



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 114 940** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **D 01 F 6/74, 13/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 95118153/04, 28.03.1994
(30) Приоритет: 29.03.1993 US 08/039.564
(46) Дата публикации: 10.07.1998
(56) Ссылки: US, патент, 3498955, кл. C 08 G 20/38, 1970.

(71) Заявитель:
Е.И.Дюпон де Немур энд Компани (US)
(72) Изобретатель: Пиз Ричард Артур (US),
Родини Дэвид Джозеф (US)
(73) Патентообладатель:
Е.И.Дюпон де Немур энд Компани (US)

(54) **УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НИТЕЙ ИЗ ПОЛИ-(М-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА)**

(57) Реферат:

Способ может быть использован для приготовления нитей из поли-(м-фениленизофталамида). Из м-фенилендиаминa, реагирующего с изофталойлхлоридом в амидном растворителе получают раствор, содержащий HCl, потом удаляют HCl при пропускании через слой ионообменной смолы в щелочной

форме. При этом возможна предварительная частичная нейтрализация HCl известью. Затем устанавливают желательную вязкость и концентрацию раствора удалением амидного растворителя, вытягивают нить из раствора полимера. Такой способ удаления HCl обеспечивает получение раствора высокой концентрации, не имеющие мутности. 4 с. и 2 з.п. ф-лы.

RU 2 114 940 C1

RU 2 114 940 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 114 940** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **D 01 F 6/74, 13/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95118153/04, 28.03.1994

(30) Priority: 29.03.1993 US 08/039.564

(46) Date of publication: 10.07.1998

(71) Applicant:
E.I.Djupon de Nemur ehnd Kompani (US)

(72) Inventor: Piz Richard Artur (US),
Rodini Dehvid Dzhozef (US)

(73) Proprietor:
E.I.Djupon de Nemur ehnd Kompani (US)

(54) **IMPROVED METHOD FOR PRODUCTION OF THREADS FROM POLY-m-PHENYLENEISOPHTHALAMIDE**

(57) Abstract:

FIELD: methods of producing threads from poly-m-phenyleneisophthalamide. SUBSTANCE: produced from m-phenylenediamine reacting with isophthaloyl chloride in amide solvent is solution containing HCl, then HCl is removed by passing through layer of ion-exchange resin in alkali form. In this

case, preliminary partial neutralization of HCl with lime is possible. Then the needed viscosity and concentration of solution is set up by removal of amine solvents, and thread is pulled from polymer solution. Such a method of removal of HCl ensures obtaining of solution of high concentration with no turbidity. EFFECT: higher efficiency. 6 cl

RU 2 114 940 C1

RU 2 114 940 C1

Изобретение касается способов приготовления нитей из поли-(*m*-фениленизофталамида).

При использовании стандартной методики приготовления нитей поли-(*m*-фениленизофталамида) (MPD-1), 5 изофталойлхлорид (ICI) сгущен с *m*-фенилендиамин (MPD) в диметилацетамиде (DMAc), используемом в качестве растворителя. Хлористый водород (HCl) является побочным продуктом. HCl 10 обычно нейтрализуется известью, так как он является высококоррозионным. Образующаяся при этом соль хлорида кальция должна в конечном счете отводиться и удаляться. Присутствие этой соли в 15 растворе ограничивает растворимость MPD-1 и тормозит удаление растворителя в процессе вытягивания нити. Все это работает против получения высокопрочных растворов MPD-1, которые желательны для 20 осуществления процесса вытягивания нити.

В изобретении предлагается способ приготовления нитей поли-(*m*-фениленизофталамида), предусматривающий:

а) реагирование *m*-фенилендиамина с изофталойлхлоридом в амидном 25 растворителе для получения поли-(*m*-фениленизофталамида) в HCl-содержащем амидном растворе;

б) пропускание раствора полимера через слой ионообменной смолы в щелочной форме для удаления HCl и сбора амидного раствора полимера как вытекающего потока (эффлюента); 30

в) удаление амидного растворителя из вытекающего потока, что необходимо для достижения желаемых вязкости и концентрации раствора для осуществления 35 вытягивания нити; и

г) осуществление вытягивания нити из раствора с целью образования нитей.

В изобретении предусматривается также образование главным образом свободного от HCl, чистого прядильного раствора, 40 содержащего по крайней мере 18% по весу поли-(*m*-фениленизофталамида) в диметилацетамиде.

В предлагаемом изобретении предлагается новый способ приготовления нитей из MPD-1. 45

Как это уже известно (патент США N 3063966) MPD-1 изготавливают реагированием MPD с ICI в амидном растворителе, таком как DMAc. Если это 50 желательно, то небольшие количества, как правило, меньше, чем 10%, *p*-фенилендиамина и/или терефталойлхлорида могут быть включены в реакционную смесь для образования сополимеров, имеющих слегка 55 различающиеся растворимости, точки плавления и т.п., в том случае, если наличие не оказывает отрицательного влияния на нормальное приготовление полимера и изготовление нитей. При этом могут использоваться также и другие амидные растворители, такие как диметилформамид (DMF) и N-метилпирролидон (NMP).

Желательные условия для проведения реакции диамина и диацетилхлорида хорошо известны специалистам. В результате реакции получают раствор MPD-1 в амидном 60

растворителе.

HCl образуется также в качестве нежелательного побочного продукта. В известных ранее способах (патент США N 3498955) HCl нейтрализуется известью для 5 сведения к минимуму коррозии. Высокая концентрация хлорида кальция, получаемого при нейтрализации, ограничивает растворимость полимера и тормозит удаление растворителя в ходе процесса 10 вытягивания нити.

В соответствии с изобретением HCl удаляют пропусканием только что 15 произведенного раствора полимеризации через слой щелочной ионообменной смолы. При этом может быть желательно, прежде всего, добавить большее количество амидного растворителя в раствор для 20 уменьшения вязкости перед контактом с ионообменной смолой так, чтобы раствор мог проходить через ионообменную колонну более эффективно. Необходимые для этой цели ионообменные смолы имеются в 25 продаже. Они реагируют с крепкими минеральными кислотами с образованием солей амина в кислоте. Преимущественно смола слегка щелочная и одной из таких смол, имеющих функциональные группы третичных аминов, является Amberlyst® A-21, который может быть 30 получен на фирме "Haas Company of Philadelphia", штат Пенсильвания (США). Эта смола - на основе бутадие-стирольного полимера, представляющего собой амберлистовый продукт.

Концентрация и вязкость вытекающего из ионообменника потока, свободного от HCl, обычно регулируется в соответствии с 35 желательной для приготовления прядильного раствора. Обычно производится удаление порции амидного растворителя выпариванием при пониженном давлении для увеличения концентрации в прядильном растворе твердых веществ или для 40 регулирования вязкости для осуществления вытягивания нити. Этот способ позволяет получить высокую чистую концентрацию (например, 18% по весу и выше) полимера в амидном растворителе. Попытки 45 приготовления аналогичного раствора при помощи других технологий приводили к образованию мутных смесей, которые не подходят для вытягивания нити.

Наконец, производится мокрое или сухое прядение прядильного раствора в соответствии с уже известными в данной 50 области технологиями. Так, например, при сухом вытягивании нити, прядильный раствор экструдировать через фильеру в горячую атмосферу газа, который удаляет порцию растворителя, а затем нити с обедненным 55 растворителем проходят закалочную коагуляцию в водной среде, при которой удаляются дополнительные количества растворителя. Это обычно сопровождается экстракцией-вытягиванием, при котором нити вытягиваются и промываются для удаления 60 остаточного растворителя.

При использовании мокрого процесса вытягивания нити экструдированные нити непосредственно поступают в водную 65 закалочную коагуляционную ванну, а затем нити с обедненным растворителем подвергаются, как и раньше, экстракции-вытягиванию.

При этом могут применяться вариации описанного выше способа, например раствор, полученный в результате полимеризации, может быть разделен и большая его часть может быть обработана, как это описано ранее для удаления HCl, а остаток может быть скомбинирован с раствором, свободным от HCl. Комбинированный раствор может быть нейтрализован известью, а в приготовленном прядильном растворе может быть изменено содержание растворителя для получения желательной вязкости и концентрации для вытягивания нити. Так как комбинированный раствор содержит относительно небольшое количество HCl, большая часть которого удалена при прохождении через колонну с ионообменной смолой, то для проведения нейтрализации требуется только небольшое количество извести. Аналогично небольшое образовавшееся количество хлорида кальция будет меньше влиять на удаление растворителя в процессе вытягивания нити и будет создавать меньшие проблемы удаления (растворителя).

Еще в одном полезном технологическом процессе используются образующие полимер реагенты в менее чем эквивалентных пропорциях. Например, стехиометрический избыток диамина позволяет производить полимер с низкой молекулярной массой, имеющий избыток аминных концов. По причине низкой молекулярной массы полимера характеристическая вязкость раствора будет низкой (менее 1,4) и его пропускание через ионообменную колонну будет очень эффективным. Затем эффлюент может быть объединен с дополнительным ICI для образования полимера высокомолекулярной массы в растворе (характеристическая вязкость более 1,4), который содержит меньше HCl, чем он мог бы иметь, если бы вначале были использованы эквивалентные количества MPD и ICI. Раствор, содержащий уменьшенное количество HCl, затем обрабатывается в соответствии с описанным выше.

Пример 1. Колба в оболочке, с впускным отверстием на верхнем конце и выпускным отверстием на дне, имеющая диаметр приблизительно 10,2 см и высоту 30 см, заполняется на высоту 21 см слегка щелочной ионообменной смолой A-21. Соответствующие условия в смоле создаются нагнетанием через ионообменную смолу следующих растворов: два объема слоя 1,5 N водного гидроксида натрия с последующей промывкой водой до тех пор, пока эффлюент не станет нейтральным, а затем два объема слоя 2 N HCl с последующей промывкой водой до тех пор, пока эффлюент не станет нейтральным. Затем смола в колонне была обработана двумя объемами слоя 1,5 N водного гидроксида натрия с последующей промывкой водой до тех пор, пока эффлюент колонны не станет нейтральным. Вода удалялась из колонны промыванием смолы 5 объемами слоя безводного DMAc.

В трехгорлую колбу емкостью 3 л в оболочке вводилось приблизительно 1000 г 13% твердого полимера в растворе поли-(m-фениленизофталамида) в DMAc, содержащем 4% HCl. Раствор получали реактивованием ICI с MPD в DMAc. Эта колба служит резервуаром для кислотного

полимера. Содержащая полимер колба в оболочке и колба в оболочке, содержащая смолу, нагреваются с использованием циркуляционной водяной бани при 70 °C. Полимерный раствор перемешивается и нагнетается в верхнюю часть содержащей смолу колбы при скорости ориентировочно 14 г/мин. Элюент содержащей смолу колбы собирается у выходного отверстия колбы и периодически проверяется на наличие полимера (отбором пробы и проверкой на наличие полимера путем осаждения). Как только полимер обнаружен, эффлюент начинают собирать в отдельный резервуар. Накопление полимера производят до тех пор, пока в эффлюенте не будет обнаруживаться очень малое его количество. Собранный материал представляет собой раствор поли-(m-фениленизофталамида) в DMAc. Происходит некоторое разбавление полимера DMAc так, что конечное содержание твердых веществ в растворе полимера, свободном от кислоты, составляет приблизительно 5% MPD-1 в DMAc.

Пример 2. В трехгорлую колбу емкостью 3 л в оболочке вводилось приблизительно 800 г форполимера MPD-1 (с добавлением 80% стехиометрического ICI), содержащего ориентировочно 17% твердых полимерных веществ в DMAc, содержащем 5% HCl. Содержащая полимер колба в оболочке и колба в оболочке, содержащая смолу, аналогично примеру 1, нагреваются с использованием циркуляционной водяной бани при 70°C. Раствор форполимера перемешивается и нагнетается во впускное отверстие содержащей смолу колбы при скорости ориентировочно 14 г/мин. Элюент содержащей смолу колбы из выпускного отверстия колбы периодически проверяется на наличие полимера (отбором пробы и проверкой на наличие полимера путем осаждения). Как только полимер обнаружен, эффлюент начинают собирать в отдельный резервуар. Накопление полимера производят до тех пор, пока в эффлюенте не будет обнаруживаться очень малое его количество. Собранный материал представляет собой раствор низкомолекулярной массы MPD-1 в DMAc. Содержание твердых веществ в растворе, определенное выпариванием, составляет 13,21%.

Пример 3. В сухой бак для смолы емкостью 500 мл, снабженный механической мешалкой и устройством для продувки азотом, вводятся 192,7 г раствора форполимера, приготовленного в примере 2. Раствор перемешивается и охлаждается с использованием ледяной бани, а затем добавляются 4,8 г расплавленного изофталойлхлорида (ICI). Ледяная баня удаляется и раствор перемешивается при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем добавляются 2 г гидроксида кальция и раствор перемешивается еще в течение 30 мин. Раствор полимера затем переводится в смеситель, содержащий смесь воды со льдом. Полимер осаждается, фильтруется и промывается водой до тех пор, пока промывочные воды не станут нейтральными. Полимер полностью осушается. Собственная вязкость должна составлять 0,57 при 25 °C.

Пример 4. Сгущение раствора полимера. Эффлюент полимера из примера 1 сгущается посредством вакуумной дистилляции DMAc

следующим образом: 1000 мл не содержащего солей полимера MPD-1 с 5% содержанием твердых веществ в DMAc вводятся в одnogорловую грушевидную колбу емкостью 2000 мл. Эта колба подключается к аппарату для роторного выпаривания; создается вакуум около 64 см (28 дюймов) водяного столба и аппарат с колбой приводится во вращение со скоростью около 200 об./мин. Вращающаяся колба затем нагревается на водяной бане 70 °C. DMAc удаляется до тех пор, пока суммарный вес полимера и DMAc в колбе не составит 208 г. Это соответствует содержанию 24% твердых веществ полимера MPD-1 в DMAc.

Пример 5. Мокрое вытягивание нити

Свободный от солей раствор, содержащий 24% MPD-1 в DMAc, был экструдирован через 50 щелей с размером щели 0,127 см (5 миль), при погружении фильеры в средство коагуляции. Средство коагуляции состояло из DMAc/CaCl₂ /воды при весовом отношении 10/36/54. Это средство коагуляции располагалось в ванне длиной 2,44 м (8 футов). Струя прядильного раствора через фильеру протекала при скорости 0,01 м/с (13,6 футов/мин), со скоростью намотки 0,2 м/сек (40 футов/мин). Волокно промывалось водой и вытягивалось приблизительно в 4 раза через горячую гребенку для получения волокна 2,1 drf с отношением T/E/M = 5,5 gpd/32%/94gpd.

Формула изобретения:

1. Усовершенствованный способ приготовления нитей из поли-(м-фениленизофталамида) из м-фенилендиаминa, реагирующего с изофталойлхлоридом в амидном растворителе для получения поли-(м-фениленизофталамида) в содержащем HCl амидном растворе, отличающийся тем, что раствор полимера пропускают через слой ионообменной смолы в щелочной форме для удаления HCl и сбора амидного раствора полимера как вытекающего потока; амидный растворитель удаляют из вытекающего потока до достижения желательных вязкости и концентрации раствора для вытягивания нити и осуществляют вытягивание нити из раствора для образования нитей.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что амидным растворителем является диметилацетамид.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что ионообменная смола содержит функциональные группы третичного амина.

4. Усовершенствованный способ

приготовления нитей из поли-(м-фениленизофталамида) из м-фенилендиаминa, реагирующего с изофталойлхлоридом в амидном растворителе для получения поли-(м-фениленизофталамида) в содержащем HCl амидном растворе, с частичной нейтрализацией HCl известью, отличающийся тем, что большая часть содержащего раствор полимера пропускается через слой ионообменной смолы в щелочной форме для удаления HCl, содержащий следующие операции: комбинирование не содержащего HCl раствора полимера в амидном растворителе с остальным содержащим HCl раствором полимера; нейтрализация HCl комбинированных растворов добавлением извести; удаление амидного растворителя из вытекающего потока до достижения желательных вязкости и концентрации раствора для вытягивания нити и вытягивание нити из раствора для образования нитей.

5. Усовершенствованный способ приготовления нитей из поли-(м-фениленизофталамида) из м-фенилендиаминa, реагирующего с изофталойлхлоридом в амидном растворителе для получения поли-(м-фениленизофталамида) в содержащем HCl амидном растворе, с частичной нейтрализацией HCl известью, отличающийся тем, что осуществляют реакцию в амидном растворителе изофталойлхлорида со стехиометрическим избытком м-фенилендиаминa для получения содержащего HCl раствора полимера низкой молекулярной массы, имеющего избыток аминных концов, раствор полимера пропускают через слой ионообменной смолы в щелочной форме для удаления HCl и восстановления не содержащего HCl эффлюента полимера в амидном растворителе; изофталойлхлорид добавляют к эффлюенту для образования полимера высокомолекулярной массы и HCl в качестве побочного продукта; нейтрализуют HCl добавлением извести; удаляют растворитель до достижения желательных вязкости и концентрации раствора для вытягивания нити и вытягивают нити из раствора для образования нитей.

6. Способ удаления HCl из раствора поли-(м-фениленизофталамида) в содержащем HCl амидном растворителе, отличающийся тем, что он предусматривает пропускание раствора через слой ионообменной смолы в щелочной форме и восстановление свободного от HCl амидного раствора полимера.

55

60