(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08K 5/00
C08K 3/34

(45) 공고일자 1998년12월01일
(11) 등록번호 특0155608
(24) 등록일자 1998년07월16일

(21) 출원번호 특1995-020757
(22) 출원일자 1995년07월14일
(65) 공개번호 특1997-006375
(43) 공개일자 1997년02월19일

(73) 특허권자 주식회사새한 박홍기
경상북도 경산시 중산동 1번지
(72) 발명자 임대우
서울특별시 송파구 오금동 165 상아아파트 3동 102호
이창희
경상북도 구미시 황상동 275-11번지 현대아파트 101동 908호
김정열
대구광역시 북구 태전동 협화맨션 106-801호
조지숙
대구광역시 수성구 수성2동 233-1
(74) 대리인 박희규

심사관 : 권오식

(54) 원적외선 방사성 폴리에스테르 섬유의 제조방법

요약

본 발명은 태양광선의 조사에 의해 축열 및 보온효과가 우수한 폴리에스테르의 제조방법에 관한 것으로, 디메틸테레프탈산과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하여 폴리에스테르를 제조함에 있어서, 축열보온성이 우수하고 그 효과를 영구적으로 발현시키기 위해 원적외선 방사영역(파장 4~25㎛) 분광 반사율이 65% 이상이 되는 세라믹 미분말을 폴리머 내에 균일하게 혼련시킴으로써 섬유로 제조시에 백도의 향상과 부드러운 촉감을 지닐 뿐만 아니라 원적외선을 방사하는 폴리에스테르 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

원적외선 방사성 폴리에스테르 섬유의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 섬유의 백도(whiteness)를 향상시키고 태양광에 의한 축열 및 보온효과를 거둘 수 있도록 세라믹 입자를 혼련시킨 폴리에스테르 섬유의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로는 디메틸테레프탈산과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하여 폴리에스테르 섬유를 제조함에 있어서, 축열 보온성이 우수하고 원적외선 방사영역(파장 4~25㎛)분광 반사율이 65% 이상이 되는 원적외선 방사성 세라믹 미분말을 폴리머내에 균일하게 혼련시켜 배합한 축열 보온성 폴리에스테르 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

태양광 중에서 열효율이 우수한 가시광선과 근적외선을 세라믹 입자가 흡수해서 원적외선으로 변환하여 방출하며 이 방출되는 원적외선의 진동수가 세라믹입자가 가지고 있는 고유 진동계의 진동수와 가까워지면 진동계의 진폭이 증가하는 공명현상이 발생하게 되는데 이 공명현상에 의해 열에너지가 발생하게 되어 섬유의 온도를 상승시키게 된다. 또한, 세라믹입자는 인체에서 발산되는 8~10㎛의 원적외선을 반사하여 체온을 보온해주는 기능을 동시에 행하게 된다. 따라서, 원적외선방사 기능을 갖는 본 발명 폴리에스테르 섬유는 스포오츠용 의류, 이외에 캐쥬얼용 의류, 패딩용 부직포 등 혹한 동절기용 의류로서 그 용도가 크게 기대된다.

종래에, 탄화지르코늄 미립자를 배합한 축열보온성 섬유가 개발되어 (유럽특허 302141 A) 실용화되고 있으나, 이 섬유는 검은 회색으로 착색되어 있으므로 백도가 요구되는 용도나 염색을 해서 사용하는 용도로 사용할 수 없는 문제점이 있었다.

따라서 착색개질제를 배합하여 섬유의 백도를 향상시키기 위한 방법으로 예를 들면, 착색개질제를 심부에 배합한 복합방사에 의한 섬유의 제조방법, 산화티탄 등의 백색안료를 다량 첨가하는 방법 등이 제안되었으나, 이러한 제조방법은 탄화지르코늄 미립자를 함유한 축열보온 섬유의 제조에 적용하더라도 축열보온성을 저하시킬 뿐이며 백도를 충분히 향상시키기에는 부족한 단점이 있었다.

한편, 일본특개평3-69675호에서 산화지르코늄, 산화실리콘, 산화알루미늄 등의 세라믹 미분말을 워터배스(water bath)공법에서 토탈 입자함량을 40wt%로 혼련하여 마스터 칩을 제조하고, 이를 레귤러 칩과 섞어서 방사함으로서 스테이플 화이버를 제조하는 기술이 개시된바 있다. 이 방법은 화이버의 백도는 양호하지만, 다량의 세라믹입자가 혼련되어 있어서 입자의 분산성이 불량할 뿐만 아니라 경도가 큰 입자들이 다량으로 섬유중에 혼련되어 있으므로 섬유의 촉감이 아주 불량하고 꺼칠꺼칠한 느낌을 주게되어 의류용으

로 적용하기에는 어려움이 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 원적외선 방사성 폴리에스테르의 제조방법을 제공하는데 있다.

이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 지속적으로 연구한 결과 섬유의 백도(whiteness)를 향상시키고 섬유의 촉감을 부드럽게 하는 동시에 태양광선의 조사에 의해 축열 및 보온효과가 우수하게 발현되는 원적외선 방사성 세라믹입자를 혼련시킨 폴리에스테르 섬유를 제조함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

디메틸테레프탈산과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하여 폴리에스테르 섬유를 제조함에 있어서, 원적외선 방사 영역(λ=4~25㎛)의 분광 반사율이 65% 이상인 원적외선 방사성 세라믹 미분말을 폴리머 내에 균일하게 혼련시킴을 특징으로 하는 원적외선 방사성 폴리에스테르의 제조방법에 관한 것이다.

통상적으로 사용되고 있는 원적외선 방사성 세라믹 미분말로서는 ZrO_2, Al_2O_3, $BaSO_4$, SiO_2, TiO_2, MnO_2, Fe_2O_3, CoO, CuO, ZrC, MgO, Cr_2O_3, $ZrSiO_4$, K_2O, SiC, ZrN 등이 있으나, 각 세라믹 입자마다 화학적 특성과 물리적 특성이 다르며 또한 원적외선 방사영역에도 차이가 있다.

본 발명자들은 여러번의 비교실험을 거쳐서 원적외선 방사영역(λ)이 4~25㎛이고, 분광반사율이 65%이상인 ZrO_2, SiO_2, TiO_2, $ZrSiO_4$등을 선정하여 본 제품의 개발에 적용하였다. ZrO_2와 TiO_2는 원적외선 방사성이 우수하고 섬유의 색상 즉, 백도를 향상시킬 수 있고 SiO_2, $ZrSiO_4$는 원적외선 방사성이 우수하고 자외선 차단효과가 우수한 것이 특징이다.

첨가 세라믹 미분말 입자의 입도 분포는 0.001~1.0㎛이 바람직하고, 평균입경은 0.02㎛인 것이 좋다. 에틸렌글리콜에 의한 슬러리화 과정과 폴리머 중의 혼련공정에서 동일한 입자끼리 또는 타입자와의 응집발생이 없는 것이 필요한데 만일, 입도 분포가 0.001㎛ 보다 작으면 응집이 쉽게 일어날 가능성이 크며, 1.0㎛ 보다 크면 섬유의 촉감이 좋지 못할 뿐 아니라 섬유의 가공성이 불량하게 된다.

세라믹 미분말 분산성 향상을 위해 에틸렌글리콜 80% 이상을 용매로 하고 세라믹 미분말의 함유농도가 10.0~20.0wt%인 슬러리를 제조하였으며, 이때의 슬러리화 공정은 RPM 2500 이상인 고속으로 교반하였고, 크기가 큰 입자와 이물질을 여과하기 위해서 2㎛, 5㎛, 10㎛의 필터(filter)를 이동용기(vessel) 사이에 설치하여 여과를 실시하였다.

또한, 슬러리화하여 분산이 완료된 세라믹 미분말 용액은 폴리머내에 균일하게 분산시키기 위해 반응관으로 이송을 하게 되는데 이때 이송관의 형태 및 길이에 따라서 입자의 침전이 발생하게 되므로 가급적이면 이송관은 직선형태로 하였고, 상층에서 하층으로 용액이 이동되도록 하였으며, 그 길이는 10m 이내로 하였다.

폴리머 중의 세라믹 미분말의 혼련 함량은 축열보온성 효과의 섬유의 촉감을 고려할 때 폴리머에 대하여 0.5~9.0wt% 첨가하며 특히, 1.0~6.0wt%의 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리머 중에 혼련한 세라믹 미분말은 ZrO_2+TiO_2, ZrO_2+TiO_2 + SiO_2, $ZrSiO_4$+TiO_2로 혼합하여서 첨가하되 그 혼합 비율은 ZrO_2 30~70%, $ZrSiO_4$ 30~70%, SiO_2 25~45%, TiO_2 25~45%로 하여서 세라믹 미립자의 폴리머내에서의 혼련성, 섬유 제조공정, 섬유의 온도상승 효과 및 섬유의 촉감을 비교평가하였다.

에틸렌글리콜에 의해 농도가 10~20wt%인 2가지 이상이 혼합된 세라믹미립자의 슬러리는 에스테르 교환반응관과 중합반응관 어디에도 첨가하는 것이 가능하지만 세라믹 미립자의 물리적 특성으로 보아 가급적이면 저온에서 첨가하는 것이 입자 응집을 방지하는데 유리하다. 따라서, 에스테르 교환반응중 메탄올의 유출반응이 끝난 후인 반응관내 온도가 약 155~200℃에서 세라믹미립자 슬러리를 첨가하였고, 또한 다량의 에틸렌글리콜이 첨가되어 반응관내 문제가 발생되는 것을 방지하기 위해서 첨가시간을 10~15분 정도로 하였다. 이와 같이하여 세라믹 미립자의 분산성이 양호하고 백도가 우수한 폴리에스테르를 제조하였다.

다음의 실시예 및 비교예는 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하는 것이지만, 본 발명의 범주를 한정하는 것은 아니다.

[실시예 1]

디메틸테레프탈산과 에틸렌글리콜의 중축합 반응에 의해서 폴리에스테르를 제조함에 있어 원적외선 방사 영역을 갖는 세라믹 미분말인 ZrO_2와 TiO_2 입자를 58:42의 비율로 혼합하여 에틸렌글리콜에 농도가 18wt%인 슬러리를 제조하였다.

슬러리를 제조할 때는 교반기를 약 2시간 정도 RPM 2500 이상의 고속으로 연속해서 교반해 주어서 세라믹 미분말이 충분하게 분산이 되도록 했다.

ZrO_2와 TiO_2의 입자의 입도 분포는 0.001~0.6㎛인 것을 적용하였다. 세라믹 미분말 슬러리는 폴리머 대비하여 입자의 함량이 4.5wt%가 되도록 하여서 에스테르 교환반응의 메탄올 유출이 끝난 후인 반응관 온도가 175℃일 때 약 15분 동안 서서히 첨가를 하였다. 에스테르 교환반응 촉매로는 $Mn(OAc)_2$ 500ppm과 Sb_2O_3 300ppm을 첨가하였으며, 반응종료 온도를 290℃로 하였으며 반응시간은 약 3시간 10분 정도 소요되었다.

상기와 같이 제조된 폴리에스테르 칩을 수분율 40ppm 이하로 건조를 하여서 방사온도가 270~285℃이고, 방사속도를 1850m/min으로 해서 미연신사를 제조한 후 연신공정에서 약 2.7배로 연신하여 섬도가 75데니어인 FY75/36의 필라멘트를 얻어 스키복으로 제조하였다. 물성평가는 폴리머 단계에서는 세라믹입자의 폴리머 내분산성(혼련성)을 평가하였고, 최종 제품인 스키복으로 직물의 촉감과 축열보온성을 평가하였다. 평가방법은 폴리머내 입자의 분산성은 전자현미경으로 플라즈마처리를 한 시료를 수천배로 확대하여 관찰하였으며 방사 및 연신작업성은 공정작업 자료를 근거로 하였고 섬유의 백도는 육안관찰 및 칼라매칭기를 사용하였고 축열보온성은 열화상측정기기를 사용하여 평가하였다. 직물의 촉감은 착용감과 부드러움성으

로 평가를 하였는데 그 결과는 표 1에 기재하였다.

또한 상기 제조된 칩으로 스테이플 화이버인 1.2데니어×38㎜ 원면을 제조하여서 T 100의 자켓용 원단을 제조한 후 코트를 만들어서 평가하였다. 평가 내용 및 평가방법은 스키복은 동일하게 진행하였으며, 그 결과를 표 1에 상세하게 표기 하였다.

[실시예 2]

상기 실시예 1에서 원적외선 방사영역을 갖는 세라믹 미분말인 $ZrSiO_4$와 TiO_2 입자를 58:42의 비율로 혼합하여 에틸렌글리콜에 농도가 18wt%인 슬러리를 제조하였다. ZrO_2와 TiO_2의 입자의 입도 분포는 0.01~1.0㎛인 것을 적용하였다.

[실시예 3]

상기 실시예 1에서 원적외선 방사영역을 갖는 세라믹 미분말인 ZrO_2, TiO_2, SiO_2 입자를 30:40:30의 비율로 혼합하여 에틸렌글리콜에 농도가 18wt%인 슬러리를 제조하였다. ZrO_2와 TiO_2의 입자의 입도 분포는 0.005~1.0㎛인 것을 적용하였다.

[비교예 1]

상기 실시예 1에서 원적외선 방사영역을 갖는 세라믹 미분말인 ZrO_2 및 TiO_2 입자를 50:50의 비율로 혼합하여서 에틸렌글리콜에 농도가 18wt%인 슬러리를 제조하였다. 세라믹 미분말 슬러리는 폴리머 대비하여 입자의 함량이 7.3wt%가 되도록 하여 에스테르 교환반응의 초기중합이 시작 직전인 반응관 온도가 232℃일 때 약 15분 동안 서서히 첨가를 하였다.

[비교예 2]

상기 실시예 2에서 원적외선 방사영역을 갖는 세라믹 미분말인 $ZrSiO_4$ 및 TiO_2 입자를 70:30의 비율로 혼합하여서 에틸렌글리콜에 농도가 18wt%인 슬러리를 제조하였다. 세라믹 미분말 슬러리는 폴리머 대비하여 입자의 함량이 7.3wt%가 되도록 하여 에스테르 교환반응의 초기중합이 시작 직전인 반응관 온도가 232℃일 때 약 15분 동안 서서히 첨가를 하였다.

[비교예 3]

상기 실시예 3에서 원적외선 방사영역을 갖는 세라믹 미분말인 ZrO_2, TiO_2, SiO_2 입자를 30:50:20의 비율로 혼합하여 에틸렌글리콜에 농도가 wt%인 슬러리를 제조하였다. 세라믹 미분말 슬러리는 폴리머 대비하여 입자의 함량이 7.3wt%가 되도록 하여서 에스테르 교환반응의 초기중합이 시작 직전인 반응관의 온도가 232℃일 때 약 15분 동안 첨가를 하였다.

[표 1]

	평가수준			평가결과					
	세라믹미립자 혼합율	세라믹 미립자 함유량	입자 크기 분포	평가 샘플 구분	입자의 분산성	방사연신 작업성	섬유의 촉감	축열 보온성	
								의복겉	의복속
실시예 1	ZrO_2:58% TiO_2:42%	4.5 wt%	0.001 ~ 0.6 μm	필라멘트 스키복	◎	◎	◎	6℃ 상승	8℃ 상승
				화이버 코트	◎	◎	◎	6℃ 상승	7℃ 상승
실시예 2	$ZrSiO_4$:58% TiO_2:42%	4.5 wt%	0.01 ~ 1.0 μm	필라멘트 스키복	○	○	×	4℃ 상승	5℃ 상승
				화이버 코트	○	○	×	4℃ 상승	4.5℃ 상승
실시예 3	ZrO_2:30% TiO_2:40% SiO_2:30%	4.5 wt%	0.005 ~ 1.0 μm	필라멘트 스키복	○	○	○	3℃ 상승	4℃ 상승
				화이버 코트	○	○	○	3℃ 상승	4℃ 상승
비교예 1	ZrO_2:50% TiO_2:50%	7.3 wt%	0.001 ~ 0.6 μm	필라멘트 스키복	○	×	×	-	-
				화이버 코트	○	×	×	-	-
비교예 2	$ZrSiO_4$:70% TiO_2:30%	7.3 wt%	0.001 ~ 1.0 μm	필라멘트 스키복	×	×	×	-	-
				화이버 코트	×	×	×	-	-
비교예 3	ZrO_2:30% TiO_2:50% SiO_2:20%	7.3 wt%	0.001 ~ 1.0 μm	필라멘트 스키복	×	×	×	-	-
				화이버 코트	×	×	×	-	-

※ 축열보온성 평가는 일반 원사 또는 원면을 사용한 스키복 및 코트와 대비하여 온도가 상승된 효과를 나타내고 있음.

◎ : 양호, ○ : 보통, × : 불량

(57) 청구의 범위

청구항 1

디메틸테레프탈산과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하여 폴리에스테르를 제조함에 있어서, 원적외선 방사 영역(λ=4~25㎛)의 분광 반사율이 65% 이상인 원적외선 방사성 세라믹 미분말을 적어도 2종 이상 혼합사용하되, 폴리머에 대하여 0.5~9.0중량% 첨가하고 고속믹서기를 이용하여 에틸렌글리콜에 슬러리화 한 다음 에스테르 반응관에 투입하여 혼련함을 특징으로 하는 원적외선 방사성 폴리에스테르 섬유의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 원적외선 방사성 세라믹 미분말은 입자크기가 0.001~1.0㎛이고, 평균입경이 0.02㎛인 ZrO_2, $ZrSiO_4$, SiO_2, TiO_2를 사용함을 특징으로 하는 원적외선 방사성 폴리에스테르 섬유의 제조방법.

청구항 3

제1항에 또는 제2항에 있어서, 원적외선 방사성 세라믹 미분말의 첨가량은 ZrO_2 30~70%, $ZrSiO_4$ 30~70%, SiO_2 25~45%, TiO_2 25~45%로 하여 2종 이상을 혼합사용함을 특징으로 하는 원적외선 방사성 폴리에스테르 섬유의 제조방법.