



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105705688 B

(45)授权公告日 2018.04.03

(21)申请号 201480059956.7

(22)申请日 2014.10.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105705688 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(30)优先权数据

61/897601 2013.10.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/062841 2014.10.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/066140 EN 2015.05.07

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州·威尔明顿

(72)发明人 K-S.李

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51)Int.Cl.

D01F 6/90(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

(56)对比文件

EP 0510818 A1,1992.10.28,

RU 2063487 C1,1996.07.10,

WO 2008/061668 A1,2008.05.29,

JP 特开2010-126826 A,2010.06.10,

审查员 白亚莉

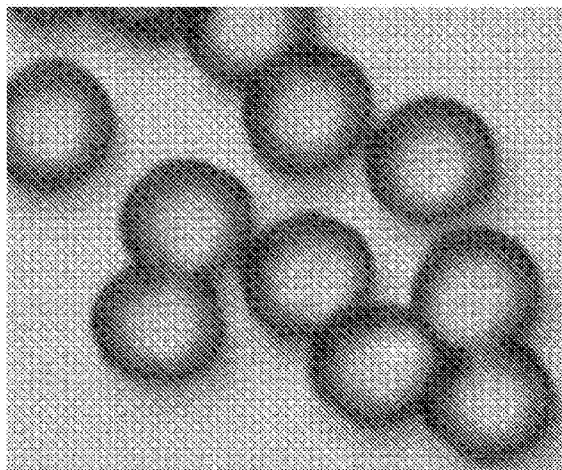
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

包含聚(间苯二甲酰间苯二胺)和由5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑制成的共聚物的混合物的纤维

(57)摘要

本发明涉及纤维和用于制备纤维的方法,所述纤维包含至少第一聚合物和第二聚合物的混合物,所述第一聚合物具有由一种或多种胺单体和多种酸单体的反应衍生的结构,其中所述一种或多种胺单体包括至少60摩尔%的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑,并且所述多种酸单体包括具有C1-C0-Ar1-C0-C1和C1-C0-Ar2-C0-C1的结构的那些,其中Ar1为具有对位取向的连接键的芳族基团,并且Ar2为具有间位取向的连接键的芳族基团,并且其中所述多种酸单体具有至少50摩尔%的包含芳族基团Ar2的单体;并且所述第二聚合物具有由间苯二胺和间苯二酰氯的反应衍生的结构。所述纤维已用于耐热防护性成衣织物和服装中。



1. 一种纤维,所述纤维包含至少第一聚合物和第二聚合物的混合物;
所述第一聚合物具有由一种或多种胺单体和多种酸单体的反应衍生的结构,其中
 - i) 所述一种或多种胺单体包括以胺单体的总量计至少60摩尔%的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑;并且
 - ii) 所述多种酸单体包括具有以下的结构的那些
 $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{Cl}$ & $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{Cl}$
其中 Ar_1 为具有对位取向的连接键的芳族基团,并且 Ar_2 为具有间位取向的连接键的芳族基团,并且其中所述多种酸单体具有至少50摩尔%的包含芳族基团 Ar_2 的单体;并且
所述第二聚合物具有由间苯二胺和间苯二酰氯的反应衍生的结构。
2. 根据权利要求1所述的纤维,其中所述一种或多种胺单体为100摩尔%的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑。
3. 根据权利要求1所述的纤维,其中所述一种或多种胺单体包括间苯二胺。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的纤维,其中所述第一聚合物和第二聚合物的混合物包含以第一聚合物和第二聚合物的总量计25至80重量%的所述第一聚合物。
5. 根据权利要求4所述的纤维,其中所述第一聚合物和第二聚合物的混合物包含以第一聚合物和第二聚合物的总量计25至50重量%的所述第一聚合物。
6. 一种复丝,所述复丝包含根据权利要求1至5中任一项所述的纤维。
7. 一种纱线,所述纱线包含根据权利要求1至5中任一项所述的纤维。
8. 一种织物,所述织物包含根据权利要求1至5中任一项所述的纤维。
9. 一种防护服,所述防护服包含根据权利要求1至5中任一项所述的纤维。
10. 一种制备纤维的方法,所述方法包括:
 - a) 将至少第一聚合物和第二聚合物混合或共混;所述第一聚合物具有由一种或多种胺单体与多种酸单体的反应衍生的结构,其中
 - i) 所述一种或多种胺单体包括以胺单体的总量计至少60摩尔%的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑;以及
 - ii) 所述多种酸单体包括具有以下的结构的那些
 $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{Cl}$ & $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{Cl}$
其中 Ar_1 为具有对位取向的连接键的芳族基团,并且 Ar_2 为具有间位取向的连接键的芳族基团,并且
其中所述多种酸单体具有至少50摩尔%的包含芳族基团 Ar_2 的单体;并且
所述第二聚合物具有由间苯二胺和间苯二酰氯的反应衍生的结构;
 - b) 提供适于纺制纤维的至少第一聚合物和第二聚合物的均匀溶液;以及
 - c) 由所述溶液纺制纤维。
11. 根据权利要求10所述的制备纤维的方法,其中所述一种或多种胺单体为100摩尔%的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑。
12. 根据权利要求10所述的制备纤维的方法,其中所述一种或多种胺单体包括间苯二胺。
13. 根据权利要求10至12中任一项所述的制备纤维的方法,其中所述第一聚合物和第二聚合物的混合物包含以第一聚合物和第二聚合物的总量计25至80重量%的所述第一聚

合物。

14. 根据权利要求13所述的制备纤维的方法, 其中所述第一聚合物和第二聚合物的混合物包含以第一聚合物和第二聚合物的总量计25至50重量%的所述第一聚合物。

包含聚(间苯二甲酰间苯二胺)和由5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑制成的共聚物的混合物的纤维

背景技术

[0001] 技术领域。本发明涉及可由复合聚合物溶液获得的成型制品如纤维及其制备方法,所述溶液包含至少两种聚合物的混合物,其中至少一种聚合物包括聚(间苯二甲酰间苯二胺)(MPD-I),并且另一种聚合物为由二胺单体5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑(DAPBI)制成的共聚物。这些纤维已展示出与DAPBI基聚合物相关的特性,如酸可染性。该纤维的一个用途为耐热应用;此类应用包括防护成衣织物和服装。

[0002] 虽然由MPD-I的均聚物溶液制成的芳族聚酰胺纤维已以商品名 Nomex[®] (由 E.I. du Pont de Nemours and Company)、TeijinConex[®] (由 Teijin Ltd.) 以及其它商品名市售,但是希望将该芳族聚酰胺纤维染色以用于有色织物中的那些一般受限于使用碱性染料将纤维染色的工艺,因为难以用酸性染料将MPD-I染色。然而,在一些应用中,可能期望使用酸性染料向芳族聚酰胺纤维提供颜色。

[0003] 已发现,通过纺丝并且凝结复合聚合物溶液,可制得仅接受酸性染料的成型制品如纤维,所述溶液包含MPD-I和电荷特征与MPD-I相反、由单体(DAPBI)制成的共聚物的均匀混合物。该特征归因于令人惊奇的皮-芯型结构,所述结构由纺液长丝凝固期间均匀的复合聚合物溶液形成。

[0004] 另外,据信MPD-I均聚物凝固越快,迫使基于DAPBI的共聚物凝固越慢,以在成型过程期间迁移至成型制品表面。据信成型制品呈现出改善的更昂贵DAPBI共聚物的特性,同时包含显著量的较便宜的MPD-I均聚物。具体地,所述成型制品具有与仅用DAPBI共聚物制成的制品相类似的介电强度,所述DAPBI共聚物具有比MPD-I均聚物更高的介电强度。所述成型制品还具有改善的热稳定性,这由DAPBI的45的限氧指数(L.O.I.)对比MPD-I的约30的L.O.I.反映出来。

发明内容

[0005] 本发明涉及包含至少第一聚合物和第二聚合物的混合物的纤维;所述第一聚合物具有由一种或多种胺单体与多种酸单体的反应衍生的结构,其中

[0006] i) 所述一种或多种胺单体包括以胺单体的总量计至少60摩尔%的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑;并且

[0007] ii) 所述多种酸单体包括具有以下的那些

[0008] Cl-CO-Ar₁-CO-Cl & Cl-CO-Ar₂-CO-Cl

[0009] 其中Ar₁为具有对位取向的连接键的芳族基团,并且Ar₂为具有间位取向的连接键的芳族基团,并且其中所述多种酸单体具有至少50摩尔%的包含芳族基团Ar₂的所述单体;并且所述第二聚合物具有由间苯二胺和间苯二酰氯的反应衍生的结构。

[0010] 本发明还涉及制备纤维的方法,所述方法包括:

[0011] a) 将至少第一聚合物和第二聚合物混合或共混;所述第一聚合物具有由一种或多种胺单体和多种酸单体的反应衍生的结构,其中

- [0012] i) 所述一种或多种胺单体包括以胺单体的总量计至少60摩尔%的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑;并且
- [0013] ii) 所述多种酸单体包括具有以下的那些
- [0014] $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{Cl}$ & $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{Cl}$
- [0015] 其中 Ar_1 为具有对位取向的连接键的芳族基团,并且 Ar_2 为具有间位取向的连接键的芳族基团,并且
- [0016] 其中所述多种酸单体具有至少50摩尔%的包含芳族基团 Ar_2 的单体;并且
- [0017] 所述第二聚合物具有由间苯二胺和间苯二酰氯的反应衍生的结构;
- [0018] b) 提供适于纺制纤维的至少第一聚合物和第二聚合物的均匀溶液;以及
- [0019] c) 由所述溶液纺制纤维。

附图说明

- [0020] 图1为喷丝通过标准圆形喷丝孔时染色长丝横截面的照片图示,所述横截面具有按重量计50%第一聚合物和50%第二聚合物的组成。
- [0021] 图2为喷丝通过标准圆形喷丝孔时染色长丝横截面的照片图示,所述横截面具有按重量计35%第一聚合物和65%第二聚合物的组成。

具体实施方式

- [0022] 本发明涉及包含至少第一聚合物和第二聚合物的混合物的纤维。所述第一聚合物优选可用酸性染料染色,而所述第二聚合物优选可用碱性染料染色。
- [0023] 所述第一聚合物具有由一种或多种胺单体与多种酸单体的反应衍生的结构,其中所述一种或多种胺单体包括以胺单体的总量计至少60摩尔%的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑(DAPBI)。一种优选的第一聚合物基本上由60至80摩尔%的DAPBI二胺单体制得。在一些其它实施方案中,所述一种或多种胺单体为100摩尔%的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑(DAPBI)。在一些实施方案中,除了DAPBI以外,所述一种或多种胺单体还包括间苯二胺(MPD)。在一些实施方案中,所述DAPBI与20至40摩尔%的MPD胺单体组合,其中60/40 DAPBI/MPD是最优选的组合。
- [0024] 所述一种或多种胺单体与多种酸单体在相容的溶剂中共聚以形成共聚物。所述多种酸单体包括具有以下的那些
- [0025] $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{Cl}$ & $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{Cl}$
- [0026] 其中 Ar_1 为具有对位取向的连接键的芳族基团,并且 Ar_2 为具有间位取向的连接键的芳族基团。所述多种酸单体具有至少50摩尔%的包含芳族基团 Ar_2 的单体。
- [0027] Ar_1 和 Ar_2 可以是任何未取代或取代的芳环结构,但是优选为苯基。优选的包含芳族基团 Ar_2 的酸单体为间苯二酰氯,并且优选的包含
- [0028] Ar_1 的芳族基团为对苯二酰氯。在一些实施方案中,所述多种酸单体具有60至80摩尔%的包含具有间位取向的连接键的芳族基团 Ar_2 的单体,和20至40摩尔%的包含具有对位取向的连接键的芳族基团 Ar_1 的单体。
- [0029] 用于制备单体5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑(DAPBI)和第一聚合物的可用通用技术包括例如授予Vulakh等人的俄罗斯联邦专利2,345,988和授予Machalaba等人的

俄罗斯联邦专利2,180,369;授予Kudryavtsev等人的大不列颠专利1,381,181;和授予Bleasdale的美国专利3,511,819和授予Hill等人的美国专利3,354,127中所公开的那些。

[0030] 在一些实施方案中,所述第一聚合物可用一种或多种酸性染料染色;即所述聚合物接受具有寻求负电荷的正电荷(或缺电子)中心的染料,并且可用所述染料着色。

[0031] 所述第二聚合物具有由间苯二胺和间苯二酰氯的反应衍生的结构。优选的第二聚合物为聚酰胺均聚物形式的聚(间苯二甲酰间苯二胺)。作为芳族聚酰胺,它具有至少85%的与两个芳环直接连接的酰胺(-CONH-)连接键。所述环可以是未取代的或取代的。优选的第二聚合物为间位芳族聚酰胺,其中所述两个环或基团是沿着分子链彼此间位取向的。优选地,由间苯二胺和间苯二酰氯的反应衍生的第二聚合物具有不超过10%的替代形成所述聚合物中所用主要间苯二胺的其它二胺,或不超过10%的替代形成所述聚合物中所用主要间苯二酰氯的其它二酰氯。

[0032] 用于制备第二聚合物,具体地聚(间苯二甲酰间苯二胺)(MPD-1)的可用通用技术包括例如美国专利3,063,966;3,227,793;3,287,324;3,414,645;和5,667,743中所公开的那些。

[0033] 在一些实施方案中,所述第二聚合物可用一种或多种碱性染料染色;即所述聚合物接受具有寻求正电荷的负电荷(或富电子)中心的染料,并且可用所述染料着色。

[0034] 用于制备所述纤维的至少第一聚合物和第二聚合物的均匀混合物优选包含以第一聚合物和第二聚合物的总量计25至80重量%的第一聚合物。当所述纤维仅包含第一聚合物和第二聚合物时,所述纤维优选包含25至80重量%的第一聚合物,和20至75重量%的第二聚合物。

[0035] 在一些实施方案中,用于制备所述纤维的至少第一聚合物和第二聚合物的均匀混合物优选包含以第一聚合物和第二聚合物的总量计25至50重量%的第一聚合物。

[0036] 虽然其它聚合物或共聚物可与第一聚合物和第二聚合物的混合物相混合,但是在优选的实施方案中,所述混合物仅包含第一共聚物与第二均聚物的组合。

[0037] 至少第一聚合物和第二聚合物可优选经由一种或多种类型的二胺单体与一种或多种类型的氯化物单体在二烷基胺溶剂如N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、或它们的混合物中缩聚而独立地制得。在此类聚合反应的一些实施方案中,还存在无机盐如氯化锂或氯化钙。如果需要,可通过与非溶剂如水形成沉淀对所述聚合物进行分离,可对所述聚合物进行中和、洗涤和干燥。所述聚合物也可经由界面聚合制得,所述界面聚合直接生成聚合物粉末,其随后可溶于溶剂中以进行纤维制备。

[0038] 纤维由至少第一聚合物和第二聚合物的均匀混合物的溶液进行纺制。适于纺制纤维的包含所述均匀混合物的溶液可通过多种途径获得。这些包括在溶剂中聚合第一聚合物,并且将所述第一聚合物作为固体分离出来,然后在溶剂中单独聚合第二聚合物,并且将该第二聚合物作为固体分离出来。然后将两种固体混合形成固体的混合物,并且以形成适于纺制纤维的均匀聚合物溶液的量溶解于适宜的溶剂中。另选地,第一聚合物可在溶剂中聚合形成第一聚合物溶液,并且第二聚合物可在溶剂中聚合形成第二聚合物溶液。然后将两种溶液混合形成适于纺制纤维的均匀聚合物溶液。与形成适于纺制纤维的溶液的其它可行方法一样,这些方法的其它组合是可行的,所述溶液包含至少所述第一聚合物和第二聚合物的均匀混合物。

[0039] 如本领域中所公知的,纤维纺制可经由湿法纺丝、干法纺丝、或干喷湿纺(还称为气隙纺丝),通过多孔喷丝头实现,以形成复丝纱线或丝束。纺丝后复丝纱线或丝束中的纤维可被随后处理以采用常规技术,按需要将纤维中和、洗涤、干燥或热处理,以制备稳定且可用的纤维。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。

[0040] 已发现,当本文所述的均匀聚合物混合物溶液纺丝通过具有规则孔的喷丝头或由单孔组成的毛细管时,所形成的长丝具有令人惊奇的皮-芯型结构。令人惊奇的,据信该结构在纺液长丝凝固期间形成,并且不需要专门皮-芯型设计的喷丝孔或毛细管。换句话说,本发明人已发现,当纤维由包含聚合物混合物的单一均匀溶液纺制时,所述纤维具有不同量的径向分布在该纤维内的那些聚合物。

[0041] 就本文的目的而言,术语“纤维”被定义为相对柔韧的、宏观上均匀的主体,所述主体具有高比率的长度与垂直于该长度方向的横截面积宽度比。纤维横截面可为任何形状,但通常为圆形。优选地,纤维一般是实心的,没有宏观空隙或孔或环形开口区域。本文中,术语“长丝”或“连续长丝”与术语“纤维”互换使用。

[0042] 凝固纤维的横截面显示,所述纤维具有富含第一聚合物的外皮区,富含第二聚合物的芯区,和具有第一聚合物和第二聚合物的组合的过渡区。富含第一聚合物的外皮区和富含第二聚合物的区的厚度由均匀溶液中第一聚合物和第二聚合物的相对量确定。令人惊奇的皮-芯型结构示于图1和图2中。图1为由50重量%的MPD-I聚合物和50重量%的DAPBI-I/T(60/40摩尔%)共聚物的均匀混合物制得的已继而用酸性染料染色的凝固长丝的照片图示。所述图示出,所得纤维具有三个区。第一个区为长丝中心或核芯处的未被酸性染料着色或染色的富含MPD-I的区。第二个区为富含DAPBI-I/T的区,所述区形成外皮并且被显著染成深色调,是该共聚物被酸性染料着色或染色能力的代表。介于未着色芯与着色外皮之间的是被部分着色或染色的包含两种聚合物的混合物的过渡区。据信,所述图确认,在富含MPD-I的芯至富含DAPBI-I/T的皮之间存在梯度,以及具有DAPBI-I/T&MPD-I的混合物的过渡区,其中在所述过渡区中,所述混合物在较接近芯处具有较高重量百分比的MPD-I聚合物,而在较接近皮处具有较高重量百分比的DAPBI-I/T共聚物。图2为由相同第一聚合物和第二聚合物制得的同样染色的长丝的横截面照片图示;然而这些聚合物由65重量%的MPD-I和35重量%的DAPBI-I/T(60/40摩尔%)的混合物制成。由于芯聚合物相对于外皮聚合物的量相对增加,所得纤维具有较大的芯区和较小的外皮区。

[0043] 虽然不受理论的束缚,但是据信该令人惊奇的皮-芯型结构是凝固和/或骤冷期间溶剂从混合物中的单独聚合物中移除速率不同的结果。据信,MPD-I聚合物的凝固速率显著高于DAPBI-I/T共聚物或DAPBI/MPD-I/T共聚物的凝固速率,是指芯材料(MPD-I)首先凝固,将较慢凝固的共聚物(DAPBI-I/T或DAPBI/MPD-I/T)推至长丝表面。据信,优选的方法是采用湿法纺丝实施该多步凝固,其中优选的凝固剂(水)与凝固浴内停留时间的组合足以使得凝固较慢并且流动性更大的共聚物能够在凝固期间被逼迫至长丝表面。然而据信,可使用任何纤维纺丝装置,假定使用适宜的凝固体系,其涉及适宜的凝固剂和适宜的停留时间。

[0044] 经由本领域技术人员熟知的方法,所述长丝可作为连续长丝纤维和连续长丝的复丝纱线收集。例如,复丝连续长丝纱线可通过加捻或不加捻情况下将长丝丝线直接卷绕在线轴上制得;或如果需要,将多条长丝丝线结合形成更高旦尼尔的纱线。

[0045] 另选地,长丝可转变成短纤维。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,横截面积长度与宽度(垂直于该长度)比率低的纤维。将人工制成的短纤维切割成或制成适于在棉、羊毛或精纺纱纺丝设备上加工的长度。所述短纤维可具有(a)基本上均匀的长度,(b)变化或无规的长度,或(c)一部分短纤维具有基本上均匀的长度,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基本上均匀的分布。

[0046] 在一些实施方案中,适宜的短纤维具有约0.25cm(0.1in)至约30cm(12in)的长度或平均长度。在一些实施方案中,短纤维长度为约1cm(0.39in)至约20cm(8in)。在一些优选的实施方案中,由短纤维工艺制成的短纤维具有约1cm(0.39in)至约6cm(2.4in)的短纤维长度。

[0047] 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)频率优选不超过每厘米8个卷曲。

[0048] 短纤维还可通过将连续纤维拉断而形成,从而获得具有变形部分的短纤维,所述变形部分用作卷曲。拉断短纤维可通过在拉断操作期间将一扎或一束连续长丝拉断来制得,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。

[0049] 一般将这些短纤维包装成捆以用于储存和运输;然后经由以下方法使短纤维形成短纺纱,所述方法涉及首先松开短纤维捆,然后在开棉机、共混机和/或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捻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。

[0050] 然后使用常规技术由熟条形成短纺纱。这些技术包括常规的棉纺系统,短纤纺纱工艺(诸如例如自由端纺纱、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工艺、长纤维或拉断法纺纱工艺如精梳或半精梳环锭纺,来实现可用于织物中的纺纱的形成。

[0051] 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,来制备短纺纱的优选方法。就短纤维而言,通常采用约1.9至5.7cm(0.75in至2.25in)的棉纺系统纺纱纤维长度。就长纤维而言,通常采用最多约16.5cm(6.5in)的精纺或毛纺系统纤维。

[0052] 还可采用拉断纺丝直接成条方法通过拉断直接制得短纺纱。由传统拉断方法形成的纱线中的短纤维通常具有最多约18cm(7in)的长度。然而,通过例如PCT专利申请W00077283中所述的方法,由拉伸断裂制成的短纤纱也可具有最大长度为最多50cm(20in)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。

[0053] 织物可由纤维制得,或由包含所述纤维的短纺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。所谓“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(如平织、四经破缎纹织、方平织、缎面织、斜纹织等)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。

[0054] 所谓“针织”织物是指通常通过使用针将纱图互连而形成的织物。在许多情况下,为了制得针织织物,将短纺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如手套。在一些实施方案中,希望通过将具有纤维紧密共混物的一种或多种短纺纱与一种或多种其他短纱或连续长丝纱线同时喂入,从而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图案中,发现了防护服的特性的非常有效的组合。

[0055] 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性服装。在一些实施方案中,所述服装可具有基本上一层由短纺纱制成的防护织物。示例性的此类服装包括消防人员或军事人员的连裤衫和连身工作服。此类套装通常用于罩在消防人员衣服之外,并且用于跳伞进入到某个区域以扑灭森林火灾。其它服装可包括在可能发生极度热事件的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。

[0056] 在其它实施方案中,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性服装的任何层中,如美国专利5,468,537中所公开的。一种此类服装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。存在一种外壳织物,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湿气穿过所述阻隔层。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避免由穿着者正在处理的火焰或热隐患所产生的热应力。

[0057] 纤维或纤维纱线可采用此类方法着色,如美国专利4,668,234;4,755,335;4,883,496;和5,096,459中所公开的那些。所述纤维可在用于织物中之前被着色。另选地,可将纤维或纱线制成织物,然后可将该织物染色,并且制成服装。另选地,可将织物制成服装和匹染服装。也已知作为染料载体的染料助剂可用于帮助提高纤维的染料着色。通过使用染料载体将纤维、织物或服装染色,可提高纤维的结晶度。有用的染料载体包括芳基醚、苄醇或苯乙酮。

[0058] 测试方法

[0059] 纤维染色方法用300mL去离子水、50mL苄醇(载体)和0.2180g纤维样本构成染料模块,并且将盖盖紧。将染料模块放置在Data Color的染色机Ahiba Polymat PM 80086型的加热室中。将温度设至70℃,并且运行10分钟。将染料模块从染色机中取出,并且加入以所述纤维的重量计2重量%的染料,并且溶于所述溶液中。

[0060] 将染料模块放回至染色机中,并且将温度设至130℃并且运行一小时。将染料浴冷

却至室温,并且打开染色机。将所述模块从染色机中移除,并且打开。取出纤维,并且用去离子水清洗几次。用洗涤剂充分擦洗纤维,并且挤出多余的水。在120℃烘箱中将纤维干燥过夜。

[0061] 实施例

[0062] 本发明通过以下实施方案而示出但并非旨在限于以下实施方案。除非另行指出,混合物中提供的聚合物和共聚物的相对量以基于混合在一起的聚合物和共聚物的总量计的重量百分比表示,并且用于所述共聚物中的胺或酸单体的相对量以基于共聚物中该类单体(胺或酸单体)总量计的摩尔百分比提供。

[0063] 实施例1

[0064] MPD-I均聚物的制备

[0065] 以下列方式制备聚合物溶液,所述溶液具有19.3重量%的MPD-I聚合物浓度。将214.2克DMAc和18.168克(0.168摩尔)1,3-苯二胺(MPD)加入配备有桶式搅拌器和氮气入口/出口的1升反应釜中。使内容物在氮封下室温搅拌,直至MPD固体颗粒完全溶解。然后将釜放置于冰水浴中,同时搅拌,将内容物冷却至~10℃。将釜从冰水浴中取出。将38.098克(0.168摩尔)间苯二酰氯(ICl)一次性加入釜内的反应混合物中。所述溶液随着时间推移慢慢变粘稠并且变得更稠。当溶液粘度达到平稳(一小时左右以后),将已用等量DMAc浆化的12.447克(0.168摩尔)氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)加入所述溶液中,然后剧烈搅拌,直至所有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体颗粒消失。再持续搅拌一小时以完成中和。将反应釜拆卸,并且放置于真空炉中并且加热至70℃,以使额外的DMAc和水蒸发,直至总聚合物溶液重量为207.2克。

[0066] 实施例2

[0067] DAPBI/MPD (80/20)-I/T (70/30) 共聚物的制备

[0068] 将211.0克DMAc和8.427克 CaCl_2 加入配备有桶式搅拌器和氮气入口/出口的1升反应釜中,然后加热至70℃以完全溶解 CaCl_2 。将13.364克(0.060摩尔)DAPBI[2-(对氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑]加入热溶液中并且搅拌,直至DAPBI完全溶解。然后在搅拌下将溶液冷却至室温(25℃)。然后一次性加入10.889克(0.054摩尔)ICl(间苯二酰氯)并且搅拌30分钟。然后加入1.765克(0.016摩尔)MPD(间苯二胺)并且搅拌,直至所有MPD溶解。然后一次性加入4.562克(0.022摩尔)TCI(对苯二酰氯)并且搅拌60分钟。溶液随时间推移变得越来越粘稠,并且溶液温度升至55℃,并且通过减慢搅拌器来控制进一步的增加。溶液中所得到聚合物浓度为10%(w/w),并且 CaCl_2 /胺摩尔比为1.000。为测定特性粘度,使一小部分溶液在水中分离并且洗涤几次,并且在120℃真空炉中干燥。硫酸(0.5g/1dL)中测得的特性粘度为2.65dL/g。

[0069] 实施例3

[0070] DAPBI-T/I (40/60) 共聚物的制备

[0071] 将372.4克DMAc和14.10克 CaCl_2 加入配备有桶式搅拌器和氮气入口/出口的1升反应釜中,然后加热至70℃以完全溶解 CaCl_2 。将15.825克(0.071摩尔)DAPBI加入热溶液中并且搅拌,直至DAPBI溶解。在搅拌下将溶液冷却至室温(25℃)。然后一次性加入5.730克(0.028摩尔)TCI并且搅拌30分钟,然后加入8.617克(0.042摩尔)ICl。然后将反应混合物搅拌60分钟。溶液随时间推移变得越来越粘稠,并且溶液温度升至55℃,并且通过减慢搅拌器来控制进一步的增加。溶液中所得到聚合物浓度为6%(w/w),并且 CaCl_2 /胺摩尔比为1.800。

为测定特性粘度,使一小部分 溶液在水中分离并且洗涤几次,然后在120℃真空炉中干燥。硫酸(0.5g/1dL)中测得的特性粘度为2.65dL/g。

[0072] 实施例4

[0073] DAPBI/MPD (80/20) -1/T (70/30) 共聚物和MPD-I均聚物的78/22重量%的聚合物混合物的制备

[0074] 将80克实施例2的DAPBI/MPD (80/20) -1/T (70/30) 共聚物溶液(8g聚合物)加入配备有碟式搅拌器和氮气入口/出口的反应釜中。加入150克实施例1的MPD-I均聚物溶液(28.95g聚合物),并且高速搅拌一小时。将溶液温度控制到低于55℃。室温下将混合物溶液在真空炉中放置过夜,以去除混合期间产生的泡沫。所得溶液是透明和澄清的,表明共混物是相容的,并且能够纺成纤维。

[0075] 实施例5

[0076] DAPBI-I/T (60/40) 共聚物和MPD-I均聚物的20/80重量%的聚合物混合物的制备

[0077] 将120克实施例3的DAPBI-I/T (60/40) 共聚物溶液(7.24g聚合物)加入配备有碟式搅拌器和氮气入口/出口的反应釜中。加入150克实施例1的MPD-I均聚物溶液(28.95g聚合物),并且高速搅拌一小时。将溶液温度控制到低于55℃。室温下将混合物溶液在真空炉中放置过夜,以去除混合期间产生的泡沫。所得溶液是透明和澄清的,表明共混物是相容的,并且能够纺成纤维。

[0078] 实施例6

[0079] DAPBI-I/T (60/40) 共聚物和MPD-I均聚物的50/50重量%的聚合物混合物的制备

[0080] 将475克实施例3的DAPBI-I/T (60/40) 共聚物溶液(28.95g聚合物)加入配备有碟式搅拌器和氮气入口/出口的反应釜中。加入150克实施例1的MPD-I溶液(28.95g聚合物),并且高速搅拌一小时。将溶液温度控制到低于55℃。室温下将混合物溶液在真空炉中放置过夜,以去除混合期间产生的泡沫。所得溶液是透明和澄清的,表明共混物是相容的,并且能够纺成纤维。

[0081] 比较例A

[0082] DAPBI/MPD (50/50) -1/T (25/75) 共聚物和MPD-I均聚物的22/78重量%的不相容聚合物混合物的制备

[0083] 如下制备DAPBI/MPD (50/50) -1/T (25/75) 共聚物。将297.1克DMAc和11.242克CaCl₂加入配备有桶式搅拌器和氮气入口/出口的1升反应釜中,然后加热至70℃以完全溶解CaCl₂。将7.571克(0.034摩尔)DAPBI加入热溶液中并且搅拌,直至DAPBI完全溶解。向该溶液中加入3.651克(0.034摩尔)MPD并使其溶解。在搅拌下将溶液冷却至室温(25℃)。然后一次性加入10.306克(0.054摩尔)TCI并且搅拌5分钟,接着加入3.435克(0.017摩尔)IC1并且搅拌60分钟。溶液随时间推移变得越来越粘稠,并且溶液温度升至55℃,并且通过减慢搅拌器来控制进一步的增加。溶液中获得聚合物浓度为6%(重量/重量),并且CaCl₂/胺摩尔比为1.500。为测定特性粘度,使一小部分溶液在水中分离并且洗涤几次,然后在120℃真空炉中干燥。硫酸(0.5g/1dL)中测得的特性粘度为3dL/g。

[0084] 将133克DAPBI/MPD (50/50) -1/T (25/75) 共聚物溶液(8g聚合物)加入配备有碟式搅拌器和氮气入口/出口的反应釜中。加入150克MPD-I溶液(28.95克聚合物),并且高速搅拌一小时。共混物中的共聚物百分比为21.6%(重量/重量)。将溶液温度控制到低于55℃。

室温下将混合物溶液在真空炉中放置过夜,以去除混合期间产生的泡沫。所得溶液分成两相—一个透明的顶层和一个不透明的底层,表明该溶液不能纺成纤维。

[0085] 比较例B

[0086] DAPBI/MPD (40/60)-T共聚物和MPD-I均聚物的22/78重量%的不相容聚合物混合物的制备

[0087] 将375.5克DMAc和9.750克CaCl₂加入配备有桶式搅拌器和氮气入口/出口的1升反应釜中,然后加热至70℃以完全溶解CaCl₂。将7.880克(0.035摩尔)DAPBI加入热溶液中并且搅拌,直至DAPBI完全溶解。向该溶液中加入5.699克(0.053摩尔)MPD并使其溶解。在搅拌下将溶液冷却至室温(25℃)。然后一次性加入17.177克(0.085摩尔)TCI,并且搅拌60分钟。溶液随时间推移变得越来越粘稠,并且溶液温度升至55℃,并且通过减慢搅拌器来控制进一步的增加。溶液中获得聚合物浓度为6%(w/w),并且CaCl₂/胺摩尔比为1.000。为测定特性粘度,使一小部分溶液在水中分离并且洗涤几次,并且在120℃真空炉中干燥。硫酸(0.5g/1dL)中测得的特性粘度为2.89dL/g。

[0088] 将133克DAPBI/MPD (40/60)-T共聚物溶液(8g聚合物)加入配备有碟式搅拌器和氮气入口/出口的反应釜中。加入150克MPD-I溶液(28.95g聚合物),并且高速搅拌一小时。共混物中的共聚物百分比为21.6%(重量/重量)。将溶液温度控制到低于55℃。室温下将混合物溶液在真空炉中放置过夜,以去除混合期间产生的泡沫。所得溶液表现出微相分离。所述溶液看上去不透明,具有糖浆状松软干酪外观。该溶液不能纺成纤维。

[0089] 实施例7

[0090] 由DAPBI/MPD (80/20)-I/T (70/30) 共聚物和MPD-I均聚物的78/22重量%的聚合物混合物制备纤维

[0091] 非常小心地向金属注射器中加入澄清的实施例4DAPBI/MPD (80/20)-I/T (70/30) 共聚物和MPD-I均聚物的78/22聚合物混合物,以防止夹带气泡。将所填充的注射器放置在注射器湿纺装置上,并且将室温聚合物混合物通过具有2.5密尔直径毛细管的136孔喷丝头泵出注射器。在体系完全被溶液填充并且从喷丝头呈现完全流通后,将喷丝头浸没在保持在室温下的水凝固浴表面下方。湿纺挤出的长丝以5码/分钟通过凝固浴,并且卷绕在打孔的金属线轴上。长丝线密度为约2至3旦尼尔/长丝。然后将所得线轴放置于去离子水中以提取溶剂,并且换水若干次以确保溶剂被充分移除。将长丝在250℃热管中干燥,并且收集在线轴上。

[0092] 实施例8

[0093] 由DAPBI-I/T (60/40) 共聚物和MPD-I均聚物的20/80重量%聚合物混合物制备纤维

[0094] 如实施例7,使用实施例5的DAPBI-I/T (60/40) 共聚物和MPD-I均聚物的20/80重量%聚合物混合物,在线轴上制备干燥的长丝。

[0095] 实施例9

[0096] 由DAPBI-I/T (60/40) 共聚物和MPD-I均聚物的50/50重量%聚合物混合物制备纤维

[0097] 如实施例7,使用实施例6的DAPBI-I/T (60/40) 共聚物和MPD-I均聚物的50/50重量%聚合物混合物,在线轴上制备干燥的长丝。

[0098] 实施例10

[0099] 由聚合物混合物制成的长丝的可染性

[0100] 根据染色工艺测试方法和物理特性,将在实施例8、9和10中制得的得自长丝线轴的纤维样本进行可染性测试。发现,所有纤维样本可用酸性染料染色,并且根据聚合物组成,具有2-4克/旦尼尔范围内的纤维强度。

[0101] 实施例11

[0102] 酸性和碱性染料的效应

[0103] 为进一步检查染料类型的效应,采用实施例7的纤维纺丝工艺将第一对照纤维纺丝,所述纤维使用100%的实施例3的DAPBI-T/I (40/60) 共聚物。也采用实施例7的纤维纺丝工艺制备第二对照纤维,所述纤维使用100%的实施例1的MPD-I均聚物。

[0104] 此外,依照实施例5和6的方法,制得实施例3的DAPBI-T/I (40/60) 共聚物与实施例1的MPD-I均聚物的35%/65%聚合物混合物,并且采用实施例7的方法,由该聚合物混合物纺制纤维。

[0105] 然后根据染色工艺测试方法,用酸性和碱性染料将这三种纤维连同得自实例9的DAPBI-I/T (60/40) 共聚物和MPD-I均聚物的50/50聚合物混合物的纤维染色。所述酸性和碱性染料均为红色染料。

[0106] 各种组合物的结果示于表中。两种对照纤维显示100%聚合物的天然特征。具有100%DAPBI-I/T的纤维易于接受酸性染料,并且被染成红色。碱性染料不将所述纤维染成红色。具有100%MPD-I的纤维仅可被红色碱性染料稍微染色,示出将所述均聚物染色的一般性挑战。MPD-I纤维甚至更不易被酸性染料染色,而被非常轻微的着色。由这些聚合物的混合物制成的纤维展示出令人惊奇的可染性-DAPBI-I/T可染性-这归因于纤维外表面上意想不到的DAPBI-I/T聚合物位置。

[0107] 表

DAPBI-I/T 重量%	MPD-I 重量%	颜色酸性染料	颜色碱性染料
		色后	色后
100	0	深红色	黄色
50	50	深红色	米色
35	65	深红色	米色
0	100	着色	深粉色

[0109] 比较例C

[0110] 得自聚丙烯腈均聚物/MPD-I共混物溶液的纤维

[0111] 采用前面实施例中的反应设备,室温下通过用桶式搅拌器搅拌,在氮气和室温下将20克聚丙烯腈均聚物溶于反应釜内的80克DMAc中。将所述聚合物完全溶解在溶剂中,获得透明/澄清的溶液。

[0112] 将296克19.3%的得自实例1的MPD-I的DMAc/CaCl₂溶液加入上文制成的聚丙烯腈均聚物溶液中,并且在高剪切下混合一小时。将共混物溶液在50℃真空炉中放置过夜以使其脱气。采用实施例7中所述的相同方法,将该溶液用于湿纺。以与实施例7相同的方式将纤维洗涤并且干燥。

[0113] 将所得纤维放置在染色机中,并且采用相同的染色工艺测试方法,用碱性染料染

色。作为对照,还采用相同的染色工艺测试方法,用碱性染料将100%MPD-I纤维染色。

[0114] 由聚丙烯腈均聚物/MPD-1的共混物制得的纤维与100%MPD-I纤维一样被良好着色或染色。这表明,没有出现聚丙烯腈均聚物/MPD-1共混物中聚合物组分的外皮/芯分离,因为聚丙烯腈均聚物自身不可被碱性染料染色。如果外皮/芯纤维在外皮中用聚丙烯腈均聚物形成,则它应不可被染色。随后测试示出,如同DAPBI-I/T共聚物,丙烯腈均聚物在室温水中的凝固速率慢于MPD-I的凝固速率;然而,聚丙烯腈均聚物/MPD-1聚合物共混物不提供期望的类似纤维。

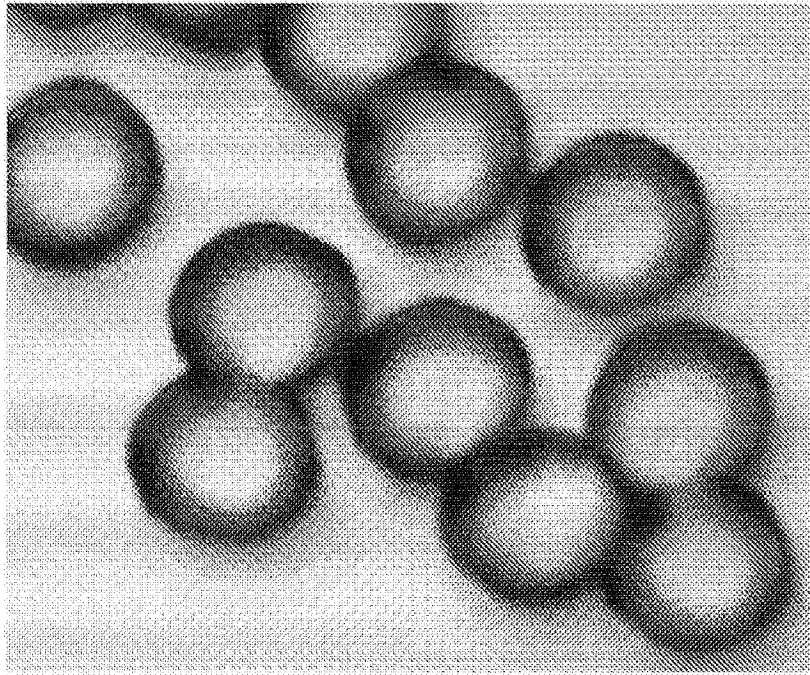


图1

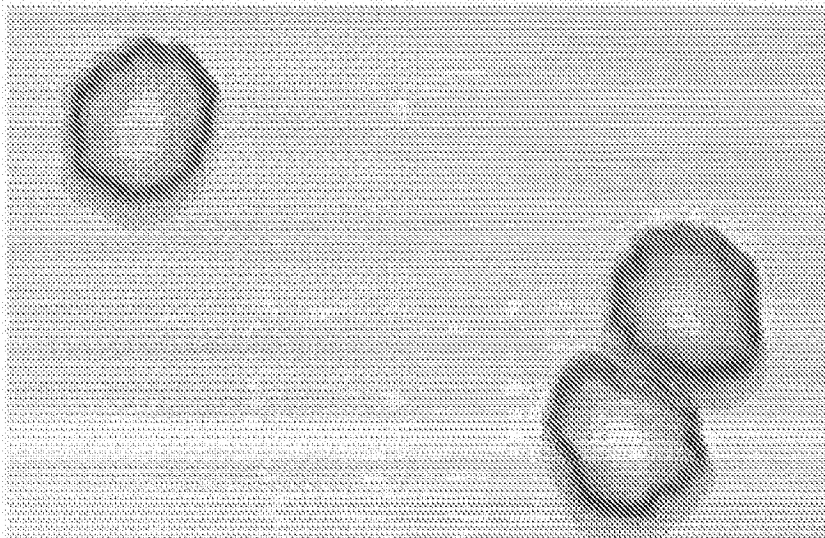


图2