

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
 C08G 63/60

(45) 공고일자 1992년 11월 16일  
 (11) 공고번호 92-010144

(21) 출원번호	특 1984-0004447	(65) 공개번호	특 1985-0001242
(22) 출원일자	1984년 07월 26일	(43) 공개일자	1985년 03월 16일
(30) 우선권주장	517,865 1983년 07월 27일 미국(US)		
(71) 출원인	세라니이즈 코오포레이션 미합중국 뉴욕주 뉴욕시 아바뉴 오브 디 아메리카스 1211	데이빗드 에이 젠킨스	

(72) 발명자  
윤현남  
미합중국 뉴우저어지주 서미트시 몬트로즈 아바뉴 50  
(74) 대리인  
차윤근, 차순영

**심사관 : 박학규 (책자공보 제3046호)**

**(54) 미리 정해진 쇄길이를 갖고 있는 폴리에스테르를 제조하는 방법**

**요약**

내용 없음.

**영세서**

[발명의 명칭]

미리 정해진 쇄길이를 갖고 있는 폴리에스테르를 제조하는 방법

[발명의 상세한 설명]

용융 부등방성을 나타내는 몇몇 폴리에스테르가 생성될 수 있음을 공지된 사실이다. 이런 종합체는 보통 열호변성액체 결정성종합체라 불리운다.

참고 문헌은 하기 (a)-(i)와 같다.

(a) 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, Pages 1-4;

(b) 벨기에 특허번호 828, 935 및 828, 936;

(c) 네덜란드 특허번호 7505551;

(d) 서독 특허번호 2520819, 2520820, 2722120, 2834535, 2834536 및 2834537

(e) 일본 특허 43-223; 2132-116; 3017-692; 및 3021-293;

(f) 미국 특허번호 3,991,013; 3,991,014; 4,057,597; 4,066,620; 4,067,852; 4,075,262; 4,083,829; 4,093,595; 4,118,372; 4,130,545; 4,130,702; 4,146,702; 4,153,779; 4,156,070; 4,159,365; 4,161,470; 4,169,933; 4,181,792; 4,183,895; 4,184,996; 4,188,476; 4,201,856; 4,219,461; 4,224,433; 4,226,970; 4,230,817; 4,232,143; 4,232,144; 4,238,598; 4,238,599; 4,238,600; 4,242,496; 4,245,082; 4,245,084; 4,247,514; 4,256,624; 4,265,802; 4,267,304; 4,269,965; 4,272,625; 4,279,803; 4,284,757; 4,285,852; 4,287,332; 4,294,955; 4,299,756; 4,311,824; 4,314,073; 4,318,841; 4,318,842; 4,330,457; 4,332,759; 4,333,907; 4,335,232; 4,337,190; 4,337,191; 4,339,375; 4,341,688; 4,346,208; 4,347,349; 4,351,917; 4,351,918; 4,355,132; 4,355,133; 4,355,134; 4,359,569; 4,360,658; 4,362,777; 4,370,466; 4,371,660; 4,347,288; 4,375,530; 4,381,389; 4,384,016; 4,393,191; 및 4,394,498;

(g) 영국 특허공보 번호 2,002,404;

(h) 영국 특허번호 1,568,541;

(i) 유럽 특허공보 번호 24,499 및 45,499

용융 부등방성을 나타내는 폴리에스테르 중에 아미드기 및/또는 카보네이트기가 더 존재할 수 있다.

종래기술의 열호변성액체 결정성종합체는 종합체쇄를 따라 에스테르기를 형성하는데 필요한 반응성 기들을 반응성기들이 화학양론적 평형이 될 수 있도록 유의하여 반응시킴으로써 생성된다. 예컨대 반응체로서 하이드로퀴논 또는 하이드로퀴논 디아세테이트 같이 비교적 휘발성인 단량체를 사용하는 경우, 선택된 특히 중합조건의 사용에 의해 휘발되어 발생되고 순실되는 반응체 양을 보충할 수 있도록 때로 이 단량체를 과량사용한다. 각종 에스테르형성 단량체들이 공급되어 화학양론적으로 평형

인 조건하에서 서로 반응될 때는 중합체쇄 말단에 필수 에스테르 형성기가 무작위적으로 존재하는 중합체가 생성되게 된다. 이들 말단기들은 또다른 반응 단계에서 말단을 처리해 주지 않는다면 뒤이은 열공정단계에서 서로 반응하는 경향이 있어 중합체쇄가 연속해서 성장하게 된다.

고체상태에서의 분자량을 증가시키기 위해 이런 중합체들을 열가공처리하는 방법이 예컨대 미국특허 번호 3,975,487; 4,183,895; 및 4,247,514에 공지되어 있다. 축합반응을 경유한 연속중합에 의해 그 결과 비교적 분자량이 적은 부산물이 발생하거나 배기되며 뒤이은 용융 가공공정에서 결과 생성된 중합체의 용융점도가 증가되게 된다. 이런 용융 점도의 증가로 인해 평균 쇄길이가 증감됨에 따라 중간중간에 여러 다른 용융가공조건을 선택해야 할 필요가 생길수 있다. 예컨대, 결과 생성된 부등 방성용융물 형성 폴리에스테르로부터 성형품을 성형할 경우 사출조건을 변경시키는 것이 바람직할 수 있다. 따라서 이런 중합체를 용융가공할 경우 만일 용융중합체를 고온에서 장시간 동안 사용한다면, 균일한 성형품을 얻기 위해선 용융 가공조건의 조절 및 용융중합체 점도의 관찰을 주기적으로 계속해서 해주는 것이 필요하다.

또한 종래 기술의 먼저 형성된 열호변성액체 결정성중합체를 용융휘발하여 그안에 함유된 실질적인 양의 공극형성 휘발성물질을 제거해주는 것이 바람직하다. 그러나 이런 휘발이 이런 휘발성물질을 제거하기에 충분한 시간동안 수행된다면 분자량의 연속증가가 또 발생된다.

본 발명의 목적은 미리 쇄길이가 정해진 그런 열안정성 열호변성액체 결정성폴리에스테르를 제조하는 진보된 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 또한 일정한 기준상에 거의 균일한 성형품을 형성하기 위해 용융 가공하기에 특히 적합한 열안정성 열호변성액체 결정성 폴리에스테르를 제조하는 진보된 방법을 제공한다.

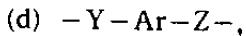
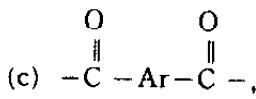
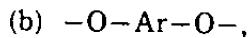
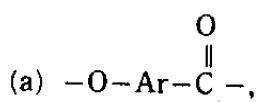
본 발명의 목적은 또한 또다른 용융공정중 휘발성 부산물이 감소된 양으로 생성되는 열호변성액체 결정성 중합체를 생성하는 진보된 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 또한 과도한 중합체 쇄길이를 생성하지 않고 결과 생성된 중합체의 용융점도에 유의한 변화를 일으킴이 없이 맹렬한 용융 휘발제거를 수행할 수 있는 열호변성액체 결정성 중합체를 생성하는 진보된 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 또한 종래와 같이 먼저 생성된 중합체의 말단을 캡핑(Capping)할 필요없이 액체결정성 용융상을 형성할 수 있는 열안정성 폴리에스테르를 제공하는 것이다.

이 분야 기술자들은 하기 상세한 설명으로부터 본 발명의 이런 목적 및 기타목적과, 범위, 특성 및 유용성을 명백히 알 수 있을 것이다

각 예에서 Ar이 적어도 하나의 방향족환으로 구성된 하기 (a)-(f)로 구성된 군으로부터 선택된 반복되는 부분을 가지고 있는 중합체를 형성시키기 위한, 에스테르형성 및 임의로 아미드-형성단량체의 중합반응을 통해 아미드결합을 임의로 함유할 수 있고 부등방성용융상을 형성할 수 있는 그런 폴리에스테르를 중합대역 내에서 생성시키는 방법에 있어서, 중합반응중 디카복시아릴 단위를 결과 생성된 중합체 내부에 전해 줄 수 있으며 카복실산말단기 및/또는 그의 에스테르화 유도체로 중합체쇄를 종결짓게 해주는 그런 방향족 디카복실산 단량체 및/또는 그의 에스테르화 유도체를, 중합반응중 약 0.25-4몰% 과량 공급해줌으로써 중합대역내 존재하는 다른 단량체가 제거되어 중합체쇄가 미리 결정된 평균 쇄길이를 얻을 수 있으며 그 결과 뒤이은 가열중 또다른 쇄길이 성장이 실질적으로 일어나지 않는 폴리에스테르 생성물을 얻게되어 진보된 결과가 성취되는 것을 발견하게 되었다:



(여기서, Y는 O, NH 또는 NR이며, Z은 NH 또는 NR이며 여기서 R은 C<sub>1-6</sub>의 알킬기 또는 아릴기이다.),



(여기서, Z는 NH 또는 NR이며, R은 C<sub>1-6</sub>알킬 또는 아릴기이다.),

(f) 상기한 것들의 혼합물.

본 발명의 방법에 따라 생성된 폴리에스테르는 부등방성 용융상을 형성할 수 있으며 가열시 또다른 쇄의 성장이 일어나지 않으며, 실제로 유일하게 카복실산말단기 및/또는 그의 에스테르화 유도체로 끝나는 중합체쇄를 가진 것으로 얻어진다.

중합체 기술분야에 알려진 바와같이, 열호변성액체 결정성중합체는 용융을 상태에서 광학적 부등방성을 나타낸다. 중합체용융물의 부등방성질은 교차편광기를 이용한 종래의 편광법에 의해 확인될 수 있다. 좀 더 특히 용융상의 부등방성은 레이츠 핫 스테이지상, 질소분위기하에 있는 샘플을 가지고

배율 40의 레이츠 편광현미경을 사용하여 편리하게 확인할 수 있다. 투과된 광의 양은 샘플이 유동하게 되면 변하나 이 샘플은 정지 상태하에서도 광학적 부등방성을 나타낸다. 이와는 반대로 보통의 용융가공성 중합체를 정지된 상태하에서 검사하면 빛을 거의 투과시키지 않으며 이들은 사실 등방성이다.

본 발명의 방법에 의해 생성된 열호변성액체 결정성 폴리에스테르는 이후 설명되는 바와같이, 종래의 중합 생성물과는 다르며 그 용융가공 온도로 가열시 또다른 쇄성장이 거의 일어나지 않는다. 이것은 중합 마지막에 중합대역에 말단 캡핑반응체를 도입하여 미리 생성된 중합체의 말단 캡핑반응을 수행함이 없이 카복실산 및 기들 및/또는 그의 에스테르화 유도체로 말단이 끝나는 중합체쇄를 함유한다. 중합체쇄는 인접 중합체쇄 사이에 또다른 중합반응을 일으킬 수 없는 관능기로 종결된다. 이런 중합체를 340°C에서 30분간 불활성분위기(예 : 질소 또는 아르곤)에서 가열할 경우, 그 평균 분자량은 바람직하게는 15%이상 증가하지 않는다.

광학적 부등방성용융상을 나타내는 폴리에스테르를 형성할 수 있는 어떤 폴리에스테르형성 단량체도 본 발명의 진보된 방법에 사용될 수 있다. 임의로 아미드 형성 단량체가 더 존재할 수 있으며 그로 인해 광학적 부등방성 용융상을 나타내는 폴리(에스테르-아미드)가 형성된다. 소량의 탄산염-형성 단량체 또는 이들이 광학적 부등방성용융상을 나타내는 결과 생성된 폴리에스테르의 능력에 나쁜 영향을 미치지 않는한 포함시킬 수 있다. 바람직한 구체예에서 결과 생성된 중합체는 그 안에 존재하는 각 부분들이 적어도 하나의 방향족환에 기여한다는 면에서 볼 때 전체가 방향족이다.

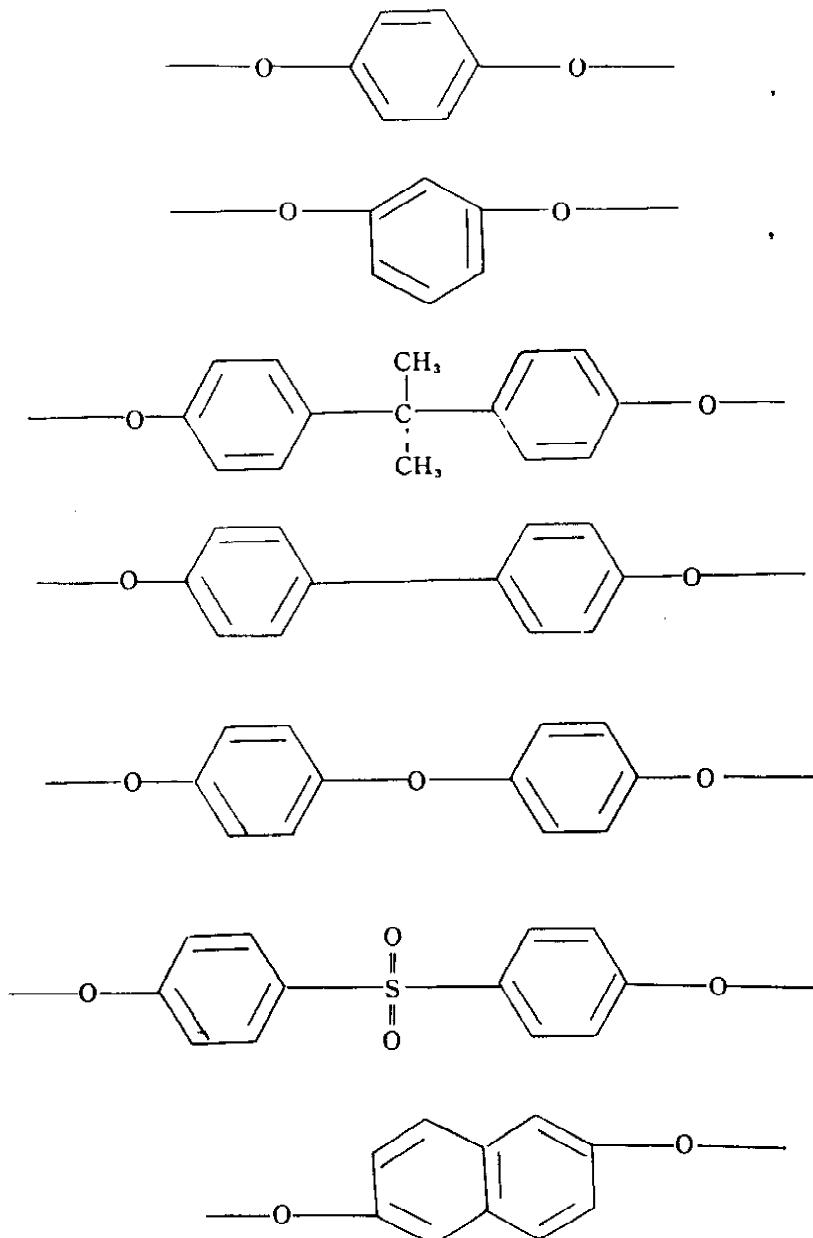
본 발명의 방법에 따라 폴리에스테르를 형성할 때 선택될 수 있는 단량체는 Ar이 적어도 하나의 방



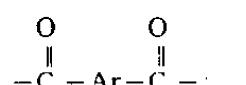
향족환을 구성하는 중합체쇄의  $-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}-$  반복성분을 줄 수 있는 그런 것이다. 한 바람직한 구체예에서, Ar은 1,4-페닐린 또는 2,6-나프탈렌이다. 이런 예에서 이 성분은 4-옥시벤조일 또는 6-옥시-2-나프토일이 된다. 폴리에스테르는 Ar이 각기 상이하며 각 성분의 1,4-페닐린과 2,5-나프탈렌의 조합과 같이 상기 일반식을 만족시키는 그런 다수의 상이한 반복성분들을 포함할 수 있다. 이런 단량체들은 이들이 이미 아주 정확한 양의 에스테르형성 반응체기를 함유하고 있기 때문에 본래부터 화학양론적으로 평형을 이루고 있다. 임의로 존재하는 방향족환이나 환들은 환상에 존재하는 적어도 몇 개의 수소원자의 치환을 포함할 수 있다.

이런 치환은  $\text{C}_{1-4}$  알킬기,  $\text{C}_{1-4}$  알콕시기, 할로겐(예 : Cl, Br, I), 페닐 및 상기한 것들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 특히 바람직한 성분은 4-하이드록시벤조산 및 6-하이드록시-2-나프토산으로부터 유도될 수 있다. 대표적인 환치환성분에는 2-클로로-4-하이드록시벤조산, 2,3-디클로로-4-하이드록시벤조산, 3,5-디클로로-4-하이드록시벤조산, 2,5-디클로로-4-하이드록시벤조산, 3-브로모-4-하이드록시벤조산, 3-메틸-4-하이드록시벤조산, 3,5-디메틸-4-하이드록시벤조산, 2,6-디메틸-4-하이드록시벤조산, 3-메톡시-4-하이드록시벤조산, 3,5-디메톡시-4-하이드록시벤조산, 3-페닐-4-하이드록시벤조산, 2-페닐-4-하이드록시벤조산, 6-하이드록시-5-클로로-2-나프토산, 6-하이드록시-5-메틸-2-나프토산, 6-하이드록시-5-메톡시-2-나프토산, 6-하이드록시-4,7-디클로로-2-클로로-2-나프토산 등이 포함된다. 그밖의 비-환 치환분은 3-하이드록시벤조산 및 4-하이드록시페닐-4'-카복실산으로부터 유래할 수 있다.

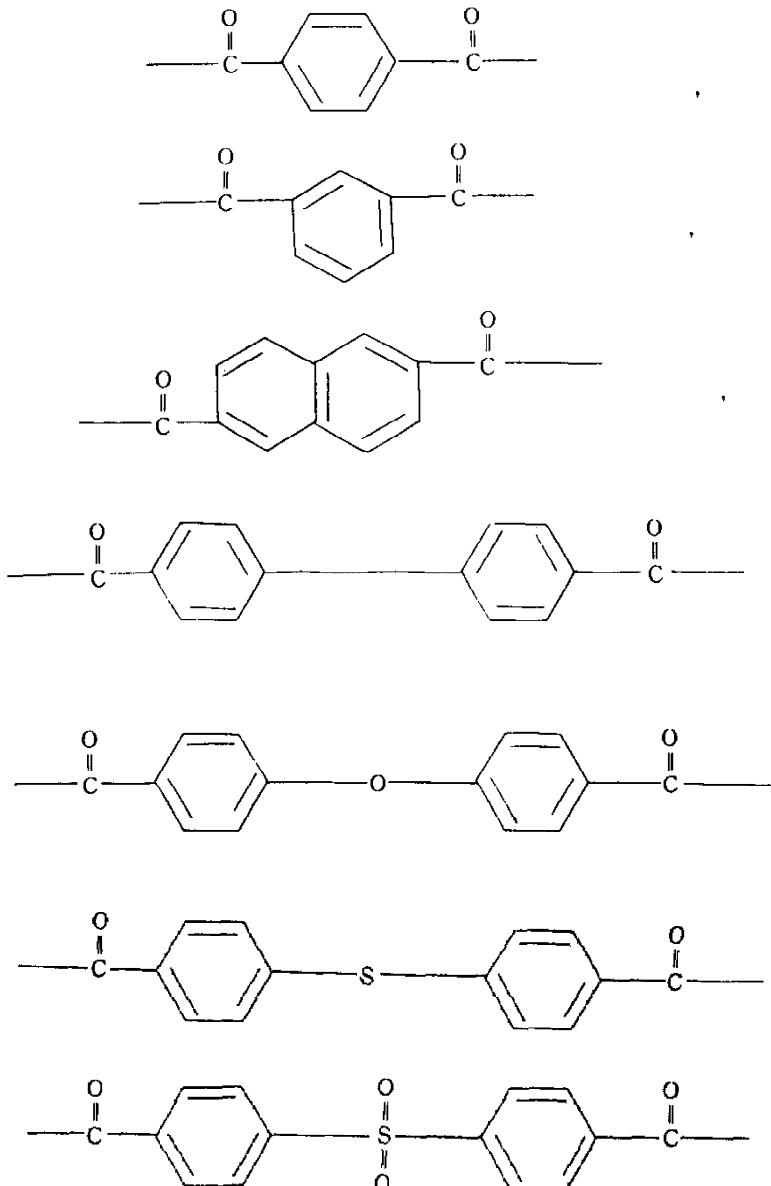
본 발명의 방법에 따른 폴리에스테르를 형성할 때 선택될 수 있는 단량체는 중합체쇄에  $-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-$ (Ar은 적어도 하나 이상의 방향족환으로 구성된다)의 반복성분을 부여할 수 있는 그런 것이다. 대표적인 것에는 하기의 것들이 포함된다.



바람직한 구체예에서 Ar은 1,4-페닐렌, 2,6-나프탈렌 또는 4,4'-비페닐이다. 폴리에스테르는 Ar이 서로 상이하며 각 성분이 상기한 구조식을 만족하는 다수의 상이한 반복성분을 함유할 수 있다. 존재하는 방향족환 또는 환들은 먼저 언급했던 성분과 관련하여 언급했던 것과 같이 적어도 몇 개의 수소원자상에 존재하는 치환분을 함유할 수도 있다. 환치환분을 함유하는 성분은 예컨대 페닐하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논 및 클로로하이드로퀴논으로부터 유도된 것들이다. 특히 바람직한 성분은 단지 하이드로퀴논, 2,6-디하이드록시나프탈렌 및 4,4'-비페놀로부터 유래한 것일 수 있다.



본 발명에 따른 폴리에스테르를 형성할 때 선택할 수 있는 단량체는 중합체쇄에  $\text{O} \quad \text{O}$ 의 반복성분을 줄 수 있는 것들이다(Ar은 적어도 하나의 방향족환으로 구성된다) 이런 성분으로 대표적인 것들에는 하기의 것들이 포함된다:



바람직한 구체예에서 Ar은 1,4-페닐렌 또는 2,6-나프탈렌이다. 폴리에스테르는 Ar이 서로 상이하며 각 성분이 상기한 구조식을 만족하는 다수의 상이한 반복성분을 함유할 수 있다. 존재하는 방향족화 또는 화들은 임의로 먼저 언급했던 성분과 관련하여 설명했던 것과 같이 그 위에 존재하는 수소원자 중 적어도 몇 개의 치환분을 함유할 수 있다. 환치환분을 함유하는 성분에는 예컨대 페닐-치환 테레프탈산으로부터 유래한 것들이 있다. 특히 바람직한 성분은 단지 테레프탈산과 2,6-나프탈렌디카복실산으로 유래한 것일 수 있다.

본 발명의 방법에 따른 폴리에스테르를 형성할 때 선택될 수 있는 단량체는 중합체쇄에 구조  $-Y-Ar-Z-$ 의 반복성분을 부여할 수 있는 것이다(여기서  $Y$ 는 O, NH 또는 NR이며, Z는 NH 또는 NR이며(여기서 R은  $C_{1-6}$  알킬기 또는 아릴기임) Ar은 적어도 하나의 방향족환을 구성한다). R은  $C_{1-6}$  직쇄알킬기인 것이 바람직하며 더 바람직하게는 메틸기이다. 이 단량체는 중합체쇄에 아미드결합을 준다. 바람직한 구체예에서 Ar은 1,4-페닐렌이다. 폴리에스테르는 Ar이 서로 상이하여 상기한 구조식을 각기 만족하는 다수의 상이한 반복성분을 함유할 수 있다. 임의로 존재하는 방향족환 또는 환들은 첫 번째 언급했던 성분에서 열거한 수소원자중 적어도 몇 개위에 존재하는 치환분자를 함유할 수 있다. 이들 성분들이 유래될 수 있는 단량체에는 예컨대  $p$ -아미노페놀,  $p-N$ -메틸아미노페놀,  $p$ -페닐렌디아민,  $N$ -메틸- $p$ -페닐렌디아민,  $N,N$ -디메틸- $p$ -페닐렌디아민,  $m$ -아미노페놀, 3-메틸-4-아미노페놀, 2-클로로-4-아미노페놀, 4-아미노-4'-하이드록시디페닐에테르, 4-아미노-4'-하이드록시디페닐메탄, 4-아미노-4'-하이드록시디페닐에탄, 4-아미노-4'-하이드록시디페닐설폰, 4-아미노-4'-하이드록시디페닐설파이드, 4,4'-디아미노페닐설파이드(티오디아닐린), 4,4,'-디아미노디페닐설폰, 2,5-디아미노톨루엔,, 4,4'-에틸렌디아닐린, 4,4'-디아미노디펜옥시에탄 등이 포함된다. 특히 바람직한 성분은  $p$ -아미노페놀로부터 유래할 수 있다.

본 발명의 방법에 따라 폴리에스테르를 제조할 때 선택할 수 있는 또 다른 가능한 단량체는 **중합체 쇠**


  
 에  $-Z-Ar-C(=O)-$  반복성분을 부여할 수 있는 것들이다(여기서 Z은 NH 또는 NR이며, R은  $C_{1-6}$  알킬 또는 아릴기이며, Ar은 적어도 하나의 방향족환으로 구성된다). R은 바람직하게는  $C_{1-6}$  직쇄알킬기로서 메틸기인 것이 더 바람직하다. 이런 단량체는 중합체쇄에 아미드결합을 제공한다. 이들 단량체는 그들이 정확한 양의 에스테르-형성 또는 아미드형성 반응체기를 가지고 있기 때문에, 본래 화학양론적으로 평행이 되어있다. 바람직한 구체예에서 Ar은 1,4-페닐렌이다. 폴리에스테르는 Ar이 서로 상이한 이들 각각이 상기 일반식을 만족시키는 한 다수의 상이한 반복되는 성분을 함유할 수 있다. 존재하는 방향족환 또는 흰들은 적어도 몇 개의 수소원자상에 존재하는 상기 첫 번째 성분에서 언급한 것과 같은 치환분을 함유하고 있다. 이 성분이 유래할 수 있는 단량체에는 예컨대 p-아미노벤조산, p-N-메틸아미노벤조산, m-아미노벤조산, 3-메틸-4-아미노벤조산, 2-클로로-4-아미노벤조산, 4-아미노-1-나프토산, 4-N-메틸아미노-1-나프토산, 4-아미노-4'-카복시디페닐, 4-아미노-4'-카복시디페닐에테르, 4-아미노-4'-카복시디페닐설폰, 4-아미노-4'-카복시디페닐설파이드, p-아미노신나민산 등이 포함된다. 특히 바람직한 성분은 p-아미노벤조산으로부터 유래될 수 있다.

종래 기술의 열호변성액체 결정성 폴리에스테르 중 몇몇은 본 명세서 앞부분에 명시한 것과 같은 본 발명의 진보된 방법에 따라 열에 안정한 개질된 형태로 형성될 수 있다. 본 발명의 개념에 따라 개질된 형태로 제조될 수 있는 크게 만족할 만한 폴리에스테르는 미국특허 번호 4,161,470; 4,184,996; 4,219,461; 4,256,624; 4,330,457 및 4,351,917과 1983. 4. 18일 출원된 일련번호 485820에 공지되어 있다. 미국특허 번호 4,330,457과 4,351,917의 열호변성액체 결정성 폴리에스테르는 또한 아미드 결합을 갖고 있다. 그러나, 본 발명은 이런 특정중합체에 한정된 어떤 방법에 있는 것이 아니며 이제까지 언급한 바와같이 광범위한 에스테르형성 및 아미드형성 반응체를 사용했을 때 광범위하게 적용될 수 있다.

본발명에 따르면, 모든 에스테르형성 및 아미드형성 단량체는 중합중 약 0.25-4몰% 과량의 방향족디카복실산 단량체 및/또는 그의 에스테르화유도체가 제공될 수 있도록 유의하여 계산된 량으로 중합대역내에 첨가된다. 한 바람직한 구체예에서 방향족 디카복실산은 중합반응도중 약 0.5-3몰% 과량으로 공급된다. 이 물과량의 방향족디카복실산 단량체는 모든 카복실산반응기(및/또는 그의 에스테르화유도체)와 하이드록실 반응성기(및/또는 그의 에스테르화유도체) 및 어떤 아민 반응성기(및/또는 그의 에스테르화유도체) 사이에 화학양론적 평형이 충분히 얻어질 수 있도록 다른 단량체 양보다 과량으로 중합반응중 반드시 공급되어야 한다.

특정 하기 물과량으로 제공되는 방향족디카복실산으로 바람직한 것은 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 2,7-나프탈렌디카복실산, 1,4-나프탈렌디카복실산, 2-페닐테레프탈산, 4,4'-비벤조산 등이다.

본 발명의 방법에 따른 종합반응과정중 이런 물과량의 방향족 디카복실산 단량체 및/또는 그의 에스테르화유도체 같은 것으로부터 유도된 디카복시아릴단위는 결과 생성된 중합체쇄내로 들어가며 그결과 종합체쇄는 디카복실산기 및/또는 그의 에스테르화유도체로 끝나게 된다. 종합반응이 진행됨에 따라 종합대역내 존재하는 다른 단량체들은 완전히 탈락된다. 얻어진 평균종합체쇄길이는 종합반응과정도중 종합대역내 제공된 물과량의 방향족 디카복실산 단량체 및/또는 그의 에스테르화유도체에 의해 직접 조절된다. 물과량의 디카복실산 단량체 및/또는 그의 에스테르화유도체가 특정범위내에서 증가됨에 따라, 평균 종합체쇄길이는 감소된다. 물과량의 디카복실산 단량체 및/또는 그의 에스테르화유도체가 특정범위내에서 감소됨에 따라, 평균 종합체쇄길이는 증가한다. 미리 정해진 평균쇄길이를 갖고 있는 종합체생성물은 특정한 물과량을 선택 사용함으로써 본 발명의 방법에 의해 제조된다. 이런 평균쇄길이는 편리하게는 결과 생성된 종합체의 고유점도로 확인할 수 있다. 모든 예에서 결과 생성된 열호변성액체 결정성폴리에스테르의 종합체쇄는 카복실산말단기 및/또는 그의 에스테르화유도체로 끝난다. 이런 생성물은 뒤이은 가열에서 유사 말단기가 또다른 종합쇄 성장을 할 수 없기 때문에 열에 안정하다.

본 발명의 폴리에스테르는, 축합시 필수성분인 반복되는 부분을 형성하는 관능기를 함유하는 유기단량체 화합물을 반응시킴으로써 각종 에스테르 생성법에 의해 생성될 수 있다. 예컨대 유기단량체화합물의 관능기는 카복실산기, 하이드록실기, 에스테르기(예 : 아실옥시기), 산할라이드 등일 수 있다 유기단량체화합물을, 용융물 산가수분해법을 경유하여 열교환 액체없이 반응시킬 수 있다. 따라서 이들은 우선 가열하여 거대한 반응체의 용융액을 다량 형성할 수 있으며 이때 테레프탈산 같은 몇몇 반응체는 어느정도 고체로서 존재할 수 있다. 저농도의 테레프탈산이 이런 상황하에서 용해될 수 있다. 종합체생성물은 때로 거기에 고체 중합체 입자로 혼탁된다. 축합최종단계중 생성된 휘발성 물질(예 : 초산 또는 물)을 제거하기 위해 그렇지 않으면 중합을 신속히 진행시키기 위해 진공을 사용할 수 있다.

미국특허 번호 4,067,852[Gordon W. Calundann, “폴리옥시벤조일 단위를 함유하는 용융 가공할 수 있는 열호변성 방향족 폴리에스테르”]에, 고체생성물이 열교환매체중에 혼탁되어 있는, 본 발명의 폴리에스테르를 생성하는데 사용될 수 있는 슬러리중합법에 설명되어 있다.

미국특허 번호 4,067,852의 슬러리법이나 용융물 산가수분해법을 사용할 경우, 하이드록실 및/또는 아민기를 함유하는 중합체 성분이 유도되는 단량체반응체는 미리 에스테르화시킨다. 이들은  $C_{2-4}$ 의 저급 아실에스테르로 공급되는 것이 바람직하다. 그렇지 않으면, 하이드록실기 및/또는 아민기를 포함하는 이런 단량체의 아세테이트 에스테르가 제공된다. 이런 반응체에는 예컨대 6-아세톡시-2-나프토산, 4-아세톡시벤조산, 하이드로퀴논디아세테이트, 4,4'-비페닐디아세테이트 등이 있다.

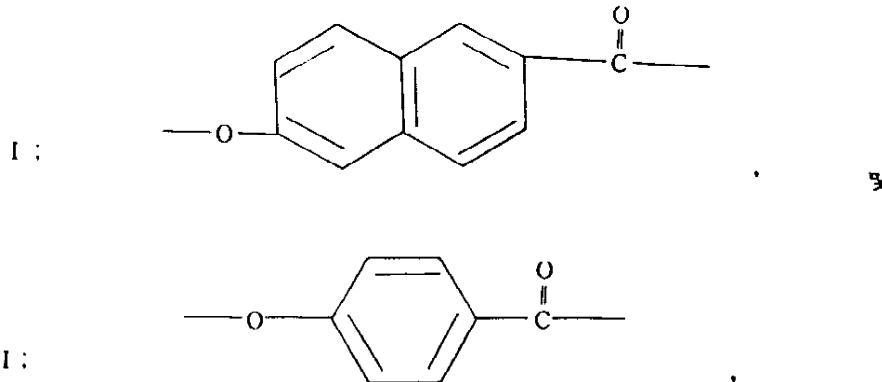
또한 물과량으로 공급되는 방향족디카복실산 단량체와 같이 결과 생성된 종합체쇄에 카복시아릴단위를 부여하는 어떤 단량체들은 처음부터 에스테르형태로 공급될 수 있다. 예컨대, 이들은 우선 미국특허 4,333,907에 언급된 바와같이, 페놀, m-크레졸, p-크레졸 등과 같은 방향족 모노하이드록시화합물과 반응시킨다. 이런 반응체에는 예컨대 페닐 p-하이드록시벤조에이트, 및 디페닐테레프탈레이

트가 있다. 한 바람직한 구체예에서, 반응체의 카복실산기는 비에스테르화되어 있다.

미국특허 번호 4,067,852의 과정이나 용융산가수분해법에서 임의로 사용될 수 있는 대표적인 촉매에는 디알킬주석산화물(예 : 디부틸틴옥사이드), 디아릴틴옥사이드, 이산화티탄, 알록시 티타늄 실리케이트, 티타늄 알콕사이드, 카복실산의 알칼리 및 알칼리 토금속염, 루이스산(예 :  $\text{BF}_3$  ), 할로겐화수소(예 :  $\text{HCl}$ )같은 기체산촉매가 포함된다. 사용되는 촉매량은 총단량체 중량을 기준으로 보통 약 0.001-1중량%이며 약 0.01-0.2중량%인 것이 가장 보편적이다.

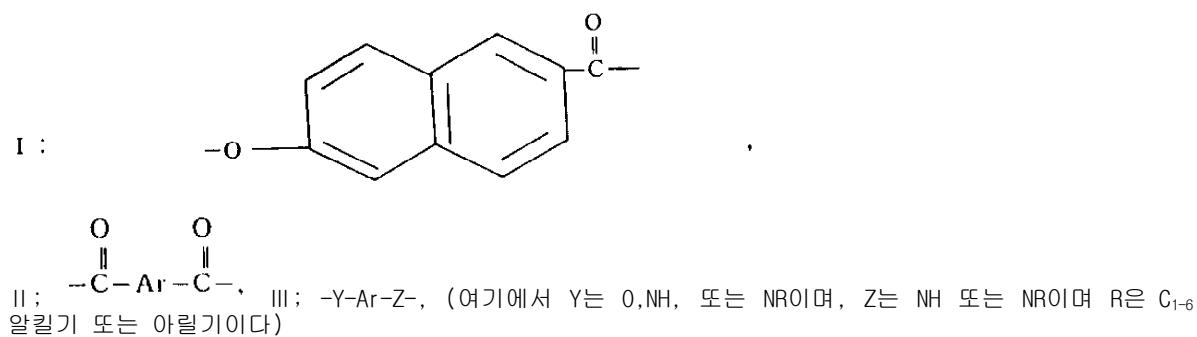
미국특허 번호 4,393,191 및 1982. 3월 8일, 1983년 2월 22일 출원된 미국특허 출원번호 355,991 및 468,240의 종합법 또는 본 발명의 방법을 수행하는데 사용하기 적합하다.

특히 바람직한 구체예에서 미국특허 번호 4,161,470의 폴리에스테르를 본 발명의 방법에 따라 개질된 형태로 제조했다. 필수적인 하기 성분 I 및 II로 구성된다.



중합체를 생성하는 에스테르생성 단량체의 종합반응을 통해 부등방성용융상을 형성할 수 있는 전체방향족 폴리에스테르의 생성을 중합대역내에서 실시하는 구체예에서, 상기 에스테르는 성분 I 및 약 10-90몰%(예컨대 약 24-45몰%)의 성분 II 약 10-90%(예컨대 약 55-75몰%)로 구성되며, 종합반응 중 종합대역에 종합반응도중 디카복시아릴단위를 결과생성된 중합체의 종합쇄내부에 부여하며 카복실산말단기로 종합쇄를 끝나게 해주는 0.25-4몰% 과량의 방향족 디카복실산단량체를 공급해줌으로써 향상된 결과가 얻어지며, 이때 종합체쇄는 종합대역내 존재하는 다른 단량체들이 떨어져나감으로서 미리정해진 평균쇄길이를 얻을 수 있으며, 그 결과 뒤이은 가열에 의해 또 다른 쇄의 성장이 일어날 수 없는 전체방향족 폴리에스테르 생성물을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

또 다른 특히 바람직한 구체예에서 미국특허 번호 4,330,457의 아미드결합을 갖고 있는 폴리에스테르는 본 발명의 방법에 따라 개질된 형태로 제조된다. 에스테르 형성 및 아미드형성 반응체들의 종합반응을 통해 부등방성용융물을 형성할 수 있는 전체방향족 폴리(에스테르-아미드)의 생성을 종합대역내에서 실시하여 필수적으로 하기 I, II, III 및 임의로 IV로 구성된 중합체를 생성하는 구체예에서,



IV ;  $-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-$ , 상기 폴리(에스테르-아미드)는 성분 I 약 10-90몰%(예컨대 약 40-80몰%)와 성분 II 약 5-45몰%(예컨대 약 5-30몰%)와 성분III 약 5-45몰%(예컨대 약 5-30몰%)와 성분(IV) 약 0-40몰%(예컨대 약 0-25몰%)로 구성되며 종합반응중 종합대역에 종합반응도중 결과생성된 중합체의 종합쇄내부에 디카복시아릴단위를 부여할 수 있으며 종합체가 카복실산말단기로 종결되게 해주는 0.25-4몰% 과량의 방향족 디카복실산단량체를 공급해줌으로써 향상된 결과가 얻어지며 이때 종합체쇄는 종합대역내 존재하는 다른 단량체들이 탈락됨으로써 미리 정해진 평균쇄길이를 얻을 수 있으며 뒤이은 가열에 의해 또 다른 쇄의 성장이 일어날 수 없는 전체방향족 폴리(에스테르-아미드)를 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 전명세서 내용중 모든 Ar 단위는 모든 또는 어떤 성분에서 화학적으로 동일 할 필요는 없다.

본 발명의 열호변성액체 결정성폴리에스테르는 보통 약  $400^{\circ}\text{C}$  이하, 바람직하게는,  $300^{\circ}\text{C}$  이하에서 부등방성용융물을 형성한다.

본 발명의 종합체 생성물은 모든 일반적인 폴리에스테르 용매, 예컨대 헥사플루오로이소프로판을 및 0-클로로페놀에 거의 불용성인 경향이 있으며, 따라서 용액가공법을 사용할 수 없다. 이것은 통상적인 용융가공법으로 쉽게 가공된다. 대부분의 조성물은 펜타플루오로페놀에 최소한 소량은 용해된다.

본 발명의 전체 방향족 폴리에스테르 보통 평균분자량 약 4000-50000 바람직하게는 약 6000-30000을

나타낸다. 이런 분자량은 표준겔투과 크로마토그라피로 측정할 수 있다. 예컨대, 전형적인 시험법에서 펜타플루오로페놀과 헥사플루오로이소프로판을 1:1 혼합물(용량기준)로 구성된 용매에 용해된 0.1중량% 중합체 용액 약 150μl를 실온에서 레이저광 분산유니틀(예 : Chromatix KMX6), 다공성실리카 입자를 함유하는 4개의 칼럼(예 : 듀퐁 SE 4000, 듀퐁 SE 1000, 듀퐁 SE 100, 및 워터스 60 Å 마이크로포라실)과 주조절유니트(예 : 워터스 액체 크로마토그라피 모델번호 201)로 구성된 겔투과 크로마토그라피 장치내에 도입했다. 보통의 용융 가공성 부등방성용융물 형성중합체는 20-50분의 보유시간 분포를 나타내는 것이 보통이다.

폴리에스테르 60°C에서 펜타플루오로페놀에 0.1중량% 농도로 용해시켰을 때 고유점도(예 : I.V) 적어도 0.6dI/g 바람직하게는 적어도 1.0dI/g(예컨대 약 1.0-10.0dI/g나 그이상)을 나타낸다. 특히 바람직한 구체에에서, 본 발명의 폴리에스테르는 60°C에서 0.1중량% 농도로 펜타플루오로페놀에 용해시켰을 때 약 1.5-8.0dI/g의 고유점도를 나타낸다. 또한 폴리에스테르 고유점도는 25°C에서 펜타플루오로페놀/헥사플루오로이소프로판을 1:1 용액중에 0.1%(W/V) 농도로 용해시켜 측정할 수 있다.

이 변법은 실온에서 조작되므로 자동화시킬 가능성이 있으나 이렇게하여 얻은 것은 60°C, 펜타플루오로페놀 0.1%용액에서 얻은 것보다 높은 경향이 있다. 예컨대 혼합용매에서 얻은 값은 60°C 펜타플루오로페놀에서 얻은 것 보다 약 10% 더 높을 수 있다.

본 발명의 폴리에스테르는 또한 바람직하게는 300°C, 100sec<sup>-1</sup> 전단속도에서 약 10-10000 포아스(바람직하게는 약 50-3000포아스)의 용융점도를 나타낸다. 이런 용융점도는 길이 10.16cm(4인치), 내부직경 30밀 크기의 모세관을 갖고 있는 인스트론 모세관 전류계를 사용하여 표준법으로 측정할 수 있다.

본 발명의 중합생성물은 이것이 생성된 후 앞서 중합반응시 동반되어 들어온 기체 부산물을 제거하기 위해 맹렬한 용융 탈휘발법을 수행할 수 있다. 적당히 맹렬한 탈휘발공정조건은, 예컨대 중합체 용융온도(예컨대 약 320°C 또는 그 이상)에서 맹렬히 교반하면서 약 1Torr의 감압하에서 10분 또는 그 이상 수행할 수 있다. 중합체 분자량은 이런 과정중 거의 변화하지 않으며 뒤이은 용융가공단계가 장기간 지속된다해도 상당한 정도로 변하지 않는다. 뒤이은 용융과정중 이런 기체 부산물을 완전히 제거하고 이런 것을 거의 생기지 않게 하면 기체배기의 의해 생긴 품질을 저하시키는 공극이 거의 없는 양질의 성형품이 쉽게 생성되게 된다. 따라서 양질의 성형품은 신뢰할 수 있으며 용이하게 재현될 수 있는 본 발명의 생성물로부터 생성될 수 있다.

본 발명의 생성물은 그 열안정성 신뢰할 수 있으며 쉽게 재생될 수 있어야 하는 성형품을 만드는데 특히 적합하다. 생성물은 맹렬한 용융 탈휘발과정을 받을 수 있다.

하기 실시예는 청구된 발명의 특수예를 나타낸 것이나 본 발명이 실시예에 열거된 특수한 상세한 설명에 국한되는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

60°C에서 0.1중량% 농도로 용해시켰을 때 약 2.5dI/g의 고유점도에 의해 확인된 미리 정해진 평균쇄길이를 가지고 있으며, 부등방성용융상을 형성할 수 있는 열에 안정한 전체방향족 폴리에스테르를 생성하는 것이 바람직하다.

부착고정된 교반기, 기체도입관 및 냉각기에 연결된 증류헤드를 갖추고 있는 반응기(50갤론)에 하기의 것들을 실온에서(약 25°C) 첨가했다:

- (a) 6-아세톡시-2-나프토산 52.16kg(115파운드)(0.50파운드몰)
- (b) 4-아세톡시벤조산 59.4kg(131파운드)(0.75파운드몰)
- (c) 테레프탈산 1.76kg(0.0234파운드몰)
- (d) 초산칼륨총매 6.98g

반응기내에 1.87%몰 과량의 테레프탈산단량체를 공급해주었음을 계산으로 알 수 있다. 좀더 특히 6-아세톡시-2-나프토산과 4-아세톡시 벤조산 반응체가 화학양론적으로 평형으로 존재하기 때문에, 바라는 카복실산 및 아세톡시에스테르 형성반응체기들을 동일양으로 제공해주었다. 따라서 테레프탈산단량체는 방향족 디카복실산단량체로 작용하며 존재하는 다른 단량체들에 비해 화학양론적 평형보다 과량의 에스테르 형성카복실산기를 공급해준다.

반응기로 그 내용물들은 질소로 3회 구축하고 재충전시켜 산소를 완전히 제거한 다음, 220°C의 뜨거운 오일을 반응기 자켓을 통해 흘려보내어 203°C로 가열되게 한 후 그 온도에서 83분 유지시켰다. 15분간격으로 반응기 내용물을 다시 하기온도로 가열했다: 213°C, 219°C, 232°C, 248°C, 261°C, 274°C, 289°C 및 303°C. 이어 반응기 내용물 75분에 걸쳐 325°C로 가열하고 이 온도에서 유지시켰다.

반응체가 220°C가 되었을 때 중합반응이 초산부산물의 생성이 시작되었다. 상기 가열스캐줄중 325°C에 반응체 온도가 이르렀을 때 15분간의 초산생성을 약 0.23kg(0.5파운드)이었으며 가열을 계속하면서 반응체에 8mmHg 진공을 적용했다. 진공하의 가열을 90분간 계속했다. 이어 진공을 제거한 후 용융중합체 생성물을 물내에 침지된 0.3cm(1/8인치)3홀다이를 통해 배출시켜 고체화된 스트랜드를 생성한 다음 펠렛으로 만들었다. 전체 방향족폴리에스테르 생성물을 약 68kg(150파운드)얻었다.

결과 생성된 중합체쇄는 중합체쇄 길이를 따라 내부에 1,4-디카복시페닐단위를 함유하며 카복실산말단기로 끝난다. 중합체를 용융물 또는 고체상으로 가열한 경우, 또 다른 중합이나 쇄의 성장은 관찰되지 않았다.

중합체 생성물의 고유점도(I.V)는 60°C에서 하기 공식에 따라 0.1중량% 농도의 펜타플루오로페놀 중에서 측정시 2.24dI/g인 것으로 관찰되었다:

$$I.V. = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C}$$

상기식에서 C=용액의 농도(0.1중량%)

$\eta_{rel}$ =상대점도.

중합체 생성물의 중량평균분자량은 대략 17000이었다. 중합체를 차동주사 열량계(20°C/분 : 가열속도)로 측정시 240°C에서 용융흡열피크를 나타낸다. 중합체용용액은 광학적 부등방체로서 300°C 전단속도 100sec<sup>-1</sup>에서 약 140포아스의 용융점도를 나타냈다.

[실시예 II]

지적한 부분만을 제외하고 실질적으로 실시예 I의 과정을 반복했다.

60°C에서 펜타플루오로페놀중에 0.1중량% 농도로 용해시켰을 때 약 1.8dL/g의 고유점도로 입증된 바와같이 실시예 1에서 생성된 것보다 정해진 평균쇄길이가 더 짧은 열안정성 전체방향족폴리에스테르를 제조하는 것이 바람직하다. 이것은 반응기내에 좀더 큰 테레프탈산 농도를 제공해줌으로써 성취되었다. 반응기에 하기의 것들을 첨가했다:

- (a) 52.16kg(115파운드)의 6-아세톡시-2-나프토산(0.50파운드몰)
- (b) 59.4kg(130.2파운드)의 4-아세톡시벤조산(0.745파운드몰)
- (c) 2.02kg(4.46파운드)의 테레프탈산(0.0268파운드몰)
- (d) 6.98g의 초산칼륨촉매.

이것으로 반응기내에 테레프탈산 단량체가 2.15% 몰과량 첨가되었음을 계산할 수 있다.

반응기 내용물을 118분에 걸쳐 208°C로 가열했다. 15분 지날때마다 반응기 내용물을 하기온도로 가열해 나갔다: 213°C, 220°C, 234°C, 246°C, 259°C, 273°C, 290°C, 303°C. 이어 반응기 내용물을 352°C로 47분에 걸쳐 가열한 후 그 온도로 유지시켰다. 중합체생성물의 고유점도는 60°C에서 0.1중량% 농도의 펜타플루오로 페놀용액에서 측정시 1.6dL/g인 것으로 밝혀졌다. 중합체 생성물의 중량평균분자량은 약 9700이었다. 중합체를 차동주사열량계(20°C/분, 가열속도)로 측정시, 236°C에서 용융 흡열피크를 나타냈다. 중합체용용액은 광학적부등방체로서 300°C, 전단속도 100sec<sup>-1</sup>에서 용융점도가 약 50포아스였다.

[실시예 III]

지적된 부분만을 제외하곤 실질적으로 실시예 1의 과정을 반복했다.

60°C에서 펜타플루오로페놀중에 0.1중량% 농도로 용해시켰을 때 약 2.0dL/g의 고유점도로 입증된 바와같이 미리 정해진 평균쇄길이를 갖는, 열안정성 전체 방향족 폴리(에스테르-아미드)를 생성하는 것이 바람직하다.

반응기에 하기 것들을 첨가했다:

- (a) 74.6kg(164.4파운드)의 6-아세톡시-2-나프토산(0.714파운드몰)
- (b) 19.7kg(43.5파운드)의 테레프탈산(0.262몰 파운드)
- (c) 20.9kg(46.0파운드)의 -아세톡시아세트아닐리드(0.238파운드몰), 및
- (d) 22.5g의 초산칼륨촉매.

반응기에 테레프탈산 단량체가 1.98% 몰과량 공급되었음을 계산으로 알 수 있다.

반응기 내용물을 110분에 걸쳐 200°C로 가열했다. 15분마다 반응기 내용물은 하기 온도로 가열해 나갔다: 226°C, 250°C, 264°C, 280°C, 296°C, 309°C, 317°C, 323°C, 328°C. 20분에 걸쳐 반응체 온도를 330°C에서 평형으로 되게했다. 330°C, 60mmHg 진공을 반응체에 적용한 후 130분간 유지시켰다.

중합체를 차동주사열량계(20°C/분, 가열속도)로 측정시, 약 285°C에서 용융흡열피크를 나타냈다. 중합체 용용률은 광학적부등방체로서 310°C, 전단속도 100sec<sup>-1</sup>에서 약 55포아스의 용융점도를 나타낸다.

비록 본 발명을 바람직한 구체예로 설명하였으나 하기 청구범위에 청구된 본 발명의 범주를 벗어나지 않는 한, 각종 변화 및 수정이 가능하다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

하기 (a)~(f)로 구성된 군으로부터 선택된 반복성분을 가지고 있는 중합체를 생성시키기 위한 에스테르형성 임의로-형성단량체의 중합반응을 통해 아미드결합을 임의로 함유할 수 있고 부등방체 용용상을 형성할 수 있는 그런 폴리에스테르를 중합대역내에서 생성시키는 방법에 있어서, 중합반응중 디카복시아릴 단위를 결과 생성된 중합체 내부에 전달해 줄 수 있으며 카복실산말단기 및/또는 그의 에스테르화유도체로 중합체쇄를 종결짓게 해주는 방향족 디카복실산 단량체 및/또는 그의 에스테르화유도체를 중합반응중 약 0.25~4몰% 과량 공급해줌으로써 중합대역내 존재하는 다른 단량체가 탈락되게 되고 중합체쇄가 미리 정해진 평균쇄길이로 얻어질 수 있으며 그 결과 뒤이은 가열과정중 또

는 다른 쇄의 길이 성장이 실질적으로 일어나지 않는 폴리에스테르 생성물이 생성되는 점을 특징으로 하는 방법: (a)  $-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$ , (b)  $-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-$ , (c)  $-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$ , (d)  $-\text{Y}-\text{Ar}-\text{Z}$ , 여기서  $\text{Y}$ 는

$\text{O}$   
0, NH 또는 NR이며,  $\text{Z}$ 는 NH 또는 NR이며, R은  $\text{C}_{1-6}$  알킬 또는 아릴기이다), (e)  $-\text{Z}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$  (여기서  $\text{Z}$ 는 NH 또는 NR이며, 여기서 R은  $\text{C}_{1-6}$  알킬 또는 아릴기이다), 및 (f) 상기한 것들의 혼합물(상기식에서 Ar은 적어도 하나의 방향족환으로 구성된다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합반응이 용융상태에서 수행되는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합반응이 수행되는 동안 단량체가 슬러리로서 혼탁되어 있는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 하이드록실기 및/또는 아민기를 포함하는 중합대역내 존재하는 어떤 단량체도 약  $\text{C}_{2-4}$ 의 자급 아실에스테르로서 공급되는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 하이드록실기 및/또는 아민기를 포함하는 반응대역내 존재하는 어떤 단량체도 아세테이트 에스테르로서 공급되는 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 중합체쇄에 카복시아릴단위를 줄 수 있는 반응대역내 존재하는 어떤 단량체도 비에스테르형태로 공급되어 중합체쇄가 카복실산기로 종결되는 생성물을 생성시키는 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 그 내부에 존재하는 각 반복 단위들이 적어도 하나의 방향족환을 가지고 있는 점에서 볼 때 폴리에스테르 생성물이 전체 방향족인 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 몰과량으로 공급된 상기한 방향족 디카복실산 단량체가 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 2,7-나프탈렌디카복실산, 1,4-나프탈렌디카복실산, 2-페닐테레프탈산, 4,4'-비벤조산 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 방향족 디카복실산단량체가 테레프탈산인 방법.

#### 청구항 10

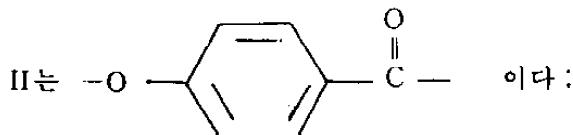
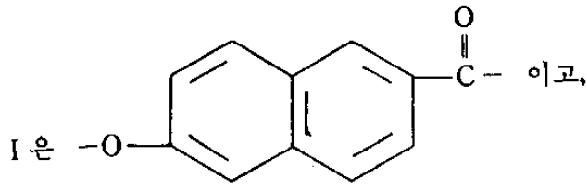
제1항에 있어서, 상기한 방향족 디카복실산단량체 및/또는 그의 에스테르화 유도체가 중합대역내 약 0.5-3% 몰과량으로 공급되는 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 생성물이  $60^{\circ}\text{C}$ 에서 펜타플루오로페놀 중 0.1중량% 농도로 용해시켰을 때 약 1.0-10.0dI/g의 고유점도를 나타내는 방법.

#### 청구항 12

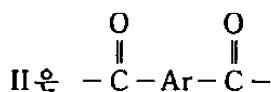
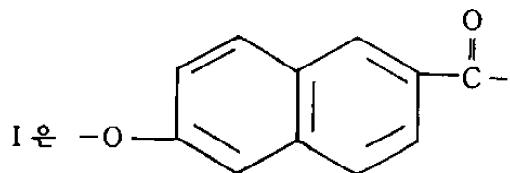
제1항에 있어서, 상기한 폴리에스테르 생성물이 방향족환상에 존재하는 적어도 몇 개의 수소원자의 치환분을 임의로 함유할 수 있는 하기 성분 I 및 II로 필수적으로 구성되며:



상기 임의 치환분이 존재하는 경우, 이들은  $C_{1-4}$  알킬,  $C_{1-4}$  알콕시, 할로겐, 페닐 및 이들 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 상기 폴리에스테르는 성분 I 약 10-90몰%와 성분 II 약 10-90몰%로 구성되며, 방향족 디카복실산단량체 및/또는 그의 에스테르화 유도체로부터 유래한 단위들을 약 0.25-4% 몰과량으로 첨가하여 공급해주는 방법.

#### 청구항 13

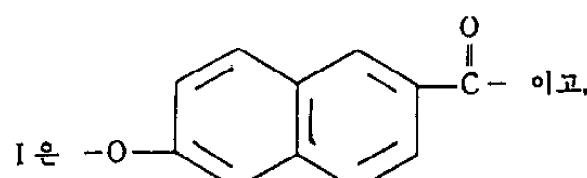
제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 생성물이 방향족환상에 존재하는 적어도 몇 개의 수소원자치환분을 임의로 포함할 수 있는, 하기 성분 I, II, III 및 임의로 IV로 필수적으로 구성되며, 이때 각 예에서 Ar은 적어도 하나의 방향족환을 구성하며:



III은  $-Y-Ar-Z-$ , (여기서 Y는 O, NH 또는 NR이며 Z은 NH 또는 NR이며 R은  $C_{1-6}$  알킬 또는 아릴기이다)  
 IV는  $-O-Ar-O-$ 이다; 상기 임의 치환분이 존재하는 경우, 이것은  $C_{1-4}$  알킬,  $C_{1-4}$  알콕시, 할로겐, 페닐 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 상기 폴리에스테는 약 10-90몰%의 성분 I, 약 5-45몰%의 성분 II, 약 5-45몰%의 성분 III, 및 약 0-40몰%의 성분 IV로 필수적으로 구성되며, 방향족 디카복실산단량체 및/또는 그의 에스테르화 유도체로부터 유래한 단위 약 0.25-4% 몰과량이 첨가되는 방법.

#### 청구항 14

하기 성분(I) 및 (II)로 필수적으로 구성된 중합체를 생성시키기 위한 에스테르 형성단량체의 중합반응을 통해 부등방성용융상을 형성할 수 있는 전체방향족 폴리에스테르를 중합대역내에서 생성시키는 방법에서;



상기 폴리에스테르 성분 I 약 25-45몰%과 성분 II 약 55-75몰%로 구성되며, 이때 중합반응중 디카

복시아릴단위를 결과생성된 중합체쇄내부에 부여할 수 있으며 카복실산 말단기로 중합쇄가 종결될 수 있게 해주는 방향족 디카복실산을 약 0.25-4% 몰과량으로 공급해줌으로서 중합체 대역내 존재하는 다른 단량체들이 탈락되어 미리 정해진 평균쇄길이를 가지게 되며, 뒤이은 가열과정중 또 다른 쇄 성장이 실질적으로 일어나지 않는 전체 방향족 폴리에스테르 생성물을 얻음을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 15

제15항에 있어서, 상기한 중합반응이 용융상태에서 수행되는 방법.

### 청구항 16

제15항에 있어서, 성분 I 및 II를 형성하는 에스테르-형성단량체의 옥시부분이 상기 중합 대역내에 C<sub>2-4</sub> 저급아실에스테르로 공급되는 방법.

### 청구항 17

제15항에 있어서, 성분 I 및 II를 형성하는 에스테르형성 단량체의 옥시부분이 중합대역내에 아세테이트에 에스테르로서 공급되는 방법.

### 청구항 18

제15항에 있어서, 상기 방향족 디카복실산단량체가 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 2,7-나프탈렌디카복실산, 1,4-나프탈렌디카복실산, 2-페닐테레프탈산, 4,4'-비벤조산, 및 상기한 것들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 19

제15항에 있어서, 상기 방향족 디카복실산단량체가 테레프탈산인 방법.

### 청구항 20

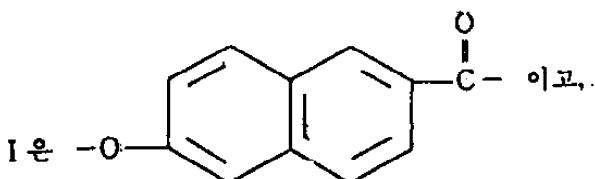
제15항에 있어서, 상기 방향족 디카복실산단량체가 중합 대역내 약 0.5-3% 몰과량으로 공급되는 방법.

### 청구항 21

제15항에 있어서, 상기 폴리에스테르생성물이 60℃에서 펜타플루오로페놀중에 0.1중량% 농도로 용해되었을 때 약 1.0-10.0dI/g의 고유점도를 나타내는 방법.

### 청구항 22

하기 성분 I, II, III 및 임의로 IV로 필수적으로 구성된 중합체를 형성하기 위한 에스테르 형성 및 아미드형성 반응체의 중합반응을 통해, 부등방성용융물을 형성할 수 있는 전체 방향족 폴리(에스테르-아미드)를 중합대역내에서 생성시키는 방법에 있어서:



II 은  이고, III은 -Y-Ar-Z-이며, (여기서 Y는 O, NH, 또는 NR이며, Z은 NH 또는 NR이며, R은 C<sub>1-6</sub> 알킬 또는 아릴기이다), 및 IV은 -O-Ar-O-이다: 상기 폴리(에스테르-아미드)는 성분 I 약 40-80몰%와 성분 II 약 5-30몰%와 성분 III 약 5-30몰%와, 성분 IV 약 0-25몰%로 구성되며, 이때 중합반응중 디카복시아릴 단위를 결과생성된 중합체쇄내부에 줄 수 있으며 카복실산말단기로 중합쇄가 종결될 수 있게 해주는 방향족 디카복실산을 약 0.25-4% 몰과량으로 공급해줌으로써 중합체대역내 존재하는 다른 단량체들이 탈락되어 미리정해진 평균쇄길이를 가지게 되며 뒤이은 가열과정중 또 다른 쇄의 성장이 실질적으로 일어나지 않는 전체 방향족 폴리(에스테르-아미드)를 얻음을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 23

제23항에 있어서, 상기 중합반응이 용융물상태로 수행되는 방법.

### 청구항 24

제23항에 있어서, 성분 I, III 및 IV를 형성하는 단량체의 옥시 및 아민부분이, 중합대역내에 C<sub>2-4</sub> 저급 아실에스테르로서 공급되는 방법.

### 청구항 25

제23항에 있어서, 성분 I, III 및 IV를 형성하는 단량체의 옥시 및 아민부분이, 중합대역내에 아세테

이트 에스테르로서 공급되는 방법.

#### 청구항 26

제23항에 있어서, 상기 방향족 디카복실산 단량체가 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌 디카복실산, 2,7-나프탈렌디카복실란, 1,4-나프탈렌디카복실산, 4,4'-비벤조산 및 상기한 것의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 27

제23항에 있어서, 상기한 방향족 디카복실산 단량체가 테레프탈산인 방법.

#### 청구항 28

제23항에 있어서, 상기한 방향족 디카복실산 단량체가 중합대역내 약 0.5-3% 몰과량으로 공급되는 방법.

#### 청구항 29

제23항에 있어서, 상기 폴리(에스테르-아미드) 생성물이 60°C에서 펜타플루오로페놀중에 0.1중량% 농도로 용해되어 있을 때 고유점도 약 1.0-10.0dl/g을 나타내는 방법.