



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101238248 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 27

(21) 申请号 200680018811. 8

(22) 申请日 2006. 03. 27

(30) 优先权数据

60/665, 885 2005. 03. 28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 11. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/011652 2006. 03. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02006/135470 EN 2006. 12. 21

(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 S·R·艾伦 S·D·穆尔

C·W·纽顿 D·J·罗迪尼

D·J·西克马

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘冬 范赤

(51) Int. Cl.

D01F 6/74(2006. 01)

D01D 10/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5772942 A, 1998. 06. 30, 第2栏第20—45行, 第6栏第11—60行, 第9栏第66行—第10栏第50行, 权利要求1—9, 实施例1—8.

CN 1155305 A, 1997. 07. 23, 全文.

WO 9620303 A, 1996. 07. 04, 全文.

CN 1155303 A, 1997. 07. 23, 全文.

审查员 董喜庆

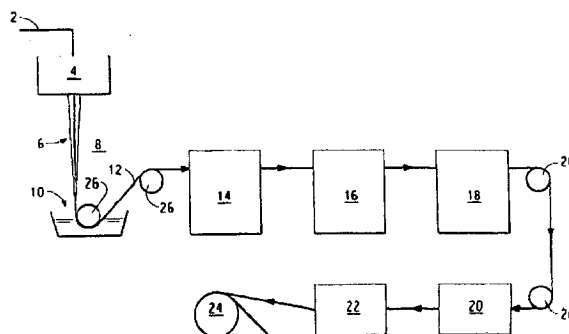
权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制备聚芳并唑纱的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备聚芳并唑复丝纱的连续方法, 所述方法包括:a) 将包含聚芳并唑聚合物和多磷酸的溶液挤过多个喷丝孔以制成多根长丝;b) 用所述长丝形成复丝纱;c) 通过将纱加热到高于约120℃的温度历经最高达约2分钟使纱中的至少一些多磷酸水解;d) 从纱清洗出至少一些水解的多磷酸;e) 将经清洗的纱干燥;f) 任选将纱加热到高于约300℃, 和g) 以每分钟至少约50米的速度收集纱。



1. 一种制备聚芳并唑复丝纱的连续方法,所述方法包括:
 - a) 将包含聚芳并唑聚合物和多磷酸的溶液挤出通过多个喷丝孔以制成多根长丝;
 - b) 用所述长丝形成复丝纱;
 - c) 通过将纱加热到高于 120℃ 的温度历经最高达 2 分钟使纱中的至少一些多磷酸水解;
 - d) 从纱洗涤出至少一些水解的多磷酸;
 - e) 将经洗涤的纱干燥;
 - f) 任选将纱加热到高于 300℃,和
 - g) 以每分钟至少 50 米的速度收集纱。
2. 权利要求 1 的方法,所述方法另外包括在所述水解之前调理所述纱。
3. 权利要求 1 的方法,其中在所述挤出之后,所述长丝通过气隙,随后通过凝固浴。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述溶液为液晶溶液。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述聚芳并唑聚合物由单体形成,所述单体为 2,5-二巯基对苯二胺、对苯二甲酸、双-(4-苯甲酸)、氧基-双-(4-苯甲酸)、2,5-二羟基对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,6-喹啉二甲酸、2,6-双(4-羧基苯基)吡啶并双咪唑、2,3,5,6-四氨基吡啶、4,6-二氨基间苯二酚、2,5-二氨基氢醌、2,5-二氨基-4,6-二硫代苯或其任何组合。
6. 权利要求 5 的方法,其中所述单体为 2,3,5,6-四氨基吡啶和 2,5-二羟基对苯二甲酸。
7. 权利要求 2 的方法,其中调理包括除去纱表面的液体。
8. 权利要求 7 的方法,其中在除去表面液体之前,所述纱用水溶液漂洗。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述纱中的至少一些多磷酸通过加热所述纱到高于 150℃ 的温度来水解。
10. 权利要求 9 的方法,其中所述纱中的至少一些多磷酸通过加热所述纱到高于 180℃ 的温度来水解。
11. 权利要求 10 的方法,其中所述纱中的至少一些多磷酸通过加热所述纱到高于 200℃ 的温度来水解。
12. 权利要求 1 的方法,其中所述洗涤包括使所述纱与碱水溶液接触。
13. 权利要求 1 的方法,其中所述洗涤包括使所述纱与碱水溶液接触,继之与酸水溶液接触。
14. 权利要求 1 的方法,其中所述洗涤包括使所述纱与水接触。
15. 权利要求 1 的方法,其中将所述纱干燥到水含量小于 20% 重量。
16. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 f) 中将所述纱加热到 400℃ 或更高的温度。
17. 权利要求 1 的方法,其中所述纱以每分钟至少 100 米的速度收集。
18. 权利要求 1 的方法,其中所述纱以每分钟至少 250 米的速度收集。
19. 权利要求 1 的方法,其中所述纱以每分钟至少 500 米的速度收集。
20. 权利要求 1 的方法,其中所述纱以每分钟至少 800 米的速度收集。

制备聚芳并唑纱的方法

[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 60/665,885 的权益,其公开内容通过引用结合到本文中。

发明领域

[0003] 本发明涉及刚性棒状聚合物、制备此聚合物的方法和包含此聚合物的长丝和纱的制造。

[0004] 发明背景

[0005] 近几十年来,聚合物化学和技术的进步已使得能够开发高性能的聚合物纤维。例如,通过将液晶溶液纺成湿纤维,除去溶剂以使纤维干燥并且加热处理经干燥的纤维,可使杂环刚性棒状聚合物的液晶聚合物溶液形成高强度纤维。高性能聚合物纤维的实例包括聚(对亚苯基苯并双噻唑)(“PBZT”)和聚(对亚苯基-2,6-苯并双噻唑)(“PBO”)。

[0006] 纤维强度通常与一个或多个聚合物参数相关,包括组成、分子量、分子间相互作用、主链、残余溶剂或水、大分子取向和加工历程。例如,纤维强度一般随聚合物长度(即分子量)、聚合物取向和分子间强吸引力作用的存在而增加。由于高分子量刚性棒状聚合物用于形成能够纺造纤维的聚合物溶液(“纺丝液”),分子量增加一般使纤维强度增加。

[0007] 刚性棒状聚合物的分子量一般由测定一种或多种稀溶液粘度来监测并且与其相关。因此,相对粘度(“ V_{rel} ”或“ η_{rel} ”或“ n_{rel} ”)和比浓对数粘度(“ V_{inh} ”或“ η_{inh} ”或“ n_{inh} ”)的稀溶液测定一般用于监测聚合物分子量。稀聚合物溶液的相对粘度和比浓对数粘度根据以下表达式关联:

[0008] $V_{inh} = \ln(V_{rel})/C$,

[0009] 其中 $\ln$ 为自然对数函数, C 为聚合物溶液的浓度。 V_{rel} 为无单位比值,因此, V_{inh} 用浓度倒数的单位表示,一般被表示为分升/克(“dl/g”)。

[0010] 在聚合物链(例如聚吡啶并双咪唑)之间具有强氢键的刚性棒状聚合物纤维已描述于授予 Sikkema 等人的美国专利 5,674,969 中。聚吡啶并双咪唑的实例包括聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']双咪唑),该聚合物可由 2,3,5,6-四氨基吡啶和 2,5-二羟基对苯二甲酸在多磷酸中缩聚制备。Sikkema 描述,在制备一维或二维物品时,如纤维、薄膜和带等,需要聚吡啶并双咪唑具有相当于至少约 3.5,优选至少约 5,更尤其等于或高于约 10 的相对粘度(“ V_{rel} ”或“ η_{rel} ”)的高分子量,所述粘度在 25°C 在甲磺酸中在 0.25g/dl 的聚合物浓度测定。Sikkema 还公开,利用具有大于约 12 的相对粘度的聚[吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二羟基-对-亚苯基)],可获得极佳纺丝结果,并且可达到超过 50 的相对粘度(相当于大于约 15.6dl/g 的比浓对数粘度)。因此,需要其他的技术进步来提供更高分子量的刚性棒状聚合物,如聚吡啶并双咪唑,其特征是提供具有更高粘度的聚合物溶液以及由这类聚合物溶液制造纤维。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及一种制备聚芳并唑复丝纱的连续方法,所述方法包括:

[0013] a) 将包含聚芳并唑聚合物和多磷酸的溶液挤过多个喷丝孔以制成多根长丝；

[0014] b) 用所述长丝形成复丝纱；

[0015] c) 通过将纱加热到高于约 120℃ 的温度历经最高达约 2 分钟使纱中的至少一些多磷酸水解；

[0016] d) 从纱清洗出至少一些水解的多磷酸；

[0017] e) 将经清洗的纱干燥；

[0018] f) 任选将纱加热到高于约 300℃, 和

[0019] g) 以每分钟至少约 50 米的速度收集纱。

[0020] 一种制造纤维的优选方法涉及在挤出之后使长丝通过气隙随后通过凝固浴的方法。

[0021] 在某些实施方案中, 所述方法另外包括在所述水解之前调理纱。所述调整可包括自纱除去表面液体。在除去表面液体之前, 可将纱用水溶液漂洗。

[0022] 在一些优选的实施方案中, 包含在纱中的至少一些多磷酸被水解。这可通过加热纱来实现。在某些实施方案中, 优选加热到高于 150℃ 或高于 180℃ 或高于 200℃ 的温度。在某些实施方案中, 将纱加热 1 分钟或 1 分钟以下。在其他实施方案中, 将纱加热 30 秒或 30 秒以下。

[0023] 根据本发明, 将至少一些水解的多磷酸从纱中洗去。优选, 将基本上全部水解的多磷酸从纱中洗去。在一些实施方案中, 所述洗涤包括使纱与碱水溶液接触。在其他实施方案中, 所述洗涤包括使纱与碱水溶液接触, 继之与酸水溶液接触。又一合适的洗涤技术包括使纱与水接触。

[0024] 其他洗涤技术包括使纱依次与水、碱水溶液、水、酸水溶液和水接触或使长丝依次与稀酸水溶液、水、碱水溶液、水、酸水溶液和水接触。

[0025] 在某些优选的实施方案中, 将纱干燥到水含量小于约 20% 重量。

[0026] 在一些方面中, 本发明涉及一种在步骤 f) 中将纱加热到约 400℃ 或 400℃ 以上的温度的方法。在一些实施方案中, 使纱在 300℃ 或 300℃ 以下的温度下干燥。

[0027] 在一些实施方案中, 纱是以至少约 100m/min 的速度收集。在其他实施方案中, 纱是以至少约 250 或至少约 500 或至少约 800m/min 的速度收集。

[0028] 本发明的方法优选利用溶液, 所述溶液为液晶溶液。

[0029] 在某些优选的实施方案中, 所述聚芳并唑为刚性棒聚合物。

[0030] 一些优选的成唑单体包括 2,5-二巯基-对苯二胺、对苯二甲酸、双-(4-苯甲酸)、氧基-双-(4-苯甲酸)、2,5-二羟基对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,6-喹啉二甲酸、2,6-双(4-羧基苯基)吡啶并双咪唑、2,3,5,6-四氨基吡啶、4,6-二氨基间苯二酚、2,5-二氨基氢醌、2,5-二氨基-4,6-二硫代苯或其任何组合。在某些实施方案中, 成唑单体为 2,3,5,6-四氨基吡啶和 2,5-二羟基对苯二甲酸。在某些优选的实施方案, 成唑单体为 2,3,5,6-四氨基吡啶和 2,5-二羟基对苯二甲酸的复合物的形式。

[0031] 在本发明的一些实施方案中, 所述聚芳并唑为聚{2,6-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]亚吡啶基-1,4-(2,5-二羟基)亚苯基}。

[0032] 附图简述

[0033] 以上概述和以下详述可通过结合附图进一步理解。为了说明本发明, 在附图中显

示本发明的示例性实施方案；然而，本发明并不限于本文所公开的具体方法、组合物和装置。在附图中：

[0034] 图 1 为聚芳并唑纤维制造方法的示意图。

[0035] 图 2 为表 4 中所列本发明某些实施方案的聚芳并唑聚合物溶液的比浓对数粘度 - 锡含量的图形表示。

[0036] 发明详述

[0037] 通过以下详细说明并结合形成本公开一部分的附图和实施例，可更容易地理解本发明。应了解，本发明并不限于本文所述和 / 或所示的特定装置、方法、条件或参数，例如，本文所用术语只是为了描述特定实施方案，并不是对所要求保护的本发明的限制。

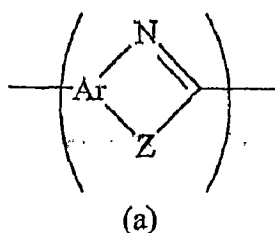
[0038] 如包含附加权利要求的说明书中所用，单数形式“一”和“所述”包括复数，并且对特定数值的引用至少包含那个特定值，除非本文另外清楚指明。在表达一个数值范围时，另一个实施方案包括从所述一个特定值和 / 或至另一个特定值。类似在用先行词“约”将数值表达为近似时，应理解所述特定值形成另一个实施方案。所有范围均为包含性并且可以组合。当任何变量在任何组成或式中出现多于一次时，在每次出现的定义不依赖在每个其他出现处的定义。取代基和 / 或变量的组合只在此组合产生稳定化合物时许可。

[0039] 如上及整个公开中所用，除非另外指明，应将以下术语理解为具有以下含义：

[0040] 本发明的长丝可由聚芳并唑聚合物制造。本文所用术语“聚芳并唑”是指具有以下结构的聚合物：

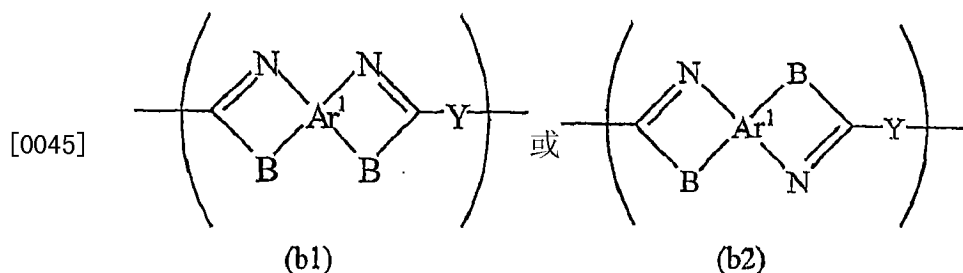
[0041] —— 一个杂芳环与相邻芳基 (Ar) 稠合，重复单元结构为 (a)：

[0042]



[0043] 其中 N 为氮原子，Z 为硫、氧或 NR 基团，并且 R 为结合到 N 的氢或经取代或未经取代的烷基或芳基；或

[0044] —— 两个杂芳环分别与公共芳基 (Ar¹) 稠合，重复单元结构为 (b1 或 b2)：



[0046] 其中 N 为氮原子，B 为氧、硫或 NR 基团，并且 R 为结合到 N 的氢或经取代或未经取代的烷基或芳基。由结构 (a)、(b1) 和 (b2) 代表的重复单元结构的数目不关键。各聚合物链一般具有约 10 至约 25,000 个重复单元。聚芳并唑聚合物包括聚苯并唑 (polybenzazole) 聚合物和 / 或聚吡啶并唑 (polypyridazole) 聚合物。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。在某些其他实施方案中，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。在某些优选的实施方案中,聚合物为聚苯并双咪唑或聚吡啶并双咪唑类型。

[0047] 在结构 (b1) 和 (b2) 中,Y 为芳族、杂芳族、脂族基团或无 Y 基团,优选为芳族基团,更优选为碳原子的六元芳族基团。碳原子的六元芳族基团 (Y) 更优选具有含两个取代羟基的对位键,更优选为 2,5- 二羟基对亚苯基。

[0048] 在结构 (a)、(b1) 或 (b2) 中,Ar 和 Ar¹ 分别代表任何芳族或杂芳族基团。

[0049] “芳族”基团可以为任选取代的芳族 5 至 13 元单或双碳环,如苯基或萘基。含芳基部分的基团优选为在环中具有 5 至 6 个碳原子的单环。苯基为一个优选的芳基。

[0050] 本文所用“杂芳族”基团可以为包含 5 至 13 元碳的芳族单或双环,单环或双环具有 1 至 5 个可独立为氮、氧或硫的杂原子。含杂芳基部分的基团优选为在环中具有 5 至 6 元的单环,其中环成员的 1 至 2 个独立选自氮、氧或硫。在优选的实施方案中,刚性棒状聚合物重复单元基本包括三个杂原子结构,一个中心吡啶类型的环和两个唑环。中心吡啶类型的环优选为在环中具有 5 至 6 元的单环杂芳基部分,其中环成员中的 1 至 2 个独立选自氮、氧或硫。

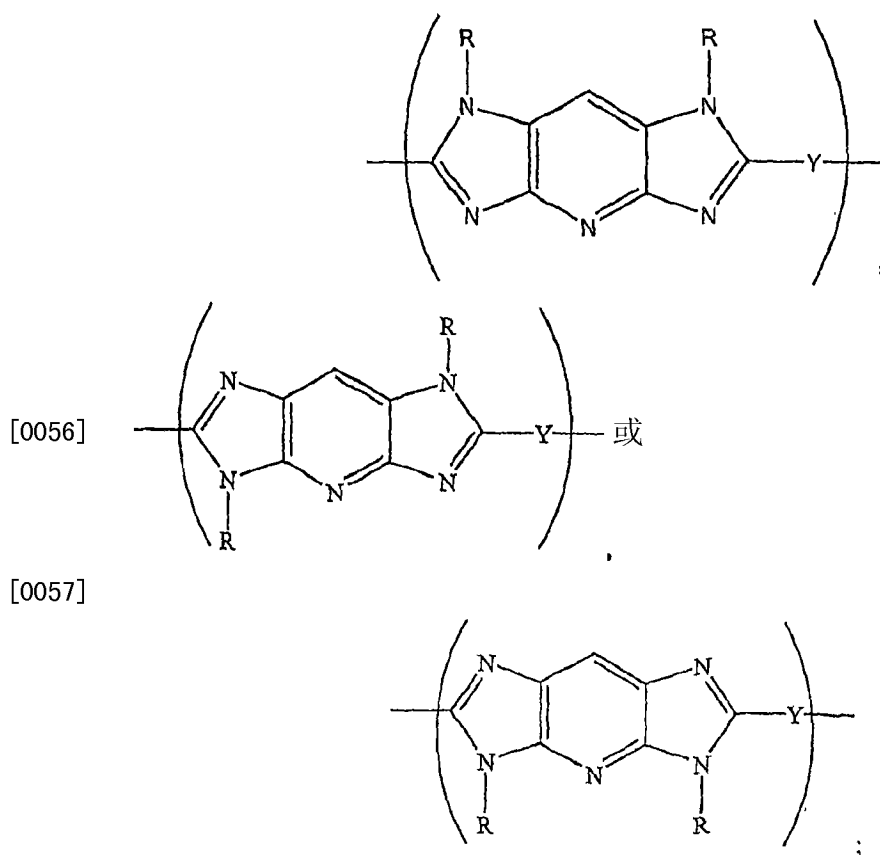
[0051] 在一些实施方案中,芳基或杂芳族部分可任选被取代。取代基包括一个或多个 C₁-C₆ 烷基、卤素、羟基、C₁-C₆ 烷氧基、CN、-NO₂、氨基、C₁-C₆ 烷基氨基、每个烷基具有 1 至 6 个碳原子的二烷基氨基、硫代、C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 烷基亚磺酰基、C₁-C₆ 烷基磺酰基、C₂-C₇ 烷氧基羰基、C₂-C₇ 烷基羰基、三氟烷氧基、苄腈和苯甲酰基。

[0052] 虽然芳族或杂芳族基团可为任何合适的稠合或非稠合的多环体系,但在一些实施方案中优选为单个六元环。在某些实施方案中,Ar 或 Ar¹ 基团更优选为其中用一个氮原子取代所述环体系的一个碳原子的杂芳族基团,或者 Ar 或 Ar¹ 可只包含碳环原子。在其他实施方案中,Ar 或 Ar¹ 基团更优选为杂芳族基团。

[0053] 如本文所定义,“聚苯并唑”是指其中 Ar 或 Ar¹ 基团为单个六元碳原子芳族环的具有重复结构 (a)、(b1) 或 (b2) 的聚芳并唑聚合物。聚苯并唑优选包括具有结构 (b1) 或 (b2) 的一类刚性棒状聚苯并唑,更优选为具有六元碳芳环 Ar¹ 的具有结构 (b1) 或 (b2) 的刚性棒状聚苯并唑。此类优选的聚苯并唑包括但不限于聚苯并咪唑 (B = NR)、聚苯并噻唑 (B = S)、聚苯并𫔪唑 (B = O) 及其混合物或共聚物。在聚苯并唑为聚苯并咪唑时,它优选为聚 (苯并 [1,2-d :4,5-d'] 双咪唑 -2,6- 二基 -1,4- 亚苯基)。在聚苯并唑为聚苯并噻唑时,它优选为聚 (苯并 [1,2-d :4,5-d'] 双噻唑 -2,6- 二基 -1,4- 亚苯基)。在聚苯并唑为聚苯并𫔪唑时,它优选为聚 (苯并 [1,2-d :4,5-d'] 双𫔪唑 -2,6- 二基 -1,4- 亚苯基)。

[0054] 如本文所定义,“聚吡啶并唑”是指其中 Ar 或 Ar¹ 基团为 5 个碳原子和 1 个氮原子的单个六元芳族环的具有重复结构 (a)、(b1) 或 (b2) 的聚芳并唑聚合物。这些聚吡啶并唑优选包括具有结构 (b1) 或 (b2) 的一类刚性棒状聚吡啶并唑,更优选为具有六元杂芳环 Ar¹ 的具有结构 (b1) 或 (b2) 的刚性棒状聚吡啶并唑。此类更优选的聚吡啶并唑包括但不限于聚吡啶并双咪唑 (B = NR)、聚吡啶并双噻唑 (B = S)、聚吡啶并双𫔪唑 (B = O) 及其混合物或共聚物。更优选的聚吡啶并唑为以下结构的聚吡啶并双咪唑 (B = NR) :

[0055]



[0058] 其中 N 为氮原子, R 为结合到 N 的氢或经取代或未经取代的烷基或芳基, 优选其中 R 为 H。聚合物链的重复单元的平均数目一般为约 10 至约 25,000, 更一般为约 100 至 1,000, 更一般为约 125 至 500, 更一般为约 150 至 300。

[0059] 如本文所用, 短语“官能化封端的聚芳并唑低聚物”是指在末端位置具有最少一个反应性基团的聚芳并唑低聚物。

[0060] 如本文所用, 术语“低聚物”是指具有 2 到约 5 个可相同或不同的共价键联的化学单元分子。

[0061] 如本文所用, 术语“聚合物”是指具有约 5 个以上可相同或不同的共价键联的化学单元分子。

[0062] 除非另外明确指明, 否则本文所用的术语“烷基”是指被取代或未被取代的脂族烃链且包括但不限于含有 1-12 个碳原子, 优选 1-6 个碳原子的直链或支链。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。具体包括在“烷基”定义内的是那些任选被取代的脂族烃链。本文定义内所用的碳数是指碳主链和碳支链, 但不包括例如烷氧基取代等的取代基的碳原子。

[0063] 在本发明的某些实施方案中, 烷基的取代基包括硝基、氰基、 $-N(R_x)(R_y)$ 、卤基、羟基、芳基、杂芳基、烷氧基、烷氧基烷基和烷氧羰基, 其中 R_x 和 R_y 各自独立为 H、烷基或芳基。

[0064] 本发明的数个实施方案涉及聚芳并唑长丝, 更具体地讲涉及聚苯并唑 (PBZ) 长丝或聚吡啶并唑长丝, 以及制备此长丝的方法。其他实施方案进一步包括结合本发明长丝的纱、织物和制品以及制造此类纱、织物和制品的方法。

[0065] 在本文中, 本发明的长丝由聚芳并唑聚合物 (如聚苯并唑 (PBZ) 或聚吡啶并唑聚合物) 制备。按本文意图, 术语“长丝”是指长与穿过垂直于长度的横截面的宽具有高的长

宽比的相对柔软、宏观均匀体。长丝横截面可以为任何形状,但一般为圆形。术语“长丝”可与术语“纤维”互换使用。

[0066] 本文所定义的术语“纱”是指连续长度的两根或多根纤维,其中纤维如上所定义。

[0067] 按照本文意图,“织物”指任何机织、针织或非织造结构。“机织”是指任何机织织物,如平纹组织、四经破缎纹、方平组织、缎纹组织、斜纹组织等。“针织”是指由一根或多根丝、纤维或复丝纱相互环套或相互串套制成的结构。“非织造”是指纤维网,包括单向纤维毡等。

[0068] 在一些实施方案中,更优选的刚性棒状聚吡啶并唑包括但不限于聚吡啶并双咪唑均聚物和共聚物,如美国专利 5,674,969 中所述的那些聚合物。一种此类示例性聚吡啶并双咪唑为聚(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)均聚物。也已知该聚合物可使用不同命名,例如: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);聚[(1,4-二羟基咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶-2,6-二基)(2,5-二羟基-1,4-亚苯基)];聚[(2,6-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]亚吡啶基-(2,5-二羟基-1,4-亚苯基)];化学文摘登记号:167304-74-7,聚[(1,4-二氢二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶-2,6-二基)(2,5-二羟基-1,4-亚苯基)];2,5-二羟基对苯二甲酸-1,2,4,5-四氨基吡啶共聚物;PIPD;吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二羟基-对-亚苯基)共聚物;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);和聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']双咪唑)。

[0069] 本发明所用的聚芳并唑聚合物可具有与刚性棒状结构、半刚性棒状结构或柔性螺旋管状结构、优选刚性棒状结构相关的性能。在此类刚性棒状聚合物具有结构(b1)或(b2)时,其优选具有稠合到芳族基团 Ar^1 的两个唑基。

[0070] 适于本发明的适合聚芳并唑包括均聚物和共聚物。可将最多约 25% 重量的其他聚物质与聚芳并唑共混。也可使用具有最高达约 25% 或更多其他聚芳并唑单体或其他单体代替主要聚芳并唑单体的共聚物。适合的聚芳并唑均聚物和共聚物可由已知方法制备,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,各专利全文通过引用结合到本文中。也可以将所需量的添加剂加入聚芳并唑中,例如抗氧化剂、润滑剂、防紫外线剂、着色剂等。

[0071] 适合的聚芳并唑单体在非氧化和脱水酸的溶液在非氧化气氛利用搅拌在以逐步方式或匀变方式增加的温度下反应。聚芳并唑聚合物可为刚性棒状、半刚性棒状或柔性螺旋管状。它优选为在其浓度超过临界浓度时在溶液中形成液晶畴的溶致液晶聚合物。

[0072] 在本发明的某些实施方案中,提供了使聚芳并唑聚合物溶液的比浓对数粘度增加的方法。这些方法一般包括以下步骤:使成唑单体和铁金属粉末(铁金属粉末以基于成唑单体的总重量约 0.05 至约 0.9% 重量的量加入)在多磷酸中接触,并使成唑单体反应以生成聚芳并唑聚合物。成唑单体适合单独在水溶液中制备,并且在反应器中沉淀生成单体复合物。例如,一种适合的方法在氮气吹扫下使用加有磷酸缓冲液(pH 约 4.0 至约 4.5)和水的容器。将溶液加热到约 50℃。在氮气吹扫下的第二容器中,成唑单体(优选 2,5-二羟基

对苯二甲酸 (“DHTA”)) 水溶液通过混合 2,5-二羟基对苯二甲酸的碱盐、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 NH_4OH 和水来制备。在第三容器中,制备能够与第一成唑单体反应的成唑单体的含水混合物,优选通过在容器中在氮气覆盖下混合 $\text{TAP} \cdot 3\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和水,然后加入一些 NH_4OH 来制备四氨基吡啶 (“TAP”)- $3\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液。

[0073] 在一些实施方案中,将第三容器的溶液转移到第二容器,并将 pH 调节到约 9 至约 10。然后将合并的溶液温热到约 50°C ,同时在氮气吹泡下搅拌,直到溶液澄清。将澄清的溶液转移到第一容器,第一容器加有足够的 H_3PO_4 ,以在加入过程中将 pH 保持到约 4.5,以便使单体复合物沉淀形成浆液。一般将含单体复合物的浆液在氮气下过滤,并用水和脱气的乙醇清洗。可将单体复合物保持在惰性气氛中,并且在聚合之前干燥。

[0074] 增加聚芳并唑聚合物溶液比浓对数粘度的更优选方法包括在高压釜中混合 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶 (“DADNP”)、水、5% Pt/C 催化剂和氢氧化铵并且在压力下加热,以便使 DADNP 氢化。在排气和冷却后,将处于水中的活性炭作为浆液加入高压釜中并且混合。然后将溶液过滤,形成无色的 TAP 溶液。将此溶液在搅拌下加到 $\text{K}_2\text{-DHTA}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液中。将预混的磷酸盐缓冲液用水稀释,预加到一个偶合容器中,并在搅拌下加热到约 50°C 。然后将碱性 TAP/ $\text{K}_2\text{-DHTA}$ 混合物 (pH 约 10) 加入偶合容器中,同时加入含水 H_3PO_4 以将 pH 控制到 4.5 左右。在加入期间形成大量细的浅黄色单体复合物晶体。使最终 pH 达到约 4.5,同时使单体复合物浆液冷却。然后过滤浆液,以得到淡黄色滤饼。将单体复合物滤饼用水清洗,随后用乙醇清洗,而后用氮气吹扫过夜。最终滤饼的颜色为淡黄色。

[0075] 单体复合物的聚合一般在反应器中进行,反应器适合配备用于惰性气体吹扫、施加真空、加热和搅拌的连接件。一般将单体复合物、 P_2O_5 、PPA 和粉状金属加入反应器中。一般将反应器吹扫、加热并且搅拌以实现聚合。在一个尤其优选的实施方案中,将约 20 份单体复合物、约 10 份 P_2O_5 、约 60 份多磷酸和约 0.1 份锡或铁金属加到适合的反应器中。将反应器的内容物在真空下利用轻微氮气吹扫经约 1 小时在约 60rpm 搅拌,并且加热到约 100°C 。一般使温度升到至少 120°C 、优选至少约 130°C 、优选不高于约 140°C 历经数小时,优选约 4 小时。然后升高温度,并且在至少约 150°C 、更一般至少约 170°C 并且优选约 180°C 的更高温度保持约 1 小时,更优选约 2 小时。一般将反应器用氮气冲洗,然后取聚合物溶液样品用于粘度测定。

[0076] 在一些实施方案中,所述方法包括:

[0077] a) 使成唑单体、金属粉末和任选的 P_2O_5 在多磷酸中接触以形成混合物;

[0078] b) 将混合物在约 50°C 至约 110°C 的温度混合;

[0079] c) 进一步将混合物在高达约 144°C 的温度混合,以形成一种包含低聚物的溶液;

[0080] d) 使溶液脱气;和

[0081] e) 使低聚物溶液在约 160°C 至约 250°C 的温度反应足够时间,以生成聚合物。

[0082] 聚芳并唑聚合物的相对分子量适合由以下方法分析其性质,用适合溶剂如甲磺酸将聚合物产物稀释到 0.05g/dl 的聚合物浓度,并且在 30°C 测定一种或多种稀溶液粘度值。本发明的聚芳并唑聚合物的分子量进展适合由一种或多种稀溶液粘度测定监测并且与其相关。因此,稀溶液相对粘度 (“ V_{rel} ” 或 “ η_{rel} ” 或 “ n_{rel} ”) 和比浓对数粘度 (“ V_{inh} ” 或 “ η_{inh} ” 或 “ n_{inh} ”) 的测量结果一般用于监测聚合物分子量。稀聚合物溶液的相对粘度和比浓对数粘度根据以下表达式关联:

[0083] $V_{inh} = \ln(V_{rel})/C$,

[0084] 其中 $\ln$ 为自然对数函数, C 为聚合物溶液的浓度。 V_{rel} 为聚合物溶液粘度与无聚合物的溶剂粘度的无单位比值, 因此, V_{inh} 用浓度倒数的单位表示, 一般被表示为分升 / 克 (“dl/g”)。因此, 在本发明的某些方面, 所制备聚芳并唑聚合物的特征为提供一种聚合物溶液, 该溶液在甲磺酸中在 0.05g/dl 的聚合物浓度在 30℃ 具有至少约 22dl/g 的比浓对数粘度。由于由本发明得到的较高分子量聚合物得到粘性聚合物溶液, 因此在甲磺酸中约 0.05g/dl 聚合物的浓度用于以合理时间量测定比浓对数粘度。

[0085] 可用不同量和种类金属粉末促进构造聚芳并唑的分子量。在某些方法中, 尤其优选使用以基于单体约 0.1 至约 0.5% 重量的量存在的铁金属粉末。适合的铁金属粉末应特别细, 以提供适于催化聚合反应的足够表面积。关于这一点, 铁金属粉末适合具有通过 200 目筛的颗粒大小。

[0086] 成唑单体适合包括 2,5-二巯基-对苯二胺、对苯二甲酸、双-(4-苯甲酸)、氧基-双-(4-苯甲酸)、2,5-二羟基对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,6-喹啉二甲酸、2,6-双(4-羧基苯基)吡啶并双咪唑、2,3,5,6-四氨基吡啶、4,6-二氨基间苯二酚、2,5-二氨基氢醌、1,4-二氨基-2,5-二硫代苯或其任何组合。成唑单体优选包括 2,3,5,6-四氨基吡啶和 2,5-二羟基对苯二甲酸。在某些实施方案中, 优选成唑单体经过磷酸化。磷酸化的成唑单体优选在多磷酸和金属催化剂存在下聚合。

[0087] 为了产生多种聚芳并唑中的任一种, 可以选择成唑单体, 根据本发明方法的某些实施方案制备的适合聚芳并唑包括聚吡啶并唑, 聚吡啶并唑优选包括聚吡啶并双咪唑, 优选包括聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']双咪唑)。

[0088] 可选择用于制备许多聚芳并唑的单体, 并且根据本发明方法的某些实施方案制备的适合聚芳并唑包括聚苯并唑, 优选包括聚苯并双咪唑。

[0089] 在数个实施方案中, 本发明也提供了制备聚芳并唑聚合物的方法。这些方法适合包括以下步骤: 使成唑单体和金属粉末在多磷酸中接触, 金属粉末包括锡金属、铁金属、钒金属、铬金属或其任何组合, 金属粉末以基于成唑单体的总量约 0.05 至约 0.9% 重量的量加入; 并且使单体反应以生成聚芳并唑聚合物。这些适合形成聚芳并唑的方法的特征在于, 提供一种聚合物溶液, 该聚合物溶液在甲磺酸中的 0.05g/dl 的聚合物浓度在 30℃ 具有至少约 22dl/g 的比浓对数粘度。在某些实施方案中, 金属粉末以基于单体约 0.1 至约 0.5% 重量的量存在。适合的金属粉末具有提供适于有效催化聚合反应的高表面积的细颗粒大小。因此, 适合的金属粉末具有通过 200 目筛的颗粒大小。可根据这些方法使类似单体聚合成用如上所述这些方法提供的聚合物。

[0090] 本发明也提供了制备包含 2,3,5,6-四氨基吡啶 (TAP) 和 2,5-二羟基对苯二甲酸 (DHTA) 单体的单体复合物的方法。在这些实施方案中, 这些方法一般包括以下步骤, 使摩尔过量的 2,3,5,6-四氨基吡啶游离碱在水中与 2,5-二羟基对苯二甲酸二钾盐接触, 以形成含水混合物, 并将含水混合物的 pH 调节到约 3 至约 5, 以使单体复合物沉淀。在某些实施方案中, 2,3,5,6-四氨基吡啶游离碱与 2,5-二羟基对苯二甲酸二钾盐的摩尔比更一般为至少约 1.05 比 1, 更一般至少约 1.075 比 1, 尤其至少约 1.15 比 1。

[0091] 反应混合物的 pH 适合通过将酸 (优选正磷酸) 加入含水混合物来保持。在不同的实施方案中, 适合的盐包括 2,5-二羟基对苯二甲酸的碱盐和 2,5-二羟基对苯二甲酸的

铵盐。2,5-二羟基对苯二甲酸的碱盐优选为2,5-二羟基对苯二甲酸二钾盐。

[0092] 一般将含水混合物的pH调节到使单体复合物沉淀。适合使单体复合物沉淀的pH为约4.3至约4.6。在形成单体复合物后,本发明的某些实施方案还包括一个或多个使单体复合物聚合成聚芳并唑的步骤。在这些实施方案中,可用本文所述的任何单体制备任何聚芳并唑。例如,在某些实施方案中,用由2,3,5,6-四氨基吡啶和2,5-二羟基对苯二甲酸单体组成的单体复合物制备聚芳并唑,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)。

[0093] 在数个实施方案中也提供了聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']双咪唑)聚合物。这些聚合物的特征是提供一种聚合物的甲磺酸溶液,该聚合物溶液在0.05g/dl的聚合物浓度在30℃具有至少约22dl/g、更一般至少约25dl/g、更一般至少约28dl/g、更一般至少约30dl/g的比浓对数粘度。本发明的不同实施方案也包括可用这些聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']双咪唑)聚合物制备的长丝。例如,可将聚合物纺丝液挤过或通过模具或喷丝头以制备或纺成粘丝。喷丝头优选包含多个喷丝孔。喷丝头中喷丝孔的数目和布置对本发明不关键,但出于经济原因希望喷丝孔的数目达到最大。喷丝头可包含100或1000或更多个喷丝孔,并且它们可以圆形、格子形或任何其他所需排列来布置。喷丝头可由任何不被纺丝液降解的材料制成。在不同实施方案中,也提供了包含多根长丝的复丝纱。每根复丝纱的长丝数接近喷丝头中的喷丝孔数。用本发明的长丝制备的复丝纱一般具有每旦至少约24克的纱韧度(“gpd”)。

[0094] 本发明也提供了制备聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']双咪唑)聚合物的其他方法。这些实施方案包括,使摩尔过量的2,3,5,6-四氨基吡啶游离碱在水中与2,5-二羟基对苯二甲酸盐接触,以形成含水混合物;将含水混合物的pH调节到约3至约5,以沉淀由2,3,5,6-四氨基吡啶和2,5-二羟基对苯二甲酸单体组成的单体复合物;使单体复合物与金属粉末在多磷酸中接触,金属粉末以基于单体复合物总重量约0.05至约0.9%重量的量加入;并且使单体复合物在多磷酸中聚合以形成聚合物溶液。在这些实施方案的某些实施方案中,2,3,5,6-四氨基吡啶与2,5-二羟基对苯二甲酸的摩尔比一般为至少约1.05比1,更一般至少约1.075比1,更一般至少约1.15比1。在这些实施方案的某些实施方案中,pH适合通过将酸(如正磷酸)加到含水混合物调节。多磷酸适合在聚合后具有一般至少约81%重量,更一般至少约82%重量的 P_2O_5 当量含量。在某些实施方案中, P_2O_5 当量含量为至少约83%重量,在其他实施方案中至少87%重量。金属粉末适合包括铁粉、锡粉、钒粉、铬粉或其任何组合。金属粉末优选为铁粉。在这些实施方案的某些实施方案中,2,5-二羟基对苯二甲酸盐为2,5-二羟基对苯二甲酸的碱盐或铵盐,所述碱盐优选为2,5-二羟基对苯二甲酸二钾盐。在其他的实施方案中,所述方法可进一步包括一个或多个制备制品如长丝和纱的附加步骤。因此,本发明也提供用一种或多种纺丝方法由聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']双咪唑)在多磷酸中的聚合物溶液(即纺丝液)形成纤维的附加步骤。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)聚合物溶液在30℃在0.05g/dl甲磺酸测定优选具有至少约22dl/g的比浓对数粘度。

[0095] 以下参考图1讨论本发明的某些实施方案。在一些实施方案中,在提供纺丝液2的酸溶剂中生成聚合物。在其他实施方案中,聚合物在生成后溶于酸溶剂。无论哪种方法

均在本发明的范围内。聚合物优选在酸溶剂中生成并用于本发明。包含聚合物和多磷酸的纺丝液 2 一般包含足够高浓度的聚合物,以使聚合物在挤出和凝固后形成可接受的长丝 6。当聚合物为溶致液晶时,纺丝液 2 中聚合物的浓度优选高得足以提供液晶纺丝液。聚合物的浓度优选为至少约 7% 重量,更优选至少约 10% 重量,最优选至少约 14% 重量。最高浓度一般主要根据实际因素选择,如聚合物溶解度和纺丝液粘度。聚合物的浓度优选不高于 30% 重量,更优选不高于约 20% 重量。

[0096] 聚合物纺丝液 2 可包含通常加入的添加剂,如抗氧化剂、润滑剂、防紫外线剂、着色剂等。

[0097] 通常将聚合物纺丝液 2 挤过或通过模具或喷丝头 4 以制备或纺成粘丝 6。喷丝头 4 优选包含多个喷丝孔。喷丝头中喷丝孔的数目和布置对本发明不关键,但出于经济原因使喷丝孔数达到合乎需要的最大。喷丝头 4 可包含 100 或 1000 个或更多喷丝孔,并且它们可以圆形、格子形或任何其他所需排列来布置。喷丝头 4 可由任何不被纺丝液 2 降解的材料制成。

[0098] 可用多种方法从溶液纺丝,但湿法纺丝和“气隙”纺丝是人们所熟悉的方法。这些纺丝方法所用喷丝头和浴的一般布置在本领域为人们所熟悉,美国专利 3,227,793、3,414,645、3,767,756 和 5,667,743 中的附图 of 高浓度聚合物所用此类纺丝方法的说明,各专利的全部内容通过引用结合到本文中。在“气隙”纺丝中,喷丝头一般首先将纤维挤入气体如空气中。现在用图 1 帮助说明利用“气隙”纺丝的方法(有时也被称为“干喷”湿纺),离开喷丝头 4 的纺丝液 2 进入喷丝头 4 和凝固浴 10 之间的间隙 8(通常被称为“气隙”,尽管不必包含空气)历经很短时间。间隙 8 可包含任何不引起纺丝液凝固或与纺丝液不利反应的流体,如空气、氮气、氩气、氦气或二氧化碳。在拉伸或不拉伸的情况下,牵引粘丝 6 穿过气隙 8,并且立即将其引入液体凝固浴。或者,纤维也可被“湿纺”。在湿纺中,喷丝头一般直接将纤维挤入凝固浴的液体中,喷丝头一般浸入或位于凝固浴的表面之下。可用任一种纺丝方法提供本发明方法所用的纤维。在本发明的一些实施方案中,气隙纺丝是优选的。

[0099] 长丝 6 在含水或水和磷酸的混合物的凝固浴 10 中“凝固”,这除去足够的多磷酸以防止在任何随后加工期间实质拉伸长丝 6。如果同时挤出多根纤维,可在凝固步骤之前、期间或之后将它们组合成复丝纱。本文所用术语“凝固”并不一定意味粘丝 6 为流动的液体并且变成固相。粘丝 6 可在足够低温度,以便其在进入凝固浴 10 之前基本不流动。然而,凝固浴 10 保证或完成长丝的凝固,即聚合物从纺丝液 2 转化成基本固体的聚合物长丝 12。在凝固步骤期间除去的溶剂即多磷酸的量取决于凝固浴中长丝 6 的停留时间、浴 10 的温度和其中溶剂的浓度。例如,在约 23°C 的温度利用 20% 重量的磷酸溶液,约 1 秒的停留时间将除去长丝 6 中存在的约 70% 溶剂。

[0100] 一般使与长丝结合的残余多磷酸通常基本上已水解并除去以保持聚合物纤维性能。通过在清洗和 / 或中和步骤之前加热长丝或纱,可很方便地使 PPA 水解。水解的一种方法包括经短时间对流加热凝固的纤维。作为对流加热的替代方法,可通过在沸水或含水酸溶液中加热湿的刚凝固的长丝或纱实现水解。此处理提供 PPA 水解,同时充分保持纤维产物的拉伸强度。加热处理步骤可在单独的室 14 中进行,或者作为起始 2 工艺顺序进行,随后在现有的清洗室 14 中进行一个或多个随后清洗步骤。在一些实施方案中通过以下步骤解决:(a) 使粘丝与溶液在浴或室 14 中接触,由此使 PPA 水解,然后 (b) 使长丝与包含水

和有效量碱的中和溶液在浴或室 16 中在足以中和长丝中足量的磷酸、多磷酸或其任何组合的条件下接触。

[0101] 在处理以使与凝固长丝结合的 PPA 基本上水解后,可通过在一个或多个清洗步骤清洗以从长丝或纱 12 除去大部分残留的酸溶剂和 / 或水解的 PPA,使水解的 PPA 从长丝或纱 12 除去。清洗长丝或纱 12 可通过用碱处理长丝或纱 12 来进行,或者利用多次清洗,其中首先用碱处理长丝或纱和 / 或随后用水清洗。也可随后用酸处理长丝或纱,以减少聚合物中阳离子的含量。通过使长丝经过一系列浴和 / 或经过一个或多个清洗室,可在连续方法中进行此一系列清洗。图 1 描绘了一个清洗浴或室 14。清洗室一般包括含一个或多个辊的封闭室,其中长丝在离开室之前绕辊数次并且移动穿过。在长丝或纱 12 绕辊移动时,用清洗流体喷射。清洗流体被连续收集在室的底部,并从底部排出。

[0102] 清洗流体的温度优选大于 30℃。清洗流体也可以蒸气形式(水蒸汽)施加,但以液体形式使用更便利。优选使用多个清洗浴或室。长丝或纱 12 在任一个清洗浴或室 14 中的停留时间取决于长丝或纱 12 中所需的残留磷的浓度,但停留时间优选为约 1 秒至小于约 2 分钟。在一种连续方法中,在优选多个清洗浴和 / 或室中的整个清洗过程的时间优选不大于约 10 分钟,更优选超过约 5 秒且不大于约 160 秒。

[0103] 在一些实施方案中,用于除去水解的 PPA 的优选碱包括 NaOH、KOH、Na₂CO₃、NaHCO₃、K₂CO₃、KHCO₃ 或三烷基胺,优选三丁基胺或其混合物。在一个实施方案中,碱为水溶性。

[0104] 在用碱处理纤维后,所述方法可任选包括使长丝与含水或酸的清洗溶液接触以除去所有或基本所有过量碱的步骤。该清洗溶液可在清洗浴或室 18 中施加。

[0105] 可使纤维或纱 12 在干燥器 20 中干燥以除去水和其他液体。干燥器中的温度一般为约 80℃至约 130℃。干燥器停留时间一般为 5 秒至在较低温度至多 5 分钟。干燥器可利用氮气或其他非反应性气体。然后可任选在例如热定型装置 22 中进一步加工纤维。为了增加韧度和 / 或减小长丝中分子的机械应变,可在氮气吹扫的管式炉 22 中进一步加工。最后,可将长丝或纱 12 在卷绕装置 24 上绕成卷装。适合设置定位辊、栓销、导向装置和 / 或机动装置 26 以通过所述方法传送长丝或纱线。

[0106] 在除去水解的 PPA 后,经干燥长丝的磷含量优选小于约 5,000ppm(0.5%)重量,更优选小于约 4,000ppm(0.4%)重量,最优选小于约 2,000ppm(0.2%)重量。

[0107] 一般以每分钟至少 50 或至少 100 或至少 250 或至少 500 或至少 800 米的速度收集纱。

[0108] 在一些实施方案中,本发明涉及一种制备聚芳并唑复丝纱的连续方法,所述方法包括:

[0109] a) 将包含聚芳并唑聚合物和多磷酸的溶液挤过多个喷丝孔以制成多根长丝;

[0110] b) 用所述长丝形成复丝纱;

[0111] c) 通过将纱加热到高于约 120℃的温度历经最高达约 2 分钟使纱中的至少一些多磷酸水解;

[0112] d) 从纱清洗出至少一些水解的多磷酸;

[0113] e) 将经清洗的纱干燥;

[0114] f) 任选将纱加热到高于约 300℃,和

[0115] g) 以每分钟至少约 50 米的速度收集纱。

[0116] 在某些实施方案中,所述方法另外包括在水解前调理所述的纱。

[0117] 在一些实施方案中,长丝在被挤出后通过气隙,然后通过凝固浴。

[0118] 实施例

[0119] 本文所用术语“毫摩尔”和“千分之一摩尔”同义。所有聚合物固体含量、基于单体计算的%重量和聚合物溶液% P_2O_5 浓度的表达均基于 TAP 和 DHTA 之间 1 : 1 摩尔复合物的 TD 复合物。(认为 TD 复合物为一水合物)

[0120] 在以下实施例中使用下述测试方法。

[0121] 除非另外指明,温度为摄氏度($^{\circ}C$)。

[0122] 旦根据 ASTM D 1577 测定,并且为纤维的线密度,被表示为 9000 米纤维的重量(克)。

[0123] 韧度根据 ASTM D 3822 测定,并且为纤维的最大或断裂应力,被表示为每单位横截面面积的力。

[0124] 碱阳离子(M)和磷(P)的元素分析根据电感耦合等离子体(ICP)方法如下测定。将精确称重的样品(1-2克)放入 CEM Star 6 微波体系的石英容器中。加入浓硫酸(5ml),并旋转湿润。将冷凝器连接到容器,用适度焦化方法使样品消解。此方法包括将样品加热到高达约 $260^{\circ}C$ 的不同温度以使有机物质焦化。在消解的各个阶段由仪器自动加入等量硝酸。使澄清、液态最终的蒸煮液冷却到室温,并用去离子水稀释到 50ml。溶液可在 Perkin Elmer 优化电感耦合等离子体装置上用制造商的建议条件和设置进行分析。可每个样品在数个不同波长分析总共 26 种不同元素。对于某些元素,如钠和磷,可能需要 1/10 稀释度。校准标准为 1 至 10ppm。

[0125] 很多以下实施例用于说明本发明的不同实施方案,不应将这些实施例解释为以任何方式限制本发明。除非另外指明,所有份数和百分比均以重量计。

[0126] 单体复合物实施例

[0127] 实施例 1

[0128] 本实施例说明在由分批方法制备单体复合物时使用 5% 摩尔过量的 2,3,5,6-四氨基吡啶(“TAP”)。水经过脱气和去离子。

[0129] 将 50ml 的 85% H_3PO_4 和 450ml 水加到氮气吹扫下的第一个搅拌的 2 升树脂釜中,随后加入 10% 重量氢氧化钠溶液,直到由 pH 探头检测,釜中物质的 pH 为约 4.6。将溶液加热到约 $50^{\circ}C$ 。

[0130] 在氮气吹扫下的第二个搅拌的 2 升树脂釜中,混合 41.1g 2,5-二羟基对苯二甲酸的二钾盐(“ K_2 -DHTA”)、1g $Na_2S_2O_4$ 、60g NH_4OH 和 700g 水,由此制备 2,5-二羟基对苯二甲酸(“DHTA”)溶液。首先在手套箱中称量 K_2 -DHTA 和 $Na_2S_2O_4$ 。

[0131] 通过(在氮气覆盖下)在配备有隔片的 1 夸脱瓶中混合 700g 水和 42g $TAP \cdot 3HCl \cdot H_2O$ 制备 $TAP \cdot 3HCl \cdot H_2O$ 溶液。然后加入 60g NH_4OH 。将此溶液用导管转移到第二树脂釜。第二釜中的此合并溶液具有约 9 至 10 的 pH。将合并的溶液温热到约 $50^{\circ}C$,同时在氮气吹泡下搅拌,直到溶液变得澄清。将此溶液与另外足以将 pH 调整为 4.5 的 H_3PO_4 一起用导管输入第一树脂釜中,以便使单体复合物沉淀成浆液。通过在 500ml 水中稀释 50ml 85% H_3PO_4 制备 H_3PO_4 溶液。

[0132] 将含单体复合物的浆液在氮气下过滤,并用 200ml 水(每克湿产物浆液 6-8 克水)

清洗 2 次和用 10ml 脱气乙醇（每克湿产物约 1 克乙醇）清洗依次。将单体复合物保持在氮气下，由蒸汽加热过夜干燥，并且在氮气手套箱中回收。

[0133] 聚合反应（在单体复合物形成中利用 5.0% 摩尔过量的 TAP 的实施例）将 23.00g 单体复合物、11.24g P_2O_5 、66.29g 多磷酸（“PPA”）（% P_2O_5 等于 85.15%）和 0.115g Sn 加入一个洁净干燥的 200ml 玻璃管式反应器中，反应器具具有 4.8cm 内径，配备有吹扫氮气和施加真空用的必要连接件，在其周围安置加热套，并且进一步包含双螺旋形篮式搅拌器。在真空下利用轻微氮气吹扫在 60rpm 搅拌内容物，并且加热到 100℃ 经历 1 小时。使温度升高并且在 137℃ 保持 4 小时。使温度升高并且在 180℃ 保持 2 小时。用氮气冲洗反应器，聚合物溶液样品用甲磺酸稀释到 0.05% 浓度，比浓对数粘度在 30℃ 测定， $n_{inh} = 23dl/g$ 。

[0134] 实施例 2

[0135] 重复实施例 1 的步骤，但用 43 克 TAP 制备 $TAP \cdot 3HCl \cdot H_2O$ 溶液，与实施例 1 中 5% TAP 摩尔过量相比，提供摩尔过量 7.5% 的 TAP。

[0136] 聚合反应（在单体复合物形成中利用 7.5% 摩尔过量的 TAP 的实施例）将 20.00g 单体复合物、7.78g P_2O_5 、59.52g PPA（相当于 85.65% 的 % P_2O_5 ）和 0.115g Sn 加入一个洁净干燥的 200ml 玻璃管式反应器中，反应器具具有 4.8cm 内径，配备有吹扫氮气和施加真空用的必要连接件，在其周围安置加热套，并且进一步包含双螺旋形篮式搅拌器。将搅拌器在 100rpm 开动，在真空下利用轻微 N_2 吹扫将内容物加热到 100℃ 历经 1 小时。使温度升高并且在 137℃ 保持 3 小时。使温度升高并且在 180℃ 保持 2 小时。用氮气（“ N_2 ”）冲洗反应器，聚合物溶液的样品用甲磺酸稀释到 0.05% 浓度。 $n_{inh} = 28.5dl/g$ 。

[0137] 实施例 3

[0138] 重复实施例 1 的步骤，但用 46 克 TAP 制备 $TAP \cdot 3HCl \cdot H_2O$ 溶液，与实施例 1 中 5% 摩尔过量相比，提供 15% 摩尔过量的 TAP。

[0139] 聚合反应（在单体复合物形成中利用 15% 摩尔过量的 TAP 的实施例）将 20.00g 单体复合物、7.79g P_2O_5 、59.54g PPA（% P_2O_5 等于 85.65%）和 0.115g Sn 加入一个洁净干燥的 200ml 玻璃管式反应器中，反应器具具有 4.8cm 内径，配备有吹扫氮气和施加真空用的必要连接件，在其周围安置加热套，并且进一步包含双螺旋形篮式搅拌器。在真空下利用轻微 N_2 吹扫在 100rpm 搅拌内容物，并且加热到 100℃ 经历 1 小时。使温度升高到 137℃ 并保持 4 小时。使温度升高并且在 180℃ 保持 2 小时。用 N_2 冲洗反应器，聚合物溶液的样品用甲磺酸稀释到 0.05% 浓度。 $n_{inh} = 33.4dl/g$ 。

[0140] 实施例 4

[0141] 本实施例说明在由直接偶合方法制备单体复合物时使用 7.5% 摩尔过量的 2,3,5,6-四氨基吡啶（TAP）。在容器中通过混合 126.81 克 K_2 -DHTA、2208 克水和 2.2 克连二硫酸钠制备 2,5-二羟基对苯二甲酸的二钾盐溶液（ K_2 -DHTA/ $Na_2S_2O_4$ ）。

[0142] 在高压釜中混合 100.3 克 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶（DADNP）、508 克水、2.04 克 5% Pt/C 催化剂（折干计算使用 1 克催化剂）和 10 克氢氧化铵，并在 500psig 加热到 65℃。DADNP 氢化在 2 小时内完成。在排气并冷却到 30℃ 后，将处于 100 克水中的约 15g Darco G60 活性炭作为浆液加入釜中并混合 1 小时。由单一 CUNO BiCap 30 54SP 滤器过滤溶液以除去催化剂。过滤需要 30 分钟，在整个转移中所过滤溶液颜色澄清。

[0143] 在 50℃ 搅拌下将无色的 TAP 溶液加入到 K_2 -DHTA/ $Na_2S_2O_4$ 溶液。 K_2 -DHTA/ $Na_2S_2O_4$ 溶

液的颜色为浅黄色,并且在 TAP 加入期间不变, TAP/ K_2 -DHTA 混合物的 pH 为 10.0。用 100g H_2O 清洗釜和滤器,并将其加入到容器中。TAP 的理论量,包括 DADNP 纯度 (98%) (可能已制备、过滤和转移到混合容器),为 68.8g (0.494mol),得到最高 1.075 的 TAP/ K_2 -DHTA 摩尔比。

[0144] 将 150ml 预混的磷酸盐缓冲液 (pH = 4.7) 用 600ml 水稀释,预加到一个偶合容器中并加热到 50°C,同时搅拌。将碱性 TAP/ K_2 -DHTA 混合物 (pH = 10) 加入偶合容器中,同时加入 25% 含水 H_3PO_4 以将 pH 控制到 4.5 左右。大量细的浅黄色单体复合物晶体几乎立即形成并且在加入期间量会增加。使最终 pH 达到 4.5,同时使单体复合物浆液冷却到 30°C。将浆液过滤,得到浅黄色滤饼。在用氮气吹扫过夜前,将单体复合物饼分别用 400g 水清洗三次,随后用 200g 乙醇清洗。饼的颜色为淡黄色。

[0145] 实施例 A:

[0146] 本实施例说明用 1 : 1 比率的 TAP 和 DHTA 制备单体复合物的效果。将以下物质在连续用氮气吹扫的洁净干燥的 2CV Model DITMixer (购自 Design Integrated Technology, Inc, Warrenton, Virginia) 中混合:

[0147] a) 62.4 克多磷酸 (PPA), 具有 84.84% P_2O_5 浓度,

[0148] b) 14.71 克 P_2O_5 ,

[0149] c) 0.11 克锡粉 (325 目, 购自 VWR scientific; 此量基于 TD 复合物计算为 0.5%, 或 0.01421 毫摩尔锡 / 毫摩尔 TD 复合物), 和

[0150] d) 22.89 克 TD 复合物 (1 : 1 四氨基吡啶 (TAP) 和二羟基对苯二甲酸的复合物, 即 47.21g TAP 和 67.21g DHTA)。

[0151] CV Model 是一个由热油循环通过夹套加热的带夹套的双锥反应器。该反应器使用在整个槽的圆锥形外壳相互配合的交叉双螺旋-圆锥形叶片。起动混合器叶片并设定于约 53rpm。反应器用干燥 N_2 气吹扫。反应混合物的温度始终用热电偶测量。使反应混合物的温度升高到 100°C 并保持 1 小时。使反应混合物的温度升高到 137°C 并保持 3 小时。下一步, 使反应混合物的温度升高到 180°C 并在真空下保持 3 小时。用氮气吹扫混合器, 并将聚合物溶液排入玻璃容器中。将聚合物从混合器以 PPA 中 18% 固体聚合物的形式移除。将聚合物样品从溶液中分离, 然后用甲磺酸 (“MSA”) 稀释到 0.05% 聚合物固体的浓度。聚合物样品的比浓对数粘度为 6dl/g。

[0152] 金属粉末实施例 以下实施例说明锡 (Sn)、钒 (V)、铬 (Cr) 和铁 (Fe) 金属在聚合期间作为还原剂的效力。

[0153] 实施例 5

[0154] 将以下物质在连续用氮气吹扫的洁净干燥的 2CV Model DITMixer 中混合:

[0155] a) 126.5 克多磷酸 (PPA), 具有 85.15% P_2O_5 浓度,

[0156] b) 26.82 克 P_2O_5 ,

[0157] c) 0.23 克锡粉 (325 目, 购自 VWR scientific; 此量基于 TD 复合物计算为 0.5%, 或 0.01421 毫摩尔锡 / 毫摩尔 TD 复合物), 和

[0158] d) 45.78 克 TD 复合物 (1 : 1 四氨基吡啶 (TAP) 和二羟基对苯二甲酸的复合物, 即 94.42g TAP 和 134.42g DHTA, 在制备期间使用约 10% 摩尔过量的 TAP)。

[0159] 使用 CV Model 油加热双锥反应器, 该反应器具有在整个槽的圆锥形外壳相互配合

的交叉双螺旋 - 圆锥形叶片。起动混合器叶片,并设定于 53rpm,以在反应期间缓和混合物起泡的方式对反应混合物抽真空。反应混合物的温度始终用热电偶测量。使温度升高到 100℃并保持 1 小时。使温度升高到 137℃并保持 3 小时。下一步使温度升高到 180℃并且在真空下保持 3 小时。用氮气吹扫混合器,并将聚合物溶液排入玻璃容器中。将聚合物从混合器以 PPA 中 18%聚合物的形式移除。

[0160] 将所得聚合物溶液的样品在甲磺酸 (MSA) 中稀释到 0.05% 聚合物固体的浓度。制备的聚合物样品的比浓对数粘度为 23dl/g。见表 1。

[0161] 实施例 6

[0162] 用 0.01421 毫摩尔铁粉 / 毫摩尔 TD 复合物重复实施例 5 的步骤。所制备聚合物样品的比浓对数粘度经测定为 29dl/g。见表 1。

[0163] 实施例 7

[0164] 用 0.01421 毫摩尔钒粉和铬粉 / 毫摩尔 TD 复合物重复实施例 5 的步骤。利用钒和铬,所制备聚合物样品的比浓对数粘度均为 22dl/g。见表 1。

[0165] 实施例 B

[0166] 重复实施例 5,但不使用还原金属。得到的比浓对数粘度为 9dl/g。见表 1。

[0167] 实施例 C

[0168] 用还原金属铜 (Cu)、镍 (Ni)、锰 (Mn)、硼 (B)、钛 (Ti)、铝 (Al)、镓 (Ga)、钴 (Co) 和锌 (Zn) 重复实施例 5。结果显示于表 2 中。

[0169] 实施例 D

[0170] 用金属盐氯化锡和氯化镁代替金属粉末作为还原剂重复实施例 5。结果显示于表 3 中。

[0171] 表 1

[0172] 优选的金属还原剂

[0173]

项目	最终 % P ₂ O ₅	固含量 %	金属	Mw	%重量 (基于单体)	毫摩尔金属 / 毫摩尔 聚合物	比浓对数粘度 (dl/g)
实施例 B	82.5	18	无				9
实施例 5	82.5	18	Sn	118.7	0.500	0.01421	23
实施例 6	82.5	18	Fe	55.8	0.235	0.01421	29
实施例 7	82.5	18	V	50.94	0.215	0.01421	22
实施例 7	82.5	18	Cr	51.996	0.219	0.01421	22

[0174] 表 2

[0175] 金属还原剂评估

[0176]

聚合	最终 % P ₂ O ₅	固含量 %	金属	Mw	%重量 (基于单体)	毫摩尔金属 / 毫 摩尔聚合物	比浓对数粘度 (dl/g)
实施例 C	82.5	18	Cu	63.5	0.268	0.01421	15
实施例 C	82.5	18	Ni	58.7	0.247	0.01421	16
实施例 C	82.5	18	Mn	54.9	0.231	0.01421	18
实施例 C	82.5	18	B	10.81	0.046	0.01421	17
实施例 C	82.5	18	Ti	47.88	0.202	0.01421	16
实施例 C	82.5	18	Zn	65.38	0.275	0.01421	17
实施例 C	82.5	18	Al	26.98	0.114	0.01421	17
实施例 C	82.5	18	Ga	69.72	0.294	0.01421	18
实施例 C	82.5	18	Co	58.93	0.248	0.01421	16

[0177] 表 3

[0178] 金属盐还原剂评估

聚合	最终 % P ₂ O ₅	固含量 %	金属	Mw	%重量 (基于单体计算)	毫摩尔金属盐 / 毫摩尔聚合物	比浓对数粘度 (dl/g)
实施例 D	82.5	18	SnCl ₂ (H ₂ O) ₂	225.63	0.951	0.01421	20
实施例 D	82.5	18	MgCl ₂	95.23	0.401	0.01421	19

[0179] 实施例 8

[0180] 聚合期间还原剂的优化。将以下物质在连续用氮气吹扫的洁净干燥的 4CV Model DIT Mixer 中混合：

[0181] a) 643.94 克多磷酸 (PPA)，具有 84.79% P_2O_5 浓度，

[0182] b) 127.22 克 P_2O_5 ，

[0183] c) 2.5 克锡粉 (325 目，购自 VWR scientific；此锡粉量为基于 TD 复合物量约 1.09% 重量)，和

[0184] d) 228.84 克 TD 复合物 (1 : 1 四氨基吡啶 (TAP) 和二羟基对苯二甲酸的复合物，即 94.42g TAP 和 134.42g DHTA，在制备期间使用约 10% 摩尔过量的 TAP)。

[0185] CV Model 为油加热的双锥反应器，该反应器使用在整个槽的圆锥形外壳相互配合的交叉双螺旋 - 圆锥形叶片。起动混合器叶片，并设定于 53rpm，以在反应期间缓和混合物起泡的方式对反应混合物抽真空。反应混合物的温度用热电偶测量。使温度升高到 100℃ 并保持 1 小时。使温度升高到 135℃ 并保持 3 小时。下一步使温度升高到 180℃ 并保持 2 小时。用氮气吹扫混合器，并将聚合物溶液排入玻璃容器中。将聚合物从混合器以 PPA 中 18% 聚合物的形式移除。

[0186] 将所得聚合物溶液的样品在甲磺酸 (MSA) 中稀释到 0.05% 聚合物固体的浓度。经测定，该样品的比浓对数粘度为 27dl/g，并且在表 4 中被指定为项目 1。用基于所用 TD 复合物重量 0.8、0.5、0.3、0.074 和 0% 的锡重复此步骤。比浓对数粘度 - 锡含量的趋势用图形显示于图 2 中。

[0187] 表 4

[0188]

项目	聚合物 固体	最终 % P_2O_5	% 锡粉 *	比浓对数粘度 (dl/g)
1	18	82.1	1.09	27
2	18	82.1	0.8	28.6
3	18	82.1	0.5	29.8
4	18	82.1	0.3	29.6
5	18	82.1	0.074	17.5
6	18	82.1	0	6.9

[0189] * 占所用 TD 复合物重量的百分比。

[0190] 纺丝实施例

[0191] 实施例 9

[0192] 利用 Sn 的聚合反应 (纺丝利用 10% 摩尔过量的 TAP)。将以下物质在连续用氮气吹扫的洁净干燥的 4CV Model DIT Mixer 中混合：

[0193] a) 663.0 克多磷酸 (PPA)，具有 85.15% P_2O_5 浓度，

[0194] b) 112.5 克 P_2O_5 ,

[0195] c) 1.1 克锡粉 (325 目, 购自 VWR scientific; 此锡粉量基于 TD 复合物量计算为约 0.5% 重量), 和

[0196] d) 230.0 克 TD 复合物 (1 : 1 四氨基吡啶 (TAP) 和二羟基对苯二甲酸的复合物, 即 94.45g TAP 和 134.45g DHTA)。

[0197] 4CV Model 为由热油循环通过夹套加热的带夹套的双锥反应器, 该反应器使用在整个槽的圆锥形外壳相互配合的交叉双螺旋 - 圆锥形叶片。将混合器叶片设定于 80rpm, 以在反应期间缓和混合物起泡的方式对反应混合物抽真空。反应混合物的温度用热电偶测量。使反应混合物的温度升高到 100°C 并保持 1 小时。使温度升高到 135°C 并保持 4 小时。下一步使温度升高到 180°C 并保持 2 小时。用氮气吹扫混合器, 并将聚合物溶液排入玻璃容器中。将聚合物从混合器以 PPA 中 18% 聚合物的形式移除。聚合物溶液的样品用甲磺酸稀释到 0.05% 浓度。所得聚合物具有 26dl/g 的比浓对数粘度。

[0198] 纺丝. 将多磷酸中聚合的聚合物溶液用干 - 喷 - 湿纺技术通过具有 90 微米直径喷丝孔的 250 孔喷丝头纺成复丝纱, 并用水作为凝固介质。气隙长度为 15mm, 气隙中纺丝拉伸比为约 14。在干燥前, 将复丝纱的线轴在热 (50°C) 水中清洗两个星期。使湿纱在 890g 牵引力下以 7 米 / 分钟速度通过用氮气吹扫的四段、170 英寸长管式炉, 在 170°C 干燥。所得 373 旦纱具有以下物理性质: 韧度 / 伸长率 / 模量 27.8gpd/2.62% / 1345gpd。

[0199] 实施例 10

[0200] 使用铁金属进行聚合反应 (纺丝利用 10% 摩尔过量的 TAP)。将以下物质在连续用氮气吹扫的洁净干燥的 4CV Model DIT Mixer 中混合:

[0201] a) 682.1 克多磷酸 (PPA), 具有 85.65% P_2O_5 浓度,

[0202] b) 89 克 P_2O_5 ,

[0203] c) 1.15 克铁粉 (325 目, 购自 Sigma-Aldrich; 此铁粉量为基于 TD 复合物量约 0.5% 重量), 和

[0204] d) 228.9 克 TD 复合物 (1 : 1 四氨基吡啶 (TAP) 和二羟基对苯二甲酸的复合物, 即 94.45g TAP 和 134.45g DHTA)。

[0205] 4CV Model 用热油加热, 并且使用在整个槽的圆锥形外壳相互配合的交叉双螺旋 - 圆锥形叶片。起动混合器叶片, 并设定于 80rpm, 以在反应期间缓和混合物起泡的方式对反应混合物抽真空。反应混合物的温度始终用热电偶测量。使反应混合物的温度升高到 100°C 并保持 1 小时。使温度升高到 135°C 并保持 4 小时。下一步使温度升高到 180°C 并保持 2 小时。用氮气吹扫混合器, 并将聚合物溶液排入玻璃容器中。将聚合物从混合器以 PPA 中 18% 聚合物的形式移除。聚合物溶液的样品用甲磺酸稀释到 0.05% 浓度。 n_{inh} 为 24dl/g。

[0206] 纺丝. 将多磷酸中聚合的聚合物溶液用干 - 喷 - 湿纺技术通过具有 90 微米直径喷丝孔的 250 孔喷丝头纺成复丝纱, 并用水作为凝固介质。气隙长度为 20mm, 气隙中纺丝拉伸比为约 14。将复丝纱的线轴在沸水中清洗 90 分钟, 随后浸入 2% 重量苛性碱液 2 小时, 随后浸入水中 2 小时, 用新鲜水换水两次, 随后浸入 2% 重量含水乙酸 2 小时, 随后浸入新鲜水中 2 小时, 用新鲜水换水两次。将所清洗纱的线轴湿存于塑料袋中, 直到在管式炉中干燥。使在 1000g 的牵引力下以 0.5 米 / 分钟速度通过用氮气吹扫的 1 英尺长管式炉。所得

387 旦纱具有以下物理性质：韧度 / 伸长率 / 模量 25.9gpd/2.24% /1398gpd。

[0207] 实施例 11

[0208] 聚合物方法

[0209] 将 120℃ 的 11,580 克多磷酸 (PPA) (84.7% P_2O_5) 从计量槽进料到具有 1 个大气压氮气气氛的 10CV DIT Helicone 混合器中。(使混合器的叶片停止,以免遮掩加料口)置 PPA 于混合器后,使混合器叶片以 40rpm 运转,开启夹套冷却水以使 PPA 冷却到 70℃。当 PPA 被冷却时,停止水流,并且使混合器叶片停止,以免遮掩加料口。

[0210] 在干燥氮气 (N_2) 下在称量室将 3400 克 P_2O_5 称入转移仓。使混合器中 1 个大气压 (绝对) 氮气压力与 N_2 - 覆盖的称量室中的 1 个大气压压力平衡。将 P_2O_5 转移到 10CV 混合器,然后关闭转移阀。启动混合器叶片并使其速度匀变到 40rpm。在 P_2O_5 混入 PPA 时,重新开启水冷却,并缓慢施加真空以使混合物脱气。控制水冷却以使混合器的内容物保持在 75(+/-5)℃。使混合器中的压力降到 50mm Hg,并另外继续混合 10 分钟。然后停止水流并且使混合器叶片停止,以免遮掩加料口。使 N_2 进入以便压力达到 1 个大气压 (绝对)。

[0211] 在干燥 N_2 称量室将 10174 克单体复合物称入转移仓中。此外,在同一个称量室将 51 克锡粉 (约 325 目) 和 25 克苯甲酸称入单独的 N_2 - 覆盖的转移容器。

[0212] 使混合器中 1 个大气压 (绝对) 压力与 N_2 - 覆盖的称量室中的 1 个大气压压力平衡。将单体复合物、锡和苯甲酸转移到 10CV 混合器,然后关闭转移阀。启动混合器叶片并使其速度匀变到 40rpm。在搅拌器启动时重新开启水冷却,并且在混合器叶片达到 40rpm 速率后,将单体复合物、锡和苯甲酸混入 PPA 混合物中经历 10 分钟。然后在混合继续时缓慢施加真空以使混合物脱气。控制水冷却以使混合器的内容物保持在 75(+/-5)℃。使混合器中的压力降到 50mmHg 压力,并继续混合 10 分钟。然后使混合器叶片速度降到 12rpm,并减小水冷却以使混合器中内容物的温度升至 85(+/-5)℃。然后使混合器叶片停止,使 N_2 进入以便使压力达到 1 个大气压,然后将混合器的内容物转移到具有两个搅拌器 (DIT 10SC 混合器) 的供料槽中。

[0213] 使供料槽中反应物混合物保持在 110℃ 的温度和 50mm Hg 的绝对压力。两个搅拌器均在 40rpm 运转。将反应物混合物以 10,050 克 / 小时的平均速率从槽泵送通过热交换器,以使混合物温度增加到 137℃,并进入一系列三个静态混合反应器,使停留时间为 3 小时以便生成低聚物。离开静态混合反应器时,将过磷酸 (SPA) (76% P_2O_5) 以 1079 克 / 小时的平均速率注入低聚物混合物。

[0214] 然后将低聚物混合物与 SPA 通过静态混合器充分混合,并转移到搅拌的缓冲槽中,由真空除去任何挥发物。搅拌的缓冲槽为 DIT5SC 混合器,具有保持在 137℃ 的温度。在缓冲槽中的平均停留时间为 1 ¼ 小时。

[0215] 混合物的聚合反应

[0216] 然后进一步使低聚物混合物在 180℃ 的温度聚合到所需分子量。首先将低聚物混合物泵送通过热交换器以使混合物的温度升高到 180℃,然后通过静态混合器和给予聚合溶液 5 秒⁻¹ 剪切速率的旋转 Couette 型剪切反应器的反应器体系。使反应器体系保持在 180℃ (+/-5 度),在反应器体系中的停留时间为 4 小时。得到具有 25dl/g 比浓对数粘度的含聚合物的溶液。

[0217] 纺丝方法

[0218] 纤维形成和骤冷

[0219] 然后用齿轮泵提高压力,将 PPA(P_2O_5 当量浓度为 81.5%) 中 25IV 聚合物的 18% 重量溶液向前送到纺丝机。然后使部分溶液在 180℃ 计量通过 5 立方厘米 / 转的齿轮泵。将聚合物溶液泵送通过由筛网、滤器和流量分布板和支撑板组合组成的喷丝组件,通过具有 500 个喷丝孔的喷丝头。

[0220] 将从喷丝头的 500 根长丝通过 12mm 的气隙,并且在配备有 5mm 直径骤冷管的 20% 含水磷酸浴中凝固,浴被控制在 20℃ 的温度,以形成纱。纱由一对进料辊向前送,送料辊以 200 米 / 分钟输送纱。

[0221] 水解和清洗

[0222] 首先在洗槽中用水清洗纱,然后在辊上清洗。然后由纱与圆柱杆接触脱去大部分表面液体。然后使纱前进到在 105℃ 表面温度运转的干燥辊。纱与辊表面的接触时间为 4.2 秒。

[0223] 然后将纱输送到在 200℃ 表面温度运转的电加热辊以使长丝中的残余 PPA 水解。在辊上的经过时间总共为 14 秒,纱与这些辊的表面的接触时间为 7 秒。

[0224] 然后将纱输送到清洗辊,在此清洗以除去残余的酸。使纱通过 8 对向前卷绕清洗辊。对于各对辊,有 10 个包卷,停留时间为 7.5 秒,并且清洗液体温度被控制到 70℃。

[0225] 前 4 组清洗辊用逆流方法用水清洗纱。由于从纱提取磷酸,清洗水中磷酸的量从第四组辊到第一组辊增加。

[0226] 第五组清洗辊用 2% 氢氧化钠水溶液清洗纱,随后的第六组清洗辊用水清洗纱。在操作期间,有一些碱从第五组清洗辊转移到第六组辊。

[0227] 第七组清洗辊用 2% 乙酸水溶液清洗纱,随后的第八组清洗辊用水清洗纱。在操作期间,有一些乙酸从第七组清洗辊转移到第八组辊。

[0228] 干燥

[0229] 将被清洗的纱送过一对用于分离洗涤和干燥的辊。纱在接触圆柱杆之间通过以从纱除去表面清洗液体,然后将其输送到具有 150℃ 表面温度的一对蒸汽加热干燥辊上。在干燥辊上的接触时间为 30 秒。然后将织物整理剂施加到纱上,并使纱绕在线轴上。

[0230] 实施例 12

[0231] 本实施例说明任选热处理在实施例 11 中制成的纱。重复实施例 11 的方法,不同之处在于,在干燥后,将挥发性抗静电整理剂而不将织物整理剂施加到纱上,并且将纱立即输送到加热辊上,而不是绕在线轴上。

[0232] 热处理

[0233] 将经干燥的纱输送到三对电加热辊上,加热辊使纱的温度升到 400℃。然后将纱送入 N_2 覆盖的管式炉中,管式炉使纱的温度升到 500℃。在离开 N_2 气氛之前,使纱在室温 N_2 气氛冷却 2 秒,并施加整理剂。然后将纱送过一排辊以形成用于卷绕的适当牵引力,然后通过牵引力控制的纱锭传动绕线器使纱绕在管上。

[0234] 实施例 13

[0235] 将以下物质在连续用氮气吹扫的洁净干燥的 4CV Model DITMixer(购自 Design Integrated Technology, Inc, Warrenton, VA) 中混合:

[0236] a) 585.71 克多磷酸 (PPA), P_2O_5 的当量浓度为 84.84%,

[0237] b) 168.90 克 P_2O_5 ,

[0238] c) 3 克锡粉 (325 目, 购自 VWR scientific; 此锡粉量基于 TD 复合物量计算为约 1.2% 重量), 和

[0239] d) 245.44 克 TD 复合物 (1 : 1 四氨基吡啶 (TAP) 和二羟基对苯二甲酸的复合物, 即 101.28g TAP 和 144.21g DHTPA)。

[0240] 4CV Model 为由热油循环通过夹套加热的带夹套的双锥反应器, 该反应器用在整个槽的圆锥形外壳相互配合的交叉双螺旋 - 圆锥形叶片提供独特的混合机理。起动混合器叶片, 并设定于 80rpm, 以在反应期间缓和混合物起泡的方式对反应混合物抽真空。反应混合物的温度始终用热电偶测量。使温度升高到 100°C 并保持 1 小时。使温度升高到 135°C 并保持 2 小时。然后用氮气冲洗混合器。随后将包含 49.73 克 PPA (P_2O_5 当量浓度为 84.84%) 和 5.49 克水的 55.2 克混合物加入混合器中。将此溶液搅拌 15 分钟。接着使温度升高到 180°C 并保持 2 小时, 在聚合反应的最后 30 分钟对混合器抽真空。然后用氮气吹扫混合器, 并将聚合物溶液排入玻璃容器中。将聚合物从混合器以 PPA 中 18.29% 聚合物的形式移除。聚合物溶液的样品用甲磺酸稀释到 0.05% 浓度。ninh = 23.9。

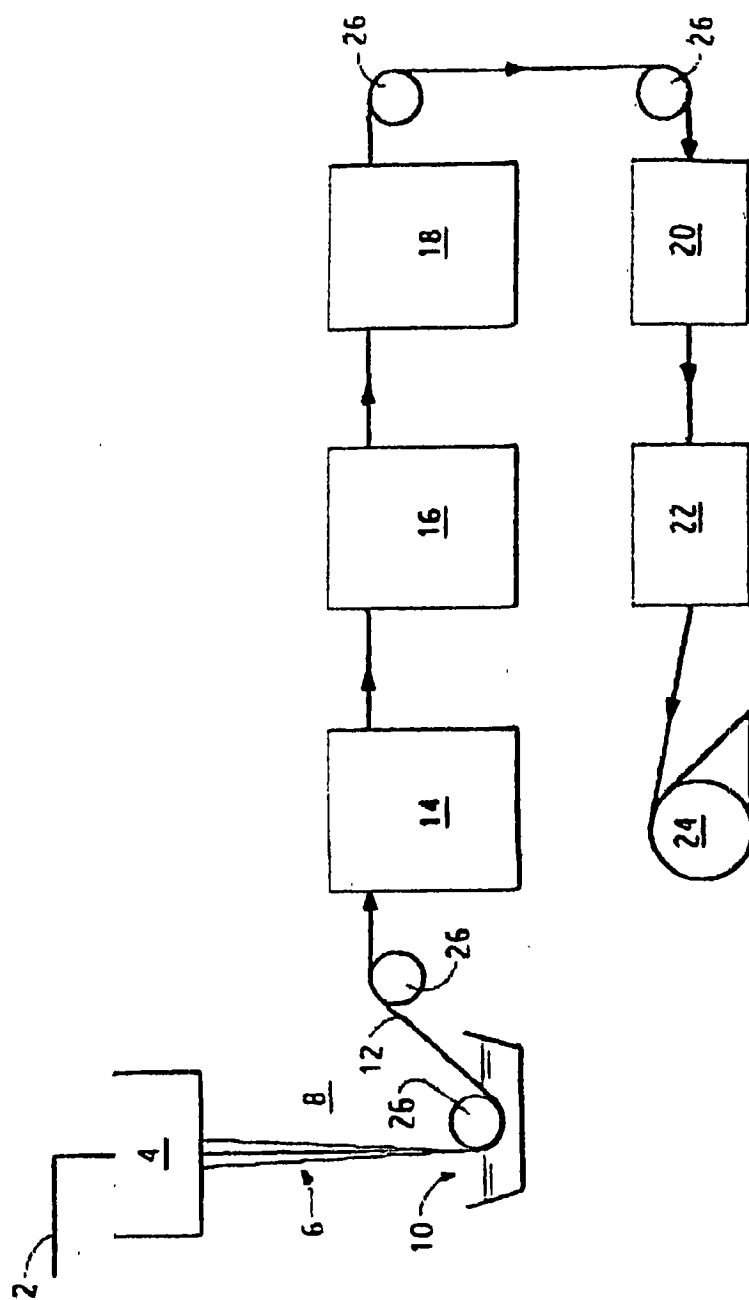


图 1

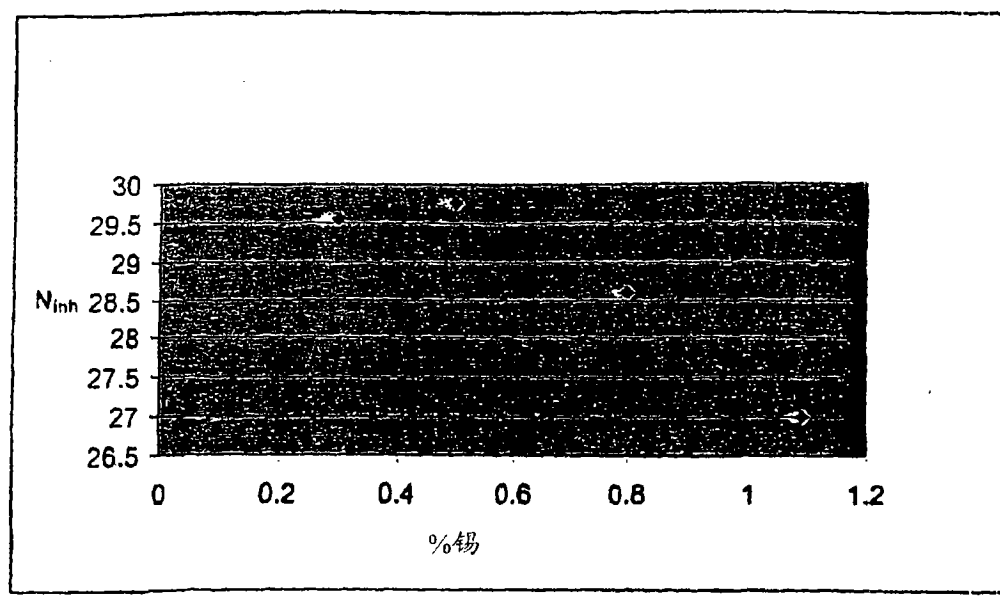


图 2