

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99812757.4

C08L 67/02

C08G 63/78

C08K 3/22

C08K 5/13

C08K 5/52

D01F 1/10

D01F 6/92

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1225503C

[22] 申请日 1999.10.29 [21] 申请号 99812757.4

[30] 优先权

[32] 1998.10.30 [33] JP [31] 309923/98

[32] 1998.11.2 [33] JP [31] 312552/98

[86] 国际申请 PCT/JP1999/006058 1999.10.29

[87] 国际公布 WO2000/026301 日 2000.5.11

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.27

[71] 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 加藤仁一郎 高桥哲子

审查员 裴少平

[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

D03D 15/00

权利要求书 3 页 说明书 28 页

[54] 发明名称 聚酯树脂组合物和纤维

[57] 摘要

公开了一种以对聚苯二甲酸亚丙基酯为主成分的聚酯作为树脂成分，满足以下条件(1)~(3)而且极限粘度为 0.4~2 的聚酯树脂组合物：(1)应当由 90 重量%以上聚对苯二甲酸丙二醇酯构成的聚酯树脂成分组成，(2)应当含 0.01~3 重量%的平均粒径为 0.01~2 微米的氧化钛，(3)氧化钛粒子聚集而成的凝聚体，最长部分长度超过 5 微米的应当少于 25 个/毫克树脂。采用熔融纺纱法对这种聚酯树脂组合物纺纱，依靠稳定的纺纱和拉伸，能够制造摩擦系数低、磨损性强、具有适当光泽和消光效果的聚对苯二甲酸丙二醇酯类聚酯纤维。这种树脂组合物，可以在凝聚体得到控制的氧化钛微分散液存在下，通过生成对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯和/或其低聚物并用其进行缩聚反应的方法制备。

ISSN 1008-4274

1、一种极限粘度为 0.4~2 的聚酯树脂组合物，其特征在于能够满足以下条件 (1) ~ (3)：

(1) 由 90 重量%以上聚对苯二甲酸丙二醇酯构成的聚酯树脂成分组成

(2) 含 0.01~3 重量%的平均粒径为 0.01~2 微米的氧化钛

(3) 氧化钛粒子聚集而成的凝聚体，最长部分长度超过 5 微米的少于 25 个/毫克树脂。

2、按照权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物，其特征在于其中含有相当于 5~250ppm 元素磷量的磷化合物和/或 0.002~2 重量%的受阻酚类抗氧化剂。

3、按照权利要求 2 所述的聚酯树脂组合物，其特征在于其中所说的磷化合物是  $O=P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$  组成的磷酸化物或  $P(OR^4)(OR^5)(OR^6)$  组成的亚磷酸化物，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  表示相同或不同，选自氢原子或者 1~30 个碳原子的有机基团、碱金属和碱土金属。

4、按照权利要求 1~3 中任何一项记载的聚酯树脂组合物，其特征在于还含有相当于 1~25ppm 元素钴量的钴化合物。

5、一种最长部分长度超过 5 微米的氧化钛颗粒凝聚体为 25 个/毫克树脂以下的聚酯树脂组合物的制造方法，是使以对苯二甲酸为主的二元羧酸或对苯二甲酸二甲酯衍生物与以 1,3-丙二醇为主的二元醇反应，使之生成对苯二甲酸的 1,3-丙二醇酯和/或其低聚物后，进行缩聚反应制造由 90 重量%以上聚对苯二甲酸丙二醇酯构成的聚酯，其特征在于酯化反应结束后或酯交换反应结束后，仅添加缩聚催化剂或添加缩聚催化剂、和磷化合物、受阻酚类抗氧化剂、钴化合物的一种或二种以上之后，至少进行 1 分钟以上的搅拌，然后一次向 250℃ 以下的反应物中添加将平均粒径 0.01~2 微米的氧化钛加

入溶剂中搅拌后、进行除去最长部分长度超过 5 微米的氧化钛颗粒凝聚体的操作而得到的分散有氧化钛的氧化钛含量相对于树脂组合物重量为 0.01~3 重量%的分散液，然后完成缩聚反应。

6、按照权利要求 5 记载的聚酯树脂组合物的制造方法，其中，使缩聚反应完成，一旦使得到的聚酯树脂组合物固化后，在惰性气体的存在下、或在 100 托以下的减压下，于 170°C 以上 220°C 以下的温度，在固相状态下加热，使极限粘度比缩聚反应终止时的极限粘度至少增高 0.1 以上。

7、按照权利要求 5 或 6 记载的聚酯树脂组合物的制造方法，其特征在于其中所说的除去最长部分长度超过 5 微米的氧化钛凝聚体的操作，是旋转速度至少在 500 转/分钟以上的离心分离操作。

8、一种极限粘度为 0.4~2 的聚酯纤维，其特征在于能够满足以下条件 (1) ~ (4)：

(1) 由 90 重量%以上聚对苯二甲酸丙二醇酯构成的聚酯树脂成分组成

(2) 含 0.01~3 重量%的平均粒径为 0.01~2 微米的氧化钛

(3) 氧化钛粒子聚集而成的凝聚体，最长部分长度超过 5 微米的应当少于 12 个/毫克纤维

(4) 双折射率应当处于 0.03 以上。

9、按照权利要求 8 所述的聚酯纤维，其特征在于其中还含有相当于 5~250ppm 元素磷量的磷化合物和/或 0.002~2 重量%的受阻酚类抗氧化剂。

10、按照权利要求 8 所述的聚酯纤维，其特征在于其中所说的磷化合物是  $O=P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$  组成的磷酸化物或  $P(OR^4)(OR^5)(OR^6)$  组成的亚磷酸化物，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  表示相同或不同，选自氢原子或者 1~30 个碳原子的有机基团、碱金属和碱土金属。

11、按照权利要求 8 或 9 记载的聚酯纤维，其特征在于还含有

相当于 1~25ppm 元素钴量的钴化合物。

12、一种布帛，其特征在于其中部分或全部使用权利要求 8 记载的聚酯纤维。

13、按照权利要求 12 所述的布帛，被分散染料或阳离子染料所染色。

## 聚酯树脂组合物和纤维

### 发明的技术领域

本发明涉及含有氧化钛的聚对苯二甲酸丙二醇酯类聚酯树脂组合物以及由这种树脂组合物熔融纺丝得到的显示适当光泽的无光聚酯纤维；更详细讲，本发明涉及使用氧化钛微分散体得到改进的聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂组合物，采用能够显著抑制熔融纺丝过程中氧化钛凝聚体所致纺丝头组合件压力上升、纤维强度降低和纤维磨损性低等现象的一种纺丝—拉伸工序得到的改进的聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维。

本发明涉及这样一种聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维，将特有的高摩擦系数问题得到解决，其结果在纺丝和后加工各工序中断线和起毛少，纺丝性优良。

### 背景技术

聚对苯二甲酸丙二醇酯（以下简记作 PTT）纤维，是一种预期兼有与尼龙纤维类似的源于低弹性系数的柔软手感、优良的弹性恢复性和易染性，以及与聚对苯二甲酸乙二醇酯类似的免烫性、尺寸稳定性和耐黄变性的纤维，目前正用在衣料和地毯之中以便产生该特性。

使用以聚对苯二甲酸乙二醇酯（以下简记作 PET）纤维、尼龙纤维为代表的合成纤维作为衣料的情况下，通过在纤维中添加氧化钛来按照用途控制纤维的光泽（氧化钛作为所谓的消光剂使用）。例如，消费者不需要衬里具有光泽，所以在纤维中添加 0.2~1 重量%氧化钛进行消光。而在要求具有雨衣和妇女服装衬底之类明快色彩的用途中，则添加少量氧化钛使之不失去光泽。

以这种方式通过改变氧化钛的添加量来改变纤维光泽的做法，就衣料用和地毯用 PTT 纤维而言都是必要的。然而，据本发明人等的研究首次发现，制造含氧化钛的 PTT 纤维时，有以下所示的一些重大问题。

首先，最大的问题是在 PTT 中添加氧化钛的场合下，若不深入研究氧化钛的添加方法，在得到的聚酯树脂组合物中就会含有大量氧化钛凝聚体。与具有类似结构的 PET 和聚对苯二甲酸丁二醇酯（以下简称 PBT）时的情况相比，这种凝聚体的生成更容易。

若对含有大量氧化钛凝聚体的树脂组合物进行熔融纺丝，则凝聚体就会堵塞喷丝头组合件的过滤器，使喷丝头组合件的压力在短时间内上升，导致容易发生喷丝孔污染，或者事实上断线和起毛的发生频度增高，从而在纺丝性和纺丝收率上出现重大问题。此外，得到的纤维中一旦有大量粗大凝聚体，那就会成为缺陷，或者显著降低纤维强度，或者容易起毛。

此外，这种凝聚体对 PTT 切片及其纤维的磨损性能也有不利影响。PTT 组合物与具有类似结构的 PET 和 PBT 不同，聚合后因急冷形成切片时结晶速度快，变成结晶性高的片材。据查这种片材比较脆，在输送、干燥和挤出机内等因摩擦而变成粉，这种现象随着凝聚体数量的增多而加剧。粉末的产生，导致因聚合物损失使收率降低，而且因裹入空气泡而使起毛现象加剧。另一方面，对于 PET 和 PBT 而言，由于片材的结晶性低而几乎不产生这种现象。此外，凝聚体还引起纤维的磨损性降低。由于 PTT 纤维具有 Z 型大弯曲的构像，所以与 PET 和 PBT 纤维相比分子间力低，因而使磨损性降低，若凝聚体增多，则磨损性能降低的程度进一步加大。与此相比，对于具有接近伸展构像的 PET 和 PBT 纤维而言，凝聚体对磨损性能的不利影响没有 PTT 时的那么大。

含氧化钛 PTT 的另外问题是，与实质上不含氧化钛的 PTT 相比，由于在纺丝前进行的干燥工序中树脂组合物产生热分解，所以丙烯醛和烯丙醇的生成量增多。丙烯醛和烯丙醇具有毒性和催泪性，是对于操作环境产生有害影响的化学物质，所以降低其发生量是一项重要的课题。

最后的问题是，PTT 纤维在合成纤维中具有特大摩擦系数这一属于 PTT 纤维固有特性的问题。例如，从纤维—金属摩擦系数来看，当纤维表面没有整理剂时，在 50d/36f 的纤维中，广泛使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的数值是 0.295，而 PTT 纤维的数值是 0.378。也就是说

容易理解到，与广泛使用的其他合成纤维相比，PTT纤维具有显著的橡胶特性。

因此，由于PTT具有显著高的摩擦系数，所以纺丝一拉伸时，或者在编织、假捻加工等加工中与导线架和滚筒之间的摩擦系数增大得超出从PET和PBT纤维所能想象的程度，容易产生断线和起毛。然而，就上述问题的解决方法迄今为止没有任何公开。

例如，5798433号美国专利公报中公开了以钛原子量计使用30~200ppm氧化钛作为聚合催化剂的方法。但是，在此首例中没有提及氧化钛的分散性及其加以解决的问题。此外，其中使用的氧化钛，是钛的醇盐和硅烷醇水解后共沉淀的非晶态氧化钛/氧化硅共沉淀物，与作为消光剂使用的晶态氧化钛有不同的化学结构和结晶结构，所以消光性能低，分散性差，此方法并不适用。此外，此首例中使用的非晶态氧化钛/氧化硅共沉淀物由于有高反应活性，其添加量一旦达到100ppm以上就会产生副反应，存在使得到的聚合物变黄的问题。

在第3681188号美国专利公报的实施例中，公开了含有0.1重量%氧化钛的PTT。但是其中没有提到氧化钛分散性的技术意义。

此外，特开昭62-18423号公报中记载了聚酯用钛浆液的制备方法，但是没有具体说明PTT，实际上是以PET为对象加以说明的。此外在此方法中，是通过将氧化钛和磷酸这样的强酸与氢氧化钠和四乙基铵氢氧化物这样的强碱在乙二醇中加以混合来制备氧化钛分散液的，在1,3-丙二醇中这些添加物对氧化钛的表面有影响，而且具有凝聚物增多的倾向。其中没有关于在PTT纤维中添加氧化钛后，纤维的磨损和摩擦系数，以及分解物的问题及其解决手段的任何暗示。

## 发明的公开

本发明目的在于得到一种调整光泽的同时，喷丝头压力上升小，纺丝工序中断丝和起毛少，能抑制纤维强度和耐磨损性降低的纺丝，在拉伸操作下能够纺出耐磨损性优良、摩擦系数降低的PTT纤维的含氧化钛的PTT树脂组合物。本发明的具体目的在于提供一种氧化钛凝聚体的形

成得到抑制，使用含氧化钛的 1,3-丙二醇分散液，在氧化钛凝聚体的形成受到抑制的聚合下，氧化钛得到微分散的 PTT 树脂组合物。

本发明的其他具体目的在于提供一种与实际上不含氧化钛的 PTT 树脂组合物相比，在纺丝前的干燥工序中丙烯醛和烯丙醇等副产物的产生得到抑制、最适于纤维制造的 PTT 树脂组合物。

本发明的更具体目的是提供一种通过在聚合中添加特定稳定剂使上述问题得到解决的获得 PTT 的聚合技术以及得到的树脂组合物及其纤维。

本发明人等发现，使氧化钛预先充分分散在溶剂中的同时，在特定条件下于 PTT 聚合阶段添加除去了副产的氧化钛凝聚体的氧化钛分散液，可以得到氧化钛微分散的 PTT 树脂组合物。

本发明基于这种含有微分散氧化钛的 PTT 树脂组合物发现，无喷丝头组合件压力上升和纤维强度降低问题，磨损性能高，同时与不含氧化钛的 PTT 相比，摩擦系数显著降低，结果显示优良纺丝性能。

按照本发明，在磷化合物和/或受阻酚类抗氧化剂共存下，通过上述缩聚反应，能够使聚合后含氧化钛的组合物在其干燥时生成的丙烯醛和烯丙醇量显著降低。

本发明的目的是通过基本上满足下述条件(1)~(3)的极限粘度为 0.4~2 的聚酯树脂组合物解决的。

(1) 应当由 90 重量%以上聚对苯二甲酸丙二醇酯构成的聚酯树脂成分组成

(2) 应当含有 0.01~3 重量%平均粒径为 0.01~2 微米的氧化钛

(3) 氧化钛粒子聚集而成的凝聚体，最长部分长度超过 5 微米的应当处于 25 个/毫克树脂以下。

本发明的聚酯树脂组合物，适于以熔融纺丝法进行纤维成形，以聚酯纤维、薄膜、成形品的形态使用，特别是用作纤维。

本发明的 PTT 树脂组合物，由至少含 90 重量%PTT 的聚酯树脂组成。其中所说的 PTT 是指，以对苯二甲酸作为酸成分，并以 1,3-丙二醇(三亚甲基二醇)作为二元醇成分得到的聚对苯二甲酸丙二醇酯。在本发明



的树脂组合物中本发明的纤维组成成分 PTT 中, 可以含有占树脂组合物或纤维重量 10 重量%以下的一种或一种以上共聚成分、其他聚合物或无机物及有机物。

本发明所说的 PTT 可以含有的共聚成分, 可以举出例如间苯二甲酸-5-磺酸钠、间苯二甲酸-5-磺酸钾、2,6-萘二甲酸-4-磺酸钠、3,5-二羧基苯磺酸四甲基磷盐、3,5-二羧基苯磺酸四丁基磷盐、3,5-二羧基苯磺酸三丁基甲基磷盐、2,6-二羧基萘-4-磺酸四丁基磷盐、2,6-二羧基萘-4-磺酸四甲基磷盐、3,5-二羧基苯磺酸铵盐、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、庚二醇、辛二醇、癸二醇、十二碳烷二醇、1,4-环己二醇、1,3-环己二醇、1,2-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,2-环己烷二甲醇、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、2-甲基戊二酸、2-甲基己二酸、富马酸、马来酸、衣康酸、1,4-环己二酸、1,3-环己二酸、1,2-环己二酸等酯形成性单体。而且即使不主动使之共聚, 在 0.01~2 重量%共聚比例下, 也可以使 3-丙二醇与二聚物双(3-羟丙基)醚共聚。这是因为 1,3-丙二醇以聚合中的副反应脱水二聚, 生成的二聚物可以在聚合物主链中共聚的缘故。

构成本发明聚酯树脂组合物的聚合物的极限粘度 $[\eta]$ (也叫作固有粘度), 必须处于 0.4~2.0 之间。极限粘度低于 0.4 的场合下, 因树脂组合物的聚合度过低, 所以除了使得到的纤维强度降低之外, 纺丝性还变得不稳定。反之, 若极限粘度超过 2.0, 由于熔融粘度过高, 不能用齿轮泵进行顺利的计量, 喷丝不良降低纺丝性。而且在优选的极限粘度 0.6~1.5(更优选的 0.6~1.4)下, 可以得到强度、纺丝性均优良的 PTT 纤维。

本发明的聚酯树脂组合物, 从消光效果和降低摩擦系数的观点来看, 必须含有平均粒径 0.01~2 微米氧化钛的树脂组合物, 而且其相对于纤维重量的含量为 0.01~3 重量%。可以在本发明中使用的氧化钛种类, 锐钛矿型或金红石型均可, 而且也可以用氧化铝和氧化硅等无机物以及烃基、甲硅烷基等有机基团进行表面处理。本发明中使用的氧化

钛的结晶度，优选处于50%以上，更优选处于70%以上。结晶的类型应当是硬度低和摩擦系数小的，从对1,3-丙二醇分散性好的观点来看优选锐钛矿型氧化钛。而且为了抑制氧化钛引起的光分解作用，也可以含有相对于氧化钛量为0.1~1重量%的铈。此外，也可以将其再分散在水、乙醇等有机溶剂中，使用除去凝聚物的氧化钛。优选使用通常市售的化纤用氧化钛。氧化钛的平均粒径必须处于0.01~2微米，特别优选0.05~1微米。平均粒径低于0.01微米的颗粒难于实用，而超过2微米的颗粒容易堵塞喷丝头组合件的过滤板，使过滤压力在短时间内上升，由于喷丝头喷孔容易污染，所以不得不经常扫除喷丝头表面。管式使用氧化钛的粒度分布并无特别限制，但是从可以抑制喷丝头组合件压力上升的观点来看，粒度在1微米以上的成分优选小于氧化钛总量的20重量%，更优选在10重量%以下。

本发明中使树脂组合物含有氧化钛的目的在于，根据用途上的需要，将获得纤维的光泽调整到所需的水平，以及降低纤维的摩擦系数。调整氧化钛含量可以改变纤维光泽。希望具有高光泽的场合下，可以使氧化钛相对于树脂组合物和纤维重量的含量处于0.01~0.1重量%，优选0.03~0.07重量%。但是在希望具有高光泽的场合下，也可以尽量使氧化钛含量接近0，但是一旦光泽过强就会使人感到耀眼，让人感到俗气。因此，希望具有高光泽时至少也必须含有0.01重量%氧化钛。希望抑制光泽的场合下，可以含有0.1~1重量%氧化钛，希望极力抑制光泽的场合下可以含有1~3重量%氧化钛。

因添加氧化钛导致纤维的摩擦系数降低的程度，也取决于氧化钛的添加量，最大可能影响到数十百分数。这种摩擦系数显著降低的现象是PTT纤维所特有的，对于PET和PBT纤维则无此性质。从降低摩擦系数的观点来看，氧化钛含量也是重要的，当纤维中氧化钛含量低于0.01重量%时，摩擦系数的降低效果小。反之，一旦超过3重量%，摩擦系数就不再降低。因此优选值为0.03~2重量%，更优选0.04~2重量%。

氧化钛颗粒因凝聚而变成一块状的凝聚体，其最长部分超过5微米的凝聚体个数，在本发明的聚酯树脂组合物中必须小于25个/毫克树脂

(此单位表示1毫克树脂组合物中所含的凝聚体个数。)。这种凝聚体的个数,是后述的[2]氧化钛凝聚体的测定测定的数值。满足此条件,可以使本发明的聚酯树脂组合物和纤维中的氧化钛高度分散,结果能够使树脂组合物的脆性降低,纤维的摩擦性降低,抑制断线和起毛,还能降低摩擦系数。本发明所说的凝聚体是指,在聚酯树脂组合物及其纤维中,或者制造其时向反应物中投入的氧化钛分散液中,存在的氧化钛颗粒彼此实际上互相结合成一体的颗粒聚集物。这种凝聚物呈块状,所以为了解决上述问题,必须将此凝聚物任意长度中最长部分超过5微米的凝聚物规定在以下特定数值下。

氧化钛的凝聚物及其分散状态,可以用光学显微镜观察树脂组合物熔化成薄层得到薄膜的方法确认。凝聚物的个数超过25个/毫克树脂时,或是变脆,或是喷丝头组合件压力在短时间内上升,或是喷丝头容易污染,而且容易断线和起毛,不能稳定地进行工业生产。而且得到的纤维的摩擦系数也增高。因此优选15个/毫克树脂以下,更优选10个/毫克树脂以下,最好5个/毫克树脂以下。用这种方法得到的纤维中的凝聚体,优选7个/毫克纤维(此单位表示1毫克纤维中所含的凝聚体个数。)以下,更优选3个/毫克纤维以下,最好1个/毫克纤维以下。本发明人等查明,将内部过滤比表面积减小而且孔径小的几个过滤器重叠制成喷丝头组合件,使熔融树脂组合物在其中通过,观察短时间内喷丝头组合件压力上升的程度,用此方法研究后发现,在一定时间内组合件压力上升的大小与凝聚体个数有关。凝聚体增多时,由于堵塞过滤器的凝聚物增多,所以喷丝头组合件压力在短时间内上升。反之,若凝聚物减少,则喷丝头组合件压力上升极小。例如,使挤出机265℃下熔融后水分含量降至100ppm以下的该聚酯树脂组合物,通过砂滤层(过滤面积为660平方毫米,厚度2厘米),该砂滤层用砂粒度能通过20目但不能通过28目滤器;然后在660平方毫米过滤面积下使之依次通过(1)孔径50目滤器,(2)孔径150目滤器,(3)孔径300目滤器,(4)孔径20微米烧结滤器,(5)孔径50目滤器;接着以25克/分钟的喷丝速度,使之通过开有12个孔径为0.23毫米微孔的喷丝头

进入大气中，此时自挤出机出口至砂滤层之间的压力，自喷丝开始5小时后经过20小时的上升值若小于40千克/平方厘米，则能够用工业纺丝装置（这种场合下，过滤面积比此模型试验大得多）在喷丝头组合件压力上升小的情况下稳定地纺丝和拉伸，而且得到的纤维品质也优良。此数值在40千克/平方厘米以下的压力上升，与本发明规定的树脂组合物中凝聚体数目上限为25个/毫克树脂大体互相对应。压力上升值一旦超过40千克/平方厘米，就会使断线和起毛增加，喷丝头容易污染，同时纤维表面的摩擦系数也具有减小的效果。此压力上升值越小越好，优选处于30千克/平方厘米以下，更优选处于20千克/平方厘米以下。

本发明的聚酯树脂组合物，其中含有相当于5~250ppm元素磷量的磷化合物和/或0.002~2重量%的受阻酚类抗氧化剂。

本发明的树脂组合物或其纤维中，相对于树脂组合物或其纤维重量而言优选含有相当于5~250ppm元素磷的磷化合物。人们知道，PTT在100℃以上干燥和长时间加热，会出现数量虽少但却部分分解现象，生成丙烯醛和烯丙醇。但是根据本发明人等的研究发现，含有作消光剂使用氧化钛的PTT组合物，与不含氧化钛的PTT相比，这些分解物的生成量相当多。但是令人惊奇的是查明，通过使树脂组合物中含有磷化合物，这些分解物的生产率得到大幅度抑制。此外，这样添加的磷化合物，在从聚合物始至衣料制品为止各工序中，在熔体聚合、固相聚合、高温下切片干燥、熔融纺丝、洗涤、热定型、染色等各阶段中，对于防止组合物或其纤维着色以及提高熔融稳定性而言均能产生巨大效果。

所说的磷化合物优选有机磷化合物，从抑制丙烯醛和烯丙醇的产生、防止着色和熔融稳定性等效果优良的角度来看，特别优选以下磷酸化物： $O=P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ 或亚磷酸化物： $P(OR^4)(OR^5)(OR^6)$ 。式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 可以相同或不同，选自氢原子或者1~30个碳原子的有机基团、碱金属和碱土金属。在1~30个碳原子的有机基团的场合下，氢原子中一部分或全部也可以被卤原子、酯基、羧基、酰胺基、氨基、亚胺基、醚基等取代。

作为这些磷化合物的优选实例，可以举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸三己酯、磷酸三庚酯、磷酸三辛酯、磷酸二甲基乙基酯、磷酸二甲酯、磷酸甲酯、磷酸-3-羟丙

酯、磷酸双(3-羟丙基)酯、磷酸三(3-羟丙基)酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三戊酯、亚磷酸三己酯、亚磷酸三庚酯、亚磷酸三辛酯、亚磷酸二甲基乙基酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸甲酯、亚磷酸-3-羟丙酯、亚磷酸双(3-羟丙基)酯、亚磷酸三(3-羟丙基)酯、亚磷酸三苯酯、磷酸钠、磷酸钾、磷酸镁、磷酸钙、磷酸二甲酯钠盐、磷酸甲酯二钠盐、磷酸、亚磷酸、二乙基膦酰基醋酸乙酯等；从防止着色、熔融稳定性效果优良以及阻聚能力低的角度来看，特别优选磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸、亚磷酸和二乙基膦酰基醋酸乙酯等。

本发明树脂组合物或纤维中所含的磷化合物量，可以用树脂组合物和纤维中所含的元素磷的重量百分数表示，其数值范围优选处于5~250ppm范围内。低于5ppm不能充分发挥抑制分解物产生的效果，而超过250ppm，这些效果虽然充分，但是由于使聚合催化剂部分失活而难于进行熔融聚合和固相聚合。优选35~150ppm，更优选50~120ppm。

为了达到抑制丙烯醛和烯丙醇产生，防止着色和提高熔融稳定性的目的，优选在本发明的树脂组合物及其纤维中添加受阻酚类抗氧化剂。当然也可以与上述磷化合物一起使用。这种受阻酚类抗氧化剂，可以使用公制品，具体实例可以举出：季戊四醇-四-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一碳烷、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯)间苯二甲酸、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2-硫代-2-亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]和十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯。其中优选季戊四醇-四-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]和十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯。

受阻酚类氧化稳定剂的用量，相对于树脂组合物和纤维重量计优选

0.002~2 重量%。这是因为一旦超过 2 重量%，有时会着色，而且即使添加量超过 2 重量%，提高熔融稳定性的能力也已经达到饱和的缘故。而低于 0.002 重量%的场合下，抑制丙烯醛和烯丙醇产生的效果小。优选 0.02~1 重量%。

此外，本发明的树脂组合物及其纤维中一旦含有钴化合物，除了具有抑制丙烯醛和烯丙醇生成的效果之外，还具使得树脂组合物和纤维的白度显著提高的效果。所说的钴化合物，可以使用乙酸钴、甲酸钴、碳酸钴、丙酸钴等。本发明的聚酯树脂组合物中还含有相当于 1~25ppm 元素钴量的钴化合物。低于 1ppm 时，不能发挥抑制分解物产生和提高白度的效果，而超过 25ppm 时树脂组合物和纤维变黑，用途受限制。因而优选 2~30ppm，更优选 3~15ppm。

本发明的聚酯树脂组合物和纤维中，必要时也可以与各种添加剂共聚或混合使用，这些添加剂例如氧化钛以外的消光剂、热稳定剂、消泡剂、调色剂、阻燃剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、红外线吸收剂、晶核剂和增白剂等。

关于本发明聚酯树脂组合物的制造方法无特别限制，以下说明优选的方法。

本发明的聚酯树脂组合物可以得到如下：使以对苯二甲酸为主的二元羧酸或对苯二甲酸二甲酯之类属于对苯二甲酸的低级醇酯衍生物与 1,3-丙二醇反应，使之生成对苯二甲酸的 1,3-丙二醇酯和/或其低聚物，然后进行缩聚反应以制造聚酯，此方法中在反应开始至反应终止之间的任意阶段中，均可以将氧化钛加入溶剂中搅拌后，进行除去氧化钛颗粒凝聚体的操作，将得到的该溶剂中的分散液加入反应物中，然后完成缩聚反应。

这里重要的一点是除去凝聚体的分散液的制备方法。

首先，将粉末状氧化钛添加在溶剂中，使之达到 0.1~70 重量%，充分搅拌后制成表观均匀的分散液。该溶剂中氧化钛的优选含量为 10~50 重量%。所用的溶剂并无特别限制，可以使用 1,3-丙二醇、乙二醇、1,4-丁二醇、甲醇、甲苯等，但是特别优选 1,3-丙二醇。所说

的搅拌方法并无特别限制,优选高效搅拌法,例如高速混合机、均质器、捏合机等。而且在搅拌后也可以并用球磨和珠磨操作。搅拌时间优选10~48小时。

这样得到的氧化钛分散液表观上虽然是均一的,但是其中含有大量氧化钛颗粒的凝聚体。例如用显微镜观察此分散液时,可以发现到处有氧化钛的凝聚体物。使用这种状态下的氧化钛分散液使PTT聚合,由于其中含有大量氧化钛凝聚体,所以只能得到喷丝头组合件压力上升速度快的树脂组合物。虽然也能采用机械粉碎法将此凝聚体粉碎,但是与此粉碎操作相比,自分散液中除去凝聚体的操作更加有效、简单和经济。

因此有必要对表观上均一的氧化钛分散液随后作除去凝聚体的操作。除去凝聚体的操作可以采用公知方法,可以举出例如离心分离和过滤器过滤等。由于离心分离最为简单和有效,所以是除去凝聚体的最佳方法。所用的离心分离机并无特别限制,连续式和间歇式均可。进行离心分离时应当注意的是旋转速度和分离时间,速度过高和时间过长时微分散的氧化钛也被离心分离,从分散液中除去;反之,旋转速度过慢和时间过短,则分离不充分。旋转速度优选至少500转/分钟,特别优选2000~10000转/分钟,而处理时间优选2~90分钟。采用过滤器过滤的场合下,所用过滤器的孔径优选200~2000目,特别优选300~700目。这种情况下可以通过几个过滤器,而且也可以采用数次通过同一过滤器的方法。关于过滤器的种类并无特别限制,可以举出金属制品、陶瓷制品或无纺布等有机物制品等。

这样除去的氧化钛凝聚体,是最长部分超过5微米的形成一块的氧化钛颗粒的凝聚体,最好尽可能将其除去。这样得到的氧化钛分散液中氧化钛含量,优选处于10~30重量%范围内。

以下对聚合条件作详细说明。关于聚合方法可以采用基本上公知的方法。

也就是说,在200~240℃温度下,使以对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯之类对苯二甲酸的低级醇衍生物与1,3-丙二醇反应,然后在1毛以下,优选在0.5毛以下减压下,于250~290℃温度下,优选在260~

280℃温度下，使之进行缩聚反应，得到树脂组合物。

加料时，以对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯之类对苯二甲酸的低级醇衍生物与1,3-丙二醇之间的加料比，为1:1.3~1:3，优选1:1.5~1:2.5。1,3-丙二醇低于1:1.3时，反应时间显著变长，树脂组合物着色；反之1,3-丙二醇高于1:3时，双(3-羟丙基)醚生成量增加。

为了使以对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯之类对苯二甲酸的低级醇衍生物与1,3-丙二醇反应，优选使用催化剂。优选催化剂的实例可以举出以四丁氧基钛和四异丙氧基钛为代表的钛的醇盐、乙酸钴、乙酸钙、乙酸镁、乙酸锌、乙酸钛、非晶态氧化钛沉淀物、非晶态氧化钛/氧化硅共沉淀物、非晶态氧化钛/氧化锆共沉淀物等之中的一种或一种以上物质。酯交换催化剂的使用量，优选0.02~0.15重量%。

必须使用缩聚催化剂。这种缩聚催化剂可以举出例如以四丁氧基钛和四异丙氧基钛为代表的钛的醇盐、乙酸锶、三氧化锶等。以四丁氧基钛和四异丙氧基钛为代表的钛的醇盐因反应速度快而优选。缩聚催化剂的使用量，优选为0.03~0.15重量%。

本发明中使用的磷化合物、受阻酚类抗氧化剂和钴化合物，既可以在聚合的任何阶段添加，也可以一次或分数次添加，磷化合物的添加处于酯交换反应终止后，并不妨碍酯交换反应，而且最能抑制树脂组合物着色因而优选。其中在反应物温度高于所用磷化合物沸点的场合下，直接添加因蒸发而不能添加到预定数量。这种场合下，特别优选至少在50℃以上温度下将其溶解在1,3-丙二醇一次，使之与1,3-丙二醇反应提高沸点后再添加。采用这种方法，能够将所需量磷元素赋予树脂组合物。而且也可以使用钴作为化合物催化剂。

关于除去氧化钛凝聚体的氧化钛分散液，优选添加催化剂、磷化合物、受阻酚类抗氧化剂和钴化合物后添加。这是因为，若首先添加除去氧化钛凝聚体的氧化钛分散液，然后添加催化剂、磷化合物、受阻酚类抗氧化剂和钴化合物，则由于催化剂、磷化合物、受阻酚类抗氧化剂和钴化合物在与聚合物表面相当的部分局部pH增大，在其冲击下氧化钛有可能凝聚的缘故。因此，优选的方法是添加催化剂、磷化合物、受阻



酚类抗氧化剂和钴化合物后,充分搅拌至少1分钟以上,然后再添加除去氧化钛凝聚体的氧化钛分散液。而且添加时的温度若超过250℃,由于在热冲击下凝聚的可能性增大,所以优选在低于250℃温度下添加。

这样得到的聚酯树脂组合物,一旦达到预定的极限粘度值就将其从聚合釜中放出,使之变成固体物质。此时为了除去聚合时生成的少量氧化钛凝聚物,可以在聚合釜底部设置过滤器,除去凝聚体,而且优选这种方法。此时使用的过滤器没有特别限制,优选使用100~2000目的过滤器。

这样得到的聚酯树脂组合物的极限粘度,通常能够达到0.4~0.9的程度,而极限粘度高于0.9时难于达到本发明目的。原因是一旦为提高极限粘度而提高反应温度,就会产生热分解,因而往往不能提高粘度。而能够使极限粘度提高到0.9以上的优选方法,可以采用固相聚合法。若采用固相聚合法,可以将极限粘度提高到2.0。使缩聚反应完成,一旦使得到的聚酯树脂组合物固化后,在氮气、氩气等惰性气体存在下,或者在100毛以下,优选在10毛以下减压下,于170~220℃温度下,将制成切片状、粉状、纤维状、板状、块状的树脂组合物处理3~48小时。

本发明的聚酯纤维,是特征在于满足以下(1)~(4)中条件的、极限粘度为0.4~2的聚酯纤维。满足这些条件下,可以得到消光适当,摩擦系数降低、磨损性改进以及断线和起毛少的纤维。

(1)应当由90重量%以上聚对苯二甲酸丙二醇酯构成的聚酯树脂成分组成

(2)应当含有0.01~3重量%平均粒径为0.01~2微米的氧化钛

(3)氧化钛粒子聚集而成的凝聚体,最长部分长度超过5微米的应当处于12个/毫克纤维以下

(4)双折射率应当在0.03以上。

本发明的聚酯纤维必须满足的条件(1)和(2)由于与树脂组合物的内容相同,所以下仅就条件(3)和(4)进行说明。

氧化钛颗粒聚集而成的凝聚体,其最长部分的长度超过5微米的,在本发明的聚酯纤维中必须处于12个/毫克纤维以下。这种凝聚体的个

数是按照实施例中[2]中记载的氧化钛凝聚体测定的方法测定的数值。凝聚体个数超过12个/毫克纤维时,纤维的磨损性降低,或者容易产生断线和起毛。当然,这种状态下纺丝和延伸性也低,纺丝收率也低。优选处于7个/毫克纤维以下,更优选处于3个/毫克纤维以下,最好处于1个/毫克纤维以下。

本发明聚酯纤维的双折射率必须处于0.03以上。双折射率是表示纤维中的聚合物链在纤维轴向方向上取向的参数。双折射率低于0.03时,得到纤维的聚合物链取向不足,由于聚合物链在容易活动的状态下存在,所以纤维的摩擦系数增大,纤维的磨损性降低,除了不能达到本发明目的之外,即使在常温附近保存,纤维的物理性质也会产生经时变化。在容易产生这种结构的状态下即使织成布帛,由于染色性和布帛物理性质在保存状态下会产生变化,所以变成容易产生染色斑和物理性质斑的布帛。为了完全解决此问题,优选处于0.05以上,更优选处于0.06以上。而且在0.03~0.06的范围内,由于纤维取向不充分,所以进一步加以延伸,或者给以加捻或假捻,也能提供具有膨松性和拉伸特性的加工丝。

本发明聚酯纤维的形态,可以是长纤维或短纤维。在长纤维的场合下,也可以是复丝或单丝,还可以用纺粘法、微网法等加工成无纺布。

此外,本发明的聚酯纤维包括用通常法、直拉法、高速纺丝法等得到的拉伸丝、假捻加工中等使用的半拉伸丝(所谓POY)、各种加工丝等,可以在通常合成纤维中使用的结构的也都包括在其中。

对于总纤度并无特别限制,处于5~1000d(旦尼尔)范围内,在衣料上使用时特别优选5~200d。单丝的纤度也无特别限制,优选0.0001~10d。当然以复丝形式使用时,可以为10~2000d。关于纤维的断面形状并无特别限制,可以呈圆形、三角形、扁平形、星形、W形等,而且也可以是实心或空心的。

以下说明本发明聚酯纤维的物理性质。

例如,在拉伸丝的情况下,强度要随着极限粘度和拉伸倍数而变,但至少应当处于2.5g/d以上,通常为3.5g/d以上。特别是本发明涉

及强度的最大特征在于,为了减少氧化钛颗粒的凝聚体数量和充分提高原料聚合物的熔融稳定性,即使提高极限粘度在熔融阶段也难引起分子量降低,可以表现高的强度。因此对本发明的聚酯纤维而言,极限粘度在0.7左右为4g/d以上,极限粘度若处于1g/d以上,也能表现5g/d的强度。这种情况下的延伸率为25~50%左右。

纤维的弹性模数是本发明聚酯纤维的显著特征,显示20~30g/d左右的极低值。所谓弹性模数小是指,这种布帛显示极为柔软的手感。而且弹性恢复性极为优良也是本发明纤维的显著特征。本发明的聚酯纤维将显示以下弹性恢复率,即使被拉伸15%左右也几乎能恢复原来100%长度,拉伸20%时通常恢复原长的70%以上,有些情况下超过80%。因此,将本发明的聚酯纤维制成布帛后,能够提供一种不但有适合不同用途的适当光泽和强度,而且具有柔软手感,延伸性也有两的产品。此外,这种纤维将是一种氧化钛的分散性极为优良,摩擦系数低,挂在在导线架和滚轮等上的现象得到抑制,纺丝性好,凝聚物不会变成缺陷,磨损性好的纤维。

本发明的聚酯纤维,可以采用前述针对本发明聚酯树脂组合物说明的已知的PTT纺丝方法制造。例如,特别优选直接采用记载在本发明人等提出的公开的国际专利申请公开W099/11845和W099/27168上的纺丝方法。也就是说,使用挤出机等,将被干燥至水份含量至少为100ppm以下,优选至50ppm以下的本发明树脂组合物熔融,然后经喷丝头将树脂组合物挤出后加以缠绕,进而进行拉伸,用这种方法可以得到本发明的聚酯纤维。这里所说的缠绕后进行拉伸是指将纺丝和拉伸工序直接连接在一起的直拉法,即纺丝后缠绕在绕线管等上,用另外装置将这种丝拉伸,采用所谓的通常方法经喷丝头挤出树脂组合物,待其完全冷却固化后,缠绕在以一定速度旋转的第一滚筒上数圈,使滚筒前后全无张力传递,在第一滚筒和设置在第一滚筒之后的第二滚筒之间进行拉伸。

本发明的聚酯纤维单独使用或作为布帛的一部分使用时,将会形成一种柔软性、拉伸性和发色性均优良的布帛。作为布帛一部分使用的场合下,对所用的本发明纤维以外的其他纤维没有特别限制,特别是与拉

伸纤维、纤维素纤维、毛、真丝、醋酸纤维等纤维混用下，可以发现使用公知的合成纤维和化学纤维的混用布帛所不能得到的柔软感和拉伸性等特征。这里所说的布帛是指织和编物。

本发明的布帛也包括上述的混用布帛，对所用聚酯纤维的形态和编织方法并无特别限制，可以采用公知方法。例如可以举出用于经纱或纬纱的平纹织物、双面织物等纺织物，特里科经编织物、拉塞尔棱纹呢等编织物等，也可以进行其他的交捻、并纱和交织等。

本发明的布帛，包括混用布帛，可以被染色，例如纺织后经过常法精练、预定型、用分散染料或阳离子染料染色和最后定型等过程染色。而且必要时，洗涤后染色前，可以用常法作碱减量处理。特别是使用阳离子染料的情况下，必须与以5-磺基间苯二甲酸为代表的磺基间苯二甲酸盐之共聚，共聚比例占全部羧酸成分的1~3摩尔%，优选占1.5~2.5摩尔%。

所说的洗涤可以在40~98℃下进行。特别是与拉伸纤维混用时，采用边松弛处理边洗涤的方法能进一步提高弹性，因而更优选。

染色前后的两次热定型虽然可以省略其中的一个或两个，但是从提高布帛的形态稳定性和染色性，优选二者均不省略。热定型温度为120~190℃，优选140~180℃；热定型时间为10秒~5分钟，优选20秒~30分钟。

染色无需载体，可以在70~150℃，优选90~120℃温度下进行，特别优选在90~100℃下进行。为了染色均匀，特别优选使用乙酸或氢氧化钠调整到与染料相应的pH值，同时使用由表面活性剂构成的分散剂。

染色后用公知方法进行皂煮或还原洗涤。这些方法可以采用公知方法，例如可以在碳酸钠和氢氧化钠等碱性水溶液中，用亚硫酸氢钠等还原剂处理。

### 实施发明的最佳方式

以下列举实施例对本发明作更详细说明，但是本发明丝毫不受实施

例等限制。实施例中的主要测定值及评价值，均是用以下测定方法或评价方法得到的。

### [1] 极限粘度的测定

此极限粘度 $[\eta]$ ，是采用奥斯特瓦尔德粘度管，35℃温度下，使用邻氯代苯酚，将比粘度 $\eta_{sp}$ 与浓度 $C$ （克/100微升）之比 $\eta_{sp}/C$ 外插到浓度0，按照下式求出的。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$$

### [2] 氧化钛凝聚体的测定

将1毫克树脂组合物或纤维夹在两片15mm×15mm的盖玻片之间，在电热板上于（熔点+20~30）℃温度下将其熔融。熔融后在玻璃盖片上加以100克负载，使熔融物从玻璃盖片间溢出，粘着弥漫在两片玻璃盖片之间，然后投入冷水中急冷。急冷下能防止聚合物结晶，容易观察氧化钛的分散状态。同样操作进行五次，准备五份被夹在玻璃盖片之间的样品。

用光学显微镜观察此样品，将在玻璃盖片间扩散的树脂组合物放大200倍，在全部区域内观察在玻璃盖片间扩散的树脂组合物。氧化钛的凝聚体比分散的氧化钛颗粒大，将通过显微镜能够发现的最长部分长度超过5微米的氧化钛凝聚体作为氧化钛凝聚体，计数其数目，将其换算成单位重量所用树脂组合物或纤维相当的数目。准备的五份样品均作同样观察，以其平均值作为凝聚体的数目（单位：个/毫克树脂或者个/毫克纤维）。

### [3] 聚酯树脂组合物或纤维中元素磷量和元素钴量的测定

元素磷量和元素钴量，是采用高频等离子发射光谱分光分析（仪器：IRIS-AP型，サーモジャーレルアッシュ公司出品）法测定的。

分析样品制备如下：将0.5克树脂组合物或纤维和15毫升浓硫酸加入三角烧瓶中，于150℃电热板上和350℃电热板上分别加热分解3和2小时。冷却后，加入5毫升双氧水，氧化分解后将该溶液浓缩至5毫升，加入5毫升浓盐酸/水（1:1）的水溶液，再加入40毫升水制

成分析样品。

#### [4] 氧化钛平均粒径的测定

原料氧化钛的平均粒径，采用将氧化钛分散在 1 克/升六偏磷酸钠水溶液中后，用堀场制作所制造的激光衍射式—散射式粒度分布测定装置（LA-920）测定的。

树脂组合物中或纤维中的氧化钛的平均粒径，与 [2] 同样是用显微镜观察分散在于两片盖片间熔融的聚合物中的氧化钛颗粒，以 300 个分散的氧化钛颗粒的最长部分长度平均值作为平均粒径。本发明的情况下，由于原料氧化钛的平均粒径和聚合物中的平均粒径显示大致同样数值，所以可以用任一方法测定。

#### [5] 聚酯树脂组合物的喷丝头组合件压力上升模型试验

使经挤出机 265℃ 熔融后水份含量降至 100ppm 以下的聚酯树脂组合物，通过砂滤层（过滤面积为 660 平方毫米，厚度 2 厘米），该砂滤层用砂的粒度能通过 20 目但不能通过 28 目过滤器；然后在 660 平方毫米过滤面积下使之依次通过（1）孔径 50 目过滤器，（2）孔径 150 目过滤器，（3）孔径 300 目过滤器，（4）孔径 20 微米烧结过滤器（美国过滤器公司制造，DYNALLOY X-7 型），（5）孔径 50 目过滤器；然后以 25 克/分钟喷丝速度，使之通过开有 12 个孔径 0.23 毫米微孔的喷丝头进入大气中，测定此时自挤出机出口至砂滤层之间的压力，即测定自喷丝开始 5 小时后至 20 小时为止的压力上升值。这种情况下，若压力上升处于 40 千克/平方厘米以下，则即使进行工业规模纺纱，喷丝头的这种压力上升也不会构成问题。

#### [6] 丙烯醛和烯丙醇发生量的测定

将树脂组合物或纤维置于球形炉（三菱化学株式会社制造，TOX-10 Σ 型氯—硫测定装置）中，在 130℃ 下以 50 升/分钟流速通入空气 24 小时，使通过样品的空气不泄漏的条件下，通入穿过干冰—丙酮浴的管（管中充填有聚氧化甲烷）中。将这样产生的丙烯醛和烯丙醇扑捉在管中。然后将此管连接在加热解吸装置（岛津制作所制造，FLS-1 型）上，从 -30℃ 加热到 200℃，使管中的丙烯醛和烯丙醇气化，通入 GC/MS（由

气相色谱仪与质谱测定仪连接而成的仪器，岛津制作所制造，QP-5000型，色谱柱：DB624，60米），以10℃/分钟的升温速度从40℃升温至200℃的过程中测定，求出扑捉到的丙烯醛和烯丙醇量。此数量表示使用1克树脂组合物或纤维时，在空气中130℃下加热24小时发生的丙烯醛和烯丙醇的量（以所用的树脂组合物为基准，用ppm表示）。

#### [7] 树脂组合物纺丝性的评价方法（起毛率的测定）

将水份含量干燥至50ppm以下的聚酯树脂组合物在270℃挤出温度下熔融，使通过喷丝头孔（36孔，直径0.23毫米）、由52重量%硬脂酸异辛酯、27重量%油醚、11重量%15和16个碳原子的烷基磺酸钠、10重量%瑞德武德粘度为130秒的液体石蜡组成的油剂附着相当于纤维重量的0.4~0.7重量%，以1600米/分钟纺丝速度进行熔融纺丝，再于55℃热辊和140℃电热板上进行拉伸。得到的纤维的纤度和长丝数设定为50d/36f。取出1000支500克的纬纱管，计数其中露出表面起毛的数目，该数值除以1000后乘以100得到的数值，用作起毛率。

#### [8] 纤维力学性质（强度、伸长率和弹性模数）的测定

按照JIS-L-1013进行测定。

#### [9] 双折射率的测定

按照《纤维便览》原料篇（第五次印刷，1978年九善株式会社出版）第969页的记载，使用光学显微镜和光学补偿仪观察纤维表面，由观察到的滞后求出双折射率。

#### [10] 弹性恢复率的测定

将纤维装在夹头间距离为20厘米的拉伸试验仪上，以20厘米/分钟速度拉伸至伸长率达到20%位置，在伸长下放置1分钟。然后再以同样速度使之收缩，画出应力—变形曲线。以纤维收缩过程中应力为0时的伸长率作为残余伸长率（A）。按照下式求出弹性恢复率。

$$\text{弹性恢复率}(\%) = [(20-A)/20] \times 100$$

#### [11] 摩擦系数的测定

这里求出的是长丝与金属间的动摩擦系数。在下述条件下，使用工イコ一测器株式会社制造的动摩擦系数（ $\mu$ ）测定仪进行测定。对处于

作为摩擦体、表面加工成镜面的直径 25 毫米的铁制圆筒上的纤维，施加 4 克/d 的张力，将进入摩擦体的方向和从摩擦体出来的方向设定为 90 度，于 25℃ 和 65% 相对湿度下以 100 米/分钟的速度使之产生摩擦，此时的动摩擦系数  $\mu$  按照下式求出。

$$\mu = (360 \times 2.3026 / 2\pi\theta) \times \log_{10}(T_2/T_1)$$

式中，

$T_1$ : 向摩擦体进入侧的张力（每旦相当于 0.4 克张力）

$T_2$ : 从摩擦体出侧的张力

$\pi$ : 圆周率

$\theta$ : 90 度。

#### [12] 纱摩擦断线数的测定

纱摩擦断线数，利用纤维之间互相摩擦时至产生断线为止互相摩擦的次数表示。目的在于说明纤维容易磨损的程度。也就是说，该次数越多，表示磨损性越好（越难磨损）。

使用东洋精机制作所株式会社制造的摩擦结合力试验机（No.890）测定纱摩擦断线数。使纱两端通过滑轮用金属卡子将两端连接在一起。这种金属卡子能够在 20 毫米长度冲程内往复运动。使滑轮旋转，加捻两次，施加 50 克负载，使卡子以 150 个冲程/分钟往复运动。用计数器可以计量往复运动的次数，求出直到纱线断线时的次数，作为纱摩擦断线数。

#### 参考例 1

以下实施例中使用的氧化钛分散液，是按照以下记载制备的。

方法（1）：

向 1,3-丙二醇中加入 20 重量% 平均粒径 0.5 微米的锐钛矿型氧化钛，以 1000 转/分钟搅拌 10 小时。

方法（2）：

向 1,3-丙二醇中加入 21 重量% 平均粒径 0.5 微米的锐钛矿型氧化钛，以 1000 转/分钟搅拌 10 小时。然后以 6000 转/分钟离心分离 10



分钟，分出上清液。处理液中的氧化钛含量为 20 重量%。用光学显微镜观察经离心分离除去的氧化钛后发现，存在最长部分长度超过 5 微米的氧化钛颗粒的凝聚体。

方法（3）：

向 1,3-丙二醇中加入 21 重量%平均粒径 0.5 微米的锐钛矿型氧化钛，以 1000 转/分钟搅拌 10 小时。然后通过 500 目过滤器三次。处理液中氧化钛含量为 20 重量%。用光学显微镜观察经离心分离除去的氧化钛后发现，存在最长部分长度超过 5 微米的氧化钛颗粒的凝聚体。

方法（4）：

向 1,3-丙二醇中加入 21 重量%平均粒径 0.5 微米的锐钛矿型氧化钛，以 1000 转/分钟搅拌 10 小时。然后通过 500 目过滤器一次，进而以 6000 转/分钟离心分离 25 分钟，分离出上清液。处理液中氧化钛含量为 20 重量%。用光学显微镜观察经离心分离除去的氧化钛后发现，存在最长部分长度超过 5 微米的氧化钛颗粒的凝聚体。

#### 实施例 1~8

混合 1300 重量份对苯二甲酸（以下简记作 TPA）和 1369 重量份 1,3-丙二醇，常压和 240℃ 加热温度下酯化。在 5 分钟内依次加入四丁氧基钛（0.1 重量%/TPA，此单位表示相对于 TPA 的重量比）、表 1 所示的磷化合物和/或受阻酚类抗氧化剂、以及表 1 所示参考例 1 中方法（2）~（4）得到的氧化钛分散液，于 270℃ 和 0.2 兆压力下缩聚 2.5 小时。而磷化合物和/或受阻酚类抗氧化剂是以 2 重量%1,3-丙二醇溶液形式加入聚合体系中的。表中的磷化合物、受阻酚类抗氧化剂、氧化钛分散液的重量%，均表示最终得到的树脂组合物中的重量%。这样得到的极限粘度为 0.68 的树脂组合物，在水中以绳索状拉出，然后切成切片。进而在氮气气氛下于 215℃ 进行固相聚合 5~7 小时后，得到了聚酯组合物。所得到树脂组合物中氧化钛颗粒的平均粒径为 0.5 微米。

使用这样得到的树脂组合物，用（7）的纺纱方法得到拉伸丝。纤维的性质示于表 2 之中。在实施例 1~8 的试验中，均能得到氧化钛颗

粒的凝聚体少、摩擦系数小、起毛率低和品质优良的 PTT 纤维。在这些实施例中，丙烯醛和烯丙醇的产生量均处于低水平下。而且实施例 1 和 5 中纱的摩擦切断数分别为 431 和 453 次。其中得到纤维中氧化钛颗粒的平均粒径为 0.5 微米。

#### 对照例 1

除了不添加磷化合物和受阻酚类抗氧化剂，并加入参考例 1 中方法 (1) 得到的氧化钛分散液之外，重复实施例 1 的操作。

得到的树脂组合物含有大量凝聚体，因此喷丝头组合件的压力上升显示出高达 52 千克/平方厘米的数值，起毛率也大。摩擦系数恶化也是起毛率降低的原因。此外摩擦这种片材时生成的粉末量，也比实施例 1 的片材多。

而且，纱摩擦断线数低达 76 次。

#### 对照例 2

除了添加 0.05 重量%磷酸三甲酯和不添加氧化钛，并加入参考例 1 中方法 (1) 得到的氧化钛分散液之外，重复实施例 1 的操作。

得到的树脂组合物因不含氧化钛虽使喷丝头组合件压力的上升显示出低至 9 千克/平方厘米的数值；但摩擦系数高，拉伸时加热辊牵引纤维，结果使起毛率增大。此外得到的纤维光泽过强，给人以俗气感。

#### 对照例 3

使用将不含氧化钛、极限粘度为 0.72 的 PET 和在乙二醇中用 (2) 的方法将实施例 1 所用的氧化钛分散而成的分散液聚合，得到的含有 0.5 重量%氧化钛，极限粘度为 0.72 的 50d/36F PET 纤维，摩擦系数测定值分别为 1.967 和 1.934。这种场合下使纤维附着上由 30%油酸油醇酯、35 重量%硬脂酸己酯、30 重量%乳化剂和 5 重量%抗静电剂组成的油剂。而且纱摩擦断线数共达 2000 次以上。

此外，用 (1) 的方法将实施例 1 中用氧化钛在乙二醇中分散形成的分散液聚合，制备了含有 0.5 重量%氧化钛，极限粘度为 0.72 的 50d/36F PET 纤维，摩擦系数测定值分别为 1.967 和 1.934。油剂使用上述油剂。这种纤维中凝聚体的个数为 16 个/毫克纤维，摩擦系数为

1.936, 纱摩擦断线数共达 2000 次以上。

PET 纤维虽然具有与 PTT 纤维类似的结构, 但是与 PTT 纤维相比有很大不同, 凝聚体对摩擦系数和磨损性的影响轻微。

#### 实施例 9

加入 25000 重量份对苯二甲酸二甲酯 (以下简记作 DMT)、21553 重量份 1,3-丙二醇以及理论聚合物量的 0.1 重量%/DMT(此单位表示与 DMT 的重量比)的作为酯交换催化剂使用的乙酸钙和乙酸钴四水盐的 7:1 混合物, 50℃ 下进行 3 小时酯交换反应。然后再加入 0.1 重量%/DMT 的磷酸三甲酯, 进而加入用方法 (4) 制成的氧化钛分散液, 使氧化钛含量达到 0.4 重量%。再于 0.1 毛真空和 275℃ 下进行 3 小时聚合反应, 得到了极限粘度为 0.75、白度优良的聚酯树脂组合物。元素磷含量为 180ppm, 元素钴含量为 20ppm。

用上述 (7) 所述树脂纺丝评价方法中的纺丝方法得到的纤维, 其中氧化钛凝聚体数为 1 个/毫克纤维, 喷丝头组合件压力上升为 12 千克/平方厘米, 摩擦系数低, 所以能够得到起毛率低、品质好的 PTT 纤维。纤维中的元素磷含量为 175ppm, 元素钴含量为 15ppm。而且丙烯醛和烯丙醇的发生量也处于低水平下。此外, 纤维中氧化钛的平均粒径为 0.5 微米, PTT 含量为 99 重量%。

表1 原料(聚酯树脂组合物)的组成和性质

实施例	添加剂	磷元素量 ppm	氧化钛含有量 %	PTT量 重量%	极限粘度 dl/g	TiO <sub>2</sub> 凝聚体个数 个/mg树脂	压力上升 kg/cm <sup>2</sup>	上段: 丙烯酸酯量 下段: 烯丙醇	
								重量%	ppm
1	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.05重量%	88	方法② 0.5重量%	98.7	0.92	2	25	3.9	7.2
2	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.05重量%	80	方法③ 0.5重量%	98.9	0.92	4	35	3.5	8.3
3	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.05重量%	83	方法④ 0.5重量%	98.8	0.92	1	15	3.7	8.4
4	-	0	方法④ 0.5重量%	98.7	0.92	2	17	4.2	10.1
5	Irg1010 0.05重量%	0	方法④ 0.5重量%	98.7	0.92	1	15	4.0	7.8
6	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.02重量% Irg1010 0.03重量%	40	方法④ 0.5重量%	98.7	0.92	1	16	3.4	5.6
7	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.1重量%	161	方法④ 0.05重量%	98.6	0.92	1	11	3.2	5.1
8	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.1重量%	156	方法④ 2.0重量%	98.6	0.92	7	25	3.4	5.7
9	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.1重量%	157	方法④ 0.4重量%	99.2	0.75	2	12	3.5	5.8
对照例									
1	-	0	方法④ 0.5重量%	98.7	0.92	32	52	4.3	12.6
2	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.05重量%	85	不加	99.1	0.92	0	9	3.0	5.1

注: PTT: 聚对苯二甲酸丙二醇酯

Irg1010: 季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯](チバスベシヤリテイー化学公司出品的受阻酚类抗氧化剂)

表2 聚酯纤维及性质

实施例	添加剂	磷元素量 ppm	氧化钛含量 %	PTT量 重量%	极限 粘度 dl/g	TiO <sub>2</sub> 凝聚体 个数 个/mg纤维	上段: 丙烯酸 下段: 烯丙醇		强度 g/d	延伸率 %	弹性模数 g/d	弹性恢复率 %	双折射率	摩擦系数	起毛率 %
							ppm	ppm							
1	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.05重量%	87	方法② 0.5重量%	98.6	0.90	2	3.8 7.1	4.2	37	23	89	0.072	1.500	0.2	
2	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.05重量%	78	方法③ 0.5重量%	98.8	0.90	2	3.4 8.2	4.2	37	23	85	0.073	1.501	0.2	
3	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.05重量%	80	方法④ 0.5重量%	98.8	0.90	1	3.7 8.3	4.3	37	23	87	0.071	1.502	0.2	
4	-	0	方法④ 0.5重量%	98.4	0.87	1	4.7 13.4	4.3	36	25	90	0.065	1.503	0.4	
5	Irg1010 0.05重量%	0	方法④ 0.5重量%	98.4	0.88	1	4.0 7.7	4.4	36	23	88	0.072	1.502	0.2	
6	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.02重量% Irg1010 0.03重量%	41	方法④ 0.5重量%	98.4	0.90	1	3.2 5.3	4.3	38	25	84	0.072	1.510	0.3	
7	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.1重量%	156	方法④ 0.05重量%	98.9	0.91	1	3.1 5.0	4.3	37	26	85	0.078	1.904	0.3	
8	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.1重量%	156	方法④ 2.0重量%	98.2	0.91	2	3.7 5.7	4.2	37	28	87	0.076	1.476	0.2	
9	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.1重量%	153	方法④ 0.4重量%	99.1	0.73	1	3.3 5.7	4.3	38	28	90	0.078	1.532	0.2	
对照例															
1	-	0	方法④ 0.5重量%	98.4	0.86	21	4.8 13.1	3.7	38	25	85	0.075	1.515	1.3	
2	OP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.05重量%	85	不加	99.2	0.90	0	3.1 5.2	4.0	37	24	87	0.073	2.014	1.4	

注: PTT: 聚对苯二甲酸丙二醇酯

Irg1010: 季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](チバスペシヤリイ-化学公司出品的受阻酚类抗氧化剂)

### 实施例 10

加入 25000 重量份对苯二甲酸二甲酯（以下简记作 DMT）、500 重量份 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐、21553 重量份 1,3-丙二醇以及理论聚合物量的 0.1 重量%/DMT（此单位表示与 DMT 的重量比）的作为酯交换催化剂使用的乙酸钙和乙酸钴四水盐的 7:1 混合物，50℃ 下进行 3 小时酯交换反应。然后再加入 0.1 重量%/DMT 的磷酸三甲酯，进而加入用方法（4）制成的氧化钛分散液，使氧化钛含量达到 0.04 重量%。再于 0.1 兆真空和 275℃ 下进行 3 小时聚合反应，得到了极限粘度为 0.68 且白度优良的聚酯树脂组合物，其中 96.5 重量%PTT 的氧化钛凝聚体数为 2 个/毫克树脂。元素磷含量为 171ppm，元素钴含量为 18ppm。树脂组合物中氧化钛的平均粒径为 0.5 微米，PTT 含量为 97.5 重量%。

用（7）的树脂纺丝评价方法中的纺丝方法得到的纤维，其氧化钛凝聚体数为 1 个/毫克纤维，喷丝头组合件压力上升为 15 千克/平方厘米，而且摩擦系数也低达 1.563，所以能够得到起毛率低至 0.2、品质好、双折射率为 0.075 的 PTT 纤维。此外丙烯醛和烯丙醇的发生量也分别低至 3.3 和 5.8ppm 水平。纤维中元素磷含量为 164ppm，元素钴含量为 15ppm。此外，纤维中氧化钛的平均粒径为 0.5 微米，PTT 含量为 97.4 重量%。

### 实施例 11

在实施例 4 的条件下，于聚合开始阶段以 0.005 重量%/TPA 的比例添加乙酸钴，重复试验。元素钴含量为 8ppm。氧化钛凝聚体数为 0.5 个/毫克树脂，压力上升为 10 千克/平方厘米，起毛率为 0。树脂组合物中氧化钛的平均粒径为 0.5 微米。此外树脂组合物中 PTT 含量为 99 重量%。

用（7）的树脂纺丝评价方法中的纺丝方法，可以得到双折射率为 0.075、钴含量为 5ppm 的、氧化钛凝聚体为 0.1 毫克/纤维的 PTT 纤维。而且，丙烯醛和烯丙醇的发生量也分别低至 3.1 和 5.7ppm 水平。纤维中氧化钛的平均粒径为 0.5 微米。树脂组合物中 PTT 含量为 99 重量%。

### 实施例 12

使用实施例 9 得到的聚酯纤维和 210 旦的聚氨酯类拉伸纤维ロイカ（旭化成工业株式会社制造）制成经编织物。这种场合设定如下，织针号（ゲージ）28G，循环（ループ）长：聚酯纤维 1080 毫米/480 行程（コース），拉伸纤维 112 毫米/480 行程，投梭密度 90 行程/英寸。而聚酯纤维的混合率设定为 75.5%。

将得到的坯布在 90℃ 下松弛洗涤处理 2 分钟，于 160℃ 下干热定型 1 分钟。在 8%owf 分散染料 Dianix 黑 BG-FS（ダイスタージャパン株式会社制）和 0.5 克/升助染剂ニッカソルト 1200 存在下，用乙酸将 pH 调整到 6，于 1:30 浴比和 110℃ 温度下染色 60 分钟。

得到的布帛柔软而富拉伸性，具有适当光泽，具有以往 PET 纤维和尼龙纤维所不能得到的独特质地。

#### 实施例 13

使用实施例 10 制备的聚酯纤维和 210 旦的聚氨酯类拉伸纤维ロイカ（旭化成工业株式会社制造）制成经编织物。这种场合设定如下，织针号（ゲージ）28G，循环（ループ）长：聚酯纤维 1080 毫米/480 行程（コース），拉伸纤维 112 毫米/480 行程，投梭密度 90 行程/英寸。而聚酯纤维的混合率设定为 75.5%。

将得到的坯布在 90℃ 下松弛处理洗涤 2 分钟，于 160℃ 下干热定型 1 分钟。用阳离子染料カヤクリル黑 BS-ED（日本化药株式会社制）和 1 克/升分散剂デイスパー TL（明成化学株式会社制），加入 50 克/升硫酸钠和 15 克/升碳酸钠，在 pH 调整到 11 的水溶液中，使染料浓度为 2%owf，在 1:50 浴比和 110℃ 温度下染色 1 小时。染色后，用 1 克/升グランアップ P（三洋化成工业株式会社制），在 1:50 浴比和 80℃ 下皂煮 10 分钟。染色后用常法进行精加工。

得到的布帛柔软而富拉伸性，具有适当光泽，鲜明性优良，具有以往 PET 纤维和尼龙纤维所不能得到的独特质地。

#### 产业上利用的可能性

以本发明的 PTT 为主的聚酯树脂组合物中氧化钛得到高度分散，

在熔融纺丝法中用它由于喷丝头组合件压力上升小纺纱稳定,所以能够提供一种具有适当光泽并适度消光的 PTT 纤维。该纤维因氧化钛凝聚体造成纤维强度和磨损性降低极少,而且摩擦系数也降低,所以在纺纱和加工阶段纤维接触滚筒和导线架时能减小纤维的摩擦,可以提供一种能顺利纺纱和加工的纤维。

本发明的含氧化钛的 PTT 树脂组合物,尽管含有氧化钛,但是由于切片等在纺纱工序前干燥工序中可以抑制丙烯醛和烯丙醇的发生,所以能够得到一种白度优良的树脂组合物及纤维。

本发明的聚酯纤维,可以用作内衣、运动衣、连裤袜、衬里和雨衣的衣料,此外还能用作制造地毯、垫布、植绒、钓丝、人工草坪、绳索、织物背衬、雨伞、帐篷等生活用品的纤维材料。本发明的树脂组合物也可以薄膜和成形品形式使用。