

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 8/06

D01F 8/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97111657.1

[45] 授权公告日 2001 年 7 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1068912C

[22] 申请日 1997.3.27 [24] 颁证日 2001.4.19

[21] 申请号 97111657.1

[30] 优先权

[32] 1996.3.27 [33] JP [31] 72301/1996

[32] 1996.9.27 [33] JP [31] 255901/1996

[73] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 平川清司 田渊泉

安藤由典 山口新司

[56] 参考文献

CN 1079232 1993.12.8 C08J5/00

EP 0372359 1990.6.13 D01F6/30

EP 0530591 1993.3.10 D06M13/207

EP 0557830 1993.9.1 D06M13/503

US 5059482 1991.10.22 D01F8/14

审查员 姚文

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

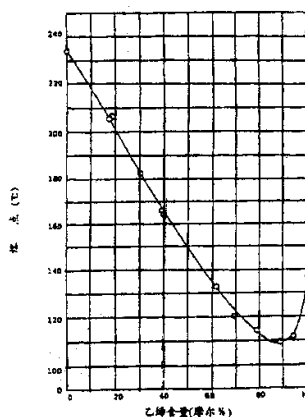
代理人 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 乙烯-乙烯醇系共聚物纤维及其制造方法

[57] 摘要

本发明是通过特定的交联剂进行缩醛化再生反应处理,由具有特定的有用交联度的乙烯-乙烯醇系共聚物组成的纤维,通过具有这样的有用交联度,极大地提高蒸汽熨烫性,作为衣料用纤维或生活材料用纤维是有用的。



权 利 要 求 书

1.一种乙烯-乙烯醇系共聚物纤维,它是由乙烯含量为 25-70 摩尔%的乙烯-乙烯醇系共聚物进行交联而成的纤维,用下述式(1)表示的有用交联度(K%)满足下述式(2)表示的关系,

$$\text{有用交联度 } K(\%) = 1.2 \times \{(27+m)/35\} \times (T_{mk} - T_{mo}) \cdots (1)$$

其中:

m 是含在交联部分的直链亚甲基和/或次甲基的数,

T_{mk} 是交联后的乙烯-乙烯醇系共聚物纤维的熔点($^{\circ}\text{C}$),

T_{mo} 是交联前的乙烯-乙烯醇系共聚物纤维的熔点($^{\circ}\text{C}$),

$$K(\%) \geq 0.27X + 4.9 \cdots (2)$$

其中, X 表示乙烯的摩尔%含量。

2.根据权利要求 1 所述的由乙烯-乙烯醇系共聚物组成的纤维,其特征是,下述式(4)所示的定向系数是 0.19 以下,

$$\text{定向系数} = 2(1-D)/(D+2) \cdots (4)$$

其中, D 表示纤维轴垂直偏光 PAS 面积强度对于纤维轴平行偏光 PAS 面积强度的比。

3.一种复合纤维,它是由乙烯含量 25-70 摩尔%、用下述式(1')表示的有用交联度(K%)满足下式(2')的乙烯-乙烯醇系共聚物,和其他的热塑性聚合物以 10:90~90:10 的比例组成的,该共聚物形成纤维表面的一部分,

$$\text{有用交联度 } K'(\%) = 1.2 \times \{(27+m)/35\} \times (T_{mk}' - T_{mo}') \cdots (1')$$

其中,

m 是含在该共聚物的交联部分的直链亚甲基和/或次甲基数,

T_{mk}' 是交联后的复合纤维的该共聚物部分的熔点($^{\circ}\text{C}$),

T_{mo}' 是交联前的复合纤维的该共聚物部分的熔点($^{\circ}\text{C}$),

$$K'(\%) \geq 0.27X + 4.9 \cdots (2')$$

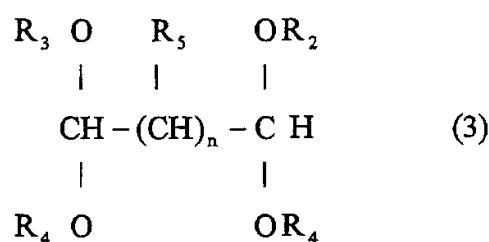
其中, X 是该共聚物中乙烯的摩尔%含量。

4.按权利要求 3 所述的复合纤维,它是下述式(4')所示的定向系数是 0.19 以下的乙烯- 乙烯醇系共聚物,

$$\text{定向系数} = 2(1 - D)/(D + 2) \cdots \cdots (4')$$

5 其中, D 表示纤维轴垂直偏光 PAS 面积强度对于纤维轴平行偏光 PAS 面积强度的比。

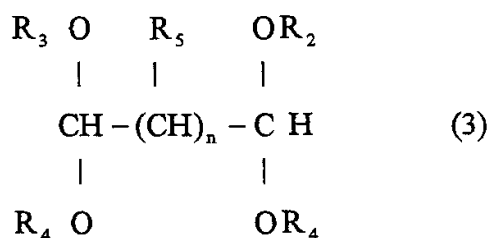
10 5.乙烯- 乙烯醇系共聚物纤维的制造方法,其特征是将由乙烯含量是 25-70 摩尔%的乙烯- 乙烯醇系共聚物组成的纤维,在 pH 是 1.0-5.0 的酸性下,在含有至少 1 种用下述式(3)表示的化合物的溶液中,在温度 100℃ 以上、140℃ 以下的加压下进行处理,



式中, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 表示烷基、或 R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 形成环的亚烷基、 R_5 表示氢或烷基。

另外, n 是 2-10 的数。

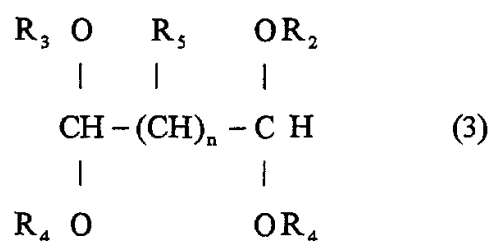
15 6.复合纤维的处理方法,其特征是将由乙烯含量是 25-70 摩尔%的乙烯- 乙烯醇系共聚物和其他的热塑性聚合物以 10: 90~90: 10 的比例组成的,形成该共聚物纤维表面的一部分的复合纤维,在 pH 1.0-5.0 的酸性下,在含有至少 1 种用下述式(3)表示的化合物的溶液中,在温度 100℃ 以上、140℃ 以下的加压下,进行处理,



20

式中, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 表示烷基、或 R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 形成环的亚烷基、 R_5 表示氢或烷基。另外, n 是 2-10 的数。

7. 一种染色方法, 其特征是将由乙烯含量是 25-70 摩尔% 的乙烯-乙烯醇系共聚物和其他的热塑性聚合物组成的, 该共聚物形成纤维表面的一部分的复合纤维, 在 pH 1.0-5.0 的酸性下, 在含有至少 1 种用下述式(3)表示的化合物的溶液中, 在温度 100℃ 以上、140℃ 以下的加压下, 进行染色,



- 10 式中, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 表示烷基、或 R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 形成环的亚烷基、 R_5 表示氢或烷基。另外, n 是 2-10 的数。

说 明 书

乙烯—乙烯醇系共聚物纤维及其制造方法

本发明涉及高温染色时和蒸汽熨烫、或洗涤、干燥时不产生胶着、粘合、过于收缩等的耐热稳定性优良的乙烯—乙烯醇系共聚物纤维或以该共聚物作为一个成分的复合纤维,及其制造方法、染色方法。

由乙烯—醋酸乙烯系共聚物的皂化物的乙烯—乙烯醇系共聚物组成的纤维,由于在分子中具有 OH 基,在亲水性、防污性、防臭气附着性等方面,与以往的合成纤维进行比较,具有优良的合适特性。

可是,从该共聚物的熔点和软化点低看,特别是有高温热水和蒸汽等的热稳定性差的缺点。为此,作为通过将该共聚物与其他的热塑性聚合物、例如聚酯、聚酰胺、聚烯烃等进行复合化、纤维化,改进尺寸稳定性,有各种方案(参照特公昭 56—5846 号公报、特公昭 55—1372 号公报、特公平 7—84681 号公报)。

在这些方案中也公开了,为防止由于使用高温高压染色和缝制、或蒸汽熨烫,使露在织物、编织物、无纺布等纤维制品的表面露出的乙烯—乙烯醇系共聚物部分地产生软化和微胶着,使纤维制品的手感变硬,可在染色加工时与高温热水接触之前,使用二醛化合物,将该共聚物的氢氧基进行缩醛化的方法。

可是,该缩醛化处理存在着除了现行的染色工序之外,需要另外缩醛化二序的加工成本问题、进而,在缩醛化处理时,以高浓度使用强酸的处理装置耐腐蚀性问题,染料难以扩散到缩醛化处理的纤维内,而使深色化困难的问题,缩醛化处理时,由于未反应的二醛化合物,使染色物退色等问题,以及确保纤维性能均匀的问题。另外,为进行缩醛化处理,根据二醛化合物的种类和缩醛化度,在工业上实施时,采用哪种化合物、哪种程度的缩醛化度的判断是困难的,在实用化上,是缺乏稳定性的技术。即,通过交联程度,在染色物上产生色差,得不到稳定的手感,只能得到商品价值非常低的产品。

本发明的目的是要解决上述问题的,是以得到耐蒸汽熨烫性优良的乙烯—乙烯醇系共聚物纤维,及能够得到均匀的深色染色、染色物不退色、具

有均匀的纤维性能的乙烯—乙烯醇系共聚物作为一个成分的复合纤维为其目的的,在于提供工序简单、低成本,操作环境无污染的制造纤维的方法。进而,也提供染色方法。

即,本发明是将乙烯含量是 25—70 摩尔%的乙烯—乙烯醇系共聚物进行交联而成的纤维,是用下述式(1)表示的有用交联度(K%)满足下述式(2)的纤维,是由乙烯—乙烯醇共聚物与其他热塑性聚合物组成的,并由该共聚物形成纤维表面的一部分的复合纤维。

$$\text{有用交联度 } K(\%) = 1.2 \times \{(27 + m)/35\} \times (T_{mk} - T_{mo}) \cdots (1)$$

其中:

m 是表示含在交联部分的直链亚甲基和/或次甲基的数、

T_{mk} 是表示在交联后的乙烯—乙烯醇系共聚物纤维的熔点(℃)或在复合纤维时,乙烯—乙烯醇系共聚物部分的熔点、

T_{mo} 是表示交联前的乙烯—乙烯醇系共聚物纤维的熔点(℃)或在复合纤维时,乙烯—乙烯醇系共聚物部分的熔点。

$$K(\%) \geq 0.27X + 4.9 \cdots (2)$$

其中,X 表示乙烯含量(摩尔%)

附图

是表示由交联处理前的乙烯—乙烯醇系共聚物组成的纤维的乙烯含量(摩尔%)和熔点的关系图。

对于本发明的乙烯—乙烯醇系共聚物加以详述。该共聚物是乙烯—醋酸乙烯系共聚物的皂化物。含在该共聚物的乙烯量是 25—70 摩尔%,优选的是 30—50 摩尔%。若该共聚物的乙烯含量变高,即乙烯醇成分的含量降低时,由于氢氧基减少,所以亲水性等特性降低,作为目的的亲水性手性和防污性等的效果降低。另一方面,从纺丝性看,若乙烯醇成分的含量过高,熔融纺丝性降低的同时,纤维化时的拉丝性和延伸性差,产生单丝切断和断丝,对于生产合理性优良的熔融纺丝纤维是不适宜的。

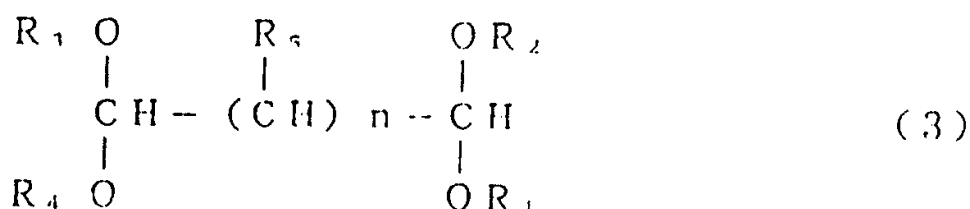
另外,以后叙述,该共聚物与其他的热塑性聚合物进行复合纺丝时,作为热塑性聚合物,使用聚酯等高熔点聚合物时,必然纺丝温度高,所以该共聚物中的乙烯醇成分的含量过高时,在高温下的熔融纺丝就困难。

乙烯—乙烯醇系共聚物的乙烯醇成分含量越高,在干燥状态下测定的差示扫描热量计(DSC)的熔点就越偏离在高温侧,但如图 1 所示,由交联处理前的乙烯—乙烯醇系共聚物组成的纤维的熔点(T_{mo})是受乙烯成分含量支配的。为此,预想交联处理后的纤维结晶部分的熔解的熔点(T_{mk})

也受原来的乙烯含量的支配。由于交联处理后的该共聚物纤维的结晶部分的乙烯含量(X 摩尔%),可用 X 线解析(测定仪器:マック科学(株)制 DIP1000 型 X 线成象板装置、解析软件:マック科学(株)制高分子结构解析系统)鉴定,所以可从交联处理后的该共聚物纤维的结晶部分的乙烯含量预想的交联处理前的该共聚物纤维的熔点,与如图 1 所示的该共聚物纤维的熔点一致。

另外,对于以乙烯—乙烯醇系共聚物作为一个成分的复合纤维,也成立熔点和乙烯含量的关系,从交联后的复合纤维中的乙烯含量和复合比率,同样可以予想交联前的复合纤维中的乙烯—乙烯醇系共聚物的熔点。

在本发明中,如上所述,作为得到交联的乙烯—乙烯醇系共聚物纤维所使用的处理剂,可举出下式(3)表示的化合物。



式中, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 表示烷基、或 R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 形成环的亚烷基、

R_5 表示氢基或烷基。另外, n 是 2—10。

这些 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 的基也可以具有取代基

式中, R_1 — R_4 表示的烷基,优选的是碳数为 1—4 的低级烷基、其中,从容易使用上看,优选的是甲基。另外,该烷基也可以用乙氧基等的亚烷氧基取代, R_1 — R_4 可以是完全相同种类的烷基,也可以是不同种类的基。

进而,作为形成环的亚烷基,优选的是碳数 1—4 的低级亚烷基,但考虑环结构的稳定性,优选的是 5 元环、6 元环,因此,优选的是碳数是 2—3 个的乙烯基、丙烯基。

这些烷基、亚烷基哪一个都可具有取代基。

另外,式中, n 是使用多个该化合物进行处理时,对照其组成算出的值,不限于整数。

另外,该化合物进行交联处理时,最好是不具有支链, R_5 优选的是氢。可是,该化合物也可以是 R_5 是碳数 1—4 的低级烷基的,具有所谓的支链化合物和不具有支链化合物的混合物,但从得到耐热性优良的纤维上看,优选的是使用只是不具有支链的化合物,或不具有支链化合物的比率大的

混合物。

另外, R_5 是烷基时, 可考虑其数到 n 个, 但在本发明中, 不需要 n 个全都是烷基, n 个中的数个是烷基, 在其余的是氢时, 即包括烷基和氢的总和是 n 个。另外, 烷基可以是相同种类的基, 也可以是有不同种类的基混合存在的。

该化合物, 由于末端是以烷基或形成环的亚烷基封链, 所以是极稳定的, 与空气等中的氧接触, 也不氧化。通过该末端封链, 即使在弱酸性下, 通过高温高压, 进行该化合物本身的缩醛分解反应, 若在其中共存具有氢氧基的乙烯—乙烯醇系共聚物时, 在用水膨胀的该共聚物侧, 要引起缩醛化反应。将伴随这样脱醇的缩醛交换反应(交联反应), 下面称为缩醛分解再生反应。

以往, 乙烯—乙烯醇系共聚物纤维的交联处理, 如特开平 3—174015 号公报所公开的, 是使用硫酸等强酸, 通常 1—2 个当量的强酸性下进行的。与这样的以往技术相反, 本发明是在弱酸性下, 是随着脱醇进行(缩醛化分解再生反应的, 对于乙烯—乙烯醇系共聚物的交联, 不是只要简单地反应进行交联就可以的。

在本发明中, 通过进行这样的缩醛分解再生反应处理, 由该共聚物组成的纤维, 作为纤维性能之一, 必须具有尺寸稳定性、耐蒸汽熨烫性、防止再污染性, 而且, 作为由该共聚物和其他的热塑性聚合物组成的复合纤维的纤维性能之一, 必须具有高温染色时的耐热性和耐蒸汽熨烫性、均匀的染色性, 及可进行手感好的加工。为此, 对于实质上要成为具有合适效果的交联纤维, 有用的交联度是重要的条件。

所说的该有用交联度, 也可将乙烯—乙烯醇系共聚物具有的氢氧基完全缩醛化的状态的理论加成量作为 100, 将由重量增加求得的反应量的比率, 定义成交联度, 但为了呈现上述的效果, 由于交联部分的长度和交联的纤维内部结构是重要因素, 所以在本发明, 通过表示约束结晶状态的结晶部分的熔点定义为有用交联度。

在本发明中, 所说的有用交联度, 如式(1)表示的那样, 在乙烯—乙烯醇系共聚物纤维交联后的熔点或复合纤维中, 是通过形成该复合纤维的乙烯—乙烯醇系共聚物的熔点 T_{mk} 、形成交联前的该共聚物纤维或复合纤维的该共聚物的熔点 T_{mo} (如上所述, 可由结晶部分的乙烯含量推定)和交联部分的直链状亚甲基和/或直链状次甲基的数而决定的值。在此, 所说“直链状”是表示具有用式(3)表示的 OR_{1-4} 的碳间的键。

上述效果,即为了得到具有尺寸稳定性、防止再污染性,过度的收缩和胶着,在高温热水和蒸汽熨烫也不产生,另外,要作为均匀的染色和良好的手感的纤维制品的效果时,交联部分的直链状亚甲基和/或次甲基的数是重要因素。由式(1)可知,这些数(m)越大,就越能得到有用交联度。只要是相同熔点上升差,m数越大,效果越大,在m数小时,有用交联度K为了满足式(2),必须在强酸性下,例如在染料和能使不锈钢缸体腐蚀的强酸性条件下,进行缩醛分解再生反应。此时,对于实现作为目的的上述的效果,在工业上限制多因而不实用。因此,希望m数是2以上,优选的是4以上。对于m超过10时,构成交联成分的化合物价格高,将该化合物乳化分散在水中,是非常困难的,实质上,在进行缩醛分解再生反应时,大多会存在问题的。进而,在缩醛分解再生反应中,容易形成齐聚物,这在工业上是不利的。

m数可通过将缩醛分解再生反应得到的交联纤维进行脱缩醛化反应,脱离该缩醛分解再生反应中使用的化合物(醛),用液相色谱进行分析而计算出的。

该有用交联度K,还必须满足式(2)。即,有用交联度K与乙烯—乙醇系共聚物中的乙烯含量有密切关系,有用交联度K通过满足式(2),具有尺寸稳定性、防止再污染性,不会由于高温热水和蒸汽熨烫而产生过度的收缩和胶着。

进而,为了缓和由于热水和蒸汽熨烫使分子应变,或由于交联,打乱推断成引起异常收缩原因的乙烯—乙醇系共聚物的分子定向,优选的是将下述式(4)表示的定向系数作用0.19以下。

$$\text{定向系数} = 2(1-D)/(D+2)$$

其中,D表示纤维轴垂直偏光PAS面积强度与纤维轴平行偏光PAS面积强度的比。

在此,定向系数可通过在FTIR上安装光音响测定装置和偏光板的偏光PAS(PHOTO ACOUSTICS)进行测定、计算。以垂直于分子链轴的带的2色比评价定向。作为垂直带,使用亚甲基 CH_2 对象伸缩、逆对称伸缩、次甲基CH伸缩带。由于在 $2800\text{—}2980\text{cm}^{-1}$ 附近重复观察这些带,所以用3个带的总面积强度计算。用在纤维轴、偏光方向的关系中(与纤维轴平行的偏光PAS面积强度)/(与纤维轴垂直的偏光PAS面积强度)的值表示2色比,用式(4)算出定向系数。

在缩醛化分解再生反应中,作为用上述式(3)表示的化合物,例如使用

1,1,9,9—四甲氧基壬烷,在 100℃ 下处理以乙烯—乙烯醇系共聚物作为一个成分的复合纤维时,作为催化剂,使用硫酸。然后,将其浓度变成① 15g/升(0.33N 当量、pH=1.15)、② 2.25g/升(0.05N 当量、pH=1.65)、③ 0.9g/升(0.018N 当量、pH=1.9),进行交联反应。不管酸浓度是多少,熔点上升差是 20℃ 以上,但对于交联处理后的纤维进行染色时,未发现过度收缩和胶着,但发现发色性很差。即,随着酸浓度增高,发色性降低。

该发色性差,可推测为,在酸浓度过高时,在纤维表面过剩地进行缩醛分解再生反应,使纤维表层部的交联密度高、纤维内层部的交联密度低而产生差别的一种表皮芯结构的缘故。

在酸浓度高的条件下,缩醛分解再生反应速度快,处理后的纤维有用的交联度高,但有有用的交联度变高的反面定向系数变低的趋势。

在本发明中,该有用的交联度是重要的因素,但与定向系数的平衡也是重要的,优选的是有用的交联度满足式(2),且定向系数在 0.19 以下,特别优选的是 0.16 以下。

在本发明中,只要满足上述有用的交联度就可以,但如上所述,优选的是满足定向系数。此时,也包括定向系数是 0,但本发明中,只要满足有用交联度,定向系数是 0 时,也具有实用的纤维物性。

为了得到满足上述有用的交联度的纤维,通过降低缩醛分解再生反应处理的酸浓度,或减慢直到达到实质的处理温度的升温速度,将反应处理浴的反应速度减慢,可进行均匀的,且重复性好的加工。

有用的交联度超过上述范围的纤维,染色物的发色性降低、洗涤牢固度劣化和用高温热水及高温蒸汽处理时,容易发生胶着和异常收缩。

另外,在本发明中,用式(3)表示的化合物的 OR_{1-4} ,完全与乙烯—乙烯醇系共聚物反应,而将至少其中一个反应的状态也可称为缩醛分解再生反应。

本发明的乙烯—乙烯醇系共聚物可用已知方法进行制造。例如在甲醇等聚合溶剂中,在自由基聚合催化剂存在下,使乙烯和醋酸乙烯进行自由基聚合,接着,赶出未反应的单体,用氢氧化钠进行皂化反应,作成乙烯—乙烯醇系共聚物后,在水中进行颗粒化、水洗、干燥。在工艺中,碱金属和碱土类金属容易进入共聚物中,其量是数百 ppm 以上。若这些金属离子存在,由于该共聚物容易热分解,所以有必要将其减少到 100ppm 以下,特别是 50ppm 以下。作为这样的方法,可举出在上述制造工序中,用含有醋酸的大量纯水溶液洗净湿润状态的颗粒,进而,只用大过量的水洗净的

方法。

另外,可用氢氧化钠,将乙烯和醋酸乙烯的共聚物皂化而制造乙烯—乙醇系共聚物,但皂化度,优选的是 95% 以上。若皂化度过低,不仅该共聚物的结晶性降低,强度等纤维基础物性降低,而且该共聚物容易软化、在加工工序中,产生故障的同时,得到的纤维、纤维制品的手感变差。

在本发明中,如上所述,可以只用该共聚物进行纤维化,也可根据目的,与其他的热塑性聚合物复合。作为这样的热塑性聚合物,在耐热性、尺寸稳定性等上,优选的是熔点在 150℃ 以上的结晶性热塑性聚合物,具体地,可举出聚酯、聚酰胺、聚丙烯等。

作为聚酯,可举出由对苯二酸、间苯二酸、萘—2,6—二羧酸、苯二酸、 α,β —(4—羧基苯氧基)乙烷、4,4'—二羧基二苯基、5—间苯二磺酸钠等芳香族二羧酸;壬二酸、己二酸、戊二酸等脂肪族二羧酸或它们的酯类;乙二醇、二甘醇、1,3—丙二醇、1,4—丁二醇、1,6—己二醇、季戊二醇、环己烷—1,4—二醇、聚乙二醇、聚丁二醇等的二醇组成的纤维形成性的聚酯,优选的是结构单元的 80 摩尔%以上是对苯二甲酸乙二醇酯单元或对苯二甲酸丁二醇单元。另外,在该聚酯中,也可添加少量的添加剂,例如荧光增白剂、平光剂、稳定剂、紫外线吸收剂、着色剂、阻燃剂等。

作为聚酰胺,可举出以尼龙 6、尼龙 66、尼龙 12 为主成分的脂肪族聚酰胺、半芳香族酰胺,也可以是含有少量的第 3 成分的聚酰胺。在该聚酰胺中,也可含有少量的添加剂,例如荧光增白剂、平光剂、稳定剂、紫外线吸收剂、着色剂、阻燃剂等。

在由乙烯—乙醇系共聚物和其他的热塑性聚合物组成的复合纤维中,从纺丝性看,复合比优选的是前者:后者(重量比)=10:90—90:10。另外,复合形态只要是以往公知的,没有特别限制,可举出偏心芯鞘型、多层贴合型、并列型、无规复合型等。为了显示乙烯—乙醇系共聚物具有的亲水性和手感改进性,复合纤维的剖面周长的至少一部分,优选的是该剖面周长的 30% 以上是乙烯—乙醇系共聚物。

这种复合纤维也是用下式(1')表示的形成该纤维的乙烯—乙醇系共聚物的有用交联度满足式(2')的。

$$\text{有用交联度 } K'(\%) = 1.2 \times \{(27 + m)/35\} \times (T_{mk}' - T_{mo}') \cdots (1')$$

其中,

m 表示包含在该共聚物的交联部分的直链亚甲基和/或次甲基基数;

T_{mk}' 是表示交联后的复合纤维的该共聚物部分的熔点(℃);

$T_{mo'}$ 是表示交联前的复合纤维的该共聚物部分的熔点($^{\circ}\text{C}$)。

$$K'(\%) \geq 0.27X + 4.9^{\circ}\text{C} \quad \dots\dots(2')$$

其中, X 表示该共聚物的乙烯含量(摩尔%)。

在这样的复合纤维中, 上述有用交联度的各个系数, 例如直链亚甲基和/或次甲基的数(m)可通过将缩醛分解再生反应得到的复合纤维, 进行脱缩醛化反应, 脱离在该缩醛分解再生反应所使用的化合物(乙醛), 用液相色谱进行分析而算出。另外, 形成复合纤维的乙烯—乙烯醇系共聚物的熔点可通过差示扫描仪(DSC), 直接测定复合纤维的形态、算出。进而定向系数也可直接从复合纤维的状态测定。

接着, 对于由这样得到的乙烯—乙烯醇系共聚物组成的纤维、或由该共聚物和其他热塑性聚合物组成的复合纤维的交联处理方法(乙缩醛分解再生反应)加以详述。

如上所述, 一般为了提高聚乙烯醇、乙烯—乙烯醇系共聚物等具有羟基的聚合物的耐热水性, 是通过戊二醛、乙二醛、壬二醛等二醛进行缩醛化处理(交联处理)的。

可是, 这些二醛, 由于空气中的氧而易被氧化, 所以经时稳定性极差。为此, 使用该二醛的缩醛化的效率差, 反应收率低。另外, 也存在着醛特有的刺激性臭味, 及操作环境差的问题。进而, 在与染色的同时, 添加该二醛而进行使用时, 有由于醛基的还原性使染料变质, 特别是染色物的耐光性变差的问题。

对于这类问题, 本发明中, 作为缩醛化处理(交联处理)所使用的交联剂, 通过使用用上述式(3)所示的化合物可一举解决了这些问题。

由于该化合物的对于水的难溶性, 作为水溶液使用时, 可使用十二烷基苯磺酸钠和多环型酚的羟亚烷基改性羧酸钠等的阴离子系表面活性剂等, 作成乳化状态使用。另外, 也可在其中使用水—醇的混合溶剂。

该化合物的浓度, 对于所处理的乙烯—乙烯醇系共聚物, 优选的是 10—40 重量%, 特别优选的是 15—30 重量%。

另外, 作为缩醛分解再生反应速度的调节剂, 另外, 作为后述同时染色时的染料的加水分解抑制剂, 优选的是使用由强酸和强碱组成的无机盐, 从广泛性看, 优选的是使用硫酸钠。

在本发明中, 为了得到适宜的有用交联度, 作为催化剂, 也可使用如硫酸的强酸, 但此时, 优选的是以 0.05 当量以内的酸浓度, 进行缩醛分解再生反应。

酸性度可通过硫酸等无机酸；醋酸、甲酸、马来酸、酒石酸、乳酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸等有机酸等进行调节。其中，从处理装置的耐腐蚀性看，优选的是有机酸。除了水溶性酸以外，也可使用活性白土和离子交换树脂等。

处理液的 pH 不足 1.0 时，处理纤维的最表层先进行交联，从有用交联度看，不仅不好，且产生纤维着色、变黄的问题，另外，在后述的同时染色时，产生染色物退色、耐光牢固性差的问题。

另一方面，pH 超过 5.0 时，若处理温度、处理时间等条件控制不严，难以进行缩醛分解再生反应，难以得到具有原来目的的良好手感、而且耐热水性高的交联纤维。从防止染料劣化和缩醛分解再生反应处理看，希望 pH 在 2.0 以上、而 4.0 以下。

用式(1)或式(1')表示的有用交联度 K 为了满足式(2)或式(2')。希望处理温度在 100℃ 以上、140℃ 以下、特别是在 110℃ 以上、135℃ 以下。

该处理温度不足 100℃ 时，在上述的 pH 范围中，缩醛分解再生反应速度显著变慢，有用交联度降低，难以起到稳定的手感和耐热水性、耐蒸汽熨烫性的效果。另一方面，若处理温度超过 140℃ 时，处理后的纤维引起过大的收缩，变硬，大大损害纤维制品的手感。

在本发明中，为了作成高温染色时和蒸汽熨烫、或工业洗涤、干燥时，不产生胶着、粘合、过大收缩等，工业上的生产稳定性、均匀交联性优良的乙烯—乙烯醇系共聚合物纤维或复合纤维，如上所述，有用交联度是重要因素。

从微观结构上看，由于交联部分属于纤维的非晶部分，所以作为结构，适当的表现是困难的。所以用从上述交联而重量增加求出的反应量的比率得到的交联度来进行评价时，得不到重现性优良的纤维制品，在手感不同、均齐性看，存在较大的问题。

因此，对于用式(3)表示的交联用化合物的直链状的亚甲基和/或直链状次甲基数和交联前后的熔点上升差进行研究结果表明，如表(1)或(1')表示的那样，发现该交联用化合物的直链状的亚甲基和/或直链状次甲基数有大的交联效果，及即使熔点上升差小，也发现有用效果，进而，表明该有用交联度，与乙烯—乙烯醇系共聚物的乙烯含量满足特定的关系式，可起到上述效果。

在本发明中，在上述缩醛分解再生反应处理前，通过将乙烯—乙烯醇系共聚合物纤维，或将该共聚合物作为一个成分的复合纤维，在该共聚物的熔

点以下的温度下,进行干热处理,可进一步提高该纤维或该复合纤维的耐热水性。特别优选的是在该共聚物是(熔点—5)℃—(熔点—20)℃的范围的温度下,进行干热处理。该理由尚不清楚,但可推断,这样的处理,可促进该共聚物的微细结构的结晶化、导入通过缩醛分解再生反应处理的交联,进一步约束分子运动,显著提高耐热水性。为些,可防止缝制时的熨烫、一般家庭使用时的蒸汽熨烫引起的纤维软化、胶着现象。

本发明中,通过使用上述式(3)所示的化合物,在特定的条件下,将由乙烯—乙烯醇系共聚物组成的纤维,或以该共聚物作为一个成分的复合纤维,进行缩醛分解再生反应处理,可极大地提高该纤维或复合纤维的耐热水性,但不仅是停留在提高耐热水性方面。

即,该缩醛分解再生反应处理同时,可进行染色处理。而且,可使同时染色的染色物进行脱色,进行再次染色处理,不仅是浅色,而且可改变深色染色物的颜色。特别是对于与聚酰胺、聚酯等热塑性聚合物的复合纤维,有效果。但是,由于缩醛分解再生反应处理所使用的酸催化剂的种类,染料由于酸而被分解,所以根据情况,也可进行二段染色。

另一方面,若与缩醛分解再生反应同时进行染色处理,可抑制收缩性,另外,由于染料分子扩散染着的同时,导入交联键,所以可进行深色染。另外,深色染时,若在染色后进行缩醛分解再生反应处理,由于发生退色,所以不理想。

在由乙烯—乙烯醇系共聚物组成的纤维、以该共聚物作为成分的复合纤维的深色染中,优选的是使用这种方法,但也适合于其他的复合形态的复合纤维或淡色染。

从简化工序上看,同时交联染色是有效的方法。

另外,使用以往的二醛,与缩醛化的同时进行染色,由于染料的分解激烈,所以不能染成深色。

在这种同时交联染色处理中,作为染料,使用分散染料时,考虑分散染料的耐加水分解性,优选的可通过马来酸、醋酸、醋酸铵等酸调节到 pH2.0—4.0 范围。此时,作为分散染料的加水分解抑制剂,优选的是使用硫酸钠、氯化钠等无机盐。

进而,若并用具有交联促进作用的公知剂,例如 β -萘磺酸甲醛缩合物等,可起到提高耐热水性的效果。

本发明的处理,也可直接在纤维上处理,但从工序上或操作容易性上看,优选的是,在由该纤维组成的编织物或含有该纤维的编织物、无纺布等

布的形态进行处理。

本发明的纤维或复合纤维,不仅是短纤维,也可以是长纤维,作为短纤维,有衣料用短纤维、干式无纺布、湿式无纺布、湿热无纺布等。当然,也可使用 100% 的该纤维或复合纤维,也可用与其他纤维的混棉制作无纺布。可是,在一定程度的比率以上,若不混合本发明的纤维或复合纤维,就不能充分得到本发明的效果。

另外,本发明的纤维或复合纤维都是长纤维,可得到优良的发色性和优良的手感兼备的纤维,最适于内衣、制服、白衣、外衣等。

进而,本发明的纤维或复合纤维也适用于窗帘、墙壁装饰材料等的生活材料用品。

进而,本发明的纤维或复合纤维,通过预捻卷缩加工等的高挡次加工,可作成类似 5 角、6 角、等多角形的断面形状,也可通过纺丝时的异型断面喷嘴,作成 3—8 叶形等的多叶形、T 字形、U 字形等的各种断面形状。

以下,通过实施例,详述本发明,但本发明不受这些实施例的限制。另外,可用下述方法测定实施例中的测定值。

(1)纤维的定向系数

使用上述的偏光 PAS,测定与纤维轴平行面的面积强度和与纤维轴垂直面的面积强度,通过式(4)算出。

(2)缩醛化反应率(%)

使用 57% 的吡啶水溶液,将染色物(交联处理过的)进行索格斯利萃取,除去染料。接着,测定在 70℃、减压干燥(0.1mmHg)处理 15 小时后的绝对干重量 W 。另外,将交联处理前的布帛,在 70℃、进行 15 小时减压干燥(0.1mmHg)测定绝对干后重量作为 W_0 ,其差($W-W_0$)作为交联剂的重量增加率 W_t ,用下式算出反应率。

$$\text{缩醛化反应率}(\%) = (W_t/X) \times 100$$

其中, X 表示交联剂的处理浓度 %OWf。

(3)纤维的熔点(℃)

是在以下条件下,用差示扫描热量计(DSC)测定的吸热峰温度。

测定条件:在 30℃ 下,放置 3 分钟,接着,以速度 10℃/分钟升温到 220℃。

另外,交联处理前的熔点,用 X 线解析,测定交联处理后的纤维的乙烯含量而求得,用图 1 所示的校准线求出。

另外,试样是复合纤维时,可直接测定,将低温度侧的峰作为乙烯—乙

烯醇系共聚物的熔点。

(4)尺寸变化(%)

将缩醛分解再生反应处理前后的试样,在白衣用 90℃ 工业洗涤后进行比较,将没有视觉尺寸变化的评价为 O。

(5)防止再污染效果(级)

对于白衣用 90℃ 工业洗涤后的试样,JIS L 0805 污染用灰色标度、环境,按照 L 0801 进行测定。

(6)深色性

算出通过分光光度计 C—2000S 型色度分析计,测定染色物的分光反射率按 JIS Z 8722 标准,从测定的三刺激值(X,Y,Z)及色度座标(X,Y)用下式算出 L^* 值。该值越小,深色性越好。

$$L^* = 116(Y/100)^{1/3} - 16$$

(7)染着率(%)

通过丙酮/水(容积比 1/1)的混合溶剂,将染色前后的染料溶液进行稀释,进行其稀释液的吸光度的测定,用下式算出染着率。

$$\text{染着率}(\%) = [(A-B)/B] \times 100$$

A:染色前的稀释染料溶液的最大吸收波长的吸光度

B:染色后的稀释染料溶液的最大吸收波长的吸光度

(8)耐光牢固度

按照 JIS L 0842,用第二暴光法进行判定。

(9)蒸汽熨烫性评价

按照 JIS L 1042NI,用挤压收缩率的 H—3 法进行测定、评价。评价标准如下:

○:完全未发现胶着、收缩。

△:稍微看到胶着。

×:胶着、收缩严重、硬梆梆地。

实施例 1—6 及比较例 1—4

作为聚合溶液,使用甲醇,在 60℃ 下,将乙烯和醋酸乙烯进行自由基聚合,制造如表 1 所示乙烯含量的自由基共聚物。接着,通过氢氧化钠进行皂化处理,得到皂化度 99% 以上的乙烯—乙烯醇系共聚物。接着,将湿润状态的聚合物,用添加少量醋酸的过量纯水,反复洗净后,进而再用过量纯水反复洗净,将聚合物中的碱金属离子和碱土类金属离子的含量,分别作成约 10ppm 以下,然后,用脱水机,从聚合物中分离出水,进而在 100℃

以下,充分进行真空干燥。该聚合物的聚合度是 600~1000 范围。

用挤出机挤出得到的该聚合物,在模头温度为 260℃ 的条件下,从模头喷出,以 1000m/分钟的速度,进行纺丝。然后,用常法,进行拉伸,得到 75 旦尼尔/24 单丝的复合丝。

作为经线和纬线,使用得到的复合丝,制作 1/1 的平织物。用含有氢氧化钠 1 克/升和碘苯腈酸酯 R-100(松本油脂社制)0.5 克/升的水溶液,在 80℃ 下,将该生肌织物进行脱浆 30 小时。脱浆后,将该织物,浸渍在如下所述的处理液中,进行缩醛分解再生反应处理,进行还原洗净。随着缩聚化处理的 pH、温度变化的评价结果如表 1 所示。

处理液:

处理剂 四甲氧壬烷 5 克/升

把巴浆(ラバジョン)(有效成分:十二烷基苯磺酸钠 松本油脂社制)
0.5 克/升

(通过醋酸、硫酸、甲酸、马来酸改变 pH。)

浴比 50:1

处理时间 130℃ × 40 分钟

还原洗涤 硫酸氢盐 1 克/升

氢氧化钠 1 克/升

阿米拉丁 D(第一工业制药社制) 1 克/升

80℃ × 20 分钟

如表 1 所示,作为处理化合物,即使使用四甲氧壬烷,由于处理条件不同,处理后纤维的有用交联度大不相同,不满足本发明范围的纤维,90℃ 的工业用洗涤后的尺寸变化大,手感也变硬,在 160℃ 的蒸汽熨烫下,生成胶着。

比较例 5

除了在实施例 3 中,作为处理化合物,使用戊二醛 5 克/升之外,其他完全相同地进行缩醛分解再生反应,进行还原洗净。随着缩醛化处理的 pH、温度变化的评价结果如表 1 所示。

缩醛化反应率非常低、处理后纤维的有用交联度也低,织物的手感硬,在 120℃ 下蒸汽熨烫时,发现胶着。

比较例 6

在实施例 1 中,在下述的处理液中,进行缩醛分解再生反应处理,进行得到的强物的评价,其结果见表 1。

缩醛化反应率非常低,处理后纤维的有用交联度也低,织物的手感硬,在 160℃ 下熨烫时发现胶着。

处理液:

处理剂	壬二醇	3 克/升
	把巴浆(有效成分:十二烷基苯磺酸钠 松本油脂社制)	
	0.5 克/升	
	(用醋酸调节 pH ₀)	

浴比	50:1
	130℃ × 40 分钟

还原洗涤	硫酸氢盐	1 克/升
	氢氧化钠	1 克/升
	阿米拉丁 D(第一工业制药社制)	1 克/升
	80℃ × 20 分钟	

比较例 7

除了在使用四甲氧基丙烷 3.1 克/升,代替实施例 1 中的四甲氧基壬烷之外,其他完全相同地进行缩醛分解再生反应,进行还原洗净。其评价结果如表 1 所示。

缩醛化反应率低、处理后的有用交联度也不满足本发明。因此,120℃ 的蒸汽熨烫性还过的去,但随着温度提高,纤维胶着,织物手感变硬。

比较例 8

除了在比较例 7 中,将 pH 调成 2.0 进行处理外,其他完全相同地进行缩醛再生反应,进行还原洗洗。过度进行缩醛化反应,聚合物的结晶受到破坏,非晶部分变多,熔点反而降低。由于 120℃ 的熨烫,纤维胶着、收缩,织物的手感变硬。

实施例 7—8

使用含有固有粘度 0.65(用苯酚/四氯乙烷的等重量混合溶液,在 30℃ 下进行测定)的间苯二甲酸 1 摩尔%的聚对苯二甲酸乙二醇酯片(称为 B 成分)和含乙烯 32 摩尔%的乙烯—乙醇共聚物(皂化度 99%、熔点 181℃)片(称为 A 成分),得到复合比 A/B=1/1 的芯壳复合纤维(A 形成壳部、B 形成芯部)。在温度 250℃ 下纺丝,以 1000m/分钟的速度卷取。

使用通常的辊板方式的拉伸机,在 75℃ 的热辊上,使得到的纺丝原丝与 140℃ 的热板接触,进行拉伸,使拉伸倍率达到 3 倍,得到 50 旦尼尔/24 单丝的复合单丝。将该复合单丝作为经线及纬线使用,对于经线,作成

300T/M 的 Z 捻,对于纬线作成 2500T/M 的 Z 捻及 2500T/M 的 S 捻,织成每 2 根相互进行纬强的绉缎。生机织密度,经线是 185 根/寸、纬线是 98 根/寸。在该生机织中,进行如下所示的精脱浆、接着,用如下所述的处理液同时进行缩醛分解再生反应和染色处理,进行还原洗涤。然后,进行 170℃ 的最终定形(实施例 7)。

另外,将上述的生机织绉缎,用收缩干燥机,在非紧张状态下,进行 170℃ 的干热处理,在进行精脱浆后,在下述条件下,进行缩醛分解再生反应处理的同时进行染色、还原洗净及最终定形(实施例 8)。

对于得到的 2 种织物进行评价,其结果如表 2 所示。

精脱浆处理:钠灰 2 克/升

阿克其诺耳 R-100(松本油脂社制)0.5 克/升

90℃ × 30 分钟

处理液:

处理剂 四甲氧基壬烷 3 克/升

把巴浆(有效成分:十二烷基苯磺酸钠 松本油脂社制)

0.5 克/升

染料:DIANIX TUXEDO BLACK HCONC PAST 15% owf

第斯巴尔 TL(明成化学社制) 1 克/升

(通过醋酸、硫酸、甲酯等改变 pH。))

浴比 50:1

135℃ × 40 分钟(液流高温)

还原洗涤 硫酸氢盐 1 克/升

氢氧化钠 1 克/升

阿米拉丁 D(第一工业制药社制) 1 克/升

80℃ × 20 分钟

比较例 9

除了在实施例 8 中,作为缩醛化处理剂,使用壬二醇 3 克/升之外,其他完全相同地进行精脱浆处理,缩醛分解再生反应处理的同时,进行染色、还原洗洗,进行染色物的评价。

由于酸将染料分解,而不能充分染色。另外,不仅不能满足耐光牢度,也完全不实用。

实施例 9

除在在实施例 8 中,作为缩醛分解再生反应处理剂,使用 1,1,9,9—

双亚乙基二氧壬烷 5 克/升之外,其他完全相同地进行精脱浆处理、缩醛分解再生反应处理、染色、还原洗净、在最终定形温度 160℃ 下,进行干热处理,进行染色物的评价,其结果如表 2 所示。

实施例 10

除了在实施例 8 中,将乙烯—乙烯醇共聚物的乙烯含量作成 44 摩尔%,以马来酸作为酸催化剂之外,其他完全相同,进行精炼、脱浆处理、缩醛分解再生反应处理、染色、还原洗涤、在最终定形温度 160℃ 下进行干热处理,进行染色物的评价,其结果如表 3 所示。

实施例 11—12

除了在实施例 10 中,作为缩醛分解再生反应处理化合物,使用 1,1,9,9—双亚乙基二氧壬烷 5 克/升之外,其他完全与实施例 10 相同地进行精炼、脱浆处理、缩醛分解再生反应处理、染色、还色洗涤、在最终定形温度 160℃ 下,进行干热处理,对染色物进行评价,其结果如表 3 所示。

实施例 13

除了在实施例 9 中,将马来酸作为酸催化剂,处理温度为 130℃ 之外,其他完全相同,进行精炼、脱浆处理、缩醛分解再生反应处理、染色、还原洗涤、在最终定形温度 160℃ 下进行干热处理、对染色物进行评价。其结果如表 3 所示。

实施例 14—16

使用固有粘度 0.62(用苯酚/四氯乙烷的等重量混合溶液,在 0℃ 下测定)的聚对苯二甲酸乙二醇酯片(称为 B 成分)和含乙烯 44 摩尔%的乙烯—乙醇共聚物(皂化度 99%、熔点 165℃)片(称为 A 成分),得到复合比 A/B=2/1、A 成分为 6 层、B 成分为 5 层的相互交叉贴合型复合纤维。在 250℃ 温度纺丝,以速度 1000m/分钟卷绕。

使用通常的辊板方式的拉伸机,将得到的纺丝原丝,在 75℃ 的热辊上、与 140℃ 的热板接触,使拉伸倍率达到 3 倍地进行拉伸,得到 50 旦尼尔/24 单丝的复合单丝。将该复合单丝作为经线和纬线使用,将用常规方法织成 2/1 的斜纹织物,在 80℃ 下,脱浆、精炼。接着,在 110℃ 下进行干燥,在 150℃ 下进行预定形。对于该预定形织物,在氢氧化钠 20 克/升浓度、处理温度在 90℃ 下,进行碱减量、分割,作成极细织物。

将得到的极细织物浸渍在下述染色组成液中,进行缩醛分解再生反应处理,还原洗涤。接着,进行干燥,对染色物进行评价。其结果如表 4 所示。

处理液:

处理剂 1,1,9,9-双亚乙基氧壬烷 15%owf

把巴浆(有效成分:十二烷基苯磺酸钠 松本油脂社制) 0.5 克/升

染料:DIANIX BLUE BG-FS 200NEW 15%OWf

(通过醋酸、硫酸、甲醋等改变 pH。)

浴比 50:1

115℃ × 40 分钟(液流高温)

还原洗涤 硫酸氢盐 1 克/升

氢氧化钠 1 克/升

阿米拉丁 D(第一工业制药社制) 1 克/升

80℃ × 20 分钟

比较例 10—12

除了在实施例 14 中,用表 4 所示的值,代替酸催化剂种类、PH、处理温度之外,其他完全相同,制作极细调织物,进行缩醛分解再生的同时,进行染色、还原洗净、干燥。对得到的染色物进行评价的结果如表 4 所示。

若酸浓度过高,由于纤维收缩过大,织物硬化,不实用,另外,即使处理温度过高,纤维非晶化,引起过大收缩,织物硬化,在手感上存在很大问题。

【表 4】

	乙 烯 含 量 摩 尔 %	缩醛分解再生反应处理									手感
		处理剂 种类	酸催化剂 种类	pH	温度 (℃)	反应率 %	熔点(℃)		有用交 联度 %	定向 系数	
							交联前	交联后			
实施例 14	44	BEN	醋酸	4.5	115	75	165	179	16.3	0.189	良好
15	44	BEN	甲酸	1.5	115	90	165	190	29.1	0.035	良好
16	44	BEN	马来酸	2.0	115	85	165	183	21.0	0.087	良好
比较例 10	44	BEN	醋酸	5.5	90	20	165	176	13.0	0.250	胶着
11	44	BEN	马来酸	2.0	145	95	165	—	—	—	有因非晶化过 大收缩的硬化
12	44	BEN	硫酸	0.5	115	95	165	—	—	—	因过大收 缩的硬化

BEN:1,1,9,9—双亚乙基二氧壬烷

实施例 17

使用固有粘度 0.65 的间苯二甲酸 10 摩尔 % 改性聚对苯二甲酸乙二醇酯片(称为 B 成分)和, 乙烯含量 44 摩尔 % 的乙烯—乙烯醇共聚物(皂化度 99 %、熔点 165℃)片(称为 A 成分), 在各自在分别的挤出机中熔融后, 在纺丝头组件内、以复合比 A/B—1/1 的比率, 通过静混合器(二等分、6 部件)大致混合成层状。接着从喷咀喷出, 以 900m/分钟的速度卷绕。

将得到的纺丝原丝, 通过 1 浴 75℃、2 浴 85℃ 下, 以总拉伸倍率 2.62 倍, 得到 3 旦尼尔纤维。接着, 用常法, 进行卷曲、切断, 作成 3 旦尼尔、54mm 的原棉。

使用该原棉, 作成单位重量为 100 克/米² 的梳毛机毛网后, 进行喷水织机交络处理。直到形成梳毛网的阶段, 纤维不分裂成层状, 原纤维也少, 但通过 80kg/cm² 水平的高压水流, 容易分割。接着, 通过 100℃ 的干燥机, 施以分割极细原纤维, 而得到无纺布原布。

对于该原布, 如与实施例 16 相同地进行交联的同时, 进行染色。染色条件是 115℃ × 40 分钟。在处理后的无纺布上形成适当的起毛, 进行 165℃ 的加工定形结果, 得到柔软且手感好的鹿皮革调的无纺布。

该无纺布, 耐蒸汽熨烫性优良, 且耐工业洗洗, 反复使用, 而且可作为擦洗性高的、耐久性揩布使用。

通过本发明方法,由乙烯—乙烯醇系共聚物组成的纤维的耐蒸汽熨烫性优良,另外,将该共聚物作为一个成分的复合纤维的染色,在操作环境上,可不成问题。另外,得到的染色物的发色性优良,不变色。进而,这样的复合纤维组成的布的耐蒸汽熨烫性高,作为衣料用纤维、生活材料用纤维是有用的。

【表1】

	乙 烯 含量 摩尔%	缩醛分解再生反应处理										白衣用90℃ 工业洗涤				蒸汽熨烫试验		
		处理剂 种 类	酸催化剂 种 类	pH	温度 (℃)	反应率 %	熔点(℃)			有用交 联度%	定向 系数	尺寸 变化	手感 变化	防止 再污染	120 ℃	160 ℃	180 ℃	
							交联前	交联后	联度%									
实施例1	32	TMN	醋 酸	3.5	130	80	183	195	14.0	0.188	○	○	5~4	○	○	○		
	32	TMN	甲 酸	2.7	130	85	183	198	17.5	0.174	○	○	5~4	○	○	○		
	32	TMN	硫 酸	2.0	130	90	183	205	25.6	0.085	○	○	5	○	○	○		
	32	TMN	马来酸	2.4	125	88	183	203	23.3	0.101	○	○	5	○	○	○		
	45	TMN	硫 酸	2.0	115	80	163	182	22.1	0.135	○	○	5	○	○	0-△		
	55	TMN	硫 酸	2.0	110	65	147	168	24.5	0.112	○	○	5~4	○	0-△	△		
比较例1	32	TMN	硫 酸	5.5	130	30	183	187	4.6	0.248	不良	胶着	5~4	○	×	×		
	32	TMN	硫 酸	2.0	80	40	183	191	9.3	0.205	不良	胶着	5~4	○	×	×		
	32	TMN	硫 酸	2.0	145	95	183	.	0	0	.	.	.	.	.	.		
	20	TMN	不能纺丝		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
	32	GA	硫 酸	2.0	130	38	183	192	9.8	0.231	○	○	4	△	△	×		
	32	N L	醋 酸	3.5	130	50	183	190	9.2	0.239	○	○	4	△	△	×		
	32	TMP	醋 酸	3.5	130	24	183	194	11.4	0.222	○	○	4	○	△	×		

* 缩醛分解再生处理后的织物的手感非常硬，无实用性所以不用评价。

TMN：四甲基基壬烷

GA：戊二醛

NL：壬二醇

TMP：四甲基基丙烷

【表2】

乙烯		缩醛分解再生反应处理										白衣用90℃ 工业洗涤					蒸汽熨烫试验	
含量 摩尔%	处理剂 种 类	酸 催 化 剂 种 类	pH	温 度 (℃)	反 应 率 %	熔 点 (℃) *			有 用 交 联 度 %	定 向 系 数	手 感 变 化	染 着 率	染 色 度	L* ℃	耐 光 坚 牢 度			
						交 联 前	交 联 后											
实施例7	32	TMN	酯	3.8	135	70	182	195	15.1	0.158	○	○	83	○	12.5	5~4		
	32	TMN	甲 酸	2.5	135	75	182	197	17.4	0.159	○	○	80	○	12.6	4		
	32	TMN	硫 酸	2.0	135	80	182	200	20.9	0.177	○	○	81	○	13.1	4		
	32	TMN	醋	4.6	135	65	182	194	13.9	0.181	○	○	85	○	12.1	5		
8	32	TMN	酯	3.8	135	60	182	200	20.9	0.104	◎	◎	79	○	13.1	5~4		
	32	TMN	甲 酸	2.5	135	65	182	203	24.3	0.095	◎	◎	75	○	13.0	4		
	32	TMN	硫 酸	2.0	135	70	182	206	27.8	0.066	○	○	73	○	13.3	4		
	32	TMN	醋	4.6	135	65	182	194	13.9	0.188	◎	◎	80	○	12.8	5		
9	32	BEN	甲 酸	2.5	135	83	182	205	26.7	0.053	○	○	78	○	12.8	4~5		

* 表示复合纤维一成分的乙烯-丙烯共聚物成分的熔点

TMN: 四甲氧基壬烷

BEN: 1, 1, 9, 9 - 双亚乙基二氧壬烷

【表3】

		缩醛分解再生反应处理										白衣用90℃ 工业洗漆						蒸汽熨烫试验	
乙 烯	含 量	处 理 剂	酸 催 化 剂	pH	温 度	反 应 率	熔 点 (°C) *		有 用 交	定 向	手 感	染 着	染 色	L*	耐 光				
							交 联 前	交 联 后								联 度 %	系 数	变 化	率
实 施 例 10 11 12 13	44	TMN	乙 烯 酸	2.4	120	80	165	183	20.9	0.108	◎	78	○	13.9	5~4				
	44	BEN	乙 烯 酸	2.4	120	80	165	183	20.9	0.073	◎	82	○	13.6	5~4				
	44	BEN	乙 烯 酸	1.8	125	90	165	182	19.7	0.008	◎	86	○	13.0	4				
	32	BEN	乙 烯 酸	2.4	130	95	183	205	26.7	0.014	◎	88	○	12.8	5~4				

* 表示复合纤维的一成分乙烯-乙烯醇共聚物成分的熔点。

TMN: 四甲氧基壬烷

BEN: 1, 1, 9, 9 - 双亚乙基氧壬烷

说明书附图

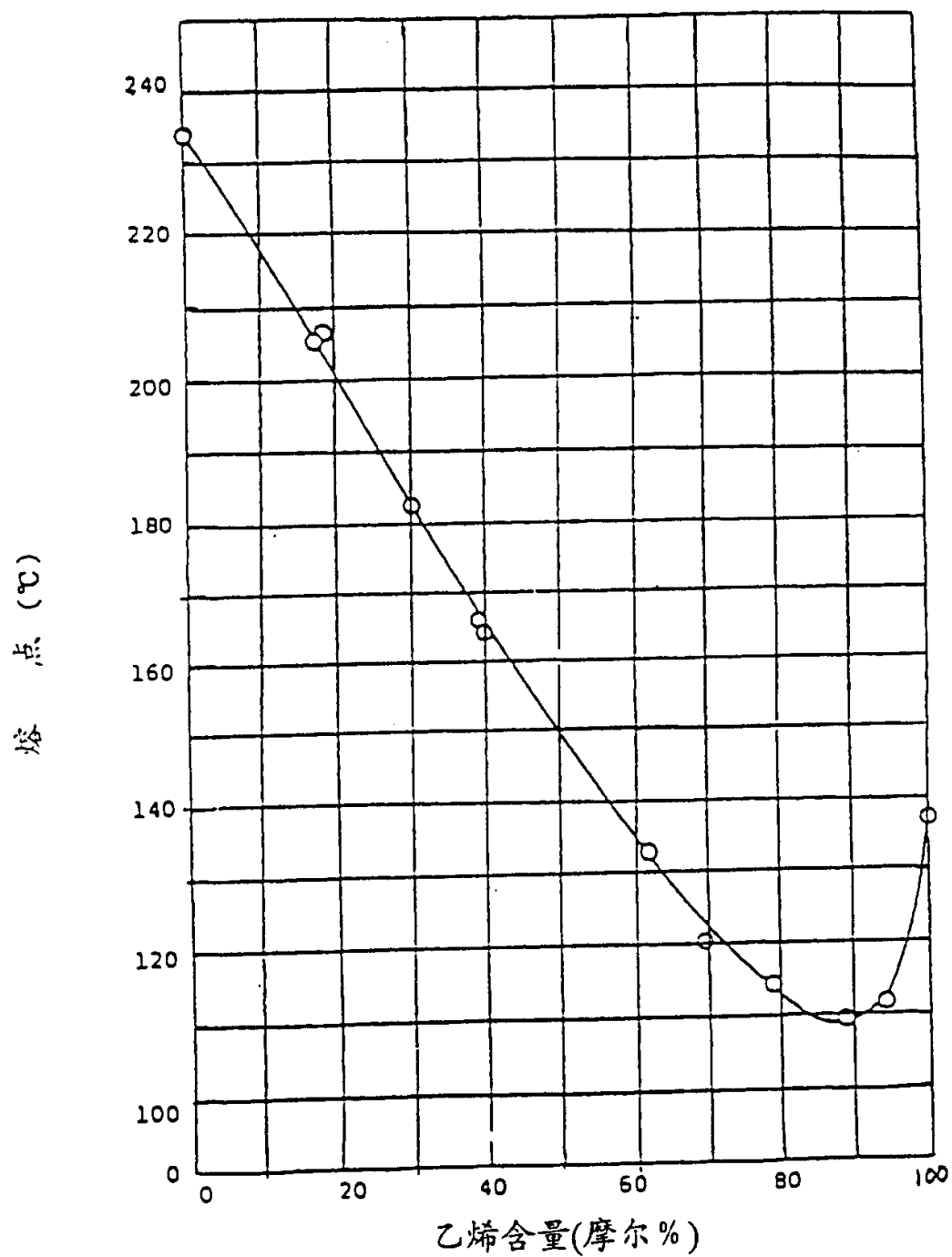


图 1