

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

D01F 6/60
D01F 6/74 D03D 15/00
H05K 1/03 D07B 1/02
D06M 11/05
//(D06M101:30,1
01:36)

[21] 申请号 98808953.X

[43]公开日 2000年10月11日

[11]公开号 CN 1269849A

[22]申请日 1998.9.9 [21]申请号 98808953.X

[30]优先权

[32]1997.9.9 [33]JP [31]262753/1997

[86]国际申请 PCT/JP98/04041 1998.9.9

[87]国际公布 WO99/13140 日 1999.3.18

[85]进入国家阶段日期 2000.3.9

[71]申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 坂本史郎 铃木裕之

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 由液晶纺丝得到的全芳香族合成纤维、其
制造方法及用途

[57]摘要

公开了由液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维,其晶粒大小(110 面)为 50 埃以下及离子性物质含量为 1.0 重量%以下。

该纤维在保持了原来的高耐热性及高杨氏模量的同时,又使离子性物质的含量 变小,这对制作电工、电子部件特别有用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种由液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维, 其特征在于, 晶粒大小(110面)为50埃以下及离子性物质的含量为1.0重量%以下。
- 5 2. 权利要求1所述的全芳香族合成纤维, 其特征在于, 由液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维是聚对苯二甲酰对苯二胺纤维。
3. 权利要求1所述的全芳香族合成纤维, 其特征在于, 由液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维是聚对亚苯基苯并二噁唑纤维。
4. 权利要求1~3中的任意一项所述的全芳香族合成纤维, 其特
10 征是含水量为15~300重量%。
5. 一种由液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维, 其特征在于, 将权利要求1~4中的任意一项所述的纤维经脱离子处理, 使离子性物质的含量为0.2重量%以下。
6. 一种由液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维, 其特征在于, 将
15 权利要求5所述的纤维经热处理可制得晶粒大小大于50埃的纤维。
7. 一种聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的制造方法, 其特征是, 将聚对苯二甲酰对苯二胺的硫酸溶液进行纺丝、中和, 调节含水量为15~300重量%后, 不进行热处理, 而进行脱离子处理。
8. 一种聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的制造方法, 其特征是, 将
20 用权利要求7所述的制造方法制得的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维在150~500℃下进行热处理。
9. 一种聚对亚苯基苯并二噁唑纤维的制造方法, 其特征是, 将聚对亚苯基苯并二噁唑的磷酸溶液进行纺丝、中和, 调节含水量为15~300重量%后, 不进行热处理, 而进行脱离子处理。
- 25 10. 一种聚对亚苯基苯并二噁唑纤维的制造方法, 其特征是, 将用权利要求9所述的制造方法制得的聚对亚苯基苯并二噁唑纤维在150~700℃下进行热处理。
11. 一种绝缘、低介电材料, 其特征在于, 它含有用权利要求5所述的液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维。
- 30 12. 一种绳索, 其特征在于, 它含有用权利要求5所述的液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维。

13. 一种织物，其特征在于，它含有用权利要求 5 所述的液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维。

14. 一种电路板用板材状结构物，其特征在于，它含有用权利要求 5 所述的液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维。

说明书

由液晶纺丝得到的全芳香族 合成纤维、其制造方法及用途

5

技术领域

本发明涉及经液晶纺丝得到的全芳香族合成纤维，如聚对苯二甲酰对苯二胺纤维，其制造方法及用途。该纤维具有低的离子含量、杨氏模量高、尺寸稳定性好、而且耐热性及绝缘性优异。

10

发明背景

此前，由液晶纺丝得到的全芳香族合成纤维，由于其具有优异的耐热性及高杨氏模量，所以被用作工业用纤维和特殊衣料用纤维等。如大家所知，聚对苯二甲酰对苯二胺（以下简称“PPTA”）纤维、聚对亚苯基苯并双噁唑（以下简称“PBO”）纤维就是经液晶纺丝得到的典型的全芳香族合成纤维。

15

根据已知的PPTA纤维及PBO纤维的制备方法，用强酸作为溶解聚合物的溶剂，将聚合物转变为液晶状态以形成纺丝液，经喷丝孔施加的剪切力，形成结晶取向度高的纤维。纺丝后立即用水清洗及用碱处理初生纤维，以中和用作溶剂的浓硫酸或磷酸，在150℃以上干燥、热处理后，做成长丝卷取（美国专利第3,767,756号及美国专利第5,296,185号）。

20

美国专利第3,869,430号（特公昭59-14567号公报）中还公布了自液晶聚合物溶液纺丝得到的初生纤维立即用碱进行中和处理，随后水洗，制造长丝的方法。另外，同一专利中聚酰胺纤维热处理前后的晶粒大小，以同一专利中详细叙述的X射线衍射法为基础算出的值超过了50Å。

25

再有，这样制得的纤维包含由中和形成的盐，通常纤维中盐含量为0.5~3重量%。例如：用硫酸作溶剂，用氢氧化钠中和，则构成盐的主要离子是Na⁺和SO₄²⁻、摩尔比约为2:1。

30

在高湿条件下使用纤维时，在水分存在下，这种盐往往离子化，这使纤维的绝缘性能变差。因此，在要求电绝缘性的地方使用纤维

时，这会产生问题。

另一方面，众所周知，由 PPTA 纤维或 PBO 纤维制作的纸、线、绳索或织物，作为电子绝缘材料使用的时候，归因于聚合物结构，作为绝缘、低介电材料，显示了优良的尺寸稳定性、加工性、高杨氏模量，经高湿热处理的纸收缩性等优异的特性。但是，当用于要求高绝缘性能用途时、如：用作电路板材料时，上述的离子性物质有可能诱导迁移、这限制了其应用的拓展。

本发明的目的是解决上述旧技术的缺点，并提供自液晶纺丝得到的全芳香族合成纤维及其制造方法及用途，该种纤维，在保持 PPTA 纤维、PBO 纤维等全芳香族合成纤维固有的高耐热性及高杨氏模量的同时，具有低的离子性物质含量，特别是可作为电工、电子零件使用。

发明内容

本发明的目的是提供由具有以下要点特征的液晶纺丝法制得的全芳香族合成纤维、其制造方法及用途。

(1) 以晶粒大小(110面)为 50 埃以下，且离子性物质的含量为 1.0 重量% 以下为特征的、经液晶纺丝法制得的全芳香族合成纤维。

(2) 以由液晶纺丝法制得的全芳香族合成纤维是聚对苯二甲酰对苯二胺纤维为特征的上述(1)中的全芳香族合成纤维。

(3) 以由液晶纺丝法制得的全芳香族合成纤维是聚对亚苯基苯并二噁唑纤维为特征的上述(1)中的全芳香族合成纤维。

(4) 以含水量是 15 ~ 300 重量% 为特征的上述(1)至(3)中任意一项中的全芳香族合成纤维。

(5) 将上述(1)至(4)中任意一项中的纤维经脱离子处理，使离子性物质的含量降低为 0.2 重量% 以下为特征的全芳香族合成纤维。

(6) 将上述(5)中的纤维经热处理制得的、具有大于 50 埃晶粒大小的全芳香族合成纤维。

(7) 将聚对苯二甲酰对苯二胺的硫酸溶液进行纺丝、中和、调节所得纤维的含水量为 15 ~ 300 重量% 后，不进行热处理，而进行脱离子处理，以此为特征的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的制造方

法。

(8) 由上述(7)中的制法制得的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维在150~500℃的温度下进行热处理, 以此为特征的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的制造方法。

5 (9) 将聚对亚苯基苯并二噁唑的磷酸溶液进行纺丝、中和, 调节所得纤维的含水量为15~300重量%后, 不进行热处理, 而进行脱离子处理, 以此为特征的聚对亚苯基苯并二噁唑纤维的制造方法。

10 (10) 由上述(9)中的制法制得的聚对亚苯基苯并二噁唑纤维在150~700℃温度下进行热处理, 以此为特征的聚对亚苯基苯并二噁唑纤维的制造方法。

(11) 以含有上述(5)中的全芳香族合成纤维为特征的绝缘、低介电材料。

15 (12) 以含有上述(5)中的全芳香族合成纤维为特征的绳索。

(13) 以含有上述(5)中的全芳香族合成纤维为特征的织物。

(14) 以含有上述(5)中的全芳香族合成纤维为特征的电路板用的板状结构物。

20 下面进一步详细说明本发明。

发明详述

25 本发明提供晶粒大小(110面, 以下同)为50埃以下, 且离子性物质的含量为1.0重量%以下的、用液晶纺丝法制得的全芳香族合成纤维。

30 本发明中的术语“用液晶纺丝法制得的全芳香族合成纤维”, 指由全芳香族聚酰胺等的全芳香族(共)聚合物组成的液晶溶液经纺丝制得的合成纤维, 只要其液晶溶液能够纺成纤维, 那么作为全芳香族(共)聚合物的种类并无特别限制。本发明中, 作为用液晶纺丝制得的全芳香族纤维, PPTA纤维及PBO纤维是合适的, 特别是前者PPTA纤维更合适。因此, 下面虽然主要以PPTA纤维为例说明本发明, 但是, 应该明白, 本发明决不仅限于PPTA纤维, 任何其它的由

全芳香族(共)聚合物的液晶纺丝制得的全芳香族合成纤维同样也可适用。

5 本发明中使用的 PPTA 虽然是用如对苯二甲酸和对苯二胺经缩聚而得到的聚合物,但是,其也可包含少量其它的二羧酸及/或二胺参与共聚制得的(共)聚合物,其数均分子量一般在 20,000~25,000 的范围内比较好。

另外, PBO 虽然是用如对苯二甲酸和二氨基间苯二酚经缩聚而制得的聚合物,制得的聚合物,其数均分子量一般可在 30,000~50,000 范围内。

10 上述 PPTA 或 PBO 纤维的形成可由事实上已知的其液晶经纺丝进行。如:将 PPTA 或 PBO 溶解在浓硫酸或磷酸中,配成 18~20 重量%的粘稠溶液,将其由纺丝喷嘴喷出,经纺丝喷嘴和凝固浴之间微小空间的空气、氮气、氩气、氦气、二氧化碳等气体媒介纺出后,引入用作凝固剂的水中纺丝。这时,喷嘴喷出时的剪切速度以 25,000~
15 50,000/秒为好。如果是 PPTA,其后,还要将在纺丝浴中凝固的纤维用氢氧化钠水溶液进行中和处理,然后,在 100~150℃下,最好干燥 5~20 秒钟。另外,如果是 PBO,还要将在纺丝浴中凝固的纤维用磷酸水溶液及水洗涤,然后再干燥。

20 这样制得的全芳香族合成纤维,晶粒大小一般在 50 埃以下,较佳的在 35~45 埃的范围内,将这种纤维在 150~700℃、理想的是在 150~500℃的温度下,进行热处理的话,其晶粒大小则超过 50 埃,一般为 55~75 埃左右。

其次,如上所制得的热处理前的 PPTA 纤维的含水量,一般为 15~300 重量%、特别理想的为 20~70 重量%的范围内。

25 按照本发明,用上述的液晶纺丝法制得的全芳香族合成纤维,如: PPTA 或 PBO 纤维,在热处理前,其离子性物质的含量在 1.0 重量%以下,理想的在 0.5 重量%以下,更好的在 0.2 重量%以下。该纤维中离子性物质含量的调节,可通过控制如纺丝纤维的中和处理中使用的氢氧化钠水溶液或磷酸水溶液的浓度及中和处理条件(温
30 度、时间等),及/或对制得的纤维进行脱离子处理来进行。

这里所说的术语“离子性物质”是指在水或氨等极性溶剂中容易电解产生 Na^+ 、 K^+ 等离子的物质可列举如:硫酸钠、氯化钠、磷酸

钠、硫酸钙等盐类、这些离子性物质主要是由纺丝过程中使用的强碱和其中和剂形成的，所以盐的类型是特定的，但是，一般来说，可通过形成盐的碱金属的量化来决定离子性物质的含量。

5 如前所述，制得的热处理前的全芳香族合成纤维的脱离子处理，可以将如前述纺丝、调节了晶粒大小、含水量等的全芳香族合成纤维用 20℃ 左右的水洗涤或抽提 5 分钟以上、最好 30 分钟 ~ 1 小时。通过这种脱离子处理，可使纤维中的离子性物质的含量降低到 0.2 重量 % 以下。

10 这样制得的离子性物质含量低的全芳香族合成纤维，接着，在 150 ~ 700℃、最好在 150 ~ 500℃ 的温度下，进行热处理，可将晶粒大小控制在 50 埃以上，理想的可控制在 55 ~ 75 埃的范围内。

15 如上所述制得的离子性物质含量低且进行了适当热处理的全芳香族合成纤维有各种各样的用途。例如：将本发明中的全芳香族合成纤维切短得到的短纤维和热固性树脂或纸浆状粒子或短纤维等形成的粘合剂以规定的组成比进行混合，使其分散在水中，用已知的抄纸方法将其抄纸，可制成纤维纸。这种纤维纸具有全芳香族合成纤维的优异性质，同时，由于硫酸钠那样的离子性物质含量少，绝缘性好。这些性质的组合使这种纸最适宜用于电工、电子部件。

20 另外，本发明中的全芳香族合成纤维，利用其优异的性质，可以用作绳索、织物、编织物、无纺布等的织物，还可用作电路基板用的板状物。特别是为了确保对电路基板所要求的特性，需将前述的含本发明制作的离子性物质少的全芳香族合成纤维的纤维纸进行进一步加工，如用压延机进行热压加工，使其浸渍热固性环氧树脂清漆形成预浸渍体，将预浸渍体层合并成形，得到电路基板，为此，可提供电绝缘性能优异的电路基板用板材的结构物。

25 下面，用实例进一步说明本发明。还有，实例中的物性，按以下方法进行测定。

(a) 离子性物质的含量

30 以 PPTA 为例，其所含的典型的离子性物质是硫酸钠，用下述的测定方法定量其金属钠。

取约 0.5 g 纤维样品放入铂皿中，样品溶解在硫酸里，用煤气燃烧器及电炉灰化。用硫酸、硝酸及氢氟酸加热分解得到的灰分，再使分解产物溶于稀硝酸中，配成定容的溶液。再用原子吸收光谱法测定所得溶液定容中的金属钠。

5 (b) 含水量

精确称量约 5 g 的样品，在 $300\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20$ 分钟的条件下进行热处理，在标准状态下放置 5 分钟后，重新称量其重量。计算含水量为： $(\text{干燥前的重量} - \text{干燥后的重量}) / (\text{干燥后的重量})$ ，得到是干基含水量。

10 (c) 晶粒大小

调节样品使其长为 4 cm，重量为 20 mg、用火棉胶溶液使其坚固。接着，用广角 X 射线衍射（衍射仪）法采集数据。得到的 $2\theta/\theta$ 强度数据中，由 110 面的半值宽度，用 Scherrer 式进行计算。

(d) 吸湿后的绝缘可靠性

15 将由本发明或其它方法制得的全芳香族合成纤维短纤化，对用粘合剂抄纸的纤维纸进行热压加工后，浸渍环氧树脂组成物的清漆，干燥后制成用于印刷电路基板的基材的预浸渍体叠合上铜箔，层压成形，做成具有梳型电极的电路板。在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、90 % RH 的高温高湿气氛中，对该电路板加上 20 V 的直流电压，放置 500 小时、1000
20 小时。将这样处置过的电路板放置 0 小时、500 小时、1000 小时后，在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、60 % RH 的气氛中恢复常态。在梳型电极间加 60 秒钟的 35 V 的直流电压，测定经过各个时间后的绝缘电阻值，将其最低的电阻值作为测定值。

25 实例 1

将 1 kg 用常法制得的 PPTA（分子量约为 20000）溶解在 4 kg 的浓硫酸中，从具有 1000 个直径为 0.1 mm 直径的孔的喷嘴，以 30000 秒^{-1} 的剪切速度喷出，在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水中纺丝后，用 10 % 的氢氧化钠水溶液，以（ $10\text{ }^{\circ}\text{C} \times 15$ 秒的条件进行中和处理，其后，在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$
30 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 15 秒钟的低温干燥，制得脱离子处理前的全芳香族合成纤维。

该全芳香族合成纤维的物性示于表 1 中。

将该脱离子处理前的全芳香族合成纤维在 20 ℃×1 小时的条件下，用水处理并进行脱离子，其后进行 400 ℃×30 秒钟的热处理。该经脱离子处理及热处理后的全芳香族合成纤维的物性示于表 1 中。将本实例 1 中制得的纤维短纤化，与粘合剂一块抄成纤维纸，将其用压延机进行热压后，使其浸渍热固性环氧树脂清漆，干燥，制成电路板制造用的预浸渍体，再将预浸渍体叠合成型，做成电路板。此时的电绝缘性的评价结果示于表 2 中。

10 比较例 1

重复实例 1，除了中和处理后，不进行低温干燥，而直接在 180 ℃×15 秒的条件下进行热处理。制得的全芳香族合成纤维的物性示于表 1 中。将制得的纤维短纤化，并与粘合剂一块抄成纤维纸，将其用压延机进行热压后，使其浸渍热固性环氧树脂清漆，制成电路板制造用的预浸渍体，再将其叠合成型，制成电路板。此时的电绝缘性的评价结果示于表 2 中。

表 1

	实 例 1		比较例 1	
	脱离子 处理前	脱离子· 热处理后	脱离子 处理前	脱离子· 热处理后
含钠量(wt%)	0.360	0.023	0.600	0.540
含水量(wt%)	50.0	2.0	3.5	2.0
晶粒大小(110 面)	42	65	70	70

20

表 2

电路板的电绝缘电阻值 (单位: Ω)

吸湿处理时间	实 例 1	比较例 1
0 (hr)	2×10^{12}	6×10^{12}
500 (hr)	1×10^{12}	$1 \times 10^{<7}$
1000 (hr)	1×10^{12}	$1 \times 10^{<7}$



从表 1 及表 2 的结果可知，在对全芳香族合成纤维进行热处理前，经脱离子处理，可降低离子性物质的含量，可得到绝缘性优异的全芳香族合成纤维。