



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월06일
(11) 등록번호 10-0810865
(24) 등록일자 2008년02월28일

(51) Int. Cl.

D01F 6/76 (2006.01) D01F 6/30 (2006.01)

D01F 6/96 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0112772

(22) 출원일자 2004년12월27일

심사청구일자 2007년04월02일

(65) 공개번호 10-2006-0074131

(43) 공개일자 2006년07월03일

(56) 선행기술조사문헌

JP04228613 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

주식회사 효성

서울특별시 마포구 공덕동 450번지

(72) 발명자

박성호

경기 안양시 동안구 호계동 183 (주)효성 생산기술연구소

이기환

경기 안양시 동안구 호계동 183 (주)효성 생산기술연구소

김명우

경기 안양시 동안구 호계동 183 (주)효성 생산기술연구소

(74) 대리인

김학제, 문혜정

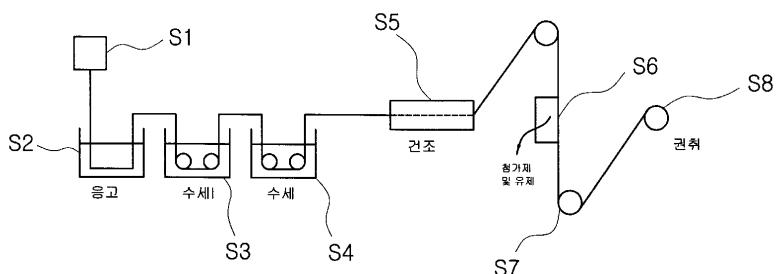
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 최중환

(54) 폴리케톤 섬유의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 폴리케톤 섬유

(57) 요 약

본 발명은 고강력 폴리케톤 섬유의 제조 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 폴리케톤 섬유에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 레소시놀 수용액에 0.1 내지 10중량%의 염을 첨가시켜 레소시놀 용액을 제조하는 단계; (B) 상기 레소시놀 용액에 케톤 단위 90 내지 100몰%을 반복 단위로 함유한 폴리케톤을 용해시켜 폴리케톤 용액을 제조하는 단계; (C) 상기 폴리케톤 용액을 방사노즐을 통해 압출 방사한 후 공기총을 통과시켜 응고욕에 도달하도록 한 후 이를 응고시켜 멀티필라멘트를 얻는 단계; 및 (D) 상기 멀티필라멘트를 수세, 건조 및 유제 처리하여 연신하는 단계를 포함하는 폴리케톤 섬유의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 레소시놀 수용액에 염을 첨가하고 물과 메탄올의 혼합응고욕을 사용함으로써 고균질의 폴리케톤 방사용액을 제조할 수 있고, 탈용매 속도를 향상시키며, 마이크로 피브릴이 섬유축 방향으로 잘 배향하여 폴리케톤 멀티 필라멘트 전체의 강력이 매우 높을 뿐만 아니라, 고온에서 수축률이 낮아 형태안정성이 우수한 고강력 폴리케톤 섬유를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1

(56) 선 행 기술 조사 문현
KR100595990 B1
KR1020030082609 A
US5194210 B
US5714101 B

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 레소시놀 수용액에 0.1 내지 10중량%의 염을 첨가시켜 레소시놀 용액을 제조하는 단계;
- (B) 상기 레소시놀 용액에 케톤 단위 90 내지 100몰%를 반복 단위로 함유한 폴리케톤을 용해시켜 폴리케톤 용액을 제조하는 단계;
- (C) 상기 폴리케톤 용액을 방사노즐을 통해 압출 방사한 후, 공기충을 통과시켜 혼합 응고욕에 도달하도록 한 후 이를 응고시켜 멀티필라멘트를 얻는 단계; 및
- (D) 상기 멀티필라멘트를 수세, 건조 및 유제 처리하여 연신하는 단계를 포함하는 방법에 의해서 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리케톤 섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 염이 염화칼슘, 브롬화칼슘, 염화리튬 및 브롬화리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리케톤 섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 케톤 단위가 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-$ 로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리케톤 섬유의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 방사 노즐의 직경은 50 내지 200mm가 되고, 그리고 방사 노즐의 오리피스의 수는 100 내지 2200개가 되는 것을 특징으로 하는 폴리케톤 섬유의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 혼합응고욕이 물과 메탄올의 조성비가 9:1 내지 5:5인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 섬유의 제조방법.

청구항 6

제 1항의 방법에 의해 제조되고, (1) 강도 15 내지 30 g/d, (2) 섬도 500 내지 3,000 테니어, (3) 신도 2 내지 10%, (4) 수축률 0.5 내지 1.8%의 물성을 갖는 폴리케톤 섬유.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<2> 본 발명은 고강력 폴리케톤 섬유의 제조방법 및 그 방법에 의하여 제조된 폴리케톤 섬유에 관한 것으로, 보다 상세하게는 레소시놀을 함유하는 수용액에 염을 첨가하고, 상기 용액에 폴리케톤을 용해시켜 방사한 후, 물과 메탄올의 혼합응고욕에 응고시켜 연신하는 단계를 포함하는 고강력 폴리케톤 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

<3> 일산화탄소와 에틸렌, 프로필렌과 같은 올레핀을 팔라듐이나 니켈 등과 같은 전이 금속 치체를 촉매로 사용하여 중합시킴으로써 일산화탄소와 올레핀이 교호하는 폴리케톤이 얻어진다는 사실은 공지되어 있다. 상기 지방족 폴리케톤은 에틸렌 등 올레핀과 일산화탄소를 원료로 하는 고분자 화합물로서, 제품 특성이 범용 고성능 플라스틱에 적합하고 특히, 저온에서의 내충격성이거나 내약품성 등이 우수하다. 또한, 과라계 아라미드 섬유 수준의 강도를 가짐과 동시에 고무와의 친화성이 우수하다는 장점을 가진다. 이와 같은 폴리 케톤의 특성으로 인하여 현재 과라계 아라미드 섬유가 독점적으로 사용되는 타이어 코드나 고무 재제용으로도 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

<4> 고분자량의 폴리케톤을 용융하면 열 가교반응이 발생함으로 용융 방사가 부적합하며, 일반적으로 고분자량의 폴

리케톤을 섬유화하는 경우에는 습식 방사가 바람직하다. 일본 공개특허 평2-112413호, 일본 공개특허 평4-228613호, 일본 공개특허 평7-508317호에서는 폴리케톤 습식 방사시, 헥사플루오로이소프로판을 및 m-크레졸 등과 같은 유기 용매를 사용한 것이 개시되어 있으나, 이 경우에는 독성이나 가연성에 문제점이 있으며, 또한 상기 용매를 사용하여 습식 방사에 의해서 얻어진 섬유는 분섬이 되기 쉽고, 산업용사로 사용하기에는 내피로성 및 가공성이 불충분하다는 단점을 가진다.

<5> 또한 WO 99/18143호, 미국특허 5,955,019호에서는 염화아연, 브롬화아연, 브롬화리튬, 요오드화리튬, 티오시안산리튬 등의 금속염 수용액을 용매로 사용하였으나, 이 경우는 용해력이 낮으며 상분리가 일어나 균일한 방사용액을 제조하기 어렵다는 단점을 가진다. 또한 이러한 용매를 사용하여 제조된 섬유는 응고 단계에서 응고액으로 물, 알콜 또는 아세톤 등을 사용하여 섬유상에 포함된 용매를 제거할 수 있으나, 이때 섬유 표면부와 중심부의 응고 속도 차이가 커서 스킨-코어 구조를 갖게 되어 균일하고 치밀한 구조를 갖는 폴리케톤 섬유를 제조하기 어려운 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<6> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 레소시놀을 함유하는 수용액에 염을 첨가하고, 물과 메탄올 혼합 응고욕을 사용함으로써, 균질한 폴리케톤 용액을 제조할 수 있고, 탈용매 속도가 균일하며, 마이크로피브릴이 섬유축으로 잘 배향하여 폴리케톤 멀티 필라멘트 전체의 강력이 매우 높을 뿐만 아니라, 고온에서 수축률이 낮아 형태안정성이 우수한 고강력 폴리케톤 섬유를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<7> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<8> 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 폴리케톤 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

<9> (A) 레소시놀 수용액에 0.1 내지 10중량%의 염을 첨가하여 레소시놀 용액을 제조하는 단계;

<10> (B) 상기 레소시놀 용액에 케톤 단위 90 내지 100몰%를 반복 단위로 함유한 폴리케톤을 용해시켜 폴리케톤 용액을 제조하는 단계;

<11> (C) 상기 폴리케톤 용액을 방사노즐을 통해 압출 방사한 후, 공기층을 통과시켜 혼합 응고욕에 도달하도록 한 후 이를 응고시켜 멀티필라멘트를 얻는 단계; 및

<12> (D) 상기 멀티필라멘트를 수세, 건조 및 유제 처리하여 연신하는 단계.

<13> 이를 단계적으로 설명하면 다음과 같다.

<14> 먼저, 상기 (A)단계는 염이 첨가된 레소시놀 용액을 제조하는 단계로서, 본 발명에서는 폴리케톤을 용해하는 용매로서 레소시놀 수용액이 사용된다. 상기 레소시놀 수용액 중 레소시놀의 농도는 35 내지 95중량%인 것이 바람직하다. 이는 레소시놀의 농도가 35중량%이하이면 용해성이 떨어지게 되며, 레소시놀의 농도가 95% 이상이면 레소시놀의 결정화가 일어나 균일한 방사용액을 제조하기 어렵기 때문이다. 상기 레소시놀을 용해시키기 위한 용매로는 물, 메탄올, 에탄올 등을 사용할 수 있으나, 특히 물을 사용하는 것이 경제적인 측면이나 용매 회수에 유리하므로 본 발명에서는 물을 사용하였다.

<15> 본 발명에서 핵심구성은 상기 레소시놀 수용액에 염을 첨가하는 것이다. 이 때 첨가되는 염의 총 중량은 레소시놀 수용액 대비 0.1 내지 10중량%가 바람직하다. 염의 총 중량이 0.1중량%미만이면 폴리케톤 섬유의 강력, 탄성률, 수축률 등의 물성 향상에 기여하지 못하고, 총 중량이 10 중량%를 초과하면 염에 의해 발생되는 피브릴 박리 현상이 심각해지며, 탈용매 속도의 불균일을 야기시켜 섬유 물성의 저하를 가져오게 된다.

<16> 또한, 본 발명에서 레소시놀 수용액에 첨가되는 염은 염화칼슘, 브롬화칼슘, 염화리튬, 브롬화리튬 등이 바람직하다.

<17> 상기 (B)단계는 레소시놀 용액에 폴리케톤을 용해시켜 폴리케톤 용액을 제조하는 단계로서, 본 발명에서 사용된 폴리케톤은 90 내지 100몰%를 주요 반복 단위로서 -CH₂CH₂-CO-로 표시되는 케톤 단위를 포함한다. 또한, 본 발명에 따르면 상기 에틸렌 이외의 반복 단위, 예를 들면 프로필렌, 부틸렌, 1-페닐에틸렌 반복 단위를 전체 반복 단위에 대해 0 내지 10몰%의 양으로 함유할 수 있다.

- <18> 단, 에틸렌의 반복 단위 이외의 프로필렌 등의 반복 단위의 양이 증가하면 폴리케톤 섬유의 강도, 탄성률, 치수 안정성 및 내열성이 저하되기 때문에, 바람직하게는 상기 케톤 단위의 양은 전체 반복 단위에 대하여 95 내지 100몰%, 보다 바람직하게는 98 내지 100몰%이나, 본 발명에서는 폴리케톤 섬유가 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-}$ 로 표시되는 케톤 단위만 포함하는 것이 가장 바람직하다.
- <19> 본 발명의 폴리케톤의 고유점도[IV]는 1 내지 20d ℓ /g, 바람직하게는 3 내지 10d ℓ /g이다. 고유점도가 1d ℓ /g 미만에서는 폴리케톤 섬유의 강도나 내피로성이 충분하지 않고, 고유점도가 20d ℓ /g를 초과하면 경제적인 측면에서 시간과 비용이 많이 소요될 뿐만 아니라, 균일하게 용해시키는 것이 곤란하다.
- <20> 폴리케톤 용액 중 폴리케톤의 함량은 폴리케톤 중합체의 중합도에 따라 농도를 레소시놀 수용액에 대하여 5 내지 30중량%, 더욱 바람직하게는 7 내지 20중량%가 되도록 한다. 이는 폴리케톤 중합체 함량이 5중량% 미만일 경우는 섬유로서의 물성을 가지지 못하며, 다른 한편으로 30중량%를 초과하면 레소시놀 등의 수용액으로 용해시키기 어려워서 균질한 용액을 얻을 수 없게 되기 때문이다.
- <21> 한편, 폴리케톤 용액을 제조하는 방법으로는, 구체적으로 40 내지 80°C로 유지된 염이 용해된 레소시놀 수용액을 200torr이하에서 탈포시킨 후 폴리케톤 중합체를 200torr이하의 진공상태에서 0.5 내지 5시간 교반시켜 용해한다.
- <22> 본 발명에서는 상기 폴리케톤 중합체에 다른 고분자 물질 또는 첨가제를 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 고분자 물질로는 폴리비닐알콜, 카르복실메틸폴리케톤, 폴리에틸렌글리콜 등이 있으며, 첨가제로서는 산화 방지제, 라디칼 억제제, 자외선 흡수제, 난연제, 점도강화제, 이산화티탄, 이산화실리카, 카본, 염화암모늄 등이 사용될 수 있다.
- <23> 단계(C) 및 (D)는 폴리케톤 용액을 압출, 응고시켜 멀티필라멘트를 얻은 후, 수세, 건조, 연신함으로써 폴리케톤 섬유를 제조하는 단계로서, 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 보다 구체적으로 설명한다.
- <24> 도 1은 본 발명에 따른 폴리케톤 필라멘트 제조를 위한 방사공정을 도시한 공정 개략도이다. 도 1을 참고하면, 방사노즐로부터 압출된 용액은 수직방향으로 에어 갭(air gap)을 통과하여(S1) 응고욕에서 응고된다(S2). 상기 에어 갭은 치밀하고 균일한 섬유를 얻기 위해서, 또 원활한 냉각효과를 부여하기 위해서 약 1~300mm의 범위 내에서 방사가 이루어지도록 형성된다.
- <25> 상기 응고욕을 통과한(S2) 필라멘트는 수세조I을 통과하게 된다(S3). 상기 응고욕과 수세조I의 온도는 급격한 탈용매를 막기 위하여 메탄올과 물의 혼합용매를 사용하여 조절한다. 상기 공정(S3) 후 잔류 레소시놀을 제거하기 위하여 수세욕을 통과시킨(S4) 후, 건조기를 통과하도록 한다(S5). 그리고 유제처리장치에서 유제 및 첨가제를 함유시키는 공정 과정(S6)을 거치게 된다.
- <26> 또한, 편평성을 개선하여 접속성을 향상시키기 위하여 인터레이스 노즐을 통과시켰다. 상기 인터레이스 노즐에 대한 공기 압력은 0.5~4.0kg/cm²가 되도록 공급하였으며 필라멘트의 미터당 교락의 수를 2~40회로 하였다.
- <27> 이후, 인터레이스 노즐을 통과한 필라멘트사는 건조장치를 이용하여 다시 건조된다(S7). 상기 건조온도와 건조 방식 등은 필라멘트의 후공정 및 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 본 발명에 따르면 공정수분율이 약 7~13%가 될 수 있도록 건조 온도를 조절하였다.
- <28> 마지막으로 상기 건조장치를 통과한 필라멘트는 2차 유제처리장치를 거쳐서 최종적으로 권취기에서 권취된다(S8).
- <29> 방사 노즐에는 직경 100 내지 500μm이고, 길이 100 내지 1500μm인 다수 개의 오리피스가 설치되고, 상기 오리피스의 직경과 길이의 비(L/D)는 1~3 내지 8이 되고, 오리피스간 간격은 1.0 내지 5.0mm가 된다. 상기 방사 노즐을 통하여 방사 원액이 압출 방사되고, 상기 방사된 섬유상의 방사 원액은 공기층을 통하여 방사욕에 도달된다. 상기 도달된 방사원액을 혼합 응고욕에서 응고시키면 멀티필라멘트가 수득된다.
- <30> 상기 사용된 방사노즐의 형태는 일반적으로 원형이 될 수 있고, 상기 노즐 직경은 50 내지 200mm, 바람직하게는 80 내지 130mm가 된다. 이는 상기 노즐 직경이 50mm 미만인 경우, 오리피스간 거리가 너무 짧아 토출된 용액이 응고되기 전에 점착이 일어날 수 있으며, 다른 한편으로 200mm를 초과하게 되면 크면 방사용 팩 및 노즐 등의 주변장치가 커져 설비 면에 불리하기 때문이다. 또한, 노즐 오리피스의 직경은 100내지 500μm가 바람직하며, 이 100μm 미만이면 방사 시 사절(絲切)이 다수 발생하는 등 방사성에 나쁜 영향을 미치며, 500μm를 초과하면 방사 후 혼합 응고욕에서 용액의 응고 속도가 늦고, 레소시놀 수용액의 탈용매 및 수세가 힘들게 된다.

- <31> 용도 면에서 산업용 특히 타이어 코드용임을 감안하고, 용액의 균일한 냉각을 위한 오리피스 간격을 고려하여, 오리피스 개수는 100 내지 2,200, 더욱 바람직하게는 300내지 1,400로 한다.
- <32> 오리피스 개수가 100 미만이면 산업용사로서 충분한 강력이 확보되지 못하며, 또한 각 필라멘트의 섬도가 굵어져서 짧은 시간 내에 용매가 충분히 빠져나오지 못해 응고와 수세가 완전히 이루어지지 못한다. 그리고 오리피스 개수가 2,200개 초과이면 공기총 구간에서 인접 필라멘트와 접사가 생기기 쉬우며, 방사 후 각 필라멘트의 안정성이 떨어지게 되어 오히려 물성 저하가 생길 뿐만 아니라 이후 타이어 코드로 적용하기 위한 연사 및 열처리 공정에서 문제를 야기 시킬 수 있다.
- <33> 방사노즐을 통과한 섬유상의 방사원액이 상부 응고액 속에서 응고될 때, 유체의 직경이 크게 되면 표면과 내부 사이에 응고속도의 차이가 커지므로 치밀하고 균일한 조직의 섬유를 얻기가 힘들어진다. 그러므로 폴리케톤 용액을 방사할 때에는 동일한 토출량이라도 적절한 공기총을 유지하면서 방사된 섬유가 보다 가는 직경을 지니며 응고액 속으로 입수될 수 있도록 하는 것이 유리하다. 상기 공기총은 바람직하게는 5 내지 50mm, 더욱 바람직하게는 10 내지 20mm가 된다. 너무 짧은 공기총 거리는 빠른 표면층 응고와 탈용매 과정에서 발생하는 미세공극 발생률이 증가하여 연신비 증가에 방해가 되므로 방사속도를 높이기 힘든 반면, 너무 긴 공기총 거리는 필라멘트의 접착과 분위기 온도, 습도의 영향을 상대적으로 많이 받아 공정 안정성을 유지하기 힘들다.
- <34> 본 발명에서 또다른 핵심적인 기술 사항으로서 혼합 응고육의 물과 메탄올의 조성비가 중요한 인자가 된다. 예를 들면, 응고육으로 물을 단독으로 사용할 경우 필라멘트간의 접착이 일어나 공정 안정성이 떨어지며, 메탄올을 단독으로 사용할 경우 응고 단계에서 섬유 표면부와 중심부의 응고 속도차이가 커서 스킨-코어 구조를 갖게 되어 균일하고 치밀한 구조를 갖는 폴리케톤 섬유를 제조하기 어렵다는 문제점을 가진다. 따라서 본 발명에서는 메탄올과 물의 혼합 응고육을 사용하며, 메탄올과 물의 조성은 9:1 ~ 5:5가 되도록 한다. 상기 비는 중량%가 된다. 이때 응고육 온도는 -20 ~ 20°C이며 더욱 바람직하게는 -10 ~ 10°C로 유지한다.
- <35> 또한 본 발명에서 건조기온도는 100°C 이상이며, 바람직하게는 150°C 이상이며 건조기를 통과한 섬유에 유제, 내열제, 항산화제 또는 안정제를 부여한다.
- <36> 또한, 본 발명의 폴리케톤 섬유에서 연신공정은 고강도 및 내열수성 향상을 위하여 매우 중요하다. 연신공정의 가열방식은 열풍가열식과 롤러가열식이 있지만 롤러가열식의 경우 필라멘트가 롤러면과 접촉하여 섬유 표면이 손상되기 쉽기 때문에 고강도 폴리케톤 섬유제조에는 열풍가열식이 적절하다. 상기 열풍 가열식의 경우 140 ~ 260°C의 온도에서 가열이 가능하지만 바람직하게는 160 ~ 240°C가 적당하다. 가열온도가 140°C이하가 되면 분자 사슬이 충분히 거동하지 않기 때문에 고배율 열연성이 불가능하며 260°C 이상에서는 폴리케톤이 분해되기 쉽기 때문에 물성 저하를 가져온다.
- <37> 폴리케톤 섬유의 연신을 위해 1단 또는 2단 이상의 다단으로 연신을 수행한다. 또한, 다단 연신을 행하는 경우에는 연신 배율의 증가에 따라서 연신 온도가 서서히 높아져 가는 승온 연신이 바람직하다. 구체적인 승온 연신의 조건으로는 예를 들면, 1 단은 180 내지 200°C, 2 단은 200 내지 220°C, 3 단은 220 내지 240°C이다. 본 발명의 연신 배율은 총연신 배율이 5배 내지 40배, 바람직하게는 10배 내지 30배이다.
- <38> 한편, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 폴리케톤 섬유에 관한 것이다. 본 발명의 상기 방법에 의해 제조된 멀티 필라멘트는 총 데니어 범위 500 내지 3,000이고, 절단 하중이 6.0 내지 40.0kg인 폴리케톤 멀티 필라멘트이다. 상기 멀티 필라멘트는 섬도 0.5 내지 8.0데니어가 되는 100 내지 2200개의 개개의 필라멘트로 구성되어 있다. 상기 멀티 필라멘트의 강도는 15.0 내지 30g/d이고, 신도는 2 내지 10%이며, 수축률 0.5 내지 1.8%여서, 승용차용 타이어 코드로서 유리하게 사용될 수 있다.
- <39> 이하, 구체적인 실시예 및 비교예에 의해 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하지만, 상기 실시예는 본 발명의 범위를 한정하기 위한 것은 아니다. 실시예 및 비교예에서 타이어 코드 등의 특성은 아래와 같은 방법으로 그 물성을 평가하였다.
- <40> (a) 고유점도
- <41> 용해한 폴리케톤의 고유점도[IV]는 우베로드점도계를 이용하여 ASTM D539-51T에 따라 만들어진 0.5M 헥사플루오로이소프로판용액으로 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 온도와 0.1 내지 0.6g/d1의 농도범위에서 측정되었다. 고유점도는 비점도를 농도에 따라 외삽하여 구한다.
- <42> (b) 멀티 필라멘트의 강도(g/d), 절단신도(%), 탄성률(g/d)
- <43> 인스트롱사의 저속 신장형 인장 시험기를 이용하여, 80Tpm(80회 twist/m)의 꼬임을 부가한 후 시료장 250mm, 인

장속도 300m/min으로 측정한다.

<44> 탄성률은 일정수준의 신장을 일으키기 위한 하중의 기울기로 표현되는데, 자신도 시험에서의 신도-하중 곡선의 기울기를 말한다.

<45> (c) 피브릴 평가

<46> 본 발명에서 제조된 폴리케톤 섬유는 아래의 방법을 이용하여 피브릴화 지수(F.I.)를 평가하였다. 피브릴을 강제로 유발시키기 위해 25°C의 물이 담긴 250ml Erlenmeyer Flask(narrow neck)에 길이가 10mm인 멀티 필라멘트 50개를 넣고 직경 5mm 스테인리스 금속볼 10개를 마그네틱 교반기(마그네틱 바 40L×10mmΦ)를 이용하여 10rpm으로 30분간 회전시킨 후 건조시켜 광학현미경을 통해 피브릴화 지수(F.I.)를 평가하였다.

<47> 섬유의 샘플을 피브릴화의 증가정도에 대응하여 배열하였다.

<48> 각 샘플로부터 기준 섬유장을 측정하여, 기준 장에 따른 피브릴수를 세고, 각 피브릴의 길이를 측정하고, 평균 피브릴 길이를 계산한 다음 피브릴수와 곱하여 얻어진 값을 각 섬유에 대하여 정하였다.

<49> 그 값의 최고치를 나타내는 섬유가 가장 피브릴화된 섬유이고, 임의의 값으로 피브릴화지수 10을 정하고, 전체적으로 피브릴화 하지 않은 섬유에 피브릴화지수 0을 붙이고 나머지 섬유를 1에서 10의 범위에서 임의의 값을 배열하였다.

<50> (d) 건열수축률(%), Shrinkage

<51> 25°C, 65%RH에서 24시간 방치한 후, 20g의 초하중에서 측정한 길이(L0)와 150°C로 30분간 20g의 정하중에서 처리한 후의 길이(L1)의 비를 이용하여 건열수축률을 나타낸다.

$$<52> S(\%) = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100$$

<53> 제조예: 폴리케톤 중합체(POK)의 제조

<54> 먼저, 오토클레이브에 메탄올을 충전하고, 여기에 아세트산필라듐, 1,3-비스(디(2-메톡시페닐)포스피노)프로판 및 트리플루오로아세트산을 교반하여 제조한 촉매 용액을 첨가했다. 상기 과정 후, 오토클레이브에 몰비 1:1의 일산화탄소 및 에틸렌을 포함하는 혼합 가스를 충전하고 1 내지 10MPa의 압력을 유지하도록 상기 혼합 가스를 연속적으로 첨가하면서, 50 내지 100°C에서 여러 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응의 종결 후, 압력을 해제하여 얻어진 백색 중합체를 가열한 메탄올, 1,3-펜탄디온으로 반복하여 세정하였다. 상기와 같은 공정 과정을 통하여 얻어진 폴리케톤은 핵자기 공명 스펙트럼 등의 분석에 의해 폴리(1-옥소트리메틸렌)인 것을 알 수 있었다. 또한 상기 폴리케톤의 분자량 분포는 2.8, 고유 점도는 5.0dL/g가 됨을 알 수 있었다.

<55> 실시예 1

<56> 레소시놀 75wt%를 포함하는 수용액에 대하여 염화칼슘 2 중량% 첨가시킨 후, 제조예에서 수득한 고유점도[IV] 5.0dL/g의 폴리케톤 중합체(POK)를 12.0wt% 첨가하여 60°C에서 100torr 까지 감압하여 30분간 혼합하여 기포를 제거하였다.

<57> 수용액 중의 기포가 완전히 제거된 후 감압 상태에서 밀폐한 후 80°C로 승온하여 3시간 동안 교반을 실시하여 투명한 POK 방사용액을 얻었다. 상기 얻어진 POK 방사용액을 필터로 통과시킨 후, 직경 0.2mm, L/D 2.0, 200hole의 노즐(N/Z)을 통하여 트렌지형 압출기로서 80°C에서 20m/min의 속도로 압출시켰다. 상기 압출 후 10mm의 길이를 가진 공기 틈(Air Gap)을 통과시켜 응고욕에서 고화가 일어나도록 하였다. 상기 응고욕에서는 메탄올과 물의 8.5:1 혼합용액이 사용되었다. 상기 응고욕을 통과한 섬유는 수세욕을 거친 후 200°C의 열풍건조기를 지나면서 건조되었다. 이 후 유제 및 산화 방지제 등을 부여하여 권취하여 얻어진 섬유를 180°C, 210°C, 및 225°C에서 서서히 온도를 높이면서 3단 연신을 행한 후, 최종 필라멘트 섬도가 1,000 텐니어로 조절되었다.

<58> 제조된 필라멘트 연신사를 인스트롱사의 저속 신장형 인장시험기를 이용하여 물성을 평가하였다.

<59> 실시예 2-3

<60> 레소시놀 수용액에 첨가된 염화칼슘 중량%를 아래의 표 1에 나타낸 바와 같이 변화시키면서 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하여 연신사 및 처리 코드를 제조하였다. 이와 같이 제조된 연신사의 물성을 평가하

여 아래 표 1에 나타내었다.

<61> 비교예 1

<62> 실시예 1에서 염을 첨가하지 않은 레소시놀 수용액을 사용하였으며 이 후 공정은 동일한 방법으로 실험을 수행하여 연신사를 제조하였다.

<63> 비교예 2

<64> 실시예 1에서 레소시놀 수용액 대신 용매로 염화아연 75wt% 사용하였으며 이 후 공정은 동일한 방법으로 실험을 수행하여 연신사를 제조하였다. 이와 같이 제조된 연신사의 물성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

<65> 표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
방사 용매	레소시놀 75wt%수용액	레소시놀 75wt%수용액	레소시놀 75wt%수용액	레소시놀 75wt%수용액	염화아연 75wt%수용액
염종류 및 첨가비율	염화칼슘 2%	염화칼슘 10%	염화칼슘 0.5%	염첨가 안함	
폴리케톤 고유첨도(d ² /g)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
연신사 물성					
섬도(데니어)	1000	1000	1000	1000	1000
강도(g/d)	20	17.5	16.2	14.5	10
신도(%)	3.9	2.1	4.5	4.6	2.2
탄성률(g/d)	427	430	405	386	245
피브릴지수	1	4	2	3	5
견열수축률(%)	1.3	1.0	1.8	2.4	3.2

<66>

<67> * 상기 표 1에서 염 첨가 비는 중량%를 의미한다.

발명의 효과

<68> 본 발명에 따르면 레소시놀을 함유하는 수용액에 0.1 내지 10중량%의 염을 첨가함으로써, 고균질의 폴리케톤 방사용액을 제조할 수 있고, 섬유제조시 탈용매 속도를 향상시키며, 마이크로 피브릴이 섬유축 방향으로 잘 배향하여 폴리케톤 멀티 필라멘트 전체의 강력이 매우 높을 뿐만 아니라, 고온에서 수축률이 낮아 형태안정성이 우수하여 타이어 코드, 벨트, 호스, 로프 등의 산업용 섬유분야에 사용되기에 적합하다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 폴리케톤 섬유를 제조하기 위한 방사공정을 도시한 공정 개략도이다.

도면

도면1

