

五、發明說明(7)

化合物

(3) 含有 3 重量% 以下之環狀二聚物

(4) 含有 0.1 ~ 2 重量% 之雙(3-羥丙基) 醚，且被共聚至聚苯二甲酸丙二酯中。

本發明之聚酯樹脂組成物，為由相對於樹脂組成物重量至少 90 重量% 為聚對苯二甲酸丙二醇酯所構成之聚酯樹脂組成物。此處所謂的聚對苯二甲酸丙二醇酯為指以對苯二甲酸作為酸成分且以伸丙基二醇（亦稱為 1,3-丙二醇）作為二醇成分之聚酯。

於組成物之組成成分聚對苯二甲酸丙二醇酯中，亦可含有相對於樹脂組成物重量之 10 重量% 以下的另外之共聚成分。共聚成分之例可列舉 5-磺基間苯二酸鈉、5-磺基間苯二酸鉀、4-磺基-2,6-萘二羧酸鈉、3,5-二羧酸苯磺酸四甲基磷鹽、3,5-二羧酸苯磺酸四丁基磷鹽、3,5-二羧酸苯磺酸三丁基甲基磷鹽、2,6-二羧酸萘-4-磺酸四丁基磷鹽、2,6-二羧酸萘-4-磺酸四甲基磷鹽、3,5-二羧酸苯磺酸鉍鹽、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、庚二醇、辛二醇、癸二醇、十二伸甲基二醇、1,4-環己二醇、1,3-環己二醇、1,2-環己二醇、1,4-環乙烷二甲醇、1,3-環乙烷二甲醇、1,2-環乙烷二甲醇、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、2-甲基戊二酸、2-甲基己二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

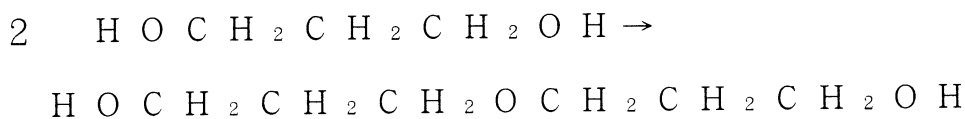
訂

線

五、發明說明（12）

須為相對於樹脂組成物重量之 3 重量% 以下。此處所述之環狀二聚物為指聚對苯二甲酸丙二醇酯單位為連成環狀之二聚物。於樹脂組成物中若此低聚物為含有多於 3 重量%，則因昇華性為非常高，故於紡絲時在噴絲頭周圍，油劑管和導管中析出，且擦拭周期變短以外，於嚴重之情形中則發生起毛和斷絲。為了安定地進行 2 週以上之長期紡絲，則令其為 2 重量% 以下，更佳為 1 重量% 以下。

於本發明之聚酯樹脂組成物中所含的雙（3-羥丙基）醚（ $\text{H O C H}_2 \text{ C H}_2 \text{ C H}_2 \text{ O C H}_2 \text{ C H}_2 \text{ C H}_2 \text{ O H}$ ：以下，簡 B P E）必須為相對於樹脂組成物重量之 0.1 ~ 2 重量% 以下，B P E 雖在聚合過程中令如下式所示之伸丙基二醇為二聚化生成，但因在分子丙終端具有羥基，故就其原樣在聚對苯二甲酸丙二醇酯中被共聚。B P E 之產量為依據聚合觸媒、添加劑、聚合溫度、聚合時間、伸丙基二醇之量而定。



被共聚之 B P E 因為具有耐熱性和耐光性低之醚單位，故令樹脂組成物的熔融安定性和耐光性降低。B P E 之量若超過 2 重量%，則熔融安定性為顯著降低且著色，並且易令強度降低。

但是，B P E 不是僅對於樹脂組成物造成不良影響，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂線

五、發明說明（15）

，但較佳之方法為以下方法。

首先，第一種方法為於原料中使用如對苯二甲酸二甲酯般之對苯二甲酸的低級醇二酯及伸丙基二醇之方法。

即，令如對二甲酸二甲酯般之對苯二甲酸的低級醇二酯，與伸丙基二醇於 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ 之溫度下反應，進行酯交換，且其後至少於 1 torr 以下，較佳為 0.5 torr 以下之減壓下，以 $250 \sim 290^\circ\text{C}$ ，較佳為 $260 \sim 280^\circ\text{C}$ 下進行縮聚反應，取得目的聚合物。此處以縮聚反應溫度為特別重要，雖然若溫度變高則反應速度變快，但變成易著色。相反地，若以低於 260°C 之溫度下進行聚合，則環狀二聚物量增加。因此，較佳選擇令反應速度與環狀二聚物量平衡良好之反應溫度。較佳之溫度為 $260 \sim 280^\circ\text{C}$ 。

對苯二甲酸之低級醇二酯與伸丙基二醇酯交換觸媒之裝入時的莫耳比為 $1 : 1.3 \sim 1 : 4$ ，較佳為 $1 : 1.5 \sim 1 : 2.5$ 。若伸丙基二醇比 $1 : 1.3$ 更少，則反應時間顯著變長，而令聚合物被著色。又，若伸丙基二醇之量比 $1 : 4$ 更多，則BPE之產生變成多於2重量%。

酯交換觸媒為必定需要使用的，其較佳例可列舉例如醋酸鈣、醋酸鎂、醋酸鋅、醋酸鈦等。酯交換觸媒量較佳為相對於所用之對苯二甲酸二酯，以 $0.02 \sim 0.1$ 重量%。當，雖然醋酸錳亦可作用為酯交換觸媒，但因為環狀二聚物之量超過3重量%，則如後述般可令環狀二聚物

五、發明說明（22）

（8）聚脂樹脂組成物之熔融粘度保持率之測定

將（7）之方法所得之未延拉絲的極限粘度，以所用樹脂組成物之極限粘度除之數值乘以100之數值，視為熔融粘度保持率。

（9）纖維之力學物性（強度、拉伸度、彈性率）之測定

纖維之各種力學物性，為依據JIS-L-1013測定。

（10）彈性回復率之測定

將纖維以卡盤間距離20公分下，安裝於拉伸試驗機上，並且以伸長率20%為止之拉伸速度20公分/分鐘下進行伸長，且放置1分鐘。其後，再以相同速度下收縮，描繪出應力-歪斜曲線。將收縮中，應力為零時之延伸度視為殘留延伸度（A）。彈性回復率為依據下式求出。

$$\text{彈性回復率} = (20 - A) / 20 \times 100 (\%)$$

（11）複折射率之測定

使用纖維便覽-原料編、P696（第五版〔1978〕丸善股份有限公司）光學顯微鏡和鬆緊調節輓，由纖維表面所觀察之光程差（retrdation）求出。

〔參考例1〕

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(23)

於反應容器中裝入對苯二甲酸二甲酯(以下,簡稱DMT) 25000重量份、伸丙基二醇 21553重量份中醋酸鈣及醋酸鋁 4水合鹽之7:1混合物 0.1重量% / DMT (此單位為以相對於DMT之重量%表示),並於常壓下,加熱器溫度 240°C下加熱之下,進行4小時之酯交換反應。其次於此酯交換反應產物中,添加 0.1重量% / DMT之四丁氧基鈦、0.5重量% / DMT之磷酸二甲酯,並於 270°C, 0.2 torr 攪拌下縮聚3小時,取得樹脂組成物。此樹脂組成物之極限粘度為 0.70,聚對苯二甲酸丙二醇酯之量為 97重量%,BPE之量為 0.07重量%,環狀二聚物之量為 2.4重量%,磷元素之量為 105 ppm、鈷元素量為 30 ppm。使用此樹脂組成物進行熔融紡絲、延拉所得之纖維為白度優異,且起毛率低,於紡絲階段之粘度降低小之纖維。於表1示出此樹脂組成物之組成、熔融時之粘度保持率、及樹脂組成物經過紡絲、延拉後之纖維性能。

[參考例 2、3]

改變醋酸鈷、磷酸三甲酯之量,重覆參考例1。所得樹脂組成物之物性示於表1。使用此樹脂組成物所得之纖維均為白度優異,起毛率低於 0.2%,且紡絲階段之粘度降低小之纖維。

[參考例 4]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (24)

將酯交換反應中作為酯交換觸媒之醋酸鈣及醋酸鈷 4 水合鹽 7 : 1 混合物，加入理論聚合物量之 0 . 1 重量 % ，並以聚合溫度 2 5 0 ° C 、聚合時間 2 小時，進行與參考例 1 同樣之實驗。所得樹脂組成物之物性示於表 1 。使用此樹脂組成物所得之纖維為白度優異、起毛率低，且紡絲階段之粘度降低小之纖維。

[實施例 1]

將對苯二甲酸（以下，簡述為 T P A ） 1 3 0 0 重量份、伸丙基二醇 1 3 6 9 重量份、醋酸鈷 4 水合鹽 0 . 0 1 重量 % / T P A 之流漿，於常壓下，加熱器溫度 2 4 0 ° C 下進行酯交換。其次，加入 0 . 1 重量 % / D M T 之四丁氧基鈦、0 . 0 5 重量 % / T P A 之磷酸三甲酯，並於 2 7 0 ° C 、 0 . 2 t o r r 下縮聚 3 小時。所得樹脂組成物之物性示於表 1 。使用此樹脂組成物所得之纖維為白度優異、起毛率低，且紡絲階段之粘度降低小之纖維。

[實施例 2]

使用碳酸鈷代替醋酸鈷 4 水合鹽、磷酸三丁酯代替磷酸三甲酯並且改變添加量、重覆實施例 1 。所得樹脂組成物之物性示於表 1 。使用此樹脂組成物所得之纖維為白度優異、起毛率低，且熔融粘度降低小之纖維。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明（25）

〔實施例 3〕

使用亞磷酸三丁酯代磷酸三甲酯，且不使用醋酸鈷 4 水合鹽地重覆實施例 5。所得樹脂組成物之物性示於表 1。使用此樹脂組成物所得之纖維為白度優異、起毛率低，且紡紡階段之粘度降低小之纖維。尚，此情況之縮聚反應為花費 4.5 小時。

〔實施例 4〕

將參考例 1 之樹脂組成物於氮氣流下，215℃、進行 5 小時固相聚合。所得樹脂組成物之物性示於表 1。此樹脂組成物中的環狀二聚物量為大幅減少。又，反映出粘度增大，所得纖維之強度變高。

〔參考例 5〕

將參考例 1 所得纖維之 1 口織物（28G、天竺），於 180℃、熱定型 30 秒鐘，其後，使用 Dianic Splac HG-FS（Distar Japan 公司製、分散染料）4% o w f，並於 pH 5、Disper TL（明成化學公司製）1 克／升存在下，以浴比 1：30 下，98℃ 下染色 1 小時。染料吸盡率為 53%，雖將染色物於 63℃ 下，於褪色試驗機中放置 27 小時，調查耐光性，但未褪色。相對地，使用實施例 2 所得之纖維進行相同實驗時，染料吸盡率為 84%，且於耐光性試驗中亦未褪色。

五、發明說明 (26)

[比較例 1]

使用四丁氧基鈦 0 . 1 重量 % D M T 作為酯交換觸媒，不使用磷酸三甲酯及醋酸鈷地重覆參考例 1 。所得樹脂組成物之物性示於表 1 。此樹脂組成物為著色嚴重，且因熔融安定性低，故僅取得強度低之纖維。

[比較例 2]

令縮聚溫度下降至 2 5 0 ° C ，且不使用磷酸三甲酯及醋酸鈷地重覆參考例 1 。所得樹脂組成物之物性示於表 1 。此樹脂組成物為著色嚴重，且因熔融安定性低，故僅取得強度低之纖維。此樹脂組成物因環狀二聚物量為超過 3 重量 % ，故起毛率變高。

[比較例 3]

將比較例 1 所得之樹脂組成物於氮氣流下，2 1 5 ° C ，進行 5 小時固相聚合，取得極限粘度 1 . 1 之樹脂組成物。此樹脂組成物為含有 9 8 重量 % 之聚對苯二甲酸丙二醇酯，且環狀二聚物量為 1 . 0 重量 % ，起毛率為良好 0 . 1 。

但是，因為不具有磷化合物，故使用此樹脂組成物進行紡絲時，粘度保持率為降低至 6 4 % ，且所得纖維僅表現出強度 3 . 5 g / d ，拉伸度 3 5 % 之力學物性。

[比較例 4]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (27)

於參考例 1 中，將伸丙基二醇之使用量增加至 8 倍，進行實驗。所得樹脂組成物的 B P E 量為 2 . 1 重量 %。此樹脂組成物為含有 9 6 重量 % 聚對苯二甲酸丙二醇酯之樹脂組成物。

使用此樹脂組成物予以纖維化，並且同參考例 1 染色後，以褪色試驗機進行耐光試驗，其染料吸盡率雖為 9 0 %，但察見染色物之褪色。

[比較例 5]

將 T P A 1 3 0 0 重量份、伸丙基二醇 1 3 6 9 重量份、醋酸鈷 0 . 0 1 重量 % / T P A 之流漿，於常壓下，加熱器溫度 2 4 0 °C 下進行酯交換。其次，加入 0 . 1 重量 % / D M T 之錫酸丁酯、0 . 0 5 重量 % / T P A 之亞磷酸十三烷酯，並於 2 7 0 °C，0 . 2 t o r r 下縮聚 4 小時。

此樹脂組成物為含 9 6 重量 % 聚對苯二甲酸丙二醇酯之樹脂組成物，b 值為呈黃色著色 1 4，環狀二聚物量為 3 . 4 重量 %。使用此樹脂組成物所得之纖維為著色成黃色，且因環狀二聚物量多，故起毛率為高達 0 . 9。

[實施例 5]

酯交換反應終了後，除了加入 0 . 0 7 重量 % / T P A 之季戊四醇 - 四 [3 - (3 , 5 - 二 - 第三丁基 - 4 - 羟基苯) 丙酸酯] (IRUGANOX 1010、Ciba

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(28)

Speciality Chemical 公司製) 以外, 重覆實施例 6。所得之樹脂組成物為含有 9.7 重量% 聚對苯二甲酸丙二醇酯之樹脂組成物, 粘度保持率為提高至 98%。

將此樹脂組成物切成 3 mm 正方, 並於 130 °C 下空氣加熱 6 小時, 且於乾冰-甲醇浴中捕捉所生成之丙烯醛及烯丙醇。此時之丙烯醛、烯丙醇之產量為 1 克之樹脂組成物每 1 小時, 分別為 0.15 毫克、0.20 毫克。相對地, 參考例 1 之樹脂組成物的丙烯醛、烯丙醇產量分別為 0.51 毫克、0.82 毫克。

[比較例 6]

使用 0.05 重量% 之三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯, 代替使用 0.05 重量% 之磷酸三甲酯, 並且重覆參考例 1。所得樹脂組成物為極限粘度 0.74, 含有 9.6 重量% 之聚對苯二甲酸丙二醇酯, 磷元素量為 5 ppm, 環狀二聚物量為 3.1 重量%, BPE 之量為 0.07 重量%。使用此樹脂組成物進行紡絲時, 粘度保持率為 84%, 強度 3.8 g/d, 拉伸度 33%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(29)

參考例	聚對苯二甲酸 丙二醇酯量 重量%	磷元素量 ppm	鈷元素量 ppm	X 值	極限 粘度 dl/g	b 值	熔點 °C	環狀二 聚物量 重量%	BPE 量 重量%	折射 率	強 度 g/d	拉伸 度 %	彈性 率 g/d	彈性回 復率 %	粘度保 持率 %	起毛 率 %
1	97	105	27	1.2	0.70	-2	233	2.4	0.07	0.075	4.6	35	23	90	98	0.2
2	97	105	0	0.7	0.70	6.2	233	1.7	0.07	0.074	4.6	32	25	90	97	0.2
3	97	51	0	0.51	0.71	7.1	232	2.2	0.06	0.73	4.5	36	23	88	96	0.2
4	97	111	27	1.2	0.62	0.7	232	2.1	0.06	0.71	4.7	32	25	89	97	0.4
實施例																
1	97	89	19	1.2	0.79	4.2	230	2.1	0.68	0.65	4.6	35	23	88	98	0.2
2	97	62	100	2.1	0.78	1.0	230	2.2	0.76	0.64	4.4	31	25	87	96	0.3
3	97	100	0	1.88	0.68	4.2	230	2.1	0.66	0.63	4.6	32	26	89	98	0.2
4	98	105	30	1.2	1.10	0.1	232	0.9	0.68	0.71	5.1	33	26	88	92	0.1
5	97	61	95	2.1	0.80	1.0	230	2.4	0.80	0.070	4.3	34	25	89	98	0.2
比較例																
1	97	0	0	0	0.71	12.2	232	2.4	0.08	0.065	3.9	33	25	90	85	0.2
2	95	0	0	0	0.71	13.2	232	3.6	0.08	0.68	3.8	35	25	90	87	1.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 聚酯樹脂組成物)

揭示 90 重量% 以上為聚對苯二甲酸丙二醇酯所構成之聚酯樹脂組成物中，樹脂組成物為具有極限粘度 0.4 ~ 2，且含有相當於 10 ~ 250 ppm 磷元素量之磷化合物，並再含有不超過 3 重量% 之環狀二聚物量，且含有雙(3-羥丙基)酯為 0.1 ~ 2 重量% 以下之聚酯樹脂組成物。

以聚酯樹脂組成物為紡絲安定性、熔融安定性優異，且可使用於製造白度、強度優異之聚對苯二甲酸丙二醇酯系纖維。

英文發明摘要(發明之名稱： A polyester resin composition,)

Disclosed is a polyester resin composition composed of at least 90% by weight of a poly (trimethylene terephthalate) and having an intrinsic viscosity of 0.4 - 2, the resin composition further containing a phosphorus compound in an amount corresponding to 10 - 250 ppm by weight of the phosphorus, a cyclic dimer in an amount of not exceeding 3% by weight and bis-(3-hydroxypropyl) ether copolymerized in the poly (triethylene terephthalate) in an amount of 2% by weight or less based on the weight of the resin composition.

The resin composition exhibits an excellent whiteness, melt-stability and melt-spinning stability. A poly (trimethylene terephthalate) fiber having an excellent whiteness and high tenacity can be produced from the composition.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 87114654 號 專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 3 月修正

1 . 一種聚酯樹脂組成物，其特徵為滿足下述 (1) ~ (4) 條件，而其極限粘度為 0 . 4 ~ 2

(1) 9 0 重量 % 以上為聚對苯二甲酸丙二醇酯所構成

(2) 含有相當於 1 0 ~ 2 5 0 p p m 磷元素量之磷化合物

(3) 含有 3 重量 % 以下之環狀二聚物

(4) 含有 0 . 4 ~ 2 重量 % 之雙 (3 - 羥丙基) 醚，且被共聚至聚對苯二甲酸丙二醇酯中。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之聚酯樹脂組成物，其中磷化合物之磷元素莫耳數相對於使用作為縮聚觸媒之金屬元素莫耳數之比例為 0 . 4 ~ 3 。

3 . 如申請專利範圍第 1 項或 2 項之聚酯樹脂組成物，其中磷化合物為 $O = P (OR_1) (OR_2) (OR_3)$ 所構成之磷酸酯或 $P (OR_4) (OR_5) (OR_6)$ 所構成之亞磷酸酯 (此處， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 為異種或同種，選自氫原子，或碳數 1 ~ 8 個為止之有機基、鹼金屬、鹼土金屬) 。

4 . 如申請專利範圍第 1 項之聚酯樹脂組成物，其中更含有相當於 5 ~ 2 0 0 p p m 鈷元素量之鈷化合物。

5 . 如申請專利範圍第 4 項之聚酯樹脂組成物，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

鈷化合物為由醋酸鈷、甲酸鈷、碳酸鈷、乙醯丙酮鈷、硫酸鈷中選出至少一種。

6. 如申請專利範圍第1項之聚酯樹脂組成物，其中含有1重量%以下之受阻酚系抗氧化劑。

7. 如申請專利範圍第1項之聚酯樹脂組成物，其中極限粘度為0.81~2，環狀二聚物量為2重量%以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線