

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 6/62

D01D 5/088



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00804918.1

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1133763C

[22] 申请日 2000.3.14 [21] 申请号 00804918.1

[30] 优先权

[32] 1999.3.15 [33] JP [31] 68672/1999

[86] 国际申请 PCT/JP00/01553 2000.3.14

[87] 国际公布 WO00/55403 日 2000.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.12

[71] 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 阿部孝雄 东洋一郎 松尾辉彦

审查员 姚文

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王杰

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 8 页

[54] 发明名称 聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及提供一种韧度高、纤度均一旦染色均匀性优异的聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维，该纤维作为衣料特别有用。本发明的聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维可由低速纺丝—拉伸二步法制备，在该制备工序中，通过将未拉伸纤维的卷取条件、保存它的环境条件及保存时间设定在特定的范围之内，可抑制未拉伸纤维的经时收缩及由其引起的未拉伸纤维卷装的形变，保持未拉伸纤维一定的解松张力，在良好的拉伸状态下制备高质量的聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维。

ISSN 1008-4274

1. 一种均匀性好的聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维，它是由 95 摩尔% 以上的对苯二甲酸亚丙基酯的重复单元和不足 5 摩尔% 的其它酯的重复单元组成的、特性粘度为 0.7~1.3 的有捻或无捻的聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维，韧度为 $19\text{cN/dtex} \cdot \%^{1/2}$ 以上，在由イウゝネス测试仪进行连续的纤度变动测定中，纤度变动值 U% 为 1.5% 以下，且显示下述 (1)、(2)、(3) 中的任一种特性，

(1) 在イウゝネス测试仪的记录纸上存在所产生的间隔为 10 米以下的低纤度侧周期性的变动，该变动的大小为平均纤度的 2% 以下，

(2) 虽然在イウゝネス测试仪的记录纸上不能判断所产生的间隔为 10 米以下的低纤度侧周期性的变动，但是，在纤度变动的周期性检测图上存在间隔为 10 米以下的周期性的变动，

(3) 在イウゝネス测试仪的记录纸上不能判断所产生间隔为 10 米以下的低纤度侧周期性的变动，而且，在纤度变动的周期性检测图上也不存在间隔为 10 米以下的周期性的变动，

这里，韧度 = 断裂强度 × 断裂伸长率^{1/2} $\text{cN/dtex} \cdot \%^{1/2}$ ，イウゝネス测试仪的纤维测定长度为 250 米。

2. 权利要求 1 的均匀性高的聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维，其特征在于，纤度变动值 U% 为 1.2 以下，且显示前述的 (2) 或 (3) 记述的特性。

3. 一种制备聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维的方法，所述纤维是由 95 摩尔% 以上的对苯二甲酸亚丙基酯的重复单元和不足 5 摩尔% 的其它酯的重复单元组成的、特性粘度为 0.7~1.3 的聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维，所述方法是在纺丝工序中以 1900 米/分以下的卷取速度将未拉伸纤维卷成卷装，接着，在拉伸工序中，将该未拉伸纤维拉伸的两步法，在使用所述两步法制备所述聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维的过程中，将未拉伸纤维的卷取张力设为 0.04~0.12cN/dtex，在未拉伸纤维的卷取、保管及拉伸的各工序中，将该未拉伸纤维保存在温度 10~25℃、相对湿度 75~100% 的环境中，且该未拉伸纤维的拉伸在卷取后的 100 小时以内完成。

聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维及其制备方法

发明领域

本发明涉及聚酯纤维即聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维(以下称 PTT 纤维)及其制备方法。更详细地说是涉及将聚对苯二甲酸亚丙基酯(以下称 PTT)熔融纺丝,制成未拉伸的纤维,卷取后,再将其拉伸制备纤维的所谓二步制备法及由其制得的均一性高的衣料用 PTT 纤维。另外还涉及该制备方法中保存该未拉伸纤维的环境条件及保存时间。

发明背景

以聚对苯二甲酸乙二酯为主要成分的聚酯纤维,作为最适合制衣料的合成纤维,在世界上已被大量生产,聚酯纤维已作为一大产业发展着。

而 PTT 纤维,虽很早以来曾进行过研究,但是,由于过去作为其原料之一的 1,3-丙二醇价格高,所以,尚未达到真正的工业化。然而,近年来因发明了廉价的 1,3-丙二醇的制备方法,所以其工业化出现了可能性。

PTT 纤维兼具聚酯纤维和尼龙纤维的优点,期盼着它是一种划时代的纤维,为充分发挥其特点,研究了它在衣料及地毯等方面的应用。

由特开昭 52-5320 号公报(A)、特开昭 52-8123 号公报(B)、特开昭 52-8124 号公报(C)、特开昭 58-104216 号公报(D)、J. Polymer Science: Polymer Physics Edition Vol., 14, 263~274 (1976) (E)及 Chemical Fibers International Vol., 45, 4 月(1995) 110~111 (F)等文献,早就知晓了 PTT 的早期技术。

在这些早期的技术中,PTT 纤维是用所谓的二步法制备的。其中,技术上与本发明近似的(D)中,有如下的记载。

“由通常的方法制得的 PTT 未拉伸纤维,即以不足 2000 米/分的纺丝速度纺得的未拉伸纤维,由于取向度及结晶度极低且玻璃化转变

温度也低，为 35℃，所以，经时变化极快，拉伸时常产生绒毛或碎丝，要制备具有良好性能的 PTT 纤维很困难。”

于是，在(D)中，为了回避这个问题，提出了如下方法，即将纺丝速度控制在 2000 米/分以上，最好控制在 2500 米/分以上，提高取向度和结晶度，保持拉伸温度在 35~80℃。另外，在(D)中还报导了以 3500 米/分的纺丝速度制得未拉伸纤维，再在温度为 20℃、湿度为 60% 的条件下放置 24 小时后，进行拉伸的例子。

但是，在(D)中记载了如下的情况，即以不足 2000 米/分的纺丝速度纺得的未拉伸纤维的结构和物性，在室温附近随时间的变化即所谓的经时变化显著，它直接对拉伸过程带来不良影响，而纺丝速度在小于 2000 米/分的范围内，回避经时变化带来的不良影响的办法也没有报道。况且，将经时变化控制到最小限度，在良好的拉伸条件下制得优质纤维的具体手段也尚未提示。

另外，从(D)的实施例的记载中可知道，用(D)的方法制得的 PTT 纤维，其韧度在 $18(\text{cN/dtex})\%^{1/2}$ 以下，力学性质也不好。

作为(D)的比较例，虽然记载了以 1200 米/分的纺丝速度进行纺丝，再将未拉伸纤维在 20℃、相对湿度为 60% 的环境条件下放置后进行拉伸制备纤维，但是只能制得韧度为 $18(\text{cN/dtex})\%^{1/2}$ 的低值纤维，而纤度的变动值(U%)和周期性的变动情况却没有记载。

本发明的研究者们研究的结果表明，在采用以 1900 米/分以下的纺丝速度纺丝的两步法制备 PTT 纤维的时候，制得的未拉伸纤维，如图 1 及图 2 所示，由于环境温度和存放时间的影响，收缩率会发生变化。而且，未拉伸纤维的经时收缩大时，由于未拉伸纤维卷装(package)的收缩，所以随着时间的变化，则会由图 3A 所示的正常形状变为图 3B 所示的歪斜形状。而且，会因未拉伸纤维相互间部分的胶粘作用，妨碍了未拉伸纤维顺利解松，其结果表明，解松张力变动大，常常发生断丝及单丝断裂、拉伸状态不好的现象。图 3A、图 3B 中，1 表示未拉伸纤维，2 表示未拉伸纤维卷取的筒子。

由于这种经时的收缩作用的影响，由变形的卷装卷取的未拉伸纤

维制得的拉伸纤维一般来说，纤度变动值即U%大，而且会产生相当于未拉伸纤维卷取机的横向宽度(拉伸纤维，2~5m的间隔)或其倍数的周期性的纤度变动(参照图4A及图5A)。像这种U%大，而且具有周期性纤度变动的拉伸纤维编成织物后，染色时，一般来说染色均匀性差，且会呈现周期性的染斑和光泽斑，因此不适宜用作要求均匀性的衣料。

通常，在用二步法制备合成纤维的工业生产中，将未拉伸纤维卷取后，到拉伸结束为止不可避免地需3、4天时间，故实际上不可避免地受到经时收缩作用的影响。因此，在这种经时收缩作用显著的状态下，就谈不上工业上能生产适合衣料用的PTT纤维了。

发明详述

本发明的目的是提供PTT纤维及这种PTT纤维工业上的制备方法，在二步法制备PTT纤维的过程中，可获得稳定的拉伸状态(拉伸收率)，而且可制得韧度大、纤度变动特别是周期性的纤度变动小、适合衣料用的高质量的PTT纤维。本发明的课题是将未拉伸纤维的经时收缩控制到最小限度，将未拉伸纤维的解松张力的变动也控制得较小，并消除对拉伸状态及拉伸纤维质量带来的不良影响。

本发明人研究的结果，发现了PTT未拉伸纤维所处的环境条件(温度、相对湿度)与未拉伸纤维的经时收缩性及与拉伸状态和拉伸纤维质量的关系，在此基础上完成了本发明。

即，本发明中的第1项发明是均匀性高的PTT纤维，它是由95摩尔%以上的对苯二甲酸亚丙基酯的重复单元和不足5摩尔%的其它酯的重复单元所组成的特性粘度为0.7~1.3的有捻或无捻的PTT纤维，其韧度为 $19(\text{cN/dtex})\%^{1/2}$ 以上，在由イウネス测试仪进行的连续纤度变动测定中，纤度变动值(U%)为1.5%以下，而且，显示出下述(1)、(2)、(3)中的任一个特性。

(1) 在イウネス测试仪的记录纸上存在所产生的间隔在10m以下的低纤度侧周期性的变动，该变动的大小为平均纤度的2%以下。

(2) 虽然在イウネス测试仪的记录纸上不能判断所产生的间隔在

10m 以下的低纤度侧周期性的变动，但是，在纤度变动的周期检测图上却存在间隔为 10m 以下的周期性的变动。

(3) 在イウ`ネス测试仪的记录纸上不能判断所产生间隔在 10m 以下的低纤度侧的周期性变动，而且，在纤度变动的周期性检测图上也不存在间隔为 10m 以下的周期性的变动。

(这里，韧度=断裂强度×断裂伸长率^{1/2}(cN/dtex)%^{1/2}，イウ`ネス测试仪上测定纤维的长度为 250m。)

本发明中的第 2 项发明是 PTT 纤维的制备方法，它是制备由 95 摩尔%以上的对苯二甲酸亚丙基酯的重复单元和不足 5 摩尔%的其它酯类的重复单元所组成的特性粘度为 0.7~1.3 的 PTT 形成的纤维的方法，用在纺丝工序中以 1900 米/分以下的卷取速度将未拉伸纤维卷成卷装，接着在拉伸工序中将该未拉伸纤维进行拉伸的三步法制造时，未拉伸纤维的卷取张力设为 0.04~0.12cN/dtex，在未拉伸纤维的卷取、保管及拉伸的各工序中，将该未拉伸纤维保持在温度为 10~25℃、相对湿度为 75~100%的环境条件下，而且，该未拉伸纤维的拉伸要在卷取后的 100 小时以内完成。

下面，就本发明进行详细叙述。

在本发明中，用由 95 摩尔%以上的对苯二甲酸亚丙基酯的重复单元和不足 5 摩尔%的其它酯的重复单元组成的特性粘度为 0.7~1.3 的 PTT，研究在纺丝工序中以 1900 米/分以下的卷取速度，将未拉伸纤维卷成卷装，接着，在拉伸工序中拉伸未拉伸纤维的三步法制备方法，并且研究用这种方法制得的有捻或无捻 PTT 长纤维。

一般来说，三步法中的拉伸是利用图 7 中所示的叫做拉伸加捻机或图 8 中所示的叫做拉伸卷取机的设备进行的，拉伸纤维在前者中被卷取成称作小型锭子(如图 9 所示)的形状、在后者中被卷取成称作筒子(如图 10 所示)的形状。纤维一般来说，在小型锭子上是有捻的、在筒子上的是无捻卷取的。图 7、图 8 中，15 是未拉伸的纤维卷装，16 是供纤辊，17 是电热板，18 是拉伸辊，19 是小型锭子，20 是筒子。另外，图 9 中，21 是小型锭子，22 是拉伸纤维，图 10 中，23 是纸管，

24 是拉伸纤维。

在本发明的第 1 项发明中，韧度为 $19(\text{cN/dtex})\%^{1/2}$ 以上。如果韧度不足 $19(\text{cN/dtex})\%^{1/2}$ ，则将 PTT 纤维进行加工制得的编织品的扯裂强度等力学性质就不好，就不足以用作衣料用的纤维。优选的韧度的范围为 $21(\text{cN/dtex})\%^{1/2}$ 以上。顺便说一下，一般衣料用的聚对苯二甲酸乙二酯纤维的韧度约为 $24(\text{cN/dtex})\%^{1/2}$ 。

在本发明的第 1 项发明中，在由イウネス测试仪进行的连续纤度变动测定中，纤度变动值(U%)为 1.5%以下。如果 U%超过 1.5%的话，则物性的均一性和染色的均匀性就不好，其结果，加工成编织品时，织物整体来说，染色斑和染色条很明显，不能得到优质的织物。U%的理想范围为 1.2%以下，更理想的范围为 1.0%以下。

未拉伸的纤维卷装在因经时收缩的影响发生显著形变的条件下制得的未拉伸纤维，由于经时收缩的作用，导致未拉伸纤维的纤度变动增大，U%恶化。

在本发明的第 1 项发明中，在由イウネス测试仪进行的连续纤度测定的记录纸上，至少存在所产生的间隔在 10m 以下的低纤度侧周期性的变动，该变动的大小为平均纤度的 2%以下。这相当于前述(1)的必要条件。

在纤度变动中确认是否存在周期性，可通过直读连续的纤度测定记录(Diagram Mass)，或由后述的纤度变动的周期性检测来判断。用后者的方法，周期长度(表示在检测图的横轴上)在 1~10m 的范围内，如果存在纤度变动的分散 CV 值(表示在检测图的纵轴上)超过约 0.2%的峰的话，则可以说纤度变动中存在周期性。

所谓低纤度侧周期性的变动是指在由イウネス测试仪测定的图 4A 中所示的连续的纤度测定记录纸上，与等间隔存在的向下的胡须状信号所对应的变动。能观察到信号呈等间隔的变化，这意味着产生信号的因素纤度的变动是周期性发生的，存在向下的信号意味着在纤维长度方向上的那些点的纤度(纤维的粗细)是在低纤度侧变动着。这种低纤度侧的周期性的纤度变动对平均纤度的比例从记录纸上可直接读

出。如果此比例超过 2%的话, 则将该纤维加工成编织品时, 即使 U 为 1.5%以下, 由于这种周期性的纤度的变动, 所以会出现部分明显的浓染斑和光泽斑, 得不到优质衣料用的编织品。

所产生的周期性的纤度变动的间隔, 实际上相当于未拉伸纤维卷装的两个端部间的 1 个行程部分或 2 个行程部分的未拉伸纤维的长度与实际拉伸比的乘积。两个端部或一侧端部存有的未拉伸纤维, 由于解松阻力的作用, 所以在被拉伸的低纤度侧形成了周期性的纤度变动。在二步法中, 产生周期性的纤度变动的间隔, 由未拉伸纤维的卷取机的行程的长度、络筒交叉的角度及拉伸比来决定, 一般为 10m 以下。

如果低纤度侧周期性的纤度变动变小的话, 则在连续的纤度测定的记录纸上, 如图 4B 那样的向下的等间隔的信号就不能判断。但是, 在与图 4B 对应的周期性检测图(图 5B)上能显示出表征存在周期性变动的信号。如上所述, 在记录纸上信号不明显, 但是在周期性检测图上信号显示出来了, 是前述(2)的必要条件。在图 5B 上, 10m 以内出现了四个信号即出现了山状突起的信号。这种山状突出信号能看到一个或几个的状态是表示在显示(2)的必要条件的周期性检测图上存在周期性的纤度变动的状态。顺便说一下, 在周期性检测中, 信号是在低纤度侧还是在高纤度侧是未知的。满足该(2)的必要条件的范围是本发明的理想的范围。

如果周期性的纤度变动更小的话, 则即使在周期性的检测图中也不会存在山状突出的信号。这种状态是前述(3)的必要条件所表示的状态。即, 满足(3)的必要条件的范围是本发明的更理想的范围。

在本发明的第 2 项发明中, 纺丝工序中的未拉伸纤维的卷取张力为 $0.04 \sim 0.12\text{cN/dtex}$ 。如果卷取张力在这个范围的话, 即使假设未拉伸纤维多少发生了经时收缩, 但是也与卷取束的大的变形无关。在本发明的范围内将未拉伸纤维保存的环境温度设在比较高的温度时, 则要将卷取张力设在比较低的张力侧, 环境温度比较低时, 则将卷取张力设在比较高的张力侧。

如果将卷取张力设定为不足 0.04cN/dtex 的话,则卷装(package)运行不稳,连续地卷取未拉伸纤维很困难。另一方面,如果卷取张力超过 0.12cN/dtex 的话,则即使环境温度在 $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ 之间,但是由于经时收缩的影响,未拉伸纤维也回避不了卷装的变形。

在本发明的第2项发明中,该未拉伸纤维的卷取、保存及拉伸的各工序中,保持在 $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ 的温度、 $75\sim 100\%$ 的相对湿度的环境条件下。

如果将环境温度降到 10°C 以下的话,虽然未拉伸纤维的经时收缩变得极小,但是,不仅调温成本增大,而且由于寒冷,工作效率会下降。另一方面,如果环境温度超过 25°C 的话,则未拉伸纤维的经时收缩变大,即使将卷取张力降到 0.04cN/dtex ,也很难避免卷装发生大的形变。

理想的环境温度的范围,如果考虑未拉伸纤维卷装的变形、调温成本及工作效率的话,应为 $15\sim 22^{\circ}\text{C}$ 。

在本发明的第2项发明中,在各工序中,保存未拉伸纤维的环境的相对湿度应为 $75\sim 100\%$ 。如果相对湿度不足 75% 的话,则由于与整理剂一块赋予未拉伸纤维卷装上的水分,仅仅是在卷装两端面上很快蒸发,该部分的未拉伸纤维的附水率下降,所以在拉伸纤维上常产生绒毛,与此同时,拉伸后的纤维的 $U\%$ 超过 1.5% ,引起显著的染色条和染色斑。理想的相对湿度的范围为 $80\sim 95\%$ 。

在本发明的第2项发明中,卷取的未拉伸纤维的拉伸必须在卷取后的100小时以内完成。该未拉伸纤维从被卷取开始到被拉伸为止的时间,即从未拉伸纤维开始卷取起到被卷至未拉伸纤维卷装的最内层的未拉伸纤维被拉伸为止的时间,通常称作延迟时间,在本发明中,延迟时间必须在100小时以内。

如果延迟时间超过100小时的话,即使未拉伸纤维的经时收缩小,卷装形变小,但是,由于与未拉伸纤维的整理剂一块赋予的水分的蒸发,卷装各部分的附水率不均匀,拉伸纤维的 $U\%$ 超过 1.5% 的范围,则有产生染斑(染级不合格)的趋势。理想的延迟时间的范围为 75

小时以内，更理想的范围为 50 小时以内。

下面详述本发明中的 PTT 聚合物。

本发明中的 PTT 是由 95 摩尔%以上的对苯二甲酸亚丙基酯的重复单元和不足 5 摩尔%的其它酯的重复单元所组成的。

即，本发明中所说的 PTT 是 PTT 的均聚物及包含不足 5 摩尔%的其它酯单元的共聚的 PTT。共聚组分的典型例子如下所述。

作为酸组分可列举以间苯二甲酸-5-磺酸钠为代表的含磺酸基的二羧酸及其金属盐、以间苯二甲酸为代表的芳香族二羧酸、以己二酸为代表的脂肪族二羧酸等等，作为二元醇组分，可列举乙二醇、丁二醇、聚乙二醇等等。含有几个共聚组分的聚合物也无妨。

本发明中的 PTT 的特性粘度为 0.7~1.3。作为衣料用的，理想的范围为 0.8~1.1。

本发明中的 PTT 还可以含有残留的金属类触媒、热稳定剂、抗氧化剂、消光剂、防静电剂、色相调节剂、阻燃剂、紫外线吸收剂等添加剂，也可含有共聚的组分。

作为本发明中 PTT 的制备方法，可用众所周知的方法，如：熔融聚合后，再用固相聚合进一步提高特性粘度的方法是通用的方法。

在本发明的 PTT 纤维的制备中，可列举如图 6 及图 7 所示的方法。

在图 6 中，首先将用干燥机 3 干燥到含水率为 30ppm 以下的 PTT 切片供给温度设定在 255~265℃的挤出机 4 中进行熔融。熔融了的 PTT 经其后的弯管 5 送到温度设定在 250~265℃的旋转头 6 中，用齿轮泵计量。然后，再经过装在旋转组件 7 中的具有多个纺丝孔的纺丝模具 8 制成复丝 9 从纺丝腔中挤出。

挤出机及旋转头的温度，根据 PTT 切片的特性粘度及形状不同，从上述范围中选择最宜的温度。

由纺丝腔内挤出的 PTT 复丝一面由冷风 10 将其冷却到室温，一面以规定的速度旋转牵伸，经导辊 12、13 被细化、固化，得到规定纤度的未拉伸纤维。未拉伸纤维由接在牵伸导辊 12 前面的提供整理剂的装置 11 提供整理剂。未拉伸纤维离开牵伸导辊 13 以后，由卷取机 14

卷取，得到未拉伸纤维卷装。未拉伸纤维的卷取速度理想的为 1000~1900 米/分。

这时，牵伸导辊 12、13 及卷取机周围的环境条件，温度保持在 10~25℃、相对湿度保持在 75~100%。另外，将形成的未拉伸的纤维卷装在送入拉伸工序前暂时保存时，也存放在上述的环境条件下。

未拉伸纤维的卷取张力通过改变卷取速度即卷取中未拉伸纤维卷装的线速度和牵伸导辊 13 的线速度的比来设定。

整理剂使用安全方面或对车间环境方面没有影响的水乳液型。此时，整理剂的浓度以 10~30wt%为佳。施行水乳液型整理剂时，卷取后的未拉伸纤维含有与整理剂浓度及整理剂附着率相应的含水率的水分。该含水率通常为 3~5wt%。

未拉伸的纤维卷装接着被送进拉伸工序，用如图 7 所示的拉伸机进行拉伸。在拉伸机上，未拉伸的纤维卷装 15，在被拉伸的过程中，保持在 10~25℃的温度、75~100%的相对湿度的环境条件下。在拉伸机上，首先，未拉伸纤维 15 在温度设定为 45~65℃的供料辊 16 上被加热，然后，利用拉伸辊 18 和供料辊 16 的线速度比，将其拉伸到规定的纤度。纤维在拉伸中或拉伸后，一边与温度设为 100~150℃的热板 17 接触，一边运行，进行拉伸热处理。离开拉伸辊的纤维，一边由锭子加捻，一边卷取成小型锭子 19。

这时，拉伸辊 18 和供料辊 16 的线速度比即拉伸比及热板温度的设定以使拉伸张力为 0.35cN/dtex 左右为好。

附图简述

图 1 表示环境条件(温度条件)与 PTT 未拉伸纤维的收缩率随时间变化的关系图(相对湿度 90%时)。

图 2 表示环境温度与 PTT 未拉伸纤维收缩率的关系图(相对湿度 90%、经过时间 24 小时)。

图 3A 是正常状态的未拉伸纤维卷装的示意图。

图 3B 是未拉伸纤维由于经时收缩的作用，发生形变了的未拉伸纤维卷装的示意图。

图 4A 是低纤度侧周期性变动显著的由イウ`ネス测试仪测得的 U% 的记录图。

图 4B 是低纤度侧周期性变动不显著的由イウ`ネス测试仪测得的 U% 的记录图。

图 5A 是与图 4A 对应的纤度变动的周期性检测图。

图 5B 是与图 4B 对应的纤度变动的周期性检测图。

图 6 是纺丝机的示意图。

图 7 是拉伸加捻机的示意图。

图 8 是拉绕机的示意图。

图 9 是小型锭子的示意图。

图 10 是筒子的示意图。

发明的优选实施方案

下面通过实施例进一步说明本发明。

物性的测定方法及测定条件如下述所示。

(a) 特性粘度

特性粘度 $[\eta]$ 是以下式的定义为基础求得的值。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_r - 1) / C$$

式中， η_r 是将 PTT 聚合物溶解在纯度为 98% 以上的邻氯苯酚中的稀溶液在 35℃ 下的粘度用同一温度下测定的上述溶剂的粘度相除的值，定义为相对粘度。C 是用 g/100ml 表示的聚合物的浓度。

(b) 未拉伸纤维的经时收缩率 (%)

将刚卷取后的未拉伸纤维制成用纱框式测长器测得周长为 1.125m 的 20 圈卷线轴线 (轮状的卷装)，再将其在规定的温湿度环境条件下，以无荷重的状态放置规定的时间。

测定刚做成的卷线轴线及经过规定时间后 (相当于卷取后经过的时间) 的卷线轴线的长度，按下式计算未拉伸纤维的经时收缩率。测定卷线轴线长度时的荷重为 22.5mg/dtex。

$$\text{未拉伸纤维经时收缩率} = [(L1 - L2) / L1] \times 100$$

式中, L1 为初期的卷线轴线长 (cm), L2 为经过规定放置时间后卷线轴线长 (cm)。

(c) 断裂强度、断裂伸长率及韧度

用通用的拉伸机, 夹持长 50cm 的纤维, 以 50 厘米/分的拉伸速度, 画 5 次样品的伸长-荷重曲线, 求 5 次平均的断裂强度 (cN/dtex) 及断裂伸长率 (%). 用该值按下式计算韧度。

$$\text{韧度} = \text{断裂强度} \times \text{断裂伸长率}^{1/2} (\text{cN/dtex}) \%^{1/2}$$

(d) 连续纤度变动的测定 (记录曲线) 及纤度变动值 (U%)

如果用以下方法测定连续纤度变动记录曲线的话, 则同时测定 U%。

测试仪: イウネス测试仪 (ツェルベガ-ウ-スタ-公司制的ウスタ-测试仪 4)

测试条件:

- 丝速 100 米/分
- 捻数 10000 转/分
- 测试纤维长度 250m
- 刻度 根据纤维的纤度变动来设定

如图 4A 所示, 周期性的纤度变动在记录曲线上能清楚观察到时, 则周期性的纤度变动的间隔和变动的大小对平均纤度的比率可从记录曲线上读取。

如图 4B 所示, 周期性的纤度变动在记录曲线上不能清楚观察到时, 可利用 イウネス测试仪附属的纤度变动周期性检测软件, 制得图 5A 或图 5B 那样的周期性检测图即谱图曲线 (纤度变动的分散 CV 的周期性图), 可判断山状突出信号, 即有无周期性的纤度变动和其产生的间隔。

(e) 染级

用以下基准, 由熟练者判断。

5 级: 最优级 (合格)

4 级: 优级 (合格)

3级: 良好(勉强合格)

2级: 差(不合格)

1级: 非常差(不合格)

[实施例 1~4、比较例 1 及 2]

本例中, 研究保存的环境温度对未拉伸纤维经时收缩的影响。

将含 0.4wt%的氧化钛、特性粘度为 0.91 的 PTT 切片, 用如图 6 及图 7 所示的纺丝机及拉伸机, 制备 56dtex/24 长丝的 PTT 纤维。在该纺丝机中, 纺丝模具可同时装 16 个, 因此, 本例中可同时制得 16 根未拉伸纤维。在其后的拉伸中, 可将同时制得的 16 根未拉伸纤维同时开始拉伸。

改变环境条件制备这 16 根未拉伸纤维并将它们拉伸。未拉伸纤维卷取后(形成 6kg 卷的卷装后)放置 24 小时, 开始拉伸, 由 6kg 卷的未拉伸纤维一分为 4, 即制得 4 根 1.5kg 卷的拉伸纤维。这时, 各卷之间有 1 小时的间隔。

未拉伸纤维在卷取、保存及拉伸中被维持在规定的环境条件下。作为环境条件, 相对湿度保持在 90%, 使温度在 28~15℃(表 1 所示)之间变化, 制备 4 次未拉伸纤维。

纺丝条件及拉伸条件如下所述。

纺丝条件:

切片干燥温度及达到的含水率	130℃、25ppm
挤出机温度	260℃
旋转头温度	265℃
纺丝模具孔径	0.24mm
聚合物挤出量	19g/分/END
冷风条件	温度 22℃、相对湿度 90%
	速度 0.5m/sec
整理剂条件	10%水乳液
	整理剂附着率 0.8wt%
牵引速度	1500 米/分

(牵引导辊线速度)

卷取速度	调节卷取速度使卷取张力为 0.07cN/dtex
整理剂浓度及附着量	10%的水乳液、0.8wt%
未拉伸纤维含水率	4.0wt%
未拉伸纤维卷的重量	6kg/1线轴
与上述对应的卷取时间	5.3小时

拉伸条件:

拉伸机供辊温度	55℃
同机的热板温度	130℃
同机的拉伸辊温度	不加热(室温)
拉伸比	设定得使制得的拉伸纤维的断裂伸长率约为40%
卷取速度	800米/分
每卷重量	1.5kg
与上述对应的卷取时间	5.8小时

在本例中,于表1中所示的各环境条件下,将每16根未拉伸纤维取样6次(化纤条),分别对化纤条进行1.5kg卷×4次的拉伸试验。如表1中所示,评价了由于未拉伸纤维卷装的形变程度不同及解松不良引起的断丝根数,如表2中所示,评价了拉伸纤维的物性及质量。

由表1可清楚地知道,在环境温度为本发明规定之外的比较例1、2中,未拉伸纤维卷取的卷装形变大,其结果,常发生由解松不良引起的拉伸时的断丝,另一方面,在环境温度为本发明规定之内的实施例1~4中,未拉伸纤维卷取的卷装形变小,其结果,由解松不良引起的断丝现象少。

由表2可清楚地知道,环境条件为本发明规定之外的比较例1及2的拉伸纤维,纤度变动值(U%)及纤维周期性的变动大,染级为不合格的1~2级。但是,环境条件为本发明的规定之内的实施例1~4的纤维,U%值良好,纤度周期性的变动也小,染级为3~5级,是均匀性好的纤维。

[实施例 5~7、比较例 3 及 4]

本例中研究环境的相对湿度对未拉伸纤维经时的收缩及拉伸纤维质量的影响。

使相对湿度发生如表 3 所示的变化，除此以外的方法及条件与实施例 2 一样。

制得的未拉伸纤维卷装的形变状态及断丝根数示于表 3 中，拉伸纤维的平均物性及均匀性等示于表 4 中。

由表 4 可清楚地知道，如果相对湿度不足 75%的话，拉伸纤维的 U%就不好，同时，染色的均匀性(染级)也不好。

另外，实施例 5~7 的拉伸纤维中，毛绒产生极少，但比较例 3 及 4 中制得的拉伸纤维常产生毛绒。

表 3

	环境温度湿度		卷取 24 小时后卷装的形状	由解松不良引起的断丝的根数				合计
	温度 ℃	相对湿度 %		1 段 31.1hr*	2 段 39.2hr*	3 段 47.3hr*	4 段 55.5hr*	
实施例 5	22	95	○	1	2	1	2	6
实施例 6	22	85	○	1	1	1	2	5
实施例 7	22	75	○	1	0	2	2	5
比较例 3	22	70	○	0	2	2	3	7
比较例 4	22	60	○	1	2	3	2	8

表中记号*表示在化纤条中，被拉伸的未拉伸纤维从卷取开始到被拉伸为止经过的最长时间（作为未拉伸纤维存在的时间）

表 4

	纤度 dtex	断裂强度 cN/dtex	断裂伸长率 %	沸水收缩率 %	热应力 极值 cN/dtex	韧度 (cN/dtex) ^{1/2}	U%	纤度周期性的 变动幅度 %	染级
实施例 5	54.9	3.5	41.0	12.9	0.29	23	1.0	(2)*	4
实施例 6	54.8	3.4	40.8	12.9	0.27	22	0.9	同上	4
实施例 7	55.0	3.4	39.8	13.1	0.27	21	1.3	同上	3
比较例 3	54.8	3.2	39.5	13.5	0.29	20	1.7	同上	2
比较例 4	55.1	3.0	40.1	13.0	0.30	19	1.8	同上	2

表中记号*表示纤度周期性变动的检测结果，(2)表示在イウ`ネス测试仪的记录纸上不能判断所产生的间隔为 10 米以下的低纤度侧周期性的变动，但是，在纤度变动的周期性检测图上存在间隔为 10 米以下的周期性的变动。

[实施例 8~10、比较例 5 及 6]

本例中研究卷取张力对未拉伸纤维的经时收缩及拉伸纤维质量的影响。

使卷取张力如表 5 所示发生变化，除此以外的方法及条件与实施例 2 相同。

制得的未拉伸纤维卷装的形变状态及断丝的根数示于表 5 中，拉伸纤维的平均物性及均匀性等示于表 6 中。

由表 5 及表 6 可知，如果卷取张力超过 0.12cN/dtex 的话，即使环境条件在本发明规定的范围之内，未拉伸纤维卷装的形变仍很显著，其结果，拉伸状况不好，且可观察到拉伸纤维在低纤度侧的周期性的纤度变动。

另外，将卷取张力不足 0.04cN/dtex 进行了试验，未拉伸纤维不能卷绕，不可能实施。

表 5

序号	卷取张力 cN/dtex	卷取 24 小时后 卷装的状态	由解松不良引起的断丝根数				合计
			1 段 31.1hr*	2 段 39.2hr*	3 段 47.3hr*	4 段 55.52hr*	
比较例 5	0.16	xx	3	3	4	5	15
比较例 6	0.13	x	2	3	3	4	12
实施例 8	0.11	o	1	1	2	2	6
实施例 9	0.08	o	1	1	1	2	5
实施例 10	0.04	o	0	1	1	1	3

表中记号*表示在各段中被拉伸的未拉伸纤维从卷取到拉伸为止经过的最长时间（未拉伸纤维存在的时间）

表 6

	纤度 dtex	断裂强度 cN/dtex	断裂伸长 率 %	沸水收缩率 %	热应力 极值 cN/dtex	韧度 (cN/dtex) ^{1/2}	U%	周期性纤度 变动的幅度 %	染级
比较例 5	55.3	3.4	39.0	13.8	0.29	21	1.7	4.5	1
比较例 6	55.4	3.4	38.8	12.9	0.30	21	1.6	3.0	2
实施例 8	55.0	3.4	40.2	13.3	0.30	22	1.1	2.0	3
实施例 9	54.9	3.4	40.9	13.0	0.29	22	0.9	(2)*	4
实施例 10	54.8	3.4	41.2	12.9	0.28	22	0.9	(2)*	4

表中记号*表示纤度周期性变动的检测结果，(2)表示在イウ、ネス测试仪的记录纸上不能判断所产生的间隔为 10 米以下的低纤度侧周期性的变动，但是，在纤度变动的周期性检测图上存在间隔为 10 米以下的周期性的变动。

[实施例 11]

用含 0.05WT%的氧化钛、特性粘度 $[\eta]$ 为 0.90 的 PTT 聚合物，除此以外的制备条件同实施例 2，进行 PTT 的纺丝、拉伸。其结果如下所示。

纺丝、拉伸结果：

卷取 24 小时后未拉伸纤维卷装的形状；○（良好）

由解松不良引起的断丝根数（4 段合计）；5 次

原丝物性及原丝的均匀性（5 根拉伸丝的平均值）：

纤度	54.8dtex
断裂强度	4.0cN/dtex
断裂伸长率	40.2%
韧度	$25(\text{cN/dtex})\%^{1/2}$
沸水收缩率	13.1%
热应力极值	0.30cN/dtex
U%	0.8%

纤度周期性的变动 (2) (相当于权利要求第 1 项中(2)的条件)

染级 4

产业上利用的可能性

本发明的 PTT 纤维由于比以往的 PTT 纤维韧度高，纤度变动即 U% 小，且纤度的周期性变动也小，所以不仅可制得高强度的布帛，而且编织时，完全可制得染色均匀性高的布帛。

另外，本发明的 PTT 纤维的制备方法是二步法，即由纺丝—未拉伸纤维的卷取及其后的拉伸组成的制备法，由于能将因未拉伸纤维的经时收缩所引起的未拉伸纤维卷装的形变及由其引起的拉伸状况差和拉伸纤维的纤度变动控制到最小限度，所以可以高收率制得均匀性高的 PTT 纤维。

图 1

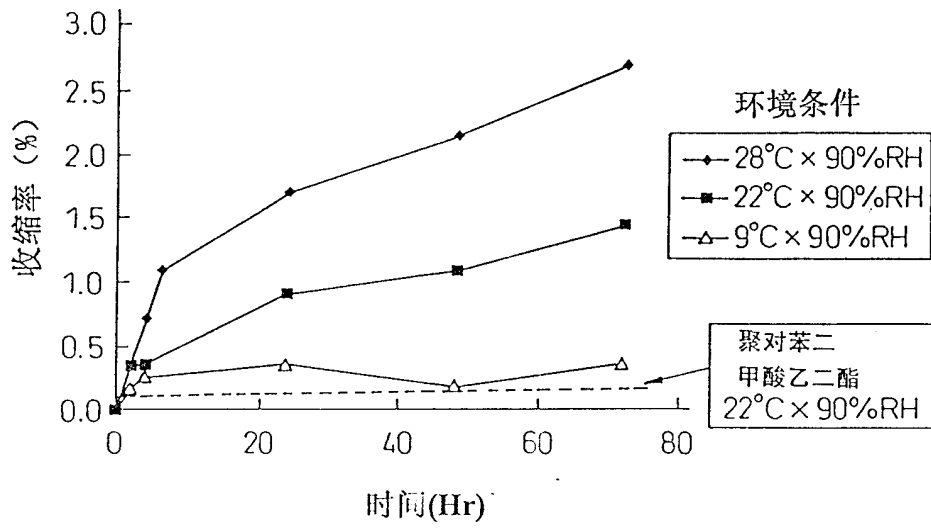


图 2

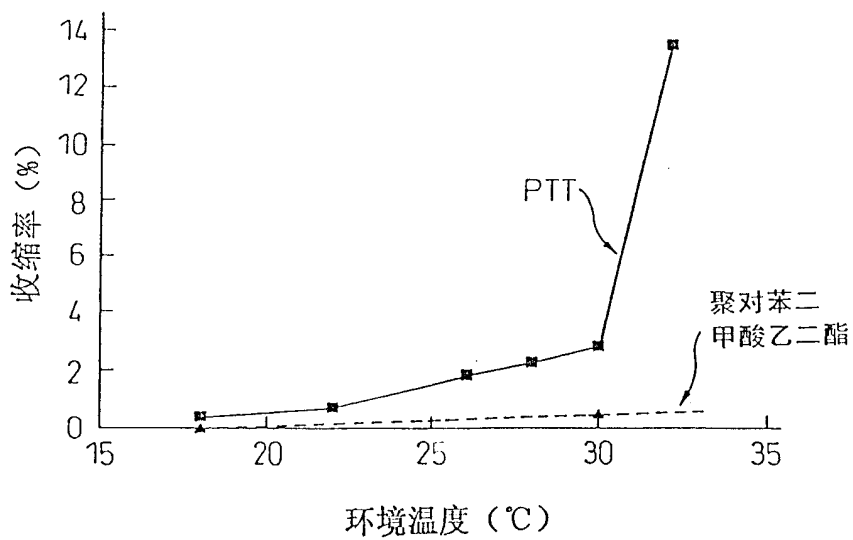


图 3A

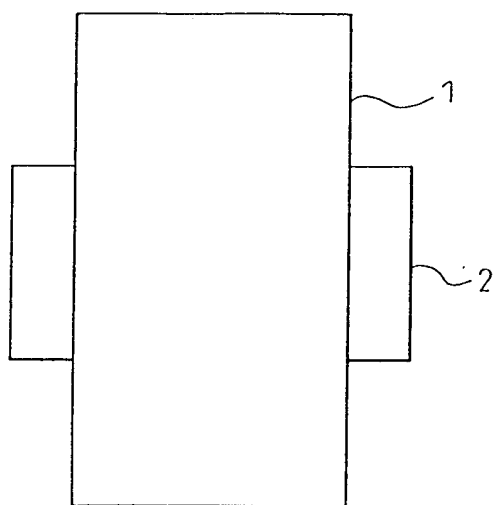


图 3B

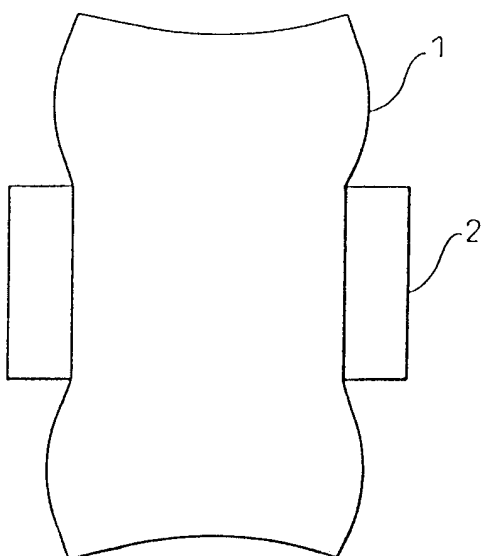


图 4A

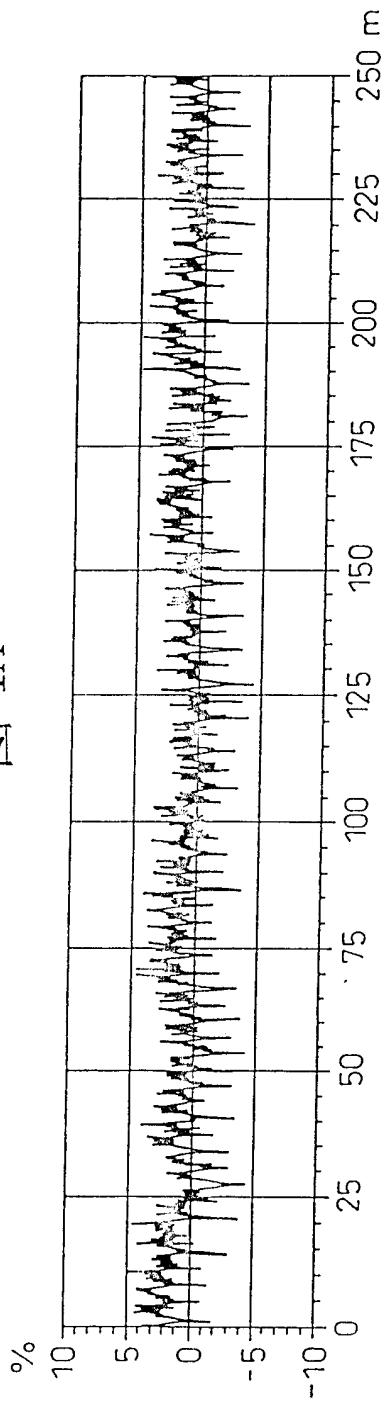


图 4B

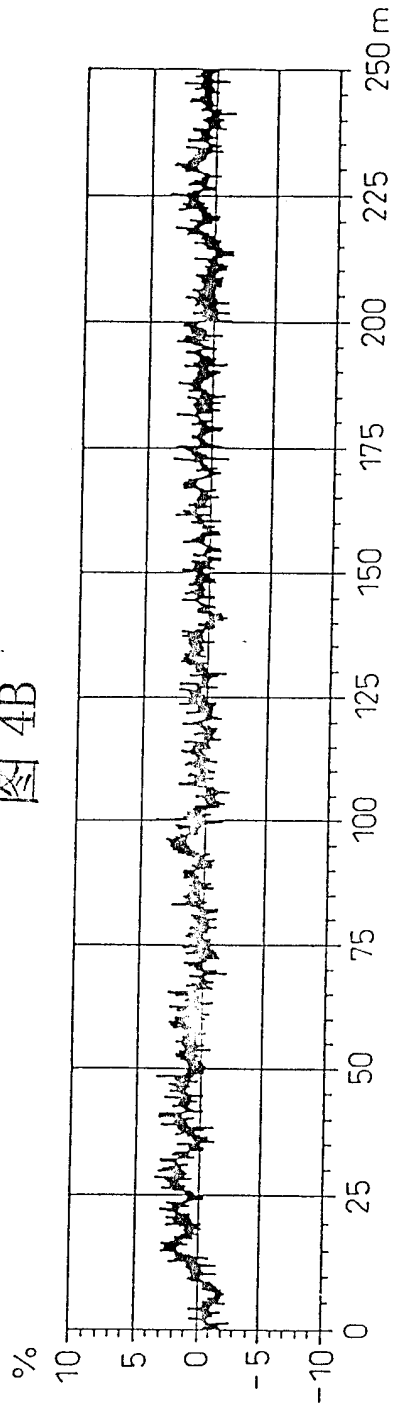


图 5A

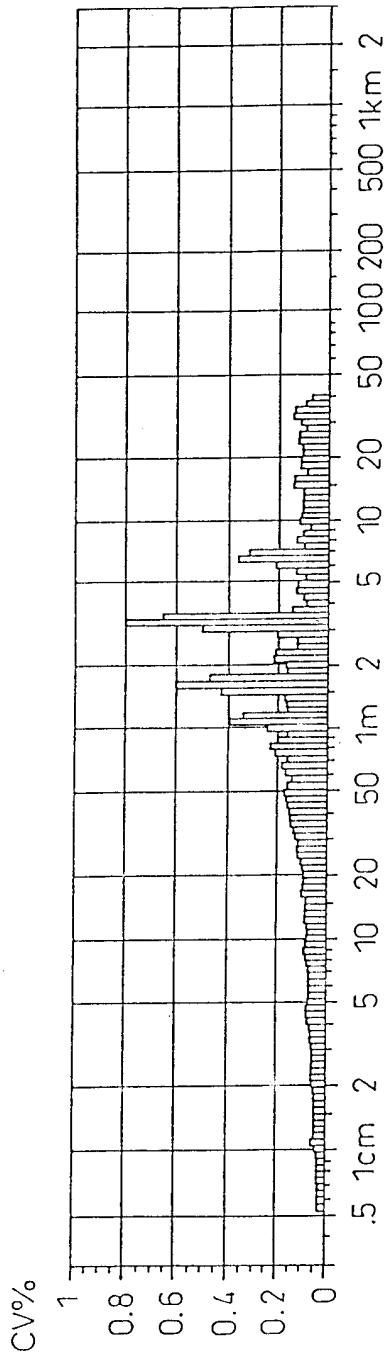


图 5B

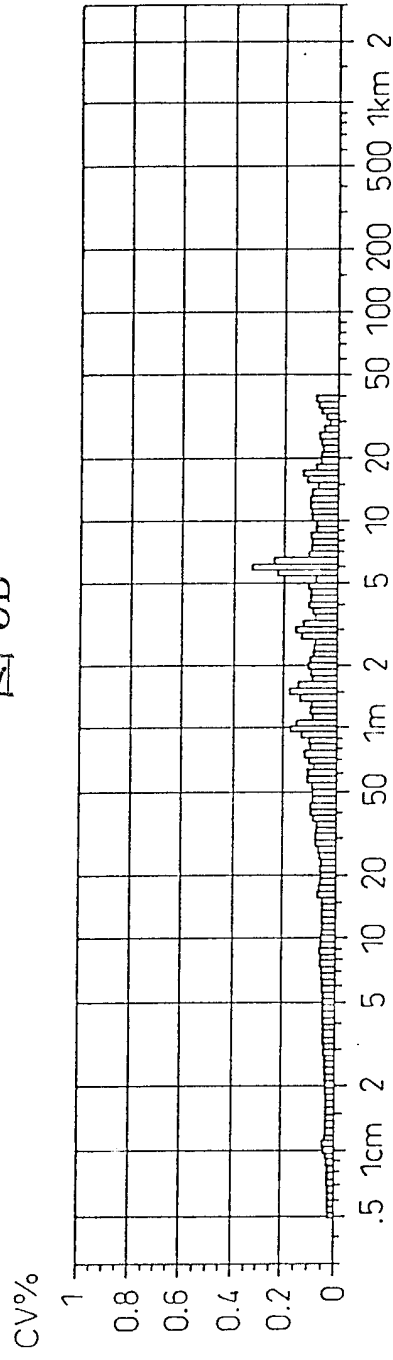


图 6

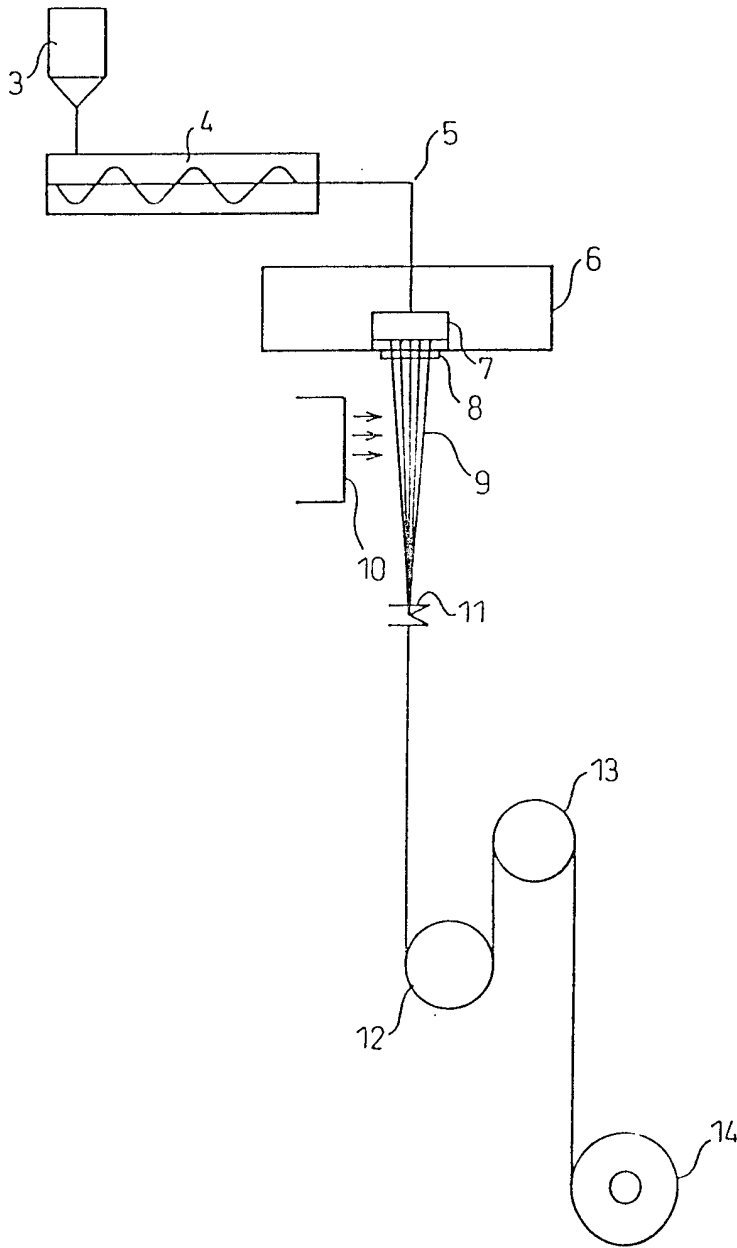


图 7

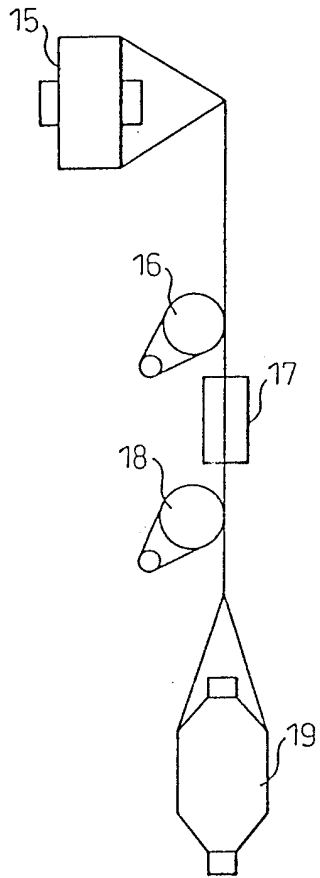


图 8

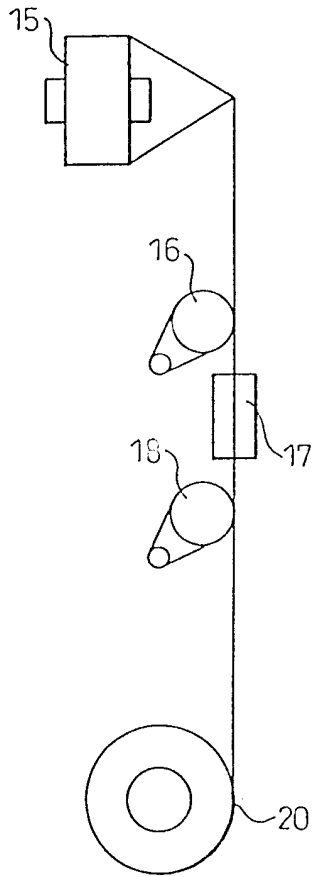


图 9

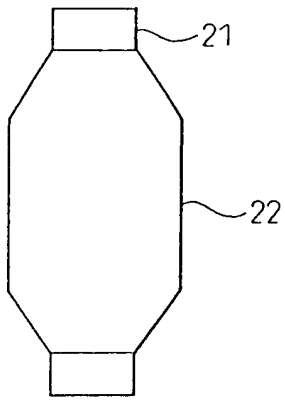


图 10

