



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102977349 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201210545807. 4

CN 101538360 A, 2009. 09. 23, 说明书第 1-6

(22) 申请日 2012. 12. 14

页.

(73) 专利权人 中国纺织科学研究院

审查员 王正伟

地址 100025 北京市朝阳区延静里中街 3 号

(72) 发明人 刘伯林

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 吴贵明 张永明

(51) Int. Cl.

C08G 63/692 (2006. 01)

C08G 63/183 (2006. 01)

C08G 63/78 (2006. 01)

D01F 6/84 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101709137 A, 2010. 05. 19, 说明书第 1-10 页.

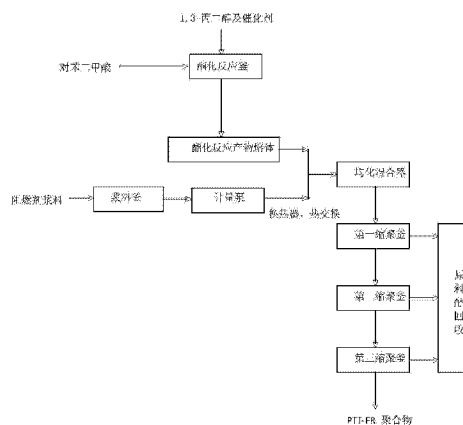
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种阻燃共聚物及其连续聚合方法

(57) 摘要

本发明提供了一种阻燃共聚物的连续聚合方法,包括如下步骤:A、将对苯二甲酸与1,3-丙二醇加入到酯化反应釜中,进行酯化反应,得到酯化反应产物熔体;B、将阻燃剂浆料依次通过浆料釜和计量泵,并且与换热器进行热交换,使阻燃剂浆料的温度达到245~255℃后,注入管线;C、将阻燃剂浆料与酯化反应产物熔体输入均化混合器,得到混合均匀的混合熔体;D、将混合熔体通入依次串联的多个缩聚釜,进行缩聚反应,制得阻燃共聚物。本发明通过连续聚合的方法制得阻燃共聚物,避免了间歇聚合方法中容易出现的各批次之间的差异和波动性,保证了产品质量的稳定性,提高了生产效率,可以实现大规模工业化生产。



1. 一种阻燃共聚物的连续聚合方法,其特征在于,包括如下步骤:

A、将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇加入到酯化反应釜中,进行酯化反应,得到酯化反应产物熔体;

B、将阻燃剂浆料依次通过浆料釜和计量泵,并且与换热器进行热交换,使所述阻燃剂浆料的温度达到 245 ~ 255℃后,注入管线;

C、将所述阻燃剂浆料与所述酯化反应产物熔体输入均化混合器,得到混合均匀的混合熔体;D、将所述混合熔体通入依次串联的多个缩聚釜,进行缩聚反应,制得所述阻燃共聚物,其中,所述阻燃剂浆料包含阻燃单体和 1,3-丙二醇,所述阻燃单体选自 2-羧乙基苯基次膦酸、对羧苯基苯基次膦酸、双对羧苯基苯基氧化膦中的一种或多种,加入量为缩聚反应的反应物总质量的 1.2 ~ 8wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的连续聚合方法,其特征在于,所述步骤 B 中阻燃剂浆料与换热器进行热交换之后,温度控制在 248 ~ 252℃。

3. 根据权利要求 1 所述的连续聚合方法,其特征在于,所述换热器在所述计量泵的出料管处与所述计量泵相连,控制热媒进入所述换热器入口时的温度为 240 ~ 260℃。

4. 根据权利要求 1 所述的连续聚合方法,其特征在于,所述依次串联的多个缩聚釜包括第一缩聚釜、第二缩聚釜和第三缩聚釜,所述步骤 D 包括:

将所述混合熔体通入第一缩聚釜,控制所述混合熔体的停留时间为 20 ~ 40 分钟,控制所述混合熔体的温度为 250 ~ 255℃;

继续将所述混合熔体通入第二缩聚釜,控制所述混合熔体的温度为 255 ~ 260℃;

继续将所述混合熔体通入第三缩聚釜,并添加缩聚催化剂,控制缩聚反应温度为 260 ~ 270℃,待特性粘数达到 0.93 ~ 0.96dL/g 时,进行出料,制得所述阻燃共聚物。

5. 根据权利要求 4 所述的连续聚合方法,其特征在于,所述缩聚催化剂为钛酸酯类化合物,添加量为缩聚反应的反应物总质量的 0.03 ~ 0.05wt%。

6. 根据权利要求 5 所述的连续聚合方法,其特征在于,所述缩聚催化剂为钛酸四丁酯。

7. 根据权利要求 1 所述的连续聚合方法,其特征在于,所述步骤 B 中,所述浆料釜的温度控制在 60 ~ 75℃,所述计量泵的转速控制在 10 ~ 50rpm。

8. 根据权利要求 1 所述的连续聚合方法,其特征在于,所述步骤 A 包括:

将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇按物质的量比为 1:1.6 ~ 1:1.8 加入到酯化反应釜中,并添加酯化催化剂,在 240 ~ 260℃下进行酯化反应,得到所述酯化反应产物。

9. 根据权利要求 8 所述的连续聚合方法,其特征在于,所述酯化催化剂为钛酸酯类化合物,添加量为酯化反应的反应物总质量的 0.03 ~ 0.05wt%。

10. 根据权利要求 9 所述的连续聚合方法,其特征在于,所述酯化催化剂为钛酸四丁酯。

## 一种阻燃共聚物及其连续聚合方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子聚合反应领域,具体而言,涉及一种阻燃共聚物及其连续聚合方法。

### 背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 是一种性能优异的新型聚酯,其具有特殊的结构和优良的物理化学性能。由于 PTT 大分子链上存在的三个亚甲基而导致的区别于聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 的“奇碳效应”,使得 PTT 纤维能够同时克服 PET 的刚性和 PBT 的柔性,并且兼有聚酯纤维(涤纶)和聚酰胺纤维(PA,尼龙)的优点,如优异的回弹性、易加工性、易染色性以及蓬松性等。

[0003] 使用聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 为原料生产的纤维在服装,地毯,家纺等领域应用广泛,但 PTT 纤维与其他聚酯纤维一样属于易燃纤维,容易引起火灾或使火灾蔓延,因此有必要对其进行阻燃。

[0004] 阻燃聚酯纤维的制备方法主要有后处理法、共混法、共聚法三种方法。其中通过共聚法得到的阻燃聚酯纤维及织物阻燃性持久,效果较好。

[0005] 公开号为 CN101538360 的中国专利“一种阻燃 PTT 聚酯的制备方法”公开了一种使用 70L 反应釜间歇共聚制备阻燃 PTT 纤维的方法;马艳丽等也采用间歇聚合的方法制备出了阻燃 PTT 聚酯,并对其结构及性能进行详细的研究。

[0006] 目前,阻燃聚对苯二甲酸丙二醇酯共聚物的制备方法通常是采用在间歇的聚合反应釜中聚合制备得到,由于间歇生产中各批次之间存在差异和波动性,因此所得产品的质量稳定性较差,生产效率低。

### 发明内容

[0007] 本发明提供了一种阻燃共聚物及其连续聚合方法,以解决现有技术中的间歇聚合方法各批次之间存在差异和波动性,产品质量稳定性较差,生产效率低的问题。

[0008] 根据本发明的一个方面,提供了一种阻燃共聚物的连续聚合方法,包括如下步骤:A、将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇加入到酯化反应釜中,进行酯化反应,得到酯化反应产物熔体;B、将阻燃剂浆料依次通过浆料釜和计量泵,并且与换热器进行热交换,使阻燃剂浆料的温度达到 245 ~ 255℃ 后,注入管线;C、将阻燃剂浆料与酯化反应产物熔体输入均化混合器,得到混合均匀的混合熔体;D、将混合熔体通入依次串联的多个缩聚釜,进行缩聚反应,制得阻燃共聚物。

[0009] 进一步地,步骤 B 中阻燃剂浆料与换热器进行热交换之后,温度控制在 248 ~ 252℃。

[0010] 进一步地,换热器在计量泵的出料管处与计量泵相连,控制热媒进入换热器入口时的温度为 240 ~ 260℃。

[0011] 进一步地,依次串联的多个缩聚釜包括第一缩聚釜、第二缩聚釜和第三缩聚釜,步

骤 D 包括：将混合熔体通入第一缩聚釜，控制混合熔体的停留时间为 20 ~ 40 分钟，控制混合熔体的温度为 250 ~ 255℃；继续将混合熔体通入第二缩聚釜，控制混合熔体的温度为 255 ~ 260℃；继续将混合熔体通入第三缩聚釜，并添加缩聚催化剂，控制缩聚反应温度为 260 ~ 270℃，待特性粘数达到 0.93 ~ 0.96dL/g 时，进行出料，制得阻燃共聚物。

[0012] 进一步地，缩聚催化剂为钛酸酯类化合物，优选为钛酸四丁酯，添加量为缩聚反应的反应物总质量的 0.03 ~ 0.05wt%。

[0013] 进一步地，阻燃剂浆料包含阻燃单体和 1,3-丙二醇，阻燃单体选自 2-羧乙基苯基次膦酸、对羧苯基苯基次膦酸、双对羧苯基苯基氧化膦中的一种或多种，加入量为缩聚反应的反应物总质量的 1.2 ~ 8wt%。

[0014] 进一步地，步骤 C 中，浆料釜的温度控制在 60 ~ 75℃，计量泵的转速控制在 10 ~ 50rpm。

[0015] 进一步地，步骤 A 包括：将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇按物质的量比为 1:1.6 ~ 1:1.8 加入到酯化反应釜中，并添加酯化催化剂，在 240 ~ 260℃ 下进行酯化反应，得到酯化反应产物。

[0016] 进一步地，酯化催化剂为钛酸酯类化合物，优选为钛酸四丁酯，添加量为酯化反应的反应物总质量的 0.03 ~ 0.05wt%。

[0017] 应用本发明的技术方案的阻燃共聚物的连续聚合方法，在包含共聚单体的阻燃混合浆料注入管线前先与换热器进行热交换，将阻燃混合浆料温度升高到 245 ~ 255℃，再与酯化反应熔体混合进行后续的缩聚反应，从而解决了酯化反应产物熔体与阻燃混合浆料之间混合温度波动的问题，使得连续聚合反应均匀进行；通过连续聚合的方法制得阻燃共聚物，避免了间歇聚合方法中容易出现的各批次之间的差异和波动性，保证了产品质量的稳定性，提高了生产效率，可以实现大规模工业化生产。

## 附图说明

[0018] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。在附图中：

[0019] 图 1 示出了本发明阻燃共聚物的连续聚合方法的工艺流程示意图。

## 具体实施方式

[0020] 下面将结合本发明实施例，对本发明的技术方案进行详细的说明，但如下实施例仅是用以理解本发明，而不能限制本发明，本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合，本发明可以由权利要求限定和覆盖的多种不同方式实施。

[0021] 在本发明一种典型的实施方式中，阻燃共聚物的连续聚合方法包括如下步骤：A、将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇加入到酯化反应釜中，进行酯化反应，得到酯化反应产物熔体；B、将阻燃剂浆料依次通过浆料釜和计量泵，并且与换热器进行热交换，使阻燃剂浆料的温度达到 245 ~ 255℃ 后，注入管线；C、将阻燃剂浆料与酯化反应产物熔体输入均化混合器，得到混合均匀的混合熔体；D、将混合熔体通入依次串联的多个缩聚釜，进行缩聚反应，制得阻燃共聚物。优选地，上述步骤 B 中，阻燃剂浆料与换热器进行热交换之后，温度控制在 248 ~ 252℃。

[0022] 上述连续聚合方法中,将酯化反应产物与阻燃剂浆料的混合熔体通过依次串联的多个缩聚釜而进行缩聚反应,从而通过连续聚合的方法制得阻燃共聚物,避免了间歇聚合方法中容易出现的各批次之间的差异和波动性,保证了产品质量的稳定性,提高了生产效率,可以实现大规模工业化生产。

[0023] 特别地,本发明实施方式的连续聚合方法过程中的温度控制与普通聚酯的缩聚反应有所区别:普通聚酯的缩聚反应的反应物熔体温度与其酯化反应温度相同,都是 240 ~ 260℃,因此普通聚酯可以在此温度范围的基础上直接继续进行后续的缩聚反应;而采用阻燃单体改性的阻燃聚对苯二甲酸丙二醇酯共聚物的连续聚合过程中,由于酯化反应产物需要先经过与阻燃剂浆料的混合过程再进行缩聚反应,如果酯化反应之后将酯化反应产物熔体直接与阻燃剂浆料进行混合,容易出现温度波动的现象,影响缩聚反应的均匀性和反应效果,因此现有技术通常选择采用间歇聚合的方法来生产,本发明的技术方案在阻燃剂浆料注入管线前先与换热器进行热交换,将阻燃剂浆料温度升高到 245 ~ 255℃,优选为 248 ~ 252℃,再与酯化反应熔体混合进行后续的缩聚反应,从而解决了酯化反应产物熔体与阻燃剂浆料之间混合温度波动的问题,使得连续聚合反应均匀进行。本发明实施方式得到的阻燃共聚物的熔点在 220 ~ 230℃,特性粘数为 0.93 ~ 0.96dL/g,拉伸强度为 40 ~ 80MPa,断裂伸长率为 20 ~ 40%,氧指数达到 29 以上,符合制作阻燃纤维的要求。

[0024] 为了实现本发明的技术方案,换热器在计量泵的出料管处与计量泵相连,优选在计量泵出料管约 0.5 米处与计量泵相连。换热器中通有热媒进行循环,通常使用热油,控制热油进入换热器入口时的温度为 240 ~ 260℃,优选为 245 ~ 255℃,从而经过热交换可以将从计量泵注入管线的阻燃混合浆料的温度控制在 245 ~ 255℃,优选为 248 ~ 252℃的范围。

[0025] 在本发明优选的实施方式中,依次串联的多个缩聚釜包括第一缩聚釜、第二缩聚釜和第三缩聚釜,上述步骤 D 包括:

[0026] (1) 将混合熔体通入第一缩聚釜,控制混合熔体的停留时间为 20 ~ 40 分钟,控制混合熔体的温度为 250 ~ 255℃。通过在第一缩聚釜中控制混合熔体的停留时间,可以保证进行充分的预缩聚反应;

[0027] (2) 继续将混合熔体通入第二缩聚釜,以使预缩聚反应维持适当的反应速率,不至于在短时间内反应太剧烈而导致混合熔体粘度上升过快;

[0028] (3) 继续将混合熔体通入第三缩聚釜,并添加缩聚催化剂,控制缩聚反应温度为 260 ~ 270℃,通过在线检测点取样检测缩聚反应产物的特性粘数,待特性粘数达到 0.93 ~ 0.96dL/g 时,进行出料水下切粒和干燥,制得阻燃共聚物。

[0029] 为了原料的循环使用,可以将第一缩聚釜、第二缩聚釜和第三缩聚釜分别与原料醇回收装置相连。采用上述三釜短流程的连续聚合工艺,工艺流程短,相对容易控制生产操作;而且具有更低的能耗和更高的生产效率,可以节省投资成本。

[0030] 优选地,上述在第三缩聚釜中添加的缩聚催化剂为钛酸酯类化合物,优选为钛酸四丁酯,添加量为缩聚反应的反应物总质量的 0.03 ~ 0.05wt%,优选为 0.04wt%。采用钛酸酯类化合物作为缩聚催化剂,可以获得较高的转化率。

[0031] 在本发明优选的实施方式中,上述步骤 C 中,阻燃剂浆料包含阻燃单体和 1,3-丙二醇,阻燃单体选自 2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA)、对羧苯基苯基次膦酸、双对羧苯基苯基

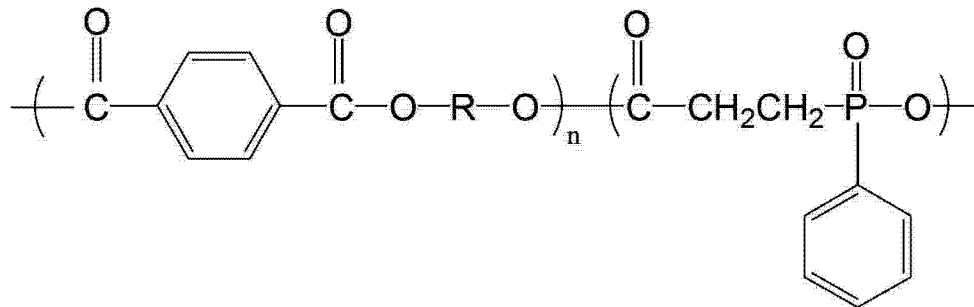
氧化膦等中的一种或多种,加入量为缩聚反应的反应物总质量的 1.2 ~ 8wt%,优选为 3 ~ 5wt%。为了方便上述阻燃单体的加入,将固态的阻燃单体与液态的 1,3-丙二醇配成阻燃剂浆料,阻燃剂浆料中阻燃单体的质量含量为 60 ~ 70wt%。

[0032] 优选地,上述步骤 C 中,融化釜的温度控制在 60 ~ 75℃,优选为 70℃,以使阻燃单体与 1,3-丙二醇的混合浆料保持混合均匀的状态;计量泵的转速控制在 10 ~ 50rpm,以使泵内的混合浆料维持一定的压力和流量,便于按指定的计量比注入管线。

[0033] 在本发明优选的实施方式中,上述步骤 A 包括:将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇按物质的量比为 1:1.6 ~ 1:1.8,优选为 1:1.7 加入到酯化反应釜中,并添加酯化催化剂,在 240 ~ 260℃下,优选为 250 ~ 260℃下进行酯化反应,反应时间通常为 20 ~ 60 分钟,优选为 40 ~ 50 分钟,得到酯化反应产物。优选地,上述添加的酯化催化剂为钛酸酯类化合物,优选为钛酸四丁酯,添加量为酯化反应的反应物总质量的 0.03 ~ 0.05wt%,优选为 0.04wt%。采用钛酸酯类化合物作为酯化催化剂,可以获得较高的转化率。

[0034] 以阻燃单体选用 2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 为例,通过上述连续聚合方法生产的阻燃共聚物具有如下结构式:

[0035]



[0036] 其中 R 为  $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ ,  $1 < n < 250$ 。

[0037] 上述阻燃共聚物的主链由聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 刚性链段与 2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 阻燃单体的链段无规排列组成,由于 CEPPA 阻燃单体链段的嵌入,使得阻燃共聚物具有优良的阻燃性能。

[0038] 下面将结合实施例进一步说明本发明的有益效果。

[0039] 实施例 1

[0040] 以对苯二甲酸 (PTA)、1,3-丙二醇 (PDO),催化剂钛酸四丁酯,2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 阻燃单体为原料,按照如图 1 所示的本发明的连续聚合方法,连续生产阻燃共聚物,具体参数控制为:将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇按物质的量比为 1:1.7 加入到酯化反应釜中,并且添加 0.04wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,将酯化反应温度控制在 250 ~ 260℃;阻燃剂浆料中 CEPPA 的质量含量为 65wt%,CEPPA 的加入量为缩聚反应的反应物总质量的 4wt%,将阻燃剂浆料注入管线时,融化釜的温度控制在 70℃,计量泵的转速控制在 30rpm;循环热油进入换热器入口时的温度为 245 ~ 255℃,阻燃剂浆料熔体与换热器换热后的温度控制在 248 ~ 252℃;控制混合熔体的液面,将混合熔体缓慢通入第一缩聚釜,控制熔体停留时间为 20 ~ 40 分钟,控制熔体温度为 250 ~ 255℃;继续将混合熔体通入第二缩聚釜,控制熔体温度达到 255 ~ 260℃;继续将混合熔体通入第三缩聚釜,并添加 0.04wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,缩聚反应终点温度控制在 260 ~ 270℃,通过在线检测点取样检测检测缩聚反应产物的特性粘数,待特性粘数达到 0.93 ~ 0.96dL/g 范围内时,进行出料水下切粒

和干燥,制得阻燃共聚物产品。

[0041] 对所得的阻燃共聚物产品,采用乌式粘度计,以质量比为 1:1 的苯酚-四氯乙烷溶液为溶剂测定共聚物特性粘数,采用自动电位滴定仪测定共聚物端羧基含量,采用色差仪测定聚合物色相 b 值。采用氧指数测试仪测定共聚物的氧指数。经测定,所得阻燃共聚物产品的特性粘数始终都为 0.95dL/g,质量稳定无波动;而且端羧基含量也稳定在 13mol/t,色相 b 值稳定在 6,品质稳定;切片的氧指数为 30,符合制作阻燃纤维的要求。

[0042] 实施例 2

[0043] 以对苯二甲酸 (PTA)、1,3-丙二醇 (PDO),催化剂钛酸四丁酯,2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 阻燃单体为原料,按照如图 1 所示的本发明的连续聚合方法,连续生产阻燃共聚物,具体参数控制为:将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇按物质的量比为 1:1.7 加入到酯化反应釜中,并且添加 0.04wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,将酯化反应温度控制在 250 ~ 260℃;阻燃剂浆料中 CEPPA 的质量含量为 65wt%,CEPPA 的加入量为缩聚反应的反应物总质量的 4.5wt%,将阻燃剂浆料注入管线时,融化釜的温度控制在 70℃,计量泵的转速控制在 50rpm;循环热油进入换热器入口时的温度为 245 ~ 255℃,阻燃剂浆料熔体与换热器换热后的温度控制在 248 ~ 252℃;控制混合熔体的液面,将混合熔体缓慢通入第一缩聚釜,控制熔体停留时间为 20 ~ 40 分钟,控制熔体温度为 250 ~ 255℃;继续将混合熔体通入第二缩聚釜,控制熔体温度达到 255 ~ 260℃;继续将混合熔体通入第三缩聚釜,并添加 0.04wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,缩聚反应终点温度控制在 260 ~ 270℃,通过在线检测点取样检测缩聚反应产物的特性粘数,待特性粘数达到 0.93 ~ 0.96dL/g 范围内时,进行出料水下切粒和干燥,制得阻燃共聚物产品。

[0044] 对所得的阻燃共聚物产品,采用乌式粘度计,以质量比为 1:1 的苯酚-四氯乙烷溶液为溶剂测定共聚物特性粘数,采用自动电位滴定仪测定共聚物端羧基含量,采用色差仪测定聚合物色相 b 值。采用氧指数测试仪测定共聚物的氧指数。经测定,所得阻燃共聚物产品的特性粘数始终都为 0.94dL/g,质量稳定无波动;而且端羧基含量也稳定在 14mol/t,色相 b 值稳定在 6,品质稳定;切片的氧指数为 34,符合制作阻燃纤维的要求。

[0045] 实施例 3

[0046] 以对苯二甲酸 (PTA)、1,3-丙二醇 (PDO),催化剂钛酸四丁酯,双对羧苯基苯基氧化膦阻燃单体为原料,按照如图 1 所示的本发明的连续聚合方法,连续生产阻燃共聚物,具体参数控制为:将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇按物质的量比为 1:1.6 加入到酯化反应釜中,并且添加 0.03wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,将酯化反应温度控制在 240 ~ 260℃;阻燃剂浆料中双对羧苯基苯基氧化膦的质量含量为 60wt%,双对羧苯基苯基氧化膦的加入量为缩聚反应的反应物总质量的 3wt%,将阻燃剂浆料注入管线时,融化釜的温度控制在 60℃,计量泵的转速控制在 10rpm;循环热油进入换热器入口时的温度为 240 ~ 260℃,阻燃剂浆料熔体与换热器换热后的温度控制在 245 ~ 255℃;控制混合熔体的液面,将混合熔体缓慢通入第一缩聚釜,控制熔体停留时间为 20 ~ 40 分钟,控制熔体温度为 250 ~ 255℃;继续将混合熔体通入第二缩聚釜,控制熔体温度达到 255 ~ 260℃;继续将混合熔体通入第三缩聚釜,并添加 0.03wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,缩聚反应终点温度控制在 260 ~ 270℃,通过在线检测点取样检测缩聚反应产物的特性粘数,待特性粘数达到 0.93 ~ 0.96dL/g 范围内时,进行出料水下切粒和干燥,制得阻燃共聚物产品。

[0047] 对所得的阻燃共聚物产品,采用乌式粘度计,以质量比为 1:1 的苯酚-四氯乙烷溶液为溶剂测定共聚物特性粘数,采用自动电位滴定仪测定共聚物端羧基含量,采用色差仪测定聚合物色相 b 值。采用氧指数测试仪测定共聚物的氧指数。经测定,所得阻燃共聚物产品的特性粘数始终都为 0.96dL/g,质量稳定无波动;而且端羧基含量也稳定在 13mol/t,色相 b 值稳定在 6,品质稳定;切片的氧指数为 29,符合制作阻燃纤维的要求。

#### [0048] 实施例 4

[0049] 以对苯二甲酸 (PTA)、1,3-丙二醇 (PDO),催化剂钛酸四丁酯,2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 阻燃单体为原料,按照如图 1 所示的本发明的连续聚合方法,连续生产阻燃共聚物,具体参数控制为:将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇按物质的量比为 1:1.8 加入到酯化反应釜中,并且添加 0.05wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,将酯化反应温度控制在 240 ~ 260℃;阻燃剂浆料中 CEPPA 的质量含量为 70wt%,CEPPA 的加入量为缩聚反应的反应物总质量的 3wt%,将阻燃剂浆料注入管线时,融化釜的温度控制在 75℃,计量泵的转速控制在 50rpm;循环热油进入换热器入口时的温度为 245 ~ 255℃,阻燃剂浆料熔体与换热器换热后的温度控制在 248 ~ 252℃;控制混合熔体的液面,将混合熔体缓慢通入第一缩聚釜,控制熔体停留时间为 20 ~ 40 分钟,控制熔体温度为 250 ~ 255℃;继续将混合熔体通入第二缩聚釜,控制熔体温度达到 255 ~ 260℃;继续将混合熔体通入第三缩聚釜,并添加 0.05wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,缩聚反应终点温度控制在 260 ~ 270℃,通过在线检测点取样检测缩聚反应产物的特性粘数,待特性粘数达到 0.93 ~ 0.96dL/g 范围内时,进行出料水下切粒和干燥,制得阻燃共聚物产品。

[0050] 对所得的阻燃共聚物产品,采用乌式粘度计,以质量比为 1:1 的苯酚-四氯乙烷溶液为溶剂测定共聚物特性粘数,采用自动电位滴定仪测定共聚物端羧基含量,采用色差仪测定聚合物色相 b 值。采用氧指数测试仪测定共聚物的氧指数。经测定,所得阻燃共聚物产品的特性粘数始终都为 0.95dL/g,质量稳定无波动;而且端羧基含量也稳定在 14mol/t,色相 b 值稳定在 6,品质稳定;切片的氧指数为 29,符合制作阻燃纤维的要求。

#### [0051] 实施例 5

[0052] 以对苯二甲酸 (PTA)、1,3-丙二醇 (PDO),催化剂钛酸四丁酯,2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 阻燃单体为原料,按照如图 1 所示的本发明的连续聚合方法,连续生产阻燃共聚物,具体参数控制为:将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇按物质的量比为 1:1.6 加入到酯化反应釜中,并且添加 0.03wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,将酯化反应温度控制在 240 ~ 260℃;阻燃剂浆料中 CEPPA 的质量含量为 60wt%,CEPPA 的加入量为缩聚反应的反应物总质量的 5.2wt%,将阻燃剂浆料注入管线时,融化釜的温度控制在 60℃,计量泵的转速控制在 50rpm;循环热油进入换热器入口时的温度为 245 ~ 255℃,阻燃剂浆料熔体与换热器换热后的温度控制在 248 ~ 252℃;控制混合熔体的液面,将混合熔体缓慢通入第一缩聚釜,控制熔体停留时间为 20 ~ 40 分钟,控制熔体温度为 250 ~ 255℃;继续将混合熔体通入第二缩聚釜,控制熔体温度达到 255 ~ 260℃;继续将混合熔体通入第三缩聚釜,并添加 0.03wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,缩聚反应终点温度控制在 260 ~ 270℃,通过在线检测点取样检测缩聚反应产物的特性粘数,待特性粘数达到 0.93 ~ 0.96dL/g 范围内时,进行出料水下切粒和干燥,制得阻燃共聚物产品。

[0053] 对所得的阻燃共聚物产品,采用乌式粘度计,以质量比为 1:1 的苯酚-四氯乙烷溶



液为溶剂测定共聚物特性粘数,采用自动电位滴定仪测定共聚物端羧基含量,采用色差仪测定聚合物色相 b 值。采用氧指数测试仪测定共聚物的氧指数。经测定,所得阻燃共聚物产品的特性粘数始终都为 0.93dL/g,质量稳定无波动;而且端羧基含量也稳定在 15mol/t,色相 b 值稳定在 7,品质稳定;切片的氧指数为 38,符合制作阻燃纤维的要求。

#### [0054] 实施例 6

[0055] 以对苯二甲酸 (PTA)、1,3-丙二醇 (PDO),催化剂钛酸四丁酯,对羧苯基苯基次膦酸阻燃单体为原料,按照如图 1 所示的本发明的连续聚合方法,连续生产阻燃共聚物,具体参数控制为:将对苯二甲酸与 1,3-丙二醇按物质的量比为 1:1.8 加入到酯化反应釜中,并且添加 0.05wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,将酯化反应温度控制在 240 ~ 260℃;阻燃剂浆料中对羧苯基苯基次膦酸的质量含量为 70wt%,对羧苯基苯基次膦酸的加入量为缩聚反应的反应物总质量的 5.5wt%,将阻燃剂浆料注入管线时,融化釜的温度控制在 75℃,计量泵的转速控制在 50rpm;循环热油进入换热器入口时的温度为 240 ~ 260℃,阻燃剂浆料熔体与换热器换热后的温度控制在 245 ~ 255℃;控制混合熔体的液面,将混合熔体缓慢通入第一缩聚釜,控制熔体停留时间为 20 ~ 40 分钟,控制熔体温度为 250 ~ 255℃;继续将混合熔体通入第二缩聚釜,控制熔体温度达到 255 ~ 260℃;继续将混合熔体通入第三缩聚釜,并添加 0.05wt% 的钛酸四丁酯作为催化剂,缩聚反应终点温度控制在 260 ~ 270℃,通过在线检测点取样检测缩聚反应产物的特性粘数,待特性粘数达到 0.93 ~ 0.96dL/g 范围内时,进行出料水下切粒和干燥,制得阻燃共聚物产品。

[0056] 对所得的阻燃共聚物产品,采用乌式粘度计,以质量比为 1:1 的苯酚-四氯乙烷溶液为溶剂测定共聚物特性粘数,采用自动电位滴定仪测定共聚物端羧基含量,采用色差仪测定聚合物色相 b 值。采用氧指数测试仪测定共聚物的氧指数。经测定,所得阻燃共聚物产品的特性粘数始终都为 0.93dL/g,质量稳定无波动;而且端羧基含量也稳定在 16mol/t,色相 b 值稳定在 8,品质稳定;切片的氧指数为 39,符合制作阻燃纤维的要求。

#### [0057] 对比例

[0058] 以对苯二甲酸 (PTA)、1,3-丙二醇 (PDO),催化剂钛酸四丁酯,2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 阻燃单体为原料,按照传统的间歇聚合方法,生产阻燃共聚物。

#### [0059] 经测定:

[0060] (1) 同一反应釜的间歇聚合反应:

[0061] 出料 5 分钟的料的特性粘数:0.95dL/g;

[0062] 出料 20 分钟的料的特性粘数:0.96dL/g;

[0063] 出料结束前 5 分钟料的特性粘数:0.98dL/g;

[0064] 由于反应釜的出料通常要有一段时间,往往会导致同一反应釜所制备出的共聚物的分子量有差异,特性粘数不一样,对后续应用产生不利影响。

[0065] 相比较而言,实施例 1 至 6 的连续聚合方法由于是连续动态操作,可以保证最终的阻燃共聚物产品的特性粘数稳定无波动,有利于后续生产加工应用。

[0066] (2) 间歇聚合釜与釜之间的差异:

[0067] 在对比例的间歇聚合反应中,结束第一釜反应后,往往不会立即洗釜,而是紧接着进行第二釜反应,由于第一釜反应的釜壁上往往残留数量不少的第一釜的聚合物,这些残留的聚合物仍将存在于第二釜的聚合过程中,经受一定的热降解,往往造成第二釜的聚合

物的质量低于第一釜的质量,切片颜色加深,表现在切片的指标上是:

[0068] 第一釜的共聚物的端羧基含量:14mol/t,色相 b 值:7;

[0069] 第二釜的共聚物的端羧基含量:20mol/t,色相 b 值:9;

[0070] 端羧基含量的增加和色相 b 值的增加,都会导致切片质量下降,另外色相 b 值的增加,会导致产品质量下降。

[0071] 相比较而言,实施例 1 至 6 的连续聚合方法制备的阻燃共聚物的端羧基含量以及色相 b 值可以无波动的控制在一个稳定值,产品质量稳定性高。

[0072] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

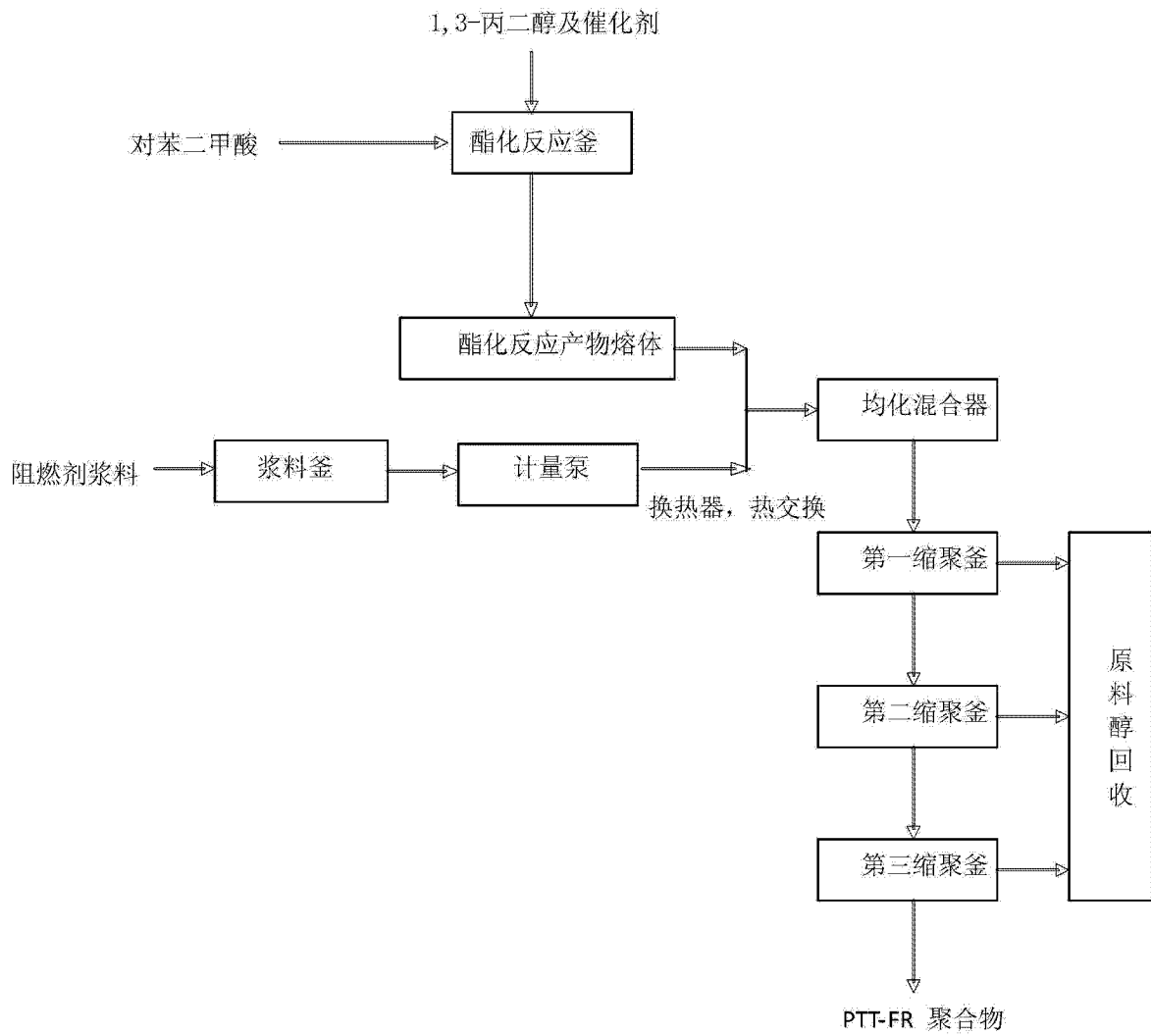


图 1