



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109735937 B

(45)授权公告日 2020.08.14

(21)申请号 201811614107.X

C08G 63/86(2006.01)

(22)申请日 2018.12.27

D01D 5/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

D01D 5/088(2006.01)

申请公布号 CN 109735937 A

D01D 5/16(2006.01)

D01D 10/02(2006.01)

(43)申请公布日 2019.05.10

(73)专利权人 江苏恒力化纤股份有限公司

地址 215226 江苏省苏州市吴江区盛泽镇
南麻工业区恒力路1号

(72)发明人 范红卫 王山水 王丽丽

(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

代理人 金利琴

(51)Int.Cl.

D01F 6/92(2006.01)

D01F 1/10(2006.01)

C08G 63/695(2006.01)

(56)对比文件

CN 106757518 A,2017.05.31

CN 1119836 A,1996.04.03

CN 101063236 A,2007.10.31

CN 106381557 A,2017.02.08

CN 108385189 A,2018.08.10

CN 101613466 A,2009.12.30

阳知乾.含硅化合物改性聚酯纤维的研究.
《中国优秀硕士学位论文数据库 工程科技I辑》
.2014,

审查员 郑帅

权利要求书3页 说明书20页

(54)发明名称

用于工业缝纫线的涤纶工业丝及其制备方法

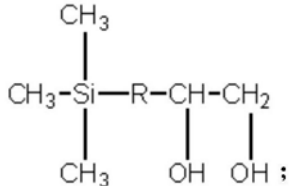
(57)摘要

本发明涉及一种用于工业缝纫线的涤纶工业丝及其制备方法,将改性聚酯熔体经固相缩聚增粘和纺丝工艺后制得用于工业缝纫线的涤纶工业丝;固相缩聚增粘前改性聚酯的制备方法为:将对苯二甲酸、乙二醇、带叔丁基侧基的二元酸、带三甲硅基侧基的二元醇和金属氧化物掺杂改性的Sb₂O₃粉体混合均匀后先后进行酯化反应和缩聚反应;带叔丁基侧基的二元酸为5-叔丁基-1,3-苯二甲酸、2-叔丁基-1,6-己二甲酸、3-叔丁基-1,6-己二甲酸或2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸,制得的涤纶工业丝上染率和K/S值高。本发明方法工艺简单,制得的涤纶工业丝染色性能好。

1. 用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,其特征是:将改性聚酯熔体经固相缩聚增粘、熔融、计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得用于工业缝纫线的涤纶工业丝;

所述固相缩聚增粘前改性聚酯的制备方法为:将对苯二甲酸、乙二醇、带叔丁基侧基的二元酸、带三甲硅基侧基的二元醇和掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体混合均匀后先后进行酯化反应和缩聚反应;

带叔丁基侧基的二元酸为5-叔丁基-1,3-苯二甲酸、2-叔丁基-1,6-己二甲酸或3-叔丁基-1,6-己二甲酸,带三甲硅基侧基的二元醇的结构式如下:



式中,R为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{C}((\text{CH}_3)_2)-$;

Sb_2O_3 掺杂改性的过程为:首先将含金属离子 M^{x+} 的溶液与含 Sb^{3+} 的溶液混合均匀,然后滴加沉淀剂至混合液的pH值为9~10,最后煅烧沉淀产物并粉碎;所述煅烧的过程为:首先升温至 400°C 后保温2~3h,然后升温至 900°C 后保温1~2h,最后在空气中冷却;金属离子 M^{x+} 为 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Zn^{2+} 中的一种以上。

2. 根据权利要求1所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,其特征在于,所述带三甲硅基侧基的二元醇的合成步骤如下:

(1) 按1:5~10:10~15的摩尔比将原料烯、过乙酸和二氯甲烷混合,在 $35\sim 40^\circ\text{C}$ 的温度条件下反应5~8h,反应时伴以搅拌,反应结束后去除溶剂,经提纯和精制得到三甲硅基丙烯环氧化物;

(2) 将水、浓硫酸和三甲硅基丙烯环氧化物混合,在搅拌条件下水浴加热至 $80\sim 85^\circ\text{C}$,保温反应10~15min,反应结束后冷却至室温,经中和、蒸馏、分离和提纯得到带三甲硅基侧基的二元醇,所述浓硫酸为质量浓度70%的硫酸,反应开始时,三甲硅基丙烯环氧化物与水的摩尔比为1:20~40,浓硫酸的质量占混合物质量之和的0.1~0.15%;

所述带三甲硅基侧基的二元醇的结构式中R为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{C}((\text{CH}_3)_2)-$ 时,所述原料烯对应为3-三甲硅基-3-甲基丙烯和3-三甲硅基-3,3-二甲基丙烯;

所述2-叔丁基-1,6-己二甲酸和3-叔丁基-1,6-己二甲酸的合成方法为:

首先将钨酸和过氧化氢混合,在室温下搅拌10~15min,然后加入原料醇先在 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 的温度条件下反应1~2h,再升温至 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 反应2~3h,反应过程中,反应物始终处于回流状态,最后进行冷却结晶、洗涤和精制;

反应开始时,钨酸、原料醇和过氧化氢的摩尔比为1:30~40:120~150;

所述2-叔丁基-1,6-己二甲酸和3-叔丁基-1,6-己二甲酸对应的原料醇分别为2-叔丁基环己醇和4-叔丁基环己醇。

3. 根据权利要求2所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,其特征在于,所述含金属离子 M^{x+} 的溶液的浓度为0.5~1.0mol%,溶剂为水,溶液中的阴离子为 NO_3^- ;所述含 Sb^{3+} 的溶液为浓度5~10mol%的 Sb_2O_3 的溶液,溶剂为草酸;所述沉淀剂为浓度2mol/L的氨

水;沉淀开始时,混合溶液中金属离子 M^{x+} 与 Sb^{3+} 的摩尔比为1~3:100;

所述煅烧前对沉淀产物进行洗涤和干燥,干燥的温度为105~110℃,时间为2~3h;

Sb_2O_3 在掺杂改性后进行粉碎得到平均粒径小于0.5微米的粉体。

4. 根据权利要求3所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,其特征在于,所述固相缩聚增粘前改性聚酯的制备步骤如下:

(1) 酯化反应;

将对苯二甲酸、乙二醇、带叔丁基侧基的二元酸和带三甲硅基侧基的二元醇配成浆料,加入掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、消光剂和稳定剂混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为常压~0.3MPa,酯化反应的温度为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;

(2) 缩聚反应;

酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在30~50min内由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,反应温度为250~260℃,反应时间为30~50min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力100Pa以下,反应温度为270~282℃,反应时间为50~90min。

5. 根据权利要求4所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,其特征在于,所述对苯二甲酸、乙二醇、带叔丁基侧基的二元酸和带三甲硅基侧基的二元醇的摩尔比为1:1.2~2.0:0.02~0.03:0.01~0.02,所述掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、消光剂和稳定剂的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.012~0.015wt%、0.20~0.25wt%和0.01~0.05wt%。

6. 根据权利要求5所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,其特征在于,所述消光剂为二氧化钛,所述稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或亚磷酸三甲酯。

7. 根据权利要求1所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,其特征在于,所述固相缩聚增粘后改性聚酯的特性粘度为1.0~1.2dL/g。

8. 根据权利要求1所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,其特征在于,所述用于工业缝纫线的涤纶工业丝的纺丝工艺参数如下:

螺杆各区温度 290~320℃;

箱体温度 295~300℃;

机头压力 140Bar;

侧吹风温度 22℃;

侧吹风湿度 80±5%;

侧吹风风速 0.5~0.7m/s;

卷绕速度 2600~3600m/min;

拉伸、热定型的工艺参数为:

一辊速度	440~650m/min;	一辊温度	80±5℃;
二辊速度	460~680m/min;	二辊温度	90~100℃;
三辊速度	1900~2400m/min;	三辊温度	125~140℃;
四辊速度	2700~3600m/min;	四辊温度	220~250℃;
五辊速度	2500~3600m/min;	五辊温度	150~170℃。

9. 采用如权利要求1~8任一项所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝,其特征是:材质为改性聚酯;

所述改性聚酯的分子链包括对苯二甲酸链段、乙二醇链段、带叔丁基侧基的二元酸链段和带三甲硅基侧基的二元醇链段;所述改性聚酯中分散有所述掺杂改性的Sb₂O₃粉体。

10. 根据权利要求9所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝,其特征在于,用于工业缝纫线的涤纶工业丝的单丝纤度为2~3dtex,复丝纤度为150~300dtex,断裂强度≥8.0cN/dtex,线密度偏差率为±1.5%,断裂强度CV值≤3.0%,断裂伸长率为13.0~16.5%,断裂伸长CV值≤8.0%,4.0cN/dtex负荷的伸长率为5.5~7.0%,在177℃×10min×0.05cN/dtex条件下的干热收缩率为6.8~9.2%,网络度为(5~8)±2个/m,含油率为0.6±0.2wt%;

改性聚酯FDY丝在130℃的温度条件下的上染率为88.8~91.2%,K/S值为24.07~26.12。

用于工业缝纫线的涤纶工业丝及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于改性聚酯纤维技术领域,涉及一种用于工业缝纫线的涤纶工业丝及其制备方法。

背景技术

[0002] 涤纶纤维发展较快,在涤纶大规模生产初期,涤纶纤维主要应用于服装和装饰物方面,品种以棉型和毛型短纤、普通长丝为主。随着涤纶产量的提高和社会发展的需求,它的应用逐渐向产业用领域扩展。

[0003] 涤纶工业丝的化学组成与普通涤纶相同,但其原料具有分子量大、分子量分布窄等特点,还具有断裂强度高、模量大、伸长小、耐热性能、耐冲击性能和耐疲劳性能等优点,是橡胶骨架和许多工业用纺织品的良好材料。

[0004] 现阶段,涤纶聚酯合成常用的催化剂为锑系催化剂,市面上常见的锑系催化剂如 Sb_2O_3 在聚酯合成过程中的添加量较大,锑系催化剂的添加量较大对环境产生的影响也较大,不利于聚酯的环保生产,同时锑系催化剂在缩聚反应中会转化为锑单质,使聚酯色泽发灰亮度降低,锑系催化剂添加量越大,对聚酯的色泽和质量等影响越大,但添加量小的锑系催化剂无法对参与聚酯合成的所有原料的反应进行催化,无法满足聚酯生产的需要。

[0005] 另外,随着时代的发展和技术的进步,人们对缝纫线品质的要求越来越高,涤纶长丝缝纫线以强度高、耐磨性好、耐腐蚀霉变及无接头等优良性能广泛应用于中高档服装、皮革制品、医学手术和军事品等领域。高档涤纶缝纫线用丝要求强度高于 $7cN/dtex$,并具有低收缩和低伸长的特性。

[0006] 然而聚酯纤维作为纺织材料,在使用过程中也存在一些缺陷。主要是染色性和吸湿性差这两个方面。聚酯纤维属于疏水性合成纤维,它并没有直接与酸性染料或碱性染料分子等结合的官能团。虽然涤纶纤维上的酯基具有能与分散染料形成氢键的作用,但是由于涤纶分子链结构紧密,染料分子要想进入纤维内部还是很困难。所以在对涤纶进行染色时通常只能选用分散性的染料,并且必须在高温高压的条件下或者借助载体进行染色,导致最终制成的涤纶纺织品色泽单调,且能耗高,上染率低。

[0007] 因此,亟待研究一种染色性能好且质量高的涤纶纤维。

发明内容

[0008] 本发明的目的是为了克服上述现有技术中存在的问题,提供一种染色性能好且质量高的用于工业缝纫线的涤纶工业丝及其制备方法。

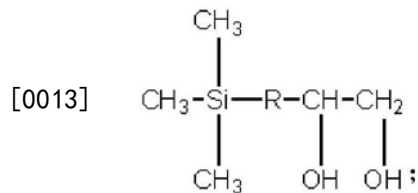
[0009] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0010] 用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,将改性聚酯熔体经固相缩聚增粘、熔融、计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得用于工业缝纫线的涤纶工业丝;

[0011] 所述固相缩聚增粘前改性聚酯的制备方法为:将对苯二甲酸、乙二醇、带叔丁基侧基的二元酸、带三甲硅基侧基的二元醇和掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体混合均匀后先后进行酯化反

应和缩聚反应；

[0012] 带叔丁基侧基的二元酸为5-叔丁基-1,3-苯二甲酸、2-叔丁基-1,6-己二甲酸、3-叔丁基-1,6-己二甲酸或2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸,带三甲硅基侧基的二元醇的结构式如下:



[0014] 式中,R为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{C}((\text{CH}_3)_2)-$;

[0015] 本发明使用带叔丁基侧基的二元酸和带三甲硅基侧基的二元醇对聚酯进行改性,容易引起主链活动性的变化,从而改变了链单元间的相互作用力,分子链单元间的距离亦会发生相应的改变,增大了改性聚酯空洞自由体积;分散染料是一类分子比较小且结构上不帶水溶性基团的染料,其大多以颗粒形式存在,粒径在几百纳米到一微米之间,本发明改性聚酯开始染色时,聚酯大分子链中的侧基先于分子链开始运动,当染浴温度需提高到120℃时,侧基运动的剧烈程度大于分子链的,同时由于侧基形成的空洞自由体积比分子链形成的狭缝自由体积更大,因此颗粒状染料向纤维内部的扩散速率提升显著,从而显著降低了染料分子渗透进入改性聚酯内部的难度,提高改性聚酯的染色性能,降低染色温度,缩短染色的时间,减少能耗,提高改性聚酯的上染率;

[0016] Sb_2O_3 掺杂改性的过程为:首先将含金属离子 M^{x+} 的溶液与含 Sb^{3+} 的溶液混合均匀,然后滴加沉淀剂至混合液的pH值为9~10,最后煅烧沉淀产物并粉碎;金属离子 M^{x+} 为 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Zn^{2+} 中的一种以上;

[0017] 本发明通过将含金属离子 M^{x+} 的溶液与含 Sb^{3+} 的溶液先混合均匀再沉淀最后煅烧从而实现了具有一定催化活性的金属氧化物与三氧化二锑的掺杂共混,金属氧化物为 MgO 、 CaO 、 BaO 和 ZnO 中的一种以上,本发明的金属氧化物与三氧化二锑掺杂后,金属氧化物通过抑制三氧化二锑的晶化和立方晶三氧化二锑晶粒的长大以及同晶取代锑而进入锑的晶格位,使三氧化二锑晶体产生缺陷,晶体形态产生变化,晶粒尺寸变小,提高了三氧化二锑催化剂的比表面积 S_g ,同时金属还会富集在部分三氧化二锑晶体表面,使三氧化二锑单位面积上的活性 r_s 增大,比表面积 S_g 和单位面积上的活性 r_s 愈大,催化剂的催化活性愈高,因此本发明能够在低 Sb_2O_3 添加量下实现聚酯的催化合成,有利于环保生产和保证合成聚酯的质量,

[0018] 作为优选的技术方案:

[0019] 如上所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,所述带三甲硅基侧基的二元醇的合成步骤如下:

[0020] (1) 按1:5~10:10~15的摩尔比将原料烯、过乙酸和二氯甲烷混合,在35~40℃的温度条件下反应5~8h,反应时伴以搅拌,反应结束后去除溶剂,经提纯和精制得到三甲硅基丙烯环氧化物;

[0021] (2) 将水、浓硫酸和三甲硅基丙烯环氧化物混合,在搅拌条件下水浴加热至80~85℃,保温反应10~15min,反应结束后冷却至室温,经中和、蒸馏、分离和提纯得到带三甲硅

基侧基的二元醇,所述浓硫酸为质量浓度70%的硫酸,反应开始时,三甲硅基丙烯环氧化物与水的摩尔比为1:20~40,浓硫酸的质量占混合物质量之和的0.1~0.15%;

[0022] 所述带三甲硅基侧基的二元醇的结构式中R为-CH(CH₃)-和-C((CH₃)₂)-时,所述原料烯对应为3-三甲硅基-3-甲基丙烯和3-三甲硅基-3,3-二甲基丙烯;

[0023] 所述2-叔丁基-1,6-己二甲酸、3-叔丁基-1,6-己二甲酸和2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸的合成方法为:

[0024] 首先将钨酸和过氧化氢混合,在室温下搅拌10~15min,然后加入原料醇先在80~85℃的温度条件下反应1~2h,再升温至90~95℃反应2~3h,反应过程中,反应物始终处于回流状态,最后进行冷却结晶、洗涤和精制;

[0025] 反应开始时,钨酸、原料醇和过氧化氢的摩尔比为1:30~40:120~150;

[0026] 所述2-叔丁基-1,6-己二甲酸、3-叔丁基-1,6-己二甲酸和2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸对应的原料醇分别为2-叔丁基环己醇、4-叔丁基环己醇和2,4-二叔丁基环己醇。

[0027] 如上所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,所述含金属离子M^{x+}的溶液的浓度为0.5~1.0mol%,溶剂为水,溶液中的阴离子为NO₃⁻;所述含Sb³⁺的溶液为浓度5~10mol%的Sb₂O₃的溶液,溶剂为草酸;所述沉淀剂为浓度2mol/L的氨水;沉淀开始时,混合溶液中金属离子M^{x+}与Sb³⁺的摩尔比为1~3:100;Sb₂O₃是目前性价比最高的聚酯催化剂,本发明通过渗入金属氧化物(即M₂O_x)抑制三氧化二锑(Sb₂O₃)的晶化和立方晶三氧化二锑晶粒的长大,同时金属离子M^{x+}会取代锑而进入锑的晶格位,使得三氧化二锑晶体产生缺陷,以提高三氧化二锑的催化活性;如掺杂金属氧化物量过少(摩尔比过低),对三氧化二锑晶粒影响偏低,过多(摩尔比过高),会使得催化剂的主体Sb³⁺下降幅度偏大,均对提高三氧化二锑催化活性不利;

[0028] 所述煅烧前对沉淀产物进行洗涤和干燥,干燥的温度为105~110℃,时间为2~3h;所述煅烧的过程为:首先升温至400℃后保温2~3h,然后升温至900℃后保温1~2h,最后在空气中冷却;

[0029] Sb₂O₃在掺杂改性后进行粉碎得到平均粒径小于0.5微米的粉体。

[0030] 如上所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,所述固相缩聚增粘前改性聚酯的制备步骤如下:

[0031] (1) 酯化反应;

[0032] 将对苯二甲酸、乙二醇、带叔丁基侧基的二元酸和带三甲硅基侧基的二元醇配成浆料,加入掺杂改性的Sb₂O₃粉体、消光剂和稳定剂混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为常压~0.3MPa,酯化反应的温度为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;

[0033] (2) 缩聚反应;

[0034] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在30~50min内由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,反应温度为250~260℃,反应时间为30~50min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力100Pa以下,反应温度为270~282℃,反应时间为50~90min。

[0035] 如上所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,所述对苯二甲酸、乙二醇、带叔丁基侧基的二元酸和带三甲硅基侧基的二元醇的摩尔比为1:1.2~2.0:0.02~0.03:

0.01~0.02;

[0036] 本发明的带叔丁基侧基的二元酸和带三甲硅基侧基的二元醇的添加量优选该范围既能保证改性后的纤维具有良好的力学性能和结晶度,同时还能显著提高纤维的染色性能,有利于纤维的生产和应用,带叔丁基侧基的二元酸和带三甲硅基侧基的二元醇的添加量可根据实际需要适当调整,但调整幅度不宜太过,添加量过高对聚酯大分子结构的规整性破坏太大,对纤维的结晶度以及力学性能影响过大,不利于纤维的生产和应用,添加量过低则染色效果提升不明显;

[0037] 所述掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、消光剂和稳定剂的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.012~0.015wt%、0.20~0.25wt%和0.01~0.05wt%;现有技术中聚酯合成过程中 Sb_2O_3 的加入量通常为对苯二甲酸加入量的0.02~0.04wt%,铈系催化剂的加入量高,这主要是由于未掺杂的 Sb_2O_3 单位面积上的活性 r_s 低且比表面积 S_g 小,因此 Sb_2O_3 整体的催化活性较低,本发明通过对 Sb_2O_3 进行掺杂改性,提高了 Sb_2O_3 的活性,因此显著降低了聚酯合成过程中 Sb_2O_3 的添加量。

[0038] 如上所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,所述消光剂为二氧化钛,所述稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或亚磷酸三甲酯。

[0039] 如上所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,所述固相缩聚增粘后改性聚酯的特性粘度为1.0~1.2dL/g。

[0040] 如上所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,所述用于工业缝纫线的涤纶工业丝的纺丝工艺参数如下:

	螺杆各区温度	290~320℃;
	箱体温度	295~300℃;
[0041]	机头压力	140Bar;
	侧吹风温度	22℃;
	侧吹风湿度	80±5%;
	侧吹风风速	0.5~0.7m/s;
[0042]	卷绕速度	2600~3600m/min;
[0043]	拉伸、热定型的工艺参数为:	
	一辊速度	440~650m/min; 一辊温度 80±5℃;
	二辊速度	460~680m/min; 二辊温度 90~100℃;
[0044]	三辊速度	1900~2400m/min; 三辊温度 125~140℃;
	四辊速度	2700~3600m/min; 四辊温度 220~250℃;
	五辊速度	2500~3600m/min; 五辊温度 150~170℃。

[0045] 本发明还提供采用如上所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝,材质为改性聚酯;

[0046] 所述改性聚酯的分子链包括对苯二甲酸链段、乙二醇链段、带叔丁基侧基的二元

酸链段和带三甲硅基侧基的二元醇链段；所述改性聚酯中分散有所述掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体。

[0047] 作为优选的技术方案：

[0048] 如上所述的用于工业缝纫线的涤纶工业丝，用于工业缝纫线的涤纶工业丝的单丝纤度为2~3dtex，复丝纤度为150~300dtex，断裂强度 ≥ 8.0 cN/dtex，线密度偏差率为 $\pm 1.5\%$ ，断裂强度CV值 $\leq 3.0\%$ ，断裂伸长率为13.0~16.5%，断裂伸长CV值 $\leq 8.0\%$ ，4.0cN/dtex负荷的伸长率为5.5~7.0%，在 $177^\circ C \times 10min \times 0.05cN/dtex$ 条件下的干热收缩率为6.8~9.2%，网络度为 $(5\sim 8) \pm 2$ 个/m，含油率为 $0.6 \pm 0.2wt\%$ ；本发明用于工业缝纫线的涤纶工业丝的机械性能与现有技术相当，并未因改性而降低其机械性能；

[0049] 改性聚酯FDY丝在 $130^\circ C$ 的温度条件下的上染率为88.8~91.2%，K/S值为24.07~26.12；在其他测试条件相同的情况下，对比样在 $130^\circ C$ 的温度条件下的上染率为84.3%，K/S值为21.56，对比样与本发明的涤纶工业丝的区别仅在于其材质为聚酯分子链中未引入带叔丁基侧基的二元酸链段和带三甲硅基侧基的二元醇链段。

[0050] 发明机理：

[0051] 本发明通过在聚酯合成过程中采用带叔丁基侧基的二元酸和带三甲硅基侧基的二元醇作为反应物以及采用掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体作为催化剂并经固相缩聚增粘和纺丝工艺制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝，从而改善了涤纶工业丝的染色效果，同时还保证了制得的涤纶工业丝的质量，具体如下：

[0052] (一) 对于带叔丁基侧基的二元酸和带三甲硅基侧基的二元醇：

[0053] 聚合物中的大分子链不是完全紧密的堆砌，在大分子链之间总是有空隙存在，这部分空隙体积即为自由体积。要使小分子渗透到高分子内部，高分子内或高分子间要有足够大的空隙，所以小分子的渗透率和扩散性与高分子结构中的空隙大小（即自由体积的尺寸）有关，在一定范围内，自由体积的尺寸越大，小分子的渗透率越高，扩散性越好。自由体积又分为空洞自由体积和狭缝自由体积，空洞自由体积较狭缝自由体积具更大的空间尺寸，对于小分子的渗透率的提升，增加空洞自由体积较增加狭缝自由体积时的效果更加明显。

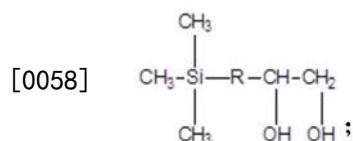
[0054] 自由体积的尺寸和类型主要取决于聚合物的结构，影响聚合物结构的主要因素为立体阻碍、侧基大小以及侧基结构等。当聚合物主链上某一位置被侧基取代时，必然引起主链活动性的变化，从而改变了链与链间的相互作用力，链与链间的距离亦会发生相应的改变，结果导致内聚能和自由体积的变化，高分子侧链上的取代基的极性、大小与长短等对分子链的刚性和分子间的相互作用乃至聚合物结构的自由体积分数都有一定的影响，因此，取代基不同产生的效应不同，往往导致聚合物的渗透分离性能也各不相同。

[0055] 一方面，对于间苯二甲酸和己二甲酸等直链分子，当间苯二甲酸苯环上的H原子或者己二甲酸亚甲基上的H原子被甲基（ $-CH_3$ ）取代时，侧基上的C原子与主链C原子不在同一平面内，于是，中心C上的四个 sp^3 杂化轨道分别与周围四个C原子上的空轨道重叠，形成四个完全相同的 σ 键，呈正四面体排列，四个碳原子分别位于正四面体的四个顶点，当甲基的三个氢进一步被甲基取代时，这时就相当于叔丁基取代，形成一个更大的四面体结构，这种正四面体排列的分子链相对呈锯齿形排列，空洞自由体积明显增大了很多，能够显著提高小分子的渗透率和扩散性；而当间苯二甲酸苯环上的H原子或者己二甲酸亚甲基上的H原子

被长支链取代基取代时,主要增大的是狭缝自由体积,增大幅度较小,对小分子的渗透率和扩散性的提升效果有限,同时由于长支链取代基的刚性较小,分子链之间容易发生缠结,不利于自由体积的增大。

[0056] 本发明的带叔丁基侧基的二元酸为5-叔丁基-1,3-苯二甲酸、2-叔丁基-1,6-己二甲酸、3-叔丁基-1,6-己二甲酸或2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸,其中2-叔丁基-1,6-己二甲酸、3-叔丁基-1,6-己二甲酸和2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸为己二酸,是一种脂肪酸,其刚性小于5-叔丁基-1,3-苯二甲酸,有利于提升聚酯链段的柔软性,带叔丁基侧基的二元酸中叔丁基的存在会引起主链活动性的变化,从而改变了链单元间的相互作用力,分子链单元间的距离亦会发生相应的改变,导致改性聚酯的空洞自由体积的增大。与短支链取代基(如甲基、乙基等基团)相比,叔丁基占据了较大的空间位置,在分子链排列的方式上将获得更大的自由体积;与长支链取代基相比,一方面叔丁基增大的是空洞自由体积,而长支链取代基增大的是狭缝自由体积,另一方面叔丁基的刚性大于长支链取代基,减少了分子链之间的缠结,因而叔丁基较长支链取代基在分子链排列的方式上具有更多的自由体积。此外,当带叔丁基侧基的二元酸为5-叔丁基-1,3-苯二甲酸时,间位二甲酸连接的苯环将形成一个更大的非对称性链段,不仅增加了链段间迁移的位阻而且增加了链段内绕间位连接键旋转的位阻,间位异构体的引入有利于自由体积的增加,带叔丁基侧基的二元酸的引入使得改性聚酯的空洞自由体积增大。

[0057] 另一方面,本发明的带三甲硅基侧基的二元醇的结构式如下:



[0059] 式中,R为-CH₂- (带三甲硅基侧基的二元醇为3-三甲硅基-1,2-丙二醇)、-CH(CH₃)- (带三甲硅基侧基的二元醇为3-三甲硅基-3-甲基-1,2-丙二醇)或-C((CH₃)₂)- (带三甲硅基侧基的二元醇为3-三甲硅基-3,3-二甲基-1,2-丙二醇)。

[0060] 对于乙二醇直链分子,主链上的C原子处于一上一下呈锯齿形排列,当主链上某个亚甲基上的H原子被甲基(-CH₃)取代时,取代基上的C原子与主链C原子不在同一平面内,于是,中心C上的四个sp³杂化轨道分别与周围四个C原子上的空轨道重叠,形成四个完全相同的σ键,呈正四面体排列,四个碳原子分别位于正四面体的四个顶点,当甲基的三个氢进一步被甲基或三甲硅基取代时,能够形成一个更大的四面体结构,这种呈正四面体形排列的分子链相对于呈锯齿形排列的分子链,空洞自由体积明显增大了很多,能够显著提高小分子的渗透率和扩散性,此外,由于三甲硅基中碳硅键的键长大于碳碳键的键长,有利于原子自由旋转,进而有利于增大空洞自由体积;而当主链上某个亚甲基上的H原子被长支链取代基取代时,主要增大的是狭缝自由体积,增大幅度较小,对小分子的渗透率和扩散性的提升效果有限,同时由于长支链取代基的刚性较小,分子链之间容易发生缠结,不利于自由体积的增大。

[0061] 带三甲硅基侧基的二元醇中三甲硅基的存在会引起主链活动性的变化,从而改变了链单元间的相互作用力,分子链单元间的距离亦会发生相应的改变,导致改性聚酯的空洞自由体积增大。与短支链取代基(如甲基、乙基等基团)相比,三甲硅基占据了较大的空间位置,在分子链排列的方式上将获得更大的自由体积;与长支链取代基相比,一方面三甲硅

基增大的自由体积更多的是空洞自由体积,而长支链取代基增大的自由体积更多的是狭缝自由体积,另一方面三甲硅基的刚性大于长支链取代基,减少了分子链之间的缠结,因而三甲硅基较长支链取代基在分子链排列的方式上具有更多的自由体积。带三甲硅基侧基的二元醇的引入也使得改性聚酯的空间自由体积增大,特别是空洞自由体积增大更为明显。

[0062] 空洞自由体积的增大将使水或其它分子如染料等更容易渗透到改性聚酯大分子内部,对改性聚酯的染色等产生积极的影响,克服了普通涤纶由于分子排列过于紧密导致上染难度过大的问题,其降低了染色温度,缩短染色的时间,减少能耗,同时也提高了纤维的上染率。

[0063] (二) 对于掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体:

[0064] 聚酯的合成过程中采用的掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体主要是作为催化剂,现有聚酯催化剂主要以锑化合物为主,如三氧化二锑、乙二醇锑以及醋酸锑,工业上聚酯合成中锑的加入量大于200ppm,由于锑是重金属,时代的进步,对于锑催化剂的制约越来越严,虽然钛系催化有所应用,但由于色泽以及活性控制等多方面的原因,仍无法在短时间内取代锑系。

[0065] 催化剂的催化活性与催化剂的比表面积 S_g 、内表面利用率 f 以及单位面积上的活性 r_s 成正比,对于组分一定的催化剂,其催化活性取决于该催化剂的比表面积 S_g 和内表面利用率 f ,催化剂单位面积上的活性 r_s 一定时,比表面积愈大,催化活性愈高。

[0066] 本发明通过先溶液共混再共沉淀再煅烧实现了具有一定催化缩聚反应活性的金属氧化物与三氧化二锑的掺杂共混,金属氧化物为 MgO 、 CaO 、 BaO 和 ZnO 中的一种以上,其价位与锑的价位存在一定的差异,离子半径与锑也存在一定的差异,这些差异使其能够改变三氧化二锑的晶面结构,从而影响相关性能。此外, MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 均为白色晶体,作为聚酯催化剂不会带来色泽上的变化。

[0067] 金属氧化物对三氧化二锑的影响主要体现在:一方面,金属氧化物会抑制三氧化二锑的晶化和立方晶三氧化二锑晶粒的长大,使三氧化二锑催化剂的比表面积 S_g 提高,提高了三氧化二锑的催化活性;另一方面,金属会同晶取代锑而进入锑的晶格位,使三氧化二锑晶体产生缺陷,晶体形态产生变化,晶粒尺寸变小,比表面积 S_g 增大,同时在部分晶体表面使金属富集,使其单位面积上的活性 r_s 提高,提高了三氧化二锑的催化活性。如仅将具有一定催化缩聚反应活性的金属氧化物与三氧化二锑简单物理共混,三氧化二锑的催化活性不会发生明显提高,因为简单物理共混,不会产生晶体缺陷,晶体形态不产生变化,晶粒尺寸保持不变,晶体的总表面积不变,对催化活性不会产生影响。

[0068] 本发明通过对三氧化锑进行掺杂,在一程度上提高了三氧化锑的催化活性,三氧化锑的催化活性提高有利于降低三氧化锑的使用量,聚酯合成过程中,在缩聚工艺条件保持不变并且聚酯达到相同指标的情况下,采用金属氧化物对三氧化锑进行掺杂后,三氧化锑的使用量可减少30%以上,有效解决了目前三氧化锑存在的添加量大的问题,同时能够满足聚酯生产的需要,保证生产的PET的质量,进而能够保证最终产品的质量。

[0069] 有益效果:

[0070] (1) 本发明的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,通过具有一定催化活性的金属氧化物对三氧化二锑的掺杂改性,提高了三氧化二锑比表面积 S_g 和单位面积上的活性 r_s ,从而提高了三氧化二锑的催化活性,提高了聚合效率;进而能够在满足聚酯生产需要的同时降低合成聚酯时锑系催化剂的添加量,有效减少了其后制成纤维的锑排放,有利

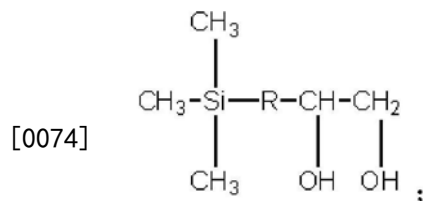
于实现环保生产；

[0071] (2) 本发明的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法, 工艺简单, 成本低廉, 通过在聚酯中引入带叔丁基侧基的二元酸和带三甲硅基侧基的二元醇对聚酯进行改性, 降低了染色的温度, 缩短了染色的时间, 提高了纤维的上染率, 降低能耗;

[0072] (3) 本发明的用于工业缝纫线的涤纶工业丝, 机械性能和染色性能优良, 应用前景好。

具体实施方式

[0073] 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适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。



式 (I)

[0075] 实施例1

[0076] 用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法, 步骤如下:

[0077] (1) 制备改性聚酯;

[0078] (1.1) 制备掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体;

[0079] (1.1.1) 将浓度为0.8mol%的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液与浓度为8mol%的 Sb_2O_3 的溶液混合均匀, Sb_2O_3 的溶液的溶剂为草酸, 混合液中 Mg^{2+} 与 Sb^{3+} 的摩尔比为2:100;

[0080] (1.1.2) 滴加浓度为2mol/L的氨水至混合液的pH值为9得到沉淀产物, 然后对沉淀产物进行洗涤和干燥, 干燥的温度为105℃, 时间为2.5h;

[0081] (1.1.3) 将干燥后的产物首先升温至400℃后保温2.5h, 然后升温至900℃后保温1.5h, 最后在空气中冷却后粉碎得到平均粒径为0.4微米的掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体;

[0082] (1.2) 酯化反应;

[0083] 将对苯二甲酸、乙二醇、5-叔丁基-1,3-苯二甲酸和3-三甲硅基-1,2-丙二醇配成浆料, 加入掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和亚磷酸三甲酯混合均匀后, 在氮气氛围中加压进行酯化反应, 加压压力为0.3MPa, 酯化反应的温度为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, 其中对苯二甲酸、乙二醇、5-叔丁基-1,3-苯二甲酸和3-三甲硅基-1,2-丙二醇的摩尔比为1:1.2:0.02:0.014, 掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和亚磷酸三甲酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.015wt%、0.20wt%和0.04wt%;

[0084] (1.3) 缩聚反应;

[0085] 酯化反应结束后, 在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应, 该阶段压力在40min内由常压平稳抽至绝对压力为400Pa, 反应温度为250℃, 反应时间为40min, 然后继续抽真空, 进行高真空阶段的缩聚反应, 使反应压力进一步降至绝对压力为80Pa, 反应温度为272

℃,反应时间为65min;

[0086] (2) 制备用于工业缝纫线的涤纶工业丝;

[0087] 将改性聚酯熔体经固相缩聚增粘、熔融、计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得用于工业缝纫线的涤纶工业丝,固相缩聚增粘后改性聚酯的特性粘度为1.0dL/g,纺丝工艺参数如下:

螺杆各区温度 290℃;

箱体温度 295℃;

机头压力 140bar;

[0088] 侧吹风温度 22℃;

侧吹风湿度 82%;

侧吹风风速 0.7m/s;

卷绕速度 2600m/min;

[0089] 拉伸、热定型的工艺参数为:

一辊速度 440m/min; 一辊温度 75℃;

二辊速度 520m/min; 二辊温度 90℃;

[0090] 三辊速度 2400m/min; 三辊温度 130℃;

四辊速度 2800m/min; 四辊温度 250℃;

五辊速度 2500m/min; 五辊温度 155℃。

[0091] 最终制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝材质为改性聚酯,其单丝纤度为2dtex,复丝纤度为150dtex,断裂强度为8.0cN/dtex,线密度偏差率为-0.6%,断裂强度CV值为2.8%,断裂伸长率为14.05%,断裂伸长CV值为8.0%,4.0cN/dtex负荷的伸长率为7.0%,在177℃×10min×0.05cN/dtex条件下的干热收缩率为7.6%,网络度为5个/m,含油率为0.4wt%;用于工业缝纫线的涤纶工业丝在130℃的温度条件下的上染率为89.17%,K/S值为26.12。

[0092] 对比例1

[0093] 一种用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,制备步骤与实施例1基本相同,不同之处在于,不添加5-叔丁基-1,3-苯二甲酸、3-三甲硅基-1,2-丙二醇和掺杂改性的Sb₂O₃粉体,即不对聚酯进行改性,最终制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的单丝纤度为2dtex,复丝纤度为150dtex,断裂强度为8.1cN/dtex,线密度偏差率为-0.6%,断裂强度CV值为2.8%,断裂伸长率为13.75%,断裂伸长CV值为8.0%,4.0cN/dtex负荷的伸长率为7.0%,在177℃×10min×0.05cN/dtex条件下的干热收缩率为7.6%,网络度为5个/m,含油率为0.4wt%;在与实施例1其他测试条件相同的情况下,用于工业缝纫线的涤纶工业丝在130℃的温度条件下的上染率为86.36%,K/S值为22.68。

[0094] 将实施例1与对比例1对比可知,本发明通过5-叔丁基-1,3-苯二甲酸和3-三甲硅基-1,2-丙二醇对聚酯进行改性,使得聚酯纤维的空洞自由体积增大,降低了染料分子进入

纤维内部的难度,从而使得纤维的上染率大大提升,另外,本发明通过添加掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体,在合成聚酯时显著降低了铈系催化剂的添加量,实现了环保生产,保证了产品的质量。

[0095] 对比例2

[0096] 一种用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,制备步骤与实施例1基本相同,不同之处在于,步骤(1)中采用1,2-十二烷基二醇替代3-三甲硅基-1,2-丙二醇和5-叔丁基-1,3-苯二甲酸,最终制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝的单丝纤度为2dtex,复丝纤度为150dtex,断裂强度为8.2cN/dtex,线密度偏差率为-0.6%,断裂强度CV值为2.8%,断裂伸长率为13.53%,断裂伸长CV值为8.0%,4.0cN/dtex负荷的伸长率为7.0%,在 $177^{\circ}C \times 10min \times 0.05cN/dtex$ 条件下的干热收缩率为7.6%,网络度为5个/m,含油率为0.4wt%;在与实施例1其他测试条件相同的情况下,用于工业缝纫线的涤纶工业丝在 $130^{\circ}C$ 的温度条件下的上染率为86.45%,K/S值为22.87。

[0097] 与实施例1对比可以发现,3-三甲硅基-1,2-丙二醇和5-叔丁基-1,3-苯二甲酸相对于含长支链取代基的1,2-十二烷基二醇更有利于提升用于工业缝纫线的涤纶工业丝的断裂强度和拉伸强度等力学性能,这主要是因为一方面3-三甲硅基-1,2-丙二醇中的三甲硅基和5-叔丁基-1,3-苯二甲酸中的叔丁基增大的自由体积更多的是空洞自由体积,而1,2-十二烷基二醇中的长支链取代基增大的自由体积更多的是狭缝自由体积,另一方面3-三甲硅基-1,2-丙二醇中的三甲硅基和2,5,6,6-四甲基-2,5-庚二醇中的叔丁基的刚性均大于1,2-十二烷基二醇中的长支链取代基,减少了分子链之间的缠结,因而3-三甲硅基-1,2-丙二醇和2,5,6,6-四甲基-2,5-庚二醇较1,2-十二烷基二醇在聚酯分子链排列的方式上具有更多的自由体积,促使颗粒状染料向纤维内部进行扩散,从而显著降低了染料分子渗透进入改性聚酯内部的难度,提高改性聚酯的染色性能,降低染色温度,缩短染色的时间,减少能耗,提高上染率。

[0098] 实施例2

[0099] 用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,步骤如下:

[0100] (1) 制备改性聚酯;

[0101] (1.1) 制备3-三甲硅基-3-甲基-1,2-丙二醇;

[0102] (a) 按1:5:10的摩尔比将3-三甲硅基-3-甲基丙烷、过乙酸和二氯甲烷混合,在 $35^{\circ}C$ 的温度条件下反应5h,反应时伴以搅拌,反应结束后去除溶剂,经提纯和精制得到三甲硅基丙烷环氧化物;

[0103] (b) 将水、浓硫酸和三甲硅基丙烷环氧化物混合,在搅拌条件下水浴加热至 $80^{\circ}C$,保温反应10min,反应结束后冷却至室温,经中和、蒸馏、分离和提纯得到如式(I)所示的带三甲硅基侧基的二元醇,式(I)中的R为 $-CH(CH_3)-$,浓硫酸为质量浓度为70%的硫酸,反应开始时,三甲硅基丙烷环氧化物与水的摩尔比为1:20,浓硫酸的质量占混合物质量之和的0.1%;

[0104] (1.2) 制备2-叔丁基-1,6-己二甲酸;

[0105] 首先将钨酸和过氧化氢混合,在室温下搅拌10min,然后加入2-叔丁基环己醇先在 $80^{\circ}C$ 的温度条件下反应1h,再升温至 $94^{\circ}C$ 反应2h,反应过程中,反应物始终处于回流状态,最后进行冷却结晶、洗涤和精制,其中反应开始时,钨酸、2-叔丁基环己醇和过氧化氢的摩

尔比为1:35:120;

[0106] (1.3) 制备掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体;

[0107] (1.3.1) 将浓度为0.5mol%的 $Ca(NO_3)_2$ 水溶液与浓度为5mol%的 Sb_2O_3 的溶液混合均匀, Sb_2O_3 的溶液的溶剂为草酸,混合液中 Ca^{2+} 与 Sb^{3+} 的摩尔比为1:100;

[0108] (1.3.2) 滴加浓度为2mol/L的氨水至混合液的pH值为10得到沉淀产物,然后对沉淀产物进行洗涤和干燥,干燥的温度为110℃,时间为2h;

[0109] (1.3.3) 将干燥后的产物首先升温至400℃后保温2h,然后升温至900℃后保温1h,最后在空气中冷却后粉碎得到平均粒径为0.4微米的掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体;

[0110] (1.4) 酯化反应;

[0111] 将对苯二甲酸、乙二醇、2-叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3-甲基-1,2-丙二醇配成浆料,加入掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和亚磷酸三甲酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为0.3MPa,酯化反应的温度为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,其中对苯二甲酸、乙二醇、2-叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3-甲基-1,2-丙二醇的摩尔比为1:1.2:0.03:0.01,掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和亚磷酸三甲酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.0135wt%、0.25wt%和0.01wt%;

[0112] (1.5) 缩聚反应;

[0113] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在40min内由常压平稳抽至绝对压力为400Pa,反应温度为250℃,反应时间为40min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为80Pa,反应温度为270℃,反应时间为50min;

[0114] (2) 制备用于工业缝纫线的涤纶工业丝;

[0115] 将改性聚酯熔体经固相缩聚增粘、熔融、计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得用于工业缝纫线的涤纶工业丝,固相缩聚增粘后改性聚酯的特性粘度为1.1dL/g,纺丝工艺参数如下:

螺杆各区温度 290℃;

箱体温度 300℃;

机头压力 140bar;

[0116] 侧吹风温度 22℃;

侧吹风湿度 75%;

侧吹风风速 0.6m/s;

卷绕速度 2900m/min;

[0117] 拉伸、热定型的工艺参数为:

	一辊速度	650m/min;	一辊温度	80℃;
	二辊速度	460m/min;	二辊温度	100℃;
[0118]	三辊速度	2000m/min;	三辊温度	125℃;
	四辊速度	3000m/min;	四辊温度	230℃;
	五辊速度	3600m/min;	五辊温度	160℃。

[0119] 最终制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝材质为改性聚酯,其单丝纤度为2dtex,复丝纤度为300dtex,断裂强度为8.3cN/dtex,线密度偏差率为-1.5%,断裂强度CV值为2.8%,断裂伸长率为13.0%,断裂伸长CV值为7.9%,4.0cN/dtex负荷的伸长率为6.5%,在177℃×10min×0.05cN/dtex条件下的干热收缩率为7.7%,网络度为3个/m,含油率为0.6wt%;用于工业缝纫线的涤纶工业丝在130℃的温度条件下的上染率为88.8%,K/S值为25.32。

[0120] 实施例3

[0121] 用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,步骤如下:

[0122] (1) 制备改性聚酯;

[0123] (1.1) 制备3-三甲硅基-3-甲基-1,2-丙二醇;

[0124] (a) 按1:10:15的摩尔比将3-三甲硅基-3-甲基丙烯、过乙酸和二氯甲烷混合,在40℃的温度条件下反应8h,反应时伴以搅拌,反应结束后去除溶剂,经提纯和精制得到三甲硅基丙烯环氧化物;

[0125] (b) 将水、浓硫酸和三甲硅基丙烯环氧化物混合,在搅拌条件下水浴加热至85℃,保温反应15min,反应结束后冷却至室温,经中和、蒸馏、分离和提纯得到如式(I)所示的带三甲硅基侧基的二元醇,式(I)中的R为-CH(CH₃)-,浓硫酸为质量浓度为70%的硫酸,反应开始时,三甲硅基丙烯环氧化物与水的摩尔比为1:40,浓硫酸的质量占混合物质量之和的0.15%;

[0126] (1.2) 制备2-叔丁基-1,6-己二甲酸;

[0127] 首先将钨酸和过氧化氢混合,在室温下搅拌12min,然后加入2-叔丁基环己醇先在83℃的温度条件下反应1.5h,再升温至90℃反应2h,反应过程中,反应物始终处于回流状态,最后进行冷却结晶、洗涤和精制,其中反应开始时,钨酸、2-叔丁基环己醇和过氧化氢的摩尔比为1:33:120;

[0128] (1.3) 制备掺杂改性的Sb₂O₃粉体;

[0129] (1.3.1) 将浓度为1.0mol%的Ba(NO₃)₂水溶液与浓度为10mol%的Sb₂O₃的溶液混合均匀,Sb₂O₃的溶液的溶剂为草酸,混合液中Ba²⁺与Sb³⁺的摩尔比为3:100;

[0130] (1.3.2) 滴加浓度为2mol/L的氨水至混合液的pH值为9.5得到沉淀产物,然后对沉淀产物进行洗涤和干燥,干燥的温度为105℃,时间为3h;

[0131] (1.3.3) 将干燥后的产物首先升温至400℃后保温3h,然后升温至900℃后保温2h,最后在空气中冷却后粉碎得到平均粒径为0.5微米的掺杂改性的Sb₂O₃粉体;

[0132] (1.4) 酯化反应;

[0133] 将对苯二甲酸、乙二醇、2-叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3-甲基-1,2-丙二

醇配成浆料,加入掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和磷酸三苯酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为0.2MPa,酯化反应的温度为255℃,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,其中对苯二甲酸、乙二醇、2-叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3-甲基-1,2-丙二醇的摩尔比为1:1.6:0.02:0.01,掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和磷酸三苯酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.012wt%、0.21wt%和0.03wt%;

[0134] (1.5) 缩聚反应;

[0135] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在45min内由常压平稳抽至绝对压力为450Pa,反应温度为256℃,反应时间为50min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为100Pa,反应温度为275℃,反应时间为60min;

[0136] (2) 制备用于工业缝纫线的涤纶工业丝;

[0137] 将改性聚酯熔体经固相缩聚增粘、熔融、计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得用于工业缝纫线的涤纶工业丝,固相缩聚增粘后改性聚酯的特性粘度为1.0dL/g,纺丝工艺参数如下:

	螺杆各区温度	300℃;
[0138]	箱体温度	295℃;
	机头压力	140bar;
	侧吹风温度	22℃;
	侧吹风湿度	80%;
[0139]	侧吹风风速	0.7m/s;
	卷绕速度	3600m/min;
[0140]	拉伸、热定型的工艺参数为:	
	一辊速度	440m/min; 一辊温度 80℃;
	二辊速度	460m/min; 二辊温度 90℃;
[0141]	三辊速度	1900m/min; 三辊温度 125℃;
	四辊速度	3600m/min; 四辊温度 220℃;
	五辊速度	3300m/min; 五辊温度 170℃。

[0142] 最终制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝材质为改性聚酯,其单丝纤度为2.6dtex,复丝纤度为150dtex,断裂强度为8.1cN/dtex,线密度偏差率为0%,断裂强度CV值为3.0%,断裂伸长率为13.0%,断裂伸长CV值为7.95%,4.0cN/dtex负荷的伸长率为5.5%,在177℃×10min×0.05cN/dtex条件下的干热收缩率为9.2%,网络度为7个/m,含油率为0.6wt%;用于工业缝纫线的涤纶工业丝在130℃的温度条件下的上染率为88.8%,K/S值为24.07。

[0143] 实施例4

[0144] 用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,步骤如下:

[0145] (1) 制备改性聚酯;

[0146] (1.1) 制备3-三甲硅基-3-甲基-1,2-丙二醇;

[0147] (a) 按1:10:10的摩尔比将3-三甲硅基-3-甲基丙烯、过乙酸和二氯甲烷混合,在36℃的温度条件下反应6h,反应时伴以搅拌,反应结束后去除溶剂,经提纯和精制得到三甲硅基丙烯环氧化物;

[0148] (b) 将水、浓硫酸和三甲硅基丙烯环氧化物混合,在搅拌条件下水浴加热至84℃,保温反应12min,反应结束后冷却至室温,经中和、蒸馏、分离和提纯得到如式(I)所示的带三甲硅基侧基的二元醇,式(I)中的R为-CH(CH₃)-,浓硫酸为质量浓度为70%的硫酸,反应开始时,三甲硅基丙烯环氧化物与水的摩尔比为1:30,浓硫酸的质量占混合物质量之和的0.14%;

[0149] (1.2) 制备3-叔丁基-1,6-己二甲酸;

[0150] 首先将钨酸和过氧化氢混合,在室温下搅拌13min,然后加入4-叔丁基环己醇先在85℃的温度条件下反应2h,再升温至90℃反应3h,反应过程中,反应物始终处于回流状态,最后进行冷却结晶、洗涤和精制,其中反应开始时,钨酸、4-叔丁基环己醇和过氧化氢的摩尔比为1:30:130;

[0151] (1.3) 制备掺杂改性的Sb₂O₃粉体;

[0152] (1.3.1) 将浓度为0.6mol%的Zn(NO₃)₂水溶液与浓度为6mol%的Sb₂O₃的溶液混合均匀,Sb₂O₃的溶液的溶剂为草酸,混合液中Zn²⁺与Sb³⁺的摩尔比为1.2:100;

[0153] (1.3.2) 滴加浓度为2mol/L的氨水至混合液的pH值为10得到沉淀产物,然后对沉淀产物进行洗涤和干燥,干燥的温度为110℃,时间为2.5h;

[0154] (1.3.3) 将干燥后的产物首先升温至400℃后保温2.5h,然后升温至900℃后保温1h,最后在空气中冷却后粉碎得到平均粒径为0.4微米的掺杂改性的Sb₂O₃粉体;

[0155] (1.4) 酯化反应;

[0156] 将对苯二甲酸、乙二醇、3-叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3-甲基-1,2-丙二醇配成浆料,加入掺杂改性的Sb₂O₃粉体、二氧化钛和亚磷酸三甲酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为0.1MPa,酯化反应的温度为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,其中对苯二甲酸、乙二醇、3-叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3-甲基-1,2-丙二醇的摩尔比为1:1.7:0.025:0.02,掺杂改性的Sb₂O₃粉体、二氧化钛和亚磷酸三甲酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.012wt%、0.20wt%和0.02wt%;

[0157] (1.5) 缩聚反应;

[0158] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在50min内由常压平稳抽至绝对压力为420Pa,反应温度为260℃,反应时间为35min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为85Pa,反应温度为270℃,反应时间为90min;

[0159] (2) 制备用于工业缝纫线的涤纶工业丝;

[0160] 将改性聚酯熔体经固相缩聚增粘、熔融、计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得用于工业缝纫线的涤纶工业丝,固相缩聚增粘后改性聚酯的特性粘度为1.0dL/g,纺

丝工艺参数如下：

	螺杆各区温度	310℃；
	箱体温度	296℃；
	机头压力	140bar；
[0161]	侧吹风温度	22℃；
	侧吹风湿度	85%；
	侧吹风风速	0.5m/s；
	卷绕速度	2600m/min；
[0162]	拉伸、热定型的工艺参数为：	
	一辊速度	520m/min；
	一辊温度	82℃；
	二辊速度	680m/min；
	二辊温度	96℃；
[0163]	三辊速度	1900m/min；
	三辊温度	140℃；
	四辊速度	2700m/min；
	四辊温度	220℃；
	五辊速度	3300m/min；
	五辊温度	150℃。

[0164] 最终制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝材质为改性聚酯，其单丝纤度为2.3dtex，复丝纤度为200dtex，断裂强度为8.5cN/dtex，线密度偏差率为1.0%，断裂强度CV值为2.8%，断裂伸长率为16.5%，断裂伸长CV值为7.6%，4.0cN/dtex负荷的伸长率为5.5%，在177℃×10min×0.05cN/dtex条件下的干热收缩率为6.8%，网络度为8个/m，含油率为0.8wt%；用于工业缝纫线的涤纶工业丝在130℃的温度条件下的上染率为91.2%，K/S值为24.07。

[0165] 实施例5

[0166] 用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法，步骤如下：

[0167] (1) 制备改性聚酯；

[0168] (1.1) 制备3-三甲硅基-3,3-二甲基-1,2-丙二醇；

[0169] (a) 按1:8:12的摩尔比将3-三甲硅基-3,3-二甲基丙烯、过乙酸和二氯甲烷混合，在40℃的温度条件下反应5h，反应时伴以搅拌，反应结束后去除溶剂，经提纯和精制得到三甲硅基丙烯环氧化物；

[0170] (b) 将水、浓硫酸和三甲硅基丙烯环氧化物混合，在搅拌条件下水浴加热至85℃，保温反应10min，反应结束后冷却至室温，经中和、蒸馏、分离和提纯得到如式(I)所示的带三甲硅基侧基的二元醇，式(I)中的R为-C((CH₃)₂)-，浓硫酸为质量浓度为70%的硫酸，反应开始时，三甲硅基丙烯环氧化物与水的摩尔比为1:25，浓硫酸的质量占混合物质量之和的0.12%；

[0171] (1.2) 制备3-叔丁基-1,6-己二甲酸；

[0172] 首先将钨酸和过氧化氢混合，在室温下搅拌14min，然后加入4-叔丁基环己醇先在82℃的温度条件下反应2h，再升温至92℃反应3h，反应过程中，反应物始终处于回流状态，

最后进行冷却结晶、洗涤和精制,其中反应开始时,钨酸、4-叔丁基环己醇和过氧化氢的摩尔比为1:40:130;

[0173] (1.3) 制备掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体;

[0174] (1.3.1) 将浓度为0.7mol%的 $Mg(NO_3)_2$ 水溶液与浓度为8mol%的 Sb_2O_3 的溶液混合均匀, Sb_2O_3 的溶液的溶剂为草酸,混合液中 Mg^{2+} 与 Sb^{3+} 的摩尔比为2:100;

[0175] (1.3.2) 滴加浓度为2mol/L的氨水至混合液的pH值为10得到沉淀产物,然后对沉淀产物进行洗涤和干燥,干燥的温度为110℃,时间为2.5h;

[0176] (1.3.3) 将干燥后的产物首先升温至400℃后保温2.5h,然后升温至900℃后保温2h,最后在空气中冷却后粉碎得到平均粒径为0.5微米的掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体;

[0177] (1.4) 酯化反应;

[0178] 将对苯二甲酸、乙二醇、3-叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3,3-二甲基-1,2-丙二醇配成浆料,加入掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和磷酸三甲酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为0.3MPa,酯化反应的温度为252℃,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,其中对苯二甲酸、乙二醇、3-叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3,3-二甲基-1,2-丙二醇的摩尔比为1:2.0:0.023:0.017,掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和磷酸三甲酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.015wt%、0.24wt%和0.01wt%;

[0179] (1.5) 缩聚反应;

[0180] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在30min内由常压平稳抽至绝对压力为500Pa,反应温度为256℃,反应时间为45min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为88Pa,反应温度为280℃,反应时间为75min;

[0181] (2) 制备用于工业缝纫线的涤纶工业丝;

[0182] 将改性聚酯熔体经固相缩聚增粘、熔融、计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得用于工业缝纫线的涤纶工业丝,固相缩聚增粘后改性聚酯的特性粘度为1.2dL/g,纺丝工艺参数如下:

	螺杆各区温度	320℃;
	箱体温度	297℃;
	机头压力	140bar;
[0183]	侧吹风温度	22℃;
	侧吹风湿度	83%;
	侧吹风风速	0.7m/s;
	卷绕速度	2600m/min;

[0184] 拉伸、热定型的工艺参数为:

	一辊速度	600m/min;	一辊温度	85℃;
	二辊速度	550m/min;	二辊温度	96℃;
[0185]	三辊速度	2400m/min;	三辊温度	135℃;
	四辊速度	2700m/min;	四辊温度	250℃;
	五辊速度	2600m/min;	五辊温度	150℃。

[0186] 最终制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝材质为改性聚酯,其单丝纤度为3dtex,复丝纤度为260dtex,断裂强度为8.5cN/dtex,线密度偏差率为1.5%,断裂强度CV值为2.7%,断裂伸长率为14.8%,断裂伸长CV值为7.7%,4.0cN/dtex负荷的伸长率为7.0%,在177℃×10min×0.05cN/dtex条件下的干热收缩率为6.8%,网络度为10个/m,含油率为0.6wt%;用于工业缝纫线的涤纶工业丝在130℃的温度条件下的上染率为89.29%,K/S值为26.12。

[0187] 实施例6

[0188] 用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,步骤如下:

[0189] (1) 制备改性聚酯;

[0190] (1.1) 制备3-三甲硅基-3,3-二甲基-1,2-丙二醇;

[0191] (a) 按1:10:10的摩尔比将3-三甲硅基-3,3-二甲基丙烯、过乙酸和二氯甲烷混合,在35℃的温度条件下反应6h,反应时伴以搅拌,反应结束后去除溶剂,经提纯和精制得到三甲硅基丙烯环氧化物;

[0192] (b) 将水、浓硫酸和三甲硅基丙烯环氧化物混合,在搅拌条件下水浴加热至80℃,保温反应15min,反应结束后冷却至室温,经中和、蒸馏、分离和提纯得到如式(I)所示的3-三甲硅基-3,3-二甲基-1,2-丙二醇,式(I)中的R为-C((CH₃)₂)-,浓硫酸为质量浓度为70%的硫酸,反应开始时,三甲硅基丙烯环氧化物与水的摩尔比为1:35,浓硫酸的质量占混合物质量之和的0.14%;

[0193] (1.2) 制备2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸;

[0194] 首先将钨酸和过氧化氢混合,在室温下搅拌15min,然后加入2,4-二叔丁基环己醇先在83℃的温度条件下反应1.5h,再升温至92℃反应2.5h,反应过程中,反应物始终处于回流状态,最后进行冷却结晶、洗涤和精制,其中反应开始时,钨酸、2,4-二叔丁基环己醇和过氧化氢的摩尔比为1:40:120;

[0195] (1.3) 制备掺杂改性的Sb₂O₃粉体;

[0196] (1.3.1) 将浓度均为0.8mol%的Mg(NO₃)₂水溶液与Ca(NO₃)₂水溶液按体积比1:1混合得到含金属离子M^{x+}的水溶液,含金属离子M^{x+}的水溶液与浓度为8mol%的Sb₂O₃的溶液混合均匀,Sb₂O₃的溶液的溶剂为草酸,混合液中M^{x+}与Sb³⁺的摩尔比为2.5:100;

[0197] (1.3.2) 滴加浓度为2mol/L的氨水至混合液的pH值为10得到沉淀产物,然后对沉淀产物进行洗涤和干燥,干燥的温度为105℃,时间为3h;

[0198] (1.3.3) 将干燥后的产物首先升温至400℃后保温3h,然后升温至900℃后保温1.5h,最后在空气中冷却后粉碎得到平均粒径为0.4微米的掺杂改性的Sb₂O₃粉体;

[0199] (1.4) 酯化反应;

[0200] 将对苯二甲酸、乙二醇、2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3,3-二甲基-

1,2-丙二醇配成浆料,加入掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和磷酸三苯酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为常压,酯化反应的温度为 260°C ,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的95%时为酯化反应终点,其中对苯二甲酸、乙二醇、2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3,3-二甲基-1,2-丙二醇的摩尔比为1:2.0:0.03:0.02,掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和磷酸三苯酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.014wt%、0.21wt%和0.05wt%;

[0201] (1.5) 缩聚反应;

[0202] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在30min内由常压平稳抽至绝对压力为490Pa,反应温度为 260°C ,反应时间为50min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为90Pa,反应温度为 275°C ,反应时间为50min;

[0203] (2) 制备用于工业缝纫线的涤纶工业丝;

[0204] 将改性聚酯熔体经固相缩聚增粘、熔融、计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得用于工业缝纫线的涤纶工业丝,固相缩聚增粘后改性聚酯的特性粘度为 1.2dL/g ,纺丝工艺参数如下:

螺杆各区温度 320°C ;

箱体温度 300°C ;

机头压力 140bar;

[0205] 侧吹风温度 22°C ;

侧吹风湿度 85%;

侧吹风风速 0.6m/s ;

卷绕速度 2600m/min ;

[0206] 拉伸、热定型的工艺参数为:

一辊速度 650m/min ; 一辊温度 85°C ;

二辊速度 680m/min ; 二辊温度 100°C ;

[0207] 三辊速度 2200m/min ; 三辊温度 140°C ;

四辊速度 2700m/min ; 四辊温度 240°C ;

五辊速度 2800m/min ; 五辊温度 150°C 。

[0208] 最终制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝材质为改性聚酯,其单丝纤度为 3dtex ,复丝纤度为 300dtex ,断裂强度为 8.0cN/dtex ,线密度偏差率为 -1.5% ,断裂强度CV值为 3.0% ,断裂伸长率为 16.5% ,断裂伸长CV值为 7.9% , 4.0cN/dtex 负荷的伸长率为 6.5% ,在 $177^\circ\text{C} \times 10\text{min} \times 0.05\text{cN/dtex}$ 条件下的干热收缩率为 6.8% ,网络度为8个/m,含油率为 $0.4\text{wt}\%$;用于工业缝纫线的涤纶工业丝在 130°C 的温度条件下的上染率为 91.2% ,K/S值为24.59。

[0209] 实施例7

[0210] 用于工业缝纫线的涤纶工业丝的制备方法,步骤如下:

[0211] (1) 制备改性聚酯;

[0212] (1.1) 制备3-三甲硅基-3,3-二甲基-1,2-丙二醇;

[0213] (a) 按1:5:15的摩尔比将3-三甲硅基-3,3-二甲基丙烯、过乙酸和二氯甲烷混合,在37°C的温度条件下反应7h,反应时伴以搅拌,反应结束后去除溶剂,经提纯和精制得到三甲硅基丙烯环氧化物;

[0214] (b) 将水、浓硫酸和三甲硅基丙烯环氧化物混合,在搅拌条件下水浴加热至82°C,保温反应12min,反应结束后冷却至室温,经中和、蒸馏、分离和提纯得到如式(I)所示的带三甲硅基侧基的二元醇,式(I)中的R为 $-\text{C}((\text{CH}_3)_2)-$,浓硫酸为质量浓度为70%的硫酸,反应开始时,三甲硅基丙烯环氧化物与水的摩尔比为1:29,浓硫酸的质量占混合物质量之和的0.13%;

[0215] (1.2) 制备2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸;

[0216] 首先将钨酸和过氧化氢混合,在室温下搅拌11min,然后加入2,4-二叔丁基环己醇先在80°C的温度条件下反应1h,再升温至95°C反应2.2h,反应过程中,反应物始终处于回流状态,最后进行冷却结晶、洗涤和精制,其中反应开始时,钨酸、2,4-二叔丁基环己醇和过氧化氢的摩尔比为1:35:150;

[0217] (1.3) 制备掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体;

[0218] (1.3.1) 将浓度均为0.5mol%的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液与 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液按体积比1:1:1混合得到含金属离子 M^{x+} 的水溶液,含金属离子 M^{x+} 的水溶液与浓度为10mol%的 Sb_2O_3 的溶液混合均匀, Sb_2O_3 的溶液的溶剂为草酸,混合液中金属离子 M^{x+} 与 Sb^{3+} 的摩尔比为2:100;

[0219] (1.3.2) 滴加浓度为2mol/L的氨水至混合液的pH值为9得到沉淀产物,然后对沉淀产物进行洗涤和干燥,干燥的温度为108°C,时间为2.5h;

[0220] (1.3.3) 将干燥后的产物首先升温至400°C后保温2.5h,然后升温至900°C后保温2h,最后在空气中冷却后粉碎得到平均粒径为0.4微米的掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体;

[0221] (1.4) 酯化反应;

[0222] 将对苯二甲酸、乙二醇、2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3,3-二甲基-1,2-丙二醇配成浆料,加入掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和亚磷酸三甲酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为0.2MPa,酯化反应的温度为250°C,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,其中对苯二甲酸、乙二醇、2,5-二叔丁基-1,6-己二甲酸和3-三甲硅基-3,3-二甲基-1,2-丙二醇的摩尔比为1:1.5:0.02:0.017,掺杂改性的 Sb_2O_3 粉体、二氧化钛和亚磷酸三甲酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.015wt%、0.25wt%和0.03wt%;

[0223] (1.5) 缩聚反应;

[0224] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在40min内由常压平稳抽至绝对压力为440Pa,反应温度为260°C,反应时间为40min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为95Pa,反应温度为282°C,反应时间为70min;

[0225] (2) 制备用于工业缝纫线的涤纶工业丝;

[0226] 将改性聚酯熔体经固相缩聚增粘、熔融、计量、挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得用于工业缝纫线的涤纶工业丝，固相缩聚增粘后改性聚酯的特性粘度为1.0dL/g，纺丝工艺参数如下：

螺杆各区温度 300℃；

箱体温度 295℃；

机头压力 140bar；

[0227] 侧吹风温度 22℃；

侧吹风湿度 79%；

侧吹风风速 0.7m/s；

卷绕速度 3000m/min；

[0228] 拉伸、热定型的工艺参数为：

一辊速度 440m/min； 一辊温度 75℃；

二辊速度 58m/min； 二辊温度 90℃；

[0229] 三辊速度 2400m/min； 三辊温度 135℃；

四辊速度 3600m/min； 四辊温度 250℃；

五辊速度 3000m/min； 五辊温度 170℃。

[0230] 最终制得的用于工业缝纫线的涤纶工业丝材质为改性聚酯，其单丝纤度为2.5dtex，复丝纤度为150dtex，断裂强度为8.2cN/dtex，线密度偏差率为1.5%，断裂强度CV值为2.8%，断裂伸长率为15.0%，断裂伸长CV值为7.8%，4.0cN/dtex负荷的伸长率为7.0%，在177℃×10min×0.05cN/dtex条件下的干热收缩率为9.2%，网络度为6个/m，含油率为0.6wt%；用于工业缝纫线的涤纶工业丝在130℃的温度条件下的上染率为90.28%，K/S值为26.12。