



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월11일
(11) 등록번호 10-0993871
(24) 등록일자 2010년11월05일

(51) Int. Cl.

D01F 6/60 (2006.01) D01D 5/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0060313
(22) 출원일자 2005년07월05일
심사청구일자 2008년04월03일
(65) 공개번호 10-2007-0005155
(43) 공개일자 2007년01월10일

(56) 선행기술조사문헌
KR1019910004704 B1
KR1019910004700 B1
KR1019900003334 B1
KR1019920006372 B1

전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
코오롱인더스트리 주식회사
경기 과천시 별양동 1-23 코오롱타워
(72) 발명자
한 인 식
대구 북구 구암동 미래타운 101동 1505호
(74) 대리인
조활래

심사관 : 최봉돈

(54) 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법

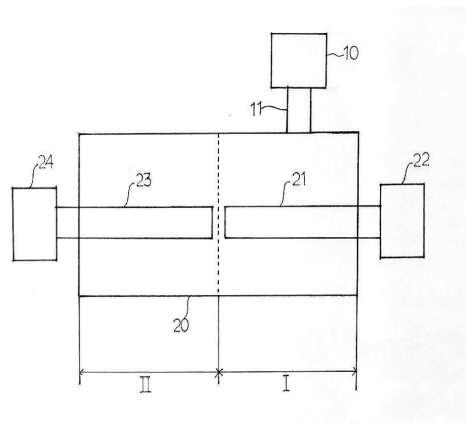
(57) 요약

본 발명은 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법에 관한 것으로서, 전방향족 폴리아미드 중합체를 제조시에 방향족 디에시드클로라이드와 방향족 디아민이 용해되어 있는 중합용매를 중합용 반응기 내에 구분되어 있는 (i) 제2교반구간(II)과 대비시 스크류의 회전 속도가 상대적으로 높고 온도 및 전단속도(Shear rate)이 상대적으로 낮은 제1교반 구간(I)과, (ii) 제1교반구간(I)과 대비시 스크류의 회전속도가 상대적으로 낮고 온도 및 전단속도(Shear rate)이 상대적으로 높은 제2교반구간(II)을 차례로 통과시키면서 혼합, 중합하는 것을 특징으로 한다.

본 발명은 전방향족 폴리아미드 중합체를 중합시 겔(Gel) 형성 시간을 늦추어 중합체 고유점도를 5.6~9.0dl/g으로 향상시킨다.

그로 인해 본 발명으로 제조된 전방향족 폴리아미드 필라멘트는 보다 향상된 강도 및 탄성률 등의 물성을 나타낸다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

방향족 디아민과 방향족 디에시드클로라이드를 N-메틸-2-피롤리돈을 포함하는 중합용매 중에서 중합시켜 전방향족 폴리아미드 중합체를 제조하는 공정과 상기 중합체를 농황산 용매에 용해시켜 방사원액을 제조하는 공정과 상기 방사원액을 방사 구급으로부터 방사하여 방사된 방사물을 비응고성 유체층을 통해 응고액 욕조내로 통과시켜 필라멘트를 형성하는 공정과 상기 필라멘트를 수세, 건조 및 열처리하는 공정들을 거쳐 전방향족 폴리아미드 필라멘트를 제조함에 있어서, 상기의 전방향족 폴리아미드 중합체를 제조시에 방향족 디에시드클로라이드와 방향족 디아민이 용해되어 있는 중합용매를 중합용 반응기내에 구분되어 있는 (i) 제2교반구간(II)과 대비시 스크류의 회전속도가 상대적으로 높고 온도 및 전단속도(Shear rate)이 상대적으로 낮은 제1교반구간(I)과, (ii) 제1교반구간(I)과 대비시 스크류의 회전속도가 상대적으로 낮고 온도 및 전단속도(Shear rate)이 상대적으로 높은 제2교반구간(II)을 차례로 통과시키면서 혼합, 중합하는 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법.

청구항 2

1항에 있어서, 제1교반구역(I)내의 온도가 0~30℃이고 전단속도(Shear rate)가 1~100/sec인 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법.

청구항 3

1항에 있어서, 제2교반구역(II)내의 온도가 30~70℃이고 전단속도(Shear rate)가 10~1,000/sec인 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법.

청구항 4

1항에 있어서, 전방향족 폴리아미드 중합체의 고유점도가 5.6~9.0dl/g인 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법.

청구항 5

1항에 있어서, 중합 용매내에 염화칼슘이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법.

청구항 6

1항에 있어서, 방향족 디아민이 파라-페닐렌디아민 인 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법.

청구항 7

1항에 있어서, 방향족 디에시드클로라이드가 테레프탈로일 클로라이드인 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0017] 본 발명은 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 고강도와 고탄성의 물성을 갖는 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 제조방법에 관한 것이다.

[0018] 전방향족 폴리아미드 필라멘트는 미국특허 제 3,869,492 호 및 미국특허 제 3,869,430 호 등에 게재되어 있는 바와 같이 방향족 디아민과 방향족 디에시드클로라이드를 N-메틸-2-피롤리돈을 포함하는 중합용매 중에서 중합

시켜 전방향족 폴리아미드 중합체를 제조하는 공정과, 상기 중합체를 농황산 용매에 용해시켜 방사원액을 제조하는 공정과, 상기 방사원액을 방사 구급으로부터 방사하여 방사된 방사물을 비응고성 유체층을 통해 응고액 욕조내로 통과시켜 필라멘트를 형성하는 공정과, 상기 필라멘트를 수세, 건조 및 열처리하는 공정 들을 거쳐 제조된다.

- [0019] 도 1은 통상적인 건습식 방사 방식으로 전방향족 폴리아미드 필라멘트를 제조하는 공정개략도이다.
- [0020] 종래 방법에서는 상기의 전방향족 폴리아미드 중합체를 제조할 때 중합용 모노머인 방향족 디에시드클로라이드와 중합용 모노머인 방향족 디아민이 용해되어 있는 중합 용매를 일정한 속도로 회전하는 1개의 스크류가 설치된 중합용 반응기(20) 내에서 교반, 중합하기 때문에 중합시 겔(Gel) 형성 시간을 늦출 수가 없어서 중합체의 고유점도가 5.5dl/g 수준으로 낮은 문제가 있었다.
- [0021] 종래방법으로 제조된 전방향족 폴리아미드 중합체는 고유점도가 6.0dl/g 수준으로 낮아 결국에는 최종 제품인 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 강도 및 탄성률을 저하시키는 결과를 초래하였다.
- [0022] 본 발명에서는 이와 같은 종래의 문제점을 해결함으로써 강도 및 탄성률이 더욱 향상된 전방향족 폴리아미드 필라멘트를 제조하기 위한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0023] 본 발명은 전방향족 폴리아미드 중합체를 중합할 때 겔(Gel) 형성 시간을 늦추어 중합체의 고유점도를 5.6~9.0dl/g 수준까지 올려서 최종 제품인 전방향족 폴리아미드 필라멘트의 강도 및 탄성률을 보다 향상시키는 것을 기술적 과제로 한다.

발명의 구성 및 작용

- [0024] 이와같은 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명에서는 방향족 디아민과 방향족 디에시드클로라이드를 N-메틸-2-피롤리돈을 포함하는 중합용매 중에서 중합시켜 전방향족 폴리아미드 중합체를 제조하는 공정과 상기 중합체를 농황산 용매에 용해시켜 방사원액을 제조하는 공정과 상기 원액을 방사 구급으로부터 방사 하여 방사된 방사물을 비응고성 유체층을 통해 응고액 욕조 내로 통과시켜 필라멘트를 형성하는 공정과 상기 필라멘트를 수세, 건조 및 열처리하는 공정들을 거쳐 전방향족 폴리아미드 필라멘트를 제조함에 있어서, 상기의 전방향족 폴리아미드 중합체를 제조시에 방향족 디에시드클로라이드와 방향족 디아민이 용해되어 있는 중합용매를 중합용 반응기내에 구분되어 있는 (i) 제2교반구간(II)과 대비시 스크류의 회전 속도가 상대적으로 높고 온도 및 전단속도(Shear rate)이 상대적으로 낮은 제1교반구간(I)과, (ii) 제1교반구간(I)과 대비시 스크류 회전속도가 상대적으로 낮고 온도 및 전단속도(Shear rate)이 상대적으로 높은 제2교반구간(II)을 차례로 통과시키면서 혼합, 중합하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 이하, 첨부한 도면 등을 통하여 상세하게 설명한다.
- [0026] 먼저, 본 발명에서는 방향족 디아민과 방향족 디에시드클로라이드를 N-메틸-2-피롤리돈을 포함하는 중합용매 중에서 중합시켜 전방향족 폴리아미드 중합체를 제조한다.
- [0027] 상기 방향족 디아민은 P-페닐렌디아민등이고, 방향족 디에시드클로라이드는 테레프탈로일 클로라이드 등이다.
- [0028] 또한, 상기의 중합용매는 염화칼슘이 용해되어 있는 N-메틸-2-피롤리돈 등이다.
- [0029] 본 발명은 상기와 같이 전방향족 폴리아미드 중합체를 제조할 때 도 2에 도시된 바와 같이 방향족 디에시드클로라이드와 방향족 디아민이 용해되어 있는 중합용매를 중합용 반응기 내에 구분되어 있는 (i)스크류의 회전 속도가 상대적으로 높고 온도 및 전단속도(Shear rate)이 상대적으로 낮은 제1교반구간(I)과, (ii)스크류 회전속도가 상대적으로 낮고 온도 및 전단속도(Shear rate)이 상대적으로 높은 제2교반구간(II)을 차례로 통과시키면서 혼합, 중합하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 도 2는 본 발명에서 사용하는 중합용 반응기의 단면 개략도이다.
- [0031] 보다 구체적으로, 상기의 중합용 반응기(20)에는 도 2와 같이 중앙부로부터 중합용 모노머 및 중합용매가 투입되는 공급관(11)이 설치된 부분까지에는 고속 회전 스크류(21) 및 고속 회전 모터(22)가 설치된 제1교반구간(I)이 위치하고, 나머지 부분에는 저속 회전 스크류(23) 및 저속 회전 모터(24)가 설치된 제2교반

구간(Ⅱ)이 위치하고 있다.

- [0032] 다시 말해, 본 발명에서 사용하는 중합용 반응기(20)에는 상대적으로 회전 속도가 빠른 고속 회전 스크류(21)와 상대적으로 회전속도가 느린 저속 회전 스크류(23) 2개가 중앙부를 기준으로 각각 양측에 설치되어 있으며, 상기 고속 회전 스크류(21)는 중합용 모노머 공급관(11)이 설치된 쪽에 위치하고 상기 저속회전 스크류(23)는 그 반대편에 위치한다.
- [0033] 한편, 상기의 제1교반구간(Ⅰ) 내의 온도는 0~30℃이고 전단속도(Shear rate) 1~100/sec로서 제2교반구역(Ⅱ)의 온도와 전단속도 보다 상대적으로 낮다.
- [0034] 상기의 제2교반구간(Ⅱ) 내의 온도는 30~70℃이고 전단속도(Shear rate)은 10~1,000/sec로서 제1교반구역(Ⅰ)의 온도와 전단속도 보다 상대적으로 높다.
- [0035] 중합용 반응기 내에 투입된 중합용 모노머 및 중합용매 들은 교반 및 중합되어 제1교반구역(Ⅰ)에서는 졸(Sol) 상태가 되고, 점차 중합이 진행되면서 제2교반 구역(Ⅱ)에서는 겔(Gel) 상태가 된다.
- [0036] 그로 인하여 도 3에 도시된 바와 같이 본 발명의 경우에는 종래에 하나의 스크류를 사용하는 방식에 비해 겔(Gel) 형성 시간이 지연되고, 그 결과 중합체의 고유점도도 5.6~9.0dl/g 수준까지 크게 향상된다.
- [0037] 도 3은 중합시간에 따른 중합체의 고유점도 변화를 나타내는 그래프(중합시간-고유점도 그래프)이다.
- [0038] 도 3중 A그래프는 본 발명에 따른 중합시간-고유점도 그래프이고, B그래프는 종래 방법에 따른 중합시간-고유점도 그래프이다.
- [0039] 한편, 제1교반구역의 스크류 회전속도가 제2교반구역의 스크류 회전 속도보다 더 빠르기 때문에 제2교반구역(Ⅱ)에서 형성된 겔은 제1교반구역(Ⅰ)으로 역류되지 않는다.
- [0040] 중합체의 기타 중합조건은 미국등록 특허 제 3,869,429 호 등에 기재된 공지의 중합조건들과 동일하다.
- [0041] 중합체를 제조하는 한가지 예로는 1몰의 파라-페닐렌디아민을 약 1몰의 염화칼슘을 포함하는 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시킨 용액과 1몰의 테레프탈로일 클로라이드를 앞에서 설명한 바와 같이 제1교반구역(Ⅰ)과 제2교반구역(Ⅱ)을 갖는 중합용 반응기(20) 내에 투입한 후 교반하여 겔상의 중합체를 제조하고, 이를 분쇄, 수세 및 건조하여 미세 분말상의 중합체를 제조한다. 이때 상기 테레프탈로일 클로라이드는 2 단계로 나누어 중합용 반응기(20) 내에 투입할 수도 있다.
- [0042] 다음으로는, 상기와 같이 제조된 전방향족 폴리아미드 중합체를 농황산 용매에 용해시켜 방사원액을 제조한 다음, 도 1에 도시된 바와 같이 상기 방사원액을 방사 구금(40)을 통해 방사 한 후 방사된 방사물을 비응고성 유체층을 통해 응고액 욕조(50)내로 통과시켜 필라멘트를 형성한 다음, 형성된 필라멘트를 수세, 건조 및 열처리하여 전방향족 폴리아미드 필라멘트를 제조한다. 도 1은 방사원액을 건습식 방사하여 전방향족 폴리아미드 필라멘트를 제조하는 공정 개략도이다.
- [0043] 방사원액 제조시에 사용되는 농황산 농도를 97%~100%인 것이 바람직하며, 클로로황산이나 플루오로황산 등도 사용될 수 있다.
- [0044] 이때 황산의 농도가 97% 미만인 경우에는 폴리머의 용해성이 저하되고 비등방성 용액의 액정성 발현이 곤란해지며, 따라서 일정한 점도의 방사원액 제조가 어려워져 방사시 공정관리가 힘들고 최종 섬유의 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0045] 반대로, 농황산의 농도가 100%를 초과하면, 과리(過離) SO₃를 함유하는 발연 황산에서 SO₃가 과다해져 취급상 바람직하지 않을 뿐만 아니라 고분자의 부분적 용해가 일어나기 때문에 방사원액으로는 부적당하며, 또한, 비록 방사하여 얻어진 섬유라 할지라도 섬유의 내부구조가 치밀하지 않고 외관상 광택이 없으며 응고용액 내로 확산되는 황산의 속도가 떨어져 섬유의 기계적 물성이 저하되는 문제점이 발생될 수 있다.
- [0046] 한편, 방사 원액내 중합체의 농도는 10~25중량% 인 것이 섬유물성에 바람직하다.
- [0047] 그러나, 본 발명에서는 농황산의 농도 및 방사 원액내 중합체의 농도를 특별하게 한정하는 것은 아니다.
- [0048] 상기의 비응고성 유체층은 주로 공기층이나 불활성 기체층도 사용될 수 있다.
- [0049] 비응고성 유체층의 길이, 다시 말해 방사 구금(40)의 저면과 응고액 욕조(50) 내에 담겨져 있는 응고액의 표면까지의 거리는 0.1~15cm인 것이 방사성이나 필라멘트의 물성 향상에 바람직하다.

[0050] 상기의 응고액 욕조(50) 내의 응고액은 오버플로우 될 수도 있다. 응고액으로는 물, 염수 또는 농도가 70% 이하인 황산 수용액 등을 사용한다.

[0051] 방사 권취 속도는 300~1,500m/분 수준으로 한다.

[0052] 이하, 실시예 및 비교 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0053] 그러나, 본 발명은 하기 실시예에 의하여 그의 보호범위가 한정되는 것은 아니다.

[0054] 실시예 1

[0055] 1,000kg의 N-메틸-2-피롤리돈을 80℃로 유지시키고 여기에 염화칼슘 80kg과 48.67kg의 파라-페닐렌디아민을 녹여서 방향족 디아민 용액을 제조하였다.

[0056] 상기와 같이 제조된 방향족 디아민 용액과 용융 테레프탈로일 클로라이드를 도 2에 도시된 바와 같이 고속 회전 스크류(21)와 고속 회전모터(22)가 설치되어 있는 제1교반구역(I)과 저속 회전 스크류(23)와 저속 회전모터(24)가 설치되어 있는 제2교반구역(II)으로 구분되는 중합용 반응기(20) 내로 투입한 다음 상기의 제1교반구역(I)과 상기의 제2교반구역(II)을 차례로 통과시키면서 교반, 중합하여 고유점도가 8.0dl/g인 폴리(파라-페닐렌테레프탈아미드) 중합체를 제조하였다.

[0057] 이때, 제1교반구역(I)내의 온도는 10℃, 전단속도 50/sec로 하였고, 제2교반구역(II)내의 온도는 50℃, 전단속도는 100/sec로 하였다.

[0058] 다음으로, 제조된 상기의 중합체를 99% 농황산에 용해시켜 중합체 함량이 18중량%인 광학적 비등방성 방사원액을 제조하였다.

[0059] 다음으로, 상기와 같이 제조된 방사원액을 도 1에 도시된 바와 같이 방사 구름(40)을 통해 방사한 후, 방사된 방사물을 7mm의 공기층을 통해 응고액인 물이 담겨져 있는 응고액 욕조(50) 내로 통과시켜 필라멘트를 형성하였다.

[0060] 다음으로, 상기와 같이 형성된 필라멘트를 수세 및 건조한후 550℃에서 0.3초간 열처리하는 공정을 5회 반복하여 폴리(파라-페닐렌테레프탈아미드) 필라멘트를 제조하였다.

[0061] 제조한 폴리(파라-페닐렌테레프탈아미드) 필라멘트의 강도 및 탄성률을 측정된 결과를 표1과 같다.

[0062] 비교실시예 1

[0063] 실시예 1에서 제조한 방향족 디아민 용액과 용융 테레프탈로일 클로라이드를 하나의 스크류가 설치된 통상의 중합용 반응기내에 공급한 후 교반, 중합하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 고유점도가 5.3dl/g인 폴리(파라-페닐렌테레프탈아미드) 필라멘트를 제조하였다.

[0064] 이때, 중합용 반응기의 온도는 30℃, 전단속도 100/sec로 하였다.

[0065] 제조한 폴리(파라-페닐렌테레프탈아미드) 필라멘트의 강도 및 탄성률을 측정된 결과는 표1과 같다.

[0066] <표1> 필라멘트 물성 평가 결과

구분	실시예 1	비교실시예 1
강도(g/d)	28	22
탄성률(g/d)	890	740

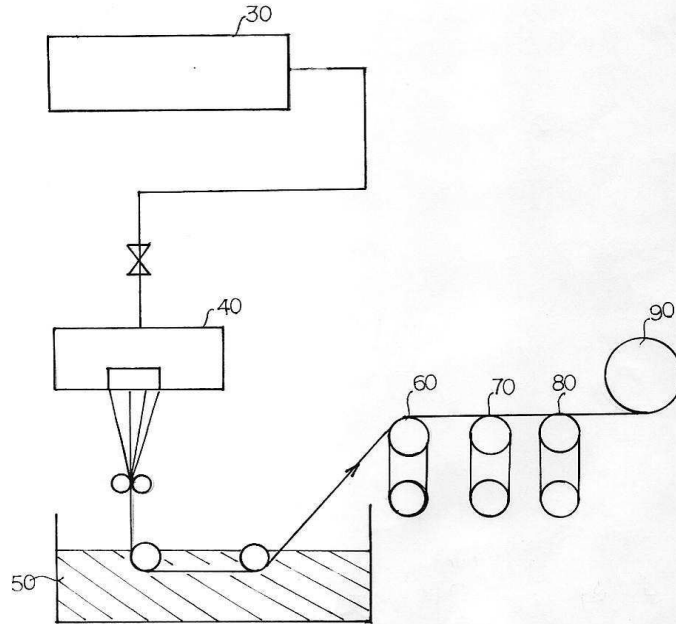
[0015] B : 종래 방법에 따른 중합시간-고유점도 그래프

[0016] a : 겔 발생점

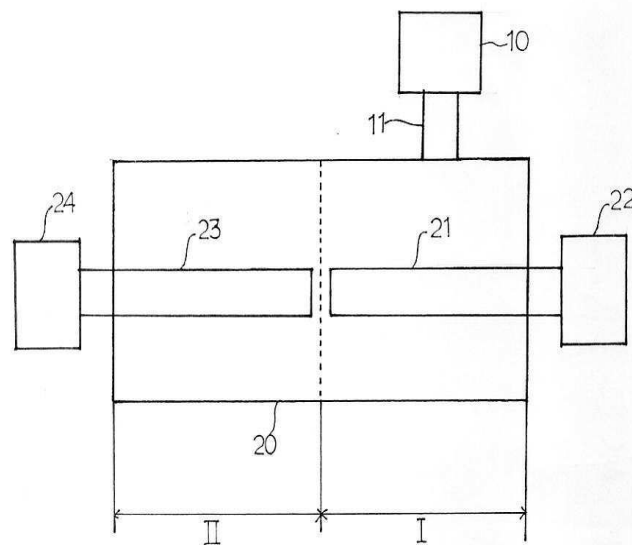
b : 액정 상태

도면

도면1



도면2



도면3

