

公告本

申請日期	90 年 2 月 16 日
案 號	90103629
類 別	D01F 6/00 D01D 5/06

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

571007

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	間位型全芳香族聚醯胺纖維及其製造方法
	英 文	Meta-type wholly aromatic polyamide filaments and process for producing same
二、發明 人	姓 名	(1) 豐原清綱 (2) 定延治朗 (3) 中村勤
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國山口縣岩國市日之出町二番一號 帝人股份有限公司岩國研究中心內 (2) 日本國山口縣岩國市日之出町二番一號 帝人股份有限公司岩國研究中心內 (3) 日本國山口縣岩國市日之出町二番一號 帝人股份有限公司岩國研究中心內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 帝人股份有限公司 帝人株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市中央區南本町一丁目六番 七號
	代 表 人 姓 名	(1) 安居祥策

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權

日本	2000 年 2 月 16 日	2000-037966	☒ 有主張優先權
日本	2000 年 2 月 16 日	2000-037967	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係有關利用濕式抽絲方式，利用以高生產性製造含有力學特性，耐熱性等良好的間位型伸苯二胺間苯二甲醯胺單位為主要重複單位之間位型全芳香族聚醯胺纖維的方法及利用該方法製得的全芳香族聚醯胺纖維。

背景技術

經聚縮合芳香族二胺及芳香族二羧酸二氯化物而製得的全芳香族聚醯胺，在耐熱性方面優越，且耐燃性方面優越係向來為人所周知的。又前述全芳香族聚醯胺係可溶於聚醯化合物溶劑內，由此經予溶解於此溶劑內的聚合物溶液，藉由乾式抽絲，濕式抽絲，半乾半濕式抽絲等的方法，可製出纖維一事亦係為人所知的。

前述全芳香族聚醯胺之中，以聚間伸苯基間苯二甲醯胺代表的間位型全芳香族聚醯胺（以下有簡稱作「甲基丙烯酸醯胺」之情形）之纖維，係用作耐熱、耐燃性纖維尤其有用的前述耐熱、耐燃性甲基丙烯酸醯胺纖維，現在主要依下述二種方法（a）及（b）可予工業規模的製造一事係為人所知的。

（a）於N，N－二甲基乙醯胺中；藉由將甲基伸苯基二胺及氯化間苯二甲酸，供作低溫溶液聚合，製備聚間伸苯基間苯二甲醯胺溶液，使由此溶液副產的鹽酸，利用氫氧化鈣予以中和，藉由乾式抽絲方式將已生成的含有氯化鈣之聚合物溶液，製造出聚間伸苯基間苯二甲醯胺纖維

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

之方法(參閱日本特公昭35-14399號公報、美國專利第336059號說明書)。

(b) 將藉由間伸苯基二胺鹽及氯化間苯二甲酸之聚縮合而得的聚合反應系，使與含有目的聚醯胺之非為良溶劑的有機溶劑(例如四氫呋喃)與無機之酸接受劑，與水溶性中性鹽之水溶液系接觸混合，使生成聚間伸苯基間苯二甲醯胺聚合物之粉末，由混合系單離出此聚合體粉末(參閱日本特公昭47-10863號公報)，將此經予單離的聚合物粉末再溶解於醯胺化合物溶劑內之後，以於含有無機鹽之水性凝固浴中對此聚合物溶液進行濕式抽絲的方法(參閱日本特開昭48-17551號公報)，再者以上述方法(a)及(b)以外作為間芳香醯胺纖維之製造方法，乃有下述方法(c)~(f)被提供。

(c) 將以溶液聚合法合成的間芳香醯胺溶解於醯胺系溶劑內並予製備，將不含有無機鹽或含有少許量(2~3%)之氯化鋰之間芳香醯胺溶液供濕式成形法，並製造纖維等的成形法之方法(參閱日本特開昭50-52167號公報)。

(d) 於醯胺系溶劑中進行溶液聚合，以氫氧化鈣或氧化鈣中和所得的間芳香醯胺溶液，將含有由而生成的氯化鈣及水之間芳香醯胺聚合物溶液由銳孔擠壓入氣體中，使經予擠壓的纖維狀聚合物溶液流通過氣體中，其次導入水性凝固浴中並予凝固成纖維狀，其次，使此纖維狀凝固體通過氯化鈣等無機鹽之水溶液中，製造纖維之方法(參

五、發明說明(3)

閱日本特開昭56-31009號公報)。

(e) 於醯胺系溶劑中進行溶液聚合，以氫氧化鈣，或氧化鈣等中和所得的間芳香醯胺溶液，使含有由而生成的氯化鈣，及水之間芳香醯胺聚合物溶液由銳孔被抽絲入含有高濃度氯化鈣之水性凝固浴中，成形纖維之方法(參閱日本特開平8-074121號公報、特開平10-88421號公報等)。

(f) 將含有間芳香醯胺之無機鹽的醯胺系溶劑溶液呈纖維狀的吐出至高溫之抽絲筒中，將所得的間芳香醯胺纖維由抽絲筒予以抽出後，立刻利用低溫的水性溶液冷卻並利用水使膨潤，在含有可塑化鹽之水性拉伸浴中拉伸此已水膨潤的間芳香醯胺纖維，由而製造具有極微細的多數氣孔，密度未滿1.3之容易染色性多孔質纖維的方法(參閱日本特公昭52-43930號公報)。

上述方法(a)，係由聚合系不單離聚合物下雖具有可製備抽絲用之聚合物溶液(抽絲原液)之優點，然而由於採用沸點較高的醯胺系溶劑之乾式抽絲法係被採用著，故製造所需的能量成本高，而且每一個抽絲噴絲板之孔數若增大時，則有抽絲安定性會急速降低的缺點。又，即使於水性凝固浴中將此聚合物溶液予以濕式抽絲時，僅能製得失透較多的弱纖維之情形居多。因此於採用水性凝固液對由溶液聚合而得的間芳香醯胺聚合物溶液進行濕式抽絲的方法，仍有多數困難，此濕式抽絲方法至目前仍未能工業規模的實施。

五、發明說明(4)

另一方面，於方法（b）及方法（c），雖可避免上述方法（a）之乾式抽絲的問題，惟於所得的纖維之構造之緻密性則不令人滿意的。

又在方法（d），由抽絲噴絲板抽絲入空氣中的情形，若每一個抽絲噴絲板之孔數若增大時，則抽絲安定性會顯著降低，故生產性低且無效率。

再者，方法（e）雖給予良好物性之纖維，但欲提高抽絲速度係有困難的，故有生產性低的問題。

方法（f）係製造密度較1.3相當小的多孔質纖維之方法，惟此為乾式抽絲法之應用技術，具有與乾式抽絲相同的問題。

又，間芳香醯胺纖維係利用其優越的耐熱性及絕緣性並可用於電子材料之用途上，惟於此情形，由於用作電子材料，乃被要求極力減少離子性物質等的污染，若可能時以完全不含有無機離子性物質為宜。然而，於至目前為止已知的製造方法，在抽絲過程，於抽絲原液或凝固浴中氯化鈣、氯化鋰等之聚合物摻離，親和性亦高，以相當高濃度含有易溶解的鹽類一事係不可避免的。因此於已製造的纖維中有含有大量鹽類一事係不可避免的問題點存在。因此為去除殘存於纖維中的鹽類，對纖維有施以大規模水洗步驟之必要，即使如此，欲完全去除纖維之鹽類係極困難的。

因此，實用上具有可令人滿意的纖維物性，視必要時以較高的生產性可製造不完全含有鹽類的間芳香醯胺纖維

五、發明說明(5)

之新穎方法的開發係爲人所期待的。

發明之揭示

本發明之主要目的，係以提供力學特性及熱性質良好，且具有緻密的構造，視必要時可以良好的生產且工業規模製造不含鹽類之偏芳香醯胺纖維的新穎方法，及由此方法而得的緻密的間芳香醯胺纖維。

本發明之間芳香醯胺纖維之製造方法，係將含有以間伸苯二胺間苯二甲醯胺單位爲主要重複單位之間位型全芳香族聚醯胺溶解於醯胺化合物溶劑中，並製備聚合物溶液之步驟及將此聚合物溶液供濕式抽絲步驟並形成未拉伸纖維之步驟，拉伸前述未拉伸纖維之步驟，水洗所得的拉伸纖維之步驟，及熱處理經予水洗的纖維的步驟，以

(1) 於前述濕式抽絲步驟，使前述聚合物溶液通過抽絲噴絲板之抽絲噴嘴，呈纖維狀的吐出至含有含醯胺化合物之溶劑及水而實質上不含鹽類之凝固浴中，使經予吐出的纖維狀聚合物溶液流凝固於前述凝固浴中，形成已凝固的多孔質未拉伸纖維，

(2) 於前述拉伸步驟，將前述已凝固的多孔質未拉伸纖維，於含有醯胺化合物溶劑之水性溶液的可塑化拉伸浴中拉伸爲特徵者。

於本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，包含於前述間位型全芳香族聚醯胺的前述間伸苯二胺間苯二甲醯胺單位之莫耳量，對全部重複單位之合計莫耳量，宜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

於供本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法之前述濕式抽絲步驟的聚合物溶液，包含於該溶液之無機離子性物質之合計含有量，經予控制於未滿0.1重量%亦可。

於供本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法之前述濕式抽絲步驟的聚合物溶液，係於醯胺化合物溶劑中，使芳香族二胺化合物及氯化芳香族二羧酸聚縮合，利用鹼性鈣化合物中和副產的氯化氫而得，含有間位型全芳香族聚醯胺、氯化鈣及水亦可。

本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維，係藉由前述本發明之方法予以製造者。

本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維係具有1.2 g / cm³以上的密度為宜。

本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維，係於供本發明方法之前述濕式抽絲步驟的聚合物溶液，將包含於該溶液內之無機離子性物質之合計含有量控制成未滿0.1重量%而得者亦可。

於前述間位型全芳香族聚醯胺纖維，纖維中所含的無機離子性物質之合計含有量宜為500 ppm以下。

於前述間位型全芳香族聚醯胺纖維，纖維中所含的鈣之合計含有量宜為100 ppm以下。

於前述間位型全芳香族聚醯胺纖維，纖維中所含的氯化物之合計含有量宜為1500 ppm以下。

本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維，係供本發明方

五、發明說明(8)

法之前述濕式抽絲步驟之聚合物溶液，於醯胺化合物溶劑中，使芳香族二胺化合物及氯化芳香族二羧酸聚縮合，利用鹼性鈣化合物中和副產的氯化氫而得，含有間位型全芳香族聚醯胺、氯化鈣及水之情形而得者亦可。

本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維為具有 $3.53 \text{ cN} / \text{d tex}$ ($4.0 \text{ g} / \text{de}$) 以上的抗拉強度者為宜。

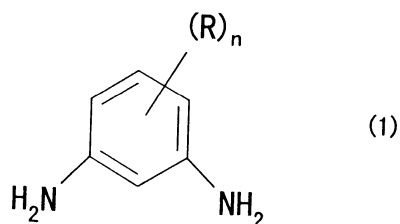
實施發明而採的最佳形態

於本發明方法，係包含以含有間伸苯二胺間苯二甲醯胺單位為主要重複單位之間位型全芳香族聚醯胺，溶解於醯胺化合物溶劑內並製備聚合物溶液之步驟，將此聚合物溶液供濕式抽絲步驟並形成未拉伸纖維之步驟，拉伸前述未拉伸纖維之步驟，水洗所得的拉伸纖維之步驟，及熱處理經予水洗的纖維之步驟者。

本發明方法所用的間位型全芳香族聚醯胺，係含有以間伸苯二胺間苯二甲醯胺單位為主要重複單位者，其製造方法係未予特別限定，例如以間位型芳香族二胺成分及氯化芳香族二羧酸成分為主原料，藉由溶液聚合或界面聚合等而予製造。

製造本發明方法所用的間位型全芳香族聚醯胺所用的間位型芳香族二胺，宜為由以下述(1)表示的二胺化合物選出。

五、發明說明(9)



於上式(1)，R表示鹵原子(例如氯原子或溴原子)，或具有1~3個碳原子之烷基(例如甲基或乙基)，n表示0或1之整數。

上式(1)之間位型芳香族二胺，例如甲間伸苯二胺、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、2,4-二胺基氯苯、2,6-二胺基氯苯等選出者為宜，至於其他間位型芳香族二胺，亦可使用3,4-二胺基二苯基醚、3,4-二胺基二苯基砒等。

本發明所用的間位型芳香族二胺成分，由含有以間伸苯二胺或以此為主成分之混合二胺而成者為宜。至於與間伸苯二胺合併使用的其他芳香族二胺，除上述(1)之間位型芳香族二胺(間伸苯二胺除外)外，亦可使用對伸苯二胺、2,5-二胺基氯苯、2,5-二胺基溴苯、胺基甲氧基苯胺等苯衍生物、1,5-對伸萘基二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯酮、雙(胺基苯基)苯胺、雙(對胺基苯基)甲烷等亦可。

本發明方法所採用的聚合物，於以具有較高的溶解性為佳的情形，間伸苯二胺以外的前述芳香族二胺之量，宜為全芳香族二胺成分之合計莫耳量之約20莫耳%以下，對高結晶性之聚合物較佳的情形，對全芳香族二胺成分之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

合計莫耳量，宜為間伸苯二胺含有90莫耳%以上，較宜為含有95莫耳%以上。

另一方面製造本發明方法所用的間位型全芳香族聚醯胺所用的氯化芳香族二羧酸成分，為含有以氯化間苯二甲酸或以此為主成分者為宜。於氯化芳香族二羧酸成分，與氯化間苯二甲酸合併使用而得的其他氯化芳香族二羧酸，例如由氯化對苯二甲酸、氯化1,4-萘二羧酸、氯化2,6-萘二羧酸、4,4'-氯化聯苯基二羧酸、氯化3-氯間苯二甲酸、氯化3-甲氧基間苯二甲酸、及雙(氯羰基苯基)醚等選出者為宜。

於本發明，以溶解性良好的聚合物係為人所期待的情形，與氯化間苯二甲酸合併使用的其他芳香族二羧酸對氯化芳香族二羧酸成分之合計莫耳量，以採用約20莫耳%程度以下的量較宜，又對高結晶性之聚合物係為人所期待的情形，對氯化芳香族二羧酸成分之合計莫耳量，以採用氯化間苯二甲酸90莫耳%以上為宜，尤其以95莫耳%以上為較宜。

上述的間位型全芳香族聚醯胺之中，全部重複單位合計量之90~100莫耳%為間伸苯二胺間苯二甲醯胺單位之聚合物，係本發明方法較宜採用的，於此聚合物內實質上不含鹽類為宜。

於本發明，由上述的間位型芳香族聚醯胺溶液為製造力學特性良好的耐熱纖維，與無機離子性物質之含有量無關，聚合度之調整係重要的。尤其，於由聚間伸苯間苯二

五、發明說明(11)

甲醯胺系聚合物可得性能良好的纖維方面，30℃之濃硫酸中，由以聚合物濃度0.5g/100mL測定的值求得之固有黏度(1.V.)為0.8~4.0，尤其1.0~3.0，其中以1.3~2.4之聚合物為較合適的。聚合物之聚合度，係藉由聚合物或其溶液所使用的目的或纖維之用途等，其要求水準可予設定，故視必要時，利用習用公知的方法控制聚合度並可採用。其代表性方法之一，係採用終端停止劑(苯胺、甲苯胺等烷基苯胺、氯化安息香酸等)並可調整聚合度。

於本發明，上述間位型全芳香族聚醯胺係溶解於醯胺系溶劑內，宜為將實質上不含無機離子性物質(例如無機鹽類)之聚合物溶液，供給至後述的濕式抽絲步驟。如此實施的不含無機離子性物質之聚合物溶液，係採用由含有以上述溶液聚合法等而得的間位型全芳香族聚醯胺之醯胺化合物溶劑溶液去除鹽類者亦可，由含有上述溶液聚合、界面聚合等而得的間位型全芳香族聚醯胺之溶液單離出該間位型全芳香族聚醯胺，採用將此溶解於醯胺化合物溶劑者亦可。在此實質上不含無機離子性物質，意指聚合物溶液中無機離子性物質之合計量未滿0.1重量%，含有極少量的鹽類係可予許可的，惟其量若愈少愈佳，以0~0.01重量%為較宜。

於本發明方法，製備聚合物溶液所用的醯胺化合物溶劑，宜為採用N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮

五、發明說明(13)

物質之聚合物溶液通過宜為具有抽絲孔數 300 ~ 3000 個之多孔抽絲噴絲板，進行直接抽絲至實質上不含鹽類之凝固浴中的濕式抽絲步驟，藉由此濕式抽絲步驟，欲製造出力學特性，耐熱性等優越的間芳香醯胺纖維係成為可能的。

於日本特開昭 51 - 564 號公報內，記載有採用不含鹽類之凝固液並進行濕式抽絲的方法。於此方法，採用高溫的聚伸烷二醇浴作為凝固液，由而採用不含鹽類之凝固浴，可製造間芳香醯胺纖維。然而此方法因係採用不可蒸餾的高分子化合物作為凝固浴液，其回收即成為困難，成本變高。因此，此方法並非適於工業規模製造的方法。因此連包括回收系在內，採用工業規模上可利用的無鹽凝固液之抽絲法，在本發明之前並未被開發者。

於本發明，為解決上述問題點，在濕式抽絲步驟，採用醯胺化合物溶劑之水溶液所謂極簡單的組成之凝固液，由而將聚合物溶液凝固成均質多孔質未拉伸纖維。亦即，於本發明方法，將先前所述的聚合物溶液之溫度在宜為 20 ~ 90 °C 之溫度範圍內，製備對應於凝固浴溫度之溫度後，將此由上述抽絲噴絲板予以抽絲至具有後述組成，溫度之凝固液中，使形成多孔質未拉伸纖維，由凝固液拉出此未拉伸纖維。

於本發明方法，將前述多孔質未拉伸纖維供拉伸步驟用，於此拉伸步驟，在醯胺化合物溶劑之水溶液中以 2 ~ 10 倍之拉伸倍率拉伸多孔質未拉伸纖維。將此拉伸纖維

五、發明說明(14)

供水洗步驟並予水洗，將此乾燥後，供在 250 ~ 400℃ 之範圍之溫度進行熱處理的步驟。利用上述本發明方法，可得緻密且物性優越的間芳香醯胺纖維。

如已述般，於日本特公昭 52 - 43930 號公報內，揭示有利用近似於乾式抽絲的方法，最後製造出密度較 $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 相當小的多孔性間芳香醯胺纖維之方法。然而，在此所謂乾式抽絲法之本發明之濕式凝固法係採用完全技術上不同的方法。在此方法除乾式抽絲之後，於低溫的含溶劑之水溶液中，由於有再度使膨潤的步驟係成為有需要的，增加抽絲噴絲板之噴絲嘴數且欲以較高的生產性製造纖維係較困難的。針對此點，在本發明方法，係藉由在特定的溫度範圍之凝固條件下利用濕式抽絲，可形成均勻的多孔質之凝固乃被採用，由而使多洞孔之抽絲噴絲板乃即為可使用。由而，於本發明，在濕式抽絲步驟具有良好的生產性，可達成均質的多孔構造之未拉伸間芳香醯胺纖維之形成。

又，以此特公昭 52 - 43930 號公報記載的方法而得之多孔性間芳香醯胺纖維係被指定為密度較 $1.18 \text{ g} / \text{cm}^3$ 小之故，此先行技術之間芳香醯胺纖維與本發明最後而得的間芳香醯胺纖維相比，係多孔度較高的纖維。

於本發明方法，在較濕式抽絲步驟後的步驟，為實現可顯示足夠的物性之程度的緻密化，儘可能使在濕式抽絲步驟之凝固階段所形成的未拉伸纖維之多孔構造成均勻者一事係極重要的。所得的未拉伸纖維之多孔構造係與凝固

五、發明說明(17)

分解 (Spinodal decomposition) 予以形成一事係爲人所知。於凝固 (濕式抽絲) ，如上述般藉由形成均質的微細孔構造，可防止拉伸時的纖維拉斷，於最終熱處理時，纖維構造之緻密化及實用上足夠的纖維物性之顯現係成爲可能的。

於本發明方法，將聚合物吐出至凝固浴中的階段，可使用多孔噴絲板作爲抽絲噴絲板。實用上，每個噴絲板之空孔數目的上限係約 50,000 個，宜爲使用空孔數目 300 ~ 30,000 個之抽絲噴絲板。

< 可塑化拉伸步驟 >

於本發明方法之濕式抽絲步驟，由凝固而得的多孔質未拉伸纖維，接著係被導入由醯胺化合物溶劑之水溶液而成的可塑化拉伸浴中，在此拉伸浴中以 2 ~ 10 倍之拉伸倍率被拉伸著。

至於本發明方法所用的可塑化拉伸浴，可採用醯胺化合物溶劑之水性溶液。至於此種醯胺化合物溶劑，係使間位型全芳香族聚醯胺膨潤，限於與水可良好混合者，係較合適使用，惟以 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺及二甲基咪唑啉酮等一種以上而成者尤其合適使用。又更合適的採用與凝固浴所用的溶劑相同的溶劑爲宜。若採用與凝固浴相同種的溶劑時，則回收步驟可予簡化，經濟上係較有益的。

亦即，聚合物溶液，凝固浴及可塑化拉伸浴中的醯胺

五、發明說明(19)

予以清洗後，利用加熱輥輪、熱風等，通常以 100°C 以上的溫度予以乾燥使去除水分。其後，採用熱板、熱輥輪等以 $270\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之溫度施以乾熱處理。

此乾燥處理（乾燥追加拉伸）步驟，係使經予拉伸的多孔質纖維緻密化，為使作為拉伸纖維顯現出實用上足夠的強度及伸長率，故係重要的步驟。尤其乾熱處理（乾熱追加拉伸）步驟之溫度，係與所得的熱處理纖維之密度有密切的關係，以在 $270\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內處理為宜，更宜為在 $300\sim 370^{\circ}\text{C}$ 之溫度處理。熱處理溫度若超過 400°C 時，則所得的熱處理纖維劇烈惡化，著色，視情況有破壞的情形。又熱處理溫度較 270°C 低時，則拉伸纖維未能充分的緻密化，欲顯現出所期待的纖維物性係較困難的。且於本發明方法之熱處理步驟的乾熱處理溫度，係指熱板、加熱輥輪等的加熱手段之設定溫度。

於本發明之熱處理步驟，所用的拉伸倍率，係與於所得的拉伸纖維之彈性係數及強度之顯現有密切的關係，視必要時可取任意的倍率，惟通常為 $0.7\sim 3$ 倍，尤其藉由設定成 $1.0\sim 2.7$ 倍之範圍，可得良好的熱拉伸性及強度，彈性係數之顯現。且在此拉伸倍率 0.7 倍，係意指纖維藉由熱處理步驟使收縮成熟處理前的長度之 70% 長度（收縮長度： 30% ），所謂許可拉伸倍率未滿 1.0 一事，係指對本發明之熱處理步驟之熱處理時的收縮量即使限制於一定範圍內的收縮熱處理亦無妨。熱處理步驟之拉伸倍率，係考慮上述的可塑化拉伸之倍率予以設

五、發明說明(20)

定為宜，由經予拉伸的緻密化，所期待物性之顯現及已安定的製絲性之顯現的觀點，包括可塑化拉伸及乾熱拉伸在內，全部拉伸倍率以設成 2.5 ~ 12 倍為宜，更宜為 3.0 ~ 6 倍。由本發明而得的間芳香醯胺纖維，係拉伸性良好，可塑化拉伸或乾熱拉伸時不致伴隨發生斷紗或起毛球之現象，即使於高倍率亦可順利的拉伸。

利用上述本發明方法，可得具有 3.53 cN/dtex (4.0 g/den) 以上的抗拉強度之間位型芳香醯胺纖維。

於本發明方法之其他的實施態樣，至於供濕式抽絲步驟的聚合物溶液，係採用含有無機離子性物質（無機鹽類）者。此種聚合物溶液係於醯胺化合物溶劑中，使芳香族二胺化合物及氯化芳香族二羧酸聚縮合，利用鹼性鈣化合物中和副產的氯化氫而得含有間位型芳香族聚醯胺及氯化鈣與水者。

上述聚合物係利用前述的聚合方法予以製造。於採用溶液聚合方法之情形，至於溶劑，可採用與前述相同的醯胺化合物（N，N-二甲基甲醯胺、N，N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基咪唑啉酮等，宜為採用 N-甲基-吡咯烷酮（NMP）。

在溶液聚合步驟，通常聚合溶劑較合適採用 NMP，使間位型芳香族二胺成分溶解於 NMP 後，在粉末狀態或熔融狀態充分攪拌下加入以氯化間苯二甲酸為主成分之氯化芳香族二羧酸的氯化芳香族二羧酸成分並使反應。至於

五、發明說明(21)

反應溫度為 $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，至於溶劑之使用量，對原料合計合適為 $3 \sim 30$ 重量%。

如此製備的間位型芳香族聚醯胺之溶液，因係含有高濃度之氯化氫，藉由利用水溶性鹼性物質例如氫氧化鈣、氫氧化鈉或碳酸（氫）鈉等中和此溶液，結束反應，可得具有較宜的聚合度，化學安定性較高的間位型芳香族聚醯胺聚合物溶液。

本發明方法所用的含有無機離子性物質之聚合物溶液中的聚合物濃度，係利用對聚合物及溶劑（NMP）之合計 100 重量分之重量分（在本發明係以「PN濃度」表示。且在下述說明，省略PN濃度之單位「重量分」的記載）值宜為 $10 \sim 30$ ，較宜為 $16 \sim 30$ 。PN濃度未滿 10 時，濃度過小，溶液之纖維形成絲性變差，不僅由而而得的纖維之性能降低，由於低濃度，再者溶劑（NMP）之使用循環比變高，經濟上亦成為不利。又PN濃度愈高則成形物（纖維）之透明性有變好的傾向，PN濃度超過 30 時，則黏度變成過高，生成聚合反應及尤其中和反應有未能順利進行等的問題。因此，在高濃度（例如PN濃度 30 以上）進行聚合反應的情形，於中和反應步驟，若添加例如使氫氧化鈣分散於適量的NMP（例如最後PN濃度成為 25 之量）而成的淤漿時，則中和反應變容易，與此同時可調整聚合系內的聚合物濃度（PN濃度）。

上述聚合物溶液係含有間位型芳香族聚醯胺及醯胺化

五、發明說明(22)

合物溶劑，再者係含有無機離子性物質（鹽類）者，惟再者亦可含有水。此種水或鹽類，係於上述溶液聚合中雖然必然生成，再者因應必要時可添加。又於其他溶液製備製程製造聚合物溶液之情形，由外部添加無機離子性物質（鹽類）及水亦可。至於此種無機離子性物質（鹽類），可舉出例如氯化鈉、碘化鈉、氯化鋰等鹼金屬之鹵化物、氯化鈣、碳酸鈣、氫氧化鈣、氯化鎂等鹼土金屬鹵化物，或碳酸鹽、氫氧化物等。至於其濃度，若溶液在可安定存在的範圍時，則任何濃度均可，惟例如對聚合物重量以在 0 以上 60 % 以下的範圍內通常為宜的，尤其以 50 % 以下為較宜。在超過 60 %（重量）之無機離子性物質濃度，在溶液中的無機離子性物質由於析出而有損及聚合物溶液之安定性的情形。

於上述聚合物溶液之水的含量，對全溶液重量宜為在 0 至 20 % 之範圍內，較宜為 0 至 15 % 之範圍。此為若超過 20 重量 % 時，則有損及所得的聚合物溶液之安定性的情形，由聚合物之析出，膠化，會有抽絲性顯著受損的情形。

尤其在上述溶液聚合法，於形成聚合物後，添加中和劑至溶液中並予中和。至於供此中和而用的中和劑，例如使用氧化鈣、氫氧化鈣、及碳酸鈣中之至少一種。藉由此中和反應，使聚合反應副產的 HCl 經予中和，必然的生成氯化鈣（ CaCl_2 ）。聚合反應副產的 HCl 之量，雖依聚合物之化學構造，最小單位之平均分子量之不同而異

五、發明說明 (23)

，惟例如以上述化合物完全中和聚間伸苯間苯二甲醯胺之聚合反應副產的 HCl 之情形，對聚合物 100 (重量) 分，生成 CaCl_2 46.64 (重量) 分。同時，此中和反應生成的 CaCl_2 ，係溶存於聚合物溶液中，雖然具有提高聚合物溶液之安定性的作用 (參閱日本特公昭 35-16027 號)，反之由於此大量溶存的 CaCl_2 ，在習用方法，來自此聚合物溶液之濕式抽絲係有困難的。

另一方面，由中和反應生成，含有的水之量，係依中和劑之種類而異，若利用氫氧化鈣中和時，則對聚合物 100 (重量) 分，生成 15.13 (重量) 分之水。另一方面，若利用氧化鈣、碳酸鈣中和時，則對聚合物 100 分生成 7.56 分之水。又，此等的中和劑因係被添加作水溶液或含水、溶劑之淤漿，故在此生成，添加的水亦溶存於聚合物溶液內，惟以上述程度之量幾乎不損及溶液之安全性或中和後的組成物之特性。無寧說由於水之含有亦使低黏度化等較佳的特性，惟若相當多時，則具有使溶液之安定性顯著降低 (膠化) 的情形，並不佳。因此，於中和反應步驟添加的水之適量，係因應聚合物之濃度而變動，水之添加量係對聚合物 100 分可溶解至約 90 分為止，惟聚合物溶液之安定領域係水對聚合物 100 分在 2.42 ~ 9.7 分 (水 / 聚合物 = 15 ~ 60 重量%) 之範圍。又例如 PN 濃度 = 20 時之水添加量，係與上述 PN 濃度 = 16 時約略相同，對聚合物 100 分爲約

五、發明說明(24)

15 ~ 60 分，於 PN 濃度 = 25 之溶液的水之含有量的安定領域成為 15 ~ 45 分，PN 濃度 = 30 為 15 ~ 30 分。上述例示的範圍係將聚合物溶液靜置於 60 ~ 70 °C 時之概略值，依聚合物之聚合度，靜置保存溫度等的條件而有若干變動。不論如何聚合物溶液之水的溶存許可濃度係隨著聚合物濃度之增加而受限定著，惟於實施本發明方法之際，宜為事先以全聚合物液中的水之濃度設成 8 % 以下為標準，藉由實驗雖需設定成適當的值，惟成為防止溶液之膠化。

且本發明所使用的聚合物溶液若為含有由前述的原料可合成的芳香族聚醯胺者即可，例如使前述的原料在 THF 中反應，加入鹼水溶液，採用將於 THF 與水溶液界面發生的氯化氫中和而得的聚合物溶解於醯胺系溶劑的溶液亦可，或亦可採用由界面聚合法製造的聚合物溶液亦可。

向來，含等莫耳之 CaCl_2 （指以溶液聚合法合成聚間芳香醯胺之際，對醯胺殘基以等莫耳量生成的氯化鈣）間位型芳香醯胺聚合物溶液，係藉由濕式抽絲欲予纖維化係有困難的，故向來係以此為抽絲的方法，可被採用作乾式抽絲法或半乾半濕式抽絲法。又因將此供作濕式抽絲法用，故溶液聚合法，界面聚合法之任一者亦以任何手段至少將由副產的 HCl 之中和生成的氯化物鹽類（ CaCl_2 、 NaCl 、 NH_4Cl 等）使減少至其生成量之 70 % 以下為止。宜為 20 % 以下為止，有製備減鹽聚合物之必要

五、發明說明 (25)

。然而，由此等手段之去除氯化物在工業規模上較常有困難的，例如以界面聚合合成聚合物之情形，聚合溶劑及抽絲用溶劑係於其種類互相不同所致，在該等之回收方面需要各別的回收裝置，或採用與聚合溶劑相同的溶劑製備以溶液聚合合成的聚合物溶液，在將此予以抽絲之情形，藉由加壓過濾亦可去除由中和副產的無機氯化物（由於高黏度欲予工業製造係極困難的）之方法，或於聚合物溶液中加水並水洗去除無機氯化物之後，因需要乾燥聚合物並使再溶解等的困難步驟，故有能源成本高且環境污染較多等的問題點。

若依本發明方法時，即使採用向來被指較難實施的此種含等莫耳 $C_6H_5Cl_2$ 聚合物溶液，通過抽絲噴絲板，藉由直接抽絲至具有實質上不含鹽類之特定組成的凝固浴中之濕式抽絲步驟，可製造出光澤、力學特性及耐熱性等優越的間位型芳香醯胺纖維。

於本發明方法之濕式抽絲步驟，採用所謂醯胺化合物溶劑之水溶液的非常簡單組成的凝固液，將聚合物溶液凝固，由而可得的均質的多孔質未拉伸纖維。亦即在本發明，將先前說明的聚合物溶液之溫度，宜為在 $20 \sim 90^\circ C$ 之範圍內，調整成對應於所用的凝固液溫度之溫度，由抽絲噴絲板將此直接抽出（出絲）至前述的組成，溫度之凝固浴中，使形成多孔質未拉伸纖維後，由凝固液拉出此未拉伸纖維，接著在醯胺化合物溶劑之水溶液中（宜為 2 倍以上 10 倍以下的拉伸倍率），再水洗、乾燥，將此再予

五、發明說明 (26)

熱處理。

由含有無機離子性物質之聚合物溶液，藉由前述濕式抽絲步驟而得的均質且多孔質之未拉伸纖維，係供與前述相同的可塑化拉伸，水洗及熱處理步驟，由而以較高的效率及較高的生產性可得均質且緻密的間位型全芳香族聚醯胺纖維。

藉由上述本發明方法，可得具有 $3, 5 \text{ g N} / \text{d t e x} (4.0 \text{ g} / \text{d e})$ 以上的抗拉強度之間位型芳香醯胺纖維。

在本發明方法，所謂濕式抽絲步驟，可塑化拉伸步驟一清洗步驟、乾燥熱處理步驟之連續一貫步驟係予實施，此亦為本發明之優點之一，惟視情況而異，分割成若干個步驟，更換其順序予以實施亦可。

再者，於如此而製造的纖維，視必要時，可予施行捲縮加工，及／或經予切斷成適當的纖維長度，可予提供紡織或其他的加工步驟。

< 由本發明而得的纖維 >

由本發明方法而得的間位型全芳香族聚醯胺（間位芳香醯胺）纖維，係具有與通常的間芳香醯胺纖維相同的緻密構造，其纖維密度為 $1.2 \text{ g} / \text{c m}^3$ 以上，宜為 $1.3 \text{ g} / \text{c m}^3$ 以下，具有良好的纖維物性，且可極力的減少纖維中的鹽類之含有量，可控制纖維中的無機離子性物質之全部含有量成 500 p p m 以下，宜為 300 p p m 以下

五、發明說明 (27)

。因此在較宜的形態，對纖維物性或耐熱性，後加工性之惡劣影響經予掛念的纖維中之鈣濃度可控制成 $0 \sim 100$ ppm。又對電氣絕緣性等的電氣性有惡劣影響之纖維中的氯化物之濃度亦可控制成 $0 \sim 150$ ppm。

< 纖維之用途 >

由本發明方法而得的間位型全芳香族聚醯胺（間芳香醯胺）纖維，係具有優越的耐熱性、耐火焰性及力學特性，可應用於利用此等性能之各種用途，尤其可較合適的使用於對厭惡離子性物質之混入的用途上。例如單獨或與其他纖維組合，織製成編織物，係有用於消防衣、防護衣等耐熱耐焰衣料、耐焰性寢具、內部裝璜材料，尤其以非織物可使用於過濾器等各種工業材料，或以合成紙、複合材料之原料可有效的使用之外，適當控制離子性物質之含量、以編織物、非織物、合成紙等亦尤其可有效的電氣絕緣材料、電子機器用組件、印刷電路板等領域。

實施例

利用下述實施例及比較例可更詳細說明本發明。惟此等的實施例及比較例係有助於理解本發明者，惟本發明之範圍並非受此等記載所限定者。

且，下述實施例 1 及比較例 1 中，聚合物之圖有黏度（I . V . ），係由在聚合步驟而得的聚合物溶液單離出芳香族聚醯胺聚合物並予乾燥後，濃硫酸中，以聚合物濃

五、發明說明 (28)

度 $100\text{ mg} / 100\text{ ml}$ 硫酸在 30°C 測定的值。又再者於抽絲所用的聚合物溶液（抽絲原液）之聚合物濃度（P N 濃度），係聚合物之重量對聚合物溶液之全部重量之%，亦即 $\{ \text{聚合物重量} / (\text{聚合物溶液重量}) \} \times 100$ （%）。

又，利用凝固步驟而得的多孔質之未拉伸纖維之密度，係由依 ASTM D 2130 測定的纖維之直徑與纖度值（d t e x 值）予以算出。又拉伸熱處理纖維之密度，係採用四氫乙烷及環己烷之混合液作為溶劑的浮沈法予以測定。

所得的纖維中之金屬濃度，對鹼金屬係採用原子吸光法，對其他的金屬離子則採用 I C P 予以測定。又，纖維中的無機氯化物之濃度係利用 Dozmann 微量電量滴定法予以定量。

實施例 1

(a) 聚合物溶液之製備

依日本特公昭 47-10863 號公報記載的界面聚合法並利用下述步驟予以製造。

於四氫呋喃（T H F）中以等量溶解氯化間苯二甲酸及間伸苯二胺，使此溶液與碳酸鈉水溶液接觸並進行界面聚合，清洗而得聚間伸苯間苯二甲醯胺之粉末。此聚間伸苯間苯二甲醯胺係具有 1.9 之固有黏度，使此聚間伸苯

五、發明說明 (29)

間苯二甲醯胺粉末 21.5 重量分懸浮於已冷卻至 0℃ 之 N-甲基-2-吡咯烷酮 78.5 重量分，製備淤漿，將此淤漿升溫至 60℃ 為止，而製備透明的聚合物溶液。

上述的聚合物粉末中之無機離子之濃度，係 Na：730 ppm、K：8.8 ppm、Ca：5 ppm、Fe：2.3 ppm。又上述聚合物溶液中之聚合物濃度為 21.5%。

(b) 濕式抽絲步驟

以上述步驟 (a) 製備的聚合物溶液為抽絲原液，由孔徑 0.05 mm、孔數 50 之抽絲噴絲板，吐出至浴溫 80℃ 之凝固浴中，經予凝固並使形成未拉伸纖維。此凝固浴係具有水 / NMP = 45 / 55 之組成，浸漬長度（有效凝固浴長度）60 cm，纖維之行走速度為 8 m / 分鐘。將未拉伸纖維由凝固浴暫時拉向空氣中。

未拉伸纖維係多孔質的線狀體，其密度為 0.65 g / cm³。

(c) 可塑化拉伸步驟～乾燥熱拉伸步驟

將上述未拉伸纖維導入可塑化拉伸浴中，對此以 3 倍之拉伸倍率施以拉伸。此時之可塑化拉伸浴，係具有水 / NMP = 70 / 30 之組成，該溫度為 80℃。接在拉伸步驟之後，將拉伸纖維導入水洗步驟，充分的施行利用冷水的水洗，再者以 80℃ 之溫水清洗。接著，將此經予水

五、發明說明(30)

洗的拉伸纖維攪繞於表面溫度 120°C 之乾燥輥輪之周面上並予乾燥，在 $340 \sim 360^{\circ}\text{C}$ 之熱板上將所得的拉伸乾燥纖維予以乾熱拉伸成 1.2 倍並予熱處理，捲取所得的熱處理纖維。於本實施例之全部拉伸倍率為 3.6 倍，拉伸纖維之最終捲取速度為 $28.8 \text{ m} / \text{分鐘}$ 。

(d) 纖維特性

於測定所得的聚間伸苯間苯二甲醯胺纖維之力學特性時，纖度 1.89 d t e x (1.7 d e)，密度 $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ ，抗拉強度 $3.11 \text{ c N} / \text{d t e x}$ ($3.52 \text{ g} / \text{d e}$)、伸長率 24.5% 、楊氏係數 $69.2 \text{ g} / \text{d e}$ ($61.1 \text{ c N} / \text{d t e x}$)，其力學特性係良好的。

所得的纖維之離子濃度，係如下述表 1 所述般顯示出極低的含量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

表 1

實施例 1 之間位型芳香醯胺纖維	
離子種類	濃度 (ppm)
Na	75
K	6.8
Ca	5.0
Fe	7.7
Cl	110
全離子性物質	218

比較例 1

供比較用，測定市售的聚間伸苯間苯二甲醯胺纖維（帝人「Cornex」之含有離子濃度時，如表 2 所示。

表 2

離子種類	濃度 (ppm)
Na	80.0
K	7.0
Ca	1200
Fe	8.0
Cl	2500
全離子性物質	5000

又，下述實施例 2 及 3 中，固有黏度（I . V .）係

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (32)

由聚合物溶液單離出芳香族聚醯胺聚合物並予乾燥，將此聚醯胺聚合物溶解於濃硫酸中成聚合物濃度 $0.5 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ ，在 30°C 測定的值。再者，於抽絲步驟所用的聚合物溶液之聚合物濃度（PN 濃度），係聚合物之重量對聚合物溶液全部重量〔= 聚合物 / (聚合物溶液) %〕，氯化鈣及水之濃度各為對聚合物 100 重量分之重量分。

又由凝固而得的多孔質之線狀體之密度，係依 ASTM D 2130 而測定的纖維之直徑及纖度（dtex）值算出的表觀密度拉伸熱處理纖維之密度，利用以四氯乙烷及環己烷之混合液為溶劑的浮沈法予以測定的值。

實施例 2

(a) 利用溶液聚合物為製備聚合物溶液，於具備製備溫度計，攪拌裝置及原料投入口之反應容器內，加入採用分子篩經予脫水的 NM 815 分，於此 NMP 中溶解間伸苯二胺（以下簡稱作 mPDA）108 分後，冷卻至 0°C 。於此已冷卻的二胺溶液內，將蒸餾精製且在氮氣圍中經予粉碎的氯化間苯二甲酸（以下簡稱作 IPC）203 分在攪拌中添加並使反應。使反應溫度上升至約 50°C 。在此溫度繼續攪拌 60 分鐘，再加溫至 60°C 並使反應 60 分鐘。反應結束後，以微粉末狀添加氫氧化鈣 70 分至反應容器中，經 60 分鐘中和聚合物溶液並予溶解（一

五、發明說明(33)

次中和)。再者，製備已將氫氧化鈣4分分散於NMP83分的淤漿液，於前述已經予一次中和的聚合物溶液中攪拌此含有氫氧化鈣之淤漿(中和劑)，並同時添加(二次中和)。此二次中和係在40~60℃攪拌約60分鐘並予實施。使完全溶解於氫氧化鈣，製備中和聚合物溶液。

此聚合物溶液(抽絲原液)之聚合物濃度(PN濃度，亦即聚合物之重量分對聚合物及NMP之合計100重量分)為14，已生成的聚間伸苯間苯二甲醯胺聚合物之I.V.為2.4。又此聚合物溶液之氯化鈣濃度及水的濃度對聚合物100重量分為氯化鈣46.6分、水15.1分。

(b) 濕式抽絲、可塑化拉伸、水洗、乾燥及熱拉伸步驟

將上述抽絲原液(a)通過孔徑0.09mm，孔數50之噴絲板吐出至浴溫度80℃之凝固浴中並形成未拉伸纖維。此凝固浴係具有水/NMP=50/50(重量比)之組成，浸漬長度(有效凝固浴長度)60cm，未拉伸纖維之行走速度8m/分鐘。已凝固的未拉伸纖維則暫時拉向空氣中。由凝固浴拉出的多孔質未拉伸纖維之密度為0.74。接著將此未拉伸纖維導入可塑化拉伸浴中並施以3倍伸拉倍率之拉伸步驟。此時之可塑化拉伸浴係具有水/NMP=45/55(重量比)之組成，溫度40℃。對此拉伸纖維施以利用水的清洗後，再以80℃

五、發明說明 (34)

之溫水清洗。接著，在表面溫度 120°C 之乾燥輥輪上乾燥此經予水洗的拉伸纖維，在 $340 \sim 360^{\circ}\text{C}$ 之熱板上以 1.2 倍乾熱拉伸，並予捲取。於此實施例之全部拉伸倍率為 3.6 倍，拉伸纖維之最終捲取速度為 $28.8 \text{ m} / \text{分鐘}$ 。

測定所得的聚間伸苯間苯二甲醯胺拉伸纖維之力學特性時，纖度 1.89 dtex (1.7 de)，密度 1.33，抗拉強度 $3.62 \text{ cN} / \text{dtex}$ ($4.1 \text{ g} / \text{de}$)，伸長率 38%、楊氏係數 $86.5 \text{ cN} / \text{dtex}$ ($98 \text{ g} / \text{de}$)，此等的力學特性係良好的。

實施例 3

採用與實施例 2 相同的聚合物溶液並進行抽絲。將此聚合物溶液通過孔徑 0.09 mm ，孔數 500 之噴絲板吐出至浴溫度 80°C 之凝固浴中並形成多孔質未拉伸纖維。此際，凝固浴係具有水 / NMP = 45 / 55 之組成者，可塑化拉伸浴為具有小 / NMP 45 / 55 之組成者。於前述凝固浴，未拉伸纖維之浸漬長度 50 cm ，未拉伸纖維之行走速度為 $8 \text{ m} / \text{分鐘}$ 。以與實施例 1 相同的操作，進行可塑化拉伸纖維，水洗步驟、乾燥步驟及乾熱拉伸步驟。可得聚間伸苯間苯二甲醯胺纖維。由凝固浴而得的多孔質未拉伸纖維之密度為 0.82。測定所得的拉伸熱處理纖維之物性時，纖度 2.11 dtex (1.9 de)，密度 1.32，抗拉強度 $3.71 \text{ cN} / \text{dtex}$ (

五、發明說明 (35)

4 . 2 g / d e) , 伸長率 2 1 % , 楊氏係數 8 4 . 7 c N / d t e x (9 6 g / d e) , 顯示出良好的力學特性。

若依本發明方法時，力學特性，耐熱性等良好，以較高的生產性可製造實質上不含或含有鹽類之緻密間位型全芳香族聚醯胺纖維（尤指聚間伸苯間苯二甲醯胺纖維）。實質上不含無機離子性物質，亦即無機離子性物質之濃度極低的間位型全芳香族聚醯胺纖維，係加上耐熱性、耐燃性、電氣絕緣性等間位型全芳香族聚醯胺纖維之本來固有的特性，在電氣特性等亦優越，尤其作為電子機器用材料係有用的。

又若依本發明方法，則依溶液聚合法可予製造，由含有中和鹽之間位型聚醯胺聚合物溶液不分離出無機離子性物質，可直接吐出至由醯胺化合物溶劑及水而成的凝固浴中，藉由經過使凝固成多孔質未拉伸纖維之步驟，具有優越的力學特性，且藉由良好的生產性可製造出耐熱性、耐燃性亦良好的間位型醯胺纖維。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 間位型全芳香族聚醯胺纖維及其製造方法)

將含有以間伸苯二胺間苯二甲醯胺單位為主要重複單位之間位型全芳香族聚醯胺，溶解於醯胺化合物溶劑中，製備聚合物溶液，將此聚合物溶液供濕式抽絲步驟並使前述聚合物溶液通過抽絲噴絲板之噴絲嘴，向含有含醯胺化合物之溶劑及水，但實質上不含鹽類之凝固浴中吐出成纖維狀，使經予吐出的纖維狀聚合物溶液流於前述凝固浴中凝固，將此已凝固的多孔質未拉伸纖維供拉伸步驟用，於含有醯胺化合物溶劑之水性溶液的可塑化抽伸浴中拉伸前述已凝固的多孔質未拉伸纖維，將所得的拉伸纖維予以水洗，熱處理（例如邊於 250 ~ 400 °C 加熱，邊以 0.7 ~ 4.0 拉伸倍率拉伸），製造均質且緻密的間位型全芳香族聚醯胺。

英文發

TITLE: Meta-Type Wholly Aromatic Polyamide Filaments And Process for Producing Same)

ABSTRACT

Meta-type whole aromatic polyamide filaments having high uniformity in quality and a high density is produced by dissolving a meta-type wholly aromatic polyamide having, as principal repeating units, m-phenylenediamineisophthalamide units in an amide compound solvent to prepare a polymer solution; subjecting the polymer solution to a wet-spinning procedure in which the polymer solution is extruded through spinning orifices of a spinneret into a coagulation bath comprising an amide compound-containing solvent and water and substantially no salts to form filamentary streams of the polymer solution, and the extruded filamentary polymer solution streams is coagulated in the coagulation bath; subjecting the resultant coagulated porous undrawn filaments to a drawing procedure in which the coagulated porous undrawn filaments are drawn in a plasticizing drawing bath comprising an aqueous solution of an amide compound solvent; washing the drawn filaments with water; and heat-treating the water-washed filaments, for example, by further drawing the filaments at a draw ratio of 0.7 to 4.0 while the filaments are heated at 250 to 400°C.

五、發明說明(6)

為 90 ~ 100 莫耳 %。

於本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法之前述濕式抽絲步驟，前述凝固浴中的前述醯胺化合物溶劑與水之混合重量比宜為在 50 / 50 ~ 70 / 30。

於本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法之前述濕式抽絲步驟，前述已凝固的多孔質未拉伸纖維之密度係需予控制成 0.3 ~ 1.0 g / cm³ 為宜。

於本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，前述拉伸浴中的醯胺化合物溶劑與水之混合重量比，宜為 20 / 80 ~ 70 / 30 之範圍。

於本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，前述拉伸步驟，抽伸浴之溫度為 20 ~ 90 °C，又對已凝固的孔質拉伸纖維之拉伸倍率宜為 1.5 ~ 10。

於本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法之前述熱處理步驟，前述經予拉伸，水洗的纖維係於 250 ~ 400 °C 之範圍內的溫度，於 0.7 ~ 4.0 之拉伸倍率再予拉伸為宜。

於本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，包含於前述聚合物溶液內之醯胺化合物溶劑及包含於前述凝固液內之醯胺化合物溶劑，係各自相互獨立的由 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺及二甲基咪唑啉二酮而成的群體選出之至少一種而成為宜。

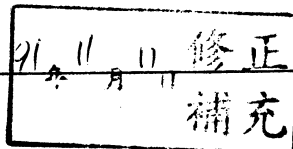
於本發明之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，前述經予熱處理的纖維以具有 1.2 以上的密度為宜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明 (12)

、及二甲基咪唑啉酮等，尤其由溶液聚合至濕式抽絲步驟為止的聚合物溶液之安定性需較優越一事，以採用 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮為較宜。

於本發明供濕式抽絲步驟之聚合物溶液，係含有水亦可。包含於聚合物溶液之水，因應需要時亦可添加，惟於溶液製備步驟中所必然生成者亦可。聚合物溶液中的水之含有量係限於溶液可穩定的存在，並無特別的限定，惟通常例如對聚合物重量，使以 0 ~ 60 重量 % 之範圍添加或含有為宜，尤其以 15 重量 % 為較宜，水之含有量若超過 60 重量 % 時，所得的聚合物溶液之安定性並不足，生成聚合物之析出，膠化，有使各該聚合物溶液之抽絲性顯著受損的情形。

至於本發明方法之一實施態樣，以下則說明實質上不含無機離子性物質之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法。

< 濕式抽絲步驟 (1) >

在本發明方法，於其濕式抽絲步驟，形成由多孔質凝固體而成的未拉伸纖維，於其後的拉伸、水洗、熱處理步驟，於所謂使前述多孔質未拉伸纖維緻密化之間芳香醯胺纖維之製造方法，藉由採取向來被視作不可能的新穎製程以高效率及良好的生產性可製造出具有優越的力學特性，耐熱性，實質上不含鹽類之間芳香醯胺纖維。

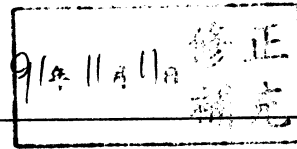
於本發明方法之前述態樣，將實質上不含無機離子性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

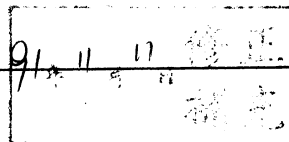
五、發明說明 (15)

浴之組成及凝固條件有緊密關係，因此凝固浴之組成與凝固條件（例如溫度）之選定係極重要的。

本發明方法之濕式抽絲步驟所用的凝固浴，係實質上不含有鹽類等無機離子性物質，由醯胺化合物而成的溶劑及水（ H_2O ）之二成分實質上而成的水溶液所構成。於此凝固浴組成，至於醯胺化合物溶劑係限於溶解間芳苯香醯胺聚合物，與水充分混合而得者，即可合適採用，惟尤其以由N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺及二甲基咪唑啉酮等選出的一種以上而成之溶劑較合適採用。若考慮溶劑之回收等時，宜為使用與含於聚合物溶液中的醯胺化合物溶劑相同的種類者。

本發明方法所用的凝固浴所含的醯胺化合物溶劑及水之適當混合比，係依聚合物溶液之組成及條件而變動，惟凝固浴液中的醯胺化合物溶劑之濃度宜為在40～70重量%之範圍內。醯胺化合物溶劑之濃度未滿40重量%時，所得的未拉伸纖維中，變成容易生成較大的點，成為其後的纖維斷裂的原因，又該濃度若超過70重量%時，則凝固速度變低，有已凝固的未拉伸纖維相互附著的情形。

凝固浴之適當溫度，雖係依凝固液組成而變動，惟一般以溫度較高的情形，已凝固的未拉伸纖維中被稱作指狀物（finger）之粗大的氣泡狀空子（較少形成，故較宜。然而凝固液濃度較高的情形，若溫度過高時，則未拉伸纖維相互的附著變成容易附著，故凝固浴之溫度設定為80～90℃。



五、發明說明 (16)

凝固液實質上僅以醃胺化合物溶劑及水所構成爲宜，惟加上此等，即使含有少量的鹽類亦無妨。尤其氯化鈣、氫氧化鈣等的鹽類係由聚合物溶液中予以萃取，惟此對多孔質構造之形成並未予任何妨礙。例如對凝固液合計重量若爲 10 重量 % 以下，宜爲 5 重量 % 以下，更宜爲 3 重量 % 以下的低濃度時即可，即使含有鹽類亦不成爲問題。因此，鹽類之許可濃度對凝固液重量係在 0 ~ 10 重量 % 之範圍，未拉伸纖維於凝固浴之停滯時間宜爲 0.1 ~ 30 秒。停滯時間若過短時，則未拉伸纖維之形成變成不足，會發生纖維之切斷現象。

於本發明方法之濕式抽絲步驟而得的多孔質之未拉伸纖維，係儘可能密度較高的一者，可順暢的供其後的緻密化，故較宜，惟一般而言，宜爲具有 0.3 g / cm³ ~ 1.0 g / cm³ 的密度，較宜爲 0.5 ~ 1.0 g / cm³。未拉伸纖維之密度若未滿 0.3 g / cm³ 時，則多孔度過高。欲使此未拉伸纖維在其後的步驟予以緻密化一事係成爲困難的。且在此所謂的密度，依基於依 ASTM D2130 予以測定的纖維之體積及重量而算出的。

由本發明方法之濕式抽絲步驟而得的未拉伸纖維之多孔構造中，非常均勻的多數微細孔經予形成，對此多孔質構造中，數 μ m 以上的尺度之空隙或被稱作指狀物之大空孔並未有，其微細孔尺度若以掃描型顯微鏡測定時，則在 0.1 ~ 1 μ m 程度之次微米級 (Submicrom order) 內。此種均勻且微細的多孔構造，例如由於隨著凝固之旋節線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

化合物溶劑係使用全部相互相同種者為宜，尤其對 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮、二甲基乙醯胺及二甲基甲醯胺以單獨使用或混合該等二種以上的混合物使用係較合適的。

可塑化拉伸浴之組成及溫度，係各自有密切的關係，惟醯胺化合物溶劑水溶液中的醯胺化合物溶劑之濃度係在 20 ~ 70 重量 % 之範圍內，拉伸浴之溫度設定為在 20 ~ 90 °C 之範圍內。在較此範圍低的領域，未拉伸纖維之可塑化並未能充分進行，有欲以足夠的拉伸倍率拉伸一事係較困難的情形，若超過此等範圍時，則未拉伸纖維之表面溶解且相互附著，故有欲得良好的拉伸纖維一事係較困難的情形。

於本發明方法之可塑化拉伸步驟，通常宜為 1.5 ~ 10 倍，較宜為以 2 ~ 10 倍之倍率拉伸，惟尤以 2.1 ~ 6.0 倍之倍率拉伸為更宜。如此於高倍率藉由施以可塑化拉伸，若成為所得的間芳香醯胺拉伸纖維之強度及彈性係數提高且顯示出良好的物性之同時，多孔構造之未拉伸纖維中的微細孔會遭受拉散，可使可塑化拉伸後經予拉伸的熱處理步驟引起之緻密化予以足夠的進行。然而，以極高的倍率拉伸時，製程狀況惡化，欲進行良好的拉伸一事即有困難。

< 水洗及熱處理步驟 >

經上述可塑化拉伸纖維之拉伸纖維，其次，例如可以 30 °C 以下的冷水予以清洗，再者以 50 ~ 90 °C 之溫水

六、申請專利範圍

第 90103629 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 92 年 10 月 8 日修正

1. 一種間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，其特徵在於將含有以間伸苯二胺間苯二甲醯胺單位為主要重複單位之間位型全芳香族聚醯胺溶解於醯胺化合物溶劑中，並製備聚合物溶液之步驟及將此聚合物溶液供濕式抽絲步驟並形成未拉伸纖維之步驟，拉伸前述未拉伸纖維之步驟，水洗所得的拉伸纖維之步驟，及熱處理經予水洗的纖維之步驟，以

(1) 於前述濕式抽絲步驟，使前述聚合物溶液通過抽絲噴絲板之抽絲噴嘴，呈纖維狀的吐出至含有含醯胺化合物之溶劑及水，且可含有 0 ~ 10 重量 % 之鹽類的凝固浴中。使經予吐出的纖維狀聚合物溶液流凝固於前述凝固浴中，形成已凝固的多孔質未拉伸纖維，此時前述凝固浴中之溶劑之濃度控制為 50 ~ 70 重量 %，前述凝固浴之溫度控制為 80 ~ 90 °C，藉此將前述多孔質未拉伸纖維的密度控制為 0.3 ~ 1.0 g / m³，

(2) 於前述拉伸步驟，將前述已凝固的多孔質未拉伸纖維，於含有醯胺化合物溶劑之水性溶液的可塑化拉伸浴中拉伸，此時前述可塑化拉伸浴中之醯胺化合物溶媒之濃度控制為 20 ~ 70 重量 %，且前述可塑化拉伸浴之溫度控制為 20 ~ 90 °C。

2. 如申請專利範圍第 1 項之間位型全芳香族聚醯胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

纖維之製造方法，其中包含於前述間位型全芳香族聚醯胺之前述間伸苯二胺間苯二甲醯胺單位之莫耳量，對全部重複單位之合計莫耳量為90～100莫耳%。

3．如申請專利範圍第1項之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，其中於前述濕式抽絲步驟，前述凝固浴中的前述醯胺化合物溶劑及水之混合重量比係在50／50～70／30之範圍內。

4．如申請專利範圍第1項之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，其中於前述拉伸步驟中，對已凝固的多孔質未拉伸纖維之拉伸倍率為1.5～10。

5．如申請專利範圍第1項之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，其中於前述熱處理步驟，前述經予拉伸水洗的纖維係於250～400℃之範圍內的溫度，於0.7～4.0倍之拉伸倍率經予拉伸。

6．如申請專利範圍第1項之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，其中包含於前述聚合物溶液之醯胺化合物溶劑及包含於前述凝固液之化合物溶劑，係各自相互獨立的由N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺及二甲基咪唑啉酮而成的群體選出之至少一種而成的。

7．如申請專利範圍第1項之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，其中前述經予熱處理的纖維係具有

1.2～1.33 g / cm³的密度。

8．如申請專利範圍第1項之間位型全芳香族聚醯胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

纖維之製造方法，其中於供前述濕式抽絲步驟用之聚合物溶液，於其中所含的無機離子性物質之合計含有量係予控制成 0 以上～未達 0.1 重量％。

9. 如申請專利範圍第 1 項之間位型全芳香族聚醯胺纖維之製造方法，其中於供前述濕式抽絲步驟用之聚合物溶液係於醯胺化合物溶劑中，使芳香族二胺化合物及氯化芳香族二羧酸聚縮合，含有利用鹼性鈣化合物中和副產的氯化氫而得之間位型全芳香族聚醯胺及氯化鈣與水者。

10. 一種間位型全芳香族聚醯胺纖維，係由申請專利範圍第 1 項至第 7 項之任一項之方法予以製造的。

11. 如申請專利範圍第 10 項之間位型全芳香族聚醯胺纖維，係具有 $1.2 \sim 1.33 \text{ g/cm}^3$ 的密度。

12. 一種間位型全芳香族聚醯胺纖維，係由申請專利範圍第 8 項之方法予以製造的。

13. 如申請專利範圍第 12 項之間位型全芳香族聚醯胺纖維，係纖維中含有的無機離子性物質之合計含有量為 $0 \sim 500 \text{ ppm}$ 。

14. 如申請專利範圍第 12 項之間位型全芳香族聚醯胺纖維，係纖維中含有的鈣之合計含有量為 $0 \sim 100 \text{ ppm}$ 。

15. 如申請專利範圍第 12 項之間位型全芳香族聚醯胺纖維，係纖維中含有的氯化物之合計含有量為 $0 \sim 150 \text{ ppm}$ 。

16. 一種間位型全芳香族聚醯胺纖維，係利用申請

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

專利範圍第 9 項之方法予以製造。

17. 如申請專利範圍第 10 項或第 16 項之間位型全芳香族聚醯胺纖維係具有 $3.53 \sim 3.71 \text{ cN/dtex}$ (4.0 g/den) 的抗拉強度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線