



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772681 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201210398824. X

(22) 申请日 2012. 10. 19

(71) 申请人 东丽纤维研究所(中国)有限公司

地址 226009 江苏省南通市经济技术开发区
新开南路 58 号

(72) 发明人 成娟 李旭 望月克彦

(51) Int. Cl.

C08G 63/692(2006. 01)

C08L 67/02(2006. 01)

D01F 6/84(2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种共聚酯及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种具有优异耐水解性和阻燃性能的共聚酯及其制备方法和用途。该共聚酯链段中主要含有对苯二甲酸结构单元、乙二醇结构单元、2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇结构单元和由反应型磷系阻燃剂形成的结构单元。该共聚酯由对苯二甲酸二甲酯、乙二醇和 2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇先进行酯交换反应, 然后在酯交换反应后期或聚合反应前期添加磷系阻燃剂, 在酯交换反应阶段还可以添加催化剂锑化合物或钛化合物、碱金属化合物和调色剂醋酸钴; 在缩聚反应阶段添加稳定剂磷化合物。本发明的共聚酯不仅具有优异的阻燃耐加水分解性, 其色调、耐光性也优良, 可以应用于制备纤维、树脂及薄膜。

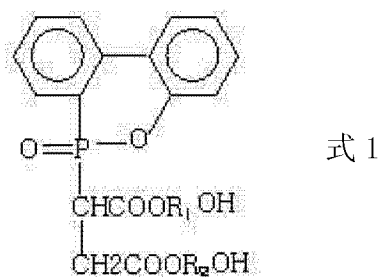
1. 一种共聚酯,其特征是:

(1) 共聚酯链段中主要含有对苯二甲酸结构单元、乙二醇结构单元和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇结构单元,其中构成共聚酯的二元醇成分中,2,2-二甲基-1,3-丙二醇结构单元的含量为 2.0 ~ 80.0mol%;

(2) 共聚酯链段中含有由反应型磷系阻燃剂形成的结构单元,相对于共聚酯总量,该结构单元的含量以磷元素计为 2000ppm ~ 20000ppm。

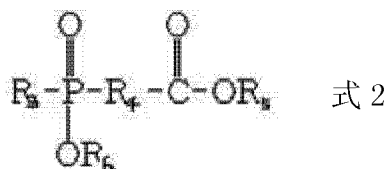
2. 根据权利要求 1 所述的共聚酯,其特征是:构成共聚酯的二元醇成分中,2,2-二甲基-1,3-丙二醇结构单元的含量为 4.0 ~ 60.0mol%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯,其特征是:所述反应型磷系阻燃剂的结构式如式 1 所示,



式 1 中 R_1 、 R_2 分别为碳原子数为 1 ~ 10 的直链亚烷基。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯,其特征是:所述反应型磷系阻燃剂的结构式如式 2 所示,



式 2 中 R_3 是碳原子数 1 ~ 6 的烷基或碳原子数 6 ~ 9 的芳基, R_4 是碳原子数 1 ~ 6 烷基; R_5 和 R_6 分别为氢基、羟基或碳原子数 2 ~ 4 的亚烷基,不同时为氢基。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯,其特征是:

(1) 共聚酯中含有相对于共聚酯总量 100 ~ 1000ppm 的锑元素或相对于聚酯总量 0.5 ~ 30ppm 的钛元素;

(2) 共聚酯中含有相对于共聚酯总量 0 ~ 50ppm 的碱金属元素和相对于共聚酯总量 0 ~ 50ppm 的钴元素。

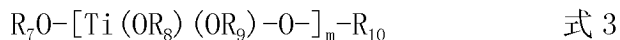
6. 一种权利要求 1 所述共聚酯的生产方法,其特征是:该方法包括以下步骤:

(1) 将对苯二甲酸二甲酯、乙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇进行酯交换反应得到小分子聚合物,其中对苯二甲酸二甲酯比上乙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇总量的摩尔比为 1:1.8 ~ 2.5,2,2-二甲基-1,3-丙二醇占乙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇总量的 2.0 ~ 80.0mol%;酯交换反应温度为 220 ~ 250℃,酯交换时间为 2 ~ 6 小时;

(2) 在酯交换反应后期或聚合反应阶段添加以磷元素计相当于最终共聚酯总量 2000 ~ 20000ppm 的如式 1 或式 2 所示的磷系阻燃剂,在高真空、温度 260 ~ 290℃下缩聚反应得到共聚酯。

7. 根据权利要求 6 所述共聚酯的生产方法,其特征是:在酯交换反应阶段添加催化剂锑化合物或钛化合物、碱金属化合物和调色剂醋酸钴;在缩聚反应阶段添加稳定剂磷化合物。

8. 根据权利要求 7 所述共聚酯的生产方法,其特征是:所述锑化合物是三氧化二锑、五氧化二锑、醋酸锑中的一种或几种;所述钛化合物的结构式如式 3 所示:



其中 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 分别为碳原子数为 2 ~ 10 的烷基或苯基,可以相同也可以不同, m 为 1 ~ 6 的整数。

9. 一种权利要求 1 所述共聚酯在制备纤维、树脂及薄膜中的应用。

一种共聚酯及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐水解阻燃共聚酯及其生产方法和用途。

背景技术

[0002] 聚酯产品特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯由于其优异的性能广泛应用于制造纤维及其制品的领域,已经成为世界上化纤行业产量最大的产品。随着人类对生活质量要求的提高和对自身保护意识的增强,对聚酯产品的要求也越来越高,特别是使用安全性方面的要求,如要求聚酯产品具有良好的阻燃性能,在着火的情况下则不会给人类带来更大的灾害。

[0003] 目前使用的阻燃技术主要有后加工技术、共聚、共混等。后加工技术主要对聚酯纤维或聚酯织物进行涂层处理等,但是存在阻燃效果不持久的缺点,并且对产品的染色、手感等方面产生影响。

[0004] 中国专利 02817032.6 公开了将 PET 与含溴类阻燃剂共混得到阻燃 PET 的方法,但是含溴阻燃剂在燃烧过程中会产生有毒烟雾,对人体有害。虽然其他非卤素阻燃剂也可用于与聚酯共混制备阻燃聚酯,但是共混是对聚酯的二次加工,需要额外对产品的生产增加成本。

[0005] 中国专利 00804393.0、02109909.X 均公开了在缩聚阶段加入有机磷系共聚单体从而得到共聚型阻燃聚酯的方法,但是由于阻燃剂聚酯中磷酸酯类结构单元的存在容易水解,导致阻燃聚酯在制成纤维后的难以进行加工处理,特别是高温染色带来了很大的困难。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种阻燃性能好、耐水解性能优异的具有共聚酯及其制备方法,该共聚酯可应用于纤维、树脂及薄膜领域。

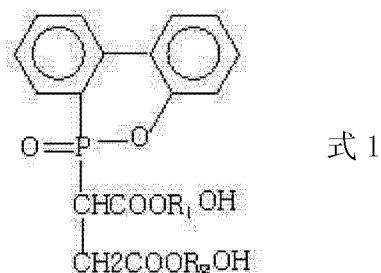
[0007] 本发明的技术解决方案是:

一种共聚酯,该共聚酯链段中主要含有对苯二甲酸结构单元、乙二醇结构单元和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇结构单元,其中构成共聚酯的二元醇成分中,2,2-二甲基-1,3-丙二醇结构单元的含量为 2.0~80.0mol%;该共聚酯链段中还含有由反应型磷系阻燃剂形成的结构单元,相对于共聚酯总量,该结构单元的含量以磷元素计为 2000ppm~20000ppm。

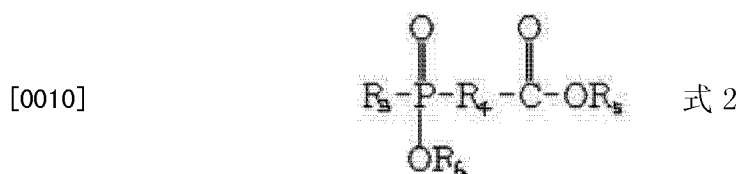
[0008] 本发明所述构成共聚酯的二元醇成分为乙二醇结构单元和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇结构单元。2,2-二甲基-1,3-丙二醇结构单元带有侧链,能够改善共聚酯的结晶和非晶形态,使结晶区部分微晶化、降低非晶区部分的活性,从而降低聚合物材料在高温高湿环境下的活动性,进而提高共聚酯的耐水解性。在构成共聚酯的二元醇成分中,2,2-二甲基-1,3-丙二醇结构单元的含量为 2.0~80.0mol%。在此范围内,既可以保留共聚酯本身的特性,也能提高共聚酯的染色性和耐水解性能。若共聚酯醇成分中该结构单元含量大于 80mol%,则共聚酯的结晶性能变差;若共聚酯醇成分中该结构单元含量小于 2mol%,则对共

聚酯的性能没有改善效果。本发明优选该结构单元的含量为 4 ~ 60mol%。

[0009] 上述反应型磷系阻燃剂可以是如式 1 所示的物质,也可以是如式 2 所示的物质:



式 1 中 R_1 、 R_2 分别为碳原子数为 1 ~ 10 的直链亚烷基。



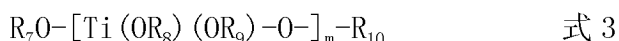
式 2 中 R_3 是碳原子数 1 ~ 6 的烷基或碳原子数 6 ~ 9 的芳基, R_4 是碳原子数 1 ~ 6 烷基; R_5 和 R_6 分别为氢基、羟基或碳原子数 2 ~ 4 的亚烷基,不同时为氢基。

[0011] 本发明所述聚酯链段中含有如式 1 或式 2 所示结构的阻燃剂形成的结构单元时,聚酯的阻燃效果优异。虽然上述两个结构单元中存在容易水解的基团(如磷酸酯基),但是由于聚酯链段中还含有 2,2-二甲基-1,3-丙二醇结构单元,该结构单元可以通过改善聚酯的结晶和非晶形态从而有效提高聚酯的耐水解性。

[0012] 相对于共聚酯总量,由反应型磷系阻燃剂形成的结构单元的含量以磷元素计为 2000ppm ~ 20000ppm,优选 4000ppm ~ 10000ppm。当共聚酯中来自反应型磷系阻燃剂的磷元素含量低于 2000ppm 时,共聚酯的阻燃性不好;当共聚酯中来自反应型磷系阻燃剂的磷含量高于 20000ppm 时,共聚酯的熔点低,生产成本高。

[0013] 本发明所述共聚酯中还优选含有相对于共聚酯总量 100 ~ 1000ppm 的锑元素或相对于聚酯总量 0.5 ~ 30ppm 的钛元素,相对于共聚酯总量 0 ~ 50ppm 的碱金属元素和相对于共聚酯总量 0 ~ 50ppm 的钴元素。

[0014] 所述锑元素来自于催化剂三氧化二锑、无氧化二锑或醋酸锑,钛元素来自于如式 3 所示的催化剂钛化合物,



其中 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 分别为碳原子数为 2 ~ 10 的烷基或苯基,可以相同也可以不同, m 为 1 ~ 6 的整数。

[0015] 上述碱金属元素为钾、钠、锂中的一种或几种,来自于醋酸锂、醋酸钠或醋酸钾;钴元素来自于调色剂醋酸钴。

[0016] 本发明所述共聚酯的生产方法包括如下步骤:

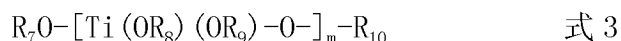
(1) 将对苯二甲酸二甲酯、乙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇进行酯交换反应得到小分子聚合物,其中对苯二甲酸二甲酯比上乙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇总量的摩尔比为 1:1.8 ~ 2.5,2,2-二甲基-1,3-丙二醇占乙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇总量的 2.0 ~ 80.0mol%;酯交换反应温度为 220 ~ 250℃,酯交换时间为 2 ~ 6 小时;

(2) 在酯交换反应后期或聚合反应阶段添加以磷元素计相当于最终共聚酯总量 2000 ~ 20000ppm 的如式 1 或式 2 所示的磷系阻燃剂, 在高真空、温度 260 ~ 290℃ 下缩聚反应得到共聚酯。

[0017] 磷系阻燃剂可以在酯交换反应后期或缩聚反应阶段添加, 优选在缩聚反应阶段加入。其添加量优选以磷元素计相当于最终共聚酯总量的 4000ppm ~ 10000ppm。

[0018] 本发明还优选在酯交换反应阶段添加催化剂锑化合物或钛化合物、碱金属化合物和调色剂醋酸钴; 在缩聚反应阶段添加稳定剂磷化合物。

[0019] 所述催化剂锑化合物为三氧化二锑、无氧化二锑或醋酸锑, 催化剂钛化合物的结构式如式 3 所示,



其中 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 分别为碳原子数为 2 ~ 10 的烷基或苯基, 可以相同也可以不同, m 为 1 ~ 6 的整数。

[0020] 所述碱金属化合物为醋酸锂、醋酸钠、醋酸钾中一种或几种, 稳定剂磷化合物为三甲基亚磷酸酯、三乙基亚磷酸酯、亚磷酸三苯酯、3,9-双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷(PEP-36, 旭电化社制造)、二乙基苯基亚磷酸二酯、二辛基苯基亚磷酸二酯、四(2,4-二叔丁基苯基)[1,1-联苯]-4,4'-二基双亚磷酸二酯(P-EPQ; Ciba Specialty Chemicals 社制造)、四(2,4-二叔丁基-5-甲基苯基)[1,1-联苯]-4,4'-二基双亚磷酸二酯(GSY-P101, 大崎工业社制造)、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(Adekastab PEP24G, 旭电化社制造)、三丁基磷酸酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、二乙基苯基膦酸酯、二丁基苯基膦酸酯、二辛基苯基膦酸酯等三价亚磷酸酯类化合物或五价磷酸酯类化合物。

[0021] 在不影响本发明所述共聚酯的阻燃性能与耐水解性的前提下, 在共聚酯反应中还可以添加常规抗氧化剂、抗紫外剂、荧光增白剂、耐热剂等。

[0022] 本发明的共聚酯不仅具有优异的阻燃耐加水分解性, 其色调、耐光性也优良。该共聚酯的极限氧指数 LOI 为 30 以上, 共聚酯切片在 155℃、0.46MPa 的水蒸气条件下处理 6h 前后的 $\Delta COOH$ 为 50eq/t 以下。该共聚酯可以应用于制备纤维、树脂及薄膜。

[0023] 本发明所涉及的各项指标的测定方法如下:

(1) 色调 L/b 值

按国标 GB/T 14190-1993 测定。

[0024] (2) 极限氧指数

将聚酯切粒, 纺成纱线, 经针织, 洗涤, 碱减量处理之后, 测试其极限氧指数(LOI)测试。极限氧指数的测试方法按照 GB5454-1997。

[0025] (3) 耐光色牢度

测试方法按照 GB/T8427-2008 纺织品色牢度试验耐人造光色牢度氙弧, 耐光色牢度分为三级以下、三级、三级以上、四级以下、四级、四级以上等, 级数越高, 耐光色牢度越好。

[0026] (4) 耐水解性指标 $\Delta COOH$

取一定量共聚酯粒料置于密封的耐水解处理体系, 在 155℃、0.46MPa 的水蒸气条件下处理 6h, 然后将处理后的样品进行干燥再测定其末端羧基, 比较处理前后聚酯切片末端羧基的变化, 以加水分解前后的末端羧基差来表征耐加水分解性能, $\Delta COOH$ 越小越好。

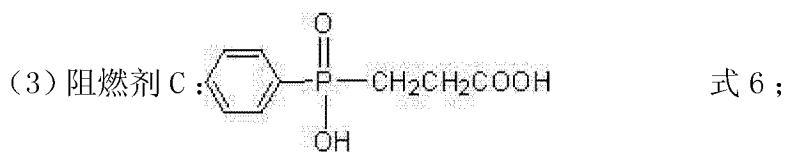
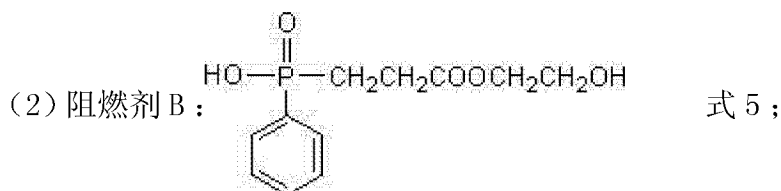
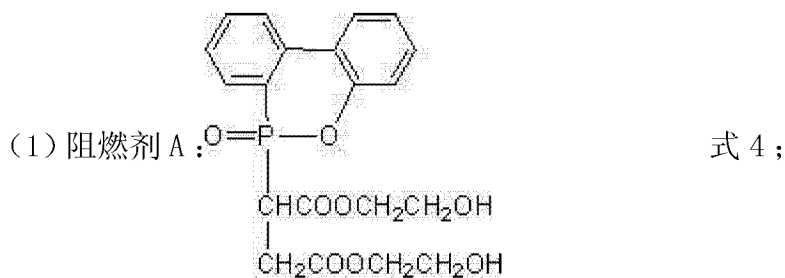
[0027] (5) DEG 含量

将 1g 聚酯加入 3ml 乙醇胺中,在 240℃ 条件下溶解,然后用 4~5g 对苯二甲酸中和至中性,在气相色谱中进行测试。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0029] 本发明所涉及的部分物质的化学式及简写如下所示:



(4) 钛酸四丁酯:简写 TBT;

(5) 乙二醇:简写 EG;

(6) 2,2-二甲基-1,3-丙二醇:简写 NPG。

[0030] 实施例 1

将一定量的对苯二甲酸二甲酯、乙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇加入第一反应槽,其中苯二甲酸二甲酯比上乙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇总量的摩尔比为 1:2.0, 2,2-二甲基-1,3-丙二醇占乙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇总量的 4mol%,同时在第一反应槽中还添加催化剂三氧化二锑、醋酸钴和碱金属化合物醋酸锂,进行 4~6 小时的反应。将得到的反应产物移入第二反应槽,加入以磷元素计相当于最终共聚酯总量 6000ppm 的反应型磷化合物阻燃剂 A,20 分钟后开始减压、升温,温度由 250℃ 升至 290℃、压力降至 40Pa,90 分钟后达到最终反应温度、压力。到达一定的搅拌程度后,向反应体系导入氮气回至常压,停止聚合反应。聚合物呈条状吐出,在水槽中冷却后切片。

[0031] 测试所得共聚酯切片中各元素及结构的含量,并测试共聚酯的 b 值、耐水解性指标 Δ COOH,将共聚酯按照通常的方法纺丝后制成织物,测试其 LOI 和耐光色牢度,具体数值见表 1 和表 2。

[0032] 实施例 2~13

改变反应过程中各物质及其添加量,方法同实施例 1 制备共聚酯。各参数及测试数据见表 1 和表 2。

[0033] 比较例 1

在聚合阶段添加阻燃剂 C,其他同实施例 1 制备共聚酯。各参数及测试数据见表 1 和表 2。

[0034] 比较例 2

改变 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的添加量,其他同实施例 1 制备共聚酯。各参数及测试数据见表 1 和表 2。

[0035] 比较例 3

不添加 2,2-二甲基-1,3-丙二醇,其他同实施例 1 制备共聚酯。各参数及测试数据见表 1 和表 2。

[0036] 比较例 4

仅添加少量的阻燃剂,其他同实施例 1 制备共聚酯。各参数及测试数据见表 1 和表 2。

附表 1

	酯EG+NPG 摩尔比	配方									
		催化剂		热稳定剂		醋酸钴 Co/ppm	醋酸锂 Li/ppm	NPG占EG与 NPG总量 mol%	阻燃剂磷化合物		
		种类	添加量 Sb/ppm	种类	添加量 P/ppm				种类	添加量 P/ppm	
实施例1	1:2	Sb ₂ O ₃	Sb/334	—	—	20	34	4	阻燃剂 A	6000	
实施例2	1:2	Sb ₂ O ₃	Sb/334	—	—	20	34	40	阻燃剂 B	6000	
实施例3	1:2	Sb ₂ O ₃	Sb/334	—	—	20	34	80	阻燃剂 B	6000	
实施例4	1:1.9	Sb ₂ O ₃	Sb/334	—	—	20	34	20	阻燃剂 B	10000	
实施例5	1:1.9	Sb ₂ O ₃	Sb/334	—	—	20	68	20	阻燃剂 A	6000	
实施例6	1:2.4	Sb ₂ O ₃	Sb/334	—	—	20	34	20	阻燃剂 B	4000	
实施例7	1:2.4	TBT	Ti/8	—	—	50	34	20	阻燃剂 A	6000	
实施例8	1:2	TBT	Ti/8	—	—	50	34	4	阻燃剂 B	8000	
实施例9	1:2	TBT	Ti/8	—	—	50	34	20	阻燃剂 A	10000	
实施例10	1:2	TBT	Ti/8	—	—	20	34	20	阻燃剂 A	6000	
实施例11	1:2	TBT	Ti/8	磷酸三甲酯	25	50	34	20	阻燃剂 A	6000	
实施例12	1:2	TBT	Ti/8	磷酸三甲酯	50	50	34	20	阻燃剂 B	6000	
实施例13	1:2	TBT	Ti/8	磷酸三甲酯	50	50	34	20	阻燃剂 B	4000	
比较例1	1:2	Sb ₂ O ₃	Sb/334	—	—	20	34	20	阻燃剂 C	6000	
比较例2	1:2	Sb ₂ O ₃	Sb/334	—	—	20	34	95	阻燃剂 B	6000	
比较例3	1:2	Sb ₂ O ₃	Sb/334	—	—	50	—	—	阻燃剂 A	6000	
比较例4	1:2	Sb ₂ O ₃	Sb/334	—	—	20	34	20	阻燃剂 B	900	

附表 2

	元素含量					NPG 结构单元占 EG 和 NPG 结构单元总量 Mol%	性能				
	P ppm	Co ppm	Li ppm	Ti ppm	Sb ppm		DEG 含量 wt%	b 值	极限氧 指数	Δ COOH eq/t	耐光级数
实施例1	5984	19.3	32.8	—	328	3.9	2.06	4.8	30	48	四级以上
实施例2	5973	18.9	30.7	—	319	38.5	1.78	6.0	30	32	四级
实施例3	5969	17.3	31.3	—	309	75.4	2.13	5.8	31	19	四级以上
实施例4	9678	18.1	30.8	—	478	19.2	2.24	4.9	32	38	四级
实施例5	5793	16.9	59.8	—	313	19.0	1.98	5.2	30	36	四级
实施例6	3872	17.5	31.2	—	318	18.9	2.54	6.1	32	35	四级
实施例7	6022	48.6	30.8	6.3	—	19.1	2.12	5.9	32	37	四级以上
实施例8	7831	44.2	31.2	6.5	—	3.8	2.32	6.0	33	47	四级
实施例9	9233	43.9	29.4	6.1	—	19.2	2.46	5.8	33	38	四级
实施例10	5832	17.4	29.3	17.3	—	19.0	2.39	5.8	31	36	四级
实施例11	5920	46.9	31.7	6.5	—	18.9	2.02	4.9	31	32	四级以上
实施例12	6056	45.3	29.9	7.0	—	19.1	1.98	3.2	33	30	四级以上
实施例13	3829	46.1	32.9	6.4	—	18.7	1.65	2.9	29	33	四级
比较例1	6083	18.9	28.7	—	309	19.2	3.26	5.1	25	37	四级
比较例2	5970	16.3	28.1	—	308	90.4	2.09	9.6	32	39	三级
比较例3	5935	47.3	—	—	316	0	3.12	8.3	31	150	三级
比较例4	865	17.3	29.1	—	320	19.2	2.65	6.9	22	34	四级