

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00816856.3

[51] Int. Cl.

*C08G 63/688 (2006.01)*

*C08G 63/80 (2006.01)*

*D01F 6/84 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2006年4月12日

[11] 授权公告号 CN 1250601C

[22] 申请日 2000.12.15 [21] 申请号 00816856.3

[30] 优先权

[32] 1999.12.15 [33] JP [31] 355273/99

[32] 2000.4.14 [33] JP [31] 112880/00

[32] 2000.8.3 [33] JP [31] 235309/00

[86] 国际申请 PCT/JP2000/008935 2000.12.15

[87] 国际公布 WO2001/044345 日 2001.6.21

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.7

[71] 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 加藤仁一郎 高桥哲子 冈嶋真一

藤本克宏 井村宪二

审查员 鄢来艳

[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

代理人 杨宏军

权利要求书 2 页 说明书 46 页 附图 5 页

[54] 发明名称

共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯

[57] 摘要

本发明提供酯形成性磺酸盐被共聚的聚对苯二甲酸亚丙基酯及其纤维。本发明的聚合物熔点高，熔融时粘度降低小，分子量高。本发明的纤维具有高韧度，优良的白度，可以被阳离子染料染色，作为衣料、地毯、无纺布有用。

1.共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯，其特征是满足下列条件(1)~(4)：

- (1) 相对于总二羧酸成分，0.5~5 摩尔%的酯形成性磺酸盐被共聚，
- (2) 0.1~2.5wt%的双(3-羟基丙基)醚被共聚，
- (3) 极限粘度为 0.65~1.5dl/g，
- (4) 末端羧基量为 25 毫当量/kg 树脂以下。

2.权利要求 1 记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯，极限粘度为 0.85~1.25dl/g。

3.权利要求 1 记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯， $b^*$ 值为-2~6。

4.权利要求 1~3 中任一项所述的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的制造方法，其特征是将主要的二羧酸成分对苯二甲酸和主要的二醇成分 1, 3-丙二醇反应，生成对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇酯或/和其低聚物，然后使缩聚反应结束，得到的聚合物一旦固化后，在固相状态下加热，极限粘度至少比缩聚反应结束时的极限粘度升高 0.1dl/g 以上，并满足下面条件 (a)~(c)：

(a) 相对于对苯二甲酸或对苯二甲酸的低级醇酯的 1, 3-丙二醇的摩尔比是 0.8~2.5，

(b) 在对苯二甲酸或对苯二甲酸的低级醇酯与以 1, 3-丙二醇为主的二醇的反应中，在对苯二甲酸或对苯二甲酸的低级醇酯的反应率为 75~100%的阶段添加相当于总二羧酸成分的 0.5%~5 摩尔%的量的酯形成性磺酸盐，

(c) 以相对于缩聚反应锅的容积，使聚合物的比率在 70%以下，向缩聚反应锅中进料对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇酯和/或其低聚物，缩聚反应温度为 240~270℃，缩聚反应时间在 4 小时以内，在真空度为 0.13~133Pa 的条件下，边搅拌边进行缩聚反应至预聚物末端羧基量达 5~40 毫当量/kg 树脂，在聚合物的熔融粘度随时间上升的过程中停止缩聚反应。

5.权利要求 4 记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的制造方法，其特征是在反应开始至缩聚反应结束的任何阶段，添加相当于酯形成性磺酸盐的 1~100 摩尔%的碱金属化合物或/和碱土金属化合物。

## 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯

### 技术领域

本发明涉及共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯（以下将聚对苯二甲酸亚丙基酯简称为 PTT），其制造方法，以及使用它的纤维和纤维制品。具体来说，涉及作为阳离子染料可染性 PTT 纤维的原料的，具有高分子量的共聚 PTT 及其制造方法，以及使用它的纤维和纤维制品。

更具体来说，涉及作为可在高速固相聚合速度下生产、熔融时粘度降低速度小、具有阳离子染料可染性的 PTT 纤维的原料的、色泽优良的高分子共聚 PTT，以及韧度高、染色及热凝固时不产生较大收缩、加工性能优良的具有阳离子染料可染性的 PTT 纤维以及该纤维制品。

### 背景技术

对苯二甲酸或对苯二甲酸的低级醇酯与 1,3-丙二醇（又称丙撑二醇）的缩聚体通过熔融纺丝得到的 PTT 纤维，具有以往所没有的令人惊叹的柔软手感和悬垂性、优良的拉伸性、低温染色性、耐气候性等，同时兼备聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维（以下将聚对苯二甲酸乙二醇酯简称为 PET）或尼龙 6 纤维等现有的合成纤维所没有的众多特性。

本申请人克服了与 PTT、PTT 纤维、以及其加工、商品等开发过程中相关的许多困难，最近在全世界首次上市了 PTT 纤维（注册商标 [SOLO]）。

通过将 PTT 纤维与其他材料的纤维进行复合或后加工处理，可以进一步扩大其用途。但是迄今为止的 PTT 纤维由于用于复合的另一种纤维或加工技术种类的不同，会产生与染色相关的各种问题。例如由于 PTT 纤维实际上只能用分散染料染色，所以在将 PTT 纤维与聚氨基甲酸酯弹性纤维进行复合、或用聚氨基甲酸酯树脂加工 PTT 纤维的布帛时，分散染料向构造疏松的氨基甲酸酯弹性纤维或树脂中迁移，产生耐洗涤色牢度、耐汗色牢度或耐干洗色牢度等染色牢度降低的问题。

与此相对，PTT 纤维相对于阳离子染料的可染化，是由于阳离子染料

和在 PTT 中被导入作为受色位置的磺酸盐进行离子结合，所以不会产生上述的染料迁移的问题，由此达到了高度的染色牢度。另外发现也具有染色后布帛颜色鲜明性提高的特性。

本发明者为解决与染色有关的上述问题，作为进一步利用 PTT 纤维优良特性的手段，已经提案了具有阳离子染料可染性的 PTT 纤维（以下简称 CD-PTT 纤维）（国际公开号 W099/09238 号）。该技术提供了作为二羧酸成分的以对苯二甲酸或/和对苯二甲酸二甲酯为代表的对苯二甲酸的低级醇酯和作为二醇成分的 1, 3-丙二醇进行酯化反应，然后在缩聚反应的任意阶段添加作为阳离子染料受色位置的酯形成性磺酸金属盐，得到作为 CD-PTT 纤维原料的具有阳离子染料可染性的 PTT（以下简称 CD-PTT）及其纤维。该技术在提供具有阳离子染料可染性的 PTT 这一以往困难的问题上具有优势，但从工业生产性方面考虑还很不充分。另外通过上述技术得到的 CD-PTT 虽然在白度方面效果优良，但在对白度或强度等方面有更高要求的纤维用途时未必能满足要求。

另外，对于 PTT 的均聚物（以下称均质 PTT）而不是 CD-PTT 来说，在特开平 8-311177 号公报中，揭示了将 1, 3-丙二醇和对苯二甲酸成分进行酯化反应，在酯化反应物缩聚得到极限粘度为 0.7~0.8 的预聚物后，通过将预聚物在 190~210°C 下进行固相缩聚使极限粘度达到 0.9 以上，得到 b 值在 10 以下低聚物含有量在 1wt% 以下的 PTT 的方法。另外特开 2000-159876 号公报中揭示了将钛催化剂和镁催化剂组合使用的固相聚合速度、熔融稳定性优良的均质 PTT 的聚合技术。

但是，在上述的各公报中，没有记载或暗示 CD-PTT 或酯形成性磺酸金属盐共聚的意义。特别是如后面所述，在使用作为共聚成分的酯形成性磺酸金属盐时，由于均质 PTT 会导致熔融稳定性的恶化，所以不能期待将均质 PTT 中使用的技术直接应用于 CD-PTT 会得到同样的效果，但上述公报中没有记载或暗示这种问题的解决方法。另外在各公报中记载的均质 PTT 从白度方面考虑也不充分，特别是在上述的特开 2000-159876 号公报中，由于聚合时合并使用镁催化剂，所以聚合物的 L 值（色调）低于 70，只能得到发黑的聚合物，不适用于要求颜色鲜亮的 CD-PTT 纤维

的情形。

即使对于公知的 CD-PTT 纤维来说，也有与 CD-PTT 聚合物同样需要改进的地方。即，以往的 CD-PTT 纤维存在以下问题：1) 由分子量低的聚合物得来，所以韧度低（韧度用于表示纤维的坚韧性，通常以纤维强度与拉伸度的 1/2 乘积来表示。），织布时容易破损，以及 2) 尽管分子量低但由于被过度拉伸，染色或热凝固等加工时产生的热能使非晶体部分的分子产生取向缓和从而引起较大收缩，变硬，难以充分体现其柔软的质地等。

#### 发明内容

本发明者在致力于 CD-PTT 的聚合技术以及纺丝技术相关的研究阶段，发现了以下问题。

在 CD-PTT 的熔融聚合中，由于被共聚的磺酸金属盐同类在熔融状态下离子间相互交联，熔融粘度显著升高。所以，在缩聚反应阶段 1, 3-丙二醇的馏去受到阻碍，产生聚合度难以提高的问题。另外 CD-PTT 与具有类似构造的 PET 或聚丁烯对苯二甲酸酯、均质 PTT 相比，熔融时热稳定性降低，即使延长缩聚时间分子量也不升高，在提高至纤维化所必须的分子量之前由于热分解导致解聚合，聚合物自身也被着色成黄色，所以无法得到高分子量的 CD-PTT。

本发明者进一步探讨了 CD-PTT 的高分子量化，结果发现一旦生成低分子量的 CD-PTT（以下简称预聚物），通过将预聚物进行固相聚合，可以成功地获得熔融聚合无法得到的高分子量的 CD-PTT。但在详细探讨熔融聚合特性、色相、固相聚合特性时，结果发现该项技术在工业实施时存在以下的课题。

即，可以熔融聚合预聚物末端羧基量等的特性如超出了特定范围，则固相聚合速度或所得到的高分子量的 CD-PTT 的熔融稳定性或色相大幅度降低。特别是末端羧基量与酯形成性磺酸盐的共聚比例、催化剂、添加剂、缩聚反应条件等有很深的关系。所以为了达到本发明的获得高分子量 CD-PTT 的目的，本发明者发现有必要对这些条件进行精密地控制。

另一方面，在纤维化过程中使用分子量低的 CD-PTT 作为原料时，熔

融纺丝后，通过使用高拉伸倍率可以提高纺丝的拉伸强度，由于为提高强度使得分子过度拉伸，所以纤维的收缩率提高。这种收缩率高的纤维布帛化进行染色等后加工时，纤维收缩性大使得布帛变硬，无法充分得到由 PTT 的低弹性率所预期获得的柔软的质地。

这种现象在与 PTT 具有类似构造的 PET 纤维中几乎不会出现。原因是由于 PET 的分子构造是仅能拉伸的构造，容易伸长，与此相对 PTT 是螺旋状分子结构，所以即使 PTT 纤维在延伸时分子被过度拉伸，加热时非晶体部分强烈地收缩使分子仍能得到稳定的螺旋构造，结果纤维大大地收缩。另外虽然考虑到收缩率的大小可以得到柔软的质地，但制成布帛时不得不将纺丝密度设定成极低，目前来说这种设计是很困难的。

本发明的第 1 课题是提供作为在高固相聚合速度下可以生产的、熔融时粘度降低速度小的、具有阳离子染料可染性的 PTT 纤维的原料所优选的色相优良的高分子量的共聚 PTT 及其制造方法。

本发明的第 2 课题是提供韧度高、染色或热凝固时收缩不大，加工特性优良的具有阳离子染料可染性的 PTT 纤维及其制造方法。

本发明者通过详细探讨 CD-PTT 的熔融聚合特性、固相聚合特性，结果发现通过使用酯形成性磺酸金属作为阳离子染料的受色位置，使得熔融聚合结束阶段末端羧基量处于特定的范围内，可以解决上述课题。另外，发现了为达到良好的阳离子染料染色性、染色牢度所必须的聚合物的必要条件，由此得到了本发明的 CD-PTT。

再有，本发明者发现将可以均一挤出的特定范围的高聚合度的 CD-PTT 从喷丝孔表面温度或喷丝孔周围的氛围气体温度在特定范围内的喷丝孔中挤出，得到取向性低、结晶性低、拉伸性良好的未拉伸丝，然后通过将该未拉伸丝在特定范围的倍率下拉伸，可以得到韧度高、染色或热凝固时收缩不大、加工性能优良的纤维，得到本发明的 PTT 纤维。

即，本发明如下所述。

1. 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯，其特征是满足下列条件(1)~(4)：

- (1) 相对于总二羧酸成分，0.5~5 摩尔%的酯形成性磺酸盐被共聚，
- (2) 0.1~2.5wt%的双(3-羟基丙基)醚被共聚，

(3) 极限粘度为 0.65~1.5dl/g,

(4) 末端羧基量为 25 毫当量/kg 树脂以下。

2. 权利要求 1 记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯, 极限粘度为 0.85~1.25dl/g.

3. 权利要求 1 记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯,  $b^*$ 值为-2~6.

4. 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的制造方法, 其特征是将主要的二羧酸成分对苯二甲酸的低级醇酯和主要的二醇成分 1, 3-丙二醇反应, 生成对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇酯或/和其低聚物, 然后使缩聚反应结束, 得到的聚合物一旦固化后, 在固相状态下加热, 极限粘度至少比缩聚反应结束时的极限粘度升高 0.1dl/g 以上, 并满足下面条件 (a)、(b):

(a) 在反应开始至缩聚反应结束的任意阶段, 添加相当于总二羧酸成分的 0.5%~5 摩尔% 量的酯形成性磺酸盐,

(b) 固相聚合开始前的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的末端羧基量为 5~40 毫当量/kg 树脂。

5. 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的制造方法, 其特征是将主要的二羧酸成分对苯二甲酸和主要的二醇成分 1, 3-丙二醇反应, 生成对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇酯或/和其低聚物, 然后使缩聚反应结束, 得到的聚合物一旦固化后, 在固相状态下加热, 极限粘度至少比缩聚反应结束时的极限粘度升高 0.1dl/g 以上, 并满足下面条件 (a)~(c):

(a) 相对于对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇的摩尔比是 0.8~2.5,

(b) 在对苯二甲酸与以 1, 3-丙二醇为主的二醇的反应中, 在对苯二甲酸的反应率为 75~100% 的阶段添加相当于总二羧酸成分的 0.5%~5 摩尔% 的量的酯形成性磺酸盐,

(c) 固相聚合开始前的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的末端羧基量为 5~40 毫当量/kg 树脂。

6. 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的制造方法, 其特征是在由主要的二羧酸成分对苯二甲酸和主要的二醇成分 1, 3-丙二醇反应, 生成对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇酯或/和其低聚物后, 通过缩聚反应得到共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的聚合方法中, 满足下面条件 (a)~(c):

- (a) 相对于对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇的摩尔比是 0.8~2.5,
- (b) 在对苯二甲酸与以 1, 3-丙二醇为主的二醇的反应中, 在对苯二甲酸的反应率为 75~100% 的阶段添加相当于总二羧酸成分的 0.5%~5 摩尔% 的量的酯形成性磺酸盐,
- (c) 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的末端羧基量为 5~40 毫当量/kg 树脂。

7. 权利要求 4~6 任一项中记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的制造方法, 其特征是在反应开始至缩聚反应结束的任意阶段, 添加相当于酯形成性磺酸盐的 1~100 摩尔% 的碱金属化合物或/和碱土金属化合物。

8. 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维, 其特征是满足下列条件 (1) ~ (4):

- (1) 相对于总二羧酸成分, 0.5~5 摩尔% 的酯形成性磺酸盐被共聚,
- (2) 0.1~2.5wt% 的双(3-羟基丙基)醚被共聚,
- (3) 极限粘度为 0.65~1.5dl/g,
- (4) 末端羧基量为 5~40 毫当量/kg 纤维以下。

9. 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维, 其特征是由相对于总二羧酸成分共聚 0.5~5 摩尔% 的酯形成性磺酸盐的聚对苯二甲酸亚丙基酯组成, 并满足下列 (A) ~ (C):

- (A) 极限粘度 $[\eta]$ : 0.65~1.4dl/g
- (B) 动态损失正切峰值温度: 105~140°C
- (C) 沸水收缩率: 0~16%。

10. 权利要求 9 记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维, 还满足下列 (D)、(E):

- (D) 断裂伸长度: 20~70%
- (E) 韧度: 16 以上

此处的韧度值由下式计算得出:

$$\text{韧度} = [\text{强度 (cN/dtex)}] \times [\text{伸长度 (\%)}]^{1/2}.$$

11. 权利要求 10 记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维, 韧度在 17.5 以上。

12. 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的未拉伸丝, 其特征是由相对于总二羧酸成分 0.5~5 摩尔%酯形成性磺酸盐被共聚的、极限粘度为 0.65~1.4dl/g 的聚对苯二甲酸亚丙基酯组成, 断裂伸长度为 150~600%, 结晶化峰值温度为 64~80°C。

13. 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维的制造方法, 其特征是将断裂伸长度为 150~600%, 结晶化峰值温度为 64~80°C 的聚对苯二甲酸亚丙基酯未拉伸丝, 按最高拉伸倍率的 30~99%的拉伸倍率拉伸, 所说的聚对苯二甲酸亚丙基酯未拉伸丝是由相对于总二羧酸成分 0.5~5 摩尔%的酯形成性磺酸盐被共聚的、极限粘度为 0.65~1.5dl/g 的聚对苯二甲酸亚丙基酯组成的。

14. 共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维的制造方法, 其特征是在将相对于总二羧酸成分 0.5~5 摩尔%酯形成性磺酸盐被共聚的、极限粘度为 0.65~1.5dl/g 的聚对苯二甲酸亚丙基酯进行熔融纺丝时, 将该聚对苯二甲酸亚丙基酯从表面温度为 250~295°C 的喷丝孔中挤出, 冷却固化后, 将在 100~3000m/分的速度下得到的未拉伸丝在温度 30~90°C 下按最高拉伸倍率的 30~99%的拉伸倍率拉伸, 在温度 100~200°C 下进行热处理。

15. 权利要求 14 记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维的制造方法, 其特征是将聚对苯二甲酸亚丙基酯从喷丝孔下带有长度 20~500mm、温度 150~350°C 的加热筒的喷丝孔中挤出。

16. 权利要求 13~15 任一项中记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维的制造方法, 其特征是将未拉伸丝卷绕后拉伸。

17. 权利要求 13~15 任一项中记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维的制造方法, 其特征是将得到的未拉伸丝不经卷取而继续拉伸。

18. 权利要求 8~10 任一项中记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的短纤维, 纤维长 3~300mm, 卷取度 5%以上。

19. 纤维制品, 部分或全部使用权利要求 8~10 任一项中记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维。

20. 纤维制品, 部分或全部使用权利要求 18 中记载的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的短纤维。

### 附图说明

图 1 表示将纤维通过 USTER. TESTER3 时的不均匀曲线（纤维的质量变化）。在图 1 中，M 表示质量，t 表示时间， $X_i$  表示质量的瞬间值， $X_{ave}$  表示平均值，T 表示测定时间，a 表示  $X_i$  和  $X_{ave}$  之间的面积（斜线部分）。

图 2 (A) 表示将本发明 PTT 纤维卷绕在纤子上的筒状（cheese）卷装状态（所希望形状）的概略图。

图 2 (B) 表示有膨胀的筒状卷装状态（不希望的形状）的概略图。

图 3 表示本发明的 CD-PTT 纤维的制造方法的一例（普通（コンベ）法）的模式概略图。

图 4 表示在本发明 CD-PTT 纤维制造方法的一例（传统方法）中，将卷绕的未拉伸丝拉伸的工序的一例模式概略图。

图 5 表示本发明的 CD-PTT 纤维的制造方法的另一例（SDTU 法）的模式概略图。

另外在图 3-图 5 中的符号意义如下。

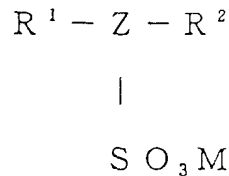
1: 干燥机; 2: 挤压机; 3: 管弯头; 4: 螺旋弯头; 5: 喷丝孔组件;  
6: 喷丝孔; 7: 加热筒; 8: 冷却风; 9: 带精加工剂的装置; 10: 第 1 卷取辊筒; 11: 第 2 卷取辊筒; 12: 卷装机（卷装）; 13: 未拉伸丝;  
14: 第 1 拉伸辊筒; 15: 电热板; 16: 第 2 拉伸辊筒; 17: 卷装机; 18: 第 1 辊筒; 19: 第 2 辊筒; 20: 独立辊筒; 21: 卷装机; 21a: 纺锤; 21b: 接触辊筒

### 具体实施方式

本发明的共聚 PTT，是 PTT 与 0.5~5 摩尔%酯形成性磺酸盐共聚的聚酯。在此作为 PTT，是将对苯二甲酸作为酸性成分，和将 1, 3-丙二醇作为二醇成分的聚酯。酯形成性磺酸盐作为阳离子染料的受色位置，所以是完成本发明所必须的共聚成分。原因还不清楚，但通过将酯形成性磺酸盐共聚，可以得到另人吃惊的均质 PTT 远远无法获得的良好色相。

作为本发明中使用的酯形成性磺酸盐，例如下面通式表示的含有磺酸盐基团的化合物，只要可以与 PTT 进行共聚，带有磺酸盐部分，则没

有特别的限定。非金属盐例如四烷基磷盐、四烷基铵盐等有机盐即可。从获得色泽良好的 PTT 这一点出发，优选下式的金属盐。

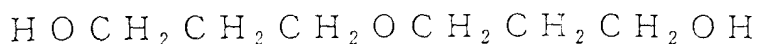


式中， $R^1$ 、 $R^2$  表示  $-COOH$ 、 $-COOR$ 、 $-OCOR$ 、 $-(CH_2)_nOH$ 、 $-(CH_2)_n[O(CH_2)_m]_pOH$ 、 $-CO[O(CH_2)_n]_mOH$ ， $R^1$ 、 $R^2$  可以相同也可以不同。R 表示碳原子数 1~10 的烷基，n、m、p 表示 1 以上的整数。M 为金属，优选碱金属、碱土金属。Z 表示碳原子数 1~30 的 3 价有机基团，优选 3 价芳香族基团。

作为优选的酯形成性磺酸盐化合物的具体例，例如 5-钠磺基间苯二甲酸、5-钾磺基间苯二甲酸、5-锂磺基间苯二甲酸、2-钠磺基对苯二甲酸、2-钾磺基对苯二甲酸、4-钠磺基-2, 6-萘二羧酸、2-钠磺基-4-羟基苯甲酸等，以及它们的甲酯、二甲酯等酯衍生物。特别是这些物质的甲酯、二甲酯等酯衍生物的聚合物白度、聚合速度等优良，所以优选使用。

酯形成性磺酸盐的共聚比率相对于构成聚酯的总二羧酸成分的总摩尔数，必须是 0.5~5 摩尔%。酯形成性磺酸盐化合物的共聚比率低于 0.5 摩尔%时，阳离子染料染色时的显色性低。另外酯形成性磺酸盐化合物的比例超过 5 摩尔%时，聚合物的耐热性恶化，除聚合性、纺丝性显著恶化外，纤维也容易变黄。为充分保持对阳离子染料的染色性，同时兼备聚合性和纺丝性，优选 1~3 摩尔%，特别优选 1.2~2.5 摩尔%。

另外，在本发明的 CD-PTT 中，相对于聚合物质量，0.1~2.5wt% 的双(3-羟基丙基)醚(以下简称 BPE)被共聚是必须的。BPE 为下面结构式表示的化学物质。



BPE 是 CD-PTT 的原料 1，3-丙二醇脱水二聚化生成的物质。

在生产均质 PTT 时，使用作为原料的对苯二甲酸二甲酯等对苯二甲酸低级醇酯进行聚合时，通常产生低于 0.1wt% 的 BPE 的产物，与聚合物

共聚。另外在使用对苯二甲酸作为原料进行聚合时，由于对苯二甲酸的质子成为1,3-丙二醇的二聚化的催化剂，0.3wt%以上的BPE与聚合物共聚。与此相对，在生产CD-PTT时，酯形成性磺酸盐也成为生成BPE的催化剂，所以无论使用何种对苯二甲酸衍生物作为原料，BPE的共聚比率也比均质PTT时要高。BPE的量增多时，对聚合物的熔融稳定性或聚合反应性、耐光性产生恶劣影响，但适当存在时可以提高染色时的染料吸色率，同时达到碱减量加工容易的效果。所以，严格控制BPE的量是聚合物设计上重要的问题。

当BPE低于0.1wt%时，熔点升高，熔融稳定性升高，但产生阳离子染料的吸色率稍微降低的缺点。超过2.5wt%时，熔点降低，热稳定性降低，且耐光性降低。BPE的共聚比率根据所使用的羧酸衍生物原料不同而不同，使用对苯二甲酸的低级醇酯时为0.1~0.4wt%，使用对苯二甲酸时优选0.4~2.5wt%，从纤维的热稳定性、耐光性和染料吸色率的优选平衡来考虑，优选0.11~2.2wt%，更优选0.15~1.8wt%。

在本发明的CD-PTT中，在不阻碍本发明目的的范围内，也可以与酯形成性磺酸盐以外的成分共聚。作为这些共聚成分，例如1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊基乙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、庚二醇、辛二醇、癸二醇、十二撑二醇、1,4-环己二醇、1,3-环己二醇、1,2-环己二醇、1,4-环己二甲醇、1,3-环己二甲醇、1,2-环己二甲醇、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、2-甲基戊二酸、2-甲基己二酸、富马酸、马来酸、衣康酸、1,4-环己二羧酸、1,3-环己二羧酸、1,2-环己二羧酸、间苯二甲酸、分子量400~100000的聚乙二醇、分子量400~100000的聚四亚甲基乙二醇等。共聚比率根据共聚成分不同而不同，通常与聚合物质量相对在10wt%以下。

另外根据需要，可以在本发明的CD-PTT中共聚或混合各种添加剂，例如氧化钛等消色剂、热稳定剂、消泡剂、整色剂、阻燃剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、红外线吸收剂、结晶核剂、荧光增白剂等。特别在使用消色剂氧化钛时，与聚合物质量相对优选使用0.01~0.1wt%。

本发明的 CD-PTT 的极限粘度需要为 0.65~1.5dl/g, 极限粘度低于 0.65dl/g 时, 所得到的纤维强度低。另外极限粘度超过 1.5dl/g 时, 由于熔融粘度过高, 无法顺利使用齿轮泵(ギアポンプ)进行计量, 输出不好使纺丝性降低。在优选 0.7~1.5dl/g、最优选 0.85~1.25dl/g 下, 可以得到强度、纺丝性优良的 CD-PTT。

本发明的 CD-PTT 需要末端羧基量在 25 毫当量/kg 树脂以下。在此, 毫当量/kg 树脂是指每 1kg 的 CD-PTT 的末端羧基量。所谓毫当量/kg 纤维这一单位, 是指每 1kg 的 CD-PTT 纤维的末端羧基量。末端羧基量超过 25 毫当量/kg 树脂时, 熔融稳定性不充分, 在染色加工等加热水溶液处理中容易产生强度降低。优选 2~25 毫当量/kg 树脂, 更优选 2~20 毫当量/kg 树脂, 最优选 2~15 毫当量/kg 树脂。

本发明的 CD-PTT 在使用阳离子染料染色时, 可以得到鲜艳的显色性, 从这一点来看, L 值优选 70 以上, 更优选 80 以上。另外从达到鲜艳的显色性来看, b\*值为-5~8, 更优选-2~6, 最优选-1~5。

本发明的 CD-PTT 的熔点从熔融稳定性来看优选 223°C 以上, 更优选 225°C 以上。

关于本发明的 CD-PTT 的优选的制造方法如下所述。

关于本发明的 CD-PTT 的制造方法, 由于在使用对苯二甲酸的低级醇酯和使用对苯二甲酸时聚合的方法有若干的区别, 所以分开进行说明。

首先先对使用对苯二甲酸的低级醇酯而实质上不使用对苯二甲酸的情形进行说明。

本发明的 CD-PTT 可以通过将主要的二羧酸成分对苯二甲酸的低级醇酯和主要的二醇成分 1, 3-丙二醇反应, 生成对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇酯或/和其低聚物, 然后使缩聚反应结束, 得到的聚合物一旦固化后, 在固相状态下加热, 极限粘度至少比缩聚反应结束时的极限粘度升高 0.1dl/g 以上, 并满足下面条件(a)、(b)的条件的聚合方法制造得到。

(a) 在反应开始至缩聚反应结束的任意阶段, 添加与总二羧酸成分的 0.5%~5 摩尔%相当量的酯形成性磺酸盐。

(b) 固相聚合开始前的共聚 PTT 的末端羧基量为 5~40 毫当量/kg

树脂以下。

本发明的 CD-PTT 的制造方法，由将对苯二甲酸的低级醇酯和 1, 3-丙二醇缩合、生成对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇酯或/和其低聚物的酯交换反应工序，和将得到的缩合物加热馏去 1, 3-丙二醇且得到预聚物的缩聚反应工序，以及将预聚物进行固相聚合的工序组成。

首先对酯交换反应工序进行说明。

与作为聚合原料的对苯二甲酸的低级醇酯相对，1, 3-丙二醇的进料比例优选摩尔比为 0.8~3。进料比例低于 0.8 时酯交换反应难以进行，而当进料比例大于 3 时熔点降低，且得到的聚合物的白度出现降低的趋势。优选 1.4~2.5，更优选 1.5~2.3。

由于使用催化剂可以使反应顺利进行，所以优选。例如四丁醇钛、四异丙醇钛为代表的醇盐钛，非结晶性氧化钛沉淀物、非结晶性氧化钛/二氧化硅共沉淀物、非结晶性氧化锆沉淀物等金属氧化物，乙酸钙、乙酸锰、乙酸钴、乙酸铈等金属羧酸盐等，相对于全羧酸成分单体为 0.01~0.2wt%时，由于兼备反应速度、聚合物、白度、热稳定性等特点所以优选。在这些催化剂中，从与酯形成性磺酸盐反应不融异物的生成量少的角度考虑优选使用钛化合物、乙酸钙、乙酸钴。反应温度在 200~250℃时可以边馏去反应副产物甲醇等醇类边使反应进行。反应时间通常为 2~10 小时，优选 2~4 小时。由此得到的反应物含有对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇酯或/和其低聚物。

在酯交换反应后进行缩聚反应。在缩聚反应中根据必要可以添加相对于全羧酸成分单体 0.01~0.2wt%的以四丁醇钛、四异丙醇钛为代表的钛醇盐，非结晶性氧化钛沉淀物、非结晶性氧化钛/二氧化硅共沉淀物、非结晶性氧化锆沉淀物等金属氧化物，按公知方法进行缩聚反应。

为达到本发明的固相聚合速度高，熔融稳定性及色相优良的目的，在缩聚反应结束时刻预聚物末端的羧基量有必要在 5~40 毫当量/kg 树脂范围内。如超过 40 毫当量/kg 树脂，固相聚合速度显著降低，同时熔融时稳定性变差，容易引起分子量降低，所得到的 CD-PTT 的色相也变差。另外当低于 5 毫当量/kg 树脂时，可以与酯结合的羧基量过少，

固相聚合速度降低。优选 5~35 毫当量/kg 树脂，更优选 10~32 毫当量/kg 树脂。

作为达到预聚物末端羧基量的方法，例如缩聚反应温度在 240~270°C 下，边评价预聚物的末端羧基量，边设定最适聚合时间，通常在 4 小时之内，优选 1~3 小时的时间范围内。缩聚温度优选 250~270°C，真空度为 0.13~133Pa。另外高效馏去缩聚时的 1, 3-丙二醇的关键是提高聚合物的表面积。为此，例如可以使用螺旋型搅拌机等进行高效地搅拌，同时相对于蒸馏锅的容积来说，原料的进料率应在 70%以下，优选 60%以下。另外，缩聚反应阶段熔融物的粘度随时间上升过程中，优选将缩聚反应停止。关键是在即使延长熔融粘度不升反降之前将缩聚反应结束。原因是延长反应时间而熔融粘度不升反降时，热分解反应与聚合反应相比处于优势，由热分解产生的末端羧基量增加。

酯形成性磺酸盐的添加可以在从酯交换反应开始阶段至缩聚反应结束后的任意阶段进行，此时 CD-PTT 实质上被共聚。由于与上述相同的理由，所以添加量为总二羧酸成分的 0.5~5 摩尔%。

酯形成性磺酸盐的添加方法可以将固体直接加入，也可以溶解在适当溶剂中添加，特别优选使溶解在 1, 3-丙二醇中添加，这是从添加的便利性、计量的准确性的角度来看所以优选。另外溶解在 1, 3-丙二醇等溶剂中时，由于尽可能的降低了溶剂用量，由此防止了熔点降低，所以优选。溶解时优选加热。在溶解阶段也可以与 1, 3-丙二醇反应，为此可以添加公知的酯交换催化剂例如锂、钙、钴、锰、钛、锆、铈、铟、锡等的碳酸盐，烃氧基钛、非晶性金属氧化物盐，相对于酯形成性磺酸盐，添加量为 0.01~200wt%。

例如使用作为酯形成性磺酸盐的 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯时，在 1, 3-丙二醇中可以转化成 5-钠磺基间苯二甲酸单(1, 3-丙二醇)、5-钠磺基间苯二甲酸双(1, 3-丙二醇)、5-钠磺基间苯二甲酸单甲基单(1, 3-丙二醇)等，或被 1, 3-丙二醇中含有的微量水分加水分解成为 5-钠磺基间苯二甲酸或其单甲酯。

在本发明的 CD-PTT 的制造方法中，作为降低末端羧基量，提高热稳

定性、熔融稳定性或聚合物白度的方法，在适当使用上述的优选催化剂量、反应温度等的同时，特别优选在聚合的任意阶段添加热稳定剂或着色抑制剂。

作为热稳定剂，优选使用 5 价或 3 价的磷化合物和受阻酚系抗氧化剂。5 价或 3 价的磷化合物如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三苯基磷酸酯、磷酸、亚磷酸等。作为受阻酚系抗氧化剂，例如季戊四醇-四[3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1, 1, 3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)苯、3, 9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氧代]-1, 1-二甲基乙基}-2, 4, 8, 10-四氧螺[5, 5]十一烷、1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苯)间苯二甲酸、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1, 6-己烷二醇-双[3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2, 2-硫代-二乙撑-双[3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]等。

添加量与 CD-PTT 相对优选为 0.01~0.5wt%，更优选 0.02~0.1wt%。另外即使在该范围内，由于与催化剂存在量比关系，如果热稳定剂过多，也会出现缩聚反应或固相聚合反应速度降低的情况，所以优选在适当的实验条件下设定的量比。同行者对该量比的决定应不存在任何问题。

另外作为着色抑制剂，例如乙酸钴、甲酸钴等钴化合物，市售的荧光增白剂等，添加量相对于 CD-PTT 可以为 0.0001~0.1wt%。这些添加剂可以在聚合的任意阶段添加。

另外为了减少催化剂、热稳定剂和极少量的酯形成性磺酸金属盐变性产生的不融性凝集物，优选在聚合的任意阶段添加乙酸锂、碳酸锂、甲酸锂、乙酸钠、碳酸钠、甲酸钠、氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化镁等碱金属盐或/和碱土金属盐，添加量相对于酯形成性磺酸盐优选为 1~100 摩尔%，更优选 1~20 摩尔%。特别优选使用碱金属盐，其中最优选使用锂盐、氢氧化盐。

如果不融性凝集物的量过多，喷丝孔组件内的压力上升变大，容易

发生断线，为防止断线而更换喷丝孔组件的频率升高，产生生产性降低的问题，但通过添加上述添加剂可以回避这些问题的产生。该碱金属盐的添加可以在聚合的任意阶段进行，但优选在酯交换反应结束时刻添加，特别优选与酯形成性磺酸金属盐同时添加。

通过以上说明得到的预聚物，有必要通过固相聚合来提高其极限粘度。特别是如不进行固相聚合的话，极限粘度很难提高到0.65以上。这是因为提高极限粘度就需要升高缩聚反应温度，温度升高会导致热分解从而使粘度无法提高。通过进行固相聚合，在熔融稳定性和色相均不降低的情况下，可以很容易的将极限粘度提高至0.65以上。固相聚合可以将片状、粉状、纤维状、板状、块状等的预聚物在氮气、氩气等惰性气体存在下，或在 $1.33 \times 10^4 \text{Pa}$ 以下，优选 $1.33 \times 10^3 \text{Pa}$ 以下的减压状态下， $170 \sim 220^\circ\text{C}$ 下反应3~48小时。

作为固相聚合反应的优点，除可以提高极限粘度以外，由于具有升华性的低聚物在固相聚合中从聚合物中被除去，所以可以使聚合物中的环状、线状低聚物的量达到2wt%以下，优选1wt%以下。另外仅限于使用本发明方法得到的预聚物时，通过固相聚合几乎不会使CD-PTT的色相变差。再有，相对于熔融聚合得到的预聚物，由于末端羧基量大幅度降低，所以可以得到熔融稳定性、白度优良的CD-PTT。

其次，对使用对苯二甲酸时优选的制造方法进行说明。

本发明的CD-PTT，是利用共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的制造方法制得的，其特征是将主要的二羧酸成分对苯二甲酸和主要的二醇成分1,3-丙二醇反应，生成对苯二甲酸的1,3-丙二醇酯或/和其低聚物，然后使缩聚反应结束，得到的聚合物一旦固化后，在固相状态下加热，极限粘度至少比缩聚反应结束时的极限粘度升高0.1dl/g以上，并满足下面条件(a)~(c)。

(a) 对苯二甲酸和1,3-丙二醇的摩尔比是1:0.8~2.5。

(b) 在对苯二甲酸和以1,3-丙二醇为主的二醇的反应中，在对苯二甲酸的反应率为75~100%的阶段中添加相对于总二羧酸成分0.5%~5摩尔%的酯形成性磺酸盐。

(c) 固相聚合开始前的共聚聚对苯二甲酸亚丙基酯的末端羧基量为5~40毫当量/kg树脂。

本发明的CD-PTT的制造方法，由将对苯二甲酸和1,3-丙二醇缩合、生成对苯二甲酸的1,3-丙二醇酯或/和其低聚物的酯化反应，和将得到的缩合物加热馏去1,3-丙二醇且同时得到预聚物的缩聚反应，以及将预聚物进行固相聚合的方法组成。

首先对酯化反应进行说明。

相对于作为聚合原料的对苯二甲酸，1,3-丙二醇的进料比例优选摩尔比为0.8~2.5。进料比例低于0.8时酯化工序无法完全进行，而当进料比例大于2.5时熔点降低，且得到的聚合物的白度降低。优选0.8~1.5，更优选1~1.3。

为使反应顺利进行而优选使用的催化剂的种类、添加量以及酯化反应的条件等，与上面已经叙述的使用对苯二甲酸的低级醇酯进行酯交换反应时相同。另外在这种情况下向系统外馏去的物质是水。

酯形成性磺酸盐的添加可以在酯化反应的反应率，即对苯二甲酸的反应率为75~100%的阶段，添加相对于总二羧酸成分0.5~5摩尔%的酯形成性磺酸盐。这是得到本发明的CD-PTT的必要条件。当反应率低于75%时，BPE的共聚比率增多从而偏离了本发明的范围。这是因为反应率低的话，从未反应的对苯二甲酸由来的质子量增多，由此加速了BPE的生成。优选在反应率达到90%以上时添加，最优选在95%以上，由于此时酯化反应已经结束。酯形成性磺酸盐的添加方法可以与使用对苯二甲酸的低级醇酯时相同。

在酯化反应后，进行缩聚反应、固相聚合反应，在这种条件下与上述使用对苯二甲酸低级醇酯进行缩聚反应的情形相同，也可以使用同样的添加剂。

从上面得到的高分子量的CD-PTT，由于原料聚合物的白度优良，利用公知的纺丝方法，可以得到能被阳离子染料染色且比公知的CD-PTT纤维显色性、鲜艳性更优良的纤维。特别是按下面所示进行特定的纺丝，可以得到作为本发明目的的高韧度的、具有加工时不会过度收缩的良好

加工性的纤维。

即本发明优选的 CD-PTT 纤维，是由相对于总二羧酸成分 0.5~5 摩尔 % 酯形成性磺酸盐被共聚的聚对苯二甲酸亚丙基酯组成的 PTT 纤维，其特征是满足下面 (A)~(C)。

(A) 极限粘度: 0.65~1.4dl/g

(B) 动态损失正切峰值温度: 105~140°C

(C) 沸水收缩率: 0~16%

本发明的 CD-PTT 纤维的极限粘度有必要为 0.65~1.4dl/g。通过将极限粘度控制在该范围内最先得到了韧度高的纤维。当极限粘度低于 0.65dl/g 时，聚合度过低不能达到韧度的要求。另外当极限粘度超过 1.4dl/g 时，纺丝时由于熔融粘度过高产生熔裂等现象，不能得到均一的纤维，结果使韧度降低。另外即使调整纺丝条件，分子的紧张状态也难以下降，沸水收缩率升高。纤维的极限粘度优选 0.68~1.3dl/g，更优选 0.7~1.2dl/g。

本发明的 CD-PTT 的动态损失正切峰值温度(以下简称 Tmax)有必要为 105~140°C。Tmax 是从动态粘弹性测定求得的价值，表示非晶体部分分子的致密性。该值越大表明非晶体部分为致密构造。当 Tmax 低于 105°C 时，非晶体部分的致密性低，分子沿纤维轴方向的取向不好，使纤维的韧度减小，制成布帛是容易产生破损。另外当超过 140°C 时，非晶体部分的致密性过高，使阳离子染料难以渗入，染色物难以呈现深色。为同时满足韧度和染色物显色的要求，Tmax 特别优选在 110~120°C。

本发明的 CD-PTT 纤维的沸水收缩率(以下简称 BWS)有必要为 0~16%。BWS 超过 16% 时，由于分子呈过度紧张状态，在将所得到的布帛进行染色等后加工热处理时，布帛剧烈收缩，手感变硬，难以呈现 PTT 纤维所固有的柔软质地。另外当低于 0% 时，即当纤维在沸水中拉伸时，即使通过热凝固等后处理，也无法得到没有皱折的布帛。BWS 优选 3~15%，更优选 5~14%。

本发明的 CD-PTT 纤维的断裂伸长度优选为 20~70%。从提高纤维的韧度且在拉伸时或后加工时不产生起毛或断丝的角度出发，优选断裂伸长

度在 20%以上。另外从提高纤维的韧度使其均匀拉伸得到粗细均匀的纤维的角度考虑, 优选断裂伸长度在 70%以下。断裂伸长度的进一步优选范围是 25~65%, 更优选 30~60%, 最优选 35~55%。

本发明的 CD-PTT 纤维的韧度优选为 16 以上, 此处的韧度值按下式计算得出。

$$\text{韧度} = [\text{强度 (cN/dtex)}] \times [\text{伸长度 (\%)}]^{1/2}$$

韧度在 16 以上时, 得到的布帛不容易破裂。韧度的上限没有特别的限定, 越高越好。为使本发明 CD-PTT 的高分子量的效果充分显现, 充分发挥所得到纤维制品的耐久性、强韧性, 优选韧度在 17.5 以上, 更优选 18 以上, 最优选 19 以上。

本发明的 CD-PTT 纤维的断裂强度优选 2.2cN/dtex 以上。当低于 2.2cN/dtex 时, 由于强度低所以在提高韧度时有必要增大伸长度, 在制成布帛时施加外力的部分产生变形, 即容易产生所谓的脱模。断裂强度进一步优选 2.4cN/dtex 以上, 更优选 2.6cN/dtex 以上, 最优选 2.8cN/dtex 以上。

为达到 PTT 所固有的优良伸长率, 本发明 CD-PTT 纤维的 20%伸长时的弹性回复率优选 60%以上, 更优选 65%以上, 最优选 70%以上。

本发明的 CD-PTT 纤维的密度优选在 1.330g/cm<sup>3</sup> 以上。密度是纤维结晶性的指标。密度越高表明结晶化程度越高。为充分提高结晶化度, 发挥 PTT 纤维所特有的优良伸长率, 或通过结晶化使分子牢固固定, 使 BWS 在本发明优选的范围内, 密度优选在 1.330g/cm<sup>3</sup> 以上。另外由于 PTT 的结晶密度为 1.431g/cm<sup>3</sup> (参照材料, 第 35 卷, 第 396 号, 第 1067 页, 1986 年出版), 共聚 CD-PTT 的密度上限不会超过此数值。密度进一步优选 1.335g/cm<sup>3</sup> 以上, 更优选 1.340g/cm<sup>3</sup> 以上。

本发明的 CD-PTT 纤维的 U% 优选 0~3%。

以一定的速度将纤维通过 USTER. TESTER3, 得到如图 1 所示的不匀称曲线 (纤维的质量变化)。利用该结果可以从下式 (1) 求出 U%。为抑制后加工时的起毛或断丝, 抑制机械物性引起的不匀或染色不匀, U% 优选 2% 以下, 更优选 1.5 以下。

在图1中式中的符号,  $X_{ave}$  表示平均值,  $a$  表示质量的瞬间值  $X_i$  和  $X_{ave}$  之间的面积(斜线部分),  $T$  表示测定时间。

本发明 CD-PTT 纤维的色相, 优选 YI 值(黄色度)为  $-30\sim 5$ , 且 WI 值(白色度)为  $50\sim 150$ 。色相在该范围内时, 可以很容易地将染成浅色的纤维制成所希望颜色的布帛, 或具有良好的显色性。为使色相处于该范围, 重要的是在将聚合物的白度处于本发明的  $b^*$  以及 L 值范围内的同时, 将熔融、挤压温度等控制在本发明的范围内, 由此抑制由于热分解导致的着色。YI 值进一步优选  $-20\sim 4.5$ , 更优选  $-10\sim 3$ 。WI 值进一步优选  $60\sim 100$ , 更优选  $70\sim 90$ 。

本发明的 CD-PTT 纤维, 复丝、切段纤维、短纤维、细纱、单丝等可以根据用途制成任意形态。例如可以是假捻丝或捻丝等加工丝。总织度没有特别的限定, 通常为  $5\sim 1000\text{dtex}$ , 优选  $10\sim 300\text{dtex}$ , 单丝织度没有特别的限定, 通常为  $0.1\sim 20\text{dtex}$ , 优选  $0.5\sim 10\text{dtex}$ , 更优选  $1\sim 5\text{dtex}$ 。特别是单丝时, 可以根据用途在  $5\sim 10000\text{dtex}$  之间适当选择。

纤维的断面形状没有特别的限定, 可以是圆形、三角形、其他多角形、扁平、L 型、W 型、十字型、井型、船型等, 可以是实心纤维也可以是中空纤维。另外在对本发明目的不造成损害的范围内, 使用消色剂含有量及极限粘度等都不相同的 2 种以上本发明范围内的聚合物, 制成鞘芯、并置、层压构造的复合构造纤维, 也可以通过改变断面形状或聚合物种类制成复合混织纤维。

本发明的 CD-PTT 纤维, 可以被卷取成锭子状、筒状卷装等任意形状。

筒状卷装时, 优选膨胀率在 20% 以下。图 2(A) 表示被卷取成所希望形状的筒状卷装。丝被卷绕成形成平坦端面(102)的圆筒状丝层(104)。膨胀如图 2(B) 所示, 表示由于卷丝收缩导致紧固力增强, 卷丝滑动时引起筒状卷装(100)的膨胀的端面(102a)。膨胀率是测定图 2(A) 或图 2(B) 所示最内层的卷幅  $Q$  以及最突出部分的卷幅  $R$ , 用下式计算得出的数值。

$$\text{膨胀率}\% = \{ (R-Q) / Q \} \times 100$$

膨胀率在 20% 以下的筒状卷装，容易达到本发明范围内的极限粘度、 $T_{\max}$ 、BWS。当筒状卷装的膨胀率超过 20% 时，搬运时卷丝不能解舒，由于解舒张力斑痕容易引起起毛或染色斑等。最糟糕的情况是端面比纤子向外突出而无法搬运。另外由于卷绕变大，也经常难以从卷装机的纺锤中取出。

膨胀率优选在 15% 以下，更优选在 10% 以下，最优选 0% 以下。

筒状卷装在降低纤维解舒时的张力同时，可以抑制张力的变动，所以优选卷幅  $Q$  为 40~300mm、纤子的直径在 50~250mm。

下面说明本发明的 CD-PTT 纤维的优选制造方法。

基本上说，本发明的 CD-PTT 纤维是在将相对于总二羧酸成分 0.5~5 摩尔% 酯形成性磺酸盐被共聚的极限粘度为 0.65~1.5dl/g 的聚对苯二甲酸亚丙基酯熔融纺丝时，将该聚对苯二甲酸亚丙基酯在喷丝孔表面温度为 250~295°C 下从喷丝孔挤出，冷却固化后，将在 100~3000m/分的速度下得到的未拉伸丝在 30~90°C 的温度下按最高拉伸倍率的 30~99% 的拉伸倍率拉伸，在 100~200°C 的温度下进行热处理而制得。CD-PTT 最优选使用本发明的权利要求 1 记载的 CD-PTT。

在本发明的 CD-PTT 纤维的制造方法中，采用将未拉伸丝一旦卷取后拉伸的普通方法（以下简称传统方法），或得到的未拉伸丝一旦不卷取，持续拉伸的所谓ピンドローテイクアップ法（以下简称 SDTU 法）都可。未拉伸丝的牵引，在传统方法中是指用如图 3 所示的卷装机 12 卷取，SDTU 法中是指如图 5 所示的从第 1 辊筒卷缠至 18 为止。由于从干燥到将未拉伸丝牵引为止，传统方法和 SDTU 法都相同，所以以图 3 为例说明。

在干燥机 1 中将水分率被干燥至 100ppm 以下的 CD-PTT 在熔融状态下供给温度设定为 250~290°C 的挤压机 2。将被熔融的 CD-PTT 送液至温度设定为 250~290°C 的螺旋弯头 4，用齿轮泵进行计量。然后从装有带多个孔的喷丝孔组件的喷丝孔中挤出。供给挤压机的 CD-PTT 的含水率从可以抑制聚合物聚合度降低的观点考虑优选 50ppm 以下，更优选 30ppm 以下。

在制造本发明的 CD-PTT 纤维时最重要的一点是得到聚合度高且取向性、结晶性低、延伸性良好的未拉伸丝。

为得到高聚合度的未拉伸丝,在使用本发明的 CD-PTT 这样分子量高、熔融稳定性良好的聚合物的同时,为不降低聚合度,希望能通过降低熔融温度来抑制聚合物的分解。分解剧烈时,会出现纤维被着色等不希望发生的问题。另外,为得到拉伸性良好的未拉伸丝,有必要升高熔融温度使聚合物完全熔融,使阻碍拉伸的分子链间的聚合度完全拆开。特别是高聚合度的聚合物,由于聚合度高,所以希望提高熔融温度。

为了兼顾双方面的要求,希望选定特定的温度范围。即挤压机的温度优选 250~290°C,进一步优选 255~275°C,更优选 260~270°C,螺旋弯头的温度优选 260~295°C,进一步优选 260~290°C,更优选 270~285°C,且优选螺旋弯头的温度高于挤压机的温度,优选高 5°C 以上。螺旋弯头的温度如后面所述,由于与喷丝孔的表面温度有密切联系,所以希望能在上述范围内选择,这样才能保证喷丝孔表面温度在适当正确的范围内。

其次,在使用高聚合度的 CD-PTT 时,由于分子间具有强烈的相互作用,在将聚合物挤出到牵引被冷却固化的纤维的期间内,分子容易取向,所以有必要降低未拉伸丝的取向度来抑制分子的取向。这一点在本发明中非常重要。为了降低未拉伸丝的取向度,有必要减少喷丝孔下面聚合物的分子间作用,同时抑制分子的激烈变形。为提高喷丝孔的表面温度,提高挤出的聚合物温度,且使挤出的聚合物缓慢固化,有必要降低聚合物的细化速度即变形速度。

所以在本发明中,将喷丝孔表面温度设定在 250~295°C 特定的温度范围内是非常重要的。当喷丝孔表面温度低于 250°C 时,会产生断丝或起毛以及粗细不匀等问题。另外当喷丝孔表面温度高于 295°C 时,热分解剧烈,未拉伸丝的聚合度低、或被着色。喷丝孔的表面温度优选 255~290°C,更优选 260~285°C。

为了达到喷丝孔表面温度,在调整螺旋弯头温度的同时,优选在喷丝孔垂直下方设置加热筒。当为提高喷丝孔表面温度而使螺旋弯头温度过度升高时,由于热分解剧烈会导致纤维着色,引起聚合度下降。通过

使用加热筒，可以抑制聚合物的热分解并且提高喷丝孔表面以及喷丝孔下侧氛围气体的温度，抑制被挤出的聚合物被激烈冷却固化。

加热筒温度优选 100~350℃，更优选 150~300℃，最优选 200~250℃。加热筒的长度，从解开聚合物分子的聚合效果以及纺丝的作业性方面来考虑，优选 50~300mm，更优选 100~250mm。

为了降低聚合物的变形速度，优选降低拉伸。纺丝时的拉伸优选在 10~2000 的范围内。此时纺丝的拉伸为下式表示的数值。

$$\text{纺丝拉伸} = (V2) / (V1)$$

V1 表示从喷丝孔挤出时聚合物的线速度 (m/分)，V2 表示第 1 辊筒速度 (m/分) (在不使用第 1 辊筒时的卷取速度)。

当拉伸低于 10 时，由于喷丝孔径过小，当挤出压力升高时，由于产生熔裂等现象使得难以均匀挤出。当拉伸超过 2000 时，由于聚合物的变形速度增大，未拉伸丝的取向度容易升高。纺丝拉伸进一步优选 50~1500，更优选 100~1000，最优选 150~500。

本发明使用的喷丝孔优选直径在 0.2~0.7mm，直径和长度比例在 1:0.25~1:3 的范围内。当直径低于 0.2mm 且直径和长度比超过 3 时，挤出压力升高，容易产生熔裂等现象使得难以均匀挤出。另外，当直径超过 0.7mm 时，纤维的不匀性增大，且由于拉伸增大使纤维的取向性、延伸性降低。另外当直径和长度的比低于 0.25 时，长时间使用时喷丝孔发生变形，或破碎现象。喷丝孔直径进一步优选 0.25~0.6mm，更优选 0.3~0.5mm。另外直径和长度的比例进一步优选 1:0.5~1:2，更优选 1:0.75~1:1.5。

从喷丝孔挤出的聚合物，被冷却固化成纤维。优选 0~40℃ 的冷风吹聚物来进行冷却。

被冷却固化的纤维可以直接卷取，优选如图 3 所示经由第 1 卷取辊筒等用卷装机卷取，或如图 5 所示用第 1 辊筒牵引后，持续拉伸。

在本发明中，将未拉伸丝的卷取速度或辊筒等的牵引速度调整为 100~3000m/分，这一点也非常重要（当下面提到“牵引速度”时，表示未拉伸丝的卷取速度和辊筒等的牵引速度两方面含义）。牵引速度在该

范围内时，可以很容易的抑制未拉伸丝的取向。由于挤出聚合物在自重作用下会下落，所以牵引速度很难低于 100m/分。另外当牵引速度超过 3000m/分时，聚合物的变形速度增大，并且空气抵抗增大，所以难以控制未拉伸丝的取向。

牵引速度优选 300~2000m/分，更优选 600~1600m/分，最优选 800~1200m/分。

本发明中的未拉伸丝，希望其断裂伸长度为 150~600%，结晶化峰值温度为 64~80°C。当断裂伸长度低于 150%时，由于分子的聚合激烈，难以通过拉伸使纤维充分取向，提高了断裂能量。另外当断裂伸长度超过 600%时，未拉伸丝变脆，由于断丝，使稳定的拉伸变得困难。断裂伸长度进一步优选 180~500%，特别优选 200~400%。

另外结晶化峰值温度是使用输入补偿型差示扫描热量计在 20°C/分下对未拉伸丝进行热分析时出现结晶化峰的峰顶温度。由于随未拉伸丝分子的规则性提高，在稍低温下可以结晶化，结晶化峰值温度降低。在本发明中，由于希望在不进行结晶化下前提尽可能以高倍率拉伸，所以优选结晶化峰值温度尽可能高的条件。当结晶化峰值温度低于 64°C 时，拉伸时立即结晶化，难以在高倍率下拉伸。在 CD-PTT 中，结晶化峰值温度不会超过 80°C。结晶化峰值温度进一步优选 66~80°C，更优选 68~80°C。

被冷却固化的纤维，优选到拉伸为止在带精加工剂的装置 9 上附加精加工剂。通过附加精加工剂，可以提高纤维的集束性、抗静电性、光滑性等，抑制卷取时或后加工时产生起毛或断丝。作为此时的精加工剂，可以是使用乳化剂将油剂乳化的水乳剂液、将油剂溶解在溶剂中的溶液、或油剂等可以提高纤维集束性、抗静电性、光滑性等物质。此时的油剂可以含有 1 种以上的脂肪族酯类、矿物质油、分子量 1000~20000 的聚醚，优选含有这些物质的和为 40~90wt% 的混合物，优选根据需要选择成分。

在本发明中，优选在纤维上附加油剂浓度 1~50wt% 的水乳剂液。通过制成水乳剂液体，可以很容易的抑制油剂附着的不均匀，使卷丝的外形良好。水乳剂液的浓度进一步优选 5~40wt%，特别优选 10~30wt%。油剂的浓度低时，有必要将大量的精加工剂附加在纤维上，才能保证优选的

油剂量在纤维上附着。当浓度低于 1wt%时，精加工剂用量过多，难以在纤维上附着。另外，当浓度超过 50wt%时，精加工剂的粘度升高，并且为使一定量的油剂在纤维上附着，精加工剂的用量减少，难以在纤维上形成均匀的油剂附着。

与纤维的质量相对，优选油剂的附着为 0.2~3wt%。当低于 0.2wt%时，油剂的效果不好，会产生由于静电引起的丝凌乱，或摩擦导致断丝或起毛。另外当超过 3wt%时，纤维移动时抵抗率过大，油剂附着在辊筒、热板、导纱器等上引起污染。油剂与纤维质量相对，优选 0.25~2.5wt%被附着，特别优选 0.3~2wt%。当然油剂可以部分渗入到纤维内部。

作为附加精加工剂的方法，有使用公知的加油辊的方法，或例如特开昭 59-116404 号公报等记载的使用导向喷嘴 (guide nozzle) 的方法，但为了防止由于精加工剂附加装置的自身摩擦引起的断丝、起毛现象的发生，优选使用导向喷嘴的方法。

在传统方法中，优选如图 3 所示，使用第 1 卷取辊筒 10、第 2 卷取辊筒 12 等 2 组以上的卷取辊筒，将未拉伸丝卷取来抑制卷取张力。结果由于未拉伸丝的卷姿良好，在拉伸时所需的未拉伸丝解舒的张力变动小，很少发生起毛、断丝，可以得到品质均一的良好纤维。未拉伸丝的卷取张力优选 0.04~0.3cN/dtex，更优选 0.05~0.2cN/dtex，特别优选 0.06~0.15cN/dtex。

下面详细介绍将未拉伸丝拉伸的方法。

在制造本发明的纤维时重要的第 2 点是，如上所述，将取向度低的未拉伸丝以适当范围内的倍率拉伸。为此，有必要在最高拉伸倍率的 30~99%的拉伸倍率下进行拉伸。此时作为最高拉伸倍率，是指在与纤维实际生产时同样的拉伸设备、条件下拉伸时，提高拉伸倍率，纤维不断裂的最高的拉伸倍率。当拉伸倍率超过最高拉伸倍率的 99%时，由于发生断丝所以难以稳定拉伸。当拉伸倍率低于最高拉伸倍率的 30%时，难以均匀拉伸，容易形成粗细不匀的纤维。拉伸时的倍率优选为最高倍率的 50~95%，更优选 60~90%。

在进行这种拉伸时优选的温度为 30~90℃。此时进行拉伸的温度是拉

伸前将纤维加热的温度，相当于传统方法（图4）中第1卷取辊筒、SDTU法（图5）中第一辊筒的温度。

通过将温度设定在该范围内，可以抑制拉伸时产生断丝和起毛，很容易在高倍率下延伸，得到本发明目的的断裂能量大的纤维。拉伸温度进一步优选45~80℃，特别优选55~75℃。

为了使被拉伸的纤维结晶化，降低收缩率，提高强度，优选进行热处理。为将工序简单，优选热处理在持续拉伸下进行。

优选热处理温度50~200℃，热处理时间0.001~1秒。当温度低于50℃时，或时间低于0.001秒时，由于难以使纤维充分结晶化将构造固定，所以降低收缩率和提高纤维的断裂能量都是很困难的。另外，当超过200℃时，产生断丝或起毛，难以将纤维持续拉伸。热处理的温度优选60~180℃，更优选80~160℃。

热处理时间长一些也可，但在将纤维持续拉伸-热处理时，从生产性或设备的大小来考虑，优选1秒以下。结晶化度由热处理温度和热处理时间来决定，所以优选根据拉伸速度选择适当的热处理温度、热处理时间。

在用传统方法制造纤维时，可以使用用传统方法生产PET或尼龙纤维等时使用的拉伸假捻机或辊筒拉伸机等进行拉伸。

在传统方法中将未拉伸丝进行拉伸的方法的一例，用图4进行说明。

将传统方法得到的未拉伸丝13在被上述拉伸温度加热的第1卷取辊筒和第2卷取辊筒之间拉伸，经在上述热处理温度下加热的电热板15热处理后，用卷装机17卷取。过程中可以设置使拉伸点固定的拉伸别针、使纤维交织的装置、使纤维偏转用的辊筒或导纱器类。另外也优选在卷取的同时装置假捻。

下面用图5说明用SDTU法制造纤维的一例。

用在上述拉伸温度下加热的第1辊筒牵引未拉伸丝，然后卷在上上述热处理温度下加热的第2辊筒19上，在第1辊筒18和比第1辊筒18速度快的第2辊筒19之间拉伸后，在第2辊筒上进行热处理，用比第2辊筒低速的卷装机21进行卷装。此处的20为不能自己驱动的独立辊筒。

第1辊筒18的速度在上述未拉伸丝牵引的速度范围内，这是很重要的。第2辊筒的速度由拉伸倍率决定，通常为600~6000m/分。

被拉伸-热处理的纤维，用卷装机21进行卷装。

卷取速度由拉伸倍率、松弛倍率来决定，通常为600~6000m/分。

另外，在SDTU法中优选卷装机21的速度稍低于第2辊筒19。在卷装机21的速度和第2辊筒19的速度相同的条件下制造本发明的CD-PTT纤维时，被卷取的纤维收缩，且由于该收缩力使纤维紧固在纤子上，即使1kg以下少量的卷绕量，也会产生筒状卷装无法从卷装机的纺锤上取出、膨胀率达20%以上的现象，即发生所谓的卷边。结果是不但无法得到良好的纤维，并且由于将卷装解舒的张力增高且变动较大，难以进行稳定的后加工。与此相对，如果卷装机的速度低于第2辊筒的速度，则可以抑制所得到的卷装卷边的现象。

松弛比（卷装机速度/第2辊筒速度）优选0.8~0.999，进一步优选0.83~0.99，更优选0.85~0.95。但是即使在适应这种松弛比时，当卷量超过2kg时也会产生卷边的情况。这种情况下，如果使用树脂、金属或壁厚的纸制等的强度高的纤子防止由于卷边引起的纤子变形，可以很容易的从卷取机的纺锤上取出。将卷量制成例如2kg以下的少量进行卷取，也是有效的抑制卷边的方法。为了抑制卷边，在卷取之前优选将纤维在20℃（聚合物的玻璃转移温度）以下冷却。将CD-PTT与例如PET比较，由于分子为弯曲结构，即使在较低的温度下也容易移动，在被卷取时受热容易收缩，极易发生卷边现象。此时通过实施这种冷却措施，使抑制分子运动成分可能，结果可以抑制卷边。冷却后的丝温度越低越好，通常为10~70℃，优选0~50℃。作为丝的冷却方法，可以使用吹冷风、在水或有机溶剂等冷却液中浸渍、使其在低温的板或辊筒上滑动等方法，但最优选将用于冷却纤维的辊筒设置在第2辊筒19和卷装机21之间。通过这种方法可以使2kg以上，优选5kg以上的卷量成为可能。优选第2辊筒19和卷装机21之间的张力为0.02~0.20cN/dtex。为了使张力在该范围内，优选调整卷装机的速度。

在以往的PET或尼龙的熔融纺丝中，如在这样低的张力下卷取，丝

的移动不稳定，容易发生丝从卷装机的横梁偏离出，或发生断丝，或卷丝自动交换至下一个纤子上时发生转换错误。但是令人惊异的是在 CD-PTT 纤维中，即使在本发明这样极低的张力下卷取也不会产生这些问题，并且由于张力低，很容易得到无卷边的卷姿良好的筒状卷装。认为即使在如此低的张力下也可以稳定卷装的原因是由于 PTT 纤维的低弹性率和高弹性回复率的特征。

当张力低于 0.02cN/dtex 时，由于张力过弱，导纱器的往复动程不好，卷的外形难看且丝从横梁上偏离容易引起断丝。另外当超过 0.20cN/dtex 时，即使将纤维冷却后卷取也容易发生卷边现象。卷取时的张力优选 0.025 ~ 0.15cN/dtex，更优选 0.03 ~ 0.10cN/dtex。

本发明中在纺丝过程中根据必要可以进行交织处理。交织处理可以在附加精加工剂的前后，或卷取之前的任何阶段，或也可在多个阶段进行。

作为本发明使用的卷装机 21，可以使用纺锤驱动方式、接触辊方式、纺锤和接触辊两种驱动方式等任意方式的卷装机，但由于纺锤和接触辊两种驱动方式的卷装机卷取丝的数量多所以优选。在使用仅由接触辊或纺锤中的任一方式进行驱动的卷装机时，由于另一方驱动轴的摩擦导致回转，使安装在纺锤上的纤子和接触辊由于滑动表面速度不同。所以在从接触辊向纺锤上卷丝时，丝被拉紧或放松张力发生改变，卷姿变差，丝也容易受到损害。由纺锤和接触辊双方驱动可以抑制接触辊和纤子表面速度的差异，减少滑动，得到良好的丝的质量和卷姿。

纤维卷取时的络筒交叉夹角优选 3.5~8°。当低于 3.5°时由于丝之间几乎无法交叉容易打滑，易发生掉丝或膨胀现象。当超过 8°时，由于在纤子顶部缠绕的丝的数量过多，与中间部分相比，顶部的直径增大。所以卷取时只有顶部的丝与接触辊接触，导致丝的质量恶化，另外在将卷取的丝解舒时张力变动增大，容易起毛或断丝。络筒交叉夹角更优选 4~7°，特别优选 5~6.5°。

由此得到的 CD-PTT 纤维，可以作为短纤维使用，短纤维时优选纤维长度为 3~300mm，卷取度为 5%以上。这种短纤维适用于由纺丝组成的内

衣、运动服衣料，填塞棉、无纺布等材料。当纤维长度低于 3mm 时且卷取度低于 5%时，均质纤维之间容易被缠绕，超过 300mm 时，纺织工艺等的工序通过性差。进一步优选纤维长度 5~200mm，更优选 10~150mm。卷取度进一步优选 8~35%。

这种短纤维 10%拉伸时优选弹性回复率为 80%以上，进一步优选 90%以上。当弹性回复率低于 80%时，弹性容易变差。另外短纤维的弯曲回复率优选 80%以上，进一步优选 90%以上。当弯曲回复率低于 80%时，作为填充棉时复原性差。

这种短纤维是通过将本发明得到的长纤维用填塞箱卷取变形加工、蒸汽喷射或其他的热流体卷取、齿轮卷取等方法卷取后切断得到的。纤维可以不经过预处理进行卷取，但为了提高弹性回复率或弯曲回复率，优选在进行热处理后再卷取。热处理优选在定长或紧张状态下进行。另外热处理温度优选 100~160℃，热处理时间优选 0.01~90 分钟。

以上得到的 CD-PTT 纤维或短纤维，可以单独使用，也可以制成布帛的一部分，成分柔软性、拉伸性、显色性优良的纤维制品。

另外在本发明中，作为纤维制品，如果是使用本发明的 CD-PTT 纤维或短纤维的制品则没有特别的限定，例如外衣、内衣、衬里、运动服等使用的布料以外，还有地毯用原丝、衬布、植绒、织物背面、车座、合成皮等材料。纤维制品中本发明的 CD-PTT 纤维或短纤维的混合比例没有特别的限定，可以根据目的任意调节，通常为 1~100%，优选 5~100%。特别是因为本发明的纤维或短纤维由于韧度高并且收缩率小，所以在单独使用或布帛中部分使用的编织物中，即使实施染色等热处理的后加工，布帛也不会过度收缩，在保持非常柔软的质地的同时，布帛具有优良的断裂强度和拉伸强度。

在布帛中含有部分其他纤维时，对其他的纤维没有特别的限定，通过与例如以聚氨酯甲酸乙酯弹性纤维为代表的拉伸纤维、纤维素纤维、毛纤维、绢、醋酯等纤维混合使用的布帛，可以得到与使用尼龙纤维、PET 纤维的布帛所没有的特征。即，例如布帛可以在常压下使用阳离子染料或/和分散染料染色，同时具有以往布帛所没有的柔软性、拉伸性等独

特质地。

本发明的纤维制品，其形态、编织方法没有特别的限定，可以使用公知的方法。例如经丝或纬丝使用本发明纤维或短纤维的平织物、双面织物等的织物、经编、纬编、圆形编织等的织物等，也可以用其他交捻、合丝、交织等方法。

下面通过列举的实施例具体说明本发明，但本发明并不局限于实施例。

另外，测定方法、评价方法等如下所示。

#### (1) 极限粘度 $[\eta]$

极限粘度 (dl/g) 使用 Ostwald 粘度计在 35°C 下用对氯苯酚，将比粘度 $\eta_{sp}$ 和浓度 C (g/100ml) 的比 $\eta_{sp}/C$ 按浓度趋于 0 以下式计算求得。

$$[\eta]=\lim(\eta_{sp}/C)$$

$$C \rightarrow 0$$

#### (2) BPE 的共聚比率

精密量取微粉末化的聚合物 2g，加入 2N 的氢氧化钾的甲醇溶液 25ml，回流下用四小时加入溶剂分解。得到的分解物用气相色谱法进行定量。

测定使用 DURABOND DB-WAX 0.25mmx30m(0.25 $\mu$ m) 的柱子，在氮气以 100ml/分的流速下，以 20°C/分的升温速度升温至 150~230°C。

#### (3) 熔点

熔点使用 Perkin Elert 公司生产的 Pyris 1 DSC (输入补偿型差示扫描热量计) 进行测定。以 100°C/分从室温升温至 280°C 时，放置两分钟后，以 500°C/分降温至 0°C 后，放置 1 分钟，然后以 20°C/分升温至 280°C 进行测定。另外在测定熔点时，溶解后从冷却开始测定熔点，是为了消除聚合后的聚合物取出时聚合物所经受的热滞后。

熔点为溶解峰的峰值。为了避免由于测定者不同导致峰值的偏差，用附带的解析软件来决定。

#### (4) 末端羧基量

将 1g 聚合物 (树脂) 加至苯甲醇 25ml 中，在氮气氛围下 200°C 下加

热 15 分钟。然后添加酚酞指示剂 3 滴、氯仿 25ml 后，用 0.02N 的氢氧化钾的苯甲醇溶液滴定，求出末端羧基量（毫当量/kg 树脂）。

#### (5) 聚合物的色相 (L 值、b\*值)

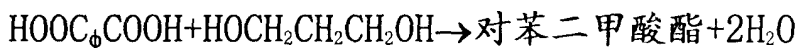
聚合物的色相用スガ试验机 (株) 的彩色计算机进行测定。L 值表示聚合物的亮度，b\*值表示黄色的程度。任一值都是数值越高表示其程度越大。

#### (6) 熔融稳定性

将得到的聚合物 1g 放入 30ml 的玻璃制封管中，在 130°C 下真空干燥 24 小时。干燥后在内部为真空的状态下将封管口部熔融，使空气不能从外部进入。将装入树脂的封管在油浴中 270°C 下保持 2 小时。熔融后将聚合物从封管中取出，熔融后的极限粘度与熔融之前的极限粘度的比率作为熔融稳定度。

#### (7) 酯化反应率

在酯化反应中，将对苯二甲酸的反应率作为酯化反应率。在这种情况下，对苯二甲酸的反应按下式进行，对苯二甲酸 1 摩尔中的全部羧基反应时生成 2 摩尔的水。定义当生成的水为 2 摩尔时酯化反应率为 100%，所以可从酯化反应时生成的水量求出酯化反应率。



式中， $\phi$ 表示亚苯基。

#### (8) 动态损失正切峰值温度 ( $T_{\max}$ )

使用 Orientech 公司生产的 Leobaiburon (レオバイブロン)，在干燥空气中、测定频率 110Hz，升温速度 5°C/分时，在各温度下的动态损失正切 ( $\tan\delta$ ) 以及动态弹性率。结果得到动态损失正切-温度曲线，在该曲线上求出动态损失正切峰值温度  $T_{\max}$  (°C)。

#### (9) 沸水收缩率 (BWS)

根据 JIS-L-1013 求出收缩率。

#### (10) 强度 (断裂强度)、伸长度 (断裂伸长度)、韧度

用根据 JIS-L-1013 的定速伸长型拉伸试验机 Orientech 公司生产的 Leobaiburon，在夹子间隔为 20cm，拉伸速度 20cm/分下进行测定。

韧度是用上述方法测定的强度、伸长度，通过下式计算得出的。

$$\text{韧度} = [\text{强度 (cN/dtex)}] \times [\text{伸长度 (\%)}]^{1/2}$$

#### (11) 弹性回复率

弹性回复性是由通过下面方法得到的弹性回复率求出的。

将纤维以为 20cm (L<sub>0</sub>) 的 chuck 间距离放置在拉伸试验机上，以 20cm/分的拉伸速度拉伸至所定的拉伸率，放置 1 分钟。然后再以相同的速度收缩，划出应力应变曲线。收缩中，将应力为 0 时的伸长度作为残留伸长度 (L<sub>a</sub>)。弹性回复率用下式求出。

$$\text{弹性回复率 (\%)} = [(L_0 - L_a) / L_0] \times 100$$

#### (12) 双折射率

以纤维一览 (原料编)、第 969 页 (第 5 次印刷、1978 年丸善株式会社发行) 为基准，用光学显微镜和张力调节辊，求出观察纤维表面的偏光光径迹。

#### (13) 密度

根据 JIS-L-1013，用四氯化碳和正庚烷制成的密度梯度管，按密度梯度管法进行测定。

#### (14) U%

用 Shell Vega Uster (ツエルベガーウスター) 公司生产的 USTER. TESTER3，在下列条件下测定。

测定速度: 100m/分

测定时间: 1 分

测定次数: 2 次

捻丝的种类: S 捻丝

#### (15) 纤维的颜色

使用按下述方法制成的评价布帛。按 ASTM E313-73 的标准方法在下面条件下测定白色度 WI 值，按 ASTM D1925-70 的标准方法测定黄色度 YI 值。

[评价布帛的制备方法]

1) 取一缕织物作为样品。

2) 将斯果阿洛尔(スコアロール)FC-250以2g/升放置在70°C的温水中精练20分钟

3) 用绷布机在180°C下进行30秒热凝固。

[测定方法]

装置: 分光测色计: MacbethCE-3000(マスベス公司生产)

测定条件: 按下面方法测定ASTM D1925-70(YI值), ASTM E 313-73(WI值)。

视野: 2°

光源: C(CIE 1964)

镜面光泽: 包括

UV光: 包括

计算: 按下式算出YI值和WI值。

$$YI = 100 \times (1.28X - 1.06Z) / Y$$

$$WI = 4 \times 0.847Z - 3Y$$

此时X、Y、Z为试料的XYZ表色系统中的刺激值。

#### (16) 膨胀率

测定图2(A)或图2(B)中所示的丝层(104)的最内层的卷幅Q以及膨胀最大的部分的卷幅R,用下式计算得出。

$$\text{膨胀率}(\%) = \{(R-Q)/Q\} \times 100$$

#### (17) 未拉伸丝的结晶化峰值温度

用Perkin Elmer公司生产的Pyris 1 DSC(输入补偿型差示扫描热量计),在下面条件下测定,将结晶化由来的发热峰的峰值作为结晶化峰值温度。峰值由附属的解析软件决定。

测定温度: 0~280°C

升温速度: 20°C/分

#### (18) 油剂附着率

根据JIS-L-1013,将纤维用二乙醚洗涤,馏去二乙醚,纤维表面附着的纯油剂量除以纤维质量得到的比率作为油剂附着率。

### (19) 卷取度

将试料上初负荷为 0.01764cN/dtex(0.02mg/旦尼尔)时的长度作为 a, 0.265cN/dtex(0.3mg/旦尼尔)时的长度作为 b, 按下式求出。试验进行 10 次, 取平均值作为卷取度。

$$\text{卷取度}(\%) = [(b-a)/b] \times 100$$

### (20) 弯曲回复率

将切断前的纤维放在宽 30mm, 长 40mm, 厚 40 $\mu$ m 的板上, 在施加 0.0294cN/dtex(1/30mg/旦尼尔)的初负荷状态下使纤维不重合卷绕 5 次, 在纤维的弯曲部施加 1kg 的重量。30 秒后取下负荷, 在板的中央切断纤维, 10 分钟后测定回复角度, 算出回复率。

### 实施例 1

将对苯二甲酸二甲酯 1300g (6.7 摩尔)、1,3-丙二醇 1144g (15 摩尔)、5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯 40.5g (0.14 摩尔)、乙酸钙 1 水合物 2.4g (0.014 摩尔)、乙酸锂 2 水合物 1.0g (0.01 摩尔) 装入 3 升的高压釜中, 在 220 $^{\circ}$ C 下边馏去甲醇边进行酯化反应。酯交换反应率为 95%。酯交换反应结束后, 添加三甲基磺酸酯 0.65g 和四丁醇钛 1.34g, 搅拌 30 分钟后, 边馏去 1,3-丙二醇边在 13.3~66.5Pa 的真空度下, 270 $^{\circ}$ C 下进行缩聚反应 1.5 小时。缩聚反应结束后, 将得到的熔融物以绳状投入水中, 将得到的绳状物切成细段, 得到 tip 状的预聚物。另外在缩聚反应结束时刻, 发现熔融粘度随时间变化出现增高的趋势。

预聚物的极限粘度为 0.54dl/g, 末端羧基量为 16 毫当量/kg 树脂。将得到的预聚物在 215 $^{\circ}$ C 的氮气氛围下进行固相聚合。预聚物的固相聚合速度快, 得到的 CD-PTT 具有优良的熔融稳定性和优良的色相。

将得到的聚合物切片干燥至含水率为 30%, 将在 265 $^{\circ}$ C 下熔融, 向 285 $^{\circ}$ C 的螺旋弯头送液, 用挤压机从开有 36 个直径为 0.35mm, 长度为 0.35mm 的圆形孔的喷丝孔中压出。在喷丝孔下方设置在 250 $^{\circ}$ C 下加热的长度为 100mm 的加热筒。此时喷丝孔的表面温度为 271 $^{\circ}$ C。以 800m/分的纺丝速度纺丝得到未拉伸丝。然后将得到的未拉伸丝放在 60 $^{\circ}$ C 的热辊筒、

140°C 的热板上, 以 600m/分的拉伸速度进行延长丝至 40%伸长度, 得到 56dtex/36f、极限粘度 0.86、强度 2.8cN/dtex、伸长度 40%、弹性率 2.0cN/dtex、 $T_{max}116^{\circ}C$ 、BWS13.1%的拉伸丝。

将得到的纤维制成一缕织物, 用阳离子染料进行染色。作为阳离子染料, 使用库耶黑(カヤクリルブラック)BS-ED(日本化药株式会社生产、8%omf、浴比 1: 50), 使用分散剂(テイスパ- )TL(明成化学株式会社生产)1g/升。用硫酸钠 3g/升和乙酸和乙酸钠调整水溶液 PH 为 4, 加入染料成为染液。在 120°C 下染色 1 小时后, 在 Sencanol(センカノール)A-900(センカ株式会社生产)1g/升、浴比 1: 50 下, 70°C 皂洗 15 分钟。染料的吸色率为 85%, 得到的染色物被染成深色。

另外使用耐晒试验器, 在 63°C 下进行耐光性试验 30 小时, 几乎不褪色。

## 实施例 2

除在 260°C 下进行缩聚反应 1.5 小时外, 其他按与实施例 1 同样得到预聚物。预聚物的极限粘度为 0.52dl/g, 末端羧基量为 16 毫当量/kg 树脂。将得到的预聚物在 215°C 氮气气流下进行固相聚合。聚合物的固相聚合速度快, 得到的 CD-PTT 具有优良的熔融稳定性和优良的色相(表 1)。

## 比较例 1

除在 290°C 下进行缩聚反应 2 小时外, 其他按与实施例 1 同样得到预聚物。预聚物的极限粘度为 0.58dl/g, 末端羧基量为 45 毫当量/kg 树脂。将得到的预聚物在 215°C 氮气气流下进行固相聚合。预聚物的固相聚合速度与实施例 1 相比要慢, 得到的 CD-PTT 的熔融稳定性和色相差(表 1)。

## 比较例 2

除缩聚反应为 2.5 小时外, 其他按与实施例 1 同样进行聚合实验。在缩聚反应经过约 2 小时的阶段至缩聚反应结束为止的期间, 熔融粘度不升高。认为由缩聚反应得到的分子链的增长和由于热分解导致的解聚合呈大致平衡的状态。

预聚物的极限粘度为 0.60dl/g, 末端羧基量为 43 毫当量/kg 树脂。将得到的预聚物在 215°C 氮气气流下进行固相聚合。预聚物的固相聚合速度与实施例 1 相比要慢, 得到的 CD-PTT 的熔融稳定性和色相差(表 1)。

#### 比较例 3

除不使用 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯以外, 其他按与实施例 1 同样, 得到极限粘度为 0.92 的均质 PTT。关于所得到的 CD-PTT 的物理性质, 如表 1 记载, SIPM 量、BPE 量超出本发明范围以外。

另外色相、特别是 b\*值变差。原因还不清楚, 但认为与没有使用 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯有关。所以酯形成性磺酸盐与提高聚合物的白度效果有关。

另外与实施例 1 同样进行阳离子染料的染色实验, 吸色率为 8%。由此判断不与酯形成性磺酸盐发生共聚的话, 不能被阳离子染料染色。

#### 实施例 3

除使用 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯的摩尔数为 2.5 摩尔%以外, 按实施例 1 同样进行。得到的聚合物具有优良的熔融稳定性和良好的色相(表 1)。

#### 比较例 4

用对苯二甲酸二甲酯和乙二醇(摩尔比 1: 1.6), 用乙酸锰(对苯二甲酸二甲酯量的 0.05wt%) 作为催化剂进行酯交换反应。在得到的对苯二甲酸双(羟乙基) 0.98 摩尔中, 加入 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯 0.02 摩尔、乙酸锂 2 水合物 200mg、催化剂三氧化铋 125mg(此时如使用四丁醇钛的话, 聚合物将被严重着色)、热稳定剂三甲基磺酸酯 130mg, 在 13.3~66.5Pa 的真空度下, 290°C 下进行缩聚反应。得到的共聚 PET 的极限粘度为 0.50dl/g, 熔点为 256°C, 末端羧基量为 45 毫当量/kg 树脂, b\*值为 7.8。

将得到的共聚 PET 干燥后, 通过 20 $\mu$ m 的烧结过滤器后从喷丝孔以 25g/分的吐出量从 24 个 0.23mm 的孔中压出。1 周内包装内的压力比纺丝开始时大约提高  $1.96 \times 10^4$  kPa。

与此相对, 用实施例 1 的 CD-PTT 进行同样的试验, 1 周内包装内的

压力比纺丝开始时大约提高  $2.94 \times 10^4$  kPa。

将 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯与聚对苯二甲酸乙二酯共聚，磺酸盐变性生成大量不融化的凝集物（锰、5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯和磷化合物的络合物），但本发明的 CD-PTT 中该凝集物的生成量少。

#### 实施例 4

将对苯二甲酸 1300g（7.8 摩尔）、1,3-丙二醇 911g（12 摩尔）、四异丙氧基钛 1.35g、乙酸钴 4 水合物 0.13g 装入 3 升的高压釜中，在 250°C 下边用蒸馏塔馏去水分边进行酯化反应。酯化反应率为 98%。酯化反应率是由馏去的水分量计算得到的。

酯化结束后（酯化反应率 98%），添加 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯 47.3g（0.16 摩尔）、乙酸锂 2 水合物 1.09g（0.01 摩尔）。此时，将 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯和乙酸锂 2 水合物作为 1,3-丙二醇的 15% 溶液添加。相对于对苯二甲酸，1,3-丙二醇的摩尔比（以下简称 G 值）为 1.5。磺酸盐的摩尔数相当于全羧酸摩尔数的 2.0 摩尔%。

然后添加三甲基磺酸酯 0.65g，边馏去 1,3-丙二醇边在 13.3~66.5Pa 的真空度下进行缩聚反应 3 小时。缩聚反应结束后，将得到的熔融物以绳状投入水中，将得到的绳状物切成细段，得到 tip 状的聚合物。所得到的聚合物具有优良的熔融稳定性和优良的色相（如表 2）。

使用所得到的聚合物，在表 3 所示的条件下纺丝。得到的纤维（56dtex/36f）强度 2.5cN/dtex、伸长度 35%、弹性率 22cN/dtex、 $T_{max} 117^\circ\text{C}$ 、BWS13.3%。

将得到的纤维制成一缕织物，按实施例 1 同样用阳离子染料进行染色。染料的吸色率为 85%，得到的染色物被染成深色。

另外使用耐晒试验器，在 63°C 下进行耐光性试验 30 小时，几乎不褪色。

使用这种 CD-PTT，与比较例 4 同样进行包装内的压力上升试验，发现 1 周内包装内的压力只比纺丝开始时大约提高  $2.94 \times 10^3$  kPa。由此可知 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯与聚对苯二甲酸乙二酯共聚时，磺酸盐变性生成大量不融化的凝集物，但本发明的 CD-PTT 中该凝集物的生成量少。

### 实施例 5

改变 G 值, 与实施例 4 同样进行实验, 得到的聚合物具有优良的熔融稳定性和优良的色相 (表 2)。

### 比较例 5

在 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯进行酯化反应前, 即在聚合开始前, 除与对苯二甲酸一起放入高压釜中以外, 其他与实施例 4 同样进行。发现所得到的聚合物熔点大幅度降低, 熔融稳定性、色相降低 (表 2)。

另外, 即使再延长聚合时间, 极限粘度也不会提高至 0.6dl/g 以上。与此相对, 实施例 4 的聚合物在延长聚合时间时, 最大极限粘度达到 0.8dl/g。

### 比较例 6

除 G 值为 3.0 以外, 按实施例 4 同样进行实验, 得到的聚合物具有优良的熔融稳定性和优良的色相 (表 2)。

### 比较例 7

除在酯化反应率为 60% 时添加 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯以外, 按实施例 4 同样进行实验, 得到的聚合物具有优良的熔融稳定性和优良的色相 (表 2)。

### 比较例 8

在实施例 4 中, 除不添加 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯以外, 按实施例 4 同样进行实验, 得到的聚合物聚合度和熔融粘度高, 但实际上不能被阳离子染料染色, b\*值高 (黄色增强) (表 2)。

### 实施例 6

实施例 5 得到的 CD-PTT 在氮气氛围下 215°C 下进行固相聚合。所得到的聚合物具有优良的熔融稳定性和优良的色相 (表 2)。

### 实施例 7

在实施例 4 中, 除将 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯和乙酸锂 2 水合物直接以固体形式添加而不溶解在 1, 3-丙二醇中以外, 按实施例 4 同样进行。所得到的聚合物具有优良的熔融稳定性和优良的色相 (表 2)。

### 实施例 8-11

将对苯二甲酸二甲酯 1300g (6.7 摩尔)、1,3-丙二醇 1144g (15 摩尔)、5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯 40.5g (0.14 摩尔)、乙酸钙 1 水合物 2.4g (0.014 摩尔)、乙酸锂 2 水合物 1.0g (0.01 摩尔) 装入 3 升的高压釜中, 在 220°C 下边馏去甲醇边进行酯化反应。酯交换反应率为 95%。然后添加三甲基磺酸酯 0.65g 和四丁醇钛 1.34g, 聚物理理论量的 0.05wt% 的二氧化钛, 边馏去 1,3-丙二醇边在 13.3~66.5Pa 的真空度下, 270°C 下进行缩聚反应 2 小时。

将得到的预聚物(末端羧基量为 19 毫当量/kg 树脂)再在 210°C 的氮气氛围下进行固相聚合, 得到具有表 3 所示极限粘度的聚合物。聚合物 tip 的  $b^*$  值在 -3~5 的范围内,  $L$  值在 85 以上, 具有优良的白度。

将得到的聚合物 tip 干燥至含水率为 50%, 将聚合物 tip 在 265°C 下熔融, 向 285°C 的螺旋弯头送液, 用挤压机从开有 36 个直径为 0.35mm, 长度为 0.35mm 的圆形孔的喷丝孔中压出。在喷丝孔下方设置在 250°C 下加热的长度为 100mm 的加热筒。所用的加热筒的温度、喷丝孔表面温度、纺丝牵伸如表 3 所示。

然后将挤出的单纤维在温度 20°C、风速 0.4m/分的冷风中冷却固化后, 使用导纱器喷嘴, 将含有硬脂酸辛酯 60wt%、聚氧乙烯烷基醚 15wt%、磷酸钾 3wt% 的油剂制成浓度 20wt% 的水乳剂作为精加工剂, 以 1.0wt% 的油剂附着率附加至纤维上。

附加油剂的纤维通过表 3 所示的卷取速度的第 1 卷取辊筒后, 通过第 2 卷取辊筒, 使张力达到 0.1cN/dtex, 在卷取机 12 上得到未拉伸丝。卷取的未拉伸丝的物性如表 13 所示。任一未拉伸丝的伸长度、结晶化峰值温度在本发明所示的优选范围内。

将卷取的未拉伸丝置于图 4 所示的拉伸机, 在第 1 拉伸辊筒为 60°C, 热板为 140°C, 表 3 所示的拉伸倍率下进行拉伸, 得到 56dtex/24 丝的纤维。

将所得到的纤维的物性记入表 5 中。任何场合下, 拉伸时不产生起毛现象。另外任一纤维都在本发明的范围内, 是收缩率低而韧度高的纤维。

#### 比较例 9-11 (传统方法)

使用各种 CD-PTT, 按实施例 8 同样制造纤维。所得到的纤维的物性如表 5 所示。

在比较例 9 中, 由于使用的聚合物的聚合度低, 所得到的纤维的聚合度降低, 韧度也降低, 且 BWS 增大。

在比较例 10 中, 由于不带有加热筒, 所以喷丝孔表面温度降低, 所得到的未拉伸丝的结晶化峰值温度低。将所得到的未拉伸丝拉伸时,  $T_{max}$  低于  $105^{\circ}\text{C}$ 、BWS 超过 16%, 超出本范围以外。另外纤维的韧度低, 无法满足本发明的要求。

比较例 11 中, 由于拉伸速度快, 未拉伸丝的伸长度、结晶化峰值温度都降低。将所得到的未拉伸丝拉伸时,  $T_{max}$  低于  $105^{\circ}\text{C}$ 、BWS 超过 16%, 超出本范围以外。另外纤维的韧度低, 无法满足本发明的要求。

#### 实施例 12 和 13 (SDTU 法)

使用实施例 8 同样得到的聚合物 (表 4 记载), 用图 5 所示的 SDTU 纺丝装置进行纺丝。除表 4 所示的条件以外, 按实施例 8 同样进行纺丝、干燥、加精加工剂。附加精加工剂的纤维, 使用表 4 设定的第 1 辊筒、第 2 辊筒、卷装机, 在表 4 表示的条件下进行拉伸、热处理、卷取, 得到 86dtex/24 丝的纤维。纤维的物性如表 5 所示。

另外, 为了在拉伸前测定未拉伸丝的物性, 可以测定在于第 1 辊筒相同速度下直接卷取的未拉伸丝的物性。结果如表 4 所示。

未拉伸丝的物性在任一场合下, 其伸长度、结晶化温度都在优选范围内。所得到的纤维在任何时候都没有发现起毛现象, 纤维的物性与本发明的范围相当, 收缩率低, 韧度高。

另外将 4kg 纤维卷取得到的筒状卷装很容易从卷取机的纺锤上取出, 膨胀率在如表 5 所示的本发明的范围内时, 不会出现卷边现象。

#### 比较例 12 (SDTU 法)

除表 4 所示的条件以外, 按实施例 12 同样进行纺丝, 得到纤维。所得到的纤维的物性如表 5 所示。

在比较例 12 中, 由于没有加热筒,  $T_{max}$  低于  $105^{\circ}\text{C}$ 、BWS 超过 16%,

超出本范围以外。另外纤维的韧度低。将 4kg 纤维卷取时，由于卷边现象严重，无法将筒状卷装从卷取机的纺锤取出。

另外，为了在拉伸前测定未拉伸丝的物性，可以测定在与第 1 辊筒相同速度下直接卷取的未拉伸丝的物性。未拉伸丝如表 4 所示，结晶化峰值温度比本发明优选的范围要低。

#### 实施例 14

将实施例 8 得到的纤维在 150°C 下定时湿热处理 5 分钟后，通过填塞箱法卷曲变形加工，切断得到短纤维。所得到的短纤维为长度 60mm、卷曲度 14%、弹性回复率 95%。另外切断前的卷曲纤维的弯曲回复率良好，为 90%。

所得到的短纤维染色性良好，可以制成具有柔软的质地，并且拉伸性优良的纺织物或填充棉。

#### 实施例 15

用实施例 8 得到的纤维和 233dtex 的 Roica(旭化成工业株式会社生产的聚氨酯甲酸酯系弹性纤维)编织成织物。编织的样品为 28G，长度 CD-PTT 纤维为 1080mm/480 线圈横列，拉伸纤维 112mm/480 线圈横列，密度 90 线圈横列/2.54cm。另外 CD-PTT 纤维的混有率设定为 75%。

将所得到的原料在 90°C 下精练 2 分钟，160°C 下干燥热凝固 1 分钟。然后用库耶黑 BS-ED(日本化药株式会社生产的阳离子染料) 8%omf，使用分散剂 DISPER-TL(明成化学制，非离子系活性剂) 1g/升作为分散剂，用硫酸钠 3g/升和乙酸和乙酸钠调整水溶液 PH 为 4，加入染料成为染液，染料浓度为 8%omf，在浴比 1: 50 下 150°C 染色 1 小时。染色后用常法进行精加工。

将所得到的布帛充分染色，染色色牢度优良。该染色织物在染色时不会过度收缩，非常柔软，富有弹性，并且牵引、身骨优良。

以上实施例和比较例如下表所示。

表 1

	SIPM ( 摩 尔 % )	预聚物的末端 COOH量 (meq/kg 树脂)	固相聚合速 度(dL/g/hr)	固相聚合后的 CD - PTT						色相		熔融稳定度 ( % )
				[η] (dL/g)	BPE 量 ( wt% )	熔点 ( ℃ )	末端 COOH 量 ( meq/kg 树脂 )	L 值		b*值		
								L 值	b*值			
实施例 1	2.0	16	0.097	0.90	0.2	227	8	92	1.8	95		
实施例 2	2.0	16	0.104	0.91	0.2	227	8	92	1.2	96		
实施例 3	2.5	15	0.095	0.88	0.3	226	10	91	2.0	93		
比较例 1	2.0	45	0.026	0.70	0.2	226	27	90	6.5	92		
比较例 2	2.0	43	0.025	0.71	0.2	226	28	91	4.8	90		
比较例 3	0.0	23	0.100	0.92	0.07	226	23	87	8.7	97		

(注)

SIPM: 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯的简称

BPE: 双(3-羟丙基)醚的简称

Meq: 毫当量的简称

末端 COOH 量: 末端羧基量的简称

表 2

	G 值	SIPM ( 摩尔 %)	SIPM 添加时的 酯化反应率 (%)	固相聚合后的 CD - PTT							熔融稳定度 (%)
				[ $\eta$ ] (dl/g)	BPE 量 (wt%)	熔点 ( $^{\circ}$ C)	末端 COOH 量 (meq/kg 树脂)	色相		b*值	
								L 值			
实施例 4	1.5	2.0	98	0.60	1.1	226	24.5	81		2.0	96
实施例 5	1.0	2.0	95	0.61	1.2	225	26.5	81		1.8	97
实施例 6	-	-	-	0.92	1.2	226	9.2	82		1.9	96
实施例 7	1.5	2.0	98	0.61	1.8	223	22.3	81		2.0	94
比较例 5	1.5	2.0	0	0.59	3.3	219	35.2	79		4.5	92
比较例 6	3.0	2.0	97	0.58	2.6	222	41.2	74		5.1	90
比较例 7	1.5	2.0	60	0.60	2.7	222	32.1	78		4.2	92
比较例 8	1.5	0.0	98	0.74	0.8	226	54.1	83		7.2	96

(注)

G 值: 相对于对苯二甲酸的 1, 3-丙二醇的摩尔比

SIPM: 5-钠磺基间苯二甲酸二甲酯的简称

BPE: 双(3-羟丙基)醚的简称

meq: 毫当量的简称

末端 COOH 量: 末端羧基量的简称

表 3

	聚合物 [ $\eta$ ] (dl/g)	SH 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	加 热 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	喷 丝 孔 表 面 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	喷 丝 孔 直 径 (mm)	吐 出 量 (g/min)	纺 丝 拉 伸	卷 取 速 度 (m/min)	未拉伸丝物性		拉伸倍率	
									伸 度 (%)	Tc ( $^{\circ}\text{C}$ )	倍 率 (倍)	相 对 于 最 高 (%)
实施例 8	0.95	285	250	272	0.35	13.3	151	800	331	72	3.3	74
实施例 9	0.81	285	250	271	0.35	12.5	161	800	310	70	3.1	79
实施例 10	0.95	285	150	263	0.35	11.7	172	800	289	69	2.9	76
实施例 11	0.95	285	250	272	0.35	17.4	217	1500	222	67	2.3	75
比较例 9	0.50	285	250	272	0.35	12.1	166	800	298	68	3.0	83
比较例 10	0.95	285	无	241	0.35	7.7	263	800	145	61	1.9	85
比较例 11	0.95	285	250	272	0.35	19.4	416	3200	105	54	1.2	77

(注)

SH 温度: 小转子头的温度的简称

Tc: 结晶化峰值温度的简称

拉伸倍率; 相对于最高: 相对于最高伸倍率的拉伸倍率之比

表 4

		实施例 12	实施例 13	比较例 12
聚合物 $[\eta]$ (dl/g)		0.95	0.95	0.95
SH 温度 (°C)		285	285	285
加热筒的温度 (°C)		250	250	无
喷丝孔表面温度 (°C)		274	274	242
喷丝孔的直径 (mm)		0.35	0.35	0.35
吐出量 (g/min)		21.8	25.6	13.7
纺丝拉伸		93	147	147
第 1 辊筒	温度 (°C)	75	75	75
	圆周速度 (m/min)	800	1500	800
第 2 辊筒	温度 (°C)	125	125	125
	圆周速度 (m/min)	2640	3230	1690
卷取张力 (cN/dtex)		0.04	0.09	0.06
卷取速度 (m/min)		2590	3050	1630
拉伸倍率	倍率 (倍)	3.30	2.15	2.11
	相对于最高 (%)	90	88	93
松弛率 (倍)		0.98	0.94	0.96
未拉伸丝物性	伸度 (%)	340	235	157
	Tc (°C)	74	70	61
纤子的取出		○	○	×

(注)

SH 温度: 小转子头的温度的简称

Tc: 结晶化峰值温度

拉伸倍率; 倍率: 在第 1 辊筒和第 2 辊筒之间拉伸的倍率

拉伸倍率; 相对于最高: 相对于最高拉伸倍率的拉伸倍率比

纤子的取出; 0: 可以将筒状卷装从卷装机的纺锤上取出

纤子的取出; x: 无法将筒状卷装从卷装机的纺锤上取出

表 5

	纤维特性												
	[ $\eta$ ] (dl/g)	双折 射率	T <sub>max</sub> ( $^{\circ}$ C)	BWS (%)	仲度 (%)	强度 (cN/dtex)	韧度	弹性回 复率 (%)	密 度 (/cm <sup>3</sup> )	U% (%)	纤维的颜色		膨 胀 率 (%)
											YI	WI	
实施例 8	0.86	0.052	116	13.2	45	3.1	20.7	82	1.345	1.0	2.4	80	-
实施例 9	0.74	0.053	115	14.8	42	3.0	19.4	80	1.341	0.9	1.1	83	-
实施例 10	0.87	0.048	110	13.3	45	2.9	19.5	75	1.343	1.2	2.1	78	-
实施例 11	0.88	0.049	108	14.0	45	2.8	18.8	76	1.339	0.9	1.1	80	-
实施例 12	0.89	0.051	116	10.8	50	2.9	20.6	71	1.343	1.6	1.9	77	7
实施例 13	0.89	0.049	110	11.2	50	2.7	19.3	68	1.340	1.3	2.0	77	9
比较例 9	0.47	0.053	114	16.8	35	2.2	13.0	77	1.338	1.0	1.1	80	-
比较例 10	0.87	0.055	95	18.9	40	2.3	14.5	55	1.321	3.5	1.3	78	-
比较例 11	0.88	0.047	97	18.4	40	2.2	13.9	53	1.320	2.3	2.3	75	-
比较例 12	0.87	0.049	103	16.5	40	2.3	14.5	54	1.323	3.3	1.8	76	24

(注)

T<sub>max</sub>: 动态损失正切峰值简称

BWS: 沸水收缩率的简称

通过本发明可以得到作为熔点高所以熔融时粘度降低小，色相优良的 CD-PTT 纤维原料的、具有适当高分子量的 CD-PTT。

另外本发明的聚合物及其制造方法具有以往无法想象的优良特征。

其优良特征之一，是本发明的 CD-PTT 与按同样方法聚合的均质 PTT 相比，聚合物的白度大幅度提高。原因不明，白度高表明纤维加工时显色性更优良，从这一点看有极好的效果。特别是被要求鲜明性的阳离子染料染色时，由于纤维的白度高所以显色性提高。

第二，与 CD-PTT 具有类似构造的阳离子染料可染性的聚乙烯对苯二甲酸酯的末端羧基量比通常的 40 毫当量/kg 树脂高，与此相对，本发明的 PTT 的末端羧基量的值非常低。末端羧基量大，则熔融聚合结束阶段将预聚物从聚合釜中取出时需要花费时间，同时白度、极限粘度降低，预聚物的物性产生很大变化。另外作为纤维来说，染色或加工时的纤维强度大幅度降低。与此相对，从本发明的预聚物得到的 CD-PTT、CD-PTT 纤维则不会产生这种问题。

第三，本发明的 CD-PTT 中由酯形成性磺酸金属盐、催化剂、热稳定剂等由来的不融性凝聚物的生成量少。凝集物少，则喷丝孔附件的更换周期延长，可以长期连续纺丝，所以可以达成高生产性。另外凝集物少则起毛断丝的现象发生也少，纺丝的收率高。在具有类似构造的阳离子染料可染性的聚乙烯对苯二甲酸酯中，由于使用的催化剂等不同，含有大量的凝集物，所以凝集物的问题到目前为止还没有完全解决。

综上所述，由于本发明的 CD-PTT 具有优良的性能，以纤维为首，作为成型体、膜等原料。特别是本发明的 CD-PTT 纤维可以被阳离子染料染色，由于高韧度，在染色、加工等过程中不会过度收缩，所以布帛设计容易，可以制成各种衣料。特别适合聚氨基甲酸酯系弹性纤维、聚酯弹性纤维等的复合化，聚氨基甲酸酯树脂加工。

作为纤维制品的具体用途，例如外衣、内衣、运动服等衣料，地毯、填充棉、无纺布等材料，纺粘型织物、细微网状物、spunless 等无纺布等。

图1

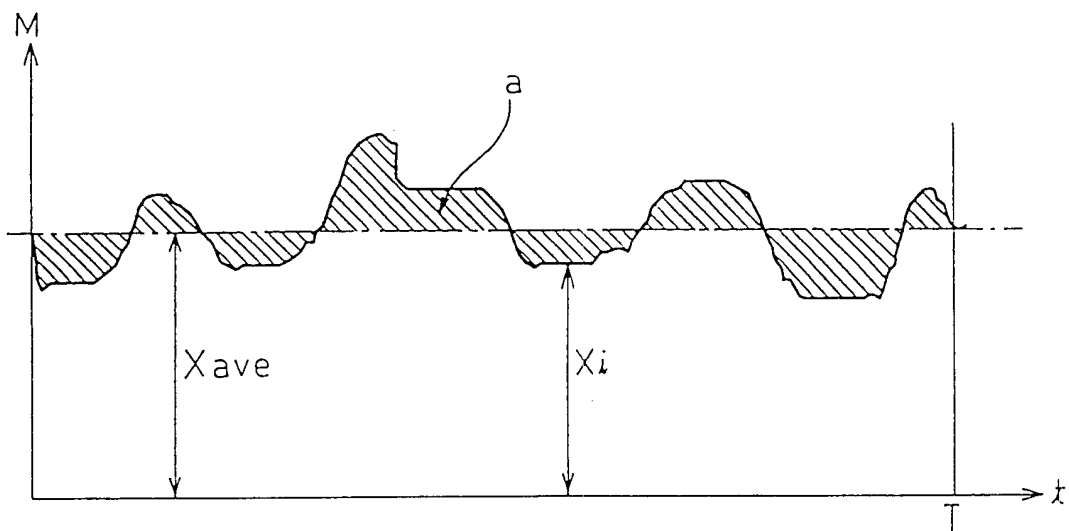


图 2(A)

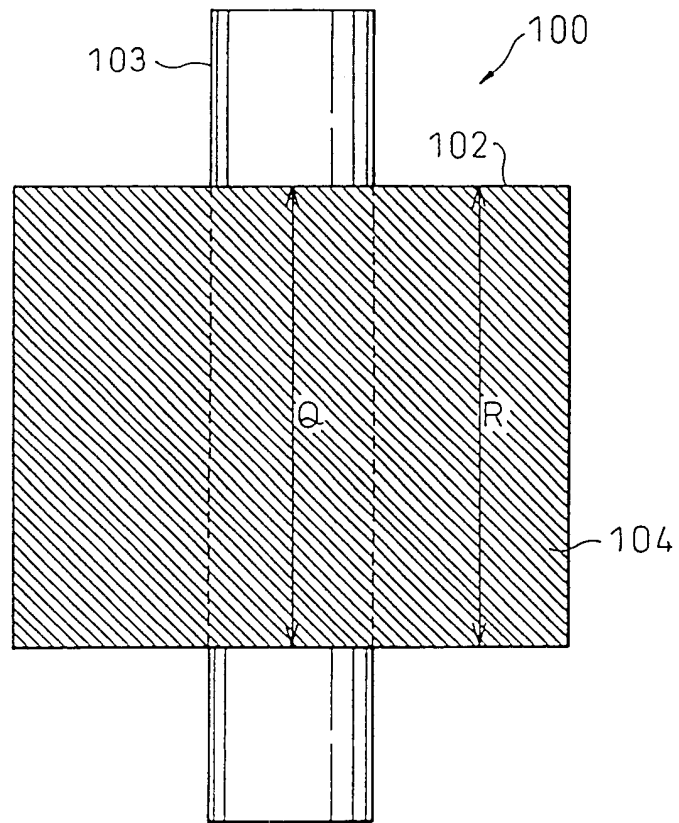


图 2(B)

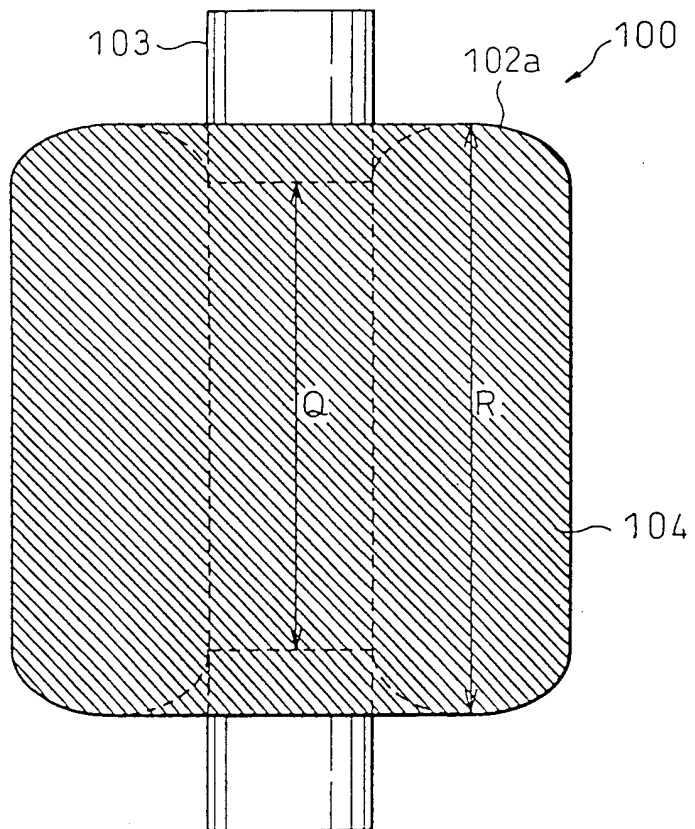


图3

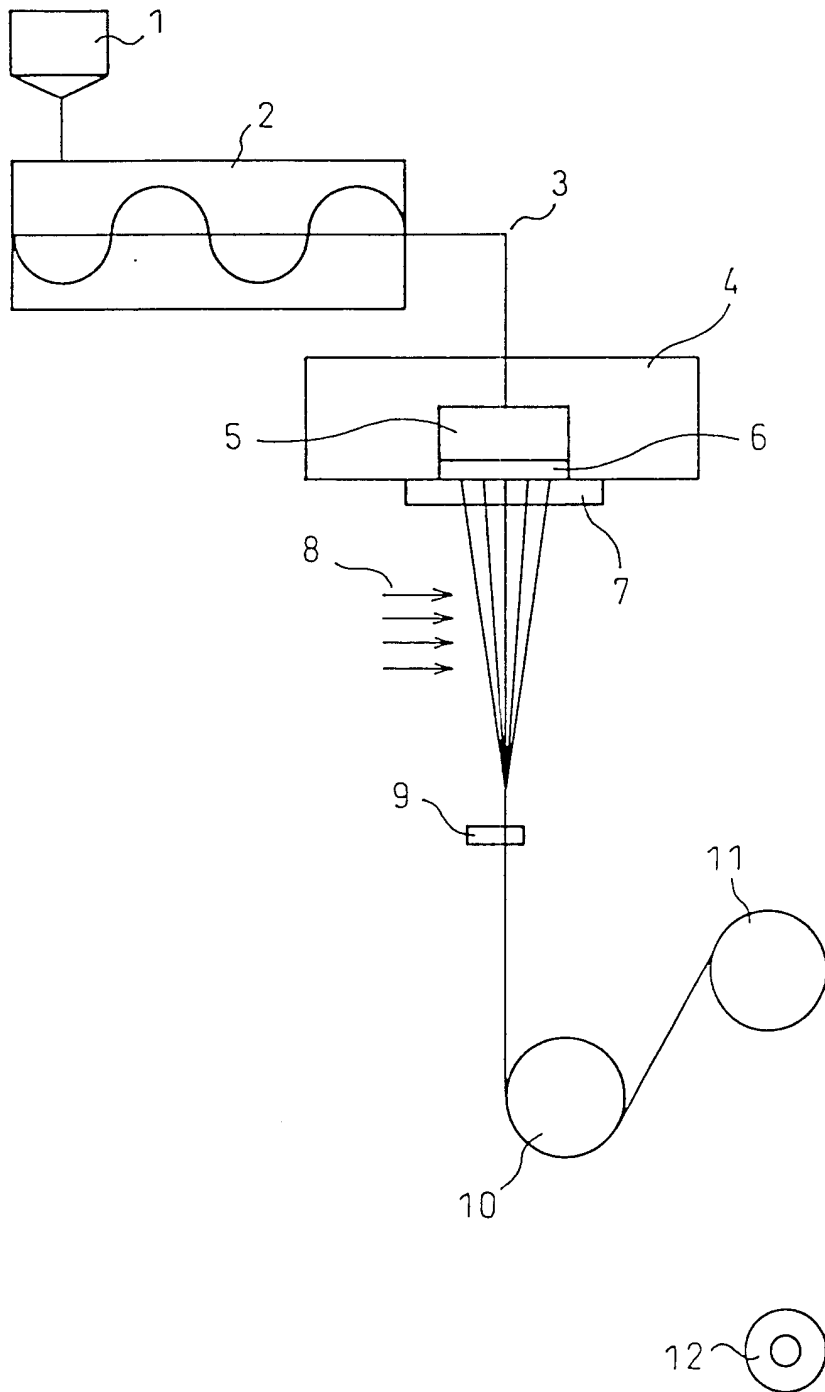


图 4

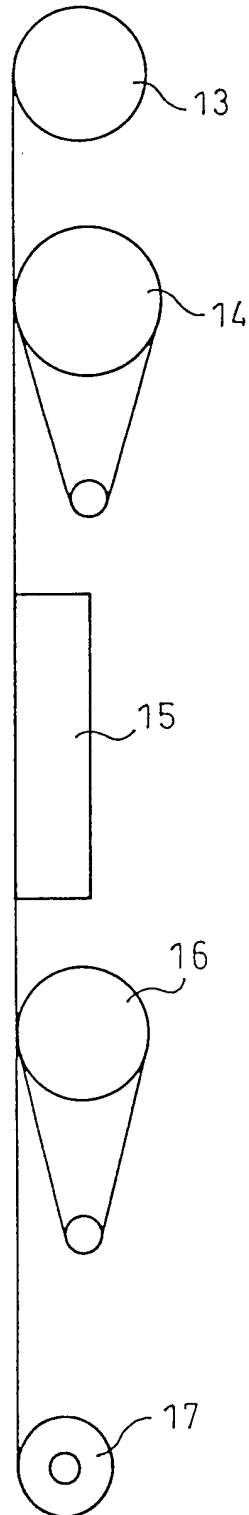


图5

