



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103314144 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201280005345. 5

D01D 10/02(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 01. 13

C08G 69/32(2006. 01)

C08G 73/18(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/432339 2011. 01. 13 US

(56) 对比文件

CN 101542026 A, 2009. 09. 23, 说明书第 3 页最后 1 段, 第 4 页最后 1 段, 实施例 1, 3, 8.

GB 1381181 A, 1975. 01. 22, 说明书第 2 页第 15 行至第 3 页第 12 行, 实施例 2, 3.

CN 1020931 C, 1993. 05. 26, 说明书全文.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2013. 07. 12

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2012/021245 2012. 01. 13

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02012/097254 EN 2012. 07. 19

审查员 赵雅飞

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 S. R. 艾伦 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 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

D01F 6/80(2006. 01)

D01D 10/06(2006. 01)

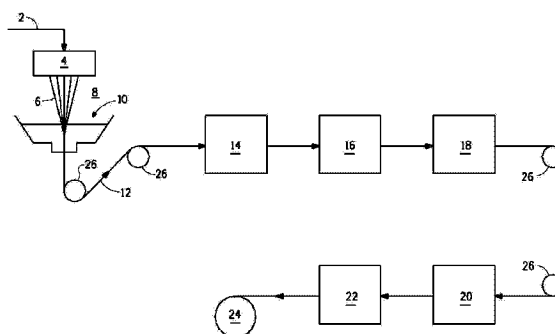
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

共聚物纤维的制备和干燥

(57) 摘要

本发明涉及减少未干燥纤维中的水的方法, 所述纤维包含衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物, 所述方法具有在连续方法中的以下步骤: (a) 在小于 150°C 下干燥具有至少 0.1% 硫的未干燥纤维直到所述纤维的含水量低于 60 重量%的步骤; 以及 (b) 在所述纤维的含水量不超过 60 重量%时在高于 150°C 下进一步干燥所述纤维的步骤; 以及在附加的连续步骤或单独步骤中将所述纤维进一步加热到至少 350°C。



1. 减少未干燥纤维中的水的方法, 所述未干燥纤维包含衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物, 所述方法具有在连续方法中的以下步骤:

(a) 在 150℃或更低的温度下干燥具有至少 0.1 重量%硫的未干燥纤维直到所述纤维的含水量低于 60 重量%的步骤, 其中在少于 10 分钟内实施步骤 (a); 以及

(b) 在所述纤维的含水量低于 60 重量%时在高于 150℃下进一步干燥所述纤维的步骤;

在附加的连续步骤或单独步骤中将所述纤维进一步加热到至少 350℃。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (a) 中在 100℃或更低的温度下干燥所述纤维。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (a) 中在 50℃或更低的温度下干燥所述纤维。

4. 根据前述权利要求 1-3 中任一项所述的方法, 其中在步骤 (a) 中干燥所述纤维直到所述含水量低于 50%。

5. 根据前述权利要求 4 所述的方法, 其中在步骤 (a) 中干燥所述纤维直到所述含水量低于 40%。

6. 根据权利要求 2-3 中任一项所述的方法, 其中在步骤 (a) 之后, 在步骤 (b) 之前, 在附加的步骤中在小于 150℃下进一步干燥所述纤维直到含水量低于 50%。

7. 根据权利要求 2-3 中任一项所述的方法, 其中在步骤 (a) 之后, 在步骤 (b) 之前, 在附加的步骤中在小于 150℃下进一步干燥所述纤维直到含水量低于 40%。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (a) 中将所述纤维加热到 30℃或更高。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中在步骤 (a) 中将所述纤维加热到 40℃或更高。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (a) 中加热所述纤维直到所述含水量为 6 重量%或更低。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在少于 180 秒钟内实施步骤 (a)。

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在最后的步骤中在高于 400℃下加热所述纤维。

13. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (a) 中在至少 0.1gpd 的张力下加热所述纤维。

14. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在最后的步骤中在小于 1gpd 的张力下加热所述纤维。

15. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔数与所述对苯二胺的摩尔数的比率为 30/70 至 85/15。

16. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中所述比率为 45/55 至 85/15。

17. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述加热通过使所述纤维与加热气体接触来完成。

18. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (a) 中在烘箱中加热所述纤维。

19. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中通过 (i) 使所述长丝与热表面接触并且 (ii) 与加热气体接触来加热所述纤维。

20. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中使所述纤维与所述加热气体在烘箱中接触。

21. 根据权利要求 1 所述的方法,其中通过使所述长丝与热表面接触来加热所述纤维。
22. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 (a) 所述对苯二胺和 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔数与 (b) 所述对苯二酰二氯的摩尔数的比率为 0.9-1.1。
23. 制备长丝的方法,所述长丝包含衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物,所述方法包括在连续方法中的以下步骤:
- (a) 由所述共聚物的硫酸溶液纺丝长丝进入凝固浴的步骤;
 - (b) 使所述长丝与 (i) 洗液和 (ii) 中和流体中的一种或多种接触的步骤;
 - (c) 在 150℃或更低的温度下干燥具有至少 0.1 重量%硫的所述长丝直到所述长丝的含水量低于 60 重量%的步骤;
 - (d) 在高于步骤 (c) 的温度下进一步干燥所述长丝的任选步骤;
- 其中在少于 10 分钟内实施所述步骤 (c) 和 (d) 的组合;
- (e) 在所述纤维的含水量低于 60 重量%时在高于 150℃下进一步干燥所述长丝的步骤;
- 在附加的连续步骤或单独步骤中将所述长丝进一步加热到至少 350℃。
24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中在步骤 (c) 中将所述长丝加热到 30℃或更高。
25. 根据权利要求 23-24 中任一项所述的方法,其中在步骤 (c) 中将所述长丝加热到 40℃或更高。
26. 根据权利要求 23 所述的方法,其中在步骤 (c) 或 (d) 中加热所述长丝直到所述含水量为 6 重量%或更低。
27. 根据权利要求 23 所述的方法,其中在少于 180 秒钟内实施所述步骤 (c) 和 (d) 的组合。
28. 根据权利要求 23 所述的方法,其中在最后的步骤中在高于 400℃下加热所述长丝。
29. 根据权利要求 23 所述的方法,其中在步骤 (c) 中在至少 0.1gpd 的张力下加热所述长丝。
30. 根据权利要求 23 所述的方法,其中在最后的步骤中在小于 1gpd 的张力下加热所述长丝。
31. 根据权利要求 23 所述的方法,其中通过使所述长丝与热表面接触来加热所述长丝。

共聚物纤维的制备和干燥

技术领域

[0001] 本专利申请涉及制备和干燥共聚物纤维的方法。

背景技术

[0002] 在过去几十年中聚合物化学和技术的发展启动了高性能聚合物纤维的发展。例如,杂环刚性棒状聚合物的液晶聚合物溶液可通过将液晶聚合物溶液纺丝成纺液长丝,从纺液长丝去除溶剂,洗涤和干燥纤维;并且如果需要进一步热处理干燥的纤维而形成高强度纤维。高性能聚合物纤维的一个例子是对位芳族聚酰胺纤维例如聚(对苯二甲酰对苯二胺)(“PPD-T”或“PPTA”)。

[0003] 纤维强度通常与一种或多种聚合物参数相关,包括组成、分子量、分子间相互作用、主链、残余溶剂或水、大分子取向和处理过程。例如,纤维强度通常随着聚合物长度(即,分子量)、聚合物取向、以及强分子间相互吸引作用的存在而增加。由于高分子量刚性棒状聚合物用于形成由其可纺丝纤维的聚合物溶液(“纺液”),从而增加分子量通常导致增加的纤维强度。

[0004] 衍生自5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑、对苯二胺和对苯二酰二氯的纤维是本领域已知的。盐酸作为聚合反应的副产物产生。大多数由此种共聚物制成的纤维通常直接由聚合溶液纺丝而无需进一步处理。此种共聚物是俄国制造的高强度纤维(例如商品名为Armos[®]和Rusar[®])的基础。参见俄国专利申请2,045,586。然而,可从聚合溶液中分离所述共聚物,然后将其再溶解在另一种溶剂中,通常为硫酸,从而纺丝纤维。

[0005] 此前,衍生自5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑、对苯二胺和对苯二酰二氯的共聚物的纤维在连续方法中甚至在低干燥温度下干燥时易于热损伤是不欣赏的。该热损伤可产生具有降低的拉伸特性的纱线。因此,需要新的干燥和进一步热处理这些共聚物纤维而不损伤的方法。

[0006] 由聚合溶液直接制备共聚物纤维而制备用于弹道和其它芳族聚酰胺最终用途的合格产品的已知方法非常昂贵并具有非常低的投资经济性。因而,本领域需要制造方法,其中共聚物溶解在普通溶剂中,例如硫酸,其与本领域的已知方法相比具有改善的经济性并且提供了具有优异长效物理特性的共聚物纤维。

发明内容

[0007] 在一些实施例中,本发明涉及减少未干燥(never-dried)纤维中的水的方法,所述纤维包含衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物。所述方法具有在连续方法中的以下步骤:(a)在150℃或更低的温度下干燥具有至少0.1重量%的硫的未干燥纤维直到纤维的含水量低于60重量%的步骤,以及(b)在纤维的含水量低于60重量%时在高于150℃下进一步干燥纤维的步骤。在附加的连续步骤或单独步骤中将所得的干燥纤维进一步加热到至少350℃。在一些实施例中,在步骤(a)中在100℃或更低的温度下或在50℃或更低的温度下干燥所述纤维。

[0008] 在某些实施例中,在步骤(a)中干燥所述纤维直到含水量低于50%。在一些方法中,在步骤(a)中干燥所述纤维直到含水量低于40%。

[0009] 在步骤(a)和(b)之间和/或在步骤(b)和进一步的干燥步骤之间可存在附加的方法。在一些实施例中,在步骤(a)之后,在步骤(b)之前,在附加的步骤中在小于150℃下进一步干燥所述纤维直到含水量低于50%。在其它实施例中,在步骤(a)之后,在步骤(b)之前,在附加的步骤中在小于150℃下进一步干燥所述纤维直到含水量低于40%。

[0010] 在某些方法中,在步骤(a)中将所述纤维加热到30℃或更高。在其它方法中,在步骤(a)中将所述纤维加热到40℃或更高。

[0011] 在本发明的一些实施例中,在步骤(a)中可进行加热直到所述纤维具有6重量%或更低的含水量。在一些实施例中,在少于10分钟内实施步骤(a)。在其它实施例中,在少于180秒钟内实施步骤(a)。

[0012] 关于进一步的加热步骤,在最后的步骤中在高于400℃下加热所述长丝。

[0013] 在加热步骤期间可将张力施加到所述长丝。在一些优选的实施例中,在步骤(a)中在至少0.11gpd的张力下加热所述长丝。在某些优选的实施例中,在最后的步骤中在1gpd或更低的张力下加热所述长丝。

[0014] 优选的共聚物包括衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的那些。在一些实施例中,5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与对苯二胺的摩尔的比率为30/70至85/15。在其它实施例中,所述比率为45/55至85/15。对于一些共聚物,(a)对苯二胺和5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与(b)对苯二酰二氯摩尔的比率为0.9-1.1。

[0015] 可使用任何实际加热方法。在一些方法中,所述加热通过使所述纱线与加热气体接触来完成。加热气体可为不损坏纱线的任何气体。加热气体的例子包括空气和氮气。加热气体可在步骤(a)的烘箱内。作为另一种选择,通过使所述长丝与热表面接触来加热所述长丝。

[0016] 本发明的另一方面涉及制备长丝的方法,所述长丝包含衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物,所述方法包括在连续方法中的以下步骤:

[0017] (a) 由共聚物的硫酸溶液纺丝长丝进入凝固浴的步骤;

[0018] (b) 使所述长丝与(i)洗液和(ii)中和流体中的一种或多种接触的步骤;以及

[0019] (c) 在150℃或更低的温度下干燥具有至少0.1%硫的未干燥纤维直到纤维的含水量低于60重量%的步骤;

[0020] (d) 在高于步骤(c)的温度下进一步干燥纤维的任选步骤;

[0021] (e) 在纤维的含水量低于60重量%时在高于150℃下进一步干燥纤维的步骤;

[0022] 在附加的连续步骤或单独步骤中将所述纤维进一步加热到至少350℃。在一些实施例中,在最后的步骤中将所述长丝加热到高于400℃。

[0023] 在一些实施例中,在少于10分钟内实施步骤(c)和(d)的组合。在其它实施例中,在少于180秒钟内实施步骤(c)和(d)的组合。

[0024] 在某些实施例中,在步骤(c)中在至少0.1gpd的张力下加热所述长丝。在某些实施例中,在最后的步骤中在低于1gpd的张力下加热所述长丝。关于加热温度,在步骤(c)

中将所述纤维加热到 30℃或更高或者加热到 40℃或更高。在一些优选的实施例中,在步骤(c)或(d)中将所述纤维加热直到含水量为 6 重量%或更低。

附图说明

[0025] 当结合附图阅读时,可进一步理解上述发明内容以及以下具体实施方式。为了举例说明本发明的目的,在附图中示出了本发明的示例性实施例;然而本发明并不限于所公开的具体方法、组合物及装置。在附图中:

[0026] 图 1 是纤维制备方法的示意图。

[0027] 图 2 呈现了纱线的相对韧度对第一干燥辊温度的曲线图。

具体实施方式

[0028] 通过参见与附图以及实例相关的以下具体实施方式可更易于理解本发明,所述附图以及实例形成本公开的一部分。应当理解,本发明并不限于本文所述和/或所示的具体装置、方法、条件或参数,并且本文所用的术语仅为了以举例的方式描述具体实施例的目的,并不旨在限制受权利要求书保护的本发明。

[0029] 如包括所附权利要求的说明书中所用,单数形式“一种”、“一个”和“该/所述”包括复数形式,并且提及的具体数值至少包括该具体值,除非上下文清楚地另外指明。当表述数值的范围时,另一个实施例包括从一个具体值和/或到另一个具体值。类似地,当值被表示为近似值时,应当理解,通过利用先行词“大约”,特定值形成另一个实施例。所有范围均包括或结合端值在内。当任何组分或任何公式中的任何变量不止一次出现时,其每次出现的定义与每次在其它地方出现的定义无关。仅在取代基和/或变量的组合形成稳定化合物时,才允许此类组合。

[0030] 所谓“未干燥”意指纤维的含水量为纤维的至少 75 重量%。

[0031] 本发明涉及一种方法,其在高固体份(7 重量%或更高)下在 NMP/CaCl₂或 DMAC/CaCl₂中进行 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑、对苯二胺和对苯二酰二氯的聚合,分离共聚物屑粒,将分离的共聚物屑粒溶解在浓硫酸中以形成液晶溶液,并且将溶液纺丝成纤维。所谓“固体”意指共聚物的质量与溶液的总质量(即共聚物加溶剂的质量)的比率。

[0032] 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑、对苯二胺和对苯二酰二氯的共聚反应可通过本领域已知的方法来完成。参见,例如 PCT 专利申请 2005/054337 和美国专利申请 2010/0029159。通常,一种或多种酰基氯和一种或多种芳族二胺可在酰胺极性溶剂例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基咪唑烷酮等中进行反应。在一些实施例中,N-甲基-2-吡咯烷酮是优选的。

[0033] 在一些实施例中,在共聚之前或期间,以适宜的量加入无机盐溶解剂例如氯化锂或氯化钙等,从而提高所得共聚酰胺在酰胺极性溶剂中的溶解度。通常,加入相对于酰胺极性溶剂 3 至 10 重量%。在获得期望的聚合度之后,所述共聚物以未中和屑粒的形式存在。所谓“屑粒”意指所述共聚物为易碎材料或凝胶的形式,当剪切时其容易分离成可识别的分离块状体。所述未中和的屑粒包括共聚物,聚合溶剂,溶解剂和副产物水以及来自缩合反应的酸,通常为盐酸(HCl)。

[0034] 在聚合反应完成之后,然后使未中和的屑粒与碱接触,所述碱可为碱性无机化合

物,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、氢氧化铵等。所述碱性无机化合物可在水溶液中使用以进行 HCl 副产物的中和反应。如果需要,所述碱性化合物可为有机碱,例如二乙胺或三丁胺或者其它胺。通常,未中和的共聚物屑粒通过洗涤与含水碱接触,其将酸性副产物转化成盐(通常如果氢氧化钠是所述碱并且 HCl 是所述酸性副产物则为氯化钠)并且还去除了一些聚合溶剂。如果需要,可将未中和的共聚物屑粒任选地用水在与碱性无机化合物接触之前先洗涤一次或多次以去除过量的聚合溶剂。一旦将共聚物屑粒中的酸性副产物中和,可采用附加的水洗以去除盐和聚合溶剂并降低屑粒的 pH,如果需要。

[0035] 本发明还涉及形成芳族聚酰胺纱线的方法,其包括将衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物屑粒溶解在硫酸中以形成纺丝溶液,其中所述共聚物屑粒在形成所述纺丝溶液之前被中和;所述共聚物具有至少 3dl/g 的特性粘度并且具有小于 0.4mol/Kg 的可滴定酸。在一个优选实施例中,所述共聚物屑粒通过用含水碱洗涤而中和。对苯二酰二氯还称为对苯二甲酰氯。

[0036] 所述共聚物优选使用溶液纺丝纺成纤维。通常,这包括将中和的共聚物屑粒在适宜的溶剂中溶液化以形成纺丝溶液(还称为纺丝纺液),优选的溶剂是硫酸。发明人已经发现,当将此种中和的屑粒与硫酸在溶液化步骤中混合时,使用本文所述的已经被中和的共聚物屑粒显著地降低了纺丝纺液中气泡的形成。如果共聚物屑粒是没有被中和的,则共聚物中的盐酸副产物将会在与硫酸接触时挥发并且在纺丝纺液中形成气泡。由于纺丝纺液的溶液粘度相对较高,在溶液化期间形成的任何此类气泡趋于保留在纺丝纺液中,并且纺成长丝。当在硫酸中溶液化时,中和的共聚物屑粒提供了基本上无气泡并且因此更均匀的纺丝溶液,据信它提供更均匀的优异的共聚物长丝和纤维。

[0037] 含有本文所述的共聚物的纺丝纺液可使用任意数目的方法纺丝成纺液长丝;然而,湿法纺丝和“气隙”纺丝是最有名的。用于这些纺丝方法中的喷丝头和浴的一般构造是本领域熟知的,美国专利 3,227,793、3,414,645、3,767,756 和 5,667,743 中的附图说明了用于高强度聚合物的此种纺丝方法。在“气隙”纺丝中,喷丝头通常先将纤维挤出进入气体例如空气中,并且是形成长丝的一种优选方法。

[0038] 据信除了用中和的共聚物屑粒制备纺丝纺液以外,为了最佳的纤维特性,由酸溶剂纺丝纤维的制造方法不仅附加包括从纺液长丝中萃取酸溶剂的步骤,而且还包括进一步除去和/或中和与纤维中的共聚物相关联或者附着在其上的任何残余的酸。据信如果此操作失效可导致纤维中的共聚物更多潜在的降解并且接着随着时间推移降低纤维的机械性能。

[0039] 图 1 中显示了制备共聚物长丝或纱线的一种方法。纺液 2,包括共聚物和硫酸,通常含有对于聚合物而言足够高的聚合物浓度,从而在挤出和凝固之后形成可接受的长丝 6。当所述聚合物是溶致液晶时,纺液 2 中的聚合物浓度优选足够高以提供液晶纺液。聚合物的浓度优选为至少约 7 重量%,更优选至少约 10 重量%并且最优选至少约 14 重量%。

[0040] 聚合物纺液溶液 2 可含有添加剂例如抗氧化剂、润滑剂、紫外线遮蔽剂、着色剂等,其通常可被掺入。

[0041] 聚合物纺液溶液 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 优选含有多个孔。喷丝头中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,期望最大化孔的数目。喷丝头 4 可含有多达 100 或 1000 个或者更多个孔,它

们可布置成圆形或网格,或者任何其它期望的布置方式。喷丝头 4 可使用不被纺液溶液 2 严重降解的任何材料构成。

[0042] 图 1 的纺丝方法采用了“气隙”纺丝(有时还称为“干喷”湿纺丝)。纺液 2 排出喷丝头 4 并且以非常短的持续时间进入喷丝头 4 和凝固浴 10 之间的间隙 8(通常称作“气隙”,虽然它不需要包含空气)。间隙 8 可包含不引起凝固或不会与纺液发生不利反应的任何流体,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,并且被立即引入液体凝固浴中。作为另外一种选择,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进入凝固浴的液体,并且通常将喷丝头浸没或定位在凝固浴表面的下面。任一纺丝方法都可用于提供用于本发明方法的纤维。在本发明的一些实施例中,气隙纺丝是优选的。

[0043] 长丝 6 是在含有水或水和硫酸的混合物的凝固浴 10 中“凝固的”。如果同时挤出多根长丝,则它们可在凝固步骤之前、期间或之后被结合成复丝。如本文所用,术语“凝固”并不一定意味着纺液长丝 6 是流动的液体并且转变成固相。可将纺液长丝 6 置于足够低的温度下,使得其在进入凝固浴 10 之前基本上不流动。然而,凝固浴 10 确实能保证或完成长丝的凝固,即聚合物从纺液溶液 2 转化为基本上固态的聚合物长丝 12。凝固步骤期间去除的溶剂(即硫酸)的量将取决于凝固浴中长丝 6 的停留时间、浴 10 的温度以及其中溶剂的浓度。例如,在约 23℃ 的温度下使用 18 重量%共聚物/硫酸溶液,约一秒的停留时间将去除存在于长丝 6 中约 30%的溶剂。

[0044] 凝固浴之后,可将所述纤维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或者通过用水溶液喷雾所述纤维来完成。洗涤箱通常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环绕并穿越所述辊行进。当纱线 12 环绕辊行进时,会对其喷雾洗涤流体。洗涤流体连续收集在箱的底部,并从此处排出。

[0045] 一种或多种洗涤流体的温度优选地大于 30℃。也可以蒸气形式(蒸汽)来施用洗涤流体,但以液体形式使用更为方便。优选地,使用多个洗涤浴或箱。纱线 12 在任何一个洗涤浴或箱 14 中的停留时间将取决于期望的纱线 12 中的残留的硫浓度。在连续方法中,在优选的多个洗涤浴和/或箱中的整个洗涤方法的持续时间优选地不大于约 10 分钟,更优选地大于约 5 秒钟。在一些实施例中,整个洗涤方法的持续时间为 20 秒或更长;一些实施例中,整个洗涤在 400 秒或更短时间内完成。在间歇方法中,整个洗涤方法的持续时间可以大约小时计,多达 12 至 24 小时或更长。

[0046] 中和和纱线中的硫酸可在浴或箱 16 中进行。在一些实施例中,中和浴或箱可跟随一个或多个洗涤浴或箱。洗涤可通过将纤维浸入浴中或者通过用水溶液喷雾所述纤维来完成。中和可在一个浴或箱或者在多个浴或箱中进行。在一些实施例中,优选用于中和硫酸杂质的碱包括 NaOH;KOH; Na_2CO_3 ; NaHCO_3 ; NH_4OH ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K_2CO_3 ; KHCO_3 ;或三烷基胺(优选三丁胺);其它胺;或它们的混合物。在一个实施例中,碱是水溶性的。在一些优选的实例中,中和溶液是含有 0.01 至 1.25 摩尔碱/升,优选 0.01 至 0.5 摩尔碱/升的含水碱。阳离子的量也取决于暴露于碱的时间和温度以及洗涤方法。在一些优选的实施例中,所述碱是 NaOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。用碱处理纤维之后,所述方法可任选地包括以下步骤:使纱线与含有水或酸的洗涤溶液接触以去除所有或基本上所有过量的碱。这种洗涤溶液可被施用于一个或多个洗涤浴或箱 18 中。

[0047] 洗涤和中和之后,纤维或纱线 12 可在干燥器 20 中干燥以除去水和其它液体。可使用一个或多个干燥器。在某些实施例中,所述干燥器可为烘箱,其使用加热的空气干燥所述纤维。在其它实施例中,可使用加热辊来加热所述纤维。在干燥器中将所述纤维加热到至少约 20℃但小于约 100℃的温度直到纤维的含水量为 20 重量%或更低。在一些实施例中,将所述纤维加热到 85℃或更低。在一些实施例中,在那些条件下加热所述纤维直到纤维的含水量为所述纤维的 14 重量%或更低。发明人已经发现低温干燥是改善纤维强度的优选途径。具体地,发明人已经发现,当未干燥纱线经历的第一干燥步骤是在温和的温度下进行(即,加热辊、烘箱中的加热气氛等)而不是在商业规模上干燥高强度纤维的连续方法中所使用的通常温度下进行时,可获得最佳的纤维强度特性。据信,共聚物纤维比 PPD-T 均聚物具有更强的对水的亲和力;这种亲和力降低了干燥期间水扩散出聚合物的速率,并且接着如果将未干燥纱线直接暴露于典型的高干燥温度下(通常用于产生大的热驱动力并且降低干燥时间),则将会对纤维造成不可挽回的损伤,导致纤维强度降低。在一些实施例中,将所述纤维至少加热到约 30℃;在一些实施例中,将所述纤维至少加热到约 40℃。

[0048] 干燥器停留时间少于 10 分钟并且优选少于 180 秒钟。所述干燥器可提供氮气或其它非反应性气氛。所述干燥步骤通常在大气压下进行。然而,如果需要,所述步骤可在减压下进行。在一个实施例中,所述长丝在至少 0.1gpd 的张力下,优选在 2gpd 或更大的张力下干燥。

[0049] 干燥步骤之后,将所述纤维优选进一步加热到至少 350℃的温度,例如在热定型装置 22 中进行。可使用一种或多种装置。例如,此类方法可在氮气吹扫的管炉 22 中进行以增加韧度和/或减少长丝中分子的机械应变。在一些实施例中,将所述纤维或纱线加热到至少 400℃的温度。在一个实施例中,将所述长丝进一步地在 1gpd 或更小的张力下,使用仅足够牵引纱线通过加热装置的张力。

[0050] 在一些实施例中,所述加热是多步方法。例如,在第一步中,将所述纤维或纱线在 200 至 360℃的温度下在至少 0.2cN/dtex 的张力下加热,接着进行第二加热步骤,其中将所述纤维或纱线在 370 至 500℃的温度下在小于 1cN/dtex 的张力下加热。

[0051] 最后,将纱线 12 在卷绕装置 24 上缠绕包装。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。此类装置是本领域熟知的并且可使用任何适宜的装置。

[0052] 聚合物的分子量通常根据一种或多种稀释溶液粘度测量而监测或者与其相关联。因此,相对粘度(“ V_{rel} ”或“ η_{rel} ”或“ n_{rel} ”)和特性粘度(“ V_{inh} ”或“ η_{inh} ”或“ n_{inh} ”)的稀释溶液测量通常用于监测聚合物的分子量。根据以下表达式,稀释聚合物溶液的相对粘度和特性粘度是相关联的

$$[0053] \quad V_{inh} = \ln(V_{rel})/C,$$

[0054] 其中, $\ln$ 是自然对数函数并且 C 是聚合物溶液的浓度。 V_{rel} 是无单位比值,因此 V_{inh} 以浓度倒数单位表达,通常作为分升/克(“dl/g”)。

[0055] 本发明还进一步部分地涉及织物,其包括本发明的长丝或纱线,以及制品,其包括本发明的织物。为了本文的目的,“织物”意指任何机织、针织或非织造结构。所谓“织造”意指任何织物编织,例如平织、四经破缎纹织、方平织、缎纹编织、斜纹编织等。所谓“针织”意指通过将一个或多个经线、纤维或复丝纱线相互环连或相互交叉而制备的结构。所谓“非

织造”意指纤维网络,包括单向纤维(如果在基质树脂中含有),毡等。

[0056] “纤维”是指相对柔韧的、具有高的长宽比的物质单元,其中所述宽度跨越垂直于其长度的横截面区域。在本文中,术语“纤维”与术语“长丝”互换使用。本文所述的长丝横截面可为任何形状,但是通常为圆形或菜豆形。纺丝到卷装中线轴上的纤维称作连续纤维。纤维可被切割成短长度,称作短纤维。纤维可被切割成更小的长度,称作絮状物。本文使用的术语“纱线”包括长丝的丝束,还称为复丝纱线;或包括多根纤维的绳;或纺丝的短纤维纱线。纱线可被缠结和/或加捻。

[0057] 测试方法

[0058] 根据 ASTM D 885 确定纱线韧度,其是纤维的最大或者断裂应力,表达为每单元横截面积上的力,以 giga-Pascals (GPa) 的形式,或者为每单位质量每长度上的力,以克/丹尼尔或克/分特的形式。

[0059] 使用溶液在 0.5g/dl 的聚合物浓度 (C) 下并且在 25℃ 的温度下确定特性粘度,在所述溶液中聚合物被溶解在浓硫酸中,浓度为 96 重量%。然后以 $\ln(t_{\text{poly}}/t_{\text{solv}})/C$ 计算特性粘度,其中 t_{poly} 是聚合物溶液的滴落时间,并且 t_{solv} 是纯溶剂的滴落时间。

[0060] 根据 ASTM D4239 方法 B 确定硫的百分比。

[0061] 通过以下方法获得纤维的含水量,即将纤维样品第一次称重,将样品在 300℃ 的烘箱中放置 20 分钟,然后立即对样品再次称重。然后通过从初始样品重量中减去干燥样品重量然后除以干燥样品重量乘以 100 来计算含水量。

[0062] 给出了许多以下实例以示出本发明的多种实施例,并且其不应被理解为以任何方式的限制。所有份数和百分比均按重量计,除非另外指明。

[0063] 实例:一般情况

[0064] 共聚物通过将单体对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯共聚而制备。5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑与对苯二胺的摩尔比为 70 : 30 并且对苯二胺和 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的摩尔比为 1 : 1。然后制备聚合物在硫酸中的纺丝溶液并且由喷丝头中气隙纺丝长丝进入凝固浴以形成共聚物纱线。所述纱线由 270 根长丝构成,其具有 3 丹尼尔/长丝的线密度。然后用水洗涤所述纱线并且悬缠到线轴上。在此纱线样品上测量特性粘度和硫的百分比。所得纱线具有 3.08 重量%的硫含量以及 3.54dl/g 的特性粘度。

[0065] 然后将所述纱线从线轴进料到 10 个连续的洗涤箱模块系列,每个具有一对洗涤辊。使用每个模块中一对辊周围的 20 个螺旋套将所述纱线洗涤通过所有 10 个连续的模块。第六和第八模块中的洗涤液为 2% 重量的氢氧化钠水溶液。其它的洗涤在无味水中进行。然后将湿纱线如以下实例中所示进行干燥。

[0066] 比较例 A

[0067] 将湿纱线样品运行通过具有辊的高温烘箱。湿纱线接触的第一加热辊具有 180℃ 的表面温度。所述纱线在该温度下干燥。

[0068] 实例 1

[0069] 首先将湿纱线的几个样品运行穿过在恒定表面温度下运转的低温干燥辊,然后运行通过具有比较例中提到的辊的高温烘箱。在不同的干燥辊温度下进行各自的单独运行,接着在有辊烘箱中在 180℃ 下高温干燥。具体地,湿纱线的单独样品运行通过在以下温度下

操作的干燥辊:25℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、以及 120℃。换言之讲,湿纱线接触的第一加热辊为 25℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、以及 120℃。干燥辊上的总停留时间为 4.5 分钟,然后将其通过联接的辊烘箱以完成干燥。

[0070] 实例 2

[0071] 然后将来自实例 1 的纱线组和来自对比实例 A 的纱线各自单独并且相等地在耐火型管式烘箱中进行热处理,烘箱在最高温度 400℃ 下操作。然后测试每根纱线的韧度,然后对如实例 1 中所示的纱线经历的第一辊温度作曲线图。然后使用以下公式计算这些纱线的相对韧度;为方便起见,选择最高测量韧度作为基准韧度:

[0072] 相对韧度 = 实际韧度 / 基准韧度

[0073] 图 2 是第一辊温度对相对韧度的曲线图,并且示出了由控制纱线所经历的起始干燥温度而导致的较高的纱线韧度。

[0074] 实例 3

[0075] 实例 1 和实例 2 可通过使用至少 0.1gpd 的张力干燥纱线,接着使用小于 1gpd 的张力热处理相同的纱线而重复,获得类似的结果。

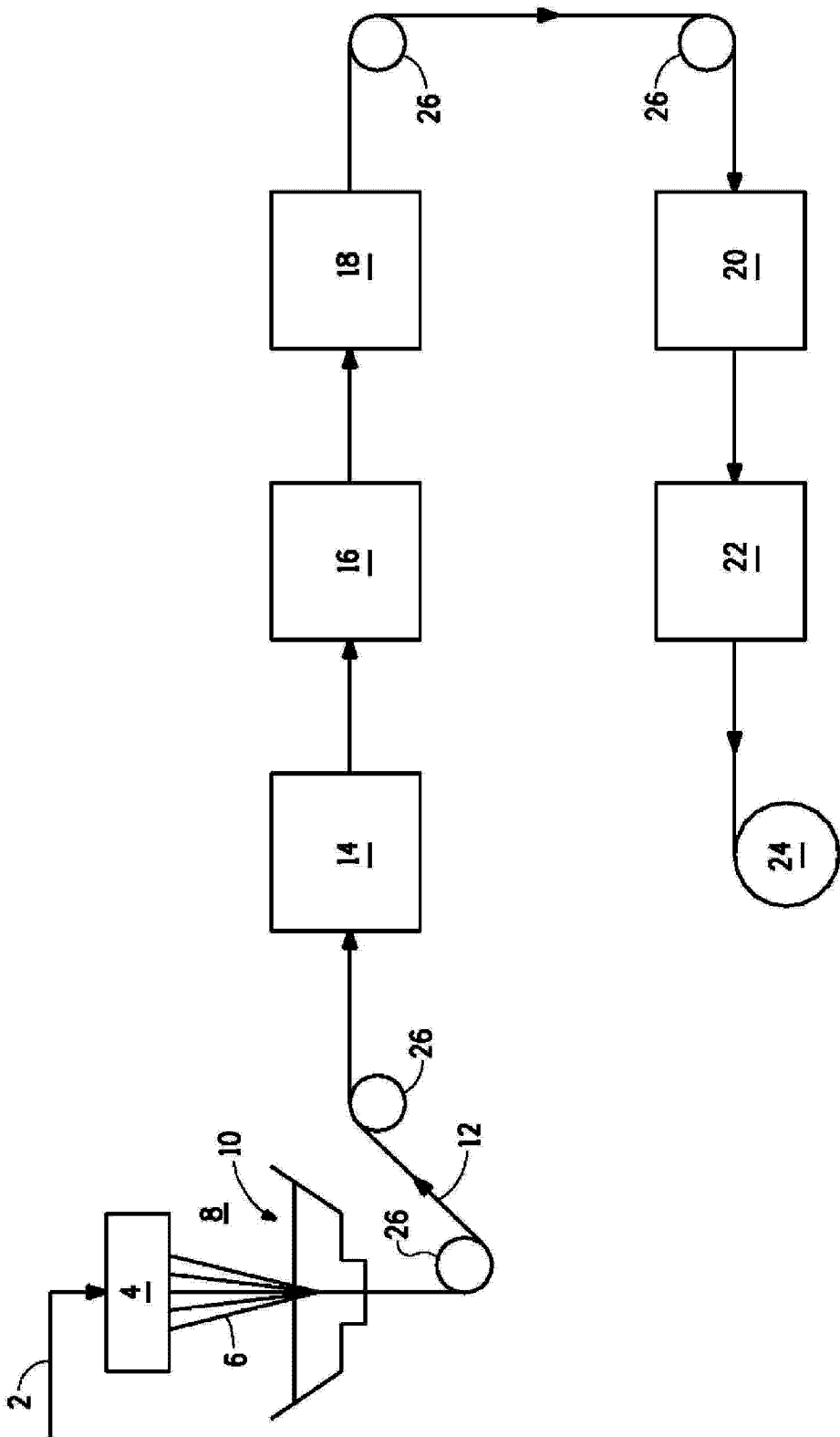


图 1

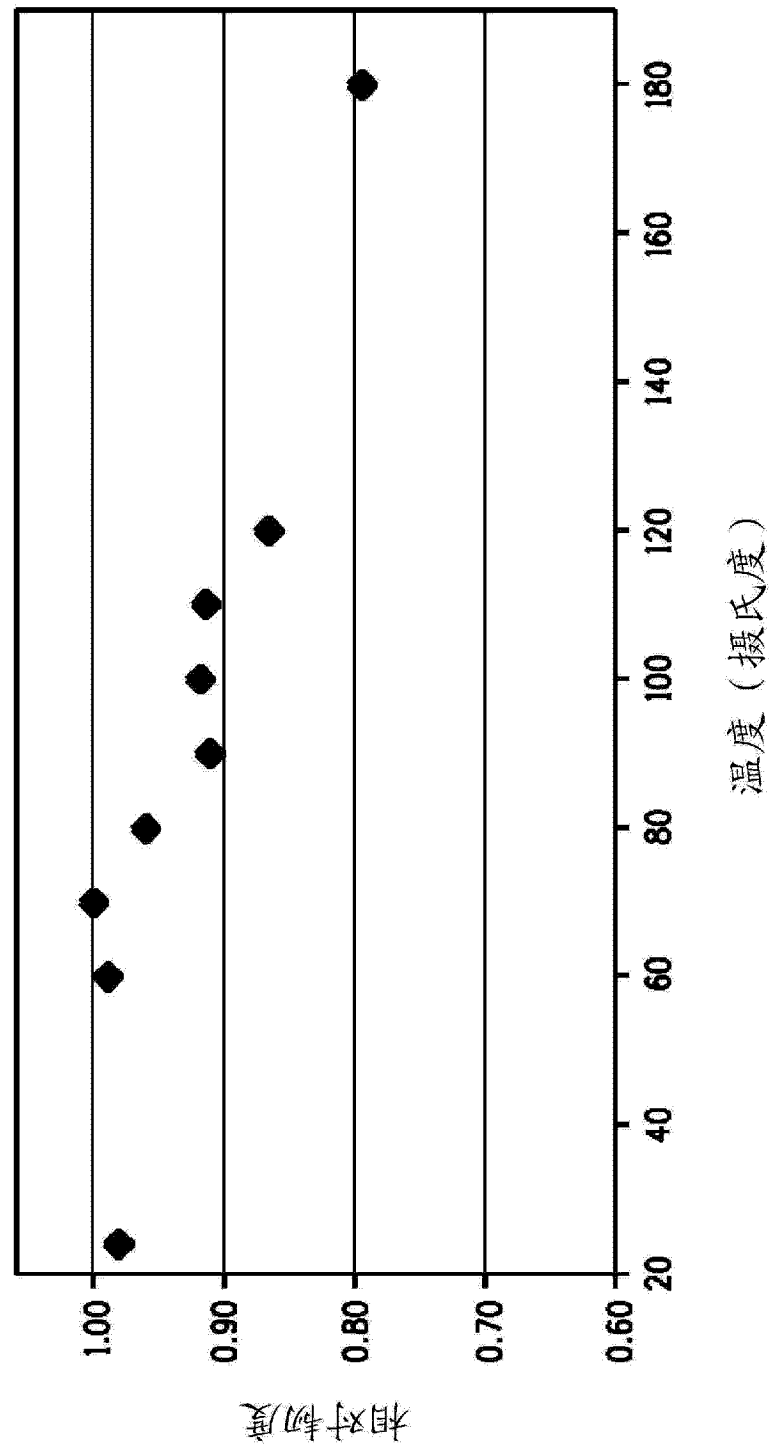


图 2