

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510136382.1

[51] Int. Cl.

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

D01F 6/88 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 8 月 9 日

[11] 公开号 CN 1814643A

[22] 申请日 2005.12.20

[21] 申请号 200510136382.1

[30] 优先权

[32] 2004.12.20 [33] US [31] 11/017090

[71] 申请人 拜尔材料科学有限责任公司

地址 美国宾夕法尼亚州

共同申请人 雷迪西斯潘德克斯公司

[72] 发明人 B·D·劳里 R·F·罗贝洛

R·D·莱恩 W·B·史密斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 李连涛

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

具有低热定形温度的弹性纤维和用于其生产的材料

[57] 摘要

具有改善的热定形的用于生产弹性纤维的嵌段聚氨酯/脲是通过在溶剂的存在下用二胺扩链剂链增长异氰酸酯封端的预聚物而生产的，二胺扩链剂包括：(1) 大于 25 至 75 当量百分率的不对称脂族和/或环脂族二胺，和(2) 线性二胺例如乙二胺。通过使化学计量过量的异氰酸酯与异氰酸酯反应性组分反应生产异氰酸酯基团含量约 2.25 至约 4 的异氰酸酯封端的预聚物，异氰酸酯反应性组分包括：(1) 约 25 至约 75 当量百分率的聚氧化丙烯二醇，其具有超过 1500Da 的分子量和小于约 0.03meq/g 的平均不饱和度水平，和(2) 约 25 至约 75 当量百分率的聚四亚甲基醚二醇，其具有至少 600Da 的分子量。

1.一种嵌段聚氨酯/脲，其通过在溶液中使下列 a)和 b)在 c)存在下反应而产生：

5 a)具有约 2.25 至约 4%游离异氰酸酯基团含量的异氰酸酯封端的预聚物，其是以下物质的反应产物：

(1)化学计量过量的至少一种二异氰酸酯，和

(2)异氰酸酯反应性组分，其包含：

(i)二醇组分，其包含：

10 (a)约 25 当量百分率至约 75 当量百分率的至少一种聚氧化丙烯二醇，其具有至少 1500 Da 的分子量和小于或等于 0.03 meq/g 的平均不饱和度水平，和

(b)约 25 当量百分率至约 75 当量百分率的至少一种聚四亚甲基醚二醇，其具有约 600 Da 至约 6000 Da 的分子量；和任选的

(ii)一种或更多种其它材料，其包含至少一种与异氰酸酯基团具有反应性
15 的官能团，条件是(i)和(ii)的当量百分率总和是 100 当量百分率，和

b)二胺扩链剂，其包含：

(1)基于 b)的总当量，大于 25 至约 75 当量百分率的至少一种不对称脂族和/或环脂族二胺，和

(2)至少一种线性二胺，

20 c)溶剂。

2.权利要求 1 的聚氨酯/脲，其中约 30 至约 70 当量百分率的二胺扩链剂是不对称脂族和/或环脂族二胺。

3. 权利要求 1 的聚氨酯/脲，其中 35 至 65 当量百分率的二胺扩链剂是不对称脂族和/或环脂族二胺。

25 4. 权利要求 1 的聚氨酯/脲，其中乙二胺是线性二胺。

5. 权利要求 1 的聚氨酯/脲，其中约 40 至约 65 当量百分率的多元醇组分是聚氧化丙烯二醇，其具有至少 1500 Da 的分子量和低于约 0.03 meq/g 的平均不饱和度水平。

6.权利要求 1 的聚氨酯/脲，其中具有低于约 0.03 meq/g 平均不饱和度水平
30 的聚氧化丙烯二醇具有约 2000 至约 8000 Da 的平均分子量。

7. 权利要求 1 的聚氨酯/脲, 其中具有至少 1500 Da 分子量的聚氧化丙烯二醇具有低于 0.02 meq/g 的平均不饱和度水平。
8. 权利要求 1 的聚氨酯/脲, 其中二异氰酸酯是二苯甲烷二异氰酸酯。
- 5 9. 得自权利要求 1 的聚氨酯/脲的弹性纤维纺纱。
10. 一种生产弹性纤维的方法, 包括纺纱聚氨酯/脲, 该聚氨酯/脲是以下 a) 和 b) 在 c) 中的反应产物:
- a) 异氰酸酯封端预聚物, 其是以下物质的反应产物:
- (1) 化学计量过量的二异氰酸酯, 和
- 10 (2) 异氰酸酯反应性组分, 其包含:
- (i) 二醇组分, 其包含:
- (a) 约 25 当量百分率至约 75 当量百分率的至少一种聚氧化丙烯二醇, 其具有超过约 1500 Da 的分子量和低于约 0.03 meq/g 的平均不饱和度水平, 和
- (b) 约 25 当量百分率至约 75 当量百分率的至少一种聚四亚甲基醚二醇,
- 15 其具有至少 600 Da 的分子量; 和
- 任选的
- (ii) 一种或更多种其它材料, 其包含至少一种与异氰酸酯基团具有反应性的官能团, 条件是(i)和(ii)的当量百分率总和是 100 当量百分率,
- 该预聚物具有约 2.25 至约 4% 的游离异氰酸酯基团含量,
- 20 和
- b) 二胺扩链剂, 其包含:
- (1) 基于 b) 的总当量, 约 25 至约 75 当量百分率的不对称脂族和/或环脂族二胺, 和
- (2) 至少一种线性二胺,
- 25 c) 溶剂。
11. 权利要求 10 的方法, 其中二异氰酸酯是二苯甲烷二异氰酸酯。
12. 权利要求 10 的方法, 其中线性二胺是乙二胺。
13. 权利要求 10 的方法, 其中 30 至 70 当量百分率的二胺扩链剂是不对称脂族和/或环脂族二胺。
- 30 14. 权利要求 10 的方法, 其中 35 至 65 当量百分率的二胺扩链剂是不对

称脂族和/或环脂族二胺。

15. 权利要求 10 的方法，其中溶剂是二甲基乙酰胺。

具有低热定形温度的弹性纤维和用于其生产的材料

5 技术领域

本发明涉及嵌段聚氨酯/脲和由其制造的具有优异热定形效率、弹性和机械性能的弹性纤维，并涉及用于生产这种聚氨酯/脲和纤维的材料和方法。更具体地，本发明涉及由异氰酸酯封端的预聚物制成的聚氨酯/脲和弹性纤维，其中预聚物得自聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)和低不饱和高分子量聚氧化烯二醇的混合物，用包括指定量线性二胺和至少一种不对称脂族和/或环脂族二胺的扩链剂组分使预聚物扩链。

背景技术

具有弹性特性的纤维和薄膜形式的聚氨酯/脲在纺织工业已经被广泛接受。术语“弹性纤维(spandex)”通常用于描述这些弹性聚氨酯/脲，是指由至少85 wt% 嵌段聚氨酯构成的长链合成聚合物。也使用术语“弹性体(elastane)”(例如在欧洲)描述这些聚合物。

生产弹性纤维中使用的聚合物通常通过在聚合二醇和二异氰酸酯之间形成预聚物，然后在溶剂中使得到的预聚物与二胺反应而制备。该预聚物有时称为“封端二醇”。然后可以通过与一种或更多种扩链剂进一步反应延长得到的聚合物链。随后可以通过加入链终止剂终止链。该链终止剂可以与扩链剂混合或可以在扩链剂之后单独加入。

通常通过反应纺丝、熔融纺丝、干纺纺丝或湿纺纺丝聚氨酯溶液进入填充有热惰性气体例如空气、氮气或水蒸汽的柱，或进入含水浴以除去溶剂，随后绕紧纤维而制备弹性纤维。干燥纺纱是强迫聚合物溶液通过喷丝孔进入轴以形成长丝的方法。加热的惰性气体通过腔室，随着长丝通过轴，从长丝蒸发溶剂。然后可以将得到的弹性纤维缠绕在圆柱形芯上，以形成弹性纤维供料卷装。

因为其良好的弹性和拉伸强度，弹性纤维已经用于生产服装制品、一次性个人护理产品、室内装饰品和其它商业和工业产品。弹性纤维可以与其它天然和/或人造纤维和/或纱线共混。

30 弹性纤维用于纺织工业中的许多不同用途，特别是内衣、紧身(form-

persuasive)服装、浴衣和弹性服装或袜子。所提供的弹性纤维可以是由长丝纺绕的包芯纺丝弹性体纱线或切断纤维纱线, 或为与非弹性纤维混合的切断纤维, 以改善本身非高弹性的织物的穿着性能。

商业上优选用于生产弹性纤维的聚合二醇是聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)。

- 5 PTMEG 在室温下是固体, 并产生预聚物, 特别是二苯甲烷二异氰酸酯(“MDI”)预聚物, 其具有极高的粘度。

然而, 尽管存在处理 PTMEG、其高成本和由 PTMEG 制造的纤维不令人满意的滞后作用的固有困难, PTMEG 仍旧是弹性纤维生产的主流, 因为迄今为止没有发现令人满意的替代物。

- 10 一种已经评价的 PTMEG 的潜在替代物是聚氧化丙烯二醇(“PPG”), 其原则上可用于制备弹性纤维。由主要由 PPG 组成的多元醇组分制成的预聚物制备弹性纤维在经济方面具有吸引力, 因为 PPG 的成本明显低于 PTMEG 的。此外, 由用 PPG 制成的预聚物制备的纤维显示出优异的伸长率和缩回或保持力。PPGs 本身比 PTMEG 更容易处理, 因为它们是不可结晶的较低粘度液体,
- 15 具有低倾点。

例如, 美国专利 3,180,854 公开了一种基于用 2000 Da 分子量聚氧化丙烯二醇制成的预聚物的聚氨酯/脲纤维。然而, 聚氧化丙烯衍生的弹性纤维的性质通常不如基于 PTMEG 的纤维。因此, 聚氧化丙烯二醇尚未在商业上用于弹性纤维生产。

- 20 用常规方法制成的高分子量聚氧化丙烯二醇包含高百分率末端不饱和或单官能含羟基物质(“单醇”)。许多人相信单醇起链终止剂作用, 限制链增长期间形成所需高分子聚合物, 并产生通常比 PTMEG 衍生弹性体差的产品。

- 根据 ASTM D-2849-69 “测试聚氨酯泡沫体多元醇原料(Testing Urethane Foam Polyol Raw Materials)”测量不饱和度, 并表示为每克多元醇毫当量不饱
- 25 和度(meq/g)。

降低不饱和度和相随的聚氧化丙烯多元醇中大的单醇部分已经被称作是生产具有改进性能聚氨酯弹性体的方式。例如, 已经公开使用具有低含量单官能物质的多元醇作为增加聚合物分子量的方法; 又提到增加聚合物分子量在生产性能较高的聚合物中是合乎需要的。

- 30 美国专利 5,340,902 公开小于 0.03 毫当量/克的不饱和度水平在生产弹性纤

维中是有益的，但是没有提供举例说明在生产弹性纤维中使用不饱和度水平小于 0.03 meq/g 的任何实例。美国专利 5,691,441 公开需要不饱和度水平小于 0.010 meq/g 的低单醇多元醇共混物获得公开发明的优点。

美国专利 5,691,441 教导“已经发现超低不饱和度多元醇数量上不同于常规多元醇和低不饱和度多元醇”。考虑到该教导，预期由 PTMEG 和具有较高不饱和度水平(大于 0.010 meq/g)的聚氧化丙烯二醇的共混物制成的弹性纤维将具有明显不如基于 PTMEG 和包含超低不饱和度水平(即小于 0.010 meq/g)的聚丙
5 丙烯二醇的共混物的纤维。美国专利 5,691,441 还教导“特别优选乙二胺作为唯一的扩链剂”。

10 通常热定形弹性纤维和包含弹性纤维的织物和服装以提供具有良好尺寸稳定性的纤维或织物并成形为成衣。然而，热定形具有缺点。热定形是完成编织包含弹性纤维的弹性织物的额外成本。此外，典型的弹性纤维热定形温度可能不利地影响敏感的伴生纱线，例如羊毛、棉纱、聚丙烯和丝，从而需要更加昂贵的处理。此外，诸如那些来自聚丙烯腈、羊毛和乙酸酯的热敏纱线不能用于
15 弹性纤维热定形步骤，因为高热定形温度将不利地影响这种热敏纱线。

具有低热定形效率的弹性纤维热定形需要长时间和高温。包含棉纱、羊毛、聚丙烯和丝的织物在比基于合成物例如尼龙或聚酯的织物更低的温度热定形是合乎需要的。通常热定形包含棉纱和弹性纤维的织物是合乎需要的，但是如果弹性纤维仅在用于包含尼龙的织物的温度具有适当的热定形效率，则织物不能
20 适当和有效地热定形。

多种方法已经用于改善弹性纤维的热定形效率，并由此降低弹性纤维可以热定形的温度。例如，美国专利 5,539,037 公开了在弹性纤维中使用低浓度碱金属羧酸盐和硫氰酸盐以增加其热定形效率。然而，织物加工期间该盐易于溶解，从而降低其有效性。

25 美国专利 6,403,682 B1 描述了具有改善热定形效率的弹性纤维，其中弹性纤维包含季胺添加剂。然而，所报告的全部热定形测试在 190°C 完成，其远远高于含有棉纱的弹性纤维可以热定形并对棉纤维没有损害的温度。

美国专利 5,981,686 公开了使用高比例 1,3-二氨基戊烷(1,3-DAP)扩链剂增加热定形效率。

30 美国专利 5,000,899 和 5,948,875 公开了使用高百分率 2-甲基-1,5-戊二胺增

加弹性纤维热定形效率。

这些专利中没有一个公开使用这些共扩链剂和聚四亚甲基醚二醇和超低不饱和度聚丙烯二醇的共混物。此外，在有些情况下，过量的共扩链剂导致过度粘性，使得难于从线轴平滑释放。过高水平的共扩链剂还可能降低纤维的耐醇、染料、漂白剂和其它在生产织物和固定操作期间可能遇到的化学品的化学抵抗性能。

制备多种类型的弹性纤维聚合物中链增长步骤使用的二胺混合物是本领域已知的。

其中，Frazer 等在美国专利 2,929,803 中，Wittbecker 在美国专利 3,507,834 中，McMillin 等在美国专利 3,549,596 中，Lawrey 等在美国专利 6,737,497 中各自公开了制造弹性纤维中可以使用的扩链剂混合物。在美国专利 4,973,647 中，Bretches 等公开在制备含有 PTMEG 的弹性纤维中使用 15-32 mol % 2-甲基-1,5-戊二胺作为共扩链剂。

美国专利 6,472,494 B2 公开了使用 2,4'-MDI 和 4,4'-MDI 的混合物，用于制备具有高热定形效率的弹性纤维。然而，在商业上不可得到纯净形式的 2,4'-MDI。2,4'异构体中高的 MDI 等级还倾向于颜色比纯 4,4' MDI 高很多。

在美国专利 6,639,041 B2 中 Nishikawa 等公开了一种弹性纤维，其基于包括一定比例四亚甲基醚和或亚乙基醚或 1,2-亚丙基醚部分的共聚(亚烷基醚)。这些共聚多醚被认为比标准聚四亚甲基醚二醇甚至更加昂贵，而标准聚四亚甲基醚二醇本身明显比聚氧化丙烯二醇更加昂贵。

因此，业内仍然需要新的改进的聚醚基弹性纤维纱线，除了其已知的有利特性，还可以在较低温度有效地热定形，同时提供合乎需要的其它物理性能的平衡。

发明内容

本发明的一个目的是提供用于生产弹性纤维的聚氨酯/脲，其由大量 PPG 制造，并且其具有良好的热定形效率。

本发明的另一个目的是提供聚氨酯/脲和由该聚氨酯/脲制成的弹性纤维，其部分基于价格较低廉并且更易处理的聚氧化丙烯二醇，并且与仅由 PTMG 制造的弹性纤维相比，其显示出改善的热定形特性。

本发明的又一个目的是提供弹性纤维和制造弹性纤维的方法，该纤维的特

征为优异的韧性、伸长率、回缩能力和定形。

通过用扩链剂组分链对异氰酸酯封端的预聚物进行扩链而实现对于本领域熟练技术人员而言显而易见的这些和其它目的，该预聚物从满足规定准则的异氰酸酯反应性组分生产，扩链剂组分包括：(1)大于 25 至 75 当量百分率(基于扩链剂组分的总当量)的不对称脂族和/或环脂族二胺和(2)线性二胺例如乙二胺。异氰酸酯反应性组分包括：(1)至少一种 PTMEG 和(2)至少一种聚氧化丙烯二醇，分子量大于约 1500 Da，不饱和度水平小于 0.03 meq/g。然后将如此得到的弹性体纺成纤维。

具体实施方式

10 本发明涉及适用于生产弹性纤维的聚氨酯/脲、从这些聚氨酯/脲生产的弹性纤维、和生产该聚氨酯/脲和弹性纤维的方法。

本发明的聚氨酯/脲是从异氰酸酯封端的预聚物制备的。通过使异氰酸酯反应性组分和过量的二异氰酸酯反应生产合适的预聚物，其中异氰酸酯反应性组分通常由二醇组成。异氰酸酯封端的预聚物通常用于生产具有较低异氰酸酯含量的这类弹性体。异氰酸酯含量优选约 2.25 至约 4.0%。特别优选预聚物的异氰酸酯含量为 2.5 至 3.75%。然后在溶液中使预聚物链增长。

本发明的一个关键特征是使用扩链剂组分使异氰酸酯封端的预聚物链增长，其中扩链剂组分包括至少一种不对称脂族和/或环脂族二胺和至少一种线性二胺。基于扩链剂组分的总当量，脂族和/或环脂族二胺存在量应为大于 25 至约 75 当量百分率，优选约 30 至约 70 当量百分率，最优选约 35 至约 65 当量百分率。线性二胺通常使用量为约 25 至约 75 当量百分率(基于扩链剂组分的总当量)，优选约 30 至约 70 当量百分率，最优选约 35 至约 65 当量百分率。

合适的不对称脂族和/或环脂族扩链剂实例包括：异氟尔酮二胺、1,2-二氨基丙烷；甲基-1,3-二氨基环己烷；1,3-二氨基环己烷；2-甲基五亚甲基二胺(可从 DuPont 以名称 Dytek A 商购)；1,4-二氨基-2-甲基哌嗪；1,4-二氨基-2,5-二甲基哌嗪；和甲基双丙胺。

合适的线性胺扩链剂实例包括：乙二胺；胼；1,3-丙二胺；和四亚甲基二胺。最优选乙二胺。

任何已知的脂族和/或芳族二异氰酸酯可用于生产用于本发明的异氰酸酯封端预聚物。优选的异氰酸酯包括：线性脂族异氰酸酯例如 1,2-亚乙基二异氰

酸酯、1,3-亚丙基二异氰酸酯、1,4-亚丁基二异氰酸酯、1,6-亚己基二异氰酸酯、1,8-亚辛基二异氰酸酯、1,5-二异氰酸根合-2,2,4-三甲基戊烷、3-氧-1,5-戊烷二异氰酸酯等；环脂族二异氰酸酯例如异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯，优选 1,4-环己烷二异氰酸酯，完全氢化芳族二异氰酸酯，例如氢化四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、和氢化亚甲基二亚苯基二异氰酸酯；和芳族二异氰酸酯例如甲苯二异氰酸酯，特别是 2,4-异构体，亚甲基二亚苯基二异氰酸酯，特别是 4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(4,4'-MDI)、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等。特别优选 4,4'-MDI。

用于制备异氰酸酯封端的预聚物的异氰酸酯反应性组分包括：(1)至少一种高分子量、低不饱和度的聚氧化丙烯多元醇和(2)至少一种 PTMEG 或四氢呋喃(“THF”)和 3-甲基四氢呋喃(“3-MeTHF”)的共聚物。用作异氰酸酯反应性组分中(2)的羟基封端共聚多醚通常包含 4 至 20 mol % 3-MeTHF，并具有约 650 至约 4,500 的分子量(优选约 2,400 至约 3,800)。

用于本发明的高分子量聚氧化丙烯多元醇组分的不饱和度水平必须小于或等于 0.03 meq/g。用于生产异氰酸酯封端预聚物的聚氧化丙烯多元醇组分应该包括至少 70 wt%的该低不饱和度聚氧化丙烯多元醇，基于高分子量聚氧化丙烯多元醇组分的总重量。最优选多元醇组分中存在的高分子量聚氧化烯多元醇的总量具有小于 0.03 meq/g 的不饱和度水平，更加优选小于 0.02 meq/g，最优选小于 0.015 meq/g。然而，在多元醇组分中包括少部分高分子量聚氧化丙烯多元醇属于本发明范围，该多元醇具有稍微较高的不饱和度水平，例如最多约 30 wt%的聚氧化丙烯多元醇具有约 0.06 meq/g 的不饱和度。在此情况下，高分子量聚氧化丙烯多元醇组分的实际不饱和度应仍为约 0.03 meq/g 或更低。然而，只要 70 wt%或更多高分子量聚氧化丙烯多元醇组分是低不饱和度聚氧化丙烯二醇，则可以得到本发明的有益结果。

此处使用的术语“低不饱和度聚氧化丙烯二醇”是指通过在催化剂的存在下，以使得多元醇产品的总不饱和度小于 0.03 meq/g 的方式用环氧丙烷氧丙基化二羟基引发剂制备的聚合物二醇。

聚氧化丙烯二醇可以包含无规分布或嵌段形式的氧化乙烯部分。如果嵌段中包含氧化乙烯部分，则嵌段优选是端基嵌段。然而，当存在无规分布的氧化乙烯部分时，其是优选的。通常，聚氧化丙烯二醇应该包含至多约 30 wt%的

氧化乙烯部分, 优选至多 20%, 更加优选至多约 10%。聚氧化丙烯二醇还可以包含较高的环氧烷部分例如得自 1,2-和 2,3-环氧丁烷和其它较高级环氧烷或氧杂环丁烷(oxetane)的那些。这种较高级环氧烷可以为聚氧化丙烯多元醇的 10-30 wt%。然而, 优选聚氧化丙烯多元醇基本上得自环氧丙烷或环氧丙烷与较少量环氧乙烷的混合物。这种包含主要部分氧化丙烯部分的全部二醇被认为是此处使用的术语聚氧化丙烯二醇。

令人惊讶地发现, 如果使用本发明扩链剂组分, 基于异氰酸酯反应性组分的弹性纤维系统产生具有可接受机械性能的纤维, 即使 PPG 组分具有高至 0.030 meq/g 的不饱和度水平, 其中异氰酸酯反应性组分为 PPG 和 PTMEG 的共混物。与先有技术中的教导相反, 如果使用包含大于 25 至约 75 当量百分率不对称脂族和/或环脂族的二胺和线性二胺(例如乙二胺)的扩链剂组分, 得到具有优异机械性能的弹性纤维, 即使使用不饱和度水平大于 0.010 meq/g 的 PPG 组分。

用于本发明实践的高分子量低不饱和度聚氧化丙烯二醇通常具有至少约 1500 Da 的分子量, 优选至少约 2000 Da, 并可以直至 8,000 Da 或更高。特别优选分子量为约 1600 Da 至约 4000 Da, 最优选为约 1800 Da 至约 3000 Da。

此处使用的“分子量”和“当量”以 Da (道尔顿)表示, 并且分别为数均分子量和数均当量, 除非另外说明。

从聚醚二醇的羟基数测定每个聚醚二醇的数均分子量, 羟基数用由 S.L.Wellon 等在“测定聚氨酯多元醇和其它醇的羟基含量(Determination of Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols and Other Alcohols)”, ANALYTICAL CHEMISTRY, Vol.52, NO.8, 1374-1376 页(1980 年 7 月)中描述的咪唑-吡啶催化剂方法测量。

当然, 可以使用一种以上高分子量聚氧化丙烯二醇的共混物, 或加入少量即直至 10 wt%的低分子量二醇。然而, 当使用这种共混物时, 高分子量组分的共混物平均分子量应该至少为 1500 Da。

优选, 从基本上全部双官能的多元醇, 特别是聚氧化丙烯二醇衍生的那些制备预聚物。此处使用的术语“聚氧化丙烯二醇”包含少量即直至约 5 wt%或更多的三醇。

用于制造本发明聚氨酯/脲弹性体的聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)具有大于 600 Da 的分子量, 优选约 600 至约 6,000 Da, 最优选约 600 至约 3,000 Da。

可以用任何已知方法制备 PTMEG。一种合适的方法是在路易斯酸催化剂的存在下聚合四氢呋喃。合适的聚合催化剂包括无水氯化铝和三氟化硼醚化物。这种催化剂是公知的，并且是许多专利和出版物的主题。PTMEG 多元醇是可以以多种分子量从许多来源商购的。例如，Invista 以商标 Terathane®销售 PTMEG 多元醇。BASF Corporation 以名称 PolyTHF 销售 PTMEG 多元醇。Lyondell Chemical Company 以商标 POLYMEG®销售这种多元醇。

异氰酸酯反应性组分，优选用于生产预聚物(由该预聚物生产本发明的弹性纤维)的多元醇组分主要是二醇组分，即二醇组分优选为约 25 当量百分率至约 75 当量百分率的 PTMEG 和约 25 至约 75 当量百分率的平均不饱和度低于约 0.03 meq/g 的聚氧化丙烯二醇组分，更优选约 35 当量百分率至约 60 当量百分率的 PTMEG 和约 40 至约 65 当量百分率的聚氧化丙烯二醇组分，后者的平均不饱和度低于约 0.03 meq/g，优选低于约 0.02 meq/g，最优选低于约 0.015 meq/g。

然而，应该注意到用于生产本发明预聚物的多元醇组分中可以包含具有大于 0.03 meq/g 不饱和度水平的聚氧化丙烯二醇，只要多元醇组分的全部聚氧化烯部分的总平均不饱和度水平为约 0.03 meq/g 或更低。

本发明实践中使用的二醇组分包括：(1)一种或多种 PTMEG 二醇，和(2)一种或多种在二醇组分的聚氧化烯二醇部分中平均不饱和度水平低于约 0.03 meq/g 的聚氧化烯二醇。用于制造适用于本发明实践的预聚物的多元醇组分包括该二醇组分，并且也可以包括少量任何其它羟基或其它反应性物质，当与异氰酸酯组分反应时后者将与二醇组分一起形成异氰酸酯封端的预聚物。

异氰酸酯反应性组分与过量所需二异氰酸酯优选在惰性气氛或真空下于稍微升高的温度，即 50°C 至 100°C，更优选 60°C 至 90°C 反应。本发明范围包括使二异氰酸酯与两种所需二醇同时反应，或首先使一种二醇与异氰酸酯反应，然后使另一种二醇与二异氰酸酯反应。在至少 10%二甲基乙酰胺的溶液中形成预聚物的本发明的实施方案中，可以使用更低温度获得具有所需粘度的预聚物。选择过量异氰酸酯以使预聚物中 NCO 基含量%为约 2.25 wt%至 4.00 wt%，优选约 2.5 至 3.75 wt%。

异氰酸酯与多元醇和任何其它异氰酸酯反应性材料的反应可以用任何已知的催化剂催化，以促进异氰酸酯、羟基和/或氨基(例如二月桂酸二丁锡)的反应，

但是也可以不使用催化剂进行反应。在本发明的优选实施方案中，预聚物形成混合物中包括促进线型聚合但是不降解聚合物的催化剂，例如 C_6 - C_{20} 单羧酸或环烷酸的金属盐。特别优选的催化剂是辛酸锌和辛酸钙。

通常，多元醇和异氰酸酯组分的反应持续进行直至异氰酸酯含量变为常
5 量。

然后将异氰酸酯封端的预聚物溶解在溶剂中，通常为极性质子惰性溶剂，例如二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮等，然后用本发明的扩链剂组分进行链增长。

此处使用的术语“极性质子惰性溶剂”是指具有以所需浓度溶解链增长聚
10 氨酯的性能，同时基本上不与异氰酸酯基反应的溶剂。

如此获得的聚氨酯/脲具有硬链段和软链段。术语“软链段”和“硬链段”是指聚合物链的特定部分。软链段是嵌段聚氨酯/脲聚合物的聚醚基部分，得自 PTMEG 和聚氧化丙烯二醇。硬链段是聚合物链部分，得自二异氰酸酯和扩链剂。术语“NCO 含量”是指链增长之前预聚物的异氰酸酯基含量。

反应混合物中通常包括链终止剂，以调节最终的分子量，并因此调节聚氨
15 酯/脲聚合物的特性粘度至所需值。通常，链终止剂是单官能化合物，例如仲胺（例如二乙胺或二丁胺）。

在聚合反应完成后，溶液中聚氨酯(或聚氨酯脲)的含量通常是约 30 wt% 至
约 50 wt%；约 31 wt% 至约 40 wt%；或约 35 wt% 至约 39 wt%；基于溶液的总
20 重量。然后通过反应纺丝法、干纺纺丝法或湿纺纺丝法制造弹性纤维，这些方法在本领域中均是已知的。

通常通过干纺纺丝法生产弹性纤维。干纺纺丝法是强迫聚氨酯/脲聚合物溶液通过喷丝口进入填充有热惰性气体例如氮气或空气的柱以蒸发溶剂并形成长丝的方法。在圆柱形芯部缠绕长丝，以形成弹性纤维供料卷装。

制备弹性纤维不经常使用的方法是湿纺纺丝法和反应纺丝法。湿纺纺丝法
25 中，将聚氨酯/脲聚合物溶液通过喷丝板泵送进入含水浴，以在缠绕纤维之前除去溶剂。在反应纺丝法中，将异氰酸酯封端的预聚物通过喷丝板挤入包含二胺的溶剂浴。在浴中发生链增长并形成纤维，并使得到的长丝在通过干燥炉后缠绕在线轴上。

30 在本发明的一个优选实施方案中，从与聚合反应所用相同的溶剂，通过干

纺丝法形成弹性纤维。例如，可以使用得到的聚氨酯生产可以至少 450 米/分钟的速度缠绕的弹性纤维。在本发明的一个实施方案中，可以至少 700 米/分钟的速度；或以至少 800 米/分钟的速度缠绕弹性纤维。产物是高速纺丝的弹性纤维。

- 5 可以纺丝弹性纤维成为单丝，或可以通过传统技术融合成为复丝纱。每根长丝具有纺织物分特，例如每个长丝约 6 至约 25 分特。

多种添加剂也可以用于本发明的弹性纤维。示例性添加剂包括抗氯添加剂；抗菌剂；抗氧化剂；热稳定剂(例如 1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢肉桂酰基)肼)；紫外线稳定剂(例如 2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-苯并三唑；2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑；2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑；2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑；2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑)；耐
10 气体稳定剂；颜料(例如群青、群青绿)；消光剂(例如二氧化钛)；抗粘性添加剂(例如亚乙基双硬脂酰胺、亚乙基双油酰胺)；热定形添加剂；染料；乳化剂；润湿剂；抗静电剂；pH 调节剂；长丝热压预缩剂(filament compacting)；防腐剂；
15 分散剂(例如可溶性离子分散剂；可溶性非离子分散剂；可溶性两性分散剂)；润滑剂(例如硅油)等。基于全部反应剂的重量，可以使用直至约 15 wt% 的添加剂；0 wt% 至约 10 wt%；0 wt% 至约 5 wt%；约 0.1 wt% 至约 3 wt%。

在本发明的一个实施方案中，形成弹性纤维的组合物包括至少一种热稳定剂。热稳定剂可以是 1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢肉桂酰基)肼。基于聚氨酯可
20 以使用 0 wt% 至约 2 wt% 热稳定剂，或基于聚氨酯约 0.001 wt% 至约 1 wt%。

在本发明的另一个实施方案中，形成弹性纤维的组合物包括至少另一种分散剂。在本发明的一个实施方案中，分散剂是可溶性离子分散剂。基于聚氨酯可以使用 0 至约 1 wt% 分散剂；或基于聚氨酯约 0.001 wt% 至约 0.1 wt%。

在本发明的另一个实施方案中，形成弹性纤维的组合物进一步包括至少一
25 种颜料。在本发明的另一个实施方案中，颜料是群青。基于聚氨酯可以使用 0 至约 0.5 wt% 颜料；或基于聚氨酯约 0.001 wt% 至约 0.1 wt%。

在本发明的另一个实施方案中，形成弹性纤维的组合物包括至少一种消光剂。在本发明的另一个实施方案中，消光剂是二氧化钛。基于聚氨酯可以使用 0 至约 1 wt% 消光剂；或基于聚氨酯约 0.01 至约 0.5 wt%。

30 在本发明的另一个实施方案中，形成弹性纤维的组合物进一步包含至少一

种紫外线稳定剂。在一个实施方案中，紫外线稳定剂是 2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)苯并三唑。可以使用 0.01 至约 1 wt% 紫外线稳定剂。

在本发明实践中可以使用本领域已知的抗粘性添加剂或防粘连剂。示例性抗粘性添加剂和防粘连剂包括金属硬脂酸盐和硫酸钡。在一个实施方案中，基
5 于聚氨酯使用约 0 至 2 wt% 抗粘性添加剂/防粘连剂，优选基于聚氨酯约 0.01 wt% 至 1 wt%。

在本发明实践中可以使用本领域已知的抗氯添加剂。示例性抗氯添加剂包括氢氧化铝镁碳酸盐水合物；水滑石和水合碳酸镁。在一个实施方案中，水滑石具有结晶水，并被改性连接有 C_{10-30} 脂肪酸(例如癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、
10 棕榈酸、硬脂酸)。基于聚氨酯可以使用约 0 至 10 wt% 抗氯添加剂；或基于聚氨酯约 0 wt% 至 4 wt%。当与水菱镁矿、碳钙镁石、氧化锌和聚(N,N-二乙基-2-氨乙基甲基丙烯酸酯)一起使用时，弹性纤维可以具有优异的抗泛黄性质和高机械抗氯性。可以使用 0 至约 5 wt% 抗氯添加剂；或约 0.1 wt% 至约 3 wt%。

在本发明中可以使用本领域已知的热定形添加剂。示例性热定形添加剂包
15 括季胺添加剂，例如描述于美国专利 6,403,682 中的那些，其公开内容全部引入作为参考。在一个实施方案中，热定形添加剂是具有约 3 至约 100 meq 的官能度/千克的季胺。其它热定形添加剂包括单羧酸或硫氰酸的碱金属盐。形成盐阳离子的碱金属包括锂、钠和钾。合适的盐阴离子是 C_{1-10} 羧酸盐或硫氰酸盐。羧酸盐可以得自通式 R^1COOH 的脂族单羧酸，其中 R^1 是氢或碳原子链，例如
20 C_{1-7} 链。碳原子的 R^1 链可以是饱和或不饱和、线性或支化的。 R^1 可以具有少量的取代基，例如低级烷基、卤素等。在一个实施方案中，热定形添加剂是乙酸。羧酸盐可以得自芳族单羧酸，并具有通式： $R^3R^2R^4COOH$ ，其中 R^2 是苯环， R^3 是氢、氯、溴或 C_{1-4} 低级烷基， R^4 是任选的或亚甲基、亚乙基或亚乙烯基。得自芳族单羧酸的阴离子包括苯甲酸盐、肉桂酸盐和氯代苯甲酸盐。当盐量达到
25 弹性纤维聚合物的 0.02 至 0.25 wt% 时，盐添加剂可以帮助改善弹性纤维的热定形特性。当阴离子是硫氰酸盐或得自脂族单羧酸时，盐的有效量可以低于 0.1%。当羧酸根阴离子得自芳族单羧酸时，盐的有效量可以至多为 0.2%。基于弹性纤维聚合物的重量，可以 0.03 至 0.09% 的浓度使用碱金属苯甲酸盐，例如苯甲酸钾。

30 抗氧化剂提供高温稳定性和长期储存稳定性。任何本领域已知的抗氧化

剂,例如基于胺和苯酚的抗氧化剂可以用于本发明的弹性纤维。示例性基于胺的抗氧化剂包括 N,N-二(壬基苯基)胺、二芳基二胺(例如 N,N'-二苯基乙二胺, N,N'-二甲苯基乙二胺)、蔡胺(例如 N-苯基-1-蔡胺、N-苯基-2-蔡基胺)、芳香胺(例如 N,N'-二异丁基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基对苯二胺、N,N'-二蔡基对苯二胺、N,N'-二甲苯基对苯二胺、N,N'-二苯基对苯二胺、6-乙氧基二氢喹啉、4-异丙氧基二苯基胺)和烷基化二苯胺。示例性基于苯酚的抗氧化剂包括双苯酚、单苯酚、聚苯酚和氨基苯酚。基于苯酚的抗氧化剂包括 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚、4-叔丁基邻苯二酚、氢醌的单甲基醚、2,6-二叔丁基对甲酚、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、2,4,6-四氨基苯酚等。在一个实施方案中,抗氧化剂是三甘醇双 3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯、双(2,4-二氯苯甲基)羟胺或其混合物。在一个实施方案中,抗氧化剂是三甘醇双-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯。在一个实施方案中,基于聚氨酯使用约 0 至 2 wt% 抗氧化剂;或基于聚氨酯约 0% 至 1 wt %。

也可以使用本领域中已知的润滑剂,例如二甲基硅氧烷、聚二甲硅氧烷、有机改性的二甲基硅氧烷、有机改性的聚二甲硅氧烷、或其两种或更多种的混合物。其它润滑剂包括矿物油,和脂肪酸组分中包含 8 至 22 个碳原子和醇组分中包含 1 至 22 个碳原子的脂肪酸。具体实例包括棕榈酸甲酯、硬脂酸异丁酯和牛脂脂肪酸-2-乙基己基酯、多元醇羧酸酯、椰油脂肪酸酯或丙三醇和烷氧基化丙三醇、硅氧烷、二甲基聚硅氧烷、聚亚烷基二醇和环氧乙烷/环氧丙烷共聚物,和其它包括硬脂酸镁和棕榈酸/硬脂酸的高级脂肪酸的组合。

弹性纤维应该显示出优异的润滑性、静态阻力和长期储存稳定性。例如,可以用包括聚二甲硅氧烷、聚氧化亚烷基官能二有机聚有机硅氧烷和抗氧化剂的纤维处理组合物处理弹性纤维。抗氧化剂可以具有线性或支化链,并且可以是线性或环形的。在直链结构情况下,分子链端基可以是三甲基甲硅烷氧基或二甲基二羟基甲硅烷氧基。这种纤维处理组合物可以包括例如 100 重量份在 25°C 粘度为 3 至 30 mm²/秒的二甲基聚硅氧烷、和 0.5 至 50 重量份聚氧化亚烷基官能二有机聚硅氧烷。

本发明还提供了弹性纤维供料卷装,其包含芯部(例如圆柱形芯部)和缠绕在芯部上的本发明的弹性纤维。

可以用本发明生产的弹性纤维制造包含本发明弹性纤维的服装制品(例如贴身内衣、游泳衣、运动衣、长筒袜、短袜、服装、套装、外衣等)和/或一次性个人护理产品(例如婴孩尿布、女性护理产品、成人失禁服装、保护面具、医疗服装、工业服装等)。

- 5 服装制品、个人护理产品或其它织物中可以使用本发明弹性纤维结合一种或更多种天然和/或人造纤维和/或纱线,例如尼龙、聚酯、人造丝、丙烯酸类、乙酸酯、松紧线、羊毛、大麻纤维、宁麻、黄麻纤维、棉花、亚麻线等。本发明弹性纤维可以结合纤维和/或纱线使用。

- 10 制造拉纺织物的方法是已知的,包括织物设计和构造、填充拉伸、变形拉伸和双向拉伸的纺织织物的纺织、热定形和染色及整理。包芯纱是通过下述方式生产的组合纱线:在弹性股线芯周围纺纱“硬”纤维皮(即通常拉伸的取向非弹性纤维、长丝或股线),同时使弹性股线(例如弹性纤维)处于张力下,并伸长至其松弛长度的几倍。随后释放张力,并且弹性芯部股线收缩产生可拉伸组合纱。其它用于制造可拉伸组合纱线的方法是已知的,其中例如通过覆盖、空气喷射缠绕、编织等使弹性股线与硬纤维结合。然而,用这种组合纱制造的纺织拉伸织物通常具有比纺织织物的织布机的长度和宽度小得多的尺寸。

- 20 通常在张力下热定形包含弹性纤维的织物或服装以稳定其尺寸。热定形“固定”弹性纤维为伸长形式。热定形也称为再纤化(re-deniering),从而牵伸或拉伸较高旦尼尔的弹性纤维至较低旦尼尔,然后加热至足够温度足够时间,以在低级旦尼尔稳定弹性纤维。热定形在分子水平永久改变弹性纤维,使得除去大部分拉伸弹性纤维中的恢复张力,并且弹性纤维在新的和较低的旦尼尔下变得稳定。根据本发明,用于热定形的足够温度可以为约 130℃至约 175℃,而不是许多工业生产方法中目前使用的 185-195℃。最佳温度和热定形时间将取决于使用的具体形成弹性纤维的材料,并且可以由本领域熟练技术人员容易地确定。

- 25 根据本发明生产的织物包含本发明的弹性纤维和至少一种伴生纤维。伴生纤维包含一种或更多种人造和/或天然纤维和/或纱线。人造和天然纤维和/或纱线包括尼龙、聚酯、人造丝、丙烯酸类、乙酸酯、松紧线、羊毛、大麻纤维、宁麻、黄麻纤维、棉花、亚麻布等。可以通过诸如缠绕、覆盖、包芯纺纱、空气喷射混合、空气喷射缠绕、编织等操作结合人造和/或天然纤维和/或纱线与
- 30

本发明弹性纤维。

在本发明的一个实施方案中，织物或组合纱包含本发明的弹性纤维和棉纱。在另一个实施方案中，织物或组合纱包含本发明弹性纤维和羊毛。在另一个实施方案中，织物或组合纱包含本发明弹性纤维和人造纤维。

- 5 任何本领域熟练技术人员已知的用于生产弹性纤维聚合物的方法可以用于生产本发明的聚氨酯/脲弹性体和弹性纤维。这种方法公开于例如美国专利 3,384,623; 3,483,167; 和 5,340,902, 此处引入作为参考。

在一般性地描述过本发明之后，可以参考某些具体实施例获得进一步理解，此处提供的实施例仅用于举例说明，而不拟限定，除非另作说明。

10 实施例

测试方法:

- 15 **伸长率和模量测试:** 用剪刀或 12 "量规剪截机将待测试的材料样品切成约十二英寸，并立即用装有 10 牛顿满标量程载荷传感器的外接仪表的 Instron 4502 型恒速测试。小心以保证测试之前不拉伸测试材料。在特定循环期间在 0 至 300% 伸长率范围之间以 35 英寸/分钟的伸长恒定速率循环样品。载荷力(LP)是在特定伸长率%下施加在纤维上的应力。1 次循环后，拉伸纤维至确定伸长率。

拉伸测试: 用具有 1/2 "直径回转轴的球体测力计测量待测材料的拉伸强度，并垂直地安装弹簧量规或数字测力计，其以盎司或磅记录力。该刻度具有滑轮，该滑轮必须位于距测力计架台轴大约 4 英寸。

- 20 在刻度尺的滑轮或滑轮等价物上环绕待测材料的样品。然后，旋转测力计的轴。旋转该轴时，在轴周围缠绕样品的松端，直至收集到末端，并开始旋转样品本身。然后以磅记录最大荷载。通过将磅力值转换为克并除以纤维初始旦尼尔的 2 倍计算韧性。

- 25 **异氰酸酯部分%:** 在实施例中，根据下列通式计算封端二醇的异氰酸酯部分含量%:

$$\%NCO = 100 \times (2 \times NCO_{fw} \times (C.R. - 1)) / (\text{二醇 } mw + (C.R. \times \text{二异氰酸酯 } mw))$$

- 其中“ fw ”是指化学式分子量，“ mw ”是指分子量，“C.R.”是指封端比例(二异氰酸酯与聚合二醇的摩尔比例)，“二醇”是指聚合二醇，“NCO”是指异氰酸酯部分，其化学式分子量为 42.02。为了改善纺丝连续性，优选制造本发明弹性纤维中使用的封端二醇中 NCO 部分含量为约 2.25-4.00%。
- 30

热定形效率: 为了测量热定形效率, 将弹性纤维样品安装在 4 英寸框上, 并拉伸 1.5 倍(50%)。然后在烘箱中水平地放置框(带有样品), 预热至测试温度两分钟。然后从烘箱移出框(带有纤维), 并令其冷却至室温。将仍旧在框上的样品沉浸在沸水中 30 分钟。然后从浴移出框和纤维, 并令其干燥。测量纤维

5 样品的长度和热定形效率, 根据下列公式计算(HSE):

$$\% \text{热定形效率} = 100 \times (\text{热定形长度} - \text{初始长度}) / (\text{拉伸长度} - \text{初始长度})$$

实施例中使用的材料如下所述:

POLYOL A: 聚氧化丙烯二醇, 具有 2000 Da 的分子量, 和约 0.005 meq/g 的不饱和度水平。

10 **POLYOL B:** 聚四亚甲基醚二醇, 具有 2,000 的数均分子量。

MDI: 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯。

ZNO: 辛酸锌(可以 Borchers' s Octa-Soligen Zn 22 商购)。

DMAc: 二甲基乙酰胺。

EDA: 乙二胺。

15 **IPDA:** 异佛尔酮二胺。

DEA: 二乙胺。

实施例 1

向 1 升反应烧瓶中以表 1 中标明的量加入 254 g 脱水 POLYOL A 和 254 g 脱水 POLYOL B。在 55°C, 加入 132.7 g MDI, 并在 76°C 进行反应 2 小时 15

20 分钟, 以形成异氰酸酯封端的预聚物和未反应的二异氰酸酯的混合物。向该混合物中加入 264 g DMAc, 并搅拌直至反应混合物均匀。

1 小时后, 将表 1 中标明量的溶解在 DMAc 中的乙二胺、异佛尔酮二胺和二乙胺构成的扩链剂组分加入到反应混合物中。将包含气体衰减添加剂、抗氧化剂、热稳定剂、阴离子分散剂、群青、二氧化钛和防粘连剂的添加剂浆料充

25 分混合进入预聚物和扩链剂溶液。在真空下混合一小时后, 将得到的弹性纤维溶液转移入夸脱瓶。然后通过标准干纺法将弹性纤维溶液纺成纤维。表 1 中报告这些纤维的性能。

对比例 2-4

对比例 2-4 中使用的方法与实施例 1 使用的方法相同。表 1 显示出使用的

30 材料相对量和生产的纤维的性能。

对比例 5

在高压釜反应器中，以表 1 中标明量由 MDI、POLYOL A 和 POLYOL B 制备单批 73 kg 预聚物。用 DMAc 稀释预聚物，并在连续机械聚合器中与 DMAc/胺物流反应，以获得溶液，其具有表 1 所示的组成和特性。在等价基体上，相
5 对于 NCO 基团存在 2%过量胺基团。然后干纺该溶液以形成 40 旦尼尔纤维。表 1 中报告这些纤维的性能。

对比例 6

在 120℃真空中使 1495 g POLYOL A 和 996.5 g POLYOL B 的共混物脱水 1 小时。冷却至室温后，混入 50 ppm ZNO。在 55℃加入 531.9g MDI。在 80℃
10 加热反应混合物 90 分钟，直至预聚物具有 2.39%的 NCO 含量。

在 60℃，将 1296.4 g DMAc 加入到预聚物中，并冷却混合物至 25℃。预聚物和 DMAc 的均化混合物具有 1.62%的 NCO 含量。将 18.48 g EDA、9.52 g IPDA、1.36 g DEA 和 2474 g DMAc 加入至 1804 g 稀释的预聚物中，快速混合。混合一小时后，得到的溶液具有 55.0 Pa·s 的粘度。加入另外的 69.0 g 稀释预聚
15 物，并混合 30 分钟。此时溶液具有 89 Pa·s 的粘度。加入另外的 39.2 g 稀释预聚物，并混合 30 分钟。这产生具有 102 Pa·s 粘度和大约 30%固体含量的最终溶液。

将 0.3 wt%硬脂酸镁、2.0 wt%Cyanox® 1790 抗氧化剂(可从 Cyanamid 商购)、0.5 wt%Tinuvin® 622 稳定剂(可从 Ciba-Geigy 商购)和 0.3 wt%聚醚硅氧烷
20 Silwet® L7607 (Union Carbide Corp, USA 的产品)加入至粘性聚合物溶液(数量基于聚氨酯固体)。然后干纺该溶液，以形成 40 旦尼尔纤维。在表 1 中报告这些纤维的性质。

从表 1 中可以看到，仅本发明范围内的组合物给出所需的热定形效率、和
良好的韧性、伸长率、模量、弹性和耐化学性。

25 在对比例 2 中，多元醇组分中低不饱和度聚氧化丙烯二醇的百分率增加和封端比例的降低导致极大地改善 HSE，尽管不对称二胺的水平非常类似于实施例 1 的。然而，由于从该组合物制造的纤维模量非常低并且纺纱性能差，实施例 2 中的组合物不实用。

在对比例 3 中，多元醇组合物与实施例 1 相同。封端比例和预聚物% NCO
30 也与实施例 1 中的几乎相同。然而，不对称二胺(IPDA)的水平比实施例 1 中使

用的水平高得多。虽然从该组合物制造的最终纤维显示出良好的伸长率，但是其具有不可接受的低模量和差的纺纱连续性。

在对比例 4 中，多元醇组合物再次与实施例 1 中相同，但是% NCO 比实施例 1 更高，并在本发明范围之外。基于预聚物包含高% NCO 值的聚氨酯/脲
5 需要更大量不对称二胺以具有足够的热定形效率。在实施例 4 中，没有使用线性二胺，并且二胺组分仅基于不对称 IPDA。得到的纤维在 150℃ 具有合乎需要的高热定形效率。其纺纱也很好，但是具有低韧性和伸长率。此外，基于该组合物制备的纤维极其发粘，并具有不足的抗化学品性，其中化学品是织物洗涤、漂白和染色操作中通常遇到的。

10 对比例 5 中，多元醇组分中低不饱和度聚氧化丙烯二醇的百分比是 40 当量%。预聚物封端比例为 1.65，%NCO 为 2.26。因为低封端比例，得到的弹性纤维具有优异的伸长率和韧性。然而，由于该实施例中使用了低百分比不对称二胺扩链剂，纤维具有不足的热定形效率。

比较起来，对比例 6 中的纤维相对于对比例 5 中的显示出改善的 HSE。
15 较高的 HSE 在对比例 6 中特别令人惊讶地产生稍微更高的封端比例和预聚物% NCO。在对比例 6 中，如对比比例 5 中使用相同水平的不对称二胺，但是多元醇组分中使用了更大百分比的低不饱和度聚氧化丙烯二醇。

表1

实施例	1	2*	3*	4*	5*	6*
POLYOL A (eq.%)	50	65	50	50	40	60
POLYOL B (eq.%)	50	35	50	50	60	40
NCO:OH	2.09	1.575	2.05	2.4	1.65	1.70
预聚物 (% NCO)	3.63	2.01	3.51	4.52	2.26	2.43
ZNO, ppm	25	45	25	25	50	50
EDA (eq.%)	39.0	37.5	0	0	80.5	82.5
IPDA (eq.%)	58.5	60	97.5	97.5	15	15
DEA (eq.%)	2.5	2.5	2.5	2.5	4.5	2.5
纺纱速度 (英尺/分钟)	2850	2850	2850	2850	2624	2624
纤维性能						
旦尼尔	30	40	30	30	40	40
韧性 (gm/旦尼尔)	1.10	--	0.91	0.76	1.25	1.38
伸长率(%)	468	--	450	347	515	527
第一次循环, LP200 ¹ (gm/旦尼尔)	0.081	--	0.061	0.174	0.15	0.14
第一次循环, LP250 ² (gm/旦尼尔)	0.122	--	0.087	0.28	--	--
第一次循环, LP300 ³ (gm/旦尼尔)	0.194	--	0.129	0.45	0.26	0.23
第二次循环, LP200 ⁴ (gm/旦尼尔)	0.046	--	0.034	0.58	--	--
第二次循环, LP250 ⁵ (gm/旦尼尔)	0.072	--	0.052	0.106	--	--
HSE 在 150°C,%	--	72	--	85	--	--
HSE 在 170°C,%	70	90	--	--	51	58
纺纱性能	良好	差	差	良好	--	--
注释	良好的 HSE; 无粘性; 良好的耐化学性; 良好的模量; 良好的伸长率	非常低的模量	低模量; 发粘; 差的耐化学性	发粘; 差的耐化学性	低 HSE	低 HSE

* 对比例

eq.% = 当量百分率

¹第一次循环后在 200%伸长率的载荷力

²第一次循环后在 250%伸长率的载荷力

5 ³第一次循环后在 300%伸长率的载荷力

⁴第二次循环后在 200%伸长率的载荷力

⁵第二次循环后在 250%伸长率的载荷力

应当指出，这些实施例中使用的纺纱速度比许多其它专利中引用的高得多。因此，这里热定形结果不能直接与其它专利中发现的比较。在高纺纱速度下，认为热定形结果相当好。

在本发明中使用的% NCO 范围为约 2.25 至 4%。随着在扩链剂混合物中不对称二胺比例的增加，% NCO 增加。如果% NCO 太低，则载荷力变得过低，并且难于将聚氨酯/脲溶液纺纱成为弹性纤维。如果% NCO 过高，弹性纤维的伸长率和热定形效率变低，并且载荷力变得不合乎需要地高。在高% NCO 水平下，扩链剂混合物中需要大百分比不对称二胺，以获得具有合适热定形效率的纤维。然而，过高水平的不对称二胺可以降低纤维的耐化学品性，化学品为醇、染料、漂白剂和其它在织物生产和固定操作期间可能遇到的化学品。如之前实施例中可以看到的，仅本发明范围内的组合物在低温得到所需热定形效率，以及良好的韧性、伸长率、模量、弹性和耐化学性。

现在在充分描述本发明之后，在不背离此处所提出的本发明的精神或范围的情况下，可以由其做出的许多改变和变化对于本领域普通技术人员来说是显而易见的。