

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

D06P 1/52

D06P 3/79 C08G 63/16



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02112052.8

[43] 公开日 2003 年 12 月 31 日

[11] 公开号 CN1464131A

[22] 申请日 2002.6.13 [21] 申请号 02112052.8

[71] 申请人 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 闵丽华 蒋纪国

[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 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 用于生产阳离子染料可染丙纶的染色添加剂的制备方法

[57] 摘要

一种用于生产阳离子染料可染丙纶的染色添加剂的制备方法，包括 5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯与乙二醇在催化剂以及醚防剂的存在下进行酯交换反应得到 5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯；对苯二甲酸与乙二醇在催化剂以及稳定剂的存在下进行酯化反应得到对苯二甲酸双羟乙酯；5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯与对苯二甲酸双羟乙酯于 210~240℃ 的温度下进行预缩聚反应，然后体系升温至 240~290℃，控制体系真空度 ≤ 100Pa 进行缩聚反应，最后聚合物经铸带造粒得到染色添加剂产品。本发明的特点是得到的染色添加剂中 5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯含量更高，该染色添加剂用于共混熔融纺丝工艺，生产出的可染丙纶不仅可用阳离子染料染色，而且具有较高的上染率。

ISSN 1008-4274

- 1、一种用于生产阳离子染料可染丙纶的染色添加剂的制备方法，该方法包括以下步骤：
- 1) 5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯与乙二醇在催化剂醋酸钙以及醚防剂醋酸钠的存在下进行酯交换反应得到5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯，反应温度为80~175℃，5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯与乙二醇的投料摩尔比为1:6.0~7.5，反应时间为2~3小时；
  - 2) 对苯二甲酸与乙二醇在催化剂醋酸钴和三氧化二锑以及稳定剂磷酸三甲酯的存在下进行酯化反应得到对苯二甲酸双羟乙酯，反应温度为240~260℃，对苯二甲酸与乙二醇的投料摩尔比为1:0.61~1.22，反应时间为3~4小时；
  - 3) 5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯与对苯二甲酸双羟乙酯于210~240℃的温度下进行预缩聚反应，5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯与对苯二甲酸双羟乙酯的投料摩尔比为1:0.08~0.17，反应时间为1~3小时；
  - 4) 预缩聚结束后体系升温至240~290℃，控制体系真空度 $\leq 100\text{Pa}$ 进行缩聚反应，反应时间为2~4小时，聚合物经铸带造粒后得到染色添加剂产品。

2、根据权利要求1所述的染色添加剂的制备方法，其特征在于所述的步骤1中催化剂用量以摩尔比计为醋酸钙/5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯 =  $0.64/10^3 \sim 0.75/10^3$ ，醚防剂用量以摩尔比计为醋酸钠

/ 5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯 =  $3.61/10^3 \sim 4.21/10^3$ 。

3、根据权利要求 1 所述的染色添加剂的制备方法，其特征在于所述的步骤 2 中催化剂和稳定剂用量以摩尔比计为醋酸钴/对苯二甲酸 =  $1.41/10^5 \sim 2.82/10^5$ ，三氧化二锑/对苯二甲酸 =  $0.91/10^4 \sim 1.82/10^4$ ，磷酸三甲酯/对苯二甲酸 =  $0.67/10^4 \sim 1.34/10^4$ 。

4、根据权利要求 3 所述的染色添加剂的制备方法，其特征在于所述的步骤 2 中催化剂和稳定剂用量以摩尔比计为醋酸钴/对苯二甲酸 =  $1.88/10^5 \sim 2.82/10^5$ ，三氧化二锑/对苯二甲酸 =  $1.21/10^4 \sim 1.82/10^4$ ，磷酸三甲酯/对苯二甲酸 =  $0.90/10^4 \sim 1.34/10^4$ 。

5、根据权利要求 1 所述的染色添加剂的制备方法，其特征在于所述的步骤 2 中对苯二甲酸与乙二醇的投料摩尔比为  $1 : 0.81 \sim 1.22$ 。

## 用于生产阳离子染料可染丙纶的染色添加剂的制备方法

### 技术领域

本发明涉及由对苯二甲酸、5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯和乙二醇通过共聚制备改性聚酯的方法，该改性聚酯用作可染丙纶的染色添加剂。

### 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。在现有技术中，被认为最理想的染色添加剂是改性聚酯，它通常是在聚酯中引入含有能与染料结合的基团，如美国专利 5,576,366 所介绍的。采用这种染色

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。然而，现有技术中这种良好的染色性能通常只能用分散染料染色来实现，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染色添加剂的制备方法，其制得的染色添加剂用于共混熔融纺丝工艺，生产出的可染丙纶可用阳离子染料染色，并具有较高的上染率。

以下是本发明解决上述技术问题的技术方案：

一种用于生产阳离子染料可染丙纶的染色添加剂的制备方法，该方法包括以下步骤：

- 1) 5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯与乙二醇在催化剂醋酸钙以及醚防剂醋酸钠的存在下进行酯交换反应得到5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯，反应温度为80~175℃，5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯与乙二醇的投料摩尔比为1:6.0~7.5，反应时间为2~3小时；
- 2) 对苯二甲酸与乙二醇在催化剂醋酸钴和三氧化二锑以及稳定剂磷酸三甲酯的存在下进行酯化反应得到对苯二甲酸双羟乙酯，反应温度为240~260℃，对苯二甲酸与乙二醇的投料摩尔比为1:0.61~1.22，反应时间为3~4小时；
- 3) 5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯与对苯二甲酸双羟乙酯于210~240℃的温度下进行预缩聚反应，5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯与对

苯二甲酸双羟乙酯的投料摩尔比为 1 : 0.08 ~ 0.17, 反应时间为 1 ~ 3 小时;

4) 预缩聚结束后体系升温至 240 ~ 290℃, 控制体系真空度  $\leq 100\text{Pa}$  进行缩聚反应, 反应时间为 2 ~ 4 小时, 聚合物经铸带造粒后得到染色添加剂产品。

上述步骤 1 中, 催化剂用量以摩尔比计为醋酸钙/ 5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯 =  $0.64/10^3 \sim 0.75/10^3$ ; 醚防剂用量以摩尔比计为醋酸钠/ 5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯 =  $3.61/10^3 \sim 4.21/10^3$ 。

步骤 2 中催化剂和稳定剂用量以摩尔比计为醋酸钴/ 对苯二甲酸 =  $1.41/10^5 \sim 2.82/10^5$ , 最好为  $1.88/10^5 \sim 2.82/10^5$ ; 三氧化二锑/ 对苯二甲酸 =  $0.91/10^4 \sim 1.82/10^4$ , 最好为  $1.21/10^4 \sim 1.82/10^4$ ; 磷酸三甲酯/ 对苯二甲酸 =  $0.67/10^4 \sim 1.34/10^4$ , 最好为  $0.90/10^4 \sim 1.34/10^4$ ; 而对苯二甲酸与乙二醇的投料摩尔比最好为 1 : 0.81 ~ 1.22。

本发明所制备的可染丙纶染色添加剂实际上也是一种改性聚酯, 其中引入了具有与染料很好结合的基团的单体 5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯, 而本发明的特点是制备得到的染色添加剂中 5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯含量更高, 该染色添加剂用于共混熔融纺丝工艺, 生产出的可染丙纶不仅可用阳离子染料染色, 而且具有较高的上染率。

#### 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, 丙纶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】

#### 一、染色添加剂的制备:

首先, 将 5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯、乙二醇、醋酸钙和醋酸钠以投料摩尔比: 乙二醇/5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯=1/6.0 ~ 7.5, 醋酸钙/5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯=0.64/10<sup>3</sup> ~ 0.75 /10<sup>3</sup>, 醋酸钠/5-磺酸钠间苯二甲酸二甲酯=3.61/10<sup>3</sup> ~ 4.21/10<sup>3</sup> 加入到 2 m<sup>3</sup> 的酯交换反应釜, 在常压、80 ~ 175℃ 温度下并施以搅拌进行酯交换反应, 反应时间为 2.5 小时, 生成 5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯。

将对苯二甲酸、乙二醇、醋酸钴、三氧化二锑和磷酸三甲酯以投料摩尔比：对苯二甲酸/乙二醇=1：0.81~1.22，醋酸钴/对苯二甲酸= $1.88/10^5 \sim 2.82/10^5$ ，三氧化二锑/对苯二甲酸= $1.21/10^4 \sim 1.82/10^4$ ，磷酸三甲酯/对苯二甲酸= $0.90/10^4 \sim 1.34/10^4$ 加入到 6 m<sup>3</sup>的酯化反应釜，在常压、240~260℃温度下并施以搅拌进行酯化反应，反应时间为 4 小时，生成对苯二甲酸双羟乙酯。

把上述制备得到的对苯二甲酸双羟乙酯移入到 6 m<sup>3</sup>的预缩聚反应釜，然后施以搅拌并将保温在 100℃左右的 5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯以慢速加入，5-磺酸钠间苯二甲酸双羟乙酯与对苯二甲酸双羟乙酯的投料摩尔比为 1：0.08~0.17，当两种单体充分混合且体系温度达到 235℃时，将物料移入到 8 m<sup>3</sup>的缩聚反应釜。控制反应温度为 260~290℃、体系真空度小于 100Pa 进行缩聚反应，反应时间为 2.5 小时。最后经铸带和造粒即得染色添加剂产品。

得到的这种染色添加剂特性粘度  $[\eta]$  为 0.3~0.5 dL/g，熔点为 200~250℃。

## 二、可染丙纶的制造：

将上述制得的染色添加剂用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)以及 5.56dtex×102mm(30000 孔)。纺丝温度为 230~290℃，纺丝速度为 80~120m/min，冷却风温为 18~23℃。

各实施例纺丝原料中染色添加剂含量、纤维的染色性能见表 1



表 1.

	上染率 (%)				染色添加剂 含量 (wt%)
	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	8
实施例 2	72.5	73.8	75.0	78.2	10
实施例 3	74.7	76.0	77.3	80.6	10
实施例 4	75.2	78.5	80.0	82.0	11
实施例 5	78.9	81.3	82.5	83.7	11
实施例 6	80.1	82.7	83.6	86.5	12
实施例 7	86.8	88.9	90.0	95.0	12
实施例 8	86.7	89.1	90.2	95.0	12