



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0053947
(43) 공개일자 2009년05월28일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
C08L 77/10 (2006.01) C08G 69/32 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) D01F 6/90 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7007264</p> <p>(22) 출원일자 2009년04월09일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2009년04월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/007653
국제출원일자 2007년09월01일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2008/028605
국제공개일자 2008년03월13일</p> <p>(30) 우선권주장
06018906.5 2006년09월09일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
데이진 아라미드 비.브이.
네덜란드왕국 6827 에이브이 아른헴 웨스테르보르
트세디즈크 73</p> <p>(72) 발명자
보스 요한네스
네덜란드 엔엘-7323 엘비 아펠도른 아우바테스트
라트 22
누르테비르 산드라 코린
네덜란드 엔엘-6813 이알 아른헴 토르멘틸스트라
트 46</p> <p>(74) 대리인
장훈</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 가교결합성 아라미드 공중합체

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기와 하나 이상의 하이드록시아릴렌 잔기를 갖는 아라미드 공중합체를 포함하거나, 하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기를 갖거나 하나 이상의 하이드록시아릴렌 잔기를 갖는 아라미드 공중합체와 가교결합체를 포함하는 아라미드 공중합체 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 이로부터 유도된 가교결합된 공중합체 및 이들 가교결합된 공중합체를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기와 하나 이상의 하이드록시아릴렌 잔기를 갖는 아라미드 공중합체를 포함하거나, 하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기를 갖거나 하나 이상의 하이드록시아릴렌 잔기를 갖는 아라미드 공중합체와 가교결합체를 포함하는 가교결합성 아라미드 공중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기를 갖는 아라미드 공중합체와 가교결합체를 포함하는 가교결합성 아라미드 공중합체 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 가교결합체가 2개 이상의 방향족 하이드록시 그룹, 폴리비닐 알코올 및 방향족 하이드록시 그룹 함유 단량체를 갖는 아라미드 공중합체로부터 선택되는 가교결합성 아라미드 공중합체 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 아릴렌 카복실산 잔기가 페닐렌 카복실산 잔기이고, 하이드록시아릴렌 잔기가 하이드록시페닐렌 잔기인 가교결합성 아라미드 공중합체 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 아릴렌 카복실산 잔기 및 하이드록시아릴렌 잔기를 갖는 아라미드 공중합체가 적어도 1,4-디아미노벤젠, 1,4-벤조디일디클로라이드, 3,3'-디하이드록시벤지딘 및 2,5-디아미노벤조산으로부터 유도된 단위를 갖는 공중합체이고, 하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기를 갖는 아라미드 공중합체가 적어도 1,4-디아미노벤젠, 1,4-벤조디일디클로라이드 및 2,5-디아미노벤조산으로부터 유도된 단위를 갖는 공중합체이고, 가교결합체가 PVA, PVP 및 PBO로부터 선택되는, 가교결합성 아라미드 공중합체 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 아라미드 공중합체가, 단위의 1 내지 20%가 2,5-디아미노-벤조산으로부터 유도되는 공중합체인 가교결합성 아라미드 공중합체 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 하나 이상의 하이드록시아릴렌 잔기를 갖는 아라미드 공중합체와 가교결합체를 포함하는 가교결합성 아라미드 공중합체 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 가교결합체가 2개 이상의 카복실산을 갖는 중합체, 예를 들면, 폴리아크릴산으로부터 선택되는 가교결합성 아라미드 공중합체 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 따르는 아라미드 공중합체 조성물을 가교결합시켜 수득 가능한 가교결합된 아라미드 공중합체.

청구항 10

하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기와 하나 이상의 하이드록시아릴렌 잔기를 갖는 아라미드 공중합체를 가교결합시키거나 하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기를 갖는 아라미드 공중합체 또는 하나 이상의 하이드록시아릴렌 잔기를 갖는 아라미드 공중합체를 가교결합제의 존재하에 가교결합시킴을 포함하는, 제9항에 따르는 가교결합된 아라미드 공중합체의 수득방법.

청구항 11

황산 중의 제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 따르는 가교결합성 아라미드 공중합체를 포함하는 스핀 도프.

청구항 12

제9항에 따르는 가교결합된 아라미드 공중합체를 포함하는 성형품.

청구항 13

제12항에 있어서, 섬유, 필름 또는 시트인 성형품.

청구항 14

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 따르는 가교결합성 아라미드 공중합체를 하나의 형태로 성형한 다음, 이렇게 성형한 형태를 가교결합시켜 성형품을 형성함을 포함하는, 성형품의 제조방법.

청구항 15

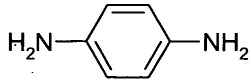
제14항에 있어서, 가교결합성 아라미드 공중합체의 성형을 방사 또는 성형으로 수행하는, 성형품의 제조방법.

명세서

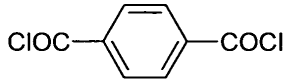
- <1> 본 발명은 가교결합성 아라미드 공중합체 조성물, 이로부터 수득한 가교결합된 아라미드 공중합체 및 이들 가교결합된 아라미드 공중합체의 수득방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 성형품 및 이의 제조방법, 및 가교결합성 공중합체를 포함하는 스핀 도프(spin dope)에 관한 것이다.
- <2> 전방향족인 폴리아미드, 즉 아라미드 및 이의 제조방법은 수 십년 동안 공지되어 있다. 이들 물질은 섬유, 필라멘트, 피브리드, 트레드(thread), 필름, 펄프, 종이형 시트 및 기타 성형품의 제조에 유용하며, 이의 탁월한 내열성, 기계적 저항성(mechanical resistance) 및 내약품성으로 널리 사용되고 있다. 상업적 제품은 트와론(Twaron)®, 케블러(Kevlar)® 및 테크노라(Technora)®와 같은 상표명으로 판매중이다.
- <3> 이들 물질이 상업적으로는 매우 성공적이지만, 특히 횡방향 특성(transversal property), 예를 들면, 강도 및 내약품성이 개선에 민감하므로, 여전히 개선의 여지가 존재한다. 본 발명의 목적은 종방향에서 상기 상업용 제품들과 적어도 유사한 특성을 갖는 물질을 제공하고, 상기 횡방향 특성을 개선시키는 것이다.
- <4> 본 발명의 또 다른 목적은 기타 개선된 특성, 예를 들면, 강화된 내화 특성(fire protective property)을 갖는 물질을 제공하는 것이다.
- <5> 또한, 본 발명의 목적은 개선된 유전 특성 및 압축 특성을 갖는 아라미드 제품을 수득하는 것이다.
- <6> 또한, 본 발명의 목적은 특히, 황산에 대한 개선된 내약품성을 갖는 아라미드 제품을 수득하는 것으로, 이러한 내약품성으로 아라미드 제품이 디미스터(demister) 및 기타 에어로졸 스캐빈저(aerosol scavenger)에 사용되기에 적합하게 될 수 있다.
- <7> 본 발명에 이르러, 이들 목적은 공지된 아라미드 중합체를 가교결합되도록 개질시키는 경우 수득될 수 있다고 밝혀졌다.
- <8> US 제5,212,258호에는 방향족 디아민, 방향족 이산(유도체) 및 디아미노-페닐렌 카복실산을 공중합시켜 카복실 측쇄 그룹을 함유하는 아라미드 공중합체가 기재되어 있다. 이들 공중합체는 그대로 사용되고 이들 공중합체의 추가의 반응, 예를 들면, 가교결합이 기재되어 있지 않다. 더욱이, 이들 공중합체 자체 및 이의 조성물은 가교결합성이 아니다.
- <9> 이를 위하여, 본 발명은 하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기 및 하나 이상의 하이드록시아릴렌 잔기를 갖는 아라미드 공중합체를 포함하거나, 하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기를 갖거나 하나 이상의 하이드록시아릴렌 잔기를 갖는 아라미드 공중합체와 가교결합제를 포함하는 아라미드 공중합체 조성물을 제공한다.
- <10> 이들 공중합체는 공지된 아라미드 공중합체, 예를 들면, 트와론®에 대하여, 관능성 방향족 카복실산 및 임의로 방향족 하이드록시 그룹을 함유한다. 이들 공중합체가 방향족 카복실 그룹과 방향족 하이드록시 그룹을 둘 다 포함하는 경우, 이러한 공중합체의 분자는 이들 공중합체의 또 다른 분자와 가교결합할 수 있다. 이들 공중합체가 방향족 카복실 그룹만을 포함하는 경우, 상기 조성물은 2개 이상의 관능 그룹을 갖는 가교결합제를 함유하여야 한다.

- <11> 용어 "가교결합제"는 이들 기술분야에서의 일반적 의미, 즉 이러한 가교결합제에 의해 공유결합을 형성함으로써 두 개의 큰 분자(통상적으로 중합체)를 서로 연결시킬 수 있는 화합물이라는 의미를 갖는다. 연결 그룹은 링커 그룹이라고 한다. 이러한 큰 분자들에 대하여 분자들 또는 이온들의 이온성 결합은 이로써 가교결합이 아니라 염 형성이라고 고려된다.
- <12> 하이드록시 그룹 및 카복실 그룹은 적합한 조건하에 반응하여 물 분자의 방출하에 에스테르 결합을 형성할 수 있다. 우선 카복실 그룹을 카복실 유도체로 전환시켜 이러한 반응을 강화시킬 수 있다. 예를 들면, 카복실 그룹을 우선 카복실 클로라이드 또는 토실레이트로 전환시킨 다음, 동일한 공중합체의 또 다른 분자에 함유되거나 또 다른 분자에 존재하는 하이드록시 그룹과 반응시킨다.
- <13> 가교결합제가 가교결합에 사용되는 경우, 카복실산 또는 하이드록시 그룹은 가교결합제의 하나의 관능 그룹에서 가교결합제와 반응하는 반면, 제2 관능 그룹은 아라미드 공중합체의 또 다른 분자와 반응하여 링커 그룹을 갖는 가교결합된 아라미드 공중합체를 제공한다. 적합한 가교결합제 그룹은 에폭사이드, (차단된)이소시아네이트, 아지리딘, 아제티딘, 옥사졸린, 폴리알코올, 폴리비닐 피롤리돈(PVP), 멜라민 및 2개 이상의 카복실 그룹을 갖는 올리고머 및 중합체, 예를 들면, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리(아크릴-코-말레산), 폴리(3,3',4,4'-비스-페닐테트라카복실산 이무수물-코-1,4-디아민)암산, 폴리(1-비닐-2-피롤리돈-코-말레산 무수물)을 포함한다.
- <14> 적합한 이소시아네이트는 지방족 및 지환족, 특히 방향족 폴리이소시아네이트들 및 이들의 배합물을 포함한다. 이들 유형 중 대표적인 것은 디이소시아네이트, 예를 들면, 메타- 또는 파라-페닐렌 디이소시아네이트, 톨루엔-2,4-디이소시아네이트(TDI), 톨루엔-2,6-디이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 테트라메틸렌-1,4-디이소시아네이트, 사이클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 헥사하이드로톨루엔 디이소시아네이트(및 이성체), 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 1-메틸페닐-2,4-페닐디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-디페닐렌디이소시아네이트 및 3,3'-디메틸디페닐프로판-4,4'-디이소시아네이트, 트리아이소시아네이트, 예를 들면, 톨루엔-2,4,6-트리아이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트, 예를 들면, 4,4'-디메틸-디페닐메탄-2,2',5,5'-테트라이소시아네이트 및 다양한 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트이다. 조 폴리이소시아네이트, 예를 들면, 톨루엔 디아민의 혼합물의 포스겐화로 수득한 조 톨루엔 디이소시아네이트 또는 조 메틸렌 디페닐아민의 포스겐화로 수득한 조 디페닐메탄 디이소시아네이트 또한 본 발명의 실시에서 사용될 수 있다.
- <15> 적합한 폴리알코올은 평균 하이드록시 당량이 약 20 내지 약 300, 바람직하게는 약 40 내지 약 100인 폴리비닐 알코올(PVA)을 포함한다. 추가로, 이러한 폴리올은 일반적으로 분자당 약 2 내지 약 8개의 하이드록시 그룹을 함유한다. 적합한 폴리올의 예는 상표명 루트롤(Lutrol)®, 데스모펜(Desmophen)® 및 베이하이드롤(Bayhydrol)®로 시판중인 것을 포함한다.
- <16> 특히 유용한 폴리올은 방향족 단위 및 2개 이상의 방향족 하이드록시 그룹을 포함하는 아라미드 공중합체이다. 이러한 공중합체는 예를 들면, 방향족 하이드록시 그룹 함유 단량체, 예를 들면, 디하이드록시벤지딘 유도체의 존재하에, 보다 특히 3,3'-디하이드록시벤지딘(DHB)의 존재하에 PPD와 TDC를 중합체시켜 제조할 수 있다. 이와 같은 DHB 및 기타 방향족 하이드록시 그룹 함유 단량체는 또한 카복실 잔기를 갖는 아라미드 공중합체에 대한 유용한 가교결합제이다.
- <17> 적합한 폴리비닐 피롤리돈은 분자량이 400 이상인 비닐 피롤리돈 중합체를 포함한다. 바람직한 PVP의 분자량은 100,000 이상이다.
- <18> 적합한 폴리에폭사이드는 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르 및 비스페놀-F의 디글리시딜 에테르, 상표명 데나콜(Denacol)®로 입수 가능한 폴리글리시딜 에테르 및 상표명 아랄다이트(Araldite)®로 입수 가능한 에폭시 수지를 포함한다.
- <19> 적합한 아지리딘 및 아제티딘은 상표명 크로스링커(corsslinker) CX-100®(예: DSM)으로 시판중인 트리메틸올프로판 트리스-(2-메틸-1-아지리딘 프로피오네이트) 및 상하이 질켄(Shanghai Zealchem)의 XC 시리즈로부터의 가교결합제를 포함한다.
- <20> 적합한 옥사졸린은 방향족 화합물, 예를 들면, 1,4-PBO(1,4-페닐렌 비스-옥사졸린), 2,2'-비스(2-옥사졸린), 티오디에틸렌-비스-(2-옥사졸린), 테트라메틸렌-비스(2-옥사졸린) 및 옥시디에틸렌-비스-(2-옥사졸린)을 포함한다.

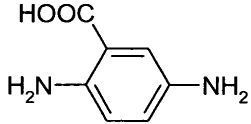
- <21> 적합한 멜라민은 사이멜(Cymel)®형 수지를 포함한다.
- <22> 적합한 폴리아크릴산은 분자량이 500 내지 약 1,500,000, 보다 바람직하게는 약 10,000 내지 약 500,000인 아크릴산 및 메타크릴산의 중합체를 포함한다.
- <23> 파라-아라미드 중합체를 적용하여 아라미드의 선형 특성을 유지시키는 것이 바람직하다. 충분한 가교결합을 수득하기 위하여 공중합체의 방향족 잔기의 1% 이상은 카복실 또는 하이드록시 관능 그룹을 함유하여야 하고, 바람직하게는 과도한 가교결합을 방지하기 위하여 공중합체의 방향족 잔기의 20% 미만은 카복실 또는 하이드록시 관능 그룹을 함유하여야 한다.
- <24> 본 발명의 공중합체는 이들 기술분야에 익히 공지된 그대로인 중합방법으로 제조한다. 따라서, 방향족 단량체의 일반적인 중합 반응을 따를 수 있지만, 통상적인 단량체의 필요 부분을 카복실 관능 그룹을 갖는 단량체 및/또는 하이드록시 관능 그룹을 갖는 단량체로 대체시킨다. 카복실 관능 그룹을 갖는 단량체 및/또는 하이드록시 관능 그룹을 갖는 단량체를 사용하는 대신, 2,5-디아미노-4-하이드록시벤조산과 같은, 카복실산과 하이드록시 그룹을 둘 다 함유하는 단량체를 또한 사용할 수 있다.
- <25> 기본적으로, 아라미드 공중합체를 수득하는 방법은 디아미노아릴렌, 아릴렌 디카복실산을 중합시키거나, 디아미노아릴렌, 아릴렌 디카복실산 및 디아미노아릴렌 카복실산 또는 이의 유도체 및/또는 하이드록시-디아미노아릴렌 또는 이의 유도체를 중합시켜 수득한 공중합체와 가교결합체를 혼합시킴을 포함한다.
- <26> 중합에 사용하기에 적합한 단량체는 비관능화 단량체, 예를 들면, 전통적인 아라미드 중합체에 대한 기본적 성분인, 1,4-페닐렌 디아민인 PPD(1,4-디아미노벤젠이라고도 공지됨) 및 테레프탈로일 디클로라이드인 TDC(1,4-벤조디일디클로라이드라고 공지됨), 및 관능화된 단량체, 예를 들면, 1,4-디아미노-벤조산(DABA), 2,5-디아미노페놀(DAP), 3,3'-디하이드록시벤지딘(DHB) 및 2,5-디아미노-하이드로퀴논(DAH) 또는 이의 염이다. 화학식을 아래에 제시한다:



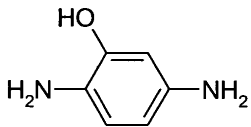
PPD



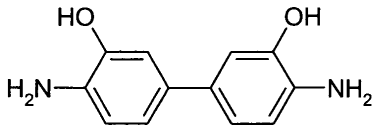
TDC



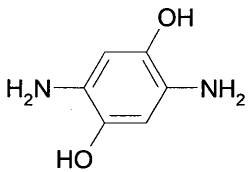
DABA



DAP



DHB

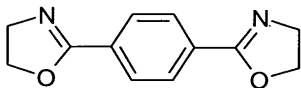


DAH

<27>

<28>

아라미드 공중합체가 하나 이상의 아릴렌 카복실산 잔기 또는 하나 이상의 방향족 하이드록시 그룹을 포함하는 경우, 조성물의 블렌드는 가교결합제, 예를 들면, 하이드록시 함유 또는 카복시 함유 방향족 화합물을 함유하여야 한다. 이들 가교결합제는 또한 하이드록시 관능 그룹 또는 카복시 관능 그룹을 갖는 또 다른 아라미드 공중합체, 또는 또 다른 하이드록시 그룹 함유 중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알코올(PVA) 또는 카복시 그룹 함유 중합체, 예를 들면, 폴리아크릴산(PAA)일 수도 있다. 이러한 단량체의 예는 예를 들면, DHB 및 DAP 단량체, 및 1,4-PBO이다:



1,4-PBO

<29>

<30>

상기 가교결합성 공중합체는 스핀 도프에 사용될 수 있고, 상기 가교결합된 중합체는 이로부터 제조할 수 있다. 이러한 스핀 도프는 기타 적합한 성분, 예를 들면, 염화칼슘 및 다양한 용매, 예를 들면, NMP(N-메틸피롤리돈)를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 용매는 황산이다. 이들 스핀 도프는 섬유, 펄프, 피브리트 등을 방사시키는 데 사용될 수 있거나, 시트 및 필름을 제조하는 데 사용할 수 있다. 따라서, 성형품, 예를 들면, 위에서 언급한 것들은 또한 본 발명의 목적이 된다.

<31>

PPD, TDC 및 20% 이하의 DABA를 포함하는 단량체들의 중합은 트와론®을 제조하기 위한 공지된 경로를 사용하는 경우, 순조롭고 용이하게 진행된다고 밝혀졌다. 상기 물질은 OH 그룹을 함유하는 아라미드 또는 기타 가교결합제와 블렌딩되고 가교결합될 수 있거나, 아라미드 공중합체가 카복실산 그룹과 하이드록시 그룹을 함유하는 경우, 열을 가하여 분자내에서 또는 두 분자 사이에서 가교결합시킬 수 있다고 밝혀졌다. 따라서, 동일한 중합체

쇄 내에 추가의 OH 그룹을 갖는 DABA계 아라미드는 에테르 결합을 형성하며 따라서 가교결합되는 능력을 나타낸다.

<32> 본 발명을 다음의 비제한적인 실시예들로 예시한다.

<33> 실시예 1

<34> 기계적 교반기, N₂ 유입구 및 배출구 및 진공 공급기가 공급된, 청정한 건조된 2ℓ 플라스크에 질소하에 PPD 20.719g, DABA 3.249g, 1,4-PBO 3.352g 및 무수 NMP/CaCl₂ 400ml(12.1중량%)를 충전시켰다. 플라스크를 질소로 2회 퍼징시켰다. 혼합물을 150rpm에서 30분 동안 교반하여 아민을 용해시켰다.

<35> 플라스크를 물/얼음으로 10℃로 냉각시켰다. 냉각제를 제거한 후, 교반 속도를 320rpm으로 설정하고, TDC 43.219g을 깔때기를 통하여 플라스크에 넣었다. 플라스크를 무수 NMP/CaCl₂ 25ml로 2회 세정하였다. 플라스크를 밀폐시키고, 혼합물을 질소 플러쉬하에 20분 동안 반응시켰다.

<36> 수득한 분쇄된 생성물을 탈광수와 함께 콘덕스(Condux) LV15 15/N3 응결기에 서서히 가하고, 혼합물을 스테인레스 강 필터에서 수집하였다. 생성물을 탈광수 5ℓ로 4회 세척하고, 2ℓ 유리 비이커에서 수집하고, 진공하에 80℃에서 24시간 동안 건조시켜 상대 점도가 5.49인 생성물을 수득하였다.

<37> 경화

<38> 상기 생성물 약 1g을 진공하에 200℃에서 0.5시간 동안 열처리하였다(Buchi oven T0-51).

<39> H₂SO₄ 147.64g 중의 열처리된 생성물 257.4mg의 혼합물은 혼탁한 상태로 잔류하는 한편, 열처리되지 않은 생성물은 황산에 완전히 용해되어 투명한 용액을 제공하였다.

<40> 비교예

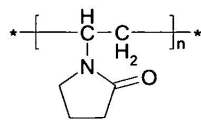
<41> 1,4-PBO를 사용하지 않고 실시예 1의 공정을 반복하였다. 열처리된 생성물과 열처리되지 않은 생성물 둘 다의 혼합물은 황산에 완전히 용해되어 투명한 용액을 제공하였다.

<42> 실시예 2

<43> 기계적 교반기, N₂ 유입구 및 배출구 및 진공 공급기가 공급된, 청정한 건조된 2ℓ 플라스크에 정확하게 계량된 양의 PPD(20.715g 또는 18.164g) 및 DABA(3.247g 또는 6.409g) 및 무수 NMP/CaCl₂ 400ml를 충전시켰다. 반응기를 질소로 2회 퍼징시키고, 혼합물을 150rpm에서 30분 동안 교반하여 아민을 용해시켰다.

<44> 플라스크를 물/얼음으로 10℃로 냉각시켰다. 냉각제를 제거한 후, 교반 속도를 320rpm으로 설정하고, 정확하게 계량된 양의 TDC(43.222g 또는 42.622g)를 깔때기를 통하여 용기에 넣었다. 플라스크를 무수 NMP/CaCl₂ 25ml로 2회 세정하였다. 용기를 밀폐시키고, 혼합물을 질소 플러쉬하에 20분 동안 반응시켰다.

<45> 분쇄된 생성물을 탈광수와 함께 콘덕스 LV15 15/N3 응결기에 서서히 가하고, 혼합물을 스테인레스 강 필터에서 수집하였다. 생성물을 탈광수 5ℓ로 4회 세척하고, 2ℓ 유리 비이커에서 수집하고, 진공하에 80℃에서 24시간 동안 건조시켜 상대 점도가 각각 6.10 또는 3.70인 생성물을 수득하였다.



<46> 상대 점도가 6.10인 생성물(836.94mg)을 화학식 의 PVP(41.3mg, MW 1.3*10⁶)와 함께 황산 148.03g에 용해시켰다. 투명한 용액을 물 속에서 침전시키고, 여과하고, 세척하고, 80℃에서 밤새 진공하에 건조시켰다.

<47> 경화

<48> 상기 조성물 약 1g을 진공하에 300℃에서 0.5시간 동안 열처리하여(Buchi oven T0-51) 혼탁하게 잔존하는 생성물을 수득하는 한편, 열처리되지 않은 출발 생성물은 황산에 완전히 용해되어 투명한 용액을 제공하였다.

<49> 실시예 3

<50> 기계적 교반기, N₂ 유입구 및 배출구 및 진공 공급기가 공급된, 청정한 건조된 2ℓ 플라스크에 PPD 17.253g,

DHB 6.087g 및 무수 NMP/CaCl₂ 400ml를 충전시켰다. 반응기를 질소로 2회 퍼징시키고, 혼합물을 150rpm에서 30분 동안 교반하여 아민을 용해시켰다.

<51> 플라스크를 물/얼음으로 10℃로 냉각시켰다. 냉각제를 제거한 후, 교반 속도를 320rpm으로 설정하고, 정확하게 계량된 양의 TDC(38.186g)를 깔때기를 통하여 용기에 넣었다. 플라스크를 무수 NMP/CaCl₂ 25ml로 2회 세정하였다. 용기를 밀폐시키고, 혼합물을 질소 플러쉬하에 20분 동안 반응시켰다.

<52> 분쇄된 생성물을 탈광수와 함께 콘덱스 LV15 15/N3 응결기에 서서히 가하고, 혼합물을 스테인레스 강 필터에서 수집하였다. 생성물을 탈광수 5ℓ로 4회 세척하고, 2ℓ 유리 비이커에서 수집하고, 진공하에 80℃에서 24시간 동안 건조시켜 상대 점도가 6.40인 생성물을 수득하였다.

<53> 정확하게 계량된 양의 상기 생성물 304mg 또는 300mg을 고유 점도가 6.10인 실시예 2의 생성물 306.8mg 또는 고유 점도가 3.70인 실시예 2의 생성물 307mg과 함께 황산 100ml에 용해시켰다. 혼합물을 노즐을 사용하여 물 속에 주입하고, 여과시키고, 세척하고, 진공하에 80℃에서 밤새 건조시켰다.

<54> 경화

<55> 상기 두 조성물 각각 약 1g을 진공하에 380℃에서 5분 동안 열처리하였다(Heraeus oven MR170). 조 생성물은 황산에 완전히 용해되지 않는 반면, 경화되지 않은 블렌드는 용해되었다.

<56> 실시예 4

<57> 기계적 교반기, N₂ 유입구 및 배출구 및 진공 공급기가 공급된, 청정한 건조된 2ℓ 플라스크에 DABA 25.5696g, DHB 4.5469g 및 무수 NMP/CaCl₂ 400ml를 충전시켰다. 반응기를 질소로 2회 퍼징시키고, 혼합물을 150rpm에서 30분 동안 교반하여 아민을 용해시켰다.

<58> 플라스크를 물/얼음으로 10℃로 냉각시켰다. 냉각제를 제거한 후, 교반 속도를 320rpm으로 설정하고, 정확하게 계량된 양의 TDC(30.2483g)를 깔때기를 통하여 용기에 넣었다. 플라스크를 무수 NMP/CaCl₂ 25ml로 2회 세정하였다. 용기를 밀폐시키고, 혼합물을 질소 플러쉬하에 20분 동안 반응시켰다.

<59> 분쇄된 생성물을 탈광수와 함께 콘덱스 LV15 15/N3 응결기에 서서히 가하고, 혼합물을 스테인레스 강 필터에서 수집하였다. 생성물을 탈광수 5ℓ로 4회 세척하고, 2ℓ 유리 비이커에서 수집하고, 진공하에 80℃에서 24시간 동안 건조시켜 상대 점도가 1.8인 생성물을 수득하였다.

<60> 경화

<61> 상기 조성물 약 1g을 진공하에 300℃에서 15분 동안 열처리하였다(Buchi oven B580). IR 분석[썬더돔 스왑-톱 모듈(Thunderdome Swap-top module) ATR Ge 결정을 갖춘 바이오라드(Biorad) FTS 576c]은 쇠가 COOH 그룹과 OH 그룹 사이의 반응을 통하여 커플링됨을 나타내는 에스테르 밴드(1740cm⁻¹)의 존재를 나타내었다.

<62> 실시예 5

<63> 기계적 교반기, N₂ 유입구 및 배출구 및 진공 공급기가 공급된, 청정한 건조된 2ℓ 플라스크에 PPD 16.0481g, DAP.2HCl 7.3112g, 피리딘 6.001g 및 CaCl₂ 농도가 10.06중량%인 무수 NMP/CaCl₂ 400ml를 충전시켰다. 반응기를 질소로 2회 퍼징시키고 혼합물을 150rpm에서 40분 동안 교반하여 아민을 용해시켰다.

<64> 플라스크를 물/얼음으로 10℃로 냉각시켰다. 냉각제를 제거한 후, 교반 속도를 320rpm으로 설정하고, 정확하게 계량된 양의 TDC(37.6610g)를 깔때기를 통하여 용기에 넣었다. 플라스크를 무수 NMP/CaCl₂ 25ml로 2회 세정하였다. 용기를 밀폐시키고, 혼합물을 질소 플러쉬하에 20분 동안 반응시켰다.

<65> 분쇄된 생성물을 탈광수와 함께 콘덱스 LV15 15/N3 응결기에 서서히 가하고, 혼합물을 스테인레스 강 필터에서 수집하였다. 생성물을 탈광수 5ℓ로 4회 세척하고, 2ℓ 유리 비이커에서 수집하고, 진공하에 80℃에서 24시간 동안 건조시켜 상대 점도가 5.12인 생성물을 수득하였다.

<66> 경화

<67> 상기 생성물을 헤라에우스 오븐(Heraeus oven) MR170에서 각각 온도(250℃, 300℃, 350℃ 및 400℃)와 시간(2분, 3분, 5분 및 10분)의 조합으로 진공하에 열처리하였다. 16개의 조합의 각각의 샘플은 생성물을 약 1g 함유

하였다. 조 생성물은 황산에 용해되지 않은 반면, 경화되지 않은 블렌드는 용해되었다.

<68> 비교예 6

<69> 위의 실시예 5를 PAA 없이 반복하였다. 250℃ 또는 300℃에서 10분 동안 경화된 샘플은 완전히 가용성인 상태로 잔존하였다.

<70> 실시예 7

<71> 기계적 교반기, N₂ 유입구 및 배출구 및 진공 공급기가 공급된, 청정한 건조된 2ℓ 플라스크에 PPD 16.4263g, DAH.2HCl 8.0911g, PAA 0.975g 및 CaCl₂ 농도가 10.24중량%인 무수 NMP/CaCl₂ 400ml를 충전시켰다. 반응기를 질소로 2회 퍼징시키고, 혼합물을 150rpm에서 40분 동안 교반하여 아민을 용해시켰다.

<72> 플라스크를 물/얼음으로 10℃로 냉각시켰다. 냉각제를 제거한 후, 교반 속도를 320rpm으로 설정하고, TDC 38.5493g을 깔때기를 통하여 용기에 넣었다. 플라스크를 무수 NMP/CaCl₂ 25ml로 2회 세정하였다. 용기를 밀폐시키고, 혼합물을 질소 플러쉬하에 45분 동안 반응시켰다.

<73> 생성물을 탈광수와 함께 콘덱스 LV15 15/N3 응결기에 서서히 가하고, 혼합물을 스테인레스 강 필터에서 수집하였다. 생성물을 탈광수 5ℓ로 4회 세척하고, 2ℓ 유리 비이커에서 수집하고, 진공하에 80℃에서 24시간 동안 건조시켜 상대 점도가 2.29인 생성물을 수득하였다.

<74> 경화

<75> 상기 생성물을 헤라에우스 오븐(Heraeus oven) MR170에서 각각 온도(250℃, 300℃, 350℃ 및 400℃)와 기간(2분, 3분, 5분 및 10분)의 조합으로 진공하에 열처리하였다. 16개의 조합의 각각의 샘플은 생성물을 약 1g 함유하였다. 250℃에서 5분 이상 동안 가열하거나 300℃에서 가열한 샘플은 황산에 용해되지 않은 반면, 경화되지 않은 블렌드는 용해되었다.

<76> 비교예 8

<77> 위의 실시예 7을 PAA 없이 반복하였다. 250℃ 또는 300℃에서 경화된 샘플은 10분 동안 완전히 가용성인 상태로 잔존하였다.

<78> 실시예 9

<79> 건조된 10ℓ 드레이스(Drais) 반응기에 PPD 175.5g, DHB 88.10g, PAA 10.8g 및 CaCl₂ 농도가 11.13중량%인 NMP/CaCl₂ 4ℓ를 충전시켰다. 용액을 4℃로 냉각시키고, TDC 413.87g을 가하였다. TDC를 가한 후, 중합 반응을 31분 동안 지속하였다.

<80> 분쇄된 생성물을 탈광수와 함께 컨덱스 LV15 15/N3 응결기로 서서히 가하고, 혼합물을 스테인레스 강 필터에서 수집하였다. 생성물을 탈광수 5ℓ로 8회 세척하고, 2ℓ 유리 비이커에서 수집하고, 진공하에 80℃에서 48시간 동안 건조시켜 상대 점도가 4.4인 생성물을 수득하였다.

<81> 경화

<82> 상기 생성물을 헤라에우스 오븐 MR170에서 각각 온도(250℃, 300℃, 350℃ 및 400℃)와 기간(2분, 3분, 5분 및 10분)의 조합으로 진공하에 열처리하였다. 16개의 조합의 각각의 샘플은 생성물을 약 1g 함유하였다. 200℃에서 10분 동안 가열하거나 250℃에서 5분 동안 가열한 샘플들은 즉시 팽윤되는 반면, 250℃에서 10분 동안 가열한 샘플 및 300℃에서 10분 동안 가열한 샘플은 황산 속에서 영향받지 않은 상태로 잔존하였다.