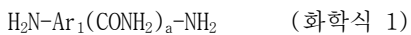


명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 하기 화학식 (1) 에서 선택되는 1종 또는 2종이상의 방향족 디아민,
- (b) 하기 화학식 (2) 에서 선택되는 1종 또는 2종이상의 방향족 디아민 및
- (c) 하기 화학식 (3)로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 방향족 이가유기산 유도체 단량체를 포함하여 중합되는 폴리아미드 중합체.



(상기 화학식에서, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃는 서로 독립적으로 C₆~C₃₄ 치환 또는 비치환 방향족기 또는 -Ar₄-Z-Ar₅- 이고, 상기 Ar₄ 및 Ar₅는 C₆~C₃₄ 의 치환 또는 비치환 방향족기이고 상기 Z는 단일결합, -C(O)NH-, -NH-C(O)-, -CO-, -COO-, -SO₂-, -SO-, 또는 C₁~C₁₀의 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이며, X 는 히드록시, 할로겐 또는 C₁~C₄에서 선택되는 알콕시기이고, 상기 a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 4에서 선택되는 정수이다)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 -CONH₂ 치환체중 하나 이상은 화학식 1의 방향족 디아민 단량체의 일차 아민기의 올소위치에 치환된 것인 폴리아미드 중합체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1 및 화학식 2는 0.001 내지 50몰% : 99.99~50몰%의 비로 중합되는 폴리아미드. 중합체.

청구항 4

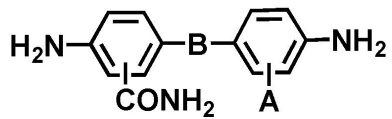
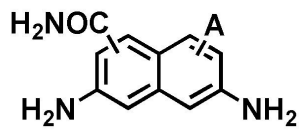
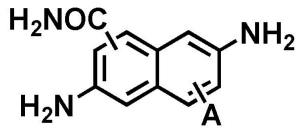
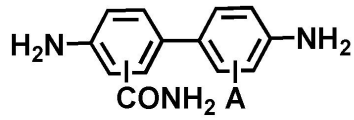
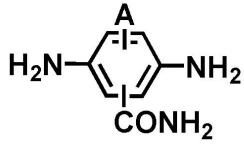
제 3항에 있어서,

상기 디아민 단량체는 화학식 1 및 화학식 2의 단량체 1몰에 대하여 상기 CN 또는 -CONH₂ 치환기 모두를 가지지 않은 디아민 단량체 0.01 내지 0.5몰비 더 포함하는 폴리아미드 중합체.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 화학식 1의 -CONH₂ 치환체를 가지는 방향족 디아민 단량체가 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나 이상의 것인 폴리아미드 중합체.

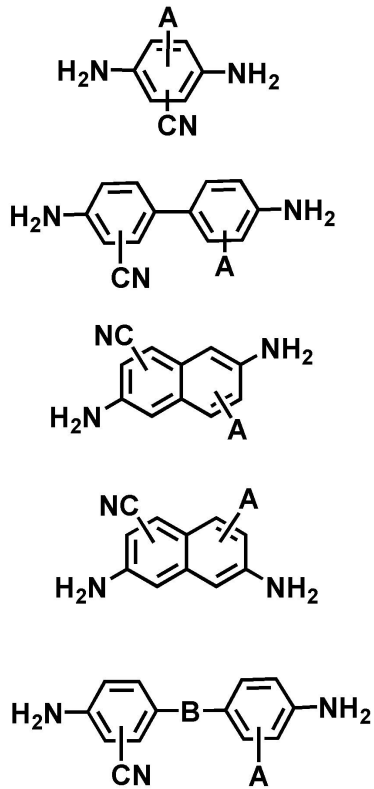


(상기 A 는 -H, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN 또는 탄소수 1~4 알킬 또는 알콕시기이고, B 는 -CO-, -C(O)NH-, -NH-C(O)-, -COO-, -SO₂-, -SO- 또는 C1~C10 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이다.)

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 화학식 2의 니트릴기를 가지는 방향족 디아민 단량체는 하기 구조의 화합물에서 선택되는 어느 하나의 폴리아미드 중합체.



(상기 A 는 -H, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN, -CONH₂ 또는 탄소수 1~4의 알킬 또는 알콕시기이고, B 는 -CO-, -C(O)NH-, -NH-C(O)-, -COO-, -SO₂-, -SO- 또는 C1~C4의 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이다.)

청구항 7

제 1항에 있어서,

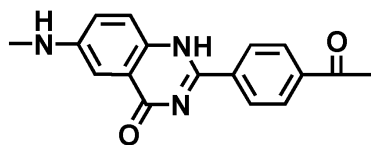
상기 화학식 3의 방향족 유기 이가산 유도체 단량체는 테레프탈산, C1~C4 테레프탈레이트 또는 테레프탈로일할라이드에서 선택되는 폴리아미드 중합체.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 중합체는 퀴나졸론기를 포함하는 폴리아미드 중합체.

[화학식 4]

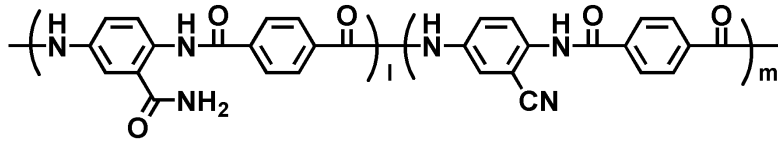


청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 중합체는 l 또는 m은 몰분율로서 l : m =0.001~50몰% : 99.99~50몰%이고, 중량평균분자량이 1만 내지 1500만인 하기 화학식 5의 폴리아미드 중합체.

[화학식 5]

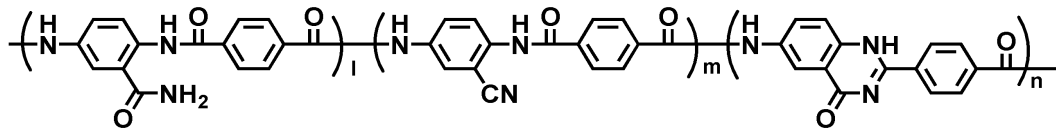


청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 폴리아미드는 $l+n : m = 0.001\sim 50\text{몰}\% : 99.99\sim 50\text{몰}\%$ 이며 중량평균분자량이 1만 내지 1500만인 하기 화학식 6의 퀴나졸론기를 포함하는 폴리아미드 중합체.

[화학식 6]



(l , n 및 m 은 몰분율이다)

청구항 11

제 1항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항의 폴리아미드 공중합체를 포함하는 방사 도프 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 방사 도프 조성물은 무기염, 3차 아민 또는 이들의 혼합물을 포함하는 방사 도프 조성물.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 무기염은 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속산화물, 알칼리금속수산화물, 알칼리금속수소화물, 알칼리토금속 탄산염, 알칼리토금속산화물, 알칼리토금속수소화물, 알칼리토금속수산화물 중 적어도 하나인 방사 도프 조성물.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 무기염이 Li_2CO_3 인 방사 도프 조성물.

청구항 15

제 11항에 있어서,

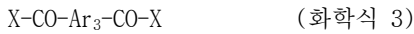
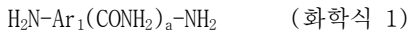
상기 방사도프 조성물은 폴리아미드 중합체 5~30wt%를 포함하는 방사 도프 조성물.

청구항 16

제 11항의 방사도프를 방사하여 제조되는 폴리아미드 섬유.

청구항 17

- (a) 하기 화학식 (1) 및 화학식 (2)를 포함하는 디아민단량체 용액을 제조하는 단계,
- (b) 상기 용액에 하기 화학식 (3)을 포함하는 유기기가산 유도체 단량체를 투입하여 중합하는 단계,



(상기 화학식에서, Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 는 서로 독립적으로 C_6-C_{34} 치환 또는 비치환 방향족기 또는 $-Ar_4-Z-Ar_5-$ 이고, 상기 Ar_4 및 Ar_5 는 C_6-C_{34} 의 치환 또는 비치환 방향족기이고 상기 Z 는 단일결합, $-C(O)NH-$, $-NH-C(O)-$, $-CO-$, $-COO-$, $-SO_2-$, $-SO-$, 또는 C_1-C_{10} 의 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이며, X 는 히드록시, 할로겐 또는 C_1-C_4 에서 선택되는 알콕시기이고, 상기 a 및 b 는 서로 독립적으로 1 내지 4에서 선택되는 정수이다) 를 포함하여 제조되는 폴리아미드 중합체의 제조방법.

청구항 18

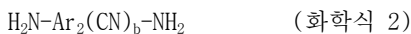
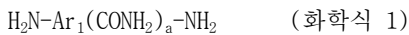
제 17항에 있어서,

상기 용액 제조단계에서 $-50 \sim 30^\circ C$ 로 냉각하는 단계를 더 포함하는 폴리아미드 중합체의 제조방법.

청구항 19

(a) 하기 화학식 (1) 및 화학식 (2)를 포함하는 디아민 단량체의 용액을 제조하는 단계,

(b) 상기 용액에 하기 화학식 (3)을 포함하는 유기이가산 유도체 단량체를 투입하여 중합하는 단계,



(상기 화학식에서, Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 는 서로 독립적으로 C_6-C_{34} 치환 또는 비치환 방향족기 또는 $-Ar_4-Z-Ar_5-$ 이고, 상기 Ar_4 및 Ar_5 는 C_6-C_{34} 의 치환 또는 비치환 방향족기이고 상기 Z 는 단일결합, $-C(O)NH-$, $-NH-C(O)-$, $-CO-$, $-COO-$, $-SO_2-$, $-SO-$, 또는 C_1-C_{10} 의 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이며, X 는 히드록시, 할로겐 또는 C_1-C_4 에서 선택되는 알콕시기이고, 상기 a 및 b 는 서로 독립적으로 1 내지 4에서 선택되는 정수이다)

(c) 상기 중합단계 후 중합체에 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속산화물, 알칼리금속수소화물, 알칼리금속수산화물, 알칼리토금속탄산염, 알칼리토금속수소화물, 알칼리토금속산화물 또는 알칼리토금속수산화물에서 선택되는 어느 하나 이상의 무기염, 3차 아민 또는 이들의 혼합물을 투입하여 방사도프를 제조하는 단계,

를 포함하여 제조되는 방사도프 조성물의 제조방법.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 3차 아민, 무기염 또는 이들의 혼합물을 중합단계에 투입하여 중합하는 방사 도프 조성물의 제조방법.

청구항 21

제 17항에 있어서,

상기 혼합단계에 사용하는 용매는 N,N -디메틸아세트아미드 (DMAc), N -메틸-2-피롤리돈 (NMP), 헥사메틸포스포아미드 (HMPA), N,N -디메틸포름아미드 (DMF), N,N,N',N' -테트라메틸 우레아 (TMU), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되어지는 방사 도프 조성물의 제조방법.

청구항 22

제 19항에 있어서,

상기 중합단계에서 화학식 3의 단량체를 분할 첨가하여 중합하는 방사 도프 조성물의 제조방법.

청구항 23

제 20항에 있어서,

상기 무기염이 Li_2CO_3 를 포함하는 방사 도프 조성물의 제조방법.

청구항 24

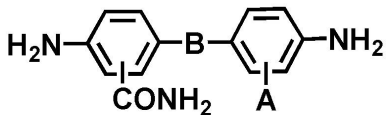
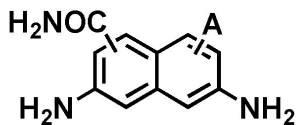
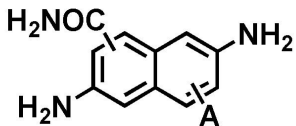
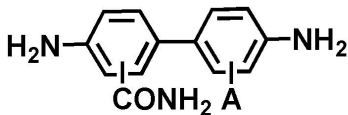
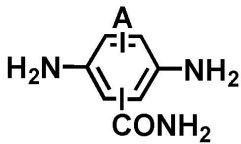
제 19항에 있어서,

상기 방사도프는 폴리아미드 중합체 고형분의 함량이 5~30wt%인 방사 도프 조성물의 제조방법.

청구항 25

제 19항에 있어서,

상기 화학식 1의 $-\text{CONH}_2$ 치환체를 가지는 방향족 디아민 단량체가 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나 이상의 것인 방사 도프 조성물의 제조방법.

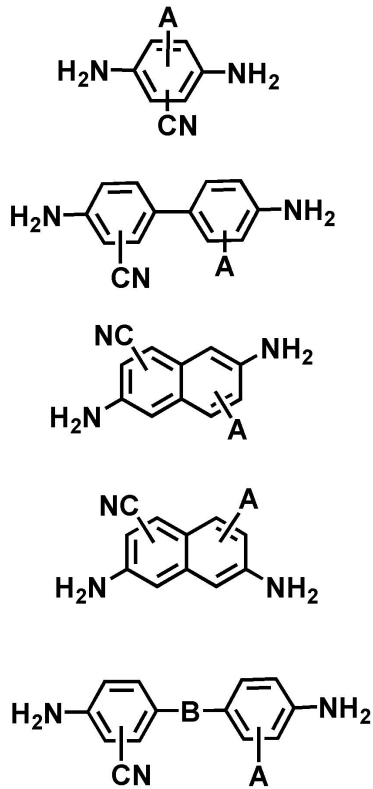


(상기 A 는 -H, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN 또는 탄소수 1~4 알킬 또는 알콕시기이고, B 는 -CO-, -C(O)NH-, -NH-C(O)-, -COO-, -SO₂-, -SO- 또는 C1~C10 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이다.)

청구항 26

제 19항에 있어서,

상기 화학식 2의 니트릴기를 가지는 방향족 디아민 단량체는 하기 구조의 화합물에서 선택되는 어느 하나의 방사 도프 조성물의 제조방법.

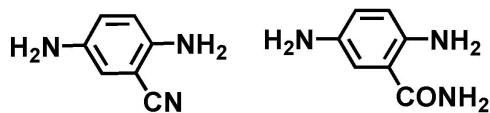


(상기 A 는 -H, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN, -CONH₂ 또는 탄소수 1~4의 알킬 또는 알콕시기이고, B 는 -CO-, -C(O)NH-, -NH-C(O)-, -COO-, -SO₂-, -SO- 또는 C1~C4의 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이다.)

청구항 27

제 19항에 있어서,

상기 니트릴기로 치환된 디아민단량체와 상기 1차 아미노기로 치환된 방향족 디아민 단량체가 하기 구조식의 화합물인 방사 도프 조성물의 제조방법.



청구항 28

제 19항에 있어서,

상기 화학식 3의 단량체가 테레프탈산클로라이드, 나프탈렌디카르복실산 클로라이드 또는 이들의 Cl, Br, I, NO₂ 또는 탄소수 1~4의 알킬 또는 알콕시기의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되어지는 어느 하나 이상의 것인 방사 도프 조성물의 제조방법.

청구항 29

제 19항 내지 제 28항에서 선택되는 어느 한 항의 중합체가 쿠나졸리논 구조를 포함하는 방사 도프 조성물의 제조방법.

청구항 30

제 19항 내지 제 28항에서 선택되는 어느 한 항에 제조방법에 의해 제조되는 방사 도프 조성물을 방사하는 단계, 상기 방사된 섬유를 응고하는 단계를 포함하여 제조되는 폴리아미드 성형품.

청구항 31

제 30항에 있어서,

상기 성형품이 섬유, 펄프 또는 필름에서 선택되는 어느 하나인 폴리아미드 성형품.

청구항 32

제 30항에 있어서,

상기 방사 단계는 30 이상의 연신비로 방사되는 폴리아미드 성형품.

청구항 33

제 30항에 있어서,

상기한 성형품은 인장강도 15g/d 이상, 인장탄성을 450g/d 이상의 특성을 가지는 섬유인 폴리아미드 성형물.

청구항 34

제 30항에 있어서,

상기 성형품은 Denier 1.5 이하인 섬유인 폴리아미드 성형물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고기능성 폴리아미드 중합체 및 이를 포함하는 방사 도프 조성물 및 그로부터 얻어지는 성형물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고강도, 고탄성률의 기능성 섬유인 폴리아미드 중합체 및 이를 포함하는 도프 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 섬유가 의류뿐만 아니라, 우주, 항공, 선박, 건축자재, 스포츠 용품 등 다양한 산업 분야의 핵심 소재로 부상하면서, 나일론, 폴리에스테르의 일반 의류용 섬유보다 강하고 고열에 견딜 수 있는 고성능 섬유에 대한 요구가 증대하고 있다.

[0003] 이러한 고성능 섬유로는 탄소섬유(carbon fiber), 아라미드 섬유 (Aramid fiber) 등이 있다. 탄소섬유는 유기섬유나 수지, 피치 등과 같은 유기재료를 방사하여 제조한 전구체 섬유를 안정화 및 탄화, 250℃ 이상에서의 연신 흑연화를 시켜 얻어진 비흑연질 탄소로 이루어진 필라멘트를 지칭한다. 탄소섬유는 탄성계수와 강도가 크고 열팽창계수가 낮으며 높은 전기 및 열 전도도를 가지고 있는 장점이 있으나, 아직까지 제조 공정상의 미세기공 형성 가능성 등에 의한 장기 신뢰성에 대한 문제점이 지적되고 있다.

[0004] 또한, 아라미드 섬유는 1970년대 듀퐁(DuPont)사가 개발한 섬유로, 종래 섬유의 2배 이상의 강도를 지니며, 강도, 탄성률 외에도 내크레이프성이 우수한 카본 섬유 등과 비교해 파단신도(Elongation at Break)가 3~4%로 비교적 높기 때문에 굴곡 피로성이나 충격 흡수 특성이 뛰어나다는 장점이 있으나, 방사 용체가 황산 등의 강산이 사용되는 점에서 알 수 있듯이 산에는 강하지 않다. 따라서, 장기간 옥외의 자외선 등의 노출에는 폴리에스테르와 같은 일반 섬유에 비해 내구성이 그다지 좋지 않으며, 염색성이 떨어지는 문제가 있다. 또한, 흡습율이 4~6%로 비교적 높고, 장시간 고온에 있으면 가수분해에 의한 역학적하를 초래하기 때문에, 그 장기간 보존 및 사용에 불리한 특성이 있다.

[0005] 또한 한국특허출원번호 KR 1994-5840호 및 한국특허등록번호 KR0171994호에서는 니트릴기 치환된 단량체를 함유하는 폴리아미드를 공지하고 있지만, 고연신비로 방사되지 않은 단점이 있고, 저연신비에서조차도 방사 시에 끊어짐이 자주발생하고 또한 기계적 물성을 더 개선함이 요구되어 실제로 상업적인 이용가능성을 가지기는 어려운 단점이 있었다.

[0006] 이에, 섬유의 피로 특성을 향상시키거나 보다 강도를 높인 품목 등의 다양화, 염색성이나 권축 특성이 우수하고, 친환경의 섬유 및 이의 제조방법에 대한 연구가 계속 되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국특허출원번호 KR 1994-5840호
- (특허문헌 0002) 한국특허등록번호 KR0171994호

발명의 내용

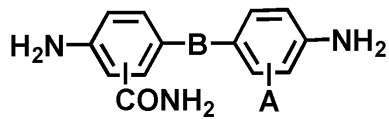
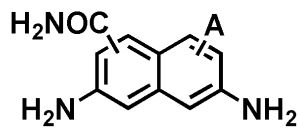
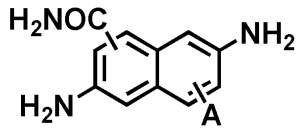
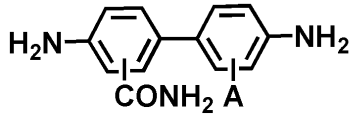
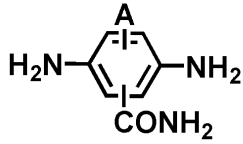
해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 이와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구를 한 결과, 1차 아미드(-CONH₂) 치환체를 가지는 방향족 디아민단량체 및 니트릴치환체를 포함하는 방향족 디아민단량체를 포함하는 디아민계단량체와 방향족 유기이가산 유도체를 포함하는 유기이가산 유도체 단량체를 중합하는 경우, 상기 문제점을 해결할 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0009] 그러므로, 본 발명은 종래보다 고연신비로 방사가 가능하고 마일드 한 조건에서 방사가 가능한 방사 도프 조성물 및 이를 제공할 수 있는 신규한 폴리아미드 중합체를 제공한다.
- [0010] 본 발명은 또한, 상기한 신규의 폴리아미드 중합체의 액정 도프, 특히 방향족 액정 도프 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0011] 본 발명은 상기한 신규의 폴리아미드 중합체로 제조한 방사 도프 조성물로부터 고연신비, 15이상, 종계는 20배, 더욱 종계는 30배 이상의 고연신비로 방사 가능한 방사성이 우수하며, 고강도 및 고탄성율을 가지는 방향족 아미드 섬유 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 염색성이 우수한 신규한 폴리아미드 섬유를 제공할 수 있다.
- [0013] 또한 본 발명은 황산 처리, 황산의 중화 과정이 등의 복잡한 공정 없이도, 매우 친환경적으로 아미드 섬유, 특히 방향족 폴리아미드 섬유 등의 성형품을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기한 목적들을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 폴리아미드 중합체는 (a) 하기 화학식 (1)에서 선택되는 1종 또는 2종이상의 방향족 디아민 단량체와 (b) 하기 화학식 (2)에서 선택되는 1종 또는 2종이상의 방향족 디아민 단량체 (c) 하기 화학식 (3)로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 방향족 유기이가산 유도체 단량체를 포함하는 중합 단량체들을 중합하여 제조되는 중합체이며, 또한 본 발명은 이를 포함하는 방사도프 조성물 및 이로부터 제조되는 성형물이다.
- [0015] $H_2N-Ar_1(CONH_2)_a-NH_2$ (화학식 1)
- [0016] $H_2N-Ar_2(CN)_b-NH_2$ (화학식 2)
- [0017] $X-CO-Ar_3-CO-X$ (화학식 3)
- [0018] (상기 화학식에서, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃는 서로 독립적으로 C₆~C₃₄ 치환 또는 비치환 방향족기 또는 -Ar₄-Z-Ar₅- 이고, 상기 Ar₄ 및 Ar₅는 C₆~C₃₄ 의 치환 또는 비치환 방향족기이고 상기 Z는 단일결합, -C(O)NH-, -NH-C(O)-, -CO-, -COO-, -SO₂-, -SO-, 또는 C₁~C₁₀의 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이며, X 는 히드록시, 할로젠 또는 C₁~C₄에서 선택되는 알콕시기이고, 상기 a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 4에서 선택되는 정수이다)
- [0019] 종계는 본 발명에서 상기 화학식 1의 단량체는 최소한 1개 이상의 -CONH₂ 치환체가 방향족 디아민 단량체의 일차 아민기의 올소(ortho) 위치에 치환되도록 하는 것이 좋으며, 더욱 종계는 상기 -CONH₂ 치환체 모두가 방향족 디아민 단량체의 아민기의 올소 위치에 모두 위치하도록 하는 것이 좋다.

- [0020] 본 발명에서 상기 화학식 1의 $-CONH_2$ 치환체를 갖는 방향족디아민 단량체는 화학식 1 및 화학식 2를 포함하는 전체 디아민 단량체의 0.001 내지 50몰%, 총계는 0.01 내지 20몰%를 사용하는 것이 좋다. 본 발명의 방향족 디아민은 $-CONH_2$ 치환된 방향족디아민과 니트릴기로 치환된 방향족 디아민의 혼합물만을 사용하는 것도 좋지만, 상기 화학식 1 및 화학식 2의 방향족 디아민 이외의 다른 디아민 단량체를 추가하는 경우, 중합체의 물성을 조절할 수 있어서 또한 본 발명의 범주에 속한다.
- [0021] 본 발명에서 상기 화학식 1 및 화학식 2 이외의 디아민 단량체를 더 추가하는 경우, 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 방향족 디아민 단량체 전체 1몰에 대하여 0.001 내지 0.5 몰 비, 총계는 0.3몰비까지의 범위로 사용할 수 있지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0022] 본 발명에서 화학식 1 및 화학식 2를 포함하는 디아민단량체 전체와 화학식 3을 포함하는 유기디카르복실산 유도체 단량체의 비는 1:0.9 내지 1.1몰비로 사용하는 것이 경제적이지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0023] 본 발명에서 상기 $-CONH_2$ 치환된 상기 화학식 1의 방향족 디아민 단량체의 함량이 전체 디아민 단량체 함량의 50몰%를 넘는 경우에는 중합단계에서 점도가 지나치게 상승하여 열전달이 불량해서 방응제어가 용이하게 되지 않을 수가 있고, 또한 상기 중합물체를 이용하여 방사도프를 만들었을 경우 이방성이 아닌 등방성 도프 조성물이 될 수 있기 때문에 방사가 어려워 질 수 있다.
- [0024] 본 발명의 중합체의 일례로, 상기 화학식 1의 $-CONH_2$ 치환체가 치환된 방향족 디아민계 단량체 0.001 내지 50몰%와 화학식 2의 니트로기 치환된 방향족 디아민계 단량체 99.99~50몰%의 디아민 단량체를 화학식 3의 방향족 유기이산계 단량체와 당량비로 중합하는 것을 예로 들 수 있다.
- [0025] 상기에서 화학식 1과 화학식 2의 방향족 디아민 단량체와, 상기 화학식 1과 화학식 2 이외의 방향족 디아민 단량체 및/또는 지방족 디아민단량체들과의 혼합 단량체를 이용하여 중합하는 경우에는, 제조된 중합체를 이용하여 성형품을 제조할 때, 성형품의 기계적 강도나 탄성율 등의 기계적 특성을 조절할 수 있고, 또한 방사도프를 제조하는 경우에도 점도를 조절할 수 있어서 좋다.
- [0026] 또한 본 발명에서 디아민 단량체에서 아미드기나 니트릴기가 동시에 하나의 방향족 디아민 단량체에 치환된 것을 채택할 수도 있으므로, 본 발명에서 단량체가 니트릴기나 아미드기를 가지고 있는 한 본 발명에서 제외되지 않는다.
- [0027] 본 발명의 아미드 관능기를 가지는 방향족 디아민의 구체적인 예를 든다면, 제한되지 않지만 하기의 것을 예로 들 수 있으며 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0028] 먼저 화학식 1의 1차 아미드기를 치환체로 가지는 방향족 디아민 단량체의 예로는 하기와 같은 것을 예로 들 수 있지만 여기에 한정하지 않는다.



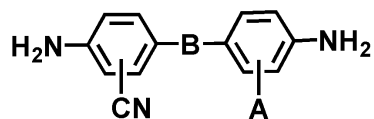
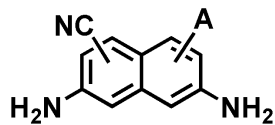
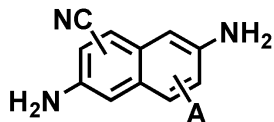
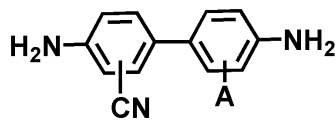
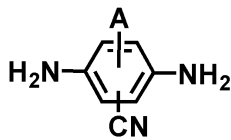
[0029]

[0030]

(상기 A 는 -H, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN 또는 탄소수 1~4 알킬 또는 알콕시기이고, B 는 -CO-, -C(O)NH-, -NH-C(O)-, -COO-, -SO₂-, -SO- 또는 C1~C10 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이다.)

[0031]

또한 본 발명의 상기 화학식 2의 니트릴기를 치환체로 가지는 방향족 디아민 단량체의 예를 들면, 하기 구조식의 화합물을 예로 들 수 있지만 이에 한정되는 것이 아니다.



[0032]

[0033] (상기 A 는 -H, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN, -CONH₂ 또는 탄소수 1~4의 알킬 또는 알콕시기이고, B 는 -CO-, -C(O)NH-, -NH-C(O)-, -COO-, -SO₂-, -SO- 또는 C1~C10의 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이다.)

[0034] 본 발명에서 화학식 3의 방향족 유기 이가산 유도체 단량체로는 상기 화학식 3에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 것이라면 제한되지 않는다.

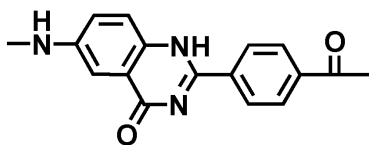
[0035] 또한 본 발명에서는 상기 화학식 3의 방향족 유기이가산 유도체 단량체 이외에 물성의 조절을 위하여 상기 화학식 3 이외의 디카르복실산계 단량체를 추가적으로 사용할 수 있는 것도 포함한다. 물론 화학식 3의 방향족 디카르복실산계 단량체에서 선택되는 1종 또는 2종이상을 채택하는 것이 물성 면에서 가장 유리하지만, 유동성이나 작업성 등을 고려할 때, 상기 화학식 3의 방향족 디카르복실산계 단량체 이외의 디카르복실산계 화합물(예를 들면 니트릴기를 치환하지 않은 것이나 또는 지방족 디카르복실산계 화합물 등)을 전체 디카르복실산계 단량체의 50몰%까지, 더욱 좋게는 0.01 내지 30몰%까지 추가하는 것도 좋다.

[0036] 본 발명의 화학식 3에 속하는 방향족 디카르복실산계 화합물로는 예를 들어 살피면, 테레프탈산, C1-C4 테레프탈레이트 또는 테레프탈로일할라이드, 나프탈렌디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산할라이드, 이소프탈산, 이소프탈산 할라이드, 디페닐디카르복실산 및 이의 할라이드나 에스테르계 단량체 등을 예로 들 수 있고, 또한 이들 단량체가 치환체로서 Cl, Br, I, NO₂ 또는 탄소수 1~4의 알킬 또는 알콕시기 등에서 선택되는 하나 이상의 치환체를 가지는 것도 가능하며, 또한 이에 한정하는 것도 아니다.

[0037] 상기 화학식 3의 방향족 디카르복실산계 단량체 이외의 다른 디카르복실산 단량체의 구체적인 예로는 아디프산과 세바크산(sebacic acid)같은 지방족 디카르복실산과 시클로헥산-1,4-디카르복실산 같은 지방족 디카르복실산, 이의 할라이드 또는 이의 에스테르계 단량체를 예로 들 수 있지만 이에 한정하는 것은 아니다.

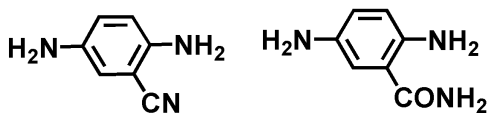
[0038] 본 발명에서 화학식 1의 방향족 디아민의 아민기의 치환체인 1차 아미드기가 방향족 디아민의 아민기 올소위치에 치환된 단량체를 포함하는 것이 좋은 이유는, 원인이 명확하지 않지만 니트릴기로 치환된 방향족 디아민 단량체와 함께 중합됨으로써, 방사도프의 가방성(spinnability)이 월등하게 우수하여 높은 연신비의 달성 가능하고, 특히 기계적 물성의 현저한 향상을 달성할 수 있는 효과가 있기 때문이다. 이러한 원인은, 중합체의 백본(back-bone)에 있는 중합에 의해 형성된 아미드 연결고리가 방향족디아민에 치환된 아미드기와 서로 반응하여 하기 화학식 4와 같은 퀴나졸론(quinazolinone)링을 형성하는 것도 하나의 원인으로 생각되며, 이럴 경우, 기계적 강도가 월등히 상승하게 되고, 더불어 중합단위 내에 존재하는 니트릴기 치환체와 상호작용하여 가방성(spinnability)이 월등하게 우수해 지는 것으로 생각된다.

[0039] [화학식 4]



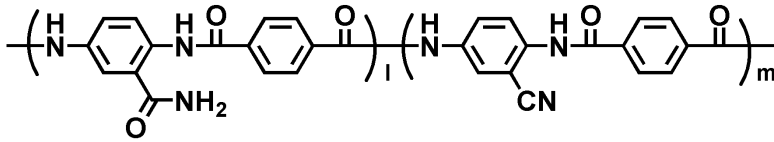
[0040]

[0041] 이하에서는 본 발명의 중합체의 하나의 예로서, 하기의 방향족디아민 단량체와 테레프탈로일클로리드를 중합하여 생성되는 화학식 5의 중합체를 이용하여 상세히 설명한다.



[0042]

[0043] [화학식 5]



[0044]

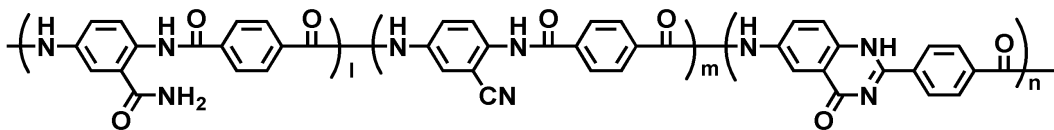
[0045] (l 또는 m은 반응한 단량체의 몰분율로서 l : m =0.001~50몰% : 99.99~50몰%이고, 중량평균분자량이 1만 내지 1500만인 중합체이다.)

[0046] 상기의 중량평균분자량은 리튬 클로리드(LiCl) 농도가 0.05M인 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc)를 Eluent로 사용하고, 시료는 0.1g/L로 희석하여 주입한 후 1 ml/min의 속도로 1개의 가드컬럼 (PLgel Olexis Guard 50*7.5 mm, Agilent) 및 2개의 메인컬럼 (PLgel Olexis 300*7.5mm, Agilent)을 연속해서 통과한 후, RI (Refractive Index) 장비로 Detection하여 폴리스티렌(polystyrene)를 표준물질로 하여 측정된 것이다.

[0047] 또한 상기 구조식을 포함한 본 발명에서는 편의상 중합체 단위를 하나의 구조식으로 표현하였지만, 실제 중합체는 하기 단위들이 랜덤하게 중합되어 있음은 당업자에게 자명하다.

[0048] 또한 본 발명에서 상기 화학식 5의 중합체를 이용하여 방사도프를 제조한 경우, 화학구조식은 다음과 같은 화학식 6의 구조를 포함함을 알 수 있다. 이는 중합체의 단량체인 방향족 디아민의 올소 위치에 치환된 1차 아미드기 치환체가 중합에 의해서 중합체 백본의 아미드기와 반응하여 퀴나졸리논(quinazolinone)링을 형성하기 때문이다.

[0049] [화학식 6]



[0050]

[0051] (l, n 및 m은 중합한 단량체의 몰분율로서 l+n : m =0.001~50몰% : 99.99~50몰%이고, 상기에 기재한 분자량측정 방법으로 측정된 중량평균분자량이 1만 내지 1500만 이다.)

[0052] 본 발명은 또한 상기의 다양한 중합체를 포함하는 방사도프를 제공한다.

[0053] 본 발명에 따른 방사도프에서 화학식 1 및 화학식 2의 방향족 디아민과 화학식 3의 방향족디카르복실산계 단량체 중합체가 액정특성을 나타내어 방사가 원활히 되는 장점을 가져서 좋지만, 방사 특성이나 액정 특성 또는 가공성 등을 조절하기 위하여 상기 화학식들 이외의 단량체를 더 포함하는 것도 좋다.

[0054] 본 발명의 중합단계에 사용하는 용매는 단량체나 또는 중합체를 용해할 수 있는 것이라면 크게 제한되지 않지만 예를 들면 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 헥사메틸포스포아미드 (HMPA), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), N,N,N',N'-테트라메틸 우레아 (TMU), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합물이지만 이에 제한되지 않는다.

[0055] 본 발명에서는 상기 중합단계 또는 중합한 후 방사도프를 제조하는 단계에서 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속산화물, 알칼리금속수산화물, 알칼리금속수소화물, 알칼리토금속탄산염, 알칼리토금속산화물, 알칼리토금속수소화물, 알칼리토금속수산화물을 투입하는 경우, 중합체의 점도가 떨어져 중합을 추가적으로 진행할 수 있을 뿐만 아니라 방사도프를 제조하는 고형분의 범주 내에서 유동성이 증가하여 방사(spinning)을 원활히 할 수 있어서 좋다. 또한 상기 염을 투입하는 경우, 방향족 유기이가산계 단량체를 테레프탈로일클로리드 등의 염화물을 사용하였을 경우 부반응 생성물인 염산을 중화시키는 점에서 좋다.

[0056] 상기 무기염의 구체적인 예로는 LiCl, Li₂CO₃ 등을 예로 들 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0057] 또한 본 발명에서는 상기 무기염 외에 3차 아민을 투입하거나 혼합투여하여도 상기 무기염을 투입하는 것과 거의 유사한 유동성의 증가효과를 가지지만, 상기 무기염의 경우 소량 사용하는 것에 의해서도 충분한 유동성을 향상시킬 수 있어서 좋다.
- [0058] 본 발명에서는 방사도프 제조 시 유기용매를 더 첨가할 수 있는데, 혼합용매로는 예를 들면 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 헥사메틸포스포아미드 (HMPA), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), N,N,N',N'-테트라메틸 우레아 (TMU), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0059] 본 발명에서 상기 방사도프 조성물에서 고형분의 함량은 방사나 작업이 가능하다면 크게 제한되지 않지만 좋게는 고형분 5~30wt%를 포함하는 것이 유리하다. 방사 방법은 통상의 섬유의 방사방법 및 장치를 사용할 수 있고 이는 당업자에게는 잘 알려져 있으므로 더 이상 설명을 생략한다.
- [0060] 이하에서는 본 발명의 중합방법에 대하여 예를 들어 설명한다.
- [0061] 본 발명의 중합방법의 일 예로는 먼저, 하기 화학식 (1) 및 화학식 (2)의 방향족 디아민 단량체를 포함하는 디아민단량체를 용매에 용해하여 용액을 제조한 후, 이어서 또는 용액제조와 동시에 냉각한다. 상기 냉각은 하기 화학식 (3)의 방향족 유기이가산 유도체 단량체를 포함하는 유기이가산 유도체 단량체를 투입할 때, 발열에 의한 반응을 제어할 필요가 있기 때문이다. 본 발명의 상기 냉각단계에서 냉각온도는 제한되지 않지만 통상 -50 ~ 30℃, 좋게는 -20~10℃ 정도로 냉각하는 것이 좋지만 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] $H_2N-Ar_1(CONH_2)_a-NH_2$ (화학식 1)
- [0063] $H_2N-Ar_2(CN)_b-NH_2$ (화학식 2)
- [0064] $X-CO-Ar_3-CO-X$ (화학식 3)
- [0065] (상기 화학식에서, Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 는 서로 독립적으로 $C_6\sim C_{34}$ 치환 또는 비치환 방향족기 또는 $-Ar_4-Z-Ar_5-$ 이고, 상기 Ar_4 및 Ar_5 는 $C_6\sim C_{34}$ 의 치환 또는 비치환 방향족기이고 상기 Z는 단일결합, $-C(O)NH-$, $-NH-C(O)-$, $-CO-$, $-COO-$, $-SO_2-$, $-SO-$, 또는 $C_1\sim C_{10}$ 의 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이며, X는 히드록시, 할로겐 또는 $C_1\sim C_4$ 에서 선택되는 알콕시기이고, 상기 a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 4에서 선택되는 정수이다)
- [0066] 이어서 상기 화학식 (3)로부터 선택되는 1종 이상의 방향족 유기이가산 단량체 용액을 일괄 또는 분할 투입하여 중합한다. 이 때 방향족 유기이가산계 단량체는 그대로 또는 용매에 용해하여 투입할 수도 있다. 상기 분할 투입 시 각 분할 단계에서의 투입량은 크게 제한하지 않지만, 예를 들어 2회 분할 투입하는 경우는 2회 투입량이 10~90중량% 정도이지만 이에 제한되지 않는다.
- [0067] 또한 본 발명에서 상기 중합단계에서 공중합체를 제조하기 위하여 상기 화학식 1, 2 및 3 이외의 다양한 디아민 및/또는 이가산단량체를 혼합하는 경우 승온하여 반응하는 경우도 있으므로 반응온도를 한정하는 것은 아니다.
- [0068] 본 발명은 상기 중합 중에 및/또는 중합한 후에 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속산화물, 알칼리금속수산화물, 알칼리금속수산화물, 알칼리토금속탄산염, 알칼리토금속수산화물, 알칼리토금속산화물 또는 알칼리토금속수산화물에서 선택되는 어느 하나 이상의 무기염이나 3차 아민 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 투입하여 중합할 수도 있으며, 이로부터 또한 방사도프를 제조할 수도 있다.
- [0069] 본 발명에서 상기 무기염이나 3차 아민의 투입량은 유동성을 위해서 크게 제한되지 않지만 좋게는 디아민단량체 1몰에 대하여 0.9~1.3몰비로 사용하는 것이 좋다. 더욱 좋게는 1.0~1.1몰비로 투입하는 것이 원료의 낭비 없이 좋다.
- [0070] 본 발명에서 방사도프에서 고형분(중합체의 함량)의 함량은 제한되지 않지만, 5~30wt%인 것을 예로 들 수 있으며, 상기 방사도프는 중합한 후, 무기염을 투입하여 유동성을 증가시켜 방사도프로 할 때도 있고, 별도로

추가 용매를 투입하여 방사도프를 제조할 수도 있다.

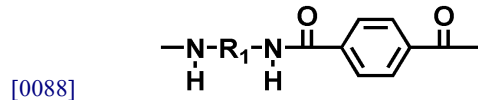
- [0071] 방사도프 제조 시에는, 중합한 후, 중합체를 분쇄하고 무기염을 투입하여 교반 함으로서 방사도프를 제조하는 것이 전형적인 하나의 예이다.
- [0072] 또한 본 발명은 상기 중합체에서 설명하는 바와 같이 방사도프의 중합체는 퀴나졸리논 단위를 포함하는 방사 도프 조성물도 포함한다.
- [0073] 이하에서는 추가적으로 본 발명의 중합체 및 방사도프를 제조하는 방법을 좀 더 구체적으로 설명한다.
- [0074] 즉 본 발명의 제조방법의 일예는 1) 중합용매에 화학식 1의 1차아미드기로 치환된 방향족 디아민, 및 화학식 2의 니트로기로 치환된 방향족 디아민의 단량체들을 포함하는 방향족 디아민 단량체를 용해하는 단계,
- [0075] 2) 상기 용액을 -50~30℃로 냉각하고 강하게 교반 하면서 화학식 3의 방향족 유기이가산 유도체 단량체를 일괄 또는 분할 투입하여 중합체를 제조하는 단계,
- [0076] 를 포함하여 제조한다.
- [0077] 본 발명은 상기 중합단계에서 3) 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속산화물, 알칼리금속수산화물, 알칼리금속수산화물, 알칼리토금속탄산염, 알칼리토금속수산화물, 알칼리토금속산화물 또는 알칼리토금속수산화물 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 무기염이나 3차 아민에서 선택되는 1종 이상을 투입하여 중합체와 함께 0~100℃에서 교반하는 단계를 더 포함하여 중합체를 제조하는 방법을 포함할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기의 유기용매는 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 헥사메틸포스포아미드 (HMPA), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), N,N,N',N'-테트라메틸 우레아 (TMU), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0079] 상기한 폴리아미드 중합체의 방사 도프 조성물의 제조방법 중 2)번째 중합단계에서 상기 방향족 유기이가산 유도체 단량체를 분할 첨가하는 것은 불균일 중합에 의하여 발생되어 방사에 부적합한 초고분자량의 생성을 방지할 수 있기 때문에 좋다. 예를 들어 분할 첨가하는 경우 1차로 전체투입량의 45~55%를 선첨가하고 잔여량을 후 첨가하는 방법에 의하여 중합하는 방법 등이 있지만 이에 한정하는 것은 아니다
- [0080] 상기한 폴리아미드 중합체의 방사 도프 조성물의 제조방법 중 3)번째 공정은 2)번째 공정 중에서 방향족 디아민과 방향족유기이가산 유도체 단량체(예를들면 방향족 디에시드 할라이드)를 포함하는 단량체의 중축합 반응에 의하여 발생하는 할라이드화 수소 부산물을 중화하고 유동성을 증가시키기 위한 과정이다. 상기 무기염은 종류에 제한 없지만, 특히 Li₂CO₃의 단독 또는 혼합물일 때, 제조되는 폴리아미드 중합체의 방사 도프 조성물의 방사성이 특히 우수한 효과를 나타내었다.
- [0081] 또한, 1차 아미드기가 아민기의 올소 위치에 치환된 방향족 디아민 단량체가 중합체로 제조된 후, 상기 Li₂CO₃와 함께 교반되는 과정에서 치환된 1차 아미드 구조가 중합체의 백본에 존재하는 백본 아미드기와 일부 반응하여 퀴나졸리논 구조로 변환되는 구조적 변환도 관찰되며, 이 때 기계적 강도나 연신성이 더욱 증가되는 효과가 관찰되었다.
- [0082] 본 발명은 상기 방사도프(조성물)를 이용하여 방사하여 제조되는 폴리아미드 섬유, 펄프 또는 케스팅이나 또는 다른 가공방법에 의해 얻어지는 필름이나 기타 성형체 모두를 포함한다.
- [0083] 전형적인 하나의 예로서 본 발명은 유동성이 증가되어 인장강도가 15g/d 이상, 종게는 20g/d 이상의 현저히 높은 값을 가지면서 인장 탄성률 450g/d 이상, 종게는 480g/d의 고강도, 고탄성의 특성을 가지는 섬유를 포함할 수 있다. 또한 본 발명은 Denier 1.5 이하, 종게는 1.2 이하로 매우 가는 크기까지 섬유를 제조할 수 있는 절사가 잘 일어나지 않는 폴리아미드 섬유일 수 있다.
- [0084] 본 발명의 방사 도프를 이용한 섬유 제조를 위한 방사 방법으로는, 습연식 (Wet Spinning), 건연식(Dry Spinning) 또는 기격습식(Dry-jet Wet Spinning) 공정으로 방사 공정을 수행할 수 있으며, 기격습식이 바람직하

지만 이에 제한되지 않는다.

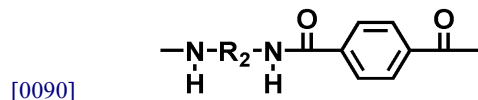
[0085] 본 발명에서 폴리아미드 중합체의 방사 도프 조성물에서 중합체가 액정 특성을 나타내는 경우, 도프의 고형분의 함량이 5~30중량%, 총계는 10~25 중량%의 범위일 때, 도프의 광학적 특성이 이방성을 잘 나타내어서 좋다.

[0086] 본 발명에서 광학적 이방성을 나타내는 폴리아미드 방사도프의 전형적인 예로는 하기 화학식 7 또는 하기 화학식 8 중 적어도 하나의 반복단위를 포함하는 중합체를 예로 들 수 있다.

[0087] [화학식 7]

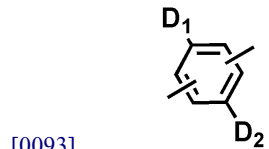


[0089] [화학식 8]

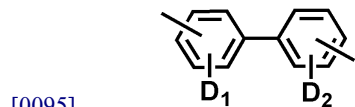


[0091] 상기 화학식 7 또는 화학식 8에서 R₁ 또는 R₂는 하기 화학식 9 내지 13 중 에서 선택되는 하나 일 수 있다.

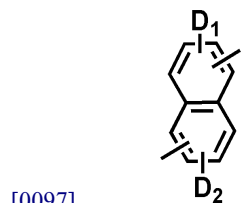
[0092] [화학식 9]



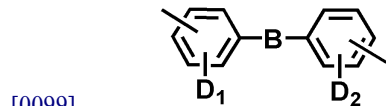
[0094] [화학식 10]



[0096] [화학식 11]



[0098] [화학식 12]



[0100] 상기 화학식에서 D₁ 또는 D₂ 는 -H, -CN, -CONH₂에서 선택되는 어느 하나이고, B는 -CO-, -C(O)NH-, -NH-C(O)-, -COO-, -SO₂-, -SO- 또는 C1-C4의 직쇄 또는 분지형 알킬렌기이며, R₁의 경우에는 D₁ 또는 D₂ 중 최소한 하나는 -CONH₂이고, R₂의 경우에는 D₁ 또는 D₂ 중 최소한 하나는 -CN 이다.

[0101] 상기 구조식에서 아미드기나 또는 니트릴 기가 올소위치에 치환되는 것이 더욱 좋고, 또한 파라위치에서 백본에 결합되어 리니어(linear) 구조의 중합체로 존재하는 것이 기계적 물성이나 열적안정성 및 방사특성에서 더욱 좋다.

- [0102] 본 발명은 상기한 광학적 이방성을 가지는 폴리아미드 중합체의 방사 도프 조성물을 방사, 응고하여 얻어지는 폴리아미드의 섬유, 필프 또는 필름으로 이루어지는 균의 성형물을 제공한다.
- [0103] 상기 성형물의 예로서 폴리아미드 중합체의 방사 도프 조성물은 방사 공정시 10 이상, 총계는 15 이상의 고연신 비로 방사될 수 있는 특징을 또한 가진다.
- [0104] 또한 본 발명은 상기한 방사도프를 이용하여 제조된 섬유는 인장강도 15g/d 이상, 총계는 20g/d 이상이 좋고, 인장탄성을 450g/d 이상, 총계는 480g/d 이상의 고강도, 고탄성의 특성 및/또는 Denier 1.5 이하, 총계는 1.2이하의 미소 특성을 가지는 성형물을 제공한다.

발명의 효과

- [0105] 본 발명에 본 발명의 신규한 폴리아미드 중합체는 CN 관능기 및 CONH₂ 관능기를 포함하고 있는 구조로, 이를 포함한 방사 도프 조성물을 이용한 섬유는 강도 및 탄성력이 종래의 섬유에 비해 현저히 우수하다.
- [0106] 상기 구조에 의해 장기간 자외선 등의 노출에도 강하며, 장기간 사용에도 가수분해와 같은 역학 저하가 없이 내구성이 우수하다.
- [0107] 또한 본 발명의 방사도프를 이용한 방사 시 10 이상, 바람직하게는 20이상, 더 바람직하게는 30이상의 연신비를 구현할 수 있다는 장점이 있으며, 이러한 연신비 특성으로 인하여, 고광택의 섬유 생산의 구현이 가능하다.
- [0108] 또한 본발명의 중합체는 염료(dye)를 이용하여 염색이 가능하여, 다양한 색상의 섬유 생산이 가능한 장점이 있으며, 고강도 고기능성의 다양한 분야에 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0109] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 의한 방사 도프를 방사하여 제조한 섬유 필라멘트의 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조한 염색된 섬유 필라멘트의 사진이다.
- 도 3은 비교예 1 및 실시예 3에서 방사 도프 조성물의 적외선 분광기 흡수 스펙트럼 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0110] 이하에서는 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법을 실시예 및 비교예를 통하여 구체적으로 설명한다. 본 발명은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예 및 비교예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0111] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예 및 비교예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0112] 이하, 본 발명의 실시예들에 의하여 본 발명의 폴리아미드 중합체 및 방사 도프 조성물의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0113] 하기 실시예 및 비교예에서 섬도 값은 단일 가닥을 ASTM D 1577 Option C 시험방법으로 10번 이상 측정된 값의 평균치이고, 인장강도, 신도 및 인장탄성을 값은 단일가닥을 KS K 0327 시험방법으로 10번 이상 측정된 값의 평균치이다. 또한 중량평균분자량은 GPC(Agilent Infinity 1260 series)를 측정하였다. 측정 조건은 리튬 클로리드(LiCl) 농도가 0.05M인 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc)를 Eluent로 사용하고, 시료는 0.1g/L로 희석하여 주입한 후 1 ml/min의 속도로 1개의 가드컬럼 (PLgel Olexis Guard 50*7.5 mm, Agilent) 및 2개의 메인컬럼 (PLgel Olexis 300*7.5mm, Agilent)을 연속해서 통과한 후, RI (Refractive Index) 장비로 Detection하였으며 표준물질은 폴리스티렌을 사용하였다.

- [0114] 실시예 1
- [0115] 중합체 및 방사도프의 제조
- [0116] 질소 분위기하에서 교반기가 장착된 250mL의 사구의 둥근 플라스크에 10.054g (75.5 mmol)의 2,5-디아미노 벤조 니트릴 (2,5-diaminobenzonitrile, DAN)과 0.01143g (0.0756 mmol)의 2,5-디아미노벤즈아미드 (2,5-diaminobenzamide, DAA)와 DMAc 100mL를 넣은 후, 실온에서 완전히 용해시킨다. 이 용액을 아이스배스 (ice bath)를 이용하여 0℃로 냉각한다. 이 용액에 테레프탈로일클로라이드 (terephthaloyl chloride, TPC) 7.672g (37.8 mmol)을 첨가하여 1분간 교반한 후, 이어서 TPC 7.672g (37.8 mmol)을 추가 첨가한다. 이때 점도가 빠르게 증가하면서 10~20초 내에 겔상의 고형물이 생성된다.
- [0117] 이 겔상의 고형물을 믹서기로 분쇄한 후 리튬카보네이트 (lithium carbonate, Li₂CO₃) 5.585g (75.6 mmol)을 첨 가하여, 반응중에 생성된 HCl을 중화시키면서 1시간 내에 유동성 있는 은백색의 광택을 가지는 방사 도프 조성 물을 얻었다.
- [0118] 상기 얻어진 겔상의 고형물을 이용하여 GPC(Agilent Infinity 1260 series)를 측정하였다. 측정 조건은 리튬 클 로리드(LiCl) 농도가 0.05M인 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc)를 Eluent로 사용하고, 시료는 0.1g/L로 희석하여 주입한 후 1 ml/min의 속도로 1개의 가드컬럼 (PLgel Olexis Guard 50*7.5 mm, Agilent) 및 2개의 메인컬럼 (PLgel Olexis 300*7.5mm, Agilent)을 연속해서 통과한 후, RI (Refractive Index) 장비로 Detection하였다. 측정 결과(폴리스티렌 기준), 중량평균분자량 4,360,000g/mol이고 분자량분포 6.22인 폴리아미드 중합체가 얻어 졌으며, POM (Polarized Optical Microscope)로 확인한 결과 Schlieren texture를 가지는 네마틱 액정상임을 알 수 있었다. 또한 상기 리튬카보네이트를 투입하기 전의 겔상을 이용하여 동일하게 분자량을 측정한 결과 중 량평균분자량이 257만으로 나타났으며, 폴리아미드의 생성을 적외선분광장치(IR)과 1H-NMR을 이용하여 확인하였 다. 리튬염의 투입에 따른 분자량증가는 점도가 낮아져 추가 중합이 일어남을 알 수 있었다.
- [0119] 연신비에 10으로 와인딩할 때 폴리아미드의 섬유 제조 및 물성
- [0120] 실시예 1에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테 인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 10의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.7 데니어, 인장 강도는 18.0 g/d, 신도는 4.6 %, 인장탄성율(3 %)은 451 g/d이었다
- [0121] 연신비 30으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유의 제조 및 물성
- [0122] 실시예 1에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테 인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 30의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.1 데니어, 인장 강도는 26.3 g/d, 신도는 3.7 %, 인장탄성율(3 %)은 576 g/d이었다.
- [0123] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 의한 방향족 아미드 중합체를 포함한 방사 도프 조성물을 방사하여 연신비 30으로 제조한 섬유 필라멘트의 사진이다. 고연신비로 연신이 가능하며, 필라멘트가 고풍택임을 확인할 수 있다. 도 2 는 본 발명의 실시예 1에 의한 폴리아미드 중합체를 포함한 방사 도프 조성물에 다양한 염료를 첨가하여 연신비 30으로 방사한 염색된 섬유 필라멘트의 사진이다. 완성된 도프의 중합체 wt%에 대하여 1.6 wt%의 염료를 상 기 도프에 첨가하여 교반한 후, 방사공정을 거쳐서 다양한 색상의 필라멘트를 얻을 수 있다. 이때 사용되어지 는 염료로는 다양한 색상의 산성염료, 염기성 염료, 반응성 염료 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 염료를 이용 하여 용이하게 염색할 수 있어 다양한 색상의 섬유를 생산할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0124] 실시예 2

- [0125] 중합체 및 방사도프의 제조
- [0126] 질소 분위기하에서 교반기가 장착된 250mL의 사구의 둥근 플라스크에 10.034g (75.4 mmol)의 2,5-디아미노 벤조 니트릴 (2,5-diaminobenzonitrile, DAN)과 0.03428g (0.227 mmol)의 2,5-디아미노 벤즈아미드 (2,5-diaminobenzamide, DAA)와 DMAc 100mL를 넣은 후, 실온에서 완전히 용해시킨다. 이 용액을 아이스배스 (ice bath)를 이용하여 0℃로 냉각한다.
- [0127] 이 용액에 1차의 테레프탈로일클로라이드 (terephthaloyl chloride, TPC) 7.673g (37.8 mmol)을 첨가하여 1분 간 교반한 후, 이어서 TPC 7.673g (37.8 mmol)을 추가 첨가한다. 이때 점도가 빠르게 증가하면서 10~20초 내에 겔상의 고형물이 생성된다.
- [0128] 이 겔상의 고형물을 믹서기로 분쇄한 후, 리튬카본네이트 (lithium carbonate, Li₂CO₃) 5.585g(75.6 mmol)을 첨 가하여, 반응중에 생성된 HCl을 중화시키면서 1시간 내에 유동성을 가지는 은백색의 광택을 가지는 방사 도프 조성물을 얻었다.
- [0129] 상기 얻어진 겔상의 고형물을 실시예 1과 같이 분석한 결과 중량평균분자량 3,220,000g/mol이고 분자량분포 5.69인 폴리아미드 중합체가 얻어졌음을 알 수 있었으며, POM (Polarized Optical Microscope)로 확인한 결과 Schlieren texture를 가지는 네마틱 액정상임을 알 수 있었다.
- [0130] 연신비 10으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유 제조 및 물성
- [0131] 실시예 2에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테 인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구경을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 10의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.8 데니어, 인장 강도는 19.0 g/d, 신도는 5.1 %, 인장탄성율(3 %)은 410 g/d이었다.
- [0132] 연신비 30으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유의 제조 및 물성
- [0133] 실시예 2에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테 인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구경을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 30의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.0 데니어, 인장 강도는 27.7 g/d, 신도는 3.9 %, 인장탄성율(3 %)은 649 g/d이었다.
- [0134] 비교예 1
- [0135] 중합체 및 방사도프의 제조
- [0136] 질소 분위기하에서 교반기가 장착된 250mL의 사구의 둥근 플라스크에 10.064g (75.6 mmol)의 2,5-디아미노 벤조 니트릴 (2,5-diaminobenzonitrile, DAN)과 DMAc 100mL를 넣은 후, 실온에서 완전히 용해시킨다. 이 용액을 아이 스배스 (ice bath)를 이용하여 0℃로 냉각한다. 이 용액에 1차의 테레프탈로일클로라이드 (terephthaloyl chloride, TPC) 7.673g (37.8 mmol)을 첨가하여 1분간 교반한 후 2차의 TPC 7.673g (37.8 mmol)을 첨가한다. 이때 점도가 빠르게 증가하면서 10~20초 내에 겔상의 고형물이 생성된다. 이 겔상의 고형물을 믹서기로 분쇄한 후 리튬카본네이트 (lithium carbonate, Li₂CO₃) 5.585g (75.6 mmol)을 첨가하여, 반응 중에 생성된 HCl을 중화 시키면서 1시간 내에 은백색의 광택을 가지는 폴리(2,5-디아미노벤조니트릴-테레프탈아미드) [poly(2,5-diaminobenzonitrile-terephthalamide)] 방사 도프 조성물을 얻었다.
- [0137] 상기 얻어진 겔상의 고형물을 실시예 1과 같이 분석한 결과 중량평균분자량 4,100,000g/mol이고 분자량분포 6.48인 폴리아미드 중합체가 얻어졌음을 알 수 있었으며, 알 수 있었으며, POM (Polarized Optical Microscope)로 확인한 결과 Schlieren texture를 가지는 네마틱 액정상임을 알 수 있었다.

[0138] 연신비 10으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유 제조 및 물성

[0139] 비교예 1에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 10이상의 속도로 롤러에 감는 시도를 하였으나, 비교예 1에서 제조된 방사 도프 조성물은 실시예들과 비교하여 유효한 길이의 폴리아미드의 섬유를 얻을 수 있는 방사성이 현저하게 떨어지고 섬유의 표면이 균일하지 않은 등의 단점이 나타났으며, 유효한 길이의 폴리아미드 섬유를 얻을 수 있다 하여도 연신비 10이상의 방사는 불가능하였다. 즉, 연신비 12 및 15 그리고 30으로 하여도 모두 유효 길이 연신이 되지 않는 단점이 있었다. 또한 끊어짐이 발생한 섬유를 일부 이용하여 실시예 1에서와 같이 동일한 염료를 이용하여 염색평가를 한 결과 염색이 잘 되지 않고 또한 종이에 염색제가 묻어 나옴을 관찰할 수 있었다.

[0140] 실시예 3

[0141] 질소 분위기하에서 교반기가 장착된 250mL의 사구의 둥근 플라스크에 9.500g (71.3 mmol)의 2,5-디아미노 벤조니트릴 (2,5-diaminobenzonitrile, DAN)과 0.568g (3.76 mmol)의 2,5-디아미노 벤즈아미드 (2,5-diaminobenzamide, DAA)와 DMAc 100mL를 넣은 후, 실온에서 완전히 용해시킨다. 이 용액을 아이스배스 (ice bath)를 이용하여 0℃로 냉각한다. 이 용액에 테레프탈로일클로라이드 (terephthaloyl chloride, TPC) 7.624g (37.6 mmol)을 첨가하여 1분간 교반한 후, TPC 7.624g (37.6 mmol)을 추가하여 첨가한다.

[0142] 이때 점도가 빠르게 증가하면서 10~20초 내에 겔상의 고형물이 생성된다. 이 겔상의 고형물을 믹서기로 분쇄한 후 리튬카보네이트 (lithium carbonate, Li₂CO₃) 5.549g(75.1 mmol)을 첨가하여, 반응 중에 생성된 HCl을 중화시키면서 1시간 내에 은백색의 광택을 가지는 방사 도프 조성물을 얻었다.

[0143] 상기 실시예 3 및 비교예 1의 방사 도프 조성물을 증류수에 침지시킨 후 메탄올 및 아세톤으로 순차적으로 수세 및 건조한 후의 도프 조성물을 적외선 분광기(도3)로 측정하였을 때, 실시예 3에서 락탐 (Lactam) 피크의 N=C=N 스트레칭 영역인 1365 cm⁻¹에서의 피크가 증가되는 것을 확인함을 통해 퀴나졸리논 구조가 형성되었고, 폴리(2,5-디아미노벤조니트릴-테레프탈아미드-코-2,5-디아미노벤즈아미드-테레프탈아미드-코-4-퀴나졸리논 아미드) 구조(화학식 6)가 생성됨을 확인하였다. 한편, 상기 리튬염을 첨가하지 않은 겔상의 고형물을 분석한 결과 상기와 같은 퀴나졸리논 구조를 확인할 수 없어 리튬염을 추가하여 방사도프를 제조할 때 이러한 링이 형성되는 것으로 생각된다. 상기 얻어진 겔상의 고형물을 실시예 1과 같이 분석한 결과 중량평균분자량 3,120,000g/mol이고 분자량분포 5.22인 폴리아미드 중합체가 얻어졌음을 알 수 있었다.

[0144] 연신비 10으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유 제조 및 물성

[0145] 실시예 3에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 10의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 2.3 데니어, 인장 강도는 14.3 g/d, 신도는 6.1 %, 인장탄성율(3%)은 394 g/d이었다.

[0146] 연신비 30으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유 제조 및 물성

[0147] 실시예 3에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 30의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.5 데니어, 인장 강도는 24.5 g/d, 신도는 4.2 %, 인장탄성율(3%)은 535 g/d이었다.

[0148] 실시예 4

- [0149] 중합체 및 방사도프의 제조
- [0150] 질소 분위기하에서 교반기가 장착된 250mL의 사구의 둥근 플라스크에 10.034g (75.4 mmol)의 2,5-디아미노 벤조 니트릴 (2,5-diaminobenzonitrile, DAN)과 0.03428g (0.227 mmol)의 2,5-디아미노 벤즈아미드 (2,5-diaminobenzamide, DAA)와 NMP 100mL를 넣은 후, 실온에서 완전히 용해시킨다. 이 용액을 아이스배스 (ice bath)를 이용하여 0℃로 냉각한다.
- [0151] 이 용액에 1차의 테레프탈로일클로라이드 (terephthaloyl chloride, TPC) 7.673g (37.8 mmol)을 첨가하여 1분 간 교반한 후, 이어서 TPC 7.673g (37.8 mmol)을 추가 첨가한다. 이때 점도가 빠르게 증가하면서 10~20초 내에 겔상의 고형물이 생성된다.
- [0152] 이 겔상의 고형물을 믹서기로 분쇄한 후, 리튬카보네이트 (lithium carbonate, Li₂CO₃) 5.585g(75.6 mmol)을 첨 가하여, 반응중에 생성된 HCl을 중화시키면서 1시간 내에 유동성을 가지는 은백색의 광택을 가지는 방사 도프 조성물을 얻었다.
- [0153] 상기 얻어진 겔상의 고형물을 실시예 1과 같이 분석한 결과 중량평균분자량 4,150,000g/mol이고 분자량분포 5.95인 폴리아미드 중합체가 얻어졌음을 알 수 있었으며, POM (Polarized Optical Microscope)로 확인한 결과 Schlieren texture를 가지는 네마틱 액정상임을 알 수 있었다.
- [0154] 연신비 10으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유의 제조 및 물성
- [0155] 실시예 4에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테 인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구경을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 10의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.7 데니어, 인장 강도는 18.6 g/d, 신도는 4.8 %, 인장탄성율(3 %)은 457 g/d이었다.
- [0156] 연신비 30으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유의 제조 및 물성
- [0157] 실시예 4에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테 인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구경을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 30의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.1 데니어, 인장 강도는 27.5 g/d, 신도는 3.7 %, 인장탄성율(3 %)은 631 g/d이었다.
- [0158] 실시예5
- [0159] 중합체 및 방사도프의 제조
- [0160] 질소 분위기하에서 교반기가 장착된 250mL의 사구의 둥근 플라스크에 9.000g (67.6 mmol)의 2,5-디아미노 벤조 니트릴 (2,5-diaminobenzonitrile, DAN)과, 0.788g (7.29 mmol)의 1,4-디아미노 벤젠(1,4-diaminobenzene, DA B)과, 0.03406g (0.225 mmol)의 2,5-디아미노 벤즈아미드 (2,5-diaminobenzamide, DAA)와 DMAc 100mL를 넣은 후, 실온에서 완전히 용해시킨다. 이 용액을 아이스배스 (ice bath)를 이용하여 0℃로 냉각한다.
- [0161] 이 용액에 1차의 테레프탈로일클로라이드 (terephthaloyl chloride, TPC) 7.624g (37.6 mmol)을 첨가하여 1분 간 교반한 후, 이어서 TPC 7.624g (37.6 mmol)을 추가 첨가한다. 이때 점도가 빠르게 증가하면서 10~20초 내에 겔상의 고형물이 생성된다.
- [0162] 이 겔상의 고형물을 믹서기로 분쇄한 후, 리튬카보네이트 (lithium carbonate, Li₂CO₃) 5.549g(75.1 mmol)을 첨 가하여, 반응중에 생성된 HCl을 중화시키면서 1시간 내에 유동성을 가지는 은백색의 광택을 가지는 방사 도프 조성물을 얻었다.
- [0163] 상기 얻어진 겔상의 고형물을 실시예 1과 같이 분석한 결과 중량평균분자량 5,080,000g/mol이고 분자량분포 6.28인 폴리아미드 중합체가 얻어졌음을 알 수 있었으며, POM (Polarized Optical Microscope)로 확인한 결과

Schlieren texture를 가지는 네마틱 액정상임을 알 수 있었다.

[0164] 연신비 10으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유의 제조 및 물성

[0165] 실시예 5에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 10의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 2.0 데니어, 인장 강도는 17.4 g/d, 신도는 5.2 %, 인장탄성율(3 %)은 402 g/d이었다.

[0166] 연신비 30으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유의 제조 및 물성

[0167] 실시예 5에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 30의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.3 데니어, 인장 강도는 25.3 g/d, 신도는 4.1 %, 인장탄성율(3 %)은 562g/d이었다.

[0168] 실시예6

[0169] 중합체 및 방사도프의 제조

[0170] 질소 분위기하에서 교반기가 장착된 250mL의 사구의 둥근 플라스크에 13.000g (51.5 mmol)의 4,4'-디아미노-6'-시아노벤즈아닐라이드 (4,4'-diamino-6'-benzanilide, DACaB)와 0.0419g (0.155 mmol)의 4,4'-디아미노-6'-카바모일벤즈아닐라이드 (4,4'-diamino-6'-carbamoylbenzanilide, DACyB)와 DMAc 100mL를 넣은 후, 실온에서 완전히 용해시킨다. 이 용액을 아이스배스 (ice bath)를 이용하여 0℃로 냉각한다.

[0171] 이 용액에 1차의 테레프탈로일클로라이드 (terephthaloyl chloride, TPC) 5.247g (25.8 mmol)을 첨가하여 1분간 교반한 후, 이어서 TPC 5.247g (25.8 mmol)을 추가 첨가한다. 이때 점도가 빠르게 증가하면서 10~20초 내에 겔상의 고형물이 생성된다.

[0172] 이 겔상의 고형물을 믹서기로 분쇄한 후, 리튬카본네이트 (lithium carbonate, Li₂CO₃) 3.819g(51.7 mmol)을 첨가하여, 반응중에 생성된 HCl을 중화시키면서 1시간 내에 유동성을 가지는 은백색의 광택을 가지는 방사 도프 조성물을 얻었다.

[0173] 상기 얻어진 겔상의 고형물을 실시예 1과 같이 분석한 결과 중량평균분자량 4,680,000g/mol이고 분자량분포 5.42인 폴리아미드 중합체가 얻어졌음을 알 수 있었으며, POM (Polarized Optical Microscope)로 확인한 결과 Schlieren texture를 가지는 네마틱 액정상임을 알 수 있었다.

[0174] 연신비 10으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유의 제조 및 물성

[0175] 실시예 6에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 10의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.8 데니어, 인장 강도는 18.2 g/d, 신도는 4.2 %, 인장탄성율(3 %)은 465 g/d이었다.

[0176] 연신비 30으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유의 제조 및 물성

[0177] 실시예 6에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 30의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로

폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.2 데니어, 인장 강도는 26.3 g/d, 신도는 3.6 %, 인장탄성율(3 %)은 624 g/d이었다.

[0178] 실시예 7

[0179] 중합체 및 방사도프의 제조

[0180] 질소 분위기하에서 교반기가 장착된 250mL의 사구의 둥근 플라스크에 리튬카보네이트 (lithium carbonate, Li_2CO_3) 5.585g(75.6 mmol)와 DMAc 100mL를 넣은 후 70도에서 3hr 교반한다. 실온으로 냉각한 후 10.034g (75.4 mmol)의 2,5-디아미노 벤조니트릴 (2,5-diaminobenzonitrile)과 0.03428g (0.227 mmol)의 2,5-디아미노 벤즈아미드 (2,5-diaminobenzamide)를 투입한다. 이 용액을 아이스배스 (ice bath)를 이용하여 0℃로 냉각한다.

[0181] 이 용액에 1차의 테레프탈로일클로라이드 (terephthaloyl chloride, TPC) 7.673g (37.8 mmol)을 첨가하여 1분간 교반한 후, 이어서 TPC 7.673g (37.8 mmol)을 추가 첨가한다. 이때 10~60초 내에 중화에 의해 기포가 발생하면서 점도가 빠르게 증가하고, 1시간 동안의 교반을 통해 유동성을 가지는 은백색의 광택을 가지는 방사 도프 조성물을 얻었다.

[0182] 상기 얻어진 조성물을 실시예 1과 같이 분석한 결과 중량평균분자량 3,950,000g/mol이고 분자량분포 6.34인 폴리아미드 중합체가 얻어졌음을 알 수 있었으며, POM (Polarized Optical Microscope)로 확인한 결과 Schlieren texture를 가지는 네마틱 액정상임을 알 수 있었다.

[0183] 연신비 10으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유의 제조 및 물성

[0184] 실시예 7에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 10의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 2.0 데니어, 인장 강도는 17.6 g/d, 신도는 4.8 %, 인장탄성율(3 %)은 397 g/d이었다.

[0185] 연신비 30으로 와인딩할 때의 폴리아미드 섬유의 제조 및 물성

[0186] 실시예 7에서 제조된 방사 도프 조성물을 55℃에서 수시간 숙성시키면서 탈포한 후, 100, 250, 400메쉬의 스테인레스 스틸망으로 여과한 후, 방사구금을 통해 0.1~3cm의 공기층에 압출 분사함과 동시에 약 0~10℃로 유지된 증류수 욕조에서 응고하여 연신비 30의 속도로 롤러에 감는다. 증류수로 충분히 수세한 뒤 150℃에서의 건조로 폴리아미드 섬유를 생산한다. 섬유의 섬도는 1.3 데니어, 인장 강도는 25.5 g/d, 신도는 3.3 %, 인장탄성율(3 %)은 608 g/d이었다.

[0187] 비교예 2

[0188] 중합체 및 방사도프의 제조

[0189] 질소 분위기하에서 교반기가 장착된 250mL의 사구의 둥근 플라스크에 11.400g (75.4 mmol)의 2,5-디아미노 벤즈아미드 (2,5-diaminobenzamide, DAA)와 DMAc 100mL를 넣은 후, 실온에서 완전히 용해시킨다. 이 용액을 아이스배스 (ice bath)를 이용하여 0℃로 냉각한다. 이 용액에 1차의 테레프탈로일클로라이드 (terephthaloyl chloride, TPC) 7.655g (37.7 mmol)을 첨가하여 1분간 교반한 후 2차의 TPC 7.655g (37.7 mmol)을 첨가한다. 이때 점도가 빠르게 증가하면서 10~20초 내에 겔상의 고형물이 생성된다. 이 겔상의 고형물을 믹서기로 분쇄한 후 리튬카보네이트 (lithium carbonate, Li_2CO_3) 5.572g (75.4 mmol)을 첨가하여, 반응 중에 생성된 HCl을 중화시키면서 1시간 내에 은백색의 광택을 가지는 폴리(2,5-디아미노벤즈아미드-테레프탈아미드) [poly(2,5-diaminobenzamide-terephthalamide)] 방사 도프 조성물을 얻었다.

[0190] 상기 얻어진 겔상의 고형물을 실시예 1과 같이 분석한 결과 중량평균분자량 5,670,000g/mol이고 분자량분포 6.75인 폴리아미드 중합체가 얻어졌음을 알 수 있었으며, 알 수 있었으며, POM (Polarized Optical

Microscope)로 확인한 결과 등방성임을 알 수 있었다. 따라서 방사가 원활하지 못하고 또한 끊어짐이 일어남을 확인하여 실제적으로 방사가 불가능하였다.

[0191]

상기 결과와 같이 -CONH₂ 관능기로 치환된 단량체가 공중합되지 않은 비교예1에 대비하여, -CONH₂ 관능기로 치환된 단량체가 공중합된 실시예1, 실시예2, 실시예3, 실시예4, 실시예5, 실시예6, 및 실시예7의 폴리아미드 중합체는 중합체 내에 존재하는 아미드 및 퀴나졸리논 작용기로 인하여 우수한 방사성을 가지며, 연신성이 현저히 우수한 연신비 10이상, 종게는 15이상, 더욱 바람직하게 30이상, 50의 연신비로 방사가 수행될 수 있는 놀라운 연신성을 가지는 것을 알 수 있었다. 또한 연신된 섬유의 인장강도도 25g/d 이상으로 매우 우수하고, 더욱 종게는 30g/d를 넘는 것도 제조할 수 있으며, 인장탄성율에 있어서는 30배 이상 연신시에 모두 500g/d 이상의 매우 현저히 향상된 물성을 나타냄을 알 수 있었다. 연신비는 방사 도프 조성물의 방사 시, 방사 구금을 통과하는 압출물의 연신이 없는 초기속도에 대한 연신시 응고옥을 통과하는 필라멘트의 속도 비율을 의미한다.

도면

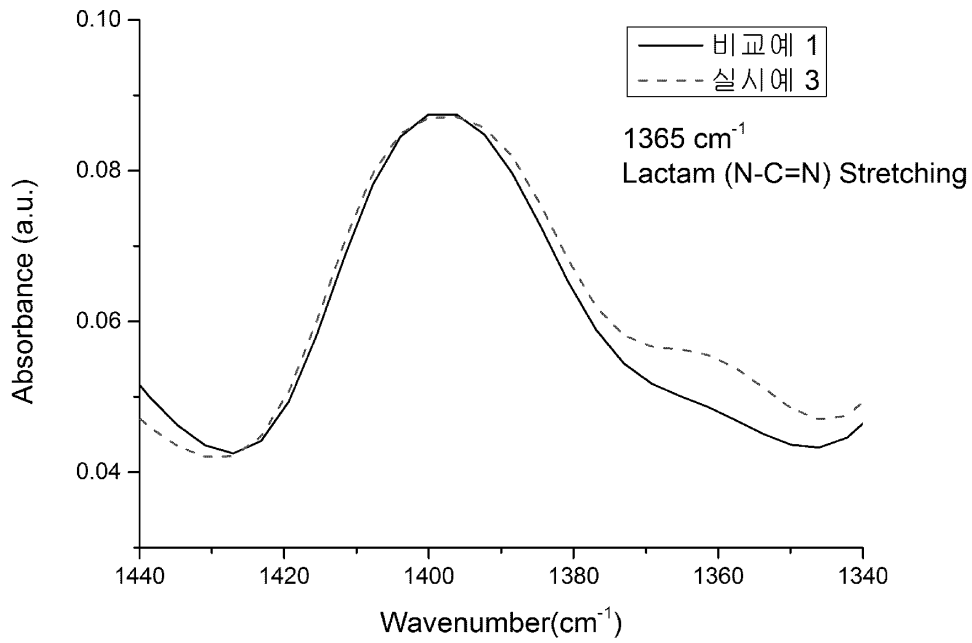
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 15

【변경전】

제 11항에 있어서,

상기 방사도프 조성물은 폴리마미드 중합체 5~30wt%를 방사 도프 조성물.

【변경후】

제 11항에 있어서,

상기 방사도프 조성물은 폴리아미드 중합체 5~30wt%를 포함하는 방사 도프 조성물.