(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1993508 B
(45)授权公告日 2011.07.27

(21)申请号 200580025543.8
(22)申请日 2005.07.27
(30)优先权数据
223234/2004 2004.07.30 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.01.29
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2005/014236 2005.07.27
(87)PCT申请的公布数据
WO2006/011652 JA 2006.02.02
(73)专利权人 帝人纤维株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 植村龙司
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 吴娟 李平英
(51)Int.Cl.
D02G 3/04(2006.01)
D02J 1/00(2006.01)
D03D 15/00(2006.01)
D01F 6/92(2006.01)
D01F 8/14(2006.01)
(56)对比文件
JP 2004-197231 A,2004.07.15, 全文.
JP 2-293411 A,1990.12.04, 全文.
JP 3-64543 A,1991.03.19, 全文.
审查员 刘建

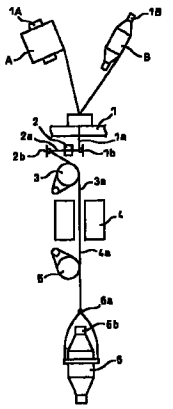
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54)发明名称

聚酯混合长丝及含有该混合长丝的机织或针织物

(57)摘要

本发明涉及的伸缩性和深色效果优异、外观上染色色浓度均匀的聚酯混合长丝含有两种复丝成分(A)、(B),复丝成分(A)含有聚酯长丝,该聚酯长丝含有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚合物、含金属的磷化合物(a)和碱土金属化合物(b),复合丝束成分(B)含有由互相不同的两种聚酯树脂(其中一种以上为聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂)形成的并列型或偏心皮芯型复合聚酯长丝,成分(A)、(B)的质量比(A)/(B)在80/20-50/50的范围内。含有该混合长丝的机织或针织物可用作女士和男士用时装以及黑色礼服机织或针织物。



CN 1993508 B

1. 聚酯混合长丝，该聚酯混合长丝含有互相混合的复丝成分 (A) 和复合丝束成分 (B)，其特征在于：

上述复丝成分 (A) 含有由聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物形成的多根长丝，上述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物含有聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物、磷酸二甲基酯钙 (a) 和乙酸钙 (b)，在上述聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物的制备过程中酯化反应所进行的第一阶段以及进行缩聚的第二阶段的反应混合物中同时或者分别混合上述磷酸二甲基酯钙 (a) 和乙酸钙 (b)，其中，在第一阶段中将乙酸钙 (b) 的总添加量的 20 质量％以下混合在反应混合物中，在上述第一阶段结束后，将乙酸钙的总添加量的 80 质量％以上混合在反应混合物中；

上述复合丝束成分 (B) 含有多根聚酯复合长丝，该聚酯复合长丝具有由热收缩性互相不同的两种聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂的组合、或热收缩性互相不同的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂和聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂的组合形成的并列型或偏心皮芯型复合纤维结构；

上述复丝成分 (A) 相对于上述复合丝束成分 (B) 的质量比 ((A)/(B)) 在 80 ： 20-50 ： 50 的范围内，

并且上述复丝成分 (A) 中含有的上述聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝中，上述磷酸二甲基酯钙 (a) 的含量相对于构成上述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的对苯二甲酸成分的摩尔比为 0.005 ： 1-0.03 ： 1，且上述乙酸钙 (b) 的含量相对于上述磷酸二甲基酯钙 (a) 的摩尔比为 0.5 ： 1-1.2 ： 1。

2. 权利要求 1 的混合长丝，其中，上述复丝成分 (A) 中的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝选自在温度 180℃干热下显示自伸长性的未拉伸复丝。

3. 权利要求 1 的混合长丝，其中，使上述复丝成分 (A) 和复合丝束成分 (B) 通过空气缠结喷嘴而互相混合，由此，上述成分 (A) 和 (B) 中的单丝互相混合且互相缠结。

4. 权利要求 1 的混合长丝，该混合长丝具有 150-3000T/m 的捻数。

5. 机织或针织物，该机织或针织物含有权利要求 1-4 中任一项的聚酯混合长丝。

6. 权利要求 5 的机织或针织物，其中，上述混合长丝中含有的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝的纤维表面形成有通过碱减量处理而形成的多个微孔。

7. 权利要求 5 的机织或针织物，其中，上述复丝成分 (A) 和 (B) 中含有的至少一种长丝经染色加工着色。

聚酯混合长丝及含有该混合长丝的机织或针织物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯混合长丝以及含有该混合长丝的机织或针织物。更具体地说，本发明涉及弹性和深色效果优异、且可以形成没有染色差的机织或针织物的聚酯混合长丝以及含有该聚酯混合长丝的机织或针织物。

背景技术

[0002] 关于弹性机织或针织物，例如在日本特开 2002-275736 号公报（专利文献 1）和日本特开 2003-286621 号公报（专利文献 2）中公开了由两种聚酯树脂制备具有潜在卷曲性的复合长丝，并制备含有该潜在卷曲性复合长丝的混合长丝，使用该混合长丝制备机织或针织物，对该机织或针织物实施包括加热处理的染色加工，使上述复合长丝的潜在卷曲表达，从而获得弹性优异的聚酯机织或针织物。

[0003] 在日本特开 2003-293234 号公报（专利文献 3）中公开了在加热下，将弹性长丝与显示自伸长性的聚酯长丝混合，使用所得混合长丝制备弹性优异的机织或针织物。

[0004] 关于具有深色效果的机织或针织物，例如在日本特公昭 62-44064 号公报（日本特开昭 58-104215 号、专利文献 4）中公开了制备含有聚酯树脂、含金属的磷化合物和碱土金属化合物的聚酯纤维，使用该聚酯纤维制备机织或针织物，对该聚酯机织或针织物实施碱减量处理，由此在上述聚酯纤维的表面形成微孔，获得深色效果优异的机织或针织物。

[0005] 但是，弹性和深色效果两者均优异的聚酯机织或针织物、以及构成该机织或针织物的聚酯纱线尚未被人们所知。另外，人们还希望所述弹性和深色效果优异的聚酯机织或针织物没有染色差。

[0006] 专利文献

[0007] 1. 日本特开 2002-275736 号公报

[0008] 2. 日本特开 2003-286621 号公报

[0009] 3. 日本特开 2003-293234 号公报

[0010] 4. 日本特公昭 62-44064 号公报（特开昭 58-104215 号公报）

发明内容

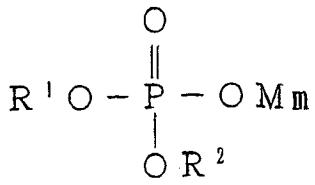
[0011] 本发明的目的在于提供用作构成弹性和深色效果优异且没有染色差的机织或针织物的纱线的聚酯混合长丝、以及使用该混合长丝得到的、弹性和深色效果优异、没有染色差的聚酯机织或针织物。

[0012] 上述目的可通过本发明的聚酯混合长丝实现。

[0013] 本发明的聚酯混合长丝含有互相混合的复丝成分 (A) 和复合丝束成分 (B)，其特征在于：

[0014] 上述复丝成分 (A) 含有由聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物形成的多根长丝，上述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物含有聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物、由下述通式 (I) 表示的含金属的磷化合物 (a)：

[0015]



（I）

[0016] [上式（I）中，R^1 和 R^2 分别互相独立，表示一价有机基团，M 表示碱金属原子或碱土金属原子，当 M 表示碱金属原子时，m 表示数字 1，当 M 表示碱土金属原子时，m 表示数字 1/2]

[0017] 以及碱土金属化合物（b）。上述含金属的磷化合物（a）和碱土金属化合物（b）是在上述聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物的制备过程中混合在其反应混合物中的；

[0018] 上述复合丝束成分（B）含有多根聚酯复合长丝，该聚酯复合长丝具有由互相不同的两种聚酯树脂形成的并列型或偏心皮芯型复合纤维结构，且上述两种聚酯树脂的至少一种为聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂；

[0019] 上述复丝成分（A）与上述复合丝束成分（B）的质量比（（A）/（B））在 80 ： 20-50 ： 50 的范围内。

[0020] 本发明的混合长丝中，上述复丝成分（A）中所含的上述聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝中，优选上述含金属的磷化合物（a）的含量为构成上述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的对苯二甲酸成分摩尔量的 0.5-3.0％ mol，且上述碱土金属化合物（b）的含量为上述含金属的磷化合物（a）摩尔量的 50-120％ mol。

[0021] 本发明的混合长丝中，优选上述复丝成分（A）中的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝选自在 180℃干热下显示自伸长性的未拉伸复丝。

[0022] 本发明的混合长丝中，优选上述复合丝束成分（B）中所含的并列型或偏心皮芯型聚酯复合长丝由聚对苯二甲酸乙二醇树脂和聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂构成。

[0023] 本发明的混合长丝中，优选使上述复丝成分（A）和复合丝束成分（B）通过空气缠结喷嘴而互相混合，由此，上述成分（A）和（B）中的单丝互相混合，且互相缠结。

[0024] 本发明的混合长丝优选具有 150-3000T/m 的捻数。

[0025] 本发明的机织或针织物含有上述本发明的聚酯混合长丝。

[0026] 本发明的机织或针织物中，优选在上述混合长丝中所含的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝的纤维表面形成有由于碱减量处理而形成的多个微孔。

[0027] 本发明的机织或针织物中，优选上述复丝成分（A）和（B）中所含的至少一种长丝通过染色加工着色。

[0028] 本发明可提供弹性和深色效果优异的聚酯混合长丝，通过使用该聚酯混合长丝还可提供弹性和深色效果优异、没有染色差的机织或针织物。

[0029] 附图简述

[0030] 图 1 是制备本发明的聚酯混合长丝时使用的混合长丝制备装置的一个例子的步骤说明图。

[0031] 实施发明的最佳方案

[0032] 本发明的混合长丝是由互相混合的复丝成分（A）和复合丝束成分（B）构成的。用于本发明的混合长丝的复丝成分（A）含有由聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物形成的多

根长丝，用于该长丝的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物含有聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物、在其制备过程中添加的由通式 (I) 表示的含金属的磷化合物 (a)、碱土金属化合物 (b)。

[0033] 用于上述复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物通过将含有对苯二甲酸作为主要成分的二羧酸成分和含有乙二醇作为主要成分的二醇成分缩聚来制备，含有由对苯二甲酸乙二醇酯基形成的主要重复单元。

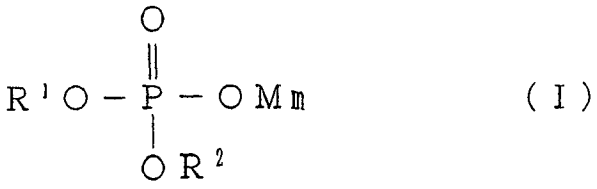
[0034] 用于上述复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物可以是均聚物，还可以是根据需要含有少量（优选 30% mol 以下）共聚成分的共聚物。该共聚成分中，除对苯二甲酸之外的用于共聚的二羧酸化合物例如可选自间苯二甲酸、萘二甲酸、二苯基二甲酸、二苯氧基乙烷二甲酸、β－羟基乙氧基苯甲酸、对羟基苯甲酸、5- 钠硫代间苯二甲酸、己二酸、癸二酸和 1,4- 环己烷二甲酸等芳族、脂族、脂环族的双官能性羧酸。除乙二醇以外的用于共聚的二醇化合物例如可选自环己烷 -1,4- 二甲醇、新戊二醇、双酚 A、以及双酚 S 等脂族、脂环族和芳族二醇化合物以及聚氧化烯二醇等。

[0035] 用于复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物的制备方法没有特别限定，例如可以通过以下方法制备：在第一步骤中，使对苯二甲酸与乙二醇直接进行酯化反应，或者使对苯二甲酸的低级烷基酯例如对苯二甲酸二甲酯和乙二醇进行酯交换反应，或者使对苯二甲酸与环氧乙烷反应，制备对苯二甲酸的乙二醇酯和 / 或其低聚物；在第二步骤中，在减压下将上述对苯二甲酸的乙二醇酯或其低聚物进行加热，进行缩聚反应，在生成的聚合物的聚合度达到希望值时中止反应。

[0036] 用于复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物含有聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物、以及在其制备过程中添加的通式 (I) 所示含金属的磷化合物 (a) 和碱土金属化合物 (b)，此外还可以根据需要含有稳定剂、紫外线吸收剂、增稠支化剂、消光剂、着色剂、其它改良剂。

[0037] 上述含金属的磷化合物 (a) 由下述通式 (I) 表示：

[0038]



（I）

[0039] 式 (I) 中，R^1 和 R^2 表示一价有机基团，优选该一价有机基团具体为烷基、芳基、芳烷基或 $[(CH_2)_lO_k]R^3$（R^3 表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基，l 表示 2 以上的整数，k 表示 1 以上的整数）等，R^1 和 R^2 互相相同或不同。M 表示碱金属或碱土金属，优选表示 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr 或 Ba，特别优选表示 Ca、Sr 或 Ba。M 为碱金属时，m 为 1，M 为碱土金属时，m 为 1/2。

[0040] 通式 (I) 的含金属的磷化合物 (a) 在用于本发明使用的复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝的表面形成适当大小的微孔，可以提高所得混合长丝或其制品的深色效果。

[0041] 如果使用通式 (I) 中 R^1 和 / 或 R^2 表示金属原子（特别是碱金属原子或碱土金属原子）的磷化合物代替通式 (I) 的磷化合物，则用于所得复丝成分 (A) 的聚酯纤维的表面生成的微孔尺寸过大，作为发明目的的深色效果不充分，且耐原纤性不够。

[0042] 上述含金属的磷化合物 (a) 通常可在溶剂存在下，通过将相应的正磷酸酯（一、二

或三）与相应的规定量的金属的化合物进行加热反应，容易地制备。此时，溶剂优选使用作为聚对苯二甲酸乙二醇酯原料的二醇。

[0043] 作为与上述含金属的磷化合物 (a) 结合使用的碱土金属化合物 (b)，优选使用与上述含金属的磷化合物 (a) 反应、在聚对苯二甲酸乙二醇酯中形成不溶性盐的碱土金属化合物，例如有碱土金属的乙酸盐、草酸盐、苯甲酸盐、邻苯二甲酸盐、硬脂酸盐等有机羧酸盐，硼酸盐、硫酸盐、硅酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐等无机酸盐，氯化物等卤化物，乙二胺四乙酸配盐等螯合化合物，氢氧化物，氧化物，甲醇盐、乙醇盐、乙醇酸盐等醇盐类，酚盐等，优选选自可溶于乙二醇的碱土金属的有机羧酸盐、卤化物、螯合化合物和醇盐。

[0044] 其中，更优选使用碱土金属的有机羧酸盐。碱土金属化合物 (b) 可以使用一种，也可以以两种以上的混合物的形式使用。

[0045] 制备用于复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物时，为了使所得聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维具有高的深色效果和耐磨性，优选适当调节含金属的磷化合物 (a) 和碱土金属化合物 (b) 的含量。即，聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂中含金属的磷化合物 (a) 的含量相对于聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物中所含的酸成分的摩尔量，优选在 0.5-3% mol 范围内，更优选在 0.6-2% mol 的范围内。碱土金属化合物 (b) 的含量优选为上述含金属的磷化合物的摩尔含量的 0.5-1.2 倍，更优选为 0.5-1.0 倍。

[0046] 用于复丝成分 (A) 的聚酯树脂中，含金属的磷化合物 (a) 的含量低于酸成分的摩尔量的 0.5% mol，则所得复丝成分 (A) 的染色物的目测色浓度不足，而上述含量超过 3% mol，则所得复丝成分 (A) 的深色效果的改善饱和，耐磨性不足，所得聚酯聚合物的聚合度和软化点不足，并且所得聚酯树脂的纺丝性降低，纺丝过程中的断丝增加。

[0047] 碱土金属化合物 (b) 的含量低于含金属的磷化合物 (a) 的摩尔量的 0.5 倍，则所得聚酯纤维的深色效果不足，另外，制备聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物时的缩聚速度降低，难以获得高聚合度的聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物，并且所得聚酯聚合物的软化点降低，而碱土金属化合物 (b) 的含量超过含金属的磷化合物 (a) 的摩尔量的 1.2 倍，则聚酯树脂中生成粗大颗粒，在对所得复丝成分 (A) 进行染色时，目测色浓度降低。

[0048] 用于复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物中的含金属的磷化合物 (a) 和碱土金属化合物 (b) 是没有预先发生反应而添加到聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物的制备反应体系中的。这样，含金属的磷化合物 (a) 和碱土金属化合物 (b) 在生成的聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物中反应，在聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物中形成不溶性的超微颗粒，可均匀地分散在聚合物中。

[0049] 如果使含金属的磷化合物 (a) 和碱土金属化合物 (b) 预先反应，生成不溶性微粒，再将其添加到聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物的制备反应体系中，则聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物中的不溶性微粒的分散性降低，且会形成粗大颗粒，结果使所得复丝成分 (A) 的深色效果的改善不足。

[0050] 含金属的磷化合物 (a) 和碱土金属化合物 (b) 可以在开始制备对苯二甲酸乙二醇酯聚合物至结束期间的至少一个阶段，将两者同时或分别以任意的顺序添加到反应体系中。不过，如果在聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物制备过程的第一阶段中只向反应体系中添加含金属的磷化合物 (a)，则会阻碍该第一阶段反应的结束。另外，如果在上述第一阶段的反应结束之前只向反应体系中添加碱土金属化合物 (b)，则该反应为酯化反应时，其反应体

系中会形成粗大颗粒，另外，该反应为酯交换反应时，其反应会异常迅速地进行，发生暴沸现象。因此，优选将第一阶段中碱土金属化合物 (b) 的添加量限制在其总添加量的 20％质量以下。也就是说，对于碱土金属化合物 (b)，优选在第一阶段的反应实质结束之后，向反应体系中添加，总添加量的 80％质量以上。进一步优选在聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物制备过程的第二阶段中，在生成聚合物的特性粘度达到 0.3 之前结束添加含金属的磷化合物 (a) 和碱土金属化合物 (b)。如果第二阶段的反应体系显示出高粘度，则在向这样的高粘度反应体系中添加含金属的磷化合物 (a) 和碱土金属化合物 (b) 时，形成的颗粒会发生凝聚，形成粗大颗粒，因此，所得的复丝成分 (A) 的深色效果不足。

[0051] 含金属的磷化合物 (a) 和碱土金属化合物 (b) 可以将两者同时全部添加，也可以分两次以上逐步添加，还可以连续添加。

[0052] 可以分别在聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物的制备过程的第一阶段和第二阶段使用催化剂。不过，在碱土金属化合物 (b) 中，对于第一阶段的反应，特别是酯交换反应，由于有具催化性能的物质（例如碱土金属的乙酸盐、苯甲酸盐和硫酸盐等），因此在第一阶段中向反应体系中添加上述具有催化性能的碱土金属化合物时，可以不使用上述催化剂。不使用催化剂时，可以在反应前或反应中向第一阶段的反应体系中添加碱土金属化合物 (b)。但是，这种情况下反应体系中会发生暴沸现象，因此优选将碱土金属化合物 (b) 向第一阶段反应体系中的添加量限制在碱土金属化合物 (b) 总添加量的 20％质量以下。

[0053] 通过不使含金属的磷化合物 (a) 和碱土金属化合物 (b) 预先反应，而在聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物的制备过程中向其反应体系中添加，在两种添加剂 (a)、(b) 存在下完成缩聚反应，可以使含有两种添加剂 (a)、(b) 的微粒均匀地分散在聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物中。这样制备的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物具有高聚合度、高软化点和良好的长丝形成性，可以通过熔纺步骤高效地制备长丝。另外，上述用于复丝成分 (A) 的聚酯长丝被染色时，显示高的深色效果，显示优异的耐磨性，还可显示高的碱减量速度。因此，本发明的聚酯混合长丝在进行碱减量处理时，复丝成分 (A) 比复合丝束成分 (B) 优先快速减量，因此显示高的深色效果，可以使聚酯混合长丝具有特殊的色调。

[0054] 用于复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝可以通过常规长丝制备步骤纺丝并拉伸制得，也可以是未拉伸长丝。优选该未拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝在温度 180℃进行干热时显示自伸长性。使用上述自伸长性聚酯长丝的话，所得聚酯混合长丝的手感柔软。上述在 180℃的干燥加热下显示自伸长性的聚对苯二甲酸乙二醇酯未拉伸长丝可如下制备 :将上述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物以 2000-4300m/ 分钟的纺丝速度进行熔纺并卷取，一边退绕该未拉伸长丝，一边在松弛状态或 5-10％超喂率下供给加热处理步骤，通过加热至 180-200℃的加热器进行热处理。

[0055] 本发明的聚酯混合长丝中所含的复丝成分 (A) 的总纤度和单丝纤度没有特别限定，优选上述总纤度在 33-330dtex 的范围内，该范围更优选 33-220dtex，上述单丝纤度优选在 1-5dtex 的范围内，该范围更优选 1.0-3.3dtex。用于复丝成分 (A) 的聚酯单丝的截面形状没有限定，可以具有包括圆形、三角形等多边形、扁平形等的各种形状，也可以具有中空形状。

[0056] 本发明的聚酯混合长丝在含有复丝成分 (A) 的同时还含有复合丝束成分 (B)。构成上述复合丝束成分 (B) 的多根复合长丝具有由互相不同的两种聚酯树脂形成的并列型

或偏心皮芯型复合纤维结构，且上述两种聚酯树脂的一种选自聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂。

[0057] 上述复丝成分(A)与上述复合丝束成分(B)的质量比((A)/(B))在80 ： 20-50 ： 50的范围内，优选80 ： 20-60 ： 40。

[0058] 本发明的聚酯混合长丝中，用于复合丝束成分(B)的复合长丝具有由热收缩性互相不同的两种聚酯树脂形成的并列型或偏心皮芯型复合纤维结构。因此，对复合长丝实施加热处理时，由于两种聚酯树脂的热收缩性存在差异而出现线圈状卷曲，使复合丝束成分(B)具有伸缩性（弹性）。

[0059] 本发明的混合长丝中，构成用于复合丝束成分(B)的复合长丝的聚酯树脂中至少一种为聚对苯二甲酸丙二醇酯。聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂的主要成分是聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物，该聚合物的主要重复单元由对苯二甲酸丙二醇酯基构成。该对苯二甲酸丙二醇酯基通过含有对苯二甲酸的酸成分和含有丙二醇的二醇成分的缩合反应形成。

[0060] 对苯二甲酸丙二醇酯聚合物可以是均聚物，还可以是共聚物。为上述共聚物时，其酸成分中除了对苯二甲酸以外，还可以含有二羧酸，例如间苯二甲酸、萘二甲酸、二苯基二甲酸、二苯氧基乙烷二甲酸、β-羟基乙氧基苯甲酸、对羟基苯甲酸、5-钠硫代间苯二甲酸、己二酸、癸二酸、1,4-环己烷二甲酸等芳族、脂族、脂环族二羧酸的一种以上作为共聚酸成分，另外，其二醇成分可以含有环己烷-1,4-二甲醇、新戊二醇、双酚A、双酚S等脂族、脂环族、芳族二醇化合物和聚氧化烯二醇等的一种以上作为共聚二醇成分。共聚成分的含量优选30％mol以下。

[0061] 上述聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂中，可以根据需要配合各种稳定剂、紫外线吸收剂、增稠支化剂、消光剂、着色剂、其它各种改良剂等。

[0062] 形成用于复合丝束成分(B)的复合长丝的两种聚酯树脂中，一种为与聚对苯二甲酸丙二醇酯不同的聚酯树脂时，该不同种的聚酯树脂的种类和组成没有限定，例如可从聚对苯二甲酸乙二醇酯均聚物或共聚物中选择。作为构成用于本发明的复合丝束成分(B)的复合长丝的两种聚酯树脂，优选使用热收缩性互相不同的两种聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂的组合、以及热收缩性互相不同的聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂和聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的组合，进一步优选后者的组合。通过使用上述两种聚酯树脂，使用具有并列型或偏心皮芯型复合纤维结构的复合长丝，复合丝束成分(B)可以表现良好的卷曲性和伸缩性。

[0063] 本发明的聚酯混合长丝中，通过使构成用于复合丝束成分(B)的复合长丝的两种聚酯树脂的至少一种为聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂，在将该复合丝束成分(B)与含有聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝的复丝成分(A)混合得到的混合长丝供给碱减量处理时，由于聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物的碱减量速度的差异，可以使聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝（复丝成分(A)）优先进行碱减量。

[0064] 优选构成本发明混合长丝的复合丝束成分(B)中的复合长丝的两种聚酯树脂的质量比为70 ： 30-30 ： 70，更优选60 ： 40-40 ： 60。

[0065] 复合丝束成分(B)的总纤度、以及单根复合长丝的纤度没有特别限定，上述总纤度优选33-330dtex，更优选33-167dtex，单根复合长丝的纤度优选1-5dtex，更优选1.0-3.3dtex。对于单根复合长丝的截面形状没有特别限定，可以是圆形、三角形等多边形、扁平形等任意形状，也可以是中空形状。

[0066] 本发明的聚酯混合长丝中，复丝成分 (A) 相对于复合丝束成分 (B) 的质量比优选 80 ： 20-50 ： 50，更优选 75 ： 25-60 ： 40。上述质量比 (A)/(B) 比 80/20 小，则所得聚酯混合长丝的伸缩性不足，质量比 (A)/(B) 低于 50 ： 50，则所得聚酯混合长丝以及由其制备的染色机织或针织物中，复合丝束成分 (B) 的复合聚酯纤维长丝不能被深色效果高的复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维充分覆盖，深色效果比复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝差的复合丝束成分 (B) 的复合聚酯长丝在深色效果高的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝之间露出，两者的色差无法满足染色制品的品质。另外，在质量比 (A)/(B) 的计算中，是计算构成复丝成分 (A) 的全部聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝的总质量与构成复合丝束成分 (B) 的全部复合聚酯长丝的总质量的比。

[0067] 本发明的聚酯混合长丝还可以和与其不同的一根以上的长丝混合使用，该不同种长丝的混合量优选为本发明聚酯混合长丝质量的 30％质量以下，进一步优选 20％质量以下。

[0068] 制备本发明的混合长丝的方法没有特别限定，在其中的一个例子中，可以使用以下方法 ：在含有多根复合聚酯长丝的复合丝束成分 (B) 的周围卷绕多根含聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝的复丝成分 (A) 的包芯法 ；或者对于复丝成分 (A) 和复合丝束成分 (B)，在周围将复合丝束成分 (B) 并丝，供给空气缠结喷嘴或复合假捻加工装置，以复合丝束成分 (B) 为芯，在其周围将复丝成分 (A) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝配置为皮状，与位于复合丝束成分 (B) 外周部分的复合聚酯长丝缠结的空气混合法 ；以及复合假捻法。这些方法中，优选使用空气混合法。通过使用该空气混合法，可以得到膨松感 (膨松性) 和柔软性优异的聚酯混合长丝。

[0069] 上述空气混合法中，复丝成分 (A) 和复合丝束成分 (B) 可以以相同的速度供给空气缠结喷嘴，也可以使复丝成分 (A) 的供给速度比复合丝束成分 (B) 高 (超喂)。

[0070] 在复丝成分 (A) 和复合丝束成分 (B) 的混合步骤之后，对所得混合长丝进行热处理，可使复合丝束成分 (B) 中的复合聚酯长丝出现线圈状的卷曲，使表观上收缩。这样，表观上收缩的复合长丝成分构成混合长丝的芯部，未发生卷曲的复丝成分 (A) 中的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝分布在芯部的周围，构成混合长丝的皮部。构成上述皮部的聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝在芯部的周围弯曲，表现出膨松性，所得混合长丝表现出高伸缩性 (弹性)。

[0071] 以下参照图 1 对本发明的混合长丝的制备方法的一个例子进行说明。

[0072] 图 1 中，将复丝成分 (A) 和复合丝束成分 (B) 分别从卷装 1A 和 1B 退绕，并丝，供给供料辊 1，经过导纱器 1a，将并丝 1a 供给空气缠结喷嘴 2，形成混合长丝 2a，经过导纱器 2b，将混合长丝 2a 以规定的供给速度 (也可以是超喂) 供给第一加热装置 (加热辊)3，例如加热到所需温度，在辊的周面上卷绕一次以上，与加热辊接触，进行第一热处理 (也可以是松弛热处理)。经第一热处理的混合长丝 3a 供给第二热处理装置 4，例如在一对狭缝加热器之间、在规定的温度下进行第二热处理。此时，第一热处理后的混合长丝也可以以松弛状态 (超喂) 供给第二加热装置 4。第二加热装置 4 中，混合长丝 3a 中的复丝成分 (A) 和复合丝束成分 (B) 得到了规定的状态和分布位置，得以热定型。所得的经第二热处理的混合长丝 4a 通过牵引辊 5 被牵引，冷却，经过导纱器 6a，卷绕到筒管 6b 的周围，形成混合长丝卷装 6。本发明的机织或针织物使用本发明的聚酯混合长丝构成。机织或针织物中使用的本发

明的混合长丝可以是无捻纱，优选具有 150-3000T/m 的捻数，更优选的捻数为 600-2000T/m。

[0073] 本发明的机织或针织物用聚酯混合长丝优选含有芯部和膨松皮部，其中所述芯部含有通过上述的热处理而出现线圈状卷曲的复合丝束成分 (B)，所述膨松皮部由环绕在芯部周围、弯曲，向外侧突出的复丝成分 (A) 形成，上述混合长丝可以使机织或针织物具有良好的伸缩性（弹性）。

[0074] 本发明的聚酯混合长丝机织或针织物的组织没有特别限定，机织织物的织造组织例如可以采用三原组织、即平纹、斜纹、缎纹，以及它们的变化组织、单面二重组织（经二重组织和纬二重组织）、以及经向天鹅绒组织等。针织组织包含纬向针织组织和经向针织组织，纬向针织组织有：平针组织、罗纹组织、双面针织组织、双反面组织、集圈组织、浮线组织、半畦编组织、网眼组织、添纱组织等，经向针织组织有：单梳栉经平组织、单梳栉经缎组织、双梳栉经绒组织、经绒－经平组织、背面起绒组织、提花组织等。针织层数可以是单层，也可以是两层以上的多层。

[0075] 本发明的机织或针织物中，上述本发明的聚酯混合长丝相对于机织或针织物的总重量优选 30％以上，更优选 40％以上，进一步优选 100％。

[0076] 通过对本发明的机织或针织物实施碱减量加工，在机织或针织物中所含的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的纤维表面形成微孔。此时，碱减量率优选相对于混合长丝质量在 5-40％的范围内，更优选 15-30％。这里，聚对苯二甲酸乙二醇酯的碱减量速度比聚对苯二甲酸丙二醇酯快，因此聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝比复合长丝更优先地进行碱减量，碱减量率比 5％小，则有可能不能在聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝的纤维表面上充分形成微孔。相反，碱减量率比 40％大，则复合长丝也被碱减量，机织或针织物的伸缩性（弹性）会受损。

[0077] 对本发明的机织或针织物实施染色加工，通过上述在聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝的纤维表面上形成的微孔，表现出优异的深色效果。同时，由于染色加工时的热而使皮芯型混合长丝中所含的复合长丝出现线圈状卷曲，因此得到优异的伸缩性（弹性）。另外，混合长丝中含有的上述聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝和复合长丝在上述范围内，因此聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝构成皮部，复合长丝构成芯部，复合长丝不会在机织或针织物表面露出，没有染色差。

[0078] 聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝和复合长丝的表观色浓度差不会显露。

[0079] 本发明的机织或针织物可以实施拨水加工或起毛加工，另外，还可以通过紫外线阻挡或抗菌剂、消臭剂、防虫剂、蓄光剂、逆反射剂、负离子发生剂等使其具有各种功能的各种加工剂进行加工处理。

实施例

[0080] 通过下述实施例进一步说明本发明。这些实施例并不限定本发明的范围。

[0081] 对下述实施例的原料和产品实施以下测定。

[0082] 1. 特性粘度

[0083] 使用邻氯苯酚作为溶剂，在 35℃的温度下进行测定。

[0084] 2. 深色效果

[0085] 使用深色度 (K/S) 作为表示深色效果的尺度。该值是通过岛津 RC-330 型自动记

录分光光度计测定待测织物的分光反射率(R),由以下所示的KubelkaMunk公式计算。该值越大表示深色效果越大。

[0086] K/S = (1-R)2/2R

[0087] K表示吸光系数、S表示光散射系数。

[0088] 3. 伸缩性(弹性)

[0089] 使用岛津制作所(株)制备的拉伸试验仪,以抓取宽度2cm、抓取间隔10cm、拉伸速度10cm/分钟下将待测织物片沿纬向拉伸时,在2.94N/cm应力下的伸长率(%)表示待测织物片的伸缩性(弹性)。织物的该伸缩性(弹性)如果未达到10%以上,则无法作为伸缩性(弹性)织物用于各种用途。

[0090] 4. 织物品质

[0091] 由5名专业评价人员观察织物的表面,特别是对混合长丝的芯丝和皮丝有色浓度差的织物判定为"有染斑",分"没有染斑"(3)、"有一些染斑"(2)、"有染斑"(1)三个等级进行评价。

[0092] 实施例1

[0093] 将100份对苯二甲酸二甲酯、60份乙二醇、0.06份乙酸钙一水合物(相对于对苯二甲酸二甲酯为0.066% mol)加入到酯交换反应罐中,在氮气气氛下用4小时由140℃升温至230℃,将生成的甲醇馏出到体系外,同时进行酯交换反应。接着,向所得反应产物中加入9.88份磷酸二酯钙盐和乙酸钙的混合透明溶液,接着添加0.04份三氧化锑,转移到聚合反应罐中。该磷酸二酯钙盐和乙酸钙的混合透明溶液如下制备:将0.5份磷酸三甲酯(相对于对苯二甲酸二甲酯为0.693% mol)和0.31份乙酸钙一水合物(相对于磷酸三甲酯为1/2倍摩尔)在8.5份乙二醇中、120℃的温度下、在全回流下反应60分钟,在室温下,向9.31份上述制备的磷酸二甲基酯钙盐透明溶液中溶解0.57份乙酸钙一水合物(相对于磷酸三甲酯为0.9倍摩尔),制备上述混合透明溶液。

[0094] 用1小时的时间将含有上述反应混合液的聚合反应罐内的压力由760mmHg减压至1mmHg,同时用1小时30分钟将其温度由230℃升温至285℃。在1mmHg以下的减压下、在聚合温度285℃下再聚合3小时,共聚合4小时30分钟,得到特性粘度为0.641、软化点为259℃的聚合物。反应终止后,使用制粒机将聚合物制成片状。

[0095] 将该片干燥,供给具有36个喷丝孔的熔融纺丝装置,以3300m/分钟的纺丝速度进行纺丝,制备90dtex/36根长丝的聚对苯二甲酸乙二醇酯未拉伸长丝束(中间配合长丝束),其中包含含金属的磷化合物和碱土金属化合物。

[0096] 另一方面,将特性粘度为1.31的聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)和特性粘度为0.52的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)分别熔融,供给具有24个喷丝孔的并列型复合纤维用熔纺装置,在纺丝温度260℃下,由复合喷丝头喷出,使PET/PTT的重量比为50/50,以纺丝速度1450m/分钟进行纺丝。将所得未拉伸长丝束在87℃拉伸至2.9倍,制备56dtex/24根长丝的拉伸复合长丝。

[0097] 使用上述含有含金属的磷化合物和碱土金属化合物的聚对苯二甲酸乙二醇酯未拉伸长丝束(A)和复合长丝束(B),通过图1所示的装置制备混合长丝。即,将两种未拉伸长丝束(A)和复合长丝束(B)分别由卷装1A、1B退绕,并丝,供给供料辊1,将该并丝1a经过导纱器1b在供给速度600m/分钟,超喂率1.2%的条件下供给缠结喷嘴(空气缠结喷

嘴)2,对其喷出加压至0.2MPa(2kgf/cm^2)的空气,使并丝1b中的长丝互相缠结。将该缠结的长丝束2a经导纱器2b,以1.2%的超喂率供给第一加热辊3,在具有120℃表面温度的第一加热辊的圆周卷绕8次,对缠结长丝束实施松弛热处理,由此,使聚对苯二甲酸乙二醇酯长丝(A)在温度180℃下具有自伸长性。将经第一加热处理的长丝束以1.8%的超喂率供给第二热处理装置4,通过一对狭缝加热器,在230℃对其实施0.05秒的第二松弛热处理,使待测长丝束热定型,制备目标混合长丝。热定型的混合长丝4a在牵引辊5上卷绕4次后取出,将其经过导纱器6b,在卷取筒管6b上卷取,形成混合长丝的卷装6。

[0098] 将由上述步骤得到的混合长丝从卷装上退绕,沿S方向施加1200T/m的捻数。

[0099] 由所得混合长丝制备具有2/2斜纹组织、经密度为101根/2.54cm、纬密度为82根/2.54的织物。

[0100] 用含有浓度为35g/L的氢氧化钠的碱减量处理液浸泡该织物,在95℃实施60分钟的碱减量处理。通过该处理,织物的碱减量率为25%(质量)。

[0101] 将该织物供给染色步骤,在相对于其质量含有15%(质量)的分散染料(商标:Dianin Black HG-FS、三菱化成(株)制备)的染色浴中,将该碱减量处理后的织物在130℃实施60分钟的染色。将染色后的织物在含有1g/L氢氧化钠和1g/L亚硫酸氢盐的水溶液中、在70℃进行20分钟的还原洗涤,得到染成黑色的织物。

[0102] 所得黑色织物的试验结果如表1所示。该黑色织物具有良好的伸缩性和深色效果、以及外观上良好的色浓度均匀性。

[0103] 实施例2

[0104] 与实施例1同样地制备黑色混合长丝织物,只是复合丝束成分(B)使用特性粘度为1.26的聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)聚合物、和特性粘度为0.92的聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)聚合物进行制备。试验结果如表1所示。该黑色织物具有良好的伸缩性、深色效果、以及外观上良好的色浓度均匀性。

[0105] 比较例1

[0106] 与实施例1同样地制备黑色织物,只是复合丝束成分(B)相对于混合长丝中复丝成分(A)和复合丝束成分(B)的总质量的质量比(B)/(A+B)为17%,即,质量比(A)/(B)为83 : 17。

[0107] 试验结果如表1所示。所得黑色织物中,复合丝束成分(B)的含有率过小,因此所得黑色织物的伸缩性不足。

[0108] 比较例2

[0109] 与实施例1同样地制备黑色织物,只是复合丝束成分(B)相对于混合长丝中复丝成分(A)和复合丝束成分(B)的总质量的质量比为53%。即,质量比(A)/(B)为47 : 53。试验结果如表1所示。

[0110] 所得黑色织物中,复丝成分(A)的含有率过小,因此所得黑色织物外观上的色浓度均匀性不良。

[0111] 比较例3

[0112] 与实施例1同样地制备黑色混合长丝织物,只是在用于复合丝束成分(B)的复合长丝的制备中,使用特性粘度为0.65的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚合物和特性粘度为0.50的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0113] 试验结果如表 1 所示。

[0114] 所得黑色织物的深色效果不良。

[0115]

表 1

				实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3
聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维	微孔形成剂	含金属的磷化合物	种类	磷酸二酯 Ca	磷酸二酯 Ca	磷酸二酯 Ca	磷酸二酯 Ca	磷酸二酯 Ca
			添加量(对 DMT 的%mol)	0.693	0.693	0.693	0.693	0.693
		碱土金属化合物	种类	乙酸 Ca	乙酸 Ca	乙酸 Ca	乙酸 Ca	乙酸 Ca
			添加的 Ca/P 摩尔比	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
复合纤维	构成成分			PET/PTT	PTT/PTT	PET/PTT	PET/PTT	PET/PET
	相对于混合长丝全体的重量比(%)			37	37	17	53	37
织物特性	深色效果(K/S)			26	27	25	22	22
	弹性			20	22	7	26	21
	品质(芯丝和皮丝的染色差)			○	○	○	×	○

[0116] 产业实用性

[0117] 本发明的聚酯混合长丝是用于获得伸缩性和深色效果高、外观上染色色浓度均匀的机织或针织物的纱线，可用于各种女士用和男士用时装、黑色礼服机织或针织物以及中东各国民族服装用机织或针织物等用途。

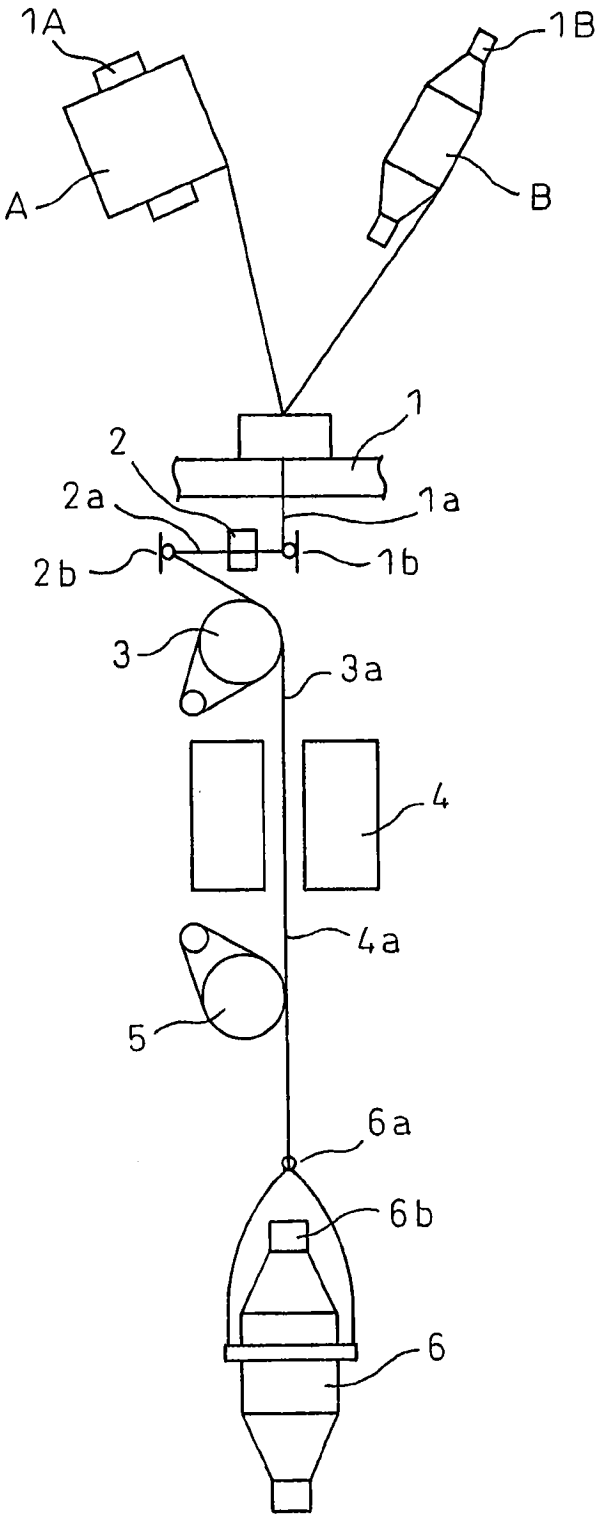


图 1