



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월11일
(11) 등록번호 10-1327714
(24) 등록일자 2013년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 6/74 (2006.01) D01D 10/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7024817
(22) 출원일자(국제) 2006년03월27일
심사청구일자 2011년03월25일
(85) 번역문제출일자 2007년10월26일
(65) 공개번호 10-2008-0033142
(43) 공개일자 2008년04월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/011652
(87) 국제공개번호 WO 2006/135470
국제공개일자 2006년12월21일
(30) 우선권주장
60/665,885 2005년03월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US5772942 A
WO1996020303 A1
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
마젤란 시스템즈 인터내셔널, 엘엘시
미국 23237 버지니아주 리치몬드 헬 로드 8310
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007
(72) 발명자
알렌, 스티븐, 알.
미국 23112 버지니아주 미들로시안 클리퍼 코브
로드 5225
무어, 스티븐, 디.
미국 23139 버지니아주 포와탄 가블러 리지 로드
2455
(74) 대리인
김영, 양영준

심사관 : 조호정

(54) 발명의 명칭 폴리아렌아졸 실의 제조 방법

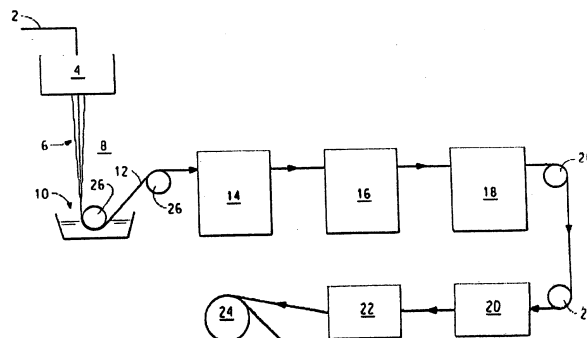
(57) 요약

본 발명은

- 폴리아렌아졸 중합체 및 폴리인산을 포함하는 용액을 다수의 구멍을 통해 압출시켜 필라멘트를 생성하는 단계;
- 상기 필라멘트로부터 멀티필라멘트사를 형성하는 단계;
- 실을 약 2분 이하 동안 약 120℃ 초과로 온도로 가열함으로써 실 중의 폴리인산의 적어도 일부를 가수분해하는 단계;
- 실로부터 가수분해된 폴리인산의 적어도 일부를 세척하는 단계;
- 세척된 실을 건조시키는 단계;
- 임의로, 실을 약 300℃ 초과로 가열하는 단계; 및
- 실을 약 50 m/분 이상의 속도로 수집하는 단계

를 포함하는, 폴리아렌아졸 멀티필라멘트사의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

뉴튼, 크리스토퍼, 윌리엄

미국 23221 버지니아주 리치몬드 엘우드 애비뉴
3713

로디니, 데이비드, 제이.

미국 23114 버지니아주 미들로시안 레이디 애설리
코트 1401

시케마, 도에츠, 자콥

미국 23237 버지니아주 리치몬드 올드 캐논 로드
9807

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 폴리아렌아졸 중합체 및 폴리인산을 포함하는 용액을 다수의 구멍을 통해 압출시켜 필라멘트를 생성하는 단계;
 - b) 상기 필라멘트로부터 멀티필라멘트사를 형성하는 단계;
 - c) 실을 2분 이하 동안 150℃ 초과 온도 가열함으로써 실 중의 폴리인산의 적어도 일부를 가수분해하는 단계;
 - d) 실로부터 가수분해된 폴리인산의 적어도 일부를 세척하는 단계;
 - e) 세척된 실을 건조시키는 단계; 및
 - g) 실을 50 m/분 이상의 속도로 수집하는 단계
- 를 포함하는, 폴리아렌아졸 멀티필라멘트사의 연속 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 e)와 g) 사이에서 f) 실을 300℃ 초과로 가열하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가수분해 전에 실의 컨디셔닝(conditioning)을 추가로 포함하며, 상기 컨디셔닝이 실로부터 표면 액체를 제거하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 압출 후에 필라멘트가 에어 갭을 통해 통과한 다음 응고 배스를 통해 통과하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리아렌아졸 중합체가, 2,5-디메르캅토-p-페닐렌 디아민, 테레프탈산, 비스-(4-벤조산), 옥시-비스-(4-벤조산), 2,5-디히드록시테레프탈산, 이소프탈산, 2,5-피리도디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-퀴놀린디카르복실산, 2,6-비스(4-카르복시페닐)피리도비스이미다졸, 2,3,5,6-테트라아미노피리딘, 4,6-디아미노레조르시놀, 2,5-디아미노히드로퀴논, 2,5-디아미노-4,6-디티오벤젠, 또는 이들의 임의의 조합인 아졸-형성 단량체로부터 형성되는 것인 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 표면 액체의 제거 전에 실을 수용액으로 행구는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 실 중의 폴리인산의 적어도 일부가, 실을 180℃ 초과 온도 가열함으로써 가수분해되는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 세척이 실을 수성 염기와 접촉시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 실을 단계 f)에서 400℃ 이상의 온도로 가열하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 실을 100 m/분 이상의 속도로 수집하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명세서

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본원은 미국 출원 번호 60/665,885호 (2005년 3월 28일 출원) (그의 기재내용이 여기에서 참고문헌으로 포함된다)의 이익을 청구한다.

기술분야

[0003] 본 발명은 경질 막대(rigid-rod) 중합체, 이러한 중합체의 제조 방법, 및 이러한 중합체를 포함하는 필라멘트 및 실의 물품에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 지난 수 십년에 걸쳐 중합체 화학 및 기술에서의 진보는 고-성능 중합체 섬유를 가능하게 하였다. 예를 들어, 헥테로고리 경질-막대 중합체의 액정 중합체 용액은 액정 용액을 습윤 섬유로 방사하고, 용매를 제거하여 섬유를 건조시키고, 건조된 섬유를 열 처리함으로써 고 강도 섬유로 형성될 수 있다. 고-성능 중합체 섬유의 예는 폴리(p-페닐렌 벤조비스티아졸) ("PBZT") 및 폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸) ("PBO")를 포함한다.

[0005] 섬유 강도는 전형적으로 조성, 분자량, 분자간 상호작용, 주쇄, 잔류 용매 또는 물, 거대분자 배향 및 공정 이력을 포함하는 하나 이상의 중합체 매개변수와 상관관계를 갖는다. 예를 들어, 섬유 강도는 전형적으로 중합체

길이 (즉, 분자량), 중합체 배향, 및 강하게 끄는 분자간 상호작용의 존재에 따라 증가한다. 섬유로 방사될 수 있는 중합체 용액 ("도프(dope)")을 형성하기 위하여 고 분자량 경질-막대 중합체가 유용하기 때문에, 분자량이 증가하면 전형적으로 섬유 강도가 증가된다.

[0006] 경질-막대 중합체의 분자량은 전형적으로 하나 이상의 묽은 용액 점도 측정에 의해 측정되고 그것과 상관관계를 갖는다. 따라서, 중합체 분자량을 측정하기 위하여, 묽은 용액의 상대 점도 (" V_{rel} " 또는 " n_{rel} " 또는 " n_{rel} ") 및 고유 점도 (" V_{inh} " 또는 " n_{inh} " 또는 " n_{inh} ") 측정이 전형적으로 사용된다. 묽은 중합체 용액의 상대 및 고유 점도는 하기 수학적식에 따라 관련된다.

[0007] $V_{inh} = \ln(V_{rel})/C$

[0008] 상기 식에서, \ln 는 자연 대수 함수이고 C 는 중합체 용액의 농도이다. V_{rel} 는 무단위 비율이고 따라서 V_{inh} 는 역 농도의 단위로, 전형적으로 데시리터/그램 (" dl/g ")으로 표현된다.

[0009] 중합체 사슬 간에 강한 수소 결합을 가진 경질 막대 중합체 섬유, 예를 들어 폴리피리도비스이미다졸이 미국 특허 5,674,969호 (시케마(Sikkema) 등)에 기재되어 있다. 폴리피리도비스이미다졸의 예는, 폴리인산 중에서 2,3,5,6-테트라아미노피리딘과 2,5-디히드록시테레프탈산을 축중합하여 제조할 수 있는 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸)을 포함한다. 시케마는, 섬유, 필름, 테이프 등과 같은 1- 또는 2-차원 물체를 제조함에 있어서, 25 °C에서 메탄 술폰산 중의 0.25 g/dl의 중합체 농도에서 측정할 때, 폴리피리도비스이미다졸이 적어도 약 3.5, 바람직하게는 적어도 약 5, 더욱 특별하게는 약 10 이상의 상대 점도 (" V_{rel} " 또는 " n_{rel} ")에 상응하는 높은 분자량을 갖는 것이 바람직하다고 기재하고 있다. 또한, 시케마는 약 12 초과의 상대 점도를 가진 폴리[피리도비스이미다졸-2,6-디일(2,5-디히드록시-p-페닐렌)]을 사용하여 매우 양호한 섬유 방사 결과가 수득되고, 50 초과의 상대 점도 (약 15.6 dl/g 초과의 고유 점도에 상응함)가 달성될 수 있음을 개시하고 있다. 따라서, 더욱 큰 점도를 가진 중합체 용액을 제공하고 이러한 중합체 용액으로부터 섬유를 생산하는 것을 특징으로 하는, 폴리피리도비스이미다졸과 같은 고 분자량 경질 막대 중합체를 제공하기 위하여 추가의 기술적 진보가 요구되고 있다.

[0010] 발명의 요약

[0011] 본 발명은 부분적으로,

[0012] a) 폴리아렌아졸 중합체 및 폴리인산을 포함하는 용액을 다수의 구멍을 통해 압출시켜 필라멘트를 생성하는 단계;

[0013] b) 상기 필라멘트로부터 멀티필라멘트사를 형성하는 단계;

[0014] c) 실을 약 2분 이하 동안 약 120°C 초과의 온도로 가열함으로써 실 중의 폴리인산의 적어도 일부를 가수분해하는 단계;

[0015] d) 실로부터 가수분해된 폴리인산의 적어도 일부를 세척하는 단계;

[0016] e) 세척된 실을 건조시키는 단계;

[0017] f) 임의로, 실을 약 300°C 초과로 가열하는 단계; 및

[0018] g) 실을 약 50 m/분 이상의 속도로 수집하는 단계

[0019] 를 포함하는, 폴리아렌아졸 멀티필라멘트사의 연속 제조 방법에 관한 것이다.

[0020] 섬유 제조의 한 바람직한 방법은, 압출 후에 필라멘트가 에어 갭(air gap)을 통해 통과한 다음 응고 배쓰(bath)를 통해 통과하는 방법에 관한 것이다.

[0021] 특정한 구현양태에서, 방법은 상기 가수분해 전에 실의 컨디셔닝(conditioning)을 추가로 포함한다. 컨디셔닝은 실로부터 표면 액체를 제거하는 것을 포함할 수 있다. 실을 수용액으로 행군 후에 표면 액체를 제거할 수 있다.

[0022] 일부 바람직한 구현양태에서, 실 중에 함유된 폴리인산의 적어도 일부가 가수분해된다. 이는, 실을 가열함으로써 달성될 수 있다. 150°C 초과 또는 180°C 초과 또는 200°C 초과 온도로의 가열이 특정한 구현양태에서 바람직하다. 일부 구현양태에서, 실은 1분 이하 동안 가열된다. 다른 구현양태에서, 실은 30초 이하 동안 가열된

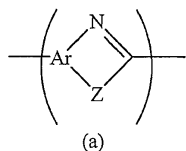
다.

- [0023] 본 발명에 따라, 실로부터 가수분해된 폴리인산의 적어도 일부가 세척된다. 바람직하게는, 실로부터 가수분해된 폴리인산의 실질적으로 전부가 세척된다. 일부 구현양태에서, 세척은 실을 수성 염기와 접촉시키는 것을 포함한다. 다른 구현양태에서, 세척은 실을 수성 염기 및 이어서 수성 산과 접촉시키는 것을 포함한다. 또다른 적절한 세척 기술은 실을 물과 접촉시키는 것을 포함한다.
- [0024] 다른 세척 기술은 실을 물, 수성 염기, 물, 수성 산 및 물과 순서대로 접촉시키거나, 또는 필라멘트를 희석된 수성 산, 물, 수성 염기, 물, 수성 산 및 물과 순서대로 접촉시키는 것을 포함한다.
- [0025] 특정한 바람직한 구현양태에서, 실은 물 함량이 약 20 중량% 미만으로 건조된다.
- [0026] 특정한 측면에서, 본 발명은 실이 단계 f)에서 약 400℃ 이상의 온도로 가열되는 방법에 관한 것이다. 일부 구현양태에서, 실은 300℃ 이하의 온도에서 건조된다.
- [0027] 일부 구현양태에서, 실은 약 100 m/분 이상의 속도로 수집된다. 다른 구현양태에서, 실은 약 250 m/분 이상, 약 500 m/분 이상 또는 약 800 m/분 이상의 속도로 수집된다.
- [0028] 본 발명의 방법은 바람직하게는 액정 용액인 용액을 사용한다.
- [0029] 특정한 바람직한 구현양태에서, 폴리아렌아졸은 경질 막대 중합체이다.
- [0030] 일부 바람직한 아졸-형성 단량체는 2,5-디메르캅토-p-페닐렌 디아민, 테레프탈산, 비스-(4-벤조산), 옥시-비스-(4-벤조산), 2,5-디히드록시테레프탈산, 이소프탈산, 2,5-피리도디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,6-퀴놀린디카르복실산, 2,6-비스(4-카르복시페닐)피리도비스이미다졸, 2,3,5,6-테트라아미노피리딘, 4,6-디아미노레조르시놀, 2,5-디아미노히드로퀴논, 2,5-디아미노-4,6-디티오벤젠, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 일부 구현양태에서, 아졸-형성 단량체는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘 및 2,5-디히드록시테레프탈산이다. 일부 바람직한 방법에서, 아졸-형성 단량체는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘 및 2,5-디히드록시테레프탈산의 착물 형태이다.
- [0031] 본 발명의 일부 구현양태에서, 폴리아렌아졸은 폴리{2,6-다이미다조[4,5-b:4',5'-e]피리디닐렌-1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌}이다.

발명의 상세한 설명

- [0035] 본 발명은 본 개시내용의 일부를 형성하는 첨부된 도면 및 실시예와 함께 취해진 하기 상세한 설명을 참조하면 더욱 쉽게 이해될 수 있다. 본 발명은 여기에 기재되고/되거나 나타난 특정한 장치, 방법, 조건 또는 매개변수에 한정되지 않고, 여기에서 사용된 용어가 단지 일례로서 특정한 구현양태를 설명하기 위한 것이며, 청구된 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않는다는 것을 이해해야 한다.
- [0036] 또한, 첨부된 청구의 범위를 포함하여 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 복수를 포함하고 특정한 수치에 관한 언급은 명백하게 달리 표시하지 않는 한 적어도 그 특정한 수치를 포함한다. 수치 범위가 표현될 때, 다른 구현양태는 하나의 특정한 값으로부터 및/또는 다른 특정한 값까지를 포함한다. 유사하게, 앞에 "약"을 사용하여 수치가 근사값으로 표현될 때, 특정한 값은 다른 구현양태를 형성하는 것으로 이해될 것이다. 모든 범위는 총괄적이고 조합가능하다. 어느 요소 또는 어느 식에서 한 번 이상 변수가 존재할 때, 각 경우에서 그 정의는 모든 다른 경우에서의 정의와 무관하다. 치환기 및/또는 변수의 조합은, 이러한 조합이 안정한 화합물을 생성할 때에만 허용가능하다.
- [0037] 상기 및 개시내용 전체에 걸쳐 사용된 바와 같이, 달리 나타내지 않는 한 하기 용어들은 하기 의미를 갖는 것으로 이해되어야 한다.
- [0038] 본 발명의 필라멘트는 폴리아렌아졸 중합체로부터 만들어질 수 있다. 여기에서 정의된 바와 같이, "폴리아렌아졸"이란,

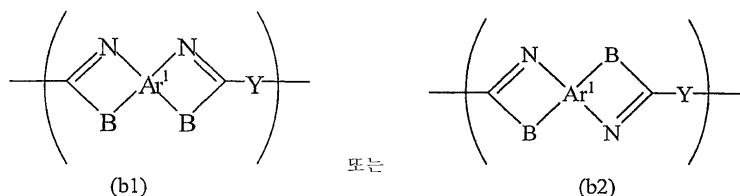
[0039] 반복 단위 구조 (a)의, 인접한 방향족 기(Ar)와 융합된 하나의 헤테로방향족 고리:



[0040]

[0041] (상기 식에서, N은 질소 원자이고 Z는 황, 산소 또는 NR기이고, R은 N에 부착된 수소 또는 치환 또는 비치환 알킬 또는 아릴이다); 또는

[0042] 반복 단위 구조 (b1 또는 b2)의 어느 하나의, 공통된 방향족 기(Ar¹)에 각각 융합된 2개의 헤테로 방향족 고리:



[0043]

[0044] (상기 식에서, N은 질소 원자이고 B는 산소, 황 또는 NR기이고, R은 N에 부착된 수소 또는 치환 또는 비치환 알킬 또는 아릴이다)

[0045] 를 가진 중합체를 가리킨다. 구조 (a), (b1) 및 (b2)로 표시되는 반복 단위 구조의 수는 중요하지 않다. 각각의 중합체 사슬은 전형적으로 약 10 내지 약 25,000개 반복 단위를 갖는다. 폴리아렌아졸 중합체는 폴리벤즈아졸 중합체 및/또는 폴리피리다졸 중합체를 포함한다. 특정한 구현양태에서, 폴리벤즈아졸 중합체는 폴리벤즈이미다졸 또는 폴리벤조비스이미다졸 중합체를 포함한다. 특정한 다른 구현양태에서, 폴리피리다졸 중합체는 폴리피리도비스이미다졸 또는 폴리피리도이미다졸 중합체를 포함한다. 특정한 바람직한 구현양태에서, 중합체는 폴리벤조비스이미다졸 또는 폴리피리도비스이미다졸 유형이다.

[0046] 구조 (b1) 및 (b2)에서, Y는 방향족, 헤테로방향족, 지방족기이거나 또는 존재하지 않고; 바람직하게는 방향족기; 더욱 바람직하게는 탄소 원자의 6-원 방향족 기이다. 더욱 더 바람직하게는, 탄소 원자의 6-원 방향족 기(Y)는 2개의 치환된 히드록실 기를 가진 파라-배향 결합을 갖고; 더욱 바람직하게는 2,5-디히드록시-파라-페닐렌이다.

[0047] 구조 (a), (b1) 또는 (b2)에서, Ar 및 Ar¹은 각각 방향족 또는 헤테로방향족 기를 나타낸다.

[0048] "방향족" 기는 페닐 또는 나프틸과 같은 임의로 치환된 방향족 5- 내지 13-원 모노- 또는 비-카르보시클릭 고리일 수 있다. 바람직하게는, 아릴 잔기를 함유하는 기는 고리에 5 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 단일고리이다. 페닐이 하나의 바람직한 아릴이다.

[0049] 여기에서 사용된 바와 같은 "헤테로방향족" 기는 독립적으로 질소, 산소 또는 황일 수 있는 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 방향족 5- 내지 13-원 탄소 함유 모노- 또는 비-시클릭 고리일 수 있다. 바람직하게는, 헤테로아릴 잔기를 함유하는 기는 고리에 5 또는 6개의 고리 원을 가지며, 고리 원 중 1 또는 2개는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택되는 단일고리이다. 바람직한 구현양태에서, 경질 막대 중합체성 반복 단위는 중앙의 피리딘-유형 고리 1개와 아졸 고리 2개의 3개 헤테로원자 구조를 필수적으로 포함한다. 바람직하게는, 중앙의 피리딘-유형 고리는 고리에 5 또는 6개의 고리 원을 가지고, 고리 원 중 1 또는 2개는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택되는 단일고리 헤테로아릴 잔기이다.

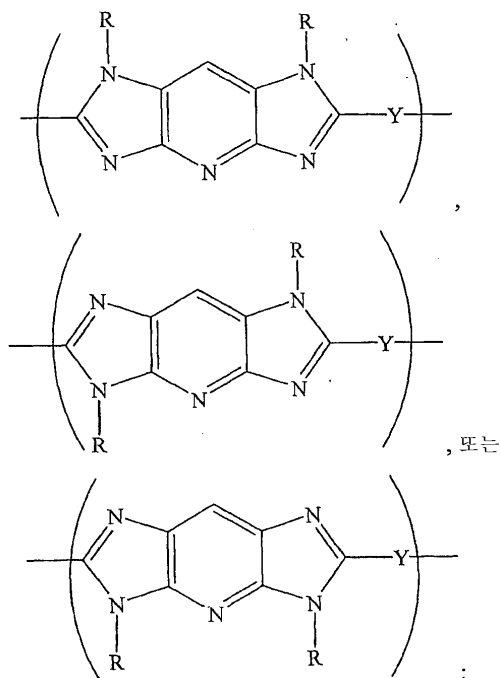
[0050] 일부 구현양태에서, 아릴 또는 헤테로방향족 잔기는 임의로 치환될 수 있다. 치환기는 C₁-C₆ 알킬, 할로젠, 히드록실, C₁-C₆ 알콕시, CN, -NO₂, 아미노, C₁-C₆ 알킬아미노, 알킬기 당 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 디알킬아미노, 티오, C₁-C₆ 알킬티오, C₁-C₆ 알킬술폰닐, C₁-C₆ 알킬술폰닐, C₂-C₇ 알콕시카르보닐, C₂-C₇ 알킬카르보닐, 트리플루오로알콕시, 벤질니트릴 및 벤조일기의 하나 이상을 포함한다.

[0051] 방향족 또는 헤테로방향족 기는 임의의 적절한 융합 또는 비-융합 다중고리 계열 수 있지만, 일부 구현양태에서

이는 바람직하게는 하나의 6-원 고리이다. 특정한 구현양태에서, Ar 또는 Ar¹기는 더욱 바람직하게는 헤테로방향족이고, 여기에서 질소 원자가 고리 계의 탄소 원자의 하나를 대체하거나, 또는 Ar 또는 Ar¹이 단지 탄소 고리 원자만을 함유할 수도 있다. 추가의 다른 구현양태에서, Ar 또는 Ar¹기는 더욱 바람직하게는 헤테로방향족이다.

[0052] 여기에 정의된 바와 같이, "폴리벤즈아졸"은 반복 구조 (a), (b1) 또는 (b2)을 가지며 Ar 또는 Ar¹기는 탄소 원자의 하나의 6-원 방향족 고리인 폴리아렌아졸 중합체를 가리킨다. 바람직하게는, 폴리벤즈아졸은 구조 (b1) 또는 (b2)을 가진 경질 막대 폴리벤즈아졸 부류; 더욱 바람직하게는 6-원 탄소고리 방향족 고리 Ar¹을 가진 구조 (b1) 또는 (b2)의 경질 막대 폴리벤즈아졸을 포함한다. 이러한 바람직한 폴리벤즈아졸은 이에 한정되지 않지만 폴리벤즈이미다졸 (B=NR), 폴리벤즈티아졸 (B=S), 폴리벤즈옥사졸 (B=O) 및 이들의 혼합물 또는 공중합체를 포함한다. 폴리벤즈아졸이 폴리벤즈이미다졸일 때, 바람직하게는 이것은 폴리(벤조[1,2-d:4,5-d']비스이미다졸-2,6-디일-1,4-페닐렌)이다. 폴리벤즈아졸이 폴리벤즈티아졸일 때, 바람직하게는 이것은 폴리(벤조[1,2-d:4,5-d']비스티아졸-2,6-디일-1,4-페닐렌)이다. 폴리벤즈아졸이 폴리벤즈옥사졸일 때, 바람직하게는 이것은 폴리(벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸-2,6-디일-1,4-페닐렌)이다.

[0053] 여기에 정의된 바와 같이, "폴리피리다졸"이란 반복 단위 (a), (b1) 또는 (b2)을 가지며 Ar 또는 Ar¹기가 5개 탄소 원자 및 1개 질소 원자의 하나의 6-원 방향족 고리인 폴리아렌아졸 중합체를 가리킨다. 바람직하게는, 이러한 폴리피리다졸은 구조 (b1) 또는 (b2)를 가진 경질 막대 폴리피리다졸의 부류, 더욱 바람직하게는 6-원 헤테로고리 방향족 고리 Ar¹을 가진 구조 (b1) 또는 (b2)의 경질 막대 폴리피리다졸을 포함한다. 이러한 더욱 바람직한 폴리피리다졸은, 이에 한정되지 않지만 폴리피리도비스이미다졸 (B=NR), 폴리피리도비스티아졸 (B=S), 폴리피리도비스옥사졸 (B=O), 및 이들의 혼합물 또는 공중합체를 포함한다. 더욱 바람직한 폴리피리다졸은 하기 구조의 폴리피리도비스이미다졸 (B=NR)이다.



[0054]

[0055] 상기 식에서, N은 질소 원자이고 R은 N에 부착된 수소 또는 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴이고, 바람직하게는 R은 H이다. 중합체 사슬의 반복 단위의 평균 수는 전형적으로 약 10 내지 약 25,000, 더욱 전형적으로 약 100 내지 1,000, 더욱 더 전형적으로 약 125 내지 500의 범위, 더욱 전형적으로 약 150 내지 300의 범위이다.

[0056] 여기에서 사용된 바와 같이, 어구 "관능적으로 종결된 폴리아렌아졸 올리고머"는 말단 위치에 하나 이상의 반응성기를 가진 폴리아렌아졸 올리고머를 가리킨다.

[0057] 여기에서 사용된 바와 같이, 용어 "올리고머"는 동일 또는 상이할 수 있는 2 내지 약 5개의 공유 결합된 화학

단위를 가진 분자를 가리킨다.

- [0058] 여기에서 사용된 바와 같이, 용어 "중합체"는 동일 또는 상이할 수 있는 약 5개 초과와 공유 결합된 화학 단위를 가진 분자를 가리킨다.
- [0059] 여기에서 사용된 바와 같은 용어 "알킬"은 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소쇄를 가리키며, 달리 명확하게 나타내지 않는 한 1 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 및 분지쇄를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, i-부틸 및 t-부틸을 포함한다. 임의로 치환된 이러한 지방족 탄화수소쇄는 "알킬"의 정의 내에 구체적으로 포함된다. 본원의 정의에서 사용된 바와 같은 탄소 수는 탄소 주쇄 및 탄소 측쇄를 가리키며, 알콕시 치환 등과 같은 치환기의 탄소 원자는 포함하지 않는다.
- [0060] 본 발명의 특정한 구현양태에서, 알킬기에 대한 치환기는 니트로, 시아노, $-N(R_x)(R_y)$ (식 중, R_x 및 R_y 는 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 아릴임), 할로, 히드록실, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 알콕시알킬 및 알콕시카르보닐을 포함한다.
- [0061] 본 발명의 몇 가지 구현양태는 폴리아렌아졸 필라멘트, 더욱 특별하게는 폴리벤즈아졸(PBZ) 필라멘트 또는 폴리피리다졸 필라멘트, 및 이러한 필라멘트의 제조 방법에 관한 것이다. 다른 구현양태는 본 발명의 필라멘트를 포함하는 실, 직물 및 물품, 및 이러한 실, 직물 및 물품의 제조 방법을 추가로 포함한다.
- [0062] 여기에서 사용된 바와 같이, 본 발명의 필라멘트는 폴리벤즈아졸(PBZ) 또는 폴리피리다졸 중합체와 같은 폴리아렌아졸 중합체로부터 제조된다. 본 발명의 목적을 위하여, 용어 "필라멘트"는 길이 대 폭 (길이에 수직인 단면을 가로지르는 폭)의 비율이 높은 비교적 유연하며 거시적으로 균질한 물체를 가리킨다. 필라멘트 단면은 어떠한 형태일 수도 있지만, 전형적으로 원형이다. 용어 "필라멘트"는 용어 "섬유"와 서로 바꾸어 사용될 수 있다.
- [0063] 여기에서 정의된 바와 같이, "실(사)"은 2 이상의 섬유의 연속 길이를 가리키고, 여기에서 섬유는 상기 정의된 것과 같다.
- [0064] 본 발명의 목적을 위하여, "직물"이란 제직, 편직 또는 부직 구조물을 가리킨다. 여기에서 "제직"이란 평직, 크로우풋(crowfoot) 직, 바스켓 직, 새틴 직, 트윌 직 등과 같은 임의의 직물 조직을 의미한다. "편직"이란 하나 이상의 실, 섬유 또는 멀티필라멘트사를 서로 고리로 매거나 또는 서로 맞물리게 함으로써 생성된 구조를 의미한다. "부직"이란 단일방향 섬유, 펠트 등을 포함하여 섬유의 망상을 의미한다.
- [0065] 일부 구현양태에서, 더욱 바람직한 경질 막대 폴리피리다졸은, 이에 한정되지 않지만 폴리피리도비스이미다졸 단독중합체 및 공중합체, 예컨대 미국 특허 5,674,969호에 기재된 것을 포함한다. 일례의 폴리피리도비스이미다졸은 단독중합체 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-다이미다조[4,5-b:4'5'-e]피리디닐렌)이다. 이러한 중합체는 다양한 전문용어, 예를 들어 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸); 폴리[(1,4-디히드록시이미다조[4,5-b:4'5'-e]피리딘-2,6-디일)(2,5-디히드록시-1,4-페닐렌)]; 폴리[(2,6-다이미다조[4,5-b:4'5'-e]피리디닐렌-(2,5-디히드록시-1,4-페닐렌)]; 케미칼 업스트랙트(Cheical Abstracts) 등록 번호 167304-74-7, 폴리[(1,4-디히드로이미다조[4,5-b:4'5'-e]피리딘-2,6-디일)(2,5-디히드록시-1,4-페닐렌)]; 2,5-디히드록시테레프탈산-1,2,4,5-테트라아미노피리딘 공중합체; PIPD; 피리도비스이미다졸-2,6-디일(2,5-디히드록시-p-페닐렌)공중합체; 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-다이미다조[4,5-b:4'5'-e]피리디닐렌); 및 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸)로 알려져 있다.
- [0066] 본 발명에서 사용된 폴리아렌아졸 중합체는 경질 막대 구조, 반-경질 막대 구조 또는 가요성 코일 구조; 바람직하게는 경질 막대 구조와 관련된 성질을 가질 수 있다. 이러한 부류의 경질 막대 중합체가 구조 (b1) 또는 (b2)를 가질 때, 이것은 바람직하게는 방향족 기 Ar^1 에 융합된 2개의 아졸 기를 갖는다.
- [0067] 본 발명에서 유용한 적절한 폴리아렌아졸은 단독중합체 및 공중합체를 포함한다. 다른 중합체 물질의 약 25 중량% 정도까지 폴리아렌아졸과 배합할 수 있다. 또한, 주된 폴리아렌아졸의 단량체를 대신하여 약 25% 또는 그 이상의 다른 폴리아렌아졸 단량체 또는 기타 단량체를 가진 공중합체가 사용될 수도 있다. 적절한 폴리아렌아졸 단독중합체 및 공중합체가 공지된 절차, 예를 들어 미국 특허 4,533,693호 (Wolfe 등, 1985년 8월 6일), 4,703,103호 (Wolfe 등, 1987년 10월 27일), 5,089,591호 (Gregory 등, 1992년 2월 18일), 4,772,678호 (Sybert 등, 1988년 9월 20일), 4,847,350호 (Harris 등, 1992년 8월 11일), 5,276,128호 (Rosenberg 등, 1994년 1월 4일) 및 미국 특허 5,674,969호 (Sikkema 등, 1997년 10월 7일) (각각의 전체 내용이 여기에서 참고문

현으로 포함된다)에 기재된 절차에 의해 만들어질 수 있다. 첨가제, 예를 들어 산화방지제, 윤활제, 자외선 차단제, 착색제 등을 원하는 양으로 폴리아렌아졸에 혼입할 수 있다.

[0068] 적절한 폴리아렌아졸 단량체를 계단식 또는 경사식 방식으로 증가되는 온도에서 혼합하면서 비-산화 및 탈수 산의 용액 중에서 비-산화 대기 하에 반응시킨다. 폴리아렌아졸 중합체는 경질 막대, 반-경질 막대 또는 가요성 코일일 수 있다. 바람직하게는, 이것은 농도전이형 액정 중합체이고, 농도가 임계 농도를 초과할 때 용액 중에서 액정 도메인을 형성한다.

[0069] 본 발명의 특정한 구현양태에서, 폴리아렌아졸 중합체 용액의 고유 점도를 증가시키기 위한 방법이 제공된다. 이러한 방법은 전형적으로 폴리인산 중에서 아졸-형성 단량체 및 철 금속 분말을 접촉시키고, 철 금속 분말을 아졸-형성 단량체의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.05 내지 약 0.9 중량%의 양으로 첨가하고, 아졸-형성 단량체를 반응시켜 폴리아렌아졸 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 아졸-형성 단량체를 수용액 중에서 별도로 적절하게 제조하고 침전시켜 반응 용기 중에서 단량체 착물을 형성한다. 예를 들어, 하나의 적절한 방법은 인산 완충액 (약 4.0 내지 약 4.5의 pH 범위) 및 물로 충전된 질소 퍼어지 하의 용기를 사용한다. 용액을 약 50 °C로 가열한다. 질소 퍼어지 하에 두 번째 용기에서, 2,5-디히드록시 테레프탈산의 알칼리 염, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NH_4OH 및 물을 조합함으로써 수성 아졸-형성 단량체 용액, 바람직하게는 2,5-디히드록시 테레프탈산 ("DHTA")을 만든다. 세 번째 용기에서, 제1 아졸-형성 단량체와 반응할 수 있는 제2 아졸-형성 단량체의 수성 혼합물을 제조하고, 바람직하게는 $\text{TAP}-3\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 및 물을 질소 블랭킷 하에 용기에서 조합한 다음 일부 NH_4OH 를 첨가함으로써 테트라아미노피리딘 (" TAP ")- $3\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 용액을 만든다.

[0070] 세 번째 용기의 용액을 두 번째 용기로 옮기고, 일부 구현양태에서 pH를 약 9 내지 약 10의 범위로 조절한다. 이어서, 합한 용액을 용액이 투명해질 때까지 질소 거품과 함께 교반하면서 약 50 °C로 가온한다. 투명한 용액을 충분한 추가의 H_3PO_4 와 함께 첫 번째 용기로 옮겨서 첨가 공정 동안 pH를 약 4.5로 유지하여 단량체 착물을 침전시켜서 슬러리를 형성한다. 단량체 착물을 함유하는 슬러리를 전형적으로 질소 하에 여과하고 물로 세척하고 에탄올을 탈기시킨다. 단량체 착물을 불활성 대기 중에 유지하고 중합 전에 건조시킬 수 있다.

[0071] 폴리아렌아졸 중합체 용액의 고유 점도를 증가시키기 위해 더욱 바람직한 방법은, 오토클레이브에서 2,6-디아미노-3,5-디니트로피리딘 (" DADNP "), 물, 5% Pt/C 촉매 및 수산화암모늄을 조합하고 가압 하에 가열하여 DADNP 를 수소화시키는 것을 포함한다. 배출 및 냉각 후에, 물 중의 활성탄을 슬러리로서 오토클레이브에 첨가하고 혼합한다. 이어서 용액을 여과하고 무색 TAP 용액을 형성한다. 이것을 혼합하면서 $\text{K}_2\text{-DHTA}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 용액에 첨가한다. 예비-혼합된 포스페이트 완충 용액을 물로 희석하고 결합 용기에 예비충진하고 혼합하면서 약 50 °C로 가열한다. pH를 약 4.5로 조절하기 위하여 수성 H_3PO_4 를 첨가하면서, 염기성 $\text{TAP}/\text{K}_2\text{-DHTA}$ 혼합물 (pH 약 10)을 결합 용기에 첨가한다. 첨가 동안에 다량의 미세한 연한 황색 단량체 착물 결정이 형성된다. 단량체 착물 슬러리를 냉각하면서, 최종 pH를 약 4.5로 만든다. 이어서, 슬러리를 여과하여 담황색 케이크를 얻는다. 밤새 질소로 퍼어지하도록 설치하기 전에 단량체 착물 케이크를 물로 세척한 다음 에탄올로 세척한다. 최종 케이크의 색은 담황색이다.

[0072] 전형적으로, 불활성 기체로 퍼어지하고, 진공을 가하고, 가열 및 교반하기 위한 연결부가 적절히 장착된 반응기에서 단량체 착물의 중합을 수행한다. 단량체 착물, P_2O_5 , PPA 및 분말화 금속을 전형적으로 반응기에 첨가한다. 반응기를 전형적으로 퍼어지, 가열 및 혼합하여 중합을 실행한다. 하나의 특히 바람직한 구현양태에서, 약 20부의 단량체 착물, 약 10부의 P_2O_5 , 약 60부의 폴리인산 및 약 0.1부의 주석 또는 철 금속을 적절한 반응기에 첨가한다. 반응기의 내용물을 약 60 rpm에서 교반하고 약간의 질소 퍼어지와 함께 약 1시간 동안 진공 하에서 약 100 °C로 가열하였다. 수 시간, 바람직하게는 약 4시간 동안 온도를 적어도 120 °C, 바람직하게는 적어도 약 130 °C, 바람직하게는 약 140 °C 이하로 올린다. 이어서, 온도를 올리고 고온, 적어도 약 150 °C, 더욱 전형적으로 적어도 약 170 °C, 바람직하게는 약 180 °C에서 약 1시간 동안, 더욱 바람직하게는 약 2시간 동안 유지시킨다. 반응기를 전형적으로 질소로 씻어내리고, 점도 결정을 위해 중합체 용액의 샘플을 취한다.

[0073] 일부 구현양태에서, 방법은

[0074] a) 아졸-형성 단량체, 금속 분말, 및 임의로 P_2O_5 를 폴리인산 중에서 접촉시켜 혼합물을 형성하는 단계;

[0075] b) 상기 혼합물을 약 50 °C 내지 약 110 °C의 온도에서 블렌딩하는 단계;

- [0076] c) 상기 혼합물을 약 144℃ 이하의 온도에서 추가로 블렌딩하여 올리고머를 포함하는 용액을 형성하는 단계;
- [0077] d) 용액을 탈기시키는 단계; 및
- [0078] e) 상기 올리고머 용액을 약 160℃ 내지 약 250℃의 온도에서 충분한 시간 동안 반응시켜 중합체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0079] 중합체 생성물을 메탄 술폰산과 같은 적절한 용매로 0.05 g/dl의 중합체 농도까지 희석하고 30℃에서 하나 이상의 묽은 용액 점도 값을 측정함으로써 폴리아렌아졸 중합체의 상대 분자량을 적절히 특징결정한다. 본 발명의 폴리아렌아졸 중합체의 분자량 발전을 상관관계가 있는 하나 이상의 묽은 용액 점도 측정에 의해 적절히 감시한다. 따라서, 중합체 분자량을 감시하기 위하여 상대 점도 (" V_{rel} " 또는 " n_{rel} " 또는 " n_{rel} ") 및 고유 점도 (" V_{inh} " 또는 " n_{inh} " 또는 " n_{inh} ")의 묽은 용액 측정을 전형적으로 사용한다. 묽은 중합체 용액의 상대 및 고유 점도는 하기 수학적식에 따라 관련된다.
- [0080]
$$V_{inh} = \ln(V_{rel})/C$$
- [0081] 상기 식에서, \ln 는 자연 대수 함수이고 C 는 중합체 용액의 농도이다. V_{rel} 는 중합체 용액 점도 대 중합체를 갖지 않는 용매의 점도의 무단위 비율이고 따라서 V_{inh} 는 역 농도의 단위로, 전형적으로 데시리터/그램 (" dl/g ")으로 표현된다. 따라서, 본 발명의 특정한 측면에서, 메탄 술폰산 중에 0.05 g/dl의 중합체 농도에서 30℃에서 약 22 dl/g 이상의 고유 점도를 가진 중합체 용액을 제공함을 특징으로 하는 폴리아렌아졸 중합체가 생성된다. 여기에 개시된 발명으로부터 얻어지는 고 분자량 중합체는 점성 중합체 용액을 일으키기 때문에, 타당한 시간에 고유 점도를 측정하기 위하여 메탄 술폰산 중에서 약 0.05 g/dl 중합체의 농도가 유용하다.
- [0082] 폴리아렌아졸의 분자량을 형성하는데 도움을 주기 위하여 다양한 양 및 유형의 금속 분말이 유용하다. 특정한 공정에서, 단량체를 기준으로 하여 약 0.1 내지 약 0.5 중량%의 양으로 존재하는 철 금속 분말을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 적절한 철 금속 분말은 중합 반응을 촉매화하기 위해 충분한 표면적을 제공하기 위해 특히 미세할 것이다. 이러한 면에서, 철 금속 분말은 200 메쉬 체를 통해 통과하는 입자 크기를 갖는 것이 적절할 것이다.
- [0083] 아졸-형성 단량체는 적절하게는 2,5-디메르캅토-p-페닐렌 디아민, 테레프탈산, 비스-(4-벤조산), 옥시-비스-(4-벤조산), 2,5-디히드록시테레프탈산, 이소프탈산, 2,5-피리도디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,6-퀴놀린디카르복실산, 2,6-비스(4-카르복시페닐)피리도비스이미다졸, 2,3,5,6-테트라아미노피리딘, 4,6-디아미노레조르시놀, 2,5-디아미노히드로퀴논, 1,4-디아미노-2,5-디티오벤젠 또는 이들의 조합을 포함한다. 바람직하게는, 아졸-형성 단량체는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘 및 2,5-디히드록시테레프탈산을 포함한다. 특정한 구현양태에서, 아졸-형성 단량체가 포스포릴화되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 포스포릴화 아졸-형성 단량체가 폴리인산 및 금속 촉매의 존재하에서 중합된다.
- [0084] 다수의 폴리아렌아졸의 어느 것을 생성하기 위하여 아졸-형성 단량체가 선택될 수 있으며, 본 발명의 방법의 특정한 구현양태에 따라 만들어진 적절한 폴리아렌아졸은 폴리피리도아졸을 포함하고, 바람직하게는 폴리피리도비스이미다졸을 포함하고, 바람직하게는 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸)을 포함한다.
- [0085] 다수의 폴리아렌아졸의 어느 것을 생성하기 위하여 단량체가 선택되고, 본 발명의 방법의 특정한 구현양태에 따라 만들어진 적절한 폴리아렌아졸은 폴리벤즈아졸을 포함하고, 바람직하게는 폴리벤자비스옥사졸을 포함한다.
- [0086] 몇몇 구현양태에서, 본 발명은 또한 폴리아렌아졸 중합체의 제조 방법을 제공한다. 이러한 방법은 적절하게는 폴리인산 중에서 아졸-형성 단량체 및 주석 금속, 철 금속, 바나듐 금속, 크롬 금속 또는 이들의 조합을 포함한 금속 분말을 접촉시키고, 금속 분말이 아졸-형성 단량체의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.05 내지 약 0.9 중량%의 양으로 첨가되고, 단량체들을 반응시켜 폴리아렌아졸 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 전형적으로, 이러한 방법은 메탄 술폰산 중의 0.05 g/dl의 중합체 농도에서 30℃에서 적어도 약 22 dl/g의 고유 점도를 가진 중합체 용액을 제공함을 특징으로 하는 폴리아렌아졸을 적절히 형성한다. 특정한 구현양태에서, 금속 분말은 단량체를 기준으로 하여 약 0.1 내지 약 0.5 중량%의 양으로 존재한다. 적절한 금속 분말은 중합 반응의 촉매 작용을 실행하기 위해 높은 표면적을 제공하는 미세한 입자 크기를 갖는다. 따라서, 적절한 금속 분말은 200 메쉬 체를 통해 통과하는 입자 크기를 갖는다. 이러한 방법에 따라서 유사한 단량체들을 중합할 수 있고, 상기 기재된 것과 같은 방법을 사용하여 중합체를 형성한다.

- [0087] 2,3,5,6-테트라아미노 피리딘(TAP) 및 2,5-디히드록시 테레프탈산(DHTA) 단량체를 포함하는 단량체 착물의 제조 방법이 또한 제공된다. 이러한 구현양태에서, 방법은 물 중의 물 과량의 2,3,5,6-테트라아미노피리딘 자유 염기를 2,5-디히드록시 테레프탈산 디포타슘 염과 접촉시켜 수성 혼합물을 형성하고, 수성 혼합물의 pH를 약 3 내지 5의 범위로 조절하여 단량체 착물을 침전시키는 단계를 포함한다. 더욱 전형적으로, 특정한 구현양태에서, 2,3,5,6-테트라아미노피리딘 자유 염기 대 2,5-디히드록시 테레프탈산 디포타슘 염의 물 비가 적어도 약 1.05:1, 더욱 전형적으로 적어도 약 1.075:1, 특히 적어도 약 1.15:1이다.
- [0088] 산, 바람직하게는 오르소인산을 수성 혼합물에 첨가함으로써 반응 혼합물의 pH를 적절히 유지한다. 다양한 구현양태에서, 적절한 염은 2,5-디히드록시 테레프탈산 염의 알칼리 염 및 2,5-디히드록시 테레프탈산의 암모늄 염을 포함한다. 바람직하게는, 2,5-디히드록시 테레프탈산의 알칼리 염은 2,5-디히드록시 테레프탈산 디포타슘 염이다.
- [0089] 수성 혼합물의 pH를 전형적으로 조절하여 단량체 착물을 침전시킨다. 단량체 착물을 침전하기 위해 적절한 pH는 약 4.3 내지 약 4.6의 범위이다. 단량체 착물이 형성된 후에, 본 발명의 특정한 구현양태는 폴리아렌아졸을 형성하기 위해 단량체 착물을 중합하는 하나 이상의 추가의 단계를 포함한다. 이러한 구현양태에서, 폴리아렌아졸을 형성하기 위하여 여기에 기재된 단량체의 어느 것이라도 사용할 수 있다. 예를 들어, 특정한 구현양태에서, 2,3,5,6-테트라아미노 피리딘 및 2,5-디히드록시 테레프탈산 단량체로 구성된 단량체 착물을 사용하여 폴리아렌아졸, 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸)을 형성한다.
- [0090] 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸)중합체를 몇몇 구현양태에서 제공한다. 이러한 중합체는 0.05 g/dl의 중합체 농도에서 30℃에서 적어도 약 22 dl/g, 더욱 전형적으로 적어도 약 25 dl/g, 더욱 더 전형적으로 적어도 약 28 dl/g, 더욱 전형적으로 적어도 약 30 dl/g의 고유 점도를 가진 메탄 술폰산과의 중합체 용액을 제공함을 특징으로 한다. 본 발명의 다양한 구현양태는 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸)중합체로부터 제조될 수 있는 필라멘트를 포함한다. 예를 들어, 도프 필라멘트를 제조하거나 방사하기 위해 다이 또는 방사구를 통하여 중합체 도프 용액을 압출하거나 방사할 수 있다. 방사구는 바람직하게는 다수의 구멍을 함유한다. 방사구 및 그들의 배열에서 구멍의 수는 본 발명에 중요하지 않지만, 경제적 이유에서 구멍의 수를 최소화하는 것이 바람직하다. 방사구는 100 또는 1000개 또는 그 이상만큼 많이 함유할 수 있고, 이들은 원, 격자 또는 임의의 다른 바람직한 배열로 배열될 수 있다. 도프 용액에 의해 분해되지 않는 물질로부터 방사구를 만들 수 있다. 다양한 구현양태에서, 다수의 필라멘트를 포함하는 멀티필라멘트사가 또한 제공된다. 멀티필라멘트사 당 필라멘트의 수는 대략 방사구에 있는 구멍의 수이다. 전형적으로, 본 발명의 필라멘트로 제조된 멀티필라멘트사는 데니어 당 적어도 약 24 그램("gpd")의 실 강인성을 갖는다.
- [0091] 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸)중합체의 추가의 제조 방법이 또한 제공된다. 이러한 구현양태는 물 중에서 물 과량의 2,3,5,6-테트라아미노 피리딘 자유 염기를 2,5-디히드록시 테레프탈산 염에 접촉시켜 수성 혼합물을 형성하고, 수성 혼합물의 pH를 약 3 내지 약 5의 범위로 조절하여 2,3,5,6-테트라아미노 피리딘 및 2,5-디히드록시 테레프탈산 단량체로 구성된 단량체 착물을 침전시키고, 폴리인산 중에서 단량체 착물을 금속 분말과 접촉시키고, 금속 분말을 단량체 착물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.05 내지 약 0.9 중량%의 양으로 첨가하고, 단량체 착물을 폴리인산 중에서 중합하여 중합체 용액을 형성하는 것을 포함한다. 특정한 구현양태에서, 2,3,5,6-테트라아미노 피리딘 대 2,5-디히드록시 테레프탈산의 몰비는 전형적으로 적어도 약 1.05:1, 더욱 전형적으로 적어도 약 1.075:1, 더욱 더 전형적으로 적어도 약 1.15:1이다. 이러한 구현양태에서, 오르소인산과 같은 산을 수성 혼합물에 첨가함으로써 pH를 적절히 조절한다. 적절하게는, 폴리인산은 중합 후에 전형적으로 적어도 약 81 중량%, 더욱 전형적으로 적어도 약 82 중량%의 동등한 P₂O₅ 함량을 갖는다. 특정한 구현양태에서 동등한 P₂O₅ 함량은 적어도 약 83 중량%이고, 다른 구현양태에서는 적어도 87 중량%이다. 금속 분말은 적절하게는 철 분말, 주석 분말, 바나듐 분말, 크롬 분말 또는 이들의 조합을 포함한다. 바람직하게는, 금속 분말은 철 분말이다. 이러한 특정한 구현양태에서, 2,5-디히드록시 테레프탈산 염은 2,5-디히드록시 테레프탈산의 알칼리 염 또는 암모늄 염이고, 바람직하게는 알칼리 염은 2,5-디히드록시 테레프탈산 디포타슘 염이다. 추가의 구현양태에서, 방법은 제조 물품, 예컨대 필라멘트 및 실을 제조하기 위해 하나 이상의 추가의 단계를 더욱 포함할 수도 있다. 따라서, 본 발명은 하나의 섬유 방사 공정을 사용하여 폴리인산 중에서 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸)의 중합체 용액 (즉, 도프)로부터 섬유를 형성하는 추가의 단계를 제공한다. 바람직하게는, 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸) 중합체 용액이 30℃에서 0.05 g/dl 메탄 술폰산에서 측정될

때 적어도 약 22 dl/g의 고유 점도 (0.05 g/dl 메탄 술폰산에서 측정 시)를 갖는다.

[0092] 본 발명의 특정한 구현양태를 도 1을 참조하여 언급한다. 일부 구현양태에서, 중합체를 도프 용액(2)을 제공하는 산 용매 중에서 형성한다. 다른 구현양태에서, 중합체를 형성 후에 산 용매에 용해시킨다. 모두 본 발명의 범위 내이다. 바람직하게는, 중합체를 산 용매에서 형성하고 본 발명에서 사용하기 위해 제공한다. 중합체 및 폴리인산을 포함하는 도프 용액(2)은 전형적으로 압출 및 응고 후에 허용가능한 필라멘트(6)를 형성하기 위해 충분히 높은 농도의 중합체를 함유한다. 중합체가 농도전이형 액정일 때, 도프(2)에서 중합체의 농도는 바람직하게는 액정 도프를 제공하기에 충분히 높다. 중합체의 농도는 바람직하게는 적어도 약 7 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 10 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 약 14 중량%이다. 최대 농도는 전형적으로 실체 요인, 예컨대 중합체 용해도 및 도프 점도에 의해 주로 선택된다. 중합체의 농도는 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 20 중량% 이하이다.

[0093] 중합체 도프 용액(2)은 보통 혼입되어지는 산화방지제, 윤활제, 자외선 차단제, 착색제 등과 같은 첨가제를 함유할 수도 있다.

[0094] 중합체 도프 용액(2)은 전형적으로 다이 또는 방사구(4)를 통해 압출되거나 방사되어 도프 필라멘트(6)를 제조하거나 방사한다. 방사구(4)는 바람직하게는 다수의 구멍을 함유한다. 방사구에서 구멍의 수 및 그의 배열은 본 발명에 중요하지 않지만, 경제적 이유에서 구멍의 수를 최대화하는 것이 바람직하다. 방사구(4)는 100 또는 1000개 이상 만큼 많은 구멍을 함유할 수 있고, 이들은 원, 격자 또는 임의의 다른 바람직한 배열로 배열될 수도 있다. 방사구(4)는 도프 용액(2)에 의해 분해되지 않는 재료로부터 만들어질 수 있다.

[0095] 어떠한 수의 공정을 사용하여 용액으로부터 섬유를 방사할 수 있지만, 습식 방사 및 "에어-젯" 방사가 가장 잘 알려져 있다. 방사 공정을 위한 방사구 및 배쓰의 일반적인 배열이 당 기술분야에 잘 알려져 있으며, 미국 특허 3,227,793, 3,414,645, 3,767,756 및 5,667,743호 (이들의 전체내용은 여기에서 참고문헌으로 포함된다)의 도면들은 고 강도 중합체를 위한 방사 공정을 도시하고 있다. "에어-젯" 방사에서, 방사구는 전형적으로 섬유를 먼저 기체, 예컨대 공기로 압출시킨다. "에어-젯 방사" (때때로, "드라이 제트(dry-jet)" 습식 방사로 알려짐)를 사용하는 공정을 나타내는데 도움이 되는 도 1을 사용하여, 방사구(4)를 나오는 도프 용액(2)을 매우 짧은 지속 기간 동안 방사구(4)와 응고 배쓰(10) 사이에 있는 갭(8) (전형적으로, 공기를 함유할 필요는 없지만 "에어 갭"이라고 불림)에 도입시킨다. 갭(8)은 응고를 유도하지 않거나 도프와 역으로 반응하지 않는 유체, 예컨대 공기, 질소, 아르곤, 헬륨 또는 이산화탄소를 함유할 수도 있다. 신장시키거나 신장시키지 않으면서, 도프 필라멘트(6)를 에어 갭(8)을 가로질러 연신시키고, 즉시 액체 응고 배쓰 내로 도입한다. 대안적으로, 섬유를 "습식-방사"시킬 수도 있다. 습식 방사에서, 방사구는 전형적으로 응고 배쓰의 액체 내에 섬유를 직접적으로 압출시키고, 보통 방사구를 응고 배쓰에 침지시키거나 그의 표면 아래에 위치시킨다. 본 발명의 방법에서 사용하기 위한 섬유를 제공하기 위하여 어느 하나의 방사 공정을 사용할 수도 있다. 본 발명의 일부 구현양태에서, 에어-젯 방사가 바람직하다.

[0096] 물 또는 물과 인산의 혼합물을 함유하는 응고 배쓰(10)에서 필라멘트(6)를 "응고"시키고, 이것은 이후의 공정 동안에 필라멘트(6)의 실질적인 신장을 막기 위하여 충분한 폴리인산을 제거한다. 다수의 섬유가 동시에 압출된다면, 응고 단계 전, 동안 또는 후에 이들을 멀티필라멘트사로 합할 수도 있다. 여기에서 사용된 용어 "응고"는 도프 필라멘트(6)가 유동 액체이고 고체 상으로 변화함을 반드시 암시하는 것은 아니다. 도프 필라멘트(6)는 응고 배쓰(10)에 들어가기 전에 필수적으로 비-유동성이 되기에 충분히 낮은 온도에 있을 수 있다. 그러나, 응고 배쓰(10)는 필라멘트의 응고, 다시 말해서 중합체가 도프 용액(2)으로부터 실질적으로 고체 중합체 필라멘트(12)로 전환되는 것을 보장하거나 완결한다. 응고 단계 동안에 제거된 용매, 다시 말해서 폴리인산의 양은 응고 배쓰에서 필라멘트(6)의 체류 시간, 배쓰(10)의 온도, 및 그 안의 용매의 농도에 의존될 것이다. 예를 들어, 약 23℃의 온도에서 인산의 20 중량% 용액을 사용하여, 약 1초의 체류 시간은 필라멘트(6)에 존재하는 용매의 약 70%를 제거할 것이다.

[0097] 필라멘트와 관련된 잔류 폴리인산은 전형적으로 실질적으로 가수분해되고 제거되어 중합체 섬유 성질을 보전한다. 세척 및/또는 중화 단계에 앞서서 필라멘트 또는 실을 가열함으로써 PPA를 편리하게 가수분해할 수도 있다. 한가지 가수분해 방식은 단기간 동안 응고된 섬유의 대류 가열을 포함한다. 대류 가열에 대한 대안으로서, 습윤된 응고상태의 필라멘트 또는 실을 끓는 물 또는 수성 산 용액에서 가열함으로써 가수분해를 실행할 수도 있다. 이러한 처리는 생성물 섬유의 인장 강도를 적절히 유지하면서 PPA 가수분해를 제공한다. 열 처리 단계는 별개의 캐비넷(14)에서 일어날 수도 있거나, 또는 처음의 공정 순서에 이어서 기존의 세척 캐비넷(14)에서 한 번 이상 연속 세척 단계를 행할 수 있다. 일부 구현양태에서, (a) 도프 필라멘트를 배쓰 또는 캐비넷(14)에

서 용액과 접촉시켜 PPA를 가수분해하고, 이어서 (b) 배쓰 또는 캐비넷(16)에서 필라멘트를, 필라멘트 내의 충분한 양의 인산, 폴리인산 또는 이들의 조합을 중화하기에 충분한 조건 하에서 물 및 효과적인 양의 염기를 함유하는 중화 용액과 접촉시킴으로써 해결된다.

- [0098] 응고된 필라멘트와 결합된 PPA를 실질적으로 가수분해하기 위한 처리 후에, 필라멘트 또는 실(12)로부터 잔류 산 용매 및/또는 가수분해된 PPA의 대부분을 제거하기 위하여, 한번 이상의 세척 단계에서 세척함으로써 필라멘트 또는 실(12)로부터 가수분해된 PPA를 제거할 수도 있다. 필라멘트 또는 실(12)을 염기로 처리하거나, 또는 필라멘트 또는 실을 염기로 처리하기 전에 물로 세척하고/하거나 처리한 후에 물로 세척하는 다중 세척에 의해 필라멘트 또는 실(12)의 세척을 수행할 수도 있다. 필라멘트 또는 실을 산과 연속적으로 처리하여 중합체 내의 양이온 수준을 감소시킬 수 있다. 일련의 배쓰를 통해 및/또는 하나 이상의 세척 캐비넷을 통해 필라멘트를 주행시킴으로써 이러한 세척 순서를 연속 방법으로 수행할 수도 있다. 도 1은 하나의 세척 배쓰 또는 캐비넷(14)을 나타낸다. 세척 캐비넷은 전형적으로 캐비넷을 나오기 전에 그것을 가로질러 여러 번 필라멘트가 이동하는 하나 이상의 물을 함유하는 밀폐 캐비넷을 포함한다. 필라멘트 또는 실(12)이 물 주위를 이동할 때, 이것을 세척 유체로 분무한다. 세척 유체를 연속적으로 캐비넷의 바닥에 모으고 그로부터 배수시킨다.
- [0099] 세척 유체(들)의 온도는 바람직하게는 30℃보다 높다. 세척 유체를 증기 형태(스팀)로 적용할 수도 있지만, 액체 형태로 더욱 편리하게 사용한다. 바람직하게는, 다수의 세척 배쓰 또는 캐비넷이 사용된다. 어느 하나의 세척 배쓰 또는 캐비넷(14)에서 필라멘트 또는 실(12)의 체류 시간은 필라멘트 또는 실(12)에서 잔류 인의 바람직한 농도에 의존하지만, 바람직하게는 체류 시간은 약 1초 내지 약 2분 미만의 범위이다. 연속 공정에서, 바람직한 다수의 세척 배쓰(들) 및/또는 캐비넷(들)에서 전체 세척 공정의 지속 기간은 바람직하게는 약 10분 이하, 더욱 바람직하게는 약 5초 초과 내지 약 160초 이하이다.
- [0100] 일부 구현양태에서, 가수분해된 PPA의 제거를 위해 바람직한 염기는 NaOH; KOH; Na₂CO₃; NaHCO₃; K₂CO₃; KHCO₃; 또는 트리알킬아민, 바람직하게는 트리부틸아민; 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 하나의 구현양태에서, 염기는 수용성이다.
- [0101] 섬유를 염기로 처리한 후에, 공정은 임의로 필라멘트를 물 또는 산 함유 세척 용액과 접촉시켜, 모든 또는 실질적으로 모든 과량의 염기를 제거하는 단계를 포함할 수도 있다. 세척 용액을 세척 배쓰 또는 캐비넷(18)에서 적용할 수 있다.
- [0102] 물 및 기타 액체를 제거하기 위해 섬유 또는 실(12)을 건조기(20)에서 건조시킬 수도 있다. 건조기에서의 온도는 전형적으로 80℃ 내지 130℃이다. 건조기 체류 시간은 전형적으로 저온에서 5초 내지 아마도 5분 정도이다. 건조기에 질소 또는 다른 비-반응성 대기를 제공할 수 있다. 이어서, 섬유를 예를 들어 열 고정 장치(22)에서 임의로 더욱 가공할 수 있다. 필라멘트에서 분자의 강인성을 증가시키고/시키거나 기계적 변형을 완하시키기 위하여 질소 피어지된 관 노(22)에서 추가의 가공을 수행할 수도 있다. 마지막으로, 필라멘트 또는 실(12)을 권취 장치(24)에서 패키지로 감는다. 공정을 통해 필라멘트 또는 실을 운반하기 위하여 롤, 핀, 가이드 및/또는 모터화 장치(26)를 적절히 배치한다.
- [0103] 바람직하게는, 가수분해된 PPA의 제거 후에 건조된 필라멘트의 인 함량은 약 5,000 ppm (0.5 중량%) 미만, 더욱 바람직하게는 약 4,000 ppm (0.4 중량%) 미만, 가장 바람직하게는 약 2,000 ppm (0.2 중량%) 미만이다.
- [0104] 전형적으로, 실은 50 m/분 이상, 100 m/분 이상, 250 m/분 이상, 500 m/분 이상 또는 800 m/분 이상의 속도로 수집된다.
- [0105] 일부 구현양태에서, 본 발명은
- [0106] a) 폴리아렌아졸 중합체 및 폴리인산을 포함하는 용액을 다수의 구멍을 통해 압출시켜 다수의 필라멘트를 생성하는 단계;
- [0107] b) 상기 필라멘트로부터 멀티필라멘트사를 형성하는 단계;
- [0108] c) 실을 약 2분 이하 동안 약 120℃ 초과의 온도로 가열함으로써 실 중의 폴리인산의 적어도 일부를 가수분해하는 단계;
- [0109] d) 실로부터 가수분해된 폴리인산의 적어도 일부를 세척하는 단계;
- [0110] e) 세척된 실을 건조시키는 단계;

- [0111] f) 임의로, 실을 약 300℃ 초과로 가열하는 단계; 및
- [0112] g) 실을 약 50 m/분 이상의 속도로 수집하는 단계
- [0113] 를 포함하는, 폴리아렌아졸 멀티필라멘트사의 연속 제조 방법에 관한 것이다.
- [0114] 특정한 구현양태에서, 방법은 가수분해 전에 실의 컨디셔닝을 추가로 포함한다.
- [0115] 일부 구현양태에서, 필라멘트는 압출된 후에 에어 잭을 통해 통과한 다음 응고 배스를 통해 통과한다.

실시예

- [0116] 여기에서 사용된 용어 "m몰" 및 "밀리몰"은 동의어이다. 모든 중합체 고체 농도, 단량체를 기준으로 한 중량% 및 중합체 용액 % P_2O_5 농도를, TAP 및 DHTA의 1:1 몰 착물로서 TD-착물을 기준으로 하여 표현한다. TD-착물은 일수화물인 것으로 생각된다.
- [0117] 하기 기재된 시험 방법을 하기 실시예에서 사용하였다:
- [0118] 온도는 달리 언급하지 않는 한 섭씨(℃)로 측정된다.
- [0119] 테니어는 ASTM D 1577에 따라 측정되고, 9000 미터의 섬유와 그램 중량으로 표현된 섬유의 선형 밀도이다.
- [0120] 강인성은 ASTM D 3822에 따라 측정되고, 단위 단면적 당 힘으로 표현되는 섬유의 최대 또는 파단 응력이다.
- [0121] 다음과 같은 유도 결합 플라즈마(ICP) 방법에 따라서 알칼리성 양이온(M) 및 인(P)의 원소 분석을 결정하였다. 정확히 측정된 샘플 (1 내지 2 그램)을 CEM 스타 6 마이크로파 시스템의 석영 용기 내에 넣었다. 농축된 황산 (5 ml)을 첨가하고 소용돌이를 내며 휘저어 습윤시켰다. 응축기를 용기에 연결하고 적절한 탄화 방법을 사용하여 샘플을 소화시켰다. 이 방법은 샘플을 약 260℃ 이하의 다양한 온도로 가열하여 유기 물질을 탄화하는 것을 포함한다. 다양한 소화 단계에서 장치에 의해 질산의 분취량을 자동적으로 첨가한다. 투명한 액체 최종 소화 물을 실온으로 냉각하고 탈이온수로 50 ml로 희석하였다. 제조업자가 추천한 조건 및 설치를 사용하여, 용액을 퍼킨 엘머(Perkin Elmer) 최적 유도 결합된 플라즈마 장치에서 분석하였다. 샘플 당 여러 상이한 파장에서 전체 26개의 상이한 요소를 분석하였다. 소듐 및 인과 같은 특정한 요소를 위하여 1/10 희석이 요구될 수도 있다. 검정 표준은 1 내지 10 ppm이다.
- [0122] 본 발명의 다양한 구현양태를 예증하기 위해 하기 실시예의 다수가 주어지며 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석해서는 안된다. 모든 부 및 퍼센트는 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다.

[0123] 단량체 착물 예

[0124] 실시예 1

- [0125] 이 실시예는 회분 공정에 의해 단량체 착물을 제조함에 있어서 5% 몰 과량의 2,3,5,6-테트라아미노피리딘 ("TAP")의 사용을 예증한다. 물을 탈기시키고 탈이온화하였다.
- [0126] 질소 퍼어지 하에서 첫 번째 교반된 2-리터 수지 용기에 50 ml의 85% H_3PO_4 및 450 ml의 물을 넣고, 이어서 용기 내의 물질의 pH가 pH 탐침에 의해 측정 시에 대략 4.6이 될 때까지 10 중량% 수산화나트륨 용액을 첨가하였다. 용액을 대략 50℃로 가열하였다.
- [0127] 41.1 g의 2,5-디히드록시 테레프탈산의 디포타슘 염 (" K_2 -DHTA"), 1 g의 $Na_2S_2O_4$, 60 g의 NH_4OH 및 700 g의 물을 합함으로써, 질소 퍼어지 하에서 두 번째 교반된 2-리터 수지 용기에서 2,5-디히드록시 테레프탈산("DHTA") 용액을 만들었다. K_2 -DHTA 및 $Na_2S_2O_4$ 를 글로브 박스에서 먼저 중량을 재었다.
- [0128] (질소 블랭킷 하에) 격벽이 장착된 쿼트 병에서 700 g의 물 및 42 g의 TAP-3HCl · H_2O 를 합함으로써 TAP-3HCl- H_2O 용액을 만들었다. 이어서, 60 g의 NH_4OH 를 첨가하였다. 이 용액을 두 번째 수지 용기에 도관삽입하였다. 두 번째 용기 내의 합한 용액은 약 9 내지 10의 pH를 가졌다. 용액이 투명해질 때까지 질소 거품과 함께 교반 하면서 합한 용액을 약 50℃로 가온하였다. 이 용액을 충분한 양의 추가의 H_3PO_4 와 함께 첫 번째 수지 용기에 도관삽입하여, pH를 4.5로 조절하고 단량체 착물을 침전시켜 슬러리를 형성하였다. 물 500 ml 중에서 50 ml의 85% H_3PO_4 를 희석함으로써 H_3PO_4 용액을 만들었다.

- [0129] 단량체 착물을 함유하는 슬러리를 질소 하에 여과하고, 200 ml의 물 (습윤 생성물 슬러리의 그램 당 6 내지 8 그램의 물) 및 10 ml의 탈기된 에탄올 (습윤 생성물의 그램 당 대략 1 그램의 에탄올)로 2번 세척하였다. 단량체 착물을 질소 하에 유지시키고, 밤새 스티밍 가열함으로써 건조시키고, 질소 대기 글로브 박스에 회수하였다.
- [0130] **중합 (단량체 착물 형성에서 5.0% 물 과량 TAP와의 실시예)**
- [0131] 4.8 cm의 내부 직경을 갖고 질소를 퍼어지하고 진공을 가하기 위해 필요한 연결부가 장착되며 주위에 가열 자켓이 배열되고 이중 나선 형태의 배스킷 교반기를 더욱 함유하는, 깨끗한 건조 200 ml 유리 관상 반응기 내에, 23.00 g의 단량체 착물, 11.24 g의 P_2O_5 , 85.15%에 동등한 % P_2O_5 를 가진 66.29 g의 폴리인산("PPA") 및 0.115 g의 Sn을 넣었다. 내용물을 60 rpm에서 교반하고 약간의 질소 퍼어지와 함께 진공 하에서 1시간 동안 100℃로 가열하였다. 온도를 올리고 137℃에서 4시간 동안 유지하였다. 온도를 올리고 180℃에서 2시간 동안 유지하였다. 반응기를 질소로 씻어 내렸다. 중합체 용액 샘플을 메탄 술폰산으로 0.05% 농도까지 희석하고, 30℃에서 고유 점도를 측정하였으며 $n_{inh}=23$ dl/g이었다.
- [0132] **실시예 2**
- [0133] $TAP \cdot 3HCl \cdot H_2O$ 용액을 만들기 위해 43 그램의 TAP를 사용하여, 실시예 1에서의 5% TAP 물 과량에 비해 7.5% TAP의 물 과량을 제공하는 것 이외에는, 실시예 1의 절차를 반복하였다.
- [0134] **중합 (단량체 착물 형성에서 7.5% 물 과량 TAP와의 실시예)**
- [0135] 4.8 cm의 내부 직경을 갖고 질소를 퍼어지하고 진공을 가하기 위해 필요한 연결부가 장착되며 주위에 가열 자켓이 배열되고 이중 나선 형태의 배스킷 교반기를 더욱 함유하는, 깨끗한 건조 200 ml 유리 관상 반응기 내에, 20.00 g의 단량체 착물, 7.78 g의 P_2O_5 , 85.65%에 동등한 % P_2O_5 를 가진 59.52 g의 PPA 및 0.115 g의 Sn을 넣었다. 교반기를 100 rpm에서 작동시키고 내용물을 약간의 질소 퍼어지와 함께 진공 하에서 1시간 동안 100℃로 가열하였다. 온도를 올리고 137℃에서 3시간 동안 유지하였다. 온도를 올리고 180℃에서 2시간 동안 유지하였다. 반응기를 질소("N₂")로 씻어 내리고, 중합체 용액 샘플을 메탄 술폰산으로 0.05% 농도까지 희석하였다. $n_{inh}=28.5$ dl/g.
- [0136] **실시예 3**
- [0137] $TAP \cdot 3HCl \cdot H_2O$ 용액을 만들기 위해 46 그램의 TAP를 사용하여, 실시예 1에서의 5% TAP 물 과량에 비해 15% TAP의 물 과량을 제공하는 것 이외에는, 실시예 1의 절차를 반복하였다.
- [0138] **중합 (단량체 착물 형성에서 15% 물 과량 TAP와의 실시예)**
- [0139] 4.8 cm의 내부 직경을 갖고 질소를 퍼어지하고 진공을 가하기 위해 필요한 연결부가 장착되며 주위에 가열 자켓이 배열되고 이중 나선 형태의 배스킷 교반기를 더욱 함유하는, 깨끗한 건조 200 ml 유리 관상 반응기 내에, 20.00 g의 단량체 착물, 7.79 g의 P_2O_5 , 85.65%에 동등한 % P_2O_5 를 가진 59.54 g의 PPA 및 0.115 g의 Sn을 넣었다. 내용물을 100 rpm에서 교반하고 약간의 N₂ 퍼어지와 함께 진공 하에서 1시간 동안 100℃로 가열하였다. 온도를 137℃로 올리고 4시간 동안 유지하였다. 온도를 올리고 180℃에서 2시간 동안 유지하였다. 반응기를 N₂로 씻어 내리고, 중합체 용액 샘플을 메탄 술폰산으로 0.05% 농도까지 희석하였다. $n_{inh}=33.4$ dl/g.
- [0140] **실시예 4**
- [0141] 이 실시예는 직접 결합 공정에 의하여 단량체 착물을 제조함에 있어서 7.5% 물 과량의 2,3,5,6-테트라아미노피리딘 (TAP)의 사용을 예증한다. 126.81 그램의 K₂-DHTA, 2208 그램의 물 및 2.2 그램의 소듐 디티오네이트를 조합함으로써 2,5-디히드록시 테레프탈산 (K₂-DHTA/Na₂S₂O₄) 용액의 디포타슘 염을 용기에서 제조하였다.
- [0142] 오토클레이브에서, 100.3 그램의 2,6-디아미노-3,5-디니트로피리딘 (DADNP), 508 그램의 물, 2.04 그램의 5% Pt/C 촉매 (건조 중량 당 1 그램의 촉매를 사용) 및 10 그램의 수산화암모늄을 조합하고 500 psig에서 65℃에서 가열하였다. DADNP의 수소화반응을 2시간에 완결하였다. 배출 및 30℃로 냉각한 후에, 100 g의 물 중의 약 15 g의 다르코 G60 활성탄을 클레이브에 슬러리로 첨가하고 1시간 동안 혼합하였다. 용액을 여과하여 촉매를 제거한 다음 단일 쿠노(CUNO) 바이오텍 30 54SP 필터에 의해 촉매를 제거하였다. 여과는 30분 걸리고, 전달되는 동안 여과된 용액의 색이 투명해졌다.

- [0143] 무색 TAP 용액을 50℃에서 혼합하면서 K₂-DHTA/Na₂S₂O₄ 용액에 첨가하였다. K₂-DHTA/Na₂S₂O₄ 용액의 색은 연한 황색이고 TAP 첨가 동안에 변화되지 않으며 TAP/K₂-DHTA의 pH는 10.0이었다. 이어서, 클레이브와 필터를 100 g의 H₂O로 행구고 이것을 용기에 첨가하였다. 형성되고 여과되고 혼합 용기에 옮겨질 수 있는 DADNP 순도(98%)를 포함한 TAP의 이론적인 양은 68.8 g (0.494 몰)이고, 이것은 1.075의 최대 TAP/K₂-DHTA 몰비를 제공한다.
- [0144] 150 ml의 예비-혼합된 포스페이트 완충 용액 (pH=4.7)을 600 ml의 물로 희석하고 결합 용기에 미리 넣고 혼합하면서 50℃로 가열하였다. pH를 4.5 주위로 조절하기 위해 25% 수성 H₃PO₄를 동시에 첨가하면서, 염기성 TAP/K₂-DHTA 혼합물 (pH=10)을 결합 용기에 첨가하였다. 다량의 미세한 연한 황색 단량체 착물 결정이 거의 즉시 형성되고 첨가 동안에 증가하였다. 단량체 착물 슬러리를 30℃로 냉각하면서 최종 pH를 4.5로 만들었다. 슬러리를 여과하여 담황색 케이크를 얻었다. 단량체 착물 케이크를 각각 400 g의 물로 3회 세척한 다음 밤새 질소로 퍼어지하기 전에 200 g의 에탄올로 세척하였다. 케이크의 색은 담황색이었다.
- [0145] **실시예 A:**
- [0146] 이 실시예는 1:1의 TAP 및 DHTA 비율로 만들어진 단량체 착물의 제조 효과를 예증한다. 질소 기체로 연속적으로 퍼어지한, 깨끗한 건조 2CV 모델 DIT 혼합기 (미국 버지니아주 워렌톤 디자인 인테그레이티드 테크놀로지 인코포레이티드(Design Integrated Technology, Inc.)로부터 입수가능함)에서 하기 성분들을 합하였다:
- [0147] a) 84.84% P₂O₅의 농도를 가진 62.4 그램의 폴리인산(PPA),
- [0148] b) 14.71 그램의 P₂O₅,
- [0149] c) 0.11 그램의 주석 분말 (325 메쉬 및 VWR 사이언티픽으로부터 입수가능함; 이러한 양은 TD-착물의 중량을 기준으로 하여 0.5%이거나 또는 0.01421 밀리몰 주석/밀리몰 TD-착물이다), 및
- [0150] d) 22.89 그램의 TD-착물 (테트라아미노피리딘(TAP) 및 디히드록시테레프탈산의 1:1 착물, 즉 47.21 g의 TAP 및 67.21 g의 DHTA).
- [0151] CV 모델은 자켓이 있는 이중 원추 반응기이고, 자켓을 통해 순환되는 고온 오일에 의해 가열하였다. 이러한 반응기는 용기의 원추 덮개 전체에 걸쳐 서로 맞물리는 교차하는 이중 나선-원추 블레이드를 사용하였다. 혼합기 블레이드를 가동하고 약 53 rpm으로 설정하였다. 반응기를 무수 N₂ 기체로 정화하였다. 열전쌍을 사용하여 전체 동안에 반응 혼합물의 온도를 측정하였다. 반응 혼합물의 온도를 100℃로 올리고 1시간 동안 유지하였다. 반응 혼합물의 온도를 137℃로 올리고 3시간 동안 유지하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 180℃로 올리고 진공 하에 3시간 동안 유지하였다. 혼합기를 질소로 퍼어지하고 중합체 용액을 유리 용기로 배출하였다. 혼합기로부터 중합체를 PPA 중의 18% 고체 중합체의 형태로 제거하였다. 용액으로부터 중합체의 샘플을 분리하고, 이어서 메탄 술폰산 ("MSA")으로 0.05% 중합체 고체의 농도로 희석하였다. 중합체 샘플의 고유 점도는 6 dl/g 이었다.
- [0152] **금속 분말 예**
- [0153] 하기 실시예는 중합 동안에 환원제로서 주석(Sn), 바나듐(V), 크롬(Cr) 및 철(Fe) 금속의 유효성을 증명한다.
- [0154] **실시예 5**
- [0155] 질소 기체로 연속적으로 퍼어지한, 깨끗한 건조 2CV 모델 DIT 혼합기에서 하기 성분들을 합하였다:
- [0156] a) 85.15% P₂O₅의 농도를 가진 126.5 그램의 폴리인산(PPA),
- [0157] b) 26.82 그램의 P₂O₅,
- [0158] c) 0.23 그램의 주석 분말 (325 메쉬 및 VWR 사이언티픽으로부터 입수가능함; 이러한 양은 TD-착물의 중량을 기준으로 하여 0.5%이거나 또는 0.01421 밀리몰 주석/밀리몰 TD-착물이다), 및
- [0159] d) 45.78 그램의 TD-착물 (테트라아미노피리딘(TAP) 및 디히드록시테레프탈산의 1:1 착물, 즉 효과적으로 94.42 g의 TAP 및 134.42 g의 DHTA, 제조 동안에 사용된 대략 10% 몰 과량의 TAP).
- [0160] 용기의 원추 덮개를 통해 서로 맞물려 있는, 교차하는 이중 나선-원추 블레이드를 가진 CV 모델 오일 가열된 이

중 원추 반응기를 사용하였다. 혼합기 블레이드를 가동하고, 53 rpm으로 설정하고 반응 동안에 혼합물의 발포를 조절하도록 반응 혼합물 위에서 진공을 뽑아내었다. 열전쌍을 사용하여 전체에 걸쳐 반응 혼합물의 온도를 측정하였다. 온도를 100℃로 올리고 1시간 동안 유지하였다. 온도를 137℃로 올리고 3시간 동안 유지하였다. 이어서, 온도를 180℃로 올리고 진공 하에 3시간 동안 유지하였다. 혼합기를 질소로 퍼어지하고 중합체 용액을 유리 용기로 배출시켰다. 혼합기로부터 중합체를 PPA 중의 18% 중합체의 형태로 제거하였다.

[0161] 얻어진 중합체 용액의 샘플을 메탄 술폰산(MSA)으로 0.05% 중합체 용액의 농도로 희석하였다. 생성된 중합체 샘플의 고유 점도는 23 dl/g이었다. 표 1 참조.

[0162] 실시예 6

[0163] 0.01421 밀리몰의 철 분말/밀리몰 TD-착물을 사용하여 실시예 5의 절차를 반복하였다. 생성된 중합체 샘플의 고유 점도를 29 dl/g으로 측정하였다. 표 1 참조.

[0164] 실시예 7

[0165] 0.01421 밀리몰의 바나듐 및 크롬 분말/밀리몰 TD-착물을 사용하여 실시예 5의 절차를 반복하였다. 생성된 중합체 샘플의 고유 점도는 바나듐 및 크롬을 사용하여 22 dl/g이었다. 표 1 참조.

[0166] 실시예 B

[0167] 환원 금속 없이 실시예 5를 반복하였다. 얻어진 고유 점도는 9 dl/g이었다. 표 1 참조.

[0168] 실시예 C

[0169] 환원 금속 구리(Cu), 니켈(Ni), 망간(Mn), 붕소(B), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 코발트(Co) 및 아연(Zn)과 함께 실시예 5를 반복하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0170] 실시예 D

[0171] 금속 분말 대신에 환원제로서 금속 염 주석 클로라이드 및 마그네슘 클로라이드와 함께 실시예 5를 반복하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 1

바람직한 금속 환원제

항목	% 최종 P_2O_5	% 고형물	금속	Mw	%중량 (단량체 기준)	밀리몰 금속/ 밀리몰 중합체	고유 점도 (dl/g)
실시예 B	82.5	18	없음				9
실시예 5	82.5	18	Sn	118.7	0.500	0.01421	23
실시예 6	82.5	18	Fe	55.8	0.235	0.01421	29
실시예 7	82.5	18	V	50.94	0.215	0.01421	22
실시예 7	82.5	18	Cr	51.996	0.219	0.01421	22

표 2

금속 환원제의 평가

중합	% 최종 P_2O_5	% 고형물	금속	Mw	%중량 (단량체 기준)	밀리몰 금속/ 밀리몰 중합체	고유 점도 (dl/g)
실시예 C	82.5	18	Cu	63.5	0.268	0.01421	15
실시예 C	82.5	18	Ni	58.7	0.247	0.01421	16
실시예 C	82.5	18	Mn	54.9	0.231	0.01421	18
실시예 C	82.5	18	B	10.81	0.046	0.01421	17
실시예 C	82.5	18	Ti	47.88	0.202	0.01421	16
실시예 C	82.5	18	Zn	65.38	0.275	0.01421	17
실시예 C	82.5	18	Al	26.98	0.114	0.01421	17
실시예 C	82.5	18	Ga	69.72	0.294	0.01421	18
실시예 C	82.5	18	Co	58.93	0.248	0.01421	16

표 3

금속 염 환원제의 평가

중합	% 최종 P_2O_5	% 고형물	금속	Mw	%중량 (반량제 기준)	밀리몰 금속/ 밀리몰 중합체	고유 점도 (dl/g)
실시예 D	82.5	18	$SnCl_2(H_2O)_2$	225.63	0.951	0.01421	20
실시예 D	82.5	18	$MgCl_2$	95.23	0.401	0.01421	19

실시예 8

중합 동안에 환원제의 최적화

질소 기체로 연속적으로 퍼어지한, 깨끗한 무수 4CV 모델 DIT 혼합기에서 하기 성분들을 합하였다:

a) 84.79% P_2O_5 의 농도를 가진 643.94 그램의 폴리인산(PPA),

b) 127.22 그램의 P_2O_5 ,

c) 2.5 그램의 주석 분말 (325 메쉬, VWR 사이언티픽으로부터 입수가가능함; 이 양은 TD 착물의 양을 기준으로 하여 대략 1.09 중량%이다), 및

d) 228.84 그램의 TD 착물 (테트라아미노피리딘(TAP) 및 디히드록시테레프탈산의 1:1 착물, 즉, 효과적으로 94.42 g의 TAP 및 134.42 g의 DHTA, 제조 동안에 사용되는 대략 10% 물 과량의 TAP).

CV 모델은 용기의 원추 덮개를 통해 서로 맞물려 있는, 교차하는 이중 나선-원추 블레이드를 가진 오일 가열된 이중 원추 반응기이었다. 혼합기 블레이드를 가동하고, 53 rpm으로 설정하고 반응 동안에 혼합물의 발포를 조절하도록 반응 혼합물 위에서 진공을 뽑아내었다. 열전쌍을 사용하여 전체에 걸쳐 반응 혼합물의 온도를 측정하였다. 온도를 100℃로 올리고 1시간 동안 유지하였다. 온도를 135℃로 올리고 3시간 동안 유지하였다. 이어서, 온도를 180℃로 올리고 2시간 동안 유지하였다. 혼합기를 질소로 퍼어지하고 중합체 용액을 유리 용기로 배출시켰다. 혼합기로부터 중합체를 PPA 중의 18% 중합체의 형태로 제거하였다.

얻어진 중합체 용액의 샘플을 메탄 술폰산(MSA)에서 0.05% 중합체 고형물의 농도로 희석하였다. 이 샘플의 고유 점도를 27 dl/g으로서 측정하고 표 4에서 항목 1로 표시하였다. 사용된 TD 착물의 중량을 기준으로 하여 0.8, 0.5, 0.3, 0.074 및 0% 주석을 사용하여 이 절차를 반복하였다. 고유 점도 대 주석 함량의 경향을 도 2에서 그래프로 나타낸다.

표 4

항목	중합체 고형물	% 최종 P_2O_5	% 주석 분말 *	고유 점도 (dl/g)
1	18	82.1	1.09	27
2	18	82.1	0.8	28.6
3	18	82.1	0.5	29.8
4	18	82.1	0.3	29.6
5	18	82.1	0.074	17.5
6	18	82.1	0	6.9

* 사용된 TD 착물의 중량 퍼센트로서

섬유 방사 예

실시예 9

Sn을 이용한 중합 (방사된 섬유에서 10% 물 과량 TAP)

질소 기체로 연속적으로 퍼어지한, 깨끗한 건조 4CV 모델 DIT 혼합기에서 하기 성분들을 합하였다:

a) 85.15% P_2O_5 의 농도를 가진 663.0 그램의 폴리인산(PPA),

b) 112.5 그램의 P_2O_5 ,

- [0191] c) 1.1 그램의 주석 분말 (325 메쉬, VWR 사이언티픽으로부터 입수가가능함; 이 양은 TD 착물의 양을 기준으로 하여 대략 0.5 중량%이다), 및
- [0192] d) 230.0 그램의 TD 착물 (테트라아미노피리딘(TAP) 및 디히드록시테레프탈산의 1:1 착물, 즉, 94.45 g의 TAP 및 134.45 g의 DHTA).
- [0193] 4CV 모델은 자켓이 있는 이중 원추 반응기이고, 이것을 자켓을 통해 순환되는 고온 오일에 의해 가열하였으며, 이러한 반응기는 용기의 원추 덮개 전체에 걸쳐 서로 맞물리는 교차하는 이중 나선-원추 블레이드를 사용하였다. 혼합기 블레이드를 80 rpm으로 설정하고 반응 동안에 혼합물의 발포를 조절하도록 반응 혼합물에서 진공을 뽑아내었다. 열전쌍을 사용하여 반응 혼합물의 온도를 측정하였다. 반응 혼합물의 온도를 100℃로 올리고 1시간 동안 유지하였다. 반응 혼합물의 온도를 135℃로 올리고 4시간 동안 유지하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 180℃로 올리고 2시간 동안 유지하였다. 혼합기를 질소로 피어지하고 중합체 용액을 유리 용기로 배출하였다. 혼합기로부터 중합체를 PPA 중의 18% 중합체의 형태로 제거하였다. 중합체 용액의 샘플을 메탄 술폰산으로 0.05% 농도로 희석하였다. 얻어진 중합체는 26 dl/g의 고유 점도를 가졌다.
- [0194] **섬유 방사**
- [0195] 폴리인산 중의 중합된 중합체 용액을 드라이 제트-습식 방사 기술을 사용하여 90 마이크로미터 직경 구멍을 가진 250개 구멍 방사구를 통해 멀티필라멘트사로 방사하였으며, 물을 응고 매질로서 사용하였다. 에어-갭 길이는 15 mm이고, 에어-갭에서의 방사 연신 비는 대략 14였다. 건조하기 전에 2 주일 동안 열수 (50℃)에서 멀티필라멘트사의 열레를 세척하였다. 질소로 피어지된 4개-구역, 170-인치 길이 관 오븐을 통해 7 m/분의 속도로 통과시킴으로써, 습윤 사를 890 g의 장력 하에서 170℃에서 건조시켰다. 얻어진 373 데니어 사는 하기 물리적 성질을 가졌다: 강인성/신도/모듈러스 27.8 gpd/2.62%/1345 gpd.
- [0196] **실시예 10**
- [0197] **Fe 금속을 이용한 중합 (방사된 섬유에서 10% 물 과량 TAP)**
- [0198] 질소 기체로 연속적으로 피어지한, 깨끗한 건조 4CV 모델 DIT 혼합기에서 하기 성분들을 합하였다:
- [0199] a) 85.65% P_2O_5 의 농도를 가진 682.1 그램의 폴리인산(PPA),
- [0200] b) 89 그램의 P_2O_5 ,
- [0201] c) 1.15 그램의 철 분말 (325 메쉬, 시그마-알드리치로부터 입수가가능함; Fe 분말의 이 양은 TD 착물의 양을 기준으로 하여 대략 0.5 중량%이다), 및
- [0202] d) 228.9 그램의 TD 착물 (테트라아미노피리딘(TAP) 및 디히드록시테레프탈산의 1:1 착물, 즉, 94.45 g의 TAP 및 134.45 g의 DHTA).
- [0203] 4CV 모델은 고온 오일에 의해 가열되고 용기의 원추 덮개 전체에 걸쳐 서로 맞물리는 교차하는 이중 나선-원추 블레이드를 사용하였다. 혼합기 블레이드를 가동하고 80 rpm으로 설정하고 반응 동안에 혼합물의 발포를 조절하도록 반응 혼합물에서 진공을 뽑아내었다. 열전쌍을 사용하여 전체에 걸쳐 반응 혼합물의 온도를 측정하였다. 반응 혼합물의 온도를 100℃로 올리고 1시간 동안 유지하였다. 반응 혼합물의 온도를 135℃로 올리고 4시간 동안 유지하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 180℃로 올리고 2시간 동안 유지하였다. 혼합기를 질소로 피어지하고 중합체 용액을 유리 용기로 배출하였다. 중합체를 혼합기로부터 PPA 중의 18% 중합체의 형태로 제거하였다. 중합체 용액의 샘플을 메탄 술폰산으로 0.05% 농도로 희석하였다. η_{inh} 은 24 dl/g이었다.
- [0204] **섬유 방사**
- [0205] 폴리인산 중의 중합된 중합체 용액을 드라이 제트-습식 방사 기술을 사용하여 90 마이크로미터 직경 구멍을 가진 250개 구멍 방사구를 통해 멀티필라멘트사로 방사하였으며, 물을 응고 매질로서 사용하였다. 에어-갭 길이는 20 mm이고, 에어-갭에서의 방사 연신 비는 대략 14였다. 멀티필라멘트사의 열레를 끓는 물에서 90분 동안 세척한 다음 2 중량% 수성 부식제 중에 2시간 동안 침지시킨 다음 물에서 2시간 동안 침지시키고 물을 깨끗한 물로 2회 바꾸고 2 중량% 수성 아세트산에서 2시간 동안 침지시킨 다음, 깨끗한 물에서 2시간 동안 침지시키고, 물을 깨끗한 물로 2회 바꾸었다. 세척된 실의 열레를 관 오븐에서 건조될 때까지 플라스틱 주머니에 젖은 상태로 보관하였다. 0.5 m/분의 속도에서 질소로 피어지된 1-피트 길이 관 오븐을 통해 통과시킴으로써 실을 1000 그램의 장력하에 170℃에서 건조시켰다. 얻어진 387 데니어 실은 하기 물리적 성질을 가졌다: 강

인성/신도/모듈러스 25.9 gpd/2.24%/1398 gpd.

[0206] 실시예 11

[0207] 중합체 공정

[0208] 120℃에서 11,580 그램의 폴리인산(PPA) (84.7% P_2O_5)을 계량 탱크로부터 1 기압의 질소 대기를 갖는 10CV DIT 헬리콘(Helicone) 혼합기로 공급하였다 (첨가 입구를 가리지 않도록 하기 위해 혼합기 블레이드를 정지시켰다). PPA가 혼합기에 놓인 후에, 혼합기 블레이드를 40 rpm에서 작동시키고, 자켓 냉각수를 출발시켜 PPA를 70℃로 냉각시켰다. PPA를 냉각시킨 후, 수류를 막고, 첨가 입구를 가리지 않도록 하기 위해 혼합기 블레이드를 정지시켰다.

[0209] 3400 그램의 P_2O_5 를 건조 질소 (N_2) 하에 계량 챔버의 이동 용기 내에 계량 투입하였다. 혼합기에서의 질소 1 기압 (절대압)은 N_2 -블랭킷 계량 챔버에서의 1 기압과 동등하다. P_2O_5 를 10CV 혼합기로 이동시킨 다음 이동 밸브를 잠갔다. 혼합기 블레이드를 가동하고, 이의 속도를 40 rpm으로 설정하였다. 냉각수를 재출발시키고, 진공을 천천히 적용하여 P_2O_5 가 PPA와 블렌딩될 때 혼합물을 탈기시켰다. 혼합기의 내용물들이 75 (+/-5)℃에서 유지되도록 냉각수를 조절하였다. 혼합기의 압력을 50 mm Hg로 감소시키고, 추가 10분 동안 혼합을 계속하였다. 이어서 수류를 막고, 첨가 입구를 가리지 않도록 하기 위해 혼합기 블레이드를 정지시켰다. N_2 를 가하여 압력이 1 기압 (절대압)에 이르게 하였다.

[0210] 10174 그램의 단량체-착물을 건조 N_2 계량 챔버의 이동 용기 내에 계량 투입하였다. 또한, 51 그램의 주석 분말 (대략 325 메쉬) 및 25 그램의 벤조산을 동일한 계량 챔버의 별도의 N_2 -블랭킷 이동 용기 내에 계량 투입하였다.

[0211] 혼합기에서의 1 기압 (절대압)은 N_2 -블랭킷 계량 챔버에서의 1 기압과 동등하다. 단량체 착물, 주석 및 벤조산을 10CV 혼합기로 이동시킨 다음 이동 밸브를 잠갔다. 혼합기 블레이드를 가동하고, 이의 속도를 40 rpm으로 설정하였다. 교반기가 가동할 때 냉각수를 재출발시키고, 혼합기 블레이드가 40 rpm 속도에 도달한 후에 단량체 착물, 주석 및 벤조산을 PPA 혼합물과 10분 동안 블렌딩하였다. 이어서 진공을 천천히 적용하여 혼합물을 탈기시키면서 블렌딩을 계속하였다. 혼합기의 내용물들이 75 (+/-5)℃에서 유지되도록 냉각수를 조절하였다. 혼합기의 압력을 50 mm Hg로 감소시키고, 10분 동안 혼합을 계속하였다. 이어서 혼합기 블레이드 속도를 12 rpm으로 감소시키고 냉각수를 감소시켜 혼합기의 내용물들의 온도가 85 (+/-5)℃로 상승하도록 하였다. 이어서 혼합기 블레이드를 정지시키고, N_2 를 가하여 압력이 1 기압에 이르게 한 다음, 혼합기의 내용물을 2개의 교반기가 있는 공급 탱크 (DIT 10SC 혼합기)로 이동시켰다.

[0212] 공급 탱크의 반응 혼합물을 110℃의 온도 및 50 mm Hg의 절대 압력에서 유지하였다. 모든 교반기는 40 rpm에서 작동시켰다. 혼합물의 온도를 137℃로 증가시키기 위해 반응 혼합물을 10,050 g/시간의 평균 속도로 열 교환기를 통해 탱크로부터 연속 3개의 고정 혼합기 반응기로 펌핑하였으며, 3시간의 체류 시간으로써 올리고머를 형성하였다. 고정 혼합기 반응기에서 빠져나와, 수퍼인산(SPA) (76% P_2O_5)을 1079 g/시간의 평균 속도로 올리고머 혼합물 중에 주입하였다.

[0213] 이어서 올리고머 혼합물 및 SPA를 고정 혼합기를 통해 잘 블렌딩하고, 교반 서지(surge) 탱크로 이동시켜 임의의 휘발성 물질을 진공에 의해 제거하였다. 교반 서지 탱크는 온도가 137℃에서 유지되는 DIT 5SC 혼합기이다. 서지 탱크에서 평균 체류 시간은 1.25시간이었다.

[0214] 혼합물의 중합

[0215] 이어서 올리고머 혼합물을 180℃의 온도에서 목적하는 분자량으로 추가 중합하였다. 혼합물의 온도를 180℃로 올리기 위해 올리고머 혼합물을 먼저 열 교환기를 통해 펌핑시킨 다음, 중합 용액에 5 초⁻¹의 전단 속도를 부여하는 고정 교환기 및 회전식 쿠에뜨(Couette)-유형-전단 변형 반응기의 반응기 시스템을 통해 펌핑시켰다. 반응기 시스템은 180℃ (+/-5℃)에서 유지되었고, 반응기 시스템에서 체류 시간은 4시간이었다. 고유 점도가 25 dl/g인 중합체를 함유하는 용액을 수득하였다.

[0216] 방사 공정

- [0217] **섬유 형성 & 켄칭**
- [0218] 이어서 PPA (81.5% P_2O_5 와 동등한 강도를 가짐) 중 18 중량%의 25 IV 중합체 용액을, 압력을 올리기 위해 기어 펌프를 사용하는 방사기에 공급하였다. 이어서 용액의 일부분을 180℃에서 5 cc/회전 기어 펌프를 통해 계량하였다. 500개 구멍 방사구를 통해, 스크린, 필터, 및 유동 분배 및 지지 플레이트의 조합으로 구성된 방사팩을 통해 중합체 용액을 펌핑시켰다.
- [0219] 방사구로부터의 500개 필라멘트를 12 mm의 에어 캡을 통해 방사하고, 5 mm 직경의 켄칭 관이 장착된 20% 수성 인산 배쓰 내에서 응고시키고, 배쓰를 20℃의 온도에서 조절하여 실을 형성하였다. 200 m/분으로 실을 감는 한 쌍의 공급 롤로 실을 공급하였다.
- [0220] **가수분해 & 세척**
- [0221] 실을 먼저 세척통에 이어서 물 상에서 물로 행구었다. 이어서 실을 원통형 핀과 접촉시킴으로써 대부분의 표면 액체를 제거하였다. 이어서 105℃의 표면 온도에서 작동하는 건조 롤에 실을 공급하였다. 물의 표면 상에서 실의 접촉 시간은 4.2초였다.
- [0222] 이어서 200℃의 표면 온도에서 작동하는 전기 가열된 롤로 실을 옮겨 필라멘트 중의 잔류 PPA를 가수분해하였다. 물의 통과 시간은 총 14초였고, 이들 물의 표면 상에서 실의 접촉 시간은 7초였다.
- [0223] 이어서 세척 롤로 실을 옮겼으며, 여기서 세척되어 잔류 산이 제거되었다. 실을 8쌍의 정방향-랩(advancing-wrap) 세척 롤을 통해 통과시켰다. 각각의 롤 쌍에 대해 10회 랩이 있으며, 잔류 시간은 7.5초였고, 세척 액체 온도는 70℃로 조절하였다.
- [0224] 세척 롤의 첫번째 4개 세트는 실을 향류 방법으로 물로 세척하였다. 세척수 중 인산의 양은, 실로부터 인산이 추출되기 때문에 물의 4번째 세트에서 물의 첫번째 세트로 증가하였다.
- [0225] 세척 롤의 5번째 세트는 물 중 2% 수산화나트륨으로 실을 세척한 다음 세척 롤의 6번째 세트는 물로 실을 세척하였다. 조작 동안, 세척 롤의 5번째 세트 내지 6번째 세트에서 일부 부식제 잔재가 남았다.
- [0226] 세척 롤의 7번째 세트는 물 중 2% 아세트산으로 실을 세척한 다음 세척 롤의 8번째 세트는 물로 실을 세척하였다. 조작 동안, 세척 롤의 7번째 세트 내지 8번째 세트에서 일부 아세트산 잔재가 남았다.
- [0227] **건조**
- [0228] 세척된 실을 한 쌍의 물에 가로질러 통과시켜 세척과 건조를 분리하였다. 실을 접촉 원통형 핀 사이로 통과시켜 실로부터 대부분의 표면 세척 액체를 제거한 다음, 표면 온도가 150℃인 한 쌍의 증기-가열된 건조 롤 상으로 옮겼다. 건조 롤에서 접촉 시간은 30초였다. 이어서 실에 직물 마감제를 적용하고, 열레 위에 감았다.
- [0229] **실시예 12**
- [0230] 이 실시예는 실시예 11에서 제조된 실의 임의의 열 처리를 예증한다. 건조 후에 실을 직물 마감제 대신 휘발성 대전방지 마감제에 적용하고 실을 열레 위에 감는 것 대신 가열된 롤로 바로 옮기는 것을 제외하고는, 실시예 11의 방법을 반복하였다.
- [0231] **열 처리**
- [0232] 건조된 실을 3쌍의 전기 가열된 롤로 옮기고, 실의 온도를 400℃로 올렸다. 이어서 실을 N_2 -블랭킷 관 오븐 내로 옮기고 실의 온도를 500℃로 올렸다. N_2 대기를 내보내기 전, 실을 2초 동안 실온으로 냉각시키고 마감제를 적용하였다. 이어서 실을 물의 열에 가로질러 통과시켜 감기 위한 적절한 장력을 형성한 다음, 실을 장력-제어된 축-구동된 와인더로 관 위에 감았다.
- [0233] **실시예 13**
- [0234] 질소 기체로 연속적으로 퍼어지한, 깨끗한 건조 4CV 모델 DIT 혼합기 (미국 20186 버지니아주 워렌톤 프랭클린 스트리트 100이에 소재한 디자인 인테그레이티드 테크놀로지 인코포레이티드로부터 입수가능함)에서 하기 성분들을 합하였다:
- [0235] a) 84.84% P_2O_5 와 동등한 농도를 가진 585.71 그램의 폴리인산(PPA),

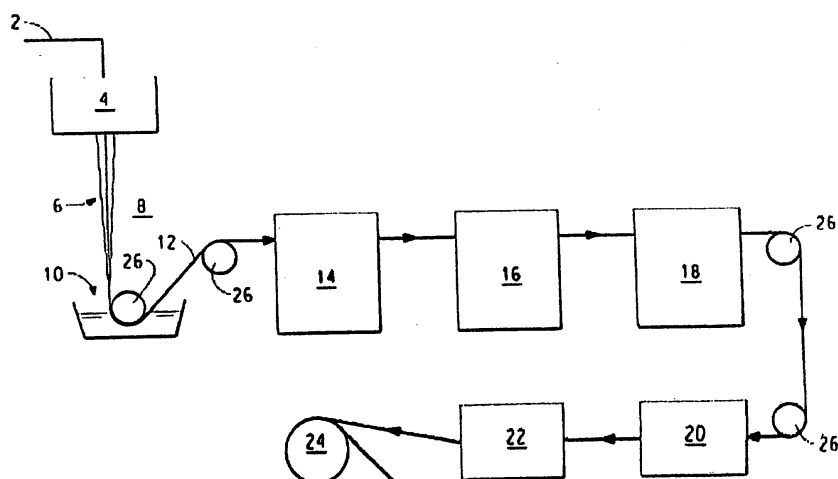
- [0236] b) 168.90 그램의 P_2O_5 ,
- [0237] c) 3 그램의 주석 분말 (325 메쉬, VWR 사이언티픽으로부터 입수가가능함; 주석 분말의 이 양은 TD 착물의 양을 기준으로 하여 대략 1.2 중량%이다), 및
- [0238] d) 245.44 그램의 TD 착물 (테트라아미노피리딘(TAP) 및 디히드록시테레프탈산의 1:1 착물, 즉, 101.28 g의 TAP 및 144.21 g의 DHTPA).
- [0239] 4CV 모델은 자켓을 통해 순환하는 고온 오일에 의해 가열되고 용기의 원추 덮개 전체에 걸쳐 서로 맞물리는 교차하는 이중 나선-원추 블레이드를 사용한 독특한 혼합 원리를 제공하는 자켓 트윈 원추 반응기이다. 혼합기 블레이드를 가동하고, 80 rpm으로 설정하고, 반응 동안에 혼합물의 발포를 조절하도록 반응 혼합물에서 진공을 뽑아내었다. 열전쌍을 사용하여 전체에 걸쳐 반응 혼합물의 온도를 측정하였다. 온도를 100℃로 올리고 1시간 동안 유지하였다. 이어서 온도를 135℃로 올리고 2시간 동안 유지하였다. 이어서, 혼합기를 질소 기체로 씻어 내렸다. 다음으로, 84.84% P_2O_5 의 농도를 가진 49.73 그램의 PPA 및 5.49 그램의 물을 포함하는 혼합물 55.2 g을 혼합기에 첨가하였다. 상기 용액을 15분 동안 교반하였다. 다음으로, 온도를 180℃로 올리고 2시간 동안 유지하고, 중합의 마지막 30분 동안에 혼합기에서 진공을 뽑아내었다. 이어서 혼합기를 질소로 피어지고, 중합체 용액을 유리 용기로 배출하였다. 중합체를 혼합기로부터 PPA 중의 18.29% 중합체의 형태로 제거하였다. 중합체 용액의 샘플을 메탄 술폰산으로 0.05% 농도로 희석하였다. $n_{inh} = 23.9$.

도면의 간단한 설명

- [0032] 상기 발명의 요약뿐만 아니라 하기 상세한 설명은, 첨부된 도면과 함께 읽을 때 더욱 잘 이해된다. 본 발명을 예증하기 위한 목적에서, 도면에서 본 발명의 일례의 구현양태를 나타낸다. 그러나, 본 발명은 개시된 특정한 방법, 조성물 및 장치에 제한되지 않는다. 도면에서:
- [0033] 도 1은 폴리아렌아졸 섬유 제조 방법의 개략도이다.
- [0034] 도 2는 표 4에 기재된 본 발명의 특정한 구현양태에 따른 폴리아렌아졸 중합체 용액의 주석 함량 대 고유 점도의 그래프이다.

도면

도면1



도면2

