

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6243332号
(P6243332)

(45) 発行日 平成29年12月6日(2017.12.6)

(24) 登録日 平成29年11月17日(2017.11.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 69/32 (2006.01)
D01F 6/80 (2006.01)C08G 69/32
D01F 6/80

331

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2014-523985 (P2014-523985)
 (86) (22) 出願日 平成24年7月27日 (2012.7.27)
 (65) 公表番号 特表2014-521806 (P2014-521806A)
 (43) 公表日 平成26年8月28日 (2014.8.28)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/048442
 (87) 國際公開番号 WO2013/019577
 (87) 國際公開日 平成25年2月7日 (2013.2.7)
 審査請求日 平成27年7月27日 (2015.7.27)
 (31) 優先権主張番号 61/513,025
 (32) 優先日 平成23年7月29日 (2011.7.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国デラウエア州19805.
 ウィルミントン. センターロード974.
 ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
 ット・ラン・プラザ
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 賢男
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アラミド共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 - (4 - アミノフェニル) - 5 (6) アミノベンズイミダゾール (DAPBI)、p - フェニレンジアミン、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマーの製造方法であって、

a) DAPBI および p - フェニレンジアミンを有機溶媒と無機塩とを含む溶媒系に懸濁したスラリーを形成する工程；

b) 化学量論量のテレフタロイルジクロライドを前記スラリーに 1 回の添加で添加し、前記ポリマーを生成させる工程；

c) 前記ポリマーを前記溶媒系から単離する工程；

d) 前記ポリマーを粉碎する工程；

e) 前記ポリマーを 1 つ以上の洗浄工程、中和工程、またはその両方で処理する工程；を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、優れた物理的特性を有する纖維を形成することができる、5 (6) - アミノ - 2 - (p - アミノフェニル) ベンズイミダゾール (DAPBI)、p - フェニレンジアミン (PPD) およびテレフタロイルジクロライド (TCL) から誘導されるアラミドポリマーの製造方法に関する。

10

20

【背景技術】

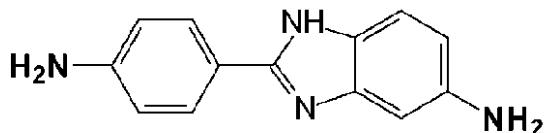
【0002】

5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾール(DAPBI)、p-フェニレンジアミン(PPD)およびテレフタロイルジクロライド(TCIまたはT、一般にテレフタロイルクロライドとも称される)から得られる繊維が当該技術分野で公知である。このような共重合体は、ロシアで、例えば、Armos(登録商標)およびRussar(登録商標)の商標名で製造されている高強度繊維の主成分である。ロシア特許出願第2,045,586号明細書を参照されたい。

【0003】

DAPBIの2つのアミンは、反応性と位置要因(*positional factors*)が非常に異なる。下記の構造式の右側に示されているアミン(アゾールアミン)は、構造式の左側のアミン(ベンジルアミン)より反応性が一桁高い。

【化1】



そのため、NMP/CaCl₂溶媒系中で従来の重合法により製造されるDAPBI/PPD共重合体は、モノマー成分の位置を制御できない傾向がある。DAPBI/PPD共重合体から比較的高強度の繊維を製造する要因は、ポリマー鎖に沿ったコモノマーの配列であると考えられる。特に、PPDおよびDAPBIコモノマーの分布の制御は、硫酸溶液中における結晶溶媒和物の形成を防止するのに役立ち、且つ共重合体から製造された繊維の熱処理中のポリマー鎖の配列に役立ち、その結果、より優れた機械的特性を有する繊維が得られると考えられる。

【0004】

NMP/CaCl₂溶媒系中で従来の重合法(例えば、TCIの35/65分割添加)により製造されたDAPBI/PPD-T共重合体はまた、かなりの量のオリゴマーブロックを含有することも知られている。これらの低分子量オリゴマー種は、これらのポリマーから製造される繊維が有し得る韌性を低下させることが当業者に周知である。オリゴマー種は、尚早な破壊、従って引張特性の低下を引き起こす欠陥となる。従って、共重合体中のこれらのオリゴマー種の量を減少させることが望ましい。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

幾つかの態様では、本発明は、2-(4-アミノフェニル)-5(6)アミノベンズイミダゾール(DAPBI)、p-フェニレンジアミン、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマーの製造方法であって、(a)DAPBIおよびp-フェニレンジアミンを有機溶媒と無機塩とを含む溶媒系に懸濁したスラリーを形成する工程；および(b)化学量論量のテレフタロイルジクロライドをスラリーに1回の添加で添加し、ポリマーを生成させる工程；を含む方法に関する。

【0006】

幾つかの実施形態では、有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)またはジメチルアセトアミド(DMAC)である。好適な無機塩としては、LiClおよびCaCl₂が挙げられる。1つの好ましい実施形態では、溶媒系はNMP/CaCl₂である。特定の実施形態では、NMP/CaCl₂溶媒のCaCl₂重量パーセントは、1~10%の範囲である。

【0007】

幾つかの実施形態では、工程b)は攪拌下で行われる。幾つかの実施形態では、ポリマ

10

20

30

40

50

ーを単離することができる。ポリマーは、1つ以上の洗浄工程、中和工程、またはその両方で処理することができる。これらの洗浄工程および/または中和工程は、ポリマーの粉碎前または粉碎後に行うことができる。

【0008】

幾つかの態様では、本発明はさらに、硫酸を含む溶媒にポリマーを溶解して、繊維の紡糸に好適な溶液を形成する工程に関する。溶解されるポリマーとしては、洗浄および/または中和されたものであってもまたは洗浄および/または中和されなかつたものであってもよい単離ポリマー、ならびに粉碎されたものであってもまたは粉碎されなかつたものであってもよいポリマーが挙げられる。

【0009】

幾つかの方法では、DAPBI対フェニレンジアミンのモル比は、0.25~4.0の範囲である。特定の方法では、工程(a)のDAPBIであるスラリーの量は、0.3~1.0重量%の範囲である。幾つかの方法では、工程(a)のp-フェニレンジアミンであるオリゴマー溶液の量は0.15~6.0重量%の範囲である。

【0010】

別の態様では、本発明は、2-(4-アミノフェニル)-5(6)アミノベンズイミダゾール(DAPBI)、p-フェニレンジアミン(PPD)、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマーであって、PPDリッチオリゴマー不純物を実質的に含まないポリマーに関する。このようなPPDリッチオリゴマー不純物の有無は、溶液中のポリマーのIPC走査と溶媒のIPC走査とを比較することにより判定することができる。ポリマーの溶出以後の時点でブランクの検出器信号を上回る検出器信号が存在すれば、このような不純物があることを示す。

【0011】

幾つかの実施形態では、ポリマーの固有粘度は2dl/gより大きい。他の実施形態では、ポリマーの固有粘度は4dl/g以上である。

【0012】

前述の要約、ならびに以下の発明を実施するための形態は、添付の図面と共に読むことによりさらによく理解される。本発明を説明するために、図面に本発明の例示的実施形態を示しているが；本発明は、開示される特定の方法、組成物、およびデバイスに限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の方法により提供される共重合体のIPC(相互作用ポリマークロマトグラフィー)分析、対、従来の重合方法による共重合体のIPC分析を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、本開示の一部を構成する添付の図および実施例に関連する以下の発明を実施するための形態を参照することによりさらに容易に理解することができる。本発明は、本明細書に記載および/または図示する特定のデバイス、方法、条件またはパラメータに限定されるものではなく、本明細書で使用される用語は、例として特定の実施形態を説明することを目的としているに過ぎず、請求する本発明を限定するものではないことを理解されたい。

【0015】

1回のTC1添加により製造されたDAPBI/PPD-T共重合体は、従来の重合法(例えば、TC1の35/65分割添加)と比較して、オリゴマーブロックの著しい減少を示した。オリゴマー種の量の減少は、IPC(相互作用ポリマークロマトグラフィー)分析により分かる。1回のTC1添加により製造されるポリマーのIPCクロマトグラムは、ブロックオリゴマー尾部を実質的に示さない。(図および実施例を参照されたい)。

【0016】

ポリマーの製造に有用な容器、ならびにポリマーの製造に有用な温度および他の条件と

10

20

30

40

50

しては、例えば、Kwol ekらに付与された米国特許第3,063,966号明細書；Kwol ekに付与された米国特許第3,600,350号明細書；中川らに付与された米国特許第4,018,735号明細書；およびJungらに付与された米国特許第5,646,234号明細書などの特許に開示されている詳細が挙げられる。

【0017】

幾つかの実施形態では、有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)またはジメチルアセトアミド(DMAC)である。好適な無機塩としては、LiClおよびCaCl₂が挙げられる。1つの好ましい実施形態では、溶媒系はNMP/CaCl₂である。特定の実施形態では、NMP/CaCl₂溶媒のCaCl₂重量パーセントは1～10%の範囲である。NMPに対するCaCl₂の溶解度は約8%であることに留意されたい。このようなものとして8%超のCaCl₂を使用する場合、溶媒系中に不溶のCaCl₂が幾らか存在する。溶媒および塩は、販売元から入手し、必要に応じて、当業者に公知の方法で精製することができる。

【0018】

幾つかの実施形態では、反応工程を攪拌下で行う。幾つかの実施形態では、ポリマーを単離することができる。処理および貯蔵を助けるために、単離されたポリマーを所望の粒度に粉碎することができる。ポリマーを1つ以上の洗浄工程、中和工程、またはその両方で処理することができる。これらの洗浄工程および/または中和工程は、ポリマーの粉碎前または粉碎後に行うことができる。反応混合物の攪拌、洗浄工程および中和工程、ならびにポリマーの粉碎に使用するのに好適な装置は当業者に公知である。

【0019】

ポリマーの分子量は、通常、1つ以上の希薄溶液粘度測定値により監視され、それに相関する。従って、通常、希薄溶液の相対粘度(「 V_{rel} 」または「 η_{rel} 」または「 n_{rel} 」)と固有粘度(「 V_{inh} 」または「 η_{inh} 」または「 n_{inh} 」)の測定値が、ポリマー分子量の監視に使用される。希薄ポリマー溶液の相対粘度と固有粘度には、次式の関係があり

$$V_{inh} = 1n(V_{rel}) / C$$

式中、 $1n$ は自然対数関数であり、 C はポリマー溶液の濃度である。 V_{rel} は、無名数の比であり、従って V_{inh} は、通常、グラム当たりのデシリットル(「dL/g」)として、濃度の逆数の単位で表される。

【0020】

ポリマーの中和は、1つ以上の工程でポリマーを塩基と接触させることにより行うことができる。好適な塩基としては、NaOH；KOH；Na₂CO₃；NaHCO₃；NH₄O H；Ca(OH)₂；K₂CO₃；KHCO₃；またはトリアルキルアミン、好ましくはトリプチルアミン；他のアミン；またはこれらの混合物が挙げられる。一実施形態では、塩基は水溶性である。幾つかの好ましい実施例では、中和溶液は塩基の水溶液である。

【0021】

ポリマーは、中和工程と独立して、または中和工程の前および/または中和工程の後に、水で洗浄することもできる。

【0022】

幾つかの方法では、DAPBI対p-フェニレンジアミンのモル比は、0.25～4.0の範囲である。この比は、DAPBI/PPD比20/80～80/20と同等である。特定の方法では、工程(a)のDAPBIであるスラリーの量は0.3～1.0重量%の範囲である。幾つかの方法では、工程(a)のp-フェニレンジアミンであるオリゴマー溶液の量は、0.15～6.0重量%の範囲である。

【0023】

本発明はまた、2-(4-アミノフェニル)-5(6)アミノベンズイミダゾール(DAPBI)、p-フェニレンジアミン、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマー粉末にも関する。幾つかの実施形態では、ポリマー粉末の固有粘度は2dL/gより大きい。幾つかの好ましい実施形態では、ポリマーの固有粘度は4dL/g以上である。

10

20

30

40

50

る。

【0024】

幾つかの態様では、本発明はさらに、硫酸を含む溶媒にポリマーを溶解し、繊維の紡糸に好適な溶液（「紡糸原液」とも称される）を形成する工程に関する。溶解されるポリマーとしては、洗浄および／または中和されたものであってもまたは洗浄および／または中和されなかったものであってもよい単離ポリマー、ならびに粉碎されたものであってもまたは粉碎されなかったものであってもよいポリマーが挙げられる。当業者に公知の従来の方法により、溶解したポリマーを繊維に紡糸することができる。

【0025】

多くの方法を使用して、本明細書に記載の共重合体を含有する紡糸原液をドープフィラメントに紡糸することができるが；湿式紡糸および「エアギャップ」紡糸が最もよく知られている。これらの紡糸法用の紡糸口金と浴の一般的な配置は当該技術分野で周知であり、米国特許第3,227,793号明細書；米国特許第3,414,645号明細書；米国特許第3,767,756号明細書；および米国特許第5,667,743号明細書の図は、このような高強度ポリマーの紡糸法を説明している。「エアギャップ」紡糸では、通常、まず紡糸口金で空気などの気体中に繊維を押し出し、それはフィラメントの形成に好ましい方法である。

【0026】

本明細書で使用する場合、フィラメントおよび繊維という用語は、互換的に使用される。

【0027】

繊維を1つ以上の洗浄浴または洗浄キャビネットと接触させることができる。洗浄は、繊維を浴に浸漬することにより達成されても、または繊維に水溶液を噴霧することにより達成されてもよい。洗浄キャビネットは、通常、1本以上のロールを収容する密閉キャビネットを含み、糸は、キャビネットから出る前に何回もロールの周囲、およびロール間を走行する。糸がロールの周囲を走行する時、それに少なくとも1つの洗浄液が噴霧される。洗浄液は、キャビネットの底部で連続的に回収され、それから排液される。

【0028】

洗浄液の温度は、好ましくは30より高い。洗浄液は蒸気の形態（スチーム）で塗布することができるが、より好都合には液体の形態で使用される。好ましくは、多数の洗浄浴または洗浄キャビネットを使用する。いずれか1つの洗浄浴または洗浄キャビネット中の糸の滞留時間は、糸中の所望の残りの残留硫酸の量に依存することになる。連続法では、好ましい複数の洗浄浴および／または洗浄キャビネット中における全洗浄工程の所要時間は、好ましくは約10分以下、より好ましくは約5秒以下である。幾つかの実施形態では、全洗浄工程の所要時間は20秒以上であり；幾つかの実施形態では、全洗浄工程は400秒以内に達成される。バッチ法では、全洗浄工程の所要時間は、12～24時間以上もの、時間のオーダーであってもよい。

【0029】

必要に応じて、糸中の酸（硫酸溶媒など）の中和は、浴またはキャビネット中で行うことができる。幾つかの実施形態では、中和浴または中和キャビネットが、1つ以上の洗浄浴または洗浄キャビネットの後に続いてもよい。洗浄は、繊維を浴に浸漬することにより達成されても、または繊維に水溶液を噴霧することにより達成されてもよい。中和は、1つの浴もしくはキャビネット中で行っても、または複数の浴もしくはキャビネット中で行ってもよい。幾つかの実施形態では、硫酸不純物の中和に好ましい塩基としては、NaOH；KOH；Na₂CO₃；NaHCO₃；NH₄OH；Ca(OH)₂；K₂CO₃；KHC₂O₄；またはトリアルキルアミン、好ましくはトリブチルアミン；他のアミン；またはこれらの混合物が挙げられる。一実施形態では、塩基は水溶性である。幾つかの好ましい実施例では、中和溶液は、1リットル当たり塩基0.01～1.25モル、好ましくは1リットル当たり塩基0.01～0.5モルを含有する水溶液である。カチオンの量は、塩基への暴露時間および温度、ならびに洗浄方法にも依存する。幾つかの好ましい実施形態で

10

20

30

40

50

は、塩基は NaOH または Ca(OH)_2 である。

【0030】

纖維を塩基で処理した後、本方法は、水を含有する洗浄溶液または酸と糸を接触させて、過剰の塩基を全部または実質的に全部除去する工程を含んでもよい。この洗浄溶液は、1つ以上の洗浄浴または洗浄キャビネット中で塗布することができる。

【0031】

洗浄および中和の後、纖維または糸を乾燥機で乾燥させて、水および他の液体を除去することができる。1つ以上の乾燥機を使用することができる。特定の実施形態では、乾燥機は、纖維の乾燥に熱風を使用するオープンであってもよい。他の実施形態では、熱ロールを使用して纖維を加熱することができる。纖維の含水率が纖維の20重量パーセント以下になるまで、纖維を乾燥機で約20以上、約100未満の温度に加熱する。幾つかの実施形態では、纖維を85以下に加熱する。幾つかの実施形態では、纖維の含水率が纖維の14重量パーセント以下になるまで、纖維をそれらの条件で加熱する。本発明者らは、低温乾燥が纖維強度を改善するのに好ましい方法であることを発見した。特に、本発明者らは、未乾燥糸に施される最初の加熱工程（即ち、熱ロール、オープン内のような加熱雰囲気等）を、工業規模で高強度纖維を乾燥するのに使用される連続法では通常使用しない穏やかな温度で行うと、最も優れた纖維強度特性が達成されることを見出した。共重合体纖維は P P D - T 単独重合体より水に対する親和性が高く；この親和性は乾燥中のポリマーからの水の拡散速度を低下させ、その結果、大きい熱駆動力を生じさせ乾燥時間を短縮するために一般的に使用される典型的な高い乾燥温度に未乾燥糸を直接暴露すると、纖維に修復不可能な損傷が生じ、その結果、纖維強度が低下すると考えられる。幾つかの実施形態では、この最初の乾燥工程において纖維は少なくとも約30に加熱され；幾つかの実施形態では、この最初の乾燥工程において纖維は少なくとも約40に加熱される。

【0032】

乾燥機滞留時間は10分未満であり、好ましくは180秒未満である。乾燥機は窒素雰囲気または他の非反応性雰囲気を備えてもよい。乾燥工程は、通常、大気圧で行われる。しかし、必要に応じて、減圧下で工程を行うことができる。一実施形態では、フィラメントを少なくとも0.1 g p d の張力下で、好ましくは2 g p d 以上の張力下で乾燥させる。

【0033】

本発明はまた、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) またはジメチルアセトアミド (DMAC) と無機塩とに溶解できる、2-(4-アミノフェニル)-5(6)アミノベンズイミダゾール (DAPBI)、p-フェニレンジアミン、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマー粉末にも関する。従来の方法で製造されたポリマーは、単離されると、NMPまたはDMACと無機塩との溶媒系に再溶解することができず、紡糸溶液を得るために硫酸などの溶媒を必要とすることに留意されたい。幾つかの実施形態では、ポリマー粉末の固有粘度は2 d 1 / g より大きい。幾つかの好ましい実施形態では、ポリマーの固有粘度は4 d 1 / g 以上である。

【0034】

ポリマーは、IPCで測定した場合、測定可能な量のPPDリッチオリゴマー不純物を含まないことを特徴とする。このようなPPDリッチオリゴマー不純物の有無は、溶液中のポリマーのIPC走査と溶媒のIPC走査とを比較することにより判定することができる。ポリマーの溶出以後の時点でプランクの検出器信号を上回る検出器信号が存在すれば、このような不純物があることを示す。

【0035】

定義

本明細書で使用する場合、化学種の「残基」という用語は、特定の反応式中の化学種から得られる生成物またはその後の配合物もしくは化学製品である部分を指し、その部分が実際にその化学種から得られるかどうかは関係ない。従って、p-フェニレンジアミンの

10

20

30

40

50

残基を含む共重合体は、式：

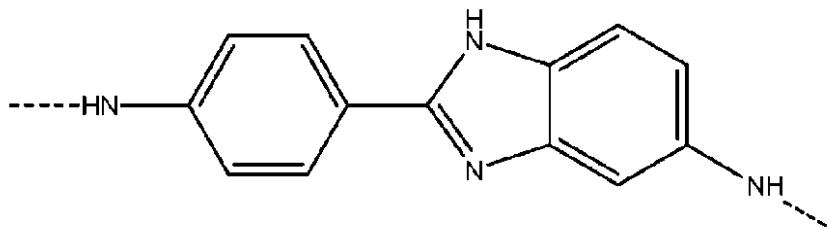
【化 2】



の単位を1個以上有する共重合体を指す。同様に、DAPBIの残基を含む共重合体は、構造：

10

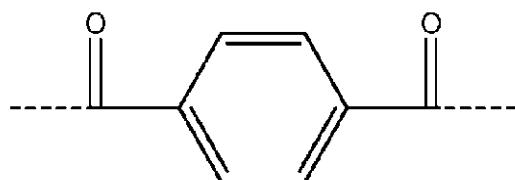
【化 3】



の単位を1個以上含有する。テレフタロイルジクロライドの残基を有する共重合体は、構造：

20

【化 4】



の単位を1個以上含有する。破線は結合位置を示す。

【0036】

30

「ポリマー」という用語は、本明細書で使用する場合、同じ種類であるかまたは異なる種類であるかにかかわらず、モノマーの重合により製造されたポリマー化合物を意味する。「共重合体」(2種類の異なるモノマーから製造されたポリマーを指す)という用語、「三元共重合体」(3種類の異なるモノマーから製造されたポリマーを指す)という用語、および四元共重合体(4種類の異なるモノマーから製造されたポリマーを指す)という用語は、ポリマーの定義に含まれる。

【0037】

本明細書で使用する場合、「オリゴマー」という用語は、ポリマーの平均分子量をはるかに下回る低分子量のポリマー分子を指す。分子量は、分子中のモノマー単位数の関数である。オリゴマーは、約2個～約10個の共有結合モノマー(構造単位)を有するが、ポリマーは約100個以上の共有結合モノマーを有すると考えられる。

40

【0038】

「粉末」という用語は、ポリマーに言及する場合、繊維またはパルプのような繊維性も、フィブリドのようなフィルム状の繊維性も有していない共重合体の粒子を意味する。個々の粒子は、フィブリル非含有の傾向があり、不規則な形状を有し、有効粒子径840マイクロメートル以下である。例として米国特許第5,474,842号明細書および米国特許第5,811,042号明細書がある。

【0039】

本明細書で使用する場合、「化学量論量」は、第2の成分の反応性基全部と反応するのに理論的に必要な成分の量を意味する。例えば、「化学量論量」は、アミン成分(p-フ

50

エニレンジアミンおよびDAPBI)のアミン基の実質的に全部と反応するのに必要なテレフタル酸ジクロリドのモル数を指す。「化学量論量」という用語は、通常、理論量の10%以内の範囲の量を指すものと当業者に理解される。例えば、重合反応に使用されるテレフタル酸ジクロリドの化学量論量は、p-フェニレンジアミンおよびDPAABIのアミン基全部と反応するのに理論的に必要なテレフタル酸の量の90~110%とことができる。

【0040】

「纖維」とは、長さ対その長さに垂直な断面積を横切る幅の比が大きい、比較的柔軟で巨視的に均質な物体を指す。好ましい実施形態では、纖維は、検査すると、断面が実質的に中実であり、纖維中の欠陥と見なされるであろう不規則な空隙または開放領域がほとんどない。

10

【0041】

「有機溶媒」という用語は、本明細書では、一成分の有機溶媒または2種類以上の有機溶媒の混合物を含むものと理解される。幾つかの実施形態では、有機溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、またはジメチルスルホキシドである。幾つかの好ましい実施形態では、有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドンまたはジメチルアセトアミドである。

【0042】

「無機塩」という用語は、単一の無機塩または2種類以上の無機塩の混合物を指す。幾つかの実施形態では、無機塩は溶媒に十分可溶であり、溶媒中で原子番号を有するハロゲン原子のイオンを遊離する。幾つかの実施形態では、好ましい無機塩は、KCl、ZnCl₂、LiClまたはCaCl₂である。特定の好ましい実施形態では、無機塩は、LiClまたはCaCl₂である。

20

【0043】

「未乾燥(never-dried)」とは、纖維の含水率が纖維の少なくとも75重量パーセントであることを意味する。

【0044】

「PPDリッチ」という用語は、ポリマーのブロックについて記載する場合、目的のポリマー組成よりPPD残基含有量が多いオリゴマーを示すものとする。換言すれば、所望の組成が30モル%のPPD残基と70モル%のDAPBI残基とを含有する場合、「PPDリッチ」オリゴマーのPPD残基は30モル%を超え、一般に、目的の組成を5モルパーセント超上回る(目的のモル%プラス5モル%以上、この例では35モル%となる)。ポリマー生成物中にPPDリッチオリゴマー不純物が存在するかどうかは、溶液中のポリマーのIPC走査と溶媒のIPC走査とを比較することにより判定することができる。図1の、例えば、30分以後の領域で、実施例1の検出器値はブランクと実質的に同じであるが、比較例1および2の検出器値はブランク(溶媒)の極微量を上回る。ブランクの極微量を上回るこれらの検出器値は、PPDリッチオリゴマーの存在を示す。

30

【0045】

「1回の添加」とは、添加中に中断または停止が実質的でない方法で試薬を添加することを意味する。

40

【0046】

添付の特許請求の範囲を含む本明細書で使用する場合、単数形「1つの(a)」、「1つの(an)」および「その(the)」は複数形を含み、特定の数値の言及は、特記しない限り、少なくともその特定の値を含むものとする。値の範囲を示す場合、別の実施形態は、ある特定の値からおよび/または他の特定の値までの範囲を含む。同様に、値が「約」という先行詞の使用により近似値として示される場合、特定の値は別の実施形態を構成するものと理解されるであろう。範囲は全て両端値を含み、組み合わせ可能である。任意の構成成分中にまたは任意の式中に任意の変数が2回以上出現する場合、各出現におけるその定義は、他のどの出現におけるその定義とも独立している。置換基および/または変数の組み合わせは、このような組み合わせの結果、安定な化合物が得られる場合のみ許

50

容できる。

【0047】

試験方法

固有粘度は、ポリマーが濃度 9.6 重量 % の濃硫酸にポリマー濃度 (C) 0.5 g / dL および温度 25 °C で溶解している溶液を使用して測定することができる。次いで、固有粘度を $1/n (t_{poly} / t_{solv}) / C$ (式中、 t_{poly} はポリマー溶液の滴下時間であり、 t_{solv} は純粋な溶媒の滴下時間である) として算出する。

【0048】

相互作用ポリマークロマトグラフィー (IPC) 法を使用して p-アラミド共重合体の微細構造を解析した。この方法は、新規の相互作用ポリマークロマトグラフィー (IPC) 法である。クロマトグラフ分離は、Waters Technologies (Milford, MA, USA) 製の 60 のカラムヒーターを備えた Alliance 2695 (商標) Separation Module で行った。このモジュールは、カラム出口までの遅延量 (lag volume) 0.6 mL、オンライン溶媒脱気および 2 mL バイアルから自動サンプル注入式の低圧クウォータナリグラジエントポンプシステムを提供する。波長 320 nm の Waters UV/Vis 487 (商標) 光度計をオンライン検出器として使用した。使用した移動相の 2 つの成分は、水 (成分 A)、および 4 % 塩化リチウム (LiCl) 含有 N, N' -ジメチルホルムアミド (DMAc) (成分 B) であった。流量 0.5 mL/min で B70 % から B100 % までの 20 分の直線勾配を分離に使用した。Waters 製の Silica NovaPak (商標) 150 × 3.9 mm、孔径 60 Å を固定相として使用した。各サンプルを、120 の 4 % LiCl 含有 DMAc に、12 時間中速で攪拌しながら濃度 0.2 mg/mL となるように溶解し、10 mL 注入ループを使用して注入した。

【0049】

データ取得および整理に、Waters 製の Empower (商標) バージョン 2 ソフトウェアモジュールを使用した。IPC ピークブロック比 (peak block ratio) が必要な場合、対照の DAPBI-T 単独重合体および評価される共重合体を含むデータセットを実行することによりそれを求める。次いで、次式：

$$\text{IPC ピークブロック比} = \text{共重合体のピークまでの分} / \text{単独重合体のピークまでの分}$$

により IPC ピークブロック比を算出する。

【0050】

以下の実施例で本発明を説明するが、それは本発明を限定するものではない。

【実施例】

【0051】

NMP、DMAc、LiCl、 CaCl_2 、DAPBI、PPD および TCl は、販売元から入手した。

【0052】

実施例 1

この実施例は、TCl を 1 回で添加して重合する DAPBI/PPD-T 共重合体の製造について説明する。

【0053】

バスケット攪拌機、窒素入口 / 出口を備えた 1 リットルの反応釜に、NMP / CaCl_2 プレミックス (8.3 重量 % (塩の重量 / 塩と溶媒の全重量)) 56.98 g、NMP (N -メチル-2-ピロリドン) 224.73 g、および DAPBI、11.846 g (0.053 モル) および PPD 2.852 g を添加し、10 分間攪拌した。この時点では、DAPBI は溶媒系に完全に溶解しなかった。内容物を氷水浴中で攪拌し、混合物を 10 °C 未満に冷却した。TCl (テレフタロイルジクロライド) 16.093 g (0.079 モル) を全部一度に添加し、低速で 1 分間攪拌して、TCl を溶液全体に均一に混合した。時間と共に溶液の粘度が急速に増加したため、攪拌機の速度を最大に増加した。溶液は非常に粘度が高くなり、約 4 分でゲル化した。高粘度の反応混合

10

20

30

40

50

物をさらに25分間攪拌した。得られたポリマーをWaring(登録商標)Blend-e-rに移して、小粒子に粉碎し、数回洗浄し、溶媒(NMP/CaCl₂)および重合により生じた過剰のHC1を除去した。次いで、ポリマーを水で数回洗浄して、ポリマーを中性にした。ポリマーをトレイに移し入れ、窒素をスイープガスとして用いた120の真空オーブンで終夜乾燥した。試験方法に準拠して硫酸に溶解することにより測定したポリマー固有粘度は7.13d1/gであった。

【0054】

比較例1

この実施例は、TC1を2段階(35/65モル%)添加で分割添加して重合した、DAPBI/PPD-T共重合体の製造について説明する。

10

【0055】

バスケット攪拌機、窒素入口/出口を備えた1リットルの反応釜に、NMP/CaCl₂プレミックス(8.3重量%(塩の重量/塩と溶媒の全重量))83.71グラム、NMP163.32グラム、およびPPD2.538グラム(0.023モル)を添加した。PPDが全部、溶媒に完全に溶解するまで混合物を室温で攪拌した。次いで、DAPBI、12.282グラム(0.055モル)を添加し、室温でさらに15分間攪拌した。溶液は、不溶のDAPBIのため乳白色に見えた。氷水浴に入れることにより混合物を10未満に冷却し、15分間攪拌した。TC1、5.573グラム(0.027モル)を添加し、5分間攪拌した。氷水浴を取り除き、TC1の第2部、10.351グラムを全部一度に添加し、攪拌した。溶液は、非常に粘度が高くなり、4分以内にゲル化し、さらに25分間攪拌し続けた。高粘度のポリマー塊をWaring(登録商標)ブレンダーに移して、小粒子に粉碎し、数回洗浄し、溶媒(NMP/CaCl₂)および重合により生じた過剰のHC1を除去した。次いで、ポリマーを水で数回洗浄して、中性のポリマーを得た。ポリマーをトレイに移し入れ、窒素をスイープガスとして用いた120の真空オーブンで終夜乾燥した。試験方法に準拠して硫酸に溶解することにより測定したポリマー固有粘度は5.47d1/gであった。

20

【0056】

比較例2

この実施例は、TC1を2段階(80/20モル%)添加で分割添加して重合した、DAPBI/PPD-T共重合体の製造を説明する。

30

【0057】

バスケット攪拌機、窒素入口/出口を備えた1リットルの反応釜に、NMP/CaCl₂プレミックス(8.3重量%(塩の重量/塩と溶媒の全重量))59.98グラム、NMP224.73グラム、およびPPD2.852グラム(0.026モル)を添加した。PPDが全部、溶媒に完全に溶解するまで混合物を室温で攪拌した。次いで、DAPBI、11.846グラム(0.053モル)を添加し、室温でさらに15分間攪拌した。溶液は、不溶のDAPBIのため乳白色に見えた。氷水浴に入れることにより混合物を10未満に冷却し、15分間攪拌した。TC1、12.875グラム(0.063モル)を添加し、5分間攪拌した。氷水浴を取り除き、TC1の第2部、3.219グラム(0.016モル)を全部一度に添加し、攪拌した。溶液は、非常に粘度が高くなり、4分以内にゲル化し、さらに25分間攪拌し続けた。高粘度のポリマー塊をWaring(登録商標)ブレンダーに移して、小粒子に粉碎し、数回洗浄し、溶媒(NMP/CaCl₂)および重合により生じた過剰のHC1を除去した。次いで、ポリマーをさらに数回洗浄した。ポリマーをトレイに移し入れ、窒素を連続的に流通させた120の真空オーブンで終夜乾燥した。試験方法に準拠して硫酸に溶解することにより測定したポリマー固有粘度は5.58d1/gであった。

40

次に、本発明の態様を示す。

1. 2-(4-アミノフェニル)-5(6)アミノベンズイミダゾール(DAPBI)、p-フェニレンジアミン、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマーの製造方法であって、

50

a) D A P B I および p - フェニレンジアミンを有機溶媒と無機塩とを含む溶媒系に懸濁したスラリーを形成する工程；

b) 化学量論量のテレフタロイルジクロライドを前記スラリーに 1 回の添加で添加し、前記ポリマーを生成させる工程；
を含む方法。

2. 前記有機溶媒が N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) またはジメチルアセトアミド (D M A C) である、上記 1 に記載の方法。

3. 前記無機塩が L i C l または C a C l ₂ である、上記 1 または 2 に記載の方法。

4. 前記溶媒系が N M P / C a C l ₂ である、上記 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

5. 工程 b) が攪拌下で行われる、上記 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。 10

6. 前記ポリマーを前記溶媒系から単離する工程をさらに含む、上記 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

7. 前記ポリマーを粉碎する工程をさらに含む、上記 6 に記載の方法。

8. 前記ポリマーを 1 つ以上の洗浄工程、中和工程、またはその両方で処理することをさらに含む、上記 6 に記載の方法。

9. 前記ポリマーを 1 つ以上の洗浄工程、中和工程、またはその両方で処理することをさらに含む、上記 7 に記載の方法。

10. 硫酸を含む溶媒に前記ポリマーを溶解し、繊維の紡糸に好適な溶液を形成する工程をさらに含む、上記 8 に記載の方法。

11. 硫酸を含む溶媒に前記ポリマーを溶解し、繊維の紡糸に好適な溶液を形成する工程をさらに含む、上記 9 に記載の方法。 20

12. 前記 D A P B I とフェニレンジアミンが 0 . 2 5 ~ 4 の範囲のモル比で存在する、上記 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

13. N M P / C a C l ₂ の C a C l ₂ 重量パーセントが 0 . 3 ~ 1 0 % の範囲である、上記 4 に記載の方法。

14. 前記工程 (a) のスラリーの形成に使用される D A P B I の量が 0 . 3 ~ 9 重量 % の範囲である、上記 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

15. 前記工程 (a) のスラリーの形成に使用される p - フェニレンジアミンの量が 0 . 1 5 ~ 6 . 0 重量 % の範囲である、上記 1 に記載の方法。

16. 2 - (4 - アミノフェニル) - 5 (6) アミノベンズイミダゾール (D A P B I) 、 p - フェニレンジアミン (P P D) 、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマーであって、 P P D リッチオリゴマー不純物を実質的に含まないポリマー。 30

17. 固有粘度が 2 d l / g より大きい、上記 1 6 に記載のポリマー。

18. 固有粘度が 4 d l / g 以上である、上記 1 7 に記載のポリマー。

【図1】

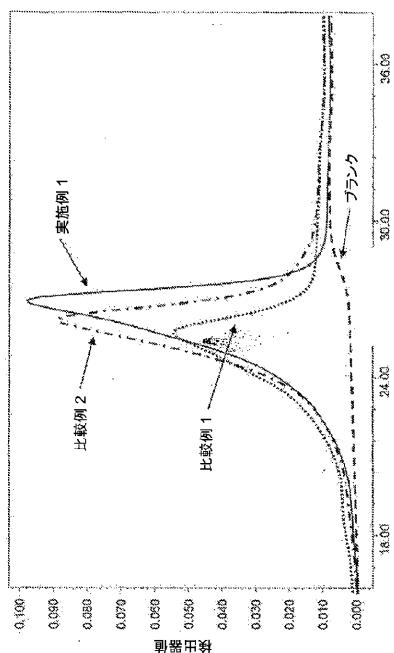


FIGURE 1

フロントページの続き

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100137626
弁理士 田代 玄
(72)発明者 リー キウ - セウン
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23113 ミドロジアン ランズドーン コート 1094
1

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特表2011-516710 (JP, A)
特表2007-511649 (JP, A)
国際公開第2008/075751 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G69、D01F1-6