

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29C 47/00

D01H 1/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03814829.3

[43] 公开日 2005 年 8 月 31 日

[11] 公开号 CN 1662357A

[22] 申请日 2003.6.23 [21] 申请号 03814829.3

[30] 优先权

[32] 2002.7.11 [33] US [31] 10/193,498

[86] 国际申请 PCT/US2003/019915 2003.6.23

[87] 国际公布 WO2004/007171 英 2004.1.22

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.24

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 张进昌 J·V·库里安

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维、其制造和应用

[57] 摘要

一种制造聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维的方法，该方法包括(a)提供含有约0.05-约5%摩尔对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物；和(b)将该聚合物组合物纺成纤维。包含聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物的聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维，其中所述组合物含有约0.05-约5%摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元，以及纱线、织物(例如机织、针织和非织造织物)和地毯。一种含有约0.05-约5%摩尔对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物。

ISSN 1008-4274

1. 一种制造聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维的方法，该方法包括 (a) 提供含有约 0.05-约 5 % 摩尔对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物；和 (b) 将该聚合物组合物纺成纤维。

2. 权利要求 1 的方法，其中复丝为部分取向丝，所述纺丝包括将聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物以至少约 3,000 m/m 的纺丝速度通过喷丝板挤出。

3. 权利要求 1 的方法，其中复丝为由约 0.5-约 2.5 dpf 的丝构成的部分取向丝，且以至少约 2,500 m/m 的纺丝速度进行纺丝。

4. 权利要求 1 的方法，其中复丝为纺丝-拉伸丝，所述加工包括以在后拉伸辊处测定为约 2,000-约 8,000 米/分钟的拉伸速度拉伸所述丝。

5. 一种聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物，该组合物含有约 0.05-约 5 % 摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元。

6. 一种包含聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物的聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维，其中所述组合物含有约 0.05-约 5 % 摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元。

7. 一种聚对苯二甲酸丙二醇酯复丝纱，该复丝纱包含权利要求 6 的纤维。

8. 一种织物，该织物包含权利要求 7 的丝纱。

9. 一种地毯，该地毯包含权利要求 7 的丝纱。

10. 上述任一权利要求的方法、组合物、纤维、丝纱、织物或地毯，其中所述聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物含有约 95-约 99.95 % 摩尔的对苯二甲酸丙二醇酯单元和约 5-约 0.05 % 摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元。

11. 权利要求 1-9 中任一项的方法、组合物、纤维、丝纱、织物或地毯，其中所述聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物含有约 70-约 99.95

%摩尔的聚对苯二甲酸丙二醇酯、约 5-约 0.05 %摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元和任选的最多为 29.95 %摩尔的其它聚合单元。

12. 上述任一权利要求的方法、组合物、纤维、丝纱、织物或地毯，其中所述聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物含有约 0.5-约 3 %摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元。

13. 权利要求 12 的方法、组合物、纤维、丝纱、织物或地毯，其中所述聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物含有约 1-约 2.5 %摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元。

14. 权利要求 12 的方法、组合物、纤维、丝纱、织物或地毯，其中所述聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物含有约 1.5-约 2.5 %摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元。

15. 上述任一权利要求的方法、组合物、纤维、丝纱、织物或地毯，其中所述聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物还含有苯乙烯聚合物。

聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维、其制造和应用

5 发明领域

本发明涉及聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维的纺丝工艺、所得纤维及其应用。

发明背景

10 聚对苯二甲酸丙二醇酯（也称为“3GT”或“PTT”）作为用于纺织品、地毯、包装和其它最终用途的聚合物，近来受到广泛关注。纺织品和地毯纤维具有优异的物理和化学性能。

由部分取向的聚酯丝或纺丝-拉伸丝制成的变形聚酯丝被用于许多纺织用途，如用于服装和室内装饰（如家具和汽车用品）的针织和机织物（例如作为整个织物、经纱或纬纱(weft 或 fill)的纱线，或者在与例如棉、羊毛、人造丝、醋酯纤维、其它聚酯、聚氨酯弹性纤维和/或它们的组合制成的混纺物中作为两种或多种纱线之一）。聚对苯二甲酸乙二醇酯变形丝被普遍用于这一用途。Howell 等在美国专利 6,287,688 中描述了如何制备聚对苯二甲酸丙二醇酯变形丝及其好处。所得丝与聚对苯二甲酸乙二醇酯丝相比，前者具有得到更大伸长、良好的蓬松性且手感得到改善。Howell 等描述了以纺丝速度最高为 2600 米/分钟(“m/m”)的工艺制造稳定的聚对苯二甲酸丙二醇酯部分取向丝，并期望以更高的速率进行纺丝。

25 采用聚对苯二甲酸乙二醇酯的条件以高速制备稳定的聚对苯二甲酸丙二醇酯部分取向丝存在困难。纺丝后，通常将部分取向丝卷绕到筒管上，然后将该丝筒储存或销售，在后面的加工工序如拉伸或拉伸-变形工序中用作喂入丝。如果在该丝筒的库存或运输过程中产生的丝老化或其它损伤，使得丝或该丝筒本身被损坏，则会导致

部分取向丝筒在后道的拉伸或拉伸-变形工序中无法使用。

5 稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯部分取向丝通常以约 3,500 码/分钟(“ypm”) (3,200 米/分钟(“m/m”))的速度纺丝。由于它们一般不会迅速老化, 所以它们仍适合于后拉伸或拉伸-变形工序。过去, 人们曾尝试采用在该相同范围内的纺丝速度制造稳定的聚对苯二甲酸丙二醇酯部分取向丝, 但以失败告终。发现所得聚对苯二甲酸丙二醇酯部分取向丝由于随时间老化而结晶, 它们收缩最大可达到约 25%。在极端情况下, 收缩大到可使筒管由于丝的收缩力而遭到物理损坏。更普遍的情况是, 收缩使得聚对苯二甲酸丙二醇酯部分取向丝不适合用于拉伸或拉伸-变形工序。在这种情况下, 丝筒上的卷绕过紧, 10 导致退卷时纤维容易发生断头。

采用最初设计用于聚对苯二甲酸乙二醇酯部分取向丝的设备以更低的速度进行聚对苯二甲酸丙二醇酯部分取向丝的纺丝是无效的。因为纺丝和卷绕设备是设计来在比目前制造聚对苯二甲酸丙二醇酯丝所用速度更高的速度下运行的, 所以这也存在问题。15

纺丝-拉伸丝也被用于制造变形丝, 并且也期望能以更高的速度制造纺丝-拉伸丝。

也特别期望从业者能采用与在低速下生产相同或相近的条件, 用在高速下制造的部分取向和纺丝-拉伸聚对苯二甲酸丙二醇酯丝来制造聚对苯二甲酸丙二醇酯变形丝。由此, 这些丝应该具有相同或相近的的伸长和抗张强度。20

也为其它用途制造聚对苯二甲酸丙二醇酯丝和纱线。例如, 美国专利第 5,645,782 号、第 5,662,980 号和第 6,242,091 号中描述了膨化长丝(“BCF”)纱、其制造及其在地毯业中的应用。美国专利公开第 2001/30377 A1 号和 2001/53442 A1 号中描述了细旦丝, 美国专利公开第 2001/33929 A1 号中描述了直接使用丝。WO 02/22925 和 WO 02/22927 中描述了可由复丝制造短纤维。在高速下纺丝这些丝以及其它聚对苯二甲酸丙二醇酯丝线是有利的。因此, 在高速下具有聚25

对苯二甲酸丙二醇酯丝和纤维的纺丝能力是所希望的。也期望从业者可以在与低速制造的丝一样的条件下使用所得丝。

许多专利都描述了在纺丝或其它加工步骤中使用各种添加剂所带来的好处。例如，结合在此以作参考的美国专利 4,475,330 公开了一种由聚酯丝制成的强捻聚酯复丝，该聚酯丝基本上由 (a) 选自对苯二甲酸乙二醇酯、对苯二甲酸丙二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的两种或多种单体的共聚物，和/或 (b) 对苯二甲酸乙二醇酯、对苯二甲酸丙二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的两种或多种聚合物的共混物 (blend) 构成。该专利公开：采用这样的强捻丝制成的机织或针织纺织物具有理想的小卵石形构型。优选的聚酯由 20 %-90 % 重量的对苯二甲酸乙二醇酯单元和 80 %-10 % 重量的对苯二甲酸丙二醇酯单元和/或对苯二甲酸丁二醇酯单元组成。实施例 1、2、4 和 5 给出了 95-10 % 重量聚对苯二甲酸乙二醇酯与 5-90 % 重量聚对苯二甲酸丁二醇酯的共混物。实施例 6 描述了包含 95-10 % 重量聚对苯二甲酸乙二醇酯和 5-90 % 重量聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物。该专利描述了使用 3-15 % 的非晶聚合物，优选苯乙烯聚合物或甲基丙烯酸酯聚合物来赋予其更强的定捻能力。实施例 7 给出了聚苯乙烯与聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯的使用及其共混物。实施例还给出了含有 50 % 含量聚对苯二甲酸乙二醇酯、25 % 重量聚对苯二甲酸丁二醇酯和 25 % 重量聚对苯二甲酸丙二醇酯的共混物。

U.S.4,454,196 和 4,410,473 描述了一种基本上由丝组(I)和(II)构成的聚酯复丝。丝组(I)由选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的聚酯，和/或包含至少两种选自这些聚酯的成分的共混物和/或共聚物组成。丝组(II)由基质构成，该基质由 (a) 选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的聚酯，和/或包含至少两种选自这些聚酯的成分的共混物和/或共聚物；和 (b) 0.4-8 % 重量的至少一种选自苯乙烯型聚合物、甲基丙烯酸酯型聚合物和丙烯酸酯型聚合物的聚合物

组成。该丝可从不同的喷丝板挤出，但优选从同一喷丝板挤出。优选使这些丝共混，然后交缠，以使它们交错，然后使其经受拉伸或拉伸-变形。实施例 1 显示了如何由聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚甲基丙烯酸甲酯制造(II)型丝。实施例 3 显示了如何由 70 % 重量聚对苯二甲酸乙二醇酯和 30 % 重量聚苯乙烯以 1-6 % 重量的量制造(I)型丝。这些实施例中未使用聚对苯二甲酸丙二醇酯。

一些专利文献中描述了聚对苯二甲酸丙二醇酯，提到可以制造共聚物，包括共聚聚酯。例如，U.S.2001/33929 A1 阐述了聚对苯二甲酸丙二醇酯可含有通常为约 0.5-约 15 % 摩尔的其它重复单元。给出了许多例子，包括具有 2-8 个碳原子的二醇，如 1,4-丁二醇。

希望通过采用高速纺丝工艺，在丝和纱线性能不降低的情况下提高制造聚对苯二甲酸丙二醇酯丝，特别是部分取向丝、纺丝-拉伸丝和膨化长丝以及短纤维的生产率。还希望生产出具有比由聚对苯二甲酸丙二醇酯均聚物制得的丝更高的伸长和更高的抗张强度的丝。更希望在与以低速制造的聚对苯二甲酸丙二醇酯丝相同或相近的条件下，将这些丝用于制造产品，如变形纱、织物和地毯。

发明简述

本发明涉及制造聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维的方法，该方法包括 (a) 提供含有约 0.05-约 5 % 摩尔对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物；和 (b) 将该聚合物组合物纺成纤维。

对苯二甲酸丁二醇酯重复单元以至少约 0.05 % 摩尔，优选至少约 0.1 % 摩尔，更优选至少约 0.5 % 摩尔，还更优选至少约 0.6 % 摩尔，再更优选至少约 0.75 % 摩尔，进而更优选至少约 0.9 % 摩尔，进一步更优选至少约 1 % 摩尔，还更进一步优选大于 1 % 摩尔，再更进一步优选至少约 1 % 摩尔，还再更优选至少约 1.5 % 摩尔，最优选大于 1.5 % 摩尔的量存在于聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物中。对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的存在量最多为约 5 % 摩尔，优选少于 5 % 摩尔，更

优选最多为 4.5 % 摩尔, 还更优选少于 4 % 摩尔, 再更优选最多为约 3 % 摩尔, 进而更优选少于 3 % 摩尔, 最优选最多为约 2.5 % 摩尔。最优选的是约 2 % 摩尔聚对苯二甲酸丁二醇酯。它们可以是来自于酯交换反应或作为共聚聚酯加入的聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚聚酯和/或聚对苯二甲酸丙二醇酯。

在很多情况下, 聚合物共混物可由聚对苯二甲酸丁二醇酯均聚物或仅含有少量其他重复单元的聚合物制备。在这种情况下, 加入至少约 0.05 %-约 5 % 摩尔的量的聚对苯二甲酸丁二醇酯并参考上述优选范围是比较合适的。

在很多情况下, 对苯二甲酸丙二醇酯重复单元是唯一其它的或者基本上所有其它的聚合物重复单元。同样地, 所述聚合物共混物常常由聚对苯二甲酸丙二醇酯均聚物或仅含有少量其他重复单元的聚合物制备。由此, 对苯二甲酸丙二醇酯单元或聚对苯二甲酸丙二醇酯可以以对应于上述就对苯二甲酸丁二醇酯单元和聚对苯二甲酸丁二醇酯所列范围的量存在。

如此, 在一个优选的实施方案中, 聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物含有约 95-约 99.95 % 摩尔的对苯二甲酸丙二醇酯单元和约 5-约 0.05 % 摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元。

在一个优选的实施方案中, 聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物含有聚对苯二甲酸丙二醇酯和约 0.05-约 5 % 摩尔的聚对苯二甲酸丁二醇酯。例如, 聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物含有约 97.5-约 99 % 摩尔的聚对苯二甲酸丙二醇酯和约 2.5-约 1 % 摩尔的聚对苯二甲酸丁二醇酯。

在另一个优选的实施方案中, 聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物包含含有约 0.05-约 5 % 摩尔对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的聚对苯二甲酸丙二醇酯共聚聚酯。

所述聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物可含有如下所述的其它聚合物、共聚物等。因此, 在一个优选的实施方案中, 聚对苯二甲酸丙

二醇酯组合物含有约 70-约 99.95 % 摩尔的聚对苯二甲酸丙二醇酯、约 5-约 0.05 % 摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元和任选的最多为 29.95 % 摩尔的其它聚合单元。

5 在一个优选的实施方案中，聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物还含有苯乙烯聚合物。优选苯乙烯聚合物选自聚苯乙烯、烷基或芳基取代的聚苯乙烯和苯乙烯多组分聚合物，最优选聚苯乙烯。

优选所述聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物还含有至少一种选自 1,6-己二胺、聚酰胺、消光剂、成核剂、热稳定剂、增粘剂、荧光增白剂、颜料和抗氧化剂的物质。

10 在一个优选的实施方案中，纤维是复丝。在一个优选的实施方案中，所述复丝是部分取向丝，纺丝包括以至少约 3,000 m/m 的纺丝速度从喷丝板挤出聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物的步骤。在另一个优选的实施方案中，复丝为由约 0.5-约 2.5 dpf 丝组成的部分取向丝，以至少约 2,500 m/m 的纺丝速度进行纺丝。这些工序优选包括使丝交

15 络和卷绕。在另一个也是优选的实施方案中，本发明涉及包含聚对苯二甲酸丙二醇酯多组分丝的聚对苯二甲酸丙二醇酯复丝变形丝，该丝通过下述操作制成：（a）制造一个部分取向的聚对苯二甲酸丙二醇酯复丝的丝筒；（b）使丝从丝筒上退绕；（c）将该多组分丝拉伸形成拉伸丝；（d）将该拉伸丝假捻变形成为变形丝；和（e）将该

20 丝卷绕到丝筒上。

在一个优选实施方案中，复丝是纺丝-拉伸丝，该工序包括以在后拉伸辊处测定为约 2,000-约 8,000 米/分钟的拉伸速度拉伸丝。所述将多组分丝加工成纺丝-拉伸聚对苯二甲酸丙二醇酯复丝的工艺优选包括拉伸、热处理、交络和卷绕丝的步骤。本发明还涉及一种制造

25 含有聚对苯二甲酸丙二醇酯多组分丝的聚对苯二甲酸丙二醇酯变形复丝的方法，该方法包括：（a）制造一个纺丝-拉伸聚对苯二甲酸丙二醇酯复丝的丝筒；（b）使丝从丝筒上退绕；（c）将该丝假捻变形成为变形丝；和（d）将该变形丝卷绕到丝筒上。

在另一个优选实施方案中，复丝为膨化长丝，所述方法包括对丝进行拉伸、热处理、膨化、交络（这可与膨化一步完成或者在随后的一个单独步骤中完成）、任选的松弛和卷绕。

5 在另一个优选实施方案中，所述工艺还包括将复丝切断成短纤维。

另一个实施方案涉及制造单丝。

本发明涉及通过上述方法制造的纤维（例如复丝、短纤、单丝）。

10 本发明涉及含有聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物的聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维，所述组合物含有约 0.05-约 5% 摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元。在一个优选的实施方案中，本发明涉及含有所述纤维的聚对苯二甲酸丙二醇酯复丝。本发明还涉及有所述丝制成的织物（例如机织、针织和非织造织物）和地毯。

本发明还涉及聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物，该组合物含有约 0.05-约 5% 摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯单元。

15 其它优先选择如下所述。

20 本发明使从业者能够采用高速纺丝工艺来提高聚对苯二甲酸丙二醇酯丝，特别是部分取向丝、纺丝-拉伸丝、膨化长丝纺丝工序中和短纤维制造中的生产率。令人吃惊的是，与由没有对苯二甲酸丁二醇酯重复单元或有更大量的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的聚对苯二甲酸丙二醇酯制成的丝相比，上述所得丝具有高伸长和更高的抗张强度。所述丝可用于制造许多产品，例如变形纱、织物（例如针织、机织和非织造织物）和地毯。其它结果如下所述。

发明详述

25 开发了一种以高纺丝速度生产聚对苯二甲酸丙二醇酯丝，特别是部分取向丝的工艺。本发明的诸多优点可通过采用含有聚对苯二甲酸丙二醇酯和约 0.05-约 5% 摩尔的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物获得。

在没有相反表示的情况下，“聚对苯二甲酸丙二醇酯”（“3GT”或“PTT”）意指包括含有至少约 70 % 摩尔对苯二甲酸丙二醇酯重复单元的均聚物和共聚物以及含有至少约 70 % 摩尔均聚物或共聚聚酯的聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物。优选的聚对苯二甲酸丙二醇酯类含有至少 85 % 摩尔，更优选至少 90 % 摩尔，进而更优选至少 95 % 摩尔或至少 98 % 摩尔，最优选约 100 % 摩尔的对苯二甲酸丙二醇酯重复单元。

共聚物的例子包括用三种或多种各自具有两个成酯基团的反应物制成的共聚聚酯。例如，可以采用这样的共聚对苯二甲酸丙二醇酯，该酯中用于形成共聚聚酯的共聚单体选自具有 4-12 个碳原子的直链、环状和支链状脂族二羧酸（例如丁二酸、戊二酸、己二酸、十二烷二酸和 1,4-环己二羧酸）；对苯二甲酸以外的具有 8-12 个碳原子的芳族二羧酸（例如间苯二甲酸和 2,6-萘二羧酸）；具有 2-8 个碳原子的直链、环状和支链状脂族二醇（除 1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇以外，例如乙二醇、1,2-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇和 1,4-环己二醇）；以及具有 4-10 个碳原子的脂族和芳族醚二醇（例如氢醌双(2-羟乙基)醚或者分子量低于约 460 的聚亚乙基醚二醇(poly(ethylene ether) glycol)，包括二亚乙基醚二醇）。所述共聚单体在共聚聚酯中的存在量通常为约 0.5-15 % 摩尔，并且最高可为 30 % 摩尔。

所述聚对苯二甲酸丙二醇酯可含有少量的其它共聚单体，这样的共聚单体通常选择那些不会对性能有任何明显负面影响的单体。所述其它共聚单体包括例如约 0.2-5 % 摩尔含量的 5-钠磺基间苯二甲酸盐。为控制粘度，可混入极少量的三官能共聚单体，例如偏苯三酸。

如 WO01/34693 或 PCT/US02/26916 中所述，所述聚对苯二甲酸丙二醇酯也可以是酸性染料可染性聚酯组合物。WO01/24693 中的聚对苯二甲酸丙二醇酯类可含有仲胺或仲胺盐，其量需足以促进酸性

染料可染的和经酸性染料染色的聚酯组合物的酸性染料可染能力。优选该仲胺单元在聚合物组合物中的存在量为至少约 0.5 % 摩尔，更优选为至少 1 % 摩尔。以组合物重量为基准，仲胺单元在聚合物组合物中的存在量优选为约 15 % 摩尔或更少，更优选为约 10 % 摩尔或更少，最优选为 5 % 摩尔或更少。PCT/US02/26916 中的酸性染料可染性聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物可含有聚对苯二甲酸丙二醇酯和基于叔胺的聚合添加剂。该高聚合添加剂由 (i) 含有三胺的仲胺或仲胺盐单元和 (ii) 一种或多种其它的单体和/或聚合物单元制备。一种优选的聚合添加剂含有选自聚-亚氨基-二亚烷基-对苯二甲酰胺、-间苯二甲酰胺和-1,6-萘二甲酰胺及其盐的聚酰胺。可用于本发明的聚对苯二甲酸丙二醇酯还可以是阳离子染料可染的或被阳离子染料染色的组合物，如美国专利 6,312,805 中所述的那些组合物，以及被染色或含有染料的组合物。

所述聚对苯二甲酸丙二醇酯可与最多 30 % 摩尔的其它聚合物共混。其例子有由例如上述其它二元醇制成的聚酯。可以加入其它聚合添加剂，以提高抗张强度、促进挤出后加工或提供其它好处。例如，可以加入约 0.5-约 5 % 摩尔的少量 1,6-己二胺，以增加本发明的酸性染料可染性聚酯组合物的抗张强度和加工性能。可以加入约 0.5-约 5 % 摩尔的少量聚酰胺如尼龙 6 或尼龙 6-6，以增加本发明的酸性染料可染性聚酯组合物的抗张强度和加工性能。如 U.S. 6,245,844 中所述，可以加入成核剂，优选为 0.005-2 % 重量的选自对苯二甲酸一钠、萘二羧酸一钠和间苯二甲酸一钠的二羧酸的一钠盐作为成核剂。优选的聚对苯二甲酸丙二醇酯类含有至少 85 % 摩尔，更优选至少 90 % 摩尔，进而更优选至少 95 % 摩尔或至少 98 % 摩尔，最优选约 100 % 摩尔的聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物。

本发明聚对苯二甲酸丙二醇酯的特性粘度为至少约 0.70 dl/g，优选为至少约 0.80 dl/g，更优选为至少约 0.90 dl/g，最优选为至少约 1.0 dl/g。本发明的聚酯组合物的特性粘度优选最高为约 2.0 dl/g，更优选

最高为 1.5 dl/g, 最优选最高为约 1.2 dl/g。

聚对苯二甲酸丙二醇酯和制备聚对苯二甲酸丙二醇酯的优选制造技术见述于美国专利号 5,015,789、5,276,201、5,284,979、5,334,778、5,364,984、5,364,987、5,391,263、5,434,239、5,510,454、5,504,122、5,532,333、5,532,404、5,540,868、5,633,018、5,633,362、5,677,415、5,686,276、5,710,315、5,714,262、5,730,913、5,763,104、5,774,074、5,786,443、5,811,496、5,821,092、5,830,982、5,840,957、5,856,423、5,962,745、5,990,265、6,235,948、6,245,844、6,255,442、6,277,289、6,281,325、6,312,805、6,325,945、6,331,264、6,335,421、6,350,895 和 6,353,062、EP 998 440、WO 00/14041、WO 01/58981、WO 01/58982 和 98/57913、H. L. Traub, “Synthese und textilchemische Eigenschaften des Poly-Trimethyleneterephthalats”, Dissertation Universitat Stuttgart (1994) 和 S. Schauhoff, “New Developments in the Production of Poly(trimethylene terephthalate) (PTT)”, Man-Made Fiber Year Book (1996 年 9 月)以及美国专利申请第 2002/0132962 A1 号。可在本发明中用作聚酯的聚对苯二甲酸丙二醇酯类有可从美国特拉华州威尔明顿市的纳幕尔杜邦公司购得的商品 Sorona。

本发明优选通过制备聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物来实施, 该组合物为聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (“4GT”) 的聚合物共混物。所述聚对苯二甲酸丁二醇酯用于进一步改进制丝工艺。

对苯二甲酸丁二醇酯重复单元以至少约 0.05 % 摩尔, 优选至少约 0.1 % 摩尔, 更优选至少约 0.5 % 摩尔, 还更优选至少约 0.6 % 摩尔, 再更优选至少约 0.75 % 摩尔, 进而更优选至少约 0.9 % 摩尔, 进一步更优选至少约 1 % 摩尔, 还更进一步优选大于 1 % 摩尔, 再更进一步优选至少约 1 % 摩尔, 还再更优选至少约 1.5 % 摩尔, 最优选大于 1.5 % 摩尔聚对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的量存在于聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物中。对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的存在量最多为约 5

%摩尔, 优选少于 5%摩尔, 更优选最多为 4.5%摩尔, 还更优选少于 4%摩尔, 再更优选最多为约 3%摩尔, 进而更优选少于 3%摩尔, 最优选最多为约 2.5%摩尔聚对苯二甲酸丁二醇酯。最优选的是约 2%摩尔聚对苯二甲酸丁二醇酯。它们可以是来自于酯交换反应或经加入的聚对苯二甲酸丁二醇酯和/或聚对苯二甲酸丙二醇酯共聚聚酯的形式。

在很多情况下, 聚合物共混物可由聚对苯二甲酸丁二醇酯均聚物或仅含有少量其他重复单元的聚合物制备。在这种情况下, 加入至少约 0.05%-约 5%摩尔的量的聚对苯二甲酸丁二醇酯并参考上述优选范围是比较合适的。

聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯可经受加热条件下的酯交换反应, 从而一部分或全部聚对苯二甲酸丁二醇酯将与聚对苯二甲酸丙二醇酯反应形成共聚聚酯。因此, 所得产物可以描述为是含有上述范围内的量(例如约 0.05-约 5%摩尔)的对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的聚对苯二甲酸丙二醇酯共聚聚酯。

当提到对苯二甲酸丙二醇酯或丁二醇酯重复单元的摩尔百分比时, 最好考虑各重复单元而不是重复单元的嵌段。

任何可以买到的聚对苯二甲酸丁二醇酯应当都可以用于本发明。优选的聚对苯二甲酸丁二醇酯具有约 0.6-约 1.5 dl/g 的特性粘度。

因为最重要的因素是对苯二甲酸丁二醇酯重复单元在组合物中的总数, 所以聚对苯二甲酸丁二醇酯还可以含有其它重复单元, 如上面论述聚对苯二甲酸丙二醇酯时所述的重复单元。

对苯二甲酸丙二醇酯重复单元与对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的重复单元分子量比为 0.94。因此, 对苯二甲酸丁二醇酯重复单元的%重量可通过将%摩尔乘以 0.94 来算出。

本发明也可以以含有约 0.05-约 5%摩尔对苯二甲酸丁二醇酯单元的聚对苯二甲酸丙二醇酯共聚聚酯为原料, 优选以上述就聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯共混物所述的量进行。

这里,“共聚聚酯”用以指可具有两种或多种成分的聚酯,条件是总的对苯二甲酸丙二醇酯重复单元和对苯二甲酸丁二醇酯重复单元在上述范围内。所述共聚聚酯可以是嵌段或无规共聚聚酯,可通过已知的缩聚技术进行制备。

- 5 在一个优选的实施方案中,用苯乙烯聚合物制造纤维。“苯乙烯聚合物”是指聚苯乙烯及其衍生物。优选所述苯乙烯聚合物选自聚苯乙烯、烷基或芳基取代的聚苯乙烯和苯乙烯多组分聚合物。这里,“多组分”包括共聚物、三元共聚物、四元共聚物等和共混物。

- 10 更优选所述苯乙烯聚合物选自聚苯乙烯;由 α -甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、乙烯基甲苯、卤代苯乙烯和二卤代苯乙烯(优选氯苯乙烯和二氯苯乙烯)制备的烷基或芳基取代的聚苯乙烯类;苯乙烯-丁二烯共聚物和共混物、苯乙烯-丙烯腈共聚物和共混物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯三元共聚物和共混物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物和共混物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、三元共聚物和共混物;以及
15 上述各聚合物的共混物和混合物。进而更优选所述苯乙烯聚合物选自聚苯乙烯;被甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和氯取代的聚苯乙烯;或者苯乙烯-丁二烯共聚物;以及它们的共混物和混合物。还更优选所述苯乙烯聚合物选自聚苯乙烯、 α -甲基聚苯乙烯和苯乙烯-丁二烯共聚物及其共混物。最优选所述苯乙烯聚合物为聚
20 苯乙烯。

- 所述苯乙烯聚合物的数均分子量为至少约 5,000, 优选至少 50,000, 更优选为至少约 75,000, 进而更优选为至少约 100,000, 最优选为至少约 120,000。所述苯乙烯聚合物的数均分子量优选为最高达到约 300,000, 更优选最高达到约 200,000, 最优选最高达到约
25 150,000。

 有用的聚苯乙烯可以是全同立构、无规立构或间同立构的。优选高分子量无规立构的聚苯乙烯。可用于本发明的苯乙烯聚合物类可以是包括 Dow Chemical Co.(midland, MI)、BASF (Mount Olive, NJ)

和 Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO)在内的许多供应商提供的商品。

在一个优选的实施方案中，将聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和任选的其它成分如苯乙烯聚合物熔融共混，然后挤出并切成粒。（“粒”通常这样使用，而不考虑其为什么形状，所以“；粒”包括有时称为“切片”、“薄片”等的产品。）然后将该颗粒再熔融，并挤出成丝。术语“混合物”用以指再熔融之前的颗粒，而术语“共混物”用以指再熔融后的物质。在讨论聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、苯乙烯聚合物的相对量和本文所述的其它事项时，对混合物和共混物使用相同的百分比，尽管很容易理解各种纤维制备方法容许添加一些物质到混合物或共混物中，因此在某些设备中百分比会发生变化，但聚合物的比例可保持相同。为方便起见，除了特别指出以再熔融前的混合物为基准处外，本文都以共混物中的聚合物量为基准。

所述聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物优选含有至少约 70%，更优选至少约 80%，进而更优选至少 85%，更加优选至少约 90%，最优选至少约 95%，某些情况下进一步更优选至少 98%的聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯和/或共聚聚酯（以聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物中的聚合物重量计）。优选含有最多为 99.9%的聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯和/或共聚聚酯。

在一个优选的实施方案中，聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物优选含有以聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物中的聚合物重量计为至少约 0.1%，更优选至少约 0.5%的苯乙烯聚合物。优选其含有以聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物中的聚合物重量计最多为约 10%，更优选最多为约 5%，进而更优选最多为约 2%，最优选最多为约 1.5%的苯乙烯聚合物。在许多情况下，优选的是以聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物中的聚合物重量计为约 0.8%至约 1%的苯乙烯聚合物。提到苯乙烯聚合物时是指至少一种苯乙烯聚合物，因为可以使用两种或多种苯乙烯聚合物，所以所提到的量是指该聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物

中所用苯乙烯聚合物的总量。

可以使用添加剂，包括消光剂、热稳定剂、增粘剂、荧光增白剂、颜料和抗氧化剂。可以加入 TiO_2 或其它颜料，如美国专利号 3,671,379、5,798,433 和 5,340,909、EP 699 700 和 847 960 以及 WO 00/26301 中所述。

本发明的一个优点在于可以与聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、共聚聚酯一起加入添加剂，或者要不然使用 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或其它载体或浆液等。

可通过任何已知技术，包括物理共混和熔融共混来提供聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物。可通过多种不同的方法使它们共混。例如，可以将它们 (a) 同时加热和混合；(b) 在单独的装置中预混，然后加热；或 (c) 加热，然后混合。在一个优选实施方案中，将聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和任选的苯乙烯聚合物熔融共混和配混。更具体地说，将它们混合，并在足以形成共混物的温度下加热，一经冷却立即使共混物形成为型件，如颗粒。所述混合、加热和形成可通过设计用作例如挤出机、班伯里混合机等目的的常规设备实施。另一条途径是通过输送管道注射(transfer line injection)来制备聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物。为适宜共混，温度应当高于各成分的熔点，但低于最低分解温度，必须相应于对聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚苯乙烯的各种具体组合物进行调节。温度根据本发明的具体聚苯乙烯组合物而不同，通常为约 200℃ 至约 270℃，最优选为至少约 250℃，并优选最高为约 260℃。

“纤维”是指本领域公认是纤维的物质，例如长丝、单丝、短纤等。纤维可以是圆形或其它形状，如八叶形、三角形、辐射形(也称为 sol)、扇形(scalloped oval)、三叶形、四槽形(也称为 quatra-channel)、荷叶带形、带状、星放射状等。它们可以是实心、中空或多孔的。它们可被用于制造织物、地毯(由膨化长丝和短纤制造)以及其它产品。织物包括针织、机织和非织造织物。

纤维可以是单组分纤维或多组分纤维。“单组分纤维”是指含有聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯和/或共聚聚酯的纤维。

当使用苯乙烯聚合物时，纤维是多组分或双成分纤维。“多组分纤维”是指具有一个连续聚合物相和一个或多个分散在整条纤维中的不连续聚合物相的纤维。苯乙烯聚合物形成不连续相，高度分散于整根丝中。可将苯乙烯聚合物视作基本上均匀地分散于整根纤维中。“双成分”用以指其中聚合物相只有聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物和苯乙烯聚合物的情况。

当使用时，苯乙烯聚合物高度分散于整个聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物基质中。优选所述分散的苯乙烯聚合物的平均截面尺寸小于约 1,000 nm，更优选小于约 500 nm，进而更优选小于约 200 nm，最优选小于约 100 nm，并且所述截面可以小至约 1 nm。“截面尺寸”用以指当由丝径向图象测定时的尺寸。

美国专利第 6,287,688 号和第 6,333,106 号以及 U.S.2001/30378 A1 中描述了聚对苯二甲酸丙二醇酯的部分取向丝。制造部分取向丝的基础步骤如这些文献中所述，包括纺丝、交络和卷绕聚对苯二甲酸丙二醇酯丝。本发明可采用这些步骤或者通常用于制造部分取向聚酯丝其它步骤进行操作；但是在较高速度下实施该工艺比较有利。

优选在纺丝之前，将组合物加热至高于聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和/或共聚聚酯以及任选的苯乙烯聚合物各自熔点的温度，然后在约 235-约 295℃，优选至少约 250℃且优选最高为约 290℃，最优选最高为约 270℃的温度下将该组合物挤出通过喷丝板。

所述部分取向丝是复丝纱。所述纱线（也称为“丝束”）优选含有至少约 10 根，进而更优选至少约 25 根单丝，通常可含有最多达到约 150 根或更多，优选最多达到约 100 根，更优选最多达到约 80 根单丝。含有 34、48、68 或 72 根单丝的纱线是普遍的。所述纱线的总旦数通常为至少约 5，优选至少约 20，优选至少约 50，且最多可

达约 1,500 或更多, 优选最多可达约 250。

单丝优选为至少约 0.5 dpf, 更优选为至少约 1 dpf, 最高为约 10 或更高的 dpf, 更优选最高为约 7 dpf。典型的单丝为约 3-约 7 dpf, 细丝为约 0.5-约 2.5 dpf。

- 5 纺丝速度可在约 1,800-约 8,000 米/分钟(“m/m”)或更高的速度范围内, 优选为至少约 2,000 m/m, 更优选为至少约 2,500 m/m, 最优选为至少约 3,000 m/m。本发明的一个优点在于聚对苯二甲酸丙二醇酯部分取向丝可在以前用于聚对苯二甲酸乙二醇酯部分取向丝纺丝的设备上进行纺丝, 从而纺丝速度优选最高为约 4,000 m/m, 更优选最高为约 3,500 m/m。优选的是常用于聚对苯二甲酸丙二醇酯部分取向丝纺丝的约 3,200 m/m 的纺丝速度。
- 10

- 本发明主要讨论典型的约 3-约 7 dpf 的丝。细丝的纺丝速度较低。例如, 细丝的聚对苯二甲酸丙二醇酯复丝当前以低于 2,000 m/m 的速度进行纺丝, 而本发明则可在更高的速度下纺丝, 例如约 2,500 m/m 或更高。
- 15

 部分取向丝通常卷绕到筒子上, 可用于制造纤维或进一步加工成其它类型的丝纱, 如变形丝。还可以在制造纤维或进一步加工之前将它们储存于盛丝桶内, 或者可直接使用而无需形成丝筒或其它储存。

- 20 采用本发明制造纺丝-拉伸丝(也称为“全拉伸丝”)比较有利。制造纺丝-拉伸丝的优选步骤包括纺丝、拉伸、任选进行且优选进行的热处理、任选进行的交络、卷绕聚对苯二甲酸丙二醇酯丝, 这些步骤与用于制造聚对苯二甲酸乙二醇酯丝的方法近似。

- 本发明的一个优点在于: 可以以比不采用本发明聚合物时更高的速度实施该工艺。
- 25

 本发明的另一个优点在于可采用比用聚对苯二甲酸丙二醇酯本身更高的拉伸比制造纺丝-拉伸丝。这可通过采用比平常更低的纺丝速度, 然后在以前所采用的速度下进行拉伸来实现。当实施该工艺

时，断丝比以前遇到的少。

5 优选在纺丝之前，将聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物加热至高于聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和/或共聚聚酯以及任选的苯乙烯聚合物各自熔点的温度，然后在约 235-约 295℃，优选至少约 250℃且优选最高为约 290℃，最优选最高为约 270℃的温度下将该组合物挤出通过喷丝板。

10 这些丝纱也是复丝纱。所述纱线（也称为“丝束”）优选含有至少约 10 根，进而更优选至少约 25 根单丝，通常可含有最多达到约 150 根或更多，优选最多达到约 100 根，更优选最多达到约 80 根单丝。含有 34、48、68 或 72 根单丝的纱线是普遍的。所述纱线的总旦数通常为至少约 5，优选至少约 20，优选至少约 50，且最多可达约 1,500 或更多，优选最多可达约 250。

15 单丝优选为至少约 0.1 dpf，更优选为至少约 0.5 dpf，更优选为至少约 0.8 dpf，最高为约 10 或更高的 dpf，更优选最高为约 5 dpf，最优选最高为约 3 dpf。

拉伸比至少为 1.01，优选至少约 1.2，更优选至少约 1.3。拉伸比优选最高为约 5，更优选最高为约 3，最优选最高为约 2.5。

20 拉伸速度（在后拉伸辊处测定）可以为约 2,000 米/分钟(m/m)或更高，优选为至少约 3,000 m/m，更优选为至少约 3,200 m/m，优选最高为约 8,000 m/m，更优选最高为约 7,000 m/m。

纺丝-拉伸丝通常卷绕到筒子上，可用于制造纤维或进一步加工成其它类型的丝纱，如变形丝。也可以在制造织物或进一步加工之前将它们储存于盛丝桶中，或者直接使用而无需形成丝筒或进行其它方式的储存。

25 可由部分取向丝或纺丝-拉伸丝制造变形丝。主要的区别在于部分取向丝通常需要拉伸，而纺丝-拉伸丝已经拉伸过。

美国专利第 6,287,688 号和第 6,333,106 号以及 U.S.2001/30378 A1 中描述了由部分取向丝制造变形丝的基本步骤。本发明可采用这些

步骤或其它通常用于制造部分取向聚酯丝的步骤。基本步骤包括从筒子上退绕丝纱、拉伸、加捻、热定形、退捻以及卷绕到筒子上。通过作为假捻变形工艺普遍已知的方法，经由加捻、热定形和退捻使其具备卷曲变形。仔细控制假捻变形，以避免过多的断纱和断丝。

5 美国专利第 6,287,688 号和第 6,333,106 号以及美国专利 2001/30378 A1 中所述的优选摩擦假捻工艺包括将部分取向丝加热至 140°C-220°C 间的温度，用加捻器(twist insertion device)将丝加捻，从而该丝在加捻器与加热器入口之间的区域内具有约 46°-52°的捻回角，然后在卷绕机上卷绕丝。

10 当由纺丝-拉伸丝制造时，除了拉伸降到极低水平（例如拉伸比可低至 1.01）外，其它工艺过程是一样的。

 这些复丝纱（也称为“丝束”）包含与由部分取向丝和纺丝-拉伸丝制成的丝束同样数目的单丝。因此，它们优选含有至少约 10 根，进而更优选至少约 25 根单丝，通常可含有最多达到约 150 根或更多，
15 优选最多达到约 100 根，更优选最多达到约 80 根单丝。所述纱线的总旦数通常为至少约 1，更优选为至少 20，优选至少约 50，且最多可达约 1,500 或更多，优选最多可达约 250。

 单丝优选为至少约 0.1 dpf，更优选为至少约 0.5 dpf，更优选为至少约 0.8 dpf，最高为约 10 或更高的 dpf，更优选最高为约 5 dpf，
20 最优选最高为约 3 dpf。

 当由部分取向丝制造时，拉伸比至少为 1.01，优选至少约 1.2，更优选至少约 1.3。拉伸比优选最高为约 5，更优选最高为约 3，最优选最高为约 2.5。拉伸速度(在后拉伸辊处测定)可以为约 50-约 1,200 米/分钟(m/m)或更高，优选为至少约 300 m/m，优选最高为约 1,000
25 m/m。

 当由纺丝-拉伸丝制造时，速度（在后拉伸辊处测定）可以为约 50-约 1,200 米/分钟(m/m)或更高，优选为至少约 300 m/m，优选最高为约 800 m/m。

美国专利号 5,645,782、6,109,015 和 6,113,825、U.S.2002/147298 A1 以及 WO 99/19557 中描述了聚对苯二甲酸丙二醇酯膨化长丝 (“BCF”) 纱及其制造。BCF 纱被用于制造各种类型的地毯和纺织品。可使用本发明的组合物来改进其制造中的纺丝速度。

- 5 制造膨化长丝的优选步骤包括：纺丝（例如挤出、冷却和涂布(纺丝油剂)丝）；在约 80℃-约 200℃以约 3-约 5，优选至少约 3.4 且优选最高为约 4.5 的拉伸比进行单级拉伸或多级拉伸（优选用热导辊、加热棒或热流体辅助(例如蒸汽或空气)）在约 120-约 200℃的温度下进行热处理；膨化；交络（这可与膨化一步完成或者在随后的一个单独步骤中完成）；任选进行松弛；以及将丝卷绕到筒子上以备随后使用。

可采用众所周知的技术将膨化长丝制成地毯。通常是将一定数目的丝缆捻到一起，并在压热釜 Suessen 或 Superba®等装置中进行热定型，然后栽绒到基底布中。然后施涂胶乳粘合剂和第二层底布。

- 15 本发明的另一个优点在于：不需要因为采用了较高的纺丝速度而降低拉伸比。也就是说，当纺丝速度提高时，聚对苯二甲酸丙二醇酯取向通常增加。对于较高的取向，通常需要降低拉伸比。通过本发明，聚对苯二甲酸丙二醇酯取向降低，因此从业者不需要采用低拉伸比。

- 20 可采用 WO 01/68962、WO 01/76923、WO 02/22925 和 WO 02/22927 中所述的方法制造短纤和产品。可如下制造聚对苯二甲酸丙二醇酯短纤：在约 245-约 285℃的温度下将组合物(任选含有苯乙烯聚合物)熔纺成丝，将该丝切断成为短纤，优选该短纤长度为约 0.2-约 6 英寸（约 0.5-约 15 cm）。

- 25 一种优选的方法包括：(a)提供聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物(任选含有苯乙烯聚合物)；(b)在约 245-约 285℃的温度下将熔融的聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物熔纺成丝；(c)将丝骤冷；(d)拉伸经过骤冷的丝；(e)用机械卷曲机以约 8-约 30 个卷曲度/英寸（约 3-

约 12 个卷曲度/cm) 的水平对拉伸后的丝进行卷曲; (f) 使卷曲丝在约 50-约 120℃ 的温度下松弛; 以及 (g) 将松弛后的丝切断成优选长度为约 0.2-约 6 英寸 (约 0.5-约 15cm) 的短纤。在本方法的一个优选实施方案中, 在卷曲之前, 将拉伸后的丝在约 85-约 115℃ 的温度下进行热处理。优选用热导辊在张力下进行热处理。在另一个优选的实施方案中, 卷曲前不对拉伸丝进行热处理。

短纤可用于制造纺织用纱和纺织品或非织造织物, 还可用于填充用纤维用途和制造地毯。

也可应用本发明制造单丝。优选单丝为 10-200 dpf。U.S.5,340,909 和 EP 1 167 594 中描述了单丝、单丝纱及其应用。虽然本发明主要描述复丝, 但应当理解本文所述的优选情况适用于单丝。

虽然可以用一个喷丝板制造超过一种类型的丝, 但本发明优选用一个喷丝板纺一种类型的丝。

本发明还涉及上述的聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物。除了可用作纤维外, 这样的组合物还可用于制作其它形状的制品, 例如薄膜、膜层、瓶、片材、工程用聚合物组件等。

实施例

下面的实施例用于对本发明进行举例说明, 并非是对本发明的限制。除非特别指出, 否则所有的份、百分比等都以重量计。

特性粘度

按照基于 ASTM D 5225-92 的自动化方法, 采用 Viscotek Forced Flow Viscometer Y900 (美国德克萨斯州休斯顿市 Viscotek 公司), 在 19℃ 测定溶于 50/50 % 重量三氟乙酸/二氯甲烷溶液的聚对苯二甲酸丙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯在 0.4 g/dL 浓度时的特性粘度 (IV)。这些测得的 IV 值与按照 ASTM D 4603-96 在 60/40 % 重量苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷中手动测定的 IV 值相关联。

抗张强度和断裂伸长

采用 Instron 公司 1122 型号张力试验仪测定下面实施例中提到的聚对苯二甲酸丙二醇酯纱的物理特性。更具体地说, 按照 ASTM D-2256 测定断裂伸长 E_b 和抗张强度。

利森纳绞丝收缩试验

- 5 采用熟知的利森纳绞丝收缩试验测定变形丝的蓬松性。首先, 采用下式确定所需的绕丝数:

$$\text{绕丝数} = 12,500 \text{ 旦尼尔} / (\text{丝旦尼尔} \times 2)$$

然后用由上式确定的绕丝数将绞丝卷绕到丝框上, 测定丝框的周长, 用于最后的计算。然后在绞丝上挂 20 克砝码并将绞丝从丝框上移走。

- 10 (该绞丝不许松弛。) 在绞丝上仍挂着 20 克张力的时候, 将其完全浸入一个装有 180°F 水的容器中, 保持 10 分钟。将绞丝从装水的容器中移走 (未除去砝码), 两分钟后, 在仍挂着 20 克砝码的情况下测定绞丝的长度。用下式计算绞丝的收缩:

$$\text{绞丝收缩百分比} = (LO - LF \times 100) / LO,$$

- 15 其中 LO = 绞丝的初始长度 (丝框周长的一半), LF = 热处理后加有砝码时的最终长度。

聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物

- 20 由 IV 值为 1.02 的 Sorona® 半消光聚对苯二甲酸丙二醇酯 (CP 聚合物) 切片 (购自美国特拉华州威尔明顿市的纳幕尔杜邦公司) (聚对苯二甲酸丙二醇酯) 单独 (对照) 或与购自美国特拉华州威尔明顿市的纳幕尔杜邦公司的 Crastin® 6129 聚对苯二甲酸丁二醇酯一起制备聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物。

- 25 苯乙烯聚合物为 Sigma-Aldrich 43,010-2, 其熔体指数为 7.5 g/10 分钟 (ASTM 1238, 200°C/5kg), 软化点为 107°C (ASTM-D1525, Mn 为 83,000 (ASTM D 5296-97))。

采用下述步骤:

步骤 A

用直径机筒为 30 毫米(mm)、具有 MJM-4 螺杆的常规螺杆再熔化配混机 (Werner&Pfleiderr Corp., Ramsey, NJ) 将聚对苯二甲酸丙二醇酯切片与聚对苯二甲酸丁二醇酯和任选的聚苯乙烯配混。挤出模头直径为 3/16 英寸 (4.76 mm), 在模头入口处有筛滤器。

- 5 用具有 15 mm 中空螺旋推进器和 25 mm 筒管的 K-tron 5200 进料器 (K-Tron International, Inc., Pitman, NJ) 将聚对苯二甲酸丙二醇酯切片喂入螺杆进料口。额定基准聚合物进料速率取决于所用的 % 重量。

- 10 使用具有双 P1 螺杆的 K-tron T-20 进料器将聚对苯二甲酸丁二醇酯切片和聚苯乙烯(PS)切片(当使用聚苯乙烯时)也喂入螺杆进料口。只使用一个螺旋进料器螺杆。在挤出机进料口通常采用真空。

将配混机的机筒段保持如下温度。关掉第一加热机筒段。将第二和第三段设定在 170℃。其余的十一段设定在 200℃。将螺杆设定为 225 转/分钟("rpm"), 在挤出模头处的熔体温度为 250℃。

- 15 挤出物流入水浴中, 以使配混后的聚合物固化成为单丝。然后两套气刀式吹风装置使丝脱水, 之后进入切粒机, 将丝切成 2 mm 长的切片。

步骤 B

- 20 通过将聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚苯乙烯(当使用聚苯乙烯时)切片形成切片混合物并将其熔融, 制备椒盐状共混物。它们并未配混。

步骤 C

- 25 将从步骤 A 和 B 得到的切片 (或者对比实施例中的聚对苯二甲酸丙二醇酯切片) 放置于真空烘箱中, 在 120℃干燥至少 16 小时。将干燥切片从烘箱中移出, 迅速投入保持在室温下的氮气保护的供料斗中。将该切片以 100 克/分钟(gpm)进料至双螺杆再熔器中。将机筒各加热段设置为 1 区 240℃, 2-5 区 265℃, 7-8 区 268℃。泵座为 268℃, 箱体加热器(pack box heater)为 268℃。

实施例 1-部分取向丝制造

用常规纺丝技术，由按照步骤 B 和 C 制备的聚对苯二甲酸丙二醇酯盐共混物或由其单独纺成部分取向丝。

- 5 将通过步骤 A 和 C 制备的组合物从保持在 273℃的砂滤喷丝头和 34 圆孔喷丝板（0.012 英寸(0.3 mm)直径和 0.022 英寸(0.56 mm)毛细管深度孔）中挤出。用 21℃的空气使离开喷丝板的纺丝细流骤冷，集束，并进行纺丝上油。具有下表所述表面速度(subsurface speed)的传送辊将丝束递送到交错喷嘴，然后送到以下表所述速度运转的卷取装置上。纺丝条件和所得部分取向丝的性能如表 1 所示。

表 1. 纺丝条件&部分取向丝性能

样品	4GT %重量	纺丝速度 ^b	卷绕速度 ^c	旦尼尔	DPF	抗张强度 ^d	E _b , %
A(对比)	-	2510	2500	152	4.5	2.12	104.1
B(对比)	-	3010	3000	128	3.8	2.31	74.3
C(对比)	-	3510	3500	111	3.3	2.6	70.5
1	2	2510	2500	150	4.4	2.24	116.2
2	2	3010	3000	133	3.9	2.44	89.7
3	2	3510	3500	112	3.3	2.61	72.5
4	5	2510	2500	155	4.6	.10	110.5
5	5	3010	3000	131	3.8	2.4	85.7

a. “4GT”= 聚对苯二甲酸丁二醇酯。重量百分比以共混物中聚合物重量为基准。

b. 纺丝导辊速度，m/m。

15 c. 卷绕速度，m/m。

d. 抗张强度，g/d。

e. 断裂伸长，%。

20 在本发明之前，聚对苯二甲酸丙二醇酯部分取向丝必须以低速(约 2,500 m/m)纺丝，以适应拉伸-变形工序。表 1 的数据显示：当以明显更高的纺丝速度制造时，本发明的部分取向丝适于拉伸-变形。

三个对照样品显示：随着纺丝速度和卷取速度提高，断裂伸长降低，而抗张强度增加。以高速制造的产品不能充分适应拉伸-变形

操作。通过添加聚对苯二甲酸丁二醇酯，使得以高速纺丝的部分取向丝具有了适于拉伸-变形工序的性能。最显著的是，本发明的丝具有比对照样品高的抗张强度。这是未曾预料到的。结果，应用本发明，部分取向丝可以在高速下制造，并具有更高的抗张强度，这意味着它们可很好地适用于拉伸-变形或其它下游加工，特别是适用于需要更高的抗张强度或纱线强度的情况。此外，本发明使得可以在其所设计的高速下使用原来设计用于制造聚对苯二甲酸乙二醇酯部分取向丝的设备。

10 实施例 2-部分取向丝制造

由按照步骤 A 制备的共混物，如实施例 2 所述进行纺丝，证明可以用各种苯乙烯聚合物并在不同条件下制造部分取向丝。

表 2. 纺丝条件&部分取向丝性能

样品 编号	4GT* (%重量)	PS** (%重量)	纺丝导辊 速度, m/m	卷绕速 度, m/m	丝 旦尼尔	DPF	抗张强 度(g/d)	E _b , %
A(对照)	-	-	2500	2535	211	6.2	2.11	97.8
B(对照)	-	-	2500	2530	212	6.2	2.25	106.0
C(对照)	-	-	2500	2550	211	6.2	2.35	109.2
D(对照)	-	-	3500	3550	152	4.5	3.10	70.7
1	2	-	3000	3030	207	6.1	2.09	111.7
2	1	1	3000	3030	202	5.9	2.45	98.5

* 美国特拉华州威尔明顿市的纳幕尔杜邦公司的 Crastin®6129 聚对苯二甲酸丁二醇酯

** 聚苯乙烯，如上所述。

表 2 的数据显示可以用聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚对苯二甲酸丁二醇酯和苯乙烯聚合物在高速下制造改进的部分取向丝。

20 实施例 3 - 拉伸-变形

本实施例说明按照本发明制造的丝可用于后道拉伸-变形工序。

拉伸-变形条件采用摩擦假捻工序，使用结合在此以作参考的美

国专利 6,287,688 中图 5 所示的装置。在实施例 3 中制造的部分取向丝通过加热器时，将其加热至约 180℃ 的温度，然后使其通过冷却板，将其冷却至低于聚对苯二甲酸丙二醇酯的玻璃化转变温度的温度。卷取速度为 500m/m。

5 其余的拉伸-变形工艺条件和所得聚对苯二甲酸丙二醇酯拉伸-变形丝的性能列于下表 3 中。该表中，拉伸比为拉伸辊速度与喂丝辊速度之比。

表 3. 变形

样品	4GT %重量	PS %重量	拉伸 比	丝 旦尼尔	DPF	抗张强度 g/d	E _B , %	利森纳 收缩
A(对照)	-	-	1.35	163	4.8	2.68	43.0	47.6
B(对照)	-	-	1.44	160	4.7	2.77	42.7	42.0
1	2	-	1.33	164	4.8	2.68	45.7	44.4
2	1	1	1.29	171	5.0	2.28	40.0	46.6

10 表 3 的数据表明：由按照本发明制造的部分取向丝制成的变形丝具有与由对照样品制成的聚对苯二甲酸丙二醇酯丝相当的性能。这些数据表明：可以在与以低速纺成的聚对苯二甲酸丙二醇酯部分取向丝用条件相近的条件下，由本发明的部分取向丝制造变形丝。

实施例 4 - 纺丝-拉伸丝

15 由聚对苯二甲酸丙二醇酯（“3GT”）/聚对苯二甲酸丁二醇酯（“4GT”）颗粒共混物在一个纺纱器中制造纺丝-变形丝，结果归纳于下表中。

表 4. 纺丝-拉伸丝

聚合物组合物		挤出机温度, °C		拉伸比	备注
3GT(%摩尔)	4GT(%摩尔)	1 区	2 区		
100	0	255	265	4	收集 5 分钟丝，无断丝
100	0	255	265	5	未能良好运行，出现断丝
95.3	4.7	255	265	5	收集 5 分钟丝，无断丝

给出本发明的上述实施方案是为了进行举例说明。但并不是穷

举，也并不意味着将本发明限于所公开的这些严格形式。本领域技术人员可根据本文公开的内容对所述实施方案进行许多变化和改进，这是显而易见的。