

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4745393号
(P4745393)

(45) 発行日 平成23年8月10日 (2011. 8. 10)

(24) 登録日 平成23年5月20日 (2011. 5. 20)

(51) Int.Cl.		F I	
DO 1 F	6/74 (2006. 01)	DO 1 F	6/74 Z
DO 6 M	23/00 (2006. 01)	DO 6 M	23/00 Z
CO 8 G	73/08 (2006. 01)	CO 8 G	73/08

請求項の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-521520 (P2008-521520)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成18年7月12日 (2006. 7. 12)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2009-501286 (P2009-501286A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成21年1月15日 (2009. 1. 15)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/026869		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02007/008886		アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成19年1月18日 (2007. 1. 18)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成21年7月10日 (2009. 7. 10)		7
(31) 優先権主張番号	11/180, 239	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成17年7月13日 (2005. 7. 13)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

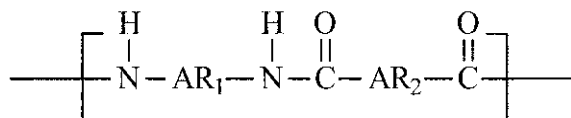
(54) 【発明の名称】 ポリベンゾピスオキサゾール含有繊維の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 溶媒と、次の構造:

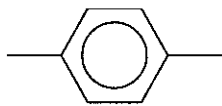
【化 1】



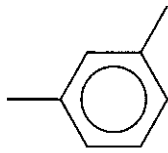
構造 I

[式中、
A r ₁ は

【化2】



または



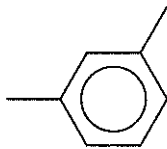
10

であり、 Ar_2 は

【化3】

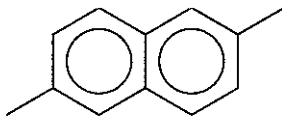


または

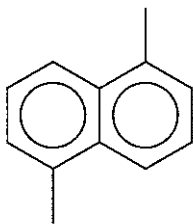


または

20



または



30

である]を有するポリマーとを含んでなるポリマー溶液を形成する工程と、

b) 酸素原子を提供するアルキルカルボン酸の存在下で、a)のポリマー溶液と、酸化剤とを接触させて、 Ar_1 の少なくとも一部をヒドロキシル化し、オルトヒドロキシル基を有するヒドロキシル化ポリマーを形成する工程と、

40

c) 工程b)のヒドロキシル化ポリマーから繊維を形成する工程と、

d) 繊維を加熱して、オルト-ヒドロキシル基の少なくとも一部の閉環を形成する工程と

を含んでなるポリベンゾビスオキサゾール含有繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリベンゾビスオキサゾール含有繊維の新規製造方法に関する。これは最初に非ポリベンゾビスオキサゾール繊維を形成し、そして繊維ポリマーの繰り返し単位をポ

50

リベンゾビスオキサゾールへと変換することによって達成される。

【背景技術】

【0002】

ロッド様ポリマーから形成される繊維は、一般的に、防弾、ロープおよびケーブル、ならびに耐切断性衣服を含む様々な用途で使用される。ポリベンゾビスオキサゾールポリマーは、それらのロッド様構造のため、優れた物性を提供する。

【0003】

ロッド様ポリマーからの繊維は、典型的に、紡糸口金を通してポリマー溶液を押出すことによって形成される。ポリ(ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール-2,6-ジイル-1,4-フェニレン)のような(シス-ポリベンゾビスオキサゾールポリマー)(c-PBO)の限られた溶解性のため、かかるポリマーから製造される繊維は、典型的に、ポリリン酸(PPA)のような強い鉱酸から紡糸される。時間が経過しても繊維に存在する残留ポリリン酸は、繊維の物性を低下させる原因となり得る。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、ポリリン酸を使用せずに、ポリベンゾビスオキサゾールポリマーのシス異性体のような繊維を製造する方法が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

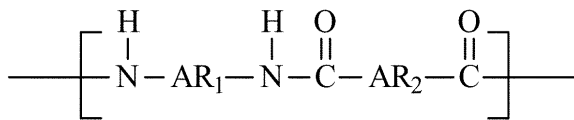
20

本発明は、

a) 溶媒と、次の構造：

【0006】

【化1】



構造 I

30

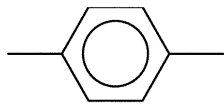
【0007】

[式中、

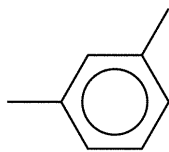
Ar₁は

【0008】

【化2】



または



40

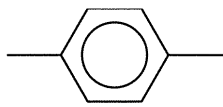
【0009】

であり、Ar₂は

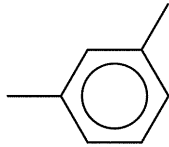
【0010】

50

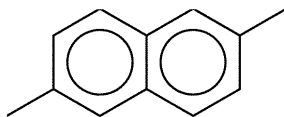
【化3】



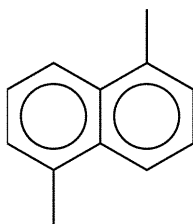
または



または



または



10

20

【0011】

である]を有するポリマーとを含んでなるポリマー溶液を形成する工程と、

b) 酸素原子を提供するアルキルカルボン酸の存在下で、a)のポリマー溶液と、酸化剤とを接触させて、 Ar_1 の少なくとも一部をヒドロキシル化し、オルトヒドロキシル基を有するヒドロキシル化ポリマーを形成する工程と、

c) 工程b)のヒドロキシル化ポリマーから繊維を形成する工程と、

d) 繊維を加熱して、オルト-ヒドロキシル基の少なくとも一部の閉環を形成する工程と

30

を含んでなるポリベンゾビスオキサゾール含有繊維の製造方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、最初に芳香族ポリアミド繊維を製造し、そしてその後芳香族ポリアミド繊維をポリベンゾビスオキサゾール含有繊維に変換することによって、ポリベンゾビスオキサゾール含有繊維を製造する方法に関する。

【0013】

反応手順の最初の工程は、発明の開示に定義される構造Iのポリマーの溶液を形成することを含む。溶液の形成において代表的な溶媒には、限定されないが、硫酸、ポリリン酸、メタンスルホン酸、n-メチルピロリジノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびテトラヒドロフランが含まれる。好ましくは、溶媒は硫酸またはn-メチルピロリジノンである。最も好ましくは、溶媒は硫酸である。

40

【0014】

構造Iのポリマーは当該分野で既知であり、そして芳香族ジアミンと芳香族二酸との反応によって形成可能である。

【0015】

適切なジアミンモノマーには、限定されないが、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジフェニルジアミン、3,3'-ジフェニルジアミン、3,4

50

' - ジフェニルジアミン、4, 4' - オキシジフェニルジアミン、3, 3' - オキシジフェニルジアミン、3, 4' - オキシジフェニルジアミン、4, 4' - スルホニルジフェニルジアミン、3, 3' - スルホニルジフェニルジアミン、4, 4' - スルホニルジフェニルジアミン、3, 3' - スルホニルジフェニルジアミンおよび3, 4' - スルホニルジフェニルジアミンが含まれる。好ましくは、芳香族ジアミンは、m - フェニレンジアミンまたはp - フェニレンジアミンである。適切な二酸モノマーには、限定されないが、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - オキシジ安息香酸、3, 3' - オキシジ安息香酸、3, 4' - オキシジ安息香酸、4, 4' - スルホニルジ安息香酸、3, 3' - スルホニルジ安息香酸、3, 4' - スルホニルジ安息香酸、4, 4' - ジ安息香酸、3, 3' - ジ安息香酸および3, 4' - ジ安息香酸が含まれる。好ましくは、二酸モノマーは、テレフタル酸、イソフタル酸または2, 6 - ナフタレンジカルボン酸であり、テレフタル酸が最も好ましい。

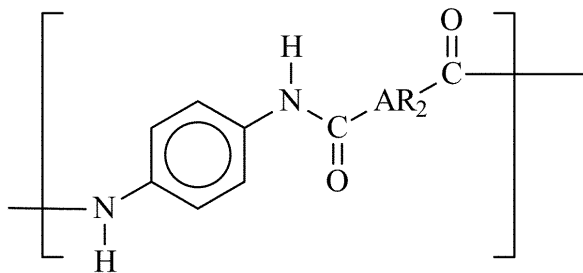
10

【0016】

Ar₁が定義される場合、構造は以下のように表記される。

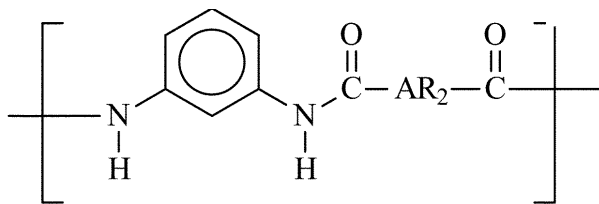
【0017】

【化4】



構造 Ia

20



構造 Ib

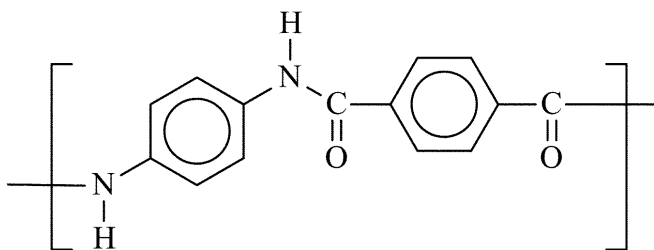
30

【0018】

好ましい構造 I ポリマーは、次の構造を有する。

【0019】

【化5】



構造 Ic

40

【0020】

この構造 I c は一般的に PPD - T と呼ばれる。

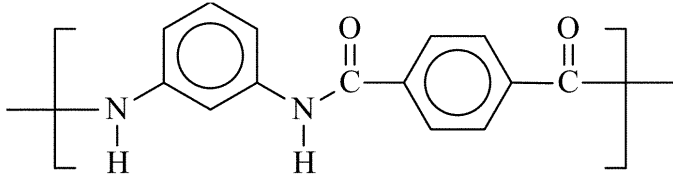
【0021】

50

さらに好ましい構造 I ポリマーは、次の構造を有する。

【0022】

【化6】



構造 Id

10

【0023】

この構造 Id は一般的に MPD - T と呼ばれる。

【0024】

反応手順のさらなる工程は、構造 I の Ar_1 基をヒドロキシル化して、オルトヒドロキシル基をもたらしことを含んでなる。ヒドロキシル化の工程は、アルキルカルボン酸および酸化剤の使用を含む。適切なアルキルカルボン酸には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸等が含まれる。好ましくは、アルキルカルボン酸はギ酸または酢酸である。最も好ましくは、アルキルカルボン酸は酢酸である。アルキルカルボン酸は、硫酸より低い解離定数を有し、そしてヒドロキシル化のために必要な酸素を含有する。

20

【0025】

適切な酸化剤には、ニトロシル硫酸、四酢酸鉛および硝酸ナトリウムが含まれる。好ましくは、酸化剤はニトロキシ硫酸である。

【0026】

好ましくは、酸化剤は、不活性雰囲気下で機械的に攪拌しながら、酸を含有するポリマー溶液に添加される。不活性雰囲気とは、本質的に不活性である雰囲気を意味する。適切な不活性雰囲気としては、限定されないが、窒素、ヘリウムおよび貴ガスが挙げられる。

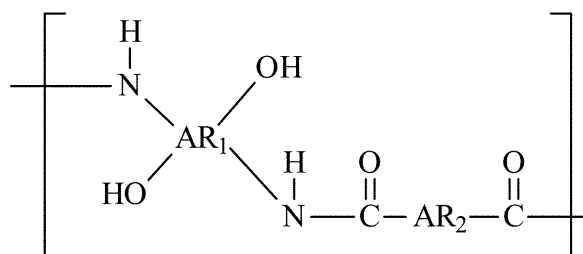
【0027】

構造 I の Ar_1 基のヒドロキシル化によって、ポリマー中に以下が存在するであろう。

30

【0028】

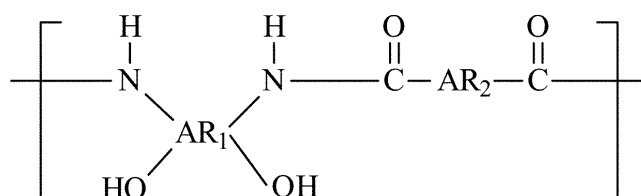
【化7】



構造 II トランス

40

または



構造 II シス

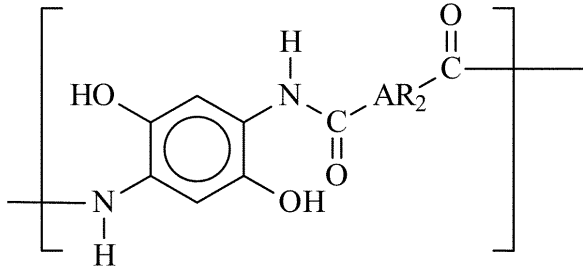
50

【0029】

I a、I b、I cおよびI dに対して相当するヒドロキシル化構造は、次の通りである。

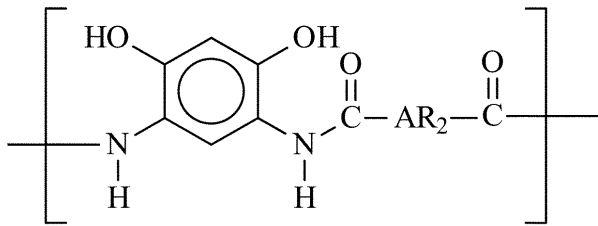
【0030】

【化8】



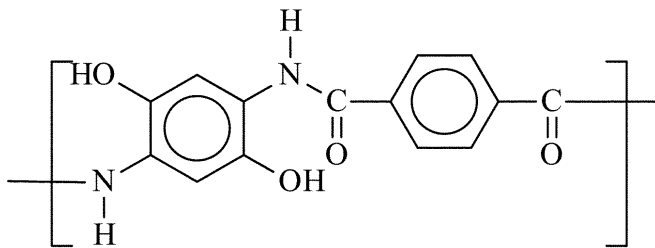
構造 IIa

10



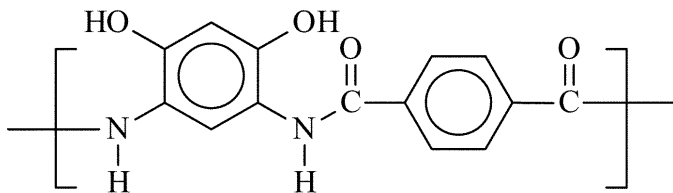
構造 IIb

20



構造 IIc

30



構造 IIId

【0031】

代表的なヒドロキシル化工程で、 Ar_1 基の一部のみがヒドロキシル化されるであろうことは理解される。従って、ほとんどの場合、未反応の Ar_1 基が最終的なポリマーに存在するであろう。

40

【0032】

本方法のさらなる工程は、 Ar_1 基がオルトヒドロキシル基を含有するポリマー（ならびに未反応 Ar_1 基を含有するポリマー）からの繊維の形成を含む。この工程は、芳香族ポリアミド繊維の形成における既知および従来の方法で行われてよい。この工程は、湿式紡糸、乾燥ジェット湿式（エアーギャップ）紡糸、ジェット減衰紡糸、遠心紡糸、電子紡糸等のような溶液から繊維を紡糸するいずれかの技術によって実行可能である。本発明の繊維紡糸のために最も有用な方法の例は、米国特許第3,869,429号明細書、米国特許第3,869,430号明細書および米国特許第3,767,756号明細書に見ることができる。繊維形成後、ヒドロキシル化ポリマー繊維は、洗浄、pH変性、加熱処理

50

、乾燥および結晶化のような、残留溶媒の量を低下させ、繊維の機械特性を改善するための当該分野で既知の方法によって加工可能である。好ましくは、繊維を水浴中で凝固させて、第2の水浴中で洗浄し、中和浴で中和し、そして乾燥させる。

【0033】

反応手順のさらなる工程は、形成された繊維の加熱を利用する。加熱工程によって、オルトヒドロキシル基を含有する Ar_1 基の一部の閉環が生じる。便宜上、適切な温度範囲は、170 ~ 280、好ましくは185 ~ 250 であり、最も好ましい温度は、200 と240 との間である。代表的な加熱時間は5 ~ 60秒の範囲である。

【0034】

従って、ポリマー繊維を含有するオキサゾールが形成される。

10

【0035】

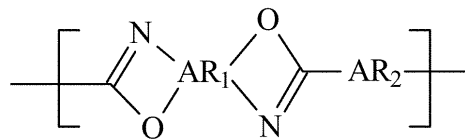
加熱の間に繊維が、繊維形成において既知の張力を受けることは理解される。適切な張力は、1デニールにつき1.0 ~ 18.0グラム (gpd) の範囲にあり、2.0 ~ 10.0 gpd が好ましく、そして2.5 ~ 5.0 gpd が最も好ましい。

【0036】

閉環の結果、繊維は以下の構造の繰返し単位を含有する。

【0037】

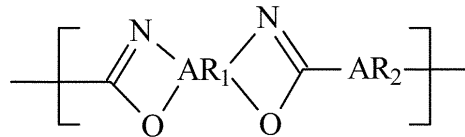
【化9】



構造 III トランス

20

または



構造 III シス

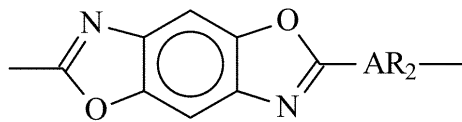
30

【0038】

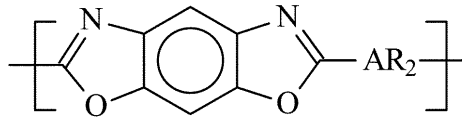
構造 I I a、b、c および d から得られる相当する閉環構造は、次の通りである。

【0039】

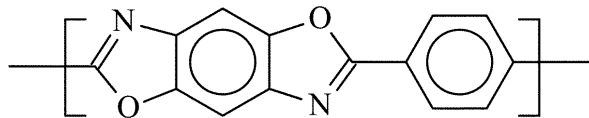
【化 1 0】



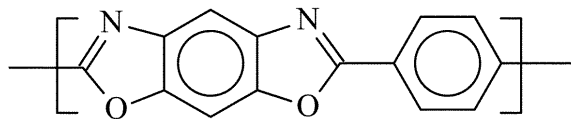
構造 IIIa



構造 IIIb



構造 IIIc



構造 IIIId

10

20

【 0 0 4 0】

加熱工程で、典型的に、オルトヒドロキシル基を含有する Ar_1 基の一部のみが、閉環、すなわち、オキサゾール含有ポリマーをもたらすことが理解される。しかしながら、少なくとも30%、そして一般的に50%より多くのオルトヒドロキシル基が変換されると考えられる。

【 0 0 4 1】

従って、本発明において、繊維中の最終的なポリマーは、典型的に、少なくとも構造 I I I、ならびに構造 I および構造 I I の少なくとも1種の繰返し単位を含有する。しかしながら、構造 I I I が構造 I または構造 I I の1種のみと一緒に存在することは、本発明の範囲内である。

30

【 0 0 4 2】

また、反応手順に関して、I a の使用の指示によって、ヒドロキシル化に関して I I a、そして閉環に関して I I I a がもたらされる。同様に、b、c および d の指示は、ヒドロキシル化に進む、および閉環に進む出発ポリマー種において適用できる。

【 0 0 4 3】

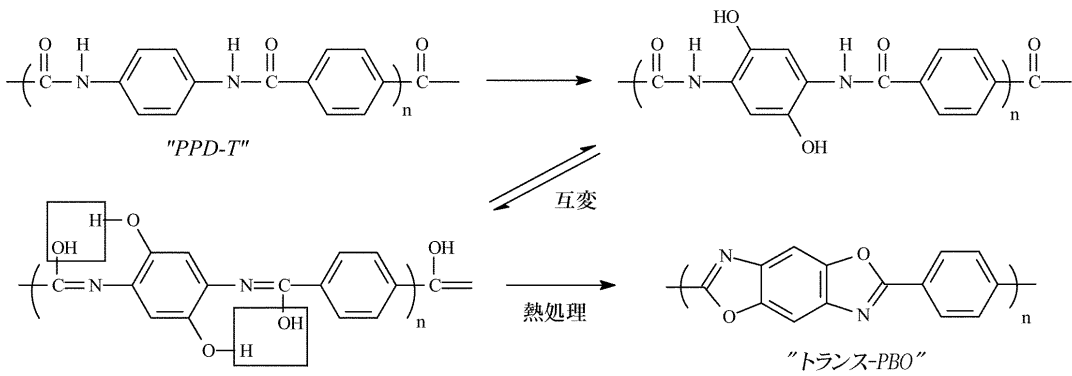
上述したように、構造 I c または I d の好ましい出発材料は P P D - T または M P D - T である。以下は、反応手順の略図を表す。

トランス；

【 0 0 4 4】

40

【化11】



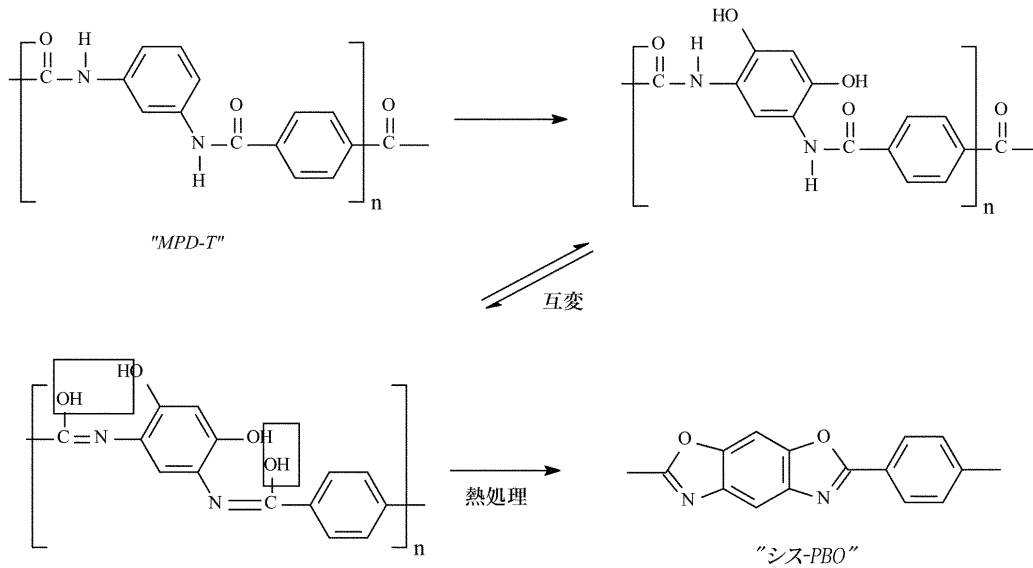
10

【0045】

シス；

【0046】

【化12】



20

30

【0047】

試験方法

強度、伸びおよび弾性率をASTM D 3822に従って決定する。強度（破断強度）、破断点伸びおよび弾性率をインストロン（Instron）試験機上で試験繊維を破断することによって決定する。強度を、線密度によって除算された破断応力として報告する。弾性率を、強度と同様の単位に変換された初期応力/歪み曲線の勾配として報告する。伸びは、破断時の長さの増加百分率である。

40

【0048】

固有粘度は、ポリマーの質量濃度に対する相対的な粘度の自然対数の比率であり、25で100mlの濃硫酸中の0.5gのポリマーの溶液に対して測定される。

【0049】

相対粘度は、溶媒の粘度に対する溶液中ポリマーの粘度の比率であり、一定温度での溶媒の流出時間によって除算された溶液の流出時間によって表される。

【0050】

以下の実施例において、全ての部およびパーセントは、他に明記されない限り重量によ

50

る。

【実施例】

【0051】

実施例 1

窒素インレット/アウトレットおよび高圧空気によって駆動されるバスケットスターラーを備えた反応釜をシリコーン油浴中にセットアップした。固有粘度 6.0 の PPD-T [p-フェニレンテレフタルアミド] 3.0 グラム、および硫酸 100 グラムを窒素下で添加し、そして混合物を徐々に約 70 °C まで加熱し、溶液を形成した。この溶液に、ニトロシル硫酸 (95%) 1.68 グラムおよび酢酸 1 グラムを添加した。NSA および PPD-T を基準としたニトロ硫酸 (NSA) のモル%は 50.0% であった。溶液を窒素下で 70 °C で 12 時間攪拌した。溶液の色は、ヒドロキシル化反応の結果として黄色から青みがかった緑色へと変化した。得られた溶液は室温で水性媒体中で沈殿し、これを 5 回、それぞれ 200 ml の水で洗浄し、そして最後に希釈水酸化ナトリウム溶液で約 9 の pH まで中和された。黄褐色の沈殿ポリマーを濾過し、そして窒素下で一晩 120 °C で真空オーブン中で乾燥させた。乾燥されたが加熱処理されていない試料を、標準燃焼法による C、H、N および O に関する元素分析にかけた。結果は以下の通りである。

10

【0052】

【表 1】

元素	C	H	O	N
PPD-T	69.21	4.14	11.81	11.60
試料	70.21	4.24	13.67	11.58

20

【0053】

以下の計算から、(PPD-T に関して定義された) Ar₁ 基の約 15% がヒドロキシル化されたと決定された。

【0054】

$$\frac{(\text{試料の O 含有量} - \text{PPD-T 対照の O 含有量})}{(100\% \text{ 置換の O 含有量} - \text{PPD-T 対照の O 含有量})} = \frac{(13.67 - 11.81)}{(23.68 - 11.81)} \times 100 = \frac{(1.86)}{11.87} \times 100 = 15.67\%$$

30

【0055】

実施例 2 ~ 7

100% 硫酸 20.4 kg および酢酸 0.21 kg を窒素下で二軸スパイラルブレードを備えたミキサー中で冷凍した。この冷凍された硫酸スラリーに PPD-T ポリマー 4.9 kg を -20 °C で添加した。温度を 15 分間かけて約 82 °C まで徐々に上げながら、混合物を連続的に攪拌した。表 1 に示される様々な量のニトロシル硫酸を溶液に添加した。混合物を窒素下で 82 °C で激しく混合しながら、さらに 2 時間攪拌した。ポリマー溶液 (濃緑色) を、米国特許第 3,819,587 号明細書に記載されるように標準エアギャップ紡糸によって繊維へと紡糸し、1.5 dpf フィラメントの 400 デニールヤーンを形成した。次いで、このヤーンを 15 分間、185 °C の温度で閉環を生じるように加熱処理した。

40

【0056】

【表 2】

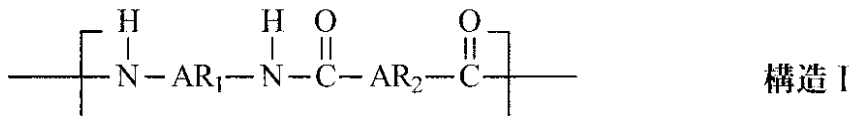
表 1

実施例	NSA/PPD-T のモル%	ヤーン 固有	強度 (gpd)	伸び (%)	弾性率 (gpd)
2	14.1	7.06	19.3	3.61	520
3	21.1	6.62	20.3	3.70	550
4	28.3	6.84	19.1	3.65	577
5	35.5	5.97	22.1	3.85	609
6	42.4	5.95	22.3	3.79	634
7	0	5.98	17.4	2.72	529

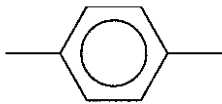
表 1 中、PPD-T のモル%は繰り返しの構造式 Ic を意味する

次に、本発明の好ましい態様を示す。

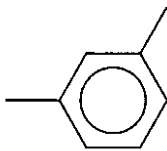
1. a) 溶媒と、次の構造：



[式中、
Ar₁は



または



であり、Ar₂は

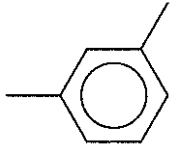
10

20

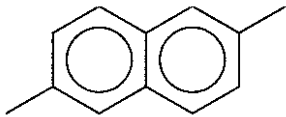
30



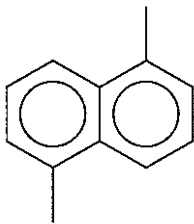
または



または



または



10

20

である] を有するポリマーとを含んでなるポリマー溶液を形成する工程と、

b) 酸素原子を提供するアルキルカルボン酸の存在下で、 a) のポリマー溶液と、酸化剤とを接触させて、 Ar₁ の少なくとも一部をヒドロキシ化し、オルトヒドロキシ基を有するヒドロキシ化ポリマーを形成する工程と、

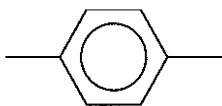
c) 工程 b) のヒドロキシ化ポリマーから繊維を形成する工程と、

d) 繊維を加熱して、オルト - ヒドロキシ基の少なくとも一部の閉環を形成する工程と

30

を含んでなるポリベンゾビスオキサゾール含有繊維の製造方法。

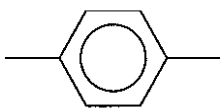
2. Ar₁ が、



である上記 1 に記載の方法。

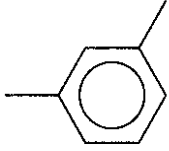
3. Ar₂ が、

40



である上記 2 に記載の方法。

4. Ar₁ が、



である上記 1 に記載の方法。

5. Ar₂が、

10



である上記 4 に記載の方法。

6. 酸化剤が、ニトロ硫酸、四酢酸鉛または硝酸ナトリウムである上記 1 に記載の方法。

7. 酸化剤がニトロ硫酸である上記 6 に記載の方法。

8. アルキルカルボン酸がギ酸または酢酸である上記 1 に記載の方法。

9. アルキルカルボン酸が酢酸である上記 8 に記載の方法。

20

10. 加熱が 170 ~ 280 の範囲内である上記 1 に記載の方法。

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 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100137626

弁理士 田代 玄

(72)発明者 リー, キウ - セウング

アメリカ合衆国バージニア州 2 3 1 1 3 ミドロシアン・ランスドーンコート 1 0 9 4 1

審査官 横田 晃一

(56)参考文献 特開平 0 4 - 1 7 0 4 3 1 (J P , A)

特開平 0 1 - 1 5 9 0 2 4 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 1 3 8 0 1 4 (J P , A)

米国特許第 4 4 2 3 2 0 2 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

D01F 1/00- 6/96、 9/00- 9/04

D06M 10/00- 11/84、 16/00、

19/00- 23/18

C08G 73/00- 73/26