

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <i>D01F 2/00</i> (2006.01) <i>D01F 2/02</i> (2006.01) <i>D01F 2/08</i> (2006.01)	(45) 공고일자 2006년05월03일 (11) 등록번호 10-0575388 (24) 등록일자 2006년04월25일
---	--

(21) 출원번호	10-2004-0116907	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2004년12월30일	(43) 공개일자

(73) 특허권자	주식회사 효성 서울특별시 마포구 공덕동 450번지
(72) 발명자	권익현 서울 영등포구 당산동3가 강변래미안아파트 306동 502호 최수명 경기도 안양시 동안구 호계동 1055 무궁화아파트 110-502 왕영수 부산 동래구 낙민동 동원아파트 103동 401호 김성룡 대전 서구 둔산2동 수정타운아파트 9동 406호 이태정 경기 안양시 동안구 호계동 913-2

(74) 대리인	김홍균
----------	-----

(56) 선행기술조사문헌
 US 5951933
 * 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 오상균

(54) 고균질 셀룰로오스 용액 및 이로 부터 제조된 섬유

요약

본 발명은 저온에서도 균질한 셀룰로오스 용액을 제조하고 이로 부터 제조된 섬유에 관한 것으로, 액상 농축 N-메틸모폴린 N-옥사이드(NMMO)에 셀룰로오스 분말을 소량 용해시켜 NMMO의 고화온도를 낮춘 후, 상기 저온의 셀룰로오스가 용해된 액상 농축NMMO 용액과 셀룰로오스 분말을 니더에 주입한 다음, 니더 내에서 감압 과정 없이 셀룰로오스를 혼합 및 팽윤시켜 페이스트 상으로 만든 후 압출기로 공급하여 균질한 상태로 용해시켜 저온에서도 균질한 셀룰로오스 용액을 제조하는 기술에 관한 것이다.

이는 액상 농축 NMMO에 소량의 셀룰로오스 분말을 용해시켜 NMMO의 고화온도가 낮아지는 효과로 인하여, 비교적 낮은 온도로 NMMO 용액을 니더에 공급할 수 있고 또한 니더 내에서 낮은 온도상태로 셀룰로오스 분말과 NMMO 용액을 원활히 혼합 및 팽윤시킬 수 있다. 고온의 NMMO용액만을 사용하였을 때는 초기 혼합 및 팽윤과정에서 셀룰로오스 분말이나 분말 덩어리 표면의 급격한 팽윤이나 용해로 인해 셀룰로오스 분말의 뭉침 현상이 발생하거나 분말 덩어리 표면만 녹거나 팽윤되고 안쪽의 분말은 팽윤 및 용해되는데 시간이 많이 소요되거나 미용해분 발생의 원인이 된다. 그러나 액상 농축 NMMO에 소량의 셀룰로오스 분말을 용해시킨 NMMO를 사용할 경우 NMMO의 고화온도가 낮아지는 효과로 인하여 저온상태로 NMMO를 주입하고 혼합할 수 있어 셀룰로오스 분말이나 분말 덩어리 표면에 급격한 피막이 생성되는 것을 방지할 수 있어 최종적으로는 저온에서도 균질한 셀룰로오스 용액을 제조할 수 있으며, 또한 방사 시 저온 균질한 셀룰로오스 용액을 사용함으로써, 압출기내에서 셀룰로오스가 고온에서 분해되는 특성을 억제시켜 물성이 우수한 셀룰로오스 섬유 및 성형품을 제공할 수 있다.

대표도

도 2

색인어

셀룰로오스 섬유, 균질한 셀룰로오스 용액, 니더, 압출기, NMMO, 고화온도

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 셀룰로오스 분말을 NMMO에 소량 용해시켜 균질한 셀룰로오스 용액을 제조하는 공정 개략도.

도 2는 본 발명에 따른 전체 제조공정도.

도 3은 펄프 농도에 따른 NMMO 고화 온도 변화 추이도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 저온에서도 균질한 셀룰로오스 용액 및 이로 부터 제조된 섬유에 관한 것으로, 액상 농축 N-메틸모폴린 N-옥사이드(NMMO)에 셀룰로오스 분말을 소량 용해시켜 NMMO의 고화온도를 낮춘 후, 상기 저온의 액상 농축NMMO 용액과 셀룰로오스 분말을 니더에 주입한 다음, 니더 내에서 감압 과정 없이 셀룰로오스를 혼합 및 팽윤시켜 페이스트 상으로 만든 후 압출기로 공급하여 균질한 상태로 용해시켜 저온에서 균질한 셀룰로오스 용액을 제조하는 것에 관한 것이다.

상기 셀룰로오스 용액으로부터 제조된 섬유는 강도 및 치수안정성이 우수하여 의류용 단섬유나 필라멘트뿐 만이 아니라 산업용 필라멘트 섬유나 타이어 및 벨트의 고무제품의 보강 재료로서 유용하게 사용될 수 있다.

셀룰로오스는 다른 물질과의 친화력이 매우 높으나 분자 사슬 또는 사슬내의 강한 수소결합으로 만들어지는 결정구조로 인하여 일반적인 용제로 용해가 어려우며 이 구조를 파괴하여 용액을 제조할 수 있는 용제 가운데 널리 사용되고 있는 것은 NMMO이다.

NMMO 용매를 이용한 셀룰로오스 섬유의 제조공정은 용매의 전량회수와 재사용에 따른 무공해 공정이라는 점과 제조된 섬유와 필름이 높은 기계적 강도를 가짐으로 셀룰로오스를 소재로 한 제품 제조공정에 많이 이용되고 있는 바, 이와 같은 방법들은 미국특허 제 3,447,935 호를 시작으로 하여 많은 방법이 제안된 바 있다.

미국특허 제4,142,913호, 동 제4,144,080호는 NMMO수화물에 팽윤 분산된 셀룰로오스를 감압 증류하여 셀룰로오스가 용해된 용액을 얻고 이를 냉각하여 고체상(precursor)을 제조(일종의 칩화)한 후, 압출기에서 용해하여 셀룰로오스 용액을 제조하는 방법을 개시하였다. 이 방법은 압출기를 이용함으로써 용해 공정의 단순화를 도모할 수는 있으나, 미리 칩화를 위한 선행 공정으로 인해 시간 및 에너지소비가 크고 프리커서의 온도 및 습도관리에 문제점이 있다.

미국특허 제5,584,919호는 수분함량 5내지 17%의 고체상 NMMO를 제조한 후 분말 셀룰로오스와 수평 실린더형 고속 믹서에서 교반하여 그라놀(granule)상의 프리커서를 만든 다음 압출기에서 용해하는 방법을 개시하였다. 이 방법은 제조된 granule의 입자크기의 산포가 크고 수율이 낮으며 이것은 용량이 증가할수록 더욱 큰 산포를 나타내고 이송 및 저장을 위해 복잡한 냉각장치가 부착되어야 하는 문제점이 있다. 또한 고체상 NMMO용매의 제조 및 보관의 문제가 따른다.

미국특허 제5,094,690호, 제5,534,113호 또는 제5,603,883호는 수분함량 40%를 함유한 NMMO로 셀룰로오스를 분산시킨 슬러리를 1.5내지 5.0mm의 박막 용액 층을 형성할 수 있는 강제박막 증류장치로부터 과량의 물을 제거한 다음 용액을 제조하는 방법을 개시하였다. 이 방법은 로터(rotor)의 회전에 의해 아래로 슬러리가 내려가면서 증발, 용해가 일어나므로 수직방향으로 다운스트림(downstream)됨에 따라 체류시간이 짧고 충분한 전단력을 부여하기가 힘들어 볼륨(volume)에 비해 효율이 떨어지는 문제와 용액 체류시간 내에 요구되는 수준까지 물을 증발시키기 위해 복잡한 감압 증류장치의 사용이 불가피하다. 이 방법은 전체 용액 제조 공정 시간이 길어 에너지 소모가 많으며, 셀룰로오스의 분해 및 NMMO 변색 등으로 인한 정제 효율성이 낮아 고강도의 섬유를 제조하는 데 문제점이 있다.

미국특허 제5,421,525호, 제5,456,748호, 제5,534,113호, 또는 제5,888,288호에 따르면, 불균일 플레이트상으로 분쇄된 펄프와 수분함량 22%인 NMMO를 수평 실린더형 믹서(mixer)에서 혼합, 팽윤시킨 후 저장장치(storage hopper)에서 수시간 교반하여 다시 팽윤시킨 다음 강제 박막형 증발장치로 공급된 고점성 용액의 물을 증발시키면서 용해하는 방법을 개시하였다. 이 방법은 플레이트상 펄프 제조시 발생하는 더스트(dust)펄프를 따로 관리 공급해야 하며, 수평 실린더형 믹서는 팽윤용액의 배출이 어려운 점등으로 미국특허 제5,921,675호에서는 배출구에 컨베이어 스크루(conveyor screw)를 부착하는 방법이 개시되기도 하였다.

미국특허 제5,948,905에 의하면, 수분함량이 약23%인 NMMO수화물과 셀룰로오스 혼합물내의 물을 증발시켜 셀룰로오스용액을 제조하기 위해 혼합물을 직경 1.5내지 6.0mm로 구성된 노즐을 통과시키면서 순간적으로 진공 증발시키는 것을 특징으로 하는데, 이때 첫 번째 챔버(chamber)에서는 노즐 직경을 크게 하고 홀의 개수를 적게 하였으며, chamber단계가 증가할수록 노즐 직경은 작고 홀의 개수는 증가시켜 용액의 증발 단면적을 증가시켜 물 증발 효율을 높이도록 하였다. 마지막 단계인 8단계에서는 압출기를 사용하는 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 각 chamber별 구성이 모두 다르고, chamber 이송용 screw 및 진공처리 단계가 너무 많아 장치가 복잡해지는 단점이 있다.

국제 특허 97/47790호는 셀룰로오스 분말을 쌍축 압출기 중에서 액상 NMMO용매에 직접 용해시켜 셀룰로오스용액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 쌍축 압출기의 첫 번째 바렐에 수분함량 12%인 액상 NMMO를 100℃로 유지하여 주입하고 75℃로 조절된 세 번째 바렐에 분말 셀룰로오스를 측면 공급기로 공급한 후 이송, 혼련하여 120℃까지 온도를 높여 용액을 제조한다. 이 방법은 이미 셀룰로오스와 NMMO공급용으로 3개의 바렐을 차지하고 있고, 압출기 내에서 셀룰로오스용해를 위해서는 용해를 위한 별도의 바렐이 차지해야 한다. 실제로 팽윤과 용해가 거의 동시에 일어날 정도의 짧은 팽윤 구간만이 존재하므로 펄프 분말의 불완전 팽윤으로 인해 미용해된 셀룰로오스 입자가 발생할 가능성이 높다. 소량의 용액을 제조할 경우에는 효과적일 수 있으나, 셀룰로오스 용액 제조량이 증가할 경우에는 다량의 미용해분 발생으로 인해 필터 시스템의 과도한 투자와 방사 주기가 짧아지는 문제점이 있다. 팽윤구간을 늘리면 용해구간이 짧아져 쌍축 압출기의 바렐이 과다하게 증가하는 단점이 있으며, 블록을 증가하여 screw L/D를 증가시켜도 동일 구동축을 사용하므로 팽윤조건과 용해조건을 동시에 조절하기에는 힘든 단점이 있다. 즉, 겉보기 비중이 낮은 분말상 셀룰로오스를 Free-Volume이 낮은 쌍축 압출기로 용액을 제조하는 것은 생산성의 한계를 가져올 수 있다.

대한민국 공개특허공보 특2002-24689에 의하면 냉각 공기를 이용하여 과냉각된 액상 NMMO 수화물 용매를 사용하여 셀룰로오스 펄프분말이 팽윤된 혼합체를 만들고 이를 용해시켜 고균질의 셀룰로오스 용액을 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 냉각공기를 사용할 경우 급랭된 NMMO의 온도를 정확하게 관리 할 수 없을 뿐만 아니라 NMMO가 고농도의 경우에는 냉각공기에 함유된 수분에 노출되어 NMMO의 수분 함량을 균일하게 유지 할 수 없다. 또한 액상 NMMO를 과냉각시키기 위한 별도의 복잡한 냉각 공기 방출장치 및 NMMO 분사 주입장치가 설치되어 상업화를 위해 불리한 측면이 있다.

상술한 바와 같이, 종래의 방법에서는 20내지 40%의 물을 함유한 NMMO를 셀룰로오스와 처음 접촉시킨 후 다양한 형태의 증발장치를 이용하여 물을 증발시켜 팽윤, 용해를 시키는 것을 특징으로 한다. 이때 고점도 용액을 이송시키는 문제와 고점도 용액으로부터 물을 증발시키기 위해 충분한 체류시간을 확보하기 위한 장치, 진공장치 등으로 인해 대용량화 및 에

너지 소모가 많은 문제점을 가지고 있다. 또한, 약 13%의 물을 함유한 액상 NMMO를 사용하여 직접 용해하는 방법도 제안되고 있으나, 이때의 NMMO 결정화온도인 약 80℃ 이상인 상태로 셀룰로오스와 접촉하게 되면, 지나치게 셀룰로오스에 대한 반응 활성력이 높아 거의 팽윤없이 바로 용해됨으로써 미용해성분이 남게 되는 단점이 있다.

용해용 펄프의 셀룰로오스섬유를 형태학(morphology)적으로 살펴보면, 피트(pit)라고 불리는 물이 통과하는 미세구멍과 세포벽의 두께등이 전체적으로 균일하게 되어 있지 않으므로 국부적으로 침투가 용이한 곳과 어려운 곳으로 구성되어 있어 제한적인 시간내에 NMMO의 침투력에 차이가 발생한다. 이와 같은 경향은 펄프 제조시 사용되는 우드 파이버(wood fiber)의 종류와 펄프 제조방법에 따라서도 차이가 나타난다. 따라서 균일한 셀룰로오스용액을 제조하기 위해서는 사용되는 용매가 셀룰로오스 섬유 전 면적에 충분히 침투하여 이완 즉, 팽윤시키지 않으면 안 된다. 그렇지 않을 경우, 셀룰로오스 섬유 내 또는 섬유 간 국부적인 용해성 차이가 발생하여 완전용해가 일어나지 않고 한정적인 용해가 일어나게 되어 미용해 셀룰로오스가 남게 된다. 또한 제조 공정상 피브로스(fibrous)한 셀룰로오스가 뭉쳐져 있는 경우가 일반적이다. 이 때 고농도의 NMMO를 사용하여 셀룰로오스를 직접 용해하고자 하는 경우, 셀룰로오스의 밀집 상태가 용해성을 좌우하는 요인이 된다. 셀룰로오스의 밀집 상태가 높은 경우 강한 전단력을 부여하거나 높은 온도로 가열하여도 NMMO가 셀룰로오스 뭉치의 외부 면을 미리 팽윤 또는 용해를 시켜버리면 더 이상의 침투가 어려워 미용해분으로 남게 된다. 이와 같은 관점에서, 셀룰로오스의 밀집 상태, NMMO의 반응 활성력을 조절하는 것은 셀룰로오스 용액을 제조하기 위한 중요한 기술이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같이, 종래의 방법에서는 대량 생산에 불리한 복잡한 공정, 용액 제조시간이 길어서 발생하는 셀룰로오스 분해 및 NMMO의 변색에 따른 정제공정의 부담, 높은 온도로 인한 셀룰로오스의 분해, 셀룰로오스 용액의 낮은 균질도 등의 단점이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하여 균질한 라이오셀용 셀룰로오스 용액을 제조하기 위해서는, NMMO 용매가 셀룰로오스의 매크로 조직과 마이크로 조직 내로 짧은 시간, 낮은 온도 및 낮은 전단력으로 전면적에 충분히 진입시켜 무한정 팽윤시킨 다음 용해하는 것이 이상적이다. 따라서 본 발명은 저온에서도 균질한 셀룰로오스 용액을 제조하고 이로 부터 제조된 섬유에 관한 것으로, 액상 농축 N-메틸모폴린 N-옥사이드(NMMO)에 셀룰로오스 분말을 소량 용해시켜 NMMO의 고화온도를 낮춘 후, 상기 저온의 액상 농축NMMO 용액과 셀룰로오스 분말을 니더에 주입한 다음, 니더 내에서 감압과정 없이 셀룰로오스를 혼합 및 팽윤시키거나 일부 용해된 페이스트 상으로 만든 후, 상기 페이스트를 압출기로 공급하여 균질한 상태로 용해시킨 셀룰로오스 용액 및 이로부터 제조된 섬유를 제공할 수 있는 기술적 과제가 있다.

또한, 본 발명은 니더장치를 사용함으로써 니더 내에서는 완전용해가 일어나지 않고 혼합 및 팽윤단계 또는 부분 용해된 페이스트 상을 만든 후 용해공정만으로 구성된 압출기로 공급하는 것이 특징이다. 따라서 본 발명은 셀룰로오스를 용해하기 위해 고농도 NMMO를 사용하는 원료의 주입, 혼합, 팽윤, 용해구간을 갖도록 구성된 압출기만을 사용하는 공법에 비해 단위 시간 내에 많은 양의 용액을 제조할 수 있고 저 농도 NMMO를 사용하여 혼합, 팽윤하고 물을 빼내어 농축하면서 용해하는 복잡한 장치로 구성된 방법에 비해 간단한 기계적 장치를 갖는 기술적 특징을 갖고 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 균질한 셀룰로오스 용액은 (A) 액상 농축 N-메틸모폴린 N-옥사이드(NMMO)에 0.01 내지 5중량%의 셀룰로오스 분말을 소량 용해시켜 NMMO용액 제조하는 단계; (B) 상기 셀룰로오스 분말이 소량 용해된 NMMO용액과 셀룰로오스 분말을 니더로 주입한 다음, 니더 내에서 감압과정 없이 셀룰로오스를 혼합 및 팽윤시켜 페이스트 상으로 만든 후 상기 페이스트를 압출기에 공급하여 제조된 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 셀룰로오스 섬유는 (C) 상기 본 발명의 균질한 셀룰로오스 용액을 방사노즐을 통해 압출 방사한 후, 공기층을 통과하여 응고욕에 도달한 후 이를 응고시켜 멀티필라멘트를 얻는 단계; (D) 상기 수득된 멀티필라멘트를 수세, 건조 및 유제 처리하여 권취하는 단계등으로 제조된 것을 특징으로 한다.

또한, 상기 (B) 단계의 압출기내에서 용해시킨 다음, 최종 셀룰로오스 용액은 전체 중량대비 셀룰로오스의 함량이 5 내지 20 중량%의 농도인 것이 바람직하다.

또한, 상기 (A)단계에서 NMMO용액은 전체중량 대비 수분 함량이 10내지 18 중량% 인 것이 바람직하다.

또한, 상기 (B) 단계에서 셀룰로오스가 소량 용해된 액상 NMMO가 50℃ 내지 90℃의 온도로 유지되어 니더에 공급되는 것이 바람직하다.

또한, 상기 (A) 또는 (B) 단계의 셀룰로오스 분말은 다른 고분자물질과의 혼합하여 사용할 수도 있다.

이하, 첨부한 도면을 참조하여, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

본 발명을 설명함에 있어서, 정의되는 용어들은 본 발명의 기능을 고려하여 정의 내려진 것으로, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례에 따라 달라질 수 있으므로, 본 발명의 기술적 구성요소를 한정하는 의미로 이해되어서는 아니 될 것이다.

도 1은 본 발명의 실시예로서 NMMO에 셀룰로오스를 소량 용해시켜 저온에서 균질한 셀룰로오스 용액을 제조하는 공정 순서를 개략적으로 도시한 것이다.

도 1에서 사용된 셀룰로오스 분말은 나이프바 부착된 분쇄기를 사용하여 입경이 $5000\mu\text{m}$ 이하가 되게 하였으며, 바람직하게는 $500\mu\text{m}$ 이하의 것이 좋다.

분말의 크기가 $5000\mu\text{m}$ 를 초과하면 니더 내에서 일정하게 분산시키기가 어려워 팽윤이 되는데 장시간이 요구되는 문제점이 있다.

농축 액상NMMO에 가능한 한 $5000\mu\text{m}$ 이하로 만들어진 소량의 셀룰로오스 분말을 먼저 용해시킨다.

도 1에서 농축 액상NMMO에 대한 셀룰로오스 분말의 함량은 0.01 내지 5중량%가 되게 하고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3중량%가 되게 한다.

이때 셀룰로오스 분말의 함량이 0.01중량% 미만일 경우에는 NMMO의 고화온도 저하효과가 미미하여 팽윤성에 기여하지 못하고, 5중량%를 초과할 경우에는 NMMO용액의 점도가 상승하여 니더 내에서 혼합하고 팽윤하는데 장시간이 요구되는 문제점이 발생한다.

한편 본 발명에서는 농도가 20-30중량%인 NMMO 용액을 통상의 방법으로 농축시켜 수분함량이 10 내지 18중량%인 농축 액상 NMMO가 되게 한다. 수분 함량을 10% 미만으로 농축하는데 비용이 증가하여 경제성 면에서 불리하고, 수분함량이 18% 초과하면 용해성이 떨어진다.

셀룰로오스 분말이 소량 용해된 NMMO 용액과 셀룰로오스 분말을 50 내지 90°C 로 유지된 니더에 주입한 다음, 니더 내에서 감압 과정 없이 셀룰로오스를 혼합 및 팽윤시켜 페이스트 상으로 만든 후 압출기로 공급하여 균질한 상태로 용해 시켜 균질한 셀룰로오스 용액을 제조한다.

상기 셀룰로오스 분말이 소량 용해된 NMMO 용액은 기어펌프 또는 스크루식 공급기로 니더에 공급될 수 있으며, 또한 셀룰로오스 분말은 스크루식 공급기로 니더에 주입하는 것이 바람직하다.

상기 니더 내에서 혼합, 및 팽윤된 셀룰로오스 용액 중 셀룰로오스 분말의 함량은 셀룰로오스 중합체의 중합도에 따라 농도를 액상 NMMO에 대하여 5내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 9 내지 14중량%가 되게 한다.

이때, 니더 내에서 셀룰로오스 분말 함량이 5중량% 미만일 경우는 섬유로서의 물성을 가지지 못하며, 20중량%를 초과하면 액상 NMMO으로 용해시키기 어려워 균질한 용액을 얻을 수 없게 된다.

또한 본 발명에서는 상기 (B) 단계에서 니더에 주입한 다음, 니더 내에서 감압 과정 없이 셀룰로오스를 혼합 및 팽윤시켜 페이스트 상으로 만든 후 압출기로 공급하여 균질한 상태로 용해 시켜 균질화된 셀룰로오스 용액으로 제조하기 위해 사용되는 압출기는 쌍축 압출기가 바람직하며, 상기 쌍축 압출기는 3개 내지 16개의 바렐 또는 스크루의 L/D가 12 내지 64의 범위인 것이 바람직하다. 바렐이 3개 미만이거나 또는 스크루의 L/D가 12 미만이면 셀룰로오스 용액이 바렐을 통과하는 시간이 적어 미용해분이 발생하고 바렐이 16개 초과하거나 또는 스크루의 L/D가 64를 초과하면 스크루에 지나친 응력이 작용하여 스크루가 변형된다.

또한 본 발명에서는 상기 (A) 또는 (B)단계의 셀룰로오스 분말은 다른 고분자물질 또는 첨가제를 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, (A)단계에서 용액의 안정성이나 방사성, 또는 최종 성형물에 기능성을 부여하기위해 고분자물질로 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌글리콜, 폴리메틸메타크릴레이트, 셀룰로오스유도체 등이 있으며, 첨가제로서는 이산화티탄, 이산화실리카, 카본, 염화암모늄 등이 있다.

도 2는 본 발명의 라이오셀용 고균질 셀룰로오스 용액과 섬유를 제조하는 공정을 개략적으로 도시한 것이다. 도 2에서는 펄프 시트(1)는 닥 롤러(5)에 의해서 견인되어 분쇄기(6)에 공급되어지면 이 때 펄프 시트(1)는 일정 온도로 조정된 건조 챔버(2)를 통과한 후 건조 공기(3)로 냉각하여 25℃로 유지되도록 한다. 닥 롤러(5)를 통과하기 전에 접촉식 수분율 측정 장치(4)를 이용하여 수분율이 7%가 넘지 않도록 건조 챔버(2)의 건조 온도를 관리한다. 일반적으로 공급되는 펄프는 수분율이 약 8~10% 수준이나 계절별 습도 및 온도 변화에 따라 분쇄 후 저장조(10)에 저장된 분말 셀룰로오스의 수분율의 편차를 나타낸다. 수분율이 높으면 펄프끼리의 뭉침 현상이 발생되기 쉬워 균질한 용액을 얻기 힘들다. 또한, NMMO/셀룰로오스/물의 조성 편차를 나타내므로 노즐(28)을 통해 방사된 섬유의 굵기 편차도 일어져 균일한 품질을 가질 수 없다. 나이프가 부착된 분쇄기(6) 내부에 장착된 스크린 시이브의 크기에 따라 분말상 셀룰로오스의 길이를 조절할 수 있으며 5000 μm 이하의 분말을 사용하는 것이 좋으며 바람직하게는 500 μm 이하로 하는 것이 좋다. 5000 μm 이상인 경우에는 니더 내에서 NMMO와 혼합 시 펄프끼리의 뭉침 현상이 발생하기 쉬워 균질한 용액을 제조하는데 저해 요소로 작용한다. 분쇄기(6)의 스크린 시이브를 통과한 분말상 셀룰로오스는 송풍장치(7)를 통해 백필터(8)로 공급되어 공기는 외부로 배출되고 분말상 셀룰로오스는 로터리 밸브(9)를 통해 분말 셀룰로오스 저장조(10)로 공급된다. 이 분말 셀룰로오스는 정밀 중량식 계량장치(11)를 통해 니더(25) 내부로 공급되어 진다.

공정 중 생성된 사용된 NMMO는 20-35%로 정제탑(17)으로 공급되어 이온물질과 탄화 불순물 등이 제거되어 농축탑의 공급조(18)에 저장된다. 다시 농축탑 공급조로부터 3개의 박막 강하형 농축탑(19)으로 순차적으로 정량 공급되어 최종 86-88중량% NMMO 수용액으로 제조되어진다. 농축된 NMMO는 90℃로 유지된 자켓식 저장조(20)로 공급되어지고 액상 NMMO(20)와 셀룰로오스 분말(21)이 고점도 용해용 Combination Mixer 가 부착된 용해조(22)에 계량하여 0.01-5%의 소량 NMMO가 용해된 NMMO 용액을 제조된다. 제조된 용액은 용액저조(23)로 이송되고 기어펌프(24)를 통해 니더(25) 내부로 셀룰로오스 분말(11)과 함께 정량 공급되어진다.

열매 자켓 방식으로 온도가 유지되는 니더(25)는 약 50내지 90℃로 조정될 수 있으며 투입되는 NMMO에 용해된 셀룰로오스의 농도와 사용되는 셀룰로오스 분말의 분자량과 최종 셀룰로오스 농도에 따라 적정 온도는 달라질 수 있다.

소량 셀룰로오스가 용해된 저온의 NMMO와 셀룰로오스분말이 약 50내지 90℃의 니더에서 혼합 반죽되면서 NMMO가 셀룰로오스의 전 면적에 균일하게 침투하여 페이스트가 된다. 페이스트는 전진하면서 셀룰로오스를 팽윤되고 부분 용해하기 시작하며, 이 페이스트를 강제 이송장치(12)를 통해 쌍축 압출기(26)로 공급한다. 쌍축 압출기의 내부 온도는 60℃에서부터 105℃ 범위까지 조정함으로써 온도 상승과 전단력에 의해 완전 용해되어 진다. 용해된 셀룰로오스 용액은 필터(27)를 거친 후 노즐(28)을 통해 방사하고 최종 수세와 건조를 거쳐 셀룰로오스 섬유를 얻게 된다.

도 3은 셀룰로오스 농도에 따른 NMMO의 고화 온도 변화 추이도로, 셀룰로오스가 소량(약 0.01 내지 6%)만 용해되어도 NMMO의 고화온도가 75℃에서 30℃로 급격히 감소됨을 보여준다.

도 1에서 설명한 바와 같이 본 발명에서는 액상 농축 NMMO에 소량의 셀룰로오스분말을 용해시켜 NMMO 용액의 고화온도가 낮아지는 효과로 인하여, 비교적 낮은 온도에서 액체상태로 NMMO 용액을 니더에 공급할 수 있다. 이로 인하여 넓은 공정 온도범위가 가능할 뿐만 아니라 또한 낮은 온도에서 셀룰로오스 분말과 NMMO 용액을 원활히 혼합 및 팽윤시킬 수 있어 셀룰로오스 분말 표면에 피막이 생성되는 것을 방지할 수 있으므로 최종적으로는 저온에서도 균질한 셀룰로오스 용액을 제조할 수 있다.

이하 본 발명은 실시 예에 의해 보다 구체적으로 설명되어지나 하기 실시 예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 실시 예에서는 다음과 같은 평가방법 및 측정방법이 활용되어졌다.

(a) 셀룰로오스 용액의 균질성

본 발명에서 제조된 셀룰로오스 용액의 용해성 평가는 니더를 통과하고 쌍축 압출기에서 배출된 직후의 용액 이송라인에서 샘플링하여 편광현미경으로 육안 관찰한 후 평가하였다. 용해된 정도는 5등급으로 구분하였으며 완전 용해된 상태를 '1'로 하고 다량의 미용해분이 존재하는 방사 불가능한 상태를 '5'로 하였다. 그 중간은 미용해 셀룰로오스의 잔존 정도에 따라 2, 3, 4로 구분하였다.

(b) 중량 평균 중합도(DPw)

용해한 셀룰로오스의 고유점도[IV]는 우베로드점도계를 이용하여 ASTM D539-51T에 따라 만들어진 0.5M 큐프리에틸렌디아민 히드록사이드용액으로 25±0.01℃에서 0.1 내지 0.6 g/dl의 농도범위에서 측정하였다.

고유점도는 비점도를 농도에 따라 외삽 하여 구하며 이를 마크-호우윙크의 식에 대입하여 중합도를 구한다.

$$[IV] = 0.98 \times 10^{-2} DP_w^{0.9}$$

(c) 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 섬유의 물성은 다음과 같이 측정되었다.

건조강도 : 107℃, 2시간 건조후의 강도(g/d)

습윤강도 : 25℃, 65RH에서 24시간 방치하여 컨디셔닝 한 후에 측정한 강도(g/d)

[실시 예 1 ~ 10]

중량 평균 중합도가 1,200인 셀룰로오스 시트(Buckeye사 V-81)를 건조 챔버를 통과하여 6.5 내지 10%의 수분율로 조절 한 다음 500 μ m의 스크린 사이브가 장착된 분쇄기를 통해 직경 500 μ m 이하이고 수분율이 3.5 내지 7%의 셀룰로오스 분말 과 박막강하 농축탑을 통해 87.5중량%로 농축된 90℃의 액상 NMMO를 제조하였다. 이 때, 농축과정에서 농축 액상 NMMO에 대해 산화방지제를 0.001중량%를 첨가하여 용해시킨다.

상기의 액상NMMO와 셀룰로오스 분말을 고점도 용해용 Combination Mixer 가 부착된 용해조에 계량하여 0.01-2%의 소 량 NMMO가 용해된 NMMO 용액을 제조하였고 이를 내부가 50 내지 90℃로 유지된 니더(Co-rotating twin agitator shaft type, Oil transfer heating type)에 기어 펌프로 정량 주입한다. 셀룰로오스 분말은 정밀 중량식 계량 장치(K-tron feeder)로 정량한 다음 니더에 주입하여 셀룰로오스 페이스트의 최종 농도가 전체 용액에 대해 11중량%가 되게 하였고 이 때 사용된 니더의 볼륨은 약 30L, 회전 날개의 속도는 20 내지 30rpm이 되게 하였다. 제조된 페이스트를 강제적으로 이 송하여 동방향 쌍축 압출기로 공급하였다. 이 때, 사용된 쌍축 압출기는 직경 47mm ϕ 이며 최초 공급부의 바렐 온도는 60-70℃, 최종 배출부의 바렐 온도는 95 내지 105℃로 유지하여 팽윤 및 용해시킨 후 필터를 통과하고 기어 펌프를 통해 노즐 로 공급하였다. 이때 용액의 균질성 평가를 위해 쌍축 압출기에서 배출된 직후의 용액 이송라인에서 샘플링을 실시하였다. 필요에 따라 실시된 방사조건은 산업용 섬유에 적용성이 높은 조건으로 실시하였다. 오리피스 직경이 150 μ m이고, 오리피 스 간격이 1.5mm이며, 오리피스 개수가 1,000개인 노즐을 사용하여 배출하였다. 공기층 길이는 90mm로 유지하였으며, 이 때 공기층에서 필라멘트에 붙여주는 냉각 공기의 온도와 상대습도는 각각 25℃, 45RH%였으며, 풍속은 6.5m/sec로 조 절하였다. 공기층에서 응고육으로 유입된 필라멘트는 수세, 건조, 유제 처리를 거쳐 권취하였으며 최종 수득된 멀티 필라 멘트의 섬도는 1500데니어로 조절하였다.

구분	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7	실시 예 8	실시 예 9	실시 예 10	실시 예 11
NMMO 용액의 용 해 pulp 농도(%)	0.01	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	1.2	1.2	1.2	1.2	2.0
NMMO 용액의 니 더 주입온도(℃)	78	75	75	67	70	65	59	53	60	57	53
니더온도(℃)	75	70	85	70	75	68	67	51	66	66	55
니더 회전속도 (rpm)	30	30	30	30	30	30	30	20	30	25	30
압출기 회전속도 (rpm)	200	200	200	180	200	230	200	180	250	200	150
압출기 최종 바렐 온도(℃)	105	100	100	95	100	95	105	95	100	95	95
용액 제조량(kg/hr)	110	140	130	180	170	180	220	170	230	170	160
셀룰로오스 분말 수분율(%)	4.3	3.9	4.1	3.9	4.0	4.0	4.2	4.8	4.4	4.9	4.0
용액의 균질성(1 \sim 5)	2	2	2	1	1	2	1	1	1	3	2
필라멘트 중합도	1010	1030	960	990	1000	970	1040	1020	930	1020	1020
필라멘트 강도(g/d)	7.0	7.3	6.7	7.1	7.0	6.5	7.0	7.5	6.9	6.9	7.3
필라멘트 신도(%)	5.9	6.1	5.4	6.2	6.7	6.4	5.7	5.9	5.4	5.0	5.5

[실시 예 11~20]

중량 평균 중합도가 850인 셀룰로오스 시트(Buckeye사 V-60)를 건조 챔버를 통과하여 6.5 내지 10%의 수분율로 조절한 다음 500 μ m의 스크린 사이브가 장착된 분쇄기를 통해 직경 500 μ m 이하이고 수분율이 3.5 내지 7%의 셀룰로오스 분말과 박막강하 농축탑을 통해 87.5중량%로 농축된 90℃의 액상 NMMO를 제조하였다. 이 때, 농축과정에서 농축 액상 NMMO에 대해 산화방지제를 0.001중량%를 첨가하여 용해시킨다.

상기의 액상NMMO와 셀룰로오스 분말을 고점도 용해용 Combination Mixer 가 부착된 용해조에 계량하여 0.1-3%의 소량 NMMO가 용해된 NMMO 용액을 제조하였고 이를 내부가 50 내지 90℃로 유지된 니더에 기어 펌프로 정량 주입한다. 셀룰로오스 분말은 정밀 중량식 계량 장치로 정량한 다음 니더에 주입하여 셀룰로오스 페이스트의 최종 농도가 전체 용액에 대해 13중량%가 되게 하였고 이 때 사용된 니더의 볼륨은 약 30L, 회전 날개의 속도는 20 내지 30rpm이 되게 하였다. 제조된 페이스트를 강제적으로 이송하여 동방향 쌍축 압출기로 공급하였다. 이 때, 사용된 쌍축 압출기는 직경 47mm ϕ 이며 최초 공급부의 바렐 온도는 50-70℃, 최종 배출부의 바렐 온도는 95 내지 105℃로 유지하여 팽윤 및 용해시킨 후 필터를 통과하고 기어 펌프를 통해 노즐로 공급하였다. 이 때 용액의 균질성 평가를 위해 쌍축 압출기에서 배출된 직후의 용액 이송라인에서 샘플링을 실시하였다.

오리피스 직경이 150 μ m이고, 오리피스 간격이 2.5mm이며, 오리피스 개수가 50개인 노즐을 사용하여 배출하였다. 공기층 길이는 60mm로 유지하였으며, 이 때 공기층에서 필라멘트에 붙어주는 냉각 공기의 온도와 상대습도는 각각 23℃, 55RH%였으며, 풍속은 7m/sec로 조절하였다. 공기층에서 응고육으로 유입된 필라멘트는 수세, 건조, 유제 처리를 거쳐 권취하였으며 최종 수득된 멀티 필라멘트의 섬도는 50-100데니어로 조절하였다.

실시 예 20의 경우엔 중량 평균 중합도가 700인 셀룰로오스 시트(Buckeye사) 을 사용한 것을 제외하고는 실시 예 11-19와 동일하다.

구분	실시 예 11	실시 예 12	실시 예 13	실시 예 14	실시 예 15	실시 예 16	실시 예 17	실시 예 18	실시 예 19	실시 예 20
NMMO 용액의 용해 pulp 농도(%)	0.1	0.1	0.5	0.5	1.2	1.2	1.2	2.0	3.0	5.0
NMMO 용액의 니더 주입온도(℃)	75	75	67	70	63	65	65	61	55	52
니더온도(℃)	70	80	75	75	67	70	75	65	57	54
니더 회전속도 (rpm)	30	30	30	30	20	30	25	30	30	30
압출기 회전속도 (rpm)	180	180	180	230	180	250	200	150	250	250
압출기 최종 바렐 온도(℃)	100	95	95	100	95	100	105	95	105	100
용액 제조량(kg/hr)	160	160	210	220	180	220	190	170	180	240
셀룰로오스 분말 수분율(%)	4.9	4.3	3.7	4.5	4.9	4.2	5.3	4.9	4.5	4.7
용액의 균질성(1~5)	1	2	1	1	1	1	2	2	2	1
필라멘트 중합도	750	730	750	700	720	690	710	760	745	630
필라멘트 강도(g/d)	5.3	5.7	4.9	5.4	5.5	4.8	5.3	6.1	6.3	4.5
필라멘트 신도(%)	7.1	7.4	7.2	6.7	6.9	7.0	6.5	6.3	6.7	8.1

[비교 예 1-8]

실시 예와 달리 니더를 사용한 경우 NMMO에 펄프를 용해하지 않고 순수한 고온의 NMMO를 니더에 주입하여 셀룰로오스 분말과 혼합 및 팽윤하고 압출기에서 용해하는 방법을 사용한 비교 예를 실시하였다 [비교예 1, 5].

또한 실시 예와 달리 니더를 사용하지 않고, 쌍축 압출기만을 사용하여 90℃로 유지된 86.5중량%의 액상 NMMO를 제 1 배럴에 주입하고 제 3배럴에 셀룰로오스 분말을 측면 쌍축 공급기로 주입하여 혼합, 팽윤 및 용해가 되는 조건으로 쌍축 압출기의 온도를 조절하여 셀룰로오스 용액을 제조하였다. 그 외 조건은 실시 예와 비교하여 표에 나타내었다.

구분	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
DP	1200	1200	1200	1200	850	850	850	850
NMMO 용액의 용해 펄프 농도(%)	0	0	0	0	0	0	0	0
NMMO 용액의 니더 주입온도(℃)	95	-	-	-	95	-	-	-
니더온도(℃)	90	-	-	-	90	-	-	-
니더 회전속도(rpm)	30	-	-	-	25	-	-	-
압출기 회전속도(rpm)	200	150	200	250	200	150	200	250
압출기 최종 바렐 온도(℃)	105	95	95	95	105	100	95	105
용액 제조량(kg/hr)	105	55	65	80	120	65	70	80
셀룰로오스 분말 수분율(%)	5.1	4.1	4.1	3.9	5.1	4.3	4.5	3.9
용액의 균질성(1~5)	3	3	2	4	3	4	2	2
필라멘트 중합도	1020	1050	990	900	690	740	700	680
필라멘트 강도(g/d)	6.3	7.1	6.9	6.5	5.5	5.7	5.4	4.9
필라멘트 신도(%)	5.5	5.2	4.8	4.0	6.5	7.0	6.7	6.5

발명의 효과

본 발명은 펄프 시트의 수분 관리를 통하여 셀룰로오스를 분말화시키고 액상 농축 NMMO에 소량의 셀룰로오스 분말을 용해시켜 NMMO의 고화온도가 낮아지는 효과로 인하여, 비교적 낮은 온도로 NMMO 용액을 니더에 공급할 수 있고 또한 니더 내에서 낮은 온도상태로 셀룰로오스 분말과 NMMO 용액을 원활히 혼합 및 팽윤시킬 수 있다. 고온의 NMMO용액만을 사용하였을 때는 초기 혼합 및 팽윤과정에서 셀룰로오스 분말이나 분말 덩어리 표면의 급격한 팽윤 및 용해로 인해 셀룰로오스 분말의 뭉침 현상이 발생하거나 분말 덩어리 표면만 녹거나 팽윤되고 안쪽의 분말은 용해되는데 시간이 많이 소요되거나 미용해분 발생의 원인이 된다. 그러나 액상 농축 NMMO에 소량의 셀룰로오스 분말을 용해시킨 NMMO를 사용할 경우 NMMO의 고화온도가 낮아지는 효과로 인하여 저온상태로 NMMO를 정량적으로 주입하고 혼합할 수 있어 셀룰로오스 분말이나 분말 덩어리 표면에 급격한 피막이 생성되는 것을 방지할 수 있어 최종적으로는 저온에서도 균질한 셀룰로오스 용액을 제조할 수 있으며, 또한 방사 시 저온 균질한 셀룰로오스 용액을 사용함으로써, 압출기내에서 셀룰로오스가 고온에서 분해되는 특성을 억제시켜 유연성과 강도가 우수한 셀룰로오스 성형품을 제공할 수 있다.

특히, 비중이 낮은 펄프는 본 발명에서 제시한 높은 내부 공간을 갖는 니더 내에 쉽게 주입될 수 있어 용액생산량 및 셀룰로오스 성형품의 생산량을 높일 수 있으며, 86.5중량%의 농축 NMMO를 직접 주입함으로써 별도의 감압에 의한 물의 증발장치가 필요하지 않아 장치 구조가 간단하다. 또, 분말상 셀룰로오스의 크기와 수분을 관리함으로써 분말상 셀룰로오스끼리의 엉킴에 따른 셀룰로오스의 피막만 팽윤, 용해되어 미용해 셀룰로오스 입자상이 되는 것을 방지함으로써 필터의 교체 주기를 감소시킬 수 있다. 또한, 미리 니더에서 팽윤 셀룰로오스 페이스트를 만들어 체적을 최소화한 상태로 쌍축 압출기로 공급함으로써 쌍축 압출기내 스크류 배열의 부담을 줄일 수 있다. 즉, 역스크류 또는 니딩 디스크 삽입을 최소화할 수 있어 압출기 내 셀룰로오스 용액의 체류시간 분포를 좁게 하여 셀룰로오스의 분해를 막아준다. 아울러 니더에 연이어 전단력 효율이 높은 쌍축 압출기를 이용함으로써 용해 시간과 용해 온도를 낮출 수 있고, 원래의 펄프 중합도 저하를 최소화하기 때문에 높은 분자량을 유지함으로써 우수한 물성을 갖는 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있는 장점을 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) 액상 농축 N-메틸모폴린 N-옥사이드(NMMO)에 0.01 내지 5중량%의 셀룰로오스 분말을 소량 용해시켜 NMMO용액 제조하는 단계;

(B) 상기 셀룰로오스 분말이 소량 용해된 NMMO용액과 셀룰로오스 분말을 니더로 주입한 다음, 니더 내에서 감압과정 없이 셀룰로오스를 혼합, 팽윤 및 부분 용해시켜 페이스트 상으로 만든 후 상기 페이스트를 압출기에 공급하여 균질화된 셀룰로오스용액으로 얻는 단계;

(C) 상기 셀룰로오스 용액을 방사노즐을 통해 압출 방사한 후, 공기층을 통과하여 응고욕에 도달한 후 이를 응고시켜 멀티필라멘트를 얻는 단계;

(D) 상기 수득된 멀티필라멘트를 수세, 건조 및 유제 처리하여 권취하는 단계등으로 제조된 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 단계에서 셀룰로오스가 소량 용해된 후 액상 NMMO는 50℃ 내지 90℃의 온도로 유지되어 공급되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

(B)단계에서 셀룰로오스 분말이 소량 용해된 NMMO용액과 셀룰로오스 분말이 주입되는 니더는 50℃ 내지 90℃로 유지되며 주입한 다음, 니더 내에서 감압과정 없이 셀룰로오스를 혼합, 팽윤 및 부분 용해시켜 페이스트 상을 만드는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 단계의 압출기내에서 용해시킨 다음, 최종 셀룰로오스 용액은 전체 중량대비 셀룰로오스의 함량이 5 내지 20 중량%의 농도인 것을 특징으로 셀룰로오스 섬유.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 (A)단계에서 NMMO용액은 전체중량 대비 수분 함량이 10내지 18 중량% 인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 (B) 단계에서 셀룰로오스가 소량 용해된 액상 NMMO가 50℃ 내지 90℃의 온도로 유지되어 니더에 공급되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 또는 (B) 단계의 셀룰로오스 분말은 다른 고분자물질과의 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유.

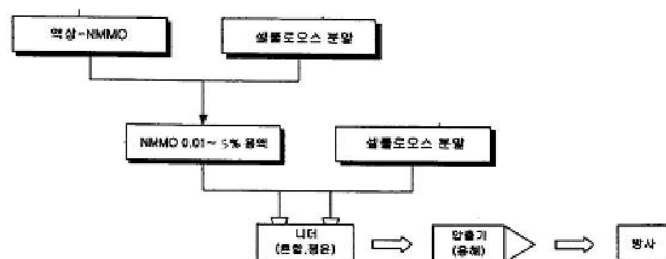
청구항 8.

(A) 액상 농축 N-메틸모폴린 N-옥사이드(NMMO)에 0.01 내지 5중량%의 셀룰로오스 분말을 소량 용해시켜 NMMO용액 제조하는 단계;

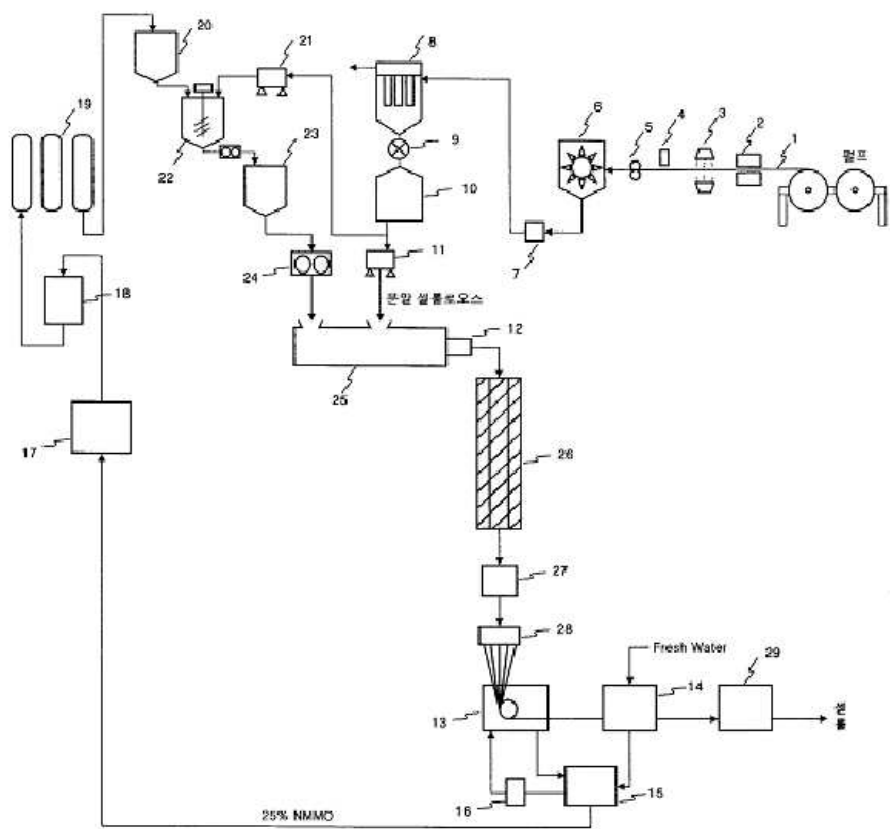
(B) 상기 셀룰로오스 분말이 소량 용해된 NMMO용액과 셀룰로오스 분말을 니더로 주입한 다음, 니더 내에서 감압과정 없이 셀룰로오스를 혼합 및 팽윤시켜 페이스트 상으로 만든 후 상기 페이스트를 압출기에 공급하는 단계 등으로 제조된 것을 특징으로 하는 균질화된 셀룰로오스 용액.

도면

도면1



도면2



도면3

