[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 63/688

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02806618.9

[43] 公开日 2004 年 8 月 4 日

[11] 公开号 CN 1518570A

[22] 申请日 2002.1.17 [21] 申请号 02806618.9
[30] 优先权
[32] 2001. 3.15 [33] US [31] 09/808,663
[86] 国际申请 PCT/US2002/004546 2002.1.17
[87] 国际公布 WO2002/074834 英 2002.9.26
[85] 进入国家阶段日期 2003.9.15
[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 J·F·段

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 磺基间苯二甲酸溶液及其相关工艺

[57] 摘要

公开了在一种二醇中生产一种部分酯化的 SIPA 例如碱金属磺基间苯二甲酸的工艺。该在一种二醇中的部分酯化 SIPA 可以用来与一种对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯和二醇的低聚物共聚。也公开了一种使用磷化合物控制可染色聚酯的颜色的工艺。进一步公开了一种在加工设备中使用镍或镍合金作为表面金属或氟聚合物表面的可染色聚酯生产工艺。

ISSN1008-4274

1. 一种工艺，包含任选地在催化量的一种酯化催化剂的存在下使一种碱金属 SIPA 与一种二醇合并产生一种混合物，和在足以进行部分酯化 SIPA 溶液生产的条件下加热所述混合物。

2. 按照权利要求 1 的工艺，其中，所述部分酯化 SIPA 溶液有 50～99%、较好 80～约 95%羧基在用所述二醇酯化的所述碱金属 SIPA 中。

3. 按照权利要求 1 或 2 的工艺，其中，所述催化剂包含或产生于一种化学式为 $Ti(OR)_4$ 的钛化合物，每个 R 独立地选自每个基团有 2～约 18 个碳原子的烷基、环烷基、烷芳基、烃基基团，且较好所述钛化合物是钛酸四异丙酯。

4. 按照权利要求 1、2、或 3 的工艺，其中，所述混合物加热到 140℃～190℃范围内的温度。

5. 一种工艺，包含使一种部分酯化 SIPA 在第一种二醇中的溶液与（1）一种包含羧基化合物和第二种二醇的混合物或者（2）一种有从所述羧基化合物和所述第二种二醇衍生的 2～约 100 个重复单元的低聚物，在能有效产生一种包含从所述 SIPA、所述第一种二醇、所述第二种二醇、和所述羧基化合物衍生的重复单元的聚合物的条件下接触，其中，所述第一种二醇和所述第二种二醇各自独立地是一种亚烷基二醇、一种聚亚烷基二醇、聚氧化烯二醇、或者其中两种或多种的组合。

6. 按照权利要求 5 的工艺，其中，所述第一种二醇和所述第二种二醇各自独立地是乙二醇、丙二醇、异丙二醇、丁二醇、1-甲基丙二醇、戊二醇、二甘醇、三甘醇、聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧丁烯二醇、或者其中两种或多种的组合；较好所述第一种二醇和所述第二种二醇各自是乙二醇或 1,3-丙二醇。

7. 按照权利要求 5 或 6 的工艺，其中，所述羧基化合物是对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、或其组合。

8. 按照权利要求 1～7 中任何一项的工艺，其中，所述部分酯化 SIPA 是部分酯化碱金属 5-磺基间苯二甲酸，且较好所述部分酯化 SIPA 是部分酯化 5-磺基间苯二甲酸钠、部分酯化 5-磺基间苯二甲酸锂、或其组合。

9. 一种工艺，包含在一种磷化合物和一种催化剂的存在下使一种

SIPA或部分酯化SIPA与要么(a)一种包含羰基化合物和第二种二醇的聚合混合物，要么(b)一种有从所述羰基化合物和所述第二种二醇衍生的2～约100个重复单元的低聚物，在能有效产生一种包含从所述SIPA、所述第一种二醇、所述第二种二醇、和所述羰基化合物衍生的重复单元的聚合物的条件下接触，其中

所述第一种二醇和所述第二种二醇各自独立地是一种亚烷基二醇、一种聚亚烷基二醇、聚氧化烯二醇、或者其中两种或多种的组合；

所述磷化合物是一种聚磷酸或其盐、一种膦酸酯、一种焦磷酸或其盐、一种焦亚磷酸或其盐、或者其中两种或多种的组合；且

所述磷化合物是与所述催化剂一起或分开地导入所述工艺中的。

10. 按照权利要求9的工艺，其中

所述聚磷酸有化学式 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$；所述膦酸酯选自 $(R^1O)_2P(O)ZCO_2R^1$、膦酸二（聚氧乙烯）羟基甲酯、及其组合组成的一组；$n\geq 2$；每个 R^1 独立地选自H、C_{1-4}烷基、及其组合组成的一组；且Z选自C_{1-5}亚烷基、C_{1-5}偏亚烷基、及其组合组成的一组；

所述SIPA选自下列组成的一组：5-磺基间苯二甲酸或其一酯、5-磺基间苯二甲酸钠或其一酯、5-磺基间苯二甲酸锂或其一酯、5-磺基间苯二甲酸二（2-羟基乙酯）钠、5-磺基间苯二甲酸二（2-羟基乙酯）锂、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠、5-磺基间苯二甲酸二甲酯锂、5-磺基间苯二甲酸二（3-羟基丙酯）钠、5-磺基间苯二甲酸二（3-羟基丙酯）锂、和其中两种或多种的组合；

所述羰基化合物是对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、或其组合；和

所述第一种二醇和所述第二种二醇各自独立地是乙二醇、丙二醇、异丙二醇、丁二醇、1-甲基丙二醇、戊二醇、二甘醇、三甘醇、聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧丁烯二醇、或者其中两种或多种的组合；较好所述第一种二醇和所述第二种二醇各自是乙二醇或1,3-丙二醇。

11. 按照权利要求9或10的工艺，其中，所述磷化合物是磷酸、磷酸钠、磷酸钾、亚磷酸、三聚磷酸钾、三聚磷酸钠、四聚磷酸钾、五聚磷酸钠、六聚磷酸钠、焦磷酸钾、焦亚磷酸钾、焦磷酸钠、焦亚磷酸钠、膦酸乙酯、膦酸丙酯、膦酸羟甲酯、膦酸二（聚氧乙烯）羟

基甲酯、膦酰乙酸甲酯、甲基膦酰乙酸乙酯、乙基膦酰乙酸甲酯、乙基膦酰乙酸乙酯、二甲基膦酰乙酸丙酯、二乙基膦酰乙酸甲酯、膦酰乙酸三乙酯、或者其中两种或多种的组合；且较好所述磷化合物是三聚磷酸钾、焦磷酸钾、膦酸二（聚氧乙烯）羟基甲酯、或膦酰乙酸三乙酯。

12. 按照权利要求 9、10、或 11 的工艺，其中，所述工艺包含使所述部分酯化 SIPA 与要么(a)所述聚合混合物要么(b)所述低聚物接触，且所述部分酯化 SIPA 是部分酯化碱金属 5-磺基间苯二甲酸，且较好所述部分酯化 SIPA 是部分酯化 5-磺基间苯二甲酸钠、部分酯化 5-磺基间苯二甲酸锂、或其组合。

13. 按照权利要求 9～12 中任何一项的工艺，其中，所述磷化合物是在所述接触之前、期间、或之后导入所述工艺中的。

14. 按照权利要求 9～13 中任何一项的工艺，其中，所述工艺产生一种聚合物，包含 85～99.1 mol%、较好 85～99.9 mol%从对苯二甲酸或对苯二甲酸酯衍生的重复单元和 0.1～15 mol%从 5-磺基间苯二甲酸钠或 5-磺基间苯二甲酸锂衍生的重复单元。

15. 按照权利要求 9～14 中任何一项的工艺，其中，所述工艺是在一种包含镍或镍合金表面或者氟聚合物表面的容器或工艺设备中进行的；较好所述镍或镍合金表面的组成包含要么（1）镍金属 Ni 99～100 wt%要么（2）Ni 25～85 wt%、Mo 0～30 wt%、Fe 0～50 wt%、Cu 0～33 wt%、Cr 0～24 wt%、Si 0～10 wt%、和痕量元素 Mn、Ti、Al、Co、W、Cb、V、Ta、P、和 S 中每一种 0～5 wt%，且所述氟聚合物是聚四氟乙烯、全氟烷氧基共聚物、全氟乙烯-丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯、全氟聚醚、聚偏二氟乙烯、氟硅酮、或者其中两种或多种的组合。

磺基间苯二甲酸溶液及其相关工艺

技术领域

本发明涉及磺基间苯二甲酸的部分酯化金属盐在一种二醇中的溶液的生产工艺，还涉及一种包含从磺基间苯二甲酸或其盐或其酯、一种羰基化合物、和一种二醇衍生的重复单元的聚合物的生产工艺，其中，可以使用一种磷化合物来改善聚合物性能。

背景技术

聚酯广泛用来制造纺织品纤维和瓶用树脂，而且可以通过使一种二醇例如乙二醇和一种羰基化合物例如对苯二甲酸二甲酯（DMT）或对苯二甲酸（TPA）化合来制造。例如，DMT 与一种二醇例如乙二醇在酯交换塔中反应，生成对苯二甲酸双乙二醇酯（“单体”）。该单体通过在一个或两个预聚合器、然后在一个最终聚合器或后缩聚反应器中的缩合反应进行聚合。TPA 可以与乙二醇在 60～80℃化合生成一种浆状物，随后把该浆状物注入一个酯化反应器中。在一个或两个（有两个时第一和第二）酯化反应器中，在 240～290℃的温度，生成聚合度小于 10 的线型低聚物。然后，该低聚物在一个或两个预聚合器、然后在最终聚合器或后缩聚反应器中，在 250℃～300℃的温度，进行聚合。

添加剂例如催化剂、稳定剂、去光剂、和有机调色剂，通常添加到酯化反应器前的 TPA 浆状物中、酯化反应器中、或预聚合器前的低聚物中。商业性聚酯工艺通常使用锑化合物作为缩聚催化剂、并使用磷化合物作为稳定剂。一般地参阅 Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, John Wiley, New York, 1994, Volume 10, 页 662-685 and Volume 19, 页 609-653。

然而，难以将一种染料物质掺合到这些聚酯中或上。因此，广泛使用包含从对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸、和二醇衍生的重复单元的共聚物，因为它们可以用来制作可用碱性染料染色的纤维或在水中可水解的聚酯。这样的共聚物简称为可阳离子染色（CD）聚酯、而且可以通过向 DMT 工艺的酯交换器中添加少量磺化间苯二甲酸金属盐或其酯例如磺基间苯二甲酸二甲酯钠（Na-DMSIP）粉末来生产。从 CD 共聚物制作的纤维在用碱性/阳离子染料染色时给出亮丽色调，也可以用分

散染料染成较深的色调。

美国专利 5,559,205 公开了一种向 DMT 工艺的单体管线中或者 TPA 工艺的低聚物管线或第二酯化反应器中添加全酯化 5-磺基间苯二甲酸二（2-羟基乙酯）钠（Na-SIPEG）或 5-磺基间苯二甲酸二（2-羟基乙酯）锂（Li-SIPEG）来制作可阳离子染色聚酯的工艺。

美国专利 6,075,115 公开了一种从 5-磺基间苯二甲酸钠（Na-SIPA）和 5-磺基间苯二甲酸锂（Li-SIPA）粉末制作 Na-SIPEG 溶液和 Li-SIPEG 溶液的工艺。为了使 Na-SIPA 和 Li-SIPA 充分酯化，使用了一种特殊钛催化剂，其中包含（1）一种钛化合物、一种溶解度促进剂、一种磷源、和任选地一种溶剂，或者（2）一种钛化合物、一种络合剂、一种磷源、和任选地一种溶剂、一种磺酸。该充分酯化的 Na-SIPEG 和 Li-SIPEG 溶液由卖主制造、然后装运给聚酯生产商。然后，将该溶液注入 DMT 工艺的单体管线、或者 TPA 工艺的低聚物管线或第二酯化反应器中来制作共聚酯。

这些工艺有若干缺点，包括（1）20% Na-SIPEG 溶液和 20% Li-SIPEG 溶液的成本高，因为需要单独的设施来从 Na-SIPA 或 Li-SIPA 粉末和乙二醇制备这些溶液；（2）这些 20%溶液的运输成本高；（3）为这些 20%溶液建立加热储罐、泵、和配管系统的投资成本高；（4）可阳离子染色聚酯生产商无法控制这些溶液的性质例如 DEG（二甘醇）、酸度、羧基基团、和浓度；和（5）在该溶液中生成二聚体和/或三聚体的倾向。

因此，目前需要发展一种工艺来生产更稳定且当冷却到室温、尤其在高浓度时不太可能形成固体的部分酯化 Na-SIPA 溶液和 Li-SIPA 溶液。本发明的一个优点是，该部分酯化的 Na-SIPA 和 Li-SIPA 溶液可以在临用于生产聚酯之前配制，因而显著降低了制造和运输成本。另一个优点是，该未酯化的羧基部分地加速该缩聚反应，从而提高了生产率。还有一个优点是，该溶液的性质可以较好地控制。一个进一步的优点是，产生较少的二聚体、三聚体、或四聚体、赋予一种更稳定的 Na-SIPA 或 Li-SIPA 溶液，和在所生成聚合物中更均匀的碱性染料部位分布。

此外，众所周知的是，磷酸通常用来控制聚酯均聚物的变色作用，但磷酸并不改善从对苯二甲酸和磺基间苯二甲酸衍生的共聚物的颜

色。因此，也有需要发展一种使用非酸性磷化合物来改善可染色聚酯的颜色的工艺。

进而，通常使用不锈钢或碳钢作为一种有从碱金属SIPA衍生的重复单元的聚合物的商业生产用工艺设备例如热交换器的表面金属。已经发现该生产期间生成的碱金属SIPA预聚物粘着到该工艺设备的金属表面上并降解或碳化成黑色固体，随后导致工艺堵塞，从而需要每1~4个月就停工清理堵塞管道。因而，也需要确认一种有从碱金属SIPA衍生的重复单元的聚合物的生产用工艺设备。

发明内容

公开一种可以用于在第一种二醇中生产部分酯化SIPA的工艺。该工艺包含接触一种SIPA以产生一种混合物，并在足以使该SIPA部分酯化的条件下加热该混合物，其中，该混合物任选地包含一种催化剂。

也公开一种可以用于控制一种可染色聚酯的颜色的工艺。该工艺包含任选地在一种磷化合物和/或一种催化剂的存在下使一种SIPA或部分酯化SIPA接触要么(a)一种包含羰基化合物和第二种二醇的聚合混合物要么(b)一种从羰基化合物和第二种二醇衍生的低聚物。

进一步公开一种可染色聚酯生产工艺。该工艺包含任选地在一种磷化合物和/或一种催化剂的存在下使一种SIPA或部分酯化SIPA接触要么(a)一种包含羰基化合物和第二种二醇的聚合混合物要么(b)一种从羰基化合物和第二种二醇衍生的低聚物，其中，该工艺是在一种有镍或镍合金作为表面金属或氟聚合物作为表面的容器或工艺设备中进行的。

具体实施方式

这里使用的“SIPA”这个首字母缩略语可以有化学式$(RO(O)C)_2ArS(O)_2OM$，其中，每个R可以相同或不同，而且是氢或一个含有1~约6个碳原子的烷基基团或者含有1~6个碳原子的羟烷基基团；Ar是一个亚苯基基团；且M是氢、一种碱金属、一种碱土金属、季铵或鏻、或者其中两种或多种的组合。较好的M是一种碱金属例如锂或钠。因此，除非另有专门指出，否则SIPA也可以包括部分酯化或全部酯化的那些。因而，除非另有专门指出，否则“SIPA”可以统指5-磺基间苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸碱金属盐、5-磺基间苯二甲酸酯、5-磺基间苯二甲酸碱金属盐酯、或者其中两种或多种的组合。例

如，Na-SIPA 和 Li-SIPA 分别指 5-磺基间苯二甲酸钠和 5-磺基间苯二甲酸锂，因为它们是专指的。也例如，专指的 Na-DMSIP 系指 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠。进一步例如，专指的 Na-SIPEG 和 Li-SIPEG 分别指在乙二醇中全酯化的 5-磺基间苯二甲酸钠和在乙二醇中全酯化的 5-磺基间苯二甲酸锂；专指的 Na-SIPPG 和 Li-SIPPG 分别指在丙二醇（1,3-丙二醇）中全酯化的 5-磺基间苯二甲酸钠和在丙二醇（1,3-丙二醇）中全酯化的 5-磺基间苯二甲酸锂。

类似地，除非另有专门指出，否则这里使用的“部分酯化 SIPA”这一术语系指部分酯化的 5-磺基间苯二甲酸、部分酯化的 5-磺基间苯二甲酸碱金属盐、部分酯化的 5-磺基间苯二甲酸酯、部分酯化的 5-磺基间苯二甲酸碱金属盐酯、或者其中两种或多种的组合。除另有指出，否则这里使用的“部分酯化”这一术语系指 SIPA 的总羧基中约 30～约 99 mol%、较好约 50～约 99 mol%、最好约 80～95 mol%的酯化。可以使用任何一种碱金属 SIPA 粉末。较好的碱金属 SIPA 是 Li-SIPA、Na-SIPA、或其组合。

SIPA 的实例包括但不限于 5-磺基间苯二甲酸；5-磺基间苯二甲酸碱金属盐例如 5-磺基间苯二甲酸钠（Na-SIPA）、5-磺基间苯二甲酸锂（Li-SIPA）；5-磺基间苯二甲酸的一酯或二酯；5-磺基间苯二甲酸碱金属盐的一酯或二酯，例如 5-磺基间苯二甲酸二（2-羟基乙酯）钠（Na-SIPEG）、5-磺基间苯二甲酸二（2-羟基乙酯）锂（Li-SIPEG）、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠（Na-DMSIP）、5-磺基间苯二甲酸二甲酯锂（Li-DMSIP）、5-磺基间苯二甲酸二（3-羟基丙酯）钠（Na-SIPPG）、5-磺基间苯二甲酸二（3-羟基丙酯）锂（Li-SIPPG）、和其中两种或多种的组合。

任何一种能使SIPA酯化的二醇都可以用来作为本发明的第一种二醇。较好的二醇每分子可以有 1～约 10、更好 1～约 8、更好 1～4 个碳原子，例如亚烷基二醇、聚亚烷基二醇、聚氧化烯二醇、或其组合。适用二醇的实例包括但不限于乙二醇、丙二醇、异丙二醇、丁二醇、1-甲基丙二醇、戊二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧丁烯二醇、及其中两种或多种的组合。当前最好的二醇是亚烷基二醇例如乙二醇或 1,3-丙二醇，因为用其生产的聚酯有范围广泛的工业用途。

一种碱金属 SIPA 可以以任何适用方式、在任何适用容器、釜罐、或反应器中与一种二醇合并，产生一种碱金属 SIPA-二醇混合物。该金属 SIPA 的数量可以是任何数量，只要该数量能产生所希望的部分酯化碱金属 SIPA 即可。一般来说，以该碱金属 SIPA-二醇混合物的总重量为基准，该金属 SIPA 可以在约 5～约 70 wt%、较好约 10～约 50 wt%、最好约 20～30 wt%的范围内存在。

可以向该碱金属 SIPA-二醇混合物中添加一种金属盐例如乙酸钠或乙酸锂二水合物，其数量为每 kg 碱金属 SIPA 约 0.2～约 200g、较好约 2～20g，以控制二甘醇的生成。呈浆状物形式的金属 SIPA-二醇混合物可以在约 60℃～约 250℃、较好约 100℃～约 200℃、最好约 140℃～190℃加热至少约 5 分钟、较好约 1～约 4 小时。水是一种副产物。水和二醇蒸气可以在冷凝器中冷凝或排入空气中、或流到水分离塔中。然后，所得到的溶液可以在相同温度或较低温度进一步加热。该溶液，无论是否进一步加热，都可以直接用于聚酯生产工艺中，例如，注入 DMT 工艺的单体管线或预聚器中、或者 TPA 工艺的低聚物管线或第二酯化反应器或预聚器中，如“发明背景”中所讨论的。

任选地，可以将一种催化剂例如一种含钛化合物导入该金属 SIPA-二醇混合物浆状物中（在该浆状物加热之前，期间或之后）或溶液中（同时形成或不断加热或冷却溶液）。如果催化剂是在该加热之前或期间导入的，则它可以加速该酯化反应。该催化剂也会加速缩聚反应，除非有抑制剂使之失活。也可以使用聚酯制造中常用的其它催化剂，例如钴、锑、锰、或锌催化剂。这些催化剂的描述在此予以省略，因为这样的催化剂是业内人士众所周知的。

该工艺中使用的较好钛化合物是有机钛化合物例如四烃氧化钛，也称之为钛酸四烷酯，因为它们是容易得到的而且有效的。适用四烃氧化钛的实例包括其化学式为 $Ti(OR^1)_4$ 的那些，式中每个 R^1 各自选自每个基团含有 1～约 30、较好 2～约 18、最好 2～12 个碳原子的烷基、环烷基、烷芳基、烃基，而且每个 R^1 可以相同或不同。最好的是四烃氧化钛，其中该烃氧基每个属于直链或支链烷基的基团含有 2～约 12 个碳原子，因为它们是相对不昂贵的、更容易得到的、而且能有效地形成该溶液。适用的四烃氧化钛包括但不限于四乙氧化钛、四丙氧化钛、四异丙氧化钛、四正丁氧化钛、四己氧化钛、四-2-乙基己氧化钛、

四辛氧化钛、和其中两种或多种的组合。这些四烃氧化钛是业内人士众所周知的。见例如美国专利 No. 6,066,714 和 No. 6,166,170，其说明书列为本文参考文献。商业上可得的有机钛化合物的实例包括但不限于 TYZOR®TPT 和 TYZOR®TBT（分别为钛酸四异丙酯和钛酸四正丁酯），可购自 E.I.du Pont de Nemours and Company（美国特拉华州威尔明顿）。

含钛组合物可以用业内人士已知的任何一种手段产生，例如以上讨论的 US 6,066,714 和 US 6,166,170 中公开的那些，为简明起见，其描述在此予以省略。

含钛组合物也可以包括但不限于从以上公开的一种钛化合物和以上公开的一种二醇在一种磷化合物的存在下制作的一种钛溶液。能使一种钛－二醇溶液稳定、即能防止该溶液凝胶化或沉淀的任何一种磷化合物都可以使用。当与一种聚酯催化剂一起使用时能产生与无这样的磷化合物时从一种催化剂产生的聚酯比较而言低黄度的聚酯的任何一种磷化合物都可以使用。适用磷化合物的实例包括但不限于聚磷酸或其盐、膦酸酯、焦磷酸或其盐、焦亚磷酸或其盐、和其中两种或多种的组合。该聚磷酸可以有化学式 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$，式中 $n\geq 2$。膦酸酯可以有化学式 $(R^2O)_2P(O)ZCO_2R^2$，式中每个 R^2 可以相同或不同而且可以独立地是 H、C_{1-4} 烷基或其组合，Z 是 C_{1-5} 亚烷基、C_{1-5} 偏亚烷基、或其组合，膦酸二（聚氧乙烯）羟甲酯，和其中两种或多种的组合。盐可以是碱金属盐、碱土金属盐、铵盐、或者其中两种或多种的组合。

适用磷化合物的说明性实例包括但不限于三聚磷酸钾、三聚磷酸钠、四聚磷酸钾、五聚磷酸钠、六聚磷酸钠、焦磷酸钾、焦亚磷酸钾、焦磷酸钠、焦磷酸钠十水合物、焦亚磷酸钠、膦酸乙酯、膦酸丙酯、膦酸羟甲酯、膦酸二（聚氧乙烯）羟甲酯、膦酰乙酸甲酯、甲膦酰乙酸乙酯、乙膦酰乙酸甲酯、乙膦酰乙酸乙酯、二甲膦酰乙酸丙酯、二乙膦酰乙酸甲酯、膦酰乙酸三乙酯、或者其中两种或多种的组合。

例如，一种含钛催化剂可以含有以上公开的一种聚磷酸的一种盐，有 0.001%～10%钛、50%～99.999%二醇、和 0%～50%水，全部为 wt%，其中，磷/钛的摩尔比是约 0.001:1～10:1。

该催化剂可以进一步包含一种助催化剂。助催化剂的实例包括但不限于钴/铝催化剂、锑化合物、及其组合。该钴/铝催化剂包含一种钴

盐和一种铝化合物，其中，铝/钴的摩尔比在 0.25:1～16:1 的范围内。该钴/铝催化剂公开于美国专利 No.5,674,801 中，其公开文书列为本文参考文献。

任选地，可以将消泡剂例如聚二甲基硅氧烷（或者其乳状液或溶液）导入该金属 SIPA－二醇混合物浆状物（在该浆状物加热之前、期间或之后）或溶液中（在溶液形成、继续加热或冷却的同时）。该消泡剂可以降低表面张力从而防止该浆状物或溶液起泡，而且当该溶液用于生产聚酯时能稳定随后的缩聚工艺。由于该消泡剂对业内人士来说是如此众所周知，因而为简便起见在此不予赘述。

按照本发明的另一种实施方案，一种工艺包含：任选地在一种磷化合物和/或一种催化剂的存在下，使要么(a)一种 SIPA 或部分酯化 SIPA 接触一种包含羰基化合物和第二种二醇的聚合混合物，要么(b)一种 SIPA 或部分酯化 SIPA 接触一种从羰基化合物和第二种二醇衍生的低聚物。

该磷化合物、催化剂、和部分酯化 SIPA 可以与以上公开的且其公开文书列为本文参考文献的那些相同。第二种二醇可以与第一种二醇相同，而且可以包括以上为第一种二醇公开的那些。当前较好的第二种二醇是乙二醇和 1,3-丙二醇。

按照本发明，该磷化合物可以在一种羰基化合物或其酯进行酯化或酯交换之前、期间或之后存在于该工艺中。类似地，它可以存在于缩聚阶段之前、期间、或之后。该磷化合物可以用来抑制一种含钛催化剂或其它催化剂或痕量元素例如锰、钴、锌、铝、铁、铅、硅的催化活性，以减少使用含钛催化剂或其它催化剂或痕量元素或兼而有之生产的聚酯的变色作用。该磷化合物可以在催化剂导入该聚酯反应工艺中之前与该催化剂例如钛、锑、锰、锌混合。替而代之，该磷化合物可以在该催化剂导入之前或之后单独导入该工艺中。

例如，在一种 TPA 工艺中，一种钛催化剂单独或与其它催化剂例如锑一起可以用来作为一种低聚物的缩聚催化剂。替而代之，一种含钛催化剂可以存在于酯交换器中以加速酯交换反应，或存在于酯化反应器中以加速该酯化反应。一般来说，含钛催化剂在缩聚反应中比在酯化或酯交换中更活泼。对于酯化或酯交换来说恰当的含钛催化剂水平，对于缩聚来说会是过量水平。当酯化反应器或酯交换反应器（酯

交换器）中存在的含钛催化剂对于缩聚来说过量时，或当有意用非含钛催化剂例如锑进行缩聚时，较好在酯化或酯交换之后用磷酸或以上公开的磷化合物（只有当你把以上的磷酸排除在外时才能改变）使该钛催化剂的一部或全部失活或受抑制，以避免该聚合物变色。

该聚合物中存在的含钛催化剂会在未来加工中引起降解和黄度增加。可以在聚合之后用所公开的磷化合物使该钛催化剂的一部或全部失活或受抑制，以避免该聚合物变色。

类似地，当使用锰、锌、钴、铝、硅、或其它催化剂作为酯化或酯交换催化剂和使用含钛催化剂作为缩聚催化剂时，可以在以上公开的磷化合物的存在下使这些催化剂失活。

当与一种二醇组合时能产生一种聚酯的任何一种羰基化合物都可以使用。这样的羰基化合物包括但不限于酸、酯、酰胺、酸酐、酰卤、有从一种酸衍生的重复单元的羧酸低聚物或聚合物的盐、或者其中两种或多种的组合。当前较好的酸是一种有机酸例如一种羧酸或其盐。一种羰基化合物例如 TPA 和二醇的低聚物有总共约 2～约 100、较好约 2～约 20 个从该羰基化合物和二醇衍生的重复单元。

该有机酸或其酯可以有化学式 R^3COOR^3，式中每个 R^3 独立地可以是（1）氢、（2）末端有羧酸基的烃氧基、或（3）烃基，其中，每个基团有 1～约 30 个、较好约 3～约 15 个碳原子，且每个基团可以是链烷基、链烯基、芳基、烷芳基、芳烷基、或者其中两种或多种的组合。当前较好的有机酸或其酯有化学式 $R^3O_2CACO_2R^3$，式中 A 是一个亚烷基、亚芳基、亚链烯基、或者其中两种或多种的组合，且 R^3 同上。每个 A 有约 2～约 30、较好约 3～约 25、更好约 4～约 20、最好 4～15 个碳原子。适用有机酸的实例包括但不限于对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸、戊二酸、草酸、马来酸、和其中两种或多种的组合。适用酯的实例包括但不限于己二酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、戊二酸二甲酯、和其中两种或多种的组合。

当前较好的有机二酸是对苯二甲酸或其酯对苯二甲酸二甲酯，因为用其生产的可染色聚酯有范围广泛的工业应用。

该羰基化合物和二醇在该催化剂的存在下的接触可以用任何适用手段进行。

进行一种聚酯的生产的任何适用条件可以包括在约 0.001～约 1 大气压范围内的压力下、在约 150℃～约 500℃、较好约 200℃～约 400℃、最好 250℃～300℃范围内的温度进行约 0.2～约 20、较好约 0.3～约 15、最好约 0.5～约 10 小时的一段时间。

该二醇与羰基化合物的摩尔比可以是任何比值，只要是能进行一种酯或聚酯的生产的比值即可。一般来说，该比值可以在约 1:1～约 10:1、较好为 1:1～约 5:1、最好 1:1～4:1 的范围内。用本发明工艺生产的 CD 聚酯可以包含约 1～约 200 重量 ppm 钛和约 1～约 200 重量 ppm、较好约 5～约 100 重量 ppm 磷。如果采用两种或更多种羰基化合物，则第二种或第三种羰基化合物与第一种羰基化合物的摩尔比可以各自在约 0.0001:1～约 1:1 的范围内。例如，一种可染色聚酯可以包含 85 mol％～99.9 mol％从对苯二甲酸或对苯二甲酸酯衍生的重复单元和 0.1 mol％～15 mol％从 5－磺基间苯二甲酸钠或 5－磺基间苯二甲酸锂衍生的重复单元。

如以上所公开的，该催化剂可以是聚酯制造中常用的钴、锑、锰、或锌催化剂。较好的锑化合物可以是实质上可溶于以上公开的溶剂中的任何一种锑化合物。适用锑化合物的实例包括但不限于锑氧化物、乙酸锑、氢氧化锑、卤化锑、硫化锑、羧酸锑、锑醚、甘醇酸锑、硝酸锑、硫酸锑、磷酸锑、和其中两种或多种的组合。作为元素 Co、Sb、Mn、Zn、或 Ti、Al、Si 表达的催化剂，相对于包含该羰基化合物和二醇的介质而言，可以以约 0.001～约 30,000 ppm 重量、较好约 0.1～约 1,000 ppm 重量、最好 1～100 ppm 重量的范围内存在。助催化剂当存在时相对于该反应介质而言可以以约 0.01～约 1000 ppm 重量的范围内存在。

本发明工艺也可以使用惯常熔融技术或固态技术中任何一种并在一种调色剂化合物的存在或不存在下进行，以减少所产生聚酯的颜色。调色剂化合物的实例包括但不限于铝酸钴、乙酸钴、咔唑紫（可购自美国罗得岛州考文垂 Hoechst-Celanese 公司，或购自美国俄亥俄州辛辛那提 Sun Chemical Corp.）、Estofil Blue S-RLS®和 Solvent Blue 45™（可购自美国北卡罗来纳州夏洛特 Sandoz Chemicals 公司）、CuPc Blue（可购自美国俄亥俄州辛辛那提 Sun Chemical Corp）。这些调色剂化合物是业内人士众所周知的，其描述在此予以省略。该调

色剂化合物可以与这里公开的催化剂一起使用，以所生产的聚酯重量为基准，其数量是约 0.1 ppm～1000 ppm、较好约 1 ppm～约 100 ppm。

本发明工艺也可以使用惯常熔融技术或固态技术中任何一种并在一种荧光增白化合物的存在或不存在下进行，以减少所产生聚酯的黄度。荧光增白化合物的实例包括但不限于 7－三氮杂蒽基－3－苯基香豆素（商品名“Leucopure EGM”，可购自美国北卡罗来纳州夏洛特 Sandoz Chemicals 公司）、4,4'-二（2－苯并噁唑基）芪（商品名“Eastobrite”，可购自美国田纳西州金斯波特 Eastman Chemical 公司）。这些荧光增白化合物是业内人士众所周知的，在此不予赘述。该荧光增白剂可以与这里公开的催化剂一起使用，其数量以所生产聚酯的重量为基准为约 0.1 ppm～10000 ppm、较好约 1 ppm～约 1000 ppm。

按照本发明的一种进一步实施方案，提供一种可染色聚酯的一种生产工艺。该工艺包含使要么(a)一种 SIPA 或部分酯化 SIPA 接触一种包含羰基化合物和第二种二醇的聚合混合物，要么(b)一种 SIPA 或部分酯化 SIPA 接触一种从羰基化合物和第二种二醇衍生的低聚物。该工艺是在一种有镍或镍合金作为表面金属或者氟聚合物作为表面的罐釜（或容器或反应器）中进行的，而且可以在催化量的一种催化剂和一种磷化合物的存在下进行。该二醇、催化剂、磷化合物、羰基化合物、部分酯化碱金属 5－磺基间苯二甲酸、和工艺条件可以与以上公开的那些相同。

一般来说，有镍表面的罐釜或工艺设备可以包含镍金属 Ni99～100％。有镍合金表面的罐釜或工艺设备可以包含以重量计：Ni，25～85％；Mo，0～30％；Fe，0～50％；Cu，0～33％；Cr，0～24％；Si，0～10％；和其它元素，例如 Mn、Ti、Al、Co、W、Cb、V、Ta、P、S，各 0～5％。以下是在美国商业上可得的市售镍和镍合金的实例。组成是以重量计的，低于 0.9％的痕量金属未列入组成中： Nickel 200 和 Nickel 201 (Ni 99.5%), Hastelloy B (Ni 61.0%, Mo 28.0%, Fe 5.5%, Co 2.5%, Cr 1.0%, Si 1.0%, Mn 1.0%), Hastelloy D (Ni 82.0%, Si 9.25%, Cu 3.0%, Fe 2.0%, Co 1.5%, Cr 1.0%, Mn 0.9%, Co 1.25%, Cb 2.1%),

Hastelloy C-276 (Ni 57.0%, Mo 16.0%, Fe 5.5%, W 3.75%, Co 1.25%), Monel 400 (Ni 66.5, Cu 31.5, Fe 1.25%, Mn 1.0%), Monel K-500 (Ni 66.5%, Cu 29.5%, Fe 1.0%, Al 2.73%), Carpenter 20Cb-3 (Ni 34.0%, Cr 20.0%, Cu 3.5%, Mo 2.5%, Mn 1.0%), Inconel 600 (Ni 76.0%, Cr 15.5%, Fe 8.0%,), Incoloy 625 (Ni 61.0%, Cr 21.5%, Mo 9.0%, Fe 2.5%, Cb 3.65%), Incoloy 825 (Ni 42.0%, Fe 30.0%, Cr 21.5%, Mo 3.0%, Cu 2.25%, Ti 0.9%)。较好的是，该镍或镍合金表面是抛光的。

氟聚合物系指氟化的聚合物或共聚物。可以使用任何一种氟聚合物。商业上可得的氟聚合物的实例包括但不限于聚四氟乙烯（Teflon® PTFE）、全氟烷氧基共聚物（Teflon® PFA）、全氟乙烯－丙烯共聚物（Teflon® FEP）、乙烯－四氟乙烯共聚物（Tefzel® EFTE）、全氟聚醚例如Krytox™、Kalrez®、Viton®、聚偏二氟乙烯、氟硅酮、和其中两种或多种的组合物。这些氟聚合物可购自E. I. du Pont de Nemours and Company，美国特拉华州威尔明顿。

实施例

列举以下实施例来进一步说明本发明，但不要将其理解为对本发明范围的不恰当限制。

酯化前羧基COOH的数目是从浓度和化学式计算的。部分酯化SIPA溶液中羧基COOH的数目确定如下。一种称重的样品溶解于邻甲基苯酚中，用氯仿稀释、用甲醇氢氧化钾滴定到溴苯酚蓝终点。该终点用一台记录式滴定仪在600 nm比色法测定。

水是用Karl Fisher法测定的。水是在二氧化硫、甲醇和加碘的适用碱的存在下按化学计算量转化的。该滴定是用一种有一个电源加到其两极的双针铂电极跟踪的。对照组利用在极化的电极针上测定的电压作为输入信号。当滴定出最后一点点水时，电压降低到实际上为零。然后，此时存在的碘使该电极去极化；少量电流使一个电极上的碘氧化并使另一个电极上的碘数量减少。

部分酯化SIPA溶液中的二甘醇（DEG）是用与聚合物中的DEG相同的方法分析的，该方法要求解聚。样品用含有苄醇（BA）作为内标物的2－氨基乙醇（2AE）处理。反应混合物用异丙醇稀释并注射到气相色谱仪中。对样品重量修正的DEG与BA峰面积之比由一个校准因子转换成DEG wt%。二聚丙二醇（DPG）的分析类似于DEG。

在特性粘度（IV）分析中，把称重的聚合物样品溶解于六氟异丙醇（HFIP）中配制一种 4.75％溶液。在一个 Octavisc®自动粘度计系统中，用一支恒体积粘度计，测定该溶液在 25℃的降落时间。所得到低聚物和由其生产的任何聚合物的颜色是用一台 Hunter 色度仪由 L 值和 b 值确定的。

在退浆收缩率分析中，一根约 30 cm 长的单丝在 100℃的沸水中放置 30 分钟，并测定此前和此后的长度。在干热收缩率分析中，一根约 30 cm 长的单丝在约 160℃的烘箱中放置 30 分钟，并测定此前和此后的长度。

韧性和伸长率是从 Model 1122 或 1123 Instron 试验机测定的应力－应变曲线得到的。Instron 是一种商用试验设备，配备一个应变表以准确测量力、一个能以可控恒定速度移动的“十字头”、一个能记录力－十字头移动图的图表记录仪、和一台能读出并处理力与运动数据的计算机的界面器件。

实施例 1

本实施例说明部分酯化 Na-SIPA-乙二醇溶液的制备。

钛催化剂溶液制备如下。把乙二醇（EG，136g）和三聚磷酸钾（KTPP，5g，来自美国宾夕法尼亚州费城 FMC 公司）加入一个玻璃烧杯中，在 60℃搅拌 1 小时产生一种清澈溶液，向其中添加 19g 钛酸四异丙酯（TPT，来自美国特拉华州威尔明顿 DuPont de Nemours & Company），产生一种含有 2％Ti 且 P/Ti 摩尔比为 0.5 的清澈溶液约 160g。

将 EG（418.2g）和 5－磺基间苯二甲酸钠（Na-SIPA，180g，来自美国田纳西州金斯波特 Eastman Chemical 公司，有效成分 98 wt％）添加到一个已经进行了氮气吹扫并有一个小孔以除去水蒸气的釜中，产生一种浆状物。向此浆状物中添加以上所述钛催化剂（Ti 2.0 wt%，P/Ti 摩尔比为 0.5，1.8g）。

需要 80 分钟使该搅拌的浆状物缓缓加热到 180℃。当温度达到约 140℃时 Na－SIPA 完全溶解。当温度达到 180℃时取一个样品。当冷却时，这个清澈溶液样品没有凝固。分析羧基 COOH 为 249 meq/kg（89.2% COOH 酯化）、二甘醇（DEG）为 0.83％、水 2.15％。

在180℃加热1小时后取一个样品，该样品当冷却到室温时依然清澈。分析羧基COOH为95meq/kg（95.9% COOH酯化）、二甘醇（DEG）为3.56%、水1.77%。

在180℃加热2小时后取一个样品，该样品当冷却到室温时依然清澈。分析羧基COOH为86meq/kg（96.3% COOH酯化）、二甘醇（DEG）为5.73%、水1.51%。

实施例2

本实施例显示部分酯化Li-SIPA-1,3-丙二醇溶液的制备。

像在实施例1中那样使1,3-丙二醇（419.8g）和5-磺基间苯二甲酸锂（Li-SIPA，180g，来自美国田纳西州金斯波特Eastman Chemical公司，有效成分91 wt%）混合，产生一种浆状物。向此浆状物中添加TPT（0.2136g）。用40分钟使搅拌的浆状物加热到180℃。当温度达到约160℃时Li-SIPA完全溶解。当温度达到180℃时取一个样品。这种带黄色的清澈溶液样品当冷却时不凝固。分析羧基COOH为293meq/kg（87.1% COOH酯化）、二聚丙二醇（DPG）为10.1%、水2.47%。

在180℃加热1小时后取一个样品，该样品当冷却到室温时仍为带黄色的清澈溶液。分析羧基COOH为68meq/kg（97.0% COOH酯化）、二聚丙二醇（DPG）17.5%。该溶液中DPG生成可以像实施例8那样通过添加乙酸锂二水合物来控制。

实施例3

本实施例显示一种本发明溶液由于水和二醇的蒸发而引起的质量平衡。

将EG（424.2g）、Na-SIPA（173.2g，购自Eastman Chemical公司）、乙酸钠（0.866g）、和实施例1中所述的钛催化剂溶液（Ti 2.0%，P/Ti摩尔比为0.5，1.732g）添加到一个釜中。该混合物的总重量为600g。该釜用氮气吹扫，蒸气在一个两级冷凝系统中用干冰冷凝。

从约25℃（室温）开始的加热后20分钟，该混合物在176℃开始沸腾，此时它变得清澈。它从沸腾开始起过40分钟达到180℃，当温度达到180℃时沸腾停止，总沸腾时间是约40分钟。沸腾停止后该溶

液在180℃保持1小时。然后停止加热，使该溶液冷却到室温。冷却的溶液是清澈的金棕色的。

该釜中溶液的重量是565.6g，冷凝的蒸气是17.55g。该溶液的分析显示：羧基141 meq/kg（93.7% IPA COOH酯化）；DEG 1.84%；水1.51%；20℃布鲁克菲尔德粘度306 cps；比重1.22 g/ml。

实施例4

实施例4和5说明一种在一座中试装置上以45.4 kg/小时生产聚酯共聚物的连续聚合工艺。该聚酯酯化、缩聚、和纺丝工艺是业内人士众所周知的，在此仅提供简要描述。

5－磺基间苯二甲酸二(2－羟基乙酯)钠(Na-SIPEG)溶液是DuPont de Nemours & Company（特拉华州威尔明顿）从5－磺基间苯二甲酸二甲酯钠（Na-DMSIPA）通过用乙酸锰催化剂的酯交换工艺生产的。Na-SIPEG溶液含有20 wt% Na-SIPEG和80 wt%乙二醇。

将乙二醇/TPA摩尔比为2.2的TPA浆状物注入一个环流式酯化器中，只用新鲜乙二醇来制作该浆状物。该酯化器浆状物入口温度是282℃，热交换器出口温度是284℃。

将Na-SIPEG溶液注入低聚物中。含有乙酸钠3wt%的乙酸钠－乙二醇溶液以聚合物中200 ppm（重量）Na的速率注入低聚物中。含有20 wt% TiO_2的锐钛矿TiO_2－乙二醇浆状物以聚合物中0.035 wt% TiO_2的速率注入低聚物中。不注入催化剂。不注入磷化合物。

第一预聚合器(“闪蒸器”)是265℃、真空110 mmHg(14.67 kPa)，第二预聚合器是275℃、真空30 mmHg（4.0 kPa），最终聚合器（“后缩聚器”）温度是280℃。后缩聚器压力是由一台测定聚合物分子量的在线熔体粘度仪器控制的。在本实施例中，后缩聚器压力平均值是1.98 mmHg（0.26 kPa）。从后缩聚器到纺丝机的转移管线中的聚合物温度是280℃。

实验室分析指出聚合物特性粘度是0.556。这种聚合物含有1.99 mol% Na-SIPA、24 ppm(重量)锰(来自Na-SIPEG溶液)、磷4.1 ppm（重量）、无锑、0.039 wt% TiO_2、1.83 wt% DEG、和24 meq/kg羧基。

丝束旦值245 g/9000 m、圆横截面单丝68根的部分取向纱（POY）

以 2917 m/min 缠绕到一个纱管上。同时缠绕 8 个纱管，缠绕的纱管每小时从卷绕机上取下一次。喷丝组合件中聚合物流动速率是约 39.5 kg/小时，这是由一台计量泵控制并调整得能得到所希望旦值的。没有流进纺丝机的压舱聚合物泵送到一个废料桶中。该 POY 有表 1 中所列的物理性能。这种 POY 进行纺织和用阳离子染料染色。

实施例 5

实施例 5 的工艺与实施例 4 相同。含 H_3PO_4 0.5 wt % 的磷酸（H_3PO_4）乙二醇溶液以聚合物中 10 ppmP 的速率注入低聚物管线中。

实验室分析指出聚合物特性粘度为 0.538。这种聚合物含有 2.00 mol % Na-SIPA、24 ppm 重量锰、磷 12.4 ppm 重量、无锑、0.033 wt % TiO_2、1.85 wt % DEG、和 20 meq/kg 羧基。该熔融聚合物纺丝成有表 1 中所示性能的 POY（部分取向纱，245 旦 68 根单丝）。这种 POY 进行纺织和用阳离子染料染色。

本实施例表明磷酸并没有改善来自 TPA 工艺的共聚物的 L 颜色(鲜明度）和 b 颜色（黄度）。

实施例 6

本实施例说明在一座中试装置上有 45.4 kg/小时聚合物流动速率的一种聚酯共聚物连续聚合工艺。将部分酯化的 Na-SIPA 溶液注入 TPA 低聚物中。膦酸酯改善了聚合物 b 颜色（较低黄度）。酯化、缩聚、和纺丝工艺类似于实施例 4。

把 EG（160 kg）、Na-SIPA（购自日本大阪 Taoka Chemical 公司，40 kg）、和乙酸钠（140g）加入一个有氮气吹扫并有一个开放排放口以去除水蒸气的混合槽中，产生一种浆状物。用 105 分钟使搅拌的浆状物从 58℃加热到 180℃。在约 100℃时 Na-SIPA 完全溶解。在 182℃加热 3 小时后，停止加热。6 小时后在 124℃取样。分析羧基 COOH 为 164 meq/kg（89.5% COOH 酯化）、DEG 0.94 %、水 1.54 %、20℃布鲁克菲尔德粘度 80 cp。该部分酯化 Na-SIPA 溶液样品当冷却到室温时仍然清澈。

加热后，边搅拌边向该混合槽内的溶液中添加聚二甲基硅氧烷（80g，购自美国密歇根州米德兰 Dow Chemical 公司，粘度 500 cst）。所得到的溶液泵送到进料槽中，在此使溶液温度降低到 60～80℃，然后将其注入 TPA 低聚物中制作共聚物。以聚合物中 200 ppm Na 的速率

注入乙酸钠，以减少聚合物中的DEG。以聚合物中30 ppm P的速率向低聚物管线中注入含有TEPA 1.145%的膦酰乙酸三乙酯（TEPA，购自美国弗吉尼亚州里士满Albright & Wilson America公司）－乙二醇溶液。以聚合物中100 ppm Sb的速率向低聚物管线中注入含有Sb 1 wt%的乙醇酸锑乙二醇溶液。

TPA酯化器温度是284℃，只使用新鲜二醇制作TPA浆状物。第一预聚合器（“闪蒸器”）是265℃、真空120 mmHg（16.0 kPa），第二预聚合器是280℃、真空40 mmHg（5.33 kPa），最终聚合器（“后缩聚器”）温度是285℃。后缩聚器压力的平均值是5.34 mmHg（0.71 kPa）。从后缩聚器到纺丝机的转移管线中的聚合物温度是285℃。

实验室分析显示：该聚合物有特性粘度0.544、含有2.18 mol% Na-SIPA、120 ppm锑、0.030% TiO_2、24 ppm磷、2.30% DEG、和22 meq/kg羧基。该熔融聚合物纺成有表1中所示性能的POY(245旦68根单丝)。这种POY制成纺织品、用阳离子染料染色。

与也使用新鲜二醇制作TPA浆状物的实施例4和5相比，本实施例中的部分酯化Na-SIPA溶液和膦酸酯TEPA使聚合物b颜色降低1.4单位（黄度较低，是所希望的）。

实施例7

本实施例显示在一座中试装置上以50 kg/小时制作近无光聚合物的一种连续聚合工艺。制作并注入较高浓度的部分酯化Na-SIPA溶液。向该部分酯化Na-SIPA溶液中添加少量钛催化剂。

钛催化剂溶液制备如下。将乙二醇（EG，680g）和KTPP（25g）加入一个大玻璃烧杯中，在60℃搅拌1小时，产生一种清澈溶液，向其中添加95g TPT，产生大约800g的一种含有2% Ti且P/Ti摩尔比为0.5的清澈溶液。

将EG（119 kg）、Na-SIPA（80 kg，购自日本大阪Taoka Chemical公司）、和乙酸钠（400g）添加到一个混合槽中，像在实施例6中那样产生一种浆状物，将以上所述钛催化剂（800g）添加到该混合槽内的浆状物中。用60分钟使该搅拌的浆状物从32℃加热到179℃。使Na-SIPA完全溶解。在184℃加热135分钟后，停止加热。6小时后在126℃取样。当该样品冷却时形成凝胶。分析羧基COOH是185 meq/kg（94.1% COOH酯化）、0.61% DEG、和0.81%水。向搅拌的混合槽

内的溶液中添加聚二甲基硅氧烷（80g）。然后，将该溶液泵送到进料槽中。该部分酯化的 Na-SIPA 溶液在该进料槽和冷管道中形成凝胶。将该进料槽和注入配管加热到 130℃使凝胶全部溶解。然后，将该溶液注入 TPA 低聚物中制作共聚物。

以聚合物中 168 ppm Na 的速率注入 3.569％乙酸钠－乙二醇溶液，以降低聚合物中的 DEG。以聚合物中 10 ppmP 的速率向低聚物管线中注入膦酰乙酸三乙酯。没有向低聚物管线中注入锑催化剂。

酯化器在 284℃运行，来自酯化和缩聚工艺的再循环乙二醇与新鲜乙二醇混合，并在酯化器之前进料到 TPA 浆状物槽中。第一预聚合器（“闪蒸器”）在 265℃、真空 140 mmHg（18.67 kPa）运行，第二预聚合器在 275℃、真空 45 mmHg（6.0 kPa）运行，最终聚合器（“后缩聚器“）温度是 280℃。后缩聚器压力的平均值是 3.86 mmHg（0.51 kPa）。从后缩聚器到纺丝机的转移管线中的聚合物温度是 285℃。

实验室分析表明：该聚合物有特性粘度 0.546、含有 Na-SIPA 2.12 mol％、锑 13 ppm、TiO_2 0.292 wt%、磷 18 ppm、DEG 2.05%、羧基 10 meq/kg。该熔融聚合物纺丝成有表 1 中所示性能的 POY（245 旦 68 根单丝）。这种 POY 制成纺织品、用阳离子染料染色。

实施例 8

实施例 8、9、和 10 说明一种以 50 kg/小时生产共聚物的连续聚合工艺。使用再循环乙二醇来制作 TPA 浆状物，这会使聚合物变得更黄。Li－SIPA 也使一种聚合物变得比用 Na-SIPA 制作的那种更黄。但本发明的膦酸酯工艺和聚磷酸盐改善了 b 颜色（黄度较低）。酯化、缩聚、和纺丝工艺类似于实施例 4。在实施例 8 中，向低聚物中注入一种膦酸酯。

像在实施例 6 中那样，把 EG（160 kg）、Li－SIPA（40 kg，来自美国田纳西州金斯波特 Eastman Chemical 公司，有效成分 91％）、和乙酸锂二水合物（800g）加入一个混合槽中，产生一种浆状物。用 45 分钟使搅拌的浆状物从 30℃加热到 179℃。在约 100℃时 Li-SIPA 完全溶解。

在 183℃加热 2 小时后，停止加热。3 小时后在 144℃取样。分析羧基 COOH 为 220 meq/kg（85.4％COOH 酯化）、DEG 0.41％、水 1.12

%、20℃布鲁克菲尔德粘度 98 cps。该部分酯化 Li-SIPA 溶液样品当冷却到室温时仍然是带黄色和清澈的。向该溶液中添加聚二甲基硅氧烷（50g），把该溶液泵送到进料槽中。在该进料槽中，溶液温度降低到 60～80℃。然后，将其注入 TPA 低聚物中制作共聚物。

以聚合物中 120 ppm Li 的速率注入乙酸锂二水合物，以减少聚合物中的 DEG。以聚合物中 30 ppmP 的速率注入 1.859 wt％膦酸二（聚氧乙烯）羟甲酯（HMP，购自美国肯塔基州路易斯维尔 Akzo Nobel 公司）乙二醇溶液。没有注入锑催化剂。

TPA 酯化器温度是 284℃，来自酯化和缩聚工艺的再循环乙二醇与新鲜乙二醇混合来制作 TPA 浆状物。第一预聚合器（“闪蒸器”）是 265℃、真空 140 mmHg（18.67 kPa），第二预聚合器是 275℃、真空 45 mmHg（6.0 kPa），最终聚合器（“后缩聚器”）温度是 280℃。后缩聚器压力的平均值是 7.43 mmHg（1.0 kPa）。从后缩聚器到纺丝机的转移管线中的聚合物温度是 285℃。

实验室分析表明：该聚合物有特性粘度 0.593，含有 2.09 mol％ Li-SIPA、12 ppm 锑、0.034％TiO_2、27 ppm 磷、3.04％DEG、和 42 meq/kg 羧基。该熔融聚合物纺丝成有表 1 中所示性能的 POY（245 旦 68 根单丝）。这种 POY 制成纺织品、用阳离子染料染色。

实施例 9

本实施例显示聚磷酸碱金属盐改善了聚合物 b 颜色。本工艺如实施例 8 中所述，所不同的是注入 KTPP 而不是 HMP。

把实施例 8 中制备的部分酯化 Li-SIPA 溶液注入低聚物管线中。以聚合物中 30 ppm P 的速率向低聚物管线中注入 KTPP（0.763％乙二醇溶液）。不注入锑催化剂。本聚合工艺有后缩聚器压力 6.06 mmHg（0.81 kPa）、后缩聚器温度 280℃、聚合物特性粘度 0.584。这种聚合物含有 2.09 mol％Li-SIPA、19 ppm 锑、0.033％TiO_2、25 ppm 磷、3.05％DEG、和 39 meq/kg 羧基。该熔融聚合物纺丝成有表 1 中所示性能的 POY（245 旦 68 根单丝）。这种 POY 制成纺织品、用阳离子染料染色。

实施例 10

本实施例显示膦酸酯 TEPA 改善了聚合物 b 颜色。酯化、缩聚、和纺丝工艺同实施例 8 中所述，所不同的是注入 TEPA 而不是 HMP。

像在实施例 8 中一样，把 EG（160 kg）、Li-SIPA（40 kg）、和乙酸锂二水合物（800g）添加到一个混合槽中，产生一种浆状物。用 45 分钟使搅拌的浆状物从 25℃加热到 181℃。在约 100℃时 Li－SIPA 完全溶解。在 184℃加热 2 小时后，停止加热。6 小时后在 100℃取样。分析羧基 COOH 为 142 meq/kg（90.6% COOH 酯化）、DEG 0.52%、水 1.08%。该部分酯化 Li－SIPA 溶液样品当冷却到室温时依然是带黄色、清澈的。向该搅拌的混合槽内的溶液中添加聚二甲基硅氧烷（50g），将该溶液泵送到进料槽中，在此，该溶液温度降低至 60～80℃，然后将其注入 TPA 低聚物中制作共聚物。

1.145 wt％TEPA 乙二醇溶液以聚合物中 30 ppm P 的速率注入低聚物中。聚合工艺是以后缩聚器压力 6.73 mmHg（0.9 kPa）、后缩聚器温度 280℃、和聚合物特性粘度 0.592 进行的。这种聚合物含有 Li-SIPA 2.08 mol%、锑 7 ppm、TiO_2 0.033 wt％、磷 28 ppm、DEG 3.31％、羧基 42 meq/kg。熔融聚合物纺丝成有表 1 中所示性能的 POY（245 旦 68 根单丝）。这种 POY 制成纺织品、用阳离子染料染色。

表1 POY的光学性能

POY[1]	L 颜色	a颜色	b颜色	韧性[2]	断裂伸长	退浆收缩	干热收缩
4	81.2	-0.05	3.44	1.76	139%	50.0%	50.1%
5	80.8	0.10	3.59	1.68	149%	56.0%	60.4%
6	81.3	0.31	2.02	1.69	138%	56.5%	----[3]
7	86.0	0.30	2.52	1.69	127%	55.9%	54.9%
8	81.0	0.19	2.95	1.80	140%	66.9%	68.0%
9	80.5	0.37	2.68	1.81	136%	65.9%	66.4%
10	80.8	0.36	2.69	1.80	142%	67.6%	68.3%

[1] 显示实施例号。
[2] g/旦。
[3] 未测定。

实施例 11

本实施例显示 Li-SIPA 或 Na－SIPA 衍生的共聚物有粘到不锈钢或碳钢表面上的倾向，从而在长期进行后堵塞工艺设备。

在一种以 680～800 kg/hr 生产 Li-SIPA 衍生共聚物的商业制造工艺中，DMT 在一座酯交换塔中酯交换产生单体。在 DMT 交换塔之前，以

聚合物中 100～200 ppm Sb 和 100～140 ppm Li 的速率向乙二醇中添加乙醇酸锑和乙酸锂二水合物。把含有 20 wt％ Li-SIPEG 的 Li-SIPEG 乙二醇溶液以聚合物中 1.35 mol％Li－SIPA 的速率注入单体中。TiO_2 乙二醇浆状物（20 wt％TiO_2）和磷酸乙二醇溶液（10 wt％ H_3PO_4）以聚合物中 0.1～0.435％TiO_2 和 100～140 ppm P 的速率添加到单体中。

该连续缩聚工艺有一个底部有热交换器的上流式预聚合器和一个最终聚合器（“后缩聚器”）。该单体在热交换器中由一种传热流体（“Dowtherm A”，购自美国密歇根州米德兰市 Dow Chemical 公司）从约 200℃加热到约 270℃。该热交换器管道用不锈钢制成。

在 40 天连续运行期间，发现 Dowtherm A 温度从约 285℃逐渐升高到 316℃。然后，该工艺被迫关闭。该热交换器中管道的 2/3 完全被降解和碳化的黑色固体堵塞。原子吸收分析表明该黑色固体含有碳元素约 50％、钛 7.9％、磷 0.56％、锰 0.79％、锂 0.18％、锑 0.37％、硅 0.1％、硫 0.09％。