

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 8/14

D01F 6/84

D01F 6/62 D01F 1/08

D01D 5/30 D01D 5/34

D01D 5/32

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96104843.3

[45] 授权公告日 2001 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1063806C

[22] 申请日 1996.5.6 [24] 颁证日 2000.12.22

[21] 申请号 96104843.3

[30] 优先权

[32]1995.5.11 [33]DE [31]19517350.3

[73] 专利权人 埃姆斯·英芬塔股份有限公司

地址 瑞士苏黎士塞尔脑大街 16 号

[72]发明人 维尔纳·凯吉 维尔纳·施蒂比

[56] 参考文献

CN1021549 1988.10.19 D02G3/00

DD80515 1968. 7. 19 D02G1/18

DE1469155 1962. 8. 17

DE1469155 1962. 8. 17

DE1938291 1970. 3. 12 D01D5/22

JP45027539B 1967. 11. 17

US3927167 1975. 12. 16 D01D5/12

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

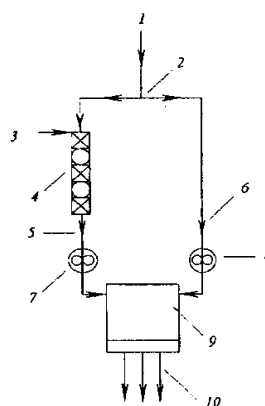
审查员 姚 文

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 双组份聚酯纤维和长丝及其生产方法

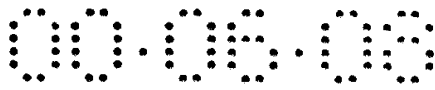
[57] 摘要

本发明涉及在单一的一种聚酯的基础上,借助于用一种来自内酯类物质的共聚单体对一部分料流进行“在线”改性,再借助于双组份纺丝头组将该未改性和已改性两个部分熔体流纺丝,以形成双组份线的这样一种双组份聚酯线的制法,还涉及其进一步的加工和应用。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 依次通过如下各步骤由一种相同的聚酯的已改性熔体和未改性熔体制造双组份聚酯纤维的方法：

— 在加入改性内酯和其它可能的添加剂并使其均匀混合后，对一部分数量的聚酯进行改性，

— 将此部分数量的共聚聚酯与其余数量的未改性聚酯合并到至少一个双组份纺丝头组中，

— 纺出双组份线，

— 将单根的线条合并为丝束或者纱，以及

— 经过牵拉、卷曲和热处理进一步加互此丝束或纱。

2. 按照权利要求1的方法，其特征在于，该部分数量聚酯和其余数量聚酯使用的是来自交互缩聚的熔体。

3. 按照权利要求1的方法，其特征在于，该部分数量聚酯和其余数量聚酯以粒料形式存在，而改性内酯与该部分数量的粒料混合。

4. 按照前述各项权利要求之一的方法，其特征在于，在熔体挤出机中混合该改性内酯。

5. 按照权利要求3的方法，其特征在于，特别是连续地将改性内酯混入熔体料流中，因此是均匀地混入熔体中。

6. 按照权利要求5的方法，其特征在于，混合是借助于静态混合器进行的。

7. 按照权利要求1~3中任意一项的方法，其特征在于，使用的聚酯是含有至少90%mol的对苯二甲酸乙二醇酯单元的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

8. 按照权利要求7的方法，其特征在于，使用的聚酯是含有至少95%mol的对苯二甲酸乙二醇酯单元的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

9. 按照权利要求1~3中任意一项的方法，其特征在于，使用的改性内酯是具有内酯基团的化合物。

10. 按照权利要求9的方法, 其特征在于, 使用的是含有6~12个碳原子的内酯。

11. 按照权利要求10的方法, 其特征在于, 所述的内酯是 ϵ -己内酯。

12. 按照权利要求1的方法, 其特征在于, 通过改性生成的共聚聚酯与相应的未改性聚酯具有相同的相对粘度, 并含有呈统计分布的 ω -羟基羧酸单元。

13. 按照权利要求1的方法, 其特征在于, 在30分钟之内进行部分数量聚酯的改性。

14. 按照权利要求13的方法, 其特征在于, 在20分钟之内进行部分数量聚酯的改性。

15. 按照权利要求13或14的方法, 其特征在于, 在3~15分钟之内进行部分数量聚酯的改性。

16. 按照权利要求1~3中任意一项的方法, 其特征在于, 部分数量熔体的温度在265~310℃。

17. 按照权利要求16的方法, 其特征在于, 部分数量熔体的温度在270~295℃。

18. 按照权利要求1的方法, 其特征在于, 使用的其它添加剂是可溶的惰性添加剂。

19. 按照权利要求18的方法, 其特征在于, 使用的添加剂是控制着色的添加剂和催化剂。

20. 按照权利要求19的方法, 其特征在于, 使用的催化剂是含有锡(II)和锆(IV)的化合物。

21. 按照权利要求20的方法, 其特征在于, 使用的催化剂是二辛酸锡(II)和乙酰醋酸锆(IV)。

22. 按照权利要求1的方法, 其特征在于, 以并列(S/S型)或并列中空(S/S中空)的构形纺出双组份线。

23. 按照权利要求22的方法, 其特征在于, 在纺出S/S型双组份线的情况下, 计量出相对于已被改性的部分料流的4~12%mol的 ϵ -己内酯, 用于改性。

24. 按照权利要求1的方法, 其特征在于, 以芯/鞘 (C/C) 的构形纺出双组份线。

25. 按照权利要求24的方法, 其特征在于, 在纺C/C型双组份线的情况下, 计量出相对于已被改性的部分料流的20~40%mol的 ϵ -己内酯, 用于改性。

26. 按照权利要求1~25 中之一的可以生产出的双组份纤维或长丝。

27. 按照权利要求1~23 的方法可生产出的由聚酯和内酯改性共聚聚酯组成的自卷曲双组份纤维或长丝。

28. 按照权利要求1~21和24、25 可生产出的由聚酯和内酯改性共聚聚酯组成的热熔粘接纤维或长丝。

29. 按照权利要求26~28的纤维或长丝组成的双组份聚酯线进一步加互的产物作为填充纤维、自卷曲纱、热熔粘接纤维或长丝, 特别是在制造无纺布、幕帘和织物方面的应用。

说明书

双组份聚酯纤维和长丝及其生产方法

本发明具体涉及由经过改性或未经改性的一种聚酯和一种相同的聚酯熔体生产双组份聚酯纤维和长丝的新方法。具体说，双组份纤维和长丝是借助于如下方法生产的，即用来自内酯类物质的一种共聚单体对一部分料流进行“在线”改性，以及借助于至少一个双组份喷丝头组对该未改性或改性的熔体流进行纺丝。

本发明也涉及可借助于这种新方法制造的纤维及长丝。

从大约40年以前就已经开始开发最早的双组份合成纤维，以及这种纤维所需的特种纺丝头及制造方法。这样的纤维是由两种化学结构和/或物理结构不同的聚合物彼此紧密接触而组成的。根据纤维中两个组份的几何位置不同，可将其分为并列型(S/S)、芯鞘型(C/C)和基质-原纤型(M/F)。不同类型的聚合物、相同类型的聚合物或者改性的聚合物都可以考虑作为其组份。在聚酯领域中，如下成对的物质是已知的：

- 两种不同的均聚聚酯，比如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)或PET与聚对苯二甲酸丙二醇酯(PPT)，

- 一种均聚物聚酯和一种共聚聚酯，

- 两种不同的共聚聚酯，

- 两种化学组成相同，但粘度(溶剂)不同的聚酯。

前三种结合方案有一个缺点，就是它需要分别有两种不同的聚酯，它们必须在分立的系统内储存、加互及熔融，即需要两个结晶器，两个干燥器和两个挤出机。除此以外共聚物聚酯还有结晶和干燥的问题，这就是只有很少量%(mol)共聚单体就会明显发粘，而在无定形共聚聚酯的情况下，只有在低于玻璃化温度下才能干燥，这就需要很长的干燥时间。

第四种方案可以“在线”进行 (DD 80515), 或者如在DE 1 938 291 中, 将一股低粘度的中间产物熔体流在一个连续直接纺丝系统中分出缩聚系统。

此方法的另一个方案在于, 通过二醇醇解, 比如说将乙二醇计量打入相应的熔体管或打入分立的熔体挤出机当中, 将一部分聚酯流降低到所需的低粘度。这种“双粘度”实施方案只用于制造自卷曲纤维和长丝。然而, 由于纺丝头毛细管排出的熔体流因存在着并列排列的不同粘度差而产生弯曲, 这就成为一个问题。如果超过临界粘度差, 这时原纤的弯曲十分严重, 致使它们粘到纺丝板上, 纺丝不再能进行。比如, 当最大相对粘度差(在相同熔体温度下两个值之差)为0.10时 (比如在20℃的1%间甲酚中测得的相对粘度为1.60, 而部分料流的降低的粘度为1.50), 仍能正常纺出中空S/S PET纤维。由于物理的原因, 当S/S纤维不是中空时, 允许差值更小一些。

为了在较大粘度差下实现纺丝, 建议制造非对称性开孔, 使低粘度一侧的熔体纤维与孔的内壁有较大的接触表面, 以此方向使得在这一侧面的流速下降, 防止发生变化 (GB 1 091 367)。然而, 这种纺丝板价格太昂贵, 既因为其结构特殊, 也由于其孔的密度下降, 减少了线数。

因此, 本发明的目标是开发一种成本较低的方法, 总体说来, 该方法简化了双组份聚酯线的生产工艺, 因此使其对工业生产更加经济, 并改进了在喷嘴处S/S纤维的可纺性。

按照本发明, 基于唯一一种或相同的基本型聚酯, 在纺丝前用来自内酯类的共聚单体连续地“在线”改性一部分熔体, 然后将此改性和未改性的熔体料流供应到一个或几个双组份纺丝板组上, 纺成双组份的线, 在S/S纤维的情况下, 最终进行自卷曲。

令人意外的是, 至今为止的两种聚合物只用一种就足以代替, 而且尽管如此, 得到适合使用的双组份线还不会带来生产问题。尽管本发明需要对部分料流进行“在线”改性, 如前

所述，与未改性聚酯的粘度差必须不超过一定的限度，同时，必须在很短的时间，即短于30分钟内完成改性，而且必须将聚合物性能改变到在此方法中所要求的足够的程度。

具有反应性能的内酯，特别是 ϵ -己内酯令人吃惊地表明其本身适合于在双组份纺丝的过程中进行聚酯改性。按照本发明适用的内酯，作为一种单体引入到聚酯熔体中，它在压力下，在先有技术中被认为是有害的特高温度下（高于260℃，特别是265~310℃，最高是270~295℃），在意外短的时间（即短于30分钟）与聚酯反应，生成共聚聚酯。改性的反应时间最好不超过20分钟，特别是在3~15分钟。此外，在此方法中，作为分子量的度量标志的相对粘度意外地保持恒定，而且熔体粘度仅稍有降低。按照本发明，对于最小的产品结构单位（即双组份的线）改性聚酯与未改性聚酯的相互的加互从一开始就是可能的，其中可在双组份纺丝时进行比较强的“在线”改性，而不会由于从喷嘴排出的线发生过强的弯曲而干扰可纺性。

图1表示的是制造双组份聚酯线新方法原理的优选实施方案，其中的数字表示：

- 1 聚酯熔体料流
- 2 物流1分裂为两个部分流
- 3 将内酯计量打入待改性的部分流
- 4 静态混合器
- 5 已改性的部分料流（共聚聚酯）
- 6 未改性的部分料流
- 7 已改性部分料流的纺丝泵
- 8 未改性部分料流的纺丝泵
- 9 双组份纺丝用纺丝头组
- 10 双组份线（开始时呈熔体状）

聚酯流1最好由至少含有90%，特别含有95%或以上（mol）的

对苯二甲酸乙二醇酯单元的PET组成。此料流可来自连续缩聚（在直接纺中），也可来自挤出机（基于粒料的挤出纺）。分流2最好在熔融态下进行，如果有通常的具有两个熔体挤出机的双组份装置，按照本发明也可以分别将聚酯颗粒放到两个挤出机中（或放入它们的共同干燥器中），这就相当于分流了。在3处计量的内酯最好是ε-己内酯，将其打入待改性的部分流时，最好在静态混合器4开始处的熔体管道中进行，在使用双挤出机时，也可以不加压力计量打入一个挤出机的粒料入口处。加互助剂和/或应用所需的助剂，比如催化剂、稳定剂、染料和UV荧光剂等可以选择性地溶解在内酯当中。最好在内酯中加入加速开环和插入反应的催化剂，对此，特别合适的是锡(II)化合物[如二辛酸锡(II)]或锆(IV)化合物[如乙酰丙酮酸锆(IV)]。通过内酯与聚酯熔体反应，形成了改性部分料流5，即内酯改性的PET。与未改性部分料流8相似，借助于纺丝泵7或8将其供应到双组份纺丝头组9。在生产装置中，当然可以用适当数量的纺丝泵7或8将两股熔体流5和6分配到几个纺丝头组9中。在许多种应用中，借助于纺丝泵将两股料流5和6的比设置到大约1:1。根据静态混合器4压降情况的不同，将纺丝泵7放在静态混合器的上游而不是下游也是很好的。双组份纺丝头组9包括有纺丝头，它具有适当的结构可以形成如DD 80 515的图2中所表示的那些，如S/S中空或C/C、S/S等纤维截面形状。合适的双组份熔体线10由纺丝头出来，然后按已知的、部分不同的方法冷却（固化为线），然后经一步或两步加互成具有所需使用性能的纤维或长丝。这些线进一步加互成为纤维或长丝使用的是已知的方法，比如在Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A10, Fibers, 3rd General Production Technology, pp. 511~566, D-Weinheim, 1987. 中所述。在熔融纺丝之后，一般的加互步骤包括：拉伸、卷曲和热处理。根据是纤维还是长丝（无尽头多股单丝）的不同，使用的方法和设备是不一样的。一般说来，在两个步骤（即与纺

丝相分离的拉伸)制造出纤维,当然最后还要切断。

成品纤维或长丝还可进一步加工用来制造各种制品及其应用形式。

从按照本发明的双组份线制造的纤维或长丝的优选品种及用途比如有:最好是4~12%(mol)低内酯部分流改性的自卷曲S/S中空纤维用作填料纤维,或者最好不超过11.5%(mol)内酯的自卷曲S/S长丝纱用来制造幕帘或织物。当改性程度加大时,最好20~40%(mol)内酯改性的热熔粘接纤维得到时具有芯/鞘的结构(以共聚PET作为鞘),也称作粘合纤维,用作无纺布的热补强材料,或类似地制成热粘合长丝。

相对于低度改性的,甚至于对于高度改性的,按照本发明方法的一个大优点就在于,消除了在实用中甚为困难的发粘共聚物结晶及干燥问题。

在USP 3 927 167中叙述了用己内酯作为共聚PET的可能共聚组份来生产高收缩长丝。然而,该专利的目的物是一种混合纱,经热处理会变得膨松,它是由同时,但分别将PET和共聚PET进行熔融纺线然后结合成纱而制得。这不属于双组份纺丝,而且共聚PET粒子是用普通的方法生产的。

实施例1

EMS-CHEMIE AG公司的M760型纺织用消光PET粒料为基础料。此标准纺织用PET的相对粘度为1.60(在20℃的1%间甲酚中测定),含有0.4%(wt)TiO₂作为消光颜料。粒料依次送入普通双组份中试纺丝机的2个干燥机和熔体挤出机。借助于液体计量泵将ε-己内酯(购自SOLVAY INTEROX公司)计量打入一个挤出机的粒料入口接头处(在由于干燥机到挤出机之间的管法兰处)。在预先的试验中先优化找出ε-己内酯浓度与卷曲性能和加入量的关系,在主试验中,设定计量打入的量与改性后共聚PET总量(即在纺丝头处相当组份的产量)之比为8%(mol),相当于

重量比4.9%。以1:1的比例将已改性和未改性的分料流用纺丝泵送到双组份纺线喷嘴总管中，这里在改性过程中熔体的停留时间大约15分钟。对两个部分流的试样进行测定，得到相同的相对粘度，这就是说，按照本发明的改性没有造成分子量下降。使用在DE 40 22 898 A1中所述结构的纺丝头组，然而不使用该专利所保护的K/M中间板，因为这里的一般为中空并列型纺丝（其纺丝头的适当断面为、C⊐形）是在一个即时的例子中进行的。熔体的纺丝温度为280℃，总纺丝产出量为1310g/min。借助于中央冷却装置（见DE 37 08 168 C2）在纺丝头下将全部790根线冷却并以1170m/min的速度拉出，缠于条筒上。然后在一个中试纤维线上将纺丝材料制成成品短纤维。

实施例2

在与实施例1相似的双组份长丝中试工厂得到长丝纱。使用EMS-CHEMIE AG公司的M762型消光PET粒料，其在20℃测定的1%间甲酚的相对粘度为1.62。在一个挤出机的粒料入口接头处计量打入8%（mol）（相对于共聚PET量）的ε-己内酯。借助于26孔，总产出量为44g/min的双组份纺丝头组，以组份比1:1进行S/S型纺丝。在此例中改性的停留时间大约25min，熔体温度294℃。测量来自两个部分料流的熔体试样，相对粘度相同，都是1.585，这就是说，与未改性料流相比，在已改性部分料流中未见到额外的下降。虽然从喷嘴出拉出时的全线弯曲程度比实施例1的中空线要大，但并不存在技术纺丝的问题。只是从大约12%（mol）开始，如果除去线张力，这个线会粘在纺丝头上。在用8%（mol）的ε-己内酯进行的实际纺丝试验中，冷却后的缠绕速度达3200m/min，制成纤度为138f26 dtex的POY纱。在温度约为170℃的加热通道中以1:1.667的比值率拉后，在双组份纱中产生了高度的卷曲，随后进行的无张力热定形甚至使其更大。

实施例3

这次是在与实施例1 中相似的双组份纤维中试装置纺出芯/鞘型双组份线，即在按照DE 40 22 898 A1的纺丝头组中使用初级C/C板，一个纺织头上有790个圆孔。PET粒料与实施例1相同，然而将制造鞘组份的部分料流用30%(mol)的 ϵ -己内酯(与共聚PET相比)进行改性，这时加入的二辛酸锡(II) 的浓度使元素锡含量为100ppm，将其溶解作为催化剂。虽然改性的比例很大，但由于喷嘴截面为同心圆，所以从纺丝头喷嘴出来的线仍然很直。总产出量设定为980g/min (2×490 g/min)，这样相当于在280℃下的熔体停留时间为约20分钟。以1200m/min的速度将借助于中心急冷装置冷却的线拉出，并存于卷筒上。然后在一个中试纤维率拉线上制造出成品，成品为在填塞箱式卷曲机上卷曲，然后进行热熔粘接的短纤维，其鞘部的DSC 熔点大约200℃。通过增加乙内酯用量到35~40%(mol)，甚至能得到粘接温度明显降低的无定形共聚PET。

说明书附图

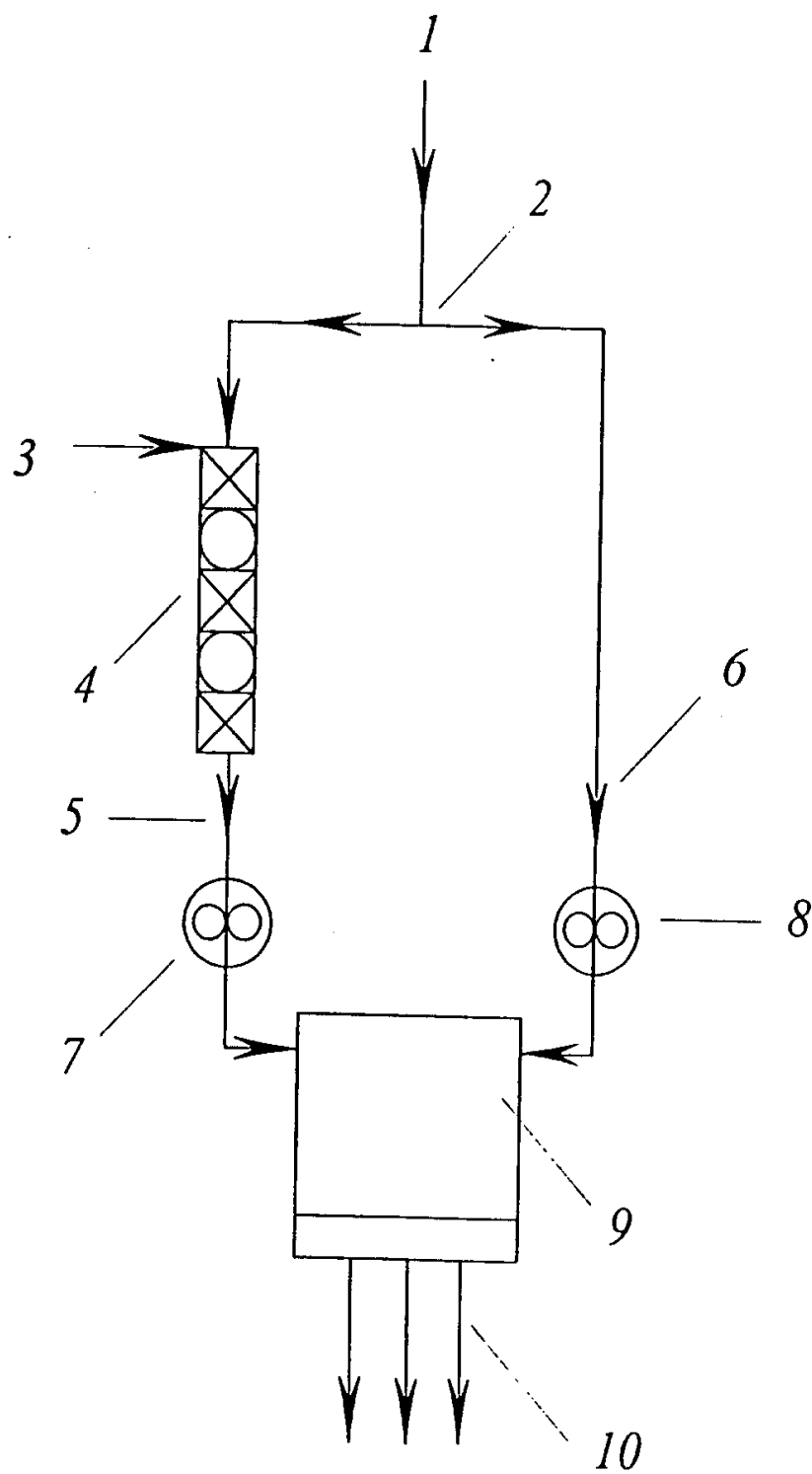


图 1