

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 6/92

D01D 5/16



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00811644.X

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1166825C

[22] 申请日 2000.7.25 [21] 申请号 00811644.X

[30] 优先权

[32] 1999.8.10 [33] DE [31] 19937729.4

[86] 国际申请 PCT/EP2000/007086 2000.7.25

[87] 国际公布 WO2001/011123 德 2001.2.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.10

[71] 专利权人 齐默尔股份公司

地址 德国法兰克福

共同专利权人 罗姆两合公司

[72] 发明人 J·科奇尔莱克 W·摩洛斯

D·万戴尔 H·施温德

W·加纳斯 W·尤德

审查员 刘 静

[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 黄淑辉

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 高强度聚酯长丝及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及高强质聚酯长丝，该聚酯长丝由聚酯组分、0.1-2.0wt%的玻璃化转变温度为90-170℃的不相容、热塑性、无定形的聚合添加剂、和0-5.0wt%的常规添加剂组成，并且聚合添加剂的熔体粘度与聚酯组分的熔体粘度之比为1:1-7:1。在此于纤维中聚合添加剂是以平均直径≤80nm的原纤维的形式存在的。本发明还涉及制备这些纱线的方法，其是通过将聚酯组分和聚合添加剂以及任选的常规添加剂在剪切下静态混合；并于大于700m/min的纺丝引出速度下纺丝得到长丝，然后将该长丝拉伸、热定型和卷绕，在此拉伸比至少为1:5。

ISSN 1008-4274

1. 撕裂强度 $>70\text{cN/tex}$ 的高强度聚酯长丝, 其特征在于它由下述组分组成:

α) 含有至少 $85\text{mol}\%$ 聚对苯二甲酸(C_{2-4} -亚烷基)酯的聚酯,

β) $0.1-2.0\text{wt}\%$ 的%玻璃化转变温度为 $90-170^\circ\text{C}$ 的与 α)不相容的、热塑性、无定形的聚合添加剂, 和

γ) $0-5.0\text{wt}\%$ 的常规添加剂,

其中 α)、 β)和 γ)之和等于 100% , 聚合添加剂 β)的熔体粘度与聚酯组分 α)的熔体粘度之比为 $1:1-7:1$, 且聚合添加剂 β)以平均直径 $\leq 80\text{nm}$ 的原纤维的形式存在于纱线中, 所述原纤维分布在聚酯组分 α)中。

2. 根据权利要求1的高强度聚酯长丝, 其特征在于聚合添加剂 β)与聚酯组分 α)的熔体粘度之比为 $1.5:1-5:1$ 。

3. 根据权利要求1或2的高强度聚酯长丝, 其特征在于聚合添加剂 β)是含有下述单体单元的共聚物:

A = 丙烯酸、甲基丙烯酸或 $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COOR}^1$, 其中R是氢原子或 CH_3 基团, R^1 是 C_{1-15} -烷基或 C_{5-12} -环烷基或 C_{6-14} -芳基,

B = 苯乙烯或 C_{1-3} -烷基取代的苯乙烯,

其中该共聚物是由 $60-98\text{wt}\%$ 的A和 $2-40\text{wt}\%$ 的B组成。

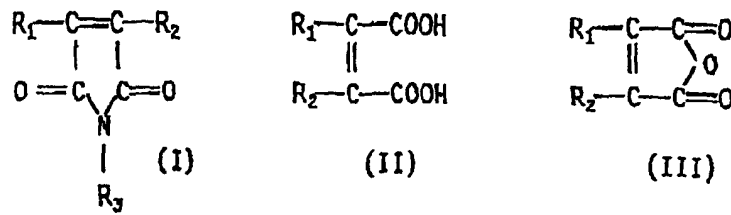
4. 根据权利要求3的高强度聚酯长丝, 其特征在于共聚物是由 $83-98\text{wt}\%$ 的A和 $2-17\text{wt}\%$ 的B组成。

5. 根据权利要求3的高强度聚酯长丝, 其特征在于共聚物是由 $90-98\text{wt}\%$ 的A和 $2-10\text{wt}\%$ 的B组成。

6. 根据权利要求1的高强度聚酯长丝, 其特征在于聚合添加剂 β)是含有下述单体单元的共聚物:

C = 苯乙烯或 C_{1-3} -烷基取代的苯乙烯,

D = 通式I、II或III的一种或多种单体



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 分别是氢原子或 C_{1-15} -烷基或 C_{5-12} -环烷基或 C_{6-14} -芳基，且其中该共聚物是由15-95wt%的C和5-85wt%的D组成，其中C和D的总量为100%。

7.根据权利要求6的高强度聚酯长丝，其特征在于共聚物是由50-90wt%的C和10-50wt%的D组成，其中C和D的总量为100%。

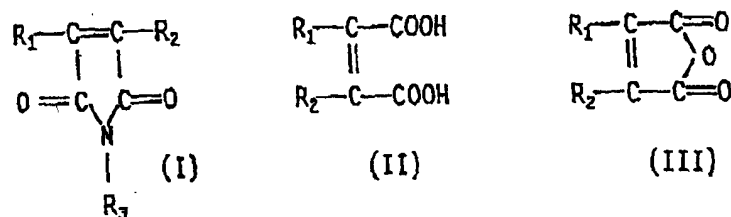
8.根据权利要求6的高强度聚酯长丝，其特征在于共聚物是由70-85wt%的C和15-30wt%的D组成，其中C和D的总量为100%。

9.根据权利要求1或2的高强度聚酯长丝，其特征在于聚合添加剂 β)是含有下述单体单元的共聚物：

E = 丙烯酸、甲基丙烯酸或 $CH_2=CR-COOR^1$ ，其中R是氢原子或 CH_3 基团， R^1 是 C_{1-15} -烷基或 C_{5-12} -环烷基或 C_{6-14} -芳基，

F = 苯乙烯或 C_{1-3} -烷基取代的苯乙烯，

G = 通式I、II或III的一种或多种单体



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 分别是氢原子或 C_{1-15} -烷基或 C_{5-12} -环烷基或 C_{6-14} -芳基，

H = 一种或多种能与E和/或F和/或G共聚的烯键式不饱和单体，其选自 α -甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯、不同于E的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、卤取代的苯乙烯、乙烯基酯、异丙烯基醚和二

烯，

其中该共聚物是由30 - 99wt%的E、0 - 50wt%的F、从>0到50wt%的G和0 - 50wt%的H组成，其中E、F、G和H的总量为100%。

10.根据权利要求9的高强度聚酯长丝，其特征在于共聚物是由45 - 97wt%的E、0 - 30wt%的F、3 - 40wt%的G和0 - 30wt%的H组成，其中E、F、G和H的总量为100%。

11.根据权利要求9的高强度聚酯长丝，其特征在于共聚物是由60 - 94wt%的E、0 - 20wt%的F、6 - 30wt%的G和0 - 20wt%的H组成，其中E、F、G和H的总量为100%。

12.制备根据权利要求1 - 11之一的高强度聚酯长丝的方法，其特征在于：

a)将聚酯以熔融态在带有剪切的静态混合器中混合，其中剪切速率为 $16 - 128\text{s}^{-1}$ ，在功率0.8下，混合器中剪切速率和以秒计的停留时间的乘积设定为至少250；

所述聚酯包括含有至少85mol%的聚对苯二甲酸($\text{C}_{2,4}$ -亚烷基)酯的聚酯 α)和0.1-2.0wt%的玻璃化转变温度为 $90 - 170^\circ\text{C}$ 的与 α)不相容的、热塑性、无定形的聚合添加剂 β)，其中聚合添加剂 β)的熔体粘度与聚酯组分 α)的熔体粘度之比为1:1-7:1，其中还可以含有0-5.0wt%的常规添加剂 γ)，

b)将来自步骤a)的熔体混合物纺丝得到纺制长丝，其中纺丝温度为 $220 - 320^\circ\text{C}$ ，纺丝引出速度为从 $>700\text{m}/\text{min}$ 到 $1500\text{m}/\text{min}$ ；和

c)将来自步骤b)的纺制长丝拉伸、热定型和卷绕，其中拉伸比至少为1:5。

13.根据权利要求12的高强度聚酯长丝的制备方法，其特征在于纺丝引出速度为 $750 - 1000\text{m}/\text{min}$ 。

14.根据权利要求12或13的高强度聚酯长丝的制备方法，其特征在于聚合添加剂的浓度C在0.1-2.0wt%的范围内选择，以使纺制长丝的双折射 $<3.5 \times 10^{-3}$ 。

高强度聚酯长丝及其制备方法

本发明涉及撕裂强度 $>70\text{cN/tex}$ 的高强度聚酯长丝，和这些长丝的制备方法。

由聚对苯二甲酸乙二醇酯制备的高强度长丝及其制备方法有时是公知的(F. Fourne, Synthetische Fasern, Hanser Verlag, Munich [1995] 584-586; USP 3, 758, 658、4, 374, 797和4, 461, 740)。

在这些高强度长丝中，需要特殊性能，特别是高的撕裂强度、低的断裂伸长和低数量的长丝疵点。技术上，这些要求与原纱制备中使用的至少1:5的高拉伸比有关。然而，如果长丝已经被拉伸破坏并且长丝产生断裂，更高的拉伸比就受到限制。生产速度越高，这种限制就越小。然而，如果纺织长丝性能没有同时被削弱反而得到提高的话，高生产速度下纺丝-拉伸方法的技术和经济价值才能认为是肯定的。因此，工业方法中纺丝引出速度(take-off speed)限定为最大700m/min，通常为500-600 m/min。相对于拉伸比，卷绕速度由大于2500m/min到小于3800m/min。

由W099/07927A1还可以知道，与相同条件下纺制的不含有添加剂的聚酯长丝的断裂伸长相比，引出速度至少为2500m/min、优选3000-6000m/min下纺制的聚酯预取向纱(POY)的断裂伸长可以通过加入基于苯乙烯、丙烯酸和/或马来酸或它们的衍生物的无定形热塑性共聚物而增加。然而，该方法不能应用于引出速度小于2500m/min下制成的纺制长丝，这是由于与POY相比，这些纱线的低结晶度($<12\%$)，低取向(双折射 $<25 \times 10^{-3}$)和高断裂伸长($>225\%$)。没有关于在组合纺丝-拉伸方法中制备高强度纱线的数据。

EP0047464B涉及一种未拉伸聚酯纱，其中在2500-8000m/min的速度下生产率的提高是通过加入0.2-10wt%的 $(-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{R}_2-)_n$ 型聚合物(例如聚(4-甲基-1-戊烯)或聚甲基丙烯酸甲酯)来增加纺制长丝的

断裂伸长而实现的。通过混合实现添加剂聚合物的均匀分散是必要的，其中颗粒直径必须 $\leq 1\mu\text{m}$ 以避免原纤维的形成。对效果的关键影响因素据说是添加剂的化学结构（几乎不允许添加剂分子的任何伸长）、低的移动性以及聚酯和添加剂的相容性这三个性能的相互作用。

EP0631638B描述了主要含有PET的纤维，其含有0.1-5wt%的被亚胺化到50-90%的聚甲基丙烯酸烷基酯。纺丝速度500-10000m/min并随后进行最终拉伸制成的纤维据说具有较高的初始模量。然而，在工业纱的实例中，对模量的影响不是非常明显的，通常，得到的强度低，这是该产品的显著缺陷。

本领域技术人员还知道的是，在相同的纺丝和拉伸条件下，撕裂强度可以通过改变松弛性能而显著地影响。实际上，根据工业应用领域的情况，这种高强度长丝的热收缩通过松弛比得到调整。热收缩随松弛比的增加而降低，同样降低的还有撕裂强度和LASE 5，但断裂伸长增加。

本发明的目的是提供撕裂强度 $>70\text{cN/dex}$ 的高强度聚酯长丝及其制备方法，其中有可能使用明显高于现有技术的纺丝引出速度和卷绕速度。特别是，有可能在松弛比 $RR \geq 0.97$ 下使撕裂强度 $>80\text{cN/dex}$ ，松弛比 $0.95 < RR < 0.97$ 下使撕裂强度 $>77\text{cN/dex}$ ，和松弛比 $RR < 0.95$ 下使撕裂强度 $>70\text{cN/dex}$ 。

本发明的目的通过专利权利要求书中说明的高强度聚酯长丝及其制备方法来实现。

本文中术语“聚酯”是指聚对苯二甲酸(C_{2-4} -亚烷基)酯，其可含有高达15mol%的其它二羧酸和/或二醇，举例说明例如同苯二酸、己二酸、二甘醇、聚乙二醇、1,4-环己烷-二甲醇，或其它 C_{2-4} -亚烷基二醇。优选的是特性粘度(I.V.)为0.8-1.4dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯，IV为0.9-1.6dl/g的聚对苯二甲酸丙二醇酯和I.V.为0.9-1.8dl/g的聚对苯二甲酸丁二醇酯。可以向聚酯或聚酯/添加剂混合物中加入0-5.0wt%的常规添加剂，例如染料、消光剂、稳定剂、抗静电剂、润滑剂和支化剂，而不会产生任何缺陷。

根据本发明，将共聚物以0.1-2.0wt%的用量加入到聚酯中，其中共聚物必须是无定形的并且基本上不溶于聚酯基体中。这两种聚合物基本上彼此不相容并形成微观差示的两相。此外，该共聚物的玻璃化转变温度（由DSC在10℃/min加热速率下测试的）必须为90-170℃，并且必须是热塑性的。

本文中共聚物的熔体粘度应当选择，以使被外推到测试时间为0时的熔体粘度（在2.4Hz振动速率和比聚酯熔点（对于聚对苯二甲酸乙二醇酯为290℃）高34.0℃的温度下测定的）与相同条件下测定的聚酯的熔体粘度之比为1:1-7:1，即聚合物的熔体粘度至少等于或优选高于聚酯的熔体粘度。最佳效果仅仅是通过选择添加剂与聚酯的具体粘度比得到。在该种方法优化的粘度比下，有可能减小添加剂的用量，使得该方法的经济效率特别高。令人惊奇的是，根据本发明用于制备高强度纱线的聚合物混合物，确定为理想的粘度比高于文献中混合两种聚合物的有利范围。与现有技术相比，含有高分子量共聚物的聚合物混合物特别适合纺丝。

由于添加剂聚合物的高流动活化能，离开纺丝板的聚合物混合物的粘度比在长丝形成区急剧增加。在此流动活化能（E）是0粘度的变化速率的测量值，其是测试温度变化的函数，其中0粘度是外推到剪切速率为0时的粘度（M. Pahl 等，Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, VDI-Verlag, Düsseldorf (1995), 第256页）。通过选择有利的粘度比，聚酯基体中添加剂颗粒的大小分布特别窄，并且通过将粘度比与远远大于聚酯（PET大约为60kJ/mol）的流动活化能即大于80 kJ/mol相结合，纺制长丝中就得到了添加剂的原纤维结构。与聚酯相比，高的玻璃化转变温度确保了该原纤维结构在纺制长丝中的快速固化。在此，离开纺丝板瞬间的添加剂聚合物的最大颗粒大小大约为1000nm，而平均颗粒大小为400nm或更小。在经过纺丝板下面的牵伸之后和拉伸之后，形成的原纤维的平均直径 $\leq 80\text{nm}$ 。

共聚物的熔体粘度与上述条件下聚酯的熔体粘度之比优选为1.5:1-5:1。在这样的条件下，离开纺丝板瞬间的添加剂聚合物的平均

颗粒大小为120-300nm，形成的原纤维的平均直径大约为40nm。

根据本发明，加入到聚酯中的添加剂聚合物只要具有上述性能就具有不同的化学组成。三种不同类型的共聚物是优选的，也就是

1. 含有下述单体单元的共聚物：

A = 丙烯酸、甲基丙烯酸或 $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COOR}^1$ ，其中R是氢原子或 CH_3 基团， R^1 是 C_{1-15} 烷基或 C_{5-12} -环烷基或 C_{6-14} -芳基，

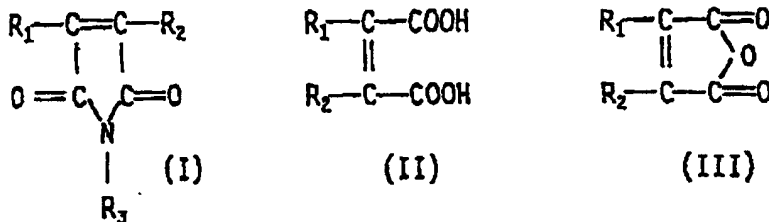
B = 苯乙烯或 C_{1-3} -烷基取代的苯乙烯，

其中该共聚物是由60-98wt%的A和2-40wt%的B组成，优选由83-98wt%的A和2-17wt%的B组成，特别优选由90-98wt%的A和2-10wt%的B组成（总量等于100wt%）。

2. 含有下述单体单元的共聚物：

C = 苯乙烯或 C_{1-3} -烷基取代的苯乙烯，

D = 通式I、II或III的一种或多种单体



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 分别是氢原子或 C_{1-15} -烷基或 C_{5-12} -环烷基或 C_{6-14} -芳基，

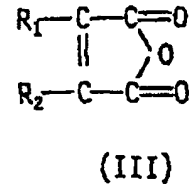
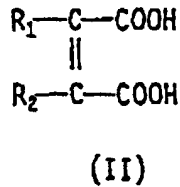
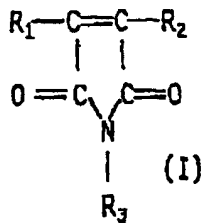
其中该共聚物是由15-95wt%的C和5-85wt%的D组成，优选由50-90wt%的C和10-50wt%的D组成，特别优选由70-85wt%的C和15-30wt%的D组成，其中C和D的总量为100%。

3. 含有下述单体单元的共聚物：

E = 丙烯酸、甲基丙烯酸或 $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COOR}^1$ ，其中R是氢原子或 CH_3 基团， R^1 是 C_{1-15} -烷基或 C_{5-12} -环烷基或 C_{6-14} -芳基，

F = 苯乙烯或C₁₋₃-烷基取代的苯乙烯，

G = 通式I、II或III的一种或多种单体



其中R₁、R₂和R₃分别是氢原子或C₁₋₁₅-烷基或C₅₋₁₂-环烷基或C₆₋₁₄-芳基，

H = 一种或多种能够与E和/或F和/或G共聚的烯键式不饱和单体，其选自α-甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯、不同于E的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、卤取代的苯乙烯、乙烯基酯、异丙烯基醚和二烯。其中该共聚物是由30-99wt%的E、0-50wt%的F、从>0到50wt%的G和0-50wt%的H组成，优选由45-97wt%的E、0-30wt%的F、3-40wt%的G和0-30wt%的H组成，特别优选的是由60-94wt%的E、0-20wt%的F、6-30wt%的G和0-20wt%的H组成，其中E、F、G和H的总量为100%。

组分H是任选组分。尽管根据本发明得到的优点能够仅仅通过具有来自组E-G的组分的共聚物来实现，但是如果根据本发明制成的共聚物中包括来自组H的其它单体，也可以得到本发明的优点。

组分H优选以使之对本发明中使用的共聚物的性能不产生副作用的方式进行选择。因此，尤其可以使用组分H来以所需的方式改善共聚物的性能，例如通过增加或改善当共聚物加热到熔点时的流动性，或减少共聚物中的残色，或通过使用多官能团单体以在共聚物中引入一定的交联度。另外，也可以这样的方式选择H，即对于本身不能共聚的MSA和MMA来说，组分E-G的共聚仅仅变得完全可能或被支持，但是在加入

第三种组分例如苯乙烯时，共聚合也没有困难。

适合该目的单体尤其包括乙烯基酯，丙烯酸的酯例如丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸甲酯之外的甲基丙烯酸的酯例如甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸乙基己酯，氯乙烯，1,1-二氯乙烯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯和不同卤取代的苯乙烯，乙烯基和异丙烯基醚和二烯，举例说明例如1,3-丁二烯和二乙烯基苯。举例说明，共聚物颜色的降低能够特别优选地通过使用多电子单体来实现，所述单体例如乙烯基醚、醋酸乙烯酯、苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。对于组分H的化合物，特别优选的是芳香族乙烯基单体，举例说明例如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。

本发明中使用的共聚物的制备本身是公知的。它们可以通过本体、溶液、悬浮或乳液聚合来制备。关于本体聚合有帮助的信息是Houben-Weyl, Vol. E20, 第2部分(1987), 第1145页。关于溶液聚合的信息同样在其中的第1149页中给出，而乳液聚合同样在其中的第1150页提到和解释。

对于本发明的目的，特别优选的是颗粒大小在特别有利范围内的珠粒聚合物。举例说明，本发明使用的通过混合加入到纤维聚合物熔体中的共聚物优选是平均直径为0.1-1.0mm的颗粒。然而，尽管更小的珠粒对后勤例如输送和干燥有特殊要求，但是更大或更小的珠粒或颗粒也可以使用。

第2和第3种亚胺化共聚物可以通过使用亚胺单体来制备，或者通过随后完全或优选部分亚胺化含有有关马来酸衍生物的共聚物来制备。举例说明，这些添加剂聚合物例如是这样得到的，即熔融相中的有关共聚物完全或优选部分地与氨或伯烷基胺或伯芳基胺例如苯胺反应(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 16[1989], Wiley-Verlag, 第78页)。本发明的所有共聚物，如果需要，它们没有被亚胺化的起始共聚物可以买到，或者可以根据本领域技术人员熟悉的方法制备。

加入到聚酯中的共聚物的量为0.1-2.0wt%，其量小于1.5%通常就足够了。聚合添加剂的浓度优选根据所需要的纺丝引出速度(从

>700m/min到1500m/min)在0.1-2.0wt%范围内以使纺制的长丝的双折射 $<3.5 \times 10^{-3}$ 的方式选择。纺制长丝中这种双折射值允许拉伸比为1:5,并且确保所需要的高长丝强度与高达1500m/min的纺丝引出速度和远远高于3800m/min的卷绕速度无关。

此时,添加剂的浓度是在下述操作条件下的初步实验中通过实验测试的。

对本领域技术人员来说,对于本发明某些不含有添加剂的聚合物,于纺丝引出速度 v_0 的特定纺丝和拉伸条件下,实现高强度所需要的拉伸比是已知的。他还熟悉该方法中纺制长丝的双折射或能够确定该后者。如果他想在更高速度下进行本发明的方法,由于在 v_0 下纺制长丝与不含有添加剂的纺制长丝具有相同的双折射,因此他仅仅需要的是确定添加剂的浓度。结果,对0.1-1.5%范围内的约四种不同添加剂浓度确定了更高纺丝速度下的双折射,且所需的浓度是由表示该关系的图形通过内推确定的。

添加剂聚合物(共聚物)与基体聚合物的混合是这样实现的,以固体形式加入到挤出机中的基体聚合物切片中,该基体聚合物切片由切片混合器或重量计量器加入,或者另一种方法是熔融添加剂聚合物,通过齿轮泵计量并加入到基体聚合物的熔体流中。所谓浓色体方法也是可以的,此时添加剂在聚酯切片中为浓缩物形式,其然后以固体或熔融状态被加入到基体聚酯中。加入到基体聚合物的部分流中,其然后与基体聚合物的主流混合,这种方法也是可行的。

随后的均匀分布是通过静态混合器的混合得到的。限定的颗粒分布是有利地通过混合器的具体选择和熔体混合物加入产品分布线上的各个纺丝位和纺丝板之前的混合过程的时间来建立的。剪切速率为 $16-128s^{-1}$ 的混合器被证明是成功的。在功率0.8下,在此剪切速率(s^{-1})和停留时间(s)的乘积应当至少为250,优选为350-1250。值高于2500通常应当避免以限制管线中的压降。

在此剪切速率定义为空管剪切速率(s^{-1})乘以混合器系数,其中混合器系数是混合器类型的特征参数。举例说明,对于Sulzer SMX型,

该系数大约为7-8。空管中的剪切速率 γ 是通过下式计算的：

$$\gamma = \frac{4 \cdot 10^3 \cdot F}{\pi \cdot \delta \cdot R^3 \cdot 60} \quad [\text{s}^{-1}]$$

停留时间 t (s)是通过下式计算的：

$$t = \frac{V_2 \cdot \varepsilon \cdot \delta \cdot 60}{F}$$

其中

F = 聚合物输送速率 (g/min)

V_2 = 空管的内部体积 (cm^3)

R = 空管半径 (mm)

ε = 空体积比例 (对于Sulzer SMX型为0.84-0.88)

δ = 熔融时聚合物混合物的标称密度 (大约 1.2g/cm^3)

根据基体聚合物的不同,两种聚合物的混合以及随后聚合物混合物的纺丝都是在 $220-320^\circ\text{C}$ 下进行的,优选 $\pm 25^\circ\text{C}$ (基体聚合物熔点以上 34°C)。对于PET,该温度优选为 $265-315^\circ\text{C}$ 。

根据本发明由聚合物混合物制备高强度长丝是采用本身公知的纺丝设备进行的,所述方法包括在 $>700 \text{m/min}$ 、优选 $750-1000 \text{m/min}$ 的引出速度下纺丝,在至少1:5的拉伸比下拉伸,热定型和在相应的 $>3800 \text{m/min}$ 的速度下卷绕。在此,过滤组件中安装有本领域公知的过滤装置和/或疏松的过滤介质。

在纺丝板组件中的剪切和过滤处理之后,熔融聚合物混合物被挤压通过纺丝板的孔。在随后的冷却区中,熔融长丝通过冷空气被冷却到低于其凝固点,因此防止在随后的长丝导丝元件中粘连或聚束。冷空气可以由空调系统通过横向吹或径向吹供给。冷却后,纺制的长丝由纺丝整理剂处理,以限定速度通过导丝辊系统拉出,随后拉伸、热定型并最后卷绕。

在大的直接熔融纺丝机中制备的是典型的高强度聚酯长丝,其中熔体通过长的加热生产线被分布在各个纺丝线中和生产线中的各个纺丝系统中。在此,纺丝线是排列成至少一排的纺丝系统,且纺丝系统表

示具有纺丝头的最小纺丝单元，该纺丝头含有至少一个包括纺丝板的纺丝板组件。

该系统中的熔体经受高的热负荷，停留时间达到35分钟。由于添加剂的高热稳定性，根据本发明的聚合物添加剂的有效性不会引起其行为的任何明显限制，结果，尽管高的热负荷，但添加少量 $\leq 2.0\%$ 的添加剂且大多数情况下 $\leq 1.5\%$ 是充分的。

根据本发明得到了以在更高的纺丝引出速度下的相同拉伸比为特征的拉伸性的提高。特别是，添加剂浓度C的适当选择确保了纺丝板处纺丝引出速度设定为至少200m/min，其高于不含有添加剂的聚酯的纺丝速度。

添加剂聚合物的性能和混合技术对添加剂聚合物于离开纺丝板后立即就在基体聚合物中形成球状或拉长的颗粒有影响。最好的条件产生于，当平均颗粒大小（算术平均） $d_{50} \leq 400\text{nm}$ ，且样品截面中 $>1000\text{nm}$ 的颗粒的比例小于1%时。

分析上确定了纺丝牵伸或拉伸对这些颗粒的影响。最近TEM（透射电子显微镜）方法对长丝的研究表明其中存在类原纤维结构。拉伸后的原纤维的平均直径估计大约为40nm，原纤维的长度/直径比 >50 。如果这些原纤维没有形成，或者如果离开纺丝板之后添加剂颗粒直径太大，或者如果大小分布不是足够均匀（这是粘度比不恰当的情况），该效果就丧失了。

此外，玻璃化转变温度为90 - 170℃并优选共聚物的流动活化能至少为80kJ/mol，即高于聚酯基体的流动活化能对于本发明添加剂的有效性是必需的。在这样的前提条件下，添加剂原纤维有可能在聚酯基体之前固化并吸收存在的相当大比例的纺丝应力。

本发明的高强度长丝至少具有与常规不含有聚合添加剂同样的性能值。

下面实施例和上文中说明的性能值是按照下述方法测定的：

添加剂原纤维：用透射电子显微镜研究长丝的薄切片截面，随后进行图象分析评估，确定原纤维的直径，其长度是由在离开纺丝板后瞬

间的样品中测定的颗粒直径估计的。

特性粘度 (IV) 是根据0.5g聚酯在100ml的苯酚和1,2-二氯苯 (3:2重量份) 混合物作溶剂的溶液中于25℃测定的。

为了测定熔体粘度 (初始粘度), 将聚合物在减压下干燥使水含量 $\leq 1000\text{ppm}$ (聚酯 $\leq 50\text{ppm}$)。随后在通氮气下, 将颗粒加入到加热的板锥式流变仪UM100型 (Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart/DE) 的测试板上。将测试锥体 (MK210) 在样品熔融后即大约30秒后放置在测试板上。于再加热60秒后开始测试 (测试时间 = 0秒)。对聚对苯二甲酸乙二醇酯和加入到聚对苯二甲酸乙二醇酯中的添加剂聚合物来说, 测试温度为290℃, 或为比所述聚酯的熔点高34.0℃。限定的测试温度对应于各个聚酯的典型加工或纺丝温度。样品用量这样选择以使流变仪缝隙完全被填充。该测试是在2.4Hz振动频率 (对应于 15s^{-1} 的剪切速率) 和变形振幅为0.3下进行的, 复数粘度值确定为测试时间的函数。然后通过线性回归将初始粘度换算到测试时间0。

对于聚酯的玻璃化转变温度和熔点的测定, 首先将聚酯样品在310℃熔融1分钟, 并立即骤冷到室温。随后用DSC (差示扫描量热计) 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率下测定玻璃化转变温度和熔点。预处理和测试都是在通氮气下进行的。

纤维的双折射 (Δn) 是采用带有倾斜补偿器和绿色滤光片 (540nm) 的偏光显微镜采用楔形截面测定的。测试在线性偏振光通过长丝的通路上的寻常光线和非寻常光线之间的路程差。双折射是路程差和长丝直径的商。对于纺丝-拉伸方法, 纺制长丝是在引出导丝辊后移出的。

纤维的强度性能是在捻度为50T/m的长丝上测定的, 测试长度为250mm, 引出速度为200mm/min。应力-应变图中对应于5%伸长的力除以纤度就是本文中的LASE-5。

热空气收缩是采用购自Testrite/USA的收缩测试仪在160℃下测定的, 预应力为0.05cN/dtex, 处理时间为2分钟。

对比例1和2

将特性粘度为0.98dl/g、水含量为20ppm的聚对苯二甲酸乙二醇酯切片在购自Barmag, DE的7E挤出机中于295℃下熔融, 在160bar的压力下, 加压通过安装有静态混合器的生产线, 并加入到 $2 \times 15\text{cm}^3$ 的纺丝泵中。该方法中聚合物熔体经受的剪切速率为 29s^{-1} 。在功率0.8下, 剪切速率与以秒计的停留时间的乘积为532。纺丝泵将298℃的熔体输送到带有矩形纺丝板(200孔, 孔直径0.4mm)的两个纺丝组件中。所有设置中每个纺丝组件的熔体通过量为 $385\text{g}/\text{min} \cdot 3500\text{m}/\text{min}$ 的卷绕速度下对应的纤度为1100dtex。纺丝板压力为330bar。离开纺丝板后, 然后将通过长度为330mm的后加热器(330℃)的纺制复丝在横向吹系统中冷却, 通过槽缝上油器用纺丝整理剂处理并送入未加热的喂料辊对中。经协议, 这对喂料辊的速度被定为纺丝引出速度。在该对喂料辊之后, 仅仅对于测定双折射的样品, 才将纺制长丝送入卷绕单元中。为了制成高强度长丝, 长丝在喂料辊之后经过4对以上加热的导丝辊, 并最后卷绕。拉伸在第一对和第三对导丝辊之间进行, 热定型在第三对导丝辊上进行, 松弛在第三对导丝辊和络纱机之间进行(其中松弛比是卷绕速度与热定型导丝辊对速度之比)。

所述4对加热的导丝辊的温度如下:

第一对: 95℃

第二对: 120℃

第三对: 240℃

第四对: 150℃

任何时候, 第一对导丝辊和第一对喂料辊之间的预拉伸比都是1.02。任何时候, 第四对和第三对之间的部分松弛比都是0.995。

其它实验参数和结果列在表中。

实施例3-7

工艺和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)对应于对比例。然而, 为了制备本发明的聚合混合物, 将添加剂通过购自K-Tron Soda, DE的KCLKQX2计量装置计量加入挤出机的加料部分。选择的添加剂是含有

90wt%甲基丙烯酸甲酯和10wt%苯乙烯的共聚物，其玻璃化转变温度为118.7℃，其熔体粘度与PET之比为2.8。表中所示的计量加入的量是根据重量计量控制系统设定的。

其它的实验参数和结果列在表中。任何时候，长丝中原纤维的平均直径都小于80nm。

表

实验编号		对比例1	对比例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
纺丝引出速度	m/min	550	750	700	800	920	980
添加剂浓度	wt%	0	0	0.6	0.95	1.5	1.8
双折射	$\times 10^{-3}$	1.9	3.9	1.8	1.9	2.2	2.8
第一拉伸	1:	4	3.5	4	4	4	4
总拉伸	1:	5.8	5.35	5.82	5.78	5.7	5.5
总松弛比	1:	0.976	0.975	0.978	0.979	0.98	0.98
卷绕速度	m/min	3170	3980	4060	4600	5240	5380
纱线粘度 (I.V.)	dl/g	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
撕裂强度	cN/tex	85.7	78.2	84.3	82.9	81.3	80.4
断裂伸长	%	13.2	13.6	13.5	13.9	13.2	14
LASE 5	cN/tex	39.1	38.6	38.5	38.1	39.1	36.3
收缩(160℃)	%	5.9	5.8	5.8	5.6	5.6	5.5