

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08G 69/20 C08G 69/14		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2000년02월01일 10-0242544 1999년11월10일
(21) 출원번호	10-1996-0077382	(65) 공개번호	특 1998-0058076
(22) 출원일자	1996년12월30일	(43) 공개일자	1998년09월25일
(73) 특허권자		주식회사효성 전원중	
(72) 발명자		서울특별시 마포구 공덕동 450번지 최수명 경기도 안양시 동안구 호계동 912 이굴섭 경기도 군포시 금정동 산본신도시 우성아파트 1301-902 김창우 서울특별시 관악구 봉천본동 951-19 노완구	
(74) 대리인			

심사관 : 김홍균

(54) 용융안정성이 우수한 폴리아미드의 제조방법

요약

본 발명은 카프로락탐을 중합하여 폴리아미드를 제조함에 있어서, 모노아민과 모노카르복실산 및 마그네슘 화합물을 카프로락탐의 중합시에 투입하여 용융안정성이 우수한 폴리아미드를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 이러한 방법으로 제조되는 폴리아미드는 용융방사시 중합물의 점도를 안정화시키고 방사노출면에 축적된 모노머, 올리고머와 같은 휘발성 물질의 탄화물에 의해 발생하는 단사절을 방지하여 방사성을 향상시킨다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리아미드의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 용융방사시 점도안정성 및 방사성이 우수한 폴리아미드의 제조방법에 관한 것이다.

폴리아미드를 장시간으로 용융방사하는 경우에는, 방사노출면에 모노머, 올리고머와 같은 휘발성 물질이 붙고, 고온의 공기 중에서 산화하여 탄화물로 되어 축적되며, 이 방사노출면에 축적된 탄화물은 방사의 경우, 용융 폴리아미드의 휨(밴딩)현상을 야기할 뿐만 아니라 밴딩이 더욱 커지게 되어 용융 폴리아미드가 방사구금에 부착된 다음 단사절을 일으키는 단점이 있다.

이 때문에 일정시간마다 방사를 중단하고 방사노출면을 청소하지 않으면, 생산성에 큰 지장을 주게된다.

폴리아미드 섬유를 용융방사하는 경우에는, 기어펌프에서 노즐로 방출하는 폴리머의 상태를 안정시킬 필요가 있고, 특히 품질이 우수한 폴리아미드를 대량으로 생산하기에는 방출상태의 안정화는 특별히 중요하다. 이를 위하여 구금의 방출면에 이형제를 도포하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다.

이 이형제의 도포는 용융방사를 개시하는 경우, 노즐의 방출면에 스프레이등을 이용하여 도포하나, 방출상태가 나쁘고, 노즐 방출공 주변의 오염 및 방출폴리머의 휨, 용융폴리머의 밴딩 등이 관찰되는 경우에는 방사를 일시중단하고, 방사기를 정지시킨 다음 이형제를 도포하고(이하의 조작을 "노즐와이핑"이라 하고, 방사개시에서 노즐 수정까지의 기간을 "와이핑 주기"라고 한다.) 이후 용융방사를 재개한다. 방출상태의 악화, 특히 노즐방출공 주변의 오염, 방출폴리머의 휨(밴딩), 탄화물의 축적은 다음과 단점이 있다.

첫째로 방출공 주변의 오염은 합성고분자를 용융방사하는 경우, 합성고분자의 열분해 및 도포시킨 이형제의 겔화 등에 의하여 방출공 주변이 더러워지는 현상으로 인하여 오염물의 축적은 필라멘트의 성도이상을 야기하고 나아가서는 단사절로 발전한다. 두 번째 단점으로는 용융방사의 경우 합성고분자의 열분해, 도포시킨 이형제의 겔화에 의하여 노즐주변의 일부분에 오물이 쌓일 뿐 아니라 방출직후의 폴리머의 흐름이 휘어지는 현상을 말하는 용융폴리머의 휨(밴딩)의 경우에도 마찬가지로 성도이상을 야기하고 단사절을

발생시킨다.

폴리아미드계 합성섬유, 예를 들어 폴리아미드-6의 경우의 용융방사에서는, 방사상태의 악화를 감안하여 노즐 와이핑 주기를 1~3일로 한다. 이 와이핑 주기를 연장하게 되면 그만큼 생산성을 향상시킬 수 있게 된다. 즉, 방사의 중단(기어펌프의 중단)으로 방사기중에 체류하는 폴리머의 변질, 재가동에 따른 폐사의 발생, 와이핑에 필요한 노무비 등이 대폭적으로 감소하게 되어 생산 코스트면에서도 상당히 좋다.

이러한 와이핑 주기의 연장을 위하여 종래 여러 가지 방법이 제시되고 있다.

일본 특공소 45-6295, 특공소 47-2056에서는 방사시 마그네슘 화합물과 유기 주석화합물을 첨가함에 의하여 와이핑주기를 연장할 수 있다고 밝히고 있다. 하지만, 이러한 화합물을 방사시에 첨가하게 되면 방사기 내에서의 체류시간이 짧기 때문에 불균일하게 작용하여 충분한 효과를 나타내지 못하며, 체류시간을 늘릴 경우에는 오히려 열분해를 촉진시키는 결과를 가져오고, 유기주석화합물을 사용할 경우 사실이 악화된다. 또한, 용융시에 폴리아미드를 열분해시켜 폴리머를 착색시키는 단점이 있다.

따라서, 방사시 첨가하는 것보다 중합단계에서의 개질이 필요하여 일본 특공소 48-29492에서는 마그네슘 화합물을 중합단계에서 첨가하는 것이 제안된 바 있다. 이 경우 중합물의 점도가 현저히 저하하는 문제점을 가지며 중합단계에서의 상기 화합물을 첨가하면, 와이핑 주기의 연장효과가 미미하고 점도불균일 현상이 심화되는 단점이 발생한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 중합물의 점도 안정화 및 용융안정성이 향상되고 용융방사시 노즐면에 탄화물의 부착을 방지하여 와이핑주기를 연장할 수 있는 용융안정성이 우수한 폴리아미드를 제조하는 것을 과제로 한다.

발명의 구성 및 작용

용융방사를 위한 충분한 변성효과를 얻기 위해서는 방사중의 폴리머 상대점도변화($\Delta \eta_{rel}$) 값이 약 0.5에 미치지 않는 폴리머의 상태를 요구하게 된다.

$$\Delta \eta_{rel} = \text{폴리머 칩의 상대점도(96\% 황산)} - \text{사의 상대점도(96\% 황산)}$$

고점도 폴리머를 사용하거나 또는 상기 조건을 만족하지 않는 경우에는 방사 체류시간 중에 실질적으로 평형에 도달하지 않아 방사상의 사절, 연신성 저하가 발생하고 방사기 간의 염반이 발생하므로 균일한 물성을 가진 안정한 섬유를 제조하기 곤란하다.

따라서, 본 발명자들은 폴리아미드의 중합공정에서 적정량의 모노아민과 모노카르복실산 및 마그네슘 화합물을 중합공정에 첨가하는 것을 검토한 결과 방사중의 폴리머 점도변화 $\Delta \eta_{rel}$ 값이 0.5이하로 용이하게 억제되고 중합물의 점도를 안정화 및 용융안정성이 크게 향상되고 또한 용융방사시 노즐면에 탄화물의 부착을 방지하여 와이핑 주기가 현저하게 연장되는 것을 발견하게 되었다.

따라서 본 발명에 의하면, 카프로락탐을 중합하여 폴리아미드를 제조함에 있어서, 폴리머의 방출안정제로 모노아민과 모노카르복실산 및 마그네슘 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 고속방사용 개질 폴리아미드-6의 제조방법이 제공된다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명에 있어서, 폴리머의 방출안정제로 사용되는 모노아민과 모노카르복실산은 마그네슘 화합물과 함께 카프로락탐의 중합시에 투입된다.

이러한 변성제는 중합시에 투입하는 것이 바람직한 데, 이는 다른 공정, 예를 들면 중합체 칩의 건조공정 중에, 또는 방사기 내에 투입하는 것 보다 방출안정제가 사에 균일하게 존재하게되어 향상된 분산 균일성을 달성할 수 있기 때문이다.

본 발명에서, 모노아민은 폴리아미드 대비 0.1~5.0중량%로 첨가하며, 모노아민 및 모노카르복실산은 동일 몰비율로 중합단계에 함께 첨가하는 것이 바람직하다. 첨가되는 모노아민과 모노카르복실산이 폴리아미드 대비 0.1중량% 미만일 경우에는 중합점도 불균일현상이 개선되지 않으며, 5.0중량%를 초과하게 되면 와이핑 주기 연장효과가 감소하는 결과를 도래하게 된다.

본 발명에 있어서, 모노아민의 바람직한 예로는 벤질아민, 부틸아민, 이소프로필아민, 시클로아민, 도데실아민 등이 있으며, 모노카르복실산의 바람직한 예로는 초산, 프로피온산, 벤조익산 등이 있다.

또한, 마그네슘 화합물을 첨가하는 데, 이것은 모노아민과 모노카르복실산의 반응성을 향상시키고 실의 유연성 향상 및 열안정성을 강화시킬 목적으로 사용되며, 마그네슘 화합물을 단독으로 첨가할 경우에는 와이핑 주기 연장효과는 있으나, 중합점도의 저하 및 불균일이 발생하므로 이를 방지하기 위하여 모노아민과 모노카르복실산을 같이 첨가하여 폴리아미드 사슬구조의 양말단을 안정화시키는 것이 필요하다.

마그네슘 화합물은 10~100ppm의 양으로 투입되는 데, 마그네슘 화합물의 양이 10ppm 미만일 경우에는 와이핑 주기 연장효과가 미흡하고, 첨가량이 100ppm을 초과할 시에는 와이핑 주기 연장효과는 양호하나 원사물성의 저하를 초래하여 부적합하다. 마그네슘 화합물의 바람직한 예로는 초산마그네슘, 염화마그네슘,

산화마그네슘, 스테아린산 마그네슘 등이 있다.

따라서, 본 발명에서는 상기 화합물을 병용 사용하는 것에 와이핑 주기의 연장효과 및 용융안정성 개선 효과를 얻어 단사절의 방지 및 원사품질 향상에 기여할 수 있다.

본 발명에 따라, 모노아민과 모노카르복실산을 마그네슘 화합물과 함께 카프로락탐 중합시에 투입하여 제조한 폴리아미드는 방사중의 중합체의 점도변화 $\Delta \eta_{rel}$ 값이 0.5이하로 용이하게 억제되고 폴리머의 반응속도를 증가시킬 뿐만 아니라, 방사과정중에 실질적인 반응평형에 도달하여 방사에 의해 얻은 사의 물성이 균일하고 양호하다.

이하 본 발명을 실시예의 방법으로 보다 상세하게 설명하기로 한다. 단, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지는 않는다.

<실시예 1~6, 비교예 1~9>

카프로락탐 100중량부, 물 2중량부, 그리고 하기 표 1에 제시되는 바와 같은 종류 및 함량으로 모노아민, 모노카르복실산 및 마그네슘 화합물을 중합반응기에 넣고 265℃에서 4시간 중합시켰다. 이후 내압을 제거하고 250torr의 감압으로 3시간동안 반응시켜 폴리아미드 칩을 제조하였다. 제조된 각각의 폴리아미드는 상대점도 및 단사절 발생시간, 원사강도, 원사신도는 표 1에 제시된다.

얻어진 폴리아미드 칩을 추출, 건조한 뒤 40mmΦ 익스트루더에서 0.25mmΦ의 구멍공을 24개 갖는 SUS-316 재질의 방사구멍을 통하여 방사온도 280℃, 토출량 40g/min의 조건하에 방사하고, 20℃의 냉각공기를 풍속 0.6m/min로 불어 주면서 냉각시켜 유제를 부여한 다음 3,600m/min의 속도로 권취하여 70/34(d/fil)를 얻고, 이것을 연신비 1.55로 냉연신하였다.

얻어진 필라멘트의 물성은 표 1에 제시된다. 표 1에 제시되는 물성중 단사절 발생시간은 실리콘 오일을 분무한 노즐을 사용하여 방사하고, 각각에서 단사절 발생시간을 측정하여 그 평균값으로 표 1에 나타낸 것이다.

[표 1]

	첨 가 제 함 량		$\Delta \eta_{rel}$	단사절 발생시간 (hrs)	원사 강도 (g/d)	원사 신도 (%)
	초산 마그네슘 (ppm)	모노아민 + 모노카르복시 산의 1 : 1 몰비 혼합물 (중량%)				
실시예 1	10	DA + AC (0.5)	2.64	20	7.28	52.2
실시예 2	25	DA + AC (1.2)	2.65	61	7.30	51.9
실시예 3	50	DA + AC (2.0)	2.67	58	7.28	55.6
실시예 4	25	BA + AC (0.5)	2.60	52	7.31	56.2
실시예 5	25	BA + AC (1.3)	2.67	48	7.25	52.6
실시예 6	50	BA + AC (2.0)	2.39	55	6.27	50.9
비교예 1	-	-	2.65	18	7.26	52.4
비교예 2	5	BA + AC (10.0)	2.68	30	7.25	52.6
비교예 3	75	BA + AC (10.0)	2.66	14	6.12	48.1
비교예 4	10	-	2.64	18	7.25	52.4
비교예 5	25	-	2.60	60	7.11	51.2
비교예 6	50	-	2.56	55	6.85	48.6
비교예 7	-	BA + AC (0.5)	2.66	17	7.27	50.9
비교예 8	-	BA + AC (2.0)	2.68	16	7.29	54.6
비교예 9	-	BA + AC (5.0)	2.76	14	7.58	55.1

DA : 도데실 아민, BA : 벤질아민, AC : 초산

발명의 효과

상술한 바와 같은 본 발명은 카프로락탐을 중합하여 폴리아미드를 제조함에 있어서, 모노아민과 모노카르복실산을 마그네슘 화합물과 함께 카프로락탐의 중합시에 투입하여 제조한 폴리아미드는 방사중의 중합체

의 점도변화 $\Delta \eta_{rel} \leq 0.5$ 를 만족하는 안정한 방사형태를 유지할 수 있으며, 중합물의 점도안정화 및 용융안정성이 크게 향상되고 용융방사시 노즐면에 탄화물의 부착을 방지하여 와이핑 주기를 현저히 연장한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

카프로락탐을 중합하여 폴리아미드를 제조함에 있어서, 방출폴리머 안정제로 벤질아민, 부틸아민, 이소프로필아민, 시클로헥실아민, 도데실아민 중에서 선택된 1종의 모노아민과 포산, 프로피온산, 벤조익산 중에서 선택된 1종의 모노카르복실산을 동일 몰비율로 폴리아미드 대비 0.1 내지 5.0중량% 첨가하여 마그네슘 촉매하에서 중합하는 것을 특징으로 하는 용융안정성이 우수한 폴리아미드의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 마그네슘 화합물이 초산마그네슘, 염화마그네슘, 산화마그네슘, 스테아린산 마그네슘 중에서 선택된 1종이고 첨가량은 폴리아미드 대비 10 내지 100ppm의 비율로 첨가하여 중합하는 것을 특징으로 하는 용융안정성이 우수한 폴리아미드의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 모노아민과 모노카르복실산 및 마그네슘 화합물을 카프로락탐 중합공정에 첨가하는 것을 특징으로 하는 용융안정성이 우수한 폴리아미드의 제조방법.