



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201022326 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098126736

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl. : C08G63/189 (2006.01) D01F6/62 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/13 日本 2008-208592

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：細田朋也 HOSODA, TOMOYA (JP)；小日向雄作 KOHINATA, YUSAKU (JP)；岡本敏 OKAMOTO, SATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 30 頁

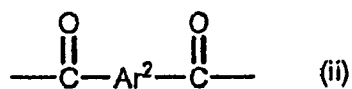
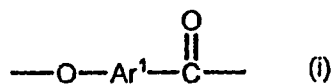
(54)名稱

用於製造纖維的聚酯以及使用彼而製得的纖維和不織布

POLYESTER FOR PRODUCING FIBER, AND FIBER AND NON-WOVEN FABRIC USING THE SAME

(57)摘要

本發明提出一種液晶狀聚酯，其具有式 (i) 所示結構單元、式 (ii) 所示結構單元和式 (iii) 所示結構單元：



其中 Ar¹ 在每次出現時係分別選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基；而 Ar² 和 Ar³ 在每次出現時係分別選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基、1,3-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基；其中所有基團 Ar¹、Ar² 和 Ar³ 中的 40 莫耳%或更多為 2,6-萘二基；且其中該聚酯的流動起始溫度是由約 280 至約 320°C。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201022326 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098126736

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl. :

C08G63/189 (2006.01)

D01F6/62 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/13

日本

2008-208592

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：細田朋也 HOSODA, TOMOYA (JP)；小日向雄作 KOHINATA, YUSAKU (JP)；岡本敏 OKAMOTO, SATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 30 頁

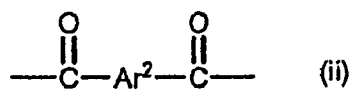
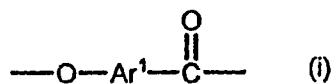
(54)名稱

用於製造纖維的聚酯以及使用彼而製得的纖維和不織布

POLYESTER FOR PRODUCING FIBER, AND FIBER AND NON-WOVEN FABRIC USING THE SAME

(57)摘要

本發明提出一種液晶狀聚酯，其具有式 (i) 所示結構單元、式 (ii) 所示結構單元和式 (iii) 所示結構單元：



其中 Ar¹ 在每次出現時係分別選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基；而 Ar² 和 Ar³ 在每次出現時係分別選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基、1,3-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基；其中所有基團 Ar¹、Ar² 和 Ar³ 中的 40 莫耳%或更多為 2,6-萘二基；且其中該聚酯的流動起始溫度是由約 280 至約 320°C。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於製造纖維的材料，特別是，用於製造液晶狀聚酯纖維的材料，以及使用彼而製得的纖維和不織布。

【先前技術】

液晶狀芳族聚酯廣泛作為電子零件的材料，此因它們的低吸濕性、高耐熱性、形成薄壁結構的極佳性質等之故。芳族聚酯膜，例如，已知有適合作為電子零件的液晶狀芳族聚酯形式。

當製成這樣的膜形式，本案申請人已揭示有液晶狀芳族聚酯，其包括衍生自 2-羥基-6-萘酸的結構單元、衍生自苯二醇的結構單元、衍生自 2,6-萘二羧酸的結構單元及衍生自苯二羧酸的結構單元，自此液晶狀芳族聚酯可得到介電損耗小且耐熱性高的膜，請參考日本專利公開申請案第 2005-272819 號。

【發明內容】

發明總論

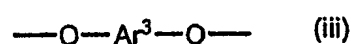
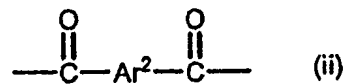
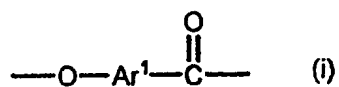
最近，為了要利用液晶狀芳族聚酯的前述性質而將它們施用於其他的各種用途，已研究液晶狀芳族聚酯之纖維化。當此液晶狀芳族聚酯經纖維化，它們可先熔化且然後拉伸。同時，因熔融液晶狀芳族聚酯具有低黏度，所以可

較佳地進行此纖維化處理，例如，可得到較薄的纖維。

但是，慣用的液晶狀芳族聚酯在長時間維持熔融態時，黏度通常顯著提高。迄今為止，不易將可得到小介電損耗和高耐熱性的液晶狀芳族聚酯予以纖維化。

由於這些情況，構成本發明。本發明的目的之一係提供即使於熔融態可確保抑制黏度增高，及能夠簡易地使液晶狀聚酯纖維化並同時維持如同液晶狀聚酯的良好性質之液晶狀聚酯。

本發明提出一種液晶狀聚酯，其具有式 (i) 所示結構單元、式 (ii) 所示結構單元和式 (iii) 所示結構單元：



其中 Ar^1 在每次出現時係選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基；而 Ar^2 和 Ar^3 在每次出現時係分別選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基、1,3-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基；

先決條件是 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中之各者的芳環上之一或多個氫原子可經鹵素原子、具 1 至 10 個碳原子的烷基或具 6 至 20 個碳原子的芳基取代；

其中所有基團 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的 40 莫耳%或更多為 2,6-萘二基；且

其中該聚酯的流動起始溫度是由 280 至 320°C。

本發明之液晶狀聚酯可用以簡便地製造其纖維且具有結構單元 (i)、(ii) 和 (iii) (其中，結構單元中的所有基團 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的 40 莫耳%或更多為 2,6-萘二基，且流動起始溫度是由約 280 至約 320°C。該液晶狀聚酯具有低介電損耗、高耐熱性和高熱安定性，其中即使其長時間處於熔融態，提高的黏度仍小。因此，此液晶狀聚酯可被良好地纖維化並同時維持液晶狀聚酯的極佳性質。

就熱安定性觀之，本發明之液晶狀聚酯的流動起始溫度由約 302 至約 318°C。

本發明亦提出使用本發明之液晶狀聚酯得到的纖維。較佳地，該纖維藉熔融紡絲法由該聚酯製得。本發明中得到的纖維具有低介電損耗和高耐熱性，此因其製自具有前述性質的液晶狀聚酯之故。

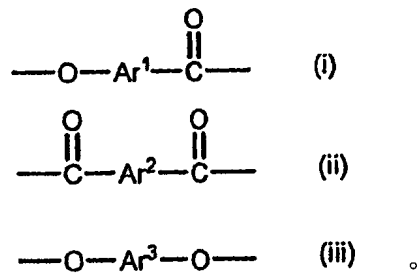
此外，本發明提出由前述纖維構成的不織布。本發明的不織布具有低介電損耗和高耐熱性，此為液晶狀聚酯的性質，並因此在作為印刷配線板的基材方面非常有用。

根據本發明，液晶狀聚酯甚至可抑制在熔融態的黏度提高，且可製成纖維並同時維持液晶狀聚酯的極佳性質。使用該液晶狀聚酯，本發明中亦可得到具有極佳性質的纖維或不織布。

較佳體系之詳細說明

首先，將描述本發明之液晶狀聚酯。較佳地，該液晶狀聚酯在熔化時展現光學各向異性，且可於 450°C 或更低

的溫度製成各向異性熔融物。該液晶狀聚酯具有下列式 (i) 所示結構單元、下列式 (ii) 所示結構單元和下列式 (iii) 所示結構單元：



式 (i) 中， Ar^1 在每次出現時可為例如二價芳基，選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基；而式 (ii) 和 (iii) 中的 Ar^2 和 Ar^3 在每次出現時係分別為例如二價芳基，選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基、1,3-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基。 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中之各者的芳環上之一或多個氫原子可經鹵素原子、具 1 至 10 個碳原子的烷基或具 6 至 20 個碳原子的芳基取代。液晶狀聚酯含括的基團 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中之各者的芳基為各種種類，且它們可相同或相異。

此體系中，本發明之液晶狀聚酯中，式 (i)、(ii) 和 (iii) 中之所有基團 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的 40 莫耳%或更多為 2,6-萘二基。此處，將 2,6-萘二基對所有基團 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 的比例稱為“2,6-萘二基的摻合比”。只要液晶狀聚酯中 2,6-萘二基於所有 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的比例滿足前述條件，基團 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中之一或二者可以不是 2,6-萘二基。

在液晶狀聚酯中，2,6-萘二基的摻合比以 50 莫耳%或更高為佳，65 莫耳%或更高更佳，70 莫耳%或更高又更佳。2,6-萘二基的摻合比越佳，所得液晶狀聚酯的介電消散因子越低。但是，欲得到熔化時的足夠加工性（熔融紡絲性質），2,6-萘二基的摻合比以 90 莫耳%或更低為佳。

該液晶狀聚酯具有 30 至 80 莫耳%式 (i) 表示的結構單元（下文中稱為“結構單元 (i)”）、10 至 35 莫耳%式 (ii) 表示的結構單元（下文中稱為“結構單元 (ii)”）和 10 莫耳%式 (iii) 表示的結構單元（下文中稱為“結構單元 (iii)”），單位量“莫耳%”係以 100 莫耳%式 (i)、(ii) 和 (iii) 表示的所有結構單元總量計。

滿足前述結構單元莫耳比（共聚比）的液晶狀聚酯具有高液晶性、具有優良性質且可於實用溫度熔化，並因此為用以製造液晶狀聚酯纖維之特別有利的材料。

由要求耐熱性的觀點，此液晶狀聚酯以完全芳族聚酯為佳，並據此，以所有的重覆單元僅由結構單元 (i)、結構單元 (ii) 和結構單元 (iii) 構成為佳，且不包括這些結構單元以外的重複單元。同樣地，由相同觀點，較佳地，以所有結構單元總量計，結構單元 (ii) 的莫耳比與結構單元 (iii) 的莫耳比相同。

下文描述結構單元之更佳的莫耳比。以 100 莫耳%所有的結構單元總量計，結構單元 (i) 的莫耳比以 40 至 70 莫耳%為佳，45 至 65 莫耳%更佳。結構單元 (ii) 和結構單元 (iii) 二者的莫耳比以 15 至 30 莫耳%為佳，17.5 至

27.5 莫耳 %更佳。

當結構單元的莫耳比在更佳範圍內時，該液晶狀聚酯可具有較高液晶性，並可得到優良性質（如，低介電損耗和高耐熱性），且熔點在實用範圍內，因此而更容易使其纖維化。

這些結構單元中的結構單元 (i) 衍生自芳族羧基羧酸。衍生結構單元 (i) 的芳族羧基羧酸包括 2-羧基-6-萘酸、對-羧基苯甲酸、4-(4-羧基苯基) 苯甲酸..等。這些單體中的苯環或萘環可經鹵素原子、具 1 至 10 個碳原子的烷基或具 6 至 20 個碳原子的芳基取代。2,6-萘二基衍生自其中的 2-羧基-6-萘酸。

結構單元 (ii) 衍生自芳族二羧酸。衍生結構單元 (ii) 的芳族二羧酸的例子包括 2,6-萘二羧酸、對酞酸、異酞酸、聯苯基-4,4'-二羧酸..等。這些單體中的苯環或萘環可經鹵素原子、具 1 至 10 個碳原子的烷基或具 6 至 20 個碳原子的芳基取代。2,6-萘二基衍生自其中的 2,6-萘二羧酸。

結構單元 (iii) 衍生自芳族二醇。衍生結構單元 (iii) 的芳族二醇包括 2,6-萘二醇、氫醌、間苯二酚、4,4'-二羧基聯苯..等。這些單體中的苯環或萘環可經鹵素原子、具 1 至 10 個碳原子的烷基或具 6 至 20 個碳原子的芳基取代。2,6-萘二基衍生自其中的 2,6-萘二醇。

存在於結構單元 (i)、(ii) 和 (iii) 中的 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的芳環可經鹵素原子、具 1 至 10 個碳原子的烷

基或具 6 至 20 個碳原子的芳基取代。藉由使用具有此取代基之苯環或萘環的單體作為導引至結構單元中的單體，而將這些取代基引至結構單元中。

作為取代基之鹵素原子的例子包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。具 1 至 10 個碳原子的烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、癸基..等，其可為直鏈、支鏈或脂環狀基團。具 6 至 20 個碳原子的芳基包括，例如，苯基、萘基..等。

製造液晶狀聚酯的已知方法可用以製造具有結構單元 (i)、(ii) 和 (iii) 的液晶狀聚酯。例如，將對應結構單元 (i)、(ii) 和 (iii) 的單體以前述較佳莫耳比混合且聚合所得混合物之方法而製備液晶狀聚酯。此情況中，可以適當地調整對應於具有 2,6-萘二基的單體對對應於結構單元 (i)、(ii) 和 (iii) 的單體之比，以得到前述 2,6-萘二基在液晶狀聚酯中的較佳摻合比。

製造液晶狀聚酯的較佳方法的例子包括衍生結構單元 (i)、(ii) 和 (iii) 的單體轉化為酯形成 (ester-forming) 衍生物並且聚合該衍生物之方法。此方法中，更簡單地促進聚合反應以提供本發明之液晶狀聚酯。此處之酯形成衍生物是指包括能夠促進形成酯之反應的基團之化合物。例如，具有羧基的單體之酯形成衍生物係指其中的羧基轉化成酸醯氯或酸酐之單體。具有羥基的單體之酯形成衍生物係其中的羥基藉使用低碳羧酸而酯化之單體。

使用此酯形成衍生物製造液晶狀聚酯的例子包括使用

酯形成衍生物而藉由單體中的羥基與低碳羧酸反應以轉化成酯之方法。更特定言之，此液晶狀聚酯可藉由使用酯形成衍生物的方法製造，其中芳族羥基羧酸和芳族二醇（分別係對應於結構單元（i）或結構單元（iii）的單體）中的羥基轉化（醃化）成醃基。醃化反應可藉由使單體中的羥基與乙酸酐反應而進行。

藉移除乙酸，藉此得到的酯形成衍生物可以與芳族二羧酸（衍生結構單元（ii）的單體）進行聚縮反應，並可簡單地製造液晶狀聚酯。

使用前述酯形成衍生物製造液晶狀聚酯的方法的例子包括日本專利申請公開案第 2002-146003 號中描述的方法。下文將明確描述此方法。

首先，分別製備可作為衍生出結構單元（i）、（ii）和（iii）的單體之芳族羥基羧酸、芳族二羧酸和芳族二醇。為了要得到前述的 2,6-萘二基摻合比，前述單體中，包括衍生具有 2,6-萘二基之結構單元的單體以得到前述 2,6-萘二基摻合比。

然後，芳族羥基羧酸和芳族二醇中的羥基經醃化以使酯形成衍生物轉化。然後，衍生自芳族羥基羧酸和芳族二醇的酯形成衍生物與芳族二羧酸熔融聚合以提供分子量比所欲者為小的液晶狀聚酯（預聚物）。在液晶狀聚酯之製造中，較佳地，預聚物的流動起始溫度為 200°C 或更高且低於 280°C。藉固相聚合反應（如下文所述者）提高預聚物的分子量，直到流動起始溫度約 280 至約 320°C，以約

302 至約 318°C 為佳。

欲得到具有較佳流動起始溫度的液晶狀聚酯，使用所得的預聚物進行固相聚合反應。此固相聚合反應可藉由將預聚物粉碎成粉末及加熱預聚物粉末的步驟進行。以此方式進行液晶狀聚酯之預聚物的聚合反應，可以得到具有所欲分子量的液晶狀聚酯。藉由使用此固相聚合反應，預聚物之聚合反應順利進行，易於提供具高分子量的液晶狀聚酯。換言之，藉由使用固相聚合反應，易控制流動起始黏度以得到下文所述之所欲者。

欲在固相聚合反應中得到預聚物粉末，藉熔融聚合反應得到的預聚物可經冷卻和固化，然後，固化的預聚物可經各種已知粉碎法粉碎。固相聚合反應中得到的預聚物粉末之平均粒子尺寸以 0.05 至 3 毫米為佳，0.05 至 1 毫米更佳。當預聚物粉末的粒子尺寸在此範圍內時，聚合度提高。特別地，當粒子尺寸在 0.05 至 1 毫米範圍內時，其進一步使得分子量提高，此因粒子之間未發生燒結情況之故。

固態聚合反應以在下列條件下進行為佳。亦即，在第一步驟中，溫度自室溫提高至比預聚物的流動起始溫度低 20°C 的溫度。較佳地，設定溫度提高的速率以在一小時內完成此升溫，以縮短反應時間。

升溫的第二步驟中，溫度自第一升溫步驟終了了的溫度提高至溫度為 260°C 或更高。此時，升溫速率以 0.3°C / 分鐘或更低為佳，0.05 至 0.15°C / 分鐘更佳。升溫速率為

0.3°C / 分鐘或更低時，粒子之間不易燒結，因此容易得到聚合度較高的液晶狀聚酯。

完成第二升溫步驟之後，預聚物於 260°C 或更高溫度加熱較佳，於 260 至 320°C 的溫度範圍內加熱更佳，加熱 30 分鐘或更久，以進一步提高液晶狀聚酯的聚合度。特別地，欲藉得到具有前述較佳流動起始溫度的液晶狀聚酯而改良熱安定性，如下文所述，較佳地，於 270 至 310°C 進行加熱處理達 30 分鐘至 30 小時，更佳地，於 270 至 305°C 進行加熱處理達 30 分鐘至 20 小時。可以取決於用以製造液晶狀聚酯的單體種類..等，適當地設定加熱條件。

可藉進行下面所述的初步實驗步驟而事先定出固相聚合條件。即，實驗可以，例如，藉由使用 100 克預聚物，數度改變第二升溫步驟最終達到的溫度，而進行。此情況中，達到實現溫度之後的反應時間可設定於約 5 小時。

可以在數個初步實驗中測定所得的液晶狀聚酯之流動起始溫度，及確認流動起始溫度是否在所欲範圍內（例如，280 至 320°C）。使用實驗中得到所欲流動起始溫度之最終到達的溫度。當所得流動起始溫度低於此範圍，提高最終到達溫度地再度進行初步實驗。另一方面，當流動起始溫度高於該範圍，則降低最終到達溫度地再度進行初步實驗。藉由以此方式進行初步實驗，可設定用以得到流動起始溫度為 280 至 320°C 的液晶狀聚酯之較佳固相聚合條件。

此體系的液晶狀聚酯，具前述結構且係以前述方法得

到，具有流動起始溫度為 280 至 320℃，以 302 至 318℃ 為佳。流動起始溫度是指使用配備內徑 1 毫米且長 10 毫米的模具的毛細管流變計，在 9.8MPa (100 公斤 / 平方公分) 荷重下，於 4℃ / 公分的升溫速率下，將液晶狀聚酯自噴嘴擠出時，熔融黏度為 4800Pa.s (48000 泊) 時的溫度。流動起始溫度可藉由使用，例如，流動特性評估裝置，Shimadzu Corp. 製造的“Flow Tester CFT-500D”，測定。

此流動起始溫度係液晶狀聚酯的分子量的指標 (請參考“liquid Crystallinity Polymer Synthesis, Formulation and Application” pp 95-105, Naoyuki Koide 編輯, CMC, 1987 年 6 月 5 日)。

用以測定流動起始溫度的液晶狀聚酯可為粉末或粒狀。粒化處理可藉任何已知方法進行。例如，下列方法可用於粒化處理。即，使用單軸或多軸擠壓機 (以雙軸擠壓機為佳)、班伯里混合機或輥攪拌機，液晶狀聚酯可被熔化以製成粒。基於聚酯的流動起始溫度 (T_p (°C))，熔化和粒化步驟可以在比聚酯的流動起始溫度低 10°C (含) (即， T_p-10 (°C)) 至高 100°C (含) (T_p+100 (°C)) 的溫度範圍內進行。可以使用預先以其他方法測量或已揭示於文獻的溫度作為本文中之流動起始溫度。

欲充分地防止液晶狀聚酯的熱分解作用，較佳地，粒化處理時，液晶狀聚酯在 T_p-10 (°C) 至 T_p+70 (°C) 的溫度範圍內熔化，更佳的溫度範圍由 T_p-10 (°C) 至 T_p+50 (°C)。

欲得到較佳流動起始溫度，較佳地，此體系的液晶狀聚酯具有結構單元 (i)、(ii) 和 (iii) 且具有較佳的 2,6-萘二基摻合比，且此聚酯係藉前述固相聚合反應製造。藉固相聚合反應適當地控制液晶狀聚酯的分子量，並因此，可簡便地得到較佳的流動起始溫度。

下文描述具前述結構和起始溫度之體系的較佳液晶狀聚酯：

此體系的液晶狀聚酯較佳為具有下列的聚酯：40 至 75 莫耳%衍生自 2-羥基-6-萘酸的結構單元 (i-a) 作為結構單元 (i)，12.5 至 30 莫耳%衍生自 2,6-萘二羧酸的結構單元 (ii-a) 和衍生自對酞酸的結構單元 (ii-b) 作為結構單元 (ii)，和 12.5 至 30 莫耳%衍生自氫醌的結構單元 (iii-a) 作為結構單元 (iii)，且結構單元 (ii) 中的 (ii-a) / { (ii-a) + (ii-b) } 莫耳比為 0.5 或更高。每個結構單元的莫耳比 (莫耳%) 係以 100 莫耳%結構單元總量為基礎。

更佳的液晶狀聚酯係包括 40 至 60 莫耳%結構單元 (i-a)、14.5 至 29.5 莫耳%結構單元 (ii-a) 和 15 至 30 莫耳%結構單元 (ii-a) 和 (ii-b)、及 15 至 30 莫耳%結構單元 (iii-a)，且 (ii-a) / { (ii-a) + (ii-b) } 莫耳比為 0.6 或更高的聚酯。

更佳的液晶狀聚酯係包括 50 至 60 莫耳%結構單元 (i-a)、15 至 24.5 莫耳%結構單元 (ii-a) 和 20 至 25 莫耳%結構單元 (ii-a) 和 (ii-b)、及 20 至 25 莫耳%結構單

元 (iii-a) ， 且 (ii-a) / { (ii-a) + (ii-b) } 莫耳比為 0.6 或更高的聚酯。

然後，下文將描述使用此體系之液晶狀聚酯製造的纖維，及使用此纖維製造的布（如，不織布）。

此體系的纖維由前述液晶狀聚酯所構成。此纖維可藉液晶狀聚酯以已知方法（例如，藉液晶狀聚酯之熔融紡絲）纖維化而得。

當液晶狀聚酯藉熔融紡絲製成纖維時，液晶狀聚酯可藉加熱而熔解，擠壓通過選定噴嘴，並於拉伸時冷卻以使液晶狀聚酯固化而得到液晶狀聚酯薄纖維。

當藉熔融紡絲拉伸的此液晶狀聚酯以此狀態被捲繞時，可得到液晶狀聚酯纖維；另一方面，當液晶狀聚酯藉由在完全固化之前移動噴嘴而澱積在選定基板上時，可得到液晶狀聚酯纖維製造的布（不織布）。

當由前述液晶狀聚酯製造液晶狀聚酯纖維時，其具有低介電損耗和高耐熱性。此外，由於前述液晶狀聚酯的熱安定性高（即，即使長時間維持於熔融態，仍具有低黏度），其易藉熔融紡絲製成纖維。此外，由於前述液晶狀聚酯可維持低黏度，所以亦可簡便地形成薄纖維。

因此，此體系的液晶狀聚酯纖維和布（不織布）易藉纖維化處理得到，且此纖維的纖維直徑小。此外，此纖維和布保有液晶狀聚酯的極佳性質，即，具有低介電損耗和耐熱性，並因此可用於各式各樣用途，包括電子零件。

已藉此描述本發明，將明瞭本發明可以許多方式變化

。此變體可被視為在本發明之精神和範圍內，且意欲使嫻於此技術者顯見之所有的修飾屬以下申請專利範圍內。

【實施方式】

實例

藉下列實例更詳細地描述本發明，但這些實例不構成本發明範圍之限制。

[熔融起始溫度之測定]

以下實例和比較例之各者中，預聚物和液晶狀聚酯的熔融起始流動溫度之測定如下。即，首先，使用 Shimadzu Corporation 製造的流動測試機（CFT-500D），在配備內徑 1 毫米且長 10 毫米的模具之毛細管流變計中引入 2 克液晶狀聚酯樣品。然後，在 9.8MPa（100 公斤 / 平方公分）荷重下，於 4°C / 公分的升溫速率下，使液晶狀聚酯擠壓通過噴嘴，測定熔融黏度達到 4800Pa.s（48000 泊）時的溫度，此溫度為流動起始溫度（°C）。

[液晶狀聚酯之製造]

製造例 1

在配備攪拌器、扭矩計、氮氣輸入管、溫度計和迴餾冷凝管的反應器中添加 1034.99 克（5.5 莫耳）的 2-羥基-6-萘酸、272.52 克（2.475 莫耳，過量 0.225 莫耳）的氫醌、378.33 克（1.75 莫耳）的 2,6-萘二羧酸、83.07 克（

0.5 莫耳) 的對酞酸、1226.87 克 (12.0 莫耳) 的醋酸酐和 0.17 克的 1-甲基咪唑 (作為觸媒)，此混合物於室溫攪拌 15 分鐘。此混合物於攪拌時提高溫度，當反應器內部溫度達 137°C 時，停止升溫，混合物於此溫度再攪拌 1 小時。

然後，反應器內容物的溫度以 4 小時 50 分鐘提高至 310°C，同時蒸除副產物醋酸和未反應的醋酸酐。此反應混合物維持於相同溫度 3 小時以提供液晶狀聚酯 (預聚物)。此預聚物冷卻至室溫，藉粉碎機粉碎以得到粒子尺寸為 0.1 至 1 毫米的預聚物粉末。測定所得預聚物的流動起始溫度，發現為 270°C。

然後，所得預聚物粉末的溫度以 1 小時自室溫提高至 250°C，之後以 5 小時自相同溫度提高至 280°C，溫度維持於相同溫度 5 小時以引發固相聚合反應。固相聚合反應之後，冷卻粉末以提供粉末狀態的液晶狀聚酯。

當以製造液晶狀聚酯的起始單體中之衍生出具有 2,6-萘二基的結構單元之單體 (2-羥基-6-萘酸和 2,6-萘二羧酸) 的比例為基礎，計算所得液晶狀聚酯的 2,6-萘二基摻合比時，其為 72.5 莫耳%。以下實例和比較例中，以與前述相同方式定出 2,6-萘二基的摻合比。此外，測定液晶狀聚酯的流動起始溫度，且其為 302°C。

製造例 2

首先，以與製造例 1 相同的方式製造預聚物粉末。然後，所得預聚物粉末的溫度以 1 小時自室溫提高至 250°C

，之後以 7 小時 10 分鐘自相同溫度提高至 293℃，溫度維持於相同溫度 5 小時以引發固相聚合反應。固相聚合反應之後，冷卻粉末以提供粉末狀態的液晶狀聚酯。所得液晶狀聚酯的 2,6-萘二基摻合比是 72.5 莫耳%，流動起始溫度為 318℃。

製造例 3

首先，以與製造例 1 相同的方式製造預聚物粉末。然後，所得預聚物粉末的溫度以 1 小時自室溫提高至 250℃，之後以 8 小時自相同溫度提高至 298℃，溫度維持於相同溫度 5 小時以引發固相聚合反應。固相聚合反應之後，冷卻粉末以提供粉末狀態的液晶狀聚酯。所得液晶狀聚酯的 2,6-萘二基摻合比是 72.5 莫耳%，流動起始溫度為 322℃。

製造例 4

在配備氮氣輸入管、溫度計和迴餾冷凝管的反應器中添加 1129.08 克（6.00 莫耳）的 2-羥基-6-萘酸、409.66 克（2.00 莫耳，過量 0.200 莫耳）的 4,4'-二羥基聯苯、332.26 克（0.200 莫耳）的對酞酸、1221 克（11.9 莫耳）的醋酸酐和 0.17 克的 1-甲基咪唑（作為觸媒），此混合物於室溫攪拌 15 分鐘。此混合物於攪拌時提高溫度，當反應器內部溫度達 137℃時，停止升溫，混合物於此溫度再攪拌 1 小時。

然後，反應器內容物的溫度以 3 小時 30 分鐘提高至 310℃，同時蒸除副產物醋酸和未反應的醋酸酐。此反應混合物維持於相同溫度 2 小時以提供液晶狀聚酯（預聚物）。此預聚物冷卻至室溫，藉粉碎機粉碎以得到粒子尺寸為 0.1 至 1 毫米的預聚物粉末。測定所得預聚物的流動起始溫度，發現為 298℃。

然後，所得預聚物粉末的溫度以 1 小時自室溫提高至 250℃，之後以 10 小時自相同溫度提高至 310℃，溫度維持於相同溫度 5 小時以引發固相聚合反應。固相聚合反應之後，冷卻粉末以提供粉末狀態的液晶狀聚酯。

所得液晶狀聚酯的 2,6-萘二基摻合比為 60 莫耳%，流動起始溫度為 354℃。

製造例 5

在配備攪拌器、扭矩計、氮氣輸入管、溫度計和迴餾冷凝管的反應器中添加 794.19 克（5.75 莫耳）的對-羥基苯甲酸、257.38 克（2.337 莫耳，過量 0.212 莫耳）的氫醌、334.01 克（1.545 莫耳）的 2,6-萘二羧酸、96.36 克（0.58 莫耳）的對酞酸、1223.93 克（12.0 莫耳）的醋酸酐和 0.15 克的 1-甲基咪唑（作為觸媒），此混合物於室溫攪拌 15 分鐘。此混合物於攪拌時提高溫度，當反應器內部溫度達 137℃ 時，停止升溫，混合物於此溫度再攪拌 1 小時。

然後，反應器內容物的溫度以 4 小時 50 分鐘提高至

310°C，同時蒸除副產物醋酸和未反應的醋酸酐。此反應混合物維持於相同溫度 1 小時以提供液晶狀聚酯（預聚物）。此預聚物冷卻至室溫，藉粉碎機粉碎以得到粒子尺寸為 0.1 至 1 毫米的預聚物。測定所得預聚物的流動起始溫度，發現為 268°C。

然後，所得預聚物粉末的溫度以 1 小時自室溫提高至 250°C，之後以 5 小時自相同溫度提高至 295°C，溫度維持於相同溫度 3 小時以引發固相聚合反應。固相聚合反應之後，冷卻粉末以提供粉末狀態的液晶狀聚酯。

所得液晶狀聚酯的 2,6-萘二基摻合比為 15.45 莫耳%，流動起始溫度為 314°C。

製造例 6

在配備攪拌器、扭矩計、氮氣輸入管、溫度計和迴餾冷凝管的反應器中，混合 911 克（6.6 莫耳）的對-羥基苯甲酸、409 克（2.2 莫耳）的 4,4'-二羥基聯苯、91 克（0.55 莫耳）的異酞酸、274 克（1.65 莫耳）的對酞酸和 1235 克（12.1 莫耳）的醋酸酐，並於其中添加 0.17 克的 1-甲基咪唑。反應器內部完全充滿氮氣之後，在氮氣流下，其溫度以 15 分鐘提高至 150°C，溫度維持於相同溫度時，混合物迴餾 1 小時。

然後添加 1.7 克的 1-甲基咪唑，溫度以 2 小時 50 分鐘提高至 310°C，同時蒸除副產物醋酸和未反應的醋酸酐，其維持於相同溫度 1 小時以提供液晶狀聚酯（預聚物）

。此預聚物冷卻至室溫，藉粉碎機粉碎以得到粒子尺寸為 0.1 至 1 毫米的預聚物粉末。測定所得預聚物的流動起始溫度，發現為 257℃。

然後，所得預聚物粉末的溫度以 1 小時自室溫提高至 250℃，之後以 5 小時自相同溫度提高至 285℃，溫度維持於相同溫度 3 小時以引發固相聚合反應。固相聚合反應之後，冷卻粉末以提供粉末狀態的液晶狀聚酯。

所得液晶狀聚酯的 2,6-萘二基摻合比為 0 莫耳%，流動起始溫度為 330℃。

製造纖維的材料之性質之評估：

使用前面得到的各種液晶狀聚酯，製得用以製造實例 1 和 2 及比較例 1 至 5 的纖維之每一材料。實例 1 和 2 中，製造例 1 和 2 中得到的液晶狀聚酯作為製造纖維的材料；比較例 1 至 4，製造例 3 至 6 中得到的液晶狀聚酯作為製造纖維的材料；而在比較例 6 中，使用於製造例 1 液晶狀聚酯的製造期間內產生的預聚物（下文中稱為“預聚物 1”）作為製造纖維的材料。

藉由使用雙螺桿擠壓機（Ikegai Tekko Kabushiki Kaisha 製造的“PCM-30”），這些製造纖維的材料在比由製造纖維的材料所構成的液晶狀聚酯的流動起始溫度高約 10℃ 的溫度粒化，以提供顆粒。

然後，所得顆粒於 120℃ 乾燥 3 小時之後，使用射出模塑機（Nisshin Jushi Kogyo Kabushiki Kaisha 製造的型

號 PS 40 E 5 ASE) ，於汽缸溫度比液晶狀聚酯的流動起始溫度高約 20°C 且模具溫度為 130°C 的條件下，將它們模塑成長 64 毫米、寬 64 毫米且厚 1 毫米的試樣。這些試樣用作為測定介電消散因子和熔融黏度的樣品。

介電消散因子之測定：

使用自用以製造實例 1 和 2 及比較例 1 至 5 之纖維的材料得到之顆粒，藉阻抗分析儀 (HewlettPackard 公司製造) 測定於 1GHz (測量溫度：23°C) 的介電消散因子。所得結果示於表 1。

熔融黏度之測定：

使用自用以製造實例 1 和 2 及比較例 1 至 5 之纖維的材料得到之顆粒，使用控制應力流變計 CVO (Bohlin Instruments Inc. 製造)，在下列條件下測定熔融黏度隨時間改變的情況。於顆粒開始熔化之後的 1 分鐘、10 分鐘、30 分鐘和 60 分鐘測定熔融黏度，並評估熔融黏度隨時間改變的情況。所得結果示於表 1。

< 評估條件 >

溫度：360°C

氣氛：200 毫升氮 / 分鐘

測定時間：1 小時

幾何形狀：錐形板 5.4° / 25φ

測定頻率：1Hz

預切變：OFF

目標應變：0.01

模式：Auto

纖維拉伸性質之評估：

在缸筒直徑 1 毫米 ϕ 的 Capilographe Type 1B (Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.製造) 中引入約 10 克之自用以製造實例 1 和 2 和比較例 1 至 5 之纖維的材料得到之顆粒樣品，且以活塞擠壓速率為 5.0 毫米 / 分鐘拉伸樣品，以變速捲繞機自動提高捲起速率以使樣品紡絲。根據下列評估標準，在樣品拉伸成纖維時，評估纖維拉伸性質。得到的結果示於表 1。

< 評估標準 >

○：樣品可以在不低於流動起始溫度且不高於 400℃ 的溫度範圍內拉伸，且在此測量範圍內，樣品可以纖維狀態捲繞。

△：樣品可以在不低於流動起始溫度且不高於 400℃ 的溫度範圍內拉伸，且在此測量範圍內，樣品可以纖維狀態捲繞，但纖維斷裂 20 次或更多。

x：樣品無法在不低於流動起始溫度且不高於 400℃ 的溫度範圍內拉伸，且在此測量範圍內，樣品無法以纖維狀態捲繞。

表 1

製造纖維的材料	實例 1	實例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
液晶狀聚酯	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	預聚物 1
2,6-萘二基的摻合比	72.5	72.5	72.5	60	15.4	0	72.5
流動起始溫度 (°C)	302	318	322	354	314	330	270
介電消散因子	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.001
熔融黏度	1 分鐘	106	280	11600	283	120	無法測定
	10 分鐘	25	136	591	20300	1860	無法測定
	30 分鐘	1420	1580	7840	31100	17100	無法測定
	60 分鐘	9100	7750	24500	44000	40600	無法測定
纖維拉伸性質	○	○	○	△	○	○	×

表 1 出示製造實例 1 和 2 的纖維之材料（得自製造例 1 和 2 的液晶狀聚酯，其中 2,6-萘二基摻合比和流動起始溫度均在本發明之範圍內）的介電消散因子低。亦證實熔融黏度低於 10000，即使材料開始熔解之後 60 分鐘時亦然，且其纖維化情況令人滿意。此外，發現纖維拉伸性質良好。

反之，發現比較例 1 至 4 的液晶狀聚酯（得自製造例 3 至 6 的液晶狀聚酯，其中 2,6-萘二基摻合比或流動起始溫度均在本發明之範圍外）在材料開始熔解之後 60 分鐘的熔融黏度遠高於 10000，且此狀態的纖維化處理困難。比較例 2 中之液晶狀聚酯的纖維拉伸性質劣於其它實例的聚酯之纖維拉伸性質。至於使用預聚物 1 作為製造纖維的材料之比較例 6，因為熱安定性低且熔融黏度不安定，所以無法測定其熔融黏度，且此纖維在紡絲時常斷裂且無法得到纖維。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98126736

※申請日：98年08月10日

※IPC分類：C08G 63/189 (2006.01)
D01F 6/62 (2006.01)

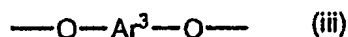
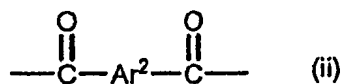
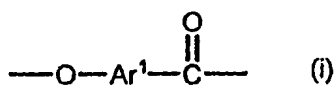
一、發明名稱：(中文/英文)

用於製造纖維的聚酯以及使用彼而製得的纖維和不織布

Polyester for producing fiber, and fiber and non-woven fabric using the same

二、中文發明摘要：

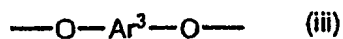
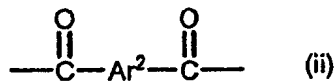
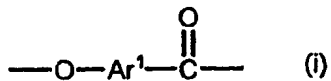
本發明提出一種液晶狀聚酯，其具有式(i)所示結構單元、式(ii)所示結構單元和式(iii)所示結構單元：



其中 Ar^1 在每次出現時係分別選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基；而 Ar^2 和 Ar^3 在每次出現時係分別選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基、1,3-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基；其中所有基團 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的 40 莫耳%或更多為 2,6-萘二基；且其中該聚酯的流動起始溫度是由約 280 至約 320°C。

三、英文發明摘要：

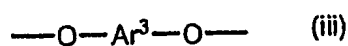
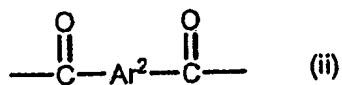
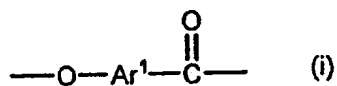
The present invention provides a liquid-crystalline polyester having a structural unit represented by the formula (i), a structural unit represented by the formula (ii) and a structural unit represented by the formula (iii):



wherein Ar^1 is, at each occurrence, a member selected from the group consisting of a 2,6-naphthalenediyl group, a 1,4-phenylene group and a 4,4'-biphenylene group; and Ar^2 and Ar^3 are, at each occurrence, a member selected from the group consisting of a 2,6-naphthalenediyl group, a 1,4-phenylene group, a 1,3-phenylene group and a 4,4'-biphenylene group; wherein 40% by mole or more of all the groups Ar^1 , Ar^2 and Ar^3 are 2,6-naphthalenediyl groups; and wherein the polyester has a flow initiation temperature of from about 280 to about 320°C.

七、申請專利範圍：

1. 一種液晶狀聚酯，其具有下列式 (i) 所示結構單元、下列式 (ii) 所示結構單元和下列式 (iii) 所示結構單元：



其中 Ar^1 在每次出現時係分別選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基；而 Ar^2 和 Ar^3 在每次出現時係分別選自 2,6-萘二基、1,4-伸苯基、1,3-伸苯基和 4,4'-伸聯苯基，先決條件是 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中之各者的芳環上之一或多個氫原子可經鹵素原子、具 1 至 10 個碳原子的烷基或具 6 至 20 個碳原子的芳基取代；其中所有基團 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的 40 莫耳%或更多為 2,6-萘二基；且其中該聚酯的流動起始溫度是由約 280 至約 320°C。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯，其中該聚酯的流動起始溫度是由約 302 至約 318°C。

3. 一種纖維，其包含如申請專利範圍第 1 項之聚酯。

4. 一種不織布，其包含如申請專利範圍第 3 項之纖維。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無