



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107557902 A

(43)申请公布日 2018.01.09

(21)申请号 201710800373.0

C08K 3/22(2006.01)

(22)申请日 2017.09.07

D01D 5/08(2006.01)

(71)申请人 江苏恒科新材料有限公司

地址 226300 江苏省南通市通州滨江新区
(五接镇)恒力纺织新材料产业园

(72)发明人 朱冬妹 于涛 丛茂鹏 胡江顺

(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 辛自豪

(51) Int. Cl.

D01F 6/92(2006.01)

D01F 1/10(2006.01)

C08G 63/688(2006.01)

C08G 63/78(2006.01)

C08K 9/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,首先将间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠、乙二醇、催化剂和防醚剂混合后进行酯交换反应,反应结束后加入乙二醇和配合物离子调节剂进行调制,再将对苯二甲酸、乙二醇、催化剂、稳定剂和消光剂混合后进行酯化反应,然后将酯交换反应后调制制得的产物加入已达到酯化反应反应终点的反应体系中进行缩聚反应制得纺丝熔体,最后纺丝熔体经计量、挤出、冷却、上油和卷绕制得阳离子可染聚酯POY丝。本发明方法减少了生产过程中的杂质的产生,从而降低了纺丝组件和过滤器的压力升,延长了其使用周期,保证了整个生产流程的连续性和安全性,有很好的经济价值和推广价值。

1. 一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,其特征是,步骤如下:

a) 制备纺丝熔体;

(1) 将间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠、乙二醇、催化剂和防醚剂混合后进行酯交换反应,反应结束后加入乙二醇和配合物离子调节剂进行调制;所述配合物离子调节剂为乙二醇钾、乙二醇钠和乙二醇钙中的一种以上;

(2) 将对苯二甲酸、乙二醇、催化剂、稳定剂和消光剂混合后进行酯化反应;所述消光剂为氧化钙包覆的二氧化钛粒子;

(3) 将(1)的产物加入(2)中进行缩聚反应制得纺丝熔体;

b) 纺丝;

纺丝熔体经计量、挤出、冷却、上油和卷绕制得阳离子可染聚酯POY丝。

2. 根据权利要求1所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,其特征在于,制备纺丝熔体的具体步骤如下:

(1) 酯交换反应制备间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠;

将间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠和乙二醇投入配制釜中,加入催化剂 $Zn(Ac)_2$ 与防醚剂NaAc后在 $175\sim 185^\circ C$ 下进行酯交换反应至水的馏出量达到理论值的90%以上时结束,得到间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠,加入乙二醇和配合物离子调节剂进行调制得到含30~35wt%间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠的乙二醇溶液;

(2) 酯化反应制备对苯二甲酸乙二醇酯;

将对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入催化剂、稳定剂和消光剂混合均匀后进行酯化反应得到对苯二甲酸乙二醇酯,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为常压~0.3MPa,酯化反应的温度为 $250\sim 260^\circ C$,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;

(3) 缩聚反应制备纺丝熔体;

将(1)的产物加入(2)中,首先在负压条件下进行低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,反应温度为 $260\sim 270^\circ C$,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,使反应压力降至绝对压力小于100Pa,反应温度为 $275\sim 285^\circ C$,反应时间为50~90min,制得纺丝熔体。

3. 根据权利要求2所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,酯交换反应开始时,间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠与乙二醇的摩尔比为10~12:1,催化剂 $Zn(Ac)_2$ 的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.2~0.5wt%,防醚剂NaAc的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.1~0.2wt%;

调制时,配合物离子调节剂的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的1.5~6wt%。

4. 根据权利要求2所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,酯化反应开始时,对苯二甲酸与乙二醇的摩尔比为1.10~1.30:1,催化剂为三氧化二锑、乙二醇锑或醋酸锑,催化剂的加入量为对苯二甲酸加入量的0.01~0.05wt%,稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或亚磷酸三甲酯,稳定剂的加入量为对苯二甲酸加入量的0.01~0.05wt%,消光剂的加入量为对苯二甲酸加入量的0.05~0.2wt%。

5. 根据权利要求2所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,其特征在于,步骤(3)

中,缩聚反应开始时,间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔比为1~3:100。

6. 根据权利要求1或2所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,其特征在于,所述消光剂中氧化钙的含量为二氧化钛质量的1~5%,BET比表面积为50~200m²/g;

所述消光剂的制备方法为:将平均粒径为0.3μm的二氧化钛与去离子水混合搅拌后超声分散制得二氧化钛固含量为5~10%的二氧化钛悬浊液,加入钙盐进行反应,反应温度为60~80℃,反应时间为2~3h,反应结束后经离心、洗涤、干燥和400~800℃高温处理2~5h制得氧化钙包覆的二氧化钛粒子;

其中,所述钙盐为氯化钙或硫酸钙,反应开始时,钙离子与钛离子的摩尔比为1~5:100,反应体系的pH为10~14。

7. 根据权利要求1所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,其特征在于,所述纺丝的工艺参数为:

挤出温度:280~290℃;

冷却温度:20~25℃;

卷绕速度:2500~3000m/min;

纺丝组件初始压力:120bar。

8. 根据权利要求7所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,其特征在于,纺丝过程中,纺丝组件的压力升 $\Delta P \leq 0.95\text{bar/天}$,过滤器的压力升 $\Delta P \leq 2.8\text{bar/天}$,纺丝组件的使用周期为32~35天,过滤器的使用周期为26~30天。

9. 根据权利要求1所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,其特征在于,所述阳离子可染聚酯POY丝的单丝纤度为0.3~2.0dtex,断裂强度 $\geq 2.60\text{cN/dtex}$,上染率大于95%。

10. 根据权利要求9所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,其特征在于,所述阳离子可染聚酯POY丝的断裂伸长率为 $100.0 \pm 10.0\%$,线密度偏差率 $\leq 0.2\%$,断裂强度CV值 $\leq 3.0\%$,断裂伸长CV值 $\leq 6.0\%$ 。

一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚酯纺丝领域,具体涉及一种阳离子可染聚酯POY丝。

背景技术

[0002] 由于PET纤维具有高结晶度、高取向度和高玻璃化温度等特性,在常压无载体存在的情况下染料难扩散到PET分子中去,染色困难,因此,PET纤维的染色需在高温高压或有载体存在的情况下进行。阳离子染料可染PET切片(CDP)是在PET的大分子链中引入第三组分使之与其形成的共聚物,其克服了涤纶不易染色的缺点,目前已经成为继大有光和半消光PET切片之后又一重要的PET品种,其中第三组分一般含有强酸性的磺酸钠基团 $-SO_3Na$,磺酸钠基团可与阳离子染料发生化学反应,且对其具有亲和性,使染料易于固定在纤维上,染色后的织物具有色泽鲜亮、色谱齐全、上染率高和洗涤后不易褪色掉色等优点,能够充分满足现代生活多样化的需求,因此,近年来阳离子染料可染PET得到迅速发展。

[0003] 然而由于CDP熔体中第三组分的加入,其表观黏度较大,生产过程中产生的杂质也相应增多,造成部分纺丝组件的压力以及过滤器的压差上升速度较快,同时在管道内壁有炭化结焦物生成,这些炭化结焦物粘附于管道内壁,容易造成管路系统的堵塞,且不易被清除,给管道疏通工作带来非常大的困难,另外,在生产该种纤维的过程中过滤器使用周期大幅降低,一般只有一周,而其他某些纺丝组件的使用周期一般只有10天,因而就需要频繁地进行清洗和更换纺丝组件,这样不仅会增加运行成本,而且还会影响整个生产流程的连续性和安全性。

[0004] 因此,亟需研究出一种能够有效减少聚酯生产过程中杂质的产生的阳离子可染聚酯POY丝的制备方法。

发明内容

[0005] 在阳离子可染聚酯POY丝的生产过程中,为了提高阳离子可染聚酯POY丝的上染率往往会加入带有磺酸基 $-SO_3^-$ 的第三组分,磺酸基 $-SO_3^-$ 的结构特征为:1) 磺酸 $-SO_3^-$ 基有三个氧原子,既可以从不同的方向上连接金属离子形成结构维数比较高的的配合物,也可以作为氢键的受体在不同的方位上同时接受三个氢键,形成发散性的氢键;2) 磺酸基具有较强的吸电子能力,能够降低苯环上 π 电子密度,能使其金属配合物的电功能性质加强,容易形成孔状配合物;3) 磺酸基的配位度可调。磺酸基 $-SO_3^-$ 与金属离子共有十多种不同的配位方式,能与金属和过渡金属进行配位。

[0006] 阳离子可染聚酯POY丝聚合阶段往往会加入Sb系催化剂(乙二醇锑或氧化锑),加入量一般为对苯二甲酸万分之几,而在结焦物中Sb的含量却非常高,很明显,这些Sb应该全部来源于催化剂中,金属Sb的富集是由于Sb系催化剂中的锑离子容易与第三组分和/或多聚体中的磺酸基 $-SO_3^-$ 通过配位键的方式结合形成配位化合物导致的,一旦锑离子与磺酸基 $-SO_3^-$ 以配合作用方式被富集起来就会导致纺丝熔体中杂质增多,在熔体管道内壁生成炭化结焦物,造成管路系统的堵塞,这种炭化结焦物的难溶性给管道疏通工作带来非常大的

困难,同时部分组件压力、过滤器压差上升速度较快,严重影响了过滤器和某些组件的使用周期,过滤器的使用周期只为一周,组件的使用周期只为10天左右。清洗次数和组件更换频度的增加,不仅仅会增加运行成本,而且还会影响整个生产流程的连续性和安全性。因此,减少这种杂质的产生成为阳离子可染聚酯POY丝纺丝的关键所在。

[0007] 本发明的目的是为了解决上述现有技术中存在的问题,提供了一种能够有效减少聚酯生产过程中杂质的产生的阳离子可染聚酯POY丝的制备方法。

[0008] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0009] 一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,其特征是,步骤如下:

[0010] a) 制备纺丝熔体;

[0011] (1) 将间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠、乙二醇、催化剂和防醚剂混合后进行酯交换反应,反应结束后加入乙二醇和配合物离子调节剂进行调制;所述配合物离子调节剂为乙二醇钾、乙二醇钠和乙二醇钙中的一种以上;

[0012] 酯交换反应过程中防醚剂的加入可以有效降低酯交换反应中二甘醇的产生,提高制得的聚酯的品质;酯交换反应后加入乙二醇的目的是用来调节间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠(SIPE)在乙二醇溶液中的百分浓度,因为当间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠(SIPE)的浓度大于40wt%时会发生沉淀,不利于后续反应的进行;现有技术中阳离子可染聚酯POY丝聚合阶段使用的催化剂一般为乙二醇锑或氧化锑,催化剂中的锑离子与PET切片中引入的第三组分中的磺酸基团常会发生配位化学反应形成配合物,配合物再进一步随着第三组分发生自聚反应从而生成结焦物沉积在管道表面以及喷丝板上,形成堵塞,本发明中配合物离子调节剂能够提供一定量的与锑离子存在竞争关系的共存离子,影响并削弱锑离子与磺酸基团的配位作用,有效减少磺酸基团与催化剂因配位而形成的配合物,即减少了纺丝熔体中的杂质,保持了聚酯良好的流动性能,进而保证了阳离子可染聚酯POY丝的可纺性;

[0013] (2) 将对苯二甲酸、乙二醇、催化剂、稳定剂和消光剂混合后进行酯化反应;所述消光剂为氧化钙包覆的二氧化钛粒子;

[0014] 稳定剂的加入可以有效减少聚酯酯化反应过程中的副反应;消光剂的加入可以将聚酯从原来的大有光状态到后来的半消光(半透明)状态,有利于后续反应的进行,且金属钙离子与磺酸基团只能形成较弱的配位,金属钛离子却能与磺酸基团形成较强的配位,采用氧化钙包覆的二氧化钛粒子进一步减少了钛离子与磺酸基团的配位作用,同时又不影响其消光的作用;

[0015] (3) 将(1)的产物加入(2)中进行缩聚反应制得纺丝熔体;

[0016] b) 纺丝;

[0017] 纺丝熔体经计量、挤出、冷却、上油和卷绕制得阳离子可染聚酯POY丝。

[0018] 作为优选的技术方案:

[0019] 如上所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,制备纺丝熔体的具体步骤如下:

[0020] (1) 酯交换反应制备间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠;

[0021] 将间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠和乙二醇投入配制釜中,加入催化剂 $Zn(Ac)_2$ 与防醚剂NaAc后在175~185℃下进行酯交换反应至水的馏出量达到理论值的90%以上时结束,得到间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠,加入乙二醇和配合物离子调节剂进行调制得到

含30~35wt%间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠的乙二醇溶液；

[0022] (2) 酯化反应制备对苯二甲酸乙二醇酯；

[0023] 将对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入催化剂、稳定剂和消光剂混合均匀后进行酯化反应得到对苯二甲酸乙二醇酯，酯化反应在氮气氛围中加压反应，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；

[0024] (3) 缩聚反应制备纺丝熔体；

[0025] 将(1)的产物加入(2)中，首先在负压条件下进行低真空阶段的缩聚反应，该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下，反应温度为260~270℃，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，使反应压力降至绝对压力小于100Pa，反应温度为275~285℃，反应时间为50~90min，制得纺丝熔体。

[0026] 如上所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法，步骤(1)中，酯交换反应开始时，间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠与乙二醇的摩尔比为10~12:1，催化剂 $Zn(Ac)_2$ 的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.2~0.5wt%，防醚剂NaAc的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.1~0.2wt%；

[0027] 调制时，配合物离子调节剂的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的1.5~6wt%。

[0028] 如上所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法，步骤(2)中，酯化反应开始时，对苯二甲酸与乙二醇的摩尔比为1.10~1.30:1，催化剂为三氧化二锑、乙二醇锑或醋酸锑，催化剂的加入量为对苯二甲酸加入量的0.01~0.05wt%，稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或亚磷酸三甲酯，稳定剂的加入量为对苯二甲酸加入量的0.01~0.05wt%，消光剂的加入量为对苯二甲酸加入量的0.05~0.2wt%。

[0029] 如上所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法，步骤(3)中，缩聚反应开始时，间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔比为1~3:100。

[0030] 如上所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法，所述消光剂中氧化钙的含量为二氧化钛质量的1~5%，BET比表面积为50~200m²/g；

[0031] 所述消光剂的制备方法为：将平均粒径为0.3μm的二氧化钛与去离子水混合搅拌后超声分散制得二氧化钛固含量为5~10%的二氧化钛悬浊液，加入钙盐进行反应，反应温度为60~80℃，反应时间为2~3h，反应结束后经离心、洗涤、干燥和400~800℃高温处理2~5h制得氧化钙包覆的二氧化钛粒子；

[0032] 其中，所述钙盐为氯化钙或硫酸钙，反应开始时，钙离子与钛离子的摩尔比为1~5:100，反应体系的pH为10~14。

[0033] 如上所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法，为了适应制备过程中防醚剂、乙二醇、稳定剂、消光剂和配合物离子调节剂等物质的加入对最终纺丝加工的影响，需要对阳离子可染聚酯POY丝的纺丝工艺参数进行调整，调整后的纺丝的纺丝的工艺参数为：

[0034] 挤出温度：280~290℃；

[0035] 冷却温度：20~25℃；

[0036] 卷绕速度：2500~3000m/min；

[0037] 纺丝组件初始压力：120bar。

[0038] 如上所述的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,纺丝过程中,纺丝组件的压力升 $\Delta P \leq 0.95\text{bar/天}$,过滤器的压力升 $\Delta P \leq 2.8\text{bar/天}$,纺丝组件的使用周期为32~35天,过滤器的使用周期为26~30天。

[0039] 如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,所述阳离子可染聚酯 POY丝的单丝纤度为0.3~2.0dtex,断裂强度 $\geq 2.60\text{cN/dtex}$,上染率大于95%。

[0040] 如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,所述阳离子可染聚酯 POY丝的断裂伸长率为 $100.0 \pm 10.0\%$,线密度偏差率 $\leq 0.2\%$,断裂强度CV值 $\leq 3.0\%$,断裂伸长CV值 $\leq 6.0\%$ 。

[0041] 有益效果:

[0042] (1) 本发明的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,减少了聚酯生产过程中产生的杂质,从而降低了纺丝组件和过滤器的压力升,延长了其使用周期,降低了生产成本,进一步保证了整个生产流程的连续性和安全性,有很好的经济价值和推广价值;

[0043] (2) 本发明的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,配合物离子调节剂的加入,减少了聚酯生产过程中配合物的形成,从而减少了纺丝熔体中的杂质,保持了聚酯良好的流动性能,进而保证了阳离子可染聚酯POY丝的可纺性;

[0044] (3) 本发明的一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,消光剂选用氧化钙包覆的二氧化钛粒子,进一步减少了钛离子与磺酸基团的配位作用,同时又不影响其消光的作用。

具体实施方式

[0045] 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。

[0046] 实施例1

[0047] 一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,步骤如下:

[0048] a) 制备纺丝熔体;

[0049] (1) 酯交换反应制备间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠;

[0050] 首先将摩尔比为10:1的间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠和乙二醇投入配制釜中,加入催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 与防醚剂NaAc后在 176°C 下进行酯交换反应至水的馏出量达到理论值的91%时结束,得到间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠,接着加入乙二醇和乙二醇钾进行调制得到含30.4wt%间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠的乙二醇溶液,其中催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.5wt%,防醚剂NaAc的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.12wt%;调制时,乙二醇钾的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的6wt%;

[0051] (2) 酯化反应制备对苯二甲酸乙二醇酯;

[0052] 氧化钙包覆的二氧化钛粒子的制备方法为:将平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 的二氧化钛与去离子水混合搅拌后超声分散制得二氧化钛固含量为6%的二氧化钛悬浊液,加入氯化钙进行反应,反应开始时,钙离子与钛离子的摩尔比为1.5:100,反应温度为 62°C ,反应时间为2h,反应体系的pH为10,反应结束后经离心、洗涤、干燥和 400°C 高温处理2h制得氧化钙包覆

的二氧化钛粒子；

[0053] 将摩尔比为1.10:1的对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入三氧化二锑、磷酸三苯酯和氧化钙包覆的二氧化钛粒子混合均匀后在260℃下进行酯化反应得到对苯二甲酸乙二醇酯，酯化反应在氮气氛围中加压反应，加压压力为常压，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，其中三氧化二锑的加入量为对苯二甲酸加入量的0.05wt%，磷酸三苯酯的加入量为对苯二甲酸加入量的0.01wt%，氧化钙包覆的二氧化钛粒子的加入量为对苯二甲酸加入量的0.05wt%，氧化钙包覆的二氧化钛粒子中氧化钙的含量为二氧化钛质量的1%，BET比表面积为50m²/g；

[0054] (3) 缩聚反应制备纺丝熔体；

[0055] 将(1)的产物加入(2)中，首先在负压条件下进行低真空阶段的缩聚反应，该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa，反应温度为270℃，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，使反应压力降至绝对压力为99.5Pa，反应温度为275℃，反应时间为50min，制得纺丝熔体，其中缩聚反应开始时，间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔比为1:100；

[0056] b) 纺丝；

[0057] 纺丝熔体经计量、挤出、冷却、上油和卷绕制得阳离子可染聚酯POY丝；纺丝的工艺参数为：

[0058] 挤出温度：290℃；

[0059] 冷却温度：25℃；

[0060] 卷绕速度：2500m/min；

[0061] 纺丝组件初始压力：120bar；

[0062] 纺丝过程中，由于乙二醇和乙二醇钾的调制，熔体中杂质数量大幅度减少，有效降低了纺丝组件和过滤器的压力升，其中纺丝组件的压力升 $\Delta P=0.95\text{bar/天}$ ，过滤器的压力升 $\Delta P=2.8\text{bar/天}$ ，纺丝组件的使用周期为32天，过滤器的使用周期为26天。

[0063] 由上述步骤所得到的阳离子可染聚酯POY丝的单丝纤度为1.5dtex，断裂强度为2.60cN/dtex，上染率为97%，断裂伸长率为110.0%，线密度偏差率为0.2%，断裂强度CV值为2.3%，断裂伸长CV值为5.0%。

[0064] 对比例1

[0065] 现有技术中对PET纤维的染色需在高温高压或有载体存在的情况下进行，制备步骤与实施例1基本相同，不同的是，在步骤(1)中，酯交换反应后不使用乙二醇和乙二醇钾进行调制，在进行纺丝的过程中纺丝组件的压力升 ΔP 为2.63bar/天，过滤器的压力升 ΔP 为5.2bar/天，纺丝组件的使用周期为7天，过滤器的使用周期为10天。制备出的阳离子可染聚酯POY丝纤维单丝纤度为0.18dtex，断裂强度为1.63cN/dtex，上染率为93.3%，断裂伸长率为65.5%，线密度偏差率为0.55%，断裂强度CV值为5.2%，断裂伸长CV值为11.05%，与实施例1对比发现，本发明明显降低了纺丝过程中纺丝组件和过滤器的压力升，大大延长了其使用周期，极大地提高了生产效率，降低了成本，本发明的产品性能也得到明显的提高，具有良好的经济效益。

[0066] 实施例2

[0067] 一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法，步骤如下：

[0068] a) 制备纺丝熔体;

[0069] (1) 酯交换反应制备间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠;

[0070] 首先将摩尔比为10.5:1的间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠和乙二醇投入配制釜中,加入催化剂 $Zn(Ac)_2$ 与防醚剂NaAc后在178℃下进行酯交换反应至水的馏出量达到理论值的92%时结束,得到间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠,接着加入乙二醇和乙二醇钠进行调制得到含31wt%间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠的乙二醇溶液,其中催化剂 $Zn(Ac)_2$ 的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.2wt%,防醚剂NaAc的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.1wt%;调制时,乙二醇钠的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的3wt%;

[0071] (2) 酯化反应制备对苯二甲酸乙二醇酯;

[0072] 氧化钙包覆的二氧化钛粒子的制备方法为:将平均粒径为0.3 μm 的二氧化钛与去离子水混合搅拌后超声分散制得二氧化钛固含量为5%的二氧化钛悬浊液,加入硫酸钙进行反应,反应开始时,钙离子与钛离子的摩尔比为2:100,反应温度为66℃,反应时间为2.2h,反应体系的pH为11,反应结束后经离心、洗涤、干燥和500℃高温处理2.5h制得氧化钙包覆的二氧化钛粒子;

[0073] 将摩尔比为1.15:1的对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入乙二醇锑、磷酸三甲酯和氧化钙包覆的二氧化钛粒子混合均匀后在253℃下进行酯化反应得到对苯二甲酸乙二醇酯,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.1MPa,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的91%时为酯化反应终点,其中乙二醇锑的加入量为对苯二甲酸加入量的0.02wt%,磷酸三甲酯的加入量为对苯二甲酸加入量的0.02wt%,氧化钙包覆的二氧化钛粒子的加入量为对苯二甲酸加入量的0.08wt%,氧化钙包覆的二氧化钛粒子中氧化钙的含量为二氧化钛质量的2%,BET比表面积为70m²/g;

[0074] (3) 缩聚反应制备纺丝熔体;

[0075] 将(1)的产物加入(2)中,首先在负压条件下进行低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力490Pa,反应温度为262℃,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,使反应压力降至绝对压力98Pa,反应温度为277℃,反应时间为60min,制得纺丝熔体,其中缩聚反应开始时,间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔比为1.3:100;

[0076] b) 纺丝;

[0077] 纺丝熔体经计量、挤出、冷却、上油和卷绕制得阳离子可染聚酯POY丝;纺丝的工艺参数为:

[0078] 挤出温度:281℃;

[0079] 冷却温度:23℃;

[0080] 卷绕速度:2600m/min;

[0081] 纺丝组件初始压力:120bar;

[0082] 纺丝过程中,由于乙二醇和乙二醇钠的调制,熔体中杂质数量大幅度减少,有效降低了纺丝组件和过滤器的压力升,其中纺丝组件的压力升 $\Delta P=0.85bar/天$,过滤器的压力升 $\Delta P=2.79bar/天$,纺丝组件的使用周期为33天,过滤器的使用周期为27天。

[0083] 由上述步骤所得到的阳离子可染聚酯POY丝的单丝纤度为0.3dtex,断裂强度为

3.60cN/dtex,上染率为96%,断裂伸长率为90.0%,线密度偏差率为0.15%,断裂强度CV值为3.0%,断裂伸长CV值为5.5%。

[0084] 实施例3

[0085] 一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,步骤如下:

[0086] a) 制备纺丝熔体;

[0087] (1) 酯交换反应制备间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠;

[0088] 首先将摩尔比为11:1的间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠和乙二醇投入配制釜中,加入催化剂 $Zn(Ac)_2$ 与防醚剂NaAc后在175℃下进行酯交换反应至水的馏出量达到理论值的90%时结束,得到间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠,接着加入乙二醇和乙二醇钙进行调制得到含30wt%间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠的乙二醇溶液,其中催化剂 $Zn(Ac)_2$ 的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.3wt%,防醚剂NaAc的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.14wt%;调制时,乙二醇钙的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的1.5wt%;

[0089] (2) 酯化反应制备对苯二甲酸乙二醇酯;

[0090] 氧化钙包覆的二氧化钛粒子的制备方法为:将平均粒径为0.3 μm 的二氧化钛与去离子水混合搅拌后超声分散制得二氧化钛固含量为10%的二氧化钛悬浊液,加入氯化钙进行反应,反应开始时,钙离子与钛离子的摩尔比为3.5:100,反应温度为80℃,反应时间为2.3h,反应体系的pH为12,反应结束后经离心、洗涤、干燥和600℃高温处理3h制得氧化钙包覆的二氧化钛粒子;

[0091] 将摩尔比为1.20:1的对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入醋酸锑、亚磷酸三甲酯和氧化钙包覆的二氧化钛粒子混合均匀后在255℃下进行酯化反应得到对苯二甲酸乙二醇酯,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.15MPa,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;其中醋酸锑的加入量为对苯二甲酸加入量的0.03wt%,亚磷酸三甲酯的加入量为对苯二甲酸加入量的0.03wt%,氧化钙包覆的二氧化钛粒子的加入量为对苯二甲酸加入量的0.11wt%,氧化钙包覆的二氧化钛粒子中氧化钙的含量为二氧化钛质量的3%,BET比表面积为100m²/g;

[0092] (3) 缩聚反应制备纺丝熔体;

[0093] 将(1)的产物加入(2)中,首先在负压条件下进行低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力480Pa,反应温度为264℃,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,使反应压力降至绝对压力为98Pa,反应温度为279℃,反应时间为70min,制得纺丝熔体,其中缩聚反应开始时,间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔比为1.7:100;

[0094] b) 纺丝;

[0095] 纺丝熔体经计量、挤出、冷却、上油和卷绕制得阳离子可染聚酯POY丝;纺丝的工艺参数为:

[0096] 挤出温度:283℃;

[0097] 冷却温度:22℃;

[0098] 卷绕速度:2700m/min;

[0099] 纺丝组件初始压力:120bar;

[0100] 纺丝过程中,由于乙二醇和乙二醇钙的调制,熔体中杂质数量大幅度减少,有效降低了纺丝组件和过滤器的压力升,其中纺丝组件的压力升 $\Delta P=0.90\text{bar/天}$,过滤器的压力升 $\Delta P=2.7\text{bar/天}$,纺丝组件的使用周期为34天,过滤器的使用周期为27天。

[0101] 由上述步骤所得到的阳离子可染聚酯POY丝的单丝纤度为 1.5dtex ,断裂强度为 2.80cN/dtex ,上染率为 96.5% ,断裂伸长率为 100.0% ,线密度偏差率为 0.2% ,断裂强度CV值为 2.7% ,断裂伸长CV值为 5.3% 。

[0102] 实施例4

[0103] 一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,步骤如下:

[0104] a) 制备纺丝熔体;

[0105] (1) 酯交换反应制备间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠;

[0106] 首先将摩尔比为 $12:1$ 的间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠和乙二醇投入配制釜中,加入催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 与防醚剂 NaAc 后在 181°C 下进行酯交换反应至水的馏出量达到理论值的 93.5% 时结束,得到间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠,接着加入乙二醇与乙二醇钾和乙二醇钠的混合物(质量比 $1:1$)进行调制得到含 $32.8\text{wt}\%$ 间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠的乙二醇溶液,其中催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的 $0.35\text{wt}\%$,防醚剂 NaAc 的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的 $0.2\text{wt}\%$;调制时,乙二醇钾和乙二醇钠的混合物的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的 $5\text{wt}\%$;

[0107] (2) 酯化反应制备对苯二甲酸乙二醇酯;

[0108] 氧化钙包覆的二氧化钛粒子的制备方法为:将平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 的二氧化钛与去离子水混合搅拌后超声分散制得二氧化钛固含量为 7.5% 的二氧化钛悬浊液,加入硫酸钙进行反应,反应开始时,钙离子与钛离子的摩尔比为 $1:100$,反应温度为 70°C ,反应时间为 2.5h ,反应体系的pH为 13 ,反应结束后经离心、洗涤、干燥和 650°C 高温处理 3.5h 制得氧化钙包覆的二氧化钛粒子;

[0109] 将摩尔比为 $1.25:1$ 的对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入三氧化二锑、磷酸三苯酯和氧化钙包覆的二氧化钛粒子混合均匀后在 257°C 下进行酯化反应得到对苯二甲酸乙二醇酯,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为 0.2MPa ,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的 93% 时为酯化反应终点,其中三氧化二锑的加入量为对苯二甲酸加入量的 $0.04\text{wt}\%$,磷酸三苯酯的加入量为对苯二甲酸加入量的 $0.04\text{wt}\%$,氧化钙包覆的二氧化钛粒子的加入量为对苯二甲酸加入量的 $0.13\text{wt}\%$,氧化钙包覆的二氧化钛粒子中氧化钙的含量为二氧化钛质量的 4% ,BET比表面积为 $120\text{m}^2/\text{g}$;

[0110] (3) 缩聚反应制备纺丝熔体;

[0111] 将(1)的产物加入(2)中,首先在负压条件下进行低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力 470Pa ,反应温度为 265°C ,反应时间为 30min ,然后继续抽真空进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力降至绝对压力为 96Pa ,反应温度为 280°C ,反应时间为 70min ,制得纺丝熔体,其中缩聚反应开始时,间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔比为 $2:100$;

[0112] b) 纺丝;

[0113] 纺丝熔体经计量、挤出、冷却、上油和卷绕制得阳离子可染聚酯POY丝;纺丝的工艺

参数为:

[0114] 挤出温度:284℃;

[0115] 冷却温度:20℃;

[0116] 卷绕速度:2800m/min;

[0117] 纺丝组件初始压力:120bar;

[0118] 纺丝过程中,由于乙二醇、乙二醇钾和乙二醇钠的调制,熔体中杂质数量大幅度减少,有效降低了纺丝组件和过滤器的压力升,其中纺丝组件的压力升 $\Delta P=0.92\text{bar/天}$,过滤器的压力升 $\Delta P=2.75\text{bar/天}$,纺丝组件的使用周期为35天,过滤器的使用周期为28天。

[0119] 由上述步骤所得到的阳离子可染聚酯POY丝的单丝纤度为1.8dtex,断裂强度3.20cN/dtex,上染率为96.8%,断裂伸长率为90.0%,线密度偏差率为0.2%,断裂强度CV值为2.0%,断裂伸长CV值为6.0%。

[0120] 实施例5

[0121] 一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,步骤如下:

[0122] a) 制备纺丝熔体;

[0123] (1) 酯交换反应制备间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠;

[0124] 首先将摩尔比为11.5:1的间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠和乙二醇投入配制釜中,加入催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 与防醚剂NaAc后在175℃下进行酯交换反应至水的馏出量达到理论值的90.8%时结束,得到间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠,接着加入乙二醇与乙二醇钾和乙二醇钙的混合物(质量比1:2)进行调制得到含32.5wt%间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠的乙二醇溶液,其中催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.4wt%,防醚剂NaAc的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.15wt%;调制时,乙二醇钾和乙二醇钙的混合物的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的3wt%;

[0125] (2) 酯化反应制备对苯二甲酸乙二醇酯;

[0126] 氧化钙包覆的二氧化钛粒子的制备方法为:将平均粒径为0.3 μm 的二氧化钛与去离子水混合搅拌后超声分散制得二氧化钛固含量为5.5%的二氧化钛悬浊液,加入硫酸钙进行反应,反应开始时,钙离子与钛离子的摩尔比为2.5:100,反应温度为60℃,反应时间为2.7h,反应体系的pH为10,反应结束后经离心、洗涤、干燥和700℃高温处理4h制得氧化钙包覆的二氧化钛粒子;

[0127] 将摩尔比为1.30:1的对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入乙二醇锑、磷酸三甲酯和氧化钙包覆的二氧化钛粒子混合均匀后在252℃下进行酯化反应得到对苯二甲酸乙二醇酯,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.25MPa,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的94%时为酯化反应终点;其中乙二醇锑的加入量为对苯二甲酸加入量的0.01wt%,磷酸三甲酯的加入量为对苯二甲酸加入量的0.05wt%,氧化钙包覆的二氧化钛粒子的加入量为对苯二甲酸加入量的0.17wt%,氧化钙包覆的二氧化钛粒子中氧化钙的含量为二氧化钛质量的4%,BET比表面积为150 m^2/g ;

[0128] (3) 缩聚反应制备纺丝熔体;

[0129] 将(1)的产物加入(2)中,首先在负压条件下进行低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力500Pa,反应温度为260℃,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,使反应压力降至绝对压力为95Pa,反应温度为282℃,反应时间为80min,制得纺丝熔体,其中缩聚反应开始时,间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔比为2.5:100;

[0130] b) 纺丝;

[0131] 纺丝熔体经计量、挤出、冷却、上油和卷绕制得阳离子可染聚酯POY丝;纺丝的工艺参数为:

[0132] 挤出温度:286℃;

[0133] 冷却温度:25℃;

[0134] 卷绕速度:29000m/min;

[0135] 纺丝组件初始压力:120bar;

[0136] 纺丝过程中,由于乙二醇、乙二醇钾和乙二醇钙的调制,熔体中杂质数量大幅度减少,有效降低了纺丝组件和过滤器的压力升,其中纺丝组件的压力升 $\Delta P=0.85\text{bar/天}$,过滤器的压力升 $\Delta P=2.8\text{bar/天}$,纺丝组件的使用周期为32天,过滤器的使用周期为29天。

[0137] 由上述步骤所得到的阳离子可染聚酯POY丝的单丝纤度为1.2dtex,断裂强度为4.00cN/dtex,上染率为97.5%,断裂伸长率为100.0%,线密度偏差率为0.14%,断裂强度CV值为2.3%,断裂伸长CV值为6.0%。

[0138] 实施例6

[0139] 一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法,步骤如下:

[0140] a) 制备纺丝熔体;

[0141] (1) 酯交换反应制备间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠;

[0142] 首先将摩尔比为12:1的间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠和乙二醇投入配制釜中,加入催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 与防醚剂NaAc后在183℃下进行酯交换反应至水的馏出量达到理论值的92.5%时结束,得到间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠,接着加入乙二醇与乙二醇钠和乙二醇钙的混合物(质量比2:1)进行调制得到含31wt%间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠的乙二醇溶液,其中催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.25wt%,防醚剂NaAc的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.18%;调制时,乙二醇钠和乙二醇钙的混合物的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的6wt%;

[0143] (2) 酯化反应制备对苯二甲酸乙二醇酯;

[0144] 氧化钙包覆的二氧化钛粒子的制备方法为:将平均粒径为0.3 μm 的二氧化钛与去离子水混合搅拌后超声分散制得二氧化钛固含量为8%的二氧化钛悬浊液,加入氯化钙进行反应,反应开始时,钙离子与钛离子的摩尔比为3:100,反应温度为80℃,反应时间为3h,反应体系的pH为14,反应结束后经离心、洗涤、干燥和800℃高温处理5h制得氧化钙包覆的二氧化钛粒子;

[0145] 将摩尔比为1.25:1的对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入醋酸锑、亚磷酸三甲酯和氧化钙包覆的二氧化钛粒子混合均匀后在250℃下进行酯化反应得到对苯二甲酸乙二醇酯,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.3MPa,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;其中醋酸锑的加入量为对苯二甲酸加入量的0.05wt%,亚磷酸三甲酯的加入量为对苯二甲酸加入量的0.03wt%,氧化钙包覆的二氧化钛粒子的加入

量为对苯二甲酸加入量的 0.2wt%，氧化钙包覆的二氧化钛粒子中氧化钙的含量为二氧化钛质量的5%，BET 比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ ；

[0146] (3) 缩聚反应制备纺丝熔体；

[0147] 将(1)的产物加入(2)中，首先在负压条件下进行低真空阶段的缩聚反应，该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力495Pa，反应温度为 270°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，使反应压力降至绝对压力为99Pa，反应温度为 285°C ，反应时间为90min，制得纺丝熔体，其中缩聚反应开始时，间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔比为3:100；

[0148] b) 纺丝；

[0149] 纺丝熔体经计量、挤出、冷却、上油和卷绕制得阳离子可染聚酯POY丝；纺丝的工艺参数为：

[0150] 挤出温度： 290°C ；

[0151] 冷却温度： 20°C ；

[0152] 卷绕速度： $3000\text{m}/\text{min}$ ；

[0153] 纺丝组件初始压力： 120bar ；

[0154] 纺丝过程中，由于乙二醇、乙二醇钠和乙二醇钙的调制，熔体中杂质数量大幅度减少，有效降低了纺丝组件和过滤器的压力升，其中纺丝组件的压力升 $\Delta P=0.95\text{bar}/\text{天}$ ，过滤器的压力升 $\Delta P=2.68\text{bar}/\text{天}$ ，纺丝组件的使用周期为35天，过滤器的使用周期为30天。

[0155] 由上述步骤所得到的阳离子可染聚酯POY丝的单丝纤度为 1.5dtex ，断裂强度 $2.70\text{cN}/\text{dtex}$ ，上染率为95.7%，断裂伸长率为110.0%，线密度偏差率为0.16%，断裂强度CV值为1.5%，断裂伸长CV值为4.0%。

[0156] 实施例7

[0157] 一种阳离子可染聚酯POY丝的制备方法，步骤如下：

[0158] a) 制备纺丝熔体；

[0159] (1) 酯交换反应制备间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠；

[0160] 首先将摩尔比为10:1的间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠和乙二醇投入配制釜中，加入催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 与防醚剂NaAc后在 185°C 下进行酯交换反应至水的馏出量达到理论值的94%时结束，得到间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠，接着加入乙二醇与乙二醇钾、乙二醇钠和乙二醇钙的混合物(质量比1:2:2)进行调制得到含35wt%间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠的乙二醇溶液，其中催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.5wt%，防醚剂NaAc的加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的0.2%；调制时，乙二醇钾、乙二醇钠和乙二醇钙的混合物加入量为间苯二甲酸二甲酯-5-苯磺酸钠加入量的 1.5wt%；

[0161] (2) 酯化反应制备对苯二甲酸乙二醇酯；

[0162] 氧化钙包覆的二氧化钛粒子的制备方法为：将平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 的二氧化钛与去离子水混合搅拌后超声分散制得二氧化钛固含量为10%的二氧化钛悬浊液，加入氯化钙进行反应，反应开始时，钙离子与钛离子的摩尔比为5:100，反应温度为 60°C ，反应时间为3h，反应体系的pH为14，反应结束后经离心、洗涤、干燥和 800°C 高温处理5h制得氧化钙包覆的二氧化钛粒子；

[0163] 将摩尔比为1.25:1的对苯二甲酸和乙二醇配成浆料后加入醋酸锑、亚磷酸三甲酯和氧化钙包覆的二氧化钛粒子混合均匀后在260℃下进行酯化反应得到对苯二甲酸乙二醇酯,酯化反应在氮气氛围中加压反应,加压压力为0.3MPa,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;其中醋酸锑的加入量为对苯二甲酸加入量的0.05wt%,亚磷酸三甲酯的加入量为对苯二甲酸加入量的0.03wt%,氧化钙包覆的二氧化钛粒子的加入量为对苯二甲酸加入量的0.2wt%,氧化钙包覆的二氧化钛粒子中氧化钙的含量为二氧化钛质量的5%,BET比表面积为200m²/g;

[0164] (3) 缩聚反应制备纺丝熔体;

[0165] 将(1)的产物加入(2)中,首先在负压条件下进行低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力由常压平稳抽至绝对压力495Pa,反应温度为261℃,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,使反应压力降至绝对压力为99Pa,反应温度为285℃,反应时间为90min,制得纺丝熔体,其中缩聚反应开始时,间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠与对苯二甲酸乙二醇酯的摩尔比为3:100;

[0166] b) 纺丝;

[0167] 纺丝熔体经计量、挤出、冷却、上油和卷绕制得阳离子可染聚酯POY丝;纺丝的工艺参数为:

[0168] 挤出温度:288℃;

[0169] 冷却温度:21℃;

[0170] 卷绕速度:2500m/min;

[0171] 纺丝组件初始压力:120bar;

[0172] 纺丝过程中,由于乙二醇、乙二醇钾、乙二醇钠和乙二醇钙的调制,熔体中杂质数量大幅度减少,有效降低了纺丝组件和过滤器的压力升,其中纺丝组件的压力升 $\Delta P=0.82\text{bar/天}$,过滤器的压力升 $\Delta P=2.76\text{bar/天}$,纺丝组件的使用周期为35天,过滤器的使用周期为26天。

[0173] 由上述步骤所得到的阳离子可染聚酯POY丝的单丝纤度为2.0dtex,断裂强度3.40cN/dtex,上染率为96.1%,断裂伸长率为90.0%,线密度偏差率为0.2%,断裂强度CV值为3.0%,断裂伸长CV值为6.0%。