

201801

申請日期	81年3月31日
案 號	81102510
類 別	145

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱	中 文	表面受處理之芳族聚醯胺纖維以及彼之一種製造方法
	英 文	Surface treated aramid fibers and a process for making them
二、發明人	姓 名	什巨·里包拉特 Rebouillat Serge
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所	美國維吉尼亞州23112·密德羅申·鴨谷區 14703號 14703 Duck Cove Place, Midlothian, Virginia 23112, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	杜邦公司 E. I. Du Pont De Nemours and Company
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國達拉威州維明頓市場街1007號 1007 Market Street, Wilmington, DE, U.S.A.
	代表人 姓 名	詹姆士·傑·菲林 Flynn James J.

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

線

五、發明說明 (1)

發明背景

發明範圍

本發明係關於疏水性芳族聚醯胺纖維以及彼之一種製造方法。

在芳族聚醯胺纖維製造期間，常會使用加工處理。對某些應用而言，例如，在該纖維或編織品的浸漬中，仍存在於該纖維上之加工處理物必須除去。其後，再將充當為斥水劑之含氟化合物施加至編織品的纖維中。

在芳族聚醯胺複合物中之纖維一對一樹脂界面的特質非常重要。同樣也為人知曉的是當該纖維一對一樹脂之黏附值控得宜時，則該使用於纖維絲纏繞結構如加壓容器，或使用於硬質之防衝擊盔甲如鋼盔之芳族聚醯胺紗的性能會更好。

先前技藝說明

於1990年2月21日公告之英國專利申請案第2,221,928號揭示了用烯酮二聚物處理紡織物以使其具斥水性。該公告之紡織物主要為羊毛、棉、以及聚酯／棉摻合物。此公告中之紡織物總是再乾燥，並且也從未說明是溶劑－或水－溶脹。

然而，就表面摩擦特性、疏水性以及該所生成纖維在樹脂複合物中用途來看，根據此一參閱文之處理並不適合本發明目的。前文所提之參閱文無法製造具有所需特性以及現成可用之纖維。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本)

裝
訂
線

五、發明說明 (2)

日本專利申請案 Kokai 60-258 245 號係關於一種含有烯酮二聚物、陽離子性丙烯酸醯胺聚合物、及陰離子性分散劑之水性分散液，其可供纖維素纖維織品之處理用，以便產生柔軟度和斥水性。

所以，本發明的目標之一係提供一現成可用的已整修處理表面能之芳族聚醯胺，以供需要減少或沒有水動態吸著和可加以控制及低纖維表面能的應用上。現成可用意謂為該芳族聚醯胺纖維不必再進一步處理，如除去加工處理物、塗布斥水劑、或調整複合物之纖維對樹脂值。

本發明的另一目標係提供一種該現成可用之纖維的製造方法。而且提供了連續（在管線中）和逐批次（非管線中）之方法以製造該被改質之芳族聚醯胺纖維材料。

本發明的另一目標係提供一芳族聚醯胺纖維材料用於補強橡膠和複合材物件或其他聚合物基質（環氧化物、聚酯、酚系聚合物）中，並包含彼等材料之加撚、針織、編織圈線或編織操作。

本發明的另一目標係提供一高加工性之芳族聚醯胺單元（紗、線、索、常產纖維、漿、短纖）做為彈性體及傳統複合物的補強單元。此產品的改良加工性可使最終系統有較高性能（例如，在織物中有較高的強度轉換）。

本發明的另一目標係提供在生產線上（其包括有單股紗的針織或編織操作）無需加撚即可使用之芳族聚醯胺纖維。當使用在加撚形式中（例如索之形式），在最終之索結構中該芳族聚醯胺單元的韌性和模數都比商品化產品還

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本）

裝
訂
線

五、發明說明 (3)

充份地被利用。

令人驚奇地發現到，藉由表面反應劑來處理未乾過之芳族聚醯胺纖維，可改良加工性、疏水性以及纖維一對一樹脂之黏附值。同時，經由以前所用之含氟斥水劑所產生的毒物危險性，以及經由以前所用之矽酮油來控制該纖維一對一樹脂值所產生的電位鍵遞降都可排除。

根據本發明，某些可在未乾過之芳族聚醯胺纖維表面上反應之表面反應劑的塗布將可提供一新穎的表面增加之纖維，其不僅可展現出和摩擦有關的優異加工性，也可有一完全地疏水表面。該所生成之纖維展現出低的芯給性以及可提高抗乙二醇性，後者在汽車散熱器系統的複合材料中相當重要。該纖維若暴晒於日光下也顯示出較少的變色動力學。同時，根據本發明之纖維的筒管硬度（填墊密度）也有顯著的改良。表面反應劑之使用可進一步地排除掉額外的處理步驟（藉此處理該纖維一對一樹脂之黏附值可被控制以做為複合物的補強單元應用），或排除掉額外的洗滌以及織物編織結構之氟一處理。由本發明之已整修表面能纖維所製成的織物由於增加了空氣穿透性及蒸氣輸送之故，因而展現出穿著的舒適感。

因此，最後系統的終端使用性能也會有顯著地改良。

發明摘述

本發明係關於具有高模數、改良表面摩擦特性、改良洗滌性、低磨蝕沈積、低原纖化作用之高加工性、疏水性

五、發明說明 (4)

芳族聚醯胺纖維，彼係藉令一未乾過之芳族聚醯胺纖維的表面與一表面反應劑反應以產生一受塗覆之纖維，其中該表面反應劑，包括了如下通式之烯酮二聚物



其中每一個 R^1 和 $R^{1'}$ 基可相同或各異，表示為具有 4 到 32 碳原子之烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、芳烯基或烷芳基；而每一個 R^2 和 $R^{2'}$ 基可相同或各異，表示為氫原子或具有 1 到 6 個碳原子之烷基或烯基，

(1) 為純液體，或

(2) 為 1 到 60 重量%之惰性有機溶劑的溶液，或

(3) 為水性乳液，

該水性乳液可藉將 1 到 60 重量%該烯酮二聚物加入於 pH 為 2.5 到 5 之混合液中，此混合液包括

(i) 0.25 到 10 重量%之陽離子性水溶性聚合物，及

(ii) 0.05 到 5 重量%之鹼金屬木質素磺酸鹽或苯撐甲醛磺酸鈉濃縮物

並且

隨後攪拌並均化使粒子尺寸小於 0.5 微米。

發明說明

頃發現，由溶液中製備或紡成並於水性浴槽中凝結之

五、發明說明 (5)

芳族聚醯胺纖維可快速地藉由能與該芳族聚醯胺分子（其纖維即在所謂的未乾過狀態下）上之基反應的性質來處理。若企圖在烯酮二聚物與已乾燥纖維之表面芳族聚醯胺分子之間進行反應，經證明較少成功，顯然的是減低了有效的表面芳族聚醯胺反應位置之故。在本發明中，表面芳族聚醯胺分子是與烯酮二聚物反應並於該纖維隨後乾燥後才提供了一層在該芳族聚醯胺纖維上的塗層。

該經由未乾過芳族聚醯胺纖維表面與烯酮二聚物間反應所產生之塗層提供了數個優點；第一，此塗層在該纖維製造期間使之具有加工性；第二，使該所得之纖維具有疏水性；而第三，供給該纖維一控制好的纖維一對一樹脂之黏附。

相關於前文所定義的化學式 (I) 之化合物，較佳的烷基或烯基 R^1 、 $R^{1'}$ 是含有 8 到 24 個碳，而更佳者是含有 14 到 24 個碳原子。

較佳地，每一 R^1 、 $R^{1'}$ 基可個別地表示烯基或烷基。

代表 R^1 、 $R^{1'}$ 之烷基或烯基係選自於辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十四烯基、十六烷基、十六烯基、十八烷基、十八烯基、二十烷基、二十烯基、二十二烷基、二十二烯基、二十四烷基、以及二十四烯基。

較佳的烷基和烯基 R^2 、 $R^{2'}$ ，可相同或各異，並含有 1 - 6 碳原子；較佳地係選自烷基 $C_1 - C_3$ 和烯基 $C_1 - C_4$ 。然而更佳的 R^2 、 $R^{2'}$ 是氫。

五、發明說明 (6)

在根據本發明的較佳方法中，所引用之烯酮二聚物是十四烷基、十四烯基、十六烷基、十六烯基、二十烷基、以及二十烯基之烯酮二聚物。

根據本發明之以烯酮二聚物為基礎的表面反應劑可以不同方式塗布到該纖維上。該烯酮二聚物可以純的，液體形式來塗布。塗布是在溫度 100°C 以下，而較佳地是在 40 與 80°C 之間進行，若需要的話，在塗布之前可先將之熔融。

該烯酮二聚物也可溶於合適的惰性有機溶劑中。合適的有機溶劑有醇類，如異丙醇；烷類，如正-己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷；及芳族溶劑，如甲苯、鄰-、間-、或對-二甲苯、1, 3, 5-三甲基苯；以及二氯烷。通常該烯酮二聚物在溶劑中的濃度是1到60重量%。

該烯酮二聚物也可在一已調整 pH 並含 0.25 到 10 重量%陽離子性水溶性聚合物和 0.05 到 5 重量%鹼金屬木質素磺酸鹽之水性混合液中以 1 到 60 重量%該烯酮二聚物之量被乳化。

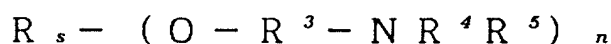
陽離子性水溶性聚合物包括：陽離子性胺所改質之澱粉、陽離子性-電荷之乙烯加成聚合物、及其類似物。陽離子性-電荷之乙烯加成聚合物包括聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺之季鹽，以及經 Mannich 反應改質並進一步季鹽化的物質。

在本發明實務中，使用做為該烯酮二聚物之安定劑及乳化劑的陽離子性水溶性聚合物可為均聚物、共聚物、或

五、發明說明 (7)

摻合物；而非離子性和陰離子性水溶性聚合物也可與陽離子性聚合物組合一起使用，只要該組合的總電荷是陽離子性即可。

陽離子性胺所改質之澱粉係以下式為代表



其中 n 是在該澱粉的取代作用程次內並且為 0.005 到 3， R_s 表示澱粉， R^3 表示伸烷基、經伸烷基、苯基伸烷基或烷基伸烷基， R^4 和 R^5 個自表示烷基、烯基、烷芳基、芳烯基、芳基、芳烷基、環烷基或氫原子。

該用於本系統中做為安定劑和乳化劑之陽離子性胺所改質之澱粉將在美國專利第 3,130,118 號中更加詳細地被描述。其他專利描述陽離子化劑者有

3,821,069 號；3,854,970 號；
4,029,885 號。

通常該乳化劑溶液的 pH 值是以適當之酸如醋酸、或鹽酸調整至 2.5 到 5，然後再將該烯酮二聚物以液體狀態加入。在該二聚物添加完成時，再進一步地將該混合液均化以便產生具有粒子尺寸小於 0.5 微米的乳液。

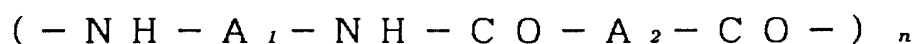
在本發明範圍內，纖維一詞表示為連續的纖維絲以及單股紗或索、常產纖維、纖維屑（例如用於延長不連續方法中）、細股紗或平紡絞線，常產捲曲纖維、漿、工業梭、加撚、編纏、圈線或具纖維形式結構之芳族聚醯胺所製

五、發明說明(8)

成之包裝好的織品。

未乾過之芳族聚醯胺纖維是在溶脹的、不可收縮狀態中，並包含有 15 - 200 重量百分比，較佳地是至少 20，而最佳地是 30 到 70 重量百分比相對於該乾燥纖維重量的水。

芳族聚醯胺纖維是部份地、大多數地、或全部地由芳環化合物所組成之聚合物纖維，該芳環是經由羧醯胺橋連接的，或視情況需要，額外地也可經由其他橋鍵結構來連接。此芳族聚醯胺結構可由下列重覆單位之通式來說明：



其中 A_1 和 A_2 可相同或各異，並代表芳族和／或聚芳族和／或雜芳環，且可被取代。典型地 A_1 和 A_2 可互相獨自地選自於 1, 4 - 苯撐、1, 3 - 苯撐、1, 2 - 苯撐、4, 4' - 聯苯撐、2, 6 - 萘撐、1, 5 - 萘撐、1, 4 - 萘撐、苯氧基苯基 - 4, 4' - 二撐、苯氧基苯基 - 3, 4' - 二撐、2, 5 - 吡啶撐以及 2, 6 - 喹啉撐，彼等可以或無需被一種以上取代基取代，而取代基則包括鹵素、 $C_1 - C_4$ 烷基、苯基、羧烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、醯氧基、硝基、二烷基胺基、硫烷基、羧基及磺醯基。該 $-CONH-$ 基也可被羧 - 醯肼 ($-CONHNH-$) 基、偶氮或偶氮氧所取代。

更多可用的聚醯胺乃揭示於美國專利第

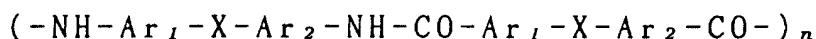
五、發明說明 (9)

4, 670, 343 號中，其中該芳族聚醯胺是一共聚物，其較佳地在 A₁ 和 A₂ 總量中至少有 80 莫耳% 是 1, 4-苯撐和苯氧基苯基-3, 4'-二撐（可被取代或無需取代），同時苯氧基苯基-3, 4'-二撐含量是 10 到 40 莫耳%。

由完全是芳族聚醯胺所衍生的纖維較佳。

芳族聚醯胺實例有聚-間-苯撐-異酞醯胺和聚-對-苯撐-對酞醯胺。

額外的合適之芳族聚醯胺乃如下列結構



其中 X 表示 O、S、SO₂、NR、N₂、CR₂、CO

R 表示 H、C₁-C₄ 烷基而 Ar₁ 和 Ar₂ 可相同或各異並選自於 1, 2-苯撐、1, 3-苯撐及 1, 4-苯撐，同時其中至少有一個氫原子被鹵素和/或 C₁-C₄ 烷基取代。

添加劑將可與該芳族聚醯胺一起使用。事實上，頃發現，最高至 10 重量% 之多的其他聚合物質可與芳族聚醯胺摻合，或者是可使用具有 10% 其他二胺以代替該芳族聚醯胺之二胺的共聚物或具有 10% 其他二醯氯以代替該芳族聚醯胺之二醯氯的共聚物。

更甚者，本發明係關於一種供製造如前文所定義之高加工性斥水芳族聚醯胺纖維的方法，其包括步驟有

五、發明說明 (10)

- 一 將如前文定義之烯酮二聚物表面反應劑塗布在該芳族聚醯胺纖維上
- 一 令該纖維加熱至30到400℃之間，同時
- 一 視情況需要可再重覆塗布該表面反應劑至少一次，並且
- 一 視需要在每次塗布後可再重覆加熱該纖維

該芳族聚醯胺纖維用本發明之烯酮二聚物表面反應劑來塗覆係可以各種方法行之，但更佳地是根據下述之方法。

該烯酮二聚物表面反應劑可以“在管線中”或“非管線”來塗布；——在管線中——表示該纖維是在紡紗過程中塗覆的，而非管線意謂該纖維是從紡紗過程中除下後，再由線軸或筒管中或其類似物中塗覆。

在本發明過程中，該烯酮二聚物表面反應劑是塗布到該未乾過的纖維上，然後再令該纖維乾燥；如果為了一些特別理由需要的話，可將之延伸和／或熱處理。芳族聚醯胺纖維通常被紡入一水性凝結浴槽中，如美國專利第3,767,756號所揭示，然後在本發明之烯酮處理前先清洗此水—溶脹之纖維再中和之。頃發現。當該水—溶脹纖維用碳酸鈉中和時，本發明方法所製之纖維產品比用氫氧化鈉中和的產品展現出更好的總品質。雖然產品品質上差異的原因還未完全知曉，但頃相信與該烯酮二聚物及碳酸鹽—中和之芳族聚醯胺纖維表面間的受改良反應有關。

201801

81年11月18日
修正
和光

民國 81年 11 月修正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (11)

視情況需要，該表面反應劑的塗布在乾燥步驟後可再重覆。

根據本發明之方法，該表面反應劑之塗布是在乾燥器一層面、蛇管系統或任何其他此藝中已知的裝置或方法下，藉使用表面塗膜儀、或滾軸塗膜儀（使用或無需定原器刮刀）於清洗好之纖維基材上進行。超音波系統和此藝中已知之裝置也可使用來提高該試劑的均一性或穿透性。

該表面反應劑在纖維上之值應在 0.05 到 8 重量%範圍內，較佳地為 0.25 到 2.5 重量%。

乾燥可藉對流、熱傳導、紫外線照射、及其類似物來完成。通常該受塗覆纖維的加熱操作可從數秒到數分鐘之久，端視所需乾燥程度以及所要的額外處理而定。

在一較佳的管線外方法實施例中，將 1670 dtex（1500 丹尼爾）之未乾過的芳族聚醯胺紗穿越過含該烯酮二聚物表面反應劑浸漬物的 Zell-浸漬裝置中以便塗覆，然後在 160℃ 的空氣加熱室中並配合 3 g p d 的張力下將之乾燥熟化。視浸漬濃度而定，其在水中可為 1 到 30 重量%之間，而速度可調整在 15 和 50 公尺/分鐘之間。

根據本發明之纖維可使用為水管、皮帶、繩索及電纜（包括光學電纜）、橡膠物品、複合材結構物（如運動器材、醫學補給品、建築及音響材料、土木和軍隊應用上之運輸及防衛設備）以及防護衣物的補強物。

五、發明說明 (12)

較佳之具體實施例說明

烯酮二聚物之製備

在室溫下，將 177 克三乙胺或 250 克三丙胺加入於 1100 克剛新蒸餾過之甲苯中。再將 400 克棕櫚醯氯邊攪拌地慢慢加入於此甲苯—三級胺混合液中。維持溫度在 50℃ 左右達 2.5 小時並溫和地攪拌之。在 50—60℃ 下將由 260 克蒸餾水與 30 克濃鹽酸所製得的 290 克酸溶液加入，並再攪拌另一個 45 分鐘。將該有機層傾析出來，並且藉真空蒸餾，同時儘可能地將溫度保持低溫（40—60℃）下令甲苯和其他此混合液的組份從烯酮二聚物中分離出。反應重量與理論計算值比較約 90%。該由此所得之以棕櫚酸為基的烯酮二聚物（十四烷基烯酮二聚物）其熔點約 43℃。

此方法也可用來製造其他烯酮二聚物如十四烯基、十六烷基、十六烯基、二十烷基、二十烯基、及其類似者。

烯酮二聚物乳液之製備

在 90℃ 下於 2250 克蒸餾水中，將 150 克陽離子性馬鈴薯澱粉（例如 A.E. Staley corporation 所販售標示為 STALOK 400 之產品）或相同品質之陽離子性玉蜀黍澱粉或任何商品化陽離子性醚化澱粉（例如 β -二乙基胺乙基氯之氫氯化物醚的玉蜀黍澱粉）煮約 1 小時。然後冷卻此溶液至 60℃，或是高於烯酮二聚物熔點約 5 到 10℃，並且在整個乳化製程時間都保持在此溫度下。

五、發明說明 (13)

p H 值藉添加醋酸 (足量以得到 3 - 5 p H) 來調整。將 29 克之苯撑甲醛磺酸鈉濃縮物或 24 克木質素磺酸鈉加入於該澱粉混合物中。

另外地，將 360 克之十六烷基烯酮二聚物或十四烷基烯酮二聚物或其他如前文所製備之烯酮二聚物或任何商品化之烯酮二聚物加熱使之熔融並維持約 65℃。在強烈攪拌下將該熔融之烯酮二聚物慢慢連續地倒入該澱粉溶液 (維持在 60℃) 中。藉由實質地增加該混合物的切變率使之進一步均化達 1.5 - 2 分鐘。令該調製品快速冷卻至室溫並較佳地保持於 30℃ 以下，而最佳地是在 15℃ 以下。

此過程將提供含有小於 0.5 微米粒子的分散液，並可藉本發明之方法直接用來處理從未乾過之纖維。

在下列實施例中，如下所述之烯酮二聚物表面反應劑配方將根據本發明以塗覆芳族聚醯胺纖維的表面。

(a) 6 重量% 十六烷基烯酮二聚物

(b) 1.5 重量% 陽離子性受改質之澱粉

(商品化之陽離子性馬鈴薯澱粉)

(c) 0.33 重量% 木質素磺酸鈉

(d) 其餘的為水。

在下列實施例中，由本發明之纖維上所得的試驗結果將會與在商品化纖維上所得結果 (其是在相同條件下及相同時間內，但不用該表面反應劑下產生的) (以“比較組”一詞表示) 做比較。

五、發明說明(14)

實施例 1

為了要證明在本發明之方法中所執行的表面反應對韌性沒有負面影響，令 1000 丹尼爾 (denier) 之未乾過的芳族聚醯胺紗在管線中以約 650 公尺／分鐘塗覆，然後在 175℃ 下乾燥之。

本發明之受塗覆紗的韌性是 24.9 克／丹尼爾，而比較組之韌性為 25.2 克／丹尼爾。這些結果顯示了本發明之方法不會引起韌性的遞降。

第二個試驗，將 1140 丹尼爾已乾燥之芳族聚醯胺紗在非管線下塗覆並在 200℃ 下乾燥之。本發明之受塗覆紗展現出 24.7 和 913 克／丹尼爾的韌性和模數，而比較組的這些值則是 25.5 和 885 克／丹尼爾。再次地，這些結果顯示了本發明之方法不會引起纖維的分解遞降。

下列之實施例 2 到 8 顯示出該根據實施例 1 所製造之纖維具有改良的加工性、整修表面功能、及終端使用性能。實施例 2 - 8 的試驗是在根據實施例 1 之管線中方法所製造的芳族聚醯胺上進行的。

實施例 2

在此實施例中，1500 丹尼爾之未乾過芳族聚醯胺紗是藉本發明方法用十六烷基烯酮二聚物塗覆至 0.8% 的量，並測量摩擦係數，然後再與比較組之紗比較。而另

五、發明說明 (15)

一額外的比較是，一已乾燥的 1500 丹尼爾芳族聚醯胺也是用十六烷基烯酮二聚物塗覆至 0.8% 的量，然後再試驗此纖維。

Rothschild 摩擦計 R-1182 被用來測量摩擦係數。

這些紗以 100 公尺／分鐘速率從該摩擦計中被抽過；而摩擦係數值如下：

	本發明之 未乾過纖 維	已乾燥之 芳族聚醯 胺纖維	比較組
纖維一對一纖維	0.09	0.18	0.15
纖維一對一金屬	0.20	0.40	0.30
沈積物 (毫克／公斤)	10	55	0.40

表中之“沈積物”是表示在測試時在該摩擦計上所收集的物質，以每公斤穿過該摩擦計之纖維有多少毫克物質為單位。增多的沈積物代表減低了纖維編織性。

實施例 3

在此實施例中，由 1000 丹尼爾且每公分有 8×8 尾端之芳族聚醯胺紗所織成的織物將被測試其疏水性。該等織物之一是由未乾過狀態並使用根據本發明之十六烷基烯酮二聚物處理至 0.8% 量的紗織成的，而一個是由已

五、發明說明 (16)

乾燥狀態並使用十六烷基烯酮二聚物處理至 0.8% 之量的紗織成的，而一個是用比較組之紗織成的。另一額外試驗是，某些該已乾燥之芳族聚醯胺紗被處理至含有 2.5% 量的十六烷基烯酮二聚物，但此紗不能被織成織物。

疏水性是根據 AATCC ("American Association of Textile Colorists and Chemists") 試驗方法 22-1985 來測量。

在一個等級劃分上，其中 0 表示完全濡溼而 100 表示沒有濡溼，本發明之紗和織物被當做 100 而比較組則當做 0，此試驗的全部結果如下表所示。

	本發明之未 乾過纖維	比較組	已乾燥之芳 族聚醯胺纖維	
			<u>0.8%</u>	<u>2.5%</u>
織物	100	0	40-80*	**
紗	100	0	易變的 平均值 50	100
纖維絲	100	0	易變的 平均值 50	100

* 僅可在低速度下織成

** 不能被織成

五、發明說明 (17)

可得到 100% 疏水性的紗並且在該織物水準下無需再任何額外處理即能維持此特性是本發明的重要優點。

實施例 4

在此實施例中，本發明之紗（其係在未乾過狀態並用十六烷基烯酮二聚物處理至 1% 之量）的芯給性將與已乾燥狀態並用十六烷基烯酮二聚物處理至 1% 和 3% 之量的紗、以及比較組之紗做一比較。這些紗都是 1000 丹尼爾的芳族聚醯胺，並以其一尾端被握住而懸浮於 50 克重量的水性 0.05% 亞甲藍溶液中。芯給性是以時間為函數之亞甲藍溶液的高度。

低芯給性是一想要的紗特性。此實施例顯示出本發明之纖維相對於其他試驗之紗更卓越。毛細過程幾乎完全被斷裂。

芯給性

(高度(毫米))

時間 (分鐘)	本發明之未乾		已乾燥纖維	
	過纖維	比較組	1%	3%
0.5	0	10	3-5	0
1	1	16	6-8	2
2	3	18	10-12	4
5	4	34	13-14	5
10	6	52	19-28	8
15	8	67	28-36	10

五、發明說明 (18)

實施例 5

在此實施例中，由本發明之未乾過芳族聚醯胺紗製成的織物將與比較組之紗所製成織物比較耐衝擊性。

該個人盔甲用之衝擊試驗 (V_{50} 試驗) 是根據 NATO 標準化協定 STANAG 2920 來進行。

該物質或盔甲的 V_{50} 衝擊限度速度是藉由上下射擊法 (Up and Down firing method) 而定義成當被選出之投射物的穿透可能性確實是在 0.5 時的速度，同時如下述之計算法。

上下射擊法：

第一回合應入已算好量的發射火藥 (此量經計算過可使該投射物速度相當於預估的盔甲 V_{50} 衝擊限度)。若第一回合射擊是完全的穿透，則第二回合應裝入已計算好可產生一個低於第一回合速度約 30 公尺/秒之固定減少率的發射火藥。若第一回答射擊只有部份穿透，則第二回答應裝入已計算好可產生一個高於第一回合速度約 30 公尺/秒之固定增加率的發射火藥。當達到第一回合設定的穿透背面時，發射火藥之進料就應調整成固定量以產生約 15 公尺/秒速度的增加或減少。然後射擊將根據一給定的程序繼續著以便得到該 V_{50} (BLP) [衝擊限度之防護] 的預估值。

 V_{50} 計算法：

五、發明說明(19)

在若干投射物已被射擊後， V_{50} 乃計算為部份穿透時3個最高速度與完全穿透時3個最低速度的平均速率，但先決條件是所有6個速度須都在40公尺／秒範圍內。

下表顯示出若就耐碎片性而論，本發明灰紗所製成的織物提供了與和比較組之紗製成的織物一樣的耐衝擊性；同時若就子彈而論則提供了顯著增加的抗性。此衝擊（子彈）性能（ V_{50} ：參閱試驗過程）在乾燥階段可被改良8%而在濡溼階段可被改良10%。

碎片 V_{50}		
	V_{50}	V_{50}
	(公尺／秒)	(公尺／秒)
填墊	本發明	比較組
1	447	451
2	451	450
3	453	451
4	457	458
平均值	452	452

每一填墊是用12層的織物（1000丹尼爾芳族聚醯胺紗並在每公分8.3×8.3尾端之密度下所織成）所製成。

織物之耐衝擊性是根據NIJ（“National Institute of Justice”）標準0101.03來測量。

五、發明說明(20)

子彈 V₅₀

	V ₅₀ (公尺/秒)	V ₅₀ (公尺/秒)
乾燥/濡溼	比較組	本發明
乾燥	457	496
濡溼	447	493

每一填墊是用22層的織物(由1500丹尼爾芳族聚醯胺紗並以織物式樣728-220克/平方公尺所織成)製成。

此實施例顯示該由本發明芳族聚醯胺所織成之織物當與相同之芳族聚醯胺纖維(但未受烯酮二聚物處理)織成的織物比較時,展現出改良的衝擊性能。

子彈投射物是: 9毫米FMJ 124粒

實施例6

在此實施例中,用本發明之紗織成的織物而製成的試板將與用比較級紗做成之織物而製成的試板比較耐衝擊性。

將由24層織物(1500丹尼爾,220克/平方公尺)製成之板浸漬於18%酚樹脂中。在160℃及20bar下模製這些板達30分鐘。板片係用本發明之紗所做的織物和比較組之紗所做的織物製成的。根據先前

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

描述之 STANAG 2920方法以 1 7 顆碎片投射性射擊在這些板上。

用本發明之織物所製的板層現出比用比較組之紗所製的板還高 2 0 % 的耐衝擊性。

實施例 7

在此實施例中，將 1 5 0 0 丹尼爾之芳族聚醯胺纖維樣品浸入於持溫在 1 2 0 °C 之乙二醇溶液（5 0 % 水 - 5 0 % 商品化乙二醇）中 3 0 天。在此 3 0 天浸漬後，令該等纖維排乾水，再用蒸餾水清洗，接著乾燥之。

然後，試驗這些纖維樣品之韌性。最初韌性持著的百分比可決定出纖維的抗乙二醇曝曬。

藉本發明方法在未乾過狀態用十六烷基烯酮二聚物處理至 1 . 5 量的芳族聚醯胺纖維展現出比如前文所定義條件下之比較組還高 3 0 % 的抗乙二醇性。然而在已乾燥狀態用十六烷基烯酮二聚物處理至 1 . 5 % 之量的芳族聚醯胺纖維則僅表現出比該比較組高出 5 % 的抗乙二醇性。

實施例 8

在此實施例中，1 4 2 0 丹尼爾之未乾過的芳族聚醯胺纖維紗是以約 3 0 0 公尺 / 分鐘之速率在非管線中塗覆，並在 2 0 0 °C 下乾燥。將這些紗以 6 0 重量百分比纖維和 4 0 重量百分比之 1 7 7 °C 下熟化的環氧化物基質製成單向條狀物。使用這些條狀物來測量窄樑抗切強度（Sho-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (22)

rt Beam Shear Strength (SBSS)) 並與比較組之紗所製的條狀物比較。

在芳族聚醯胺複合物中纖維－樹脂界面的特質非常重要。在芳族聚醯胺複合物中，最適當的黏附值乃視特定複合物的功能而定。在複合物中張力強度和模數是主要的設計標準，適中的黏附值將導致可改良的特性。此舉對纖維絲纏繞之複合物結構，舉例說明，例如，高性能加壓容器特別重要。在此情況中，為了改良強度位移，進展之一是使用低的黏附“釋出”(“released”)纖維。

本發明之纖維表現出對基質樹脂較低的黏附並在這些形態應用上提供了顯著的益處。該常用來偵測在此類應用中纖維行為的方法是去測量含有這些纖維的複合材條狀物之SBSS。可以得知的是，在加壓容器情況中減低了SBSS 30到50%可導致最高至50%的最終性能改良。

此實施例之SBSS是根據ASTMD 2344-84及SACMA(“Supplies of Advanced Composite Materials Association”)推薦方法SMR 8-88來測量。

頃發現，在未乾過狀態用本發明方法之十六烷基烯酮二聚物處理至1.2%之量的芳族聚醯胺之SBSS為33MPa，而比較組之紗的SBSS是54MPa。本發明之纖維可導致SBSS減少39.6%。在乾燥狀態用十六烷基烯酮二聚物處理至1.2%和4%之量、以約

五、發明說明 (23)

300 公尺／分鐘塗覆，然後在 200℃ 下乾燥之芳族聚醯胺纖維被進行相同的試驗，產生 SBS 值個自為 52 MPa 和 34 MPa。

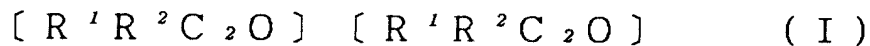
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

表面受處理之芳族聚醯胺纖維以及
彼之一種製造方法

本發明係關於具有高模數(modulus)、改良表面摩擦性、洗滌性、低磨蝕沈積、低原纖化作用之高加工性、疏水性芳族聚醯胺纖維，彼係藉令一芳族聚醯胺纖維與含有烯酮二聚物之表面反應劑行表面反應而製得

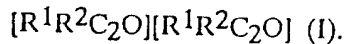


再者本發明係關於該纖維的製造方法以及彼之用途。

英文發明摘要(發明之名稱：

Surface Treated Aramid Fibers
And A Process For Making Them

The invention relates to highly processable, hydrophobic aramid fibers of high modulus, improved surface frictional properties, scourability, low abrasion depositing, low fibrillation obtainable by surface reaction of an aromatic polyamide fiber with a surface reactant comprising a ketene dimer



The invention further relates to a process for the production and the use of said fibers.

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

德國

1991.3.2

P4106748.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件 1(a): 第 81102510 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 82 年 1 月修正

1. 一種表面被芳族聚醯胺與表面反應劑所生成之反應產物所塗覆的芳族聚醯胺纖維，其中該表面反應劑，在纖維上之量為 0.05 到 8.0 重量% 且包含了如下通式之烯酮二聚物



其中每一個 R^1 和 $R^{1'}$ 基可相同或各異，表示為具有 8 到 24 個碳原子之烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、芳烯基或烷芳基；而每一個 R^2 和 $R^{2'}$ 基可相同或各異，並表示為氫原子或具有 1 到 6 個碳原子之烷基或烯基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中通式 (I) 中之 R^1 、 $R^{1'}$ 基表示為辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基、二十四烷基、十四烯基、十六烯基、十八烯基、二十烯基、二十二烯基、以及二十四烯基。

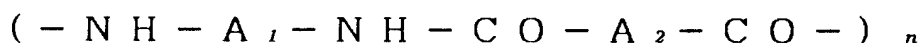
3. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中通式 (I) 中之 R^2 、 $R^{2'}$ 基表示 $C_1 - C_3$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 烯基、或氫。

4. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中該烯酮二聚

六、申請專利範圍

物是十四烷基、十四烯基、十六烷基、十六烯基、二十烷基或二十烯基之烯酮二聚物。

5. 如申請專利範圍第1項之纖維，其特徵為該芳族聚醯胺係由下列通式之重覆單位所製成



其中 A_1 和 A_2 可相同或各異，並表示為經取代或未取代芳族和／或聚芳族和／或雜芳族之環。

6. 如申請專利範圍第5項之纖維，其特徵為 A_1 和 A_2 可個自相互地選自於1,4-苯撐、1,3-苯撐、1,2-苯撐、4,4'-聯苯撐、2,6-苯撐、1,5-苯撐、1,4-苯撐、苯氧基苯基-4,4'-二撐、苯氧基苯基-3,4'-二撐、2,5-吡啶撐以及2,6-喹啉撐，同時彼等可以或無需被一種以上之取代基取代，這些取代基包括鹵素、 C_1-C_4 烷基、苯基、羧烷氧基、 C_1-C_4 烷氧基、醯氧基、硝基、二烷胺基、硫烷基、羧基以及磺醯基；同時其中該醯胺基也可被羧醯肼、偶氮或偶氮氧基所代替。

7. 如申請專利範圍第5項之纖維，其特徵為該芳族聚醯胺是聚-間-苯撐-異酞醯胺。

8. 如申請專利範圍第5項之纖維，其特徵為該芳族聚醯胺是聚-對-苯撐-對酞醯胺。

9. 一種由申請專利範圍第1項之纖維所織成的織物

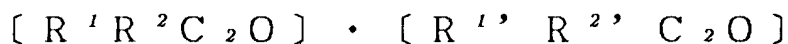
六、申請專利範圍

。

10. 如申請專利範圍第9項之織物，當其與該相同之芳族聚醯胺纖維但不受烯酮二聚物處理所織成之織物比較時，展現出改良的衝擊性能。

11. 一種供製造表面被芳族聚醯胺與表面反應劑所生成之反應產物所塗覆的芳族聚醯胺纖維之方法，此方法包括步驟：

(a) 塗布如下式之表面反應劑烯酮二聚物到一含有15-200重量%之水（以乾燥纖維計）的未乾過之芳族聚醯胺纖維上



其中每一個 R^1 和 $R^{1'}$ 基可相同或各異，並表示為具有8到24個碳原子之烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烯基、或烷芳基、芳烷基；而每一個 R^2 和 $R^{2'}$ 基可相同或各異，並表示為氫原子或具有1到6個碳原子之烷基或烯基；

(b) 於塗布後在30到400℃之溫度間令該纖維乾燥；以及

(c) 視情況需要，以相同或不同濃度重覆塗布該表面反應劑至少一次，然後在每次塗布後乾燥該受處理之纖維。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其特徵為該

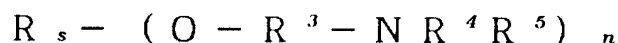
六、申請專利範圍

表面反應劑是以純的形式塗布到該未乾過的纖維上。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其特徵為該表面反應劑是以 1 到 6 0 重量%濃度之有機溶劑溶液形式塗布。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其特徵為該表面反應劑是以 1 到 6 0 重量%之水性乳液方式塗布，該水性乳液包含有該烯酮二聚物溶於一具有 p H 2 . 5 到 5 之水性混合液中，此混合液包括

(a) 0 . 2 5 到 1 0 重量%之如下式之水溶性、經陽離子改質之澱粉



其中

n 為 0 . 0 0 5 到 3 ,

R_s 表示澱粉，

R³ 表示伸烷基、經伸烷基、苯基伸烷基或烷基伸烷基，

R⁴、R⁵ 可表示相同或各異的氫、烷基、烯基、烷芳基、芳烯基、芳基、芳烷基或環烷基，以及

(b) 0 . 0 5 到 5 重量%之鹼性木質素磺酸鹽或苯撐甲醛磺酸鈉濃縮物。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 4 項之方法，其特徵為該陽離子性水溶性聚合物係選自於陽離子性一電荷之乙烯加

六、申請專利範圍

成聚合物包括聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺及季鹽化之聚丙烯醯胺與聚甲基丙烯醯胺的曼里期 (Mannich) 反應產物。

16. 如申請專利範圍第11項之方法，其特徵為該未乾過之芳族聚醯胺纖維是用碳酸鈉來中和。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線