



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101287865 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 13

(21) 申请号 200680010138. 3

(22) 申请日 2006. 03. 27

(30) 优先权数据

60/665, 699 2005. 03. 28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/011672 2006. 03. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02006/105311 EN 2006. 10. 05

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

专利权人 马杰兰系统国际有限公司

(72) 发明人 C · W · 纽顿

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

D01F 6/74(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5772942 A, 1998. 06. 30, 全文.

CN 1041208 C, 1998. 12. 16, 全文.

CN 1091786 A, 1994. 09. 07, 全文.

CN 1159836 A, 1997. 09. 17, 全文.

审查员 冯洁

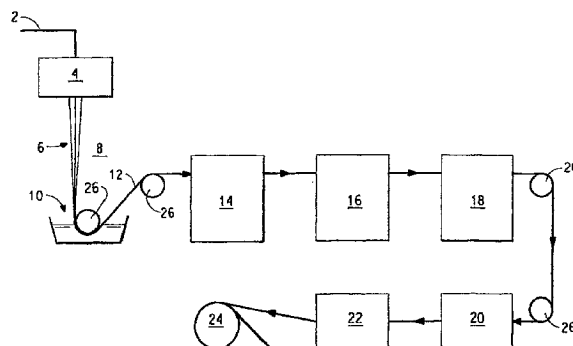
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 5 页

(54) 发明名称

在纺成复丝纱线中不熔结地水解多磷酸

(57) 摘要

本发明涉及用于水解纺成复丝纱线中的多磷酸的方法。



1. 一种用于水解从未干燥的纺成复丝纱线中的多磷酸的方法,包括:
 - a) 由从未干燥的纺成复丝纱线中的长丝去除表面液体;
 - b) 使纱线与具有至少 150℃温度的热表面接触以水解多磷酸,其中所述长丝保持基本不熔结;和
 - c) 然后从热表面接触过的纱线去除水解的多磷酸。
2. 权利要求 1 的方法,其进一步包括下面步骤:
 - d) 干燥步骤 c) 提供的纱线。
3. 权利要求 1 的方法,其中由从未干燥的纱线中的长丝去除表面液体包括干燥。
4. 权利要求 3 的方法,其中所述干燥在低于 140℃的温度进行。
5. 权利要求 4 的方法,其中所述干燥以低于 120℃的温度在加热辊上进行。
6. 权利要求 1 的方法,其中在由从未干燥的纺成复丝纱线中的长丝去除表面液体之前用含水流体漂洗所述从未干燥的纺成复丝纱线。
7. 权利要求 1 的方法,其中所述热表面包括加热辊。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述热表面具有至少 180℃的表面温度。
9. 权利要求 1 的方法,其中从所述纱线去除水解的多磷酸包括用碱洗涤。
10. 权利要求 9 的方法,其中在用碱洗涤之前和之后,用水洗涤纱线。
11. 权利要求 9 的方法,其中所述碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸氢钠或它们的任意组合。
12. 权利要求 10 的方法,其中所述碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸氢钠或它们的任意组合。
13. 权利要求 9 的方法,其中随后用挥发酸洗涤纱线。
14. 权利要求 1 的方法,其中所述复丝纱线包括聚芳烃唑聚合物的长丝。
15. 权利要求 14 的方法,其中所述聚芳烃唑是聚吡啶并唑。
16. 权利要求 15 的方法,其中所述聚吡啶并唑是聚吡啶并双咪唑。
17. 权利要求 16 的方法,其中所述聚吡啶并双咪唑是聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']双咪唑)。
18. 权利要求 14 的方法,其中所述聚芳烃唑是聚苯并唑。
19. 权利要求 18 的方法,其中所述聚苯并唑是聚苯并双噁唑。

在纺成复丝纱线中不熔结地水解多磷酸

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2005 年 3 月 28 日提交的美国申请 No. 60/665,699 的权益,其全文经此引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明大体上涉及聚合物纤维和这类纤维的制备方法。更特别地,本发明涉及尤其从包含聚合物的长丝(filament)和纺成纱线(spun yarn)中去除多磷酸的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 许多纤维是由聚合物在溶剂中的溶液(称作“聚合物纺丝原液(polymer dope)”)通过将聚合物纺丝原液经过模头或喷丝头挤出或纺丝以制备或纺成纺丝原液(dope)长丝来制备的。随后去除溶剂以提供纤维或纱线。在某些纤维的制备中,所用溶剂是溶剂酸,例如多磷酸(PPA)。与许多典型的溶剂不同,PPA 通常部分地由于其聚合性质而更难去除。杂原子掺入聚合物中也可能抑制多磷酸从纤维或纱线中去除。如果要去除大量 PPA,则现有的从聚合物材料中去除聚合 PPA 溶剂的方法通常需要长洗涤时间或提高的浸提温度。

[0006] 例如,Sen 等人,US 5,393,478 公开了通过与至少大约 60°C 的浸提液接触来从聚苯并唑(polybenzazole)纺丝原液长丝中浸提多磷酸的方法。

[0007] Sen 等人,US 5,525,638 公开了一种从聚苯并唑纺丝原液长丝中洗除多磷酸的方法,其使用通常在大约室温的多次洗涤,缓慢降低纺成纤维中的磷浓度,其声称改进了所得聚合物纤维的物理性能。

[0008] 由多磷酸纺成的纤维的物理性能需要进一步改进和/或需要更好地从中去除磷。根据本说明书和权利要求,本发明的这些和其它目的变得更加显而易见。

[0009] 本发明部分涉及用于水解在从未干燥的纺成复丝纱线中的多磷酸的方法,该方法包括下列步骤:从在从未干燥的纺成复丝纱线中的长丝去除表面液体;并使纱线与热表面接触以水解多磷酸,其中长丝保持基本上不熔结。

[0010] 本发明还部分涉及用于从复丝纱线去除残余多磷酸的方法,该方法包括下列步骤:使来自包含聚芳烃唑聚合物和多磷酸的溶液的长丝束纺丝进入凝固浴;以复丝纱线形式从浴中取出长丝束;从纱线中的长丝去除表面液体;使该纱线与热表面接触以水解多磷酸;并从纱线去除水解的多磷酸,其中所述长丝保持基本上不熔结。

[0011] 本发明还部分涉及用于水解在从未干燥的包含聚芳烃唑和多磷酸的长丝中的多磷酸的方法,该方法包括下列步骤:从长丝去除表面液体,并使长丝与热表面接触以水解多磷酸。

[0012] 本发明还部分涉及用于水解在包含聚芳烃唑聚合物和多磷酸的成形制品中的多磷酸的方法,该方法包括下列步骤:从成形制品去除表面液体;并使该成形制品与热表面接触以水解多磷酸。

[0013] 附图简述

[0014] 根据下列详述,联系如下所述的附图,可以更充分理解本发明。

[0015] 图 1 是聚芳烃唑纤维制造方法的示意图解。

[0016] 图 2 是一段湿纺成纱线的数字照片的拷贝。

[0017] 图 3 是示出在未去除表面液体的情况下对在加热板上于 180℃ 加热纱线的长丝的损害的数字照片拷贝。

[0018] 图 4 是先风干以去除表面液体和然后于 180℃ 加热的纱线的数字照片的拷贝, 显示出对长丝基本没有损害。

[0019] 图 5 是湿加工装置的示意图解。

[0020] 图 6 是具有添加的水喷雾和剥离销 (stripping pin) 的湿处理装置的示意图解。

[0021] 图 7 是具有添加的洗涤盘和剥离销的湿处理装置的示意图解。

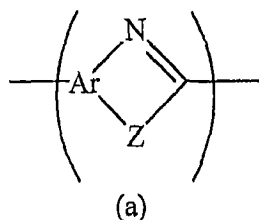
[0022] 示例性实施方案详述

[0023] 除非另行指明, 上文和通篇公开中所用的下列术语应该理解为具有下列含义。

[0024] 本发明的长丝可以由聚芳烃唑聚合物制造。按本文定义, “聚芳烃唑” 是指:

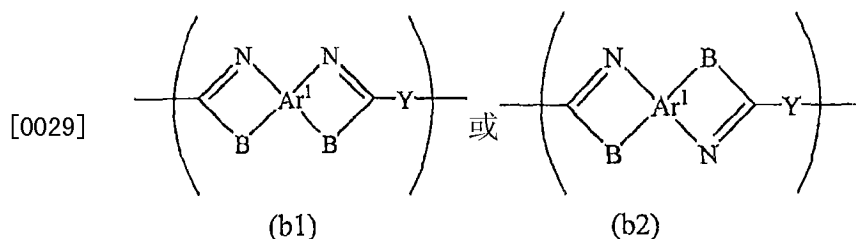
[0025] 具有重复单元结构 (a) 的与相邻芳基 (Ar) 稠合的一个杂芳环的聚合物:

[0026]



[0027] 其中 N 是氮原子且 Z 是硫、氧或 NR 基团, 其中 R 是连接到 N 上的氢或取代或未取代烷基或芳基; 或者

[0028] 具有重复单元结构 (b1 或 b2) 的两个各自稠合到共有芳基 (Ar¹) 上的杂芳环的聚合物:



[0030] 其中 N 是氮原子且 B 是氧、硫或 NR 基团, 其中 R 是连接到 N 上的氢或取代或未取代烷基或芳基。结构 (a)、(b1) 和 (b2) 所示的重复单元结构的数量不重要。优选地, 各个聚合物链具有 10 至 25,000 个重复单元。聚芳烃唑聚合物包括聚苯并唑聚合物或聚吡啶并唑 (polypyridazole) 聚合物或者这两者。在某些实施方案中, 聚苯并唑聚合物包括聚苯并咪唑或聚苯并双咪唑聚合物。在某些其它实施方案中, 聚吡啶并唑聚合物包括聚吡啶并双咪唑或聚吡啶并咪唑聚合物。在某些优选实施方案中, 聚合物为聚苯并双咪唑或聚吡啶并双咪唑类型。

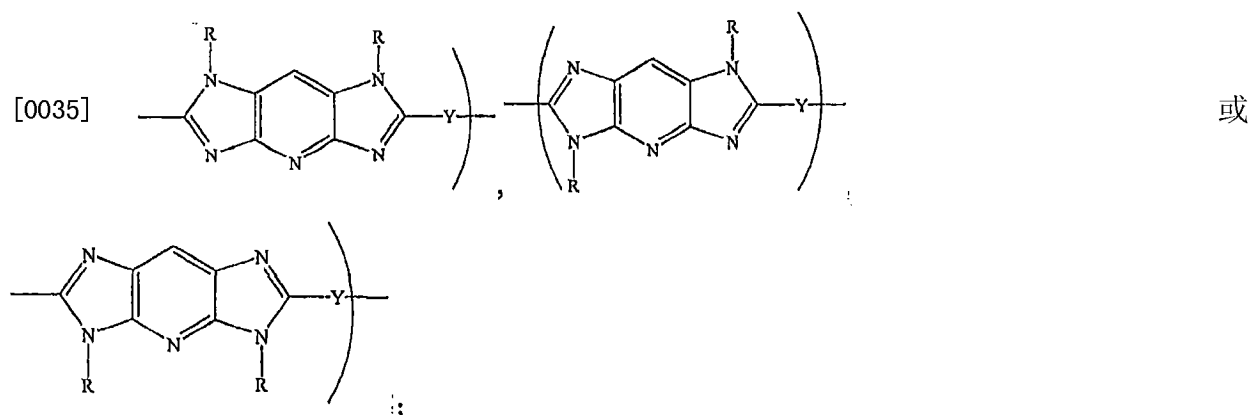
[0031] 在 (b1) 和 (b2) 的结构中, Y 是芳族、杂芳族、脂族基团, 或不存在; 优选为芳基; 更优选为碳原子的六元芳基。更优选地, 碳原子的六元芳基 (Y) 具有两个对位取向键接的取代羟基; 更优选为 2,5-二羟基-对-亚苯基。

[0032] 在结构 (a)、(b1) 或 (b2) 中, Ar 和 Ar¹ 各自代表任何芳族或杂芳族基团。芳族或

杂芳族基团可以是稠合或非稠合的多环体系,但优选为单六元环。更优选地,Ar 或 Ar¹ 基团优选是杂芳族的,其中用氮原子取代该环体系的碳原子之一,或者 Ar 或 Ar¹ 可以只含碳环原子。更优选地,Ar 或 Ar¹ 基团是杂芳族的。

[0033] 如本文所定义,“聚苯并唑”是指具有重复结构 (a)、(b1) 或 (b2) 的聚芳烃唑聚合物,其中 Ar 或 Ar¹ 基团是碳原子的单六元芳环。优选地,聚苯并唑类化合物是一类具有结构 (b1) 或 (b2) 的刚性棒形聚苯并唑类化合物;更优选为具有带有六元碳环芳环 Ar¹ 的结构 (b1) 或 (b2) 的刚性棒形聚苯并唑类化合物。这类优选的聚苯并唑类化合物包括但不限于,聚苯并咪唑类化合物 (B = NR)、聚苯并噻唑类化合物 (B = S)、聚苯并𩚑唑类化合物 (B = O)、和它们的混合物或共聚物。当聚苯并唑是聚苯并咪唑时,其优选是聚(苯并 [1,2-d : 4,5-d'] 双咪唑 -2,6- 二基 -1,4- 亚苯基)。当聚苯并唑是聚苯并噻唑时,其优选是聚(苯并 [1,2-d : 4,5-d'] 双噻唑 -2,6- 二基 -1,4- 亚苯基)。当聚苯并唑是聚苯并𩚑唑时,其优选是聚(苯并 [1,2-d : 4,5-d'] 双𩚑唑 -2,6- 二基 -1,4- 亚苯基)。

[0034] 如本文所定义,“聚吡啶并唑”是指具有重复结构 (a)、(b1) 或 (b2) 的聚芳烃唑聚合物,其中 Ar 或 Ar¹ 基团是五个碳原子和一个氮原子的单六元芳环。优选地,这些聚吡啶并唑类化合物是一类具有结构 (b1) 或 (b2) 的刚性棒形聚吡啶并唑类化合物,更优选为具有带有六元杂环芳环 Ar¹ 的结构 (b1) 或 (b2) 的刚性棒形聚吡啶并唑类化合物。这类更优选的聚吡啶并唑类化合物包括但不限于聚吡啶并双咪唑 (B = NR)、聚吡啶并双噻唑 (B = S)、聚吡啶并双𩚑唑 (B = O)、和它们的混合物或共聚物。再优选的聚吡啶并唑是下列结构的聚吡啶并双咪唑 (B = NR) :



[0036] 其中 N 是氮原子,R 是连接到 N 上的氢或取代或未取代烷基或芳基,优选其中 R 是 H,且 Y 定义如上。重复结构或结构所代表的单元的数量不重要。优选地,各个聚合物链具有 10 至 25,000 个重复单元。

[0037] 本发明的长丝由聚苯并唑 (PBZ) 或聚吡啶并唑聚合物制备。针对本发明目的,术语“长丝”或“纤维”是指具有高的长宽比(宽是横跨与其长度正交的横截面的宽度)的相对挠性的宏观均质体。长丝横截面可以具有任何形状,但通常为圆形。

[0038] 如本文所定义,“纱线”是指以或不以一定的扭曲或交织程度绞(laid)、扎(bundled)或组装在一起的许多长丝,从而形成可用于例如织造、针织、编辫(plaiting)或编织(braiding)的连续线束,其中纤维定义如上。

[0039] 本文所用的“织物”是指任何织造(woven)、针织(knitted)或非织造(non-woven)结构。“织造”是指任何织物织法,例如平纹织法、四经破缎纹(crowfoot)织法、方平组织

(basket) 织法、缎面织法、斜纹织法,等等。“针织”是指通过相互成环 (interlooping) 或交织一根或多根经纱 (end)、纤维或多丝纱线而制成的结构。“非织造”是指纤维网络,包括单向纤维、毡子和类似物。

[0040] 如本文所定义,“凝固浴”是指用于凝固纺丝原液长丝的介质。该浴包含液体,通常是醇、水、含水酸、或其它含水液体混合物。优选地,该浴是水或磷酸水溶液,但该液体可以是提供可有助于 PPA 水解的水或其它部分的任何材料。

[0041] 在一些实施方案中,更优选的刚性棒形聚吡啶并唑类化合物包括,但不限于,聚吡啶并双咪唑均聚物和共聚物,例如美国专利 5,674,969(1997 年 10 月 7 日授予 Sikkema 等人)中描述的那些。一种这类示例性的聚吡啶并双咪唑是均聚物聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-二咪唑并[4,5-b:4'5'-e]亚吡啶基)。

[0042] 本发明中所用的聚芳烃唑聚合物可以具有与刚性棒形结构、半刚性棒形结构或挠性线圈结构相关的性质;优选具有与刚性棒形结构相关的性质。当这类刚性棒形聚合物具有结构 (b1) 或 (b2) 时,其优选具有两个稠合到芳基 Ar^1 上的唑 (azole) 基团。

[0043] 本发明中可用的合适的聚芳烃唑包括均聚物和共聚物。可以将最多 25 重量%的其它聚合物材料与聚芳烃唑掺和。也可以使用如下共聚物——其中用高达 25%或更多的其它聚芳烃唑单体或其它单体取代占多数的聚芳烃唑的单体。合适的聚芳烃唑均聚物和共聚物可以通过已知工序制造,例如美国专利 4,533,693(1985 年 8 月 6 日授予 Wolfe 等人)、4,703,103(1987 年 10 月 27 日授予 Wolfe 等人)、5,089,591(1992 年 2 月 18 日授予 Gregory 等人)、4,772,678(1988 年 9 月 20 日授予 Sybert 等人)、4,847,350(1992 年 8 月 11 日授予 Harris 等人)、5,276,128(1994 年 1 月 4 日授予 Rosenberg 等人)和美国专利 5,674,969(1997 年 10 月 7 日授予 Sikkema 等人)中所述的那些。也可以在聚芳烃唑中以所需量掺入添加剂,例如抗氧化剂、润滑剂、紫外线遮蔽剂、着色剂和类似物。

[0044] 本发明大体上涉及聚芳烃唑长丝,更具体涉及聚苯并唑 (PBZ) 长丝或聚吡啶并唑长丝,和这类长丝的制备方法。本发明进一步涉及含有本发明的长丝的纱线、织物和制品,和制造这类纱线、织物和制品的方法。

[0045] 当任何变量在任何成分或任何式中出现一次以上时,其每次出现时的定义与其在另一次出现时的定义无关。取代基和 / 或变量的组合只有在这类组合产生稳定化合物时才可行。

[0046] 相应地,在某些实施方案中,本发明涉及用于水解在从未干燥的纺成复丝纱线中的多磷酸的方法,该方法包括如下步骤:由从未干燥的纺成复丝纱线中的长丝去除表面液体;并使所述纱线与热表面接触以水解多磷酸,其中该长丝保持基本不熔结。由从未干燥的纱线的长丝去除表面液体可以以任何数量的方法实现,例如风干、喷水 (water spraying)、真空干燥和采用热以便去除表面液体的方法。在某些实施方案中,干燥长丝以去除表面液体。通常,干燥以去除表面液体在低于大约 140°C 的温度下进行。在某些优选实施方案中,干燥在热辊上进行,通常在低于大约 120°C 的温度进行。在某些实施方案中,可以有利的是在从纱线的长丝去除表面液体之前用含水流体漂洗纱线。在与纱线接触以水解多磷酸中采用的热表面并不关键。在某些实施方案中,热辊可以提供热表面。通常,用于水解多磷酸的热表面具有至少大约 150°C、优选至少大约 180°C,的表面温度。在某些实施方案中,该方法进一步包括从纱线去除水解的多磷酸的步骤。在其它实施方案中,可以有利的是去除水解的

多磷酸,从纱线去除水解的多磷酸可以包括用碱洗涤纱线;更优选地,可以在用碱洗涤之前和之后用水洗涤纱线。通常,选用的碱应当强到足以破坏聚合物与磷酸之间的键或者连接,并通常包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸氢钠或其任意组合,优选氢氧化钠、氢氧化钾或其任意组合。在某些实施方案中,去除水解多磷酸可以包括用碱洗涤纱线并随后用酸(通常是挥发酸)洗涤。挥发酸的合适的非限制性例子包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、新戊酸或其任意组合;优选乙酸、丙酸或其任意组合。在另一些实施方案中,所述复丝纱线包括聚芳烃唑的长丝;更优选其中聚芳烃唑是聚吡啶并唑。在某些其它实施方案中,所述聚芳烃唑是聚吡啶并双咪唑,更优选聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-二咪唑并[4,5-b:4'5'-e]亚吡啶基)。在另一些实施方案中,聚芳烃唑是聚苯并唑,更优选聚苯并双咪唑。在某些实施方案中,几乎所有的多磷酸在纱线与热表面接触期间水解。

[0047] 本发明还部分涉及用于从复丝纱线去除残余多磷酸的方法,该方法包括下列步骤:使来自包含聚芳烃唑聚合物和多磷酸的溶液的长丝束纺丝进入凝固浴;以复丝纱线形式从浴中取出长丝束;从纱线中的长丝去除表面液体;使该纱线与热表面接触以水解多磷酸;并从纱线去除水解的多磷酸,其中所述长丝保持基本上不熔结。由复丝纱线的长丝去除表面液体可以以任何数量的方法实现,例如风干、喷水、真空干燥和采用热以便去除表面液体的方法。在某些实施方案中,干燥长丝以去除表面液体。通常,干燥以去除表面液体在低于大约 140°C 的温度下进行。在某些优选实施方案中,干燥在热辊上进行,通常在低于大约 120°C 的温度进行。在某些实施方案中,可以有利的是在从纱线的长丝去除表面液体之前用含水流体漂洗纱线。在与纱线接触以水解多磷酸中采用的热表面并不关键。在某些实施方案中,热辊可以提供热表面。通常,用于水解多磷酸的热表面具有至少大约 150°C、优选至少大约 180°C,的表面温度。在某些实施方案中,该方法进一步包括从纱线去除水解的多磷酸的步骤。在其它实施方案中,可以有利的是去除水解的多磷酸,从纱线去除水解的多磷酸可以包括用碱洗涤纱线;更优选地,可以在用碱洗涤之前或者之后用水洗涤纱线。通常,选用的碱应当强到足以破坏聚合物与磷酸之间的键或者连接,并通常包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸氢钠或其任意组合,优选氢氧化钠、氢氧化钾或其任意组合。在某些实施方案中,去除水解多磷酸可以包括用碱洗涤纱线并随后用酸(通常是挥发酸)洗涤。挥发酸的合适的非限制性例子包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、新戊酸或其任意组合;优选乙酸、丙酸或其任意组合。在另一些实施方案中,所述复丝纱线包括聚芳烃唑的长丝;更优选其中聚芳烃唑是聚吡啶并唑。在某些其它实施方案中,所述聚芳烃唑是聚吡啶并双咪唑,更优选聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-二咪唑并[4,5-b:4'5'-e]亚吡啶基)。在另一些实施方案中,聚芳烃唑是聚苯并唑,更优选聚苯并双咪唑。在某些实施方案中,几乎所有的多磷酸在纱线与热表面接触期间水解。

[0048] 本发明还部分涉及用于水解在从未干燥的包含聚芳烃唑和多磷酸的长丝中的多磷酸的方法,该方法包括下列步骤:从长丝去除表面液体,并使长丝与热表面接触以水解多磷酸。通常,这在存在提供水或者可以辅助 PPA 水解的其它部分的液体的条件实施。由从未干燥的长丝去除表面液体可以以任何数量的方法实现,例如风干、喷水、真空干燥和采用热以便去除表面液体的方法。在某些实施方案中,干燥长丝以去除表面液体。在一些优选实施方案中,水解所需的热表面接触是在热辊上进行的。通常,干燥以去除表面液体在低于大约 140°C 的温度下进行。在某些优选实施方案中,干燥在热辊上进行,通常在低于大约

120℃的温度进行。在某些实施方案中,可以有利的是在从纱线的长丝去除表面液体之前用含水流体漂洗纱线。在与纱线接触以水解多磷酸中采用的热表面并不关键。在某些实施方案中,热辊可以提供热表面。通常,用于水解多磷酸的热表面具有至少大约 150℃、优选至少大约 180℃,的表面温度。在某些实施方案中,该方法进一步包括从长丝去除水解的多磷酸的步骤。在另一些实施方案中,所述长丝包括聚芳烃唑;更优选其中聚芳烃唑是聚吡啶并唑。在某些其它实施方案中,所述聚芳烃唑是聚吡啶并双咪唑,更优选聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-二咪唑并[4,5-b:4'5'-e]亚吡啶基)。在另一些实施方案中,聚芳烃唑是聚苯并唑,更优选聚苯并双咪唑。在某些实施方案中,几乎所有的多磷酸在纱线与热表面接触期间水解。在其它实施方案中,所述长丝通常在从长丝去除水解的多磷酸后包含基于长丝重量低于2%的磷。在其它的实施方案中,表面液体可以被去除,例如通过蒸发、干燥、吹风、吸收、擦掉、芯吸、汽提、滴落或者它们的任意组合去除。

[0049] 本发明还部分涉及用于水解在包含聚芳烃唑聚合物和多磷酸的成形制品中的多磷酸的方法,该方法包括下列步骤:从成形制品去除表面液体;并使该成形制品与热表面接触以水解多磷酸。通常,这在存在提供水或者可以辅助 PPA 水解的其它部分的液体的条件下实施。由成形制品去除表面液体可以以任何数量的方法实施,例如风干、喷水、真空干燥和采用热以便去除表面液体的方法。在某些实施方案中,干燥成形制品以去除表面液体。通常,干燥以去除表面液体在低于大约 140℃的温度下进行,更通常在低于大约 120℃的温度进行。在某些实施方案中,可以有利的是去除伴随者成形制品的表面液体之前用含水流体漂洗成形制品。在与成形制品接触以水解多磷酸中采用的热表面并不关键。通常,用于水解多磷酸的热表面具有至少大约 150℃、优选至少大约 180℃,的表面温度。在某些实施方案中,该方法进一步包括从成形制品去除水解的多磷酸的步骤。在另一些实施方案中,所述成形制品包括聚芳烃唑;更优选其中聚芳烃唑是聚吡啶并唑。在某些其它实施方案中,所述聚芳烃唑是聚吡啶并双咪唑,更优选聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-二咪唑并[4,5-b:4'5'-e]亚吡啶基)。在另一些实施方案中,聚芳烃唑是聚苯并唑,更优选聚苯并双咪唑。在某些实施方案中,几乎所有的多磷酸在成形制品与热表面接触期间水解。在某些实施方案中,所述成形制品通常在从成形制品去除水解的多磷酸后包含基于成形制品重量低于2%的磷。在其它的实施方案中,表面液体可以被去除,例如通过蒸发、干燥、吹风、吸收、擦掉、芯吸、汽提、滴落或者它们的任意组合去除。

[0050] 合适的聚芳烃唑单体在非氧化和脱水酸的溶液在非氧化气氛下,在混合的同时,在以阶梯式或爬坡方式从不超过约 120℃提高至至少大约 170℃的温度下反应。聚芳烃唑聚合物可以是刚性棒、半刚性棒或挠性线圈。其优选为溶致液晶聚合物,其在浓度超过临界浓度时在溶液中形成液晶畴。刚性聚芳烃唑聚合物在甲烷磺酸中在 30℃的特性粘度优选为至少大约 10dL/g,更优选至少大约 15dL/g,最优选至少大约 20dL/g。

[0051] 参照图 1 论述本发明的某些实施方案。在一些实施方案中,在酸溶剂中形成聚合物,从而提供纺丝原液 2。在另一些实施方案中,将聚合物在形成之后溶于酸溶剂。任一方案都在本发明的范围内。优选地,聚合物在酸溶剂中形成并供本发明使用。包含聚合物和多磷酸的纺丝原液 2 通常含有足够高浓度的聚合物以使聚合物在挤出和凝固之后形成可接受的长丝 6。当聚合物是溶致液晶时,聚合物在纺丝原液 2 中的浓度优选高到足以提供液晶纺丝原液。聚合物的浓度优选至少大约 7 重量%,更优选至少大约 10 重量%,最优选至

少大约 14 重量%。通常主要通过实践因素,例如聚合物溶解度和纺丝原液粘度来选择最大浓度。聚合物浓度优选不超过 30 重量%,更优选不超过大约 20 重量%。

[0052] 聚合物纺丝原液 2 可以含有通常加入的添加剂,例如抗氧化剂、润滑剂、紫外线遮蔽剂、着色剂和类似物。

[0053] 聚合物纺丝原液 2 通常通过模头或喷丝头 4 挤出或纺丝以制备或纺成纺丝原液长丝。喷丝头 4 优选含有多个孔。喷丝头中的孔数量和孔的排列对本发明而言不重要,但出于经济原因,希望使孔数量最大化。喷丝头 4 可以含有多达 100 或 1000 或更多的孔,它们可以以环形、格栅或以任何其它所需排列方式排列。喷丝头 4 可以由不会被纺丝原液 2 降解的任何材料构成。

[0054] 可以由溶液使用任何数量的方法纺成纤维,但是,湿纺和“气隙”纺丝是最广为人知的。用于这些纺丝法的喷丝头和浴的一般配置是本领域中公知的,美国专利 Nos. 3, 227, 793、3, 414, 645、3, 767, 756 和 5, 667, 743 中的附图例示了这类针对高强度聚合物的纺丝法。在“气隙”纺丝中,喷丝头通常将纤维首先挤出到气体,例如空气中。使用图 1 以便例证使用“气隙”纺丝的方法(有时也称作“干喷射”湿纺),离开喷丝头 4 的纺丝原液 2 进入喷丝头 4 与凝固浴 10 之间的间隙 8(通常称作“气隙”,尽管不需要含有空气)非常短的持续时间。间隙 8 可以含有不会引发凝固或不会不利地与纺丝原液反应的任何流体,例如空气、氮气、氩气、氦气或二氧化碳。挤出的纺丝原液 6 在伸长或不伸长的情况下被拉过气隙 8,并立即进入液体凝固浴。或者,纤维可以“湿纺”。在湿纺中,喷丝头通常将纤维直接挤出到凝固浴的液体中,并通常将喷丝头浸渍或放在凝固浴的表面下方。可以使用任一纺丝法提供用在本发明的方法中的纤维。在本发明的一些实施方案中,气隙纺丝是优选的。

[0055] 挤出的纺丝原液 6 在含水或含水与磷酸的混合物的凝固浴 10 中“凝固”,其去除足够的多磷酸以防止挤出的纺丝原液 6 在任何后续加工过程中显著伸长。如果同时挤出多根纤维,它们可以在凝固步骤之前、之中或之后合并成复丝纱线。本文所用的术语“凝固”不一定意味着挤出的纺丝原液 6 是流动的液体并转变成固相。挤出的纺丝原液 6 可以处于足够低的温度以使其在进入凝固浴 10 之前基本不流动。但是,凝固浴 10 确实确保或完成长丝的凝固,即聚合物从纺丝原液 2 转化成基本呈固态的聚合物长丝 12。在凝固步骤中去除的溶剂,即多磷酸的量将取决于纺丝原液长丝在凝固浴中的停留时间、浴 10 的温度和溶剂在其中的浓度。

[0056] 不希望受制于任何特定操作理论,本发明被认为部分基于下述发现,即如果残余磷含量低,则更好地保持长期纤维性能。部分地,这可以通过在将 PPA 从纤维中去除之前水解 PPA 来实现,因为相信可以从纤维中有效去除基本水解的多磷酸以实现低残余磷。通常,PPA 在保持纤维基本未水解的条件下基本水解。尽管实施本发明的许多模式是本领域技术人员在了解本发明后能够想到的,但可以通过在洗涤和/或中和步骤之前加热长丝或纱线来方便地水解 PPA。一种水解方式包括凝固纤维的短时间对流加热。作为对流加热的替代方式,可以通过将湿的刚凝固的长丝或纱线在沸水或酸的水溶液中加热来实施水解。热处理在充分保持产品纤维的拉伸强度的同时提供 PPA 水解。热处理步骤可以在单独的室 14 中进行,或在现有洗涤室 14 中作为一个或多个后继洗涤步骤之前的初始工艺步骤进行。

[0057] 在一些实施方案中,如下提供水解和去除:(a) 使纺丝原液长丝与溶液在浴或室

14 中接触,由此水解 PPA,然后 (b) 使长丝与中和溶液在含有水和有效量的碱的浴或室 16 中在足以中和长丝中充足量的磷酸、多磷酸或其任意组合的条件下接触。

[0058] 在经过处理以基本水解与凝固的长丝伴存的多磷酸 (PPA) 后,可以通过在一个或多个洗涤步骤中洗涤来从长丝或纱线 12 中去除水解 PPA,从而从长丝或纱线 12 中去除大部分残余酸溶剂和 / 或水解的 PPA。长丝或纱线 12 的洗涤可以通过用碱或用多次洗涤处理长丝或纱线 12 来进行,其中在用碱处理长丝或纱线之前和 / 或之后用水洗涤。长丝或纱线也可以随后用酸处理以降低聚合物中的阳离子含量。这种洗涤次序可以在连续法中通过使长丝穿过一系列浴和 / 或穿过一个或多个洗涤室来进行。图 1 描绘了一个洗涤浴或室 14。洗涤室通常包括含有一个或多个辊的封闭室,长丝在离开该室之前围绕这些辊运行数次并越过 (across) 这些辊。在长丝或纱线 12 围绕辊运行时,用洗涤流体喷洒这些长丝或纱线。洗涤流体被连续收集在该室底部并从中排出。

[0059] 洗涤流体的温度影响了控制洗涤过程的扩散速率,这使温度选择具有实际重要性。优选地,根据所需停留时间,使用 20 至 90℃ 的温度。洗涤流体可以以蒸气形式 (蒸汽) 施加,但更方便以液体形式提供。优选地,使用许多洗涤浴或室。长丝或纱线 12 在任一洗涤浴或室 14 中的停留时间将取决于长丝或纱线 12 中的所需残余磷浓度,但停留时间优选为大约 1 秒到少于大约 2 分钟。在连续法中,整个洗涤过程在优选的多个洗涤浴和 / 或室中的持续时间优选不超过大约 10 分钟,更优选为超过大约 5 秒至不超过大约 160 秒。

[0060] 在一些实施方案中,用于去除水解 PPA 的优选的碱包括 NaOH、KOH、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、氨、或三烷基胺,优选三丁基胺,或它们的混合物。在一个实施方案中,碱是水溶性的。典型的碱的水溶液包括 NaOH、KOH、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 和 KHCO_3 或它们的混合物;更通常为 NaOH。

[0061] 在用碱处理纤维之后,该方法可以任选包括使长丝与含有水或酸或者这两者的洗涤溶液接触的步骤以去除所有或几乎所有过量碱或在其它情况下与聚合物纤维键合或缔合的碱阳离子。这种洗涤溶液可以在洗涤浴或室 18 中施加。

[0062] 在洗涤之后,纤维或纱线 12 可以在干燥器 20 中干燥以去除水和其它液体。干燥器内的温度通常为 80℃ 至 130℃。干燥器停留时间通常为 5 秒至可能在较低温度下多达 5 分钟。可以为干燥器提供氮气或其它非反应性气氛。然后可以任选在例如热定形装置 22 中进一步加工纤维。进一步加工可以在氮气吹扫管式炉 22 中进行以提高韧性和 / 或释放长丝中分子的机械应变。最后,将长丝或纱线 12 在卷绕装置 24 上卷绕成包装。将辊、销子、导向器和 / 或机动装置 26 适当地定位以将长丝或纱线传送通过该过程。

[0063] 本文所述的成型制品包括挤出和吹塑的形状或薄膜、模制品和类似物。薄膜可以通过已知技术制造,例如 (1) 将纺丝原液流延到平面上, (2) 将纺丝原液通过挤出机挤出以形成薄膜,或 (3) 将纺丝原液薄膜挤出并吹制以形成挤出的吹制膜。纺丝原液膜挤出的典型技术包括与用于纤维的那些类似的方法,其中溶液经过喷丝头或模头进入气隙或流体层并随后进入凝固浴。描述纺丝原液膜的挤出和取向的更多详情可以在 Pierini 等人 (美国专利 No. 5, 367, 042); Chenevey (4, 898, 924); Harvey 等人 (4, 939, 235) 和 Harvey 等人 (4, 963, 428) 中找到。制成的纺丝原液膜通常优选不超过大约 250 密耳 (6.35 毫米) 厚,更优选最多大约 100 密耳 (2.54 毫米) 厚。

[0064] 优选地,去除水解 PPA 后干燥长丝的磷含量小于大约 5,000 重量 ppm (0.5%),更

优选小于大约 4,000 重量 ppm(0.4%), 最优选小于大约 2,000 重量 ppm(0.2%)。

[0065] 本发明还部分涉及包含多根本发明的长丝的纱线, 包括本发明的长丝或纱线的织物, 和包括本发明的织物的制品。

[0066] 实施例

[0067] 实验测试方法

[0068] 在下列实施例中使用下述测试方法。

[0069] 温度: 所有温度均以摄氏度(°C)测得。

[0070] 旦数根据 ASTM D 1577 测定并且是以 9000 米纤维的重量克数表示的纤维的线密度。

[0071] 韧度根据 ASTM D 885 测定并且是以克/旦表示的纤维的最大或断裂应力。

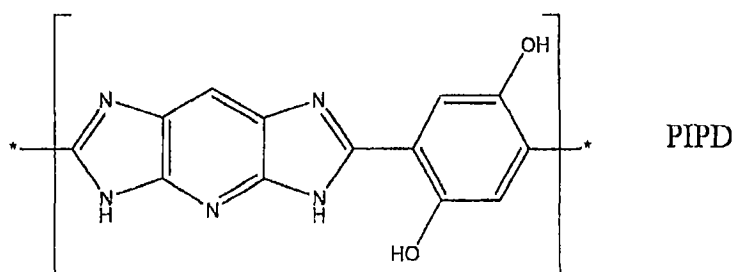
[0072] 元素分析: 碱性阳离子(M)和磷(P)的元素分析根据电感耦合等离子体(ICP)法如下测定。将精确称重的样品(1-2克)置于 CEM Star6 微波系统的石英容器内。添加浓硫酸(5毫升)并旋动以进行润湿。将冷凝器连接到该容器上, 并将样品使用中度炭化(moderate char)法煮解。该方法包括将样品加热至最高 260°C 的各种温度以炭化有机材料。通过该设备在煮解的各个阶段自动添加硝酸等分试样。将清澈的液体最终煮解产物冷却至室温并用去离子水稀释至 50 毫升。可以在 Perkin Elmer optima 电感耦合等离子体设备上使用制造商推荐的条件和设置分析该溶液。可以对每个样品在数个不同波长分析总共二十六种不同元素。对于钠和磷之类的某些元素, 可能需要 1/10 稀释。校准标准为 1 至 10ppm。

[0073] 工艺实施例

[0074] 给出许多下列实施例以例证本发明的各个实施方案并且不应该被视为以任何方式限制本发明。所有聚合物固体浓度, 基于单体的重量百分比, 和聚合物溶液百分比 P_2O_5 浓度以作为 TAP 和 DHTA 之间的 1:1 摩尔络合物的 TD-络合物为基础表示。TD 络合物被认为是一水合物。

[0075] 在下列实施例中, 聚([二羟基]对亚苯基吡啶并双咪唑)长丝(在本文中也称作“PIPD”, 下面以其互变异构形式之一显示)由在多磷酸中 18 重量% PIPD 组成的聚合物溶液纺成。将该溶液从喷丝头中挤出, 拉过气隙并在水中凝固。然后在没有附加步骤的情况下将纱线湿缠绕到线轴上。如果纱线在 6 小时内不加工, 则将缠绕线轴的湿纱线冷冻直至进一步加工。

[0076]



[0077] 下列实施例中的一些显示了从新纺成的纤维中水解或去除残余(多)磷酸的难度。在下面实施例中, 从含有在多磷酸(82.1%重量%的 P_2O_5) 中的 18 重量%的 PIPD 的聚合物溶液纺成 PIPD 长丝。将该溶液从具有大约 250 个孔的喷丝头中挤出, 拉过气隙, 并在

水中凝固。

[0078] 实施例 1

[0079] 在用于水解纱线中残余多磷酸的尝试中,将一段按如上所述纺成的湿纱线(图 2)置于在大约 180°C 表面温度运行的加热板上。这些样品保持接触 30 秒。在接触的前 10 秒水蒸发的同时产生了损伤。纱线的长丝熔结到一起,使得纱线不可用。使用大约 220、240 和 260°C 的加热板温度,以另外的湿纱线样品再重复三次该实验,得到类似的结果。图 3 是在大约 180°C 加热纱线的数字照片的拷贝,显示出对长丝的损伤。

[0080] 让另外的多段上述湿纺成纱线在空气中于室温静置以去除显著量的表面液体,然后放置在热板上来以前述相同的方式在相同的温度(180、220、240&260°C)水解纱线中的残余多磷酸。以这种方式处理的纱线的各长丝中的一些稍微彼此粘结,但是易于分开。这些长丝保持了它们的长丝性质而没有受到显著损伤。图 4 是在大约 180°C 加热的纱线的数字照片的拷贝,显示出没有对长丝造成显著损伤。

[0081] 在实施例 2、3、4 和 5 中,在图 5 所示装置上加工上述湿纱线。湿纱线从线轴 1 上展开在进料辊 2 上方进料。进料辊在整个加工过程中辅助保持对纱线的张力。然后将纱线提供到一套直径为 6" 的具有 12 英寸中心线间距的电热辊 3,在此所述纱线以螺旋前进缠绕形式缠绕到该辊并盘绕到线轴 4 上。在实施例 2、3、4、和 5 中,在第一阶段在进料辊上时向纱线提供水喷雾 5;在第二阶段,实施例 4 和 5 没有任何水喷雾 5 和 / 或 7。在一个实施例中,在电热辊之前,进一步向纱线提供水喷雾。在某些其它实施例中,在热辊上时,向纱线提供蒸汽 6。

[0082] 在下面的一些实施例中,电加热的热辊 3 在较低温度($< 150^{\circ}\text{C}$)运行;在其它实施例中,它们在较高温度($> 150^{\circ}\text{C}$)运行;和在其它实施例中,所述辊同时用于在较低温度从纱线去除表面液体和在较高温度下进一步处理所述纱线以水解多磷酸。这种较低和较高温度加工是通过以如下方式让纱线两次运行通过该装置实现的:从线轴 1 展开湿纱线,然后使用较低温度热辊 3 去除表面液体,和将经处理纱线盘绕到线轴 4 上。然后展开 1 含有去除了表面液体的纱线的线轴,且该纱线第二次运行通过该装置,这时热辊 3 在较高温度运行。

[0083] 实施例 2

[0084] 本实施例表明,当在热辊上以常规方式加工含有典型水平的纺丝原液溶剂多磷酸的湿纱线而没有与热辊接触之前的干燥步骤时,发生了不理想的长丝熔结。如上所述纺丝了三种不同的湿的刚纺成进料纱线,区别在于表 1 中的进料纱线 A3 使用 83 重量% P_2O_5 的多磷酸而不是 82.1 重量%的 P_2O_5 进行纺丝。将湿纱线在一对以 180-260°C 的测得表面温度运行的热辊 3 上以 61 米 / 分钟 (200 英尺 / 分钟) 加工并卷绕在线轴上。已经在热辊上加工的纱线据观察非常硬并具有不可接受程度的各长丝的熔结。此外,观察到含磷酸和聚合物的不理想纤维残余物熔结到热辊上。其它的加工细节和结果在表 1 中示出。项目 A(h)、A(j)、A(k) 和 A(l) 具有附加的额外水喷雾 7。然后将线轴在五个保持在室温的连续浴中各浸渍 5 分钟,洗涤并中和线轴上的纱线。这些浴依序为,水;2%氢氧化钠水溶液;水;2%乙酸水溶液;和水。然后使线轴上的纱线风干,并取出纱线样品。发现纱线中的残余磷含量非常多变,为大约 0.77 重量%至大约 6.41 重量%磷。此外,如上进行洗涤和中和进料纱线之一的样品,未经在加热辊上进行处理,样品的残余磷含量为 3.5 重量%磷。

[0085] 表 1

[0086]

样品	进料 纱线	辊温度 (°C)	张力	缠绕	纱线旦数	磷 (wt%)
A(a)	A1	180	200	35	560	6.41
A(b)	A1	180	250	17	493	2.54
A(c)	A2	202	250	17	503	3.42
A(d)	A2	201	250	34	465	1.77
A(e)	A2	221	250	17	458	0.77
A(f)	A3	221	250	17	423	3.00
A(g)	A3	220	250	35	466	4.26
A(h)	A3	220	250	35	461	2.97
A(i)	A3	220	250	5	458	4.37
A(j)	A3	220	250	5	442	2.82
A(k)	A3	239	300	5	458	3.12
A(l)	A3	260	300	5	435	2.15
A(m)	A2	—	—	—	357	3.50

[0087] 实施例 3

[0088] 重复实施例 2 的方法,但是降低加热辊 3 的温度。为了确定加热处理纱线中的磷的百分比,从纱线获得了一绞(skein)样品,并通过将该绞样品在五个连续浴中各浸渍 20 秒进行洗涤和中和。第一浴含有沸水。接下来的四个浴(2%氢氧化钠水溶液;水;2%乙酸水溶液;和水)保持在 60°C。如上所述评价样品的磷含量。

[0089] 当采用降低的热辊温度时,残余磷含量和长丝熔结的程度或多或少得到降低。经处理的纱线具有 0.81-1.96 的残余磷含量。进料纱线之一的残余磷含量以类似的方式进行测定,但没有进行加热辊处理;该样品的残余磷含量为 1.73 重量%磷。其它的加工细节和结果显示在表 2 中。项目 B(c) 在加热辊之前具有额外的水喷雾 7。

[0090] 表 2

[0091]

样品	进料 纱线	辊温度 (°C)	张力 (g)	缠绕	磷 (wt%)
B(a)	B1	135	75	33	1.44
B(b)	B1	135	75	33	1.65
B(c)	B1	135	75	33	1.94
B(d)	B1	162	75	33	0.96
B(e)	B2	162	75	33	0.81
B(f)	B2	162	100	33	1.1
B(g)	B2	162	400	33	0.99
B(h)	B2	162	100	35	1.05
B(i)	B1	—	—	—	1.73

[0092] 实施例 4

[0093] 本实施例阐述了两阶段水解方法,其使用用于去除大部分表面流体的第一阶段和用于将保留在纱线的多磷酸快速水解成较低分子量磷酸或者低聚物的第二阶段。

[0094] 两种不同的湿的刚纺成进料纱线(表 3,2-1 和 2-2)在以 105°C 运行的加热辊 3 上于 61 米/分钟(200 英尺/分钟)加工,进料辊喷雾 5 打开以去除显著量的表面液体,并在线轴上收集所得纱线。然后第二次加工来自这些线轴(2-2)的纱线,其中进料辊喷雾 5 关闭,而加热辊 3 在 193-197°C 的温度下运行(第二阶段较高温度辊);经第二次处理的纱线被收集在线轴上。其它的加工细节显示在表 3 中。项目 2(d) 和 2(e) 具有额外的蒸汽气氛 6。让另外的刚纺成的进料纱线(表 3,2-3)在室温在空气中于线轴上静置大约 2 小时或者更长时间,以去除显著量的表面液体,然后直接在第二阶段较高温度辊上处理,其中进料辊喷雾 5 关闭(项目 2(h) 和 2(i))。项目 2(h) 具有额外的蒸汽气氛 6。

[0095] 然后对进料纱线的样品,也即 105°C 处理的纱线和二次处理纱线,进行洗涤和中和。从各纱线获得绞(skein)样品,并通过将该绞样品在五个连续浴中各浸渍 20 秒进行洗涤和中和。这些浴依序为,沸水;2%氢氧化钠水溶液;水;2%乙酸水溶液;和水。第一浴含有沸水,然后四个其它浴保持在 60°C,它们依序为:2%氢氧化钠水溶液;水;2%乙酸水溶液;和水。观察到在洗涤步骤期间纱线长丝易于分开,和纱线表现出几乎没有长丝熔结。

[0096] 然后测定经洗涤和中和的纱线的残余磷含量。在 105°C 处理的纱线和二次处理的纱线分别具有大约 1.7 重量%和 0.3 重量%的残余磷含量。在室温和空气中静置大约 2 小时或者更长时间然后在较高温度辊上处理的纱线具有大约 0.3 重量%的残余磷含量。此外,如上所述对进料纱线样品进行洗涤和中和,而没有去除表面液体或者在加热辊上处理,这些样品的残余磷含量为大约 2.2 重量%磷。

[0097] 表 3

[0098]

样品	进料 纱线	第一阶段 温度 (°C)	缠绕	第二阶段 温度 (°C)	缠绕	磷 (wt%)
2(a)	2-1	105	30	—	—	1.74
2(b)	2-1	105	30	—	—	1.76
2(c)	2-2	105	30	193	30	0.27
2(d)	2-2	105	30	190	30	0.28
2(e)	2-2	105	30	195	30	0.27
2(f)	2-2	—	—	—	—	2.10
2(g)	2-1	—	—	—	—	2.28
2(h)	2-3	风干	—	200	30	0.23
2(i)	2-3	风干	—	193	30	0.26

[0099] 实施例 5

[0100] 以稍微不同的温度和较少的加热辊缠绕重复实施例 4 的过程。所得的纱线显示出几乎没有各长丝的熔结,且所有二次处理纱线都具有低于 0.5 重量%的残余磷含量。另外的加工细节和结果显示在表 4 中。

[0101] 表 4

[0102]

样品	进料 纱线	第一阶段 温度 (°C)	缠绕	第二阶段 温度 (°C)	缠绕	磷 (wt%)
3(a)	3-1	110	4	—	—	2.16
3(b)	3-1	110	4	205	4	0.48
3(c)	3-1	110	4	200	8	0.14
3(d)	3-1	110	4	200	12	0.48
3(e)	3-1	110	4	200	20	0.32

[0103] 在实施例 6-9 中的纱线由纺丝凝固浴直接获得,而不是来自线轴。该纱线在一套 7.5”直径的具有 10 英寸中心线间距的电加热辊上加工,在此所述纱线绕辊以螺旋前进缠绕形式缠绕。

[0104] 在这些实施例中,以实施例 3 所述方式获得绞样品,处理和分析。

[0105] 实施例 6

[0106] 本实施例阐述了两阶段水解方法并辅助阐述控制刚纺成纱线中的长丝的表面酸以避免使用较低温度类型加热表面去除表面液体期间熔结长丝的合意性,其中从凝固浴直接获得刚纺成纤维。如上所述,第一阶段用于去除大部分的表面流体,第二阶段用于快速水解保留在纱线的多磷酸。

[0107] 两种直接由凝固浴获得的湿的进料纱线在一对加热辊上于 57 米/分钟(187 英尺/分钟)分开加工以去除显著量的纱线上的表面液体。向装置添加水喷雾和剥离销以在从纱线去除大部分表面液体之前初次冲洗和从长丝表面剥离酸性流体。这样的设备示于图解

2. 两套鼓风喷雾喷嘴 10 与两套剥离销 11 交替排列。仅将漂洗喷雾施加到直接由凝固获得的进料纱线；在第二阶段没有在纱线上使用喷雾。在图 6 中，①对于第一阶段而言代表由凝固直接获得的两种纱线，以及对于第二阶段而言，其代表线轴展开的，表示来自阶段 1 的纱线。

[0108] 用于处理阶段 1 的湿进料纱线的辊表面温度为 110℃。然后将阶段 1 纱线缠绕到线轴上。然后来自线轴的纱线在于 200℃温度运行的加热辊上以 57 米 / 分钟 (187 英尺 / 分钟) 进行第二阶段加工，在线轴上收集二次加工的纱线 (阶段 1 和 2)。其它的操作细节示于表 5 中。然后阶段 1 纱线的样品和二次加工的纱线 (阶段 1 和 2) 经洗涤和中和。

[0109] 测定经洗涤和中和纱线的残余磷含量。阶段 1 纱线和二次处理纱线分别具有大约 2.45-2.48 重量%和 0.25-0.76 重量%的残余磷含量。二次加工的纱线基本上没有对长丝的熔结或者损伤。

[0110] 表 5

[0111]

样品	进料 纱线	第一阶段 温度 (°C)	缠绕	第二阶段 温度 (°C)	缠绕	磷 (wt%)
4(a)	4-1	110	6	—	—	2.48
4(b)	4-1	110	6	200	6	0.25
4(c)	4-1	110	6	200	12	0.45
4(d)	4-2	110	6	—	—	2.45
4(e)	4-2	110	6	200	6	0.76

[0112] 实施例 7

[0113] 对由纺丝直接获得的两种进料纱线重复实施例 6 的方法，这次带有水喷雾和剥离销，以更好地测定在加热辊上的停留时间的效果。另外的加工细节示于表 6 中。

[0114] 然后测定经洗涤和中和的纱线的磷含量。最终的二次加工纱线具有非常低的残余磷含量，并基本没有对长丝的熔结或损伤。

[0115] 表 6

[0116]

样品	进料 纱线	第一阶段 温度 (°C)	缠绕	第二阶段 温度 (°C)	缠绕	磷 (wt %)
5(a)	5-1	108	6	—	—	2.81
5(b)	5-1	108	6	192	4	0.75
5(c)	5-1	108	6	192	6	0.58
5(d)	5-1	108	6	192	12	0.39
5(e)	5-2	106	6	—	—	2.46
5(f)	5-2	106	6	192	4	0.72
5(g)	5-2	106	6	192	6	0.56
5(h)	5-2	106	6	192	12	0.32

[0117] 实施例 8

[0118] 用由纺丝直接获得的两种进料纱线重复实施例 6 的方法。但是,在该实施例中,纱线被纺丝到为 20% 的磷酸水溶液的凝固浴,而不是在前述实施例中所用的水凝固浴。还通过用三个室温水洗涤盘 15 和额外的整合剥离销 11(图 7) 替换水喷雾改变该方法。

[0119] 对于各进料纱线 (6-1 和 6-2),在即将预先干燥时从剥离销取出液体样品,发现这些液体样品分别具有 2.35 重量%和 1.07 重量%的磷酸含量。其它的加工细节示于表 7。

[0120] 然后测定经洗涤和中和的纱线的残余磷含量。最终的二次加工纱线具有非常低的残余磷含量,并基本没有对长丝的熔结或损伤。

[0121] 表 7

[0122]

样品	进料 纱线	第一阶段 温度 (°C)	缠绕	第二阶段 温度 (°C)	缠绕	磷 (wt %)
6(a)	6-1	108	6	—	—	2.39
6(b)	6-1	108	6	200	4	0.57
6(c)	6-1	108	6	200	6	0.46
6(d)	6-1	108	6	200	11	0.39
6(e)	6-2	108	6	—	—	2.19
6(f)	6-2	108	6	200	4	0.69
6(g)	6-2	108	6	200	6	0.43
6(h)	6-2	108	6	200	12	0.30

[0123] 实施例 9

[0124] 用由凝固直接获得的两种进料纱线重复实施例 6 的方法,区别如下。该方法在没有水喷雾和剥离销情况下进行。同样,针对阶段 1 加工进料纱线的辊表面温度为 110 或者 130°C。其它的操作细节示于表 8。然后,阶段 1 加工纱线和二次加工纱线的样品经洗涤和

中和。

[0125] 然后测定经洗涤和中和的纱线的残余磷含量。阶段 1 纱线具有大约 1.74-1.84 重量%的残余磷含量,而二次处理纱线具有大约 0.69-1.41 重量%的残余磷含量。还观察到该二次处理长丝具有长丝的损伤和某些熔结。

[0126] 表 8

[0127]

样品	进料 纱线	第一阶段 温度 (°C)	缠绕	第二阶段 温度 (°C)	缠绕	磷 (wt%)
C(a)	C-1	130	10	--	--	1.84
C(b)	C-1	130	10	--	--	1.74
C(c)	C-2	110	10	--	--	1.77
C(d)	C-2	110	10	200	7	1.26
C(e)	C-2	110	10	200	10	1.41
C(f)	C-2	110	10	200	10	1.40
C(g)	C-2	110	10	200	15	1.14
C(h)	C-1	130	10	200	7	0.89
C(i)	C-1	130	10	200	15	0.71
C(j)	C-1	130	10	200	15	0.69

[0128] 本文献中例举或描述的各个专利、专利申请和公开的公开内容完全经此引用并入本文。

[0129] 本领域技术人员会认识到,可以对本发明的优选实施方案作出许多变动和修改,并可以在不背离本发明精神的情况下作出这类变动和修改。因此,所附权利要求旨在覆盖落在本发明的真实精神和范围内的所有这类同等的变动。

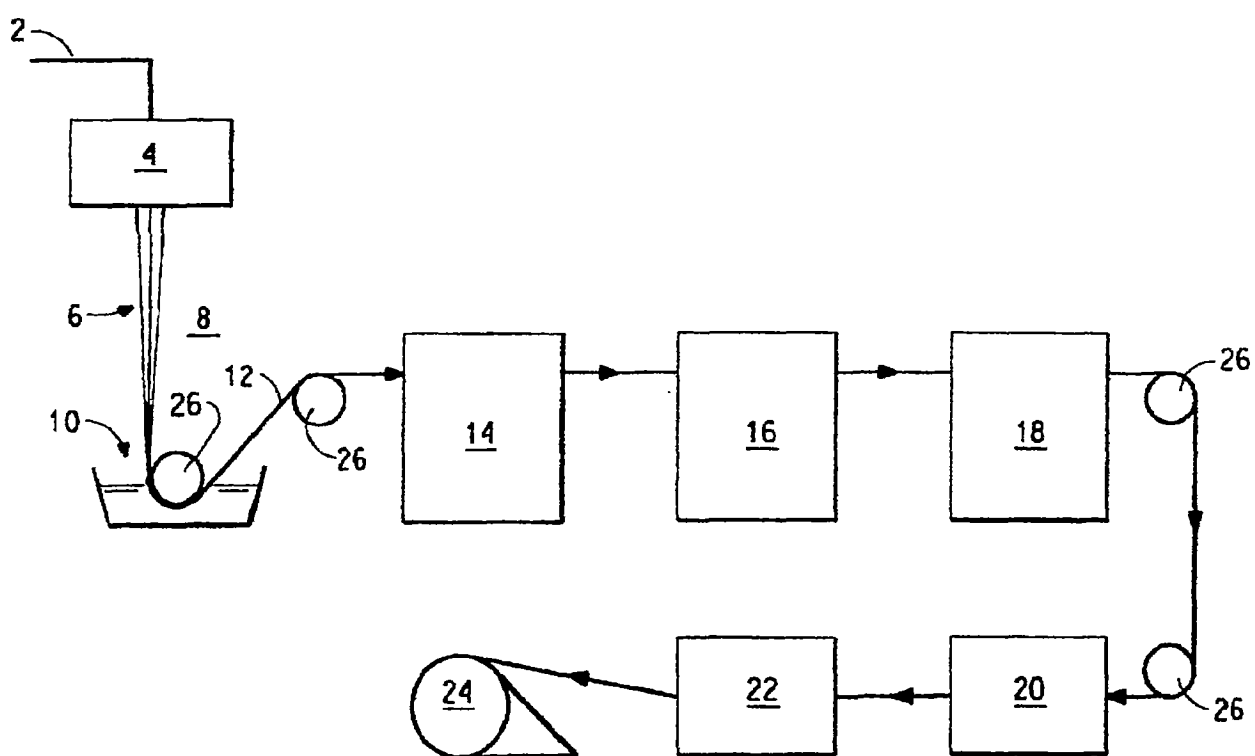


图 1



图 2



图 3



图 4

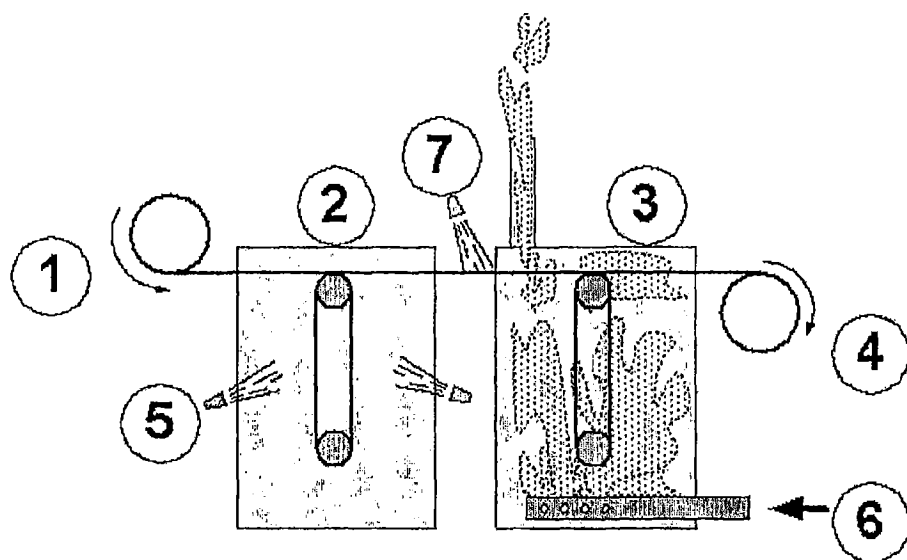


图 5

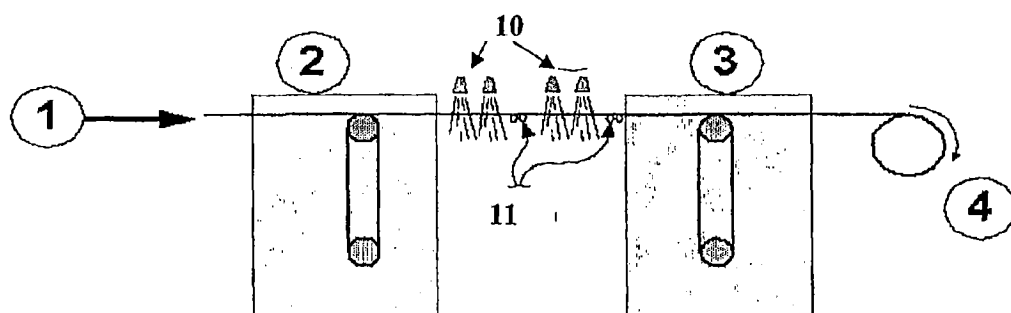


图 6

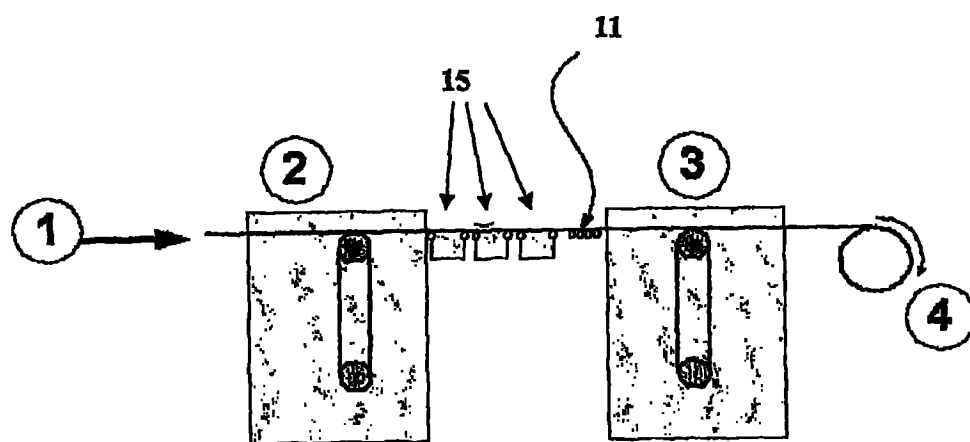


图 7