



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월24일

(11) 등록번호 10-1531432

(24) 등록일자 2015년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01F 6/80 (2006.01) *D03D 15/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7006066

(22) 출원일자(국제) 2008년08월22일

심사청구일자 2013년08월13일

(85) 번역문제출일자 2010년03월19일

(65) 공개번호 10-2010-0061497

(43) 공개일자 2010년06월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/073968

(87) 국제공개번호 WO 2009/026490

국제공개일자 2009년02월26일

(30) 우선권주장

11/894,939 2007년08월22일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US05645935 A*

US5536408 A

JP평성01299606 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아켓트 스트리트 1007

(72) 발명자

가바라, 블로텍

미국 23238-4804 버지니아주 리치몬드 세다블러프
드라이브 1512

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 4,4'다이아미노다이페닐 설편을 포함하는 복수의 아민 단량체로부터 유도되는 구조를 포함하는 공중합체를 포함하는 섬유 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 4,4'다이아미노다이페닐 설편 아민 단량체를 포함하는, 복수의 아민 단량체, 및 적어도 하나의 산 단량체로부터 유도되는, 중합 용액으로부터 공중합체를 방사하여 얻을 수 있는 섬유; 및 이러한 섬유를 포함하는 양, 천 및 의복; 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 섬유는 내열성 보호 의류용 천 및 의복에 사용된다.

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 아민 단량체 및 산 단량체의 반응으로부터 유도되는 구조를 갖는 공중합체를 포함하는 섬유로서,

i) 복수의 아민 단량체는 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜, 및 하기 구조:



를 갖는 단량체를 포함하고, 여기서 복수의 아민 단량체는 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜 55 내지 75 몰% 및 방향족 기 Ar_1 을 포함하는 아민 단량체 25 내지 45 몰%를 가지며;

ii) 적어도 하나의 산 단량체는 하기 구조:



를 가지고,

Ar_1 및 Ar_2 는 각각 방향족 기이며, 방향족 기 Ar_1 은 방향족 기 Ar_2 와 동일하거나 상이한 섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 복수의 아민 단량체의 최대 70 몰%가 파라-배향된 방향족 작용기를 갖는 섬유.

청구항 3

제1항에 있어서, 방향족 기 Ar_1 을 포함하는 아민 단량체는 파라페닐렌 다이아민인 섬유.

청구항 4

제1항에 있어서, 산 단량체는 테레프탈로일 클로라이드인 섬유.

청구항 5

제1항에 있어서, 산 단량체는 제2 산 단량체를 추가로 포함하고, 제2 산 단량체는 아이소프탈로일 클로라이드를 포함하는 섬유.

청구항 6

한계 산소 지수가 21 이상인 제1항의 섬유를 포함하는 난연성 안.

청구항 7

한계 산소 지수가 26 이상인 제1항의 섬유를 포함하는 난연성 안.

청구항 8

강인도(tenacity)가 3 그램/데니어 (2.7 g/dtex) 이상인, 제1항의 섬유를 포함하는 난연성 안.

청구항 9

강인도가 4 그램/데니어 (3.6 g/dtex) 이상인, 제1항의 섬유를 포함하는 난연성 안.

청구항 10

제6항에 있어서, 섬유는 연속 필라멘트로서 안 중에 존재하는 난연성 안.

청구항 11

제6항에 있어서, 섬유는 스테이플 섬유로서 안 중에 존재하는 난연성 안.

청구항 12

제1항의 섬유를 포함하는 천.

청구항 13

제1항의 섬유를 포함하는 보호 의복.

청구항 14

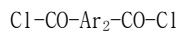
a) 복수의 아민 단량체와 하나 이상의 산 단량체를 반응시켜 공중합체를 형성하는 단계 - 여기서,

i) 복수의 아민 단량체는 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 및 하기 구조:



를 갖는 단량체를 포함하고, 여기서 복수의 아민 단량체는 4,4'다이아미노다이페닐 설편 55 내지 75 몰% 및 방향족 기 Ar_1 을 포함하는 아민 단량체 25 내지 45 몰%를 가지며;

ii) 적어도 하나의 산 단량체는 하기 구조:



를 가지고,

Ar_1 및 Ar_2 는 각각 방향족 기이며, 방향족 기 Ar_1 은 방향족 기 Ar_2 와 동일하거나 상이함 - ;

b) 섬유를 방사하기에 적합한 용액으로 공중합체를 제공하는 단계; 및

c) 공중합체 용액으로부터 섬유를 방사하는 단계

를 포함하는, 섬유의 제조 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 4,4'다이아미노다이페닐 설편 아민 단량체를 포함하는, 복수의 아민 단량체, 및 적어도 하나의 산 단량체로부터 유도되는, 중합 용액으로부터 공중합체를 방사하여 얻을 수 있는 섬유; 및 이러한 섬유를 포함하는 천, 천 및 의복; 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 섬유는 내열성 보호 의류용 천 및 의복에 사용된다.

배경 기술

[0002]

왕(Wang) 등의 중국 특허 공개 제1389604A호는 50 내지 95 중량%의 4,4'다이아미노다이페닐 설편과 5 내지 50 중량%의 3,3'다이아미노다이페닐 설편의 혼합물을 다이메틸아세트아미드 중에서 등몰량의 테레프탈로일 클로라이드와 공중합하여 형성되는 공중합체 용액을 방사하여 제조되는 폴리설편아미드 섬유(PSA)로 알려진 섬유를 개

시하고 있다.

[0003] 첸(Chen) 등의 중국 특허 공개 제1631941A호는 10:90 내지 90:10의 질량비의 4,4'다이아미노다이페닐 설편과 3,3'다이아미노다이페닐 설편의 혼합물을 다이메틸아세트아미드 중에서 등몰량의 테레프탈로일 클로라이드와 공중합하여 형성되는 PSA 공중합체 방사 용액을 제조하는 방법을 또한 개시하고 있다.

[0004] 이들 제조 방법 둘 모두에서, 공중합체 사슬은 고온에서의 구조적 안정성을 위하여 고도의 파라-배향을 갖는다. 불행히도, 이러한 시스템은 보통의 유기 용매에 불용성인 경향이 있으며, 그러므로, 메타-배향된 3,3'다이아미노다이페닐 설편의 첨가는 이러한 파라-배향된 시스템에서 공중합체가 다이메틸아세트아미드 중에 용해될 수 있게 하기에 충분한 무질서를 제공하는 것으로 여겨진다. 불행히도, 3,3'다이아미노다이페닐 설편은 고가이며 널리 입수가능하지 않으므로 공중합용 화학종으로서 바람직하지 않다.

[0005] 소콜로브(Sokolov) 등의 미국 특허 제4,169,932호는 중축합 속도를 증가시키기 위하여 3차 아민을 사용하는 폴리(파라페닐렌) 테레프탈아미드 (PPD-T) 공중합체의 제조를 개시하고 있다. 이 특허는 PPD-T 공중합체가 테레프탈산 다이클로라이드, 또는 테레프탈산 다이클로라이드 (50 내지 95 몰%)와 다이페닐 계열의 방향족 산 클로라이드(50 내지 5 몰%)의 혼합물을 사용하여 형성될 수 있음을 개시하고 있다. 이 특허는 또한 PPD-T 공중합체가 5 내지 50 몰%의 파라페닐렌 다이아민(PPD)을 다른 방향족 다이아민, 예를 들어, 4,4'다이아미노다이페닐 설편으로 대체함으로써 제조될 수 있음을 개시하고 있으며, 95 몰%의 파라페닐렌 다이아민 및 5 몰%의 4,4'다이아미노다이페닐 설편을 포함하는 이러한 공중합체의 예를 제공한다. 소콜로브 등의 공중합체로부터 제조된 섬유는 파라-배향되지만, PSA 섬유의 이점 중 하나는 소콜로브의 고 PPD-함유 중합체를 사용해서는 불가능한 것인, 섬유를 예외적으로 염색성으로 만드는 중합체 사슬 중의 다량의 설편 기이다.

[0006] 그러므로, 보통의 유기 용매 중에 용해성인 동시에, 고온 안정성을 위한 고도의 파라-배향된 다이아민을 가지며, 또한 중합체 사슬 중에 다량의 설편기를 갖는 공중합체가 필요하다.

발명의 내용

[0007] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 복수의 아민 단량체 및 산 단량체의 반응으로부터 유도되는 구조를 갖는 공중합체를 포함하는 섬유에 관한 것으로, 여기서, 복수의 아민 단량체는 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 및 아민 단량체의 총량의 최대 50 몰%의 양으로 존재하고 하기 구조:

[0008] $H_2N-Ar_1-NH_2$

[0009] 를 갖는 적어도 하나의 단량체를 포함하고, 4,4'다이아미노다이페닐 설편은 아민 단량체의 총량의 적어도 25 몰%이며;

[0010] 적어도 하나의 산 단량체는 하기 구조:

[0011] $Cl-CO-Ar_2-CO-Cl$

[0012] 를 가지며,

[0013] 방향족 기 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 파라-배향된 벤젠 고리이다. 일부 다른 실시 형태에서, 본 발명은 a) 복수의 아민 단량체와 하나 이상의 산 단량체를 반응시켜 공중합체를 형성하는 단계 - 여기서, 복수의 아민 단량체는 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 및 아민 단량체의 총량의 최대 50 몰%의 양으로 존재하고 하기 구조:

[0014] $H_2N-Ar_1-NH_2$

[0015] 를 갖는 적어도 하나의 단량체를 포함하고, 4,4'다이아미노다이페닐 설편은 아민 단량체의 총량의 적어도 25 몰%이며;

[0016] 적어도 하나의 산 단량체는 하기 구조:

[0017] $Cl-CO-Ar_2-CO-Cl$

[0018] 를 가지고,

[0019] 방향족 기 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 파라-배향된 벤젠 고리임 - ;

[0020] b) 섬유를 방사하기에 적합한 용액으로 공중합체를 제공하는 단계; 및

[0021] c) 공중합체 용액으로부터 섬유를 방사하는 단계를 포함하는, 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 4,4'다이아미노다이페닐 설폰 아민 단량체, 적어도 하나의 다른 아민 단량체, 및 하나 이상의 산 단량체로부터 유도되는, 중합 용액으로부터 공중합체를 방사하여 얻을 수 있는 섬유에 관한 것이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 섬유는 한계 산소 지수가 21 이상인 난연성 섬유이다. "난연성"은 방적 스테이플 안 또는 이 안으로부터 제조된 천이 공기 중에서 화염을 지원하지 않을 것임을 의미한다. 바람직한 실시 형태에서, 천은 한계 산소 지수 (LOI)가 약 26 이상이다.

[0023] 본 명세서에서, 용어 "섬유"는 그 길이에 수직인 단면 영역의 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.

[0024] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "스테이플 섬유"는 원하는 길이로 절단되거나 신장 파단된 섬유이거나, 또는 필라멘트와 비교할 때, 그 길이에 수직인 단면 영역의 폭에 대한 길이의 비가 작은, 자연적으로 발생하거나 제조된 섬유를 말한다. 인조 스테이플 섬유는 면사(cotton yarn), 방모사(woolen yarn), 또는 소모사(worsted yarn) 방적 장비에서 처리하기에 적합한 길이로 절단되거나 제조된다. 스테이플 섬유는 (a) 실질적으로 균일한 길이를 가질 수 있거나, (b) 가변적 또는 무작위적 길이를 가질 수 있거나, 또는 (c) 스테이플 섬유의 서브세트(subset)가 실질적으로 균일한 길이를 갖고 다른 서브세트 내의 스테이플 섬유가 상이한 길이를 가지며, 이때 서브세트들 내의 스테이플 섬유들이 함께 혼합되어 실질적으로 균일한 분포를 형성한다.

[0025] 일부 실시 형태에서, 적합한 스테이플 섬유는 길이가 약 0.25 센티미터 (0.1 인치) 내지 약 30 센티미터 (12 인치)이다. 일부 실시 형태에서, 스테이플 섬유의 길이는 약 1 cm (0.39 in) 내지 약 20 cm (8 in)이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 짧은 스테이플 공정에 의해 제조된 스테이플 섬유는 스테이플 섬유 길이가 약 1 cm (0.39 in) 내지 약 6 cm (2.4 in)이다. 연속 필라멘트라는 용어는 비교적 작은 직경을 가지며 그 길이가 스테이플 섬유에 대해 언급된 것보다 더 긴 가요성 섬유를 말한다.

[0026] 아민 단량체 4,4'다이아미노다이페닐 설폰으로부터 유도되는 구조를 갖는 공중합체 섬유는, 공중합체가 일반적으로 하기 구조를 갖는 단량체로부터 제조되었음을 의미한다:

[0027] $\text{NH}_2\text{-Ar-SO}_2\text{-Ar-NH}_2$

[0028] 여기서, Ar은 SO_2 기와의 파라-배향된 결합을 갖는 탄소 원자의 임의의 비치환되거나 치환된 6원 방향족 기이다. 바람직한 일 실시 형태에서, Ar은 비치환된 벤질 고리이다. 공중합체는 아민 단량체들의 혼합물을 가지며, 공중합체에 파라-배향, 및 결과적으로 고온 안정성을 제공하는 데에 도움이 되도록 혼합물 중의 적어도 25 몰%는 4,4'다이아미노다이페닐 설폰이다. 공중합체 중에 존재하는 다른 아민 단량체의 적어도 하나는 하기 일반 구조를 갖는다:

[0029] $\text{H}_2\text{N-Ar}_1\text{-NH}_2$

[0030] 여기서, Ar_1 은 임의의 비치환되거나 치환된 파라-배향된 방향족 고리 구조이다. 한 가지 바람직한 파라-배향된 아민 단량체는 파라페닐렌 다이아민이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 복수의 아민 단량체 전체의 최대 70 몰%는 파라-배향된 방향족 작용기를 갖는다. 이러한 실시 형태에서, 공중합체 중에 존재하는 나머지 30 몰%의 아민 단량체는 메타-배향된 방향족 고리 구조를 가질 수 있으며, 한 가지 바람직한 아민 단량체는 메타페닐렌 다이아민이다.

[0031] 아민 단량체는 상용성 용매 중에서 적어도 하나의 산 단량체와 공중합하여 공중합체를 생성한다. 산 단량체는 하기 구조를 갖는다:

[0032] $\text{Cl-CO-Ar}_2\text{-CO-Cl}$

[0033] 여기서, Ar_2 는 임의의 비치환되거나 치환된 파라-배향된 방향족 고리 구조이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, Ar_1 및 Ar_2 둘 모두는 탄소 원자의 비치환된 6원 방향족 기이다. 예를 들어, Ar_1 및 Ar_2 둘 모두가 파라-배향된 결합을 갖는 벤젠 고리일 수 있다. 유용한 단량체의 예에는 테레프탈로일 클로라이드, 아이소프탈로일 클로라

이드 등이 포함되며, 테레프탈로일 클로라이드가 바람직한 단량체이다.

- [0034] 바람직한 일 실시 형태에서, 아민 단량체의 실질적으로 전부 (95 몰% 이상)가 파라-배향된 구조로부터 유도된다. 일부 다른 실시 형태에서, 복수의 아민 단량체는 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜 55 내지 75 몰% 및 파라-배향된 방향족 기 Ar₁을 포함하는 다른 아민 단량체 25 내지 45 몰%를 가지며, 산 단량체의 총량을 기준으로 30 내지 45 중량부로 존재하는 메타-배향된 방향족 고리 구조를 갖는 제2 산 단량체가 추가로 포함된다. 일부 실시 형태에서, 제2 산 단량체는 아이소프탈로일 클로라이드를 포함한다.
- [0035] 하나를 초과하는 산 단량체가 사용되는 경우, 테레프탈로일 클로라이드와 아이소프탈로일 클로라이드의 조합이 바람직하다. 일부 실시 형태에서, 복수의 산 단량체는 테레프탈로일 클로라이드와 같은 파라-배향된 방향족 기를 갖는 산 단량체 55 내지 75 몰%, 및 아이소프탈로일 클로라이드와 같은 메타-배향된 방향족 기를 갖는 산 단량체 25 내지 45 몰%를 포함한다.
- [0036] 중합 용매에 용해성이며 섬유를 방사하기에 적합한 최종 공중합체를 위해서는, 공중합체를 제조하는 데 사용되는 방향족 단량체의 총량의 적어도 15%는 메타-배향된 작용기를 갖는 단량체를 포함하여야 하는 것으로 여겨진다. "방향족 단량체의 총량"은 함께 첨가되는 전체 아민 단량체 및 산 단량체의 총합을 의미한다. 다시 말해, 산 단량체의 혼합물이 메타-배향된 방향족 기를 갖는 산 단량체를 오직 15 몰% 포함하는 경우, 1 대 1 아민 대 산 화학량론에 기초하여, 사용되는 방향족 단량체의 총량의 15%가 되기 위해서는 적어도 15 몰%의 아민 단량체가 메타-배향된 방향족 기를 가져야만 한다. 일부 실시 형태에서, 공중합체를 제조하는 데 사용되는 방향족 단량체의 총량의 20 내지 30%가 메타-배향된 작용기를 갖는 단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 파라-배향된 작용기를 갖는 단량체의 최대량은 공중합체를 제조하는 데 사용되는 방향족 단량체의 총량의 85%이다.
- [0037] 일 실시 형태에서, 이러한 섬유는 한계 산소 지수 (LOI)가 21 이상이며, 이는 섬유 또는 섬유 단독으로 제조된 천이 공기 중에서 화염을 지원하지 않음을 나타낸다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 방직 스테이플 섬유는 LOI가 적어도 26 이상이다.
- [0038] 일부 실시 형태에서, 섬유는 파단 강인도(break tenacity)가 약 3 그램/데니어 (2.7 g/dtex) 이상이며, 일부 바람직한 실시 형태에서, 섬유는 파단 강인도가 적어도 4 그램/데니어 (3.6 g/dtex) 이상이다.
- [0039] 천은 섬유로부터 제조될 수 있거나, 또는 섬유를 포함하는 방직 스테이플 양 또는 다중필라멘트 연속 양으로부터 제조될 수 있으며, 이러한 천은 직조 천 또는 편직 천을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 이러한 천은 당업자에게 잘 알려져 있다. "직조" 천은 일반적으로 직조기에서 경사 또는 길이방향 양과 위사 또는 횡방향 양을 서로 섞어 짜서 임의의 천의 짜임(weave), 예를 들어, 평직, 크로우풋 짜임(crowfoot weave), 바스켓 짜임(basket weave), 수자직, 능직 등을 생성함으로써 형성되는 천을 의미한다. 평직 및 능직이 상업적으로 사용되는 가장 통상적인 짜임인 것으로 여겨지며 많은 실시 형태에서 바람직하다.
- [0040] "편직" 천은 일반적으로 바늘을 사용하여 양 루프(loop)들을 서로 연환(interlooping)함으로써 형성되는 천을 의미한다. 많은 경우에, 편직 천을 제조하기 위해서는, 방직 스테이플 양을 천으로 변환시키는 편직기에 양이 공급된다. 원한다면, 합사(plied)되거나 합사되지 않은 다수의 경사(end) 또는 양이 편직기에 공급될 수 있다; 즉, 양의 다발 또는 합사된 양의 다발이 편직기에 함께 공급되고 통상의 기술을 사용하여, 천으로 편직하거나, 또는 장갑과 같은 의류 용품으로 직접 편직될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 섬유의 친밀한 블렌드를 갖는 하나 이상의 방직 스테이플 양과 함께 하나 이상의 다른 스테이플 또는 연속 필라멘트 양을 함께 공급함으로써 편직 천에 기능성을 추가하는 것이 바람직하다. 편물의 조밀성(tightness)은 임의의 특정 요구를 충족시키도록 조절될 수 있다. 보호 의류를 위한 특성들의 매우 효과적인 조합이 예를 들어 싱글 저지 니트(single jersey knit) 및 테리 니트(terry knit) 패턴에서 확인되었다.
- [0041] 일부 특히 유용한 실시 형태에서, 섬유 및 섬유를 포함하는 양은 난연성 의복을 제조하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 의복은 본질적으로 방직 스테이플 양으로부터 제조된 하나의 층의 보호 천을 가질 수 있다. 이러한 유형의 예시적인 의복에는 소방관 또는 군인을 위한 낙하복(jumpsuit) 및 전신작업복(coverall)이 포함된다. 그러한 슈트(suit)는 전형적으로 소방관 의류 전반에 사용되며 산불을 진화하기 위한 지역으로 들어가는 낙하산에 사용될 수 있다. 다른 의복에는 극한의 열적 사건이 발생할 수 있는 화학 처리 산업 또는 산업 전기/설비와 같은 상황에서 착용될 수 있는 바지, 셔츠, 장갑, 슬리브(sleeve) 등이 포함될 수 있다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 천은 내아크성(arc resistance)이 적어도 0.024 칼로리/cm²/g/m² (온스/제곱야드 당 적어도 0.8 칼로리/제곱센티미터)이다.
- [0042] 다른 실시 형태에서, 섬유 및 섬유를 포함하는 양은 미국 특허 제5,468,537호에 개시된 바와 같은 일반적인 구

성을 갖는 다층 난연성 의복의 임의의 층에 사용될 수 있다. 이러한 의복은 일반적으로 3층 또는 3 유형의 천 구성을 가지며, 각각의 층 또는 천 구성은 별개의 기능을 수행한다. 화염 보호를 제공하며 소방관을 화염으로부터 1차적으로 방호하는 역할을 하는 외피(outer shell) 천이 있다. 전형적으로 액체 장벽이나 수증기가 장벽을 통과하도록 선택될 수 있는 수분 장벽이 외피에 인접해 있다. 섬유질 부직 또는 직조 메타-아라미드 스크림 천 위의 고어-텍스(Gore-Tex)(등록상표) PTFE 멤브레인 또는 네오프렌(Neoprene)(등록상표) 멤브레인의 라미네이트가 이러한 구성에서 전형적으로 사용되는 수분 장벽이다. 일반적으로 안쪽면 옷감에 부착된 내열성 섬유의 속숨(batt)을 포함하는 열 라이너(thermal liner)가 수분 장벽에 인접해 있다. 수분 장벽은 열 라이너를 건조하게 유지시키며, 열 라이너는 착용자를 겨냥한 화재 또는 열의 위험으로부터의 열 스트레스로부터 착용자를 보호한다.

[0043] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 a) 복수의 아민 단량체와 하나 이상의 산 단량체를 반응시켜 공중합체를 형성하는 단계 - 여기서, 복수의 아민 단량체는 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜 및 하기 구조:

[0044] $H_2N-Ar_1-NH_2$

[0045] 를 갖는 단량체를 포함하고, 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜은 아민 단량체의 총량의 적어도 25 몰%이며;

[0046] 적어도 하나의 산 단량체는 하기 구조:

[0047] $Cl-CO-Ar_2-CO-Cl$

[0048] 를 가지고,

[0049] 방향족 기 Ar_1 은 방향족기 Ar_2 와 동일하거나 상이함 - ; b) 섬유를 방사하기에 적합한 용액으로 공중합체를 제공하는 단계; 및 c) 공중합체 용액으로부터 섬유를 방사하는 단계를 포함하는 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

[0050] 일 실시 형태에서, 설펜 단량체로부터 유도되는 중합체 및 공중합체는 바람직하게는 N-메틸 피롤리돈, 다이메틸 아세트아미드 또는 이들의 혼합물과 같은 다이알킬 아미드 용매 중에서 하나 이상의 유형의 다이아민 단량체와 하나 이상의 유형의 클로라이드 단량체의 중축합을 통해 제조될 수 있다. 이러한 유형의 중합의 일부 실시 형태에서는, 염화리튬 또는 염화칼슘과 같은 무기 염이 또한 존재한다. 원한다면, 물과 같은 비-용매를 사용한 침전에 의해 분리되고, 중화되고, 세척되고, 건조될 수 있다. 왕 등의 중국 특허 공개 제1389604A호 및 첸 등의 중국 특허 공개 제1631941A호에 개시되어 있는 일반적인 중합 기술을 이러한 용액에 적용할 수 있으며, 원한다면, 소콜로브 등의 미국 특허 제4,169,932호에 개시되어 있는 기술에 또한 따를 수 있다. 중합체는 또한 중합체 분말을 직접 생성하는 계면 중합을 통해 제조될 수 있으며, 중합체 분말은 이어서 섬유 제조를 위한 용매 중에 용해될 수 있다.

[0051] 중합체 또는 공중합체는, 중합 용매, 또는 중합체 또는 공중합체를 위한 다른 용매 중의 중합체 또는 공중합체의 용액을 사용하는 용액 방사를 통해 섬유로 방사될 수 있다. 섬유 방사는 건식 방사, 습식 방사, 또는 건조-젖트 습식 방사 (에어-젖 방사로 또한 공지됨)에 의해 다중-홀 방사구(spinneret)를 통해 당업계에 공지된 바와 같은 다중 필라멘트 안 또는 토우를 생성함으로써 달성될 수 있다. 방사 후에 다중 필라멘트 안 또는 토우 내의 섬유는 이어서 통상의 기술을 사용하여 필요에 따라 섬유를 중화, 세척, 건조, 또는 열처리하도록 처리되어 안정하고 유용한 섬유를 제조할 수 있다. 예시적인 건식, 습식, 및 건조-젖트 습식 방사 공정이 미국 특허 제3,063,966호; 미국 특허 제3,227,793호; 미국 특허 제3,287,324호; 미국 특허 제3,414,645호; 미국 특허 제3,869,430호; 미국 특허 제3,869,429호; 미국 특허 제3,767,756호; 및 미국 특허 제5,667,743호에 개시되어 있다.

[0052] 연속 필라멘트 섬유 및 연속 필라멘트의 다중필라멘트 안은 당업자에게 잘 알려진 공정에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 다중필라멘트 연속 필라멘트 안은 필라멘트 스레드라인(threadline)을 꼬거나 꼬지 않고 보빈(bobbin) 상에 직접 감아서; 또는 필요하다면, 더 높은 데니어의 안을 형성하도록 다중 필라멘트 스레드라인을 조합하여 제조할 수 있다.

[0053] 대안적으로, 연속 필라멘트는 연속 필라멘트의 다수의 보빈을 크릴(creel)하고 동시에 필라멘트를 절단하여 절단된 스테이플 섬유를 형성하는, 당업계에 알려진 많은 방법들에 의해서 스테이플 섬유로 변환될 수 있다. 예를 들어, 스테이플 섬유는 회전식 절단기 또는 길로틴 절단기를 사용하여 직선형 연속 섬유로부터 절단되어 직선형(즉, 크립핑(crimping)되지 않은) 스테이플 섬유를 얻을 수 있거나, 또는 크립프 (또는 반복적인 굴곡) 빈도가 바람직하게는 센티미터당 8개 크립프 이하인, 스테이플 섬유의 길이를 따라 톱니형 크립프를 갖는 크립핑

된 연속 섬유로부터 또한 절단될 수 있다.

- [0054] 스테이플 섬유는 또한 연속 섬유를 신장 파단시켜 크럼프로써 작용하는 변형부를 갖는 스테이플 섬유를 얻음으로써 형성될 수 있다. 신장 파단 스테이플 섬유는, 파단 구역 조절에 의해 제어되는 평균 절단 길이를 갖는 무작위 가변 질량의 섬유들을 생성하는, 소정 거리로 있는 하나 이상의 파단 구역을 갖는 신장 파단 작업 동안에, 연속 필라멘트의 토우(tow) 또는 다발(bundle)을 파단시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0055] 일반적으로 이러한 스테이플 섬유는 베일(bale)로 형성하며; 이어서, 스테이플 섬유의 베일을 우선 개방한 다음 오프너(opener), 블렌더 및 카드(card)에서 스테이플 섬유의 클럼프(clump)를 추가로 처리하여 스테이플 섬유의 슬라이버(slover)를 형성하는 것을 포함하는 공정에 의해서 스테이플 섬유를 방적 스테이플 양으로 형성한다. 일반적으로, 유용한 천을 제조하는 섬유 처리에서 통상적인 소정 정도로 개별 스테이플 섬유가 개방되거나 분리되어, 스테이플 섬유의 불량한 개방으로 인한 섬유 노트(knot) 또는 슬러브(slab) 및 다른 주요 결함이 최종 천 품질을 떨어뜨리는 양으로 존재하지 않게 한다. 카딩기는 통상적으로 섬유들을 분리하고 정렬시키며 실질적인 꼬임이 없는 느슨하게 합쳐진 섬유들의 연속 스트랜드(strand) - 통상적으로 카딩된 슬라이버로서 알려짐 - 로 산출하는 데 사용된다. 카딩된 슬라이버는 전형적으로, 이로 제한되지는 않는, 2단계 연신(drawing) 공정에 의해 연신된 슬라이버로 처리된다.
- [0056] 이어서, 통상의 기술을 사용하여 연신된 슬라이버로부터 방적 스테이플 양이 형성된다. 이러한 기술에는 통상의 먼 시스템 또는 짧은 스테이플 방적 공정, 예를 들어, 오픈-엔드 방적, 링 방적, 고속 에어 방적 기술, 예를 들어, 공기를 사용하여 스테이플 섬유를 양으로 꼬는 무라타(Murata) 에어-제트 방적이 포함된다. 천에 유용한 방적 양의 형성은 또한 통상의 방모 시스템, 긴 스테이플 공정 또는 신장 파단 방적 공정, 예를 들어, 소모 또는 반-소모(semi-worsted) 링 방적을 사용하여 달성될 수 있다.
- [0057] 처리 시스템과 무관하게, 당업계에 잘 알려져 있는 링 방적이 일반적으로 전통적인 긴 스테이플 및 짧은 스테이플 링 방적 공정을 사용하여 방적 스테이플 양을 제조하기 위한 바람직한 방법이다. 짧은 스테이플의 경우, 약 1.9 내지 5.7 cm (0.75 in 내지 2.25 in)의 먼 시스템 방적 섬유 길이가 전형적으로 사용된다. 긴 스테이플의 경우, 최대 약 16.5 cm (6.5 in)의 소모 또는 방모 시스템 방적 섬유가 전형적으로 사용된다.
- [0058] 방적 스테이플 양은 또한 신장 파단 토우 투 탑 스테이플 공정(stretch-broken tow to top staple process)을 사용하는 신장 파단에 의해서 직접 제조될 수 있다. 전통적인 신장 파단 공정에 의해 형성된 양 내의 스테이플 섬유는 전형적으로 길이가 최대 약 18 cm (7 in)이다. 그러나, 신장 파단에 의해 제조되는 방적 스테이플 양은 또한 국제특허공개 WO 0077283호의 실시예에 기재된 바와 같은 공정을 통해, 최대 길이가 최대 약 50 cm (20 in)인 스테이플 섬유를 가질 수 있다. 신장 파단 스테이플 섬유는 통상적으로 크럼프를 필요로 하지 않는데, 그 이유는 신장 파단 공정이 섬유에 소정 정도의 크럼프를 부여하기 때문이다.
- [0059] 시험 방법
- [0060] FTMS 191A; 5041에 따라 평량 값을 얻었다.
- [0061] 내아크성 시험. ASTM F-1959-99 "의류용 재료의 아크 열 성능 값을 결정하기 위한 표준 시험 방법"(Standard Test Method for Determining the Arc Thermal Performance Value of Materials for Clothing)에 따라 천의 내아크성을 결정한다. 각각의 천을 착용한 사람이 노출될 수 있는 에너지의 양의 척도인 그 천의 아크 열 성능 값(ATPV)은 50%의 시간에 그러한 노출에 의한 2도 화상에 상당할 것이다.
- [0062] 그랩(Grab) 시험. ASTM D-5034-95 "천의 파단 강도 및 연신율에 대한 표준 시험 방법 (그랩 시험)"(Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Fabrics (Grab Test))에 따라 천의 그랩 저항성 (파단 인장 강도)을 결정한다.
- [0063] 열 보호 성능(TPP) 시험. NFPA 2112 "돌발적 화재에 대해 산업 요원을 보호하기 위한 난연성 의복에 대한 표준"(Standard on Flame Resistant Garments for Protection of Industrial Personnel Against Flash Fire)에 따라 천의 열보호 성능을 결정한다. 열 보호 성능은 천이 직접적인 화염 또는 복사열에 노출될 때 천 아래의 착용자의 피부에 연속적이며 신뢰할 수 있는 보호를 제공하는 천의 능력에 관한 것이다.
- [0064] 수직 화염 시험. ASTM D-6413-99 "방직물의 난연성에 대한 표준 시험 방법 (수직 방법)"(Standard Test Method for Flame Resistance of Textiles (Vertical Method))에 따라 천의 탄화 길이(char length)를 결정한다.
- [0065] 한계 산소 지수(LOI)는 실온에서 ASTM G125 / D2863의 조건 하에 초기에 재료의 화염 연소를 단지 지원할, 산소

와 질소의 혼합물 중 산소의 최소 농도 - 부피%로 표현됨 - 이다.

[0066] 실시예

[0067] 본 발명을 하기 실시예에 의해서 예시하지만 이에 의해 제한되도록 하고자 하는 것은 아니다:

[0068] 실시예 1

[0069] 용매 다이메틸 아세트아미드를 정제하고 사용 전에 P_2O_5 의 존재 하에 증류하여 건조한다. 200 그램의 이 용매를 기계적 교반기 및 질소 유입구가 구비된 플라스크에 넣는다. 6.56 그램의 4,4'-다이아미노다이페닐 설편 및 4.92 그램의 파라페닐렌 다이아민 및 4.92 그램의 메타페닐렌 다이아민을 용매 중에 용해하고 대략 60/40/30 몰 용액을 물/얼음 조에 의해서 0℃로 냉각한다. 20.3 그램의 테레프탈로일 클로라이드를 교반하면서 플라스크에 첨가한다. 냉각 조를 제거하고 중합을 30분 동안 계속한다. 이때, 7.4 그램의 수산화칼슘을 첨가하여 중합의 부산물인 HCl을 중화한다. 생성된 물질은 점성 공중합체 용액이고, 이를 섬유로 방사한다. 이어서, 섬유를 천 및 의복으로 처리한다.

[0070] 실시예 2

[0071] 용매 다이메틸 아세트아미드를 N-메틸 피롤리돈으로 대체한 점을 제외하고는 절차는 변경하지 않고 실시예 1을 반복한다. 점성 공중합체 용액이 생성되고, 탈기체 후에 이를 사용하여 섬유를 형성하고 이어서 천 및 의복으로 처리한다.

[0072] 실시예 3

[0073] 아민 단량체가 오직 9.92 그램의 4,4'-다이아미노다이페닐 설편 및 6.49 그램의 파라페닐렌 다이아민이어서 대략 60/40 몰 용액을 형성하고, 아이소프탈로일 클로라이드(ICL)와 테레프탈로일 클로라이드(TCL)의 혼합물 - 실시예 1에서 첨가된 산 단량체의 총 중량을 기준으로 ICL의 양은 30 중량부이고 TCL의 양은 70 중량부임-을 먼저 형성한 다음 이 혼합물을 교반하면서 플라스크에 첨가하는 것으로 단일 산 단량체 테레프탈로일 클로라이드를 대체하는 점을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 점성 공중합체 용액이 생성되고, 탈기체 후에 이를 사용하여 섬유를 형성하고 이어서 천 및 의복으로 처리한다.

[0074] 비교예 A

[0075] TCL과 ICL의 혼합물 대신에 20.3 그램의 테레프탈로일 클로라이드 (TCL)를 단독의 산 단량체로서 사용하는 점을 제외하고는 실시예 3을 반복한다. TCL의 첨가시, 중합체가 용액으로부터 침전된다. 생성된 중합 혼합물은 혼탁하게 되며, 섬유를 방사하는 데 유용하지 않다.

[0076] 실시예 4

[0077] 실시예 3에서 첨가된 산 단량체의 총 중량을 기준으로 45 중량부의 ICL 및 55 중량부의 TCL을 사용하고, 산 클로라이드들을 먼저 혼합하지 않고 교반하면서 플라스크에 따로따로 첨가하는 점을 제외하고는 실시예 3을 반복한다. 점성 공중합체 용액이 생성되고, 탈기체 후에 이를 사용하여 섬유를 형성하고 이어서 천 및 의복으로 처리한다.

[0078] 실시예 5

[0079] 경사 및 위사 링 방적 안 둘 모두에 실시예 1의 공정의 스테이플 섬유를 포함하는 열 보호성 및 내구성 천을 제조한다. 슬라이버를 제조하고 통상의 면 시스템 장비로 처리한 다음, 링 방적 프레임을 사용하여 꼬임 계수 (twist multiplier)가 4.0이고 단사(single yarn) 크기가 약 21 텍스 (28 면 번수(cotton count))인 방적 스테이플 안으로 방적한다. 이어서, 2개의 단사를 합사기(plying machine)에서 합사하여 난연성 2합 경사를 제조한다. 유사한 공정 및 동일한 꼬임을 사용하여, 위사에 사용하기 위한 24 텍스 (24 면 번수) 안을 제조한다. 앞서와 같이, 2개의 이러한 단사를 합사하여 난연성 2합 위사를 형성한다.

[0080] 이어서, 안을 경사 및 위사로 사용하여 복직기(shuttle loom)에서 천으로 직조하여, 2×1 능직 및 cm 당 26 경사 \times 17 위사 (인치당 72 경사 \times 52 위사)의 구성, 그리고 약 215 g/m^2 (6.5 oz/yd^2)의 평량을 갖는 생지 (greige fabric)를 제조한다. 이어서, 능직 생지를 고온수에 스카우링(scouring)하고 낮은 장력 하에서 건조시킨다. 이어서, 스카우링된 천을 염기성 염료를 사용하여 제트 염색한다. 완성된 천은 평량이 약 231 g/m^2 (7 oz/yd^2)이다. 천을 사용하여 화염 또는 고온 근처에서 작업하는 사람을 위해 적합한 보호 의복을 제조한다.