

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ D01D 5/08 D01F 6/34		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2000년 12월 15일 10-0275630 2000년 09월 22일
(21) 출원번호	10-1993-0026349	(65) 공개번호	특 1994-0014935
(22) 출원일자	1993년 12월 03일	(43) 공개일자	1994년 07월 19일
(30) 우선권주장	7/985,078 1992년 12월 03일 미국(US)		
(73) 특허권자	도요 보세키 가부시기가이샤 시바타 미노루 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 도지마하마 2초메 2반 8고		
(72) 발명자	스티븐로젠버그 미합중국미시건주미들랜드로즈메리코오트25 조오지제이.과더러쥬니어 미합중국미시건주미들랜드무어랜드4309 에쉬스센 미합중국미시건주미들랜드버닝부시래인210 티모시엘.펠리 미합중국미시건주미들랜드우드베리코오트5803 치에-춘차우 미합중국미시건주미들랜드블루버드드라이브4205 미르나세라노 미합중국미시건주미들랜드나코마드라이브605 나카가와 마사루 일본국시가켄오오츠시훈카타타3초메 17-7-202 데라모토요시히코 일본국시가켄오오츠시훈카타타3초메 19-13-1-202		
(74) 대리인	장용식, 정진상		

심사관 : 김홍균

(54) 폴리벤자졸섬유의 고속방사방법

요약

폴리벤자졸 중합체 도프는 비교적 아주 근접하여 매당 2 이상의 오리피스를 갖는 방사구를 거쳐서 방사된다. 형성된 도프필라멘트는 그 다음 50 내지 100℃온도와 도프필라멘트의 온도를 균일하게 감소시키는 데 충분한 가스유량을 가지는 공기 랩을 거쳐서 통과한다. 필라멘트는 공기 랩에서 냉각되고 그 다음 응고된다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리벤자졸섬유의 고속방사방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리벤즈옥사졸(PBO) 또는 폴리벤조티아졸(PBT)를 함유하는 섬유를 방사하는 개선된 방법에 관한 것이다.

[발명의 배경]

용액액정 폴리벤즈옥사졸과 폴리벤조티아졸(Lyotropic liquid crystalline polybenzoxazole and polybenzothiazole)은 열가소성이 아니다. 그것들은 전형적으로 폴리벤자졸 중합체와 산용제를 함유하는 도프가 방사구를 통해 방사되고, 공기랩을 가로질러 연신되며, 용제를 희석하고 중합체에 비-용제인 유체와 접촉됨으로써 응고되는 기계습식 방사법에 의하여 섬유로 된다. 이 공정에 의해 형성된 개개의 필라멘트들은 결합되어서 다양한 직경을 갖는 하나 또는 그 이상의 섬유를 형성한다.

단시간에 고속으로 다수의 필라멘트를 방사하는 것이 바람직하며, 또 섬유내 개개 필라멘트의 횡단면적을 최소화 하여서 약간 고데니어 필라멘트 보다도 다수의 저데니어 필라멘트의 연속 섬유를 제조하는 것이 바람직하다. 그러나, 보다 가는 필라멘트는 방사동안에 특히 고속 방사동안과 방사구가 대다수의 필라멘트용 오리피스를 포함하고 있을 경우에는 절단이 빈번하게 된다. 따라서, 필라멘트 절단수를 최소화하는 것이 바람직하다.

[발명의 개요]

본 발명은 용제와 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤조티아졸 또는 그 공중합체인 폴리벤자졸 중합체를 함유하는 액정도프로부터 하나 이상의 필라멘트로 구성된 섬유를 방사하는 방법으로, 본 방법은 다음 단계들,

(A) 복수의 오리피스를 포함하며, 방사구에서의 오리피스 밀도가 cm^2 당 적어도 2.0인 방사구를 거쳐서 100℃ 이상 온도로 도프를 방사하여서 복수의 도프필라멘트가 형성되는 단계,

(B) 50℃ 내지 100℃ 온도의 가스를 포함하는 공기 갭을 가로질러 도프필라멘트를 연신시키고, 가스가 도프필라멘트의 온도를 균일하게 줄이는데 충분한 속도로 공기 갭을 통하여 흐르는 단계,

(C) 용제가 필라멘트로부터 제거되도록 연신된 도프필라멘트를 세정유체와 접촉시키는 단계, 들로 이루어진다.

본 발명의 제2 개념은 특허청구항 1의 방법을 통하여 얻어진 약 18 μm 이하의 평균 섬유직경을 갖는 폴리벤자졸 섬유이다.

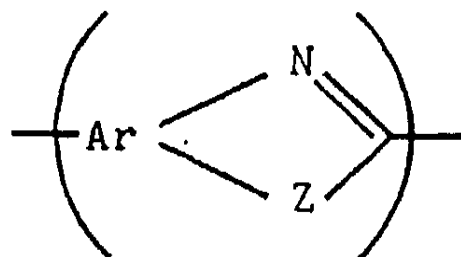
다수의 폴리벤자졸 필라멘트가 고온에서 함께 밀접하여 방사되면 외부필라멘트는 내부필라멘트보다 더 빨리 냉각된다고 본다. 별개의 필라멘트 온도는 외부 필라멘트에 최적인 방사조건이 내부필라멘트에는 최적 조건이 아니며, 이 반대로 역시 성립한다는 것을 의미한다. 공기 갭에서의 가스흐름은 모든 필라멘트가 유사한 주위 온도를 받도록 한다. 제어된 주위온도는 필라멘트 절단을 최소화하는 작용을 하며 필라멘트를 보다 더 균일하게 하는 부가적인 이점을 제공한다.

[발명의 상세한 설명]

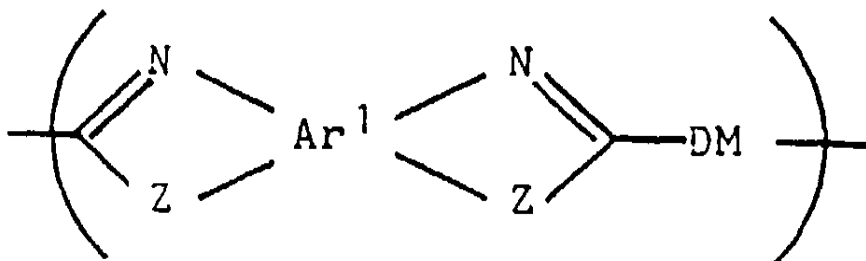
본 발명은 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤조티아졸 또는 이들 중합체의 공중합체인 폴리벤자졸 중합체를 함유하는 도프를 사용한다.

PBO, PBT와 PBO 및 PBT의 랜덤, 교대 블록 공중합체가 울프(Wolfe) 등이 액정중합체 조성물, 제법 및 제품 USP.4,703,103(1987.10.27), 울프등의 액정중합체 조성물, 제법 및 제품 USP.4,533,692(1985.8.6), 울프등의 액정폴리(2,6-벤조티아졸) 조성물, 제법 및 제품. USP.4,533,724(1985.8.6), 울프의 액정중합체 조성물, 제법 및 제품 USP.4,533,693(1985.8.6), 이버스(Evers)의 열산화적으로 안정한 분절 파라-벤조비스옥사졸 및 파라-벤조비스티아졸 중합체, USP.4,359,567(1982.11.16), 트사이(Tsai) 등의 헤테로고리 블록 공중합체 제조방법, USP.4,578,432(1986.3.25), 11 Ency. Poly. Sci. & Eng., 폴리벤조티아졸 및 폴리벤즈옥사졸, 601(J.Wiley & Sons 1988),와 W.W 아담스등의 경질-로드 중합체의 재료과학 및 공학(Material Research Society 1989) 등의 참조문헌에 기재되어 있다.

중합체는 일반식1(a)에 표시된 바의 AB-단량체단위 및/ 또는 일반식1(b)에 표시된 바의 AA/BB-단량체 단위를 함유할 수 있다.



1(a) AB



1(b) AA/BB

식에서, 각 Ar은 폴리벤자졸 중합체가 용액액정 중합체(즉, 용액내 그 농도가 "임계 농도점"을 초과할 경우 액정분역을 형성한다.) 이도록 선정된 방향족기를 나타낸다. 방향족기는 피리디닐렌기와 같은 헤테로

고리일 수 있으나 카르보고리가 바람직하다. 방향족기는 융합 또는 미융합 다고리시스템일 수 있으나 단일 6원 고리가 바람직하다. 크기는 중요하지 않으나 방향족기는 약 18개 이하 탄소원자, 바람직하게는 약 12개 이하 탄소원자, 보다 바람직하게는 약 6개 이하 탄소원자를 갖는다. AA/BB 단량체 다뉴위에서 Ar1은 1,2,4,5-페닐렌기 또는 그 유사물인 것이 바람직하다. AB단량체 단위에서 Ar1은 1,3,4-페닐렌기 또는 그 유사물인 것이 좋다.

각 Z는 산소 또는 황원자를 독립적으로 나타낸다.

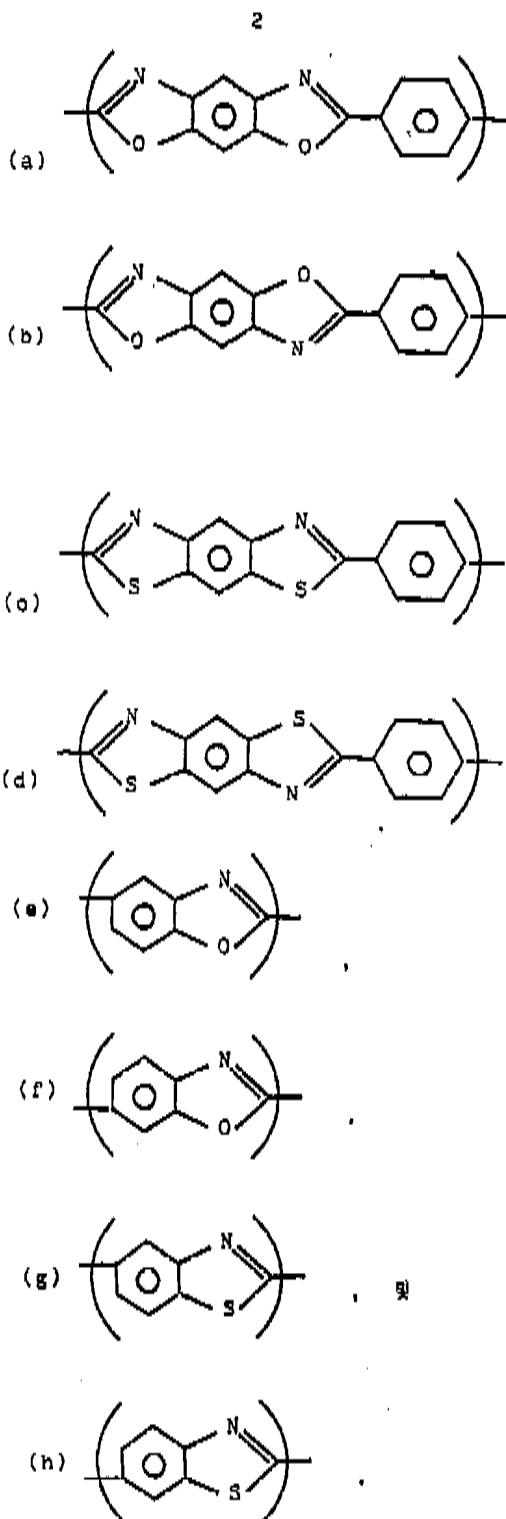
각 DM은 독립적으로 폴리벤자졸 중합체가 용액액정 중합체이도록 선정된 이가 유기기 또는 결합이다. 이가 유기기는 상술한 바의 방향족기(Ar)가 바람직하다. 그 중 1,4-페닐렌기 또는 그 유사물이 가장 바람직하다.

각 아졸고리 질소원자와 Z기는 방향족기에서 인접한 탄소원자에 결합되어서 방향족기와 함께 융합된 5원 아졸고리가 형성된다.

AA/BB-단량체 단위에서 아졸고리는 참조로 본 명세서에 언급되어 있는 11Ency. Poly.Sci. & Eng., supra, 602에 예시되어 있는 바와 같이 상호에 대하여 cis- 또는 trans-위치 일수 있다.

중합체는 AA-PBZ 단량체 단위들 또는 AA/BB-PBZ 단량체 단위들로 본질적으로 이루어지는 것이 좋으나 AA/BB-PBZ 단량체 단위들로 본질적으로 구성되는 것이 더 좋다. 중합체내 아졸고리는 옥사졸고리(Z=O)인 것이 바람직하다.

바람직한 단량체 단위로는 일반식2(a)-(h)에 예시한다. 중합체는 2(a)-(h)에 예시된 것들로부터 선정된 단량체 단위들로 본질적으로 이루어지는 것이 더 바람직하고 2(a)-(d)에 예시된 것들로부터 선정된 다수의 동일 단위들로 본질적으로 구성되는 것이 가장 바람직하다.



각 중합체는 평균하여 적어도 약 25만복단위를 함유하는 것이 좋으며 보다 바람직하게는 적어도 약 50만복단위, 적어도 약 100만복 단위를 가지는 것이 가장 좋다. 25℃에서 메탄술폰산에서의 경질 AA/BB-PBZ 중합체의 고유점도는 적어도 약 10dl/g이 바람직하며, 적어도 약 15dl/g이 더 바람직하며, 적어도 약 20dl/g이 가장 바람직하다. 몇몇 목적용으로는 약 25dl/g 이상 또는 30dl/g의 고유점도가 가장 좋을 수 있다. 60dl/g의 고유점도도 가능하다. 반- 경질 AB-PBZ 중합체의 고유점도는 적어도 약 5dl/g이 바람직하며, 적어도 약 10dl/g이 더 바람직하며, 적어도 15dl/g이 가장 바람직하다.

중합체 또는 공중합체는 용제의 용해되어 용액 또는 도프를 형성한다. 약간의 폴리벤즈옥사졸 및 폴리벤조티아졸 중합체는 크레졸에는 용해되나 용제는 중합체를 용해할수 있는 산이 바람직하다. 산은 비산화성이 바람직하다. 적당한 산의 실례로는 폴리인산, 메탄술폰산 및 술폰산과 이들 산의 혼합물을 들수 있다. 산은 폴리인산 및/ 또는 메탄술폰산이 바람직하며 폴리인산이 보다 바람직하다.

도프는 액정분역을 함유하려면 도프에 대하여 충분히 높은 농도의 중합체를 포함하여야 한다. 중합체 농도는 적어도 약 7중량% 인 것이 좋으나, 적어도 약 10 중량%가 더 좋으며, 적어도 약 14 중량%가 가장 좋다. 최대농도는 중합체 용해도 및 도프점도 등과 같은 실제인자에 의해 주로 제한된다. 중합체 농도는 30

중량%를 좀처럼 넘지 않으며 보통 약 20 중량% 이하이다.

적당한 중합체 또는 공중합체와 도프는 울프등의 USP. 4,533,693(1985.8.6), 시버트(Sybert)등의 USP. 4,772,678(1988.9.20), 해리스(Harris)의 USP. 4,847,350(1989.7.11), 그레고리(Gregory)의 USP. 5,089,591(1992.2.18), 과 레드베터(Ledbetter) 등의 "단량체로부터의 경질 로드섬유 제조를 위한 통합실험공정" 경질-로드 중합체의 재료과학 및 공학, P.253~64(Materials Res. Soc. 1989)에 기재된 것들과 같은 공지 절차에 의해 합성될 수 있다. 요약하면, 적당한 단량체(AA-단량체 및 BB-단량체 또는 AB-단량체)는 약 120℃ 이하에서 적어도 약 190℃로 단계적으로 또는 급증방식으로 증가되는 온도에서 고전단 및 활발한 혼합과 더불어 비산화 분위기하에서 비산화 및 탈수 산 용액에서 반응된다. 적당한 AA-단량체의 실례에는 테레프탈산과 그 유사물이 포함된다. 적당한 BB-단량체의 실례로는 4,6-디아미노레소르시놀, 2,5-디아미노히드로퀴논, 2,5-디아미노-1,4-디티오벤젠 및 그 유사물이며 전형적으로 산성염으로서 보관된다. 적당한 AB-단량체의 실례로는 3-아미노-4-히드록시벤조산, 3-히드록시-4-아미노벤조산, 3-아미노-4-티오벤조산, 3-티오-4-아미노벤조산 및 그 유사물이며 전형적으로 산성염으로서 보관된다. 가장 효과적인 방식을 위하여 도프는 가스거품이나 고형미립자 없이 매우 균질한 것이 좋다. 이것은 전단여과매체(광범위한 공지의 전단-여과매체는 규사, 금속충전물 및 미립자의 사용, 유리비드, 소결세라믹, 소결다공성 금속판 및 성형구조물과 금속스크린을 포함한다)의 실행으로 달성될 수 있으나, 반드시 이에 국한되지는 않는다. 부가공지의 균질화 장비로는 단일- 및 다중-스크루 압출기, 정적 혼합기(static mixer) 및 기타 혼합장치가 포함된다.

도프는 복수의 오리피스를 포함하는 방사구로부터 방사된다.

방사구내 오리피스의 밀도는 cm^2 당 적어도 약 1.0, 바람직하게는 cm^2 당 적어도 약 2.0, 보다 바람직하게는 cm^2 당 적어도 약 3.0이다.

각 오리피스는 원하는 어떤 크기의 것일수도 있으나 도프가 방사구를 이탈하는 지점에서의 평균직경이 약 0.5mm 이하인 것이 좋으며, 약 0.4mm 이하가 더 좋고 약 0.35mm 이하가 가장 좋다. 오리피스는 어떤 원하는 배열을 할 수도 있으나 원형 또는 격자모양의 배열을 사용하는 것이 편리하다.

도프는 100℃이상의 온도로 방사구를 거쳐 방사된다. 온도는 적어도 약 120℃가 바람직하며, 적어도 약 140℃가 더 바람직하다. 최대온도는 도프의 안정성에 의해 제한된다. 약 220℃이하가 바람직하며 약 200℃이하가 더 바람직하다. 도프가 방사구를 거쳐 통과하는 최적속도는 사용되는 조건 및 도프, 방사구에 따라서 변한다.

방사구를 나가는 도프 필라멘트는 도프가 연신될 수 있는 응고영역과 방사구 사이의 갭으로 들어간다. 갭은 공기를 함유할 필요는 없으나 통상 "공기 갭(air gap)"이라 부른다. 갭은 공기, 질소, 아르곤, 헬륨 또는 이산화탄소와 같이 도프와 역반응을 하지 않거나 응고를 유발하지 않는 어떠한 가스라도 함유할 수 있다. 방사연신비는 섬유의 권취 속도 나누기 도프의 압출속도의 비이다. 공기 갭에서 도프 필라멘트는 적어도 약 10배, 바람직하게는 적어도 약 20배, 보다 바람직하게는 적어도 약 40배, 더욱 바람직하게는 적어도 약 50배, 가장 바람직하게는 적어도 약 63배의 방사-연신비로 연신된다. 공기 갭의 길이는 보다 길거나 짧은 공기 갭이 사용될 수 있을지라도 통상적으로 적어도 약 5cm, 약 100cm이하이다.

공기 갭에서의 가스는 적어도 약 50℃이고 약 100℃이하의 온도로 된다. 온도는 약 60℃ 내지 약 90℃가 더 바람직하다. 가스는 필라멘트가 세정유체와 접촉하기전에 필라멘트를 냉각시키는 작용을 한다. 온도가 50℃이하라면 필라멘트는 너무 빨리 냉각된다. 필라멘트가 너무 빨리 냉각할 경우에는 방사응력이 신속하게 증가하여 방사가 불안정하게 됨을 알게 되었다. 이것은 연장(신장)흐름의 고활성화 에너지의 결과라고 생각한다. 온도가 100℃이상이면 공명-같은 방사 불안정성이 발생하는 것으로 본다.

공기 갭에서의 냉각가스가 도프 필라멘트의 온도를 균일하게 줄이는데 충분한 속도로 흘러서 필라멘트들은 모두 동일한 냉각 프로파일을 받게 된다. 가스유량은 약 0.02m/sec 내지 0.1m/sec, 바람직하게는 0.05m/sec 내지 0.08m/sec, 보다 바람직하게는 0.075m/sec 내지 0.08m/sec이다. 가스흐름은 필라멘트가 공기 갭을 거쳐서 이동하는 방향에 수직인 것이 바람직하다.

도프 필라멘트가 연신된 후 필라멘트는 용제를 희석하고 폴리벤자졸 중합체에 비-용제인 유체와 접촉하게 된다. 중합체로부터 용제를 분리시키는 공정은 초기에는 응고공정이라고 하고 후에 용제 대부분이 제거되는 경우에는 세정공정이라고 한다. 유체는 증기와 같은 가스일 수 있으나 액체가 바람직하며 수성액체가 더 바람직하다. 섬유는 욕 또는 분무 형태로 유체와 접촉될 수 있다. 욕은 참고로 언급되는 일본 특개소 63-12710, 일본 특개소 51-35716, 또는 일본 특개소 44-22204에 기재된 욕과 같이 여러 다른 형태일 수 있다. 섬유는 잔여용제가 약 2.0% 이하, 보다 바람직하게는 0.5% 이하, 가장 바람직하게는 약 0.1% 이하로 줄어들 때까지 세정되는 것이 좋다.

이 공정으로 제조된 필라멘트는 전형적으로 다양한 굵기의 하나 또는 그 이상의 섬유로 결합된다. 통상, 이 결합단계는 필라멘트의 응고/세정 전, 동안 또는 후 단계에서 필라멘트 제조공정동안에 일어난다. 한 필라멘트로 구성된 섬유는 단일 필라멘트 섬유라 하고 하나 이상 필라멘트로 구성된 섬유는 복합필라멘트 섬유라 한다. 섬유 투유는 "한정된 꼬임"이든 느슨한 로프-모양의 형태로 모아져 통상 권축에 의해 함께 유지된 연속 제조된 섬유 필라멘트의 다수의 스트랜드이다. (Dictionary of Fiber & Textile Technology, 판권 소유자, 헤스트 셀라니즈(Hoechst Celanese) 사, 1990).

응고되고 세정된 섬유는 모아져서 공지방식으로 건조된다. 원한다면 인장 모듈러스를 증가시키기 위해 열-처리될 수 있다. 또는 마무리가공도 원한다면 적용될 수 있다. 섬유는 고속에서의 공정으로 제조될 수 있다. 섬유가 제조되는 속도(응고/세정단계후 측정)는 적어도 약 75m/min이 좋고 적어도 약 100m/min이 더 바람직하며 적어도 약 200m/min이 가장 바람직하다. 400m/min, 600m/min, 또는 그 이상의 선속도도 최적 조건하에서 가능하다.

최종 생성섬유는 약 21 μm (0.83mil)이하, 보다 바람직하게는 19 μm (0.75mil)이하, 가장 바람직하게는 약 15 μm (0.59mil)이하의 평균 직경을 갖는다.

그 데니어("데니어"는 어느 섬유 9000m의 중량을 g으로 표시한 것이다)는 약 5 dpf(필라멘트당 데니어)

제1 항에 있어서, 상기 필라멘트가 상기 세정유체와 접촉되기 전, 접촉되는 동안 또는 접촉된 후에 필라멘트가 하나 또는 그 이상의 섬유로 결합되는 것을 특징으로 하는 폴리벤자졸 섬유의 고속방사방법.

청구항 3

제1 항에 있어서, 공기 갭에서의 가스의 유량이 적어도 0.02m/sec인 것을 특징으로 하는 폴리벤자졸 섬유의 고속방사방법.

청구항 4

제1 항에 있어서, 공기 갭에서의 가스의 유량이 적어도 0.05m/sec인 것을 특징으로 하는 폴리벤자졸 섬유의 고속방사방법.

청구항 5

제1 항에 있어서, 공기 갭에서의 가스의 유량이 적어도 0.1m/sec인 것을 특징으로 하는 폴리벤자졸 섬유의 고속방사방법.

청구항 6

특허청구의 범위 제1 항의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리벤자졸 필라멘트.

청구항 7

특허청구의 범위 제1 항의 방법을 통해 얻은 약 21 μ m 이하의 평균 필라멘트 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 폴리벤자졸 필라멘트.

청구항 8

특허청구의 범위 제1 항의 방법을 통해 얻은 약 18 μ m 이하의 평균 필라멘트 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 폴리벤자졸 필라멘트.

청구항 9

제6 항에 있어서, 폴리벤자졸이 폴리벤즈옥사졸인 것을 특징으로 하는 폴리벤자졸 필라멘트.

청구항 10

제7 항에 있어서, 폴리벤자졸이 폴리벤즈옥사졸인 것을 특징으로 하는 폴리벤자졸 필라멘트.