



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0002703

(43) 공개일자 2015년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 69/32 (2006.01) C08G 69/26 (2006.01)

C08G 69/28 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)

C08L 77/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7030082

(22) 출원일자(국제) 2013년03월29일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2014년10월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/034666

(87) 국제공개번호 WO 2013/149180

국제공개일자 2013년10월03일

(30) 우선권주장

61/618,456 2012년03월30일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

찬, 저스틴, 더블유.

미국 19803 델라웨어주 월밍톤 햄프턴 드라이브
330

네더버그, 프레드릭

미국 19807 델라웨어주 그린빌 프레지덴셜 드라이브
1264

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

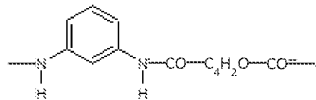
양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 18 항

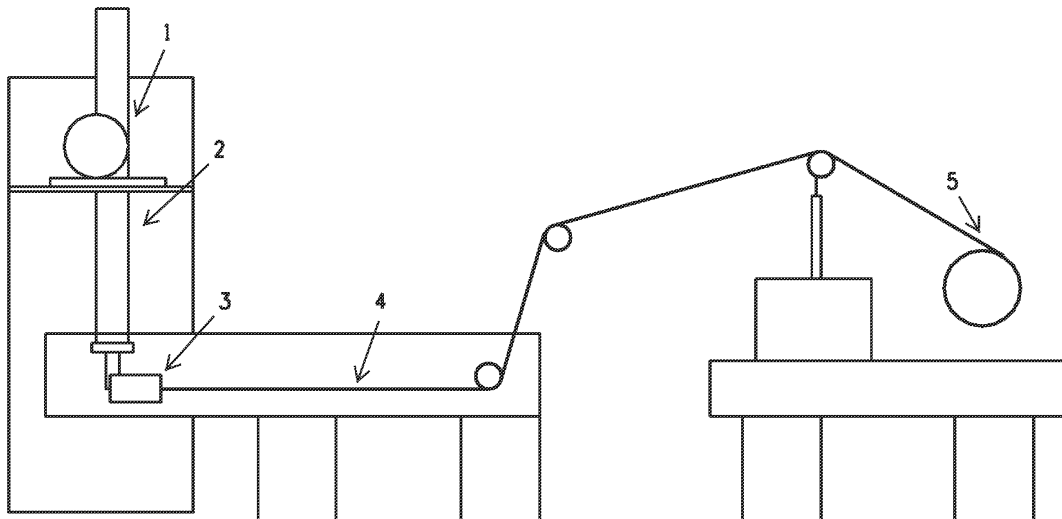
(54) 발명의 명칭 푸란계 폴리아미드

(57) 요약

본 발명은 조성물 및 이로부터 제조된 물품, 및 그들의 제조 방법을 개시한다. 상기 조성물은 하기에 나타낸 화학식의 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하며, 여기서, 중합체는 *m*-페닐렌 다이아민을 포함하는 방향족 다이아민, 및 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체를 포함하는 방향족 이염기산 또는 그의 유도체로부터 유도된다:



대표도 - 도1



(72) 발명자

라자고팔란, 부마

미국 19806 델라웨어주 윌밍톤 아파트먼트 #1 델라
웨어 에비뉴 2025

윌리엄스, 샬린, 레니

미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 그레이린 로드 1020

콕, 마이클, 더블유,

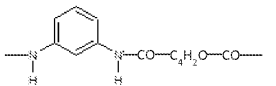
미국 19810 델라웨어주 윌밍톤 이스트 수튼 플레이
스 107

특허청구의 범위

청구항 1

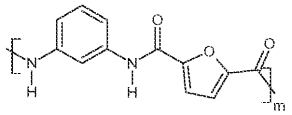
하기에 나타낸 화학식의 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하며,
여기서, 중합체는

- m*-페닐렌 다이아민을 포함하는 방향족 다이아민, 및
- 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체를 포함하는 방향족 이염기산 또는 그의 유도체로부터 유도되는 조성물:



청구항 2

제1항에 있어서, 중합체는 하기 화학식을 갖는 폴리(*m*-페닐렌 2,5-푸란카르복실아미드)인 조성물:



청구항 3

제1항에 있어서, 방향족 다이아민은 *p*-페닐렌다이아민; *m*-자일릴렌다이아민; 3,3'-다이메틸벤지딘; 2,6-나프틸렌다이아민; 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르; 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜; 1,12-도데칸다이아민; 1,2-에틸렌다이아민; 1,6-헥사메틸렌다이아민; 1,5-펜타메틸렌다이아민; 1,4-테트라메틸렌다이아민; 비스(아미노메틸)사이클로헥산; 5-아미노-1,3,3-트라이메틸 사이클로헥산메탄아민; 1,12-도데칸다이아민; 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 다이아민 공단량체를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 방향족 이염기산은 테레프탈산, 아이소프탈산, 프탈산, 나프탈린 이염기산, 아디프산, 아젤산, 세박산, 도데칸산, 1,4-사이클로헥산 다이카르복실산, 말레산, 석신산, 및 1,3,5-벤젠트라이카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 이염기산 공단량체를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 중합체는 2,5-푸란 이염기산 클로라이드, *m*-페닐렌 다이아민, 및 아이소프탈산으로부터 유도되는 공중합체인 조성물.

청구항 6

- 방향족 다이아민 단량체를 극성 용매 중에 용해시켜서 불활성 분위기 하에서 다이아민 용액을 형성하는 단계 - 여기서, 용매는 다이메틸 아세트아미드, 다이메틸 포름아미드 및 다이메틸 설펜으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 방향족 다이아민은 *m*-페닐렌 다이아민을 포함함 - ;
- 방향족 이염기산 단량체 또는 그의 유도체를 -5 내지 35℃의 범위의 온도에서 다이아민 용액에 첨가하여 반응 혼합물을 형성하는 단계 - 여기서, 방향족 이염기산은 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체를 포함함 - ;
- 온도가 더 이상 증가되지 않을 때까지, 또는 반응 혼합물의 원하는 점도가 달성될 때까지, 반응을 계속하는 단계; 및
- 중합체를 반응 혼합물로부터 분리하는 단계를 포함하는, 제1항의 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 방향족 이염기산 단량체를 첨가하는 단계 이전에, 염을 다이아민 용액에 첨가하는 단계 - 여기서, 염은 알칼리 금속 이온의 염 및 알칼리 토금속 이온의 염을 포함함 - 를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

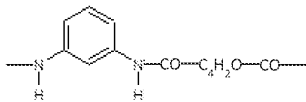
제6항에 있어서, 염을 반응 혼합물에 첨가하는 단계 - 여기서, 염은 알칼리 금속 이온의 염 및 알칼리 토금속 이온의 염을 포함함 - 를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

하기 화학식의 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하며,

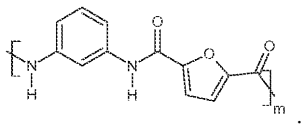
여기서, 중합체는

- m*-페닐렌 다이아민을 포함하는 방향족 다이아민, 및
- 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체를 포함하는 방향족 이염기산 또는 그의 유도체로부터 유도되는 형상화된 물품:



청구항 10

제9항에 있어서, 중합체는 하기 일반 구조식을 갖는 폴리(메타 페닐렌 2,5-푸란카르복실아미드)인 형상화된 물품:



청구항 11

제9항에 있어서, 방향족 다이아민은 *p*-페닐렌다이아민; *m*-자일릴렌다이아민; 3,3'-다이메틸벤지딘; 2,6-나프틸렌다이아민; 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르; 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜; 1,12-도데칸다이아민; 1,2-에틸렌다이아민; 1,6-헥사메틸렌다이아민; 1,5-펜타메틸렌다이아민; 1,4-테트라메틸렌다이아민; 비스(아미노메틸)사이클로헥산; 5-아미노-1,3,3-트라이메틸 사이클로헥산메탄아민; 1,12-도데칸다이아민; 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 공단량체를 추가로 포함하는 형상화된 물품.

청구항 12

제9항에 있어서, 방향족 이염기산은 테레프탈산, 아이소프탈산, 프탈산, 나프탈린 이염기산, 아디프산, 아젤산, 세박산, 도데칸산, 1,4-사이클로헥산 다이카르복실산, 말레산, 석신산, 및 1,3,5-벤젠트라이카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공단량체를 추가로 포함하는 형상화된 물품.

청구항 13

제9항에 있어서, 섬유인 형상화된 물품.

청구항 14

제13항의 섬유를 포함하는 방적사(spun yarn).

청구항 15

제14항의 방적사를 포함하는 직물.

청구항 16

제14항의 방적사를 포함하는 가먼트(garment).

청구항 17

제13항의 섬유를 포함하는 부직웹.

청구항 18

- 0.1 내지 50 중량%의 제1항의 중합체 조성물로 된 섬유 혼합물을 형성하는 단계; 및
- 섬유 혼합물을 섬유로 방적하는 단계를 포함하는 섬유의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 3월 30일자로 출원된 미국 가출원 제61/618,456호의 35 U.S.C. § 119(e) 하의 이익을 주장하며, 이것은 참고로 본 명세서에 포함된다.

[0002] 본 발명은 일반적으로 폴리에스테르, 특히 폴리(*m*-페닐렌 푸란카르복실아미드) 및 그로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 아라미드는 방향족 산 및/또는 방향족 다이아민을 사용하여 생성된 폴리아미드이다. 특히, 메타-아라미드는 아이소프탈릴 클로라이드 및 *m*-페닐렌 다이아민로부터 제조된 중합체이다. 이들은 텍스타일 및 다른 물품을 위한 섬유를 비롯한 다양한 응용에서 사용된다. 지난 수십년에 걸쳐서 사용된 이들 중합체는 화석 연료로부터 유래된 빌딩 블록(building block)으로부터 제조된다. 최근, 다양한 생물-유래 중합체, 예컨대 소로나(Sorona)®, 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) (PTT), 폴리(락트산), 생물-유래 폴리에틸렌 등을 위해서 지속가능한 경로가 개발되었다. 그러나, 바람직한 특성을 유지시키면서, 메타-아라미드 중의 생물-함량을 증가시키기 위해서 수행되는 작업은 매우 제한적이다.

[0004] 따라서, 생물-유래 메타-아라미드 및 그로부터 제조되는 물품이 필요하다.

발명의 내용

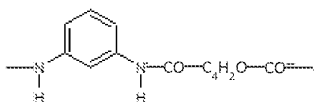
해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 측면에서, 하기에 나타난 화학식의 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하며,

[0006] 여기서, 중합체는

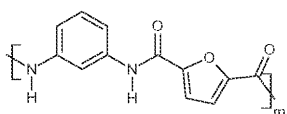
[0007] a. *m*-페닐렌 다이아민을 포함하는 방향족 다이아민, 및

[0008] b. 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체를 포함하는 방향족 이염기산 또는 그의 유도체로부터 유도되는 조성물이 존재한다:



[0009]

[0010] 일 실시 형태에서, 중합체는 하기 화학식을 갖는 폴리(*m*-페닐렌 2,5-푸란카르복실아미드)이다:



[0011]

[0012] 또 다른 실시 형태에서, 중합체는 2,5-푸란 이염기산 클로라이드, *m*-페닐렌 다이아민, 및 아이소프탈산으로부터

유도되는 공중합체이다.

일 실시 형태에서,

a) 방향족 다이아민 단량체를 극성 용매 중에 용해시켜서 불활성 분위기 하에서 다이아민 용액을 형성하는 단계 - 여기서, 용매는 다이메틸 아세트아미드, 다이메틸 포름아미드 및 다이메틸 설펍사이드로 이루어진 군으로부터 선택되고, 방향족 다이아민은 *m*-페닐렌 다이아민을 포함함 -;

b) 방향족 이염기산 단량체 또는 그의 유도체를 -5 내지 35℃의 범위의 온도에서 다이아민 용액에 첨가하여 반응 혼합물을 형성하는 단계 - 여기서, 방향족 이염기산은 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체를 포함함 -;

c) 온도가 더 이상 증가되지 않을 때까지, 또는 반응 혼합물의 원하는 점도가 달성될 때까지, 반응을 계속하는 단계; 및

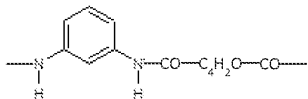
d) 중합체를 반응 혼합물로부터 분리하는 단계를 포함하는, 본 발명의 중합체 조성물의 제조 방법이 존재한다.

일 측면에서, 하기 화학식의 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하며,

여기서, 중합체는

a. *m*-페닐렌 다이아민을 포함하는 방향족 다이아민, 및

b. 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체를 포함하는 방향족 이염기산 또는 그의 유도체로부터 유도되는 형상화된 물품이 존재한다:



일 실시 형태에서, 형상화된 물품은 섬유이다.

또 다른 실시 형태에서, 섬유를 포함하는 방적사(spun yarn)가 존재한다.

일 실시 형태에서,

a) 0.1 내지 50 중량%의 본 발명의 중합체 조성물로 된 섬유 혼합물을 형성하는 단계; 및

b) 섬유 혼합물을 섬유로 방적하는 단계를 포함하는 섬유의 제조 방법이 존재한다.

도면의 간단한 설명

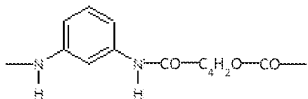
<도 1>

도 1은 섬유를 방적하기 위한 셋 업(set up)을 도식적으로 도시한다.

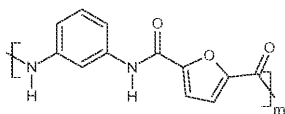
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

하기에 나타난 화학식의 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하며,

여기서, 중합체는 *m*-페닐렌 다이아민을 포함하는 방향족 다이아민, 및 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체를 포함하는 방향족 이염기산 또는 그의 유도체로부터 유도되는 조성물을 개시한다:



일 실시 형태에서, 중합체는 하기 일반 구조식을 갖는 폴리(*m*-페닐렌 2,5-푸란카르복실아미드)이다:



상기 식에서, m은 2 내지 4000, 50 내지 1000 또는 75 내지 300이다.

[0035] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "생물학적-유래(biologically-derived)"는 "생물-유래"와 상호교환적으로 사용되며, 식물로부터 수득되고, 재생가능한 탄소 만을 함유하고, 화석 연료계 탄소 또는 석유계 탄소를 함유하지 않는 단량체 및 중합체를 포함하는 화학 화합물을 지칭한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, *m*-페닐렌 다이아민은 메타-페닐렌 다이아민을 지칭하고, *p*-페닐렌 다이아민은 파라-페닐렌 다이아민을 지칭한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "푸란계 중합체"는 *m*-페닐렌 다이아민을 포함하는 방향족 다이아민, 및 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체를 포함하는 방향족 이염기산 또는 그의 유도체로부터 유도되는 개시된 본 발명의 중합체에 대해서 사용된다.

[0036] 폴리(*m*-페닐렌 푸란카르복실아미드)는 *m*-페닐렌 다이아민, 및 푸란 다이카르복실산의 임의의 적합한 이성체, 예컨대 2,5-푸란 다이카르복실산; 2,4-푸란 다이카르복실산; 3,4-푸란 다이카르복실산; 2,3-푸란 다이카르복실산 또는 그들의 유도체로부터 유도될 수 있다.

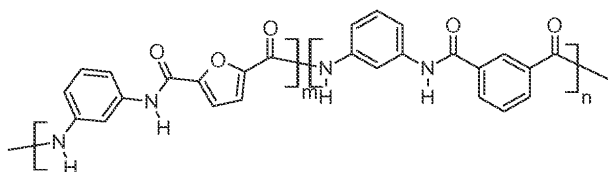
[0037] 일 실시 형태에서, 폴리(*m*-페닐렌 푸란카르복실아미드)는 *m*-페닐렌 다이아민을 포함하는 방향족 다이아민 및 푸란 다이카르복실산의 유도체로부터 유도된다. 푸란 다이카르복실산의 유도체는 산 모이머티에서의 치환에 의해서 형성된 에스테르 또는 할라이드를 포함할 수 있다. 따라서, 푸란 다이카르복실산의 유도체에는 푸란 이염기산 클로라이드, 푸란 다이에스테르가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 대안적으로, 2,5-푸란 다이카르복실산의 유도체에서, 푸란 고리 상의 3 및/또는 4 위치의 수소는 필요에 따라, 임의로 O, N, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 내지 3개의 헤테로원자를 함유하고, 또한 임의로 -Cl, -Br, -F, -I, -OH, -NH₂ 및 -SH로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원으로 치환되는 -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄형, 분지형 또는 환상 알칸기로 서로 독립적으로 치환될 수 있다.

[0038] 본 명세서에 개시된 바와 같은 폴리(*m*-페닐렌 푸란카르복실아미드)는 500 내지 1000000 또는 12500 내지 250000 또는 19000 내지 75000 범위의 수평균 분자량을 가질 수 있다.

[0039] 또 다른 실시 형태에서, 중합체는 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 이염기산 공단량체로부터 유도되는 공중합체 (랜덤 또는 블록)이다. 이염기산 공단량체는 테레프탈산, 아이소프탈산, 프탈산, 나프탈렌 이염기산, 아디프산, 아젤산, 세박산, 도데칸산, 1,4-사이클로헥산 다이카르복실산, 말레산, 석신산, 및 1,3,5-벤젠트라이카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 푸란 다이카르복실산 대 이염기산 공단량체의 몰비는 임의의 범위일 수 있고, 예를 들어 각각의 성분의 몰비는 1:100 초과 또는 대안적으로는 1:100 내지 100:1 또는 1:9 내지 9:1 또는 1:3 내지 3:1 또는 1:1 범위일 수 있다.

[0040] 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 이염기산 공단량체로부터 유도되는 예시적인 공중합체에는 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 아이소프탈산의 공중합체; 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 테레프탈산의 공중합체; 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 아디프산의 공중합체; 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 석신산의 공중합체; 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 아젤산의 공중합체; 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 세박산의 공중합체; 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 도데칸산의 공중합체; 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 1,4-사이클로헥산 다이카르복실산의 공중합체; 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 말레산의 공중합체; 푸란 다이카르복실산, *m*-페닐렌 다이아민 및 1,3,5-벤젠트라이카르복실산의 공중합체가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 일 실시 형태에서, 중합체는 2,5-푸란 이염기산 클로라이드, *m*-페닐렌 다이아민 및 아이소프탈산으로부터 유도되고, 하기 일반 화학식을 갖는 공중합체이다:

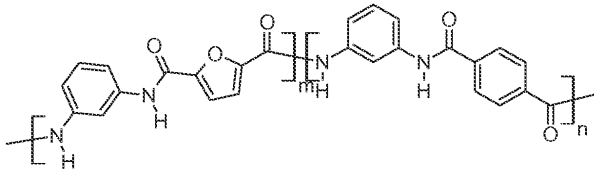


[0042] 상기 식에서, *m*은 1보다 크고, *m*+*n*은 2 내지 4000 또는 50 내지 1000 또는 75 내지 300이다.

[0043] 공중합체 중의 2,5-푸란 다이카르복실산 대 아이소프탈산의 몰비는 임의의 범위일 수 있고, 예를 들어 각각의 성분의 몰비는 1:100 초과 또는 대안적으로는 1:100 내지 100:1 또는 1:9 내지 9:1 또는 1:3 내지 3:1 또는 1:1의 범위일 수 있다.

[0044] 또 다른 실시 형태에서, 중합체는 2,5-푸란 이염기산 클로라이드, *m*-페닐렌 다이아민 및 테레프탈산으로부터 유

도되고, 하기 일반 화학식을 갖는 공중합체이다. 2,5-푸란 다이카르복실산 대 테레프탈산의 몰비는 임의의 범위일 수 있고, 예를 들어 각각의 성분의 몰비는 1:100 초과 또는 대안적으로는 1:100 내지 100:1 또는 1:9 내지 9:1 또는 1:3 내지 3:1 또는 1:1의 범위일 수 있다.



상기 식에서, m 은 1보다 크고, $m+n$ 은 2 내지 4000 또는 50 내지 1000 또는 75 내지 300이다.

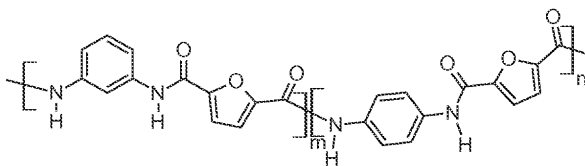
푸란 다이카르복실산 이외에, 공중합체가 제조될 수 있는 중합 단량체 구성물(makeup)에 포함될 수 있는 다양한 하이드록시산의 예에는 글리콜산, 하이드록시부티르산, 하이드록시카프로산, 하이드록시발레르산, 7-하이드록시헵탄산, 8-하이드록시카프로산, 9-하이드록시노난산, 또는 락트산; 또는 피발로락톤, ϵ -카프로락톤 또는 L,L,D,D 또는 D,L 락티드로부터 유도되는 것이 포함된다.

일 실시 형태에서, 중합체는 푸란 다이카르복실산, m -페닐렌 다이아민 및 다이아민 공단량체로부터 유도되는 공중합체 (랜덤 또는 블록)이다. 임의의 적합한 다이아민 공단량체 ($H_2N-M-NH_2$)가 사용될 수 있으며, 여기서, M 은 환상 또는 비환상(acyclic) 지방족 또는 방향족 기이다.

임의의 적합한 지방족 다이아민 공단량체 ($H_2N-M-NH_2$), 예컨대 주쇄 내에 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 것이 사용될 수 있다. 적합한 지방족 다이아민에는 1,2-에틸렌다이아민; 1,6-헥사메틸렌다이아민; 1,5-펜타메틸렌다이아민; 1,4-테트라메틸렌다이아민; 비스(아미노메틸)사이클로헥산; 5-아미노-1,3,3-트라이메틸 사이클로헥산메탄아민; 1,12-도데칸다이아민; 및 그의 혼합물이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

임의의 적합한 방향족 다이아민 공단량체 ($H_2N-M-NH_2$), 예컨대 6 내지 10개의 고리 크기를 갖는 것이 사용될 수 있다. 적합한 방향족 다이아민에는 p -페닐렌다이아민; m -자일렌다이아민; 3,3'-다이메틸벤지딘; 2,6-나프틸렌다이아민; 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르; 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜; 1,12-도데칸다이아민 및 그의 혼합물이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

일 실시 형태에서, 중합체는 푸란 다이카르복실산, m -페닐렌 다이아민, 및 공단량체로서의 p -페닐렌 다이아민으로부터 유도되는 공중합체 (랜덤 또는 블록)이고, 여기서 m -페닐렌 다이아민 및 p -페닐렌 다이아민의 몰비는 임의의 범위일 수 있고, 예를 들어 각각의 성분의 몰비는 1:100 초과이거나 또는 대안적으로는 1:100 내지 100:1 또는 1:9 내지 9:1 또는 1:3 내지 3:1 또는 1:1의 범위일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 중합체는 하기 일반 구조식을 갖는 2,5-푸란 다이카르복실산, m -페닐렌 다이아민, 및 p -페닐렌 다이아민의 공중합체 (랜덤 또는 블록)이다:



m 은 1보다 크고, $m+n$ 은 2 내지 4000 또는 50 내지 1000 또는 75 내지 300이다.

방향족 다이아민을 160℃를 초과하는 비등점을 갖는 극성 용매를 포함하는 반응 혼합물 중에서 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체와 접촉시킴으로써 중합체를 제조하는 방법도 본 명세서에 개시되어 있다.

일 측면에서, 상기 본 명세서에 개시된 중합체 조성물의 제조 방법이 존재한다. 상기 방법은 방향족 다이아민 단량체를 극성 용매 중에서 용해시켜서 불활성 분위기 하에서 다이아민 용액을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서, 방향족 다이아민은 m -페닐렌 다이아민을 포함한다. 임의의 적합한 극성 용매는 다이메틸 아세트아미드, 다이메틸 포름아미드 및 다이메틸 설펜사이드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 방법은 방향족 이염기산 단량체 또는 그의 유도체를 -5 내지 35℃ 또는 0 내지 5℃의 범위의 온도에서 다이아민 용액에 첨가하여 반응 혼합물을 형성하는 단계를 추가로 포함하며, 여기서, 방향족 이염기산은 푸란 다이카르복실산 또는 그의 유도체를 포함한다. 상기 방법은 또한 온도가 더 이상 증가되지 않을 때까지, 또는 반응 혼합물의 바람직한 점

도가 달성될 때까지, 반응을 계속하는 단계, 및 중합체를 반응 혼합물로부터 분리하는 단계를 포함한다. 일 실시 형태에서, 상기 방법은 방향족 이염기산 단량체를 첨가하는 단계 이전에, 염을 다이아민 용액에 첨가하는 단계를 추가로 포함하며, 여기서, 염은 알칼리 금속 이온의 염 및 알칼리 토금속 이온의 염을 포함한다. 적합한 염은 염화리튬, 산화칼슘이 포함되지만 이에 제한되지 않는 알칼리 금속 족 및 알칼리 토금속 족의 산화물 및 염화물을 포함한다. 또 다른 실시 형태에서, 상기 방법은 염을 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 포함하며, 여기서, 염은 알칼리 금속 이온의 염 및 알칼리 토금속 이온의 염을 포함한다.

[0057]

단량체는 상기에 언급된 바와 같고, 용매는 다이메틸아세트아미드 (DMAc)일 수 있고, 임의로 염화금속 화합물, 예컨대 염화리튬, 염화칼슘, 염화나트륨을 추가로 함유할 수 있다. 푸란 다이카르복실산 (FDCA) 또는 에스테르를 먼저 옥살릴 클로라이드 또는 SOCl_2 와 같은 화합물과의 반응에 의해서 그의 산 클로라이드 (FDC-Cl)로 유도체화한다. 상기 방법은 아민 단량체, 즉 *m*-페닐렌 다이아민 (MPD)을 질소 분위기 하에서 무수 DMAc에 첨가하는 것을 포함한다. MPD와 DMAc의 혼합물을 MPD가 완전히 용해될 때까지 교반한다. DMAc 중의 MPD의 용액을 약 0 내지 5°C의 범위의 온도에서 빙욕에서 수집한다. 이어서, FDC-Cl을 잘 혼합된 조건 및 질소 하에서 이 용액에 천천히 첨가하고, 반응을 개시한다. 반응은 발열성 온도 상승을 수반한다. 원하는 점도에 이를 때까지 그리고/또는 온도 상승이 안정한 값에 도달할 때까지, 반응을 진행시킨다. 이어서, 빙욕을 제거한다. 혼합물을 일정 기간, 전형적으로는 10 내지 30분 동안 정치시키고, 그 동안에, 생성된 중합체는 겔을 형성할 수 있다. 이 중합체에 추가 용매, 예컨대 DMAc 및 염, 예컨대 CaO를 첨가한다. 용매의 첨가는 점도 감소를 도와서 용매 중의 중합체 및 염의 슬러리를 형성한다. 이어서, 슬러리는 투명한 용액이 된다. 대안적으로, 아민 첨가로 반응을 시작할 때 염, 예컨대 LiCl을 첨가할 수 있다.

[0058]

당(sugar)으로부터 제조된 이작용성 방향족 이염기산인 2,5-푸란다이카르복실산 (FDCA)이 최근 많은 관심을 받고 있다. 이 문헌에서, 본 발명자들은 2,5 푸란 다이카르복실산 및 그의 유도체를 단량체로서 사용하여 메타-아라미드 및 메타-아라미드 공중합체의 부류를 제조한 것을 예증하였다. 이러한 FDCA계 메타-아라미드는 높은 분자량으로 제조되었고, 바람직한 특성을 나타낸다.

[0059]

일 측면에서, 본 명세서에 기재된 중합체를 형성화된 물품, 예컨대 필름, 피브리트, 플록(floc)용 섬유, 및 텍스타일 용도용 섬유로 형성할 수 있다. 이것은 중합 용매 또는 중합체용 다른 용매 중의 중합체의 용액을 사용하여, 용액 방사를 통해 섬유로 방적될 수 있다. 섬유 방사는 건식 방사, 습식 방사, 또는 건조-젖 습식 방사 (에어-젖 방사로 또한 공지됨)에 의해 다중-홀 방사구(spinneret)를 통해 당업계에 공지된 바와 같은 멀티필라멘트 얀(multi-filament yarn) 또는 토우(tow)를 형성함으로써 달성될 수 있다.

[0060]

일 실시 형태에서, 본 발명의 섬유는 1 내지 100 또는 2 내지 40의 범위의 섬유 테니어를 갖는다.

[0061]

본 명세서에 기재된 바와 같은 형성화된 물품은 압출 형상, 취입 형상 또는 필름, 성형 물품 등을 포함한다. 필름은 임의의 공지된 기술, 예컨대 도프를 평탄한 표면 상에 캐스팅하고, 도프를 압출기를 통해서 압출하여 필름을 형성하거나 또는 도프 필름을 압출 및 취입하여 압출된 취입 필름을 형성함으로써 제조될 수 있다. 도프 필름 압출을 위한 전형적인 기술은, 용액을 방사구 또는 다이를 통해서 에어 갭으로 통과시키고, 이어서 응집조로 통과시키는, 섬유를 위해 사용되는 것과 유사한 방법을 포함한다. 도프 필름의 압출 및 배향을 보다 상세하게 기술하는 상세사항은 피에리니(Pierini) 등 (미국 특허 제5,367,042호); 셰네베이(Chenevey) (제4,898,924호); 하베이(Harvey) 등 (제4,939,235호); 및 하베이 등 (제4,963,428호)에서 찾아볼 수 있다. 전형적으로, 제조된 도프 필름은 바람직하게는 약 6.35 mm (250 밀) 이하의 두께이며, 보다 바람직하게는 이것은 최대 약 2.54 mm (100 밀) 두께이다.

[0062]

"섬유"는 길이 대 그 길이에 수직인 단면 영역을 가로지르는 폭의 비가 큰, 상대적으로 가요성인 물질 단위로서 정의된다. 본 명세서에서, 용어 "섬유"는 용어 "필라멘트" 또는 "엔드(end)" 또는 "연속 필라멘트"와 상호교환적으로 사용된다. 본 명세서에 기재된 필라멘트의 단면은 임의의 형상, 예컨대 원형 또는 콩 형상일 수 있지만, 전형적으로는 둥글며, 전형적으로는 실질적으로 충실(soild)하며, 비어있지 않다. 패키지로 보빈(bobbin) 상에 방사된 섬유는 연속 섬유로 지칭된다. 섬유는 스테이플(staple) 섬유로 불리는 짧은 길이로 절단될 수 있다. 섬유는 플록으로 불리는 훨씬 더 짧은 길이로 절단될 수 있다. 얀, 멀티필라멘트 얀 또는 토우는 복수의 섬유를 포함한다. 얀은 서로 얽히게 되고(intertwined)/되거나 꼬일 수 있다.

[0063]

"건식 방사"는 용액을 기체 분위기를 갖는 가열된 챔버로 압출하여 용매를 제거하고, 고체 필라멘트를 남김으로써 필라멘트를 제조하는 방법을 의미한다. 용액은 하나 이상의 방사구 구멍을 통해서 연속 스트림으로 압출되어 중합체 분자를 배향시키는 용매 중의 섬유-형성 중합체를 포함한다. 이것은 중합에 용액이 액체 침전 매질 또는 응집 매질로 압출되어 중합체 필라멘트를 재생시키는 "습식 방사" 또는 "에어-젖 방사"와는 상이하다.

즉, 건식 방사에서는 가스가 주요 용매 추출 매질이고, 습식 방사에서는 액체가 주요 용매 추출 매질이다. 건식 방사에서, 고체 필라멘트의 형성 후, 이어서 필라멘트를 액체로 처리하여 필라멘트를 냉각하거나 또는 필라멘트를 세척하여 남아있는 용매를 추가로 추출할 수 있다

[0064] 방사 후에 멀티필라멘트 안 또는 토우 내의 섬유는, 이어서 통상의 기술을 사용하여 필요에 따라 섬유를 중화, 세척, 건조, 또는 열처리하도록 처리되어 안정하고 유용한 섬유를 제조할 수 있다. 본 명세서에 기재된 중합체로부터 형성된 섬유는 다양한 응용에서 유용하다. 이들은 무색이거나 또는 무색 내지 백색이지만, 불순물이 변색을 부여할 수 있다.

[0065] 일 측면에서, 0.1 내지 50 중량%, 0.1 내지 25 중량%의 상기 본 명세서에 개시된 중합체 조성물로 된 섬유 혼합물을 형성하는 단계 및 섬유 혼합물을 섬유로 방적하는 단계를 포함하는 섬유의 제조 방법이 존재한다.

[0066] 일 실시 형태에서, 0.076 mm 또는 0.203 mm (0.003" 또는 0.008")의 직경을 갖는 1 내지 50개의 구멍을 갖는 방사구를 사용하여 DMAc 중의 3 내지 25 중량%의 중합체 용액으로부터 섬유를 방사할 수 있다. 방사 용액의 부피 유량은 전형적으로는 0.3 내지 2 mL/min이다. 이어서, 0 내지 90 중량%의 DMAc 또는 다른 적절한 용집 용매를 함유하는 실온 또는 승온 또는 주변 온도보다 낮은 온도의 용액으로 채워진 용집조로 섬유를 직접 압출한다. 오리피스의 수, 크기, 형상 및 구성을 변화시켜서 원하는 섬유 제품을 얻을 수 있다. 압출된 도프를 용집조에 공급한 후, 비응집 유체층에 통과시키거나, 또는 유체층 통과 단계를 수행하지 않는다. 비응집 유체층은 일반적으로 공기이지만, 도프에 대해서 비응집성인 임의의 다른 불활성 기체 또는 액체일 수 있다.

[0067] 섬유 및/또는 필름은 방사 용액, 도프 또는 용집조에 첨가되거나 또는 방사 공정 중에 또는 후에 섬유 상에 코팅되는 일반적인 첨가제, 예컨대 염료, 안료, 산화방지제, 광택 제거제, 정전기 방지제 및 U.V. 안정제를 함유할 수 있다.

[0068] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "스테이플 섬유"는 원하는 길이로 절단되거나 신장 파단된 섬유이거나, 또는 필라멘트와 비교할 때, 길이 대 그 길이에 수직인 단면 영역의 폭의 비가 작은, 자연적으로 발생하거나 제조된 섬유를 말한다. 인조 스테이플 섬유는 면사(cotton yarn), 방모사(woolen yarn), 또는 소모사(worsted yarn) 방적 장비에서 처리하기에 적합한 길이로 절단되거나 제조된다. 스테이플 섬유는 (a) 실질적으로 균일한 길이를 가질 수 있거나, (b) 가변적 또는 무작위적 길이를 가질 수 있거나, 또는 (c) 스테이플 섬유의 서브세트(subset)가 실질적으로 균일한 길이를 갖고 다른 서브세트 내의 스테이플 섬유가 상이한 길이를 가지며, 이때 서브세트들 내의 스테이플 섬유들이 함께 혼합되어 실질적으로 균일한 분포를 형성한다.

[0069] 일부 실시 형태에서, 적합한 스테이플 섬유는 길이가 약 0.25 센티미터 (0.1 인치) 내지 약 30 센티미터 (12 인치)이다. 일부 실시 형태에서, 스테이플 섬유의 길이는 약 1 cm (0.39 in) 내지 약 20 cm (8 in)이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 짧은 스테이플 공정에 의해 제조된 스테이플 섬유는 스테이플 섬유 길이가 약 1 cm (0.39 in) 내지 약 6 cm (2.4 in)이다.

[0070] 스테이플 섬유는 임의의 공정으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 스테이플 섬유는 회전식 절단기 또는 길로틴 절단기를 사용하여 직선형 연속 섬유로부터 절단되어 직선형 (즉, 크립핑(crimping)되지 않은) 스테이플 섬유를 얻을 수 있거나, 또는 크립프 (또는 반복적인 굴곡) 빈도가 바람직하게는 센티미터당 8개 크립프 이하인, 스테이플 섬유의 길이를 따라 톱니형 크립프를 갖는 크립핑된 연속 섬유로부터 또한 절단될 수 있다.

[0071] 스테이플 섬유는 또한 연속 섬유를 신장 파단시켜 크립프로써 작용하는 변형부를 갖는 스테이플 섬유를 얻음으로써 형성될 수 있다. 신장 파단 스테이플 섬유는, 파단 구역 조절에 의해 제어되는 평균 절단 길이를 갖는 무작위 가변 질량의 섬유들을 생성하는, 소정 거리로 있는 하나 이상의 파단 구역을 갖는 신장 파단 작업 동안에, 연속 필라멘트의 토우 또는 다발을 파단시킴으로써 제조될 수 있다.

[0072] 방적 스테이플 양은 당업계에 잘 알려져 있는 전통적인 긴 스테이플 및 짧은 스테이플 링 방적 공정을 사용하여 스테이플 섬유로부터 제조될 수 있다. 짧은 스테이플의 경우, 약 1.9 내지 5.7 cm (0.75 in 내지 2.25 in)의 면 시스템 방적 섬유 길이가 전형적으로 사용된다. 긴 스테이플의 경우, 최대 약 16.5 cm (6.5 in)의 소모 또는 방모 시스템 방적 섬유가 전형적으로 사용된다. 그러나, 이는 링 방적으로 제한하고자 하는 것은 아님에, 그 이유는 양은 또한 에어 제트 방적, 오픈-엔드(open end) 방적, 및 스테이플 섬유를 사용가능한 양으로 변환시키는 많은 다른 유형의 방적을 사용하여 방적될 수 있기 때문이다.

[0073] 방적 스테이플 양은 또한 신장 파단 토우 투 탑 스테이플 공정(stretch-broken tow to top staple process)을 사용하는 신장 파단에 의해서 직접 제조될 수 있다. 전통적인 신장 파단 공정에 의해 형성된 양 내의 스테이플 섬유는 전형적으로 길이가 최대 약 18 cm (7 in)이다. 그러나, 신장 파단에 의해 제조되는 방적 스테이플 양은

또한 국제 특허 공개 제W0 0077283호의 실시예에 기재된 바와 같은 공정을 통해, 최대 길이가 최대 약 50 cm (20 in)인 스테이플 섬유를 가질 수 있다. 신장 파단 스테이플 섬유는 통상적으로 크립프를 필요로 하지 않는 데, 그 이유는 신장 파단 공정이 섬유에 소정 정도의 크립프를 부여하기 때문이다.

[0074] 스테이플 섬유는 또한 연속 섬유를 신장 파단시켜 크립프로써 작용하는 변형부를 갖는 스테이플 섬유를 얻음으로써 형성될 수 있다. 신장 파단 스테이플 섬유는, 파단 구역 조절에 의해 제어되는 평균 절단 길이를 갖는 무작위 가변 질량의 섬유들을 생성하는, 소정 거리로 있는 하나 이상의 파단 구역을 갖는 신장 파단 작업 동안에, 연속 필라멘트의 토우 또는 다발을 파단시킴으로써 제조될 수 있다.

[0075] 연속 필라멘트라는 용어는 비교적 작은 직경을 가지며 그 길이가 스테이플 섬유에 대해 언급된 것보다 더 긴 가요성 섬유를 말한다. 연속 필라멘트 섬유 및 연속 필라멘트의 멀티필라멘트 양은 당업자에게 잘 알려진 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0076] 많은 상이한 섬유가 텍스타일 스테이플 섬유로서 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 아라미드 섬유가 텍스타일 스테이플 섬유로서 블렌드 중에 사용될 수 있다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 메타-아라미드 섬유가 텍스타일 스테이플 섬유로서 블렌드 중에 사용될 수 있다. 아라미드는 아미드 (-CONH-) 결합들 중 적어도 85%가 2개의 방향족 고리에 직접 부착되는 폴리아미드를 의미한다. 메타-아라미드는 중합체 사슬 내에 메타 형태 또는 메타-배향된 결합을 포함하는 그러한 폴리아미드이다. 첨가제가 아라미드와 함께 사용될 수 있으며, 사실, 이것은 최대 10 중량%만큼 많은 기타 중합체성 물질이 아라미드와 블렌딩될 수 있음이 밝혀져 있다. 이러한 섬유는 임의의 수의 방법을 사용하는 건식 방사 또는 습식 방사에 의해서 방사될 수 있으며; 미국 특허 제 3,063,966호 및 제5,667,743호는 유용한 방법의 예시이다.

[0077] 일부 바람직한 실시 형태에서, 다양한 유형의 스테이플 섬유가 스테이플 섬유 블렌드로써 존재한다. 섬유 블렌드는 임의의 방식의 둘 이상의 스테이플 섬유 유형의 조합을 의미한다. 바람직하게는, 스테이플 섬유 블렌드는 "친밀한 블렌드(intimate blend)"이며, 이는 블렌드 중의 다양한 스테이플 섬유들이 비교적 균일한 섬유 혼합물을 형성한다는 것을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 양이 방적되기 전에 또는 방적되는 동안에 둘 이상의 스테이플 섬유 유형을 블렌딩하여 다양한 스테이플 섬유가 스테이플 양 다발에 균질하게 분포되게 한다.

[0078] 직물은 방적 스테이플 양으로부터 제조될 수 있으며, 제직물 또는 편직물을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 일반적인 직물 디자인 및 구성은 당업자에게 잘 알려져 있다. "직물"은 일반적으로 직조기에서 경사 또는 길이방향 양과 위사 또는 횡방향 양을 서로 섞어 짜서 임의의 직물의 짜임(weave), 예를 들어, 평직, 크로우 풋 짜임(crowfoot weave), 바스켓 짜임(basket weave), 수자직, 능직 등을 생성함으로써 형성되는 직물을 의미한다. 평직 및 능직이 상업적으로 사용되는 가장 통상적인 짜임인 것으로 여겨지며 많은 실시 형태에서 바람직하다.

[0079] "편직물"은 일반적으로 바늘을 사용하여 양 루프(loop)들을 서로 연환(interlooping)함으로써 형성되는 직물을 의미한다. 많은 경우에, 편직물을 제조하기 위해서는, 방적 스테이플 양을 직물로 변환시키는 편직기에 양이 공급된다. 바람직한 경우, 합사되거나 합사되지 않은 다수의 엔드 또는 양이 편직기에 공급될 수 있으며; 양의 다발 또는 합사된 양의 다발이 편직기에 함께 공급되고 통상의 기술을 사용하여, 직물로 편직되거나 또는 장갑과 같은 의류 물품으로 직접 편직될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 섬유의 친밀한 블렌드를 갖는 하나 이상의 방적 스테이플 양과 함께 하나 이상의 다른 스테이플 또는 연속 필라멘트 양을 함께 공급함으로써 편직물에 기능성을 추가하는 것이 바람직하다. 편직물의 조밀도는 임의의 특정한 필요성을 충족하도록 조정될 수 있다. 보호 의류를 위한 특성들의 매우 효과적인 조합이 예를 들어 싱글 저지 니트(single jersey knit) 및 테리 니트(terry knit) 패턴에서 확인되었다.

[0080] 일 실시 형태에서, 중합체 스테이플 섬유 및 텍스타일 스테이플 섬유의 섬유 혼합물은 섬유들의 친밀한 블렌드를 제조함으로써 형성된다. 원한다면, 다른 스테이플 섬유가 스테이플 섬유들의 이러한 비교적 균일한 혼합물에 조합될 수 있다. 블렌딩은, 연속적인 필라멘트의 다수의 보빈(bobbin)들을 크릴(creel)하고 동시에 2개 이상의 유형의 필라멘트들을 절단하여 절단된 스테이플 섬유들의 블렌드를 형성하는 공정; 또는 상이한 스테이플 섬유들의 베일(bale)들을 개방하고, 이어서 다양한 섬유들을 오프너, 블랜더 및 카드에서 개방 및 블렌딩하는 단계를 수반하는 공정; 또는 추후에 섬유들의 혼합물의 슬리버(slivier)를 형성하기 위해, 예를 들어 카드 내에서 혼합물을 형성하도록 추가로 처리되는 다양한 스테이플 섬유들의 슬리버를 형성하는 공정을 포함한, 당업계에 공지된 많은 방식들에 의해 달성될 수 있다. 다양한 유형의 상이한 섬유가 블렌드 전반에 걸쳐 비교적 균일하게 분포되는 한, 친밀한 섬유 블렌드를 제조하는 다른 공정이 가능하다. 블렌드로부터 양이 형성되면, 양은 또한 스테이플 섬유들의 비교적 균일한 혼합물을 갖는다. 일반적으로, 가장 바람직한 실시 형태에서는, 유용한

직물을 제조하는 섬유 처리에서 통상적인 소정 정도로 개별 스테이플 섬유가 개방되거나 분리되어, 스테이플 섬유의 불량한 개방으로 인한 섬유 노트(knot) 또는 슬러브(slub) 및 다른 주요 결함이 최종 직물 품질을 떨어뜨리는 양으로 존재하지 않게 한다.

[0081] 바람직한 공정에서, 추가적인 기능성이 요구된다면, 개방된 베일로부터 얻어진 스테이플 섬유를 임의의 다른 스테이플 섬유와 함께 다같이 먼저 혼합함으로써 친밀한 스테이플 섬유 블렌드가 제조된다. 그 후, 섬유 블렌드는 카딩기(carding machine)를 사용하여 슬라이버(sliver)로 형성된다. 카딩기는 섬유들을 분리, 정렬하고, 통상 카디드 슬라이버로 알려진, 상당한 꼬임 없이 헐겁게 조합된 섬유들의 연속 스트랜드로 배출하기 위해 섬유 산업에서 통상적으로 사용된다. 카디드 슬라이버는 전형적으로, 하지만 비제한적으로 2단계 연신 공정에 의해 연신된 슬라이버로 처리된다.

[0082] 이어서, 종래의 먼 시스템 또는 짧은 스테이플 방적 방법, 예컨대 오픈-엔드 방적 및 링-방적; 또는 스테이플 섬유를 얇은 꼬임하는데 공기가 사용되는 무라타(Murata) 공기 제트 방적과 같은 고속 공기 방적 기술을 포함하는 기술을 사용하여 연신된 슬라이버로부터 방적 스테이플 얇이 제조된다. 방적사의 형성은 또한, 통상의 방모 시스템 또는 긴 스테이플 공정, 예를 들어, 소모 또는 반-소모(semi-worsted) 링 방적 또는 신장 파단 방적을 사용하여 달성될 수 있다. 처리 시스템과 무관하게, 링 방적은 방적 스테이플 얇을 제조하기 위한 일반적으로 바람직한 방법이다.

[0083] 방향족 다이아민으로부터 유도되는 단위 및 2,5-푸란 다이카르복실산 또는 유도체로부터 유도되는 단위를 포함하는 중합체 및 용매로부터 용액을 형성하는 단계, 및 용액을 방사구를 통해서 펌핑하여 100 미만의 데니어를 갖는 섬유를 형성하는 단계에 의해서 섬유를 제조하는 방법을 또한 본 명세서에 개시한다. 단량체 및 용매는 상기에 언급된 바와 같다. 이러한 섬유로부터 제조된 물품에는 메타-아라미드와 유사한 다양한 최종 용도 응용을 위한 종이, 직물 및 부직포가 포함된다.

[0084] 실시예

[0085] ¹H-NMR 분광법

[0086] ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼을 중수소로 치환된 클로로포름 (CD₂Cl₂) 중에서 400 MHz NMR 상에서 기록하였다. 양성자 화학적 이동(proton chemical shift)을 내부 표준물질로서 중수소로 치환된 용매의 공명을 사용하여 ppm으로 기록한다.

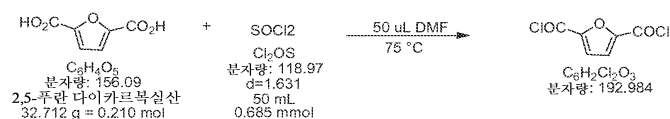
[0087] ASTM D3418-08에 따라 수행된 시차 주사 열량 측정법(differential scanning calorimetry) (DSC)에 의해서 중합체의 열 전이를 측정하였다.

[0088] 재료

[0089] 하기 실시예에서 사용되는 바와 같이, 2,5 푸란 다이카르복실산 (순도 99+)을 아스타테크 인크(AstaTech Inc.) (미국 펜실베이니아주 브리스톨 소재)로부터 입수하였다. 염화티오닐 (순도 >99%), 펜탄 (무수, 순도 >99%), 산화갈슘 (미량 금속 기준 99.995%), 다이메틸 아세트아미드 (DMAc) (무수, 순도 99.8%), 및 염화리튬 (>99%)을 알드리치(Aldrich)로부터 입수하였다. 다이메틸 폼아미드 (엑스트라 드라이(extra dry), 순도 99.8%)를 아크로스 오가닉스(ACROS Organics)로부터 입수하였다. 메타 페닐렌 다이아민 (MPD) (순도 > 99%)을 듀폰(DuPont) (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)으로부터 입수하였다. 달리 특정되지 않는 한, 화학물질은 입수한 대로 사용하였다. 염화리튬은 사용 전에 진공 오븐에서 건조하였다.

[0090] 실시예 1.1: MPD 및 FDC-C1로부터의 푸란계 폴리아미드의 제조

[0091] A. 푸란 이염기산 클로라이드 (FDC-C1)의 제조



[0092]

[0093] 오븐 건조된 장치를 사용하여, 건조 박스 내에서, 자석 교반 막대 및 환류 응축기가 장치된 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 2,5-푸란다이카르복실산 32.712 g (0.210 mol) 및 염화티오닐 50 mL (81.55 g, 0.685 mol)를 주입하였다. 혼합물을 건조 박스로부터 제거하고, 일정한(static) 질소 하에 두었다. 이어서, 무수 DMF 50 uL를 첨가하고, 혼합물을 70℃로 설정된 오일조 내에 넣었다. 백색 슬러리가 투명한 황색 용액으로 천천히 변했다.

혼합물을 70℃로 20시간 동안 가열하고, 이어서 건조 박스에 넣었다. 반응 혼합물로서 형성된 긴 결정을 실온으로 냉각하였다. 이어서, 펜탄 약 40 mL를 첨가하고, 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 백색 고체를 여과하고, 무수 펜탄 20 mL로 3회 세척하였다. 고체를 높은 진공 하에서 실온에서 건조하였다. LCMS 기술을 사용하여, 고체는 산 클로라이드인 것으로 확인되었다. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}$) δ : 7.49 (s, 2H), $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}$) δ : 124.04 (-CH), 149.71 (-C-), 156.36 (C=O).

B. MPD 및 FDC-Cl로부터의 푸란계 폴리아미드의 제조

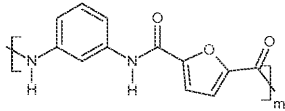


표 1

MPD 및 FDC-Cl의 중합을 위한 출발 물질

명칭	푸란 이염기산 클로라이드 (FDC-Cl)	MPD (메타 페닐렌 다이아민)	CaO	DMAC
Mw	192.984	108.141	56.08	87.12
양 (g)	11.579	6.488	3.365	69.848
몰 당량	0.060	0.060	0.060	31.094

고체 MPD 및 DMAc (무수, 0.005%)를 기계적 교반기, 질소 인렛 및 시약 첨가 포트가 장치된 건조된 250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. MPD가 완전히 용해될 때까지, 질소 하에서 성분을 함께 완전히 혼합하였다. 이어서, 용액을 5℃ (빙욕)로 냉각하였다. 이 용액에, FDC-Cl을 첨가하고, 용액을 5℃에서 교반하였고, 반응은 최대 60.2℃로 발열하였다. 빙욕에서 약 10분 동안 반응시킨 후, 빙욕을 제거하였다. 투명한 황색의 점성 용액의 반응 온도는 26.7℃인 것으로 밝혀졌다. 추가의 약 10분 후, 혼합물은 겔화되었고, 교반 막대에 부착되었으며, 더 이상 혼합되지 않았다. 샘플 1.685 g을 제거하고, 이것을 고온의 DMAc 1.681 g 중에 용해시켜, 투명한 황색의 매우 낮은 점도의 용액으로 되게 하였다. 회백색 겔에 CaO 3.365 g 및 DMAc 31.094 g을 추가로 첨가하였다. 반응물이 슬러리가 되기 시작할 때, 이것은 또한 발열하기 시작하였다. 슬러리는 천천히 투명한 황색의 저 점도 용액이 되었다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해서 측정된 경우, 중합체의 중량 평균 분자량 M_w 은 37000 g/mol이었다. T_g 는 약 294℃ (DSC, 10℃/min, 제2 가열)였다.

실시예 1.2: 염을 사용한 MPD 및 FDC-Cl로부터의 푸란계 폴리아미드의 제조

표 2

MPD 및 FDC-Cl의 중합을 위한 출발 물질

명칭	푸란 이염기산 클로라이드 (FDC-Cl)	MPD (메타 페닐렌 다이아민)	LiCl	DMAC	CaO
Mw	192.984	108.141	42.39	87.12	56.08
양 (g)	11.579	6.488	2.543	69.848	3.365
몰 당량	0.060	0.060	0.060	31.094	0.06

기계적 교반기, 질소 인렛 및 시약 첨가 포트가 장치된 건조된 250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 고체 MPD,

LiCl 및 DMAc (무수, 0.005%)를 첨가하였다. MPD 및 LiCl이 완전히 용해될 때까지, 질소 하에서 성분을 함께 완전히 혼합하였다. 이어서, 용액을 5℃ (빙욕)로 냉각하였다. 이 용액에, FDC-C1을 첨가하고, 용액을 5℃에서 교반하였고, 반응은 최대 59.9℃로 발열하였다. 반응 용액은 황색이 되었고, 이어서 불투명해졌다. 내부온도가 36℃로 감소되면, 점성 혼합물을 빙욕으로부터 제거하였다. 추가로 120분 동안 교반한 후, 고체 산화칼슘을 첨가하였고, 혼합물은 49℃로 발열하였다. 이어서, 혼합물을 추가로 60분 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 많은 트래핑된(trapped) 거품을 함유하였고, 최종 30분의 혼합 동안 교반 속도를 감소시킴으로써, 이것은 외관이 훨씬 덜 불투명해지고, 거품을 갖는 기본적으로 투명한 황색이 되었다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해서 측정된 경우, 중합체의 중량 평균 분자량은 38000 g/mol이었다. T_g 는 약 293℃ (DSC, 10℃/min, 제2 가열)였다.

[0101] 실시예 2: 염을 사용한 MPD, 아이소프탈로일 클로라이드 (IPL) 및 FDC-C1로부터의 푸란계 공중합체의 제조

[0102] FDC-C1의 50%를 IPL로 대체함으로써, 실시예 1.2의 절차에 따라서, FDC-C1, 아이소프탈로일 클로라이드 (IPL) 및 메타페닐렌 다이아민으로 이루어진 공중합체 조성물을 합성하였다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해서 측정된 경우, 중합체의 중량 평균 분자량은 100994 g/mol이었다. T_g 는 약 279.1℃ (DSC, 10℃/min, 제2 가열)였다.

[0103] 비교예 A: IPL 및 MPD의 폴리아라미드

[0104] 실시예 1.2와 동일한 절차를 사용하여, 단지 아이소프탈산 및 m-페닐렌 다이아민으로부터 폴리아라미드를 제조하였다.

[0105] 실시예 3: FDC-C1, MPD 및 IPL의 푸란계 공중합체의 섬유 방사 및 섬유 특성

[0106] 본 명세서의 섬유 방사 방법을 위한 하나의 특정 방법은 10 내지 15 중량%의 중합체를 함유하는 DMAc/LiCl/CaCl₂ 용액으로부터의 방사 방법을 포함한다. 이러한 실시예에 사용된 중합체는 실시예 2에 따라서 제조되었다. 섬유를 방사하는데 사용된 셋업은 표 1에 도식적으로 도시되어 있다. 용액은 기어 펌프 (1)에 의해서 전달될 수 있고, 방사 셀 (2)에 존재한 후, 이것은 0.13 mm (0.005")의 직경을 갖는 1개의 구멍을 갖는 방사구 (3)를 통해서 빠져나간다. 방사 용액 범위의 제트 속도는 30.5 내지 91.4 m/min (100 내지 300 ft/min)일 수 있다. 섬유는 실온의 탈이온수 (20)가 채워진 응집조 (4)로 직접 압출될 수 있다. 응집조 내에서의 섬유 체류 시간은 15 내지 60초일 수 있다. 섬유는 세라믹 가이드를 통해서 응집조로부터 취출될 수 있다. 섬유는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 보빈 (5) 상에 18.3 내지 76.2 m/min (60 내지 250 ft/min)의 속도로 권취될 수 있다. 이어서, 권취된 섬유 보빈은 일련의 배치 (batch) 단계로 세척되고, 탈이온수 중에 침윤되고, 실온에서 공기 건조될 수 있다.

[0107] 15 중량%의 고체 (중합체 및 염을 포함함), 0.005의 구멍 직경, 30.5 m/min (100 fpm)의 제트 속도, 2.54 cm (1.00 인치)의 에어갭 길이, 4.5 피트의 실온 수조 길이의 방법에 의해서 상기 본 명세서에 기재된 바와 같은 중합체로부터 섬유를 방사하였다. 기타 조건 및 섬유 특성은 하기 표 3에 제공되어 있다.

[0108] 비교예 B: IPL 및 MPD의 폴리아라미드의 섬유 방사 및 섬유 특성

[0109] 비교예 A의 폴리아라미드를 사용하여 실시예 3과 동일한 절차를 사용하여 섬유를 방사하였다. 조건 및 섬유 특성은 하기 표 3에 제공되어 있다.

표 3

FDCA계 메타-아라미드의 습식 방사선의 요약

시료	사용된 중합체	중합체 용매	권취 속도	테니어	인성(tenacity) cN/tex (gf/d)	연신율(%)	모듈러스 cN/tex (gf/d)
3.1	실시에 2: 50/50의 FDCA/IPL과 MPD의 공중합체	DMAC (2.74% LiCl)	62	31.62±1.95	2.47 (0.28) ±0.02	24.09±10.65	
3.2			120	17.52±2.47	3.44 (0.39) ±0.08	56.94±16.49	
3.3			200	10.73±1.66	4.86 (0.55) ±0.07	35.22±9.38	199.06 (20.25) ±2.29
3.4			253	7.89±0.86	6.00 (0.68) ±0.09	26.89±7.14	205.56 (23.28) ±4.58
비교예 B.1	비교예- A MPD 및 ILP의 메타- 아라미드	DMAC (2.77% LiCl)	65	29.67±1.28	4.33 (0.49) ±0.08	72.15±21.74	147.99 (16.76) ±3.05
비교예 B.2			120	17.37±2.14	4.42 (0.50) ±0.07	82.78±23.55	124.59 (14.11) ±4.65
비교예 B.3			190	10.34±1.51	7.15 (0.81) ±0.09	105.49±34.91	228.52 (25.88) ±6.30
비교예 B.4			250	8.87±0.62	7.68 (0.87) ±0.1	110.30±39.8	181.90 (20.60) ±3.50

[0110]

[0111]

표 3으로부터, FDC-Cl, MPD 및 IPL로부터 제조된 공중합체는 섬유로 성공적으로 방사될 수 있음이 명백하다. 푸란 공중합체로부터 제조된 섬유 (실시에 3.1 내지 3.4)는 다양한 권취 속도에서 대등한 비-푸란계 폴리아라미드 (비교예 B.1 내지 B.4)와 유사한 테니어 및 기계적 특성을 갖는다.

도면

도면1

