



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103361758 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 23

(21) 申请号 201310129504. 9

F23J 15/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 03. 20

(30) 优先权数据

60/896567 2007. 03. 23 US

(62) 分案原申请数据

200880016573. 6 2008. 03. 20

(71) 申请人 索维高级聚合物股份有限公司

地址 美国佐治亚州

(72) 发明人 威廉·沃尔特·卢尼

布赖恩·巴莱诺

道格拉斯·布雷德迈尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张萍 万雪松

(51) Int. Cl.

D01F 6/76 (2006. 01)

D01F 8/16 (2006. 01)

D04H 1/4382 (2012. 01)

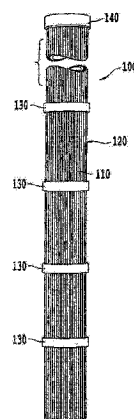
权利要求书2页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

燃煤烟道气过滤器

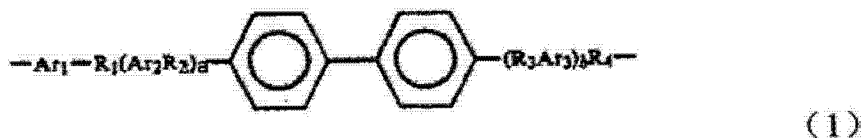
(57) 摘要

本发明提供一种过滤器组件,包括一个框架以及安装在所述框架上的一种织物,其中所述织物包括纤维(F),这些纤维包括选自下组的至少一种聚合物材料(P),该组的构成为:一种聚(联苯基醚砜)、一种聚(酰亚胺砜)以及它们的共混物,并且,一种燃煤烟道气穿过所述过滤器组件。



1. 一种过滤器组件,包括一个框架以及安装在所述框架上的一种织物,其中所述织物包括纤维(F),这些纤维包括选自下组的至少一种聚合物材料(P),该组的构成为:一种聚(联苯基醚砜)、一种聚(酰亚胺砜)、以及它们的共混物,并且,一种燃煤烟道气穿过所述过滤器组件,

其中所述聚(联苯基醚砜)是如下聚合物,该聚合物的超过50wt%的重复单元(R1)具有一种或多种如下类型的分子式:



其中, R_1 至 R_4 是 ---O--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---S--- 、 ---CO--- , 前提条件是 R_1 至 R_4 中的至少一个是 $\text{---SO}_2\text{---}$, 并且 R_1 至 R_4 中的至少一个是 ---O--- ; Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 是亚苯基或对亚联苯基; 并且 a 和 b 是 0 或 1。

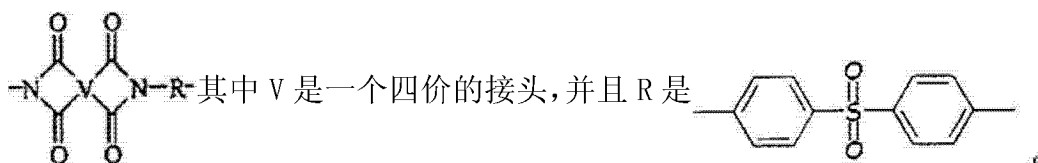
2. 根据权利要求1所述的过滤器组件,其中,所述燃煤烟道气包括高于5vol.%的 CO_2 、大于400ppm的硫氧化物、以及大于125ppm的氮氧化物。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的过滤器组件,其中,所述聚合物材料(P)是一种聚(联苯基醚砜)。

4. 根据权利要求3所述的过滤器组件,其中,所述聚(联苯基醚砜)是一种聚苯砜。

5. 根据权利要求1至2中任一项所述的过滤器组件,其中,所述聚合物材料(P)是一种聚(酰亚胺砜)。

6. 根据权利要求5所述的过滤器组件,其中,高于50wt.%的该聚(酰亚胺砜)的重量是由具有以下化学式的结构单元构成,



7. 根据权利要求6所述的过滤器组件,其中, V 是 $\text{---C}_6\text{H}_4\text{---W---C}_6\text{H}_4\text{---}$, W 或者是 ---O--- 或者是

---O---D---O--- , D 是 $\text{---C}_6\text{H}_4\text{---Q---C}_6\text{H}_4\text{---}$, Q 是 $\text{---C}_y\text{H}_{2y}\text{---}$, 并且 y 是从 1 到 5 的一个整数。

8. 根据权利要求1所述的过滤器组件,其中,在硫酸的存在下它不氧化分解。

9. 根据权利要求1所述的过滤器组件,其中,在 170°C 的温度环境中它不分解。

10. 根据权利要求1所述的过滤器组件,其中它包括表面活性纤维。

11. 根据权利要求1所述的过滤器组件,其中,该燃煤烟道气是一种燃煤发电厂的烟道气。

12. 一种过滤系统,包括多个过滤器组件,它们中的至少一个是根据权利要求1至11中任一项所述的过滤器组件,所述过滤系统进一步包括接收该燃煤烟道气的一个气体进口。

13. 根据权利要求12所述的过滤系统,其中,这些过滤器组件中的每一个都是根据权利要求1至11中的任何一项。

14. 一个燃煤发电厂,包括根据权利要求1至11中任一项所述的过滤器组件或根据权

利要求 12 或 13 所述的过滤系统。

15. 一个水泥厂,包括根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的过滤器组件或根据权利要求 12 或 13 所述的过滤系统。

16. 包括一个框架以及安装在所述框架上的一种织物的一种过滤器组件用于过滤一种燃煤烟道气的用途,其中所述织物包括纤维(F),这些纤维包括选自下组的至少一种聚合物材料(P),该组的构成为:一种聚(联苯基醚砜)、一种聚(酰亚胺砜)、以及它们的共混物。

17. 根据权利要求 16 所述的用途,其中,该燃煤烟道气包括高于 5vol. %的 CO₂、大于 400ppm 的硫氧化物以及大于 125ppm 的氮氧化物。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的用途,其中,该燃煤烟道气是一种燃煤发电厂的烟道气。

燃煤烟道气过滤器

[0001] 本申请是申请号为 200880016573.6 (国际申请号为 PCT/EP2008/002287)、申请日为 2008 年 3 月 20 日、发明名称为“燃煤烟道气过滤器”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 本申请权利要求于 2007 年 3 月 23 日提交的美国申请序列号 60/896,567 的权益,其全部内容通过引用结合在此。

发明领域

[0003] 本发明涉及在来自煤燃烧的烟道气的过滤中有用的新的过滤器组件以及结合了此类过滤器组件的过滤系统。

背景技术

[0004] 预期世界需能量到 2030 年为止将上升 60%。随着全世界总的运行中的燃煤发电厂超过 50,000 并且继续上升,国际能源机构估计,到 2030 年为止化石燃料仍将占能量市场的 85%。煤是最丰富的化石燃料并且燃煤发电厂提供了全世界所用电能的近 40%。世界组织和国际机构正在关注燃烧化石燃料带来的环境影响。化石燃料的燃烧促成了酸雨、全球变暖以及空气污染,这归因于燃料的杂质和化学组成。

[0005] 燃煤电厂操作过程的主要副产物之一(来自煤燃烧的烟道气)通过一个烟道气烟囱排放到空气中。烟道气含有二氧化碳、氮气、氧气和水蒸气,连同其他物质,例如氮氧化物、硫氧化物、飞灰、汞以及低水平的铀、钍和其他天然存在的放射性同位素。由于空气中的氢和氮成分,在煤的燃烧过程中还产生了碳和硫的氢化物和氮化物,伴随着其他化合物,包括氰化氢(HCN)、硝酸硫(SNO_3)、氢氟酸(HF)、盐酸(HCl)以及其他有毒物质。

[0006] 此外,氮和硫氧化物排放至空气中导致了酸性化合物的形成,例如亚硫酸、硝酸以及硫酸。

[0007] 与煤燃烧相关的另一个主要危险是在以上描述的化学腐蚀性烟道气中夹带的固体微粒物的排放。这种对公共卫生而言危险的固体物质的实例包括飞灰、细烟雾型颗粒、不同类型的烟、粉尘等,它们不易通过重力从烟道气中分离出。电厂通常利用不同的织物过滤材料从烟道气中除去微粒,常见地已知为袋滤室。烟道气流入并穿过织物,而固体微粒物留在织物内。操作袋滤室的资本支出是很高的,但它们的效率是优异的并且因此它们变得很受欢迎。然而,用于制造袋滤室的织物的具体选择能够极大地影响相关的效率和成本。

[0008] 当袋滤室以延长的时段暴露于由燃煤厂产生的烟道气的热的、磨蚀性的以及化学腐蚀性的环境中时,用于制造它们的材料必须能够经受住这种环境。特别地,它们应该足够强的承受所燃烧的燃料和腐蚀性颗粒的压力。此外,这些过滤器还将需要是成本有效的,能经得住腐蚀、温度瞬变以及热冲击。水泥厂产生了与和燃煤发电厂相关的影响相类似的环境影响,因为它们总体来说也用煤作为主要燃料。

[0009] R0119125B1 描述了耐冶金气体的过滤纺织品,包括具有对角交叉连接并且局部纱松弛的一种聚苯砜纤维纱,它耐高达 250°C 的温度并且以良好的机械特性为特征。然而,冶金气体不同于以上所描述的化学腐蚀性燃煤烟道气。因此并不启发本领域的技术人员将冶

金气体过滤器换成燃煤烟道气过滤器使用,燃煤烟道气过滤器除了良好的耐热性和机械性能,由于燃煤烟道气的特别腐蚀的环境,值得注意的是还需要出色的耐化学性。

[0010] 聚苯硫醚 (PPS) 过滤器在燃煤发电工业中常见的是用作过滤器系统的一部分。也使用其他材料来制造热气过滤器。例如, AU2004202196 披露了用于制造用于燃煤发电站的袋式过滤器的织物,包括经纱方向的 PPS 纱;以及用聚丙烯腈、聚酰亚胺和 / 或聚丙烯腈 - 聚苯硫醚纤维在纬纱方向制成的纱。

[0011] 然而不幸地是,当用于燃煤烟道气的过滤时,现有的热气过滤器存在很多缺点。例如,某些聚合物的供应潜在地受到限制,这样,过滤器生产商将从一种可替代的材料源中受益。此外,某些过滤器,值得注意的是用 PPS 纤维制成的那些过滤器,在酸性环境(如与燃煤烟道气有关的环境)中氧化性地降解。当此类材料结合到过滤器中时,氧化性分解能够最终导致过滤孔阻塞,空气流减少并且清洗频率更高,直到需要更换过滤器时。

[0012] 因此,对于提供适合于燃煤烟道气过滤的改进的过滤装置存在需要,该过滤装置将以良好的拉伸性能、水解稳定性、耐缩水性和耐热性为特征,同时甚至在高温下还表现出出色的耐化学性。这类过滤器还应该用可容易地成型为纤维的一种材料制成。因此,这种材料的具体选择是至关重要的。此外,如以上所说明,高度希望的是所选的材料能经得起高温、连同磨蚀性和化学腐蚀性的环境。

[0013] 本发明使得现在可以获得以优异的特性为特征的新的过滤器组件,这些特性例如是拉伸性能、水解稳定性、耐热性以及出色的耐化学性,这些特性使它们尤其适合于针对提高的温度、苛刻的化学和磨蚀性环境的需求性应用。

发明内容

[0014] 本发明的一个第一方面涉及包括一个框架以及安装在所述框架上的一种织物的一种过滤器组件,其中所述织物包括纤维 (F),这些纤维包括选自下组的至少一种聚合物材料 (P),该组的构成为:一种聚(联苯基醚砜)、一种聚(酰亚胺砜)、以及它们的共混物;并且,一种燃煤烟道气穿过所述过滤器组件。

[0015] 本发明的过滤器组件能够结合到不同的装置和系统中。例如,该过滤器组件可以结合到一个过滤系统中。因此,本发明的另一方面是针对包括多个过滤器组件的一个过滤系统,这些过滤器组件的至少一个是根据本发明的过滤器组件,所述过滤系统还包括接收燃煤烟道气的一个气体进口。有可能根据本发明的过滤系统的每个过滤器组件是如以上所描述。

[0016] 过滤器组件可以用于与燃煤烟道气的过滤相关的众多应用,包括但不限于用于燃煤发电厂和水泥厂的过滤系统。因此,本发明的另一方面是针对包括根据本发明的过滤器组件或过滤系统的一个燃煤发电厂或一个水泥厂。

[0017] 本发明还有另一方面是针对包括一个框架以及安装在所述框架上的一种织物的一种过滤器组件用于过滤一种燃煤烟道气的用途,其中所述织物包括纤维 (F),这些纤维包括选自下组的至少一种聚合物材料 (P),该组的构成为:一种聚(联苯基醚砜)、一种聚(酰亚胺砜)、以及它们的共混物。

[0018] 附图简要说明

[0019] 当通过参考以下详细说明并结合附图进行考虑而对本发明得到更好的理解时,将

易于获得对本发明及其许多附带的优点的更完整的认识,在附图中:

[0020] 图 1 是展示了根据本发明的一个过滤器组件的简图;并且

[0021] 图 2 是展示了根据本发明的过滤器组件的一个过滤系统的简图。

具体实施方式

[0022] 根据本发明的过滤器组件包括一个框架以及安装在所述框架上的一种织物,并且一种燃煤烟道气穿过所述过滤器组件。所述织物包括纤维(F),这些纤维包括选自下组的至少一种聚合物材料(P),该组的构成为:一种聚(联苯基醚砜)、一种聚(酰亚胺砜)、以及它们的共混物。

[0023] 如在此所用的,术语“共混物”是指两种或多种不同聚合物的一种物理的组合。通常,共混物的不同聚合物组分在纤维(F)内在彼此之间扩散到某种程度,并且经常地,它们在纤维内密切扩散使得它们的个体性在纤维内变得模糊。

[0024] 如在此所用的,如以上所定义,术语“聚合物材料”不加区别地表示一种单一的聚合物,或由两种或多种聚合物组成的一种共混物。

[0025] 包括在根据本发明的过滤器组件中的框架可以具有不同的结构和不同的组成,这取决于该过滤器组件所要经受的环境。它可以是用抗这种苛刻环境的金属或聚合物材料制成的。它值得注意的是可以用相同的聚合物材料(P)制成。

[0026] 包含于根据本发明的过滤器组件的织物有利地是一种过滤织物。它值得注意的是可以是非纺织的或纺织的。

[0027] 纤维(F)还可以还包括除聚合物材料(P)之外的一种或多种聚合物(P*)。在纤维(F)中,聚合物(P*)与聚合物材料(P)的重量比[(P*):(P)]范围通常是从0到5,优选从0到小于1.00,更优选从0到0.30并且仍然更优选从0到0.10。在本发明的可能给予优选的某些实施方案中,纤维(F)基本上或完全不含聚合物(P*)。

[0028] 纤维(F)还可以包括一种或多种额外的成分,诸如润滑剂类、脱模剂类、抗静电剂类、阻燃剂类、防雾剂类、消光剂类、颜料类、染料类以及光增亮剂类。

[0029] 该织物还可以包括其他常规的织物成分,例如除纤维(F)之外的纤维。这类纤维的非限制性实例包括:玻璃纤维;石棉纤维;由高温工程树脂形成的有机纤维,如聚(苯并噻唑)纤维、聚(苯并咪唑)纤维、聚(苯并噁唑)纤维、聚芳基醚纤维以及芳香族聚酰胺纤维;碳纤维;PTFE纤维;硼纤维(例如通过硼微粒剂在一种钨或碳酸盐纱上的沉积作用而获得);金属纤维;陶瓷纤维如氮化硅 Si_3N_4 ;滑石-玻璃纤维;硅酸钙纤维如硅灰石微纤维;碳化硅纤维;金属硼化物纤维(例如 TiB_2)以及它们的混合物;碳纤维值得注意的是可以通过对不同的聚合物前体(例如像人造纤维、聚丙烯腈(PAN)、芳香聚酰胺或酚醛树脂)进行热处理和热解而获得;对本发明有用的其他碳纤维类可以从沥青材料获得。术语“石墨纤维”旨在表示通过碳纤维的高温热解(超过 2000°C)而获得的碳纤维,其中碳原子按照与石墨结构类似的一种方式排列。对本发明有用的某些碳纤维选自下组,其构成为:PAN基碳纤维、沥青基碳纤维、石墨纤维、以及它们的混合物。

[0030] 纤维(F)可以典型地用熔纺法进行制作。在这种方法中,可以将聚合物材料(P)的粒料(或一种粉末)进行预干燥。然后将这些粒料进料至一个挤出机。将挤出的聚合物材料(P)熔融,并且使熔融的聚合物材料(P)通过多个模口。使用例如一系列的罗拉(roller),

可以将纤维的多个纱股从模口中拉出。然后拉出的纱股然后可以卷在一个摇纱机上。这些纱股的粘度、强度和伸展性可以通过使不同的参数变化来进行控制,例如聚合物材料 (P) 中添加剂的水平、聚合物分子量、分子量分布以及分子构造。这些流动参数也可以通过温度和剪切条件 (如通过罗拉拉出的速度) 进行控制。

[0031] 熔纺法对于树脂起到特别好的作用,这些树脂总体而言可以容易地进行熔融加工并且使自身适合于进行熔纺。优选地,被熔纺的聚合物材料 (P) 是相对干净的 (不含污染物,诸如凝胶、黑点 (black specs)、炭等)。

[0032] 用于制造纤维 (F) 的一个系统可以包括一个挤出机,例如一个 1.5" 直径的挤出机。挤出机可以向两个熔体泵进料,每个泵向具有多簇模口的一个模具进料。例如,每个熔体泵可以对两簇的 20 个模口进料,每个模口是 0.8mm 的直径。纤维的纱股可以通过一组罗拉而拉出。初始的一组罗拉的拉出的线性速度可以例如是约 600m/min。相继的多组罗拉可以例如通过增加每个相继的一组罗拉的拉出线性速度进一步拉伸该纱股。例如,第四组罗拉可以具有约 900m/min 的拉伸线性速度。然后拉出的纱股可以卷在一个高速摇纱机上。

[0033] 纤维 (F) 并不限于以上的方法和系统。例如,可能在纺丝之前使用一种溶剂溶解聚合物材料 (P) 来制造纤维 (F)。这种基于溶剂的方法提供了不要求提高的温度来熔融聚合物材料 (P) 的优点。该方法可以很好地适合于相对难以处理和 / 或对热起反应的聚合物材料 (P)。纤维 (F) 也可能是表面活性纤维。一种表面活性纤维 (即在它的表面上提供活性化学性质) 可以通过溶液纺丝进行生产。例如,包括一个羟基、胺、硅氧烷等类型的活性基团的纤维可以用一种溶液纺丝法进行制造。此外,如果一种第二材料 (如一种添加剂) 不能经受该第一材料的熔融温度,那么溶液纺丝就可以用于制造包括这两种材料的纤维。另一方面,熔纺法在不使用一种溶剂时提供了一种流体聚合物材料 (P),这是有益的,因为溶剂需要额外的步骤以遵守环境上的顾虑。

[0034] 纤维 (F) 还可以使用一种纺黏法制作。纺黏的纤维是由多个长丝形成的无纺纤维,这些长丝已经被挤出拉伸并且然后放在一个连续带上。黏合可以通过几种方法 (如热压延) 或通过在提高的温度下使网穿过一个饱和蒸汽室来完成。纺成的织物是用短纤维制成的织物,这些短纤维可能含有一种纤维类型或两种或多种纤维类型的混合物。水刺法织物是一种无纺织物,是通过使纤维以一种重复的图案缠绕以形成一种不含粘合剂的强力织物而生产的。一种短纤维可以用天然纤维或从长丝切出的纤维段制成的。该短纤维的长度可以从小于 1 英寸到几英寸而变化。人造短纤维可以切至一个明确的长度使得它们可以在纺丝系统中进行加工。在纺织工业中使用术语短纤维来区分来自长丝的切断纤维。熔喷可以认为是迫使熔融树脂穿过多个小的孔口并向下“喷”到一个基片或传送机带上。这可以按照制作一种无纺或毡状材料样品的一种随机方式来进行。

[0035] 纤维 (F) 可以具有多种外形,包括但不限于叶状、条纹、段等。纤维 (F) 还可以用一种或多种树脂制成。例如,一种树脂可以形成纤维的核心并且另一种树脂可以形成纤维的壳。纤维 (F) 可以在一个很广泛的直径范围内 (其中数均直径总体上是从低至 1nm 到高达 100 μm) 生产纤维。纤维 (F) 特别地是纳米纤维,即数均直径在 1 μm (1000nm) 以下的纤维;纳米纤维可以具有至少 2、5、10、20、50、100 或 200nm 的数均直径;纳米纤维可以具有最多 500、200、100、50、20 或 10nm 的数均直径。纤维 (F) 还可以是微纤维,即数均直径是至少 1 μm (1000nm) 的纤维;微纤维可以具有至少 2、4、8 或 12 μm 的数均直径;微纤维可以具

有最多 50、30 或 20 μm 的数均直径。在某些实施方案中,优选的纤维具有范围在 12 μm 至 20 μm 的数均直径。纤维 (F) 的数均长度有利地是至少 10cm,优选是至少 25mm 并且更优选至少 50mm。具有至少 50mm 的数均长度的纤维具有很好的滤过效率。纤维 (F) 的数均长度不特别受限制。它可以是最多 100、200 或 500mm,但是当使用连续纤维的情况下,它还可以高得多。还有其他的直径和长度是可能的。

[0036] 用一个两部件系统,一种聚合物材料 (P) 的许多 (经常是至少 100) 股 (例如 600) 可以在不同于聚合物材料 (P) 的一种聚合物材料 (P2) 的基质中形成,全部共计是几微米的数均直径 (经常是至少 2.0 μm),例如 10 μm 。这种技术有时称为“海岛”技术。如果基质聚合物材料 (P2) 被洗掉 (例如被一种溶剂溶解),则可以获得与在该基质中形成的股数一样多的纳米纤维 (这里是 600 纳米纤维)。

[0037] 总体而言,纤维 (F) 可以具有从纳米到毫米的直径,并且对于摇纱机而言在长度上可以很短。纤维是材料的一个单元,它形成织物或纺织品结构的基本元素。纤维 (F) 可以具有其数均直径的至少 10 倍、100 倍、1,000 倍或在某些情况下甚至 10,000 倍的一个数均长度。

[0038] 此外,纤维 (F) 可以具有不同的截面外形,诸如圆形、椭圆形、星形、核 / 壳等。本申请人的观点是,在本发明的某些实施方案中,纤维的非圆形纤维外形、特别是星形的外形是优选的,因为它们提供了增强的过滤能力。

[0039] 另外,纤维 (F) 可以具有一种波纹性 (或每单位长度的卷曲),该波纹性取不同的值,例如,11-12 个卷曲 / 英寸。其他的卷曲值是有可能的。

[0040] 如图 1 所示,过滤器组件 100 包括用纤维 110 制成的一种过滤织物 (典型的是一个袋)。该过滤织物可以是纤维 110 制成的毡或无纺布的织物,还可以是纺织物。在一个优选的实施方案中,过滤织物 120 结合了用聚 (联苯基醚砜) 类,例如聚苯砜 (如一种 **RADEL[®]** R 聚合物) 制成的纤维 110。在另一个优选的实施方案中,过滤织物 120 结合了用一种聚 (酰亚胺砜) 制成的纤维 110。在另一个优选的实施方案中,过滤织物 120 结合了用聚 (联苯基醚砜) 与聚 (酰亚胺砜) 的一种共混物制成的纤维 110。在还有另一个实施方案中,过滤织物 120 不含聚 (亚苯基硫醚) 纤维。

[0041] 过滤器组件 100 可以在当一种载有微粒的气体穿过每个过滤器组件 100 时滤掉该气体中的微粒。每个过滤器组件 100 在它的上端可以通过一个凸缘 140 支撑,该凸缘与过滤系统 200 (图 2) 的一个管板 250 相联。当与管板 250 相连后,凸缘 140 可以承受过滤器组件 100 的重量。该凸缘是用一种合适的材料制成的,如冲压的、拉制的、或以其他方式形成的金属。

[0042] 过滤器组件 100 的长度可以例如从几厘米到几米变化。同样,多个过滤器组件 100 可以串联连接。例如,多个过滤器组件 100 可以用几个过滤器组件制成的一种过滤系统的多个模块。过滤器组件 100 优选是两端都开放的。可替代地,过滤器组件 100 可以是一端或两端都关闭的。该过滤器组件 100 可以具有任何合适的构型截面,例如像圆形、椭圆形或正方形。

[0043] 过滤织物 120 安装在配置为在径向上支撑该过滤织物 120 的一个框架 130 上。框架 130 可以包括缝在过滤织物 120 内的多个支撑圈。可替代地,或此外,框架 130 可以包括一个支撑笼或一个多孔管,过滤织物 120 安装在该支撑笼或多孔管上。支撑圈 130 和 / 或

支撑笼和 / 或管可以用金属、穿孔片金属、金属网或网筛、或其他合适的材料制成的。这些支撑圈、管和 / 或笼可以联接至凸缘 140。

[0044] 该过滤织物 120 可以形成一种基本上为管状的形状。优选地,过滤织物 120 包括在其内和外周边具有多个 Z 形折叠的一个打褶的元件。过滤织物 120 可以例如经由一种灌封材料连接至该凸缘和 / 或支撑圈 / 笼 / 管。

[0045] 过滤器组件 100 可以结合到例如一个燃煤发电厂或一个水泥厂的一个过滤系统、或袋滤室中。有鉴于此,过滤器组件 100 可以取代目前常用的包括聚(亚苯基硫醚)纤维的过滤器组件。因此,根据本发明的纤维 110 可以提供一种可替代的材料源以着手解决在工业过滤器组件(这些过滤器组件需要定时更换)中所使用的常规材料的有限供给。纤维 110 还可以提供可以承受高操作温度和酸性环境的过滤器组件 100。

[0046] 如以上所讨论的,纤维 110 可以用砜聚合物类例如聚聚苯基砜类制成的。在一个非限制性的优选的实施方案中,纤维 110 可以用聚(联苯基醚砜)或聚(酰亚胺砜)或它们的共混物制成。在这种情况下,纤维 110 具有这样的化学组成使得它们可以提供与聚(亚苯基硫醚)相比更强的抗氧化性。纤维 110 还表现出一种对水解的耐受性。因此,在高温和 / 或酸性和 / 或碱性大气的极端环境中,根据本发明的过滤器组件 100 可以为工业过滤器组件提供许多益处。特别地,RADEL[®] R 纤维 110 不发生氧化性分解,并且因此改进了过滤器组件 100 的寿命,该过滤器组件不会如此迅速地阻塞并且不需要如此频繁的更换。

[0047] 过滤器组件 100 可以在更高的温度下运转,因此提供了改进的整体单元的运行效率。过滤器组件 100 可以通过更多的振动器周期进行操作,从而延长该过滤器组件的寿命。此外,纤维 110 的物理属性提供了新的和改进的设计选项,这使它有进一步的过滤上的改进。

[0048] 燃煤烟道气典型地含有远高于 5vol. % 的 CO₂, 非常经常地高于 10vol. % 的 CO₂, 并且经常是 12.5vol. % 的 CO₂ 或更多。它总体上包括大于 400、600、800、1000、1200 或甚至 1400ppm 的硫氧化物(SO_x), 以及大于 125、250、375 或甚至 500ppm 的氮氧化物(NO_x), 这取决于煤的组成。“SO_x”是对硫氧化物的混合物所给出的一种总称,它的两种主要组分是二氧化硫(SO₂)和三氧化硫(SO₃)。另一方面,“NO_x”是对氮氧化物的一种混合物所给出的一个总称,它的两种主要组分是氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂)。燃煤烟道气具有典型地远高于 10 μg/m³ 或甚至远高于 100 μg/m³ (m³ = 在 273K 和 1013 毫巴下的 m³)、非常经常地高于 1mg/m³ (m³ = 在 273K 和 1013 毫巴下的 m³)、非常经常地高于 5mg/m³、并且经常高于 15mg/m³ 的一个固体颗粒负载量;有时它可以是至少 20mg/m³, 或甚至至少 25mg/m³。

[0049] 根据本发明的过滤器组件有利地在燃煤烟道气的存在下(并且特别是在由硫和氮的氧化物生成的硝酸或硫酸的存在下)不发生氧化性分解。此外,根据本发明的过滤器组件在燃煤烟道气烟囱的环境中有利的是不发生氧化性分解,该环境典型地在 125℃、150℃、170℃、200℃、220℃ 之上或甚至更高,这取决于到达燃烧区(即过滤器在烟道气烟囱中的确切位置)的距离。

[0050] 根据本发明的过滤器组件还可以包括表面活性纤维类。

[0051] 根据本发明的过滤器组件特别好地适于燃煤发电厂的烟道气的过滤。

[0052] 结合过滤器组件的过滤系统的说明

[0053] 根据本发明的过滤系统包括多个过滤器组件,它们中至少一个是以上所描述的过

滤器组件,所述过滤系统还包括接收燃煤烟道气的一个气体进口。在一个优选的实施方案中,根据本发明的过滤系统的过滤器组件各自是如以上所描述。

[0054] 图2是展示根据本发明的包括过滤器组件100(具有纤维110)的过滤系统(或涤气器系统,或袋滤室)200的一个非限制性方案的一个简图。这一过滤系统200可以结合进入一个燃煤发电厂或一个炼油厂中,如岩石和/或水泥厂以及钢铁和/或焦炭厂。过滤系统200包括一个气体进口210,待过滤的烟道气从该气体进口中进入。然后使气体穿过多个过滤器组件(或滤袋)220。每个过滤器组件220可以类似于如图1所示的具有过滤织物120的过滤器组件100,但其他构型也是有可能的。过滤器组件220包括一种由纤维(如纤维110)制成的织物。过滤器组件220可以经由它们的凸缘连接至管板250。过滤器组件220可以垂直悬挂在该单元内并且用夹子、卡扣带或固定件保持在原位。过滤器组件220可以从气体中收集不同的成分,包括飞灰、二氧化硫、 SO_3 、 CO_2 、汞、二氧化氮,以及其他污染分子和燃烧残余物。过滤器组件220可以机械地和/或化学地收集这些成分,例如经由一种表面活性纤维。然后,过滤后的气体经由气体出口290离开过滤系统200。

[0055] 过滤器组件220可以在高温环境中(例如约 170°C)以及酸性的环境中(例如在硫酸或硝酸存在时)以一段延长的时间(例如,三或更多年)发挥作用。在这期间,过滤器组件220可以经由某种类型的搅拌系统(诸如一个脉动喷射器、一个振动器系统、逆向空气或它们的一些混合物)有规则地进行清理或使其排出杂物。例如,过滤系统200可以包括配置为产生一股压缩空气的一个脉动喷射器系统260,该压缩空气被注入过滤器组件220的开口的顶部。空气可以从一个通风管供给,该通风管向位于该过滤器组件上方多个文丘管进料。该空气鼓风产生了一个冲击波,该冲击波使该袋弯曲并且使微粒释放到下方的漏斗270中。由于杂物随时间的堆积、过滤器组件的搅拌、以及严苛的环境,过滤器组件220老化并且最终需要更换。过滤器组件可以经由顶部进入舱口280进行维修和更换。

[0056] 过滤系统200可以包括数千个这类过滤器组件220。例如,在燃煤发电厂中,过滤系统200可以包括10,000个过滤器组件220,这代表数千磅的纤维。因此,当过滤器阻塞并且需要更换时,这种更换的成本可以是很大的。这是为何增加过滤器的寿命在这些应用中可以是特别有益的以及为何本发明的过滤系统可以导致显著的成本效率的另一个原因。

[0057] 本发明的另一方面是涉及包括根据本发明的过滤器组件或过滤系统的一个燃煤发电厂或一个水泥厂。

[0058] 本发明的还有另一方面是针对包括一个框架以及安装在所述框架上的一种织物的一种过滤器组件用于燃煤烟道气的过滤的用途,其中所述织物包括纤维(F),这些纤维包括选自下组的至少一种聚合物材料(P),该组的构成为:一种聚(联苯基醚砜)、一种聚(酰亚胺砜)、以及它们的共混物。

[0059] 所述燃煤烟道气可以是一种燃煤发电厂的烟道气,并且可以典型地包括大于400ppm的硫氧化物以及大于125ppm的氮氧化物。

[0060] 聚合物材料(P)

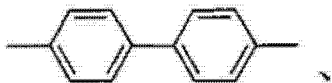
[0061] 聚合物材料(P)选自下组,其构成为:一种聚(联苯基醚砜)、一种聚(酰亚胺砜)、以及它们的共混物。

[0062] 聚(联苯基醚砜)

[0063] 如在美国临时申请S. N. 60/835,430中所描述,术语“聚(联苯基醚砜)”旨在表示

任何聚合物,总体上是一种缩聚物,该缩聚物的大于 50wt. % 的重复单元是具有一种或多种化学式的重复单元 (R1),这些化学式含有至少一个对-联亚苯基基团:

[0064]



[0065] 至少一个醚基团 (-O-)、以及至少一个砜基团 (-SO₂-)。

[0066] 优选地,重复单元 (R1) 是具有以下通式的一种或多种化学式的重复单元:

[0067]

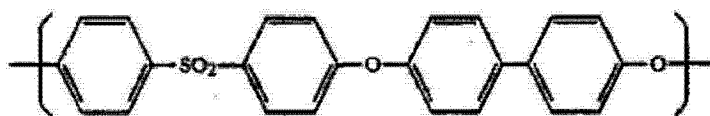


(1)

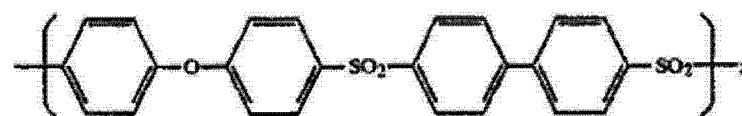
[0068] 其中,R₁至R₄是 -O-、-SO₂-、-S-、-CO-,前提条件是 R₁至R₄中的至少一个是 -SO₂-,并且 R₁至R₄中的至少一个是 -O-;Ar₁、Ar₂和 Ar₃是含有 6 至 24 个碳原子的亚芳基基团,并且优选是亚苯基或对-联亚苯基;并且 a 和 b 是 0 或 1。

[0069] 更优选地,重复单元 (R1) 选自

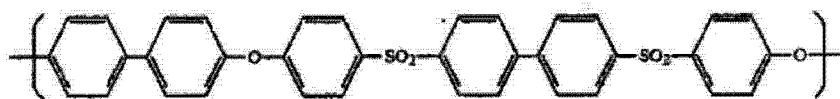
[0070]



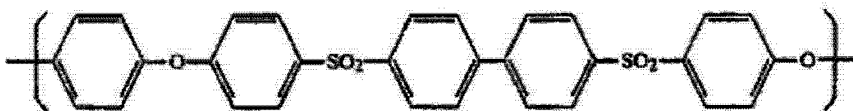
(2)



(3)

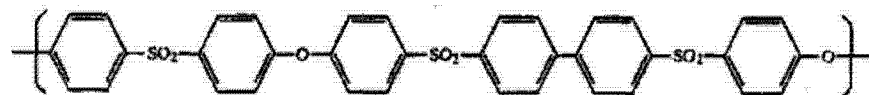


(4)



(5)

[0071]

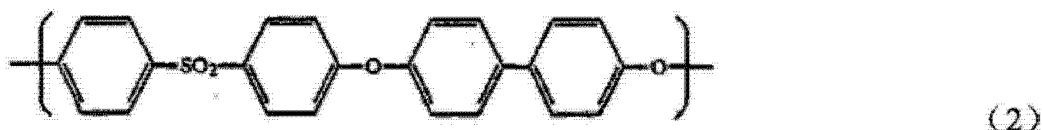


(6)

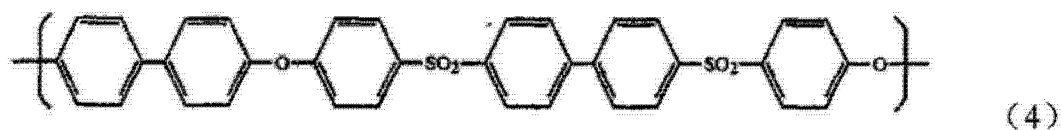
[0072] 以及它们的混合物。

[0073] 还更优选地,重复单元 (R1) 是或

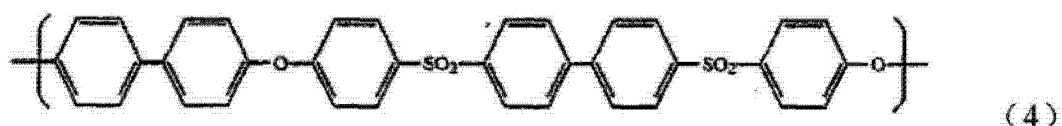
[0074]



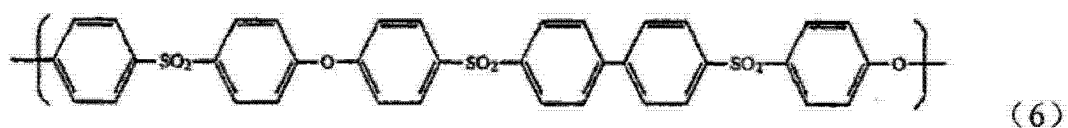
或



或



与

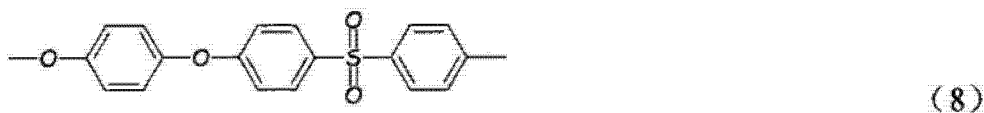


[0075] 的一种混合物,其中,基于该混合物所包括的重复单元(4)与(6)的总量,在该混合物中所含的重复单元(6)的重量是在10%和99%之间,并且优选在50%和95%之间。

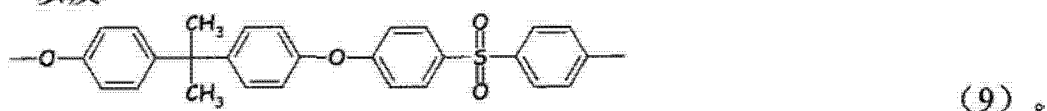
[0076] 当使用重复单元(4)或重复单元(4)与(6)的混合物作为重复单元(R1)时,可以实现最好的特性。另一方面,使用重复单元(2)作为重复单元(R1)总体上提供了最好的整体上的成本-性能平衡,以及最高水平的韧性。为了本发明的目的,聚苯砜旨在表示任何缩聚的聚合物,它的大于50wt. %的重复单元是具有化学式(2)的重复单元(R1)。

[0077] 聚(联苯基醚砜)值得注意地可以是一种均聚物、一种无规的、交替的或嵌段的共聚物。当聚(联苯基醚砜)是一种共聚物时,它的重复单元可以值得注意地是由(i)具有选自化学式(2)、(3)、(4)、(5)或(6)中的至少两个不同化学式的重复单元(R1),或(ii)具有选自化学式(2)、(3)、(4)、(5)或(6)中的一个或多个化学式的重复单元(R1)(尤其是具有化学式(2)的重复单元)以及不同于重复单元(R1)的重复单元(R1*)构成,例如:

[0078]



以及



[0079] 优选地,大于70wt. %、更优选大于85wt. %的聚(联苯基醚砜)的重复单元是重复单元(R1)。还更优选地,基本上聚(联苯基醚砜)的所有的重复单元是重复单元(R1)。最优选地,聚(联苯基醚砜)的所有的重复单元是重复单元(R1)。

[0080] 当聚(联苯基醚砜)是一种聚苯砜均聚物,即聚合物的基本上所有(如果不是所有)重复单元是具有化学式(2)的一种聚合物时,总体上获得了优异的结果。来自 Solvay Advanced Polymers, L. L. C. 的 **RADEL[®]** R 聚苯砜是聚苯砜均聚物的一个实例。

[0081] 聚(酰亚胺砜)类

[0082] 为了本发明的目的,聚(酰亚胺砜)旨在表示含酰亚胺、含砜的聚合物,该聚合物包括具有通式(I)的结构单元(R2):

[0083]



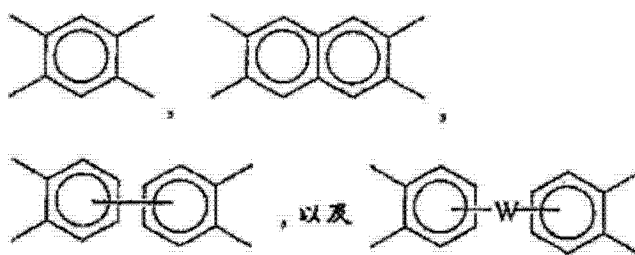
[0084] 其中 V 是无限限制的一个四价的接头(linker),只要该接头不妨碍聚(酰亚胺砜)的合成或使用;并且化学式(I)中的 R 是无限限制的一个取代的或未取代的二价有机基团,只要该二价有机基团不妨碍聚(酰亚胺砜)的合成或使用。

[0085] 聚(酰亚胺砜)基于聚(酰亚胺砜)的总重量总体上包括高于 5wt. %、优选高于 50wt. %、并且更优选高于 90wt. % 的结构单元(R2)。仍然更优选地,聚(酰亚胺砜)是一种聚(酰亚胺砜)均聚物,即聚(酰亚胺砜)的基本上所有(如果不是所有)的结构单元都是结构单元(R2)。

[0086] 每条聚合物链的结构单元(R2)的数目是(根据聚合物的定义)1 以上;它典型地是从约 10 到约 1000 或更多,并且优选是从约 10 到约 500。

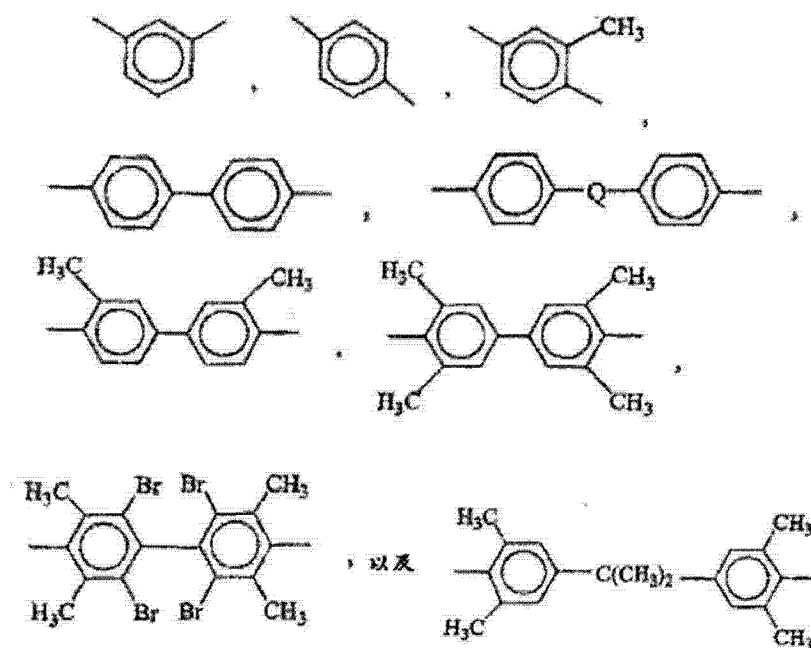
[0087] 合适的接头包括但不限于:(a) 具有约 5 到约 50 个碳原子的、取代的或未取代的、饱和的、不饱和的或芳香族单环的或多环的基团,(b) 具有 1 到约 30 个碳原子的、取代的或未取代的、直链的或支链的、饱和的或不饱和的烷基基团;或它们的混合物。优选的接头包括但不限于四价的芳香族基团,例如

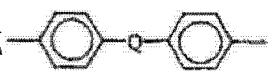
[0088]



[0089] 其中,在某些实施方案中, W 是选自下组的一个二价的部分,该组的构成为: -O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-C_yH_{2y}- (y 是从 1 到 5 的一个整数),以及它们的卤代衍生物,包括全氟亚烷基基团,或具有化学式 -O-D-O- 的一个基团,其中 -O- 或 -O-D-O- 基团的二价键是处于 3,3'、3,4'、4,3'、或 4,4' 的位置,并且其中 D 包括具有以下化学式的二价基团:

[0090]

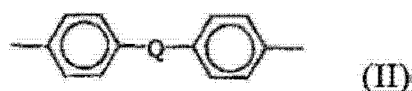


[0091] 其中,以上化学式  中的 Q 包括但不限于选自下组的一个二价的部分,该组的构成为: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C_yH_{2y}-$ (y 是从 1 到 5 的一个整数),例如 $-C(CH_3)_2-$,以及它们的卤代衍生物,包括全氟亚烷基基团。

[0092] 不含苎型质子的基团对优秀的熔融稳定性经常是优选的。

[0093] 化学式 (I) 中的 R 包括但不限于取代的或未取代的二价有机基团,例如:(a) 具有约 6 到约 20 个碳原子的芳香族烃基团以及它们的卤代衍生物;(b) 直链或支链的、具有约 2 到约 20 个碳原子的亚烷基基团;(c) 具有约 3 到约 20 个碳原子的亚环烷基基团,或 (d) 具有通式 (II) 的二价基团:

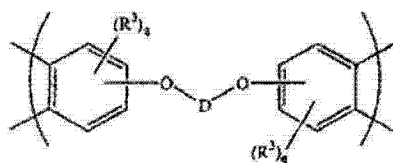
[0094]



[0095] 其中, Q 包括但不限于选自下组的一个二价的部分,该组的构成为: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C_yH_{2y}-$ (y 是从 1 到 5 的一个整数),例如 $-C(CH_3)_2-$,以及它们的卤代衍生物,包括全氟亚烷基基团。在特别的实施方案中, R 基本上不含苎型氢。在另一个特别的实施方案中,聚(酰亚胺砜)是一种聚醚酰亚胺砜,并且 R 还含有芳基砜和 / 或芳基醚连接 (linkage),这样,任何聚醚酰亚胺砜的至少 50mol% 的重复单元含有至少一个芳基醚连接、至少一个芳基砜连接以及至少两个芳基酰亚胺连接。

[0096] 在还有其他实施方案中,在四价芳香族基团中的连接基团 W 包括具有如下化学式中的化学式 $-O-D-O-$ 的一个基团:

[0097]

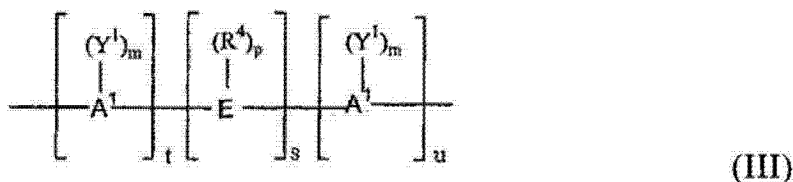


[0098] 其中 R^3 选自下组,其构成为:卤素、氟、氧、溴、 C_{1-32} 烷基、环烷基,或链烯基; C_{1-32} 烷

氧基或链烯氧基 ;或氰基,并且“q”具有 0-3 的一个值。在某些特别的实施方案中,“q”的值是零 ;

[0099] 并且,其中“D”是衍生自一个二羟基取代的芳香族烃的一个二价芳香族基团,并且具有以下通式 (III) :

[0100]



[0101] 其中“A¹”代表一个芳香族基团,包括但不限于亚苯基、联亚苯基、亚萘基等。在某些实施方案中,“E”可以是一个亚烷基或烷叉 (alkylidene) 基团,包括但不限于亚甲基、亚乙基、乙叉、亚丙基、丙叉、异丙叉、亚丁基、丁叉、异丁叉、亚戊基、戊叉、异戊叉等。在其他实施方案中,当“E”是一个亚烷基或烷叉基团时,它还可以由通过不同于亚烷基或烷叉的一个部分而连接的两个或多个亚烷基或烷叉基团构成,该部分包括但不限于一种芳香族连接 ;一种叔氮连接 ;一种醚连接 ;一种羰基连接 ;一种含硅的连接,硅烷、甲硅烷氧基 ;或一种含硫连接,包括但不限于硫醚、亚砷、砷等 ;或一种含磷的连接,包括但不限于氧膦基、膦酰基 (phosphonyl) 等。

[0102] 在其他实施方案中,“E”可以是一个脂环族基团,其非限制性的实例包括环戊叉、环己叉、3,3,5- 三甲基环己叉、甲基环己叉、二环 [2.2.1] 庚 -2- 叉、1,7,7- 三甲基二环 [2.2.1] 庚 -2- 叉、异丙叉、新戊叉、环十五烷叉 (cyclopentadecylidene)、环十二烷叉、以及金刚烷叉 ;一种含硫的连接,包括但不限于硫醚、亚砷、或砷 ;一种含磷的连接,包括但不限于氧膦基或膦酰基 ;一种醚连接 ;一种羰基连接 ;一个叔氮基团 ;或一种含硅的连接,包括但不限于硅烷或甲硅烷氧基。在每次出现时,R⁴ 独立地包括一个一价烃基团,该基团包括但不限于链烯基、烯丙基、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或环烷基。在不同的实施方案中,R⁴ 的一个一价烃基团可以是卤素取代的,特别是氟或氯取代的,例如像在化学式 C = CZ₂ 的二卤代烷叉基团中,其中,每个 Z 是氢、氯或溴,所要满足的前体是至少一个 Z 是氯或溴 ;以及上述多个部分的混合物。

[0103] 在一个特别的实施方案中,二卤代烷叉基团是一个二氯代烷叉,特别是偕二氯代烷叉基团。在每次出现时,Y¹ 独立地可以是一个无机原子,包括但不限于卤素 (氟、溴、氯) ;含有多于一个无机原子的一个无机基团,包括但不限于硝基 ;一个有机基团,包括但不限于一个一价的烃基团,包括但不限于链烯基、烯丙基、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基,或一个含氧基团,包括但不限于 OR⁵,其中,R⁵ 是一个一价的烃基团,包括但不限于烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基 ;仅必需的是 Y¹ 对制备聚合物所用的反应物和反应条件是呈惰性的并且不受它们所影响。

[0104] 在一些特别的实施方案中,Y¹ 包括一个卤基团或一个 C1-C6 的烷基基团。字母“m”代表从零 (并且包括零) 到在可供取代的 A 上的可替换的氢的数目的任何整数 ;“p”代表从零 (并且包括零) 到可供取代的 E 上的可替换的氢的数目的一个整数 ;“t”代表等于至少一的一个整数 ;“s”代表等于或零或一的一个整数 ;并且“u”代表包括零的任何整数。在一些特别的实施方案中,“u”是具有从 0 到约 5 的值的一个整数。在二羟基取代的芳香族烃

“D”中,当存在大于一个 Y^1 取代基时,它们可以是相同的或不同的。相同的情况适用于 R' 取代基。其中,在化学式 (III) 中,“s”是零,并且“u”不是零,芳环是不插入亚烷基或其他桥而用一个共价键直接相连的。羟基基团在芳香族核残基 A1 上的位置可以在邻、间或对位中变化,并且这些组合可以是邻位的、不对称的或对称的关系,其中烃残基的两个或多个环碳原子用 Y^1 以及羟基基团取代。

[0105] 在一些特别的实施方案中,参数“t”、“s”以及“u”各自具有数值一;两个 A^1 基团都是未取代的亚苯基基团;并且 E 是一个烷叉基团,例如异丙叉。在一些特别的实施方案中,两个 A1 基团都是对-亚苯基,尽管它们可以是邻-或间-亚苯基,或一个是邻-或间-亚苯基而另一个是对-亚苯基。

[0106] 在二羟基取代的一个芳香族烃的一些实施方案中,“E”可以是一个不饱和的烷叉基团。这种类型的合适的二羟基取代的芳香族烃包括具有化学式 (IV) 的那些芳香族烃;

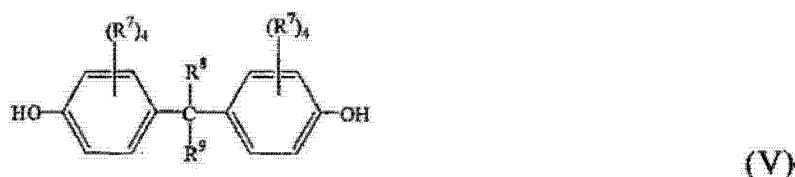
[0107]



[0108] 其中,每个 R 独立地是氢、氯、溴,或一个 C_{1-30} 一价的烃或烃氧基团,每个 Z 是氢、氯或溴,所要满足的前提是至少一个 Z 是氯或溴。

[0109] 合适的二羟基取代的芳香族烃还包括具有化学式 (V) 的那些芳香族烃:

[0110]



[0111] 其中,每个 R^7 独立地是氢、氯、溴,或一个 C_{1-30} 一价的烃或烃氧基团,并且 R^8 和 R^9 独立地是氢或一个 C_{1-30} 烃基团。

[0112] 在本发明的实施方案中,可以使用的二羟基取代的芳香族烃包括但不限于:二(4-羟基苯基)硫醚、二(4-羟基苯基)醚、二(4-羟基苯基)砜、二(4-羟基苯基)亚砜、1,4-二羟基苯、4,4'-氧联苯酚、2,2-二(4-羟基苯基)六氟丙烷、4,4'-(3,3,5-三甲基环己叉)联苯酚;4,4'-二(3,5-二甲基)联苯酚、1,1-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷;4,4-二(4-羟基苯基)庚烷;2,4'-二羟基二苯甲烷;二(2-羟基苯基)甲烷;二(4-羟基苯基)甲烷二(4-羟基-5-硝基苯基)甲烷;二(4-羟基-2,6-二甲基-3-甲氧苯基)甲烷;1,1-二(4-羟基苯基)乙烷;1,2-二(4-羟基苯基)乙烷;1,1-二(4-羟基-2-氯苯基)乙烷;2,2-二(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷;2,2-二(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷;2,2-二(4-羟基-3-乙基苯基)丙烷;2,2-二(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷;2,2-二(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷;3,5,3',5'-四氯-4,4'-二羟基苯基)丙烷;二(4-羟基苯基)环己基甲烷;2,2-二(4-羟基苯基)-1-苯丙烷;2,4'-二羟基苯基砜;二羟基萘 2,6-二羟基萘;对苯二酚;间苯二酚; C_{1-3} 烷基取代的间苯二酚;甲基间苯二酚;邻苯二酚、1,4-二羟基-3-甲基苯;2,2-二(4-羟基苯基)丁烷 2,2-二(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷;1,1-二(4-羟基苯基)环己烷;

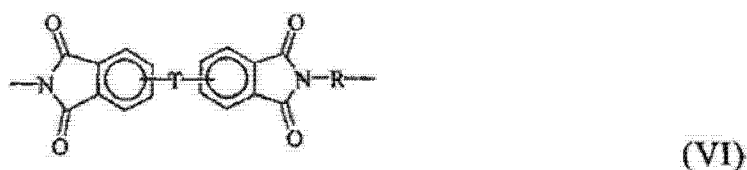
4,4'-二羟基联苯;2-(3-甲基-4-羟苯基)-2-(4-羟苯基)丙烷;2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-(4-羟苯基)丙烷;2-(3-甲基-4-羟苯基)-2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷;二(3,5-二甲基苯基-4-羟苯基)甲烷;1,1-二(3,5-二甲基苯基-4-羟苯基)乙烷;2,2-二(3,5-二甲基苯基-4-羟苯基)丙烷;2,4-二(3,5-二甲基苯基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷;3,3-二(3,5-二甲基苯基-4-羟苯基)戊烷;1,1-二(3,5-二甲基苯基-4-羟苯基)环戊烷;1,1-二(3,5-二甲基苯基-4-羟苯基)环戊烷;二(3,5-二甲基-4-羟苯基)亚砷、二(3,5-二甲基-4-羟苯基)砷以及二(3,5-二甲基苯基-4-羟苯基)硫醚。在一个特别的实施方案中,二羟基取代的芳香族烃包括双酚 A。

[0113] 在二羟基取代的芳香族烃的一些实施方案中,当部分“E”是一个亚烷基或烷叉基团时,它可以是一个或多个稠环的一部分,这些稠环连接至带有一个羟基取代基的一个或多个芳香族基团。

[0114] 这类合适的二羟基取代的芳香族烃包括含有二氢化茚结构单元诸如 3-(4-羟苯基)-1,1,3-三甲基二氢茚-5-醇和 1-(4-羟苯基)-1,3,3-三甲基二氢茚-5-醇的芳香族烃。还包含在包括一个或多个烯烃或亚烷基基团作为一部分稠环的类型的合适的二羟基取代的芳香族烃的是 2,2,2',2'-四氢-1,1'-螺二[1H-茚]二醇类,其说明性的实例包括 2,2,2',2'-四氢-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二[1H-茚]-6,6'-二醇(有时称为“SBI”)。也可以使用包括任何上述二羟基取代的芳香族烃类的混合物。

[0115] 优选的聚(酰亚胺砷)树脂是包括多于 1、典型地约 10 到约 1000 或更多、并且更优选约 10 到约 500 个具有化学式 (VI) 的结构单元的聚醚酰亚胺砷树脂

[0116]



[0117] 其中,部分 R 是如之前对化学式 (I) 所定义;T 是 -O- 或具有化学式 -O-D-O- 的一个基团,其中 -O- 或 -O-D-O- 基团的二价键是处于 3,3'、3,4'、4,3'、或 4,4' 的位置,并且其中 D 包括但不限于以上所定义的二价基团。

[0118] 在其他实施方案中,聚醚酰亚胺砷可以是一种共聚物,除了如以上所描述的醚酰亚胺单元之外,它还包含具有化学式 (VII) 的聚醚酰亚胺结构单元

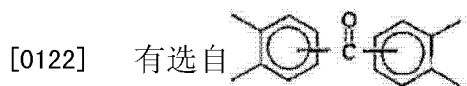
[0119]



[0120] 其中 R 是如之前对化学式 (I) 所定义的,并且 M 包括但不限于具

[0121]





(VIII)

[0123] 的化学式的基团。

[0124] 热塑性的聚(酰亚胺砜)类可以衍生自一些反应物,包括一种或多种芳香族二胺类或它们的化学上等价的衍生物,以及一种或多种芳香族四羧酸环二酐类(有时在下文中称作芳香族二酐类)、芳香族四羧酸类、或能够形成环酐类的它们的衍生物。此外,包括芳香族二胺类和芳香族二酐类的反应物中的一个或另一个的至少一部分或每一个的至少一部分包括一个砜连接。在一个特别的实施方案中,所有的包括芳香族二胺类和芳香族二酐类的反应物的一个或另一个或每一个都包括一个砜连接。这些反应物发生反应以形成包括环酰亚胺连接和砜连接的聚合物。

[0125] 这些芳香族二酐的说明性实例包括:4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯砜二酐;4,4'-二(2,3-二羧基苯氧基)二苯砜二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯砜二酐以及它们的混合物。

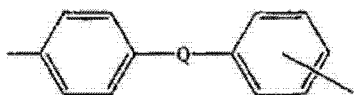
[0126] 其他有用的二酐类包括:2,2-二(4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基)丙烷二酐;4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯醚二酐;4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)苯硫醚二酐;4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐;2,2-二([4-(2,3-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐;4,4'-二(2,3-二羧基苯氧基)二苯醚二酐;4,4'-二(2,3-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐;4,4'-二(2,3-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐;2-[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]-2-[4-(2,3-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯醚二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯硫醚二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐;1,4,5,8-萘四羧酸二酐;3,4,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐;2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐;3,4,3',4'-氧二邻苯二甲酸酐;2,3,3',4'-氧二邻苯二甲酸酐;3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐;2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐;2,3,2',3'-联苯基四羧酸二酐;均苯四甲酸二酐;3,4,3',4'-二苯砜四羧酸二酐;2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐;1,4-二(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐;以及2,2-二(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐。具有衍生于包括两种或多种二酐的混合物的结构单元的聚(酰亚胺砜)类也在本发明的范围内。

[0127] 在一个特别的实施方案中,在聚(酰亚胺砜)组合物的合成中使用的芳香族二酐包括一种芳香族二(醚酐)组合物,该组合物基于所存在的二酐的总摩尔数包括至少约90mol%的2,2-二[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐,或至少约95mol%的2,2-二[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐。有时,这种特别的芳香族二(醚酐)组合物在下文中称作双酚A型二酐或“BPADA”。在其他实施方案中,优选的芳香族二酐是双酚A型二酐、均苯四甲酸二酐、二苯基四羧酸二酐、氧代邻苯二甲酸酐以及它们的混合物。

[0128] 在不同的实施方案中,合适的芳香族二胺包括一种二价的有机基团,该基团是选自具有6到约24个碳原子的芳香族烃基团以及它们的取代的衍生物。在不同的实施方案中,所述芳香族烃基团可以是单环的、多环的或稠合的。

[0129] 在一些实施方案中,合适的芳香族二胺包括具有通式(IX)的二价芳香族烃基团

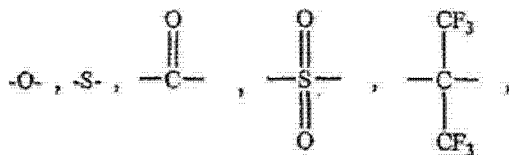
[0130]



(IX)

[0131] 其中,对于芳环的未指定位置的异构体相对于 Q 是间位或对位的,并且 Q 是一个共价键或选自以下化学式 (X) 构成的组的一员:

[0132]



(X)

[0133] 以及具有化学式 C_yH_{2y} 的一种亚烷基或烷叉基团,其中 y 是从 1 到 5 (包括 5) 的一个整数。在一些特别的实施方案中,y 具有 1 或 2 的值。说明性的连接基团包括但不限于亚甲基、亚乙基、乙叉、亚乙烯基、卤素取代的亚乙烯基 (vinylidene)、以及异丙叉。在其他特别的实施方案中,在化学式 (IX) 中对于芳环的未指定位置的异构体是相对于 Q 为对位。

[0134] 在不同的实施方案中,芳香族二胺中的两个氨基基团被至少两个或有时被至少三个环碳原子分隔开。当一个或多个氨基团位于一个多环芳香族部分的不同的芳环中时,它们经常与直接的连接或与任何两个芳环之间的连接部分被至少两个以及有时被至少三个环碳原子分隔开。在说明性的非限制性实例中,芳香族二胺类包括芳香族烃基团,这些芳香族烃基团包括但不限于苯基、联苯基、萘基、二(苯基)-2,2-丙烷、以及它们的取代的衍生物。在特别的实施方案中,取代基包括一个或多个卤素基团,例如氟、氯、或溴、或它们的混合物;或一个或多个直链、支的、或具有从 1 到 22 个碳原子的环烷基团,例如甲基、叔丁基、或它们的混合物。在特别的实施方案中,芳香族烃基团的取代基(当存在时)选自下组,其构成为:卤素、氯、醚类、砜类、全氟烷基、甲基、叔丁基以及它们的混合物。在其他特别的实施方案中,所述芳香族烃基团是未取代的。

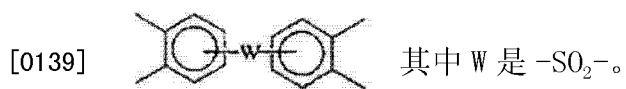
[0135] 在一些特别的实施方案中,合适的芳香族二胺包括间-苯二胺;对-苯二胺;间-和对-苯二胺的混合物;同分异构的 2-甲基-和 5-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基-二胺类或它们的混合物;二(4-氨基苯基)-2,2-丙烷;二(2-氯-4-氨基-3,5-二乙基苯基)甲烷,4,4'-二氨基二苯基、3,4'-二氨基二苯基、4,4'-二氨基二苯基醚(有时称作 4,4'-氧双苯胺);3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基硫醚;3,4'-二氨基二苯基硫醚;4,4'-二氨基二苯基酮、3,4'-二氨基二苯基酮、4,4'-二氨基二苯基甲醚(常见的是称为 4,4'-亚甲基双苯胺);4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-二(3-氨基苯氧基)联苯、1,5-二氨基萘;3,3-二甲基联苯胺;3,3-二甲氧基联苯胺;联苯胺;间-苯二甲二胺;二(氨基苯氧基)苄、二(氨基苯氧基)苯、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、二(氨基苯氧基)苯基砜、二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、二(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜、二氨基苯甲酰苯胺(diaminobenzanilide)、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,2'-二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二(氨基苯基)六氟丙烷、1,3-二氨基-4-异丙苯;1,2-二(3-氨基苯氧基)乙烷;2,4-二(β-氨基-叔丁基)甲苯;二(对-β-甲基-邻-氨基苯基)苯;二(对-β-氨基-叔

丁基苯基)醚以及 2,4- 甲苯二胺。可以使用两种或多种二胺的混合物。最优选的二胺是间- 和对- 亚苯基二胺类、4,4' - 二氨基二苯基砜以及氧双苯胺。

[0136] 优选的芳香族二胺不含苄型氢并且还含有芳基砜连接。二氨基二苯基砜 (DDS)、二(氨基苯氧基苯基)砜类 (BAPS) 以及它们的混合物是特别优选的芳香族二胺类。

[0137] 包含于聚(酰亚胺砜)中的砜基团总体而言包含在四价的头 V 和 / 或二价基团 R 中。

[0138] 包括一个砜基团的一个第一合适的四价接头 V 是



[0140] 包括一个砜基团的另一个合适的四价接头 V 是

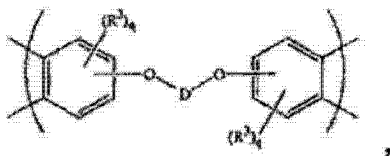


[0142] 其中 D 是



[0144] 包括一个砜基团的还有另一个合适的四价接头 V 是

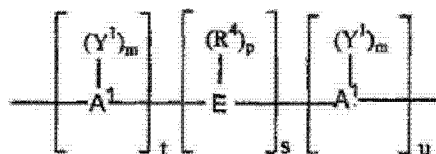
[0145]



[0146] 其中 R^3 选自下组,其构成为:卤素、氟、氯、溴、C-32 的烷基、环烷基,或链烯基; C1-32 的烷氧基或链烯氧基;或氰基,并且“q”具有 0-3 的一个值;

[0147] 其中,“D”是从一个二羟基取代的芳香族烃衍生的一个二价芳香族基团,并且具有通式:

[0148]



(III)

[0149] 其中

[0150] - 每个 E 是由通过砜部分相连接的两个或多个烯烃或亚烷基基团构成,或 E 是一个砜连接;

[0151] - A^1 代表一个芳香族基团,包括但不限于亚苯基、亚联苯基、亚萘基等。

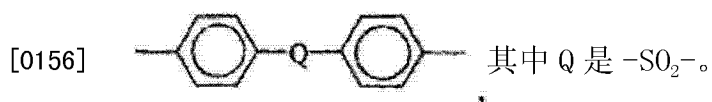
[0152] - 在每次出现时, R^4 独立地包括一个一价烃基团,该基团包括但不限于:链烯基、烯丙基、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或环烷基;

[0153] - 在每次出现时, Y^1 独立地可以是一个无机原子,包括但不限于:卤素(氟、溴、氯);含有多于一个无机原子的一个无机基团,包括但不限于硝基;一个有机基团,包括但不限于一个一价的烃基团,该烃基团包括但不限于链烯基、烯丙基、烷基、芳基、芳烷

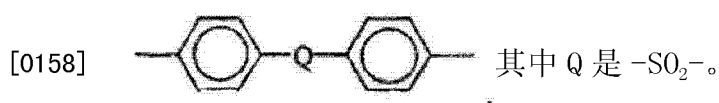
基、烷芳基、或环烷基，或一个含氧基团，包括但不限于 OR^5 ，其中， R^5 是一个一价的烃基团，该烃基团包括但不限于烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基；仅必需的是 Y^1 对制备聚合物所使用的反应物和反应条件是呈惰性的并且不受它们所影响；

[0154] - 字母“m”代表从零（并且包括零）到在可供取代的 A 上的可替换的氢的数目的任何整数；“p”代表从零（并且包括零）到在可供取代的 E 上的可替换的氢的数目的一个整数；“t”代表等于至少一的一个整数；“s”代表等于一并且仅等于一的一个整数；并且“u”代表包括零的任何整数。

[0155] 包括一个砜基团的一个合适的二价基团 R 是



[0157] 优选地，二价基团 R 含有一个砜基团，并且更优选地该二价基团 R 是



[0159] 另一方面，四价接头 V 优选是不含砜基团的。

[0160] 尤其适合作为聚合物材料 (P) 的聚（酰亚胺砜）类值得注意地是作为 **EXTEM[®]** 从 SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L. L. C. 可商购的。

[0161] 聚（联苯基醚砜）与聚（酰亚胺砜）的共混物

[0162] 在某些优选的实施方案中，聚合物材料 (P) 是由一种聚（联苯基醚砜）与至少一种聚（酰亚胺砜）构成的一种共混物，在下文中称作共混物 (B)。就共混物 (B) 而言：在包含在共混物 (B) 中的聚（联苯基醚砜）有利地在任何优选水平上满足如上所描述的聚（联苯基醚砜）类的所有特征；特别地，它优选是一种聚苯基砜；包含在共混物 (B) 中的聚（酰亚胺砜）有利地在任何优选水平上满足如上所描述的聚（酰亚胺砜）类的所有特征；聚（联苯基醚砜）的重量，基于共混物 (B) 的总重量 [即基于聚（联苯基醚砜）的重量加上聚（酰亚胺砜）的重量]，有利地是至少 15%，优选至少 25%，更优选至少 35%，仍然更优选至少 40%，并且最优选至少 45%；此外，聚（联苯基醚砜）的重量，基于共混物 (B) 的总重量，有利地是最多 90%，优选最多 80%，并且仍然更优选最多 70%；在某些实施方案中，它是最多 55%；在某些其他实施方案中，它高于 55%，并且可能是至少 60%。

[0163] 在某一特别的实施方案，聚合物材料 (P) 还可以是包括如以上所描述的聚（联苯基醚砜）与聚（酰亚胺砜）两者的重复单元的一种共聚物。它可以是一种嵌段或一种无规共聚物。在这种情况下，该共聚物包括优选大于 15wt. %、更优选大于 25wt. %、最优选大于 50wt. % 的对应于如以上所描述的聚（联苯基醚砜）重复单元的重复单元。

[0164] 实例

[0165] 所用的材料是聚醚砜 (PESU, **Radel[®]** A300, 粒料)、聚苯砜 (PPSU, **Radel[®]** R5100, 粒料) 以及聚（亚苯基硫醚）（从 Toray 购买的 PPS）。

[0166] 纤维纺丝试验在包括标准 1.5" 单螺杆挤出机（具有 24 : 1 的 L/D 和 3 : 1 的压缩比）、两个熔体泵、以及四个拉伸罗拉的机器上进行。在没有混合器时该螺杆的进料、转换以及计量区域具有 7.5/13.5/15 英寸长度。每个熔体泵将材料进料至一个吐丝器中，该吐丝器具有两簇（每簇具有 20 个孔，每个孔的直径为 0.8mm）总共 80 股。总的材料停留时间

在 5lbs/hr 的输出率下是约 10 分钟。这些股用四个罗拉拉出,这些罗拉的速度和温度受到独立地控制。第一罗拉在聚合物的熔融态拉出这些股(“热”拉伸)。从其他罗拉拉出的股在聚合物为固态时发生(“冷”拉伸)。四个 325x60x20x20x20 目的网筛组结合体在吐丝器之前使用。

[0167] 热氧化稳定性

[0168] 在不向纤维施加张力时将一个纤维样品暴露在 170℃ 的热空气烘箱中一段延长的时间之后,通过该纤维样品的 % 强度保持来测量热稳定性。

[0169] 在置于烘箱中之前,将所有纤维样品进行水洗以除去最终处理用的化学品(finish chemical)。对于 PPS 样品而言, PESU 和 PPSU 样品的 DPF 值是 6g/9000m 和 4g/9000m。结果在表 1 中示出。

[0170] 表 1:热氧化稳定性结果

时间, 天数	强度保持率, %		
	PESU	PPSU	PPS
0	100	100	100
16	97.4	107.0	97.7
58	92.2	108.1	83.0
127	90.2	95.4	71.0

[0172] 由 PPSU 和 PESU 制备的纤维在老化 127 天后未显示出任何可注意到的强度降低。然而,由 PPS 制备的纤维在老化的早期显示出显著的强度降低(约 30%)。

[0173] 对无机反应物的耐化学性

[0174] 纤维耐化学性是通过将纤维浸入一种试验试剂中保持 24 小时来评估的,并且由此确定拉伸性质以及特别是化学处理后的纤维的强度保持率。试验程序的细节在以下给出:

[0175] 将纤维绕在一个 1”直径的玻璃管上(下至底部 2/3 处)并且漂洗 1 分钟以去除最终处理剂(finish),并且然后用纸巾弄干纤维。将六只管(每支用不同的纤维样品装填)浸没到用一种化学试剂填充的 1000ml 的玻璃广口瓶中。将该瓶盖上并且在室温下在一个罩内放置 24 小时。将这些管从该瓶中取出,并且用去离子水漂洗以从该纤维上漂洗掉残留的用于最初清洁的化学试剂。然后将这些管浸到一个异丙醇或水浴中作为第二步清洁。然后将这些纤维在进行拉伸试验前调节一天。

[0176] 耐化学性结果的细节在表 2 中给出。PPS 纤维在室温下溶解在 50wt. % 的浓硝酸中,并且当在升高的温度在更不浓的硝酸溶液中进行处理时具有降低的强度保持率。PESU 和 PPSU 纤维在室温下显示出对强的碱和酸溶液的优异的耐受性,以及在升高的温度下对中等浓度的碱和酸溶液的优异的耐受性。与 PESU 纤维的耐化学性相比,PPSU 纤维还以改进的耐化学性为特征。

[0177] 表 2:经化学处理后的强度保持率

[0178]

	PESU	PPSU	PPS
旦, g/9000m	345	550	400
DPF, g/9000m	2.7	6.9	4.0
试验温度 :23℃			
硫酸, 50%	96	100	87
硝酸, 50%	80	108	溶解
试验温度 :80℃			
硫酸, 20%	96	100	89
硝酸, 20%	95	99	66
KOH, 37%	90	90	84

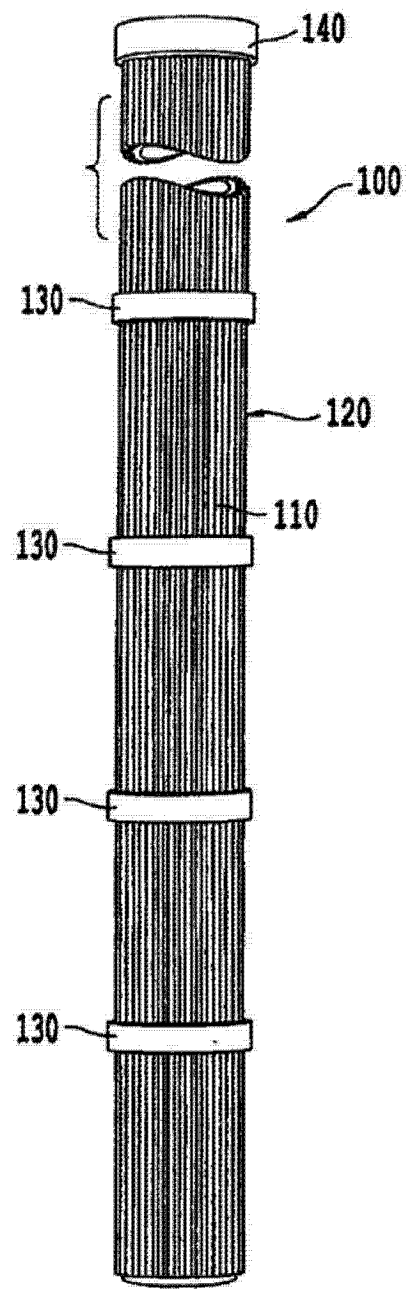


图 1

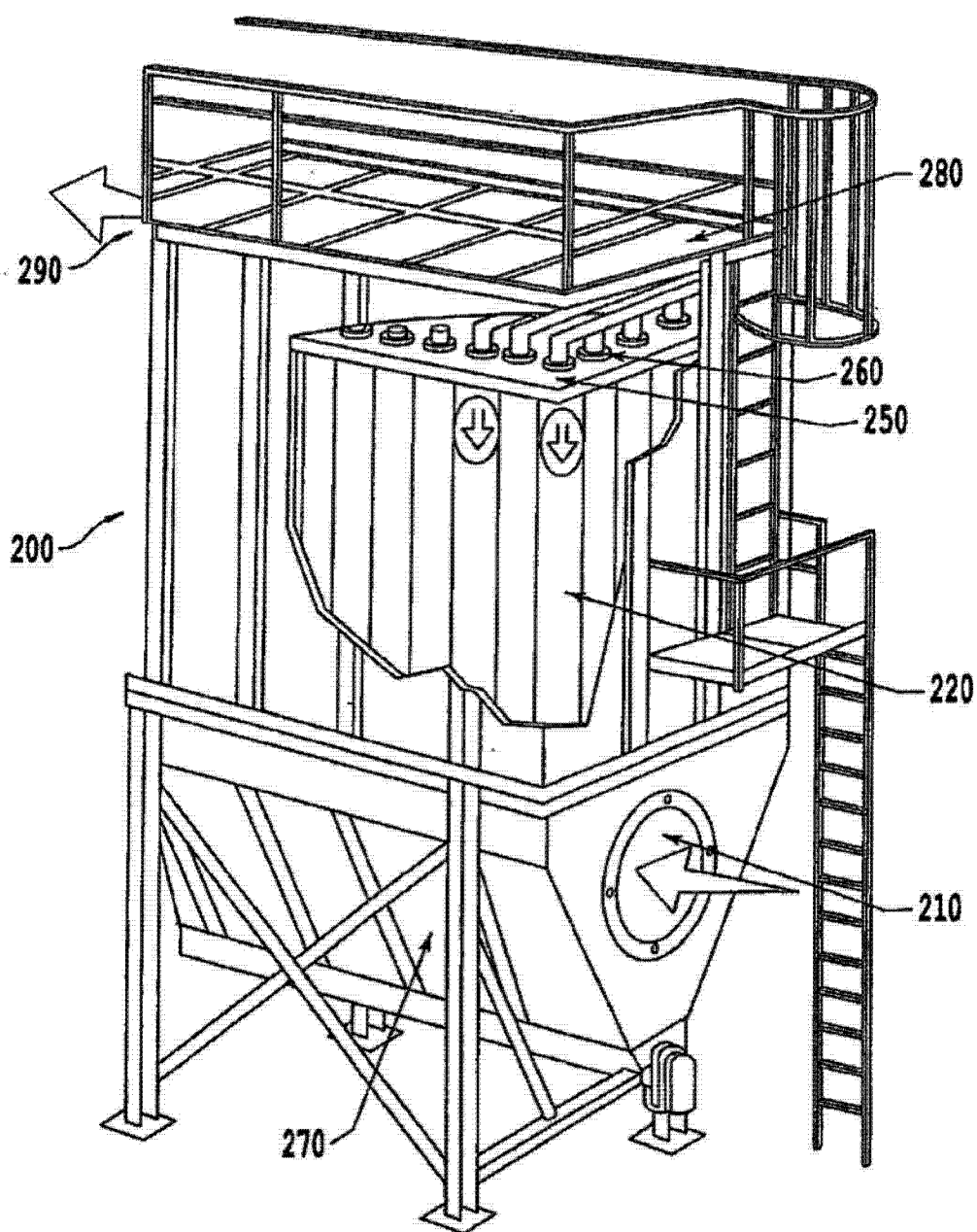


图 2