



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106245149 B

(45)授权公告日 2018.09.14

(21)申请号 201610778068.1

C08G 63/183(2006.01)

(22)申请日 2016.08.31

D01D 4/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

D01D 5/08(2006.01)

申请公布号 CN 106245149 A

D01D 5/253(2006.01)

(43)申请公布日 2016.12.21

(56)对比文件

(73)专利权人 江苏恒力化纤股份有限公司

CN 102648231 A,2012.08.22,说明书第2-3页实施例1.

地址 215226 江苏省苏州市吴江市盛泽镇南麻开发区恒力路1号

CN 102851757 A,2013.01.02,说明书第[0007]-[0013]段,说明书附图1.

(72)发明人 范红卫 杨大矛 宋光坤 王山水 范晓兵 赵慧荣 汤方明 何亮

CN 102797054 B,2014.10.01,全文.

CN 102648231 A,2012.08.22,说明书第2-3页实施例1.

(74)专利代理机构 上海统摄知识产权代理事务所(普通合伙) 31303

JP 2014189933 A,2014.10.06,全文.

CN 104499080 A,2015.04.08,全文.

代理人 金利琴

审查员 刘鑫

(51)Int.Cl.

D01F 6/92(2006.01)

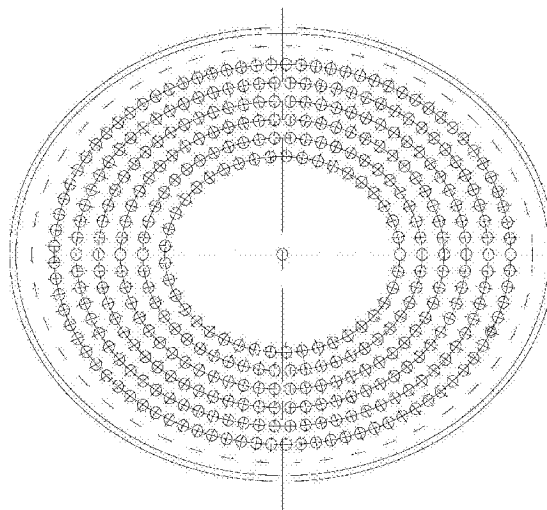
权利要求书2页 说明书25页 附图2页

(54)发明名称

一种高均匀性车模聚酯工业丝及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高均匀性车模聚酯工业丝及其制备方法,高均匀性车模聚酯工业丝的原料为由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和含支链的二元醇链段组成的改性聚酯。高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法为将对苯二甲酸与含支链的二元醇,在浓硫酸的催化,进行酯化反应得到苯二甲酸二元醇酯;然后将苯二甲酸和乙二醇配成进行酯化反应,得到对苯二甲酸乙二醇酯;最后将两者搅拌混合,在催化剂和稳定剂的作用下,进行低真空阶段和高真空阶段的缩聚反应,制得改性聚酯,改性聚酯经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝。



1. 一种高均匀性车模聚酯工业丝,其特征是:所述高均匀性车模聚酯工业丝由改性聚酯经固相增粘后纺丝得;所述高均匀性车模聚酯工业丝的材质为改性聚酯,所述改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和含支链的二元醇链段组成;所述高均匀性车模聚酯工业丝在260~290℃下,熔体粘度下降10~20%,在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,干热收缩率为7.0±0.5%;所述高均匀性车模聚酯工业丝的断裂强度≥7.7cN/dtex线密度偏差率≤1.0%,断裂强度CV值≤2.0%,断裂伸长CV值≤5.5%;

所述含支链的二元醇链段为2-戊基-1,3丙二醇链段、2-己基-1,3丙二醇链段、2-庚基-1,3丙二醇链段、2-辛基-1,3丙二醇链段、2-壬基-1,3丙二醇链段、2-癸基-1,3丙二醇链段、2-戊基-1,4丁二醇链段、2-己基-1,4丁二醇链段、2-庚基-1,4丁二醇链段、2-辛基-1,4丁二醇链段、2-壬基-1,4丁二醇链段、2-癸基-1,4丁二醇链段、2-戊基-1,5戊二醇链段、2-己基-1,5戊二醇链段、2-庚基-1,5戊二醇链段、2-辛基-1,5戊二醇链段、2-壬基-1,5戊二醇链段、2-癸基-1,5戊二醇链段、2-戊基-1,6己二醇链段、2-己基-1,6己二醇链段、2-庚基-1,6己二醇链段、2-辛基-1,6己二醇链段、2-壬基-1,6己二醇链段或2-癸基-1,6己二醇链段中的一种以上;所述含支链的二元醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2~5%。

2. 根据权利要求1所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝,其特征在于,所述高均匀性车模聚酯工业丝的断裂伸长19.0±1.5%;所述改性聚酯的数均分子量为15000~30000。

3. 如权利要求1-2中任一项所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,其特征是:将改性聚酯经固相缩聚增粘、计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝;

所述多孔喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,所述椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,所述同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线;

改性聚酯的制备过程包括以下步骤:

(1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

将对苯二甲酸与含支链的二元醇配成浆料后,在浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,得到对苯二甲酸二元醇酯;所述含支链的二元醇为2-戊基-1,3丙二醇、2-己基-1,3丙二醇、2-庚基-1,3丙二醇、2-辛基-1,3丙二醇、2-壬基-1,3丙二醇、2-癸基-1,3丙二醇、2-戊基-1,4丁二醇、2-己基-1,4丁二醇、2-庚基-1,4丁二醇、2-辛基-1,4丁二醇、2-壬基-1,4丁二醇、2-癸基-1,4丁二醇、2-戊基-1,5戊二醇、2-己基-1,5戊二醇、2-庚基-1,5戊二醇、2-辛基-1,5戊二醇、2-壬基-1,5戊二醇、2-癸基-1,5戊二醇、2-戊基-1,6己二醇、2-己基-1,6己二醇、2-庚基-1,6己二醇、2-辛基-1,6己二醇、2-壬基-1,6己二醇或2-癸基-1,6己二醇中的一种以上;

(2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

将对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后,进行酯化反应,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

(3) 改性聚酯的制备:

在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,搅拌混合,在催化剂和稳定剂的作用下,在负压的条件下,依次进行低真空阶段的缩聚反应和高真空阶段的缩聚反应,制得改性聚酯。

4. 根据权利要求3所述的高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,其特征在于,所述改性聚酯制备的具体步骤为:

(1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

将对苯二甲酸与含支链的二元醇配成浆料加入反应器中,在浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为常压~0.3MPa,温度为180~240℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的90%以上时为酯化反应终点;得到对苯二甲酸二元醇酯;

(2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

将对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为常压~0.3MPa,温度为250~260℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的90%以上时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

(3) 改性聚酯的制备:

在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,搅拌混合15-20分钟,在催化剂和稳定剂的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,温度控制在260~270℃,反应时间为30~50分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力小于100Pa,反应温度控制在275~280℃,反应时间50~90分钟,制得改性聚酯;

再将改性聚酯经切粒得到改性聚酯切片,所得到聚酯切片通过固相缩聚增粘,使聚酯切片的特性粘度提高到1.0~1.2dL/g,即为高粘切片;再经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝;

纺丝主要工艺参数为:

所述挤出的温度为290~320℃;

所述冷却的风温为20~30℃;

所述上油的上油率为0.4~0.8wt%;

所述卷绕的速度为2600~3400m/min。

5. 根据权利要求4所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,对苯二甲酸与含支链的二元醇的摩尔比为1:1.3-1.5;浓硫酸加入量为对苯二甲酸重量的0.3-0.5%;所述浓硫酸的浓度为50-60wt%;所述步骤(2)中,对苯二甲酸与乙二醇的摩尔比为1:1.2~2.0;所述步骤(3)中,所述对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为2~5%;所述催化剂为三氧化二锑、乙二醇锑或醋酸锑,催化剂加入量为对苯二甲酸总重量的0.01%~0.05%;所述稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或亚磷酸三甲酯,稳定剂加入量为所述对苯二甲酸总重量的0.01%~0.05%。

6. 根据权利要求3所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,其特征在于,所述多孔喷丝板为圆形喷丝板或椭圆形喷丝板;所述圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值大于10mm,所述椭圆形喷丝板与系列椭圆最大的长轴长度的差值大于10mm。

7. 根据权利要求3所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,其特征在于,所述多孔喷丝板上喷丝孔的排列为长轴和/或短轴对称,相邻喷丝孔的间距大于等于喷丝孔的导孔直径加上1.5mm;椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.3~1.8。

8. 根据权利要求3所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,其特征在于,所述喷丝孔的导孔直径为1.5~2.5mm;所述喷丝板的喷丝孔数大于等于192,所述喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为圆形、正方形、菱形、一字型、三角型、三叶型、中空型或扁平型。

一种高均匀性车模聚酯工业丝及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属聚酯纤维技术领域,涉及一种高均匀性车模聚酯工业丝及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET纤维或聚酯纤维)纤维自问世以来,具有断裂强度和弹性模量高,回弹性适中,热定型优异,耐热耐光性好以及耐酸耐碱耐腐蚀性等一系列优良性能,且织物具有抗皱免烫,挺括性好等优点,广泛应用于服装、家纺等领域。

[0003] 产业用聚酯纤维主要是指大都应用于工业、国防、医疗、环境保护和尖端科学各方面,是具有相对特殊的物理化学结构、性能和用途,或具有特殊功能的化学纤维,主要体现在耐强腐蚀、低磨损、耐高温、耐辐射、阻燃、抗燃、耐高电压、高强度高模量以及多种医学功能。以高强低收缩涤纶工业长丝作为原料生产的PVC蓬盖布,具有较高的剥离强度和撕裂强度,使蓬盖布适用于各种用途,柔性体广告灯箱材料、充气结构材料、蓬盖建筑织物遮阳帐篷等。以高强低收缩工业丝为主织物材料在特殊防护服、伪装、覆盖物、背囊等军需方面得到应用。作为土工材料的一种具有轻便、柔软、高强、耐磨、抗腐蚀、不导电、减震等优点。使用时安全方便、效率高,并且不会损坏吊装物件。产业用聚酯纤维的应用领域拓展带动应用领域的整体竞争力提升,无论在减轻复合材料的重量,使用的耐久性和减少维修、包养成本等诸多方面,聚酯类高性能纤维越来越发挥出其综合竞争优势。未来的数十年,高性能聚酯纤维的发展不仅仅从数量上有长足的进展,更在应用领域的拓展和产业链整体竞争力的提升上取得实质性的成效。

[0004] 高均匀性和功能化将是产业用聚酯纤维发展的主要方向,而影响纤维品质的是聚酯高分子的集态结构,主要涉及到聚酯分子间的作用力,结晶的形态和结构、取向态结构等,而结晶的形态和结构又是其中的重点。

[0005] 熔融纺丝过程中有许多参数,这些参数决定纤维成型的历程和纺出纤维的结构和性能,生产上就是通过控制这些参数来制得所需性能的纤维。长期以来化纤生产都采用侧吹风作为冷却方式,能源消耗占到长丝生产成本的很大部分,随着人们对化纤性能和品质要求日益提高,化纤长丝新产品的开发向高附加值的差别化纤维方向发展,要求更高的冷却吹风条件,于是提出了环吹风装置。环吹风装置不仅具备每束丝受风均匀的优势,而且能耗相比较低,有效的解决了侧吹风由于吹风面积大而造成风能损失问题。

[0006] 在纺丝过程中,尽管环吹风有着明显的优势,但仍无法很好地解决多孔丝的冷却不均的问题:由于纺出的丝从圆形喷丝板挤出后,通过环吹风冷却,由于圆形喷丝板圈数较多,使得环吹风很难进入最内层,导致在最外层的丝已经冷却后最内层的丝可能还未冷却,从而所得的丝出现纤度不匀,强度不匀等问题,致使后续对丝的进一步加工出现难度。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提供一种高均匀性车模聚酯工业丝及其制备方法,本发明高均匀性车模聚酯工业丝的原料为改性聚酯,改性聚酯的分子

链中引入含支链的二元醇链段,经改性聚酯制备的改性高均匀性车模聚酯工业丝,一定温度条件下,高均匀性车模聚酯工业丝内部分子链间的空间间隙的增加幅度远远大于同等温度下无支链的高均匀性车模聚酯工业丝,高均匀性车模聚酯工业丝的熔体粘度降低,降低加工温度,减少降解速率,有利于加工。另外本发明的高均匀性车模聚酯工业丝的多孔喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线;能够达到较高的冷却效率和较好的冷却效果。

[0008] 一种高均匀性车模聚酯工业丝,所述高均匀性车模聚酯工业丝由改性聚酯经固相增粘后纺丝得;所述高均匀性车模聚酯工业丝的材质为改性聚酯,所述改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和含支链的二元醇链段组成,所述含支链的二元醇链段是指支链位于二元醇链段中的一个非端基碳上且支链为含有5-10个碳原子的直链碳链的二元醇链段;所述高均匀性车模聚酯工业丝在260~290℃下,熔体粘度下降10-20%,在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,干热收缩率为7.0±0.5%;所述高均匀性车模聚酯工业丝的断裂强度≥7.7cN/dtex线密度偏差率≤1.0%,断裂强度CV值≤2.0%,断裂伸长CV值≤5.5%。

[0009] 所述熔体粘度下降是指改性聚酯与常规聚酯在相同温度的熔体粘度的对比。

[0010] 一种高均匀性车模聚酯工业丝为改性聚酯,在改性聚酯大分子长链上引入含支链的二元醇链段,而支链的长短和数量对改性聚酯的结晶性能和流动行为的影响较大,支链长度太短达不到聚酯改性的目的,长度太长会引起新的缠结,影响其流动行为,当支链位于二元醇链段中的一个非端基碳上且支链为含有5-10个碳原子的直链碳链时,经改性聚酯制备的一种高均匀性车模聚酯工业丝,在一定温度条件下,工业丝内部分子链间的空间间隙的增加幅度远远大于同等温度下无支链的工业丝,有利于工业丝熔体粘度降低,便于进一步的加工。

[0011] 作为优选的技术方案:

[0012] 如上所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝,所述高均匀性车模聚酯工业丝的断裂伸长19.0±1.5%;所述改性聚酯的数均分子量为15000-30000。

[0013] 如上所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝,所述含支链的二元醇链段为2-戊基-1,3丙二醇链段、2-己基-1,3丙二醇链段、2-庚基-1,3丙二醇链段、2-辛基-1,3丙二醇链段、2-壬基-1,3丙二醇链段、2-癸基-1,3丙二醇链段、2-戊基-1,4丁二醇链段、2-己基-1,4丁二醇链段、2-庚基-1,4丁二醇链段、2-辛基-1,4丁二醇链段、2-壬基-1,4丁二醇链段、2-癸基-1,4丁二醇链段、2-戊基-1,5戊二醇链段、2-己基-1,5戊二醇链段、2-庚基-1,5戊二醇链段、2-辛基-1,5戊二醇链段、2-壬基-1,5戊二醇链段、2-癸基-1,5戊二醇链段、2-戊基-1,6己二醇链段、2-己基-1,6己二醇链段、2-庚基-1,6己二醇链段、2-辛基-1,6己二醇链段、2-壬基-1,6己二醇链段或2-癸基-1,6己二醇链段中的一种以上;所述含支链的二元醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2~5%。

[0014] 本发明的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,将改性聚酯经固相缩聚增粘、计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝;

[0015] 所述多孔喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,所述椭圆形排列是指喷丝孔

的孔中心位于同心椭圆上,所述同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线;

[0016] 改性聚酯的制备过程包括以下步骤:

[0017] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0018] 将对苯二甲酸与含支链的二元醇配成浆料后,在浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,得到对苯二甲酸二元醇酯;所述含支链的二元醇是支链位于二元醇链段中的一个非端基碳上且支链为含有5-10个碳原子的直链碳链的二元醇;

[0019] 对于含支链的二元醇,其支链为烷基,是吸电子基团,在支链的存在,使分子链的空间体积增加,溶剂化作用变小,二元醇中质子不易离解,使得含支链的二元醇与对苯二甲酸的反应活性小于乙二醇,若采用同乙二醇混合与对苯二甲酸反应,会造成含支链的二元醇反应不完整,从而影响含支链的二元醇在聚酯大分子中的比例,进而影响聚酯的性能。本发明采用先将含支链的二元醇在硫酸的催化作用下与对苯二甲酸进行酯化反应,其产物在乙二醇与对苯二甲酸酯化结束后加入,保证了含支链的二元醇配比的稳定性。

[0020] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0021] 将对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后,进行酯化反应,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0022] (3) 改性聚酯的制备:

[0023] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,搅拌混合,在催化剂和稳定剂的作用下,在负压的条件下,依次进行低真空阶段的缩聚反应和高真空阶段的缩聚反应,制得改性聚酯。

[0024] 如上所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,所述改性聚酯制备的具体步骤为:

[0025] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0026] 将对苯二甲酸与含支链的二元醇配成浆料加入反应器中,在浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为常压~0.3MPa,温度为180~240℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的90%以上时为酯化反应终点;得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0027] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0028] 将对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为常压~0.3MPa,温度为250~260℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的90%以上时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0029] (3) 改性聚酯的制备:

[0030] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,搅拌混合15-20分钟,在催化剂和稳定剂的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,温度控制在260~270℃,反应时间为30~50分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力小于100Pa,反应温度控制在275~280℃,反应时间50~90分钟,制得改性聚酯;

[0031] 再将改性聚酯经切粒得到改性聚酯切片,所得到聚酯切片通过固相缩聚增粘,使聚酯切片的特性粘度提高到1.0~1.2dL/g,即为高粘切片;再经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝;

[0032] 纺丝主要工艺参数为:

[0033] 所述挤出的温度为290~320℃；

[0034] 所述冷却的风温为20~30℃；

[0035] 所述上油的上油率为0.4~0.8wt%；

[0036] 所述卷绕的速度为2600~3400m/min。

[0037] 如上所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,所述步骤(1)中,对苯二甲酸与含支链的二元醇的摩尔比为1:1.3-1.5;浓硫酸加入量为对苯二甲酸重量的0.3-0.5%;所述浓硫酸的浓度为50-60wt%;所述步骤(2)中,对苯二甲酸与乙二醇的摩尔比为1:1.2~2.0;所述步骤(3)中,所述对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为2~5%;所述催化剂为三氧化二锑、乙二醇锑或醋酸锑,催化剂加入量为对苯二甲酸总重量的0.01%~0.05%;所述稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或亚磷酸三甲酯,稳定剂加入量为所述对苯二甲酸总重量的0.01%~0.05%。

[0038] 如上所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,所述含支链的二元醇为2-戊基-1,3丙二醇、2-己基-1,3丙二醇、2-庚基-1,3丙二醇、2-辛基-1,3丙二醇、2-壬基-1,3丙二醇、2-癸基-1,3丙二醇、2-戊基-1,4丁二醇、2-己基-1,4丁二醇、2-庚基-1,4丁二醇、2-辛基-1,4丁二醇、2-壬基-1,4丁二醇、2-癸基-1,4丁二醇、2-戊基-1,5戊二醇、2-己基-1,5戊二醇、2-庚基-1,5戊二醇、2-辛基-1,5戊二醇、2-壬基-1,5戊二醇、2-癸基-1,5戊二醇、2-戊基-1,6己二醇、2-己基-1,6己二醇、2-庚基-1,6己二醇、2-辛基-1,6己二醇、2-壬基-1,6己二醇或2-癸基-1,6己二醇中的一种以上。

[0039] 如上所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,所述多孔喷丝板为圆形喷丝板或椭圆形喷丝板;所述圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值大于10mm,所述椭圆形喷丝板与系列椭圆最大的长轴长度的差值大于10mm。

[0040] 如上所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,所述多孔喷丝板上喷丝孔的排列为长轴和/或短轴对称,相邻喷丝孔的间距大于等于喷丝孔的导孔直径加上1.5mm;椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.3~1.8。

[0041] 当喷丝板的有效面积相同时,由于椭圆形的周长大于圆形的周长,喷丝孔椭圆形排列的层数小于圆形排列的层数,喷丝孔椭圆形排列的孔数大于圆形排列的孔数,因此,喷丝孔椭圆形排列有利于环吹风的冷却,提高环吹风的冷却效率,制备的纤维性能也更加优良。长轴与短轴长度的比值越接近于1,椭圆越近似于圆,冷却效率和冷却效果的差别不大;长轴与短轴长度的比值为1.3时,冷却效果显著提高,单圈孔数相应增加16%;长轴与短轴长度的比值为1.8时,冷却效果提高较大,单圈孔数相应增加33%,相同孔数情况下,本发明的椭圆形排列比常规同心圆排列的圈数减少,易于冷却风吹透,使内外圈的纤维冷却条件更均匀;长轴与短轴长度的比值大于1.8时,椭圆偏向于形成扁平的形状,不易打孔,同时冷却效果不再升高。因此,系列椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.3~1.8,能够达到较高的冷却效率和较好的冷却效果。

[0042] 如上所述的一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,所述喷丝孔的导孔直径为1.5~2.5mm;所述喷丝板的喷丝孔数大于等于192,所述喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为圆形、正方形、菱形、一字型、三角型、三叶型、中空型或扁平型。

[0043] 本发明的原理为:

[0044] 本发明的高均匀性车模聚酯工业丝的原料为改性聚酯,改性聚酯大分子中含有的

含支链的二元醇链段,当温度高于玻璃化温度时,支链先于主链运动,使自由体积的增加幅度远远大于无支链的聚酯大分子链的特性,自由体积的增加提高了微小颗粒进入聚酯内部的程度,经改性聚酯制备的工业丝的自由体积远远大于同等温度下无支链的工业丝,有利于降低其熔体粘度。

[0045] 本发明的喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,喷丝板的有效面积相同时,喷丝孔椭圆形排列的层数小于圆形排列的层数,环吹风更容易吹透纺丝细流,纺丝细流的冷却效果更好,制备的工业丝也更加优良。喷丝板的有效面积相同时,喷丝孔椭圆形排列的孔数大于圆形排列的孔数,椭圆形排列能够实现更大程度的冷却,显著提高冷却效率。

[0046] 有益效果:

[0047] 本发明所得的高均匀性车模聚酯工业丝的原料为改性聚酯,改性聚酯大分子中含有的含支链的二元醇链段,当温度高于玻璃化温度时,支链先于主链运动,使自由体积的增加幅度远远大于无支链的聚酯大分子链的特性,自由体积的增加有利于降低熔体粘度,改善其加工性能。

[0048] 本发明所得的高均匀性车模聚酯工业丝的原料为改性聚酯,含支链的二元醇链段的引入对的改性聚酯的结构规整性没有大的破坏,保持了聚酯纤维的优良性能。

[0049] 本发明的高均匀性车模聚酯工业丝喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,喷丝板的有效面积相同时,喷丝孔椭圆形排列的层数小于圆形排列的层数,环吹风更容易吹透纺丝细流,纺丝细流的冷却效果更好,制备的纤维性能也更加优良。

[0050] 本发明的高均匀性车模聚酯工业丝喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,喷丝板的有效面积相同时,喷丝孔椭圆形排列的孔数大于圆形排列的孔数,椭圆形排列能够实现更大程度的冷却,显著提高冷却效率。

附图说明

[0051] 图1为374个喷丝孔的椭圆形排列图,喷丝孔的孔径为2.0mm,椭圆长轴与短轴的长度比值为1.3;

[0052] 图2为370个喷丝孔的圆形排列图,喷丝孔的孔径为2.0mm;

[0053] 图3为382个喷丝孔的椭圆形排列图,喷丝孔的孔径为2.0mm,椭圆长轴与短轴的长度比值为1.6。

具体实施方式

[0054] 下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不用来限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0055] 实施例1

[0056] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0057] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0058] 将摩尔比为1:1.3的对苯二甲酸与2-戊基-1,3丙二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为50wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.3%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,

酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为常压,温度为180℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的90%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0059] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0060] 将摩尔比为1:1.2对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为常压,温度为250℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的90%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0061] (3) 改性聚酯的制备:

[0062] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为2%,搅拌混合15分钟,在加入量为对苯二甲酸总重量的0.01%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.01%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力为500Pa,温度控制在260℃,反应时间为30分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为100Pa,反应温度控制在275℃,反应时间50分钟,制得改性聚酯。

[0063] 改性聚酯的数均分子量为15000,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-戊基-1,3丙二醇链段组成,含支链的二元醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2%。

[0064] 表1:实施例2-12主要技术参数

[0065]

实施例		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
步骤 (1)	对苯二甲酸与含支链的二元醇摩尔比	1:1.38	1:1.33	1:1.34	1:1.35	1:1.36	1:1.37	1:1.38	1:1.39	1:1.40	1:1.40	1:1.40
	含支链的二元醇	2-己基-1,3丙二醇	2-庚基-1,3丙二醇	2-辛基-1,3丙二醇	2-壬基-1,3丙二醇	2-癸基-1,3丙二醇	2-戊基-1,4丁二醇	2-己基-1,4丁二醇	2-庚基-1,4丁二醇	2-辛基-1,4丁二醇	2-壬基-1,4丁二醇	2-癸基-1,4丁二醇
	浓硫酸(浓度,占对苯二甲酸重量百分比)	55wt% 0.32%	55wt% 0.33%	55wt% 0.34%	55wt% 0.36%	55wt% 0.37%	55wt% 0.38%	55wt% 0.39%	55wt% 0.4%	55wt% 0.4%	60wt% 0.4%	55wt% 0.4%
	压力	0.13 MPa	0.12 MPa	0.13 MPa	0.14 MPa	0.15 MPa	0.16 MPa	0.17 MPa	0.17 MPa	0.17 MPa	0.18 MPa	0.2 MPa
	温度	181℃	183℃	184℃	185℃	186℃	187℃	188℃	188℃	188℃	189℃	200℃
步骤 (2)	对苯二甲酸和乙二醇摩尔比	1:1.3	1:1.31	1:1.32	1:1.33	1:1.34	1:1.36	1:1.37	1:1.37	1:1.38	1:1.39	1:1.6
	压力	0.12 MPa	0.23 MPa	0.13 MPa	0.24 MPa	0.15 MPa	0.16 MPa	0.17 MPa	0.17 MPa	0.18 MPa	0.19 MPa	0.2 MPa
	温度	251℃	252℃	253℃	254℃	255℃	256℃	257℃	257℃	258℃	259℃	256℃
步骤 (3)	对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值	2.1%	2.2%	2.3%	2.4%	2.5%	2.6%	2.7%	2.8%	3.0%	4.0%	4.5%

[0066] 实施例2

[0067] 实施例2的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合16分钟,在加入量为

对苯二甲酸总重量的0.011%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.02%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力490Pa,温度控制在262℃,反应时间为31分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力90Pa,反应温度控制在276℃,反应时间51分钟,制得改性聚酯。

[0068] 改性聚酯的数均分子量为16000,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-己基-1,3丙二醇链段组成,2-己基-1,3丙二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2.1%。

[0069] 实施例3

[0070] 实施例3的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合16分钟,在加入量为对苯二甲酸总重量的0.03%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.02%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力498Pa,温度控制在263℃,反应时间为32分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力90Pa,反应温度控制在277℃,反应时间57分钟,制得改性聚酯。

[0071] 改性聚酯的数均分子量为15900,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-庚基-1,3丙二醇链段组成,2-庚基-1,3丙二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2.2%。

[0072] 实施例4

[0073] 实施例4的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合17分钟,在加入量为对苯二甲酸总重量的0.033%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.023%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力为497Pa,温度控制在264℃,反应时间为33分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为80Pa,反应温度控制在278℃,反应时间58分钟,制得改性聚酯。

[0074] 改性聚酯的数均分子量为15800,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-辛基-1,3丙二醇链段组成,2-辛基-1,3丙二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2.3%。

[0075] 实施例5

[0076] 实施例5的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合17分钟,在加入量为对苯二甲酸总重量的0.034%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.024%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力496Pa,温度控制在265℃,反应时间为34分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为80Pa,反应温度控制在277℃,反应时间59分钟,制得改性聚酯。

[0077] 改性聚酯的数均分子量为15900,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-壬基-1,3丙二醇链段组成,2-壬基-1,3丙二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2.4%。

[0078] 实施例6

[0079] 实施例6的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要

的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸总重量的0.035%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.025%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力495Pa,温度控制在266℃,反应时间为35分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为70Pa,反应温度控制在278℃,反应时间60分钟,制得改性聚酯。

[0080] 改性聚酯的数均分子量为16000,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-癸基-1,3丙二醇链段组成,2-癸基-1,3丙二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2.5%。

[0081] 实施例7

[0082] 实施例7的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合19分钟,在加入量为对苯二甲酸总重量的0.036%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.025%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力496Pa,温度控制在267℃,反应时间为36分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为70Pa,反应温度控制在278℃,反应时间61分钟,制得改性聚酯。

[0083] 改性聚酯的数均分子量为16000,改性聚酯的数均分子量为16000,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-戊基-1,4丁二醇链段组成,2-戊基-1,4丁二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2.6%。

[0084] 实施例8

[0085] 实施例8的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合19分钟,在加入量为对苯二甲酸总重量的0.036%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.025%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力496Pa,温度控制在267℃,反应时间为36分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为70Pa,反应温度控制在278℃,反应时间61分钟,制得改性聚酯。

[0086] 改性聚酯的数均分子量为17000,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-己基-1,4丁二醇链段组成,2-己基-1,4丁二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2.7%。

[0087] 实施例9

[0088] 实施例9的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合16分钟,在加入量为对苯二甲酸总重量的0.04%的催化剂乙二醇锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.026%的稳定剂磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力497Pa,温度控制在268℃,反应时间为38分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为60Pa,反应温度控制在279℃,反应时间62分钟,制得改性聚酯。

[0089] 改性聚酯的数均分子量为17000,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-庚基-1,4丁二醇链段组成,2-庚基-1,4丁二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为2.8%。

[0090] 实施例10

[0091] 实施例10的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合17分钟,在加入量为对苯二甲酸总重量的0.03%的催化剂乙二醇锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.027%的稳定剂磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力498Pa,温度控制在269℃,反应时间为39分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为60Pa,反应温度控制在278℃,反应时间64分钟,制得改性聚酯。

[0092] 改性聚酯的数均分子量为17000,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-辛基-1,4丁二醇链段组成,2-辛基-1,4丁二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为3%。

[0093] 实施例11

[0094] 实施例11的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸总重量的0.04%的催化剂乙二醇锑和加入量为对苯二甲酸总重量的0.03%的稳定剂磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力497Pa,温度控制在260℃,反应时间为40分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为60Pa,反应温度控制在277℃,反应时间63分钟,制得改性聚酯。

[0095] 改性聚酯的数均分子量为18000,改性聚酯由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-壬基-1,4丁二醇链段组成,2-壬基-1,4丁二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4%。

[0096] 实施例12

[0097] 实施例12的改性聚酯的制备方法,其中改性聚酯的制备过程同实施例1,其中主要的技术参数参见表1;在步骤(3)加入对苯二甲酸二元醇酯后,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.038%的催化剂醋酸锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.03%的稳定剂亚磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力497Pa,温度控制在265℃,反应时间为42分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为40Pa,反应温度控制在277℃,反应时间70分钟,制得改性聚酯。

[0098] 制得的改性聚酯的数均分子量为26000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-癸基-1,4丁二醇链段组成,2-癸基-1,4丁二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4%。

[0099] 实施例13

[0100] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0101] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0102] 将摩尔比为1:1.5的对苯二甲酸与2-癸基-1,6己二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为60wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.5%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.3MPa,温度为240℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0103] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0104] 将摩尔比为1:2.0对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,

酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.3MPa,温度为260℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0105] (3) 改性聚酯的制备:

[0106] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为5%,搅拌混合20分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.05%的催化剂醋酸锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.05%的稳定剂亚磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力为450Pa,温度控制在270℃,反应时间为50分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为30Pa,反应温度控制在280℃,反应时间90分钟,制得改性聚酯。

[0107] 制得的改性聚酯的数均分子量为30000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-癸基-1,6己二醇链段组成,2-癸基-1,6己二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为5%。

[0108] 实施例14

[0109] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0110] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0111] 将摩尔比为1:1.47的对苯二甲酸与2-壬基-1,6己二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为60wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.47%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为220℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0112] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0113] 将摩尔比为1:1.8对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.27MPa,温度为258℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0114] (3) 改性聚酯的制备:

[0115] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4%,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.04%的催化剂乙二醇锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.04%的稳定剂磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力460Pa,温度控制在263℃,反应时间为47分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力40Pa,反应温度控制在278℃,反应时间85分钟,制得改性聚酯。

[0116] 制得的改性聚酯的数均分子量为28000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-壬基-1,6己二醇链段组成,2-壬基-1,6己二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4%。

[0117] 实施例15

[0118] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0119] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0120] 将摩尔比为1:1.46的对苯二甲酸与2-辛基-1,6己二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为60wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.49%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为233℃,当酯化反应中的水馏

出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0121] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0122] 将摩尔比为1:1.8对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为259℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0123] (3) 改性聚酯的制备:

[0124] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.5%,搅拌混合19分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.044%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.046%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力490Pa,温度控制在269℃,反应时间为48分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力40Pa,反应温度控制在279℃,反应时间87分钟,制得改性聚酯。

[0125] 制得的改性聚酯的数均分子量为29000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-辛基-1,6己二醇链段组成,2-辛基-1,6己二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.5%。

[0126] 实施例16

[0127] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0128] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0129] 将摩尔比为1:1.49的对苯二甲酸与2-庚基-1,6己二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为60wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.48%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为230℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0130] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0131] 将摩尔比为1:1.8对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为258℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0132] (3) 改性聚酯的制备:

[0133] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.7%,搅拌混合19分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.048%的催化剂乙二醇锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.047%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力460Pa,温度控制在267℃,反应时间为48分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力40Pa,反应温度控制在279℃,反应时间83分钟,制得改性聚酯。

[0134] 制得的改性聚酯的数均分子量为27000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-庚基-1,6己二醇链段组成,2-庚基-1,6己二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.7%。

[0135] 实施例17

[0136] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0137] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0138] 将摩尔比为1:1.467的对苯二甲酸与2-己基-1,6己二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为60wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.47%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.27MPa,温度为236℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0139] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0140] 将摩尔比为1:1.89对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为258℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0141] (3) 改性聚酯的制备:

[0142] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.3%,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.04%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.041%的稳定剂亚磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力490Pa,温度控制在268℃,反应时间为48分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力40Pa,反应温度控制在278℃,反应时间85分钟,制得改性聚酯。

[0143] 制得的改性聚酯的数均分子量为29000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-己基-1,6己二醇链段组成,2-己基-1,6己二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.3%。

[0144] 实施例18

[0145] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0146] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0147] 将摩尔比为1:1.48的对苯二甲酸与2-戊基-1,6己二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为55wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.46%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为230℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0148] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0149] 将摩尔比为1:1.88对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为256℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0150] (3) 改性聚酯的制备:

[0151] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.7%,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.047%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.047%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力480Pa,温度控制在265℃,反应时间为47分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力40Pa,反应温度控制在279℃,反应时间85分钟,制得改性聚酯。

[0152] 制得的改性聚酯的数均分子量为28000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-戊基-1,6己二醇链段组成,2-戊基-1,6己二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.7%。

[0153] 实施例19

[0154] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0155] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0156] 将摩尔比为1:1.46的对苯二甲酸与2-癸基-1,5戊二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为55wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.47%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为238℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0157] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0158] 将摩尔比为1:1.9对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为259℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%以上时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0159] (3) 改性聚酯的制备:

[0160] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.7%,搅拌混合19分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.046%的催化剂醋酸锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.048%的稳定剂亚磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力为446Pa,温度控制在267℃,反应时间为49分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为40Pa,反应温度控制在278℃,反应时间87分钟,制得改性聚酯。

[0161] 制得的改性聚酯的数均分子量为29000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-癸基-1,5戊二醇链段组成,2-癸基-1,5戊二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.7%。

[0162] 实施例20

[0163] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0164] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0165] 将摩尔比为1:1.46的对苯二甲酸与2-壬基-1,5戊二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为60wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.46%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.26MPa,温度为221℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0166] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0167] 将摩尔比为1:1.89对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.25MPa,温度为259℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0168] (3) 改性聚酯的制备:

[0169] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.1%,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.041%的催化剂乙二醇锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.042%的稳定剂磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力460Pa,温度控制在265℃,反应时间为47分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力40Pa,反应温度控制在278℃,

反应时间85分钟,制得改性聚酯。

[0170] 制得的改性聚酯的数均分子量为28000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-壬基-1,5戊二醇链段组成,2-壬基-1,5戊二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.1%。

[0171] 实施例21

[0172] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0173] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0174] 将摩尔比为1:1.43的对苯二甲酸与2-辛基-1,5戊二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为60wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.47%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.27MPa,温度为235℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0175] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0176] 将摩尔比为1:1.78对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.26MPa,温度为255℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0177] (3) 改性聚酯的制备:

[0178] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.3%,搅拌混合17分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.043%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.049%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力490Pa,温度控制在268℃,反应时间为46分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力40Pa,反应温度控制在275℃,反应时间85分钟,制得改性聚酯。

[0179] 制得的改性聚酯的数均分子量为28000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-辛基-1,5戊二醇链段组成,2-辛基-1,5戊二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.3%。

[0180] 实施例22

[0181] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0182] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0183] 将摩尔比为1:1.43的对苯二甲酸与2-庚基-1,5戊二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为55wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.45%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.29MPa,温度为235℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0184] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0185] 将摩尔比为1:1.87对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.27MPa,温度为255℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0186] (3) 改性聚酯的制备:

[0187] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.6%,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.047%的催化剂乙二醇锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.04%

的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力470Pa,温度控制在268℃,反应时间为45分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力40Pa,反应温度控制在279℃,反应时间83分钟,制得改性聚酯。

[0188] 制得的改性聚酯的数均分子量为29000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-庚基-1,5戊二醇链段组成,2-庚基-1,5戊二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.6%。

[0189] 实施例23

[0190] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0191] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0192] 将摩尔比为1:1.457的对苯二甲酸与2-己基-1,5戊二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为55%,加入量为对苯二甲酸重量的0.46%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为239℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0193] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0194] 将摩尔比为1:1.81对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.27MPa,温度为255℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0195] (3) 改性聚酯的制备:

[0196] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.41%,搅拌混合19分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.042%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.048%的稳定剂亚磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力495Pa,温度控制在265℃,反应时间为45分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力50Pa,反应温度控制在275℃,反应时间85分钟,制得改性聚酯。

[0197] 制得的改性聚酯的数均分子量为28000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-己基-1,5戊二醇链段组成,2-己基-1,5戊二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.41%。

[0198] 实施例24

[0199] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0200] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0201] 将摩尔比为1:1.47的对苯二甲酸与2-戊基-1,5戊二醇配成浆料加入反应器中,在浓度为55wt%,加入量为对苯二甲酸重量的0.48%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.27MPa,温度为245℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0202] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0203] 将摩尔比为1:1.81对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.27MPa,温度为259℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0204] (3) 改性聚酯的制备:

[0205] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.67%,搅拌混合19分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.041%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.042%的稳定剂磷酸三苯酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力485Pa,温度控制在268℃,反应时间为46分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力50Pa,反应温度控制在275℃,反应时间89分钟,制得改性聚酯。

[0206] 制得的改性聚酯的数均分子量为29000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段和2-戊基-1,5戊二醇链段组成,2-戊基-1,5戊二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.67%。

[0207] 实施例25

[0208] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0209] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0210] 将摩尔比为1:1.45的对苯二甲酸与2-己基-1,5戊二醇和2-戊基-1,4丁二醇的混合物配成浆料加入反应器中,其中2-己基-1,5戊二醇和2-戊基-1,4丁二醇的摩尔比为3:1,在浓度为55%,加入量为对苯二甲酸重量的0.49%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.26MPa,温度为236℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0211] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0212] 将摩尔比为1:1.8对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为258℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0213] (3) 改性聚酯的制备:

[0214] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.4%,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.042%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.047%的稳定剂亚磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力495Pa,温度控制在265℃,反应时间为49分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力50Pa,反应温度控制在278℃,反应时间88分钟,制得改性聚酯。

[0215] 制得的改性聚酯的数均分子量为29000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段、2-己基-1,5戊二醇链段和2-戊基-1,4丁二醇链段组成,2-己基-1,5戊二醇链段与2-戊基-1,4丁二醇链段的总和与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.4%。

[0216] 实施例26

[0217] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0218] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0219] 将摩尔比为1:1.45的对苯二甲酸和的2-辛基-1,6己二醇与2-戊基-1,5戊二醇的混合物配成浆料加入反应器中,其中2-辛基-1,6己二醇与2-戊基-1,5戊二醇的摩尔比为3:2,在浓度为60%,加入量为对苯二甲酸重量的0.45%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为239℃,当酯化反应中的

水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0220] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0221] 将摩尔比为1:1.84对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.29MPa,温度为255℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0222] (3) 改性聚酯的制备:

[0223] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.6%,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.0423%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.045%的稳定剂亚磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力495Pa,温度控制在265℃,反应时间为45分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力50Pa,反应温度控制在278℃,反应时间85分钟,制得改性聚酯。

[0224] 制得的改性聚酯的数均分子量为28000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段、2-辛基-1,6己二醇链段和2-戊基-1,5戊二醇链段组成,2-辛基-1,6己二醇链段和2-戊基-1,5戊二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.6%。

[0225] 实施例27

[0226] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0227] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0228] 将摩尔比为1:1.45的对苯二甲酸与2-己基-1,5戊二醇和2-戊基-1,4丁二醇的混合物配成浆料加入反应器中,其中2-己基-1,5戊二醇和2-戊基-1,4丁二醇的摩尔比为3:1,在浓度为55%,加入量为对苯二甲酸重量的0.49%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.26MPa,温度为236℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的96%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0229] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0230] 将摩尔比为1:1.8对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.28MPa,温度为258℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0231] (3) 改性聚酯的制备:

[0232] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.4%,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.042%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.047%的稳定剂亚磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力495Pa,温度控制在265℃,反应时间为49分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力50Pa,反应温度控制在278℃,反应时间88分钟,制得改性聚酯。

[0233] 制得的改性聚酯的数均分子量为29000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段、2-己基-1,5戊二醇链段和2-戊基-1,4丁二醇链段组成,2-己基-1,5戊二醇链段与2-戊基-1,4丁二醇链段的总和与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.4%。

[0234] 实施例28

[0235] 一种改性聚酯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0236] (1) 对苯二甲酸二元醇酯的制备:

[0237] 将摩尔比为1:1.45的对苯二甲酸与2-辛基-1,3丙二醇、2-戊基-1,4丁二醇和2-己基-1,6己二醇的混合物配成浆料加入反应器中,其中2-辛基-1,3丙二醇、2-戊基-1,4丁二醇和2-己基-1,6己二醇的摩尔比为3:2:1,在浓度为60%,加入量为对苯二甲酸重量的0.47%的浓硫酸的催化作用下,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.29MPa,温度为235℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸二元醇酯;

[0238] (2) 对苯二甲酸乙二醇酯的制备:

[0239] 将摩尔比为1:1.8对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入反应器中,进行酯化反应,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.27MPa,温度为258℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的92%时为酯化反应终点,得到对苯二甲酸乙二醇酯;

[0240] (3) 改性聚酯的制备:

[0241] 在步骤(2)中的酯化反应结束后,加入步骤(1)中制备的对苯二甲酸二元醇酯,对苯二甲酸二元醇酯与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比值为4.71%,搅拌混合18分钟,在加入量为对苯二甲酸重量的0.04%的催化剂三氧化二锑和加入量为对苯二甲酸重量的0.041%的稳定剂亚磷酸三甲酯的作用下,在负压的条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力490Pa,温度控制在268℃,反应时间为49分钟;然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力50Pa,反应温度控制在277℃,反应时间84分钟,制得改性聚酯。

[0242] 制得的改性聚酯的数均分子量为29000,由对苯二甲酸链段、乙二醇链段、带支链的二醇链段组成,其中带支链的二醇链段为2-辛基-1,3丙二醇链段、2-戊基-1,4丁二醇链段和2-己基-1,6己二醇链段组成,带支链的二醇链段与乙二醇链段的摩尔百分比值为4.71%。

[0243] 实施例29

[0244] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,高均匀性车模聚酯工业丝采用多孔喷丝板制得,喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线。

[0245] 如图1所示,椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.3,相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.5mm,喷丝板为圆形喷丝板,圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值为11mm,喷丝孔的导孔直径为2.0mm,喷丝板的喷丝孔数为374,喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为圆形。

[0246] 实施例1制得的改性聚酯经固相缩聚增粘、计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝,其中挤出的温度为290℃;冷却的风温为20℃;上油的上油率为0.4wt%,卷绕的速度为2600m/min。

[0247] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝的断裂强度为7.9cN/dtex;线密度偏差率为0.6%,断裂强度CV值为1.8%,断裂伸长CV值为4.5%,断裂伸长为20.0,在260℃下,熔体粘度下降11%,在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,干热收缩率为6.8%。

[0248] 实施例30

[0249] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,高均匀性车模聚酯工业丝采用多孔喷丝板制得,喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线。

[0250] 如图3所示,椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.6,相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.5mm,喷丝板为圆形喷丝板,圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值为11mm,喷丝孔的导孔直径为2.0mm,喷丝板的喷丝孔数为382,喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为圆形。

[0251] 实施例1制得的改性聚酯经固相缩聚增粘、计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝,其中挤出的温度为290℃;冷却的风温为20℃;上油的上油率为0.4wt%,卷绕的速度为2600m/min。

[0252] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝的断裂强度为8.2cN/dtex;线密度偏差率为0.7%,断裂强度CV值为1.7%,断裂伸长CV值为4.8%,断裂伸长为20.0,在260℃下,熔体粘度下降11%,在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,干热收缩率为6.5%。

[0253] 对比例1

[0254] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,高均匀性车模聚酯工业丝采用多孔喷丝板制得,喷丝板上喷丝孔的排列方式为圆形排列,圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心圆上,同心圆为系列圆形。如图2所示,相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.5mm,喷丝板为圆形喷丝板,圆形喷丝板的直径与系列圆形最大的直径的差值为11mm,喷丝孔的导孔直径为2.0mm,喷丝板的喷丝孔数为370,喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为圆形。

[0255] 实施例1制得的改性聚酯经固相缩聚增粘、计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝,其中挤出的温度为290℃;冷却的风温为20℃;上油的上油率为0.4wt%,卷绕的速度为2600m/min。

[0256] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝的断裂强度为7.9cN/dtex;线密度偏差率为1%,断裂强度CV值为1.9%,断裂伸长CV值为5.3%,断裂伸长为20.1,在260℃下,熔体粘度下降11%,在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,干热收缩率为6.75%。

[0257] 与实施例29对比可以看出,喷丝板的有效面积相同时,喷丝孔数相近时(圆形排列喷丝孔数为370,椭圆形排列喷丝孔数为374),椭圆形排列的喷丝孔层数为6,小于圆形排列的喷丝孔层数8,冷却效果更好;与实施例30对比可以看出,喷丝板的有效面积相同时,椭圆形排列的喷丝孔层数为5,小于圆形排列的喷丝孔层数8,冷却效果更好,椭圆形排列的喷丝孔的孔数382大于圆形排列的喷丝孔的孔数370,冷却效率更高。纤维性能的对比结果表明,实施例29和实施例30制得的纤维线密度偏差率、断裂强度CV值、断裂伸长CV值小于对比例1,说明相同工艺条件下,采用喷丝孔椭圆形排列的喷丝板制得的纤维性能优于采用喷丝板圆形排列的喷丝板。

[0258] 实施例31~33

[0259] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,采用多孔喷丝板制得,喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线。

[0260] 喷丝孔的排列为长轴对称,椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.4,相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.6mm,喷丝板为圆形喷丝板,圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值为12mm,喷丝孔的导孔直径为1.5mm,喷丝板的喷丝孔数位192,喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为正方形。

[0261] 高均匀性车模聚酯工业丝经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝,其中挤出的温度为290℃;冷却的风温为30℃;上油的上油率为0.4wt%,卷绕的速度为3400m/min。

[0262] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝在280℃下,熔体粘度下降百分数,常温下工业丝的力学性能数据,以及在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,工业丝的干热收缩率如下表。

[0263]

实施例	改性聚酯来源	断裂强度(cN/dtex)	断裂伸长率(%)	熔体粘度下降值(%)	线密度偏差率(%)	断裂强度 CV 值(%)	断裂伸长 CV 值(%)	干热收缩率(%)
31	实施例 2	7.9	20	10	1.0	2.0	5.5	6.5
32	实施例 3	7.8	20.5	15	0.6	1.8	4.6	7.5
33	实施例 4	7.8	20.2	20	0.5	1.0	4.3	7

[0264] 实施例34~36

[0265] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,采用多孔喷丝板制得,喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线。

[0266] 喷丝孔的排列为长轴对称,椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.4,相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.6mm,喷丝板为圆形喷丝板,圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值为12mm,喷丝孔的导孔直径为1.5mm,喷丝板的喷丝孔数位192,喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为正方形。

[0267] 高均匀性车模聚酯工业丝经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝,挤出的温度为290℃;冷却的风温为22℃;上油的上油率为0.7wt%,卷绕的速度为3200m/min。

[0268] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝在290℃下熔体粘度下降百分比,常温下工业丝的力学性能数据,以及在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,工业丝的干热收缩率如下表。

[0269]

实施例	改性聚酯来源	断裂强度(cN/dtex)	断裂伸长率(%)	熔体粘度下降值(%)	线密度偏差率(%)	断裂强度 CV 值(%)	断裂伸长 CV 值(%)	干热收缩率(%)
34	实施例 5	7.9	20.0	10	0.8	1.8	4.0	6.6
35	实施例 6	8.0	17.5	11	0.7	1.5	4.6	6.9
36	实施例 7	8.1	20.4	16	0.6	1.4	4.8	7.1

[0270] 实施例37~39

[0271] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,采用多孔喷丝板制得,喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线。

[0272] 喷丝孔的排列为长轴对称,椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.4,相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.6mm,喷丝板为圆形喷丝板,圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值为12mm,喷丝孔的导孔直径为1.5mm,喷丝板的喷丝孔数位192,喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为正方形。

[0273] 高均匀性车模聚酯工业丝经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝,其中挤出的温度为310℃;冷却的风温为28℃;上油的上油率为0.8wt%,卷绕的速度为3300m/min。

[0274] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝在270℃下熔体粘度下降百分数,常温下工业丝的力学性能数据,以及在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,工业丝的干热收缩率如下表。

[0275]

实施例	改性聚酯来源	断裂强度(cN/dtex)	断裂伸长率(%)	熔体粘度下降值(%)	线密度偏差率(%)	断裂强度CV值(%)	断裂伸长CV值(%)	干热收缩率(%)
37	实施例 8	8.3	20.0	10	0.5	2.0	4.9	6.9
38	实施例 9	8.2	20.2	18	0.7	1.8	4.6	6.7
39	实施例 10	8.1	20.5	17	0.9	1.7	5.3	6.9

[0276] 实施例40~42

[0277] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,采用多孔喷丝板制得,喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线。

[0278] 喷丝孔的排列为长轴对称,椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.4,相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.6mm,喷丝板为圆形喷丝板,圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值为12mm,喷丝孔的导孔直径为1.5mm,喷丝板的喷丝孔数位192,喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为正方形。

[0279] 高均匀性车模聚酯工业丝经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝,其中挤出的温度为300℃;冷却的风温为28℃;上油的上油率为0.5wt%,卷绕的速度为3000m/min。

[0280] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝在260℃下熔体粘度下降百分比,常温下工业丝的力学性能数据,以及在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,工业丝的干热收缩率如下表。

[0281]

实施例	改性聚酯来源	断裂强度 (cN/dtex)	断裂伸长率(%)	熔体粘度下降值(%)	线密度偏差率(%)	断裂强度 CV 值(%)	断裂伸长 CV 值(%)	干热收缩率(%)
40	实施例 11	8.2	19.0	10	0.5	2.0	5.0	6.7
41	实施例 12	8.3	17.5	11	0.47	1.8	4.8	6.05
42	实施例 13	7.9	20.1	11.7	0.46	1.4	4.6	6.8

[0282] 实施例43~45

[0283] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,采用多孔喷丝板制得,喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线。

[0284] 喷丝孔的排列为长轴对称,椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.4,相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.6mm,喷丝板为圆形喷丝板,圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值为12mm,喷丝孔的导孔直径为1.5mm,喷丝板的喷丝孔数位192,喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为正方形。

[0285] 高均匀性车模聚酯工业丝经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝,其中挤出的温度为290℃;冷却的风温为30℃;上油的上油率为0.4wt%,卷绕的速度为3400m/min。

[0286] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝在280℃下,熔体粘度,常温下工业丝的力学性能数据,以及在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,工业丝的干热收缩率如下表。

[0287]

实施例	改性聚酯来源	断裂强度 (cN/dtex)	断裂伸长率 (%)	熔体粘度下降值(%)	线密度偏差率 (%)	断裂强度 CV 值(%)	断裂伸长 CV 值(%)	干热收缩率(%)
43	实施例 14	7.9	20.0	10	0.7	1.7	4.0	6.9
44	实施例 15	7.8	18.4	11	0.8	2.0	5.0	6.6
45	实施例 16	7.8	18.8	11.7	0.6	1.6	5.3	6.7

[0288] 实施例46~48

[0289] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,采用多孔喷丝板制得,喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线。

[0290] 喷丝孔的排列为长轴对称,椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.4,相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.6mm,喷丝板为圆形喷丝板,圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值为12mm,喷丝孔的导孔直径为1.5mm,喷丝板的喷丝孔数位192,喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为正方形。

[0291] 高均匀性车模聚酯工业丝经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝,其中挤出的温度为310℃;冷却的风温为30℃;上油的上

油率为0.7wt%，卷绕的速度为3200m/min。

[0292] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝在280℃下熔体粘度下降百分数，常温下工业丝的力学性能数据，以及在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下，工业丝的干热收缩率如下表。

[0293]

实施例	改性聚酯来源	断裂强度 (cN/dtex)	断裂伸长率(%)	熔体粘度下降 值(%)	线密度 偏差率 (%)	断裂强度 CV 值 (%)	断裂伸长 CV 值 (%)	干热收缩率(%)
46	实施例 17	88.3	20.5	10	0.5	2.0	4.0	6.7
47	实施例 18	7.9	19.5	10	0.47	1.8	4.6	7.4
48	实施例 19	7.7	18.1	11.7	0.46	1.7	5.3	7.2

[0294] 实施例49~51

[0295] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法，采用多孔喷丝板制得，喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列，椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上，同心椭圆为系列椭圆，所有椭圆的长轴共线，且短轴共线。

[0296] 喷丝孔的排列为长轴对称，椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.4，相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.6mm，喷丝板为圆形喷丝板，圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值为12mm，喷丝孔的导孔直径为1.5mm，喷丝板的喷丝孔数位192，喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为正方形。

[0297] 高均匀性车模聚酯工业丝经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕，制得高均匀性车模聚酯工业丝，其中挤出的温度为300℃；冷却的风温为25℃；上油的上油率为0.6wt%，卷绕的速度为2800m/min。

[0298] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝在280℃下熔体粘度，常温下工业丝的力学性能数据，以及在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下，工业丝的干热收缩率如下表。

[0299]

实施 例	改性 聚酯 来源	断裂 强度 (cN/dt ex)	断裂 伸长 率(%)	熔体 粘度 下降 值(%)	线密 度偏 差率 (%)	断裂 强度 CV 值 (%)	断裂 伸长 CV 值 (%)	干热 收缩 率(%)
49	实施 例 20	7.8	20.0	16	0.5	2.0	5.0	6.9
50	实施 例 21	8.3	19.5	15	0.8	1.8	4.6	7.0
51	实施 例 22	8.2	19.9	20	0.8	1.7	4.3	7.0

[0300] 实施例52~57

[0301] 一种高均匀性车模聚酯工业丝的制备方法,采用多孔喷丝板制得,喷丝板上喷丝孔的排列方式为椭圆形排列,椭圆形排列是指喷丝孔的孔中心位于同心椭圆上,同心椭圆为系列椭圆,所有椭圆的长轴共线,且短轴共线。

[0302] 喷丝孔的排列为长轴对称,椭圆的长轴与短轴长度的比值为1.4,相邻喷丝孔的间距等于喷丝孔的导孔直径加上1.6mm,喷丝板为圆形喷丝板,圆形喷丝板的直径与系列椭圆最大的长轴长度的差值为12mm,喷丝孔的导孔直径为1.5mm,喷丝板的喷丝孔数位192,喷丝板的喷丝微孔的横截面形状为正方形。

[0303] 高均匀性车模聚酯工业丝经计量、多孔喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得高均匀性车模聚酯工业丝,其中挤出的温度为320℃;冷却的风温为30℃;上油的上油率为0.8wt%,卷绕的速度为3400m/min。

[0304] 制得的高均匀性车模聚酯工业丝在280℃下熔体粘度下降百分比,常温下工业丝的力学性能数据,以及在温度为177℃×10min×0.05cN/dtex的测试条件下,工业丝的干热收缩率如下表。

[0305]

实施例	改性聚酯来源	断裂强度 (cN/dtex)	断裂伸长率 (%)	熔体粘度下降 值(%)	线密度 偏差率 (%)	断裂强度 CV 值(%)	断裂伸长 CV 值(%)	干热收缩率 (%)
52	实施例 23	8.4	19.0	10	0.5	1.0	4.0	6
53	实施例 24	8.3	20.5	11	0.47	1.8	4.6	6.8
54	实施例 25	7.9	20.4	11.7	0.46	1.5	5.4	6.8
55	实施例 26	8.4	19.0	10	0.5	2.0	5.3	6.7
56	实施例 27	8.2	20.5	11	0.47	1.8	4.6	7.0
57	实施例 28	8.3	19.1	11.7	0.46	1.7	5.2	6.9

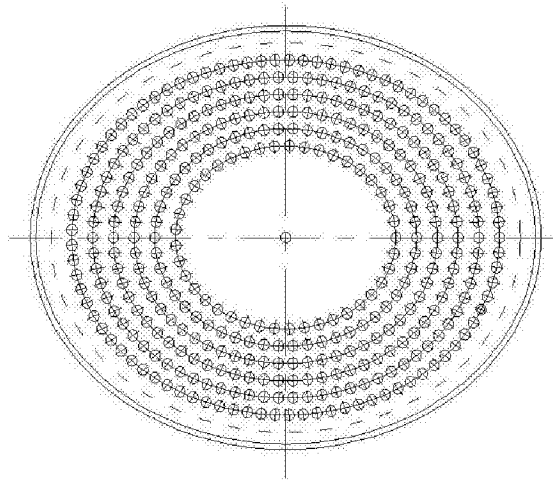


图1

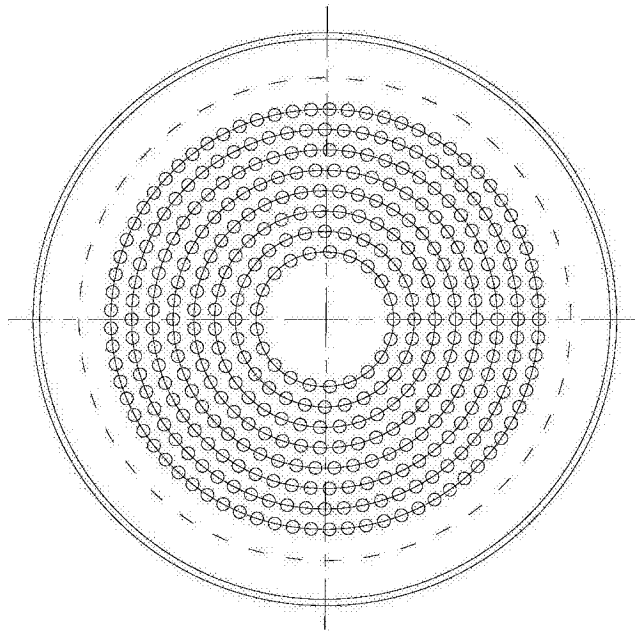


图2

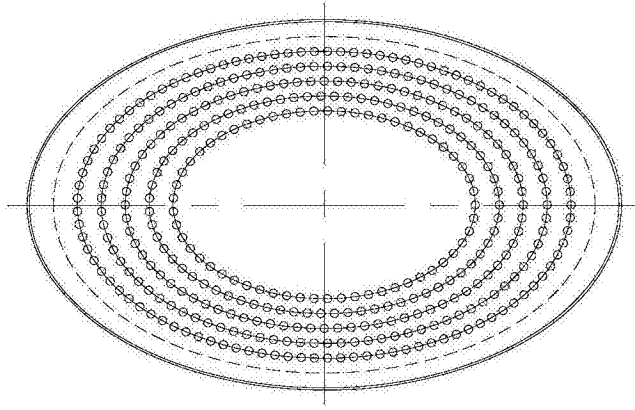


图3