



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102086261 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 17

(21) 申请号 200910200062. 6

(22) 申请日 2009. 12. 07

(73) 专利权人 上海联吉合纤有限公司

地址 201419 上海市星火开发区明城路 195 号

(72) 发明人 谢宇江 何正锋 徐冬 朱毅  
陈利兴 方强 褚新龙 许海波  
王伟君

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司 11225

代理人 刘锋 王传林

(51) Int. Cl.

C08G 63/688 (2006. 01)

C08G 63/183 (2006. 01)

C08G 63/78 (2006. 01)

D06P 3/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1583822 A, 2005. 02. 23,

CN 1438274 A, 2003. 08. 27,

CN 1834131 A, 2006. 09. 20,

JP 2009144294 A, 2009. 07. 02,

JP 2002284863 A, 2002. 10. 03,

CN 101020743 A, 2007. 08. 22,

CN 1654508 A, 2005. 08. 17,

CN 1552752 A, 2004. 12. 08,

田华, 戴志彬. 水溶性聚酯的合成研究. 《化工科技》. 2005, 第 13 卷 (第 3 期),

王强, 范雪荣, 张玲玲, 等. 水溶性经纱上浆聚酯浆料的合成. 《精细石油化工》. 2002, (第 1 期),

审查员 薛海蛟

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 3 页

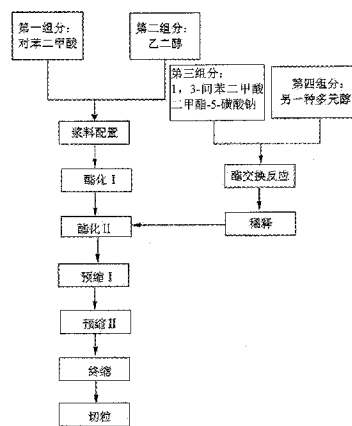
(54) 发明名称

多元醇共聚酯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多元醇共聚酯的制备方法, 包括将对苯二甲酸与乙二醇进行浆料配置、酯化 I、酯化 II、预缩 I、预缩 II、终缩和切粒步骤, 还包括将 1, 3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与另一种多元醇先进行酯交换反应, 再经乙二醇稀释后, 进入酯化 II。本发明采用 1, 3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与另一种多元醇先行反应, 增加了另一种多元醇参与反应的机率, 保证了另一种多元醇在成品中达到所要求的摩尔比。本发明主要应用于各种采用多种二元醇合成常温常压染色改性聚酯的生产。该改性聚酯主要采用阳离子染料染色, 应用的染色色谱较普通聚酯多, 上染率可达 99% 以上、色牢度达欧标的 4~5 级, 色彩显更为艳丽。在长丝纺丝时, 满卷率可达 95%~100%。

CN 102086261 B



1. 一种多元醇共聚酯的制备方法,包括将对苯二甲酸与乙二醇进行浆料配置、酯化 I、酯化 II、预缩 I、预缩 II、终缩和切粒步骤,其特征在于,还包括,将 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与另一种多元醇进行酯交换反应步骤,再加入乙二醇进行稀释步骤后,再进入所述的酯化 II 步骤;

所述的另一种多元醇,选自丁二醇、丙二醇、聚乙二醇、新戊二醇、甲基丁二醇、甲基丙二醇和季戊四醇中的一种;

所述 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与所述的另一种多元醇进行酯交换反应步骤,由下述步骤组成:

(1) 在 80 ~ 130℃ 条件下,将所述的另一种多元醇送入酯交换反应器,搅拌速度为 15 ~ 30 转 / 分;

(2) 将 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠送入该酯交换反应器,其中 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与所述的另一种多元醇的重量比为 1 : 2 ~ 1 : 4;

(3) 升温至离所述的另一种多元醇沸点下 50 ~ 100℃ 时,按每分钟升温 0.66 ~ 1℃ 速率,升温至离所述的另一种多元醇沸点下 30 ~ 50℃;

(4) 保温 60 ~ 120 分钟;

(5) 按每分钟升温 0.33 ~ 0.67℃ 的速率继续升温至离所述的另一种多元醇沸点下 15 ~ 20℃,搅拌速度为 30 ~ 50 转 / 分;

(6) 继续搅拌并保温 60 ~ 120 分钟,得到酯交换液;

所述稀释步骤,由下述步骤组成:

用氮气将 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与所述的另一种多元醇进行酯交换反应步骤制得的酯交换液压送到稀释罐,并加入乙二醇进行稀释,得到稀释液,控制该稀释液中 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠的质量浓度为 20 ~ 40%,并按搅拌速度 10 ~ 30 转 / 分进行混合冷却,稀释冷却温度为 90 ~ 100℃,按 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与最终产物多元醇共聚酯质量百分比为 1.5% ~ 2.5% 计量,将稀释液加入到前述的酯化 II 步骤。

2. 如权利要求 1 所述的多元醇共聚酯的制备方法,其特征在于,所述的另一种多元醇,选自聚乙二醇、新戊二醇、甲基丁二醇和季戊四醇中的一种。

3. 如权利要求 2 所述的多元醇共聚酯的制备方法,其特征在于,所述的聚乙二醇的聚合度为 200 ~ 400。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的多元醇共聚酯的制备方法,其特征在于,浆料配置步骤中,对苯二甲酸与乙二醇的质量比为 1 : 0.36 ~ 1 : 0.42。

5. 如权利要求 4 所述的多元醇共聚酯的制备方法,其特征在于,酯化 I 步骤中,对乙二醇进行回流,其中乙二醇的回流量相对于所述浆料配置步骤中所加入的对苯二甲酸,质量比为 3 : 20 ~ 1 : 5。

## 多元醇共聚酯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚酯的制备方法,尤其涉及一种多元醇共聚酯的制备方法。

### 背景技术

[0002] 我国聚酯纤维产量居世界首位,是国内生产量和消费量最大的纺织纤维。常规聚酯是以第一组份对苯二甲酸 (PTA) 与第二组份乙二醇 (EG) 进行酯化反应、缩聚反应而成,其基本生产流程,如图 1 所示,包括浆料配置、酯化 I、酯化 II、预缩 I、预缩 II、终缩和切粒。其中,浆料配置是指将对苯二甲酸和乙二醇混合配成符合酯化反应要求的浆料。酯化反应是指将对苯二甲酸和乙二醇在一定的压力和高温条件下,反应生成中间产物对苯二甲酸乙二酯 (BHET) 和水,水经精馏塔被分离,排入污水处理系统,通常分为二段酯化,即酯化 I 和酯化 II。聚合反应是指中间产物对苯二甲酸乙二酯在高温、真空和催化剂作用下,发生聚合反应,达到工业聚酯化的聚合度,聚合度约为 100(瓶片聚合度在 110 ~ 140) 左右,通常分为三段聚合,即预缩 I、预缩 II 和终缩。切粒是指经过滤去除杂物,经过用冷水急冷成固体带状,再用切粒刀将其切成一定规格的颗粒。

[0003] 但是,我国聚酯纤维的差别化、功能化与国际先进技术尚有很大差距,各种功能化特性的纤维比重小、品种少且质量差,这些极大地影响聚酯纤维的附加值和新型风格纺织品的开发。随聚酯产品差异化开发的深入,越来越多的聚酯改性产品开始分别在常规聚酯的基础上,加上第三组份甚至第四组份、第五组份。

[0004] 在聚酯改性产品——阳离子切片的生产中,除第一组份与第二组份外,还需加入第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠,以形成高温高压阳离子深染聚酯切片。在此基础上,如加入另一种二元醇作为第四组份,将形成常温常压阳离子深染聚酯切片。目前,在国内外应用最多的第四组份为聚乙二醇。第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠一般需与第二组份乙二醇先行进行酯交换反应,在酯化 II 阶段加入到常规聚酯生产中。而第四组份作为醇类产品,一般采用直接从酯化 II 阶段加入的方式,其基本生产流程如图 2 所示。

[0005] 聚酯改性产品第一组份对苯二甲酸与第二组份乙二醇在浆料配制系统充分混合后,送至酯化 I 进行初步酯化。当酯化率达到 90% 时,送到酯化 II。第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与乙二醇在酯交换反应器中进行充分反应后,通过稀释罐加入乙二醇稀释,送入储罐后,通过计量泵送入酯化 II。而第四组份通过加入系统也计量加入酯化 II。由酯化 I 送入的聚酯溶液与第三组份的酯交换物及第四组份共同进行酯化反应。当酯化率达到 96% 左右时,送至预缩反应器进行低真空预缩。当达到一定粘度后送至终缩釜进行高真空缩聚,等成品粘度达到工艺要求后,出料送切粒、打包系统。

[0006] 采用上述的聚酯改性产品第四组份的加入方式,使得该制备方法存在以下缺陷:

[0007] 1、在酯化 II 步骤,聚酯溶液中未反应的第一组份对苯二甲酸在与醇类进行进一步的酯化反应时,因游离的大量乙二醇反应活性大于第四组份,因此第四组份参与反应的机率较小,大量未能及时反应的第四组份将在缩聚抽真空阶段被排出,从而不能保证第四

组份在成品中工艺所要求达到的摩尔比；

[0008] 2、作为醇类的第四组份的加入，将加大酯化反应中的醇的总摩尔量，而摩尔量的上升将使醇类更易产生醚化反应，影响产品的内在质量均匀性与后道的可纺性。

[0009] 正是因为这两大弊端，使以聚乙二醇为第四组份的聚酯改性产品不能真正实现量化生产。

## 发明内容

[0010] 为解决现有技术的不足，本发明所要解决的技术问题是提供一种多元醇共聚酯的制备方法。通过改进反应及添加方式，使多组分多元醇共聚反应的产品改性聚酯既能达到工艺需求的质量比又能匀质量化的生产。

[0011] 本发明通过以下技术方案来实现：

[0012] 一种多元醇共聚酯的制备方法，包括将对苯二甲酸与乙二醇进行浆料配置、酯化 I、酯化 II、预缩 I、预缩 II、终缩和切粒步骤，还包括，将 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与另一种多元醇进行酯交换反应步骤，再经加入乙二醇进行稀释步骤后，再进入上述的酯化 II 步骤。

[0013] 所述的，另一种多元醇，为非乙二醇的多元醇，可以选自丁二醇、丙二醇、聚乙二醇、新戊二醇、甲基丁二醇、甲基丙二醇和季戊四醇中的一种或其混合物。优选的，选自聚乙二醇、新戊二醇、甲基丁二醇和季戊四醇中的一种或其混合物。特别的，所述的聚乙二醇聚合度优选的为 200 ~ 400。

[0014] 具体的，在上述技术方案中：

[0015] 进一步的，所述 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与所述的另一种多元醇进行酯交换反应步骤，由下述步骤组成：

[0016] (1) 在 80 ~ 130℃ 条件下，将所述的另一种多元醇送入酯交换反应器，搅拌速度为 15 ~ 30 转 / 分；

[0017] (2) 将 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠送入该酯交换反应器，其中 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与所述的另一种多元醇的重量比为 1 : 2 ~ 1 : 4；

[0018] (3) 升温至离所述的另一种多元醇沸点下 50 ~ 100℃ 时，按每分钟升温 0.66 ~ 1℃ 的速率，升温至离所述的另一种多元醇沸点下 30 ~ 50℃；

[0019] (4) 保温 60 ~ 120 分钟；

[0020] (5) 按每分钟升温 0.33 ~ 0.67℃ 的速率继续升温至离所述的另一种多元醇沸点下 15 ~ 20℃，搅拌速度为 30 ~ 50 转 / 分；

[0021] (6) 继续搅拌并保温 60 ~ 120 分钟，得到酯交换液。

[0022] 所述稀释步骤，由下述步骤组成：

[0023] 用氮气将上述酯交换液压送到稀释罐，并加入乙二醇进行稀释，得到稀释液，控制稀释液中 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠的质量浓度为 20 ~ 40%，并按搅拌速度 10 ~ 30 转 / 分进行混合冷却，稀释冷却温度至 90 ~ 100℃，按 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与最终产物多元醇共聚酯质量百分比为 1.5% ~ 2.5% 计量，将稀释液加入到前述的酯化 II 阶段，参与后续的反应。

[0024] 另外，在浆料配置步骤中，对苯二甲酸与乙二醇的质量比，优选的，为 1 : 0.36 ~

1 : 0.42。

[0025] 在本发明中,对苯二甲酸为第一组份,乙二醇为第二组份,1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠为第三组份,另一种多元醇为第四组份。

[0026] 上述的各种原料,为本行业常规原料,均可以从市场方便购得。

[0027] 在本发明中,未具体加以描述的工艺及设备等都是本行业常规使用的。

[0028] 本发明技术方案的优点主要体现在以下几方面:

[0029] (1) 采用的第三组份与第四组份先行反应技术,使两种组份可作为一体一次加入,增加了第四组份参与反应的机率,同时反应后所形成的大分子量成份也不易在后期缩聚抽真空阶段被排出,从而保证第四组份在成品中达到工艺所要求的质量比;

[0030] (2) 因第三组份与第四组份的先行反应,减少了醇类的总量,降低的醇类间的醚化反应,提高最终产品内在质量的均匀性与后道的可纺性。

[0031] (3) 采用本发明技术生产出的产品属阳离子染料染色产品,因其中的第三组份可与阳离子染料进行化学反应进行着色,同时,第四组份的存在加大了分子内部的空隙,使染料分子更易进入并储存其间。两大机理使产品即具有深染效果,同时所具有的常温常压染色性能,大大降低后道染色加工中的能耗。

#### 附图说明

[0032] 图 1 是现有技术中采用对苯二甲酸为第一组份、乙二醇为第二组份的常规聚酯生产流程图;

[0033] 图 2 是现有技术中采用对苯二甲酸为第一组份、乙二醇为第二组份、1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠为第三组份、聚乙二醇为第四组份的改性聚酯生产流程图;

[0034] 图 3 是本发明采用对苯二甲酸为第一组份、乙二醇为第二组份、1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠为第三组份、另一种多元醇为第四组份的多元醇共聚酯生产流程图。

#### 具体实施方式

[0035] 本发明的多元醇共聚酯的制备方法,如图 3 所示,其生产流程为:将对苯二甲酸与乙二醇进行浆料配置、酯化 I、酯化 II、预缩 I、预缩 II、终缩和切粒步骤,将 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与另一种多元醇进行酯交换反应步骤,再经稀释步骤后,再进入上述的酯化 II 步骤。具体阐述如下:

[0036] (1) 浆料配置

[0037] 精对苯二甲酸与乙二醇质量比为:1 : 0.36 ~ 1 : 0.42 ;

[0038] 液位控制:60 ~ 80% ;

[0039] 温度:40 ~ 60℃ ;

[0040] 停留时间:3 ~ 5h。

[0041] (2) 酯化 I

[0042] 反应温度:261 ~ 265℃ ;

[0043] 反应时间为 3 ~ 4h ;压力 50 ~ 65Kpa ;

[0044] 液位 50 ~ 65% ;

[0045] 对乙二醇进行回流,其中乙二醇的回流量相对于所述步骤 (1) 的浆料配置步骤中

所加入的对苯二甲酸,质量比为 3 : 20 ~ 1 : 5。

[0046] (3) 酯化 II

[0047] 反应温度 :261 ~ 265℃ ;

[0048] 反应时间 :1.5 ~ 2h ;

[0049] 压力 :100 ~ 120KPa/A ;

[0050] 液位 :25 ~ 40% ;

[0051] 回流乙二醇 :0 公斤 / 小时。

[0052] (4) 预缩 I

[0053] 反应温度 :270 ~ 275℃ ;

[0054] 反应时间 :0.5 ~ 1.5h ;

[0055] 压力 :12 ~ 15KPa/A ;

[0056] 液位 :25 ~ 40%。

[0057] (5) 预缩 II

[0058] 反应温度 :270 ~ 275℃ ;

[0059] 反应时间 :1.5 ~ 2.5h ;

[0060] 压力 :1.5 ~ 2.5KPa/A, ;

[0061] 液位 :50 ~ 65% ;

[0062] 转速 5 ~ 10rpm。

[0063] (6) 终缩反应

[0064] 温度 :280 ~ 285℃ ;

[0065] 反应时间 :2.5 ~ 3.5h ;

[0066] 压力 :0.18 ~ 0.30KPa/A ;

[0067] 液位 :30 ~ 45% ;

[0068] 转速 :4.2 ~ 5.0rpm。

[0069] (7) 切粒

[0070] 冷却水温度 :30 ~ 35℃。

[0071] 与现有技术相比较,本发明的改进部分具体实施方法为:改第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与第二组份乙二醇先行进行酯交换反应,为第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与第四组份或第五组份的另一种多元醇,按照一定的反应时间与温度先进行酯交换反应,再通过稀释罐的稀释,送入储罐后,通过计量泵送入酯化 II,参与后续的反应。

[0072] 基本步骤:

[0073] 酯交换反应——稀释

[0074] (8) 酯交换反应

[0075] 步骤及技术参数

[0076] a. 在 80 ~ 130℃ 的条件下将计量后的第四组份另一种多元醇送入酯交换反应器。

[0077] b. 开搅拌器,搅拌转速为 15 ~ 30 转 / 分。

[0078] c. 将计量后的第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠送入酯交换反应器,其中 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与该另一种多元醇的重量比为 1 : 2 ~ 1 : 4。

[0079] d. 升温的温度控制在比第四组份另一种多元醇的沸点温度低 50 ~ 100℃时,再以每分钟升温 0.66 ~ 1℃的速率,升温控制在比第四组份另一种多元醇的沸点温度低下 30 ~ 50℃。

[0080] e. 在该温度条件下,保温 60 ~ 120 分钟,此时的酯交换率可达到 50 ~ 70%。

[0081] e. 按每分钟升温 0.33 ~ 0.67℃的速率继续升温到比第四组份另一种多元醇的沸点温度低 15 ~ 20℃,搅拌器转速为 30 ~ 50 转 / 分。

[0082] f. 继续搅拌并保温 60 ~ 120 分钟,得到酯交换液。

[0083] (9) 稀释

[0084] 至反应结束后,将上述步骤得到的酯交换液用氮气压送到稀释罐,并加入乙二醇进行稀释,控制稀释后 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠的质量浓度为 20 ~ 40%,得到稀释液,并按搅拌速度 10 ~ 30 转 / 分进行混合冷却。

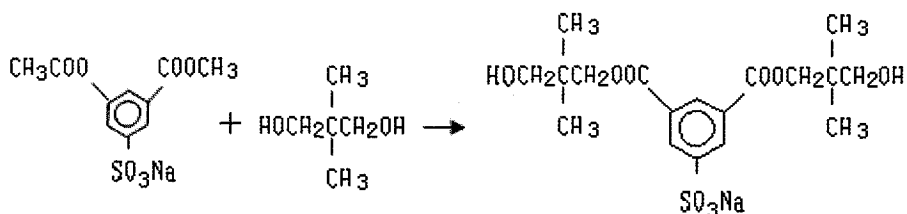
[0085] 至温度达到 90 ~ 100℃以下后,用氮气压至储罐,该稀释液待用。使用时,按需要加入的稀释液中的第三组分 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与最终产物多元醇共聚酯的质量百分比为 1.5% ~ 2.5% 计量,将储罐中的稀释液加入到前述的酯化 II 阶段,参与后续的反应。

[0086] 实施例 1 :

[0087] 一种新型常温常压共聚酯切片改进生产中,其工艺流程如图 3 所示。其中,第四组分的另一种多元醇为新戊二醇。

[0088] 首先将第三组分 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与第四组分新戊二醇先期进行酯交换反应,反应方程式如下 :

[0089]



[0090] 在达到 85%左右的酯交换率后,送至酯化 II

[0091] 实施工艺 :

[0092] 具体反应控制工艺如下 :

[0093] (1) 浆料配置

[0094] 同时加入精对苯二甲酸和乙二醇,其中精对苯二甲酸 10000 公斤 / 小时,乙二醇 3800 公斤 / 小时,液位控制在 60 ~ 80%,温度 40 ~ 60℃,停留时间 3 ~ 5h。

[0095] (2) 酯化 I

[0096] 反应温度为 261 ~ 265℃,反应时间为 3 ~ 4h,压力 50 ~ 65Kpa、液位 50 ~ 65%,回流乙二醇 1800 公斤 / 小时。乙二醇的回流量 (1800 公斤 / 小时) 相对于所述步骤 (1) 的浆料配置步骤中所加入的对苯二甲酸 (10000 公斤 / 小时),质量比为 9 : 50。

[0097] (3) 酯化 II

[0098] 反应温度为 261 ~ 265℃,反应时间为 1.5 ~ 2h,压力 100 ~ 120KPa/A,液位 25 ~ 40%,回流乙二醇 0 公斤 / 小时。

[0099] 其中酯化 I、酯化 II 阶段主反应式如下 :

[0100]



[0101] (4) 预缩 I

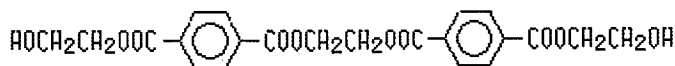
[0102] 反应温度为 270 ~ 275℃, 反应时间为 0.5 ~ 1.5h, 压力 12 ~ 15KPa/A, 液位 25 ~ 40%。

[0103] (5) 预缩 II

[0104] 反应温度为 270 ~ 275℃, 反应时间为 1.5 ~ 2.5h, 压力 1.5 ~ 2.5KPa/A, 液位 50 ~ 65%, 转速 5 ~ 10rpm。

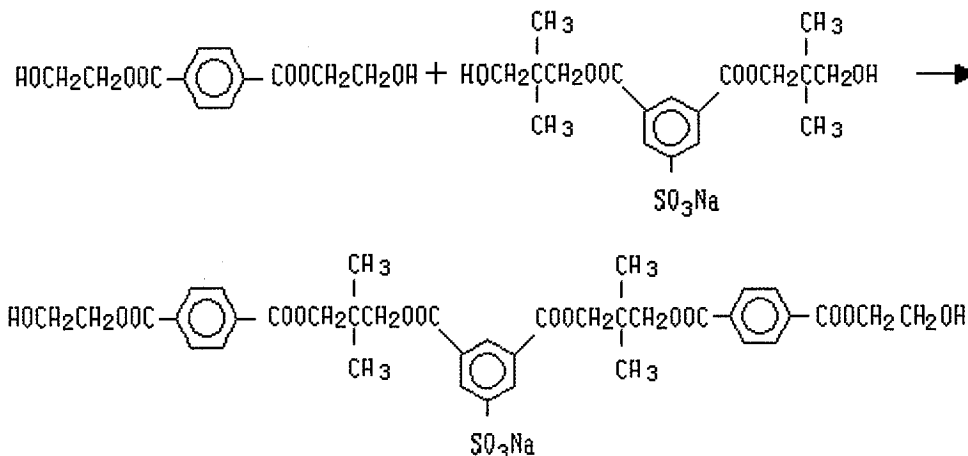
[0105] 其中预缩 I、预缩 II 阶段主反应式如下：

[0106]



[0107] 副反应方程式 (含第三组份与第四组份) 为：

[0108]



[0109] (6) 终缩

[0110] 反应温度为 280 ~ 285℃, 反应时间为 2.5 ~ 3.5h, 压力 0.18 ~ 0.30KPa/A, 液位 30 ~ 45%、转速 4.2 ~ 5.0rpm。

[0111] (7) 切粒

[0112] 冷却水温度 30 ~ 35℃, 切粒即可得到本发明所需要制备的新型常温常压共聚酯切片。

[0113] 其中, 第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与第四组份新戊二醇在酯交换反应器中进行充分反应后, 通过稀释罐的稀释, 送入储罐后, 通过计量泵送入酯化 II, 参与后续的反应。具体步骤, 如下：

[0114] (1) 在 130℃ 往酯交换反应器中加入已计量的第四组份新戊二醇 4000 公斤, 开搅拌机, 转速为 25 转/分。

[0115] (2) 加入配制所需第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠 2000 公斤。

[0116] (3) 升温至 160℃ (新戊二醇沸点为 210℃, 该升温后的温度在该沸点下 50℃),



开始搅拌,按每分钟升温 0.66 ~ 1°C 的速率,升温至 180°C (该升温后的温度在该沸点下 30°C)。

[0117] (4) 保温 90 分钟,此时的酯交换率可达到 65% 左右。

[0118] (5) 按每分钟升温 0.33 ~ 0.67°C 的速率继续升温至 190°C (该升温后的温度在该沸点下 20°C),搅拌器转速为 35 转 / 分,

[0119] (6) 继续搅拌并保温 90 分钟,此时的酯交换率可达到 85% 左右。。

[0120] (7) 用氮气压送到稀释罐,并加入 2000 公斤的乙二醇,稀释液中 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠的质量浓度为 25%,按搅拌速度 20 转 / 分进行混合冷却。

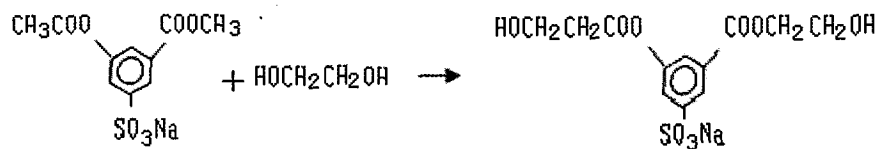
[0121] (8) 至温度达到 90°C 后,用氮气压至储罐待用,通过计量泵将 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠质量浓度为 25% 稀释液按与最终产物多元醇共聚酯的质量百分比为 2.15% 计量送入酯化 II,参与后续的反应。

[0122] 对比例 1 :

[0123] 现有技术生产常温常压共聚酯切片。其工艺流程可以参考如图 2 所示的流程图,唯一的区别在于第四组分原料为新戊二醇,而不是聚乙二醇。

[0124] 在常温常压共聚酯切片生产中,首先将第三组分 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠与第二组分乙二醇进行酯交换反应,反应方程式如下 :

[0125]



[0126] 在达到 85% 左右的酯交换率后,送至酯化 II ;同时匹配加入第四组份新戊二醇到酯化 II。

[0127] 实施工艺 :

[0128] 具体反应控制工艺如下 :

[0129] (1) 浆料配置

[0130] 加入精对苯二甲酸 10000 公斤 / 小时,乙二醇 3800 公斤 / 小时,液位控制在 60 ~ 80%,温度 40 ~ 60°C,停留时间 3 ~ 5h。

[0131] (2) 酯化 I

[0132] 反应温度为 261 ~ 265°C,反应时间为 3 ~ 4h,压力 50 ~ 65Kpa、液位 50 ~ 65%,回流乙二醇 1800 公斤 / 小时。(相对浆料配置中的精对苯二甲酸质量比为 0.18)。

[0133] (3) 酯化 II

[0134] 反应温度为 261 ~ 265°C,反应时间为 1.5 ~ 2h,压力 100 ~ 120KPa/A,液位 25 ~ 40%,回流乙二醇 0 公斤 / 小时。

[0135] 其中酯化 I、酯化 II 阶段主反应式如下 :

[0136]



[0137] (4) 预缩 I

[0138] 反应温度为 270 ~ 275°C,反应时间为 0.5 ~ 1.5h,压力 12 ~ 15KPa/A,液位 25 ~

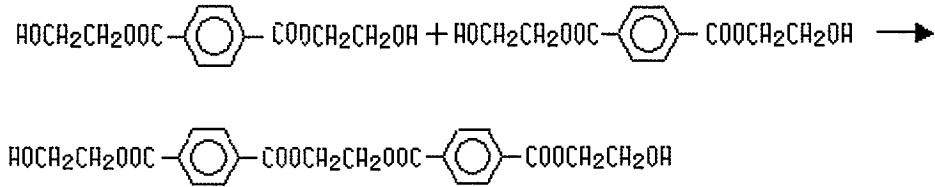
40%。

[0139] (5) 预缩 II

[0140] 反应温度为 270 ~ 275℃, 反应时间为 1.5 ~ 2.5h, 压力 1.5 ~ 2.5KPa/A, 液位 50 ~ 65%, 转速 5 ~ 10rpm。

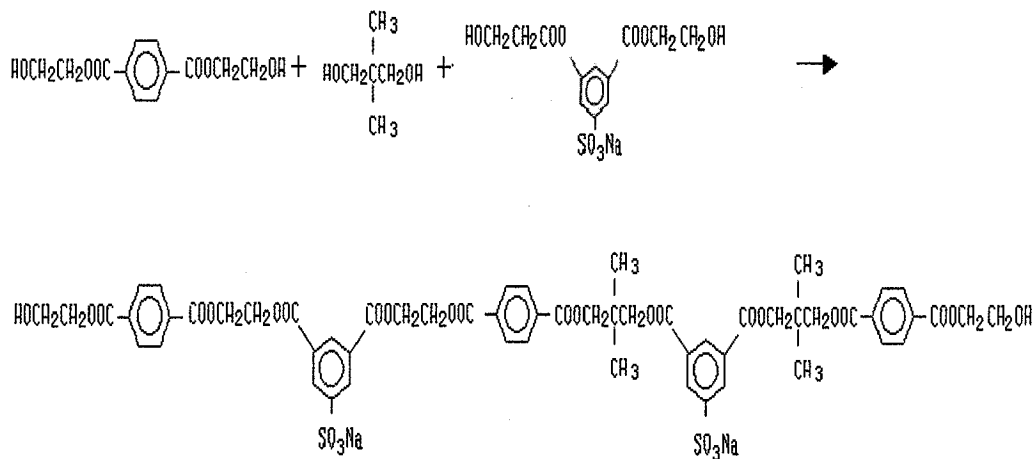
[0141] 其中预缩 I、预缩 II 阶段主反应式如下：

[0142]



[0143] 副反应方程式 (含第三组份与第四组份) 为：

[0144]



[0145] (6) 终缩

[0146] 反应温度为 280 ~ 285℃, 反应时间为 2.5 ~ 3.5h, 压力 0.18 ~ 0.30KPa/A, 液位 30 ~ 45%、转速 4.2 ~ 5.0rpm。

[0147] (7) 切粒

[0148] 冷却水温度 30 ~ 35℃, 切粒即可得到本发明所需要制备的新型常温常压共聚酯切片。

[0149] 其中, 第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与第二组份乙二醇在酯交换反应器中进行充分反应后, 通过稀释罐的稀释, 送入储罐后, 通过计量泵送入酯化 II, 参与后续的反应。具体步骤, 如下：

[0150] (1) 在 80℃ 往酯交换反应器中加入已计量的第二组份乙二醇 4000 公斤, 开搅拌器, 转速为 25 转 / 分。

[0151] (2) 加入配制所需第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠 2000 公斤。

[0152] (3) 升温至 120℃, 开始搅拌, 按每分钟升温 0.66 ~ 1℃ 的速率, 升温至 160℃。

[0153] (4) 保温 90 分钟, 此时的酯交换率可达到 65% 左右。

[0154] (5) 按每分钟升温 0.33 ~ 0.67℃ 的速率继续升温至 180℃, 搅拌器转速为 35 转 / 分,

[0155] (6) 继续搅拌并保温 90 分钟, 此时的酯交换率可达到 85% 左右。。

[0156] (7) 用氮气压送到稀释罐, 并加入 2000 公斤的乙二醇, 稀释液中 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠的质量浓度为 25%, 按搅拌速度 20 转 / 分进行混合冷却。

[0157] (8) 至温度达到 90℃ 后, 用氮气压至储罐待用, 通过计量泵将 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠质量浓度为 25% 稀释液按第三组分 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠与最终产物多元醇共聚酯的质量百分比为 2.15% 计量送入酯化 II, 参与后续的反应。

[0158] 同时第四组份新戊二醇按与最终产物多元醇共聚酯的质量百分比为 4.30% 计量到酯化 II 步骤中, 参与后续的反应。

[0159] 采用本专利工艺的实施例 1 与采用对比例 1 相比, 成品的含量与质量有了显著提高, 具体数据见表 1。

[0160] 表 1

[0161]

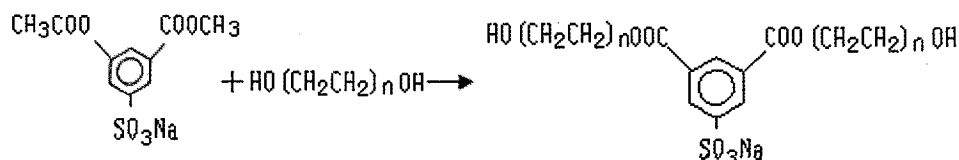
	实施例 1	对比例 1
三单体含量	2.15	2.15
四单体含量	4.22	3.82
POY 满卷率 (表征可纺性)	98% 以上	93% 左右
上色率 (表征深染效果)	99% 以上 (无色差)	95% 左右 (有色差)

[0162] 实施例 2:

[0163] ECDP 改进生产中, 其工艺流程如图 3 所示。其中, 第四组份的另一种多元醇为聚乙二醇 PEG-200。

[0164] 首先将第三组份 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠与第四组份的聚乙二醇 PEG-200 进行酯交换反应, 反应方程式如下:

[0165]



[0166] 在达到 85% 左右的酯交换率后, 送至酯化 II。

[0167] 实施工艺:

[0168] 具体反应控制工艺如下:

[0169] (1) 浆料配置

[0170] 加入精对苯二甲酸 10000 公斤 / 小时, 乙二醇 3800 公斤 / 小时, 液位控制在 60 ~ 80%, 温度 40 ~ 60℃, 停留时间 3 ~ 5h。

[0171] (2) 酯化 I

[0172] 反应温度为 261 ~ 265℃, 反应时间为 3 ~ 4h, 压力 50 ~ 65Kpa, 液位 50 ~ 65%, 回流乙二醇 1800 公斤 / 小时。乙二醇的回流量 (1800 公斤 / 小时) 相对于所述步骤 (1) 的浆料配置步骤中所加入的对苯二甲酸 (10000 公斤 / 小时), 质量比为 9 : 50。

[0173] (3) 酯化 II

[0174] 反应温度为 261 ~ 265℃, 反应时间为 1.5 ~ 2h, 压力 100 ~ 120KPa/A, 液位 25 ~ 40%, 回流乙二醇 0 公斤 / 小时。

[0175] 其中酯化 I、酯化 II 阶段主反应式如下:

[0176]



[0177] (4) 预缩 I

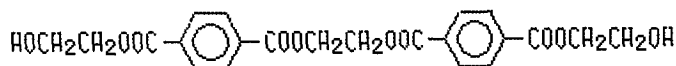
[0178] 反应温度为 270 ~ 275℃, 反应时间为 0.5 ~ 1.5h, 压力 12 ~ 15KPa/A, 液位 25 ~ 40%。

[0179] (5) 预缩 II

[0180] 反应温度为 270 ~ 275℃, 反应时间为 1.5 ~ 2.5h, 压力 1.5 ~ 2.5KPa/A, 液位 50 ~ 65%, 转速 5 ~ 10rpm。

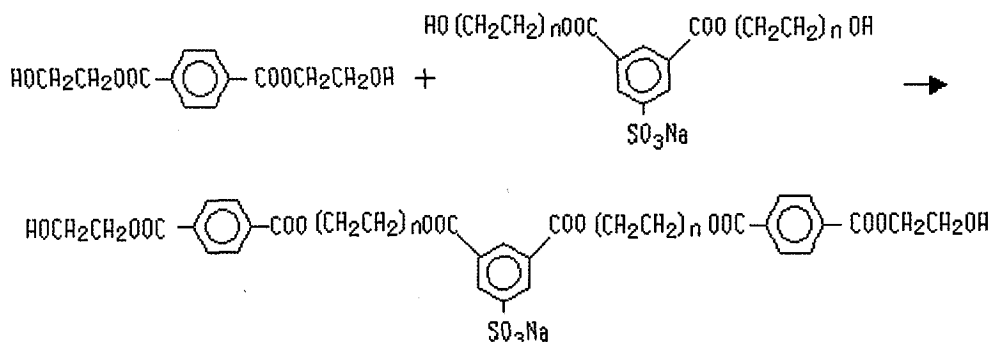
[0181] 其中预缩 I、预缩 II 阶段主反应式如下：

[0182]



[0183] 副反应方程式 (含第三组份与第四组份) 为：

[0184]



[0185] (6) 终缩

[0186] 反应温度为 280 ~ 285℃, 反应时间为 2.5 ~ 3.5h, 压力 0.18 ~ 0.30KPa/A, 液位 30 ~ 45%、转速 4.2 ~ 5.0rpm。

[0187] (7) 切粒

[0188] 冷却水温度 30 ~ 35℃, 切粒得到本发明所需要制备的新型常温常压共聚酯切片。

[0189] 其中, 第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与第四组份聚乙二醇 (聚合度为 200) 在酯交换反应器中进行充分反应后, 通过稀释罐的稀释, 送入储罐后, 通过计量泵送入酯化 II, 参与后续的反应。具体步骤, 如下：

[0190] (1) 在 90℃ 往酯交换反应器中加入已计量的第四组份聚乙二醇 PEG-200 4000 公斤, 开搅拌器, 转速为 30 转 / 分。

[0191] (2) 加入配制所需第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠 2000 公斤。

[0192] (3) 升温至 140℃ (PEG-200 沸点为 208℃, 该升温后的温度在该沸点下 68℃), 按每分钟升温 0.66 ~ 1℃ 的速率, 升温至 170℃ (该升温后的温度在该沸点下 38℃); 。

[0193] (4) 保温 120 分钟, 此时的酯交换率可达到 60% 左右。

[0194] (5) 按每分钟升温 0.33 ~ 0.67℃ 的速率继续升温至 190℃ (该升温后的温度在该

沸点下 18℃), 搅拌器转速为 45 转 / 分。

[0195] (6) 继续搅拌并保温 120 分钟, 此时的酯交换率可达到 85% 左右。

[0196] (7) 用氮气压送到稀释罐, 并加入 2000 公斤的乙二醇, 稀释液中 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠的质量浓度为 25%, 按搅拌速度 30 转 / 分进行混合冷却。

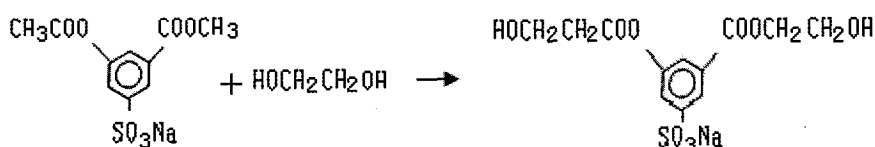
[0197] (8) 至温度达到 100℃ 后, 用氮气压至储罐待用, 通过计量泵将 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠质量浓度为 25% 稀释液按第三组分 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠与最终产物多元醇共聚酯的质量百分比为 2.15% 计量送入酯化 II, 参与后续的反应。

[0198] 对比例 2

[0199] 现有技术生产 ECDP。其工艺流程如图 2 所示。

[0200] 在以往常规 ECDP 生产中, 首先将第三组份 1,3- 间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠与第二组份的乙二醇进行酯交换反应, 反应方程式如下:

[0201]



[0202] 在达到 85% 左右的酯交换率后, 送至酯化 II; 同时匹配加入第四组份聚乙二醇 PEG-200 到酯化 II。

[0203] 实施工艺:

[0204] 具体反应控制工艺如下:

[0205] (1) 浆料配置

[0206] 加入精对苯二甲酸 10000 公斤 / 小时, 乙二醇 3800 公斤 / 小时, 液位控制在 60 ~ 80%, 温度 40 ~ 60℃, 停留时间 3 ~ 5h。

[0207] (2) 酯化 I

[0208] 反应温度为 261 ~ 265℃, 反应时间为 3 ~ 4h, 压力 50 ~ 65Kpa、液位 50 ~ 65%, 回流乙二醇 1800 公斤 / 小时。

[0209] (3) 酯化 II

[0210] 反应温度为 261 ~ 265℃, 反应时间为 1.5 ~ 2h, 压力 100 ~ 120KPa/A, 液位 25 ~ 40%, 回流乙二醇 0 公斤 / 小时。

[0211] 其中酯化 I、酯化 II 阶段主反应式如下:

[0212]



[0213] (4) 预缩 I

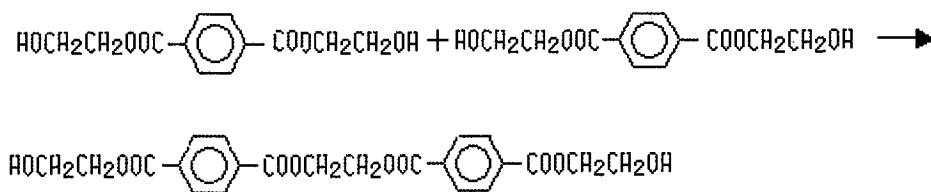
[0214] 反应温度为 270 ~ 275℃, 反应时间为 0.5 ~ 1.5h, 压力 12 ~ 15KPa/A, 液位 25 ~ 40%。

[0215] (5) 预缩 II

[0216] 反应温度为 270 ~ 275℃, 反应时间为 1.5 ~ 2.5h, 压力 1.5 ~ 2.5KPa/A, 液位 50 ~ 65%, 转速 5 ~ 10rpm。

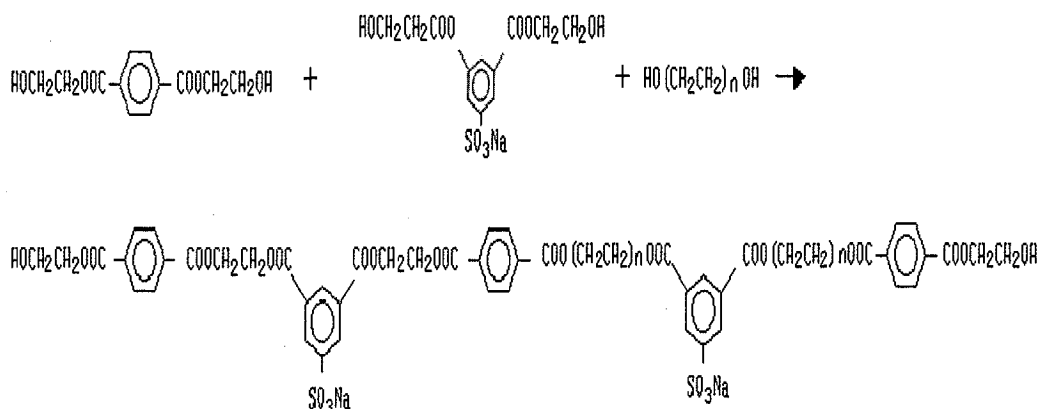
[0217] 其中预缩 I、预缩 II 阶段主反应式如下:

[0218]



[0219] 副反应方程式（含第三组份与第四组份）为：

[0220]



[0221] (6) 终缩

[0222] 反应温度为 280 ~ 285℃, 反应时间为 2.5 ~ 3.5h, 压力 0.18 ~ 0.30KPa/A, 液位 30 ~ 45%、转速 4.2 ~ 5.0rpm。

[0223] (7) 切粒

[0224] 冷却水温度 30 ~ 35℃, 切粒得到本发明所需要制备的新型常温常压共聚酯切片。

[0225] 其中, 第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与第二组份乙二醇在酯交换反应器中进行充分反应后, 通过稀释罐的稀释, 送入储罐后, 通过计量泵送入酯化 II, 参与后续的反应。具体步骤, 如下:

[0226] (1) 在 80℃ 往酯交换反应器中加入已计量的第二组份乙二醇 4000 公斤, 开搅拌器, 转速为 25 转 / 分。

[0227] (2) 加入配制所需第三组份 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠 2000 公斤。

[0228] (3) 升温至 120℃, 开始搅拌, 按每分钟升温 0.66 ~ 1℃ 的速率, 升温至 160℃。

[0229] (4) 保温 90 分钟, 此时的酯交换率可达到 65% 左右。

[0230] (5) 按每分钟升温 0.33 ~ 0.67℃ 的速率继续升温至 180℃, 搅拌器转速为 35 转 / 分,

[0231] (6) 继续搅拌并保温 90 分钟, 此时的酯交换率可达到 85% 左右。。

[0232] (7) 用氮气压送到稀释罐, 并加入 2000 公斤的乙二醇, 稀释液中 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠的质量浓度为 25%, 按搅拌速度 20 转 / 分进行混合冷却。

[0233] (8) 至温度达到 90℃ 后, 用氮气压至储罐待用, 通过计量泵将 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠质量浓度为 25% 稀释液按第三组分 1,3-间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠与最终产物多元醇共聚酯的质量百分比为 2.15% 计量送入酯化 II, 参与后续的反应。

[0234] 同时第四组份聚乙二醇-200 按与最终产物多元醇共聚酯的质量百分比为 4.30% 计量到酯化 II 步骤中,参与后续的反应。

[0235] 采用本专利技术的实施例 2 与对比例 2 相比,成品的含量与质量有了显著提高,具体数据见表 2。

[0236] 表 2

[0237]

	实施例 2	对比例 2
三单体含量	2.15	2.15
四单体含量	4.24	3.93
POY 满卷率(表征可纺性)	95%以上	只能短丝生产
上色率(表征深染效果)	99%以上(无色差)	/

[0238] 其中,在上述的表 1 和表 2 中:

[0239] 满卷率为长丝厂采用数学统计法来表征的可纺性能,无国标,以行业经验值来衡量。一般指纺丝的部位数在规定的时间内实际达到的定重卷数(发生断头无法达到定重)占理论上应达到定重卷数来表示。本数据采自 75D/48f 常规规格 POY 丝的比较。

[0240] 上色率表示染色过程中染料吸附量的多少,采用国标 GB/T 16602-2008。其中色差表示染色样品颜色存在深浅,国标只有灰色色卡对比,其它颜色以眼观为主。采用原有工艺存在 0.5 ~ 1.5 级的色差。

[0241] 本发明的制备方法,主要应用于各种采用多种二元醇合成的常温常压染色改性聚酯的生产。该改性聚酯产品主要采用阳离子染料染色,应用的染色色谱较普通聚酯多,同时上染率可达 99%以上、色牢度达欧标的 4 ~ 5 级,色彩显更为艳丽。在长丝纺丝时,满卷率可达 95% ~ 100%。另外常温常压染色较普通聚酯的高温高压染色可降低染色能源成本约 0.2 ~ 0.3 元/米。

[0242] 毫无疑问,本发明,还可以具有多种变换及改型,并不限于上述实施方式的具体结构。总之,本发明的保护范围应包括那些对于本领域普通技术人员来说显而易见的变换或替代以及改型。

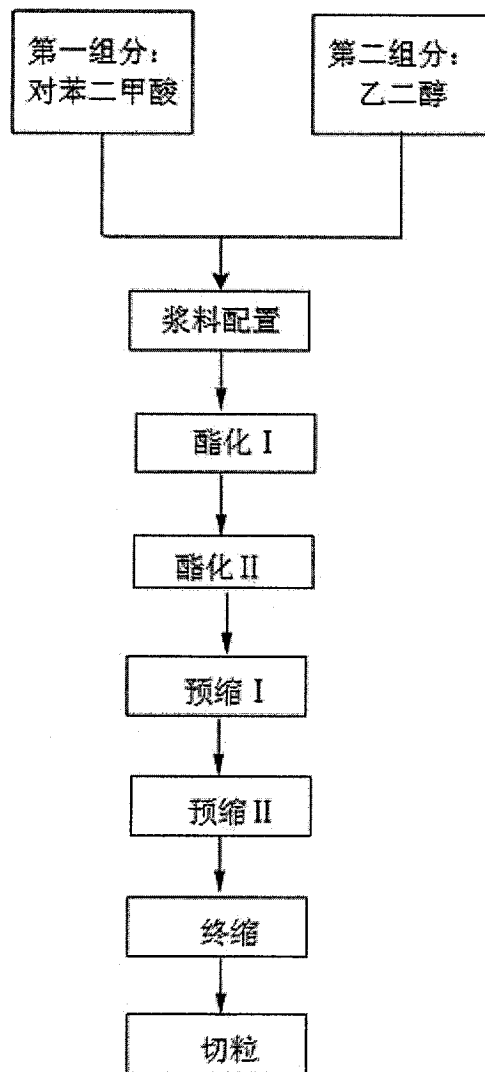


图 1



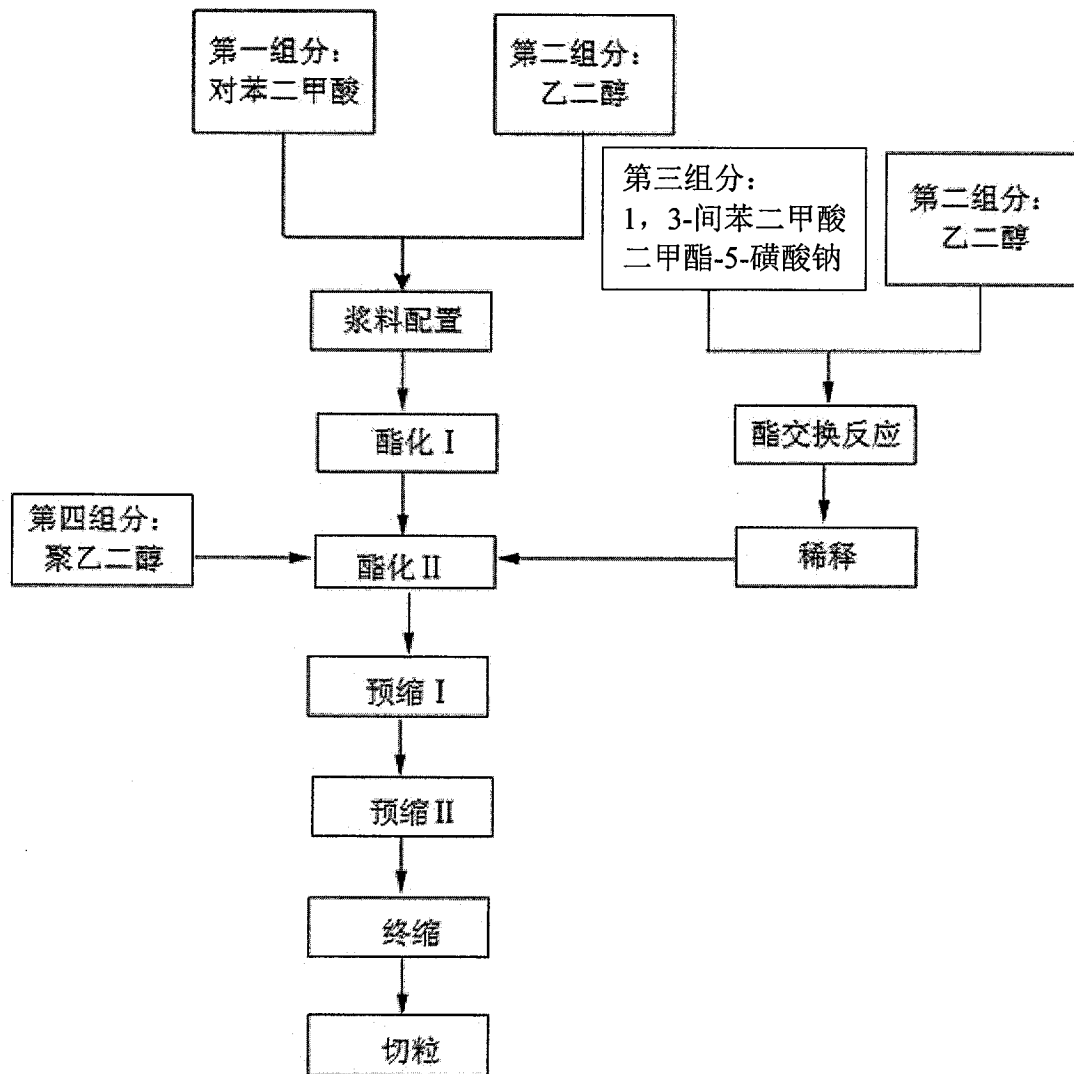


图 2

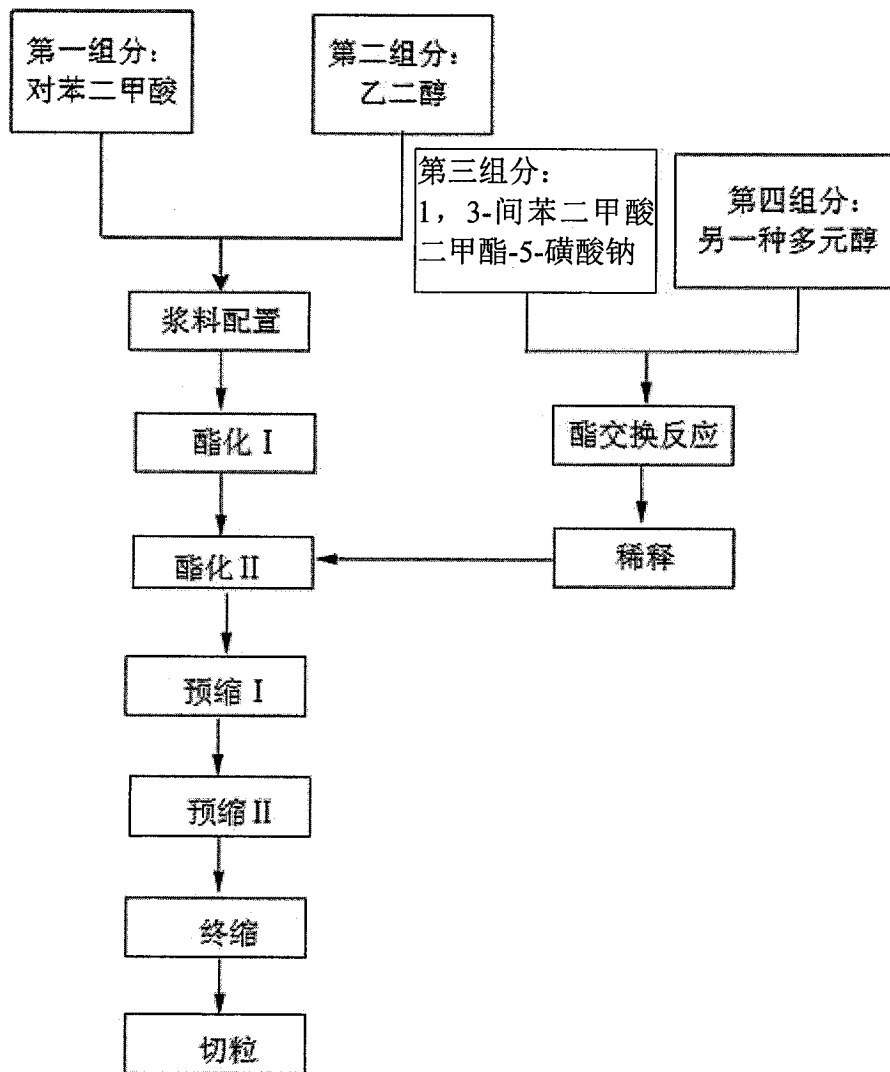


图 3