



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97129777.0

[43]公开日 1998年10月7日

[11] 公开号 CN 1195039A

[22]申请日 97.12.20

[30]优先权

[32]96.12.20 [33]DE [31]19653451.8

[71]申请人 埃姆斯-英维塔公司

地址 瑞士苏黎世

[72]发明人 R·施瓦尔兹 W·斯蒂巴尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

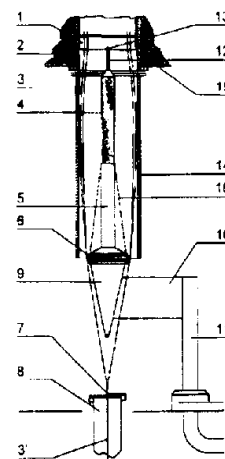
代理人 章社杲

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 聚酯复丝的制造方法

[57]摘要

本发明涉及一种用中央骤冷装置生产至少具有90% (摩尔) 对苯二甲酸二乙酯、单丝纤度为1至20dtex的聚酯复丝的方法, 其特征在于, 该方法具有下列步骤: 通过喷丝嘴对聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 聚合物熔体进行挤压, 喷丝嘴具有150—1500个毛细管。间隔长度调节到5—150mm。已生产的冷却纱线通过吹气速度的截面进行冷却, 截面在纱线的运动方向转向喷丝嘴的区域内, 先很快升高, 达到最高高度后, 先很快、再慢慢落下, 吹气速度在纱线的近处介于0.15—1.5之间, 与此相类似, 从这一过程排出的不可拉伸复丝的双折射在0.050—0.130之间, 复丝不可拉伸纤维之间牢固程度的变动系数最大为6%, 拉伸延伸的最大变动系数为8%。这样, 此后将不可拉伸的纤维继续加工为成品复丝。



权 利 要 求 书

1. 一种用中央骤冷装置生产至少具有 90 % (摩尔) 对苯二甲酸二乙酯、单丝
5 纤度为 1 至 20 dtex 的聚酯复丝的方法, 其特征在于, 该方法具有下列步骤:
- (a) 通过喷丝嘴对聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 聚合物熔体进行挤压, 喷丝嘴
具有 150-1500 个毛细管,
- (b) 将间隔长度调节到 5-150 mm ,
- (c) 已生产的冷却纱线通过吹气速度的截面进行冷却, 截面在纱线的运动方向
10 转向喷丝嘴的区域内, 先很快升高, 达到最高高度后, 先很快、再慢慢落下, 吹
气速度在纱线的近处介于 0.15-1.5 米/秒之间, 与此相类似, 从这一过程排出的
不可拉伸复丝的双折射在 0.050-0.130 之间, 复丝不可拉伸纤维之间牢固程度的
变动系数最大为 6 %, 拉伸延伸的最大变动系数为 8 %, 此后将不可拉伸的纤维继
续加工为成品复丝。
- 15 2. 权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 复丝不可拉伸纤维之间牢固程度的
变动系数最大为 5 %, 拉伸延伸的最大变动系数为 7 %。
3. 权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 间隔辊芯是用一种导热性能低于钢
的材料制成的。
4. 权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 熔液由挤压机提供。
- 20 5. 权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 将熔液从反应器中不断运输到喷丝
嘴, 直接进行纺丝。
6. 前列各权利要求中任何一项所述的方法, 其特征在于, 纤维束周围的冷却
在经过吹气区域后, 通过封闭管和保护套的有效绝缘或封闭管内部的有效绝缘受
到滞后。
- 25 7. 权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 在滞后冷却后还有一个使线束能冷
却的区域。
8. 前列各权利要求中任何一项所述的方法, 其特征在于, 在继续加工进行松
驰同时又进行绕卷时使用蒸汽室。
9. 前列各权利要求中任何一项所述的方法, 其特征在于, 毛细管数介于 200 -
30 1000 个之间, 尤其优选介于 220 - 800 个之间。

10. 前列各权利要求中任何一项所述的方法, 其特征在于, 将间隔长度调节到 30 - 90 mm 之间。

11. 前列各权利要求中任何一项所述的方法, 其特征在于, 近纱线处的平均吹气速度介于 0.3 - 0.95 米/秒之间。

5 12. 前列各权利要求中任何一项所述的方法, 其特征在于, 吹气温度为 10 - 30 °C。

说明书

聚酯复丝的制造方法

5

本发明涉及聚酯复丝的制造方法。

正如人们所知，高强度聚对苯二甲酸乙二酯（PET）长丝可用于不同工业部门，例如用于轮胎线技术领域。

本发明尤其涉及含聚对苯二甲酸乙二酯至少 90%（摩尔）的聚酯（PET）。

10

在上述聚对苯二甲酸乙二酯的应用领域中，复合丝需有特别稳定的分子结构。美国专利说明书 US 4, 195, 052 中记载了一种生产高强度 PET 复合丝的方法，所生产的复合丝在机械循环应力作用下收缩量小，热显色小。该方法经直接于喷丝嘴之下快速冷却来提高应力，以提高短纤纱的定向度（Spinn garn-orientierung）。正如由上述专利说明书（图 1）还可知悉的那样，在该方法的范围内使用逆流骤冷。然而，在该专利中据称最大单丝数为 20 至 34。

15

这样一种冷却处理方法和其他通常的骤冷处理方法，一般导致复丝性能不均匀，并因此而增大单丝折断率。正如专业人员所知，特别是在使用数百根单丝（例如多于 200 根）时，出现的问题更多。

20

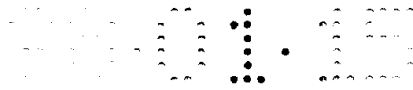
在其他常用的冷却处理方法中，当使用很多根单丝而又需要相当高的确定定向度时，复丝性能尤易不均匀。后者特别关系到生产收缩量小、模数高的聚酯复丝，即所谓低收缩量高模数复合丝（L. S. H. M. -Garn）的特定方法。纤度一定时，单丝数越大，则不均匀性的问题就越大。用这种方法时，单丝纤度范围在 1 和 20 dtx 之间变动。

25

美国专利 US 4, 491, 657 记载了生产高模数、低收缩量复合丝的方法。当然，根据所需的高纺丝速度，所记载的方法不能以常规冷却技术套用于一步纺丝拉伸方法。除此以外，使用常规冷却装置时，尤当使用许多单丝时，即使在二步法中（纺丝和拉伸分开进行），复丝的均匀性也是有限的。

30

由德国专利文件 DE 36 29 731 和 DE 37 08 168 业已知悉，在机械性能方面可以获得良好的均匀性。然而，由这些出版物不能得知同时要求纺丝原料中分子高度取向的发明目的。提供分子高度取向、同时又保持均匀性的高单丝数纺丝复



合丝 (hochkapillarige Spinn garn) , 作为特定低收缩量高模数用途复丝的主料 (als Basis eines Multifilaments fuer den speziellen L. S. H. M. - Einsatz) , 不论对 DE-PS 36 29 713 来说, 还是对 DE-PS 37 08 168 来说都不是已知的。

5 1995 年 10 月发表在“国际化学纤维 (Chemkical Fibers International)” (缩写为 CFI) 杂志 (Vol. 45, 372,) 上的文章描述了生产机械性能均匀多单丝所用的纺丝原料 (hochkapillarartigen Spinn gut) 的可能性。该文中同样未提及, 除高均匀性外, 同时还提供高度分子定向的问题。该文中所用的吹气分布曲线 (Blasluftprofil) 与德国专利文件 DE-PS37 08 168 中所述的吹气分布曲线相符。

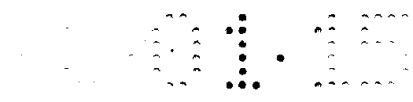
10 概括起来说, WO 92/15732 A1 涉及在使用中心吹气装置 (Zentralanblasungssystem) 的条件下均匀地生产长丝的方法。但是, 未见该专利文件提及生产低收缩量高模数复丝的可能性。另外, 该专利文件中所用的单丝 (Kapillaren) 截然少于 150 根。

15 构成本发明基础的另外一些研究表明, 间隔长度 (吹管与吐丝管之间的距离)、中心吹气装置中主动件和被动件的长度、吹气速度、吹气温度、吹气截面诸条件的特定组合, 尤能在低收缩量高模数复丝的生产 and 性能方面得以明确改善。

本发明的目的是, 提供一种制造聚酯复丝的方法, 所制复丝具有特别稳定的分子结构, 而且即使在单丝数大时也均匀性很高。在本发明情况下, 指的是优质 Vorlagegarn (经过牵伸导丝盘之后的复丝)。

20 该发明目的可借助权利要求 1 所述的方法来实现。建立一定的吹气分布 (ein definiertes Blasluftprofil) 来最佳地调节所需的各复丝性能, 是特别有意义的。

25 优质 Vorlagegarn 是生产过程稳定和高价位成品的基础。与生产形稳复丝时所用的通常方法相反, 用本发明可以获得恒定不变的复丝性能, 而且尽管因按本发明冷却单丝数故意提高的 Vorlagegarn 而使定向度大大提高, 也可以获得恒定不变的复丝性能。正如迄今已知的那样, Vorlagegarn 的强度与延伸率的变化范围 (变异系数 C_v) 明晰低于常规方法的变化幅度。但是, 本发明还关联到同时所需要的 Vorlagegarn 高取向度问题, 这是涉及流程可靠性 (Laufsicherheit)、初
30 始模数与抗断强度 (Reissfestigkeit) 以及综合性能常数尽最大可能高等方面的



一个显著的进步，从而可以改善生产方法的经济性（通过高单丝数时的高流程可靠性）和纤度可变通性。

事实已证明，批量规模上使用申请人的本发明中心吹气装置，能比使用迄今已知的任何冷却装置更好地生产初始模数高、收缩率低、热显色低的优质高强度复丝。与迄今已知方法不同的是，本发明中心吹气装置（如下所述）能生产出非常均匀的产品。在均匀性高的基础上，生产速度相同时，除了机械性能得以改进以外，还发现制成率（流程可靠性）也确有改进。因此，所述的这种主要在很多单丝数时产生高均匀性的方法，运行起来要比那些可相比、但可同时获得优良复丝性能的其它方法（例如，US 4,195,052）在经济上合算得多。

事实已出乎意料地表明，所述措施与在纤维运走方向上先剧升、继之达最大、并在吹气管下端处下降的吹气分布曲线相结合，产生卓越而又极其均匀的低收缩量高模数复合丝性能。与德国专利 DE 37 08 168 相比，本发明所用的吹气分布曲线在方式方法上作了改进：吹气分布曲线上升明显陡峭，达最大后相当陡峭地下降，继之不太陡峭地缓慢终结。因此对短纤纱中的结构形成过程有着良好影响。

采用本发明的措施，在得到非常均匀的性能的同时有可能获得高于 WO 92/15732 A1 中所述的短纤纱取向度或双折射。

隔离器心轴 (Spacerdorn) 优选用导热性比钢差的金属制作。经此种对中心吹气装置进行的额外绝热措施，主要是对心轴 (Dorn) 进行的额外绝热措施，能再次改善均匀性。

单丝数目为 150 至 1500。

单丝数目优选为 200 至 1000，特别优选为 220 至 800。在此范围内，观察到一些极其卓越的优点。间隔器长度在 5 及 150 mm 范围内进行调节。优选将间隔器长度调节到 30 至 90 mm。在此范围内，达到更好的经济性。平均空气吹速以于纤维附近测量为准，介乎 0.15 与 1.5 m/s 之间。平均空气吹速优选介乎 0.3 与 0.95 m/s 之间。最后，吹气温度优选介于 10 和 30 °C 之间。

另外的一些优点、特征以及应用可行性可由下面结合附图对实施例的阐述中得知。

图 1 为本发明中所用中心吹气装置的一种实施方式。

图 2 示出本发明与现有技术的吹气分布曲线图。

图 3 示出图 1 所示中心吹气装置的一种实施方案。



图 4 示出图 1 所示中心吹气装置的另一种实施方案。

图 5 示出图 1 中所得纤维或复丝的后续加工。

图 6 示出对比图 5 的纤维或复丝的另一种后续加工。

本发明以下列定义作为前提条件。

- 5 结晶取向用赫尔曼 (Hermann) 定向函数来测定。测定时, 用广角伦琴射线控制仪测定平均取向角 θ 。为此, 使用得自反射 (010) 及 (100) 的角宽。

晶态取向度用平均取向角算得:

$$f_c = 1/2(3 \cos^2\theta - 1)。$$

10

经用装有贝莱克 (Berek) 补偿器的偏光显微镜测量, 得到双折射 Δn 。结晶度 X (重量份数) 经常规密度测量而得。非晶态取向度 f_a 则由下列关系式算得:

$$\Delta n = X \cdot f_c \cdot \Delta n_c + (1-X) \cdot f_a \cdot \Delta n_a。$$

式中 Δn_c 为晶态本征双折射, 而 Δn_a 则为非晶态部分的本征双折射。

- 15 聚酯的本征双折射 Δn_c 和 Δn_a 分别为 0.220 和 0.275 (参见 R. J. Samuels, J. Polymer Science, A2, 10, 781 (1972))。由双折射、结晶度、结晶态取向度以及本征双折射即可算得非晶态取向度 f_a 。

使成品复丝经受介于 0.680 cN/dtex 和 0.057 cN/dtex 之间的循环应力和 150 °C 的温度。此时, 对 254 mm 长的复丝使用 12.7 mm/s (毫米每秒) 的恒定速率。

- 20 另外, 再折算成一根纤度为 111 dtex 的复丝丝。此方法相当于由美国专利 US 4, 101, 525 已知的方法。

收缩率在温度为 175 °C 的热空气中进行测量。

强度值和初始模数值按 ASTM D2256 进行测量。

- 25 事实业已证明, 正如由各实施例所见, 所述方法能出色地生产出内部结构特别稳定的高单丝数复丝丝。构成本发明基础的未牵伸粗纱 (Vorlagegarn) 的特征是, 双折射介于 0.050 和 0.130 之间, 未牵伸单根长丝之间抗断强度变异系数最大为 6%, 优选为最大 5%, 而断裂伸长变异系数最大为 8%, 优选为最大 7%。

纤维的本征粘度介于 0.8 与 1.2 dl/g 之间 (20 °C 下, 以 1:1 苯酚/四氯化碳为溶剂测定)。

- 30 所用的纺丝喷嘴是设有毛细孔的圆环。毛细孔的数目介乎 150 与 1500 之间。



毛细孔直径为 0.25 mm 至 1.2 mm。熔体温度在 275 °C 与 315 °C 之间。每个毛细孔的通过量小于 4 g/min。紧接着纺丝喷嘴之后，由于使用下文中所述的中心吹气装置，单丝或纤维发生一定程度的固化。

本发明中心吹气装置的一个实施例示如附图 1。图中示出一个置于加热套管
5 (2) 中的喷丝头组件 (1)。加热套管也可用常规的后置加热器来代替。所述喷丝头组件 (1) 和加热套管 (2) 由绝热层 (15) 围住。多孔吹气管 (4) 可与长度可变的封闭管 (5) 气密连接。因此，吹气管 (4) 和封闭管 (5) 的直径优选为大致相等。除此之外，封闭管 (5) 还可套以圆锥形外套 (16)。

设置了一个同心配置的环状上油装置 (6)，借其可在单丝 (3) 上涂覆纺丝油剂。吹
10 气管 (4)、封闭管 (5) 和上油装置 (6) 由锥形套筒 (9) 支承。锥形套筒 (9) 与喂料槽 (10) 相接，而喂料槽 (10) 又与封闭管 (11) 相接，而封闭管 (11) 又与建筑物活动联结。这样，整个单元装置就能生产出丝束来。

锥形套筒 (9) 下面有一个同心装设的纺丝管 (8)。该纺丝管下端设有一个集束
15 装置 (7)。单丝在此集束装置中并成单股纱 (3')。吹气管 (4) 上方设有一个心轴 (12)。就绪状态下，该心轴与喷丝头组件 (1) 上的喷丝孔 (13) 相配合。长度可变的吹气管 (4)、长度同样可变的封闭管 (5) 和上油装置 (6) 均由保护套 (14) 围住。该保护套 (14) 优选由多孔板制成。鉴于所要与环境进行的空气交换，可以在加热套管/纺丝喷嘴及保护套 (14) 之间及/或在上油装置与保护套之间设置一定距离。

除此之外，保护套 (14) 还可以分成两半。分成两半时，优选将吹气管上部一定部
20 位和封闭管下部不起作用部分 (5) 套住。

此外，封闭管 (5) 可以用圆锥形外套 (16) 包裹。

运行时，由封闭管 (11)、喂料槽 (10)、锥形套筒 (9)、上油装置 (6) 及封闭管 (5) 向吹气管供给所需的冷空气。

为作相对比较起见，图 2 中描绘出本发明吹气速度分布曲线（陡坡）和由 DE
25 37 08 168 已知的分布曲线。图中沿主动冷却区段（坐标 X）画出吹气速度 V_L 。生产短纤维时，吹气分布曲线极其陡峭上升，甚至会产生不良影响，这是因为预取向作用就此而增强，而牵伸比则下降，因而生产能力同样受损害。除此以外，在另一个实施例中，中心吹气装置中的 passiv 部件，也即吹不到气的部件（图 1 中的封闭管 (5) 为保护套 (14) 所包裹）还以某种方式方法运行，这种方式方法允许在
30 达到一定温度后使单丝经受一种延缓的冷却。在另一种实施方式（图 3）中，还



将丝束在也即吹不到气的部位通过加热套(17)及/或加热内管(5)主动调节到确定温度。在此情况下,可附加地对中心吹气装置的受作用(aktiv)部件,也即吹着气的部件以这种方式方法加以划分:在丝束可以保持一定温度的区段下面,另设一个吹气区段(见附图中的19)。这样,就可有意识地对吹气管上部和下部选择不同的空气速度。

现已证明,与此相关联,确切调整间隔器距离(图1中的12)使之介于5mm和150mm之间是个实质性问题。尤其是,间隔器距离、吹气分布曲线图、吹气速度、必要时的吹气温度以及中心吹气装置起作用部件长度与不起作用部件长度诸因素的组与高毛细孔数相结合是调节所需复丝性能的基础。这对生产低收缩量高模数复合丝起着重要作用。

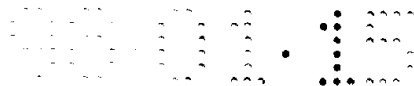
从(中心吹气装置)凝固区段出来的丝束经由集束机(Abzugsorgan)引出(abziehen)。在通常大约介于4000与7500m/min之间的落纱机[Wickler]速度情况下,引出速度一般介于2000m/min和约5500m/min之间。

专为内部结构特别稳定的复丝制造的粗纱(Vorgarn),其牵伸方式方法久已周知或已成现有技术。美国专利US 4,101,525中可找到详尽说明。

取向粗纱(ein orientiertes Vorlagegarn)通常在不同的牵伸辊(Duos)之间经过多步牵伸,接着再以一定的方式方法予以松弛(在1%和8%之间),wobei Vorlagegarn的性能,正如本说明书开始时所详细阐明的那样,是为了能够在牵伸复丝中得到特别稳定的结构基础。为此,通常采用3-4对牵伸辊(图5中简易示出)。因此,这在本发明范围内也予采用。

除此以外,还可能(在迄今未予记载的低收缩量高模数复合丝生产方法范围内)用本申请人的、可同时用来进行松弛和涡流变形(Verwirbelung)的H4S-蒸汽箱(H4S-(Dampf)-Kammer)代替最后一对牵伸辊和其他常用的喷气变形方法(图6中简易示出)。在此情况下,优选用一个或多个喷嘴将热气或蒸汽喷到已拉伸的单丝上。

尤其可以使用构成喷气变形室或喷气变形喷嘴的热处理喷嘴。尤其优点的是,将热处理喷嘴与喷气变形喷嘴结合起来使用。这对拉伸过的长丝(Faeden)起着有利的作用。为此,可以使用热牵伸导丝辊(Galettenduos),但也可用使用如本申请人的瑞士专利CH 623611中所述的冷牵伸导丝辊(Galettenduos)。



实施例 1 及 2 (本发明)

所用的纺丝喷嘴有 400 个毛细孔，置于圆环上。熔体温度为 295 °C。终纤度为 1460/400 dtex。毛细孔直径为 0.6 mm。单丝本征粘度为 0.89 dl/g。所挤出的长丝在通过 40 mm 的隔离器长度后先穿过所述的图 1 中吹气管(4)所及范围。在那里，用平均 0.76 m/min 的吹气速度和 29 °C 的吹气温度在 495 mm 的吹气管长度上使长丝凝固。紧接着凝固之后，由图 1 中的上油环(6)涂覆纺丝油剂。

长丝穿过图 1 中的上油环(6)后，通过第一牵伸导丝盘 (Abzugsgalette 此处似应为牵伸导丝辊)， durch 牵伸松弛单元装置 (图 5 中的 Duos) 紧接着抵达络丝机。

10 图 5 及图 6 为后续加工工序及所用装置结构实施例的示意图。拉伸的方式方法在现有技术中已有记载，并已公知。关于图 6，尤应指出，正如本说明书开头所述，图 5 中的最后一对牵伸辊(牵伸导丝辊 (Galettendusos))和喷气变形方法 (Verwirbelung)可用本申请人的 H4S-蒸汽箱 (H4S-(Dampf)-Kammer) 代替。

对比例 3

15 本对比例中，除以横流吹气装置代替 Zentral 吹气装置之外，其余均同实施例 2 (参见表 1)。

对比例 4 及 5

除改变隔离器长度之外，其余均同实施例 2 (参见表 1)。

20 表 1 示出所有实例中对 Spinn garn 的测量结果数据的编排，其中包括抗断强度 ($C_v - RF$) 与断裂伸长 ($C_v - BD$) 的变异系数、双折射 Δn 及引出速度 ($v(\text{spinn})$)。

除此以外，还编入了牵伸复丝的测量值，也即抗断强度 RF、初始模数、晶态取向度 f_c 、非晶态取向度 f_a 、结晶度 X (% (重量))、双折射 Δn 、功耗及收缩率。另外还列入所用隔离器的长度。

25 表 1 中可以清楚看出，与对比例 3 至 5 相比，本发明实施例 1 及 2 所得单丝的均匀性大为改进，强度与延伸率明确改进的 C_v 值表明了这一结论。

表 1

实 例	1	2	3	4	5
初生丝 (Spinnigarn)					
双折射 Δn	0.0760	0.0652	0.0641	0.0410	0.0492
引出速度 (v (spinn)) (m/min)	2950	2500	2500	2500	2500
抗断强度变异系数 $C_v - RF$ (%)	3.5	4.2	8.1	10.1	8.3
断裂伸长变异系数 $C_v - BD$ (%)	5.2	6.6	10.1	12.2	9.9
成品复丝					
抗断强度 RF (cN/dtex)	9.89	9.98	9.36	9.39	9.3
初始模数 (cN/dtex)	172	164	150	144	148
晶态取向度 f_c	0.972	0.974	0.970	0.959	0.968
非晶态取向度 f_a	0.493	0.505	0.517	0.584	0.562
结晶度 (%)	47.1	46.9	47.8	46.7	47.0
双折射 Δn	0.1725	0.1742	0.1782	0.1842	0.1820
功耗 (cN*mm)	194.0	204.6	221.5	248.6	239.6
延伸率 (%)	7.48	7.52	7.60	7.71	7.74
收缩率 (%)	4.8	5.1	5.1	5.5	5.4
间隔 (mm)	40	45	横流, 45 mm	190	160

说明书附图

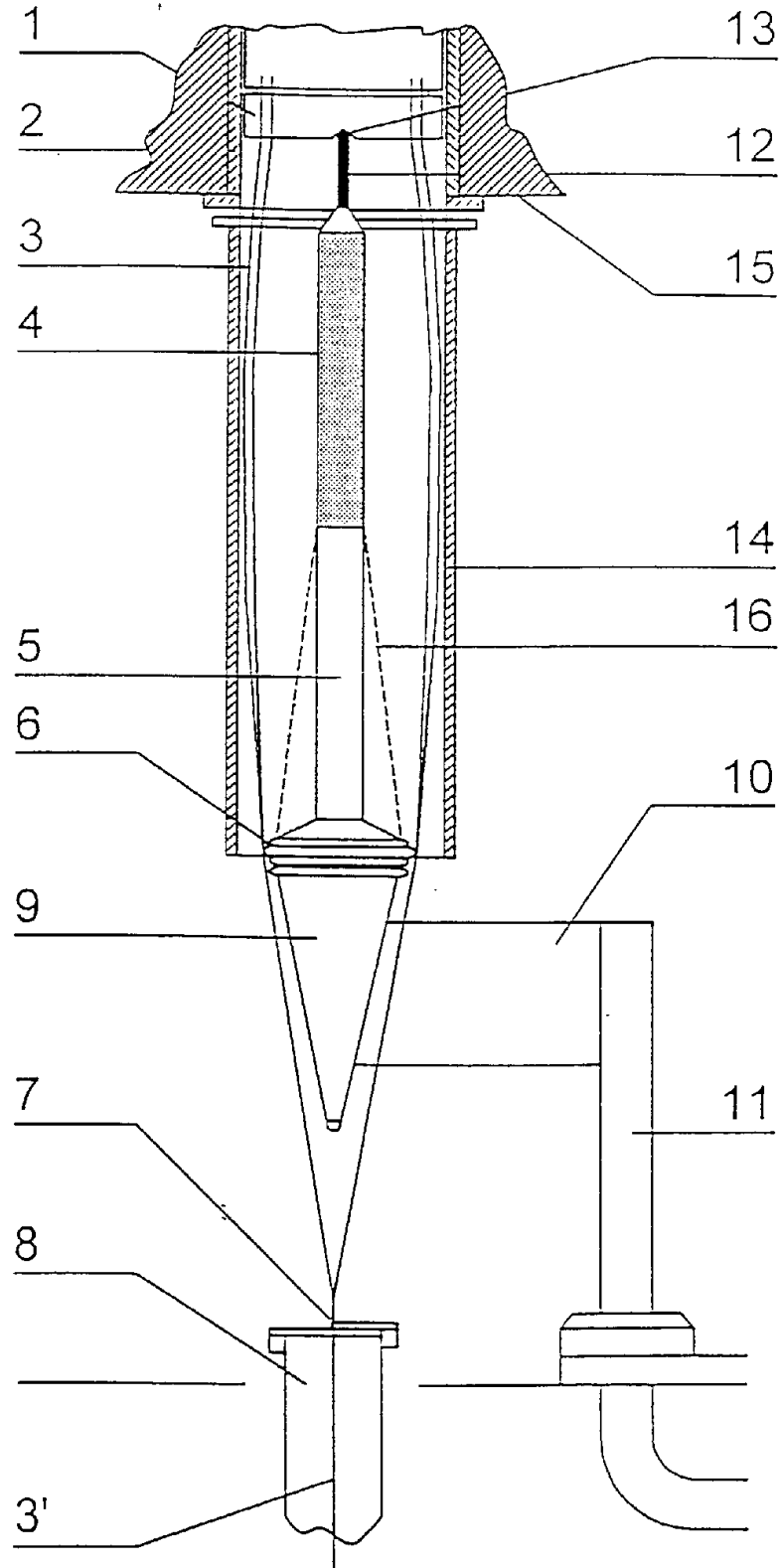


图 1

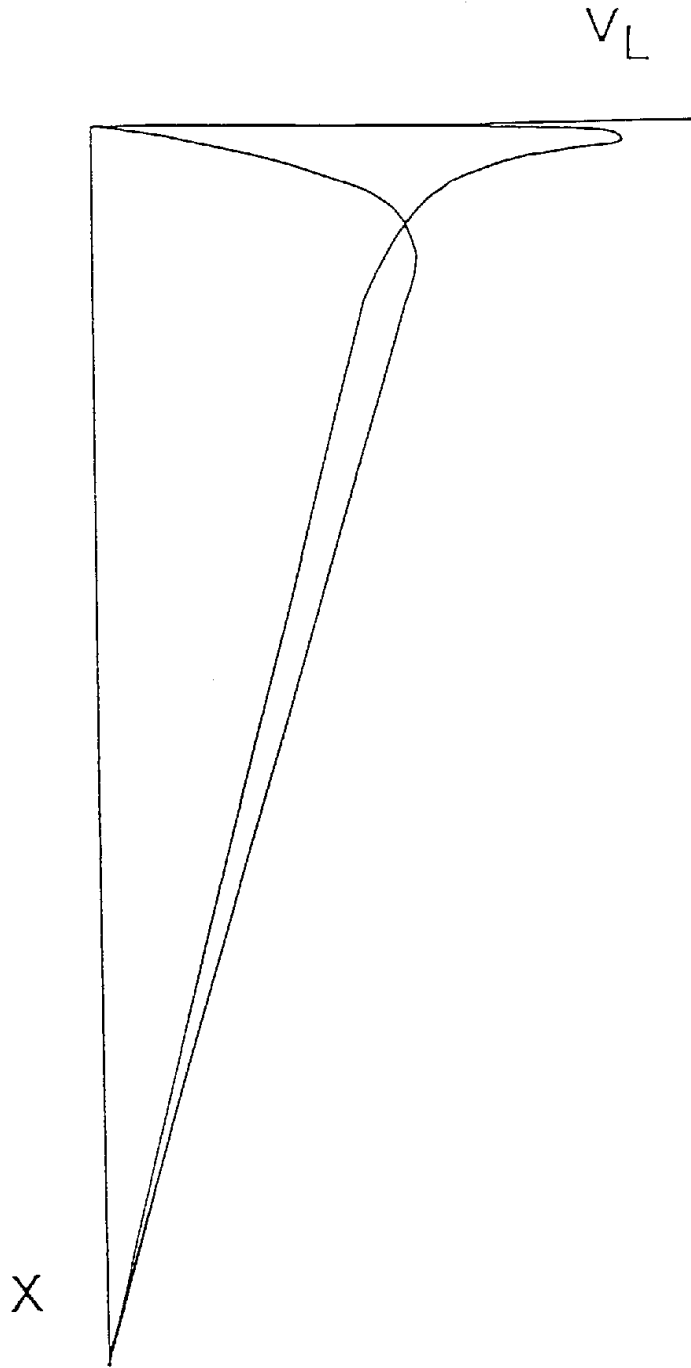


图 2

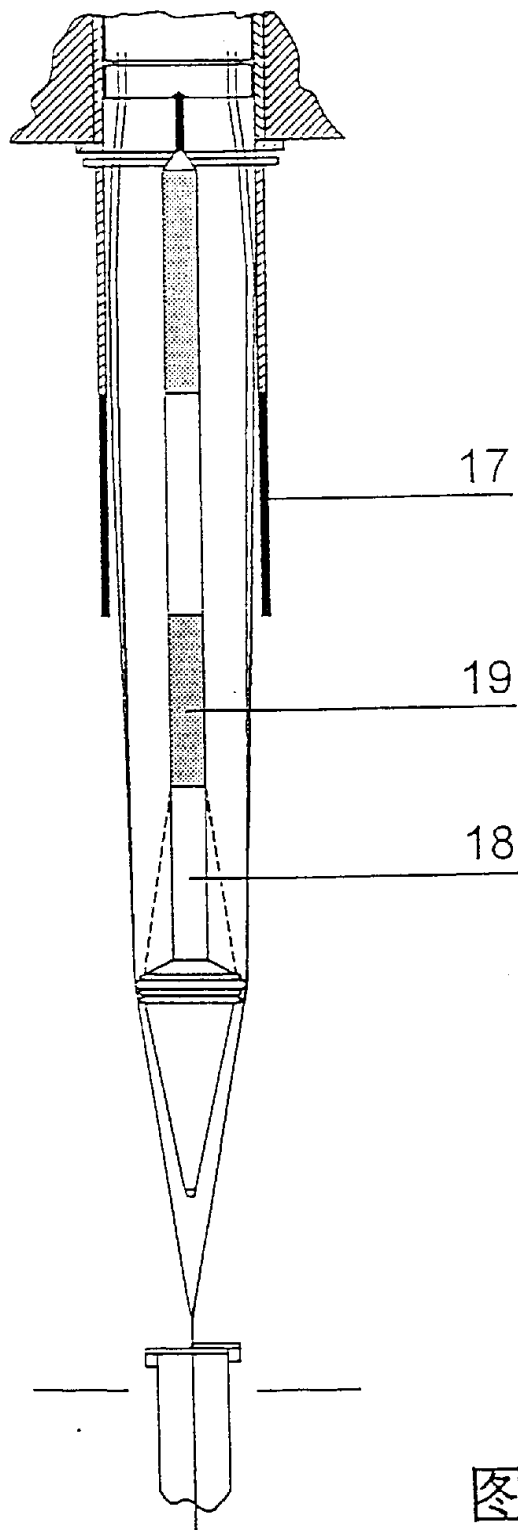


图 4

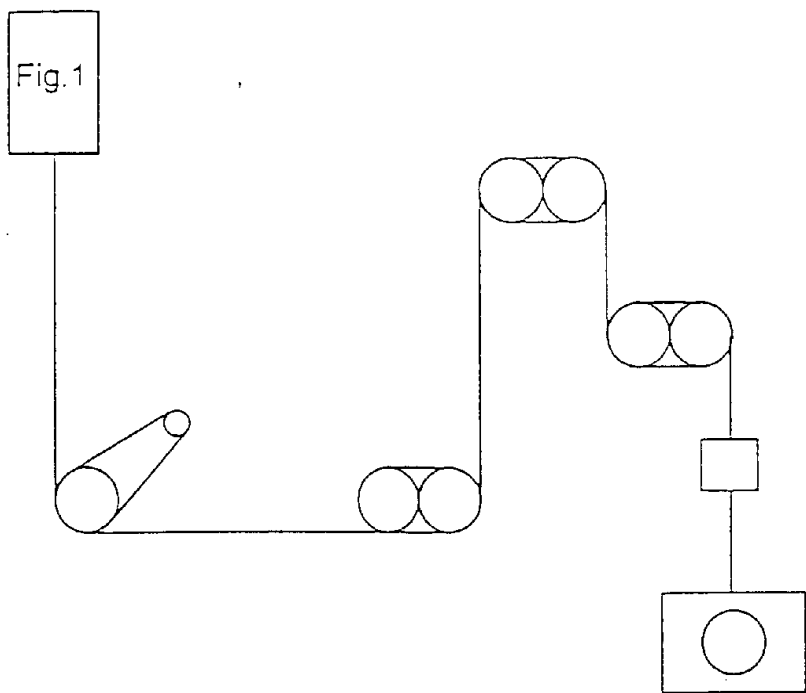


图 5

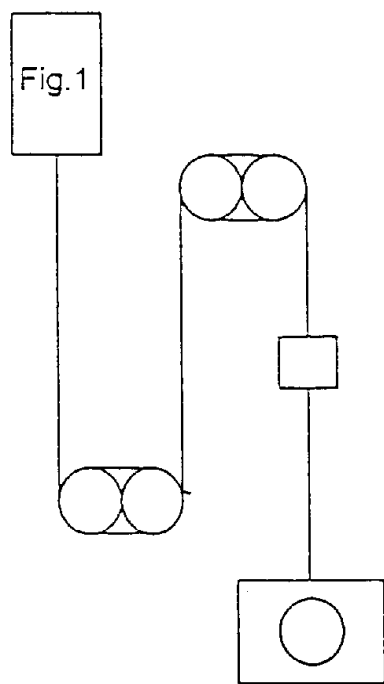


图 6