

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 905 350**

(51) Int. Cl.:

**C08G 69/32** (2006.01)  
**C08G 69/26** (2006.01)  
**C08G 69/28** (2006.01)  
**C08L 77/06** (2006.01)  
**C08L 77/10** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2013 PCT/US2013/034666**
- (87) Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13149180**
- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2013 E 13717631 (9)**
- (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.01.2022 EP 2831145**

---

(54) Título: **Poliamidas a base de furano**

(30) Prioridad:

**30.03.2012 US 201261618456 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.04.2022**

(73) Titular/es:

**DUPONT INDUSTRIAL BIOSCIENCES USA, LLC (100.0%)  
974 Centre Road  
Wilmington, Delaware 19805, US**

(72) Inventor/es:

**CHAN, JUSTIN, W.;  
NEDERBERG, FREDRIK;  
RAJAGOPALAN, BHUMA;  
WILLIAMS, SHARLENE, RENEE y  
COBB, MICHAEL, W,**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 905 350 T3**

---

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Poliamidas a base de furano

**Campo de la invención**

Esta invención se refiere en general a poliésteres y en particular un poli(*m*-fenilen furanocarboxilamida) y artículos fabricados a partir del mismo.

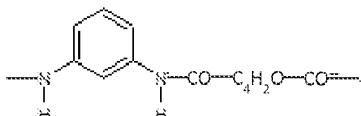
**Antecedentes de la invención**

Las aramidas son poliamidas generadas a partir de ácidos aromáticos y/o diaminas aromáticas. En particular, las meta-aramidas son polímeros fabricados a partir de cloruro de isoftálico y *m*-fenilendiamina. Estos se usan en una variedad de aplicaciones que incluyen fibras para textiles y otros artículos. Estos polímeros que se han usado en las últimas décadas están fabricados a partir de bloques constituyentes derivados de combustibles fósiles. En los últimos años se han desarrollado rutas sostenibles para diversos polímeros bio-derivados tal como Sorona®, poli(tereftalato de trimetileno) (PTT, por sus siglas en inglés), poli(ácido láctico), polietileno bio-derivado, etc. Sin embargo, se ha realizado un trabajo muy limitado para aumentar el bio-contenido en meta-aramidas mientras se mantienen las propiedades deseables.

Por lo tanto, existe la necesidad de meta-aramidas bio-derivadas y artículos fabricados a partir de las mismas.

**Sumario de la invención**

En un aspecto de la invención, existe una composición que comprende un polímero, comprendiendo el polímero una unidad repetida de la fórmula que se muestra a continuación:



en donde el polímero se deriva de:

- una diamina aromática que comprende *m*-fenilendiamina,
- un diácido aromático o un derivado del mismo que comprende ácido 2,5-furano dicarboxílico o un derivado del mismo, y
- ácido isoftálico.

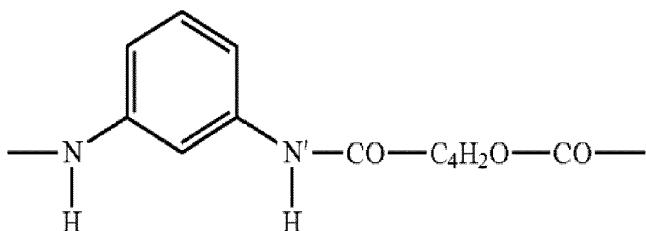
En una realización, la diamina aromática comprende además un comónómero de diamina seleccionado del grupo que consiste en *p*-fenilendiamina, *m*-xililendiamina; 3,3'-dimetilbencidina; 2,6-naftilendiamina; 4,4'-diaminodifenil éter; 4,4'-diaminodifenil sulfona; 1,12-dodecanodiamina; 1,2-etilendiamina; 1,6-hexametilendiamina; 1,5-pentametilendiamina; 1,4-tetrametilendiamina; bis(aminometil)ciclohexano; 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexano metanamina; y mezclas de los mismos.

En otra realización, el polímero es un copolímero derivado del cloruro de 2,5-furano diácido, *m*-fenilendiamina y ácido isoftálico.

En una realización, existe un proceso para preparar una composición de polímero de la presente invención que comprende las etapas:

- disolver un monómero de diamina aromática en un disolvente polar para formar una disolución de diamina en atmósfera inerte, en donde el disolvente se selecciona del grupo que consiste en dimetilacetamida, dimetilformamida y dimetilsulfóxido, y en donde la diamina aromática comprende *m*-fenilendiamina;
- añadir monómeros de diácidos aromáticos o derivados de los mismos a la disolución de diamina a una temperatura en el intervalo de -5 a 35°C para formar una mezcla de reacción, en donde los diácidos aromáticos comprenden ácido 2,5-furano dicarboxílico o derivado del mismo y ácido isoftálico;
- continuar la reacción hasta que no haya más aumento de temperatura o hasta que se logre la viscosidad deseada de la mezcla de reacción; y
- aislar el polímero de la mezcla de reacción.

En un aspecto, hay un artículo conformado que comprende un polímero que comprende unidades repetidas de la siguiente fórmula:



en donde el polímero se deriva de

a) una diamina aromática que comprende *m*-fenilendiamina,

5 b) un diácido aromático o un derivado del mismo que comprende ácido 2,5-furano dicarboxílico o un derivado del mismo, y

c) ácido isoftálico.

En una realización, la diamina aromática comprende además un comonómero seleccionado del grupo que consiste en *p*-fenilendiamina, *m*-xililendiamina; 3,3'-dimetilbencidina; 2,6-naftilendiamina; 4,4'-diaminodifenil éter; 4,4'-diaminodifenil sulfona; 1,12-dodecanodiamina; 1,2-etilendiamina; 1,6-hexametilendiamina; 1,5-pentametilendiamina; 1,4-tetrametilendiamina; bis(aminometil)ciclohexano; 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexano metanamina; y mezclas de los mismos.

En una realización, el artículo conformado es una fibra.

En otra realización, hay un hilo hilado que comprende la fibra.

En otra realización, hay una tela tejida que comprende el hilo.

15 En otra realización, hay una prenda que comprende el hilo.

En otra realización, hay una tela no tejida que comprende la fibra.

En una realización, hay un proceso para preparar una fibra, comprendiendo el proceso la etapa de;

a) formar una mezcla para producir fibra del 0,1-50% en peso de una composición de polímero de la presente invención; y

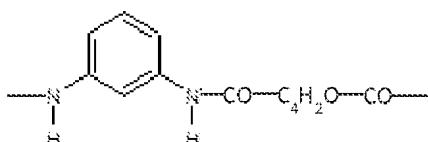
20 b) hilar la mezcla para producir fibra en una fibra.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra esquemáticamente una configuración para el hilado de fibra.

#### Descripción detallada

Se describe una composición que comprende un polímero que comprende una unidad repetida de la fórmula que se muestra a continuación:



en donde el polímero se deriva de una diamina aromática que comprende *m*-fenilendiamina, un diácido aromático o un derivado del mismo que comprende ácido 2,5-furano dicarboxílico o un derivado del mismo, y un comonómero diácido que es el ácido isoftálico.

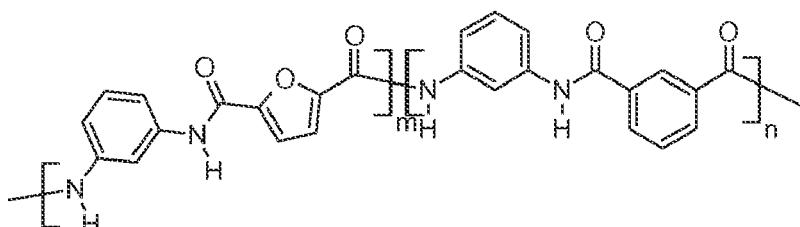
30 Como se usa en la presente invención, el término "derivado biológicamente" se usa indistintamente con "bio-derivado" y se refiere a compuestos químicos que incluyen monómeros y polímeros, que se obtienen a partir de plantas y contienen solo carbono renovable, y no carbono a base de combustibles fósiles o derivados del petróleo. Como se usa en la presente invención, *m*-fenilendiamina se refiere a meta-fenilendiamina y *p*-fenilendiamina se refiere a para-fenilendiamina. Como se usa en la presente invención, el término "polímero a base de furano" se usa para los polímeros descritos de la presente invención derivados de una diamina aromática que comprende *m*-fenilendiamina y un diácido aromático o un derivado del mismo que comprende ácido 2,5-furano dicarboxílico o un derivado del mismo, y un comonómero diácido que es ácido isoftálico.

En una realización, poli(*m*-fenilen furanocarboxilamida) se deriva de una diamina aromática que comprende *m*-fenilendiamina y un derivado del ácido furanodicarboxílico. Un derivado del ácido furanodicarboxílico puede incluir un éster o un haluro formado por sustitución en el resto ácido. Por lo tanto, derivado del furano dicarboxílico incluye, pero no se limita a, cloruro de furano diácido, diésteres de furano. Alternativamente, en un derivado del ácido 2,5-furano dicarboxílico, los hidrógenos en la posición 3 y/o 4 en el anillo de furano pueden, si se desea, reemplazarse, independientemente entre sí, con -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, o un grupo alcano de cadena lineal, ramificado o cíclico de C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub>, que contiene opcionalmente de uno a tres heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en O, N, Si y S, y también opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en -Cl, -Br, -F, -I, -OH, -NH<sub>2</sub> y -SH.

10 El poli(*m*-fenilen furanocarboxilamida) como se describe en la presente invención puede tener un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 1.000.000 o de 12.500 a 250.000 o de 19.000 a 75.000.

En otra realización, el polímero es un copolímero (aleatorio o en bloques) derivado del ácido 2,5-furano dicarboxílico, *m*-fenilendiamina y un comonómero diácido.

15 En una realización, el polímero es un copolímero derivado del cloruro de 2,5-furano diácido, *m*-fenilendiamina y ácido isoftálico, con la fórmula general siguiente:



donde m > 1 y m+n = de 2 a 4.000 o de 50 a 1.000 o de 75 a 300

La relación molar de ácido 2,5-furano dicarboxílico a ácido isoftálico en el copolímero puede estar en cualquier intervalo, por ejemplo, la relación molar de cualquiera de los componentes puede ser superior a 1:100 o alternativamente en el intervalo de 1:100 a 100 a 1, o de 1:9 a 9:1, o de 1:3 a 3:1, o de 1:1.

Ejemplos de varios hidroxiácidos que se pueden incluir, además del ácido 2,5-furano dicarboxílico, en la composición del monómero de polimerización a partir del cual se puede hacer un copolímero incluyen ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxiheptanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico o ácido láctico; o los derivados de pivalolactona, ε-caprolactona o L,L, D,D o D,L lactidas.

25 En una realización, el polímero incluye

*m*-fenilendiamina y un comonómero de diamina. Se puede usar cualquier comonómero de diamina adecuado (H<sub>2</sub>N-M-NH<sub>2</sub>), donde M es un grupo alifático cíclico o acíclico o aromático.

Se puede usar cualquier comonómero de diamina alifática adecuado (H<sub>2</sub>N-M-NH<sub>2</sub>), tal como aquellos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono en la cadena principal. Diaminas alifáticas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, 1,2-etilendiamina; 1,6-hexametilendiamina; 1,5-pentametilendiamina; 1,4-tetrametilendiamina; bis(aminometil)ciclohexano; 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexano metanamina; 1,12-dodecanodiamina; y mezclas de los mismos.

30 Se puede usar cualquier comonómero de diamina aromática adecuado (H<sub>2</sub>N-M-NH<sub>2</sub>), tal como aquellos que tienen tamaños de anillo entre 6 y 10. Diaminas aromáticas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, *p*-fenilendiamina; *m*-xililendiamina; 3,3'-dimetilbencidina; 2,6-naftilendiamina; 4,4'-diaminodifenil éter; 4,4'-diaminodifenil sulfona; 1,12-dodecanodiamina y mezclas de los mismos.

35 En una realización, el polímero incluye

40 *m*-fenilendiamina y *p*-fenilendiamina como un comonómero, donde la relación molar de *m*-fenilendiamina y *p*-fenilendiamina puede ser de cualquier intervalo, por ejemplo, la relación molar de cualquiera de los componentes puede ser superior a 1:100 o alternativamente en el intervalo de 1:100 a de 100 a 1, o de 1:9 a 9:1, o de 1:3 a 3:1, o de 1:1.

También se describe en la presente invención un proceso para preparar un polímero poniendo en contacto una diamina aromática con ácido furanodicarboxílico o un derivado del mismo en una mezcla de reacción que comprende un disolvente polar que tiene un punto de ebullición superior a 160°C.

45 En un aspecto, existe un proceso para preparar una composición de polímero como se describe anteriormente en la presente invención. El proceso comprende disolver un monómero de diamina aromática en un disolvente polar para formar una disolución de diamina bajo atmósfera inerte, en donde la diamina aromática comprende *m*-fenilendiamina.

Se puede seleccionar cualquier disolvente polar adecuado del grupo que consiste en dimetilacetamida, dimetilformamida y dimetilsulfóxido. El proceso comprende además añadir monómeros de diácidos aromáticos o derivados de los mismos a la disolución de la diamina a una temperatura en el intervalo de -5 a 35°C o de 0 a 5°C para formar una mezcla de reacción, en donde los diácidos aromáticos comprenden ácido 2,5-furano dicarboxílico o un derivado del mismo, y ácido isoftálico. El proceso también comprende continuar la reacción hasta que no haya más aumento de temperatura o hasta que se logre la viscosidad deseada de la mezcla de reacción y aislar el polímero de la mezcla de reacción. El proceso puede comprender además añadir una sal a la disolución de diamina antes de la etapa de añadir un monómero de diácido aromático, en donde la sal comprende sales de iones de metales alcalinos y sales de iones de metales alcalinotérreos. Sales adecuadas incluyen óxidos y cloruros del grupo de metales alcalinos y alcalinotérreos que incluyen, pero no se limitan a, cloruro de litio, óxido de calcio. El proceso también puede comprender la adición de una sal a la mezcla de reacción, en donde la sal comprende sales de iones de metales alcalinos y sales de iones de metales alcalinotérreos.

Los monómeros son como se indicó anteriormente, y el disolvente puede ser dimetilacetamida (DMAc), y opcionalmente puede contener adicionalmente un compuesto de cloruro metálico tal como cloruro de litio, cloruro de calcio, cloruro de sodio. El ácido furano dicarboxílico (FDCA, por sus siglas en inglés) o el éster se deriva primero a su cloruro del ácido (FDC-Cl) por reacción con compuestos tales como el cloruro de oxalilo o  $\text{SOCl}_2$ . El proceso comprende la adición del monómero de amina, es decir, *m*-fenilendiamina (MPD, por sus siglas en inglés) al DMAc anhídrido en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de MPD y DMAc se agita hasta que el MPD se disuelve por completo. La disolución del MPD en el DMAc se recoge en un baño de hielo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0-5°C. A continuación, se añade lentamente el FDC-Cl a esta disolución en condiciones de buena mezcla y bajo nitrógeno, y se inicia la reacción. La reacción va acompañada de un aumento exotérmico de la temperatura. Se deja que ocurra la reacción hasta que se alcance la viscosidad deseada y/o hasta que el aumento de temperatura alcance un valor estable. Luego se retira el baño de hielo. La mezcla se deja reposar durante un tiempo fijo, normalmente de 10 a 30 minutos, durante los cuales el polímero formado puede formar un gel. A este polímero se le añaden disolventes adicionales tales como DMAc y sales como CaO. La adición del disolvente ayuda a reducir la viscosidad para formar una suspensión del polímero y de la sal en el disolvente. La suspensión se convierte entonces en una disolución transparente. Alternativamente, se puede añadir la sal tal como LiCl añadir al comienzo de la reacción con la adición de la amina.

El ácido 2,5-furano dicarboxílico (FDCA), un diácido aromático bifuncional producido a partir de azúcares, ha ganado mucha atención recientemente. En este trabajo, los autores demuestran el uso del ácido 2,5-furano dicarboxílico y sus derivados como monómeros para producir una serie de copolímeros de metaaramida y metaaramida. Estas metaaramidas a base de FDCA se han producido en pesos moleculares elevados y muestran propiedades deseables.

En un aspecto, los polímeros descritos en la presente invención se pueden conformar en un artículo conformado, tal como películas, fibras, fibras para flóculos y fibras para usos textiles. Se puede hilar en fibras mediante hilado en disolución, usando una disolución del polímero en el disolvente de polimerización u otro disolvente para el polímero. El hilado de las fibras se puede lograr a través de una tobera de hilatura de orificios múltiples mediante hilado en seco, hilado en húmedo o hilado en húmedo con chorro seco (también conocido como hilado con espacio de aire) para crear un hilo o cinta de múltiples filamentos como se conoce en la técnica.

En una realización, la fibra de la presente invención tiene un denier de fibra en el intervalo de 1 a 100 o de 2 a 40.

Los artículos conformados como se describen en la presente invención incluyen formas o películas extruidas o sopladas, artículos moldeados y similares. Las películas se pueden fabricar mediante cualquier técnica conocida, tal como moldear la masa sobre una superficie plana, extruir la masa a través de una extrusora para formar una película o extruir y soplar la película de la masa para formar una película soplada extruida. Las técnicas típicas para la extrusión de películas de masa incluyen procesos similares a los que se usan para las fibras, en los que la disolución pasa a través de una tobera de hilatura o troquel a un espacio de aire y, posteriormente, a un baño de coagulante. Se pueden encontrar más detalles que describen la extrusión y la orientación de una película de masa en Pierini et al. (Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.367.042); Chenevey, (4.898.924); Harvey et al., (4.939.235); y Harvey et al., (4.963.428). Típicamente, la película de masa preparada tiene preferiblemente no más de aproximadamente 250 mils (6,35 mm) de espesor y más preferiblemente tiene un espesor máximo de aproximadamente 100 mils (2,54 mm).

"Fibra" se define como una unidad de materia relativamente flexible que tiene una alta relación de longitud a anchura a través de su área de sección transversal perpendicular a su longitud. En la presente invención, el término "fibra" se usa de manera intercambiable con el término "filamento" o "acabado" o "filamento continuo". La sección transversal de los filamentos descritos en la presente invención puede tener cualquier forma, tal como circular o en forma de judía, pero normalmente es generalmente redonda, y normalmente es sustancialmente sólida y no hueca. El hilado de la fibra en una bobina en un paquete se conoce como fibra continua. La fibra se puede cortar en longitudes cortas llamadas fibra cortada. La fibra se puede cortar en longitudes aún más pequeñas llamadas floca. Los hilos, hilos multifilamento o cintas comprenden una pluralidad de fibras. El hilo se puede entrelazar y/o torcer.

"Hilado en seco" significa un proceso para fabricar un filamento mediante la extrusión de una disolución en una cámara calentada que tiene una atmósfera gaseosa para eliminar el disolvente, dejando un filamento sólido. La disolución comprende un polímero formador de fibras en un disolvente que se extruye en una corriente continua a través de uno

o más orificios de una tobera de hilatura para orientar las moléculas del polímero. Esto es distinto del "hilado en húmedo" o "hilado con espacio de aire" en donde la disolución del polímero se extruye en un medio líquido de precipitación o de coagulación para regenerar los filamentos de polímero. En otras palabras, en el hilado en seco, un gas es el principal medio de extracción del disolvente, y en el hilado en húmedo, un líquido es el principal medio de extracción del disolvente. En el hilado en seco, después de la formación de los filamentos sólidos, los filamentos se pueden tratar con un líquido para enfriar los filamentos o lavar los filamentos para extraer aún más el disolvente restante.

Las fibras en el hilo multifilamento, o cinta, después del hilado se pueden tratar luego para neutralizar, lavar, secar o tratar térmicamente las fibras según sea necesario usando técnicas convencionales para fabricar fibras estables y útiles. Las fibras formadas a partir de los polímeros descritos en la presente invención son útiles en una variedad de aplicaciones. Son incoloros, o de incoloros a blancos, aunque las impurezas pueden impartir decoloración.

En un aspecto, hay un proceso para preparar una fibra, comprendiendo el proceso la etapa de formar una mezcla para producir fibra del 0,1 al 50% en peso o del 0,1 a 25% en peso de la composición de polímero descrita anteriormente e hilar la mezcla para producir fibra en una fibra.

En una realización, las fibras se pueden hilar a partir de disoluciones de polímero del 3 al 25% en peso en DMAc usando una tobera de hilatura con 1-50 orificios con un diámetro de 0,0762 mm (0,003") o 0,2032 mm (0,008"). El caudal volumétrico de la disolución de hilado suele ser de 0,3 a 2 ml/min. A continuación, la fibra se extruye directamente en un baño de coagulación lleno de una disolución a temperatura ambiente, temperatura elevada o temperatura inferior a la ambiente que contiene del 0 al 90% en peso de DMAc u otros disolventes de coagulación apropiados. El número, tamaño, forma y configuración de los orificios se pueden variar para lograr el producto de fibra deseado. La masa extruida se introduce en un baño de coagulación con o sin paso previo a través de una capa de fluido no coagulante. La capa de fluido no coagulante es generalmente aire, pero puede ser cualquier otro gas o líquido inerte que no sea coagulante para la masa.

Las fibras y/o la película pueden contener aditivos comunes tales como tintes, pigmentos, antioxidantes, deslustrantes, agentes antiestáticos y estabilizadores de UV, añadidos a la disolución de hilado, a la masa o al baño de coagulación, o revestidos sobre la fibra durante o después del proceso de hilado.

Tal como se usa en la presente invención, el término "fibras cortadas" se refiere a fibras que se cortan a la longitud deseada o se rompen por estirado, o fibras que se producen de forma natural o que se fabrican con una relación baja entre la longitud y el ancho del área de la sección transversal perpendicular a esa longitud en comparación con los filamentos. Las fibras cortadas artificiales se cortan o se hacen a una longitud adecuada para el procesamiento en equipos de hilado de algodón, lana o hilo de estambre. Las fibras cortadas pueden tener (a) longitud sustancialmente uniforme, (b) longitud variable o aleatoria, o (c) subconjuntos de fibras cortadas que tienen longitud sustancialmente uniforme y las fibras cortadas en los otros subconjuntos tienen diferentes longitudes, formando las fibras cortadas en los subconjuntos mezclados una distribución sustancialmente uniforme.

En algunas realizaciones, las fibras cortadas adecuadas tienen una longitud de aproximadamente 0,25 centímetros (0,1 pulgadas) a aproximadamente 30 centímetros (12 pulgadas). En algunas realizaciones, la longitud de una fibra cortada es de aproximadamente 1 cm (0,39 pulgadas) a aproximadamente 20 cm (8 pulgadas). En algunas realizaciones preferidas, las fibras cortadas fabricadas mediante procesos de fibra cortada tienen una longitud de fibra cortada de aproximadamente 1 cm (0,39 pulgadas) a aproximadamente 6 cm (2,4 pulgadas).

Las fibras cortadas se pueden fabricar mediante cualquier proceso. Por ejemplo, las fibras cortadas se pueden cortar a partir de fibras rectas continuas usando un cortador giratorio o una guillotina, lo que da como resultado una fibra cortada recta (es decir, no ondulada), o además se pueden cortar a partir de fibras continuas onduladas que tienen un ondulado en forma de diente de sierra a lo largo de la longitud de la fibra cortada, con una frecuencia de ondulado (o dobleces repetitivos) de preferiblemente no más de 8 ondulaciones por centímetro.

Las fibras cortadas también se pueden formar mediante rotura por estiramiento de las fibras continuas lo que da como resultado fibras cortadas con secciones deformadas que actúan como un ondulado. Las fibras discontinuas rotas por estiramiento se pueden fabricar rompiendo una cinta o un haz de filamentos continuos durante una operación de rotura por estiramiento con una o más zonas de rotura que están a una distancia prescrita creando una masa variable aleatoria de fibras con una longitud de corte promedio controlada mediante el ajuste de la zona de rotura.

El hilo discontinuo hilado se puede fabricar a partir de fibras cortadas usando procesos tradicionales de hilado de anillos de fibra corta y larga que son bien conocidos en la técnica. Para el sistema del hilado del algodón, de fibra corta, se usan normalmente longitudes de fibra de aproximadamente 1,9 a 5,7 cm (0,75 pulgadas a 2,25 pulgadas). Para el sistema del hilado de estambre o de lana, de fibra larga, normalmente se usan fibras de hasta aproximadamente 16,5 cm (6,5 pulgadas). Sin embargo, no se pretende que esto se limite al hilado de anillos porque los hilos también se pueden hilar usando el hilado con chorro de aire, hilado con extremo abierto y muchos otros tipos de hilado que convierten la fibra cortada en hilos usables.

Los hilos discontinuos hilados también se pueden fabricar directamente mediante la rotura por estirado usando procesos de cintas rotas por estirado a procesos de corte superior. Las fibras cortadas en los hilos formadas por los

procesos tradicionales de rotura por estirado tienen típicamente una longitud de hasta aproximadamente 18 cm (7 pulgadas) de largo. Sin embargo, los hilos discontinuos hilados fabricados por rotura por estiramiento también pueden tener fibras cortadas con longitudes máximas de hasta alrededor de 50 cm (20 pulgadas) a través de procesos como los que se describen, por ejemplo, en la Solicitud de Documento de Patente PCT de Número WO 0077283. Las fibras cortadas rotas por estirado normalmente no requieren ondulación debido a que el proceso de rotura por estirado imparte un grado de ondulación a la fibra.

5

10

Las fibras cortadas también se pueden formar rompiendo por estiramiento fibras continuas que dan como resultado fibras cortadas con secciones deformadas que actúan como ondulaciones. Las fibras cortadas rotas por estiramiento se pueden fabricar rompiendo una cinta o un haz de filamentos continuos durante una operación de rotura por estiramiento con una o más zonas de rotura que están a una distancia prescrita creando una masa variable aleatoria de fibras que tienen una longitud de corte promedio controlada por el ajuste de la zona de rotura.

El término filamento continuo se refiere a una fibra flexible que tiene un diámetro relativamente pequeño y cuya longitud es mayor que las indicadas para las fibras cortadas. Las fibras de filamento continuo y los hilos multifilamento de filamentos continuos se pueden fabricar mediante procesos bien conocidos por los expertos en la técnica.

15

20

Se pueden usar muchas fibras diferentes como fibra textil cortada. En algunas realizaciones, la fibra de aramida se puede usar en la mezcla como la fibra textil cortada. En algunas realizaciones preferidas, las fibras de meta-aramida se usan en la mezcla como la fibra textil cortada. Por aramida se entiende una poliamida en donde al menos el 85% de los enlaces amida (-CONH-) están unidos directamente a dos anillos aromáticos. Una meta-aramida es una poliamida que contiene una configuración meta o enlaces orientados en posición meta en la cadena del polímero. Se pueden usar aditivos con la aramida y, de hecho, se ha encontrado que se puede mezclar con la aramida hasta un 10 por ciento, en peso, de otro material polimérico. Esta fibra se puede hilar en seco o en húmedo usando cualquier número de procesos; los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 3.063.966 y 5.667.743 son ilustrativos de procesos útiles.

25

En algunas realizaciones preferidas, los diversos tipos de fibras cortadas están presentes como una mezcla de fibras cortadas. Por mezcla de fibras se entiende la combinación de dos o más tipos de fibras cortadas de cualquier manera. Preferiblemente, la mezcla de fibras cortadas es una "mezcla íntima", lo que significa que las diversas fibras cortadas en la mezcla forman una mezcla relativamente uniforme de las fibras. En algunas realizaciones, los dos o más tipos de fibras cortadas se mezclan antes o mientras se hila el hilo, de modo que las diversas fibras cortadas se distribuyen homogéneamente en el manojo de hilo discontinuo.

30

35

Los tejidos se pueden fabricar a partir de hilos discontinuos hilados y pueden incluir, pero no se limitan a, tejidos tejidos o de punto. Los diseños y construcciones generales del tejido son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por tejido "tejido" se entiende un tejido generalmente formado en un telar mediante el entrelazado entre sí de hilos de urdimbre o longitudinales y del relleno o de los hilos cruzados para generar cualquier ligamento de tejido, tal como ligamento liso, ligamento de pata de gallo, ligamento de esterilla, ligamento de satén, ligamento de sarga, y similares. Se cree que los ligamientos lisos y de sarga son los ligamientos más comunes usados en el comercio y se prefieren en muchas realizaciones.

Por tejido "de punto" se entiende un tejido formado normalmente por bucles de hilo entrelazados mediante el uso de agujas. En muchos casos, para hacer un tejido de punto, se alimenta hilo discontinuo hilado a una máquina de tejer que convierte el hilo en tejido. Si se desea, se pueden suministrar múltiples cabos o hilos a la máquina de tejer, ya sean retorcidos o sin retorcer; es decir, a la máquina de tejer se pueden alimentar de forma conjunta un manojo de hilos o un manojo de hilos retorcidos y tejerse en un tejido, o directamente en una prenda de vestir tal como un guante, usando técnicas convencionales. En algunas realizaciones, es deseable añadir funcionalidad al tejido de punto mediante la alimentación conjunta de uno o más hilos de filamentos continuos o discontinuos con uno o más hilos discontinuos hilados con la mezcla íntima de las fibras. La tensión del tejido se puede ajustar para satisfacer cualquier necesidad específica. Se ha encontrado una combinación muy eficaz de propiedades para prendas protectoras, por ejemplo, en patrones de tejido de punto sencillo y de tejido de rizo.

40

45

50

60

En una realización, la mezcla de fibras de la fibra cortada polimérica y de la fibra cortada textil se forma haciendo una mezcla íntima de las fibras. Si se desea, se pueden combinar otras fibras cortadas en esta mezcla relativamente uniforme de fibras cortadas. La mezcla se puede lograr mediante cualquier número de formas conocidas en la técnica, incluidos los procesos que montan sobre un bastidor varias bobinas de filamentos continuos y al mismo tiempo cortan los dos o más tipos de filamentos para formar una mezcla de fibras cortadas; o procesos que implican abrir pacas de diferentes fibras cortadas y luego abrir y mezclar las diversas fibras en abridores, mezcladoras y cardas; o procesos que forman tiras de varias fibras cortadas que luego se procesan adicionalmente para formar una mezcla, tal como en una carda para formar una tira de una mezcla de fibras. Son posibles otros procesos para hacer una mezcla íntima de fibras siempre que los diversos tipos de fibras diferentes se distribuyan relativamente de forma uniforme por toda la mezcla. Si los hilos se forman a partir de la mezcla, los hilos también tendrán una mezcla relativamente uniforme de las fibras cortadas. En general, en las realizaciones más preferidas, las fibras cortadas individuales se abren o separan en un grado que es normal en el procesamiento de fibras para hacer un tejido útil, de modo que no estén presentes nudos o mechones de fibras u otros defectos importantes debido a una mala apertura de las fibras cortadas, en una cantidad que reste valor a la calidad del tejido final.

En un proceso preferido, la mezcla íntima de fibras cortadas se hace mezclando primero las fibras cortadas obtenidas de balas abiertas, junto con cualquier otra fibra cortada, si se desea para una funcionalidad adicional. A continuación, la mezcla de fibras se transforma en una cinta usando una máquina cardadora. Una máquina cardadora se usa comúnmente en la industria de la fibra para separar, alinear y disponer las fibras en una hebra continua de fibras ensambladas sueltas sin torsión sustancial, comúnmente conocida como cinta cardada. La cinta cardada se procesa en cinta estirada, normalmente mediante, pero sin limitarse a, un proceso de estirado de dos etapas.

A continuación, se forman hilos discontinuos hilados a partir de la cinta estirada usando técnicas que incluyen procesos de hilado del sistema de algodón convencional o de hilado de fibras cortadas cortas, tales como el hilado de extremo abierto y el hilado de anillos; o técnicas de hilado con aire a elevada velocidad, tal como el hilado con chorro de aire Murata, donde se usa aire para torcer las fibras cortadas en un hilo. La formación de los hilos hilados también se puede lograr mediante el uso de procesos del sistema de lana convencional o de fibras largas tales como el hilado de anillos de estambre o de semi-estambre o el hilado con rotura por estiramiento. Independientemente del sistema de procesamiento, el hilado de anillos es el método generalmente preferido para fabricar hilos discontinuos hilados.

En la presente invención, también se describe un método para fabricar una fibra formando una disolución a partir de un polímero que comprende unidades derivadas de una diamina aromática y unidades derivadas del ácido 2,5-furano dicarboxílico o un derivado y un disolvente, y bombeando la disolución a través de una tobera de hilatura para formar una fibra con un denier inferior a 100. Los monómeros y disolventes son como los indicados anteriormente. Los artículos fabricados a partir de estas fibras incluyen papel, tejidos y no tejidos para diversas aplicaciones finales similares a las meta-aramidas.

## 20 Ejemplos

### Espectroscopia $^1\text{H}$ -RMN

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN se registraron a una RMN de 400 MHz en cloroformo deuterado ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). Los desplazamientos químicos de los protones se informan en ppm usando la resonancia del disolvente deuterado como estándar interno.

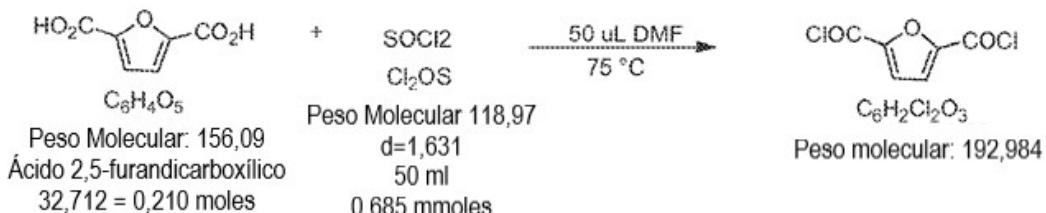
25 Las transiciones térmicas del polímero se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) realizada según la norma ASTM D3418-08.

### Materiales

Como se usa en los Ejemplos siguientes, el ácido 2,5-furanodicarboxílico (99+ % de pureza) se obtuvo de AstaTech Inc. (Bristol, PA). El cloruro de tionilo (>99% de pureza), pentano (anhidro, >99% de pureza), óxido de calcio (99,995% sobre la base de metales traza), dimetilacetamida (DMAc) (anhidra, 99,8% de pureza) y cloruro de litio (>99%) se obtuvieron de Aldrich. La dimetilformamida (extra seca, 99,8% de pureza) se obtuvo de ACROS Organics. La meta-fenilendiamina (MPD) (>99% de pureza) se obtuvo de DuPont (Wilmington, DE). Los productos químicos se usaron tal como se recibieron, a menos que se especifique lo contrario. El cloruro de litio se secó en un horno de vacío antes de su uso.

35 Ejemplo de referencia 1.1: Preparación de la poliamida a base de furano a partir de MPD y FDC-Cl

#### A. Preparación del cloruro de furano diácido (FDC-Cl)



Usando un equipo de secado tipo horno en una caja seca, se cargó un matraz de fondo redondo de 250 ml con una barra de agitación magnética y condensador de reflujo con 32,712 g (0,210 moles) de ácido 2,5-furanodicarboxílico y 50 ml (81,55 g, 0,685 moles) de cloruro de tionilo. La mezcla se retiró de la caja seca y se colocó bajo nitrógeno estático. Luego, se añadieron 50  $\mu\text{l}$  de DMF anhidra y la mezcla se colocó en un baño de aceite ajustado a 70°C. La suspensión blanca se convirtió lentamente en una disolución amarilla transparente. La mezcla se calentó a 70°C durante 20 horas y luego se devolvió a la caja seca. Se formaron cristales largos cuando la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. Luego, se añadieron aproximadamente 40 ml de pentano y la mezcla se agitó durante 2 horas. El sólido blanco se filtró y lavó tres veces con 20 ml de pentano anhidro. El sólido se secó a temperatura ambiente bajo alto vacío. Se confirmó que el sólido era el cloruro del ácido usando la técnica LCMS (por sus siglas en inglés).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}$ )  $\delta$ : 7,49 (s, 2H),  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}$ )  $\delta$ : 124,04 (-CH), 149,71 (-C-), 156,36 (C=O).

## B. Preparación de poliamida a base de furano a partir de MPD y FDC-Cl

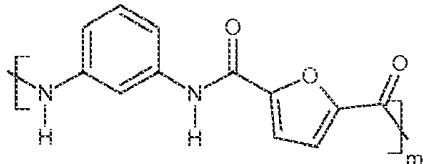


Tabla 1: Materiales de partida para la polimerización de MPD y FDC-Cl

Nombre:	Cloruro de furanodiácido (FDC-Cl)	MPD (meta-fenilendiamina)	CaO	DMAc
Peso molecular Mw	192,984	108,141	56,08	87,12
Cantidad (g)	11,579	6,488	3,365	69,848
Equivalente molar	0,060	0,060	0,060	31,094

5 Se añadieron MPD sólido y DMAc (Anhidro, 0,005%) a un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 250 ml, seco, equipado con un agitador mecánico, entrada de nitrógeno y puertos de adición de reactivos. Los ingredientes se mezclaron completamente bajo nitrógeno hasta que el MPD se disolvió por completo. Luego, la disolución se enfrió a 5°C (baño de hielo). A esta disolución, se añadió el FDC-Cl y la disolución se agitó a 5°C y la reacción se sometió a exotermia hasta un máximo de 60,2°C. Después de reaccionar en el baño de hielo durante ~10 minutos, se retiró el baño de hielo. Se encontró que la temperatura de reacción de la disolución viscosa de color amarillo claro era de 26,7°C. Después de otros ~10 minutos, la mezcla se había gelificado, se había adherido a la varilla de agitación y ya no se mezclaba. Se extrajo una muestra de 1,685 g que se disolvió en 1,681 g de DMAc caliente para dar una disolución de muy baja viscosidad de color amarillo claro. Al gel blanquecino se añadieron 3,365 g de CaO y 31,094 g adicionales de DMAc. A medida que tenía lugar la reacción, el gel comenzó a convertirse en una suspensión, y también comenzó a experimentar exotermia. La suspensión se convirtió lentamente en una disolución de baja viscosidad de color amarillo claro. El peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> del polímero determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), fue de 37.000 g/mol, La T<sub>g</sub> fue de aproximadamente 294°C (DSC, 10°C/min, 2º calentamiento)

10

15

Ejemplo de referencia 1.2: Preparación de poliamida a base de furano a partir de MPD y FDC-Cl usando sales

Tabla 2: Materiales de partida para la polimerización de MPD y FDC-Cl

Nombre:	Cloruro de furanodiácido (FDC-Cl)	MPD (meta-fenilendiamina)	LiCl	DMAc	CaO
Peso molecular Mw	192,984	108,141	42,39	87,12	56,08
Cantidad (g)	11,579	6,488	2,543	69,848	3,365
Equivalente molar	0,060	0,060	0,060	31,094	0,06

20 Se añaden MPD sólido, LiCl y DMAc (anhidro, 0,005%) a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 250 ml, seco, equipado con un agitador mecánico, entrada de nitrógeno y puertos de adición de reactivos. Los ingredientes se mezclaron completamente bajo nitrógeno hasta que el MPD y el LiCl se disolvieron por completo. Luego, la disolución se enfrió a 5°C (baño de hielo). A esta solución, se añadió el FDC-Cl y la disolución se agitó a 5°C y la reacción se sometió a exotermia hasta un máximo de 59,9°C. La disolución de reacción se volvió amarilla y luego opaca. La mezcla viscosa se retiró del baño de hielo cuando la temperatura interna había descendido a 36°C. Después de agitar durante 120 minutos adicionales, se añadió el óxido de calcio sólido y la mezcla se sometió a exotermia a 49°C. Luego, la mezcla se agitó durante 60 minutos más. La mezcla de reacción contenía muchas burbujas atrapadas y, al reducir la velocidad de agitación durante los últimos 30 minutos de mezclado, se volvió mucho menos opaca en apariencia y básicamente de color amarillo claro con burbujas. El peso molecular promedio en peso del polímero, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), fue de 38.000 g/mol. La T<sub>g</sub> fue de aproximadamente 293°C (DSC, 10°C/min, 2º calentamiento)

25

30

Ejemplo 2: Preparación del copolímero a base de furano a partir de MPD, cloruro de isoftaloílo (IPL) y FDC-Cl usando sales

35 Se sintetizó una composición de copolímero que consistía en FDC-Cl, cloruro de isoftaloílo (IPL, por sus siglas en inglés) y meta-fenilendiamina según el procedimiento del Ejemplo de Referencia 1.2 reemplazando el 50% del FDC-

CI con IPL. El peso molecular promedio en peso del polímero, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), fue de 100.994 g/mol. La  $T_g$  fue de aproximadamente 279,1°C (DSC, 10°C/min, 2º calentamiento)

Ejemplo comparativo A: Poliararamida de IPL y MPD

5 Se preparó una poliararamida únicamente a partir de ácido isoftálico y m-fenilendiamina usando un procedimiento idéntico al del Ejemplo de referencia 1.2.

Ejemplo 3: Hilado de la fibra y propiedades de la fibra de copolímeros a base de furano de FDC-Cl, MPD e IPL

Un método particular para hilar fibras en la presente invención implica el hilado a partir de disoluciones de DMAc/LiCl/CaCl<sub>2</sub> que contienen del 10~15% en peso de polímero. El polímero usado en estas ejecuciones se fabrica según el Ejemplo 2. La configuración usada para el hilado de las fibras se muestra esquemáticamente en la Figura 1. 10 La disolución se puede suministrar mediante una bomba de engranajes 1 y se aloja en la celda de la hilera 2 antes de que salga por una tobera de hilatura 3 con 1 orificio con un diámetro de 0,0127 cm (0,005"). El intervalo de la velocidad de chorro de la disolución de hilatura puede ser de 0,51 a 1,52 m/s (100 a 300 pies/min). La fibra se puede extruir directamente en un baño de coagulación 4 lleno con agua desionizada a temperatura ambiente 20. El tiempo de residencia de la fibra en el baño de coagulación puede oscilar entre 15 y 60 segundos. La fibra se puede sacar del baño de coagulación a través de una guía de cerámica. La fibra se puede enrollar en una bobina de tereftalato de 15 polietileno 5 a una velocidad de 0,30-1,27 m/s (60-250 pies/min). Luego, las bobinas de fibra enrollada se pueden lavar y remojar en agua desionizada y secar al aire a temperatura ambiente en una serie de etapas por lotes.

Las fibras se hilaron a partir de los polímeros como los descritos anteriormente en la presente invención mediante un 20 método en el que se usa un 15% en peso de sólidos (incluye polímero y sales), un diámetro de orificio de 0,0127 cm (0,005"), una velocidad de chorro de 0,51 m/s (100 pies por minuto), una longitud del espacio de aire de 2,57 cm (1,00 pulgada), y una longitud del baño de agua a temperatura ambiente de 1,37 m (4,5 pies). Otras condiciones y propiedades de la fibra se dan en la Tabla 3 mostrada a continuación.

Ejemplo comparativo B: Hilado de la fibra y propiedades de la fibra de poliararamida de IPL y MPD

25 Las fibras se hilaron usando un procedimiento idéntico al del Ejemplo 3 usando la poliararamida del Ejemplo Comparativo A. Las condiciones y propiedades de la fibra se dan en la Tabla 3 mostrada a continuación.

Tabla 3: Resumen del hilado en húmedo de meta-aramidas a base de FDCA

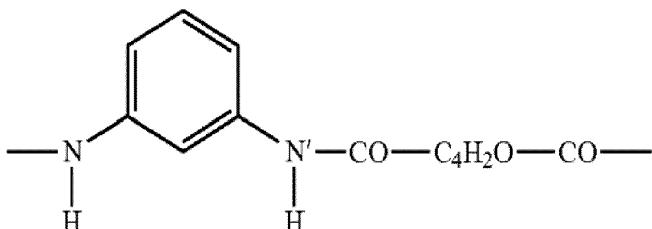
Muestra	Polímero usado	Disolvente del polímero	Velocidad de bobinado	Denier	Tenacidad (gf/d)	Elongación (%)	Módulo (gf/d)
3.1	Ejemplo 2: Copolímero 50/50 FDCA/IPL con MPD	DMAc (2,74% LiCl)	62 120 200	31,62 ± 1,95 17,52 ± 2,47 10,73 ± 1,66	0,28 ± 0,02 0,39 ± 0,08 0,55 ± 0,07	24,09 ± 10,65 56,94 ± 16,49 35,22 ± 9,38	20,25 ± 2,29
3.2							
3.3							
3.4			253	7,89 ± 0,86	0,68 ± 0,09	26,89 ± 7,14	23,28 ± 4,58
Ejemplo Comparativo B.1			65	29,67 ± 1,28	0,49 ± 0,08	72,15 ± 21,74	16,76 ± 3,05
Ejemplo Comparativo B.2	Ejemplo Comparativo: una meta-aramida de MPD e ILP	DMAc (2,77% LiCl)	120	17,37 ± 2,14	0,50 ± 0,07	82,78±23,55	14,11 ± 4,65
Ejemplo Comparativo B.3			190	10,34 ± 1,51	0,81 ± 0,09	105,49±34,91	25,88 ± 6,30
Ejemplo Comparativo B.4			250	8,87 ± 0,62	0,87 ± 0,1	110,30±39,8	20,60 ± 3,50

## ES 2 905 350 T3

A partir de la Tabla 3, es evidente que el copolímero fabricado a partir de FDC-CI, MPD e IPL se puede hilar satisfactoriamente en fibras. Las fibras (Ejemplos 3.1-3.4) fabricadas a partir del copolímero de furano tienen deniers y propiedades mecánicas similares a las de la poliaramida comparativa sin base de furano (Ejemplos Comparativos B.1-B.4) a varias velocidades de bobinado.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un polímero, comprendiendo el polímero una unidad repetida de la fórmula que se muestra a continuación:



5 en donde el polímero se deriva de:

- a. una diamina aromática que comprende *m*-fenilendiamina,
- b. un diácido aromático o un derivado del mismo que comprende ácido 2,5-furanodicarboxílico o un derivado del mismo, y
- c. ácido isoftálico.

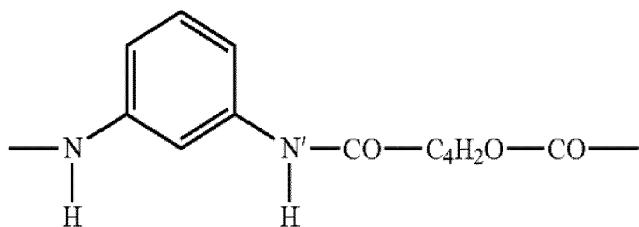
10 2. La composición de la Reivindicación 1, en donde la diamina aromática comprende además un comonómero de diamina seleccionado del grupo que consiste en *p*-fenilendiamina, *m*-xililendiamina; 3,3'-dimetilbencidina; 2,6-naftilendiamina; 4,4'-diaminodifenil éter; 4,4'-diaminodifenil sulfona; 1,12-dodecanodiamina; 1,2-etilendiamina; 1,6-hexametilendiamina; 1,5-pentametilendiamina; 1,4-tetrametilendiamina; bis(aminometil)ciclohexano; 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexano metanamina; y mezclas de los mismos.

15 3. La composición de la Reivindicación 1, en donde el polímero es un copolímero derivado del cloruro de 2,5-furano diácido, *m*-fenilendiamina y ácido isoftálico.

4. Un proceso para preparar una composición de polímero de la Reivindicación 1 que comprende las etapas:

- a) disolver un monómero de diamina aromática en un disolvente polar para formar una disolución de diamina en atmósfera inerte, en donde el disolvente se selecciona del grupo que consiste en dimetilacetamida, dimetilformamida y dimetilsulfóxido, y en donde la diamina aromática comprende *m*-fenilendiamina;
- b) añadir monómeros de diácidos aromáticos o derivados de los mismos a la disolución de diamina a una temperatura en el intervalo de -5 a 35°C para formar una mezcla de reacción, en donde los diácidos aromáticos comprenden ácido 2,5-furano dicarboxílico o un derivado del mismo y ácido isoftálico;
- c) continuar la reacción hasta que ya no haya un aumento adicional en la temperatura o hasta que se logre la viscosidad deseada de la mezcla de reacción; y
- d) aislar el polímero de la mezcla de reacción.

25 5. Un artículo conformado que comprende un polímero que comprende unidades repetidas de la siguiente fórmula:



en donde el polímero se deriva de

- a. una diamina aromática que comprende *m*-fenilendiamina,
  - b. un diácido aromático o un derivado del mismo que comprende ácido 2,5-furano dicarboxílico o un derivado del mismo, y
  - c. ácido isoftálico.
- 30 6. El artículo conformado de la Reivindicación 5, en donde la diamina aromática comprende además un comonómero seleccionado del grupo que consiste en *p*-fenilendiamina, *m*-xililendiamina; 3,3'-dimetilbencidina; 2,6-naftilendiamina;

4,4'-diaminodifenil éter; 4,4'-diaminodifenil sulfona; 1,12-dodecanodiamina; 1,2-etilendiamina; 1,6-hexametilendiamina; 1,5-pentametilendiamina; 1,4-tetrametilendiamina; bis(aminometil)ciclohexano; 5-amino-1,3,3-trimetil ciclohexano metanamina; y mezclas de los mismos.

7. El artículo conformado de la Reivindicación 5 que es una fibra.
- 5      8. Un hilo hilado que comprende la fibra de la Reivindicación 7.
9. Una tela tejida que comprende el hilo de la Reivindicación 8.
10. Una prenda que comprende el hilo de la Reivindicación 8.
11. Una tela no tejida que comprende la fibra de la Reivindicación 7.
12. Un proceso para preparar una fibra, comprendiendo el proceso la etapa de;
  - 10      a) formar una mezcla para producir de fibra del 0,1-50% en peso de una composición de polímero de la Reivindicación 1; y
  - b) hilar la mezcla para producir fibra en una fibra.

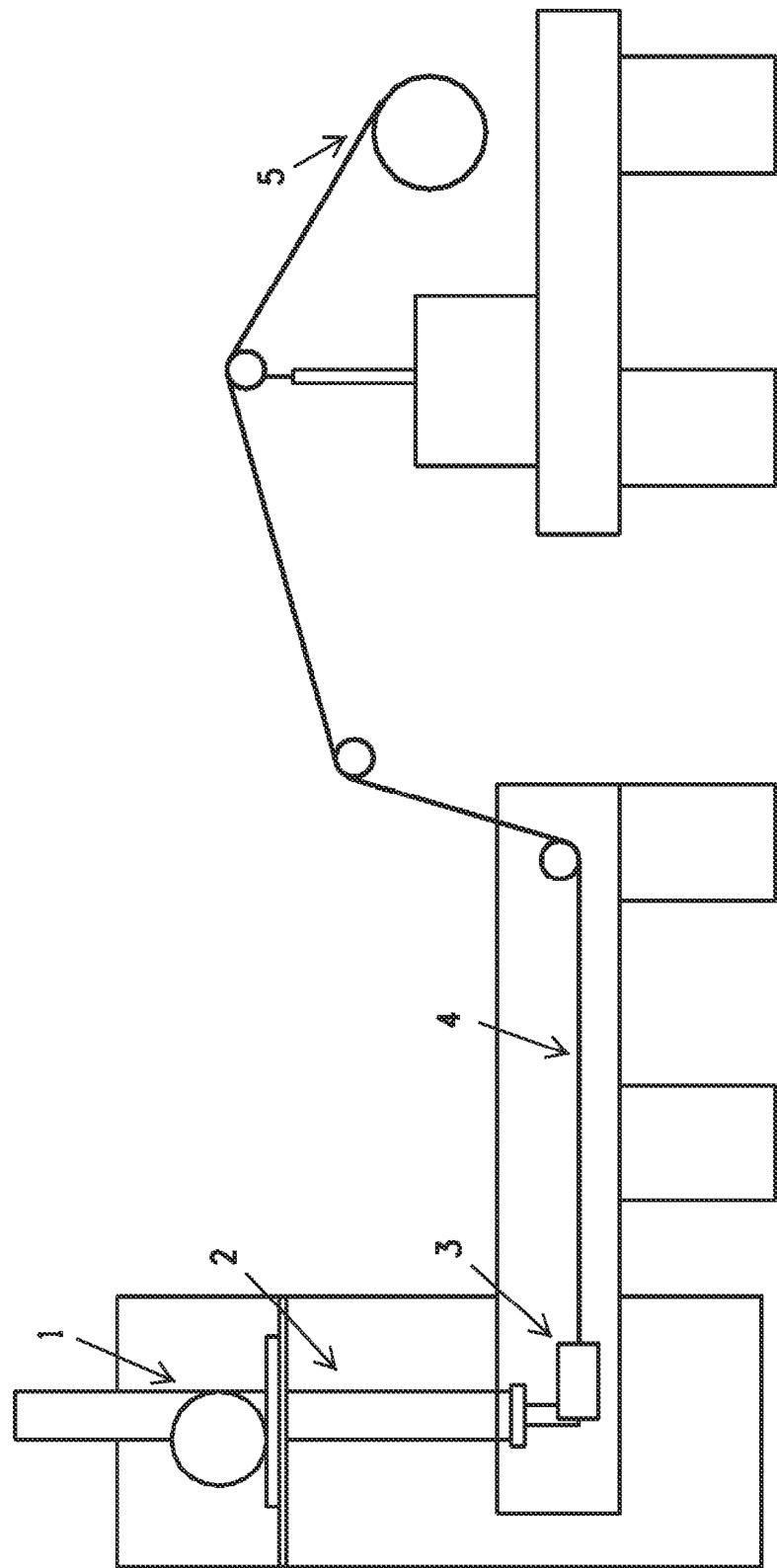


Figura 1