



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월26일
(11) 등록번호 10-0989702
(24) 등록일자 2010년10월18일

(51) Int. Cl.
C08L 101/00 (2006.01) D01F 6/60 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7020700
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년04월30일
심사청구일자 2008년12월01일
(85) 번역문제출일자 2005년11월01일
(65) 공개번호 10-2006-0009881
(43) 공개일자 2006년02월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/013926
(87) 국제공개번호 WO 2004/099474
국제공개일자 2004년11월18일
(30) 우선권주장
10/428,294 2003년05월02일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US19844439561 A1
전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마켓 스트리트 1007
(72) 발명자
첸, 존, 추
미국 19707 델라웨어주 혹케신 켄트 드라이브 21
프란세스, 아놀드
미국 23059 버지니아주 글렌 알렌 리브룩 웨이
5908
사무엘스, 샘, 루이스
미국 19350 펜실바니아주 란덴베르그 펠햄 드라이브 34
(74) 대리인
장수길, 김영

심사관 : 변종진

(54) 마이크로필름을 함유하는 중합체 전구체 분산액 및 상기분산액의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 실온에서 고형인 중합체 제조시 사용하기 위한 중합체 전구체 분산액에 관한 것이며, 또한 분산액이 부가 단량체, 축합 단량체, 예비중합체 또는 중합체 개질제를 포함하는 중합체 전구체, 및 0.01 내지 100 μ m의 부피 평균 길이를 갖는 마이크로필름 0.01 내지 50중량%를 포함하는 것인 그의 제조 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

부가 단량체, 축합 단량체, 예비중합체 또는 중합체 개질제를 포함하는 중합체 전구체; 및

0.01 내지 100 μm 의 부피 평균 길이를 가지며, 분산액의 0.01 내지 50중량%인, 유기 섬유를 포함하는 마이크로 펄프

를 포함하는, 실온에서 고형인 중합체 제조시 사용하기 위한 중합체 전구체 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체 전구체가 실온에서 10,000cPs 미만의 점도를 갖는 것인 중합체 전구체 분산액.

청구항 3

제1항에 있어서, 중합체 전구체가 추가로 용매를 포함하는 것인 중합체 전구체 분산액.

청구항 4

제1항에 있어서, 마이크로펄프의 중량%가 0.01 내지 10중량%인 중합체 전구체 분산액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 중합체 전구체 분산액을 사용하여 제조된 중합체.

청구항 6

제5항의 중합체를 포함하는 성형품.

청구항 7

유기 섬유; 부가 단량체, 축합 단량체, 예비중합체 또는 중합체 개질제를 포함하는 중합체 전구체; 및 고형 성분을 접착시키고,

유기 섬유, 중합체 전구체 및 고형 성분을 교반하여, 유기 섬유를 중합체 전구체 중에 분산된 0.01 내지 100 μm 의 부피 평균 길이를 가지며, 분산액의 0.01 내지 50중량%인 마이크로펄프로 변형시키는 것

을 포함하는, 실온에서 고형인 중합체 제조를 위해 중합체 전구체에 마이크로펄프를 혼입시키는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 유기 섬유를 마이크로펄프로 변형시킨 후 고형 성분을 제거하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

부가 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴 및 비닐 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되거나;

축합 단량체가 에틸렌 글리콜, 디메틸 테레프탈레이트, 디에틸렌 글리콜, 1,3-프로판 디올, 1,4-부탄디올 및 시클로헥산 디메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되거나;

예비중합체가 폴리아미드산, 폴리에스테르 올리고머 및 유화된 중합체 분산액으로 이루어진 군으로부터 선택되거나; 또는

중합체 개질제가 중합체 가소화제, 중합체 첨가제, 중합체 경화제, 중합체 특성 증강제, 중합체 가공보조제 및 중합체 표면 윤활제로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 중합체 전구체가 10,000cPs 미만의 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 중합체 전구체가 추가로 용매를 함유하는 것인 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 마이크로필프를 중합체 전구체에 혼입시키는 방법, 그렇게 생성된 분산액, 상기 분산액으로 제조된 중합체, 및 상기 중합체로 제조된 물품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 필프는 그 섬유상 특성 때문에 다른 물질 중에서 균일하게 분산하기 어려울 수 있다. 많은 중합체들이 필프의 첨가에 의해 강화될 수 있으며, 비록 소량의 필프의 첨가로도 긍정적인 효과를 가질 수 있다.

[0003] 미국 특허 출원 제10/295,455호 (2002년 11월 15일 출원)는 액체 성분 내에서 마이크로필프를 제조하는 방법에 관한 것으로, 액체 성분이 수성 액체, 하나 이상의 액체 중합체, 하나 이상의 용매 또는 이들의 조합일 수 있음이 개시되어 있다.

[0004] 미국 특허 출원 제10/295,341호 (2002년 11월 15일 출원)는 수성 액체, 하나 이상의 액체 중합체, 하나 이상의 용매 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 액체 성분 중 마이크로필프의 분산액으로 제조된 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0005] 미국 특허 출원 제10/401,347호 (2003년 3월 28일 출원)는 마이크로필프가 수지와 용매를 포함하는 네일 광택 수지계에서 제조된 것인, 마이크로필프를 함유하는 액체 네일 광택 조성물에 관한 것이다.

[0006] 미국 특허 출원 제60/462,236호 (2003년 4월 11일 출원)은 아세토아세틸화 폴리비닐 중합체를 함유하는 코팅 조성물 및 성형품에 관한 것이며, 마이크로필프를 아세토아세틸화 폴리비닐 중합체를 포함하는 조성물과 혼합하고, 중합체를 용융시킨 다음, 마이크로필프와 중합체의 혼합물로부터 성형품을 제조하는 것을 포함하는 성형품의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0007] 이들 모든 참고문헌은 액체 중합체 또는 용매 중에 용해된 중합체 중에서 마이크로필프의 형성 및 혼입에 관한 것이다. 그러나, 많은 중합체들이 높은 점도로 인해 또는 이들이 실온에서 고형이기 때문에, 유용한 액체 형태로 이용불가능하며, 이들 중합체 중 일부는 열 또는 기타 수단에 의해 액화하는 데 적합하지 않다.

[0008] 발명의 개요

[0009] 본 발명은 부가 단량체, 축합 단량체, 예비중합체 또는 중합체 개질제를 포함하는 중합체 전구체, 및 0.01 내지 100 μ m의 부피 평균 길이를 가지며 분산액의 0.01 내지 50중량%인 마이크로필프를 포함하는, 실온에서 고형인 중합체 제조시 사용하기 위한 중합체 전구체 분산액에 관한 것이다.

[0010] 본 발명은 또한, 유기 섬유, 중합체 전구체 및 고형 성분을 접촉시키고, 유기 섬유, 중합체 전구체 및 고형 성분을 교반하여, 유기 섬유를 중합체 전구체 중에 분산된 0.01 내지 100 μ m의 부피 평균 길이를 갖는 마이크로필프로 변형시키고, 임의로 고형 성분을 제거하는 것을 포함하는, 실온에서 고형인 중합체 제조를 위해 중합체 전구체에 마이크로필프를 혼입시키는 방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0011] 본 발명은 마이크로필프를 함유하는 중합체 전구체 분산액, 및 중합체 제조시 중합체 전구체에 마이크로필프를 혼입시키는 방법에 관한 것이다. 이어서, 상기 중합체 전구체 분산액은 중합체와 반응하거나, 중합하거나, 또는 그렇지 않으면 결합하여 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 중합체를 생성할 수 있다.
- [0012] 중합체 전구체 분산액
- [0013] 본 발명의 중합체 전구체 분산액은 실온에서 고형인 중합체 제조시 사용하기 위한 것이다. 분산액은 부가 단량체, 축합 단량체, 예비중합체 또는 중합체 개질제를 포함하는 중합체 전구체를 포함한다. 분산액은 또한 0.01 내지 100 μ m의 부피 평균 길이를 갖는 마이크로필프를 분산액의 0.01 내지 50중량%로 포함한다.
- [0014] 마이크로필프
- [0015] 본원에서 사용된 바, 마이크로필프는 0.01 내지 100 μ m, 바람직하게는 0.1 내지 50 μ m 범위의 부피 평균 길이를 갖는 가공된 유기 섬유이다. 상기 마이크로필프는 대체로 25 내지 500m²/g 범위의 평균 표면적을 갖는다. 본 발명의 마이크로필프는 망상, 수지상, 분지상, 버섯 구조 또는 섬유 구조의 2종 이상의 맞물린 조합을 포함하는 섬유상 유기 물질이다.
- [0016] 마이크로필프는 유기 섬유를 액체 성분 및 고형 성분으로 이루어진 매체와 접촉시킨 다음, 조합물을 교반하여 크기를 감소시키고 유기 섬유를 개질함으로써 제조된다. 출발 물질로서 사용된 유기 섬유는 펄프, 단섬유, 피브리드(fibrids) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 처리를 통해 마이크로필프가 액체 성분 중에 균일하게 분산된다.
- [0017] 펄프는 단섬유를 회전 디스크 사이에서 정렬시켜 섬유를 작은 조각으로 절단 및 전단시킴으로써 제조될 수 있다. 펄프 입자는 각 펄프 입자의 몸체로부터 신장하는 피브릴(fibril) 또는 축수의 다발을 갖는다는 점에서 단섬유와 다르다. 이들 피브릴 또는 축수는 복합체 물질을 강화하기 위한 미세한 모발상 앵커를 제공하며, 펄프가 매우 높은 표면적을 갖게 한다. 특히 유용한 출발 물질은 아라미드(aramid) 펄프이며, 이는 당업계에 공지되어 있으며, 아라미드 섬유를 정렬하여 아라미드 섬유 물질의 단조각들을 피브릴화함으로써 제조될 수 있다. 상기 펄프는 4.2 내지 15m²/g 범위의 표면적 및 0.6 내지 1.1mm 범위의 가자아니(Kajaani) 중량 평균 길이를 갖는 것으로 보고되어 있다. 상기 펄프는 마이크로필프에 비해 높은 부피 평균 길이를 갖는다. 예를 들어, 스타일(Style) 1F543 아라미드 펄프(이. 아이. 듀폰 드 네무어스 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 구입가능)는 0.6 내지 0.8mm의 가자아니 중량 평균 길이를 가지며, 레이저 회절을 사용하여 이 펄프를 측정시, 부피 평균 길이는 500 내지 600 μ m (0.5 내지 0.6mm)이다. 중합 용액으로부터 직접적으로 아라미드 펄프를 제조하는 또 다른 방법이 미국 특허 제5,028,372호에 개시되어 있다.
- [0018] 단섬유 (때때로 플록(floc)이라 함)는 연속적인 필라멘트를 섬유의 상당한 피브릴화 없이 짧은 길이로 절단함으로써 제조된다. 단섬유 길이의 전형적인 범위는 약 0.25mm 내지 12mm이다. 본 발명에 사용하기에 적합한 단섬유는 미국 특허 제5,474,842호에 개시된 강화 섬유이다.
- [0019] 피브리드는 5:1 내지 10:1 범위의 길이 대 폭 형태비를 갖는 0.2 내지 1mm 범위의 평균 최대 길이 또는 치수를 갖는 비과립상 필름형 입자이다. 두께 치수는 대략 미크론의 분수이다. 아라미드 피브리드는 당업계에 공지되어 있으며, 미국 특허 제5,209,877호, 제5,026,456호, 제3,018,091호 및 제2,999,788호에 개시된 방법에 따라 제조될 수 있다. 방법은 전형적으로 용매 중의 유기 중합체의 용액을, 중합체를 위한 용매가 아니면서 용매와 혼화가능한 또 다른 액체에 첨가하고, 격렬히 교반하여 피브리드의 응집을 일으키는 것을 포함한다. 응집된 피브리드는 밀링(milling), 분리 및 건조시켜 높은 표면적을 갖는 피브리드 덩어리를 수득한 다음, 덩어리를 펼쳐서 입자성 피브리드 생성물을 수득한다.
- [0020] 본 발명에 사용된 마이크로필프는 지방족 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 알콜, 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리우레탄, 폴리플루오로카본, 페놀, 폴리벤즈이미다졸, 폴리페닐렌트리아졸, 폴리페닐렌 술폰, 폴리옥사디아졸, 폴리아미드, 방향족 폴리아미드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 섬유로부터 제조될 수 있다. 특히 유용한 중합체는 방향족 폴리아미드, 폴리벤즈옥사디아졸, 폴리벤즈이미다졸 또는 이들의 혼합물로부터 제조된다. 본 발명에 사용하기에 적합한 기타 유기 섬유에는 천연 섬유, 예컨대 셀룰로스, 면, 실크 및(또는) 울 섬유가 있다.
- [0021] 마이크로필프를 위한 출발 물질로서 유용한 일부 상업적으로 구입가능한 섬유에는 자일론(ZYLON)[®] PBO-AS (폴

리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸)) 섬유, 자일론[®] PBO-HM(폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸)) 섬유, 다이니마(DYNEEMA)[®] SK60 및 SK71 초고강도 폴리에틸렌 섬유 (모두 도요보(Toyobo, 일본)로부터 공급); 셀라네즈(Celanese) 벡트란(VECTRAN)[®] HS 펄프, EFT 1063-178 (엔지니어링 파이버스 테크놀로지(Engineering Fibers Technology, 미국 코네티컷주 셸턴)에 의해 공급); CFF 피브릴화 아크릴 섬유 (스털링 파이버스 인크.(Sterling Fibers, Inc., 미국 플로리다주 페이스)에 의해 공급); 및 티아라 아라미드(Tiara Aramid) KY-400S 펄프 (다이셀 케미컬 인더스트리스(Daicel Chemical Industries, Ltd., 일본 사카이시 데보조 1)에 의해 공급)가 있다.

[0022] 바람직한 유기 섬유는 방향족 폴리아미드 중합체 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드) 및(또는) 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드)로부터 제조된 섬유를 포함한다. 상기 섬유는 아라미드 섬유로서 공지되어 있다. 본원에서 사용된 "아라미드"는 85% 이상의 아미드 (-CONH-) 연결이 2개의 방향족 고리에 직접적으로 부착된 폴리아미드를 의미한다. 첨가제가 아라미드와 함께 사용될 수 있다. 사실상, 기타 중합체 물질의 10중량%까지가 아라미드와 함께 블렌딩될 수 있거나, 또는 공중합체가 아라미드의 디아민을 위해 대체된 기타 디아민의 10%만큼 또는 아라미드의 이산 클로라이드를 위해 대체된 기타 이산 클로라이드의 10%만큼을 갖는 것으로 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 상기 유기 섬유는 미국 특허 제3,869,430호; 제3,869,429호; 제3,767,756호; 및 제2,999,788호에 개시되어 있다. 바람직한 방향족 폴리아미드 유기 섬유는 상표명 케블라(KEVLAR)[®] 섬유, 케블라[®] 아라미드 펄프 스타일 1F543; 1.5mm 케블라[®] 아라미드 플록 스타일 6F561; 및 노멕스(NOMEX)[®] 아라미드 피브릴드 스타일 F25W 하에 공지되어 있다. 이들 모두는 이. 아이. 듀폰 드 네무어스 앤드 컴퍼니(미국 델라웨어주 월밍턴)로부터 구입가능하다.

[0023] 중합체 전구체

[0024] 본 발명의 중합체 전구체는 부가 단량체, 축합 단량체, 또는 예비중합체 또는 중합체 개질제일 수 있다.

[0025] 부가 단량체는 당업계에 공지된 것이며, 그 비제한적인 예는 메틸 메타크릴레이트이며, 이는 그 자체로 중합하여 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 형성할 수 있거나, 기타 단량체, 예컨대 에틸 아크릴레이트와 중합하여 아크릴레이트 공중합체를 형성할 수 있다. 본 발명에 유용한 기타 부가 단량체에는 비닐 단량체, 예컨대 스티렌, 아크릴로니트릴 및 비닐 클로라이드가 있다.

[0026] 축합 단량체 또한 당업계에 공지되어 있으며, 본 발명의 목적을 위해 단량체 또는 중합체를 형성하기 위한 축합 반응에 사용된 하나 이상의 반응물, 또는 반응물에 의해 형성된 실제 단량체 중 하나일 수 있다. 비제한적인 유용한 축합 단량체의 예는 에틸렌 글리콜이며, 이는 디메틸 테레프탈레이트와 반응하여 중합체 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 형성하는 데 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 기타 축합 단량체에는 디에틸렌 글리콜, 1,3-프로판 디올, 1,4-부탄 디올 또는 시클로헥산 디메탄올이 있다.

[0027] 예비중합체는 저분자량을 갖는 부분적으로 중합된 중합체이며, 추가로 고분자량으로 중합될 수 있다. "부분적으로 중합된"이란, 반응하는 단량체가 충분한 중합체 사슬 신장을 위해 적절한 화학양론적 비로 존재하지 않아 고분자량의 형성을 방해하는 것을 의미한다. 상기 적절한 단량체의 화학양론적 비는 많은 중합체의 경우 통상 1:1이다. 상기 예비중합체는 저분자량을 가지며, 이는 이들이 겨우 몇개의 반복 단위, 통상 약 20개 미만의 반복 단위, 전형적으로 약 10개 미만의 반복 단위를 갖는 매우 짧은 사슬만을 형성할 수 있음을 의미한다. 예비중합체의 비제한적인 예는 폴리아미드산이다. 마이크로필프 및 폴리아미드산의 중합체 전구체 분산액이 제조된 후, 중합체는 우선 추가의 단량체를 첨가함으로써 예비중합체의 화학양론적 비를 조정하여 분산액으로부터 제조된다. 이어서, 중합체는 열에 의해 예비중합체를 이미드화하여 폴리아미드 중합체로 제조한다. 기타 유용한 예비중합체는 연속해서 중합할 수 있는 임의의 저분자량 올리고머, 예컨대 폴리에스테르 올리고머를 포함할 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 예비중합체는 또한 추가로 반응하여 유용한 중합체를 형성하는 유화된 중합체 분산액일 수 있다. 예를 들어, 일부 산 공중합체는 금속 염과 반응하여 처리하기 힘든 중합체 조성물을 형성할 수 있다. 마이크로필프는 우선 산 공중합체의 유화액 중에서 마이크로필프를 제조함으로써 이들 중합체에 혼입될 수 있다. 이어서, 생성된 중합체 전구체 분산액이 중합체 형성에 사용될 수 있다. 적절한 산 공중합체의 비제한적인 예는 극성 공단량체 메타크릴산을 함유하는 에틸렌 공중합체이다.

[0028] 중합체 전구체는 또한 중합체 개질제일 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 중합체 개질제는 최종 중합체와 상용성이며 실질적으로 그 중에 존재하는 물질이다. 중합체 개질제는 최종 중합체용 용매 또는 중합체 그 자체를 의미하는 것은 아니며, 최종 중합체를 어떠한 방법으로 개질하는 것이다. 예를 들어, 중합체 개질제는 중합체용 가소화제 또는 중합체용 경화제와 같은 첨가제일 수 있다. 중합체 개질제의 또 다른 형태는 예를 들어, 특

성 증강제, 가공보조제, 또는 표면 윤활제로서 작용할 수 있다. 중합체 개질제의 비제한적인 예는 에틸렌-공중합체 기재 산 공중합체 또는 이오노머와 결합하면서 혼합 및 중화될 수 있는 올레산과 같은 액체 지방산이다. 이 중합체 개질제 올레에이트는 중합체의 복원성을 강화시킨다.

[0029] 본 발명에 사용된 바람직한 중합체 전구체는 실온에서 10,000cPs 미만의 점도를 갖는다. 10,000cPs 초과이면, 유기 섬유가 마이크로필프에 적절히 혼입되어 처리되기에 지나치게 높을 수 있다.

[0030] 고형 성분

[0031] 중합체 전구체 및 유기 섬유와 접촉하는 고형 성분의 형태는 결정적인 것은 아니지만, 구형, 대각선, 불규칙형 입자 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구형이 바람직하다. 고형 성분의 최대 평균 크기는 10 μ m 내지 127,000 μ m 범위일 수 있으며, 마이크로필프를 제조하기 위해 사용된 교반 장치의 종류에 의존한다. 예를 들어, 마멸기가 사용되면, 크기는 대체로 약 0.6mm 직경 내지 약 25.4mm 범위이다. 미디어 밀(media mill)이 사용되면, 직경은 대체로 약 0.1 내지 2.0mm, 바람직하게는 0.2 내지 2.0mm 범위이다. 볼 밀(ball mill)이 사용되면, 직경은 대체로 약 3.2mm(1/8인치) 내지 76.2mm(3.0인치), 바람직하게는 3.2mm(1/8인치) 내지 9.5mm(3/8인치) 범위이다. 고형 성분은 대체로 액체 성분과 화학적으로 상용성이며, 전형적인 고형 성분은 유리, 알루미늄, 지르코늄 옥사이드, 지르코늄 실리케이트, 세륨 안정화 지르코늄 옥사이드, 용합 지르코니아 실리카, 강철, 스테인레스 강, 모래, 텅스텐 카바이드, 질화규소, 실리콘 카바이드, 마노(agate), 멀라이트, 플린트, 도화 실리카, 보란 니트레이트, 세라믹, 크롬 강, 탄소강, 캐스트 스테인레스강, 플라스틱 수지 또는 이들의 조합으로부터 제조된다. 고형 성분에 적합한 플라스틱 수지의 일부로는 폴리스티렌, 폴리카르보네이트 및 폴리아미드가 있다. 고형 성분에 적합한 유리의 일부로는 무납 소다 석회, 보로실리케이트 및 흑유리가 있다. 지르코늄 실리케이트는 용합 또는 소성될 수 있다.

[0032] 가장 유용한 고형 성분은 탄소강, 스테인레스강, 텅스텐 카바이드 또는 세라믹으로 제조된 볼이다. 원한다면, 동일한 크기이면서 상이한 조성물을 갖거나, 또는 다양한 크기를 갖는 볼들의 혼합물이 사용될 수 있다. 볼 직경은 약 0.1mm 내지 76.2mm, 바람직하게는 약 0.4mm 내지 9.5mm, 더욱 바람직하게는 약 0.7mm 내지 3.18mm의 범위일 수 있다. 고형 성분은 글렌 밀스 인크.(Glenn Mills, Inc., 미국 뉴저지주 클리프턴); 폭스 인더스트리즈 인크.(Fox Industries, Inc., 미국 뉴저지주 페어필드); 및 유니온 프로세스(Union Process, 미국 오하이오주 아크론)를 비롯한 다양한 공급원으로부터 쉽게 구입가능하다.

[0033] 중합체 및 물품

[0034] 일단 마이크로필프가 중합체 전구체에 혼입되면, 중합체 전구체 분산액은 종래의 방법을 사용하여 마이크로필프를 함유하는 중합체로 반응하거나, 중합하거나, 또는 그렇지 않으면 처리 또는 전환된다. 본 발명의 중합체 전구체 분산액으로 제조된, 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 중합체는 임의의 형태의 열가소성, 열경화성, 또는 실온에서 고형인 한 임의의 형태의 중합체일 수 있다. 중합체는 임의의 통상적인 방법, 예컨대 방사, 압출, 형성 또는 성형에 의해 다양한 물품 (섬유 및 필름 포함) 또는 부품으로 가공될 수 있다. 마이크로필프를 중합체에 혼입시키는 방법이 마이크로필프를 잘 분산되게 할 것이 거의 확실하기 때문에, 성형품 또는 부품은 균일한 기계적 특성을 가질 것이다. 극히 작은 크기의 마이크로필프는 실질적으로 선행 기술의 더 큰 필프를 성형할 때 직면하는 막힘(pluggage) 문제를 제거한다.

[0035] 마이크로필프를 혼입시키는 방법

[0036] 실온에서 고형인 중합체를 제조하기 위해 중합체 전구체에 마이크로필프를 혼입시키는 방법은, 접촉 단계, 교반 단계 및 임의로 제거 단계를 포함한다. 접촉 단계는 유기 섬유, 중합체 전구체 및 고형 성분을 접촉시키는 것을 포함한다. 교반 단계는 유기 섬유, 중합체 전구체 및 고형 성분을 교반하여, 유기 섬유를 중합체 전구체 내에 분산된 0.01 내지 100 μ m의 부피 평균 길이를 갖는 마이크로필프로 변형시키는 것을 포함한다. 임의 제거 단계는 임의로 고형 성분을 제거하는 것을 포함한다.

[0037] 접촉 단계

[0038] 본 발명에서, 마이크로필프는 유기 섬유가 처리되는 액체 성분인 중합체 전구체 중에서 제조된다. 상기 중합체 전구체는, 실온에서 액체라면, 용매 없이 순수하게 사용될 수 있다. 그러나, 중합체 전구체가 고형이거나 또는 지나치게 점성이면, 중합체 전구체는 용매 중에 용해되어 그 상태로 사용될 수 있다. 만약 중합체 전구체가 용매 없이 사용되면, 마이크로필프는 중합체 전구체 및 마이크로필프 전체 중량 기준으로 0.01 내지 10중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 만약 용매가 중합체 전구체에 첨가되면, 유기 섬유의 바람직한 존재량은 중합체 전구체, 섬유 및 존재하는 용매의 전체 양을 기준으로 0.01 내지 10중량%이다. 그러나, 농축된 중합체

전구체가 마이크로펠프가 형성된 후 분산액으로부터 용매의 전체 또는 일부를 제거함으로써 제조될 수 있다. 이러한 방법으로, 50중량% 이상의 마이크로펠프 농도를 갖는 중합체 전구체가 형성될 수 있다.

[0039] 본 발명의 중합체 전구체 분산액 형성을 위한 방법에서, 유기 섬유가 중합체 전구체의 존재 하에, 0.01 μ m 내지 100 μ m 범위의 부피 평균 길이 및 25 내지 500m²/g의 평균 표면적을 갖는 마이크로펠프로 가공된다. 이는 유기 섬유를 액체 중합체 전구체 및 고형 성분과 접촉시키고 교반함으로써 성취된다. 고형 성분의 존재 하에 유기 섬유를 교반하는 것은 유기 섬유의 크기를 감소시키며 개질시킨다. 유기 섬유는 반복적으로, 예를 들어 마멸기의 하나 이상의 교반 아암(arm)에 의해 교반된 상태로 유지된 고형 성분과 접촉하고, 고형 성분에 의해 으깨진다. 섬유 길이만을 크게 감소시키는 경향이 있는 종래의 그라인딩 또는 초핑 공정과 달리, 표면적 및 피브릴화의 일부 증가가 있기는 해도, 본 발명의 방법의 크기 감소는 길이 감소와 함께 실질적으로 더 작은 직경 섬유로 유기 섬유의 길이방향 분리(longitudinal separation)에 기인한다. 하나, 둘 또는 그 이상의 배율의 평균 섬유 길이 감소가 달성될 수 있다. 유기 섬유를 마이크로펠프로 변형시키는 충분한 기간 동안 교반 단계가 계속된다. 또한, 교반 장치를 통해 유기 섬유를 함유하는 매체에 반복적으로 통과시킴으로써 수회 통과시 유기 섬유를 마이크로펠프로 증가적으로 변형시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0040] 교반 단계

[0041] 마이크로펠프를 함유하는 중합체 전구체 분산액이 고형 성분 및 액체 중합체 전구체 또는 중합체 전구체 용액을 교반함으로써 제조되면, 마이크로펠프의 표면은 충분히 습윤되어 최소의 응집 또는 덩어리와 함께 분산액 중에 균일하게 분포된다.

[0042] 유기 섬유의 마이크로펠프로의 가공은 마멸기 또는 밀(mill)을 비롯한 임의의 1종 이상의 교반 장치에 의해 성취될 수 있으며, 장치는 बै치식 또는 연속식으로 조작될 수 있다. बै치식 마멸기는 당업계에 공지되어 있으며, 유니온 프로세스, 인크(미국 오하이오주 아크론)에 의해 공급된 마멸기 모델 01, 1-S, 10-S, 15-S, 30-S, 100-S 및 200-S와 같은 것들이 본 발명의 방법에 적합하다. 상기 장치의 또 다른 공급자는 글렌 밀스 인크(미국 뉴저지주 클리프톤)이다. 미디어 밀은 프리미어 밀스(Premier Mills, 미국 펜실바니아주 레딩)에 의해 공급되며, 그의 적절한 밀의 일부로는 슈퍼밀(Supermill) HM 및 EHP 모델이 있다.

[0043] 바람직한 교반 장치는 마멸기이며, 바람직하게는, 고형 성분을 마멸기의 교반실에 넣은 다음, 교반 아암(arm)에 의해 교반한 후, 유기 섬유 및 액체 성분의 프리믹스를 교반실에 넣는다. 변형 속도를 가속시키기 위해, 고형 성분은 수직 미디어 밀의 경우 교반실의 바닥 및 최상부 근처에 전형적으로 연결된 외부 통로를 통해 교반 단계 동안 순환된다. 고형 성분이 교반되는 속도는 변형되는 유기 섬유의 물리적 및 화학적 보충, 고형 성분의 크기 및 종류, 변형 지속 기간, 뿐만 아니라 원하는 마이크로펠프의 크기에 의존한다. 마멸기 중의 고형 성분의 교반은 대체로 교반 아암의 팁 속도 및 제공된 교반 아암의 수에 의해 조절된다. 전형적인 마멸기는 4 내지 12개의 아암을 가지며, 교반 아암의 팁 속도는 대체로 약 150fpm 내지 약 1200fpm(약 45m/분 내지 약 366m/분)의 범위이다. 바람직한 마멸기는 6개의 아암을 가지며, 약 200fpm 내지 약 1000fpm(약 61m/분 내지 약 305m/분) 범위의 팁 속도, 더욱 바람직하게는 약 300fpm 내지 약 500fpm(약 91m/분 내지 약 152m/분) 범위의 팁 속도로 조작된다. 만약 미디어 밀이 사용되면, 교반 아암의 팁 속도는 대체로 약 1500fpm 내지 약 3500fpm(약 457m/분 내지 약 1067m/분), 더욱 바람직하게는 약 2000fpm 내지 약 3000fpm(약 610m/분 내지 약 914m/분) 범위이다. 교반 공정에서 발생된 임의의 과잉 열은 통상적으로 교반실 상의 냉각 재킷을 사용하여 제거된다.

[0044] 교반실에 사용된 고형 성분의 양을 하중이라 부르며, 벌크 부피에 의해 측정되며, 교반실의 실제 부피는 아니다. 즉, 100% 하중의 의미는 실질적인 공기 주머니가 고형 성분 내에 존재하기 때문에 교반실 부피의 약 60%를 의미한다. 미디어 밀 또는 마멸기의 경우 하중은 가득 찬 하중 기준으로 40% 내지 90%, 바람직하게는 75% 내지 90%이다. 볼 밀의 경우 하중 범위는 가득 찬 하중 기준으로 30% 내지 60%이다. 실제로, % 하중은 우선 교반실을 고형 성분으로 충분히 충전하여 가득 찬 하중의 중량을 측정함으로써 결정된다. 이어서, 바람직한 하중이 가득 찬 하중의 %로서 중량으로 측정된다.

[0045] 임의 제거 단계

[0046] 유기 섬유가 마이크로펠프로 변형된 후, 통상 고형 성분은 제거되어 중합체 전구체 중 마이크로펠프의 분산액을 형성한다. 전형적으로, 고형 성분은 교반실에 잔류한다. 그러나, 필요하다면, 통상적인 분리 공정의 일부는, 마이크로펠프를 함유하는 중합체 전구체 분산액은 통과하는 한편 고형 성분은 메쉬 스크린 상에 보유되기에 충분히 작은 구멍을 갖는 메쉬 스크린을 포함한다. 이후에, 분산액이 직접적으로 사용될 수 있다. 전형적으로, 유리 상에서 드로우 다운된 254미크론(10밀)에서 가시적으로 관찰된 경우, 바람직한 마이크로펠프의 분산액은

무시할만한 티끌 또는 기포를 함유한다.

시험 방법

부피 평균 길이 측정은 벡크만 LS 입자 크기 분석기(Beckman LS Particle Size Analyzer)를 사용하여 레이저 회절을 사용하여 이루어졌다. 단일점 질소 BET 표면적 측정은 스트로흐라인 면적 측정기(Strohlein Area Meter)를 사용하여 이루어졌다. 본원에서 사용된 바, 부피 평균 길이는 하기 수학적식에 의해 계산된다:

$$\frac{\sum(\text{주어진 길이의 점유수}) \times (\text{각 점유의 길이})^4}{\sum(\text{주어진 길이의 점유수}) \times (\text{각 점유의 길이})^3}$$

실시예

이제 본 발명을 하기 구체적인 실시예에 의해 예시할 것이다. 모든 부 및 %는 따로 지시하지 않는 한 중량 기준이다. 본 발명의 방법(들)에 따라 제조된 실시예 및 샘플은 수로 표시한다. 대조에 또는 비교예 및 샘플은 문자로 표시한다.

실시예 1

본 실시예는 축합 단량체 중 마이크로필프의 중합체 전구체 분산액을 제조한 다음, 축합 단량체를 중합하여 중합체를 제조하는 방법을 예시한다. 본 실시예의 경우, 축합 단량체는 에틸렌 글리콜이며, 최종 중합체는 폴리에스테르이다.

폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) 필프 (케블라(KEVLAR)[®] 필프 머지(Merge) 1F543, 이. 아이. 듀폰 드 네무어스 앤드 컴퍼니로부터 구입가능) 300g을 탱크 중에서 에틸렌 글리콜 12,908g에 첨가하여, 2.27중량%의 필프 함량을 갖는 에틸렌 글리콜 중 필프의 분산액을 형성함으로써 중합체 전구체 분산액을 제조하였다. 이 필프를 분산액 중 소용돌이를 생성하기에 충분한 고속으로 작동하는 통풍모(cowles) 블레이드를 갖는 고속 분산기를 사용하여 분산시켰다. 이어서, 분산액을 1.5ℓ 프리미어(Premier) SML 슈퍼밀(Supermill)을 통해 재순환시켰다. 이 밀을 2400ft/분(732m/분)의 원주 디스크 속도로 조작하고, 재순환 8시간 후, 에틸렌 글리콜 중 마이크로필프의 분산액의 샘플을 수거하였다. 이 샘플 1은 2.27중량%의 마이크로필프 함량을 가졌다. 에틸렌 글리콜 중 마이크로필프의 잔여 분산액을 마이크로필프 함량이 1.85중량%가 될 때까지 추가의 에틸렌 글리콜로 희석하고, 이 분산액을 추가 8시간 동안 재순환시키고 수거하여, 1.85중량%의 마이크로필프 함량을 갖는 샘플 2를 형성하였다. 이들 샘플의 부피 평균 섬유 길이는 8 시간 및 16시간 샘플 각각에 대해 약 5 및 3μm였다. 샘플을 표 1에 요약한다.

표 1

샘플	재순환 시간	마이크로필프 중량%	부피 평균 섬유 길이 (μm)
1	8	2.27	5
2	16	1.84	3

에틸렌 글리콜 중 2.27중량%의 마이크로필프를 갖는 중합체 전구체 분산액 샘플 1을 사용하여 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 폴리에스테르 중합체를 제조하였다. 교반기, 진공 젯트 및 오토클레이브의 클레이브 위치 위에 위치한 단량체 증류기를 갖는 40파운드(18kg) 수평 오토클레이브 상에서 중합체를 제조하였다. 단량체 증류기에 디메틸 테레프탈레이트(DMT) 40파운드(18kg), 에틸렌 글리콜 26파운드(12kg) 및 샘플 1 8.8파운드(4kg)를 공급하였다. 테트라프로필 티타네이트를 교환 및 중합 촉매 양자로서 사용하였다. 증류기의 온도는 240℃로 점차 증가시키고, 대략 6000g의 메탄올 증류물을 수거하였다. 이어서, 용융된 예비중합체를 단량체 증류기로부터 오토클레이브의 클레이브 위치에 강하시켰다. 거기에서, 예비중합체를 혼합하고, 교반하고, 대략 280℃로 온도를 증가시킴으로써 중합하였다. 압력을 약 2시간에 걸쳐 대략 1mmHg(133Pa)로 감소시키고, 물질을 이 조건에서 대략 4시간 동안 방치하였다. 중합체를 3홀 캐스팅 플레이트를 통해 압출하고, 켄칭하고 절단하였다.

이어서, 에틸렌 글리콜 중 1.85중량% 마이크로필프를 갖는 중합체 전구체의 분산액 샘플 2를 사용하여, 샘플 2 1파운드(0.45kg)만을 단량체 증류기에 첨가하는 것을 제외하고는 상기 단계들을 반복함으로써, 그 안에 분산된

마이크로필프를 갖는 폴리에스테르 중합체를 제조하였다.

[0057] 이어서, 에틸렌 글리콜 중 1.85중량% 마이크로필프를 갖는 중합체 전구체의 분산액 샘플 2를 사용하여, 샘플 2 2.2파운드(1kg)를 단량체 증류기에 첨가하는 것을 제외하고는 상기 단계들을 반복함으로써, 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 폴리에스테르 중합체를 제조하였다.

[0058] 실시예 2

[0059] 본 실시예는 축합 단량체 중 마이크로필프의 중합체 전구체 분산액을 제조한 다음, 축합 단량체를 중합하여 중합체를 제조하는 방법을 예시한다. 본 실시예에서, 축합 단량체는 1,4-부탄디올이며, 최종 중합체는 코폴리에테르에스테르이다.

[0060] 1,4-부탄디올 중에 분산된 공칭 1.5중량% 마이크로필프의 일련의 샘플들을 우선 실시예 1과 같이, 폴리(파라페닐렌 테레프탈레이트) 필프 (케블라® 필프, 머지 1F543) 136.8g을 1,4-부탄디올 8986g에 첨가하고 1.5ℓ 프리미어 미디어 밀을 통해 조작함으로써 제조하였다. 혼합 탱크의 용량 한계 때문에, 제1 혼합물이 밀을 통해 조작되는 동안, 추가의 1,4-부탄디올 6140g 및 필프 93.5g의 제2 혼합물을 혼합 탱크에 가하고, 이를 제1 혼합물과 합했다. 합해진 혼합물을 단일 통과 후 함께 수거하고, 마이크로필프를 함유하는 이 제1 중합체 전구체 분산액을 샘플 3으로 지정하였다. 마이크로필프를 함유하는 제2 중합체 전구체 분산액인 샘플 4는 밀을 통해 2회 통과한 후, 추가의 부탄디올 535g을 잔여 슬러리에 첨가함으로써 제조하였다. 이어서, 마이크로필프를 함유하는 제3 중합체 전구체 분산액인 샘플 5를 밀을 3회 통과한 후 샘플을 수거함으로써 제조하였다. 이 샘플을 수거한 후, 잔여 2회 통과 분산액을 재순환시켰다. 계속해서 샘플 6 내지 9를 각각 밀을 통한 재순환 2, 4, 6 및 11시간 후 수거하였다. 회석 및 가능하게는 일부 증발 때문에, 최종 마이크로필프 중량%를 이들 항목에 대해 측정하였다. 결과를 표 2a에 나타낸다.

표 2a

[0061]

샘플	통과 #	재순환 시간	마이크로필프 중량%
3	1	-	1.54
4	2	-	1.54
5	3	-	1.40
6	2+	2	1.45
7	2+	4	1.51
8	2+	6	1.57
9	2+	11	1.64

[0062]

코폴리에테르에스테르 중합체를 표 2a로부터 선택된 샘플 및 표 2b에 열거된 성분들로부터 제조하였다. 또한, 중합체가 마이크로필프를 함유하는 중합체 전구체 분산액 없이 제조된 대조 샘플 A를 위한 성분들이 표 2에 열거된다. 모든 중합체의 경우, 표 2b로부터의 성분들을 플라스크의 바닥으로부터 약 2mm에 위치한 플라스크의 내부 반경과 일치하도록 절단된 패들을 갖는 스테인레스강 교반기 및 증류를 위해 장착된 교반된 플라스크에 넣는다. 플라스크 중의 공기는 진공을 가함으로써 질소로 대체시킨 다음, 질소로 재가압하였다. 플라스크를 155℃의 우드(Woods) 금속 중탕에 두고 교반을 시작하였다. 중탕 온도를 210℃로 증가시키고, 210℃에서 40분간 방치하였다. 이 동안, 반응 혼합물로부터 메탄올이 증류되었다. 이어서, 중탕 온도를 25분에 걸쳐 250℃로 증가시켰다. 온도가 250℃에 도달하면, 압력을 20분에 걸쳐 200Pa로 점차 감소시켰다. 이어서, 중합 매스를 250℃ 및 200Pa에서 또 다른 30분 동안 교반하였다. 중합체 매스는 더욱 점성이 되었으며, 교반기 중의 토크가 이 기간 동안 증가하였다. 생성된 점성 용융된 중합체를 플라스크로부터 스크레이핑하고, 냉각시켰다. 물리적 시험을 위한 샘플을, 1분간 약 200℃에서 압축 물딩하고 프레스 중에서 급속히 냉각시킴으로써 제조하였다. 생성된 중합체에 대한 특성을 표 2c에 나타낸다. 놀랍게도, 매우 소량의 마이크로필프의 첨가가 중합체의 기계적 특성을 인상적으로 증가시켰다. 더욱 놀랍고도 예상밖으로, 신장 및 40% 신장시 응력 모두 증가하였다. 이들 특성은 통상적으로 하나의 증가가 다른 것의 희생으로 반응한다.

표 2b

[0063]

그 안에 분산된 마이크로필프를 함유하는 중합체	
성분	부
폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜, 수평균 분자량 약 975	27.0
디메틸 테레프탈레이트	24.2
디메틸 이소프탈레이트	7.0
1,4-부탄디올 중에 분산된 마이크로필프	표 3 참조
1,4-부탄디올 중에 용해된 트리메틸 트리멜리테이트의 2% 용액	2.0
1,4-부탄디올 중에 용해된 테트라부틸 티타네이트의 5% 용액	1.2
N,N'-헥사메틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신아미드	0.09
N,N'-트리메틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신아미드	0.09
대조 샘플 A 중합체	
성분	부
폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜 수평균 분자량 약 975	27.0
디메틸 테레프탈레이트	24.2
디메틸 이소프탈레이트	7.0
1,4-부탄디올	18.0
1,4-부탄디올 중에 용해된 트리메틸 트리멜리테이트의 2% 용액	2.0
1,4-부탄디올 중에 용해된 테트라부틸 티타네이트의 5% 용액	1.2
N,N'-헥사메틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신아미드	0.09
N,N'-트리메틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신아미드	0.09

표 2c

[0064]

중합체 중 사용 된 샘플	A	3	5	5	9
색상	투명 무색	밝은 황색	밝은 황색	밝은 황색	밝은 황색
190℃에서 용융 유동율	8.5	1.6	2.3	2.9	2.0
중합체 전구체 분산액 (부)	0	20	20	60	20
마이크로필프 함 량(중량%)	0	0.5	0.5	1.5	0.5
두께(밀)	49	57	57	57	57
Tb (psi)	4169	5841	5098	2296	5906
Eb (%)Z	1271	1458	1353	556	1444
영률(psi)	7305	5517	6285	8706	4990
질감(psi)	29071	44470	36907	10160	44398
40% 신장시 응 력(psi)	1067	1224	1197	1525	1184
인열 피크 하중 (파운드)	13.30	17.05	19.46	8.79	21.92
인열에 대한 에 너지(in-파운드)	26.43	30.34	37.15	17.54	33.50

[0065]

실시예 3

[0066]

본 실시예는 부가 단량체 중 마이크로필프의 중합체 전구체 분산액을 제조한 다음, 부가 단량체를 중합하여 중합체를 제조하는 방법을 예시한다. 본 실시예에서, 부가 단량체는 메틸 메타크릴레이트이며, 최종 중합체는 폴리(메틸 메타크릴레이트)이다.

[0067]

상기 실시예들과 같이, 마이크로필프를 함유하는 중합체 전구체 분산액을 1.5ℓ 프리미어 밀을 사용하여 제조하였다. 혼합 탱크에 메틸 메타크릴레이트 7840g 및 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)필프 (케블라® 필프, 머지

1F543) 160g을 충전하였다. 실시예 2에서와 같이, 혼합 탱크의 용량 한계 때문에, 제1 혼합물이 밀을 통해 조작되는 동안, 추가의 메틸 메타크릴레이트 4704g 및 펄프 96g의 제2 혼합물을 혼합 탱크에 가하고, 이를 제1 혼합물과 합했다. 합해진 혼합물을 단일 통과 후 함께 수거하고, 마이크로필프를 함유하는 이 제1 중합체 전구체 분산액을 샘플 10으로 지정하고, 부피 평균 길이 100 μ m를 가졌다. 잔여 분산액을 밀을 통해 2회 통과시키고, 샘플 11로 지정한 2ℓ 샘플을 수거하였다. 이 분산액 중 마이크로필프의 부피 평균 길이는 39 μ m였다. 이어서, 잔여 분산액을 밀을 통해 재순환시켰다. 1시간 후, 샘플 12로 지정된 또 다른 2ℓ 샘플을 수거하였으며, 이 분산액 중의 마이크로필프는 12 μ m의 부피 평균 길이를 가졌다. 2시간, 또는 총 3시간의 재순환 후, 샘플 13으로 지정된 또 다른 샘플 3ℓ를 수거하였으며, 이 전구체 분산액 중의 마이크로필프의 부피 평균 길이는 3.4 μ m이었다. 샘플을 표 3에 요약한다.

표 3

샘플	통과 #	재순환 시간	부피 평균 길이 (μ m)
10	1	-	100
11	2	-	39
12	2+	1	12
13	2+	3	3.4

각각 마이크로필프 및 부가 단량체를 함유하는 이들 중합체 전구체 분산액 각각은 이어서, 각각 그 자체로 중합되어 (부가 반응) 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 폴리(메틸 메타크릴레이트) 중합체를 제조하였다.

실시예 4

본 실시예는 예비중합체 중의 마이크로필프의 중합체 전구체 분산액을 제조한 다음, 예비중합체를 중합하여 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 중합체를 제조하는 방법을 예시한다. 본 실시예에서, 예비중합체는 유화액이며, 최종 중합체는 에틸렌 및 메타크릴산의 공중합체이다.

이전의 실시예들과 같이, 마이크로필프를 함유하는 중합체 전구체 분산액을 1.5ℓ 프리미어 밀에서 제조하였다. 혼합 탱크에 아쿠아실(AQUASEAL)[®] 1243 3908g 및 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)펄프 (이. 아이. 듀폰 드 네 무어스 앤드 컴퍼니로부터 케블라[®] 펄프, 머지 1F361로서 구입가능) (이는 50% 물, 따라서 실제 펄프 60.4g이 실제로 첨가됨) 120.8g을 충전하였다. 아쿠아실[®]은 에틸렌 및 아크릴산 (19중량%)의 공중합체 약 25중량%, 및 대략 10% 수산화암모늄을 함유하는 탈염수 75%의 수성 유화액이다. 혼합물을 각각 샘플 14 내지 16으로 지정된, 재순환 2, 4 및 6시간 후 취해진 중합체 전구체 분산액의 150ml 샘플과 함께 밀을 통해 재순환시켰다. 잔여물을 재순환 9시간 후 수거하고, 이를 샘플 17로 지정하였다. 샘플을 표 4에 요약한다.

표 4

샘플	재순환 시간
14	2
15	4
16	6
17	9

아연 이온으로 부분적으로 (대략 60%) 중화된 에틸렌 및 메타크릴산 (19중량%)의 용융된 공중합체를 함유하는 압출기에 중합체 전구체 분산액을 사출함으로써 각각의 샘플로부터 마이크로필프를 함유하는 중합체를 제조하였다. 물을 압출기로부터 진공 제거하고, 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 공중합체를 펠렛 형태로 압출하였다.

실시예 5

본 실시예는 중합체 개질제 중 마이크로필프의 중합체 전구체 분산액을 제조한 다음, 중합체에 중합체 개질제를 혼입시켜, 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 중합체를 제조하는 방법을 예시한다. 본 실시예에서, 중합체

개질제는 올레산이며, 최종 중합체는 에틸렌 및 메타크릴산의 공중합체이다.

[0077] 본 실시예의 마이크로필프를 함유하는 중합체 전구체 분산액은 보다 큰 15ℓ 프리미어 밀에서 제조하였다. 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) 필프 (케블라® 필프 머지 1F543)를 올레산 중 필프의 1중량% 분산액을 제조하기에 충분한 양의 올레산과 혼합하였다. 1% 분산액 188파운드(85kg)를 밀의 혼합 탱크에 공급하였다. 이 분산액을 밀을 통해 1회 통과 동안 2파운드/분(0.9kg/분)의 속도로 15ℓ 프리미어 밀에 공급하고, 또 다른 탱크 중에서 수거하였다. 이들 단일 통과를 총 9회의 통과가 완료될 때까지 반복하였다. 샘플 대략 5갤론을 1, 2, 4, 6 및 9회 통과 후 수거하고, 각각 표 5에 나타난 바와 같이 샘플 18 내지 22로 지정하였다.

표 5

샘플	통과 #
18	1
19	2
20	4
21	6
22	9

[0079] 마이크로필프를 함유하는 2개의 중합체를, 9회 통과 중합체 전구체 분산액 (샘플 22)을 각각의 개별 중합체를 함유하는 압출기에 사출함으로써 제조하였다. 제1 중합체는 에틸렌 및 메타크릴산(19중량%)의 공중합체의 용융된 이오노머를 함유하였으며, 제2 중합체는 수산화마그네슘으로 부분적으로 중화된 에틸렌, n-부틸아크릴레이트(23.5중량%) 및 메타크릴산(9중량%)의 공중합체의 용융된 이오노머를 함유하였다. 2가지 중합체 모두 물을 압출기로부터 진공 제거하고, 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 중합체를 펠렛 형태로 압출하였다.

[0080] 마이크로필프를 함유하는 중합체를 9회 통과 중합체 전구체 분산액 (샘플 22)을 에틸렌 및 메타크릴산(19중량%)의 공중합체, 및 수산화마그네슘으로 부분적으로 중화된 에틸렌, n-부틸아크릴레이트(23.5중량%) 및 메타크릴산(9중량%)의 공중합체의 용융된 이오노머를 함유하는 압출기에 사출함으로써 제조하였다. 물을 압출기로부터 진공 제거하고, 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 공중합체를 펠렛 형태로 압출하였다.

[0081] 실시예 6

[0082] 본 실시예는 예비중합체 중 마이크로필프의 중합체 전구체 분산액을 제조한 다음, 예비중합체를 중합하여 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 중합체를 제조하는 방법을 예시한다. 본 실시예에서, 예비중합체는 폴리아미드산이며, 최종 중합체는 폴리아미드이다. 본 실시예는 또한, 용매가 중합체 전구체에 첨가된 다음, 마이크로필프가 중합체 전구체 중에 형성된 후 제거될 수 있는 하나의 방법을 예시한다.

[0083] 예비중합체를 제조하기 위해, 4,4'-옥시디아닐린을 디메틸아세트아미드(DMAc) 용매 중에 용매화시키고, 동물량보다 약간 적은 양(95 내지 99% 화학양론적)의 피로멜리트 디안하이드리드를 교반 하에 첨가하였다. 혼합물을 예비중합체인 폴리아미드산이 형성될 때까지 교반하였으며, 혼합물은 20 내지 100Ps의 점도를 가졌으며, 예비중합체는 10 내지 30중량%의 양으로 존재하였다.

[0084] 이전의 실시예들과 같이, 마이크로필프를 함유하는 중합체 전구체 분산액을 1.5ℓ 프리미어 밀을 사용하여 제조하였다. 혼합 탱크를 DMAc 및 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)필프 (케블라® 필프 머지 1F543)를 함유하는 폴리아미드산 예비중합체 혼합물로 충전하였다. 추가의 DMAc를 혼합물에 첨가하였다. 최종 혼합물은 대략 10.1kg이었으며, 이는 폴리아미드산 예비중합체 약 7.5중량%, 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) 필프 (케블라® 필프 머지 1F543) 약 1중량% 및 DMAc 약 91.5중량%를 함유하였다. 이어서, 이 혼합물을 재순환 4, 8, 12, 16 및 20시간 후 수거한, 표 6에 나타난 바와 같이 각각 샘플 23 내지 27로 지정된, 마이크로필프를 함유하는 예비중합체 분산액 샘플 1ℓ와 함께 20시간 동안 밀을 통해 재순환시켰다.

표 6

샘플	재순환 시간
23	4

24	8
25	12
26	16
27	20

[0086] 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 폴리이미드 중합체가 마이크로필프를 함유하는 예비중합체 분산액으로부터 제조되었다. 분자량 및 점도를 증가시키기 위해 예비중합체는 우선 디아민/디안하이드리드 몰 비를 1:1에 근접하게 하려는 목적으로 피로멜리트 디안하이드리드 소량을 첨가함으로써 "마무리"되었다. 목적 최종 점도는 200 내지 5000Ps였다. 이어서, 액체 필름을 다이 캐스팅 공정을 사용하여 매끄러운 표면 상에 캐스팅하였다. 액체 필름이 캐스트 표면 상에 있는 동안 최초 온도는 5 내지 60분간 60℃ 내지 200℃로 오븐을 통해 상승하였다. 캐스팅 공정은 DMAc 용매를 제거하며, 마이크로필프 및 폴리이미드산 예비중합체의 고형물 70 내지 90%를 함유하는 독립된 필름을 생성하였다.

[0087] 이어서, 예비중합체 필름은, 필름을 5 내지 60분 동안 200 내지 400℃에서 이미드화를 위해 고온 오븐 중에 방치함으로써, 그 안에 분산된 마이크로필프를 갖는 폴리이미드 중합체 필름으로 전환되었다.

[0088] 비교예 A

[0089] 본 실시예는 마이크로필프를 고점도 액체 중합체에 혼입시키기 위한 시도로 겪는 문제점을 예시한다. 이전 실시예들에서 출발 물질로서 사용된 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) 필프를 공지된 에폭시 수지 에폰(EPON) 828에 첨가하고, 수지 중에 분산된 마이크로필프를 생성하기 위해 에폭시 수지 중에서 필프를 가공하려는 시도가 이루어졌다. 에폰 828은 실온에서 11,000cPs의 점도를 가졌으며, 결과적으로 밀 중에서 가공하기에 지나치게 점성이어서, 이 매우 점성인 수지 중의 마이크로필프의 분산액을 제조하는 것은 불가능하였다.