



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114230753 A

(43) 申请公布日 2022.03.25

(21) 申请号 202111503754.5

(22) 申请日 2021.12.09

(71) 申请人 烟台泰和新材料股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区黑龙江路10号

(72) 发明人 王京玉 潘靖恺 贾秋梓

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 贺小停

(51) Int. Cl.

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

D01F 6/78 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,先以聚醚多元醇作为起始剂,引发 ϵ -己内酯开环聚合成聚醚- ϵ -己内酯多元醇,后与小分子扩链剂和异氰酸酯三种原料加入到双螺杆反应挤出机中,挤出造粒制得。本发明制备出的熔纺氨纶切片兼具聚酯型和聚醚型聚氨酯的综合优势,而且反应过程均匀、可控性强,产物具有分子量高,分子量分布窄的特点,解决了聚 ϵ -己内酯多元醇和聚醚多元醇物理混配使用的相容性差、反应速率不均等问题,具有分子量高,分子量分布窄的特点,用此切片熔纺出的氨纶丝强度高、回弹性好、耐热性好。

1. 一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,其特征在于,先以聚醚多元醇作为起始剂,引发 ϵ -己内酯开环聚合成聚醚- ϵ -己内酯多元醇,然后将聚醚- ϵ -己内酯多元醇与小分子扩链剂和异氰酸酯按摩尔比1:(0.5~3.7):(1.5~5.3)进行挤出、造粒、干燥制得。

2. 根据权利要求1所述的一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,其特征在于,所述聚醚- ϵ -己内酯多元醇的数均分子量为1000~3000。

3. 根据权利要求1所述的一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,其特征在于,所述聚醚- ϵ -己内酯多元醇的制备方法,包括以下步骤:

A、将聚醚多元醇在100~150℃下真空除水、 ϵ -己内酯原料在90~110℃下真空除水,至水分含量500ppm以下;

B、将除水的聚醚多元醇、 ϵ -己内酯加入反应器中,120℃搅拌均匀,加入50~500ppm催化剂,通氮气,升温至160~190℃反应;

C、在160~190℃下反应4~24h,酸值降到1.0mgKOH/g以下,开始抽真空,使酸值进一步降低至0.5mgKOH/g以下,得到聚醚- ϵ -己内酯多元醇。

4. 根据权利要求3所述的一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,其特征在于,所述除水的聚醚多元醇、 ϵ -己内酯之间摩尔比为1:(3~18)。

5. 根据权利要求3所述的一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,其特征在于,所述聚醚多元醇包括聚四氢呋喃醚二醇、聚乙二醇、聚丙二醇中的一种。

6. 根据权利要求3所述的一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,其特征在于,所述催化剂为辛酸亚锡、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯中的一种。

7. 根据权利要求1所述的一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,其特征在于,所述小分子扩链剂为乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇中的一种。

8. 根据权利要求1所述的一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,其特征在于,所述异氰酸酯为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氨纶制备领域,具体涉及一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法。

背景技术

[0002] 氨纶作为一种高弹性纤维,具有回弹迅速、弹性回复率高、适应性强的特点,可与其他纤维结合使用,做成各类弹性布料。用这类弹性布料制成的服装穿着舒适,对身体无压迫感、束缚感,其保形性、悬垂性和抗褶皱性都较好,被广泛应用于纺织行业。

[0003] 氨纶可以通过干法纺丝和熔融纺丝来制备,其中熔纺工艺流程相对简单、设备投资小、生产效率高,尤其是无需溶剂的绿色环保特点,在当今环保、可持续发展要求不断提升的情形下,受到广泛关注。

[0004] 但熔纺工艺温度高,导致熔纺氨纶的耐热性和回弹性比干法氨纶差,限制了应用。在保持熔纺工艺对熔体流动性要求的前提下,提高熔纺氨纶切片的耐热性和机械力学性能是关键。现有的技术在熔纺氨纶切片配方中加入交联剂、纳米粉体助剂等提高熔纺氨纶的强度,但存在分散不均、品控困难的问题。

[0005] 聚 ϵ -己内酯多元醇合成的聚氨酯材料具有极好的力学强度、耐热性,目前已有科研人员采用物理混合聚 ϵ -己内酯多元醇和聚醚多元醇的方法来制备熔纺氨纶切片。比如专利申请CN109868524中先将聚 ϵ -己内酯多元醇与聚醚多元醇共混,再与异氰酸酯、扩链剂一并加入反应挤出机中制备熔纺氨纶切片。其中聚 ϵ -己内酯多元醇组分主要提高熔纺氨纶的强度、耐热性,而聚醚多元醇组分降低维卡软化点,提供加工流动性,制备出的产品兼具聚酯型和聚醚型聚氨酯优点,指标接近干纺氨纶。但不同分子量的聚醚多元醇和聚 ϵ -己内酯多元醇简单混配时相容性差,与异氰酸酯反应速率不同,不能保证反应体系均匀性、可控性,容易引起分子量分布宽,导致力学强度、耐热性、回弹性下降,不利于产品品控。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,以克服现有技术存在的缺陷,本发明可以用于制备强度高、耐热性好、分子量分布窄的熔纺氨纶丝。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,先以聚醚多元醇作为起始剂,引发 ϵ -己内酯开环聚合成聚醚- ϵ -己内酯多元醇,然后将聚醚- ϵ -己内酯多元醇与小分子扩链剂和异氰酸酯按摩尔比1:(0.5~3.7):(1.5~5.3)进行挤出、造粒、干燥制得。

[0009] 进一步地,所述聚醚- ϵ -己内酯多元醇的数均分子量为1000~3000。

[0010] 进一步地,所述聚醚- ϵ -己内酯多元醇的制备方法,包括以下步骤:

[0011] A、将聚醚多元醇在100~150℃下真空除水、 ϵ -己内酯原料在90~110℃下真空除水,至水分含量500ppm以下;

[0012] B、将除水的聚醚多元醇、 ϵ -己内酯加入反应器中,120℃搅拌均匀,加入50~500ppm催化剂,通氮气,升温至160~190℃反应;

[0013] C、在160~190℃下反应4~24h,酸值降到1.0mgKOH/g以下,开始抽真空,使酸值进一步降低至0.5mgKOH/g以下,得到聚醚-ε-己内酯多元醇。

[0014] 进一步地,所述除水的聚醚多元醇、ε-己内酯之间摩尔比为1:(3~18)。

[0015] 进一步地,所述聚醚多元醇包括聚四氢呋喃醚二醇、聚乙二醇、聚丙二醇中的一种。

[0016] 进一步地,所述催化剂为辛酸亚锡、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯中的一种。

[0017] 进一步地,所述小分子扩链剂为乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇中的一种。

[0018] 进一步地,所述异氰酸酯为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0020] 本发明采用聚醚多元醇作为起始剂,在催化剂作用下引发ε-己内酯开环聚合制备出聚醚-ε-己内酯多元醇,再与异氰酸酯、扩链剂反应挤出制备熔纺氨纶切片。通过聚醚多元醇起始剂与ε-己内酯的化学键合形成分子结构均一的聚醚酯型多元醇结构,解决了聚醚多元醇和聚ε-己内酯多元醇物理混配相容性差,与异氰酸酯反应速率不均等问题,使合成熔纺氨纶切片的反应体系均匀,可控性强。用此方法制备出的熔纺氨纶切片能更好发挥聚醚酯型和聚醚型聚氨酯的综合优势,具有分子量高,分子量分布窄的特点,熔纺出的丝力学强度高、耐热性强、回弹性好。

具体实施方式

[0021] 下面对本发明做进一步描述。

[0022] 一种聚醚酯型熔纺氨纶切片的制备方法,所述聚醚酯型熔纺氨纶切片是先以聚醚多元醇作为起始剂,引发ε-己内酯开环聚合成聚醚-ε-己内酯多元醇,后与小分子扩链剂和异氰酸酯三种原料按摩尔比1:(0.5~3.7):(1.5~5.3)加入到双螺杆反应挤出机中,进行挤出、造粒、干燥制得。

[0023] 其中,所述聚醚-ε-己内酯多元醇的数均分子量为1000~3000;所述聚醚-ε-己内酯多元醇的制备方法,包括以下步骤:

[0024] A、将聚醚多元醇在100~150℃下真空除水、ε-己内酯原料在90~110℃下真空除水,至水分含量500ppm以下。

[0025] B、将摩尔比为1:(3~18)除水的聚醚多元醇、ε-己内酯加入反应器中,120℃搅拌均匀,加入50~500ppm催化剂,通氮气,升温至160~190℃反应。

[0026] C、在160~190℃下反应4~24h,酸值降到1.0mgKOH/g以下,开始抽真空,使酸值进一步降低至0.5mgKOH/g以下,得到聚醚-ε-己内酯多元醇。

[0027] 其中,所述聚醚多元醇包括聚四氢呋喃醚二醇、聚乙二醇、聚丙二醇中的一种;所述催化剂为辛酸亚锡、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯中的一种;所述小分子扩链剂为乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇中的一种;所述异氰酸酯为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0028] 下面将结合实施例来详细说明本发明。需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0029] 以下详细说明均是实施例的说明,旨在对本发明提供进一步的详细说明。除非另有指明,本发明所采用的所有技术术语与本申请所属领域的一般技术人员的通常理解的含义相同。本发明所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而并非意图限制根据本发明的

示例性实施方式。

[0030] 下面实施例中所述试验方法或测试方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均从常规商业途径获得,或以常规方法制备。

[0031] 本发明所述的分子量为数均分子量。原料使用前减压除水至水分含量500ppm以下,以下实施例中均采用质量份。

[0032] 实施例1

[0033] 聚四氢呋喃醚二醇(分子量650)65份, ϵ -己内酯35份,加入反应器中,120℃搅拌均匀,加入50ppm钛酸四丁酯,通氮气,升温至160℃反应4h,酸值0.45mgKOH/g,抽真空4h后酸值为0.12mgKOH/g,反应结束,得到分子量1000的聚四氢呋喃醚- ϵ -己内酯二醇。

[0034] 将得到的聚四氢呋喃醚- ϵ -己内酯二醇70份,1,6-己二醇3.8份,26.2份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,用计量泵注入到双螺杆挤出机中,190℃挤出后水下造粒、干燥、包装,制得产品。

[0035] 对比例1

[0036] 聚四氢呋喃醚二醇(分子量1000)65份,聚 ϵ -己内酯二醇(分子量1000)35份,共混均匀,得混合多元醇。取上述混合多元醇70份,1,6-己二醇3.8份,26.2份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,用计量泵注入到双螺杆挤出机中,190℃挤出后水下造粒、干燥、包装,制得产品。

[0037] 实施例2

[0038] 聚乙二醇(分子量400)20份, ϵ -己内酯80份,加入反应器中,120℃搅拌均匀,加入200ppm钛酸四异丙酯,通氮气,升温至180℃反应24h,酸值0.82mgKOH/g,抽真空6h后酸值为0.16mgKOH/g,反应结束,得到分子量2000的聚乙二醇- ϵ -己内酯二醇。

[0039] 将得到的聚乙二醇- ϵ -己内酯二醇67份,1,4-丁二醇6.4份,26.6份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,用计量泵注入到双螺杆挤出机中,190℃挤出后水下造粒、干燥、包装,制得产品。

[0040] 对比例2

[0041] 聚乙二醇(分子量2000)32.5份,聚 ϵ -己内酯二醇(分子量2000)67.5份,共混均匀,得混合多元醇。取上述混合多元醇67份,1,4-丁二醇6.4份,26.6份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,用计量泵注入到双螺杆挤出机中,190℃挤出后水下造粒、干燥、包装,制得产品。

[0042] 实施例3

[0043] 聚丙二醇(分子量1000)33.3份, ϵ -己内酯66.7份,加入反应器中,120℃搅拌均匀,加入200ppm辛酸亚锡,通氮气,升温至190℃反应24h,酸值0.75mgKOH/g,抽真空6h后酸值为0.11mgKOH/g,反应结束,得到分子量3000的聚丙二醇- ϵ -己内酯二醇。

[0044] 将得到的聚丙二醇- ϵ -己内酯二醇66份,1,4-丁二醇6.7份,27.3份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,用计量泵注入到双螺杆挤出机中,190℃挤出后水下造粒、干燥、包装,制得产品。

[0045] 对比例3

[0046] 聚丙二醇(分子量3000)21.6份,聚 ϵ -己内酯二醇(分子量3000)78.4份,共混均匀,得混合多元醇。取上述混合多元醇66份,1,4-丁二醇6.7份,27.3份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,用计量泵注入到双螺杆挤出机中,190℃挤出后水下造粒、干燥、包装,制得产品。

[0047] 实施例4

[0048] 聚四氢呋喃醚二醇(分子量1000) 50份, ϵ -己内酯50份, 加入反应器中, 120℃搅拌均匀, 加入500ppm钛酸四异丙酯, 通氮气, 升温至190℃反应14h, 酸值0.82mgKOH/g, 抽真空5h后酸值为0.16mgKOH/g, 反应结束, 得到分子量2000的聚四氢呋喃醚- ϵ -己内酯二醇。

[0049] 将得到的聚四氢呋喃醚- ϵ -己内酯二醇67份, 1,4-丁二醇6.4份, 26.6份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 用计量泵注入到双螺杆挤出机中, 190℃挤出后水下造粒、干燥、包装, 制得产品。

[0050] 对比例4

[0051] 聚四氢呋喃醚二醇(分子量2000) 50份, 聚 ϵ -己内酯二醇(分子量2000) 50份, 共混均匀, 得混合多元醇。取上述混合多元醇67份, 1,4-丁二醇6.4份, 26.6份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 用计量泵注入到双螺杆挤出机中, 190℃挤出后水下造粒、干燥、包装, 制得产品。

[0052] 实施例5

[0053] 聚四氢呋喃醚二醇(分子量1000) 33.3份, ϵ -己内酯66.7份, 加入反应器中, 120℃搅拌均匀, 加入500ppm钛酸四异丙酯, 通氮气, 升温至190℃反应16h, 酸值0.75mgKOH/g, 抽真空5h后酸值为0.11mgKOH/g, 反应结束, 得到分子量3000的聚四氢呋喃醚- ϵ -己内酯二醇。

[0054] 将得到的聚四氢呋喃醚- ϵ -己内酯二醇66份, 乙二醇5份, 29份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 用计量泵注入到双螺杆挤出机中, 190℃挤出后水下造粒、干燥、包装, 制得产品。

[0055] 对比例5

[0056] 聚四氢呋喃醚二醇(分子量3000) 33.3份, 聚 ϵ -己内酯二醇(分子量3000) 66.7份, 共混均匀, 得混合多元醇。取上述混合多元醇66份, 乙二醇5份, 29份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 用计量泵注入到双螺杆挤出机中, 190℃挤出后水下造粒、干燥、包装, 制得产品。

[0057] 各实施例的配方如表1, 力学性能测试如表2。

[0058] 表1聚醚酯型熔纺氨纶切片配方表

配方表	多元醇	异氰酸酯	扩链剂
[0059] 实施例 1	70%聚四氢呋喃醚- ϵ -己内酯二醇(分子量 1000) 起始剂聚四氢呋喃醚二醇分子量 650	26.2%MDI	3.8%1,6-己二醇
对比例 1	45.5%聚四氢呋喃醚二醇(分子量 1000) 24.5%聚 ϵ -己内酯二醇(分子量 1000)	26.2%MDI	3.8%1,6-己二醇
实施例 2	67%聚乙二醇- ϵ -己内酯二醇(分子量 2000) 起始剂聚乙二醇分子量 400	26.6%MDI	6.4%1,4-丁二醇
对比例 2	21.8%聚乙二醇(分子量 2000) 45.2%聚 ϵ -己内酯二醇(分子量 2000)	26.6%MDI	6.4%1,4-丁二醇
实施例 3	66%聚丙二醇- ϵ -己内酯二醇(分子量 3000) 起始剂聚丙二醇分子量 1000	27.3%MDI	6.7%1,4-丁二醇
对比例 3	14.3%聚丙二醇(分子量 3000) 51.7%聚 ϵ -己内酯二醇(分子量 3000)	27.3%MDI	6.7%1,4-丁二醇
实施例 4	67%聚四氢呋喃醚- ϵ -己内酯二醇(分子量 2000) 起始剂聚四氢呋喃醚二醇分子量 1000	26.6%MDI	6.4%1,4-丁二醇
对比例 4	33.5%聚四氢呋喃醚二醇(分子量 2000) 33.5%聚 ϵ -己内酯二醇(分子量 2000)	26.6%MDI	6.4%1,4-丁二醇
实施例 5	66%聚四氢呋喃醚- ϵ -己内酯二醇(分子量 3000) 起始剂聚四氢呋喃醚二醇分子量 1000	29.0%MDI	5.0%乙二醇
对比例 5	22.0%聚四氢呋喃醚二醇(分子量 3000) 44.0%聚 ϵ -己内酯二醇(分子量 3000)	29.0%MDI	5.0%乙二醇

[0060] 表2聚醚酯型熔纺氨纶切片力学性能表

检验项目	邵 A 硬度	回弹性%	拉伸强度 MPa
测试方法	GB/T 531.1	GB/T 1681	GB/T 1040.1
[0061] 实施例 1	81	69	38
对比例 1	83	42	45
实施例 2	80	73	36
对比例 2	81	61	34
实施例 3	76	75	21
对比例 3	78	66	26
[0062] 实施例 4	79	84	32
对比例 4	82	78	33
实施例 5	78	80	28
对比例 5	80	72	24

[0063] 由表2可知,本发明采用合成出的聚醚- ϵ -己内酯多元醇制备熔纺氨纶切片,相比于同等分子量、同等聚醚/聚 ϵ -己内酯多元醇按比例物理共混制备出的熔纺氨纶切片产品,综合力学性能优异。

[0064] 由技术常识可知,本发明可以通过其它的不脱离其精神实质或必要特征的实施方案来实现。因此,上述公开的实施方案,就各方面而言,都只是举例说明,并不是仅有的。所有在本发明范围内或在等同于本发明的范围内的改变均被本发明包含。