

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
D01F 1/07
D01F 6/62

(45) 공고일자 1993년11월30일
(11) 공고번호 93-011322

(21) 출원번호	특1991-0024079	(65) 공개번호	특1993-0013251
(22) 출원일자	1991년12월24일	(43) 공개일자	1993년07월21일
(71) 출원인	제일합성 주식회사 서주인 경상북도 경산시 중산동 1번지		

(72) 발명자 김광태
서울특별시 강남구 대치동 452 한보 미도맨션 101-707
손영호
서울특별시 강남구 개포동 187 개포주공아파트 504-206
조태홍
서울특별시 송파구 송파동 47번지
윤성로
경기도 수원시 권선구 원천동 주공아파트 107-307
김기원
경기도 수원시 권선구 매탄동 52-1 삼성2차아파트 2-706

(74) 대리인 박희규

심사관 : 유동일 (책자공보 제3477호)

(54) 난연성 폴리에스테르 섬유 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

난연성 폴리에스테르 섬유의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 디올과 디카르본산 및 디카르본산의 에스테르 형성성 유도체로 부터 생성되는 일반적인 폴리에스테르의 제조시 난연성 화합물을 공중합시켜 난연성 및 내구성이 우수한 공중합 폴리에스테르 섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다. 일반적으로, 폴리에스테르는 기계적 성질, 열적 성질, 성형성, 화학약품에 대한 저항성이 우수하여 섬유나 필름 또는 플라스틱 제품으로 많이 이용되어 오고 있으나, 거의 탄소, 산소, 수소의 3원소로만 이루어져 있기 때문에 연소되기 쉽고, 특히 섬유로 사용하였을때 화재에 대한 위험성이 크다.

근래에 이르러, 인간존중의 입장에서 섬유를 비롯한 여러가지 성형물에 있어서, 난연의 필요성이 더욱 절실해지고 있으며 이에 따라 합성섬유 제품에 대한 소방법적 규제조건도 강화되고 있다.

종래에는, 선상 폴리에스테르 섬유에 난연성을 부여하기 위하여 방사이후 과정에서 섬유표면에 난연제를 코팅하거나 함침시키는 방법, 중합후 방사 이전 단계에서 비반응성 난연제를 첨가하여 혼합방사 내지는 복합방사하는 방법, 혹은 폴리에스테르 수지 제조시 난연제를 중합과정 중에 투입하여 공중합 내지 브렌드(Blend)시키는 방법등이 제안되어 왔다.

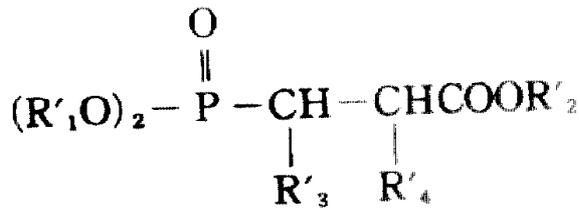
이들 방법중에서 내구성과 난연성이 우수하고 물성저하가 적다는 점에서 폴리에스테르 수지 제조시 난연제를 첨가하여 공중합시키는 방법이 가장 유리한데, 이를 위해 여러가지의 인화합물 및 할로겐 화합물등이 사용되어 왔다.

할로겐 함유 난연제를 폴리에스테르 제조시에 첨가하여 폴리머에 난연성을 부여하는 경우에는 할로겐 화합물이 높은 온도에서 열분해되기 쉽기 때문에 섬유물성에 많은 영향을 끼치며 효과적인 난연성을 얻으려면 난연제를 다량 첨가하여야 하므로 섬유의 열화를 가져오기 쉽다.

또한 인계 화합물을 폴리에스테르 제조시에 첨가하는 경우에는, 인산트리페닐과 같은 인산에스테르류나 벤젠포스폰산 유도체와 같은 포스폰산류 등이 이용되어 왔으나 이와 같은 화합물을 이용하는 경우에는 폴리에스테르의 제조시에 촉매의 활성도가 떨어지거나, 에테르 결합이 생성되어 얻어지는 폴리머의 융점이 저하되거나, 폴리머의 겔화의(Gel化) 원인으로 될 뿐만 아니라, 폴리에스테르 제조

계에서의 비산이 크기 때문에 난연성이 우수한 폴리머를 얻기가 곤란하고 더욱이 비산한 인화합물에 의해 환경이 오염되는 등의 여러가지 문제점이 있었다.

또한, 하기 구조를 갖는 포스포산 유도체를 사용하면 보통의 폴리에스테르를 중합할 때와 같은 방법으로 거의 문제점이 없이 선상 폴리에스테르를 제조할 수 있고, 얻어진 폴리에스테르는 에테르 결합의 함유량이 극히 적고 또 우수한 난연성을 갖는다고 보고되었다.



(여기서 R'₁ 및 R'₂는 탄소원자수 1~18의 1가의 탄화수소기, R'₃ 및 R'₄는 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 탄화수소기임)그러나 난연성 폴리에스테르를 제조할 때에 상기 구조로 표시되는 포스포산 유도체를 사용하면, 상기 포스포산 유도체가 3관능성의 화합물이기 때문에 가교결합 부분의 혼입을 피할 수 없다. 따라서 이와 같은 난연성 폴리에스테르를 용융성형하여 섬유, 필름등의 성형품을 제조할 경우에 성형품의 물성을 저하시키거나 혹은 조업성을 저하시키는 문제점이 있었다.

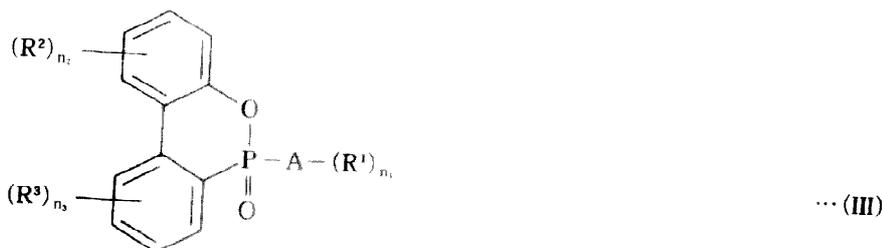
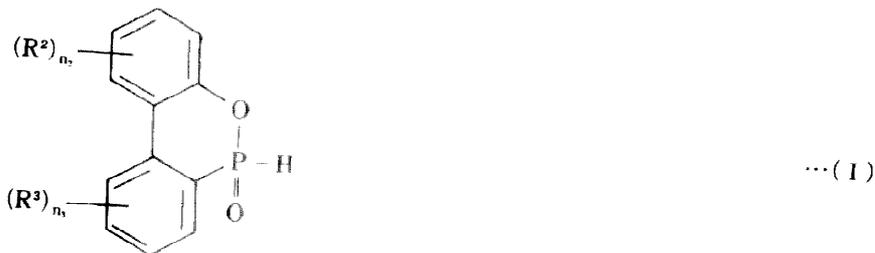
또한, 본 발명 출원인의 선출원인 특허출원 제91-8182호에는 디올과 디카르본산 및 그의 에스테르 형성성 유도체로부터 생성되는 폴리에스테르의 제조시 함인화합물로 9,10-디히드로-9-옥시-10-포스퍼페난트렌-10-옥사이드 또는 그의 벤젠핵 치환체와 에스테르 형성성 관능기를 가진 불포화화합물을 첨가하여 폴리에스테르 주쇄에 난연성 화합물을 첨가시키는 방법이 기재되어 있으나, 에스테르 교환 반응 촉매인 금속 아세테이트가 함인화합물과 반응하여 탄화물 형태의 내부입자로 형성되는 문제점이 있었다.

따라서, 본 발명의 목적은 에스테르 교환반응시 별도의 촉매를 사용하지 않고 금속 알콕시드를 사용함으로써 난연성 및 내구성이 우수한 폴리에스테르 섬유의 제조방법을 제공하는데 있다.

상기 목적뿐만 아니라 용이하게 표출되는 또다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 금속 알콕시드와 난연성 인화합물의 성분요소를 일반적인 폴리에스테르의 제조시 직접 투입사용하여 난연성 인화합물 합성 및 디올, 디카르본산 또는 이의 에스테르 형성성 유도체와 난연성 인화합물의 공중합을 동시에 진행시켜 난연성 및 내구성이 우수한 폴리에스테르 섬유를 제조하였다.

본 발명을 좀더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

디올과 디카르본산 또는 이의 에스테르 형성성 유도체로 부터 생성되는 일반적인 폴리에스테르 제조시 에스테르 교환반응 및 축합반응 촉매로서 금속 알콕시드를 사용하고 하기의 일반식 (I),(II)의 화합물을 에스테르 교환반응 또는 축합반응중에 직접 투입하여 280°C이하의 온도에서 중축합시켜 어느정도 중합도에 이를때까지 액상중합을 진행한 후 이를 다시 고상중합하여 최종적으로 일반식 (I),(II)의 반응 생성물인 일반식 (III)의 난연성 인화합물이 폴리에스테르 주쇄중에 랜덤(Random)하게 공중합되도록 하여 난연성 폴리에스테르의 섬유를 제조한다.



여기서, R¹은 1가의 에스테르 형성성 관능기이며, R₂ 및 R₃는 같거나 또는 다르기로서 각기 탄소원자수 1~10의 탄화수소기 또는 R¹에서 선택되고, A 및 A'는 2가 또는 3가의 유기잔기이며, n₁은 1 또는

2, n_2 및 n_3 는 각각 0~4의 정수이다.

상기 일반식 (I)의 함인화합물은 구체적으로 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스퍼페난트렌 (Phosphaphenanthrene)-10-옥사이드(이하 "DOP" 라함) 또는 그의 벤젠핵 치환체이고, 일반식 (II)는 에스테르 형성성 관능기를 갖는 불포화 화합물로서 구체적으로 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴산, 메타크릴산, 메사콘산, 시트라콘산, 글루타콘산 등의 디카르복시산 또는 그들의 무수물 및 에스테르화물에서 선택되는 것이 좋지만, 브란데놀산과 같은 옥시 카르복시산 또는 2-부텐-1,4-디올 및 3-부텐-1,2-디올과 같은 불포화 글리콜을 사용해도 좋다. 특히 이타콘산, 이타콘산의 저급 알킬 에스테르 또는 산무수물등이 바람직하다.

상기 일반식 (I)의 함인화합물과 일반식 (II)의 에스테르 형성성 관능기를 갖는 불포화 화합물을 중합과정중에 직접 투입하여 첨가반응(Addition Reaction)시켜 본 발명의 난연성 폴리에스테르 섬유를 제조하는 경우, 얻어지는 폴리머중에 인함유량이 500~50,000ppm이 되어야 하며 특히, 섬유용 폴리 에스테르에서는 1,000~10,000ppm이 되도록 각 출발 물질의 사용량을 조절하는 것이 바람직하다. 일반식 (I)의 DOP 또는 그의 벤젠핵 치환체와 상기 일반식 (II)로 표현되는 불포화 화합물의 몰비를 대략 1 : 1로 사용하는 것이 바람직하지만 어느 쪽인가 한쪽을 약간 과잉하게 사용해도 좋으며 투입 시 적당량의 디올에 용해시켜 투입함이 바람직하다.

또한, 중축합 과정중의 폴리머 및 난연성 화합물의 열분해를 최소로 하기 위하여 일정 중합도까지는 액상 중합한 후, 난연성 인화합물들의 분해개시온도 이하의 온도에서 다시 원하는 중합도까지 고상 중합을 행하여 열안정성, 방사성, 색조 및 난연성 등을 향상시키므로써 고상중합하지 않는 경우에 발생할 수 있는 코폴리머 내의 분해물 등에 의한 사절현상을 방지할 수 있으며 동시에 코폴리머의 열분해를 동반하지 않은 상태로 온도조절이 가능하다.

그리고 본 발명에서는 별도의 에스테르 교환반응 촉매를 사용하지 않는 것이 특징인데, 이는 일반적으로 사용되는 에스테르 교환반응 촉매인 금속 아세테이트가 인화합물과 반응하여 탄화물 형태의 내 부입자로 형성되는 것을 방지하기 위함이고, 난연성 인화합물의 생성촉매인 금속 알콕시드가 에스테르 교환반응 촉매 역할도 동시에 수행하기 때문에 본 발명에서는 별도의 에스테르 교환반응 촉매를 사용하지 않더라도 에스테르 교환반응을 성공적으로 수행시킬 수 있다. 금속 알콕시드는 디카르복산에 대하여 몰비로 0.01~0.05% 첨가하는 것이 바람직하며, 0.01몰% 이하일 경우에는 에스테르 반응이 진행되지 않고 0.05몰% 이상일 경우에는 색조 및 내열성이 저하되는 문제점이 있었다.

그리고 일반식 (III) 화합물의 공중합율을 높이기 위하여 본 발명에서는 디카르복산 또는 이의 에스테르 형성성 유도체를 에스테르 교환 혹은 직접 에스테르화 반응 초기에 최소한의 양으로 투입하고 잔량을 에스테르 반응 중기, 바람직하게는 메탄올 혹은 물의 유출량이 전체 유출량의 25~30%에 도달하였을때 첨가하므로써 일반식 (III) 화합물의 형성을 용이하게 하고 형성된 일반식 (III) 화합물과 디올과의 반응기회를 최대한 부여한다. 상기 일반식 (I),(II) 화합물의 투입시기는 에스테르 반응 초기에 적당량의 디올에 완전히 용해시켜 투입함이 바람직하다.

상기와 같은 방법으로 초기반응 온도 140~245°C, 후기반응 온도 245~280°C 진공도 0.1~0.2mmHg에서 액상중합을 진행하여 원하는 최종고유점도의 60~80%에 도달하였을때 즉, 액상중합체의 고유점도가 0.4~0.5에 도달하였을때 이를 펠레트(pellet)로 만들어 건조하여 180~220°C에서 0.5~1.5시간 예비결정화를 시키고 170~190°C 정도에서 1차 가열하여 수분율을 0.02중량% 이하로 만든 후, 210~235°C 에서 2차 가열하여 고상중합온도에 도달시킨 후 200~230°C 에서 고상중합을 행한후 상온에서 질소 개스로 냉각하였다.

제조된 난연성 폴리에스테르 중합체의 고유점도는 30°C의 오르토클로로페놀 용액중에서 측정되었으며 용점은 미국 듀폰사의 모델 990 시차주사열 분석계를 이용하여 구했다. 공중합체의 착색정도는 자동식 착색색차계(ND-101 D형)를 이용하여 L값(명도) 및 b(황도)을 측정하였고, 열적 안정성을 평가하기 위해 제조된 중합체를 회전식 전기건조기(240±5°C)로 열처리하여 색상을 표준색과 비교 판정하여 내열성을 결정하였다.

상기 폴리에스테르 중합체를 방사후 연신하여 편물로 제조하여 난연성을 평가하였다. 한계산소지수(L.O.I) 값은 ASTM-D-2863-70에 의거한 산소계수 가연성 게이지로 측정되었고 점염횟수는 JIS L-1092 D법에 의거 마이크로 버너에 대한 45° 코일법으로 각각 평가하였다. 또한 방사성은 방사시 사절 정도를 시간당 사절수로 표시하였다.

다음의 실시예 및 비교예는 본 발명을 좀더 구체적으로 설명하는 것으로, 본 발명의 범주를 한정하는 것은 아니다.

[실시예 1]

디메틸 테레프탈레이트 3034중량부, 에틸렌 글리콜 3000ml, DOP 210중량부(0.97몰), 이타콘산 디메틸 154중량부(0.97몰), 나트륨 에톡사이드 10중량부를 에스테르 교환반응기에 넣고 가열교반을 실시하고 메탄올 유출량이 약 730ml(반응기 내부온도 : 200~210°C)에 도달했을때 디메틸 테레프탈레이트 3034중량부와 에틸렌 글리콜 500ml를 투입한 후 반응기 온도를 230~245°C까지 서서히 가열하면서 메탄올을 완전히 제거한 뒤 반응을 완료시켰다.

생성물을 중합반응조로 이행하여 인산 3중량부, 삼산화안티몬 2.5중량부, 티타늄 디옥사이드 24중량부를 적당량의 에틸렌 글리콜에 슬러리화 하여 투입시킨 뒤 0.1~0.2mmHg 하의 감압하에서 반응기 내부온도가 280°C를 넘지 않도록 하여 액상중합반응을 완료하여 고유점도 0.4~0.45의 폴리머를 얻었다. 생성된 폴리머 펠레트를 건조한후 180°C 정도의 질소분위기 하에서 예비결정화를 시키면서 가열하여 수분율이 0.02wt% 이하로 되었을때 2차 가열을 실시하여 200~230°C의 온도에서 고상중합을 행하므로써 생성된 폴리머를 상온에서 질소개스로 냉각하여 최종폴리머를 제조한후 255~275°C에서 방사한 후 80°C에서 4배 연신하여 편물로 잔후 물성을 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[실시예 2]

DOP 245중량부(1.13몰), 이타콘산 디메틸 180중량부(1.13몰)를 투입한것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시한후 물성을 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[실시예 3]

DOP 175중량부(0.81몰), 이타콘산 디메틸 128중량부(0.81몰)를 투입한것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시한 후, 물성을 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[비교실시예 1]

칼슘 아세테이트 5중량부를 에스테르 교환반응 초기에 투입한것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 물성을 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[비교실시예 2]

마그네슘 5중량부를 에스테르 교환반응 초기에 투입한것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시한 후, 물성을 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[비교실시예 3]

고상중합을 하지 않고 액상중합만으로 반응을 완결시킨것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시한 후, 물성을 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[비교실시예 4]

디메틸 테레프탈레이트 6000중량부, 에틸렌 글리콜 3625중량부를 에스테르 교환반응 초기에 넣고 화합물 (I),(II) 및 금속 알콕시드를 전혀 첨가하지 않으며 고상중합하지 않는 통상의 폴리에틸렌테레프탈레이트 제조방법으로 행한 후, 물성을 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

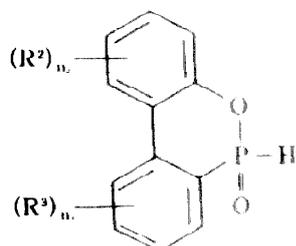
[표 1]

	고유점도	용점(℃)	L값/b값	내열성(급)	L.O.I(%)	점입횟수	방사성(사결수/시간)	탄화물 생성
실시예 1	0.635	244	78.4/5.2	3	29	4	0	없음
실시예 2	0.633	243	78.7/5.0	3	29	4	0	없음
실시예 3	0.638	244	79.8/4.6	3	28.5	4	0	없음
비교실시예 1	0.641	243	69.4/6.4	4	27	3	2	있음
비교실시예 2	0.632	244	66.7/5.9	4	26.5	3	2	있음
비교실시예 3	0.614	243	61.5/6.7	4	27	3	3	없음
비교실시예 4	0.637	253	80.2/4.9	2	22	1	0	없음

(57) 청구의 범위

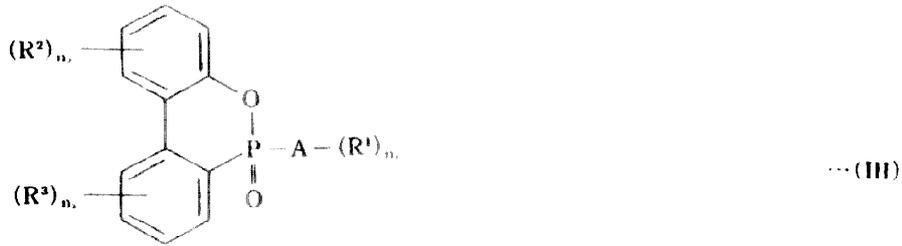
청구항 1

디올과 디카르본산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체로 부터 생성되는 폴리에스테르의 제조시 하기 일반식 (I),(II) 화합물 및 금속 알콕시드를 직접 투입하여 액상중합한후 최종 고유점도의 60~80%를 초기 고유점도로 하여 고상중합시켜 최종적으로 일반식 (I)과 (II)의 반응 생성물인 일반식 (III)의 난연성 화합물을 폴리에스테르 주쇄중에 공중합시키는 것을 특징으로 하는 난연성 폴리에스테르 성유의 제조방법.



... (I)

A'-(R³)_n (II)



여기서, R^1 은 1가의 에스테르 형성성 관능기이며, R^2 및 R^3 는 같거나 또는 다른기로서 각기 탄소원자 수 1~10의 탄화수소기 또는 R^1 에서 선택되고, A 및 A'는 2가 또는 3가의 유기잔기이며, n_1 은 1 또는 2, n_2 및 n_3 는 각각 0~4의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 일반식 (I) 및 (II)의 화합물은 폴리머중 인함유량이 500~50,000ppm이 되도록 투입량을 특징으로 하는 난연성 폴리에스테르 섬유 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 금속 알콕시드는 나트륨 에톡사이드인 것을 특징으로 하는 난연성 폴리에스테르 섬유의 제조방법.