

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99805326.0

[43] 公开日 2001 年 6 月 6 日

[11] 公开号 CN 1298460A

[22] 申请日 1999.4.22 [21] 申请号 99805326.0

[30] 优先权

[32] 1998.4.23 [33] US [31] 09/064,719

[86] 国际申请 PCT/US99/07015 1999.4.22

[87] 国际公布 WO99/54534 英 1999.10.28

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.23

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 L·F·查邦尼奥 G·克哈纳里安

R·E·约翰森 H·B·维特勒

J·A·弗林特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 聚酯纤维及其制备方法

[57] 摘要

描述了由具有乙二醇部分、异山梨醇部分及对苯二酰部分的聚合物制成的聚酯纤维和该纤维的制备方法。此聚酯纤维用于构成适用于商业和工业用途的织品，尤其纺织品，这种聚酯纤维的特性粘度于 25℃ 下在邻氯苯酚中 1% (体/重) 聚酯的溶液中测定时至少为 0.35dL/g。

权 利 要 求 书

- 1、一种包括聚酯的纤维，其中所述聚酯包括对苯二酰部分；任选一种或多种其它芳族二酸部分；乙二醇部分；异山梨醇部分，及任选一种或多种其它二元醇部分；其中所述聚酯特性粘度于 25°C 下用在邻氯苯酚中所述聚酯 1% (重量/体积) 的溶液进行测定时至少为约 0.35 dL/g.
- 2、按照权利要求 1 的纤维，其中所述对苯二酰部分是源于对苯二酸或对苯二酸二甲酯。
- 3、按照权利要求 1 的纤维，其中聚酯还包括二甘醇部分。
- 4、按照权利要求 1 的纤维，其中所述一种或多种其它二元醇部分是源于碳原子数为 3-12 的脂族亚烷基二醇或分支链的脂族二醇，其经验通式为 HO-C_nH_{2n}-OH，其中 n 为 3-12 的整数；顺或反 - 1, 4-环己烷二甲醇或其混合物；三甘醇；2, 2-双 [4-(2-羟乙氧基) 苯基] 丙烷；1, 1-双 [4-(2-羟乙氧基) 苯基] 环己烷；9, 9-双 [4-(2-羟乙氧基) 苯基] 篓；1, 4:3, 6-二无水甘露糖醇、1, 4:3, 6-二无水艾杜糖醇，或 4-无水赤藓醇。
- 5、按照权利要求 4 的纤维，其中所述其它二元醇部分是源于顺 1, 4-环己烷二甲醇、反 - 1, 4-环己烷二甲醇，或其混合物。
- 6、按照权利要求 1 的纤维，其中所述任选一种或多种的芳族二酸部分是源于间苯二酸、2, 5-呋喃二羧酸、2, 5-噻吩二羧酸、2, 6-萘二羧酸、2, 7-萘二羧酸或 4, 4'-联苯甲酸。
- 7、按照权利要求 6 的纤维，其中所述一种或多种其它芳族二酸部分是源于间苯二酸、2, 6-萘二羧酸、4, 4'-联苯甲酸，或其混合物。
- 8、按照权利要求 1 的纤维，其中所述特性粘度为约 0.45-1.0 dL/g.
- 9、按照权利要求 8 的纤维，其中所述特性粘度为约 0.50-0.70 dL/g.
- 10、按照权利要求 1 的纤维，其中所述对苯二酰部分含量为约所述聚酯的 40-50 摩尔%，所述其它芳族二酸部分含量为约聚酯的 0.1-10.0 摩尔%，所述乙二醇部分含量为所述聚酯的约 33-49.9 摩尔%，所述异山梨醇部分含量为约所述聚酯的 0.25-10.0 摩尔%，和所述其它二元醇部分含量达至约所述聚酯的 2.0 摩尔%。

11、按照权利要求 10 的纤维，其中所述其它二元醇部分是二甘醇部分，其数量约达至所述聚酯的 5.0 摩尔%。

12、按照权利要求 1 的纤维，初始模数为约 20-150 gpd。

13、按照权利要求 1 的纤维，其每根丝的丹尼尔为约 0.5-20(丹尼尔/股丝)。

14、按照权利要求 1 的纤维，具有选自圆形、椭圆形、方形、矩形、新月形、多叶形或八字形的断面部分。

15、一种制备纤维的方法，其中该纤维包括一种聚酯，所述方法包括：

- 10 a)、形成该聚酯；
 b)、将该聚酯纺成纤维；及
 c)、牵引该纺丝纤维，

15 其中聚酯包括对苯二酰部分；任选其它芳族二酸部分；乙二醇部分；异山梨醇部分，及任选一种或多种其它二元醇部分；其中所述聚酯特性粘度于 25°C 下用在邻氯苯酚中所述聚酯的 1%(重量/体积)溶液进行测定时至少为约 0.35dL/g.

16、按照权利要求 15 的方法，其中形成聚酯的步骤包括：

20 (a)、在反应器中用适宜于缩合芳族二酸及二醇的缩合催化剂，使包括对苯二酰部分、任选含其它芳族二酸部分的一种或多种单体、包括乙二醇部分的单体、包括异山梨醇部分的单体和包括二元醇部分的一种或多种其它单体进行结合；和

(b)、加热所述这些单体和所述催化剂至某一温度，使之足以聚合所述单体为至少具有对苯二酰部分、乙二醇部分及异山梨醇部分的聚酯聚合物，

25 其中所述加热要持续足够时间，以使所产生的聚酯特性粘度于 25°C 下用在邻氯苯酚中所述聚酯 1%(重量/体积)的溶液进行测定时至少为约 0.35dL/g.

17、按照权利要求 16 的方法，其中加热所述这些单体还包括搅拌所述单体并通过蒸馏及/或汽化同时脱出副产物。

30 18、按照权利要求 16 的方法，其中所述包括对苯二酰部分的单体是对苯二酸。

19、按照权利要求 18 的方法，其中在所述单体聚合的同时，脱出

水与未反应的单体。

20、按照权利要求 16 的方法，其中所述包括对苯二酰部分的单体是对苯二酸二甲酯。

5 21、按照权利要求 20 的方法，其中在所述单体聚合的同时，脱出
甲醇及未反应的单体。

10 22、按照权利要求 15 的方法，其中所述一种或多种的任选其它二元醇部分是源于碳原子数为 3-12 的脂族亚烷基二醇或分支链的脂族二醇，其经验通式为 HO-C_nH_{2n}-OH，其中 n 为 3-12 的整数；顺或反-1, 4-环己烷二甲醇或其混合物；三甘醇；2, 2-双[4-(2-羟乙氧基)苯基]丙烷；1, 1-双[4-(2-羟乙氧基)苯基]环己烷；或 9, 9-双[4-(2-羟乙氧基)苯基]笏。

15 23、按照权利要求 15 的方法，其中所述任选其它芳族二酸部分是源于间苯二酸、2, 5-呋喃二羧酸、2, 5-噻吩二羧酸、2, 6-萘二羧酸、2, 7-萘二羧酸，或 4, 4'-联苯甲酸。

20 24、按照权利要求 16 的方法，其中所述对苯二酰部分的数量约为所述聚酯的 40-50 摩尔%，所述任选其它芳族二酸部分含量至多约为所述聚酯的 10 摩尔%，所述乙二醇部分的含量为约所述聚酯的 33-49.9 摩尔%，所述异山梨醇部分的含量约为所述聚酯的 0.25-10.0 摩尔%，和所述一种或多种其它二元醇部分的含量至多约为所述聚酯的约 2.0 摩尔%。

25 25、按照权利要求 24 的方法，其中所述一种或多种其它二元醇部分是二甘醇部分，其含量至多约为所述聚酯的 5.0 摩尔%。

26 26、按照权利要求 16 的方法，还包括通过固态聚合增加所述聚酯的分子量。

25 27、按照权利要求 26 的方法，其中所述固态聚合包括：

(a)、加热所述聚酯至温度至约 115-140°C 的范围，使所述聚酯结晶；并

(b)、在真空或在惰性气流中，于 140°C 以上的升高温度但低于所述聚酯的熔化温度下，加热所述聚酯，产生一种特性粘度升高的聚酯。

30 28、按照权利要求 27 的方法，其中加热步骤(b)在约 195-198°C 温度下进行约 10 小时。

29、按照权利要求 27 的方法，其中所述增加的特性粘度至少约

0.65dL/g.

30、按照权利要求 15 的方法，其中将聚酯纺丝为纤维的步骤包括：

- a)、熔化该聚酯；
- b)、挤出所述熔融聚酯通过一纺丝孔；和
- c)、冷却所述挤出后的聚酯，而成型为纤维。

5 31、按照权利要求 15 的方法，其中牵引该纺丝纤维的步骤包括：

- a)、加热该纺丝纤维；
- b)、对加热后的纺丝纤维施以张力，从而拉伸加热后纺丝纤维；
并
- c)、收集和冷却该拉伸后的纤维。

10 32、一种人造短纤混纺纤维，包括权利要求 1 的纤维及至少一种其它选自合成纤维、棉纤维和毛纤维的纤维。

33、包括权利要求 35 的人造短纤混纺制品。

34、由权利要求 1 的纤维制成的制品。

15 35、按照权利要求 34 的制品，其中该制品选自纺织品、高强度工业织品、装订线、及橡胶增强帘线。

36、按照权利要求 34 的制品，其中纤维尺寸约 0.5–20 dpf.

说 明 书

聚酯纤维及其制备方法

发明领域

5 本发明涉及一种聚酯纤维、其制备方法及由其制成的制品。尤其，本发明涉及一种其中聚酯含异山梨醇部分、对苯二酰部分和乙二醇部分的聚酯纤维、其制备方法及由其制成的制品。

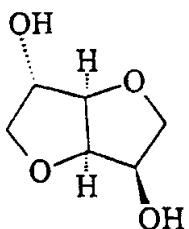
发明背景

10 聚酯纤维大量生产用于各种场合。特别是，这些纤维用于纺织品是所希望的，尤其结合天然纤维如棉、毛一起使用。由这些纤维可制作成衣服、粗毯及其它物品。此外，聚酯纤维由于其弹性及强度用于工业场合也是有利的。尤其，将它们用于制成诸如轮胎帘子线及缆绳的制品。

15 这里所用术语“纤维”指的是包括连续单股纤维、非捻或缠结的多股纱、短纤维纱(staple yarn)、细纱(spun yarns)和无纺材料。这些纤维可用于构成不匀织品(uneven fabrics)，针织品(knitted fabrics)，网织品(fabric webs)，或其它的任何含纤维结构诸如轮胎帘线的制品。

20 合成纤维，诸如尼龙、丙烯酸酯、聚酯或其它纤维，都是通过将聚合物纺及抽成股丝，而后将许多股丝缠绕一起，使之成纱而制成的。通常用机械及/或化学方法处理这些纤维，赋予其所需特性，诸如按本领域基于由纤维加工成目的产物所已知的强度、弹性、耐热性、(织物)手性感等。

25 目前用于纤维成型的聚合物一般都基于完全人造或合成分子。可是，结构如下的二醇 1,4:3,6-二无水-D(右旋)-山梨糖醇，此后称为异山梨醇，是易于由可再生资源诸如糖及淀粉加以制备的。例如，异山梨醇可以由D-葡萄糖通过加氢然后进行酸催化脱水的方法制得。



异山梨醇作为单体已被加至也包含对苯二酰部分的聚酯中。见例如斯托尔贝克 (R. Storbeck) 等人, 大分子化学 (Makromol. Chem), 194 卷, 53-64 页 (1993); 斯托尔贝克等人, 聚合物, 34 卷, 5003 页 (1993) 等文章。但是, 一般认为, 仲醇诸如异山梨醇的反应活性差, 对酸催化反应敏感。见例如, D. 布朗等人, 实用化学杂志 (J. Prakt. Chem.), 344 卷, 298-310 页 (1992)。由于反应性差的原因, 预计用异山梨醇单体与对苯二甲酸酯制成聚酯的分子量较低。见巴劳夫 (Ballauff) 等人著, (源于可更新资源的)聚酯, 聚合材料百科全书, 10 第 8 卷, 5892 页 (1996)。

对含异山梨醇部分、乙二醇部分及对苯二酰部分的共聚物的报导很少。一种含此三部分的共聚物, 其中乙二醇对异山梨醇的摩尔比在约 90:10, 在公开的德国专利申请 1,263,981 (1968) 中曾有报导。此聚合物被用作与聚丙烯的混合物中的量少单体 (约 10%) 组分, 以改善聚丙烯纤维的染色能力。它是通过对苯二酸二甲酯、乙二醇及异山梨醇的熔融聚合而制成, 但在公开中仅一般提及的条件并未使聚合物达到高的分子量。

同样这三种单体的共聚物, 最近被再次提及, 其中对于对苯二酸异山梨醇酯匀聚物, 观察到了该共聚物的玻璃化转变温度 T_g 随异山梨醇单体的含量而升高到约 200°C。该聚合物样品是通过溶液中对苯二酰二氯与二元醇单体的反应而制成。这种方法产生分子量明显高于上述德国专利申请中所获得的共聚物, 但与其它的聚酯聚合物及共聚物相比, 其分子量仍然较低。而且这些聚合物是通过溶液聚合制成的, 因此作为聚合物产物是没有乙二醇部分的。见斯托尔贝克, 卡尔什鲁合 (Karlsruhe) 大学, 博士论文 (1994); 斯托尔贝克 (R. Storbeck) 等人, 应用聚合物科学杂志, 59 卷, 1199-1202 页 (1996)。

US 4,418,174 描述了一种用于水性烘漆 (aqueous stoving

lacquers) 生产中作为原料的聚酯的制备方法。该聚酯是用醇及酸制成。许多优选醇中的一种是二无水山梨糖醇。但是，该聚酯的平均分子量在约 1,000-10,000，并未制成实际含二无水山梨糖醇部分的聚酯。

5 US 5,179,143 描述了一种制备模压成型的材料的方法。其中还描述了含羟基的聚酯。列举了这些含羟基的聚酯包括多元醇，包括 1,4:3,6-二无水山梨糖醇。但所报导的最高分子量也较低，即 400-10,000，而且也未制成实际含 1,4:3,6-二无水山梨糖醇部分的聚酯。

10 PCT 公开专利申请 WO 97/14739 及 WO 96/25449 描述了包括异山梨醇部分作为单体单元的胆甾和向列(nematic)液晶聚酯。这些聚酯具有较低的分子量，而且不是各向同性的。

发明综述

与已有技术发表的内容及所预期相反，各向同性，即半晶及无定形或非液晶的内含对二苯酰部分、乙二醇部分及异山梨醇部分及任选 15 二甘醇部分的共聚酯是易于合成的，其分子量适于工业规模制造加工制品，如纤维。此外，由这些聚酯制成的纤维呈现强度、弹性及耐磨性均有所提高。尤其，这些纤维应用于纺织具有良好前景，并也可用于工业场合。

对于生产聚酯纤维的工艺条件，尤其对聚酯中单体的用量，最好选择要使用于生产纤维的最终聚合物含有所需量的各种单体单元，优选具有等摩尔量的由二醇及二酸所衍生的单体单元。由于有些单体，包括异山梨醇易于挥发，以及与生产聚酯的方法相关，在聚合反应开始时最好有些单体要加过量，并在反应进行过程中使之脱出。对于乙二醇及异山梨醇尤其如此。

25 聚酯可通过本领域已知任何方法形成。但优选地是，该聚酯是通过溶剂或熔融聚合构成的。方法的选择可通过最终产物中所需二甘醇量来确定。

在一组优选实施方案中，聚合物中对苯二酰部分的数目在约 25-50 摩尔% (摩尔% 的总聚合物) 的范围。该聚合物也可包括若干量的一种 30 或多种其它芳族二酸部分，诸如那些衍生于间苯二酸、2,5-呋喃二羧酸、2,5-噻吩二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸及 4,4'-联苯甲酸的，其结合含量高至约 25 摩尔% (摩尔% 的总聚合物)。

在一组优选实施方案中，乙二醇单体单元的含量为约 5-49.75 摩尔%。该聚合物也可包含二甘醇部分。与生产方法相关，二甘醇部分的数量在约 0.0-25 摩尔% 的范围。

在一组实施方案中，聚合物中异山梨醇含约 0.25-40 摩尔%。也可包含其量高至总量 45 摩尔% 的一种或多种其它二元醇单体单元。

该聚酯特性粘度于 25°C 下用在邻氯苯酚中 1% (重量/体积) 聚合物的溶液测定时至少约 0.35 dL/g。为形成最佳纤维用于商业，希望特性粘度较高一些，诸如至少约 0.40dL/g，优选约 0.50dL/g。聚酯的进一步加工可使特性粘度达到高约 2.0dL/g，甚至更高，这样可用于形成商用和工业目标二种场合的纤维，诸如轮胎帘、电缆等。

本发明聚酯纤维适用于纺织生产或其它商业应用，和用于工业场合。对它们可编或织成纤维制品，或可使之成为连续单股纤维、多股纱或短纤维纱。

本发明详述及优选实施方案

现对聚酯纤维及其生产方法详述于下。尤其描述包括对苯二酰部分、乙二醇部分及异山梨醇部分的聚酯生产方法，以及由这样一种聚合物成型制品的方法，用于商业或工业的场合。

在一组优选方案中，乙二醇单体单元在聚合物中含量在约 33-49.9 摩尔% 的范围，优选 37-45 摩尔%，不过在需要达到理想效果时，也可包含更多量。该聚合物的组成也可含二甘醇的单体单元。与生产方法相关，二甘醇单体单元的数量在约 0.0-5.0 摩尔% 范围，优选在 0.25-5 摩尔% 范围，不过在需要达到理想效果时，也可包含更多量。二甘醇可作为聚合过程的副产物产生，或也可将其直接添加至该组合物中，以促进准确调节二甘醇单体单元在该聚合物中的数量。

在一些优选实施方案中，聚合物异山梨醇部分含量达约 0.10-10 摩尔% 的范围，优选约 0.25-5.0 摩尔%，不过在需要达到理想效果时，也可包含更多量。异山梨醇最优选量在 1-3 摩尔% 的范围。一种或多种其它二元醇单体单元可任选包括多至约总聚合物量的 2.0 摩尔%，但优选在 1 摩尔% 以下。然而，所包括的其它二元醇量可高于达到理想效果所需的数量。任选其它二元醇单体单元的实例包括碳原子数 3-12 的脂族亚烷基二醇，其经验通式为 $\text{HO}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{OH}$ ，其中 n 为 3-12 的整数，包括分支链的二元醇，诸如 2,2-二甲基-1,3 丙二醇；顺

或反-1,4-环己烷二甲醇和顺及反异构体的混合物；三甘醇；2,2-双[4-(2-羟乙氧基)苯基]丙烷；1,1-双[4-(2-羟乙氧基)苯基]环己烷；9,9-双[4-(2-羟乙氧基)苯基]笏；1,4:3,6-二无水甘露糖醇、1,4:3,6-二无水艾杜糖醇及1,4-无水赤藓醇。

5 聚酯中对苯二酰部分可在25-50摩尔%的范围，但优选在约40-50摩尔%的范围，不过在需要达到理想效果时，也可包含更多量。在聚酯中其它芳香二酸部分，如果需要，也可包括，例如那些衍生于间苯二酸、2,5-呋喃二羧酸、2,5-噻吩二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸及4,4'-联苯甲酸的，其结合含量高约10摩尔%，优选在总聚合物的0.01-5摩尔%，不过在需要达到理想效果时，也可包含更多量。
10

15 优选的是，在聚合物中存在等摩尔量的二羧酸单体单元和二元醇单体单元，以保证达到高分子量和高特性粘度，提供例如比聚(对苯二酸乙二醇酯)低的收缩率和高的玻璃化转变温度(T_g)。所形成聚酯的作用分子量指标的特性粘度按25°C下邻氯苯酚中1%(重量/体积)的聚合物溶液测定时至少为约0.35dL/g。优选地是，特性粘度至少约为0.45dL/g。最优选地，希望特性粘度至少在约0.5-1.5dL/g。

20 分子量通常不直接测定。而是用溶液聚合物的特性粘度或熔融粘度作为一种分子量指标来替代。对于本聚合物，特性粘度是根据前述方法用对应于约0.35dL/g或更高特性粘度的分子量相来量度。对于商业应用，对应于特性粘度至少约0.45dL/g的较高分子量是优选的，对于工业应用，希望有相应于约0.8-2.0dL/g甚至更高特性粘度的分子量。一般，可将特性粘度/分子量的关系捏合为线性方程式：

$$\log(\text{IV}) = 0.586 \times \log(M_w) - 2.9672.$$

25 特性粘度是用于比较样品分子量的较好指标，因此在此用作为分子量的指标。

30 用于制成本发明纤维的聚酯可采用任何方法制成。产物组成多少随所用方法而异，尤其聚合物中所含二甘醇根量。这些方法包括二元醇单体与可能存在的对苯二酸及任何其它酸的酰基氯反应。对苯二酰氯与异山梨醇及乙二醇的反应，在HCl生成时就进行中和的碱如吡啶存在下，通过溶剂(如甲苯)中单体的结合，是易于完成的。这种方法被描述于斯托尔贝克(R. Storbeck)等人文章中，见应用聚合物科学杂志，59卷，1199-1202页(1996)。也可采用利用对苯二酰氯的其它

众所周知的变异(如界面聚合)方法，或可在加热时直接将单体搅拌一起。

在用酰基氯制备聚合物时，生成聚合物中的各单体单元比大致与参与反应的各单体比相同。因此，加入反应器的各单体比大致与产物所需之比相同。一般都会采用化学等当量的二元醇与二元酸来获取高分子量的聚合物。

该聚合物也可通过熔融聚合法制成，其中酸组分可为对苯二酸或对苯二酸二甲酯，也可包括在聚酯聚合物组成中所希望的游离酸或任何其它芳族二酸的二甲酯。在催化剂存在下加热该二元酸或二甲酯与二元醇(乙二醇、异山梨醇，任选二元醇)，使温度高至足以使单体结合成酯及双酯，然后形成齐聚物和最终聚合物。聚合过程终止时的聚合产物是熔融的聚合物。二元醇单体(如乙二醇及异山梨醇)是易挥发的，聚合进行时会从反应器中蒸馏出。因此，为获得聚合物，反应中最好加入过量二元醇，其数量必需按聚合容器的特征诸如按照蒸馏塔效率和单体回收及循环的效率加以调节。按照反应器的特征对单体等的数量的这些改变都是本领域技术人员所易于做到的。而且，熟练专业人员还容易确定投入任何具体反应器中构成本发明聚合物所需各组分的数量。

上述熔融聚合方法是制备该聚合物的优选方法，在一般授权的共同未决美国专利申请 No. 09/064,844(代理人记要 No. 032358-001)中有详细介绍，在此引以参考。对采用对苯二酸二甲酯及对苯二酸的熔融聚合方法也综述于下。

对苯二酸二甲酯方法

在此种分两段完成的方法中，对苯二酸及任选二元酸单体，即使用，也用它们的二甲酯衍生物。在酯交换催化剂存在下将二元醇(如乙二醇及异山梨醇)与芳族二酸的二甲酯(如对苯二酸二甲酯)进行混合，通过酯转移反应引起乙二醇与二甲酯类上甲基基团的交换。这就导致甲醇和双(对苯二酸 2-羟乙基酯)形成，并使甲醇从反应烧瓶中蒸出。因为这个反应是化学计量的，最好多少加入二摩尔以上的乙二醇作为酯交换反应的反应物。

促进酯交换的催化剂包括下述金属的盐(通常为醋酸盐)：Li、Ca、Mg、Mn、Zn、Pb、及其组合、 $Ti(OR)_4$ ，其中 R 为碳原子数 2-12 个的

烷基基团、及 PbO。一般催化剂组分加入量约 10-100ppm。优选的酯交换催化剂包括 Mn(OAc)₂、Co(OAc)₂ 及 Zn(OAc)₂ 及其组合，其中 OAc 为醋酸盐的缩写。用于反应第二段的聚缩合催化剂，优选氧化 Sb(III)，可以在初期或在开始聚缩合阶段添加。已应用取得特别良好成果的催化剂是基于 Mn(II) 及 Co(II) 盐的，用量各为约 50-100ppm。优选采用四水合醋酸 Mn(II) 和四水合醋酸 Co(II)，尽管同样金属的其它盐也可使用。

10 酯交换最好在惰气氛(如氮)、常压及室温至足以引发酯交换的温度(约 150℃)下通过对反应物的加热及搅拌来进行。甲醇是作为副产物形成的并被蒸馏出。逐渐加热反应至约 250℃ 到甲醇停止释放为止。甲醇释放终止可通过反应容器顶部的温度降来判定。

15 可添加少量沸点在 170-240℃ 的添加剂至酯交换中，以促进反应介质内的热交换，和帮助可升华至填充塔内的易挥发组分保留在容器中。添加剂必须是惰性的，在温度 300℃ 以下不与醇或对苯二酸二甲酯发生反应。优选的是，添加剂沸点应在 170℃ 以上，更优选在 170-240℃ 之间，用量约为反应混合物的 0.05-10% 重，更优选在 0.25-1% 重的范围。优选添加剂为四氢萘。其它实例包括二苯醚、二苯基砜及二苯酮。对其它这样的溶剂均描述于 US 4,294,956 中，其内容在此引以参考。

20 反应的第二段是通过添加只在开始阶段未添加过的聚缩合催化剂和酯基转移催化剂的隔离剂而开始的。多磷酸是隔离剂的一个实例，其添加量通常为每克对苯二酸二甲酯约 10-100ppm 磷。聚缩合催化剂的实例是氧化 Sb(III)，其用量为 100-400ppm。

25 聚缩合反应一般在温度约 250-285℃ 下完成。在此期间，由于双-(2-羟乙基)对苯二酸酯的缩合形成聚合物及副产物乙二醇，所以反应蒸出乙二醇，并将其作为馏出物加以收集。

30 上述聚缩合反应优选在真空下进行，可在添加多磷酸及氧化 Sb(III) 之后在加热反应器至聚缩合反应温度的同时进行抽真空。另一方面，也可在聚缩合反应温度达到 280-285℃ 之后进行抽真空。对于这两种情况，反应均会因抽真空而被加速。在真空下持续加热，直至该熔融聚合物达到所需分子量，通常以熔融粘度增加到预定水平来断定。这可通过搅拌马达维持搅拌所需的力矩增加进行观察。采用熔

融聚合方法能使特性粘度达到至少 0.5 dL/g , 一般高至 0.65 dL/g 或更高, 而无须另外设法增加分子量。对于某些组成范围, 可通过固态聚合进一步提高分子量, 如下所述。

对苯二酸方法

5 对苯二酸方法类似于对苯二酸二甲酯方法, 但不同的是, 导致双(2-羟乙基对苯二酸酯)及其它低分子量酯的初期酯化反应是在略微升压(自压约 25-50 psig)下完成的。不用 2 倍过量的二元醇, 而是采用较少过量(约 10-60%)的二元醇(乙二醇、异山梨醇及其它二元醇, 即使过量也是量少的)。中间酯化产物属于齐聚物的混合物, 由于二元醇量
10 不足以产生对苯二酸双酯。催化剂也是不同的。在酯化反应中不需添加催化剂。

为获得高分子量的聚合物, 仍然希望使用聚缩合催化剂(如 Sb(III) 或 Ti(IV) 的盐)。可在酯化反应之后添加为达到高分子量所需的催化剂, 或可在反应开始时简便地将其与反应物一起加入。用于直接由对
15 苯二酸及二元醇制备高分子量聚合物的催化剂包括 Co(II) 及 Sb(III) 的醋酸盐或其他链烷酸盐、Sb(III) 及 Ge(IV) 的氧化物、和 Ti(OR)₄(其中 R 是碳原子数为 2-12 的烷基基团), 以及乙二醇增溶后的金属氧化物。应用这些或其它制备聚酯的催化剂, 在本领域是已知的。

20 反应可以但非必须分步进行。大规模实施时, 只要将反应物及中间产物按升温逐个泵送至一个个反应器中, 就可使反应逐步进行。对于间歇方法, 可在室温下将反应物及催化剂装入反应器, 然后随聚合物生成过程逐渐加热至约 285°C。在约 200-250°C 下时泄压, 然后最好抽真空。

25 酯化在升温之下(在室温及自压下约 220-265°C 之间)进行, 形成双(2-羟乙基对苯二酸酯)及齐聚物, 并在高真空(10 毛, 优选 1 毛以下)下及温度约 275-285°C 范围内制成聚合物。真空是脱出反应中的残余乙二醇、异山梨醇及水蒸气以提高分子量所必须的。

直接聚合可获得特性粘度至少约 0.5 dL/g , 一般达至约 0.65 dL/g 的聚合物, 而无须以后的固态聚合。聚合进程可通过熔融物粘度加以
30 跟踪, 这是易于通过对熔融聚合物保持恒速搅拌所需的力矩进行观察。

固态聚合

采用上述熔融物缩合方法不经进一步处理不可能制成其特性粘度

达约 0.65 dL/g 或更高的聚合物。采用乙二醇、异山梨醇及对苯二酸的组合物，其异山梨醇含量按摩尔计约 0.25-10 摩尔%，进行固态聚合，可使其分子量进一步提高。通过熔融聚合所得产物经挤压、冷却及造粒之后基本上是非晶态的。这种材料在温度 115-140°C 的范围经加热更长的时间(约 2-12 小时)，可形成半结晶态。这样诱导结晶过程，能使产物再加热至高许多的温度下而提高分子量。对于低异山梨醇含量 0.25-3 摩尔%，这种方法效果最好，因为用低含量的异山梨醇，聚酯更易于晶化。

在固态聚合之前，用较差溶剂处理聚酯，如用丙酮，诱导结晶过程，也可使聚合物晶化。这些溶剂降低了玻璃化转变温度(T_g)而有利于晶化。对于聚酯，溶剂诱导的晶化是已知的，在 US 5,164,478 及 3,684,766 中有所叙述，在此引以参考。

于惰性气流中，通常为氮气流，在真空 1 毛及升高的温度下，即 140°C 以上及聚合物熔点以下，将造粒或研磨后的聚合物放置约 2-16 小时，使晶化后的聚合物进行固态聚合。固态聚合一般于温度约 190-210°C 范围内约 2-16 小时完成。将聚合物加热至约 195-198°C 约 10 小时能得到良好结果。这种固态聚合可提高特性粘度至约 0.8 dL/g 或更高。

纤维生产

对于聚酯聚合物的单体组合物，最好选择会导致部分结晶聚合物的。这样的结晶度是形成纤维，提供强度及弹性所希望的。聚酯在最初生成时大多数为无定形结构。在优选实施方案中，聚酯聚合物经重加热及/或拉伸易于晶化。

在本发明方法中，纤维是用任何已知方法由聚合物而制成的。但一般对于聚酯纤维的熔融纺丝是优选的。

熔融纺丝，最一般用于诸如聚(对苯二酸乙二醇酯)的聚酯，包括加热聚合物形成熔融液体，或熔化受热表面上的聚合物。强使熔融聚合物穿过有许多细孔眼的喷丝头(spinneret)。在穿过喷丝头后与空气或无反应性的气体流接触时，由各喷丝头出来的聚合物溶液固化为细丝，这些细丝在喷丝头下游经过收缩导轨汇集一起，并可用卷轴或许多卷轴加以卷取(taken up)。这种方法可使构成各种尺寸和断面的细丝，包括例如圆形、椭圆形、方形、矩形、叶形或八字形的断面。

在挤压及摄入(uptake)纤维之后，通常牵引纤维，从而增加晶化，使之性质最为理想，如沿纵轴取向，以增加弹性及强度。牵引可利用一系列卷轴与卷取结合进行，其中有些卷轴一般要受到加热，如已有技术中所已知那样，或可以在纤维形成过程中分段进行。

5 可根据所需纤维的尺寸以约 600-6000 米/分或更高的速度对聚合物进行纺丝。对于纺织应用，要求纤维每股约 0.1-100 丹尼尔。优选为约 0.5-20 丹尼尔，更优选为约 1.0-10.0。但是，对于工业应用，纤维应当为每股约 0.5-100，更优选为约 1.0-10.0，最优选为约 3.0-5.0 丹尼尔/股丝。但所需纤维尺寸及强度属于专门的申请，而且对于
10 任何给定申请纤维的适宜尺寸，本领域一般技术人员都是能够容易确定的。

所得丝状材料适于通过另外的处理设备进一步加工，或可直接用于要求长丝纺纱(continuous filament textile yarn)的场合。如果需要，可在以后将丝状材料用已知假捻变形条件或其它本领域已知方法由扁平长丝纱(flat yarn)转化为膨松纱(textured yarn)。尤其，
15 最好增加纤维的表面积，赋予较柔软触感和增强纤维透气性能，从而赋予例如纺织品较好隔热及吸水性能。因此对纤维可采用假捻方法加以卷曲或搓捻，例如空气射流、边缘卷曲、齿合卷曲或填充箱法。另一方面，也可将纤维切得更短，可将其加工为纱的所谓人造短纤维
20 (called staple)。熟练技术人员根据所需应用场合和纤维组成可确定最好卷曲或搓捻方法。

在成型后，可采用任何适应所需最终应用场合的方法对纤维进行精加工。对于织品情况，这可包括染色、分级或添加诸如抗静电剂、
25 阻燃剂、紫外光稳定剂、抗氧化剂、颜料、染料、防污渍剂、抗微生物剂等的化学制剂，这些对调整纤维外观和手感都是适宜的。对于工业应用，可处理纤维，例如赋予其另外所需的特性，诸如强度、弹性或收缩性。

本发明的长丝纤维，例如，可用于提供各种场合使用的诸如所生产或纺织的服装及家用装饰品。高韧性纤维例如可用于工业应用中的诸如高强度纤维制品、帆布、帆布、装订线及轮胎及 V-型带的橡胶增强材料等。
30

本发明的短纤维可用于与天然纤维，尤其与棉毛，一起构成混合纤

维。尤其，聚酯是一种化学上稳定的纤维，一般难铸、耐霉及无天然纤维本身固有的麻烦。聚酯纤维还提供强度及耐磨性，而且降低了材料的成本。因此，它用于纺织及其它商业场合是理想的，如用于服装、家用装饰品及地毯等。

5 另外，本发明聚酯聚合物可用于与另外的合成纤维一起构成非均质纤维，从而使纤维性能提高。可采用的聚合物包括在共同未决专利申请 No. 09/064, 826(代理案号 No. 032358-005)和 09/064, 720(代理案号 No. 032358-008)所列举的那些。可采用任何适宜方式构成非均质匀纤维，如本领域所已知的诸如并排、皮芯(sheath core)及基质设计。
10

本发明聚酯聚合物也可用于形成一种可用于生产改善纤维性能的混合纤维。可与本发明聚酯聚合物掺混一起的聚合物的实例包括那些在共同未决专利申请 No. 09/064, 826(代理案号 No. 032358-005)和 09/064, 720(代理案号 No. 032358-008)中所列举的。

15 此外，纤维本身也可采用任何本领域已知方法以含异山梨醇的聚酯制备，诸如在共同未决专利申请 No. 09/064, 826(代理案号 No. 032358-005)和 09/064, 720(代理案号 No. 032358-008)所列举的那些聚酯。

20 下述非限制性实施例用于对本发明纤维，其生产及其性质进一步加以说明。

实施例

聚合物的分子量是根据特性粘度(I. V.)估计的，在25°C下用在邻氯苯酚中1%(重量/体积)聚合物的溶液进行测定。催化剂组分的含量用百万分之几份(ppm)表示，以金属重量对对苯二酸二甲酯或对苯二酸的重量的比较为基准，这取决于所用的单体。
25

实施例 1

A. 聚合

在配有空气冷却、机械搅拌及水冷凝器，长约14英寸、直径5/8英寸夹套式维格罗(Vigreux)柱的4升聚合烧瓶中，添加下述聚合反应物：对苯二酸二甲酯(780.1克)、异山梨醇(62.6克)及乙二醇(504.7克)，相当于摩尔比为1:0.106:2.13。又加入催化剂四水合醋酸Mn(II)(0.296克)、四水合醋酸Co(II)(0.297克)及氧化

Sb(III) (0.308 克)。这相当于(金属重量按对苯二酸二甲酯的重量分数计)锰 85ppm、钴 90ppm 及锑 330ppm。用氮气流吹扫烧瓶，同时用流化砂浴作为加热介质，于 2 小时内使之升温至 250°C。当反应加热约 150°C 以上时连续收集甲醇。通过对维格罗柱顶温度降低的观察，
 5 断定甲醇释放终止，表明反应第一步，即二元醇与对苯二酸二甲酯的酯基转移结束。此刻，以磷酸乙二醇溶液的形式加入磷 91ppm。在此例中，采用 0.244 克多磷酸与约 1 毫升乙二醇混合。也在此时，停止
 10 氮吹扫。继续加热同时逐渐抽真空。达到完全真空，即 1 毛以下，约需时间约 1 小时。就在此一小时内加热反应混合物至 285°C。也在这
 15 个时期内，乙二醇蒸馏出，形成一种低分子量的聚合物。在 285°C 真空之下加热该熔融聚合物约 2 小时，或直至该聚合物达到足够的熔融物粘度，按搅拌器力矩增加加以确定。在达到足够粘度时，终止聚合，并从砂浴中取出烧瓶。

从烧瓶中取出冷却后的聚合物，加以粉碎。该材料的溶液特性粘度(I.V.)为 0.44dL/g。经质子 NMR 测定，该聚合物的单体单元组成为异山梨醇约 3%，乙二醇 44%、二甘醇 3% 和对苯二酸 50%，如表 1 中所示，所有表示均为聚合物的摩尔百分数%。值得注意的是，与对苯二酸相比，聚合物中异山梨醇量约为加入量的一半。在馏出物尤其乙二醇中，有未反应的异山梨醇。因此按照这种方法，聚合物中异山梨醇量与蒸馏效率或此方法中所用其它分离方法十分相关。按照所用反应器、蒸馏塔及其它设备的特征，熟练专业人员能很容易地建立具体方法的细节。
 20

B)、纤维制备

粉碎上述生产的聚合物，于真空炉内 130°C 下使之干燥过夜。先将该聚合物置于一模具中制成棒条，然后于温和压力下经压模冲头进行加热。用液压方法施加压力。当聚合物开始变软时，施以更高的压力(500-1000 磅/平方英寸)，压缩该聚合物成硬棒条。用干氮气流不断吹扫的卢塞特(Lucite®)树脂箱，封闭其内设备，减少水分进入。
 25

紧接着在单股纺丝机上进行纺丝。将棒条聚合物对着已加热的顶端有孔眼的锥形“格栅”进行挤压使之熔化。缓慢升高机器温度，使熔融聚合物开始流过孔眼。在本实施例中，过程在 287°C 下进行。然后将聚合物渗滤通过 80/120 金属碎屑床，最后从单孔喷丝头的毛细管
 30

中涌出，毛细管直径 0.020”，长 0.030”。生产能力为 0.30 克/分(gpm)，卷取待牵引纤维达 50 米/分(mpmin)。确定了给出约 69 丹尼耳/股丝(dpfi)的低取向单股纤维的条件。为以后牵引生产最佳的纺丝纤维进行了温度巡回检测。又以最大可能卷取速度制成一种纤维样品，以 5 产生延伸触感和测定纺丝纤维的性质。本实施例中所用速度为 2500 米/分(mpmin)。

单股牵引是在各卷筒间有加热套(hot shoes)的标准设计牵引单元上进行。在两段中用第二段对纤维进行牵引，以促进达到最大纤维韧性及结晶度。本实施例所用加热套温度为 90–160°C。按这种方法收集 10 单股纤维，并在最后卷筒上切断小样。用 ASTM D3822 检测方法测定样品的抗拉强度。该测试在间距长三英寸及 60% 变形的条件下进行，所得结果列于表 1 中。

实施例 2-13

用于对本发明其它聚合物组合物的同样纤维 2-13 进行纺丝及牵引的条件和所得的抗拉性质，也均列于表 1 中。此外，用聚(对苯二酸乙二醇酯)组合物的对照实施例也列于表 1 中。以实施例 1 中相同的方式及表 1 所列条件，对这些聚合物纤维进行生产及纺丝的。

表 2 提供了另外有关实施例 1A 及 B、2A、3A、4A、8B、9A 及 B、10A、11A 及对照例 1 及 2 所牵引纤维的双折射及取向数据，它们都是 20 聚(对苯二酸乙二醇酯)。用配备贝雷克倾斜式显微镜(Berek tilt type Microscope) 的莱茨正平面偏振光显微镜(Leitz Orthoplane Polarized Light Microscope) 的 X-光衍射来测定这些纤维的双折射。纤维取向用具有二维(2D)位对 K_α 辐射灵敏检测器的 Rigaku 旋转型发生器，通过晶相 X 衍射来测定。由取向划分的双折射测定，是一种与牵引比(drawn ratio)及取向无关的纤维标准化双折射的尺度。

应当明白，上述实施方案仅仅是说明性的，对本领域技术人员完全可能构成改进，因此，不能认为本发明是局限于这里所述的实施方案。

表1

抽丝性质							
实施例	%ISOS 反应负荷	挤压温度 (°C)	收集速度 (mpm)	DPF	韧性 (gpd)	抽伸度 (%)	模数 (gpd)
对照例1A	0	287	75	66	0.5	3	22
对照例1B		287	2900	0.6	2.5	117	43
1A	5%	287	50	69	0.5	3.5	18
1B		287	75	73	0.5	3.5	18
1C		287	2500	0.8	2.1	113	28
2A	6%	288	50	68	0.5	3.4	20
2B		288	3000	0.7	1.9	71	34
3A	7%	287	75	70	0.5	3.2	20
3B		287	2500	0.9	2.4	84	31
4A	10%	287	75	68	0.5	3.6	20
4B		287	2550	0.8	2.3	58	32
5A	6%	277	25	78	0.5	3.6	19
5B		277	2500	0.9	2	94	32
6A	6%	277	25	67	0.5	174	19
6B		278	1500	1.4	2	77	44
7A	6%	278	50	62	0.5	3.2	19
7B		277	1400	1.6	1.7	62	35
对照例2A	0	277	25	52	0.5	3.6	19
对照例2B		277	2000	1	2.1	132	33
8A	12%	261	25	74	0.5	3.3	19
8B		261	50	72	0.5	3.4	20
8C		260	75	75	0.5	3.2	20
8D		260	1400	1.35	2	70	38
9A	18.3%	250	30				
9B		250	120				
10A	24.5%	281	25	65	0.5	75	18
10B		281	50	74	0.7	342	18
10C		281	75	70	0.8	351	18
11A	36%	267	25	76	0.5	285	19
11B		267	50	72	0.5	258	18
12A	36%	243	25	78	0.6	281	21
12B		243	50	75	0.7	331	22
12C		243	75	73	0.7	324	22
12D		243	1000	1.8	2.6	50	28
13A	36%	292	25	151	0.6	167	21
13B		293	50	33.4	0.6	136	24
13C		293	75	48.2	0.6	139	21
13D		294	425	4.4	1.34	48	21

00.10.23

表1(续)

抽丝性质								树脂分析							
实施例	牵引比	DPF	韧性(gpd)	拉伸率(%)	模数(gpd)	热套温度(°C)		收缩开始温度(°C) %		Tg(°C)	Tmp(°C)	IV(dL/g)	HNMR(摩尔%)		
						1	2	(°C)	%				SOS	EG	DEG
对照例1A	7.3	9.6	9	7.8	154	90	160	66.3	7.17	80	245	.54	—	49.3	0.7
对照例1B															
1A	7.1	9.3	7.2	8.3	110	90	180	83.1	5.96	86	234	0.44	3.2	43.95	2.9
1B	7.1	10.6	6.6	7.5	126	90	160								
1C															
2A	7.5	9.3	6.7	7.4	125	90	160	87.6	4.68	89	225	0.51	4.3	43.3	2.3
2B															
3A	7.3	9.6	6.6	7.2	133	90	160	90.1	5.39	91	224	0.53	4.45	42.7	2.85
3B															
4A	7.5	9.3	4.9	6.4	103	90	160	90.1	4.41	93	N.A.	0.49	7.25	39.1	3.65
4B															
5A	7.6	9.9	7.7	8.4	126	100	180								
5B															
6A	7.6	9.5	7.7	8.0	123	100	180			89		0.55			
6B															
7A	7.4	8	9.1	8.5	137	100	180			89		0.49	4.2	42.65	3.25
7B															
对照例2A	7.4	10.4	8.6	8.3	131	100	180			80	245	0.81			
对照例2B															
8A	7	10.3	6.4	8.0	129	90	130	74.7	10	95	N.A.	0.6	5.5	42.9	1.1
8B	6.8	10.9	6.5	7.6	126	90	130								
8C	6.6	11.5	6.5	7.8	123	90	130								
8D															
9A	6.3	16.7	2	42	36	115	none			97		0.4			
9B	8.1	10.2	2.5	21.4	65	115	120								
10A	6.9	11	4.3	12.9	68	100	130			107		0.56			
10B	6.7	11.7	4.3	12.9	70	100	130								
10C	6.2	10.7	4.3	13.3	62	100	130								
11A	6.2	12.8	1.7	51	24	130	140			118		0.46			
11B	5.9	12.4	2.5	20	41	130	135								
12A	5.5	13.9	1.5	8	45	120	none			110		0.43	13.9	32.3	3.4
12B	7	11.4	1.8	27	35	130	none								
12C	7.8	9.3	1.8	11	42	130	none								
12D															
13A	5	35.1	1.6	28	31	160	none			141		0.46	26.6	21.4	1.6
13B	2.8	15.4	1.2	30	29	160	none								
13C	2.9	24.8	1.3	28	29	160	none								
13D															

表2

实施例	加入异山梨醇%摩尔	ISOS的质 量分数	牵引比	双折射	取向	双折射/ 取向	模数(gpd)	韧性	拉伸率%
对照1*	0	0.478	7.3	0.2	0.982	0.203666	154	9	7.8
实施例1A	5	7.188	7.1	0.185	0.981	0.188583	110	7.2	8.3
实施例1B	5	7.188	7.1	0.186	0.977	0.190379	126	6.6	7.5
实施例2A	6	8.5084	7.5	0.184	0.976	0.188525	125	6.7	7.4
实施例3A	7	9.8216	7.3	0.177	0.971	0.182286	133	6.6	7.2
实施例4A	10	13.718	7.5	0.151	0.967	0.156153	103	4.9	6.4
实施例8B	12	16.2796	6.8	0.162	0.955	0.169	126	6.5	7.6
实施例9A	18	23.7916	6.0	0.064	0.509	0.125737	36	2	42
实施例9B	18	23.7916	8.0	0.073	0.843	0.086	65	2.5	21.4
实施例10A	24.5		6.5	0.129	0.97	0.132	66	4.1	13
实施例11A	36		6.0	0.084	0.49	0.171429	32	2.1	35