(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
D01F 8/12
D01F 6/60
D01F 6/90

(45) 공고일자 1996년01월12일
(11) 공고번호 특1996-0000791

(21) 출원번호	특1988-0014292	(65) 공개번호	특1989-0008362
(22) 출원일자	1988년10월31일	(43) 공개일자	1989년07월10일

(30) 우선권주장 8702601 1987년11월02일 네덜란드(NL)

(71) 출원인 아크조 엔. 브이. 르네 시더스 · 피터 코르넬리스 샬크비즈크
네덜란드왕국 아른헴(우편번호 6824 비엠) 벨퍼베그 76

(72) 발명자 헨드릭 마아트만
네덜란드왕국 아른헴 바켄베르그세베그 145
베르나르더스 마리아 코엔더스
네덜란드왕국 베스테르부르트 쾨베이드 46

(74) 대리인 김명신, 이완휘

심사관 : 유동일 (책자공보 제4287호)

(54) 방향족 폴리아미드 혼합물로부터 제조된 화이버 및 얀

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

방향족 폴리아미드 혼합물로부터 제조된 화이버 및 얀

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 방향족 폴리아미드 혼합물로부터 제조된 화이버 및 얀에 관한 것으로, 거의 폴리-p-페닐렌테레프탈아미드(PPDT)와 그밖의 방향족 폴라임드 혼합물로부터 제조된 화이버, 특히 이러한 화입러로 전적으로 또는 부분적으로 이루어진 얀, 보다 구체적으로 타이어 얀에 관한 것이다.

방향족 폴리아미드로부터 제조된 화이버는 잘 알려져 있으며 미합중국 특허 제3 414 645호에 기술되어 있는 바와같이 에어갭을 통해 진한 황산에 용해시킨 용액을 습식방시시킴으로써 바람직하게 제조된다. 그후 PPDT로부터 제조된 화이버가 산업적으로 중요시 되었다. 이러한 화이버는 특히 고온 안정성, 높은 인성 및 모듈러스를 포함하여 이들이 갖는 특수한 물성으로 인해 산업적 용도에 적합하다.

주로 다른 방향족 폴리아미드 또는 코폴리아미드로부터 제조되는 화이버가 비슷한 물성을 가지고 있다고 하더라도 PPDT로부터 제조된 화이버를 제외하고는 지금까지 기술적인 중요성이 거의 또는 전혀 없었다. 이는 방향족 폴리아미드 혼합물의 경우에는 더욱 그러하다. 네델란드왕국 특허 출원 제6 908 984호의 실시예 ⅩⅤ-ⅩⅦ에는 PPDT와 폴리-p-벤즈아미드의 배합물이 동일하게 던급된다. 상기 배합물은 어떠한 특정한 이점을 전혀 제공하지 않는다.

영국 특허 출원 제2 160 878호에는 PPDT와 방향족-지방족 코폴리아미드의 혼합물로부터 제조되는 화이버에 대해 기술되어 있다. 코폴리아미드내 지방족 성분은 방향족 화이버의 피브릴화를 방지하는 작용을 한다.

일본 특허 출원 제82-115452호에는 폴리아미드 배합물을 용융 방사함으로써 제조되는 인성이 큰 화이버에 대해 기술되어 있다. 이러한 목적을 위해 사용되는 방법에서 PPDT와 같은 소량의 방향족 폴리아미드가 비교적 용융점이 낮고 용융 가공될 수 있는 폴리아미드와 배합된다.

자동차 타이어, 운전벨트, 케이블 및 로프와 같이 동적 하중이 중요한 역할을 하는 분야에서, 방향족 폴리아미드 화이버의 기계적 작용이 항상 적합한 것은 아닌 것으로 알려졌다. 그러므로 파열시 동일하거나 비교적 높은 신장성을 가지면서 인성이 높고 통상의 방적방사 방법, 즉 세척 및 건조외에 특별한 후 처리를 할 필요가 없는 방법에 따라 제조될 수 있는 화이버가 특별히 요구되고 있다.

현재 전술한 개선된 물성을 가지고 있는 화이버로 가공될 수 있는 방향족 폴리아미드의 배합물이 알려졌다. 본 발명에 따르면, 이 혼합물은 PPDT외에도 테레프탈산, p-페닐렌디아민과 피페라진, 벤지딘 및 1,4-디아미노 안트라퀴논중에서 선택된 제3단량체로부터 유도된 코폴리아미드를 함유하는 것을 특징으로 한다.

이 코폴리아미드는 주로 망상 코폴리머로서 단량체로부터 제조되지만 블록 코폴리머가 얻어지도록 제조될 수도 있다. PPDT와 혼합된 이러한 코폴리아미드를 이용하면 방사조건에 따라서, 파열시 호모폴리아미드 PPDT로부터 유사한 방법으로 제조된 화이버 보다 높은 인성 및/또는 신장성을 가지는 화이버를 얻을 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이는 아마도 제3의 단량체에서 유래된 폴리머 사슬에서 구조적으로 벗어나는 유닛이 소량 존재한다 할지라도 이들과 관계가 있다.

실제적인 이용을 위해서는, PPDT와 배합되는 코폴리아미드는 구조적으로 벗어나는 유닛이 디아민유닛 총량에 대해 약 2몰% 이상을 함유되고 코폴리아미드는 0.5wt% 이상으로 혼합물에 존재하는 것이 바람직하다.

산업적으로 이용하기 위하여, 배합물이 코폴리아미드가 50wt% 이하로 포함되는 것이 바람직하다. 결국, 코폴리아미드가 개별적으로 제조되는 것을 고려하여 이에 부수하는 양으로 혼합물에 첨가되는 것이 오히려 바람직하다. 그러므로 바람직한 효과를 얻는다는 관점에서 혼합물에 대해 2-25wt%의 양이 사용되는 것이 권장된다. 코폴리아미드 자체가 제3단량체 2-10몰% 유닛 포함해서 혼합물의 2-10wt%를 형성하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 혼합물의 폴리아미드 성분은 일반적인 방법에 따라 제조될 수 있다.

PPDT를 제조하기에 적합한 방법은 예를들어, p-페닐렌디아민과 테레프탈로일 디클로라이드를 용매중에서 중합시키는 것이며 코폴리아미드는 테레프털로일 디클로라이드, p-페닐렌디아민과 피페라진, 벤지딘 또는 1,4-디아미노안트라퀴논중의 하나의 단량체를 용매중에서 중합시킴에 의해 얻어진다. 폴리머는 화이버로 사용되기에 충분한 점도를 가져야 한다. 따라서, 일반적으로 폴리머는 고유점도가 2.5 이상, 바람직하기로는 4.0 이상, 보다 바람직하기로는 4.5 이상이다. PPDT를 제조하는 특히 적합한 방법은 미합중국 특허 제4 308 374호에 기술되어 있다.

고유점도는 여기에서 $\eta_{inh} = 1n\eta_{rel}/0.5$에 따라 계산되는 값이며, 상기 식에서 η_{rel}은 25℃에서 96% 황산 100ml에 0.5g의 폴리아미드를 용해시킨 용액을 모세관 점도계로 측정한 상대 점도이다. 진한 황산용액내 방향족 폴리아미드 용액으로부터 화이버를 방사하는 방법이 일반적으로 공지되어 있어서 더 언급될 필요가 없다. PPDT를 제조하는 특히 적합한 방법은 미합중국특허 제4 320 081호 및 그밖에도 여러 곳에 기술되어 있다.

여기에서 사용되는 화이버란 용어는 스테이플 화이버에서 끝이 없는 필라멘트에 이르기까지 길이에 관계 없이 모든 유형의 화이버를 통칭하는 말이다. 이러한 화이버의 물성에 관하여, 실제적으로 중요한 것은 이들로부터 제조되는 얀, 특히 타이어 얀이다. 본 발명은 다음 실시예로써 설명될 수 있다.

[실시예]

a. PPDT의 제법

미합중국 특허 제4 308 374호의 실시예 VI에 기술된 방법을 대규모로 이용하여, 염화칼슘의 비율을 총반응물에 대해 0.5wt%로 하여 N-메틸피롤리돈과 혼합시켜 PPDT를 제조했다. 단량체인 p-페닐렌디아민 과 테레프탈로일 이염화물의 비율은 0.997이고 총단량체 농도는 총 반응물에 대해 13wt%였다. 중화, 세척, 건조를 거쳐 고유점도가 5.5인 폴리머를 얻었다.

b. 코폴리아미드의 제법

동일한 방법을 이용하여 원하는 제3단량체를 5몰% 함유하고 있는 코폴리머를 제조했다.

1ℓ 반응기를 사용하여 470g의 N-메틸피롤리돈과 55g의 염화칼슘을 혼합함으로써 제조했다. 단량체 농도는 다시 약 13wt%였고, 각각 일련의 공정에서 25.99g의 p-페닐렌디아민, 51.42g의 테레프탈로일 디클로라이드 및 주로 2.86g의 1,4-디아미노 안트라퀴논, 2.08g의 벤지딘 및 1.03g의 피페라진과 같은 제3의 단량체의 필요한 양을 사용했다. 고유점도가 각각 3.3, 4.8, 3.0인 코폴리아미드를 얻었다.

c. 방사용액의 제법

용매로서는 강도가 99.8인 진한 황산을 사용한다. 미합중국 특허 제4 320 081호의 실시예 III에 기술되어 있는 바와같이, 495g의 폴리머를 모두 2005g의 고체 냉각된 황산과 혼합시킴으로써 용액을 만들었다.

d. 방사절차

폴리머 함량이 약 19.8wt%인 폴리머 용액을 미합중국 특허 제4 320 081호의 실시예 III에 기술된 방법과 거의 같은 방법으로 직경이 75㎛인 방사구멍이 50개 있는 방사구(spinneret)를 사용하여 에어갭 방법에 따라 방사했다. 방사온도는 약 80℃였고 응고욕 온도는 14℃이며 감기 속도는 180m/min이었다.

필라멘트가 12mm 구멍이 한 개 있는 링을 통해 응고욕을 통과한 후 세라믹 핀 위를 통과했다. 그런 다음 필라멘트를 장력하에서 또는 장력없이 감아서 완전히 세척, 중화하고 다시 세척한 뒤 건조시켰다.

e. 필라멘트 인장시험

인스트론 인장 시험기를 사용하여 각각의 필라멘트에 대해 인장시험을 하여 ASTM-D 2101에 따라 하중-신장데이터를 얻었다. 공칭게이지 길이는 0.10m이고 신장속도는 0.01m/min이었다.

필라멘트는 20℃, 상대습도 65%에서 예비조절되었다. 얀의 각각의 형태에 대해 필라멘트 인장 시험을 10번 실시한 다음 그 평균치를 계산했다. 여러 가지 폴리머 혼합물에 대해 얻은 결과를 다음 표

에 요약해 놓았다. 이 표에는 호모폴리아미드 PPDT로부터 제조된 필라멘트에 대해 사용한 조건과 동일한 조건하에서 실시된 실험의 결과가 포함되어 있다. cN/dTex로 표현되는 장력은 감기에 앞서서 젖은 상태에서 필라멘트에 걸린 장력을 나타낸다. 모듈러스는 gPa로 측정된 ASTM-D 885 모듈러스 값이다.

다음 표로부터 호모폴리아미드 PPDT에 비해 본 발명에 따라 폴리머 혼합물을 이용했을 때 파열시 인성 및 신장율이 높다는 것을 분명하게 알 수 있다.

[표 1]

폴리머물질	실험	타이어 dTex	장력 cN/dTex	모듈러스 gPa	인성 cN/Tex	파열시 신장율 %
PPDT	1	2.30	0	55	205	3.7
	2	2.24	0.2	68	216	3.6
	3	2.33	0.4	66	209	3.5
	4	2.29	0.8	70	216	3.5
	5	2.32	1.6	80	220	3.4
	6	2.30	3.0	113	215	2.8
PPDT+5몰% 1,4-디아미노 안트라퀴논, 테레프탈산 및 p-페닐렌디아민의 5wt% 코폴리아미드의 혼합물	7	2.30	0	47	232	4.5
	8	2.25	0.2	53	233	4.3
	9	2.28	0.4	62	229	4.1
	10	2.30	0.8	67	226	3.9
	11	2.19	1.6	80	231	3.7
	12	1.90	3.0	117	238	3.1
PPDT+5몰% 피페라진, 테레프탈산 및 p-페닐렌디아민의 5 wt% 혼합물	13	2.15	0	49	228	4.3
	14	2.33	0.2	58	223	4.0
	15	2.38	0.4	58	217	3.9
	16	2.31	0.8	66	227	3.9
	17	2.28	1.6	85	228	3.5
	18	2.19	3.0	119	236	3.0
PPDT+5몰% 벤지딘, 테레프탈산 및 p-페닐렌디아민의 5wt% 혼합물	19	2.10	0	53	236	4.4
	20	2.13	0.2	56	227	4.2
	21	2.13	0.4	57	232	4.2
	22	2.15	0.8	62	227	4.0
	23	2.16	1.6	106	243	3.3
	24	2.02	3.0	123	240	2.9

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리-p-페닐렌테레프탈아미드(PPDT)와 방향족 폴리아미드의 폴리머 배합물로부터 제조된 화이버에 있어서, 상기 폴리아미드가 피페라진, 벤지딘 및 1,4-디아미노 안트라퀴논중에서 선택된 제3단량체, 테레프탈산 및 p-페닐렌디아민으로부터 유도된 코폴리아미드인 것을 특징으로 하는 화이버.

청구항 2

제1항에 있어서, 배합물이 2-25wt%의 코폴리아미드를 함유하는 것을 특징으로 하는 화이버.

청구항 3

제2항에 있어서, 디아민 유닛 총량에 대해 배합물이 2-10wt%의 코폴리아미드를 함유하며 상기 코폴리아미드는 2-10몰%의 제3단량체 유닛을 함유하는 것을 특징으로 하는 화이버.

청구항 4

제1항 내지 제3항중 어느 한항에 따른 화이버로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 얀.