



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101469060 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 29

(21) 申请号 200710144143. X

(22) 申请日 2007. 12. 29

(73) 专利权人 厦门翔鹭化纤股份有限公司

地址 361026 福建省厦门市海沧投资区马青
路 1268 号

(72) 发明人 巫庆田

(74) 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所
有限公司 35204

代理人 李雁翔 连耀忠

JP 特开 2001-294655 A, 2001. 10. 23,
贾树勇等. 合成聚对苯二甲酸丙二醇酯催化
剂的研究进展. 《石油化工》. 2006, 第 35 卷 (第
6 期),

王宁等. PTT 与阳离子染料可染 PTT 的合成工
艺. 《北京服装学院学报》. 2007, 第 27 卷 (第 3
期),

王宁等. 阳离子染料可染 PTT 的性能研
究. 《合成纤维工业》. 2007, 第 30 卷 (第 4 期),

审查员 公琳洁

(51) Int. Cl.

C08G 63/78 (2006. 01)

C08G 63/688 (2006. 01)

C08K 5/521 (2006. 01)

C08K 5/524 (2006. 01)

D06P 3/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1566175 A, 2005. 01. 19,

US 6277947 B1, 2001. 08. 21,

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1, 3- 丙二醇
酯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种阳离子可染聚对苯二甲酸
1, 3- 丙二醇酯的制备方法, 进行酯化、缩聚反应,
然后再进行固相缩聚来制备阳离子可染 PTT 聚
酯, 且复合稳定剂在酯化阶段加入, 催化剂在聚合
阶段加入或分别在酯化、聚合阶段加入, 第三单体
改性剂、第四单体改性剂在酯化结束后或聚合开
始前加入, 使制成的阳离子可染 PTT 聚酯, 经过纺
丝、织造等后加工后, 不仅具有 PTT 纤维独特的优
异的柔软性和弹性回复性、优良的抗折皱性和尺
寸稳定性等, 还能在常压下采用阳离子染料进行
染色, 使其织物色彩鲜艳、色牢度高, 耐日晒。

1. 一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法,其特征在于:是以对苯二甲酸、1,3-丙二醇为基本原料,将对苯二甲酸和 1,3-丙二醇按摩尔比为 1.1 ~ 1.5 配成浆料,在温度为 220 ~ 260℃ 条件下进行酯化反应,酯化过程中加入复合稳定剂或还包括催化剂,酯化反应时间 1 ~ 5 小时;酯化反应完成后或聚合反应开始前加入第三单体改性剂、第四单体改性剂、催化剂,经过低真空阶段、高真空阶段的聚合反应后,聚酯在真空条件下出料,得到 IV 较低的阳离子可染 PTT 聚酯切片;然后再经过固相增粘后,使阳离子可染 PTT 聚酯切片的粘度提高到 0.9 ~ 1.3dl/g;

其中,在低真空阶段,反应压力由常压平稳抽至绝对压力 1kPa 以下,温度为 235-270℃,反应时间为 0.5-3 小时;

在高真空阶段,釜内压在 100 帕以下,温度为 245 ~ 275℃,反应时间为 1-5 小时;

所述第三单体改性剂为间苯二甲酸-5-磺酸盐,其中金属为钠、钾或锂;所述第四单体改性剂为聚乙二醇,聚乙二醇分子量在 400 ~ 6000 之间;所述催化剂的添加量为在缩聚阶段加入或在酯化和聚合过程中共计加入占阳离子可染 PTT 聚酯重量 200-800ppm 的催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法,其特征在于:所制得的阳离子可染 PTT 聚酯具有如下特征:特性粘度为 0.9 ~ 1.3dl/g,端羧基含量为 10 ~ 25mol/t,熔点 210 ~ 230℃。

3. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法,其特征在于:第三单体改性剂的添加比例为占阳离子可染 PTT 聚酯的 2 ~ 12%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法,其特征在于:第四单体改性剂的添加比例为占阳离子可染 PTT 聚酯的 0.5 ~ 5%。

5. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法,其特征在于:所述复合稳定剂是磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、醋酸钠中的两种或两种以上的复合体,复合稳定剂添加比例为占阳离子可染 PTT 聚酯重量 50 ~ 500ppm。

6. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法,其特征在于:催化剂为三氧化二锑、乙二醇锑、醋酸锑、钛酸四正丁酯中的一种或多种复合催化剂。

7. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法,其特征在于:阳离子可染 PTT 聚酯采用在真空条件下出料,出料时的真空度在 0.1 ~ 50kPa。

一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚酯化工技术领域,特别涉及一种常压阳离子可染的聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯(聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯英文名称:Polytrimethyleneterephthalate,简称:PTT)的制备方法,该常压阳离子可染的共聚改性 PTT 聚酯的热稳定性好、可纺性优异,其纤维织物可用阳离子染料常压染色,色牢度高、色彩鲜艳。

背景技术

[0002] PTT 是一种继 PET、PBT 之后实现产业化的又一种新型聚酯材料。它不仅具有独特的力学性能,而且还具有十分优异的热学性能。PTT 以其具有特有的优良特性和生产、发展优势而著称。PTT 纤维综合了尼龙的柔软性(及更好的色牢度)、腈纶的蓬松性(而避免了磨损倾向)、涤纶的抗污性(却有很好的手感),加上本身固有的弹性,把各种纤维的优良性能集于一体,成为当前国际上最新开发的热门高分子新材料之一,在 PET 之外独树一帜。

[0003] PTT 纤维虽然染色性能较 PET 要好,但由于其聚酯分子链结构紧密,极性较小,只能采用分散染料,因而其色牢度较低,不耐日照。阳离子可染纤维具有色彩鲜艳、不易褪色、色牢度高的特点,因此,开发出一种能够采用阳离子染料进行染色的 PTT 纤维,能扩展 PTT 纤维的应用范围。

[0004] 目前有多家企业进行阳离子可染 PTT 聚酯的研究,如专利申请号:200510054950.3 就提出采用间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠为改性剂,通过共混或共聚的方式来制备阳离子可染 PTT 聚酯。以间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠为改性剂,其在生产中会产生甲醇等副产物,不利于环保,且必须增设甲醇回收设备,投资大,能耗高。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术之不足,提供一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法,使制成的阳离子可染 PTT 聚酯,不仅具有 PTT 纤维独特的优异的柔软性和弹性回复性、优良的抗折皱性和尺寸稳定性等,还能在常压下采用阳离子染料进行染色,使其织物色彩鲜艳、色牢度高,耐日晒。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法,是采用对苯二甲酸、1,3-丙二醇为基本原料,以间苯二甲酸二乙二醇酯-5-磺酸盐(简称:SIPA)、聚乙二醇(简称:PEG)为第三、第四单体改性剂,通过直接酯化反应、缩聚反应然后经过固相缩聚制成。将对苯二甲酸、1,3-丙二醇配成浆料,在总摩尔比为 1.1~1.5、反应温度 220~260℃条件下进行酯化反应,复合稳定剂在酯化阶段加入,催化剂在缩聚阶段加入或在酯化、缩聚阶段分别加入,第三、第四单体改性剂在酯化或缩聚阶段加入,在减压条件下进行聚合反应,聚酯在真空条件下出料,保证批内产品的稳定性。聚酯切片出料后,将切片经过固相聚合后,得到 IV 在 0.9 以上的阳离子可染 PTT 聚酯切片。

[0007] 前述的阳离子可染 PTT 聚酯的制备方法中,其所述的第三单体改性剂为间苯二甲

酸-5-磺酸盐,其中金属为钠、钾、锂等,但优选钠。在投料前须先与1,3-丙二醇进行酯化反应制备酯化物,间苯二甲酸-5-磺酸盐的含量在10~60%之间。

[0008] 第三单体改性剂的添加比例为占阳离子可染 PTT 聚酯的 2~12%。

[0009] 前述的阳离子可染 PTT 聚酯的制备方法中,其所述的第四单体改性剂为聚乙二醇,聚乙二醇分子量在 400~6000 之间,优选分子量在 2000~4000 之间。

[0010] 第四单体改性剂的添加比例为占阳离子可染 PTT 聚酯的 0.5~5%。

[0011] 本发明在酯化过程中加入占阳离子可染 PTT 聚酯重量 50~500ppm 复合稳定剂,复合稳定剂可以是磷酸或亚磷酸及其酯类如磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三苯酯等、抗氧化剂、醋酸钠中的两种或两种以上的复合体,采用该复合稳定剂生产的共聚酯色相优良、热稳定性高、可纺性好。

[0012] 本发明必须在缩聚阶段加入或在酯化和聚合过程中共计加入占阳离子可染 PTT 聚酯重量 200-800ppm 的催化剂,催化剂采用三氧化二锑、乙二醇锑、醋酸锑、钛酸正四丁酯、高效纳米钛催化剂等或其它聚酯缩聚催化剂其中一种或多种复合催化剂。

[0013] 作为改善各种物理性能的目的,可以在本发明的阳离子可染 PTT 聚酯中添加耐光剂、消光剂等,这些添加剂的投入可以在制造工序中的任意工序中进行。

[0014] 本发明在真空缩聚后还需进行固相缩聚,以便能达到纺丝所需要的 IV 在 0.9 以上的要求。

[0015] 在制备过程中,将精对苯二甲酸和 1,3-丙二醇在打浆釜中配成浆料,向打浆釜的投入口中投入复合稳定剂或还包括催化剂,然后将该浆料加入酯化釜中,在酯化釜内有事先制备的精对苯二甲酸的热母液,加入复合稳定剂或还包括催化剂混合均匀,并进行酯化反应形成低聚物,酯化反应在常压条件下进行,温度为 220-260℃,反应时间为 1-5 小时,根据酯化水的采出量决定反应终点;将生成的低聚物导入预缩釜,在预缩釜的投入口添加第三、第四单体改性剂、催化剂等,然后进行真空缩聚反应。真空缩聚反应分为两个步骤,在预缩釜中进行缩聚反应低真空阶段,温度为 235-270℃,反应时间为 0.5-3 小时;在终缩釜中进行高真空阶段,釜内真空度控制在绝对压力 100 帕 (pa) 以下,温度为 245-275℃,反应时间为 1-5 小时,根据终缩釜搅拌器马达功率情况掌握反应终点,要求熔体 IV 在 0.7 以上;熔体采用真空条件下出料,出料真空度在 0.1~50kPa;酯条从出料口至冷却水浴中,通过截断装置将挤出的酯条造粒。真空缩聚后的 PTT 聚酯切片再经过固相缩聚,将 PTT 聚酯切片的粘度提高到 0.9 以上。经过固相缩聚的切片即可较容易的进行纺丝等后加工。

[0016] 本发明制得的阳离子可染 PTT 聚酯,特性粘度为 0.9~1.3dl/g,端羧基含量为 10~25mol/t,熔点 210~230℃。

[0017] 本发明的有益效果是,由于采用了对苯二甲酸、1,3-丙二醇为基本原料,进行酯化、缩聚反应,然后再进行固相缩聚来制备阳离子可染 PTT 聚酯,且复合稳定剂在酯化阶段加入,催化剂在聚合阶段加入或分别在酯化、聚合阶段加入,第三单体改性剂、第四单体改性剂在酯化结束后或聚合开始前加入,使制成的阳离子可染 PTT 聚酯,经过纺丝、织造等后加工后,不仅具有 PTT 纤维独特的优异的柔软性和弹性回复性、优良的抗折皱性和尺寸稳定性等,还能在常压下采用阳离子染料进行染色,使其织物色彩鲜艳、色牢度高,耐日晒。

[0018] 以下结合实施例对本发明作进一步详细说明;但本发明的一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法不局限于实施例。

具体实施方式

[0019] 本发明的一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的制备方法,包括以下几个环节:

[0020] 1、酯化反应阶段:

[0021] 在打浆釜中将对苯二甲酸和 1,3-丙二醇按摩尔比为 1.1 ~ 1.5 配成均匀浆料,加入复合稳定剂、催化剂,然后以一定流量连续加入留有一定量热酯化液的酯化釜中,进行酯化反应形成酯化物;该酯化反应在常压条件下进行,温度为 220-260℃,反应时间为 1-5 小时。以酯化水馏出量达到设定值时为反应终点(计算公式:酯化水量(kg) = 对苯二甲酸进料量(kg) × 0.217)。

[0022] 其中,复合稳定剂可以是磷酸或亚磷酸及其酯类如磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三苯酯等、抗氧化剂、醋酸钠中的两种或两种以上的复合体,复合稳定剂的加入量为占阳离子可染 PTT 聚酯重量 50 ~ 500ppm;催化剂可以为三氧化二锑、乙二醇锑、醋酸锑、钛酸正四丁酯、高效纳米钛催化剂等或其它聚酯缩聚催化剂其中一种或多种复合催化剂,在酯化反应阶段可以加入催化剂,也可以不加入催化剂,当加入催化剂时,该阶段催化剂的加入量与缩聚反应阶段中催化剂的加入量共计为占阳离子可染 PTT 聚酯重量 200-800ppm。

[0023] 2、缩聚反应阶段:

[0024] A、缩聚反应低真空阶段:

[0025] 酯化反应完成后,将生成的酯化物分批导入预缩釜,然后从预缩釜的投入口添加第三单体改性剂、第四单体改性剂、催化剂等;添加完毕,反应压力由常压平稳抽至绝对压力 1kpa 以下,该阶段温度控制在 235-270℃,反应时间为 0.5-3 小时。

[0026] 其中,第三单体改性剂为间苯二甲酸-5-磺酸盐,其中金属为钠、钾、锂等,但优选钠,第三单体改性剂的添加比例为占阳离子可染 PTT 聚酯的 2 ~ 12%;第四单体改性剂为聚乙二醇,聚乙二醇分子量在 400 ~ 6000 之间,优选分子量在 2000 ~ 4000 之间,第四单体改性剂的添加比例为占阳离子可染 PTT 聚酯的 0.5 ~ 5%;催化剂可以为三氧化二锑、乙二醇锑、醋酸锑、钛酸正四丁酯、高效纳米钛催化剂等或其它聚酯缩聚催化剂其中一种或多种复合催化剂。

[0027] B、缩聚反应高真空阶段:

[0028] 上述物料经过低真空阶段后,导入终缩釜,并逐步抽真空,使釜内压力降至绝对压力 100pa 以下,温度控制在 245 ~ 275℃,时间为 1 ~ 5 小时,根据反应釜搅拌器马达功率及自循环管道上的在线粘度计数值,掌握反应终点。

[0029] C、到达反应终点后,聚酯熔体经熔体泵从铸带头挤出,经水下切粒机切粒、干燥,得到 IV 较低的阳离子可染 PTT 聚酯切片。

[0030] 3、固相缩聚:

[0031] 经过真空缩聚的 PTT 聚酯切片的粘度在 0.7 ~ 0.9 之间,然后再经过固相增粘后,使其粘度提高到 0.9 ~ 1.3。

[0032] 本发明的制备方法所制得的阳离子可染 PTT 聚酯,特性粘度为 0.9 ~ 1.3dl/g,端羧基含量为 10 ~ 25mol/t,熔点 210 ~ 230℃。

[0033] 以下对上述的阳离子可染 PTT 聚酯特征值的测定方法作如下说明：

[0034] (一) 特性粘度 IV

[0035] 切片的特性粘度 IV 测定用的样品采集按如下进行,对于每一批量聚酯开始挤出和挤出刚结束的聚酯粒,以及在挤出过程中采集适宜的聚合粒并将其作为样品;在苯酚/四氯化碳=1:1(重量比)的混合溶剂中,在 25℃ 条件下,用 AVSPRO 自动粘度仪测定样品。

[0036] (二) 一缩二 1,3-丙二醇量(简称:DPG)

[0037] 将聚酯粒用 1.6 己二醇-甲醇溶液在 280℃ 下进行溶解酯交换,2 小时后取出冷却,再进行气相色谱分析可得。

[0038] (三) 色度 b、L 值

[0039] 将样品置于比色皿内,使用色差仪直接测定。

[0040] (四) 熔点

[0041] 用 DSC(Differential scanning calorimetry) 差热分析仪(美国 TA 公司 2010 型)或熔点仪直接测得。DSC 测试条件:氮气氛围,气体流速 40ml/min,分别称取 10mg 样品于样品盒中与参比物一起放入样品室中升温,升温速率 10℃/min。

[0042] (五) 端羧基含量

[0043] 称取样品重量(g),加入苯酚-氯仿溶剂加热溶解,再将其用苯酚-氯仿冲洗,使用 702 SM 自动电位滴定仪进行测算。

[0044] 本发明制备方法所制得的阳离子可染 PTT 聚酯,经过纺丝、织造等后加工后,其织物不仅具有 PTT 纤维独特的优异的柔软性和弹性回复性、优良的抗折皱性和尺寸稳定性、易染色性等有点,还具有优良的阳离子染料染色性能,常压即可染色,而且织物色彩鲜艳、色谱齐全,不易褪色,日晒牢度高。

[0045] 下面通过四组实施例对阳离子可染 PTT 聚酯及其制备过程作更详细说明,表 1 记载了不同条件下进行的四组实施例 1、2、3、4。

[0046] 实施例 1:

[0047] 在打浆釜中将对苯二甲酸和 1,3-丙二醇计量后按摩尔比为 1.2 配成均匀浆料,加入 200ppm 重量(相对阳离子可染 PTT 聚酯)的磷酸三甲酯、400ppm 重量(相对阳离子可染 PTT 聚酯)的钛酸正四丁酯搅拌均匀然后设定浆料螺杆泵转速 50HZ,使浆料均匀加入留有前一批一半量酯化液的酯化釜中进行酯化反应,维持酯化温度 220~260℃,待酯化水馏出量达计算值(计算公式:酯化水量(kg)=对苯二甲酸进料量(kg)×0.217)时,酯化反应完成。

[0048] 将一半的酯化物移入预缩釜中,并加入占阳离子可染 PTT 聚酯 3%的第三单体改性剂、1%的第四单体改性剂、占阳离子可染 PTT 聚酯重量 500ppm 的溶解于 1,3-丙二醇的催化剂,常压缩聚后逐渐升温至 235~270℃,并逐步减压,在 1~5 小时内将绝对压力降至 1Kpa,将聚酯移入终缩釜中继续减压至绝对压力 100pa 以下,并逐渐升温至 245~275℃,当终缩釜搅拌器马达功率达到 6A 且自循环管道上的在线粘度计数值达到 1.5 时,反应到达终点,开始出料。

[0049] 实施例 2:

[0050] 除表 1 记载投入阳离子可染 PTT 聚酯 5%的第三单体改性剂外,进行与实施例 1 相

同的聚合反应,得到表 1 记载的阳离子可染 PTT 聚酯。

[0051] 实施例 3:

[0052] 除表 1 记载投入阳离子可染 PTT 聚酯 8% 的第三单体改性剂外,进行与实施例 1 相同的聚合反应,得到表 1 记载的阳离子可染 PTT 聚酯。

[0053] 实施例 4:

[0054] 除表 1 记载投入阳离子可染 PTT 聚酯 2% 的第四单体改性剂外,进行与实施例 1 相同的聚合反应,得到表 1 记载的阳离子可染 PTT 聚酯。

[0055] 以上实施例所得的 PTT 聚酯切片以相同的工艺进行转鼓固相增粘,得到的结果见表 1 所记载。

[0056] 上述实施例仅用来进一步说明本发明的一种阳离子可染聚对苯二甲酸 1,3- 丙二醇酯的制备方法,但本发明并不局限于实施例,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均落入本发明技术方案的保护范围内。

[0057] 表 1

[0058]

序号	实施例			
	1	2	3	4
SIPE 添加量 (%)	3.0	5.0	8.0	3.0
PEG 添加量 (%)	1.0	1.0	1.0	2.0
特性粘度 (dl/g)	1.06	1.08	0.97	0.99
DPG 含量 (w. t%)	0.75	1.22	1.75	1.08
端羧基含量 (mol/t)	19.5	20.6	19.1	19.8
熔点 (°C)	223	221	215	216
色度 b 值	9.6	12.2	10.9	11.3
色度 L 值	56	55	49	52
纺丝操作性	好	较好	好	好