



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202336304 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：111147626

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 12 日

(51)Int. Cl.：

*D01F6/70 (2006.01)**D01D5/08 (2006.01)**D03D15/283 (2021.01)*

(30)優先權：2021/12/10

美國

63/288,211

(71)申請人：美商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：蘇拉甘尼維努 雷里斯巴爾加瓦 SURAGANI VENU, LALITH BHARGAVA (IN) ；
拉姆齊 麥克 B RAMSAY, MICHAEL B. (US) ；凡托席克 小約瑟夫 J
VONTORCIK, JOSEPH J., JR. (US) ；史普拉格 克里斯托夫 A SPRAGUE,
CHRISTOPHER A. (US) ；蘭 強 LAN, QIANG (US) ；陳 安吉莉娜 CHAN,
ANGELINA (US)

(74)代理人：王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯纖維

(57)摘要

提供一種熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯纖維。該熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯纖維提供彈性性質，且展現耐化學性。

A melt-spun thermoplastic polyurethane fiber is provided. The melt-spun thermoplastic polyurethane fiber provides elastic properties and exhibits chemical resistance.



【發明摘要】

【中文發明名稱】

熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯纖維

【英文發明名稱】

MELT-SPUN THERMOPLASTIC POLYURETHANE FIBER

【中文】

提供一種熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯纖維。該熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯纖維提供彈性性質，且展現耐化學性。

【英文】

A melt-spun thermoplastic polyurethane fiber is provided. The melt-spun thermoplastic polyurethane fiber provides elastic properties and exhibits chemical resistance.

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯纖維

【英文發明名稱】

MELT-SPUN THERMOPLASTIC POLYURETHANE FIBER

【技術領域】

無。

【先前技術】

【0001】熱塑性聚胺甲酸酯(「TPU」)纖維顯示出在多種應用中提供拉伸及適配性質的巨大潛力，但具有一些缺點。許多聚胺甲酸酯纖維係藉由乾式紡紗製程製成，其涉及將反應性成分溶解於溶劑中。此類纖維通常具有良好的耐熱性，但乾式紡紗製程昂貴、耗時，且涉及使用揮發性溶劑，造成環境問題。纖維之熔融紡絲具有製造優勢，但並非所有 TPU 均能夠在熔融紡絲條件下形成纖維。此外，可熔融紡絲成纖維之先前技術 TPU 沒有展現足夠用於某些應用之耐化學性，諸如在電子、汽車及服裝應用中使用時。因此，期望具有一種熔融紡絲 TPU 纖維，其具有優越的彈性性質，但亦展現耐化學性。

【發明內容】

【0002】在一個實施例中，本發明係一種熔融紡絲纖維，其中纖維包含反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物及異氰酸酯官能預聚物交聯劑。用於纖維中之反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物包含以下之反應產物：(i)多元醇組

分，其包含或由第一聚碳酸酯多元醇組成；(ii)經基封端之擴鏈劑組分；及(iii)第一二異氰酸酯組分。異氰酸酯官能預聚物交聯劑包含第二聚碳酸酯多元醇或聚己內酯多元醇與第二二異氰酸酯組分之反應產物。

【0003】在另一實施例中，本發明包含一種用於製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其具有以下步驟：(a)製備反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物，其係以下之反應產物：(a)多元醇組分，其中該多元醇組分包含或由第一聚碳酸酯多元醇組成；(b)擴鏈劑組分；及(c)二異氰酸酯；(2)使該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物乾燥；(3)在擠製機中熔融該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物；(4)將異氰酸酯官能預聚物添加至該擠製機中，其中該異氰酸酯官能預聚物包含或由第二聚碳酸酯多元醇或聚己內酯多元醇與第二二異氰酸酯組分之反應產物組成；(5)在該擠製機中混合該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物及該異氰酸酯官能預聚物，以形成交聯熱塑性聚胺甲酸酯聚合物；(6)將該交聯熱塑性聚胺甲酸酯聚合物進料至至少一個紡嘴，以產生熔融紡絲纖維；(7)使該熔融紡絲纖維冷卻；(8)可選地，施加油劑；及(9)將該熔融紡絲纖維捲繞至筒管上。

【0004】在又另一實施例中，本發明提供一種纖維，其包含熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯長絲，該長絲在暴露於化學品(諸如根據 ASTM D543-20 所測量之油酸)之後，根據 ASTM D2653 所測量保持至少 80%的韌性。在另一實施例中，本發明提供一種織物，其包含熔融紡絲

熱塑性聚胺甲酸酯長絲，該長絲在暴露於油酸之後能夠保持其根據 ASTM D2653 所測量之原始拉伸性質的至少 80%，且其中該纖維根據 ASTM D2731 所測量之纖維模數為在第五個負載循環期間在 50%伸長率下小於 0.9 公克力，在第五個負載循環期間在 100%伸長率下小於 2.1 公克力，在第五個負載循環期間在 200%伸長率下小於 4.3 公克力，在第五個卸載循環期間在 200%伸長率下小於 2.8 公克力，在第五個卸載循環期間在 100%伸長率下小於 1.2 公克力，及在第五個卸載循環期間在 50%伸長率下小於 0.4 公克力，根據 ASTM D2731 所測量，極限伸長率為 300%。

【0005】涵蓋本主題之以下實施例：

1. 一種熔融紡絲纖維，其包含：(a)反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物，其包含以下之反應產物：(i)多元醇組分，其中該多元醇組分包含第一聚碳酸酯多元醇；(ii)經基封端之擴鏈劑組分；及(iii)第一二異氰酸酯組分；及(b)異氰酸酯官能預聚物交聯劑，其包含第二聚碳酸酯多元醇與第二二異氰酸酯組分之反應產物，或(c)異氰酸酯官能預聚物交聯劑，其包含聚己內酯多元醇與第二二異氰酸酯組分之反應產物。

2. 如實施例 1 之熔融紡絲纖維，其中該多元醇組分包含至少 60%之該第一聚碳酸酯多元醇。

3. 如實施例 1 或 2 之熔融紡絲纖維，其中該第一聚碳酸酯多元醇含有重複單元 $-R-O-C(=O)-O-$ ，其中 R 含有 4 至 6 個碳原子。

4. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第一聚碳酸酯多元醇具有約 1000 至 3000 道耳頓之數目平均分子量，其藉由端基分析測量。

5. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第一聚碳酸酯多元醇係選自 2-MPD 碳酸酯、BDO-碳酸酯、DEG-碳酸酯、HDO-碳酸酯、或其混合物。

6. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該多元醇組分由該第一聚碳酸酯多元醇組成。

7. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該擴鏈劑組分包含或由 1,4-雙(β -羥乙氧基)苯或 1,3 丙二醇所組成。

8. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第一二異氰酸酯組分包含或由芳族二異氰酸酯組成。

9. 如實施例 8 之熔融紡絲纖維，其中該第一二異氰酸酯包含或由 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯組成。

10. 如實施例 1 至 7 中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第一二異氰酸酯組分包含或由脂族二異氰酸酯組成。

11. 如實施例 10 之熔融紡絲纖維，其中該第一二異氰酸酯組分包含或由 HDI 組成。

12. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第二二異氰酸酯組分包含或由芳族二異氰酸酯組成。

13. 如實施例 12 之熔融紡絲纖維，其中該第二二異氰酸酯包含或由 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯組成。

14. 如實施例 1 至 11 中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第二二異氰酸酯組分包含或由脂族二異氰酸酯組成。

15. 如實施例 14 之熔融紡絲纖維，其中該第二二異氰酸酯組分包含或由 HDI 組成。

16. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第二聚碳酸酯多元醇係選自 HDO-碳酸酯、BDO-碳酸酯、3-MPD-碳酸酯、或其混合物。

17. 如實施例 1 至 15 之熔融紡絲纖維，其中該聚己內酯多元醇包含可與雙官能引發劑反應之 ϵ -己內酯。

18. 如實施例 17 之熔融紡絲纖維，其中該雙官能引發劑係選自二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、聚(四亞甲基醚二醇)或其混合物。

19. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物含有 70 重量%至 85 重量%或 75 重量%至 85 重量%或 80 重量%至 85 重量%之該第一聚碳酸酯多元醇組分。

20. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該羥基封端之擴鏈劑組分及該第一二異氰酸酯組分之組合重量構成該熱塑性聚胺甲酸酯組成物之硬鏈段，且其中該熱塑性聚胺甲酸酯組成物具有 15 重量%至 45 重量%或 20 重量%至 35 重量%之硬鏈段含量。

21. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該異氰酸酯官能預聚物交聯劑包含 65 重量%至 80 重量%或 70 重量%至 80 重量%之該第二聚碳酸酯多元醇與 20

重量%至 35 重量%或 20 重量%至 30 重量%之該第二二異氰酸酯組分之反應產物。

22. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其包含 85%至 90%之 TPU 及 10%至 15%之該預聚物。

23. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯纖維藉由氣體滲透層析所測量之重量平均分子量為 100,000 道耳頓至 300,000 道耳頓。

24. 如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維，其中該熱塑性聚胺甲酸酯纖維在暴露於根據 ASTM D543-20 所測量之油酸之後，能夠保持其根據 ASTM D2653 所測量之原始拉伸性質的至少 80%。

25. 一種織物，其包含如前述實施例中任一項之熔融紡絲纖維。

26. 一種用於製備熱塑性聚胺甲酸酯纖維之製程，其包含以下步驟：(1)製備反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物，其係以下之反應產物：(a)多元醇組分，其中該多元醇組分包含第一聚碳酸酯多元醇；(b)擴鏈劑組分；及(c)第一二異氰酸酯；

(2)使該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物乾燥；(3)在擠製機中熔融該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物；(4)將異氰酸酯官能預聚物添加至該擠製機中，其中該異氰酸酯官能預聚物包含第二聚碳酸酯多元醇或聚己內酯多元醇與第二二異氰酸酯組分之反應產物；(5)在該擠製機中混合該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物及該異

氰酸酯官能預聚物，以形成交聯熱塑性聚胺甲酸酯聚合物；(6)將該交聯熱塑性聚胺甲酸酯聚合物進料到至少一個紡嘴，以產生熔融紡絲纖維；(7)使該熔融紡絲纖維冷卻；(8)可選地，施加油劑；及(9)將該熔融紡絲纖維捲繞至筒管上。

27. 如實施例 26 之製程，其中該多元醇組分包含至少 60%之該第一聚碳酸酯多元醇。

28. 如實施例 26 或 27 之製程，其中該第一聚碳酸酯多元醇含有重複單元 $-R-O-C(=O)-O-$ ，其中 R 含有 4 至 6 個碳原子。

29. 如實施例 26 至 28 中任一項之製程，其中該第一聚碳酸酯多元醇具有約 1000 至 3000 道耳頓之數目平均分子量，其藉由端基分析測量。

30. 如實施例 26 至 29 中任一項之製程，其中該第一聚碳酸酯多元醇係選自 2-MPD 碳酸酯、BDO-碳酸酯、DEG-碳酸酯、HDO-碳酸酯、或其混合物。

31. 如實施例 26 至 30 中任一項之製程，其中該多元醇組分由該第一聚碳酸酯多元醇組成。

32. 如實施例 26 至 31 中任一項之製程，其中該擴鏈劑組分包含或由 1,4-雙(β -羥乙氧基)苯或 1,3 丙二醇所組成。

33. 如實施例 26 至 32 中任一項之製程，其中該第一二異氰酸酯組分包含或由芳族二異氰酸酯組成。

34. 如實施例 33 之製程，其中該第一二異氰酸酯包含或由 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯組成。

35. 如實施例 26 至 32 中任一項之製程，其中該第一二異氰酸酯組分包含或由脂族二異氰酸酯組成。

36. 如實施例 35 之製程，其中該第一二異氰酸酯組分包含或由 HDI 組成。

37. 如實施例 26 至 36 中任一項之製程，其中該第二二異氰酸酯組分包含或由芳族二異氰酸酯組成。

38. 如實施例 37 之製程，其中該第二二異氰酸酯包含或由 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯組成。

39. 如實施例 26 至 36 中任一項之製程，其中該第二二異氰酸酯組分包含或由脂族二異氰酸酯組成。

40. 如實施例 39 之製程，其中該第二二異氰酸酯組分包含或由 HDI 組成。

41. 如實施例 26 至 40 中任一項之製程，其中該第二聚碳酸酯多元醇係選自 HDO-碳酸酯、BDO-碳酸酯、3-MPD-碳酸酯、或其混合物。

42. 如實施例 26 至 40 中任一項之製程，其中該聚己內酯多元醇包含可與雙官能引發劑反應之 ϵ -己內酯。

43. 如實施例 42 之製程，其中該雙官能引發劑係選自二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、聚(四亞甲基醚二醇)或其混合物。

44. 如實施例 26 至 43 中任一項之製程，其中該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物含有 70 重量%至 85 重量%或 75 重量%至 85 重量%或 80 重量%至 85 重量%之該第一聚碳酸酯多元醇組分。

45. 如實施例 26 至 44 中任一項之製程，其中該羥基封端之擴鏈劑組分及該第一二異氰酸酯組分之組合重量構成該熱塑性聚胺甲酸酯組成物之硬鏈段，且其中該熱塑性聚胺甲酸酯組成物具有 15 重量%至 30 重量%或 20 重量%至 25 重量%之硬鏈段含量。

46. 如實施例 26 至 45 中任一項之製程，其中該異氰酸酯官能預聚物交聯劑包含 65 重量%至 80 重量%或 70 重量%至 80 重量%之該第二聚碳酸酯多元醇與 20 重量%至 35 重量%或 20 重量%至 30 重量%之該第二二異氰酸酯組分之反應產物。

47. 如實施例 26 至 46 中任一項之製程，其中該熔融紡絲纖維包含 85%至 90%之 TPU 及 10%至 15%之該預聚物。

48. 如實施例 26 至 47 中任一項之製程，其中該熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯纖維藉由氣體滲透層析所測量之重量平均分子量為 100,000 道耳頓至 300,000 道耳頓。

【0006】下文更詳細地描述此等各種實施例。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0007】下面將通過以下非限制性說明來描述本發明之特徵及實施例。

【0008】所揭示之技術包括熔融紡絲纖維，其包含反應性熱塑性聚胺甲酸酯(「TPU」)組成物及異氰酸酯官能交聯劑。可用於製造本發明之熔融紡絲纖維之反應性

TPU 組成物係多元醇組分、羥基封端之擴鏈劑組分、及二異氰酸酯組分之反應產物。異氰酸酯官能交聯劑係多元醇與過量異氰酸酯之反應產物。下文更詳細地描述此等組分中之各者。

【0009】如本文所用，重量平均分子量(M_w)係藉由使用聚苯乙烯標準之凝膠滲透層析測量，且數目平均分子量(M_n)係藉由端基分析測量。

熱塑性聚胺甲酸酯組成物

【0010】可用於製造本發明之熔融紡絲纖維之反應性TPU 組成物包括多元醇組分，其亦可描述為羥基封端之中間物。在本發明中，多元醇組分包含或由聚碳酸酯多元醇組成。

【0011】適合的羥基封端之聚碳酸酯包括藉由使二醇與碳酸酯反應而製備的彼等者。美國專利第 4,131,731 號特此以引用之方式併入羥基封端之聚碳酸酯及其製備的揭露內容。此類聚碳酸酯係線性的且具有末端羥基，基本上排除了其他末端基團。基本反應物為二醇及碳酸酯。適合的二醇係選自含有 4 至 40 個及或甚至 4 至 12 個碳原子之環脂族及脂族二醇，以及每分子含有 2 至 20 個烷氧基之聚氧化烯二醇，其中每個烷氧基含有 2 至 4 個碳原子。適合的二醇包括含有 4 至 12 個碳原子之脂族二醇，諸如 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、1,10-癸二醇、氫化二亞油基二醇、氫化二油基二醇、3-甲基-1,5-戊二醇；及環脂族二醇，諸如 1,3-環己烷二醇、1,4-二羥甲

基環己烷、1,4-環己烷二醇-、1,3-二羥甲基環己烷-、1,4-內亞甲基-2-羥基-5-羥甲基環己烷、及聚烷二醇。用於反應中之二醇可為單一二醇或二醇混合物，視成品中所需之性質而定。羥基封端之聚碳酸酯中間物通常為此項技術及文獻中已知的彼等者。適合的碳酸酯係選自由 5 至 7 個成員環組成的碳酸烷二酯。適用於本文中之碳酸酯包括碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸 1,2-丙二酯、碳酸 1,2-丁二酯、碳酸 2,3-丁二酯、碳酸 1,2-乙二酯、碳酸 1,3-戊二酯、碳酸 1,4-戊二酯、碳酸 2,3-戊二酯、及碳酸 2,4-戊二酯。此外，本文中適合的係碳酸二烷酯、環脂族碳酸酯、及碳酸二芳酯。碳酸二烷酯在各烷基中可含有 2 至 5 個碳原子，且其特定實例為碳酸二乙酯及碳酸二丙酯。環脂族碳酸酯，尤其二環脂族碳酸酯，在各環狀結構中可含有 4 至 7 個碳原子，且可存在一或兩個此類結構。當一個基團為環脂族時，另一個可為烷基或芳基。另一方面，若一個基團為芳基，則另一個可為烷基或環脂族。各芳基中可含有 6 至 20 個碳原子的適合的碳酸二芳酯之實例為碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、及碳酸二萘酯。

【0012】在一個實施例中，TPU 組成物中之多元醇組分包含或由含有 $-R-O-C(=O)-O-$ 重複單元之聚碳酸酯多元醇組成，其中 R 含有 4 至 6 個碳原子。在一些實施例中，聚碳酸酯多元醇組分可選自 2-甲基戊二醇(MPD)碳酸鹽、丁二醇(BDO)碳酸酯、二乙二醇(DEG)碳酸酯、己二醇(HDO)碳酸酯、或其混合物。在一個實施例中，多元醇組分包含聚碳酸酯多元醇之混合物。

【0013】在一些實施例中，TPU 組成物中之多元醇組分可含有一或多種共聚多元醇，諸如聚酯、聚醚、聚矽氧烷多元醇、或其組合。然而，在一個實施例中，多元醇組分含有至少 60 重量 % 之聚碳酸酯多元醇。在一些實施例中，多元醇組分含有至少 70%、至少 80%、至少 90%、或甚至 100% 聚碳酸酯多元醇。

【0014】在一個實施例中，多元醇組分可包括聚酯多元醇。可用於本發明之聚酯多元醇可藉由(1)一或多種二醇與一或多種二羧酸或酸酐之酯化反應或(2)轉酯化反應，亦即一或多種二醇與二羧酸酯之反應來製備。通常超過一莫耳的二醇與酸之莫耳比係較佳的，以便獲得具有大量末端羥基之線性鏈。適合的聚酯中間物亦包括各種內酯，諸如聚己內酯，通常由 ϵ -己內酯及雙官能引發劑，諸如二乙二醇製成。所需聚酯之二羧酸可為脂族、環脂族、芳族、或其組合。在一些實施例中，可單獨或以混合物形式使用之二羧酸一般具有 4 至 15 個碳原子且包括：丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、環己烷二羧酸、及其類似物。亦可使用上述二羧酸之酸酐，諸如鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、或其類似物。反應形成所需聚酯中間物之二醇可為脂族、芳族、或其組合，包含上文擴鏈劑部分中所述之二醇中之任一者，且具有總共 2 至 20 個或 2 至 12 個碳原子。適合的實例包括乙二醇、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、及其混合物。

【0015】聚酯多元醇組分亦可包含一或多種聚己內酯聚酯多元醇。可用於本文所述之技術之聚己內酯聚酯多元醇包括衍生自己內酯單體之聚酯二醇。聚己內酯聚酯多元醇由一級羥基封端。適合的聚己內酯聚酯多元醇可由 ϵ -己內酯及雙官能引發劑，諸如二乙二醇、1,4-丁二醇、或本文所列出之其他二醇(glycols)及/或二醇(diols)中之任一者製成。在一些實施例中，聚己內酯聚酯多元醇為衍生自己內酯單體之線性聚酯二醇。

【0016】有用的實例包括 CAPA™ 2202A，一種 2,000 數目平均分子量(Mn)線性聚酯二醇，及 CAPA™ 2302A，一種 3,000 Mn 線性聚酯二醇，該兩者可購自 Perstorp Polyols Inc。這些材料亦可描述為 2-氧雜環庚酮及 1,4-丁二醇之聚合物。

【0017】聚己內酯聚酯多元醇可由 2-氧雜環庚酮及二醇製備，其中二醇可為 1,4-丁二醇、二乙二醇、單乙二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、或其任何組合。在一些實施例中，用於製備聚己內酯聚酯多元醇之二醇係線性的。在一些實施例中，聚己內酯聚酯多元醇係由 1,4-丁二醇製備。在一些實施例中，聚己內酯聚酯多元醇之數目平均分子量為 500 至 10,000、或 500 至 5,000、或 1,000 或甚至 2,000 至 4,000 或甚至 3,000。

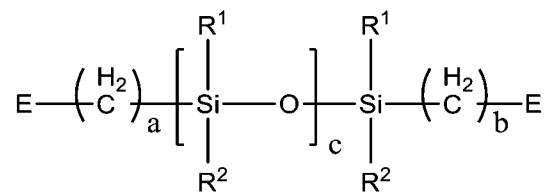
【0018】在一個實施例中，多元醇組分可包括聚醚多元醇。適合的聚醚多元醇中間物包括衍生自總共具有 2

至 15 個碳原子之二醇或多元醇之聚醚多元醇，在一些實施例中，烷基二醇或二醇與包含具有 2 至 6 個碳原子之環氧烷之醚反應，通常是環氧乙烷或環氧丙烷或其混合物。舉例而言，羥基官能聚醚可藉由首先使丙二醇與環氧丙烷反應，隨後與環氧乙烷進行後續反應來製備。由環氧乙烷產生的一級羥基比二級羥基更具反應性且因此為較佳的。可用的商業聚醚多元醇包括包含與乙二醇反應的環氧乙烷的聚(乙二醇)、包含與丙二醇反應的環氧丙烷的聚(丙二醇)、包含與四氫呋喃反應的水的聚(四亞甲基醚二醇)，其亦可描述為聚合的四氫呋喃，通常稱為 PTMEG。在一些實施例中，聚醚中間物包括 PTMEG。適合的聚醚多元醇亦包括環氧烷之聚醯胺加合物，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合物、包含二乙烯三胺與環氧丙烷之反應產物的二乙烯三胺加合物、及類似聚醯胺型聚醚多元醇。共聚醚亦可用於所描述之組成物中。典型的共聚醚包括 THF 與環氧乙烷或 THF 與環氧丙烷之反應產物。此等可購自 BASF，如 PolyTHF® B，一種嵌段共聚物，以及 PolyTHF® R，一種無規共聚物。各種聚醚中間物通常具有藉由末端官能團分析所判定之數目平均分子量 (M_n)，其平均分子量大於約 700，諸如約 700 至約 10,000、約 1,000 至約 5,000、或約 1,000 至約 2,500。在一些實施例中，聚醚中間物包括兩種或更多種不同分子量聚醚之摻合物，諸如 2,000 M_n 及 1,000 M_n PTMEG 之摻合物。

【0019】在一個實施例中，多元醇組分可包括包含聚矽氧烷多元醇。適合的聚矽氧烷多元醇包括 α - ω -羥基或胺或羧酸或硫醇或環氧基封端之聚矽氧烷。實例包括用羥基或胺或羧酸或硫醇或環氧基封端之聚(二甲基矽氧烷)。在一些實施例中，聚矽氧烷多元醇為羥基封端之聚矽氧烷。在一些實施例中，聚矽氧烷多元醇之數目平均分子量在 300 至 5,000、或 400 至 3,000 範圍內。

【0020】聚矽氧烷多元醇可藉由聚矽氧烷氫化物與脂族多元醇或聚氧化烯醇之間的脫氫反應而獲得，以將醇羥基引入聚矽氧烷主鏈上。

【0021】在某些實施例中，聚矽氧烷可由一或多種具有下式之化合物表示：



【0022】其中：各 R¹ 及 R² 獨立地為 1 至 4 個碳原子的烷基、苯甲基、或苯基；各 E 為 OH 或 NHR³，其中 R³ 為氫、1 至 6 個碳原子的烷基、或 5 至 8 個碳原子的環烷基；a 及 b 各自獨立地為 2 至 8 之整數；c 為 3 至 50 之整數。在含胺基之聚矽氧烷中，E 基團中之至少一者為 NHR³。在含羥基之聚矽氧烷中，E 基團中之至少一者為 OH。在一些實施例中，R¹ 及 R² 均為甲基。

【0023】適合的實例包括 α , ω -羥丙基封端之聚(二甲基矽氧烷)及 α , ω -胺基丙基封端之聚(二甲基矽氧烷)，其皆為市售材料。其他實例包括聚(二甲基矽氧烷)材料與聚(環氧烷)之共聚物。

【0024】當存在時，多元醇組分可包括聚(乙二醇)、聚(四亞甲基醚二醇)、聚(環氧丙烷)、環氧乙烷封端之聚(丙二醇)、聚(己二酸丁二酯)、聚(己二酸乙二酯)、聚(己二酸己二酯)、聚(己二酸丁二酯-共-己二酯)、聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二酯)、聚己內酯二醇、聚(碳酸己二酯)二醇、聚(碳酸戊二酯)二醇、聚(碳酸丙二酯)二醇、基於二聚脂肪酸之聚酯多元醇、基於植物油之多元醇、或其任何組合。

【0025】可用於製備適合的聚酯多元醇之二聚脂肪酸的實例包括可購自 Croda 之 Priplast™ 聚酯二醇/多元醇及可購自 Oleon 之 Radia® 聚酯二醇。

【0026】在本發明之一個實施例中，形成本文所用之 TPU 組成物的反應混合物包括約 70 重量%至約 85 重量%之多元醇組分，例如約 80 重量%至約 85 重量%。

擴鏈劑組分

【0027】本文所描述之 TPU 組成物係使用擴鏈劑組分製成。適合的擴鏈劑包括二醇、二胺、及其組合。

【0028】適合的擴鏈劑包括相對較小的多羥基化合物，例如具有 2 至 20 個、或 2 至 12 個、或 2 至 10 個碳原子的低碳脂族或短鏈二醇。適合的實例包括乙二醇、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-環己烷二甲醇(CHDM)、2,2-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]丙烷(HEPP)、1,4-雙(β-羥基乙氧基)苯(HQEE)、六亞甲基二醇、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、六亞甲基二胺及羥乙基間苯二酚(HER)、及其類似物，以及其混合物。在一個實施例中，擴鏈劑包含或由1,4-雙(β -羥乙氧基)苯(HQEE)組成。在另一實施例中，擴鏈劑包含或由1,3-丙二醇組成。

異氰酸酯組分

【0029】本發明之TPU係使用異氰酸酯組分製成。異氰酸酯組分可包含一或多種聚異氰酸酯，或更特定言之，一或多種二異氰酸酯。適合的聚異氰酸酯包括芳族二異氰酸酯、脂族二異氰酸酯、或其組合。在一些實施例中，聚異氰酸酯組分包括一或多種芳族二異氰酸酯。在一些實施例中，聚異氰酸酯組分基本上不含或甚至完全不含脂族二異氰酸酯。在其他實施例中，聚異氰酸酯組分包括一或多種脂族二異氰酸酯。在一些實施例中，聚異氰酸酯組分基本上不含或甚至完全不含芳族二異氰酸酯。在一些實施例中，脂族及芳族二異氰酸酯之混合物可能係有用的。

【0030】有用的聚異氰酸酯之實例包括芳族二異氰酸酯，諸如4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)(MDI)、3,3'-二甲基-4,4'-亞聯苯二異氰酸酯(TODI)、1,5-萘二異氰酸酯(NDI)、間二甲苯二異氰酸酯(XDI)、亞苯基-1,4-二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、及甲苯二異氰酸酯(TDI)；以及脂族二異氰酸酯，諸如1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、1,4-環己基二異氰酸酯(CHDI)、癸烷-1,10-二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸

酯 (LDI)、1,4-丁烷二異氰酸酯 (BDI)、異佛爾酮二異氰酸酯 (PDI)、及二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯 (H12MDI)。此等二異氰酸酯之異構體亦可能係有用的。可使用兩種或更多種聚異氰酸酯之混合物。在一些實施例中，異氰酸酯組分包含或由芳族二異氰酸酯組成。在一些實施例中，異氰酸酯組分包含或由 MDI 組成。

【0031】TPU 組成物中之二異氰酸酯組分及擴鏈劑組分之組合重量百分比稱為「硬鏈段含量」。在本發明之一個實施例中，可用於本發明之 TPU 組成物包含 15 重量%至 50 重量%或甚至 20 重量%至 35 重量%之硬鏈段。

【0032】可選地，一或多種聚合催化劑可在 TPU 之聚合反應期間存在。一般而言，任何習知催化劑可用以使二異氰酸酯與多元醇中間物或擴鏈劑反應。尤其加速二異氰酸酯之 NCO 基團與多元醇及擴鏈劑之羥基之間的反應的適合之催化劑之實例係先前技術中已知的習知三級胺，例如三乙胺、二甲基環己胺、N-甲基嗎啉、N,N'-二甲基哌啶、2-(二甲胺基乙氧基)乙醇、二氮雜雙環[2.2.2]辛烷及其類似物，以及尤其有機金屬化合物，諸如鈦酸酯、鐵化合物(例如乙醯丙酮鐵)、錫化合物(例如二乙酸亞錫、辛酸亞錫、二月桂酸亞錫)、鉍化合物(例如三新癸酸鉍)、或脂族羧酸之二烷基錫鹽(例如二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫)、或其類似物。催化劑之通常用量為每 100 重量份多元醇組分 0.001 至 0.1 重量份。在一些實施例中，形成本發明之 TPU 的反應實質上不含或完全不含催化劑。

【0033】本發明中使用之反應性 TPU 組成物可經由「一次性」製程製成，其中所有組分同時或基本上同時添加至加熱擠製機且反應以形成 TPU。二異氰酸酯與羥基封端之中間物及擴鏈劑之總當量的當量比通常為約 0.95 至約 1.10，例如約 0.97 至約 1.03，或甚至約 0.98 至約 1.0。在一個實施例中，當量比可小於 1.0，使得 TPU 具有末端羥基，以在纖維紡絲製程期間增強與交聯劑的反應。TPU 之重量平均分子量 (MW) 通常為約 25,000 至約 300,000，例如約 50,000 至約 200,000，甚至進一步例如約 75,000 至約 150,000。

【0034】在另一實施例中，可使用預聚物製程製備 TPU。在預聚物製程中，羥基封端之中間物與一般當量過量的一或多種二異氰酸酯反應，形成其中具有游離或未反應的異氰酸酯的預聚物溶液。隨後，如本文所述，以通常等於異氰酸酯端基以及任何游離或未反應的二異氰酸酯化合物的當量添加擴鏈劑。因此，總二異氰酸酯與羥基封端之中間物及擴鏈劑之總當量的總當量比為約 0.95 至約 1.10，例如約 0.97 至約 1.03，或甚至約 0.98 至約 1.0。在一個實施例中，當量比可小於 1.0，使得 TPU 具有末端羥基，以在纖維紡絲製程期間增強與交聯劑的反應。通常，預聚物製程可在任何習知裝置(諸如擠製機)中進行。

【0035】可選的添加劑組分可在聚合反應期間存在，及/或併入上述 TPU 彈性體中，以改良加工及其他性質。此等添加劑包括但不限於抗氧化劑、有機亞磷酸

酯、磷及亞磷酸二酯、受阻胺、有機胺、有機硫化合物、內酯及脛胺化合物、殺生物劑、殺真菌劑、抗微生物劑、相容劑、電耗散或抗靜電添加劑、填充劑及強化劑(諸如二氧化鈦、氧化鋁、黏土及碳黑)、阻燃劑(諸如磷酸鹽、鹵化材料及烷基苯磺酸金屬鹽)、衝擊改質劑(諸如甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(「MBS」)及甲基丙烯酸甲酯丙烯酸丁酯(「MBA」))、脫模劑(諸如蠟、脂肪及油)、顏料及著色劑、塑化劑、聚合物、流變改質劑(諸如單胺、聚醯胺蠟、聚矽氧及聚矽氧烷)、助滑添加劑(諸如石蠟、烴聚烯烴及/或氟化聚烯烴)、及 UV 穩定劑，其可為受阻胺光穩定劑(HALS)及/或 UV 光吸收劑(UVA)類型。其他添加劑可用以增強 TPU 組成物或摻合產物之效能。上文所描述之所有添加劑可以此等物質之慣用有效量使用。

【0036】此等額外添加劑可併入製備 TPU 樹脂之組分或反應混合物中，或在製造 TPU 樹脂之後。在另一製程中，所有材料可與 TPU 樹脂混合且接著熔化，或其可直接併入 TPU 樹脂之熔體中。

異氰酸酯官能預聚物交聯劑

【0037】上述之反應性 TPU 組成物與異氰酸酯官能預聚物交聯劑組合以製造本發明之熔融紡絲纖維。預聚物交聯劑係包含或由第二聚碳酸酯多元醇或聚己內酯多元醇組成的羥基封端之多元醇與過量二異氰酸酯的反應產物。可用於形成異氰酸酯官能預聚物交聯劑之聚碳酸酯多元醇或聚己內酯多元醇可選自本文關於 TPU 組成物所

描述之彼等者。舉例而言，聚己內酯多元醇 ϵ -己內酯可與雙官能引發劑，諸如二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、PTMEG 或此項技術中已知之其他二醇及/或二醇中之任一者反應。可用於製備異氰酸酯官能預聚物交聯劑之二異氰酸酯亦可選自本文關於 TPU 組成物所描述之彼等者。預聚物交聯劑具有大於 1.0 之異氰酸酯官能度，例如約 1.5 至 2.5，進一步例如約 1.8 至 2.2。異氰酸酯官能預聚物交聯劑可使用如本文所述之預聚物製程製備，其中羥基封端之中間物與當量過量的一或多種二異氰酸酯反應以形成具有游離或未反應之異氰酸酯之預聚物溶液。

熱塑性聚胺甲酸酯纖維

【0038】本發明之熱塑性聚胺甲酸酯纖維包含約 80 重量%至約 95 重量%，或甚至約 85 重量%至 90 重量%之本文所述之反應性 TPU，及約 5 重量%至約 20 重量%，或甚至約 10 重量%至約 15 重量%之異氰酸酯官能預聚物交聯劑。所用交聯劑的百分比係以 TPU 及交聯劑之總重量計的重量百分比。

【0039】熔融紡絲 TPU 纖維係藉由在擠製機中熔融 TPU 組成物且添加交聯劑至熔融的 TPU 中製成。將具有交聯劑之 TPU 熔體進料至紡嘴。熔體離開紡嘴以形成纖維，且纖維被冷卻且捲繞至筒管上。該製程包括以下步驟：(1)製備反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物，其係以下之反應產物：(a)多元醇組分，其中該多元醇組分包含或由第一聚碳酸酯多元醇組成；(b)擴鏈劑組分；及

(c)二異氰酸酯；(2)使該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物乾燥；(3)在擠製機中熔融該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物；(4)將異氰酸酯官能預聚物添加至該擠製機中；(5)在該擠製機中混合該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物及該異氰酸酯官能預聚物，以形成交聯熱塑性聚胺甲酸酯聚合物；(6)將該交聯熱塑性聚胺甲酸酯聚合物進料到至少一個紡嘴，以產生熔融紡絲纖維；(7)使該熔融紡絲纖維冷卻；(8)可選地，施加油劑；及(9)將該熔融紡絲纖維捲繞至筒管芯上。下文更詳細地描述此製程之步驟。

【0040】熔融紡絲製程在將預形成之反應性 TPU 聚合物進料至擠製機中開始。反應性 TPU 在擠製機中熔融，且交聯劑在 TPU 熔體離開擠製機的位置附近或在 TPU 熔體離開擠製機後連續向下游添加。若交聯劑在熔體離開擠製機之後添加，則交聯劑需要使用靜態或動態混合器與 TPU 熔體混合，以確保交聯劑在 TPU 聚合物熔體中適當地結合。在離開擠製機及混合器之後，將具有交聯劑之熔融的 TPU 聚物流入歧管中。歧管將熔體流分成不同料流，其中各料流被進料至複數個紡嘴。通常，自歧管流出之各不同料流均有熔體泵，各熔融泵為若干紡嘴供料。紡嘴將具有一小孔，熔體被迫通過該小孔且以纖維形式離開紡嘴。紡嘴中之孔之尺寸將取決於纖維之所需尺寸(丹尼)。纖維在離開紡嘴時被拉長或拉伸，且在捲繞至筒管上之前被冷卻。藉由以比離開紡嘴的纖維更高的速度捲繞筒管來拉伸纖維。對於熔融紡絲 TPU 纖

維，筒管捲繞的速率通常大於纖維離開紡嘴的速度，例如，在一些實施例中，是纖維離開紡嘴的速度的 4 至 8 倍，但根據特定的設備，可捲繞得更慢或更快。典型的筒管捲繞速度可自每分鐘 100 至 3000 公尺變化，但對於 TPU 熔融紡絲纖維，更典型的速度為每分鐘 300 至 1200 公尺。油劑，諸如聚矽氧油，通常在冷卻之後且恰好在捲繞入筒管之前添加至纖維之表面。

【0041】熔融紡紗製程之重要態樣為 TPU 聚合物熔體與交聯劑之混合。適當的均勻混合對於達成均勻纖維性質且達成長運行時間而不經歷纖維斷裂非常重要。TPU 熔體與交聯劑之混合應為一種達成柱塞流之方法，亦即先入先出。可使用動態混合器或靜態混合器來達成適當混合。舉例而言，可使用具有進料螺桿及混合銷之動態混合器。美國專利 6,709,147 描述此種混合器且具有可旋轉之混合銷。

【0042】在纖維紡絲製程期間，TPU 與預聚物交聯劑反應，使得纖維形式之 TPU 的重量平均分子量(MW)為約 50,000 道耳頓至約 400,000 道耳頓，較佳約 100,000 道耳頓至約 300,000 道耳頓。在纖維紡絲過程中，TPU 與預聚物交聯劑在 TPU 離開紡嘴處的反應應高於 20%、較佳約 30%至約 60%，且更佳約 40%至約 50%。TPU 聚合物與交聯劑之間典型的先前技術 TPU 熔融紡絲反應低於 20%且通常為約 10-15%反應。反應係藉由 NCO 基團消失而判定。本發明之較高%反應改善熔體強度，從而允許更高的紡絲溫度，改善 TPU 之可紡絲性。纖維通常在烘箱中在筒管上熟化，直至分子量趨於平穩。

【0043】熔融紡絲 TPU 纖維可以各種丹尼製成。術語「丹尼(denier)」定義為 9000 公尺纖維、長絲或紗線之質量(以公克為單位)。其描述纖維、長絲或紗線之線性密度、每單位長度之質量，且根據 ASTM D1577，選項 B 進行測量。典型的熔融紡絲 TPU 纖維以小於 1080 之丹尼尺寸製成，例如 10 至 240 丹尼，或甚至 20、40、70 及 140 丹尼。

【0044】根據本發明製造之熔融紡絲纖維具有先前技術 TPU 纖維所未展現的獨特物理性質。在一些實施例中，本發明之纖維展現出獨特的彈性性質及耐化學品性。

織物

【0045】本發明之 TPU 纖維藉由針織或梭織纖維與天然或合成發其他纖維組合，以製造可用於各種物品中之織物。期望將此類織物染成各種顏色。

【0046】本發明之熔融紡絲 TPU 纖維可與其他纖維(諸如不同 TPU 纖維、棉、耐綸或聚酯)組合以製造各種最終用途物品，包括服裝。

【0047】舉例而言，根據本發明之織物可將本發明之熔融紡絲 TPU 纖維與不同的 TPU 纖維或不由 TPU 製成且彈性低於本發明之 TPU 纖維的紗線(在本文中亦稱為「硬紗線」)組合。硬紗線可包括例如不同的 TPU 纖維、聚酯、耐綸、棉、羊毛、丙烯酸、聚丙烯、或黏液嫻縈。在一個實施例中，硬紗線具有 10%至 200%、例如 10%至 75%、或甚至 10%至 50%、或甚至 10%至 30%

之極限伸長率，且本發明之熔融紡絲 TPU 纖維具有至少 300%之極限伸長率，例如 300%至 650%之極限伸長率。各纖維組分可以 1-99 重量 %之量包括在組成物中。最終用途應用中熔融紡絲 TPU 纖維的重量百分比 %可取決於所需彈性而變化。舉例而言，梭織織物具有 1-8 wt.%，內衣具有 2-5 wt.%，泳衣及運動服具有 8-30 wt.%，基礎服裝具有 10-45 wt.%，且醫療軟管具有 35-60 wt.%之熔融紡絲 TPU 纖維，其餘量為硬質非彈性纖維。用此等兩種纖維材料製成之織物可藉由各種製程建構，包括但不限於圓編、經編、梭織、編織、非織物或其組合。在一個實施例中，由本發明之纖維製成的織物可具有超過 50%或甚至超過 100%的拉伸，其係藉由 ASTM D4964 測量。

【0048】在本申請案及以下實例中，提及以下性質以及用於測量此類性質之方法：

- 製備膜之拉伸強度係根據 ASTM D412 測量
- 製備膜之拉伸永久變形係根據 ASTM D412 測量
- 丹尼為線性密度之量度，且根據 ASTM D1577，選項 B 測量；
- 彈性長絲之韌性，亦即藉由丹尼正規化之拉伸強度的，亦根據 ASTM D2653 測量及報告；
- 彈性長絲之極限伸長率，亦即斷裂伸長率，亦根據 ASTM D2653 測量及報告；
- 彈性長絲之遲滯如前文所提及在各自的伸長率下定義及計算，且根據 ASTM D2731 報告；

- 對於類似聚酯之沒有彈性的硬紗線，測量韌性及伸長率，且使用 ASTM D2256 標準；
- 比較實例及發明實例之油酸耐化學性係根據 ASTM D543-20 測量及報告

【0049】藉由參考以下實例將更好地理解本發明。

實 例

【0050】表 1 列出了所製備的用於在本發明中首先製備膜以評估耐化學性的 TPU 組成物。

實例	多元醇	Mn	擴鏈劑	二異氰酸酯
A	HDO/BDO 己二酸酯	2500	BDO	MDI
B	PTMEG	1000	HQEE	MDI
C	PTMEG/己內酯	1550	BDO	MDI
D	聚碳酸酯(6 碳)	2000	BDO	MDI
E	PTMEG/聚碳酸酯(6 碳)	1800/2000	BDO	MDI
F	聚碳酸酯(6 碳)	2000	HQEE	MDI
G	聚碳酸酯	2000	HQEE	MDI
H	聚碳酸酯	2000	HQEE	MDI
I	聚碳酸酯(6 碳)	1000	HQEE	MDI
J	聚碳酸酯(6 碳)	2000	HQEE	MDI
K	聚碳酸酯(6 碳支鏈)	3000	HQEE	MDI
L	多元醇 Mn=2000，70%及多元醇 Mn=3000，30%之混合物	2000/3000	HQEE	MDI
M	多元醇 Mn=2000，50%及多元醇 Mn=3000，50%之混合物	2000/3000	HQEE	MDI
N	聚碳酸酯(4 碳)	2000	HQEE	MDI
O	聚碳酸酯(4 碳)	2000	HQEE	MDI
P	聚碳酸酯(6 碳)	2000	PDO	MDI
Q	聚碳酸酯(6 碳)	2000	PDO	MDI
R	聚碳酸酯(6 碳)	2000	PDO	MDI

【0051】在離開擠製機時，根據 ASTM D543-20 對表 1 中的 TPU 候選物進行化學(油酸)暴露，且選擇拉伸強度下降最低之實例進行纖維紡絲。表 2 比較自表 1 製備之實例的耐油酸性。

表 2

	對照		耐化學性		變化%		拉伸永久變形
實例	應力	應變	應力	應變	應力	應變	%
	psi	%	psi	%			
	平均值	平均值	平均值	平均值			
A	7058	827	195	116	-97.2	-85.9	0
B			凝膠 ¹				
C			凝膠 ¹				
D	8754	359	4524	214	-48.3	-40.5	12.1
E ²							
F	5088	474	3490	603	-31.4	27.2	0.4
G	4534	429	4513	621	-0.5	44.8	0.4
H	4502	359	4524	497	0.5	38.2	2.4
I	4504	437	3161	646	-29.8	48.0	2.4
J	4502	359	4524	497	0.5	38.2	2.4
K	3152	530	3249	768	3.1	44.9	1.4
L	4294	398	4646	575	8.2	44.3	0.4
M	3631	477	3945	593	8.7	24.3	0.4
N	4965	367	5685	516	14	41	6.3
O	4452	467	4964	639	11	37	7.4
P	4795	383	5516	704	15	84	0.4
Q	6991	519	4535	889	-35	71	0.4
R	4828	411	3707	919	-23	123	0.4

¹ 凝膠=標記為「凝膠」之實例變成完全凝膠，不適合於測試任何物理性質，意味著由於塑化而對油酸的耐受性非常差。

² 未測試

【0052】由於表 2 中最高的油酸耐受性及最低的拉伸永久變形損失，因此選擇實例 G、H、L 及 R 進行纖維紡絲。實例 M 至 T 亦提供耐化學性，然而為了在纖維紡絲期間易於加工，選擇實例 G 及 H。

【0053】對於纖維紡絲，將表 3 中相應列出的 10 重量 % 的預聚物交聯劑與 TPU 聚合物熔體在動態混合器中混合 (90 wt% TPU 聚合物熔體 / 10 wt% 交聯劑)，且隨後經由歧管泵送至紡嘴。藉由空氣冷卻紡嘴噴出之聚合物料流，施加矽油劑，且將所形成之纖維捲繞至筒管中。在測試纖維的物理性質之前，將筒管上的纖維在 80℃ 下熱熟化 24 小時。表 3 概述用於製造纖維之 TPU 及交聯劑組合。

表 3

纖維實例	TPU 實例	交聯劑類型
1	A	PTMEG+MDI 預聚物，可用異氰酸酯 6.6%
2	B	PTMEG+MDI 預聚物，可用異氰酸酯 6.6%
3	C	PTMEG+MDI 預聚物，可用異氰酸酯 6.6%
4	H	無
5	H	NPG 己二酸酯+ MDI 預聚物，可用異氰酸酯 6.6%
6	H	聚己內酯 MDI 預聚物，可用異氰酸酯 6.8%
7	H	聚碳酸酯 MDI 預聚物，可用異氰酸酯 10%
8	H	聚碳酸酯 MDI 預聚物，可用異氰酸酯 6.6%
9	G	無
10	G	NPG 己二酸酯+ MDI 預聚物，可用異氰酸酯 6.6%
11	G	聚己內酯 MDI 預聚物，可用異氰酸酯 6.8%
12	G	聚碳酸酯 MDI 預聚物，可用異氰酸酯 10%
13	G	聚碳酸酯 MDI 預聚物，可用異氰酸酯 6.6%
14	R	無
15	R	NPG 己二酸酯+ MDI 預聚物，可用異氰酸酯 6.6%

【0054】表 4 及表 5 中之資料說明，用基於聚碳酸酯之 TPU 及基於聚碳酸酯之預聚物交聯劑以及基於聚碳酸酯之 TPU 及基於聚己內酯之預聚物交聯劑製備的纖維實例出乎意料地展示化學暴露後之最佳效能。

表 4

纖維實例	對照		油酸暴露之後的值		變化%	
	韌性	斷裂伸長率	韌性	斷裂伸長率	負載	伸長率
	公克力/丹尼	%	公克力/丹尼	%		
1	1.4	555	0.3	573	-79	3
2	在油酸中完全塑化					
3	在油酸中完全塑化					
4	1.3	392	1.2	460	-8	17
5	1.1	368	0.9	418	-19	14
6	1.0	424	0.8	586	-23	38
7	1.2	449	0.9	516	-26	15
8	1.0	407	0.7	595	-24	46
9	1.5	290	1.3	446	-14	54
10	1.2	314	0.9	399	-22	27
11	1.0	337	0.8	554	-19	64
12	0.9	267	0.8	405	-7	52
13	0.9	396	0.8	510	-7	29
14	1.2	366	1.1	514	-7	40
15	1.2	378	0.8	488	-35	29

表 5

纖維實例	永久變形-對照(%)		化學暴露後的永久變形(%)		第 5 個循環後之遲滯	
	負載循環	未負載循環	負載循環	未負載循環	對照	油酸暴露
4	50	83	45	52	33	8
5	40	58	46	68	18	23
6	32	41	37	48	9	11
7	31	39	32	41	8	10
8	27	37	33	44	10	11
9	樣本失敗	樣本失敗	43	56	樣本失敗	13
10	41	58	40	58	17	18
11	24	31	29	37	7	8
12	28	42	33	45	14	13
13	25	33	28	35	8	8
14	34	51	37	48	16	11
15	28	42	44	60	14	16

【0055】上文所提及之文件中之各者以引用之方式併入本文中，包括主張優先權之任何先前申請案，無論上文是否具體列出。提及任何文件並非承認此類文件有資格作為先前技術或構成任何司法管轄區具有通常知識者之通常知識。除了在實例中，或無論是否以其他方式明確指示，否則此描述中所有指定材料量、反應條件、分子量、碳原子數及其類似者之數量均應理解為由詞語「約(about)」修飾。應理解，本文所闡述之上限及下限量、範圍及比率限制可獨立地組合。類似地，本發明之各要素之範圍及量可與其他要素中之任一者之範圍或量一起使用。

【0056】如本文中所使用，與「包括(including)」、「含有(containing)」或「特徵在於(characterized by)」同義的過渡術語「包含(comprising)」係包含性的或開放式的，且不排除額外的未敘述的要素或方法步驟。然而，在本文對「包含」之各敘述中，意欲該術語作為替代實施例，亦涵蓋片語「基本上由.....組成(consisting essentially of)」及「由.....組成(consisting of)」，其中「由.....組成」排除未指定之任何要素或步驟，且「基本上由.....組成」允許包括不實質上影響所考慮之組成物或方法之基本及新穎特徵的額外未引用的步驟。

【0057】雖然為了說明本發明已顯示某些代表性實施例及細節，但所屬技術領域中具有通常知識者將顯而易見，可在不脫離本發明之範疇的情況下對其進行各種改變及修改。就此而言，本發明之範疇僅受以下申請專利範圍限制。

【 符 號 說 明 】

無 。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種熔融紡絲纖維，其包含：

(a)反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物，其包含以下之反應產物：

- i. 多元醇組分，其中該多元醇組分包含第一聚碳酸酯多元醇；
- ii. 羥基封端之擴鏈劑組分；及
- iii. 第一二異氰酸酯組分；及

(b)異氰酸酯官能預聚物交聯劑，其包含第二聚碳酸酯多元醇與第二二異氰酸酯組分之反應產物，或

(c)異氰酸酯官能預聚物交聯劑，其包含聚己內酯多元醇與第二二異氰酸酯組分之反應產物。

【請求項 2】如請求項 1 之熔融紡絲纖維，其中該多元醇組分包含至少 60%之該第一聚碳酸酯多元醇。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之熔融紡絲纖維，其中該第一聚碳酸酯多元醇含有重複單元 $-R-O-C(=O)-O-$ ，其中 R 含有 4 至 6 個碳原子。

【請求項 4】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第一聚碳酸酯多元醇藉由端基分析所測量之數目平均分子量為約 1000 至 3000 道耳頓，可選地其中該第一聚碳酸酯多元醇係選自 2-MPD 碳酸酯、BDO-碳酸酯、DEG-碳酸酯、HDO-碳酸酯、或其混合物。

【請求項 5】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該多元醇組分由該第一聚碳酸酯多元醇所組成。

【請求項 6】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該擴鏈劑組分包含或由 1,4-雙(β -羥乙氧基)苯或 1,3-丙二醇所組成。

【請求項 7】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第一二異氰酸酯組分包含或由芳族二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、脂族二異氰酸酯、HDI、或其混合物所組成。

【請求項 8】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第二二異氰酸酯組分包含或由芳族二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、脂族二異氰酸酯、HDI、或其混合物所組成。

【請求項 9】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該第二聚碳酸酯多元醇係選自 HDO-碳酸酯、BDO-碳酸酯、3-MPD-碳酸酯、或其混合物。

【請求項 10】如請求項 1 至 8 中任一項之熔融紡絲纖維，其中該聚己內酯多元醇包含 ϵ -己內酯且可與雙官能引發劑反應，可選地其中該雙官能引發劑係選自二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、聚(四亞甲基醚二醇)或其混合物。

【請求項 11】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物含有 70 重量%至 85 重量%之該第一聚碳酸酯多元醇組分。

【請求項 12】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該羥基封端之擴鏈劑組分及該第一二異氰酸酯組分之組合重量構成該熱塑性聚胺甲酸酯組成物之硬鏈段，

且其中該熱塑性聚胺甲酸酯組成物具有 15 重量%至 45 重量%之硬鏈段含量。

【請求項 13】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該異氰酸酯官能預聚物交聯劑包含 65 重量%至 80 重量%之該第二聚碳酸酯多元醇與 20 重量%至 35 重量%之該第二二異氰酸酯組分之反應產物。

【請求項 14】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其包含 85%至 90%之 TPU 及 10%至 15%之該預聚物。

【請求項 15】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該熔融紡絲熱塑性聚胺甲酸酯纖維藉由氣體滲透層析所測量之重量平均分子量為 100,000 道耳頓至 300,000 道耳頓。

【請求項 16】如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維，其中該熱塑性聚胺甲酸酯纖維在暴露於根據 ASTM D543-20 所測量之油酸之後，能夠保持其根據 ASTM D2653 所測量之原始拉伸性質的至少 80%。

【請求項 17】一種織物，其包含如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維。

【請求項 18】一種製備如前述請求項中任一項之熔融紡絲纖維之方法，該方法包含以下步驟：

(1)製備反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物，其係以下之反應產物：(a)多元醇組分，其中該多元醇組分包含第一聚碳酸酯多元醇；(b)擴鏈劑組分；及(c)第一二異氰酸酯；

(2)使該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物乾燥；

(3)在擠製機中熔融該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物；

(4)將異氰酸酯官能預聚物添加至該擠製機中，其中該異氰酸酯官能預聚物包含第二聚碳酸酯多元醇或聚己內酯多元醇與第二二異氰酸酯組分之反應產物；

(5)在該擠製機中混合該反應性熱塑性聚胺甲酸酯組成物及該異氰酸酯官能預聚物，以形成交聯熱塑性聚胺甲酸酯聚合物；

(6)將該交聯熱塑性聚胺甲酸酯聚合物進料到至少一個紡嘴，以產生熔融紡絲纖維；

(7)使該熔融紡絲纖維冷卻；

(8)可選地，施加油劑；及

(9)將該熔融紡絲纖維捲繞至筒管上。