

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03815112.X

D01F 6/74

D02G 3/48

D07B 5/06

D03D 15/00

E04C 5/07

B63H 9/06

F41H 1/02

[43] 公开日 2005年9月7日

[11] 公开号 CN 1665973A

[22] 申请日 2003.6.26 [21] 申请号 03815112.X

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 26 [33] JP [31] 186418/2002

[32] 2002. 8. 19 [33] JP [31] 238458/2002

[32] 2002. 8. 20 [33] JP [31] 239698/2002

[32] 2002. 9. 10 [33] JP [31] 264465/2002

[32] 2002. 9. 10 [33] JP [31] 264464/2002

[32] 2002. 9. 10 [33] JP [31] 264463/2002

[32] 2002. 10. 22 [33] JP [31] 307544/2002

[32] 2002. 10. 29 [33] JP [31] 314710/2002

[32] 2002. 10. 29 [33] JP [31] 314708/2002

[32] 2002. 10. 29 [33] JP [31] 314706/2002

[32] 2002. 10. 29 [33] JP [31] 314707/2002

[32] 2002. 10. 29 [33] JP [31] 314709/2002

[32] 2002. 11. 1 [33] JP [31] 319829/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/008066 2003.6.26

[87] 国际公布 WO2004/003272 日 2004.1.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.27

[71] 申请人 东洋纺织株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 阿部幸浩 松冈豪 雾山晃平

村濑浩贵 中村宗敦 野村幸弘

江口弘则 奥山幸成 黑木忠雄

一柳隆治 馆盛宽

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱丹

权利要求书2页 说明书47页

[54] 发明名称 聚吡啶纤维及其应用

[57] 摘要

一种聚吡啶纤维、短纤维、细纱和编织物，纤维中含有 perinone 和/或茈萘类、酞菁类、喹吡酮类、二噁嗪类等分子结构中具有 -N= 和/或 NH- 基的、热分解温度在 200℃ 以上并且溶解于无机酸的高耐热性有机颜料，氙光中暴露 100 小时后的强度保持率为 50% 以上，并且在温度 80℃ 相对湿度 80% 的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率在 85% 以上。它们可以用于橡胶增强用软线、水泥·混凝土增强用薄片和杆、复合材料、帆布、绳、防弹防刀背心。

ISSN 1008-4274

1. 一种聚吡啶纤维, 其特征在于, 在温度 80°C 相对湿度 80% 的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 85% 以上。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 氙光中暴露 100 小时后的强度保持率为 50% 以上。
3. 如权利要求 1 所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中含有热分解温度在 200°C 以上并且溶于无机酸的高耐热性的有机颜料。
4. 如权利要求 1 所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中所含有的有机颜
- 10 料的分子结构中具有 -N= 和/或 NH- 基。
5. 如权利要求 1 所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中所含有的有机颜料是 perinone 和/或茈类。
6. 如权利要求 1 所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中所含有的有机颜料是酞菁类。
- 15 7. 如权利要求 1 所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中所含有的有机颜料是喹吡酮类。
8. 如权利要求 1 所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中所含有的有机颜料是二噁嗪类。
9. 一种聚吡啶短纤维, 其特征在于, 在温度 80°C 相对湿度 80% 的气氛下暴
- 20 露 700 小时后的拉伸强度保持率为 85% 以上。
10. 一种细纱, 其特征在于, 该细纱的至少一部分上使用在温度 80°C 相对湿度 80% 的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 70% 以上的聚吡啶纤维而成。
11. 一种橡胶增强用软线, 其特征在于, 由在温度 80°C 相对湿度 80% 的气氛
- 25 下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 70% 以上的、经捻线的聚吡啶纤维构成。
12. 一种水泥·混凝土增强用聚吡啶纤维制薄片, 其特征在于, 在温度 80°C 相对湿度 80% 的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 75% 以上。
13. 一种水泥·混凝土增强用聚吡啶纤维制杆, 其特征在于, 在温度 80°C 相
- 30 对湿度 80% 的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 75% 以上。

-
14. 一种复合材料,其特征在於,该复合材料的至少一部分上使用在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 75%以上的聚吡啶纤维而成。
 15. 一种耐久性优良的帆布,其特征在於,其中含有聚吡啶纤维,并且在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的、聚吡啶纤维的纤维轴方向的拉伸强度保持率为 80%以上。
 16. 一种高强度纤维绳,其特征在於,由在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 85%以上的聚吡啶纤维构成。
 17. 一种防刀背心,其特征在於,该背心的至少一部分上使用在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 75%以上的聚吡啶纤维而成。
 18. 一种防弹背心,其特征在於,该背心的至少一部分上使用在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 75%以上的聚吡啶纤维而成。

聚吡啶纤维及其应用

5

技术领域

本发明涉及一种在暴露于高温高湿环境时具有优良的耐久性的聚吡啶纤维, 以及该纤维的用途。

10 背景技术

作为具有高强度、高耐热性的纤维, 已知的是由聚苯并噁唑或聚苯并噻唑或其共聚物所构成的聚吡啶 (polybenzazole) 纤维。

通常聚吡啶纤维的制造方法是: 将含有上述聚合物或共聚物和酸溶剂的纺丝原液从喷丝头挤出后, 浸渍在凝固性流体(水或者水和无机酸的混合液)中使之凝固, 然后在水洗浴中彻底清洗, 除去大部分溶剂, 之后使之通过氢氧化钠等无机碱的水溶液槽, 中和掉丝中没被提取出而残留的酸, 之后进行干燥。

通过以上制造的聚吡啶纤维正如前面所提到的, 由于强度等力学特性优良, 并且耐热性较高, 因而可被使用于各种用途, 但是近年来逐渐要求进一步提高其性能, 特别是非常需要一种即使长时间暴露在高温高湿环境中也能充分保持强度的聚吡啶纤维。

另外, 通过以上制造的聚吡啶纤维由于强度等力学特性优良, 并且耐热性较高, 因此在钢铁、陶瓷业、非铁金属等领域的制造工序中, 可作为对高温制品不会带来擦伤的支撑用的耐热缓冲材料使用。作为耐热缓冲材料使用时, 在刚加工后的高温制品的温度为 350℃ 以上的条件下使用的情况较多, 另外在使用时, 还存在向蓄热的毛毡材料喷水使之冷却的条件下使用的情况, 因此近年非常需要一种由即使长时间暴露在高温高湿下也能充分保持强度的聚吡啶纤维所构成的毛毡材料。

另外, 通过以上制造的聚吡啶纤维由于强度、弹性模数等力学特性优良, 因此正如前面所提到, 目前已经被用作构成防护材料、防护衣料和产业用材料的纤维构造物, 但还需要进一步提高其性能, 特别是非常需要一种由长时间暴露在高温高湿下以及光照下也能充分保持强度的聚吡啶纤维所构成的编织物。

另外, 作为具有高强度、高耐热性的纤维, 已知的是由聚苯并噁唑或聚苯并噻唑或其共聚物所构成的聚吡啶纤维。以往, 作为轮胎、软管和传送带等的橡胶增强材料, 使用的纤维主要是尼龙纤维、聚酯纤维、玻璃纤维以及钢纤维, 而近年来具有高强度、高弹性模数的以ケブラー为代表的芳香族聚酰胺纤维被用作各种橡胶增强材料。具有比该芳香族聚酰胺纤维高得多的强度、弹性模数, 并且耐热性、尺寸稳定性均优良的聚吡啶纤维作为橡胶增强材料受到了关注。在橡胶材料领域中, 人们一直在研究在用以往的有机纤维不能充分满足性能要求的、要求更高的强度、高耐热性的应用领域中, 聚吡啶纤维可否作为增强用纤维使用。通过以上制造的聚吡啶纤维由于强度、弹性模数等力学特性优良, 因此正如前面所提到, 目前已经被用作橡胶增强用纤维, 但是还非常需要一种在该橡胶增强体上出现动态疲劳时, 橡胶内部变成高温高湿环境的条件下能够充分保持强度的橡胶增强用的聚吡啶纤维。

作为具有高强度、高耐热性的纤维, 由聚苯并噁唑或聚苯并噻唑或其共聚物所构成的聚吡啶纤维已为人所知。作为水泥・混凝土增强材料过去一直在使用钢, 而最近正在开发并实用化的是使用玻璃纤维、碳纤维或聚芳香酰胺类纤维的材料。但是, 尽管碳纤维的力学性能非常优良, 但由于具有导电性而不能在电线附近使用。另外, 聚芳香酰胺类纤维虽然能表现出比较好的性能, 但由于其弹性模数比碳纤维低, 因而增强效果较小。由聚吡啶纤维构成的水泥・混凝土增强用薄片可表现出超过聚芳香酰胺类纤维、碳纤维的增强效果, 有望成为下一代产品。通过以上制造的聚吡啶纤维由于强度、弹性模数等力学特性优良, 因此正如前面所提到已经被用作水泥・混凝土增强薄片, 但还需要进一步提

高包括耐光性在内的性能，特别是非常需要一种长时间暴露在高温高湿下也能充分保持强度的水泥·混凝土增强用的聚吡啶纤维制薄片。

另外，过去作为杆状的水泥·混凝土增强材料一直是将钢筋用做增强筋，而最近开发出了使用聚芳香酰胺类纤维的材料并得到了实用化。

5 聚芳香酰胺类纤维制的杆（rod）的较大的特征是非磁性、非导电性，因此可被用作不能使用钢筋的水泥·混凝土构造物的增强筋。由非磁性、非导电性的聚吡啶纤维构成的杆也同样能表现出超过聚芳香酰胺类纤维的增强效果，有望成为下一代产品。通过以上制造的聚吡啶纤维由于强度、弹性模数等力学特性优良，因此正如前面所提到，已经被用作水泥·混凝土增强材料，但还需要进一步提高性能，特别是非常需要
10 一种长时间暴露在高温高湿下也能充分保持强度的水泥·混凝土增强用的聚吡啶纤维制杆。

另外，通过以上制造的聚吡啶纤维由于强度、弹性模数等力学特性优良，因此正如前面所提到，也可被用作构成防护材料、防护衣料和产业用材料的纤维构造物，但还需要进一步提高性能，特别是非常需要
15 一种由长时间暴露在高温高湿下以及光照下后也能充分保持强度的聚吡啶纤维所构成的细纱。

另外，作为纤维强化复合材料过去一直使用玻璃纤维，而最近开发出了以高强度化、轻量化为目的的使用碳纤维或聚芳香酰胺类纤维的材料并得到了实用化。但是尽管碳纤维的力学性能非常优良，却存在着
20 耐冲击性差、比较脆的问题。而聚芳香酰胺类纤维虽然能表现出良好的耐冲击性能，但其弹性模数比碳纤维低，因而增强效果较小。由聚吡啶纤维构成的复合材料在耐冲击性和弹性模数方面均优良，可表现出超过碳纤维的增强效果，有望成为下一代产品。

25 如上所述，通过以上制造的聚吡啶纤维由于强度、弹性模数等力学特性优良，因此正如前面所提到，已经被用作纤维强化复合材料，但还需要进一步提高包括耐光性在内的性能，特别是非常需要一种由长时间暴露在高温高湿下后也能充分保持强度的耐久性优良的聚吡啶纤

维所构成的复合材料。

另外, 作为具有高强度、高弹性率的纤维, 已知的是由聚苯并噁唑或聚苯并噻唑或其共聚物所构成的聚吡啶纤维, 含有该纤维的帆布 (sailcloth) 也有广泛的使用领域。特别是对于帆船比赛中使用的风帆而言, 要求具有较高的拉伸阻力和拉伸强度, 以使所设计的形状即使在风中也不发生变化。因此, 近年来将由高强度、高弹性模数纤维所构成的织物或薄纱 (scrim) 夹入 2 层以聚酯为代表的薄膜之间, 然后经层叠成型的帆布已成为主流, 例如在美国专利 5001003 号和美国专利 5403641 号中有所记载。另外如美国专利 5097784 号中所记载, 通过三维一体成型来制造风帆的方法也得到了开发研究, 本说明书中所说的帆布包括上述的三维一体成型品。过去在用到上述技术的制品中所使用的是聚 p-芳香酰胺类纤维和碳纤维。碳纤维与聚 p-芳香酰胺类纤维相比拉伸弹性模数较高, 有望提高风帆的性能, 另一方面却存在着弯折性较弱以及耐疲劳性较差的问题。因此开发出了含有聚吡啶纤维的风帆并已经在世界各国的帆船比赛中取得了好成绩。但是, 含有聚吡啶纤维的风帆虽然其初期性能非常高, 但由于太阳光会导致其强度下降, 因此在如环球比赛等长时间延续的帆船比赛中, 存在着比赛途中风帆破裂等问题。而且在上述的长时间比赛中, 常常是在帆船内装载多种风帆, 并暴露在高温高湿的环境中。由于聚吡啶纤维在高温高湿下其强度会下降, 因此从这个意义上也希望提高其耐久性。

另外, 如上所述, 由于聚吡啶纤维具有优良的强度等力学特性并且耐热性较高, 因而被广泛用于以帆船绳为代表的需要高强度和高耐磨损性的绳 (rope) 中。但是, 由于聚吡啶纤维具有高度取向的分子链结构, 因而在绳的制造工序中容易受到机械损伤。因此所得到的绳在高温高湿下的长期耐久性比聚吡啶纤维本身所具有的性能差。

作为具有高强度、高耐热性的纤维, 已知的是由聚苯并噁唑或聚苯并噻唑或其共聚物所构成的聚吡啶纤维。过去防刀背心中一直使用聚芳香酰胺类纤维, 最近开发出了使用高强度聚乙烯纤维的材料并得到

了实用化。但是,使用聚芳香酰胺类纤维的防刀背心中,若要获得所要求的防护性能,需要用很多的纤维,因此变得又重又厚,穿着感差而无法长期地穿戴。另一方面,使用高强度聚乙烯纤维的防刀背心虽然重量有所降低,但由于比重小其厚度未减。由聚吡啶纤维构成的防刀背心表现出了超过聚芳香酰胺类纤维、高强度聚乙烯纤维的防护性能,有望成为轻量并且较薄的下一代防刀背心。但是,尽管聚吡啶纤维因其强度、弹性模数等力学特性优良而被用于防刀背心,但还需要进一步提高包括耐光性在内的性能,特别是非常需要一种由长时间暴露在高温高湿下也能充分保持强度的聚吡啶纤维所构成的防刀背心。

另外,过去防弹背心中一直使用的是聚芳香酰胺类纤维,最近开发出了使用高强度聚乙烯纤维的材料并得到了实用化。但是,使用聚芳香酰胺类纤维的防弹背心中,若要获得所要求的防护性能,需要用很多的纤维,因此变得又重又厚,穿着感差而无法长期地穿戴。另一方面,使用高强度聚乙烯纤维的防弹背心虽然重量有所降低,但由于比重小因而厚度不减。由聚吡啶纤维构成的防弹背心表现出了超过聚芳香酰胺类纤维、高强度聚乙烯纤维的防护性能,有望成为轻量并且较薄的下一代防弹背心。但是,尽管聚吡啶纤维因其强度、弹性模数等力学特性优良而如上所述地被用于防弹背心,但还需要进一步提高包括耐光性在内的性能,特别是非常需要一种由长时间暴露在高温高湿下也能充分保持强度的聚吡啶纤维所构成的防弹背心。

发明内容

因此,本发明是鉴于以上情况而作出的,其目的是提供即使长时间暴露在高温高湿下,其强度下降也很小的聚吡啶纤维以及使用该纤维的各种用途。

本发明人等为了解决上述技术问题而进行了深入的研究,从而完成了本发明。

本发明由以下部分构成。

1. 一种聚吡啶纤维, 其特征在于, 该纤维在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后, 其拉伸强度保持率为 85%以上。
2. 如上述第 1 项所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 氙光中暴露 100 小时后的强度保持率为 50%以上。
- 5 3. 如上述第 1 项所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中含有热分解温度在 200℃以上并且溶于无机酸的高耐热性的有机颜料。
4. 如上述第 1 项所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中所含有的有机颜料的分子结构中具有-N=和/或 NH-基。
5. 如上述第 1 项所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中所含有的有机
10 颜料是 perinone 和/或茈萘类。
6. 如上述第 1 项所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中所含有的有机颜料是酞菁类。
7. 如上述第 1 项所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中所含有的有机颜料是喹吡酮 (quinacridone) 类。
- 15 8. 如上述第 1 项所述的聚吡啶纤维, 其特征在于, 纤维中所含有的有机颜料是二噁嗪类。
9. 一种聚吡啶短纤维, 其特征在于, 该短纤维在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后, 其拉伸强度保持率为 85%以上。
10. 一种细纱, 其特征在于, 该细纱的至少一部分上使用在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 70%以上的
20 聚吡啶纤维而构成。
11. 一种橡胶增强用软线 (cord), 其特征在于, 由在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 70%以上的、经过捻线的聚吡啶纤维构成。
- 25 12. 一种水泥·混凝土增强用的聚吡啶纤维制薄片, 其特征在于, 该薄片在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后, 其拉伸强度保持率为 75%以上。
13. 一种水泥·混凝土增强用的聚吡啶纤维制杆, 其特征在于, 该杆在温

度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后,其拉伸强度保持率为 75%以上。

14. 一种复合材料,其特征在于,在该复合材料的至少一部分上使用在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 75%以上的聚吡啶纤维而构成。
15. 一种耐久性优良的帆布,其特征在于,其中含有聚吡啶纤维,并且在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的、聚吡啶纤维的纤维轴方向的拉伸强度保持率为 80%以上。
16. 一种高强度纤维绳,其特征在于,该绳(rope)由在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 85%以上的聚吡啶纤维构成。
17. 一种防刀背心,其特征在于,该背心的至少一部分上使用在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 75%以上的聚吡啶纤维而构成。
18. 一种防弹背心,其特征在于,该背心的至少一部分上使用在温度 80℃相对湿度 80%的气氛下暴露 700 小时后的拉伸强度保持率为 75%以上的聚吡啶纤维而构成。

以下详述本发明。本发明中作为具有热分解温度达到 200℃以上的高耐热性并且溶于无机酸的有机颜料可以列举如下:不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、染色沉淀色料、异吡啶满酮类、异吡啶满类、二噁嗪类、perinone 和/或茈类、酞菁类、喹吡酮类等。其中优选分子内具有 -N=和/或 NH-基的物质,更优选二噁嗪类,perinone 和/或茈类、酞菁类、喹吡酮类。

作为 perinone 和/或茈类例如为双苯并咪唑并[2,1-b:2',1'-i]苯并[1mn][3,8]菲绕啉-8,17-二酮、双苯并咪唑并[2,1-b:1',2'-j]苯并[1mn][3,8]菲绕啉-6,9-二酮、2,9-双(p-甲氧基苄基)葱[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮、

2,9-双(p-乙氧基苄基)葱[2,1,9-def:6,5,10-d' e' f']二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮、2,9-双(3,5-二甲基苄基)葱[2,1,9-def:6,5,10-d' e' f']二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮、2,9-双(p-甲氧基苄基)葱[2,1,9-def:6,5,10-d' e' f']二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮、2,9-双(p-乙氧基苄基)葱[2,1,9-def:6,5,10-d' e' f']二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮、2,9-双(3,5-二甲基苄基)葱[2,1,9-def:6,5,10-d' e' f']二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮、2,9-二甲基葱[2,1,9-def:6,5,10-d' e' f']二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮、2,9-双(4-苯基偶氮苄基)葱[2,1,9-def:6,5,10-d' e' f']二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮、8,16-吡葱二酮等。

上述 perinone 类化合物可以使用 1 种或 2 种以上并用。其添加量相对于聚吡啶为 0.01%~20%，优选 0.1%~10%。

作为酞菁类，只要具有酞菁骨架结构即可，与配位于其中心的金属的有无以及配位原子的种类无关。作为这些化合物的具体列可举出 29H,31H-酞菁盐(2-)-N29,N30,N31,N32 铜、29H,31H-酞菁盐(2-)-N29,N30,N31,N32 铁、29H,31H-酞菁盐-N29,N30,N31,N32 钴、29H,31H-酞菁盐(2-)-N29,N30,N31,N32 铜、氧代(29H,31H-酞菁盐(2-)-N29,N30,N31,N32)，(SP-5-12)钛等。上述酞菁骨架结构中也可以具有 1 个以上卤原子、甲基、甲氧基等取代基。

上述酞菁类化合物可以使用 1 种或 2 种以上并用。添加量相对于聚吡啶为 0.01%~20%，优选 0.1%~10%。

作为喹吡酮类例如为 5,12-二氢-2,9-二甲基喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14-二酮、5,12-二氢喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14-二酮、5,12-二氢-2,9-二氯喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14-二酮、5,12-二氢-2,9-二溴喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14-二酮等。

上述喹吡酮类化合物可以使用 1 种或 2 种以上并用。添加量相对于聚吡啶为 0.01%~20%，优选 0.1%~10%。

作为二噁嗪类例如为 9, 19-二氯-5, 15-二乙基-5, 15-二氢二吡啶并[2, 3-c:2', 3' -n]三苯并二噁嗪、8, 18-二氯-5, 15-二乙基-5, 15-二氢二吡啶并[3, 2 - b: 3', 2' -m]三苯并二噁嗪等。上述二噁嗪类化合物可以使用 1 种或 2 种以上并用。添加量相对于聚吡啶为 0. 01%~20%, 5 优选 0. 1%~10%。

另外, 也可以并用茈萘类、perinone 类、酞菁类、喹吡酮类和二噁嗪类中的 2 种或 3 种以上化合物。

本发明技术内容并不限定于上述内容。

本发明中的聚吡啶纤维是指由聚吡啶聚合物构成的纤维, 聚吡啶 (PBZ) 是指选自聚苯并噁唑 (PBO)、聚苯并噻唑 (PBT) 或聚苯并咪唑 (PBI) 10 中的一种以上的聚合物。本发明中, PBO 是指含有与芳香基结合的噁唑环的聚合物, 该芳香基不一定是苯环。而且 PBO 广泛包括由聚(p-亚苯基苯并双噁唑)或与芳香基结合的多个噁唑环的单元所构成的聚合物。同样的设定也适用于 PBT 和 PBI。另外还包括 PBO、PBT 和/或 PBI 的混 15 合物、PBO、PBT 和 PBI 的嵌段或无规共聚物等两种或两种以上聚吡啶聚合物的混合物、共聚物、嵌段聚合物。优选的聚吡啶是在无机酸中能在特定浓度下形成液晶的溶致液晶 (lyotropic liquid crystal) 聚合物。

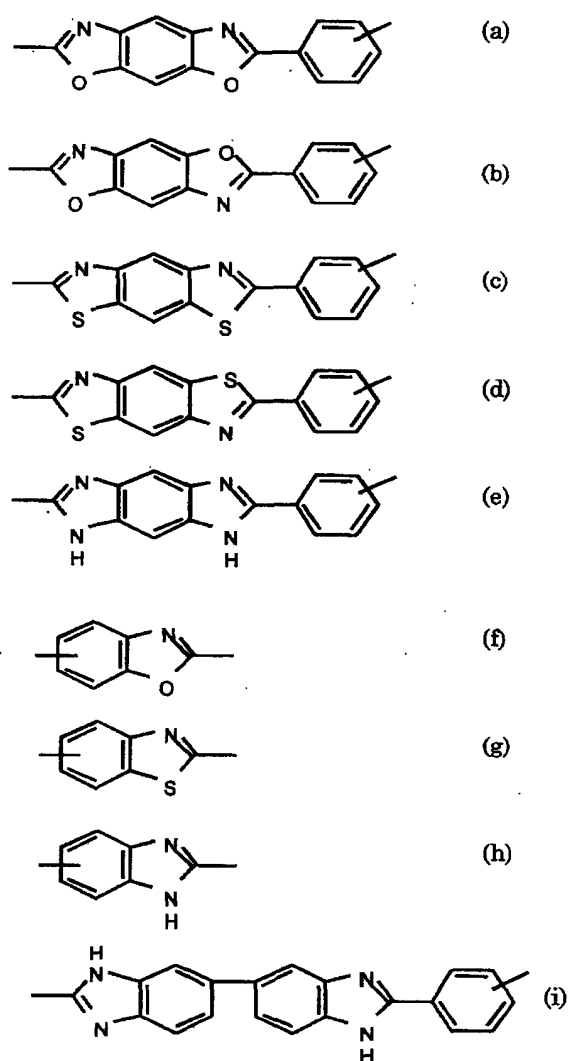
作为 PBZ 聚合物所含有的结构单元, 最好从溶致液晶聚合物中选择。该聚合物由结构式(a)~(i)中记载的单体单元构成。 20

聚吡啶纤维可以利用聚吡啶聚合物的溶液 (PBZ 聚合物原液) 制造, 作为适合调制该原液的理想的溶剂例如为甲酚或能溶解该聚合物的非氧化性无机酸。适合的非氧化性无机酸例如为多磷酸、甲磺酸和高浓度的硫酸或它们的混合物, 其中优选多磷酸和甲磺酸, 最优选多磷酸。

25 原液中的聚合物浓度为 1~30%, 优选 1~20%。最大浓度受限于聚合物的溶解性和原液粘度等实际的操作性。由于这些限定要素, 聚合物浓度通常不超过 20 重量%。

本发明中, 适合的聚合物或共聚物和原液可用公知的方法合成。例

如在 Wolfe 等的美国专利第 4, 533, 693 号说明书(1985, 8, 6)、Sybert 等的美国专利第 4, 772, 678 号说明书(1988, 9, 22)、Harris 的美国专利第 4, 847, 350 号说明书(1989, 7, 11) 或 Gregory 等的美国专利第 5, 089, 591 号说明书(1992, 2, 18)中有记载。简要地说, 通过
5 在非氧化性并且脱水性的酸溶液中, 在非氧化性气氛以及高速搅拌和高剪切条件下, 经分段升温或以一定的升温速度使温度从 60℃升到 230℃, 使适合的单体进行反应。



从喷丝头挤出通过以上得到的原液后,在一定空间中经拉伸可形成为长丝。适合的制造方法记载在上述参考文献以及美国专利第5,034,250号说明书中。从喷丝头喷出的原液进入喷丝头和清洗浴之间的空隙。该空间一般称为气隙,但不一定是空气。该空间中不必除去溶剂,并且需要被不和原液反应的溶剂所充满,例如为空气、氮气、氩气、氦气、二氧化碳等。

纺丝后的长丝被清洗除去一部分溶剂以免过度拉伸。然后进一步清洗,用氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化钾等无机碱适当中和,去除几乎所有的溶剂。所述清洗是指使纤维或长丝接触于对于溶解有聚吡咯聚合物的无机酸呈相溶性而且不溶解聚吡咯聚合物的液体,从而从原液中除去酸溶剂。作为适合的清洗液体有水或水和酸溶剂的混合物。长丝最好被清洗至残留无机酸浓度为8000ppm以下,更理想的是5000ppm以下。之后,根据需要对长丝进行干燥、热处理、卷绕等。

然后根据需要利用压入方式的卷曲箱(crimper)等来加以卷曲。之后,用在一对相对的转子间形成的狭缝之间以放射状设置有切刀的旋转式切割机,将纤维切割成一定长度,得到短纤维。对纤维长没有特别限定,优选100mm~0.05mm,更优选70mm~0.5mm。

通过以上得到的聚吡咯短纤维耐久性优良,即使在温度80℃相对湿度80%的高温高湿环境中暴露700小时后,其拉伸强度保持率也在85%以上,理想的是达到90%。另外,所得到的纤维的断裂强度为1GPa以上,优选在2.75GPa以上,更优选在4.10GPa以上。

得到的聚吡咯短纤维被用于多种用途,根据不同用途使之经过纺纱加工、毛毡加工等各种加工后,被用于电缆、缆绳等受拉钢材、手提包等耐切伤用的构件、消防服、耐热毛毡、机械设备(plant)用的垫圈、耐热织物、各种密封材料、耐热缓冲材料、过滤器等耐热耐火构件、送进带(advance belt)、离合器衬片等耐摩擦材料、各种建筑材料用增强剂以及其他垫板、扬声器纸盆(speaker cone)等广泛的用途,但不限于上述用途。

由通过以上得到的聚吡啶短纤维所构成的细纱具有优良的耐久性, 在温度 80℃相对湿度 80%气氛下暴露 700 小时后, 其拉伸强度保持率在 70%以上, 优选为 75%以上。通过使用由上述聚吡啶纤维所构成的细纱, 可以得到构成耐久性优良的防护材料、防护衣料、以及产业用材料
5 的纤维结构物。

作为本发明的对象的细纱也包括和其他纤维混纺构成的复合细纱。其他纤维是:天然纤维、有机纤维、金属纤维、无机纤维、矿物纤维等。另外对于混纺方法没有特殊限定, 一般的开清棉混纺和具有芯鞘结构的都可使用。

10 通过以上得到的聚吡啶纤维经过通常的卷曲工序和切割工序后被加工成聚吡啶纤维的短纤维, 再通过通常的毛毡制造方法可被加工成毛毡材料。

作为毛毡的制造方法可以适用公知的无纺布的制造法, 可以采用由短纤维构成纤维网后通过针状冲头法、缝编法、湿式冲头法等成形
15 的方法、以及使用接结线的方法等。另外还可以采用由长纤维制造的纺粘型织物法等。

本发明的毛毡材料中, 可以将不同种类的纤维混合, 耐热性的要求越高增加聚吡啶纤维的混合率就越有效。聚吡啶纤维的重量百分率优选为 50%以上, 更优选 80%以上。低于 50%时聚吡啶纤维优良的耐热性、
20 耐磨损性有可能无法充分发挥。作为混合方法, 可以将均匀混合后的原料做成毛毡, 或者分别把聚吡啶纤维和要混合的纤维做成毛毡后, 再将它们层叠成 2 层以上, 只要是能够成型为毛毡, 没有特别限定。

通过以上得到的毛毡材料由即使长时间暴露在高温高湿下其强度下降也很少的聚吡啶纤维构成, 因此即使暴露在高温高湿下也能充分
25 地保持强度, 其结果可提高高湿度下的耐磨耗性, 并使耐热缓冲材料的寿命得到延长。

由通过以上得到的聚吡啶纤维所构成的编织物具有优良的耐久性, 在温度 80℃相对湿度 80%气氛下暴露 700 小时后, 其拉伸强度保持率

在 70%以上,优选为 75%以上。通过使用由上述聚吡啶纤维所构成的编织物,可以得到构成耐久性优良的防护材料、防护衣料、以及产业用材料的纤维材料。

作为本发明的对象的编织物也包括和其他纤维组合构成的复合编织物。其他纤维是:天然纤维、有机纤维、金属纤维、无机纤维、矿物纤维等。另外对于组合方法没有特殊限定,织物中为交织、双层织物和リップストップ等,关于编织物,可以是交织和双横列编织、还有圆型针织、纬编、经编、拉舍尔编等。再有,对构成编织物的纤维束也没有特殊限定,可以使用单丝、复丝、捻纱、并捻纱、包芯纱、细纱、牵切细纱、芯鞘结构丝、编带等。

另外,本发明的该聚吡啶纤维,从改善耐疲劳性方面考虑可以用环锭捻线机进行单向加捻或双股加捻。捻度系数为 350~2000 即可。

还有,捻度系数 $K=Tw \times (Den/\rho)^{1/2}$

Tw: 捻数[T/10cm]、Den: 总旦尼尔

15 ρ : 纤维密度[g/cm³]

为了改善和橡胶的粘结性,也可以对所述聚吡啶纤维表面实施电晕处理或等离子体处理。另外还可以向聚吡啶纤维中加入能够与纤维表面或经电晕处理后的纤维表面反应的化合物。还有,为了提高和橡胶的粘结性,还可以实施浸渍处理。一般处理方法是:用作为处理液的(A)环氧树脂的水分散液、(B)封闭基异氰酸酯的水分散液、(C)胶乳的水分散液、(D)间苯二酚·甲醛树脂-胶乳(RFL)混合液的组合或单独一种,通过一步或二步以上的多步处理实施,也可以采用其他的配方。

另外,本发明的水泥·混凝土增强用的聚吡啶纤维制薄片的重量为 100g/m²到 1500g/m²,薄片的至少一个方向由聚吡啶纤维构成。重量小于 100g/m²时,得不到所需要的强度,必须增加层叠的张数,因而效率较低。重量如果超过 1500g/m²,粘结用的树脂对薄片的浸透性不好,会出现和水泥·混凝土的粘结较差的问题。作为纤维薄片具体有:各种组

织的织物、编织物、无纺布、网状物、用粘结剂固定纤维交点构成的网状薄片、纤维的薄膜层叠物等。纤维薄片的强度至少为 50kg/cm, 优选为 100kg/cm 以上。低于 50kg/cm 时不能获得对水泥·混凝土的增强效果。用纤维薄片来增强水泥·混凝土的方法一般是指只卷绕或者贴在要增强的材料上而粘结的方法, 还有在适当的张力下卷绕在桥墩上而粘结的方法, 和粘结在桥梁下面的方法等, 本发明的纤维薄片对哪个方法都可以适用。

另外本发明的由耐久性优良的聚吡啶纤维构成的复合材料可以采用单方向强化、拟各向同性层叠、织物层叠中的任一形态。此外, 作为基质树脂可以使用环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂、或者 PPS、PEEK 等超工程塑料、或聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺等通用热塑性树脂等任一种树脂。

还有, 本发明中的帆布中部分含有含有机颜料的聚吡啶纤维, 这一点非常重要, 并且可以和例如聚乙烯纤维、聚 p-芳香族酰胺纤维、全芳香族聚酯纤维或碳纤维等其他高强度纤维组合在一起使用。在帆布中, 因纤维而得到增强的方向较复杂。本发明中重要的是, 聚吡啶纤维的纤维轴方向的强度保持率得到了实质的改善。

还有, 令人吃惊的是可以确定所得到的高强度纤维绳, 其耐光性也得到了提高, 但是其作用还不清楚。可推定为因高耐热性有机颜料的遮光效果使光老化减缓, 或者是使被光照激发的聚吡啶分子立即回到基态, 或者是捕捉体系内由于和氧分子相互作用而产生的自由基, 使体系内稳定化, 但本发明不受上述推测的限定。

本发明的防刀背心是将由用于其中的聚吡啶纤维所构成的织物层叠而构成的。作为织物的组织可以使用平纹组织、斜纹组织及其他通常用于织物的组织中的任一种, 优选使用平纹组织等不容易产生网眼错位的组织, 此时可以体现较高的防刀性能。本发明中使用的聚吡啶纤维的纤度为 600dtex 以下, 优选 300dtex 以下的低纤度, 此时容易获得较高的防刀性能。还有重要的一点是本发明的织物的纺织密度为 30 根

/25mm 以上, 优选 50 根/25mm 以上。密度较低时丝容易移动, 因而不能获得充分的防刀性能。另外, 织物的目付 (织物单位面积重量) 为 100g/m² 以上, 优选 150g/m² 以上, 由此可以发挥优良的防刀性能。再有, 本发明所使用的织物还可以在其一部分或全部涂布或浸渍树脂。本发
5 明的防刀背心是层叠该织物而构成的, 也可以用高强度的缝纫线将织物缝成一体来使用。

本发明的防弹背心是通过将由聚吡啶纤维所构成的织物层叠而构成的。织物的组织可以使用平纹组织、斜纹组织及其他通常用于织物的组织中的任一种, 优选使用平纹组织、斜纹组织等不容易产生网眼错
10 位的组织, 此时可以体现较高的防刀性能。本发明中使用的聚吡啶纤维的纤度为 1110dtex 以下, 优选 600dtex 以下的低纤度, 此时容易获得较高的防弹性能。还有重要的一点是本发明的织物的纺织密度为 40 根/25mm 以下。另外, 织物的目付为 200g/m² 以下, 优选 150g/m², 由此可以发挥优良的防弹性能。本发明的防弹背心是层叠该织物而构成的, 也可
15 以用高强度的缝纫线将织物缝成一体来使用。

本发明的聚吡啶纤维的第一特征是含有有机颜料, 因此在温度 80 °C 相对湿度 80% 气氛下暴露 700 小时后, 其拉伸强度保持率能够达到 85% 以上。所述有机颜料是前面提到的热分解温度在 200 °C 以上并且溶于无机酸的物质, 优选为分子结构中具有 -N= 和/或 NH- 的颜料。更优选
20 perinone 和/或茈萘类、酞菁类、喹吡酮类、或二噁嗪类。无机酸是甲磺酸或多磷酸。

对于使丝中含有这些有机颜料的方法没有特别限定, 可以在聚吡啶聚合的任何阶段或聚合结束时的聚合物原液的阶段使丝含有有机颜料。优选方法为在加入聚吡啶原料的同时加入有机颜料的方法、在分
25 阶段升温或以一定的升温速度升温而使原料反应的过程中的任意时刻添加的方法、以及在聚合反应结束时向反应体系中添加并搅拌混合的方法。

水洗后, 在 50 °C 以上、通常在 300 °C 以下干燥长丝, 以固定有机颜

料。干燥处理后的拉伸强度保持率相对于不含有机颜料的聚吡啶纤维在 80%以上,干燥处理对聚合物产生的坏影响较小。

本发明的聚吡啶纤维的第二特征是,丝中的有机颜料不会成为缺陷而使纤维的初期强度下降,而是能够良好地保持初期强度。另外,纺
5 纱时的可纺性也良好,能够维持无断丝的良好操作性。这可能是因为添加的颜料溶解于无机酸,因此也溶解于聚合物原液。有机颜料含量如果超过 20%,则长丝纤度的增加会使丝的初期强度下降,因而不太理想。

本发明的聚吡啶纤维的第三特征是耐光性的提高。我们知道通常当聚吡啶纤维长时间暴露在太阳光中时,其强度会下降。例如聚(p-亚
10 苯基苯并双噻唑)纤维经 100 小时的氙光照射后,其强度相对于初期强度会下降到约 15~30%。与之相比,本发明的含有高耐热性有机颜料的纤维,氙光照射 100 小时后的强度相对于初期强度能保持 50%以上,优选为 75%以上。

有关纤维内部的高耐热性有机颜料的化学存在状态或其作用还不
15 清楚。可能是由于高耐热性有机颜料分子填满聚吡啶纤维中的微小空隙,因此即使在高温高湿下长时间暴露,外部的水蒸气也难以到达聚吡啶分子,不容易引起强度下降;或者也许是因为有机颜料捕捉残留在聚吡啶纤维中的无机酸因水分的作用而解离出的氢离子,使体系保持中
20 性,从而抑制了强度下降;或者也可能是因为具有完善的共轭体系的高耐热性有机颜料捕捉纤维中因某种原因而产生的自由基,使体系内保持稳定。

有关耐光性也可以作同样的解释。高耐热性有机颜料的功能或许是通过遮光效果使光老化减缓,或者是使被光照激发的聚吡啶分子立即回到基态,或者是捕捉体系内由于和氧分子相互作用等而产生的自
25 由基,使体系内稳定化,但本发明不受上述推测的限定。

具体实施方式

以下用实施例具体说明本发明,但本发明不受以下实施例的限定,

在能符合前后所述核心内容的范围内，可以在作适当变更后实施，那些都在本发明的技术范围内。

实施例中的测定方法如下所述。

(高温高湿下的强度的评价)

5 高温高湿下强度下降的评价方法是：在将纤维卷绕在直径 10cm 的纸套管上的状态下，在恒温恒湿器中进行高温高湿保管处理，之后取出样品，在室温实施拉伸试验，并用相对于处理前的强度的处理后的强度保持率进行评价。另外，高温高湿下的保管试验中使用ヤマト科学社制的 Humidic Chamber 1G43M，并在 80℃、相对湿度 80% 的条件下处理 700
10 小时。

(丝强度的测定)

强度保持率的计算方法是：测定高温高湿保管前后的拉伸强度，将高温高湿保管试验后的拉伸强度除以高温高湿保管试验前的拉伸强度再乘以 100。另外，拉伸强度的测定是用拉伸试验机(岛津制作所制，型
15 号 AG-50KNG)按照 JIS-L1013 标准来测定的。

(金属浓度的测定)

长丝中的残留磷浓度是将试料凝固成颗粒状后用萤光 X 射线测定装置(菲利普 PW1404/DY685)测定，钠浓度用中子活化分析法测定。

(光暴露试验)

20 使用水冷氙弧耐候性测试器(アラス社制，型号 Ci35A)，将薄膜固定在金属框上之后安装在装置上，作为内侧滤光玻璃使用石英，作为外侧滤光玻璃使用硼硅酸盐、S 类型，在放射照度为 0.35W/m²(在 340nm)、黑面板温度为 60℃±3℃、试验槽内湿度为 50%±5% 的条件下连续照射 100 小时。

25 (毛毡材料的高温耐磨耗性的评价方法)

使用高温耐磨耗试验机，在 300g/cm² 的负荷下使加热到 500℃ 的摩擦子与试料接触，在该状态下使试料以 300rpm 的转速旋转来实施磨耗处理。还有，在磨耗试验开始之前将试料在纯水中浸渍 10 秒后开始

实施磨耗处理,之后磨耗处理时间每经过 5 小时就把试料取出一次,在纯水中浸渍 10 秒,之后再开始磨耗处理,反复上述操作,一共进行 20 小时磨耗处理。用 20 小时磨耗处理后的重量减少量来评价耐磨耗性。

(编织物强度测定)

- 5 强度保持率的计算方法是:测定高温高湿保管前后的拉伸强度,将高温高湿保管试验后的拉伸强度除以高温高湿保管试验前的拉伸强度。织物拉伸强度和编织物拉伸强度是使用拉伸试验机(岛津制作所制,型号 AG-50KNG)分别按照 JIS-L1096 标准和 JIS-L1018 标准来测定。

(强度的测定方法)

- 10 帆布的强度测定是按照 JIS-L1096 标准,在试料宽为 2.5cm 的条件下进行。

- 15 纺丝:使长丝直径成为 $11.5\mu\text{m}$ 、1.5 旦尼尔的条件下进行纺丝。在纺丝温度 175°C 下从孔径 $180\mu\text{m}$ 、孔数 166 的喷嘴向第 1 清洗浴挤出长丝,通过设定该第 1 清洗浴的配置方式,使长丝在适当的位置集束,成为复丝。喷丝头和第 1 清洗浴之间的空隙中设置了淬火箱(quench chamber)以便在更均匀的温度下拉伸长丝。空隙长设定为 30cm。在 60°C 的空气中纺出长丝。卷取(take up)速度为 200m/分,纺丝拉伸倍率为 30。水洗至聚吡啶纤维中的残留磷浓度为 6000ppm 以下。进一步用 1%NaOH 水溶液中和 10 秒钟,之后再水洗 30 秒钟,然后在 200°C 干燥 3 分钟,将丝卷绕在丝管上。

实施例 1

- 25 在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60°C 下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135°C 下反应 20 小时、 150°C 下反应 5 小时、 170°C 下反应 20 小时。向得到的在 30°C 甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。之后按照上述的方法进行纺丝。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80°C 、80RH%)和光暴露

试验的结果如表 1 所示。

实施例 2

向和实施例 1 相同地得到的特性粘度为 29dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加双苯并咪唑并[2,1-b:2',1'-i]苯并
5 [1mn][3,8]菲绕啉-8,17-二酮 15.2g 并搅拌混合。之后按照上述的方法进行纺丝。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 3

向和实施例 1 相同地得到的特性粘度为 29dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 9,19-二氯-5,15-二乙基-5,15-二氢二吡啶并[2,3-c:2',3'-n]三苯并二噁嗪 15.2g 并搅拌混合。之后按照上述的方法进行纺丝。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 4

15 在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、双苯并咪唑并[2,1-b:2',1'-i]苯并[1mn][3,8]菲绕啉-8,17-二酮 19.4g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 26dL/g 的聚
20 对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 5

25 在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、29H,31H-酞菁盐(2-)-N29,N30,N31,N32 铜 19.4g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 28dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚

合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80°C、80RH%)和光暴露试验的结果如表1所示。

实施例6

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐334.5g、对苯二甲酸260.8g、酞菁绿19.4g、122%多磷酸2078.2g在60°C下搅拌30分钟后,缓慢升温使它们在135°C下反应20小时、150°C下反应5小时、170°C下反应20小时。将在30°C甲磺酸溶液中测定的特性粘度为28dL/g的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80°C、80RH%)和光暴露试验的结果如表1所示。

实施例7

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐334.5g、对苯二甲酸260.8g、5,12-二氢-2,9-二甲基喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14-二酮19.4g、122%多磷酸2078.2g在60°C下搅拌30分钟后,缓慢升温使它们在135°C下反应20小时、150°C下反应5小时、170°C下反应20小时。将在30°C甲磺酸溶液中测定的特性粘度为24dL/g的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80°C、80RH%)和光暴露试验的结果如表1所示。

实施例8

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐334.5g、对苯二甲酸260.8g、双苯并咪唑并[2,1-b:2',1'-j]苯并[1mn][3,8]菲绕啉-6,9-二酮19.4g、122%多磷酸2078.2g在60°C下搅拌30分钟后,缓慢升温使它们在135°C下反应20小时、150°C下反应5小时、170°C下反应20小时。将在30°C甲磺酸溶液中测定的特性粘度为28dL/g的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80°C、80RH%)和光暴露试验的结果如表1所示。

实施例9

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐334.5g、对苯二

甲酸 260.8g、2,9-双(p-甲氧基苄基)蒽[2,1,9-def:6,5,10-d' e' f'
']二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮 19.4g、122%多磷酸 2078.2g 在
60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150
℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定
5 的特性粘度为 28dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述
的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光
暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 10

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二
10 甲酸 260.8g、5,12-二氢喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14-二酮 19.4g、122%
多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下
反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。将在 30℃
甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 26dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚
合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验
15 (80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 11

在氮气气流下,向 122%多磷酸 2165.5g 中添加 4,6-二氨基间苯二
酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 252.7g,在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓
慢升温使它们在 120℃下反应 3.5 小时、135℃下反应 20 小时、150℃
20 下反应 5 小时。然后向该低聚物原液中加入在 116%多磷酸 74.4g 中添
加对苯二甲酸 5.6g 和 29H,31H-酞菁盐(2-)-N29,N30,N31,N32 铜 19.2g
得到的分散液,之后使它们在 170℃下反应 5 小时、在 200℃下反应 10
小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 26dL/g 的聚对亚苯基
苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高
25 温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 12

在氮气气流下,向 122%多磷酸 2165.5g 中添加 4,6-二氨基间苯二
酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 252.7g,在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓

慢升温使它们在 120℃下反应 3.5 小时、135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时。然后向该低聚物原液中加入在 116%多磷酸 74.4g 中添加对苯二甲酸 5.6g 和双苯并咪唑并[2,1-b:2',1'-i]苯并[1mn][3,8]菲绕啉-8,17-二酮 19.2g 得到的分散液,之后使它们在 170℃下反应 5
5 小时、在 200℃下反应 10 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 28dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 13

10 在氮气气流下,向 122%多磷酸 2165.5g 中添加 2,4-二氨基间苯二酚盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 252.7g,在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 120℃下反应 3.5 小时、135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时。然后向该低聚物原液中加入 5.6g 对苯二甲酸在 74.4g
116%多磷酸中的分散液和 19.2g 3,3'-[(2-甲基-1,3-亚苯基)二亚氨基]双[4,5,6,7-四氯-1H-异吡啶-1-酮]在 76.8g 116%多磷酸中的分散液,之后使它们在 170℃下反应 5 小时、在 200℃下反应 10 小时。将在
15 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 27dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

20 实施例 14

在氮气气流下,将 2,4-二氨基间苯二酚盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g,8,16-吡蒽二酮 19.4g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为
25 26dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 15

在氮气气流下, 向 122%多磷酸 2165. 5g 中添加 2, 5-二氨基-1, 4-苯二硫醇二盐酸盐 384. 9g、对苯二甲酸 252. 7g, 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 120℃下反应 3. 5 小时、135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时。然后向该低聚物原液中加入在 116%多磷酸 74. 4g 中

5 添加对苯二甲酸 5. 6g 和 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 22. 0g 得到的分散液, 之后使它们在 170℃下反应 5 小时、在 200℃下反应 5 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 26dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝, 对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

10 实施例 16

在氮气气流下, 在由 116%多磷酸 787. 0g 和五氧化二磷 263g 调制成的多磷酸中添加 3-氨基-4-羟基安息香酸 300. 0g 和 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 12. 1g, 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 120℃下反应 3. 5 小时、135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5

15 小时, 170℃下反应 5 小时, 200℃下反应 5 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 12dL/g 的聚苯并噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝, 对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 17

20 在氮气气流下, 在由 116%多磷酸 787. 0g 和五氧化二磷 263g 调制成的多磷酸中添加 3-氨基-4-羟基安息香酸 300. 0g 和酞菁绿 12. 1g, 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 120℃下反应 3. 5 小时、135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时, 170℃下反应 5 小时, 200℃下反应 5 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 11dL/g 的聚苯并

25 噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝, 对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 18

在氮气气流下, 在由 116%多磷酸 787. 0g 和五氧化二磷 263g 调制成

的多磷酸中添加 3-氨基-4-羟基安息香酸 300.0g 和双苯并咪唑并
[2,1-b:2',1'-i]苯并[1mn][3,8]菲绕啉-8,17-二酮 12.1g, 在 60℃
下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 120℃下反应 3.5 小时、135℃下
反应 20 小时、150℃下反应 5 小时, 170℃下反应 5 小时, 200℃下反应 5
5 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 10dL/g 的聚苯并咪唑
的聚合物原液按照上述的方法纺丝, 对所得到的丝进行高温高湿保管
试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

实施例 19

在氮气气流下, 在由 116%多磷酸 787.0g 和五氧化二磷 263g 调制成
10 的多磷酸中添加 3,4-二氨基安息香酸二盐酸盐 440.9g 和双苯并咪唑
并[2,1-b:2',1'-i]苯并[1mn][3,8]菲绕啉-8,17-二酮 8.1g, 在 60℃
下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 120℃下反应 3.5 小时、135℃下
反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 5 小时、200℃下反
应 5 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 9dL/g 的聚苯并
15 咪唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝, 对所得到的丝进行高温高湿
保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

比较例 1

在氮气气流下, 将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二
甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温
20 使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20
小时。用所得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚
(对亚苯基苯并双咪唑)原液 2.0kg 按照上述的方法纺丝, 对所得到的
丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所
示。

25 比较例 2

在氮气气流下, 将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二
甲酸 260.8g, 碱性藏红(safranine) 19.4g、122%多磷酸 2078.2g 在
60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150

℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时, 结果变成了黑色并且没有拉丝性的橡胶状的块, 未能进行纺丝。

比较例 3

5 在氮气气流下, 将 4, 6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334. 5g、对苯二甲酸 260. 8g, 苯胺黑 19. 4g、122%多磷酸 2078. 2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时, 结果变成了黑色并且没有拉丝性的橡胶状的块, 未能进行纺丝。

比较例 4

10 在氮气气流下, 将 4, 6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334. 5g、对苯二甲酸 260. 8g、双苯并咪唑并[2, 1-b:2', 1' -i]苯并[1mn][3, 8]菲绕啉-8, 17-二酮 50. 4g、122%多磷酸 2078. 2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。试着将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 26dL/g
15 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝, 但是由于喷丝头正下方频繁发生断丝现象, 因而未能进行纺丝。

比较例 5

20 在氮气气流下, 将 4, 6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334. 5g、对苯二甲酸 260. 8g, 双苯并咪唑并[2, 1-b:2', 1' -i]苯并[1mn][3, 8]菲绕啉-8, 17-二酮 3. 4g、122%多磷酸 2078. 2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 26dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝, 对所得到的
25 丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 1 所示。

以上结果总结在表 1 中。从表 1 可知, 与比较例相比, 实施例的聚吡啶纤维在高温高湿下暴露后和氙光中暴露后的强度保持率非常高。

实施例 20

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。向所得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚
5 (p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐 (2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。之后按照上述的方法进行纺丝。接着并丝成 30000 旦尼尔的丝束,用具有 20mm 辊幅的压入方式的卷曲箱进行卷曲。用旋转式的切割刀将被卷曲的丝束切割成 44mm 的恒定长,得到短纤维。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、
10 80RH%)和光暴露试验的结果如表 2 所示。

实施例 21

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20
15 小时。向所得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 29dL/g 的聚 (p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加双苯并咪唑并[2,1-b:2',1'-i]苯并[1mn][3,8]菲绕啉-8,17-二酮 15.2g 并搅拌混合。之后按照上述的方法进行纺丝。接着并丝成 30000 旦尼尔的丝束,用具有 20mm 辊幅的压入方式的卷曲箱进行卷曲。用旋转式的切割刀将被卷曲的丝
20 束切割成 44mm 的恒定长,得到短纤维。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 2 所示。

实施例 22

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20
25 小时。向所得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 29dL/g 的聚 (p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 9,19-二氯-5,15-二乙基 -5,15-二氢二吲哚并[2,3-c:2',3'-n]三苯并二噁嗪 15.2g 并搅拌混

合。之后按照上述的方法进行纺丝。接着并丝成 30000 旦尼尔的丝束,用具有 20mm 辊幅的压入方式的卷曲箱进行卷曲。用旋转式的切割刀将被卷曲的丝束切割成 44mm 的恒定长,得到短纤维。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 2 所示。

5 实施例 23

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、5,12-二氢-2,9-二甲基喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14-二酮 19.4g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。
10 将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 24dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝。接着并丝成 30000 旦尼尔的丝束,用具有 20mm 辊幅的压入方式的卷曲箱进行卷曲。用旋转式的切割刀将被卷曲的丝束切割成 44mm 的恒定长,得到短纤维。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 2
15 所示。

实施例 24

在氮气气流下,向 122%多磷酸 2165.5g 中添加 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 252.7g,在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 120℃下反应 3.5 小时、135℃下反应 20 小时、150℃
20 下反应 5 小时。然后向该低聚物原液中加入在 116%多磷酸 74.4g 中添加对苯二甲酸 5.6g 和 29H,31H-酞菁盐(2-)-N29,N30,N31,N32 铜 19.2g 得到的分散液,之后使它们在 170℃下反应 5 小时、在 200℃下反应 10 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 26dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝。接着并丝成 30000 旦
25 尼尔的丝束,用具有 20mm 辊幅的压入方式的卷曲箱进行卷曲。用旋转式的切割刀将被卷曲的丝束切割成 44mm 的恒定长,得到短纤维。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 2 所示。

比较例 6

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。用在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 按照上述的方法纺丝。接着并丝成 30000 旦尼尔的丝束 (tow),用具有 20mm 辊幅的压入方式的卷曲箱 (crimper) 进行卷曲。用旋转式的切割刀将被卷曲的丝束切割成 44mm 的恒定长,得到短纤维。对所得到的丝进行高温高湿保管试验 (80℃、80RH%) 和光暴露试验的结果如表 2 所示。

以上结果总结在表 2 中。从表 2 可知,与比较例相比,实施例的聚吡啶短纤维在高温高湿下暴露后的强度保持率、和光暴露后的强度保持率非常高。

实施例 25

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。向所得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐 (2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。之后按照上述的方法进行纺丝。接着用所得到的聚吡啶纤维制作切割长度为 51mm 的切段纤维,捻度系数设定为 3.5,制作棉支数为 20Ne 的细纱。所得到的细纱的拉伸强度为 9.5cN/dtex。接着,对所得到的细纱进行高温高湿保管试验 (80℃、80RH%),强度保持率为 74%,进而进行光暴露试验,结果强度保持率为 41%。

比较例 7

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温

使它们在 135℃ 下反应 20 小时、150℃ 下反应 5 小时、170℃ 下反应 20 小时。用所得到的在 30℃ 甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 按照上述的方法纺丝。用所得到的聚吡啶纤维制作切割长度为 51mm 的切段纤维,捻度系数设定为 3.5,制作棉支数为 20Ne 的细纱。所得细纱的拉伸强度为 9.3cN/dtex。接着,对所得细纱进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%),结果强度保持率为 63%,进而进行光暴露试验,强度保持率为 19%。

从以上结果可以知道,与比较例 7 相比,由实施例 25 的聚吡啶纤维所构成的细纱其在高温高湿下暴露后的强度保持率、和光暴露后的强度保持率都非常高。

实施例 26

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃ 下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃ 下反应 20 小时、150℃ 下反应 5 小时、170℃ 下反应 20 小时。向所得到的在 30℃ 甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。之后按照上述的方法进行纺丝。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 3 所示。

将所得到的丝并丝成 30000 旦尼尔的丝束,用具有 20mm 辊幅的压入方式的卷曲箱进行卷曲。接着用旋转式的切割刀将被卷曲的丝束切割成 44mm 的恒定长,得到短纤维。用开棉机将该短纤维(staple)开棉后用罗拉粗梳机制作目付 200g/m² 的纤维网,层叠该纤维网,利用针状冲头得到厚 10.0mm、目付 2600g/m² 的毛毡。评价所得毛毡的高温耐磨耗性,结果因磨耗而减少的重量为 3.1mg/cm²。

实施例 27

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃ 下搅拌 30 分钟后,缓慢升温

使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。向得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 29dL/g 的聚 (p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加双苯并咪唑并[2, 1-b:2', 1'-i]苯并[1mn][3, 8]菲绕啉-8, 17-二酮 15.2g 并搅拌混合。之后按照
5 上述的方法进行纺丝。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 3 所示。

和实施例 26 相同地对所得到的丝进行加工, 得到厚 10.0mm、目付 2500g/m²的毛毡。评价该毛毡的高温耐磨耗性, 结果因磨耗而减少的重量为 3.3mg/cm²。

10 实施例 28

在氮气气流下, 将 4, 6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。向得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 29dL/g 的聚
15 (p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 9, 19-二氯-5, 15-二乙基-5, 15-二氢二吡啶并[2, 3-c:2', 3'-n]三苯并二噁嗪 15.2g 并搅拌混合。之后按照上述的方法进行纺丝。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表 3 所示。

和实施例 26 相同地对所得到的丝进行加工, 得到厚 9.9mm、目付
20 2500g/m²的毛毡。评价该毛毡的高温耐磨耗性, 结果因磨耗而减少的重量为 3.4mg/cm²。

实施例 29

在氮气气流下, 将 4, 6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、5, 12-二氢-2, 9-二甲基喹啉并[2, 3-b]吡啶-7, 14-二酮
25 19.4g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 24dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝。对所得到的丝进行高温高

湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表3所示。

和实施例26相同地对所得到的丝进行加工,得到厚10.3mm、目付2700g/m²的毛毡。评价该毛毡的高温耐磨耗性,结果因磨耗而减少的重量为3.4mg/cm²。

5 实施例30

在氮气气流下,向122%多磷酸2165.5g中添加4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐334.5g、对苯二甲酸252.7g,在60℃下搅拌30分钟后,缓慢升温使它们在120℃下反应3.5小时、135℃下反应20小时、150℃下反应5小时。然后向该低聚物原液中加入由116%多磷酸74.4g中添
10 加对苯二甲酸5.6g和29H,31H-酞菁盐(2-)-N29,N30,N31,N32铜19.2g得到的分散液,之后使它们在170℃下反应5小时、在200℃下反应10小时。将在30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为26dL/g的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)的聚合物原液按照上述的方法纺丝,对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表3所示。

15 和实施例26相同地对所得到的丝进行加工,得到厚10.1mm、目付2600g/m²的毛毡。评价该毛毡的高温耐磨耗性,因磨耗而减少的重量为3.2mg/cm²。

比较例8

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐334.5g、对苯二
20 甲酸260.8g、122%多磷酸2078.2g在60℃下搅拌30分钟后,缓慢升温使它们在135℃下反应20小时、150℃下反应5小时、170℃下反应20小时。用所得到的在30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为30dL/g的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液2.0kg按照上述的方法纺丝。对所得到的丝进行高温高湿保管试验(80℃、80RH%)和光暴露试验的结果如表3所
25 示。

和实施例26相同地对所得到的丝进行加工,得到厚9.8mm、目付2500g/m²的毛毡。评价该毛毡的高温耐磨耗性,结果因磨耗而减少的重量为4.0mg/cm²。

以上结果总结在表 3 中。从表 3 可以知道, 与比较例相比, 由实施例的聚吡啶纤维所构成的毛毡材料在高温高湿下的耐磨耗性非常好。

根据本发明, 能够提供由即使长时间暴露在高温高湿下也能充分保持强度的聚吡啶纤维所构成的毛毡材料, 因此可以用于铝、铁、铜等金属成型领域和陶瓷的成型领域中运送高温物的用途, 尽管不限制其温度范围和使用用途, 但是在运送 300℃ 以上、甚至 400℃ 以上的高温物时能发挥其效果。

实施例 31

在氮气气流下, 将 4, 6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334. 5g、对苯二甲酸 260. 8g、122%多磷酸 2078. 2g 在 60℃ 下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃ 下反应 20 小时、150℃ 下反应 5 小时、170℃ 下反应 20 小时。向得到的在 30℃ 甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2. 0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15. 2g 并搅拌混合。之后按照上述的方法进行纺丝。用所得到的聚吡啶纤维制作切割长度为 51mm 的切段纤维, 捻度系数设定为 3. 5, 制作棉支数为 20Ne/1 的细纱, 将 2 根合股加捻得到 20/2Ne 的双丝。用该双丝以纵向 68 根/英寸、横向 60 根/英寸的打纬根数制作 2/1 斜纹织物。该织物的纵向拉伸强度为 4150N/3cm。接着, 对该织物进行高温高湿下保管试验(80℃、80RH%), 强度保持率为 81%。进而进行光暴露试验, 强度保持率为 38%。

实施例 32

用实施例 31 中得到的细纱 20/1Ne 制作纵向 68 网眼/英寸、横向 29 网眼/英寸的圆形针织物。该圆形针织物的纵向的拉伸强度为 1650N/5cm。接着对所得织物进行高温高湿下保管试验(80℃、80RH%), 强度保持率为 75%。进而进行光暴露试验, 强度保持率为 44%。

比较例 9

在氮气气流下, 将 4, 6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334. 5g、对苯二

甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。用所得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 按照上述的方法纺丝。用所得到的
5 聚吡啶纤维制作切割长度为 51mm 的切段纤维,捻度系数设定为 3.5,制作棉支数为 20Ne/1 的细纱,将 2 根合股加捻得到 20/2Ne 的双丝。用该双丝以纵向 68 根/英寸、横向 60 根/英寸的打纬根数制作 2/1 斜纹织物。所得织物的纵向拉伸强度为 4320N/3cm。接着,对所得织物进行高温高湿下保管试验(80℃、80RH%),强度保持率为 62%。进而进行光暴露
10 试验,强度保持率为 21%。

比较例 10

用比较例 9 中得到的细纱 20/1Ne 制作纵向 68 网眼/英寸、横向 29 网眼/英寸的圆形针织物。所得圆形针织物的纵向的拉伸强度为 1580N/5cm。接着对该织物进行高温高湿下保管试验(80℃、80RH%),
15 强度保持率为 59%。进而进行光暴露试验,强度保持率为 18%。

从以上结果可以知道,与比较例 9、10 相比,由实施例 31、32 的聚吡啶纤维所构成的编织物在高温高湿下暴露后的强度保持率、和光暴露后的强度保持率都非常高。

实施例 33

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。向得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29,
25 N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。

之后,在使长丝直径达到 11.5 μm、1.5 旦尼尔的条件下进行纺丝。在纺丝温度 175℃下从孔径 180 μm、孔数 166 的喷嘴向第 1 清洗浴挤出长丝,通过设定该第 1 清洗浴的配置方式,使长丝在适当的位置集

束,成为复丝。喷丝头和第1清洗浴之间的空隙中设置了淬火箱以便在更均匀的温度下拉伸长丝。空隙长设定为30cm。在60℃的空气中纺出长丝。卷取速度为200m/分,纺丝拉伸倍率为30。水洗至聚吡啶纤维中的残留磷浓度为6000ppm以下。进一步用1%NaOH水溶液中和10秒钟后再水洗30秒钟,然后在200℃干燥3分钟,将丝卷绕在丝管上。

对6根所得到的聚吡啶纤维在Z方向加以32T/10cm的捻回进行合股后,把它们2根合在一起,在S方向加以32T/10cm的捻回得到生软线(cord)。接着对生软线进行二步浸渍处理得到浸渍软线。第一步的浸渍处理液是环氧树脂的水分散液,处理温度为240℃,第二步的浸渍处理液是RFL液,处理温度是235℃,得到的浸渍软线的强力为655N。该浸渍软线的高温高湿下的强度保持率良好,为76%。

比较例 11

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐334.5g、对苯二甲酸260.8g、122%多磷酸2078.2g在60℃下搅拌30分钟后,缓慢升温使它们在135℃下反应20小时、150℃下反应5小时、170℃下反应20小时。用在30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为30dL/g的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液2.0kg按照上述的方法纺丝。

对所得到的聚吡啶纤维6根在Z方向加以32T/10cm的捻回进行合股后,把它们2根合在一起,在S方向加以32T/10cm的捻回得到生软线。接着对生软线进行二步浸渍处理得到浸渍软线。第一步的浸渍处理液是环氧树脂的水分散液,处理温度为240℃,第二步的浸渍处理液是RFL液,处理温度是235℃,得到的浸渍软线的强力为662N。该浸渍软线的高温高湿下的强度保持率为59%,比实施例33差。

实施例 34

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐334.5g、对苯二甲酸260.8g、122%多磷酸2078.2g在60℃下搅拌30分钟后,缓慢升温使它们在135℃下反应20小时、150℃下反应5小时、170℃下反应20小时。向得到的在30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为30dL/g聚(p-

亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。

之后,在使长丝直径成为 11.5 μm 、1.5 旦尼尔的条件下进行纺丝。在纺丝温度 175 $^{\circ}\text{C}$ 下从孔径 180 μm 、孔数 166 的喷嘴向第 1 清洗浴挤出长丝,该第 1 清洗浴被配置成使长丝在适当的位置集束,成为复丝。5 喷丝头和第 1 清洗浴之间的空隙中设置了淬火箱以便在更均匀的温度下拉伸长丝。空隙长设定为 30cm。在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的空气中纺出长丝。卷绕速度为 200m/分,纺丝拉伸倍率为 30。水洗至聚吡咯纤维中的残留磷浓度为 6000ppm 以下。进一步用 1%NaOH 水溶液中和 10 秒钟后再水洗 30 秒
10 钟,然后在 200 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 3 分钟,将丝卷绕在丝管上。

对得到的聚吡咯纤维 12 根加以每 1 米 20 回的捻回进行合股得到粗 3000 旦尼尔的并捻丝。使用该并捻丝,在纵、横各方向上以 17 根/英寸的打纬根数用剑杆织机制造平纹织物。得到的织物重量为 485g/m²。纵丝方向的拉伸强度为 620kg/cm。测定该织物在高温高湿下的强度下降、和耐光性试验后的强度下降,强度保持率良好,分别为
15 82%、65%。

比较例 12

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 20 小时、150 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 5 小时、170 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 20
20 小时。用所得到的在 30 $^{\circ}\text{C}$ 甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 按照上述的方法纺丝。

对得到的聚吡咯纤维 12 根加以每 1 米 20 回的捻回进行合股得到粗 3000 旦尼尔的并捻丝。使用该并捻丝,在纵、横各方向上以 17 根/
25 英寸的打纬根数用剑杆织机制造平纹织物。得到的织物重量为 490g/m²。纵丝方向的拉伸强度为 637kg/cm。测定所得织物在高温高湿下的强度下降、和耐光性试验后的强度下降,强度保持率分别为 65%、48%,比实施例 34 差。

实施例 35

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。向得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。

之后,在使长丝直径达到 11.5 μm、1.5 旦尼尔的条件下进行纺丝。在纺丝温度 175℃下从孔径 180 μm、孔数 166 的喷嘴向第 1 清洗浴挤出长丝,该第 1 清洗浴被配置成使长丝在适当的位置集束成为复丝。喷丝头和第 1 清洗浴之间的空隙中设置了淬火箱以便在更均匀的温度下拉伸长丝。空隙长设定为 30cm。在 60℃的空气中纺出长丝。卷取速度为 200m/分,纺丝拉伸倍率为 30。水洗至聚吡啶纤维中的残留磷浓度为 6000ppm 以下。进一步用 1%NaOH 水溶液中和 10 秒钟后再水洗 30 秒钟,然后在 200℃干燥 3 分钟,将丝卷绕在丝管上。

对得到的聚吡啶纤维 12 根加以每 1 米 20 回的捻回进行合股得到粗 3000 旦尼尔的并捻丝。使用该并捻丝 16 根做成 16 股的编带,之后使环氧树脂浸渍固化在编带上,制作树脂量为 16%的直径 2mm 的杆。测定该杆在高温高湿下的强度下降,结果强度保持率良好,为 86%。

20 比较例 13

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。用所得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 按照上述的方法纺丝。

对得到的聚吡啶纤维 12 根加以每 1 米 20 回的捻回进行合股得到粗 3000 旦尼尔的并捻丝。使用该并捻丝 16 根做成 16 股的编带,之后使环氧树脂浸渍固化在编带上,制作树脂量为 16%的直径 2mm 的杆。测

定该杆在高温高湿下的强度下降, 结果强度保持率为 72%, 比实施例 35 差。

实施例 36

在氮气气流下, 将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。向得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。

10 之后, 在使长丝直径达到 11.5 μm、1.5 旦尼尔的条件下进行纺丝。在纺丝温度 175℃下从孔径 180 μm、孔数 166 的喷嘴向第 1 清洗浴挤出长丝, 该第 1 清洗浴被配置成使长丝在适当的位置集束成为复丝。喷丝头和第 1 清洗浴之间的空隙中设置了淬火箱以便在更均匀的温度下拉伸长丝。空隙长设定为 30cm。在 60℃的空气中纺出长丝。卷取速度为 200m/分, 纺丝拉伸倍率为 30。水洗至聚吡啶纤维中的残留磷浓度为 6000ppm 以下。进一步用 1%NaOH 水溶液中和 10 秒钟后再水洗 30 秒钟, 然后在 200℃干燥 3 分钟, 将丝卷绕在丝管上。

用上述的方法对所得到的丝进行耐久性评价, 结果在光暴露试验中为 83%、高温高湿保管试验中表现出了 90%的强度保持率。

20 比较例 14

在氮气气流下, 将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。用所得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 按照上述的方法纺丝。

用上述的方法对所得到的丝进行耐久性评价, 结果在光暴露试验中表现出 75%、高温高湿保管试验中表现出了 37%的强度保持率, 比实施例 36 差。

实施例 37

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。向得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。之后用上述的方法纺丝。

将所得到的含有颜料的聚吡啶纤维并丝成总旦尼尔 1500 的丝条,然后制造在纵向和横向上每 1 英寸均插入 5 根该丝条的薄纱(scrim)。将得到的薄纱夹在涂布有聚氨酯系粘接剂的厚 12 微米的双轴拉伸聚酯薄膜之间,并使之固化干燥制得帆布。所得帆布的重量为 320g/m²。将该帆布切成宽 2.5cm、长 50cm 的尺寸以使之含有 5 根增强纤维,然后进行高温高湿暴露和光暴露试验。结果如表 4 所示。

实施例 38

向和实施例 37 相同地得到的特性粘度为 29dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加双苯并咪唑并[2,1-b:2',1'-i]苯并[1mn][3,8]菲绕啉-8,17-二酮 15.2g 并搅拌混合。之后用上述的方法纺丝。

将所得到的含有颜料的聚吡啶纤维并丝成总旦尼尔 1500 的丝条,然后制造在纵向和横向上每 1 英寸均插入 5 根该丝条的薄纱。将得到的薄纱夹在涂布了聚氨酯系粘接剂的厚 12 微米的双轴拉伸聚酯薄膜之间,使之固化干燥制得帆布(sailcloth)。该帆布的重量为 320g/m²。将该帆布切成宽 2.5cm、长 50cm 的尺寸以使之含有 5 根增强纤维,然后进行高温高湿暴露和光暴露试验。结果如表 4 所示。

实施例 39

向和实施例 37 相同地得到的特性粘度为 29dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 9,19-二氯-5,15-二乙基-5,15-二氢二吡啶并[2,3-c:2',3'-n]三苯并二噁嗪 15.2g 并搅拌混合。之后用上述

的方法纺丝。

将所得到的含有颜料的聚吡啶纤维并丝成总旦尼尔 1500 的丝条，然后制造在纵向和横向上每 1 英寸均插入 5 根该丝条的薄纱。将得到的薄纱夹在涂布了聚氨酯系粘合剂的厚 12 微米的双轴拉伸聚酯薄膜之间，使之固化干燥制得帆布。该帆布的重量为 $320\text{g}/\text{m}^2$ 。将所得帆布切成宽 2.5cm、长 50cm 的尺寸以使之含有 5 根增强纤维，然后进行高温高湿暴露和光暴露试验。结果如表 4 所示。

实施例 40

在氮气气流下，将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、5,12-二氢-2,9-二甲基喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14-二酮 19.4g、122%多磷酸 2078.2g 在 60°C 下搅拌 30 分钟后，缓慢升温使它们在 135°C 下反应 20 小时、 150°C 下反应 5 小时、 170°C 下反应 20 小时。将在 30°C 甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 $24\text{dL}/\text{g}$ 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝。

将所得到的含有颜料的聚吡啶纤维并丝成总旦尼尔 1500 的丝条，然后制造在纵向和横向上每 1 英寸均插入 5 根该丝条的薄纱。将得到的薄纱夹在涂布了聚氨酯系粘接剂的厚 12 微米的双轴拉伸聚酯薄膜之间，使之固化干燥制得帆布。该帆布的重量为 $320\text{g}/\text{m}^2$ 。将该帆布切成宽 2.5cm、长 50cm 的尺寸以使之含有 5 根增强纤维，然后进行高温高湿暴露和光暴露试验。结果如表 4 所示。

比较例 15

在氮气气流下，将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60°C 下搅拌 30 分钟后，缓慢升温使它们在 135°C 下反应 20 小时、 150°C 下反应 5 小时、 170°C 下反应 20 小时。用所得到的在 30°C 甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 $30\text{dL}/\text{g}$ 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 按照上述的方法纺丝。

将所得到的含有颜料的聚吡啶纤维并丝成总旦尼尔 1500 的丝条，然后制造在纵向和横向上每 1 英寸均插入 5 根该丝条的薄纱。将得到

的薄纱夹在涂布了聚氨酯系粘接剂的厚 12 微米的双轴拉伸聚酯薄膜之间,使之固化干燥制得帆布。该帆布的重量为 320g/m²。将该帆布切成宽 2.5cm、长 50cm 的尺寸以使之含有 5 根增强纤维,然后进行高温高湿暴露和光暴露试验。结果如表 4 所示。

- 5 从表 4 可以知道,与比较例 15 相比,含有实施例 37~40 的聚吡啶纤维的帆布在高温高湿下暴露后和光暴露后的强度保持率均非常高。

实施例 41

在氮气气流下,将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后,缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。向得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。之后按照上述方法纺丝。得到的丝在高温高湿保管后的强度保持率为 90%。对得到的聚吡啶纤维 12 根加以每 1 米 80 回的捻回进行合股,得到粗 3000 旦尼尔的并捻丝。用通常的装置将 8 根所得到的并捻丝编织在一起得到 8 股结构的绳。该制品在高温高湿保管后的强度保持率为 81%,与作为原料使用的聚吡啶纤维的强度保持率相比,只下降了 9%。另外对所得到的绳进行了光暴露试验,结果照射 100 小时后的强度保持率为 80%。

20 实施例 42

向和实施例 41 相同地得到的特性粘度为 29dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加双苯并咪唑并[2,1-b:2',1'-i]苯并[1mn][3,8]菲绕啉-8,17-二酮 15.2g 并搅拌混合。之后按照上述的方法纺丝。得到的丝在高温高湿保管试验后的强度保持率为 86%。

- 25 对得到的聚吡啶纤维 12 根加以每 1 米 80 回的捻回进行合股,得到粗 3000 旦尼尔的并捻丝。用通常的装置将 8 根所得到的并捻丝编织在一起得到 8 股结构的绳。该制品在高温高湿保管后的强度保持率为 76%,与作为原料使用的聚吡啶纤维的强度保持率相比,只下降了 10%。

实施例 43

向和实施例 41 相同地得到的特性粘度为 29dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 9, 19-二氯-5, 15-二乙基-5, 15-二氢二吡啶并[2, 3-c:2', 3'-n]三苯并二噁嗪 15.2g 并搅拌混合。之后用上述的方法纺丝。得到的丝在高温高湿保管试验后的强度保持率为 85%。

对得到的聚吡啶纤维 12 根加以每 1 米 80 回的捻回进行合股, 得到粗 3000 旦尼尔的并捻丝。用通常的装置将 8 根所得到的并捻丝编织在一起得到 8 股结构的绳。该制品在高温高湿保管后的强度保持率为 73%, 与作为原料使用的聚吡啶纤维的强度保持率相比, 只下降了 12%。

10 实施例 44

在氮气气流下, 将 4, 6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、5, 12-二氢-2, 9-二甲基喹啉并[2, 3-b]吡啶-7, 14-二酮 19.4g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。将在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 24dL/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑的聚合物原液按照上述的方法纺丝。通过以上得到的丝在高温高湿保管试验后的强度保持率为 85%。

对得到的聚吡啶纤维 12 根加以每 1 米 80 回的捻回进行合股, 得到粗 3000 旦尼尔的并捻丝。用通常的装置将 8 根所得到的并捻丝编织在一起得到 8 股结构的绳。该制品在高温高湿保管后的强度保持率为 76%, 与作为原料使用的聚吡啶纤维的强度保持率相比, 只下降了 9%。

比较例 16

在氮气气流下, 将 4, 6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。用所得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 按照上述的方法纺丝。得到的丝在高温高湿保管后的强度保持率为 75%。

对得到的聚吡啶纤维 12 根加以每 1 米 80 回的捻回进行合股, 得到粗 3000 旦尼尔的并捻丝。用通常的装置将 8 根所得到的并捻丝编织在一起得到 8 股结构的绳。该制品在高温高湿保管后的强度保持率为 50%, 与作为原料使用的聚吡啶纤维的强度保持率(75%)相比, 其差非常大, 为 25%, 与实施例相比, 由于在绳制造工序中的损伤, 其耐久性显著下降。另外, 对所得到的绳进行了光暴露试验, 结果照射 100 小时后的强度保持率为 58%, 比实施例 41 差很多。

以上结果总结在表 5 中。从表 5 可以知道, 与比较例 16 相比, 由实施例 41~44 的聚吡啶纤维所构成的高强度纤维绳在高温高湿下暴露后的强度保持率非常高。

实施例 45

在氮气气流下, 将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60℃下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135℃下反应 20 小时、150℃下反应 5 小时、170℃下反应 20 小时。向得到的在 30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 30dL/g 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 中添加 29H, 31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32 铜 15.2g 并搅拌混合。

之后, 在使长丝直径达到 11.5 μm 、1.5 旦尼尔的条件下进行纺丝。在纺丝温度 175℃下从孔径 180 μm 、孔数 166 的喷嘴向第 1 清洗浴挤出长丝, 该第 1 清洗浴被配置成使长丝在适当的位置集束, 成为复丝。喷丝头和第 1 清洗浴之间的空隙中设置了淬火箱以便在更均匀的温度下拉伸长丝。空隙长设定为 30cm。在 60℃的空气中纺出长丝。卷绕速度为 200m/分, 纺丝拉伸倍率为 30。水洗至聚吡啶纤维中的残留磷浓度为 6000ppm 以下。进一步用 1%NaOH 水溶液中和 10 秒钟后再水洗 30 秒钟, 然后在 200℃干燥 3 分钟, 将丝卷绕在丝管上。

使用所得到的聚吡啶纤维纱线 (yarn), 在纵、横各方向上以 30 根/25mm 的打纬根数用剑杆织机制造平纹织物。得到的织物重量为 136g/m²。纵丝方向的拉伸强度为 2670N/3cm。测定该织物在高温高湿

下的强度下降和耐光性试验后的强度下降,结果强度保持率良好,分别为81%、64%。

比较例 17

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐334.5g、对苯二甲酸260.8g、122%多磷酸2078.2g在60℃下搅拌30分钟后,缓慢升温使它们在135℃下反应20小时、150℃下反应5小时、170℃下反应20小时。用所得到的在30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为30dL/g的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液2.0kg按照上述的方法纺丝。

使用所得到的聚吡啶纤维纱线,在纵、横各方向上以60根/25mm的打纬根数用剑杆织机制造平纹织物。得到的织物重量为136g/m²。纵丝方向的拉伸强度为2810N/3cm。测定该织物在高温高湿下的强度下降和耐光性试验后的强度下降,强度保持率分别为63%、47%,比实施例45差。

实施例 46

在氮气气流下,将4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐334.5g、对苯二甲酸260.8g、122%多磷酸2078.2g在60℃下搅拌30分钟后,缓慢升温使它们在135℃下反应20小时、150℃下反应5小时、170℃下反应20小时。向得到的在30℃甲磺酸溶液中测定的特性粘度为30dL/g的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液2.0kg中添加29H,31H-酞菁盐(2-)-N29, N30, N31, N32铜15.2g并搅拌混合。

之后,在使长丝直径达到11.5μm、1.5旦尼尔的条件下进行纺丝。在纺丝温度175℃下从孔径180μm、孔数166的喷嘴向第1清洗浴挤出长丝,该第1清洗浴被配置成使长丝在适当的位置集束,成为复丝。喷丝头和第1清洗浴之间的空隙中设置了淬火箱以便在更均匀的温度下拉伸长丝。空隙长设定为30cm。在60℃的空气中纺出长丝。卷绕速度为200m/分,纺丝拉伸倍率为30。水洗至聚吡啶纤维中的残留磷浓度为6000ppm以下。进一步用1%NaOH水溶液中和10秒钟后再水洗30秒钟,然后在200℃干燥3分钟,将丝卷绕在丝管上。

将得到的聚吡啶纤维 2 根在不加捻的情况下合在一起, 得到粗 555dtex 的纱线。使用该纱线在纵、横各方向上以 30 根/英寸的打纬根数用剑杆织机制造平纹织物。得到的织物重量为 $135\text{g}/\text{m}^2$ 。纵丝方向的拉伸强度为 $5700\text{N}/3\text{cm}$ 。测定该织物在高温高湿下的强度下降和耐光性
5 试验后的强度下降, 强度保持率良好, 分别为 81%、64%。

比较例 18

在氮气气流下, 将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐 334.5g、对苯二甲酸 260.8g、122%多磷酸 2078.2g 在 60°C 下搅拌 30 分钟后, 缓慢升温使它们在 135°C 下反应 20 小时、 150°C 下反应 5 小时、 170°C 下反应 20
10 小时。用所得到的在 30°C 甲磺酸溶液中测定的特性粘度为 $30\text{dL}/\text{g}$ 的聚(p-亚苯基苯并双噁唑)原液 2.0kg 按照上述的方法纺丝。

将得到的聚吡啶纤维 2 根在不加捻的情况下合在一起, 得到粗 555dtex 的纱线。使用该纱线在纵、横各方向上以 30 根/英寸的打纬根数用剑杆织机制造平纹织物。得到的织物重量为 $133\text{g}/\text{m}^2$ 。纵丝方向的
15 拉伸强度为 $5740\text{N}/3\text{cm}$ 。测定该织物在高温高湿下的强度下降和耐光性试验后的强度下降, 强度保持率分别为 63%、47%, 比实施例 46 差。

根据本发明可以提供在高温高湿条件下和光照下具有耐久性的聚吡啶纤维, 从而可使其应用领域得到飞跃性的扩大, 对产业界做出很大贡献。

表 1

	纤维中 磷浓度	纤维中 钠浓度	Na/P (摩尔比)	纤维 初期强度	80℃80RH700 小时暴露后		氙光 100 小时暴露后	
	ppm	ppm			强度 GPa	保持率 %	强度 GPa	保持率 %
实施例 1	4010	2351	0.79	5.6	5.0	90	4.6	83
实施例 2	3603	2942	1.10	5.8	5.0	86	4.8	82
实施例 3	3503	2626	1.01	5.5	4.7	85	4.4	80
实施例 4	3524	3060	1.17	5.5	4.8	88	4.5	81
实施例 5	4283	2702	0.85	5.6	5.1	91	4.6	82
实施例 6	4365	2430	0.75	5.8	5.2	89	4.6	80
实施例 7	4523	3256	0.97	5.5	4.7	85	4.2	77
实施例 8	3289	2685	1.10	5.8	5.0	86	4.6	80
实施例 9	3343	2456	0.99	5.8	4.9	85	4.6	80
实施例 10	4400	3266	1.00	5.6	4.8	85	4.3	76
实施例 11	4114	2596	0.85	5.6	5.0	89	4.5	81
实施例 12	3488	2641	1.02	5.8	5.0	87	4.8	82
实施例 13	4154	3176	1.03	5.6	4.6	83	4.4	78
实施例 14	3276	2967	1.22	5.6	4.5	80	4.6	82
实施例 15	3246	2361	0.98	4.7	4.3	92	4.2	89
实施例 16	3155	2365	1.01	3.0	2.5	84	2.5	82
实施例 17	3339	2528	1.02	2.8	2.3	83	2.3	81
实施例 18	3684	3227	1.18	2.9	2.5	85	2.3	80
实施例 19	3903	2520	0.87	2.8	2.5	91	2.3	81
比较例 1	3402	3055	1.21	6.0	4.5	75	2.2	37
比较例 2	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例 3	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例 4	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例 5	3285	2536	1.04	5.8	4.5	77	3.0	51

表 2

	纤维中 磷浓度	纤维中 钠浓度	Na/p (摩尔比)	纤维 初期强度	80°C80RH700 小时暴露后		氙光 100 小时暴露后	
	ppm	ppm			强度 GPa	保持率 %	强度 GPa	保持率 %
实施例 20	4010	2351	0.79	5.6	5.0	90	4.6	83
实施例 21	3603	2942	1.10	5.8	5.0	86	4.8	82
实施例 22	3503	2626	1.01	5.5	4.7	85	4.4	80
实施例 23	4523	3256	0.97	5.5	4.7	85	4.2	77
实施例 24	4114	2596	0.85	5.6	5.0	89	4.5	81
比较例 6	3402	3055	1.21	6.0	4.5	75	2.2	37

表 3

	纤维中 磷浓度	纤维中 钠浓度	Na/p (摩尔比)	纤维 初期强度	80°C80RH700 小时暴露后		氙光 100 小时暴露后		高温耐磨耗 性(毛毡) 重量减少量 mg/cm ²
	ppm	ppm			强度 GPa	保持率 %	强度 GPa	保持率 %	
实施例 26	4010	2351	0.79	5.6	5.0	90	4.6	83	3.1
实施例 27	3603	2942	1.10	5.8	5.0	86	4.8	82	3.3
实施例 28	3503	2626	1.01	5.5	4.7	85	4.4	80	3.4
实施例 29	4523	3256	0.97	5.5	4.7	85	4.2	77	3.4
实施例 30	4114	2596	0.85	5.6	5.0	89	4.5	81	3.2
比较例 8	3402	3055	1.21	6.0	4.5	75	2.2	37	4.0

表 4

	纤维中 磷浓度 ppm	纤维中 钠浓度 ppm	Na/p (摩尔比)	高温高湿暴露试验			光暴露试验		
				初期强度 kgf/3cm	处理后强度 kgf/3cm	强度保持率 %	初期强度 kgf/3cm	处理后强度 kgf/3cm	强度保持率 %
				kgf/3cm	kgf/3cm	%	kgf/3cm	kgf/3cm	%
实施例 37	4010	2351	0.79	282	248.0	88	282	217	77
实施例 38	3603	2942	1.10	287	285.0	82	287	207	72
实施例 39	3503	2626	1.01	274	222.0	81	274	192	70
实施例 40	4523	3256	0.97	270	221.0	81	270	192	71
比较例 15	3402	3055	1.21	290	194.0	64	290	163	47

表 5

	纤维中 磷浓度 ppm	纤维中 钠浓度 ppm	Na/p (摩尔比)	纤维物性			绳物性		
				初期强度 GPa	处理后强度 GPa	强度保持率 %	初期强度 kgf	处理后强度 kgf	强度保持率 %
				GPa	GPa	%	kgf	kgf	%
实施例 41	4010	2351	0.79	5.6	5.0	90	634	514	81
实施例 42	3603	2942	1.10	5.8	5.0	86	627	477	76
实施例 43	3503	2626	1.01	5.5	4.7	85	610	445	73
实施例 44	4523	3256	0.97	5.5	4.7	85	603	458	76
比较例 16	3402	3055	1.21	6.0	4.5	75	648	324	50