



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104562694 B

(45)授权公告日 2016.10.05

(21)申请号 201410851758.6

*D01F 6/92*(2006.01)

(22)申请日 2014.12.31

*D01F 1/10*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

*C08G 63/183*(2006.01)

申请公布号 CN 104562694 A

*C07C 229/08*(2006.01)

*C07C 227/18*(2006.01)

(43)申请公布日 2015.04.29

(56)对比文件

(73)专利权人 江苏恒力化纤股份有限公司

US 5593705 A,1997.01.14,全文.

地址 215226 江苏省苏州市吴江市盛泽镇

JP 特开平9-316184 A,1997.12.09,全文.

南麻开发区恒力路1号

CN 102797056 A,2012.11.28,全文.

(72)发明人 赵慧荣 杨大矛 范晓兵 蔡明建

CN 103044865 A,2013.04.17,全文.

宋光坤 孙晓华

CN 103556285 A,2014.02.05,全文.

审查员 郭开银

(51)Int.Cl.

*D06M 15/53*(2006.01)

*D06M 13/292*(2006.01)

*D06M 13/236*(2006.01)

*D06M 15/657*(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

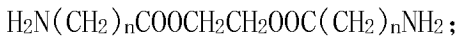
一种超低收缩拒水聚酯工业丝及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种超低收缩拒水聚酯工业丝及其制备方法,所述的超低收缩拒水聚酯工业丝由改性聚酯纺丝而得。本发明利用氨基脂肪酸乙二醇酯在一定温度条件时,自由体积的增加幅度远远大于聚酯大分子链的特性,提高了有机氟拒水拒油整理剂与聚酯纤维的界面结合性能;同时由于氨基脂肪酸乙二醇酯分子中在首位氨基的存在,增加其与聚酯大分子链之间的氢键作用,最大限度地减少了迁移。同时对聚酯结构规整性、结晶性没有破坏,保持了聚酯的优良性能;所述超低收缩拒水聚酯工业丝的芯吸高度 $\leq 0.8\text{mm}$ 。所述超低收缩拒水聚酯工业丝可用于产业用纺织品等需要拒水拒油的场合。

1. 一种超低收缩拒水聚酯工业丝,其特征是:所述超低收缩拒水聚酯工业丝是指表面包覆拒水涂层的改性聚酯工业丝;所述拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂;所述超低收缩拒水聚酯工业丝由改性聚酯纺丝而得,所述改性聚酯由聚酯与氨基脂肪酸乙二醇酯构成,所述氨基脂肪酸乙二醇酯分散在所述聚酯的分子链间,且所述氨基脂肪酸乙二醇酯与所述聚酯的分子链间有氢键作用,使所述氨基脂肪酸乙二醇酯与所述聚酯的分子链的相对位置固定;所述氨基脂肪酸乙二醇酯占所述超低收缩拒水聚酯工业丝的重量百分比为0.5~2.5%;所述超低收缩拒水聚酯工业丝在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为 $1.9\pm 0.25\%$ ,芯吸高度 $\leq 0.8\text{mm}$ ;

所述氨基脂肪酸乙二醇酯的分子结构式为:



其中, $n=10\sim 50$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝,其特征在于,所述超低收缩拒水聚酯工业丝的线密度偏差率 $\leq 1.5\%$ ,断裂强度 $\geq 7.0\text{cN/dtex}$ ,断裂强度CV值 $\leq 2.5\%$ ,断裂伸长率为 $20.0\pm 2.0\%$ ,断裂伸长CV值 $\leq 7.0\%$ 。

3. 如权利要求1所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,其特征是:由改性聚酯的高粘切片经计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得超低收缩拒水聚酯工业丝;

所述挤出的温度为 $290\sim 320^\circ\text{C}$ ;

所述冷却的风温为 $20\sim 25^\circ\text{C}$ ;

所述拉伸温度: $70\sim 130^\circ\text{C}$ ;

所述热定型温度: $150\sim 220^\circ\text{C}$ ;

所述上油的上油率为 $0.6\sim 0.9\text{wt}\%$ ;

所述卷绕的速度为 $2600\sim 3400\text{m/min}$ ;

所述改性聚酯的高粘切片的制备步骤包括:

(1)氨基脂肪酸乙二醇酯的制备:

1)将二元脂肪酸与甲醇以1:1.5摩尔比的量加入反应器中,在浓硫酸的催化下,加热到 $80\sim 110^\circ\text{C}$ ,回流酯化,冷却,分离提纯得到二元脂肪酸单甲酯;所述二元脂肪酸为十二烷二羧酸到五十二烷二羧酸中的一种;

2)将所述二元脂肪酸单甲酯、四乙酸铅和溴化锂按摩尔比1:1:1溶在苯中,其中二元脂肪酸单甲酯的浓度为 $0.05\sim 0.1\text{mol/L}$ ,在氮气氛围下,在 $100^\circ\text{C}$ 反应,回流,当不再有气体产生时,加入一定量的稀硫酸反应2~3小时,然后洗涤、提纯及干燥,得到产物溴代脂肪酸;

3)将溴代脂肪酸与15~25wt%的氨水按摩尔比1:2加入到反应器中,搅拌,在室温下反应,再将反应产物加热蒸馏,且用冷水吸收氨气,加热蒸馏的温度不超过 $70^\circ\text{C}$ ,直至无气泡产生,即停止蒸馏,然后进行冷却和抽滤,滤饼用去离子水洗至无溴离子为止,将产品真空干燥得到产物氨基脂肪酸;

4)将乙二醇和氨基脂肪酸按摩尔比为1.1:2搅拌均匀,并按氨基脂肪酸重量的1~3%加入浓度为40~50wt%的硫酸,进行酯化反应,酯化反应温度为 $160\sim 220^\circ\text{C}$ ,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;反应产物经分离提纯得到氨基脂肪酸乙二醇酯;

(2)改性聚酯的制备,包括酯化反应和缩聚反应:

所述酯化反应：

采用对苯二甲酸和乙二醇作为原料，配成均匀浆料后进行酯化反应，得到酯化产物；酯化反应在氮气氛围中加压，压力控制在常压 $\sim 0.3\text{MPa}$ ，温度在 $250\sim 260^\circ\text{C}$ ，酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点；

所述缩聚反应：

包括缩聚反应低真空阶段和缩聚反应高真空阶段：

所述缩聚反应低真空阶段，在酯化产物中加入催化剂和稳定剂，在负压的条件下开始缩聚反应，该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力 $500\text{Pa}$ 以下，温度控制在 $260\sim 270^\circ\text{C}$ ，反应时间为 $30\sim 50$ 分钟；

在所述缩聚反应低真空阶段结束后加入氨基脂肪酸乙二醇酯，并搅拌；

所述缩聚反应高真空阶段，经所述缩聚反应低真空阶段后，继续抽真空，使反应压力降至绝对压力小于 $100\text{Pa}$ ，反应温度控制在 $275\sim 280^\circ\text{C}$ ，反应时间 $50\sim 90$ 分钟；

制得改性聚酯；

(3)造粒后固相缩聚增粘，获得改性聚酯的高粘切片，特性粘度为 $0.9\sim 1.2\text{dL/g}$ 。

4. 根据权利要求3所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法，其特征在于，所述乙二醇与所述对苯二甲酸的摩尔比为 $1.2\sim 2.0:1$ 。

5. 根据权利要求3所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法，其特征在于，所述催化剂选自三氧化二锑、乙二醇锑和醋酸锑中的一种，催化剂用量为所述对苯二甲酸重量的 $0.01\%\sim 0.05\%$ 。

6. 如权利要求1所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法，其特征在于，所述拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂，按重量为：

十六烷基脂肪醇聚氧乙烯醚 27-40份；

聚乙二醇脂肪酸酯 14-32份；

十二烷基磷酸酯钾盐 18-30份；

全氟烷基乙基丙烯酸酯 2-8份；

羟基封端三氟丙基聚硅氧烷 2-5份；

将所述用聚酯纤维油剂的各组分在常温下高速搅拌混合均匀，使用时将所述油剂配成 $10\sim 15\text{wt}\%$ 。

7. 根据权利要求3所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法，其特征在于，所述稳定剂选自磷酸三苯酯、磷酸三甲酯和亚磷酸三甲酯中的一种，稳定剂用量为所述对苯二甲酸重量的 $0.01\%\sim 0.05\%$ 。

8. 根据权利要求3所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法，其特征在于，加入氨基脂肪酸乙二醇酯后的搅拌，时间为 $15\sim 20$ 分钟；用去离子水洗至无溴离子为止，采用硝酸银溶液检测。

9. 根据权利要求3所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法，其特征在于，所述浓硫酸是指质量浓度为 $70\sim 80\%$ 的硫酸，浓硫酸加入量为二元脂肪酸的 $1\sim 3\text{wt}\%$ ；所述一定量的稀硫酸是指质量浓度为 $40\sim 50\%$ 的硫酸，稀硫酸加入量为二元脂肪酸单甲酯的 $1\sim 3\text{wt}\%$ 。

## 一种超低收缩拒水聚酯工业丝及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属纤维技术领域,涉及一种超低收缩拒水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)纤维自问世以来,因其优异的性能而得到了迅猛地发展,其产量已经成为世界合成纤维之冠。聚酯纤维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、挺括性好等优点,所以,聚酯纤维广泛应用于服装、工业丝等领域。

[0003] 随着人们生活水平的提高,人们对纺织品的要求也越来越高,纺织品的功能性整理如抗菌、阻燃、防紫外、拒水拒油等在生产中也越来越常见。特别是拒水拒油织物,在人们生产和生活中使用也更加广泛。织物进行拒水拒油处理后,既能保持原有的手感、透气性、风格等,又可减少其洗涤次数,扩大了织物的使用范围,增加了织物的使用性能。

[0004] 织物拒水整理的目的是阻止水对织物的润湿,利用织物毛细管的附加压力,阻止液态水的透过,但仍然保持了织物的透气透湿性能。当织物通过油类液体而不被油润湿时,即称此织物具有拒油性。在日常生活中,一些衣着用品,如羽绒服面料,对其进行拒水拒油整理后可减少羽绒服的洗涤次数,以免造成因洗涤次数过多影响保暖性;又如劳动护服装,例如钻井、修井、物探、测井等接触油水介质频繁工人的工作服,要求织物具有很好且耐久性优异的拒水拒油效果。家用纺织品,如餐桌布,家具布等,若织物具有拒水拒油性,既可防止油类沾污,又不影响其风格;另外如汽车防护罩和椅罩布,也需要有一定的拒水拒油性;在产业用纺织品中,涤纶拒水拒油织物也应用很广泛,其产品不但强力好,物理机械性能优异,而且耐化学品性能也很好,如建筑篷用织物、防油毡布等

[0005] 目前对纺织品进行拒水拒油处理,一般采用有机氟拒水拒油整理剂,通过轧焙烘的方式,对织物进行后整理。但面临的主要问题是与聚酯纤维表面的结合力较差,耐水洗性较差。这是由于PET属于对称性的直链大分子,分子链不含有侧链基团,规整性非常好,结晶度较高,结构中缺乏高极性基团;给聚酯织物的有机氟拒水拒油整理剂复膜带来困难。界面改性是改善聚酯织物复膜性能,提高复膜织物界面复合牢度的有效措施。本发明的目的是提高织物的整理效果和耐洗性能,减少整理剂使用量的目的,并降低生产成本,减少排放污水中的含氟量。

[0006] 目前对纺织品进行拒水拒油处理,一般采用有机氟拒水拒油整理剂,通过轧焙烘的方式,对织物进行后整理。但面临的主要问题是与聚酯纤维表面的结合力较差,耐水洗性较差。这是由于PET属于对称性的直链大分子,分子链不含有侧链基团,规整性非常好,结晶度较高,结构中缺乏高极性基团;给聚酯织物的有机氟拒水拒油整理剂复膜带来困难。界面改性是改善聚酯织物复膜性能,提高复膜织物界面复合牢度的有效措施。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种超低收缩拒水聚酯工业丝及其制备方法,通过上油将含

氟有机物在纤维表面形成牢固的膜层,有利于聚酯纤维拒水性能的提高。本发明利用氨基脂肪酸乙二醇酯在一定温度条件时,自由体积的增加幅度远远大于聚酯大分子链的特性,提高了有机氟拒水拒油整理剂与聚酯纤维的界面结合性能;同时由于氨基脂肪酸乙二醇酯分子中在首位氨基的存在,增加其与聚酯大分子链之间的氢键作用,增加了它与聚酯的相容性以及其在聚酯中的分散,最大限度地减少了迁移。同时对聚酯结构规整性、结晶性没有破坏,保持了聚酯的优良性能。

[0008] 本发明的一种超低收缩拒水聚酯工业丝,所述超低收缩拒水聚酯工业丝是指表面包覆拒水涂层的改性聚酯工业丝;所述拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂;所述超低收缩拒水聚酯工业丝材料为改性聚酯,所述改性聚酯由聚酯与氨基脂肪酸乙二醇酯构成,所述氨基脂肪酸乙二醇酯分散在所述聚酯的分子链间,且所述氨基脂肪酸乙二醇酯与所述聚酯的分子链间有氢键作用,使所述氨基脂肪酸乙二醇酯与所述聚酯的分子链的相对位置固定;所述超低收缩拒水聚酯工业丝在温度为70~130℃条件下,纤维内部分子链间的自由体积空间增大10~30v/v%;

[0009] 所述氨基脂肪酸乙二醇酯的分子结构为:

[0010]  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ;

[0011] 其中, $n=10-50$ 。

[0012] 作为优选的技术方案:

[0013] 所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝,所述超低收缩拒水聚酯工业丝的线密度偏差率 $\leq 1.5\%$ ,断裂强度 $\geq 7.0\text{cN/dtex}$ ,断裂强度CV值 $\leq 2.5\%$ ,断裂伸长率为 $20.0 \pm 2.0\%$ ,断裂伸长CV值 $\leq 7.0\%$ ,在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为 $1.9 \pm 0.25\%$ 。在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为 $1.9 \pm 0.25\%$ ,芯吸高度 $\leq 0.8\text{mm}$ 。

[0014] 所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝,所述氨基脂肪酸乙二醇酯占所述超低收缩拒水聚酯工业丝的重量百分比为0.5~2.5%。

[0015] 本发明还提供了一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,将改性聚酯高粘切片经计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得超低收缩拒水聚酯工业丝;

[0016] 所述挤出的温度为290~320℃;

[0017] 所述冷却的风温为20~25℃;

[0018] 所述拉伸温度:70-130℃

[0019] 所述热定型温度:150-220℃

[0020] 所述上油的上油率为0.6~0.9wt%;

[0021] 所述卷绕的速度为2600~3400m/min;

[0022] 所述改性聚酯高粘切片的制备步骤包括:

[0023] (1)氨基脂肪酸乙二醇酯的制备:

[0024] 1)将二元脂肪酸与甲醇以1:1.5摩尔比的量加入反应器中,在浓硫酸的催化下,加热到80~110℃,回流酯化,冷却,分离提纯得到二元脂肪酸单甲酯;所述二元脂肪酸为十二烷二羧酸到五十二烷二羧酸中的一种;反应方程式为:

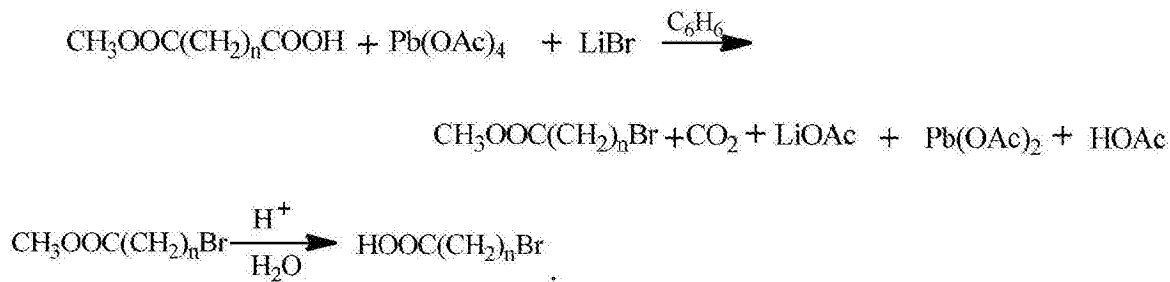
[0025]  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

[0026] 其中 $n=10-50$ 。

[0027] 2)将所述二元脂肪酸单甲酯、四乙酸铅和溴化锂按摩尔比1:1:1溶在苯中,其中二

元脂肪酸单甲酯的浓度为0.05~0.1mol/L,在氮气氛围下,80~90℃反应,回流,当不再有气体产生时,加入一定量的稀硫酸反应2~3小时,然后洗涤、提纯及干燥,得到产物溴代二元脂肪酸;反应方程式为:

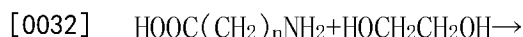
[0028]



[0029] 3)将溴代二元脂肪酸与15~25wt%的氨水按摩尔比1:2加入到反应器中,搅拌,在室温下反应,再将反应产物加热蒸馏,且用冷水吸收氨气,加热蒸馏的温度不超过70℃,直至无气泡产生,即停止蒸馏,然后进行冷却和抽滤,滤饼用去离子水洗至无溴离子为止,将产品真空干燥得到产物氨基脂肪酸;真空干燥的温度可采用60~70℃;反应方程式为:



[0031] 4)将乙二醇和氨基脂肪酸按摩尔比为1.1:2搅拌均匀,并按氨基脂肪酸重量的1~3%加入浓度为40~50wt%的硫酸为催化剂,进行酯化反应,酯化反应温度为160~220℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;反应产物经分离提纯得到氨基脂肪酸乙二醇酯;反应方程式为:



[0034] (2)改性聚酯的制备,包括酯化反应和缩聚反应:

[0035] 所述酯化反应:

[0036] 采用对苯二甲酸和乙二醇作为原料,配成均匀浆料后进行酯化反应,得到酯化产物;酯化反应在氮气氛围中加压,压力控制在常压~0.3MPa,温度在250~260℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;

[0037] 所述缩聚反应:

[0038] 包括缩聚反应低真空阶段和缩聚反应高真空阶段:

[0039] 所述缩聚反应低真空阶段,在酯化产物中加入催化剂和稳定剂,在负压的条件下开始缩聚反应,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;

[0040] 在所述缩聚反应低真空阶段结束后加入氨基脂肪酸乙二醇酯,并搅拌,搅拌时间15~20分钟即可;

[0041] 所述缩聚反应高真空阶段,经所述缩聚反应低真空阶段后,继续抽真空,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;

[0042] 制得改性聚酯。

[0043] (3)造粒后固相缩聚增粘,获得改性聚酯的高粘切片,特性粘度为0.9~1.2dL/g。

[0044] 如上所述拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂按重量为:

[0045] 十六烷基脂肪醇聚氧乙烯醚 27-40份

- [0046] 聚乙二醇脂肪酸酯 14-32份  
[0047] 十二烷基磷酸酯钾盐 18-30份  
[0048] 全氟烷基乙基丙烯酸酯 2-8份  
[0049] 羟基封端三氟丙基聚硅氧烷 2-5份

[0050] 将所述用聚酯纤维油剂的各组分在常温下高速搅拌混合均匀,使用时将所述油剂配成10-15wt%。该油剂配方中引入了氟元素,对聚酯有良好的润湿性能,与纤维的附着力好,形成油膜强度高,有利于聚酯纤维拒水性能的提高。

[0051] 如上所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,所述乙二醇与所述对苯二甲酸的摩尔比为1.2~2.0:1。

[0052] 如上所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,所述催化剂选自三氧化二锑、乙二醇锑和醋酸锑中的一种,催化剂用量为所述对苯二甲酸重量的0.01%~0.05%。

[0053] 如上所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,所述稳定剂选自磷酸三苯酯、磷酸三甲酯和亚磷酸三甲酯中的一种,稳定剂用量为所述对苯二甲酸重量的0.01%~0.05%。

[0054] 如上所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,用去离子水洗至无溴离子为止采用硝酸银溶液检测。

[0055] 如上所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,所述浓硫酸是指质量浓度为70~80%的硫酸,浓硫酸加入量为二元脂肪酸的1~3wt%;所述一定量的稀硫酸是指质量浓度为40~50%的硫酸,稀硫酸加入量为二元脂肪酸单甲酯的1~3wt%。

[0056] 氨基脂肪酸乙二醇酯主要是以C-C,C-O键为主,同时具有一定分子量,即具有一定长度的分子链,分子链柔软性较大,氨基脂肪酸乙二醇酯的卷曲程度较苯环结构的线性大分子更大,同时对温度的敏感较含有苯环结构的线性大分子强。当温度变化时,氨基脂肪酸乙二醇酯先于含有苯环结构的线性大分子运动,运动所产生的自由体积远远大于含有苯环结构的线性大分子所产生的。

[0057] 通过氨基脂肪酸酯增加了聚酯纤维的自由体积,提高了有机氟拒水拒油整理剂与聚酯纤维的界面结合性能。本发明使聚酯纤维在一定温度下纤维分子间的空隙增大,在热处理过程中使有机氟拒水拒油整理剂的活性基团扩散进入到纤维空隙中,提高了活性基团的使用效率,使有机氟拒水拒油整理剂在聚酯工业丝织物表面形成牢固的树脂状的涂层,因而获得良好界面结合,提高织物的整理效果和耐洗性能,减少整理剂使用量的目的,并降低生产成本,减少排放污水中的含氟量。

[0058] 脂肪酸酯里的氧可以形成氢键,但是氧在中间位置时,由于空间位阻效应以及脂肪酸酯分子的卷曲等因素降低了其与聚酯大分子链中的氢形成氢键的数量;若氨基在 $\alpha$ 位上,即氨基酸类,由于氨基和羰基互相影响,也不利于氨基与聚酯大分子链中的氢形成氢键;当氨基脂肪酸酯的氨基在大分子的端位时,大分子的卷曲对其影响不大,增加了氨基脂肪酸酯中的氨基与聚酯大分子链中的氢形成氢键的形成,同时提高了氨基脂肪酸酯与聚酯大分子链之间的作用力,减少了氨基脂肪酸酯的滑移和迁移。

[0059] 增加了氨基脂肪酸酯与聚酯的相容性以及聚酯中的分散,最大限度地减少了迁移。同时对聚酯结构规整性、结晶性没有破坏,保持了聚酯的优良性能。

[0060] 有益效果:

[0061] 1. 本发明所得的超低收缩拒水聚酯工业丝, 由于氨基脂肪酸乙二醇酯是以C-C为主, 同时具有一定分子量, 即具有一定长度的分子链, 分子链柔软性较大, 氨基增加了与聚酯的相容性。所得的工业丝与氨基脂肪酸乙二醇酯的相容性好。

[0062] 2. 由于氨基脂肪酸乙二醇酯分子中在首位氨基的存在, 增加与它与聚酯大分子链之间的氢键作用, 增加了它与聚酯的相容性以及其在聚酯中的分散, 最大限度地减少了迁移。

[0063] 3. 本发明所得的超低收缩拒水聚酯工业丝, 由于氨基脂肪酸乙二醇酯的含量较小, 对聚酯结构规整性、结晶性没有破坏, 保持了聚酯的优良性能。

[0064] 4. 氨基脂肪酸乙二醇酯的卷曲程度较苯环结构的线性大分子更大, 同时对温度的敏感较含有苯环结构的线性大分子强。当温度变化时, 先于含有苯环结构的线性大分子运动, 氨基脂肪酸乙二醇酯的运动所产生的自由体积远远大于含有苯环结构的线性大分子所产生的, 增加添加物的扩散程度, 来提高聚酯的功能性。

[0065] 5. 聚酯纤维在一定温度下纤维分子间的空隙增大, 在热处理过程中使有机氟拒水拒油油剂的活性基团扩散进入到纤维空隙中, 提高了活性基团的使用效率, 使有机氟拒水拒油油剂在聚酯工业丝织物表面形成牢固的树脂状的涂层, 因而获得良好界面结合, 提高织物的整理效果和耐洗性能, 减少整理剂使用量的目的, 并降低生产成本, 减少排放污水中的含氟量。

[0066] 6. 具体实施方式

[0067] 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并不用于限制本发明的范围。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。

[0068] 本发明的一种超低收缩拒水聚酯工业丝, 所述超低收缩拒水聚酯工业丝是指表面包覆拒水涂层的改性聚酯工业丝; 所述拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂; 所述超低收缩拒水聚酯工业丝材料为改性聚酯, 所述改性聚酯由聚酯与氨基脂肪酸乙二醇酯构成, 所述氨基脂肪酸乙二醇酯分散在所述聚酯的分子链间, 且所述氨基脂肪酸乙二醇酯与所述聚酯的分子链间有氢键作用, 使所述氨基脂肪酸乙二醇酯与所述聚酯的分子链的相对位置固定; 所述超低收缩拒水聚酯工业丝在温度为70~130℃条件下, 纤维内部分子链间的自由体积空间增大10~30v/v%;

[0069] 所述氨基脂肪酸乙二醇酯的分子结构为:

[0070]  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ;

[0071] 其中,  $n=10-50$ 。

[0072] 所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝, 所述超低收缩拒水聚酯工业丝的线密度偏差率 $\leq 1.5\%$ , 断裂强度 $\geq 7.0\text{cN/dtex}$ , 断裂强度CV值 $\leq 2.5\%$ , 断裂伸长率为 $20.0 \pm 2.0\%$ , 断裂伸长CV值 $\leq 7.0\%$ , 在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为 $1.9 \pm 0.25\%$ 。在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为 $1.9 \pm 0.25\%$ , 芯吸高度 $\leq 0.8\text{mm}$ 。

[0073] 所述的一种超低收缩拒水聚酯工业丝, 所述氨基脂肪酸乙二醇酯占所述超低收缩拒水聚酯工业丝的重量百分比为0.5~2.5%。

[0074] 实施例1

[0075] 一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法, 包括以下步骤:



[0076] (1)氨基脂肪酸乙二醇酯的制备:

[0077] 1)将十二烷二羧酸与甲醇以1:1.5摩尔比的量加入反应器中,在浓硫酸的催化下,加热到80℃,回流酯化,冷却,分离提纯得到十二烷二羧酸单甲酯;所述浓硫酸是指质量浓度为70%的硫酸,浓硫酸加入量为十二烷二羧酸的3wt%;

[0078] 2)将所述十二烷二羧酸单甲酯、四乙酸铅和溴化锂溶在苯中(摩尔比1:1:1),其中十二烷二羧酸单甲酯浓度为0.05mol/L,在氮气氛围下,在80℃反应,回流,当不再有气体产生时,加入一定量的稀硫酸反应2小时,然后洗涤、提纯及干燥,得到产物溴代十一烷羧酸;所述一定量的稀硫酸是指质量浓度为40%的硫酸,稀硫酸加入量为十二烷二羧酸单甲酯的3wt%;

[0079] 3)将溴代十一烷羧酸与15wt%的氨水按摩尔比1:2加入到反应器中,搅拌,在室温下反应,再将反应产物加热蒸馏,且用冷水吸收氨气,加热蒸馏的温度为60℃,直至无气泡产生,即停止蒸馏,然后进行冷却和抽滤,滤饼用去离子水洗至无溴离子为止,采用硝酸银溶液检测,将产品真空干燥得到产物氨基十一烷羧酸;

[0080] 4)将乙二醇和氨基十一烷羧酸按摩尔比为1.1:2搅拌均匀,并按氨基十一烷羧酸重量的1%加入浓度为40wt%的硫酸,进行酯化反应,酯化反应温度为160℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;反应产物经分离提纯得到氨基十一烷羧酸乙二醇酯;

[0081] (2)改性聚酯的制备,包括酯化反应和缩聚反应:

[0082] 所述酯化反应:

[0083] 采用摩尔比为1:1.2的对苯二甲酸和乙二醇作为原料,配成均匀浆料后进行酯化反应,得到酯化产物;酯化反应在氮气氛围中加压,压力控制在0.3MPa,温度为250℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;

[0084] 所述缩聚反应:

[0085] 包括缩聚反应低真空阶段和缩聚反应高真空阶段:

[0086] 所述缩聚反应低真空阶段,在酯化产物中加入对苯二甲酸重量的0.01%的三氧化二锑和对苯二甲酸重量0.01%的磷酸三苯酯,在负压的条件下开始缩聚反应,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℃,反应时间为50分钟;

[0087] 在所述缩聚反应低真空阶段结束后加入氨基十一烷羧酸乙二醇酯,并搅拌15分钟;所述氨基十一烷羧酸乙二醇酯,加入量为改性聚酯的0.5wt%;

[0088] 所述缩聚反应高真空阶段,经所述缩聚反应低真空阶段后,继续抽真空,使反应压力降至绝对压力小于100Pa,反应温度控制在275℃,反应时间90分钟。

[0089] (3)造粒后固相缩聚增粘,获得改性聚酯的高粘切片,特性粘度为0.9dL/g。

[0090] 超低收缩拒水聚酯工业丝的制备:

[0091] 将改性聚酯的高粘切片经计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕,制得超低收

[0092] 缩拒水聚酯工业丝;

[0093] 所述挤出的温度为290℃;

[0094] 所述冷却的风温为20℃;

[0095] 所述拉伸温度:70℃

- [0096] 所述热定型温度:150℃
- [0097] 所述上油的上油率为0.6wt%;
- [0098] 所述卷绕的速度为2600m/min;
- [0099] 所得超低收缩拒水聚酯工业丝在温度为70℃条件下,纤维内部分子链间的自由体积空间增大10v/v%,线密度偏差率1.2%,断裂强度7.2cN/dtex,断裂强度CV值2.5%,断裂伸长率为20.2.%,断裂伸长CV值7.8%,在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为1.7%。芯吸高度0.8mm。
- [0100] 拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂按重量为:
- [0101] 十六烷基脂肪醇聚氧乙烯醚 27份
- [0102] 聚乙二醇脂肪酸酯 14份
- [0103] 十二烷基磷酸酯钾盐 18份
- [0104] 全氟烷基乙基丙烯酸酯 2份
- [0105] 羟基封端三氟丙基聚硅氧烷 2份
- [0106] 将上述各组分在常温下高速搅拌混合均匀,使用时将所述油剂配成10wt%。
- [0107] 实施例2
- [0108] 一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,包括以下步骤:
- [0109] (1)氨基脂肪酸乙二醇酯的制备:
- [0110] 1)将五十二烷二羧酸与甲醇以1:1.5摩尔比的量加入反应器中,在浓硫酸的催化下,加热到110℃,回流酯化,冷却,分离提纯得到五十二烷二羧酸单甲酯;所述浓硫酸是指质量浓度为70%的硫酸,浓硫酸加入量为五十二烷二羧酸的3wt%;
- [0111] 2)将所述五十二烷二羧酸单甲酯、四乙酸铅和溴化锂溶在苯中(摩尔比1:1:1),其中五十二烷二羧酸单甲酯浓度为0.07mol/L,在氮气氛围下,在85℃反应,回流,当不再有气体产生时,加入一定量的稀硫酸反应3小时,然后洗涤、提纯及干燥,得到产物溴代五十一烷羧酸;所述一定量的稀硫酸是指质量浓度为40%的硫酸,稀硫酸加入量为五十二烷二羧酸单甲酯的3wt%;
- [0112] 3)将溴代五十一烷羧酸与25wt%的氨水按摩尔比1:2加入到反应器中,搅拌,在室温下反应,再将反应产物加热蒸馏,且用冷水吸收氨气,加热蒸馏的温度为62℃,直至无气泡产生,即停止蒸馏,然后进行冷却和抽滤,滤饼用去离子水洗至无溴离子为止,采用硝酸银溶液检测,将产品真空干燥得到产物氨基五十一烷羧酸;
- [0113] 4)将乙二醇和氨基五十一烷羧酸按摩尔比为1.1:2搅拌均匀,并按氨基五十一烷羧酸重量的2%加入浓度为45wt%的硫酸,进行酯化反应,酯化反应温度为220℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;反应产物经分离提纯得到氨基五十一烷羧酸乙二醇酯;
- [0114] (2)改性聚酯的制备,包括酯化反应和缩聚反应:
- [0115] 所述酯化反应:
- [0116] 采用摩尔比为1:2.0的对苯二甲酸和乙二醇作为原料,配成均匀浆料后进行酯化反应,得到酯化产物;酯化反应在氮气氛围中加压,压力控制在0.2MPa,温度在260℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;
- [0117] 所述缩聚反应:

- [0118] 包括缩聚反应低真空阶段和缩聚反应高真空阶段：
- [0119] 所述缩聚反应低真空阶段，在酯化产物中加入对苯二甲酸重量的0.05%的三氧化二锑和对苯二甲酸重量0.05%的磷酸三苯酯，在负压的条件下开始缩聚反应，该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下，温度控制在270℃，反应时间为30分钟；
- [0120] 在所述缩聚反应低真空阶段结束后加入氨基五十一烷羧酸乙二醇酯，并搅拌20分钟；所述氨基五十一烷羧酸乙二醇酯加入量为改性聚酯的重量百分比为2.5%；
- [0121] 所述缩聚反应高真空阶段，经所述缩聚反应低真空阶段后，继续抽真空，使反应压力降至绝对压力小于100Pa，反应温度控制在280℃，反应时间50分钟；
- [0122] (3)造粒后固相缩聚增粘，获得改性聚酯的高粘切片，特性粘度为1.2dL/g。
- [0123] 超低收缩拒水聚酯工业丝的制备：
- [0124] 将改性聚酯的高粘切片经计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕，制得超低收缩
- [0125] 缩拒水聚酯工业丝；
- [0126] 所述挤出的温度为300℃；
- [0127] 所述冷却的风温为25℃；
- [0128] 所述拉伸温度：130℃
- [0129] 所述热定型温度：220℃
- [0130] 所述上油的上油率为0.9wt%；
- [0131] 所述卷绕的速度为3400m/min；
- [0132] 所得超低收缩拒水聚酯工业丝在温度为130℃条件下，纤维内部分子链间的自由体积空间增大30v/v%，线密度偏差率1.2%，断裂强度7.1cN/dtex，断裂强度CV值2.5%，断裂伸长率为18.0%，断裂伸长CV值7.8%，在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为1.8%。芯吸高度0.8mm。
- [0133] 拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂按重量为：
- [0134] 十六烷基脂肪醇聚氧乙烯醚 40份
- [0135] 聚乙二醇脂肪酸酯 32份
- [0136] 十二烷基磷酸酯钾盐 30份
- [0137] 全氟烷基乙基丙烯酸酯 8份
- [0138] 羟基封端三氟丙基聚硅氧烷 5份
- [0139] 将上述各组分在常温下高速搅拌混合均匀，使用时将所述油剂配成15wt%。
- [0140] 实施例3
- [0141] 一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法，包括以下步骤：
- [0142] (1)氨基脂肪酸乙二醇酯的制备：
- [0143] 1)将十五烷二羧酸与甲醇以1:1.5摩尔比的量加入反应器中，在浓硫酸的催化下，加热到85℃，回流酯化，冷却，分离提纯得到十五烷二羧酸单甲酯；所述浓硫酸是指质量浓度为70%的硫酸，浓硫酸加入量为十五烷二羧酸的3wt%；
- [0144] 2)将所述十五烷二羧酸单甲酯、四乙酸铅和溴化锂溶在苯中(摩尔比1:1:1)，其中十五烷二羧酸单甲酯浓度为0.08mol/L，在氮气氛围下，在90℃反应，回流，当不再有气体产生时，加入一定量的稀硫酸反应2.5小时，然后洗涤、提纯及干燥，得到产物溴代十四烷羧

酸;所述一定量的稀硫酸是指质量浓度为50%的硫酸,稀硫酸加入量为十五烷二羧酸单甲酯的3wt%;

[0145] 3)将溴代十四烷羧酸与20wt%的氨水按摩尔比1:2加入到反应器中,搅拌,在室温下反应,再将反应产物加热蒸馏,且用冷水吸收氨气,加热蒸馏的温度为60℃,直至无气泡产生,即停止蒸馏,然后进行冷却和抽滤,滤饼用去离子水洗至无溴离子为止,采用硝酸银溶液检测,将产品真空干燥得到产物氨基十四烷羧酸;

[0146] 4)将乙二醇和氨基十四烷羧酸按摩尔比为1.1:2搅拌均匀,并按氨基十四烷羧酸重量的2%加入浓度为50wt%的硫酸,进行酯化反应,酯化反应温度为190℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;反应产物经分离提纯得到氨基十四烷羧酸乙二醇酯;

[0147] (2)改性聚酯的制备,包括酯化反应和缩聚反应:

[0148] 所述酯化反应:

[0149] 采用摩尔比为1:1.6的对苯二甲酸和乙二醇作为原料,配成均匀浆料后进行酯化反应,得到酯化产物;酯化反应在氮气氛围中加压,压力控制在0.3MPa,温度在255℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;

[0150] 所述缩聚反应:

[0151] 包括缩聚反应低真空阶段和缩聚反应高真空阶段:

[0152] 所述缩聚反应低真空阶段,在酯化产物中加入对苯二甲酸重量的0.03%的三氧化二锑和对苯二甲酸重量0.03%的磷酸三苯酯,在负压的条件下开始缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,温度控制在265℃,反应时间为40分钟;

[0153] 在所述缩聚反应低真空阶段结束后加入氨基十四烷羧酸乙二醇酯,并搅拌16分钟;所述氨基十四烷羧酸乙二醇酯加入量为改性聚酯的重量百分比为1.0%;

[0154] 所述缩聚反应高真空阶段,经所述缩聚反应低真空阶段后,继续抽真空,使反应压力降至绝对压力小于100Pa,反应温度控制在276℃,反应时间70分钟;

[0155] (3)造粒后固相缩聚增粘,获得改性聚酯的高粘切片,特性粘度为1.2dL/g。

[0156] 超低收缩拒水聚酯工业丝的制备:

[0157] 所述挤出的温度为320℃;

[0158] 所述冷却的风温为20℃;

[0159] 所述拉伸温度:80℃

[0160] 所述热定型温度:200℃

[0161] 所述上油的上油率为0.7wt%;

[0162] 所述卷绕的速度为2800m/min;

[0163] 所得超低收缩拒水聚酯工业丝在温度为70℃条件下,纤维内部分子链间的自由体积空间增大20v/v%,线密度偏差率1.3%,断裂强度7.5cN/dtex,断裂强度CV值2.2%,断裂伸长率为20.8%,断裂伸长CV值7.8%,在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为1.9%。芯吸高度0.7mm。

[0164] 拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂按重量为:

[0165] 十六烷基脂肪醇聚氧乙烯醚 30份

[0166] 聚乙二醇脂肪酸酯 18份

- [0167] 十二烷基磷酸酯钾盐 20份
- [0168] 全氟烷基乙基丙烯酸酯 3份
- [0169] 羟基封端三氟丙基聚硅氧烷 3份
- [0170] 将上述各组分在常温下高速搅拌混合均匀,使用时将所述油剂配成11wt%。
- [0171] 实施例4
- [0172] 一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,包括以下步骤:
- [0173] (1)氨基脂肪酸乙二醇酯的制备:
- [0174] 1)将二十烷二羧酸与甲醇以1:1.5摩尔比的量加入反应器中,在浓硫酸的催化下,加热到85℃,回流酯化,冷却,分离提纯得到二十烷二羧酸单甲酯;所述浓硫酸是指质量浓度为70%的硫酸,浓硫酸加入量为二十烷二羧酸的3wt%;
- [0175] 2)将所述二十烷二羧酸单甲酯、四乙酸铅和溴化锂溶在苯中(摩尔比1:1:1),其中二十烷二羧酸单甲酯浓度为0.09mol/L,在氮气氛围下,在80℃反应,回流,当不再有气体产生时,加入一定量的稀硫酸反应2.1小时,然后洗涤、提纯及干燥,得到产物溴代十九烷羧酸;所述一定量的稀硫酸是指质量浓度为43%的硫酸,稀硫酸加入量为二十烷二羧酸单甲酯的2wt%;
- [0176] 3)将溴代十九烷羧酸与16wt%的氨水按摩尔比1:2加入到反应器中,搅拌,在室温下反应,再将反应产物加热蒸馏,且用冷水吸收氨气,加热蒸馏的温度为69℃,直至无气泡产生,即停止蒸馏,然后进行冷却和抽滤,滤饼用去离子水洗至无溴离子为止,采用硝酸银溶液检测,将产品真空干燥得到产物氨基十九烷羧酸;
- [0177] 4)将乙二醇和氨基十九烷羧酸按摩尔比为1.1:2搅拌均匀,并按氨基十九烷羧酸重量的2%加入浓度为42wt%的硫酸,进行酯化反应,酯化反应温度为160℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;反应产物经分离提纯得到氨基十九烷羧酸乙二醇酯;
- [0178] (2)改性聚酯的制备,包括酯化反应和缩聚反应:
- [0179] 所述酯化反应:
- [0180] 采用摩尔比为1:1.2的对苯二甲酸和乙二醇作为原料,配成均匀浆料后进行酯化反应,得到酯化产物;酯化反应在氮气氛围中加压,压力控制在0.15MPa,温度在251℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;
- [0181] 所述缩聚反应:
- [0182] 包括缩聚反应低真空阶段和缩聚反应高真空阶段:
- [0183] 所述缩聚反应低真空阶段,在酯化产物中加入对苯二甲酸重量的0.02%的三氧化二锑和对苯二甲酸重量0.02%的磷酸三苯酯,在负压的条件下开始缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,温度控制在262℃,反应时间为33分钟;
- [0184] 在所述缩聚反应低真空阶段结束后加入氨基十九烷羧酸乙二醇酯,并搅拌17分钟;所述氨基十九烷羧酸乙二醇酯加入量为改性聚酯的重量百分比为1.5%;
- [0185] 所述缩聚反应高真空阶段,经所述缩聚反应低真空阶段后,继续抽真空,使反应压力降至绝对压力小于100Pa,反应温度控制在277℃,反应时间55分钟;
- [0186] (3)造粒后固相缩聚增粘,获得改性聚酯的高粘切片,特性粘度为1.1dL/g。
- [0187] 超低收缩拒水聚酯工业丝的制备:

- [0188] 所述挤出的温度为320℃；
- [0189] 所述冷却的风温为20℃；
- [0190] 所述拉伸温度:100℃
- [0191] 所述热定型温度:190℃
- [0192] 所述上油的上油率为0.8wt%；
- [0193] 所述卷绕的速度为2800m/min；
- [0194] 所得超低收缩拒水聚酯工业丝在温度为70℃条件下,纤维内部分子链间的自由体积空间增大20v/v%,线密度偏差率1.2%,断裂强度7.3cN/dtex,断裂强度CV值2.2%,断裂伸长率为21.2%,断裂伸长CV值7.8%,在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为2.0%。芯吸高度0.6mm。
- [0195] 拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂按重量为:
- [0196] 十六烷基脂肪醇聚氧乙烯醚 32份
- [0197] 聚乙二醇脂肪酸酯 20份
- [0198] 十二烷基磷酸酯钾盐 21份
- [0199] 全氟烷基乙基丙烯酸酯 4份
- [0200] 羟基封端三氟丙基聚硅氧烷 4份
- [0201] 将上述各组分在常温下高速搅拌混合均匀,使用时将所述油剂配成12wt%。
- [0202] 实施例5
- [0203] 一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,包括以下步骤:
- [0204] (1)氨基脂肪酸乙二醇酯的制备:
- [0205] 1)将三十烷二羧酸与甲醇以1:1.5摩尔比的量加入反应器中,在浓硫酸的催化下,加热到90℃,回流酯化,冷却,分离提纯得到三十烷二羧酸单甲酯;所述浓硫酸是指质量浓度为70%的硫酸,浓硫酸加入量为三十烷二羧酸的3wt%;
- [0206] 2)将所述三十烷二羧酸单甲酯、四乙酸铅和溴化锂溶在苯中(摩尔比1:1:1),其中三十烷二羧酸单甲酯浓度为0.10mol/L在氮气氛围下,在85℃反应,回流,当不再有气体产生时,加入一定量的稀硫酸反应2.3小时,然后洗涤、提纯及干燥,得到产物溴代二十九烷羧酸;所述一定量的稀硫酸是指质量浓度为40%的硫酸,稀硫酸加入量为三十烷二羧酸单甲酯的3wt%;
- [0207] 3)将溴代二十九烷羧酸与18wt%的氨水按摩尔比1:2加入到反应器中,搅拌,在室温下反应,再将反应产物加热蒸馏,且用冷水吸收氨气,加热蒸馏的温度为67℃,直至无气泡产生,即停止蒸馏,然后进行冷却和抽滤,滤饼用去离子水洗至无溴离子为止,采用硝酸银溶液检测,将产品真空干燥得到产物氨基二十九烷羧酸;
- [0208] 4)将乙二醇和氨基二十九烷羧酸按摩尔比为1.1:2搅拌均匀,并按氨基二十九烷羧酸重量的2%加入浓度为48wt%的硫酸,进行酯化反应,酯化反应温度为170℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;反应产物经分离提纯得到氨基二十九烷羧酸乙二醇酯;
- [0209] (2)改性聚酯的制备,包括酯化反应和缩聚反应:
- [0210] 所述酯化反应:
- [0211] 采用摩尔比为1:1.5的对苯二甲酸和乙二醇作为原料,配成均匀浆料后进行酯化

反应,得到酯化产物;酯化反应在氮气氛围中加压,压力控制在0.3MPa,温度在254℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;

[0212] 所述缩聚反应:

[0213] 包括缩聚反应低真空阶段和缩聚反应高真空阶段:

[0214] 所述缩聚反应低真空阶段,在酯化产物中加入对苯二甲酸重量的0.01%的乙二醇锑和对苯二甲酸重量0.03%的磷酸三甲酯,在负压的条件下开始缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,温度控制在266℃,反应时间为39分钟;

[0215] 在所述缩聚反应低真空阶段结束后加入氨基二十九烷羧酸乙二醇酯,并搅拌18分钟;所述氨基二十九烷羧酸乙二醇酯加入量为改性聚酯的重量百分比为2.5%;

[0216] 所述缩聚反应高真空阶段,经所述缩聚反应低真空阶段后,继续抽真空,使反应压力降

[0217] 至绝对压力小于100Pa,反应温度控制在278℃,反应时间60分钟;

[0218] (3)造粒后固相缩聚增粘,获得改性聚酯的高粘切片,特性粘度为1.0dL/g。

[0219] 超低收缩拒水聚酯工业丝的制备:

[0220] 所述挤出的温度为310℃;

[0221] 所述冷却的风温为20℃;

[0222] 所述拉伸温度:120℃

[0223] 所述热定型温度:220℃

[0224] 所述上油的上油率为0.9wt%;

[0225] 所述卷绕的速度为3000m/min;

[0226] 所得超低收缩拒水聚酯工业丝在温度为70℃条件下,纤维内部分子链间的自由体积空间增大24v/v%,线密度偏差率1.2%,断裂强度7.0cN/dtex,断裂强度CV值2.2%,断裂伸长率为22.0%,断裂伸长CV值7.8%,在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为2.1%。芯吸高度0.8mm。

[0227] 拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂按重量为:

[0228] 十六烷基脂肪醇聚氧乙烯醚 35份

[0229] 聚乙二醇脂肪酸酯 25份

[0230] 十二烷基磷酸酯钾盐 26份

[0231] 全氟烷基乙基丙烯酸酯 5份

[0232] 羟基封端三氟丙基聚硅氧烷 4份

[0233] 将上述各组分在常温下高速搅拌混合均匀,使用时将所述油剂配成13wt%。

[0234] 实施例6

[0235] 一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,包括以下步骤:

[0236] (1)氨基脂肪酸乙二醇酯的制备:

[0237] 1)将三十五烷二羧酸与甲醇以1:1.5摩尔比的量加入反应器中,在浓硫酸的催化下,加热到95℃,回流酯化,冷却,分离提纯得到三十五烷二羧酸单甲酯;所述浓硫酸是指质量浓度为70%的硫酸,浓硫酸加入量为三十五烷二羧酸的2wt%;

[0238] 2)将所述三十五烷二羧酸单甲酯、四乙酸铅和溴化锂溶在苯中(摩尔比1:1:1),其中三十五烷二羧酸单甲酯浓度为0.09mol/L在氮气氛围下,在90℃反应,回流,当不再有气

体产生时,加入一定量的稀硫酸反应2.6小时,然后洗涤、提纯及干燥,得到产物溴代三十四烷羧酸;所述一定量的稀硫酸是指质量浓度为45%的硫酸,稀硫酸加入量为三十五烷二羧酸单甲酯的1wt%

[0239] 3)将溴代三十四烷羧酸与20wt%的氨水按摩尔比1:2加入到反应器中,搅拌,在室温下反应,再将反应产物加热蒸馏,且用冷水吸收氨气,加热蒸馏的温度为69℃,直至无气泡产生,即停止蒸馏,然后进行冷却和抽滤,滤饼用去离子水洗至无溴离子为止,采用硝酸银溶液检测,将产品真空干燥得到产物氨基三十四烷羧酸;

[0240] 4)将乙二醇和氨基三十四烷羧酸按摩尔比为1.1:2搅拌均匀,并按氨基三十四烷羧酸重量的1%加入浓度为50wt%的硫酸,进行酯化反应,酯化反应温度为180℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;反应产物经分离提纯得到氨基三十四烷羧酸乙二醇酯;

[0241] (2)改性聚酯的制备,包括酯化反应和缩聚反应:

[0242] 所述酯化反应:

[0243] 采用摩尔比为1:1.6的对苯二甲酸和乙二醇作为原料,配成均匀浆料后进行酯化反应,得到酯化产物;酯化反应在氮气氛围中加压,压力控制在0.4MPa,温度在256℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;

[0244] 所述缩聚反应:

[0245] 包括缩聚反应低真空阶段和缩聚反应高真空阶段:

[0246] 所述缩聚反应低真空阶段,在酯化产物中加入对苯二甲酸重量的0.04%的醋酸铋和对苯二甲酸重量0.02%的亚磷酸三甲酯,在负压的条件下开始缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,温度控制在267℃,反应时间为40分钟;

[0247] 在所述缩聚反应低真空阶段结束后加入氨基三十四烷羧酸乙二醇酯,并搅拌18分钟;所述氨基三十四烷羧酸乙二醇酯加入量为改性聚酯的重量百分比为2.0%;

[0248] 所述缩聚反应高真空阶段,经所述缩聚反应低真空阶段后,继续抽真空,使反应压力降至绝对压力小于100Pa,反应温度控制在275℃,反应时间70分钟;

[0249] (3)造粒后固相缩聚增粘,获得改性聚酯的高粘切片,特性粘度为1.0dL/g。

[0250] 超低收缩拒水聚酯工业丝的制备:

[0251] 所述挤出的温度为310℃;

[0252] 所述冷却的风温为20℃;

[0253] 所述拉伸温度:110℃

[0254] 所述热定型温度:210℃

[0255] 所述上油的上油率为0.6wt%;

[0256] 所述卷绕的速度为3200m/min;

[0257] 所得超低收缩拒水聚酯工业丝在温度为70℃条件下,纤维内部分子链间的自由体积空间增大26v/v%,线密度偏差率1.2%,断裂强度7.4cN/dtex,断裂强度CV值2.2%,断裂伸长率为21.0%,断裂伸长CV值7.8%,在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为2.0%。芯吸高度0.7mm。

[0258] 拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂按重量为:

[0259] 十六烷基脂肪醇聚氧乙烯醚 37份



- [0260] 聚乙二醇脂肪酸酯 28份
- [0261] 十二烷基磷酸酯钾盐 27份
- [0262] 全氟烷基乙基丙烯酸酯 6份
- [0263] 羟基封端三氟丙基聚硅氧烷 5份
- [0264] 将上述各组分在常温下高速搅拌混合均匀,使用时将所述油剂配成14wt%。
- [0265] 实施例7
- [0266] 一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法,包括以下步骤:
- [0267] (1)氨基脂肪酸乙二醇酯的制备:
- [0268] 1)将四十烷二羧酸与甲醇以1:1.5摩尔比的量加入反应器中,在浓硫酸的催化下,加热到100℃,回流酯化,冷却,分离提纯得到四十烷二羧酸单甲酯;所述浓硫酸是指质量浓度为70%的硫酸,浓硫酸加入量为四十烷二羧酸的3wt%;
- [0269] 2)将所述四十烷二羧酸单甲酯、四乙酸铅和溴化锂溶在苯中(摩尔比1:1:1),其中四十烷二羧酸单甲酯浓度为0.06mol/L在氮气氛围下,在80℃反应,回流,当不再有气体产生时,加入一定量的稀硫酸反应2.7小时,然后洗涤、提纯及干燥,得到产物溴代三十九烷羧酸;所述一定量的稀硫酸是指质量浓度为48%的硫酸,稀硫酸加入量为四十烷二羧酸单甲酯的2wt%;
- [0270] 3)将溴代三十九烷羧酸与22wt%的氨水按摩尔比1:2加入到反应器中,搅拌,在室温下反应,再将反应产物加热蒸馏,且用冷水吸收氨气,加热蒸馏的温度为60℃,直至无气泡产生,即停止蒸馏,然后进行冷却和抽滤,滤饼用去离子水洗至无溴离子为止,采用硝酸银溶液检测,将产品真空干燥得到产物氨基三十九烷羧酸;
- [0271] 4)将乙二醇和氨基三十九烷羧酸按摩尔比为1.1:2搅拌均匀,并按氨基三十九烷羧酸重量的2%加入浓度为46wt%的硫酸,进行酯化反应,酯化反应温度为190℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;反应产物经分离提纯得到氨基三十九烷羧酸乙二醇酯;
- [0272] (2)改性聚酯的制备,包括酯化反应和缩聚反应:
- [0273] 所述酯化反应:
- [0274] 采用摩尔比为1:1.8的对苯二甲酸和乙二醇作为原料,配成均匀浆料后进行酯化反应,得到酯化产物;酯化反应在氮气氛围中加压,压力控制在0.2MPa,温度在258℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;
- [0275] 所述缩聚反应:
- [0276] 包括缩聚反应低真空阶段和缩聚反应高真空阶段:
- [0277] 所述缩聚反应低真空阶段,在酯化产物中加入对苯二甲酸重量的0.05%的醋酸铋和对苯二甲酸重量0.03%的磷酸三甲酯,在负压的条件下开始缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,温度控制在268℃,反应时间为45分钟;
- [0278] 在所述缩聚反应低真空阶段结束后加入氨基三十九烷羧酸乙二醇酯,并搅拌16分钟;所述氨基三十九烷羧酸乙二醇酯加入量为改性聚酯的重量百分比为1.5%;
- [0279] 所述缩聚反应高真空阶段,经所述缩聚反应低真空阶段后,继续抽真空,使反应压力降至绝对压力小于100Pa,反应温度控制在275℃,反应时间75分钟;
- [0280] (3)造粒后固相缩聚增粘,获得改性聚酯的高粘切片,特性粘度为1.0dL/g。

- [0281] 超低收缩拒水聚酯工业丝的制备：
- [0282] 所述挤出的温度为300℃；
- [0283] 所述冷却的风温为25℃；
- [0284] 所述拉伸温度：120℃
- [0285] 所述热定型温度：190℃
- [0286] 所述上油的上油率为0.9wt%；
- [0287] 所述卷绕的速度为3100m/min；
- [0288] 所得超低收缩拒水聚酯工业丝在温度为70℃条件下，纤维内部分子链间的自由体积空间增大26v/v%，线密度偏差率1.2%，断裂强度7.4cN/dtex，断裂强度CV值2.3%，断裂伸长率为21.2%，断裂伸长CV值7.5%，在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为1.8%。芯吸高度0.6mm。
- [0289] 拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂按重量为：
- [0290] 十六烷基脂肪醇聚氧乙烯醚 39份
- [0291] 聚乙二醇脂肪酸酯 30份
- [0292] 十二烷基磷酸酯钾盐 29份
- [0293] 全氟烷基乙基丙烯酸酯 8份
- [0294] 羟基封端三氟丙基聚硅氧烷 4份
- [0295] 将上述各组分在常温下高速搅拌混合均匀，使用时将所述油剂配成15wt%。
- [0296] 实施例8
- [0297] 一种超低收缩拒水聚酯工业丝的制备方法，包括以下步骤：
- [0298] (1)氨基脂肪酸乙二醇酯的制备：
- [0299] 1)将四十五烷二羧酸与甲醇以1:1.5摩尔比的量加入反应器中，在浓硫酸的催化下，加热到110℃，回流酯化，冷却，分离提纯得到四十五烷二羧酸单甲酯；所述浓硫酸是指质量浓度为70%的硫酸，浓硫酸加入量为四十五烷二羧酸的2wt%；
- [0300] 2)将所述四十五烷二羧酸单甲酯、四乙酸铅和溴化锂溶在苯中(摩尔比1:1:1)，其中四十五烷二羧酸单甲酯浓度为0.07mol/L，在氮气氛围下，在88℃反应，回流，当不再有气体产生时，加入一定量的稀硫酸反应2.3小时，然后洗涤、提纯及干燥，得到产物溴代四十四烷羧酸；所述一定量的稀硫酸是指质量浓度为45%的硫酸，稀硫酸加入量为四十五烷二羧酸单甲酯的2wt%；
- [0301] 3)将溴代四十四烷羧酸与25wt%的氨水按摩尔比1:2加入到反应器中，搅拌，在室温下反应，再将反应产物加热蒸馏，且用冷水吸收氨气，加热蒸馏的温度不超过70℃，直至无气泡产生，即停止蒸馏，然后进行冷却和抽滤，滤饼用去离子水洗至无溴离子为止，采用硝酸银溶液检测，将产品真空干燥得到产物氨基四十四烷羧酸；
- [0302] 4)将乙二醇和氨基四十四烷羧酸按摩尔比为1.1:2搅拌均匀，并按氨基四十四烷羧酸重量的1%加入浓度为50wt%的硫酸，进行酯化反应，酯化反应温度为210℃，酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点；反应产物经分离提纯得到氨基四十四烷羧酸乙二醇酯；
- [0303] (2)改性聚酯的制备，包括酯化反应和缩聚反应：
- [0304] 所述酯化反应：

[0305] 采用摩尔比为1:2.0的对苯二甲酸和乙二醇作为原料,配成均匀浆料后进行酯化反应,得到酯化产物;酯化反应在氮气氛围中加压,压力控制在0.3MPa,温度在260℃,酯化水馏出量达到理论值的90%以上为酯化反应终点;

[0306] 所述缩聚反应:

[0307] 包括缩聚反应低真空阶段和缩聚反应高真空阶段:

[0308] 所述缩聚反应低真空阶段,在酯化产物中加入对苯二甲酸重量的0.02%的乙二醇锑和对苯二甲酸重量0.05%的磷酸三甲酯,在负压的条件下开始缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,温度控制在270℃,反应时间为50分钟;

[0309] 在所述缩聚反应低真空阶段结束后加入氨基四十四烷羧酸乙二醇酯,并搅拌20分钟;所述氨基四十四烷羧酸乙二醇酯加入量为改性聚酯的重量百分比为2.0%;

[0310] 所述缩聚反应高真空阶段,经所述缩聚反应低真空阶段后,继续抽真空,使反应压力降至绝对压力小于100Pa,反应温度控制在280℃,反应时间85分钟

[0311] (3)造粒后固相缩聚增粘,获得改性聚酯的高粘切片,特性粘度为1.0dL/g。

[0312] 超低收缩拒水聚酯工业丝的制备:

[0313] 所述挤出的温度为310℃;

[0314] 所述冷却的风温为20℃;

[0315] 所述拉伸温度:100℃

[0316] 所述热定型温度:180℃

[0317] 所述上油的上油率为0.6wt%;

[0318] 所述卷绕的速度为3200m/min;

[0319] 所得超低收缩拒水聚酯工业丝在温度为70℃条件下,纤维内部分子链间的自由体积空间增大26v/v%,线密度偏差率1.2%,断裂强度7.4cN/dtex,断裂强度CV值2.2%,断裂伸长率为21.0%,断裂伸长CV值7.8%,在177℃、0.05cN/dtex的测试条件下的干热收缩率为2.0%。芯吸高度0.7mm。

[0320] 拒水涂层是聚酯纤维用含氟油剂按重量为:

[0321] 十六烷基脂肪醇聚氧乙烯醚 37份

[0322] 聚乙二醇脂肪酸酯 28份

[0323] 十二烷基磷酸酯钾盐 27份

[0324] 全氟烷基乙基丙烯酸酯 6份

[0325] 羟基封端三氟丙基聚硅氧烷 5份

[0326] 将上述各组分在常温下高速搅拌混合均匀,使用时将所述油剂配成14wt%。