

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6049030号
(P6049030)

(45) 発行日 平成28年12月21日(2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日(2016.12.2)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 69/32 (2006.01) C O 8 G 69/32

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-523982 (P2014-523982)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成24年7月27日 (2012. 7. 27)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2014-521805 (P2014-521805A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成26年8月28日 (2014. 8. 28)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/048434		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02013/019571		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成25年2月7日 (2013. 2. 7)		ウィルミントン, センターロード974.
審査請求日	平成27年7月23日 (2015. 7. 23)		ピー・オー・ボックス2915, チェスナ
(31) 優先権主張番号	61/513, 046	(74) 代理人	100092093
(32) 優先日	平成23年7月29日 (2011. 7. 29)		弁理士 辻居 幸一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082005
(31) 優先権主張番号	61/513, 050		弁理士 熊倉 禎男
(32) 優先日	平成23年7月29日 (2011. 7. 29)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アラミド共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 - (4 - アミノフェニル) - 5 (6) アミノベンズイミダゾール (D A P B I)、P P D (p - フェニレンジアミン)、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマーであって、I P C ピークブロック比が 1 . 5 2 ~ 1 . 5 6 であり、固有粘度が 2 d l / g より大きく、前記 I P C ピークブロック比は、下記式により表され、

(式) I P C ピークブロック比 = ポリマーのピークまでの分 / D A P B I - T 単独重合体のピークまでの分

式中、前記ポリマーのピーク及び前記 D A P B I - T 単独重合体のピークは、I P C 法により求められ、

前記 I P C 法において、移動相は、水である成分 A と、4 % 塩化リチウム (L i C l) 含有 N , N ' - ジメチルホルムアミド (D M A c) である成分 B であり、固定相は、シリカであり、カラム温度が 6 0 であり、流量 0 . 5 m l / 分で B 7 0 % から B 1 0 0 % までの 2 0 分の直線勾配が分離に使用される、ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、優れた物理的特性を有する繊維を形成することができる、5 (6) - アミノ - 2 - (p - アミノフェニル) ベンズイミダゾール (D A P B I)、p - フェニレンジアミン (P P D) およびテレフタロイルジクロライド (T C l) から誘導されるアラミドポリ

マーの製造方法に関する。

【背景技術】

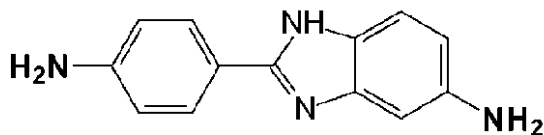
【0002】

5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾール(DAPBI)、p-フェニレンジアミン(PPD)およびテレフタロイルジクロライド(TCIまたはT、一般にテレフタロイルクロライドとも称される)から得られる繊維が当該技術分野で公知である。このような共重合体は、ロシアで、例えば、Armos(登録商標)およびRusar(登録商標)の商標名で製造されている高強度繊維の主成分である。ロシア特許出願第2,045,586号明細書を参照されたい。

【0003】

DAPBIの2つのアミンは、反応性と位置要因(positional factors)が非常に異なる。下記の構造式の右側に示されているアミン(アゾールアミン)は、構造式の左側のアミン(ベンジルアミン)より反応性が一桁高い。

【化1】



そのため、NMP/CaCl₂溶媒系中で従来の重合法により製造されるDAPBI/PPD共重合体は、モノマー成分の位置を制御できない傾向がある。DAPBI/PPD共重合体から比較的高強度の繊維を製造する要因は、ポリマー鎖に沿ったコモノマーの配列であると考えられる。特に、PPDおよびDAPBIコモノマーの分布の制御は、硫酸溶液中における結晶溶媒和物の形成を防止するのに役立ち、且つ共重合体から製造された繊維の熱処理中のポリマー鎖の配列に役立ち、その結果、より優れた機械的特性を有する繊維が得られると考えられる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

幾つかの態様では、本発明は、2-(4-アミノフェニル)-5(6)アミノベンズイミダゾール(DAPBI)、PPD、およびテレフタロイルジクロライドを含むポリマーであって、IPCピークブロック比が1.52~1.56、好ましくは1.53~1.55であり、固有粘度が2dl/gより大きいポリマーに関する。幾つかの好ましいポリマーの固有粘度は4dl/g以上である。幾つかの実施形態では、ポリマーは、(i)N-メチル-2-ピロリドン(NMP)またはジメチルアセトアミド(DMAC)と(ii)無機塩とを含む溶媒系に溶解することができ；ポリマーを溶媒系から取り出した後、ポリマーは溶媒系に再溶解することができる。

【0005】

本発明はまた、2-(4-アミノフェニル)-5(6)アミノベンズイミダゾール(DAPBI)、p-フェニレンジアミン(PPD)、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマーの製造方法であって、(a)有機溶媒と無機塩とを含む溶媒系中で2モルのDAPBIと1モルのテレフタロイルジクロライドとからアミン末端基を有するオリゴマーの溶液を生成する工程；(b)PPDをオリゴマーの溶液に添加する工程；および(c)追加のテレフタロイルジクロライドを添加してポリマーを生成する工程；を含む方法に関する。幾つかの実施形態では、工程c)で添加されるテレフタロイルジクロライドの量は、溶液中のジアミンの量に基づいた化学量論バランスを達成するのに十分である。

【0006】

好ましい有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)およびジメチルア

10

20

30

40

50

セトアミド (DMAC) が挙げられる。好ましい無機塩としては、LiCl および $CaCl_2$ が挙げられる。特定の実施形態では、溶媒系は NMP / $CaCl_2$ である。

【0007】

本発明は、ポリマーを単離する別の工程を含むことができる。本発明の幾つかの実施形態は、ポリマーを粉砕する工程を含む工程を含む。ポリマーは、粉砕されたものであってもまたは粉砕されていないものであっても、1つ以上の洗浄工程、中和工程、またはその両方で処理することができる。

【0008】

幾つかの態様では、本発明はさらに、硫酸を含む溶媒にポリマーを溶解して、繊維の紡糸に好適な溶液を形成する工程に関する。溶解されるポリマーとしては、洗浄および/または中和されたものであってもまたは洗浄および/または中和されなかったものであってもよい単離ポリマー、ならびに粉砕されたものであってもまたは粉砕されなかったものであってもよいポリマーが挙げられる。あるいは、有機溶媒 (無機塩を含有してもよい) を使用して、繊維の紡糸に好適な溶液を形成することができる。任意の好適な溶媒を使用してポリマーを溶解することができるが、幾つかの実施形態では、溶媒は N-メチル-2-ピロリドン (NMP) またはジメチルアセトアミド (DMAC) と無機塩とを含み、繊維の紡糸に好適な溶液を形成する。好適な無機塩の例としては、LiCl および $CaCl_2$ がある。

【0009】

幾つかの好ましい実施形態では、DAPBI 対フェニレンジアミンのモル比は、0.25 ~ 4.0 の範囲である。幾つかの方法では、工程 (a) の DAPBI であるスラリーの量は、1 ~ 10 重量% の範囲である。特定の方法では、工程 b) の PPD であるオリゴマー溶液の量は、0.5 ~ 5.5 重量% の範囲である。特定の実施形態では、工程 c) の追加のテレフトロイルジクロライドは、工程 b) で添加される PPD の量に対して 100 ~ 400 モルパーセントの範囲の量である。

【0010】

幾つかの方法では、NMP / $CaCl_2$ 溶媒の $CaCl_2$ 重量パーセントは、0.3 ~ 10% の範囲である。

【0011】

別の態様では、本発明は、2 - (4 - アミノフェニル) - 5 (6) アミノベンズイミダゾール (DAPBI)、PPD、およびテレフトロイルジクロライドの残基を含むポリマーの製造方法であって、a) 有機溶媒と無機塩とを含む溶媒系に DAPBI を懸濁したスラリーを形成する工程； b) スラリーにテレフトロイルジクロライドを、スラリー中の DAPBI 1 モル当たり 2 分の 1 モル以下の量で添加する工程； c) スラリーを攪拌して DAPBI とテレフトロイルジクロライドを反応させ、オリゴマー溶液を生成する工程； d) PPD をオリゴマー溶液に添加し、PPD が実質的に全部溶解するまで攪拌する工程、e) テレフトロイルジクロライドを、溶液中の PPD 1 モル当たり 1 モル超の量で添加し、プレポリマー溶液を生成する工程； および e) プレポリマー溶液を攪拌してポリマーを生成する工程； を含む方法に関する。本方法は、塩化スルフルルを含む溶媒にポリマーを溶解し、繊維の紡糸に好適な溶液を形成する工程をさらに含むことができる。

【0012】

前述の要約、ならびに以下の発明を実施するための形態は、添付の図面と共に読むことによりさらによく理解される。本発明を説明するために、図面に本発明の例示的实施形態を示しているが；本発明は、開示される特定の方法、組成物、およびデバイスに限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例のIPC結果対DAPBI-T単独重合体のIPC結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

10

20

30

40

50

本発明は、本開示の一部を構成する添付の図および実施例に関連する以下の発明を実施するための形態を参照することによりさらに容易に理解することができる。本発明は、本明細書に記載および/または図示する特定のデバイス、方法、条件またはパラメータに限定されるものではなく、本明細書で使用される用語は、例として特定の実施形態を説明することを目的としているに過ぎず、請求する本発明を限定するものではないことを理解されたい。

【0015】

幾つかの態様では、本発明は、2-(4-アミノフェニル)-5(6)アミノベンズイミダゾール(DAPBI)、PPD、およびテレフタロイルジクロライドを含むポリマーであって、IPCピークブロック比が1.52~1.56、好ましくは1.53~1.55であり、固有粘度が2dl/gより大きいポリマーに関する。幾つかの好ましいポリマーの固有粘度は4dl/g以上である。幾つかの実施形態では、ポリマーは、(i)N-メチル-2-ピロリドン(NMP)またはジメチルアセトアミド(DMAC)と(ii)無機塩とを含む溶媒系に溶解することができ；ポリマーを溶媒系から取り出した後、ポリマーは溶媒系に再溶解することができる。

10

【0016】

他の態様では、本発明は、2-(4-アミノフェニル)-5(6)アミノベンズイミダゾール(DAPBI)、PPD、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマーの製造方法であって、a)有機溶媒と無機塩とを含む溶媒系にDAPBIを懸濁したスラリーを形成する工程；b)スラリーにテレフタロイルジクロライドを、スラリー中のDAPBI 1モル当たり2分の1モル以下の量で添加する工程；c)スラリーを攪拌してDAPBIとテレフタロイルジクロライドを反応させ、オリゴマー溶液を生成する工程；d)PPDをオリゴマー溶液に添加し、PPDが実質的に全部溶解するまで攪拌する工程、e)テレフタロイルジクロライドを、溶液中のPPD 1モル当たり1モル超の量で添加し、プレポリマー溶液を生成する工程；およびe)プレポリマー溶液を攪拌してポリマーを生成する工程；を含む方法に関する。本方法は、塩化スルフリルを含む溶媒にポリマーを溶解し、繊維の紡糸に好適な溶液を形成する工程をさらに含むことができる。

20

【0017】

さらに他の態様では、本発明は、2-(4-アミノフェニル)-5(6)アミノベンズイミダゾール(DAPBI)、p-フェニレンジアミン(PPD)、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマーの製造方法であって、(a)有機溶媒と無機塩とを含む溶媒系中で2モルのDAPBIと1モルのテレフタロイルジクロライドとからアミン末端基を有するオリゴマーの溶液を生成する工程；(b)PPDをオリゴマーの溶液に添加する工程；および(c)追加のテレフタロイルジクロライドを添加してポリマーを生成する工程；を含む方法に関する。幾つかの実施形態では、工程c)で添加されるテレフタロイルジクロライドの量は、溶液中のジアミンの量に基づいた化学量論バランスを達成するのに十分である。

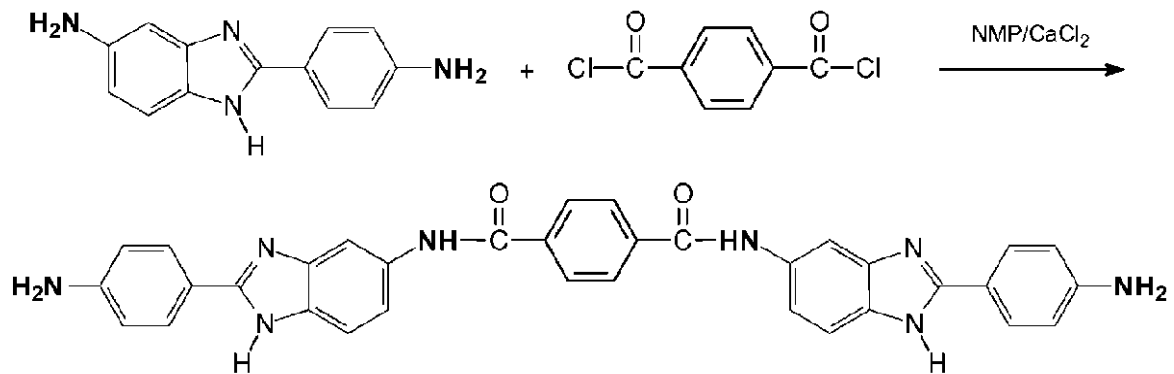
30

【0018】

本発明により使用される本方法では、まず、2モルのDAPBIを1モルのテレフタロイルジクロライドと反応させる。比較的反応速度の速いアミン(アゾールアミン)が、テレフタロイルジクロライド(TCI)分子の両方の酸塩化物と反応し、末端に比較的反応速度の遅いアミン(ベンジルアミン)を末端基として有する「三量体」を選択的に含むオリゴマーの分布が生じると考えられる。得られるこれらの三量体中、2つの末端アミン基の反応性は同等である。

40

【化2】



10

【0019】

この三量体に、p-フェニレンジアミン（PPD）を添加して溶解し、追加のテレフタルロイルジクロライド（TCL）モノマーを添加して、DAPBI単位の制御された頭尾配置を有するDAPBI/PPD-T共重合体を製造する。その他の利点として、得られるポリマーはDMAc/LiClなどの有機溶媒系ならびに硫酸に可溶である。

【0020】

ポリマーの製造に有用な容器、ならびにポリマーの製造に有用な温度および他の条件としては、例えば、Kwolekらに付与された米国特許第3,063,966号明細書；Kwolekに付与された米国特許第3,600,350号明細書；中川らに付与された米国特許第4,018,735号明細書；およびJungらに付与された米国特許第5,646,234号明細書などの特許に開示されている詳細が挙げられる。

20

【0021】

幾つかの実施形態では、有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）またはジメチルアセトアミド（DMAc）である。好適な無機塩としては、LiClおよびCaCl₂が挙げられる。1つの好ましい実施形態では、溶媒系はNMP/CaCl₂である。特定の実施形態では、NMP/CaCl₂溶媒のCaCl₂重量パーセントは1～10%の範囲である。NMPに対するCaCl₂の溶解度は約8%であることに留意されたい。この

30

【0022】

ようなものとして8%超のCaCl₂を使用する場合、溶媒系中に不溶のCaCl₂が幾らか存在する。溶媒および塩は、販売元から入手し、必要に応じて、当業者に公知の方法で精製することができる。

【0023】

幾つかの方法では、DAPBI対p-フェニレンジアミンのモル比は、0.25～4.0の範囲である。この比は、DAPBI/PPD比20/80～80/20と同等である。特定の方法では、工程（a）のDAPBIであるスラリーの量は0.5～10重量%の範囲である。

40

【0024】

幾つかの実施形態では、工程d)または工程e)または工程d)と工程e)の両方を攪拌下で行う。幾つかの実施形態では、ポリマーを単離することができる。処理および貯蔵を助けるために、単離されたポリマーを所望の粒度粉碎することができる。ポリマーを1つ以上の洗浄工程、中和工程、またはその両方で処理することができる。これらの洗浄工程および/または中和工程は、ポリマーの粉碎前または粉碎後に行うことができる。反応混合物の攪拌、洗浄工程および中和工程、ならびにポリマーの粉碎に使用するのに好適な装置は当業者に公知である。

【0025】

50

ポリマーの分子量は、通常、1つ以上の希薄溶液粘度測定値により監視され、それに相関する。従って、通常、希薄溶液の相対粘度（「 V_{rel} 」または「 η_{rel} 」または「 n_{rel} 」）と固有粘度（「 V_{inh} 」または「 η_{inh} 」または「 n_{inh} 」）の測定値が、ポリマー分子量の監視に使用される。希薄ポリマー溶液の相対粘度と固有粘度には、次式の関係があり

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

式中、 \ln は自然対数関数であり、 C はポリマー溶液の濃度である。 V_{rel} は、無名数の比であり、従って V_{inh} は、通常、グラム当たりのデシリットル（「 dl/g 」）として、濃度の逆数の単位で表される。

【0026】

ポリマーの中和は、1つ以上の工程でポリマーを塩基と接触させることにより行うことができる。好適な塩基としては、 $NaOH$ ； KOH ； Na_2CO_3 ； $NaHCO_3$ ； NH_4OH ； $Ca(OH)_2$ ； K_2CO_3 ； $KHCO_3$ ；またはトリアルキルアミン、好ましくはトリブチルアミン；他のアミン；またはこれらの混合物が挙げられる。一実施形態では、塩基は水溶性である。幾つかの好ましい実施例では、中和溶液は塩基の水溶液である。

【0027】

ポリマーは、中和工程と独立して、または中和工程の前および/または中和工程の後に、水で洗浄することもできる。

【0028】

幾つかの態様では、本発明はさらに、硫酸を含む溶媒にポリマーを溶解し、繊維の紡糸に好適な溶液（「紡糸原液」とも称される）を形成する工程に関する。溶解されるポリマーとしては、洗浄および/または中和されたものであってもまたは洗浄および/または中和されなかったものであってもよい単離ポリマー、ならびに粉碎されたものであってもまたは粉碎されなかったものであってもよいポリマーが挙げられる。任意の好適な溶媒を使用してポリマーを溶解することができるが、幾つかの実施形態では、溶媒はN-メチル-2-ピロリドン（NMP）またはジメチルアセトアミド（DMAC）と無機塩とを含み、繊維の紡糸に好適な溶液を形成する。当業者に公知の従来の方法により、溶解したポリマーを繊維に紡糸することができる。

【0029】

多くの方法を使用して、本明細書に記載の共重合体を含有する紡糸原液をドープフィラメントに紡糸することができるが；湿式紡糸および「エアギャップ」紡糸が最もよく知られている。これらの紡糸法用の紡糸口金と浴の一般的な配置は当該技術分野で周知であり、米国特許第3,227,793号明細書；米国特許第3,414,645号明細書；米国特許第3,767,756号明細書；および米国特許第5,667,743号明細書の図は、このような高強度ポリマーの紡糸法を説明している。「エアギャップ」紡糸では、通常、まず紡糸口金で空気などの気体中に繊維を押し出し、それはフィラメントの形成に好ましい方法である。

【0030】

本明細書で使用する場合、フィラメントおよび繊維という用語は、互換的に使用される。

【0031】

繊維を1つ以上の洗浄浴または洗浄キャビネットと接触させることができる。洗浄は、繊維を浴に浸漬することにより達成されても、または繊維に水溶液を噴霧することにより達成されてもよい。洗浄キャビネットは、通常、1本以上のロールを収容する密閉キャビネットを含み、糸は、キャビネットから出る前に何回もロールの周囲、およびロール間を走行する。糸がロールの周囲を走行する時、それに洗浄液が噴霧される。洗浄液は、キャビネットの底部で連続的に回収され、それから排液される。

【0032】

洗浄液の温度は、好ましくは30より高い。洗浄液は蒸気の形態（スチーム）で塗布することもできるが、より好都合には液体の形態で使用される。好ましくは、多数の洗浄

10

20

30

40

50

浴または洗浄キャビネットを使用する。いずれか1つの洗浄浴または洗浄キャビネット中の糸の滞留時間は、糸中の所望の残留硫黄濃度に依存することになる。連続法では、好ましい複数の洗浄浴および/または洗浄キャビネット中における全洗浄工程の所要時間は、好ましくは約10分以下、より好ましくは約5秒以下である。幾つかの実施形態では、全洗浄工程の所要時間は20秒以上であり；幾つかの実施形態では、全洗浄工程は400秒以内に達成される。バッチ法では、全洗浄工程の所要時間は、12～24時間以上もの、時間のオーダーであってもよい。

【0033】

必要に応じて、糸中の酸（硫酸溶媒など）の中和は、浴またはキャビネット中に行うことができる。幾つかの実施形態では、中和浴または中和キャビネットが、1つ以上の洗浄浴または洗浄キャビネットの後に続いてよい。洗浄は、繊維を浴に浸漬することにより達成されても、または繊維に水溶液を噴霧することにより達成されてもよい。中和は、1つの浴もしくはキャビネット中に行っても、または複数の浴もしくはキャビネット中に行ってもよい。幾つかの実施形態では、硫酸不純物の中和に好ましい塩基としては、 NaOH ； KOH ； Na_2CO_3 ； NaHCO_3 ； NH_4OH ； $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ； K_2CO_3 ； KHC O_3 ；またはトリアルキルアミン、好ましくはトリブチルアミン；他のアミン；またはこれらの混合物が挙げられる。一実施形態では、塩基は水溶性である。幾つかの好ましい実施例では、中和溶液は、1リットル当たり塩基0.01～1.25モル、好ましくは1リットル当たり塩基0.01～0.5モルを含有する水溶液である。カチオンの量は、塩基への暴露時間および温度、ならびに洗浄方法にも依存する。幾つかの好ましい実施形態では、塩基は NaOH または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ である。

10

20

【0034】

繊維を塩基で処理した後、本方法は、水を含有する洗浄溶液または酸と糸を接触させて、過剰の塩基を全部または実質的に全部除去する工程を含んでもよい。この洗浄溶液は、1つ以上の洗浄浴または洗浄キャビネット中で塗布することができる。

【0035】

洗浄および中和の後、繊維または糸を乾燥機で乾燥させて、水および他の液体を除去することができる。1つ以上の乾燥機を使用することができる。特定の実施形態では、乾燥機は、繊維の乾燥に熱風を使用するオープンであってもよい。他の実施形態では、熱ロールを使用して繊維を加熱することができる。繊維の含水率が繊維の20重量パーセント以下になるまで、繊維を乾燥機で約20以上、約100未満の温度に加熱する。幾つかの実施形態では、繊維を85以下に加熱する。幾つかの実施形態では、繊維の含水率が繊維の14重量パーセント以下になるまで、繊維をそれらの条件で加熱する。本発明者らは、低温乾燥が繊維強度を改善するのに好ましい方法であることを発見した。特に、本発明者らは、未乾燥糸に施される最初の加熱工程（即ち、熱ロール、オープン内のような加熱雰囲気等）を、工業規模で高強度繊維を乾燥するのに使用される連続法では通常使用しない穏やかな温度で行うと、最も優れた繊維強度特性が達成されることを見出した。共重合体繊維はPPD-T単独重合体より水に対する親和性が高く；この親和性は乾燥中のポリマーからの水の拡散速度を低下させ、その結果、大きい熱駆動力を生じさせ乾燥時間を短縮するために一般的に使用される典型的な高い乾燥温度に未乾燥糸を直接暴露すると、繊維に修復不可能な損傷が生じ、その結果、繊維強度が低下すると考えられる。幾つかの実施形態では、繊維は少なくとも約30に加熱され；幾つかの実施形態では、繊維は少なくとも約40に加熱される。

30

40

【0036】

乾燥機滞留時間は10分未満であり、好ましくは180秒未満である。乾燥機は窒素雰囲気または他の非反応性雰囲気を備えてもよい。乾燥工程は、通常、大気圧で行われる。しかし、必要に応じて、減圧下で工程を行うことができる。一実施形態では、フィラメントを少なくとも0.1gpdの張力下で、好ましくは2gpd以上の張力下で乾燥させる。

【0037】

50

本発明はまた、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) またはジメチルアセトアミド (D M A C) と無機塩とに溶解することができる、2 - (4 - アミノフェニル) - 5 (6) アミノベンズイミダゾール (D A P B I)、p - フェニレンジアミン、およびテレフタロイルジクロライドの残基を含むポリマー粉末にも関する。換言すれば、ポリマーを溶媒系から取り出した後または単離した後、ポリマーは溶媒系に再溶解することができる。従来の方法で製造されたポリマーは、単離されると、N M P または D M A c と無機塩との溶媒系に再溶解することができず、紡糸溶液を得るために硫酸などの溶媒を必要とすることに留意されたい。幾つかの実施形態では、ポリマー粉末の固有粘度は 2 d l / g より大きい。幾つかの好ましい実施形態では、ポリマーの固有粘度は 4 d l / g 以上である。

【 0 0 3 8 】

10

さらに別の態様では、本発明は、2 - (4 - アミノフェニル) - 5 (6) アミノベンズイミダゾール (D A P B I)、PPD、およびテレフタロイルジクロライドを含むポリマーであって、IPC ピークブロック比 (サンプル / D A P B I - T 単独重合体の溶出時間比) が 1 . 5 2 ~ 1 . 5 6、好ましくは 1 . 5 3 ~ 1 . 5 5 であり、固有粘度が 2 d l / g より大きいポリマーに関する。

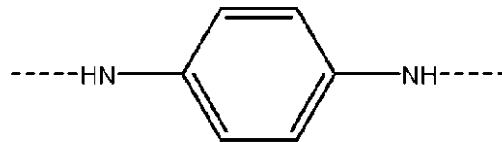
【 0 0 3 9 】

定義

本明細書で使用する場合、化学種の「残基」という用語は、特定の反応式中の化学種から得られる生成物またはその後の配合物もしくは化学製品である部分を指し、その部分が実際にその化学種から得られるかどうかは関係ない。従って、p - フェニレンジアミンの残基を含む共重合体は、式：

20

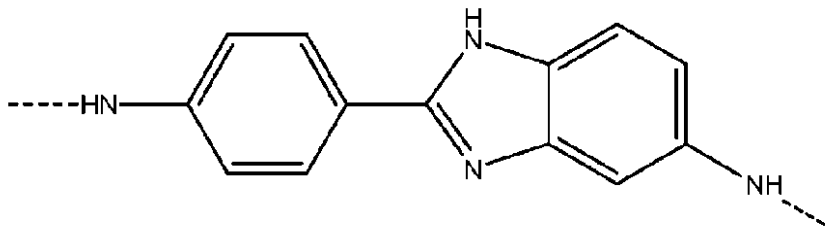
【 化 3 】



の単位を 1 個以上有する共重合体を指す。同様に、D A P B I の残基を含む共重合体は、構造：

30

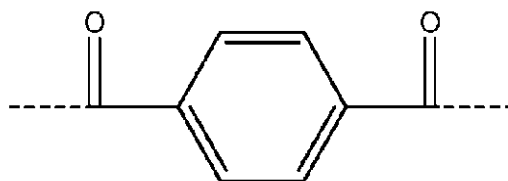
【 化 4 】



の単位を 1 個以上含有する。テレフタロイルジクロライドの残基を有する共重合体は、構造：

40

【 化 5 】



の単位を 1 個以上含有する。破線は結合位置を示す。

【 0 0 4 0 】

50

「ポリマー」という用語は、本明細書で使用する場合、同じ種類であるかまたは異なる種類であるかにかかわらず、モノマーの重合により製造されたポリマー化合物を意味する。「共重合体」（2種類の異なるモノマーから製造されたポリマーを指す）という用語、「三元共重合体」（3種類の異なるモノマーから製造されたポリマーを指す）という用語、および四元共重合体（4種類の異なるモノマーから製造されたポリマーを指す）という用語は、ポリマーの定義に含まれる。

【0041】

「粉末」という用語は、ポリマーに言及する場合、繊維またはパルプのような繊維性も、フィブリドのようなフィルム状の繊維性も有していない共重合体の粒子を意味する。個々の粒子は、フィブリル非含有の傾向があり、不規則な形状を有し、有効粒子径840マイクロメートル以下である。例として米国特許第5,474,842号明細書および米国特許第5,811,042号明細書がある。

10

【0042】

本明細書で使用する場合、「化学量論量」は、第2の成分の反応性基全部と反応するのに理論的に必要な成分の量を意味する。例えば、「化学量論量」は、アミン成分（p-フェニレンジアミンおよびDAPBI）のアミン基の実質的に全部と反応するのに必要なテレフタル酸ジクロリドのモル数を指す。「化学量論量」という用語は、通常、理論量の10%以内の範囲の量を指すものと当業者に理解される。例えば、重合反応に使用されるテレフタル酸ジクロリドの化学量論量は、p-フェニレンジアミンおよびDPA BIのアミン基全部と反応するのに理論的に必要なテレフタル酸の量の90~110%とすることができる。

20

【0043】

「繊維」とは、長さ対その長さに垂直な断面積を横切る幅の比が大きい、比較的柔軟で巨視的に均質な物体を指す。好ましい実施形態では、繊維は、検査すると、断面が実質的に中実であり、繊維中の欠陥と見なされるであろう不規則な空隙または開放領域がほとんどない。

【0044】

「有機溶媒」という用語は、本明細書では、一成分の有機溶媒または2種類以上の有機溶媒の混合物を含むものと理解される。幾つかの実施形態では、有機溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド（DMAC）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、またはジメチルスルホキシドである。幾つかの好ましい実施形態では、有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドンまたはジメチルアセトアミドである。

30

【0045】

「無機塩」という用語は、単一の無機塩または2種類以上の無機塩の混合物を指す。幾つかの実施形態では、無機塩は溶媒に十分可溶であり、溶媒中で原子番号を有するハロゲン原子のイオンを遊離する。幾つかの実施形態では、好ましい無機塩は、KCl、ZnCl₂、LiClまたはCaCl₂である。特定の好ましい実施形態では、無機塩は、LiClまたはCaCl₂である。

【0046】

「未乾燥（never-dried）」とは、繊維の含水率が繊維の少なくとも75重量パーセントであることを意味する。

40

【0047】

添付の特許請求の範囲を含む本明細書で使用する場合、単数形「1つの(a)」、「1つの(an)」および「その(the)」は複数形を含み、特定の数値の言及は、特記しない限り、少なくともその特定の値を含むものとする。値の範囲を示す場合、別の実施形態は、ある特定の値からおよび/または他の特定の値までの範囲を含む。同様に、値が「約」という先行詞の使用により近似値として示される場合、特定の値は別の実施形態を構成するものと理解されるであろう。範囲は全て両端値を含み、組み合わせ可能である。任意の構成成分中にまたは任意の式中に任意の変数が2回以上出現する場合、各出現におけるその定義は、他のどの出現におけるその定義とも独立している。置換基および/または

50

変数の組み合わせは、このような組み合わせの結果、安定な化合物が得られる場合のみ許容できる。

【0048】

試験方法

固有粘度は、ポリマーが濃度9.6重量%の濃硫酸にポリマー濃度(C)0.5g/dlおよび温度25で溶解している溶液を使用して測定することができる。次いで、固有粘度を $\ln(t_{poly}/t_{solvent})/C$ (式中、 t_{poly} はポリマー溶液の滴下時間であり、 $t_{solvent}$ は純粋な溶媒の滴下時間である)として算出する。

【0049】

相互作用ポリマークロマトグラフィー(IPC)法を使用してp-アラミド共重合体の微細構造を解析した。クロマトグラフ分離は、Waters Technologies (Milford, MA, USA)製の60のカラムヒーターを備えたAlliance 2695(商標)Separation Moduleで行った。このモジュールは、カラム出口までの遅延量(lag volume)0.6ml、オンライン溶媒脱気および2mlバイアルから自動サンプル注入式の低圧クウォーターナリグラジエントポンプシステムを提供する。波長320nmのWaters UV/Vis 487(商標)光度計をオンライン検出器として使用した。使用した移動相の2つの成分は、水(成分A)、および4%塩化リチウム(LiCl)含有N,N'-ジメチルホルムアミド(DMAC)(成分B)であった。流量0.5ml/分でB70%からB100%までの20分の直線勾配を分離に使用した。Waters製のSilica Nova Pak(商標)150x3.9mm、孔径60Åを固定相として使用した。各サンプルを、120の4%LiCl含有DMACに、12時間中速で攪拌しながら濃度0.2mg/mlとなるように溶解し、10ml注入ループを使用して注入した。

【0050】

データ取得および整理に、Waters製のEmpower(商標)バージョン2ソフトウェアモジュールを使用した。次いで、対照のDAPBI-T単独重合体および評価される共重合体を含むデータセットを実行することにより、IPCピークブロック比(peak block ratio)を求める。図は、単独重合体および評価される共重合体のピークの典型例であり、垂直矢印はピーク値を示す。次いで、次式：

IPCピークブロック比 = 共重合体のピークまでの分 / 単独重合体のピークまでの分
によりIPCピークブロック比を算出する。

【0051】

以下の実施例で本発明を説明するが、それらは本発明を限定するものではない。

【実施例】

【0052】

NMP、DMAC、LiCl、CaCl₂、DAPBI、PPDおよびTCIは、販売元から入手した。

【0053】

実施例1

この実施例は、制御された「頭尾」DAPBI配置を有するDAPBI/PPD-T共重合体の製造を説明する。DAPBI[5(6)-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾール]は、反応性の著しく異なる2つのアミン基、いわゆる非対称ジアミンを有する。縮合したイミダゾール環を有するベンゼン環に結合したアミン基の方が、分子の反対側のベンゼン環単独のアミン基よりも反応速度が一桁速い。この実施例の頭部と尾部は、それぞれ反応速度の速いアミン/遅いアミンを表す；即ち、「頭部」はベンジルアミンであり、「尾部」はアゾールアミンである。

【0054】

ポリマーの製造：

バスケット攪拌機、窒素入口/出口を備えた1リットルの反応釜に、NMP/CaCl₂プレミックス(8.3重量%(塩の重量/塩と溶媒の全重量))83.75グラム、N

10

20

30

40

50

MP (N - メチル - 2 - ピロリドン] 163.30 g および DAPBI 12.288 g (0.055 モル) を添加し、10 分間攪拌した。この時点では DAPBI は溶媒系に完全に溶解しなかった。内容物を氷水浴中で攪拌し、混合物を 10 未満に冷却した。TC1 (テレフタロイルジクロライド) 5.562 グラム (0.027 モル) を全部一度に添加し、5 分間攪拌した。この時点で、DAPBI が TC1 と反応したため溶液は透明になった。氷水浴を取り除き、PPD (p - フェニレンジアミン) 2.539 グラム (0.023 モル) を添加し、PPD が全部、溶液に溶解するまで攪拌した。TC1 10.340 グラム (0.051 モル) を全部一度に添加し、攪拌した。溶液は、非常に粘度が高くなり、約 4 分でゲル化した。次いで、高粘度の反応混合物をさらに 25 分間攪拌した。得られたポリマーを Waring (登録商標) Blender に移して、小粒子に粉碎し、水で数回洗浄して、溶媒 (NMP / CaCl₂) および反応により生じた過剰の HCl を除去した。次いで、ポリマーを炭酸水素ナトリウムで中和し、最後に水で数回洗浄して、中性のポリマーを得た。ポリマーをトレイに移し入れ、窒素をスリーブガスとして用いた 120 の真空オープンで終夜乾燥した。ポリマーの固有粘度は 8.15 であった。

10

【0055】

有機溶媒 (DMAc / LiCl (4 重量% (塩の重量 / 塩と溶媒の全重量))) に対するポリマーの溶解度:

上記ポリマー 0.125 グラムをガラスバイアル内の溶媒 (DMAc / LiCl、4 重量% (塩の重量 / 塩と溶媒の全重量)) 25 ml に添加し、振盪機で室温にて攪拌した。ポリマーが完全に溶解し、透明な溶液を得た。

20

【0056】

比較例

この実施例は、DAPBI と PPD の両方を溶媒に溶解した溶液に TC1 を添加する従来の方法による、NMP / CaCl₂ 溶媒中での DAPBI / PPD - T 共重合体の製造について説明する。

【0057】

バスケット攪拌機および窒素入口 / 出口を備えた 1 リットルの反応釜に、NMP / CaCl₂ プレミックス (8.3 重量% (塩の重量 / 塩と溶媒の全重量)) 83.71 g、NMP 163.32 g、および PPD 2.538 g [0.023 モル] を添加した。PPD が全部、溶媒に完全に溶解するまで混合物を室温で攪拌した後、DAPBI 12.282 g (0.055 モル) を添加し、室温でさらに 15 分間攪拌した。溶液は、不溶の DAPBI のため乳白色に見えた。氷水浴に入れることにより混合物を 10 未満に冷却し、15 分間攪拌した。次いで、TC1 の第 1 部、5.573 g (0.027 モル) を添加し、5 分間攪拌した。氷水浴を取り除いた後、TC1 の第 2 部、10.351 g を全部一度に添加し、攪拌した。溶液は、非常に粘度が高くなり、4 分以内にゲル化し、さらに 25 分間攪拌し続けた。高粘度のポリマー塊を Waring (登録商標) ブレンダーに移して、小粒子に粉碎し、数回洗浄し、溶媒 (NMP / CaCl₂) および反応により生じた過剰の HCl を除去した。次いで、ポリマーを炭酸水素ナトリウムで中和し、最後に水で数回洗浄して、中性のポリマーを得た。ポリマーをトレイに移し入れ、窒素をスリーブガスとして用いた 120 の真空オープンで終夜乾燥した。測定したポリマー固有粘度は 5.47 dl / g であった。

30

40

【0058】

有機溶媒 (DMAc / LiCl (4 重量%、塩の重量 / 塩と溶媒の全重量)) に対するポリマーの溶解度:

比較例のポリマー 0.125 グラムをガラスバイアル内の (DMAc / LiCl、4 重量% (塩の重量 / 塩と溶媒の全重量)) 25 ml に添加し、振盪機で室温にて攪拌した。ポリマーは全く溶解せず、膨潤を示さなかった。

【0059】

IPC 値の測定

前述の試験方法で、実施例 1 および比較例のポリマーの IPC ピークブロック比を求め

50

た。結果を下記に示す。

【 0 0 6 0 】

【表 1】

	ピーク値	ピーク比
単独重合体 (対照)	18.09分	入手不可
実施例 1	27.94分	1.54
比較例	27.09分	1.50

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔 1 〕 2 - (4 - アミノフェニル) - 5 (6) アミノベンズイミダゾール (D A P B I) 、 P P D 、 およびテレフタロイルジクロライドを含むポリマーであって、 I P C ピークブ
ロック比が 1 . 5 2 ~ 1 . 5 6 であり、固有粘度が 2 d l / g より大きいポリマー。

10

〔 2 〕 固有粘度が 4 d l / g 以上である、前記〔 1 〕に記載のポリマー。

〔 3 〕 I P C ピークブロック比が 1 . 5 3 ~ 1 . 5 5 である、前記〔 1 〕または〔 2 〕に
記載のポリマー。

〔 4 〕 (i) N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) またはジメチルアセトアミド (D M
A C) と (i i) 無機塩とを含む溶媒系に溶解することができ；前記溶媒系から取り出し
た後、前記溶媒系に再溶解することができる、前記〔 1 〕に記載のポリマー。

〔 5 〕 固有粘度が 2 d l / g より大きい、前記〔 4 〕に記載のポリマー。

〔 6 〕 固有粘度が 4 d l / g 以上である、前記〔 5 〕に記載のポリマー。

20

【 図 1 】

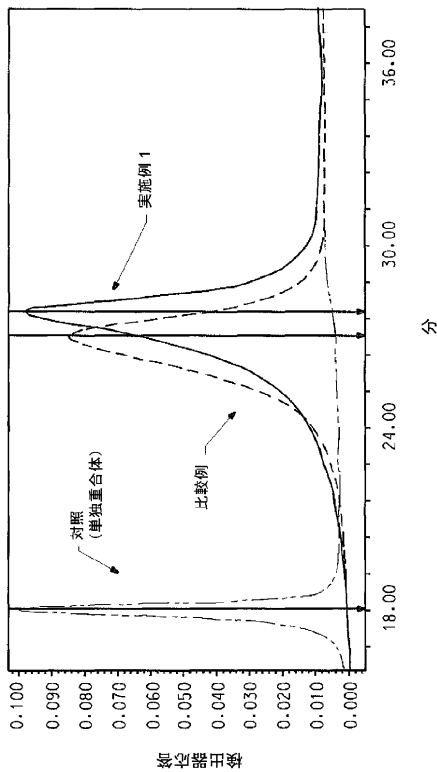


FIG. 1

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/513,043

(32)優先日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100154988

弁理士 小林 真知

(72)発明者 リー キウ - セウン

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23113 ミドロジアン ランズドーン コート 1094
1

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特表2007-511649(JP,A)

特開平07-278303(JP,A)

米国特許出願公開第2007/0083032(US,A1)

米国特許第05571891(US,A)

特開昭61-123631(JP,A)

特表2011-516710(JP,A)

米国特許出願公開第2011/0046340(US,A1)

国際公開第2008/075751(WO,A1)

特許第4934151(JP,B2)

米国特許出願公開第2010/0029159(US,A1)

特開2010-163506(JP,A)

特開平07-300534(JP,A)

特開2011-037984(JP,A)

特開昭51-008363(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08G 69/00 - 69/50

C08G 73/00 - 73/26

D01F 1/00 - 6/96

D01F 9/00 - 9/04

DB名 CAplus/REGISTRY(STN)