

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
D01D 11/06
D01F 6/62

(45) 공고일자 1990년08월20일
(11) 공고번호 90-005996

(21) 출원번호	특 1986-0006454	(65) 공개번호	특 1988-0003040
(22) 출원일자	1986년08월05일	(43) 공개일자	1988년05월13일
(71) 출원인	주식회사 코오롱 이상철 서울특별시 중구 무교동 45번지		
(72) 발명자	노환권 경상북도 구미시 공단동 212번지 이상권 경상북도 구미시 공단동 256 주공아파트 313-401 곽진태 대구직할시 서구 내당 6동 637-11		
(74) 대리인	김윤배		

심사관 : 유동일 (책자공보 제1990호)

(54) 고무보강용 폴리에스테르 섬유 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

고무보강용 폴리에스테르 섬유의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고무보강용 폴리에스테르 섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 특히 고무와의 접착력을 향상시키고, 열처리 과정에서 발생하는 타르(Tar)의 양을 감소시키거나 발생된 타르가 쉽게 제거 될수 있도록 내열성을 향상시킨 고무보강용 폴리에스테르 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 대표되는 폴리에스테르 섬유는 물리적 특성, 예를 들면 강도와 영률(Young's Modulus)이 높고, 신도 및 크림프(crimp)가 낮으며, 내피로성이 우수하므로 고무보강용에 적합하게 사용될수 있는 섬유로서 널리 알려져 있는바, 이러한 폴리에스테르 섬유와 고무와의 접착력을 개선시키기 위하여 종래에는 폴리에스테르 섬유의 표면을 반응성이 강한 화학물질, 예컨대, 에폭시 화합물(일본 특공소 제42-19921호)이나 이소시아네이트 화합물(일본 특공소 제43-21507호)등으로 처리함으로써 그 표면을 개질시킬 수 있다는 방법이 제시되어있다. 또한 이러한 방법을 실시함에 있어서도 폴리에스테르 생코드의 직물을 R.F.L. 접착제 용액에 처리하기 이전에 상기의 화합물, 즉 에폭시 화합물이나 이소시아네이트 화합물, 또는 에틸렌 우레아 화합물등의 반응성 접착제로 처리한후, R.F.L. 접착제용액에 처리하는 방법과, 폴리에스테르 섬유의 제조과정시 미연신사 또는 연신사 상태에서 섬유표면을 상기 반응성 접착제로 처리한다음 직물을 제조하여서 R.F.L. 접착제 용액에 침지처리 시키는 방법이 있었다.

그러나 이와 같은 종래의 방법들을 통해서 어느정도 접착력을 개선시킬수는 있었지만 만족할 만큼의 강력한 접착력을 얻기에는 어려웠으며, 특히, 그 처리방법에 따라 공정이 복잡하거나 섬유의 품질이 저하됨으로 해서 공업적으로 이용하기에는 많은 문제점들이 있었다. 즉, 전자의 방법은 다량의 접착제가 사용되어야 하고, 새로운 장치를 설치하여야하며, 처리방법도 복잡하므로써 경제성이 부족한 반면, 후자의 방법은 원사 제조과정 또는 연사과정에서 모우 및 절사가 심하게 발생되어 섬유의 품질이 저하되고, 제조효율이 불량한 등의 문제점이 있었다.

이에 본 발명은 종래의 이와같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 에폭시 화합물에다 다가 알코올 지방산 에스테르와 지방산 염의 혼합물을 첨가시켜서된 독특한 처리제를 사용하여 고무와의 접착력 및 내열성을 향상시킨 고무보강용 폴리에스테르 섬유의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 폴리에스테르 중합체를 용융방사하여 얻어진 미연신사 또는 연신사의 표면을 처리제로 처리하는 폴리에스테르 섬유의 제조공정에 있어서, 처리제로는 에폭시기가 2개 이상인 에폭시 화합물 에다 다가 알코올 지방산 에스테르 70 내지 95%와 지방산 염 5 내지 30%로 구성된 혼합물을 상기 에폭시 화합물에 대하여 1 내지 30% 정도로 첨가시킨 다음, 이를 처리수에 대하여 5 내지 40%가 되도록

록 희석시켜서된 처리제를 사용하고 80 내지 250℃의 온도로 열처리 시킴으로서 뒀을 특징으로 하는 고무보강용 폴리에스테르 섬유 제조방법인 것이다.

이하 본 발명은 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

선상 폴리에스테르를 사용하여 고무보강용 섬유재료, 예를 들면 자동차 타이어용 코드 직물을 제조하는 주된 공정은 제사, 연사, 제직 및 열처리공정으로 구분할 수 있으며 제사공정은 다시 방사 및 연신공정으로 세분할 수 있다. 본 발명에 따른 처리제는 연사이전의 공정, 즉 제사 공정의 원사 상태에서 처리하는 것으로 제사 공정중에서는 어떤 단계에서도 가능하지만 특히 방사 단계에서 미연신사에 방사유제와 동시에 처리하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에 따른 처리제를 방사유제의 유화물중에 2 내지 10%로 혼합하고 이것을 보통의 방사유제 롤러 또는 오일제트를 이용하여 방사유제에서 방출된 미연신사에 처리시키는 것이다.

한편, 처리제를 미연신사에 처리시킬 수 있는 다른 방법으로는 연신 공정을 도입하기 직전에 휘드(Feed) 부위에서 실시할 수도 있는데 이 경우에는 미연신사를 처리제에 침적시키거나 유제 롤러 또는 오일제트에 의해서 공급시킬 수 있다. 이때 처리제를 방사 유제와 혼합하여서 사용하더라도 무방하다.

이상과 같은 방법으로, 본 발명에 따른 처리제로 처리된 미연신사는 연신 공정에서 일반적으로 사용하는 열판, 열판 및 열로울러등의 가열수단에 의하여 가열되어 6.0이상의 연신배율로 연신된 다음, 열판 또는 열로울러등의 가열 방법으로 열고정된다. 이러한 연신 및 열고정은 보통 80 내지 250℃의 온도에서 이루어지기 때문에 처리제를 처리한 후 열처리는 연신 및 열고정 수행과 동시에 이루어지게 할 수도 있다.

또한, 본 발명에 따른 처리제를 연신사 상태에서 처리시킬 수 있는 방법으로는 연신 완료후 열고정 직전의 단계에서 오일제트 또는 침적적으로 처리제로 처리시킨다음 열고정 단계에서 열판, 열로울러 등의 가열수단으로 열처리시키는 방법이 있다.

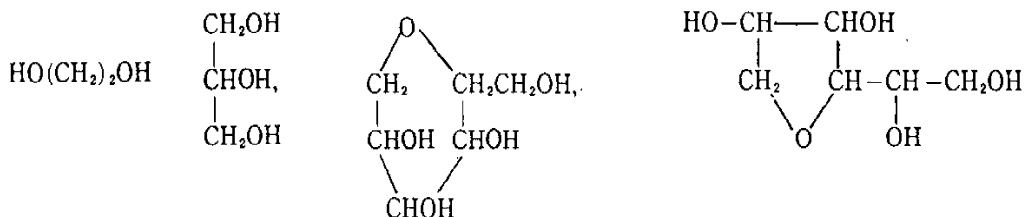
한편, 본 발명에서는 무엇보다도 처리제를 사용함에 있어 에폭시 화합물을 단독 처리시킨 종래의 방법과는 달리, 에폭시 화합물보다 다가 알코올 지방산 에스테르와 지방산 염의 혼합물을 첨가시킴으로서, 내열성이 좋은 고무보강용 폴리에스테르를 얻게 되는데, 이때 다가 알코올 지방산 에스테르와 지방산 염 혼합물의 첨가량은 에폭시 화합물에 대하여, 1내지 30℃ 첨가하고, 처리수에 대해서는 5 내지 40℃ 농도를 사용하는 것이 바람직하며, 섬유에 대한 에폭시 화합물의 부착량은 섬유중량의 0.1내지 2.0%가 되는 것이 가장 좋다. 만일 지방산 에스테르와 지방산 염 혼합물의 첨가량이 에폭시 화합물에 대하여 1%미만일 때에는 충분한 첨가 효과를 얻을 수 없으며, 반대로 30℃ 이상이면 연기 발생이 심하고, 처리제가 탄화고착된 타르(Tar)의 양이 증가하여 타르의 제거가 어려울 뿐만 아니라 발생한 타르에 의해 모우, 질사가 발생하여 원사 품질에 치명적인 타격을 주게 된다.

본 발명에 있어서 폴리에스테르는 a-r-글리콜과 디카아본산으로부터 형성된 고분자 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌 글리콜과 방향족 디카아본산을 중합하여 제조된 고분자 폴리에스테르를 의미하며, 에틸렌글리콜과 테레프탈산으로부터 중합된 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 예로 들 수 있다.

또한, 에폭시 화합물은 글리세롤 에피크로로하이드린을 산존재하에서 부가 반응시키고, 알칼리 존재하에서 개환시켜서 얻어진 에폭시기가 2개이상인 화합물을 의미하며, 이 화합물을 폴리에스테르 섬유 표면에 처리하게 되면 이들중 1개의 에폭시기는 섬유표면의 말단 수산기나 카르복실기와 반응하게 되고, 다른 것은 R.F.L. 접착제와 반응하거나 자기중합에 사용되게 된다.

한편, 본 발명에 있어서, 다가 알코올 지방산 에스테르와 지방산 염의 혼합물은 다가 알코올 지방산 에스테르가 70 내지 95%, 지방산 염이 5 내지 30%로 구성된 혼합물인데 다가 알코올 부분은 탄소수가 2 내지 8인 다가 알코올이 적당하고, 지방산으로는 탄소수가 12 내지 20인 단독 또는 혼합 지방산이 바람직하다.

이와 같은 다가 알코올에 대한 예를 들어보면,



등이 있고, 지방산으로는 라우릴산, 트리데실산, 미리스틸산, 팔미트산, 세틸산, 스테아릴산, 올레인산 등이 있다. 지방산 염인 경우에는 일반식 RCOOM 으로 표시되는 단독 또는 혼합지방산 염으로서 이때, M은 1가의 알칼리 금속이고, R은 탄소수가 12 내지 20인 알칼기이다.

본 발명에 따르면 처리제를 폴리에스테르 섬유의 표면에 처리시킨다음, 80℃ 내지 250℃의 온도로 열처리하게 되면 폴리에스테르 섬유표면에 처리된 에폭시 화합물의 일부는 에폭시환이 개환되어 폴리에스테르 섬유표면의 말단 수산기 또는 카르복실기와 반응하거나 또는 그들자체끼리 반응하게 되는 반면 개환되지 않고 남아 있는 다른 일부는 그 후의 공정 즉 R.F.L.로 접착처리시킬때 이 접착제와 반응하게 됨으로써 폴리에스테르 섬유와 접착제사이에 강력한 결합이 형성되게 된다.

이때, 만일 열처리온도가 80℃이하일 경우에는 에폭시 화합물과 폴리에스테르 섬유표면의 말단수산기나 카르복실기와 반응하거나 에폭시 화합물끼리 충분한 반응이 이루어지지 않기때문에 강력한 접

착력을 얻을 수 없고, 반대로 열처리온도가 250℃ 이상일 경우는 폴리에스테르 자체의 강도가 저하될 뿐 아니라, 에폭시환의 전부 또는 대부분이 개환 반응을 일으키게 되므로 그 이후의 접착처리공정에서 R.F.L. 접착제와 직접 반응할 수 있는 에폭시환이 없거나 부족하게 되어 섬유와 접착제간의 강력한 접착력을 얻을 수가 없게 된다.

상술한 바와같이 본 발명에 따른 처리제 즉, 에폭시화합물에다가 알코올 지방산 에스테르와 지방산 염의 혼합물을 첨가시킨 처리제로 폴리에스테르 섬유의 표면을 처리시킨후 열처리하고, 공지의 방법에 따라 연사, 제직한 다음, R.F.L. 접착제로 접착 처리하게 되면 다음과 같은 몇가지의 특성을 나타내게 된다.

첫째, 에폭시 화합물을 폴리에스테르 섬유표면에 균일하게 부착시킴으로서 고무에 대하여 폴리에스테르 섬유가 접착력을 나타내게 되며, 둘째, 처리제의 내열성이 향상 되므로 제사단계의 열처리 공정중에 발생하는 연기의 양을 줄일수 있고, 아울러 열핀, 열판, 열보울러 등에서 생성되는 타르가 감소, 또는 유연하게 되어 크리닝(Cleaning)을 용이하게 해 줄 뿐만 아니라, 크리닝 주기를 연장시켜주는 한편, 타르 발생부위를 지나는 원사의 품질저하, 즉 모우 및 절사를 방지하게 되고, 세째, 다가 알코올 지방산 에스테르 및 지방산염의 혼합물이 고유한 평활성과 접촉성을 가지므로써, 섬유제로 공정 섬유와 섬유간 및 섬유와 금속간의 마찰이 감소하게 되어 원사제조공정 및 연사공정에서 모우 및 절사로 인한, 원사의 품질저하를 방지할 수 있게 된다.

이와 같은 본 발명은 실시예에 의거 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[실시예]

먼저 지방산 에스테르와 비이온 계면 활성제를 주성분으로 하는 폴리에스테르 섬유용 방사유제 15kg을 첨가하여 방사유제를 제조한다.

[표 1]

처리제의 조성

성 분	함 량(%)
에폭시 화합물	20.0
다가 알코올 지방산 에스테르 및 지방산 염	6.0
노닐페놀 부가물	7.6
라우릴 알코올 부가물	6.4
처리수	60.0

단, 상기 표 1에 있어서 에폭시 화합물은 글리세롤 폴리글리시딜 에테르이며, 다가 알코올 지방산 에스테르와 지방산 염의 혼합물은 솔비톨 리시놀레인산에스테르가 95%, 올레인산 및 팔미틴산의 염이 5%인 혼합물이다.

한편, 고유점도가 0.95인 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 토출량 250g/mm, 용융온도 290℃로 방사시키면서 미리 제조해둔 상기 방사유제를 통상의 유제롤러법으로 부착시키고, 380m/min의 속도로 권취하였다.

이때 유제의 부착량은 섬유중량에 대하여 고풍분으로 0.9%(유제:0.7%, 에폭시:0.15%, 다가 알코올 지방산 에스테르 및 지방산 염:0.05%)이었다.

이와 같이 하여 제조된 연신사를 통상의 연신기에서 온도가 210℃인 열판과 230℃인 열로울러를 통과시키면서 연신율이 6.2배가 되도록 연신시킨다음 열처리하여 섬도가 11000데니어, 192필라멘트인 폴리에스테르 연신사를 제조하였다. 이때 상기 연신사를 3kg 권량으로 보빈 50개를 권취하는 동안의 절사수 및 길이 2000m당의 연신사 모우수를 다음 표 3에 나타내었다.

이러한, 1000d/192f의 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 현신사 3본을 합연하여 1가닥의 코드(연수 36×36T/10cm)를 제조하고 이때 발생하는 모우수를 측정하여 다음 표 3에 나타내었다.

이어서, 레조시놀 8.5kg을 처리수 183kg에 용해시키고 여기에 포름알데히드 12.6kg(37% 수용액) 및 가성소다 2.3kg(10%의 수용액)을 첨가하여 30℃에서 4시간동안 숙성한후 부타디엔-스티렌-비닐피리딘라텍스(고형분 41%) 182kg과 처리수 11kg을 혼합하여 R.F.L. 용액을 만들고 이 용액에 앞서 제조한 상기 코드를 3초간 침적하여 접착처리한 다음 이 코드를 220℃로 가열된 공기중에서 90초간 열처리하고 다음 표 2에 나타낸 고무배합물과 가황접착하여 접착시험을 하였다.

[표 2]

고무배합물의 조성

성분	무게 혼합비
천연고무(RSS#1)	70
SBR(스티렌부타디엔 고무)	30
카본블랙	40
스태아린산	2
아연가루	5
2,2' 디티오벤조티아졸	2
유황	2
나프텐계 프로세스오일	3

[비교예 1]

방사유제의 수성에멀전에 상기 표 1의 처리제를 첨가시키지 않은 것 이외에는 상기 실시예와 동일하게 실시한다.

[비교예 2]

상기 표 1의 처리제에 있어서, 다가 알코올 지방산 에스테르 대신에 처리수 6%를 더 첨가시킨 것 이외에는 상기 실시예와 동일하게 실시한다.

[비교예 3]

상기 표 1의 처리제에 있어서, 다가 알코올 지방산 에스테르의 비율을 10%로하고 처리수를 54%로 변경시킨 이외에는 상기 실시예와 동일하게 실시한다.

[표 3]

구분	연기발생량 (CPM)	타르발생량 (g)	크리닝주기 (시간)	섬유의 고무에 대한 접착력 (kg)	연신중 질사수 (권 탕 3kg N= 50)	연신사의 모우수 (갯수/2000m)	코드의 모우수 (갯수/2000m)
실시예	114	0.12	24	15.2	0	2	2
비교예 1	121	0.08		4.0	3	5	2
비교예 2	218	0.56	8	12.5	18	42	59
비교예 3	280	0.44	10	11.4	7	31	33

상기 표 3에 있어서 모우수는 일본도레이 엔지니어링사 제품인 프레이카운터(DT-104)로 측정하였고 연기의 발생량은 디지털 더스터 카운터(Digital Dust Counter)로 측정하였으며, 단위는 CPM(Count Per Minute)이다. 또한, 타르발생량은 연신과정중 열판에 발생되는 타르의 양을 180℃에서 12시간 동안 측정된 것이고 크리닝 주기는 연신과정중 열판이나 열핀 및 열로울러에 발생하는 타르를 제거하는 주기이다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

폴리에스테르 중합체를 용융방사하여 얻어진 연신사 또는 미신연사의 표면을 처리제로 처리하는 폴리에스테르 섬유 제조공정에 있어서, 처리제로는 에폭시기가 2개인 에폭시 화합물이다. 다가 알코올 지방산 에스테르 70 내지 95%와 지방산 염 5 내지 30%로 구성된 혼합물을 첨가시킨다음, 이를 처리수에 대하여 5 내지 40%가 되도록 희석시켜서 제조된 처리제를 사용하여 80 내지 250℃의 온도로 열처리 시켜서 뒀을 특징으로 하는 고무보강용 폴리에스테르 섬유의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 다가 알코올 지방산 에스테르와 지방산 염의 혼합물은 에폭시 화합물에 대하여 1 내지 30%를 첨가시켜서 뒀을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 지방산 염은 일반식 RCO_2M 으로 표시되는 단독 또는 혼합 지방산이며, 여기서 R은 탄소수가 12 내지 20인 알킬기이고, M은 1가의 알카리 금속인 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 다가 알코올 지방산 에스테르의 다가 알코올 탄소수가 2 내지 8인 에스테르이고, 지방산은 탄소수가 12 내지 20인 단독 또는 혼합 지방산인 것임을 특징으로 하는 방법.