



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월18일

(11) 등록번호 10-1962494

(24) 등록일자 2019년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 69/32 (2006.01) C08G 73/18 (2006.01)

C08L 77/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7004828

(22) 출원일자(국제) 2012년07월27일

심사청구일자 2017년07월04일

(85) 번역문제출일자 2014년02월25일

(65) 공개번호 10-2014-0051978

(43) 공개일자 2014년05월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/048441

(87) 국제공개번호 WO 2013/019576

국제공개일자 2013년02월07일

(30) 우선권주장

61/513,028 2011년07월29일 미국(US)

61/513,031 2011년07월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2007511649 A

(뒷면에 계속)

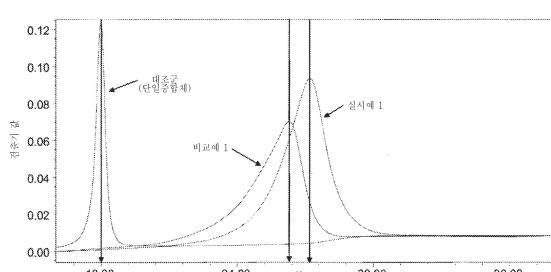
전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 아라미드 공중합체

(57) 요 약

본 발명은, 2-(4-아미노 폐닐)-5-(6-아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민, 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 잔기를 포함하며, IPC 피크 블록 비가 1.45 내지 1.47이고, 고유 점도가 2 dl/g 초과인 중합체에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

(56) 선행기술조사문현

JP평성07278303 A

KR1020070027493 A*

KR1020090121048 A

KR100910538 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

2-(4-아미노 폐닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민, 및 테레프탈로일 디아클로라이드 (T)의 잔기를 포함하며, 하기 식으로 나타내는 IPC 피크 블록 비(peak block ratio)가 1.45 내지 1.47이고, 고유 점도가 2 dl/g 초파인 중합체.

IPC 피크 블록 비 = 중합체에 대한 피크까지의 분 / DAPBI-T 단일중합체에 대한 피크까지의 분

(식 중, 중합체에 대한 피크 및 DAPBI-T 단일중합체에 대한 피크는 상호작용 중합체 크로마토그래피 (IPC) 방법에 의해 구해지고, 상기 IPC 방법에 있어서, 이동상은 물인 성분 A 및 N,N'-다이메틸포름아미드 (DMAc)와 4% 리튬 클로라이드 (LiCl)인 성분 B이고, 고정상은 워터스로부터의, 60Å 기공 크기를 갖는 실리카 노바팩(Silica NovaPakTM) 150 × 3.9 mm이고, 컬럼 온도가 60 °C이고, 0.5 ml/min의 유량에서 70부피%의 성분 B로부터 100부피%의 성분 B까지의 20분 동안의 선형 구배가 분리에 사용된다)

청구항 2

제1항에 있어서, 고유 점도가 4 dl/g 이상인 중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 출원은, 우수한 물리적 특성을 갖는 섬유를 형성할 수 있는, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라-페닐렌다이아민 다이하이드로클로라이드 (PPD.2HCl) 및 테레프탈로일 디아클로라이드 (TCI)로부터 유도되는 아라미드 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

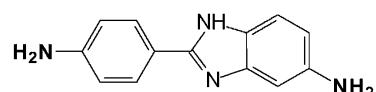
5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라-페닐렌다이아민 (PPD) 및 테레프탈로일 디아클로라이드 (TCI 또는 T, 일반적으로 테레프탈로일 클로라이드로도 지칭됨)로부터 유도되는 섬유가 본 기술 분야에 공지되어 있다. 그러한 공중합체는, 예를 들어, 상표명 아르모스(Armos)(등록상표) 및 루사르(Rusar)(등록상표)로 러시아에서 제조되는 고강도 섬유의 기초가 된다. 예를 들어, 러시아 특히 출원 제2,045,586호를 참조한다.

[0003]

DAPBI를 사용하는 데 있어서의 한 가지 문제점은 NMP/CaCl₂ 용매 시스템에서 매우 불량한 용해도를 갖는다는 점이다. 용매 시스템 중 중합체의 농도가 더 높은 공중합체 용액 (즉, 용매 시스템 중 약 4% 중량% 초파의 중합체)으로부터 DAPBI/파라페닐렌 다이아민 (PPD) 공중합체를 제조하기 위하여, 전형적으로 약 70°C 이상의 온도로 조합물을 가열한 다음 PPD를 첨가함으로써 DAPBI를 용매 시스템에 우선 완전히 용해한다. PPD는 용매에 쉽게 용해된다. 그러나, TCI과의 중합을 시작하기 전에, 용액 중 다이아민들의 혼합물을 이어서 더 낮은 온도 (즉 약 5°C)로 냉각하여야만 한다. 이러한 냉각 공정 동안 DAPBI가 다시 침전되며, PPD는 용액 중에 유지되고 DAPBI는 고체 상태로 유지되어, 중합이 "불균질"해진다. 그러한 용액 중의 PPD는, TCI의 첨가 시에, 용해되지 않은 상태의 DAPBI에 비해 TCI와 우선적으로 반응하여, 주로 PPD의 블록을 갖는 고도로 불균질한 블록 중합체를 생성하고 이어서 주로 DAPBI의 블록을 갖는 고도로 불균질한 블록 중합체를 생성하는 것으로 여겨진다.

[0004]

DAPBI를 사용하는 데 있어서의 다른 문제점은 DAPBI 상의 2개의 아민이 반응성 및 위치적 요인에 있어서 매우 상이하다는 점이다. 하기 구조식에서 오른쪽에 나타나있는 아민 (아졸 아민)은 구조식에서 왼쪽에 있는 아민 (벤질 아민)보다 10배 더 반응성이다.



[0005]

[0006] 그 결과, NMP/CaCl₂ 용매 시스템에서의 통상적인 중합 공정에 의해 제조되는 DAPBI/PPD 공중합체는 단량체 성분들의 위치가 제어되지 않는 경향이 있다. DAPBI/PPD 공중합체로부터 더 고강도의 섬유를 생성하는 데 있어서의 요인은 중합체 사슬을 따른 공단량체들의 배열인 것으로 여겨진다. 특히, PPD 및 DAPBI 공단량체의 분포를 제어하는 것은, 황산 용액 중의 결정 용매화물의 형성을 방지하는 데 도움을 주고, 공중합체로부터 제조된 섬유의 열 처리 동안 중합체 사슬의 정렬에 도움을 주어, 더 우수한 기계적 특성을 갖는 섬유를 야기하는 것으로 여겨진다.

발명의 내용

[0007] 일부 태양에서, 본 발명은, 2-(4-아미노 폐닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민 (또는 파라페닐렌 다이아민 다이하이드로클로라이드), 및 테레프탈로일 디아클로라이드의 잔기를 포함하며, IPC 피크 블록 비(peak block ratio) (샘플/DAPBI-T 단일중합체의 상대적 용리 시간(Relative Elution Time))가 1.43 내지 1.47, 바람직하게는 1.44 내지 1.46이고, 고유 점도가 2 dL/g 초파인 중합체에 관한 것이다. 소정 실시 형태에서, 상기 중합체는 고유 점도가 4 dL/g 이상이다.

[0008] 본 발명은 또한, 2-(4-아미노 폐닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민, 및 테레프탈로일 디아클로라이드의 잔기를 포함하는 중합체를 형성하는 방법에 관한 것으로, 본 방법은 (a) 유기 용매 및 무기염을 포함하는 용매 시스템 중의 DAPBI 및 파라페닐렌 다이아민 다이하이드로클로라이드 (PPD.2HCl)의 용액을 형성하는 단계; (b) 용액을 30°C 이하의 온도로 냉각하는 단계; (c) DAPBI 및 파라페닐렌 다이아민 다이하이드로클로라이드의 총량에 대해 화학량론적 양의 테레프탈로일 디아클로라이드를 용액에 첨가하는 단계; 및 (d) 단계 c)의 용액을 교반하여 중합체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0009] 일부 실시 형태에서, 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 또는 다이메틸아세트아미드 (DMAC)이다. 적합한 무기염에는 LiCl 및 CaCl₂가 포함된다. 바람직한 일 실시 형태에서, 용매 시스템은 NMP/CaCl₂이다. 소정 실시 형태에서, NMP/CaCl₂ 용매는 CaCl₂의 중량%가 1 내지 10%의 범위이다.

[0010] 일부 방법에 있어서, 단계 a)에서 용액은 용매 시스템 중의 DAPBI 및 파라페닐렌 다이아민 다이하이드로클로라이드를 가열하여 형성된다. 테레프탈로일 디아클로라이드는 단계적으로 또는 단일 단계로 첨가될 수 있다.

[0011] 폐닐렌 다이아민에 대한 DAPBI의 몰 비는 일부 반응에 대해 0.25 내지 4.0의 범위일 수 있다. 단계 (a)에서 DAPBI의 양은 소정 반응에서 용액의 0.3 내지 9.0 중량%의 범위이다. 단계 (a)에서 파라페닐렌 다이아민 디아클로라이드의 양은 용액의 0.2 내지 10.0 중량%의 범위일 수 있다.

[0012] 일부 실시 형태에서 중합체는 단리될 수 있다. 중합체는 하나 이상의 세척 단계, 중화 단계, 또는 이들 단계 둘 모두로 처리될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 분쇄될 수 있다. 세척 및/또는 중화 단계는 중합체를 분쇄하기 전에 또는 후에 수행될 수 있다.

[0013] 일부 태양에서, 추가로 본 발명은 황산을 포함하는 용매에 중합체를 용해하여 섬유 방사에 적합한 용액을 형성하는 단계에 관한 것이다. 용해될 중합체에는 세척 및/또는 중화되어 있을 수 있거나 세척 및/또는 중화되어 있지 않을 수 있는 단리된 중합체가 포함되며 중합체는 분쇄되어 있을 수 있거나 분쇄되어 있지 않을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 전술한 개요뿐만 아니라 하기의 상세한 설명은 첨부 도면과 관련하여 읽을 때 더욱 이해된다. 본 발명을 예시하는 목적을 위해, 본 발명의 예시적인 실시 형태가 도면에 도시되어 있지만, 본 발명은 개시된 구체적인 방법, 조성물 및 장치로 제한되지 않는다.

<도 1>

도 1은 DAPBI-T 단일중합체의 IPC 결과와 비교한, 실시예로부터의 IPC 결과를 제공한다.

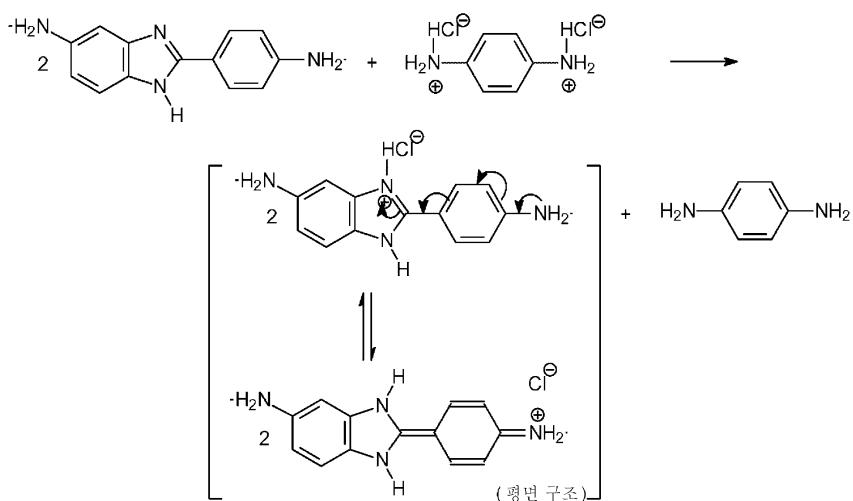
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 일부 태양에서, 본 발명은, 2-(4-아미노 폐닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민 (또는 파라페닐렌 다이아민 다이하이드로클로라이드), 및 테레프탈로일 디아클로라이드의 잔기를 포함하며, IPC 피크 블록 비 (샘플/DAPBI-T 단일중합체의 상대적 용리 시간)가 1.43 내지 1.47인 중합체에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, IPC 피크 블록 비는 바람직하게는 1.44 내지 1.46이다. 소정 실시 형태에서, 상기 중합체는 고유 점

도가 2 dL/g 초과이다. 또 다른 실시 형태에서, 상기 중합체는 고유 점도가 4 dL/g 이상이다.

[0016] 다른 태양에서, 본 발명은, 2-(4-아미노 폐닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민, 및 테레프탈로일 디아클로라이드의 잔기를 포함하는 중합체를 형성하는 방법에 관한 것으로, 본 방법은 (a) 유기 용매 및 무기염을 포함하는 용매 시스템 중의 DAPBI 및 파라페닐렌 다이아민 디아하이드로클로라이드 (PPD.2HCl)의 용액을 형성하는 단계; (b) 용액을 30°C 이하의 온도로 냉각하는 단계; (c) DAPBI 및 파라페닐렌 다이아민 디아하이드로클로라이드의 총량에 대해 화학량론적 양의 테레프탈로일 디아클로라이드를 용액에 첨가하는 단계; 및 (d) 단계 c)의 용액을 교반하여 중합체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0017] NMP/CaCl₂ 중 DAPBI의 뜨거운 용액에 PPD 대신에 PPD.2HCl이 사용되는 경우의 본 발명에서는, 약 5°C로 냉각 시에, 용해된 DAPBI가 침전하지 않아서, 얻어지는 디아민들의 냉각된 용액이 균질한 용액이 된다. PPD 대신에 PPD.2HCl이 사용되는 경우에, 용액의 색상은 "청색"으로 되며, 이론에 의해 구애되고자 하는 것은 아니지만, 이는 하기와 나타낸 바와 같이, PPD.2HCl로부터의 HCl의 수용에 의한, 하이퍼컨쥬게이션되고 비편재화된 전자 구조의 DAPBI의 우선적인 형성을 반영하는 것으로 여겨진다. 다시 말해, 청색 색상은 평면 DAPBI.HCl의 결과인 것으로 여겨진다.



[0018] [0019] 평면 구조는 DAPBI 내의 단일 결합의 회전을 제한하여 더 고도의 사슬 강직도(chain rigidity)를 제공하는 데 도움을 준다. 이어서, DAPBI 및 PPD의 이러한 균질한 용액은 TCI와 중합되어, 고도의 고유 중합체를 제공한다.

[0020] 일부 실시 형태에서는, 시스템이 견뎌낼 수 있는 최저 온도 (예를 들어, 용매의 빙점 등)로, 용매 또는 디아민들을 함유하는 용매를 냉각하거나, 또는 반응 혼합물을 냉각하여 TCI와 용매 사이의 부반응을 피한다. 일부 경우에, 용매 또는 용매 혼합물을 10°C 이하, 바람직하게는 5°C 이하로 냉각하는 것이 유용하다. 중합체를 제조하는 데 유용한 용기, 및 중합체를 제조하는 데 유용한 온도 및 다른 조건은, 예를 들어, 퀄렉(Kwollek) 등의 미국 특허 제3,063,966호; 퀄렉의 미국 특허 제3,600,350호; 나카가와(Nakagawa) 등의 미국 특허 제4,018,735호; 및 정(Jung) 등의 미국 특허 제5,646,234호와 같은 특허에 개시된 상세 사항들을 포함한다.

[0021] 일부 실시 형태에서, 유기 용매는 N-메틸-2-파롤리돈 (NMP) 또는 디아메틸아세트아미드 (DMAC)이다. 적합한 무기염에는 LiCl 및 CaCl₂가 포함된다. 바람직한 일 실시 형태에서, 용매 시스템은 NMP/CaCl₂이다. 소정 실시 형태에서, NMP/CaCl₂ 용매는 CaCl₂의 중량%가 1 내지 10%의 범위이다. NMP에서의 CaCl₂의 용해도는 약 8%임에 유의하여야 한다. 따라서, 8% 초과의 CaCl₂가 사용되는 경우, 일부 용해되지 않은 CaCl₂가 용매 시스템 중에 존재한다. 용매 및 염은 상업적 공급처로부터 입수할 수 있으며, 원한다면, 당업자에게 공지된 방법으로 정제할 수 있다.

[0022] 단계 (a)에서 DAPBI의 양은 소정 반응에서 용액의 0.3 내지 9.0 중량%의 범위이다. 단계 (a)에서 파라페닐렌 디아민 디아클로라이드의 양은 용액의 0.2 내지 10.0 중량%의 범위일 수 있다.

[0023] 일부 실시 형태에서 중합체는 단리될 수 있다. 단리된 중합체는, 가공 및 보관에 도움을 주기 위해, 요구되는 입자 크기로 분쇄될 수 있다. 중합체는 하나 이상의 세척 단계, 중화 단계, 또는 이를 단계 둘 모두로 처리될 수 있다. 이러한 세척 및/또는 중화 단계는 중합체를 분쇄하기 전에 또는 후에 수행될 수 있다. 반응 혼합물

의 교반, 세척 및 중화 단계, 및 중합체 분쇄에 사용하기에 적합한 장비는 당업자에게 공지되어 있다.

[0024] 중합체의 문자량은 전형적으로 하나 이상의 끓은 용액 점도 측정에 의해 모니터링되며 그와 관련된다. 따라서, 상대 점도 ("V_{rel}" 또는 "η_{rel}" 또는 "n_{rel}") 및 고유 점도 ("V_{inh}" 또는 "η_{inh}" 또는 "n_{inh}")의 끓은 용액 측정이 전형적으로 중합체 문자량을 모니터링하는 데 사용된다. 끓은 중합체 용액의 상대 점도와 고유 점도는 하기 식에 따라 연관된다.

$$V_{inh} = \ln(V_{rel}) / C,$$

[0026] 여기서, ln은 자연 대수 함수이고, C는 중합체 용액의 농도이다. V_{rel}은 무단위 비이고, 따라서 V_{inh}는 농도의 역, 전형적으로 데시리터/그램 ("d1/g")의 단위로 표시된다.

[0027] 중합체를 염기와 접촉시킴으로써, 하나 이상의 단계에서 중합체의 중화가 일어날 수 있다. 적합한 염기에는 NaOH; KOH; Na₂CO₃; NaHCO₃; NH₄OH; Ca(OH)₂; K₂CO₃; KHCO₃; 또는 트라이알킬아민, 바람직하게는 트라이부틸아민; 기타 아민; 또는 그 혼합물이 포함된다. 일 실시 형태에서, 염기는 수용성이다. 일부 바람직한 예에서, 중화 용액은 염기의 수용액이다.

[0028] 중화 단계와 독립적으로, 또는 중화 단계 전에 및/또는 후에, 중합체를 또한 물로 세척할 수 있다.

[0029] 일부 태양에서, 추가로 본 발명은 황산을 포함하는 용매에 중합체를 용해하여 섬유 방사에 적합한 용액 ("방사 도프"(spin dope)로도 지칭됨)을 형성하는 단계에 관한 것이다. 용해될 중합체에는 세척 및/또는 중화되어 있을 수 있거나 세척 및/또는 중화되어 있지 않을 수 있는 단리된 중합체가 포함되며 중합체는 분쇄되어 있을 수 있거나 분쇄되어 있지 않을 수 있다. 임의의 적합한 용매가 중합체를 용해하는 데 사용될 수 있지만, 일부 실시 형태에서 용매는 N-메틸-2-페롤리돈 (NMP) 또는 다이메틸아세트아미드 (DMAC)와 무기염을 포함하여, 섬유를 방사하는 데 적합한 용액을 형성한다. 용해된 중합체는 당업자에게 공지된 통상적인 기술에 의해 섬유로 방사될 수 있다.

[0030] 본 명세서에 기재된 공중합체를 함유하는 방사 도프는 다수의 공정을 사용하여 도프 필라멘트로 방사될 수 있으나; 습식 방사 및 "에어-캡" 방사(air-gap spinning)가 가장 잘 알려져 있다. 이러한 방사 공정을 위한 방사구 및 조(bath)의 일반적인 배열은 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 미국 특허 제3,227,793호; 제3,414,645호; 제3,767,756호; 및 제5,667,743호의 도면은 고강도 중합체를 위한 그러한 방사 공정을 예시한다. "에어-캡" 방사에서, 방사구는 전형적으로 섬유를 먼저 공기와 같은 가스 내로 압출하며, 바람직한 필라멘트 형성 방법이다.

[0031] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 필라멘트 및 섬유라는 용어는 상호 교환가능하게 사용된다.

[0032] 섬유(들)는 하나 이상의 세척조 또는 세척 캐비닛(cabinet)과 접촉될 수 있다. 세척은 섬유를 조에 침지함으로써 또는 섬유에 수용액을 분무함으로써 달성될 수 있다. 세척 캐비닛은 하나 이상의 를을 수용하는 밀폐 캐비닛 - 얀이 캐비닛을 빠져나가기 전에 를 주위로 달려 지나가고 를을 가로질러 지나감 - 을 전형적으로 포함한다. 얀이 를 주위로 지나갈 때 얀에 적어도 하나의 세척액이 분무된다. 세척액은 캐비닛 하부에 연속적으로 수집되고 그로부터 배출된다.

[0033] 세척액(들)의 온도는 바람직하게는 30°C 초과이다. 세척액은 또한 증기 형태(스팀)로 적용될 수 있지만, 더 편리하게는 액체 형태로 사용된다. 바람직하게는, 다수의 세척조 또는 세척 캐비닛이 사용된다. 임의의 하나의 세척조 또는 세척 캐비닛에서의 얀의 체류 시간은 얀 내에 남아있는 잔류 황산의 원하는 양에 따라 좌우될 것이다. 연속 공정에서, 바람직한 다수의 세척 조(들) 및/또는 세척 캐비닛(들)에서의 전체 세척 공정의 지속시간은 바람직하게는 약 10분 이하, 더욱 바람직하게는 약 5초 초과이다. 일부 실시 형태에서, 전체 세척 공정의 지속 시간은 20초 이상이고; 일부 실시 형태에서, 전체 세척은 400초 이하에 달성된다. 배치식 공정에서, 전체 세척 공정의 지속 시간은 수 시간 정도일 수 있으며, 12 내지 24시간 또는 그 이상 만큼일 수 있다.

[0034] 필요하다면, 얀 중의 산 (예를 들어, 황산 용매)의 중화가 조 또는 캐비닛에서 일어날 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중화조 또는 중화 캐비닛이 하나 이상의 세척조 또는 세척 캐비닛의 다음에 올 수 있다. 세척은 섬유를 조에 침지함으로써 또는 섬유에 수용액을 분무함으로써 달성될 수 있다. 중화는 하나의 조 또는 캐비닛에서 또는 다수의 조 또는 캐비닛에서 일어날 수 있다. 일부 실시 형태에서, 황산 불순물의 중화를 위해 바람직한 염기에는 NaOH; KOH; Na₂CO₃; NaHCO₃; NH₄OH; Ca(OH)₂; K₂CO₃; KHCO₃; 또는 트라이알킬아민, 바람직하게는 트라이부틸아민; 기타 아민; 또는 그 혼합물이 포함된다. 일 실시 형태에서, 염기는 수용성이다. 일부 바람직한 예에서 중화 용액은 리터당 0.01 내지 1.25 몰의 염기, 바람직하게는 리터당 0.01 내지 0.5 몰의 염기를 함유하는

수용액이다. 양이온의 양은 또한 염기에 대한 노출 시간 및 온도와 세척 방법에 따라 좌우된다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 염기는 NaOH 또는 Ca(OH)₂이다.

[0035] 섬유를 염기로 처리한 후에, 본 방법은 물 또는 산을 함유하는 세척 용액과 암을 접촉시켜 모든 또는 사실상 모든 여분의 염기를 제거하는 단계를 선택적으로 포함할 수 있다. 이러한 세척 용액은 하나 이상의 세척조 또는 세척 캐비닛에서 적용될 수 있다.

[0036] 세척 및 중화 후에, 섬유 또는 암을 건조하여 물 및 기타 액체를 제거할 수 있다. 하나 이상의 건조기가 사용될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 건조기는 가열된 공기를 사용하여 섬유를 건조하는 오븐일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 가열된 롤을 사용하여 섬유를 가열할 수 있다. 섬유는, 섬유의 수분 함량이 섬유의 20 중량% 이하가 될 때까지, 건조기에서 약 20°C 이상이지만 약 100°C 미만인 온도로 가열된다. 일부 실시 형태에서 섬유는 85°C 이하로 가열된다. 일부 실시 형태에서 섬유는, 섬유의 수분 함량이 섬유의 14 중량% 이하가 될 때까지 그러한 조건 하에서 가열된다. 본 발명자들은 저온 건조가 섬유 강도를 개선하기에 바람직한 수단임을 발견하였다. 구체적으로, 본 발명자들은, 비건조 암이 겪는 첫 번째 건조 단계(즉, 가열된 롤, 오븐 내에서와 같은 가열된 분위기 등)가, 상업적 규모에서 고강도 섬유를 건조하는 데 사용되는 연속 공정에서는 보통 사용되지 않는 온건한 온도에서 수행될 때 최상의 강도 특성이 달성된다는 것을 알아내었다. 공중합체 섬유는 PPD-T 단일중합체보다 물에 대해 더 큰 친화성을 가지며; 이러한 친화성은 건조 동안 중합체 밖으로의 물의 확산 속도를 늦추고, 그 결과로, 큰 열적 구동력을 생성하고 건조 시간을 감소시키기 위해 일반적으로 사용되는 전형적인 높은 건조 온도에 비건조 암이 직접 노출되는 경우, 섬유에 대한 회복할 수 없는 손상이 일어나서 더 낮은 섬유 강도를 야기하는 것으로 여겨진다. 일부 실시 형태에서, 섬유는 이러한 첫 번째 건조 단계에서 약 30°C 이상으로 가열되며; 일부 실시 형태에서 섬유는 이러한 첫 번째 건조 단계에서 약 40°C 이상으로 가열된다.

[0037] 건조기 체류 시간은 10분 미만이며 바람직하게는 180초 미만이다. 건조기에는 질소 또는 다른 비-반응성 분위기가 제공될 수 있다. 건조 단계는 전형적으로 대기압에서 수행되지만; 요구되는 경우, 이 단계는 감압 하에 수행될 수 있다. 일 실시 형태에서, 필라멘트는 0.1 gpd 이상의 장력, 바람직하게는 2 gpd 이상의 장력 하에 건조된다.

[0038] 본 발명은 또한, N-메틸-2-페롤리돈 (NMP) 또는 다이메틸아세트아미드 (DMAC)와 무기염에 용해될 수 있는, 2-(4-아미노 페닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민 (PPD) (또는 파라페닐렌 다이아민 다이하이드로클로라이드 (PPD.2HCl)), 및 테레프탈로일 디아클로라이드의 잔기를 포함하는 중합체 분말에 관한 것이다. 전통적인 방법에 의해 제조된 중합체는, 일단 단리되면, NMP 또는 DMAc와 무기염의 용매 시스템에 재용해될 수 없고, 방사 용액을 성취하기 위해서는 황산과 같은 용매를 필요로함에 유의하여야 한다. 일부 실시 형태에서, 중합체 분말은 고유 점도가 2 dL/g 초과이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 중합체는 고유 점도가 4 dL/g 이상이다.

[0039] 일부 실시 형태에서, 중합체는, 하기에 상세하게 설명된 IPC 시험의 기재에서 논의된 조건 하에서 실행할 때, 1.43 내지 1.47, 바람직하게는 1.44 내지 1.46의 IPC 피크 블록 비 (샘플/DAPBI-T 단일중합체의 상대적 용리 시간)를 갖는 것에 의해 특징지어진다.

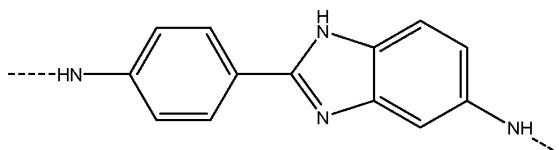
정의

[0041] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 소정 화학종의 "잔기"라는 용어는, 특정 반응 스킴(reaction scheme) 또는 후속 제형 또는 화학 제품에서의 그 화학종의 생성되는 생성물인 모이어티(moiety)를 지칭하는데, 이는 상기 모이어티가 실제로 그 화학종으로부터 얻어지는지와는 상관이 없다. 따라서, 파라페닐렌 다이아민 (또는 파라페닐렌 다이아민 다이하이드로클로라이드)의 잔기를 포함하는 공중합체는 화학식:



[0042] 의 하나 이상의 단위를 갖는 공중합체를 지칭한다.

[0044] 유사하게, DAPI의 잔기를 포함하는 공중합체는 구조식:



[0045]

[0046] 의 하나 이상의 단위를 함유한다.

[0047] 테레프탈로일 디아클로라이드의 잔기를 갖는 공중합체는 화학식:



[0048]

[0049] 의 하나 이상의 단위를 함유한다. 점선은 결합 위치를 나타낸다.

[0050] "중합체"라는 용어는, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 동일한 유형이든 상이한 유형이든 단량체들을 중합하여 제조되는 중합체 화합물을 의미한다. 용어 "공중합체" (2가지 상이한 단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭함), 용어 "삼원공중합체" (3가지 상이한 유형의 단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭함), 및 용어 "사원공중합체" (4가지 상이한 유형의 단량체를 갖는 중합체를 지칭함)가 중합체의 정의에 포함된다.

[0051] 중합체를 언급할 때 "분말"이라는 용어는 섬유 또는 필프와 같은 섬유질 특질을 갖지 않으며 파이브리드 (fibrid)와 같은 섬유질 필름-유사 특질도 갖지 않는 공중합체의 입자를 의미한다. 개별 입자는 피브릴이 없는 경향이 있고, 랜덤 형상을 가지며, 유효 입자 직경이 840 마이크로미터 이하이다. 미국 특허 제5,474,842호 및 제5,811,042호가 실례가 된다.

[0052] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "화학량론적 양"은 한 성분이 이론적으로 제2 성분의 반응기 전부와 반응하는데 필요한 양을 의미한다. 예를 들어, "화학량론적 양"은 아민 성분 (파라페닐렌 디아아민 디아이하이드로클로라이드 및 DAPI)의 아민 기의 사실상 전부와 반응하는 데 필요한 테레프탈산 디아클로라이드의 몰을 지칭한다. "화학량론적 양"이라는 용어는 전형적으로 이론적 양의 10% 이내인 양의 범위를 지칭하는 것으로 당업자에게 이해된다. 예를 들어, 중합 반응에 사용되는 테레프탈산 디아클로라이드의 화학량론적 양은, 이론적으로 파라페닐렌 디아아민 및 DPABI 아민 기 전부와 반응하는 데 필요한 테레프탈산의 양의 90 내지 110%일 수 있다.

[0053] "섬유"는 그의 길이에 수직인 그의 단면 영역을 가로지르는 폭에 대한 길이의 비가 큰, 비교적 가요성이며 거시적으로 균질한 몸체를 지칭한다. 바람직한 실시 형태에서, 섬유는 검사 시에 단면이 본질적으로 중실(solid) 상태이되, 섬유 내의 결합으로서 여겨지는 랜덤 공극 또는 개방 영역을 거의 갖지 않는다.

[0054] "유기 용매"라는 용어는 단일 성분 유기 용매, 또는 둘 이상의 유기 용매의 혼합물을 포함하는 것으로 본 명세서에서 이해된다. 일부 실시 형태에서, 유기 용매는 다이메틸포름아미드, 다이메틸아세트아미드 (DMAC), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 또는 다이메틸설폴사이드이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈 또는 다이메틸아세트아미드이다.

[0055] "무기염"이라는 용어는 단일 무기염, 또는 둘 이상의 무기염의 혼합물을 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 무기염은 용매에 충분히 용해성이며, 원자 번호를 갖는 할로겐 원자의 이온을 용매 중에 유리시킨다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 무기염은 KCl, ZnCl₂, LiCl 또는 CaCl₂이다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 무기염은 LiCl 또는 CaCl₂이다.

[0056] "비건조"는 섬유의 수분 함량이 섬유의 75 중량% 이상임을 의미한다.

[0057] 또한, 첨부된 특허청구범위를 포함하는 명세서에서 사용될 때, 문맥에서 명백히 달리 기술되지 않는다면, 단수형은 복수형을 포함하며 특정 수치 값에 대한 언급은 적어도 그 특정 값은 포함한다. 값의 범위가 표현될 때, 다른 실시 형태는 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 이와 유사하게, 앞에 "약"을 사용하여 값을 근사치로 표현할 때, 특정 값이 다른 실시 형태를 형성한다는 것이 이해될 것이다. 모든 범위는 포괄적이며 조합가능하다. 임의의 성분 또는 임의의 화학식에서 임의의 변수가 1회를 초과하여 나타나는 경우, 각각 나타날 때 그의 정의는 모든 다른 경우의 그의 정의와 독립적이다. 치환체 및/또는 변수의 조합이 안정한

화합물을 야기하기만 한다면, 그러한 조합이 허용된다.

[0058] 시험 방법

[0059] 고유 점도는, 0.5 g/dl의 중합체 농도 (C) 및 25°C의 온도에서, 96 중량%의 농도를 갖는 진한 황산에 중합체가 용해된 용액을 사용하여 결정할 수 있다. 이어서, 고유 점도를 $\ln(t_{\text{poly}}/t_{\text{solv}})/C$ 로 계산하는데, 여기서, t_{poly} 는 중합체 용액의 낙하 시간이고 t_{solv} 는 순수 용매의 낙하 시간이다.

[0060] 상호작용 중합체 크로마토그래피(Interaction Polymer Chromatography; IPC) 방법을 사용하여 p-아라미드 공중합체의 미세구조를 분석하였다. 워터스 테크놀로지스(Waters Technologies; 미국 매사추세츠주 밀포드 소재)로부터의, 60°C에서의 컬럼 히터(column heater)를 구비한 알리안스(Alliance) 2695™ 분리 모듈(Separation Module) 상에서 크로마토그래피 분리를 수행하였다. 상기 모듈은, 컬럼 출구로의 0.6 ml의 지연 부피(lag volume), 온라인 용매 탈기 및 2 ml 바이알로부터의 자동 샘플 주입 기능을 갖는 저압 4원 구배 펌핑 시스템 (low-pressure quaternary gradient pumping system)을 제공한다. 320 nm 파장에서 워터스(Waters) UV/Vis 487™ 광도계를 온라인 검출기로서 사용하였다. 사용되는 이동상의 두 성분은 물 (성분 A) 및 N,N'-다이메틸포름아미드 (DMAc)와 4% 리튬 클로라이드 (LiCl) (성분 B)였다. 0.5 ml/min의 유량에서 70부피%로부터 100부피% 까지의 20분 선형 구배를 분리에 사용하였다. 워터스로부터의, 60Å 기공 크기를 갖는 실리카 노바팩(Silica NovaPak™) 150 × 3.9 mm를 고정상으로서 사용하였다. 12시간 동안 중간 정도로 교반하면서 120°C에서 각각의 샘플을 DMAc와 4% LiCl에 0.2 mg/ml 농도로 용해하고, 10 ml 주입 루프를 사용하여 주입하였다.

[0061] 워터스로부터의 엠파워(Empower™) 버전 2 소프트웨어 모듈을 데이터 취득 및 축소에 사용하였다. 이어서, DAPBI-T 단일중합체의 대조군 및 평가할 공중합체를 포함하는 데이터 세트를 실행하여 IPC 피크 블록 비를 결정한다. 도면은 단일중합체 및 평가할 공중합체에 대한 피크의 전형적인 예시인데, 수직 화살표는 피크 값을 나타낸다. 이어서, 하기 식에 의해 IPC 피크 블록 비를 계산한다:

$$\text{IPC 피크 블록 비} = \frac{\text{공중합체에 대한 피크까지의 분}}{\text{단일중합체에 대한 피크까지의 분}}$$

[0063] 본 발명을 하기 실시예에 의해 예시하며, 이는 사실상 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0064] 실시예

[0065] NMP, DMAc, LiCl, CaCl₂, DAPBI, PPD 및 TC1은 상업적 공급처로부터 입수하였다.

[0066] 실시예 1

[0067]バス켓 교반기(basket stirrer) 및 질소 입구/출구가 구비된 1 리터 반응 용기에, 83.71 그램의 NMP/CaCl₂ 프리믹스 (8.3 중량% (염의 중량 / 염+용매의 총 중량)), 161.65 그램의 NMP (N-메틸-2-파롤리돈), 12.282 그램 (0.055 몰)의 DAPBI (5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸), 4.250 그램 (0.023 몰)의 PPD.2HCl (p-페닐 렌다이아민 다이하이드로클로라이드)을 첨가하고 실온에서 교반하였다. PPD를 첨가하는 경우와는 다르게, 실온에서 교반한지 30분 내에 모든 고체 재료들이 완전히 용해되었다. 맑은 용액이 밝은 푸른빛 색상을 나타내었다. 반응 혼합물을 얼음물 조에서 교반하여 10°C 미만으로 냉각하였다. 이 시점에, 5.560 그램 (0.027 몰)의 TC1을 모두 한꺼번에 첨가하고 질소 하에서 5분 동안 교반하였다. 얼음물 조를 제거하고 10.325 그램의 두 번째 TC1을 모두 한꺼번에 첨가하고 30초 동안 천천히 교반하고 이어서 교반기 속도를 최대로 증가시켰다. 용액이 매우 점성으로 되었고, 겔화되었고, 최종적으로 고무질 덩어리로 되었다. 시간이 지남에 따라 고무질 덩어리가 경질화되었고 불규칙한 크기의 작은 덩어리로 부서졌다. 혼합물을 30분 더 교반하였다. 생성된 중합체를 워링(Waring)(등록상표) 블렌더로 끓기고, 작은 입자로 분쇄하고, 수회 세척하여, 용매 (NMP/CaCl₂), 및 중합반응과 PPD.2HCl 둘 모두로부터 발생된 HCl을 제거하였다. 이어서, 중합체를 중탄산나트륨으로 중화시키고 마지막으로 물로 수회 세척하여 중성 중합체를 얻었다. 중합체를 트레이로 끓기고, 질소 스위프(sweep)와 함께 진공 오븐 내에서 하룻밤 120°C에서 건조하였다. 황산에 용해하고 시험 방법에 따라 측정함으로써 측정할 때 중합체 고유 점도는 7.36 d1/g이었다.

[0068] 비교예

[0069] 본 실시예는 용매 중 DAPBI 및 PPD 둘 모두의 용액에 TC1를 첨가하는 통상적인 방법에 의해 NMP/CaCl₂ 용매 중에서 DAPBI/PPD-T 공중합체를 제조하는 것을 예시한다.

[0070] 83.71 그램의 NMP/CaCl₂ 프리믹스 (8.3 중량% (염의 중량 / 염+용매의 총 중량)), 163.32 그램의 NMP, 및 2.538 그램 [0.023 몰]의 PPD를,巴斯켓 교반기 및 질소 입구/출구가 구비된 1 리터 반응 용기에 첨가하였다. 모든 PPD가 용매에 완전히 용해될 때까지 혼합물을 실온에서 교반하였다. 이어서, 12.282 그램 (0.055 몰)의 DAPBI를 첨가하고 실온에서 15분 더 교반하였다. 상기한 실시예와는 다르게, 용해되지 않은 DAPBI로 인해 용액은 우윳빛으로 보였다. 용액은 완전히 용해된 PPD와 부분적으로 용해된 DAPBI의 혼합물인 불균질한 시스템이었다. 혼합물을 얼음물 조에 넣어 10°C 미만으로 냉각하고 15분 동안 교반하였다. 5.573 그램 (0.027 몰)의 TCI를 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 얼음물 조를 제거하고, 10.351 그램의 TCI의 제2 부분을 모두 한꺼번에 첨가하고 교반하였다. 용액이 매우 점성으로 되었고, 4분 내에 겔화되었으며, 교반을 추가로 25분 동안 계속하였다. 중합체의 고도로 점성인 덩어리를 워링 블렌더로 옮기고, 작은 입자로 분쇄하고, 물로 수회 세척하여, 용매 (NMP/CaCl₂) 및 반응에 의해 발생된 여분의 HCl을 제거하였다. 이어서, 중합체를 중탄산나트륨으로 중화시키고 마지막으로 물로 수회 세척하여 중성 중합체를 얻었다. 중합체를 트레이로 옮기고, 질소 스위프와 함께 진공 오븐 내에서 하룻밤 120°C에서 건조하였다. 황산에 용해하고 시험 방법에 따라 측정함으로써 측정할 때 중합체 고유 점도는 5.47 dL/g이었다.

IPC 값의 결정

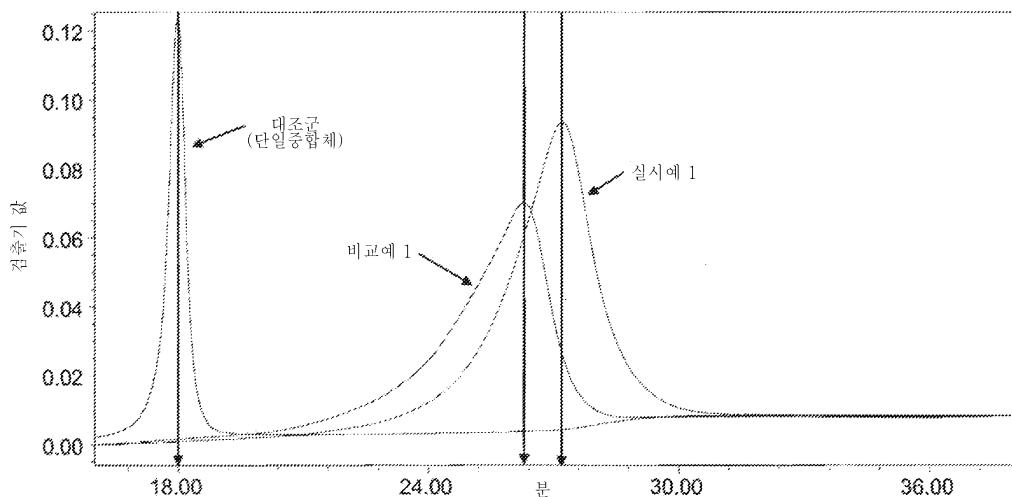
[0071] 상기에 기재된 시험 방법에 의해 실시예 1 및 비교예의 중합체에 대해 IPC 피크 블록 비를 결정하였다. 결과가 하기에 제공되어 있다.

	피크 값	피크 비
단일중합체 (대조군)	18.00 min	해당없음
실시예 1	26.29 min	1.46
비교예	27.16 min	1.50

[0073]

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 [0060]

【변경전】

100% B

【변경후】

100부피%

【직권보정 2】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 [0060]

【변경전】

70% B

【변경후】

70부피%