

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03801464.5

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
D01F 6/70 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1280327C

[22] 申请日 2003.10.3 [21] 申请号 03801464.5

[30] 优先权

[32] 2002.10.4 [33] US [31] 10/264,742

[86] 国际申请 PCT/US2003/031555 2003.10.3

[87] 国际公布 WO2004/033514 英 2004.4.22

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.8

[71] 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士苏黎世

[72] 发明人 H·刘 R·O·小瓦德鲍尔

G·L·约德

审查员 贺 勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

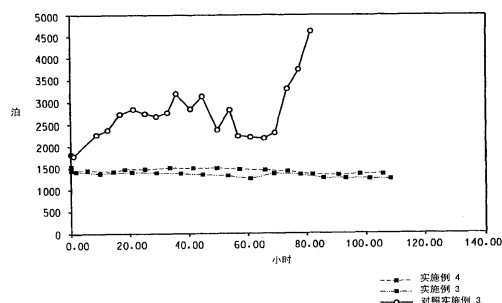
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

特殊组合物的氨纶及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种具有改善的滞后作用的氨纶以及制造这种氨纶的方法。本发明的氨纶包括下列物质的聚氨酯脲反应产物：(a) 聚(四亚甲基醚)乙二醇，(b) 1-异氰基-4-[(4-异氰基苯基)甲基]苯，其中二异氰酸酯和乙二醇的摩尔比是大约 1.52 到大约 2.04；和(c) 增链剂的混合物，包括：大约 35 到大约 55 摩尔百分比的乙二胺；和大约 45 到大约 65 摩尔百分比的 1,2-丙二胺。



1. 氨纶, 其中包括下列物质的聚氨酯脲反应产物:
 - (a) 聚(四亚甲基醚)乙二醇
 - 5 (b) 1-异氰基-4-[(4-异氰基苯基)甲基]苯, 其中二异氰酸酯和乙二醇的摩尔比是1.52到2.04; 和
 - (c) 增链剂的混合物, 包括:
35到55摩尔百分比的乙二胺; 和
45到65摩尔百分比的1,2-丙二胺。
- 10 2. 权利要求1的氨纶, 其中聚(四亚甲基醚)乙二醇具有1600道尔顿到2500道尔顿的数均分子量, 聚(四亚甲基醚)乙二醇不含具有分子量少于250道尔顿的二醇。
3. 权利要求1的氨纶, 其中增链剂的混合物包括40到50摩尔百分比的乙二胺, 和50到60摩尔百分比的1,2-丙二胺。
- 15 4. 权利要求1的氨纶, 其中增链剂的混合物进一步包括至少一种伯胺链终止剂。
5. 制备氨纶的方法, 包括以下步骤:
 - (a) 提供聚(四亚甲基醚)乙二醇;
 - (b) 提供1-异氰基-4-[(4-异氰基苯基)甲基]苯;
 - 20 (c) 将聚(四亚甲基醚)乙二醇和1-异氰基-4-[(4-异氰基苯基)甲基]苯接触得到封端乙二醇, 其中以封端乙二醇的重量为基准, 异氰酸酯部分的重量百分比为2.2到2.9;
 - (d) 提供溶剂;
 - (e) 混和溶剂和封端乙二醇形成封端乙二醇溶液;
 - 25 (f) 将封端乙二醇溶液和包括: 35到55摩尔比的乙二胺; 和45摩尔百分比到65摩尔百分比的1,2-丙二胺; 以形成聚氨酯脲溶液; 和
 - (g) 纺织聚氨酯脲溶液, 形成氨纶。
6. 权利要求5的方法, 其中步骤c)和步骤f)作为分步骤聚氨酯脲反应并且聚氨酯脲的落球粘度是1000到4000泊。
- 30 7. 权利要求5的方法, 其中溶剂是二甲基甲酰胺并且这种聚(四亚甲基

醚)乙二醇不含分子量小于250道尔顿的二醇。

8. 权利要求5的方法，其中增链剂的混合物包括至少40摩尔百分比的乙二胺，最多50摩尔百分比的乙二胺，至少50摩尔百分比1,2-丙二胺，和最多60摩尔百分比的1,2-丙二胺。

5 9. 权利要求5的方法，其中步骤f)的增链剂的混合物进一步包括至少一种伯胺链终止剂。

10. 含权利要求4氨纶的织物。

特殊组合物的氨纶及其制备方法

5 技术领域

本发明涉及一种包含特殊组分的氨纶，尤其是一种由特殊的二胺增链剂构成的聚氨酯脲氨纶。

背景技术

目前已经发现了大量的用于聚氨酯脲氨纶的化合物，例如美国专利
10 US5981686，US6403216，和US5000899和日本公开的专利申请JP03-279415和JP58-194915。然而，这些化合物可能具有高滞后性并且无法形成稳定的溶液。

仍然需要一种改善的用于聚氨酯脲氨纶的组合物。

发明内容

本发明提供一种包含由聚(四亚甲基醚)乙二醇，1-异氰基-4-[(4-异氰基苯基
15)甲基]苯的反应产生的聚氨酯脲，其中二异氰酸酯和二醇的摩尔比至少是大约1.52，二异氰酸酯和二醇的摩尔比最多是2.04，增链剂的混合物包含：

大约35到大约55摩尔百分比乙二胺；和

大约45摩尔百分比的1,2-丙二胺到大约65摩尔百分比的1,2-丙二胺。

本发明也提供制备这种氨纶的方法。

20 附图说明

图1显示了增链剂的混合物中1,2-丙二胺的量对于聚氨酯脲溶液的粘性的影响。

具体实施方式

目前发现包含特殊的聚氨酯脲的成分的氨纶具有我们所不希望的低滞后性
25 并且聚氨酯脲具有不希望的好的溶液粘度稳定性。术语“滞后”在这里的意思是负载强度和非负载强度的差异。这种氨纶可以用于纺织，编织，和非纺织品，并且可以提供弹性和保护作用应用于个人护理物品例如尿布。

用在这里的氨纶的意思是一种人造纤维其纤维，其纤维形成物质是一种包含至少85%重量的聚氨酯脲片断的长链。

30 本发明的氨纶包含由聚(四亚甲基醚)乙二醇，1-异氰基-4-[(4-异氰基苯基)

甲基]苯的反应产生的聚氨酯脲，增链剂的混合物包括大约35到55摩尔百分比的乙二胺和大约45到65摩尔百分比的1,2-丙二胺，优选大约40到50摩尔百分比的乙二胺和大约50到60摩尔百分比的1,2-丙二胺。二异氰酸酯和聚二醇的摩尔比（“覆盖比(capping ratio)”）是1.52到2.04。当1,2-丙二胺的量和/或二异氰酸酯和聚二醇的摩尔比更高时，负载强度和滞后作用会不受欢迎地增加。当1,2-丙二胺的量太低时，这种聚氨酯脲溶液的粘度稳定性会受损。

聚(四亚甲基醚)乙二醇具有1600-2500道尔顿的重量平均分子量。二醇可以包含在覆盖作用之前加入的酸，产酸化合物，或者催化剂，例如，按照聚二醇重量百万分之10到100份磷酸酯，磷酸，苯磺酸，对甲基苯磺酸，硫酸，辛酸锡，烷基钛酸盐，等等。在聚二醇中不必要包括具有低于250道尔顿的分子量的二醇，例如丁二醇，己二醇，1,4-环己二甲醇，等等，聚二醇可以基本上不含这些二醇，意思是这些二醇可以存在的量为少于5摩尔百分比。

为了控制聚氨酯脲分子量至少要使用一种单官能团链终止剂，例如二乙胺，二-正丁胺，正戊胺，正己胺，环己胺，正庚胺，甲基环己胺（例如1-氨基-3-甲基环己烷，1-氨基-2-甲基环己烷，和1-氨基-3,3,5-三甲基环己烷），正十二烷基胺，2-氨基降莰烷，1-金刚烷基胺，乙醇胺，甲醇，乙醇，正丁醇，正己醇，正辛醇，正癸醇，和它们的混合物。优选的胺终止剂例如正己胺，环己胺，甲基环己胺，和乙醇胺。在链延长阶段，在低水平下，二亚乙基三胺也可以被应用。

各种各样的添加剂也可以用于本发明的氨纶及其方法，条件是加入其中不影响其有益的方面。例子包括，除光剂例如二氧化钛；稳定剂例如水滑石，碳酸钙镁石水菱镁矿的混合物（例如按照聚氨酯脲的重量的百分之0.2到0.7），硫酸钡，受阻胺光稳定剂，UV筛，受阻胺苯酚，和氧化锌；染料和染色增强剂；等等。

在本发明的方法中，聚(四亚甲基醚)乙二醇和1-异氰基-4-[(4-异氰基苯基)甲基]苯反应，形成封端的乙二醇，其中异氰酸酯部分占封端乙二醇的重量的百分之2.2到2.9。封端的乙二醇混入合适的溶剂，例如二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，或N-甲基吡咯烷，形成封端乙二醇溶液随后和包含大约35到50摩尔百分比的乙二胺，优选大约40到50摩尔百分比的乙二胺，和大约45到65摩尔百分比的1,2-丙二胺，优选大约50到60摩尔百分比的1,2-丙二胺的增链剂的混合物反应，形成聚氨酯脲溶液。这种聚氨酯脲溶液具有大约1000到4000泊的落球粘度

，并且可以湿或干纺成氨纶。

本发明的方法可以作为分批步骤（尤其是形成封端乙二醇和聚氨酯脲的步骤）或者连续执行。

在实例中，封端乙二醇上的按照重量百分比的NCO部分的量从下面的关系式计算得出。

$$(1)\%NCO = 100 \times (2 \times NCO \text{ fw} \times (C.R.-1) / \text{乙二醇mv} + (C.R. \times \text{二异氰酸酯mv}))$$

其中“fw”意思是式量，“mv”的意思是分子量，“C.R.”的意思是覆盖比（二异氰酸酯和聚二醇的摩尔比），“乙二醇”的意思是聚乙二醇，“NCO”是指分子量是42.02的异氰酸酯部分。

聚氨酯脲溶液的粘度是使用ASTM D1343-69的方法使用Model DV-8落球粘度计（Duratech Corp.,Waynesboro,VA），在40℃时，使用泊作为单位测定的。

聚氨酯脲特性粘度（“IV”）通过比较DMAc中较稀释的这种聚合物溶液和DMAc本身在25℃时，使用标准Canon-Fenske粘度管根据ASTM D2515方法用dl/g表示的粘度来确定。本发明制备和纺纱（spun）而成的氨纶中包含的聚氨酯脲特性粘度大约是0.85到1.05。聚氨酯脲的分子量通过凝胶透析色谱来确定；它的重量平均分子量（“MW_w”）可以是大约80000到105000，它的数均分子量（“MW_n”）可以是大约20000到38000，它的多分散性大约是2.4到3.6。更高的聚氨酯脲IV和分子量可以给氨纶带来更高的负载强度和滞后作用，但是充分的改变NCO百分比和二胺增链剂比率所带来的影响和在更低的IV的和分子量是相同的；估计超过0.1的IV的改变将需要导致显著的滞后作用的改变。

氨纶的机械性质根据ASTM D 2731-72的通常方法来测量。每次测量使用三根纤维，5-厘米(2-英寸)规格长度和0到300%的延长循环。取样在恒定的每分50厘米的延长速率下循环五次。负载强度，是最初延伸的重点，在第一循环以100%和200%的延伸测量，结果显示为十分之一牛顿/特（“dN/tex”）。非负载强度，在第五非负载循环200%和100%延伸到重点，也表示为十分之一牛顿/特。断裂时的延长百分比和断裂时的韧性在第六延伸进行测量。

在表格中，“Comp.”表示对照实例。增链剂，除了1,2-丙二胺（“PDA”），表示为乙二胺。本发明的所有实施例在断裂时韧性大于0.7dNtex，断裂延伸大

于425%。“LP”意思是负载强度，“UP”意思是非负载强度，都用dN/tex表征。滞后作用作为负载强度和非负载强度之间的差值也使用dN/tex表征。“100%”，“200%”和“300%”指延伸，在这时，测量强度和滞后作用。在表I中，每个误差范围是有95%的可靠区间，基于测量获得4个氨纶组件，每个组件抽样6次

5 .

实施例1

聚(四亚甲基醚)乙二醇(250.0克, Terathane®2000, E.I. du Pont de Nemours and Company的注册商标)和52.11克的1-异氰基-4-[(4-异氰基苯基)甲基]苯在一个玻璃反应釜中混和。混合物用加热套加热到80℃搅拌90分钟制备具有2.4wt%(计算得出的)的封端乙二醇。封端乙二醇溶解在572.38克二甲基甲酰胺中, 并且伴随着快速搅拌加入将85.51克2.00meq/g 增链剂溶液(在二甲基甲酰胺中EDA/PDA摩尔比35/65)和3.21克2.00meq/g的链终止剂溶液(在二甲基甲酰胺中的乙醇胺)。得到的纯的聚氨酯脲溶液的量相对于总的溶液的重量是32.0wt%, 聚氨酯脲的特性粘度是0.94dl/g。添加的浆液彻底混和到溶液中以得到最终的纤维0.5wt% Methacrol®2462B (E.I. du Pont de Nemours and Company为二(4-异氰基环己基)甲烷和3-叔丁基-3-氮杂-1,5-戊二醇的聚合物的注册商标), 1.5wt% Cyanox®1790 (Cytec Industries 为2,4,6-三(2,6-二甲基-4-叔丁基-3-羟基苄基)异氰酸脲注册的商标), 和10ppm重量的蒽醌增亮剂。纺丝溶液(spinning solution)从贮罐抽吸, 通过传动泵计量, 加热到约55℃, 通过喷丝头挤压, 从喷口出来绕在伴有405℃热的氮气流动纺丝套筒上以除去溶剂。四束纤维聚合成一个40旦尼尔(44dtex)的纤维, 以466m/min的速度速度输送通过输送辊, 绕过最后的辊, 以492m/min的速度通过第二输送辊, 以548m/min的速度绕紧。纤维的性质显示在表I。

实施例2

聚合物和纤维按照实施例1所充分描述的方式, 除了封端乙二醇的%NCO增加到2.8。溶液中的聚氨酯脲的IV是0.85, 它的 MW_n 是24200, 它的 MW_w 是84600, 和它的多分散性是3.5。纤维性质显示在表I。

对照实施例1

聚合物和纤维按照实施例1所充分描述的方式, 除了除了封端乙二醇的%NCO增加到3.2。溶液中的聚氨酯脲的IV是1.05, 它的 MW_w 是100700, 它的 MW_n

是27000，和它的多分散性是3.7。纤维性质显示在表I。

对照实施例2

聚合物和纤维按照实施例2所充分描述的方式，除了1,2-丙二醇的量增加到占总的增链剂的74的摩尔百分比，并且乙二胺相应的减少。溶液中的聚氨酯脲的IV是0.91，它的MW_w是98000，它的MW_n是25000，和它的多分散性是3.9。纤维性质显示在表I。

表I

实施例	1	2	Comp.1	Comp.2
%NCO	2.4	2.8	3.2	2.8
覆盖比	1.69	1.82	1.95	1.82
摩尔%PDA	65	65	65	74
LP@100%	0.041+/-0.001	0.045+/-0.001	0.0722+/-0.0005	0.051+/-0.001
LP@200%	0.091+/-0.003	0.089+/-0.004	0.138+/-0.002	0.110+/-0.003
LP@300%	0.21+/-0.01	0.18+/-0.01	0.254+/-0.004	0.26+/-0.01
UP@100%	0.0126+/-0.001	0.0112+/-0.0005	0.0130+/-0.0002	0.0133+/-0.0002
UP@200%	0.019+/-0.001	0.019+/-0.001	0.209+/-0.0003	0.0215+/-0.0001
滞后作用 @100%	0.029	0.034	0.059	0.037
滞后作用 @200%	0.072	0.071	0.117	0.089

表格 I 中的数据显示本发明的氨纶具有出人意料的比包含由聚(四亚甲基醚)己二醇和高比例的1,2-丙二胺和二异氰酸酯(后者显示，对照实施例I的封端乙二胺中高%NCO)反应而成的聚氨酯脲的氨纶具有更低的负载强度和滞后作用。

实施例3

数均分子量为2029的324.8kg的聚(四亚甲基醚)乙二醇 (Terathane®2000)，68.2kg的1-异氰基-4-[(4-异氰基苯基)甲基]苯和0.64kg的正丁醇在第一水套的搅拌釜中制备得到具有百分之2.4重量的NOC的封端乙二醇。加入二甲基甲酰胺溶解封端乙二醇，得到的溶液转移到第二水套搅拌釜中，第一釜另外使用二甲基乙二醇洗涤，洗涤液也转移到第二釜中，在其中调节聚合物成分到占大约百分之

36重量。颜料浆混和入封端乙二醇，其量达到使加入其后的聚氨酯脲溶液包含百分之3重量的二氧化钛，百分之0.3重量的非离子分散剂，和基于聚合物重量的10ppm的蒽醌光亮剂。在混和溶剂时，封端乙二醇，和染料在低于10℃下搅拌，加入96kg的35/65 摩尔/摩尔的乙二胺和1,2-丙二胺增链剂（在二甲基甲酰胺中占百分之7.0重量），直到溶液的粘度大约到1650泊。随后加入链终止剂溶液（7.43kg，30.55wt%在二甲基甲酰胺中），随后加入在甲基甲酰胺中26.91%的7.06kg的乙酸酐以“中和”过程中的乙醇胺。通过另外加入二甲基甲酰胺把纯聚合物水平调节到基于总的溶液重量的百分之32。得到的聚氨酯脲溶液转移到第三搅拌釜中，在其中加入13.88kg的硬脂酸镁浆，4.05kg的Methacrol®2462B溶液，和6.40kg的Cyanox®1790以使得溶液保持基于聚氨酯脲的重量的百分之0.28重量的硬脂酸镁，百分之0.5重量的Methacrol®2462B，百分之1.5重量的Cyanox®1790。溶液随即转移到非搅拌的存储釜中，从其中在测试的间隙移动样品。在接下来的108小时后，在期间周期性的加入新制备的聚氨酯脲，并且溶液不断移出用于纤维纺织，溶液显示出了有利的低最大落球粘度，只有1443泊，总结在表II中，并且举例说明在附图1中。聚合物溶液强制通过高压氮气，预热到45℃，使用传动泵计量，并且通过喷丝头挤压到矩形的纺织辊，在其上既有溶液又有大约200℃的空气以除去溶剂。纤维通过人工缠绕在纺织辊的底部将纤维联接在一起成为线状。边磨光边以550m/min的速度绕辊，结束时速度是480m/min。测定在纤维中的聚氨酯脲具有0.98的IV，36900的 MW_n ，和93300的 MW_w ，和2.5的多分散性。纤维性质表现在表III中。

实施例4

聚氨酯脲溶液完全按照实施例3所描述，但是封端乙二醇具有百分之2.8重量的NCO。在储存釜中105小时，其间周期性的加入新制备的聚氨酯脲溶液并且溶液持续的移出用于纤维纺织，溶液显示出的最大落球粘度，只有1534泊，总结在表II中，并且举例说明在附图1中。纤维中的聚氨酯脲具有1.00的IV。纤维性质表现在表III中。

对照实施例3

聚氨酯脲溶液完全按照实施例3所描述，但是封端乙二醇具有百分之2.4重量的NCO，增链剂混合物中的乙二胺和1,2-丙二胺的摩尔比是60/40。在储存釜中81小时，其间周期性的加入新制备的聚氨酯脲溶液并且溶液持续的移出用于

纤维纺织，溶液显示出的最大落球粘度上升到了不令人满意的4626泊，总结在表II中，并且举例说明在附图1中。纤维中的聚氨酯脲具有1.00的IV。纤维性质表现在表III中。

表II

实施例	3	4	Comp.3
%NCO	2.4	2.8	2.4
摩尔%PDA	65	65	40
时间.小时	108	105	81
最大泊数	1443	1534	4626

- 5 表II的数据显示，聚(四亚甲基醚)乙二醇，1-异氰基-4-[(4-异氰基苯基)甲基]苯，和35/65摩尔比的乙二胺和1,2-丙二胺增链剂反应得到的聚氨酯脲保持了令人满意的低粘度，但是当1,2-丙二胺的量减少到百分之40摩尔时，粘度上升到不令人满意的水平。改变实施例3并且和实施例3相对照显示，仍然令人满意的大约4000泊的最大粘度将出现在1,2-丙二胺是百分之45摩尔时。

10 表III

实施例	3	4	Comp.3
%NCO	2.4	2.8	2.4
摩尔%PDA	65	65	40
LP@100%	0.0503+/-0.0002	0.0573+/-0.0003	0.0503+/-0.0002
LP@200%	0.1183+/-0.0009	0.123+/-0.0015	0.1101+/-0.0007
LP@300%	0.207+/-0.002	0.244+/-0.002	0.162+/-0.002
UP@100%	0.0142+/-0.0001	0.0138+/-0.0002	0.0132+/-0.0001
UP@200%	0.0299+/-0.0001	0.0232+/-0.0003	0.0204+/-0.0001
滞后作用@100%	0.036	0.044	0.037
滞后作用@200%	0.095	0.109	0.090

表III的测试数据显示对比实施例3的非负载强度相对于实施例3和4不希望的低。表I和表III的纤维性质的差异相信归因于纺织条件的差异。

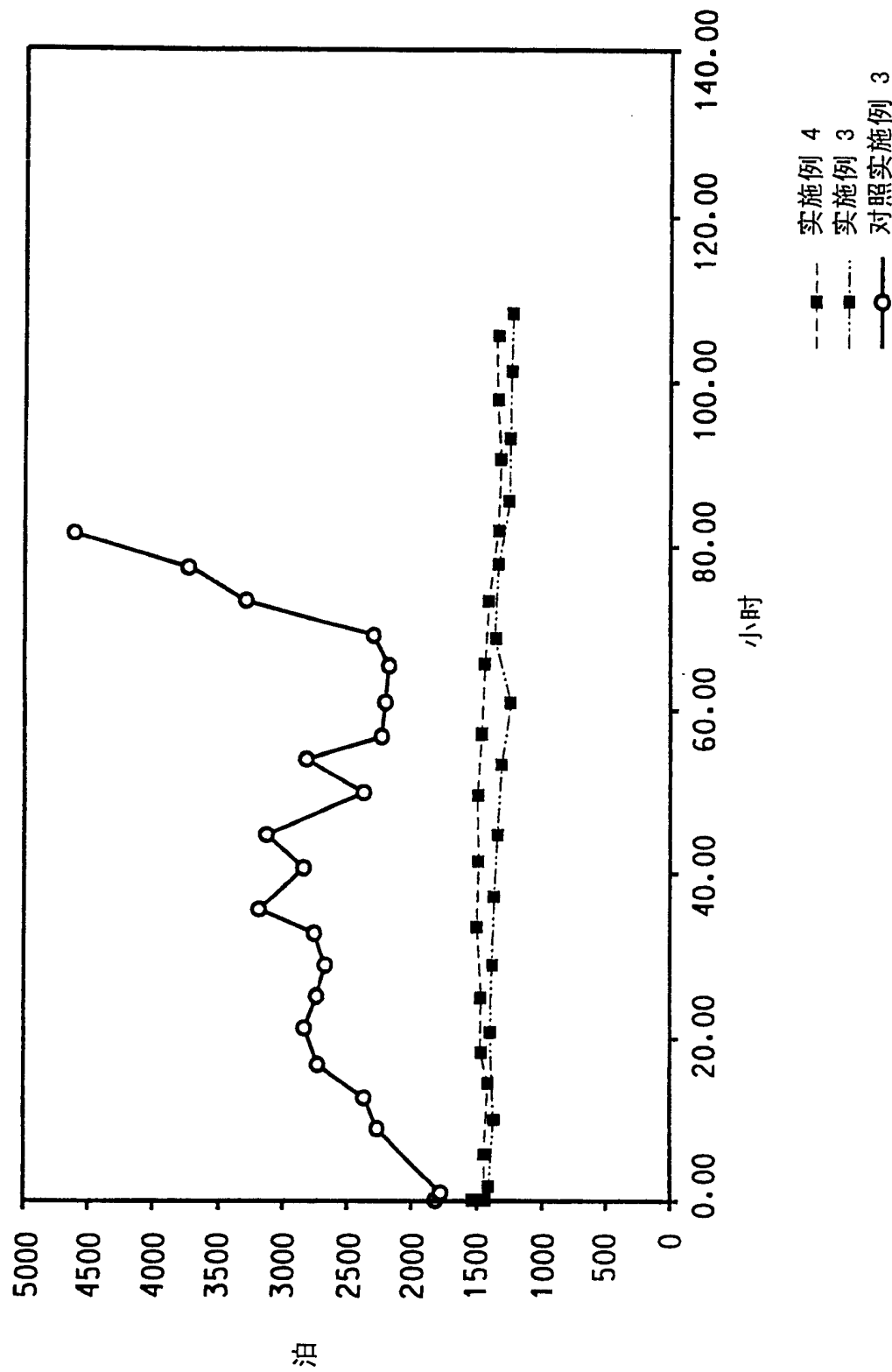


图 1