

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
D01F 6/62

(45) 공고일자 1999년07월 15일

(11) 등록번호 10-0209864

(24) 등록일자 1999년04월 22일

(21) 출원번호	10-1992-0004037	(65) 공개번호	특 1992-0018261
(22) 출원일자	1992년03월 12일	(43) 공개일자	1992년10월 21일
(30) 우선권주장	P4108278.8 1991년03월 14일 독일(DE)		
(73) 특허권자	핵스트 악티엔게젤샤프트		
	독일 데-65926 프랑크푸르트 암 마인		
(72) 발명자	고트프리트 빅크		
	독일연방공화국 데-8903 보빈젠 독토르 캠프-스트라세 4		
	에르하르트 크뤼저		
	독일연방공화국 데-8903 보빈젠 빌렌바흐스트라세 20		
	헤르버트 자이틀러		
	독일연방공화국 데-8901 괴니그스브룬 블루메날레 53		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

심사관 : 민동식

(54) 카보디이미드 개질된 폴리에스테르 섬유 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 카복실 말단 그룹이 폴리에스테르의 중량을 기준으로 하여 섬유 및 필라멘트 속에 30 내지 200ppm의 양으로 존재하는 모노-및/또는 비스카보디이미드와의 반응에 의해 대부분 캡핑되고, 유리 카복실 말단 그룹 함량이 폴리에스테르의 100당 3meq미만이며, 섬유 및 필라멘트가 하나 이상의 유리 폴리카보디이미드 또는 여전히 반응성인 카보디이미드 그룹을 포함하는 반응 생성물 0.02중량% 이상을 추가로 포함하는, 카보디이미드와 반응된 후에, 캡핑된 카복실 말단 그룹을 갖는 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

카보디이미드 개질된 폴리에스테르 섬유 및 이의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 모노카보디이미드와 폴리카보디이미드의 혼합물을 첨가함으로써 열분해 특히 가수분해성 분해에 대하여 안정화시킨 폴리에스테르 섬유, 바람직하게는 폴리에스테르 모노필라멘트 및 이의 적합한 제조방법에 관한 것이다.

폴리에스테르 분자는, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 경우, 에스테르 결합이 절단되어 카복실 말단 그룹 및 비닐 에스테르를 형성하고, 이후에 비닐 에스테르는 아세트알데히드를 제거함으로써 추가로 반응시키는 방법으로 열분해시키는 것이 공지되어 있다. 이러한 열분해는 특히 반응온도, 잔류시간 및 가능하게는 중축합 촉매의 성질에 의해 영향을 받는다.

이와는 대조적으로, 폴리에스테르의 내가수분해성은 단위 중량당 카복실 말단 그룹의 수에 크게 좌우된다. 화학 반응에서 이들 카복실 말단 그룹을 캡핑(capping)시킴으로써 내가수분해성이 향상되는 것으로 밝혀졌다. 카복실 말단 그룹을 캡핑시키는데 적합한 것으로서 반복적으로 기재되어온 반응은 지방족, 방향족 및 또한 지환족 모노카보디이미드, 비스카보디이미드 또는 폴리카보디이미드와의 반응이다.

예를 들면, 독일연방공화국 특허공개공보 제1,770,495호에는 폴리카보디이미드를 첨가함으로써 수득된 안정화된 폴리에틸렌 글리콜테레프탈레이트가 기재되어 있다. 일반적으로, 폴리카보디이미드는 반응 속도가 느리기 때문에, 폴리에스테르 용융물 속에서 폴리카보디이미드의 잔류시간이 더 길 필요가 있다. 이러한 이유 때문에, 폴리카보디이미드는 폴리에스테르의 중축합 반응[즉, 이의 상 형성 동안]에도 첨가해왔다. 그러나, 이것은 다수의 단점들과 관련이 있다. 예를 들면, 잔류시간이 길어지면 다수의 부산물이 생성되며 일부의 경우에는 폴리에스테르를 생성시키는 실제 중축합 반응이 방해되기도 한다.

이와는 대조적으로, 모노카보디이미드 및 비스카보디이미드가 폴리에스테르 용융물과 상당히 빠르게 반응하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 이유 때문에, 과립이 용융되기 전에 이들 물질을 방사 압출기의 상부스트림(upstream)의 폴리에스테르 과립에 직접 첨가할 수 있는 정도로 혼합 및 반응을 위한 시간을 단축시킬 수 있다. 당해 목적으로 비스카보디이미드를 사용하기 위한 참조 문헌은 독일연방공화국 특허원 제2,020,330호이고 모노카보디이미드를 사용하기 위한 문헌은 독일연방공화국 특허원 제2,458,701호 및 일본국 특허원 제1-15,604/89호이다.

위에서 언급한 마지막 2개의 특허원에는 안정화된 폴리에스테르 필라멘트를 구체적으로 교시하고 있고, 두 가지 경우 모두에서 기존에 제조된 필라멘트 속에 약간 초과하는 카보디이미드가 제안되어 있다. 독일연방공화국 특허원 제2,458,701호에 기술된 실시예에 따라서, 화학양론적으로 필요한 양 이상은 폴리에스테르 μg 당 7.5meq 이하이어야 하는 반면, 일본국 특허원 제1-15,604/89호에서는 당해 특허원에서 구체적으로 추천된 0.005 내지 1.5중량% 이상의 모노카보디이미드를 필요로 한다. 두 가지 경우 모두에서, 화학양론적으로 필요한 양의 계산은 중합체를 방출할 수 있도록 용융시키는 경우 열분해를 통해 추가의 몇몇 카복실 그룹을 생성하고, 이들 카복실 그룹들도 캡핑시킬 필요가 있다는 사실을 고려한다. 특히, 일본국 특허원 제1-15,604/89호에서 알 수 있는 바와 같이, 예를 들면, 제지기(paper maker's machine)의 매우 격렬한 조건하에서 이들 물질이 신속하게 사용할 수 없게되기 때문에, 이미 제조된 필라멘트, 특히 모노필라멘트가 여전히 유리 카보디이미드를 포함하는 측면에서 이로부터 생성된 필라멘트의 목적하는 열 안정성 및 가수분해 안정성에 있어서 특히 중요하다. 상기한 일본국 특허원에는 폴리카보디이미드의 용도가 선행 기술의 상태에서 수득된 것에 상응하지 않는다는 것이 추가로 기술되어 있다.

과량의 모노카보디이미드 또는 비스카보디이미드를 사용하는 모든 선행기술의 방법의 단점은, 이들 생성물의 상당한 휘발성, 특히 열적으로 및 가수분해적으로 생성된 분해 생성물[예; 상응하는 이소시아네이트 및 방향족아민]로 인하여, 주목할만한 누출량은 작동 요원 및 환경에 바람직한 것이다. 이들의 특정 특성으로 인해, 안정화된 폴리에스테르 필라멘트는 통상적으로 승온하 및 대개 스트림의 존재하에서 사용된다. 이러한 조건하에서, 과량의 카보디이미드 및 이의 2차 생성물로 인한 이러한 누출이 예측되어야 한다. 이들의 휘발성 때문에, 이들 화합물은 폴리에스테르로부터 분산되거나 다른 것들은, 예를 들면, 용매 또는 광유에 의해 이들로부터 추출될 수 있게된다. 따라서, 결국은 적합한 직접 효과(depot effect)가 수득되지 않는다.

선행 기술의 주어진 당해 상태에서 한편으로는 이상적으로 모든 카복실 말단 그룹들의 짧은 잔류 시간내에 캡핑되고, 다른 한편으로는 휘발성 모노카보디이미드 또는 비스카보디이미드 및 이의 2차 생성물과 이에 수반되는 단점에 기인하는 결함이 적어도 최소로 감소됨으로써 폴리에스테르 필라멘트를 안정화시키는 방법을 발명하는 것이 여전히 바람직한 목적이다.

놀랍게도, 이러한 목적은 특정한 카보디이미드들의 혼합물을 사용하여 수득할 수 있음이 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은 카복실 말단 그룹의 캡핑에 주로 모노카보디이미드 및/또는 비스카보디이미드와의 반응에 의해 주로 수행되지만, 본 발명에 따르는 섬유 및 필라멘트는 유리 형태의 이들 카보디이미드의 30 내지 200ppm 만을 포함하는 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트를 제공한다.

폴리에스테르의 유리 모노카보디이미드 및/또는 비스카보디이미드 함량은 이상적으로 00이어야 하지만, 유리 형태의 이들 물질을 200ppm이하로 포함하는 섬유 및 필라멘트는 소비 기체 및 물 처리 장치가 완전히 밀봉되거나 구비된 장치에 사용하기에 매우 적합한 것으로 밝혀졌다. 본 발명에 따르는 섬유 및 필라멘트의 이러한 적용의 예는 제지기의 철망(papermaker's machine wire-cloth)의 제조에 사용하는 경우이다.

그러나, 예를 들면, 가수분해에 대하여 필요한 안정성을 지니기위해서, 비교적 낮은 양의 유리 모노카보디이미드 및/또는 비스카보디이미드에도 불구하고, 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트가 추가로 0.02% 이상의 하나 이상의 폴리카보디이미드[여기서, 폴리카보디이미드는 잔류하는 몇 개 이상의 반응성 카보디이미드 그룹을 지니거나 유리 형태로 존재해야 한다]를 포함할 필요가 있다. 열 공격 및/또는 가수분해성 공격에 대해 바람직하게 향상된 안정성을 지니는 목적하는 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트는 폴리에스테르 속에 3meq/ μg 미만의 카복실 말단 그룹을 포함해야 한다. 카복실 말단 그룹의 수는 폴리에스테르 μg 당 2meq 미만, 바람직하게는 1.5meq 미만으로 감소되는 것이 바람직하다. 유리 모노카보디이미드 및/또는 비스카보디이미드의 양은, 폴리에스테르의 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 30 내지 150ppm, 특히 30 내지 100ppm이어야 한다.

섬유 및 필라멘트가 추가로 폴리카보디이미드 또는 여전히 반응성인 그룹을 포함하는 이의 반응 생성물을 포함하도록 주의해야 한다. 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트 속의 폴리카보디이미드의 양은 0.05 내지 0.6, 특히 0.1 내지 0.5중량%인 것이 바람직하다. 적합한 카보디이미드의 분자량은 2,000 내지 15,000, 바람직하게는 5,000 내지 약 10,000이다.

고성능 섬유를 수득하기 위해서, 0.64[dI/g]이상인 고유점도(한계점도)에 상응하는 평균 분자량이 높은 폴리에스테르를 사용할 필요가 있다. 측정은 25°C의 디클로로아세트산에서 수행한다.

본원에서 특허 청구된 안정화시킨 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트를 제조하는 신규한 방법은, 폴리에스테르를 기준으로 하여, 0.5중량% 이하의 양의 모노카보디이미드 및/또는 비스카보디이미드 및 추가로 0.05중량% 이상의 양을 폴리카보디이미드의 첨가 공정으로 이루어진다. 이러한 범위내에서 및 출발 폴리에스테르에 존재하는 카복실 말단 그룹의 수를 고려하는 한편, 모노카보디이미드 및/또는 비스카보디이미드 및 폴리카보디이미드의 양은, 수득한 폴리에스테르가 30 내지 200ppm, 바람직하게는 30 내지 150ppm, 특히 30 내지 100ppm의 모노카보디이미드 및/또는 비스카보디이미드 및 0.02중량% 이상의 폴리카보디이미드를 포함하는 방법으로 선택된다. 폴리에스테르와 카보디이미드의 당해 혼합물은 통상적으로 필라멘트, 특히 모노필라멘트 또는 스테이플 섬유로 방사시킨 다음 추가로 가공시킬 수 있다.

본 발명에 따라서, 미리 방사된 폴리에스테르가 이의 제조 방법으로부터의 카복실 말단 그룹을 낮은 양으로 포함하는 경우에 유리하다. 이것은 예를 들면 고체 상태 축합 방법을 사용하여 성취할 수 있다. 출발 폴리에스테르는 μg 당 20meq 미만, 바람직하게는 10meq 미만의 카복실 말단 그룹도 포함하는 것으로 밝혀졌다. 이들 값은 이미 용융 공정에 기인한 카복실 말단 그룹의 수의 증가를 고려한 것이다.

폴리에스테르 및 카보디이미드는 고온에서 무한정 오랫동안 저장하여서는 안된다. 앞서 지정한 바와 같

이, 추가의 카복실 말단 그룹은 폴리에스테르의 용융 도중에 형성된다. 유사하게, 사용된 카보디이미드는 고온의 폴리에스테르 용융물에서 분해될 수 있다. 따라서, 카보디이미드 첨가물과 용융된 폴리에스테르 사이의 접촉시간 또는 반응시간을 가능한한 제한하는 것이 바람직하다. 용융 압출기를 사용하는 경우, 용융 상태에서의 당해 잔류시간은 5분 미만, 바람직하게는 3분 미만으로 줄이는 것이 가능하다. 압출기 속에서의 용융 시간은 카보디이미드와 폴리에스테르 카복실 말단 그룹의 만족스러운 반응이 반응물의 적합한 혼합을 필요로 하는 요건에 의해서만 제한된다. 이것은 적합한 압출기 고안을 통해서나, 예를 들면, 정적 혼합기를 사용하여 성취될 수 있다.

원칙적으로, 본 발명은 특정한 필라멘트 형성 폴리에스테르[예; 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 지방족/방향족 폴리에스테르]를 사용하여 수행할 수 있지만, 전 방향족(wholly aromatic) 화합물, 예를 들면, 할로겐화된 폴리에스테르를 사용하는 동일한 방법도 가능하다. 필라멘트 형성 폴리에스테르를 구성하는 단위는 바람직하게는 디올 및 디카복실산 또는 적합한 하이드록시카복실산이다. 폴리에스테르의 주 성분은 테레프탈산이지만, 물론 기타의 파라-또는 트랜스-부착된 화합물[예; 2,6-나프탈렌디카복실산 및 또한 p-하이드록시벤조산]을 사용할 수 있다. 전형적인 적합한 2가 알콜은, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 1,4-부탄디올 및 또한 하이드로퀴논이다. 바람직한 지방족 디올은 2 내지 4개의 탄소원자를 갖는다, 에틸렌 글리콜이 특히 바람직하다. 그러나, 특성을 개질시키기 위해, 장쇄 디올을 약 20몰% 이하, 바람직하게는 10몰% 미만의 비율로 사용할 수 있다.

그러나, 특별한 기술적인 책임으로 순수한 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 고분자량 중합체 및 소량의 공단량체와 이의 공중합체를 사용하는 것이 바람직한 것으로 판명되었는데, 단일 응력은 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 특성과 관련이 있다는 사실이다. 다른 방법으로는, 적합한 공지된 전 방향족 폴리에스테르를 재분류할 필요가 있다.

따라서, 특히 바람직하게는 주로 또는 완전히 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 본 발명에 따르는 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트, 특히 고유점도(한계 점도) 0.64[dI/g] 이상, 바람직하게는 0.70[dI/g] 이상에서 상응하는 분자량을 갖는 것들이 제공된다. 고유점도는 25%의 디클로로아세트산 중에서 측정한다. 본 발명에 따르는 필라멘트와 섬유의 안정화는 한편으로는 모노카보디이미드 및/또는 비스카보디이미드와 다른 한편으로는 중합체성 카보디이미드의 혼합물을 가함으로써 성취된다. 이들은 특히 폴리에스테르의 카복실 말단 그룹과의 반응 속도가 현저하게 높기 때문에 모노카보디이미드를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 목적하는 경우, 이들은 부분적으로나 전체적으로 상응하는 양의 비스카보디이미드로 대체시켜 이들 화합물의 분명히 낮은 휘발성을 이용하도록 한다. 그러나, 이러한 경우, 접촉 시간을 충분히 길게 하여 용융 압출기 속에서의 혼합 및 용융 동안에 비스카보디이미드와도 적합하게 반응하도록 할 필요가 있다.

카복실 그룹은, 중축합물이 모노카보디이미드 또는 비스카보디이미드와의 반응에 의해 본 발명의 방법에 따라 우세하게 캡핑된 후에 폴리에스테르 속에 여전히 널리 잔류한다. 비교적 적은 비율의 카복실 말단 그룹들은 본 발명에 따르는 이러한 조건하에서 추가로 사용된 폴리카보디이미드에서 카보디이미드 그룹과 반응하기도 한다.

따라서, 본 발명에 따르는 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트는 카복실 말단 그룹 대신에 사용된 카보디이미드와 이의 반응 생성물을 필수적으로 포함한다. 존재하는 경우, 섬유 및 필라멘트 속에 매우 적은 양으로 존재하는 모노카보디이미드 또는 비스카보디이미드는 공지된 아릴-카보디이미드, 알킬-카보디이미드 및 사이클로알킬-카보디이미드이다.

디아릴-카보디이미드의 경우, 아릴 핵은 치환되지 않을 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 사용되는 방향족 카보디이미드는 치환되기 때문에 2위치 또는 2,6위치에서 입체적으로 장애된다. 독일연방공화국 특허원 제 1,494,009호에는 카보디이미드 그룹의 입체 장애를 지닌 다수의 모노카보디이미드가 이미 기재되어 있다. 특히 적합한 모노카보디이미드는, 예를 들면, N,N'-(디-o-톨릴)카보디이미드 및 N,N'-(2,6,2',6'-테트라이소프로필)디페닐카보디이미드이다. 본 발명의 목적에 적합한 비스카보디이미드는, 예를 들면, 독일연방공화국 특허 공개공보 제 2,020,330호에 기재되어 있다.

본 발명의 목적에 적합한 폴리카보디이미드로서, 카보디이미드 단위가 일치한 또는 이치환된 아릴 핵[여기서, 가능한 아릴 핵은 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌 및 디페닐메탄으로부터 유도된 2가 라디칼이다] 및 아릴 핵 속에서 치환된 모노디아릴카보디이미드의 치환체의 형태와 위치에 상응하는 치환체를 경유하여 결합된 화합물을 사용할 수 있다.

특히 바람직한 폴리카보디이미드는 카보디이미드 그룹에 대한 o-위치[즉, 2,6 또는 2,4,6 위치]에서 이소프로필에 의해 벤젠 환에서 치환된 시판되는 방향족 폴리카보디이미드이다.

본 발명에 따르는 폴리에스테르 필라멘트 속에 유리 형태 또는 결합된 형태로 존재하는 폴리카보디이미드는 평균 분자량이 바람직하게는 2,000 내지 15,000, 특히 5,000 내지 10,000이다. 위에서 언급한 바와 같이, 이들 폴리카보디이미드는 분명하게 낮은 속도로 카복실 말단 그룹과 반응한다. 이러한 반응이 일어나는 경우, 바람직하게는 처음에 하나의 카보디이미드의 그룹만이 반응하게 된다. 그러나, 중합체 카보디이미드 중에 존재하는 기타 그룹들은 직접 효과를 생성시키게 되며 수득한 섬유 및 필라멘트의 상당히 향상된 안정성에 영향을 미친다. 따라서, 이러한 목적하는 열안정성 및 특히 가수분해 안정성을 갖는 압출된 폴리에스테르 조성물에 있어서, 내부에 존재하는 중합체성 카보디이미드는 완전히 전환되지는 않지만 여전히 추가의 카복실 말단 그룹들을 캡핑시키기 위한 유리 카보디이미드 그룹들을 포함한다.

본 발명에 따라 생성된 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트는 통상적인 첨가제[예; 염소제(delusterant)로서의 이산화티탄] 및 예를 들면 염색성을 향상시키거나 정전기 전하 증대를 감소시키기 위한 첨가제를 포함할 수 있다. 유사하게, 물론 첨가물 또는 공단량체를 사용하여 통상적인 방법으로 생성된 섬유 및 필라멘트의 가연성을 생성시킬 수도 있다.

또한, 색상 안료로서, 예를 들면, 카본 블랙 또는 가용성 염료를 폴리에스테르 용융물 속에 혼입시키거나 이들이 이미 내부에 이미 존재할 수 있다. 기타 중합체[예; 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 폴리테트라플루오로에틸렌]속에서 혼합시킴으로써, 특정한 환경에서 완전히 신규한 직물 기술적인 효과를 성취할 수 있다. 유사하게, 가교결합 물질 및 유사한 첨가제를 첨가하는 것이 선택된 용도 분야에 있어서 유리할 수 있다.

위에서 언급한 바와 같이, 본 발명에 따르는 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트는 혼합 및 용융을 필요로 한다. 바람직하게는, 당해 용융은 실제 방사 공정 직전에 용융 압출기 속에서 수행할 수 있다. 카보디이미드의 첨가는 폴리에스테르 칩(chip) 속에 혼합하고, 폴리에스테르 물질을 압출기의 카보디이미드 상부 스트림의 적합한 용액으로 함침시키거나 다른 방법으로는 분무(sprinkling)시킴으로써 수행할 수 있다. 특히, 중합체성 카보디이미드의 첨가에 있어서, 첨가하는 추가의 방법은 폴리에스테르 중의 마스터배치(masterbatch)를 제조하는 것이다. 이들 농축물은, 예를 들면, 압출기 자체에 이축 스크류 압출기를 사용하는 경우, 압출기 또는 다른 것의 바로 상부스트림의 지점에서 처리되는 폴리에스테르 물질 속에 혼합시킬 수 있다. 방사시킬 폴리에스테르 물질이 칩 형태로 존재하지 않는 대신에, 예를 들면, 용융 형태로 연속적으로 공급되는 경우, 임의로 용융된 형태로 카보디이미드용의 적합한 계량 장치를 제공할 필요가 있다.

위에서 언급한 바와 같이, 특별한 경우에 첨가되는 모노카보디이미드 및/또는 비스카보디이미드의 양은 용융 공정 동안에 쉽게 형성되는 추가의 카복실 말단 그룹을 고려한 출발 폴리에스테르의 카복실 말단 그룹의 함량에 좌우된다. 본 발명에서 사용된 모노카보디이미드 또는 비스카보디이미드의 예비축성 증발에 기인한 손실을 피하기 위해 주의할 필요가 있다. 폴리카보디이미드를 첨가하는 바람직한 형태는 통상적인 과립형 중합체성 폴리에스테르 속에 높은 비율[예 : 15% 이상]의 폴리카보디이미드를 포함하는 마스터배치를 첨가하는 것이다.

폴리에스테르 뿐만 아니라 사용된 카보디이미드에 대하여도 공동의 용융 공정의 열 응력 때문에 존재하는 2차 반응의 위험을 한번 더 제거시키기 위해 특별히 주의해야 한다. 이러한 이유 때문에 용융물 속에서의 카보디이미드의 잔류시간은 바람직하게는 5분 미만, 특히 3분 미만이어야 한다. 이러한 조건 및 주어진 철저한 혼합하에서, 사용된 모노카보디이미드 또는 비스카보디이미드의 양은 사실상 정량적으로 반응한다; 즉, 이들은 이후에 압출된 필라멘트 속에서 유리 형태로는 더 이상 검출할 수 없다. 사용된 폴리카보디이미드의 몇몇의 카보디이미드 그룹을 매우 소량 포함하지만, 주로 직접 기능을 수행하는, 또 다른 반응이 일어난다. 이러한 측정치는 소량의 유리 모노카보디이미드 및/또는 비스카보디이미드, 및 이의 분해 생성물 및 2차 생성물을 포함할지라도, 소량의 이들 물질이 환경에 아무런 폐 또는 해를 끼치지 않을 정도로 소모 공기 및 물 처리 수단에 의해 제거될 수 있는, 열 및 특수 가수분해에 대하여 효과적이고 장기간의 보호를 향유하는 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트를 처음으로 제조할 수 있도록 해왔다. 중합체성 카보디이미드의 존재는 이렇게 처리된 폴리에스테르 물질을 목적하는 장기간 동안 안정화시킨다. 당해 기능이 폴리카보디이미드에 의해 쉽게 성취되고, 이들 화합물을 단독으로 사용하는 안정화 시도가 필요한 안정화를 일으키지 않는다는 것은 놀라운 것이다.

장기간 동안 안정화시키기 위해 중합체성 카보디이미드를 사용하면, 이들 화합물의 열분해성 및 휘발성을 낮게할 뿐만 아니라 독물학적(toxicological) 측면에서 안정성이 상당히 커지게 된다. 이것은 특히 폴리에스테르의 카복실 말단 그룹을 경유하여 하나 이상의 카보디이미드 그룹에 의해 폴리에스테르 물질에 이미 화학적으로 결합된 폴리카보디이미드의 모든 중합체 분자에 적용한다.

[실시예]

다음 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이다. 모든 실시예에서, 중합체 η_{inh} 당 평균 카복실 말단 그룹 함량이 5meq인 건조되고 고체 상태로 축합된 폴리에스테르 과립형 생성물을 사용한다. 사용된 단량체성 카보디이미드는 N,N'-2,2',6,6'-테트라이소프로필디페닐카보디이미드이다. 이후에 기술된 실험에서 사용된 중합체성 카보디이미드는 α -위치[즉, 2,6- 또는 2,4,6-위치]에서 이소프로필에 의해 각각 치환된 벤젠 핵을 포함하는 방향족 폴리카보디이미드이다. 이것은 순수한 상태 뿐만 아니라 마스터배치^①[독일연방 공화국 라인하우젠(Rheinhausen) 소재의 레인-케미(Rhein-Chemie)로부터 상표명 스타박솔^②(Stabaxol) KE 7646으로 시판되는 테레프탈레이트-시판 생성물 중의 15%의 폴리카보디이미드]로서 사용된다.

카보디이미드는 기계적 진탕 및 교반시킴으로써 용기 속의 마스터배치와 중합체 물질을 혼합한다. 이후에, 당해 혼합물은 독일연방공화국 라인펜하우저(Reifenhauser)의 모델 S45A로부터의 1축 스크류 압출기 속에 공급한다. 개개의 압출기 영역은 온도가 282 내지 293°C이고 압출기는 모노필라멘트에 대한 통상적인 방사 다이(spinning die)를 사용하여 용융물 500g/min의 생산량으로 운행시킨다. 용융상태의 혼합물의 잔류시간은 2.5분이다. 짧은 공기 통로를 통해 운행되는 신규하게 방사된 모노필라멘트는 수 욕 속에서 급냉시킨 다음 2단계로 연속 연신시킨다. 연신비는 모든 실험에서 4.3 : 1 이다. 첫 번째 연신 단계에서의 온도는 80°C이고 두 번째 연신 단계에서는 90°C인 반면, 냉각 욕을 빠져나오는 필라멘트의 이동 속도는 32m/min이다. 이후에, 필라멘트는 275°C의 온도로 고정 용기(duck)속에서 열고정시킨다. 모든 방사된 모노필라멘트는 최종 직경이 0.4mm이다. 이의 안정성을 시험하기 위해, 수득된 모노필라멘트는 생성시킨 직후 첫 번째 인장 시험하고 수증기 대기 중에서 135°C로 80시간 동안 저장한 다음 두 번째 인장 시험한다. 이후에, 인장강도를 다시 측정한다. 다음, 비는 잔류 인장강도와 최초 인장강도 사이에서 계산한다. 비는 첨가제를 사용하여 수득한 안정화 척도이다.

[실시예 1]

당해 실시예에서, 모노필라멘트는 아무것도 첨가하지 않고 방사한다. 수득한 샘플은 물론 모노카보디이미드가 존재하지 않고 카복실 말단 그룹의 함량은 중합체 η_{inh} 당 6.4meq이다. 다음 표에는 실험조건과 수

득된 결과를 요약해서 나타내었다.

[실시예 2]

당해 실시예는 대조하기 위해 유사하게 수행한다. 모노필라멘트는 0.6중량%의 N,N'-(2,6,2' 6'-테트라 이소프로필 디페닐)카보디이미드를 단독으로 카복실 그룹에 대한 캡핑제로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1의 조건하에서 다시 제조한다. 0.6중량%의 양은 16.6meq/kg에 상응한다; 즉, 중합체 kg당 10.2meq 이상을 사용한다. 이러한 조건은 열 가수분해 공격에 대한 안정성이 매우 큰 폴리에스테르 모노 필라멘트를 제공한다. 그러나, 이것의 단점은 최종 생성물 중의 모노카보디이미드 함량이 222ppm이라는 점이다.

[실시예 3]

비교할 목적으로 실시예 1을 다시 반복한다. 그러나 이번에는, 0.876중량%의 양의 상기한 폴리카보디이미드를 15%마스터배치 형태로 첨가한다. 표시된 과량의 폴리카보디이미드 조차도 저반응성 때문인 것으로 추측되는 선행 기술의 상태와 비교한 감소된 열 안정성 및 가수분해 안정성을 생성시키는 선행기술의 상태를 한번 더 조사하기 위해 수행한다. 당해 실시예는 이것이 필요한 경우라는 것을 분명하게 보여준다. 그리고, 고유점도 값의 분명한 증가로부터 추정할 수 있는 바와 같이, 당해 선택된 양의 폴리카보디이미드가 폴리에스테르의 표시된 가교결합도를 생성시키는 것으로 나타나는 것도 흥미있는 것이다. 일반적으로, 이러한 가교결합은 협소한 범위내에서만 필라멘트 형성 중합체의 경우에 허용된다. 이것은 엄격하게 재생될 수 있으며 방사상의 문제점 또는 이로부터 생성된 필라멘트를 연신시킴에 있어서의 문제점을 일으킨다.

[실시예 4]

당해 실시예에서는 모노카보디이미드를 화학양론적 값으로부터 계산된 양 또는 20% 이상의 모노카보디이미드 양으로 가하는 것을 제외하고는 실시예 1 또는 실시예 2의 방법을 반복한다. 수득된 결과는 다음에 나타내었다. 실시예 4a에서는, 첨가된 모노카보디이미드의 양은 정확히 화학양론적으로 필요한 양인 반면, 실시예 4b에서는 kg당 1.3meq 이상의 모노카보디이미드로 수행한다. 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 수증기 대기 중에서 135°C로 80시간 처리한 후에 발견되는 상대 잔류 강도는 당해 기술 상태에 상응하지 않는다. 또한, 독일연방공화국 특허원 제2,458,701호에 기술된 수치로부터 이미 식별할 수 있는 바와 같이, 약 20%이상은 아직, 예를 들면, 실시예 2에 따르는 당해 분야의 기술 상태에 따라 수득할 수 있는 바와 같이 높은 가수분해 안정성을 생성시키지 못하였다. 그러나, 이것은 당해 분야의 기술 상태에 따라 다소 과량의 모노카보디이미드만이 열 가수분해 시험후에 특히 양호한 상대 잔류 강도를 제공한다. 이것은 불가피하게 많은 양의 유리 모노카보디이미드와 연관되어 있다.

[실시예 5]

당해 실시예에서는 모노카보디이미드 뿐만 아니라 폴리카보디이미드도 본 발명에 따라 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 당해 실시예에서, 폴리에스테르를 기준으로 하여 0.4중량%의 모노카보디이미드 및 0.32중량%의 폴리카보디이미드를 첨가한다.

표로부터 알 수 있는 바와 같이, 이렇게 제조된 폴리에스테르의 유리 모노카보디이미드 함량은 위에서 명시한 범위내에 잔류한다. 당해 물질의 열-가수분해 안정성은 최상의 선행기술의 조성물의 안정성보다도 약간 크다.

이렇게 제조된 모노필라멘트는 제지기 철망을 제조하는데 매우 적합하다.

실험 결과와 반응조건은 하기 표에 요약하여 나타내었다. 두 번째 난은 첨가된 모노카보디이미드의 양을 나타내고 세 번째 난은 폴리에스테르를 기준으로 한 폴리카보디이미드의 중량% 양을 나타낸다. 또 다른 난들은 각각 직경이 0.40mm인 수득한 모노필라멘트로부터 수득된 측정치를 나타낸다. 카복실 말단 그룹 함량(meq/kg)은 유리 모노카보디이미드의 양[(중량)ppm]에 의해 추정된다. 유리 카보디이미드 함량은 일본국 특허원 제1-15604-89호에 기술된 방법과 유사하게 추출 및 기체 크로마토그래피 분석함으로써 측정된다. 추가의 난들은 개개의 필라멘트 샘플의 상대 잔류강도와 고유점도를 나타낸다.

[표 1]

실시예	모노카보디이미드 (중량%)	폴리카보디이미드 (중량%)	COOH	유리 모노카보디이미드 ppm	상대 잔류 강도 %	고유 점도 dl/g
1	-	-	6.4	0	0	0.747
2	0.600	-	1.3	222	64	0.755
3	-	0.075	2.6	<1	54	0.764
4a	0.235	-	3.8	2	34	0.743
4b	0.278	-	1.9	23	53	0.756
5	0.900	0.330	< 1.0	131	65	0.766

(57) 청구의 범위**청구항 1**

카복실 말단 그룹이, 폴리에스테르의 중량을 기준으로 하여, 섬유 및 필라멘트 속에 30 내지 200ppm의 양으로 존재하는 모노카보디이미드, 비스카보디이미드, 또는 모노카보디이미드 및 비스카보디이미드와의 반응에 의해 대부분 캡핑(capping)되고, 유리 카복실 말단 그룹 함량이 폴리에스테르 μg 당 3meq 미만이며, 섬유 및 필라멘트가 하나 이상의 유리 폴리카보디이미드 또는 여전히 반응성인 카보디이미드 그룹을 함유하는 반응 생성물 0.02중량% 이상을 추가로 포함하는, 카보디이미드와 반응된 후에, 캡핑된 카복실 말단 그룹을 갖는 폴리에스테르 섬유 및 필라멘트.

청구항 2

제1항에 있어서, 유리 모노카보디이미드, 비스카보디이미드, 또는 모노카보디이미드 및 비스카보디이미드 함량이, 폴리에스테르의 중량을 기준으로 하여, 30 내지 150ppm인 섬유 및 필라멘트.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 유리 카복실 말단 그룹 함량이 폴리에스테르 μg 당 2meq 미만인 섬유 필라멘트.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 유리 폴리카보디이미드, 또는 여전히 반응성인 카보디이미드 그룹을 함유하는 반응 생성물 0.05 내지 0.6중량%의 양으로 포함하는 섬유 및 필라멘트.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 필라멘트 형성 폴리에스테르의 평균 분자량이 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 디클로로아세트산 중에서 측정한 0.64[dl/g]이상의 고유점도에 상응하는 섬유 및 필라멘트.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용된 폴리카보디이미드의 평균 분자량이 약 2,000 내지 15,000인 섬유 및 필라멘트.

청구항 7

0.5중량% 이하의 양의 모노카보디이미드, 비스카보디이미드, 또는 모노카보디이미드 및 비스카보디이미드 및 추가로, 폴리에스테르를 기준으로 하여, 0.05중량% 이상의 양의 하나 이상의 폴리카보디이미드를 방사시키기 전에 폴리에스테르에 첨가한 다음, 통상적인 방법으로 방사시켜 필라멘트를 수득함을 포함하는, 카보디이미드 안정화된 폴리에스테르 섬유 필라멘트의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 방사될 폴리에스테르의 카복실 말단 그룹 함량이 카보디이미드를 첨가하지 않고 방사시킨 후에 20meq/ μg 이하인 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 용융된 폴리에스테르와 카보디이미드 첨가물 사이의 접촉시간이 5분 미만인 방법.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 가공될 폴리에스테르의 평균 분자량이 25^{°C}의 디클로로아세트산 중에서 측정한 0.64[dl/g] 이상의 고유점도에 상응하는 방법.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 폴리카보디이미드가 중합체 중의 농축물(마스터배치)로서, 가공될 폴리에스테르에 첨가되는 방법.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서, 카보디이미드가 압출기 속에서 또는 상부스트림 지점에서 폴리에스테르를 방사시키기 직전에 첨가되는 방법.

청구항 13

제7항 또는 제8항에 있어서, 사용된 모노카보디이미드가 N,N'-2,6,2',6'-테트라이소프로필디페닐 카보디이미드인 방법.

청구항 14

제7항 또는 제8항에 있어서, 사용된 폴리카보디이미드가 카보디이미드 그룹에 대한 오르토 위치인 2,6위치 또는 2,4,6위치의 벤젠 핵에서 이소프로필 치환된 방향족 폴리카보디이미드인 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 원형 단면 또는 직경이 0.1 내지 2.0mm인 측면 단면을 갖는 모노필라멘트를 포함하는 필라멘트.

청구항 16

제지기의 철망(wire-cloth)을 제조하기 위한, 제1항에 또는 제2항에 따르는 필라멘트의 용도.