



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101568683 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 04

(21) 申请号 200880001148. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 08. 27

D06P 1/52 (2006. 01)

(30) 优先权数据

D06M 15/507 (2006. 01)

293053/2007 2007. 11. 12 JP

D06M 15/53 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

D06P 1/613 (2006. 01)

2009. 05. 20

D06P 3/54 (2006. 01)

D06M 101/32 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

审查员 魏强

PCT/JP2008/065797 2008. 08. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02009/063680 JA 2009. 05. 22

(73) 专利权人 日华化学株式会社

地址 日本福井县

(72) 发明人 细田正昭 林正敏

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈昕

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

聚酯类纤维材料用染色性改进剂

(57) 摘要

本发明的聚酯类纤维材料用染色性改进剂，其中含有：由含具有磺酸盐基的二元酸 15 ~ 65 摩尔%的二元酸成分与含有分子量 900 ~ 3500 的聚乙二醇的二元醇成分缩聚得到的聚酯共聚物，所述聚酯共聚物是分子量 3000 ~ 30000、分子中以 10 ~ 40 质量%的量含有聚氧化乙烯链的聚酯共聚物；以及，选自苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物及高级醇氧化烯加成物的至少 1 种化合物。聚酯类纤维材料在染色时的聚酯低聚物的附着所引起的问题与染料污染或外来杂质污染问题能够得到解决。

1. 聚酯类纤维材料用染色性改进剂,其特征在于含有:(A)由含磺酸盐基的二元酸 15~65 摩尔%的二元酸成分与含有分子量 900~3500 的聚乙二醇的二元醇成分缩聚得到的聚酯共聚物,所述聚酯共聚物是分子量 3000~30000、分子中以 10~40 质量%的量含有聚氧化乙烯链的聚酯共聚物;以及 (B)选自苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物及高级醇氧化烯加成物的至少 1 种化合物,

其中,选自苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物及高级醇氧化烯加成物的至少 1 种化合物 (B) 的合计质量与聚酯共聚物 (A) 的质量之比为 1 : 0.5~10。

聚酯类纤维材料用染色性改进剂

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯类纤维材料以及聚酯类纤维材料与其他纤维材料的复合材料所构成的聚酯类纤维材料适用的染色性改进剂。

背景技术

[0002] 在聚酯类纤维材料以及聚酯类纤维材料与其他纤维材料的复合材料构成的聚酯类纤维材料进行染色时,起因于聚酯低聚物的问题、染料污染问题、外来杂质污染问题等频繁发生。

[0003] 聚酯类纤维材料,通常可在 100 ~ 140℃ 的高温条件下染色,此时聚酯低聚物从聚酯类纤维材料洗脱至纤维表面或染色浴中,不仅在纤维表面而且也在染色机本体及热交换器等染色机上附着,故所得到的纤维制品的质量显著降低,或成为染色工序的升温及冷却操作难以控制等故障的原因。

[0004] 所谓染料污染问题是指,当把染色前未进行充分精炼的聚酯类纤维材料投入染色浴内时,附着在纤维材料上的各种油剂、糊剂及石蜡等洗脱至染色浴内,结果导致染料的分散性降低而发生凝聚,染料凝聚物附着在纤维制品上。另外,在未进行充分精炼的聚酯类纤维材料上,当进行染色时,还产生颜色不均的所谓均染性问题。

[0005] 另外,所谓外来杂质污染问题,是指在染色浴同浴中,用耐光改进剂及防火剂等功能性赋予剂进行处理时,未被纤维材料吸尽的功能性赋予剂残留在纤维表面上而产生的污染。

[0006] 为了解决上述低聚物产生的问题,此前已知有往染色浴中或染色后的还原洗涤浴中添加染色性改进剂的方法等。

[0007] 例如,特开 2000-154466 号公开了如下内容:把聚氧化乙烯苯乙烯基苯醚的磺酸盐、以及丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物等含羧基的聚合物及其盐构成的低聚物去除剂,添加至染色浴中,防止低聚物的附着产生的故障的方法。

[0008] 特开 2001-159083 号公开了如下内容:往染色浴中添加含有选自膦酸螯合剂、膦酸盐类螯合剂、聚羧酸类螯合剂及聚羧酸盐类螯合剂的 1 种或 2 种以上作为有效成分的染色助剂,降低聚酯分解物不良影响的方法。

[0009] 另外,特开 2001-295136 号公开了如下内容:把含有多元醇的氧化烯加成物与烷基或烯基脂肪酸的酯化物,或多元醇的氧化烯加成物与含这些烷基或烯基脂肪酸的天然动植物油脂通过酯交换反应得到的酯化物的低聚物去除剂,在染色工序添加至染色浴中,防止低聚物洗脱的方法。但是,实际的情况是,即使通过添加这些低聚物去除剂及防止剂,聚酯低聚物去除效果也低,特别是在酸性浴中得不到充分的低聚物去除效果。

[0010] 另外,针对染料污染问题,此前提出有往染色浴中添加精炼剂的方法。作为精炼剂,一般采用高级醇的氧化烯加成物,但这些物质在酸性浴中的精炼效果小,并且在高温下有阻碍染料分散性的倾向,故现状是不能充分抑制染料污染问题。针对外来杂质污染问题,并用的功能性药剂通过各种阴离子类表面活性剂使其分散,以谋求在染色浴中被稳定化,

但问题仍未得到解决。

发明内容

[0011] 本发明提供：在上述聚酯类纤维材料以及聚酯类纤维材料与其他纤维材料的复合材料构成的纤维材料的染色工序，通过添加至染色浴中，可以解决聚酯低聚物的附着引起的各种问题，以及染料污染及外来杂质污染问题的聚酯类纤维材料用染色性改进剂。

[0012] 本发明人等为了解决上述问题进行悉心研究的结果发现，把由含具有磺酸盐基的二元酸特定量的二元酸成分与含聚乙二醇特定量的二元醇成分进行缩聚的聚酯共聚物，与苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物及 / 或高级醇氧化烯加成物并用，可以解决染色工序中低聚物的附着引起的问题以及染料污染及外来杂质污染问题，基于该见解，完成本发明。

[0013] 即，本发明提供聚酯类纤维材料用染色性改进剂，其特征在于含有：由含具有磺酸盐基的二元酸 15 ~ 65 摩尔%的二元酸成分与含分子量 900 ~ 3500 的聚乙二醇的二元醇成分进行缩聚得到的分子量 3000 ~ 30000、分子中以 10 ~ 40 质量%的量含有聚氧化乙烯链的聚酯共聚物，与选自苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物及 / 或高级醇氧化烯加成物的至少 1 种。

[0014] 本发明的聚酯类纤维材料用染色性改进剂，由于含有的聚酯共聚物与聚酯纤维的亲水性优良，与作为另一成分的仅单独使用苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物及 / 或高级醇氧化烯加成物的场合相比，通过协同效果的作用，纤维表面残留的聚酯低聚物，以及油剂及糊剂、耐光改进剂及防火剂等功能性药剂能够被组入。

[0015] 另外，该聚酯共聚物，由于具有控制分子量的从聚酯纤维易脱离的特性，因此，聚酯共聚物以及油剂及糊剂、耐光改进剂及防火剂等功能性药剂等能够保持在水中。

[0016] 另外，本发明的染色性改进剂，由于聚酯共聚物具有磺酸基，所以，不发生在纤维材料及染色机上再附着，适于在染色工序中使用。

具体实施方式

[0017] 下面对本发明的最佳方案加以说明，但本发明又不受这些方案的限定，可以理解为在本发明的精神与实施范围内作种种变形是可能的。

[0018] 本发明的聚酯类纤维材料用染色性改进剂，其特征在于含有：(A) 由含具有磺酸盐基的二元酸 15 ~ 65 摩尔%的二元酸成分与含分子量 900 ~ 3500 的聚乙二醇成分的二元醇成分缩聚成的聚酯共聚物；以及 (B) 选自苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物及高级醇氧化烯加成物的 1 种以上化合物。

[0019] 用于合成本发明中使用的聚酯类共聚物的、具有磺酸盐基的二元酸，优选的可以举出，磺基对苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸、4-磺基邻苯二甲酸的金属盐及这些的二甲酯、二乙酯、二苯酯等的酯衍生物。在这里，作为金属盐，可以举出锂盐、钠盐、钾盐、镁盐，特别钠盐、钾盐是优选的。

[0020] 另外，这些具有磺酸盐基的二元酸，在二元酸成分中的含量处于 15 ~ 65 摩尔%的范围。具有磺酸盐基的二元酸，当在二元酸成分中低于 15 摩尔%时，聚酯低聚物、溶剂、糊剂、功能性赋予剂的去除性恶化。这认为是由于当磺酸基的含量少时，聚酯低聚物、溶剂、糊剂、功能性赋予剂的分散性恶化，对纤维材料发生再附着所致。另一方面，当大于 65 摩尔%

时,聚酯共聚物的缩聚反应变得困难。

[0021] 用于共聚的二元酸成分中含有的、具有磺酸盐基的二元酸以外的二元酸,可以举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、二苯基二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸、 β -羟基乙氧基安息香酸、对-羟基安息香酸等芳香族羧酸,己二酸、癸二酸、马来酸、琥珀酸等脂肪族羧酸,这些的酸酐、或这些与低级醇或丙三醇类的酯衍生物也可以使用。

[0022] 另外,用于合成上述聚酯共聚物的另一原料二元醇成分,是含有分子量 900 ~ 3500 的聚乙二醇。当聚乙二醇的分子量低于 900 时,聚酯低聚物、溶剂、糊剂、功能性赋予剂的去除性有变差的倾向,当分子量大于 3500 时,分散染料的分散性有变差的倾向。然而,在上述聚酯共聚物中,来自上述聚乙二醇的聚氧化乙烯链含有 10 ~ 40 质量%。当聚氧化乙烯链含量低于 10 质量%时,聚酯低聚物、溶剂、糊剂、功能性赋予剂等的去除性有变差的倾向,另一方面,当聚氧化乙烯链含量高于 40 质量%时,分散染料的分散性不足以及染色加工中的起泡性增高等故障的原因有增大的倾向。

[0023] 聚酯共聚物的合成中使用的二元醇成分中含有的聚乙二醇以外的二元醇,优选乙二醇,但其他的碳原子数 3 以上的亚烷基二醇、新戊二醇、双酚 A、双酚 S 等脂肪族、芳香族的二醇化合物等也可以采用。

[0024] 另外,本发明的染色性改进剂中使用的聚酯共聚物,分子量为 3000 ~ 30000。在本发明中,当分子量小于 3000 时,聚酯低聚物、溶剂、糊剂、功能性赋予剂的去除性有下降的倾向,这可认为是聚酯共聚物对聚酯类纤维材料的亲和性降低所致。另外,当分子量大于 30000 时,染色性改进剂在聚酯类纤维材料中的残留量增加,对后面的加工工序有产生不良影响之虑。

[0025] 含有满足上述具有磺酸盐基的二元酸的含量、来自分子量 900 ~ 3500 聚乙二醇的聚氧化乙烯链的含量及分子量的聚酯共聚物的本发明的染色性改进剂,其特征在于,从聚酯类纤维材料的聚酯低聚物、溶剂、糊剂、功能性赋予剂的去除性优良,在聚酯类纤维材料及染色机上的再附着减少。

[0026] 对本发明使用的聚酯共聚物的制造方法未作特别限定,可采用酯交换法、直接聚合法等现有采用的方法来进行制造。

[0027] 还有,本发明中的分子量是指重均分子量,采用凝胶渗透色谱法,仪器: HLC-8120(Tosoh Corp. 制造),柱: GF310HQ(Shodex 社制造),移流相采用 50% (v/v) 乙腈/水,以聚苯乙烯磺酸钠作为标准物质进行测定。

[0028] 本发明的染色性改进剂,除上述聚酯共聚物外,还含有选自苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物及/或高级醇氧化烯加成物的 1 种以上化合物。

[0029] 在本发明中,苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物,可以是一苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物、二苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物、三苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物等的聚苯乙烯化(2 ~ 10 摩尔)的苯酚氧化烯加成物。还有,苯乙烯的加成摩尔数,为了对聚酯纤维的亲和水良好,1 ~ 5 摩尔是优选的。另外,在高级醇氧化烯加成物中,为了对聚酯纤维的亲和水良好,高级醇优选碳原子数 8 ~ 18 的高级醇。高级醇为饱和的或不饱和的任何一种均可。

[0030] 即使在上述苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物及高级醇氧化烯加成物的任何一种中,加成形态,优选环氧乙烷的单独加成或环氧乙烷与环氧丙烷的无规或嵌段加成。当为环氧乙烷与环氧丙烷的加成物时,全部氧化烯链中环氧乙烷单位所占的比例为 60 ~ 100 质量%

是优选的。当环氧乙烷单位所占的比例低于 60 质量%时,对油剂的去除性有下降的倾向。另外,氧化烯的加成摩尔数,任何一种优选 4 ~ 30 摩尔,更优选 4 ~ 20 摩尔。当加成摩尔数低于 4 摩尔时,溶剂、糊剂、功能性赋予剂的去除性有恶化的倾向,另一方面,当大于 30 摩尔时,氧化烯的加成物中疏水基的影响变小,对聚酯纤维及油剂的亲和性有下降的倾向。上述氧化烯加成物可采用现有公知的方法进行制造。

[0031] 在本发明中,当上述苯乙烯化的苯酚氧化烯加成物及高级醇氧化烯加成物的合计质量为 1 时,聚酯共聚物的质量优选以 0.5 ~ 10、更优选 1 ~ 10 混合,可以得到染色性改进剂。此时,作为溶剂,也可添加水或水与低级醇的混合溶剂。

[0032] 作为适用本发明的染色性改进剂的聚酯类纤维材料,可以举出由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚三亚甲基对苯二甲酸酯及这些的共聚物所构成的聚酯纤维材料,以及这些聚酯纤维材料与其他合成纤维材料或天然纤维材料、再生纤维材料的复合纤维材料,作为形态,可以举出丝、针织物、织物、无纺布等。

[0033] 在这些聚酯类纤维材料染色时,把本发明的聚酯类纤维材料染色性改进剂添加至染色浴中使用。染色性改进剂的用量,可根据纤维材料及染料种类或目的性能加以适当调整。作为染色方法,优选液流染色、筒子纱染色、经轴染色、奥氏染色 (Obermaier clyeing)、高压喷射染色等浸渍染色法,只要能达到本发明的目的即可,对其方法未作特别限定。

[0034] 下面,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0035] 合成例 1

[0036] 往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g (0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g (0.4 摩尔)、乙二醇 57g、分子量 1000 的聚乙二醇 86g 及醋酸锌 0.1g,于氮气氛围气下边搅拌边加热约 3 小时从 150℃升温至 230℃,进行酯交换反应,把甲醇蒸出体系外。然后,添加钛酸四丁酯 0.1g,缓慢减压,使内部压力达到约 10kPa,于 250℃反应 2 小时,得到聚酯共聚物 314g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 27 质量%,分子量为 12000。

[0037] 合成例 2

[0038] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 155.2g (0.8 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 59.2g (0.2 摩尔)、乙二醇 58g、分子量 2000 的聚乙二醇 131g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 340g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 38 质量%,分子量为 22000。

[0039] 合成例 3

[0040] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 135.8g (0.7 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 88.8g (0.3 摩尔)、乙二醇 54g、分子量 1000 的聚乙二醇 136g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 350g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 38 质量%,分子量为 5000。

[0041] 合成例 4

[0042] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 97g (0.5 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 148g (0.5 摩尔)、乙二醇 61g、分子量 2000 的聚乙二醇 38g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 280g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含

量为约 13 质量%，分子量为 9000。

[0043] 合成例 5

[0044] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 77.6g(0.4 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 177.6g(0.6 摩尔)、乙二醇 60g、分子量 1000 的聚乙二醇 39g 及醋酸锌 0.1g 以外，与合成例 1 同样进行操作，得到聚酯共聚物 290g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 13 质量%，分子量为 3000。

[0045] 合成例 6

[0046] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、乙二醇 61g、分子量 3000 的聚乙二醇 83g 及醋酸锌 0.1g 以外，与合成例 1 同样进行操作，得到聚酯共聚物 315g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 26 质量%，分子量为 18000。

[0047] 合成例 7

[0048] 除往反应器内加入 1,8-萘二羧酸 129.6g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、乙二醇 57g、分子量 1000 的聚乙二醇 85g 及醋酸锌 0.1g 以外，与合成例 1 同样进行操作，得到聚酯共聚物 343g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 24 质量%，分子量为 25000。

[0049] 合成例 8

[0050] 除往反应器内加入马来酸酐 58.8g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、乙二醇 58g、分子量 1000 的聚乙二醇 68g 及醋酸锌 0.1g 以外，与合成例 1 同样进行操作，得到聚酯共聚物 267g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 25 质量%，分子量为 7000。

[0051] 合成例 9

[0052] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、1,4-丁二醇 83g、分子量 1000 的聚乙二醇 83g 及醋酸锌 0.1g 以外，与合成例 1 同样进行操作，得到聚酯共聚物 337g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 24 质量%，分子量为 10000。

[0053] 合成例 10

[0054] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、新戊二醇 96g、分子量 1000 的聚乙二醇 83g 及醋酸锌 0.1g 以外，与合成例 1 同样进行操作，得到聚酯共聚物 350g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 23 质量%，分子量为 28000。

[0055] 合成例 11

[0056] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、双酚 S 的环氧乙烷 2 摩尔加成物 310g、分子量 1000 的聚乙二醇 83g 及醋酸锌 0.1g 以外，与合成例 1 同样进行操作，得到聚酯共聚物 564g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 14 质量%，分子量为 30000。

[0057] 合成例 12

[0058] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钾盐 124.8g(0.4 摩尔)、乙二醇 57g、分子量 1000 的聚乙二醇 86g 及醋酸锌 0.1g 以外，

与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 320g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 26 质量%,分子量为 13000。

[0059] 合成例 13

[0060] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、磺基对苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、乙二醇 57g、分子量 1000 的聚乙二醇 86g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 314g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 27 质量%,分子量为 13000。

[0061] 合成例 14

[0062] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、磺基对苯二甲酸二甲酯·钾盐 124.8g(0.4 摩尔)、乙二醇 57g、分子量 1000 的聚乙二醇 86g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 320g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 26 质量%,分子量为 14000。

[0063] 合成例 15

[0064] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、4-磺基邻苯二甲酸二乙酯·钠盐 129.6g(0.4 摩尔)、乙二醇 57g、分子量 1000 的聚乙二醇 86g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 297g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 28 质量%,分子量为 8000。

[0065] 合成例 16

[0066] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、4-磺基邻苯二甲酸二乙酯·钾盐 136.0g(0.4 摩尔)、乙二醇 57g、分子量 1000 的聚乙二醇 86g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 303g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 27 质量%,分子量为 9000。

[0067] 比较合成例 1

[0068] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 174.6g(0.9 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 29.6g(0.1 摩尔)、乙二醇 58g、分子量 1000 的聚乙二醇 74g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 272g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 26 质量%,分子量 20000。

[0069] 比较合成例 2

[0070] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 58.2g(0.3 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 207.2g(0.7 摩尔)、乙二醇 60g、分子量 2000 的聚乙二醇 90g 及醋酸锌 0.1g,于氮气氛围气下边搅拌边加热约 3 小时从 150℃升温至 230℃,进行酯交换反应,把甲醇蒸出体系外。然后,添加钛酸四丁酯 0.1g,缓慢减压,使内部压力达到约 30kPa 时停止搅拌,不能继续进行其后的反应。

[0071] 比较合成例 3

[0072] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、乙二醇 56g、分子量 800 的聚乙二醇 83g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 310g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 26 质量%,分子量为 9000。

[0073] 比较合成例 4

[0074] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、乙二醇 61g、分子量 4000 的聚乙二醇 83g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 315g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 26 质量%,分子量为 12000。

[0075] 比较合成例 5

[0076] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、乙二醇 62g、分子量 2000 的聚乙二醇 24g 及醋酸锌 0.1g,于氮气氛围气下边搅拌边加热约 3 小时从 150℃升温至 230℃,进行酯交换反应,把甲醇蒸出体系外。然后,添加钛酸四丁酯 0.1g,缓慢减压,使内部压力达到约 40kPa 时停止搅拌,不能继续进行其后的反应。

[0077] 比较合成例 6

[0078] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、乙二醇 49g、分子量 1000 的聚乙二醇 218g 及醋酸锌 0.1g 以外,与合成例 1 同样进行操作,得到聚酯共聚物 438g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 48 质量%,分子量 16000。

[0079] 比较合成例 7

[0080] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、乙二醇 57g、分子量 1000 的聚乙二醇 83g 及醋酸锌 0.1g,于氮气氛围气下边搅拌边加热约 3 小时从 150℃升温至 230℃,进行酯交换反应,把甲醇蒸出体系外。然后,添加钛酸四丁酯 0.1g,缓慢减压,使内部压力达到约 30kPa 时终止反应,进行冷却,得到聚酯共聚物 312g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 26 质量%,分子量 2300。

[0081] 比较合成例 8

[0082] 除往反应器内加入对苯二甲酸二甲酯 116.4g(0.6 摩尔)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯·钠盐 118.4g(0.4 摩尔)、乙二醇 57g、分子量 1000 的聚乙二醇 83g 及醋酸锌 0.1g,于氮气氛围气下边搅拌边加热约 3 小时从 150℃升温至 230℃,进行酯交换反应。然后,添加钛酸四丁酯 0.1g,缓慢减压,使内部压力达到约 9kPa 时,于 250℃反应 5 小时,得到聚酯共聚物 311g。所得到的聚酯共聚物的聚氧化乙烯链含量为约 26 质量%,分子量 34000。

[0083] 这些聚酯共聚物的合成结果汇总于表 1。

[0084] 表 1

[0085]

	磺酸盐基成分 / 全部二元酸成分中 (摩尔%)	聚氧化乙烯链的含量 (质量%)	分子量
合成例 1	40	27	12000
合成例 2	20	38	22000
合成例 3	30	38	5000

合成例 4	50	13	9000
合成例 5	60	13	3000
合成例 6	40	26	18000
合成例 7	40	24	25000
合成例 8	40	25	7000
合成例 9	40	24	10000
合成例 10	40	23	28000
合成例 11	40	14	30000
合成例 12	40	26	13000
合成例 13	40	27	13000
合成例 14	40	26	14000
合成例 15	40	28	8000
合成例 16	40	27	9000
比较合成例 1	10	26	20000
比较合成例 2	70	25	不能继续反应
比较合成例 3	40	26	9000
比较合成例 4	40	26	12000
比较合成例 5	40	9	不能继续反应
比较合成例 6	40	48	16000
比较合成例 7	40	26	2300
比较合成例 8	40	26	34000

[0086] 实施例 1

[0087] 把合成例 1 的聚酯共聚物 20g、三苯乙烯化苯酚环氧乙烷 10 摩尔加成物 10g 及水 70g 进行混合,得到染色性改进剂。

[0088] 实施例 2

[0089] 把合成例 1 的聚酯共聚物 20g、三苯乙烯化苯酚环氧乙烷 20 摩尔加成物 10g 及水

70g 进行混合,得到染色性改进剂。

[0090] 实施例 3

[0091] 把合成例 1 的聚酯共聚物 20g、月桂醇环氧乙烷 7 摩尔加成物 10g 及水 70g 进行混合,得到染色性改进剂。

[0092] 实施例 4、5

[0093] 除用合成例 2 的聚酯共聚物 20g 代替合成例 1 的聚酯共聚物 20g 以外,与实施例 1、2 进行同样操作,得到染色性改进剂。

[0094] 实施例 6

[0095] 把合成例 2 的聚酯共聚物 20g、油醇环氧乙烷 8 摩尔加成物 10g 及水 70g 进行混合,得到染色性改进剂。

[0096] 实施例 7 ~ 20 及比较例 1 ~ 8

[0097] 除用合成例 3 ~ 16 及比较合成例 1 ~ 8 的聚酯共聚物 20g 代替合成例 1 的聚酯共聚物 20g 以外,与实施例 1 进行同样操作,得到染色性改进剂。

[0098] 比较例 9

[0099] 配制三苯乙烯化苯酚环氧乙烷 10 摩尔加成物的 30 质量%水分散液,用作染色性改进剂。

[0100] 比较例 10

[0101] 配制月桂醇环氧乙烷 7 摩尔加成物的 30 质量%水分散液,用作染色性改进剂。

[0102] 比较例 11

[0103] 用水作染色性改进剂。

[0104] 比较例 12

[0105] 把合成例 1 的聚酯共聚物 30g 与水 70g 进行混合,用作染色性改进剂。

[0106] 所得到的染色性改进剂的评价按下法进行。

[0107] 低聚物去除性试验

[0108] 为了比较染色时的低聚物去除效果,采用实施例 1 ~ 20 或比较例 1、3、4、6 ~ 12 的染色性改进剂,把采用下列条件染色的聚酯缎纹织物 (satin woven fabrics) 用 1,4-二噁烷提取,测定该提取物在 286nm 的 UV 吸光度,算出布帛每 1g 的低聚物附着量。结果示于表 2。

[0109] 染色浴

[0110] 染料 :C. I. 分散蓝 79 1% o. w. f.

[0111] 80%醋酸 1g/L

[0112] 分散均染剂 :NICCA SUNSOLT RM-340E (日华化学 (株) 制造)

[0113] 1g/L

[0114] 染色性改进剂 1g/L

[0115] 染色温度 × 时间 : 130℃ × 30 分钟

[0116] 浴比 = 1 : 15

[0117] 精炼性 (scourability) 试验 (染料防污性试验)

[0118] (1) 为了比较染色时的精炼性,采用实施例 1 ~ 20 或比较例 1、3、4、6 ~ 12 的染色性改进剂,在下列条件下染色的聚酯针织原坯布 (knit greiges),用乙醚进行抽取。于

105℃干燥该抽取物残渣,于干燥器中放置冷却后测定质量,算出聚酯针织原坯布的油脂成分(质量%)。油脂成分愈多精炼性愈高。

[0119] (2) 为了比较染色时的精炼性,在聚酯针织原坯布上各滴 2 滴 (0.2g) 丙烯酸糊剂(互应化学工业(株)制造,“PLUSSIZE”-96)、石蜡(日本精蜡(株)制造,“PARAFFIN WAX 155° F”的 20 质量%水分散物),然后,于 160℃加热固化 1 分钟,采用实施例 1~20 或比较例 1、3、4、6~10 的染色性改进剂,于下列条件染色后,用肉眼观察斑点部位的染色情况,斑点去除性:○(无斑点),△(稍有斑点),×(有斑点)。还有,当丙烯酸糊剂或石蜡残留时,斑点部分的染色浓。评价结果示于表 2。

[0120] 染色浴

[0121] 染料:C. I. 分散红 60 0.2% o. w. f.

[0122] 80%醋酸 1g/L

[0123] 分散均染剂:NICCA SUNSOLT RM-340E(日华化学(株)制造)

[0124] 1g/L

[0125] 染色性改进剂 1g/L

[0126] 染色温度×时间: 130℃×20 分钟

[0127] 浴比=1:15

[0128] 防外来杂质污染性试验

[0129] 为了比较染色时的防外来杂质污染性,采用 COLOR-PET(日本染色机械制造),在其支持器上卷绕实施过精炼的聚酯针织物,上下用橡胶带固定,添加实施例 1~20 或比较例 1、3、4、6~12 的染色性改进剂,再添加作为功能性赋予剂的耐光改进剂或防火剂,以下列条件染色后,肉眼观察聚酯针织物上残留的外来杂质污染程度,外来杂质污染程度:○(无污染),△(稍有污染),×(有污染)。结果示于表 2。

[0130] 染色浴

[0131] 染料:C. I. 分散红 167 0.1% o. w. f.

[0132] 80%醋酸 1g/L

[0133] 分散均染剂:NICCA SUNSOLT RM-340E(日华化学(株)制造)

[0134] 1g/L

[0135] 功能性赋予剂

[0136] 耐光改进剂:SANLIFE LP-240(日华化学(株)制造) 6% o. w. f.

[0137] 或

[0138] 防火剂:NIKKAFINON HFT-4000GT(日华化学(株)制造)

[0139] 15% o. w. f.

[0140] 染色性改进剂 1g/L

[0141] 染色温度×时间: 130℃×30 分钟

[0142] 浴比=1:30

[0143] 表 2

[0144]

	低聚物附着量 (mg/g)	精炼性试验			防止外来污染物性	
		油脂成分 (%)	丙烯酸糊剂斑点	石蜡斑点	耐光改良剂	防火剂
实施例 1	4.8	0.06	O	O	O	O
实施例 2	3.2	0.06	O	O	O	O
实施例 3	7.4	0.08	O	O	O	O
实施例 4	5.3	0.07	O	O	O	O
实施例 5	4.5	0.07	O	O	O	O
实施例 6	7.8	0.08	O	O	O	O
实施例 7	6.0	0.08	O	O	O	O
实施例 8	6.1	0.07	O	O	O	O
实施例 9	13.0	0.09	O	O	O	O
实施例 10	10.3	0.07	O	O	O	O
实施例 11	6.8	0.08	O	O	O	O
实施例 12	6.1	0.08	O	O	O	O
实施例 13	6.0	0.08	O	O	O	O
实施例 14	5.8	0.07	O	O	O	O
实施例 15	6.2	0.07	O	O	O	O
实施例 16	5.8	0.07	O	O	O	O
实施例 17	5.2	0.07	O	O	O	O
实施例 18	6.8	0.08	O	O	O	O
实施例 19	6.1	0.07	O	O	O	O
实施例 20	6.4	0.07	O	O	O	O
比较例 1	24.8	0.2	Δ	Δ	×	×
比较例 3	25.7	0.23	×	×	Δ	Δ
比较例 4	18.5	0.15	Δ	O	O	O
比较例 6	26.5	0.14	Δ	O	O	×
比较例 7	28.0	0.17	×	×	×	×
比较例 8	9.5	0.14	O	O	O	O
比较例 9	28.8	0.25	×	×	×	×
比较例 10	29.0	0.23	×	×	×	×
比较例 11	29.0	1.41	×	×	×	×
比较例 12	9.7	0.10	Δ	O	O	O

[0145] 染料分散性试验

[0146] 为了比较染色时的染料分散性,采用 CARAPET(日本染色机械制造),在其支持器上卷绕实施过精炼的聚酯针织物,上下用橡胶带固定,添加实施例 1~20 或比较例 1、3、4、6~12 的染色性改进剂,以下列条件染色后,肉眼观察聚酯针织物上残留的壳体斑点(casingspots)程度,染料分散性分为 5 级(无壳体斑点)~1 级(壳体斑点多)进行评价。结果示于表 3。

[0147] 染色浴

[0148] 染料:C. I. 分散红 167 2% o. w. f.

[0149] 80%醋酸 1g/L

[0150] 分散均染剂:NICCA SUNSOLT RM-340E(日华化学(株)制造)

- [0151] 1g/L
 [0152] 染色性改进剂 1g/L
 [0153] 染色温度 × 时间 : 115℃ × 1 分钟
 [0154] 浴比 = 1 : 30

[0155] 残留性试验

[0156] 为了比较染色性改进剂对染色布的残留性,在与上述低聚物去除性试验同样的染色条件下,把染色过的聚酯缎纹织物于 120℃ × 1 分钟干燥后,于 180℃ × 30 秒钟进行加热处理。然后,冷却至室温后,往织物上滴加 1 滴水,测定水滴完全从织物表面渗透的时间。可以判断愈无吸水性,染色性改进剂愈无残留。结果示于表 3。

[0157] 加工适应性试验

[0158] 为了比较加工适应性,采用高温高压液流染色机:MINI-JET D-100((株)Texam 技研制造),在添加实施例 1 ~ 20 或比较例 1、3、4、6 ~ 12 的染色性改进剂的下述条件处理浴中,放入聚酯茧绸(pongee),以 3℃ / 分钟的速度升温时达到 60 ~ 130℃ 的发泡状态,与染色性改进剂为水的比较例 11 时相比加以评价。评价分 3 级:○(与比较例 11 同等),△(较比较例 11 发泡多),×(较比较例 11 发泡显著多),发泡少者判断为良好。结果示于表 3。

[0159] 处理浴

- [0160] 80%醋酸 1g/L
 [0161] 分散均染剂:NICCA SUNSOLT RM-340E(日华化学(株)制造)
 [0162] 1g/L
 [0163] 染色性改进剂 1g/L
 [0164] 浴比 = 1 : 30
 [0165] 表 3

[0166]

	染料分散性	残留性(秒)	加工适性
实施例 1	5	180 <	○
实施例 2	5	180 <	○
实施例 3	5	180 <	○
实施例 4	5	180 <	○
实施例 5	5	180 <	○
实施例 6	5	180 <	○
实施例 7	5	180 <	○
实施例 8	5	180 <	○
实施例 9	5	180 <	○

实施例 10	5	180 <	○
实施例 11	5	180 <	○
实施例 12	5	180 <	○
实施例 13	5	180 <	○
实施例 14	5	180 <	○
实施例 15	5	180 <	○
实施例 16	5	180 <	○
实施例 17	5	180 <	○
实施例 18	5	180 <	○
实施例 19	5	180 <	○
实施例 20	5	180 <	○
比较例 1	5	180 <	○
比较例 3	5	180 <	○
比较例 4	2	180 <	△
比较例 6	2	180 <	×
比较例 7	5	180 <	○
比较例 8	5	30	○
比较例 9	2	180 <	○
比较例 10	2	180 <	○
比较例 11	5	180 <	○
比较例 12	5	180 <	○

[0167] 如表 2、表 3 的结果所示,本发明的实施例染色性改进剂,对染色性无影响,可以减少低聚物引起的故障以及染料污染及外来杂质污染的问题,另外,加工时发泡也少,具有优良的加工性。

[0168] 产业上的利用可能性

[0169] 如采用本发明的染色性改进剂,可以得到无低聚物及染料污染及外来杂质污染物

的附着的加工缺点,具有良好质量的纤维制品,由于加工时发泡也少、加工时故障少,可经济地进行纤维制品的染色加工等。