



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월22일
 (11) 등록번호 10-1236661
 (24) 등록일자 2013년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 73/00 (2006.01) C08G 73/22 (2006.01)
 C08G 69/32 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7003426
 (22) 출원일자(국제) 2006년07월12일
 심사청구일자 2011년07월07일
 (85) 번역문제출일자 2008년02월12일
 (65) 공개번호 10-2008-0031403
 (43) 공개일자 2008년04월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2006/026872
 (87) 국제공개번호 WO 2007/008887
 국제공개일자 2007년01월18일
 (30) 우선권주장
 11/180,234 2005년07월13일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US4423202 A
 US5883259 A
 KR1020080033398 A

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마아켓트 스트리트 1007
 (72) 발명자
이, 귀-송
 미국 23113 버지니아주 미들로시안 랜스다운 코트
 10941
 (74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **폴리벤조비스옥사졸 함유 중합체의 제조 방법**

(57) 요약

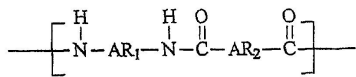
본 발명은 비(non)-폴리벤조비스옥사졸 중합체를 사용하고, 중합체를 수산화시키고, 고형화된 중합체를 형성하고, 수산화 중합체 내에서 고리 닫힘이 일어나도록 고형화된 중합체를 가열함으로써 폴리벤조비스옥사졸 함유 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

특허청구의 범위

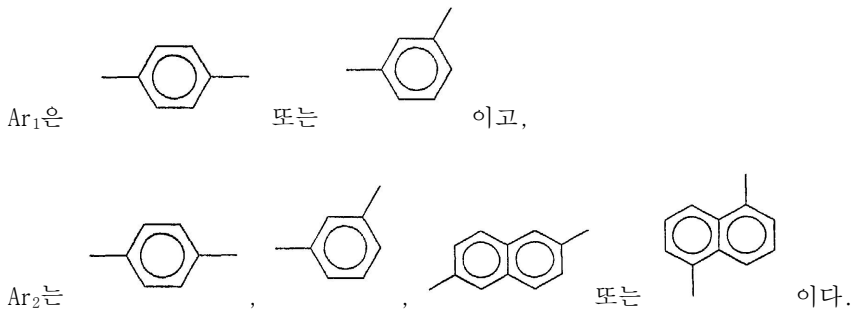
청구항 1

- a) 하기 화학식 I의 중합체 및 용매를 포함하는 중합체 용액을 형성하는 단계,
- b) 산소 원자를 제공하는 알킬 카르복실산의 존재 하에서 단계 a)의 중합체 용액을 산화제와 접촉시켜 Ar₁의 적어도 일부를 수산화시켜 오르토 수산화기가 있는 수산화 중합체를 형성하는 단계,
- c) 단계 b)의 수산화 중합체로부터 고형화된 중합체를 형성하는 단계, 및
- d) 고형화된 중합체를 가열하여 오르토 수산화기의 적어도 일부에 고리 닫힘을 형성하는 단계를 포함하는 폴리벤조비스옥사졸 함유 중합체의 제조 방법.

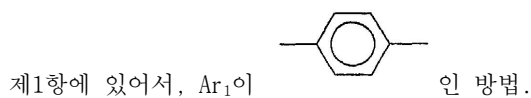
<화학식 I>



상기 식 중,



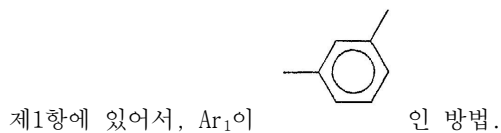
청구항 2



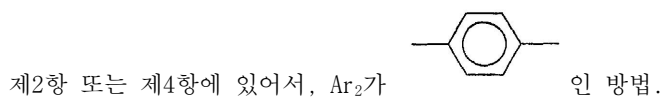
청구항 3

삭제

청구항 4



청구항 5



청구항 6

제1항에 있어서, 산화제가 니트로실황산, 납 테트라아세테이트 또는 질산나트륨인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 산화제가 니트로실황산인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 알킬 카르복실산이 포름산 또는 아세트산인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 알킬 카르복실산이 아세트산인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 가열이 170 내지 280℃ 범위에서 수행되는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리벤조비스옥사졸 함유 중합체의 신규 제조 방법에 관한 것이다. 이것은 먼저 비(non)-폴리벤조비스옥사졸 중합체를 형성하고 중합체의 반복 단위를 폴리벤조비스옥사졸로 전환시킴으로써 성취한다.

배경기술

[0002] 막대형 중합체로부터 형성된 섬유는 일반적으로 탄도학, 로프 및 케이블, 및 내절단성 의류를 비롯한 다양한 분야에서 사용된다. 폴리벤조비스옥사졸 중합체는 막대형 구조로 인해서 우수한 물리적 특성을 제공한다.

[0003] 막대형 중합체로부터의 섬유는 전형적으로는 방사구를 통해 중합체 용액을 압출함으로써 형성한다. 폴리(벤조[1,2 d: 5,4-d']비스옥사졸-2,6-디일-1,4-페닐렌)과 같은 (시스-폴리벤조비스옥사졸 중합체) (c-PBO)의 제한된 용해성으로 인해서 이러한 중합체로부터 제조된 섬유는 전형적으로는 폴리인산 (PPA)과 같은 강한 무기산으로부터 방사한다. 시간이 흐름에 따라, 섬유에 존재하는 잔류 폴리인산이 섬유의 물리적 특성을 나빠지게 할 수 있다.

[0004] 또한, 섬유 대신에, 필름 또는 시트와 같은 형태의 중합체가 마찬가지로 유용하다.

[0005] 따라서 폴리인산을 사용하지 않고 폴리벤조비스옥사졸의 시스 이성질체와 같은 중합체를 제조하는 방법이 필요하다.

[0006] <발명의 개요>

[0007] 본 발명은

[0008] a) 하기 화학식 I의 중합체 및 용매를 포함하는 중합체 용액을 형성하는 단계,

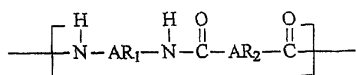
[0009] b) 산소 원자를 제공하는 알킬 카르복실산의 존재 하에서 단계 a)의 중합체 용액을 산화제와 접촉시켜 Ar₁의 적어도 일부를 수산화시켜 오르토 수산화기가 있는 수산화 중합체를 형성하는 단계,

[0010] c) 단계 b)의 수산화 중합체로부터 고형화된 중합체를 형성하는 단계, 및

[0011] d) 고형화된 중합체를 가열하여 오르토 수산화기의 적어도 일부에 고리 닫힘을 형성하는 단계

[0012] 를 포함하는 폴리벤조비스옥사졸 함유 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

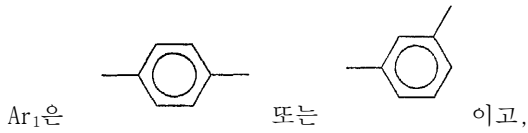
화학식 I



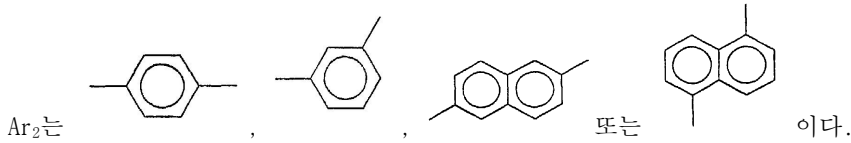
[0013]

[0014] 상기 식 중,

[0015]



[0016]



발명의 상세한 설명

[0017]

본 발명은 먼저 방향족 폴리아미드 중합체를 제조하고, 이후 방향족 폴리아미드 중합체를 폴리벤조비스옥사졸 함유 중합체로 전환시킴으로써 폴리벤조비스옥사졸 함유 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0018]

반응 절차 중 초기 단계는 상기 발명의 개요에서 정의된 화학식 I의 중합체의 용액을 형성하는 것을 포함한다. 용액을 형성하기에 전형적인 용매로는 황산, 폴리인산, 메탄 술폰산, n-메틸피롤리디논, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 및 테트라히드로푸란이 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 용매는 황산 또는 n-메틸피롤리디논이다. 가장 바람직하게는, 용매는 황산이다.

[0019]

화학식 I의 중합체는 당업계에 공지되어 있으며 방향족 디아민과 방향족 이산의 반응으로 형성할 수 있다.

[0020]

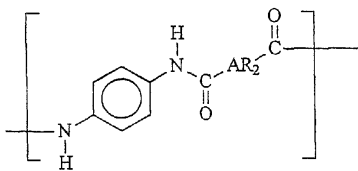
적합한 디아민 단량체로는 p-페닐렌 디아민, m-페닐렌 디아민, 4,4'-디페닐디아민, 3,3'-디페닐디아민, 3,4'-디페닐디아민, 4,4'-옥시디페닐디아민, 3,3'-옥시디페닐디아민, 3,4'-옥시디페닐디아민, 4,4'-술폰디페닐디아민, 3,3'-술폰디페닐디아민, 4,4'-술폰디페닐디아민, 3,3'-술폰디페닐디아민, 및 3,4'-술폰디페닐디아민이 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 방향족 디아민은 m-페닐렌 디아민 또는 p-페닐렌 디아민이다. 적합한 이산 단량체로는 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-옥시디벤조산, 3,3'-옥시디벤조산, 3,4'-옥시디벤조산, 4,4'-술폰디벤조산, 3,3'-술폰디벤조산, 3,4'-술폰디벤조산, 4,4'-디벤조산, 3,3'-디벤조산, 및 3,4'-디벤조산이 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 이산 단량체는 테레프탈산, 이소프탈산, 또는 2,6-나프탈렌디카르복실산이며, 테레프탈산이 가장 바람직하다.

[0021]

Ar₁이 정의된 바와 같은 하기 화학식 Ia 및 Ib의 중합체가 대표적이다.

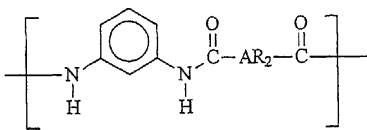
화학식 Ia

[0022]



화학식 Ib

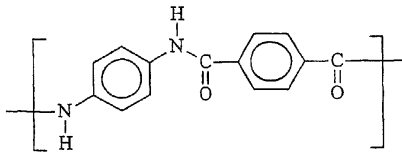
[0023]



[0024]

바람직한 화학식 I의 중합체는 하기 화학식 Ic의 중합체이다.

화학식 Ic



[0025]

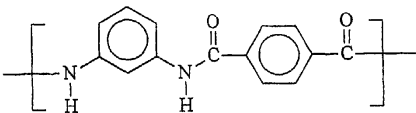
[0026]

[0027]

상기 화학식 Ic의 중합체는 일반적으로 PPD-T로서 지칭된다.

또한 바람직한 화학식 I의 중합체는 하기 화학식 Id의 중합체이다.

화학식 Id



[0028]

[0029]

[0030]

상기 화학식 Id의 중합체는 일반적으로 MPD-T로서 지칭된다.

반응 절차 중에 추가 단계는 화학식 I의 Ar₁기를 수산화시켜 오르토 수산화기를 생성하게 하는 것을 포함한다. 이러한 수산화 단계는 알킬 카르복실산 및 산화제의 사용을 포함한다. 적합한 알킬 카르복실산으로는 포름산, 아세트산, 프로판산, 및 부탄산 등이 포함된다. 바람직하게는 알킬 카르복실산은 포름산 또는 아세트산이다. 가장 바람직하게는 알킬 카르복실산은 아세트산이다. 알킬 카르복실산은 해리 상수가 황산보다 작으며 수산화에 필요한 산소를 함유한다.

[0031]

적합한 산화제로는 니트로실황산, 납 테트라아세테이트, 및 질산나트륨이 포함된다. 바람직하게는, 산화제는 니트로실황산이다.

[0032]

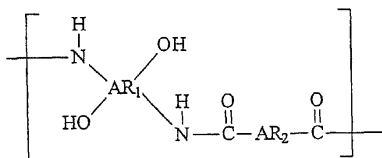
바람직하게는, 불활성 분위기 하에서 기계적으로 교반하면서 산 함유 중합체 용액에 산화제를 첨가한다. 불활성 분위기관 본질적으로 비반응성인 분위기를 의미한다. 적합한 불활성 분위기로는 질소, 헬륨, 및 희가스가 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0033]

화학식 I의 Ar₁기의 수산화로 중합체 중에 하기 화학식 II 트랜스 구조 또는 하기 화학식 II 시스 구조가 존재할 것이다.

[0034]

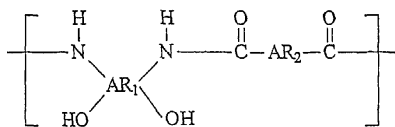
<화학식 II 트랜스>



[0035]

[0036]

<화학식 II 시스>

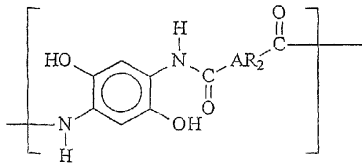


[0037]

[0038]

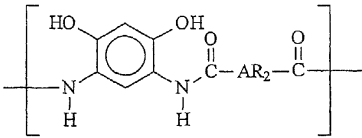
화학식 Ia, Ib, Ic 및 Id의 중합체에 상응하는 수산화 구조는 하기 화학식 IIa, IIb, IIc 및 IId의 구조이다.

화학식 IIa



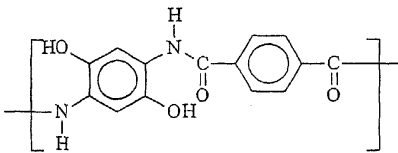
[0039]

화학식 IIb



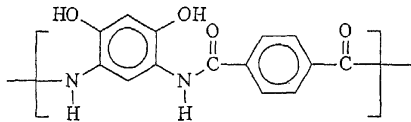
[0040]

화학식 IIc



[0041]

화학식 IId



[0042]

[0043] 전형적인 수산화 단계에서는 Ar₁기의 일부만 수산화될 것으로 여겨진다. 따라서, 대부분의 경우 반응하지 않은 Ar₁기가 최종 중합체 중에 존재할 것이다.

[0044] 방법의 추가 단계는 Ar₁기에 오르토 수산화기가 있는 중합체 (뿐만 아니라 반응하지 않은 Ar₁기가 있는 중합체)로부터 고형화된 중합체를 형성하는 것을 포함한다. 이 단계는 섬유를 비롯한 방향족 폴리아미드 중합체를 형성하는 공지된 방법 및 통상적인 방법으로 수행할 수 있다. 이 단계는 용액으로부터 필름 또는 섬유와 같은 고상 중합체를 형성하는 임의의 기술에 의해서 수행할 수 있다. 용액으로부터의 섬유는 습식 방사, 건습식 (dry-jet wet) (에어-갭 (air-gap)) 방사, 제트-감쇄 (jet-attenuated) 방사, 원심 방사, 및 전기-방사 등에 의해 수행할 수 있다. 본 발명의 섬유의 방사에 가장 유용한 방법의 예는 미국 특허 제3,869,429호, 동 제3,869,430호, 및 동 제3,767,756호에서 발견할 수 있다. 고상 중합체 형성 후 잔류 용매의 양을 감소시키고, 세탁, pH 개질, 열 처리, 건조, 및 결정화와 같은 섬유의 기계적 특성을 개선시키기 위해서 당업계에 공지된 방법에 의해서 수산화 중합체를 가공할 수 있다. 바람직하게는, 중합체를 수조에서 응고시키고, 두번째 수조에서 세탁하고, 중성화 수조에서 중성화시키고, 건조한다.

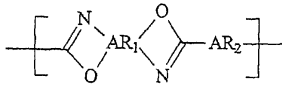
[0045] 반응 절차의 추가 단계는 형성된 고상 중합체를 가열하는 것이다. 이러한 가열 단계는 오르토 수산화기 함유 Ar₁기의 일부에 고리 닫힘을 형성한다. 편의를 위한 적합한 온도 범위는 170 내지 280℃, 바람직하게는 185 내지 250℃이며, 가장 바람직한 온도는 200 내지 240℃이다. 전형적인 가열 시간은 5 내지 60초 범위이다.

[0046] 따라서, 옥사졸 함유 중합체가 형성된다.

[0047] 섬유의 경우에, 가열 동안 섬유에 섬유 형성에서 공지된 장력을 적용할 수 있다고 여겨진다. 적합한 장력은 1.0 내지 18.0 그램/테니어 (gpd), 바람직하게는 2.0 내지 10.0 gpd, 가장 바람직하게는 2.5 내지 5.0 gpd이다.

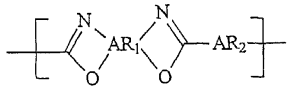
[0048] 고리 단합의 결과로서, 섬유는 하기 화학식 III 트랜스 또는 하기 화학식 III 시스의 반복 단위를 함유할 것이다.

[0049] <화학식 III 트랜스>



[0050]

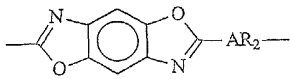
[0051] <화학식 III 시스>



[0052]

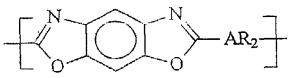
[0053] 화학식 IIa, IIb, IIc 및 IId로부터 생성된 상응하는 단합 고리 구조는 하기 화학식 IIIa, IIIb, IIIc, IIId이다.

화학식 IIIa



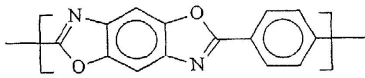
[0054]

화학식 IIIb



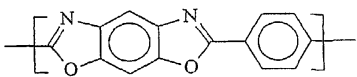
[0055]

화학식 IIIc



[0056]

화학식 IIId



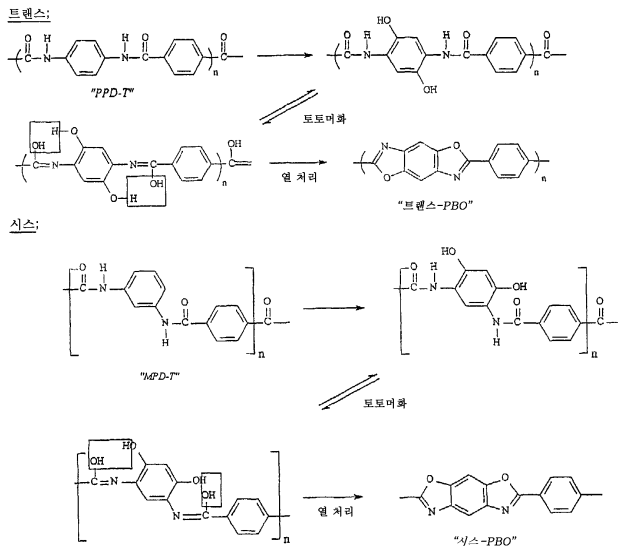
[0057]

[0058] 가열 단계에서 전형적으로는 오르토 수산화기 함유 Ar1기의 단지 일부에만 고리 단합이 형성될 것이라고 여겨진다. 즉, 옥사졸 함유 중합체가 형성될 것으로 여겨진다. 그러나, 적어도 30%, 일반적으로는 50% 초과 오르토 수산화기가 전환될 것이라고 생각된다.

[0059] 따라서, 본 발명에서 최종 중합체는 전형적으로는 적어도 화학식 III의 반복 단위, 및 화학식 I 및 화학식 II의 반복 단위 중 적어도 하나를 함유할 것이다. 그러나 화학식 III의 반복 단위가 화학식 I의 반복 단위 또는 화학식 II의 반복 단위 중 하나와만 함께 존재하는 것은 본 발명의 범위 내이다.

[0060] 또한 반응 절차에 대해서 화학식 Ia의 중합체 사용은 수산화에 의한 화학식 IIa의 중합체의 생성 및 고리 단합에 의한 화학식 IIIa의 중합체의 생성을 유발할 것이다. 유사하게, b, c 및 d의 사용은 출발 중합체 종에 적용되어 수산화 및 고리 단합으로 이어진다.

[0061] 상기 언급된 바와 같이, 화학식 Ic 또는 화학식 Id의 바람직한 출발 물질은 PPD-T 또는 MPD-T이다. 하기에 반응 절차의 대표적인 개략도를 나타내었다.



[0062]

[0063] **시험 방법**

[0064] 인성 (tenacity), 연신율, 및 모듈러스를 ASTM D 3822에 따라서 측정하였다. 인스트론 (Instron) 시험기 상에서 시험 섬유를 과단하여 인성 (과단시 인성), 과단시 연신율, 및 탄성 모듈러스를 측정하였다. 과단 스트레스를 선밀도로 나누어 인성을 기록하였다. 인성과 동일한 단위로 전환한 초기 스트레스/변형 곡선의 기울기로 모듈러스를 기록하였다. 연신율은 과단시 길이에서 백분율 증가였다.

[0065] 고유 점도는 25°C에서 진한 황산 100 ml 중의 중합체 0.5 g의 용액에서 측정된 중합체의 중량 농도에 대한 상대 점도의 자연 로그의 비이다.

[0066] 상대 점도는 일정한 온도에서 용액의 유출 시간을 용매의 유출 시간으로 나누어서 표현된 용매의 점도에 대한 용액 중의 중합체의 점도의 비이다.

[0067] 달리 지시되지 않으면 하기 실시예에서 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0068] **실시예 1**

[0069] 질소 입구/출구 및 고압 공기에 의해 구동되는 바스킷 교반기가 장치된 반응 용기를 실리콘 오일 조에 설치하였다. 고유 점도가 6.0인 PPD-T [p-페닐렌테레프탈아미드] 3.0 g 및 황산 100 g을 질소 하에서 첨가하고 혼합물을 점차적으로 약 70 °C로 가열하여 용액을 형성하였다. 이 용액에 니트로실황산 (95%) 1.68 g 및 아세트산 1 g을 첨가하였다. 니트로실황산 (NSA) 및 PPD-T를 기준으로 NSA의 몰%는 50.0%이었다. 용액을 질소 하에서 12시간 동안 70°C에서 교반하였다. 수산화 반응의 결과로 용액의 색깔이 황색에서 청록색으로 변하였다. 생성된 용액을 실온에서 수성 매질 중에서 침전시키고, 약 200 ml의 물로 5회 세척하고, 마지막으로 묽은 수산화나트륨 용액으로 pH 약 9로 중성화시켰다. 황갈색의 침전된 중합체를 여과하고, 진공 오븐에서 120°C로 밤새 건조하였다. 건조되었지만 가열 처리되지 않은 샘플을 표준 연소 방법에 의해서 C, H, N, 및 O에 대해서 원소 분석하였다. 그 결과를 하기에 나타내었다.

[0070]

원소	C	H	O	N
PPD-T	69.21	4.14	11.81	11.60
샘플	70.21	4.24	13.67	11.58

[0071] 하기 계산값으로부터, Ar₁기의 약 15% (PPD-T에 대한 정의)가 수산화되었음이 측정되었다.

[0072] (샘플의 O 함량 - PPD-T 대조군의 O 함량)/(100% 치환의 O 함량 - PPD-T 대조군의 O 함량)

[0073] (13.67 - 11.81)/(23.68 - 11.81) X 100 = (1.86/11.87) X 100 = 15.67%

[0074] **실시예 2 내지 7**

[0075] 이중 나선형 날개가 장치된 혼합기에서 100% 황산 20.4 kg 및 아세트산 0.21 kg을 질소 하에서 동결시켰다. -20°C에서 PPD-T 중합체 4.9 kg을 동결된 황산 슬러리에 첨가하였다. 온도를 15분에 걸쳐서 약 82°C로 점차적

으로 증가시키면서 혼합물을 연속적으로 교반하였다. 표 1에 나타난 바와 같이 다양한 양의 니트로실황산을 용액에 첨가하였다. 질소 하에서 82℃에서 격렬하게 혼합하면서 혼합물을 2시간 동안 추가로 교반하였다. USP 제3,819,587호에 기재된 바와 같이 표준 에어 갭 방사에 의해서 중합체 용액 (암녹색)을 섬유로 방사하여 1.5 dpf 필라멘트의 400 데니어 실을 형성하였다. 이어서 실을 15분 동안 185℃의 온도에서 열처리하여 고리 단합을 초래하였다.

표 1

[0076]

실시예	NSA/PPD-T의 몰 %	실 고유 점도	인성 (gpd)	연신율 (%)	모듈러스 (gpd)
2	14.1	7.06	19.3	3.61	520
3	21.1	6.62	20.3	3.70	550
4	28.3	6.84	19.1	3.65	577
5	35.5	5.97	22.1	3.85	609
6	42.4	5.95	22.3	3.79	634
7	0	5.98	17.4	2.72	529

[0077]

표 1에서 PPD-T에 대한 1 몰%는 화학식 Ic의 반복 단위를 의미한다.

[0078]

실시예 8

[0079]

질소 입구와 출구, 및 바스킷 교반기가 장치된 건조된 1 L 반응 용기에 100.1% 황산 97 부, 고유 점도가 6.3인 폴리(p-페닐렌테레프탈아미드) [PPD-T] 3 부, 및 니트로실황산 3 부를 첨가하였다. 혼합물을 50℃로 가열하고 질소 하에서 5시간 동안 또는 모든 PPD-T 중합체가 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 빙초산 3 부를 첨가하고, 온도를 75℃로 상승시키고, 3시간 동안 더 교반하였다. 생성된 연녹색 중합체 용액 소량을 유리 플레이트에 놓고, 20 mil 닥터 블레이드를 사용하여 얇은 필름으로 칠하였다. 황산을 추출하기 위해서 중합체 필름을 유리 쟁반 중의 증류수 중에 침지시켰다. 액체가 중성의 pH가 될 때까지 생성된 중합체 필름을 수회 세척하여 잔류 황산을 제거하였다. 건조를 위해 생성된 필름을 120℃ 진공 오븐에 넣었다. 생성된 필름은 연갈색이었다. 결정화를 위한 열 처리를 위해서 건조된 필름을 250℃ 오븐에 10분 동안 넣었다. 건조되었지만 가열 처리되지 않은 필름 샘플을 PPD-T 중합체 대조군과 함께 C, H, N, O에 대해서 원소 분석하여 수산화도를 측정하였다. 그 결과를 하기에 나타내었다.

[0080]

원소	C	H	O	N
PPD-T	69.21	4.14	11.81	11.60
샘플	70.21	4.24	13.67	11.58