(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월18일
(11) 등록번호 10-1474574
(24) 등록일자 2014년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 6/60 (2006.01) *C08G 73/00* (2006.01)
C08G 73/22 (2006.01) *D01D 5/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7004253
(22) 출원일자(국제) 2007년07월26일
심사청구일자 2012년07월25일
(85) 번역문제출일자 2009년02월27일
(65) 공개번호 10-2009-0040904
(43) 공개일자 2009년04월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/074465
(87) 국제공개번호 WO 2008/016825
국제공개일자 2008년02월07일
(30) 우선권주장
60/834,426 2006년07월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006152479 A
KR1020040040692 A
US04263245 A
전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
베이츠, 윌리암, 디.
미국 23831 버지니아주 체스터 하이페이지 웨이 13905
호바넥, 조세프, 비.
미국 23223 버지니아주 리치먼드 노쓰 트웬티나인쓰 스트리트 319
가바라, 블로렉
미국 23238 버지니아주 리치먼드 세다블루프 드라이브 1512
(74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

심사관 : 이근완

(54) 발명의 명칭 **폴리아렌아졸 미세필라멘트 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

고유 점도가 약 20g/dℓ보다 큰 폴리아렌아졸 중합체를 포함하는, 평균 직경이 약 20 내지 5000 ㎚인 중합체 필라멘트가 제공된다. 또한 그러한 필라멘트를 포함하는 얀이 제공된다. 추가적인 태양은 그러한 필라멘트 및/또는 얀을 포함하는 천 및 의류에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

메탄 설폰산 중 0.05 g/dℓ의 중합체 농도로 30℃에서 측정된 경우에 고유 점도가 28g/dℓ보다 큰, 철, 주석, 바나듐, 크롬 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 폴리피리다졸, 폴리벤즈옥사졸(PBO) 또는 폴리벤조티아졸(PBZ) 중합체를 포함하는, 평균 직경이 20 내지 500 ㎚이며 필라멘트 강인도(tenacity)가 10 g /데니어보다 큰 중합체 필라멘트.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 평균 직경이 100 내지 500 ㎚의 범위인 중합체 필라멘트.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리피리다졸 중합체가 폴리[2,6-다이이미다조[4,5-b:4,5-e]-피리디닐렌-1,4-(2,5-다이하이드록시)페닐렌]인 중합체 필라멘트.

청구항 8

제1항의 필라멘트를 포함하는 얀.

청구항 9

삭제

청구항 10

제8항에 있어서, 필라멘트가 폴리[2,6-다이이미다조[4,5-b:4,5-e]-피리디닐렌-1,4-(2,5-다이하이드록시)페닐렌]을 포함하는 얀.

청구항 11

제1항의 필라멘트를 포함하는 천.

청구항 12

제11항의 천을 포함하는 의류.

청구항 13

메탄 설폰산 중 0.05 g/dℓ의 중합체 농도로 30℃에서 측정된 경우에 고유 점도가 28g/dℓ보다 큰, 철, 주석, 바나듐, 크롬 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 폴리피리다졸, 폴리벤즈옥사졸(PBO) 또는 폴리벤조티아졸(PBZ) 중합체를 포함하는 용액을 제1 인가 전압을 갖는 방사구를 통해 압출하는 단계; 및

압출된 폴리피리다졸, PBO 또는 PBZ 중합체를 제1 인가 전압과 극성이 반대인 제2 인가 전압을 선택적으로 갖는

수집 표면 상에 수집하는 단계

를 포함하는 폴리피리다졸, PBO 또는 PBZ 중합체 필라멘트의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 폴리피리다졸, PBO 또는 PBZ 중합체를 포함하는 용액이 용매로서 폴리인산을 포함하는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 제1 인가 전압이 1 kV 내지 300 kV의 범위인 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 제2 인가 전압이 0 내지 10 kV의 범위인 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 중합체가 폴리[2,6-다이이미다조[4,5-b:4,5-e]-피리디닐렌-1,4-(2,5-다이하이드록시)페닐렌]인 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 압출된 폴리피리다졸, PBO 또는 PBZ 중합체 용액을 에어 갭에 통과시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 방사구와 수집 표면 사이의 방향을 따라 공기 유동을 제공함으로써 에어 갭 내의 압출된 중합체 용액을 가속하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 제2 인가 전압이 0인 방법.

명 세 서

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은 2006년 7월 31일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/834,426호의 이득을 주장하는데, 이의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

기 술 분 야

[0003] 본 발명은 폴리아렌아졸 미세필라멘트 및 그러한 필라멘트의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 소정 저데니어 섬유가 여과 매체, 세포 및 조직의 배양, 약물 전달 시스템, 및 특수 직물과 같은 다양한 최종 용도에서 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0005] 미국 특허 제4,263,245호는 직경이 20 내지 200 마이크로미터인 소정 저데니어, 고강도 폴리바이벤즈이미다졸 필라멘트를 개시한다.

[0006] 서브미크론(submicron) 섬유 및 서브미크론 초과 섬유의 혼합물을 포함하는 여과 매체, 미세 입자 와이프 매체 및 흡수 매체가 미국 특허 제6,315,806호에 개시된다. 바람직한 섬유는 폴리프로필렌 중합체로부터 제조된다고 한다. 미국 특허 공개 제20050026526호는 직경이 1 ㎛ 미만인 조대 섬유 및 미세 섬유(fine fiber)의 혼합물을 갖는 필터 매체를 개시한다.

[0007] 국제특허 공개 WO 03/080905호는 일렉트로-블로운 방사 공정(electro-blown spinning process)에 의한 나노섬유 웨브의 제조를 개시한다. 국제특허 공개 WO 05/026398호는 반응성 전기방사에 의한 나노섬유의 제조를 개시한다.

[0008] 웨브된(webbed) 미소섬유 재료를 제조하는 방법이 미국 특허 공개 제20050048274호에 개시된다. 상기 공정에서는 중합체를 전기장을 통해 전기적 하전 표적(electrically charged target) 쪽으로 주입한다.

[0009] 향상된 특성을 갖는 나노섬유를 포함하는 웨브가 지속적으로 요구되고 있다.

[0010] 발명의 개요

[0011] 고유 점도가 약 20g/dℓ보다 큰 폴리아렌아졸 중합체를 포함하는, 평균 직경이 약 20 내지 5000 ㎚인 중합체 필라멘트가 제공된다. 일부 실시 형태에서, 평균 직경은 약 20 내지 1000 ㎚의 범위이다. 소정 실시 형태에서, 평균 직경은 약 20 내지 800 ㎚의 범위이다. 또 다른 실시 형태에서, 평균 직경은 약 100 내지 500 ㎚의 범위이다.

[0012] 일부 실시 형태에서, 폴리아렌아졸 중합체는 고유 점도가 약 25g/dℓ보다 크다. 다른 실시 형태에서, 고유 점도는 약 28 g/dℓ보다 크다. 유용한 폴리아렌아졸 중합체에는 폴리피리다졸 중합체가 포함된다. 한 가지 유용한 폴리피리다졸 중합체는 폴리[2,6-다이이미다조[4,5-b:4,5-e]-피리디닐렌-1,4-(2,5-다이하이드록시)페닐렌]이다.

[0013] 본 발명에서 개시되는 필라멘트를 포함하는 얀이 또한 제공된다. 일부 실시 형태에서, 얀은 필라멘트 강인도(filament tenacity)가 약 10 g/데니어보다 크다.

[0014] 본 발명은 또한 본 발명에서 개시되는 필라멘트 및/또는 얀을 포함하는 천 및 의류에 관한 것이다.

[0015] 본 발명은 또한

[0016] -- 폴리아렌아졸 중합체를 포함하는 용액을 제1 인가 전압을 갖는 방사구(spinneret)를 통해 압출하는 단계; 및

[0017] -- 압출된 폴리아렌아졸 중합체를 제1 인가 전압과 극성이 반대인 제2 인가 전압을 선택적으로 갖는 수집 표면상에 수집하는 단계를 포함하는 폴리아렌아졸 중합체 필라멘트를 제공한다.

[0018] 일부 실시 형태에서, 폴리아렌아졸 중합체를 포함하는 용액은 용매로서 폴리인산을 포함한다.

[0019] 일부 실시 형태에서, 제1 인가 전압은 ±1kV 내지 ±300kV의 범위이다. 소정 방법에서, 제2 인가 전압은 제1 인가 전압과 극성이 반대이며 0 내지 ±10kV의 범위이다.

[0020] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 압출된 폴리아렌아졸 중합체 용액을 에어 갭(air gap)에 통과시키는 단계를 추가로 포함한다. 압출된 중합체는 방사구와 수집 표면 사이의 방향을 따라 공기 흐름을 제공함으로써 에어 갭 내에서 가속될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 제2 인가 전압은 0이다.

발명의 상세한 설명

[0021] 고유 점도가 약 20g/dℓ보다 큰 폴리아렌아졸 중합체를 포함하는, 평균 직경이 약 20 내지 5000 ㎚인 중합체 필라멘트가 제공된다. 또한 그러한 필라멘트를 포함하는 얀이 제공된다. 추가적인 태양은 그러한 필라멘트 및/또는 얀을 포함하는 천 및 의류에 관한 것이다.

[0022] 본 발명의 필라멘트 및 얀은 폴리아렌아졸 마이크로섬유(microfiber)를 사용한다. 폴리아렌아졸 중합체는 건조 성분들의 혼합물을 폴리인산(PPA) 용액과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 건조 성분들은 아졸-형성 단량체 및 금속 분말을 포함할 수 있다. 이러한 건조 성분들의 정밀하게 칭량된 배치(batch)를 본 발명의 적어도 일부의 바람직한 실시 형태의 이용을 통하여 얻을 수 있다.

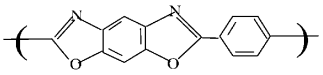
[0023] 예시적인 아졸-형성 단량체에는 2,5-다이메르캅토-p-페닐렌 다이아민, 테레프탈산, 비스-(4-벤조산), 옥시-비스-(4-벤조산), 2,5-다이하이드록시테레프탈산, 아이소프탈산, 2,5-피리도다이카르복실산, 2,6-나프탈렌다이카르복실산, 2,6-퀴놀린다이카르복실산, 2,6-비스(4-카르복시페닐) 피리도비스이미다졸, 2,3,5,6-테트라아미노피리딘, 4,6-다이아미노레소르시놀, 2,5-다이아미노하이드로퀴논, 1,4-다이아미노-2,5-다이티오벤젠, 또는 이들의 임의의 조합이 포함된다. 바람직하게는, 아졸-형성 단량체에는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘 및 2,5-다이하이드록시테레프탈산이 포함된다. 소정 실시 형태에서, 아졸-형성 단량체는 인산화되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 인산화된 아졸-형성 단량체는 폴리인산 및 금속 촉매의 존재 하에 중합된다.

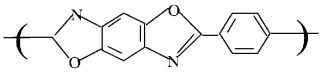
[0024] 최종 중합체의 분자량을 증진하는 데 도움을 주기 위하여 금속 분말을 사용할 수 있다. 금속 분말에는 전형적으로 철 분말, 주석 분말, 바나듐 분말, 크롬 분말 및 이들의 임의의 조합이 포함된다.

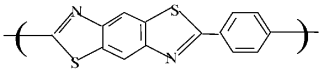
[0025] 아졸-형성 단량체 및 금속 분말을 혼합한 다음 혼합물을 폴리인산과 반응시켜서 폴리아렌아졸 중합체 용액을 형

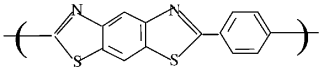
성한다. 원할 경우 추가적인 폴리인산을 중합체 용액에 첨가할 수 있다.

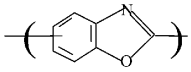
[0026] 폴리벤즈옥사졸(PBO) 및 폴리벤조티아졸(PBZ)이 두 가지 적합한 중합체이다. 이러한 중합체는 국제특허 공개 WO 93/20400호에 기재되어 있다. 폴리벤즈옥사졸 및 폴리벤조티아졸은 바람직하게는 하기 구조의 반복 단위로 구성된다:

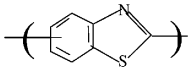
[0027] 

[0028] 

[0029] 

[0030] 

[0031] 

[0032] 

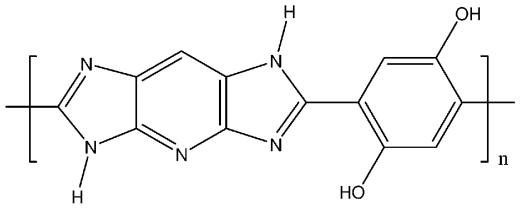
[0033] 폴리바이벤즈이미다졸 중합체가 본 발명에 사용되는 섬유를 제조하는 데 유용하다. 미국 특허 제2,895,948호 및 미국 재발행 특허 제26,065호에 개시된 방법으로 이러한 생성물을 제조할 수 있다. 폴리바이벤즈이미다졸 섬유는 미국 특허 제3,441,640호 및 미국 특허 제4,263,245호에 개시된 것과 같은 알려진 방법으로 제조될 수 있다.

[0034] 일부 실시 형태에서, 폴리벤즈이미다졸(PBI) 섬유는 폴리바이벤즈이미다졸 중합체를 포함한다. 한 가지 유용한 폴리바이벤즈이미다졸 중합체는 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸) 중합체이다. 한 가지 상업적인 PBI 중합체가 테트라-아미노바이페닐 및 다이페닐 아이소프탈레이트로부터 제조된다.

[0035] 질소 원자에 결합된 것으로 표시된 방향족 기는 복소환식일 수 있지만, 바람직하게는 탄소환식이며; 상기 기는 융합된 또는 융합되지 않은 다환식계일 수 있지만, 바람직하게는 단일 6-원 고리이다. 비스-아졸의 주쇄에 표시된 기는 바람직한 파라-페닐렌기이지만, 이 기는 중합체의 제조를 방해하지 않는 임의의 2가 유기 기로 치환되거나 어떠한 기로도 전혀 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 이 기는 최대 12개의 탄소 원자의 지방족, 톨릴렌, 바이페닐렌, 비스-페닐렌 에테르 등일 수 있다.

[0036] 본 발명의 섬유를 제조하는 데 사용되는 폴리벤즈옥사졸 및 폴리벤조티아졸은 적어도 25개, 및 바람직하게는 적어도 100개의 반복 단위를 가져야만 한다. 중합체의 제조 및 이들 중합체의 방사(spinning)가 전술한 국제특허 공개 WO 93/20400호에 개시된다.

[0037] 폴리피리도비스이미다졸 섬유가 본 발명에 사용하기에 특히 적합하다. 이들 섬유는 고강도의 강성 막대형 중합체(rigid rod polymers)로부터 제조된다. 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 고유 점도가 적어도 20 dℓ/g 또는 적어도 25 dℓ/g 또는 적어도 28 dℓ/g이다. 그러한 섬유는 PIPD 섬유(M5(등록상표) 섬유라고도 알려져 있으며 폴리[2,6-다이이미다조[4,5-b:4,5-e]-피리디닐렌-1,4(2,5-다이하이드록시)페닐렌]으로부터 제조된 섬유)를 포함한다. PIPD 섬유는 하기 구조를 기재로 한다:



[0038] .

[0039] 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 잘 알려진 구매가능한 PBI 섬유 또는 폴리벤즈이미다졸 섬유와는 구별될 수 있는데, 이는 상기 폴리벤즈이미다졸 섬유가 폴리바이벤즈이미다졸이라는 점에서 그러하다. 폴리바이벤즈이미다졸 섬유는 강성 막대형 중합체가 아니며, 폴리피리도비스이미다졸과 비교할 때 섬유 강도가 낮고 인장 탄성율이 낮다.

[0040] PIPD 섬유는 평균 모듈러스(average modulus)가 약 310 GPa(2100 그램/데니어)이고 평균 강인도가 최대 약 5.8 GPa(39.6 그램/데니어)일 가능성이 있는 것으로 보고되었다. 이들 섬유는 문헌[Brew, et al., Composites Science and Technology 1999, 59, 1109]; 문헌[Van der Jagt and Beukers, Polymer 1999, 40, 1035]; 문헌[Sikkema, Polymer 1998, 39, 5981]; 문헌[Klop and Lammers, Polymer, 1998, 39, 5987]; 문헌[Hageman, et al., Polymer 1999, 40, 1313]에 기재되어 있다.

[0041] 강성 막대형 폴리피리도이미다졸 중합체를 제조하는 한 가지 방법이 미국 특허 제5,674,969호(시케마(Sikkema) 등)에 상세하게 개시된다. 폴리피리도이미다졸 중합체는 건조 성분들의 혼합물을 폴리인산(PPA) 용액과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 건조 성분들은 피리도비스이미다졸-형성 단량체 및 금속 분말을 포함할 수 있다. 본 발명의 천에 사용되는 강성 막대형 섬유를 제조하는 데 사용되는 폴리피리도비스이미다졸 중합체는 적어도 25개 및 바람직하게는 적어도 100개의 반복 단위를 가져야만 한다.

[0042] 본 발명의 목적상, 폴리피리도이미다졸 중합체의 상대적인 분자량은 중합체 생성물을 메탄 설폰산과 같은 적합한 용매를 사용하여 0.05 g/dℓ의 중합체 농도로 희석하고, 30℃에서 하나 이상의 묽은 용액 점도값을 측정함으로써 적합하게 특성화된다. 본 발명의 폴리피리도이미다졸 중합체의 분자량 발현은 하나 이상의 묽은 용액 점도 측정에 의해 그리고 그와 상관되어 적합하게 모니터링된다. 따라서, 묽은 용액의 상대 점도 ("V_{rel}" 또는 "η_{rel}" 또는 "n_{rel}") 및 고유 점도 ("V_{inh}" 또는 "η_{inh}" 또는 "n_{inh}")의 측정이 전형적으로 중합체 분자량을 모니터링하는 데 사용된다. 묽은 중합체 용액의 상대 및 고유 점도는 하기 식에 따라 연관된다.

[0043] $V_{inh} = \ln (V_{rel}) / C$,

[0044] 여기서, ln은 자연 대수 함수이고, C는 중합체 용액의 농도이다. V_{rel}는 중합체가 없는 용매의 점도에 대한 중합체 용액 점도의 무단위 비이고, 따라서 V_{inh}는 역의 농도의 단위로, 전형적으로 그램당 데시리터("dℓ/g")로 표현된다. 따라서, 본 발명의 소정 태양에서 메탄 설폰산 중의 0.05 g/dℓ의 중합체 농도의, 30℃에서 고유 점도가 적어도 약 20 dℓ/g인 중합체 용액을 제공함을 특징으로 하는 폴리피리도이미다졸 중합체가 제조된다. 본 명세서에서 개시된 발명으로부터 얻어지는 보다 큰 분자량의 중합체는 점성 중합체 용액을 야기하기 때문에, 합리적인 양의 시간 내에 고유 점도를 측정하기 위해서는 메탄 설폰산 중의 약 0.05 g/dℓ의 중합체의 농도가 유용하다.

[0045] 플래시 방사, 정전기 방사 및 멜트-블로운 방사에 의해서 초미세 섬유(ultra-fine fiber)를 제조할 수 있다는 것이 당업계에 잘 알려져 있다. 일렉트로-블로운 방사 공정을 이용하는 공정에 의해 마이크로섬유와 같은 초미세 섬유 및 부직 웨브를 제조할 수 있다. 그러한 공정에서, 중합체 용액은 고전압이 인가된 방사 노즐을 통해 배출된다. 노즐로부터 방사된 섬유는 접지된 흡인 수집기 상에 수집된다. 전형적으로, 압축 공기가 방사 노즐의 하단에서 주입된다. 마이크로섬유 및 그러한 섬유를 포함하는 웨브를 제조하는 그러한 공정은 국제특허 공개 WO03/080905호에서 찾아볼 수 있으며, 그의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 포함된다.

[0046] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "섬유"는 그의 길이에 수직인 그의 단면 영역을 가로지르는 폭에 대한 길이의 비가 큰, 상대적으로 가요성이며 거시적으로 균질한 몸체로서 정의된다. 섬유 단면은 임의의 형상일 수 있지만, 전형적으로 원형이다. 본 명세서에서, 용어 "필라멘트" 또는 "연속 필라멘트"는 용어 "섬유"와 서로 바꾸어서 사용될 수 있다.

[0047] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "평량"은 ASTM D-3776에 의해 결정될 수 있으며, 이는 본 명세서에 참고로 포

함되고 g/㎡ 단위로 보고된다.

[0048] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "섬유 직경"은 다음과 같이 측정될 수 있다. 각각의 마이크로섬유 층 샘플에서 5,000x 배율의 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지 10개를 취하였다. 열 한 개(11개)의 분명하게 식별가능한 마이크로섬유의 직경을 각각의 SEM 이미지로부터 측정하여 기록하였다. 결함(즉, 마이크로섬유의 덩어리(lump), 중합체 소적(drop), 마이크로섬유의 교차(intersection))은 포함되지 않았다. 각각의 샘플의 평균 섬유 직경을 계산하였다.

[0049] 용어 "강인도(tenacity)" 및 "인장 강도"는 ASTM D638를 사용하여 측정할 때 섬유, 얀 또는 천의 강도(ISO 5081)를 말한다. 부직 웨브의 인장 특성은 (ISO 1924) "종이 및 보드 - 인장 특성의 결정(Paper and Board - Determination of Tensile Properties)"에 의하여 결정되고 있다.

[0050] 본 발명은 본 개시 내용의 일부를 형성하는 예시적이고 바람직한 실시 형태의 하기의 상세한 설명을 참고함으로써 더욱 쉽게 이해될 수 있다. 청구의 범위의 범주는 본 명세서에 설명되고/되거나 예시되는 특정 장치, 방법, 조건 또는 파라미터에 한정되지 않으며, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예로서 특정 실시 형태를 설명하기 위한 것이고 청구된 발명을 한정하고자 하는 것은 아님을 이해하여야만 한다. 또한, 첨부된 청구의 범위를 포함하는 명세서에서 사용될 때, 문맥에서 명백히 달리 기술되지 않는다면, 단수형은 복수형을 포함하며, 특정 수치 값에 대한 언급은 적어도 그 특정 값을 포함한다. 값의 범위가 표현될 때, 다른 실시 형태는 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 이와 유사하게, 앞에 "약"을 사용하여 값을 근사치로 표현할 때, 특정 값이 다른 실시 형태를 형성한다는 것이 이해될 것이다. 모든 범위는 포괄적이며 조합가능하다.

실 시 예

[0051] 본 발명을 하기 실시예로 설명하지만 그에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0052] 실시예 1

[0053] 중합체 공정

[0054] 120℃에서 폴리인산 (PPA) (84.7% P_2O_5) 11,580 그램을 칭량 탱크로부터 1기압의 질소 분위기를 갖는 10CV DIT 헬리콘(Helicone) 혼합기 내로 공급한다. (첨가 포트(addition port)를 가리지 않도록 혼합기 블레이드를 멈춘다.) PPA를 혼합기에 넣은 후, 혼합기 블레이드를 40 rpm으로 작동시키고 재킷 냉각수를 움직이게 하여 PPA를 70℃까지 냉각시킨다. PPA를 냉각할 때, 첨가 포트를 가리지 않도록 물 유동을 멈추고 혼합기 블레이드를 멈춘다.

[0055] P_2O_5 3400 그램을 칭량하여 건조 질소(N_2) 하에 칭량 챔버 내의 이동 용기(transfer bin)에 넣는다. 혼합기 내의 1기압(절대 압력)의 질소 압력을 N_2-블랭킷된 칭량 챔버 내의 1기압과 같게 한다. P_2O_5를 10CV 혼합기로 옮긴 다음, 이동 밸브를 닫는다. 혼합기 블레이드를 시동하고 그 속도를 40 rpm까지 올린다. P_2O_5를 PPA 내로 블렌딩할 때, 수냉을 재시작하고 서서히 진공을 인가하여 혼합물을 탈기시킨다. 수냉을 제어하여 혼합기의 내용물을 75 (+/- 5)℃로 유지한다. 혼합기 내의 압력을 6.7 ㎪ (50 ㎜ Hg)로 감소시키고 추가로 10분간 혼합을 계속한다. 그리고 나서, 첨가 포트를 가리지 않도록 물 유동을 멈추고 혼합기 블레이드를 멈춘다. N_2를 도입하여 압력이 최대 1기압(절대 압력)이 되게 한다.

[0056] 단량체-복합체 10174 그램을 칭량하여 건조 N_2 칭량 챔버 내의 이동 용기에 넣는다. 게다가, 주석 분말 (대략 325 메시) 51 그램 및 벤조산 25 그램을 칭량하여 동일 칭량 챔버 내의 별도의 N_2-블랭킷된 이동 베셀(vessel)에 넣는다.

[0057] 혼합기 내의 1기압(절대 압력)의 압력을 N_2-블랭킷된 칭량 챔버 내의 1기압과 같게 한다. 단량체 복합체, 주석 및 벤조산을 10CV 혼합기로 옮긴 다음 이동 밸브를 닫는다. 혼합기 블레이드를 시동하고 그 속도를 40 rpm까지 올린다. 교반을 시작할 때 수냉을 재시작하고, 혼합기 블레이드가 40 rpm 속력에 도달한 후 단량체 복합체, 주석 및 벤조산을 PPA 혼합물 내로 10 분간 블렌딩한다. 그리고 나서, 블렌딩을 계속하면서 서서히 진공을 인가하여 혼합물을 탈기시킨다. 수냉을 제어하여 혼합기의 내용물을 75 (+/- 5)℃로 유지한다. 혼합기 내의 압력을 6.7 ㎪ (50 ㎜ Hg)의 압력으로 감소시키고 10분간 혼합을 계속한다. 그리고 나서, 혼합기 블레이드 속도를 12 rpm으로 감소시키고 수냉을 감소시켜 혼합기 내의 내용물의 온도가 85 (+/-5)℃까지 높아지는 것을

허용한다. 그리고 나서, 혼합기 블레이드를 멈추고, N_2를 도입하여 압력이 최대 1기압이 되게 한 다음, 혼합기의 내용물을 2개의 교반기를 구비한 공급 탱크로 옮긴다(DIT 10SC 혼합기).

[0058] 공급 탱크 내의 반응물 혼합물을 110℃의 온도 및 6.7 kPa (50 ㎜ Hg)의 절대 압력의 압력으로 유지한다. 둘 모두의 교반기를 40 rpm에서 작동한다. 반응물 혼합물을 10,050 그램/시간의 평균 속도로 탱크로부터, 혼합물의 온도를 137℃까지 증가시키기 위한 열교환기를 통해, 일련의 3개의 정적 혼합기 반응기로 펌핑하여, 올리고머 형성을 위한 3시간의 유지 시간(hold-up time)을 허용한다. 정적 혼합기 반응기를 나오는 수퍼인산(superphosphoric acid, SPA) (76%의 P_2O_5)을 1079 그램/시간의 평균 속도로 올리고머 혼합물 내로 주입한다.

[0059] 그리고 나서, SPA를 포함하는 올리고머 혼합물을 정적 혼합기를 통해 잘 블렌딩하고 교반되는 서지 탱크(surge tank)로 옮기고 임의의 휘발성 물질을 진공에 의해 제거한다. 교반되는 서지 탱크는 온도가 137℃로 유지되는 DIT 5SC 혼합기이다. 서지 탱크 내에서의 평균 유지 시간은 1¼시간이다.

[0060] 혼합물의 중합

[0061] 그리고 나서, 올리고머 혼합물을 180℃의 온도에서 원하는 분자량으로 추가로 중합한다. 올리고머 혼합물을 열교환기를 통해 먼저 펌핑하여 혼합물의 온도를 180℃로 상승시킨 다음, 정적 혼합기의 반응기 시스템 및 중합 용액에 5초$^{-1}$의 전단률을 부여하는 회전식 쿠에트형-전단 반응기(rotating Couette-type-shearing reactor)를 통해 펌핑한다. 상기 반응기 시스템을 180℃ (+/- 5 도)로 유지하며 반응기 시스템 내에서의 유지 시간은 4시간이다. 고유 점도가 25 dℓ/g인 중합체를 포함하는 용액이 얻어진다.

[0062] 방사 방법

[0063] 섬유 형성 및 켄칭(Quenching)

[0064] 일렉트로-블로잉(Electro-Blowing):

[0065] PPA 중의 25 IV 중합체의 20 중량% 용액(강도가 81.5% P2O5와 등가임)을 전기적으로 하전된 방사 노즐을 갖는 방사구 팩으로 보낸다. 방사 노즐은 직경이 약 0.25 ㎜이고, L/d 비가 약 10이고, DCD가 300 ㎜이고, 방사 압력이 약 6 ㎏/㎠이고, 인가된 전압이 약 50 ㎸이다. 방사구 팩 내의 방사 노즐의 수는 51개이다.

[0066] 일렉트로-블로잉 공정을 위한 고압의 공기를 제공하는 공기 노즐이 방사 노즐을 둘러싸고 있다. 공기 속도는 약 3000 미터/분이고 공기 온도는 약 100℃이다.

[0067] 방사된 필라멘트를 흡인에 의해 이동 벨트 상에 수집하여 웨브를 형성한다. 방사구 노즐과 흡인 수집 벨트 사이의 거리는 30 ㎝이다.

[0068] 가수분해, 세척 및 건조

[0069] 웨브에 40℃의 물을 20초간 분무한다. 그리고 나서, 60초의 체류 시간 동안 웨브를 300℃의 온도에서 작동하는 오븐에 통과시킨다. 그리고 나서, 물 분무를 이용하여 웨브를 세척한다. 물 온도는 40℃이다. 그리고 나서, 40초의 체류 시간 동안 웨브를 150℃에서 작동하는 오븐에 통과시켜 웨브를 건조시킨다.

[0070] 실시예 2

[0071] 공기 속도가 0 미터/분인 것을 제외하고는 실시예 1의 공정을 반복한다.

[0072] 실시예 3

[0073] 방사 노즐에 전압을 전혀 인가하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1의 공정을 반복한다.

[0074] 실시예 4

[0075] 본 실시예는 상기 실시예들에서 제조된 웨브의 선택적인 열처리를 설명한다. 건조 후에, 웨브에 직물 마감제(finish) 대신에 휘발성 정전기 방지 마감제를 적용하고, 웨브를 보빈 상에 권취하는 대신에 즉시 오븐으로 이송하는 것을 제외하고는 상기 실시예의 공정을 반복한다.

[0076] 열처리

[0077] 건조된 웨브를 전기적으로 가열된 벨트로 이송하는데, 이는 웨브의 온도를 400℃로 상승시킨다. 그리고 나서, 웨브를 N_2-블랭킷된 튜브 오븐 내로 이송하는데, 이는 얀의 온도를 500℃로 상승시킨다. N_2 분위기에서 나오기

전에, 웨브를 실온 N_2 분위기에서 2초간 냉각시키고, 마감제를 적용한다. 그리고 나서, 웨브를 수집한다.