



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 48938

(13) C2

(51) 6 D01F6/60

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ТЕКСТИЛЬНІ ВОЛОКНА НА ОСНОВІ СУЛЬФОВАНОГО ПОЛІ(П-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМІДУ) ТА СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ

1

(21) 95104357  
(22) 12 04 1994  
(24) 16 09 2002  
(86) PCT/US94/03962, 12 04 1994  
(31) 08/047394  
(32) 19 04 1993  
(33) US  
(46) 16 09 2002, Бюл. № 9, 2002 р.  
(72) Бовен Мікаель Вільям, US, Хораши Хамтд Мо-  
ейд, US, Янг Хана Хен, US  
(73) E I ДЮ ПОН ДЕ НЕМУРС ЕНД КОМПАНІ, US  
(56) EP 0427280 A2, 15 05 1991 US 4162346 A,  
24 07 1979 EP 0402163 A1, 12 12 1990  
(57) 1 Текстильное волокно, которое быстро кра-  
сится до глубоких оттенков, на основе сульфиро-  
ванного поли(п-фенилентерефталамида) с вели-  
чиной характеристической вязкости (IV),  
определяемой по уравнению  
$$IV = \ln(\eta_{rel})/c,$$
где  $c$  - концентрация (0,5 г полимера в 100 мл 96%  
серной кислоты) полимера в растворе и  $\eta_{rel}$  - от-  
ношение расхода раствора полимера и раствори-  
теля, измеренного при 30°C в капиллярном виско-  
зиметре, от 1,5 до 4,0, содержанием от 5 до 20  
моль серы в виде сульфонатных групп на 100

2

моль полимерных звеньев п-фенилен-  
терефталамида, и которое характеризуется моду-  
лем менее 200г/денье и удлинением при разрыве  
более 6%

2 Волокно по п 1, содержащее дополнительно  
пигмент

3 Способ получения текстильного волокна,  
которое красится до глубоких оттенков, включаю-  
щий смешивание от 9 до 15 мас % (п-  
фенилентерефталамида), с величиной характери-  
стической вязкости (IV), определяемой по уравне-  
нию

$$IV = \ln(\eta_{rel})/c,$$

где  $c$  - концентрация (0,5 г полимера в 100 мл 96%  
серной кислоты) полимера в растворе и  $\eta_{rel}$  - от-  
ношение расхода раствора полимера и раствори-  
теля, измеренного при 30°C в капиллярном виско-  
зиметре, более 5, с серной кислотой, при  
концентрации серной кислоты от 100,2% до 102%,  
при температуре от 95 до 120°C, пока полимер не  
разрушится до величины характеристической вяз-  
кости менее 4, прядение раствора в водной коагу-  
ляционной ванне с образованием волокон, отве-  
дение волокон из ванны и нейтрализацию  
волокон

Настоящее изобретение относится к волокнам  
текстильного качества из сульфированного по-  
ли(п-фенилентерефталамида), волокна, согласно  
настоящему изобретению, могут быть быстро про-  
крашены до глубоких оттенков без использования  
носителя. Они характеризуется легкой извитостью  
и другими желательными качествами

Патенты США NN 4075269 и 4162346, выдан-  
ные 21 Февраля 1978 года и 24 июля 1979 года  
Джонсу и др., описывают прядение сульфирован-  
ного поли(п-фенилентерефталамида) с низкой  
характеристической вязкостью волокна Джонсу и  
др. указывают, что сульфированный полиамид  
может быть приготовлен из подходящего сульфиро-  
ванного диамина или производных двухоснов-  
ных кислот или их смесей

Альтернативно, поли(п-  
фенилентерефталамид) (PPD-T) может быть  
сульфирован по способу Джонса и др., используя  
или концентрированную серную кислоту или ды-  
мящую серную кислоту. Свежеформованные во-  
локна, приготовленные в соответствии с патента-  
ми Джонса и др., характеризуются показателями  
сопротивления разрыву одной нити, примерно 10  
граммов на денье, удлинением около 2,5% и ис-  
ходным модулем около 200 граммов на денье.  
Джонс и др. подвергали свежеформованное во-  
локно тепловой обработке для достижения вели-  
чины, по меньшей мере, 15 граммов на денье,  
удлинения, по меньшей мере, 1,5% например, 2 –  
3,5% и модуля, по меньшей мере, 400 граммов на  
денье. Такие волокна обладают высокими харак-

(13) C2

(11) 48938

(19) UA

теристиками, но не для производства качественных текстильных изделий

Настоящее изобретение обеспечивает получение волокон из сульфированного поли(п-фенилентерефталамида) с величиной характеристической вязкости от около 1,5 до 4 и от 5 до 20 моль содержания серы в виде сульфогрупп на 100 моль полимерных звеньев, и упомянутое волокно характеризуется модулем менее 200 граммов на денье и удлинением более 6%

Волокна, приготовленные из PPD-T, хорошо известны по их исключительно высокой прочности и высоким модулем. Для некоторых видов практического применения, например, для текстильных изделий высокий модуль является недостатком, поскольку выделенные из этого материала ткани являются очень жесткими и создают неудобства при пользовании. Кроме того, прокрашиваемость и особенно легкость окрашивания, что подразумевает способность быстро окрашиваться до глубоких оттенков без использования носителя или оборудования высокого давления, становится важным фактором при изготовлении одежды, что является отличием от промышленного использования. Часто считается, что применение носителей красок является нежелательным с экологической точки зрения. Было установлено, что волокна, приготовленные из сульфированного PPD-T, обладают величиной характеристической вязкости от, примерно, 1,5 до 4 и содержат от 5 до 20 моль серы сульфогрупп на 100 моль звеньев п-фенилентерефталамида (повторяющиеся звенья в цепи полимера), что делает их свойства необходимыми для создания комфортности, и ткани из такого текстиля легко красятся. Под PPD-T подразумевается гомополимер, образующийся при полимеризации п-фенилендиамин и терефталойл-хлорида и также гомополимеры, образующиеся в результате включения небольших количеств других диаминов с п-фенилендиамином и/или небольших количеств других хлоридов двухосновных кислот с терефталойл-хлоридом. В общем, другие диамины и другие хлориды двухосновных кислот могут быть использованы в количествах до примерно 10 моль-% п-фенилендиамина или терефталойл-хлорида при условии, что другие диамины и хлориды двухосновных кислот не содержат реакционно-активных групп, которые мешают реакции полимеризации. Приготовление PPD-T описано в патентах США США NN 3869429, 4308374 и 4698414.

При практической реализации настоящего изобретения для достижения высокой характеристической вязкости (более, чем примерно 5) PPD-T смешивают с серной кислотой, взятой в концентрации 100,2 - 102%, чтобы получить желаемую степень сульфирования молекул PPD-T. Условия тщательно регулируются, так что PPD-T разрушается, т.е. его молекулярный вес снижается для обеспечения величины характеристической вязкости (IV) на уровне от, примерно, 1,5 до 4 (рассчитываемую по пряже) и в то же самое время достигается желаемая степень сульфирования.

Степень сульфирования и степень разрушения или деградации находятся в равновесии, что

регулируется концентрацией серной кислоты, концентрацией полимера в растворе, временем воздействия на полимер кислоты и температурой раствора при воздействии.

Было обнаружено, что полезно применять серную кислоту с концентрацией от 100,2% до 102% в растворе. Концентрации кислоты свыше 103% могут вызывать нежелательное резкое разрушение полимера. Выбор концентрации полимера является важным моментом в получении продуктов согласно изобретению. Концентрации полимера свыше 15 вес.% в растворе не дадут образования ожидаемой структуры кристалла, полимер не будет эффективно подвергаться разрушению, т.е. при величине IV свыше 4.

Время и температура, при которой полимер контактирует с кислотой, также влияют на степень сульфирования и деградации полимера. Температуры в интервале от 75 до 120°C и время от 10 мин до 2 ч оказались полезными.

Величина характеристической вязкости, которую определяли как описано ниже, является мерой молекулярного веса полимера и служит как показатель жесткости разрушения или деградации, когда полимер подвергали процессу сульфирования.

При приготовлении волокон, согласно изобретению, раствор для прядения удобно готовить, растворяя PPD-T при желаемой концентрации в дымящей серной кислоте. Концентрация полимера в кислоте обычно составляет примерно от 9 до 15 вес.% и предпочтительно около 12 вес.%. Уровень концентрации не должен превышать 15 вес.%, чтобы гарантировать наличие кристалла формы Харагучи (Hagaguchi) в конечном волокне. Кристалл формы Харагучи характеризуется единственным главным пиком дифракции при угле Bragg, равным примерно 23 градуса и двумя меньшими пиками, для угла Bragg составляет примерно 17 градусов, а другой примерно 27 градусов, определенные по ширине экваториальной угловой дифракции. Наличие кристалла Формы Харагучи является характерным признаком волокон настоящего изобретения.

Условия сульфирования в настоящем изобретении приводят к уровням серы от 5 до 20 моль (по содержанию сульфогрупп на 100 моль полимерных звеньев). Определение содержания серы описывается ниже.

Волокна согласно настоящему изобретению могут быть спрядены при условиях прядения с воздушным зазором в соответствии с патентом США 3767756 или в условиях влажного прядения, как описано у Кволека (U.S. 3671542). При желании волокна данного изобретения могут быть получены цветными путем добавления пигмента в раствор для прядения. Сульфированный раствор PPD-T может быть выдавлен через фильеры, размер отверстия которых находится в интервале от примерно 0,025 до 0,25 мм в диаметре. Число, размер, форма и конфигурация отверстий фильеры может варьировать, дабы достигнуть желаемого волокнистого продукта. Выдавливаемая паста прядильного раствора полимера подается в коагуляционную ванну с или без предварительного ее

пропускания через некоагулирующий слой текучей среды, в качестве которой обычно применяют воздух, но можно использовать любой другой инертный газ или жидкость, который является некоагулянтном для пасты. Толщина некоагулирующего слоя среды обычно составляет от 0,1 до 10 см.

Коагуляционная ванна является водяной и может содержать до 70% серной кислоты. Предпочтительными температурами являются температуры в интервале от примерно 25 до 80°C или несколько выше.

После выдавливания пасты через коагуляционную ванну пасту коагулируют в набухшее волокно кислота/вода, при этом волокно должно быть тщательно промыто в первый кислотный экстракт и затем кислотные группы должны быть нейтрализованы. Раствором для промывки волокна может быть вода и затем - щелочная вода. Влажное и набухшее волокно затем направляют на стадию сушки волокна при низком натяжении или без натяжения, что обусловлено качеством конечного волоконного продукта. Сушка волокон при натяжении обычно вызывает снижение удлинения на разрыв и увеличение модуля и сопротивления на разрыв.

Сульфированные волокна PPD-T настоящего изобретения легко красятся, в частности, они могут быть глубоко прокрашены, как описано ниже без применения носителя и без высокого давления, что означает, что они будут выделять краску из красильной ванны, которая не содержит носителя или дополнительных химикатов, которые добавляют для набухания волокна. Они пригодны для получения огнестойких тканей благодаря отсутствию у них термической усадки. Достигаемое высокое влагопоглощение и хорошая впитываемость вносят свой вклад в удобства при изготовлении из этого волокна тканей.

Способы тестирования

Характеристическая вязкость (IV) определяют по уравнению

$$IV = \ln(\eta_{rel})/c,$$

где  $c$  - концентрация (0,5 г полимера в 100 мл растворителя) раствора полимера и  $\eta_{rel}$  (относительная вязкость) - отношение между расходом раствора полимера и растворителем, определенное при 30°C на капиллярном вискозиметре. Величины характеристической вязкости определяют, как и сообщалось, с использованием концентрированной серной кислоты (96%  $H_2SO_4$ ).

Модуль рассматривается как наклон кривой начальное напряжение/усилие (нагрузка, натяжение). Модуль сначала вычисляют в г/единицу деформации, который затем превращают в единицы dN/tex. Каждое измерение - это среднее из 5 разрывов.

Удлинение - процент увеличения длины на разрыв. Содержание серы.

Образец пряжи в небольшом количестве (примерно 0,5 г) растворяют в примерно 96% серной кислоте, и затем добавляют воду для осаждения полимера. Воду затем непрерывно добавляют для тщательной отмывки полимера для удаления любого свободного сульфата, например, сульфата натрия из полимера. Получаемый образец по-

лимера далее сушат и тщательно взвешивают перед его помещением в колбу Шонигера для сжигания в чистом кислороде  $SO_2$  и  $SO_3$ , образующиеся при сжигании, поглощаются водой с образованием серной кислоты. Кислоту титруют используя хлористый барий для определения содержания серы в виде связанной сульфоновой кислоты или в виде сульфогрупп или исходного образца пряжи.

Тест на окрашивание

Примерно 4 г образца волокна сушат до постоянного веса при 60°C. В химическом стакане на 500 мл готовят раствор краски, содержащий по 4% каждого компонента (в пересчете на вес волокна Basacryl Red GI Basic Red 29) виды красителя) и сульфат натрия в 400 мл воды. Раствор красителя нагревают при перемешивании при интенсивном кипячении в условиях атмосферного давления. Вносят образец волокна и перемешивание и кипячение продолжают в течение до 45 мин. В течение этого времени химический стакан свободно прикрывается, чтобы избежать минимальной потери воды. После определенного времени массу волокна вынимают, отжимают досуха от раствора красителя и сушат до постоянного веса при 60°C. Тест может быть модифицирован, изменяя содержание красителя в бане, температуру бани и время экспозиции в бане. Увеличение любого из этих показателей, как ожидается, повысит окраску утка.

Затем волокно обертывают вокруг кардной ленты и определяют ее цвет (на колориметре Hunter при дневном освещении). Отработанный раствор красителя разбавляют водой до 400 мл для компенсации любых потерь при кипячении и его цвет определяют, фиксируя величину поглощения "L" при 492 нм в 0,1 мм ячейке. При  $L = 0$  цвет черный, а при  $L = 100$  - белый. Окрашиваемость оценивают или по потере краски из раствора красителя, которая пропорциональна снижению окраски раствора, или по увеличению окраски волокна. Оба показателя чувствительны к рассеиванию. Тренированный глаз легко классифицирует относительную окрашиваемость образцов без колориметрического определения.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение, но они не должны толковаться как ограничивающие.

#### ПРИМЕР 1

Этот пример иллюстрирует приготовление сульфированного поли(п-фенилтерефтамид), обладающего свойствами подобными текстилю, который может быть быстро окрашен до глубоких оттенков в отсутствие носителя.

В непрерывном процессе сухой поли(п-фенилтерефтамид) (PPD-T) с величиной характеристической вязкости 6,3 dL/g\* смешивали с 100,4% серной кислотой в высокоскоростном смесителе с рубашкой для получения раствора для прядения с 12,03 по весу от, где \*xd/ - децилитр, децилитр/г (единица истинной характеристической вязкости), PPD-T в  $H_2SO_4$ . Температуру раствора поддерживали равной примерно 110°C. Раствор прокачивали через транспортировочную магистраль при температуре рубашки 80°C в емкость-

танк при температуре рубашки 70°C. Общее время нахождения раствора для прядения в смесителе и транспортирующей магистрали было около 30 мин. Время выдержки в резервуаре-сборнике составляло примерно 1,5 до 2 ч при тщательном смешивании для достижения однородности и гомогенности концентрации полимера. Образец раствора для прядения отбирали на входе в сборник, и величина характеристической вязкости полимера составляла 2,7 dL/g. Это указывает на то, что полимер был разрушен и сульфирован, когда он проходил от смесителя через транспортирующую линию.

Прядильный раствор превращают в нитяную пряжу посредством обычного мокрого прядения. Раствор непрерывно отбирали из сборника и прокачивали через транспортирующую магистраль при температуре рубашки 70°C в две головки для прядения, каждая из которых состояла из дозирующего насоса и фильерного агрегата. Температуру во всех частях головок прядения поддерживали 70°C. Затем раствор выдавливали из фильер, которые были погружены на глубину примерно 7,6 см в водную коагуляционную жидкость. Водная коагуляционная жидкость содержала примерно 10% серной кислоты и ее температуру поддерживали равной 80°C. Каждая из фильер имела 3715 отверстий диаметром 0,035 мм. Выдавливаемые нити проходили через коагуляционную жидкость при небольшом угле наклона на расстоянии примерно 53,3 см до выхода из коагуляционной ванны. Коагулированные нити собирали в виде жгута, промывали водой, нейтрализовали 0,43 раствором NaOH при 40°C и вновь промывали водой. Полностью промытый и нейтрализованный жгут затем сушили и наматывали на бобину со скоростью 50 ярдов/мин (45,7 м/мин). Влажность высушенной нити была примерно 12% в пересчете на вес полимера в конце сушки.

Величина характеристической вязкости полученной пряжи была примерно 2,40 dL/g. Это составляет 11145 денье (примерно 10000 dtex) при 1,5 денье на нить. Сопротивление разрыву составило 5,0 г/денье, удлинение при разрыве 9,3%, а начальный модуль 140 г/денье. Плотность была примерно 1,44 г/куб. см, а влажность примерно 8,5%. Это волокно содержало 15 моль серы в виде сульфонатных групп на 100 моль полимерных звеньев п-фенилентерефталамида в полимере.

Дифракция рентгеновских лучей ширины экваториального угла этого волокна характеризовалась наличием однопикового профиля (кристалл Формы Харагучи) при угле Bragg (две тэта) примерно 23 градуса вместо двухпикового профиля, который характерен для высокопрочного волокна PPD-T с высоким модулем. Из литературы широко известно, что двухпиковый профиль (кристалл формы Northolt) состоит из пика дифракции при угле Bragg в 21 градус и другого пика при 23 градусах (В качестве ссылки см. "Aromatic High-Strength Fibers" H. H. Yang, Wiley-Interscience, New York, 1989, стр. 253-259).

Выше описанное волокно обладало уникальной окрашиваемостью. В условиях атмосферы волокно выделяло краситель ванны в течение 10

минут и окрашивалось в глубокий красный цвет.

#### ПРИМЕР 2

Этот пример иллюстрирует приготовление окрашенного волокна изобретения.

Повторяли методику Примера 1 за исключением того, что добавляли 5 вес % раствора зеленого пигмента из аптечного шаффея в серной кислоте при примерно 60°C к прядильному раствору до прядильной головки. Скорость потока и концентрация непигментированного прядильного раствора и пигментного раствора контролировали так, чтобы конечный пигментированный прядильный раствор содержал примерно 12% суммарных твердых компонентов от веса полимера.

Пигментированный раствор пряли способом, подобным Примеру 1 с образованием нитей зеленого шаффейного цвета.

#### ПРИМЕР 3

Этот пример иллюстрирует другое получение сульфированного поли(п-фенилентерефталамида) с текстиль-подобными свойствами, который может быть быстро окрашен до глубокого оттенка в отсутствие носителя.

Волокно готовили способом, аналогичным Примеру 1 за исключением того, что применяли серную кислоту в концентрации 101,0%. Величина характеристической вязкости нити для прядильного волокна была равна 2,99 dL/g.

Сопротивление разрыву (gpd)/удлинение (%) /модуль (gpd) волокна составило 2,8/8,1/90,0. Плотность волокна была равна 1,43, и волокно содержало 18 моль серы в виде сульфонатных групп на 100 моль п-фенилентерефталамида. Второй образец, который отбирали из того же прядения и нитей для прядильного волокна дал величину 3,05 dL/g при соотношении сопротивление разрыву, удлинения и модуля, равному 3,7/8,3/120. Плотность этого волокна была 1,43, и оно содержало 16 моль серы в виде сульфонатных групп на 100 моль полимерных звеньев п-фенилентерефталамида в полимере. Профили дифракции этих образцов по данным величин ширины экваториальных углов при рентгеноструктурном анализе были такие же как в Примере 1, и эти волокна характеризовались уникальной окрашиваемостью при их окрашивании в условиях атмосферы, и волокна выделяли краситель ванны в течение десяти минут и окрашивались в глубокий красный цвет.

#### ПРИМЕР 4

Этот пример иллюстрирует улучшение окрашиваемости волокна данного изобретения по сравнению с таковым в известном уровне техники. Волокна, описанные в Заявке на Европатент N 427280, под названием Spiou, получали в соответствии с методикой этой заявки и их окрашивали, как описано в Примере 1.

Как видно из таблицы, волокна, полученные согласно известному уровню техники, с трудом красятся до глубоких оттенков, при этом требуется носитель длительное время, повышенная концентрация красителя или повышенная температура ванны, для того чтобы добиться глубоких и темных. Напротив, волокна в данном изобретении способны краситься до очень глубоких оттенков.

очень быстро при нормальных атмосферных условиях с использованием небольших количеств

красителя и без носителя

Таблица

Пример/Тип	Носитель добавлен	Концентрация краски	Темп, °С	Время	Интервал величины "L"
Контроль		-	-	-	70 - 75
Известный уровень	нет	4%	100	60 - 75 мин	43 - 49
"	нет	4%	130	60 - 75 мин	34 - 34
"	нет	4%	145	60 - 75 мин	34 - 35
"	да	4%	130	60 - 75 мин	33 - 34
"	нет	10%	120	60 мин	39 - 43
"	нет	16%	120	60 мин	31
"	нет	24%	120	60 мин	31
Это изобр ,	нет	4%	100	10 мин	26

---

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

---

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71