



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103642013 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201310580757. 8

(22) 申请日 2013. 11. 19

(71) 申请人 济南开发区星火科学技术研究院

地址 250000 山东省济南市历城区七里河路
北段 2 号 11 号楼

(72) 发明人 张成如

(74) 专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公
司 37205

代理人 宋玉霞

(51) Int. Cl.

C08G 63/183 (2006. 01)

C08G 63/16 (2006. 01)

C08G 63/78 (2006. 01)

C08G 63/85 (2006. 01)

D01F 6/62 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法

(57) 摘要

本发明属于聚酯类纤维制备的技术领域，具体为一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法。该方法采用以对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇为原料，步骤(1) 将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇加入酯化反应罐中，同时滴加草酸，进行常压酯化反应 30-60 分钟，其中，酯化反应的温度为 220-240℃；步骤(2) 然后加入钛酸四乙酯进行搅拌，同时滴加草酸进行缩聚反应，反应 3-5 小时，反应温度为 220-240℃，反应压力为 0.01-0.05MPa 的技术方案，工艺简单，得到的聚对苯二甲酸丙二醇酯效果好。

1. 一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,以对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇为原料,其特征在于,

步骤(1)将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇加入酯化反应罐中,同时滴加草酸,进行常压酯化反应 30-60 分钟,其中,酯化反应的温度为 220-240℃ ;

步骤(2) 然后加入钛酸四乙酯进行搅拌,同时滴加草酸进行缩聚反应,反应 3-5 小时,反应温度为 220-240℃,反应压力为 0.01-0.05MPa。

2. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇的摩尔用量比例关系为,对苯二甲酸 :1,3- 丙二醇 =1 : 1.05-1.3。

3. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0001-0.001%。

4. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005-0.001%。

5. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0001-0.001%。

6. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005-0.001%。

7. 根据权利要求 1-6 任一权利要求所述的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于,以对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇为原料,

步骤(1)将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇加入酯化反应罐中,同时滴加草酸,进行常压酯化反应 30 分钟,其中,酯化反应的温度为 220℃ ;

步骤(2) 然后加入钛酸四乙酯进行搅拌,同时滴加草酸进行缩聚反应,反应 5 小时,反应温度为 220℃,反应压力为 0.05MPa。

8. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于,以对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇为原料,

步骤(1)将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇加入酯化反应罐中,同时滴加草酸,进行常压酯化反应 30 分钟,其中,酯化反应的温度为 220℃ ;对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇的摩尔用量比例关系为,对苯二甲酸 :1,3- 丙二醇 =1 : 1.05 ;钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.001% ;草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005% ;步骤(2) 然后加入钛酸四乙酯进行搅拌,同时滴加草酸进行缩聚反应,反应 5 小时,反应温度为 220℃,反应压力为 0.05MPa ;钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0001% ;草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005%。

一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚酯类纤维制备的技术领域,具体为一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT 或 PPT) 纤维是 Shell 公司开发的一种性能优异的聚酯类新型纤维,它是由对苯二甲酸 (PTA) 和 1,3- 丙二醇 (PDO) 缩聚而成,其分子结构式为 $((CH_2)_3O-C(=O)-C(=O))_n$ 。

[0003] PPT/PTT 是继 PET、PBT 之后的新型聚酯,优点是综合了:

- 1、尼龙的柔软性,(比尼龙更好的色牢度);
- 2、腈纶的蓬松性,(避免腈纶易磨损起球的缺点);
- 3、涤纶的抗污性,(却有较好的手感)。

[0004] 4、本身固有的弹性好的特点。

[0005] 集各种优良服用性能于一体。成为当前国际上最新开发的热门新材料,广泛用于装饰材料、纺织服装、工程塑料、薄膜等领域。

[0006] 由于 PTT 的优异性能,它可以广泛用于衣料、产业、装饰和工程塑料等各个领域,特别是在地毯领域将成为 PA 强有力的竞争对手。据有关专家估计,PTT 纤维的需求量大约 55% 来自地毯领域,其余的 45% 为其他纺织品领域。PTT 的性能条件确定了它的广阔的应用领域,目前 PTT 的市场价格偏高,因而限制它只能在成本消化能力较强的产品和品种方面取得有限的发展成果;一旦能降到合适的价位水平,PTT 的市场开拓便将以人们所难以预料的态势而顺利发展。

[0007] 目前工业生产 PTT 的方法主要有 DMT 法(酯交换法)和 PTA 法(直接酯化法),无论是酯化反应还是酯交换反应,得到的都是中间产物 BHPT。BHPT 在随后的阶段缩聚为 PTT,PTA 和 DMT 路线在缩聚阶段是完全相同的。PTA 法的优点是 PTA 价格比 DMT 便宜,使聚酯生产成本降低,而且 PTA 路线不副产甲醇,可以省去回收甲醇的工序,节约投资,减少污染,有利于安全生产,工业生产中适宜采用 PTA 法。但缺点在于反应体系为固相 PTA 与液相 PDO 共存的非均相体系,反应控制难度大,随着 PTT 聚合过程中分子链的增长,一些副反应如生成环状齐聚物、链端降解、链间降解等会影响聚合物的分子量。而且 PTT 端基反应生成的烯丙基与烯丙醇是可逆转变,端基稳定,从而抑制了分子链的继续增长。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于针对上述存在的问题而提供一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法。该方法采用以对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇为原料,步骤(1)将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇加入酯化反应罐中,同时滴加草酸,进行常压酯化反应 30-60 分钟,其中,酯化反应的温度为 220-240℃;步骤(2)然后加入钛酸四乙酯进行搅拌,同时滴加草酸进行缩聚反应,反应 3-5 小时,反应温度为 220-240℃,反应压力为 0.01-0.05MPa 的技术方案,工

艺简单,得到的聚对苯二甲酸丙二醇酯效果好。

[0009] 本发明的技术方案为:

一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,以对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇为原料,其特征在于,

步骤(1)将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇加入酯化反应罐中,同时滴加草酸,进行常压酯化反应 30-60 分钟,其中,酯化反应的温度为 220-240℃;

步骤(2) 然后加入钛酸四乙酯进行搅拌,同时滴加草酸进行缩聚反应,反应 3-5 小时,反应温度为 220-240℃,反应压力为 0.01-0.05MPa。

[0010] 本发明的特点还有:

其中,步骤(1)中,对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇的摩尔用量比例关系为,对苯二甲酸:1,3- 丙二醇=1:1.05-1.3。

[0011] 步骤(1)中,钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0001-0.001%。

[0012] 步骤(1)中,草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005-0.001%。

[0013] 步骤(2)中,钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0001-0.001%。

[0014] 步骤(2)中,草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005-0.001%。

[0015] 作为优选,本发明的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,以对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇为原料,其特征在于,

步骤(1)将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇加入酯化反应罐中,同时滴加草酸,进行常压酯化反应 30 分钟,其中,酯化反应的温度为 220℃;

步骤(2) 然后加入钛酸四乙酯进行搅拌,同时滴加草酸进行缩聚反应,反应 5 小时,反应温度为 220℃,反应压力为 0.05MPa。

[0016] 作为进一步优选,本发明的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,以对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇为原料,其特征在于,

步骤(1)将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇加入酯化反应罐中,同时滴加草酸,进行常压酯化反应 30 分钟,其中,酯化反应的温度为 220℃;对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇的摩尔用量比例关系为,对苯二甲酸:1,3- 丙二醇=1:1.05;钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.001%;草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005%。

[0017] 步骤(2) 然后加入钛酸四乙酯进行搅拌,同时滴加草酸进行缩聚反应,反应 5 小时,反应温度为 220℃,反应压力为 0.05MPa;钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0001%;草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005%。

[0018] 本发明的有益效果为:

本发明的制备方法通过工艺条件,物料用量关系和催化剂种类进行改进和创新,通过各个因素的共同作用,得到了一种高性能聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,该制备方法催化剂用量小,反应速率较快,反应条件温和,得到的聚酯的性能优良,端羧基含量低,特性粘度高,在 0.85-0.86dL/g 之间,色泽浅。

[0019] 总之,本发明聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,工艺简单,得到的聚对苯二甲酸丙二醇酯效果好,具有突出的实质性特点和显著的进步,具备创造性。

具体实施方式

[0020] 下面通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细的说明。

[0021] 得到的聚对苯二甲酸丙二醇酯各个指标的测试方法如下：

反应装置：

采用反应-精馏一体化实验装置，配有电动搅拌器、氮气保护和真空系统。

[0022] 特性粘度

将 0.1250g PTT 聚酯产品溶于 25mL 苯酚和 1,1,2,2-四氯乙烷的等质量混合物的溶液中，利用乌氏粘度计于 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中测定。

[0023] 端羧基含量

将一定质量(约 0.25g)的 PTT 聚酯粉末溶于苯酚-氯仿(体积比为 2:3)混合溶剂中，水浴加热至全部溶解，用氢氧化钠-甲醇-苯甲醇标准溶液滴定至 0.2% 溴酚兰指示剂变色。

[0024] 实施例 1

本发明的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法，以对苯二甲酸和 1,3-丙二醇为原料，

步骤(1)将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3-丙二醇加入酯化反应罐中，同时滴加草酸，进行常压酯化反应 30 分钟，其中，酯化反应的温度为 220°C ；对苯二甲酸和 1,3-丙二醇的摩尔用量比例关系为，对苯二甲酸:1,3-丙二醇=1:1.05；钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.001%；草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005%。

[0025] 步骤(2) 然后加入钛酸四乙酯进行搅拌，同时滴加草酸进行缩聚反应，反应 5 小时，反应温度为 220°C ，反应压力为 0.05MPa；钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0001%；草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005%。

[0026] 得到的聚对苯二甲酸丙二醇酯的性能指标如下：特性粘度 0.8589dL/g，端羧基含量 22mol/t，颜色浅黄。

[0027] 实施例 2

本发明的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法，以对苯二甲酸和 1,3-丙二醇为原料，

步骤(1)将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3-丙二醇加入酯化反应罐中，同时滴加草酸，进行常压酯化反应 60 分钟，其中，酯化反应的温度为 240°C ；对苯二甲酸和 1,3-丙二醇的摩尔用量比例关系为，对苯二甲酸:1,3-丙二醇=1:1.3；钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0001%；草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.001%。

[0028] 步骤(2) 然后加入钛酸四乙酯进行搅拌，同时滴加草酸进行缩聚反应，反应 3 小时，反应温度为 240°C ，反应压力为 0.01MPa；钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.001%；草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.001%。

[0029] 得到的聚对苯二甲酸丙二醇酯的性能指标如下：特性粘度 0.8512dL/g，端羧基含量 23mol/t，颜色浅黄。

[0030] 实施例 3

本发明的聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法，以对苯二甲酸和 1,3-丙二醇为原料，

步骤(1)将钛酸四乙酯、对苯二甲酸和 1,3-丙二醇加入酯化反应罐中，同时滴加草酸，进行常压酯化反应 45 分钟，其中，酯化反应的温度为 230°C ；对苯二甲酸和 1,3-丙二醇的摩尔用量比例关系为，对苯二甲酸:1,3-丙二醇=1:1.1；钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005%；草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0008%。

[0031] 步骤(2) 然后加入钛酸四乙酯进行搅拌，同时滴加草酸进行缩聚反应，反应 4 小

时,反应温度为 230℃,反应压力为 0.03MPa;钛酸四乙酯的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0005%;草酸的用量为对苯二甲酸摩尔量的 0.0008%。

[0032] 得到的聚对苯二甲酸丙二醇酯的性能指标如下:特性粘度 0.8524dL/g,端羧基含量 23mol/t,颜色浅黄。