



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I523980 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099120581

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl. : **D01F6/70 (2006.01)****D01F6/94 (2006.01)****D02G3/32 (2006.01)****D03D15/08 (2006.01)**

(30)優先權：2009/06/25 美國

61/220,357

(71)申請人：盧伯利索先進材料有限公司 (美國) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(US)

美國

(72)發明人：維度拉 瑞偉 R VEDULA, RAVIR. (US)；布利森 詹姆斯 E BRYSON, JR., JAMES E. (US)；李木旺 LEE, MOUH-WAHNG (US)；費雪 丹尼爾 M FISCHER, DANIEL M. (US)；史普拉格 克里斯托夫 A SPRAGUE, CHRISTOPHER A. (US)

(74)代理人：何金塗；王彥評

(56)參考文獻：

US 6197915B1

US 2004/0092696A1

US 2004/0266301A1

WO 2005/005697A1

審查人員：陳進來

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：3 共 29 頁

(54)名稱

由薄規格持續擠壓彈性纖維所構成之高強度纖維及其製造方法

HIGH STRENGTH FABRICS CONSISTING OF THIN GAUGE CONSTANT COMPRESSION
ELASTIC FIBERS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明揭示一種彈性纖維，其在伸長 100%至 200%之間具有相當平坦之模數曲線。此纖維可製成具有高舒適感之衣物。較佳之彈性纖維係由熱塑性聚胺基甲酸酯聚合物製成，而且藉獨特之熔紡方法製造，其中將纖維以稍微高於聚合物離開紡嘴之熔化物速度的速度捲成捲線。

Elastic fibers are disclosed which have a relatively flat modulus curve at between 100% and 200% elongation. The fibers can be made into garments having a very comfortable feel. The preferred elastic fibers are made from thermoplastic polyurethane polymers and are made by a unique melt spinning process where the fiber is wound into bobbins at a speed just slightly higher than the melt velocity of the polymer exiting the spinneret.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99120581

※ 申請日： 99.6.24

※IPC 分類：

D01F 6/00, 6/94

D02G 3/32

D03D 15/08

一、發明名稱：(中文/英文)

由薄規格持續擠壓彈性纖維所構成之高強度纖維及其製造方法

HIGH STRENGTH FABRICS CONSISTING OF THIN GAUGE
CONSTANT COMPRESSION ELASTIC FIBERS AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種彈性纖維，其在伸長 100% 至 200% 之間具有相當平坦之模數曲線。此纖維可製成具有高舒適感之衣物。較佳之彈性纖維係由熱塑性聚胺基甲酸酯聚合物製成，而且藉獨特之熔紡方法製造，其中將纖維以稍微高於聚合物離開紡嘴之熔化物速度的速度捲成捲線。

三、英文發明摘要：

Elastic fibers are disclosed which have a relatively flat modulus curve at between 100% and 200% elongation. The fibers can be made into garments having a very comfortable feel. The preferred elastic fibers are made from thermoplastic polyurethane polymers and are made by a unique melt spinning process where the fiber is wound into bobbins at a speed just slightly higher than the melt velocity of the polymer exiting the spinneret.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：
無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於由薄規格定量壓縮彈性纖維製成之高強度織物。以定量壓縮彈性纖維製成之衣物使穿著者有舒適感。由於以彈性纖維製成高強度織物，此衣物亦抗穿刺。

【先前技術】

近年來，由於全球生活型式改變，不僅止於遮蔽之基本功能的更高功能性織物之需求越來越高。功能性之外，其尋求不犧牲織物之強度與完整性的較薄規格織物。此較薄規格織物可降低填充體積，減少「蓬鬆」感，及在內衣之情形無法自外部衣物看穿。

合成彈性纖維(SEF)通常由具有軟與硬段之聚合物製成以產生彈性。具有軟與硬段之聚合物一般為聚(醚-醯胺)(如 Pebax[®])、或共聚酯(如 Hytrel[®])、或聚胺基甲酸酯(如 Estane[®])。然而非常高伸長 SEF 一般利用硬與軟段聚合物，如乾紡聚胺基甲酸酯(Lycra[®])、或熔紡熱塑性聚胺基甲酸酯(Estane[®])。雖然這些 SEF 之斷裂伸長不同(由低至非常高)，其均共通地敘述成隨伸長(應力)增加具有指數地增加之模數(應變)。

熔紡 TPU 纖維提供一些優於乾紡聚胺基甲酸酯纖維之優點，因為在熔紡方法中不使用溶劑，而乾紡方法係將聚合物溶於溶劑及紡絲。所有之溶劑均非常難以自乾紡纖維完全地去除。為了利於自乾紡纖維去除溶劑，其一般製成小型且集束在一起以製造多纖維(帶狀)纖維。相較於熔

紡纖維，如此造成特定丹尼爾之較大物理大小。這些物理特徵造成織物較蓬鬆且多纖維束之本性促成失去舒適感。

熔紡 TPU 纖維係將 TPU 聚合物熔紡而製造。TPU 聚合物係由三種成分之反應製成，即 (a) 羥基封端中間物，其一般為以羥基封端之聚醚或聚酯；(b) 聚異氰酸酯，如二異氰酸酯；及 (c) 短鏈羥基封端鏈延長劑。羥基封端中間物形成 TPU 聚合物之軟段，而聚異氰酸酯與鏈延長劑形成 TPU 聚合物之硬段。軟與硬段之組合對 TPU 聚合物賦與彈性性質。TPU 聚合物亦經常使用以聚異氰酸酯封端之預聚物輕微地交聯而產生增強之性質。經交聯材料係在纖維之熔紡期間加入熔化之 TPU 聚合物。

其希望得到一種在伸長零至 250% 之間具有相當定量壓縮之 TPU 彈性纖維，及製造含此 TPU 纖維之定量壓縮衣物及 / 或織物。亦希望這些定量壓縮織物為薄規格及具有高穿刺抗性。由此織物製成之衣物使穿著者更舒適及信賴。

【發明內容】

本發明之一個目的為提供一種最終伸長為至少 400%，而且在伸長 100% 至 200% 間之負載與未負載循環中具有相當平坦及 / 或固定之模數的薄規格、定量壓縮、高強度纖維。此平坦及 / 或固定之模數如伸長 100% 之負載循環中應力為每丹尼爾小於 0.023 克 - 力，伸長 150% 為每丹尼爾小於 0.023 克 - 力，伸長 200% 為每丹尼爾小於 0.053 克 - 力所證；而且如伸長 200% 之未負載循環中應力為每丹尼爾小於 0.027 克 - 力，伸長 150% 為每丹尼爾小於 0.018 克 - 力，及伸

長 100% 爲每丹尼爾小於 0.015 克 - 力所證。

一種例示纖維係藉由熔紡熱塑性聚胺基甲酸酯聚合物，較佳爲聚酯聚胺基甲酸酯聚合物而製造。此纖維因在熔紡方法期間對聚合物熔化物加入交聯劑（較佳爲 5 至 20 重量 %）而輕微地交聯。

一種製造纖維之方法涉及使聚合物熔化物通過紡嘴而形成纖維之熔紡方法。纖維離開紡嘴之速度及將纖維捲成捲線之速度相當接近。即應將纖維以較纖維離開紡嘴之速度大於不超過 50%，較佳爲 20%，而且更佳爲 10% 之速度捲成捲線。

本發明之另一個目的爲以薄規格、定量壓縮纖維製造織物。在一個例示具體實施例中，織物係藉由組合（如針織或編織）彈性纖維與硬纖維（如耐綸及 / 或聚酯纖維）而製成。以此新穎纖維製成之織物亦具有高破裂強度。

其由此彈性纖維製成衣服衣物（如內衣）。此衣物使穿著者有非常良好之舒適感。

【實施方式】

本發明之纖維係由熱塑性彈性體製成。較佳之熱塑性彈性體爲熱塑性聚胺基甲酸酯聚合物 (TPU)。本發明係使用 TPU 敘述，但是應了解其僅爲一個具體實施例，而且熟悉此技藝者可使用其他之熱塑性彈性體。

用於本發明之 TPU 聚合物型式可爲此技藝及文獻中已知之任何習知 TPU 聚合物，只要 TPU 聚合物具有合適之分子量。TPU 聚合物通常藉由反應聚異氰酸酯與中間物（如

羥基封端聚酯、羥基封端聚醚、羥基封端聚碳酸酯、或其混合物）與一或多種鏈延長劑而製備，其對熟悉此技藝者均為已知的。

羥基封端聚酯中間物通常為數量平均分子量 (M_n) 為約 500 至約 10,000，希望為約 700 至約 5,000，而且較佳為約 700 至約 4,000，酸數通常小於 1.3，而且較佳為小於 0.8 之線形聚酯。分子量係由終端官能基之分析測定，而且與數量平均分子量相關。聚合物係藉 (1) 一或多種二醇與一或多種二羧酸或酐之酯化反應，或 (2) 轉酯化反應（即一或多種二醇與二羧酸之酯之反應）製造。通常超過一莫耳二醇對酸之莫耳比例較佳，如此得到具有大量終端羥基之線形鏈。合適之聚酯中間物亦包括各種內酯，如一般由 ϵ -己內酯與二官能基引發劑（如二乙二醇）製成之聚己內酯。所需聚酯之二羧酸可為脂族、環脂族、芳族、或其組合。可單獨或以混合物使用之合適二羧酸通常具有總共 4 至 15 個碳原子，而且包括：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、異酞酸、對酞酸、環己烷二羧酸等。亦可使用以上二羧酸之酐，如酞酸酐、四氫酞酸酐等。己二酸為較佳之酸。反應形成所需聚酯中間物之二醇可為脂族、芳族、或其組合，及具有總共 2 至 12 個碳原子，而且包括乙二醇、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-環己烷二甲醇、癸二醇、十二烷二醇等。1,4-丁二醇為較佳之二醇。

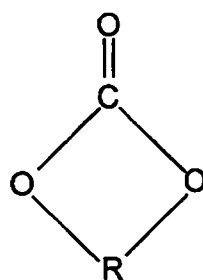
羥基封端聚醚中間物為衍生自具有總共 2 至 15 個碳原子之二醇或多醇（較佳為烷基二醇或二醇），其與醚成分（包含具有 2 至 6 個碳原子之環氧烷，一般為環氧乙烷或環氧丙烷或其混合物）反應的聚醚多醇。例如羥基官能基聚醚可藉由首先反應丙二醇與環氧丙烷，繼而為環氧乙烷之後續反應而製造。得自環氧乙烷之一級羥基較二級羥基具反應性，因此較佳。可用之市售聚醚多醇包括包含環氧乙烷與乙二醇反應之聚（乙二醇）、包含環氧丙烷與丙二醇反應之聚（丙二醇）、包含水與四氫呋喃反應之聚（四甲基二醇）（PTMEG）。聚伸丁醚二醇（PTMEG）為較佳之聚醚中間物。聚醚多醇進一步包括環氧烷之聚醯胺加成物，而且可包括例如包含乙二胺與環氧丙烷之反應產物的乙二胺加成物、包含二伸乙三胺與環氧丙烷之反應產物的二伸乙三胺加成物、及類似之聚醯胺型聚醚多醇。共聚醚亦可用於本發明。典型之共聚醚包括 THF 與環氧乙烷、或 THF 與環氧丙烷之反應產物。其可得自 BASF 之 Poly THF B（一種嵌段共聚物）、及 poly THF R（一種無規共聚物）。各種聚醚中間物通常具有由終端官能基之分析所測定之數量平均分子量（ M_n ），其為大於約 700 之平均分子量，如約 700 至約 10,000，希望為約 1000 至約 5000，而且較佳為約 1000 至約 2500。特別希望之聚醚中間物為二或更多種分子量不同聚醚之摻合物，如 2000 M_n 與 1000 M_n PTMEG 之摻合物。

本發明之最佳具體實施例使用由己二酸與 1,4-丁二醇及 1,6-己二醇之 50/50 摻合物的反應製成之聚酯中間物。

本發明之聚碳酸酯爲主的聚胺基甲酸酯樹脂係藉由反應二異氰酸酯與羥基封端聚碳酸酯及鏈延長劑之摻合物而製備。羥基封端聚碳酸酯可藉由反應二醇與碳酸酯而製備。

美國專利第 4,131,731 號揭示羥基封端聚碳酸酯及其製備，其在此併入作爲參考。此聚碳酸酯爲線形且具有本質上排除其他終端基之終端羥基。重要之反應物爲二醇與碳酸酯。合適之二醇係選自含 4 至 40 個，而且較佳爲 4 至 12 個碳原子之環脂族與脂族二醇，及每分子含 2 至 20 個烷氧基（各烷氧基含 2 至 4 個碳原子）之聚氧伸二醇。適合用於本發明之二醇包括含 4 至 12 個碳原子之脂族二醇，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、氫化二亞麻二醇、氫化二油二醇；及環脂族二醇，如環己烷二醇-1,3、二羥甲基環己烷-1,4、環己烷二醇-1,4、二羥甲基環己烷-1,3、1,4-內亞甲基-2-羥基-5-羥甲基環己烷、與聚烷二醇。

羥基封端之聚碳酸酯中間物通常爲此技藝及文獻中已知者。合適之碳酸酯係選自具有以下通式之由 5 至 7 員環組成之碳酸伸烷酯：



其中 R 爲含 2 至 6 個線形碳原子之飽和二價自由基。在此使用之合適碳酸酯包括碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸

丁酯、碳酸 1,2-丙烯酯、碳酸 1,2-伸丁酯、碳酸 2,3-伸丁酯、碳酸 1,2-伸乙酯、碳酸 1,3-伸戊酯、碳酸 1,4-伸戊酯、碳酸 2,3-伸戊酯、與碳酸 2,4-伸戊酯。

碳酸二烷酯、環脂族碳酸酯與碳酸二芳酯在此亦適合。碳酸二烷酯在各烷基中含 2 至 5 個碳原子，而且其指定實例為碳酸二乙酯與碳酸二丙酯。環脂族碳酸酯（特別是二環脂族碳酸酯）在各環形結構中可含 4 至 7 個碳原子，而且可有一或兩種此結構。在一個基為環脂族時，另一可為烷基或芳基。另一方面，如果一個基為芳基時，另一可為烷基或環脂族。碳酸二芳酯之較佳實例（其在各芳基中可含 6 至 20 個碳原子）為碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯與碳酸二萘酯。

反應係藉由有或無酯交換觸媒，在 100℃ 至 300℃ 之溫度及在範圍為 0.1 至 300 毫米汞之壓力，以 10:1 至 1:10，但是較佳為 3:1 至 1:3 之莫耳範圍反應二醇與碳酸酯（較佳為碳酸伸烷酯），同時藉蒸餾去除低沸二醇而進行。

更特定言之，羥基封端聚碳酸酯係以二階段製備。在第一階段，將二醇與碳酸伸乙酯反應形成低分子量羥基封端聚碳酸酯。低沸點二醇係在 10 至 30 毫米汞，較佳為 50 至 200 毫米汞之低壓下，在 100℃ 至 300℃，較佳為在 150℃ 至 250℃ 蒸餾而去除。其使用分餾管柱自反應混合物分離副產物。自管柱頂部取出副產物二醇，而且使未反應碳酸伸烷酯與二醇反應物如回流而回到反應容器。其可使用惰氣或惰性溶劑流以利於副產物二醇（形成時）之去除。

在所得副產物二醇之量顯示羥基封端聚碳酸酯之聚合程度為 2 至 10 之範圍時，將壓力逐漸降低至 0.1 至 10 毫米汞，而且去除未反應二醇與碳酸伸烷酯。此表示反應之第二階段開始，此時藉由在 100℃ 至 300℃，較佳為在 150℃ 至 250℃，及在 0.1 至 10 毫米汞之壓力蒸餾二醇（形成時）而縮合低分子量羥基封端聚碳酸酯，直到得到所需分子量之羥基封端聚碳酸酯。羥基封端聚碳酸酯之分子量 (M_n) 可為約 500 至約 10,000，但是在一個較佳具體實施例中為 500 至 2500 之範圍。

製造本發明 TPU 聚合物之第二必要成分為聚異氰酸酯。

本發明之聚異氰酸酯通常具有式 $R(NCO)_n$ ，其中 n 通常為 2 至 4，極佳為 2，因為組成物為熱塑性。如此利用非常少量之具有 3 或 4 個官能基之聚異氰酸酯，例如按全部聚異氰酸酯之總重量計為小於 5% 且希望為小於 2 重量%，因為其造成交聯。R 可為通常具有總共 2 至約 20 個碳原子之芳族、環脂族、與脂族、或其組合。合適芳族二異氰酸酯之實例包括甲烷-4,4'-二異氰酸二苯酯 (MDI)、 H_{12} MDI、間二甲苯二異氰酸酯 (XDI)、間四甲基二甲苯二異氰酸酯 (TMXDI)、伸苯基-1,4-二異氰酸酯 (PPDI)、1,5-萘二異氰酸酯 (NDI)、與二苯基甲烷-3,3'-二甲氧基-4,4'-二異氰酸酯 (TODI)。合適脂族二異氰酸酯之實例括異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI)、二異氰酸 1,4-環己酯 (CHDI)、二異氰酸伸己酯 (HDI)、1,6-二異氰酸基-2,2,4,4-四甲基己烷 (TMDI)、1,10-

癸烷二異氰酸酯、與反-二環己基甲烷二異氰酸酯(HMDI)。
極佳之二異氰酸酯為含小於約 3 重量 % 之鄰-對(2,4)異構物的 MDI。

製造本發明 TPU 聚合物之第三必要成分為鏈延長劑。合適之鏈延長劑為具有約 2 至約 10 個碳原子之低碳脂族或短鏈二醇，而且包括例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、三乙二醇、環己基二羥甲基之順-反-異構物、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-丁二醇、與 1,5-戊二醇。芳族二醇亦可作為鏈延長劑且為高熱應用之較佳選擇。苯二醇(HQEE)與二甲苯二醇為用於製造本發明 TPU 聚合物之合適選擇。二甲苯二醇為 1,4-二(羥基甲基)苯與 1,2-二(羥基甲基)苯之混合物。苯二醇為較佳之芳族鏈延長劑且特別地包括氫醌，即貳(β-羥基乙基)醚亦已知為 1,4-二(2-羥基乙氧基)苯；間苯二酚，即貳(β-羥基乙基)醚亦已知為 1,3-二(2-羥基乙基)苯；兒茶酚，即貳(β-羥基乙基)醚亦已知為 1,2-二(2-羥基乙基)苯；及其組合。較佳之鏈延長劑為 1,4-丁二醇。

以上三種必要成分(羥基封端中間物、聚異氰酸酯及鏈延長劑)較佳為在觸媒存在下反應。

通常可使用任何習知觸媒反應二異氰酸酯與羥基封端中間物或鏈延長劑，其對此技藝及文獻為已知的。合適觸媒之實例包括鉍或錫之各種烷基醚或烷基硫醚，其中烷基部分具有 1 至約 20 個碳原子，指定實例包括辛酸鉍、月桂酸鉍等。較佳之觸媒包括各種錫觸媒，如辛酸錫、二辛酸

二丁錫、二月桂酸二丁錫等。此觸媒之量通常小，如按聚胺基甲酸酯形成單體之總重量計為約 20 至約 200 百萬份點。

本發明之 TPU 聚合物可藉此技藝及文獻中已知之任何習知聚合方法製造。

本發明之熱塑性聚胺基甲酸酯較佳為經「單次」方法製造，其中將全部成分同時或實質上同時一起加入經加熱擠壓器及反應形成聚胺基甲酸酯。二異氰酸酯對羥基封端中間物與二醇鏈延長劑之總當量的當量比例通常為約 0.95 至約 1.10，希望為約 0.97 至約 1.03，而且較佳為約 0.97 至約 1.00。為了得到完成物品之最希望性質，所形成 TPU 之蕭氏 A 硬度應為 65A 至 95A，而且較佳為約 75A 至約 85A。利用胺基甲酸酯觸媒之反應溫度通常為約 175°C 至約 245°C，而且較佳為約 180°C 至約 220°C。熱塑性聚胺基甲酸酯之分子量 (Mw) 通常為約 100,000 至約 800,000，而且希望為約 150,000 至約 400,000，而且較佳為約 150,000 至約 350,000，如 GPC 相對聚苯乙烯標準品所測量。

熱塑性聚胺基甲酸酯亦可利用預聚物方法製備。在預聚物途徑中，其將羥基封端中間物與通常當量過量之一或多種聚異氰酸酯反應形成其中具有自由或未反應聚異氰酸酯之預聚物溶液。反應通常在合適胺基甲酸酯觸媒存在下，在約 80°C 至約 220°C，而且較佳為約 150°C 至約 200°C 之溫度進行。繼而將上示選擇性型式之鏈延長劑以通常等於異氰酸端基及任何自由或未反應二異氰酸酯化合物之當量

加入。全部二異氰酸酯對羥基封端中間物與鏈延長劑之總當量的總當量比例因此為約 0.95 至約 1.10，希望為約 0.98 至約 1.05，而且較佳為約 0.99 至約 1.03。其調整羥基封端中間物對鏈延長劑之當量比例而得 65A 至 95A，較佳為 75A 至 85A 之蕭氏 A 硬度。鏈延長反應溫度通常為約 180℃ 至約 250℃，較佳為約 200℃ 至約 240℃。一般而言，預聚物途徑可在習知裝置中進行，較佳為擠壓器。如此在擠壓器之第一部分中將羥基封端中間物與當量過量的二異氰酸酯反應形成預聚物溶液，繼而在下游部分加入鏈延長劑且與預聚物溶液反應。其可利用任何習知擠壓器，擠壓器裝有長度對直徑比例為至少 20 且較佳為至少 25 之屏障螺絲。

可用之添加劑可以合適量利用且包括失透顏料、著色劑、礦物填料、安定劑、潤滑劑、UV 吸收劑、處理助劑、及需要之其他添加劑。可用之乳濁顏料包括二氧化鈦、氧化鋅與鈦酸黃，而可用之著色顏料包括碳黑、黃色氧化物、棕色氧化物、富鐵黃土與岱赭土或富猛棕土與燒赭土、鉻氧化物綠、鎘顏料、鉻顏料、及其他之混合金屬氧化物與有機顏料。可用之填料包括矽藻土(superfloss)黏土、矽石、滑石、雲母、矽灰石、硫酸鋇、與碳酸鈣。如果需要則可使用可用之安定劑且包括酚系抗氧化劑，而可用之光安定劑包括有機磷酸鹽、及有機錫硫醇鹽(硫醇鹽)。可用之潤滑劑包括金屬硬脂酸鹽、石蠟油與醯胺蠟。可用之 UV 吸收劑包括 2-(2'-羥基酚)苯并三唑與 2-羥基二苯基酮。

亦可有利地利用塑性劑添加劑降低硬度而不影響性質

在熔紡方法期間，上述 TPU 聚合物可與交聯劑輕微地交聯。交聯劑為羥基封端中間物（其為聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己內酯、或其混合物）與聚異氰酸酯反應之預聚物。聚酯或聚醚為製造交聯劑之較佳羥基封端中間物，在組合聚酯 TPU 使用時最佳為聚醚。交聯劑（預聚物）具有大於約 1.0 個，較佳為約 1.0 至約 3.0 個，而且更佳為約 1.8 至約 2.2 個異氰酸官能基。特佳為將羥基封端中間物之兩端均以異氰酸基封端，如此具有 2.0 個異氰酸官能基。

用於製造交聯劑之聚異氰酸酯係與上述製造 TPU 聚合物者相同。二異氰酸酯（如 MDI）為較佳之二異氰酸酯。

交聯劑具有約 1,000 至約 10,000，較佳為約 1,200 至約 4,000，而且更佳為約 1,500 至約 2,800 道耳頓之數量平均分子量 (Mn)。Mn 高於約 1500 之交聯劑產生較佳之定型性質。

用於 TPU 聚合物之交聯劑的重量百分比為約 2.0% 至約 20%，較佳為約 8.0% 至約 15%，而且更佳為約 10% 至約 13%。所用交聯劑之百分比為按 TPU 聚合物與交聯劑之總重量計之重量百分比。

製造本發明 TPU 纖維之較佳熔紡方法涉及將預先形成 TPU 聚合物進料至擠壓器，熔化 TPU 聚合物，而且在接近 TPU 熔化物離開擠壓器之下游、或在 TPU 熔化物離開擠壓器之後連續地加入交聯劑。交聯劑可在熔化物離開擠壓器之前、或在熔化物離開擠壓器之後加入擠壓器。如果在熔

化物離開擠壓器之後加入，則必須使用靜態或動態混合器將交聯劑混合 TPU 熔化物，以確保交聯劑適當地混合至 TPU 聚合物熔化物中。在離開擠壓器之後，熔化之 TPU 聚合物與交聯劑流入歧管中。歧管將熔化物流分成不同之流，在此將各流進料至多個紡嘴。通常來自歧管之不同流各有一個熔化泵，而各熔化泵進料數個紡嘴。紡嘴具有小孔，熔化物被強迫通過之及以單纖維纖維之形式離開紡嘴。紡嘴中之孔的大小依纖維之所需大小（丹尼爾）而定。

TPU 聚合物熔化物可通過紡絲包裝組套件及離開使用之紡絲包裝組套件成為纖維。使用之較佳紡絲包裝組套件為產生 TPU 聚合物通過組套件之塞流者。最佳之紡絲包裝組套件為 PCT 專利申請案 WO 2007/076380 號所述者，其全部在此併入。

一旦纖維離開紡嘴，則在捲至捲線之前將其冷卻。使纖維通過第一導條輥，塗佈油劑，及使纖維前進至第二導條輥。此方法之重要態樣為使本發明之纖維為將纖維捲成捲線之相對速度。相對速度表示熔化物離開紡嘴之速度（熔化物速度）與捲線速度之關係。在一般先行技藝 TPU 熔紡方法中，纖維係以熔化物速度之 4-6 倍速度捲繞。如此抽伸纖維。對於本發明之獨特纖維，此強化抽拉為不希望的。纖維必須以至少等於熔化物速度之速度捲繞以操作方法。對於本發明之纖維，將纖維以較熔化物速度快不大於 50%，較佳為不大於 20%，而且更佳為不大於 10% 之速度捲繞為必要的，不大於 5% 產生優良之結果。據信捲繞速度與

熔化物速度相同為理想的，但是具有稍高之捲繞速度對操作方法為必要的。例如以每分鐘 300 米之速度離開紡嘴之纖維最佳為以每分鐘 300 至 315 米間之速度捲繞。

本發明之纖維可製成各種丹尼爾。丹尼爾為此技藝表示纖維大小之術語。丹尼爾為 9000 米纖維長度之重量克數。本發明之纖維一般製成範圍為 20 至 600 丹尼爾，較佳為 40 至 400 丹尼爾，而且更佳為 70 至 360 丹尼爾之大小。

在藉本發明之方法製造纖維時通常在冷卻之後或期間，及恰在捲繞成捲線之前，將抗黏添加劑（如油劑，其實例為矽酮油）加入纖維表面。

熔紡方法之一個重要態樣為混合 TPU 聚合物熔化物與交聯劑。適當之均勻混合對於得到均勻之纖維性質，及達到長行進時間但纖維不斷裂為重要的。TPU 熔化物與交聯劑之混合應為一種得到塞流（即先進先出）之方法。適當之混合可以動態混合器或靜態混合器達成。靜態混合器較難以清潔；因此動態混合器較佳。具有進料螺絲與混合梢之動態混合器為較佳之混合器。美國專利第 6,709,147 號（其在此併入作為參考）敘述此混合器且具有可轉動之混合梢。混合梢亦可於固定位置，如附著混合器之桶且朝向進料螺絲之中心線延伸。混合進料螺絲可藉螺紋附著擠壓器之螺絲末端，而且可將混合器之外殼螺栓於擠壓器機械。動態混合器之進料螺絲應為一種以反混極小之前進方式移動聚合物熔化物，以得到熔化物之塞流的設計。混合螺絲之 L/D 應超過 3 至小於 30，較佳為約 7 至約 20，而且更佳

為約 10 至約 12。

混合 TPU 聚合物熔化物與交聯劑之混合區中之溫度為約 200℃ 至約 240℃，較佳為約 210℃ 至約 225℃。這些溫度對於不損及聚合物而達成反應為必要的。

在熔紡方法期間使所形成 TPU 與交聯劑反應而使最終纖維形式之 TPU 的分子量 (M_w) 為約 200,000 至約 800,000，較佳為約 250,000 至約 500,000，更佳為約 300,000 至約 450,000。

紡絲溫度（紡嘴中聚合物熔化物之溫度）應高於聚合物之熔點，而且較佳為較聚合物之熔點高約 10℃ 至約 20℃。可使用之紡絲溫度越高則紡絲越佳。然而如果紡絲溫度太高，則聚合物可降解。因此為了達成良好紡絲而不降解聚合物之均衡，較 TPU 聚合物之熔點高約 10℃ 至約 20℃ 為最適的。如果紡絲溫度太低，則聚合物可在紡嘴中定型且造成纖維斷裂。

本發明之獨特纖維在伸長 100% 至 200% 間之負載及未負載循環中具有相當平坦及 / 或固定之模數。此平坦模數如伸長 100% 之負載循環中應力為每丹尼爾小於 0.023 克-力，伸長 150% 為每丹尼爾小於 0.036 克-力，伸長 200% 為每丹尼爾小於 0.053 克-力所證；而且如伸長 200% 之未負載循環中應力為每丹尼爾小於 0.027 克-力，伸長 150% 為每丹尼爾小於 0.018 克-力，及伸長 100% 為每丹尼爾小於 0.015 克-力所證，其中此資料均得自 360 丹尼爾纖維。

此平坦模數亦如伸長 100% 之負載循環中應力為每丹

尼爾小於 0.158 克 - 力，伸長 150% 爲每丹尼爾小於 0.207 克 - 力，伸長 200% 爲每丹尼爾小於 0.265 克 - 力所證；而且如伸長 200% 之未負載循環中應力爲每丹尼爾小於 0.021 克 - 力，伸長 150% 爲每丹尼爾小於 0.012 克 - 力，及伸長 100% 爲每丹尼爾小於 0.008 克 - 力所證，其中此資料均得自 70 丹尼爾纖維。

用於得到以上模數值之標準測試步驟爲 DuPont 對彈性紗所發展者。測試使纖維接受一系列 5 個循環。在各循環中使用固定伸展速率將纖維拉伸至伸長 300% 及釋放（原始規格長度與伸長 300% 之間）。在第 5 次循環後測量定型 %。然後經第 6 次循環取得纖維樣本及拉伸至斷裂。儀器以每丹尼爾之克 - 力的單位記錄各次伸展之負載、斷裂前之最高負載、與斷裂負載，及斷裂伸長與最大負載伸長。測試通常在室溫（ $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ；及 $50\% \pm 5\%$ 濕度）進行。

本發明之纖維具有至少 400%，而且較佳爲約 450 至 500% 之斷裂伸長。此纖維爲圓形單纖維。參考第 2 圖可知，70 丹尼爾單纖維纖維之橫切面形狀爲實質上圓形。第 1 圖顯示 70 丹尼爾單纖維乾紡纖維，其具有較大之橫切面寬度。

第 3 圖顯示比較乾紡纖維與本發明熔紡纖維之圖表。此圖表係按丹尼爾（X 軸）相對纖維寬度平方（平方微米）繪製。此圖表顯示本發明之熔紡纖維在圖表上具有固定之斜率，而乾紡纖維具有指數地增加之斜率。此結果爲利用本發明較薄的纖維製成之織物，因此使穿著者感覺較舒

適。

本發明纖維之另一個重要特點為相較於乾紡纖維，其在織物中呈現改良之破裂強度。

此特點可依照 ASTM D751 使用直徑 1 吋之鋼球實行鋼球破裂穿刺強度測試而證明。此測試模擬手指穿過織物形成孔。非常令人驚奇地，相較於乾紡聚胺基甲酸酯纖維，本發明之纖維顯示改良約 50 至 75% 之破裂強度。即使纖維之張力強度幾乎相同，仍呈現此改良破裂強度。

本發明之纖維亦具有較高之熱容。平坦模數曲線、較高熱容、與較薄規格之組合造成以本發明纖維製成之織物使衣料穿著者感覺舒適。

使用本發明纖維製成之織物可藉針織或編織製成。其經常較佳為使用其他纖維與 TPU 纖維製造織物。特佳為使用硬纖維與本發明之彈性纖維。硬纖維較佳為耐綸及 / 或聚酯。硬纖維較彈性纖維織物將織物之抽絲抗性改良超過 100%。較佳之織物為使用交錯纖維針織者，如將一股 140 丹尼爾 TPU/70 丹尼爾耐綸與一股 140 丹尼爾 TPU（稱為 1-1 織物）、或一股 140 丹尼爾 TPU/70 丹尼爾耐綸繼而 2 股 140 丹尼爾 TPU（稱為 1-2 織物）交錯。

本發明之織物可製成衣物。織物之最佳用途因纖維提供之舒適感而為製造內衣或緊身衣。內衣（如胸罩與 T 恤）及活動（如跑步、滑雪、自行車、或其他運動）用運動服可由這些纖維之性質得益。緊鄰身體而穿著之衣物由這些纖維之平坦模數得益，因為一旦纖維達到體溫則模數更

低。感覺緊之衣物在纖維達到體溫後約 30 秒至 5 分鐘內變舒適。熟悉此技藝者應了解，任何衣物均可由本發明之織物與纖維製成。一個例示具體實施例為由紡織織物製成之胸罩肩帶、及由針織織物製成之胸罩翼，此紡織與針織織物均含本發明之熔紡 TPU 纖維。因為織物為彈性，胸罩肩帶不需要可調式扣環。

本發明參考以下實例而較佳地了解。

實例

用於實例之 TPU 聚合物係藉由反應聚酯羥基封端中間物（多醇）與 1,4-丁二醇鏈延長劑及 MDI 而製造。聚酯多醇係藉由反應己二酸與 1,4-丁二醇及 1,6-己二醇之 50/50 混合物而製造。多醇具有 2500 之 M_n 。TPU 係藉單次方法製造。在紡絲方法期間加入 TPU 之交聯劑為反應 1000 M_n PTMEG 與 MDI 以製造經異氰酸酯封端之聚醚而製造之聚醚預聚物。交聯劑係以 TPU 加交聯劑之組合重量的 10 重量 % 之程度使用。將纖維熔紡而製造用於實例之 40、70、140、與 360 丹尼爾。

實例 1

茲提出此實例以顯示本發明纖維之相當平坦模數曲線（70 丹尼爾），相較於現有技藝熔紡 TPU 纖維（40 丹尼爾）及市售乾紡纖維（70 丹尼爾）。

使用之測試步驟如以上測試彈性性質所述。使用具 Merlin 軟體之 Instron 5564 型張力計。測試條件為在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及 $50\% \pm 5\%$ 濕度。測試樣本之纖維長度為 50.0 毫米。

測試 4 個樣本且結果為 4 個測試樣本之平均值。結果示於表 I。

表 I

	單位	70 丹尼爾 乾紡	先行技藝熔紡 (40 丹尼爾)	本發明 70 丹尼爾
第 1 次負載拉伸 100%	克/丹尼爾	0.086	0.128	0.157
第 1 次負載拉伸 150%	克/丹尼爾	0.127	0.201	0.206
第 1 次負載拉伸 200%	克/丹尼爾	0.174	0.319	0.264
第 1 次負載拉伸 300%	克/丹尼爾	0.334	0.749	0.497
第 1 次未負載拉伸 200%	克/丹尼爾	0.028	0.035	0.020
第 1 次未負載拉伸 150%	克/丹尼爾	0.017	0.021	0.011
第 1 次未負載拉伸 100%	克/丹尼爾	0.015	0.015	0.007
拉伸第 1 次後之定型%	克/丹尼爾	39.36%	17.46%	63.89%
第 5 次負載拉伸 100%	克/丹尼爾	0.027	0.028	0.017
第 5 次負載拉伸 150%	克/丹尼爾	0.042	0.043	0.028
第 5 次負載拉伸 200%	克/丹尼爾	0.060	0.064	0.043
第 5 次負載拉伸 300%	克/丹尼爾	0.248	0.442	0.266
第 5 次未負載拉伸 200%	克/丹尼爾	0.028	0.036	0.020
第 5 次未負載拉伸 150%	克/丹尼爾	0.018	0.022	0.012
第 5 次未負載拉伸 100%	克/丹尼爾	0.016	0.017	0.009
拉伸第 5 次後之定型%	克/丹尼爾	47.49%	26.76%	71.05%
第 6 次負載拉伸段裂負載	克/丹尼爾	1.802	1.876	1.21
第 6 次負載拉伸段裂伸長	克/丹尼爾	583.74%	469.31%	450.6%

以上資料均為 4 個測試樣本之平均值。

由以上資料可知，本發明之熔紡纖維在第 5 次測試循環期間具有相當平坦之模數曲線。第一次循環通常丟棄，因為其為纖維之舒緩應力。

實例 2

茲提出此實例以顯示本發明纖維之熔紡纖維的寬度，相較於市售乾紡纖維。寬度係藉 SEM 測定。結果示於表 II。

表 II

	纖維寬度 (微米)	
丹尼爾	熔紡 (本發明)	乾紡
10		34.57
20	48.32	69.32
40	73.30	117.58
70	89.23	228.43
140	127.92	--
360	198.38	--

其可見到乾紡纖維具有遠為較高之寬度，而且差異隨丹尼爾增加而變大。

實例 3

茲提出此實例以顯示本發明熔紡 TPU 纖維之改良破裂強度，相較於市售乾紡聚胺基甲酸酯纖維。使用 70 丹尼爾纖維而由各型纖維製備單件針織衫織物。依照 ASTM D751 測試織物之破裂穿刺強度。結果示於表 III。結果為 5 個測試樣品之平均。

表 III

測試	乾紡	熔紡
損壞負載 (磅)	5.78	9.03
損壞位移 (吋)	8.7	10.6
損壞負載/厚度 (磅/吋)	705	1250
損壞能量 (磅-吋)	23.0	40.8

非常令人驚奇地，雖然本發明之熔紡纖維不具有較乾紡纖維高之張力強度，此熔紡纖維之破裂強度較高。

雖然依照專利狀態已敘述最佳模式及較佳具體實施例，本發明之範圍不受其限制，而是受所附申請專利範圍之範圍限制。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為 70 丹尼爾多纖維市售乾紡聚胺基甲酸酯纖維

之顯微相片。

第 2 圖 為 本 發 明 之 70 丹 尼 爾 熔 紡 定 量 壓 縮 熱 塑 性 聚 胺 基 甲 酸 酯 纖 維 之 顯 微 相 片 。

第 3 圖 為 顯 示 X 軸 為 丹 尼 爾 相 對 Y 軸 為 纖 維 寬 度 平 方 (平 方 微 米) 之 圖 表 。 其 將 本 發 明 之 纖 維 比 較 市 售 乾 紡 纖 維 。

【 主 要 元 件 符 號 說 明 】

無 。

八、申請專利範圍：

1. 一種熔紡彈性纖維，其係由交聯的熱塑性聚胺基甲酸酯所製備，其中該纖維具有至少 400% 之最終伸長，且在負載循環下顯示應力值：

- (1) 伸長 100% 為每丹尼爾小於 0.023 克-力；
- (2) 伸長 150% 為每丹尼爾小於 0.036 克-力；及
- (3) 伸長 200% 為每丹尼爾小於 0.053 克-力；

其中該熔紡彈性纖維在未負載循環下顯示應力值：

- (1) 伸長 200% 為每丹尼爾小於 0.027 克-力；
- (2) 伸長 150% 為每丹尼爾小於 0.018 克-力；及
- (3) 伸長 100% 為每丹尼爾小於 0.015 克-力；及

其中該熱塑性聚胺基甲酸酯係由一混合物所製備，該混合物包含：

- (a) 線性羥基封端聚酯，其具有數量平均分子量 500 至 10,000；
- (b) 聚異氰酸酯；及
- (c) 具有 2 至 10 個碳原子之二醇鏈延長劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中 40 丹尼爾單纖維具有小於 100 微米之寬度。

3. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中在將該 70 丹尼爾纖維製成織物且依照 ASTM D751 測試該織物之穿刺強度時，該織物具有大於 6 磅之損壞負載。

4. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中將該纖維與聚醚交

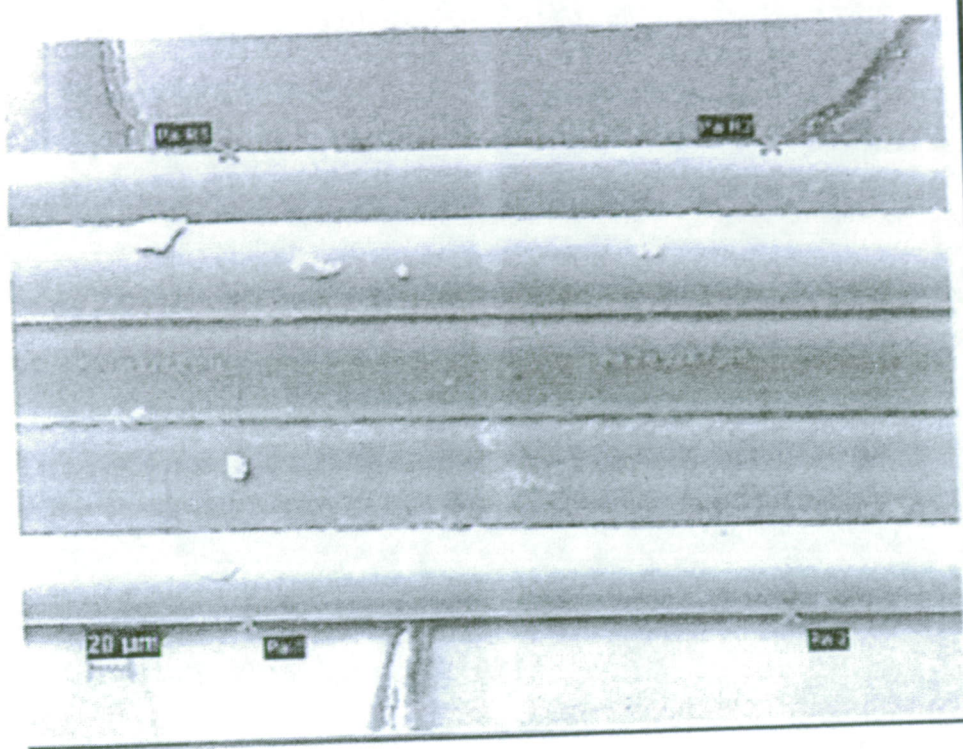
聯劑交聯。

- 5.如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中該聚酯熱塑性聚胺基甲酸酯具有 200,000 至 700,000 道耳頓之重量平均分子量。
- 6.如申請專利範圍第 4 項之纖維，其中該交聯劑為該聚酯熱塑性聚胺基甲酸酯與該交聯劑之組合重量的 5 至 20 重量 %。
- 7.如申請專利範圍第 6 項之纖維，其中該交聯劑為該聚酯熱塑性聚胺基甲酸酯與該交聯劑之組合重量的 8 至 12 重量 %。
- 8.一種織物，其包含如申請專利範圍第 1 項之纖維。
- 9.如申請專利範圍第 8 項之織物，其更包括硬纖維，且該硬纖維包含耐綸及 / 或聚酯。
- 10.如申請專利範圍第 9 項之織物，其中該織物之每股硬纖維係由兩股熱塑性聚胺基甲酸酯纖維製成。
- 11.如申請專利範圍第 9 項之織物，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯纖維具有 20 至 600 丹尼爾。
- 12.如申請專利範圍第 11 項之織物，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯纖維具有 70 至 360 丹尼爾。
- 13.如申請專利範圍第 9 項之織物，其中該硬纖維具有約 70 丹尼爾，且該熱塑性聚胺基甲酸酯纖維具有約 140 丹尼爾。
- 14.一種衣服物品，其包含如申請專利範圍第 9 項之織物。

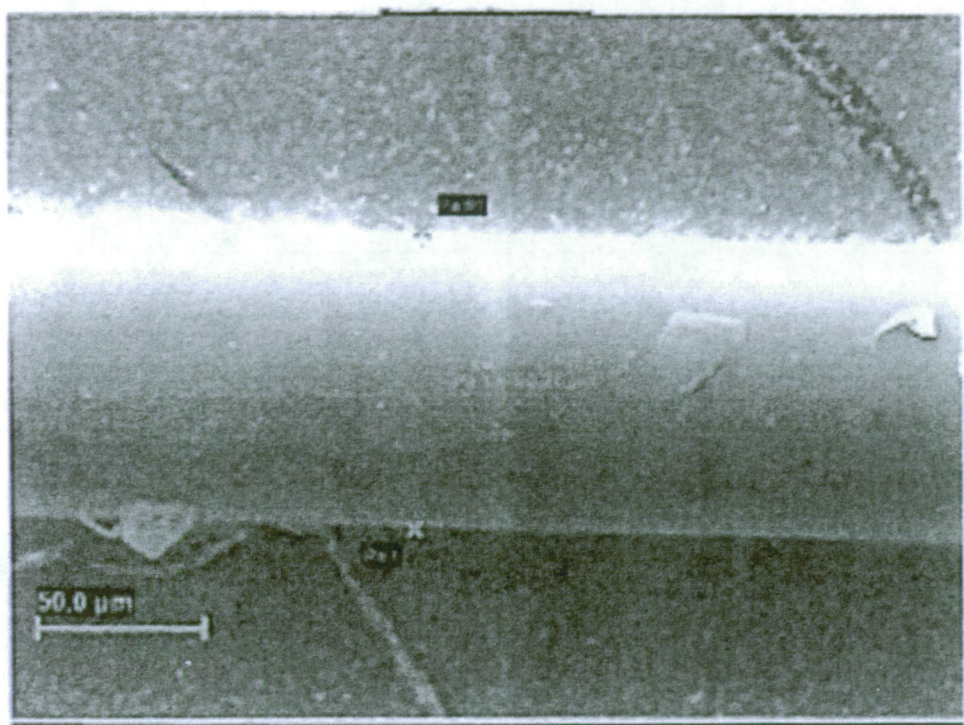
- 15.如申請專利範圍第 14 項之衣服物品，其中該物品為內衣。
- 16.如申請專利範圍第 15 項之衣服物品，其中該物品為胸罩。
- 17.一種製造如申請專利範圍第 1 項之纖維的方法，該方法包含：
- (a) 經紡嘴熔紡熱塑性聚胺基甲酸酯；及
 - (b) 將彈性纖維以不大於離開紡嘴之聚合物熔化物速度的 50%之捲繞速度捲成捲線。
- 18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該捲繞速度不大於較離開紡嘴之聚合物熔化物速度之 20%。
- 19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該捲繞速度不大於較離開紡嘴之聚合物熔化物速度之 10%。

八、圖式：

第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

