

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0123776

(43) 공개일자 2020년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01D 5/06 (2006.01) D01D 10/02 (2006.01)

D01F 6/18 (2006.01) D01F 9/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01D 5/06 (2013.01)

D01D 10/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7019124

(22) 출원일자(국제) 2018년11월02일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2020년07월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/040807

(87) 국제공개번호 WO 2019/167344

국제공개일자 2019년09월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2018-032781 2018년02월27일 일본(JP)

(71) 출원인

도레이 카부시키가이샤

일본국 도오교오도 줘우오오구 니혼바시 무로마찌
2조메 1-1

(72) 발명자

나가사카 다쿠야

일본 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자 쓰쓰이
1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고조내

이시오 게이이치

일본 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자 쓰쓰이
1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고조내

후루카와 나오키

일본 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자 쓰쓰이
1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고조내

(74) 대리인

유미특허법인

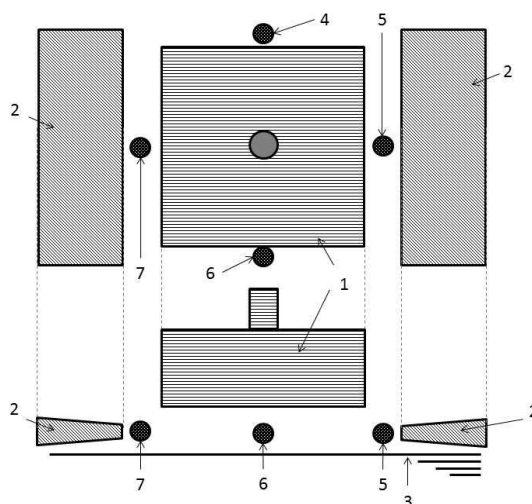
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 섬유 제조 방법 및 탄소 섬유의 제조 방법

(57) 요약

섬유형성성 중합체가 용매에 용해되어 이루어지는 방사(紡絲)원액을 방사구금(1)으로부터 토출하고, 일단 공기 중에서 주행시킨 후, 응고욕(3)액 중으로 인도하고 응고시키는 섬유의 제조 방법에 있어서, 방사구금(1)의 토출면으로부터 수직 아래 방향으로 응고욕(3)액면과의 사이에 형성되는 기상부(氣相部)의 단위시간당의 풍량(風量)(Af)이 기상부 용적(Vh) 중의 단위시간당의 방사원액 중의 용매량(As)에 대하여 $0.0008\text{m}^3 \leq Af/(As/Vh) \leq 0.0015\text{m}^3$ 의 관계식을 만족시키고, 기상부에서의 구금 외주부 4점에서의 절대습도의 1시간 평균값이 각각 20g/m^3 이하인 섬유의 제조 방법. 건습식(乾濕式) 방사에 있어서, 방사구금에서의 결로의 발생을 억제하여, 후속하는 공정에서의 롤러 권취(winding on rollers), 연신 공정에서의 보풀, 실 끊김에 의한 품위 저하를 개선하여, 전체적으로 큰 폭으로 생산성과 품위를 높일 수 있는 섬유의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01F 6/18 (2013.01)

D01F 9/225 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

섬유형성성 중합체가 용매에 용해되어 이루어지는 방사(紡絲)원액을 방사구금으로부터 토출하고, 일단 공기 중에서 주행시킨 후, 응고욕액(凝固浴液) 중으로 인도하고 응고시키는 섬유의 제조 방법에 있어서,

방사구금의 토출면으로부터 수직 아래 방향으로 응고욕액면과의 사이에 형성되는 기상부(氣相部)의 단위시간당의 풍량(風量)(Af)이 기상부 용적(Vh) 중의 단위시간당의 방사원액 중의 용매량(As)에 대하여 $0.0008\text{m}^3 \leq Af/(As/Vh) \leq 0.0015\text{m}^3$ 의 관계식을 만족시키고, 기상부에서의 구금 외주부 4점에서의 절대습도의 1시간 평균값이 각각 20g/m^3 이하인, 섬유의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

기상부에서의 구금 외주부 4점의 풍속의 상대 표준편차가 40% 이하인, 섬유의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

방사구금의 구멍수가 2,000 이상, 50,000 이하인, 섬유의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

섬유형성성 중합체가 아크릴로니트릴계 중합체인, 섬유의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 기재된 섬유의 제조 방법으로 섬유를 제조한 후, $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 의 산화성 분위기 중에서 내염화(耐炎化) 처리하고, 이어서 $1,000^\circ\text{C}$ 이상의 불활성 분위기 중에서 가열하는, 탄소 섬유의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 건습식(乾濕式) 방사(紡絲) 방법으로 섬유를 얻을 때, 방사구금 표면에 결로 또는 물방울을 발생시키지 않고, 사조(絲條)의 주행성을 현저하게 안정시켜 섬유를 얻을 수 있는 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리아크릴로니트릴 등의 용융하기 어려운 섬유형성성 중합체를 방사하여 섬유를 얻기 위해서는, 습식 방사법이나 건습식 방사법이 채용되고 있다. 이들 중 건습식 방사법은, 섬유형성성 중합체가 용매에 용해하여 이루어지는 방사원액을 방사구금으로부터 토출하고, 일단 기체 중에서 주행시킨 후, 즉시 응고욕액(凝固浴液) 중으로 인도하여 응고시키는 방법이지만, 습식 방사법에 비교하면 욕액 저항이 없는 기체 중에 있어서 드래프트가 완화되므로 고속, 혹은, 고드래프트에서의 방사가 가능하여, 의류용이나 산업용의 섬유 제조에 이용되고 있다. 또한, 건습식 방사법에 의하면 섬유를 보다 치밀화할 수 있으므로, 최근에는 고강도·고탄성을 탄소 섬유의 전구체 섬유의 제조에 활용되어, 건습식 방사법으로 고속도 방사나 방사구금의 다회화를 행하여, 생산성을 높이고 있다.

[0003] 이와 같은 건습식 방사법은, 응고욕의 밖에 설치한 방사구금으로부터, 방사원액을 압출하므로, 구금면과 응고욕 사이에 기상부가 존재하고, 고속도 방사 또는 1개의 방사구금에서의 구멍수를 증대시키는, 소위 다회화를 행하면, 기상부에서 방사원액을 구성하는 용매의 증기가 증가하고, 이 증기가 기상부에 체류하여, 방사구금면에 결

로가 발생하기 쉬워진다. 결로한 액적(液滴)은, 방사구금의 토출공(吐出孔)을 막아 섬유의 밀착이나 섬도(纖度) 불균일, 단사(單絲) 끊김, 그리고 액적이 응고액면과 접촉함으로써 구금 침지가 되어, 후 공정에서의 롤러 권취, 연신(延伸) 공정에서의 보풀, 실 끊김을 초래하여, 조업성, 품위를 현저하게 저하시킨다. 전술한 문제는, 특히 생산성을 높이기 위한 고속도 방사 또는 방사구금의 다회화를 행함으로써 현저하게 되고 있다.

[0004] 이러한 문제를 개선하는 것을 목적으로 하여, 건습식 방사에서의 방사구금면과, 응고욕의 기상부에서 일방향으로부터 기체를 유통시켜 결로를 방지하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1).

[0005] 또한, 2,000홀을 초과하는 다홀 구금에 있어서도, 방사구금의 토출면과 응고욕 사이에 형성되는 기상부의 기체를 토출면을 협지하는 2방향으로부터 교호적(交互的)으로 흡인함으로써 용매 증기의 체류를 막는 방법에 대하여 검토되고 있다(특허문헌 2).

[0006] 또한, 구금 주변의 온습도(溫濕度) 습도를 컨트롤하는 것으로 구금면 결로 억제하기 위하여, 응고실 내를 에워싸서 온습도를 조정된 공기를 순환시키는 방법에 대해서도 검토되고 있다(특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본공개특허 평5-044104호 공보
(특허문헌 0002) 일본공개특허 2007-239170호 공보
(특허문헌 0003) 일본공개특허 2010-236139호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 방사구금에 있어서 사용하는 구멍수가, 예를 들면, 300홀 정도로 적을 경우에는, 특허문헌 1에서 제안된 기술이라도, 효율적으로 결로를 억제할 수 있는 경우가 있지만, 2,000홀 이상의 수로, 구멍 밀도를 높게 하고, 또한 건습식 방사에서의 방사구금 토출면으로부터 수직 아래 방향으로 응고욕액 액면과의 사이의 기상부 높이가 20mm 미만과 같은 기상부에 용매의 증기가 체류하기 쉬운 조건에 있어서는, 특허문헌 1에서 제안되는 기술을 적용해도 기류의 편류가 발생하여, 증기가 체류하는 경우가 있어 결로를 해소할 수 없는 문제점이 있었다.

[0009] 또한, 특허문헌 2에 대하여, 구멍 밀도가 높은 경우에는 기상부의 흡인이 충분하지 않고 용매의 증기가 응집하는 것, 배기하고 있지 않은 면에 대하여 응집이 진행되어 결로가 발생하는 문제점이 있었다.

[0010] 특허문헌 3에 대해서는, 구금 외층부의 토출공에는 컨트롤된 공기가 도입되지만 구금 내부까지 컨트롤한 공기가 도달하지 않아 결로의 억제에는 효과가 불충분했다. 또한 응고실 내 전체를 에워싸서 온습도 컨트롤을 실시하기 위하여, 설비의 증대 및 설비비가 증대되므로 실질적으로 실시가 곤란했다.

[0011] 본 발명의 목적은, 예를 들면, 2,000홀 이상의 구멍 밀도가 높고, 또한 건습식 방사에서의 방사구금 토출면으로부터 수직 아래 방향으로 응고욕액 액면과의 사이에 형성되는 기상부 높이가 20mm 미만의 조건에 있어서도, 방사구금에서의 결로의 발생을 억제하여, 후속하는 공정에서의 롤러 권취, 연신 공정에서의 보풀, 실 끊김에 의한 품위 저하를 개선하여, 전체적으로 큰 폭으로 생산성과 품위를 높일 수 있는 섬유의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 섬유 제조 방법은, 하기 구성을 가진다. 즉,

[0013] 섬유형성성 중합체가 용매에 용해되어 이루어지는 방사원액을 방사구금으로부터 토출하고, 일단 공기 중에서 수행시킨 후, 응고욕액 중에 인도하여 응고시키는 섬유의 제조 방법에 있어서, 방사구금의 토출면으로부터 수직 아래 방향으로 응고욕액면과의 사이에 형성되는 기상부의 단위시간당의 풍량(A_f)이 기상부 용적(V_h) 중의 단위 시간당의 방사원액 중의 용매량(A_s)에 대하여 $0.0008\text{m}^3 \leq A_f / (A_s / V_h) \leq 0.0015\text{m}^3$ 의 관계식을 만족시키고, 기상부

에서의 구금 외주부 4점에서의 절대습도의 1시간 평균값이 각각 20g/m^3 이하인 섬유의 제조 방법이다.

[0014] 또한, 본 발명의 탄소 섬유 제조 방법은, 하기 구성을 가진다. 즉,

[0015] 상기한 섬유의 제조 방법으로 섬유를 제조한 후, $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 산화성 분위기 중에서 내염화(耐炎化) 처리하고, 이어서, $1,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 불활성 분위기 중에서 가열하는 탄소 섬유의 제조 방법이다.

[0016] 본 발명의 섬유 제조 방법은, 기상부에서의 구금 외주부 4점의 풍속의 상대 표준편차가 40% 이하인 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 섬유 제조 방법은, 방사구금의 구멍수가 2,000 이상, 50,000 이하인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 섬유 제조 방법은, 섬유형성성 중합체가 아크릴로니트릴계 중합체인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하면, 예를 들면, 2,000홀 이상의 구멍 밀도가 높고, 또한 방사구금과 응고욕액의 거리가 20mm 미만의 건습식 방사의 조건에 있어서도, 방사구금에서의 결로의 발생을 억제하여, 후속하는 공정에서의 물리 권취, 연신 공정에서의 보풀, 실 끊김에 의한 품위 저하를 개선할 수 있고, 전체적으로 큰 폭으로 생산성과 품위를 높일 수 있다. 특히, 탄소 섬유용 아크릴로니트릴계 전구체 섬유를 제조하기에 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 있어서 급기(給氣) 노즐 또는 배기 노즐을 설치한 경우의 방사 영역의 개략 상면도와 정면도의 일례이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명의 방법은, 의류용 아크릴로니트릴 섬유, 탄소 섬유 제조용 아크릴로니트릴계 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유 등을 제조할 때 사용할 수 있지만, 특히 탄소 섬유 제조용 아크릴로니트릴계 섬유를 제조할 때, 그 효과가 가장 현저하게 인정된다.

[0023] 본 발명에 있어서는, 섬유형성성 중합체가 용매에 용해하여 이루어지는 방사원액을 사용한다. 섬유형성성 중합체로서는, 아크릴로니트릴계 중합체나 방향족 폴리아미드 등을 사용할 수 있다. 중합체를 얻기 위한 중합법에 대해서는, 용액 중합, 유화(乳化) 현탁 중합, 괴상(塊狀) 중합 등이 사용되고, 배치법이라도 되고 연속법이라도 된다.

[0024] 중합체가 용해하고 있는 용매로서는, 아크릴로니트릴계 중합체의 경우, 디메틸설폭시드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 염화아연 수용액(ZnCl_2aq), 티오시아산 나트륨 수용액(NaSCN aq) 등을 사용할 수 있지만, 생산성의 면, 건습식 방사법에 있어서, 중합체의 응고 속도가 빠른 DMSO, DMF 혹은 DMAc가 바람직하고, 응고 속도가 특히 빠른 DMSO가 특히 바람직하다.

[0025] 이러한 방사원액을, 응고욕 위에 기상부를 통하여 설치한 방사구금의 토출면으로부터 토출하고, 응고욕에서 응고시켜 섬유를 형성한다.

[0026] 방사원액의 온도, 응고욕의 온도에 대해서는, 방사구금 토출면으로부터 수직 아래 방향으로 응고욕액면과의 사이에 형성되는 기상부의 분위기 온도와 이슬점의 차(분위기 온도-이슬점)가 가능한 크게 나타나는 조건이 바람직하다.

[0027] 방사원액의 온도로서는, 온도가 낮은 편이 용매의 증발량은 적기 때문에 바람직하고, 방사원액에 사용되는 용매의 응고점 이상이면 되고, 응고점 이상, 응고점+ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 또한 응고점+ $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 응고점+ $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 바람직하다. 방사원액의 온도가 이 바람직한 범위 내이면, 방사원액 점도가 적절하게 유지되어 가방성(可紡性) 양호하며 조업성이 우수하다. 응고욕으로서, 통상, 방사원액에 사용한 용매와 동일한 용매의 수용액이 사용되지만, 특히 유기용매계에서 결로가 발생하기 쉽기 때문에, DMSO, DMF, DMAc의 수용액을 응고욕으로서 사용한 경우에, 특히 본 발명의 효과가 현저하게 나타난다. 응고욕의 온도의 상한은, 바람직하게는 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하이다. 응고욕의 온도의 상한이 이 바람직한 범위 내이면, 결로 발생을 효과적으로 억제할 수 있다. 응고욕의 온도의 하한은, 바람직하게는 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 보다 바람직하게는 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$

이상이다. 응고옥의 온도의 하한이 이 바람직한 범위 내이면, 가방성이 양호하며 조업성이 우수하다.

- [0028] 방사구금의 구멍수는, 2,000 이상 50,000 이하가 바람직하고, 4,000 이상 20,000 이하가 보다 바람직하다. 구멍수가 이 바람직한 범위 내이면, 생산성이 양호한 한편, 구금의 질량이 과도하게 커지지 않고 작업성의 확보가 용이하며, 설비비 증대를 방지할 수 있다. 1홀당의 구금 점유 면적(방사구금 면적÷구멍수)은 5mm^2 이상 10mm^2 이하로 한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 1홀당의 구금 점유 면적이 이 바람직한 범위 내이면, 생산성이 양호한 한편, 건습식 방사를 행할 때의 방사구금과 응고옥 사이의 기상부에 충분한 공극(空隙)을 확보할 수 없는 경우라도 결로의 발생을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 방사구금의 토출면과 응고옥액면 사이에 형성되는 기상부의 단위시간당의 풍량(Af)이 기상부의 체적(Vh) 중의 단위시간당의 방사원액 중의 용매량(As)에 대하여, $0.0008\text{m}^3 \leq \text{Af}/(\text{As}/\text{Vh}) \leq 0.0015\text{m}^3$ 의 관계식을 만족시키고, 기상부에서의 구금 외주부 4점에서(측정점 A~D)의 절대습도의 1시간 평균값이 각각 $20\text{g}/\text{m}^3$ 이하인 것이 중요하다.
- [0030] 이를 위해 예를 들면, 방사구금으로부터 이격된 위치에 제습 공기의 송풍기를 설치하여, 기상부에 일정량의 풍량을 송풍하는 방법이나, 구금 주변에 급기 노즐 또는 배기 노즐을 설치하여 급배기를 동시에 행하거나 경시적(經時的)으로 급배기 방향을 바꾸거나 하는 방법 등이 있다.
- [0031] 본 발명의 경우, $\text{Af}/(\text{As}/\text{Vh})$ 가 0.0008m^3 이상 0.0015m^3 이하로 하는 것이며, 바람직하게는 0.0009m^3 이상 0.0014m^3 이하, 보다 바람직하게는 0.0010m^3 이상 0.0013m^3 이하이다. 0.0015m^3 를 초과하는 경우, 응고옥의 액면이 유동하여 방사성이 불안정하게 되어 효과가 불충분하게 된다. 또한, 구금 외주부 4점에서의 절대습도의 1시간 평균값이 각각 $20\text{g}/\text{m}^3$ 이하, $15\text{g}/\text{m}^3$ 이하인 것이 바람직하고, $10\text{g}/\text{m}^3$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0032] 구금 외주부 4점의 풍속에 불균일이 없이 소기(掃氣)하는 관점에서, 구금 외주부 4점의 풍속의 상대 표준편차가 바람직하게는 40% 이하, 보다 바람직하게는 20% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하이다. 구금 외주부 4점의 풍속의 상대 표준편차가 이 바람직한 범위에 있을 때, 원형이나 직사각형 등의 구금 형상에 관계없이 방사구금 토출면의 결로 발생을 억제할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 단위시간당의 풍량(Af)은, 측정점인 구금 외주부 4점에서 측정한 풍속 중, 기류의 상류측에 위치하는 1점의 풍속과 기류 상류측으로부터 방사구금을 보았을 때의 단면적으로부터 산출한다. 기상부의 체적(Vh)은, 구금 최외(最外) 토출공으로부터 산출되는 토출 면적과 토출면으로부터 수직 아래 방향으로 응고옥액면 사이에 형성되는 기상부 높이로부터 산출한다. 토출 원액 중의 용매량(As)은, 단위시간당 구금로부터 토출되는 원액 중에 함유되는 용매량이다.
- [0034] 또한, 본 발명에 있어서, 구금 외주부 4점의 풍속, 절대습도는, 도 1에 나타난 바와 같이, 구금 형상에 관계없이 구금 외주를 균등하게 4분할한 개소(箇所)의 액면으로부터 구금면까지의 높이의 중간점이며 구금 최외 토출공으로부터 30mm 이격된 위치에서 측정한다. 여기서, 본 발명에 있어서, 구금 외주부 4점은, 예를 들면, 구금 형상이 원형인 경우에는, 외주원을 균일하게 4분할하는 외주원 상의 임의의 4점을 선택할 수 있고, 구금 형상이 직사각형인 경우에는, 외주를 구성하는 각 선분의 중점(中点) 4개소를 선택할 수 있다. 풍속, 온도, 상대습도는 클리모마스터 MODEL6501(일본카노막스(주))을 사용하여 측정할 수 있다. 절대습도(AH)[g/m^3]는 클리모마스터로 측정한 온도(T)[$^{\circ}\text{C}$], 상대습도(RH)[%]로부터 하기 계산식을 사용하여 산출한다(e: 포화 증기압[hPa])
- [0035]
$$e = 6.11 \times 10^{(7.5T)/(T+237.3)}$$
- [0036]
$$\text{AH} = 217 \times e / (T + 273.15) \times \text{RH} / 100$$
- [0037] 여기서, 구금 외주부 4점에서의 절대습도의 1시간 평균값은, 상기한 바와 같이 풍속, 온도, 상대습도를 5분 간격으로 12회 측정하고, 상기 계산식을 사용하여 절대습도를 산출한 것의 각 측정점의 평균값이다.
- [0038] 또한, 기체를 급기 또는 배기할 때 급기 또는 배기 노즐을 사용하는 경우에는, 그 노즐의 방향은, 도 1에서 나타난 바와 같이, 노즐 출구가 구금 방향이며 응고옥액면과 평행하게 되도록, 구체적으로는, 노즐의 설치 각도가, 수직 아래 방향(0° 로 함)으로부터 구금 방향을 향하여, 바람직하게는 60° 이상 120° 이하, 보다 바람직하게는 $80 \sim 100^{\circ}$ 경사지게 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 90° 로 한다. 도 1에서는, 예로서 노즐의 설치 각도가 90° 인 경우를 나타내고 있다. 노즐의 설치 각도(노즐 각도)를 90° 로 하면, 용매로부터 발

생하는 증기를 효율적으로 소기할 수 있어, 방사구금면으로의 결로 부착을 극히 효과적으로 억제할 수 있다. 노즐의 설치 각도가 이 바람직한 범위 내이면, 급기 노즐의 경우, 기류가 구금면에 부딪혀서 난류(亂流)화하기 어렵고, 체류가 발생하지 않고 결로 생성을 효과적으로 방지할 수 있으며, 배기 노즐의 경우, 용매로부터 발생하는 증기는 구금면과 접촉하면서 흡인되기 쉬움에도 불구하고, 액적의 성장을 효과적으로 방지할 수 있다. 한편, 급기 노즐, 배기 노즐 모두 응고옥액면의 유동이 쉽게 발생하지 않아, 액면이 구금에 접촉하는 구금 침지나 단 시간 접촉 등 품위·공정 안정성에 악영향을 주는 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0039] 본 발명은, 아크릴로니트릴계 중합체를 사용하여 아크릴로니트릴계 섬유, 특히 탄소 섬유 전구체인 아크릴로니트릴계 섬유를 제조할 때 특히 효과를 나타내지만, 그 경우의 특유한 조건에 대하여, 이하에서 상세하게 설명한다.

[0040] 건습식 방사를 행할 때의 방사원액은, 90질량% 이상의 아크릴로니트릴 및 그것과 공중합 가능한 비닐계 단량체로 구성되는 아크릴로니트릴계 중합체가, 용해하여 이루어지는 용액을 사용한다. 아크릴로니트릴계 중합체에서의 아크릴로니트릴의 공중합 비율이 이 바람직한 범위 내이면, 본 발명의 방법에 의해 얻어지는 아크릴로니트릴계 섬유를 소성(燒成)하여 얻어지는 탄소 섬유의 강도가 높고, 우수한 기계적 특성을 가지는 탄소 섬유를 제조하는 것이 용이하게 된다. 또한, 방사원액에서의 중합체의 농도가 이 바람직한 범위 내이면, 용매의 함유량이 적량이며, 건습식 방사에서의 방사구금과 응고옥액 사이의 기상부에서 용매의 증기량이 지나치게 많지 않으므로, 결로가 쉽게 발생하지 않고, 한편, 아크릴로니트릴계 중합체를 중합할 때의 점도 상승이나 겔화를 억제할 수 있고, 건습식 방사를 행할 때, 방사구금의 토출공을 막기 어려우므로, 섬유의 밀착이나 점도 불균일, 단섬유 끊김을 효과적으로 방지할 수 있고, 또한, 후속하는 공정에서의 롤러 권취, 연신 공정에서의 보풀, 실 끊김을 효과적으로 방지할 수 있고, 조업성이 우수하고, 제품의 품위 저하를 효과적으로 방지할 수 있다.

[0041] 본 발명은, 섬유당의 필라멘트수가, 통상 2,000~50,000의 범위, 또한 그 단섬유 섬도로서는 통상 0.5dtex~3dtex의 범위의 것을 얻는 경우에 바람직하게 채용할 수 있다. 응고옥에서 섬유화된 섬유를 직접 연신욕(延伸浴) 중에서 연신해도 되고, 또한 용매를 수세(水洗)하여 제거한 후에 옥중 연신해도 된다.

[0042] 옥중 연신 후에는, 통상, 오일제를 부여하고, 핫 롤러 등으로 건조한다. 또한, 필요하면 그 후, 스팀 연신 등의 연신을 행하여, 섬유를 얻는다.

[0043] 이하에서, 섬유형성성 중합체가 아크릴로니트릴계 중합체인 섬유의 제조 방법에 의해 얻어진 섬유로부터 탄소 섬유를 제조하는 방법에 대하여 설명한다.

[0044] 상기한 아크릴로니트릴계 섬유의 제조 방법에 의해 제조된 아크릴로니트릴계 섬유를, 200~300℃의 공기 등의 산화성 분위기 중에 있어서 내열화 처리한다. 처리 온도는 저온으로부터 고온을 향하여 복수 단계로 승온하는 것이 내열화 섬유를 얻는 면에서 바람직하고, 또한 보풀의 발생을 수반하지 않는 범위에서 높은 연신비로 섬유를 연신하는 것이 탄소 섬유의 성능을 충분히 발현시키는 면에서 바람직하다. 다음으로, 얻어진 내열화 섬유를 질소 등의 불활성 분위기 중에서 1,000℃ 이상으로 가열함으로써, 탄소 섬유를 제조한다. 그 후, 전해질 수용액 중에서 양극산화를 행함으로써, 탄소 섬유 표면에 관능기를 부여하고 수지와와의 접착성을 높이는 것이 가능하게 된다. 또한, 에폭시 수지 등의 사이장제를 부여하여, 내찰과성이 우수한 탄소 섬유를 얻는 것이 바람직하다.

[0045] [실시예]

[0046] 이하, 실시예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그리고, 본 실시예에서 사용하는 구금 외주부 4점의 풍속, 절대습도는, 도 1에 나타난 바와 같이 직사각형 형상의 구금 외주를 균등하게 4분할한 개소의 액면으로부터 구금면까지의 높이의 중간점이면서 구금 최외 토출공으로부터 30mm 이격된 위치에서 측정했다. 풍속, 온도, 상대습도는 클리모마스터 MODEL6501(일본카노막스(주))을 사용하여 측정했다. 절대습도(AH)[g/m³]는 클리모마스터로 측정한 온도(T)[℃], 상대습도(RH)[%]로부터 하기 계산식을 사용하여 산출하였다(e: 포화 증기압[hPa]).

[0047]
$$e = 6.11 \times 10^{(7.5T / (T + 237.3))}$$

[0048]
$$AH = 217 \times e / (t + 273.15) \times RH / 100$$

[0049] 여기서, 구금 외주부 4점에서의 절대습도의 1시간 평균값은, 상기한 바와 같이 풍속, 온도, 상대습도를 5분 간격으로 12회 측정하고, 상기 계산식을 사용하여 절대습도를 산출한 것의 각 측정점 각각의 평균값으로 했다.

[0050] 또한, 단위시간당의 풍량(Af)은 측정점 4점에서 측정한 풍속 중, 기류의 상류측에 위치하는 점 1점의 풍속과 기

류 상류측으로부터 방사구금을 보았을 때의 단면적으로부터 산출했다. 기상부의 체적(Vh)은 구금 최외 토출공으로부터 산출되는 토출 면적과 토출면으로부터 수직 아래 방향으로 응고육액면 사이에 형성되는 기상부 높이로 산출했다. 토출원액 중의 용매량(As)은 단위시간당에 구금로부터 토출되는 원액 중에 함유되는 용매량이다.

- [0051] 구금면 결로의 정도, 아크릴로니트릴계 섬유의 품위, 공정 안정성은 하기와 같이 하여 판정했다.
- [0052] (구금면 결로의 정도)
- [0053] 1주일 연속하여 방사를 계속했을 때의 방사구금면의, 결로의 크기, 개수를 측정하고, 하기 기준으로 점수 환산했다.
- [0054] 결로의 직경 ~2mm 미만: 1점/개
- [0055] 결로의 직경 2mm 이상 5mm 미만: 5점/개
- [0056] 결로의 직경 5mm 이상: 10점/개.
- [0057] (아크릴로니트릴계 섬유의 품위)
- [0058] 아크릴로니트릴계 섬유를 권취하는 바로 앞에서 1,000m분의 아크릴로니트릴계 섬유의 보풀 수를 카운트하고, 품위를 5단계로 평가했다. 평가 기준은 하기와 같다.
- [0059] 1: (보풀개수/1섬유 · 1,000m) ≤ 1
- [0060] 2: $1 < (\text{보풀개수} / 1\text{섬유} \cdot 1,000\text{m}) \leq 2$
- [0061] 3: $2 < (\text{보풀개수} / 1\text{섬유} \cdot 1,000\text{m}) \leq 5$
- [0062] 4: $5 < (\text{보풀개수} / 1\text{섬유} \cdot 1,000\text{m}) < 60$
- [0063] 5: $60 \leq (\text{보풀개수} / 1\text{섬유} \cdot 1,000\text{m})$.
- [0064] (아크릴로니트릴계 섬유의 공정 안정성)
- [0065] 아크릴로니트릴계 섬유 10t 제조 시의 실 끊김 횟수로부터 5단계로 평가했다. 평가 기준은 하기와 같다.
- [0066] 1: (실 끊김 횟수/아크릴로니트릴계 섬유 10t 제조) ≤ 1
- [0067] 2: $1 < (\text{실 끊김 횟수} / \text{아크릴로니트릴계 섬유 } 10\text{t 제조}) \leq 2$
- [0068] 3: $2 < (\text{실 끊김 횟수} / \text{아크릴로니트릴계 섬유 } 10\text{t 제조}) \leq 3$
- [0069] 4: $3 < (\text{실 끊김 횟수} / \text{아크릴로니트릴계 섬유 } 10\text{t 제조}) < 5$
- [0070] 5: $5 \leq (\text{실 끊김 횟수} / \text{아크릴로니트릴계 섬유 } 10\text{t 제조})$
- [0071] <실시에 1~4>
- [0072] 아크릴로니트릴 99질량%, 이타콘산 1질량%로 이루어지는 아크릴로니트릴계 중합체의 DMSO 용액을 용액 중합에 의해 조제했다.
- [0073] 얻어진 아크릴로니트릴계 중합체 용액(방사원액)을, 원액토출공 총수 6,000개 가지는 구금을 사용하여, 방사구금의 토출면으로부터 일단 공기 중에 토출하고, 기상부를 통과시킨 후, DMSO 35질량%/물 65질량%로 이루어지는 응고육액 중에 토출하고, 응고 섬유를 얻었다.
- [0074] 여기서, 방사 시에, 방사구금의 전방측에, 5mm×200mm의 개구부를 가지는 급기 노즐과 배기 노즐을, 구금을 협지하도록 설치하고, 급기 노즐로부터 제습한 공기를 송풍하고, 배기 노즐에 의해 흡인함으로써 토출면과 응고육 사이의 기상부에서 발생하는 용매 증기를 소기했다. 그리고, 각 실시예에서, 급배기 노즐의 노즐 각도, Af/(As/Vh)와 각 측정점 4점의 풍속 상대 표준편차를 표 1에 기재된 바와 같이 변경했다. 각 실시예에서의 토출면의 결로 정도, 아크릴로니트릴계 섬유의 품위 · 공정 안정성을 표 1에 함께 나타내었다.
- [0075] 얻어진 응고 섬유를 이어서 수세한 후, 욕 연신 공정에서 연신시키면서 오일제를 부여하고, 또한 건조 · 연신 공정을 거쳐, 단섬유 개수 6,000개의 아크릴로니트릴계 섬유를 안정적으로 제조할 수 있었다.

[0076] [표 1]

Af/(As/Vh)	m ³	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
		0.0011	0.0013	0.0012	0.0008	0.0012	0.0010	0.0014	0.0002	0.0510	0.0010	0.0011	0.0009
노출 각도	°	90	70	110	90	90	90	90	-	90	90	90	90
측정점 4점의 풍속 상대 표준편차	%	15	26	33	55	10	35	22	6	20	30	40	20
측정점 A의 절대 습도 1시간 평균	g/m ³	14.3	18.8	12.8	17.1	8.9	14.2	12.5	24.5	17.3	12.5	21.8	24.1
측정점 B의 절대 습도 1시간 평균	g/m ³	15.6	17.8	10.7	18.3	8.8	12.3	15.8	23.9	12.0	23.3	24.1	22.8
측정점 C의 절대 습도 1시간 평균	g/m ³	16.8	18.1	9.9	19.0	9.2	12.8	19.8	24.6	14.8	10.5	20.2	23.2
측정점 D의 절대 습도 1시간 평균	g/m ³	13.4	19.2	13.1	18.1	9.4	19.8	17.5	24.2	16.6	13.1	18.8	22.7
토출면 구름 후면 굴절점 수	점	1	1	2	5	0	2	1	70	1	3	52	79
	점	2	4	1	3	0	3	2	60	1	11	58	87
	점	2	2	3	2	0	6	3	21	3	44	18	101
아크릴로니트릴계 성유속 제조 시의 품위	-	1	1	2	2	1	2	1	5	4	2	4	5
아크릴로니트릴계 성유 속 제조 시의 실험값 횡수	-	1	2	1	2	1	1	2	3	5	4	5	5

[0077]

[0078] <실시예 5>

[0079] Af/(As/Vh)를 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 제습의 정도를 강화한 점 이외에는 실시예 1~4와 동일하게 행하여 아크릴로니트릴계 전구체 섬유를 얻었다.

[0080] <실시예 6 >

[0081] Af/(As/Vh)를 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 9,000홀의 구멍을 사용한 점 이외에는 실시예 1~4와 동일하게 행하여 아크릴로니트릴계 전구체 섬유를 얻었다.

[0082] <실시예 7>

[0083] Af/(As/Vh)를 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 2,000홀의 구멍을 사용한 점 이외에는 실시예 1~4와 동일하게 행하여 아크릴로니트릴계 전구체 섬유를 얻었다.

- [0084] <비교예 1>
- [0085] Af/(As/Vh)를 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 급배기 노즐을 가동시키지 않은 점 이외에는, 실시예 1~4와 동일하게 행하여 아크릴로니트릴계 전구체 섬유를 얻었다.
- [0086] <비교예 2>
- [0087] Af/(As/Vh)를 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 점 이외에는, 실시예 1~4와 동일하게 행하여 아크릴로니트릴계 전구체 섬유를 얻었다.
- [0088] <비교예 3>
- [0089] Af/(As/Vh)를 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 제습의 정도를 약화시킨 점 이외에는, 실시예 1~4와 동일하게 행하여 아크릴로니트릴계 전구체 섬유를 얻었다.
- [0090] <비교예 4>
- [0091] Af/(As/Vh)를 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 제습의 정도를 더욱 약화시킨 점 이외에는, 실시예 1~4와 동일하게 행하여 아크릴로니트릴계 전구체 섬유를 얻었다.
- [0092] <비교예 5>
- [0093] Af/(As/Vh)를 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고 공급 공기는 제습하지 않은 점 이외에는, 실시예 1~4와 동일하게 행하여 아크릴로니트릴계 전구체 섬유를 얻었다.
- [0094] 각 실시예, 비교예에서의 토출면의 결로 정도, 아크릴로니트릴계 섬유의 품위·공정 안정성을 표 1에 함께 나타내었다.
- [0095] 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의해 구금의 토출면에서의 결로가 억제되고 품위·공정 안정성이 개선되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0096] [산업상 이용가능성]
- [0097] 본 발명은, 탄소 섬유 전구체 섬유의 제조에 있어서 구금면의 결로의 발생을 억제하는 것으로 한정되지 않고, 모든 건습식 방식에 있어서 결로 억제에 의한 생산성 향상책으로서 응용할 수 있다.

부호의 설명

- [0098] 1: 방사구금
- 2: 급기 노즐 또는 배기 노즐
- 3: 응고욕
- 4: 풍속·기류측정점 A
- 5: 풍속·기류측정점 B
- 6: 풍속·기류측정점 C
- 7: 풍속·기류측정점 D

도면

도면1

