



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101389803 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200780006952.2

D06M 15/285(2006.01)

(22) 申请日 2007.04.06

D06M 101/28(2006.01)

(30) 优先权数据

124681/2006 2006.04.28 JP

(56) 对比文件

JP 2004-218111 A, 2004.08.05, 说明书第
[0040]-[0046]段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.08.27

JP 2003-171814 A, 2003.06.20, 说明书第
[0045]段.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/000372 2007.04.06

CN 1323935 A, 2001.11.28, 实施例 1.

CN 1191002 A, 1998.08.19, 实施例 1.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/129440 JA 2007.11.15

JP 2005-336631 A, 2005.12.08, 权利要求
1.

审查员 魏强

(73) 专利权人 日本爱克兰工业株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 山内孝郎 田中孝二

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

D06M 14/10(2006.01)

D06M 11/63(2006.01)

D06M 13/422(2006.01)

D06M 15/233(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

制备复合纤维的方法

(57) 摘要

本发明提供制备复合纤维的方法,通过该方法聚合物能够容易地包含到原材料纤维中。该方法的特征在于,在含有原材料纤维、过氧化氢和单体的混合液体中,其中原材料纤维具有对于水至少 0.5 的溶胀度以及具有交联结构,对在混合液体中的单体进行聚合,以将聚合物包含到原材料纤维中。

1. 制备复合纤维的方法,其特征在于:在含有材料纤维、过氧化氢和单体的混合液体中,所述材料纤维具有对于水至少 0.5 的溶胀度以及具有交联结构,对在所述混合液体中的单体进行聚合,使得聚合物与材料纤维复合,其中所述具有交联结构的材料纤维是下列纤维的任意纤维:聚丙烯酸酯交联纤维、马来酸酐交联纤维、海藻酸交联纤维、丙烯酸酯交联纤维和其中通过分子中具有两个或更多个氮原子的含氮化合物引入交联结构的丙烯腈纤维,并且其中所述单体通过使用过氧化氢作为聚合催化剂而聚合并且可溶解在水中或其中能溶解过氧化氢的有机溶剂中。

2. 通过按照权利要求 1 的方法制备的复合纤维。

制备复合纤维的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备复合纤维的方法,其中,在含有材料纤维、过氧化氢和单体的混合液体中,对在所述混合液体中的单体进行聚合,使得聚合物与材料纤维进行复合。

背景技术

[0002] 对于其中材料纤维与聚合物以新的方式进行复合的方法,已经提出了几种方法。例如,提出了以下几种方法:将具有亲水基的单体接枝聚合到纤维上以使得对纤维赋予功能(参照日本专利申请待审公开(JP-A)No. 2002-371470)的方法,对纤维表面赋予热塑性树脂的单体和/或低聚物、而后进行聚合以使得聚合物和纤维复合的方法(参照日本专利申请待审公开(JP-A)No. 2003-277530),和用于制备与聚合物电池用无纺布复合了的凝胶型电解质的方法,该方法的特征在于:将主要包括丙烯酸系纤维(acrylic fiber)的无纺布基材用含有非水溶剂、无机锂盐和通过电子束进行聚合的单体含浸,通过电子束的照射而对单体进行聚合,以形成基质聚合物(参照日本专利申请待审公开(JP-A)No. 2002-246065)。

[0003] 在日本专利申请待审公开(JP-A)No. 2002-371470的方法中,利用不低于100°C的蒸汽或利用紫外线的照射进行聚合反应,由于必须提供产生紫外线或蒸汽的装置,该方法在工业上很麻烦并且是不利的。在日本专利申请待审公开(JP-A)No. 2003-277530的方法中,将要与材料纤维复合的聚合物仅仅在纤维表面上复合,不是在纤维内复合。此外,要复合的聚合物限于来源于热塑性树脂单体聚合的聚合物。在日本专利申请待审公开(JP-A)No. 2002-246065的方法中,在无纺布基材中用电子束来聚合单体,并且将得到的聚合物与无纺布复合。由于它是通过电子束进行的聚合,因此必须使用相对昂贵的装置,其在工业上是不利的。

发明内容

[0004] 本发明解决的问题

[0005] 因此,按照现有技术的方法包括下列问题:所复合的聚合物局部存在于纤维表面上,并且引发聚合需要电子束照射装置或紫外线照射装置。本发明的目标是提供制备复合纤维的方法,在该方法中,解决了上述问题,并且聚合物能够容易地与材料纤维复合。

[0006] 解决问题的方法

[0007] 通过下列方法,能够实现本发明的上述目标。

[0008] 制备复合纤维的方法,其特征在于:在含有材料纤维、过氧化氢和单体的混合液体中,所述材料纤维具有对于水至少0.5的溶胀度以及具有交联结构,对所述混合液体中的单体进行聚合,使得聚合物与材料纤维复合。

[0009] 按照上述[1]的制备复合纤维的方法,其中材料纤维是丙烯腈纤维,并且通过分子中具有两个或更多个氮原子的含氮化合物引入材料纤维的交联结构。

[0010] 利用按照上述[1]或[2]的方法制备的复合纤维。

[0011] 本发明的优点

[0012] 按照本发明的制备方法,在含有材料纤维、过氧化氢和单体的混合液体中,所述材料纤维具有对于水至少 0.5 的溶胀度以及具有交联结构,对在所述混合液体中的单体进行聚合,由此能够容易地制备其中在纤维内复合有聚合物的复合纤维,当任选地改变所要复合的聚合物时,能够容易地制备具有各种功能的复合纤维。

具体实施方式

[0013] 现在,如下详细地举例说明本发明。

[0014] 在本发明中,所使用材料纤维对于水的溶胀度必须不小于 0.5。当溶胀度小于 0.5 时,在纤维内的聚合几乎不发生,且不能够制备具有足够功能的复合纤维。当溶胀度不小于 0.5 时,可以复合许多聚合物,且能够赋予材料纤维高功能。因此,优选高溶胀度,但当溶胀度过高时,材料纤维本身的纤维强度变弱,因此,工业上优选溶胀度是 0.5 至 4.5。作为控制溶胀度的方法,可以例举的方法是:改变材料纤维中的交联结构的含量。更具体地说,当由羧基和羟基形成酯交联时,通过改变包含在纤维材料羧基或羟基或交联剂的含有比例、或改变处理温度或时间,能控制溶胀度。当通过交联剂将交联引入到丙烯腈纤维中时,通过改变浴比或交联剂的浓度、或处理温度或时间,能控制溶胀度。当通过加热或电子束引入交联时,通过改变温度、电子束的强度、处理时间等等,能控制溶胀度。也可通过改变构成材料纤维的聚合物的亲水性来控制溶胀度。更具体地说,可以例举其中调节亲水性单体与疏水性单体的比例的方法。或者,当通过水解等等引入亲水基时,可以作为例子的方法是其中调节水解度、改变亲水基数量以控制溶胀度的方法。

[0015] 在本发明中使用的材料纤维也必须具有交联结构。由于具有交联结构,即使高溶胀度,也可提供具有高纤维强度的材料纤维。作为具有这种交联结构的纤维,可以例举其中含有亲水基例如羧基或其碱金属盐基团的单体与含有能通过羧基反应而形成酯交联结构的羟基的单体进行共聚、且引入酯交联键了的聚丙烯酸酯交联纤维,马来酸酐交联纤维和海藻酸交联纤维,其中通过交联剂将交联结构引入到丙烯腈纤维、随后进行水解而引入羧基的丙烯酸酯交联纤维。尤其是,通过控制丙烯酸酯交联纤维的交联剂的交联条件及其水解条件,能够获得具有高溶胀度和优异的纤维强度的纤维,由此优选作为本发明中所使用的材料纤维。作为用于将交联结构引入到丙烯腈纤维中所使用的交联剂、可以使用任何传统上已知的交联剂,考虑到交联反应的效率和容易操作性,优选使用含氮化合物。含氮化合物在分子中具有两个或更多个氮原子是必要的。这是因为,当分子中的氮原子数目小于 2 时,交联反应不发生。作为这种含氮化合物的具体例子,没有具体限制,只要它能够形成交联结构即可,优选具有两个或更多个伯氨基的氨基化合物或胍化合物。具有两个或更多个伯氨基的氨基化合物的例子是二胺化合物,例如乙二胺和六亚甲基二胺;三胺化合物,例如二亚乙基三胺,3,3'-亚氨基二(丙胺)和 N-甲基-3,3'-亚氨基二(丙胺);四胺化合物,例如三亚乙基四氨,N,N'-二(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺和 N,N'-二(3-氨基丙基)-1,4-亚丁基-二胺;和具有两个或更多个伯氨基的多胺化合物,例如聚乙烯胺和聚烯丙胺。胍化合物的实例是水合胍、硫酸胍、盐酸胍、氢溴酸胍和碳酸胍。虽然对于分子中的氮原子数目的上限没有具体限制,优选不超过 12,更优选不超过 6,特别优选不超过 4。当氮原子数目大于上述上限时,交联剂的分子变得太大,有时候几乎不能将交联引入到纤维中。

[0016] 在制备按照本发明的复合纤维的方法中,使用材料纤维、过氧化氢和单体的混合液体。过氧化氢起形成自由基的聚合催化剂的作用,通过该自由基单体被活化和聚合。尤其是当丙烯酸酯交联纤维用作材料纤维时,自由基可以由过氧化氢与存在于材料纤维中的氨基的氧化还原反应形成,由此,当过氧化氢用作聚合催化剂时,即使仅利用过氧化氢也能够复合许多聚合物。对于要与材料纤维混合的单体,可以使用可溶于水的单体、或使用可溶于有机溶剂例如醇或醚(过氧化氢能够溶解)的单体,并且根据与材料纤维复合的对象来适当地选择。单体的实例是不饱和羧酸,例如丙烯酸,甲基丙烯酸,马来酸和羟乙基甲基丙烯酸和其盐;(甲基)丙烯酸的酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸丁酯;乙烯基卤化物,例如氯乙烯和氟乙烯;乙烯基酯,例如醋酸乙烯酯,丙酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯;不饱和烃磺酸,例如乙烯基磺酸,对苯乙烯磺酸,丙烯酰胺叔丁基磺酸和甲代烯丙基磺酸和其盐;丙烯酰胺和(甲基)丙烯酰胺衍生物,例如N-异丙基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺和N,N-二甲基丙烯酰胺;具有氰基的不饱和单体,例如丙烯腈和甲基丙烯腈;不饱和酮,例如甲基乙烯基酮和甲基异丙烯基酮;乙烯基醚,例如甲基乙烯基醚和乙基乙烯基醚;丙烯酰胺和其烷基取代的衍生物;苯乙烯和其烷基-或卤素取代的衍生物,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和氯代苯乙烯;丙烯醇和其酯或醚;乙烯基吡啶;和碱性化合物,例如乙烯基咪唑和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯。

[0017] 如果需要的话,也可以使用交联单体。这种交联单体的实例是双功能化合物,例如:N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,N,N'-亚丙基双丙烯酰胺,二(丙烯酰基酰胺基甲基)醚,1,2-二丙烯酰基酰胺基乙二醇,1,3-二丙烯酰基亚乙基脲,二丙烯酸乙二醇酯,二甲基丙烯酸乙二醇酯,N,N'-二烯丙基酒石酸二酰胺和N,N'-二丙烯酰脲;和三官能化合物,例如氰脲酸三烯丙酯和异氰脲酸三烯丙酯。

[0018] 对于制备混合液体的方法没有具体限制,可以例举下列方法:其中将单体溶于水、有机溶剂或其混合溶液中,与材料纤维混合,然后将过氧化氢包含在单体溶液中的方法;其中将过氧化氢包含在单体溶液中,然后将材料纤维与其混合的方法;和其中将材料纤维分散在水、有机溶剂或其混合溶液中,然后向其中加入过氧化氢和单体的方法。当使用有机溶剂时,有机溶剂必须能溶解其中的过氧化氢。

[0019] 应该根据要复合到材料纤维的聚合物的量适当地设置混合液体中的单体的量,或者换句话说,虽然对于赋予材料纤维的功能的能力没有具体限制,但当要复合到材料纤维的聚合物的量太小时,能够赋予的功能也小,由此所期望的是,加入到材料纤维中的单体的量不小于10%重量。进一步,由于过氧化氢的加入数量根据溶剂类型、单体的类型和浓度和温度而变化,因此不能无条件地设置。通常,适当地使用相对于材料纤维的大约0.01至50%重量的过氧化氢量。当过氧化氢的加入数量小于0.01%重量时,聚合反应几乎不进行,并且聚合物难以复合到材料纤维。当它大于50%重量时,溶剂中的聚合易于发生,由此向材料纤维的复合数量变小。

[0020] 在本发明的制备复合纤维的方法中,优选,当在混合液体中进行单体的聚合时,使pH值不高于6.0。通过使pH值不高于6.0,发生聚合以及得到的聚合物复合到聚合纤维。特别是,当pH值是1.0至4.0时,许多聚合物复合到纤维中,这是工业上优选的。相反,当pH值高于6.0时,在纤维内部的聚合反应几乎不发生,并且存在不能够制备具有足够功能的复合纤维的情况。对于使pH值不高于6.0的方法没有具体限制,例如,可以向其中加入酸,

由此聚合时体系的 pH 值不高于 6.0。当还原丙烯酸酯类型的交联纤维用作材料纤维时,不必调节 pH 值。通过用还原剂将丙烯酸酯交联纤维还原来制备还原丙烯酸酯类型的交联纤维。虽然对于此时的还原处理中使用的还原处理剂没有具体限制,但可以适当地使用选自亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、亚硫酸盐、亚硝酸盐、二氧化硫脲、抗坏血酸盐和胍化合物中的一个或多个成员。虽然对于所述还原处理的条件没有具体限制,一个例子是,在 50°C 至 120°C 的温度下,将要处理的纤维浸在大约 0.1 至 5% 重量的化学试剂的水溶液中 30 分钟至 5 小时。

[0021] 虽然对于聚合温度没有具体限制,但当在低温下进行聚合以使得聚合速率慢时复合更多的聚合物。然而,当聚合速率太慢时,聚合物不能有效地进行复合。因此,优选温度是 40 至 80°C。聚合时间根据聚合和单体浓度而变化,并且可以无具体限制地适当地决定。工业上优选大约 2 小时至 20 小时。

[0022] 在利用本发明的制备方法制备的复合纤维中,所复合了的聚合物的分离量是非常少的,即使当它浸在酸性溶液或者碱性溶液中,由此所述纤维抗分离性质是优异的。

[0023] 当在本发明的制造方法中任选改变所要复合的聚合物、并且在纤维内复合具有各种功能的聚合物时,目前可以制备可用于各种领域的复合纤维,包括日用商品、药物、农业、工程制造、工业等等。

[0024] 实施例

[0025] 现在,通过下列实施例具体地举例说明本发明,但本发明的范围不受那些实施例的说明所限制。实施例中的份数和百分数是指重量,除非另作说明。在复合纤维中聚合物的重量增加率、溶胀度和抗分离性,是通过下列方法测定的。

[0026] (1) 重量增加率 (%)

[0027] 将材料纤维浸在水中,向其中加入盐酸水溶液,调节水溶液的 pH 值至 2.0。然后,从盐酸水溶液中取出所述材料纤维,彻底干燥,称重 (X(g))。使用所述材料纤维制备复合纤维之后,将其彻底干燥,称重 (Y(g))。通过下式表达重量增加率。

[0028] 重量增加率 (%) = $\{(Y-X)/X\} \times 100$

[0029] (2) 溶胀度

[0030] 将材料纤维浸在水中,向其中加入盐酸水溶液,调节水溶液的 pH 值至 2.0。然后,从盐酸水溶液中取出所述材料纤维,用水洗涤,放入离心分离器中,其中中心至样品的距离是 11.5 厘米,在 1,200rpm 下脱水 5 分钟。测定脱水后所述材料纤维的重量 (Y(g))。然后,将所述材料纤维彻底干燥,称重 (X(g))。通过下式表达溶胀度。

[0031] 溶胀度 = $(Y-X)/X$

[0032] (3) 复合纤维中聚合物的抗分离性

[0033] 在 60°C,将复合纤维浸在盐酸 (pH 值 0.5) 中 2 小时,用水洗涤,彻底干燥,称重 (X(g))。在 60°C,将所述纤维浸在氢氧化钠水溶液 (pH 值 12.5) 中 1 小时。然后,在 60°C,将它浸在盐酸 (pH 值 0.5) 中 2 小时,彻底干燥,称重 (Y(g))。复合纤维中的聚合物的抗分离性,通过下式重量保持率表达。当重量保持率高时,抗分离性高,同时,当重量保持率低时,抗分离性低。

[0034] 重量保持率 (%) = $(Y/X) \times 100$

[0035] [实施例 1]

[0036] 按照常规方法对其中包含 90% 丙烯腈和 10% 丙烯酸甲酯的 10 份丙烯腈聚合物溶于 90 份 48% 硫氰酸钠水溶液中的纺丝液进行纺丝、拉伸和干燥, 得到 1.7dTex 的丙烯酸系纤维。

[0037] 将所述丙烯酸系纤维加入到 15% 胍水溶液中, 在 100℃ 进行胍交联反应 4 小时。将得到的交联纤维用水洗涤, 脱水, 加入到 5% 氢氧化钠水溶液中, 在 90℃ 进行水解反应 2 小时。用水洗涤和脱水之后, 将其在用盐酸调节至 pH 值 2.0 的水溶液中处理, 用水洗涤, 脱水, 干燥, 制备材料纤维。该材料纤维的溶胀度是 0.8。

[0038] 将所述材料纤维 (0.8g) 浸在用 1 摩尔 / 升盐酸调节至 pH 值 2.0 的对苯乙烯磺酸钠的水溶液 (SPSS) 50 克中。将所述水溶液中的 SPSS 的浓度调节至材料纤维的 417% 重量。然后, 对于材料纤维加入 2.7% 重量的过氧化氢, 在 60℃ 加热 5 小时, 用水洗涤, 脱水, 干燥, 得到本发明的复合纤维。

[0039] 当测定所述复合纤维的重量增加率时, 发现其是 74%。在其抗分离性方面, 重量保持率是 99.7%, 其是具有高抗分离性的复合纤维, 其中在纤维中的聚合物几乎不分离。

[0040] [实施例 2]

[0041] 进行与实施例 1 相同的操作, 除了在胍水溶液中用于胍交联反应的时间是 5 小时, 由此制备材料纤维。所述材料纤维的溶胀度 0.6。然后进行与实施例 1 相同的操作, 除了使用所述材料纤维来制备复合纤维。结果, 重量增加率是 48.4%, 在抗分离性方面, 重量保持率是 99.7%。

[0042] [实施例 3]

[0043] 将实施例 1 制备的丙烯酸系纤维加入到 30% 胍水溶液中, 在 98℃ 处理 2 小时, 然后在 98℃ 用 50% 二甲基氨基丙胺处理 120 小时, 最后在 98℃ 用 10% 氢氧化钠处理 24 小时。将所述纤维用水洗涤, 脱水, 干燥, 制备材料纤维。所述材料纤维的溶胀度为 1.0。然后进行与实施例 1 相同的操作, 除了使用所述材料纤维来制备复合纤维。结果, 重量增加率是 40.9%, 在抗分离性方面, 重量保持率是 99.7%。

[0044] [实施例 4]

[0045] 进行与实施例 1 相同的操作, 除了使用 N- 异丙基丙烯酰胺代替 SPSS 来制备复合纤维。结果, 重量增加率是 75.4%, 在抗分离性方面, 重量保持率是 99.7%。

[0046] [实施例 5]

[0047] 将实施例 1 制备的材料纤维 (1.0 克) 浸在 50 克 pH 值为 7 的 0.5% 二氧化硫脲水溶液中, 对其在 80℃ 进行还原处理 1 小时, 用水洗涤, 脱水, 制备还原丙烯酸酯类型的交联纤维。这种还原丙烯酸酯类型的交联纤维的溶胀度是 0.8。然后, 进行与实施例 1 相同的操作, 除了将它浸在没有调节 pH 值的对苯乙烯磺酸钠的水溶液中来制备本发明的复合纤维。聚合期间的 pH 值是 7.5。当测定得到的复合纤维的重量增加率时, 发现其是 73%。在抗分离性方面, 重量保持率是 99.5%。

[0048] [实施例 6]

[0049] 将实施例 1 制备的丙烯酸系纤维加入到 15% N- 甲基 -3,3' - 亚氨基二 (丙胺) 的水溶液中, 且对其在 115℃ 进行交联反应 8 小时。将得到的交联纤维用水洗涤, 脱水, 加入到 3% 氢氧化钠水溶液中以及在 95℃ 进行水解反应 2 小时。用水洗涤和脱水之后, 将其在用盐酸调节至 pH 值 2.0 的水溶液中处理, 用水洗涤, 脱水, 干燥, 制备材料纤维。该材料纤

维的溶胀度为 1.0。

[0050] 将所述材料纤维 (1.0 克) 浸在 50 克用 1 摩尔 / 升盐酸调节至 pH 值 2.0 的 SPSS 的水溶液中。将所述水溶液中的 SPSS 的浓度调节至材料纤维的 325% 重量。然后, 向材料纤维加入 2.7% 重量的过氧化氢, 在 60°C 加热 24 小时, 用水洗涤, 脱水, 干燥, 得到本发明的复合纤维。

[0051] 当测定所述复合纤维的重量增加率时, 发现其是 65%。在抗分离性方面, 重量保持率是 99.9%, 其是具有高抗分离性的复合纤维, 其中在纤维中的聚合物几乎不分离。

[0052] [实施例 7]

[0053] 进行与实施例 6 相同的操作, 除了使用 3,3' - 亚氨基二 (丙胺) 代替 N- 甲基 -3,3' - 亚氨基二 (丙胺) 进行交联反应来制备材料纤维。该材料纤维的溶胀度 1.3。

[0054] 然后进行与实施例 6 相同的操作, 除了使用所述材料纤维来制备复合纤维。当测定所述复合纤维的重量增加率时, 发现其是 82%。在抗分离性方面, 重量保持率是 99.9%, 其是具有高抗分离性的复合纤维, 其中在纤维中的聚合物几乎不分离。

[0055] [实施例 8]

[0056] 进行与实施例 6 相同的操作, 除了使用乙二胺代替 N- 甲基 -3,3' - 亚氨基二 (丙胺) 进行交联反应来制备材料纤维。该材料纤维的溶胀度是 0.8。

[0057] 然后进行与实施例 6 相同的操作, 除了使用所述材料纤维来制备复合纤维。当测定所述复合纤维的重量增加率时, 发现其是 50%。在抗分离性方面, 重量保持率是 99.9%, 其是具有高抗分离性的复合纤维, 其中在纤维中的聚合物几乎不分离。

[0058] [比较例 1]

[0059] 实施例 1 中制备的丙烯酸系纤维的溶胀度是 0.3。进行与实施例 1 相同的操作, 除了对所述丙烯酸系纤维不进行交联反应和水解反应, 但直接用作材料纤维, 由此制备复合纤维。结果, 没有重量增加, 并且不能够制备复合纤维。

[0060] [比较例 2]

[0061] 将实施例 1 制备的丙烯酸系纤维加入到 15% 胍水溶液中, 在 98°C 进行胍交联反应 3 小时, 但不进行水解反应。所述纤维的溶胀度是 0.4。进行与实施例 1 相同的操作, 除了将所述纤维用作材料纤维, 由此制备复合纤维。结果, 没有重量增加, 并且不能够制备复合纤维。