



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105452548 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201480035343. X

(22) 申请日 2014. 06. 20

(30) 优先权数据

2011016 2013. 06. 20 NL

61/837, 232 2013. 06. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 12. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/NL2014/050407 2014. 06. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/204313 EN 2014. 12. 24

(71) 申请人 福兰尼克斯科技公司

地址 荷兰阿姆斯特丹

(72) 发明人 杰弗里·约翰·科尔斯塔

赫拉尔杜斯·约翰内斯·马里亚·格
吕特尔

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 周丹 王珍仙

(51) Int. Cl.

D01F 6/00(2006. 01)

D01F 6/62(2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

制备纤维的方法、纤维和由这样的纤维制成的纱线

(57) 摘要

包含聚乙烯-2, 5-呋喃-二羧酸酯的纤维在一种工艺中通过熔融纺丝而制备, 其中使包含聚乙烯-2, 5-呋喃-二羧酸酯的熔融组合物穿过一个或多个纺丝开口以产生熔线, 聚乙烯-2, 5-呋喃-二羧酸酯具有至少 0. 55dl/g 的本征粘度, 本征粘度是在 25°C 下在二氯乙酸中确定的; 其中将熔线冷却至低于组合物的熔解温度以产生纺成纤维; 以及其中将纺成纤维拉伸至在 0. 05 至 2. 0 特克斯/纤维范围内的线性密度。本发明还提供了具有 0. 05 至 2. 0 特克斯的线性密度的包含聚乙烯-2, 5-呋喃-二羧酸酯的纤维, 其中聚乙烯-2, 5-呋喃-二羧酸酯具有至少 0. 45dl/g 的本征粘度, 本征粘度是在 25°C 下在二氯乙酸中确定的。

1. 一种制备包含聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的纤维的方法,所述制备方法通过熔融纺丝进行,其中,使包含聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的熔融组合物穿过一个或多个纺丝开口以产生熔线,所述聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯具有至少0.55dl/g的本征粘度,所述本征粘度是在25°C下在二氯乙酸中确定的;

其中将所述熔线冷却至低于所述组合物的熔解温度以产生纺成纤维;以及

其中将所述纺成纤维拉伸至在0.05至2.0特克斯/纤维范围内的线性密度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,基于所述熔融组合物的重量,所述熔融组合物包含75wt%至100wt%的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述熔融组合物进一步包含至少一种不同于聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的聚合物。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述至少一种不同于聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的聚合物选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯和它们的组合。

5. 根据权利要求3或4所述的方法,其中,基于所述至少一种不同于聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的聚合物和聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的重量,所述至少一种不同于聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的聚合物以99wt%至75wt%或1wt%至25wt%的量存在。

6. 根据权利要求3或4所述的方法,其中,所述熔融组合物进一步包含聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯,基于总的所述组合物,聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯的优选含量为99wt%至85wt%。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中,所述纺成纤维在第二拉伸步骤中以1:1.4至1:6.0的拉伸比被拉伸。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中,所述纺成纤维在被拉伸之前或之后与复丝纱线结合。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中,将所述熔融组合物保持在高于所述熔融组合物的熔解温度20°C至70°C的温度。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中,所述纺成纤维在所述聚合物组合物的玻璃化转变温度和熔解温度之间的温度下被拉伸。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中,所述聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯具有在0.55至1.55dl/g范围内的本征粘度,所述本征粘度是在25°C下在二氯乙酸中确定的。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其中,所述纺成纤维是有织纹的。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的方法,其中,通过用液体处理所述纤维使拉伸后的所述纤维进行纺丝整理步骤。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的方法,其中,拉伸后的所述纤维经受染色技术,优选选自载体染色或无载体染色、高温和高压(HTHP)染色、热溶胶染色、等离子体技术、无溶剂染色、超临界CO₂-基染色、利用溶胀剂染色和它们的组合。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中,通过引入第三单体对所述聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯进行修饰以促进染色,其中所述第三单体含有官能化基团或破坏所述聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的链规则性。

16. 一种包含聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的纤维,所述纤维具有0.05特克斯至2.0特克

斯的线性密度,其中所述聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯具有至少0.45dl/g的本征粘度,所述本征粘度是在25°C下在二氯乙酸中确定的。

17.根据权利要求16所述的纤维,具有0.05特克斯至0.5特克斯的线性密度。

18.根据权利要求16或17所述的纤维,其具有200mN/特克斯至1,000mN/特克斯的韧度。

19.根据权利要求16至19中任一项所述的纤维,其中,所述聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯具有在0.45dl/g至0.85dl/g范围内的本征粘度,所述本征粘度是在25°C下在二氯乙酸中确定的。

20.根据权利要求16至19中任一项所述的纤维,其中,所述纤维的双折射率在0.01至0.4的范围内。

21.根据权利要求16至20中任一项所述的纤维,其中,所述纤维具有至少5J/g,优选至少10J/g,更优选至少30J/g的结晶度,所述结晶度是通过差示扫描量热法(DSC)确定的。

22.根据权利要求16至21中任一项所述的纤维,其中,通过在第二拉伸步骤中以1:1.4至1:6.0的拉伸比拉伸未拉伸的纺成纤维获得所述纤维。

23.根据权利要求16至22中任一项所述的纤维,其中,所述纤维进一步包含至少一种不同于聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的聚合物。

24.根据权利要求23所述的纤维,其中,所述纤维进一步包含聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯,基于总的所述纤维,聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯的优选含量为99wt%至85wt%。

25.根据权利要求16至24中任一项所述的纤维,所述纤维已通过染色技术被染色,所述染色技术优选选自载体染色或无载体染色、高温和高压(HTHP)染色、热溶胶染色、等离子体技术、无溶剂染色、超临界CO₂-基染色、利用溶胀剂染色和它们的组合。

26.一种纱线,包含多根如权利要求16至25中任一项所述的纤维。

27.一种针织、机织或非织制品,包含如权利要求26所述的纱线。

28.根据权利要求27所述的制品,其选自织物、毯子和轮胎帘布。

制备纤维的方法、纤维和由这样的纤维制成的纱线

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备纤维的方法、纤维和由这样的纤维制成的纱线。尤其是,本发明涉及通过熔融纺丝来制备包含聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯(“PEF”)的纤维的方法。

背景技术

[0002] 2,5-呋喃-二羧酸(“FDCA”)是在人体中产生的天然二酸。W02010/132740、W02011/043660、W02011/043661和US 2012/0302768中报道了利用2,5-二取代的呋喃例如5-羟甲基糠醛或5-烷氧基甲基糠醛与包含Co、Mn和/或Ce的催化剂来制备它的途径。该二酸被认为是适合用于制备聚酯(例如聚亚烷基-2,5-呋喃二羧酸酯)的单体。US 2009/0124763中已描述了制备这样的聚酯的实例。这样的聚酯具有倾向于被意外着色的缺陷。这与其它现有技术文献中所描述的聚酯的颜色相一致。W02010/077133中已描述了具有高分子量的无色聚酯的制备。据称该无色性质是由于使用了催化剂。该高分子量是通过在聚合过程中包含固态聚合步骤而实现的。后一篇文献还提到该聚酯可用于纤维中。

[0003] 根据GB 621971,聚酯和聚酯-酰胺能够通过使二醇与二羧酸(其中至少一个二羧酸含有杂环)反应来制备。作为二醇的实例,提到了乙二醇,并且作为这样的杂环二酸的实例,提到了2,5-呋喃-二羧酸。GB 621971描述了通过乙二醇与2,5-呋喃二羧酸及其甲酯的聚合来制备聚乙烯-2,5-呋喃二羧酸酯。报道了该产物具有205-210°C的熔点并且通过熔融容易产生长丝。没有报道另外的性质。

[0004] 事实上,Heertjes等人在Delft Progr.Rep.,Series A:Chemistry and physics, chemical and physical engineering,1(1974)59-63中证实了这些聚酯被着色。该篇文章不仅教导了这样的聚酯的颜色为黄色至棕色,而且其还是热不稳定的。而且,所获得的聚酯的分子量相当低,而且没有超过聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的0.6的本征粘度。

[0005] US2012/0238981公开了用于纤维状网的聚酯。尤其是,其描述了已经利用高速纤维纺纱获得的并且纤维旦尼尔为至少2.9且峰值纤维载荷为至少10.0的聚酯对苯二酸酯纤维。旦尼尔(daniel)是织物计量单位并且表示线性质量密度,长度为9000米的长丝的质量。另一个常用的参数为特克斯(tex),长度为1000米的长丝的质量。因此,1特克斯为9旦尼尔。聚酯的分子量范围可以在较宽的范围变动并且可以低至5,000(Mn)。对于不同的聚酯,不同的分子量是合适的。暗示了PEF是可替代的,但并没有公开PEF纤维的实际例子。

[0006] W02013/149222和W02013/149157描述了由数均分子量为20,100且PDI为1.93的PEF树脂制成的单根长丝,其重均分子量为约38,800。所得的纤维具有10旦尼尔(~1.1特克斯)。对于所得材料,没有提供与纤维相关的参数。W02013/149222和W02013/149157中描述的长丝似乎不具有可测量的韧度。

发明内容

[0007] 本发明提供了通过熔融纺丝来制备包含聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的纤维的方法,其中当没有特意加入染料或着色剂时聚酯为无色时,并且当聚酯具有相对高的分子量

时,此时该纤维具有优异的机械性能。然后,可在纺丝后将该聚酯拉伸至0.05至2.0特克斯/长丝范围的低线性密度,然后其显示出非常高的韧度。发现当利用其它的二醇(例如1,3-丙二醇)制备聚酯时,在拉伸至相似的线性密度时该聚酯并不会显示出相同水平的韧度。

[0008] 因此,本发明提供了通过熔融纺丝来制备包含聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的纤维的方法,其中使包含本征粘度为至少0.55dl/g的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的熔融组合物穿过一个或多个纺丝开口(spinning opening)以产生熔线,所述本征粘度是在25°C下在二氯乙酸中确定的;

[0009] 其中将该熔线冷却至低于组合物的熔解温度以产生纺成纤维;以及

[0010] 其中将该纺成纤维拉伸至线性密度在0.05至2.0特克斯/纤维范围内的线性密度。

[0011] 熔融纺丝是公知的方法。有时将该方法被分成许多类型的熔融纺丝。

[0012] 在熔融纺丝的传统方法中,纤维是通过多个细小的通常为圆形的模具毛细管(喷丝头)将熔化的热塑性材料挤出为熔线而形成的。其向下移动通过可控温度的区域,其中熔线冷却至低于该热塑性材料的熔解温度,并使其最终与纺丝辊接触。该纺丝辊(也被称为长丝卷绕辊)随着其离开模具毛细管能够提供熔融长丝的加速。该长丝卷绕辊之后接着是一个或多个另外的辊和络筒机以进一步限制、拉伸和缠绕该纤维。根据长丝卷绕辊的速度,该方法能够用于生产具有不同取向水平的纱线。这种方法通常被用于生产长度非常长的纤维,尤其是连续的纤维。如果随后还将纱线切成离散的长度,则其能够被用于生产所谓的短纤维(staple fiber)。这些短纤维能够单独使用或与其它类型的短纤维组合使用,并且用于“纱线纺丝”工艺以生产纱线,例如用于由天然纤维(例如棉、毛或丝的纤维)来生产纱线。该短纤维还能够以网或垫的形式构建并且通过多种方式使其缠结并且化学结合或热结合以形成非织材料。熔喷是指通常如上文所述的用于制造连续纤维的工艺,其中所述纤维是通过将熔融的热塑性材料通过喷丝头挤出进入聚集的高速、通常是加热的气体(例如空气)流而形成的,该气体流使熔融热塑性材料的丝线变细以减小其直径。另一种类型的熔融纺丝被称为纺粘法(spunbonding)。对于给定的聚合物,该挤出过程类似于连续长丝的生产并且使用相似的挤出条件。随着熔融聚合物离开喷丝头并通过冷却气体(例如空气)被淬火而形成纤维。该工艺的目的旨在生产宽网(wide web),因此可以并排设置许多个喷丝头。在沉积于传送带或筛上之前,使喷丝头的输出物(即,单股长丝)变细以使分子链在纤维内定向,从而增加纤维强度。这是通过在离开喷丝头之后快速伸展(拉伸)纤维来实现的。在实践中,纤维通常在多个纤维束中被气动加速。

[0013] 当该熔融组合物穿过喷丝头孔并将纤维集合成束并数次通过辊时,通过辊的速度提供加速,该速度可高于纤维离开喷丝头的速度。辊速度与喷丝头的挤出速度之比被称为喷丝拉伸倍数(spin draft)。当该喷丝拉伸倍数大于1时,已经发生了一定的拉伸。适合的喷丝拉伸倍数的值为60-600,以生产具有充分定向和适合用于进一步拉伸的最初拉伸的纱线。在纺粘法型工艺中,在气动加速时通过气体来提供加速。有证据证明在所有情况下纺成纤维均被拉伸。

[0014] 喷丝头中的孔通常具有0.1至0.8mm的直径。考虑到孔的小尺寸,该熔融组合物一定是不含杂质并且通常在其穿过该孔之前被过滤。该孔具有一定的长度。喷丝头中通道的长度(L)的选择通常与孔的直径(D)相关。L/D之比适合在1至4的范围内。

[0015] 如上文所述,该孔通常为圆形。然而,也可以是其它形状,例如三角形、多边形、方

形或十字形。

[0016] 在离开喷丝头的纺丝开口之后,熔线被冷却。这通常是在淬火区(quench zone)中进行的,在该淬火区中丝线与气体(例如空气)接触。空气可被冷却,但也可以是室温下的空气,即约20°C至25°C,以及甚至可以使用加热的空气。

[0017] 已经发现本发明的方法使得本领域技术人员能够由大范围的聚合物混合物来制备含有聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的纤维。可以从完全由聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯构成的聚合物来拉伸根据本发明的纤维。因此,基于熔融组合物的重量,该熔融组合物适合包含至少75wt%,优选高达100wt%的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯。然而,也可以使聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯和其它聚合物的混合物经受根据本发明的方法。不同于聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的这种其它聚合物包括聚烯烃,例如聚乙烯和聚丙烯、聚酰胺例如尼龙-6,6和尼龙-6、以及聚酯例如聚乳酸(PLA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)。尤其是,出于技术原因,例如保留并且甚至改善韧度,优选和PET或PEN的混合物。这样的其它聚合物可以形成熔融组合物的基础,向其中加入作为少量组分的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯。在这种情况下,该其它聚合物的性质可以得到保留或甚至得到改善。基于熔融组合物中聚合物的重量,适合的熔融组合物包含99至75wt%的其它聚合物和1至25wt%的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯。可替代地,可将另一种聚合物加入到聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯中。因此,基于熔融组合物中聚合物的重量,该熔融组合物适合地包含0至25wt%,优选1至25wt%的这种其它聚合物以及75至100wt%的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯。因此,基于至少一种不同于聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的聚合物和聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的重量,该至少一种不同于聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的聚合物优选以99至75wt%或1至25wt%的量存在。当该熔融组合物包含另一种聚合物时,其使得本领域技术人员能够根据该其它聚合物的性质来调节所得纤维的性质。这样就可以将其它一种或多种聚合物的最好性质与聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的最好性质组合。因此,熔融组合物优选进一步包含至少一种不同于聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的聚合物。如上文所述,该优选的其它聚合物为PET或PEN。因此,基于所述总组合物,该熔融组合物有利地进一步包含聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯,其含量优选为99至85wt%,更优选为99至90wt%。已经发现本发明使得回收PET并将所回收的PET与适合地高达15wt%量的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯组合变得可能,而不会劣化PET的性质,并且同时提供了获得聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯性质的混合物。这样就获得了优异的纤维,其可部分地由生物基材料构成,这减少了这种纤维的碳足迹。

[0018] 本领域技术人员将认识到,熔融组合物中不仅可以利用聚合物的掺混物,而且制造包含两种或更多种不同的聚合物组分或在单纤维内的亚-纤维的多组分纤维也是可行的。通常,从单独的挤出机中挤出每一种组分。当使用两种组分时,该纤维被称为双组分。实例包括并排(side-by-side)、壳-核、基质纤维、海中岛(island in the sea)和扇形(pie slice)构造。

[0019] 申请人认为,某些多组分纤维将被发现具有优选的特性。例如,由于两种组分不同收缩导致的弯曲,由PET片段和聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯片段组成的并排纤维会具有优选的膨胀趋势。而且,由于可染色性方面的可能的小改变,这种纤维可被用于在纱线的可视外观方面产生微妙变化。由于该纤维的两种组分具有高于200°C的相似熔点,因此可在高

速下对该纤维进行处理并且由这样的纤维制成的任何织物的可熨烫性不会受到不利影响。还希望获得主要是生物基的纤维,但其仍表现出传统PET纤维的非常高的熔点或PET纤维的表面整理(surface finish)。在这样的情况下,可以使用壳核构造,其具有聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯核和PET壳。这样的构造可以是高达70%、80%或甚至高达90%或更高的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯生物基材料,同时保留传统PET基纤维的表面和加工特性。可以进一步期望具有并排结构的有织纹的全生物基纤维。具有聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯和第二生物基聚合物(例如PLA、聚三亚甲基-2,5-呋喃-二羧酸酯或聚四亚甲基-2,5-呋喃-二羧酸酯或其它呋喃聚酯)的双组分纤维,能够被设置为并排型结构以产生这样的效果。还可以期望具有优异的热稳定性和水解稳定性的微小旦尼尔生物基纤维。这样的微小旦尼尔纤维可通过生物组分结构来制备,其中,在海中岛结构中,水解不稳定的材料(例如PLA)被用作聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯纤维的岛的基质。然后将该PLA材料水解或反应去除,剩下PET的微小旦尼尔纤维。也可以使用“可剥离的”扇形结构,其中聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的小扇形随后被分离以形成微小旦尼尔纤维。

[0020] 根据本发明的方法,在冷却熔线之后获得的纺成纤维被拉伸以获得所期望的线性密度。如上文所述,这可在离开作为连续挤出工艺零件的喷丝头的开口之后立即进行,还可以在第二拉伸步骤中的后拉伸步骤中进行。拉伸之前的纺成纤维倾向于由具有相对低定向的聚合物链构成。通过拉伸(也被称为伸展)该纺成纤维,聚合物链变得具有较高度量的定向和结晶化。已经发现当在第二拉伸步骤中以1:1.4至1:6.0的拉伸比拉伸该纺成纤维时,由于聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的定向和结晶化而获得了良好的机械性质。拉伸比被理解为在纤维的定向过程中伸展(或拉伸)的程度的量度,其以未拉伸材料的横截面积与拉伸后材料的横截面积之比表示。在本说明书中,纤维表示单丝的意思。有证据表明,在大多数的应用中,以复丝的形式使用纤维。在本说明书的上下文中,纤维的复丝组合被称作纱线。纺成纤维适合于在被拉伸之前或之后结合成复丝纱线。在更优选的情况下,在复丝纱线上实施拉伸。

[0021] 聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的熔解温度通常在190°C至230°C的范围内。因此,根据本发明方法的组合物适合处于并保持于250°C至300°C,尤其是260°C至290°C的温度范围内,以使该组合物保持熔融态并使其保持适合用于通过喷丝头的孔挤出的粘度。适合的温度为比聚合物组合物的熔点高至少20°C,更优选至少30°C。适合地在比聚合物组合物的熔点高20°C至70°C的温度下进行。应该理解,在聚合物的掺混物的情况下的聚合物组合物的熔点意指具有最高熔解温度的聚合物的熔点。在熔融组合物的熔点之上的温度下挤出的熔线被冷却至低于该熔点的温度。适合地将其冷却至低于聚合物组合物的玻璃化转变温度的温度。尽管一些拉伸已经在该阶段完成,但由于变细或喷丝拉伸倍数,期望进一步拉伸如此获得的纤维。

[0022] 该如此获得的纤维优选在第二拉伸步骤中在低于该组合物熔点的温度下拉伸。适合地,在50至180°C的环境温度下拉伸这些纤维。已经发现在相对低的拉伸温度下,所得纤维的韧度相比于在较高温度下拉伸的纤维得到了改善。因此,优选拉伸纺成纤维的温度为比组合物的熔解温度低至少25°C,更优选地,该温度为比组合物的熔解温度低40至150°C。通常,该温度在聚合物组合物的玻璃化转变温度和聚合物组合物的熔解温度之间。这可以适合地获得更优选的温度,纤维在80至150°C范围内的该更优选温度下被拉伸。

[0023] 用于本发明的方法中的该组合含有聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯。该聚合物的分子量是相对高的,但可在宽的范围内变化。通常,熔融组合物中的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的重均分子量在55,000至200,000,优选62,000至180,000,更优选65,000至150,000的范围内。该重均分子量能够利用聚苯乙烯标准物质通过GPC来确定。该重均分子量能够与本征粘度(IV)相关,该本征粘度是在25℃下在浓度为1g/200ml的二氯乙酸中在二氯乙酸中测量的。在乌氏粘度计中,测量样品洗提的时间并使之与单独使用二氯乙酸溶剂洗提的时间相关联,产生相对粘度。从而能够确定本征粘度。对于聚乙烯-2,5-呋喃二羧酸酯,IV能够计算如下: $IV = -5.534 + 5.747 * \sqrt{0.579 + 0.348 * \eta_{rel}}$,其中 η_{rel} 为相对粘度。聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的IV为0.58对应于重均分子量为55,000,而IV为1.55对应于重均分子量为200,000。因此,IV适合在0.55至1.55dl/g范围内。可通过以下关系式来确定中间分子量:

$$[0024] \quad IV = 1.45 * 10^{-4} * M_w^{0.76},$$

[0025] 其中 M_w 代表重均分子量。已发现,相比于具有较低分子量的聚合物,具有相对高分子量的聚合物使纤维显示出更高的韧度。因此,熔融组合物中聚乙烯-2,5-呋喃二羧酸酯的分子量优选为至少100,000,例如在100,000至150,000的范围内。

[0026] 在这方面,观察到在纺纱工艺过程中分子量会发生轻微变化。这样的变化会导致拉伸后的纤维含有分子量低于熔融组合物中聚合物的分子量的聚合物。这样的改变可由热反应导致。该结果不仅可由较低分子量看出,而且还可从较窄的多分散性指数(PDI)看出,其为重均分子量与数均分子量之比。

[0027] 拉伸后可以使用通过本发明方法制备的纤维和纱线。纱线也可以是有织纹的,作为如上文所述的连续纺丝工艺的一部分,或者用于随后的工艺中。对于通常用于服装的连续纱线,可以采用纺织厂中或纤维制造商采用的许多纺织工艺。纺织是在长丝中形成缠结、环、圈或皱。纤维物理形式的这种改变影响由其制成的织物的手感。手感或触感是用于表征当织物放在手中时的触觉的通用术语,例如悬垂性、柔软度、伸缩性、凉爽感或温暖感、硬度、粗糙度和弹性。大多数服装纺织技术都是高速工艺。通过目前的工艺获得的纺成纤维优选是有织纹的。这样的纺织过程可通过本领域公知的技术进行。这样的技术包括引入卷曲,针织横编织技术(knit-de-knitting technique),或通过空气喷射纺织、膨化变形长丝(BCF)气体喷射工艺、捻纱工艺例如假捻工艺,填塞箱卷曲(stuffer box crimping),和双组分结构。本领域技术人员能够根据所需目的来选择最佳的纺织工艺。例如对于服装织物可以使用假捻纺织机,对于短纤维可以使用填塞箱卷曲,而对于毯子纱线可以使用BCF气体喷射工艺。

[0028] 可使拉伸后的纤维进行所谓的纺丝整理步骤。在该步骤中,用适合的液体处理该拉伸后的纤维。本领域技术人员能够根据将要被加入到纤维中的性质来确定多种液体。纺丝整理液体可提供例如润滑或静电电荷减少。因此,该液体可以是润滑剂、抗静电剂和/或乳化剂。另外,其可以包括粘附促进剂、腐蚀抑制剂、抗菌组分和/或抗氧化剂。

[0029] 由于大多数纤维应用要求纤维可在任意颜色中被着色,因此能够利用染色技术来对PEF纤维进行染色,例如但不限于载体或无载体染色、高温和高压(HTHP)染色、热溶胶染色、等离子体技术、无溶剂染色、超临界CO₂-基染色或利用溶胀剂染色。也可以对PEF聚合物进行修饰以改善PEF纤维的可染色性。聚合第三单体能够产生官能化的可染色聚酯链。该第三单体引入官能团到例如阳离子染料能够被结合的位置处。该第三单体能够有助于破坏

PEF聚合物链的规则性,从而使得可染色聚酯的结构不如正常PEF纤维的结构紧凑。这种破坏后的结构对于染料渗透进入到纤维中是有利的。因此,优选通过引入第三单体对聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯进行修饰从而促进染色,其中该第三单体含有官能化基团或破坏聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯链的规则性。另外微乳剂中的分散染料能够用于对PEF进行染色。

[0030] 根据本发明的方法首次提供了不仅含有聚乙烯-2,5-呋喃二羧酸酯而且还具有现有技术中尚未提供的通过线性密度测量的精细度(fineness)的纤维。因此,本发明还提供了线性密度为0.05至2.0特克斯的包含聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的纤维。这样的纤维是出人意料的,因为包含聚三亚甲基-2,5-呋喃二羧酸酯的该纤维并不能使得容易地制备具有类似韧度且具有类似线性密度的纤维。优选地,该纤维具有在0.05至0.5特克斯范围内的线性密度。这样的纤维非常适合用于纺织的目的,并且显示出优异的机械性质。

[0031] 出人意料的是,该纤维不仅具有期望的线性密度,而且还具有期望的机械性质。尤其是,该纤维显示出期望的韧度。适合地,该纤维具有在200至1,000mN/特克斯范围内的韧度。

[0032] 如上文所讨论的,如果聚乙烯-2,5-呋喃二羧酸酯的分子量增加,纤维的韧度得到改善。还描述了纱线中的聚合物的分子量可以不同于熔融组合物中的聚合物的分子量。因此,聚乙烯-2,5-呋喃二羧酸酯优选具有在40,000至100,000,更优选为50,000至95,000,更优选为55,000至90,000范围内的重均分子量范围。最优选地,该纤维的重均分子量在65,000至90,000范围内。具有后一范围的分子量的纤维显示出具有非常好的韧度。如以本征粘度表示,该本征粘度优选在0.45至0.85dl/g范围内,如上文所述在25°C下在二氯乙酸中确定的。如果纤维中的聚合物的定向和/或结晶化增强,也可以改善韧度。这种增强的定向能够通过拉伸纺成纤维来实现。该拉伸可在一个步骤中进行,但也可以在多个步骤中进行纤维的拉伸,例如两个至四个步骤。这样的多步骤过程具有这样的优点,即,根据所需的拉伸比和/或机械性能,纤维的每一个拉伸步骤可在不同的温度下进行。如上文所指出的,拉伸温度优选在50°C至180°C的范围内。因此,优选通过以1:1.4至1:6.0的拉伸比拉伸未拉伸的纺成纤维来获得该纤维。应该理解的是,如果拉伸是在多个步骤中进行的,则所得的总拉伸比是每一个单个步骤的拉伸比的乘积。该拉伸可以随着纺丝过程进行作为连续操作的一部分,或者其可以在单独的步骤中进行,其中首先缠绕初生(as-spun)纱线并将其收集在线轴或辊上,然后将其放松并拉伸为其最终形式。

[0033] 本发明的发明人已经发现,聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯聚合物的结晶非常慢。在不存在通过拉伸引起显著定向的情况下,该聚合物仅非常缓慢地结晶。例如,当聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯聚合物以30°C/min,20°C/min,10°C/min或甚至是仅5°C/min的速率从其熔点之上冷却时,在冷却过程中没有出现结晶。还进一步发现了,当拉伸并定向聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯时,其确实容易出现结晶。因此,纤维中出现结晶可以被认为是该纤维进行拉伸过程的证据。聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯组合物的拉伸纤维通常表现出大于5J/g,并且经常大于10J/g的结晶度,如通过DSC(差示扫描量热法)所确定的。所报道的结晶度是通过由通过DSC使纤维升温起的净结晶度来确定的,其总熔融吸热小于在升温中表现出来的任意结晶化放热。这代表纤维的结晶度。结晶度以J/g表示并通过DSC来确定,其优选为大于30J/g,因为具有这种水平结晶度的纤维表现出低收缩率,例如当将其置于沸水中时长度的收缩率低于10%。结晶度可以高达50J/g。

[0034] 聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯聚合物的纺丝和拉伸过程使纤维中的结晶度增加。通过对拉伸后的(并且如果需要的话,有织纹的)纤维纱线采用热固化的步骤能够进一步控制和优化纤维性质。该步骤能够通过使用干燥热空气、饱和或过热蒸汽、热轧(hot rolls)、热板(hot plates)等等来实现。通过纺丝和拉伸工艺已经在纤维或纱线中出现的定向导致结晶网状物的快速出现。如本领域已知的,该方法能够在张力下或无张力条件下进行以改变最终纤维或纱线性质,例如热空气收缩率、断裂伸长率、韧度和卷曲保持性。

[0035] 双折射是一种光学性质,其是由两个方向上的折射率值的差异得到的。对于纤维,其是垂直于或平行于纤维轴测量的。其是纤维中定向程度的有用量度。在纺丝过程中或在后拉伸操作中未经历拉伸的纤维将不具有定向,并且其具有几乎为零的双折射率。由于聚合物链在拉伸方向上的优选定向,根据本发明的已经拉伸后的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯纤维具有大于零的双折射率水平。根据本发明的纤维优选具有大于0.01,并且更优选大于0.03的双折射率值。其上限可以高达0.4。

[0036] 该纤维可基本上由聚乙烯-2,5-呋喃二羧酸酯构成。然而,如上文所建议的,该纤维也可以包含其它聚合物和聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯的混合物。这种其它聚合物包括聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯,聚酰胺例如尼龙-6,6和尼龙-6,以及聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)。尤其优选与PET或PEN的混合物。因此,基于纤维的重量,该纤维适合包含75至100wt%的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯。在PET的回收中,可以将回收的PET与适合地高达15wt%的聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯组合,而不会劣化PET的性质,并且同时提供具有聚乙烯-2,5-呋喃-二羧酸酯性质的所获得的混合物。因此,根据本发明的纤维适合地进一步包含聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯,基于总纤维,优选其含量为99至85wt%。

[0037] 根据本发明的纤维适合地被结合为纱线,以产生包含多股这种纤维的纱线。

[0038] 纤维和纱线可用于所有不同的纤维应用。这样的应用包括用于织物中,该织物可以是针织、机织或非织的。因此,可将其与羊毛或棉混合用于制造布匹或毯子。其还能够用于家具室内装潢或窗帘。可替代地,其可用作技术纤维(technical fiber),例如用于安全带中、运输带中或作为轮胎中的补强,所谓的轮胎帘布。其还可以通过与玻璃纤维等组合得到补强。

具体实施方式

[0039] 通过以下实施例的方式进一步举例说明了本发明。

[0040] 实施例1

[0041] 在260°C温度下将重均分子量 M_w 为75,600(对应于本征粘度为0.74dl/g)的聚乙烯-2,5-呋喃二羧酸酯(下文中称为“PEF”)的样品经由48-孔喷丝头熔融纺丝,其重均分子量是利用聚苯乙烯标准物质通过GPC确定的。冷却熔线并纺丝。将48根长丝结合成纱线,其线性密度为115特克斯,对应于线性密度为2.40特克斯/长丝。断裂韧度为96mN/特克斯且至断裂伸长率为239%(均根据ISO 5079-1995确定)。使纱线作为纺丝在不同的拉伸温度下进行伸展(拉伸)至不同的拉伸比。纱线具有0.67dl/g的IV,对应于66,400的重均分子量。下表1中示出了所得的线性密度/长丝、断裂韧度和断裂时的伸长率。

[0042] 表1

[0043]

实施例 编号	温度, °C	拉伸比	线性密度, 特 克斯	韧度, mN/ 特克斯	伸长率, %
1	90	1.5	1.59	156	137
2	90	2	1.20	209	83
3	90	2.5	0.98	247	46
4	90	3	0.80	319	25
5	100	1.5	1.58	146	148
6	100	2	1.20	186	85
7	100	2.5	0.96	230	53
8	100	3	0.77	287	27
9	110	1.5	1.57	123	139
10	110	2	1.19	153	94
11	110	2.5	0.95	182	61
12	110	3	0.56	269	22
13	120	1.5	1.59	116	138
14	120	2	1.19	199	108
15	120	2.5	0.95	220	75
16	120	3	0.81	293	28

[0044] 上述结果示出了能够获得具有良好线性密度和优异强度的PEF纤维。该结果进一步示出了,当拉伸温度为100°C或更低时,韧度增加,而伸长率似乎并不随温度变化。拉伸比越高,韧度就越好且断裂时的伸长率就越低。

[0045] 实施例2

[0046] 将在实施例1中使用的相同聚合物进行两步伸展(拉伸)过程。首先以与实施例1中相同的方式将聚合物组合物熔融纺丝。随后在85°C下初步拉伸所得的纱线至2.5的拉伸比。在第二阶段,在加热至125°C或130°C的烤箱中,将初步拉伸的纤维进一步拉伸至不同的最终拉伸比。对于所得纱线中的每一个再次确定韧度和伸长率。表2中示出了结果。

[0047] 表2

[0048]

实施例 编号	温度, °C	最终拉伸 比	线性密度, 特克斯	韧度, mN/ 特克斯	伸长率, %
17	125	2.75	0.92	161	25
18	125	3	0.84	210	15

[0049]

19	125	3.25	0.78	263	14
20	130	2.75	0.90	150	17
21	130	3	0.81	237	13
22	130	3.25	0.78	270	14

[0050] 结果表明,在相对低温下的第一拉伸步骤之后,能够进行在更高温度下的第二步骤,其中在125°C至130°C区域内在第二步骤中的所述温度变化很难起到作用。

[0051] 实施例3

[0052] 使用实施例2中使用的相同聚合物并以相同的方式熔融纺丝。在第一步骤中,在90℃下拉伸纺成纤维至2.4的第一拉伸比。然后使初步拉伸的纤维通过保持在100℃的热板上并进一步拉伸至在3至3.6范围内的最终拉伸比。表3中示出了这些试验的结果。

[0053] 表3

实施例 编号	最终拉伸 比	线性密度, 特克斯	韧度, mN/ 特克斯	伸长率, %
[0054] 23	3	0.87	345	22
24	3.2	0.81	368	13
25	3.4	0.76	429	5.4
26	3.6	0.72	485	5.4

[0055] 结果示出了,当第二步骤中的拉伸温度也最多为100℃时,所得纤维的韧度增加。纱线显示出204℃-210℃的熔点。试验编号23的纱线的结晶度为14J/g,其是通过差示扫描量热法(DSC)由熔融的净焓来确定的。试验编号26的纱线的结晶度为30J/g。

[0056] 实施例4

[0057] 在260℃的温度下使PEF的两个样品经由48-孔喷丝头熔融纺丝,其中一个样品具有85,200的Mw(“样品A”),对应于0.81dl/g的本征粘度,且第二样品具有111,000的Mw(“样品B”),对应于0.99dl/g的本征粘度。将48股长丝结合成纱线,其中一种纱线具有144.2特克斯的线性密度,对应于3.00特克斯/长丝的线性密度(获自样品A的纱线),而第二纱线具有143.3特克斯的线性密度,对应于2.99特克斯/长丝的线性密度(获自样品B的纱线)。获自样品A的纱线原丝具有0.71dl/g的IV,对应于71,600的Mw,而获自样品B的纱线原丝具有0.82的IV,对应于86,600的Mw。使纱线原丝在一个或两个步骤中进行伸展(拉伸)至不同的拉伸比。第一步骤中的拉伸温度为90℃;第二步骤中的温度为100℃或150℃。下表4中示出了所得的线性密度/长丝、断裂韧度和断裂时的伸长率。

[0058] 表4

[0059]

实施 例编 号	样 品	T, °C 第2步	DR, 第1步	DR, 第2步	线性密 度, 特 克斯	韧度, mN/特 克斯	伸长 率%	双折 射率 Δn , 10^{-3}	结晶 度, J/g
27	A	-	2	-	1.45	207	112	33.8	2
28	A	-	2.5	-	1.15	253	60		
29	A	-	3	-	0.98	289	38	66.4	8
30	A	-	3.5	-	0.88	336	21		
31	A	-	4	-	0.71	409	6	142.6	45
32	B	-	2	-	1.48	239	63	37.6	
33	B	-	2.5	-	1.19	302	34		
34	B	-	3	-	1.03	325	11	101.3	34
35	B	-	3.5	-	0.94	447	4.9	118.0	40
36	A	100	2.5	1	1.22	253	72	45.1	2
37	A	100	2.5	1.2	1.02	283	43	64.3	1
38	A	100	2.5	1.4	0.88	331	25		
39	A	100	2.5	1.6	0.78	399	8		
40	A	100	2.5	1.8	0.70	530	5.7		33
41	B	100	2	1.25	1.21	307	34	80.9	3
42	B	100	2	1.5	1.02	347	12	13.6	8
43	B	100	2	1.6	0.98	422	5.6	117.3	17
44	A	150	2.5	1	1.19	153	116	16.6	2
45	A	150	2.5	1.2	1.00	156	87	27.8	19
46	A	150	2.5	1.4	0.88	312	30	121.4	39
47	A	150	2.5	1.6	0.76	410	4	147.5	42
48	A	150	2.5	1.8	0.68	625	4.9	170.8	45
49	B	150	2.5	1	1.23	280	37	98.4	39
50	B	150	2.5	1.2	1.01	324	6	136.3	39
51	B	150	2.5	1.28	0.96	404	4.6	137.0	46
52	B	150	2.5	1.36	0.90	381	6		39

[0060] 结果示出了,当PEF纤维具有75,000的Mw时,其具有更高的韧度。

[0061] 实施例5

[0062] 在290°C温度下将具有89,500的重均分子量Mw(对应于0.84dl/g的本征粘度)的PEF样品经由48-孔喷丝头熔融纺丝。将熔线冷却并纺丝。将48根长丝结合成纱线,其具有13特克斯的线性密度。纱线的IV为0.71dl/g,对应于71.800的Mw。

[0063] 在Barmag AFK 2假捻变形机上处理纱线以生产拉伸变形(textured drawn)纱线。随后,纺丝纱线在变形机中在烤箱中加热,加热至160°C或170°C,以使得其变得有延展性。在这个阶段,以1.6或1.7的拉伸比进行拉伸和扭曲。随后,以喷射空气的方式冷却线并反向扭曲,这产生了卷曲。在该连续步骤结束时,使变形的纱线发生缠结。拉伸比为1.6的纱线具有0.17特克斯的平均线性密度,拉伸比为1.7的纱线具有0.16特克斯的平均线性密度。测量变形纱线的样品的韧度和断裂时的伸长率。如表5中所示,结果示出了30个样品的每一参数的平均值。

[0064] 表5

[0065]

实施例编号	温度, °C	拉伸比	韧度, mN/特克斯	伸长率, %
53	160	1.6	302	23
54	160	1.7	300	8
55	170	1.6	288	20
56	170	1.7	289	15

[0066] 该实施例示出能够以令人满意的韧度制造带有织的纱线。

[0067] 实施例6

[0068] PEF的样品(本征粘度为0.66dl/g)用于与聚对苯二甲酸乙二醇酯(“PET”)的多种混合物中。所使用的PET具有0.64dl/g的本征粘度。将该聚合物,或聚合物混合物熔融至270°C的温度并在270°C的温度下经由72-孔喷丝头进行熔融纺丝。将72股长丝结合成纱线。在60°C、100°C和100°C下在三个步骤中将纱线拉伸至2.5的最终拉伸比5。确定纱线的线性密度/长丝,并且发现其为 0.56 ± 0.01 特克斯。除了韧度和伸长率之外,还通过在第三步骤中拉伸该纱线直至其断裂来确定最大拉伸比。表6中示出了结果。

[0069] 表6

[0070]

实施例编号	PET, wt%	PEF, wt%	韧度, mN/特克斯	伸长率, %	最大拉伸比
57	100	0	145	67.2	4.2
58	99	1	151	59.7	4.2
59	98	2	166	58.2	4.2
60	95	5	158	56.7	4.4
61	90	10	138	69.6	4.2
62	80	20	134	64.6	4.2

[0071] 结果示出了PEF能够以不同的量成功地与PET混合,以产生具有类似于PET的性质的纤维。当PEF的量高达10wt%时,韧度甚至得到了进一步改善。

[0072] 比较例7

[0073] 以30,000的数均分子量制备聚三亚甲基-2,5-咪喃二羧酸酯(也被称为聚丙烯-2,5-咪喃二羧酸酯,下文中称为“PPF”)的样品。聚合物的溶解温度为约178-179°C。由于较低的溶解温度,将该聚合物熔融至210°C的温度并经由48-孔喷丝头熔融纺丝。将熔线冷却并纺丝。将48股长丝结合成纱线,其线性密度为110特克斯,对应于线性密度为2.29特克斯/长丝。在纺丝的过程中,喷丝头中的压力增加,以使得纺丝被迫中断。

[0074] 在不同温度下拉伸该纱线。由于PPF的玻璃化转变温度为约50-51°C,因此拉伸温度可低于用于PEF的拉伸温度。低于60°C的温度导致纱线断裂。在高于80°C的温度下拉伸会导致纤维中的不希望的低水平定向和结晶化。因此,将该拉伸温度保持在60°C和80°C之间。

[0075] 在不同温度下在两个步骤中以不同的拉伸比(“DR”)拉伸所获得的纱线。表7中示出了拉伸条件和纱线的所获得的韧度。

[0076] 表7

[0077]

实施 例编 号	DR, 第1步	温度,第 1步,°C	DR, 第2步	温度,第 2步,°C	线性密 度,特克 斯	韧度, mN/特 克斯	伸 长 率, %
63	2	62	2	70	0.59	130	21
64	2	62	2.25	70	0.53	100	14

[0078] 结果示出了,当PPF纤维已被纺丝并拉伸至约0.5至0.6特克斯的线性密度时,韧度不能令人满意地低。

[0079] 实施例8

[0080] 在264°C温度下将重均分子量 M_w 为57,700(对应于本征粘度为0.60dl/g)的PEF样品经由48-孔喷丝头熔融纺丝。将熔线冷却,取出放在以1500rpm的速度旋转的辊上,并纺丝。将48股长丝结合成纱线,其线性密度为33.4特克斯,对应于线性密度为0.70特克斯/长丝。纱线的IV为0.48dl/g,对应于 M_w 为43,100。

[0081] 在110°C下拉伸该纱线,之后在155°C下将其热固化。所得的纱线所具有的结晶度大于40J/g,其 T_g 为约80°C且熔解温度为212°C。在沸水中的收缩率小于5%。

[0082] 表8中示出了纱线的其它性质。

[0083] 表8

实施 例编 号	拉伸比	线性密度, 特克斯	韧度, mN/ 特克斯	伸长率, %
65	-(原丝)	0.70	132	223
66	2.5	0.28	239	22