



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 116472152 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 11

(21) 申请号 202180073279.4	(72) 发明人 L · B · 苏拉加尼韦努 R · R · 维杜拉 C · A · 史普拉格 B · 沃尔顿
(22) 申请日 2021.10.26	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 116472152 A	(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247 专利代理师 徐国栋 唐秀玲
(43) 申请公布日 2023.07.21	
(30) 优先权数据 63/106,025 2020.10.27 US	(51) Int.Cl. D01F 6/70 (2006.01) D01F 13/04 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01) C08J 11/04 (2006.01) B29B 17/04 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2023.04.26	
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2021/056636 2021.10.26	(56) 对比文件 US 2004266301 A1,2004.12.30 CN 102504182 A,2012.06.20
(87) PCT国际申请的公布数据 W02022/093810 EN 2022.05.05	审查员 巨青松
(73) 专利权人 路博润先进材料公司 地址 美国俄亥俄州	

权利要求书3页 说明书10页

(54) 发明名称

由可回收织物制备制品的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过回收分散染色织物来制备制品的方法。该织物由熔纺热塑性聚氨酯纤维制成,该熔纺热塑性聚氨酯纤维含有衍生自己内酯单体和聚醚多元醇的共聚物二醇。将该织物切碎,然后热处理该织物以形成颗粒,所述颗粒可在挤出机中熔融以形成制品。

1. 一种制备制品的方法,所述方法包括:

(1) 提供包含熔纺热塑性聚氨酯纤维和第二纤维的分散染色织物,其中所述熔纺热塑性聚氨酯纤维包含以下物质的反应产物:(a) 反应性热塑性聚氨酯组合物,所述反应性热塑性聚氨酯组合物包含(i)多元醇组分,其中所述多元醇组分包含衍生自己内酯单体和聚醚多元醇的共聚物二醇,(ii)羟基封端扩链剂组分,以及(iii)第一二异氰酸酯组分;

和(b)异氰酸酯官能预聚物交联剂;其中所述第二纤维选自热塑性聚氨酯纤维、聚酯纤维、尼龙纤维、丙烯酸纤维、聚丙烯纤维或它们的混合物;

(2) 将所述织物切碎;

(3) 热处理所切碎的织物以形成颗粒;

(4) 在挤出机中熔融并剪切所述颗粒以形成制品。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述织物包含至多99%聚酯纤维。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述织物包含至多70%聚酯纤维。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述共聚物包含己内酯单体多元醇和聚(四亚甲基醚二醇)的反应产物。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中所述共聚物包含己内酯单体多元醇和聚(四亚甲基醚二醇)的反应产物。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中所述共聚物包含50重量%己内酯单体多元醇和50重量%聚(四亚甲基醚二醇)的反应产物。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述共聚物具有2000道尔顿的数均分子量。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述扩链剂组分由1,4-双(β-羟基乙氧基)苯组成。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述扩链剂组分还包含共扩链剂。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述共扩链剂选自乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷、六亚甲基二醇、庚二醇、壬二醇、十二烷二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、乙二胺、丁二胺、六亚甲基二胺、羟乙基间苯二酚以及它们的混合物。

11. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述第一二异氰酸酯组分包含芳族二异氰酸酯或由芳族二异氰酸酯组成。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述第一二异氰酸酯组分包含4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯或由4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯组成。

13. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述反应性热塑性聚氨酯组合物含有50重量%至80重量%的所述多元醇组分。

14. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述反应性热塑性聚氨酯组合物含有60重量%至80重量%的所述多元醇组分。

15. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述反应性热塑性聚氨酯组合物含有70重量%至80重量%的所述多元醇组分。

16. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述反应性热塑性聚氨酯组合物含有5重量%至25重量%的所述扩链剂组分。

17. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述反应性热塑性聚氨酯组合物含有5重量%至15重量%的所述扩链剂组分。

18. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述反应性热塑性聚氨酯组合物含有5重量%至10重量%的所述扩链剂组分。

19. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述反应性热塑性聚氨酯组合物含有15重量%至30重量%的所述第一二异氰酸酯。

20. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述反应性热塑性聚氨酯组合物含有15重量%至25重量%的所述第一二异氰酸酯。

21. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述反应性热塑性聚氨酯组合物含有15重量%至20重量%的所述第一二异氰酸酯。

22. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述异氰酸酯官能预聚物交联剂包含聚(四亚甲基醚二醇)和第二二异氰酸酯组分的反应产物或由聚(四亚甲基醚二醇)和第二二异氰酸酯组分的反应产物组成。

23. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述异氰酸酯官能预聚物交联剂包含己二酸新戊二醇酯和第二二异氰酸酯组分的反应产物或由己二酸新戊二醇酯和第二二异氰酸酯组分的反应产物组成。

24. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含芳族二异氰酸酯。

25. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含芳族二异氰酸酯。

26. 根据权利要求24或25所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)或由4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)组成。

27. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含脂族二异氰酸酯。

28. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含脂族二异氰酸酯。

29. 根据权利要求27或28所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯或由二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯组成。

30. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 所述方法还包括提供第二聚合物材料以及将所述第二聚合物与所述颗粒一起添加到所述挤出机中的步骤。

31. 根据权利要求30所述的方法, 其中所述第二聚合物选自聚酯或热塑性聚氨酯。

32. 一种制备制品的方法, 所述方法包括以下步骤:

(1) 提供分散染色织物, 所述分散染色织物包含(i) 第一纤维组分, 所述第一纤维组分是具有根据ASTM D2256测量的10%至200%极限伸长率的热塑性硬纱, 和(ii) 第二纤维组分, 所述第二纤维组分包含具有根据ASTM D2731测量的至少300%极限伸长率的熔纺热塑性聚氨酯纤维, 其中所述第一纤维组分和所述第二纤维组分针织在一起以形成所述织物, 并且其中在至少130°C的温度下对所述织物进行染色, 其中所述第二纤维组分是熔纺热塑性纤维, 所述熔纺热塑性纤维包含以下物质的反应产物: 多元醇组分, 其中所述多元醇组分包含衍生自己内酯单体和聚(四亚甲基醚二醇)的共聚物二醇; 羟基封端扩链剂组分; 和第一二异氰酸酯组分; 以及异氰酸酯官能预聚物交联剂;

(2) 将所述织物切碎;

(3) 热处理所切碎的织物以形成颗粒; 以及

(4) 在挤出机中熔融并剪切所述颗粒以形成制品。

33. 根据权利要求32所述的方法, 其中所述第一纤维组分是具有根据ASTMD2256测量的10%至75%极限伸长率的热塑性硬纱。

34. 根据权利要求32所述的方法, 其中所述第一纤维组分是具有根据ASTMD2256测量的10%至60%极限伸长率的热塑性硬纱。

35. 根据权利要求32所述的方法, 其中所述熔纺热塑性聚氨酯纤维表现出在第5次加载和卸载循环后的以下滞后:

(a) 在100%伸长率下具有小于30%的滞后

(b) 在150%伸长率下具有小于30%的滞后

(c) 在200%伸长率下具有小于30%的滞后

其中根据ASTM D2731测量滞后。

36. 根据权利要求32所述的方法, 其中所述共聚物二醇包含50重量%己内酯单体多元醇和50重量%聚(四亚甲基醚二醇)的反应产物。

37. 根据权利要求32所述的方法, 其中所述熔纺热塑性聚氨酯纤维具有由凝胶渗透色谱法测量的300,000至450,000的重均分子量。

38. 根据权利要求36所述的方法, 其中所述熔纺热塑性聚氨酯纤维具有由凝胶渗透色谱法测量的300,000至450,000的重均分子量。

39. 根据权利要求32至38中任一项所述的方法, 其中所述第一二异氰酸酯组分包含芳族二异氰酸酯或由芳族二异氰酸酯组成。

40. 根据权利要求39所述的方法, 其中所述第一二异氰酸酯组分包含4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯或由4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯组成。

41. 根据权利要求32至38中任一项所述的方法, 其中所述异氰酸酯官能预聚物交联剂包含聚(四亚甲基醚二醇)和第二二异氰酸酯组分的反应产物或由聚(四亚甲基醚二醇)和第二二异氰酸酯组分的反应产物组成。

42. 根据权利要求32至38中任一项所述的方法, 其中所述异氰酸酯官能预聚物交联剂包含己二酸新戊二醇酯和第二二异氰酸酯组分的反应产物或由己二酸新戊二醇酯和第二二异氰酸酯组分的反应产物组成。

43. 根据权利要求41所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含芳族二异氰酸酯。

44. 根据权利要求42所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含芳族二异氰酸酯。

45. 根据权利要求43或44所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)或由4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)组成。

46. 根据权利要求41所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含脂族二异氰酸酯。

47. 根据权利要求42所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含脂族二异氰酸酯。

48. 根据权利要求46或47所述的方法, 其中所述第二二异氰酸酯组分包含二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯或由二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯组成。

49. 根据权利要求32至35中任一项所述的方法, 其中所述第一纤维选自热塑性聚氨酯纤维、聚酯纤维、尼龙纤维、棉纤维、羊毛纤维、丙烯酸纤维、聚丙烯纤维、粘胶人造丝纤维或它们的混合物。

由可回收织物制备制品的方法

背景技术

[0001] 在服装市场中,对可拉伸但保持形状和贴合性的织物的兴趣日益增加。热塑性聚氨酯(“TPU”)纤维显示出提供拉伸和贴合特性的巨大潜力,但具有一些缺点。许多聚氨酯纤维是通过涉及将反应性成分溶解在溶剂中的干纺方法来制备的。此类纤维通常具有良好的耐热性,但是干纺方法昂贵、耗时,并且涉及挥发性溶剂的使用,从而造成环境问题。纤维熔纺具有制造优势,但并非所有TPU都适于在熔纺条件下形成纤维。此外,可熔纺成纤维的现有技术TPU不具有允许它们经受某些染色条件的耐热性。这使得难以将熔纺TPU纤维与其他常见的合成纤维或天然纤维组合,因为TPU纤维在暴露于染色条件之后可能失去其拉伸和回复特性。

[0002] 因此,期望拥有具有良好拉伸和回复特性,但可在分散染色条件下(例如,在约130°C至135°C的温度下)染色的熔纺TPU纤维。还期望拥有由TPU纤维单独或与其他纤维材料组合制成的织物,以提供可染色并具有期望特性的织物。

[0003] 此外,废料或用过的织物的回收是越来越受关注的领域。期望拥有回收织物材料以制备其他制品的方法。

发明内容

[0004] 在一个实施方案中,本发明是一种熔纺纤维,其中纤维包含热塑性聚氨酯组合物和异氰酸酯官能交联剂。纤维中使用的热塑性聚氨酯组合物包含以下物质的反应产物:(i)多元醇组分,该多元醇组分包含衍生自己内酯单体和聚(四亚甲基醚二醇)的共聚物二醇或由该共聚物二醇组成,(ii)羟基封端扩链剂组分,和(iii)第一二异氰酸酯组分。

[0005] 在另一个实施方案中,本发明包括一种用于制备热塑性聚氨酯的方法,该方法具有以下步骤:(a)制备反应性热塑性聚氨酯组合物,其为以下物质的反应产物:(a)多元醇组分,其中该多元醇组分包含衍生自己内酯单体和聚(四亚甲基醚二醇)的共聚物二醇,(b)包含1,4-双(β-羟基乙氧基)苯的扩链剂组分;和(c)二异氰酸酯;(2)干燥反应性热塑性聚氨酯组合物;(3)使反应性热塑性聚氨酯组合物在挤出机中熔融;(4)将异氰酸酯官能预聚物添加到挤出机中;(5)在挤出机中混合反应性热塑性聚氨酯组合物和异氰酸酯官能预聚物以形成交联热塑性聚氨酯聚合物;(6)将交联热塑性聚氨酯聚合物进给到至少一个喷丝头以产生熔纺纤维;(7)冷却熔纺纤维;以及(8)将熔纺纤维卷绕到线轴上。

[0006] 在又一个实施方案中,本发明提供了一种织物,该织物包含第一纤维组分和第二纤维组分,该第一纤维组分包含具有根据ASTM D2256测量的10%至75%极限伸长率的硬纱,例如聚酯纤维,并且该第二纤维组分包含具有根据ASTM D2731测量的至少300%极限伸长率的熔纺热塑性聚氨酯长丝,其中该第一纤维组分和该第二纤维组分针织在一起以形成该织物,并且其中使用分散染色条件来对该织物进行染色。

[0007] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种回收本文制备的织物以制备其他制品的方法。

[0008] 下文更详细地描述了这些各种实施方案。

具体实施方式

[0009] 本发明的特征和实施方案将在下面通过以下非限制性说明进行描述。

[0010] 所公开的技术包括一种熔纺纤维,该熔纺纤维包含热塑性聚氨酯(“TPU”)组合物和异氰酸酯官能交联剂。可用于制备本发明的熔纺纤维的TPU组合物是多元醇组分、羟基封端扩链剂组分和二异氰酸酯组分的反应产物。异氰酸酯官能交联剂是多元醇与过量异氰酸酯的反应产物。下面将更详细地描述这些组分中的每种组分。

[0011] 如本文所用,重均分子量(Mw)通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准品来测量,并且数均分子量(Mn)通过端基分析来测量。

[0012] 热塑性聚氨酯组合物

[0013] 可用于制备本发明的熔纺纤维的TPU组合物包含多元醇组分,该多元醇组分也可被描述为羟基封端中间体。在本发明中,多元醇组分包含衍生自己内酯单体和羟基官能聚醚中间体的共聚物二醇或由该共聚物二醇组成。

[0014] 可用于制备用于本发明的共聚物多元醇的己内酯单体包括 ϵ -己内酯和2-氧杂环庚酮。在一个实施方案中,己内酯单体与聚醚二醇反应以形成共聚物二醇。在另一个实施方案中, ϵ -己内酯可与另一种双官能引发剂诸如二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇或本领域技术人员已知的任何其他二醇和/或二元醇反应。

[0015] 在 ϵ -己内酯与聚醚多元醇中间体反应的实施方案中,合适的羟基官能聚醚中间体包括衍生自具有总共2至15个碳原子的二醇或多元醇的聚醚多元醇,在一些实施方案中包括与包含具有2至6个碳原子的环氧烷(通常为环氧乙烷或环氧丙烷或它们的混合物)的醚反应的烷基二元醇或二醇。例如,羟基官能聚醚可通过首先使丙二醇与环氧丙烷反应,随后与环氧乙烷反应来制备。由环氧乙烷产生的伯羟基基团比仲羟基基团更具反应性,因此可能是优选的。可用的商业聚醚多元醇包括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(四亚甲基醚二醇),其也可被描述为聚四氢呋喃,并且通常被称为PTMEG。在一些实施方案中,用于本发明的羟基官能聚醚中间体包含PTMEG或由PTMEG组成。

[0016] 在一个实施方案中,多元醇组分包含作为己内酯单体和聚(四亚甲基醚二醇)的反应产物的共聚物二醇或由该共聚物二醇组成。在另一个实施方案中,多元醇组分包含约50重量% ϵ -己内酯单体和约50重量%聚(四亚甲基醚二醇)的反应产物或由该反应产物组成。

[0017] 在本发明的一个实施方案中,形成本文所用的TPU组合物的反应混合物包含约50重量%至约80重量%的多元醇组分,例如约60重量%至约75重量%或甚至约65重量%至约70重量%。

[0018] 扩链剂组分

[0019] 使用扩链剂组分制备本文所述的TPU组合物。合适的扩链剂包括二醇、二胺和它们的组合。

[0020] 合适的扩链剂包括相对较小的多羟基化合物,例如具有2至20、或2至12、或2至10个碳原子的低级脂族或短链二醇。合适的示例包括乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇(BDO)、1,6-己二醇(HDO)、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷(HEPP)、1,4-双(β -羟基乙氧基)苯(HQEE)、六亚甲基二醇、庚二醇、壬二醇、十二烷二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、乙二胺、丁二胺、六亚甲基

二胺和羟乙基间苯二酚 (HER) 等以及它们的混合物。在一个实施方案中,扩链剂包含1,4-双(β -羟基乙氧基)苯 (HQEE) 或由其组成。

[0021] 在本发明的一个实施方案中,形成本文所用的TPU组合物的反应混合物包含约5重量%至约25重量%的扩链剂组分,例如约5重量%至约15重量%或甚至约8重量%至10重量%。

[0022] 异氰酸酯组分

[0023] 使用异氰酸酯组分制备本发明的TPU。异氰酸酯组分可包括一种或多种聚异氰酸酯,或更特别地,一种或多种二异氰酸酯。合适的聚异氰酸酯包括芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯或它们的组合。在一些实施方案中,聚异氰酸酯组分包括一种或多种芳族二异氰酸酯。在一些实施方案中,聚异氰酸酯组分基本上不含或甚至完全不含脂族二异氰酸酯。在其他实施方案中,聚异氰酸酯组分包括一种或多种脂族二异氰酸酯。在一些实施方案中,聚异氰酸酯组分基本上不含或甚至完全不含芳族二异氰酸酯。在一些实施方案中,脂族和芳族二异氰酸酯的混合物可能是有用的。

[0024] 可用的聚异氰酸酯的示例包括芳族二异氰酸酯,诸如4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯) (MDI)、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯 (TODI)、1,5-萘二异氰酸酯 (NDI)、间二甲苯二异氰酸酯 (XDI)、亚苯基-1,4-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯 (TDI); 以及脂族二异氰酸酯,诸如1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、异佛乐酮二异氰酸酯 (IPDI)、1,4-环己基二异氰酸酯 (CHDI)、癸烷-1,10-二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯 (LDI)、1,4-丁烷二异氰酸酯 (BDI)、异佛乐酮二异氰酸酯 (PDI) 和二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (H12MDI)。这些二异氰酸酯的异构体也可能是有用的。可使用两种或更多种聚异氰酸酯的混合物。在一些实施方案中,异氰酸酯组分包含芳族二异氰酸酯或由芳族二异氰酸酯组成。在一些实施方案中,异氰酸酯组分包含MDI或由MDI组成。

[0025] 在本发明的一个实施方案中,形成本文所用的TPU组合物的反应混合物包含约15重量%至约30重量%的异氰酸酯组分,例如约15重量%至约25重量%或甚至约18重量%至约20重量%。

[0026] 任选地,在TPU的聚合反应期间可存在一种或多种聚合催化剂。通常,可利用任何常规催化剂使二异氰酸酯与多元醇中间体或扩链剂反应。特别是加快二异氰酸酯的NCO基团与多元醇和扩链剂的羟基基团之间反应的合适催化剂的示例是从现有技术得知的常规叔胺,例如三乙胺、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇、二氮杂二环[2.2.2]辛烷等,以及还特别是有机金属化合物,诸如钛酸酯,铁化合物例如乙酰丙酮铁,锡化合物例如二乙酸亚锡、辛酸亚锡、二月桂酸亚锡,铋化合物例如三新癸酸铋,或脂族羧酸的二烷基锡盐例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等。催化剂的常用量为0.001至0.1重量份/100重量份多元醇组分。在一些实施方案中,形成本发明的TPU的反应基本上不含或完全不含催化剂。

[0027] 可经由“一步”方法制备用于本发明的TPU组合物,其中将所有组分一起同时或基本上同时添加到加热的挤出机中并且反应以形成TPU。二异氰酸酯与羟基封端中间体和扩链剂的总当量的当量比率通常为约0.95至约1.10,例如约0.97至约1.03或甚至约0.98至约1.0。在一个实施方案中,当量比率可小于1.0,使得TPU具有端羟基基团以在纤维纺丝方法期间增强与交联剂的反应。TPU的重均分子量 (MW) 通常为约25,000至约300,000,例如约50,

000至约200,000,甚至进一步例如约75,000至约150,000。

[0028] 在另一个实施方案中,可使用预聚物方法制备TPU。在预聚物方法中,羟基封端中间体与通常当量过量的一种或多种二异氰酸酯反应以形成其中具有游离或未反应的异氰酸酯的预聚物溶液。随后,以通常等于异氰酸酯端基以及任何游离或未反应的二异氰酸酯化合物的当量添加如本文所述的扩链剂。因此,总二异氰酸酯与羟基封端中间体和扩链剂的总当量的总当量比率为约0.95至约1.10,例如约0.97至约1.03或甚至约0.98至约1.0。在一个实施方案中,当量比率可小于1.0,使得TPU具有端羟基基团以在纤维纺丝方法期间增强与交联剂的反应。通常,预聚物方法可在任何常规装置诸如挤出机中进行。

[0029] 在聚合反应期间可存在任选的添加剂组分,和/或可将任选的添加剂组分掺入到上述TPU弹性体中以改善加工和其他性能。这些添加剂包括但不限于抗氧化剂、有机亚磷酸酯、膦和亚膦酸酯、受阻胺、有机胺、有机硫化合物、内酯和羟胺化合物、杀生物剂、杀真菌剂、抗微生物剂、增容剂、电耗散或抗静电添加剂、填料和增强剂诸如二氧化钛、氧化铝、粘土和炭黑、阻燃剂诸如磷酸酯、卤代材料和烷基苯磺酸的金属盐、抗冲改性剂诸如甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(“MBS”)和甲基丙烯酸甲酯丙烯酸丁酯(“MBA”)、脱模剂诸如蜡、油脂、颜料和着色剂、增塑剂、聚合物、流变改性剂诸如单胺、聚酰胺蜡、硅酮和聚硅氧烷、滑爽添加剂诸如石蜡、烃聚烯烃和/或氟化聚烯烃,以及UV稳定剂,其可为受阻胺光稳定剂(HALS)和/或UV光吸收剂(UVA)类型。其他添加剂可用于增强TPU组合物或共混产物的性能。上述所有添加剂可以以这些物质常用的有效量使用。

[0030] 可将这些附加添加剂掺入到TPU树脂制备的组分中或掺入到用于TPU树脂制备的反应混合物中,或者在制备TPU树脂之后掺入。在另一种方法中,可将所有材料与TPU树脂混合,然后熔融,或者可将它们直接掺入到TPU树脂的熔体中。

[0031] 异氰酸酯官能交联剂

[0032] 将上述TPU组合物与异氰酸酯官能交联剂组合。交联剂是选自聚醚、聚酯、聚己内酯、聚碳酸酯及其混合物的羟基封端多元醇与过量二异氰酸酯的反应产物。在一个实施方案中,交联剂中使用的羟基封端多元醇是聚醚多元醇。例如,羟基封端聚醚可包含聚(四亚甲基醚二醇)或由聚(四亚甲基醚二醇)组成。在另一个实施方案中,交联剂中使用的羟基封端多元醇是聚酯。例如,羟基封端聚酯可包含己二酸新戊二醇酯或由己二酸新戊二醇酯组成。在一个实施方案中,聚异氰酸酯组分是芳族二异氰酸酯,例如MDI。在另一个实施方案中,聚异氰酸酯组分是脂族二异氰酸酯,例如H12MDI。交联剂具有大于1.0,例如约1.5至2.5,进一步例如约1.8至2.2的异氰酸酯官能度。异氰酸酯官能交联剂可使用如本文所述的预聚物方法制备,其中羟基封端中间体与当量过量的一种或多种二异氰酸酯反应以形成具有游离或未反应的异氰酸酯的预聚物溶液。

[0033] 与TPU聚合物一起使用的交联剂的重量百分比为约5.0重量%至约20重量%,例如约8.0重量%至约15重量%。所使用的交联剂的百分比是基于TPU和交联剂的总重量的重量百分比。

[0034] 热塑性聚氨酯纤维

[0035] 通过使TPU组合物在挤出机中熔融并将交联剂添加到熔融的TPU中来制备熔纺TPU纤维。将TPU熔体与交联剂进给到喷丝头。熔体离开喷丝头以形成纤维,并且将纤维冷却并卷绕到线轴上。该方法包括以下步骤:(1)制备反应性热塑性聚氨酯组合物,其为以下物质

的反应产物：(a) 多元醇组分，其中该多元醇组分包含衍生自己内酯单体和聚(四亚甲基醚二醇)的共聚物二醇或由该共聚物二醇组成，(b) 扩链剂组分，该扩链剂组分包含1,4-双(β -羟基乙氧基)苯或由其组成；和(c) 二异氰酸酯；(2) 干燥反应性热塑性聚氨酯组合物；(3) 使反应性热塑性聚氨酯组合物在挤出机中熔融；(4) 将异氰酸酯官能预聚物添加到挤出机中；(5) 在挤出机中混合反应性热塑性聚氨酯组合物和异氰酸酯官能预聚物以形成交联热塑性聚氨酯聚合物；(6) 将交联热塑性聚氨酯聚合物进给到至少一个喷丝头以产生熔纺纤维；(7) 冷却熔纺纤维；以及(8) 将熔纺纤维卷绕到线轴芯上。下面将更详细地描述该方法的步骤。

[0036] 熔纺方法从将预形成的TPU聚合物进给到挤出机中开始。使TPU在挤出机中熔融，并且在TPU熔体离开挤出机的点附近或在TPU熔体离开挤出机之后在下游连续添加交联剂。如果在熔体离开挤出机之后添加交联剂，则需要使用静态或动态混合器将交联剂与TPU熔体混合以确保将交联剂适当地结合到TPU聚合物熔体中。在离开挤出机和混合器之后，熔融的TPU聚合物与交联剂流入歧管。歧管将熔体流分成不同的流，其中每个流被进给到多个喷丝头。通常，从歧管流出的每种不同流都有一个熔体泵，其中每个熔体泵向若干喷丝头进料。喷丝头将具有小孔，熔体被迫通过该小孔并以纤维的形式离开喷丝头。喷丝头中的孔的尺寸将取决于纤维的所需尺寸(旦尼尔)。纤维在离开喷丝头时被牵拉或拉伸，并且在卷绕到线轴上之前被冷却。通过以比纤维离开喷丝头的速度更高的速度卷绕线轴来拉伸纤维。对于熔纺TPU纤维，线轴通常以大于纤维离开喷丝头的速度的速率卷绕，例如，在一些实施方案中，以纤维离开喷丝头的速度的4至8倍的速率卷绕，但可根据特定装备的不同而更慢或更快地卷绕。典型的线轴卷绕速度可为100米/分钟至3000米/分钟不等，但对于TPU熔纺纤维而言更典型的速度为300米/分钟至1200米/分钟。通常在冷却之后且刚好在卷绕到线轴上之前将整理油(诸如硅油)添加到纤维的表面。

[0037] 熔纺方法的一个重要方面是TPU聚合物熔体与交联剂的混合。适当的均匀混合对于实现均匀纤维特性并实现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实现活塞流(即，先进先出)的方法。可使用动态混合器或静态混合器实现适当的混合。例如，可使用具有进给螺杆和混合销的动态混合器。美国专利6,709,147描述了这种混合器并具有可旋转的混合销。

[0038] 在纤维纺丝方法期间TPU与交联剂反应，得到纤维形式的TPU的重均分子量(MW)为约200,000至约800,000，优选地约250,000至约500,000，更优选地约300,000至约450,000。在TPU离开喷丝头的点处，纤维纺丝方法中TPU与交联剂之间的反应应高于20%，优选地约30%至约60%，并且更优选地约40%至约50%。TPU聚合物和交联剂之间的典型现有技术TPU熔体纺丝反应小于20%，并且通常约10%至15%反应。通过NCO基团的消失来确定反应。本发明的较高反应%改善了熔体强度，因此允许较高的纺丝温度，这改善了TPU的可纺性。纤维通常在烘箱中在线轴上老化，直到分子量达到稳定水平。

[0039] 纺丝温度(喷丝头中的聚合物熔体的温度)应高于聚合物的熔点，并且优选地比聚合物的熔点高约10°C至约20°C。可以使用的纺丝温度越高，纺丝越好。然而，如果纺丝温度过高，则聚合物可能降解。因此，比TPU聚合物的熔点高约10°C至约20°C是实现良好纺丝而没有聚合物降解的平衡的最佳温度。如果纺丝温度过低，则聚合物可能在喷丝头中凝固并导致纤维断裂。本发明生产的纤维的纺丝温度大于190°C，并且优选地约190°C至约220°C，

或甚至约190°C至约200°C。

[0040] 制备熔纺TPU纤维的一个重要方面是可连续不断地运行该方法的时间。停止该方法的必要性通常是纤维断裂的结果。当喷丝头处的压力增加到不可接受的水平时,发生纤维断裂。当压力达到约140至200千克力/平方厘米时,通常会发生纤维断裂。可能因若干原因(诸如不当的混合)发生压力累积。这导致由于交联剂的自反应而形成产物,由此可能造成纤维部分地堵塞喷丝头中的小出口孔。本发明允许在超过导致纤维断裂的有害压力累积之前有长得多的运行时间。

[0041] 熔纺TPU纤维可被制成多种旦尼尔。术语“旦尼尔”被定义为9000米纤维、长丝或纱线的以克计的质量。其描述了纤维、长丝或纱线的线密度、每单位长度的质量,并根据ASTM D1577选项B进行测量。典型的熔纺TPU纤维被制成小于240旦尼尔尺寸,更典型地10至小于240旦尼尔尺寸,其中20和40旦尼尔是常用尺寸。

[0042] 由于聚酯染色所需的高温,现有技术熔纺TPU纤维通常不与聚酯纤维组合使用。由于聚酯聚合物和纤维缺乏极性和极强的结晶性质,分散染料通常用于染色。此类纤维通常在120°C至135°C(例如约130°C)下染色60分钟,并且压力为1至1.5kg/cm²。这种加压染色“打开”聚酯聚合物,使染料分子能够渗透。当染色完成并且从加压染色容器(称为染色机)中取出织物时,聚酯聚合物体系再次“关闭”,从而将分散染料分子“捕获”在内部。现有技术熔纺TPU纤维不能经受这种类型的温度60分钟而不损失它们的物理特性,诸如根据ASTM D2731测量的韧度和定形百分比。此外,当暴露于前述升高的温度和压力时,现有技术熔纺TPU纤维还倾向于与相邻纤维熔合,这对织物的拉伸特性是有害的。

[0043] 本发明的熔纺TPU纤维的高耐热性可经受聚酯纤维的染色操作,同时保留足够的物理特性以保持弹性。

[0044] 本发明的高耐热熔纺TPU纤维的另一个特征是它们能够吸收分散染料。分散染色的方法涉及暴露于约130°C的温度约60分钟(聚酯纤维的染色条件)。许多TPU纤维在暴露于这些温度后不能表现出染料吸收、色牢度(洗涤后)和耐漂白性。

[0045] 根据本发明制备的熔纺纤维具有现有技术TPU纤维未表现出的独特物理特性。首先,纤维表现出独特的弹性特性。例如,根据本发明制备的纤维表现出在第5次加载和卸载循环后在100%伸长率下小于30%或甚至小于20%的滞后;在150%伸长率下小于30%或甚至小于18%;以及在200%伸长率下小于30%或甚至小于18%;术语“滞后”被定义为在外部刺激被去除之后的残余物理效应,在纤维中,其被观测为拉伸和回复之后的尺寸变化。表示为相应伸长率(或应变)下的滞后百分比。根据ASTM D2731测量滞后。滞后的计算可通过使用以下信息和等式来计算:

[0046] 在负载循环期间100%伸长率下的模量 = m1

[0047] 在卸载循环期间100%伸长率下的模量 = m2

[0048] 100%伸长率下的滞后% = (m1 - m2) / m1 × 100。滞后可类似地在150%和200%伸长率下计算。

[0049] 根据本发明制备的熔纺TPU纤维还具有如通过ASTM D2731测量的至少300% (例如300%至650%)的极限伸长率。通常,弹性材料的特征在于延展性和弹性:当释放外力时,这些材料几乎完全恢复到原始尺寸。对于理想的弹性材料,在应力-应变图上,仅有一条曲线描记加载和卸载循环。然而,对于大多数材料,由于能量损失(以热量的形式),大多数材料

显示不同的加载和卸载曲线,也称为“滞后”。较低的滞后%值意味着优异的弹性。具有极低滞后%的弹性纤维的使用可用于获得在服装中具有较小变形的织物。

[0050] 此外,根据本发明制备的熔纺TPU纤维还可具有根据ASTM D3418测量的140°C至170°C,例如150°C至170°C,进一步例如约155°C至166°C的熔融起始,以及通过DMA(动态力学分析)测量的在130°C下3.5E+05至12E+05Pa的弹性模量。使用1Hz频率在0.1%应变下利用以2°C/min加热速率从-100°C升至250°C的平行板配置进行DMA测量。

[0051] 织物

[0052] 本发明的TPU纤维可单独使用或者通过针织或织造纤维来与天然或合成的其他纤维组合以制备可用于多种制品中的织物。期望将此类织物染成各种颜色。

[0053] 在一个实施方案中,可织造本发明的熔纺TPU纤维以制备织物。在另一个实施方案中,可将本发明的熔纺TPU纤维与一种或多种不同的TPU纤维组合以制备织物。在又一个实施方案中,可将本发明的熔纺TPU纤维与其他纤维诸如棉、尼龙或聚酯组合以制备各种最终用途制品,包括服装。

[0054] 例如,根据本发明的织物可将本发明的熔纺TPU纤维与弹性比本发明的TPU纤维低的纱线(在本文中也称为“硬纱”)组合。硬纱可包括例如聚酯、尼龙、棉、羊毛、丙烯酸、聚丙烯或粘胶人造丝。硬纱还可包括例如弹性比本发明的TPU纤维小的其他TPU纤维(不是本发明的TPU纤维)。在一个实施方案中,硬纱具有10%至200%,例如10%至75%,或10%至60%,或甚至10%至50%,或甚至10%至30%的极限伸长率,并且本发明的熔纺TPU纤维具有至少300%的极限伸长率,例如300%至650%的极限伸长率。每种纤维组分可以以1重量%至99重量%的量包含在组合物中。最终用途应用中的熔纺TPU纤维的重量%可根据所需弹性而变化。例如,织造织物具有1重量%至8重量%的熔纺TPU纤维,内衣具有2重量%至5重量%的熔纺TPU纤维,泳装和运动服具有8重量%至30重量%的熔纺TPU纤维,紧身胸衣具有10重量%至45重量%的熔纺TPU纤维,并且医用软管具有35重量%至60重量%的熔纺TPU纤维,剩余量为硬的非弹性纤维。由这两种纤维材料制成的织物可通过各种方法构造,包括但不限于圆编、经编、织造、编织、非织造物或它们的组合。在一个实施方案中,由本发明的纤维制成的织物将具有通过ASTM D4964测量的大于100%的拉伸率。纤维可在至少130°C的升高的温度下染色。

[0055] 回收织物

[0056] 本发明还包括通过回收本文所公开的织物来制备制品的方法。在该方法中,可由本文所述的热塑性聚氨酯纤维制成的分散染色织物切碎,然后热处理以形成颗粒。用于形成颗粒的热处理方法将为本领域技术人员所理解。然后可将颗粒熔融并在挤出机中剪切颗粒以形成制品,如本领域通常所理解的。

[0057] 可在本发明中回收的织物包括由本文制备的熔纺热塑性聚氨酯纤维制成的那些。此类织物还可包含其他纤维,包括聚酯、尼龙、丙烯酸、聚丙烯或它们的混合物的纤维。在一个实施方案中,除了熔纺热塑性聚氨酯纤维之外,织物还将含有至多70%的聚酯纤维。

[0058] 在另一个实施方案中,可将第二聚合物材料与由回收织物制成的颗粒一起添加到挤出机中。可使用的第二聚合物的示例包括聚酯或其他热塑性聚氨酯或它们的混合物。

[0059] 在本申请和以下实施例中,提到了以下特性以及用于测量此类特性的方法:

[0060] • 旦尼尔是线密度的量度并且根据ASTM D1577选项B进行测量;

- [0061] • 还根据ASTM D2731测量并报告弹性长丝的韧度(其为由旦尼尔归一化的拉伸强度);
- [0062] • 还根据ASTM D2731测量并报告弹性长丝的极限伸长率(其为断裂伸长率);
- [0063] • 滞后,其如本文先前所提及的那样在相应伸长率下定义和计算,并根据弹性长丝的ASTM D2731进行报告;
- [0064] • 对于非弹性的硬纱如聚酯,测量韧度和伸长率并使用ASTM D2256标准;
- [0065] • 根据ASTM D629测量织物中单独组分的含量
- [0066] • 根据ASTM D4964测量织物拉伸程度和织物模量。
- [0067] • 根据美国纺织化学师与印染师协会(“AATCC”)测试方法135进行织物洗涤
- [0068] •
- [0069] 通过参考以下实施例将更好地理解本发明。
- [0070] 实施例
- [0071] 表1列出了所制备的用于制造本发明中的纤维的TPU组合物。TPU硬链段是TPU组合物中异氰酸酯和扩链剂的按重量计的总量。

[0072] 表1

实施例	多元醇	异氰酸酯	扩链剂	硬链段 (%)	TPU MW (道尔顿)
A	50 重量% 1000Mn PTMEG 和 50 重量% 1000Mn ϵ -己内酯的共聚物	MDI	HQEE	27	125,000
B	3000Mn ϵ -己内酯	MDI	95 重量% HQEE/5 重量% DPG	31	130,000
C	85% 2000Mn PTMEG 和 15% 1000Mn PTMEG 的混合物	MDI	80 重量% HQEE/20 重量% HER	29	150,000
D	2000Mn PTMEG	MDI	HQEE	24	450,000
实施例	TPU 混合物				
E	50%实施例 B + 50%实施例 D 的物理混合物				
F	25%实施例 B + 75%实施例 D 的物理混合物				
G	75%实施例 B + 25%实施例 D 的物理混合物				

- [0074] 将实施例A至G的TPU聚合物在真空间歇式干燥器中在80℃下预干燥12小时。干燥后,将TPU聚合物在L/D比率为24的1.25英寸单螺杆挤出机中熔融。挤出机具有在整个过程中保持在180℃和225℃之间的四个加热区。在离开挤出机时,将TPU聚合物熔体与10重量%的预聚物交联剂(90重量% TPU聚合物熔体/10重量%交联剂)混合。TPU和交联剂组合总结于表2中。

[0075] 表2

[0076]	纤维实 施例	TPU 实 施例	交联剂
	1	A	PTMEG+MDI 预聚物, 可用异氰酸酯 6.6%
	2	B	PTMEG+MDI 预聚物, 可用异氰酸酯 6.6%
	3	C	PTMEG+MDI 预聚物, 可用异氰酸酯 6.6%
	4	D	NPG 己二酸酯+MDI 预聚物, 可用异氰酸酯 6.6%
	5	E	PTMEG+MDI 预聚物, 可用异氰酸酯 6.6%
	6	F	PTMEG+MDI 预聚物, 可用异氰酸酯 6.6%
	7	G	PTMEG+MDI 预聚物, 可用异氰酸酯 6.6%
	8	A	PTMEG H12MDI, 可用异氰酸酯 6.3%
	9	A	NPG(90%)+HDO(10%)己二酸酯+ H12MDI, 可用异氰酸酯 6.4%

[0077] 将交联剂与TPU聚合物熔体在动态混合器中混合,然后通过歧管泵送至喷丝头。每个喷丝头具有0.65mm的喷丝孔尺寸。通过空气冷却从喷丝头流出的聚物流,施加硅整理油,并将形成的纤维卷绕到线轴中。在测试纤维的物理特性之前,将线轴上的纤维在80℃下热老化24小时。表3总结了纤维的关键特性。

[0078] 表3

[0079]

			滞后（%）						
实施例	断裂载荷	极限伸长率	第 1 次伸长循环			第 5 次伸长循环			定形%
	gf/d	%	100%	150%	200%	100%	150%	200%	
1	1.62	530	83	81	79	20	18	22	21
2	1.65	494	93	91	93	65	60	55	44
3	1.49	508	86	89	89	27	39	35	28
4	1.33	544	84	86	85	23	32	38	
5	1.38	451	89	90	91	30	37	41	29
6	1.32	522	81	83	82	26	35	37	27
7	无法纺丝								NA
8	1.27	591	85	84	82	27	23	27	23
9	1.37	582	77	76	72	21	18	21	21

[0080] 实施例1的纤维用于在Vanguard圆编织机上制备单面针织物。将70D(68根长丝)的复丝变形聚酯纱线(作为硬纱)与表3中的实施例组合。调节机器上的针织张力以在整个织物中针织平衡比率,使之包含25%的表3中的弹性纱线和75%的聚酯纱线(这根据ASTM D629-15通过在织物样本中按重量对弹性纱线和硬纱进行机械分离来确认)。表2中的纤维实施例1成功地转变成织物。纤维实施例2至7太粘,在针织方法期间始终断裂,不能转变成织物。

[0081] 如下所述对使用实施例1的纤维的针织物进行染色。

[0082] 精练、染色和还原清洗溶液:1000ml精练溶液含有2克 Na_2CO_3 、6克NaOH,余量为去离子水。1000ml染料溶液含有2克来自昂高美国公司(Archroma U.S.)的Foron Navy S-2GRL 200、6克 Na_2CO_3 ,余量为去离子水。使用乙酸将染浴的pH调节至4.5。1000ml还原清洗溶液含有6克NaOH,余量为去离子水。

[0083] 将一块10米长、重1kg的织物置于Thies miniMaster[®]染色机中。对染色机进行编程以进行精练、染色和还原清洗温度循环。

[0084] 在65℃下使用一升上面制备的精练溶液进行30分钟精练,随后用温自来水冲洗。然后用一升染料溶液填充染料容器。在50℃下开始染色方法,然后以2℃/min的速率将浴温度缓慢升高至130℃并在该温度下保持60分钟。然后将温度降低至80℃,之后将染料溶液从染料容器中排出,随后进行两个循环的自来水冲洗。

[0085] 冲洗后,在75℃至80℃下将一升上面制备的还原性清洗溶液引入染色容器中并保持30分钟。然后,用温自来水冲洗织物样品直至不再有染料渗出。最后,将织物在1%乙酸中和溶液中浸泡30秒。

[0086] 将湿织物样品风干过夜。一旦干燥,就将织物在拉幅机中热定形,并将织物预拉伸比初始宽度大20%。该织物随后两次通过拉幅机。

[0087] 接下来,使用美国纺织化学师与印染师协会(“AATCC”)测试方法135-2018洗涤织物样品。洗涤后,根据下表评估织物样品的拉伸特性:

[0088] 表4

[0089]	织物应力 (10 lb-f) *	织物方向	50%拉伸率	100%拉伸率	150%拉伸率	200%拉伸率	最大力 (10 磅) 下的拉伸率%
	洗涤前	长度	1.3	3.3	6.4	-	175%
		宽度	0.8	2.0	3.6	6.7	230%
[0090]	25 次洗涤循环后	长度	1.3	3.2	6.0	-	181%
		宽度	0.9	2.3	4.1	8.0	217%

[0091] *根据ASTM D4964,在经纱(织物长度)和纬纱(织物宽度)两个方向上都处于101b-f的恒定载荷。

[0092] 也可回收使用本发明的纤维制成的织物。在一个实施方案中,回收根据本发明制备的织物以制备挤出或模塑制品。因此,本发明提供了一种制备制品的方法,该方法包括提供根据本发明制备的分散染色织物,将此类织物切碎,热处理此类切碎的织物以形成颗粒,然后在挤出机中熔融并剪切这些颗粒以形成制品。

[0093] 以上提及的每篇文献以引用方式并入本文,包括要求其优先权的任何先前申请,无论是否上文具体列出。任何文献的提及不是承认该文献有资格成为现有技术或构成任何司法管辖区技术人员的一般知识。除非在实施例中或另外明确指出,否则本说明书中指定物质量、反应条件、分子量、碳原子数目等的所有数值量应理解为由词语“约”修饰。应当理解,本文所述的量、范围和比例的上限和下限可独立地组合。类似地,本发明每种要素的范围和量可与任何其他要素的范围或量一起使用。

[0094] 如本文所用,与“包含”、“含有”或“特征在于”同义的过渡术语“包括”是包括性或开放式的,而并不排除另外的、未列举的要素或方法步骤。然而,在本文对“包含”的每一次使用中,意在使该术语还涵盖作为替代实施方案的短语“基本上由…组成”和“由…组成”,其中,“由…组成”排除未指出的任何要素或步骤,并且“基本上由…组成”允许包括不实质上影响所考虑的组合物或方法的基本和新颖特性的另外的未叙述的要素或步骤。

[0095] 虽然为了说明本发明的目的已示出了某些代表性实施方案和细节,但对于本领域的技术人员来说,显然,在不脱离本发明范围的情况下仍可进行各种变化和修改。就这一点而言,本发明的范围仅由以下权利要求书限定。