

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C08G 69/32

C08G 73/14

(21) 출원번호

특1988-0016001

(22) 출원일자

1988년 12월 01일

(45) 공고일자 1992년 12월 26일

(11) 공고번호 92-011027

(71) 출원인

한국과학기술원 전학제

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1

(72) 발명자

윤한식

서울특별시 강남구 압구정동 369 현대아파트 64동 103호

이화섭

서울특별시 강남구 청담동 60 경남아파트 1동 402호

손태원

서울특별시 성동구 성수동 2가 289-6 성수아파트 15-404

이철주

서울특별시 노원구 공릉동 2 산 53-1 한도주택 10-206

민병길

서울특별시 성북구 하월곡 2동 39-1

(74) 대리인

장수길, 김성택

심사관 : 박화규 (책자공보 제3083호)(54) 신규 전방향족 코폴리아미드**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

신규 전방향족 코폴리아미드

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드로부터 출발하는 전방향족 코폴리아미드에 관한 것이다.

구체적으로 말하자면, 방향족 폴리아미드의 제조에 있어서, 방향족 디아민 화합물로서 파라페닐렌디아민과 방향족 이염기산 클로리드 화합물로서 테레프탈산클로리드 만을 사용한 종래의 알려진 방법과 달리 방향족 디아민 화합물로서 파라페닐렌디아민과 함께 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드를 혼합하여 사용하므로써 얻어지는 방향족 코폴리아미드 중합체와, 그리고 이를 중합체로부터 제조된 고강도·고탄성을의 내열성 섬유 및 필름에 관한 것이다.

종래의 고강도, 고탄성을, 고내열성 등을 겸비한 초 고성능 아라미드(aramid) 섬유는 액정 방사를 거쳐 제조하였으며, 방사 원액이 용액 액정(Iyotropic)을 형성하면, 이를 기계 습식 방사법이라는 액정 방사를 거쳐 초고성능 섬유를 제조할 수 있는데, 이는 대표적인 예는 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드) 섬유로서, 일반적으로 미국 듀퐁사의 “케블라(kevlar)”로 더욱 알려져 있다.

그러나, 용액 액정을 형성하는 방사 원액을 제조할 때 용매로서 강한 무기산, 주로 황산을 사용하여야 한다는 결점이 있다.

아라미드 섬유를 제조할 때 사용하는 황산은 취급상 난점을 유발시키고, 응고 용액에서 응고시 황산이 급격히 분자쇄 사이에서 이탈하여, 직선성 강직쇄의 단점인 “피브릴(fibril)”화를 유발시킨다. 섬유 내에서 섬유가 피브릴화되어 갈라지는 것은 보강재로서 용도가 다양한 아라미드 섬유의 치명적 결점이 되고, 섬유 내의 잔존 황산과 피브릴화의 영향으로 아라미드 섬유의 내약품성이 결여되어 고무와의 보강, 시멘트 등과의 보강재로서의 역할에도 결점이 되므로 용도의 확산에 방해 요인이 된다.

전술한 아라미드 섬유의 제조상 난점과 물성의 결함을 극복하기 위해 액정 방사를 거치지 않는 제조 방법에 관한 연구 개발이 진행되어, 고점도의 중합 용액이나 겔 상태의 중합체를 직접 방사하고 초고온·초고온 연신에 의해 고성능 아라미드 섬유를 제조한다.

이 새로운 제조 방법은 단량체의 변형 혹은 제3의 단량체와의 공중합을 통해 고분자쇄 중 방향족환

사이에 회전이 용이한 결합을 도입하거나, 방향족환의 연결을 메타 위치로 하여 고분자쇄에 굽절부(kink)를 도입하여 종합 용매에 대한 코폴리아미드의 용해성을 증가시켜, 고중합을 가지면서도 일정 기간 동안 상이 분리되지 않는 안정한 등방성 중합 용액을 제조하여 이를 직접 방사하여 섬유를 제조하거나 필름 캐스팅하여 필름을 제조하는 방법이다. 이 새로운 제조법의 예로는 미국 특허 제4,075,122호에 상세히 기술된 일본국 테이진사의 “테크노라” 섬유가 있다. 그러나, 이 테크노라 섬유의 제조에 사용되는 제3의 단량체, 즉, 3-4'-디아미노디페닐에테르의 높은 제조 원가가 그 섬유의 상업적 단점이다. 따라서, 본 발명은 상업적 경쟁성을 경비하면서, 새로운 제조 방법으로 섬유를 제조하여 아라미드 섬유의 단점을 보완하는 방법을 제공하고자 함에 그 목적이 있다.

본 발명은 폴리아미드 분자쇄 내에 메타 연결환을 일부 도입하여 굽절 단위와 임의 단위(random unit)를 증가시켜 전술한 새로운 방법에 따라 섬유를 제조함으로써 기존 아라미드 섬유의 단점을 보강하는 제법을 제공한다.

분자쇄에 메타 연결부를 도입하는 종래의 방법은 저분자량 2반응기의 메타 연결환 단량체(예를 들면, 메타페닐렌디아민, 이소프탈로일클로리드)를 파라 연결 단량체들과 공중합시켜 제조하는 것이다. 그러나, 이러한 저분자량 메타 연결 단량체를 사용하여 제조한 코폴리아미드는 물성이 급격히 저하하며, 특히 필름으로 제조하면 불투명한 단점이 수반된다. 이 코폴리아미드는 제조한 중합 용액이 불안정하여 섬유나 필름으로 성형하는 데 난점이 있고, 고분자량의 코폴리아미드의 제조가 불가능하여 상업적인 중요성은 없다.

본 발명에서는 미국 특허 제4,511,709로에 기재된 단독 중합체의 특성을 이용하여 단독 중합체가 아닌 공중합체의 제조법을 제공한다. 구조식 (1)의 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드를 사용하여 기존의 파라계 단량체인 파라페닐렌디아민과 적절한 비율로 혼합하여, 파라 연결 단위와 메타 연결단위의 비율을 조절하는 동시에, 메타 연결단위의 상호 거리를 조절하여, 고중합도를 유지하면서 전술한 아라미드 섬유의 새로운 제조 방법을 사용, 섬유의 제조를 가능케 한다.

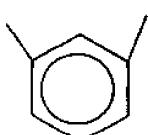
중합 중간체와 유사한 디아민단량체인 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 기존의 파라계 저분자량 디아민인 파라페닐렌디아민을 적절히 혼합하여 파라계 디애시드클로리드인 테레프탈로일클로리드와 공중합하여 중합 용액을 제조하여 이를 직접 성형한다. 이 공중합 용액을 필름 캐스팅하여 제조한 필름은 전례 없이 극히 투명하고 고강도·고내열성 필름이다. 공중합하여 제조한 중합 용액의 농도 및 점도를 조절하여 이를 직접 방사하여 제조한 섬유는 우수한 기계적·열적 특성을 보유한다. 본 발명의 제조 방법에 의한 필름과 섬유의 인장 강도는 각각 100-150kg/mm²과 10-14g/den의 범위이다.

방향족 폴리아미드는 용융 온도와 유리 전이 온도가 매우 높고(실제로 용융점에서 열분해가 일어나는 경우가 많다), 뛰어난 열안정성과 내약품성 등 우수한 물리·화학적 성질을 갖고 있다.

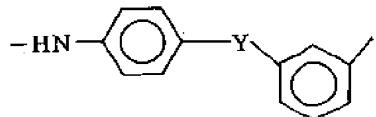
이러한 방향족 폴리아미드로 제조한 섬유는 우수한 열안정성을 이용하여 내열성 섬유로 또는 높은 인장 강도와 탄성을 등 우수한 기계적 특성을 이용하여 타이어 코드와 같은 고무 보강 재료, 복합재료 등으로 이용된다.

특히, 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드)와 같이 분자쇄가 방향족환의 양단에서 분자쇄의 평행 방향으로 곧게 뻗은 (extended) 방향족 폴리아미드나 코폴리아미드를 사용하면 초고강도·고탄성을의 섬유를 제조할 수 있다. 그러나, 이와 같은 높은 강직성과 좋은 대칭성 분자쇄의 방향족 폴리아미드는 뛰어난 특성을 보유하고 있음에도 불구하고, 용매에 대한 용해도가 매우 낮으므로 섬유로 제조하기가 어렵다. 실제로, 폴리(파라페닐렌테레프탈 아미드)는 극히 제한된 용매에만 용해되는데, 그러한 용매로서는 농황산과 같은 강한 무기산, 또는 리튬클로리드 등과 같은 무기염을 첨가한 헥사메틸포스포아미드와 N-메틸피롤리돈의 혼합 용액으로 한정되며, 그 중에서도 섬유나 필름 제조 등의 성형 용 용매로 사용될 수 있는 것은 무기 강산 뿐이다. 이러한 폴리아미드들은 상업화할 때 강산의 사용으로 인하여 장치의 부식, 취급의 위험, 폐액 처리의 난점등 많은 문제점이 유발되어 중합체를 용매에 녹일 때 복잡한 조작을 거쳐야 하는 난점이 있다.

방향족 환의 양단에서 곧게 뻗은 직선성 분자쇄의 강직한 폴리아미드나 코폴리아미드의 용해성을 증가시키기 위하여 분자쇄가 방향족환의 양단에 굽절될 수 있도록 “메타” 연결환 단위를 도입시켜 주거나 방향족환 사이에 회전이 가능한 결합을 도입시키는 방법은 이미 잘 알려져 있다. 직선성 강직쇄 코폴리아미드의 아미드 결합사이에 다음 구조식,

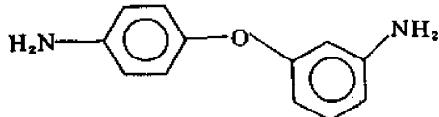


과 같은 메타페닐렌 단위를 도입시켜주면 코폴리아미드의 용해성을 증가시킬 수 있다. 그러나, 이러한 코폴리아미드로 제조한 섬유는 분자쇄 내에 메타페닐렌 단위의 비율이 증가함에 따라 기계적 특성, 특히 탄성률이 큰 폭으로 저하한다. 변형 단위를 직선성 강직쇄 폴리아미드 분자쇄에 도입시켜 용해성을 증가시키려는 노력은 범세계적인 것으로 그 다양한 시도는 여러 문헌과 특허에 이미 기술되었으나, 대부분은 물성의 저하를 극복하지 못하였다. 미국 특허 제4,075,922호에는 아래와 같은 구조식,



[단, Y는 -O-, -S-, -C=O 등의 결합]

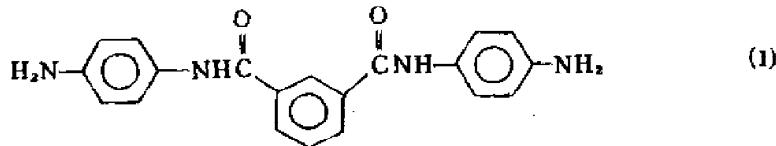
변형 단위를 도입시킨 코폴리아미드의 발명을 발표하였는데, 이 코폴리아미드는 섬유 제조 후 고온 열연신을 거쳐 물성 저하를 극복하였다. 그러나, 이 코폴리아미드 제조에 사용되는 다음과 같은 구조식



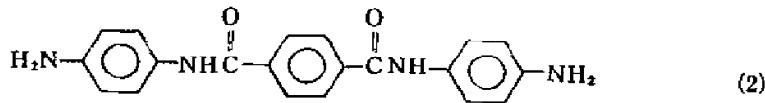
3-4'-아미노페닐에테르 단량체의 제조 원가가 비싸므로 경제적인 어려움이 있다.

따라서, 본 발명은 경제성이 있으며, 열적 안정성과 고강도 및 고탄성을의 섬유나 필름을 제조할 수 있는 유동성과 안정성이 있는 고분자 용액의 제조가 가능하도록 용해성을 향상시킬 수 있는 새로운 디아민 단량체와 그로부터 제조된 전방향족 코폴리아미드 중합체 및 그 제조 방법을 제공함에 그 목적이 있다. 또한, 본 발명은 기본적으로 이 새로운 전방향족 코폴리아미드로 구성되어 있으며 고강도 · 고탄성을 · 고내열성을 갖는 섬유와 필름을 중합 용액으로부터 직접 제조할 수 있는 제조 방법을 제공함에 또 다른 목적이 있다.

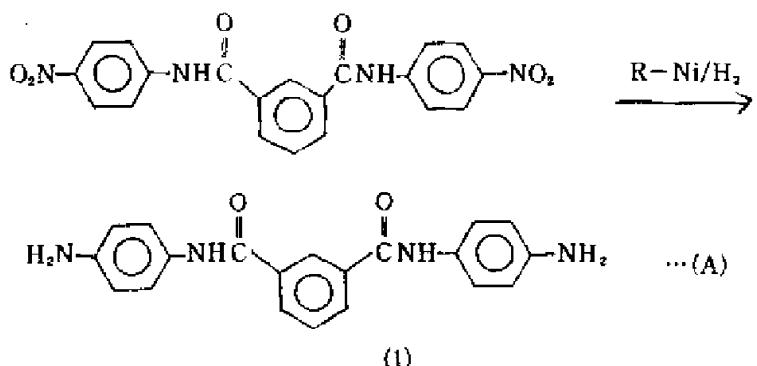
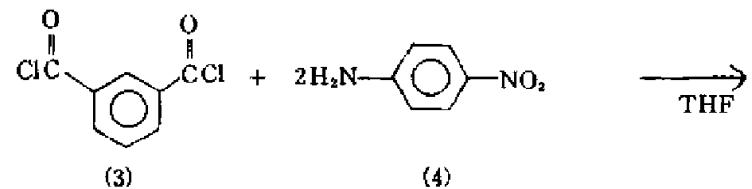
본 발명에서 중합 단량체로 사용한 다음 구조식(1),



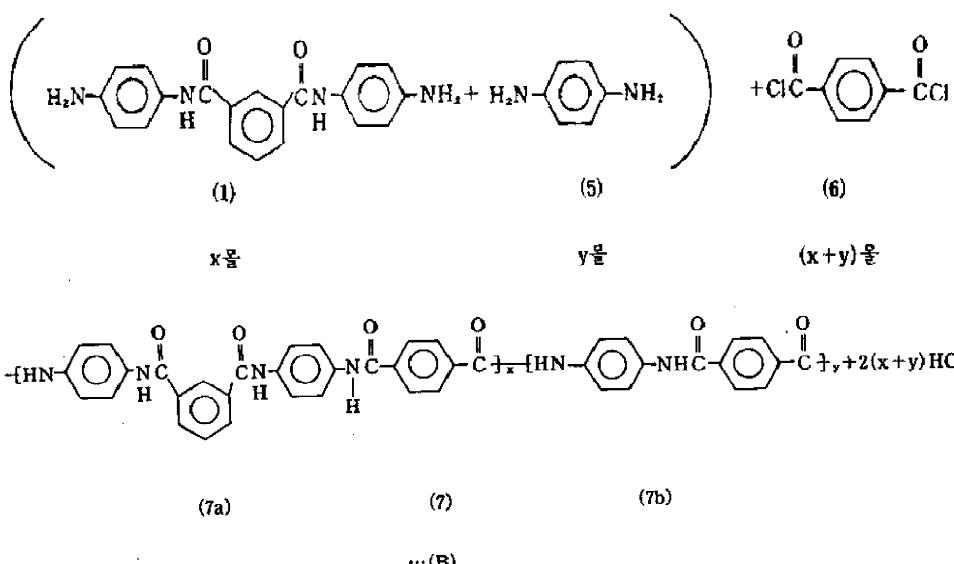
N,N'-비스(4-아미노페닐)-이소프탈아미드의 제조 방법은 대한민국 특허 제11,475에 제시된 다음 구조식 (2),



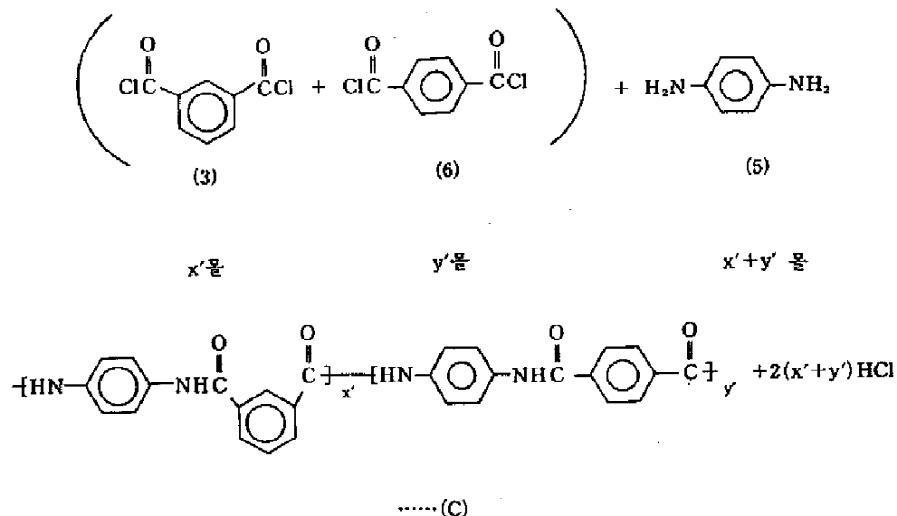
의 N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드의 제조 방법과 기본적으로 같다. 이소프탈로일클로리드 (구조식 3)와 2배 당량의 파라니트로아닐린 (구조식 4)을 아래 반응식(A)과 같이 저온에서 축합시켜 N,N'-비스(4-나트로페닐)이소프탈아미드를 합성한후, 이를 라니 니켈을 촉매로하여 수소 고압 반응 시켜 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드를 제조한다.



본 발명의 코폴리아미드는 구조식 (1)의 디아민 단량체와 구조 (5)의 파라페닐렌디아민을 일정 비율로 혼합하여 구조식 (6)의 테레프탈로일클로로리드를 반응시키는 아래 반응식(B)의 경로로 제조한다.



본 발명의 코폴리아미드와 기본적으로 같은 구조의 중합체를 얻기 위해서, N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드 단량체를 사용하지 않고, 이소프탈로일클로리드 (구조식 3)를 테레프탈로일클로리드 (구조식 6)와 일정 비율로 혼합하여 구조식(5)의 파나페닐렌디아민과 아래 반응식(C)와 같이 반응시켜도 가능하다.



그러나, 본 발명의 단량체를 사용하면 고중합도의 코폴리아미드를 제조할 수 있다.

미국 특허 제3,049,518호에 기재되어 있듯이, 중합 반응 중간체와 같은 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드를 중합 출발 물질로 사용하면(반응식 B), 이소프탈로일클로리드(반응식 C)를 사용한 중합 반응에 비해 염화수소가 적재(최고 1/2) 발생하므로 고중합도의 코폴리아미드를 제조할 수 있다. 디아민 단량체와 디애시드클로리드를 반응시키면 급격히 축중합하며 반응식(B) 및 (C)와 같이 염화수소를 발생시킨다. 이 염화수소를 제거하여야 고중합도의 코폴리아미드를 제조할 수 있는데, 본 발명의 단량체를 이용하면 바로 그 목적을 달성할 수 있다. 그러므로, 본 발명에서 중합 중간체와 같은 단량체를 사용한 것은 기본적으로 동일한 분자구조를 갖는 고중합도의 코폴리아미드를 용이하게 제조함에 그 목적이 있고, 아울러 생성된 중합체 분자쇄 내의 메타 연결환의 상대적 거리를 크게 하여 결정성 손실을 최대한 방지하여 용해도를 증가시키면서도 기계적 특성의 저하를 방지하려는 목적이다.

본 발명의 고분자량 코폴리아미드는 기본적으로 (7a) 구조 단위와 (7b) 구조 단위의 혼합으로 구성된다. 우수한 용해성과 기계적 강도를 동시에 유지시키려면 본 발명의 코폴리아미드 중 (7a) 구조 단위가 전체 반복 단위에 대해 12-90% 도입되어야 하며, 특히 12-30%가 효과적이다.

전술한 바와 같이 구조식(7)의 본 발명의 코폴리아미드는 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 파라페닐렌디아민을, 전체 분자쇄 중(7a) 구조 단위의 비율이 발명의 목적에 적합하도록 혼합하여 테레프탈아미드와 축중합시켜 제조하며, 그 제조 방법으로는 원칙적으로 폴리아미드 제조에 쓰이는 제조법, 즉 계면 중합, 용융 중합, 고상 중합과 용액 중합법이 사용될 수 있으나, 목적에 맞는 고중합도의 코폴리아미드를 제조하려면 용액 중합을 수행하여야 한다.

용액 중합법을 수행하여 코폴리아미드를 제조하려면, -20°C에서 100°C의 온도 범위에서 위의 단량체들 및 생성되는 고분자량 중합체를 최소한 일부분이라도, 용해시킬 수 있는 유기용매를 사용하여야 하며, 필요한 경우에는 산포집제(acid acceptor)를 사용할 수도 있다. 중합체의 용해성을 증가시키고, 생성된 중합 용액의 안정성을 높이기 위하여 중합 용매에 주기율표 1 및 2족 금속의 할로겐 염을 첨가할 수도 있다.

중합에 사용되는 유기용매로는 아미드류 용매가 적합한데, 이들 용매로는 N,N'-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 헥사메틸포스포아미드, N-메틸피페리돈, N,N,N',N'-테트라메틸우레아, N-메틸카프로락탐, N,N'-디에틸아세트아미드, N-에틸피롤리돈, N-아세틸피롤리돈 등이 있으며, 특히 N-메틸피롤리돈, 헥사메틸포스포아미드, N,N'-디메틸아세트아미드 또는 이들의 혼합액이 유용하다.

최적의 중합 방법을 구체적으로 고찰하면, N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드는 물비로 12-90% 내에서, 파라페닐렌디아민은 물비로 88-10% 내에서, 두 디아민의 물비의 합이 100%가 되도록 하여 아미드류 용매에 녹인후 물비 100%의 테레프탈로일클로리드를 첨가하면서 교반한다. 디아민 단량체의 비율에 따라 반응 속도가 변화며, 이에 따라 반응물의 점도가 급격히 또는 서서히 증가한다.

그러나 실제적으로 중합 반응은 24시간 이내에 종결된다.

아미드류 용매는 한편으로 염화수소의 산포집제 역할을 수행한다.

반응 온도는 -20°C 내지 100°C가 적합하며, 특히 -5°C 내지 50°C가 유용하다.

용액 중합 반응에서 가입되는 단량체의 농도는 생성된 중합 용액의 농도와 중합체의 중합도를 결정한다. 성유나 필름 등 성형물의 제조에 최대 조건인 중합체의 중합도와 제조된 중합 용액의 점도를 결정하는 투입 단량체 농도는 두 디아민 단량체의 비율, 용매의 선택 및 반응 온도에 따라 약간씩 변화한다. 일반적으로, 용액 중합시 단량체의 농도는 무게비로 4-20%가 적합하며, 특히 6-15%가 유용하다. 상기한 중합 조작시 전술한 용해도 증진제를 반응전, 도중 또는 후에 가입하면 더욱 유용하며, 염화리튬, 염화칼슘 등이 특히 유용하다. 또한, 전술한 산포집제나 중화제를 반응 전, 도중 또는 후에 가입하면 효과적이며, 피리딘, 피콜린 등이 유용하다.

이러한 용액 중합법으로 제조된 코폴리아미드 중합 용액은 직접 성형물 제조 원액(예를 들면, 방사

원액)으로 사용된다. 한편 이 종합 용액에 과량의 물을 첨가하고 믹서로 분쇄하여 종합체 침전물을 회수한 후 수세·건저 과정을 거쳐 적당한 용매에 재용해시켜 방사원액으로 사용할 수도 있으나, 본 발명의 중요한 점은 용액 종합을 거친 종합 용액의 직접 성형법이다.

본 발명의 제조 방법으로 제조된 전방향족 코폴리아미드는 우수한 용해성을 갖고 있으며, 그로부터 제조한 섬유나 필름은 우수한 기계적 특성을 나타낸다.

본 발명에 의해 제조된 코폴리아미드 중합체의 중합도를 평가하기 위해서는 건조시킨 중합체를 97% 황산에 농도(C) 0.5g/dl로 용해시켜 30°C에서 상대 점도(η_{rel})를 측정하고 이를 아래의 공식,

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C}$$

에 의하여 고유점도(I.V.)로 환산하여 평가한다. 본 발명의 목적에 맞는 중합도는, 제조된 중합체의 고유 점도가 1.0~6.0인 중합체이며, 특히 2.0~5.0의 고유 점도를 갖는 중합체가 적당한 농도의 종합 용액 제조에 효과적이고, 이로부터 제조된 섬유나 필름은 우수한 기계적 특성과 내열성을 유지한다.

상기의 종합용액을 직접 방사 원액으로 이용하여 건식 방사, 습식 방사, 기격 습식 방사 등의 방법으로 방사하여 섬유를 제조한다. 특히 미국 특허 제3,671,542호에 기재된 바와같은 기격 습식 방사 법(dry-jet wet spinning)이 유용하다. 상세히 설명하자면, 상기 방사 원액을 15~90°C, 특히 실온 내지 70°C에서 유지시키고, 이를 방사 노즐(예를들면, 방사구 지름 : 0.1mm, 방사구 수 : 12구)을 통하여 사출시킨다. 사출된 방사 용액은 방사 노즐과 응고액 사이의 공기 간격(예를들면, 1~2cm)을 통과하는 동안에 이를 인장시키고, 그 즉시 응고액 속으로 들어가게 하여 응고시킨 다음, 제조된 섬유를 권취한다.

이 기격 습식 방사법은 통사의 습식 방사법과 달리, 방사 노즐과 응고액 사이에 공기 간격을 두는 것이 특징이며, 이 공기 간격에서 방사구를 통해 사출된 방사 용액이 사출 속도와 권취 속도의 차이에 의해 섬유가 인장된다.

제조된 섬유의 특성에 있어서 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드가 몰비로 12~18% 도입된 섬유의 강도가 10~15g/den 및 탄성률은 100~400g/den로서 우수하다. 그 이외의 혼합 비율에서는 강도 및 탄성률의 범위가 각각 4~13g/den 및 70~210g/den이다.

상기 제조 방법으로 제조한 코폴리아미드 섬유나, 캐스팅한 필름은 고배율로 연신이 가능하며, 연신 결과 우수한 기계적 특성과 내열성의 섬유나 필름이 제조된다. 본 발명의 고성능 섬유나 필름의 제조에 유용한 연신비는 1:1.3에서 절단되기 전까지이며, 특히 1:4 내지 1:9의 연신비 범위에서 우수한 기계적·열적 특성을 나타낸다.

연신은 열판(hot plate)이나 열봉(cylindrical heating rod)위에서 유리 전이 온도 이상에서부터 열에 의한 취화가 급격하지 않은 온도 범위에서 수행된다. 열연신을 250~500°C 사이에서 적합하며, 특히 300~450°C에서 수행하는 것이 효과적이다.

본 발명의 제조 방법으로 제조한 코폴리아미드 섬유나 필름은 열적으로 매우 안정하여 미분 열분석법 및 중량 열분석법에 의하면 450°C 이상에서 분해가 급격히 일어나며, 단시간의 사용에는 400°C까지, 장시간의 사용에는 250°C까지 유용하다.

본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 코폴리아미드 섬유나 필름은 우수한 기계적 특성과 열적 안정성을 갖고 있어 타이어 코드나 다른 고무와 수지 등의 강화 재료, 내열성 절연재, 내열성 투명 필름 등 산업용 소재로서 용도가 많다.

이하, 본 발명을 다음의 실시예에 따라 더욱 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명의 예시에 지나지 않으며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니라는 점을 이해하여야 한다.

[실시예 1]

N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 파라페닐렌디아민을 12.5:87.5의 비율로 혼합하여 테레프탈로이드와 반응시킨 중합체의 제조.

교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장착된 용량 1ℓ의 사구 구형 플라스크에 240ml(2.58몰)의 N,N'-디메틸아세트 아미드, 7.2g(0.17몰)의 염화리튬, 2.595g(0.0075몰)의 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드 및 파라페닐렌 디아민 5.67g(0.0525몰)을 넣고 교반하여 용액을 얻었다. 이 용액의 온도를 30°C로 유지시키고, 여기에 15.2ml(0.19몰)의 피리딘을 첨가한 다음, 12.26g(0.06몰)의 테레프탈로일클로리드를 일시에 가하고 격렬하게 교반하였다. 가입 후 10분이 경과하면 점도가 서서히 증가하였다. 이 훈합액을 3시간 동안 계속 교반한 후 상온에서 1일 동안 방치하였다. 제조된 종합용액은 매우 안정하여 30일이 경과하여도 상태의 분리가 일어나지 않았다. 이를 직접 필름 캐스팅하여 필름을 제조할 수도 있고, 방사하여 섬유를 제조할 수 있다. 고체상 중합체 분말을 얻기 위하여, 제조된 중합 용액에 과량의 물을 가하고 믹서로 분쇄하여 중합체를 분말 상태로 침전시키고, 이를 여과하여 중합체를 회수하였다. 회수된 중합체를 물로 수회 세척하여 용매를 완전히 제거한 다음, 80°C의 진공 건조기에서 6시간 이상 건조시켰다.

얻어진 중합체는 연황색 분말이며, 그 고유점도는 3.930이었다.

[실시예 2]

N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 파라페닐렌디아민을 12.5:87.5의 비율로 혼합하여 테레

프탈로일 클로리드와 반응시킨 중합체의 제조.

본 실시예는 중합 용매로서 N-메틸피롤리돈을 사용한 경우이다. 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장착된 용량 1ℓ의 사구 구형 플라스크에 240ml(2.49몰)의 N-메틸피롤리돈, 9.6g(0.23몰)의 염화리튬 및 2.595g(0.0075몰)의 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 5.67g(0.0525몰)의 파라페닐렌디아민을 넣고 교반하여 용액을 얻었다. 이 용액의 온도를 25°C로 유지시키고, 여기에 13.7ml(0.17몰)의 파리딘을 첨가한 다음, 12.26g(0.06몰)의 테레프탈로일클로리드를 일시에 가하고 격렬하게 교반하였다. 가입후 10분이 경과한 후 점도가 서서히 증가하였다. 이 혼합액을 3시간 동안 계속 교반한 후 상온에서 1일 동안 방치하였다. 이 중합 용액도 매우 안정하였다. 이것을 직접 이용하여 섬유나 필름을 제조할 수 있다. 고체상 중합체 분말을 얻기 위하여 제조된 중합용액에 과량의 물을 가하고 막서로 분쇄하여 중합체를 분말 상태로 침전시키고, 이를 여과하여 중합체를 회수하였다. 회수된 중합체를 물로 수회 세척하여 용매를 완전히 제거한 다음, 80°C의 진공 건조기에서 6시간 이상 건조시켰다. 얻어진 중합체는 연황색 분말이며, 그 고유점도는 3.44이었다.

[실시예 3]

N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 파라페닐렌 디아민을 12.5:87.5의 비율로 혼합하여 테레프탈로일클로리드와 반응시킨 중합체의 제조.

본 실시예는 알칼리 금속염으로서 염화칼슘을 사용한 경우이다. 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장착된 용량 1ℓ의 사구 구형 플라스크에 240ml(2.58몰)의 N,N'-디메틸아세트아미드, 6.2g(0.06몰)의 염화칼슘, 2.595g(0.0075몰)의 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드 및 5.67g(0.0525몰)의 파라페닐렌디아민을 넣고 교반하여 용액을 얻었다. 이 용액의 온도를 30°C로 유지시키고, 여기에 10.4ml(0.13몰)의 피리딘을 첨가한 다음, 12.26g(0.06몰)의 테레프탈로일클로리드를 일시에 가하고 격렬하게 교반하였다. 가입 후 10분이 경과한 후 점도가 서서히 증가하다가 1시간 후에는 변화가 없었다. 이 중합 용액을 3시간까지 교반한 후 상온에서 1일 동안 방치하였다. 이 중합 용액은 매우 안정하였다. 이것을 직접 이용하여 섬유나 필름을 제조한다. 고체상 중합체 분말을 얻기 위하여 제조된 중합 용액에 과량의 물을 가하고 막서로 분쇄하여 중합체를 분말 상태로 침전시키고, 이를 여과하여 중합체를 회수하였다. 회수된 중합체를 물로 수회 세척하여 용매를 완전히 제거한 다음, 80°C의 진공 건조기에서 6시간 이상 건조시켰다. 얻어진 중합체는 연황색 분말이며, 그 고유점도는 3.60이었다.

[실시예 4]

N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 파라페닐렌 디아민을 12.5:87.5의 비율로 혼합하여 테레프탈로일 클로리드와 반응시킨 중합체의 제조.

본 실시예는 중합 용매로서 헥사에틸포스포아미드와 N-메틸피로리돈의 1:2(부피) 혼합물을 사용한 경우이다. 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장착된 사구 구형 플라스크에 86ml(0.46몰)의 헥사케틸포스포아미드와 160ml(0.17몰)의 N-메틸피롤리돈, 6.9g(0.14몰)의 염화리튬, 2.595g(0.0075몰)의 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드 및 5.67g(0.0525몰)의 파라페닐렌디아민을 넣고 교반하여 용액을 얻었다. 이 용액의 온도를 20°C로 유지시키고, 여기에 22.8ml(0.28몰)의 피리딘을 첨가한 다음, 12.26g(0.06몰)의 테레프탈로일클로리드를 일시에 가하고 격렬하게 교반하였다. 가입 후 10분이 경과한 후 점도가 서서히 증가하다가 1시간이 지나면 점도는 상승하지 않는다. 이 중합 용액을 계속하여 3시간 교반한 후 상온에서 1일 방치하였다. 이 중합 용액은 매우 안정하였다. 이를 직접 이용하여 섬유나 필름을 제조할 수 있다. 고체상 중합체 분말을 얻기 위하여, 제조된 중합 용액에 과량의 물을 가하고 막서로 분쇄하여 중합체를 분말 상태로 침전시키고, 이를 여과하여 중합체를 회수하였다. 회수된 중합체를 물로 수회 세척하여 용매를 완전히 제거한 다음, 80°C의 진공 건조기에서 6시간 이상 건조시켰다. 얻어진 중합체는 연황색 분말이며, 그 고유점도는 3.08이었다.

[실시예 5]

N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드(12.5)/파라페닐렌

디아민(87.5)/테레프탈로일클로리드(100)의 코폴리아미드 섬유의 제조.

실시예 1의 방법으로 제조된 중합 용액(I.V.=3.93)10g을 500ml 일구 구형 플라스크에 넣은 후 감압증류하여 중합 용액의 농도가 18%가 되도록 용매를 제거하였다. 농도가 조절된 중합 용액(방사원액)을 방사기 내로 옮기고 30분간 감압시켜 공기를 제거하였다. 온도를 30°C로 유지시킨다음, 400메시 필터를 통하여 여과시켰다. 여과된 방사 용액은 방사구 지름 0.1mm, 방수구 수 12구의 방사노즐을 통해 사출액의 선속도를 15m/min으로 하여 사출시키고, 사출된 방사 용액을 공기 간격(2cm)에서 인장비 4배로 인장한 후 응고액 속에서 응고시켜 섬유로 형성하여 권취로울러에 권취 속도 60m/min으로 권취하였다. 제조된 섬유는, 잔류 용매와 알칼리 금속염을 제거하기 위하여, 물에 1일 이상 침지시킨후 건조시켰다. 건조된 섬유는 표면온도 300°C의 열판에서 연신비 1:6으로 10초 이내에 열연신시켰다. 제조된 섬유는 3.3den. 이고, 강도 13.2g/den, 신도 7%, 탄성을 275g/den이었다.

[실시예 6]

N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 파라페닐렌 디아민을 다른 비율로 혼합하여 테레프탈로일클로리드와 반응시킨 중합체의 제조.

실시예 1과 같이, 중합 용매로서 240ml(2.58몰)의 N,N'-디메틸아세트아미드, 알칼리 금속염으로 7.2g(0.17몰)의 염화리튬, 산포집제로서 15.2ml(0.19몰)의 피리딘을 사용하고 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 파라페닐렌디아민을, 두 디아민의 몰수의 합이 0.06몰이 되도록 여러 비율로 혼합하고, 12.26g(0.06몰)의 테레프탈로일클로리드와 반응시켰다. 반복 단위의 비율을 변화시킨 코폴리아미드의 제조 방법은 표 1과 같다.

[표 1]

실시예	디아민 단량체			테레프탈로일 폴리아미드 g(몰)	생성 콜폴리 아미드의 고유점도 (I, V)
	비율	BAiP ¹⁾ g(몰)	PPD ²⁾ (g) 몰		
6-1	20/80	4.152(0.012)	5.18(0.048)	12.26(0.06)	2.93
6-2	30/70	6.228(0.018)	4.54(0.042)	12.26(0.06)	2.48
6-3	40/60	8.304(0.024)	3.89(0.036)	12.26(0.06)	2.57
6-4	50/50	10.38(0.03)	3.24(0.03)	12.26(0.06)	2.41
6-5	60/40	12.46(0.036)	2.59(0.024)	12.26(0.06)	2.32
6-6	70/30	14.53(0.042)	1.94(0.018)	12.26(0.06)	2.2
6-7	80/20	16.61(0.048)	1.30(0.012)	12.26(0.06)	1.93
6-8	90/10	18.68(0.054)	0.65(0.006)	12.26(0.06)	1.84

1) BAiP=N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드

2) PPD=파라페닐렌디아민

[실시예 7]

실시예 6의 다른 비율 코폴리아미드의 성유 제조.

실시예 5와 같이 하여, N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 파라페닐렌디아민의 비율이 20/80부터 90/10인 코폴리아미드로부터 성유를 제조하는 방법은 아래 표 2와 같다.

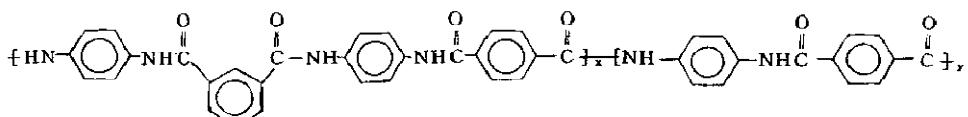
[표 2]

실시예	증합체		방사조건		제조된 성유			
	디아민의 비율 BAiP/PPD	점도 (ηinh)	용액의 농도(%)	인장비	T (g/d)	E (%)	M (g/d)	D (den)
7-1	20/80	2.93	18.2	3.6	12.2	8.0	203	
7-2	30/70	2.48	18.8	3.0	10.4	8.0	188	
7-3	40/60	2.57	18.0	3.2	11.3	7.6	162	
7-4	50/50	2.41	18.8	3.6	8.4	8.4	140	
7-5	60/40	2.32	20.2	3.2	8.0	9.6	117	
7-6	70/30	2.20	18.8	3.0	6.7	10.4	90	
7-7	80/20	1.93	20.4	4.0	6.3	10.4	92	
7-8	90/10	1.84	20.8	4.2	6.7	10.8	87	3.3

(57) 청구의 범위

청구항 1

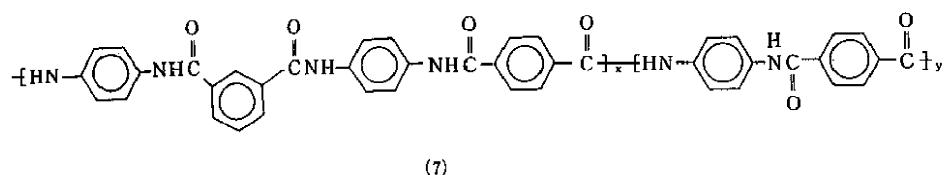
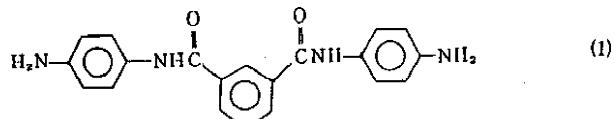
아래 구조식의 전방향족 코폴리아미드.



상기 구조식에서, x 및 y 는 축중합에 참여한 전체 디아민 단량체의 몰수에 대한 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드 몰수의 비율 및 파라페닐렌디아민 몰수의 비율로서 그 값은 x 가 0.12 내지 0.9, y 는 0.88-0.10이다.

청구항 2

제3급 아미드류 용매에 알칼리 금속염을 용해하고 여기에 제3급 아민을 산포집제로 첨가한 증합 용매 내에서, 아래 구조식 (1)의 N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 파라페닐렌디아민을 일정 비율로 혼합하여 테레프탈로일클로리드와 저온 중축합시킨 아래 구조식(7)의 전방향족 코폴리아미드 증합체의 제조 방법.



상기 구조식에서, x 및 y 는 축중합에 참여한 전체 디아민 단량체의 몰수에 대한 N,N' -비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드 몰수의 비율 및 파라페닐렌디아민 몰수의 비율로서 그 값은 x 가 0.12 내지 0.9, y 는 0.88~0.10이다.

청구항 3

제2항에 있어서, N,N' -비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드와 파라페닐렌디아민의 혼합 비율이 몰비로 12:88 내지 90:10인 방법.

청구항 4

제2항 및 제3항에 있어서, 혼합 비율이 몰비로 12:88 내지 13:30인 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 제3급 아미드류 용매가 N,N' -디메틸아세트아미드, N -메틸피롤리돈, 헥사메틸포스포아미드, N,N,N',N' -테트라메틸우레아, N,N' -디에틸아세트아미드, N -에틸피롤리돈, N -메틸카프로락탐 및 N -아세틸피롤리돈의 단독 또는 이들의 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 알카리 금속염이 염화리튬 및 염화칼슘 중에서 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 7

제2항 또는 제6항에 있어서, 알칼리 금속염의 사용량이 무게비로 1~5%인 것이 특징인 방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 제3급 아민이 피리딘, 피콜린 및 퀴놀린 중에서 선택되는 방법.

청구항 9

제2항 또는 제8항에 있어서, 제3급 아민의 사용량이 무게비로 1~50%인 방법.

청구항 10

제1항 기재의 전방향족 코폴리아미드 중합체 용액에서부터 방사 및 열연신시켜 얻은 것이 특징인 고강도·고탄성률의 전방향족 코폴리아미드 섬유.

청구항 11

제10항에 있어서, 연신 온도는 250~500°C이고, 연신비가 1.3~9배인 섬유.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 연신 온도는 300~400°C이고, 연신비가 1.3~9배인 섬유.

청구항 13

제1항 기재의 전방향족 코폴리아미드 중합체 용액에서부터 성형 및 열연신시켜 얻은 것이 특징인 고강도·고탄성률의 전방향족 코폴리아미드 필름.

청구항 14

제13항에 있어서, 연신 온도는 250~500°C이고 연신비가 1.3~9배인 필름.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 연신 온도는 300~400°C이고, 연신비가 1.3~9배인 필름.