술한 방법으로 평균 인장 강력 (cN) 을 측정하였다. 이 값을 내열 노화성 시험의 가열 전의 평균 인장 강력 (cN) 으로 나눈 비에 100 을 곱한 값을, 250 °C 에 있어서의 100 시간 및 300 시간의 강력 유지율 (%) 로 하였다.

[0144] [실시에 1]

[0145] 하기 식으로 나타낸 구성 단위 (A) 와 (B) 가 (A)/(B) = 73/27 (mol 비) 이고, 알칼리 금속, 알칼리 토금속의 함유율이 합계 10 중량ppm 이하인 액정 폴리에스테르 수지 (α) (Mp<sub>0</sub> : 281 °C) 의 칩 (입상 성형체) 에 대해, 중합 촉매로서 아세트산구리 (I) (후지 필름 와코 케미컬 주식회사 제조, 융점 271 °C) 분말을 구리 원자 환산으로 50 중량ppm (수지 칩 및 중합 촉매의 합계량에 대한 구리 원소 함유량) 이 되도록 첨가하여, 진탕 장치로 잘 혼합하였다. 이렇게 하여 얻은 수지 칩과 중합 촉매의 블렌드물을 120 °C 에서 4 시간 이상 열풍 건조시킨 후, Φ15 mm 2 축 압출기 (주식회사 테크노벨 제조, 「KZW15TW-45MG-NH(-700)」) 로 히터 온도 300 °C 에서 용융 압출을 실시하고, 기어 펌프로 계량하면서 방사 헤드에 수지 조성물을 공급하였다. 이 때 2 축 압출기 도중의 벤트부로부터 금속관을 통하여 감압 펌프 (오리온 기계 주식회사 제조 드라이 펌프, 「KRF40A-V-01B」) 를 접속하고, 2 축 압출기 내의 수지 조성물 비충만 공간을 60 kPa 까지 감압을 실시하였다. 또한 이 때의 압출기 출구로부터 방사 헤드의 온도는 310 °C 로 하였다. 방사 헤드에는 구멍 직경 0.125 mmφ, 랜드 길이 0.175 mm, 구멍수 50 개의 방사 구멍을 구비하고, 토출량 28 g/분으로 수지 조성물을 토출하고, 권취 속도 1000 m/분으로 보빈에 권취하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사를 얻었다. 이 때, 방사 구멍 바로 아래에 배치한 오일링 가이드로부터, 2 중량% 의 도데실인산나트륨 (후지 필름 와코 순약 공업 주식회사 제조, 와코 1 급) 수용액을 방사 원사에 부여하였다. 이 수용액의 부여량은 1.4 g/분이고, 방사 원사에 대한 도데실인산나트륨의 부착 비율은 계산상 0.1 중량% 였다.

[0146] [화학식 8]



[0147] 이어서, 여기서 얻어진 방사 원사 4 kg 을, 감기 밀도 0.6 g/cm<sup>3</sup> 가 되도록 알루미늄제 보빈에 되감고, 밀폐형 오븐을 이용하여 질소 분위기 하에서 25 °C 로부터 250 °C 까지 2 시간에 승온시켜, 250 °C 에서 3 시간 열처리를 실시하고, 250 °C 로부터 25 °C 까지 2 시간에 강온시켜, 액정 폴리에스테르 장섬유의 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0149] [실시에 2]

[0150] 요오드화구리 (I) (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 시약 특급) 과, 요오드화구리 (I) 과 등몰량의 1,10-페

난트롤린 (후지 필름 와코 케미컬사 제조) 의 2 종류의 시약을, 요오드화구리 (I) 1 몰에 대하여 5 L 의 아세트 니트릴 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 시약 특급) 에 첨가하여, 현탁액의 상태로 교반을 1 시간 실시한 후, 여과하고, 100 ℃ 에서 3 시간 건조를 실시하여, 등색의 고체 (융점 300 ℃) 를 얻었다.

[0151] 이 고체를 아세트산구리 (I) 대신의 중합 촉매로 하여, 구리 원자 환산으로 50 중량ppm 이 되도록 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0152] [실시예 3]

[0153] 아세트산구리 (I) 대신의 중합 촉매로서 아세트산구리 (II) (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 와코 1 급, 융점 115 ℃) 를 구리 원자 환산으로 50 중량ppm 이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0154] [실시예 4]

[0155] 황산구리 (II) 5 수화물 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 시약 특급) 과, 황산구리 (II) 5 수화물에 대하여 2 배 몰량의 1,10-페난트롤린 (후지 필름 와코 케미컬사 제조) 의 2 종류의 시약을, 황산구리 (II) 5 수화물 1 몰에 대하여 5 L 의 아세트니트릴 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 시약 특급) 에 첨가하여, 현탁액의 상태로 교반을 1 시간 실시한 후, 여과하고, 100 ℃ 에서 3 시간 건조를 실시하여, 청색의 고체 (융점 294 ℃) 를 얻었다.

[0156] 이 고체를 아세트산구리 (I) 대신의 중합 촉매로 하여, 구리 원자 환산으로 50 중량ppm 이 되도록 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0157] [실시예 5]

[0158] 아세트산구리 (I) 대신의 중합 촉매로서 아세트산코발트 (II) 4 수화물 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 와코 특급, 융점 194 ℃) 을 코발트 원자 환산으로 50 중량ppm 이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0159] [실시예 6]

[0160] 아세트산구리 (I) 대신의 중합 촉매로서 아세트산팔라듐 (II) (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 와코 특급, 융점 205 ℃) 를 팔라듐 원자 환산으로 50 중량ppm 이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0161] [실시예 7]

[0162] 아세트산구리 (I) 을 수지에 첨가하는 중량 비율을 구리 원자 환산으로 5 중량ppm 으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0163] [실시예 8]

[0164] 아세트산구리 (I) 을 수지에 첨가하는 중량 비율을 구리 원자 환산으로 500 중량ppm 으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0165] [실시예 9]

[0166] 실시예 1 에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 (α) 의 칩 (입상 성형체) 에 대하여, 중합 촉매로서 아세트산구리 (I) (후지 필름 와코 케미컬 주식회사 제조, 융점 271 ℃) 분말을 구리 원자 환산으로 500 중량ppm 이 되도록 첨가하여, 진탕 장치로 잘 혼합하였다. 이렇게 하여 얻은 수지 칩과 중합 촉매의 블렌드물을 120 ℃ 에서 4 시간 이상 열풍 건조시킨 후, Φ15 mm 2 축 압출기 (주식회사 테크노벨 제조, 「KZW15TW-45MG-NH(-700)」) 로 히터 온도 300 ℃ 에서 용융 압출을 실시하고, 기어 펌프로 계량하면서 선단 다이스에 수지 조성물을 공급하였

다. 이 때 2 축 압출기 도중의 벤트부로부터 금속관을 통하여 감압 펌프 (오리온 기계 주식회사 제조 드라이 펌프, 「KRF40A-V-01B」) 를 접속하고, 2 축 압출기 내의 수지 조성물 비충만 공간을 60 kPa 까지 감압을 실시하였다. 또한 이 때의 압출기 출구로부터 선단 다이스의 온도는 310 °C 로 하였다. 선단 다이스에서는 3 mmφ 의 원형 구멍으로부터 토출량 28 g/분으로 수지가 봉형상으로 토출되고, 권취 속도 5 m/분으로 이것을 인취하면서, 장경 5 mm 이하가 되도록 회전 커터로 봉형상 수지 조성물을 커트함으로써 수지 조성물 칩을 얻었다. 이렇게 하여 얻은 수지 조성물 칩 (구리 원소 500 중량ppm 상당 혼합) 과, 액정 폴리에스테르 수지 (α) 의 칩을, 중량비 1 : 9 로 혼합하고, 진탕 장치로 잘 혼합하여, 120 °C 에서 4 시간 이상 열풍 건조시켰다. 이렇게 하여 얻은 2 종류의 칩의 블렌드품을, φ15 mm 2 축 압출기 (주식회사 테크노벨 제조, 「KZW15TW-45MG-NH(-700)」) 로 히터 온도 300 °C 에서 용융 압출을 실시하고, 기어 펌프로 계량하면서 방사 헤드에 수지 조성물을 공급하였다. 이 때 2 축 압출기 도중의 벤트부로부터 금속관을 통하여 감압 펌프 (오리온 기계 주식회사 제조 드라이 펌프, 「KRF40A-V-01B」) 를 접속하고, 2 축 압출기 내의 수지 조성물 비충만 공간을 60 kPa 까지 감압을 실시하였다. 또한 이 때의 압출기 출구로부터 방사 헤드의 온도는 310 °C 로 하였다. 방사 헤드에는 구멍 직경 0.125 mmφ, 랜드 길이 0.175 mm, 구멍수 50 개의 방사 구멍을 구비하고, 토출량 28 g/분으로 수지 조성물을 토출하고, 권취 속도 1000 m/분으로 보빈에 권취하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사를 얻었다. 이 때, 방사 구멍 바로 아래에 배치한 오일링 가이드로부터, 2 중량% 의 도데실인산나트륨 (후지 필름 와코 순약 공업 주식회사 제조, 와코 1 급) 수용액을 방사 원사에 부여하였다. 이 수용액의 부여량은 1.4 g/분이고, 방사 원사에 대한 도데실인산나트륨의 부착 비율은 계산상 0.1 중량% 였다.

[0167] 이어서, 여기서 얻어진 방사 원사 4 kg 을, 감기 밀도 0.6 g/cm<sup>3</sup> 가 되도록 알루미늄제 보빈에 되감고, 밀폐형 오븐을 이용하여 질소 분위기 하에서 25 °C 로부터 250 °C 까지 2 시간에 승온시켜, 250 °C 에서 3 시간 열처리를 실시하고, 250 °C 로부터 25 °C 까지 2 시간에 강온시켜, 액정 폴리에스테르 장섬유의 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0168] [실시에 10]

[0169] 구멍 직경 0.100 mmφ, 랜드 길이 0.140 mm, 구멍수 100 개의 방사 구멍을 이용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 방사 원사를 얻었다. 그 후, 실시예 1 과 동일하게 열처리를 실시하여, 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0170] [실시에 11]

[0171] 구멍 직경 0.150 mmφ, 랜드 길이 0.210 mm, 구멍수 20 개의 방사 구멍을 이용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 방사 원사를 얻었다. 그 후, 실시예 1 과 동일하게 열처리를 실시하여, 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

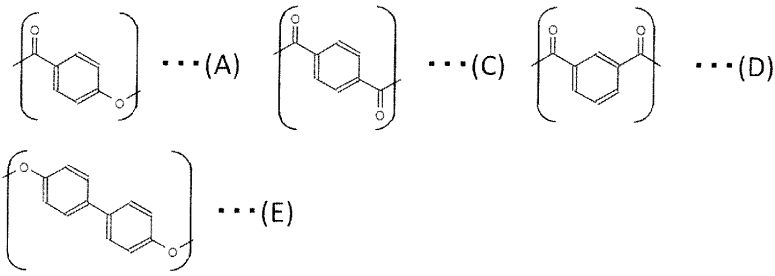
[0172] [실시에 12]

[0173] 구멍 직경 0.125 mmφ, 랜드 길이 0.175 mm, 구멍수 20 개의 방사 구멍을 이용한 것, 토출량 11.0 g/분으로 수지 조성물을 토출한 것, 및 오일링 가이드로부터의 도데실인산나트륨 수용액의 부여량을 0.55 g/분으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 방사 원사를 얻었다. 그 후, 실시예 1 과 동일하게 열처리를 실시하여, 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0174] [실시에 13]

[0175] 실시예 1 에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 (α) 가 아니라, 하기 식으로 나타난 각 구성 단위의 mol 비가 (A)/(C)/(D)/(E) = 65/10/5/20 이고, 알칼리 금속, 알칼리 토금속의 함유율이 합계 10 중량ppm 이하인 액정 폴리에스테르 수지 (β) (Mp<sub>0</sub> : 348 °C) 를 사용하고, 용융 압출을 실시할 때의 압출기 히터 온도를 360 °C, 압출기 출구로부터 방사 헤드의 온도를 360 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 방사 원사를 얻었다. 그 후, 밀폐형 오븐을 이용한 방사 원사의 열처리 온도를 290 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0176] [화학식 9]

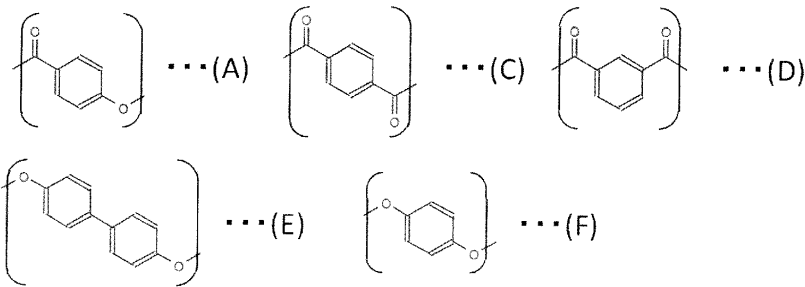


[0177]

[0178] [실시예 14]

[0179] 실시예 1 에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 (α) 가 아니라, 하기 식으로 나타낸 각 구성 단위의 mol 비가 (A)/(C)/(D)/(E)/(F) = 54/15/8/16/7 이고, 알칼리 금속, 알칼리 토금속의 함유율이 합계 10 중량ppm 이하인 액정 폴리에스테르 수지 (γ) (Mp<sub>0</sub> : 315 °C) 를 사용하고, 용융 압출을 실시할 때의 압출기 히터 온도를 340 °C, 압출기 출구로부터 방사 헤드의 온도를 350 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 방사 원사를 얻었다. 그 후, 밀폐형 오븐을 이용한 방사 원사의 열처리 온도를 260 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0180] [화학식 10]



[0181]

[0182] [실시예 15]

[0183] 등색의 고체 (요오드화구리 (I), 1,10-페난트롤린) 를 수지에 첨가하는 중량 비율을 구리 원자 환산으로 10 중량ppm 으로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0184] [실시예 16]

[0185] 등색의 고체 (요오드화구리 (I), 1,10-페난트롤린) 를 수지에 첨가하는 중량 비율을 구리 원자 환산으로 20 중량ppm 으로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0186] [실시예 17]

[0187] 등색의 고체 (요오드화구리 (I), 1,10-페난트롤린) 를 수지에 첨가하는 중량 비율을 구리 원자 환산으로 30 중량ppm 으로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0188] [실시예 18]

[0189] 등색의 고체 (요오드화구리 (I), 1,10-페난트롤린) 를 수지에 첨가하는 중량 비율을 구리 원자 환산으로 70 중량ppm 으로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 섬유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0190] [실시예 19]

[0191] 등색의 고체 (요오드화구리 (I), 1,10-페난트롤린) 를 수지에 첨가하는 중량 비율을 구리 원자 환산으로 100 중

량ppm 으로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 함유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 함유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

- [0192] [실시예 20]
- [0193] 등색의 고체 (요오드화구리 (I), 1,10-페난트롤린) 를 수지에 첨가하는 중량 비율을 구리 원자 환산으로 150 중량ppm 으로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 함유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 함유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.
- [0194] [비교예 1]
- [0195] 중합 촉매를 혼합하지 않고, 액정 폴리에스테르 수지 (α) 의 칩 단체를 원료로 하여 방사를 실시한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 함유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 함유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.
- [0196] [비교예 2]
- [0197] 아세트산구리 (I) 대신의 중합 촉매로서 아세트산칼륨 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 시약 특급) 을 칼륨 원자 환산으로 50 중량ppm 이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 함유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 함유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.
- [0198] [비교예 3]
- [0199] 아세트산구리 (I) 대신의 중합 촉매로서 N,N-디메틸-4-아미노피리딘 (DMAP) (후지 필름 와코 준야쿠 주식회사 제조, 와코 특급) 을 중량비 1 wt% 로 첨가한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 함유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 함유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.
- [0200] [비교예 4]
- [0201] 아세트산구리 (I) 대신의 중합 촉매로서 아세트산칼륨 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 시약 특급) 을 칼륨 원자 환산으로 50 중량ppm 이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 13 과 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 함유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 함유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.
- [0202] [비교예 5]
- [0203] 아세트산구리 (I) 대신의 중합 촉매로서 아세트산칼륨 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 시약 특급) 을 칼륨 원자 환산으로 50 중량ppm 이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 14 와 동일하게 하여 액정 폴리에스테르 함유의 방사 원사 및 열처리사를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 함유 (방사 원사 및 열처리사) 의 분석 결과를 표 5 에 나타낸다.

표 5

비교예/실시예	수지 조성물				생양 분해성 (방사 원사)				생양 분해성 (열처리사)				평가					
	원료 종류	비율	중량부	중량 ppm	중량부	중량 ppm	중량부	중량 ppm	중량부	중량 ppm	중량부	중량 ppm	중량부	중량 ppm	중량부	중량 ppm	중량부	중량 ppm
실시예1	(A)	이세프산구리 (I)	271	50	280	5.6	50	1.8	70.1	11.1	0.017	322	41	9.4	25.2	89	17.6	70
실시예2	(A)	오오도황구리 (I) - 페난트론린	300	50	280	5.6	50	2.1	71.9	10.2	0.017	326	46	9.3	26.1	22.7	87	17.7
실시예3	(A)	이세프산구리 (I)	115	50	280	5.6	50	2.1	65.3	280	10.1	0.018	326	43	9.5	26.2	23.3	89
실시예4	(A)	황산구리 (II) - (페난트론린)	294	50	280	5.6	50	1.8	65.1	280	9.9	0.017	326	44	9.4	25.9	22.8	88
실시예5	(A)	이세프산구리 (I) - 4-수호트	184	50	280	5.6	50	3.4	71.4	280	11.5	0.016	321	45	9.5	23.5	20.4	87
실시예6	(A)	이세프산구리 (I)	205	50	280	5.6	50	4.9	72.0	280	9.2	0.019	325	44	9.2	26.9	23.7	88
실시예7	(A)	이세프산구리 (I)	271	5	280	5.6	50	4.9	72.1	280	11.8	0.018	320	3	9.5	24.4	22.4	92
실시예8	(A)	이세프산구리 (I)	271	500	280	5.6	50	1.7	65.1	280	9.1	0.025	322	420	9.2	26.0	23.6	87
실시예9	(A)	이세프산구리 (I)	271	50	280	5.6	50	1.6	66.7	280	11.0	0.016	327	45	9.4	25.3	23.0	91
실시예10	(A)	이세프산구리 (I)	271	50	280	2.8	100	2.2	66.7	280	11.1	0.017	324	44	9.3	25.2	22.7	90
실시예11	(A)	이세프산구리 (I)	271	50	280	14	20	2.3	71.3	280	11.5	0.018	323	41	9.3	23.9	21.3	89
실시예12	(A)	이세프산구리 (I)	271	50	110	5.6	20	1.8	66.6	110	10.4	0.018	322	42	9.6	25.7	23.4	91
실시예13	(B)	이세프산구리 (I)	271	50	280	5.6	50	1.8	95.4	280	10.0	0.032	343	45	9.9	25.6	24.1	94
실시예14	(7)	이세프산구리 (I)	271	50	280	5.6	50	2.0	93.1	280	9.9	0.037	348	46	9.0	23.6	21.7	79
실시예15	(A)	오오도황구리 (I) - 페난트론린	300	10	280	5.6	50	2.3	71.8	280	9.7	0.018	326	9	9.4	25.4	22.4	88
실시예16	(A)	오오도황구리 (I) - 페난트론린	300	20	280	5.6	50	1.9	72.1	280	10.0	0.020	323	19	9.4	25.8	22.4	87
실시예17	(A)	오오도황구리 (I)	300	30	280	5.6	50	1.9	67.2	280	9.8	0.020	328	30	9.3	26.1	23.0	88
실시예18	(A)	오오도황구리 (I) - 페난트론린	300	70	280	5.6	50	1.8	68.8	280	10.1	0.016	325	64	9.3	25.8	23.2	90
실시예19	(A)	오오도황구리 (I) - 페난트론린	300	100	280	5.6	50	1.8	68.7	280	11.8	0.017	327	98	9.3	25.4	21.1	90
실시예20	(A)	오오도황구리 (I) - 페난트론린	300	150	280	5.6	50	1.7	61.3	280	12.5	0.025	329	144	9.1	22.1	20.3	92
비교예1	(A)	—	—	—	280	5.6	50	8.0	71.0	280	17.2	0.017	320	—	9.2	15.8	21.0	133
비교예2	(A)	이세프산구리	292	50	280	5.6	50	8.9	71.3	280	12.2	0.018	326	41	9.6	28.4	15.2	85
비교예3	(A)	DMAP	—	9	290	5.6	50	9.1	71.4	280	16.9	0.018	321	—	9.1	15.1	18.6	123
비교예4	(A)	이세프산구리	292	50	280	5.6	50	21.8	95.2	280	9.3	0.033	345	40	7.1	22.8	13.7	80
비교예5	(7)	이세프산구리	292	50	280	5.6	50	18.7	92.3	280	8.8	0.035	343	43	6.4	23.0	14.0	91

\* DMAP는 금속을 포함하지 않는 촉매이다. DMAP 자체의 함량은 1 wt% 이다.

[0204]

[0205]

표 5에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 20의 방사 원사는, 특정한 금속 원소를 포함하고 있기 때문에, 그 촉매 작용에 의해, 저온이며 또한 단시간의 열처리로 고강도의 열처리사를 얻을 수 있었다. 또한, 실시예 1 ~ 20에서 사용하고 있는 특정한 금속 원소는, 고상 중합에 있어서의 반응을 선택적으로 진행시킬 수 있고, 강도 저하를 초래하는 부반응의 진행을 억제할 수 있기 때문에, 얻어진 열처리사는 내열 노화성이 우수하다.

[0206]

한편, 비교예 1의 방사 원사는 촉매를 함유하고 있지 않기 때문에, 저온이며 또한 단시간의 열처리에서는 충분히 고상 중합이 진행되고 있지 않아, 고강도의 열처리사가 얻어지지 않았다. 한편, 내열 노화성 시험에서는, 당해 시험에 있어서의 가열에 의해 고상 중합이 진행되어, 강도가 높아져 있다.

[0207]

비교예 3의 방사 원사는, 액정 폴리에스테르를 합성하는 중합 촉매로서 사용되고 있는 유기 촉매를 함유하고 있지만, 용융 방사시에 열분해되었기 때문인지, 촉매를 함유하고 있지 않은 비교예 1과 동일하게, 저온이며 또한 단시간의 열처리에서는 충분히 고상 중합이 진행되고 있지 않아, 고강도의 열처리사가 얻어지지 않았다. 한편, 내열 노화성 시험에서는, 당해 시험에 있어서의 가열에 의해 고상 중합이 진행되어, 강도가 높아져

있다.

[0208] 비교예 2, 4 및 5 에서는 알칼리 금속을 함유하고 있고, 저온이며 또한 단시간의 열처리로 고강도의 열처리사를 얻을 수 있지만, 촉매로서 고상 중합에 있어서의 반응뿐만 아니라 부반응도 진행시키기 때문에, 내열 노화성 시험에서는 실시예 1 ~ 20 의 열처리사보다 강도의 저하가 현저하게 나타나 내열 노화성이 떨어졌다.

### 산업상 이용가능성

[0210] 본 발명의 액정 폴리에스테르 섬유는, 로프, 네트, 어망, 슬링 벨트, 텐션 멤버 등의 각종 섬유 제품으로서 사용할 수 있다.

[0211] 이상과 같이, 본 발명의 바람직한 실시형태를 설명하였지만, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 다양한 추가, 변경 또는 삭제가 가능하고, 그러한 것도 본 발명의 범위 내에 포함된다.