

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 6/92

C08L 67/02



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01801373.2

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1223712C

[22] 申请日 2001.5.21 [21] 申请号 01801373.2

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 22 [33] JP [31] 149449/00

[32] 2000. 6. 7 [33] JP [31] 170371/00

[86] 国际申请 PCT/JP2001/004200 2001. 5. 21

[87] 国际公布 WO2001/090455 日 2001. 11. 29

[85] 进入国家阶段日期 2002. 1. 22

[71] 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 成濑惠宽 佐佐木敏弘 松村由隆

审查员 宋琳

[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

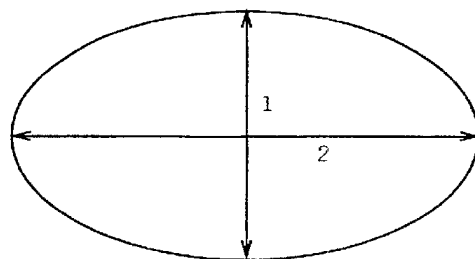
代理人 陈昕

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称 聚酯纤维以及聚酯组合物的制造方法

[57] 摘要

一种纤维，由使平均粒径、比表面积、细孔容积、吸湿参数(ΔMR)在特定的范围的吸放湿二氧化硅系无机粒子含有 1~20 重量%的吸放湿性聚酯组合物组成。由于具有好的吸放湿性，所以是一种特别适合作为具有穿着舒适性的合成纤维使用的合适的吸放湿性纤维。



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

1. 一种聚酯纤维，其中含有满足下述 A~C 的二氧化硅系无机粒子 1~20 重量%，吸湿参数 ΔMR 为 1% 以上，

A. 以 ml/g 表示的细孔容积 V 为 0.4 以上，而且和以 m^2/g 表示的该粒子的比表面积 S 的关系为下式

$$100 \leq S/V < 1500$$

B. 平均粒径 D 0.01~10 μm

C. 吸湿参数为 7% 以上。

2. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中构成纤维的聚酯中的二甘醇 DEG 含有量为 2 重量% 以下，羧基末端基量为 10~50 当量/t。

3. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中向纤维中的二氧化硅系无机粒子上附着的聚酯的量每 1g 该粒子为 0.3g 以下。

4. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中纤维为经湿热处理后的。

5. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中二氧化硅系无机粒子中的 4 μm 以上的粒子为 5% 以下。

6. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中二氧化硅系无机粒子为湿式法得到的粒子。

7. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中纤维为复合纤维。

8. 如权利要求 7 所述的聚酯纤维，其中复合纤维为芯鞘复合纤维。

9. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中二氧化硅系无机粒子的粒度分布幅度指标 $d90/d10$ 值为 2.0 以下。

10. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中二氧化硅系无机粒子的扁平率为 1.0~1.5 的范围。

11. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，被用作衣料。

12. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中构成纤维的聚酯的 80 摩尔% 以上为对苯二甲酸亚烷基醇酯重复单元组成。

13. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，除二氧化硅系无机粒子之外，含有其他的粒子。

14. 如权利要求 13 所述的聚酯纤维, 其中其他的粒子为碱性粒子。
15. 如权利要求 14 所述的聚酯纤维, 其中碱性粒子为选自氧化铝、氧化锆、硫酸钡、碳酸钙以及尖晶石的至少一种。
16. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维, 其中二氧化硅系无机粒子利用选自铝化合物、周期表第 4 周期的过渡金属化合物、锂化合物、钠化合物、钾化合物、镁化合物、钙化合物、钡化合物、硼化合物、磷化合物以及硅烷偶合剂组成的组中的至少一种化合物处理。
17. 如权利要求 16 所述的聚酯纤维, 其中二氧化硅系无机粒子利用铝化合物处理。
18. 如权利要求 16 所述的聚酯纤维, 其中周期表第 4 周期的过渡金属化合物为选自 Mn 化合物、Fe 化合物以及 Co 化合物的至少一种。
19. 如权利要求 16 所述的聚酯纤维, 其中磷化合物为选自磷酸、亚磷酸以及苯基磷酸衍生物的至少一种。
20. 如权利要求 16 所述的聚酯纤维, 其中硅烷偶合剂为选自六甲基二硅氮烷以及二甲基二甲氧基硅烷的至少一种。
21. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维, 其中锑元素含有量为 10~200ppm 的范围。
22. 一种聚酯组合物的制造方法, 其中在制造聚酯的任意阶段, 添加满足下述 A~C 的二氧化硅系无机粒子以及其他的粒子,

A. 以 ml/g 表示的细孔容积 V 为 0.4 以上, 而且和以 m^2/g 表示的该粒子的比表面积 S 的关系为下式

$$100 \leq S/V < 1500$$

B. 平均粒径 D0.01~10 μm

C. 吸湿参数 ΔMR 为 7% 以上。

聚酯纤维以及聚酯组合物的制造方法

技术领域

本发明涉及一种含有二氧化硅系无机粒子的聚酯纤维及其制造方法。本发明的聚酯纤维吸湿性高，适合做成编织物，用作内衣、运动服装、衬里等舒适原料。

技术背景

以聚对苯二甲酸乙二醇酯(下面有时简称 PET)为代表的聚酯具有优良的物理化学特性，广泛地做成纤维、薄膜、其他的成型品使用。但是由于聚对苯二甲酸乙二醇酯具有疏水性，所以吸放湿性差，做成衣服时，高温时产生“闷热感”，冬季湿度低时产生静电，可以说不是优选的穿着舒适的原材料。另外在用作树脂及薄膜时，由于低的吸湿性有时存在带电的问题。

为了解决这些问题，提出的方法是在聚酯中共聚合和添加具有吸湿性的化合物。例如公开的方法有：使在侧链上具有羟基亚烷基二醇的二醇共聚、使含有磺酸金属盐的二羧酸共聚。但是，在共聚合这样的吸湿成分的方法中，存在强度及耐候性低下的问题。

另外在改性上述聚酯的方法之外，还提出使聚酯纤维附着吸湿性化合物的方法。例如公开的方法有在聚酯纤维上接枝聚合丙烯酸或甲基丙烯酸，利用碱金属取代其中的羧基，提高吸湿性。但是由于吸湿性化合物附着在纤维表面上，所以存在产生光滑以及随时间强度低下，而且耐光性低下的问题。

而且，为了解决所述的问题，在纤维使用方面提出，将具有高吸湿性的吸湿性树脂做成芯部，利用聚酯的外皮包覆的芯鞘型复合纤维。但是这些芯鞘型复合纤维的情况，在进行精炼以及染色等热水处理时，芯部的吸水性树脂由于含水而溶胀，存在的问题有纤维表面发生裂痕(鞘裂)向吸湿性树脂的外部流出、染色稳定性不够、布匹质量降低。

为了解决所述问题, 提出各种使用含有吸湿性的无机粒子取代使用吸湿性有机化合物及树脂的方法。但是在使通常的聚酯含有吸湿性无机粒子的情况, 由于吸湿性无机粒子的活性基包埋在聚合物中, 所以没有足够的吸湿性。因此特开平 8-113827 提出的纤维不用聚酯而将基材聚合物换成聚醚酯, 配合微细粒状二氧化硅凝胶。只要准确地使用该种方法, 聚醚酯具有很小的吸湿性可以使纤维具有某种程度的吸湿性, 但是由于基体聚合物是聚醚酯, 所以与聚酯相比存在强度低下等问题。

发明的公开

本发明的目的在于解决所述的已有技术的问题, 提供在维持聚酯优良的特性的同时, 具有优良的吸湿性的聚酯纤维及其制造方法。

因此, 本发明者进行深入地研究, 结果发现, 利用下述的方法在聚酯中配合二氧化硅系无机粒子的情况, 可以不损失聚酯原有的性质, 表现足够的吸湿性。

即, 本发明是一种含有满足下述 A~C 的二氧化硅系无机粒子 1~20 重量%, 吸湿参数(ΔMR)为 1% 以上的聚酯纤维。

A. 细孔容积 V 为 $0.4(\text{ml/g})$ 以上, 而且和该粒子的比表面积 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 的关系为下式

$$100 \leq S/V < 1500$$

B. 平均粒径 $D(\mu\text{m})$ $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$

C 吸湿参数(ΔMR)为 7% 以上

附图的简单说明

图是本发明使用的二氧化硅系无机粒子的模式图, 表示粒子的短径(1)和长径(2)。

实施发明的最佳方案

下面具体地说明本发明的内容。

本发明使用的二氧化硅系无机粒子对其组成没有限定, 但是粒子的 50% 以上应是 SiO_2 组成的无机粒子。具体地可以例举干式法、湿式法等得到的白炭黑、二氧化硅溶胶、硅胶、二氧化硅氧化铝复合粒子等。考虑使聚酯具有足够的吸湿性, 容易得到必要的细孔容积及比表面积、平均

粒径，特别优选湿式法得到的二氧化硅系无机粒子。特别优选含有 SiO_2 量为 95% 以上的湿式法得到的二氧化硅系无机粒子。

本发明的聚酯纤维中的二氧化硅系无机粒子的含量为 1~20 重量%。添加量不足 1 重量% 时，聚酯纤维的吸放湿性不够，另外超过 20 重量%，构成纤维的聚合物的熔融粘度显著地变高，成型困难。更优选添加量为 3~15 重量%，特别优选添加量为 5~15 重量%。

本发明中的纤维为了得到使用时穿着舒适性，需要 ΔMR 为 1% 以上，更优选 2% 以上，特别优选 2.5% 以上。这里所谓的 ΔMR 是从 30℃，90% RH 的吸湿率 (MR2) 减去 20℃，65% RH 的吸湿率 (MR1) 得到的差值 ($\Delta \text{MR}(\%) = \text{MR2} - \text{MR1}$)。这里 ΔMR 是通过将衣服穿着时的衣服内的湿气放出到外界大气，用于得到舒适性的驱动力，以 30℃，90% RH 代表在进行轻~中度的操作或轻~中度的运动时的衣服内温度，20℃，65% RH 代表外界大气的温度，得到两者之差。本发明中使用该 ΔMR 作为参数作为吸湿性评价的尺度。 ΔMR 越大吸放湿能力越强，相应的穿着时的舒适性越好。上限没有特别限定，实用上大约为 20%。

本发明的二氧化硅系无机粒子要求其细孔容积 V 应为 0.4ml/g 以上。该细孔容积小时只能得到吸湿性能、放湿性能都不够的物质。细孔容积优选 0.7ml/g 以上，更优选 1.0ml/g 以上。上限没有特别限定，大约为 5.0ml/g。

而且为了得到该二氧化硅系无机粒子的高吸湿性，细孔容积 $V(\text{ml/g})$ 和比表面积 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 的关系必须满足下式：

$$100 \leq S/V < 1500 (\text{m}^2/\text{ml})$$

考虑具有高吸湿性，优选 S/V 为 200~1000，更优选 300~800。该值不足 100 时，在高湿度环境下的吸湿性不够。另外该值在 1500 以上时，由于低湿度环境下的吸湿率过高，不能得到目的的吸湿特性。

本发明使用的二氧化硅系无机粒子的平均粒径为 0.01~10 μm 。这里平均粒径即体积平均粒径。比 0.01 μm 小时，由于聚合或混炼时过于增粘，不能得到高聚合度的树脂。另外比 10 μm 大的粒子不仅在熔融成型时容易引起过滤器压力的急剧上升，而且在纤维成型时，由于粗大的粒

子运动容易断丝，不优选。更优选 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ ，特别优选 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

另外，显示二氧化硅系无机粒子的吸湿特性的参数 (ΔMR) 需要 7% 以上。优选 20% 以上，更优选 30% 以上。上限没有限定，大约为 150%。将 ΔMR 设定在该范围，可以具有期望的吸湿特性。

本发明的二氧化硅系无机粒子考虑吸湿性，相对粒子全表面的硅烷醇基数为 2 个/ nm^2 以上。硅烷醇基过少时纤维的吸湿性差。更优选的硅烷醇技术为 5 个/ nm^2 以上。

本发明的聚酯中含有的二甘醇(以后 DEG)含有量优选 2 重量% 以下，羧酸基(以后 COOH)末端基量为 10 ~ 50 当量/t。DEG 过多时，吸湿性低下。对该原因现在没有确定，但是推测为 DEG 含有量多时构成纤维的聚酯的软段部分增加，所以容易覆盖二氧化硅系无机粒子表面的活性基。特别优选的 DEG 含有量为 1 重量% 以下。

COOH 末端基的量越多吸湿性越倾向于提高，过多时由于加速聚酯的热分解反应，考虑纤维强度不优选。特别优选的 COOH 末端基量为 20 ~ 30 当量/t。

本发明的聚酯纤维中向二氧化硅系无机粒子上附着的聚酯的量优选每 1g 二氧化硅系无机粒子为 0.3g。聚酯的附着量可以通过后述的方法进行测定。聚酯附着量多时，二氧化硅系无机粒子的活性基被封闭，吸湿性低下。优选的聚酯的附着量为 1g 二氧化硅系无机粒子为 0.1g 以下。

本发明的聚酯纤维优选进行湿热处理。这里所说的湿热处理是使热水或蒸汽和纤维接触，具体的是在温度 80°C 以上，压力 1 大气压以上进行 30 分钟以上的处理。可以另外设定工序，但是只要满足一定的条件，通过制造聚酯纤维制品时的染色、碱减量工序等也可以实现。本发明的聚酯纤维中，通过进行湿热处理，在聚酯纤维中可以更充分地表现二氧化硅系无机粒子具有的吸湿性。

本发明的聚酯纤维中，二氧化硅系无机粒子中的 $4 \mu\text{m}$ 以上的粒子的含有量优选 5% 以下。 $4 \mu\text{m}$ 以上的粒子超过 5% 时，纺丝工序中频繁地发生单丝滑丝或断丝，有时工序稳定性差。更优选 4% 以下。

本发明的聚酯纤维优选复合纤维。复合的形态例如有芯鞘型、海島型、

多层型等，特别考虑工序通过安定性，优选芯鞘型复合纤维。这时具有吸湿性的二氧化硅系无机粒子可以配在芯部及/或鞘部任何一种，考虑难于发生制造纤维时的导套刮伤等问题，优选大量地配在芯部。特别优选只含在芯鞘型的芯部。

本发明的聚酯纤维也可以用作工业原料，特别适合用作衣料。更优选作为编织物等的内衣、运动服、衬里等舒适的原料使用。

构成本发明的聚酯纤维的聚酯从强度考虑，优选 80 摩尔%以上由对苯二甲酸亚烷基醇酯重复单元组成的物质。具体可以例举如：聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇、聚对苯二甲酸丙二醇酯等作为适当的例子。其中考虑强度、耐候性良好优选对苯二甲酸乙二醇酯为主的重复单元的聚酯。

对苯二甲酸乙二醇酯为主的重复单元的聚酯也可以在不妨碍本发明的目的的范围内，也可以被其他的第三成分共聚合。这样的化合物可以例举如：间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、联苯二羧酸、己二酸、癸二酸、1,4-环己环二羧酸等的芳香族、脂肪族、脂环族二羧酸及其衍生物。另外二醇化合物可以例举如：丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、二乙二醇、新戊基二醇、聚亚烷基二醇、双酚 A、双酚 S 类的芳香族、脂肪族或脂环族的二醇（酚）化合物等。

另外，本发明的聚酯纤维中在不影响本发明的目的的范围内也可以含有氧化钛、碳黑等染料、烷基苯磺酸盐等表面活性剂、现有公知的抗氧化剂、抗着色剂、耐光剂、抗静电剂、微细孔形成剂等。

本发明的聚酯纤维中含有的二氧化硅系无机粒子的粒径分布宽度指标 d_{90}/d_{10} 值优选 2.0 以下。测定粒子的粒径分布，横轴为粒径，纵轴为体积累计值作图，这时体积累计值 10% 对应的粒径的值就是这里的 d_{10} 。另外 d_{90} 同样为对应体积累计值 90% 对应的粒径的值。 d_{90}/d_{10} 超过 2.0 时，聚酯聚合时添加该二氧化硅系无机粒子，得到聚合物，这时聚合中的聚合物的增粘大，不能得到高聚合度的树脂，结果成型纤维时的强度不够。更优选 1.9 以下。

另外本发明的聚酯纤维中含有的二氧化硅系无机粒子的扁平率为

1.0-1.5。这里所谓的扁平率为例子的长轴方向和短轴方向的长度的比。通过将扁平率设定为 1.0-1.5，例子的形状接近球形，聚合物中的分散性良好，结果吸湿特性良好。更优选 1.0~1.2。

含有构成本发明的聚酯纤维的二氧化硅系无机粒子的聚酯组合物通过在聚酯的聚合工序的任意的阶段，添加使其含有二氧化硅系无机粒子的方法或预先聚合聚酯，其后通过混炼添加使其含有二氧化硅系无机粒子的方法等，可以使用任意的方法得到。该方法没有特别限定，可以例举有：(1)将二氧化硅系无机粒子和聚酯直接或预先用共混机、混合器混合之后，使用通常的单螺杆或双螺杆挤出机，进行熔融混炼的方法；(2)将二氧化硅系无机粒子和聚酯直接或预先用共混机、混合器混合之后，使用通常的ベント式单螺杆或双螺杆挤出机，进行熔融混炼的方法；(3)在聚酯的制造反应工序中添加二氧化硅系无机粒子的方法等。特别时在聚酯的聚合工序中添加该粒子的方法，粒子的分散性良好，优选。但是在聚酯的聚合工序中添加二氧化硅系无机粒子的方法中通过多量地添加粒子，反应物的熔融粘度急剧地上升，产生所谓的增粘现象，不能提高聚合度达到实用上可以满足的水平，有时存在问题。

解决该方法的方法之一是优选与二氧化硅系无机粒子一起添加其他的粒子。更优选预先和其他的粒子混合或处理二氧化硅系无机粒子之后，添加到聚酯中。这里所述的处理是添加到反应体系之前将其他的粒子单一地添加到二氧化硅系无机粒子浆中混合。或再进行后热处理等。合并其他的一起添加，由此可以抑制向二氧化硅系无机粒子的反应体系添加带来的增粘。

与二氧化硅系无机粒子合并使用的其他的粒子特别优选碱性粒子。碱性粒子可以例举如：氧化铝、氧化锆、硫酸钡、碳酸钙、尖晶石等。其中优选氧化铝。碱性粒子的添加量或处理量相对聚酯的碱性粒子量优选 0.1~10 重量%，更优选 0.5~5 重量%，特别优选 1.0~3 重量%。

本发明的二氧化硅系无机粒子用选自铝化合物、周期表第 4 周期的过渡金属化合物、锂化合物、钠化合物、钾化合物、镁化合物、钙化合物、钡化合物、硼化合物、磷化合物以及硅烷偶合剂组成的组中的至少一种

进行处理，可抑制聚合时的增粘，故优选。这里所述的处理是指仅和添加到聚合物中之前的二氧化硅系无机粒子混合，或者混合后加热，例如可以在将二氧化硅系无机粒子分散至乙二醇中的浆液状态下进行。通过这些处理是这些化合物结合在二氧化硅系无机粒子表面。这些化合物的添加量优选 0.1~10 重量%，更优选 0.5~5 重量%，特别优选 1~3 重量%。

铝化合物、周期表第 4 周期的过渡金属化合物、锂化合物、钠化合物、钾化合物、镁化合物、钙化合物、钡化合物以及硼化合物的例子如这些金属的硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、氯化物、氢氧化物等。其中优选铝化合物以及周期表第 4 周期的过渡金属化合物。而且在周期表第 4 周期的过渡金属化合物中特别优选 Mn 化合物、Co 化合物以及 Fe 化合物。铝化合物例如有：铝的硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、氯化物、氢氧化物以及氢氧化氧化铝、氢氧化氯化铝、硅酸铝、硼酸铝等。其中更加优选醋酸铝及氯化铝。

磷化合物的例子如：磷酸、亚磷酸、三甲基磷酸、三苯基磷酸、二甲基苯基磷酸酯、三乙基磷酰单醋酸酯、苯基磷酸、羧基乙基甲基次磷酸等。更优选磷酸、亚磷酸、苯基磷酸这样的含有多个氢氧基的物质。

本发明的硅烷偶合剂包括从低分子到高分子区域的物质，或单末端的硅烷单体。利用硅烷偶合剂的处理是指在加入到聚合物中之前的二氧化硅系无机粒子上化学键合硅烷偶合剂。例如预先使二氧化硅系无机粒子分散在乙二醇中，将体系内的 pH 调整后在任意的温度下反应。具体的有机硅烷偶合剂的例子如：六甲基二硅氮烷、二甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷等的乙烯基型、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷等的环氧型、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等的氨基型、水溶性有机聚硅氧烷树脂及二甲基聚硅氧烷化合物类的聚硅氧烷型等。更优选和聚酯具有良好的亲和性的疏水性物质，特别优选六甲基二硅氮烷和二甲基二甲氧基硅烷。

本发明的聚酯纤维优选锶元素的含有量在 200ppm 以下的物质。将锶元素调整到 200ppm 以下，通过该纤维中使用的聚酯的制造工序的缩聚反

应过程，可以抑制粒子表面活性产生的粒子的凝聚或聚合物的熔融粘度的急剧的上升，粒子分散性好，而且可以得到高分子量的聚酯。另外熔融成形时可以抑制过滤器压力的急剧的上升，成形纤维时丝断少。铈元素优选的含有量为 0.1 ~ 150ppm，更优选 5 ~ 100ppm。特别优选 10 ~ 50ppm。铈元素的含有量超过 200ppm，粒子的分散性不好，聚酯制造工序中的熔融粘度急剧地上升，不能得到高分子量的聚酯，纤维成形性差，有时纤维的强度也低下。

本发明的聚酯纤维的制法可以使用常用的方法。下面说明其制造方法。

熔融含有二氧化硅的聚酯，导入纺丝组件从喷丝口纺出。纺出的长丝以所定的速度拉伸。之后，一旦卷到卷装上，利用通常的拉伸机拉伸得到的未拉伸丝。另外，该拉伸拉取纺出丝之后，可以不卷取连续进行，卷起来。也可以 4000m/分以上的高速进行牵引，实际不拉伸而一下子得到希望的纤维性能，也可以采取以上所述的方法。

作为直接纺丝拉伸法例如有如下的方法，以 1000 ~ 5000m/分的速度进行牵引，然后以 3000 ~ 6000m/分的速度拉伸。热定型。

本发明的聚酯纤维的截面形状可以是圆形，也可以是三角、扁平、多叶型、多角、H 型、Π 型等不同形状的截面。另外该纤维的丝状形态可以是长丝及短纤维哪一个都可以，根据用途适当选定。

本发明的聚酯纤维根据用途可以用作织物、编物、无纺布等布匹形态。
实施例

以下通过实施例更详细地说明本发明。另外实施例中的各种特性通过下面的方法得到。

A. 聚酯的极限粘度

做成邻氯酚溶液，在 25℃ 求得。

B. 粒子及其含有粒子的纤维的吸湿参数 (ΔMR)

吸湿率在粒子的情况下使用 1g 粒子，在纤维时使用原丝或布匹 1 ~ 3g 进行测定。由绝对干燥时的重量和 20℃，65% RH 的气氛下，在恒温恒湿器(タバイ制 PR-2G)中放置 24 小时之后的重量的变化利用下式求得吸湿

率 MR1。

吸湿率(%)=(吸湿后的重量-绝对干时的重量)/绝对干时的重量×100

同样，由绝对干燥时的重量和 30℃，90% RH 的气压下，在恒温恒湿器(タバイ制 PR-2G)中放置 24 小时之后的重量的变化利用下式求得吸湿率 MR2。

从所述测定的 MR1 及 MR2 求得吸湿率差 $\Delta MR(\%)=MR2-MR1$ 。

C. 聚酯的 DEG 含有量

将聚酯利用单乙醇氨加热分解之后，利用 1,6 己二醇/甲醇进行稀释，用对苯二甲酸中和之后，由气相色谱的峰面积求得。

D. 聚酯的羧基末端基量

将聚酯溶解在邻甲酚中，使用氢氧化钠利用电位差滴定法求得。

E. 粒子的平均粒径及其分布范围

粒子的体积平均粒径以及分布范围利用 HORIBA 制粒径分析装置(LA-700)进行测定。另外 d_{90}/d_{10} 是相当粒径的体积累计值的 90% 和 10% 的比。

F. 粒子的比表面积

利用气体吸附法(BET 法, N_2)求得。

G. 粒子的细孔容积

利用水银压入法进行测定。

H. 粒子的硅烷醇基的定量

在 0.1Kpa 压力以下温度 120℃ 将二氧化硅系无机粒子干燥 24 小时以上，之后在二氧六环中和 $LiAlH_4$ 进行反应，测定氢量而求得。

I. 粒子的扁平率

从电子显微镜照相(倍率适当选择。例如 1500 倍)测定二氧化硅系无机粒子的最大长径和最小短径的长度，以粒子 100 个的平均值求得。

J. 强度、伸度

纤维用 Tensilon 拉伸试验机(东洋ポ-ルドウ、ン公司)，试验长度 20cm，拉伸速度 10cm/分，由应力-应变曲线进行测定。

K. 聚酯组合物中的铈元素量

利用 X 荧光测定将铈元素量的强度和由标准物质得到的标准曲线进行比较, 进行定量。

L. 铈以外的金属、粒子处理量的测定

利用理学(株)社制的 X 荧光分析仪 (FLX), 测定附着或结合各种金属以及粒子的二氧化硅系无机粒子。

M. 二氧化硅系无机粒子从聚酯中的分离

含有二氧化硅系无机粒子的丝 10g 中添加正氯苯酚 100ml, 在 100℃ 下进行溶解, 之后利用日立工机制高速冷却离心分离器, 在 16000rpm (32000G) 下进行 1 小时离心分离。除去上清液, 加入新鲜的邻氯苯酚 50ml, 将沉淀的粒子均匀地分散, 之后在利用离心分离进行粒子的清洗。反复洗净 3 次。再利用丙酮 30ml 洗净 3 次, 在 60℃ 进行 1 小时真空干燥, 得到分离粒子。

N 聚酯附着量

利用上述的方法, 使用 MAC SCIENCE 公司制示差热重同时测定装置 TG-DTA2000S 型, 在氧气氛中, 以 10℃/分的速度将 8-10mg 试样从室温到 500℃ 进行升温, 测定热重曲线, 根据 JIS K 7120 方法得到的质量减少率, 得到从聚酯纤维分离的粒子的聚酯附着量。

O. 聚合物聚合时的增粘度评价

将无粒子系聚酯的极限粘度 $[\eta]$ 达到 0.66dl/g 时的聚合时间以及搅拌转矩作为基准, 利用在相同的聚合条件下进行聚合的搅拌转矩达到的时间进行评价。到达转矩的时间为 1/2 以下的剧烈增粘的为 × (不可以), 1/2~2/3 的为 Δ (可以), 2/3~3/4 的为 ○ (良), 3/4 以上为 ○○ (优)。

实施例 1

使用平均粒径 0.5 μm、细孔容积 1.2ml/g、S/V 为 600、吸湿性参数 (ΔMR) 为 40.6% 的湿式二氧化硅系无机粒子。作为聚酯, 添加对苯二甲酸二甲酯 194 份、乙二醇 124 份、醋酸镁 0.05 份, 在 140~230℃ 连续蒸出甲醇, 进行酯交换反应, 然后添加磷酸三甲酯 0.08 份的乙二醇溶液。再加入所述二氧化硅系无机粒子 8 份的乙二醇浆液, 以及三氧化铈 0.1 份, 慢慢地减压至 0.1kPa 下, 与此同时升温到 290℃, 聚合时间为 3 小时 30

分钟，得到聚酯切片。该聚酯切片的二氧化硅系无机粒子的含有量为 7.0 重量%，另外 ΔMR 为 2.8%。

将该切片在 290℃ 下熔融，以吐出量 25g/分的速度从同心圆喷丝头吐出，以 1000m/分的纺丝速度进行卷取，得到未拉伸的丝。该未拉伸丝在拉伸温度 90℃、热定型温度 130℃、拉伸速度 800m/分下拉伸 3.0 倍，得到 107tex-24f 的拉伸丝。纤维物性为 4.0cN/dtex、伸度为 42.0%。该拉伸丝做成筒编织物，使用高压釜在 150℃ 下进行湿热处理，之后测定编织物的吸放湿性，显示 ΔMR 为 2.8%，具有良好的吸放湿特性。

实施例 2, 3 以及比较例 1, 2

改变二氧化硅系无机粒子的添加量，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在比较例 1 中二氧化硅系无机粒子的含有量过少，所以不能给予足够的良好吸湿性。在比较例 2 中，添加量过多，所以多发生断丝，不能得到纤维。

实施例 4 和比较例 3

改变粒子的细孔容积，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在比较例 3 中，有用细孔容积小，所以不能给予足够的良好吸湿性。

实施例 5, 6 以及比较例 4, 5

改变 S/V，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在比较例 4, 5 中，由于 S/V 为权利要求范围之外，所以不能给予足够的良好吸湿性。

实施例 7, 8 以及比较例 6, 7

改变粒子的平均粒径，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在比较例 6 中，由于粒径过小产生凝聚，分散性不好。在比较例 7 中，粒径过大多发生断丝，不能得到纤维。

实施例 9

改变 ΔMR ，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在测定吸放湿性时， ΔMR 为 1.1%，显示具有良好的吸放湿性。

实施例 10, 11

改变 DEG 量, 除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在测定吸放湿性时, 实施例 10 的 ΔMR 为 2.3%, 实施例 11 的 ΔMR 为 1.2%, 显示具有良好的吸放湿性。

实施例 12, 13, 14

改变 COOH 末端基的量, 除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在测定吸放湿性时, 实施例 12 的 ΔMR 为 3.0%, 实施例 13 的 ΔMR 为 2.2%, 实施例 14 的 ΔMR 为 3.5%, 显示具有良好的吸放湿性。

实施例 15, 16

改变二氧化硅系无机粒子的 PET 附着量, 除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在测定吸放湿性时, 实施例 15 的 ΔMR 为 2.2%, 实施例 16 的 ΔMR 为 1.1%, 显示具有良好的吸放湿性。

实施例 17, 18

改变粗大粒子量(这里指粒子中 $4\mu m$ 以上的粒子的比例), 除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在测定这些纤维的吸放湿性时, ΔMR 为 2.8%, 显示具有良好的吸放湿性。

实施例 19, 20

在实施例 19 中改变双金属丝, 实施例 20 中改变芯鞘复合丝成纤维形状, 除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在测定这些纤维的吸放湿性时, ΔMR 为 2.6%, 显示具有良好的吸放湿性。

实施例 21, 22

改变 d_{90}/d_{10} , 除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在测定这些纤维的吸放湿性时, ΔMR 为 2.8%, 显示具有良好的吸放湿性。

实施例 23, 24

改变粒子的扁平率, 除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。在测定这些纤维的吸放湿性时, ΔMR 为 2.8%, 显示具有良好的吸放湿性。

实施例 25

将二氧化硅系无机粒子的乙二醇浆液中以相对聚酯为 2 重量%的量一

起添加氧化铝粒子，之后配合成聚酯，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。通过添加氧化铝粒子，可以抑制聚合时的增粘，可以得到粒子分散性好的聚酯和纤维。

实施例 26

将二氧化硅系无机粒子的乙二醇浆液中以相对聚酯为 2 重量%的量一起添加硫酸钡粒子，之后配合成聚酯，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。通过添加硫酸钡粒子，可以抑制聚合时的增粘，可以得到粒子分散性好的聚酯和纤维。

实施例 27

将二氧化硅系无机粒子的乙二醇浆液中以相对聚酯为 1.5 重量%的量添加氯化铝粒子，在 60℃ 加热该浆液，之后配合成聚酯，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。通过用氯化铝处理，可以抑制聚合时的增粘，可以得到粒子分散性好的聚酯和纤维。

实施例 28

将二氧化硅系无机粒子的乙二醇浆液中以相对聚酯为 2 重量%的量一起添加硅酸铝粒子，之后配合成聚酯，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。通过用二氧化硅氧化铝粒子，可以抑制聚合时的增粘，可以得到粒子分散性好的聚酯和纤维。

实施例 29

将二氧化硅系无机粒子的乙二醇浆液中以相对聚酯为 1.2 重量%的量添加醋酸锰粒子，在 60℃ 加热该浆液，之后配合成聚酯，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。通过用醋酸锰处理，可以抑制聚合时的增粘，可以得到粒子分散性好的聚酯和纤维。

实施例 30

将二氧化硅系无机粒子的乙二醇浆液中以相对聚酯为 1.0 重量%的量添加磷酸，在 60℃ 加热该浆液，之后配合成聚酯，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。通过用磷酸处理，可以抑制聚合时的增粘，可以得到粒子分散性好的聚酯和纤维。

实施例 31

将二氧化硅系无机粒子中预先用相对粒子为 2 重量% 的量的六甲基二硅氮烷处理，之后配合入聚酯，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。通过用六甲基二硅氮烷处理，可以抑制聚合时的增粘，得到粒子分散性好的聚酯和纤维。

实施例 32

改变铈元素量为 30ppm，除此之外利用和实施例 1 同样的方法得到聚酯以及纤维。减少铈元素量，慢慢地提高聚酯的聚合度，由此可以抑制聚合时的增粘。

表 1

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11
含有量 (wt%)	7	20	3	7	7	7	7	7	7	7	7
V (ml/g)	1.2	1.2	1.2	0.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
S/V (m ² /ml)	600	600	600	600	1500	100	600	600	600	600	600
平均粒径 (μ m)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	10.0	0.01	0.5	0.5	0.5
粒子的 Δ MR (%)	40.6	40.6	40.2	40.2	38.2	15.0	40.6	40.6	16.0	40.6	40.6
DEG (wt%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.5	2.5
COOH末端 (eq/t)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
PET附着量 (g)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
粗大粒子量 (%) *	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
d90/d10	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
扁平率	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Sb量 (ppm)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
纤强度 (cN/dtex)	4.0	3.1	4.3	4.1	4.0	3.9	3.5	4.1	3.9	4.0	3.8
维伸度 (%)	42.0	34.0	42.0	41.0	42.0	41.0	38.0	43.0	41.0	40.0	43.0
物性 Δ MR (%)	2.8	6.5	1.2	2.8	2.6	1.1	2.8	2.8	1.1	2.3	1.2
增粘性	Δ	Δ	O	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ

* 指粒子中 4μ m 以上者 (表中, 以下同)

表 2

实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
7	7	7	7	7	7	7	7	7
1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
600	600	600	600	600	600	600	600	600
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6
0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
40	5	60	25	25	25	25	25	25
0.08	0.08	0.08	0.25	0.5	0.08	0.08	0.08	0.08
3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	4.8	6.0	3.5	3.5
1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
150	150	150	150	150	150	150	150	150
3.8	4.0	3.2	4.0	3.9	3.8	2.5	4.0	4.5
纤维								
强度 (cN/dtex)								
41.0	42.0	36.0	42.0	40.0	39.0	32.0	42.0	45.0
纤维								
物性								
ΔMR (%)	2.2	3.5	2.2	1.1	2.8	2.8	2.6	2.6
增粘性	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ

表 3

	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29
含有量 (wt%)	7	7	7	7	7	7	7	7	7
V (ml/g)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
S/V (m ² /ml)	600	600	600	600	600	600	600	600	600
平均粒径 (μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
粒子的 ΔMR (%)	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6
DEG (wt%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
COOH末端 (eq/t)	25	25	25	25	25	25	40	25	25
PEIT附着量 (g)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
粗大粒子量 (%)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
d90/d10	2.0	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
扁平率	1.2	1.2	1.4	1.27	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
粒子、化合物种类	—	—	—	—	—	氧化铝	硫酸钡	二氧化硅	磷酸
粒子、金属化合物的处理、添加量 (%)	—	—	—	—	2.0	2.0	1.5	2.0	1.0
Sb量 (ppm)	150	150	150	150	150	150	150	150	150
纤	强度 (cN/dtex)	3.9	2.4	3.9	2.2	4.0	3.9	4.0	4.0
维	伸度 (%)	40.0	31.0	39.5	33.0	41.0	40.0	41.0	42.0
物	ΔMR (%)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.3	3.0	2.0	2.8
性	增粘性	Δ	Δ	Δ	Δ	○	○○	○	○○

表 4

		实施例 3 0	实施例 3 1	实施例 3 2
含有量 (w t %)		7	7	7
V (m l / g)		1.2	1.2	1.2
S / V (m ² / m l)		600	600	600
平均粒径 (μ m)		0.5	0.5	0.5
粒子的 Δ M R (%)		40.6	40.6	40.6
D E G (w t %)		1.0	0.8	0.8
C O O H 末端 (e q / t)		25	25	25
P E T 附着量 (g)		0.08	0.08	0.08
粗大粒子量 (%)		3.5	3.5	3.5
d 9 0 / d 1 0		1.5	1.5	1.5
扁平率		1.2	1.2	1.2
粒子、化合物种类		磷 酸	六甲基硅 氨烷	—
粒子、金属化合物 处理·添加量 (%)		1.0	—	1.2
S b 量 (p p m)		150	150	30
纤 维 物 性	强度 (cN / d t e x)	4.0	4.3	4.0
	伸度 (%)	42.0	40.0	44.0
	Δ M R (%)	2.8	2.4	2.8
增粘性		○○	○○	○○

表 5

	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4	比较 例 5	比较 例 6	比较 例 7	
含有量 (w t %)	0.5	22	7	7	7	7	7	
V (m l / g)	1.2	1.2	0.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
S / V (m ² / m l)	600	600	600	50	1800	600	600	
平均粒径 (μ m)	0.5	0.5	0.5	0.5	7.0	0.005	12	
粒子的 Δ M R (%)	40.6	40.6	6.5	6.0	9.5	40.6	40.6	
D E G (w t %)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
C O O H 末端 (e q / t)	25	25	25	25	25	25	25	
P. E T 附着量 (g)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
粗大粒子量 (%)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
d 9 0 / d 1 0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
扁平率	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
S b 量 (p p m)	150	150	150	150	150	150	150	
纤 维 物 性	强度 (cN / d t e x)	4.2	—	4.0	4.0	4.0	—	—
	伸度 (%)	44.0	—	41.0	42.0	42.0	—	—
	Δ M R (%)	0.2	8.0	0.5	0.4	0.7	2.8	2.8
增粘性	○	×	△	△	△	×	○	

产业上利用的可能性

本发明得到的合成纤维具有得到穿着舒适性足够的吸湿性，而且具有干触的手感和高的染色牢固性以及耐光性。本发明的合成纤维适合用作内衣、衬衫、制服上衣、衬衣、运动服、便裤类、外衣、衬里、窗帘、壁纸、而且还适合被单儿、被罩、棉絮等寝装用，是一种具有极高实用性的物品。

图 1

