

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C08G 63/60

(45) 공고일자 1986년03월22일
(11) 공고번호 특 1986-0000269

(21) 출원번호	특 1980-0003629	(65) 공개번호	특 1983-0003531
(22) 출원일자	1980년09월16일	(43) 공개일자	1983년06월21일

(30) 우선권주장 76797 1979년09월17일 미국(US)

(71) 출원인 이. 아이. 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니 에이. 엔. 리에디
미합중국 델라웨어주 19898 월밍تون 마켓트 스트리트 10

(72) 발명자 로버트 샤무엘 아르вин
미합중국 델라웨어주 19808 월밍تون 암블레사이드 드라이브 714

(74) 대리인 이병호

심사관 : 라기상 (책자공보 제1145호)

(54) 코폴리에스테르의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

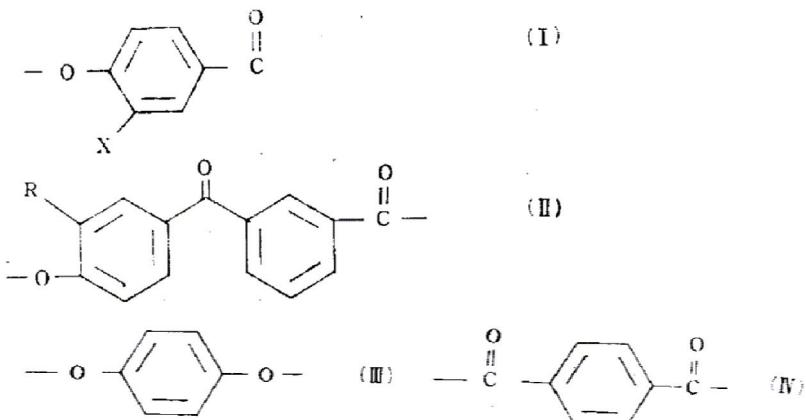
코폴리에스테르의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 섬유형성 용융방사 가능한 방향족 폴리에스테르 및 이의 고강력, 고탄성을 필라멘트에 관한 것이다. 용융방사 가능한 배향필라멘트로부터 광학적으로 이방성(anisotropic)인 용융물을 형성하는 방향족 폴리에스테르류가 쉬프겐(schaeffgen)등의 미합중국 특허 제4,118,372호에 기술되어 있다. 상기의 특허에 기술된 대부분의 폴리에스테르는 주로 파라-배향의 2가 폐놀과 파라-배향의 디카복실산에서 유도된다. 상기의 폴리에스테르로부터 용융 방사된 필라멘트는 고강력과 고탄성을 지니도록 열처리할 수 있다. 상기에서 언급한 쉬프겐등의 특허에 기술된 기타의 폴리에스테르는 p-하이드록시 벤조산, 2가 폐놀 및 디카복실산에서 유도한 공중합체이다.

최근의 미합중국 특허 제4,067,852호, 제4,083,829호 및 제4,130,545호에는 주로 p-옥시벤조일성분, 2,6-디카복시나프탈렌성분 및 기타의 각종 성분으로 구성되어 있는 폴리에스테르가 기재되어 있다. 미합중국 특허 제4,130,545호는 주로 p-옥시벤조일 성분, 2,6-디카복시나프탈렌성분 및 테레프탈로일 성분으로 구성되어 있는 방향족 폴리에스테르를 청구범위로한 미합중국 특허원 제832,147호에 관한 것이다. 본 발명은 2,6-디옥시 나프탈렌 성분을 사용하지 않는다. 본 출원인은 신규의 폴리에스테르가 열처리되어 고강력과 고탄성을 나타내는 필라멘트로 용융방사할 수 있음을 알았다.

본 발명은 용융물 중에서 광학적으로 이방성을 나타내고 다음 일반식(I)의 단위 약 56 내지 70몰%, 단위(II) 약 10 내지 20몰%, 단위(III) 약 7 내지 12몰% 및 (IV)의 물기준으로 동량의 단위(VI)로 구성되어 있는 섬유형성 코폴리에스테르에 관한 것이다.



상기의 일반식에서,

X와 R은 독립적으로 수소, 메틸-또는 클로로이다. 또한, 이와 같은 폴리에스테르의 용융방사 및 열강화 필라멘트는 본 발명에 포함된다.

본 발명의 코폴리에스테르는 상기에서 언급한 바와 같은 단위로 주로 구성되어 있다. 단위(I)(p-옥시벤조일)은 p-하이드록시 벤조산에서 유도하거나 또는 이의 3-메틸 또는 3-클로로 유도체에서 유도한다. 단위(IV)(테레프탈로일)은 테레프탈산에서 유도한다. 단위(III)(1,4-디옥시페닐렌)은 하이드로퀴논에서 유도한다. 단위(II)(4-옥시-3'-카복시벤조페논)은 4-히드록시-3'-카복시벤조페논 또는 이의 3-메틸 또는 3-클로로 유도체에서 유도한다. 이러한 화합물 대신에 코폴리에스테르를 제조하기 위한 반응물로서 기능적으로 동일한 이의 화합물을 유용하게 사용할 수 있다. p-하이드록시벤조산 반응물은 에스테르형태로, 바람직하게는 이의 하이드록시 그룹의 형태로 사용해야만 한다.

일반적으로 반응물은 코폴리에스테르 생성물에서 소망하는 단위의 몰비율에 상응하는 비율로 혼합한다. 단위(I)에 필요한 p-하이드록시벤조산 반응물 또는 이의 메틸-또는 클로로-유도체는 이와 같은 단위의 약 56 내지 70몰%, 바람직하게는 약 60몰%를 제공하기에 충분한 양으로 반응해야만 한다. 이 범위의 최대 또는 최소를 초과할 시는 중합체가 불균일하게 되는 경향이 있다. 단위(II)를 제공하기 위해 사용하는 반응물은 이와 같은 단위의 약 10 내지 20몰%를 제공하는데에 충분한 양으로 반응해야만 한다. 하이드로퀴논 반응물은 단위(III)의 7 내지 약 12몰%를 제공하는 양으로 사용해야만 한다. 테레프탈산 반응물의 양은 단위(III)의 양과 동일한 양의 단위(IV)의 양을 제공하기 위해 사용해야만 한다.

상기에서 언급한 미합중국 특허 제4,118,372호에 기술된 통상적인 중합기술을 사용할 수 있으며, 특히 다음에 기술하는 실시예에서 적용할 수 있다. 일반적으로, 단량체의 혼합물(바람직하게는 5% 과량의 디아세테이트 형태로 디페놀과의 단량체 혼합물)을 우드(wood)의 금속욕종에 들어있는 250ml 짜리 3구 플라스크속에서 질소하에 거의 250°C에서 330 내지 380°C로 교반하면서 가열한다. 섬유형성 분자량에 도달하지만 요동점도가 지나칠 정도로 되기 전에 0.5 내지 1시간동안 계속 중합시킨다. 통상적으로 진공을 사용하여 최종 점도를 수득한다. 본 발명의 코폴리에스테르는 미합중국 특허 제4,118,372호에 기술된 열광학시험(TOT)으로 정한 바와 같은 광학이방성을 나타낸다.

필라멘트 제조

(코) 폴리에스테르는 통상의 용융방사기술에 의해 필라멘트로 방사할 수 있다. 필라멘트는 공기 또는 질소의 급냉대기압으로 용융방사하여 제조하며, 실시예에 명시된 권취속도로 접속한다. 실시예에 사용된 방사구금의 형태는 직경이 0.23mm이고 길이가 0.46mm인 환상의 실린더형 모세관을 1개 갖는다. "용융온도"란 용융물이 유지되는 지점에서의 온도(괄호안의 값은 방사구금의 온도임)를 말한다.

본 명세서에서 사용하는 "미연신 섬유"란 압출 및 정상적으로 권취한 후 연신 또는 열처리하지 않은 섬유를 말한다.

열처리 및 유용성

집속후, 미연신 필라멘트(또는 사)의 시료를 오븐속에서 열처리하면서 이완시킨다. 가열은 질소대기압 상태하에서 행한다. 전형적으로, 온도는 2시간 이내에 200°C까지 상승시킨 다음, 다시 7시간 이내에 304°C까지 상승시키고 최종적으로 7시간동안 304°C에서 유지한다. 이와같은 연속가열은 실온(RT) 내지 200°C/hr+200 내지 304°C/7hr 약호로 행한다.

본 발명의 열처리된 섬유는 플라스틱 및 고무보강재등의 각종 산업용도에 매우 유용하다.

고유점도(η_{inh})는 $\eta_{inh} = \ln(\eta_{rel})/C$ 로부터 계산한다. 여기에서 η_{rel} 는 상대점도이고, C는 0.5(즉, 100ml 용매중의 중합체 0.5g)의 중합체 농도이다. 상대점도는 25°C의 모세관 점도계중에서 중합체 용액과 용매의 유출시간비이다. 사용하는 용매는 트리플루오로아세트산 7.5%/메틸렌클로라이드 17.5%/디클로로테트라플루오로아세톤 하이드레이트 12.5%/퍼클로로에틸렌 12.5%/4-클로로페놀 50%(모두 용량%)의 혼합물이다.

본 발명의 코폴리에스테르는 미합중국 특허 제4,118,372호에 기술된 열광학시험(TOT)을 사용하여 정한 바와 같이 용융물속에서 이방성이다. 중합체는 중합체가 먼저 점착되기 시작한 지점에서 열기울기의 뜨거운 바아의 온도를 의미하는 "점착온도"에 의하여 특성이 있다.

필라멘트의 인장특성은 레코딩 응력변형 분석기를 사용하여 70°F(21.1°C)와 65% 상대습도에서 측정한다. 시료의 길이는 1.01in(2.54cm)이고 신장속도는 60%/min.이다. 생성물은 D/T/E/M 또는 T/E/M으로 기록하는데, 여기서 D는 텍스(tex) 단위의 선상 밀도이고, T는 dN/tex의 절단강도이고, E는 초기길이의 증가에 의해 %로 나타낸 절단점신도(elongation-at-break)이며, M은 dN/tex의 초기 인장탄성률이다. 선상 밀도는 열처리에 의하여 통상적으로 거의 변화하지 않기 때문에 단지 한번만 기록한다.

본 발명의 필라멘트는 열처리된 고강력, 및 초기 고탄성율(예들들면, 약 200dN/tex 또는 그 이상)필라멘트이다. 실시예에 기록된 인장특성은 평균치이다. 이것은 개개의 측적에 따라 종종 현저한 산포(散布)를 나타내는데 이는 플라스틱에 가까운 상태에서 필라멘트간의 접촉에 의해 야기되며, 섬유에 있어서 인장특성을 반영하는 광융합과 산발적인 결점을 나타내게 된다. 따라서, 최대단일 장력치는 최고의 잠재성도 수를 추정하여 개개로 작성한 것이다.

4-아세톡시-3'-카복시벤조페논의 제조

이황화탄소 100ml, 아니졸 384g (3.55몰; 10% 과량) 및 m-톨루오일클로라이드 500g(3.23몰)를 5 l 짜리 플라스크에 넣고 내용물을 약 10°C까지 냉각시킨다. 3시간동안 교반하면서 AlCl₃ 500g를 소량씩 가한다.

교반한 혼합물은 이황화탄소 500ml 이상을 가하여 유동성을 유지하면서 실온에서 2일 동안 방치한다. 냉수를 가하여 착화합물을 분해한 후, 이황화탄소를 증기증류법으로 제거하고 생성물을 메틸 클로라이드로 추출한다. 추출물을 물로 세정한 다음 170°C/1.2mmHg에서 증류하여 4-메톡시-3'-메틸벤조페논 642g을 수득한다. 생성물의 절반(1.42몰)은 물 1500ml속에 피리딘 1500ml와 탄산나트륨 75g이 용해된 용액과 혼합

한다. 이 혼합물을 80 내지 90°C까지 가열하고 과망간산칼륨 500g을 4시간동안 적가하고 한시간 이상 계속 환류한다. 슬러지를 여과하고 온수로 잘 세정한다. 여과물을 산성화하여 4-메톡시-3'-카복시벤조페논의 침전물을 수득한다. 에탄올로 재결정한 후, 용융 온도는 183 내지 186°C이다. 이렇게 제조한 392g(1.53몰)의 4-메톡시-3'-카복시벤조페논을 48% HBr 1150ml 무수 아세트산 575ml/아세트산 575ml의 예비혼합물을 적가하고 이 혼합물을 15시간동안 환류시킨다. 내용물을 물속에 부어넣어 4-하이드록시-3'-카복시벤조페논을 침전시킨 후 여과 및 탈수하여 조생성물 350g(1.45몰)을 수득한다. 진한황산 1.51ml를 함유하는 무수 아세트산 1050ml와 이 생성물을 혼합하고 100°C에서 30분동안 가열하고 과량의 빙수로 침전시킨 다음, 여과, 건조시켜 4-아세톡시-3'-카복시벤조페논을 수득한다. 먼저 디옥산으로 재결정한 다음 클로로 포름으로 재결정하여 융점이 190 내지 193°C인 4-아세톡시-3'-카복시 벤조페논을 제공한다.

3-메틸-4-아세톡시-3'-카복시벤조페논의 제조

하스텔로이(Hastelloy) 합금 C의 밀봉된 1ℓ짜리 투브내에서 반응을 행한다. (하스텔로이는 Haynes stellite Co.의 등록상표이고 합금 C는 탄소 0.15%, 크롬 13.0 내지 16.0%, 몰리브덴 15.0 내지 19.0%, 텅스텐 3.5 내지 5.5%, 철 4.0 내지 7.0% 및 균형유지향의 닉켈이 함유된 닉켈합금이다). 상기의 투브내에 0-크레졸 27.0g 및 이소프탈산 166g를 넣은 다음, 냉각시키고 불화수소 400g 및 삼불화붕소 51g를 넣는다. 밀봉한 투브를 30°C까지 가열하고 동일한 온도에서 유지하면서 4시간동안 진탕한다. 냉각 및 탈기후의 생성물은 핑크-자주빛 고체가 되는데 물 2ℓ로 교반하고 여과하여 회수한다. 고체에 물을 가해 교반하고 수산화나트륨으로 pH8로 중화하기 전에 세척조작을 반복한다.

대부분의 고체가 용해되나 잔류 고체는 여과하여 버린다. 진한 염산을 미량의 침전된 고체가 잔류할 때까지 용액에 적가한 다음 염산 10ml를 1회 가한다. 교반을 한 후, 침전물을 여과하여 회수하고 물을 세척한 다음 풍건한다. 생성물은 얇은 오렌지의 고체이며 융점은 222 내지 226°C이다. 핵자기 공명(Nuclear Magnetic Resonance) 시험으로 이소프탈산의 존재를 확인한다.

상기의 불순(不純)한 3-메틸-4-하이드록시-3'-카복시 벤조페논 약 20g을 환류냉각기 및 교반기가 부착된 250ml용 3구 환저플라스크내에서 무수 아세트르 100ml로 처리한다. 진한황산 7방울을 가한 후, 혼합물을 3시간동안 환류시킨 다음 뜨거울 때 여과하고 얼음물에 뜯는다. 하루밤 방치한 후, 형성된 담황색 침전을 모으고 건조시킨다. 메틸알코올에 용해시키고 용액이 현탁될때까지 물을 가한 다음, 흰색의 결정성 생성물(융점 : 146내지 148°C)을 모으고 건조시킨다. 가스크로마토그라피를 하여 3-메틸-4-아세톡시-3'-카복시벤조페논중에 잔류하고 있는 이소프탈산의 함량이 2%이하임을 확인한다.

3클로로-4-아세톡시-3'-카복시벤조페논은 0-크레졸 대신에 0-클로로페놀을 사용한 유사한 반응으로 수득할 수 있다.

3-메틸-4-아세톡시벤조산의 제조

사염화탄소 330ml를 적가하면서 0-크레졸 300ml(2.82몰), 종류수 1700ml, 수산화나트륨 720g 및 활성화된 구비분말 8g를 2 내지 3시간에 걸쳐 환류하에 가열한다(약 80°C). 다시 6시간동안 더 환류시키고 실온 까지 냉각한 후 38% 염산을 가해산도(acidity)를 pH8로 조정한다. 여과물의 산도를 pH1까지 조정하여 침전시킨 다음 생성물을 여과하고 건조시킨다. 고체를 뜨거운 클로로포름 2ℓ로 세척하고 재차 여과한 다음 다시 건조시킨다. 물 약 4ℓ를 가해 재결정한다. 건조시킨 후, 3-메틸-4-하이드록시벤조산 약 100g(융점 : 169 내지 171°C)을 얻는다. 상기의 생성물 93g을 무수아세트산 300ml에 가하고 진한황산 7방울을 가한 후 4시간동안 환류시켜 3-메틸-4-아세톡시벤조산을 아실화한다. 여과후 용액을 얼음에 뜯고 매회 물 2000ml로 5회 세척하고 하루밤 방치한 다음 다시 세척하고 건조시킨다. 크릴렌으로 2회 재결정하여 융점이 149 내지 151°C인 3-메틸-4-아세톡시벤조산 57g을 수득한다.

3-클로로-4-아세톡시벤조산의 합성

무수아세트산 300ml중에 통상적으로 사용가능한 반수화물 3-클로로-4-하이드록시벤조산 100g을 용해시켜 용액을 제조하고 진한황산 7방울을 이 용액에 적가한 후, 이 혼합물을 135°C에서 2시간동안 환류시킨다. 생성물을 냉각시켜 결정화한다. 냉수 약 500ml를 교반하면서 가하고 계속 교반하면서 1시간동안 얼음/물속으로 냉각시켜 여과하고 탈수시킨 다음, 이 생성물을 에틸 알코올 350ml로 재결정하여 융점이 152 지 159°C인 3-클로로-4-아세톡시벤조산 40g을 수득한다.

[실시예]

모든 실시예에 동일하고 일반적인 방법을 사용한다.

단량체 성분은 과잉(통상 4 또는 5%)의 아실화 디페놀을 종종 사용하는 것 이외에 최종 중합체에 필요한 동물비로 3구 플라스크에 가한다. 생성된 중합체는 다음과 같이 동일한데 예를들면 4-아세톡시벤조산 60몰%, 4-아세톡시-3'-카복시벤조페논 20몰%, 하이드로퀴논 디아세테이트 10몰% 및 테레프탈산(과잉의 디아세테이트는 이들 %에 포함되지 않는다) 10몰 %로 제조한 것을 의미한 HBA/HCBP/HQ/TPA(60/20/10/10)이다.

3구 플라스크는 다음과 같은 것을 갖춘다 : (1) 내압 수지부싱을 관통하여 뺀은 글래스 교반기, (2) 질소 도입구 및 (3) 아세트산 부산물을 수집하는 플라스크가 부착된 수냉각 콘덴서로 유도한 짧은 비그룩스컬럼(Vigreux column) 진공을 사용하기 위한 부속품은 콘덴서의 끝에 제공된다. 수직 조절용으로 장착되어 있으며 전기로 가열되는 우드의 금속욕을 가열하기 위해 사용한다. 반응 혼합물을 주로 아세트산이 모두 증발될때까지 질소하의 대기압력에서 교반하면서 온도를 상승시켜 가열한다. 그후, 통상적으로 약 0.027kPa의 진공하에 점도가 용융방사에 만족할만한 수준으로 증가할 때까지 계속 가열한다. 냉각 및 고체화된 중합체를 분쇄하고 그 일부분은 방사하기 위해 원통형 플러그로 성형한다.

[실시예 1]

4-아세톡시벤조산(HBA), 4-아세톡시-3'-카복시벤조페논(HCBP), 하이드로퀴논 디아세테이트(HQ) 및 테레프탈산(TPA)의 코폴리에스테르로부터 수득한 필라멘트

중합성분

실험	사용한 그램(gram)				비 HBA/HCBP/HQ/TPA
	HBA	HCBP	HQ	TPA	
A	17.71	8.2	2.89(3%)*	2.40	63/18.5/7.25/7.25
B	21.60	9.66	4.64(4%)	3.82	60/17/11.5/11.5

*()는 과잉 %이다.

중합온도

실험	제거 압력	진공	
		A	B
	270내지 308°C/35min +		308내지 318°C/15min
	276내지 330°C/33min +		330°C/6min

중합체특성

실험	고유점도	결착온도(°C)	
		결착온도	(°C)
A	0.48		255
B	0.99		284

필라멘트 압출

실험	용융온도(°C) 세(방사구금)	전류속도(m/min)	구멍 번호	
			1	2
A	320(320)	549		
B	335(340)	549		

열처리

실험	주기	열처리	
		A	B
A	실온내지 200°C/2hr + 200 내지 304°C/7hr + 304°C/7hr		
B	실온내지 200°C/2hr + 200 내지 304°C/7hr + 304°C/7hr		

인장특성

실험	미연신사 D/T/E/M	열처리 T/E/M	최대 T	
			1	2
A	0.52/2.0/0.7/211	8.7/2.4/361		9.3
B	0.82/1.5/0.4/381	9.3/2.0/448		12.1

양 필라멘트는 열처리후 극히 높은 탄성을 나타낸다. 평균 강력은 열처리로 현저하게 증가한다.

[실시예 11]

3-클로로-4-아세톡시벤조산(CHBA), 4-아세톡시-3'-카복시벤조페논(HCBP), 하이드로퀴논 디아세테이트(HQ) 및 테레프탈산(TPA)의 코폴리에스테르로부터 수득한 필라멘트

중합성분

실험	사용한 그램				비 CHBA/HCBP/HQ/TPA
	CHBA	HCBP	HQ	TPA	
A	12.87	5.05	2.32(4%)	1.91	60/17/11.5/11.5
B	13.52	4.12	2.32(4%)	1.91	63/14/11.5/11.5

종합온도

실험	대기압력	결과
A	270 내지 366°C / 25min +	366°C / 2min
B	276 내지 380°C / 35min +	380°C / 3min

종합체특성

실험	고유점도	결착온도(°C)
A	불용성	280
B	불용성	320

필라멘트 압출

실험	용융온도(°C) 세(왕사구금)	질화속도(m/min)	구명번호
A	345(350)	549	1
B	350(350)	549	1

열처리

실험	주기
A-1	실온내지 200°C / 2hr + 200 내지 304°C / 7hr + 304°C / 7hr
A-2	실온내지 230°C / 2hr + 250°C / 2hr + 270°C / 2hr + 290°C / 10hr
B-1	실온내지 200°C / 2hr + 200 내지 304°C / 7hr + 304°C / 7hr
B-2	실온내지 230°C / 2hr + 250°C / 2hr + 270°C / 2hr + 290°C / 10hr

인장특성

실험	미연설자 D/T/E/M	열처리 T/E/M	최대T
A-1	0.6/2.3/0.7/293	6.9/3.1/263	7.9
A-2	(동일)	7.5/2.4/386	8.0
B-1	0.65/3.6/0.9/397	9.2/3.2/352	10.7
B-2	(동일)	8.5/2.3/421	9.8

HBA대신에 CHBA를 사용하는 이외의 실험 II-A는 실험 I-B와 동일하다. 단지 약간의 강력이 감소하며 탄송율도 감소한다. 실험 II-B는 CHBA수준이 약간 증가하고 HCBP수준이 상등하게 감소하는 것으로 실험 II-A와 다르다. 실험 II-A와 II-B는 동일한 방사로 부터 필라멘트의 두뱃지(batch)와 연관이 있다.

[실시예 III]

3-메틸-4-아세톡시벤조산(MHBA), 4-아세톡시-3'-카복시벤조페논(HCBP), 하이드로퀴논 디아세테이트(HQ) 및 테레프탈산(TPA)의 코폴리에스테르로부터 수득한 필라멘트

종합성분

실험	사용한 그림				률비 MHBA/HCBP/HQ/TPA
	MHBA	HCBP	HQ	TPA	
A	11.64	5.05	2.32(4%)	1.91	60/17/11.5/11.5
B	12.60	3.58	2.32(4%)	1.91	65/12/11.5/11.5

종합온도

실험	배기압력	전	
A	270내지 336°C/20min	+	336°C/5min
B	278내지 342°C/31min	+	342내지 352°C/5min

종합체 특성

실험	고유점도	점착온도(°C)
A	0.92	220
B	1.13	286

필라멘트 압출

실험	용융온도(°C) 설(방사구금)	회전속도(m/min)	구멍번호
A	300(310)	549	1
B	340(345)	549	1

열처리

실험	주	가
A-1	설은 내지 200°C/2hr+200내지 304°C/7hr+304°C/7hr	
A-2	설은 내지 230°C/2hr+250°C/2hr+270°C/2hr+290°C/10hr	
B-1	설은 내지 200°C/2hr+200내지 304°C/7hr+304°C/7hr	
B-2	설은 내지 200°C/2hr+250°C/2hr+270°C/2hr+290°C/10hr	

인장특성

실험	미연신자 D/T/E/M	열처리 T/E/M	최대T
A-1	0.56/3.3/0.8/399	10.6/3.1/415	16.1
A-2	(동일)	10.8/3.1/440	12.2
B-1	0.48/3.6/0.9/378	7.4/2.1/399	9.5
B-2	(동일)	6.0/1.6/396	6.6

모든 생성물은 매우 높은 탄성을 나타낸다. III-A에 대한 강력은 매우 우수하며 III-B에 대한 것보다 어느 정도 더 좋다.

[실시예 IV-대조]

실시예 I의 실험에서 하이드로퀴논 디아세테이트(HQ)에 대한 레소시놀 디아세테이트(RE)의 치환으로 수득한 폴리에스테르로부터 수득한 필라멘트

두 종합체는 HQ에 대해 RE를 치환시키는 이외에 실시예(I)에 기술한 것으로 제조한다.

생성된 종합체

(A) HBA/HCBP/RE/TPA (63/17/10/10)

(B) HBA/HCBP/RE/TPA (60/20/10/10)이다.

양 종합체는 용융및 품종에서 이방성이며, 방사가 매우 잘 된다. 그러나, 열처리된 필라멘트의 인장특성은 탄성을과 강도가 낮고 신장을이 높은 것에 비해 상대적으로 빈약하다.

실험	열처리 T/E/M	최대T
A	4.1/5.5/76	4.9
B	5.7/7.7/157	6.3

[실시예 V]

4-아세톡시벤조산(HBA), 3-메틸-4-아세톡시-3'-카복시벤조페논(MHCBP), 하이드로퀴논 디아세테이트(QH), 및 테레프탈산(TPA)의 코폴리에스테르로부터 수득한 필라멘트

중합성분

실험	사용한 그람				률비 HBA/MHCBP/QH/TPA
	HBA	MHCBP	QH	TPA	
A	10.8	5.06	2.33	1.91	60/17/11.5/11.5
B	10.8	5.96	2.03	1.66	60/20/10/10

중합온도

실험	매기알력	진동
A	270내지 340°C/25min	+
B	270내지 346°C/25min	+

중합체특성

실험	고유점도	점착온도(°C)
A	1.03	250
B	1.32	210

필라멘트 압출

실험	융융온도(°C) 셀(방사구름)	권취속도(m/min)	구멍번호
A	330(332)	549	1
B	314(318)	549	1

열처리

실험	주기
A-1	실온 내지 200°C/2hr + 200내지 304°C/7hr + 304°C/7hr
A-2	실온 내지 230°C/2hr + 250°C/2hr + 270°C/2hr + 290°C/10hr
B-1	실온 내지 200°C/2hr + 200내지 304°C/7hr + 304°C/7hr
B-2	실온 내지 230°C/2hr + 250°C/2hr + 270°C/2hr + 290°C/10hr

인장특성

실험	미연신사 D/T/E/M	열처리 T/E/M	최대T
A-1	0.7/3.8/1,2/356	9.6/2.4/273	10.0
A-2	(동일)	9.0/2.5/395	10.8
B-1	0.8/1.8/0.6/292	6.4/2.8/281	8.2
B-2	(동일)	9.4/2.8/324	11.4

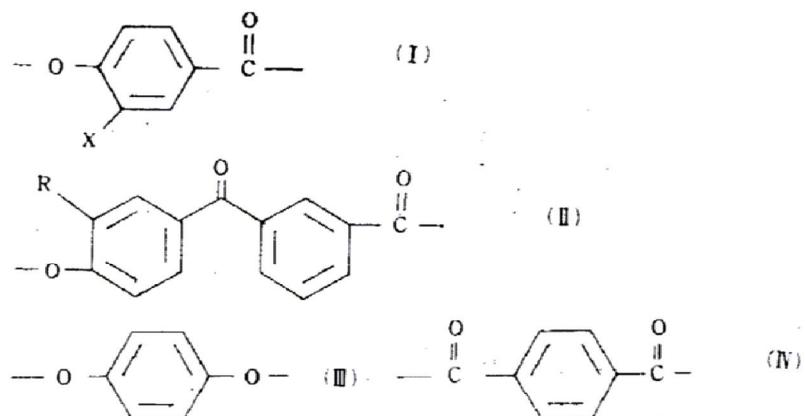
실험 V-A는 실험 I-B와 비교해야만 한다. 이것은 HCBP대신에 메틸로 치환된 HCBP를 사용한 결과를 비교할 수 있음을 알 수 있다. 실험 V-B에 대해 변경된 성분비는 최종 인장특성에 최소효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식의 단위(I),(II),(III) 및 (IV)로 주로 구성된 코폴리에스테르의 제조방법에 있어서, 단위(I)이 약 56내지 70몰%, 단위(II)가 약 10내지 20몰%, 단위(III)이 약 7내지 12몰% 및 단위(IV)가 단위(III)의 몰기준과 동등한 양으로 구성되도록 단위(I) 성분으로 p-하이드록시벤조산 또는 그의 3-메틸 또는 3-클로로 유도체, 단위(II) 성분으로 4-하이드록시-3'-카복시벤조페논 또는 그의 3-메틸 또는 3-클로로 유도체, 단위(III) 성분으로 하이드로퀴논 및 단위(IV) 성분으로 테레프탈산을 상기한 코폴

리에스테르의 단위별 몰비에 상응한 비율로, 바람직하게는 5%과잉의 디아세테이트 형태의 디페놀과 함께 교반하면서 반응시키고, 여기에서 상기한 반응은 약 250°C 내지 380°C 온도에서 질소 대기압 또는 그와 동등한 조건하에서 아세트산이 실질적으로 전량 방출할 때까지 반응시키며, 그리고 이어서 섬유형성 분자량에 이를 때까지 0.5내지 1시간동안 진공하에서 중합을 계속하는 것을 특징으로한 코폴리에스테르의 제조방법.



(상기 식에서 X 및 R은 독립적으로 수소, 메틸 또는 클로로이다.)