 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0031431 (43) 공개일자 2009년03월25일
<p>(51) Int. Cl. <i>D01F 8/04</i> (2006.01) <i>D01F 8/12</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7001306</p> <p>(22) 출원일자 2009년01월21일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2009년01월21일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2007/014973 국제출원일자 2007년06월27일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2008/008185 국제공개일자 2008년01월17일</p> <p>(30) 우선권주장 11/486,243 2006년07월13일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007</p> <p>(72) 발명자 이, 귀-송 미국 23113 버지니아주 미들로시안 랜스다운 코트 10941 하르츨러, 존, 데이비드 미국 23112 버지니아주 미들로시안 포춘스 릿지 로드 3222</p> <p>(74) 대리인 김영, 양영준, 양영환</p>

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 폴리옥사다이하졸 복합 섬유

(57) 요약

본 발명은 폴리옥사다이하졸과, 폴리옥사다이하졸 중합체가 아닌 가요성 사슬 중합체를 포함하는 복합 섬유의 제조 및 그로부터 제조되는 용품에 관한 것이다.

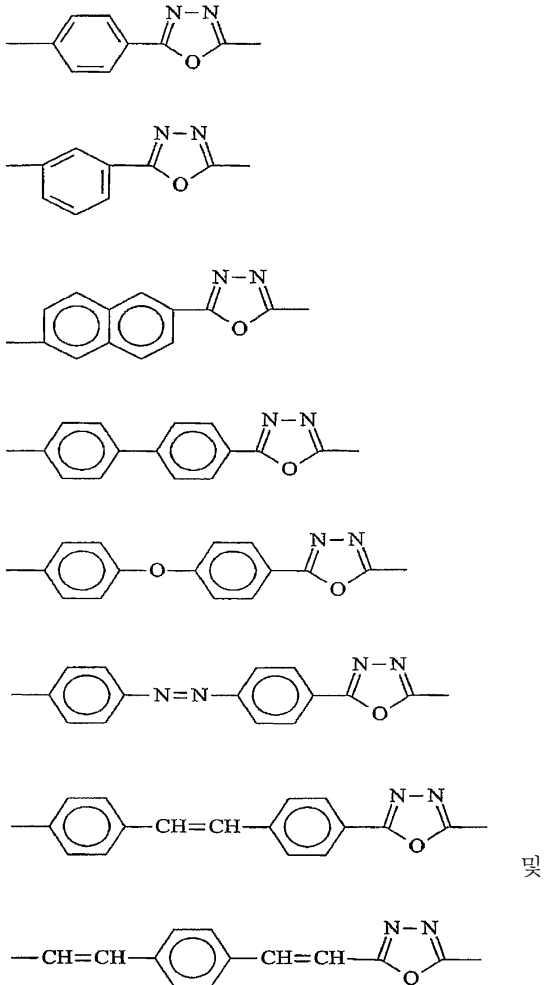
특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 폴리옥사다리아졸 중합체; 및
폴리옥사다리아졸 중합체가 아닌 적어도 하나의 가요성 사슬 중합체를 포함하는 복합 섬유.

청구항 2

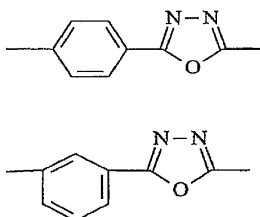
제1항에 있어서, 폴리옥사다리아졸 중합체는

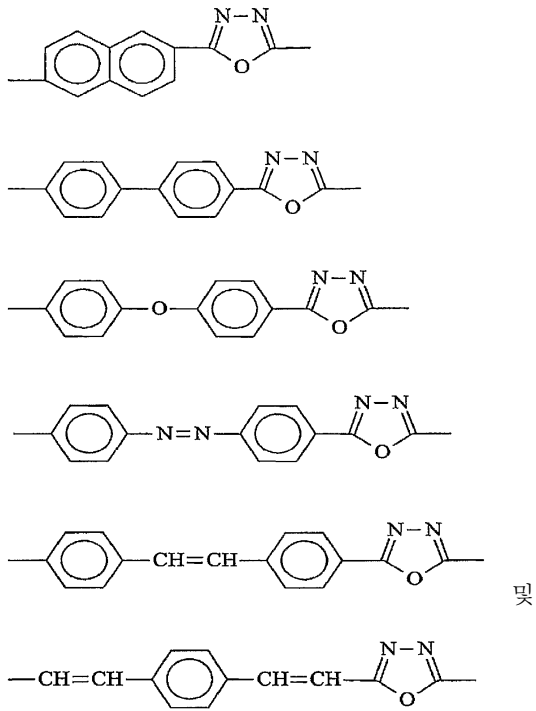


로 이루어진 목록으로부터 선택되는 반복 단위를 포함하는 복합 섬유.

청구항 3

제2항에 있어서, 폴리옥사다리아졸 중합체는





로 이루어진 목록으로부터 선택되는 적어도 2개의 반복 단위를 포함하는 복합 섬유.

청구항 4

제1항에 있어서, 가요성 사슬 중합체는 6-나일론, 6,6-나일론, 6,12-나일론, 폴리아닐린, 폴리에테르 케톤 케톤 (PEKK), 방향족 폴리아미드, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 및 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 공중합체로 이루어진 목록으로부터 선택되는 복합 섬유.

청구항 5

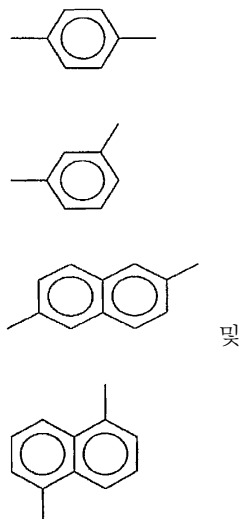
제4항에 있어서, 가요성 사슬 중합체는 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리비닐피롤리돈의 공중합체인 복합 섬유.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리옥사다리아졸 중합체는 공중합체인 복합 섬유.

청구항 7

제6항에 있어서, 폴리옥사다리아졸 공중합체는



로 이루어진 목록으로부터 선택되는 적어도 2개의 방향족 고리 시스템을 포함하는 복합 섬유.

청구항 8

제1항에 있어서, 제는 램프에의 20시간 동안의 노출 후 강도(tenacity) 중 적어도 15%의 강도를 보유하는 복합 섬유.

청구항 9

제1항에 있어서, 염색가능한 복합 섬유.

청구항 10

제1항에 있어서, 가요성 사슬 중합체는 약 2 내지 98 중량%의 양으로 존재하는 복합 섬유.

청구항 11

제10항에 있어서, 가요성 사슬 중합체는 약 5 내지 98 중량%의 양으로 존재하는 복합 섬유.

청구항 12

제10항에 있어서, 제는 램프에의 20시간 동안의 노출 후 강도 중 적어도 15%의 강도를 보유하는 복합 섬유.

청구항 13

제10항에 있어서, 제는 램프에의 20시간 동안의 노출 후 강도 중 적어도 35%의 강도를 보유하는 복합 섬유.

청구항 14

제1항의 복합 섬유를 포함하는 용품.

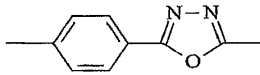
명세서

배경 기술

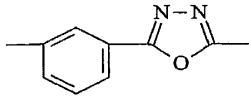
- <1> 본 발명은 폴리옥사다이하졸 복합 섬유의 제조 및 그로부터 제조되는 용품에 관한 것이다.
- <2> 폴리옥사다이하졸을 포함하고 염색성 및 향상된 UV 안정성을 나타내는 복합 섬유에 대한 필요성이 존재한다.
- <3> 발명의 개요
- <4> 본 발명은 폴리옥사다이하졸 중합체 및 가요성 사슬 비-폴리옥사다이하졸 중합체를 포함하는 복합 섬유에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

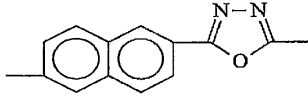
- <5> 본 발명은 폴리옥사다이하졸 및 가요성 사슬 중합체의 복합 섬유 및 그의 제조에 관한 것이다.
- <6> 본 발명의 목적상, 용어 "섬유"는 본 발명에서 "필라멘트"와 서로 바꾸어서 사용될 수 있으며, 길이 방향에 수직한 단면 영역을 가로지르는 폭에 대한 길이의 비가 큰, 상대적으로 가요성이고 거시적으로 균질한 본체를 의미한다. 섬유 단면은 임의의 형상일 수 있지만, 흔히 다소 원형이다. 패키지로 보빈(bobbin) 상에 방사된 섬유는 연속 섬유로 지칭된다. 섬유는 스테이플(staple) 섬유로 불리는 짧은 길이로 절단될 수 있다. 섬유는 플록(floc)으로 불리는 훨씬 더 짧은 길이로 절단될 수 있다. 멀티필라멘트 얀(multifilament yarn)은 합해져서 코드(cord)를 형성할 수 있다. 얀은 서로 얽히게 되고(intertwined)/되거나 꼬일 수 있다.
- <7> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "방사"는 방사구(spinneret)를 통한 중합체 용액의 압출을 말한다.
- <8> 본 발명에서 유용한 폴리옥사다이하졸은 용매로부터 섬유로 용액 방사되는 것을 허용하기에 적합한 특성을 갖는 임의의 폴리옥사다이하졸 중합체를 포함하는데, 여기서, 제2 중합체가 유사하게 섬유로 방사될 수 있으며 이를 사용하여 본 발명의 복합 섬유를 제조할 수 있다. 바람직하게는, 폴리옥사다이하졸 중합체는 1,3,4-폴리옥사다이하졸 중합체 또는 공중합체이다. 더 바람직하게는, 공중합체를 비롯한 폴리옥사다이하졸의 중합체는 하기 반복 단위를 포함하는 폴리옥사다이하졸을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다:



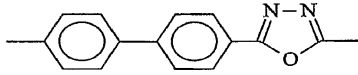
<9>



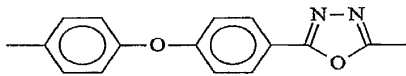
<10>



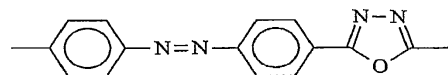
<11>



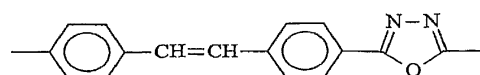
<12>



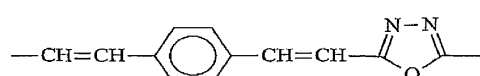
<13>



<14>



<15>



<16>

<17>

폴리옥사다리아졸 중합체의 제조 방법은 당업계에 잘 알려져 있다. 폴리옥사다리아졸(POD) 중합체의 제조 방법의 예는 문헌[Journal of Polymer Science: Part A, 3, 45-54 (1965)], 문헌[Journal of Polymer Science: Part A-1, 6, 3357-3370, (1968)], 문헌[Advanced Materials, 9(8), 601-613, (1997)] 및 미국 특허 출원 제 11/415026호에서 찾아볼 수 있다. 미국 특허 출원 제 11/415026호에 개시된 방법에 의해 제조되는 것과 같은 큰 고유 점도의 폴리옥사다리아졸 중합체를 갖는 것이 바람직하다.

<18>

제2 중합체는 공중합체를 포함하는 공지된 가요성 사슬 중합체로부터 선택되는 임의의 중합체일 수 있지만, 바람직한 중합체는 클로로설폰산 및 플루오로설폰산, 특히 황산을 포함하는 무기산 중의 등방성 용액을 형성하는 것이다. 등방성 용액에서 사용하기에 매우 바람직한 중합체는 폴리비닐피롤리돈(PVP)이다. 적합한 중합체의 예에는 지방족 폴리아미드(예를 들어, 6-나일론, 6,6-나일론, 및 6,12-나일론), 폴리아닐린, 폴리에테르 케톤 케톤(PEKK), 방향족 폴리아미드(MPD-I, MPD-I/T), 및 PVP의 공중합체, 예를 들어 PVP/VA(비닐 아세테이트)가 포함된다.

<19>

폴리옥사다리아졸 중합체 및 가요성 사슬 중합체는 당해 용액이 섬유로 방사되는 것을 허용하는 임의의 비로 조합될 수 있다. 전형적으로, 임의의 비의 가요성 사슬 중합체에 대한 폴리옥사다리아졸 중합체가 섬유로 방사될 수 있다. 당업자는 원하는 특성을 갖는 섬유를 생성할 중합체들의 비를 결정하기 위하여 혼합 규칙을 전형적으로 이용할 것이다. 전형적으로, 각각의 중합체는 생성된 복합 섬유의 특성의 측정가능한 변화를 생성하기 위하여 적어도 2 중량%의 양으로 존재할 것이다.

<20>

본 발명의 복합 섬유는 폴리옥사다리아졸 중합체의 등방성 중합체 용액과, 제2 중합체의 등방성 용액을 연속적으로 조합하여 조합된 중합체 용액을 형성하는 단계; 조합된 중합체 용액을 적어도 하나의 정적 혼합기에 통과시켜 스핀 도프(spin dope)를 형성하는 단계; 및 스핀 도프를 방사구를 통하여 압출하여 복합 섬유를 형성하는 단계의 공정에 의해 방사될 수 있다. 게다가, 본 공정은 복합 섬유를 에어 갭(air gap)에 통과시키는 단계; 복합 도프 섬유를 급랭액(quench solution)과 접촉시켜 응고된 복합 섬유를 형성하는 단계; 응고된 복합 섬유를 세척액과 접촉시키는 단계; 세척된 복합 섬유를 중화액과 접촉시켜 중화되고 세척된 복합 섬유를 형성하는

단계; 중화시키고 세척한 복합 섬유를 건조시키는 단계; 및 건조시킨 복합 섬유를 권취하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 건조된 복합 섬유는 권취 장치 상의 보빈 상으로 권취될 수 있다. 본 발명의 범주 내에서 복합 섬유를 제조하는 데 사용하기에 적합한 압출 공정은 미국 특허 제4,340,559호, 미국 특허 제4,298,565호 및 미국 특허 제4,965,033호에 개시되어 있다.

<21> 폴리옥사다리아졸 복합 섬유는 폴리옥사다리아졸 중합체 단독의 섬유에 비하여 향상된 염색성을 나타낸다. 복합 섬유는 염기성 또는 산성 염료를 사용하여 용액 염색될 수 있다. 염기성 염료 (또는 양이온성 염료)를 사용하여 복합 섬유의 염색성을 조사한다. 양이온성 염료, 예를 들어 베이사크릴 레드(Basacryl Red) GL(색지수 (Color Index)에 의하면 베이직 레드(Basic Red) 29)이 이 목적에 있어서 빈번하게 사용되는데, 그 이유는 이것이 생성하는 색상 깊기 때문이다. 염료는 대개 대부분의 유기 용매 및 수성 매질에 용해성이지만, 염색성은 수성 매질에서 시험되었다. 약간의 산도(4-6의 pH)가 염기성 염료를 이용한 균염의 달성에 필요하다.

<22> 임의의 이론에 구애됨이 없이, 복합 섬유의 향상된 염색성은 가요성 사슬 중합체의 사슬 이동성에 의해 생성되는 확산 채널로 인한 것이라고 여겨진다.

<23> 폴리옥사다리아졸 복합 섬유의 UV 안정성은 전형적으로 폴리옥사다리아졸 단독의 섬유에 비하여 향상된다. 폴리옥사다리아졸 섬유 단독은 제논 램프(Xenon lamp)에 20시간 동안 노출될 때 전형적으로 측정가능한 강도(tenacity)를 나타내지 않는다. 적어도 2 중량%의 제2 중합체를 갖는 폴리옥사다리아졸의 복합 섬유는 제논 램프를 사용하여 UV 방사선에 20시간 동안 노출될 때 측정가능한 강도를 보유할 수 있다. 바람직하게는, 폴리옥사다리아졸 복합 섬유는 제논 램프에의 20시간의 노출 후 그의 강도 중 20% 초과를 보유하기에 충분한 양의 제2 중합체를 포함한다. 더 바람직하게는, 폴리옥사다리아졸 복합 섬유는 제논 램프에의 20시간의 노출 후 그의 강도 중 35% 초과를 보유하기에 충분한 양의 제2 중합체를 포함한다. 가장 바람직하게는, 폴리옥사다리아졸 복합 섬유는 제논 램프에의 20시간의 노출 후 그의 강도 중 50% 초과를 보유하기에 충분한 양의 제2 중합체를 포함한다.

<24> 각각의 중합체 용액 및/또는 조합된 스트림은 일반적으로 혼입되는 산화방지제, 윤활제, 자외선 스크리닝제, 착색제 등과 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

<25> 달리 표시되지 않는 한 모든 백분율은 중량 기준이다.

<26> 실시예 1

<27> 86.885 g (0.668몰)의 고휘도 하이드라진 설페이트, 88.74 g (0.534몰)의 고휘도 테레프탈산, 및 22.18 g (0.133몰)의 고휘도 아이소프탈산을 혼합기에서 30분 동안 함께 혼합 및 블렌딩하여 혼합함으로써 폴리옥사다리아졸 공중합체를 제조하였다. 25℃에서 30%의 발연 황산, 534 g의 발연 황산 (2.001몰의 SO₃)의 첫 번째 첨가물을 이러한 블렌딩한 고휘도 혼합물에 첨가하였다.

<28> 이 혼합물을 25℃에서 15분 동안 기계적으로 교반시켜 고휘도물들을 용해시켜 용액을 형성하였다. 이어서, 일정 토크 (일정 점도)가 혼합기에서 관찰될 때까지 (60분) 기계적으로 교반하면서 상기 용액을 120℃로 가열하였다.

<29> 130℃에서 30%의 발연 황산, 611 g의 발연 황산 (2.290몰의 SO₃)의 두 번째 첨가물을 이 용액에 첨가하였다. 용액의 점도가 평탄역에 도달할 때까지 온도를 130℃에서 2시간 동안 유지하였다. 이어서, 용액을 실온으로 냉각시켰다.

<30> 약간의 샘플을 냉각된 용액으로부터 제거하고, 이를 0℃의 물에 첨가하여 중합체를 침전시켰다. 중성 pH에 도달할 때까지 상기 중합체를 물로 세척하였다. 중합체를 진공 하에서 그리고 2.60의 고유 점도로 건조시켰다. 581 g의 진한 황산을 첨가함으로써 용액을 5.0%의 고휘도물로 희석시켰다.

<31> 실온에서 중량 평균 분자량이 약 90,000인 K-90 폴리비닐피롤리돈 분말 5.06 g을 상기에서 제조한 중합체 용액의 나머지에 첨가하고, 모든 첨가된 고휘도물이 용해될 때까지 교반시켰다. 이 용액은 약간의 전단 유백광(shear opalescence)의 비단 같은 외관을 나타내었다. 이 용액을 실온에서 7% 황산 용액의 응고조 내로 에어-젯 방사하고 이어서 세척하고 중탄산나트륨에서 중화시킴으로써 섬유로 방사하였다. 생성된 섬유를 120℃ 오븐에서 하룻밤 건조시켰다. 섬유의 염색성을 4-5의 산성 pH에서 0.5% 베이사크릴 레드 GL(염기성 염료) 용액에서 시험하였다. 상기 섬유는 짙게 염색된 반면, PVP를 첨가하지 않고 제조한 섬유는 염색되지 않았다.

<32> 실시예 2

<33> K-90 대신 저분자량 PVP(중량 평균 분자량이 약 60,000인 K-30)를 베이사크릴 레드 GL(염기성 염료)로 또한 질

게 염색한 것을 제외하고는 동일한 방식으로 섬유 샘플을 제조하였다.