



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월27일
(11) 등록번호 10-1933245
(24) 등록일자 2018년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/32 (2006.01) C08G 69/46 (2006.01)
C08G 73/18 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) C08L 77/10 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7004821
(22) 출원일자(국제) 2012년07월27일
심사청구일자 2017년06월26일
(85) 번역문제출일자 2014년02월25일
(65) 공개번호 10-2014-0051975
(43) 공개일자 2014년05월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/048428
(87) 국제공개번호 WO 2013/019568
국제공개일자 2013년02월07일
(30) 우선권주장
61/513,053 2011년07월29일 미국(US)
61/513,056 2011년07월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20100029159 A1
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
(72) 발명자
리, 규-승
미국 23113 버지니아주 미들로티안 랜스다운 코트
10941
(74) 대리인
양영준, 김영, 양영환

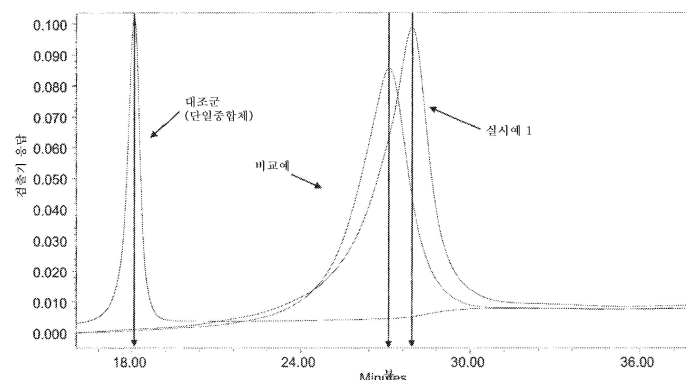
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 아라미드 공중합체를 형성하는 방법

(57) 요약

본 발명은 2-(4-아미노 페닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민 (PPD), 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 잔기를 포함하는 중합체를 형성하는 방법에 관한 것으로, 본 방법은 (a) 유기 용매 및 무기염을 포함하는 용매 시스템 중의 DAPBI의 슬러리를 형성하는 단계; (b) DAPBI의 양에 대해 화학량론적 양 미만의 테레프탈로일 다이클로라이드를 슬러리에 첨가하는 단계; (c) 슬러리를 교반하여 DAPBI와 테레프탈로일 다이클로라이드를 반응시켜 올리고머 용액을 형성하는 단계; (d) 올리고머 용액에 PPD를 첨가하고, PPD의 본질적으로 전부가 용해될 때까지 교반한 다음, 테레프탈로일 다이클로라이드를 첨가하여 예비중합체 용액을 형성하는 단계; 및 (e) 예비중합체 용액이 중합체를 형성하게 하는 단계를 포함한다.

대표도



(56) 선행기술조사문헌
US20110046340 A1
US4172938 A
W02005054337 A1
US5571891 A
US20030064316 A1
US5233004 A

명세서

청구범위

청구항 1

2-(4-아미노 페닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민 (PPD), 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 잔기를 포함하는 중합체를 형성하는 방법으로서,

- a) 유기 용매 및 무기염을 포함하는 용매 시스템 중의 DAPBI의 슬러리를 형성하는 단계;
- b) DAPBI의 양에 대해 화학량론적 양 미만의 테레프탈로일 다이클로라이드를 슬러리에 첨가하는 단계;
- c) 슬러리를 교반하여 DAPBI와 테레프탈로일 다이클로라이드를 반응시켜 올리고머 용액을 형성하는 단계;
- d) 올리고머 용액에 PPD를 첨가하고, PPD의 전부가 용해될 때까지 교반한 다음, 테레프탈로일 다이클로라이드를 첨가하여 예비중합체(prepolymer) 용액을 형성하는 단계; 및
- e) 예비중합체 용액이 중합체를 형성하게 하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체를 단리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 중합체를 분쇄하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 분쇄된 중합체를 하나 이상의 세척 단계, 중화 단계, 또는 이들 단계 둘 모두로 처리하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 황산을 포함하는 용매에 중합체를 용해하여 섬유 방사를 위한 용액을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

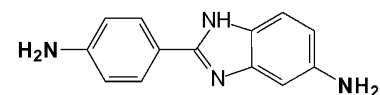
기술 분야

[0001] 본 출원은, 우수한 물리적 특성을 갖는 섬유를 형성할 수 있는, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라-페닐렌다이아민 (PPD) 및 테레프탈로일 다이클로라이드 (TCI)로부터 유도되는 아라미드 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라-페닐렌다이아민 (PPD) 및 테레프탈로일 다이클로라이드 (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 특허 출원 제2,045,586호를 참조한다.

[0003] DAPBI 상의 2개의 아민은 반응성 및 위치적 요인에 있어서 매우 상이하다. 하기 구조식에서 오른쪽에 나타나 있는 아민 (아졸 아민)은 구조식에서 왼쪽에 있는 아민 (벤질 아민)보다 10배 더 반응성이다.



[0004]

[0005] 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

[0006] 일부 태양에서, 본 발명은, 2-(4-아미노 페닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민

(PPD), 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 잔기를 포함하는 중합체를 형성하는 방법으로서, (a) 유기 용매 및 무기염을 포함하는 용매 시스템 중의 DAPBI의 슬러리를 형성하는 단계; (b) DAPBI의 양에 대해 화학량론적 양 미만의 테레프탈로일 다이클로라이드를 슬러리에 첨가하는 단계; (c) 슬러리를 교반하여 DAPBI와 테레프탈로일 다이클로라이드를 반응시켜 올리고머 용액을 형성하는 단계; (d) 올리고머 용액에 PPD를 첨가하고, PPD의 본질적으로 전부가 용해될 때까지 교반한 다음, 테레프탈로일 다이클로라이드를 첨가하여 예비중합체(prepolymer) 용액을 형성하는 단계; 및 (e) 예비중합체 용액이 중합체를 형성하게 하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, 상기 방법 동안 첨가되는 테레프탈로일 다이클로라이드의 총량은 DAPBI 및 PPD를 포함하는 총 다이아민에 대해 화학량론적 양이다.

[0007] 일부 실시 형태에서, 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 또는 다이메틸아세트아미드 (DMAC)이다. 적합한 무기염에는 LiCl 및 CaCl_2 가 포함된다. 바람직한 일 실시 형태에서, 용매 시스템은 NMP/ CaCl_2 이다. 소정 실시 형태에서, NMP/ CaCl_2 용매는 CaCl_2 의 중량%가 1 내지 10%의 범위이다.

[0008] 일부 실시 형태에서, 단계 e)는 교반 하에 수행된다. 일부 실시 형태에서 중합체는 단리될 수 있다. 중합체는 하나 이상의 세척 단계, 중화 단계, 또는 이들 단계 둘 모두로 처리될 수 있다. 이러한 세척 및/또는 중화 단계는 중합체를 분쇄하기 전에 또는 후에 수행될 수 있다.

[0009] 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. 대안적으로, 유기 용매 (선택적으로 무기염을 함유함)가, 섬유를 방사하는 데 적합한 용액을 형성하는 데 사용될 수 있다. 임의의 적합한 용매가 중합체를 용해하는 데 사용될 수 있지만, 일부 실시 형태에서 용매는 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 또는 다이메틸아세트아미드 (DMAC)와 무기염을 포함하여, 섬유를 방사하는 데 적합한 용액을 형성한다. 적합한 무기염의 예는 LiCl 및 CaCl_2 이다.

[0010] 일부 방법에서, 페닐렌 다이아민에 대한 DAPBI의 몰 비는 0.25 내지 4.0의 범위이다. 소정의 방법에서, 단계 (a)에서 DAPBI의 양은 슬러리의 0.5 내지 10 중량%의 범위이다. 일부 방법의 경우, 단계 (d)에서 파라페닐렌 다이아민의 양은 올리고머 용액의 0.2 내지 6.0 중량%의 범위이다.

[0011] 본 발명은 또한, (i) N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 또는 다이메틸아세트아미드 (DMAC) 및 (ii) 무기염을 포함하는 용매 시스템에 용해될 수 있는, 2-(4-아미노 페닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민, 및 테레프탈로일 다이클로라이드를 포함하는 중합체 분말에 관한 것이며; 중합체가 용매 시스템으로부터 제거된 후에 중합체는 용매 시스템에 재용해될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 분말은 고유 점도가 2 dl/g 초과이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 중합체는 고유 점도가 4 dl/g 이상이다. 일부 실시 형태에서, 중합체는, 하기에 상세하게 설명된 IPC 시험의 기재에서 논의된 조건 하에서 실행할 때, 1.52 내지 1.59, 바람직하게는 1.53 내지 1.55의 IPC 값 (샘플/DAPBI-T 단일중합체의 상대적 용리 시간(Relative Elution Time))에 의해 특징지어진다.

도면의 간단한 설명

[0012] 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

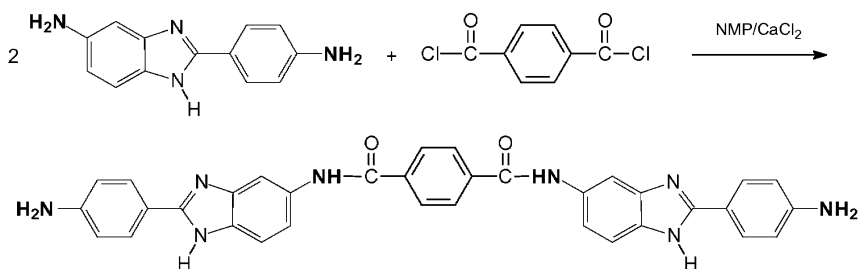
[0013] 본 발명은 본 명세서의 일부를 형성하는 첨부 도면 및 실시예와 관련하여 취해진 하기의 상세한 설명을 참조함으로써 보다 용이하게 이해될 수 있다. 본 발명은 본 명세서에 기술되고/되거나 도시된 특정 장치, 방법, 조건 또는 파라미터에 한정되지 않으며, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예로서 특정 실시 형태를 설명하기 위한 것이고 청구된 발명을 한정하고자 하는 것은 아님을 이해하여야 한다.

[0014] 일부 태양에서, 본 발명은, 2-(4-아미노 페닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민

(PPD), 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 잔기를 포함하는 중합체를 형성하는 방법으로서, (a) 유기 용매 및 무기염을 포함하는 용매 시스템 중의 DAPBI의 슬러리를 형성하는 단계; (b) DAPBI의 양에 대해 화학량론적 양 미만의 테레프탈로일 다이클로라이드를 슬러리에 첨가하는 단계; (c) 슬러리를 교반하여 DAPBI와 테레프탈로일 다이클로라이드를 반응시켜 올리고머 용액을 형성하는 단계; (d) 올리고머 용액에 PPD를 첨가하고, PPD의 본질적으로 전부가 용해될 때까지 교반한 다음, 테레프탈로일 다이클로라이드를 첨가하여 예비중합체 용액을 형성하는 단계; 및 (e) 예비중합체 용액이 중합체를 형성하게 하는 단계, 즉, 예비중합체 용액 중의 다양한 단량체 및 올리고머의 반응으로부터 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0015]

본 방법은 우선 2몰의 DAPBI가 1몰의 테레프탈로일 다이클로라이드와 반응하게 한다. 더 빨리 반응하는 아민(아졸 아민)이 테레프탈로일 다이클로라이드 (TC1) 분자 상의 산 클로라이드 둘 모두와 반응하여, 말단 기로서의 더 느리게 반응하는 아민(벤질 아민)으로 종결되는 "삼량체"를 우선적으로 포함하는 올리고머의 분포를 생성하는 것으로 여겨진다. 이렇게 생성된 삼량체에서, 2개의 말단 아민 기는 동등한 반응성을 갖는다.



[0016]

[0017]

이러한 삼량체에, 파라페닐렌 다이아민 (PPD)을 첨가하고 용해하고, 추가의 테레프탈로일 다이클로라이드 (TC1) 단량체를 첨가하여, DAPBI 단위의 헤드-투-테일 배치(head-to-tail placement)가 제어되어 있는 DAPBI/PPD-T 공중합체를 제조한다. 추가되는 이점으로서, 생성되는 중합체는 유기 용매 시스템, 예를 들어, DMAc/LiCl뿐만 아니라 황산에 용해성이다.

[0018]

중합체를 제조하는 데 유용한 용기, 및 중합체를 제조하는 데 유용한 온도 및 다른 조건은, 예를 들어, 켈렉 (Kwilek) 등의 미국 특허 제3,063,966호; 켈렉의 미국 특허 제3,600,350호; 나카가와(Nakagawa) 등의 미국 특허 제4,018,735호; 및 정(Jun) 등의 미국 특허 제5,646,234호와 같은 특허에 개시된 상세 사항들을 포함한다.

[0019]

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. NMP에서의 CaCl₂의 용해도는 약 8%임에 유의하여야 한다. 따라서, 8% 초과인 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.

[0020]

일부 방법에서, 파라페닐렌 다이아민에 대한 DAPBI의 몰 비는 0.25 내지 4.0의 범위이다. 이러한 비는 20/80 내지 80/20의 DAPBI/PPD 비에 해당한다. 소정의 방법에서, 단계 (a)에서 DAPBI의 양은 슬러리의 0.5 내지 10 중량%의 범위이다.

[0021]

일부 방법의 경우, 단계 (d)에서 첨가되는 파라페닐렌 다이아민의 양은, 올리고머 용액 중의 모든 성분들을 기준으로, 0.2 내지 6.0 중량%의 범위이다.

[0022]

일부 실시 형태에서, 단계 d) 또는 단계 e), 또는 단계 d)와 단계 e)의 둘 모두는 교반 하에 수행된다. 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 이들 단계 둘 모두로 처리될 수 있다. 이러한 세척 및/또는 중화 단계는 중합체를 분쇄하기 전에 또는 후에 수행될 수 있다. 반응 혼합물의 교반, 세척 및 중화 단계, 및 중합체 분쇄에 사용하기에 적합한 장비는 당업자에게 공지되어 있다.

[0023]

중합체의 분자량은 전형적으로 하나 이상의 묽은 용액 점도 측정에 의해 모니터링되며 그와 관련된다. 따라서, 상대 점도 ("V_{rel}" 또는 "h_{rel}" 또는 "n_{rel}") 및 고유 점도 ("V_{inh}" 또는 "h_{inh}" 또는 "n_{inh}")의 묽은 용액 측정이 전형적으로 중합체 분자량을 모니터링하는 데 사용된다. 묽은 중합체 용액의 상대 점도와 고유 점도는 하기 식에 따라 연관된다.

- [0024] $V_{inh} = \ln(V_{rel}) / C$,
- [0025] 여기서, \ln 은 자연 대수 함수이고, C 는 중합체 용액의 농도이다. V_{rel} 은 무단위 비이고, 따라서 V_{inh} 는 농도의 역, 전형적으로 데시리터/그램 ("dl/g")의 단위로 표시된다.
- [0026] 중합체를 염기와 접촉시킴으로써, 하나 이상의 단계에서 중합체의 중화가 일어날 수 있다. 적합한 염기에는 NaOH; KOH; Na_2CO_3 ; $NaHCO_3$; NH_4OH ; $Ca(OH)_2$; K_2CO_3 ; $KHCO_3$; 또는 트라이알킬아민, 바람직하게는 트라이부틸아민; 기타 아민; 또는 그 혼합물이 포함된다. 일 실시 형태에서, 염기는 수용성이다. 일부 바람직한 예에서, 중화 용액은 염기의 수용액이다.
- [0027] 중화 단계와 독립적으로, 또는 중화 단계 전에 및/또는 후에, 중합체를 또한 물로 세척할 수 있다.
- [0028] 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. 용해된 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-피롤리돈 (NMP) 또는 다이메틸아세트아미드 (DMAC)와 무기염을 포함하여, 섬유를 방사하는 데 적합한 용액을 형성한다. 용해된 중합체는 당업자에게 공지된 통상적인 기술에 의해 섬유로 방사될 수 있다.
- [0029] 본 명세서에 기재된 공중합체를 함유하는 방사 도프는 다수의 공정을 사용하여 도프 필라멘트로 방사될 수 있으나; 습식 방사 및 "에어-갭" 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-갭" 방사에서, 방사구는 전형적으로 섬유를 먼저 공기와 같은 가스 내로 압출하며, 바람직한 필라멘트 형성 방법이다.
- [0030] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 필라멘트 및 섬유라는 용어는 상호 교환가능하게 사용된다.
- [0031] 섬유는 하나 이상의 세척조 또는 세척 캐비닛(cabinet)과 접촉될 수 있다. 세척은 섬유를조에 침지함으로써 또는 섬유에 수용액을 분무함으로써 달성될 수 있다. 세척 캐비닛은 하나 이상의 물을 수용하는 밀폐 캐비닛 - 양이 캐비닛을 빠져나가기 전에 물 주위로 다회 지나가고 물을 가로질러 지나감 - 을 전형적으로 포함한다. 양이 물 주위로 지나갈 때 안에 세척액이 분무된다. 세척액은 캐비닛 하부에 연속적으로 수집되고 그로부터 배출된다.
- [0032] 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 양의 체류 시간은 양 내의 잔류 황의 요구되는 농도에 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 지속시간은 20초 이상이고; 일부 실시 형태에서, 전체 세척은 400초 이하에 달성된다. 배치식 공정에서, 전체 세척 공정의 지속시간은 수 시간 정도일 수 있으며, 12 내지 24시간 또는 그 이상 만큼일 수 있다.
- [0033] 필요하다면, 양 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 섬유를조에 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; Na_2CO_3 ; $NaHCO_3$; NH_4OH ; $Ca(OH)_2$; K_2CO_3 ; $KHCO_3$; 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 $Ca(OH)_2$ 이다.
- [0034] 섬유를 염기로 처리한 후에, 본 방법은 물 또는 산을 함유하는 세척 용액과 양을 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.

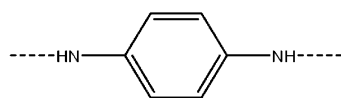
[0035] 세척 및 중화 후에, 섬유 또는 안을 건조기에서 건조하여 물 및 기타 액체를 제거할 수 있다. 하나 이상의 건조기가 사용될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 건조기는 가열된 공기를 사용하여 섬유를 건조하는 오븐일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 가열된 물을 사용하여 섬유를 가열할 수 있다. 섬유는, 섬유의 수분 함량이 섬유의 20 중량% 이하가 될 때까지, 건조기에서 약 20 °C 이상이지만 약 100 °C 미만인 온도로 가열된다. 일부 실시 형태에서 섬유는 85 °C 이하로 가열된다. 일부 실시 형태에서 섬유는, 섬유의 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 안이 겪는 첫 번째 건조 단계 (즉, 가열된 물, 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 안이 직접 노출되는 경우, 섬유에 대한 회복할 수 없는 손상이 일어나서 더 낮은 섬유 강도를 야기하는 것으로 여겨진다. 일부 실시 형태에서, 섬유는 약 30 °C 이상으로 가열되며; 일부 실시 형태에서 섬유는 약 40 °C 이상으로 가열된다.

[0036] 건조기 체류 시간은 10분 미만이며 바람직하게는 180초 미만이다. 건조기에는 질소 또는 다른 비-반응성 분위기가 제공될 수 있다. 건조 단계는 전형적으로 대기압에서 수행된다. 그러나, 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.

[0037] 본 발명은 또한 2-(4-아미노 페닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민, 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 잔기를 포함하는 중합체 분말에 관한 것이다. 일부 태양에서, 본 발명은 (i) N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 또는 다이메틸아세트아미드 (DMAC) 및 (ii) 무기염을 포함하는 용매 시스템에 용해될 수 있는, 2-(4-아미노 페닐)-5 (6) 아미노 벤즈이미다졸 (DAPBI), 파라페닐렌 다이아민, 및 테레프탈로일 다이클로라이드를 포함하는 중합체 분말에 관한 것이며; 중합체가 용매 시스템으로부터 제거된 후에 중합체는 용매 시스템에 재용해될 수 있다. 전통적인 방법에 의해 제조된 중합체는, 일단 단리되면, NMP 또는 DMAC와 무기염의 용매 시스템에 재용해될 수 없고, 방사 용액을 성취하기 위해서는 황산과 같은 용매를 필요로 함에 유의하여야 한다. 일부 실시 형태에서, 중합체 분말은 고유 점도가 2 dl/g 초과이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 중합체는 고유 점도가 4 dl/g 이상이다. 일부 실시 형태에서, 중합체는, 하기에 상세하게 설명된 IPC 시험의 기재에서 논의된 조건 하에서 실행할 때, 1.52 내지 1.59, 바람직하게는 1.53 내지 1.55의 IPC 값 (샘플/DAPBI-T 단일중합체의 상대적 용리 시간(Relative Elution Time))에 의해 특징지어진다.

[0038] 정의

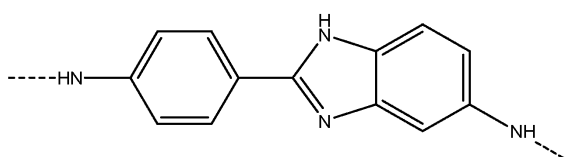
[0039] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 소정 화학종의 "잔기"라는 용어는, 특정 반응 스킴(reaction scheme) 또는 후속 제형 또는 화학 제품에서의 그 화학종의 생성되는 생성물인 모이어티(moiety)를 지칭하는데, 이는 상기 모이어티가 실제로 그 화학종으로부터 얻어지는지와는 상관이 없다. 따라서, 파라페닐렌 다이아민의 잔기를 포함하는 공중합체는 화학식:



[0040]

[0041] 의 하나 이상의 단위를 갖는 공중합체를 지칭한다.

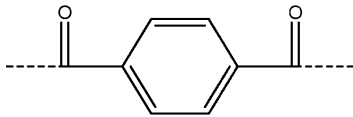
[0042] 유사하게, DAPBI의 잔기를 포함하는 공중합체는 구조식:



[0043]

[0044] 의 하나 이상의 단위를 함유한다.

[0045] 테레프탈로일 다이클로라이드의 잔기를 갖는 공중합체는 화학식:



[0046]

[0047] 의 하나 이상의 단위를 함유한다. 점선은 결합 위치를 나타낸다.

[0048]

"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.

[0049]

중합체를 언급할 때 "분말"이라는 용어는 섬유 또는 필프와 같은 섬유질 특질을 갖지 않으며 파이버리드 (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.

[0050]

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 다이아민 및 DAPBI)의 아민기의 사실상 전부와 반응하는데 필요한 테레프탈산 다이클로라이드의 몰을 지칭한다. "화학량론적 양"이라는 용어는 전형적으로 이론적 양의 10% 이내인 양의 범위를 지칭하는 것으로 당업자에게 이해된다. 예를 들어, 중합 반응에 사용되는 테레프탈산 다이클로라이드의 화학량론적 양은, 이론적으로 파라페닐렌 다이아민 및 DPABI 아민기 전부와 반응하는데 필요한 테레프탈산의 양의 90 내지 110%일 수 있다.

[0051]

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

[0052]

"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 다이메틸설폭사이드이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈 또는 다이메틸아세트아미드이다.

[0053]

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

[0054]

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

[0055]

또한, 첨부된 특허청구범위를 포함하는 명세서에서 사용될 때, 문맥에서 명백히 달리 기술되지 않는다면, 단수형은 복수형을 포함하며 특정 수치 값에 대한 언급은 적어도 그 특정 값을 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.

[0056]

시험 방법

[0057]

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.

[0058]

상호작용 중합체 크로마토그래피(Interaction Polymer Chromatography; IPC)를 사용하여 p-아라미드 공중합체

의 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. 12.7 마이크로미터/min (0.5 ml/min)의 유량에서 70% B로부터 100% B까지의 20분 선형 구배를 분리에 사용하였다. 워터스로부터의, 60A 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.

[0059] 워터스로부터의 엠폰워(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:

[0060]
$$\text{IPC 피크 블록 비} = \frac{\text{공중합체에 대한 피크까지의 분}}{\text{단일중합체에 대한 피크까지의 분}}$$

[0061] 본 발명을 하기 실시예에 의해 예시하며, 이는 사실상 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0062] 실시예

[0063] 본 실시예는 제어된 "헤드-테일" DAPBI 배치를 갖는 DAPBI/PPD-T 공중합체의 제조를 예시한다. DAPBI [5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸]은 반응성이 크게 상이한 2개의 아민 기를 갖는, 소위 비대칭 다이아민이다. 이미다졸 고리가 융합되어 있는 벤젠 고리에 부착된 아민 기는 그 분자의 반대쪽의 단독의 벤젠 고리 상의 아민 기보다 10배 더 빠르게 반응한다. 이러한 실시예에서 헤드 및 테일은 각각 더 빠르게 반응하는 아민/더 느리게 반응하는 아민을 나타내며; 즉, "헤드"는 벤질 아민이고 "테일"은 아졸 아민이다.

[0064] NMP, DMAc, LiCl, CaCl₂, DAPBI, PPD 및 TC1은 상업적 공급처로부터 입수하였다.

[0065] 실시예 1

[0066] 중합체 제조:

[0067] 바스켓 교반기(basket stirrer) 및 질소 입구/출구가 구비된 1 리터 반응 용기에, 83.75 그램의 NMP/CaCl₂ 프리믹스 (8.3 중량% (염의 중량 / 염+용매의 총 중량)), 163.30 g의 NMP (N-메틸-2-피롤리돈), 및 12.288 g (0.055 몰)의 DAPBI를 첨가하고 10분 동안 교반하였다. 이 시점에, DAPBI는 용매 시스템에 완전히 용해되지 않았다. 내용물을 얼음-물 조에서 교반하여 혼합물을 10 °C 미만으로 냉각하였다. 5.562 그램 (0.027 몰)의 TC1 (테레프탈로일 다이클로라이드)를 모두 한꺼번에 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 이 시점에는, DAPBI가 TC1과 반응하였기 때문에 용액이 투명해졌다. 얼음물 조를 제거하고, 2.539 그램 (0.023 몰)의 PPD (p-페닐렌 다이아민)를 첨가하고 PPD가 용매에 모두 용해될 때까지 교반하였다. 10.340 그램 (0.051 몰)의 TC1를 모두 한꺼번에 첨가하고 교반하였다. 용액이 매우 점성으로 되었고 약 4분 후에 겔화되었다. 이어서, 고도로 점성인 반응 혼합물을 추가로 25분 동안 교반하였다. 생성된 중합체를 워링(Waring)(등록상표) 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 트레이더로 옮기고, 질소 스위프(sweep)와 함께 진공 오븐 내에서 하룻밤 120 °C에서 건조하였다. 중합체의 고유 점도는 8.15였다.

[0068] 유기 용매 (DMAc/LiCl (4 중량% (염의 중량 / 염+용매의 총 중량))에서의 용해도:

[0069] 유리 용기에서, 0.125 그램의 상기 중합체를 25 ml의 용매 (DMAc/LiCl, 4 중량% (염의 중량 / 염+용매의 총 중량))에 첨가하고, 실온에서 진탕기에서 교반하였다. 중합체가 완전히 용해되어 투명한 용액을 제공하였다.

[0070] 비교예

[0071] 본 실시예는 용매 중 DAPBI 및 PPD 둘 모두의 용액에 TC1를 첨가하는 통상적인 방법에 의해 NMP/CaCl₂ 용매 중

에서 DAPBI/PPD-T 공중합체를 제조하는 것을 예시한다.

[0072] 83.71 g의 NMP/CaCl₂ 프리믹스 (8.3 중량% (염의 중량 / 염+용매의 총 중량)), 163.32 g의 NMP, 및 2.538 g [0.023 몰]의 PPD를, 바스켓 교반기 및 질소 입구/출구가 구비된 1-리터 반응 용기에 첨가하였다. 모든 PPD가 용매에 완전히 용해될 때까지 혼합물을 실온에서 교반하고, 이어서, 12.282 g (0.055 몰)의 DAPBI를 첨가하고 실온에서 15분 더 교반하였다. 용해되지 않은 DAPBI로 인해 용액은 우윳빛으로 보였다. 혼합물을 얼음물조에 넣어 10 °C 미만으로 냉각하고 15분 동안 교반하였다. 이어서, 5.573 g (0.027 몰)의 TC1의 제1 부분을 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 얼음물조를 제거하고, 이어서, 10.351 g의 TC1의 제2 부분을 모두 한꺼번에 첨가하고 교반하였다. 용액이 매우 점성으로 되었고, 4분 내에 겔화되었으며, 교반을 추가로 25분 동안 계속하였다. 중합체의 고도로 점성인 덩어리를 워링 블랜더로 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. 측정된 중합체 고유 점도는 5.47 dl/g이었다.

[0073] 유기 용매 (DMAc/LiCl (4 중량%, 염의 중량 / 염+용매의 총 중량)에서의 용해도:

[0074] 유리 용기에서, 0.125 그램의 비교예의 중합체를 25 mL의 DMAc/LiCl (4 중량% (염의 중량 / 염+용매의 총 중량))에 첨가하고, 실온에서 진탕기에서 교반하였다. 중합체는 전혀 용해되지 않았으며 팽윤의 징조도 없었다.

[0075] IPC 값의 결정

[0076] 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)	18.09 min	해당 없음
실시예 1	27.94 min	1.54
비교예	27.09 min	1.50

[0077]

도면

도면1

