

公告本

申請日期	88.5.31
案 號	88108941
類 別	C08G7/02, 7/458

A4
C4

499450

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	聚胺基甲酸酯脲類，聚胺基甲酸酯纖維及其製法
	英 文	Polyurethaneureas, polyurethaneurea fibre and preparation thereof
二、發明人 創作	姓 名	1. 史威林 (Uwe ZWEERING) 2. 安德斯 (Andreas ENDESFELDER) 3. 布萊納 (Heinz PUDLEINER) 4. 柯席格 (Siegfried KORTE) 5. 湯瑪斯 (Thomas GROB)
	國 籍	1.-5. 皆德國籍
三、申請人	住、居所	1. 德國杜斯道夫城海默街79號 Himmelgeister Landstr.79, 40589 Düsseldorf, Germany 2. 德國奧佛城布列斯街56號 Breslauer Str.56, 51491 Overath, Germany 3. 德國克里夫城貝斯街16號 Bethelstr.16, 47800 Krefeld, Germany 4. 德國奧登城艾斯登街3號 Engstenberger Höhe 3, 51519 Odenthal, Germany 5. 德國海根城莫索街46號 Moselstr.46, 42579 Heiligenhaus, Germany
	代 表 人 姓 名	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft 德國 德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany 白羅夫(Dr. Rolf Braun) 羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)

裝

訂

象

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： , ☒有 ☐無主張優先權
(1)西元一九九八年六月二日 (1)19824332.4
(2)西元一九九八年九月十一日 (2)19841512.5

有關微生物已寄存於： , 寄存日期： , 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關一種製備聚胺基甲酸酯脲類(新穎之聚胺基甲酸酯脲類)的方法、一種製備由聚胺基甲酸酯脲類所構成之彈性纖維及藉此方法所獲得之彈性纖維。聚胺基甲酸酯脲類係以一種脂族或環脂族二異氰酸酯、一種聚合性二醇、一種脂族或環脂族二胺及選擇之二級脂族胺為基礎。彈性纖維結合了優異的機械性能及優良的耐光性。

彈性體為由至少85重量%之鏈段聚(胺基甲酸酯)類或聚(胺基甲酸酯脲)類所構成之單絲或多絲長紗。形成纖維之聚合物具有鏈段結構;也就是說,它們係由“晶形”及“無定形”嵌段物(“硬鏈段”及“軟鏈段”)所構成。硬鏈段,由於彼等之“結晶性”,可充作網絡之固定點,因此而決定了成形物件或由此聚合物所製備之纖維的強度。相對地,軟鏈段(其玻璃態轉移溫度必須低於使用溫度)則決定彈性體的彈性。

此種彈性體傳統上係藉由長鏈二羥基化合物(大分子二醇類)的聚加成反應,以二異氰酸酯類及低分子量二羥基或二胺化合物作為鏈增長劑而製備者。高級彈性纖維絲(亦熟知為spandex(斯潘德克斯絲))係利用藉由以二胺類之鏈增長反應所獲得之聚(胺基甲酸酯脲)類所製備而得,因為,相較於二醇-增長之聚(胺基甲酸酯)類,它們一方面具有高的硬鏈段熔點(因在聚合物鏈之間有眾多的氫鍵),另一方面則具有優異的機械-彈性特性。彈性纖維傳統上係由此等鏈段之聚(胺基甲酸酯脲)類於高極性溶劑(如二甲基甲醯胺及二甲基乙醯胺)之紡絲溶液中,藉所謂的乾紡法或濕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明(2)

紡法或交替地，在不使用紡絲溶劑下，藉由熔體的紡絲而製備。

根據習知技術，由芳香族二異氰酸酯（特別是 4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯[MDI]）、聚合性二醇及二胺和單胺之混合物所製得之彈性體業經發現有廣泛的用途。然而，此等材料有一項嚴重的缺點，就是它們會變黃且當它們曝露於光線（特別是 UV 射線）及接觸氯或氧化氮時，會失去它們的機械性能。為此理由，商業上可獲得之以芳香族二異氰酸酯為主之彈性體已添加了光及氯安定劑，然而其有效性有限（就時間及品質而言），而且也增加彈性體的製造成本。

專利案 DE 2858773 C2 描述一種聚胺基甲酸酯，其係藉由具 800 至 4000 平均分子量之巨大分子二醇、具至少 95 % 反式異構物含量之 1,4-環己烷二異氰酸酯與作為鏈增長劑之肼的反應所製得。然而，藉所述方法獲得的纖維就彈性體而言，其特性並不令人滿意，特別是其不足的機械性能（如韌度不佳）。此外，鏈的增長受到使用毒物學上存疑之肼的影響。所得之紡絲溶液在 15 重量 % 下具有相當低的固體含量，這在經濟上及生態上都是不利的，因為紡絲溶劑的去除及回收的成本昂貴。

OPI 文獻 DE-A-1 955 725 描述由雙官能、具終端活性氫原子之低分子量聚合物（如聚醚類）、有機二異氰酸酯及二胺做為主要成份所形成之彈性嵌段聚胺基甲酸酯類。所使用之二異氰酸酯為 4,4'-亞甲基雙環己基二異氰酸酯、4,4'-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(3)

亞異丙基雙環己基異二異氰酸酯、4,4'-氧雙環己基二異氰酸酯或1,4-環己基二異氰酸酯。然而，由此等嵌段聚胺基甲酸酯所獲得之彈性體具有非令人滿意的機械性能（特別是低韌性），可能的原因是所獲得聚合物之過低的分子量所致。此外，彈性體係利用反式、富含反式之環脂族二異氰酸酯所製造，這是非常昂貴的製備法。

英國專利案 GB 1 110 868 描述一種彈性聚胺基甲酸酯纖維，其是利用有機二異氰酸酯及二胺（其各含有4,4'-亞烷基雙環己基基團）所獲得。然而，此等材料之機械性能（特別是韌性）非令人滿意；而且所使用之紡絲溶液具有相當低的固體含量（不超過26重量%），這使得藉乾紡法的加工變得不經濟。

一般而言，據悉以純脂族物質為基礎之彈性材料，因其物理化學或加工本質上的缺點，尚無法成功地實施工業化。（亦參見：伍曼之工業化學百科，A10，第611頁（1987））。在合成包含芳香族二異氰酸酯作為硬鏈段及聚酯作為軟鏈段之彈性纖維時，只是添加1,6-己烷二異氰酸酯作為紡絲黏度改質劑，迄今已導致脂族二異氰酸酯的任意使用（亦參見美國專利案3,377,308）。

本發明之一目的在於提供一種製備機械性能相當於商業上可取得之彈性體之彈性纖維的方法，其係利用芳香族二異氰酸酯及在不添加安定劑下所製得，其在光的作用下具有良好的老化安定性，而且呈現良好的氯安定性及對因氣體而消色之高度抗性。

五、發明說明(4)

本發明之另一目的在於提供一種以異佛爾酮二異氰酸酯為基質之彈性體材料，其在彼等之機械性能方面同樣相當於商業上可取得之彈性體，其係利用芳香族二異氰酸酯及在不添加安定劑下所製得者，其在光的作用下具有良好的老化安定性，而且呈現良好的氣安定性及對因氣體而消色之高度抗性。

本發明之又一特殊目的在於提供一種彈性纖維，或一種提供彈性纖維的方法，其特徵為在所獲得之彈性纖維部分之低殘餘伸長值、至少400%之同時高增長潛能及0.9cN/dtex以上之韌度及至少170°C之HDT（熱扭曲溫度）。

此目的可藉由發明及提供下文特別描述之本發明之方法予以達成。

經發現可利用一種多階製法以提供具有特別是50,000至400,000重量平均分子量（根據凝膠滲透層析法測定並與聚苯乙烯標準品比較）之聚胺基甲酸酯脲類，由此亦可能製得呈現上述所欲特性組合之彈性體。令人驚訝的是，具有特佳機械性能及極佳熱安定性之彈性纖維係在製備用於逐步製法之紡絲溶液時，於預聚物之製備中，藉先將一部分之二異氰酸酯與聚合性二醇反應並在鏈增長步驟之前立即添加其餘之二異氰酸酯而獲得。又發現異佛爾酮二異氰酸酯特別可用於作為獲得具有上述所欲特性組合之彈性纖維的基礎。

因此，本發明提供一種製備聚胺基甲酸酯脲類之多階製法，係藉於溶液或熔體中製備一種預聚物，然後於溶液或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(5)

熔體中鏈增長該預聚物而成；其包含製備預聚物(亦指“異氰酸酯-加蓋之乙二醇”)的第一步驟，係由：

A) 一種通式結構 HO-Q-OH 之聚合性二醇，

其中 Q 為

基團： $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ 或 $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$

其中 n 為由 2-10, m 為 1-150, o 為 1-150 且 p 為 0-2；

一種聚酯基團，係以己二酸、皮脂酸、琥珀酸或十二烷二酸或此等酸之混合物與通式結構之二醇類為基礎所製備者，

HO-A-OH

其中 A 為一基團： $-(\text{CH}_2)_r(\text{CR}^1\text{R}^2)_q\text{CH}_2]_s-$ ，

其中 r 為 1-5 之數目，q 為 0-1 的數目，

s 為 0 至 5 的數目，

且 R^1 及 R^2 獨立地為 -H 或 $-\text{CH}_3$ ，

可能地不僅使用此等二醇之混合物，亦可使用單一二醇；

一種聚己內酯基團，較佳具有 500 至 5000 之分子量，或一種聚碳酸酯基團，如聚(戊烷-1,5-碳酸酯)或聚(己烷-1,6-碳酸酯)基團，較佳具有 500 至 5000 之分子量，或此種聚合性二醇 A) 之混合物，以及

B) 一種脂族或環脂族(特別是環脂族)的二異氰酸酯，如 1,6-己烷二異氰酸酯(HDI)、1,4-丁烷二異氰酸酯(BDI)、1,4-環己基二異氰酸酯(CDI)、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯(H_{12}MDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、四甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

二甲苯基二異氰酸酯(TMEDI)或 dimeryl 二異氰酸酯(DDI)或此等二異氰酸酯之混合物，其具有 1.3 至 3.0，較佳 1.5 至 2.3 之 NCO:OH 比例，其可存於一種諸如二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)或 N-甲基吡咯啉(NMP)之溶劑或一些其他兩極非質性溶劑中，或是於熔體中，在它們已混合後，於攪拌中藉將成份加熱至 30°C 至 100°C，較佳為 40°C 至 80°C (在使用溶劑的情況下)，或加熱至 60°C 至 200°C，較佳為 80°C 至 150°C (在於熔體中反應的情況下)，達 0.5 至 5 小時，較佳 1 至 5 小時，後續之第二步驟係在 0°C 至 100°C 之溫度下混合更多之二異氰酸酯 B)至反應混合物(由 A)及 B)而來之第一步驟之預聚物)中，使成份 A 及 B 之 NCO:OH 總比例為 1.7 至 6.0，及在一種如二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)或 N-甲基吡咯啉(NMP)之溶劑或一些其他兩極非質性溶劑之存在下，於攪拌中分批及連續地在 -20°C 至 100°C，較佳 0°C 至 80°C 的溫度下小心混合或在 100°C 至 250°C 的溫度下於熔體中進行鏈增長反應的第三步驟，其係使用：

C) 脂族或環脂族，特別是環脂族的二胺，選自伸乙基二胺、1,2-伸丙基二胺、1,3-伸丙基二胺、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,3-二胺基環己烷、二胺基甲基環己烷、異佛爾酮二胺或此等二胺及諸如二伸乙基三胺之三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

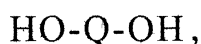
訂

五、發明說明 (7)

胺的混合物，及選擇地使用：

- D) 一級或二級的脂族及／或環脂族胺，諸如二乙胺、乙醇胺、二-正-丁胺或環己胺，特別是二乙胺、乙醇胺、二-正-丁胺，二胺對胺之胺基的莫耳比例為 100: 0 至 100: 20，較佳至 100: 10，基於反應性異氰酸酯單位係使用 0 至 25%，較佳 0 至 15% 之莫耳過量的胺。

於較佳之方法中，其中聚合性二醇 A) 具有通式結構

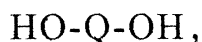


其中 Q 為



其中 n 為 4，m 為 10-70。

於亦為較佳之方法中，其中聚合性二醇 A) 具有通式結構



其中 Q 為以己二酸、皮脂酸、琥珀酸或十二烷二酸與通式結構之二醇類：



其中 A 為一基團： $-(\text{CH}_2)_r(\text{CR}^1\text{R}^2)_q(\text{CH}_2)_s-$ ，

其中 r 為 1-5，q 為 0-1，s 為 0 至 5 的數目，且 R^1 及 R^2 獨立地為 -H 或 -CH₃，為基礎所製備之聚酯基團。

較佳之聚合性二醇類亦可於任何所欲之混合物中來使用。

脂族或環脂族二異氰酸酯 B) 尤其是 1,4-丁烷二異氰酸酯 (BDI)、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯 (H₁₂MDI)、異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI) 或彼等之混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8)

較佳方法之特徵在於更多之二異氰酸酯 B) 與第二階段之反應混合物之混合及反應係在 20°C 至 80°C 之溫度下實施，使 NCO:OH 總比例為 1.7 至 5.0。

在第三階段中之鏈增長反應尤其係在使異氰酸酯結構對胺之 Zerevitinov-活性氫原子的莫耳比例為 1.25:1 至 1:1.25 的情況下實施。

本發明進一步提供聚胺基甲酸酯脲類，主要為：

A) 一種通式結構 HO-Q-OH 之聚合性二醇，

其中 Q 為

基團： $-\text{[(CH}_2\text{)}_n\text{O]}_m\text{-}$ 或 $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O]}_o\text{-}$

其中 n 為由 2-10 之數目，m 為 1-150 之數目，o 為

1-150 且 p 為 0-2 之數目，

一種聚酯基團，係以己二酸、皮脂酸、琥珀酸或十二烷二酸或此等酸之混合物與通式結構之二醇類

HO-A-OH

其中 A 為一基團： $-\text{[(CH}_2\text{)}_r\text{(CR}^1\text{R}^2\text{)}_q\text{(CH}_2\text{)}_s\text{]}_-\text{-}$ ，

s 為 0 至 5 的數目，

且 R^1 及 R^2 獨立地為 -H 或 -CH₃，

為基礎所製備者，

可能地不僅使用此等二醇之混合物，亦可使用單一二醇；

一種聚己內酯基團，或一種聚碳酸酯基團，如聚(戊烷-1,5-碳酸酯)或聚(己烷-1,6-碳酸酯)基團，或此種聚合性二醇 A) 之混合物，以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

B) 異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)

C) 一種脂族或環脂族二胺，選自伸乙基二胺、1,2-伸丙基二胺、1,3-伸丙基二胺、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,3-二胺基環己烷、二胺基甲基環己烷、異佛爾酮二胺或此等二胺及諸如二伸乙基三胺之三胺的混合物，及選擇地使用：

D) 一級或二級的脂族及／或環脂族胺，諸如二乙胺、乙醇胺、二-正-丁胺或環己胺。

本發明進一步提供一種藉乾紡法紡絲聚胺基甲酸酯脲溶液以製備彈性纖維、長絲或紗（以下簡稱為彈性紗）之方法，其特徵在於包含根據本發明上述方法所獲得之聚胺基甲酸酯脲之紡絲溶液係經由一紡絲頭進入甬道被紡絲，溶劑在 150°C 至 350°C，較佳 180°C 至 250°C 的甬道溫度及在 150°C 至 380°C，較佳 220°C 至 360°C 的紡絲氣體溫度下被移除，固化的紗經退紗、選擇地予以拉伸、選擇地予以固定、紡絲整理及在梭子上捲繞。

本發明更提供一種製備彈性纖維、長絲或紗之方法，係藉濕紡法將聚胺基甲酸酯脲溶液紡成紡絲浴，經由凝固形成纖維，移除紡絲浴中之溶劑，水洗紗產品（較佳於水中），乾燥紗，選擇地予以拉伸，選擇地予以固定、紡絲整理及在梭子上捲繞而成，其特徵在於所使用之紡絲溶液包含一種根據本發明上述方法所獲得之聚胺基甲酸酯脲。

紡絲溶液藉濕紡法或乾紡法予以紡絲之前，聚胺基甲酸酯脲溶液可選擇地及另外地加入添加劑，諸如抗靜電劑，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(10)

如有機酸鹽類或四級銨鹽；潤滑劑，如長鏈羧酸，特別是油酸、硬脂酸及棕櫚酸之金屬鹽，特佳為硬脂酸鎂；染料；顏料，例如 TiO_2 ；安定劑或染色助劑。

本發明又提供一種製備彈性纖維之交替熔紡法，係藉預聚物製法製備聚胺基甲酸酯脲熔體及紡絲所獲得之聚合物熔體而成，其特徵在於聚胺基甲酸酯脲熔體係藉由根據本發明前述方法所製備者，聚合物熔體在其製備之後直接被紡絲，將所形成之彈性纖維冷卻、選擇地予以拉伸、紡絲整理及捲繞。

於較佳之製備彈性纖維的熔紡法中，在鏈增長之後所獲得之聚合物熔體係先被冷卻及成粒，而不是直接被紡絲，且所得之聚合物顆粒被熔化及熔紡成彈性紗。

紗係特別在 180°C 至 270°C 的溫度下，較佳在 $190-250^\circ\text{C}$ 的噴嘴溫度下被熔紡。藉以空氣之驟冷將形成之長絲冷卻。紗的退紗速度尤其與其之細度（線密度）有關，特別在是在 100 公尺／分鐘至 1000 公尺／分鐘的範圍內，較佳為 200 公尺／分鐘至 800 公尺／分鐘。

較佳的製法為其中聚胺基甲酸酯脲熔體係於被混入潤滑劑及安定劑後，在 $180-250^\circ\text{C}$ 的溫度及 200-1000 公尺／分鐘的速度，以複端形式被紡絲而無須進一步的中間步驟者。

然後將長絲連續地拉伸（即無中間鋪層拉伸）。較佳者為在 $20-50^\circ\text{C}$ 的溫度下冷拉伸至 1.05 至 5.0，較佳 1.1-2.5 的拉伸比。然後將長絲通過鬆弛區，在以 200-1200 公尺／分鐘，較佳 400-1000 公尺／分鐘的速度下被捲繞之前，對

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(11)

其施與對一般彈性體習用之紡絲整理。

本發明之紡絲法可製造單絲及複絲形式之彈性紗。較佳為使用熔紡來製造單絲，而濕紡及乾紡則用來製造複絲。

藉熔紡法所製得之捲紗隨後選擇地可進行熱後處理（回火），尤其是在 $50-120^{\circ}\text{C}$ ，較佳在 $60-100^{\circ}\text{C}$ 下熱後處理 1 小時至 96 小時，較佳為 16 小時至 48 小時。

回火不僅可在真空下實施，亦可在空氣或惰性氣體下實施；在空氣中之回火為較佳的。

回火的強度視紗之基本化學及物理構造及其細度（線密度）而定。回火條件須經選擇，使經此處理之後，呈現具有供進一步加工之適當退捲特性的捲裝。

藉本發明方法所製備之彈性紗亦形成本發明主題的部份，且其特徵為具有不高於 35%，較佳 5-35% 之低殘餘伸長度，併有不高於 400%，特別是 400-650% 之同時高極限拉伸應力伸長度。觀察傳統彈性體典型之力／伸長度及滯後特性。在較佳的纖維中，主要獲得韌度 $>0.9\text{cN/dtex}$ 。這對低纖度紗的製備而言為必要的先決條件。特佳的彈性紗具有 17-80 dtex 的線密度。

尤佳地，藉本發明方法所製備之彈性纖維在熱應力及塑性流動下具有高度安定性，如在高於 165°C 之 HDT（熱扭曲溫度）值中所反映者。

本發明進一步提供可根據本發明之任一方法獲得之彈性紗。

單獨的彈性長絲或是與其他包含例如聚醯胺、羊毛、棉

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(12)

及聚酯之絲合併的組合紗，極有用於藉吊線針織、圓形針織及平織處理成紡織品。除了用於針織品外，藉本發明方法所製備之彈性紗因其高熱安定性，特別有用於需要特殊熱固定性領域的應用，例如內衣、緊身衣、運動服、外衣及外套織物。

本發明亦提供本發明之彈性紗供製備紗，特別是與其他合成及非合成紗纖維或絲之組合紗的用途，及供製備紡織織物，如連續行程成形針織、織布或並行成形針織。

實施例實施例 1:

使 2395 克聚四亞甲基二醇(羥基數目 56.0)在 130°C 下液化 1 小時。添加充份之異佛爾酮二異氰酸酯以獲得 1.85:1 之 NCO:OH 比例，接著在 130°C 下攪拌 4 小時。之後，在 50°C 下添加充份之異佛爾酮二異氰酸酯使總 NCO:OH 比例為 2.85:1。在添加 1350 克二甲基乙醯胺之後，將 80% 之此溶液與由 304 克異佛爾酮二胺及 1.16 克二正丁胺所成之混合物混合(成為 5.2% 強度之二甲基乙醯胺溶液)，以製造具有約 80.0 Pas 黏度之安定紡絲溶液。

實施例 2:

如實施例 1 所示合成預聚物，但使用 47,000 克之聚四亞甲基二醇(羥基數目 56.0)。於一混合器中，對每分鐘 3 份的預聚物以 4.5 份二甲基乙醯胺稀釋，並連續計量加入 2.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

份由 34.92 克異佛爾酮二胺及 0.135 克二正丁胺所成之溶液中，溶解成為 14% 強度之二甲基乙醯胺溶液，形成具有約 76.0 Pas 黏度之安定紡絲溶液。

實施例 3:

如實施例 1 所述合成預聚物，但以對等量之具有羥基數目 39.3 之聚四亞甲基二醇取代具有羥基數目 56.0 之聚四亞甲基二醇。將 75.5 重量%之經稀釋的二甲基乙醯胺預聚物溶液到入 6.8% 強度之由 256.3 克異佛爾酮二胺、0.98 克二正丁胺和 151 克溶於二甲基乙醯胺中之 CO_2 所組成之懸浮液中，加以攪拌直到黏度不再增加為止。結果為具有約 87.3 Pas 黏度之安定紡絲溶液。

實施例 4:

如實施例 1 所述合成預聚物，但以對等量之由己二酸、1,6-己二醇、1,4-丁二醇及新戊二醇所製備之具有 33.9 羥基數目之聚酯取代具有羥基數目 56.0 之聚四亞甲基二醇。NCO:OH 比例為 2.2:1。反應時間為 105 分鐘。之後，在 50°C 下添加充份之異佛爾酮二異氰酸酯使總 NCO:OH 比例為 3.2:1。將 75.4 重量%之具有 1452 克二甲基乙醯胺之預聚物溶液的稀釋液到入 6.75% 強度之由 258.5 克異佛爾酮二胺、0.49 克二正丁胺和 137 克溶於二甲基乙醯胺中之 CO_2 所組成之懸浮液中，加以攪拌直到黏度不再增加為止。結果為具有約 77.0 Pas 黏度之安定紡絲溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

實施例 5:

如實施例 4 所述合成預聚物，但所使用之巨大分子二醇為由己二酸、1,6-己二醇、1,4-丁二醇及新戊二醇所製備之具有 33.9 羥基數目之聚酯與具有羥基數目 56.0 之聚四亞甲基二醇之 7:3 混合物。NCO:OH 比例為 2.2:1。反應時間為 180 分鐘。之後，在 50°C 下添加充份之異佛爾酮二異氰酸酯使總 NCO:OH 比例為 3.2:1。將 66.7 重量%之具有 1642 克二甲基乙醯胺之預聚物溶液的稀釋液到入 7.40% 強度之由 289.8 克異佛爾酮二胺、0.55 克二正丁胺和 153 克溶於二甲基乙醯胺中之 CO₂ 所組成之懸浮液中，加以攪拌直到黏度不再增加為止。結果為具有約 76.0 Pas 黏度之安定紡絲溶液。

比較實例 1:

如實施例 2 所述合成預聚物，但使用 4,4'-亞甲基二苯基二異氰酸酯取代異佛爾酮二異氰酸酯。NCO:OH 之比例為 1.65:1。反應時間在 80°C 下為 4 小時。在以伸乙基二胺之鏈增長反應之後的結果為具有約 100 Pas 黏度之紡絲溶液。

比較實例 2:

如比較實例 1 合成預聚物，但使用以己二酸、1,6-己二醇、1,4-丁二醇及新戊二醇為基礎所製備之具有 56 羥基數目之聚酯取代聚四亞甲基二醇。在以伸乙基二胺之鏈增長反應之後的結果為具有約 80.0 Pas 黏度之安定紡絲溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

所使用之試驗方法描述如下：

- 光曝露，根據 DIN 54004
- NO_x，根據 DIN 54025。

根據前面實施例所製備之紡絲溶液於乾紡工廠中被用於紡絲試驗。乾紡甬道具有 5300 毫米之總長度及 270 毫米之直徑。捲繞單元包括來自 IWKA 之捲繞機，其具有兩個可以拉伸模式及鬆弛模式運作之分離導絲輥。真正之捲繞單元可在高達 1200 公尺／分鐘的速度下處理。此乾紡單元容許單絲及複絲的複端紡絲。

乾紡彈性纖維的製造條件重現於表 1 中。

表 1

紡絲條件的表列縱覽：

實施例 編號	溫度[°C]		速度[公尺／分鐘]		
	甬道	紡絲 氣體	導絲輥 1	導絲輥 1	捲繞單元
1	250	350	670	780	800
2	250	350	670	780	800
3	250	350	670	780	800
4	250	350	670	780	800
5	250	350	670	780	800
C1	230	270	670	780	800
C2	210	250	370	410	420

來自 IWKA 的捲繞機，S200VE 型

甬道長度：5.3 公尺；氣體輸出 30 平方公尺／小時

檢驗由此所獲得之長絲並記述有關彼等之機械及熱學性能的特徵。此涉及特別根據 DIN 53834 第一部分之設計測量韌度及極限拉伸應力伸長度(UTSE)。為此目的，拉伸試

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (16)

驗係在調濕狀態下對彈性長紗所進行的。為此，將所製備之樣品置於測量頭鉤周圍及使用 0.001cN/ dtex 預拉伸力之 10 毫米吊夾周圍之環圈上。總夾長度為 200 毫米。將一小片鋁箔正確地固著於光柵的平面上作為標記。使紡車以 400%/分鐘的伸長速率移動 (800 毫米退紗)，使紗斷裂，並於測量後回到原點。總夾線長度為 200 毫米。每個樣品實施 20 次測量。此外，使用熱機械性能分析器(TMA)測定熱扭曲溫度(HDT)。此牽涉到決定當溫度以 20°C/分鐘連續升高時，稍微預拉伸之(0.2 毫克/dtex)彈性紗(100 毫米)之伸長性能。在某一溫度(HDT)之上，紗會進行伸長但溫度則不再增加。HDT 係依據對應曲線取 45°正切所定出者。所得之 HDT 愈高，硬鏈段之對應交互作用愈大。表 2 顯示所決定之長絲特性。

表 2:

紗數據之表列比較:

實施例 編號	線密度 dtex	韌度 cN/dtex	UTSE %	HDT °C
1	44.9	1.01	432	183
2	44.5	0.99	428	185
3	47.0	1.01	579	169
4	47.2	0.91	435	184
5	46.8	0.96	424	181
C1	45.9	0.81	516	187
C2*	49.6	1.18	461	171

UTSE: 極限拉伸應力伸長度; HDT: 熱扭曲溫度
在 800 公尺/分鐘之捲繞速度下所獲得之纖維
*在 420 公尺/分鐘之捲繞速度下所獲得之纖維

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

乾紡法製造具有 45 dtex 平均線密度之複絲。特別觀察到使用具有相當高分子量($M=2900$)之聚醚可提供優良之機械長絲特性，其在某些情況下甚至優於在同一條件下所製造之標準系統（包括 4,4'-亞甲基二苯基二異氰酸酯及具有分子量 $M=2000$ 之聚醚）(C1)者。此等標準系統之熱學數據特別是透過利用具有分子量 $M=2000$ 之聚醚類所達成者。然後上述之方法可提供在全為脂族構成之嵌段物的基礎下合成聚胺基甲酸酯脲類之一簡單方法，其與傳統系統相較，具有類似或在某些情況下甚至更優之長絲特性。

此外，探究所獲得纖維材料之耐光性及氣體污染物（尤其是 NO_x ）及其白度。試驗係根據 ISO 105-B02(光牢度)、ISO 105-G01(NO_x 牢度)及關於白度之 Datacolor 3890 來進行。為此目的，將纖維材料加工成針織襪，以未處理之原料或是於酸性或鹼性漂白之後，使其接受各別之牢度試驗及白度觀察。表 3 詳列漂白配方之組成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

表 3:

彈性纖維樣品之漂白配方

	氧化性/ 鹼性	還原性/ 酸性	纖維加上	
			氧化性/鹼性	還原性/酸性
Diadavin NSE 200%	0.5 毫升/升		20%彈性體:	
H ₂ O ₂ (35%強度)	6.0 毫升/升		30 克	
水玻璃	2.0 毫升/升			
MgSO ₄	0.2 克/升		80%棉:	
Blankophor BA 液	1.0%		120 克	
NaOH	pH 11			
Diadavin NSE 200%		0.5 毫升/升		20%彈性體:
Blankit CP		3.0 克/升		30 克
Blankophor CA 42067		1.8%		80%聚醯胺:
醋酸/醋酸鈉		pH 5		120 克

程序：在 RT 下混合，升溫至 90°C 歷時 30 分鐘，維持在 90°C 下 1 小時，冷卻，清洗，風乾

表 4 及 5 提供經處理彈性材料之牢度及白度等級。

表 4:

光及 NO_x 牢度的表列比較:

樣品 編號	原料			於氧化性／鹼性 漂白後			於還原性／酸性漂 白後		
	光	1xNO _x	3xNO _x	光	1xNO _x	3xNO _x	光	1xNO _x	3xNO _x
1a	5	3	2-3	5-6	2-3	2-3	5	3	2-3
1b	5-6	2-3	2-3	5-6	3-4	3	5	4-5	3-4
5a	5-6	3	2-3	5-6	2-3	1-2	5-6	2-3	2
5b	5-6	2-3	2	5	2-3	2	4	3	2-3
C1	3	2-3	2	2-3	2	1	2	1-2	1
C2	5	3	2-3	4	2	1-2	4	1-2	1

1a 及 5a 沒有安定劑；1b、5b、C1 及 C2 具有 1 重量%之 Cyanox 1790 作為安定劑（基於總固體而言）

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (19)

顏色的視覺評估評比為依照由 1 (不良) 至 6 (極佳) 的評級來報告。

表 5:

Datascolor 3890 Berger 白度的表列比較:

樣品 編號	原料			於氧化性 / 鹼性 漂白後			於還原性 / 酸性漂 白後		
	未處 理	光	3xNO _x	未處 理	光	3xNO _x	未處 理	光	3xNO _x
1a	82.1	56.4	60.8	67.2	54.2	48.4	95.3	67.8	70.6
1b	74.2	56.7	54.9	62.3	50.4	49.2	86.9	62.2	78.4
5a	85.0	74.3	62.3	72.8	54.2	40.9	114.9	101.6	85.4
5b	74.8	60.6	44.9	68.6	42.1	43.7	111.5	72.3	85.6
C1	83.4	63.7	58.0	81.3	43.9	38.5	86.5	45.6	-17.6
C2	62.7	17.3	29.1	59.2	0.7	4.6	77.7	1.9	16.1

1a 及 5a 沒有安定劑； 1b、5b、C1 及 C2 具有 1 重量 % 之 Cyanox 1790 作為安定劑 (基於總固體而言)

明顯地，所有根據本發明所製備及試驗之脂族材料在有
關經光或 NO_x 處理之後牢度及白度方面，較以芳香族二異
氰酸酯為基礎之比較系統顯著更為安定。這些效果由表 4
及 5 中在實施漂白處理 (特別是還原性 / 酸性漂白) 之數
據的比較來看，尤為明顯。根據本發明所製備之彈性材料，
不論各自的前處理 (漂白) 如何，在光及氣體污染物試驗
中均提供類似的結果。特別值得注意的是，根據本發明所
製備之長絲材料的優異安定性即使在無添加安定劑物質
(如 Cyanox 1790) 之情況下以可獲得。

因此，注意到根據本發明所製備以全為脂族構成之嵌段

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紉

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(20)

物為基礎之彈性材料，相較於傳統之芳香族彈性體系統，不僅具有良好至極佳的紗性能，亦對污染氣體及光有增加的耐性，完全可達成本發明提供此種材料之目的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 聚胺基甲酸酯脲類，聚胺基甲酸酯纖維及其製法)

本發明係有關一種製備聚胺基甲酸酯脲類 (新穎之聚胺基甲酸酯脲類) 的方法、一種製備由聚胺基甲酸酯脲類所構成之彈性纖維及藉此方法所獲得之彈性纖維。聚胺基甲酸酯脲類係以一種脂族或環脂族二異氰酸酯、一種聚合性二醇、一種脂族或環脂族二胺及選擇之二級脂族胺為基礎。彈性纖維結合了優異的機械特性及優良的耐光性。

英文發明摘要 (發明之名稱： Polyurethaneureas, polyurethaneurea fibre and preparation thereof)

Described are a process for preparing polyurethaneureas, novel polyethaneureas, a process for preparing elastane fibre composed of polyurethaneureas and the elastane fibre obtainable by the process. The polyurethaneureas are based on an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate, a polymeric diol, an aliphatic or cycloaliphatic diamine and optionally a secondary aliphatic amine. The elastane fibre combines excellent mechanical properties with good light fastness.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

公告本

A8
B8
C8
D8

修正 90.12.24
補充 本 年 月 日

六、申請專利範圍

專利申請案第 88108941
ROC Patent Appln. No. 88108941
修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl. I
(90 年 12 月 24 日 送呈)
(Submitted on December 24, 2001)

1. 一種製備聚胺基甲酸酯脲類之多階製法，係藉於溶液或熔體中製備一種預聚物，然後於溶液或熔體中鏈增長該預聚物而成；其包含製備預聚物（亦指“異氰酸酯-加蓋之乙二醇”）的第一步驟，其係由

A) 一種通式結構 HO-Q-OH 之聚合性二醇，
其中 Q 為

基團： $-\text{[(CH}_2\text{)}_n\text{O]}_m\text{-}$ 或 $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O]}_o\text{-}$

其中 n 為 2-10 之數目，m 為 1-150 之數目，o 為 1-150 之數目，且 p 為 0-2 之數目；

一種聚酯基團，係以己二酸、皮脂酸、琥珀酸或十二烷二酸或此等酸之混合物與下式結構之二醇類為基礎所製備者，

HO-A-OH

其中 A 為一基團： $-\text{[(CH}_2\text{)}_r\text{(CR}^1\text{R}^2\text{)}_q\text{CH}_2\text{]}_s\text{-}$ ，

其中 r 為 1-5 之數目，q 為 0-1 的數目，s 為 0 至 5 的數目，

且 R^1 及 R^2 獨立地為 -H 或 -CH_3 ，

其可不僅使用此等二醇之混合物，亦可使用單一之二醇；

一種聚己內酯基團，

或一種聚碳酸酯基團，如聚(戊烷-1,5-碳酸酯)或聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

(己烷-1,6-碳酸酯)基團，

或此種聚合性二醇 A)之混合物，以及

B) 一種脂族或環脂族(特別是環脂族)的二異氰酸酯，
如 1,6-己烷二異氰酸酯(HDI)、1,4-丁烷二異氰酸酯
(BDI)、1,4-環己基二異氰酸酯(CDI)、4,4'-二環己基
甲烷二異氰酸酯(H₁₂MDI)、異佛爾酮二異氰酸酯
(IPDI)、四甲基二甲苯基二異氰酸酯(TMXDI)或
dimeryl 二異氰酸酯(DDI)或此等二異氰酸酯之混合
物，

其具有 1.3 至 3.0 之 NCO:OH 比例，其可存於一種
諸如二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)或
N-甲基吡咯啉(NMP)之溶劑或一些其他兩極非質性
溶劑中，

或是於熔體中，

在它們已混合後，於攪拌中藉將成份加熱至 30°C 至
100°C(在使用溶劑的情況下)，或加熱至 60°C 至 200
°C(在於熔體中反應的情況下)，達 0.5 至 5 小時，
後續之第二步驟係在 0°C 至 100°C 之溫度下混合更
多之二異氰酸酯 B)至反應混合物，使成份 A 及 B
之 NCO:OH 總比例為 1.7 至 6.0，

及第三步驟係於一種如二甲基甲醯胺(DMF)、二甲
基乙醯胺(DMAc)或 N-甲基吡咯啉(NMP)之溶劑或一
些其他兩極非質性溶劑之存在下，於攪拌中分批及
連續地在 -20 至 100°C 的溫度下小心混合，或在 100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

℃至 250℃ 的溫度下於熔體中進行鏈增長反應，其係使用

C) 脂族或環脂族，特別是選自下列之環脂族二胺：伸乙基二胺、1,2-伸丙基二胺、1,3-伸丙基二胺、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,3-二胺基環己烷、二胺基甲基環己烷、異佛爾酮二胺或此等二胺及諸如二伸乙基三胺之三胺的混合物，及選擇地使用

D) 一級或二級的脂族及／或環脂族胺，諸如二乙胺、乙醇胺、二-正-丁胺或環己胺，特別是二乙胺、乙醇胺、二-正-丁胺，

二胺對胺之胺基的莫耳比例為 100: 0 至 100: 20，基於反應性異氰酸酯單位係使用 0 至 25% 之莫耳過量的胺。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其中聚合性二醇 A) 具有通式結構 HO-Q-OH

其中 Q 為

基團： $-\text{[(CH}_2\text{)}_n\text{O]}_m-$

其中 n 為 4，m 為 10-70 之數目。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之製法，其中聚合性二醇 A) 具有通式結構 HO-Q-OH，

其中 Q 為以己二酸、皮脂酸、琥珀酸或十二烷二酸與通式結構之二醇類：

HO-A-OH

其中 A 為一基團： $-\text{[(CH}_2\text{)}_r\text{(CR}^1\text{R}^2\text{)}_q\text{(CH}_2\text{)}_s\text{]}-$ ，

六、申請專利範圍

其中 r 為 1-5， q 為 0-1， s 為 0 至 5 的數目，且

R^1 及 R^2 獨立地為 $-H$ 或 $-CH_3$ ，

為基礎所製備之聚酯基團。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其中脂族或環脂族二異氰酸酯 B) 為 1,4-丁烷二異氰酸酯(BDI)、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯(H_{12} MDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)或彼等之混合物。
5. 根據申請專利範圍第 1-4 項中任一項之製法，其中更多之二異氰酸酯 B) 與第二階段之反應混合物之混合及反應係在 20°C 至 80°C 之溫度下進行，使 $\text{NCO}:\text{OH}$ 總比例為 1.7 至 5.0。
6. 根據申請專利範圍第 1-4 項中任一項之製法，其中在第三階段中之鏈增長反應係在使異氰酸酯結構對胺之 Zerevitinov-活性氫原子的莫耳比例為 1.25:1 至 1:1.25 的情況下進行。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其中聚合性二醇 A) 具有通式結構 $\text{HO}-\text{Q}-\text{OH}$ ，其中 Q 為具有 500 至 5000 之分子量之聚己內酯基團。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其中聚合性二醇 A) 具有通式結構 $\text{HO}-\text{Q}-\text{OH}$ ，其中 Q 為具有 500 至 5000 之分子量之聚碳酸酯基團。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其中在第一步驟中，組成份係於混合後，在攪拌中加熱至 40°C 至 80°C (在使用溶劑的情況下)，或加熱至 80°C 至 150°C (在於熔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

體中反應的情況下)，達 1 至 5 小時，

10. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其中在第三步驟中，鏈增長反應係在 0 至 80°C 的溫度下小心混合而連續地進行。
11. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其中在第三步驟中，二胺對胺之胺基的莫耳比例為 100: 0 至 100: 10，基於反應性異氰酸酯單位係使用 0 至 15% 之莫耳過量的胺。
12. 一種製備彈性纖維、長絲或紗（以下簡稱為彈性紗）之方法，係藉乾紡法紡絲聚胺基甲酸酯脲溶液而成，其特徵在於包含可根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之製法獲得之聚胺基甲酸酯脲之紡絲溶液係經由一紡絲頭進入甬道被紡絲，溶劑在 150°C 至 350°C 的甬道溫度及在 150°C 至 380°C 的紡絲氣體溫度下被移除，固化的紗經退紗、選擇地予以拉伸、選擇地予以固定、紡絲整理及在梭子上捲繞。
13. 根據申請專利範圍第 12 項之製法，其中包含可根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之製法獲得之聚胺基甲酸酯脲之紡絲溶液係經由一紡絲頭進入甬道被紡絲，溶劑在 180°C 至 250°C 的甬道溫度及在 220°C 至 360°C 的紡絲氣體溫度下被移除。
14. 一種聚胺基甲酸酯脲類，其係可根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之製法獲得且以下列組成份為基礎：
 - A) 一種通式結構 HO-Q-OH 之聚合性二醇，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

備

六、申請專利範圍

其中 Q 為

基團： $-(\text{CH}_2)_n\text{O}]_m-$ 或 $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_o-$

其中 n 為由 2-10 之數目，m 為 1-150 之數目，

o 為 1-150 且 p 為 0-2 之數目，

一種聚酯基團，係以己二酸、皮脂酸、琥珀酸及／或十二烷二酸或此等酸之混合物與通式結構之二醇類



其中 A 為一基團： $-(\text{CH}_2)_r(\text{CR}^1\text{R}^2)_q(\text{CH}_2)_s-$ ，

其中 r 為 1-5 之數目，q 為 0-1 的數目，s 為 0 至 5 的數目，

且 R^1 及 R^2 獨立地為 -H 或 -CH₃，

其可不僅使用此等二醇之混合物，亦可使用單一三二醇；

一種聚己內酯基團，或一種聚碳酸酯基團，如聚(戊烷-1,5-碳酸酯)或聚(己烷-1,6-碳酸酯)基團，

或此種聚合性二醇 A)之混合物，以及

B) 異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)

C) 一種選自下列之脂族或環脂族二胺：

伸乙基二胺、1,2-伸丙基二胺、1,3-伸丙基二胺、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,3-二胺基環己烷、二胺基甲基環己烷、異佛爾酮二胺或此等二胺及諸如二伸乙基三胺之三胺的混合物，及選擇地使用

D) 一級或二級的脂族及／或環脂族胺，諸如二乙胺、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

乙醇胺、二-正-丁胺或環己胺。

15. 根據申請專利範圍第 14 項之聚胺基甲酸酯脲類，其係用於藉濕紡法製備彈性纖維、長絲或紗。
16. 根據申請專利範圍第 14 項之聚胺基甲酸酯脲類，其係用於藉濕紡法製備彈性纖維。
17. 根據申請專利範圍第 16 項之聚胺基甲酸酯脲類，其中在濕紡法中，在鏈增長之後所獲得之聚合物熔體係先被冷卻及成粒，而不是直接被紡絲，且所得之聚合物顆粒被熔化及熔紡成彈性紗。
18. 根據申請專利範圍第 14 項之聚胺基甲酸酯脲類，其係用於生產彈性紗。
19. 根據申請專利範圍第 18 項之聚胺基甲酸酯脲類，其係用於製備紗，特別是與其他合成及非合成紗纖維或絲之組合紗，及供製備紡織織物，如連續行程成形針織、織布或並行成形針織。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線