



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02802826.0

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231517C

[22] 申请日 2002.7.5 [21] 申请号 02802826.0

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 5 [33] JP [31] 204474/01

[32] 2002. 2. 1 [33] JP [31] 25212/02

[32] 2002. 3. 5 [33] JP [31] 58513/02

[86] 国际申请 PCT/JP2002/006840 2002.7.5

[87] 国际公布 WO2003/004548 日 2003.1.16

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.30

[71] 专利权人 帝人株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 塚本亮二

审查员 朱 颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯

[57] 摘要

本发明公开了主要由对苯二甲酸丙二酯重复单元构成的聚对苯二甲酸亚丙基酯聚酯,它含有至少一种选自碱金属化合物、碱土金属化合物和锰化合物的化合物,按金属元素为计其量为 10~150ppm,并且满足如下关系式(I): $0 \leq P/M \leq 1$,其中,P 是聚酯中所含磷的摩尔量;而 M 是所含碱金属、碱土金属和锰的总摩尔量。

ISSN 1008-4274

1. 包含 85mol%或更高对苯二甲酸丙二酯重复单元的聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯, 包含至少一种选自碱金属化合物、碱土金属化合物和锰化合物的化合物, 按金属元素计其量为 10~150ppm, 所含的碱金属元素、碱土金属元素和锰元素的总元素含量与所含的磷元素含量的摩尔比满足如下关系式 (I):

$$0 \leq P/M \leq 1 \quad (I)$$

- 10 其中, P 是聚酯中磷元素的摩尔量; M 是碱金属元素、碱土金属元素和锰元素的总摩尔量。

2. 权利要求 1 的聚酯, 其中同时满足如下条件 (a) ~ (d):

(a) 特性粘度为 0.5~1.6,

(b) 一缩二丙二醇的含量为 0.1~2.0 重量%, 基于聚酯的总重量,

- 15 (c) 环状二聚物的含量为 0.01~5 重量%, 基于聚酯的总重量, 而且

(d) 结晶后 b 色值为-5~10.

3. 权利要求 1 的聚酯, 其中碱金属化合物是选自锂化合物、钠化合物、钾化合物、铷化合物的化合物。

- 20 4. 权利要求 1 的聚酯, 其中碱土金属化合物是镁化合物和/或钙化合物。

5. 权利要求 1 的聚酯, 其中锰化合物是选自乙酸锰、苯甲酸锰和氯化锰的化合物。

- 25 6. 聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯的制造方法, 包括制造权利要求 1 的聚酯时以钛化合物作为聚合催化剂。

7. 权利要求 6 的制造方法, 其中钛化合物是四烷醇钛。

8. 权利要求 6 的制造方法, 其中钛化合物是至少一种选自邻苯二甲酸、偏苯三酸、苯连三酸和均苯四酸或其酸酐的化合物与四烷醇钛的反应产物。

- 30 9. 权利要求 6 的制造方法, 其中钛化合物是四烷醇钛与膦酸化合物的反应产物。

10. 权利要求 6 的制造方法, 其中钛化合物是四烷醇钛与次膦酸化合物的反应产物。

11. 权利要求 6 的制造方法, 其中钛化合物是四烷醇钛与磷酸酯化合物的反应产物。

5 12. 权利要求 6 的制造方法, 其中钛化合物是至少一种选自邻苯二甲酸、偏苯三酸、苯连三酸和均苯四酸或其酸酐的化合物与四烷醇钛的反应产物同膦酸化合物的反应产物。

10 13. 权利要求 6 的制造方法, 其中钛化合物是至少一种选自邻苯二甲酸、偏苯三酸、苯连三酸和均苯四酸或其酸酐的化合物与四烷醇钛的反应产物同次膦酸化合物的反应产物。

14. 权利要求 6 的制造方法, 其中钛化合物是至少一种选自邻苯二甲酸、偏苯三酸、苯连三酸和均苯四酸或其酸酐的化合物与四烷醇钛的反应产物同磷酸酯化合物的反应产物。

15 15. 聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯纤维, 其是通过在熔融温度 238 ~ 275℃ 下和纺丝速度 400 ~ 5000 米/分钟下熔体纺丝权利要求 1 的聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯而获得的。

16. 聚(对苯二甲酸丙二酯)基拉伸聚酯纱, 其是在对权利要求 15 的纤维进行一次卷绕或者不进行卷绕, 然后连续拉伸处理该纤维而获得的。

20 17. 由包含权利要求 15 的聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯纤维的聚酯构成的织物, 其 b 色值在采用阳光老化试验机于 60℃ 照射 80 小时后的增量为 2 或更小。

25 18. 由包含权利要求 16 的聚(对苯二甲酸丙二酯)基拉伸聚酯纱的聚酯构成的织物, 其 b 色值在采用阳光老化试验机于 60℃ 照射 80 小时之后的增量为 2 或更小。

聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯

技术领域

- 5 本发明涉及聚酯。更具体而言,本发明涉及聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯,它在光照射之后仅稍微泛黄并且具有改进的耐光性。

背景技术

- 众所周知,由于聚酯具有优异的性能,现已广泛用作纤维、树脂、薄膜等。特别地,包含聚对苯二甲酸乙二醇酯并且具有优异的尺寸稳定性、耐热性和耐化学性和耐光性等性能的聚酯纤维,无论在服装还是非服装领域中都获得了广泛的应用。

- 就目前而言,为了赋予其手感和染色性,聚对苯二甲酸亚丙基酯基聚酯纤维和包含该聚酯纤维的纺织或编织织物越来越受到重视,而这些都是常规聚对苯二甲酸亚丙基酯所难以实现的[比如,JP-A(在下文中,JP-A指的是“日本未审查专利公开说明书”)11-200175]。但是,聚对苯二甲酸亚丙基酯基聚酯纤维的问题是光照射下的泛黄度大于聚对苯二甲酸乙二醇酯并且其耐光性也比聚对苯二甲酸乙二醇酯差。

- 改善聚对苯二甲酸亚丙基酯白度的方法是在聚合反应过程中添加磷化合物,比如参见W0 99/11709。虽然该方法可改善熔体稳定性,但却无法使耐光性得到改善。

- 另一方面,比如JP-A 3-234812公开了向聚对苯二甲酸乙二醇酯中添加锰化合物、铈化合物和锆化合物的方法,该方法旨在改善聚酯纤维的耐光性。该方法可抑制聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维强度受损,但它不是防止泛黄的方法,特别是防止聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维的泛黄。

- 美国专利5872204公开锰化合物作为催化剂的用途,通过与铈化合物催化剂一起使用而作为向聚对苯二甲酸亚丙基酯中添加锰化合物的方法。但是,该方法并没有提到耐光性的改善,该方法的问题是由于使用了铈化合物,在纤维成型过程中很容易在喷丝嘴中产生外来杂质。

发明内容

本发明的目的是解决现有技术所存在的问题并且提供聚对苯二甲酸亚丙基酯基聚酯，它在光照射之后仅稍微泛黄并且具有改善的耐光性。

具体实施方式

5 以下详细讨论本发明的实施方式。

聚对苯二甲酸亚丙基酯基聚酯是基本上由对苯二甲酸丙二酯重复单元构成的聚酯。

“基本上由对苯二甲酸丙二酯重复单元构成”一语指的是“对苯二甲酸亚丙基酯重复单元在构成聚酯的全部重复单元中占 85mol%或更高，优选 90mol%或更高”。

10 本发明聚酯必须含有至少一种化合物，其选自碱金属化合物、碱土金属化合物和锰化合物，按金属元素计其量为 10~150ppm。如果元素含量低于 10ppm，最终所获得的聚酯纤维的耐光性将会变得很差。另一方面，如果含量超过 150ppm，就会造成聚酯聚合物本体泛黄度提高以及再熔融过程中泛黄和分子量降低现象加重的后果。元素的含量优选 150~120ppm，特别优选 20~100ppm。

本发明所用碱金属的实例包括锂、钠、钾、铷等。碱土金属的实例包括镁、钙、锶等。

20 乙酸盐、苯甲酸盐、盐酸盐、甲酸盐、草酸盐、硝酸盐、碳酸盐等可用作本发明所用的碱金属化合物、碱土金属化合物和锰化合物。从聚酯聚合物稳定性的角度而言，优选乙酸盐和苯甲酸盐。而且，这些化合物可以是水合或无水的。

进一步来讲，在本发明聚酯中，碱金属元素、碱土金属元素和锰元素的总元素含量与磷元素的含量的摩尔比必须满足如下关系式 (I)：

$$0 \leq P/M \leq 1 \quad (I)$$

30 其中，P 是聚酯中磷元素的摩尔量；M 是碱金属元素、碱土金属元素和锰元素的总摩尔量。

在式 (I) 中，如果 P/M 大于 1，最终所获得的纤维的耐光性就会变得很差。P/M 优选 0~0.8，特别优选 0~0.6。

本发明聚酯优选同时满足如下条件 (a) ~ (d):

- (a) 特性粘度处于 0.5 ~ 1.6,
- (b) 一缩二丙二醇的含量为 0.1 ~ 2.0 重量%,
- (c) 环状二聚物的含量为 0.01 ~ 5 重量%, 并且
- 5 (d) 结晶后 b 色值为 -5 ~ 10.

现在对各个条件进行说明, 如果特性粘度处于上述范围, 那么最终所获得的纤维的力学强度就会足够高并且操作性也得到进一步改善。特性粘度更优选处于 0.55 ~ 1.5, 特别优选 0.6 ~ 1.4.

- 如果一缩二丙二醇的含量处于上述范围之内, 聚酯的耐热性和最
- 10 终所获得的纤维的力学强度就会变得足够高。一缩二丙二醇的含量更优选 0.15 ~ 1.8 重量%, 特别优选 0.2 ~ 1.5 重量%。

如果环状二聚物的含量处于上述范围, 聚酯的制纱性能就会很好。环状二聚物的含量更优选 0.02 ~ 1.8 重量%, 特别优选 0.03 ~ 1.5 重量%。

- 15 除此之外, 如果结晶后 b 色值处于上述范围, 就会改善最终所获得的产品的的外观。b 色值更优选 -4 ~ 9, 特别优选 -3 ~ 8.

- 本发明聚对苯二甲酸亚丙基酯基聚酯可以与除对苯二甲酸组分及亚丙基二醇组分之外的组分进行共聚, 这些组分的量以不损害聚对苯二甲酸亚丙基酯基聚酯的特性为限, 优选 10mol% 或更低, 基于二羧酸
- 20 组分的总量。

- 共聚组分的实例包括芳香族二羧酸比如间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸、二苯基二羧酸、二苯醚二羧酸、二苯砜二羧酸、二苯酮二羧酸、苯基茚满二羧酸、5-亚硫酰 (sulfoxy) 间苯二甲酸金属盐或 5-亚硫酰间苯二甲酸 盐, 脂肪族二醇比如乙二醇、1,4-丁二醇、
- 25 1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、聚 1,4-丁二醇或环己二醇, 脂环族二醇比如 1,4-环己烷二甲醇或 1,4-环己二醇, 芳香族二醇比如邻二甲苯二醇、间二甲苯二醇、对二甲苯二醇、1,4-双(2-羟基乙氧基)苯、1,4-双(2-羟基乙氧基乙氧基)苯、4,4'-双(2-羟基乙氧基)联苯、4,4'-双
- 30 (2-羟基乙氧基乙氧基)联苯、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基乙氧基)苯基]丙烷、1,3-双(2-羟基乙氧基)苯、1,3-双(2-羟基乙氧基乙氧基)苯、1,2-双(2-羟基乙氧基)苯、1,2-

双(2-羟基乙氧基乙氧基)苯、4,4'-双(2-羟基乙氧基)二苯砜或4,4'-双(2-羟基乙氧基乙氧基)二苯砜,二酚比如氢醌、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、间苯二酚、邻苯二酚、二羟基萘、二羟基联苯或二羟基二苯砜。可以单独采用一种共聚组分,也可以两种或多种组合使用。

- 5 聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯可以通过常规已知的方法进行制备。就是说,可采用酯交换法,该方法先使对苯二甲酸低级烷基酯组分与亚丙基二醇在酯交换反应催化剂存在下发生酯交换反应,形成双二醇酯和/或其过缩合物,然后在聚合反应催化剂存在下进行聚合反应,或者采用直接聚合法等,该方法以亚丙基二醇直接酯化对苯二甲酸,生成聚合反应程度较低的低聚物,然后在聚合反应催化剂存在下
10 进行聚合反应。

为了提高分子量、降低末端羧基的含量等等,优选借助常规已知方法进行固相聚合反应。

- 在本发明中,用作酯交换反应催化剂的化合物实例包括锰化合物、钴化合物、钙化合物、钛化合物、钠化合物、钾化合物、锌化合物、
15 镁化合物等。这些化合物可以单独使用或者两种或多种组合使用。如果采用钛化合物作为缩聚反应催化剂,那么可以在酯交换反应之前事先添加之,它既可用作酯交换反应催化剂又可用作缩聚反应催化剂。

- 20 优选用作缩聚反应催化剂的钛化合物的实例包括纯四烷醇钛、至少一种选自邻苯二甲酸、偏苯三酸、苯连三酸和均苯四酸或其酸酐的化合物与四烷醇钛的反应产物、四烷醇钛与膦酸化合物的反应产物、四烷醇钛与次膦酸化合物的反应产物、四烷醇钛与磷酸酯化合物的反应产物以及至少一种选自邻苯二甲酸、偏苯三酸、苯连三酸和均苯四酸或其酸酐的化合物与四烷醇钛的反应产物同膦酸化合物、次膦酸化合物或磷酸酯化合物进一步发生反应而制备的化合物。四丁醇钛特别
25 优选用作四烷醇钛。

- 四烷醇钛与邻苯二甲酸、偏苯三酸、苯连三酸和均苯四酸或其酸酐、膦酸化合物、次膦酸化合物和磷酸酯化合物的摩尔比特别优选约
30 1.5~2.5,基于四烷醇钛。

旨在与四烷醇钛发生反应的膦酸化合物的实例包括苯基膦酸、甲基膦酸、乙基膦酸、丙基膦酸、异丙基膦酸、丁基膦酸、甲苯基膦酸、

二甲苯基膦酸、联苯基膦酸、萘基膦酸、蒽基膦酸、2-羧基苯基膦酸、3-羧基苯基膦酸、4-羧基苯基膦酸、2,3-二羧基苯基膦酸、2,4-二羧基苯基膦酸、2,5-二羧基苯基膦酸、2,6-二羧基苯基膦酸、3,4-二羧基苯基膦酸、3,5-二羧基苯基膦酸、2,3,4-三羧基苯基膦酸、2,3,5-三羧基苯基膦酸、2,3,6-三羧基苯基膦酸、2,4,5-三羧基苯基膦酸、2,4,6-三羧基苯基膦酸等。

次膦酸化合物的实例包括苯基次膦酸、甲基次膦酸、乙基次膦酸、丙基次膦酸、异丙基次膦酸、丁基次膦酸、甲苯基次膦酸、二甲苯基次膦酸、联苯基次膦酸、二苯基次膦酸、二甲基次膦酸、二乙基次膦酸、二丙基次膦酸、二异丙基次膦酸、二丁基次膦酸、双甲苯基次膦酸、双二甲苯基次膦酸、二联苯基次膦酸、萘基次膦酸、蒽基次膦酸、2-羧基苯基次膦酸、3-羧基苯基次膦酸、4-羧基苯基次膦酸、2,3-二羧基苯基次膦酸、2,4-二羧基苯基次膦酸、2,5-二羧基苯基次膦酸、2,6-二羧基苯基次膦酸、3,4-二羧基苯基次膦酸、3,5-二羧基苯基次膦酸、2,3,4-三羧基苯基次膦酸、2,3,5-三羧基苯基次膦酸、2,3,6-三羧基苯基次膦酸、2,4,5-三羧基苯基次膦酸、2,4,6-三羧基苯基次膦酸、双(2-羧基苯基)次膦酸、双(3-羧基苯基)次膦酸、双(4-羧基苯基)次膦酸、双(2,3-二羧基苯基)次膦酸、双(2,4-二羧基苯基)次膦酸、双(2,5-二羧基苯基)次膦酸、双(2,6-羧基苯基)次膦酸、双(3,4-二羧基苯基)次膦酸、双(3,5-二羧基苯基)次膦酸、双(2,3,4-三羧基苯基)次膦酸、双(2,3,5-三羧基苯基)次膦酸、双(2,3,6-三羧基苯基)次膦酸、双(2,4,5-三羧基苯基)次膦酸、双(2,4,6-三羧基苯基)次膦酸等。

磷酸酯化合物的进一步实例包括磷酸单烷基酯和磷酸单芳基酯，比如磷酸单甲酯、磷酸单乙酯、磷酸单三甲酯、磷酸单正丁酯、磷酸单己酯、磷酸单庚酯、磷酸单辛酯、磷酸单壬酯、磷酸单癸酯、磷酸单十二烷基酯、磷酸单月桂基酯、磷酸单油基酯、磷酸单十四烷基酯、磷酸单苯酯、磷酸单苄酯、磷酸单(4-十二烷基)苯酯、磷酸单(4-甲基苯基)酯、磷酸单(4-乙基苯基)酯、磷酸单(4-丙基苯基)酯、磷酸单(4-十二烷基苯基)酯、磷酸单甲苯酯、磷酸单二甲苯酯、磷酸单联苯酯、磷酸单萘酯、磷酸单蒽酯等。

本发明聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯根据需要可含有少量的添加

剂, 比如润滑剂、颜料、染料、抗氧化剂、固相聚合反应促进剂、荧光增白剂、抗静电剂、杀菌剂、紫外光吸收剂、光稳定剂、热稳定剂、遮光剂、去光剂等。

在本发明聚酯中, 以高浓的形式含有至少一种选自碱金属化合物、碱土金属化合物和锰化合物的化合物, 按金属元素计其含量为 150ppm~10000ppm, 以便获得含高浓金属化合物的聚酯。使聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯与 0.5~50 重量%含高浓金属化合物的聚酯一起熔体捏合。借此引入至少一种选自碱金属化合物、碱土金属化合物和锰化合物的化合物, 从而使该至少一种化合物在聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯中的含量以金属元素计达到 10~150ppm。

此时, 如果含高浓金属化合物聚酯的量为 0.5 重量%或更低, 就很难使金属化合物均匀分散在聚酯中了。如果其量超过 50 重量%, 聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯的生产效率就会很差, 这是因为所用的含高浓金属化合物聚酯的量太大之故。在采用含高浓金属化合物聚酯时, 其用量优选 0.7~40 重量%, 更优选 1~30 重量%。

在采用含高浓金属化合物聚酯时, 如果金属元素的含量为 150ppm 或更低, 为了将最终所获得的纤维的耐光性维持在适当的水平, 就必须相应地采用更大量的含高浓金属化合物聚酯。另一方面, 如果金属元素的含量超过 10000ppm, 由于提高了含高浓金属化合物聚酯本身的泛黄度, 所以很难控制最终所获得的纤维的质量, 而且如果含量超过 10000ppm 的话, 会显著加剧因热降解而致的分子量降低现象。因此, 金属元素的含量更优选 300~8000ppm, 特别优选 500~5000ppm。

含高浓度金属元素化合物的聚酯与聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯实现熔体捏合的方法没有特别的限制; 但是, 该方法的实例包括向经比如带侧面进料器等的双螺杆挤出机熔融的聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯中添加固态或熔融的含高浓度金属元素化合物聚酯的方法、使聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯与含高浓度金属元素化合物聚酯进行料片共混然后熔体捏合该共混料片的方法、在按间歇法进行聚合的聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯的某一聚合反应阶段下向聚合反应容器中添加含高浓度金属元素化合物聚酯料片的方法, 等等。

包含本发明聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯的纤维可以通过使聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯在温度 238~275℃下熔体纺丝的方法进行

- 制造，并且如果熔体纺丝温度处于该范围内时就不会在纺丝过程中发生断纱现象。熔体纺丝温度优选 239~270℃，特别优选 240~265℃。进行熔体纺丝时，纺丝速度设置为 400~5000m/min。纺丝速度处于该范围内时，就会获得强度足够的纤维并且可以稳定地卷绕纤维。纺丝速度更优选 500~4700m/min，特别优选 600~4500m/min。

纺丝过程中所用的喷丝嘴的形状没有特别限制，并且可以采用任意的圆形、变形截面、实心、空心形状等。

- 本发明聚(对苯二甲酸丙二酯)基拉伸聚酯纱可以这样获得，卷绕聚(对苯二甲酸丙二酯)聚酯纤维，或者不卷绕聚酯纤维，然后连续拉伸处理该纤维。

本发明聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯纤维和拉伸聚酯纱的特性粘度优选 0.5~1.5。当特性粘度处于该范围内时，最终所获得的纤维就会具有足够高的力学强度而且操作性也会得到改善。特性粘度更优选 0.52~1.4，特别优选 0.55~1.3。

- 采用本发明聚酯纤维和/或拉伸聚酯纱所获得的织物在阳光老化试验机中在湿度 50%RH 和 60℃下照射 80h 后其 b 色值的增量为 2 或更小。

实施例

- 以下参照实施例对本发明进行更为具体的说明。但本发明并不限于这些实施例。实施例中的各个值是按照如下方法测定的：

(1) 特性粘度：

特性粘度的测试按照常规方法在 35℃下进行，以邻氯苯酚为溶剂。

- (2) 聚酯中钙含量、铷含量、锰含量、钴含量和磷含量的测定：

热熔融聚合物样品来制备圆片，然后按照常规方法采用 Rigaku Corporation 制荧光 X 射线设备测定含量。

(3) 聚酯中钠含量、钾含量、锂含量和镁含量的测定：

- 将 1g 聚合物样品溶解在 10ml 邻氯苯酚中，与 20ml 0.5N 盐酸混合，然后静置过夜。按照常规方法采用 Hitachi, Ltd. 制 Z-6100 塞曼偏光原子吸收分光光度计测试盐酸溶液上层清液，从而获得含量。

(4) 一缩二丙二醇的含量

将聚合物样品和过量的甲醇一起密封在管中，然后在高压釜中在 260℃ 条件下甲醇解 4 小时，随后按照常规方法采用气相色谱仪（Hewlett-Packard Company 制 HP 6890 系列 GC 系统）测定分解产物中一缩二丙二醇的量。由此获得一缩二丙二醇基于受测聚合物重量的重量百分数。

(5) 环状二聚物的含量

将 1mg 聚合物样品溶解在 1ml 六氟异丙醇中。用氯仿稀释得到的溶液，直至体积达到 10ml，然后将所制备的样品溶液注射到 Waters Corporation 制 486 型液相色谱仪中，该色谱仪中有两个相连通的 Waters Corporation 制 GPC TSK 凝胶柱 G2000H8。以氯仿作为展开剂，并且从事先制备的标准环状二聚物校准曲线上获得聚合物中环状二聚物的含量。

(6) 结晶后 b 色值

采用 Minolta Co., Ltd. 制色差仪 (CR-200 型) 按照常规方法测定 130℃ 干燥 2 小时后料片的颜色，然后测定纤维编织成编织织物之后纤维的颜色。

(7) 拉伸强度和拉伸长度

按照 JIS L1070 所述方法进行测试。

(8) 耐光性评价

将纤维编织成编织织物，然后将所制备的样品在阳光老化试验机 (Suga Test Instruments Co. Ltd. 制) 中在 60℃ 和湿度 50%RH 且不降雨的条件下照射 80 小时。测定照射前后样品的 b 色值，计算出 b 色值的增量。

参照实施例 1

制备包含四丁醇钛与偏苯三酸酐的反应产物的催化剂

按 1mol 偏苯三酸酐 0.5mol 的量向偏苯三酸酐的亚丙基二醇溶液 (0.2%) 中添加四丁醇钛，然后将所得到的混合物在空气中在常压下保持在 80℃ 并且反应 60min。然后将所得到的反应混合物冷却到常温，以 10 倍量的丙酮重结晶所生成的催化剂。用滤纸过滤沉淀物，然后在 100℃ 下干燥 2 小时，获得目标催化剂。

参照实施例 2

制备包含四丁醇钛与苯基膦酸的反应产物的催化剂

按 1mol 苯基膦酸 0.5mol 的量向苯基膦酸的亚丙基二醇溶液 (0.2%) 中添加四丁醇钛, 然后将所得到的混合物在空气中在常压下保持在 120℃ 并且反应 60min, 而获得白色浆液状的目标催化剂。

参照实施例 3

5 制备包含四丁醇钛与苯基次膦酸的反应产物的催化剂

按 1mol 苯基次膦酸 0.5mol 的量向苯基次膦酸的亚丙基二醇溶液 (0.2%) 中添加四丁醇钛, 然后将所得到的混合物在空气中在常压下保持在 120℃ 并且反应 60min, 而获得白色浆液状的目标催化剂。

实施例 1

10 向配备有搅拌器、精馏柱和甲醇馏出冷凝器的反应器中添加 100 重量份对苯二甲酸二甲酯、70.5 重量份亚丙基二醇和 0.0316 重量份作为酯交换催化剂的四水合乙酸锰, 然后进行酯交换反应, 同时将混合物从 140℃ 缓慢升温并且将反应所生成的甲醇蒸馏出系统之外。反应开始 3 小时之后内温升至 210℃。

15 向所得到的反应产物中添加 0.0526 重量份四丁醇钛作为聚合反应催化剂。然后将所得到的混合物转移到另一个配备有搅拌器和二醇馏出冷凝器的反应器中, 然后进行聚合反应同时将混合物从 210℃ 加热至 265℃ 并且将压力从常压降低至 70Pa 的高真空。监测反应体系的熔体粘度, 如果特性粘度达到 0.75 就结束聚合反应。

20 将熔融聚合物从反应器底部以线束的形式挤出到冷却水中并且用线束切割器切割成料片。表 1 给出其结果。

将得到的料片采用挤出纺丝设备在 250℃ 下熔融, 该设备所配备的喷丝嘴带有 36 个孔径为 0.27mm 的圆形喷丝孔, 其纺丝生产率为 34g/min, 纺出速度为 2400m/min。将所得到的未拉伸纱线进送到配备了 60℃ 加热辊和 160℃ 板式加热器的拉伸处理设备中, 并以 1.7 倍拉伸比进行拉伸处理, 获得 83 分特/36 单丝 (filament) 拉伸纱。表 2 给出了结果。

实施例 2

30 按与实施例 1 相同的方式进行各步骤, 除了在实施例 1 中组合应用 0.0316 重量份四水合乙酸锰和 0.0038 重量份四水合乙酸钴作为酯交换反应催化剂。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 3

按与实施例 1 相同的方式进行各步骤,除了在实施例 1 中聚合反应催化剂不再采用四丁醇钛而是采用参照实施例 1 所制备的催化剂,其用量以钛原子计为 30mmol%。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 4

- 5 按与实施例 1 相同的方式进行各步骤,除了在实施例 1 中聚合反应催化剂不再采用四丁醇钛而是采用参照实施例 2 所制备的催化剂,其用量以钛原子计为 30mmol%。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 5

- 10 按与实施例 1 相同的方式进行各步骤,除了在实施例 1 中聚合反应催化剂不再采用四丁醇钛而是采用参照实施例 3 所制备的催化剂,其用量以钛原子计为 30mmol%。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 6

- 15 按与实施例 1 相同的方式进行各步骤,除了在实施例 1 中在酯交换反应结束之后添加 0.009 重量份的磷酸三甲酯。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 7

按与实施例 2 相同的方式进行各步骤,除了在实施例 2 中在酯交换反应结束之后添加 0.009 重量份的磷酸三甲酯。表 1 和 2 给出了结果。

20 实施例 8

- 将按实施例 1 步骤所获得的料片采用挤出纺丝设备在 250℃下熔融,该设备所配备的喷丝嘴带有 36 个孔径为 0.27mm 的圆形喷丝孔,其纺丝生产率为 36g/min,纺出速度为 3600 米/min。将所得到的未拉伸纱线进送到配备了 60℃加热辊和 160℃板式加热器的拉伸处理设备中,并以 1.2 倍拉伸比进行拉伸处理,获得 83 分特/36 单丝拉伸纱。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 9

- 30 将按实施例 1 步骤所获得的料片采用挤出纺丝设备进行熔融,该设备所配备的喷丝嘴带有 36 个孔径为 0.27mm 的圆形喷丝孔,其纺丝生产率为 34g/min,纺出速度为 2400 米/min,并且在根本不进行卷绕的情况下将纱线进送到配备了 60℃加热辊和 160℃板式加热器的拉伸处理设备中,并以 1.7 倍拉伸比进行拉伸处理,获得 83 分特/36 单丝

拉伸纱。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 10

向配备有搅拌器、精馏柱和甲醇馏出冷凝器的反应器中添加 100 重量份对苯二甲酸二甲酯、70.5 重量份亚丙基二醇和 0.0526 重量份
5 四丁醇钛催化剂, 还有 0.0126 重量份乙酸钾, 然后进行酯交换反应, 同时将混合物从 140℃缓慢升温并且将反应所生成的甲醇馏出。反应开始 3 小时之后内温达到 210℃。

将所得到的反应产物转移到另一个配备有搅拌器和二醇馏出冷凝器的反应器中, 然后进行聚合反应, 同时将反应产物从 210℃加热至
10 265℃并且将压力从常压降低至 70Pa 的高真空。监测反应体系的熔体粘度, 如果特性粘度达到 0.75 就结束聚合反应。

将熔融聚合物从反应器底部以线束的形式挤出到冷却水中并且用线束切割器切割成料片。表 1 给出其结果。

将得到的料片采用挤出纺丝设备在 250℃下熔融, 该设备所配备的
15 喷丝嘴带有 36 个孔径为 0.27mm 的圆形喷丝孔, 其纺丝生产率为 34g/min, 纺出速度为 2400 米/min。将所得到的未拉伸纱线进送到配备了 60℃加热辊和 160℃板式加热器的拉伸处理设备中, 并以 1.7 倍拉伸比进行拉伸处理, 获得 83 分特/36 单丝拉伸纱。表 2 给出了结果。

实施例 11

20 按与实施例 10 相同的方式进行各步骤, 除了在实施例 10 中乙酸钾的用量不再是 0.0126 重量份, 而是采用 0.00758 重量份的乙酸钾。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 12

按与实施例 10 相同的方式进行各步骤, 除了在实施例 10 中不再
25 采用 0.0126 重量份的乙酸钾而是采用 0.0175 重量份的三水合乙酸钠。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 13

按与实施例 10 相同的方式进行各步骤, 除了在实施例 10 中不再
30 采用 0.0126 重量份的乙酸钾而是采用 0.0085 重量份的乙酸锂。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 14

按与实施例 10 相同的方式进行各步骤, 除了在实施例 10 中不再

采用 0.0126 重量份的乙酸钾而是采用 0.0186 重量份的乙酸铷。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 15

5 按与实施例 10 相同的方式进行各步骤,除了在实施例 10 中不再采用 0.0126 重量份的乙酸钾而是采用 0.0227 重量份的一水合乙酸钙。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 16

10 按与实施例 10 相同的方式进行各步骤,除了在实施例 10 中不再采用 0.0126 重量份的乙酸钾而是采用 0.0276 重量份的四水合乙酸镁。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 17

按与实施例 10 相同的方式进行各步骤,除了在实施例 10 中不再采用四丁醇钛而是采用参照实施例 1 所制备的催化剂,其量以钛原子计为 30mmol%。表 1 和 2 给出了结果。

15 实施例 18

按与实施例 10 相同的方式进行各步骤,除了在实施例 10 中不再采用四丁醇钛而是采用参照实施例 2 所制备的催化剂,其量以钛原子计为 30mmol%。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 19

20 按与实施例 10 相同的方式进行各步骤,除了在实施例 10 中在酯交换反应结束之后立即向反应体系中添加 0.009 重量份的磷酸三甲酯。表 1 和 2 给出了结果。

实施例 20

25 将按实施例 10 步骤所获得的料片采用挤出纺丝设备在 250℃下熔融,该设备所配备的喷丝嘴带有 36 个孔径为 0.27mm 的圆形喷丝孔,其纺丝生产率为 36g/min,纺出速度为 3600 米/min,然后将所得到的未拉伸纱线进送到配备了 60℃加热辊和 160℃板式加热器的拉伸处理设备中,并以 1.7 倍拉伸比进行拉伸处理,获得 83 分特/36 单丝拉伸纱。表 1 和 2 给出了结果。

30 实施例 21

将按实施例 10 步骤所获得的料片采用挤出纺丝设备在 250℃下熔融,该设备所配备的喷丝嘴带有 36 个孔径为 0.27mm 的圆形喷丝孔,

其纺丝生产率为 34g/min, 纺出速度为 2400 米/min, 并且在根本不进行卷绕的情况下将所得到的未拉伸纱线进送到配备了 60℃加热辊和 160℃板式加热器的拉伸处理设备中, 并以 1.7 倍拉伸比进行拉伸处理, 获得 83 分特/36 单丝拉伸纱。表 1 和 2 给出了结果。

5 对比实施例 1

按与实施例 1 相同的方式进行各步骤, 除了在实施例 1 中采用 0.0525 重量份四丁醇钛来进行酯交换反应而不采用四水合乙酸锰, 然后在未进行任何进一步添加的情况下进行聚合反应。表 1 给出了结果。

对比实施例 2

10 按与实施例 1 相同的方式进行各步骤, 除了在实施例 1 中四水合乙酸锰的添加量变为 0.0885 重量份。表 1 和 2 给出了结果。

对比实施例 3

按与实施例 6 相同的方式进行各步骤, 除了在实施例 6 中磷酸三甲酯的添加量变为 0.027 重量份。表 1 和 2 给出了结果。

15 对比实施例 4

按与实施例 10 相同的方式进行各步骤, 除了在实施例 10 中乙酸钾的添加量变为 0.0405 重量份。表 1 和 2 给出了结果。

对比实施例 5

20 按与实施例 10 相同的方式进行各步骤, 除了在实施例 10 中磷酸三甲酯的添加量变为 0.027 重量份。表 1 和 2 给出了结果。

(表1)

聚 合 物													
	(1)		(2)		(3)	(4)	(5)	(6)	PM	(7)	(8)	(9)	(10)
	种类	mmole%	种类	mmole% (11)									
实施例1	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	-	66	0.0	0.75	0.23	2.0	6.8
实施例2	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	-	66	0.0	0.75	0.23	2.1	4.9
	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	3											
实施例3	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TMT	30	-	-	-	66	0.0	0.75	0.25	2.1	6.5
实施例4	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TPO	30	-	-	-	66	0.5	0.75	0.26	2.0	6.0
实施例5	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TPI	30	12.5	-	-	66	0.5	0.75	0.24	2.1	6.2
实施例6	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	12.5	-	-	66	0.5	0.75	0.23	2.0	5.9
实施例7	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	-	66	0.5	0.75	0.24	2.1	4.8
	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	3											
实施例8	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	-	66	0.0	0.75	0.23	2.0	6.8
实施例9	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	-	66	0.0	0.75	0.23	2.0	6.8
实施例10	KOAc	25	TBT	30	-	51	-	-	0.0	0.75	0.21	2.1	6.6
实施例11	KOAc	15	TBT	30	-	31	-	-	0.0	0.75	0.22	2.0	5.0
实施例12	Na(OAc) ₂ ·3H ₂ O	25	TBT	30	-	51	-	-	0.0	0.75	0.23	2.1	6.0
实施例13	LiOAc	25	TBT	30	-	9	-	-	0.0	0.75	0.22	1.9	5.5

实施例 14	RbOAc	25	TBT	30	-	111	-	-	0.0	0.75	0.24	2.1	7.2
实施例 15	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	25	TBT	30	-	-	52	-	0.0	0.75	0.23	2.2	6.0
实施例 16	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	32	-	0.0	0.75	0.21	2.0	5.6
实施例 17	KOAc	25	TMT	30	-	51	-	-	0.0	0.75	0.22	2.1	6.7
实施例 18	KOAc	25	TPO	30	-	51	-	-	0.0	0.75	0.20	2.1	6.8
实施例 19	KOAc	25	TBT	30	12.5	51	-	-	0.5	0.75	0.21	1.9	5.5
实施例 20	KOAc	25	TBT	30	-	51	-	-	0.0	0.75	0.21	2.1	6.6
实施例 21	KOAc	25	TBT	30	-	51	-	-	0.0	0.75	0.21	2.1	6.6
(11)	TBT	30	-	-	-	-	-	-	-	0.75	0.21	2.0	5.1
(11)	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	70	TBT	30	-	-	-	185	0.0	0.75	0.25	2.1	10.5
(14)	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	37.5	-	-	66	1.5	0.75	0.22	2.0	5.5
(15)	KOAc	70	TBT	30	-	142	-	-	0.0	0.75	0.25	2.1	10.5
(16)	KOAc	25	TBT	30	37.5	51	-	-	1.5	0.75	0.22	2.0	5.5

注释：表中缩略词各自的意义如下。

Mn(OAc)₂·4H₂O: 四水合乙酸锰

KOAc: 乙酸钾

LiOAc: 乙酸锂

Ca(OAc)₂·H₂O: 一水合乙酸钙

Co(OAc)₂·4H₂O: 四水合乙酸钴

NaOAc·3H₂O: 三水合乙酸钠

RbOAc: 乙酸铷

Mg(OAc)₂·4H₂O: 四水合乙酸镁

DPG:	一缩二丙二醇
TBT:	四丁醇钛
TMT:	四丁醇钛-偏苯三酸酐以 1/2 摩尔比的反应产物
TP0:	四丁醇钛-苯基膦酸以 1/2 摩尔比的反应产物
TPI:	四丁醇钛-苯基次膦酸以 1/2 摩尔比的反应产物
5	(1) 表示“酯交换反应催化剂”
	(2) 表示“聚合反应催化剂”。
	(3) 表示“磷酸三甲酯”。
	(4) 表示“碱金属元素含量”。
10	(5) 表示“碱土金属元素含量”。
	(6) 表示“锰元素含量”。
	(7) 表示“特性粘度”。
	(8) 表示“DPG 含量”。
	(9) 表示“环状二聚物含量”。
15	(10) 表示“结晶后颜色”。
	(11) 表示“以钛原子计”。
	(12) 表示“对比实施例 1”。
	(13) 表示“对比实施例 2”。
	(14) 表示“对比实施例 3”。
20	(15) 表示“对比实施例 4”。
	(16) 表示“对比实施例 5”。

(表2)

	拉伸纱						织物耐光性		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	b 色值		
	m/min	倍数		dtex	cN/dtex	%	(7)	(8)	(9)
实施例 1	2400	1.7	0.72	83	3.1	40	2.7	2.9	0.2
实施例 2	2400	1.7	0.71	83	3.0	42	2.3	2.6	0.3
实施例 3	2400	1.7	0.71	83	2.9	41	2.6	2.9	0.3
实施例 4	2400	1.7	0.72	83	3.1	40	2.5	3.0	0.5
实施例 5	2400	1.7	0.71	83	3.2	43	2.4	3.0	0.6
实施例 6	2400	1.7	0.72	83	3.0	40	2.4	3.0	0.6
实施例 7	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.1	2.8	0.7
实施例 8	3600	1.2	0.71	83	3.1	42	2.8	3.0	0.2
实施例 9	2400	1.7	0.71	83	3.0	43	2.7	3.0	0.3
实施例 10	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.6	2.7	0.1
实施例 11	2400	1.7	0.72	83	3.0	42	2.4	2.7	0.3
实施例 12	2400	1.7	0.71	83	2.9	41	2.3	3.3	1.0
实施例 13	2400	1.7	0.72	83	3.1	40	2.3	3.4	1.1
实施例 14	2400	1.7	0.71	83	3.2	43	3.0	2.7	-0.3
实施例 15	2400	1.7	0.72	83	3.0	40	2.0	3.0	1.0
实施例 16	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.1	3.3	1.2
实施例 17	2400	1.7	0.72	83	3.0	41	2.7	2.8	0.1

实施例18	2400	1.7	0.72	83	3.0	39	2.5	2.8	0.3
实施例19	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.3	2.6	0.3
实施例20	3600	1.2	0.71	83	3.1	42	2.7	2.8	0.1
实施例21	2400	1.7	0.71	83	3.0	43	2.7	2.9	0.2
(10)	2400	1.7	0.73	83	3.3	42	2.2	4.7	2.5
(11)	2400	1.7	0.71	83	2.9	39	5.6	5.8	0.2
(12)	2400	1.7	0.72	83	3.1	41	2.5	4.7	2.2
(13)	2400	1.7	0.71	83	2.9	39	5.6	5.8	0.2
(14)	2400	1.7	0.72	83	3.1	41	2.5	4.7	2.2

注释:

- (1) 表示“纺丝速度”。
- (2) 表示“拉伸比”。
- (3) 表示“特性粘度”。
- (4) 表示“纤度”。
- (5) 表示“拉伸强度”。
- (6) 表示“拉伸长度”。
- (7) 表示“光照射之前”。
- (8) 表示“光照射之后”。
- (9) 表示“照射前后的增量”。
- (10) 表示“对比实施例1”。
- (11) 表示“对比实施例2”。
- (12) 表示“对比实施例3”。
- (13) 表示“对比实施例4”。
- (14) 表示“对比实施例5”。

工业应用性

本发明所提供的聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯能够改善聚(对苯二甲酸丙二酯)基聚酯的耐光性并且由于成型条件比如制纱条件未受严格限制从而适宜制造出满足各种需要的成型产品。本发明具有显著

5 的工业应用价值。