

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
D01F 1/00
D01F 6/60
D01F 6/74

(45) 공고일자 1993년04월26일
(11) 공고번호 93-003359

(21) 출원번호	특1987-0005011	(65) 공개번호	특1987-0011282
(22) 출원일자	1987년05월20일	(43) 공개일자	1987년12월22일
(30) 우선권주장	61-117970 1986년05월21일 일본(JP)		
(71) 출원인	가부시끼가이샤 구라레 나까무라 히사오		
	일본국 오까야마켄 구라시끼시 사까즈 1621반찌미쓰이도오아쓰가가꾸 가부시끼가이샤 도즈까 야스야끼		
	일본국 도오교도 지요다꾸 가스미가세이 3쵸메 2방 5고		

(72) 발명자

아사노 쇼지
일본국 오까야마켄 구라시끼시 타마시마-나가오 836-5
오오모리 아끼오
일본국 오까야마켄 구라시끼시 미주에 1497-25
아끼야마 아끼스구
일본국 오까야마켄 소자시 이즈마 9-34
오사와 마사노리
일본국 가나가와켄 요코하마시 고오난꾸 노바쵸 2454-35
시즈까 고오에이
일본국 가나가와켄 후지사와시 엔도 31-3
고우노 마사히로
일본국 가나가와켄 아시가라시모군 마나즈루-마찌 마나즈루 1934

(74) 대리인 이준구

심사관 : 유동일 (책자공보 제3239호)

(54) 내열성 유기합성섬유 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

내열성 유기합성섬유 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 내열성 유기합성수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명의 섬유는 통상적인 유기합성 섬유에 필적하는 일반적인 섬유특성과 함께 고온에서의 탁월한 형태 안정성을 갖고, 섬유의 융점보다 높은 온도에서조차도 열수축이 대단히 작고 상기 섬유가 연소되어도 서로 견고하게 융합되지 않는다.

유기 합성섬유는 탁월한 섬유 특성때문에 의류 및 공업재료로 널리 사용되어 왔다. 그러나, 내열성이 요구되는 분야에서는 석면, 유리 및 강철등과 같은 무기섬유가 주로 사용되고 유기합성섬유는 잘 사용되지 않는다.

그럼에도 불구하고, 최근에, 의류, 공업물질, 항공 및 우주 개발 등의 여러가지 필요에 의한 유기합성화학에서의 현저한 진전과의 연계로 내열성 유기 합성 섬유의 개발이 진지하게 수행되었다. 그 결과로, 여러종류의 유리 합성 섬유가 개발되었다. 이들 중에서, 공업적 규모 생산에서 대단한 성공을 이룬 대표적인 것은 폴리-m-페닐렌이소프탈아미드(이하 PMIA로 약함)를 주로하여 구성되는 메타-전체 방향족 폴리아미드 섬유임에 틀림이 없다.

PMIA는 일반 목적에 사용되는 섬유산물에 필요한 일반적인 특성, 예를들면, 균형있는 강도 및 신장, 유연성, 가공성 등을 갖고 있을 뿐만 아니라 공지의 합성섬유 보다 높은 50 내지 200℃의 작업온도 범위에서 사용된다. 그리고, 상기 섬유가 연소에 의해 타오르지 않고 화염을 제거하면 즉시 소화되는 자기 소멸특성과 매우 높은 난염성을 갖고 있기 때문에, 상기 섬유는 내열성 충전 매질, 전기 절연물질 등의 공업재료 ; 열보회복(예, 소방수복, 비행의류, 회로작업자용 의류 등)과 같은 의류 ;

침구등의 여러분야에 이용되고, 그 사용범위가 계속 증가되고 있다.

그러나, 높은 온도, 예를들면, 섬유 융점보다 높은 온도에서 형태안정성이 요구되는 열보호복 등과 같은 의류에 사용하기에는 PMIA가 아직은 충분하지 않음이 발견되었다. 이것을 처리하기 위해, 소량의 파라-전체 방향족 폴리아미드 섬유를 혼합할 것이 제안되었다[세이지 타다, Plastic 36.34(1985)]. 이 방법에서는, 혼합비율에 따라 고온에서의 형태 안정성이 개선되었다. 그러나, 일반적으로 의류용 섬유에 필적하는 PMIA 섬유의 유연성 및 후가공성은 의류용 섬유로 사용되는 파라-전체 방향족 폴리아미드의 매우 높은 강성 및 매우 낮은 신장을 때문에 심하게 손상되는 결점이 있다.

또 다른 문제는, 연소되면, PMIA 섬유로 제조된 산물은 섬유의 용융에 의한 멜트 드립(melt drip)이 생성되지는 않지만 열수축에 의해 현저하게 변형되고 섬유들 사이에 강한 융합이 유발된다. 그러므로, 상기 산물을 열보호복에 가입한 것이 돌발적으로 연소되면, 그 의복을 벗어버리기가 어려워, 중대한 화상과 같은 해를 입힌다.

그리고, PMIA 섬유는 중합체 구성으로 인하여 염색성이 결핍되어 있고, 그러므로, 의류, 특히 패션 산업분야에 적절하지 못하다. 이의 염색성을 개선하기 위해, 예를들면 숄폰기의 도입이 이용된다. 그러나, 이를 도입하면, 염색성이 충분히 개선되지 못하며, 섬유의 다른 특성이 손상된다. 그리고, 염료로 하는 후염색은 별도로 하고, 안료로 착색된 용액 염색 섬유가 시판된다. 그러나, 색상의 다양성이 제한되어 있고, 더우기 짙은 색으로 제한된다.

PMIA 섬유의 상기 문제점의 관점에서 본 발명자들은 통상의 유기합성 섬유에 필적하는 일반적인 섬유의 특성과 더불어 용융온도 보다 높은 온도에서도 열수축이 대단히 작은, 고온에서의 탁월한 열안정성을 갖고, 섬유가 연소되어도 서로 강하게 융합되지 않고, PMIA 섬유에서 처럼 안료에 의한 용액염색을 필요로 하지 않는 탁월한 염색성을 갖고, 후염색으로 선명하고 다양한 색상으로 염색될 수 있는 유기합성 섬유를 수득하기 위하여 고분자합성, 섬유생산 및 섬유특성에 관하여 심도있는 연구를 수행하였다.

그 결과로, 특정의 성질을 갖는 특정 중합체를 사용하고 그 중합체로부터 높은 결정성을 갖는 섬유를 생산하는 특정의 조건을 선택하면 목적하는 내열성 유기 합성 섬유를 수득할 수 있음을 알았다.

본 발명의 한가지 목적은 통상의 유기 합성섬유에 필적하는 일반적인 특성과 더불어 용융온도 보다 높은 온도에서도 열 수축이 대단히 작은, 고온에서의 탁월한 열 안정성을 갖고, 섬유가 연속되어도 서로강하게 융합되지 않는 탁월한 형태안정성을 갖는 내열성 유기 합성 섬유를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 안료를 사용하는 용액 염색을 필요로 하지 않고, 후염색으로 선명하고 다양한 색상으로 염색될 수 있는 내열성 유기합성 섬유를 제공하는 것이다.

본 발명의 상기 목적뿐만 아니라 다른 목적 및 잇점들이 하기 서술로부터 당분야에 숙련된 기술을 가진자에게 명확하게 될 것이다.

본 발명에 있어서, 아미드기 및/또는 아미드기를 갖는 방향족 중합체가 전체를 구성하는 내열성 유기 합성 섬유가 제공되는데 상기 섬유는 하기 식을 만족시키는 특성을 갖는다 :

$$T_m \geq 350^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$T_m - T_{ex} \geq 30^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$X_c \geq 10\% \quad (3)$$

$$DE \geq 10\% \quad (4)$$

$$DSR(T_m) \leq 15\% \quad (5)$$

$$\frac{DSR(T_m + 55^\circ\text{C})}{DSR(T_m)} \leq 3 \quad (6)$$

상기식에서 T_m 은 융점($^\circ\text{C}$)이고 ; T_{ex} 는 발열 시작온도($^\circ\text{C}$)이고 ; X_c 는 결정화 정도(%)이고 ; DE 는 절단점신장(%)이고 ; DSR 은 T_m 에서의 건조 수축율(%)이고 ; $DSR(T_m+55^\circ\text{C})$ 는 $T_m+55^\circ\text{C}$ 에서의 건조 수축율(%)이다. 본 발명은 또한 내열성 유기 합성수지의 제조방법으로, 아미드기 및/또는 이미드기를 갖는 방향족 중합체가 전체를 구성하는 용액을 습식 방사하고, 습열 조건에서 연신하고, 물로 세척하고, 건열 조건하에서 건조 및 연신하여 결정성 섬유를 수득하고, 상기 섬유의 총연신비는 다음식을 만족시킨다 :

$$DD/WD \geq 2 \quad (7)$$

$$DD \geq 100\% \quad (8)$$

$$TD \geq 200\% \quad (9)$$

상기식에서 WD 는 습열 연신에서의 연신비(%)이고 ; DD 는 건열 연신에서의 연신비(%)이고 ; TD 는 총연신비(%)이다.

본 명세서에 사용되는 특성치들을 하기의 조건하에서 하기 기구들을 사용하여 측정할 것들이다.

T_m (융점) : 시료(약 10mg)을 알루미늄 접시에 놓고 퍼킨 엘머사가 제조한 DSC-2C로 질소기류(30ml/분)하에서 실온으로부터 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 비율로 일정온도까지 승온하여 DSC 곡선을 만든다. T_m 은 DSC 곡

선의 흡열 피크 온도이다.

Tex(발열 시작온도) : 시료(약 10mg)을 알루미늄 접시에 놓고 퍼킨-엘머사가 제조한 DSC-2C로 공기류(30ml/분)하에서 실온으로부터 10°C/분의 비율로 일정온도까지 승온하여 DSC 곡선을 만든다. Tex는 DSC 곡선의 발열시작온도이다.

Xc(결정화 정도) : 리가쿠 덴끼 가부시끼가이샤가 제조한 회전쌍 음극형 울트라-하이 영역의 강도를 갖는 X선 발생기 RAD-rA(40KV, 100mA, CuK₂ 선)을 사용하여, 시료를 X선 비임에 수직인 판에서 회전시켜 회절각도(2θ)=5° 내지 25° 에서 X선 회절 강도곡선을 구한다. 회전곡선은 결정구역(Ac) 및 무정형 구역(Aa)로 구분되고 Xc는 하기식으로 계산된다 :

$$Xc = \frac{Ac}{Ac + Aa} \times 100(\%)$$

DE(섬유의 신장) : 인장시험은 하기 조건하에서 인스트론 인장시험기를 사용하여 수행한다.

시료길이 : 10cm.

신장속도 : 5cm/분,

초기하중 : 0.05g/d

본 발명에서, 섬유의 특성은 식(1) 내지 (4)를 만족시켜야 한다 :

$$Tm \geq 350^\circ C \quad (1)$$

$$Tm - Tex \geq 30^\circ C \quad (2)$$

$$Xc \geq 10\% \quad (3)$$

$$DE \geq 10\% \quad (4)$$

즉, 본 발명의 내열성 유기 합성 섬유에서, 이 섬유가 350°C 보다 낮지 않은 Tm(용점), Tm 보다 30°C 낮은 Tex 및 10% 보다 적지 않은 Xc를 가지면, 용점보다 높은 온도에서도 탁월한 형태 안정성을 가짐이 밝혀졌다.

다시 말해서, Tm과 Tex 사이의 차이가 30°C 이상(즉, Tm-Tex ≥ 30°C)인 섬유를 30°C 미만(즉, Tm-Tex < 30°C)인 섬유와 비교하면, 전자가 후자보다, 용점(Tm) 보다 높은 온도에서 월등한 형태 안정성을 갖고, 이는 상기 양자가 Tm ≥ 350°C 및 Xc ≥ 10%를 만족할때도 성립된다. 이는 모순되는 것 같지만, 사실은, 더 낮은 Tex를 갖는 섬유가 예상과는 달리 더 좋은 형태안정성을 나타낸다.

이 메카니즘은 아직 알려져 있지 않다. 그러나, 형태안정성은 다음과 같이 개선되는 것으로 생각된다.

즉, Tm ≥ 350°C, Xc ≥ 10% 및 Tm-Tex ≥ 30°C를 만족시키는 본 발명의 섬유는 비교적 낮은 Tex에서 열분해를 시작하므로 무정형 구역에서 부드럽게 발생한다. 그러한 경우에, 미세결정은 결정구역에 용융되지 않고 남아 있으며, 이러한 미세결정은 배향된 분자 연쇄에서 열에 의해 배향이 이완되는 것과 동시에 발생하는 열수축에 대한 분자연쇄의 제한점으로 작용한다. 이것이 수축을 방해함에 틀림이 없다. 그리고, 일종의 가교반응이 동시에 진행되는 열가교 반응으로 인해 발생하여 3차원 구조를 형성한다. 이와 같이, 형태안정성은 용점보다 높은 온도에서 개선된다. 이와 대조적으로, Tm ≥ 350°C 및 Xc ≥ 10%는 만족하나 Tm-Tex ≥ 30°C를 만족하지 않는(즉, 섬유의 Tm-Tex가 30°C 보다 작은) 섬유는 분자간의 충분한 가교반응으로 상기의 3차원 구조가 형성되기 전에 열융합에 의해 열수축 및 섬유간 융합이 현저하게 된다.

이러한 점에서, Tm-Tex의 범위는 30°C 보다 적지않게, 바람직하게는 50°C 보다 작지 않게, 더욱 바람직하게는 70°C 보다 작지 않게되어야 한다.

본 발명의 섬유는 섬유의 용점보다 높은 온도에서도 탁월한 형태 안정성을 갖는다. 그러나, 다른 섬유특성은 Tm 보다 높은 온도에서 어느정도 손상된다. 그러므로, 200°C의 온도 또는 일반 합성섬유 사용에 적절한 것보다 더 높은 온도에서도 실제 사용할 수 있는 내열성 섬유를 획득하기 위해서, 본 발명 섬유의 Tm은 350°C, 바람직하게는 400°C, 더욱 바람직하게는 420°C 보다 작아서는 안된다.

그리고, 섬유가 Tm ≥ 350°C 및 Tm-Tex ≥ 30°C는 만족시키나 그의 결정성이 Xc < 10%와 같이 낮으면, 분자연쇄이동에 대한 미세결정의 제한효과는 거의 기대되지 않는다. 그러므로, 섬유의 열수축은, Tm 보다 훨씬 낮은 유리전이온도(Tg) 근처에서 온도가 상승하기 시작할때, 급격히 증가하여 형태 안정성을 열등하게 만든다.

이러한 이유로, Xc ≥ 10%, 바람직하게는 Xc ≥ 15%가 요구된다.

또한, 통상의 유기 합성 섬유와 같은 방식으로 상기 섬유를 의류, 공업재료 등에 사용하기 위해서는, 섬유가 유연성 및 가공성이 훌륭해야 할 뿐만 아니라 염색성이 좋아야 한다. 이러한 목적으로, 강도 및 신장사이의 균형, 특히, 충분한 신장이 중요하고 그러므로 DE(섬유신장)이 10% 보다 작지 않아야 하고(즉, DE ≥ 10%), 바람직하게는 15% 보다 크고, 더욱 바람직하게는 20% 보다 커야

한다.

그리고, 본 발명 섬유 고온에서의 형태 안정성을 더욱 증진시키기 위해서는, 섬유가 식(5) 및 (6)을 만족시켜야 한다 :

$$DSR(T_m) \leq 15\% \tag{5}$$

$$\frac{DSR(T_m+55^\circ C)}{DSR(T_m)} \leq 3\% \tag{6}$$

상기식에서 DSR은 T_m에서의 건조 수축율(%)이고 ; DSR(T_m+55℃)는 T_m+55℃에서의 건조 수축율(%)이다.

DSR은 다음과 같이 결정한다.

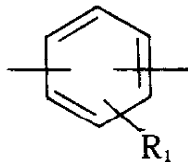
1200d 및 길이 50cm인 방사형의 섬유시료에 0.1g/d의 하중을 걸고 길이(l₀)를 측정한다. 그런후에, 하중을 달지 않고 일정온도에서 열풍건조기로 시료를 처리한다. 30분 후에, 0.1g/d의 하중을 시료에 다시 달고 길이(l₁)를 측정하고 하기식으로부터 DSR을 계산한다 :

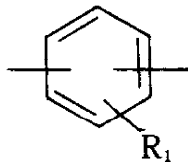
$$DSR = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100 (\%)$$

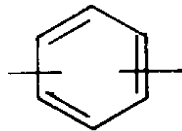
DSR(T_m)이 15% 넘으면, 건조수축이 용점에서 이미 너무 많이 진행되었고, 이것으로 형태안정성을 열등하게 된다. DSR(T_m) ≤ 15%이나 DSR(T_m+55℃)/DSR(T_m) > 3인 경우에는, 온도가 용점을 넘어서면 열수축이 급격히 증가하기 시작한다. 섬유산물이, 예를들면, 열보호복으로 사용되어서 연소되면, 그 곳의 불을 끄기가 힘들고, 이것이 좀더 나쁜 화상과 같은 상태를 주기 때문에 상기 조건은 바람직하지 못하다. 이와 같이, 섬유가 DSR(T_m+55℃)/DSR(T_m) ≤ 3과 같이 용정보다 훨씬 높은 온도(즉, T_m+55℃)에서도 매우 작은 열수축을 나타내야 함은 중요하다.

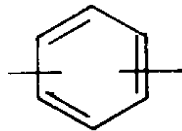
상기 식(1) 내지 (6)의 조건을 만족하는 본 발명의 내열성 유기합성 섬유는 아마이드기 및/또는 이미드기를 갖는 방향족 중합체 전부를 출발물질로 사용하여 제조할 수 있다. 특히, 본 발명에서는, (a) 방향족 폴리소시아네이트 및 방향족 폴리카르복실산 무수물, (b) 방향족 폴리소시아네이트 및 방향족 폴리카르복실산 무수물, (c) 방향족 폴리아민 및 방향족 폴리카르복실산, (d) 방향족 폴리아민 및 방향족 폴리카르복실산 할라이드 및 (e) 방향족 폴리아민 및 방향족 폴리카르복실산 에스테르로 구성되는 군에서 선택된 단량체의 조합으로부터 수득되는 방향족 중합체를 전부 사용하는 것이 바람직하다.

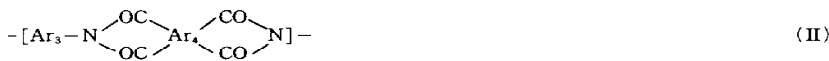
본 발명에 사용되는 전체가 방향족인 중합체의 대표적인 것으로 식(I)의 반복단위를 갖는 전체가 방향족인 폴리아미드, 식(II)의 반복단위를 갖는 전체가 방향족인 폴리아미드 및, 식(III)의 반복단위를 갖는 전체가 방향족인 폴리아미드-이미드이다.



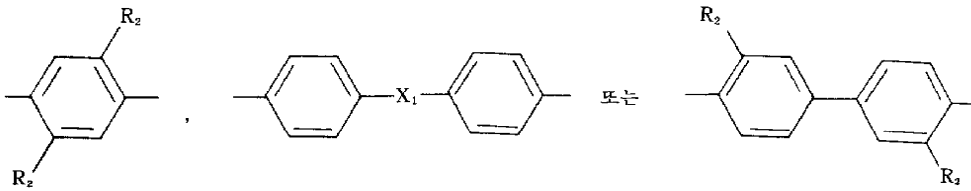
상기식에서, Ar₁은 식  의 2가 페닐렌 잔기이고(상기식에서 R₁은 1 내지 4탄소원자를 갖는 저급알킬기이고, R₁에 대하여 2가 페닐렌 잔기의 2,4- 또는 2,6-위치에 질소원자들이 연결되어 있고 ; 2,4-치환 : 2,6-치환의 비율은 100 : 0 내지 80 : 20 또는 0 : 100 내지 20 :



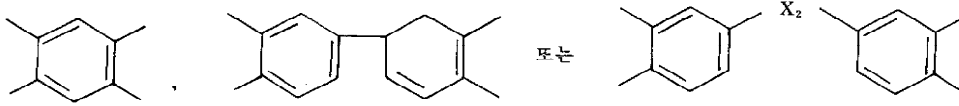
80이다) ; Ar₂는 식  의 2가 페닐렌 잔기이다(상기식에서, 2가 페닐렌 잔기의 1,4- 또는 1,3-위치에 식(I)에 도시된 카르보닐기가 연결되고, 1,4-치환 : 1,3-치환의 비율은 100 : 0 내지 80 : 20이다)



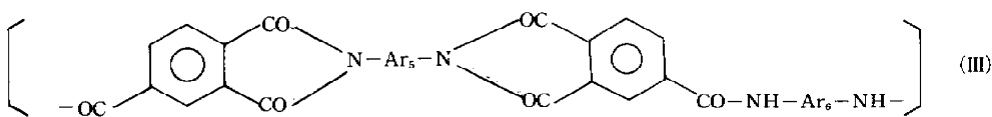
상기식에서 Ar_3 는 하기식의 2가 페닐렌 잔기이고



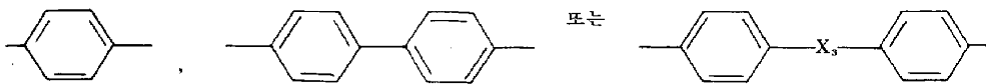
(상기식에서 R_2 는 수소 또는 1 내지 4탄소원자를 갖는 저급알킬기이고 ; X_1 은 $-O-$, $-CO-$ 또는 $-CH_2-$ 이다) ; Ar_4 는 하기식의 4가 페닐렌 잔기이다.



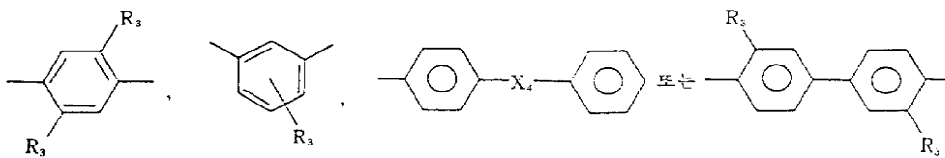
(상기식에서, X_2 는 $-O-$ 또는 $-CO-$ 이다)



상기식에서 Ar_5 는 하기식의 2가 페닐렌 잔기이고,



(상기식에서 X_3 는 $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, 또는 $-CO-$ 이다) ; Ar_6 는 하기식의 2가기이다.



(상기식에서, R_3 는 수소 또는 1 내지 4 탄소원자의 저급알킬기이고 ; X_4 는 $-CH_2-$, $-O-$ 또는 $-CO-$ 이다)

본 발명에 사용되는 전체가 방향족인 중합체는 공지기술에서 제안되었다[참조 Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition. Vol. 15, 1905~1915(1977) ; 및 고교가가꾸자씨, Vol. 71, No. 3, pp 443~449(1968)]. 그러나, 상기 중합체는 공지기술에 공개된 중합체로부터 실제사용에 적절한 결정화된 섬유를 얻을 수 없었기 때문에 현재까지 사용되지 않은 것으로 생각된다. 특히, 섬유 특성상으로 보면, 0.1g/dl의 중합체 농도로 30°C에서 95% H_2SO_4 내에서 측정하여 1.0 보다 작지 않은 대수 점도수(logarithmic viscosity number)를 갖는 상기 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 중합체는 상기에 서술한 단량체의 조합(a) 내지 (e)와 같은 단량체를 중합 또는 축중합시켜 제조할 수 있다.

예를들면, 식(1), (II) 및 (III)의 반복단위를 갖는 전체가 방향족인 중합체는 방향족 폴리이소시아네이트의 용액중합 또는 용융중합에 의해 제조될 수 있고 ; 폴리카르복실산 및/또는 그의 무수물, 할라이드 또는 에스테르와 같은 유도체 및 식(1)의 반복단위를 갖는 중합체도 방향족 디아민 및 방향족 디카르복실산의 용액중합 또는 계면 축중합으로 제조할 수 있다.

즉, 식(1)의 반복단위를 갖는 전체가 방향족인 폴리아민은 톨릴렌-2,4-다이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-다이소시아네이트와 같은 방향족 폴리이소시아네이트 또는 이의 혼합물 및 테레프탈산, 이소프탈산과 같은 방향족 폴리카르복실산 또는 이의 혼합물을 용액중합 또는 용융중합하여 제조할 수 있다. 이 경우에, 바람직하게는, 출발물질로 사용되는 톨릴렌-2,4-다이소시아네이트의 몰비율은 100 : 0 내지 80 : 20 또는 0 : 100 내지 20 : 80이다. 마찬가지로, 테레프탈산 및 이소프탈산 및 이소프탈산의 몰비율은 100 : 0 내지 80 : 20이 바람직하다. 즉, 양 다이소시아네이트의 혼합물 및 폴리카르복실산의 혼합물이 출발물질로 사용되면, 바람직하게는 이소시아네이트중의 하나가 20몰% 보다 많지 않은 양으로 존재하고 이소프탈산은 20몰%를 넘지 않는 양으로 존재한다. 이소시아네이트 중의 하나가 20몰%를 초과하고 이소프탈산이 20몰%를 넘지 않으면, 중합체 구조의 규칙성의 혼란으로 인하여 중합체의 결정성이 낮아지고, 따라서 섬유의 목적하는 특성을 획득할 수 없게 된다. 그리고, 식(1)의 반복단위를 갖는 중합체는 또한 상기 방향족 폴리이소시아네이트 대신으로 하는, 2,4-톨릴렌

디아민, 2,6-톨릴렌디아민 또는 이의 혼합물 및 테레프탈산, 이소프탈산, 이의 유도체로 메틸테레프탈레이트, 메틸이소프탈레이트, 테레프탈산 클로라이드 또는 이소프탈산 클로라이드 또는 이의 혼합물을 용액중합 또는 계면 축중합하여 제조할 수 있다. 마찬가지로, 2,4-톨릴렌디아민 및 2,6-톨릴렌디아민의 몰비율은 100 : 0 내지 80 : 20 또는 0 : 100 내지 20 : 80이 바람직하다. 테레프탈산 또는 그의 유도체와 이소프탈산 또는 그의 유도체의 몰비율은 상기 서술된 바와 같이 100 : 0 내지 80 : 20이 바람직하다.

식(1)의 반복단위를 갖는 중합체들 중에서, 4-메틸-1,3-페닐렌테레프탈아미드 반복단위 및/또는 6-메틸-1,3-페닐렌테레프타아미드 반복단위를 95몰% 이상의 양으로 갖는 것이 바람직하다.

식(2)의 반복 단위를 갖는 전체가 방향족인 폴리아미드는 페닐렌-1,4-디이소시아네이트, 페닐렌-2,5-디메틸-1,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,5-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐에테르-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐케톤-4,4'-디이소시아네이트, 비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐케톤-4,4'-디이소시아네이트, 비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐-3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트 등과 같은 방향족 디이소시아네이트 및 방향족 폴리카르복실산 무수물로 예를 들면, 피로멜리틱 디안히드리드, 디페닐-3,3',4,4'-테트라카르복실릭 디안히드리드, 디페닐에테르-3,3',4,4'-테트라카르복실릭 디안히드리드, 디페닐케톤-3,3',4,4'-테트라 카르복실릭 디안히드리드 등을 용액 중합 또는 용융 중합하여 제조할 수 있다.

식(III)의 반복 단위를 갖는 전체가 방향족인 폴리아미드-아미드는 페닐렌-1,4-디이소시아네이트, 페닐렌-1,3-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐에테르-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐케톤-4,4'-디이소시아네이트, 비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 비페닐-3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트 등과 같은 방향족 폴리아미드 및 비스트리멜리틱 아미드산을 용액 중합 또는 용융 중합하여 제조할 수 있다. 본 발명에 사용되는 비스트리멜리틱 아미드산은 p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐케톤, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰 등과 같은 방향족 디아민 1몰과 트리멜리틱 안히드리드 2몰을 반응시키고 결과의 반응물을 분자내 고리 폐쇄반응을 수행시켜 제조한다.

본 발명의 섬유들은 상기 중합체로 부터 하기와 같이 제조된다.

우선, 중합체 용액을 제조한다. 식(1), (II) 및 (III)의 반복단위를 갖는 중합체용 용매로는 직쇄 또는 고리형 아미드 또는 포스포릴 아미드로서, N,N' 디메틸아세트아미드, N,N'-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, γ -부티로락톤, 헥사메틸 포스포릭 트리아미드 등이 사용될 수 있다. 그리고, 술폰산으로서 디페닐 술폰시드 등, 디페닐 술폰 또는 테트라메틸렌 술폰, 술폰산, 또는 요소로서 테트라메틸 우레아 또는 N,N'-디메틸 에틸렌 요소 등이 식(1)의 반복단위를 갖는 중합체용 용매와 혼합될 수 있다.

중합체가 제조단계에서 용매형태로 수득되면, 용액자체로 사용될 수 있다.

중합체 용액의 농도는 사용되는 특정 중합체의 분자량 및 사용되는 특정 용매의 종류에 따라 변한다. 그러나, 일반적으로, 용액내의 중합체 농도는 5 내지 30중량%, 바람직하게는 10 내지 20중량%이다. 상기 중합체 용액을 방사용액으로 사용하고, 이의 온도를 20 내지 150°C, 바람직하게는 40°C 내지 100°C로 유지하여, 습식방사를 수행하고 방사된 필라멘트들을 응고욕에서 고화시켜 겔 필라멘트를 얻는다. 응고욕은 금속염, 예를 들어, CaCl₂, ZnCl₂, LiCl, LiBr 등을 10 내지 50중량%의 양 함유하고, 방사용액의 것과 같은 용매를 금속염과 용매의 총양이 20 내지 70중량%가 되도록 필요한 만큼 함유하는 수용액이다. 응고욕은 일반적으로, 30°C 내지 이의 비등점까지, 바람직하게는 50 내지 100°C로 유지된다.

응고욕을 통과시킨 후, 방사노즐(spinneret)에서 방사된 겔 필라멘트는 즉시 습열 연신욕내에서 연신될 수 있다. 다른 방법으로, 필라멘트를 용매 추출욕에 담그어 추출처리를 수행한 후 습열 연신욕에서 연신할 수 있다. 용매 추출욕은 금속염을 응고욕의 것보다 낮은 농도로 함유하고, 용매를 응고욕의 것 보다 낮은 농도로 필요한 만큼 함유하는 수용액이다. 이 경우에 복수용매 추출욕이 금속염 및 용매의 농도를 점차 낮추는 방식으로 제공될 수 있다.

습열 연신욕은 결과의 겔 필라멘트를 습윤 상태에서 연신 하여 분자배향을 증진시키기 위해 사용된다. 팽윤 특성을 갖는 용매 및 금속염을 세척한 후에, PMIA 섬유에서와 같이, 금속염, 용매 등을 전혀 함유하지 않는 뜨거운 물 욕조를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에서는, 하기에 설명되는 대로 용매 및/또는 금속염을 함유하는 습열 연신욕을 사용하는 것이 바람직하다. 습열 연신욕의 실제적인 목적이 겔 필라멘트를 수득하기 위한 응고욕 및 용매를 제거하기 위한 용매추출욕과 다르기 때문에, 습열 연신욕의 조성 및 온도는 독립적으로 선택될 수 있다. 그러나, 실제적인 관점에서, 습열 연신욕의 전 또는 후에 제공되는 응고욕 또는 용매 추출욕과 같은 조성의 것을 사용하는 것이 편리하다. 마찬가지로, 에너지 절약의 관점에서 응고 또는 용매 추출욕의 것과 같은 온도를 사용할 수 있다. 그러나, 응고 또는 용매 추출욕의 것보다 높은 온도가 바람직한 경우도 있다.

습열 연신후에, 필라멘트를 즉시 물로 세척하여 용매를 제거할 수 있다. 다른 방법으로, 필라멘트는 금속염 및/또는 용매의 농도가 점차 낮아지는 복수용매 추출욕에 담그고 난후 보통은 40°C 내지 100°C, 바람직하게는 50 내지 95°C의 물로 세척하여 금속염 및 용매의 농도가 각각 1% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하이다.

습열연신은 상기 습열 연신욕에서 1번에 또는 목적하는 연신에 적절한 별도의 단계로 수행될 수 있다.

본 발명에 사용되는 습식 연신비율(WD%)은 하기식으로 정의되는 습윤상태로 존재하는 필라멘트의 총 연신비율이다.

$$WD = \left(\frac{V_w}{V_1} - 1 \right) \times 100 (\%)$$

상기식에서 V_1 는 제1고데트 로울러의 속도이고 ; V_w 는 건조전의 최대 속도이다.

물로 세척한 후의 건조는 일반적으로 30 내지 250℃, 바람직하게는 70 내지 200℃에서 수행한다.

상기와 같이 건조된 필라멘트를 공기 또는 불활성 기체내에서, 일반적으로 200 내지 480℃, 바람직하게는 330 내지 450℃에서 건조 연신한다.

본 발명에서 사용되는 건조 연신비율(DD%)는 다음 식으로 정의된다 :

$$DD = \left(\frac{V_e}{V_i} - 1 \right) \times 100 (\%)$$

상기식에서 V_i 는 로울러의 속도이고 ; V_e 는 출구 로울러의 속도이다.

총 연신비율(TD%)는 하기식으로 정의된다 :

$$TD = \left[\left(\frac{WD}{100} + 1 \right) \left(\frac{DD}{100} - 1 \right) - 1 \right] \times 100$$

본 발명에서, 섬유는 하기 식(7) 내지 (9)를 만족시켜야 한다.

$$DD/WD \geq 2 \quad (7)$$

$$DD \geq 100\% \quad (8)$$

$$TD \geq 200\% \quad (9)$$

통상의 PMIA 섬유는 일반적으로 $DD/WD < 1$ 및 $DD < 100\%$ 조건하에서 제조된다. 즉, 통상적인 PMIA에서, 습식 연신비율은 건조 연신비율보다 크다. 이와 대조적으로, 본 발명에서는, 건조연신비율이 습식 연신비율보다 크고 100%를 넘는다. 이것이 본 발명 특성중의 하나이다. 그러나, 본 발명의 섬유에서는, 습윤상태에서 유리전이온도(T_g)가 100℃아래로 떨어지지 않아 연신이 어렵게 되므로 높은 WD가 사용될 수 없는 반면에, 건조 상태에서는 연신 온도를 T_g 보다 충분히 높게 올려 분자운동을 증진시킬 수 있기 때문에 높은 DD를 사용할 수 있음이 고려된다. 그러나, 연신비율이 습식 연신의 경우에도 총 연신비율(TD)을 증가시키기 위해서는 가능한한 커야함을 중요하다.

습식 연신을 증가시키기 위해서는, 본 발명 섬유의 습식 연신은 하기 조건하에서 수행하는 것이 바람직하다.

$$25 \leq S \leq 150 \quad (10)$$

$$1 \leq D \leq 50 \quad (11)$$

$$10 \leq C \leq 50 \quad (12)$$

$$15 \leq C+D \leq 80 \quad (13)$$

$$40 \leq T_w \leq \text{습식 연신속의 비등점} \quad (14)$$

상기식에서 S는 중합체의 용매 함량(%)이고 ; D는 습식 연신속의 용매 함량(중량%)이고 ; C는 습식 연신속의 금속염 농도(중량%)이고 ; T_w 는 습식 연신속의 온도(℃)이고 ; 통상의 PMIA 섬유들은 $S \leq 23$ 의 조건하의 뜨거운 물에서 연신한다. 즉, 본 발명에서, 섬유가 상당량의 용매를 함유하여 중합체 분자 운동을 용이하게 하고, 팽윤 특성을 갖는 금속염을 함유하고, 용매가 습식 연신속에 가입되어 중합체 분자 운동이 용이하게 되고 이리하여 습식 연신비율(WD)이 높아진다. 이와 같은 방법으로, $30 \leq WD \leq 100$ 의 연신비율로 연신을 수행할 수 있다.

상기에 서술된 바와 같이, 건열 연신에서 보다 높은 연신비율을 적용하는 것이 중요하다. 이러한 점에서, 건열 연신은 하기 조건하에서 공기 또는 불활성기체 내에서 수행하는 것이 바람직하다 :

$$350 \leq T_d \leq 450 \quad (15)$$

$$100 \leq DD \leq 300 \quad (16)$$

상기식에서 T_d 는 건조연신의 온도(℃)이고 ; DD는 건조 연신비율(%)이다.

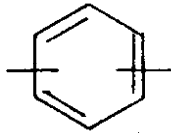
상기와 같이 수득된 아미드기 및/또는 이미드기를 갖는 전체가 방향족 중합체인 섬유는 상기식 (1) 내지 (6)을 만족시키고 탁월한 염색성뿐만 아니라 고온에서의 탁월한 형태 안정성을 갖는다. 그러므로, 이것들은 대단히 실용적이다.

본 발명의, 특히, 식(1)의 반복단위를 갖는 방향족 폴리아미드로 부터 수득한 것에서, 폴리아미드

가 다음과 같이 식(1) 내지 (6)의 특성을 기여한다고 생각된다.

첫째로, Ar₁이 R₁을 갖기 때문에, Tex가 T_m-30℃ 보다 높지 않으면 Tex 위의 온도에서 상기 저급 알킬기가 산화되고, 이것이 가교 반응을 유발시켜 3 차원 구조를 형성하게 한다. 이것이 고온에서의 섬유용의 탁월한 형태 안정성에 기여한다. 그리고, 본 발명의 섬유는 실질적인 염색성을 갖는데, 이는 Ar₁이 저급 알킬 치환체가 존재하여 중합체의 결정 구조를 이완시켜 염료의 흡착을 용이하게 하는 것에 기인 한다. 그러므로, Ar₁이 저급 알킬기 R₁으로 치환되는 것이 바람직하다.

둘째로, 질소 원자들이 Ar₁ 페닐렌기의 R₁에 대하여 2,4- 또는 2,6- 위치에 결합되어야 하고, 2,4- 치환 : 2,6-치환의 비율은 100 : 0 내지 80 : 20 또는 0 : 100 내지 20 : 80이어야 한다. 상기 중합체가 이 범위를 벗어나면 중합체 분자구조의 규칙성은 현저히 무질서해지고, 이로 인하여 결정성이 낮아진다. 그러므로, X_c ≧ 10%를 만족하는 목적하는 섬유가 수득될 수 없다.



셋째로, Ar₂가 식 (1)의 2가 페닐렌잔기이고 카르보닐기가 2가 페닐렌잔기의 1,4- 또는 1,3- 위치에 결합되고 1,4- 치환 : 1,3-치환의 비율은 100 : 0 내지 80 : 20 이어야 바람직하다. 상기 중합체가 이 범위를 벗어나면, 결과 섬유의 융점이 현저하게 감소되므로, T_m ≧ 350℃, 바람직하게는 T ≧ 400℃를 만족하는 목적하는 섬유가 수득될 수 없다.

상기와 같이, 섬유제조에 특정 조건을 선정할 뿐만 아니라, 중합체의 특정 구조 및 조성을 선정하면 상기식 (1) 내지 (6)을 만족시키는 섬유를 수득할 수 있다.

본 발명의 섬유는 통상의 유기 합성 섬유(예, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유류)에 비하여 균형있는 일반적 섬유 특성과 PMIA 섬유류같은 공지의 내열성 유기 합성 섬유에서 발견되지 않는 독특한 특성, 즉 섬유의 융점보다 높은 온도에서도 열수축이 매우 작은 것과 같은 고온에서의 탁월한 형태 안정성 및 연소에 의해 섬유가 서로 융합되지 않는 성질 등을 갖는다. 그리고, 본 발명 섬유의 염색성은 실용적이고 PMIA 섬유류의 것보다 극도로 우수하고, 반면에 PMIA 섬유류의 최대 결정중의 하나는 열등한 염색성이라 한다. 그러므로, 탁월한 내열성, 고온에서의 탁월한 형태 안정성 그리고 또 탁월한 염색성을 바탕으로, 본 발명의 섬유는 보호복류, 침구류 및 실내장식 분야와 같이 다양한 분야에 사용될 수 있다.

하기 실시예 및 비교 실시예가 본 발명을 보다 상세히 설명할 것이나, 그것으로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[실시예 1]

[방향족 폴리아미드의 제조]

교반기, 온도계, 응축기, 적가 깔때기 및 질소도입관이 장치된 3ℓ 분리형 플라스크에 테레프탈산(166.0g, 0.9991몰), 모노포타슘 테레프탈레이트(2.038g) 및 무수 N,N'-디메틸에틸렌 요소(1600ml)을 질소 분위기에 채우고 유조에서 교반하여 200℃까지 가열한다. 내용물을 200℃로 유지하면서, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트(174.0g, 0.991몰)을 무수 N,N'-디메틸렌요소(160ml)에 녹인 용액을 적가 깔때기를 통하여 4시간 동안에 걸쳐 가입하고 반응을 1시간 더 계속한다. 그런 후에, 가열을 중지하고 반응 혼합물을 실온까지 냉각시킨다. 반응 혼합물의 일부를 취하여 격렬하게 교반되는 물에 쏟아부어 백색 중합체를 침전시킨다. 중합체를 다량의 물로 더 세척하고 감압하에서 150℃로 3시간 동안 건조한다. 결과 중합체의 대수점성(95% H₂SO₄, 0.1g/dl, 30℃)은 2.2였다. 중합용액의 중합체 함량은 약 11.0중량%였고 용액의 점도는 약 420포이즈(브룩필드 점도계, 50℃)였다. 그리고, 폴리(4-메틸-1,3-페닐렌-테레프탈아미드)와 상기 중합체와의 동일성이 IR 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼으로 확인되었다.

[폴리(4-메틸-1,3-페닐렌테레프탈아미드) 섬유의 제조]

상기 중합용액을 50℃의 감압하에서 여과하여 기포가 없는 방사용액을 제조한다. 그런 후에, 50℃로 유지하며 600개의 둥근 구멍(구멍크기 : 지름이 0.11mm)을 갖는 방사노즐로부터 상기 용액을 54.5g/분의 속도로 80℃의 40% CaCl₂를 함유하는 수성응고욕에 방사한다. 방사 노즐에서 방사된 필라멘트를 응고욕에 통과시킨 후, 필라멘트를 응고욕과 동일한 조성의 욕에서 약 1.6배의 연신비율로 습식 연신한다. 그런 후에, 필라멘트를 80℃ 뜨거운 물로 포함하는 세탁조에서 물로 완전히 세척하고, 유제를 입힌 후에, 필라멘트를 150℃의 열풍건조기로 통과시켜 건조하여 습열 연신 방사된 원료 필라멘트를 수득한다.

방사된 원료 필라멘트는 타원형이나 균일한 단면을 갖는다. 이는 2,900d/600 필라멘트이었다. 방사된 원료필라멘트를 질소 분위기의 430℃로 건열 연신기에서 약 2.4배의 연신 비율로 건열 연신하여 본 발명의 폴리(4-메틸-1,3-페닐렌테레프탈레이트)를 수득한다.

수득된 섬유는 다음의 특성을 갖는다.

단선 안(yarn) 데니어 : 2

강도 : 5.8g/d

신장율 : 25.4%

영율 : 88g/d

T_m : 425℃

Tex : 330℃

T_m-Tex : 95℃

X_c : 24%

DSR(T_m) : DSR(425℃)=13%

$$\frac{\text{DSR}(T_m + 55^\circ\text{C})}{\text{DSR}(T_m)} = \frac{\text{DSR}(480^\circ\text{C})}{\text{DSR}(425^\circ\text{C})} = \frac{18\%}{13\%} = 1.38$$

상기 수치들은 용점보다 높은 온도에서의 탁월한 형태 안정성 뿐만 아니라 탁월한 일반 섬유 특성을 보여준다.

본 발명의 섬유를 사용하여 편성포를 제조하여 연소 시험을 수행한다. 화염이 제거되면 불은 즉시 소화되고 편성포는 명확한 자기소화성을 나타낸다. 그리고, 불에 탄 부분의 섬유들은 연소후에 서로 강하게 융합되지 않는다.

이에 부가하여, 본 발명 섬유의 염색 시험은 담체의 분산염료 (5%, o.w.f)를 사용하여 140℃에서 60분간 수행하였다. 4색 시험, 즉, 적색, 청색, 자색 및 황색에 대하여 중간정도 또는 보다 짙게 염색한다. 염료 흡착정도는 60 내지 85%였다.

[실시예 2]

폴리[(4-메틸-1,3-페닐렌-테레프탈아미드)_m(4-메틸-1,3-페닐렌-이소프탈아미드)_n](m : n=9 : 1)

실시예 1에 서술된 방법에서 10몰%의 테레프탈산을 이소프탈산으로 치환하는 유사한 방법으로 방향족 폴리아미드를 제조한다. 생성되는 중합체의 대수점도는 2.30이었다. 중합용액의 중합체 함량은 약 11.9중량%였고 용액의 점도는 390 포이즈(50℃)였다. 그리고, 상기 중합체와 폴리[(4-메틸-1,3-페닐렌-테레프탈아미드)_m(4-메틸-1,3-페닐렌-이소프탈아미드)_n](m : n=9 : 1)와의 동일성은 IR 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

[폴리[(4-메틸-1,3-페닐렌-테레프탈아미드)_m(4-메틸-1,3-페닐렌-이소프탈아미드)_n](m : n=9 : 1)섬유의 제조]

실시예 1에서 방사 용액을 상기 중합용액으로 치환하는 방법으로 방향족 폴리아미드 섬유류를 제조한다.

수득된 섬유류는 다음의 특성을 갖는다.

단선 안 데니어 : 2

강도 : 5.3g/d

신장율 : 29.3%

영율 : 81g/d

T_m : 410℃

Tex : 315℃

T_m-Tex : 95℃

X_c : 20%

DSR(T_m) : DSR(410℃)=10%

$$\frac{\text{DSR}(T_m + 55^\circ\text{C})}{\text{DSR}(T_m)} = \frac{\text{DSR}(465^\circ\text{C})}{\text{DSR}(410^\circ\text{C})} = \frac{16\%}{10\%} = 1.6$$

상기 수치들은 용점보다 높은 온도에서의 탁월한 형태안정성 뿐만 아니라 탁월한 일반섬유 특성을 보여준다.

본 발명의 섬유를 사용하여 편성포를 제조하여 연소 시험을 수행한다. 화염이 제거되면, 불은 즉시 소화되고 편성포는 명확한 자기 소화성을 나타낸다. 그리고, 불에 탄 부분의 섬유들은 연소후에 서로 강하게 융합되지 않는다.

이에 부가하여, 상기 섬유는 실시예 1과 같은 염색시험에 의하면 실시예 1의 것과 동일한 염색 특성을 갖는다.

[비교 실시예 1]

[폴리(m-페닐렌이소프탈아미드)의 제조]

교반기, 온도계 및 자켓달린 적가 깔때기가 장착된 2ℓ 분리형 플라스크에 이소프탈산 클로라이드 (250.2g, 1.232몰) 및 무수 테트라히드로푸란(600ml)을 채우고 용액을 만들고 이 용액을 자켓에 냉

매를 통과시켜 20℃로 냉각시킨다. 무수 테트라히드로푸란(400ml)에 m-페닐렌아민(133.7g, 1.237몰)을 녹인 용액을 20분간 걸쳐 격렬하게 교반하면서 적가 깔때기로 부터 적가한다. 생성된 백색 유화액을 무수 탄산나트륨(2.464몰)을 함유하는 빙냉수에 격렬하게 교반하면서 빠르게 쏟아 붓는다. 생성된 슬러리의 온도는 빠르게 실온 정도로 상승된다. 그리고, 수산화나트륨으로 pH를 11로 맞춘 후에, 슬러리를 여과하고, 그 고형분을 다량의 물로 철저히 세척하고, 감압하에서 150℃로 하룻밤 건조하여 중합체 즉, PMIA중합체를 수득한다. 생성된 중합체의 대수 점도는 1.4였다.

[폴리(m-페닐렌이소프탈아미드) 섬유 제조]

상기에서 수득한 PMIA분말을 NMP기준으로 2%의 LiCl을 함유하는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 녹여서 22중량%의 NMP를 함유하는 용액을 수득하고 이 용액을 80℃, 감압하에서 탈기시킨다. 80℃로 유지하면서, 100개의 둥근구멍(구멍크기 : 지름이 0.08mm)을 갖는 방사노즐에서 5.2g/분의 속도로 40% CaCl₂를 함유하는 80℃ 수성 응고욕으로 상기 용액을 방사한다. 방사노즐에서 방사된 필라멘트를 10m/분으로 회전하는 로울라를 경유하여 80℃의 뜨거운 물을 통과시켜 완전히 수세한다. 그런 후에, 필라멘트를 뜨거운 물속의 로울라사이로 2.88배의 연신비로 건열 연신한다. 유제를 입힌 후, 필라멘트를 150℃의 뜨거운 공기에 통과시켜 건조시키어 습열 연신 방사된 원료필라멘트를 수득한다. 방사된 원료 필라멘트는 고치형의 균일한 단면을 갖는다. 이들은 358d/100필라멘트였다. 방사된 원료 필라멘트를 310℃의 열판에서 1.88의 연신비율로 건열 연신하여 폴리(m-페닐렌이소프탈아미드) 섬유를 수득한다.

상기 수득한 섬유류는 하기 특성을 갖는다.

단선 안 데니어 : 2

강도 : 4.9g/d

신장율 : 28.5%

영율 : 80g/d

T_m : 425℃

Tex : 405℃

T_m-Tex : 20℃

Xc : 25%

DSR(T_m) : DSR(425℃)=16%

$$\frac{\text{DSR}(T_m + 55^\circ\text{C})}{\text{DSR}(T_m)} = \frac{\text{DSR}(480^\circ\text{C})}{\text{DSR}(425^\circ\text{C})} = \frac{61\%}{16\%} = 4.7$$

본 발명의 범주에 들지 않는 PMIA섬유류가 탁월한 일반섬유특성을 보인다하여도, 용정보다 높은 온도에서의 형태 안정성이 실시예 1 및 2의 것보다 열등함은 명백하다.

상기 PMIA섬유류를 사용하여 편성포를 제조하고 연소시험을 수행한다. 화염이 제거되면, 불은 즉시 소화되고 편성포는 명확한 자기 소화성을 나타낸다. 그러나, 불에 탄 부분의 섬유들은 연소후에 서로 융합되어 섬유형태를 잃었다.

그리고, 상기 PMIA섬유류의 염색시험은 상기 서술된 방식에 따라 수행한다. 이러한 경우에, PMIA섬유류는 어떠한 색으로도 잘 염색되지 않고, 염색특성은 실시예 1 및 2의 것보다 분명히 열등한다. 염료 흡착정도는 20 내지 23%였다.

[비교 실시예 2]

[폴리(4-메틸-1,3-페닐렌이소프탈아미드)의 제조]

실시예 1에서와 같은 방법으로 중합을 수행한다.

즉, 분리형 플라스크에 이소프탈산(166.1g, 1,000몰), 모노소듐 이소프탈레이트(0.9405g) 및 무수 N,N'-디메틸에틸렌 요소(1,000ml)를 채우고 내용물을 기름욕에서 200℃까지 가열한다. 이 온도를 유지하면서, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트(174.1g, 1,000몰)을 무수 N,N'-디메틸에틸렌 요소(200ml)에 녹인 용액을 4시간 동안에 걸쳐서 적가 깔때기로 적가하고 반응을 1시간 더 진행한다. 그런 후에, 가열을 중지하고 반응 혼합물을 실온까지 냉각시킨다. 반응 혼합물 일부를 취하여 실시예 1과 같이 처리한다. 생성된 중합체의 대수점도는 2.2였다. 중합용액의 중합체 함량은 20.0중량%였고 용액의 점도는 230포이즈(브룩필드 점도계, 80℃)였다.

[폴리(4-메틸-1,3-페닐렌이소프탈아미드) 섬유 제조]

상기 중합용액을 80℃의 감압하에서 여과하여 기포가 없는 방사용액을 제조한다. 그런 후에, 80℃를 유지하면서, 300개의 원형 구멍(구멍크기 : 지름=0.08mm)을 갖는 방사노즐로부터 17.0g/분의 속도로 41%의 CaCl₂를 함유하는 80℃ 수성 응고욕으로 상기 용액을 방사한다. 방사노즐에서 방사된 필라멘트를 응고욕을 통하여 10m/분으로 회전하는 로울라로 80℃의 뜨거운 물에 통과시켜서 물로 완전히 세척하고, 그 후에 98℃의 뜨거운 물에서 로울라 사이에 2.34배의 연신비율로 습열 연신한다. 유제를 입힌 후에, 필라멘트를 150℃의 열풍 건조기를 통과시켜 건조시켜서 습열 연신 방사된 원료 필라멘트를 수득한다.

방사된 원료 필라멘트는 고치 형태의 단면을 갖는다, 이들은 1,310d/300 필라멘트이다. 방사된 원료

필라멘트를 310℃의 열판에 2.18배의 연신비율로 건열 연신하여 폴리(4-메틸-1,3-페닐렌이소프탈아미드)성유를 수득한다.

상기와 같이 수득한 섬유류는 하기의 특성을 갖는다.

단선 안 데니어 : 2

강도 : 4.3g/d

신장율 : 35%

영율 : 81g/d

T_m : 390℃

Tex : 290℃

T_m-Tex : 100℃

X_c : 25%

DSR(T_m) : DSR(390℃)=83%

이와같이, 일반섬유 특성은 비록 좋으나, 융점보다 높은 온도에서의 열 수축이 현저하고 형태 안정

$$\frac{DSR(T_m + 55^\circ C)}{DSR(T_m)}$$

성은 열등하다. 식 $\frac{DSR(T_m + 55^\circ C)}{DSR(T_m)}$ 의 값을 측정하기 위해 (T_m+55℃)=DSR(445℃)를 측정해야 한다. 그러나, 섬유의 현저한 변형때문에 적절한 시료를 전혀 얻을 수 없어서 상기 값의 측정은 불가능하다.

실시에 1 및 2와 같은 방법에 따라 연소시험을 수행하면 편성포 시료는 분명히 자기 소화특성을 보여준다. 그러나, 편성포의 수축이 현저하고 불탄부분의 섬유가 연소 후에 서로 확실하게 융합되었다.

[비교 실시예 3]

[폴리[(4-메틸-1,3-페닐렌테레프탈아미드)_m (4-메틸-1,3-페닐렌이소프탈아미드)_n](m : n=70 : 30)이 제조]

다음을 출발물질로 사용하고 실시예 1에 서술된 것과 동일한 방법을 따라 표제 주합체를 제조한다.

테레프탈산 : 116.3g(0.7000몰), 이소프탈산 : 49.8g(0.3000몰), 모노포타슘 테레프탈레이트 : 1.021g, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 : 174.1g(0.9997몰), N,N'-디메틸에틸렌 요소 : 1,600ml

생성되는 중합체의 대수점도는 1.8이다. 중합용액의 중합체 함량은 20.0중량%이고 용액의 점도는 340포이즈(브룩 필드 점도계, 80℃)이다.

폴리[(4-메틸-1,3-페닐렌테레프탈아미드)_m (4-메틸-1,3-페닐렌이소프탈아미드)_n](m : n=70 : 30) 섬유류의 제조

상기 중합 용액을 방사용액으로 사용하고 비교 실시예 2의 서술된 것과 같은 방법을 따라 표제 섬유류를 제조한다.

상기와 같이 수득된 섬유는 다음 특성을 갖는다.

단선 안 데니어 : 2

강도 : 4.8g/d

신장율 : 31%

영율 : 83g/d

T_m : 395℃

Tex : 298℃

T_m-Tex : 77℃

X_c : 16%

DSR(T_m) : DSR(395℃)=20%

$$\frac{DSR(T_m + 55^\circ C)}{DSR(T_m)} = \frac{DSR(450^\circ C)}{DSR(395^\circ C)} = \frac{81\%}{20\%} = 4.05$$

이와같이, 본 발명의 범주에 들지 않는 표제 섬유류는 낮은 융점을 갖고 및 건열 수축율이 융점보다 높은 온도에서 급격하게 상승한다. 그러므로, 고온에소 이들의 형태 안정성은 실시예 1 및 2의 방향 쪽 폴리아미드 섬유류와 비교하면 열등하다.

[실시예 3]

[방향족 폴리아미드의 제조]

교반기, 온도계, 응축기, 적가깔때기 및 질소도입관이 장치된 3ℓ 분리형 플라스크를 피로멜리틱 디안하이드리드(PMDA)(120.01g 0.5503몰), 무수 N-메틸-2-피롤리돈(2,200ml)로 채우고 기름욕에서 교반하면서 180℃로 가열한다. 180℃를 유지하면서, 비페닐-3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트(TODI)(146.13g, 0.5530몰)을 무수 N-메틸-2-피롤리돈(200ml)에 녹인 용액을 30분간 걸쳐서 적가깔때기로 적가하고 반응을 30분 더 계속한다. 그런 후에, 가열을 중단하고 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨다. 반응 혼합물 일부를 취하여 격렬하게 교반하는 물에 쏟아부어 담황색 중합체를 침전시킨다. 중합체를 다량의 물로 더 세척하고 약 150℃에서 감압하 3시간 동안 건조한다. 생성되는 중합체의 대수 점도(95% H₂SO₄, 0.1g/dl, 36℃)는 1.20이다. 중합용액의 중합체 농도는 약 9.9중량%이고 용액의 점도는 300포이즈(브룩필드 점도계, 50℃)이다.

[폴리(TODI/PMDA) 이미도 섬유류의 제조]

상기 중합용액을 감압하 90℃에서 12중량%의 중합체 농도로 농축한다. 감압하 90℃에서 상기 용액을 탈기하여 기포가 없는 방사용액을 수득한다. 90℃로 유지하며, 600개의 원형구멍(구멍크기 : 직경 0.09mm)을 갖는 방사노즐로부터 30%의 CaCl₂ 및 10%의 N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 90℃의 수성 응고욕으로 상기 용액을 습식 방사한다. 방사노즐에서 방사된 겔 필라멘트를 20%의 CaCl₂ 및 5%의 N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 90℃의 용매 추출욕에 담그어 섬유 용매함량을 50%/중합체로 조절한다. 상기 섬유류를 20%의 CaCl₂ 및 5%의 N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 90℃의 습열 연신욕에 넣어 1.4배의 연신율로 습열 연신을 실행한다. 그리고, 섬유류를 90℃의 뜨거운 물로 완전히 세척한다. 유제를 입히고, 필라멘트를 180℃의 열풍으로 건조하고, 445℃의 건열 오븐에서 연신기를 사용하여 2.5배의 연신율로 건열 연신을 수행하여 폴리(TODI/PMDA) 이미도 섬유류를 수득한다.

상기와 같이 수득된 섬유류는 하기의 특성을 갖는다.

단선 안 데니어 : 1.5

강도 : 4.3g/d

신장율 : 19.5%

영율 : 112g/d

T_m : 430℃

Tex : 395℃

T_m-Tex : 35℃

X_c : 13%

DSR(T_m) : DSR(430℃)=13%

$$\frac{DSR(T_m + 55^\circ\text{C})}{DSR(T_m)} = \frac{DSR(485^\circ\text{C})}{DSR(430^\circ\text{C})} = \frac{25\%}{13\%} = 1.92$$

상기 수치들은 탁월한 일반 섬유특성 뿐만 아니라 용점보다 높은 온도에서의 탁월한 형태 안정성을 보여준다.

[실시예 4]

[방향족 폴리아미드-이미드의 제조]

교반기, 온도계, 응축기, 적가깔때기 및 질소도입관이 장치된 3ℓ 분리형 플라스크에 디페닐메탄-4,4'-비스(트리멜리틱 이미드산)(DMTMA)(273.10g 0.5000몰), 모노포타슘 테레프탈레이트(1.021g) 및 무수 N-메틸-2-피롤리돈(2,500ml)을 진소 분위기하에서 채우고 기름욕상에서 교반하면서 180℃까지 교반한다. 내용물을 180℃로 유지하면서, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트(2,4-TDI)(87.07g, 0.5000몰)을 2시간에 걸쳐 적가깔때기로부터 가입하고 반응을 30분 더 지속시킨다. 그런 후에, 가열을 중단하고 반응 혼합물을 실온으로 냉각한다. 반응 혼합물 일부를 취하여 격렬하게 교반하는 물에 쏟아부어 연황색 중합체를 침전시킨다. 중합체를 다량의 물로 더 세척하고 감압하에서 3시간동안 150℃로 건조한다. 생성된 중합체의 대수 점도(95% H₂SO₄, 0.1g/dl, 30℃)는 1.30이다. 중합용액의 중합체 농도는 약 11.0중량%이고 용액의 점도는 550포이즈(브룩필드 점도계, 50℃)이다.

[폴리(DMTMA/2,4-TDI) 아미도-이미드 섬유류의 제조]

상기 중합용액을 감압하 50℃에서 여과하여 기포가 없는 방사용액을 제조한다. 그런후에, 50℃로 유지하면서, 1000개의 원형구멍(구멍크기 : 직경 0.08mm)을 갖는 방사노즐로부터 35%의 CaCl₂ 및 5%의 N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 80℃의 수성 응고욕으로 상기 용액을 방사한다. 방사노즐에서 방사된 겔 필라멘트를 20%의 CaCl₂ 및 3%의 N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 80℃의 습열 연신욕에서 1.5배의 연신율로 습식 연신한다. 그런후에, 상기 필라멘트를 습열 연신욕과 같은 조성 및 온도를 갖는 용매 추출욕에 담근다. 그리고 상기 필라멘트를 10% CaCl₂ 및 1%의 N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 80℃의 2차 용매 추출욕에 넣고 이어서 5% CaCl₂ 및 0.5%의 N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 80℃의 3차 용매 추출욕에 넣는다. 그런 후에, 상기 필라멘트를 80℃의 뜨거운 물에 세척하고 150℃의 뜨거운 공기로 건조시킨다. 결과의 필라멘트를 400℃의 건열 오븐에 넣어 연신기로 2.3배 연신율을

로 건열 연신하여 폴리(DMTMA/2.4-TDI) 아미드-이미드 섬유류를 수득한다.

상기와 같이 수득된 섬유류는 하기의 특성을 갖는다.

단선 안 데니어 : 2

강도 : 4.0g/d

신장율 : 28%

영율 : 70g/d

T_m : 390℃

T_{ex} : 295℃

T_m-T_{ex} : 95℃

X_c : 11%

DSR(T_m) : DSR(425℃)=11%

$$\frac{\text{DSR}(T_m + 55^\circ\text{C})}{\text{DSR}(T_m)} = \frac{\text{DSR}(445^\circ\text{C})}{\text{DSR}(390^\circ\text{C})} = \frac{24\%}{11\%} = 2.18$$

상기 수치들은 용정보다 높은 온도에서의 탁월한 형태 안정성뿐만 아니라 탁월한 일반적 섬유 특성을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

아미드기 및/또는 이미드기를 갖는 전체가 방향족인 중합체로 구성되는 유기섬유로서, 하기의 관계식들을 만족하는 성질을 갖고 있음을 특징으로 하는 내열성 유기 섬유류.

T_m ≥ 350℃

T_m-T_{ex} ≥ 30℃

X_c ≥ 10%

DE ≥ 10%

DSR(T_m) ≤ 15% 및

$$\frac{\text{DSR}(T_m + 55^\circ\text{C})}{\text{DSR}(T_m)} \leq 3$$

상기식에서 T_m은 용점(℃)이고 ; T_{ex}는 발열시작온도(℃)이고 ; X_c는 결정화율(%)이고 ; DE는 신장률(%)이고 ; DSR은 T_m에서의 건조 수축율(%)이고 ; DSR(T_m+55℃)는 T_m+55℃에서의 건조 수축율(%)이다.

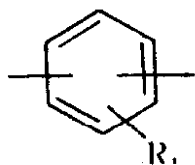
청구항 2

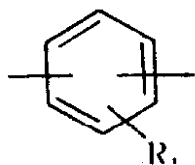
제1항에 있어서, 전체가 방향족인 중합체가 (a) 방향족 폴리이소시아네이트 및 방향족 폴리카르복실산, (b) 방향족 폴리이소시아네이트 및 방향족 폴리카르복실산 무수물, (c) 방향족 폴리아민 및 방향족 폴리카르복실산, (d) 방향족 폴리아민 및 방향족 폴리카르복실산 할라이드, 및 (e) 방향족 폴리아민 및 방향족 폴리카르복실산 에스테르로 구성되는 군에서 선택되는 단량체들의 조합으로부터 수득됨을 특징으로 하는 내열성 유기 섬유류.

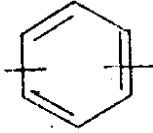
청구항 3

제2항에 있어서, 전체가 방향족인 중합체가 다음 일반식의 반복 단위를 갖는 전체가 방향족인 폴리아미드임을 특징으로 하는 내열성 유기 섬유류.

-[NH-Ar₁-NHOC-Ar₂-CO]-



상기식에서, Ar₁은 식  의 2가 페닐렌 잔기(식에서 R₁은 1 내지 4탄소원자를 갖는 저급 알킬기이고, 질소원자들이 R₁에 대하여 2가 페닐렌 잔기의 2,4- 또는 2,6-위치에 연결되어 있고, 2,4-치환 : 2,6-치환의 비율은 100 : 0 내지 80 : 20 또는 0 : 100 내지 20 : 80이다)이 ;



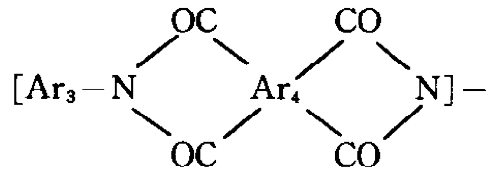
Ar_2 는 다음식 의 2가 페닐렌 잔기(식에서, 표기된 카르보닐기들은 2가 페닐렌잔기의 1,4- 또는 1,3-위치에 연결되고, 1,4-치환 : 1,3-치환의 비율은 100 : 0 내지 80 : 20이다)이다.

청구항 4

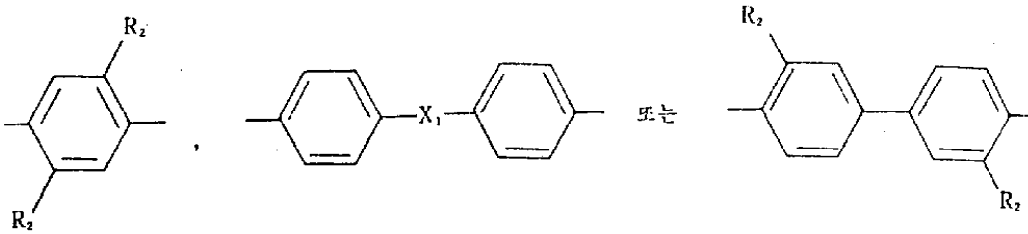
제2항에 있어서, 적어도 95몰%의 중합체의 반복단위가 4-메틸-1,3-페닐렌테레프탈아미드 및/또는 6-메틸-1,3-페닐렌테레프탈아미드임을 특징으로 하는 내열성 유기 섬유류.

청구항 5

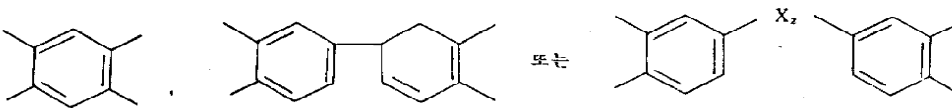
제2항에 있어서, 중합체가 다음 일반식의 반복단위를 갖는 전체가 방향족인 폴리이미드임을 특징으로 하는 내열성 유기 섬유류.



상기식에서, Ar_3 는 다음 일반식의 2가 페닐렌 잔기이고 ;



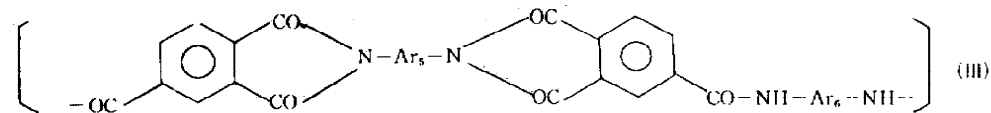
(식에서, R_2 는 수소 또는 1 내지 4탄소원자를 갖는 저급알킬기이고 ; X_1 은 -O-, -CO- 또는 -CH₂-이다) ; Ar_4 는 다음 일반식의 4가 페닐렌잔기이다.



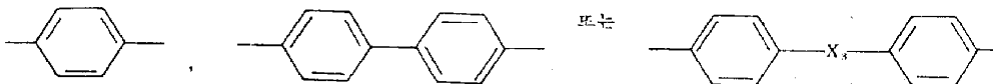
(식에서, X_2 는 -O- 또는 -CO-이다)

청구항 6

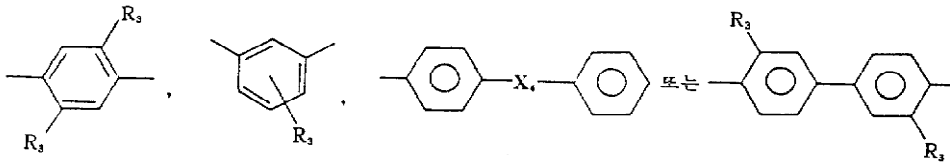
제2항에 있어서, 중합체가 다음 일반식의 반복 단위를 갖는 전체가 방향족인 폴리(아미드-이미드)임을 특징으로 하는 내열성 유기 섬유류.



상기식에서, Ar_5 는 다음 일반식의 2가 페닐렌잔기이고



(식에서, X_3 는 $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, 또는 $-CO-$ 이다) ; Ar_6 는 다음 일반식의 2가지이다.



(식에서, R_3 는 수소 또는 1 내지 4 탄소원자의 저급알킬기이고 ; X_4 는 $-CH_2-$, $-O-$ 또는 $-CO-$ 이다)

청구항 7

내열성 유기 합성섬유의 제조방법으로, 아미드기 및/또는 이미드기를 갖는 전체가 방향족인 중합체 용액을 습식 방사하고 ; 방사된 필라멘트를 습열 연신하고 ; 상기 필라멘트를 물로 세척하고 ; 필라멘트를 건조시키고 ; 건조된 필라멘트를 건열 연신하여 결정성 섬유를 수득하고 ; 상기 연신이 다음 식을 만족시킴을 특징으로 하는 방법 :

$$DD/WD \geq 2$$

$$DD \geq 100\% \text{ 및}$$

$$TD \geq 200\%$$

상기식에서, DD는 건조 연신비율(%)이고 ; WD는 습식 연신비율(%)이고 ; TD는 총 연신비율(%)이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 습열 연신이 하기식을 만족시킴을 특징으로 하는 내열성 유기합성 섬유의 제조방법.

$$25 \leq S \leq 150,$$

$$1 \leq D \leq 50,$$

$$10 \leq C \leq 50,$$

$$15 \leq C+D \leq 80 \text{ 및}$$

$$40 \leq Tw \leq 120$$

상기식에서, S는 중합체의 용매함량(%)이고 ; D는 습식 연신속의 용매농도(중량%)이고 ; C는 습식 연신속의 금속염 농도(중량%)이고 ; Tw는 습식 연신속의 온도(°C)이다.

청구항 9

제7항에 있어서, 건열 연식이 하기식을 만족시킴을 특징으로 하는 내열성 유기합성 섬유의 제조방법.

$$350 \leq Td \leq 450 \text{ 및}$$

$$100 \leq DD \leq 300$$

상기식에서, Td는 건조연신온도(°C)이고 ; DD는 건조 연신 비율(%)이다.