



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01804782.3

[43] 公开日 2003 年 3 月 5 日

[11] 公开号 CN 1401021A

[22] 申请日 2001.2.5 [21] 申请号 01804782.3

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 10 [33] JP [31] 33775/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/00792 2001. 2. 5

[87] 国际公布 WO01/59191 日 2001. 8. 16

[85] 进入国家阶段日期 2002. 8. 9

[71] 申请人 吴羽化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 多田靖浩 日野雅之 水野斌也

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 高强度聚酯酰胺纤维及其制造方法

[57] 摘要

一种用聚酯酰胺共聚物制成的高强度聚酯酰胺纤维，其特征在于在动态粘弹性测定中，在比用该聚酯酰胺共聚物制成的非取向物品的主分散峰温度高至少 10℃ 的温度，该纤维有一个主分散峰；和高强度聚酯酰胺纤维的一种生产工艺，包含一系列步骤：使一种聚酯酰胺共聚物的熔体纺丝，并立即用一种有 20℃ 或以下温度的惰性冷却介质冷却而使所得到的单丝凝固，从而得到一种非结晶的未拉伸长丝，使该未拉伸长丝的结晶度提高到 10 ~ 30 重量%，并以一个或多个步骤拉伸所得到的有 10 ~ 30 重量% 结晶度的未拉伸长丝，从而达到 4.5 或更高倍数的总拉伸比。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 高强度聚酯酰胺纤维，其特征在于是从聚酯酰胺共聚物制成的纤维，该纤维在动态粘弹性测定中的主分散峰温度比从该聚酯酰胺共聚物制成的无取向物的主分散峰温度高 10℃ 以上。

- 5 2. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，其中，该纤维的结晶化度（重量%）A 与用小角 X 射线散射测定的长周期（Å）B 满足式（I）的关系：

$$5 \quad (A \times B) / 100 \quad 30 \dots \dots \dots (I)$$

10

3. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，其中，该聚酯酰胺共聚物是包含聚酰胺单元 5~80 摩尔%和聚酯单元 20~95 摩尔%的聚酯酰胺共聚物。

- 15 4. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，其中，该聚酯酰胺共聚物是熔点为 90~180℃ 的聚酯酰胺共聚物。

5. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，其中，该聚酯酰胺共聚物是相对粘度为 1.0~3.0 的聚酯酰胺共聚物。

- 20 6. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，其中，该聚酯酰胺共聚物是尼龙 6/聚己二酸丁二醇酯共聚物、尼龙 66/聚己二酸丁二醇酯共聚物、尼龙 6/聚己二酸乙二醇酯共聚物、尼龙 66/聚己二酸乙二醇酯共聚物、尼龙 6/聚己内酯共聚物、或尼龙 66/聚己内酯共聚物。

7. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，其中，从聚酯酰胺共聚物制成的纤维在动态粘弹性测定中的主分散峰温度比从该聚酯酰胺共聚物制成的无取向物的主分散峰温度高 10~17℃。

- 25 8. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，其直线拉伸强度是 380~700 MPa。

9. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，其伸长率是 10~50%。

- 30 10. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，该纤维是使从聚酯酰胺共聚物制成的非晶性未拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量%之后进行拉伸而得到的拉伸丝。

11. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，该纤维是将从聚酯

酰胺共聚物制成的非晶性未拉伸丝进行拉伸、然后在使所得到的拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量%之后进行进一步拉伸而得到的拉伸丝。

12. 权利要求 1 记载的高强度聚酯酰胺纤维，该纤维是生物降解性的。

13. 高强度聚酯酰胺纤维的制造方法，其特征在于，在将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、并将所得到的未拉伸丝进行拉伸的聚酯酰胺纤维的制造方法中包括一系列步骤，包含

(1) 将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、立即在温度 20℃ 以下的情性冷却介质中冷却凝固而得到非晶性未拉伸丝的步骤，

(2) 使该未拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量%的步骤，和

(3) 将结晶化度 10~30 重量%的未拉伸丝以使总拉伸倍率达到 4.5 倍以上的方式进行一段或多段拉伸的步骤。

14. 权利要求 13 记载的制造方法，其中，在步骤 (2) 中，通过将该未拉伸丝在 10~80℃ 的气氛中放置 10 分钟~72 小时，使该未拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量%。

15. 权利要求 13 记载的制造方法，其中，在步骤 (3) 中，将结晶化度 10~30 重量%的未拉伸丝在温度 20~120℃ 以使总拉伸倍率达到 4.5 倍以上的方式进行一段或多段拉伸，此时配置在 50~120℃ 以拉伸倍率 1.3 倍以上进行拉伸的至少一个拉伸阶段。

16. 高强度聚酯酰胺纤维的制造方法，其特征在于，在将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、并将所得到的未拉伸丝进行拉伸的聚酯酰胺纤维的制造方法中包括一系列步骤，包含

(I) 将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、立即在温度 20℃ 以下的情性冷却介质中冷却凝固而得到非晶性未拉伸丝的步骤，

(II) 将该未拉伸丝在温度 -10℃~50℃ 以拉伸倍率 1.3 倍以上进行拉伸而制成拉伸丝的步骤，

(III) 使该拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量%的步骤，和

(IV) 将结晶化度 10~30 重量%的拉伸丝以使总拉伸倍率达到 4.5 倍以上的方式进一步进行一段或多段拉伸的步骤。

17. 权利要求 16 记载的制造方法，其中，在步骤 (II) 中，将该未拉伸丝在温度 20℃ 以上~50℃ 以下以拉伸倍率 1.3~10 倍进行拉伸。

18. 权利要求 16 记载的制造方法，其中，在步骤（III）中，通过将该拉伸丝在 10~80℃的气氛中放置 10 分钟~72 小时，使该拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量%。

5 19. 权利要求 16 记载的制造方法，其中，在步骤（IV）中，将结晶化度 10~30 重量%的拉伸丝在温度 20~120℃以使总拉伸倍率达到 4.5 倍以上的方式进行一段或多段拉伸，此时配置在 50~120℃以拉伸倍率 1.3 倍以上进行拉伸的至少一个拉伸阶段。

高强度聚酯酰胺纤维及其制造方法

技术领域

- 5 本发明涉及高强度聚酯酰胺纤维，更详细地说，涉及直线拉伸强度高、有适度伸长率、显示生物降解性的高强度聚酯酰胺纤维及其制造方法。本发明的高强度聚酯酰胺纤维适合于作为钓丝或渔网、农业用网等生产资料的用途。

背景技术

- 10 近年来，人们强烈期待有生物降解性或光降解性等降解性的、在地球环境中优异的纤维的开发。一般来说，钓丝、渔网、农业用网等是从加工性、强度、耐久性、，耐热性等优异的聚酰胺单丝等合成纤维形成的。这样的先有技术合成纤维由于在自然环境下不具有分解性，因而，例如，当钓丝或渔网流失或放置时，会引起严重的海洋污染等
- 15 公害问题。

- 天然纤维大多数虽然有生物降解性，但无法表现出钓丝、渔网、农业用网等生产资料所要求的高强度等高性能。而且，天然纤维欠缺大量生产必要的加工性。与此相反，某种脂肪族聚酯已知会因海洋或河流中分布的附着性细菌而受到微生物分解，而且为了能利用先有技术
- 20 上为合成树脂利用而开发的纺丝技术或设备进行纤维加工，一直在研究对生物分解性纤维的应用。

- 例如，特开平 2-203729 号公报中提出了从具有能在自然环境中慢慢分解的性质的脂肪族聚酯形成的钓丝的方案。然而，该公报中没有关于纺丝技术的具体记载，也没有显示实施例。而且，该公报中从
- 25 脂肪族聚酯形成的钓丝有时会因空气中的水分而受到水解，此外，使用后强度会慢慢下降，因而已有记载说只能用一次。

- 特开平 5-59611 号公报中提出了从聚己内酯制成的单丝的方案。该公报的实施例中记载了聚己内酯（熔点 = 60℃）在 210℃ 熔融纺丝、在 15℃ 的水溶液中冷却后立即在 45℃ 的温水中进行拉伸倍率为超过 5
- 30 倍而不足 7 倍的第一段拉伸，然后在 100℃ 的炉中进行使总拉伸倍率达到 8 倍以上的第二段拉伸，进而通过弛缓热处理，得到高强度聚己内酯单丝。然而，这种聚己内酯单丝是耐热性不能令人满意的，而且

在高温条件下强度显著下降。

因此，从脂肪族聚酯制成的纤维虽然有生物降解性，但有要么机械强度不能令人满意、要么耐热性不良等的缺点。另一方面，聚酰胺纤维虽然机械强度、耐热性、加工性等优异，但没有生物降解性。因而，为了在改善脂肪族聚酯的物性的同时赋予聚酰胺以生物降解性，开发了聚酯酰胺共聚物，也探讨了其作为生物降解性纤维的应用。

例如，特开昭 54-120727 号公报中公开了让高分子量脂肪族聚酯与脂肪族聚酰胺在惰性气体中、在无水乙酸锌等催化剂的存在下、在其熔点以上的温度加热而进行酯-酰胺交换反应，来制造低分子量聚酯嵌段与低分子量聚酰胺嵌段多数交互结合的聚酯酰胺共聚物，并将其熔融纺丝来制作生物降解性纤维。然而，该公报中没有显示用该聚酯-酰胺共聚物纺丝、制成纤维的具体例。

特开平 7-173716 号公报中公开了从包含聚酰胺单元和聚内酯单元的聚内酯酰胺共聚物制成的单丝及其制造方法。该公报中记载了将聚内酯酰胺共聚物熔融纺丝、在 60℃ 以下（较好 26~60℃）的惰性液体中冷却凝固、以超过 4 倍而不足 7 倍的拉伸倍率进行第一段拉伸、然后以使总拉伸倍率达到 7 倍以上的拉伸倍率拉伸的单丝制造方法。具体地说，在该公报的实施例显示了使聚内酯酰胺共聚物在 200℃ 熔融纺丝、在 35℃ 的温水中冷却后、立即在 80℃ 的温水浴中以拉伸倍率 4.5 倍进行第一段拉伸、在 90℃ 的温水中进行松弛热处理后、在 120℃ 的干热浴中进行使总拉伸倍率达到 9.0 倍的第二段拉伸、进而在 100℃ 的干热浴中进行松弛热处理来制造高强度单丝的工艺。

可是，为了从尼龙等聚酰胺制造像单丝这样的纤维，要将聚酰胺熔融纺丝、急冷而成为未拉伸丝、并迅速拉伸这种未拉伸丝。这是由于通过急冷抑制了未拉伸丝的结晶化，从而在拉伸时分子链不会过分取向。拉伸时被拉长的分子链会发生取向结晶化，并使结晶部与非结晶部一起的取向固定下来，从而表现出优异的机械强度。

然而，对于聚酯酰胺共聚物来说，若采用这样的纺丝、拉伸法，则难以得到充分改善机械强度的纤维。即，聚酯酰胺共聚物的聚酰胺链段设计时为了无损于该共聚物的生物降解性，链长要缩短。因此，聚酯酰胺共聚物与聚酰胺均聚物相比是结晶性低、也难以发生取向结晶化、或结晶化速度慢的。因此，虽然能使通过急冷得到的非结晶性

未拉伸丝拉伸，但无法使非结晶部的取向充分固定下来，从而不能充分提高机械强度。

此外，由于生物降解性与机械强度是不可兼得的，因而，若聚酰胺链段的链长设计得较短的聚酯酰胺共聚物制成非结晶性未拉伸丝、
5 随后使该未拉伸丝在超过 50℃ 这样的比较高温条件下拉伸，则容易引起熔断而且难以令人满意地拉伸。

用调整未拉伸丝的冷却温度等冷却凝固条件而使其一部分结晶化的方法，要么无法得到令人满意的结晶化度，要么难以精密控制结晶化度。而且，由于生物降解性和机械强度是不能兼得的，因而即使聚
10 酰胺链段的链长设计得较短的聚酯酰胺共聚物熔融纺丝并在调整到比较高温的冷却介质中进行冷却凝固和结晶化，纺出的丝还接近于熔融状态，因而冷却介质的阻力或辊筒的阻力等会使其发生要么伸长要么蛇行状的变形。熔融纺出的丝在空气中滞留一段时间就会结晶化，即使如此，在丝径较大的单丝的情况下冷却效率极差，因而也是不现实的。
15 而且，接近于熔融状态的丝会因在空气中滞留而变形，从而使丝径变得不均匀。

因此，使脂肪族聚酯与聚酰胺共聚而成的聚酯酰胺共聚物作为兼备脂肪族聚酯的生物降解性和聚酰胺的强韧性的树脂是可期待的，但采用先有技术制造方法难以制造出生物降解性与机械强度的平衡优
20 异、和令人满意的高强度的聚酯酰胺纤维。

发明概要

本发明的目的是要提供直线拉伸强度显著高、有适度伸长率、显示生物降解性的高强度聚酯酰胺纤维及其制造方法。

本发明者等人为达到上述目的而锐意研究的结果，发现通过调整
25 聚酯酰胺纤维的动态粘弹性测定中的主分散峰温度，能显著改善直线拉伸强度。本发明的高强度聚酯酰胺纤维可制造如下：将聚酯酰胺共聚物熔融纺丝、立即在 20℃ 以下、较好在 15℃ 以下、更好在 10℃ 以下的惰性冷却介质中冷却凝固而得到实质上非晶性的未拉伸丝，使这种未拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量% 之后，进行一段或多段拉伸
30 使得总拉伸倍率达到 4.5 倍以上、较好 5 倍以上。为了使未拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量%，有使该未拉伸丝诸如在室温下放置 24 小时等进行充分结晶的方法。

在拉伸步骤中,结晶化度 10~30 重量%的未拉伸丝在温度 20~120 °C 以使总拉伸倍率达到 4.5 倍以上的方式进行一段或多段拉伸,此时,通过配置较好在 50~120°C、更好在 70~110°C 以拉伸倍率 1.3 倍以上拉伸的至少一个拉伸阶段,可以得到特别良好的结果。此外,即使采用使实质上非晶性的未拉伸丝拉伸而制成拉伸丝、使该拉伸丝的结晶化剂提高到 10~30 重量%之后、再进行一段或多段拉伸的方法,也能得到高强度聚酯酰胺纤维。本发明就是在这些知识的基础上终于完成的。

按照本发明,提供的是高强度聚酯酰胺纤维,其特征是从聚酯酰胺共聚物制成的纤维,该纤维在动态粘弹性测定中的主分散峰温度比从该聚酯酰胺共聚物制成的无取向物的主分散峰温度高 10°C 以上。

此外,按照本发明,提供的是高强度聚酯酰胺纤维的制造方法,其特征在于,在将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、并将所得到的未拉伸丝进行拉伸的聚酯酰胺纤维制造方法中包括一系列步骤,包含

- (1) 将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、立即在温度 20°C 以下的情性冷却介质中冷却凝固而得到非晶性未拉伸丝的步骤,
- (2) 使该未拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量%的步骤,和
- (3) 将结晶化度 10~30 重量%的未拉伸丝以使总拉伸倍率达到 4.5 倍以上的方式进行一段或多段拉伸的步骤。

进而,按照本发明,提供的是高强度聚酯酰胺纤维的制造方法,其特征在于,在将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、并将所得到的未拉伸丝进行拉伸的聚酯酰胺纤维制造方法中包括一系列步骤,包含

- (I) 将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、立即在温度 20°C 以下的情性冷却介质中冷却凝固而得到非晶性未拉伸丝的步骤,
- (II) 将该未拉伸丝在温度 -10°C~50°C 以拉伸倍率 1.3 倍以上进行拉伸而制成拉伸丝的步骤,
- (III) 使该拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量%的步骤,和
- (IV) 将结晶化度 10~30 重量%的拉伸丝以使总拉伸倍率达到 4.5 倍以上的方式进一步进行一段或多段拉伸的步骤。

发明最佳实施形态

1. 聚酯酰胺共聚物

本发明所使用的聚酯酰胺共聚物是分子链中有聚酰胺单元和聚酯单元的聚合物。各单元的比例是，聚酰胺单元较好为 5~80 摩尔%、更好为 20~70 摩尔%、特别好为 30~60 摩尔%，与这些相对应的，聚酯单元较好为 20~95 摩尔%、更好为 30~80 摩尔%，特别好为 40~50 摩尔%。若聚酰胺单元的比例太小，则机械强度不良，而若太大，则会损害生物降解性。

作为聚酰胺单元，可以用公知的各种聚酰胺。若使用熔点过高的聚酰胺，则熔融成形时有发生聚酯链段热分解之虞，因而较好是聚酰胺 6 (尼龙 6)、聚酰胺 66 (尼龙 66)、或这些的共聚物。作为聚酯单元，从生物降解性的观点来看，较好使用脂肪族聚酯，但只要显示生物降解性，就可以单独使用聚己二酸环己烷二甲酯等脂环族聚酯或芳香族聚酯等，也可以将其与脂肪族聚酯并用。作为脂肪族聚酯，较好是聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸乙二醇酯、聚内酯等。

聚酯酰胺共聚物的合成方法没有特别限定，可以列举例如 (1) 通过酰胺-酯交换反应使聚酰胺多数交互式导入脂肪族聚酯中来制备聚酯酰胺共聚物的方法 (特开昭 54-120727 号公报)，(2) 使能形成聚酰胺的化合物 (例如 ϵ -己内酰胺等) 与二羧酸及聚酯二醇 (例如聚内酯二醇) 反应的方法 (特开平 7-173716 号公报)，(3) 使聚酰胺生成性化合物 (例如 ϵ -己内酰胺等) 与聚酯生成性化合物 (二元酸与二醇；内酯等) 反应的方法等。

在上述 (1) 的方法中，作为聚酯，可以列举聚己内酯、聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯，作为聚酰胺，可以列举尼龙 6、尼龙 66、尼龙 69、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 11、尼龙 12 等。

作为能形成聚酰胺的化合物，可以列举例如 ω -氨基丁酸、 ω -氨基戊酸、 ω -氨基己酸、 ω -氨基庚酸、 ω -氨基辛酸、 ω -氨基壬酸、 ω -氨基十一烷酸、 ω -氨基十二烷酸等 C_4-C_{12} 氨基羧酸； γ -丁内酰胺、 ϵ -己内酰胺、庚内酰胺、辛内酰胺、月桂内酰胺等 C_4-C_{12} 内酰胺；等。此外，作为能形成聚酰胺的化合物，还可以列举从二羧酸与二胺制成的尼龙盐；作为该二羧酸，可以列举琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、壬二酸、十二双酸等 C_4-C_{12} 脂肪族二羧酸；加氢对苯二甲酸、加氢间苯二甲酸等脂环族二羧酸；对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸等芳香族二羧酸等；而作为该二胺，可

以列举四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺等 $C_4 - C_{12}$ 脂肪族二胺；环己烷二胺、甲基环己烷二胺等脂环族二胺；苯二甲胺等芳香族二胺等。

- 5 在上述(2)的方法中，作为该二羧酸，可以列举琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、壬二酸、十二双酸等脂肪族二羧酸；加氢对苯二甲酸、加氢间苯二甲酸等脂环族二羧酸；对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸等芳香族二羧酸等。

- 10 在上述(2)的方法中，作为聚酯二醇，可以列举平均分子量 500~4000 的聚内酯二醇，而且可以用二醇化合物作为反应引发剂、从 $C_3 - C_{12}$ 内酯合成。作为内酯，可以列举 β -丙内酯、 β -丁内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、庚内酯、辛内酯、月桂内酯等。

- 15 在上述(3)的方法中，作为二元酸，可以列举己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、壬二酸、十二双酸等，而作为二醇，可以列举乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,3-丁二醇、2,5-己二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇、2,3-二甲基-2,3-丁二醇等。

- 20 在上述(3)的方法中，作为内酯，可以列举 β -丙内酯、 β -丁内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、庚内酯、辛内酯、月桂内酯等。此外，乙醇酸、乙交酯、乳酸、 β -羟基丁酸、 β -羟基戊酸等也可以作为聚酯生成性化合物列举。

- 25 作为聚酯酰胺共聚物，从机械强度与生物降解性的平衡的观点来看，较好的是尼龙 6/聚己二酸丁二醇酯共聚物、尼龙 66/聚己二酸丁二醇酯共聚物、尼龙 6/聚己二酸乙二醇酯共聚物、尼龙 66/聚己二酸乙二醇酯共聚物、尼龙 6/聚己内酯共聚物、或尼龙 66/聚己内酯共聚物。

- 30 聚酯酰胺共聚物的熔点 (T_m) 较好在 90°C 以上、更好在 100°C 以上，且多数情况下在 $90\sim 180^\circ\text{C}$ 左右。聚酯酰胺共聚物的熔点 (T_m) 是用差示扫描量热计以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度测定时的结晶熔融峰，在出现多个熔峰的情况下，系指发热量最大的峰的温度。若此熔点太低，则容易发生聚酯酰胺纤维的耐热性不能令人满意、在高温环境下强度下降、或使用摩擦热引起的熔断等问题。另一方面，若此熔点

太高，则熔融纺丝温度变高、且聚酯链段变得容易分解。

聚酯酰胺共聚物的相对粘度较好在 1.0 以上、更好在 1.3 以上、且多数情况下在 1.0 ~ 3.0。聚酯酰胺共聚物的相对粘度是以六氟异丙醇 (HFIP) 作为溶剂、浓度 0.4g/dl (相对于溶剂 100ml 而言以聚合物 0.4g 的比例溶解) 的聚合物溶液在温度 10℃ 的气氛中用乌伯娄德粘度计测定的值。若相对粘度太低，则聚合度 (或分子量) 太低，且难以得到机械强度优异的纤维，而若太高，则纤维直径斑或强度斑变得容易发生，且难以得到均一性的纤维。

2. 聚酯酰胺纤维的制造方法

10 本发明中，用聚酯酰胺共聚物按以下制造步骤制造聚酯酰胺纤维。聚酯酰胺纤维通常是单丝，但如果希望，也可以是复丝。

即，本发明聚酯酰胺纤维的制造方法是将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、并将所得到的未拉伸丝进行拉伸的聚酯酰胺纤维制造方法，但这是通过以下一系列步骤进行的：

15 (1) 将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、立即在温度 20℃ 以下的惰性冷却介质中冷却凝固而得到非晶性未拉伸丝的步骤，
(2) 使该未拉伸丝的结晶化度提高到 10 ~ 30 重量% 的步骤，和
(3) 将结晶化度 10 ~ 30 重量% 的未拉伸丝以使总拉伸倍率达到 4.5 倍以上的方式进行一段或多段拉伸的步骤。

20 在上述步骤 (1) 中，将聚酯酰胺共聚物熔融纺丝、立即在 20℃ 以下、较好在 15℃ 以下、更好在 10℃ 以下的惰性冷却介质中冷却凝固而得到实质上非晶性的未拉伸丝。熔融纺丝时的纺丝温度通常是 100 ~ 200℃ 左右，纺丝拉出速度在单丝的情况下通常是 1 ~ 50m/分钟左右，在复丝的情况下通常是 20 ~ 1,000m/分钟。

25 若冷却介质的温度太高，则未拉伸丝中会发生部分结晶，但难以均一且精密地控制结晶化度，进而难以得到有令人满意的机械强度的聚酯酰胺纤维。而且，若冷却介质的温度太高，则未拉伸丝会变形，从而难以成形均一的纤维。冷却介质的下限温度也因冷却介质的种类而异，但较好是 0℃ 左右。作为冷却介质，可以列举水、甘油、乙二醇
30 等对聚酯酰胺共聚物惰性的液体化合物及其混合物。这些当中较好的是水。在这个步骤 (1) 中，得到结晶化度较好在 5% 以下、更好在 3% 以下、多数情况下为 0% 的实质上非晶性的未拉伸丝。

在上述步骤(2)中,使实质上非晶性未拉伸丝的结晶化度提高到10~30重量%、较好12~28重量%的范围内。为了提高未拉伸丝的结晶化度,可以列举把步骤(1)得到的未拉伸丝在10~80℃的气氛中放置10分钟~72小时的方法。一般地说,气氛温度越低处理时间越长、越高处理时间越短,因而能把结晶化度调整到所希望的范围内,是较好的。为了进行这种结晶化处理,较好的是把步骤(1)得到的实质上非晶性的未拉伸丝例如卷绕成卷,在卷绕的状态下,在调整到预定温度条件的气氛中放置预定时间的方法。为了精密控制未拉伸丝的结晶化度,理想的是把卷绕的未拉伸在调整到10~35℃范围内的预定温度的气氛中放置通常5~72小时、较好10~30小时左右的方法。

通过采用这样的方法,可以使从一般结晶性低、结晶化速度慢的聚酯酰胺共聚物制成的未拉伸丝的结晶化度严密控制在所希望的范围内。若未拉伸丝的结晶化度太低,则拉伸时无法使非结晶部的取向充分固定,而且难以得到强度优异的纤维。另一方面,若未拉伸丝的结晶化度太高,则拉伸时会发生空穴而使强度下降,因情况而异,也会在拉伸过程中断裂。

在上述步骤(3)中,使结晶化度10~30重量%的未拉伸丝以总拉伸倍率达到4.5倍以上的方式进行一段或多段拉伸。以下,把这个步骤称为结晶拉伸步骤。拉伸温度较好是20~120℃,其上限要调整到不超过所使用聚酯酰胺共聚物的熔点(T_m)。拉伸温度的调整是用调整到预定温度的干热气体或液体热介质进行的。

本发明中,以1段或2段以上的多段进行拉伸,但此时拉伸温度较好调整到50~120℃、更好调整到70~110℃,并在该拉伸温度配置以1.3倍以上的拉伸倍率拉伸的拉伸阶段,就得到高强度纤维而言是特别理想的。在此温度下的拉伸较好在干热气体中进行。通过配置这个拉伸阶段,可以将拉伸纤维的结晶化度提高到适度范围内,同时充分提高结晶部与非晶部的取向(结晶取向度),其结果,可以得到机械强度优异的纤维。

这个拉伸阶段的拉伸,在1段拉伸的情况下,可以采用诸如在拉伸温度70~110℃以拉伸倍率5~7倍的1段拉伸方法进行。在多段拉伸的情况下,只要配置了在上述温度范围内以1.3倍以上的拉伸倍率的拉伸阶段,也可以在诸如25℃等至50℃以下的温度进行其它拉伸。这

个拉伸阶段的拉伸，可以用1段或多段进行，且拉伸倍率较好在1.3倍以上~12倍以下。

总拉伸倍率在4.5倍以上、较好在5倍以上、其上限是15倍左右。若总拉伸倍率太低，则无法得到令人满意的机械强度。拉伸步骤后，
5 也可以在定长或松弛状态下、在熔点（ T_m ）以下的温度进行处理。

此外，本发明中还可以通过以下步骤制造生物降解性与机械强度的平衡优异的高强度聚酯酰胺纤维：

(I) 将聚酯酰胺共聚物进行熔融纺丝、立即在温度 20°C 以下的惰性冷却介质中冷却凝固而得到非晶性未拉伸丝的步骤，

10 (II) 将该未拉伸丝在温度 $-10^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 以拉伸倍率1.3倍以上进行拉伸而制成拉伸丝的步骤，

(III) 使该拉伸丝的结晶化度提高到10~30重量%的步骤，和

(IV) 将结晶化度10~30重量%的拉伸丝以使总拉伸倍率达到4.5倍以上的方式进一步进行一段或多段拉伸的步骤。

15 在上述步骤(I)中，熔融纺丝时的纺丝温度通常在 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右，纺丝拉出速度通常是 $1\sim 50\text{m/分钟}$ 左右，冷却介质的温度较好在 15°C 以下、更好在 10°C 以下。在上述步骤(II)中，拉伸温度较好是 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、更好是 $10\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，拉伸倍率较好在2倍以上、更好在3倍以上，且在多数情况下可以得到4~10倍左右的良好结果。在这个步骤(II)
20 中，在提高拉伸倍率的情况下，理想的是在 $10\sim 35^{\circ}\text{C}$ 左右的拉伸温度进行2~5次左右的多段拉伸。

上述步骤(II)实质上是使非晶性未拉伸丝拉伸的非晶拉伸步骤。步骤(II)得到的拉伸丝使其结晶化度提高到10~30重量%、较好12~28重量%的范围内。为了提高拉伸丝的结晶化度，可以列举使该拉伸
25 丝在 $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的气氛中放置10分钟~72小时的方法。为了进行这种结晶化处理，较好的是把步骤(II)得到的拉伸丝诸如卷绕成卷，并在卷绕的状态下在调整到预定温度条件下的气氛中放置预定温度的方法。为了精密控制拉伸丝的结晶化度，理想的是把卷绕的拉伸丝在调整到 $10\sim 35^{\circ}\text{C}$ 范围内的预定温度的气氛中静置通常5~72小时、较好
30 $10\sim 30$ 小时左右的方法。

在非晶状态下制成拉伸丝后，使该拉伸丝的结晶化度提高到10~30重量%的范围内，然后配置拉伸步骤(IV)，就可以充分提高机械

元不能充分赋予机械强度的提高之虞。另一方面， $(A \times B) / 100$ 超过 25 的纤维由于聚酰胺链段的链长太长，因而有损害生物降解性之虞。

本发明的聚酯酰胺纤维的结晶取向度较好在 90% 以上、更好在 93% 以上。结晶取向度的上限是 98% 左右。由于纤维的结晶取向度高，
5 因而机械强度优异。

这样的聚酯酰胺纤维可通过上述制造方法得到，是有优异的直线拉伸强度和适度伸长率的。

即，本发明的聚酯酰胺纤维可使从聚酯酰胺共聚物制成的非晶性未拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量% 之后拉伸来得到。此外，本
10 发明的聚酯酰胺纤维也能使从聚酯酰胺共聚物制成的非晶性未拉伸丝拉伸、然后使所得到的拉伸丝的结晶化度提高到 10~30 重量% 之后进一步拉伸来得到。

本发明的聚酯酰胺纤维的直线拉伸强度通常在 300 MPa 以上、较好在 350 MPa 以上、更好在 380 MPa 以上、特别好在 400 MPa 以上。
15 直线拉伸强度在多数情况下是 380~700 MPa 左右。本发明的聚酯酰胺纤维的伸长率通常在 10% 以上、较好在 15% 以上、多数情况下在 10~50% 左右。

本发明的聚酯酰胺纤维理想的是生物降解性良好者。本发明的聚酯酰胺纤维若在土壤中埋 6 个月后取出，纤维就会失去其形状或者其
20 直线拉伸强度比埋前的值降低 50% 以下，因而可以评价为微生物降解性良好。本发明的聚酯酰胺纤维的直径在单丝的情况下通常是 50~4000 μm 、在复丝的情况下通常是 1~50 μm 。本发明的聚酯酰胺纤维必要时可以含有颜料、染料、抗氧化剂、紫外线吸收剂、增塑剂等各种添加剂。

25 实施例

以下列举实施例和比较例更具体地说明本发明。物性等的测定法如下：

(1) 主分散峰温度

试样在 23 $^{\circ}\text{C}$ 、50% RH (相对湿度) 的气氛中放置 24 小时后，用
30 Rheometrics 公司制动态粘弹性测定装置 RSA，以夹头间距离 20mm、测定频率 10 Hz、以 2 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度从 -100 $^{\circ}\text{C}$ 升温到 120 $^{\circ}\text{C}$ ，测定损耗角正切值 $\tan \delta$ 的温度分散曲线。此温度分散曲线显示极大值的

强度。在步骤 (IV) 中，使结晶化度 10~30 重量% 的拉伸丝以使总拉伸倍率达到 4.5 倍以上的方式进行 1 段或多段拉伸。拉伸温度较好是 20~120℃，拉伸温度的调整用调整到预定温度的干热气体或液体热介质进行。在拉伸步骤 (IV) 中，将拉伸温度调整到较好 50~120℃、更好 70~110℃，并配置在该拉伸温度以 1.3 倍以上的拉伸倍率拉伸的拉伸阶段，就得到高强度纤维而言是特别理想的。其它拉伸条件同上述方法的情况一样。

3. 聚酯酰胺纤维

本发明的聚酯酰胺纤维在该纤维的动态粘弹性测定中的主分散峰温度，比从该聚酯酰胺共聚物制成的无取向物的主分散峰温度高 10℃ 以上、较好高 12℃ 以上。拉伸纤维的主分散峰温度比无取向物高 10℃ 以上的事实显示非晶分子链是受到高度紧张约束的。也就是说，有效地进行了拉伸，其结果，不仅纤维的结晶部分子链、而且非晶部分子链也显示出高度取向。主分散峰温度的温度差上限是 17℃ 左右，在多数情况下是 15℃ 左右。

本发明的聚酯酰胺纤维较好的是，该纤维的结晶化度（重量%）A 与用小角 X 射线散射测定的长周期（Å）B 满足式 (I) 的关系：

$$5 \leq (A \times B) / 100 \leq 30 \dots\dots\dots (I)$$

结晶化度 A 与用小角 X 射线散射测定的长周期 B 更好的是满足式 (II) 的关系：

$$10 \leq (A \times B) / 100 \leq 25 \dots\dots\dots (II)$$

特别好的是满足式 (III) 的关系：

$$15 \leq (A \times B) / 100 \leq 20 \dots\dots\dots (III)$$

结晶化度 A 与用小角 X 射线散射测定的长周期 B 之积对应于聚酰胺链段结晶化所生成的结晶的厚度。(A×B)/100 不足 5 的纤维由于聚酰胺链段的链长较短，因而结晶性低，有导入分子链中的聚酰胺单

温度作为主分散峰温度 (°C)。

(2) 结晶化度

用 Perkin Elmer 公司制差示扫描量热计 DSC7, 将试样约 10mg 装入测定池中, 在氮气气氛中以 10°C/分钟的升温速度从 30°C 升温到 200°C 测定 DSC 曲线。从这条 DSC 曲线求结晶熔融焓 ΔH (J/g), 并从下式算出结晶化度 (重量%) :

$$\text{结晶化度} = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100$$

式中, $\Delta H_0 = 190.88$ (J/g)

(3) 用小角 X 射线散射测定的长周期

纤维顺着拉伸方向排列成长度 20mm、宽度 4mm 的长方形、用氰基丙烯酸酯系粘合剂将其固定而制成试样。相对于这种试样的纤维拉伸方向而言在垂直方向上入射 X 射线。作为 X 射线发生装置使用的是理学电机公司制 Rotaflex RU-200B, 以 40 kV-200mA、通过 Ni 滤波器的 $\text{CuK}\alpha$ 线作为 X 射线源。用成像平板(富士写真 Film 公司制 BAS-SR 127)、试样-成像平板间距离 500mm、以曝光时间 24 小时进行曝光, 用理学电机公司制 R-AXIS DS 3 制作子午线上的散射角强度分布曲线。从这条散射角强度分布曲线的峰角求出长周期 (Å)。

(4) 用广角 X 射线散射测定的取向度

纤维顺着拉伸方向排列成长度 20mm、宽度 4mm 的长方形、用氰基丙烯酸酯系粘合剂将其固定而制成试样。相对于这种试样的纤维拉伸方向而言在垂直方向上入射 X 射线。作为 X 射线发生装置使用的是理学电机公司制 Rotaflex RU-200B, 以 30 kV-100mA、通过 Ni 滤波器的 $\text{CuK}\alpha$ 线作为 X 射线源。用成像平板(富士写真 Film 公司制 BAS-SR 127)、以试样-成像平板间距离 60mm、曝光时间 20 分钟进行曝光, 用理学电机公司制 R-AXIS DS 3 制作从聚酰胺 6 α 型结晶 (200) 面衍射的方位角 (β 角) 强度分布曲线。从这条 β 角强度分布曲线, 按照理学电机公司发行的 X 射线衍射说明书修订第三版 (1985 年 6 月 30 日发行) 第 81 页记载的纤维试样的取向度测定方法, 从赤道线上 2 点 (β 角为 90°和 270°) 的半值宽度 W_i (度) 的合计值 ΣW_i (度) 按下式求出取向度 (%) :

$$\text{取向度} = [(360 - \Sigma W_i) / 360] \times 100$$

(5) 直线拉伸强度

试样在 23℃、50%RH 的温湿度调节室内放置 24 小时后，用同室内用东洋布鲁道因公司制 TENSILON UTM-3，以初始试样长（夹具间距离）300mm、十字头速度 300mm/分钟进行拉伸，求出断裂应力 5 (MPa)，将其测定值作为直线拉伸强度 (MPa)。

(6) 生物降解性（微生物降解性）

试样在土壤中埋 6 个月后取出，在试样纤维丧失其形状、或直线拉伸强度比埋前的值降低 50% 以下的情况下，评价为微生物降解性良好。

10 实施例 1

聚酯酰胺共聚物〔拜耳公司制 BAK 1095：尼龙 6/聚己二酸丁二醇酯 = 50/50（摩尔%）；熔点 (T_m) 125℃、相对粘度 1.47〕供给 Ø30mm 单螺杆挤塑机中，以挤塑机前端温度 140℃ 熔融、从调节到温度 140℃ 的直径 1.5mm 纺丝板挤出，立即在调节到温度 5℃ 的水浴中冷却，以 3m/ 15 分钟的拉出速度拉出，得到直径 740μm 的未拉伸丝。把这种未拉伸丝卷绕成卷，在室温（25℃）放置一昼夜。放置后的未拉伸丝的结晶化度是 14.7 重量%。这种提高了结晶化度的未拉伸丝在调节到温度 80℃ 的干热浴内以拉伸倍率 5 倍进行拉伸，得到拉伸纤维（单丝：直径 165μm）。

20 另一方面，这种纤维在 140℃ 热压 5 分钟成形为厚度 250μm 的压制片材，作为该聚酯酰胺共聚物的无取向物试样。这种无取向物试样的主分散峰温度是 -11℃。

实施例 2~3

25 除实施例 1 中未拉伸丝的拉伸倍率从 5 倍变成 6 倍（实施例 2）或 7 倍（实施例 3）外，分别同实施例 1 一样进行，得到拉伸纤维。

实施例 4

除实施例 1 中拉伸步骤分成两阶段、第 1 阶段在 45℃ 拉伸 4.5 倍、然后第 2 阶段在 75℃ 拉伸 1.33 倍、使总拉伸倍率为 6 倍外，同实施例 1 一样进行，得到拉伸纤维。

30 比较例 1~3

除实施例 1 中未拉伸丝的拉伸倍率从 5 倍变成 2 倍（比较例 1）或 3 倍（比较例 2）或 4 倍（比较例 3）外，分别同实施例 1 一样进行，

得到拉伸丝。

比较例 4

5 聚酯酰胺共聚物（拜耳公司制 BAK 1095）供给 $\varnothing 30\text{mm}$ 单螺杆挤塑机，在挤塑机前端温度 140°C 熔融、从调节到温度 140°C 的直径 1.5mm 的纺丝板挤出、立即在调节到温度 5°C 的水浴中冷却，以拉出速度 10m/分钟 拉出、得到直径 $740\mu\text{m}$ 的未拉伸丝。这种未拉伸丝不卷绕、立即在调节到温度 25°C 的干热浴内以拉伸倍率 3.5 倍拉伸，得到拉伸纤维（单丝：直径 $197\mu\text{m}$ ）。

比较例 5~6

10 除比较例 4 中未拉伸丝的拉伸倍率从 3.5 倍变成 4.5 倍（比较例 5）或 5.5 倍（比较例 6）外，分别同实施例 4 一样进行，得到拉伸纤维。

比较例 7

15 除比较例 4 中拉伸步骤分成 3 阶段、第 1 阶段在 25°C 以 4.5 倍拉伸、然后第 2 段在 25°C 以 1.44 倍拉伸、进而随后第 3 段在 25°C 以 1.15 倍拉伸、从而拉伸到总拉伸倍率 7.5 倍外，同比较例 4 一样进行，制造了拉伸纤维。

实施例 5

20 比较例 7 得到的拉伸纤维（单丝：总拉伸倍率 = 7.5 倍）在室温下放置一昼夜。放置后的拉伸纤维的结晶化度是 26.2 重量%。这种提高了结晶化度的拉伸纤维在温度 80°C 拉伸 1.6 倍，使总拉伸倍率达到 12 倍。

比较例 8

25 尼龙-6（均聚物）供给 $\varnothing 30\text{mm}$ 单螺杆挤塑机中，在挤塑机前端温度 260°C 熔融、从调节到温度 260°C 的直径 1.5mm 的纺丝板挤出，立即在调节到温度 5°C 的水浴中冷却，以拉出速度 10m/分钟 拉出、得到直径 $740\mu\text{m}$ 的未拉伸丝。这种未拉伸丝不卷绕、立即在调节到温度 85°C 的干热浴内以拉伸倍率 3.8 倍拉伸、然后在调节到温度 95°C 的热浴内拉伸 1.47 倍、得到总拉伸倍率 5.6 倍的拉伸纤维（单丝：直径 $156\mu\text{m}$ ）。

30 这些实施例和比较例所采用的拉伸条件列于表 1 中，物性的测定结果列于表 2 中。

表 1

	前处理条件		结晶化度 (重量%)	拉伸条件			备注
	温度 (°C)	时间 (h)		温度 (°C)	拉伸倍率	总拉伸 倍率	
比较例 1	25	24	14.7	80	2	2	结晶拉伸
比较例 2	25	24	14.7	80	3	3	结晶拉伸
比较例 3	25	24	14.7	80	4	4	结晶拉伸
实施例 1	25	24	14.7	80	5	5	结晶拉伸
实施例 2	25	24	14.7	80	6	6	结晶拉伸
实施例 3	25	24	14.7	80	7	7	结晶拉伸
实施例 4	25	24	14.7	45/75	4.5/1.33	6	结晶拉伸 (2段)
实施例 5	25	24	26.2	80	1.6	12	非晶拉伸/结晶拉伸
比较例 4	无		-	25	3.5	3.5	非晶拉伸
比较例 5	无		-	25	4.5	4.5	非晶拉伸
比较例 6	无		-	25	5.5	5.5	非晶拉伸
比较例 7	无		-	25	4.5/1.44/1.15	7.5	非晶拉伸 (3段)
比较例 8	无		-	85/95	3.8/1.47	5.6	尼龙 6 (2段)

(脚注) 实施例 5: 比较例 7 得到的拉伸纤维 (总拉伸倍率 = 7.5 倍) 进行结晶化处理后拉伸。

表 2

	拉伸纤维的构造参数						生物降解性	机械强度	
	结晶取向度 (%)	主分散峰温度		结晶化度 A (重量%)	长周期 B (Å)	A×B /100		直线拉伸强度 (MPa)	伸长度 (%)
		温度 (°C)	与无取向物之差(°C)						
比较例 1	85.9	-10.1	0.9	17.3	80.2	13.9	168.6	266	
比较例 2	90.3	-4.0	7.0	15.7	80.6	12.7	251.9	120	
比较例 3	92.9	-1.8	9.2	21.2	82.9	17.6	290.1	58	
实施例 1	93.4	0.1	11.1	22.2	84.1	18.7	392.0	47	
实施例 2	93.9	1.1	12.1	22.1	82.5	18.2	475.3	27	
实施例 3	94.1	2.0	13.0	23.3	82.9	19.3	520.4	24	
实施例 4	94.4	3.0	14.0	20.1	83.3	16.7	502.7	21	
实施例 5	95.0	3.0	14.0	22.1	83.0	18.3	614.5	19	
比较例 4	88.8	-9.8	1.2	27.9	74.5	20.8	145.0	163	
比较例 5	91.3	-9.8	1.2	13.7	73.9	10.1	199.9	81	
比较例 6	91.5	-9.7	1.3	23.0	73.3	16.9	253.8	66	
比较例 7	93.9	-8.7	2.3	26.2	79.9	20.9	369.5	49	
比较例 8	94.3	-	-	34.0	103.0	35.0	-	-	

产业上利用的可能性

按照本发明，提供了直线拉伸强度高、有适度伸长率、显示生物降解性的高强度聚酯酰胺纤维及其制造方法。本发明的高强度聚酯酰胺可适合用于钓丝或渔网、农业用网等作为生产资料的用途。