



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106536797 B

(45)授权公告日 2019.11.26

(21)申请号 201580040612.6

(72)发明人 M.阿夫沙里 W.R.哈尔三世

(22)申请日 2015.07.28

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106536797 A

代理人 王伦伟 李炳爱

(43)申请公布日 2017.03.22

(51)Int.Cl.

D01F 6/60(2006.01)

(30)优先权数据

D01D 10/02(2006.01)

62/031304 2014.07.31 US

D02G 3/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

D01D 5/06(2006.01)

2017.01.25

D01D 10/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/042392 2015.07.28

(56)对比文件

CN 1038124 A,1989.12.13,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 3869430 A,1975.03.04,

W02016/018874 EN 2016.02.04

US 4374978 A,1983.02.22,

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

CN 1177361 A,1998.03.25,

地址 美国特拉华州

审查员 刘丽君

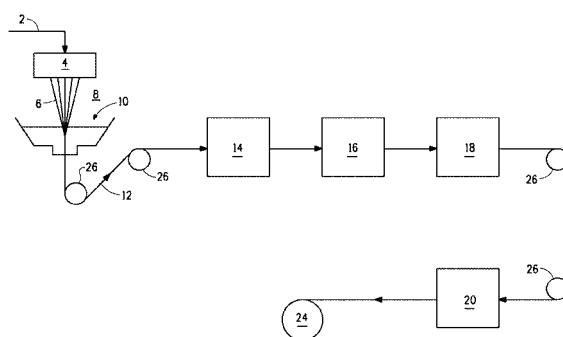
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

用于制备具有改善的强度保留率的纱线的方法以及由此制得的纱线

(57)摘要

本发明涉及用于制备包含聚对苯二甲酰对苯二胺长丝的纱线的方法，以及由此制得的纱线，所述方法利用具有至少20℃温度的凝固浴，用含水液体洗涤，以及在0.3至1.0克/旦尼尔的张力下干燥长丝，其中所述长丝在250至325℃的温度下干燥0.4至0.9秒。所述长丝具有至少22gpd的韧度、至少3.2%的断裂伸长率和530至700gpd的拉伸模量；所述纱线还具有至少93%的热老化强度保留率(HASR)，并且所述纱线中的长丝具有至少55埃的D110结晶度。



1. 一种用于制备包含聚对苯二甲酰对苯二胺长丝的纱线的方法，所述纱线具有至少22gpd的纱线韧度、至少3.2%的断裂伸长率和530至700gpd的拉伸模量；所述纱线具有至少93%的热老化强度保留率，并且所述纱线中的长丝具有55至80埃的表观微晶尺寸，所述方法包括以下步骤：

- i) 在连续方法中，通过具有多个喷丝孔的喷丝头将聚合物纺丝原液纺丝并且在具有至少20℃温度的含水凝固浴中将所述纺丝原液凝固成多根长丝；
- ii) 用含水液体洗涤所述长丝；以及
- iii) 在0.3至1.0克/旦尼尔的张力下干燥所述长丝；其中所述长丝在250至325℃的温度下干燥0.4至0.9秒；

其中，热老化强度保留率是通过下述方式确定的：

通过在维持在238摄氏度的烘箱中将纱线或帘线的样品加热5分钟，并且然后将加热样品的韧度T2与未热老化的相同纱线或帘线的样品的韧度T1进行比较；然后通过使用等式计算热老化强度保留率：

$$\text{热老化强度保留率} = T2/T1 \times 100。$$

2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述纱线具有至少95%的热老化强度保留率。

3. 根据权利要求1或2所述的方法，其中所述步骤iii)中的张力为0.3至0.7克/旦尼尔。

4. 一种纱线，所述纱线包含聚对苯二甲酰对苯二胺长丝并具有至少22gpd的纱线韧度、至少3.2%的断裂伸长率和530至700gpd的拉伸模量；

所述纱线具有至少93%的热老化强度保留率；并且所述纱线中的长丝具有55至80埃的表观微晶尺寸；

其中，热老化强度保留率是通过下述方式确定的：

通过在维持在238摄氏度的烘箱中将纱线或帘线的样品加热5分钟，并且然后将加热样品的韧度T2与未热老化的相同纱线或帘线的样品的韧度T1进行比较；然后通过使用等式计算热老化强度保留率：

$$\text{热老化强度保留率} = T2/T1 \times 100。$$

5. 根据权利要求4所述的纱线，所述纱线具有至少24gpd的纱线韧度。

6. 根据权利要求4所述的纱线，所述纱线具有至少95%的热老化强度保留率。

7. 根据权利要求5所述的纱线，所述纱线具有至少95%的热老化强度保留率。

8. 根据权利要求4所述的纱线，其中所述拉伸模量小于650gpd。

9. 根据权利要求5所述的纱线，其中所述拉伸模量小于650gpd。

10. 根据权利要求6所述的纱线，其中所述拉伸模量小于650gpd。

11. 根据权利要求7所述的纱线，其中所述拉伸模量小于650gpd。

12. 根据权利要求4所述的纱线，其中所述断裂伸长率为3.5%或更大。

13. 根据权利要求5所述的纱线，其中所述断裂伸长率为3.5%或更大。

14. 根据权利要求6所述的纱线，其中所述断裂伸长率为3.5%或更大。

15. 根据权利要求7所述的纱线，其中所述断裂伸长率为3.5%或更大。

16. 根据权利要求8所述的纱线，其中所述断裂伸长率为3.5%或更大。

17. 根据权利要求9所述的纱线，其中所述断裂伸长率为3.5%或更大。

18. 根据权利要求10所述的纱线，其中所述断裂伸长率为3.5%或更大。

19. 根据权利要求11所述的纱线，其中所述断裂伸长率为3.5%或更大。
20. 根据权利要求4至19中任一项所述的纱线，所述纱线具有500至3000旦尼尔的线密度。
21. 根据权利要求4至19中任一项所述的纱线，所述纱线具有大于20gpd的浸渍帘线韧度。
22. 根据权利要求20所述的纱线，所述纱线具有大于20gpd的浸渍帘线韧度。
23. 根据权利要求4至19中任一项所述的纱线，所述纱线具有大于90%的浸渍帘线百分比韧度保留率。
24. 根据权利要求20所述的纱线，所述纱线具有大于90%的浸渍帘线百分比韧度保留率。
25. 根据权利要求21所述的纱线，所述纱线具有大于90%的浸渍帘线百分比韧度保留率。
26. 根据权利要求22所述的纱线，所述纱线具有大于90%的浸渍帘线百分比韧度保留率。
27. 一种浸渍帘线，所述浸渍帘线包含纱线，所述纱线包含聚对苯二甲酰对苯二胺长丝并具有至少22gpd的纱线韧度、至少3.2%的断裂伸长率和530至700gpd的拉伸模量；所述纱线具有至少93%的热老化强度保留率；并且所述纱线中的长丝具有55至80埃的表观微晶尺寸；
其中，热老化强度保留率是通过下述方式确定的：
通过在维持在238摄氏度的烘箱中将纱线或帘线的样品加热5分钟，并且然后将加热样品的韧度T2与未热老化的相同纱线或帘线的样品的韧度T1进行比较；然后通过使用等式计算热老化强度保留率：
$$\text{热老化强度保留率} = T2/T1 \times 100。$$
28. 根据权利要求27所述的浸渍帘线，其中所述纱线具有至少24gpd的纱线韧度。
29. 根据权利要求27所述的浸渍帘线，其中所述纱线具有至少95%的热老化强度保留率。
30. 根据权利要求28所述的浸渍帘线，其中所述纱线具有至少95%的热老化强度保留率。
31. 根据权利要求27至30中任一项所述的浸渍帘线，其中所述纱线具有小于650gpd的拉伸模量。

用于制备具有改善的强度保留率的纱线的方法以及由此制得的纱线

背景技术

[0001] 本发明涉及由聚对苯二甲酰对苯二胺(PPD-T)制成的纤维和纱线，其表现出高初始强度并在定时暴露于特定高温之后保留所述高强度的高百分比。这些纤维和纱线可用于纤维应用中，其中所述纤维和/或纱线在稍后的加工期间，诸如轮胎制造中暴露于高温。例如，重要的是包括此类纤维和/或纱线的任何帘线不在橡胶固化步骤期间在暴露于高温期间丧失显著的强度。

[0002] 授予Chiou的美国专利5,182,067和5,302,451公开了具有0.5%至3.0%硫的初生纤维，所述硫为结合的硫酸或磺酸盐基团形式。所述纤维具有大于20克/旦尼尔的初生纱线韧度，大于90%的热老化强度保留率，以及大于18克/旦尼尔的浸渍帘线强度。用于制备纤维的方法包括通过在仔细控制的温度和时间下在纺丝原液制备中暴露于高浓度硫酸的PPD-T聚合物磺化。

[0003] 授予Blades的美国专利3,767,756、3,869,429和3,869,430公开了基本上由特定聚酰胺组成的至少约18gpd的纤维。美国专利3,767,756公开了优选在惰性气氛中，热处理初生纤维以提供具有高得多的模量但较低断裂伸长率的长丝。美国专利3,869,430和3,869,429描述了用于初生PPD-T长丝(诸如根据美国专利3,767,756的方法制备的那些)的热处理方法，其中在至少0.5gpd(0.45g/dtex)的张力但小于将长丝拉伸超过其初始长度1.03倍所需的张力下加热长丝。加热区的优选温度为250–600°C，最优选为450–580°C。这些产品具有至少3.5%的长丝伸长率，并且具有新型结晶结构，其中结晶区具有小于52埃单位的初级表观微晶尺寸。

[0004] 授予Fujiwara等人的美国专利4,374,978和4,440,710公开了通过在不存在显著张力的情况下洗涤和干燥纤维并在张力下加热纤维制得的高杨氏模量PPD-T纤维。Fujiwara等人公开了美国专利4,374,978和4,440,710的纤维具有比先前提及的授予Blades等人的美国专利3,869,430等中所公开的纤维更大的取向角度(OA)，并且该相对大取向角度与制造方法密切相关，其中从洗涤到干燥的所有步骤均在不存在张力的情况下进行并且热处理在张力下进行。

[0005] 美国专利4,859,393和4,902,774公开了PPD-T纱线，其具有在40至50A范围内的表观微晶尺寸，20°至30°范围内的取向角度，4.5%至5.6%范围内的伸长率，至少18克/旦尼尔的韧度，以及至少200克/旦尼尔且小于450克/旦尼尔的模量。这些专利还公开了一种方法，其中将聚合物纺丝通过气隙进入在至少约20°C，但不大于40°C温度下的凝固浴中，并且从浴中移除，改善由下列组成：洗涤纱线并且中和其中的酸，同时纤维处于0.2至0.4克/旦尼尔范围内的张力下并且在0.05至0.2克/旦尼尔范围内的张力下在低于200°C的温度下干燥纱线。

[0006] 授予Yang的美国专利5,173,236公开了用于通过以下步骤的组合获得制备具有增加的韧度和断裂伸长率的PPD-T纤维的方法：a) 将各向异性纺丝纺丝原液挤出通过具有小于64微米(2.5密耳)的直径的毛细管；b) 将凝固浴保持在小于10°C的温度下；以及c) 在0.05

至0.35gpd, 优选地0.05至0.25gpd的可控的基本上恒定的张力下洗涤并干燥凝固的纤维。必须使用所有前述步骤的组合以便实现本发明的改善。

[0007] 授予Cochran和Yang的美国专利4,726,922公开了用于通过在至少2gpd的张力下在小于300°C的温度下干燥长丝并且此后在张力下间断干燥, 获得具有改善的韧度的PPD-T长丝的方法, 同时在加热辊上的长丝具有至少8%的含水量。

[0008] 授予Lammers的美国专利4,320,081公开了用于制造纤维的方法, 其中凝固浴温度一般在-10°C至50°C的范围内, 并且优选介于0至25°C之间。本专利的示例还公开了在120°C和140°C的温度下干燥纤维。

[0009] 在许多工业应用中, 需要在新的时候表现出高强度, 同时在暴露于某些极端条件(其可包括升高的热条件(高温))之后保留高强度的纤维。在应用诸如在轮胎壁、软管或带等中, 最重要的纤维强度品质之一是在将包含那些纱线的帘线结合到各种成品弹性体制品之后保留所测量的纱线强度。在一些情况下, 纱线成形为随后加工成浸渍帘线的帘线。在许多情况下, 存在由涂覆有聚合物材料的纱线制成的帘线, 所述聚合物材料被设计成增加纱线和/或帘线对基质诸如橡胶的粘附性。可用的纤维在将纱线加工成浸渍帘线期间, 和/或在将纱线和/或帘线进一步加工成成品弹性体产品期间, 在暴露于高温之后(这可包括暴露于高弹性体和/或橡胶固化温度)保留高强度。

[0010] 因此, 在浸渍之前此类纱线的一个关键的测量值是“强度保留率”, 具体地“热老化强度保留率”(HASR)的特性。据信, 表观微晶尺寸(ACS)是与改善HASR相关的一个重要的特性。遗憾的是, 提出增加纤维中ACS的方法的前述方法还导致增加的纱线拉伸模量连同减小的纱线韧度。另外, 在一些应用中具有增加的拉伸模量的纱线是不可取的, 因为据信增加纱线刚度有助于增加压缩疲劳。

[0011] 因此, 需要用于制备新的PPD-T纱线的方法, 以及由此制成的纱线, 所述纱线具有如通过表观微晶尺寸(ACS)测量的增加的结晶度, 而且还具有纱线中所需的其它有利属性, 诸如高韧度、中等至低模量、以及高断裂伸长率。

发明内容

[0012] 本发明涉及用于制备包含聚对苯二甲酰对苯二胺长丝的纱线的方法, 所述纱线具有至少93%的HASR并且所述纱线中的长丝具有55至80埃的表观微晶尺寸, 所述方法包括以下步骤:

[0013] i) 在连续方法中, 通过具有多个喷丝孔的喷丝头将聚合物纺丝原液纺丝并且在具有至少20°C温度的含水凝固浴中将所述纺丝原液凝固成多根长丝;

[0014] ii) 用含水液体洗涤; 以及

[0015] iii) 在0.3至1.0克/旦尼尔的张力下干燥长丝; 其中所述长丝在250至325°C的温度下干燥0.4至0.9秒。

[0016] 本发明还涉及一种纱线, 其包含聚对苯二甲酰对苯二胺长丝并具有至少22gpd的纱线韧度、至少3.2%的断裂伸长率和530至700gpd的拉伸模量; 所述纱线具有至少93%的HASR; 并且所述纱线中的长丝具有55至80埃的表观微晶尺寸。

[0017] 本发明还涉及一种浸渍帘线, 其包括包含聚对苯二甲酰对苯二胺长丝的纱线并具有至少22gpd的纱线韧度、至少3.2%的断裂伸长率和530至700gpd的拉伸模量; 所述纱线具

有至少93%的热老化强度保留率(HASR)；并且所述纱线中的长丝具有55至80埃的表观微晶尺寸。

具体实施方式

[0018] 本发明涉及用于制备包含聚对苯二甲酰对苯二胺长丝的纱线的方法，所述纱线具有至少93%的HASR并且所述纱线中的长丝具有55至80的表观微晶尺寸。所述方法是连续的方法，其包括通过具有多个喷丝孔的喷丝头将聚合物纺丝原液纺丝，并且在具有至少20℃的温度的含水凝固浴中，将纺丝原液凝固成多根长丝；然后，用含水液体洗涤长丝；并且然后在0.3至1.0克/旦尼尔的张力下，干燥长丝；其中在250至325℃的温度下，将长丝干燥0.4至0.9秒。

[0019] 如本文所用，聚对苯二甲酰对苯二胺(PPD-T)是由对苯二胺和对苯二甲酰氯的等摩尔比聚合反应所得的均聚物，以及少量其它二胺与对苯二胺和少量其它二甲酰氯与对苯二甲酰氯的结合所得的共聚物。作为一般原则，其它二胺和其它二酰氯可以至多多达对苯二胺或对苯二甲酰氯的约10摩尔%，或者可能略高的量使用，前提条件是仅其它二胺和二酰氯不具有干扰聚合反应的反应性基团。PPD-T，也是指由其它芳族二胺与其它芳族二酰氯，诸如例如2,6-萘二甲酰氯或二氯对苯二甲酰氯结合得到的共聚物；前提条件是，只要其它芳族二胺和芳族二酰氯以不会不利地影响对位芳族聚酰胺的特性的量存在。

[0020] 添加剂可与对位芳族聚酰胺一起用于聚合物中，并且已经发现，至多多达10重量%的其它聚合材料可与芳族聚酰胺共混，或者可使用具有多达10%的取代了芳族聚酰胺的二胺的其它二胺或多达10%的取代了芳族聚酰胺的二甲酰氯的其它二甲酰氯的共聚物。

[0021] PPD-T纤维和长丝通常通过将聚合物纺丝原液挤出通过具有多个喷丝孔或毛细管的喷丝头进入凝固浴中来纺丝。聚合物纺丝原液通过形成聚合物在溶剂中的溶液来制备。虽然不受限制，但溶液的优选溶剂通常为浓硫酸。另外，优选挤出物通过气隙进入含水凝固浴。在“气隙”纺丝中(有时也称为“干喷”湿纺丝)，喷丝头通常首先将纤维挤入气体诸如空气中。用于形成合适的聚合物纺丝原液并且通过喷丝头将纺丝原液纺丝的一些代表性方法为人们所熟知并且通常公开于美国专利3,063,966、3,767,756、3,869,429、3,869,430、4,320,081、4,898,704和4,971,539中。

[0022] 图1的纺丝工艺采用被称为“气隙”纺丝(有时还称为“干喷”湿纺丝)的方法。聚合物纺液2通常通过模头或喷丝头4挤出或纺丝以制备或形成纺液长丝6。喷丝头4优选地含有多个喷丝孔(即，孔或毛细管)。喷丝头中喷丝孔的数目以及它们的排列并不是至关重要的，但是由于经济原因，期望最大化数目。喷丝头4可含有多达100或1000个或更多个孔，并且它们可布置成圆形、网格，或者任何其它期望的布置方式。喷丝头4可使用不被纺液2严重降解的任何物质构造。

[0023] 纺液2离开喷丝头4并进入介于喷丝头4的表面和其接触凝固液(所述凝固液可以呈凝固浴10或液体射流(未示出)的形式)的点之间的间隙8(通常被称为“气隙”，虽然其不需要包含空气)，并持续极短的时间。间隙8可包含不会引起凝固或不会与纺液发生不良反应的任何流体，例如空气、氮气、氩气、氦气或二氧化碳。纺液长丝6横跨气隙8前进，并且立即接触凝固液。

[0024] 另选地，所述纤维可被“湿纺丝”(未示出)。在湿纺中，喷丝头通常将纤维直接挤出

到凝固浴的液体中，并且通常将喷丝头浸没或定位在凝固浴表面的下面。任一种纺丝方法可用于提供纤维。在本发明的一些实施方案中，气隙纺丝是优选的。

[0025] 长丝6利用凝固液“凝固”。在图中，凝固液为凝固浴10的形式。在一些实施方案中，所述凝固浴包含水或者水与硫酸的混合物。如果同时挤出多根长丝，则它们可在凝固步骤之前、期间或之后结合成复丝纱线。如本文所用，术语“凝固”不一定意味着纺液长丝6是流动的液体并且转变成固相。纺丝原液长丝6可处于足够低的温度下，使得其在进入凝固浴10之前基本上不流动。然而，凝固浴10确实能够保证或完成长丝的凝固，即聚合物从纺液2转化为基本上固态的聚合物长丝的纱线12。凝固步骤期间去除的溶剂(即硫酸)的量将取决于变量诸如凝固浴中长丝6的停留时间、浴10的温度以及其中溶剂的浓度。

[0026] 发明人已经发现含水凝固浴10中的液体应当具有至少20°C的温度。据信较低温度趋于过早地将聚合物链固定在纤维结构中，防止后续干燥期间的适当结晶。优选含水凝固浴的温度保持在20至24°C，其中实际温度上限为约30°C。高于该温度，可影响纺丝连续性。

[0027] 凝固浴之后，可使所述纱线12与一个或多个洗涤浴或箱14接触。洗涤可通过将纤维浸入浴中、用水性溶液喷涂所述纤维、或其它合适的方式来实现。洗涤箱可包括含有一个或多个辊的封闭箱，其中纱线在退出所述箱之前多次横跨所述辊行进。

[0028] 可调节一种或多种洗涤液的温度以提供洗涤效率和实用性的平衡，并且所述温度大于约0°C且优选小于约70°C，并且最优选小于约30°C。也可以以蒸汽形式(蒸气)来施用洗涤流体，但以液体形式，优选地以含水液体的形式使用更为方便。优选地，使用多个洗涤浴或箱，诸如16个和/或18个。使用优选的一个或多个洗涤浴和/或箱，在连续工序中的整个纤维洗涤的持续或保留时间优选地不大于约300秒。在一些实施方案中，整个洗涤工序的持续时间为3秒或更长；在一些实施方案中，整个的洗涤在100秒或更短时间内完成。在一个优选的实施方案中，通过一个或多个洗涤浴或箱的整个洗涤过程的持续时间为3至30秒。如果需要，为方便起见，可使用单独驱动和调节/控制辊和/或用于张紧螺纹以维持张力的本领域已知的其它设备，在与干燥纤维相同的张力下(即，0.3至1.0克/旦尼尔)洗涤长丝纱线。在一些实施方案中，在0.7至1.0克/旦尼尔的张力下洗涤纱线。

[0029] 在一些实施方案中，洗涤液包括水溶性碱。可用的碱包括如下物质：氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、或它们的混合物。

[0030] 在利用含水碱洗涤纤维之前或之后，所述方法任选可包括利用水作为冲洗剂洗涤纱线以从纱线中移除所有或基本上所有过量碱的步骤。该水洗涤可在洗涤浴或箱中施用。

[0031] 洗涤之后，长丝纱线12可在干燥器20中干燥以除去水和其它流体。可使用一个或多个干燥器。在某些实施方案中，所述干燥器可为烘箱，其使用加热的空气干燥所述长丝。在其它实施方案中，可使用加热辊来加热所述长丝。优选地，在维持至少250°C至325°C的温度的加热辊上干燥长丝。据信小于250°C的温度将导致不充分干燥的纱线，从而导致随时间流逝的纱线特性稳定性问题。据信大于325°C的温度将导致增加的纱线刚度(高模量、低断裂伸长率)，从而降低纱线对于大多数弹性体最终用途应用的适用性。

[0032] 长丝的干燥时间，即，长丝暴露于该温度范围的时间为0.4至0.9秒。据信小于0.4秒的干燥时间导致对纱线的不充分的热传递以对纱线提供足够的结晶结构，这意味着减小的纱线强度保留率。据信超过0.9秒的干燥时间导致对纱线的过多的热传递，从而对纱线提供过量的结晶结构并导致增加的纱线刚度(高模量、低断裂伸长率)。如果需要，烘干机可具

有氮气或其它非活性气氛。所述干燥步骤通常在大气压下执行。然而,如果需要,所述步骤可在减压下进行。

[0033] 使用单独驱动和调节/控制辊和/或用于张紧螺纹以维持张力的本领域已知的其它设备,在0.3至1.0克/旦尼尔的张力下,干燥长丝纱线。在一些优选的实施方案中,在0.3至0.7克/旦尼尔的张力下干燥长丝纱线。在一些优选的实施方案中,在0.3至0.5克/旦尼尔的张力下洗涤长丝纱线。在一些实施方案中,利用多个辊,在其中纱线以蛇形构型接触辊的辊组种,或者在具有多个前进缠绕物的辊对的组,进行加热。在一些优选的实施方案中,使用利用蛇形缠绕的辊构型干燥长丝纱线。

[0034] 最后,将纱线12在卷绕装置24上缠绕成包装。辊、插脚、导引和/或机械化装置26被适宜地定位以将所述长丝或纱线通过所述方法传输。此类装置是本领域所熟知的并且可使用任何适宜的装置。

[0035] 本发明还涉及干燥后缠绕在包装上的纱线,其包括聚对苯二甲酰对苯二胺长丝,所述纱线具有至少22gpd的韧度、至少3.2%的断裂伸长率和530至700gpd的拉伸模量。另外,所述纱线具有至少93%的热老化强度保留率(HASR);并且所述纱线中的长丝具有至少55埃的D110结晶度。在一些实施方案中,纱线具有至少95%的HASR。

[0036] 在一些实施方案中,纱线具有至少24克/旦尼尔的韧度。优选地,所述纱线的韧度为20至28.5gpd,更优选地22至28.5gpd,并且最优选地24至28.5gpd。

[0037] 优选地,纱线具有3.5%或更大的断裂伸长率。在一些实施方案中,断裂伸长率为3.2%至4.2%;在一些优选的实施方案中,断裂伸长率为3.5%至4.2%。

[0038] 在一些实施方案中,纱线具有小于650gpd的拉伸模量,并且在一些优选的实施方案中,纱线拉伸模量的范围为530gpd至小于650gpd。

[0039] 在一些实施方案中,所述纱线优选地为具有在500至3000旦尼尔(550至3300分特)的线密度的连续复丝纱线。纱线中的各个长丝可具有0.1至6.0旦尼尔(0.1至6.6分特)或更高的线密度。优选地,各个长丝具有0.1至2.25旦尼尔(0.1至2.5分特)的线密度。

[0040] 纱线中的长丝具有55至80埃的表观微晶尺寸(ACS)。在一些实施方案中,纱线中的长丝具有55至65埃的ACS。据信,表观微晶尺寸小于55埃将不提供期望的HASR。

[0041] ACS是与实际微晶尺寸和形状以及结晶完整性相关的参数。其基于纤维的广角X射线赤道衍射扫描,通过X射线衍射分析测定。就PPD-T纤维而言,赤道扫描给出两个尖衍射峰,一个对于(110)平面而言成20.5°的衍射角(2θ),并且一个对于(200)平面而言成23°。表观微晶尺寸定义为:

$$[0042] ACS = \kappa \lambda / \beta \cos \theta$$

[0043] 其中 κ 被认为是1.0并且 λ 为X射线波长(对于铜Cu κ α 而言为1.5418Å -在x射线衍射中常使用铜的K- α 线,并且当该层中的空位被填充时产生的光子具有1.54埃或0.154nm的波长)。 θ 为Bragg角,或者衍射峰角度的一半。 β 是以弧度表示的校正后的线宽,由下式给出:

$$[0044] \beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$$

[0045] 其中B为以弧度为单位的观察到的线宽,并且b为以弧度为单位的仪器致宽。除非另有指定,如本文所用,使用(110)平面衍射峰确定计算的ACS。

[0046] 如本文所用,纱线为纤维(一根或多根)、长丝(一根或多根)或材料的连续股线,其为适用于编织、机织或以其它方式缠结以形成纺织织物的形式;或者为适用于所有类型的

单向或多向织物的形式;或者为适合作为任何数量的产品的增强物的形式。纱线包括例如,(1)铺设或捆绑在一起但不施用或特意加捻的多根长丝,有时称为零加捻纱或非加捻纱;(2)铺设或捆绑在一起并且以一些方式交织,具有假捻,或者膨胀或纹理化的多根长丝;(3)以一定捻度铺设或捆绑在一起的多根长丝,有时也被称为加捻纱;(4)具有或不具有加捻的单根长丝,有时称为单丝或单丝纱线。在一些情况下,纱线被称为长丝纱线或复丝纱线,两者通常为由多根长丝制成的纱线。多根纱线可以合股或缠绕在一起以形成所谓的帘布层或合股纱线。

[0047] 本发明还涉及一种浸渍帘线,其包括包含聚对苯二甲酰对苯二胺长丝的纱线并具有至少22gpd的纱线韧度、至少3.2%的断裂伸长率和530至700gpd的拉伸模量;所述纱线具有至少93%的热老化强度保留率(HASR);并且所述纱线中的长丝具有至少55埃的D110结晶度。

[0048] 浸渍帘线利用具有所有其描述的结晶特性的前述纱线。然而,具体地,在一些实施方案中,浸渍帘线利用至少95%的HASR的纱线。在一些实施方案中,纱线具有至少24克/旦尼尔的韧度。优选地,所述纱线的韧度为20至28.5gpd,更优选地22至28.5gpd,并且最优选地24至28.5gpd。优选地,纱线具有3.5%或更大的断裂伸长率。在一些实施方案中,断裂伸长率为3.2%至4.2%;在一些优选的实施方案中,断裂伸长率为3.5%至4.2%。在一些实施方案中,浸渍帘线利用纱线,所述纱线具有小于650gpd的拉伸模量,并且在一些优选的实施方案中,纱线拉伸模量的范围为530gpd至小于650gpd。

[0049] “帘线”是由多根纱线或合股纱线,并且如果合适的话,一些类型的芯组成的完整结构。帘线中的单独纱线或单独合股纱线数可在三至九或更多的范围内。在帘线构造中,单独纱线或合股纱线或芯(如果存在的话)通常具有加捻;并且然后将那些纱线或合股纱线和芯(如果存在的话)加捻在一起以制备帘线。作为一般规则,单独的纱线或合股纱线在形成时在一个方向上加捻,并且然后它们沿相反方向加捻在一起以形成帘线。当从侧面观察纱线或帘线时,如果单独的纱线或帘线元件呈现出从右到左下降,则所述加捻被认为是“Z”加捻。在另一方面,如果单独的纱线或帘线元件呈现出从左到右下降,则所述加捻被认为是“S”加捻。如本文所用,“帘线”是指包括“混合”帘线,其包括不同组成的至少两种纱线,和“合并”帘线,其包括具有相同组成的两种纱线。

[0050] 在一些实施方案中,使用棉花计数系统,帘线具有4至11的加捻系数。在该系统下,“加捻系数”(TM)定义为:

$$[0051] TM = [TPI \times (\text{纱线丹尼尔})^{1/2}] / [73]$$

[0052] 其中TPI为捻数/英寸。捻数/英寸可通过在合股纱线或帘线中观察,通过对在每一英寸中的合股纱线或帘线表面上的凸起数进行计数,并除以合股在一起以制备合股纱线或帘线的单根纱线数来确定。另选地,确定捻数/英寸的另一种方法是测量一英寸的纱线并将其解捻,从而计算直到没有剩余捻数所需要的完整转数。

[0053] “浸渍帘线”是坯布线或未涂布的帘线,其已经涂覆有被设计成增加帘线对基质诸如橡胶的粘附性的聚合物材料,如在轮胎构造中可能遇到的。在最常见的情况下,在一定程度的张力下的同时将帘线浸在涂层组合物中,并且然后干燥用于进一步加工。浸渍帘线通常具有多于一种聚合物材料涂层,并且所述涂层可选自多种材料,包括环氧树脂、异氰酸酯和各种间苯二酚-甲醛胶乳混合物以及这些材料的相容组合。用于干燥和/或固化涂层(一

个或多个)的一些加热步骤可在极高温度下进行,因此,组成纱线的改善的HASR转化为浸渍帘线中坯布线韧度的改善的韧度保留率。当浸渍帘线结合到一些其它结构诸如橡胶轮胎或纤维增强带中时,其通常在高温下再次固化。浸渍帘线的保留韧度百分比优选为至少95%。保留韧度百分比通过浸渍帘线韧度除以坯布线韧度并乘以100来计算。据信纱线的改善的HASR转换成固化的浸渍帘线的较高韧度保留率。

[0054] 虽然据信本文所述的纤维、纱线和帘线立即用于需要增强的弹性体和/或橡胶制品中,但利用纤维、纱线或帘线的其它用途和应用是可能的。这些应用包括但不限于诸如下列的事物:防止和/或抵抗任何数或种类的子弹、动态、热或机械威胁的织物,和任何数的包含纤维、纱线、帘线的制品,和/或包含含有纤维、纱线或帘线的织物和/或多层结构的制品。

[0055] 测试方法

[0056] 使用由如本文先前所述的广角X-射线衍射获得的信息来计算表观微晶尺寸(ACS)。具体地,所述方法基于X-射线测量(赤道衍射扫描)并使用数据处理软件进行峰拟合。如下制备待测量的纤维样品。纤维被缠绕在包含“零背景”硅结晶的铝支架上(平行于511平面切割使得没有观察到硅反射)。结晶面积为15mm乘以20mm。x射线束在结晶中心处观察到最大10mm乘以10mm区域。注意确保连续缠绕尽可能平行。另选地,如果其不可能提取足够长的未缠结纤维片,则将长丝的平行区切割并压胶到支架上。以对称反射模式,在配备有PW1171自动换样器的自动Philips Norelco衍射仪,衍射光束单色仪上收集赤道衍射数据。使用6°至35°2θ的扫描范围,0.1°2θ的步长,和15秒/步的时间收集数据。操作条件为40kV,40mA。然后施用洛伦兹和偏振校正。使用高斯峰形状,使用ThermoGalactic GRAMS/AI®,版本7.00,进行衍射扫描的处理。使用该软件,首先转换数据格式,然后施用基线校正和两步峰拟合方案。然后计算110反射的表观微晶尺寸。

[0057] 通过在维持在238摄氏度的烘箱中将纱线或帘线的样品加热5分钟来测定热老化强度保留率(HASR),并且然后将加热样品的韧度(T_2)与未热老化的相同纱线或帘线的样品的韧度(T_1)进行比较。然后通过使用等式计算HASR:

$$\text{HASR} = (T_2/T_1) \times 100$$

[0059] 使用ASTM D885测量纱线的机械特性(韧度/模量/伸长率)。

[0060] 实施例

[0061] 在以下实施例中,将具有6.3dL/g的特性粘度的聚(对苯二甲酰对苯二胺)溶于100.1%硫酸中以产生19.4重量百分比纺丝溶液。在将纺丝纺丝原液脱气之后,在约80°C的溶液温度下,溶液的纺液长丝通过多孔喷丝头气隙纺丝并利用凝固液(具有一些残余溶剂的水)凝固以形成初生纱线。然后初生纱线向前通过水洗阶段、中和阶段、和干燥阶段、并且然后卷绕在线轴上。在洗涤和中和期间,纱线张力在0.7至1.0克/旦尼尔范围内基本上恒定。每个实施例还指定了干燥阶段内纱线上的张力。

[0062] 实施例1

[0063] 使用具有至少20摄氏度的温度的凝固液,同时改变烘干器温度和张力制备各种线密度的纱线1a至1i。加工条件示于表1中并且纱线特性示于表2中。

[0064] 比较例A

[0065] 除了使用具有约3摄氏度的温度的凝固液制备纱线A之外,重复实施例1的通用程序。加工条件示于表1中并且纱线特性示于表2中。

[0066] 比较例B

[0067] 使用如美国专利7,976,943中所示的通用程序,使用具有约3摄氏度的温度的凝固液来制备纱线B。加工条件示于表1中并且特性示于表2中。

[0068] 比较例C

[0069] 使用如美国专利3,869,429和3,869,430中所示的通用程序,使用具有约3摄氏度的温度的凝固液来制备纱线C。加工条件示于表1中并且特性示于表2中。

[0070] 表1

[0071]

实施例	凝固液 温度 (°C)	烘干机 温度, 最大 (°C)	烘干机 张力 g/旦尼尔(g/dtex)	干燥时 间 (秒)
1a	20	250	1.0	0.5
1b	20	275	1.0	0.5
1c	20	300	1.0	0.5
1d	20	275	0.5	0.5
1e	20	300	0.5	0.5
1f	24	275	0.5	0.5
1g	24	300	0.5	0.5
1h	20	300	0.5	0.5
1i	24	300	0.5	0.5
A	3	250	1	0.3
B	3	250	1	0.35
C	3	300	2	0.3

[0072] 表2

实施例	纱线密 度	韧度 g/旦尼尔 (g/dtex)	伸长率 (%)	模量 g/旦尼尔 (g/dtex)	ACS (Å)	HASR (%)
1a	1200	26.0	3.6	675	56	94.9
1b	1200	25.6	3.4	707	60	95.0
1c	1200	25.2	3.3	727	63	96.0
1d	1200	25.2	3.6	623	59	95.7
1e	1200	24.9	3.5	638	62	97.3
1f	1200	24.9	3.7	604	59	95.3
1g	1200	24.1	3.5	614	67	97.8

1h	1500	25.4	3.7	614	60	96.0
1i	1500	24.9	3.7	583	59	96.3
A	1500	22.6	3.4	599	45	81.8
B	1500	24.8	3.6	643	45	95.9
C	1420	20.0	2.4	811	59	100

[0075] 实施例2

[0076] 由实施例1的表2中所示的三种纱线制备三种浸渍帘线。比较帘线D完全由纱线A制备。本发明帘线2a完全由纱线1h制备。本发明帘线2b由纱线1i制备。每种坯布线通过使用6的加捻系数将三根1500旦尼尔纱线合股在一起以形成4500旦尼尔帘线来制备。然后将每根

坯布线浸入异氰酸酯-RFL溶液中，并且将溶液热固化到帘线上以制备浸渍帘线。坯布线和浸渍帘线的韧度示于表3中，如通过将浸渍帘线韧度除以坯布线韧度并乘以100计算的保留韧度百分比。如在加工之后的保留韧度百分比所示，纱线的改善的HASR转换成固化的浸渍帘线的较高韧度保留率。

[0077] 表3

[0078]

帘线	坯布 线韧度, g/旦尼尔	浸渍帘线韧度 5% Iso/RFL, g/旦尼尔	浸渍帘线的保 留韧度, %
D	21.4	17.8	83.3
2a	21.7	21.4	98.7
2b	22.4	21.6	96.3

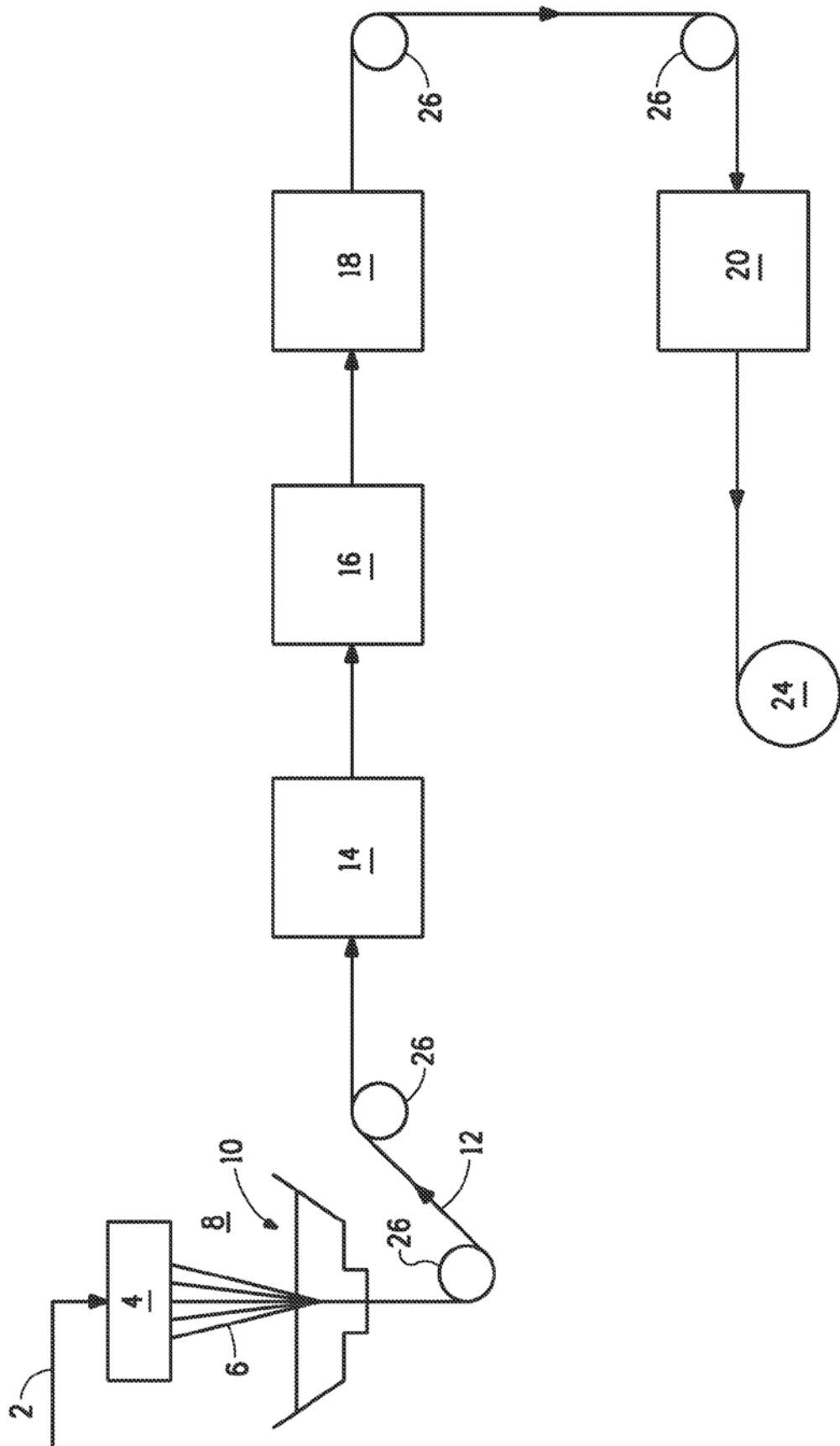


图 1