

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480018571.2

[51] Int. Cl.

*D01F 6/70 (2006.01)*

*D01D 5/088 (2006.01)*

*C08G 18/48 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年8月5日

[11] 授权公告号 CN 100523322C

[22] 申请日 2004.6.30

[21] 申请号 200480018571.2

[30] 优先权

[32] 2003.6.30 [33] US [31] 60/483,826

[32] 2004.6.29 [33] US [31] 10/879,433

[86] 国际申请 PCT/US2004/021263 2004.6.30

[87] 国际公布 WO2005/005697 英 2005.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.29

[73] 专利权人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 R·R·韦杜拉 Y·埃克斯坦

夏饮冰 S·J·内德曼

[56] 参考文献

CN1261930A 2000.8.2

JP81444123A 1996.6.4

US3,621,088A 1971.11.16

US5,349,028A 1994.9.2

US5,310,872A 1994.5.10

EP1273606A1 2003.1.8

CN1410605A 2003.4.16

审查员 王趁红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书3页 说明书15页

[54] 发明名称

熔纺单丝或弹性带和方法

[57] 摘要

本发明涉及制品，如熔纺弹性带和重旦单丝纤维，其从热塑性聚氨酯(TPU)聚合物制备。还涉及制备该制品的方法，其包括使用基本上水平的冷却以冷却熔纺制品。优选，冷却由水浴完成。将交联剂加入 TPU 聚合物熔体中以增强制品的弹性性能。

1. 一种生产制品的熔纺方法，其包括：

(a) 将 TPU 聚合物进料到熔体混合机；其中所述 TPU 聚合物包含如下物质的反应产物：至少一种羟基封端的中间体、至少一种扩链剂和至少一种多异氰酸酯；

(b) 熔融该 TPU 聚合物以形成 TPU 聚合物熔体；

(c) 将交联剂加入到该 TPU 聚合物熔体中；

(d) 混合该交联剂与该 TPU 聚合物熔体；

(e) 将该 TPU 聚合物熔体进料到歧管；

(f) 通过使用该歧管将该 TPU 聚合物熔体分成多个熔体流；

(g) 通过使用熔体泵将该多个熔体流中的每个进料到多个喷丝头，其中每个喷丝头具有开口，在此处熔体离开以形成该制品的所需形状；

(h) 通过将该制品经过具有小于 30 度斜度的基本上水平的冷却浴而冷却成型的制品；和

(i) 卷绕该制品成卷装或线轴，

所述交联剂是与多异氰酸酯反应的羟基封端的中间体即聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己内酯或其混合物的预聚物。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述制品是弹性带。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述带的厚度为 0.001 英寸-0.10 英寸和宽度为 0.1 英寸-2.0 英寸。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述带的厚度为 0.003 英寸-0.005 英寸和宽度为 0.2 英寸-1.0 英寸。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述制品是尺寸大于 100 旦的单丝纤维。

6. 权利要求 5 的方法，其中所述制品是尺寸大于 140 旦的单丝纤维。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述制品是尺寸为大于 140 旦至 10,000 旦的单丝纤维。

8. 权利要求 1 的方法, 其中加入的所述交联剂的数量为所述制品最终重量的 2.0wt%-20.0wt%。

9. 权利要求 8 的方法, 其中加入的所述交联剂的数量为所述制品最终重量的 8.0wt%-15.0wt%。

10. 权利要求 9 的方法, 其中加入的所述交联剂的数量为所述制品最终重量的 10.0wt%-13.0wt%。

11. 权利要求 8 的方法, 其中所述交联剂的平均分子量 ( $M_n$ ) 为 1,000-10,000 道尔顿。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述交联剂的  $M_n$  为 1,500-2,800 道尔顿。

13. 权利要求 1 的方法, 其中采用动态或静态混合器将所述交联剂与所述 TPU 聚合物熔体混合。

14. 权利要求 1 的方法, 其中所述 TPU 聚合物的  $M_w$  为 150,000-350,000 道尔顿。

15. 权利要求 1 的方法, 其中所述制品的肖氏 A 硬度为 65A-95A。

16. 权利要求 1 的方法, 其中所述熔体混合机是挤出机。

17. 权利要求 1 的方法, 其中所述基本上水平的冷却浴是水浴。

18. 权利要求 17 的方法, 其中所述水浴位于离所述喷丝头出口 1.0 英寸-2.0 英尺的位置。

19. 权利要求 1 的方法, 其中所述羟基封端的中间体是聚醚。

20. 权利要求 1 的方法, 其中所述羟基封端的中间体是至少两种聚醚的共混物, 其中该聚醚具有不同的  $M_n$ 。

21. 权利要求 20 的方法, 其中所述两种聚醚的重均  $M_n$  大于 1500 道尔顿。

22. 权利要求 1 的方法, 其中所述制品的  $M_w$  为 200,000-800,000 道尔顿。

23. 权利要求 22 的方法, 其中所述制品的  $M_w$  为 300,000-450,000 道尔顿。

24. 权利要求 1 的方法, 其中所述扩链剂是苯二醇 (HQEE)。

---

25. 权利要求 1 的方法, 其中所述扩链剂是苯二醇 (HQEE) 和羟乙基间苯二酚 (HER) 的共混物。

26. 权利要求 1 的方法, 其中所述多异氰酸酯是二异氰酸酯。

## 熔纺单丝或弹性带和方法

### 交叉参考

本专利申请按照 2003 年 6 月 30 日提交的临时申请 No. 60/483,826 提交和要求该临时申请的优先权。

### 发明领域

本发明涉及从热塑性聚氨酯 (TPU) 组合物制备熔纺弹性带, 重旦单丝纤维 (斯潘德克斯 (spandex)) 和各种横截面型材的方法。该方法具有相对于现有技术方法的经济的优点和生产出优异的产品。

### 发明背景

从热塑性聚氨酯 (TPU) 制备的弹性带具有许多用途, 包括在衣服应用中的用途, 如弹性腰带、胸罩带等。制备弹性带的现有技术方法包括挤出 TPU 的宽片材, 卷绕片材成卷装, 转移卷装到切条操作, 在那里将宽片材切开到所需的窄宽度和将窄带卷绕成用于后续最终用途的单个卷装。此现有技术方法包括多个步骤, 该多个步骤增加了弹性带的成本。

制备弹性带的另一种现有技术方法是挤出 TPU 成所需尺寸的带。此方法也具有可以生产带所采取的速度限制。弹性带也可以通过在溶剂中溶解 TPU 和溶剂法流延该溶液成带而制备。此方法具有使用溶剂的缺点。

已知由干纺方法或熔纺方法生产 TPU 纤维。干纺方法是目前商业上最通常使用的方法。干纺方法要求溶剂和具有大的初始资金投入要求。熔纺方法是更环境友好的和要求较少的资金投入。干纺和熔纺方法两者都用于制备小旦数 TPU 纤维, 通常 10-70 旦尺寸。纤维尺寸以旦表示, 旦是 9000 米长度纤维以克计的重量。例如, 20 旦纤维会是

其中 9000 米长度纤维重 20 克的纤维。

在纤维的正常熔纺或干纺中，在纤维离开喷丝头之后，它在卷绕成线轴之前通过一系列形成垂直悬挂样 (festoon) 的辊以空气冷却该纤维。此方法对于小纤维尺寸运行较好。当在此类型设备上生产较大旦的纤维，如 100-10,000 旦纤维时，当通过垂直悬挂样空气冷却器运行时热纤维垂挂或扭曲。纤维的重量太大而不能拉入垂直位置而不发生扭曲和较大尺寸的纤维冷却更缓慢，因此扩大了问题。

如果需要大旦数纤维，现在通过一起卷绕几个小旦数纤维的长丝以制备大尺寸，如采用合股线或绳子进行的那样。复丝线料可能在缝纫包含大旦数纤维的服装中产生问题。

期望具有从 TPU 生产弹性带，重旦单丝纤维以及其它各种横截面型材的熔纺方法。

## 发明概述

本发明的目的是由新型的熔纺方法制备弹性带，其中将热塑性聚氨酯聚合物直接熔纺成弹性带，因此消除制备带中的切条步骤。

本发明的另一个目的是从 TPU 聚合物制备重旦单丝熔纺纤维。

本发明的进一步目的是通过熔纺 TPU 聚合物生产各种成型制品。

这些和其它目的通过使用一种熔纺方法完成，该方法包括：

- (a) 熔融 TPU 聚合物，优选通过使用挤出机；
- (b) 将交联剂加入熔融的 TPU 聚合物中以增强它的弹性性能；
- (c) 将 TPU 聚合物熔体进料到歧管，其中该歧管将 TPU 聚合物熔体分成多个熔体流；
- (d) 通过使用熔体泵将该多个熔体流中每个进料到多个喷丝头，其中每个喷丝头具有开口，在此处熔体离开以形成制品的所需形状；
- (e) 通过将该制品经过基本上水平的冷却步骤，优选水浴，冷却该制品；和
- (f) 卷绕该制品成卷装或线轴。

## 发明详述

用于本发明的 TPU 聚合物类型可以是本领域已知和文献已知的任何常规 TPU 聚合物，只要该 TPU 聚合物具有足够的分子量。TPU 聚合物通常由如下方式制备：将多异氰酸酯与中间体如羟基封端的聚酯、羟基封端的聚醚、羟基封端的聚碳酸酯或其混合物，与一种或多种扩链剂一起反应，所有上述物质是本领域技术人员公知的。

羟基封端的聚酯中间体通常是数均分子量 ( $M_n$ ) 为约 500-约 10,000，期望地约 700-约 5,000，和优选约 700-约 4,000，酸值通常小于 1.3 和优选小于 0.8 的线性聚酯。分子量由末端官能团分析而确定和涉及数均分子量。该聚合物由如下方式生产：(1) 一种或多种二醇与一种或多种二羧酸或酸酐的酯化反应或 (2) 由酯交换反应，即一种或多种二醇与二羧酸的酯的反应。优选是通常超过一摩尔二醇对酸的摩尔比以获得末端羟基占优势的线性链。合适的聚酯中间体也包括各种内酯如典型地从  $\epsilon$ -己内酯和二官能引发剂如二甘醇制备的聚己内酯。所需聚酯的二羧酸可以是脂族、环脂族、芳族或其组合。可以单独或以混合物形式使用的合适二羧酸通常含有总计 4-15 个碳原子和包括琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、环己烷二羧酸等。也可以使用以上二羧酸的酸酐如邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐等。己二酸是优选的酸。被反应以形成所期望的聚酯中间体的二醇可以是脂族、芳族的或其组合，和含有总计 2-12 个碳原子，和包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-环己烷二甲醇、十亚甲基二醇、十二亚甲基二醇等，1,4-丁二醇是优选的二醇。

羟基封端的聚醚中间体是衍生自含有总计 2-15 个碳原子的二醇或多元醇，优选烷基二醇或正二醇的聚醚多元醇，所述二元醇或多元醇与包含具有 2-6 个碳原子的环氧烷烃，典型地环氧乙烷或环氧丙烷或其混合物的醚反应。例如，羟基官能聚醚可以由如下方式生产：首先将丙二醇与环氧丙烷反应，随后与环氧乙烷后续反应。源自环氧乙

烷的伯羟基比仲羟基更为反应性和因此是优选的。有用的商业聚醚多元醇包括如下物质：包含与乙二醇反应的环氧乙烷的聚(乙二醇)、包含与丙二醇反应的环氧丙烷的聚(丙二醇)、包含与四氢呋喃反应的水的聚(四甲基二醇) (PTMEG)。聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) 是优选的聚醚中间体。聚醚多元醇进一步包括环氧烷烃的聚酰胺加合物和可包括例如，包含乙二胺和环氧丙烷的反应产物的乙二胺加合物、包含二亚乙基三胺和环氧丙烷的反应产物的二亚乙基三胺加合物，和类似聚酰胺型聚醚多元醇。共聚醚也可用于本发明。典型的共聚醚包括 THF 和环氧乙烷或 THF 和环氧丙烷的反应产物。这些物质可从 BASF 以 Poly THF B，嵌段共聚物，和 poly THF R，无规共聚物获得。各种聚醚中间体由末端官能团分析而确定的数均分子量 ( $M_n$ ) 通常为大于约 700，如约 700-约 10,000，期望地约 1000-约 5000，和优选约 1000-约 2500 的平均分子量。特别期望的聚醚中间体是两种或更多种不同分子量聚醚的共混物，如 2000  $M_n$  和 1000  $M_n$  PTMEG 的共混物。

本发明的最优选实施方案使用两种或更多种聚醚中间体的共混物，其中一种聚醚的分子量高于另一种聚醚。较低分子量聚醚的分子量  $M_n$  为 700-1500 道尔顿，而较高分子量聚醚的  $M_n$  为约 1500-约 4000 道尔顿，优选约 1800-约 2500 道尔顿。共混物的重均分子量应当大于 1200 道尔顿，优选大于 1500 道尔顿。例如，70wt% 的 2000  $M_n$  聚醚和 30wt% 的 1000  $M_n$  聚醚的共混物的 1000 克样品具有在 1000 克混合物中这两种组分重均  $M_n$  为 1538 道尔顿。2000  $M_n$  聚醚组分含有 0.35 摩尔 ( $1000 \times 0.7/2000$ )。1000  $M_n$  聚醚组分含有 0.3 摩尔 ( $1000 \times 0.3/1000$ )。总摩尔数是在 1000 克样品中的 0.65 ( $0.35 + 0.3$ ) 摩尔和重均  $M_n$  为 ( $1000/0.65$ ) 或 1538  $M_n$ 。

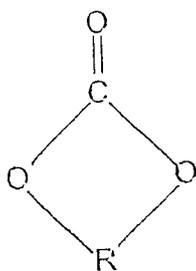
在共混物中第一聚醚羟基封端的中间体对第二羟基封端的中间体的重量比为约 60:40-约 90:10，和优选约 70:30-90:10。第一聚醚中间体的数量大于第二中间体的数量。

通过将二异氰酸酯与羟基封端的聚碳酸酯和扩链剂的共混物反应而制备本发明的聚碳酸酯基聚氨酯树脂。可以通过将二醇与碳酸酯反

应而制备羟基封端的聚碳酸酯。

U. S. 专利 No. 4, 131, 731 由此引入以参考它的羟基封端的聚碳酸酯和它们的制备的公开内容。这样的聚碳酸酯是线性的和含有末端羟基以及基本排除其它末端基团。必要的反应物是二醇和碳酸酯。合适的二醇选自包含 4-40, 和优选 4-12 个碳原子的环脂族和脂族二醇, 和选自包含 2-20 个烷氧基/个分子的聚氧化烯二醇, 其中每个烷氧基包含 2-4 个碳原子。适用于本发明的二醇包括包含 4-12 个碳原子的脂族二醇如丁二醇-1, 4、戊二醇-1, 4、新戊二醇, 己二醇-1, 6、2, 2, 4-三甲基己二醇-1, 6、癸二醇-1, 10、氢化二亚油基二醇、氢化二油基二醇; 和环脂族二醇如环己二醇-1, 3、二羟甲基环己烷-1, 4、环己二醇-1, 4、二羟甲基环己烷-1, 3、1, 4-内亚甲基-2-羟基-5-羟基甲基环己烷和聚亚烷基二醇。依赖于成品中所需的性能, 用于反应中的二醇可以是单一二醇或二醇混合物。

羟基封端的聚碳酸酯中间体通常是本领域和文献中已知的那些。合适的碳酸酯选自由具有如下通式的 5-7 元环组成的碳酸亚烷基酯:



其中 R 是包含 2-6 个线性碳原子的饱和二价基团。适合在此使用的碳酸酯包括碳酸亚乙基酯、碳酸三亚甲基酯、碳酸四亚甲基酯、碳酸-1, 2-亚丙基酯、碳酸-1, 2-亚丁基酯、碳酸-2, 3-亚丁基酯、碳酸-1, 2-亚乙基酯、碳酸-1, 3-亚戊基酯、碳酸-1, 4-亚戊基酯、碳酸-2, 3-亚戊基酯和碳酸-2, 4-亚戊基酯。

同样, 在此合适的是碳酸二烷基酯、环脂族碳酸酯和碳酸二芳基酯。碳酸二烷基酯可以在每个烷基中包含 2-5 个碳原子和其具体的例子是碳酸二乙酯和碳酸二丙酯。环脂族碳酸酯, 特别地二环脂族碳酸酯, 可在每个环状结构中包含 4-7 个碳原子时, 和可以存在一个或两

个这样的结构。当一个基团是环脂族的时，则另一个可以是烷基或芳基。另一方面，如果一个基团是芳基，则另一个可以是烷基或环脂族的。在每个芳基中可包含 6-20 个碳原子的碳酸二芳基酯的优选例子是碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯和碳酸二萘酯。

在 100°C-300°C 的温度下和在 0.1-300mm 汞柱的压力下在酯交换催化剂存在或不存在下，采用 10:1-1:10，但优选 3:1-1:3 的摩尔范围，将二醇与碳酸酯，优选碳酸亚烷基酯反应，同时由蒸馏除去低沸点二醇而进行所述反应。

更具体地，羟基封端的聚碳酸酯分两个阶段制备。在第一阶段中，二醇与碳酸亚烷基酯反应以形成低分子量羟基封端的聚碳酸酯。由在 100°C-300°C 下，优选在 150°C-250°C 下，在 10-30 mm Hg，优选 50-200 mm Hg 的减压下的蒸馏除去较低沸点二醇。分馏塔用于从反应混合物中分离副产物二醇。从塔顶部取出副产物二醇和将未反应的碳酸亚烷基酯和二醇反应物作为回流返回反应容器。惰性气体或惰性溶剂的料流可用于促进形成中的副产物二醇的脱除。当获得的副产物二醇的数量指示羟基封端的聚碳酸酯的聚合度是 2-10 时，将压力逐渐降低到 0.1-10 mm Hg 和除去未反应的二醇和碳酸亚烷基酯。这标志着反应第二阶段的开始，在该阶段期间通过在 100°C-300°C 下，优选 150°C-250°C 下和在 0.1-10 mm Hg 的压力下蒸馏除去形成中的二醇而缩合低分子量羟基封端的聚碳酸酯，直到达到羟基封端的聚碳酸酯的所需分子量。羟基封端的聚碳酸酯的分子量(Mn)可以为约 500-约 10,000，但在优选的实施方案中，它为 500-2500。

用于制备本发明的 TPU 聚合物的第二必需成分是多异氰酸酯。

本发明的多异氰酸酯通常具有通式  $R(NCO)_n$ ，其中 n 通常是 2-4，其中 2 是高度优选的，这是由于组合物是热塑性的。例如，官能度为 3 或 4 的多异氰酸酯以非常小的数量，例如小于 5wt%和期望地小于 2wt%的数量采用，基于所有多异氰酸酯的总重量，这是由于它们引起交联。R 可以是芳族、环脂族和脂族的，或其组合，通常含有总计 2-约 20 个碳原子。合适芳族二异氰酸酯的例子包括二苯基甲烷-4,4'-

二异氰酸酯 (MDI)、 $H_{12}$ MDI、间二甲苯二异氰酸酯 (XDI)、间四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI)、亚苯基-1,4-二异氰酸酯 (PPDI)、1,5-萘二异氰酸酯 (NDI) 和二苯基甲烷-3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸酯 (TODI)。合适脂族二异氰酸酯的例子包括异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、1,4-环己基二异氰酸酯 (CHDI)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、1,6-二异氰酸根合-2,2,4,4-四甲基己烷 (TMDI)、1,10-癸烷二异氰酸酯和反式-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)。非常优选的二异氰酸酯是包含小于约 3wt% 邻-对 (2,4) 异构体的 MDI。

制备本发明的 TPU 聚合物的第三种必需成分是扩链剂。合适的扩链剂是含有约 2-约 10 个碳原子的低级脂族或短链二醇和包括例如乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、三甘醇、环己基二羟甲基的顺式-反式-异构体、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-丁二醇和 1,5-戊二醇。芳族二醇也可以用作扩链剂和高热应用的优选选择。苯二醇 (HQEE) 和二甲苯二醇是用于制备本发明 TPU 的合适扩链剂。二甲苯二醇是 1,4-二(羟甲基)苯和 1,2-二(羟甲基)苯的混合物。苯二醇是优选的芳族扩链剂并具体地包括对苯二酚, 即双( $\beta$ -羟乙基)醚, 也称为 1,4-二(2-羟基乙氧基)苯; 间苯二酚, 即双( $\beta$ -羟乙基)醚, 也称为 1,3-二(2-羟基乙基)苯; 儿茶酚, 即双( $\beta$ -羟乙基)醚, 也称为 1,2-二(2-羟基乙氧基)苯; 及其组合。对于高耐热纤维和弹性带, 苯二醇 (HQEE) 是所需的扩链剂。可以使用两种或更多种二醇扩链剂的共混物。通过与 HQEE 异构体 (HER) 一起使用 HQEE 获得优异的结果。

优选与上述扩链剂一起使用助扩链剂。助扩链剂可以是以上描述为扩链剂的材料之一。助扩链剂优选选自能够降低 TPU 的结晶速率和消除 TPU 高温熔融峰的材料。支化化合物, 如二丙二醇和新戊二醇是优异的助扩链剂。同样, 对于高热应用, HQEE 的异构体, 如羟乙基间苯二酚 (HER) 是非常有效的助扩链剂。当使用助扩链剂时, 使用的水平是扩链剂和助扩链剂总摩尔数的约 2-约 50mol%, 优选 10-30mol%。

以上三种必需成分(羟基封端的中间体, 多异氰酸酯, 和扩链剂)优

选在催化剂存在下反应。

通常，任何常规催化剂都可用于将二异氰酸酯与聚醚中间体或扩链剂反应且该催化剂是本领域和文献中公知的。合适催化剂的例子包括铋或锡的各种烷基醚或烷基硫醇醚，其中烷基部分含有 1-约 20 个碳原子，其中具体的例子包括辛酸铋、月桂酸铋等。优选的催化剂包括各种锡催化剂如辛酸亚锡、二辛酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等。这样催化剂的数量通常小，如约 20-约 200ppm，基于聚氨酯形成用单体的总重量。

本发明的 TPU 聚合物可以由本领域和文献中公知的常规聚合方法中的任一种制备。

本发明的热塑性聚氨酯优选通过"一步法 (one shot)"工艺制备，其中将所有的组分同时地或基本同时一起加入加热的挤出机并反应以形成聚氨酯。二异氰酸酯对羟基封端的中间体和二醇扩链剂总当量的当量比通常为约 0.95-约 1.10，期望地约 0.97-约 1.03，和优选约 0.97-约 1.00。形成的 TPU 的肖氏 A 硬度应当为 65A -95A，和优选约 75A-约 85A，以达到最终制品的最期望性能。采用氨基甲酸酯催化剂的反应温度通常为约 175°C-约 245°C 和优选约 180°C-约 220°C。热塑性聚氨酯的分子量 (Mw) 通常为约 100,000-约 800,000 和期望地约 150,000-约 400,000 和优选约 150,000-约 350,000，该分子量由 GPC 相对于聚苯乙烯标准物测量。

热塑性聚氨酯也可以采用预聚物工艺制备。在预聚物途径中，羟基封端的中间体与通常为当量过量的一种或多种多异氰酸酯反应以形成其中含有游离或未反应多异氰酸酯的预聚物溶液。反应通常在约 80°C-约 220°C 和优选约 150°C-约 200°C 的温度下在合适氨基甲酸酯催化剂存在下进行。随后，采用通常等于异氰酸酯端基以及等于任何游离或未反应二异氰酸酯化合物的当量加入选择性类型的上述扩链剂。总二异氰酸酯对羟基封端的中间体和扩链剂总当量的总体当量比因此为约 0.95-约 1.10，期望地约 0.98-约 1.05 和优选约 0.99-约 1.03。调节羟基封端的中间体对扩链剂的当量比以得到 65A-95A，优选

75A-85A 肖氏硬度。扩链反应温度通常为约 180°C-约 250°C，其中优选是约 200°C-约 240°C。典型地，预聚物途径可以采用任何常规设备进行，其中优选是挤出机。例如，将羟基封端的中间体与当量过量的二异氰酸酯在挤出机第一部分中反应以形成预聚物溶液和随后将扩链剂在下游部分加入并与预聚物溶液反应。可以采用任何常规挤出机，其中配有屏障螺杆段的挤出机具有长径比为至少 20 和优选至少 25。

有用的添加剂可以采用合适的数量使用和包括不透明颜料，着色剂，矿物质填料，稳定剂，润滑剂，UV 吸收剂，加工助剂，和所需的其它添加剂。有用的不透明颜料包括二氧化钛、氧化锌和钛酸盐黄，而有用的着色颜料包括炭黑、黄色氧化物、棕色氧化物、原和煅烧的黄土或棕土、氧化铬绿、镉颜料和其它混合金属氧化物和有机颜料。有用的填料包括硅藻土 (superfloss) 粘土、二氧化硅、滑石、云母、硅灰石 (wallostonite)、硫酸钡和碳酸钙。如果需要，可以使用有用的稳定剂如抗氧化剂和其包括酚类抗氧化剂，而有用的光稳定剂包括有机磷酸酯，和有机锡硫醇盐 (硫醇化物)。有用的润滑剂包括金属硬脂酸盐、石蜡油和酰胺蜡。有用的 UV 吸收剂包括 2-(2'-羟基苯酚) 苯并三唑和 2-羟基二苯甲酮。

增塑剂添加剂也可有利地用于降低硬度而不影响性能。

在熔纺方法期间，将上述 TPU 聚合物采用交联剂轻微交联。交联剂是与多异氰酸酯反应的羟基封端的中间体即聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己内酯或其混合物的预聚物。聚酯或聚醚是制备交联剂的优选羟基封端的中间体。交联剂，预聚物，具有的异氰酸酯官能度大于约 1.0，优选约 1.0-约 3.0，和更优选约 1.8-约 2.2。如果羟基封端的中间体的两个末端都由异氰酸酯封端，因此具有 2.0 的异氰酸酯官能度，则是特别优选的。

用于制备交联剂的多异氰酸酯与上述在制备 TPU 聚合物中的相同。二异氰酸酯，如 MDI，是优选的所述二异氰酸酯。

交联剂的数均分子量 ( $M_n$ ) 为约 1,000-约 10,000 道尔顿，优选约 1,200-约 4,000 和更优选约 1,500-约 2,800。具有以上约 1500  $M_n$

的交联剂得到更好的残余变形 (set) 性能。

与 TPU 聚合物一起使用的交联剂的重量百分比是约 2.0%-约 20%，优选约 8.0%-约 15%，和更优选约 10%-约 13%。使用的交联剂的百分比是基于 TPU 聚合物和交联剂总重量的重量百分比。

用于制备 TPU 重旦单丝纤维，弹性带，和其它各种成型制品的优选熔纺方法包括将预形成的 TPU 聚合物进料到挤出机，以熔融 TPU 聚合物，并将交联剂在靠近其中 TPU 熔体离开挤出机的点的下游或在 TPU 熔体挤出机之后下游连续加入。交联剂可以在熔体离开挤出机之前或在熔体离开挤出机之后加入挤出机。如果在熔体离开挤出机之后加入，则交联剂需要使用静态或动态混合器而与 TPU 熔体混合以保证交联剂恰当混合入 TPU 聚合物熔体中。在离开挤出机之后，含有交联剂的熔融 TPU 聚合料流入歧管。歧管将熔融流分成不同的料流，其中将每个料流进料到多个喷丝头。通常，对于从歧管流出的每个不同料流存在一个熔体系，其中每个熔体系向几个喷丝头进料。喷丝头含有小孔，通过该小孔熔体被强制加压和以单丝纤维，弹性带，或其它成型制品的形式离开喷丝头。喷丝头中孔的尺寸依赖于纤维或带的所需尺寸(旦)。

一旦熔纺 TPU 制品(纤维，带或其它型材)离开喷丝头，就将 TPU 在基本上水平的冷却设备，优选水浴中冷却。尽管冷却设备优选和最实际地是水平的，但轻微的角度可以容忍如小于 30 度斜度，优选小于 10 度斜度，只要它不是足够的倾斜以引起制品中的扭曲。浴中水的温度是约 0℃-约 35℃。可以使用常规的冷却塔水，城市水或激冷水。可以使用其它冷却介质，如空气，只要制品保持在基本水平的位置直到被冷却。将制品在合适的辊上卷绕起来或如果将纤维卷绕成线轴用于后续由用户使用。一旦聚合物熔体离开喷丝头，它应当尽可能快速地与冷却介质接触地放置。这可以通过具有接近喷丝头出口设置的冷却浴而完成。优选，冷却浴位于喷丝头出口的 1.0 英寸-2.0 英尺，更优选 1.0-2.0 英尺之内。冷却步骤是本发明方法不同于已知纤维熔纺方法之处。采用如本发明中的高重量制品，正常熔纺纤维垂直冷却工艺

是不可接受的。重制品由于垂直冷却工艺会扭曲和从正常空气冷却工艺不会收到适当冷却速率。

本发明方法的另一个重要特征是快的速度，在该速度下可以运行该方法。例如，在制备弹性带中，速度是200-800米/分钟，其中典型的的速度为400米/分钟。这种生产带的熔纺方法比片材的挤出更快速和通过使用本发明的方法避免切条操作。

如果制备重旦纤维，喷丝头中的孔是圆形的，和如果制备弹性带，则喷丝头中的孔是矩形的。依赖于所需最终产物的横截面形状，孔可以是任何形状。弹性带是矩形的和通常宽度为0.1-2.0英寸，优选0.2英寸-1.0英寸，其中0.25英寸是通常的尺寸。带的厚度可以为0.001-0.010英寸厚，优选0.003-0.005英寸厚，其中0.004英寸厚是通常的尺寸。

重旦单丝纤维是100-10,000旦，优选大于140旦。优选的旦尺寸是140-2000旦。非常大旦的纤维，大于2000，可以由本发明方法制备，但这样极大尺寸的商业应用受到限制。由本发明制备的重旦TPU纤维是单丝纤维。在现有技术中由于制备单丝的已知方法在大尺寸方面受到限制，重旦TPU纤维是复丝纤维。当引入服装时复丝纤维具有一些缺点。

当纤维由本发明的方法制备时，防粘添加剂如整理油，其例子是硅油，通常在冷却之后或期间和刚好在卷绕成线轴之前加入到纤维表面。当通过冷却浴移动纤维时，防粘添加剂也可以加入冷却水浴和涂覆纤维。

熔纺方法的重要方面是TPU聚合物熔体与交联剂的混合。恰当的均一混合对于达到均一的纤维性能和达到长运行时间而不经历纤维断裂是重要的。TPU熔体和交联剂的混合应当是能达到活塞流的方法，即先进先出。恰当的混合可以采用动态混合器或静态混合器达到。静态混合器更难以清洁；因此，优选是动态混合器。含有进料螺杆和混合销的动态混合器是优选的混合器。在此引入作为参考的U.S.专利6,709,147描述了这样的混合器和含有可旋转的混合销。混合销也可

以位于固定的位置，如连接到混合器的机筒和向进料螺杆的中心线延伸。混合进料螺杆可以由螺纹连接到挤出机螺杆末端和混合器的外壳可以螺栓连接到挤出机上。动态混合器的进料螺杆应当是如下设计：该设计采用渐进方式移动聚合物熔体，其中具有非常少的返混以实现熔体的活塞流。混合螺杆的 L/D 应当是大于 3 到小于 30，优选约 7-约 20，和更优选约 10-约 12。

其中将 TPU 聚合物熔体与交联剂混合的混合区中的温度是约 200 °C-约 240 °C，优选约 210 °C-约 225 °C。这些温度是用以得到反应同时不降解聚合物所必需的。

形成的 TPU 与交联剂在熔纺方法期间反应以得到约 200,000-约 800,000，优选约 250,000-约 500,000，更优选约 300,000-约 450,000 的最终形式(如纤维或带)中 TPU 的分子量(Mw)。

纺丝温度(喷丝头中聚合物熔体的温度)应当高于聚合物的熔点，和优选比聚合物熔点高出约 10 °C-约 20 °C。可使用的纺丝温度越高，纺丝越好。然而，如果纺丝温度太高，聚合物可能降解。因此，比 TPU 聚合物熔点高出约 10 °C-约 20 °C 对于达到良好纺丝的平衡而没有聚合物的降解是最优的。如果纺丝温度太低，则聚合物可能在喷丝头中凝固和引起纤维断裂。由本发明生产的高耐热纤维或带的纺丝温度大于 200 °C 和优选为约 205 °C-约 220 °C。

纤维和弹性带可以与其它纤维，天然和合成纤维两者，如棉和聚酯，在各种服装中结合。TPU 纤维典型地与其它纤维由织造或编织而结合。获得的织物通常包含 5-40% TPU 纤维和余量是其它的典型纤维。使用的 TPU 纤维含量依赖于最终用途应用。弹性带适用于胸罩带、腰带、衣领、衣服，如内衣、毛衣、运动衣的裤脚翻边和衣袖袖口等。弹性 TPU 带和重旦纤维的优点是能够热封到织物上，不象硫化的橡胶的那样。

参考如下实施例将更好理解本发明。

## 实施例

呈现实例 1 以说明从 TPU 聚合物制备的熔纺弹性带。呈现实例 2 以说明从 TPU 制备的熔纺重旦单丝纤维。用于实施例中的 TPU 聚合物通过将预热到 120℃ 的如下物质的混合物反应而制备：54.8968 重量份分子量 ( $M_n$ ) 2000 的聚醚中间体 (PTMEG)，23.5272 重量份分子量 ( $M_n$ ) 1000 的聚醚中间体 (PTMEG)，8.2149 重量份苯二醇 (HQEE) 扩链剂，0.3 重量份抗氧化剂和 0.3 重量份 UV 稳定剂，且将该 TPU 聚合物在 200℃ 的温度下与 21.5760 重量份 MDI 和 0.4 重量份润滑剂在 40mm 同向旋转双螺杆挤出机中在用作催化剂的 50ppm 辛酸亚锡存在下反应。将获得的聚合物水下造粒和在 105℃ 下加热的料仓中收集以干燥产物。获得的 TPU 的分子量 ( $M_n$ ) 为 150,000 道尔顿和用于实施例 1 和 2 以制备熔纺弹性带 (实施例 1) 和熔纺重旦纤维 (实施例 2)。

### 实施例 1

将以上 TPU 的粒料进料到装配有 L/D 大于 24 的螺杆的单螺杆挤出机和在挤出机中熔融。将熔融的 TPU 进料到动态混合器，其中交联剂 (Hyperlast 5196)，如果使用，与 TPU 混合。然后将 TPU 进料到歧管，在此分开料流和通过使用熔体系将分开的料流进料到多路喷丝头。将熔体纺丝成宽度为 0.25 英寸 (6mm) 和厚度为 0.005 英寸 (0.12mm) 的弹性带。将带立即在保持在 18℃-20℃ 温度下的水平水浴中冷却。将带卷绕成卷装。与商业 TPU 带一起测试含有 0wt%，4wt%，6wt% 和 8wt% 交联剂 (Hyperlast 5196) 的带的物理性能和结果见下表 I。

表 I

交联剂 (%)	300% 模量 (psi)	伸长率 (%)	初度 (psi)	第 1 次循环残余形变 (%)	第 5 次循环残余形变 (%)
0	1069	743	3036	30	43
4	1571	652	5200	18	28
6	1861	583	5690	12	31
8	1676	607	5650	16	27
*商业带	911	742	4118	25	41

\*由日本 Nisshinbo 制造的商业带

从表 1 所示结果，可以看出含有与 TPU 混合的交联剂的带得到比

没有交联剂的 TPU 带改进(更低)的%残余形变和比商业(现有技术)带更低的%残余形变。同样,本发明的带具有比没有交联剂的带和商业带更高的韧度和更高的模量。

### 实施例 II

用于实施例 1 的 TPU 用于此实施例中。使用 12wt%交联剂(Hyperlast 5196)。使用与实施例 1 中相同的工艺,区别在于喷丝头使用模头以得到 1400 旦单丝纤维。纤维的性能见表 II。

表 II

克/旦	性能
	第 1 次负荷牵拉 (%)
0.094	100
0.124	150
0.154	200
0.270	300
	第 1 次卸载牵拉 (%)
0.045	200
0.032	150
0.023	100
	第 5 次负荷牵拉 (%)
0.037	100
0.054	150
0.076	200
0.218	300
	第 5 次卸载牵拉 (%)
0.046	200
0.032	150
0.021	100
26.0	在第 5 次牵拉之后的%残余形变
0.845	断裂负荷克/旦
523	断裂伸长率 (%)

数据显示弹性带和重旦弹性单丝两者都具有优异的性能。

尽管根据专利法规，已说明了最好方式和优选的实施方案，但本发明的范围不限于此，而由所附的权利要求的范围限制。