



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101784706 A

(43) 申请公布日 2010.07.21

(21) 申请号 200880103752.3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.08.22

D01F 6/76 (2006.01)

(30) 优先权数据

D01F 6/80 (2006.01)

11/894969 2007.08.22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.02.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/073967 2008.08.22

(87) PCT申请的公布数据

W02009/026489 EN 2009.02.26

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 V·加巴拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

由包含得自 4,4'-二氨基二苯砜和多种酸单体的结构体的共聚物构成的纤维及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及通过将得自聚合反应溶液的共聚物纺丝而获得的纤维,所述共聚物得自 4,4'-二氨基二苯砜-胺单体和多种酸单体,其中所述多种酸单体具有 55 至 85 摩尔%的包含对位取向芳基的单体,和 15 至 45 摩尔%的包含间位取向芳基的单体;并且涉及包含该纤维的纱线、织物和服装、以及其制备方法。该纤维可用于耐热防护性成衣织物和服装中。

1. 包含共聚物的纤维,所述共聚物具有由胺单体和多种酸单体的反应产生出的结构体,其中

i) 所述胺单体为至少 80 摩尔%的 4,4'-二氨基二苯砜;并且

ii) 所述多种酸单体包括具有下式结构的那些



其中所述多种酸单体具有 55 摩尔%至 85 摩尔%的包含芳基 Ar_1 的单体,和 15 摩尔%至 45 摩尔%的包含芳基 Ar_2 的单体;并且

其中所述芳基 Ar_1 为具有对位取向连接基的芳基,并且所述芳基 Ar_2 为具有间位取向连接基的芳基。

2. 权利要求 1 的纤维,其中所述多种酸单体包括对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯以及它们的混合物。

3. 阻燃性纱线,所述阻燃性纱线包含权利要求 1 的纤维,所述纤维具有 21 或更大的极限氧指数。

4. 阻燃性纱线,所述阻燃性纱线包含权利要求 3 的纤维,所述纤维具有 26 或更大的极限氧指数。

5. 阻燃性纱线,所述阻燃性纱线包含权利要求 3 的纤维,其中所述纱线具有 3 克/旦尼尔(2.7 克/分特)或更大的韧度。

6. 阻燃性纱线,所述阻燃性纱线包含权利要求 5 的纤维,其中所述纱线具有 4 克/旦尼尔(3.6 克/分特)或更大的韧度。

7. 权利要求 3 的阻燃性纱线,其中所述纤维作为连续长丝存在于所述纱线中。

8. 权利要求 3 的阻燃性纱线,其中所述纤维作为短纤维存在于所述纱线中。

9. 包含权利要求 1 的纤维的织物。

10. 包含权利要求 1 的纤维的防护服。

11. 制备纤维的方法,所述方法包括下列步骤

a) 由胺单体与多种酸单体的反应形成共聚物,其中

i) 所述胺单体为至少 80 摩尔%的 4,4'-二氨基二苯砜;并且

ii) 所述多种酸单体包括具有下式结构的那些:



所述多种酸单体具有 55 摩尔%至 85 摩尔%的包含芳基 Ar_1 的单体,和 15 摩尔%至 45 摩尔%的包含芳基 Ar_2 的单体,其中所述芳基 Ar_1 为具有对位取向连接基的芳环,并且所述芳基 Ar_2 为具有间位取向连接基的芳环;

b) 在适于纤维纺丝的溶液中提供所述共聚物;以及

c) 由所述共聚物溶液进行纤维纺丝。

12. 权利要求 11 的制备纤维的方法,其中所述多种酸单体包括对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯。

由包含得自 4,4'-二氨基二苯砜和多种酸单体的结构体的 共聚物构成的纤维及其制备方法

发明领域

[0001] 本发明涉及通过将得自聚合反应溶液的共聚物纺丝而获得的纤维以及其制备方法,所述共聚物得自 4,4'-二氨基二苯砜胺单体和多种酸单体;并且涉及包含该纤维的纱线、织物和服装。该纤维可用于耐热防护性成衣织物和服装中。

[0002] 发明背景

[0003] 授予 Wang 等人的中国专利公布 1389604A 公开了被称为聚磺酰胺纤维 (PSA) 的纤维,所述纤维通过将共聚物溶液纺丝制得,所述共聚物溶液由 50 重量%至 95 重量%的 4,4'-二氨基二苯砜和 5 重量%至 50 重量%的 3,3'-二氨基二苯砜的混合物与等摩尔量的对苯二甲酰氯的二甲基乙酰胺溶液共聚而形成。

[0004] 授予 Chen 等人的中国专利公布 1631941A 也公开了制备 PSA 共聚物纺丝溶液的方法,所述溶液由质量比率为 10 : 90 至 90 : 10 的 4,4'-二氨基二苯砜和 3,3'-二氨基二苯砜的混合物与等摩尔量的对苯二甲酰氯的二甲基乙酰胺溶液共聚而形成。

[0005] 在这两种制备方法中,所述共聚物链具有高度的对位取向以获得高温结构稳定性。遗憾的是,具有高度对位取向的聚合物和 / 或共聚物不易溶解于聚合反应期间所用的常规有机溶剂中,并且聚合物和 / 或共聚物从溶液中沉淀出来,从而需要将它们再次溶解于另一种溶剂中以供纤维纺丝。因此据信,加入间位取向的 3,3'-二氨基二苯砜可在该对位取向的体系中提供足够的混乱度,而使所述共聚物能够溶解于二甲基乙酰胺中。遗憾的是,3,3'-二氨基二苯砜比较昂贵,并且无法广泛获得,因此不适宜作为共聚物质。

[0006] 授予 Sokolov 等人的美国专利公布 4,169,932 公开了使用叔胺以增加缩聚反应速率来制备聚(亚苯基)对苯二甲酰胺 (PPD-T) 共聚物的方法。该专利公布公开了可用对苯二甲酰二氯或对苯二甲酰二氯(50 摩尔%至 95 摩尔%)与二苯基系列的芳酰二氯(50 摩尔%至 5 摩尔%)的混合物来形成 PPD-T 共聚物。该专利公布还公开了可通过用另一种芳族二胺诸如 4,4'-二氨基二苯砜替代 5 摩尔%至 50 摩尔%的对苯二胺 (PPD) 来制得 PPD-T 共聚物,并且提供了此类共聚物的实例,所述共聚物包含 95 摩尔%的对苯二胺和 5 摩尔%的 4,4'-二氨基二苯砜。虽然由 Sokolov 等人的共聚物制得的纤维是对位取向的,但是 PSA 纤维的一种有益效果是所述聚合物链中具有高含量的与良好纺织物美观性(诸如柔软性和可染性)相关的砜基团,这是 Sokolov 的高含量 PPD 聚合物所不可能具备的。

[0007] 因此,需要的是既可溶于常规有机溶剂中具有高度对位取向的二胺以提供高温稳定性,同时在所述聚合物链中具有高含量砜基团的共聚物。

[0008] 发明概述

[0009] 在一些实施方案中,本发明涉及包含共聚物的纤维,所述共聚物具有由胺单体与多种酸单体的反应产生出的结构体,其中所述胺单体为至少 80 摩尔%的 4,4'-二氨基二苯砜,并且所述多种酸单体包括具有下式结构的那些

[0010] $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{Cl}$ & $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{Cl}$

[0011] 所述多种酸单体具有 55 摩尔%至 85 摩尔%的包含芳基 Ar_1 的单体,和 15 摩尔%

至 45 摩尔%的包含芳基 Ar_2 的单体,其中所述芳基 Ar_1 具有对位取向的苯环,并且所述芳基 Ar_2 具有间位取向的苯环。

[0012] 在其他一些实施方案中,本发明涉及制备纤维的方法,所述方法包括下列步骤:a) 通过胺单体与多种酸单体的反应形成共聚物,其中所述胺单体为至少 80 摩尔%的 4,4'-二氨基二苯砜,并且所述多种酸单体包括具有下式结构的那些:

[0013] $Cl-CO-Ar_1-CO-Cl$ & $Cl-CO-Ar_2-CO-Cl$

[0014] 所述多种酸单体具有 55 摩尔%至 85 摩尔%的包含芳基 Ar_1 的单体,和 15 摩尔%至 45 摩尔%的包含芳基 Ar_2 的单体,其中所述芳基 Ar_1 具有对位取向的苯环,并且所述芳基 Ar_2 具有间位取向的苯环;b) 在适于纤维纺丝的溶液中提供共聚物;和 c) 由所述共聚物溶液进行纤维纺丝。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明涉及通过将得自聚合反应溶液的共聚物纺丝而获得的纤维,所述共聚物得自 4,4'-二氨基二苯砜胺单体和多种酸单体。在一些优选的实施方案中,所述纤维是极限氧指数为 21 或更高的阻燃纤维。“阻燃”是指短纤纱或由所述短纤纱制得的织物在空气中将不会维持火焰燃烧。在优选的实施方案中,所述织物具有约 26 以及更高的极限氧指数 (LOI)。

[0017] 就本文目的而言,术语“纤维”被定义为相对柔韧的、宏观上均匀的实体,所述实体具有高比率的长度与垂直于其长度方向的横截面积宽度比。所述纤维横截面可为任何形状,但通常为圆形。在本文中,术语“长丝”或“连续长丝”可与术语“纤维”互换使用。

[0018] 当与长丝比较时,如本文所用,术语“短纤维”是指切成所需长度或被拉断的纤维,或天然存在的纤维或制得的纤维,所述纤维具有低比率的长度与垂直于其长度方向的横截面积宽度比。将人工制得的短纤维切割成或制成适于在棉、羊毛或精纺毛纱纺丝设备上加工处理的长度。所述短纤维可具有 (a) 大体上均匀的长度, (b) 变化或无规的长度,或 (c) 一部分短纤维具有大体上均匀的长度,而其他部分中的短纤维具有不同的长度,将所述部分中的短纤维混合在一起形成大体上均匀的分布。

[0019] 在一些实施方案中,适宜的短纤维具有约 0.25 厘米 (0.1 英寸) 至约 30 厘米 (12 英寸) 的长度。在一些实施方案中,短纤维长度为约 1 厘米 (0.39 英寸) 至约 20 厘米 (8 英寸)。在一些优选的实施方案中,由短纤维工艺制得的短纤维具有约 1 厘米 (0.39 英寸) 至约 6 厘米 (2.4 英寸) 的短纤维长度。术语连续长丝是指具有较小直径并且其长度比短纤维所指定的那些长度更长的柔韧纤维。

[0020] 具有得自胺单体 4,4'-二氨基二苯砜的结构体的共聚物纤维是指所述共聚物由一般具有下式结构的单体制得:

[0021] $NH_2-Ar-SO_2-Ar-NH_2$

[0022] 其中 Ar 为任何未取代或取代的六元碳原子芳基,所述芳基对位取向的连接基与 SO_2 基团相连。在一个优选的实施方案中,Ar 为未取代的苯环。所述共聚物具有至少 80 摩尔%的 4,4'-二氨基二苯砜以有助于提供对位取向,从而向所述共聚物提供高温稳定性。在一个实施方案中,大体上所有 (95 摩尔%或更高) 的胺单体均得自 4,4'-二氨基二苯砜结构体。

[0023] 所述胺单体或多种单体与多种酸单体在相容溶剂中共聚以形成共聚物。所述多种

酸单体包括具有下式结构的那些

[0024] $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{Cl}$ & $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{Cl}$

[0025] 其中 Ar_1 和 Ar_2 为任何未取代的或取代的芳环结构体,并且可相同或不同,然而如果它们相同,则它们在结构中具有不同的连接基取向。在一些优选的实施方案中, Ar_1 和 Ar_2 均为未取代的六元碳原子芳基,并且所述芳基 Ar_1 具有对位取向连接基,而芳基 Ar_2 具有间位取向连接基。例如, Ar_1 和 Ar_2 均可以是苯环,而 Ar_1 可以是具有对位取向连接基的苯环,而 Ar_2 具有间位取向连接基。可用的单体的实例包括对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯等等。在一些优选的实施方案中,所述多种酸单体包括对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯。

[0026] 在一些实施方案中,所述多种酸单体具有 55 摩尔%至 85 摩尔%的包含芳基 Ar_1 的单体,和 15 摩尔%至 45 摩尔%的包含芳基 Ar_2 的单体。在其他一些优选的实施方案中,所述多种酸单体包括 55 摩尔%至 85 摩尔%的具有对位取向芳基的酸单体,和 15 摩尔%至 45 摩尔%的具有间位取向芳基的酸单体。

[0027] 据信,用于制备所述共聚物的芳族单体总量的至少 15%应包含具有间位取向官能团的单体,以使最终共聚物可溶解于聚合反应溶剂中并且适于纤维纺丝。所谓“芳族单体总量”是指加在一起的所有胺单体和酸单体之和。换句话讲,如果酸单体混合物仅包含 15 摩尔%的具有间位取向芳基的酸单体,则至少 15 摩尔%的所述胺单体必须具有间位取向的芳基,使得所用芳族单体总量为 15%;这是基于 1-比 -1 的胺-酸化学计量。在一些实施方案中,用于制备所述共聚物的芳族单体总量的 20%至 30%包含具有间位取向官能团的单体。在一些实施方案中,具有对位取向官能团的单体最大量为用于制备所述共聚物的芳族单体总量的 85%。

[0028] 在一个实施方案中,这些纤维具有 21 或更高的极限氧指数 (LOI) 是指仅由所述纤维制得的纤维或织物将不会维持火焰在空气中燃烧。在一些优选的实施方案中,所述纺织物短纤维具有至少 26 或更高的 LOI。

[0029] 在一些实施方案中,所述纤维具有至少 3 克/旦尼尔 (2.7 克/分特) 或更大的断裂韧度,并且在一些优选的实施方案中,所述纤维具有至少 4 克/旦尼尔 (3.6 克/分特) 或更大的断裂韧度。

[0030] 织物可由纤维制得,或由包含所述纤维的短纤纱或复丝连续纱线制得,并且此类织物可包括但不限于织造织物或针织织物。此类织物是本领域技术人员熟知的。“织造”织物是指通常在织机上形成的通过经向或纬向交织纱线并且使纱线彼此填充或交织以形成任何织物组织(诸如平织、四经破缎纹织、方平织、缎面织、斜纹织等等)的织物。据信平织和斜纹织是商业中最常使用的编织,并且在许多实施方案中是优选的。

[0031] 所谓“针织”织物是指通常通过使用针将纱线圈互连而形成的织物。在许多情况下,为了制得针织织物,将短纤纱喂入到将纱线转变成织物的针织机中。如果需要,可向针织机中提供合股或未合股的多条经线或纱线;即,使用常规技术将一束纱线或一束合股纱线同时装入到针织机中,并且针织成织物,或直接针织成服装制品诸如手套。在一些实施方案中,希望通过与具有纤维紧密共混物的一种或多种短纤纱同时装入一种或多种其他短纱或连续长丝纱线,将功能性添加到针织织物中。可调节针织紧密度以满足任何具体的需要。已在例如单面针织物和毛圈针织物花纹中发现了防护服装性能的非常有效的组合。

[0032] 在一些尤其可用的实施方案中,所述纤维和包含所述纤维的纱线可用来制备阻燃

服装。在一些实施方案中,所述服装具有基本上一层由短纤纱制得的防护织物。示例性的此类服装包括消防人员或军事人员的跳伞服和连衣工作服。此类套装通常用于罩在消防人员服装之外,并且用于跳伞进入到某个区域以扑灭森林火灾。其他服装可包括在可能发生极度热事件的诸如化学处理工业或工业电气/电力环境下可穿着的裤子、衬衫、手套、袖套等。在一些优选的实施方案中,所述织物具有至少 0.8 卡/平方厘米/盎司/平方码的耐电弧性。

[0033] 在其他实施方案中,所述纤维和包含所述纤维的纱线可用于具有一般构造的多层阻燃服装的任何层中,诸如美国专利公布 5,468,537 中所公开的。此类服装一般具有三层或三种类型的织物构造,每层或每种织物构造执行不同的功能。有外壳织物,其提供阻燃性并且用作消防人员一级防火保护。邻近所述外壳的是水分阻隔层,其通常为液体阻隔层,但是可经选择使得它能够使水蒸汽穿过所述阻隔层。Gore-Tex®PTFE 膜或 Neoprene®膜在纤维非织造或织造聚间芳酰胺稀松布织物上的层压体是此类构造中通常使用的水分阻隔层。邻近所述水分阻隔层的是隔热衬里,其一般包括一层与内面布料相连的耐热纤维棉絮。所述水分阻隔层使得隔热衬里保持干燥,并且隔热衬里保护穿着者免受其正在处理的火焰或热隐患所产生的热应力。

[0034] 在另一个实施方案中,本发明涉及制备纤维的方法,所述方法包括下列步骤:a) 通过胺单体与多种酸单体的反应形成共聚物,其中所述胺单体为至少 80 摩尔%的 4,4'-二氨基二苯砜,并且所述多种酸单体包括具有下式结构的那些:

[0035] $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{Cl}$ & $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{Cl}$

[0036] 所述芳基 Ar_1 不同于芳基 Ar_2 ;b) 在适于纤维纺丝的溶液中提供共聚物;和 c) 由所述共聚物溶液进行纤维纺丝。

[0037] 在一个实施方案中,得自砜单体的聚合物和共聚物优选经由一种或多种类型二胺单体与一种或多种类型氯化物单体在二烷基酰胺溶剂诸如 N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺或它们混合物中的缩聚反应制得。在此类缩聚反应的一些实施方案中,还可存在无机盐,诸如氯化锂或氯化钙。如果需要,可通过与非溶剂诸如水形成沉淀、中和、洗涤和干燥来分离出所述聚合物。授予 Wang 等人的中国专利公布 1389604A 和授予 Chen 等人的中国专利公布 1631941A 中所公开的常规聚合反应技术可应用于这些溶液中,并且如果需要,也可依照授予 Sokolov 等人的美国专利公布 4,169,932 中所公开的技术。所述聚合物还可经由界面聚合反应制得,所述界面聚合反应可直接制得聚合物粉末,然后将所述粉末溶解在用于制备纤维的溶剂中。

[0038] 使用聚合物或共聚物在聚合反应溶剂中所形成的溶液,或在另一种聚合物或共聚物溶剂中所形成的溶液,可经由溶液纺丝将所述聚合物或共聚物纺成纤维。可经由干纺丝、湿纺丝或干喷湿纺丝(还被称为气隙纺丝)并通过多孔喷丝头来实现纤维纺丝以生成成本领域已知的复丝或丝束。然后根据需要,采用常规技术处理纺丝后复丝或丝束中的纤维以将所述纤维中和、洗涤、干燥或热处理,以制得稳定且可用的纤维。示例性的干纺丝、湿纺丝和干喷湿纺丝方法公开于美国专利公开 3,063,966;3,227,793;3,287,324;3,414,645;3,869,430;3,869,429;3,767,756;和 5,667,743 中。

[0039] 连续长丝纤维和连续长丝复丝可由本领域技术人员熟知的方法制得。例如,可通过在合股或不合股的情况下将长丝纺线直接卷绕在线筒上来制得复丝连续长丝纱线;或如

果需要,组合多条长丝纺线以形成更高旦尼尔的纱线。

[0040] 作为另外一种选择,可通过本领域已知的许多方法将连续长丝转变成短纤维,包括将许多连续长丝线轴放在线轴架上,并且同时切割长丝以形成切割短纤维的方法。例如,短纤维可采用转刀或剪断机,由连续直纤维切割而得,获得直的(即不卷曲的)短纤维,或还可沿着短纤维长度方向由具有锯齿形卷曲的卷曲连续纤维切割而得,卷曲(或重复弯曲)频率优选不超过8个卷曲每厘米。

[0041] 短纤维还可经由拉伸断裂连续纤维而形成,获得具有变形部分的短纤维,所述变形部分用作卷曲。拉伸断裂短纤维可通过在拉断操作期间拉断一拖或一束连续长丝而制得,所述拉断操作具有一个或多个指定距离的拉断区域,形成无规变化的纤维团,所述纤维具有可经由拉断区域调节来控制的平均切断长度。

[0042] 一般使这些短纤维形成捆;然后经由以下方法使短纤维形成短纤纱,所述方法涉及首先松开短纤维捆,然后在开棉机、共混机和梳理机中进一步加工短纤维团以形成短纤维长条。一般来讲,将单独的短纤维松开或分离至在纤维加工中可制得可用织物的正常程度,使得由于短纤维不良松开造成的纤维结或纤维节以及其他主要缺陷以不会损害最终织物品质的量存在。通常使用梳理机来分离纤维,调整纤维,并且将纤维递送到松散组合纤维的连续股线中而无显著缠绕,其通常被称为生条。通常通过但不限于两步拉伸法将生条加工成熟条。

[0043] 然后使用常规技术由熟条制得短纤纱。这些技术包括常规的棉纺系统,短纤纺纱工艺(诸如自由端纺纱、环锭纺纱),或高速气纺技术诸如Murata气流喷射纺纱,其中使用空气来将短纤维捻合成纱线。还可通过使用常规的毛纺系统,长纤维或拉断法纺纱工艺诸如精梳或半精梳环锭纺,来实现可用于织物中的短纤纱的形成。

[0044] 无论采用何种加工系统,环锭纺纱一般是使用本领域熟知的常规长纤维和短纤维环锭纺纱工艺制备短纤纱的优选方法。就短纤维而言,通常采用约1.9至5.7厘米(0.75英寸至2.25英寸)的棉纺系统纺纱纤维长度。就长纤维而言,通常采用最多约16.5厘米(6.5英寸)的精纺或毛纺系统纤维。

[0045] 还可采用拉断式纺丝直接成条方法,通过拉断直接制得短纤纱。由传统拉断方法形成的短纤纱中的短纤维通常具有最多长约18厘米(7英寸)的长度。然而,通过如例如PCT专利申请W0 0077283中所述的方法,由拉断方法制得的短纤纱还可具有最大长度最多为约50厘米(20英寸)的短纤维。拉断短纤维通常不需要卷曲,因为拉断方法向所述纤维赋予了一定程度的卷曲。

[0046] 测试方法

[0047] 根据FTMS 191A ;5041,获得基重值。

[0048] 耐电弧性试验。根据ASTM F-1959-99“Standard Test Method for Determining the Arc Thermal Performance Value of Materials for Clothing”来测定织物的耐电弧性。每种织物的电弧热性能值(ATPV)为穿着此织物的人员所接触的能量量度,其相当于在50%时间内由此接触造成的二级烧伤。

[0049] 抓样试验。根据ASTM D-5034-95“Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Fabrics(抓样试验)”来测定织物的抗抓取性(断裂拉伸强度)。

[0050] 热保护性能(TPP)试验。根据NFPA 2112“Standard on Flame Resistant Garments

for Protection of Industrial Personnel Against Flash Fire”来测定织物的热保护性能。所述热保护性能涉及在织物接触直接火焰或热辐射时,织物向织物下的穿着者皮肤提供连续且可靠保护的能力。

[0051] 垂直火焰试验。根据 ASTM D-6413-99 “Standard Test Method for Flame Resistance of Textiles(垂直法)”来测定织物的炭化长度。

[0052] 极限氧指数 (LOI) 是以体积百分比表示的氧和氮混合物中的最低氧浓度,所述混合物在 ASTM G125/D2863 条件下刚好可维持初始室温下的材料有焰燃烧。

实施例

[0053] 本发明可由下列实施例示例,但不限于下列实施例:

[0054] 实施例 1

[0055] 使用前通过在 P_2O_5 的存在下蒸馏,将溶剂二甲基乙酰胺纯化并且干燥。将 200 克的该溶剂置于配备有机械搅拌器和氮气入口的烧瓶中。将 24.8 克的 4,4'-二氨基二苯砜溶解于所述溶剂中,并且用水/冰浴将所述溶液冷却至 $0^{\circ}C$ 。在手套箱中,使 14.21 克的对苯二甲酰氯 (TCL) 与 6.09 克的间苯二甲酰氯 (ICL) 混合以形成 70 摩尔%/30 摩尔%的混合物。在搅拌下,将酰氯混合物加入到所述烧瓶中。移去冷却浴,并且使聚合反应持续进行 30 分钟。届时,加入 7.4 克的氢氧化钙来中和聚合反应的副产物 HCl。所得物质为粘稠的溶液,将其纺丝成纤维,并且将所述纤维加工成织物和服装。

[0056] 比较实施例 A

[0057] 重复实施例 1,不同的是,使用 20.3 克对苯二甲酰氯 (TCL) 作为唯一的酸单体来替代 TCL 和 ICL 的混合物。在加入 TCL 后,聚合物从溶液中沉淀出来。所得的聚合反应混合物变得混浊,并且由于包含颗粒而不可用于纤维纺丝。

[0058] 实施例 2

[0059] 重复实施例 1,不同的是,首先不将酰氯混合,而是在搅拌下单独加入到烧瓶中。获得粘稠的共聚物溶液,在脱气后将其用于形成纤维,随后将所述纤维加工成织物和服装。

[0060] 实施例 3

[0061] 重复实施例 1,不同的是用 N-甲基吡咯烷酮替代溶剂二甲基乙酰胺,而方法无变化。获得粘稠的共聚物溶液,在脱气后将其用于形成纤维,随后将所述纤维加工成织物和服装。

[0062] 实施例 4

[0063] 重复实施例 1,不同的是使用按实施例 1 中所加入的酸单体总重量计 45 重量份的 ICL 和 55 重量份的 TCL。获得粘稠的共聚物溶液,在脱气后将其用于形成纤维,随后将所述纤维加工成织物和服装。

[0064] 实施例 6

[0065] 制备耐热且耐用的织物,在经纱和纬纱环锭纺细纱中包含实施例 1 方法中的短纤维。用常规的棉纺系统设备制备和加工长条,然后使用环锭细纱机纺成短纤纱,所述短纤纱具有 4.0 的捻系数和约 21 特 (28 棉纱支数) 的单纱尺寸。然后在合股机上将两条单纱合股以制得阻燃性双股经纱。采用类似的工艺和相同的捻度制得 24 特 (24 棉纱支数) 纱线以用于纬线中。如前,将两条这样的单纱合股以形成阻燃性双股纬纱。

[0066] 然后将所述纱线用作经线和纬线,并且在有梭织机上织造成织物,获得具有 2×1 斜纹织和 26 经 $\times$ 17 纬 / 厘米 (72 经 $\times$ 52 纬 / 英寸) 构造以及约 215g/m^2 (6.5oz/yd^2) 基重的本色织物。然后在热水中擦洗本色斜纹织物,并且在低张力下干燥。然后使用碱性染料,将擦洗过的织物喷射染色。最终织物具有约 231g/m^2 (7oz/yd^2) 的基重。所述织物用于制备适合接近火焰或高温工作的人员的防护服。

[0067] 实施例 7

[0068] 重复实施例 1,不同的是使用 22.3 克的 4,4'-二氨基二苯砜和 2.5 克的对苯二胺的约 90 摩尔% / 10 摩尔%的混合物。所得物质为粘稠的溶液,将其纺丝成纤维,并且将所述纤维加工成织物和服装。

[0069] 实施例 8

[0070] 重复实施例 1,不同的是,使用 22.3 克的 4,4'-二氨基二苯砜和 2.5 克的间苯二胺的约 90 摩尔% / 10 摩尔%的混合物,并且使 16.89 克的对苯二甲酰氯 (TCL) 与 4.22 克的间苯二甲酰氯 (ICL) 混合以形成 80 摩尔% / 20 摩尔%的混合物。所得物质为粘稠的溶液,将其纺丝成纤维,并且将所述纤维加工成织物和服装。