

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012年9月7日 (07.09.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/116481 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 63/688 (2006.01) D01F 6/84 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01) D06P 1/52 (2006.01)
C08G 63/80 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/071364
- (22) 国际申请日: 2011年2月28日 (28.02.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 东华大学 (DONGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市延安西路 1882 号, Shanghai 200051 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 顾利霞 (GU, Lixia) [CN/CN]; 中国上海市延安西路 1882 号, Shanghai 200051 (CN)。俞建勇 (YU, Jianyong) [CN/CN]; 中国上海市延安西路 1882 号, Shanghai 200051 (CN)。李发学 (LI, Faxue) [CN/CN]; 中国上海市延安西路 1882 号, Shanghai 200051 (CN)。蔡再生 (CAI, Zaisheng) [CN/CN]; 中国上海市延安西路 1882 号, Shanghai 200051 (CN)。付昌飞 (FU, Changfei) [CN/CN]; 中国上海市延安西路 1882 号, Shanghai 200051 (CN)。
- (74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市桂平路 435 号, Shanghai 200233 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: MODIFIED COPOLYESTER, PREPARATION METHOD AND FIBRE THEREOF

(54) 发明名称: 改性共聚酯及其制备方法和纤维

(57) Abstract: One type of modified copolyester is copolymerized by monomers containing terephthalic acid, ethylene glycol, sodium isophthalic acid diester-5-sulfonate or potassium isophthalic acid diester-5-sulfonate, and the mixture of 2-methyl-1,3-propanediol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol. The molar ratio of 2-methyl-1,3-propanediol to 2,2-dimethyl-1,3-propanediol in the mixture is 10:90-90:10. The copolyester fibre can be dyed to dark color by boiling coloring method using cationic dye under atmospheric pressure, and the percentage of exhaustion is above 95%. Furthermore, the copolyester fibre has excellent resilience. The manufacturing process of the copolyester fibre has no special demand for devices and the cost is low, thus the manufacture is applicable to industrial production.

(57) 摘要:

一种改性的共聚酯, 由包括以下的单体共聚而成: 对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸二元酯-5-磺酸钠或间苯二甲酸二元酯-5-磺酸钾、和 2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的混合物, 所述混合物中 2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的摩尔比为 10:90-90:10。该共聚酯的纤维可用阳离子染料常压沸染成深色, 上染率达 95% 以上。该共聚酯纤维还具有非常好的回弹性。该共聚酯纤维的制备过程对设备无特殊要求, 成本低廉, 适用于工业化生产。

WO 2012/116481 A1

改性共聚酯及其制备方法和纤维

技术领域

本发明涉及改性的共聚酯，特别涉及一种带侧链的脂肪族二元醇共混物和间苯二元酸二元酯—5—磺酸钠或钾共同改性的新型共聚酯。

背景技术

改进聚酯纤维染色方法很多，应用较为广泛的是加入改性单体进行共聚，大致可分为以下三种：（1）加入阳离子染料可染单体，如间苯磺酸钠（或钾）类；（2）加入分散性染料可染单体，如具有间位结构的间苯二甲酸、具有柔性结构的聚乙二醇和癸二酸等；（3）加入酸性染料可染单体，如含胺基化合物。

加入间苯磺酸钠（或钾）类改性单体进行改性，已有许多报道和研究。这类共聚酯（简称 CDP）的染色性能有改善，但是仍有缺陷。由于 CDP 需要高温高压下阳离子染料可染，和棉毛丝麻等天然纤维进行混纺染色时，会影响天然纤维性能。另外，也出现了常压阳离子染料易染的共聚酯 ECDP 和 HCDP。但是 ECDP 的纺丝不稳定，纤维的耐热性差。常压阳离子染料易染的共聚酯 HCDP 和纤维，其聚合反应难以控制，要增加聚合物的分子量非常困难，使纤维加工难于进行，而且力学性能下降，生产成本比较高，影响进一步扩大生产。

发明内容

由于上述现有改性共聚酯的缺陷，本行业仍需求新型的改性共聚酯及其纤维，它具有更好的染色性能和其他性能，而且易于加工。

为此，本发明以二种带侧链的脂肪族二元醇的共混物为第四共聚单体，以间苯二元酸二元酯—5—磺酸钠或钾为第三共聚单体，得到了一种新型的改性共聚酯，该共聚酯的纤维具有非常好的阳离子可染性，上染率在 95%以上，远远高于现有技术中的共聚酯纤维。同时，申请人还意外地发现：该共聚酯的纤维具有意外好的回弹性。而且该共聚酯还能够以连续聚合及直接纺丝或切片纺丝的方法制备。其制备过程对设备无特殊要求，成本低廉，易实现工业化生产。

本发明的第一方面提供一种改性的共聚酯，它由包括以下的单体共聚而成：

（1）对苯二甲酸；

(2) 乙二醇;

(3) 间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾;

(4) 2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的混合物, 该混合物中 2-甲基-1,3-丙二醇与 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的摩尔比为 10: 90~90: 10。

5 所述间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾优选选自: 间苯二甲酸乙二醇酯-5-磺酸钠, 间苯二甲酸乙二醇酯-5-磺酸钾, 间苯二甲酸丙二醇酯-5-磺酸钠, 间苯二甲酸丙二醇酯-5-磺酸钾, 间苯二甲酸丁二醇酯-5-磺酸钠, 或间苯二甲酸戊二醇酯-5-磺酸钠。

在所述共聚酯的大分子链中, 间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾单体单元的摩尔
10 含量优选占对苯二甲酸单体单元摩尔量的 1.5mol%~7mol%。

在所述共聚酯的大分子链中, 2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的单体单元的摩尔含量之和优选占对苯二甲酸单体单元摩尔量的 4mol%~20mol%。

在所述共聚酯的制备中, 优选共聚时加入的二价或三价金属化合物催化剂为:
15 金属 Zn、Sb、Mn、Ca 或 Co 化合物中的一种或几种, 其含量为对苯二甲酸单体用量的 0.01 重量%~0.08 重量%。另外, 优选加入磷酸三甲酯或磷酸三苯酯作为热稳定剂, 其含量为对苯二甲酸单体用量的 0.02 重量%~0.06 重量%。

本发明的第二方面涉及一种制备本发明所述共聚酯的方法, 它包括:

在连续聚合设备上合成共聚酯: 向第一酯化釜加入乙二醇和对苯二甲酸进行酯化, 反应温度 240°C~270°C, 时间 2-4 小时; 然后, 进入第二酯化釜, 同时注入 2-
20 甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的共混物、和间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾, 进一步酯化, 反应温度 240°C~270°C, 时间 1-3 小时; 随后, 进入缩聚釜, 反应温度 270°C-300°C, 时间 2-4 小时, 反应结束后出料、切粒、干燥即得所述共聚酯; 其中, 对苯二甲酸、乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇共混物、和间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾的投料摩尔比为 1: 1.1~2.4: 0.04~0.20:
25 0.015~0.07, 共聚反应时加入二价或三价金属化合物催化剂、和热稳定剂磷酸三甲酯或磷酸三苯酯, 含量分别为对苯二甲酸单体用量的 0.01 重量%~0.08 重量%和 0.02 重量%~0.06 重量%。

由该方法得到的共聚酯的特性粘数优选为 0.4~0.7, 由毛细管粘度法测得, 熔点
优选为 200°C~240°C。

30 本发明的第三方面涉及一种上述共聚酯的纤维, 它由这样的方法制得: 将由本

发明上述方法制得的共聚酯进行切片纺丝或直接纺丝，其中纺丝过程中的纺丝螺杆温度 270℃~320℃，纺丝速度 400~4200m/min，牵伸温度 70℃~160℃，牵伸倍数 1~4 倍。

在本发明所述共聚酯纤维的一个优选实施方式中，该共聚酯纤维在常压沸染的条件下，可以用阳离子染料在 95~100℃常压下染成深色，其上染率在 95%以上。

在另一个优选实施方式中，所述共聚酯纤维在 25℃、0.5cN/dtex 的预张力、500mm/min 的拉伸速率、和 15%的定伸长条件下，其瞬时拉伸回弹率在 75%以上。

本发明的改性共聚酯的纤维在常压沸染条件下可用阳离子染料染成深色，上染率在 95%以上。而且色泽艳丽，色谱广泛。同时，该共聚酯纤维具有非常好的回弹性、和柔软手感。

具体实施方式

本发明采用二种带侧链的脂肪族二元醇混合物和间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾，得到一种新型的改性共聚酯，所述二种带侧链的脂肪族二元醇为：2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇。

所述共聚酯大分子链中，间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾单体单元的摩尔含量相对于对苯二甲酸单元的摩尔含量为 1.5mol%~7mol%，优选 1.5mol%~6mol%。更优选 2 mol%-5 mol%，更优选 3 mol%-4 mol%。

所述间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾优选选自：间苯二甲酸乙二醇酯-5-磺酸钠，间苯二甲酸乙二醇酯-5-磺酸钾，间苯二甲酸丙二醇酯-5-磺酸钠，间苯二甲酸丙二醇酯-5-磺酸钾，间苯二甲酸丁二醇酯-5-磺酸钠、或间苯二甲酸戊二醇酯-5-磺酸钠。

含侧链的脂肪族二元醇共混物的摩尔含量相对于对苯二甲酸单元的摩尔含量为 4mol%~20mol%，优选 5mol%~20mol%。更优选 5 mol%-15 mol%，更优选 5 mol%-10 mol%。

在含侧链的脂肪族二元醇共混物中，2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇单体摩尔比为 10：90~90：10。优选 20：80~80：20，更优选 25：75~75：25，更优选 40：60~60：40。

所述共聚酯在共聚过程中，添加含金属 Zn、Sb、Mn、Ca 或 Co 化合物中的一种或几种作为催化剂，其含量为本行业内的常规用量。优选占对苯二甲酸单体用量

的 0.01%~0.08% (重量百分比); 添加磷酸三甲酯或磷酸三苯酯为热稳定剂, 其含量也为本行业内的常规用量, 优选占对苯二甲酸单体用量的 0.02%~0.06% (重量百分比)。

5 在本发明所述的共聚酯及其纤维的制备中, 共聚合和纺丝步骤优选在大型连续聚合-纺丝设备上依序进行。所述的大型连续聚合-纺丝设备优选依次包括: 第一酯化釜、第二酯化釜、缩聚釜、和纺丝装置。也可以在间歇式聚合设备上进行聚合, 然后切片纺丝, 形成纤维。

10 在一个优选的具体实施方式中, 本发明的由二种带侧链的脂肪族二元醇共混物和间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾改性的新型共聚酯的共聚合方法, 包括如下步骤:

15 在大型连续聚合设备上合成新型共聚酯: 第一酯化釜加入乙二醇和对苯二甲酸进行酯化, 反应温度 240°C~270°C, 时间 2~4h; 然后, 进入第二酯化釜, 同时注入含有侧链的脂肪族二元醇共混物和间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾, 进一步酯化, 反应温度 240°C~270°C, 时间 1~3h; 随后, 进入缩聚釜, 反应温度 270°C~300°C, 时间 2~4h, 即得新型共聚酯熔体; 其中对苯二甲酸、乙二醇、带有侧链的脂肪族二元醇共混物和间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾的投料摩尔比为 1: 1.1~2.4: 0.05~0.2: 0.015~0.07, 共聚反应时加入二价或三价金属化合物催化剂和热稳定剂磷酸三甲酯或磷酸三苯酯, 其用量分别为对苯二甲酸单体重量的 0.01%~0.08% (重量百分比) 和 0.02%~0.06% (重量百分比)。

20 在大型连续聚合设备上合成带侧链的脂肪族二元醇共混物和间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾改性的新型共聚酯, 必须按照上述方法, 优选组成、加料方式、严格控制酯化、缩聚温度和时间, 解决以上关键技术, 才能保证获得可纺性良好的共聚酯。

25 在大型连续聚合设备上合成带侧链的脂肪族二元醇共混物和间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾改性的新型共聚酯, 其优点是可以工业化大批量连续生产、熔体可以直接纺成短纤维或长丝。而且, 成本低, 共聚酯分子量较高、结构均匀、产品质量好、可纺性好。

所述聚合时采用的二价或三价金属化合物催化剂为本行业内的常规催化剂, 优选金属 Zn、Sb、Mn、Ca 或 Co 化合物中的一种或几种。

30 所述在大型连续聚合设备上合成的由带侧链脂肪族二元醇共混物和间苯二元

酸二元酯—5—磺酸钠或钾改性的共聚酯熔体可以直接纺丝，制成短纤维或长丝，在纺丝过程中，螺杆温度 270~320℃，纺丝速度 400~4200m/min，牵伸温度 70~160℃，牵伸倍数 1~4 倍。由此，得到改性的新型共聚酯短纤维或 POY、FDY 长丝，POY 经过加弹得到加弹丝 DTY。聚合得到的共聚酯也可以制成切片，然后由切片
5 纺制短纤维或长丝。

另外，本发明的共聚酯也可以采用间歇法，在间歇聚合设备上进行。然后切片纺丝。

本发明所提供的新型共聚酯，在其大分子链中引入间苯磺酸盐基团的同时又引入了侧甲基基团。由于侧链甲基的体积效应，降低了该种共聚酯结晶性能和玻璃化
10 温度，使得共聚酯短纤维能够在常压沸染条件下对于阳离子染料可染深色，且不需碱处理，色泽艳丽，色谱广泛。

尤其，本发明采用特定的 2-甲基-1,3-丙二醇单体和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇单体的混合物作为第四共聚单体，得到同时含有单甲基侧链和双甲基侧链的新型共聚酯，具有意外好的性能。申请人意外地发现：该共聚酯纤维的阳离子染料常压沸染
15 的可染性，比仅采用 2-甲基-1,3-丙二醇或 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的共聚酯纤维，在同样的第四单体用量下，有更好的改善。而且，更意外地，该共聚酯纤维与仅采用 2-甲基-1,3-丙二醇或 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的共聚酯纤维相比，在同样的第四单体用量下，回弹性有大幅度提高。

不希望受到理论的束缚，据认为：本发明共聚酯纤维的意外好的性能可能来自于所采用的特定第四单体（2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的混合物）
20 引起的大分子主链的结构变化。

单甲基侧链和双甲基侧链同时无规地引入共聚酯的大分子链中，导致了高分子链比仅引入单甲基侧链或仅引入双甲基侧链更大的不规整性，分子链中可结晶的 PET 平均链段长度减小，且阻碍了共聚酯中 PET 链段规整而紧密地砌入晶格，聚合物中结晶度低、晶粒尺寸小，分子结构松散，保证了染色过程中阳离子染料分子易于扩散到纤维内部与染座结合，从而达到比仅采用 2-甲基-1,3-丙二醇或 2,2-二甲基
25 -1,3-丙二醇作为第四共聚单体的共聚酯更高的上染率。

其次，高分子链中存在-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-的单元，与-CH₂-CHCH₃-CH₂-单元相比，双甲基侧链对称分布于主链中季碳原子的两侧，季碳原子上两个甲基的推电子
30 效应互相抵消，表现为可自由旋转的螺旋状构象，分子链的柔性增加。同时，由于

单甲基侧链的存在，加剧了大分子链的不规整性，有助于进一步增强柔性。而且，由于单甲基侧链和双甲基侧链同时存在所引起的大分子链的更大不规整性，使无定形区内的大分子链在拉伸变形时沿纤维轴向有序排列的难度增加，有效抑制了拉伸过程中的应力诱导结晶，未形成不可逆的结构变化，有助于提高共聚酯纤维在高伸
5 长率下的拉伸回弹性能。

本发明的共聚酯纤维在常压沸染的条件下，可以用阳离子染料在 95~100℃常压下染成深色，其上染率在 95%以上。

本发明的共聚酯纤维在 25℃，0.5cN/dtex 的预张力，500mm/min 的拉伸速率和 15%的定伸长条件下，其瞬时拉伸回弹率高达 75%以上。该纤维的回弹性高、蓬松性好、可用作仿毛纤维，制成的织物挺括、不容易起皱。而且，该共聚酯纤维由于
10 晶粒小，结晶度低，纤维非常柔软，既可纯纺，也可与天然纤维或合成纤维混纺或混织，赋予薄型面料轻薄、柔软、爽滑的特性，赋予厚型面料超柔软、超蓬松的风格，且具有优异的抗起毛起球性能。

本发明的共聚酯纤维的阳离子常压沸染的可染性和回弹性，与仅采用 2-甲基
15 -1,3-丙二醇或 2,2-二甲基-1,3-丙二醇作为第四共聚单体的共聚酯纤维相比，在同样的第四单体用量下，有更好的改善。也可以说，本发明采用 2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的混合物作为第四共聚单体，具有协效作用。

本发明的由带有侧链的脂肪族二元醇共混物和间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾改性的共聚酯纤维，其制造过程对设备无特殊要求，能在进口或国产的普通设
20 备上进行生产，且成本价格低廉，易实现工业化生产。

下面结合具体实施例，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用来限制本发明的范围。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。

25 在本发明实施例中，所采用的物料及其名称的缩写表示如下：

对苯二甲酸：PTA；

乙二醇：EG；

2-甲基-1,3-丙二醇：MPO；

2,2-二甲基-1,3-丙二醇：NPG；

30 间苯二元酸乙二酯-5-磺酸钠：SIPE，

间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠：SIPM，该共聚酯也称为舒乐特，简称为 SULET；

第四共聚单体仅用 2-甲基-1,3-丙二醇、采用与本发明相同的方法制得的共聚酯命名为派斯特 1，简称为 PARSTER1；

5 第四共聚单体仅用 2,2-二甲基-1,3-丙二醇、采用与本发明相同的方法制得的共聚酯命名为派斯特 2，简称为 PARSTER2。

实施例

实施例 1

采用连续聚合设备，第一酯化釜加入 1 吨 PTA、600 千克 EG，同时加入 0.2
10 千克的催化剂三氧化二锑和 0.2 千克的磷酸三苯酯，进行酯化反应，反应温度为 260
℃，反应 3h 后，物料转入第二酯化釜，同时注入相当于 PTA 的 10mol%摩尔量的
MPO 与 NPG 的混合物（共混物中 MPO 与 NPG 的摩尔比为 90：10）和相当于 PTA
的 1.5mol%摩尔量的 SIPE，进一步酯化，反应温度 250℃，反应 2h 后，物料转入缩
聚釜，反应温度 270℃，逐渐减压至真空度小于 130Pa，缩聚 3h 后，出料、切粒、
15 干燥即得改性的共聚酯切片 SULET1。SULET1 切片特性粘数为 0.650，熔点 238℃。

实施例 2

采用连续聚合设备，第一酯化釜加入 1 吨 PTA、410 千克 EG，同时加入 0.32
20 千克的催化剂三氧化二锑和 0.6 千克的磷酸三苯酯，进行酯化反应，反应温度为 260
℃，反应 3h 后，物料转入第二酯化釜，同时注入相当于 PTA 的 20mol%摩尔量的
MPO 与 NPG 的混合物（共混物中 MPO 与 NPG 的摩尔比为 50：50）和相当于 PTA
的 2mol%摩尔量的 SIPM，进一步酯化，反应温度 252℃，反应 2h 后，物料转入缩
聚釜，反应温度 286℃，逐渐减压至真空度小于 130Pa，缩聚 3h 后，出料、切粒、
干燥即得改性的共聚酯切片 SULET2。SULET2 切片特性粘数为 0.620，熔点 231℃。

25

实施例 3

采用连续聚合设备，第一酯化釜加入 1 吨 PTA、450 千克 EG，同时加入 0.1
千克的催化剂三氧化二锑和 0.2 千克的磷酸三苯酯，进行酯化反应，反应温度为 260
℃，反应 3h 后，物料转入第二酯化釜，同时注入相当于 PTA 的 15mol%摩尔量的
30 MPO 与 NPG 的混合物（共混物中 MPO 与 NPG 的摩尔比为 10：90）和相当于 PTA

的 3mol%摩尔量的 SIPE，进一步酯化，反应温度 250℃，反应 2h 后，物料转入缩聚釜，反应温度 270℃，逐渐减压至真空度小于 130Pa，缩聚 3h 后，出料、切粒、干燥即得改性的共聚酯切片 SULET3。SULET3 切片特性粘数为 0.652，熔点 236℃。

5

实施例 4

采用连续聚合设备，第一酯化釜加入 1 吨 PTA、800 千克 EG，同时加入 0.2 千克的催化剂三氧化二锑和 0.4 千克的磷酸三苯酯，进行酯化反应，反应温度为 260℃，反应 3h 后，物料转入第二酯化釜，同时注入相当于 PTA 的 10mol%摩尔量的 MPO 与 NPG 的混合物（共混物中 MPO 与 NPG 的摩尔比为 75：25）和相当于 PTA 的 2.5mol%摩尔量的 SIPM，进一步酯化，反应温度 253℃，停留时间 1.5h 后，反应物进入预聚缩釜 I，反应温度 275℃，反应时间为 0.5h，进入预缩 II 反应温度为 270℃，反应时间为 1h，终缩反应温度为 268℃，反应时间为 2.5h，共聚酯熔体粘度 0.580，熔点 228℃。直接纺制短纤维 3.33detx×38mm，卷绕速度 880m/min，预拉伸 1.02，第一拉伸比 2.85，第二拉伸比 1.12，拉伸速度 180m/min，拉伸浴 65℃，第二次牵伸温度 80℃，各区松弛温度 80℃/80℃/75℃/75℃，纤度 3.24dt，断裂强度≥3.18cN/dt，伸长 30.7%，180℃干热收缩 24%。

15

纺制的纤维在 95—100℃，阳离子桃红 X-FG 染料的上染率为 97.5%；在 25℃，0.5cN/dtex 的预张力，500mm/min 的拉伸速率和 15%的定伸长条件下，其瞬时拉伸回弹率在 78%。

20

相同条件下制备的 PARSTER1 纤维的上染率为 91.7%，瞬时拉伸回弹率在 63%；PARSTER2 纤维的上染率为 90.5%，瞬时拉伸回弹率在 69%。

实施例 5

采用连续聚合设备，第一酯化釜加入 1 吨 PTA、410 千克 EG，同时加入 0.8 千克的催化剂三氧化二锑和 0.3 千克的磷酸三苯酯，进行酯化反应，反应温度为 265℃，反应 3h 后，物料转入第二酯化釜，同时注入相当于 PTA 的 4mol%摩尔量的带 MPO 与 NPG 的混合物（混合物中 MPO 与 NPG 的摩尔比为 25：75）和相当于 PTA 的 6mol%摩尔量的 SIPE，进一步酯化，反应温度 250℃，停留时间 2h 后，反应物进入预聚缩釜 I，反应温度 275℃，反应时间为 1.5h，预缩 II 反应温度为 276℃，反应时间为 2.5h，终缩反应温度为 282℃，反应时间为 3.5h，共聚酯熔体粘度 0.625，

30

熔点 230℃。直接纺制中空短纤维 2.78dtex×64mm，卷绕速度 1100m/min，预拉伸 1.007，第一拉伸比 2.95，第二拉伸比 1.14，拉伸速度 128m/min，拉伸浴 65℃，第二次牵伸温度 80℃，各区松弛温度 80℃/80℃/75℃/75℃，纤度 2.77dt，断裂强度≥3.3cN/dt，伸长 32.6%，180℃干热收缩 20%，中空度 17.66。

5 纺制的纤维在 95—100℃，阳离子艳紫 X-5BLH 染料的上染率为 99.2%；在 25℃，0.5cN/dtex 的预张力，500mm/min 的拉伸速率和 15%的定伸长条件下，其瞬时拉伸回弹率在 80%。

相同条件下制备的 PARSTER1 纤维的上染率为 92.3%，瞬时拉伸回弹率在 71%；PARSTER2 纤维的上染率为 91.5%，瞬时拉伸回弹率在 72%。

10

实施例 6

以 SULET2 干燥切片为原料，熔融高速纺 FDY，纺丝速度：4200m/min，纺丝规格 110dtex/72F，断裂强度 2.65cN/dtex，断裂伸长 32%，沸水收缩 16%。

15 纺制的纤维在 95—100℃，阳离子嫩黄 7GL 染料的上染率为 99.8%；在 25℃，0.5cN/dtex 的预张力，500mm/min 的拉伸速率和 15%的定伸长条件下，其瞬时拉伸回弹率在 77%。

相同条件下制备的 PARSTER1 纤维的上染率为 95.5%，瞬时拉伸回弹率在 63%；PARSTER2 纤维的上染率为 90.1%，瞬时拉伸回弹率在 69%。

20

实施例 7

以 SULET3 干燥切片为原料，与高温高压阳离子共聚酯 CDP（有第三种共聚单体：间苯二甲酸乙二醇酯—5—磺酸钠，但无第四种共聚单体：2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-甲基-1,3-丙二醇的混合物）高速纺并列型 POY，纺丝速度：3000m/min，纺丝规格 130dtex/36f，断裂强度 1.68cN/dtex，断裂伸长 117%，DTY 上热箱温度 152℃，下热箱温度 140℃ 速度 580m/min，牵伸比：1.67，85 dtex/72f，断裂强度 2.65cN/dtex，断裂伸长 31%，沸水收缩 8%。

25

纺制的纤维在 25℃，0.5cN/dtex 的预张力，500mm/min 的拉伸速率和 15%的定伸长条件下，其瞬时拉伸回弹率在 83%。

30 相同条件下制备的 PARSTER1/CDP 纤维的瞬时拉伸回弹率在 60%；PARSTER2/CDP 纤维的瞬时拉伸回弹率在 65%。

实施例 8

以 SULET2 干燥切片为原料，与 PA6 高速纺菊瓣型复合 POY（SULET 切片与 PA6 质量比为 75:25），纺丝速度：3000m/min，326dtex/36f，断裂强度 1.86cN/dtex，
5 断裂伸长 133%，DTY 上热箱温度 152℃，下热箱温度 140℃，速度 580m/min，牵伸比：1.85，100dtex/36f，菊瓣型纤维加弹过程中剥离为超细纤维，纤度为 0.26dtex，断裂强度 2.75cN/dtex，断裂伸长 31%，沸水收缩 18%。

10 纺制的纤维在 95—100℃，阳离子黄 X-8GL 染料的上染率为 95.8%；在 25℃，0.5cN/dtex 的预张力，500mm/min 的拉伸速率和 15%的定伸长条件下，其瞬时拉伸回弹率在 80%。

相同条件下制备的 PARSTER1/ PA6 纤维的上染率为 91.3%，瞬时拉伸回弹率在 58%；PARSTER2/ PA6 纤维的上染率为 90.1%，瞬时拉伸回弹率在 62%。

15

20

25

30

权 利 要 求

1. 一种改性的共聚酯，由包括以下的单体共聚而成：

(1) 对苯二甲酸；

5 (2) 乙二醇；

(3) 间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾；

(4) 2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-甲基-1,3-丙二醇的混合物，该混合物中 2-甲基-1,3-丙二醇与 2,2-甲基-1,3-丙二醇的摩尔比为 10: 90~90: 10。

2. 根据权利要求 1 所述的共聚酯，其特征在于：

10 所述间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾选自：间苯二甲酸乙二醇酯-5-磺酸钠，间苯二甲酸乙二醇酯-5-磺酸钾，间苯二甲酸丙二醇酯-5-磺酸钠，间苯二甲酸丙二醇酯-5-磺酸钾，间苯二甲酸丁二醇酯-5-磺酸钠，或间苯二甲酸戊二醇酯-5-磺酸钠。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯，其特征在于：

15 在共聚酯大分子链中，间苯二元酸二元酯-5-磺酸钠或钾单体单元的摩尔含量占对苯二甲酸单体单元摩尔量的 1.5mol%~7mol%，2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-甲基-1,3-丙二醇的单体单元的摩尔含量之和占对苯二甲酸单体单元摩尔量的 4mol%~20mol%。

4. 根据权利要求 1 所述的共聚酯，其特征在于：

20 共聚时加入的二价或三价金属化合物催化剂为：金属 Zn、Sb、Mn、Ca 或 Co 化合物中的一种或几种，其含量为对苯二甲酸单体用量的 0.01 重量%~0.08 重量%；加入磷酸三甲酯或磷酸三苯酯作为热稳定剂，其含量为对苯二甲酸单体用量的 0.02 重量%~0.06 重量%。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的共聚酯，其特征在于：

25 在所述的 2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-甲基-1,3-丙二醇的混合物中，2-甲基-1,3-丙二醇与 2,2-甲基-1,3-丙二醇的摩尔比为 20: 80~80: 20，更优选 25: 75~75: 25。

6. 根据权利要求 1 所述的共聚酯，其特征在于：该共聚酯的特性粘数为 0.4~0.7，熔点为 200℃~240℃。

7. 一种制备权利要求 1 所述共聚酯的方法，包括：

30 在连续聚合设备上合成共聚酯：向第一酯化釜加入乙二醇和对苯二甲酸进行酯

化, 反应温度 240°C~270°C, 时间 2-4 小时, 进入第二酯化釜, 同时注入 2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-甲基-1,3-丙二醇的共混物、和间苯二元酸二元酯—5—磺酸钠或钾, 进一步酯化, 反应温度 240°C~270°C, 时间 1-3 小时, 进入缩聚釜, 反应温度 270°C-300°C, 时间 2-4 小时, 反应结束后出料、切粒、干燥即得所述共聚酯; 其中, 对苯二甲酸、乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇和 2,2-甲基-1,3-丙二醇共混物、和间苯二元酸二元酯—5—磺酸钠或钾的投料摩尔比为 1: 1.1~2.4: 0.04~0.20: 0.015~0.07, 共聚反应时加入二价或三价金属化合物催化剂、和热稳定剂磷酸三甲酯或磷酸三苯酯, 含量分别为对苯二甲酸单体用量的 0.01 重量%~0.08 重量%和 0.02 重量%~0.06 重量%。

8. 一种权利要求 1 所述共聚酯的纤维, 它由这样的方法制得: 将由权利要求 7 所述方法制得的共聚酯进行切片纺丝或直接纺丝, 其中纺丝过程中的纺丝螺杆温度 270°C~320°C, 纺丝速度 400~4200m/min, 牵伸温度 70°C~160°C, 牵伸倍数 1~4 倍。

9. 根据权利要求 8 所述的共聚酯纤维, 其特征在于: 该共聚酯纤维在常压沸染的条件下, 可以用阳离子染料在 95~100°C 常压下染成深色, 其上染率在 95%以上。

10. 根据权利要求 8 所述的共聚酯纤维, 其特征在于: 该共聚酯纤维在 25°C、0.5cN/dtex 的预张力、500mm/min 的拉伸速率、和 15%的定伸长条件下, 其瞬时拉伸回弹率在 75%以上。

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/071364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08G 63/688, C08G 63/183, C08G 63/80, D01F 6/84, D06P 1/52, C08G 63/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI: +polyester+, side w chain, +propanediol+, terephthalic acid, +sulfonate, +sulfate, neopentyl, dye+, propylene w glycol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101613466A (DONGHUA UNIVERSITY) 30 Dec. 2009 (30.12.2009) page 1 paragraph 5 and page 2 paragraphs 1-5 of description	1-10
A	CN101063236A (DONGHUA UNIVERSITY) 31 Oct. 2007 (31.10.2007) claims 1-5	1-10
A	US 2009/0163402 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 25 Jun. 2009 (25.06.2009) paragraphs 0015-0034 of description and abstract	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
22 Sep. 2011 (22.09.2011)

Date of mailing of the international search report
24 Nov. 2011 (24.11.2011)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer
TIAN, Zhen
Telephone No. (86-10)82245696

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/071364

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101613466A	30.12.2009	none	
CN101063236A	31.10.2007	CN100567600C	09.12.2009
US2009/0163402A1	25.06.2009	WO2009/085097A1	09.07.2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/071364

Continuation of: **A. Classification of subject matter**

C08G 63/688 (2006.01)i

C08G 63/183 (2006.01)i

C08G 63/80 (2006.01)i

D01F 6/84 (2006.01)i

D06P 1/52 (2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/071364

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C08G 63/688, C08G 63/183, C08G 63/80, D01F 6/84, D06P 1/52, C08G 63/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI: 聚酯, 磺酸, 丙二醇, 新戊二醇, 侧链, 侧甲基, 上染率, 摩尔比, +polyester+, side w chain, +propanediol+, terephthalic acid, +sulfonate, +sulfate, neopentyl, dye+, propylene w glycol

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN101613466A (东华大学) 30.12 月 2009 (30.12.2009) 说明书第 1 页第 5 段, 第 2 页第 1-5 段	1-10
A	CN101063236A (东华大学) 31.10 月 2007 (31.10.2007) 权利要求 1-5	1-10
A	US 2009/0163402 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 25.6 月 2009 (25.06.2009) 说明书第 0015-0034 段, 摘要	1-10

其余文件在 C 栏的续页中列出。

见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

22. 9 月 2011 (22.09.2011)

国际检索报告邮寄日期

24.11 月 2011 (24.11.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

田振

电话号码: (86-10) 82245696

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/071364

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101613466A	30.12.2009	无	
CN101063236A	31.10.2007	CN100567600C	09.12.2009
US2009/0163402A1	25.06.2009	WO2009/085097A1	09.07.2009

续: **A.** 主题的分类

C08G 63/688 (2006.01)i

C08G 63/183 (2006.01)i

C08G 63/80 (2006.01)i

D01F 6/84 (2006.01)i

D06P 1/52 (2006.01)i