

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96110418. X

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1092676C

[22] 申请日 1996. 6. 13 [21] 申请号 96110418. X

[30] 优先权

[32] 1995. 6. 13 [33] JP [31] 146042/95

[32] 1995. 7. 11 [33] JP [31] 174593/95

[32] 1995. 8. 7 [33] JP [31] 219423/95

[73] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 岩田志都夫 加藤晋哉 中山公男

芦田哲哉 米田久夫 石黑通裕

平井广治

[56] 参考文献

US4639471 1987. 1. 27 C08G18/42

WO93/13152 1993. 7. 8 C08G18/42

WO94/25529 1994. 11. 10 C08L75/04

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

权利要求书 1 页 说明书 50 页 附图 0 页

[54] 发明名称 热塑性聚氨酯及含有它们的模塑制品

[57] 摘要

涉及热塑性聚氨酯,是通过满足(1)酯基含量 0.08 到 0.17;(2)每分子含羟基 2.01 到 2.08;(3)数均分子量 1000 到 7000;和(4)结晶焓为 70J/g 或更小要求的(a)聚酯-多元醇、(b)有机二异氰酸酯和(c)增链剂,按 $1.00 \leq b(a+c) \leq 1.10$ 比反应制备的,其中 a 为聚酯-多元醇摩尔数,b 为有机二异氰酸酯摩尔数,为 c 增链剂摩尔数,和制备方法;涉及含热塑性聚氨酯的模塑制品;含热塑性聚氨酯的弹性纤维及其生产方法和由热塑性聚氨酯的熔融模塑层和纤维基层构成的层状材料。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种热塑性聚氨酯,其特征在于:它是通过将满足下列所有要求(1)到(4)的(a)聚酯-多元醇:

- 5 (1) 其酯基含量(酯键数/碳原子总数)为从 0.08 到 0.17;
 (2) 其每个分子含羟基为从 2.01 到 2.08;
 (3) 其数均分子量为从 1000 到 7000;以及
 (4) 其结晶焓(ΔH)为 70J/g 或更小

10 和(b)有机二异氰酸酯及(c)增链剂,以满足下列数学式(i)的比例反应而制备的:

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

其中 a 表示聚酯-多元醇的摩尔数,b 表示有机二异氰酸酯的摩尔数,c 表示增链剂的摩尔数的摩尔数。

2.一种包含权利要求 1 所述的热塑性聚氨酯的模塑制品。

15 3.一种生产热塑性聚氨酯的方法,它包括将满足下列全部要求(1)到(4):

- (1)其酯基含量(酯键数/碳原子总数)从 0.08 到 0.17;
 (2)其每个分子含羟基从 2.01 到 2.08;
 (3)其数均分子量从 1000 到 7000;和
20 (4) 其结晶焓(ΔH)是 70J/g 或更小,

的(a)聚酯-多元醇与(b)有机二异氰酸酯和(c)增链剂,以满足下列数学式(i)的比例反应:

$$1.00 \leq b(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

25 其中 a 表示聚酯-多元酯的摩尔数,b 表示有机二异氰酸酯的摩尔数,c 表示增链剂的摩尔数。

热塑性聚氨酯及含有它们的模塑制品

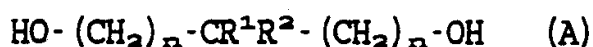
本发明涉及具有高耐热性、耐熔融摩擦性、耐寒性和抗水解性，以及高压压缩变定和良好熔体模压性能等多种优良特性的热塑性聚氨酯，还涉及含有这种热塑性聚氨酯的模塑制品，涉及弹性聚氨酯纤维，涉及由热塑性聚氨酯熔融模塑层和纤维基层构成的层状材料，以及涉及生产这种热塑性聚氨酯和弹性聚氨酯纤维的方法。

由于热塑性聚氨酯具有的高弹性、耐磨性和耐油性等良好的特性，其是特别引人注目的橡胶和塑料的替代品，并因此在各种传统的塑料模制和机械加工工艺适用的领域中用做模塑材料。

已知的聚氨酯包括：由聚醚-多元醇类生产的聚醚聚氨酯类，由聚酯-多元醇类生产的聚酯聚氨酯类，以及由聚碳酸酯-多元醇类生产的聚碳酸酯聚氨酯。这些聚氨酯被广泛的用做纤维、板、膜、粘接剂、涂覆材料等的原材料。一般来说，聚醚聚氨酯具有良好的抗水解性，但其耐光性、耐热的耐老化性和耐氯性差。聚酯聚氨酯具有良好的机械性能和耐磨性，但其抗水解性和抗霉性差。聚碳酸酯聚氨酯具有良好的耐久性和聚酯聚氨酯所具有的特性，但其耐寒性差，且价格高。

已改进了抗水解性和低温柔韧性的常规聚酯聚氨酯是已知的。例如，日本专利延迟公开61-185520记载了由分子量从500到30000的聚酯多元醇制备的聚酯聚氨酯，其中聚酯多元醇是通过将含1,9- 壬

二醇和下列多元醇的混合物与二羧酸反应而获得的，其中的多元醇通式(A)为：



其中 R^1 代表一个甲基或一个乙基； R^2 代表一个氢原子、一个甲基、一个乙基、一个羟甲基或一个羟乙基； n 代表1至5的整数。

但是，在上述提到的日本专利延迟公开61-185520中，只对由在一个分子上有两个羟基的聚酯二醇制备的聚氨酯做了具体的描述。这些聚氨酯和含有它们的模塑制品的耐熔融摩擦性、耐热性和压缩变定在实际使用上达到满意的水平，尽管它们的抗水解性和低温柔韧性较常规聚酯聚氨酯已有一定的改进。另外，如果将聚氨酯制成弹性聚氨酯纤维，其熔融纺丝的稳定性差，致使所制得的弹性聚氨酯均匀性差。

日本专利延迟公开2-127515和4-11011 记载了生产弹性聚氨酯纤维的方法，其中包括多官能多元醇和异氰酸酯的预聚合物被加入到熔融聚氨酯中并与之混合，然后将所得混合物纺丝。根据记载在这些延迟公开专利申请中的方法，很难使聚氨酯和加入其中的预聚物混合均匀，结果导致所得聚氨酯混合物的组成不匀，并且由混合物纺丝制得的纤维的均匀性差。在这些延迟公开专利申请中具体公开的作为聚氨酯原料的聚酯—多元醇类的结晶焓(ΔH)都大于 70J/g，并且这使弹性聚氨酯纤维的耐寒性较差。

本发明的一个目的是提供具有高耐热性、耐熔融摩擦性、耐寒性和高压压缩变定的抗水解性等多种优良特性，并有良好熔体模压性能的热塑性聚氨酯，生产这种热塑性聚氨酯的方法，以及含有这些热

塑性聚氨酯的模塑制品。

本发明的另一目的在于提供具有高的耐热性、耐湿热性、耐热水性、弹性回复性和均匀性等优良特性的弹性聚氨酯纤维，以及顺利生产具有这些优良特性的弹性聚氨酯纤维的方法。

本发明还有一个目的在于提供由热塑性聚氨酯的熔融模塑层和纤维基层构成的层状材料，它具有柔软的手感，并具有良好的耐熔融摩擦性能、耐磨性、抗凝胶收缩性及耐发白性。

根据本发明，这些目的是通过提供下面所述的热塑性聚氨酯，并且也通过提供含有这些热塑性聚氨酯的模塑制品而达到的，所述的热塑性聚氨酯通过由(a)聚酯-多元醇，其满足全部下列条件(1)至(4)：

(1) 其酯基团含量(酯键数/全部碳原子数)是0.08至0.17；

(2) 每个分子有羟基2.01到2.08个。

(3) 其数均分子量是1000至7000；以及

(4) 其结晶焓(ΔH)为70J/g或更低，

(b)有机二异氰酸酯和(c)增链剂，以满足下列数学式(i) 的比反应得到：

$$1.00 \leq b(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

其中a表示聚酯-多元醇的摩尔数、b表示有机异氰酸酯的摩尔数，c表示增链剂的摩尔数。

另一目的是通过提供含热塑性聚氨酯的弹性聚氨酯纤维而达到的，其中所述的热塑性聚氨酯是通过由(a)聚酯-多元醇，其满足所

有下列条件(1)到(4):

(1) 它的酯基团含量(酯键数/全部碳原子)从0.08到0.17;

(2) 每一个分子含羟基为2.01到2.08;

(3') 其数均分子量为1000到5000;和

(4) 其结晶焓(ΔH)等于或小于70J/g,

与(b)有机二异氰酸酯和(c)增链剂,以满足下列数学式(i)的比例

$$1.00 \leq b(a+c) \leq 1.00 \quad (i)$$

其中a表示聚酯-多元醇的摩尔数,b表示有机二异氰酸酯的摩尔数,c表示增链剂的摩尔数,进行反应得到的。

还有一个目的是通过提供由热塑性聚氨酯层和纤维基极层构成的层状材料而达到的,其特征在于该热塑性聚氨酯层是下面所述的热塑性聚氨酯的熔融模塑层,该热塑性聚氨酯是由(a)聚酯-多元醇,其满足下列所有条件(1)至(4):

(1) 其酯基团数(酯键数/全部碳原子数)为0.08到0.17;

(2) 每个分子含羟基为2.01到2.08;

(3'') 数均分子量为1000到4000;和

(4) 其结晶焓(ΔH)等于或小于70J/g

与(b)有机二异氰酸酯和(c)增链剂,以满足下列数学式(i)的比例。

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

其中a表示聚酯-多元醇的摩尔数、b表示有机二异氰酸酯的摩尔数,

c表示增链剂的摩尔数的比例,进行反应得到的。

还有的目的是通过提供生产热塑性聚氨酯的方法而达到的,它包括:将(a)聚酯-多元醇,其满足下列所有条件(1)到(4):

- (1) 其酯基团数(酯键数/全部碳原子数)为0.08到0.17;
- (2) 每个分子含羟基为2.01到2.08;
- (3) 数均分子量为1000到7000;和
- (4) 其结晶焓(ΔH)等于或小于70J/g,

与(b)有机二异氰酸酯和(c)增链剂,以满足下列数学式(i)的比例:

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

其中a表示聚酯-多元醇的摩尔数,b表示有机二异氰酸酯的摩尔数,c表示增链剂的摩尔数,进行反应。

其余的目的通过提供生产弹性聚氨酯纤维的方法而达到,此方法包括熔融纺丝热塑性聚氨酯,该热塑性聚氨酯是通过由(a)聚酯多元醇,其满足下列全部条件(1)到(4):

- (1) 其酯基团含量(酯键数/碳原子总数)为0.08至0.17;
- (2) 每个分子含羟基为2.01至2.08,
- (3') 数均分子量为1000到5000;和
- (4) 结晶焓(ΔH)等于或小于70J/g,

与(b)有机二异氰酸酯和(c)增链剂,以满足下列数学式(i)的比例:

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

其中a表示聚酯-多元醇的摩尔数,b表示有机二异氰酸酯的摩尔数,c表示增链剂的摩尔数,进行反应而得到的,或者包括在将聚酯-多元醇(a)、有机二异氰酸酯(b)和增链剂(c)以满足上述数学式的比例反应生成热塑性聚氨酯同时将其熔融纺丝。

用于本发明所说的热塑性聚氨酯的制备的聚酯-多元醇(a)基本上由多元醇单元和二羧酸单元组成。

构成聚酯-多元醇(a)的多元醇单元包括,例如,由在一个分子上有两个一级羟基的低分子二元醇产生的单元,如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇,等等;在一个分子上有三个或更多羟基的低分子多元醇如甘油、三羟甲基丙烷、己三醇、季戊四醇、二甘醇、甲基苄等。聚酯多元醇(a)可以含有一个或多个这种单元。在这些单元中,优选1,9-壬二醇来生产具有良好耐熔融摩擦性能和抗水解性的聚氨酯。也优选3-甲基-1,5-戊二醇来生产具有良好耐寒性的聚氨酯。还优选三羟甲基丙烷来生产具有良好耐熔融摩擦和耐热性的聚氨酯。

构成聚酯-多元醇(a)的二羧酸包括,例如,从饱和脂肪二羧酸如戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等;饱和脂环二羧酸如环己烷二羧酸等;芳香二羧酸如苯二甲酸、对苯二酸、间苯二酸等,不饱和二羧酸如顺丁烯二酸,反丁烯二酸、衣康酸等;含卤二羧酸如四溴苯二酸等;这些酸的形成酯的衍生物及其酸酐产生的单元。聚酯-多元醇(a)可包含一个或多个这些单元。如果需要,其也可选择地包含少量的从三官能或更高多官能的多元醇如偏苯三酸、苯均四酸等产生的单元。其中,优选从己二酸、壬二酸和间苯

二酸产生的单元用来生产具有较好耐熔融摩擦和抗水解性的聚氨酯。

聚酯-多元醇(a)的酯基团含量(条件(1))必须是0.08到0.17。如果聚酯-多元醇(a)的酯基团含量少于0.08,所生产的热塑性聚氨酯的熔体模压性能、耐寒性和弹性回复性就会降低。如果将这种热塑性聚氨酯制成弹性纤维,在喷丝组件的压力下与时间有关的升高会加剧,导致不可能稳定地纺纤维,并且所制得的弹性纤维均匀性差。另一方面,如果酯基团含量大于0.17,生产出来的热塑性聚氨酯的耐熔融摩擦、耐热性和抗水解性就会降低。

聚酯-多元醇(a)的"酯基团含量"此处是指用聚酯-多元醇中的碳原子总数除以其中的酯键数。

聚酯-多元醇(a)一个分子中的羟基数(条件(2))必须是2.01到2.08,优选2.01到2.07,更优选是2.02到2.06。如果聚酯-多元醇(a)一个分子中的羟基数少于2.01,生产出的热塑性聚氨酯就不可能具有充分高的分子量,而导致其耐熔融摩擦和耐热性降低。另一方面,如果聚酯-多元醇(a)一个分子中的羟基数大于2.08,生产出的热塑性聚氨酯当其必须在高温模制时,耐热性会降低。因此,这种热塑性聚氨酯常在加热时变质,并且它们的熔体模塑性能变得更差。如果将这种热塑性聚氨酯制成弹性纤维,这样生成的物质,由于在纺丝过程中加热而造成的分解和变质,降低了纺丝稳定性,并且弹性聚氨酯纤维的质量也下降。用于本发明的聚酯-多元醇(a)可以是,例如,或者①单一的聚酯-多元醇,它是通过将作为构成它的多元醇组分的、在一个分子上含两个一级羟基的低分子二元醇组分和在一个分子上含三个或多个羟基的低分子多元醇组分以任何合适的比例以这样一种方式化合而生产的,这种方式能使聚酯-多元醇中的羟基

数落入上述范围内,或者②混合物,它是通过将在一个分子上有两个羟基的聚酯-二元醇和在一个子上有两个以上羟基聚酯多元醇以任何合适的比例以这样一种方式混合而制得的,这种方式能使聚酯-多元醇所含的羟基数落入上述范围内。

聚酯-多元醇(a)的数均分子量(条件(3))必须是从1000到7000,但优选从1500到6000,更优选2000到5000。如果聚酯-多元醇(a)的数均分子量小于1000,生产的热塑性聚氨酯的性能会变差,或者说是它们的模塑应变,压缩变定、耐热性和耐寒性会降低。另一方面,如果数均分子量大于7000,生成的热塑性聚氨酯的性能也会变差,也就是说,它们的熔体模压性能和透明性降低,并且含有它们的模塑制品的拉伸强度低。

本发明的热塑性聚氨酯可以用于做为生产普通模塑制品的原料,做为生产弹性纤维的原料,甚至做为生产由聚氨酯熔融模制层和纤维层基层构成的层状材料的原料。当其用做生产弹性纤维和层状材料的原料时,组成聚氨酯的聚酯-多元醇数均分子量应在不同的优选范围内。确切地说,对于用于生产弹性聚氨酯纤维的聚酯-多元醇(a)来说,其数均分子量必须落入1000和5000之间,优选在1500和3000之间。如果其数分子量小于1000,生产的弹性聚氨酯纤维的性能会变差,或者说,是它们的耐热性、耐热水性和耐湿热性会变差。另一方面,如果数均分子量大于5000,生产的聚氨酯均稳定性在纺丝时降低,并且生产的弹性聚氨酯纤维的断裂点和其均匀性都降低。对于用于生产层状材料的聚酯-多元醇(a)来说,数均分子量必须落入1000和4000之间,优选1500和3500之间。如果数均分子量小于1000,热塑性聚氨酯的熔融模塑层的机械性能、耐熔融摩擦、耐磨

性和低温性能会降低。另一方面,如果数均分子量大于4000,通过挤压生产的热塑性聚氨酯的熔融模塑层会有鱼眼和类似斑点,并且很难稳定地生产所需的层状材料。

此处所指的聚酯-多元醇(a)的数均分子量是在根据JISK 1577测定的羟基值基础上计算的。

聚酯-多元醇(a)的结晶焓(ΔH) (条件(4)) 必须等于或小于70J/g。如果聚酯-多元醇(a)的结晶焓(ΔH)大于70J/g,生产的热塑性聚氨酯的耐寒性会明显降低,并且其在低温(如在-30°C)下易碎。为制备结晶焓(ΔH)等于或小于70J/g的聚酯-多元醇(a),例如,可以采用的方法是(1)用做为组成聚酯-多元醇(a)的多元醇组分的、含一个甲基做侧链的低分子二元醇组分,如2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇或类似物,单-或与一种线型二元醇组分结合;以及(2)用做为组成聚酯-多元醇(a)的二羧酸组分的、如间苯二酸、邻苯二酸、对苯二酸或类似物的芳香二羧酸组分和一种脂肪二羧酸组分的结合物。

此处所说的聚酯-多元醇(a)的结晶焓(ΔH) 可以用扫描示差量热器来测定。确切地说,它表示的是采用下述实施例描述的方法测定的数据。

用于生产本发明的热塑性聚氨酯的聚酯-多元醇(a)可以是单一的聚酯多元醇或两种或多种聚酯-多元醇的混合物。不论是单一聚酯-多元醇还是两种或多种聚酯-多元醇的聚酯-多元醇(a),都应做为一个整体(或集合)满足上述条件(1)到(4)。

聚酯-多元醇(a)可以通过上述的多元醇组分和上述的二羧酸组份经过已知的酯交换反应,直接酯化反应等的缩聚反应获得。这种

生产聚酯-多元醇的缩聚反应可以在有催化剂存在下进行。该催化剂优选包括钛催化剂和锡催化剂。

可用的钛催化剂的例子包括钛酸、四烷氧基钛化合物、钛酰化合物、钛螯合物化合物等。更确切地说四烷氧基钛化合物是钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、钛酸四-2-乙基己酯、钛酸四硬脂酰酯等；钛酰化合物如硬脂酸多羟基钛，硬脂酸多异丙氧基钛等，钛螯合物化合物如乙酰乙酸钛、钛酸三乙醇胺、乳酸钛胺、乙基乳酸钛、辛二醇钛等。

锡催化剂的例子包括：二乙酸二烷基锡、二月桂酸二烷基锡、二巯羧酸二烷基锡等。更具体地说是二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二(二乙氧丁基3-巯丙酸)二丁基锡等。

如果采用钛化合物，其量不做具体限定，但可根据反应条件而改变。普遍说来，优选相对于生产所需聚酯-多元醇的反应物的总量约为0.1到50ppm，更优选约1到30ppm。如果采用锡催化剂，其量也不具体限定，但可根据反应条件而改变。通常优选相对于生产所需聚酯-多元醇的反应物的总量约为1到200ppm，更优选5到100ppm。

当在有钛催化剂存在下生产聚酯-多元醇时，需要将残留在所产生的聚酯多元醇中的钛催化剂减活。如果将含一些未减活钛催化剂的聚酯-多元醇用于生产热塑性聚氨酯，生产的热塑性聚氨酯的特性，如耐热水性、耐干热性和耐湿热性常常会变差。

为减活残留在聚酯-多元醇中的钛催化剂，例如，可以采用的方法是(1)将聚酯-多元醇在加热情况下与水接触以使其中残留的钛催化剂减活，以及(2)用磷化合物，如磷酸、磷酸盐、亚磷酸、亚磷酸盐等处理聚酯-多元醇。当通过与水接触使钛催化剂减活时，可往聚

酯-多元醇中加1%重量或更多的水,并在70到150°C优选90到130°C加热1到3小时。钛催化剂的减活可在常压或升高的压力下进行。钛催化剂减活之后需要将系统压力减小,以使为减活而加入系统的水可被去除。

对用于生产本发明的热塑性聚氨酯的有机二异氰酸酯(b)不做具体限定,但是可以是任意或通常用于生产常规聚氨酯的每一种有机二异氰酸酯。优选分子量等于或小于500的有机二异氰酸酯。本发明可用的有机二异氰酸酯包括,例如,芳香二异氰酸酯如4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、对-亚苯基二异氰酸酯、甲代亚苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯等;脂肪的和脂环二异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、卤代的亚二甲苯基二异氰酸酯等。本发明可采用一种或多种这种有机异氰酸酯。其中,优选4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和对-亚苯基二异氰酸酯。如果需要,可往有机二异氰酸酯(b)中加入少量的三官能的或更高多官能的聚异氰酸酯,如三苯甲烷三异氰酸酯等。

对用于生产本发明热塑性聚氨酯的增链剂(c)不做具体限定,但是可以是任意的和通常用于生产常规聚氨酯的每一种增链剂。优选分子量等于或小于300并且有两个或更多能与该分子中异氰酸根基团反应的活性氢的低分子化合物。例如,被提及的有二元醇如乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,4-二(β -羟基乙氧基苯)苯、1,4-环己二醇、二(β -羟基乙基)对苯二酸酯、苯二甲醇等;二胺如胍、乙二胺、丙二胺、二甲苯二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪、哌嗪衍生物、苯二胺、甲苯二

胺、二甲苯二胺、己酸二酰肼、间苯二甲酰肼等；氨基醇如氨基乙醇、氨基丙醇等。本发明可采用这些中的一种或多种。其中，特别优选脂肪二醇如乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇等。做为增链剂(c)更优选是采用含1,4-丁二醇和下述通式(B)的脂肪二醇的混合物，其中1,4-丁二醇含量为70到98mol%。这种混合物可生产出具有较好熔体模压性能的热塑性聚氨酯。特别优选包含1,4-丁二醇和1,9-壬二醇的混合物。



其中n表示5到9的整数。

为了生产本发明的热塑性聚氨酯，上述的聚酯-多元醇(a)、有机二异氰酸酯(b)和增链剂(c)以满足下式(i)的比例反应：

$$1.00 \leq b(a+c) \leq 1.10 \quad (\text{i})$$

其中a代表聚酯-多元醇的摩尔数，b表示有机异氰酸酯的摩尔数，c表示增链剂的摩尔数。

如果式(i)中的比例 $b(a+c)$ 小于1.00，生产的热塑性聚氨酯的耐热性、耐熔融摩擦和压缩变形都不能令人满意。另一方面，如果比例 $b(a+c)$ 大于1.1，生产的热塑性聚氨酯的熔体模压性能和纺丝过程中的稳定性都差。需要将 $b(a+c)$ 的比例落入1.005和1.10之间，更优选在1.005和1.05之间，来生产具有耐热性、压缩变定、熔体模压性能和纺织过程中的稳定性等良好特性的热塑性聚氨酯。

为了生产本发明的热塑性聚氨酯,如果需要,除了上述聚酯-多元醇(a)之外,还可往反应体系中加入少量的其它高分子多元醇,如聚碳酸酯二醇等。

生产本发明的热塑性聚氨酯的聚氨酯化反应可以在存在氨酯化锡催化剂时进行。特别合适的是在存在的氨基甲酯化锡催化剂的量占所用原料总量的0.5到15ppm(以锡原子计)进行聚氨酯化反应,来生产具有高分子量的热塑性聚氨酯。由于在有氨酯化锡催化剂存在时生产的热塑性聚氨酯,即使在被熔融模塑之后,仍具有足够高水平的分子量,那么这种聚氨酯的模塑制品能明显呈现出热塑性聚氨酯固有的物理特性。将这种热塑性聚氨酯制成纤维时,纤维的纺丝性和可缠绕性都良好,同时在纺丝和缠绕过程中纤维相互之间的粘连减小了。这种高分子热塑性聚氨酯可以被制成具有良好机械性能和耐热性的弹性聚氨酯纤维。但是,氨酯化锡催化剂的用量以锡原子计超过15ppm,生产的热塑性聚氨酯的抗水解性和热稳定性常常会降低。

氨酯化催化剂包括,例如,锡酰化化合物和羧酸锡,如辛酸锡、巯乙酸-甲基锡、三乙酸-丁基锡、-辛酸-丁基锡、-乙酸-丁基锡、马来酸-丁基锡、苄基马来酸-丁基锡、马来酸-辛基锡、苄基马来酸-丁基锡、硫代二丙酸-辛基锡、三(异辛基硫代二醇酸)-辛基锡、三乙酸-苯基锡、马来酸二甲基锡、双(乙二醇-硫代二醇酸)二甲基锡、双(巯乙酸)二甲基锡、双(3-巯丙酸)二甲基锡、双(异辛基巯乙酸)二甲基锡、二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二硬脂酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、马来酸二丁基锡聚合物、马来酸二丁基锡酯、双(巯乙酸)二丁基锡、双(烷基巯乙酸)

二丁基锡、双(烷氧丁基3-硫丙酸)二丁基锡、双(辛基硫代二醇酯)二丁基锡、双(3-硫丙酸)二丁基锡、马来酸二辛基锡、马来酸酯二辛基锡、马来酸二辛基锡聚合物、二月桂酸二辛基锡、双(异辛基-硫乙酸)二辛基锡、双(异辛基硫代二醇酯)二辛基锡、双(3-硫丙酸)二辛基锡等。这些中一个或多个可用于本发明。其中,优选二烷基锡二酰化物,如二硬脂酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等;双羧酸酯二烷基锡,如双(3-烷氧丁基3-硫丙酸)二丁基锡等。

生产热塑性聚氨酯的方法不作具体限定。聚氨酯可由聚酯-多元醇(a)、有机二异氰酸酯(b)、增链剂(c)以及任选地如上面提到的、可采用已知的氨酯化技术如熔体聚合反应、溶液聚合反应的其它组份生产。特别是优选对这些组份在实际上没有溶剂存在下进行熔体聚合反应,以获得所需的热塑性聚氨酯。尤其优选采用多螺杆挤压机的连续熔体聚合反应。

在获得本发明的热塑性聚氨酯的聚合反应过程中或之后,可以往其中加入一种或多种通常用于常规聚氨酯的生产中的添加剂,如热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、润滑剂、着色剂、水解抑制剂、成核剂、耐风化改良剂、增稠剂、抗菌剂等;也可加入纤维填料如玻璃纤维,及粉状填料如滑石、二氧化硅等。

本发明的热塑性聚氨酯在220°C的熔体粘度应等于或小于40,000PS。如果其熔体粘度(在220°C)大于40,000PS,则其必须在230°C或更高温度通过熔融挤压法被模塑,然而,在此温度下,模塑的热塑性聚氨酯在加热的情况下会变质而生产出具有较低耐热性、耐熔融摩擦性和压缩变定等变差的性能的模塑制品。为具有较好的熔体模压性能,优选熔体粘度(在220°C时)为30,000PS或更小的热塑性

聚氨酯。

在熔融模塑之后，本发明的热塑性聚氨酯可以仅在室温下放置来制备具有高耐热性、耐熔融摩擦性、抗水解性和压缩变定等良好特性的模塑制品。但是，在熔融模塑之后，需要将模塑制品进行另外的热处理，这样就会进一步提高这些制品的性能。热处理合适地是在60°C到120°C进行。

由本发明热塑性聚氨酯组成的模塑制品含30%重量或更多的部分，当在40°C下将这部分溶于N,N-二甲基甲酰胺中24小时它不溶解（此处所说的含量是指DMF-不溶物含量）。DMF-不溶物含量为30%重量或更多的模塑制品具有良好的耐热性、耐熔融摩擦性和压缩变定。优选DMF-不溶物含量为50%重量或更多的模塑制品，因其具有进一步改进了的上述特性。

因为本发明的热塑性聚氨酯具有高耐热性、耐熔融摩擦性、耐寒性、抗水解性和压缩变定等良好特性以及另外具有良好的熔体模塑性能，它们做为原料可用于以下各种用途：管材、薄膜、板材、带材、软管、各种辊、筛、脚轮、齿轮、包装材料、汽车部件、涂刷器、复印机的清除刮刀、雪梨、链、衬料、实心轮胎、缓冲器、震动控制器、鞋底、运动鞋、路标、夹子、粘接剂、人造皮革、机器部件等。

为从上述热塑性聚氨酯生产本发明的弹性聚氨酯纤维，可采用熔融纺丝、干纺丝和湿纺丝中的任意一种。其中，考虑到生产的弹性聚氨酯纤维良好的物理性质、系统的简单以及高生产能力，优选熔融纺丝系统。

为通过熔融纺丝法生产弹性聚氨酯纤维，例如优先采用的方法

是：(1)先用上述聚酯-多元醇(a)、有机异二氰酸酯(b)和增链剂(c)，以满足上述式子(i)的比例制备热塑性聚氨酯，接着对所得的热塑性聚氨酯进行熔融纺丝；(2)通过以满足上述式子(i)的比例熔融聚合上述聚酯-多元醇(a)、有机二异氰酸酯(b)和增链剂(c)以生产热塑性聚氨酯，同时通过喷丝嘴直接将所生成的热塑性聚氨酯的熔融体纺丝。

考虑到所获纤维的物理性质和在熔融纺丝操作过程中操作的简便性，熔融纺丝温度优选是250°C或更低，更优选落在220°C和240°C之间。纺丝完成后，优选将弹性聚氨酯纤维在从50°C到100°C加热的情况下缠绕，以使其具有进一步改进的性质。对用于熔融纺丝的纺丝设备的种类和型号不做具体限定，并且任何通常用于生产弹性聚氨酯纤维的常规熔融纺丝设备均可采用。

构成本发明弹性聚氨酯纤维的热塑性聚氨酯的聚合程度不做具体限定。然而，考虑到弹性聚氨酯纤维的耐干热性和耐湿热性，聚合程度优选是：以0.5dl/g的浓度溶于含1%重量正丁胺的N,N-二甲基甲酰胺中的弹性聚氨酯纤维的对数粘度在30°C为0.5dl/g或更高，特别优选0.7dl/g或更高。特别优选的是从具有高聚合度的热塑性聚氨酯生产本发明的弹性聚氨酯纤维，该聚合度使所得到的纤维完全不溶于或只部分溶于1%重量正丁胺的N,N-二甲基酰胺中，这是因为从具有这样高聚合度的热塑性聚氨酯而产生的弹性聚氨酯纤维可以具有更优良的耐干热性和耐湿热性。

本发明的弹性聚氨酯纤维的单个纤维细度不做具体限定，但可根据纤维的用途适当的确定。通常单丝纤维细度优选为约10到100旦。本发明的弹性聚氨酯纤维可以是单丝或多丝的形式。对于后者

多丝来说,丝的数量和点旦数都不做具体限定,但可适当确定。

对本发明弹性聚氨酯纤维的横截面形状也不做具体限定,但可以是圆形、方形、中空形、三角形、卵形、平片形、多叶形、V形、T形、阵列断面和其它改进的截面形状。为了用本发明的弹性聚氨酯纤维生产各种产品,此纤维可单独使用或以任何所需模式与其它纤维结合使用。

对本发明的弹性聚氨酯纤维的用途不做具体限定,此纤维可用于各种用途。这种纤维可以利用其弹性性能而用于体育用品,如泳装、旅行装、滑雪服、自行车服、表演服等;衣服如亚麻制品、紧身服内衣;辅助设备如袜裤、袜子、支撑物、帽子、手套等;电力网;医用物资如绷带、人造血管等;以及无纺制品如网球拍的肠线,用于通过整体模塑法模塑的汽车帆布的基纱,用于机械手臂涂层金属的纱。总之,本发明的弹性聚氨酯纤维因其具有高的耐热性、耐湿热性、耐干热性、储藏稳定性和均匀性等良好的特性而能特别有效地用于体育用品和衣服。

采用上述热塑性聚氨酯,可生产本发明的层状材料,它包括热塑性聚氨酯的熔融模塑层和纤维基层。为生产这种层状材料,例如可采用在纤维基层上层压热塑性聚氨酯的热熔体的方法。在纤维基层上层压热塑性聚氨酯层时,可将热塑性聚氨酯表面成型为具有类皮纹图案和无光图案。有这种图案的层状品具有良好的类似真皮那样的外观和手感。

尽管没有限定,生产本发明层状材料的方法的例子仍包括:(1)将热塑性聚氨酯熔融挤压在一张剥离纸上以形成薄聚氨酯层,同时用压力辊或类似物将聚氨酯薄层压在纤维基层上,并同时将聚氨酯

层表面成型以使其具有绉起图案或无光图案的方法；(2)将热塑性聚氨酯熔融挤压在压力辊的表面以形成薄聚氨酯层，同时将聚氨酯薄层压在纤维基层上，并同时使聚氨酯表面成型以使其具有绉起图案或无光图案的方法；(3)将热塑性聚氨酯熔融挤压在纤维基层上以形成薄聚氨酯层，同时用压力辊或类似物使聚氨酯表面成型以使表面在聚氨酯凝固之前具有绉起图案或无图案的方法。在实施这些方法之前，可先在纤维基层表面通过涂覆或浸渍的方法使用粘接剂或任意其它的粘接改性剂。这样可提高聚氨酯层和纤维基层之间的粘接状态。

为了生产具有良好抗磨能力、抗划伤能力、机械性能、防水性和耐寒性，同时使其不丧失其柔软性和柔韧性的层状材料，层压在纤维基层上的聚氨酯层的厚度优选是10到800 μm ，更优选是30到500 μm 。如果聚氨酯层太薄，其抗磨能力和抗划伤能力都要降低，并且其与纤维基层的粘接性也降低。但是，如果它太厚，层状材料的柔软性和柔韧性就差，并且其外观和手感也会随之变差。

构成本发明层状材料的纤维基层可以是纺织物、编织物、无纺布及其通常用于常规人造革和合成革的整体结合物。合适的是该纤维基层是由天然纤维的棉、麻、毛等；再生纤维典型的如人造丝、乙酸酯等；人造纤维和尼龙、聚乙烯醇缩醛纤维、聚酯纤维、聚丙烯纤维、聚链烯纤维、聚氨酯纤维等；以及它们的结合物制成的。

为了制备具有类似真皮那样的柔软手感的本发明的层状材料，构成纤维基的纤维希望其细度为0.3旦或更小，优选0.1旦或更小的特细纤维。在这种情况下，优选特细纤维是在每个纤维上或在这种纤维的束上沿纤维的轴向方向上有许多孔的所谓的多孔纤维。这种

多孔特细纤维可以通过,例如将两种或多种聚合物(其每一种在一种并且同一种溶剂中的溶解度不同)进行海岛型或块型混合纺丝或复合纺丝来制备混合纤维或复合纤维,接着通过溶剂提取去除所得混合纤维或复合纤维中溶解度较大的聚合物的方法,或者将两种或多种聚合物(其可以用一种并且同一种分解剂以不同的分解速度分解)进行海岛型或块混合纺丝或复合纺丝来制备混合纤维或复合纤维,接着通过分解从所得混合纤维或复合纤维中去除具有较高分解速度的聚合物的方法;或者将两种或多种相互之间相容性差的聚合物通过海岛型或块型混合纺丝或复合纺丝制备混合纤维或复合纤维,接着将所得的混合纤维或复合纤维进行机械地或化学地纤丝化,以使其在不同的聚合物之间的界面处发生部分地剥离的方法而获得的。

更确切地说,将通过尼龙和聚苯乙烯或者聚酯和聚苯乙烯的混合纺丝或复合纺丝制备的混合纤维或复合纤维用苯提取来从纤维中去除聚苯乙烯;或者将通过聚酯和聚乙烯的混合纺丝或复合纺丝制备的混合纤维或复合纤维用萘烷或类似物处理来从纤维中去除聚乙烯。但是除了超细纤维以外,这种纤维基层可以用普通细度为0.3到5旦的常规纤维制备。

纤维基层的厚度可以基于层状材料的用途而做适当的改变。一般来说,在本发明的层状材料中的纤维基层的厚度在考虑了层状材料的柔软性、柔韧性和手感的情况下,合适的是约0.5到5mm,优选约1到2mm。

为生产具有手感如真皮的发明的层状材料,可将一种聚氨酯弹性体或类似的弹性聚合物渗入纤维基层中。在这种情况下,渗入纤维基层的弹性聚合物需要具有多孔结构,以使生产的层状材料具

有与真皮相似的手感。为了将这种聚氨酯弹性体或类似的弹性聚合物渗入纤维基层使其具有多孔结构,可以采用的方法是:例如将弹性聚合物的溶液施加到纤维基层上,接着在此基层中的弹性聚合物湿法固化的方法。如果纤维基层含有以上述方式渗入其中的聚氨酯弹性体或类似的弹性聚合物,纤维基层和层压于其上的聚氨酯层之间的粘着力会进一步增强。

这种纤维基层的一面或双面可以进行起毛或压纹,从而增大在这些基底与层压在其上的聚氨酯层的附着力,并且层状材料其有类似皮肤的外观。这种纤维基层的一面或双面在往其上进行层压聚氨酯层之前,可以用一种多孔或无孔的弹性或非弹性聚合物的涂层做底涂。如果需要,底涂层的表面可以用砂纸或类似物使其粗糙,也可用压花辊或类似物压花。底涂层可以以连续或不连续层的形式涂在纤维基层的一个或两个表面上。

在本发明的层状材料中,聚氨酯层可以直接附在纤维基层上,或隔着一种由弹性聚合物或类似物制备的底涂层。在本发明的层状材料中,聚氨酯可以被层压在纤维基层的任意一个或两上表面上,或者可选择地层压三层或多个聚氨酯层和纤维基层。这种层状材料的结构可以根据其用途做适当的选择。

本发明的层状材料的厚度可以根据其用途进行适当的改变。一般说来,考虑到这种层状材料的柔软性、柔韧性、机械性能和耐久性,希望厚度约为0.5到5mm,优选约1到2mm。

因为具有高耐熔融摩擦性、耐摩性、抗凝胶收缩、抗发白和拉伸强度等多种优异的机械性能以及高耐久性、耐寒性、柔软性和柔韧性等多种优异的特性和对皮肤的良好感觉,本发明的层状材料可

以有效地用于做衣服、体育用品、鞋、包和箱如小形手提包、手提包等、房间和建筑物的内部装饰,家具的装饰材料等。

实施例

本发明通过下述实施例来具体描述,但实施例并不限定本发明的范围。在下列参考实施例、实施例和对比实施例中,样品的数均分子量、结晶焓(ΔH)、熔体粘度、熔体模压性能、硬度、压缩安定、耐热性、耐熔融摩擦性、耐寒性、抗水解性、DMF - 不溶物含量、纺丝稳定性、对数粘度、耐热性、耐热水性、耐湿热性、弹性回复度、均匀性、耐摩性(锥磨配合摩擦)以及凝胶收缩、/发白程度都是根据下述方法测量和评估。

聚酯-多元醇的数均分子量

每个聚酯-多元醇样品的数均分子量是基于根据JIS K 1577测量的它的羟基值计算的。

聚酯-多元醇的结晶焓(ΔH)

采用扫描微分量热计(Rigaku Thermal Analysis Station TAS 10 Model,由Rigaku Denki Co.制造)测量每个聚酯多元醇样品的结晶焓(ΔH)。样品的量约为10mg,在下表1所示的条件下,在氮气流(100ml/min)中测量样品的热量。从第三步之后的峰面积可得出样品的结晶焓(ΔH)。

表 1

	起始点 温 度 (°C)	终 点 温 度 (°C)	终点温度 保留时间 (min)	加热或冷却 速度 (°C/分钟)
步骤1	室温	100	3	100
步骤2	100	-100	1	10
步骤3	-100	100	0	10

聚氨酯的熔体粘度

采用由Shimazu Seisakusho Co.生产的塔顶馏出物流动实验仪,每个聚氨酯样品的熔体粘度,是在将其在215°C放置于实验仪中6分钟和60分钟的保留时间之后,以载荷(50kgf并在同一温度下通过大小为1×10mm的喷嘴的方式测量的。熔体粘度的增大可从下面表示样品熔体模压性能的等式算出。

$$\text{熔体粘度的增大}(\%) = [(\eta - \eta_0) / \eta_0] \times 100$$

其中 η_0 是指样品放置于实验仪经过6分钟的保留时间的熔体粘度 (泊); η 是指样品放置于实验仪经过60分钟的保留时间的熔体粘度 (泊)。

聚氨酯的硬度

将每个聚氨酯样品经注模法而获得的厚度为6mm的盘式模塑制品在室温(23°C)放置1周或在80°C下退火24小时。用肖氏硬度A试验仪来测定制品的肖氏硬度。

聚氨酯的压缩变定

将每一种聚氨酯样品经注模法而得的厚度为12mm的盘式模塑制品在室温(23°C)放置1周或在80°C退火24小时。按照JIS K 6301的方法(热处理:在70°C下,22小时)测定制品的压缩变定程度。

薄膜的耐热性

将通过挤压模塑法由每一种聚氨酯样品而得的、厚度为0.1mm的薄膜在室温(23°C)放置1周或在80°C退火24小时,根据JIS K 7206方法测定薄膜在其断点为100°C时的拉伸强度,它表示了样品的耐热性。

薄膜和层状材料的耐熔摩擦性

将通过挤压模塑法由每一种聚氨酯样品而得的、厚度为0.5mm的薄膜,在室温(23°C)放置1周或在80°C退火24小时,从薄膜上切下一个窄条样品(3cm×6cm)。将此窄条粘附在以速度为180rpm转动的樱桃木辊(直径:73mm,宽:26mm),转动2秒钟、载荷1.51b,测量木辊上因摩擦而熔化的样品的面积(cm^2),并用肉眼观察样品的熔融表面。按下表2和表3的标准排列样品。再从每一种层状材料上切下窄条样品(3cm×6cm),并将样品的聚氨酯层以同样方式进行测试和评估。

表 2

排列	摩擦产生的熔化面积 (cm ²)
5:	小于1cm ²
4:	从1cm ² 到2cm ²
3:	从大于2cm ² 到3cm ²
2:	从大于3cm ² 到4cm ²
1:	大于4cm ²

表 3

排列	摩擦产生的表面熔化的情况
○:	摩擦几乎不产生熔化的良好情况
△:	摩擦产生部分熔化
X:	摩擦产生大量熔化的不良情况

薄膜的耐寒性

将通过挤压模塑法由每一种聚氨酯样品而得的、厚度为0.3mm的薄膜,在室温(23°C)放置1周或在80°C退火24小时。从薄膜上切下试验片,并在频率11Hz下测量其动态粘弹性。测量实验片显示最大

弹性的动态模量损失的温度,其表示薄膜的耐寒性。

薄膜的抗水解性

将通过挤压模塑法由每一种聚氨酯样品而得的厚度为0.3mm 的薄膜,在室温(23°C)放置1周或在80°C退火24小时。从薄膜上切下实验片。将实验片在70°C置于95%RH中三周。测量样品在老化之前和之后,在其断点的拉伸强度。经过老化的样品在其断点的拉伸强度,相应于未经老化的样品在其断点的拉伸强度的保留值(%),可由下式得到,它代表了样品的抗水解性。

$$\text{抗水解性}(\%) = (T/T_0) \times 100$$

其中 T_0 是指原来未经老化样品在其断点的拉伸强度(kgf/cm²), T 是指经老化的样品在其断点的拉伸强度(kgf/cm²)。

薄膜的DMF-不溶物含量

将通过挤压模塑法由每一种聚氨酯样品而得的厚度为0.1mm 的薄膜,在室温(23°C)放置1周或在80°C退火24小时。将其在50°C减压(1300Pa或更小)情况下干燥48小时。将约1g薄膜浸入40ml 40°C的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)24小时,并将不溶固体回收。将回收的不溶固体在50°C减压(1300Pa或更小)情况下干燥48小时,并称重。根据下式计算薄膜的DMF-不溶物含量。

$$\text{DMF-不溶物含量}(\% \text{重量}) = (W_1/W_0) \times 100$$

其中 W_0 是样品浸入DMF之前的重量, W_1 是不溶物的重量。

纺丝过程中的稳定性

采用单螺杆挤压机,将聚氨酯样品在纺丝温度为 200°C 到 240°C ,以与下述实施例或对比例同样的方法连续纺丝一周,其中在纺丝叠板(砂目:# 60 到 #80)上压力的增大用压力表测量。样品在纺丝过程中的稳定性基于下表4所示的标准评估。

表 4

评估纺丝过程中的稳定性的标准

- : 因纺丝叠板上压力几乎不增大(压力的增大: $4\text{kg}/\text{cm}^2$ 或更小)使连续纺丝可行。
 - △: 因纺丝叠板上压力的增大(压力的增大:从大于 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ 到小于 $8\text{kg}/\text{cm}^2$)使连续纺丝困难。
 - X: 因纺丝叠板上压力显著增大(压力的增大: $8\text{kg}/\text{cm}^2$ 或更大)使连续纺丝不可行。
-

弹性纤维的对数的粘度

将包含弹性聚氨酯纤维的样品以 $0.5\text{g}/\text{dl}$ 的浓度溶于含1% 重量正丁胺的N,N-二甲基甲酰胺中,并在 20°C 放置24小时。用乌伯娄德粘度计测量所得溶液在 30°C 的滴落时间,并由此根据下式计算对数

粘度。

弹性聚氨酯纤维的对数粘度 = $\{\ln(t/t_0)\}/c$

其中 t 是指样品溶液的流动时间(秒), t_0 是指含1% 重量正丁胺的 N, N' -二甲基甲酰胺的流动时间(秒), c 是指样品的浓度(g/dl)。

弹性纤维的耐热性

将含弹性聚氨酯纤维的样品以3°C/分钟的加热速度加热, 同时将其拉伸100%, 并测量纤维被拉断的温度。这样测量的温度表示样品的耐热性。

弹性纤维的耐热水性

将含弹性聚氨酯纤维的样品固定在木架上, 同时将其拉伸200%, 并用热空气干燥器对其在140°C进行干热处理2分钟。接下来, 用高压釜将其浸入130 °C热水中30 分钟。用英斯特朗实验仪("Instron 4501", 由Instrion So生产)测量被拉伸200%的样品的应力。这样测量的应力(R) (g/80d)表示样品的耐热水性。

弹性纤维的耐湿热性

将含弹性聚氨酯纤维的样品置于70 °C的95%RH 中五周。根据JISL 1013测量样品老化前后间断裂强度。老化后的样品的断裂强度相对于未老化原始样品的断裂强度的保留值, 可以由下式获得, 它表示了样品的耐湿热性。

$$\text{断裂强度的保留值}(\%) = (T/T_0) \times 100$$

其中T是指老化的样品的断裂强度(g/d), T_0 是指原来未老化样品的断裂强度(g/d)。

弹性纤维的弹性回复度

将含弹性聚氨酯纤维的样品置于室温下2分钟,并同时拉伸300%。去除张力之后,将样品照原样放置2分钟。根据下式计算弹性回复度:

$$\text{弹性回复度}(\%) = \{1 - (L - L_0) / L_0\} \times 100$$

其中L是样品在去除张力后放置2分钟的长度(mm), L_0 是指未拉伸原始样品的长度(mm)。

弹性纤维的均匀性

将通过熔融纺丝法得到的弹性聚氨酯纤维收集成长度为50m 的样品。将厚度制量仪(Keisokuki Evenness Tester Model KEP-80C, 由Keisokuki kogyo Co.生产)在长度方向滑过样品,来检测在样品厚度上的不均匀性(如果有的话)。根据下表5 所示的标准来评估样品的均匀性。

评估弹性聚氨酯纤维均匀性的标准

○: 纤维厚度的不均匀性是1%或更小。

△: 纤维厚度的不均匀性从大于1%到小于3%。

X: 纤维厚度的不均匀性是3%或更大。

层状材料的耐磨性(基于锥度配合磨损的量)

根据JISK 7204测量层状材料样品的锥度配合磨损的量。确切地说,从聚氨酯层上切下直径12cm的样品盘,并将其进行锥度配合抗磨损试验,其中摩擦轮(H-22)粘附在载荷1kgf的样品盘的聚氨酯层,同时样品盘总共旋转1000转。从实验前原始样品盘的重量(g)中减去摩擦实验后的样品盘的重量(g)就得到样品的锥度配合磨损量(因摩擦而减少的样品量)。

凝胶收缩/发白情况

将聚氨酯层状材料样品在80℃连续加热1周,并肉眼观察热处理后的样品的外观。没有凝胶收缩/发白外观的样品标记为"○",有部分但不严重凝胶收缩/发白外观的样品标记为"X",有严重凝胶收缩/发白外观的样品标记为"XX",有非常凝胶收缩/发白外观的样品标记为"XXX"。

下面列出后面参考实施例、实施例和对比实施例涉及的化合物的缩写。

缩写

化合物

EG	乙二醇
PG	1,2-丙二醇
BD	1,4-丁二醇
ND	1,9-壬二醇
MPD	3-甲基-1,5-戊二醇
TMP	三羟甲基丙烷
Ad	己酸
Az	壬酸
Sb	癸酸
IPA	间苯二甲酸
MDI	4,4'-二苯甲烷二异氰酯
DBA	二乙酸二丁基锡
DBL	二月桂酸二丁基锡

参考实施例1

将4200g ND、3098g MPD以及6716g Ad加入反应器,并将其在常压、200°C时进行酯化反应,同时通过蒸馏从容器中去掉产生的水。当反应产物酸值为30或更小之后,往其中加入180mg做为缩聚反应钛催化剂的钛酸四异丙酯,并将反应在反应体系压力减至100到200mm Hg的同时继续进行。当反应产物酸值为1.0之后,将反应器的真空

度逐渐升高并停止反应。接着,将反应体系冷却至100°C,往其中加3%重量的水,边搅拌加热2小时以使钛催化剂减活。然后,通过减压蒸馏从容器中除去水,加入10ppm(以锡计为3.4ppm)做为氨酯化锡催化剂的二乙酸二丁基锡。通过这种方法,可以得到聚氨酯多元醇A1。在下面表6列出由此得到的聚酯-多元醇A1的数均分子量,每一个分子中的羟基数、酯基团含量和结晶焓(ΔH)。

参考实施例2到16

除了采用表6所示的多元醇组分和二羧酸组分之外,重复与参考实施例1相同的步骤。简略地说,在酯化反应之后,将缩聚反应的钛催化剂减活,并加入用于氨酯化的锡催化剂。这样就得到了相应的聚酯-多元醇B1到P1。这样得到的聚酯-多元醇B1和P1的数均分子量、一个分子中的羟基数、酯基含量以及结晶焓(ΔH)列于下表6。

表 6

参考实例	聚酯-多元醇	聚酯-多元醇的构成组分		羟基含量	η_{sp}/c	数均分子量	ΔH (J/g)	加入的 催化剂的 量 (ppm)
		多元醇组份(摩尔比)	二羧酸组份 (摩尔比)					
1	A1	ND/MPD(5/5)	Ad	0.141	2.00	3000	44.7	DBA(10)
2	B1	ND/MPD(5/5)	Ad	0.144	2.00	5000	54.0	DBA(10)
3	C1	ND/MPD/TMP(5/5/0.87)	Ad	0.143	3.00	3000	43.2	DBL(10)
4	D1	ND/MPD/TMP(5/5/0.039)	Ad	0.141	2.05	3000	42.1	DBL(10)
5	E1	ND/MPD/TMP(5/5/0.017)	Ad	0.141	2.02	3000	44.0	DBA(10)
6	F1	ND	IPA/Ad(3/7)	0.121	2.00	3000	60.0	DBL(10)
7	G1	ND/TMP(10/0.048)	IPA/Ad(3/7)	0.121	2.05	3000	59.1	DBA(10)
8	H1	ND/MPD(5/5)	Ad	0.107	2.00	500	37.2	DBA(10)
9	I1	ND/MPD(5/5)	Ad	0.146	2.00	9000	62.1	DBA(10)
10	J1	EG/TMP(10/0.028)	Ad	0.246	2.05	3000	66.8	DBL(10)
11	K1	EG	Ad	0.245	2.00	2000	66.8	DBL(10)
12	L1	ND	Ad	0.123	2.00	2000	90.1	DBA(10)
13	M1	ND/TMP(10/0.073)	Ad	0.123	2.05	2000	89.8	DBL(10)
14	N1	MPD/TMP(10/0.057)	Ad	0.126	2.04	2000	-*2	DBA(10)
15	O1	MPD/TMP(10/0.033)	Ad	0.156	2.03	2000	-*2	DBA(10)
16	P1	ND/MPD(5/5)	Ad	0.138	2.00	2000	53.4	DBA(10)

*1: 每个分子的羟基数

*2: 未测出

实施例1

将按参考实施例1得到的聚酯-多元醇A1、按参考实施例3得到的聚酯-多元醇C1、含BD和ND的增链剂、以及有机二异氰酸酯(在加热50°C下熔化的MDI)用计量泵以下表7所示的比例连续加入到具有两个可同轴转动的螺杆的双螺杆挤压机(30mm ϕ , L/D=36)中,并使其在260°C进行连续熔融聚合反应。将制备的聚氨酯熔体连续并以料流形式挤入水中。用造粒机将生成的聚氨酯料流切断。将所得的粒料在50°C干燥5小时。这样制备的聚氨酯的熔体粘度和熔体模压性能示于下表8中。

薄膜是聚氨酯通过在200°C下挤压形成的。将其中的一部分在室温(23°C)放置1周,而另一部分在80°C退火24小时。测量这些纤维的耐热性、耐熔融摩擦性、抗水解性、耐寒性和DMF-不溶物含量。除此之外,通过将聚氨酯在195°C的挤压模塑制成盘。其中的一部分在室温(23°C)下放置一周,同时另一部分在80°C退火24小时。测量这些样品盘的硬度和压缩变定。结果列于下表8和9。

实施例2到10

除了采用表7所示的聚酯-多元醇、MDI和增链剂以其中所示的比例之外,以与实施例1一样的方法制备聚氨酯样品和模塑制品。以与实施例1同样的方法对其进行测试和评估。所得结果列于下表8和9。

对比实施例1到10

除了采用表7所示的聚酯-多元醇,MDI和增链剂以其中所示的比

例之外,以与实施例1一样的方法制备聚氨酯样品和模塑制品。以与实施例1同样的方法对其进行测试和评估。所得结果列于下表8和9。

表 7

实施例	构成组份(摩尔比)	聚酯-多元醇				增链剂(摩尔比)	聚酯的构成组份(摩尔比)	
		酯基含量	$\bar{P}_n$	数均分子量	ΔH (J/g)		聚酯-多元醇(a) :MDI(b):增链剂(c)	b(a+c)
实施例1	AI/CI(0.95/0.05)	0.141	2.05	3000	44.6	BD/MD(0.85/0.15)	1:5.53:4.40	1.02
2	DI	0.141	2.05	3000	42.1	BD/MD(0.85/0.15)	1:5.53:4.40	1.02
3	DI	0.141	2.05	3000	42.1	BD/MD(0.85/0.15)	1:5.53:4.40	1.005
4	EI	0.141	2.02	3000	44.0	BD/MD(0.90/0.10)	1:5.46:4.40	1.01
5	BI/CI(0.98/0.02)	0.141	2.02	4960	53.6	BD/MD(0.85/0.15)	1:4.09:3.00	1.02
6	FI/CI(0.95/0.05)	0.122	2.05	3000	59.3	BD	1:4.31:3.20	1.02
7	GI	0.121	2.05	3000	59.1	BD	1:4.31:3.20	1.02
8	HI	0.126	2.04	3000	-*2	BD	1:3.64:2.60	1.01
9	OI	0.156	2.03	2000	-*2	BD	1:3.64:2.60	1.01
10	PI/CI(0.98/0.02)	0.138	2.02	2000	53.2	BD	1:3.65:2.60	1.01
对比实施例								
1	AI	0.141	2.00	3000	44.7	BD/MD(0.85/0.15)	1:5.40:4.40	1.00
2	AI/CI(0.90/0.10)	0.142	2.10	3000	44.5	BD/MD(0.85/0.15)	1:5.64:4.40	1.02
3	AI/CI(0.95/0.05)	0.141	2.05	3000	44.6	BD/MD(0.85/0.15)	1:5.32:4.40	0.98
4	HI	0.126	2.04	2000	-*2	BD	1:4.16:2.60	1.15
5	HI/CI(0.95/0.05)	0.129	2.05	625	37.5	BD	1:1.55:0.49	1.02
6	II/CI(0.95/0.05)	0.146	2.05	8700	61.2	BD/MD(0.85/0.15)	1:7.55:6.38	1.02
7	KI/CI(0.98/0.02)	0.243	2.02	2020	66.5	BD	1:3.68:2.60	1.02
8	JI	0.246	2.05	3000	66.8	BD/MD(0.85/0.15)	1:5.53:4.40	1.02
9	LI/CI(0.95/0.05)	0.127	2.05	2050	88.0	BD	1:3.70:2.60	1.02
10	MI	0.123	2.05	2000	89.8	BD	1:3.66:2.60	1.01

*1:每个分子含的羟基数

*2:未测出

表 8

[样品在模塑之后,在室温(23°C)下放置1周]

实施例	粒料的物理性质		注射模塑制品的物理性质		挤压模塑层的物理性质					
	熔体粘度	熔体模压	硬 度	压 缩	耐热性 (kgf/cm ²)	耐熔融摩擦性		耐寒性 (°C)	抗水解性 (%)	DMF-不溶 物含量 (wt%)
	(泊)	性能 (%)	(JISA)	变 定 (%)		摩擦熔化的面积	熔融的表面情况			
实施例										
1	9640	7	84	17	495	5	○	-45	88	85
2	9320	5	84	18	488	5	○	-45	87	86
3	11310	1	83	21	430	5	○	-44	86	60
4	8850	8	84	18	530	5	○	-45	85	68
5	3520	10	70	12	262	3	△	-49	86	76
6	17830	19	85	20	440	5	○	-33	92	82
7	17650	17	85	19	431	5	○	-34	91	83
8	6800	14	85	23	440	5	○	-43	92	85
9	6310	12	84	25	410	5	○	-34	80	79
10	5870	13	85	24	425	5	○	-38	86	70
对比实 施例										
1	3210	8	84	48	221	1	×	-44	75	0
2	32300	51	86	16	225	2	○	-36	78	98
3	8840	2	84	45	132	1	×	-45	62	0
4	1450	189	88	17	-*1	-*1	-*1	-*1	-*1	-*1
5	3360	-3	82	59	112	1	×	-25	82	76
6	6230	182	71	24	-*1	-*1	-*1	-*1	-*1	-*1
7	8020	1	85	38	165	1	×	-23	17	73
8	9240	3	84	32	232	2	△	-22	22	76
9	9390	35	85	20	427	5	○	-9	89	85
10	9110	43	84	21	410	5	○	-10	92	83

*1:对比实施例4和6的聚氨酯不能通过挤压法制成薄膜,因而无法评估。

表 9

[样品在模塑之后, 在80°C退火24小时]

实施例	喷射模塑制品的物理性质		挤压模型层的物理性质					
	硬 度 (JISA)	压 缩 变 定 (%)	耐热性 (kgf/cm ²)	耐熔融摩擦性		耐寒性 (°C)	抗水解性 (%)	DMF-不溶 物含量 (wt%)
				摩擦熔化的面积	熔融的表面情况			
实施例								
1	83	13	555	5	○	-45	90	85
2	83	13	528	5	○	-45	91	88
3	83	16	450	5	○	-45	84	65
4	84	12	542	5	○	-45	85	72
5	70	7	297	4	△	-48	91	86
6	84	16	470	5	○	-34	93	89
7	84	13	473	5	○	-34	92	88
8	84	20	452	5	○	-43	93	92
9	84	21	443	5	○	-34	81	83
10	85	21	450	5	○	-38	86	80
对比实 施例								
1	84	34	241	1	×	-44	83	0
2	86	11	265	2	○	-36	85	98
3	83	38	142	1	×	-46	45	0
4	84	7	-*1	-*1	-*1	-*1	-*1	-*1
5	82	32	141	2	×	-24	83	76
6	72	22	-*1	-*1	-*1	-*1	-*1	-*1
7	84	29	182	1	×	-24	17	78
8	84	23	266	2	△	-22	19	81
9	84	11	488	5	○	-10	90	87
10	84	10	461	5	○	-10	91	86

*1: 对比实施例4和6的聚氨酯不能通过挤压法制成薄膜, 因而无法评估。

从表8和9可以看出：本发明的热塑性聚氨酯具有优异的熔体模压性能，模塑法将其制成的制品的性能，在耐热性、耐熔融摩擦性、压缩变定、抗水解性和耐寒性(见实施例1到10)等方面均非常良好。

与此相反，可以知道：由与本发明的聚氨酯在酯含量：数均分子量、每个分子中的羟基数和所用的聚酯-多元醇的结晶焓(ΔH)以及聚氨酯的构成组份的比例等方面均不相同的对比聚氨酯制备的模塑制品，在耐热性、耐熔融摩擦性、压缩变定、熔体模压性能和抗水解性之中至少有一种性能比由本发明的聚氨酯制备的制品差，并且前者的耐寒性不好(参对比实施例1到10)。

参考实施例17到28

除了采用表10所列的多元醇但分和二羧酸组分之外，重复在参考实施例1中同样的步骤。简单地说，酯化反应之后，将用于缩聚反应的钛催化剂减活，并加入用于氨酯化的锡催化剂。这样就得到了相应的聚酯-多元醇A2到L2。每个这样制备的聚酯-多元醇A2到L2的数均分子量，每个分子的羟基数、酯基含量以及结晶焓(ΔH)列于下表10。

表 10

参考实 施例	聚酯-多 元醇	聚酯-多元醇的构成组分		酯基含量 (摩尔比)	*1	数均分 子量	ΔH (J/g)	加入的锡 催化剂的 量 (ppm)
		多元醇组份(摩尔比)	二酸组份					
17	A2	MPD	Ad	0.156	2.00	2000	-*2	DBA(10)
18	B2	MPD/TMP (10/0.0033)	Ad	0.156	2.03	2000	-*2	DBA(10)
19	C2	MPD/TMP (10/0.109)	Ad	0.156	2.10	2000	-*2	DBA(10)
20	D2	MPD/TMP (10/1.22)	Ad	0.157	3.00	2000	-*2	DBL(10)
21	E2	MD/MPD (5/5)	Ad	0.141	2.00	3000	44.7	DBL(10)
22	F2	MD/MPD/TMP (5/5/0.032)	Ad	0.141	2.04	3000	44.0	DBA(10)
23	G2	MPD/TMP (10/0.057)	Az	0.126	2.04	2000	-*2	DBL(10)
24	H2	MPD	Ad	0.163	2.00	5000	-*2	DBA(10)
25	I2	MPD	Ad	0.128	2.00	500	-*2	DBA(10)
26	J2	MD	Ad	0.122	2.00	2000	90.1	DBA(10)
27	K2	EG	Ad	0.245	2.00	2000	72.4	DBL(10)
28	L2	EG/PG/TMP (7/3/0.027)	Ad	0.234	2.03	1850	25.0	DBL(10)

*1: 每个分子的羟基数

*2: 未测

实施例11

将按参考实施例17得到的聚酯-多元醇A2、按参考实施例20得到的聚酯-多元醇D2,增链剂、以及有机二异氰酸酯(在加热50 °C熔化的MDI)以下表11所示的比例,用计量泵连续加入到具有两个可同轴转动螺杆的双螺杆挤压机(30mm $\varnothing$, L/D=36)中,并使其在260 °C进行连续熔化聚合反应。将制备的聚氨酯熔体连续并且以料流的形式挤压到水中。用造粒机将生成的聚氨酯料流切断。将所得的粒料在80°C干燥6小时。

另一方面,将50份重量的海组份聚乙烯和50份重量的岛组份尼龙-6在一个并且是同一个熔融体系中进行熔体纺丝,以制备单丝纤维细度为10旦的复合纤维。将复合纤维拉伸为原来的3倍,并卷曲。截成51mm的长度。接着,用皂粒将其打开,并用交联缠绕编织机使其制成卷材。采用针型冲,将这种卷材制成重为650g/m²,纤维缠结的无纺织物。然后将无纺织物浸入含13份重量的基本上由聚酯-聚氨酯组成的聚氨酯组合物和87份重量的二甲基甲酰胺的溶液中,并将由此而渗入的溶液固化在织物中。用水选过之后,将无纺织物用甲苯处理,以通过提取去除残在复合纤维中的聚乙烯。这样就得到了由特细尼龙-6纤维线和聚氨酯粘合剂组成的、厚度约为1.3mm的纤维基层。

将上面得到的聚氨酯熔体在210 °C下膜式挤压在纤维基层和与其相连的压力辊上,同时用此压力辊将聚氨酯压在纤维基层上以形成在纤维基层上的厚度为300 μ m的薄膜。这样就制得了包含纤维基层的聚氨酯层的层状材料。根据上述方法测量和观察层状材料的耐摩擦性(基于锥度配合磨损的量)和耐熔融摩擦性,以及其表面

的凝胶收/发白情况。 所得结果列于下表12中。

实施例12到18

除了以下表11所示的比例采用列于其中的聚酯-多元醇, 有机二异氰酸酯和增链剂之外, 采用与实施例11同样的步骤制备聚氨酯粒料。 以与实施例11同样的步骤, 用这些粒料制备由纤维基层和聚氨酯层组成的层状材料。 对这些层状材料以与实施例11 相同的方法进行测试和评估。 所得结果列于下表12。

对比实施例11、12、15、16、17、19

除了以下表11所示的比例采用列于其中的聚酯-多元醇、 有机二异氰酸酯和增链剂之外, 以与实施例11同样的步骤制备聚氨酯粒料。 以与实施例11同样的步骤, 用这些粒料制备由纤维基层和聚氨酯层组成的层状材料。 对这些层状材料以与实施例11相同的方法进行测试和评估。 所得结果列于下表12。

对比实施例13、14、18

除了以下表11所示的比例采用列于其中的聚酯-多元醇、 有机二异氰酸酯和增链剂之外, 以与实施例11同样的步骤制备聚氨酯粒料。 采用这些粒料由于其不良的熔体模压性能无法制备由纤维基层和聚氨酯层组成的层状料。

表 11

实施例	聚醚多元醇					增链剂(摩尔比)	聚氨酯的构成组份(摩尔比)	
	构成组份(摩尔比)	羟基含量	$\bar{f}^*1$	数均分子量	ΔH (J/g)		聚醚-多元醇(a) :MDI(b):增链剂(c)	b(a+c)
实施例11	A2/D2(0.97/0.03)	0.156	2.03	2000	- [*] 2	BD	1:3.88:2.80	1.02
12	A2/D2(0.98/0.02)	0.156	2.02	2000	- [*] 2	BD	1:3.88:2.80	1.02
13	A2/D2(0.93/0.07)	0.156	2.07	2000	- [*] 2	BD	1:3.91:3.80	1.03
14	B2	0.156	2.03	2000	- [*] 2	BD	1:3.88:2.80	1.02
15	G2	0.126	2.04	2000	- [*] 2	BD	1:3.90:2.80	1.03
16	G2	0.126	2.04	2000	- [*] 2	BD	1:3.90:2.80	1.03
17	E2/D2(0.96/0.04)	0.142	2.04	2960	44.2	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.47:4.40	1.01
18	F2	0.141	2.04	3000	44.0	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.47:4.40	1.01
对比实施 例 11	A2	0.156	2.00	2000	- [*] 2	BD	1:3.88:2.80	1.02
12	A2/D2(0.97/0.03)	0.156	2.03	2000	- [*] 2	BD	1:3.69:2.80	0.97
13	A2/D2(0.98/0.02)	0.156	0.07	2000	- [*] 2	BD	1:4.30:2.80	1.13
14	C2	0.156	2.10	2000	- [*] 2	BD	1:3.93:2.80	1.03
15	K2/D2(0.97/0.03)	0.241	2.03	2000	71.4	BD	1:3.88:2.80	1.02
16	J2/D2(0.98/0.02)	0.123	2.03	2000	89.7	BD	1:3.88:2.88	1.01
17	I2/D2(0.98/0.02)	0.163	2.02	530	- [*] 2	BD	1:1.16:0.14	1.02
18	H2/D2(0.98/0.02)	0.129	2.02	4940	- [*] 2	BD/ND(0.85/0.15)	1:8.49:7.41	1.01
19	L2	0.234	2.03	1850	25.0	BD	1:3.88:2.80	1.02

*1:每分子含羟基数

*1:未测出

表 12

实施例	锥度配合 磨损量 (mg)	耐熔融摩擦性		凝胶收缩/发 白情况
		摩擦熔化 面积	熔融表面 的情况	
实施例11	8	5	○	○
12	9	5	○	○
13	7	5	○	○
14	9	5	○	○
15	6	5	○	○
16	8	5	○	○
17	6	5	○	○
18	6	5	○	○
对比实施 例				
11	20	3	△	○
12	28	1	X	○
13	-*1	-*1	-*1	-*1
14	-*1	-*1	-*1	-*1
15	22	1	X	X
16	11	5	○	XXX
17	20	1	X	○
18	-*1	-*1	-*1	-*1
19	29	1	X	○

*1: 实施例13、14和18未得到层压材料, 因而无法评估样品。

由表12可以看出,本发明的层状材料在耐摩性(基于锥度配合磨损的量),而熔融摩擦性、抗凝胶收缩和抗发白等方面均非常好(参见实施例11到18)。

与此相反,可以知道:由与本发明的聚氨酯在酯含量、数均分子量、每个分子的羟基数和所用的聚酯-多元醇的结晶焓(ΔH)以及聚氨酯的构成组份的比例等方面均不相同的对比聚氨酯组成的层状材料,在耐摩性(基于锥度配合磨损量)、耐熔融摩擦性的、抗凝胶收缩和抗发白等性能之中至少有一个次于由本发明的聚氨酯组成的层状材料(参见实施例11到19)。

参考实施例29、31、32、34到45

除了采用下表13所列的多元醇组份和二羧酸组份之外,重复与参考实施例1相同的方法。简略地说,酯化反应之后,将用于缩聚反应的钛催化剂减活。这样就得到相应的聚酯-多元醇A3、C3、D3、F3到Q3。在下表13列出所得的每个聚酯-多元醇A3、C3、D3、F3、到Q3的数均分子量、每个分子的羟基数、酯基含量和结晶焓(ΔH)。

参考实施例30和33

除了采用下表13所列的多元醇组份和二羧酸组份之外,重复与参考实施例1同样的方法。简略地说,酯化反应之后,将用于缩聚反应的钛催化剂减活,并加入用于氨酯化的锡催化剂。这样就得到相应的聚酯-多元醇B3和E3。在下表13测出这样制得的每个聚酯-多元醇B3和E3的数均分子量、每个分子的羟基数、酯基含量和结晶焓(ΔH)。

表 13

参考实 施例	聚酯-多 元醇	聚酯-多元醇的构成组分		二元酸组份 (摩尔比)	*1	数均分 子量	ΔH (J/g)	加入的锡 催化剂的 量 (ppm)
		多元醇组份(摩尔比)	氨基含量					
29	A3	MPD	Az	0.126	2.00	2000	-*2	-
30	B3	MPD	Az	0.126	2.00	2000	-*2	DBA(6)
31	C3	MPD/TMP(161/1)	Az	0.126	2.05	2000	-*2	-
32	D3	MPD/TMP(102/1)	Az	0.126	2.08	2000	-*2	-
33	E3	MPD/TMP(102/1)	Az	0.126	2.08	2000	-*2	DBA(6)
34	F3	MPD/TMP(55/1)	Az	0.126	2.15	2000	-*2	-
35	G3	MPD	Ad	0.157	2.00	2000	-*2	-
36	H3	MPD/TMP(187/1)	Ad	0.157	2.05	2000	-*2	-
37	I3	MPD	Sb	0.118	2.00	2000	35	-
38	J3	MPD/TMP(155/1)	Sb	0.118	2.05	2000	35	-
39	K3	BD	Ad	0.192	2.00	2000	77	-
40	L3	BD/TMP(213/1)	Ad	0.192	2.05	2000	77	-
41	M3	ND	Ad	0.123	2.00	2000	90	-
42	N3	ND/TMP(158/1)	Ad	0.123	2.05	2000	90	-
43	O3	EG/PG/TMP(202/40/1)	Ad	0.239	2.05	2000	36	-
44	P3	MPD/TMP(799/1)	Az	0.126	2.01	2000	-*2	-
45	Q3	MPD/TMP(91/1)	Az	0.126	2.09	2000	-*2	-

*1: 每个分子含的羟基数

*2: 未测出

实施例19

将按参考实施例31制备的、已加热到80°C的聚酯-多元醇、已加热到80°C的BD和加热到50°C熔化的MDI,按下表14所示的比例,用计量泵连续加入有两个可同轴转动的螺杆的双螺杆挤压机(30mm Φ , L/D=36)中,并将它们在260°C进行连续熔化聚合反应。将制备的聚氨酯体连续地并且以料流形式挤压入水中。用造粒机将生成的聚氨酯料流切断。将切成的粒料在80°C真空干燥20小时。

将干聚氨酯片装入配有单螺杆挤压机的常规纺丝设备中,并且在纺丝温度在200°C和240°C之间、纺丝速度为500m/sec或更低,同时用露点在10°C的冷水冷却的同时熔融纺丝成单丝,并将单丝缠绕在绕丝筒上。这样就制出了弹性聚氨酯纤维(单丝)(40d/f)。根据前述方法检测其在纺丝过程中的稳定性,并将所得结果列于下表15。

将已经缠在绕丝筒上的弹性聚氨酯纤维,在低湿度情况下(露点约为-30°C)80°C熟化20小时,接着在室温、相对湿度为60%情况下进一步熟化10天。根据前述方法,测量和检测这种熟化的弹性聚氨酯纤维的对数粘度、耐热性、耐热水性、耐湿热性、弹性回复能力和均匀性。所得结果列于下表15。

实施例20到26

除了以下表14所示的比例采用列于其中的聚酯-多元醇、有机二异氰酸酯和增链剂之外,按与实施例19同样的方法制备聚氨酯粒料。以与实施例19同样的方法将生成的粒料熔融纺丝成纤维来制备弹性聚氨酯纤维(单丝)。其纺丝过程中的稳定性列于下表15。将所得的弹性聚氨酯纤维在与实施例19同样的条件下熟化,并根据上述方

法测量和检测这些纤维的对数粘度、耐热性、耐热水性、耐湿热性、弹性回复能力和均相性。将结果列于下表15。

对比实施例20到23

除了以下表14所示的比例采用列于其中的聚酯-多元醇、有机二异氰酸酯和增链剂之外,按与实施例1同样的方法制备聚氨酯片。以与实施例19同样的方式将所得的粒料熔融纺丝成纤维来制备弹性聚氨酯纤维(单丝)。其在纺纤过程中的稳定性列于下表15。将生成的弹性聚氨酯纤维在与实施例19同样条件下进行熟化,并根据前述方法测量和检测这些纤维的对数粘度、耐热性、耐热水性、耐湿热性、弹性回复性和均匀性。

表 14

实施例	构成组份	聚醚多元醇				增链剂	聚氨酯的构成组份(摩尔比)	
		羟基含量	*1	数均分子 量	ΔH (J/g)		聚醚-多元醇(a) :MDI(b):增链剂 (c)	b(a+c)
实施例19	C3	0.126	2.05	2000	-*2	BD	1:3.68:2.50	1.05
20	C3	0.126	2.05	2000	-*2	BD	1:3.78:2.50	1.08
21	C3	0.126	2.05	2000	-*2	BD	1:4.20:3.00	1.05
22	D3	0.126	2.08	2000	-*2	BD	1:3.68:2.50	1.05
23	E3	0.126	2.08	2000	-*2	BD	1:3.68:2.50	1.05
24	H3	0.157	2.05	2000	-*2	BD	1:3.68:2.50	1.05
25	J3	0.118	2.05	2000	35	BD	1:3.68:2.50	1.05
26	P3	0.126	2.01	2000	-*2	BD	1:3.68:2.50	1.05
对比实施 例								
20	A3	0.126	2.00	2000	-*2	BD	1:3.68:2.50	1.05
21	B3	0.126	2.00	2000	-*2	BD	1:3.68:2.50	1.05
22	F3	0.126	2.15	2000	-*2	BD	1:3.68:2.50	1.05
23	A3	0.126	2.00	2000	-*2	BD	1:4.20:3.00	1.05
24	C3	0.126	2.05	2000	-*2	BD	1:3.33:2.50	0.99
25	C3	0.126	2.05	2000	-*2	BD	1:4.03:2.50	1.15
26	G3	0.157	2.00	2000	-*2	BD	1:3.68:2.50	1.05
27	I3	0.118	2.00	2000	35	BD	1:3.68:2.50	1.05
28	K3	0.192	2.00	2000	77	BD	1:3.68:2.50	1.05
29	L3	0.192	2.05	2000	77	BD	1:3.68:2.50	1.05
30	M3	0.123	2.00	2000	90	BD	1:3.68:2.50	1.05
31	N3	0.123	2.05	2000	90	BD	1:3.68:2.50	1.05
32	O3	0.239	2.05	2000	36	BD	1:3.68:2.50	1.05
33	Q3	0.126	2.09	2000	-*2	BD	1:3.68:2.50	1.05

*1: 每个分子所含的羟基数

*2: 未测出

表 15

实 施 例	纺丝过程 中的稳定 性	弹 性 纤 维 的 物 理 性 质					
		对数粘度 (dl/g)	耐热性 (℃)	耐热水性R (g/80d)	耐湿热性 (%)	弹性回复 (%)	均匀性
实施例19	○	不溶	188	1.4	81	94	○
20	○	不溶	186	1.5	81	93	○
21	○	不溶	191	1.5	83	93	○
22	○	不溶	191	1.3	83	94	○
23	○	不溶	193	1.3	83	94	○
24	○	不溶	186	1.0	66	94	○
25	○	不溶	188	1.4	82	91	○
26	○	不溶	180	1.4	78	94	○
对比实施 例 20	△	1.25	176	1.3	75	94	△
21	△	1.35	182	1.3	77	94	△
22	X	不溶	172	1.0	76	94	△
23	X	1.20	182	1.4	79	94	X
24	△	0.90	160	0.6	62	90	X
25	X	不溶	167	1.1	74	93	X
26	△	1.28	173	0.9	57	94	△
27	X	1.24	176	1.3	76	91	X
28	○	1.30	160	0.4	45	74	△
29	○	不溶	162	0.4	48	73	△
30	X	1.22	176	1.3	76	48	△
31	△	不溶	184	1.4	81	46	○
32	○	不溶	160	0.3	40	82	△
33	△	不溶	183	1.2	80	94	△

如表15所示,本发明的热塑性聚氨酯可以稳定地纺丝成弹性纤维,此弹性纤维在耐热性、耐热水性、耐湿热性、弹性回复性和均匀性等方面均非常良好(参见实施例19到26)。

与此相反,可以知道:由与本发明的聚氨酯在酯基含量、数均分子量、每个分子的羟基数和所采用的聚酯-多元醇的结晶焓(ΔH)以及聚酯的构成组份的比例等方面均不相同的对比聚氨酯制备的纤维,在耐热性、耐热水性、耐湿热性、弹性回复能力等性能之中至少有一个次于由本发明的聚氨酯制备的纤维,并且形成的均匀性不好(参见对比实施例20到33)。