



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104011126 B

(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201280065123.2

(22)申请日 2012.12.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104011126 A

(43)申请公布日 2014.08.27

(30)优先权数据
61/582189 2011.12.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/071692 2012.12.27

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/101854 EN 2013.07.04

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 K.奥珀

(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

(51)Int.Cl.
C08L 5/00(2006.01)
D01D 5/06(2006.01)
D01F 9/00(2006.01)

审查员 郑琼娟

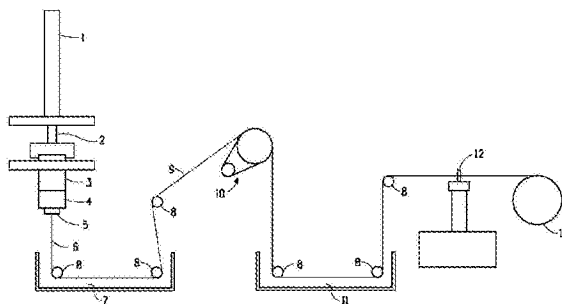
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

包含1,3-葡聚糖的纤维组合物及其制备方法

(57)摘要

本发明是一种包含聚(α(1→3)葡聚糖)和离子液体的溶液。所述溶液还可包含为水或离子液体的非溶剂。所述溶液适用作纺丝溶液以制备聚(α(1→3)葡聚糖)纤维,无需首先衍生化所述聚(α(1→3)葡聚糖)。



包含1,3-葡聚糖的纤维组合物及其制备方法

[0001] 本专利申请要求美国临时申请61/582,187和61/582,189的优先权,它们均提交于2012年12月30日,全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0002] 本发明涉及由 $\alpha(1\rightarrow3)$ 多糖形成的纤维,以及制备所述纤维的方法。更具体地,本发明涉及使用离子液体作为溶剂的包含 $\alpha(1\rightarrow3)$ 多糖的纤维纺丝溶液。

[0003] 纤维素,一种由 $\beta(1\rightarrow4)$ 连接的葡萄糖组成的多糖,其通过天然过程形成,(Applied Fiber Science,F.Happey,Ed.,Chapter8,E.Atkins,Academic Press,New York,1979)已经成为用于制造纺织物、膜和树脂的优异纤维。棉花,一种尤其高纯度形式的天然存在的纤维素,它在纺织物应用方面的有益特性是熟知的。

[0004] 商业纤维素纤维如棉花和人造丝越来越多地呈现出与土地利用和环境印记相关的可持续性问题的可持续性。这可能是导致研究水平提高到包含具有纤维素材料和纤维素来源的材料可持续性更高的溶液的聚酯纤维共混物的纺织物的显著因素。可期望使用其他基于葡萄糖的多糖制备纤维和其他纤维素材料-例如膜、纤维和树脂,它们可由可再生资源经济地生产。此外,可期望使用环保材料制备此类产品。

[0005] 聚($\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖)是一种葡聚糖聚合物,其特征在于具有 $\alpha(1\rightarrow3)$ 糖苷键,其已通过使蔗糖的水性溶液与葡糖基转移酶(gtfJ)接触而分离,该酶分离自唾液链球菌(*Streptococcus salivarius*) (Simpson等人,Microbiology,141:1451-1460,1995)。聚($\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖)是指由通过糖苷键连接的D-葡萄糖单体组成的多糖。由聚($\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖)制备的膜耐受至多150°C的温度并相对于得自 $\beta(1\rightarrow4)$ 连接的多糖的聚合物具有优点(Ogawa等人,Fiber Differentiation Methods,47:353-362,1980)。

[0006] 美国专利7,000,000公开了包含己糖单元的多糖纤维的制备,其中在聚合物内至少50%的己糖单元经由($\alpha(1\rightarrow3)$ 糖苷键,利用gtfJ酶连接。在聚合反应中,gtfJ酶利用蔗糖作为底物,产生聚($\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖)和果糖作为末端产物(Simpson等人,Microbiology,141:1451-1460,1995)。

[0007] 美国专利7,000,000公开了用于从乙酰化的聚($\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖)的液晶溶液制备纤维的方法。将因此制备的纤维去乙酰化产生聚($\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖)纤维。

[0008] W02011056924公开了作为某些聚合物(包括生物聚合物和合成聚合物)溶剂的离子液体组合的用途。可期望离子液体作为溶剂,因为它们环保、易于加工、成本低廉、以及其他潜在的有益效果。

[0009] Rogers在Journal of the American Chemical Society (J.Am.Chem.Soc.,第124卷,4974-4975(2002))中以及Cai在Journal of Applied Polymer Science (Journal of Applied Polymer Science,第115卷,1047-1053(2010))中描述了纤维素的离子液体溶液。

[0010] 虽然聚($\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖)和纤维素聚合物在许多方面相似,但是聚($\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖)在离子液体中不表现出与纤维素聚合物相同的溶解度。

[0011] 可期望提供聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)的离子液体溶液用于工业方法,其中葡聚糖纤维不需要对纤维进行进一步的脱酰反应。另外,可期望使用离子液体作为溶剂提供聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)溶液,但是其中聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)可从纤维纺丝操作中的溶液中回收。

发明内容

[0012] 在一个方面,本发明的实施例是包含聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)和含有阳离子和卤离子或羧酸根抗衡离子的离子液体的溶液,所述阳离子选自1-乙基,3-甲基咪唑⁺;1-丁基,3-甲基咪唑⁺、1-己基,3-甲基咪唑⁺、以及它们的混合物。在一个实施例中,所述溶液是各向同性的。

[0013] 在另一方面,本发明的实施例是用于从离子液体中的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)溶液中纺制纤维的方法,所述方法包括以下步骤:

[0014] a) 通过混合以下物质形成混合物:(i) 包含阳离子和卤离子或羧酸根抗衡离子的离子液体,所述阳离子选自1-乙基,3-甲基咪唑⁺;1-丁基,3-甲基咪唑⁺、1-己基,3-甲基咪唑⁺、以及它们的混合物;和(ii) 聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖);所述溶液具有5至25重量%的固含量;

[0015] b) 在搅拌下加热所述混合物至低于离子液体的沸点的温度以获得葡聚糖纺丝溶液;

[0016] c) 使所述纺丝溶液流过喷丝头,从而形成纤维纱线;

[0017] d) 使所述纤维纱线接触凝固液,所述凝固液特征在于pH在0至7的范围内,从而形成聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)纤维。

附图说明

[0018] 图1是适用于己糖聚合物的液晶溶液的气隙或湿纺丝以形成多糖纤维的设备的示意图。

具体实施方式

[0019] 本发明的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)组合物包含通过经由葡糖基转移酶的作用聚合蔗糖获得的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物,如美国专利7,000,000所述,该专利视同全文以引用方式并入本文。

[0020] 本发明的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物适用作纤维、膜、或树脂。本发明的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物尤其适用作纤维。在本专利申请中用于形成纤维的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物必须溶解在溶液中以形成纺丝液,即,从其中可回收葡聚糖纤维的组合物。

[0021] 出于本发明的目的,“可溶解的”是指葡聚糖/离子溶剂混合物不具有两个或更多个不同的相,和/或在混合物中不存在可见的颗粒或凝聚物。

[0022] 适用作本发明纤维的葡聚糖聚合物具有至少10,000Da的数均分子量(Mn)。可期望本发明的聚合物具有100,000Da或更高的分子量。

[0023] 根据本发明制备的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)纤维的所关注的性能包括但不限于旦尼尔、韧度、断裂伸长率、和初始模量。任何特定用途的纤维适用性一般涉及在这些性能和其

他纤维性能之间的权衡。此外,加工参数也是权衡的一部分。

[0024] 在本文方法的一个实施例中,喷丝头是多孔喷丝头,并且多个平行长丝在纺丝期间产生。长丝可在凝结后成束以形成多根长丝的纱线。

[0025] 在一个可供选择的实施例中,喷丝头是单孔喷丝头,并且产生单丝。在单丝实施例中,纤维具有至少25的旦尼尔。在另一个实施例中,旦尼尔为至少50。在另一个实施例中,旦尼尔为至少100。一般来讲,优选较细的旦尼尔。

[0026] 根据本文方法制备的纤维特征在于至少0.25克/旦尼尔(gpd),优选地至少0.50gpd的韧度;30至约60gpd的模量;以及1至10%的断裂伸长率。

[0027] 在本发明溶液中适用作聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物的溶剂的离子液体包含阳离子和卤离子或羧酸根抗衡离子,所述阳离子选自1-乙基,3-甲基咪唑⁺;1-丁基,3-甲基咪唑⁺,1-己基,3-甲基咪唑⁺、以及它们的混合物。羧酸盐是优选的。

[0028] 1-乙基,3-甲基咪唑⁺羧酸盐是优选的。1-乙基,3-甲基咪唑⁺乙酸盐是最优选的。

[0029] 在一个实施例中,本文溶液是各向同性的。

[0030] 在一个实施例中,本文溶液还包含非溶剂,其相对于溶剂加上非溶剂的总重量可以至多50重量%存在。优选地,非溶剂以按溶剂加上非溶剂的重量计10至30%的浓度存在。

[0031] 在一个实施例中,本发明是聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物/离子液体溶液,其可用于纺制葡聚糖纤维(本文称为“葡聚糖纺丝溶液”)。适于根据本发明制备纤维的葡聚糖纺丝溶液包含5至25重量%的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物。在一个实施例中,葡聚糖纺丝溶液包含10至20重量%的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物。在另一个实施例中,葡聚糖纺丝溶液包含10至16重量%的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物。

[0032] 根据本领域的操作,在溶液中的聚合物的重量百分比(重量%)已知为“固含量”或“%固体”,其根据本文定义和使用为溶质质量除以溶液质量。

[0033] 适用于本发明的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物不是衍生化用于例如相应的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)乙酸盐聚合物,而是为了形成溶液和纺丝纤维。虽然衍生化扩展了组合物和可制备纤维的条件范围,它也需要附加的水解步骤以将葡聚糖衍生物重新转化成纯的聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物。从在纺制后去除水解步骤的意义上说,本发明代表了对本领域的改善。

[0034] 本发明的葡聚糖纺丝溶液通过包括使葡聚糖聚合物与离子液体溶剂接触的步骤的方法获得。出于本发明的目的,术语“离子液体溶剂”将涵盖多个离子液体溶剂的混合物,或一种或多种纯离子液体溶剂与非溶剂的混合物,只要所得混合物保持聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物的溶剂。可在搅拌或搅动条件下将聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物加入到溶剂中,或者可在搅拌或搅动条件下将溶剂加入到葡聚糖中。在一个实施例中,聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物在环境温度下被混入离子液体,然后在搅拌条件下加热至高于室温但是低于离子液体溶剂的沸点的温度。在一个可供选择的实施例中,组分在搅拌条件下混合,并且同时加热至高于室温但是低于离子液体溶剂的沸点的温度。在另一个可供选择的实施例中,将离子液体溶剂预热至高于室温但是低于离子液体溶剂的沸点的温度,然后在搅拌条件下混入聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物。优选的是在室温下混合聚(α (1 \rightarrow 3)葡聚糖)聚合物与离子液体溶剂,然后在搅拌条件下逐渐加热至低于离子液体溶剂的沸点的温度。加热速率优选地为介

于1和2度之间/分钟。应控制温度以获得有利于高效混合的溶液粘度。

[0035] 在另一方面,本发明是用于由葡聚糖组合物纺制葡聚糖纤维的方法,该方法包括以下步骤:

[0036] a) 通过混合以下物质形成混合物:(i) 包含阳离子和卤离子或羧酸根抗衡离子的离子液体,所述阳离子选自1-乙基,3-甲基咪唑 $^{+}$;1-丁基,3-甲基咪唑 $^{+}$ 、1-己基,3-甲基咪唑 $^{+}$ 、以及它们的混合物;和(ii) α (1 \rightarrow 3) 葡聚糖;所述溶液具有5至25重量%的固含量;

[0037] b) 在搅拌条件下加热所述混合物至低于离子液体的沸点的温度以获得葡聚糖纺丝溶液;

[0038] c) 使所述纺丝溶液流过喷丝头,从而形成纤维纱线;

[0039] d) 使所述纤维纱线接触凝固液,所述凝固液特征在于pH在0至7的范围内,从而形成聚(α (1 \rightarrow 3) 葡聚糖) 纤维。

[0040] 在一个实施例中,适用于本发明的纤维纺丝方法的聚(α (1 \rightarrow 3) 葡聚糖) 特征在于至少10,000Da的 M_n 。在另一个实施例中, M_n 为至少100,000Da。

[0041] 在另一方面,本发明是用于从本文所述的纺丝溶液中获取葡聚糖纤维的方法。用于纺制葡聚糖乙酸盐纤维的方法在美国专利7,000,000中有所描述。在该专利中描述的方法基本上与本文使用的方法相同,不同的是葡聚糖纤维得自本文所述的纺丝溶液。

[0042] 图1是适用于本文的纤维纺丝方法的设备的示意图。蜗轮驱动装置,1,驱动活塞,2,以受控的速率至活塞,装配至纺丝仓3中。纺丝仓可容纳过滤器组件。合适的过滤器组件包括100和325目不锈钢筛。纺丝组合件,5,包括喷丝头和任选地不锈钢筛作为喷丝头的预过滤器。从其制备的挤出的长丝,6,任选地定向通过惰性的非凝固层(通常为气隙)并进入液体凝固浴,7,挤出物可以是,但不一定是,定向往复通过导轨间的浴槽,8,其通常是由Teflon[®] PTFE制成的。图1中只示出了一个穿过浴槽的通道。离开凝固浴,7,然后淬火长丝,9,可任选地使用独立地驱动的辊定向通过拉伸区,10,围绕其从而包封淬火的长丝。淬火长丝可任选地定向通过第二液体浴,11,其允许进行进一步处理,例如附加的溶剂提取、洗涤或拉伸挤出的长丝。然后使用卷绕辊,13,将如此制备的长丝定向通过遍历机构以使纤维均匀分布在线轴12上,并且收集在塑料或不锈钢的线轴上。在一个实施例中,所述方法包括多个独立地驱动的辊。

[0043] 纺丝溶液可如上所述混合离子液体、非溶剂(如果需要)、和聚(α (1 \rightarrow 3) 葡聚糖) 进行制备。溶液中的聚(α (1 \rightarrow 3) 葡聚糖) 的固含量相对于溶液的总重量在5至25重量%的范围内,优选5至20重量%。在低于5重量%的葡聚糖浓度下,溶液粘度大幅下降。形成高于16重量%的溶液浓度越来越成问题。在16至20重量%的范围内,通常需要不断细化的溶液形成技术。本文发明人相信先进的混合技术将允许形成具有多达25%固体的溶液,但是该水平的固含量尚未在下文的特定实施例中获得。

[0044] 在任何给定的实施例中,葡聚糖的溶解度极限是分子量、离子液体溶剂/非溶剂比率、混合持续时间、形成溶液时溶液的粘度、溶液受到的剪切力和混合发生时的温度的函数。一般来讲,其他条件相同情况下低分子量葡聚糖会比高分子量更易溶。一般来讲,更高的剪切混合、更长的混合时间和更高的温度与更高的溶解度相关联。用于混合的最高温度受到溶剂的沸点的限制。最佳的离子液体溶剂/非溶剂比率可根据混合方法的其他参数而发生改变。

[0045] 在本文方法的一个实施例中,纺丝溶液是各向同性的。

[0046] 本发明还描述于以下具体的实施例中,但不受它们的限制。

[0047] 葡糖基转移酶 (gtfJ) 的制备

[0048] 材料

[0049] 透析管 (Spectrapor25225-226,12000截留分子量) 购自 VWR (Radnor, PA); 葡聚糖和乙醇购自 Sigma Aldrich。蔗糖购自 VWR; 7153 消泡剂购自 Cognis Corporation (Cincinnati, OH); 所有其他化学制品购自此类化学制品的常用供应商。

[0050] 种子培养基

[0051] 用于发酵罐培养起始培养物的种子培养基, 包含: 酵母提取物 (Amberx695, 5.0克/升, g/L), K₂HPO₄ (10.0g/L), KH₂PO₄ (7.0g/L), 二水合柠檬酸钠 (1.0g/L), (NH₄)₂SO₄ (4.0g/L), MgSO₄七水合物 (1.0g/L) 和柠檬酸铁铵 (0.10g/L)。使用5N氢氧化钠或H₂SO₄将培养基的pH调节至6.8, 并且培养基在烧瓶中灭菌。灭菌后加入葡萄糖 (20mL/L的50%重量/重量溶液) 和氨苄青霉素 (4mL/L的25mg/mL原液)。

[0052] 发酵罐培养基

[0053] 在发酵罐中使用的生长培养基包含: KH₂PO₄ (3.50g/L), FeSO₄七水合物 (0.05g/L), MgSO₄七水合物 (2.0g/L), 二水合柠檬酸钠 (1.90g/L), 酵母提取物 (Ambrex695, 5.0g/L), 7153消泡剂 (0.25毫升/升, mL/L), NaCl (1.0g/L), CaCl₂二水合物 (10g/L), 和NIT痕量元素溶液 (10mL/L)。NIT痕量元素溶液包含一水合柠檬酸 (10g/L), MnSO₄水合物 (2g/L), NaCl (2g/L), FeSO₄七水合物 (0.5g/L), ZnSO₄七水合物 (0.2g/L), CuSO₄五水合物 (0.02g/L) 和 NaMoO₄二水合物 (0.02g/L)。灭菌后加入葡萄糖 (12.5g/L的50%重量/重量溶液) 和氨苄青霉素 (4mL/L的25mg/mL原液)。

[0054] 构建葡糖基转移酶 (gtfJ) 表达菌株

[0055] 使用针对在大肠杆菌 (E. coli) 中表达优化过的密码子合成来自唾液链球菌 (Streptococcus salivarius) (ATCC25975) 的编码成熟葡糖基转移酶 (gtfJ; EC2.4.1.5; GENBANK[®] AAA26896.1, SEQ ID NO:3) 的基因 (DNA2.0, Menlo Park CA)。将核酸产物 (SEQ ID NO:1) 亚克隆进 pJexpress404[®] (DNA2.0, Menlo Park CA) 以生成标识为 pMP52 (SEQ ID NO:2) 的质粒。质粒 pMP52 用于转化大肠杆菌 (E. coli) MG1655 (ATCC47076[™]) 以生成标识为 MG1655/pMP52 的菌株。用于构建葡糖基转移酶表达菌株的所有方法是本领域熟知的, 并且可由相关领域的技术人员实施, 无需过度实验。

[0056] 在发酵中制备重组gtfJ

[0057] 在发酵罐中产生重组gtfJ酶起始于制备表达gtfJ酶的大肠杆菌 (E. coli) 菌株 MG1655/pMP52 的前种子培养物, 如实例1所述进行构建。将种子培养基的10mL等分试样加入125mL一次性带挡板烧瓶中并用1.0mL在20%甘油中的大肠杆菌 (E. coli) MG1655/pMP52 培养物接种。使该培养物在37°C、300转/分钟 (rpm) 振荡条件下生长3小时。

[0058] 发酵罐中起始的种子培养物通过将0.5L种子培养基加入到2L振荡烧瓶中进行制备。将1.0mL前种子培养物无菌转移到烧瓶中的0.5L种子培养基中, 并且在37°C和300rpm条件下培养5小时。在光密度550nm (OD₅₅₀) > 2下将种子培养物转移到14L发酵罐 (Braun (Perth Amboy, NJ)) 中, 该发酵罐包含8L上述发酵罐培养基, 温度为37°C。

[0059] 允许大肠杆菌MG1655/pMP52细胞在发酵罐中生长并且当培养基中的葡萄糖浓度下降至0.5g/L时开始葡萄糖进料(50%重量/重量葡萄糖溶液,其包含1%重量/重量的MgSO₄·7H₂O)。进料开始时为0.36克进料/分钟(g进料/分钟)并每小时分别逐渐提高至0.42、0.49、0.57、0.66、0.77、0.90、1.04、1.21、1.41、1.63、1.92、2.2g进料/分钟。随后当葡萄糖浓度超过0.1g/L时,速率通过降低或暂时停止葡萄糖进料保持恒定。在培养基中的葡萄糖浓度使用YSI葡萄糖分析仪(YSI (Yellow Springs, Ohio))进行监控。

[0060] 当细胞达到OD₅₅₀为70时,通过加入9mL 0.5M IPTG(异丙基-β-D-1-硫代半乳糖苷)开始诱导葡糖基转移酶活性。溶解氧(DO)浓度控制在25%的空气饱和度。首先通过叶轮搅拌速率(400至1200rpm)并且随后通过通风速率(2至10标准升/分钟,slpm)控制DO。将pH控制在6.8。NH₄OH(14.5%重量/体积,w/v)和H₂SO₄(20%w/v)用于pH控制。将回压保持在0.5巴。在不同的间隔(20、25和30小时),将5mL 7153消泡剂加入到发酵罐中以抑制发泡。在加入IPTG后通过离心8小时收获细胞并将其储存在-80℃作为细胞浆。

[0061] 由细胞浆制备gtfJ粗制酶提取物

[0062] 将上文获取的细胞浆悬浮在pH7.2的150g/L的50mM磷酸钾缓冲液中,制备浆液。在12,000psi(Rannie-型设备,APV-1000或APV16.56)下将浆液匀化并且将匀浆冷却至4℃。伴随着适中的有力搅拌,每升细胞匀浆加入50g絮凝物溶液(Aldrich no.409138,在pH7.0的5%的50mM磷酸钠缓冲液中)。将搅拌降低至轻度搅拌,保持15分钟。随后通过在5-10℃,在4500rpm下离心3小时澄清细胞匀浆。包含粗制gtfJ酶提取物的上清液用30千道尔顿(kDa)的截留膜进行浓缩(大约5X)。gtfJ酶溶液中的蛋白质浓度通过二喹啉甲酸(BCA)蛋白测定法(Sigma Aldrich)测定为4-8g/L。

[0063] 聚(α(1→3)葡聚糖)的制备

[0064] 所有材料购自VWR或Sigma Aldrich。在带有搅拌和温度控制的150加仑带玻璃衬里的反应器中,通过混合75kg蔗糖(VWR#BDH8029)、500g葡聚糖T-10(Sigma#D9260)、3.4kg磷酸钾缓冲液(用10kg 10%KOH(aq.)调节至pH7.0)以制备约394千克的水性溶液。按表1列出的量加入所有成分。随后向溶液中加入32单位/升的酶,该酶如本文所述进行制备,然后加入附加的1L去离子水并在25℃下适度混合72小时。将所得的葡聚糖固体转移至Zwag过滤器除去母液。滤饼经由用大约150kg水置换3次进行洗涤。最后用100L甲醇进行两次附加的置换洗涤。用60℃夹套真空干燥所述材料。收率:6.6kg白色片状固体。本文将如此制备的聚(α(1→3)葡聚糖)聚合物称为聚合物P1。

[0065] 聚(α(1→3)葡聚糖)聚合物溶液

[0066] 离子液体1-丁基-3-甲基咪唑𬝓乙酸盐和1-乙基-3-甲基咪唑𬝓乙酸盐购自BASF。离子液体氯化1-己基-3-甲基咪唑𬝓和氯化1-乙基-3-甲基咪唑𬝓购自Sigma-Aldrich。离子液体氯化1-丁基-3-甲基咪唑𬝓购自Fluka。

[0067] 实例1

[0068] 在手套箱中,一个20mL的玻璃小瓶填充有1.99g 1-乙基,3-甲基咪唑𬝓乙酸盐(EMIMAc)。从手套箱中移除小瓶并加入0.20g聚合物P1,使得固含量达到9.3重量%。所述容器配有顶盖,穿过顶盖配有一个穿过隔膜的聚丙烯搅拌棒。内容物用塑料搅拌器手动混合并置于ReactiTherm™加热和搅拌模块(Pierce (Rockford, IL))中,其带有一个氮入口,通过一个针插穿隔膜。下文的Reacti-Therm将称为“加热块”。样品在室温下搅拌大约15分钟。随

后将加热块的设定点温度提高到50℃。在约60分钟后,将设定点温度提高到80℃。在约附加的60分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点温度提高到100℃。在附加的120分钟后,P1在实验结束时溶解。在冷却时,P1保留在溶液中。

[0069] 实例2

[0070] 重复在实例1中用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入1.96g EMIMAc和0.27g聚合物P1。固含量为12.0重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在50分钟后,观察到粘度的提高。随后将设定点温度提高到80℃。在附加的55分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点温度提高到100℃。在附加的180分钟后,聚合物P1溶解。在冷却时,P1保留在溶液中。

[0071] 实例3

[0072] 重复在实例1中用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入2.0g EMIMAc和0.35g聚合物P1。固含量为15.0重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在50分钟后,观察到粘度的提高。随后将设定点温度提高到80℃。在附加的55分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点温度提高到100℃。在附加的230分钟后,聚合物P1溶解。在冷却时,P1保留在溶液中。

[0073] 实例4

[0074] 重复在实例3中用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入1.79g EMIMAc。加入0.27g聚合物P1连同0.19g去离子水。固含量为12.1重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在40分钟后,随后将设定点温度提高到80℃。在附加的50分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点温度提高到100℃。在附加的70分钟后,聚合物P1溶解。

[0075] 实例5

[0076] 重复在实例3中用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入1.79g EMIMAc。加入0.35g聚合物P1连同0.19g去离子水。固含量为14.9重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在40分钟后,随后将设定点温度提高到80℃。在附加的50分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点温度提高到100℃。在附加的70分钟后,聚合物P1溶解。

[0077] 实例6

[0078] 重复在实例3中用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入1.62g EMIMAc。加入0.22g聚合物P1连同0.42g去离子水。固含量为10.0重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在40分钟后,随后将设定点温度提高到80℃。在附加的65分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点温度提高到100℃。在附加的75分钟后,聚合物P1溶解。

[0079] 实例7

[0080] 重复在实例3中用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入1.41g EMIMAc。加入0.27g聚合物P1连同0.61g去离子水。固含量为11.9重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在45分钟后,观察到粘度的提高。随后将设定点温度提高到80℃。在附加的60分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点温度提高到100℃。在附加的145分钟后,聚合物P1溶解。

[0081] 实例8

[0082] 重复在实例3中用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入1.40g EMIMAc。加入0.36g聚合物P1连同0.59g去离子水。固含量为15.2重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在45分钟后,观察到粘度的提高。随后将设定点温度提高到80℃。在附加的60分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点温度提高到100℃。在附加的145分钟后,如此制备的混合物冷却至室温并保持在约15小时。随后将混合物再次加热至80℃保持180分钟,随后观察到聚合物P1已经溶解。

[0083] 实例9

[0084] 重复在实例3中用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入1.41g EMIMAc。加入0.23g聚合物P1连同0.63g去离子水。固含量为10.0重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在50分钟后,观察到粘度的提高。随后将设定点温度提高到80℃。在附加的55分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点温度提高到100℃。在附加的80分钟后,聚合物P1溶解。

[0085] 比较例A

[0086] 重复在实例1中使用的用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入2.0g1-丁基,3-甲基咪唑𬝓乙酸盐(BMIMAc)而非EMIMAc。加入0.21g聚合物P1。固含量为9.3重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在60分钟后,随后将设定点温度提高到80℃。在附加的60分钟后,随后将设定点温度提高到100℃。在附加的120分钟后,观察到聚合物P1尚未溶解。

[0087] 比较例B

[0088] 重复在比较例A中使用的用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入2.0g氯化1-乙基,3-甲基咪唑𬝓(EMIMCl)而非BMIMAc。加入0.22g聚合物P1。固含量为10.0重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在40分钟后,随后将设定点温度提高到80℃。在附加的50分钟后,观察到EMIMCl已经熔融。随后将设定点温度提高到100℃。在附加的240分钟后,观察到聚合物P1尚未溶解。

[0089] 实例10

[0090] 重复在比较例A中使用的用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入2.0g氯化1-丁基,3-甲基咪唑𬝓(BMIMCl)而非EMIMAc。加入0.23g聚合物P1。固含量为10.1重量%。在室温下搅拌大约3分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在40分钟后,随后将设定点温度提高到80℃。在附加的50分钟后,随后将设定点温度提高到100℃。在附加的80分钟后,观察到一些粘度的提高。在100℃下240分钟后,聚合物P1已经部分溶解。

[0091] 实例11

[0092] 重复在实例1中用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入40.1g EMIMAc和5.5g聚合物P1。固含量为12.1重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到100℃。在240分钟后,停止加热。将所得溶液冷却至室温过夜,同时保持在加热块中。在从而冷却的溶液中观察到颗粒物。将溶液再次加热到100℃。在90分钟后,观察到聚合物已经溶解。从而形成的溶液再次冷却至室温。

[0093] 实例12

[0094] 重复在实例11中用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法，不同的是加入36.05g EMIMAc。将5.44g聚合物P1和4.04g去离子水加入到EMIMAc中。固含量为11.9重量%。在室温下搅拌大约15分钟后，随后将加热块的设定点温度提高到100℃。在240分钟后，停止加热。将所得溶液冷却至室温过夜，同时保持在加热块中。观察到聚合物已经溶解。

[0095] 实例13-15

[0096] 从在实例11中制备的溶液中纺制纤维，利用如图1所示的纺丝设备，其带有从长丝途径中移除的驱动辊，10。在图1中描绘的设备发生改变，从长丝途径中移除了驱动辊，10，以及第二液体浴，11。纺丝拉伸通过比喷丝头处的喷射速度更快地运行卷绕机获得。纺丝组合件具有过滤器组件，其由100目和325目的筛网组成。喷丝头由单个圆孔组成，其具有0.005英寸的直径。喷丝孔具有6.000的L/D比。将长丝直接纺制到冰醋酸中，其具有如图1所示设为最小的气隙。冰醋酸凝固浴的长度为4.4英尺。将凝固的纤维导向速度控制卷绕机，其具有遍历引导件，并且在线轴上以表1所示的卷绕速度进行卷绕。将纤维线轴浸泡在如表1所示的介质中过夜，并且随后取出并风干，然后纤维进行物理测量。表1给出纺丝条件，其用于在实例15-17中制备的纤维。这些条件包括纺丝溶液向喷丝头的泵送速率、纺丝溶液排出喷丝孔的喷射速度、气隙长度、纺丝溶液温度、卷绕速度、和纺丝拉伸因数 (SSF) (其为卷绕速度对喷射速度的比率)。

[0097] 使用符合ASTM标准Standard Methods D3822and D1577 (Option C) 的方法和器械测量物理特性诸如韧度、伸长和初始模量，不同的是试样长度为10英寸。记录的结果是3至5个单独纱线测试的平均值。

[0098] 表1示出了如此制备的长丝的特性。这些包括生产的纤维的旦尼尔、和物理特性如以克/旦尼尔 (gpd) 表示的韧度 (T)、断裂伸长率 (E, %)、和以gpd表示的初始模量 (M)。

[0099] 实例16

[0100] 以实例13-15的方式纺制纤维，但是利用实例12的纺丝溶液。纺丝条件和纤维特性在表1中示出。

[0101]

表 1			
实例 13	实例 14	实例 15	实例 16

[0102]

溶剂:	EMIMoAC	EMIMoAC	MIMoAC	EMIMoAC/水 (90:10 重量/重量)
%固体	12	12	12	12
泵速率(mL/min)	80	80	40	80
喷射速度(ft/min)	20	20	10	20
气隙	1/2"	1/2"	7/16"	1/2"
温度(°C)	24	24	23	24
卷绕速度	14.5	20.0	12.0	34
S.S.F.	0.7	1.0	1.2	1.7
韧度(gpd)	0.50	0.51	0.58	0.32
伸长率(%)	4.3	2.5	5.1	2.6
模量(gpd)	34	40	36	36
旦尼尔(g)	86	58	34	49

[0103] 1-孔-直径=0.005;L/D=6.000

[0104] 实例17

[0105] 重复在实例1中使用的用于填充20mL玻璃小瓶的设备、材料、和方法,不同的是加入2.74g氯化1-己基,3-甲基咪唑鎓(HMIMCl)而非BMIMAc,并且加入0.23g聚合物P1。固含量为10重量%。在室温下搅拌大约15分钟后,随后将加热块的设定点温度提高到50°C。在60分钟后,随后将设定点温度提高到80°C。在附加的60分钟后,随后将设定点温度提高到100°C。在附加的30分钟后,观察到粘度的提高和P1的一些溶解。在100°C下120分钟后,似乎尚未发生进一步的溶解。

[0106] 实例18

[0107] 在手套箱中一个20mL的玻璃小瓶填充有0.75g EMIMAc和0.25gBMIMAc,随后通过涡旋小瓶进行混合。接下来,在手套箱外加入0.12g聚合物P1。固含量为11.0重量%。小瓶配有顶盖,穿过顶盖配有一个穿过隔膜的聚丙烯搅拌棒。内容物用塑料搅拌器手动混合并置于加热块中,其带有一个氮入口,通过一个针插穿隔膜。样品在室温下搅拌大约15分钟。随后将加热块的设定点温度提高到50°C。在约60分钟后,将设定点温度提高到80°C。在附加的约60分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点温度提高到100°C。在附加的120分钟后,观察到聚合物已经溶解。

[0108] 实例19

[0109] 重复实例18中的设备、材料、和方法,不同的是加入1.5g EMIMAc和0.5g BMIMAc并混合。随后加入0.36g聚合物P1。固含量为15.2重量%。在室温下搅拌15分钟后,将加热块的温度设定点设为50°C。在40分钟后,将设定点提高到80°C。在附加的55分钟后,观察到一些溶解现象。随后将设定点提高到100°C。在附加的120分钟后,观察到聚合物已经溶解。

[0110] 实例20

[0111] 重复实例1中的设备、材料、和方法,不同的是加入2.0g EMIMAc而非BMIMAc。加入0.50g聚合物P1。固含量为20重量%。在如实例1所述的加热循环结束时观察到聚合物的部分溶解已经发生。

[0112] 比较例C

[0113] 在手套箱中一个20mL的玻璃小瓶填充有1.0g EMIMOAc和1.0gBMIMOAc,随后通过涡旋小瓶进行混合。接下来,在手套箱外加入0.23g聚合物P1,这使固含量达到10重量%。所述容器配有顶盖,穿过顶盖配有一个穿过隔膜的聚丙烯搅拌棒。内容物用塑料搅拌器手动混合并置于反应器块中,其带有一个氮入口,通过一个针插穿隔膜。样品在室温下搅拌大约15分钟。随后将加热块的设定点温度提高到50℃。在约60分钟后,将设定点温度提高到80℃。在另一个大约60分钟后,观察到聚合物的一些溶解现象。随后将温度提高到100℃。在附加的120分钟后,聚合物保持部分溶解。

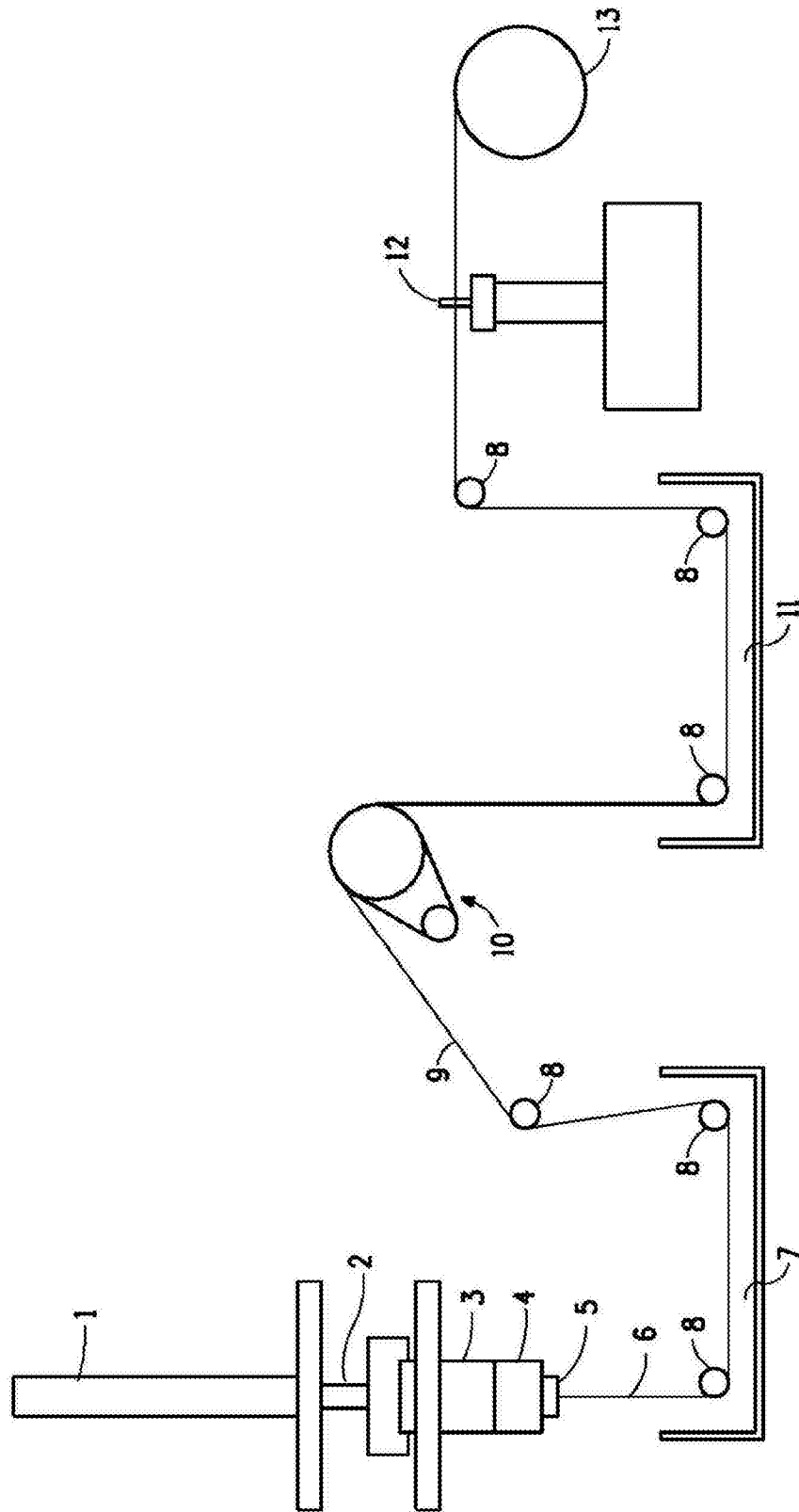


图1