

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年5月4日 (04.05.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/071360 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 67/02 (2006.01) D01F 1/10 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) D01F 6/92 (2006.01)
D01F 1/09 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/093116
- (22) 国际申请日: 2016年8月3日 (03.08.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510705758.X 2015年10月27日 (27.10.2015) CN
201510707397.2 2015年10月27日 (27.10.2015) CN
201510706656.X 2015年10月27日 (27.10.2015) CN
201510707240.X 2015年10月27日 (27.10.2015) CN
- (71) 申请人: 济南圣泉集团股份有限公司 (JINAN SHENGQUAN GROUP SHARE HOLDING CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省济南市章丘区圣泉工业园, Shandong 250204 (CN)。
- (72) 发明人: 唐一林 (TANG, Yilin); 中国山东省济南市章丘区圣泉工业园, Shandong 250204 (CN)。 张金柱 (ZHANG, Jinzhu); 中国山东省济南市章丘区圣泉工业园, Shandong 250204 (CN)。 张安 (ZHANG, An); 中国山东省济南市章丘区圣泉工业园, Shandong 250204 (CN)。 栾峰 (LUAN, Feng); 中国山东省济南市章丘区圣泉工业园, Shandong 250204 (CN)。

(CN)。 刘顶 (LIU, Ding); 中国山东省济南市章丘区圣泉工业园, Shandong 250204 (CN)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: COMPOSITE POLYESTER MATERIAL, COMPOSITE POLYESTER FIBRE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种复合聚酯材料、复合聚酯纤维、其制备方法和用途

(57) Abstract: Provided are a composite polyester material, a polyester fibre, a preparation method therefor and a use thereof. Both the polyester material and the polyester fibre contain a complex having a carbon nanostructure. The complex having a carbon nanostructure contains the element carbon, 0.5-4 wt% of a first element, being neither carbon nor oxygen, and 0-4 wt% of a second element, being neither carbon nor oxygen. The first element, being neither carbon nor oxygen, is P, Si, Ca, Al and Na, and the second element, being neither carbon nor oxygen, is selected from any one or a combination of at least two of Fe, Ni, Mn, K, Mg, Cr, S or Co. In a Raman spectrum, the peak height ratio of a G peak to D peak of the element carbon of the complex having a carbon nanostructure is 1-20. By selecting a complex having a specific carbon nanostructure to composite with a polyester material and a polyester fibre, better anti-microbial and low-temperature far-infrared properties are achieved. Also, the provided method for preparing the polyester material composited by the complex having a carbon nanostructure is simple.

(57) 摘要: 一种复合聚酯材料、聚酯纤维、制备方法和用途, 所述聚酯材料和聚酯纤维中均含有碳纳米结构的复合物; 所述碳纳米结构的复合物含有碳元素、0.5-4wt%的第一非碳非氧元素物质和0-4wt%的第二非碳非氧元素, 所述第一非碳非氧元素为P、Si、Ca、Al和Na; 所述第二非碳非氧元素选自Fe、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S或Co中的任意1种或至少2种的组合; 所述碳纳米结构的复合物在拉曼光谱下碳元素G峰与D峰峰高比值为1~20。通过选用特定碳纳米结构的复合物来复合聚酯材料和聚酯纤维, 获得了具有更加优良的抗菌和低温远红外的性能, 且提供的碳纳米结构的复合物复合的聚酯材料制备方法简单。

WO 2017/071360 A1

一种复合聚酯材料、复合聚酯纤维、其制备方法和用途

技术领域

本发明属于高分子材料领域，具体涉及一种复合聚酯材料、复合聚酯纤维、制备方法和用途，特别涉及一种碳纳米结构的复合物复合的聚酯材料、复合聚酯纤维、制备方法和用途。

背景技术

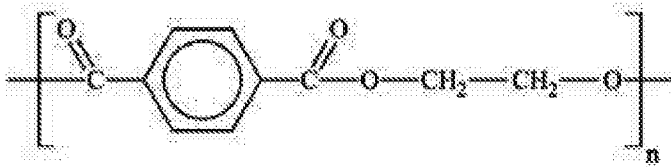
聚酯，由多元醇和多元酸缩聚而得的聚合物总称。主要指聚对苯二甲酸乙二酯（PET），习惯上也包括聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）和聚芳酯等线型热塑性树脂。是一类性能优异、用途广泛的工程塑料。也可制成聚酯纤维和聚酯薄膜。聚酯包括聚酯树脂和聚酯弹性体。聚酯树脂又包括聚对苯二甲酸乙二酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）和聚芳酯（PAR）等。聚酯弹性体（TPEE）一般由对苯二甲酸二甲酯、1,4-丁二醇和聚丁醇聚合而成，链段包括硬段部分和软段部分，为热塑性弹性体。

碳纳米材料是指分散相尺度至少有一维小于 100nm 的碳材料，例如碳纳米管、石墨烯等。石墨烯是一种由单层 sp^2 杂化碳原子组成的蜂窝状结构的二维材料，具有许多优异的性能。自从 2004 年被发现起，石墨烯就成为了科学界的一大研究热点，在对石墨烯的物理化学性质进行研究的同时，与石墨烯相关的复合材料层出不穷。在纳米科学方向上，石墨烯也被用来制备相关的纳米复合材料，尤其是石墨烯/金属或石墨烯/金属氧化物的纳米复合材料。由于石墨烯的优异性能，这些纳米复合材料在新型能源、生物传感、催化、光学材料等领域有着广阔的研究前景。

聚酯纤维（polyester fibre）是指由多种二元醇和芳香族二元羧酸或其酯经

缩聚生成的聚酯为原料所制得纤维的统称。常见的聚酯纤维一般包括聚对苯二甲酸乙二酯纤维，聚对苯二甲酸丁二酯纤维，聚对苯二甲酸丙二酯纤维，聚对苯二甲酸-1,4-环己二甲酯纤维，聚-2,6-萘二酸乙二酯纤维，以及多种改性的聚对苯二甲酸乙二酯纤维（如:CDP，ECDP，EDDP）等。

工业化大量生产的聚酯纤维是用聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）制成的，中国的商品名为涤纶，是化纤制品中产量最大的品种，占据着化纤产品近 80% 的市场份额；纤维级聚酯切片是供给涤纶纤维企业加工纤维用于制造涤纶短纤和涤纶长丝的直接原材料，其化学结构式为：



由对苯二甲酸（PTA）和乙二醇（EG）经过酯化和缩聚产生 PET 熔体，PET 熔体再通过水下切粒而生成 PET 母粒，然后进行纺丝。

以 PET 为例，聚酯的工业化合成工艺一般包括如下三个主要工段：

①原料打浆混合工段：主要完成原料，包括 PTA（对苯二甲酸）、EG（乙二醇）、催化剂、其他助剂）的均匀混合；

②聚酯的预聚合工段：完成反应物的预合并形成了小分子聚合物，这一工段在具体生产中常分拆为一酯化、和二酯化两个反应段来完成反应副产物如水的脱除和功能性填料的引入；

③缩聚工段：主要是实现小分子聚合物的相互聚合，扩链增粘的过程，实际生产中该工段常拆分为预缩聚（低真空聚合）和终缩聚（高真空聚合）两个反应段。

④纺丝工段。

但纯聚酯纤维产品吸湿性能较差，在干燥气候下容易积聚电荷形成静电，穿着和使用时产生静电，舒适感难于与天然棉纤维相媲美（一般合成纤维的体积电阻率在 $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上，而要使人体感觉舒适，不产生放电现象，纤维的体积电阻率应在 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下）。此外，改善聚酯纤维的抗菌性、阻燃抗熔滴、抗紫外也是提高聚酯纤维应用价值的重要方向。

碳纳米材料是指分散相尺度至少有一维小于 100nm 的碳材料，例如碳纳米管、石墨烯等。石墨烯是一种由单层 sp^2 杂化碳原子组成的蜂窝状结构的二维材料，具有许多优异的性能。自从 2004 年被发现起，石墨烯就成为了科学界的一大研究热点，在对石墨烯的物理化学性质进行研究的同时，与石墨烯相关的复合材料层出不穷。在纳米科学方向上，石墨烯也被用来制备相关的纳米复合材料，尤其是石墨烯/金属或石墨烯/金属氧化物的纳米复合材料。由于石墨烯的优异性能，这些纳米复合材料在新型能源、生物传感、催化、光学材料等领域有着广阔的研究前景。

普通碳纳米材料由于其表面无官能团，很难与 PET 进行复合，从而阻碍改性 PET 制备高性能材料的发展。

CN103938293A 公开了一种远红外聚酯纤维及其制备方法，该远红外聚酯纤维的原料按照重量份数配置包括：聚酯切片 65~85 份和远红外母粒 15~35 份，所述远红外母粒的原料按照重量份数配置包括：聚酯切片 75~90 份，纳米远红外粉体 10~20 份，硅烷偶联剂 0.5~5 份，聚乙烯蜡 0.5~5 份，三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯 0.05~1 份和四[β -（3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸]季戊四醇酯 0.05~1 份。

CN1308148A 公开了一种远红外辐射中空三维卷曲聚酯纤维及其制作方法，将 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 的复合无机远红外超细材料,与钛酸酯类偶联剂和表面活性剂

一同加入到高速搅拌机中进行干法表面处理,表面处理后的超细材料粉体与聚酯载体在高速混合机中混合,得到的混合粉料送到双螺杆挤出机中共混挤出,其工作温度较常规制作色母粒温度低 10~30℃,将上述得到的远红外母粒和聚酯切片经计量加料器加料送至混合器混合,然后送至制作中空三维卷曲纤维的螺杆纺丝机进行纺丝,最后得到的成品即为本发明远红外辐射中空三维卷曲聚酯纤维。所述多种远红外无机材料,其基本成份为二氧化硅、三氧化二铝、二氧化钛、二氧化锆的混合物,用超细气流粉碎机粉碎,粉碎至其粒径在 0.3-0.5 μm ,将粉碎后的远红外无机材料粉体置于高温炉中烧结,烧结温度为 800-1100℃,烧结冷却后再粉碎,使粒径仍控制在 0.3 -0.5 μm ,得到 0.3-0.5 μm 的复合无机远红外超细材料。

发明内容

本发明为解决以上问题,本发明目的之一在于提供一种复合聚酯材料,所述聚酯材料中含有碳纳米结构的复合物;

所述碳纳米结构的复合物含有碳元素、0.5~4wt%的第一非碳非氧元素物质和 0~4wt%的第二非碳非氧元素,所述第一非碳非氧元素物质为第一非碳非氧元素的单质、化合物中的任意 1 种或至少 2 种的组合;所述第一非碳非氧元素为 P、Si、Ca、Al 和 Na;所述第二非碳非氧元素以单质、化合物中的任意 1 种或至少 2 种的组合的形式存在;所述第二非碳非氧元素选自 Fe、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S 或 Co 中的任意 1 种或至少 2 种的组合;

所述碳纳米结构的复合物在拉曼光谱下碳元素 G 峰与 D 峰峰高比值为 1~20,例如 2、5、7、8、10、12、13、16、18 等;可选地,所述碳纳米结构的复合物在拉曼光谱下还存在 2D 峰。

本发明选用特定的碳纳米结构的复合物作为复合原料,与聚酯材料复合,

示例性的复合方式可以采用原位聚合、熔融混合或溶液混合中的任意 1 种，优选地，无需对碳纳米结构的复合物进行改性，只需要简单混合聚酯材料的聚合单体和碳纳米结构的复合物，或者简单混合聚酯材料和碳纳米结构的复合物即可。

本发明的目的之二是提供一种复合聚酯纤维，所述聚酯纤维中含有碳纳米结构的复合物；

所述碳纳米结构的复合物含有碳元素、0.5~4wt%的第一非碳非氧元素物质和 0~4wt%的第二非碳非氧元素，所述第一非碳非氧元素物质为第一非碳非氧元素的单质、化合物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述第一非碳非氧元素为 P、Si、Ca、Al 和 Na；所述第二非碳非氧元素以单质、化合物中的任意 1 种或至少 2 种的组合的形式存在；所述第二非碳非氧元素选自 Fe、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S 或 Co 中的任意 1 种或至少 2 种的组合；

所述碳纳米结构的复合物在拉曼光谱下碳元素 G 峰与 D 峰峰高比值为 1~20；可选地，所述碳纳米结构的复合物在拉曼光谱下还存在 2D 峰。

拉曼光谱下碳元素 G 峰体现了 sp^2 杂化程度；D 峰体现了晶格缺陷，例如 sp^3 的碳结构；2D 峰体现了石墨烯片层厚薄程度。

本发明所述碳纳米结构的复合物是一种以碳元素为主的含有杂质元素的复合物，其中碳元素主要以 sp^2 杂化的形式存在。

本发明选用特定的碳纳米结构的复合物作为复合原料，与对聚酯材料进行复合，无需提前对碳纳米结构的复合物进行改性，只需要简单将碳纳米结构的复合物加入现有的聚酯纤维的聚合工艺中即可。

本发明所述聚酯材料中含有石墨烯；

所述石墨烯是通过碳纳米结构复合物的形式引入；所述碳纳米结构复合物

中包括石墨烯，以及 SP³ 杂化结构的碳。

本发明所述聚酯纤维中含有石墨烯；

所述石墨烯是通过碳纳米结构复合物的形式引入；所述碳纳米结构复合物中包括石墨烯，以及 SP³ 杂化结构的碳。

所述碳纳米结构复合物的远红外检测法向发射率大于 0.85，例如 0.87、0.89、0.91、0.92、0.93 等；优选地，碳纳米结构复合物的远红外检测法向发射率大于 0.88。

所述碳纳米结构的复合物中，所述碳元素的含量 $\geq 80\text{wt}\%$ ，例如 82wt%、86wt%、89wt%、91wt%、94wt%、97wt%、99wt%等，优选 85~97wt%，进一步优选 90~95wt%。

优选地，所述碳纳米结构的复合物在拉曼光谱下碳元素 G 峰与 D 峰峰高比值为 2~20，优选 3~20。

优选地，碳纳米结构的复合物具有厚度在 100nm 以下的碳的六元环蜂窝状片层结构，优选具有厚度在 20nm 以下的碳的六元环蜂窝状片层结构，进一步优选具有层数为 1~10 层碳的六元环蜂窝状片层结构中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选单层、双层或 3~10 层结构的中的任意 1 种或至少 2 种的组合。

层数多于 10 层，厚度在 100nm 以内碳的六元环蜂窝状片层结构，称为石墨烯纳米片层，以生物质为碳源制备的层数多于 10 层，厚度在 100nm 以内碳的六元环蜂窝状片层结构，称为生物质石墨烯纳米片层；层数为 1~10 层碳的六元环蜂窝状片层结构，称为石墨烯，以生物质为碳源制备的层数为 1~10 层碳的六元环蜂窝状片层结构，称为生物质石墨烯。

优选地，所述复合物中碳的六元环蜂窝状片层结构微观上呈现翘曲、卷曲、折叠构象中的任意 1 种或至少 2 种的组合。

关于复合物中的片层结构的微观形貌典型的可以通过电子显微镜观察获得，可以是透射电镜或扫描电镜。

优选地，所述碳纳米结构的复合物中，第一非碳非氧元素以单质、氧化物或碳化物中的任意 1 种或至少 2 种的组合的形式吸附在碳纳米结构的表面或内部。

优选地，所述碳纳米结构的复合物中，第一非碳非氧元素通过碳源引入；所述碳源优选生物质碳源，生物质资源选自植物和/或农林废弃物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；优选针叶木、阔叶木、林叶木、农林废弃物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述农林废弃物优选自玉米秆、玉米芯、高粱秆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆、果壳、和芦苇中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选玉米芯。

优选地，所述复合聚酯材料中，碳纳米结构的复合物的含量为 0.1~10wt%，例如 0.2wt%、1wt%、3wt%、4wt%、6wt%、8wt%、9wt%等，优选 0.5~7wt%，进一步优选 1~5wt%，特别优选 2~4wt%。

优选地，所述碳纳米结构复合物的远红外检测法向发射率大于 0.88。

本发明对聚酯的种类不做具体限定，典型但非限制性的聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己二甲酯、聚-2,6-萘二酸乙二醇酯、以及多种改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯（如：CDP，ECDP，EDDP）等，任何一种本领域技术人员能够获知的聚酯均可用于本发明；本发明优选工业化大量生产 PET 聚酯。

本发明目的之三是提供一种如目的之一所述复合聚酯材料的制备方法，所述方法为：将聚酯材料熔融，然后向其中加入碳纳米结构的复合物，冷却后得到如目的之一所述复合聚酯材料；优选地，碳纳米结构的复合物无需进行改性。

优选地，所述碳纳米结构的复合物的添加量为聚酯材料的 0.1~10wt%，例如 0.2wt%、1wt%、3wt%、4wt%、6wt%、8wt%、9wt%等，优选 0.5~7wt%，进一步优选 1~5wt%，特别优选 2~4wt%。

本发明目的之四是提供第二种如目的之一所述复合聚酯材料的制备方法，所述方法为：将聚酯材料溶解于溶剂中，然后向其中加入碳纳米结构的复合物，除去溶剂后得到如目的之一所述复合聚酯材料；优选地，碳纳米结构的复合物无需进行改性。

优选地，所述碳纳米结构的复合物的添加量为聚酯材料的 0.1~10wt%，例如 0.2wt%、1wt%、3wt%、4wt%、6wt%、8wt%、9wt%等，优选 0.5~7wt%，进一步优选 1~5wt%，特别优选 2~4wt%。

优选地，所述溶剂为氟乙酸、苯酚与四氯乙烷的混合溶液、四氢呋喃中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述组合典型但非限制性的包括氟乙酸和苯酚的组合，苯酚与四氯乙烷的混合溶液和四氢呋喃的组合，氟乙酸和四氢呋喃的组合等。

优选地，所述除去溶剂的方式为蒸馏。

本发明目的之五是提供第三种如目的之一所述复合聚酯材料的制备方法，所述方法包括如下步骤：

在聚酯材料聚合过程中引入碳纳米结构的复合物进行原位复合，反应完毕得到熔体，熔体出料得到如目的之一所述复合聚酯材料；优选地，碳纳米结构的复合物无需进行改性。

优选地，所述碳纳米结构的复合物的添加量为聚酯材料的 0.1~10wt%，例如 0.2wt%、1wt%、3wt%、4wt%、6wt%、8wt%、9wt%等。

优选地，所述碳纳米结构的复合物以碳纳米结构的复合物干粉的形式加入，

或者以碳纳米结构的复合物分散液的形式加入。

优选地，所述碳纳米结构的复合物分散液的分散剂选自去离子水、蒸馏水、乙醇、乙二醇、对苯二甲酸、醋酸钠溶液、十二烷基苯磺酸、蓖麻油聚氧乙烯醚中的任意 1 种或至少 2 种的组合。

优选地，引入碳纳米结构的复合物的时机选自原料打浆阶段、酯化预聚合阶段、预缩聚阶段、终缩聚阶段中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选为原料打浆阶段。

优选地，所述熔体出料的条件为：在 20~75℃冷却水，0.01~1m/s 牵伸速度的条件下出料。

作为目的之五的优选技术方案，本发明所述复合聚酯材料的制备方法包括如下步骤：

(1) 将多元酸、多元醇和碳纳米结构的复合物打浆混匀后投入反应釜，之后经过酯化预聚合阶段、预缩聚阶段、终缩聚阶段完成聚合反应，得到熔体；

(2) 熔体在 20~75℃冷却水，0.01~1m/s 牵伸速度的条件下出料，直接造粒得到目的之一所述复合聚酯材料。

在本发明目的之三、目的之四和目的之五提供的复合聚酯材料的制备方法中，所述碳纳米结构的复合物通过如下方法获得：

(i) 混合生物质碳源和催化剂，搅拌进行催化处理后，干燥得到前驱体；

(ii) 保护性气氛中，将前驱体在 280~350℃，例如 282℃、288℃、295℃、300℃、332℃、340℃等，保温 1.5~2.5h，例如 1.6h、1.8h、2h、2.2h、2.4h 等，之后程序升温至 950~1050℃，例如 960℃、970℃、980℃、990℃、1010℃、1020℃、1030℃、1040℃等，保温 3~4h，例如 3.1h、3.3h、3.5h、3.8h、3.9h 等，得到粗品；所述程序升温的升温速率为 15~20℃/min，例如 16℃/min、18℃/min、19℃

/min 等；

(iii) 将粗品洗涤后，得到碳纳米结构的复合物。

优选地，所述生物质碳源和催化剂的质量比为 1:0.1~10，例如 1:2、1:4、1:6、1:8 等，优选 1:0.5~5，进一步优选 1:1~3。

优选地，所述催化剂选自锰的化合物、含铁化合物、含钴化合物和含镍化合物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述含铁化合物选自铁的卤素化合物、铁的氰化物和含铁酸盐中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述含钴化合物选自钴的卤素化合物和含钴酸盐中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述含镍化合物选自镍的氯化盐和含镍酸盐中的任意 1 种或至少 2 种的组合。

进一步优选地，所述催化剂选自氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁、铁氰化钾、亚铁氰化钾、三草酸合铁酸钾、氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、乙酸钴、氯化镍、硝酸镍、硫酸镍和乙酸镍中的任意 1 种或至少 2 种的组合。

本发明所述催化剂的组合典型但非限制性的实例有氯化亚铁和硫酸铁的组合，铁氰化钾和三草酸合铁酸钾的组合，氯化钴、硝酸钴和氯化铁的组合，硫酸钴、乙酸钴和硝酸镍的组合，氯化铁、氯化钴和乙酸镍的组合等。

优选地，步骤 (i) 所述搅拌进行催化处理的温度为 150~200℃，例如 160℃、170℃、180℃、190℃ 等，时间 ≥4h，例如 4.2h、7h、9h、12h、16h、19h、23h 等，优选 4~14h；所述前驱体中的水分含量优选为 10wt% 以下，例如 1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、1wt% 等；步骤 (ii) 所述前驱体升温至 280~350℃ 的升温速率优选为 3~5℃/min，例如 3.5℃/min、3.8℃/min、4.2℃/min、4.5℃/min、4.8℃/min 等；所述保护性气氛为氮气、氩气、氙气中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选氮气；步骤 (iii) 所述粗品洗涤为依次进行

的酸洗和水洗；所述酸洗优选使用浓度为 3~6wt%的盐酸，进一步优选浓度为 5wt%的盐酸；所述水洗优选使用去离子水和/或蒸馏水；所述洗涤的温度为 55~65℃，例如 56℃、57℃、58℃、60℃、63℃等，优选 60℃。

优选地，所述生物质碳源为纤维素和/或木质素，优选纤维素，进一步优选多孔纤维素。

本发明所述多孔纤维素可以通过现有技术获得，典型但非限制性的获得多孔纤维素的现有技术有：例如专利公开号 CN104016341A 公开的方法制备多孔纤维素，采用 CN103898782A 公开的方法制备纤维素。

优选地，所述多孔纤维素通过如下方法获得：

将生物质资源进行酸水解得到木质纤维素，之后经过多孔化后处理得到多孔纤维素；可选地，多孔纤维素经漂白后使用；所述生物质资源优选自植物和/或农林废弃物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；优选农林废弃物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述农林废弃物优选自玉米秆、玉米芯、高粱秆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆和芦苇中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选玉米芯。

本发明所述生物质资源典型但非限制性的组合实例包括玉米秆和玉米芯的组合，甘蔗渣、高粱秆和木屑的组合，甜菜渣、甘蔗渣和玉米芯的组合、高粱秆、甜菜渣和木糖渣的组合等。

本发明的目的之六是提供一种如目的之二所述复合聚酯纤维的制备方法为：

将目的之五得到的复合聚酯材料切粒得到复合聚酯母粒，复合聚酯母粒熔融纺丝，得到碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维。

所述熔融纺丝工艺为预取向丝工艺；

优选地，所述预取向丝的出丝温度为 30~70℃，出丝湿度为 10~90%；优选出丝温度为 55~65℃，出丝湿度为 40~50%；进一步优选出丝温度为 62℃，出丝湿度为 42%；

优选地，所述出丝采用风冷或水冷；

优选地，所述熔体出料时冷却水的温度为 20~75℃，优选 40℃；

优选地，所述熔体出料的牵伸速度为 0.01~1m/s。

作为目的之六的优选技术方案，所述复合聚酯纤维的制备方法包括如下步骤：

(1) 将多元酸、多元醇和碳纳米结构的复合物打浆混匀后投入反应釜，在催化剂作用下，酯化和缩聚完成聚合反应，得到熔体；

(2) 熔体在 20~75℃冷却水，0.01~1m/s 牵伸速度的条件下出料，直接造粒得到母粒；

(3) 将母粒在 30~70℃出丝温度，10~90%出丝湿度条件下，采用风冷或水冷，熔融纺丝，得到碳纳米结构的复合物复合聚酯纤维。

本发明目的之七是提供一种目的之一所述的复合聚酯材料的用途，所述复合聚酯材料通过熔融纺丝制备聚酯纤维，所述复合聚酯材料通过流延刮涂法制备聚酯薄膜，所述复合聚酯材料用于制备管材、家具、型材，包括但不限于上述复合聚酯材料的进一步用途，只要是利用本发明制备得到的复合聚酯材料及其母料，通过再加工的方法进一步制备得到的聚酯产品都属于本发明的保护范围。

本发明目的之八是提供一种如目的之二所述复合聚酯纤维的用途，所述复合聚酯纤维用于制备民用服装、家纺织物、紫外防护织物、工业用特种防护服等，包括但不限于上述产品，只要是利用本发明原理制备得到的复合聚酯纤维

通过再加工手段得到任何形式的纺织品、织物或其他形式的产品都属于本发明保护的范畴。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

(1) 本发明通过选用特定碳纳米结构的复合物，来复合聚酯材料，获得了具有更加优良的抑菌和低温远红外的性能，远红外法向发射率大于 0.85；

(2) 本发明提供的碳纳米结构复合物复合的聚酯材料制备方法简单，碳纳米结构的复合物无需进行改性处理，聚合后得到的复合聚酯材料的熔体直接出料即可，无需进行后处理，工艺简单。

(3) 本发明提供的碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维的制备方法无需对碳纳米结构的复合物进行改性，保留碳纳米结构的复合物固有优良属性，降低了成本，简化了工艺流程；并且能够直接采用现有的聚酯合成和纺丝设备进行制备，实现了碳纳米结构的复合物复合的聚酯复合工艺与常规聚酯母粒制备和纺丝工艺的无缝对接，易于工业化推广；

(4) 本发明制备得到的碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维无需进行后处理即可得到预期的多重优异性能，例如远红外法向发射率能达到 0.85 以上，并且具有很好的抑菌效果。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

碳纳米结构的复合物的制备

(1) 参考 CN104016341A 指标多孔纤维素具体为：

在 90℃ 下，用硫酸调节玉米芯水溶液至 pH=3，浸泡 10min 进行水解，得

到木质纤维素，所述硫酸的质量为所述玉米芯质量的 3%；然后，在 70℃下，将得到的木质纤维素浸泡在酸性亚硫酸盐中 1h，得到多孔纤维素；其中，酸为硫酸，亚硫酸盐为亚硫酸镁，所述硫酸的质量为所述木质纤维素质量的 4%，液固比为 2:1；制成后备用；

(2) 制备碳纳米结构复合物，具体为：

按质量比 1:0.1~10 混合多孔纤维素和催化剂，在 150~200℃下搅拌进行催化处理 4h 以上，干燥至前驱体水分含量 10wt%以下，得到前驱体；然后，在保护性气氛中，以 3~5℃/min 速率将前驱体升温至 280~350℃，保温 1.5~2.5h，之后程序升温至 950~1200℃，保温 3~4h 得到粗品；所述程序升温的升温速率为 15~20℃/min；在 55~65℃下，将粗品经过浓度为 3~6wt%的盐酸酸洗后，水洗得到碳纳米结构的复合物。

1#碳纳米结构的复合物的制备条件为：

步骤（2）中，催化剂为氯化亚铁；多孔纤维素和催化剂的混合质量比为 1:0.1；催化处理温度为 150℃，时间为 4h；前驱体中的水分含量为 10wt%；

得到粗品的过程为：以 3℃/min 的速率升温至 280℃，保温 2h，之后以 15℃/min 的速率升温至 950℃，保温 3h；

酸洗温度为 55℃，酸洗使用的盐酸浓度为 4wt%；

1#碳纳米结构的复合物中主要含有 P、Si、Ca、Al、Na、Fe、Mg 元素；且拉曼光谱显示 G 峰、D 峰峰高比值高度比为 7；存在 2D 峰；

2#碳纳米结构的复合物的制备过程与1#碳纳米结构的复合物的制备过程的区别仅在于：步骤（2）中多孔纤维素与氯化亚铁的比值变为1:10；得到的2#碳纳米结构的复合物中主要含有P、Si、Ca、Al、Na、Fe、Mg元素；且拉曼光谱显示G峰、D峰峰高比值高度比为20。

3#碳纳米结构的复合物的制备过程与1#碳纳米结构的复合物的制备过程的区别仅在于：步骤（2）中多孔纤维素与氯化亚铁的比值变为1:0.5；得到的2#碳纳米结构的复合物中主要含有P、Si、Ca、Al、Na、Fe、Mg元素；且拉曼光谱显示G峰、D峰峰高比值高度比为1.5。

实施例1

一种复合聚酯材料，通过如下方法制备得到：

（1）将100g碳纳米结构的复合物与8.52kg PTA、3.5L乙二醇投料混匀，球磨处理20min后直接引入到打浆釜打浆30min，按照利用三釜PET聚合工艺进行反应，进行聚合反应，聚合反应完毕得到熔体；

（2）熔体在40℃冷却水，0.5m/s牵伸速度条件下出料，直接造粒得到碳纳米结构复合物复合PET材料（PET母粒）；

一种复合聚酯纤维，是在步骤（2）之后进行步骤（3）将碳纳米结构的复合物复合PET母粒在110℃下，转鼓干燥24h后，直接用于熔融纺丝，纺丝出丝采用水雾冷却，冷却温度40℃，烘干温度35℃，熔融纺丝得到复合聚酯纤维。

分别以1#碳纳米结构的复合物、2#碳纳米结构的复合物、3#碳纳米结构的复合物制备聚酯材料和聚酯纤维，聚酯材料分别记为产品1a（1#碳纳米结构的复合物复合的PET材料）、产品1b（1#碳纳米结构的复合物复合的PET材料）

和产品 1c（3#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）；聚酯纤维分别记为产品 1a'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）、产品 1b'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）和产品 1c'（3#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）；

产品 1a 和 1a'远红外法向发射率能达到 0.87；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 70%；产品 1b 和 1b'远红外法向发射率能达到 0.89；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 82%；产品 1c 和 1c'远红外法向发射率能达到 0.85；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 60%；

其中，红外检测数据依据：GBT 7286.1-1987《金属与非金属材料全法向发射率试验方法》；

抑菌检测数据依据：GB/T 31402-2015《塑料、塑料表面抗菌性能试验方法》，以金黄色葡萄球菌为例。

实施例 2

一种复合聚酯材料，通过如下方法制备得到：

（1）将 200g 碳纳米结构的复合物与 8.52kg PTA、3.5L 乙二醇投料混匀，球磨处理 20min 后直接引入到打浆釜打浆 30min，按照利用三釜 PET 聚合工艺进行反应，进行聚合反应，聚合反应完毕得到熔体；

（2）熔体在 40℃冷却水，0.5m/s 牵伸速度条件下出料，直接造粒得到碳纳米结构复合物复合 PET 材料（PET 母粒）；

一种复合聚酯纤维，是在步骤（2）之后进行步骤（3）将碳纳米结构的复合物复合 PET 母粒在 110℃下，转鼓干燥 24h 后，直接用于熔融纺丝，纺丝出丝采用水雾冷却，冷却温度 40℃，烘干温度 35℃，熔融纺丝得到碳纳米结构的复合物复合聚酯纤维。

分别以 1#碳纳米结构的复合物、2#碳纳米结构的复合物、3#碳纳米结构的复合物制备聚酯材料和聚酯纤维，聚酯材料分别记为产品 2a（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）、产品 2b（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）和产品 2c（3#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）；聚酯纤维分别记为产品 2a'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）、产品 2b'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）和产品 2c'（3#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）；

产品 2a 和产品 2a'远红外法向发射率能达到 0.90；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 95%；产品 2b 和产品 2b'远红外法向发射率能达到 0.92；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 97%；产品 2c 和产品 2c'远红外法向发射率能达到 0.88；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 90%；

测试方法与实施例 1 相同。

实施例 3：

一种复合聚酯材料，通过如下方法制备得到：

(1) PTA 8.52kg、EG 3.5L 和催化剂乙二醇锑 3.8g，打浆 30min，按照利用三釜 PET 聚合工艺进行反应，进行聚合反应，聚合反应完毕得到熔体；

(2) 将熔体溶解于三氟乙酸中，加入 200g 碳纳米结构的复合物研磨 10min，分散均匀；

在 40℃冷却水，0.5m/s 牵伸速度条件下出料，直接造粒得到碳纳米结构的复合物复合 PET 材料（PET 母粒）；

一种复合聚酯纤维，是在步骤（2）之后进行步骤（3）将碳纳米结构的复合物复合 PET 母粒在 110℃下，转鼓干燥 24h 后，直接用于熔融纺丝，纺丝出丝采用水雾冷却，冷却温度 40℃，烘干温度 35℃，熔融纺丝得到碳纳米结构的

复合物复合聚酯纤维。

分别以 1#碳纳米结构的复合物、2#碳纳米结构的复合物、3#碳纳米结构的复合物制备聚酯材料和聚酯纤维，聚酯材料分别记为产品 3a（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）、产品 3b（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）和产品 3c（3#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）；聚酯纤维分别记为产品 3a'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）、产品 3b'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）和产品 3c'（3#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）；

产品 3a 和 3a'其远红外法向发射率能达到 0.89；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 90%；产品 3b 和 3b'其远红外法向发射率能达到 0.90；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 95%；产品 3c 和 3c'其远红外法向发射率能达到 0.87；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 88%；

测试方法与实施例 1 相同。

实施例 4：

一种复合聚酯材料，通过如下方法制备得到：

（1）600mL 乙二醇引入到含有 8.52kg PTA 和 3 L 乙二醇的打浆釜中，加乙二醇锑 3.8g 继续打浆 30 min，按照利用三釜 PET 聚合工艺进行反应，进行聚合反应，聚合反应完毕得到熔体；在聚合反应的二酯化和缩聚中应排除过量的 EG；

（2）将熔体加热熔融后，加入 300g 碳纳米结构的复合物研磨 10min；

熔体在 40℃冷却水，0.5m/s 牵伸速度条件下出料，直接造粒得到碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料（PET 母粒）；

一种复合聚酯纤维，是在步骤（2）之后进行步骤（3）将碳纳米结构的复

合物复合 PET 母粒在 110℃下，转鼓干燥 24h 后，直接用于熔融纺丝，纺丝出丝采用水雾冷却，冷却温度 40℃，烘干温度 35℃，熔融纺丝得到碳纳米结构的复合物复合聚酯纤维。

分别以 1#碳纳米结构的复合物、2#碳纳米结构的复合物、3#碳纳米结构的复合物制备聚酯材料和聚酯纤维，聚酯材料分别记为产品 4a（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）、产品 4b（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）和产品 4c（3#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）；聚酯纤维分别记为产品 4a'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）、产品 4b'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）和产品 4c'（3#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）；

产品 4a 和 4a'其远红外法向发射率能达到 0.91；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 99%；产品 4b 和 4b'其远红外法向发射率能达到 0.93；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 99%；产品 4c 和 4c'其远红外法向发射率能达到 0.89；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 93%；

测试方法与实施例 1 相同。

实施例 5:

一种复合聚酯材料，通过如下方法制备得到：

(1) 称取 8.52kg PTA 和 3.5 L 乙二醇的打浆釜中，加乙二醇锑 3.8g 打浆 30 min，按照利用三釜 PET 聚合工艺条件进行一酯化反应，一酯化 40min 后，倒料至二酯化釜，将球磨 20min 的碳纳米结构的复合物/乙二醇浆料（100g 碳纳米结构的复合物/200mL 乙二醇）引入到二酯化釜，完成后续聚合反应得到熔体；在聚合反应的二酯化和缩聚中应排除过量的 EG；

(2) 熔体在 40℃冷却水，0.5m/s 牵伸速度条件下出料，直接造粒得到碳纳

米结构的复合物复合 PET 材料（PET 母粒）。

分别以 1#碳纳米结构的复合物、2#碳纳米结构的复合物、3#碳纳米结构的复合物制备聚酯材料和聚酯纤维，聚酯材料分别记为产品 5a（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）、产品 5b（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）和产品 5c（3#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）；聚酯纤维分别记为产品 5a'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）、产品 5b'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）和产品 5c'（3#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）；

产品 5a 和 5a'远红外法向发射率能达到 0.87；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 68%；产品 5b 和 5b'远红外法向发射率能达到 0.88；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 75%；产品 5c 和 5c'远红外法向发射率能达到 0.85；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 60%；

测试方法与实施例 1 相同。

实施例 6

与实施例 1 的区别点在于加入碳纳米结构复合物为 500g。

以 1#碳纳米结构的复合物制备聚酯材料，记为产品 6a（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）；以 1#碳纳米结构的复合物制备聚酯纤维，记为产品 6a'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）；

产品 6a 远红外法向发射率能达到 0.92；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 99%；

产品 6a 远红外法向发射率能达到 0.92；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 99%；

测试方法与实施例 1 相同。

实施例 7

与实施例 1 的区别点在于加入碳纳米结构复合物为 1000g。

以 1#碳纳米结构的复合物制备聚酯材料，记为产品 7a（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）；以 1#碳纳米结构的复合物制备聚酯纤维，记为产品 7a'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）；

产品 7a 远红外法向发射率能达到 0.93；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 99%；产品 7a'远红外法向发射率能达到 0.93；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 99%；

测试方法与实施例 1 相同。

实施例 8

与实施例 1 的区别点在于加入碳纳米结构复合物为 1200g。

以 1#碳纳米结构的复合物制备聚酯材料，记为产品 8a（1#碳纳米结构的复合物复合的 PET 材料）；以 1#碳纳米结构的复合物制备聚酯纤维，记为产品 8a'（1#碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维）；

产品 8a 远红外法向发射率能达到 0.93；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 99%；产品 8a'远红外法向发射率能达到 0.93；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 99%；

测试方法与实施例 1 相同。

对比例 1

与实施例 1 的区别仅在于在聚酯聚合过程中不加入碳纳米结构的复合物。

对比例 1 制备的聚酯材料，远红外法向发射率能达到 0.76；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 0%；

对比例 1 制备的聚酯纤维，远红外法向发射率能达到 0.76；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 0%；

测试方法与实施例 1 相同。

对比例 2

与实施例 1 的区别点在于加入碳纳米结构复合物为 1400g。

对比例 2 以 1#碳纳米结构的复合物制备聚酯材料的远红外法向发射率能达到 0.83；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 80%；

对比例 2 以 1#碳纳米结构的复合物制备聚酯纤维的远红外法向发射率能达到 0.83；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 80%；

测试方法与实施例 1 相同。

对比例 3

一种复合聚氨酯泡沫的制备方法，具体条件与实施例 1 相比，区别仅在于不使用实施例中制备的碳纳米结构复合物，而是采用商购的石墨烯替代实施例中制备的碳纳米结构复合物，并与 1g 五氧化二磷、1g 二氧化硅粉末、1g 份氯化钙、1g 三氧化二铝、1g 碳酸钠、1g 氯化镁和 1g 氯化亚铁混合后加入聚醚多元醇中，引入 P、Si、Ca、Al、Na、Fe、Mg 元素，拉曼光谱显示 G 峰、D 峰峰高比值高度比为 6.8。

对比例 3 制备的聚酯材料，远红外法向发射率能达到 0.87；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 88%。

对比例 3 制备的聚酯纤维，远红外法向发射率能达到 0.87；对金黄色葡萄球菌抗菌抑菌率为 88%。

测试方法与实施例 1 相同。

申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的工艺方法，但本发明并不局限于上述工艺步骤，即不意味着本发明必须依赖上述工艺步骤才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明的任何改进，对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

权利要求书

1、一种复合聚酯材料，其特征在于，所述聚酯材料中含有碳纳米结构的复合物；

所述碳纳米结构的复合物含有碳元素、0.5~4wt%的第一非碳非氧元素物质和0~4wt%的第二非碳非氧元素，所述第一非碳非氧元素物质为第一非碳非氧元素的单质、化合物中的任意1种或至少2种的组合；所述第一非碳非氧元素为P、Si、Ca、Al和Na；所述第二非碳非氧元素以单质、化合物中的任意1种或至少2种的组合的形式存在；所述第二非碳非氧元素选自Fe、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S或Co中的任意1种或至少2种的组合；

所述碳纳米结构的复合物在拉曼光谱下碳元素G峰与D峰峰高比值为1~20；可选地，所述碳纳米结构的复合物在拉曼光谱下还存在2D峰。

2、如权利要求1所述的复合聚酯材料，其特征在于，所述碳纳米结构复合物的远红外检测法向发射率大于0.85。

3、如权利要求1或2所述的复合聚酯材料，其特征在于，所述复合聚酯材料中，碳纳米结构的复合物的含量为0.1~10wt%。

4、如权利要求1~3之一所述的复合聚酯材料，其特征在于，所述碳纳米结构的复合物中，所述碳元素的含量 $\geq 80\text{wt}\%$ ；

优选地，碳纳米结构的复合物具有厚度在100nm以下的碳的六元环蜂窝状片层结构，优选具有厚度在20nm以下的碳的六元环蜂窝状片层结构，进一步优选具有层数为1~10层碳的六元环蜂窝状片层结构中的任意1种或至少2种的组合，优选单层、双层或3~10层结构的中的任意1种或至少2种的组合；

优选地，所述复合物中碳的六元环蜂窝状片层结构微观上呈现翘曲、卷曲、折叠构象中的任意1种或至少2种的组合；

优选地，所述碳纳米结构的复合物中，第一非碳非氧元素以单质、氧化物

或碳化物中的任意 1 种或至少 2 种的组合的形式吸附在碳纳米结构的表面或内部；

优选地，所述碳纳米结构的复合物中，第一非碳非氧元素通过碳源引入；所述碳源优选生物质碳源，生物质资源选自植物和/或农林废弃物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；优选针叶木、阔叶木、林叶木、农林废弃物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述农林废弃物优选自玉米杆、玉米芯、高粱杆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆、果壳、和芦苇中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选玉米芯。

5、一种如权利要求 1~4 之一所述复合聚酯材料的制备方法，其特征在于，所述方法为：将聚酯材料熔融，然后向其中加入碳纳米结构的复合物，冷却后得到复合聚酯材料；

优选地，碳纳米结构的复合物无需进行改性；

优选地，所述碳纳米结构的复合物的添加量为聚酯材料的 0.1~10wt%，优选 0.5~7wt%，进一步优选 1~5wt%，特别优选 2~4wt%。

6、一种如权利要求 1~4 之一所述复合聚酯材料的制备方法，其特征在于，所述方法为：将聚酯材料溶解于溶剂中，然后向其中加入碳纳米结构的复合物，除去溶剂后得到复合聚酯材料；

优选地，所述碳纳米结构的复合物无需进行改性；

优选地，所述生物质石墨烯的添加量为聚酯材料的 0.1~10wt%；

优选地，所述溶剂为氟乙酸、苯酚与四氯化碳的混合溶液、四氢呋喃中的任意 1 种或至少 2 种的组合；

优选地，所述除去溶剂的方式为蒸馏。

7、一种如权利要求 1~4 之一所述复合聚酯材料的制备方法，其特征在于，

所述方法包括如下步骤：

在聚酯材料聚合过程中引入碳纳米结构的复合物进行原位复合，反应完毕得到熔体，熔体出料得到复合聚酯材料；

优选地，碳纳米结构的复合物无需进行改性；

优选地，所述碳纳米结构的复合物的添加量为聚酯材料的 0.1~10wt%；

优选地，所述碳纳米结构的复合物以碳纳米结构的复合物干粉的形式加入，或者以碳纳米结构的复合物分散液的形式加入；

优选地，所述碳纳米结构的复合物分散液的分散剂选自去离子水、蒸馏水、乙醇、乙二醇、对苯二甲酸、醋酸钠溶液、十二烷基苯磺酸、蓖麻油聚氧乙烯醚中的任意 1 种或至少 2 种的组合。

8、如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，引入碳纳米结构的复合物的时机选自原料打浆阶段、酯化预聚合阶段、预缩聚阶段、终缩聚阶段中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选为原料打浆阶段；

优选地，所述熔体出料的条件为：在 20~75℃冷却水，0.01~1m/s 牵伸速度的条件下出料。

9、如权利要求 7 或 8 所述的方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：

(1) 将多元酸、多元醇和碳纳米结构的复合物经过打浆混匀后投入反应釜，之后经过酯化预聚合阶段、预缩聚阶段、终缩聚阶段完成聚合反应，得到熔体；

(2) 熔体在 20~75℃冷却水，0.01~1m/s 牵伸速度的条件下出料，直接造粒得到权利要求 1 所述复合聚酯材料。

10、如权利要求 7~9 之一所述的方法，其特征在于，所述碳纳米结构的复合物通过如下方法获得：

(i) 混合生物质碳源和催化剂，搅拌进行催化处理后，干燥得到前驱体；

(ii) 保护性气氛中，将前驱体在 280~350℃保温 1.5~2.5h，之后程序升温至 950~1200℃，保温 3~4h 得到粗品；所述程序升温的升温速率为 15~20℃/min；

(iii) 将粗品洗涤后，得到碳纳米结构的复合物；

优选地，所述生物质碳源和催化剂的质量比为 1:0.1~10，优选 1:0.5~5，进一步优选 1:1~3；

优选地，所述催化剂选自锰的化合物、含铁化合物、含钴化合物和含镍化合物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述含铁化合物选自铁的卤素化合物、铁的氰化物和含铁酸盐中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述含钴化合物选自钴的卤素化合物和含钴酸盐中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述含镍化合物选自镍的氯化盐和含镍酸盐中的任意 1 种或至少 2 种的组合；

进一步优选地，所述催化剂选自氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁、铁氰化钾、亚铁氰化钾、三草酸合铁酸钾、氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、乙酸钴、氯化镍、硝酸镍、硫酸镍和乙酸镍中的任意 1 种或至少 2 种的组合；

优选地，步骤 (i) 所述搅拌进行催化处理的温度为 150~200℃，时间≥4h，优选 4~14h；所述前驱体中的水分含量优选为 10wt%以下；步骤 (ii) 所述前驱体升温至 280~350℃的升温速率优选为 3~5℃/min；所述保护性气氛为氮气、氩气、氦气中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选氮气；步骤 (iii) 所述粗品洗涤为依次进行的酸洗和水洗；所述酸洗优选使用浓度为 3~6wt%的盐酸，进一步优选浓度为 5wt%的盐酸；所述水洗优选使用去离子水和/或蒸馏水；所述洗涤的温度为 55~65℃，优选 60℃。

优选地，所述生物质碳源为纤维素和/或木质素，优选纤维素，进一步优选多孔纤维素；

优选地，所述多孔纤维素通过如下方法获得：

将生物质资源进行酸水解得到木质纤维素，之后经过多孔化后处理得到多孔纤维素；可选地，多孔纤维素经漂白后使用；所述生物质资源优选自植物和/或农林废弃物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；优选农林废弃物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述农林废弃物优选自玉米杆、玉米芯、高粱杆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆和芦苇中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选玉米芯。

11、一种如权利要求 1~4 之一所述的复合聚酯材料的用途，其特征在于，所述复合聚酯材料通过熔融纺丝制备聚酯纤维；

优选地，所述复合聚酯材料通过流延刮涂法制备聚酯薄膜；

优选地，所述复合聚酯材料用于制备管材、家具、型材。

12、一种复合聚酯纤维，其特征在于，所述聚酯纤维中含有碳纳米结构的复合物；

所述碳纳米结构的复合物含有碳元素、0.5~4wt%的第一非碳非氧元素物质和 0~4wt%的第二非碳非氧元素，所述第一非碳非氧元素物质为第一非碳非氧元素的单质、化合物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述第一非碳非氧元素为 P、Si、Ca、Al 和 Na；所述第二非碳非氧元素以单质、化合物中的任意 1 种或至少 2 种的组合的形式存在；所述第二非碳非氧元素选自 Fe、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S 或 Co 中的任意 1 种或至少 2 种的组合；

所述碳纳米结构的复合物在拉曼光谱下碳元素 G 峰与 D 峰峰高比值为 1~20；可选地，所述碳纳米结构的复合物在拉曼光谱下还存在 2D 峰。

13、如权利要求 12 所述的复合聚酯纤维，其特征在于，所述碳纳米结构复合物的远红外检测法向发射率大于 0.85。

14、如权利要求 12 或 13 所述的复合聚酯纤维，其特征在于，所述复合聚酯材料中，碳纳米结构的复合物的含量为 0.1~10wt%。

15、如权利要求 12~14 之一所述的复合聚酯纤维，其特征在于，所述碳纳米结构的复合物中，所述碳元素的含量 \geq 80wt%；

优选地，碳纳米结构的复合物具有厚度在 100nm 以下的碳的六元环蜂窝状片层结构，优选具有厚度在 20nm 以下的碳的六元环蜂窝状片层结构，进一步优选具有层数为 1~10 层碳的六元环蜂窝状片层结构中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选单层、双层或 3~10 层结构的中的任意 1 种或至少 2 种的组合；

优选地，所述复合物中碳的六元环蜂窝状片层结构微观上呈现翘曲、卷曲、折叠构象中的任意 1 种或至少 2 种的组合；

优选地，所述碳纳米结构的复合物中，第一非碳非氧元素以单质、氧化物或碳化物中的任意 1 种或至少 2 种的组合的形式吸附在碳纳米结构的表面或内部；

优选地，所述碳纳米结构的复合物中，第一非碳非氧元素通过碳源引入；所述碳源优选生物质碳源，生物质资源选自植物和/或农林废弃物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；优选针叶木、阔叶木、林叶木、农林废弃物中的任意 1 种或至少 2 种的组合；所述农林废弃物优选自玉米秆、玉米芯、高粱秆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆、果壳、和芦苇中的任意 1 种或至少 2 种的组合，优选玉米芯。

16、一种如权利要求 12~15 之一所述复合聚酯纤维的制备方法，其特征在于，所述方法为：

将权利要求 7~10 之一得到的复合聚酯材料切粒得到复合聚酯母粒，复合聚酯母粒熔融纺丝，得到碳纳米结构的复合物复合的聚酯纤维。

17、如权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述熔融纺丝工艺为预取向丝工艺；

优选地，所述预取向丝的出丝温度为 30~70℃，出丝湿度为 10~90%；优选出丝温度为 55~65℃，出丝湿度为 40~50%；进一步优选出丝温度为 62℃，出丝湿度为 42%；

优选地，所述出丝采用风冷或水冷；

优选地，所述熔体出料时冷却水的温度为 20~75℃，优选 40℃；

优选地，所述熔体出料的牵伸速度为 0.01~1m/s。

18、如权利要求 16 或 17 所述的方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：

在权利要求 10 的步骤（2）之后进行步骤（3）

（3）将母粒在 30~70℃出丝温度，10~90%出丝湿度条件下，采用风冷或水冷，熔融纺丝，得到碳纳米结构的复合物复合聚酯纤维。

19、一种如权利要求 12 所述的复合聚酯纤维的用途，其特征在于，所述复合聚酯纤维用于制备民用服装、家纺织物、紫外防护织物、工业用特种防护服。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/093116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02 (2006.01) i; C08K 3/04 (2006.01) i; D01F 1/09 (2006.01) i; D01F 1/10 (2006.01) i; D01F 6/92 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 67/-; C08K 3/04; D01F 1/-; D01F 6/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI: carbon nano, non-carbon and non-oxygen element, SHENGQUAN, raman spectrum, sp2, sp3, sterilization, bacteriostasis, precursor, polyester, fiber, graphene, carbon, raman, G-peak, D-peak, far infrared, antibacterial

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103044865 A (NANJING UNIVERSITY), 17 April 2013 (17.04.2013), description, paragraphs 0006-0007	1-19
Y	CN 104016341 A (JINAN SHENGQUAN GROUP CO., LTD.), 03 September 2014 (03.09.2014), embodiments 1 and 6, and description, paragraph 0153	1-19
PX	CN 105504696 A (JINAN SHENGQUAN GROUP CO., LTD.), 20 April 2016 (20.04.2016), description, paragraphs 0008-0056	1-11
PX	CN 105504700 A (JINAN SHENGQUAN GROUP CO., LTD.), 20 April 2016 (20.04.2016), description, paragraphs 0008-0060	1-11
PX	CN 105525381 A (JINAN SHENGQUAN GROUP CO., LTD.), 27 April 2016 (27.04.2016), description, paragraphs 0020-0075	12-19
PX	CN 105506771 A (JINAN SHENGQUAN GROUP CO., LTD.), 20 April 2016 (20.04.2016), description, paragraphs 0020-0075	12-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
14 September 2016 (14.09.2016)

Date of mailing of the international search report
19 October 2016 (19.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
JIANG, Fangzhi
Telephone No.: (86-10) **82246842**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/093116**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103508444 A (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 15 January 2014 (15.01.2014), description, paragraphs 0005-0019	1-19
A	CN 104711705 A (ZHOU, Zairi), 17 June 2015 (17.06.2015), description, paragraphs 0008-0024	1-19
A	CN 104831389 A (JINAN SHENGQUAN GROUP CO., LTD.), 12 August 2015 (12.08.2015), description, paragraphs 0005-0015	1-19
A	CN 103710790 A (XIAMEN XIANGLU CHEMICAL FIBER COMPANY LIMITED), 09 April 2014 (09.04.2014), description, paragraphs 0008-0022	1-19
A	US 2012244333 A1 (AKSAY, I.A. et al.), 27 September 2012 (27.09.2012) abstract	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/093116

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103044865 A	17 April 2013	None	
CN 104016341 A	03 September 2014	WO 2016000614 A1	07 January 2016
CN 105504696 A	20 April 2016	None	
CN 105504700 A	20 April 2016	None	
CN 105525381 A	27 April 2016	None	
CN 105506771 A	20 April 2016	None	
CN 103508444 A	15 January 2014	None	
CN 104711705 A	17 June 2015	None	
CN 104831389 A	12 August 2015	None	
CN 103710790 A	09 April 2014	None	
US 2012244333 A1	27 September 2012	EP 2408953 A4	05 September 2012
		WO 2010107762 A1	23 September 2010
		KR 20120116328 A	22 October 2012
		EP 2408953 A1	25 January 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/093116

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08L 67/02(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; D01F 1/09(2006.01)i; D01F 1/10(2006.01)i; D01F 6/92(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08L 67/-; C08K 3/04; D01F1/-; D01F 6/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI:聚酯, 纤维, 石墨烯, 碳纳米, 非碳非氧元素, 圣泉, 拉曼光谱, G峰, D峰, sp2, sp3, 远红外, 抗菌, 杀菌, 抑菌, 先驱体, polyester, fiber, graphene, carbon, raman, G-peak, D-peak, far infrared, antibacterial</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103044865 A (南京大学) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 说明书第0006-0007段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104016341 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 实施例1和6, 说明书第0153段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105504696 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第0008-0056段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105504700 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第0008-0060段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105525381 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第0020-0075段</td> <td>12-19</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105506771 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第0020-0075段</td> <td>12-19</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 103044865 A (南京大学) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 说明书第0006-0007段	1-19	Y	CN 104016341 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 实施例1和6, 说明书第0153段	1-19	PX	CN 105504696 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第0008-0056段	1-11	PX	CN 105504700 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第0008-0060段	1-11	PX	CN 105525381 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第0020-0075段	12-19	PX	CN 105506771 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第0020-0075段	12-19
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 103044865 A (南京大学) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 说明书第0006-0007段	1-19																					
Y	CN 104016341 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 实施例1和6, 说明书第0153段	1-19																					
PX	CN 105504696 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第0008-0056段	1-11																					
PX	CN 105504700 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第0008-0060段	1-11																					
PX	CN 105525381 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第0020-0075段	12-19																					
PX	CN 105506771 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第0020-0075段	12-19																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																						
2016年 9月 14日	2016年 10月 19日																						
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																						
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	姜方志																						
传真号 (86-10) 62019451	电话号码 (86-10) 82246842																						

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103508444 A (海洋王照明科技股份有限公司等) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书第0005-0019段	1-19
A	CN 104711705 A (周在日) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 说明书第0008-0024段	1-19
A	CN 104831389 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2015年 8月 12日 (2015 - 08 - 12) 说明书第0005-0015段	1-19
A	CN 103710790 A (厦门翔鹭化纤股份有限公司) 2014年 4月 9日 (2014 - 04 - 09) 说明书第0008-0022段	1-19
A	US 2012244333 A1 (AKSAY ILHAN A等) 2012年 9月 27日 (2012 - 09 - 27) 说明书摘要	1-19

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/093116

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103044865	A	2013年 4月 17日	无			
CN	104016341	A	2014年 9月 3日	WO	2016000614	A1	2016年 1月 7日
CN	105504696	A	2016年 4月 20日	无			
CN	105504700	A	2016年 4月 20日	无			
CN	105525381	A	2016年 4月 27日	无			
CN	105506771	A	2016年 4月 20日	无			
CN	103508444	A	2014年 1月 15日	无			
CN	104711705	A	2015年 6月 17日	无			
CN	104831389	A	2015年 8月 12日	无			
CN	103710790	A	2014年 4月 9日	无			
US	2012244333	A1	2012年 9月 27日	EP	2408953	A4	2012年 9月 5日
				WO	2010107762	A1	2010年 9月 23日
				KR	20120116328	A	2012年 10月 22日
				EP	2408953	A1	2012年 1月 25日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)