



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104245793 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201380017343. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 03. 29

C08G 69/32 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 69/26 (2006. 01)

61/618456 2012. 03. 30 US

C08G 69/28 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 77/06 (2006. 01)

2014. 09. 28

C08L 77/10 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/034666 2013. 03. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/149180 EN 2013. 10. 03

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 J. W. 陈 F. 内德伯格

B. 拉贾戈帕兰 S. R. 威廉斯

M. W. 科布

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

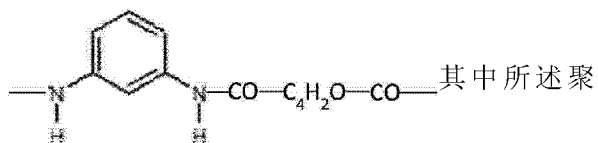
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

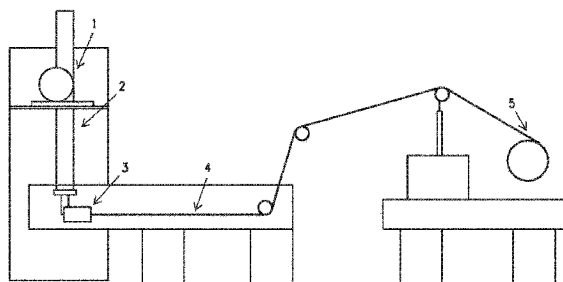
呋喃基聚酰胺

(57) 摘要

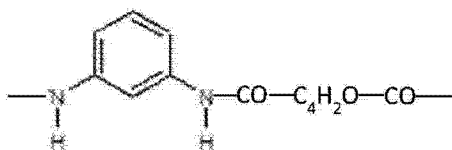
本文公开了组合物和由其制得的制品以及制备它们的方法。所述组合物包含聚合物,所述聚合物包含具有下文所示的式的重复单元:



合物衍生自包含间苯二胺的芳族二胺,和包含呋喃二甲酸或其衍生物的芳族二酸或其衍生物。



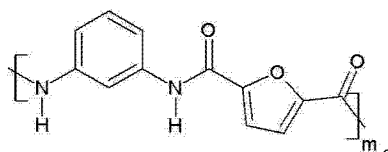
1. 组合物, 包含聚合物, 所述聚合物包含具有下文所示的式的重复单元:



其中所述聚合物衍生自:

- a. 包含间苯二胺的芳族二胺, 和
- b. 包含呋喃二甲酸或其衍生物的芳族二酸或其衍生物。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述聚合物为具有下式的聚(间亚苯基 2,5-呋喃甲酰胺):



3. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述芳族二胺还包含二胺共聚单体, 所述二胺共聚单体选自对苯二胺、间苯二甲胺; 3,3'-二甲基联苯胺; 2,6-萘二胺; 4,4'-二氨基二苯醚; 4,4'-二氨基二苯砜; 1,12-十二烷二胺; 1,2-乙二胺; 1,6-六亚甲基二胺; 1,5-五亚甲基二胺; 1,4-四亚甲基二胺; 双(氨基甲基)环己烷; 5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲胺; 1,12-十二烷二胺; 以及它们的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述芳族二酸还包含二酸共聚单体, 所述二酸共聚单体选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷酸、1,4-环己烷二甲酸、马来酸、琥珀酸和 1,3,5-苯三甲酸。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述聚合物为衍生自 2,5-呋喃二酰氯、间苯二胺和间苯二甲酸的共聚物。

6. 制备根据权利要求 1 所述的聚合物组合物的方法, 包括以下步骤:

e) 在惰性气氛下将芳族二胺单体溶于极性溶剂中以形成二胺溶液, 其中所述溶剂选自二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基亚砜, 并且其中所述芳族二胺包含间苯二胺;

f) 在 -5-35°C 范围内的温度下将芳族二酸单体或其衍生物加入到所述二胺溶液中以形成反应混合物, 其中所述芳族二酸包含呋喃二甲酸或其衍生物;

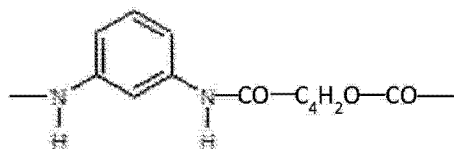
g) 持续所述反应直至温度不再升高, 或直至达到所期望的所述反应混合物粘度; 以及

h) 从所述反应混合物中分离出所述聚合物。

7. 根据权利要求 6 所述的方法, 还包括在加入芳族二酸单体的步骤之前, 将盐加入到所述二胺溶液中, 其中所述盐包括碱金属离子盐和碱土金属离子盐。

8. 根据权利要求 6 所述的方法, 还包括将盐加入到所述反应混合物中, 其中所述盐包括碱金属离子盐和碱土金属离子盐。

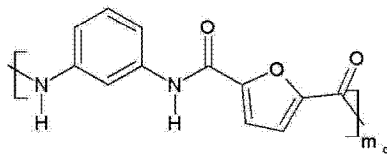
9. 成型制品, 包含聚合物, 所述聚合物包含下式的重复单元:



其中所述聚合物衍生自

- a. 包含间苯二胺的芳族二胺, 和
- b. 包含呋喃二甲酸或其衍生物的芳族二酸或其衍生物。

10. 根据权利要求9所述的成型制品, 其中所述聚合物为具有以下通式结构的聚(间亚苯基 2,5-呋喃甲酰胺):



11. 根据权利要求9所述的成型制品, 其中所述芳族二胺还包含共聚单体, 所述共聚单体选自对苯二胺、间苯二甲胺; 3,3'-二甲基联苯胺; 2,6-萘二胺; 4,4'-二氨基二苯醚; 4,4'-二氨基二苯砜; 1,12-十二烷二胺; 1,2-乙二胺; 1,6-六亚甲基二胺; 1,5-五亚甲基二胺; 1,4-四亚甲基二胺; 双(氨基甲基)环己烷; 5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲胺; 1,12-十二烷二胺; 以及它们的混合物。

12. 根据权利要求9所述的成型制品, 其中所述芳族二酸还包含共聚单体, 所述共聚单体选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷酸、1,4-环己烷二甲酸、马来酸、琥珀酸和 1,3,5-苯三甲酸。

13. 根据权利要求9所述的成型制品, 所述成型制品为纤维。

14. 短纤纱, 包含根据权利要求13所述的纤维。

15. 织造织物, 包含根据权利要求14所述的纱线。

16. 服装, 包含根据权利要求14所述的纱线。

17. 非织造纤维网, 包含根据权利要求13所述的纤维。

18. 制备纤维的方法, 所述方法包括以下步骤:

- a) 形成具有 0.1-50 重量%的根据权利要求1所述的聚合物组合物的纤维混合物; 以及
- b) 将所述纤维混合物纺成纤维。

## 呋喃基聚酰胺

[0001] 本专利申请根据 35U. S. C. § 119(e), 要求 2012 年 3 月 30 日提交的美国临时专利申请 61/618, 456 的权益, 将所述文献以引用方式并入本文。

## 技术领域

[0002] 本发明一般涉及聚酯, 并且具体地涉及聚(间亚苯基呋喃甲酰胺)和由其制得的制品。

## 背景技术

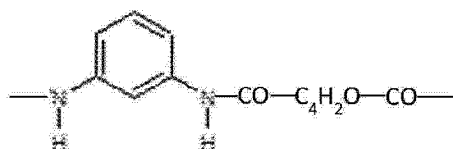
[0003] 芳族聚酰胺是使用芳族酸和 / 或芳族二胺生成的聚酰胺。具体地, 间位芳族聚酰胺是由间苯二酰氯和间苯二胺制得的聚合物。这些用于多种应用中, 包括用于纺织品和其它制品的纤维。在过去几十年中被使用的这些聚合物由化石燃料衍生的构件制得。近年来, 已开发出多种生物衍生的聚合物如 Sorona<sup>®</sup>、聚(对苯二甲酸丙二醇酯)(PTT)、聚(乳酸)、生物衍生的聚乙烯等的可持续性途径。然而, 在保持合适特性的同时, 在增加间位芳族聚酰胺生物含量方面进行的工作非常有限。

[0004] 因此, 需要生物衍生的间位芳族聚酰胺和由其制得的制品。

## 发明内容

[0005] 在本发明的一个方面, 存在包含聚合物的组合物, 所述聚合物包含具有下文所示的式的重复单元:

[0006]



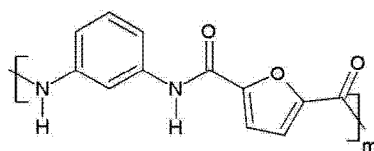
[0007] 其中所述聚合物衍生自:

[0008] a. 包含间苯二胺的芳族二胺, 和

[0009] b. 包含呋喃二甲酸或其衍生物的芳族二酸或其衍生物。

[0010] 在一个实施例中, 所述聚合物为具有下式的聚(间亚苯基 2,5-呋喃甲酰胺):

[0011]



[0012] 在另一个实施例中, 存在聚合物, 所述聚合物为衍生自 2,5-呋喃二酰氯、间苯二胺和间苯二甲酸的共聚物。

[0013] 在一个实施例中, 存在制备本发明的聚合物组合物的方法, 所述方法包括以下步骤:

[0014] a) 在惰性气氛下将芳族二胺单体溶于极性溶剂中以形成二胺溶液, 其中所述溶剂选自二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基亚砜, 并且其中所述芳族二胺包含间苯二胺;

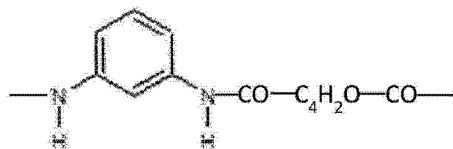
[0015] b) 在  $-5-35^{\circ}\text{C}$  范围内的温度下将芳族二酸单体或其衍生物加入到二胺溶液中以形成反应混合物, 其中所述芳族二酸包含呋喃二甲酸或其衍生物;

[0016] c) 持续反应直至温度不再升高, 或直至达到所期望的反应混合物粘度; 以及

[0017] d) 从反应混合物中分离出所述聚合物。

[0018] 在一个方面, 存在包含聚合物的成型制品, 所述聚合物包含下式的重复单元:

[0019]



[0020] 其中所述聚合物衍生自

[0021] a. 包含间苯二胺的芳族二胺, 和

[0022] b. 包含呋喃二甲酸或其衍生物的芳族二酸或其衍生物。

[0023] 在一个实施例中, 所述成型制品为纤维。

[0024] 在另一个实施例中, 存在包含纤维的短纤纱。

[0025] 在一个实施例中, 存在制备纤维的方法, 所述方法包括以下步骤:

[0026] a) 形成具有 0.1-50 重量% 的本发明聚合物组合物的纤维混合物; 以及

[0027] b) 将所述纤维混合物纺成纤维。

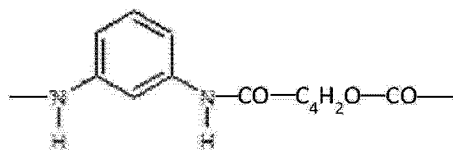
## 附图说明

[0028] 图 1 示意性地示出了纺纱纤维的机制。

## 具体实施方式

[0029] 本发明公开了包含聚合物的组合物, 所述聚合物包含具有下文所示的式的重复单元:

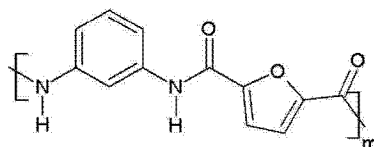
[0030]



[0031] 其中所述聚合物衍生自包含间苯二胺的芳族二胺, 和包含呋喃二甲酸或其衍生物的芳族二酸或其衍生物。

[0032] 在一个实施例中, 所述聚合物为具有以下通式结构的聚(间亚苯基 2,5-呋喃甲酰胺):

[0033]



[0034] 其中  $m = 2-4000$  或  $50-1000$  或  $75-300$ 。

[0035] 如本文所用,术语“生物学上衍生的”与“生物衍生的”互换使用,并且是指包括单体和聚合物的化合物,所述化合物得自植物并且仅包含可再生的碳,并且不是化石燃料基的或石油基的碳。如本文所用, $m$ -苯二胺是指间苯二胺,并且  $p$ -苯二胺是指对苯二胺。如本文所用,术语“呋喃基聚合物”用于本发明所公开的聚合物,所述聚合物衍生自包含间苯二胺的芳族二胺,和包含呋喃二甲酸或其衍生物的芳族二酸或其衍生物。

[0036] 聚(间亚苯基呋喃甲酰胺)可衍生自间苯二胺和呋喃二甲酸的任何适宜异构体如 2,5-呋喃二甲酸;2,4-呋喃二甲酸;3,4-呋喃二甲酸;2,3-呋喃二甲酸或它们的衍生物。

[0037] 在一个实施例中,聚(间亚苯基呋喃甲酰胺)衍生自包含间苯二胺的芳族二胺和呋喃二甲酸衍生物。呋喃二甲酸衍生物可包括在酸部分取代形成的酯或卤化物。因此,呋喃二甲酸衍生物包括但不限于呋喃二酰氯、呋喃二酯。作为另外一种选择,在 2,5-呋喃二甲酸衍生物中,如果需要,呋喃环上 3 和 / 或 4 位的氢可各自独立地被任选包含一至三个杂原子的  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或  $C_3-C_{25}$  直链、支链或环状烷烃替代,所述杂原子选自 O、N、Si 和 S,并且还任选被至少一个选自  $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ 、 $-I$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$  和  $-SH$  的成员替代。

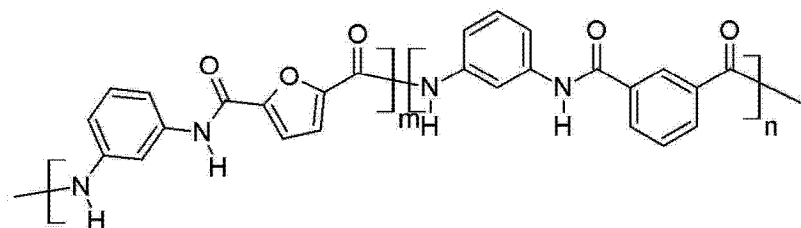
[0038] 如本文所公开的聚(间亚苯基呋喃甲酰胺)可具有 500-1000000 或 12500-250000 或 19000-75000 范围内的数均分子量。

[0039] 在另一个实施例中,所述聚合物为衍生自呋喃二甲酸、间苯二胺和二酸共聚单体的共聚物(无规或嵌段)。二酸共聚单体可选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷酸、1,4-环己烷二甲酸、马来酸、琥珀酸和 1,3,5-苯三甲酸。呋喃二甲酸与二酸共聚单体的摩尔比可为任何范围,例如任一组分的摩尔比可大于 1 : 100,或作为另外一种选择,在 1 : 100 至 100 : 1 或 1 : 9 至 9 : 1 或 1 : 3 至 3 : 1 或 1 : 1 的范围内。

[0040] 衍生自呋喃二甲酸、间苯二胺和二酸共聚单体的示例性共聚物包括但不限于呋喃二甲酸、间苯二胺和间苯二甲酸的共聚物;呋喃二甲酸、间苯二胺和对苯二甲酸的共聚物;呋喃二甲酸、间苯二胺和己二酸的共聚物;呋喃二甲酸、间苯二胺和琥珀酸的共聚物;呋喃二甲酸、间苯二胺和壬二酸的共聚物;呋喃二甲酸、间苯二胺和癸二酸的共聚物;呋喃二甲酸、间苯二胺和十二烷酸的共聚物;呋喃二甲酸、间苯二胺和 1,4-环己烷二甲酸的共聚物;呋喃二甲酸、间苯二胺和马来酸的共聚物;呋喃二甲酸、间苯二胺和 1,3,5-苯三甲酸的共聚物。

[0041] 在一个实施例中,所述聚合物为衍生自 2,5-呋喃二酰氯、间苯二胺和间苯二甲酸的共聚物,其具有以下通式:

[0042]



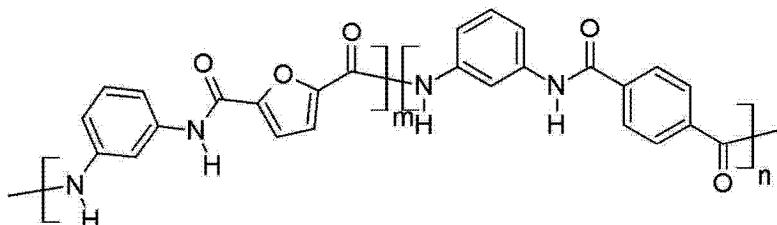
[0043] 其中  $m > 1$ , 并且  $m+n = 2-4000$  或  $50-1000$  或  $75-300$ 。

[0044] 共聚物中 2,5-呋喃二甲酸与间苯二甲酸的摩尔比可在任何范围内,例如任一组

分的摩尔比可大于 1 : 100, 或作为另外一种选择, 在 1 : 100 至 100 : 1 或 1 : 9 至 9 : 1 或 1 : 3 至 3 : 1 或 1 : 1 的范围内。

[0045] 在另一个实施例中, 所述聚合物为具有以下通式的衍生自 2,5- 呋喃二酰氯、间苯二胺和对苯二甲酸的共聚物: 2,5- 呋喃二甲酸与对苯二甲酸的摩尔比可为任何范围, 例如任一组分的摩尔比可大于 1 : 100, 或作为另外一种选择, 在 1 : 100 至 100 : 1 或 1 : 9 至 9 : 1 或 1 : 3 至 3 : 1 或 1 : 1 的范围内。

[0046]



[0047] 其中  $m > 1$ , 并且  $m+n = 2-4000$  或  $50-1000$  或  $75-300$ 。

[0048] 除了呋喃二甲酸以外, 可包括于可制得共聚物的聚合单体组成中的各种羟基酸例子包括乙醇酸、羟基丁酸、羟基己酸、羟基戊酸、7- 羟基庚酸、8- 羟基己酸、9- 羟基壬酸、或乳酸; 或衍生自新戊内酯、 $\epsilon$ - 己内酯、或 L, L-、D, D- 或 D, L- 丙交酯的那些。

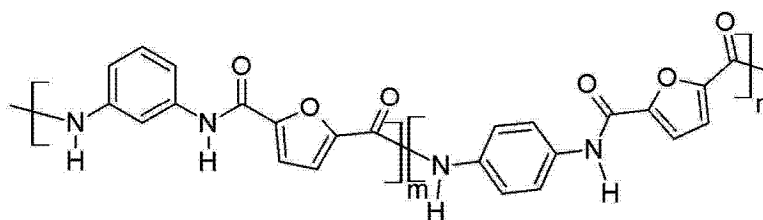
[0049] 在一个实施例中, 所述聚合物为衍生自呋喃二甲酸、间苯二胺和二胺共聚单体的共聚物 (无规或嵌段)。可使用任何适宜的二胺共聚单体 ( $H_2N-M-NH_2$ ), 其中 M 为环状或无环脂肪族或芳族基团。

[0050] 可使用任何适宜的脂肪族二胺共聚单体 ( $H_2N-M-NH_2$ ), 如主链中具有 2 至 12 个碳原子数的那些。适宜的脂肪族二胺包括但不限于 1,2- 乙二胺; 1,6- 六亚甲基二胺; 1,5- 五亚甲基二胺; 1,4- 四亚甲基二胺; 双 (氨基甲基) 环己烷; 5- 氨基 -1,3,3- 三甲基环己烷甲胺 (5-amino-1,3,3-trimethyl cyclohexanemethanamine); 1,12- 十二烷二胺; 以及它们的混合物。

[0051] 可使用任何适宜的芳族二胺共聚单体 ( $H_2N-M-NH_2$ ), 如环尺寸介于 6 和 10 之间的那些。适宜的芳族二胺包括但不限于对苯二胺; 间苯二甲胺; 3,3'- 二甲基联苯胺; 2,6- 萘二胺; 4,4'- 二氨基二苯醚; 4,4'- 二氨基二苯砜; 1,12- 十二烷二胺、以及它们的混合物。

[0052] 在一个实施例中, 所述聚合物为衍生自呋喃二甲酸、间苯二胺和作为共聚单体的对苯二胺的共聚物 (无规或嵌段), 其中间苯二胺和与对苯二胺的摩尔比可为任何范围, 例如任一组分的摩尔比可大于 1 : 100, 或作为另外一种选择, 在 1 : 100 至 100 : 1 或 1 : 9 至 9 : 1 或 1 : 3 至 3 : 1 或 1 : 1 的范围内。在另一个实施例中, 所述聚合物为 2,5- 呋喃二甲酸、间苯二胺和对苯二胺的共聚物 (无规或嵌段), 具有以下通式结构:

[0053]



[0054]  $m > 1$  并且  $m+n = 2-4000$  或  $50-1000$  或  $75-300$ 。

[0055] 本文还公开了通过在包含沸点超过 160°C 的极性溶剂的反应混合物中使芳族二胺与呋喃二甲酸或其衍生物接触来制备聚合物的方法。

[0056] 在一个方面,存在制备上文所公开的聚合物组合物方法。所述方法包括在惰性气氛下将芳族二胺单体溶于极性溶剂中以形成二胺溶液,其中所述芳族二胺包含间苯二胺。任何适宜的极性溶剂可选自二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。所述方法还包括在 -5-35°C 或 0-5°C 范围内的温度下将芳族二酸单体或其衍生物加入到二胺溶液中以形成反应混合物,其中所述芳族二酸包含呋喃二甲酸或其衍生物。所述方法还包括持续反应直至温度不再升高,或直至达到所期望的反应混合物粘度,并且从所述反应混合物中分离出所述聚合物。在一个实施例中,所述方法还包括在加入芳族二酸单体的步骤之前,将盐加入到二胺溶液中,其中所述盐包括碱金属离子盐和碱土金属离子盐。适宜的盐包括碱金属和碱土金属的氧化物和氯化物,包括但不限于氯化锂、氧化钙。在另一个实施例中,所述方法包括将盐加入到反应混合物中,其中所述盐包括碱金属离子盐和碱土金属离子盐。

[0057] 所述单体如上所述,并且所述溶剂可为二甲基乙酰胺 (DMAc),并且可任选另外包含金属氯化物化合物如氯化锂、氯化钙、氯化钠。首先通过使呋喃二甲酸 (FDCA) 或酯与化合物如草酰氯或  $\text{SOCl}_2$  反应,将其衍生化至其酰氯 (FDC-Cl)。所述方法包括在氮气气氛下将胺单体即间苯二胺 (MPD) 加入到无水 DMAc 中。搅拌 MPD 和 DMAc 的混合物,直至 MPD 完全溶解。在约 0-5°C 范围内的温度下,在冰浴中收集 MPD 于 DMAc 中的溶液。然后在充分混合条件下且在氮气下,将 FDC-Cl 缓慢加入到该溶液中,并且开始反应。反应伴随放热温度上升。使反应进行,直至获得所期望的粘度,和 / 或直至温度上升达到稳定值。然后移除冰浴。使混合物静置通常 10-30 分钟的固定持续时间,在此期间形成的聚合物可形成凝胶。向该聚合物中,加入额外的溶剂如 DMAc 和盐如  $\text{CaO}$ 。加入溶剂有助于降低粘度,形成聚合物和盐在溶剂中的浆液。然后浆液变成澄清的溶液。作为另外一种选择,可在反应开始时,与胺的加入一起,加入盐如  $\text{LiCl}$ 。

[0058] 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA) (由糖制得的双官能芳族二酸) 近来获得较多的关注。在本工作中,我们展示使用 2,5-呋喃二甲酸和其衍生物作为单体,制备间位芳族聚酰胺和间位芳族聚酰胺共聚物系列。已制得具有高分子量的这些 FDCA 基间位芳族聚酰胺,并且表现出所期望的性能。

[0059] 在一个方面,本文所述聚合物可形成成型制品,如膜、纤维体、絮凝物、和纺织品用途的纤维。它可经由溶液纺丝,使用聚合物在聚合反应溶剂中所形成的溶液,或在另一种聚合物溶剂中所形成的溶液,纺成纤维。可经由干纺丝、湿纺丝或干喷湿纺丝 (还被称为气隙纺丝),通过多孔喷丝头实现纤维纺丝,以生成本领域已知的复丝或丝束。

[0060] 在一个实施例中,本发明的纤维具有 1-100 或 2-40 范围内的纤维的纤度。

[0061] 如本文所述的成型制品包括挤出或吹塑模型或膜、模塑制品等。膜可由任何已知的技术制得,如将纺液浇铸到平坦表面上,将纺液挤出通过挤出机以形成膜,或挤出并且吹塑纺液膜以形成挤出的吹塑膜。纺液膜挤出的典型技术包括与用于纤维的那些类似的方法,其中溶液通过喷丝头或模具进入气隙,随后进入凝固浴。描述纺液膜挤出和取向的更多详情可见于 Pierini 等人 (美国专利 5,367,042);Chenevey (4,898,924);Harvey 等人 (4,939,235);和 Harvey 等人 (4,963,428) 中。通常制得的纺液膜优选不超过约 250 密耳 (6.35mm) 厚,并且更优选地其为至多约 100 密耳 (2.54mm) 厚。

[0062] “纤维”定义为在垂直于其长度的横截面积上具有较高长宽比的相对柔韧的物质单元。本文中,术语“纤维”与术语“长丝”或“纱线”或“连续长丝”互换使用。本文所述长丝的横截面可为任何形状,如圆形或豆形,但是通常一般是圆形,并且通常基本上是实心且非中空的。纺丝到包装中线轴上的纤维称作连续纤维。纤维可被切割成短长度,称作短纤维。纤维可被切割成更小的长度,称作絮状物。纱线、复丝或丝束包含多根纤维。纱线可被缠结和/或加捻。

[0063] “干纺”是指通过将溶液挤入到具有气体气氛的热室中,以移除溶剂,留下固体长丝,而制备长丝的方法。所述溶液包含在溶剂中形成纤维的聚合物,以连续流挤出通过一个或多个喷丝孔以使聚合物分子取向。这不同于“湿纺”或“气隙纺丝”,其中聚合物溶液挤出到液体沉淀或凝结介质中以再生聚合物长丝。换句话讲,在干纺中,气体为主要的溶剂提取介质,而在湿纺中,液体为主要的溶剂提取介质。在干法纺丝中,在固体长丝形成后,可随后用液体处理长丝,以冷却长丝或洗涤长丝,以进一步提取剩余的溶剂。

[0064] 然后按需要,采用常规技术处理纺丝后复丝或丝束中的纤维,以将所述纤维中和、洗涤、干燥或热处理,制得稳定且可用的纤维。由本文所述的聚合物形成的纤维可用于多种应用中。它们的颜色是无色的或无色至白色的,然而杂质可造成变色。

[0065] 在一个方面,存在制备纤维的方法,所述方法包括形成具有 0.1-50 重量% 0.1-25 重量%上文所公开的聚合物组合物的纤维混合物,并且将所述纤维混合物纺成纤维的步骤。

[0066] 在一个实施例中,可采用具有 1-50 个孔的喷丝头,由 3 至 25 重量%的聚合物的 DMAc 溶液纺制纤维,所述孔具有 0.003" 或 0.008" 直径。纺丝溶液的体积流量通常为 0.3-2mL/min。然后将纤维直接挤出到凝固浴中,所述凝固浴填充室温或高温或低于环境温度的溶液,所述溶液包含 0-90 重量%的 DMAc 或其它适宜的凝固溶剂。孔的数目、尺寸、形状和构型可变化,以获得所期望的纤维产物。无论先前是否通过非凝固流体层,将挤出的纺液加入到凝固浴中。非凝固流体层一般为空气,但是可为任何其它惰性气体或不是纺液凝固剂的液体。

[0067] 纤维和/或膜可包含常见添加剂,如染料、颜料、抗氧化剂、去光剂、抗静电剂和紫外线稳定剂,所述添加剂被加入到纺丝溶液、纺液或凝固浴中,或在纺丝期间或之后被涂覆在纤维上。

[0068] 当与长丝比较时,如本文所用,术语“短纤维”是指切成所需长度或被拉断的纤维,或天然存在的纤维或制得的纤维,所述纤维具有低比率的长度与垂直于该长度方向的横截面积宽度比。将人工制得的短纤维切割成或制成适于在棉、羊毛或精纺毛纱纺丝设备上加工处理的长度。所述短纤维可具有 (a) 大体上均匀的长度, (b) 变化的或无规的长度,或 (c) 一部分短纤维具有大体上均匀的长度,而其它部分中的短纤维具有不同的长度,将所述部分中的短纤维混合在一起形成大体上均匀的分布。

[0069] 在一些实施例中,适宜的短纤维具有约 0.25 厘米 (0.1 英寸) 至约 30 厘米 (12 英寸) 的长度。在一些实施例中,短纤维的长度为约 1 厘米 (0.39 英寸) 至约 20 厘米 (8 英寸)。在一些优选的实施例中,由短纤维工艺制得的短纤维具有约 1 厘米 (0.39 英寸) 至约 6 厘米 (2.4 英寸) 的短纤维长度。

[0070] 所述短纤维可由任何方法制得。例如,短纤维可采用转刀或剪断机由连续直纤维

切割而得,获得直的(即不卷曲的)短纤维,或还可沿着短纤维长度由具有锯齿形卷曲的卷曲连续纤维切割而得,卷曲(或重复弯曲)频率优选不超过 8 个卷曲/厘米。

[0071] 短纤维还可通过将连续纤维拉断而形成,从而获得具有变形部分的短纤维,所述变形部分用作卷曲。拉断式短纤维可通过在拉断操作期间使一扎或一束连续长丝断裂来制得,所述拉断操作具有一个或多个指定距离的断裂区,从而形成无规变化的纤维团,所述纤维团具有可经由断裂区调节来控制的平均切断长度。

[0072] 可使用本领域熟知的传统长纤维和短纤维环锭纺纱工艺由短纤维制得短纤纱。就短纤维而言,通常采用约 1.9 至 5.7 厘米(0.75 英寸至 2.25 英寸)的棉纺系统纺纱纤维长度。就长纤维而言,通常采用最多约 16.5 厘米(6.5 英寸)的精纺或毛纺系统纤维。然而,这不旨在限于环锭纺纱,因为还可采用气流喷射纺纱、自由端纺纱以及将短纤维转变成可用纱线的许多其它类型的纺制方法来纺制所述纱线。

[0073] 还可采用拉断丝束直接成条方法通过拉断直接制得短纤纱。由传统拉断方法形成的纱线中的短纤维通常具有至多约 18cm(7in) 长的长度。然而通过例如 PCT 专利申请 WO 0077283 中所述的方法,由拉断方法制得的短纤纱还可具有最大长度为至多约 50cm(20in) 的短纤维。拉断式短纤维通常不需要卷曲,因为拉断方法向所述纤维赋予了一定程度的卷曲。

[0074] 短纤维还可通过将连续纤维拉断而形成,从而获得具有变形部分的短纤维,所述变形部分用作卷曲。拉断式短纤维可通过在拉断操作期间使一扎或一束连续长丝断裂来制得,所述拉断操作具有一个或多个指定距离的断裂区,从而形成无规变化的纤维团,所述纤维团具有可经由断裂区调节来控制的平均切断长度。

[0075] 术语连续长丝是指具有较小直径并且其长度比短纤维所指定的那些长度长的柔韧纤维。连续长丝纤维和连续长丝的复丝可通过本领域的技术人员熟知的方法制得。

[0076] 可使用多种不同的纤维作为纺织用短纤维。在一些实施例中,芳族聚酰胺纤维可在所述共混物中用作纺织用短纤维。在一些优选的实施例中,间位芳族聚酰胺纤维可在所述共混物中用作纺织用短纤维。所谓芳族聚酰胺是指其中至少 85% 的酰胺(-CONH-)连接基直接与两个芳环相连的聚酰胺。间位芳族聚酰胺是在聚合物链中包含间位构型或间位取向的键的聚酰胺。添加剂可与芳族聚酰胺一起使用,并且事实上已发现,至多多达 10 重量%的其它聚合材料可与芳族聚酰胺共混。可采用多种方法中的任一种,由干纺或湿纺纺制该纤维;美国专利 3,063,966 和 5,667,743 是可用方法的例证。

[0077] 在一些优选的实施例中,多种类型的短纤维可作为短纤维共混物存在。所谓纤维共混物是指两种或更多种短纤维类型以任何方式的组合。优选地,短纤维共混物为“紧密共混物”,这是指共混物中的各种短纤维形成相对均匀的纤维混合物。在一些实施例中,两种或更多种类型的短纤维在纺制纱线之前或之时被共混,使得各种短纤维均匀地分布在短纱束中。

[0078] 织物可由短纤纱制得,并且可包括但不限于织造织物或针织织物。一般的织物设计和构造是本领域的技术人员熟知的。所谓“织造”织物是指通常在织机上形成的通过彼此交织经纱或纵向纱线与纬纱或横向纱线而产生任何织物编织(如平织、四经破缎纹织、方平织、缎纹编织、斜纹组织等等)的织物。据信,平织和斜纹织是商业中最常使用的编织物,并且是许多实施例中优选的。

[0079] 所谓“针织”织物是指通常通过使用针将纱线圈互连而形成的织物。在许多情况下,为制得针织织物,将短纤纱喂入将纱线转变成织物的针织机中。如果需要,可向针织机中提供合股或未合股的多条经纱或纱线;即,使用常规技术将一束纱线或一束合股纱线同时送入针织机中并且针织成织物,或直接针织成衣着制品如手套。在一些实施例中,希望通过将一种或多种其它短纱或连续长丝纱线与具有纤维紧密共混物的一种或多种短纤纱同时送入,从而将功能性添加到针织织物中。可调节针织紧密度以满足任何具体的需要。已在例如单面针织物和毛圈针织物花纹中发现了防护服装的性能的非常有效的组合。

[0080] 在一个实施例中,通过制得所述聚合物短纤维和所述纺织用短纤维的紧密共混物来形成所述纤维的纤维混合物。如果需要,可使其它短纤维与此相对均匀的短纤维混合物组合。共混可通过本领域已知的许多方法来实现,包括将许多连续长丝线筒放在线轴架上,并且同时切割两种或更多种类型的长丝以形成切割短纤维共混物的方法;或涉及开松不同短纤维捆,然后在开棉机、共混机和梳理机中开松和共混各种纤维的方法;或形成各种短纤维条,然后将其进一步加工以形成混合物,如在梳理机中形成纤维混合物条的方法。制备紧密纤维共混物的其它方法也是可能的,只要各种类型的不同纤维相对均匀地分布在整個共混物中。如果由共混物形成纱线,那么纱线也具有相对均匀的短纤维混合物。一般来讲,在最优选的实施例中,将单独的短纤维开松或分离至在纤维加工中制得可用织物的正常程度,使得由于短纤维不良开松造成的纤维结或纤维节以及其它主要缺陷以不会损害最终织物品质的量存在。

[0081] 在优选的方法中,如下制得人造短纤维紧密共混物:首先将得自开捆的短纤维与任何其它短纤维(如果期望获得附加功用的话)混合在一起。然后使用梳理机将纤维共混物成型为长条。通常在纤维产业中使用梳理机来分离纤维,调整纤维,并且将纤维递送到松散组合纤维的连续股线中而无显著加捻,其通常被称为生条。通常通过但不限于两步拉伸法,将生条加工成熟条。

[0082] 然后采用技术由熟条形成短纤纱,所述技术包括常规的棉纺系统或诸如自由端纺纱和环锭纺纱的短纤纺纱工艺;或高速气纺技术诸如 Murata 气流喷射纺纱,其中使用空气来将短纤维捻合成纱线。还可通过使用常规的毛纺系统,或诸如精梳或半精梳环锭纺的长纤维工艺,或拉断纺纱工艺来实现短纤纱的形成。无论采用何种加工系统,环锭纺纱一般是制备短纤纱的优选方法。

[0083] 本文还公开了通过由聚合物和溶剂形成溶液,并且将所述溶液泵送通过喷丝头形成具有小于 100 旦尼尔纤度的纤维,制备纤维的方法,所述聚合物包含衍生自芳族二胺的单元和衍生自 2,5-呋喃二甲酸或衍生物的单元。所述单体和溶剂如上所述。由这些纤维制得的制品包括用于与间位芳族聚酰胺相似的各种最终应用的纸材、织造和非织造织物。

#### [0084] 实例

#### [0085] <sup>1</sup>H-NMR 光谱

[0086] 在 400MHz NMR 上,记录氘代氯仿 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 中的 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 光谱。使用氘代溶剂共振作为内标,报导质子化学位移,以 ppm 为单位。

[0087] 通过根据 ASTM D3418-08 进行的差示扫描量热法 (DSC),测定聚合物的热转化。

#### [0088] 材料

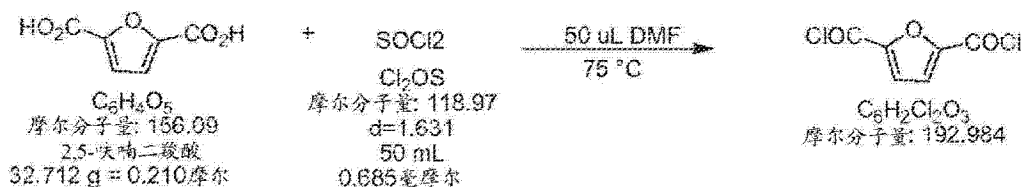
[0089] 如下文实例中所用,2,5-呋喃二甲酸 (99+% 纯度) 得自 AstaTech Inc. (Bristol,

PA)。亚硫酸氯 (> 99%纯度)、戊烷 (无水的, > 99%纯度)、氧化钙 (99.995%, 以痕量金属计)、二甲基乙酰胺 (DMAc) (无水的, 99.8%纯度) 和氯化锂 (> 99%) 购自 Aldrich。二甲基甲酰胺 (超干, 99.8%纯度) 购自 ACROS Organics。间苯二胺 (MPD) (> 99%纯度) 得自 DuPont (Wilmington, DE)。除非另外指明, 化合物按接收时原样使用。使用前, 在真空中干燥氯化锂。

[0090] 实例 1.1 : 由 MPD 和 FDC-C1 制备呋喃基聚酰胺

[0091] A. 制备呋喃二酰氯 (FDC-C1)

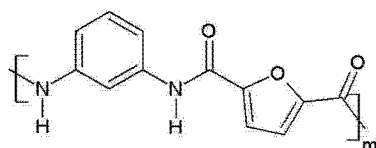
[0092]



[0093] 在干箱操作手套箱中使用烘箱干燥的设备,向具有磁力搅拌棒和回流冷凝器的250mL 圆底烧瓶中加入 32.712g(0.210mol) 2,5- 呋喃二甲酸和 50mL(81.55g,0.685mol) 亚硫酰氯。将混合物从干箱操作手套箱中取出,并且置于静态氮气下。然后加入 50uL 无水 DMF,并且将混合物放入到设至 70℃的油浴中。白色浆液缓慢转变成澄清的黄色溶液。将混合物在 70℃下加热 20 小时,然后放回至干箱操作手套箱中。将以反应混合物形式形成的长晶体冷却至室温。然后加入约 40mL 戊烷,并且将混合物搅拌 2 小时。将白色固体过滤,并且用 20mL 无水戊烷洗涤三次。将固体在高真空下室温干燥。采用 LCMS 技术,证实固体为酰氯。<sup>1</sup>H-NMR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d) δ :7.49(s,2H),<sup>13</sup>C-NMR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d) δ :124.04(-CH),149.71(-C-),156.36(C=O)。

[0094] B. 由 MPD 和 FDC-C1 制备呋喃基聚酰胺

[0095]



[0096] 表 1 :MPD 和 FDC-C1 聚合的原料

[0097]

|       |                   |               |       |        |
|-------|-------------------|---------------|-------|--------|
| 名称:   | 呋喃二酰氯<br>(FDC-Cl) | MPD<br>(间苯二胺) | CaO   | DMAc   |
| Mw    | 192.984           | 108.141       | 56.08 | 87.12  |
| 量 (g) | 11.579            | 6.488         | 3.365 | 69.848 |
| 摩尔当量  | 0.060             | 0.060         | 0.060 | 31.094 |

[0098] 将固体 MPD 和 DMAc (无水的, 0.005%) 加入到干燥的 250mL 3 颈圆底烧瓶中, 所述烧瓶配备机械搅拌器、氮气入口和试剂加料口。氮气下将成分充分混合在一起, 直至 MPD 完全溶解。然后将溶液冷却至 5°C (冰浴)。向该溶液中加入 FDC-C1, 并且将所述溶液在 5°C 下搅拌, 并且反应放热至最高 60.2°C。在冰浴中反应 ~ 10 分钟后, 移除冰浴。发现澄清

黄色粘稠溶液的反应温度为 26.7℃。又~10 分钟后,混合物胶凝,粘附至搅拌杆,并且不再搅拌。取出 1.685g 样品,将其溶于 1.681g 热 DMAc 中,成为澄清黄色的非常低粘度的溶液。向灰白色凝胶中加入 3.365g CaO 和额外的 31.094g DMAc。随着反应开始变成浆液,它还开始放热。浆液缓慢变成澄清黄色的低粘度溶液。由凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得,聚合物的重均分子量  $M_w$  为 37000g/mol。T<sub>g</sub> 为约 294℃ (DSC,10℃ /min,第 2 次加热)

[0099] 实例 1.2:使用盐,由 MPD 和 FDC-Cl 制备呋喃基聚酰胺

[0100] 表 2:MPD 和 FDC-Cl 聚合的原料

[0101]

| 名称:   | 呋喃二酰氯<br>(FDC-Cl) | MPD<br>(间苯二胺) | LiCl  | DMAc   | CaO   |
|-------|-------------------|---------------|-------|--------|-------|
| Mw    | 192.984           | 108.141       | 42.39 | 87.12  | 56.08 |
| 量 (g) | 11.579            | 6.488         | 2.543 | 69.848 | 3.365 |
| 摩尔当量  | 0.060             | 0.060         | 0.060 | 31.094 | 0.06  |

[0102] 向配备机械搅拌器、氮气入口和试剂加料口的干燥的 250mL 3 颈圆底烧瓶中,加入固体 MPD、LiCl 和 DMAc (无水的,0.005%)。氮气下将成分充分混合在一起,直至 MPD 和 LiCl 完全溶解。然后将溶液冷却至 5℃ (冰浴)。向该溶液中加入 FDC-Cl,并且将所述溶液在 5℃ 下搅拌,并且反应放热至最高 59.9℃。反应溶液变成黄色,然后变得不透明。当内温降至 36℃ 时,将粘稠的混合物从冰浴中取出。再搅拌 120 分钟后,加入固体氧化钙,并且混合物放热至 49℃。然后将混合物再搅拌 60 分钟。反应混合物包含大量捕集的气泡,并且通过在最终 30 分钟搅拌期间降低搅拌速率,它外观上的不透明度变得更低,并且基本上是具有气泡的澄清的黄色。如由凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得的,聚合物的重均分子量为 38000g/mol。T<sub>g</sub> 为约 293℃ (DSC,10℃ /min,第 2 次加热)

[0103] 实例 2:使用盐,由 MPD、间苯二酰氯 (IPL) 和 FDC-Cl 制备呋喃基共聚物

[0104] 根据实例 1.2 中的方法,通过用 IPL 替代 50% 的 FDC-Cl,合成由 FDC-Cl、间苯二酰氯 (IPL) 和间苯二胺组成的共聚物组合物。由凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得,聚合物的重均分子量为 100994g/mol。T<sub>g</sub> 为约 279.1℃ (DSC,10℃ /min,第 2 次加热)

[0105] 比较例 A:IPL 和 MPD 的芳族聚酰胺

[0106] 采用与实例 1.2 相同的方法,仅由间苯二甲酸和间苯二胺制备芳族聚酰胺。

[0107] 实例 3:FDC-Cl、MPD 和 IPL 的呋喃基共聚物的纤维纺丝和纤维特性

[0108] 本文纺丝纤维的一个具体方法涉及由包含 10~15 重量%聚合物的 DMAc/LiCl/CaCl<sub>2</sub> 溶液纺丝。用于这些实验中的聚合物根据实例 2 制得。用于纺丝纤维的机制示意性地示于图 1 中。所述溶液可由齿轮泵 1 递送,并且保留于纺丝池 2 中,然后它通过喷丝头 3 离开,所述喷丝头具有 1 个直径 0.005" 的孔。纺丝溶液的喷射速度范围可为 100-300ft/min。所述纤维可直接挤入到填充有 20 室温去离子水的凝固浴 4 中。纤维在凝固浴中的停留时间可介于 15 和 60 秒之间。可通过陶瓷导向装置将纤维从凝固浴中取出。纤维可以 60-250ft/min 的速度卷绕在聚对苯二甲酸乙二酯线轴 5 上。然后以一系列间隙步骤,可将卷绕的纤维线轴在去离子水中洗涤和浸泡,并且在室温下风干。

[0109] 通过其中固体为 15 重量% (包括聚合物和盐),孔直径为 0.005,喷射速度为

100fpm, 空气隙长度为 1.00 英寸, 室温水浴长度为 4.5 英尺的方法, 由本文所述聚合物纺丝纤维。其它条件和纤维特性示于下表 3 中。

[0110] 比较例 B: IPL 和 MPD 的芳族聚酰胺的纤维纺丝和纤维特性

[0111] 使用比较例 A 的芳族聚酰胺, 采用与实例 3 相同的方法纺丝纤维。条件和纤维特性示于下表 3 中。

[0112] 表 3: FDCA 基间位芳族聚酰胺的湿纺总结

[0113]

| 样品         | 所用<br>聚合物                                   | 聚合<br>物溶<br>剂           | 卷绕<br>速度 | 旦尼尔        | 韧度<br>(gf/d) | 伸长率<br>(%)   | 模量<br>(gf/d) |
|------------|---------------------------------------------|-------------------------|----------|------------|--------------|--------------|--------------|
| 3.1        | 实例 2:<br>50/50<br>FDCA/IPL<br>与 MPD<br>的共聚物 | DMAc<br>(2.74%<br>LiCl) | 62       | 31.62±1.95 | 0.28±0.02    | 24.09±10.65  |              |
| 3.2        |                                             |                         | 120      | 17.52±2.47 | 0.39±0.08    | 56.94±16.49  |              |
| 3.3        |                                             |                         | 200      | 10.73±1.66 | 0.55±0.07    | 35.22±9.38   | 20.25±2.29   |
| 3.4        |                                             |                         | 253      | 7.89±0.86  | 0.68±0.09    | 26.89±7.14   | 23.28±4.58   |
| 比较例<br>B.1 | 比较例-A<br>MPD 和<br>ILP 的间<br>位芳族聚<br>酰胺      | DMAc<br>(2.77%<br>LiCl) | 65       | 29.67±1.28 | 0.49±0.08    | 72.15±21.74  | 16.76±3.05   |
| 比较例<br>B.2 |                                             |                         | 120      | 17.37±2.14 | 0.50±0.07    | 82.78±23.55  | 14.11±4.65   |
| 比较例<br>B.3 |                                             |                         | 190      | 10.34±1.51 | 0.81±0.09    | 105.49±34.91 | 25.88±6.30   |
| 比较例<br>B.4 |                                             |                         | 250      | 8.87±0.62  | 0.87±0.1     | 110.30±39.8  | 20.60±3.50   |

[0114] 根据表 3, 显然由 FDC-C1、MPD 和 IPL 制得的共聚物可成功地纺成纤维。不同卷绕速度下, 由呋喃共聚物制得的纤维 (实例 3.1-3.4) 与比较性非呋喃基芳族聚酰胺 (比较例 B.1-B.4) 具有相似的纤度和机械特性。

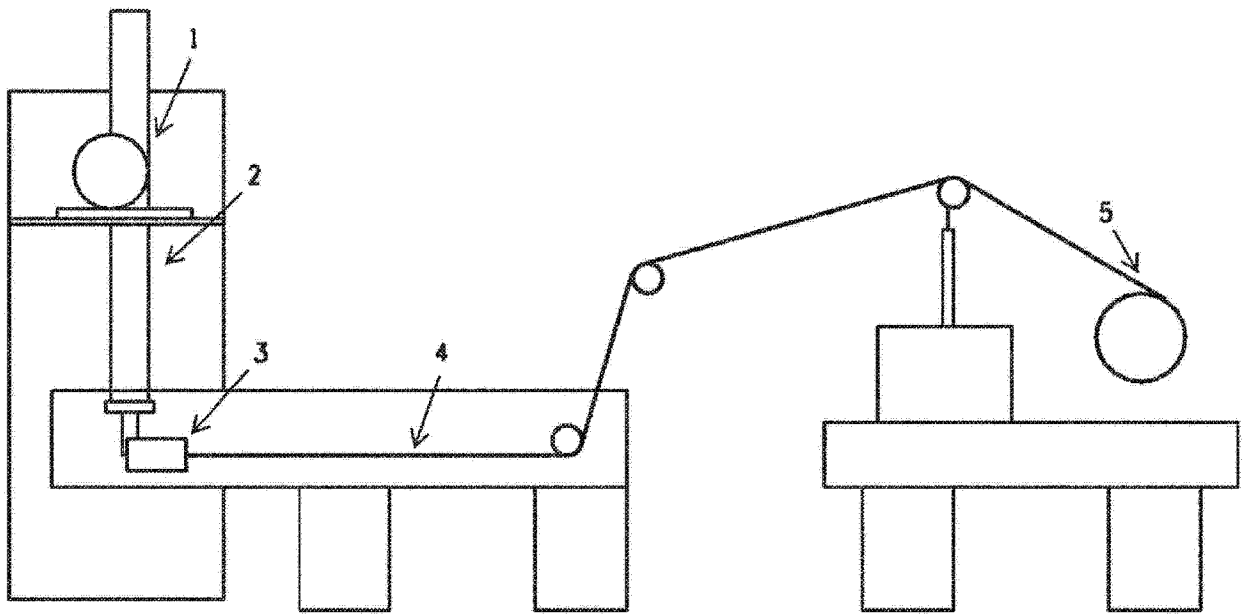


图 1