

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 6/06

D01F 1/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02112051.X

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189605C

[22] 申请日 2002.6.13 [21] 申请号 02112051.X

[71] 专利权人 中国石化上海石油化工股份有限公司

地址 200540 上海市金山区金一路 48 号

[72] 发明人 陈国康 吴建东 张 健

审查员 高德洪

[74] 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所

代理人 沈 原

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 可染丙纶的制造方法

[57] 摘要

一种可染丙纶的制造方法，该方法采用普通纤维级聚丙烯树脂中加入染色添加剂，经共混熔融纺丝、牵伸、卷曲、热定型工艺过程制造可染丙纶，纺丝原料中染色添加剂的含量为 8~12%，纺丝温度为 230~290℃，其特征在于丝束在牵伸和热定型过程中，第一道牵伸温度为 80~90℃；第二道牵伸温度为 25~60℃；热定型温度为 120~140℃，热定型时间为 7~15min。与现有技术相比，本发明的优点在于制得的丙纶可用阳离子染料在常压下沸染，并具有更高的上染率，一般可以达到 70% 以上，色牢度达到 4 级以上。

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

1、一种可染丙纶的制造方法，该方法采用普通纤维级聚丙烯树脂中加入染色添加剂，经共混熔融纺丝、牵伸、卷曲、热定型工艺过程制造可染丙纶，纺丝原料中染色添加剂的含量为 8~12%，染色添加剂为对苯二甲酸、5-磺酸碱金属盐间（对）苯二甲酸二甲酯和乙二醇共聚而成的共聚物，该共聚物的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.3~0.5 dL/g，共聚物的熔点为 200~250℃，纺丝温度为 230~290℃，其特征在于丝束在牵伸和热定型过程中，第一道牵伸温度为 80~90℃；第二道牵伸温度为 25~60℃；热定型温度为 120~140℃，热定型时间为 7~15min。

2、根据权利要求 1 所述的可染丙纶的制造方法，其特征在于所述的第二道牵伸温度为 30~40℃。

3、根据权利要求 1 所述的可染丙纶的制造方法，其特征在于所述的纺丝头为 30000~60000 孔，纺丝速度为 80~150m/min。

4、根据权利要求 1 所述的可染丙纶的制造方法，其特征在于所述的纺丝头为 1000~4000 孔，纺丝速度为 500~2600m/min。

可染丙纶的制造方法

技术领域

本发明涉及可染丙纶的制造方法，特别涉及通过在普通纤维级聚丙烯树脂中加入染色改进添加剂，经共混熔融纺丝制造可染丙纶的制造方法。

背景技术

丙纶具有比重轻、强度高、保暖性好、透气、导湿性佳、耐化学腐蚀性强等诸多优点，且制造原料来源丰富、价格低廉，近年来发展迅速，其应用领域也不断扩大。但由于聚丙烯结晶度高，结构紧密，且分子链上不存在可与染料分子结合的极性基团，即缺少染座，以致无法用常规的方法进行染色。通常人们采用原液着色或色母粒着色的方法来制造浓色的有色纤维，但这毕竟不如纤维或织物印染可有较高的染色灵活性和色彩多样性，故改善丙纶的染色性能一直深受人们的关注。

在现有技术中，用共混改性法是较为常用的改善丙纶染色性能的方法。它将分子上具有染色基团，并能很好地与聚丙烯树脂共混熔融的染色添加剂掺和到聚丙烯中去，然后进行共混熔融纺丝。该方法在技术上易于施行，且对纤维的力学性能影响较小。如日本专利申请特开平 6-25912 提出将聚丙烯树脂与一定量的聚酯树脂共混熔融纺丝制得可染丙纶。CN93114967.3、CN96105290 等均提出了一种将染色

添加剂与聚丙烯树脂进行共混熔融纺丝，制得的纤维具有良好的染色性能。但这些已有的方法所制得的可染丙纶，其良好的染色性能通常是用分散染料染色来实现的，用阳离子染料染色并具有较高上染率的却少见报道，而我们知道阳离子染料无论从色彩的鲜艳度、色彩的多样性以及色牢度均要优于分散染料。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种可染丙纶的制造方法，通过在普通聚丙烯树脂中加入染色改进添加剂，经共混熔融纺丝，制得可采用阳离子染料染色并具有较高上染率的可染丙纶。

以下是本发明解决上述技术问题的技术方案：

一种可染丙纶的制造方法，该方法采用普通纤维级聚丙烯树脂中加入染色添加剂，经共混熔融纺丝、牵伸、卷曲、热定型工艺过程制造可染丙纶，纺丝原料中染色添加剂的含量为 8~12%，纺丝温度为 230~290℃，而丝束在牵伸和热定型过程中，第一道牵伸温度为 80~90℃；第二道牵伸温度为 25~60℃，最好为 30~40℃；热定型温度为 120~140℃，热定型时间为 7~15min。

上述染色添加剂通常采用对苯二甲酸、5-磺酸碱金属盐间（对）苯二甲酸二甲酯和乙二醇共聚而成的共聚物，其特性粘度 $[\eta]$ 一般为 0.3~0.5 dL/g，熔点为 200~250℃。

纺丝速度决定于纺丝头孔数，纺丝头为 30000~60000 孔时，纺丝速度为 80~150m/min；纺丝头为 1000~4000 孔时，纺丝速度为 500~2600m/min。

众所周知，结构紧密以及分子链上不存在可与染料分子结合的极性基团或缺少染座是影响丙纶染色性能的两个主要原因。共混改性法很好地解决了聚丙烯中染座缺少的问题，但由于聚丙烯结构紧密主要是它具有较高的结晶度所致，虽然通过调整纺丝后处理工艺来降低聚丙烯的结晶度是非常简单和容易的，但结晶度的降低势必影响纤维的物理力学性能。

其实，影响聚丙烯结构紧密程度的不仅仅是聚丙烯的结晶度，还与晶区中晶粒的大小直接相关，在结晶度相同的前提下，晶粒越小，结构越紧密，其原理与堆积密度极为相似。通过试验也可以发现，通过改变热处理温度来改变丙纶中聚丙烯晶区晶粒尺寸，而随着晶粒尺寸变大，纤维的上染率呈明显上升的趋势。这是由于晶粒尺寸的增大使纤维内部的自由体积增加，从而有利于染料分子的渗透和扩散。因此，晶粒尺寸越大，纤维的染色性能越好。然而，只要结晶度不变，晶粒尺寸的变化并不对纤维的物理力学性能产生明显的影响。传统的共混改性法在纺丝的后处理过程中采用的工艺与常规丙纶纺丝是相同的，这或许是为了保证纤维的物理力学性能，通常第一道和第二道牵伸温度均为 80~90℃；热定型温度为 90~110℃，热定型时间为 2~3 min。本发明的关键在于调整了纤维在牵伸和热定型时的工艺参数，使得聚丙烯的结晶主要发生在热定型过程中。聚丙烯的最佳结晶温度为 100~110℃，而染色添加剂的混入，在一定程度上破坏了纤维中大分子的结构规整性，故其最佳结晶温度上升到 120~140℃。提高热定型温度和时间不仅使得聚丙烯的结晶度增大，而更有利于结晶速率

的上升,这将使得晶核在相对高的温度下有充分的时间长大成为较大尺寸的晶粒。正因为如此,与现有技术相比,本发明制得的丙纶可用阳离子染料在常压下沸染,并具有更高的上染率,一般可以达到70%以上,色牢度达到4级以上。

具体实施方式

下面将列举一些实施例来进一步对本发明的细节进行描述,在实施例中,纤维的上染率的测试方法以及上染率的定义见下。

测试方法:

仪器:小样染色机、721型分光光度计;

试剂:孔雀绿、阳离子染料(黄8GL、红5GN、蓝RL)、醋酸;

染液配制:浴比为1:100;1g纤维的用量为0.2%孔雀绿或阳离子染料5ml,配以无离子水95ml,PH值为4.5~5.5;

染色条件:70℃入染,20分钟内加热至100℃,沸染40分钟,停止加热维持30分钟,取出样品冷却至室温后水洗;

染色残液光密度的测定:取20ml染色残液,与染色样品水洗液合并后移入容量瓶,用分光光度计测其光密度;

染色原液光密度的测定:取20ml染色原液,移入容量瓶用与染色样品水洗液相同量的无离子水稀释,用分光光度计测其光密度。

$$\text{上染率} = \frac{\text{染色原液光密度} - \text{染色残液光密度}}{\text{染色原液光密度}} \times 100\%$$

【实施例 1~8】

染色添加剂为对苯二甲酸、5-磺酸碱金属盐间(对)苯二甲酸二甲酯和乙二醇共聚而成的共聚物,特性粘度 $[\eta]$ 为 0.3~0.5 dL/g,熔点为 200~250℃。将染色添加剂经计量单元按所需比例计量后混入普通的聚丙烯树脂,然后在短丝纺丝设备上熔融纺丝,生产丙纶短纤维,其规格为 2.78dtex×67mm(55000 孔)(实施例 1~4)以及 5.56dtex×102mm(30000 孔)(实施例 5~8)。纺丝温度为 230~290℃,纺丝速度为 80~120m/min,冷却风温为 18~23℃。纤维冷却成形后依次进行第一道牵伸、第二道牵伸、卷曲、热定型、切断和打包等工序。各实施例纺丝原料中染色添加剂含量、第一道牵伸和第二道牵伸的温度,热定型条件见表 1,纤维的性能见表 2。

表 1.

| | 染色添加剂 含量 (wt%) | 一道牵伸 温度 (℃) | 二道牵伸 温度 (℃) | 热定型 温度 (℃) | 热定型 时间 (min) |
|-------|----------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------------------|
| 实施例 1 | 8 | 80 | 25 | 120 | 15 |
| 实施例 2 | 10 | 85 | 30 | 125 | 13 |
| 实施例 3 | 10 | 85 | 30 | 130 | 13 |
| 实施例 4 | 11 | 87 | 36 | 130 | 10 |
| 实施例 5 | 11 | 87 | 36 | 135 | 10 |
| 实施例 6 | 12 | 87 | 40 | 130 | 7 |
| 实施例 7 | 12 | 87 | 40 | 140 | 7 |
| 实施例 8 | 12 | 90 | 60 | 140 | 7 |

表 2.

| | 上染率 (%) | | | | 断裂强度 (CN/dtex) |
|-------|-------------|-------------|------------|------|-------------------|
| | 阳离子黄 8GL | 阳离子红 5GN | 阳离子蓝 RL | 孔雀绿 | |
| 实施例 1 | 70.6 | 71.2 | 72.6 | 75.5 | 2.85 |
| 实施例 2 | 72.5 | 73.8 | 75.0 | 78.2 | 3.10 |
| 实施例 3 | 74.7 | 76.0 | 77.3 | 80.6 | 3.32 |
| 实施例 4 | 75.2 | 78.5 | 80.0 | 82.0 | 3.28 |
| 实施例 5 | 78.9 | 81.3 | 82.5 | 83.7 | 3.46 |
| 实施例 6 | 80.1 | 82.7 | 83.6 | 86.5 | 3.25 |
| 实施例 7 | 86.8 | 88.9 | 90.0 | 95.0 | 3.63 |
| 实施例 8 | 86.7 | 89.1 | 90.2 | 95.0 | 3.60 |