

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380102788.7

[51] Int. Cl.

C08G 18/66 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

D01F 6/70 (2006.01)

D06N 3/14 (2006.01)

D06M 15/568 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100341914C

[22] 申请日 2003.10.28

[21] 申请号 200380102788.7

[30] 优先权

[32] 2002.11.8 [33] US [31] 60/424,884

[32] 2003.10.27 [33] US [31] 10/694,558

[86] 国际申请 PCT/US2003/034131 2003.10.28

[87] 国际公布 WO2004/044028 英 2004.5.27

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.8

[73] 专利权人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 R·R·威杜拉 K·L·杨

[56] 参考文献

US4532316 A 1985.7.30

US3901852 1975.8.26

US5840233 A 1998.11.24

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 5 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

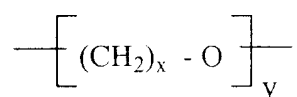
耐热性高湿气透过率热塑性聚氨酯

[57] 摘要

本发明公开一种具有高湿气透过率，高熔点和静电耗散性能的热塑性聚醚聚氨酯。该热塑性聚醚聚氨酯通过将羟基封端的聚醚中间体，芳族扩链剂二醇，和多异氰酸酯反应而制备。形成的聚合物可用于熔纺纤维，透气服装的织物涂层，房屋包覆物，盖屋顶膜，和要求高蒸气透过率和高熔点的其它应用。

1. 一种热塑性聚氨酯聚合物，其包含：

衍生自如下物质的聚醚聚氨酯：与至少一种羟基封端的芳族二醇扩链剂和至少一种羟基封端的聚醚中间体反应的至少一种芳族二异氰酸酯，该中间体包含具有如下通式的烯化氧：



其中 x 是 2 和 y 是 11-115 的整数，其中所述二异氰酸酯的摩尔比是 0.98-1.03 摩尔/摩尔所述聚醚中间体和所述芳族扩链剂的总摩尔数。

2. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯聚合物，其中所述羟基封端的聚醚中间体是聚乙二醇。

3. 权利要求 2 的热塑性聚氨酯聚合物，其中所述聚乙二醇的数均分子量为 1,000-2,000。

4. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯聚合物，其中所述羟基封端的芳族二醇是对苯二酚双(2-羟乙基)醚。

5. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯聚合物，其中所述二异氰酸酯是亚甲基双二苯基二异氰酸酯。

6. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯聚合物，其中 y 是 28-38 的整数。

7. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯聚合物，其中该聚合物具有在 25.4 微米(1.0 密耳)厚样品上测量的湿气透过率数值为大于 4500g/m²天。

8. 权利要求 7 的热塑性聚氨酯聚合物，其中该聚合物具有在 25.4 微米(1.0 密耳)厚样品上测量的湿气透过率数值为大于 5500g/m²天。

9. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯聚合物，其中该聚合物具有根据 ASTM D- 257 测量的表面电阻率为小于 1.0×10^{11} 欧姆/平方。

10. 权利要求 9 的热塑性聚氨酯聚合物，其中该聚合物具有根据 ASTM D- 257 测量的表面电阻率为小于 3.0×10^{10} 欧姆/平方。

11. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯聚合物, 其中所述羟基封端的聚醚中间体的数均分子量为 350-10,000。

12. 权利要求 11 的热塑性聚氨酯聚合物, 其中所述羟基封端的聚醚中间体的数均分子量为 1,000-2,000。

13. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯聚合物, 其中该聚合物具有根据 ASTM D-3417-99 测量的熔点为 150°C-220°C。

14. 权利要求 13 的热塑性聚氨酯聚合物, 其中该聚合物具有根据 ASTM D-3417-99 测量的熔点为 165°C-180°C。

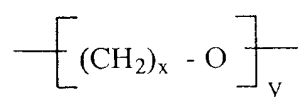
15. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯聚合物, 其中所述芳族二醇扩链剂的数量是 1.0-2.0 摩尔/摩尔所述羟基封端的聚醚中间体。

16. 权利要求 15 的热塑性聚氨酯聚合物, 其中所述芳族二醇扩链剂的数量是 1.2-1.8 摩尔/摩尔所述羟基封端的聚醚中间体。

17. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯聚合物, 其中所述羟基封端的聚醚中间体是数均分子量为 1,000-2,000 的聚乙二醇, 所述二异氰酸酯是亚甲基双二苯基二异氰酸酯, 所述芳族二醇扩链剂是对苯二酚双(2-羟乙基)醚, 和其中该聚氨酯聚合物具有在 25.4 微米(1.0 密耳)厚样品上测量的湿气透过率为大于 5500 g/m²天和根据 ASTM D-3417-99 测量的熔点为 165°C-180°C。

18. 一种生产热塑性聚氨酯聚合物的方法, 其包括如下步骤:

将至少一种芳族二异氰酸酯, 至少一种羟基封端的芳族二醇扩链剂和至少一种羟基封端的聚醚中间体混合并反应, 其中该聚醚中间体包含具有如下通式的烯化氧:



其中 x 是 2 和 y 是 11-115 的整数, 其中所述二异氰酸酯的摩尔比是 0.98-1.03 摩尔/摩尔所述聚醚中间体和所述芳族扩链剂的总摩尔数。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述扩链剂对所述聚醚中间体的摩尔比是 1.0-2.0 摩尔扩链剂/摩尔该聚醚中间体。

20. 权利要求 19 的方法，其中所述羟基封端的聚醚中间体是聚乙二醇。

21. 权利要求 19 的方法，其中所述芳族二醇扩链剂是对苯二酚双(2-羟乙基)醚。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述二异氰酸酯是亚甲基双二苯基二异氰酸酯。

23. 权利要求 18 的方法，其中 y 是 20-80 的整数。

24. 权利要求 23 的方法，其中 y 是 28-38 的整数。

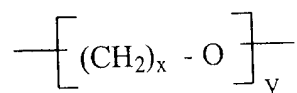
25. 权利要求 18 的方法，其中所述羟基封端的聚醚中间体的数均分子量为 350-10,000。

26. 权利要求 25 的方法，其中所述羟基封端的聚醚中间体的数均分子量为 1,000-2,000。

27. 权利要求 18 的方法，其中所述反应在挤出机中在 100℃-220℃ 的温度下进行 2 分钟-10 分钟的反应时间。

28. 权利要求 27 的方法，其中所述反应在挤出机中在 100℃-220℃ 的温度下进行 3 分钟-5 分钟的反应时间。

29. 一种透气制品，其包括：(a) 至少一个织物层和 (b) 至少一个热塑性聚氨酯聚合物层，其中该聚氨酯聚合物是衍生自如下物质的聚醚聚氨酯：与至少一种羟基封端的芳族二醇扩链剂和至少一种羟基封端的聚醚中间体反应的至少一种芳族二异氰酸酯，该中间体包含具有如下通式的烯化氧：



其中 x 是 2 和 y 是 11-115 的整数，其中所述二异氰酸酯的摩尔比是 0.98-1.03 摩尔/摩尔所述聚醚中间体和所述芳族扩链剂的总摩尔数。

30. 权利要求 29 的制品，其中所述至少一个织物层包含非织造织物。

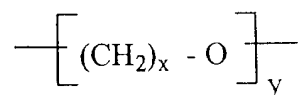
31. 权利要求 29 的制品，其中所述至少一个织物层包含织造织物。

32. 权利要求 29 的制品，其中除所述至少一个织物层和至少一个热塑性聚氨酯聚合物层以外，该制品包括至少一个含氟聚合物层。

33. 权利要求 32 的制品，其中该制品是衣服、房屋包覆物或盖屋顶膜制品。

34. 权利要求 29 的制品，其中所述羟基封端的聚醚中间体是数均分子量为 1,000-2,000 的聚乙二醇，所述二异氰酸酯是亚甲基双二苯基二异氰酸酯，所述芳族二醇扩链剂是对苯二酚双(2-羟乙基)醚，和其中该聚氨酯聚合物具有在 25.4 微米(1.0 密耳)厚样品上测量的湿气透过率大于为 5500 g/m²天和根据 ASTM D-3417-99 测量的熔点为 165 °C-180 °C。

35. 一种包含热塑性聚氨酯聚合物的熔纺纤维，其中所述聚氨酯聚合物是衍生自如下物质的聚醚聚氨酯：与至少一种羟基封端的芳族二醇扩链剂和至少一种羟基封端的聚醚中间体反应的至少一种芳族二异氰酸酯，该中间体包含具有如下通式的烯化氧：



其中 x 是 2 和 y 是 11-115 的整数，其中所述二异氰酸酯的摩尔比是 0.98-1.03 摩尔/摩尔所述聚醚中间体和所述芳族扩链剂的总摩尔数。

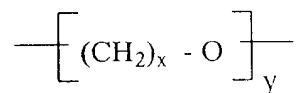
36. 权利要求 35 的熔纺纤维，其包含用于交联所述聚氨酯聚合物的添加剂。

37. 权利要求 36 的熔纺纤维，其中用于交联所述聚氨酯聚合物的所述添加剂是二苯基甲烷二异氰酸酯封端的聚醚预聚物，其中该预聚物衍生自与亚甲基双二苯基二异氰酸酯反应的聚(四亚甲基醚)二醇。

38. 权利要求 37 的熔纺纤维，其中所述添加剂的使用量是该纤维

的 5 wt%-20 wt%。

39. 一种包含熔纺纤维的衣服服装，该纤维是衍生自如下物质的热塑性聚氨酯聚合物纤维：与至少一种羟基封端的芳族二醇扩链剂和至少一种羟基封端的聚醚中间体反应的至少一种芳族二异氰酸酯，该中间体含有具有如下通式的烯化氧：



其中 x 是 2 和 y 是 11-115 的整数，其中所述二异氰酸酯的摩尔比是 0.98-1.03 摩尔/摩尔所述聚醚中间体和所述芳族扩链剂的总摩尔数。

40. 权利要求 39 的衣服服装，其包含与所述熔纺热塑性聚氨酯聚合物纤维一起织造的聚酯纤维。

41. 权利要求 40 的衣服服装，其中所述羟基封端的聚醚中间体是聚乙二醇，所述二异氰酸酯是亚甲基双二苯基二异氰酸酯，所述芳族二醇扩链剂是对苯二酚双(2-羟乙基)醚，和其中所述聚氨酯聚合物具有在 25.4 微米(1.0 密耳)厚样品上测量的湿气透过率为大于 5500 g/m² 天和根据 ASTM D-3417-99 测量的熔点为 165°C-180°C。

耐热性高湿气透过率热塑性聚氨酯

交叉参考

按照 2002 年 11 月 8 日提交的临时申请 No. 60/424,884 提交此专利申请。

发明领域

本发明涉及耐热性热塑性聚氨酯 (TPU) 组合物, 该组合物具有高湿气透过率, 同时不透过液态水。本发明的 TPU 组合物也具有静电耗散性能。该 TPU 组合物可用于要求高湿气透过率的应用, 如房屋包覆物 (house wrap), 盖屋顶衬垫物, 各种纺织品涂层, 和熔纺纤维。本发明也涉及生产所述 TPU 组合物的方法和包含该 TPU 组合物的最终用途制品。

发明背景

典型地通过将羟基封端的聚醚或聚酯, 扩链剂和异氰酸酯化合物反应而制备 TPU 聚合物。在文献中公开了用于三种反应物中每种的各种类型化合物。从这三种反应物制备的 TPU 聚合物可在各种领域中使用, 其中由如下方式制备产物: 熔体加工 TPU 并由工艺如挤出和模塑而成形为各种形状。TPU 的重要用途是在制备称为斯潘德克斯 (Spandex) 的熔纺弹性纤维的领域中。TPU 纤维可以与其它天然和合成纤维结合以制备衣服和一些其它种消费品和工业产品。

TPU 是含有软链段和硬链段的多嵌段聚合物。此特征解释了 TPU 的优异弹性性能的原因。软链段由羟基封端的中间体, 通常为聚醚或聚酯组成。硬链段由扩链剂二醇和异氰酸酯组成。

U. S. 专利 5,959,059 公开了从羟基封端聚醚, 二醇扩链剂和二异氰酸酯制备的 TPU。此 TPU 可用于制备纤维, 高尔夫球芯, 娱乐轮以

及其它用途。

先前已知的 TPU 纤维的一个缺陷是它们的低耐温性。如果人们希望通过结合 TPU 纤维与合成纤维，如聚酯纤维制备制品如衣服，则耐温性是很重要的。这些合成纤维必须染色和在高温下热定形以防止从它们制备的衣服在洗涤和干燥循环期间收缩。由此原因，较低温 TPU 纤维一直与天然纤维如棉结合使用，该天然纤维不要求高温热定形处理。

也在织物涂层应用中期望耐较高温度的 TPU。一种织物涂层应用是在衣服中，其中 TPU 衬里可以与含氟聚合物涂层一起使用，通常在施加上之后加热该含氟聚合物涂层以干燥和交联含氟聚合物。此 TPU 需要耐受此加热过程。

TPU 聚合物也可用于其中抗静电性能很重要的应用，如用于敏感电子部件的包装。

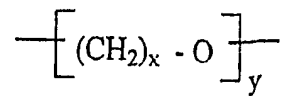
U.S. 专利 6,140,405; 5,863,466; 6,284,839; 5,574,104; 5,159,053; 6,207,361 和 6,197,486 都公开了用于制备具有抗静电或静电耗散性能的制品的 TPU。

对于本发明应用的 TPU 的另一种重要性能是它的湿气透过率 (MVT) 性能。TPU 的 MVT 性能在应用如织物涂层，纤维，盖屋顶膜，房屋包覆物和其它应用中是很重要的。高 MVT 的 TPU 允许湿气逸出但不允许液态水渗透。此特征使得衣服更舒服和保持建筑结构干燥。

具有高耐温性，高 MVT 和抗静电性能的 TPU 是非常期望的和在产品如织物，织物涂层，房屋包覆物，盖屋顶产品，和衣服中可以实现增强的性能。

发明概述

从将如下物质反应衍生的耐热性高湿气透过率 (MVT) 热塑性聚氨酯 (TPU) 聚合物：(1) 至少一种羟基封端的聚醚中间体，其中该中间体包含具有如下通式的烯化氧：



其中 x 是 1-10 的整数和 y 是 11-115 的整数；(2) 至少一种芳族羟基封端的扩链剂；和至少一种多异氰酸酯。聚醚中间体中的烯化氧单元可以在主链中或在支链或侧链中。

本发明的 TPU 聚合物的熔点为约 150°C-约 220°C，优选约 160°C-约 200°C，和更优选约 165°C-约 180°C。本发明的 TPU 聚合物在 1.0 密耳厚样品上测量的 MVT 大于约 4500 g/m²天和优选大于约 5500 g/m²天。同样，本发明的 TPU 聚合物的表面电阻率小于约 1.0 x 10¹¹ 欧姆/平方 (square)。

本发明的目的是使用上述 TPU 以制备包含 TPU 的熔纺弹性纤维，涂覆纺织品，和其它最终用途制品。

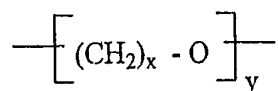
本发明的另一个目的是生产本发明 TPU 的方法。

本发明的另外目的是制备可以与合成纤维，如聚酯纤维一起织造的熔纺纤维。

优选实施方案的详细描述

从至少一种羟基封端的聚醚中间体，至少一种芳族扩链剂二醇，和至少一种多异氰酸酯制备本发明的 TPU 聚合物。

用于制备 TPU 的第一种必要成分是至少一种羟基封端的聚醚中间体。该羟基封端的聚醚中间体包含具有如下通式的烯化氧：



其中 x 是 1-10 的整数，优选 2-6，和 y 是 11-115 的整数，优选 20-80 的整数。最优选的实施方案是当 x 是 2 和 y 是约 28-38 的整数

时。聚醚中间体中的烯化氧单元可以在主链中或在支链或侧链中或可以在主链和侧链两者中。羟基封端的聚醚中间体是衍生自如下物质的聚醚多元醇：含有总计 1-10 个碳原子的二醇或多元醇，优选烷基二醇或正二醇，它与包括具有 2-6 个碳原子的烯化氧的醚，典型地环氧乙烷或四氢呋喃或其混合物反应。例如，可以通过首先将丙二醇与环氧丙烷反应，随后与环氧乙烷反应而生产羟基官能的聚醚。得自环氧乙烷的伯羟基比仲羟基更为反应性和因此是优选的。有用的商业聚醚多元醇包括如下物质：包括与乙二醇反应的环氧乙烷的聚(乙二醇)，包括与丙二醇反应的环氧丙烷的聚(丙二醇)。共聚醚也可用于本发明。共聚醚可以是嵌段共聚物或无规共聚物。聚(乙二醇)是优选的聚醚中间体。各种聚醚中间体的数均分子量(M_n)一般为约 350-约 10,000，期望地为约 500-约 5,000，和优选约 700-约 3,000，和最优选约 1,000-约 2,000，该数均分子量由末端官能团的分析而确定，且是平均分子量。两种或更多种羟基封端的聚醚中间体的共混物可用于制备本发明的 TPU。

用于制备本发明的 TPU 的第二种必要成分是芳族扩链剂二醇。苯二醇和二甲苯二醇是用于制备本发明的 TPU 的合适扩链剂。二甲苯二醇是 1,4-二(羟甲基)苯和 1,2-二(羟甲基)苯的混合物。苯二醇是优选的扩链剂和特别包括对苯二酚，即也称为 1,4-二(2-羟基乙氧基)苯的双(β -羟乙基)醚，间苯二酚，即也称为 1,3-二(2-羟乙基)苯的双(β -羟乙基)醚，儿茶酚，即也称为 1,2-二(2-羟基乙氧基)苯的双(β -羟乙基)醚，及其组合。可以使用两种或更多种芳族二醇扩链剂的共混物。

用于制备 TPU 的芳族二醇扩链剂数量一般是约 1.0-约 2.0，优选约 1.2-约 1.8 摩尔/摩尔羟基封端聚醚中间体。

用于制备本发明的 TPU 的第三种必要成分是至少一种多异氰酸酯。优选，多异氰酸酯是二异氰酸酯。尽管可以采用脂族二异氰酸酯，但非常优选芳族二异氰酸酯。此外，一般避免使用能引起交联的多官能异氰酸酯化合物，即三异氰酸酯等，和因此如果使用的话，则使用的数量一般小于 4mol%和优选小于 2mol%，基于使用的所有各种异氰酸

酯的总摩尔数。合适的二异氰酸酯包括芳族二异氰酸酯如：4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI)、间二甲苯二异氰酸酯(XDI)、亚苯基-1,4-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯(TDI)；以及脂族二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,4-环己基二异氰酸酯(CHDI)、癸烷-1,10-二异氰酸酯和二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。也可以使用以上二异氰酸酯的二聚体和三聚体以及可以使用两种或更多种二异氰酸酯的共混物。

用于本发明的多异氰酸酯可以为低分子量聚合物或低聚物形式，所述聚合物或低聚物由异氰酸酯封端。例如，以上所述的羟基封端的聚醚中间体可以与含异氰酸酯的化合物反应以产生由异氰酸酯封端的低分子量聚合物。在TPU领域中，这样的材料通常称为预聚物。这样的预聚物的数均分子量(Mn)通常为约500-约10,000。

一种或多种二异氰酸酯的摩尔比一般是约0.95-约1.05，和优选约0.98-约1.03摩尔/摩尔一种或多种羟基封端的聚醚中间体和一种或多种芳族扩链剂的总摩尔数。

本发明的TPU聚合物由硬链段和软链段组成。软链段包含羟基封端的聚醚和硬链段包含芳族二醇和异氰酸酯。重要的是软链段具有在硬链段中的有限溶解度，使得当形成TPU时，软链段在TPU的表面上浓度较高。由于软链段引起TPU能传递湿气，所以在表面上的较高浓度的软链段提供更高的MVT。

也重要的是TPU包含芳族二醇扩链剂，与常规直链二醇，如1,4-丁二醇相对。芳族二醇扩链剂导致更高温的TPU和使软链段较不溶于硬链段，因此增加MVT。

生产本发明的TPU聚合物的方法可采用常规TPU制造设备。将以上所述的羟基封端的聚醚中间体，二异氰酸酯，和芳族扩链剂一般一起加入和根据任何常规氨基甲酸酯反应方法反应。优选，将本发明的形成TPU用的组在合适的混合机，如称为班伯里(Banbury)混合机的密炼机，或优选挤出机中熔体聚合。在优选的方法中，将羟基封端的

聚醚中间体与芳族二醇扩链剂共混并作为共混物形式加入到挤出机中。将二异氰酸酯单独加入到挤出机中。二异氰酸酯的合适的加工或聚合起始温度是约 100°C-约 200°C，和优选约 100°C-约 150°C。羟基封端的聚醚中间体和芳族扩链剂的共混物的合适的加工或聚合起始温度是约 100°C-约 220°C，和优选约 150°C-200°C。为了使各种组分能够反应和形成本发明的 TPU 聚合物的合适的混合时间一般是约 2-约 10 分钟，和优选约 3-约 5 分钟。

生产本发明的 TPU 的优选方法是称为一步聚合法的方法。在一般地原位发生的一步聚合法中，在三种组分，即一种或多种羟基封端的聚醚中间体，芳族二醇，和二异氰酸酯之间发生同时反应。反应一般在约 100°C-约 120°C 的温度下引发。由于反应是放热的，所以反应温度一般增加到约 220°C-250°C。TPU 聚合物离开反应挤出机并被造粒。将 TPU 粒料通常在加热的容器中贮存以继续反应和干燥 TPU 粒料。

经常期望采用催化剂如亚锡和其它金属羧酸盐以及叔胺。金属羧酸盐催化剂的例子包括辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、丙酸苯基汞、辛酸铅、乙酰丙酮铁、乙酰丙酮镁等。叔胺催化剂的例子包括三亚乙基二胺等。一种或多种催化剂的数量很低，一般为约 50-约 100 重量份/一百万重量份形成的最终 TPU 聚合物。

本发明 TPU 聚合物的重均分子量 (Mw) 为约 100,000-约 500,000 道尔顿，优选约 150,000-约 400,000 道尔顿，和更优选约 175,000-约 300,000 道尔顿。根据凝胶渗透色谱 (GPC) 相对聚苯乙烯标准物测量 TPU 聚合物的 Mw。

本发明的 TPU 聚合物可以与各种常规添加剂或配混剂，如填料、增量剂、颜料、增塑剂、润滑剂、UV 吸收剂等混合。填料包括滑石、硅酸盐、粘土、碳酸钙等。常规添加剂的水平依赖于最终性能和所需最终应用的成本，如配混 TPU 领域的技术人员公知的那样。可以在反应以形成 TPU 期间加入添加剂，但通常在第二配混步骤中加入。

本发明的 TPU 聚合物具有约 150°C-约 220°C，优选约 160°C-约 200°C，和更优选约 165°C-约 180°C 的高熔点，根据 ASTM D-3417-99 使用

差示扫描量热计(DSC)测量熔点。高熔点在使用熔纺纤维结合其它合成纤维,如聚酯的应用中是重要的。某些熔体涂料应用也要求高熔点TPU以耐受制造工艺,特别是要求使用含氟聚合物的那些应用。

本发明的TPU聚合物还具有高湿气透过(MVT)率。此特征在如下应用中是重要的:其中重要的是通过TPU传递湿气但也使TPU是液态水的阻隔物。本发明的TPU聚合物在1.0密耳厚样品上测量的MVT大于约4500 g/m²天和优选大于约5500 g/m²天。高MVT导致由TPU涂覆的织物更舒服。同样,在衣服中从TPU制备并与其它纤维结合的熔纺纤维对于这样衣服的穿戴者是更舒服的。高MVT也是在应用如盖屋顶膜和房屋包覆物中期望的,所述应用中需要将湿气从建筑结构传递到大气。

使用Mocan的Permatran-W型号100K仪器测定MVT数值。使用的试验样品是1密耳厚的平膜样品,该样品在一英寸挤出机上生产。将试验膜在50%相对湿度下调节24小时。将膜样品切割成2英寸乘2英寸正方形。在将样品放入Permatran-W型号100K中的试验池中之后,将通用试验参数输入Mocan计算机系统。计算机启动调节周期,和在完成该周期之后试验自动开始。在测试期间将统计试验信息作图,和可以在任何时间获得试验数据的打印报告。计算机自动确定测试结束的时间。

具有高MVT的TPU形成透气织物,它允许湿气逸出同时提供对液态水的阻隔。含有热塑性层的现有技术透气织物通常在塑料薄膜中具有小孔隙或孔洞以让水分逸出。本发明透气织物中的TPU层不具有孔隙或孔洞,它们是实心的(solid),这导致对液态水渗透的更完好的阻隔同时由MVT性能提供允许水分逸出的舒服感。

透气织物通常含有至少一个织物层,它可以是非织造织物或织造织物。用于织物层的纤维可以是任何已知的天然或合成纤维。天然纤维的例子是棉和羊毛。合成纤维的例子是尼龙、聚酯、人造丝和芳族聚酰胺纤维。透气织物也含有一个或多个本发明的TPU聚合物层。将TPU聚合物由熔体涂覆工艺施加到织物上,该工艺包括挤出或压延TPU

的薄片材和施加热片材到织物上。TPU 片材也可以挤出或压延，卷绕成卷和后续层压到织物上。熔体涂覆和层压的工艺是本领域公知的。粘合剂层通常用于得到透气织物中各个层的粘合。透气织物也可以含有含氟聚合物层，该含氟聚合物层通常加以施涂和必须加热以干燥和交联。

透气织物可以制成各种服装和在如下的服装中是特别期望的：如运动衣、外套和由安全部队和工厂中工作的人们穿的防护服。整件服装可以从透气织物制成或透气织物可以仅用于服装的一部分。

当从本发明的 TPU 制备熔纺纤维时，优选使用添加剂以轻微交联 TPU。优选的添加剂是二苯基甲烷二异氰酸酯封端的聚醚预聚物或二苯基甲烷二异氰酸酯封端的聚酯预聚物。这些材料是聚醚或聚酯二醇，其中羟基转化成异氰酸酯基团以提供异氰酸酯封端。交联添加剂可以对于聚醚预聚物的 Hyperlast[®]5130 和对于聚酯预聚物的 Diprane[®]5128 和 Diprane[®]5184 购自 Hyperlast Limited, U.K.。优选的添加剂是 Hyperlast[®]5130，它是衍生自如下物质的二苯基甲烷二异氰酸酯封端的聚醚预聚物：数均分子量为约 2000 的聚(四亚甲基醚)二醇和 MDI。在制备优选的熔纺纤维中使用的交联添加剂的数量是纤维的约 5wt%-约 20 wt%，和优选约 10wt%-约 15wt%。熔纺纤维可以从本发明的 TPU 聚合物制备而不使用交联添加剂。然而，已发现交联添加剂会增强纤维的性能。

通过熔纺与交联添加剂混合的 TPU 而制备纤维。熔纺是公知的方法，其中将聚合物由挤出而熔融，通过纺丝喷嘴进入空气，由冷却而固化，和通过在收集设备上卷绕纤维而收集。典型地优选在约 150℃-约 300℃的聚合物温度下熔纺纤维。

从本发明的 TPU 制备的熔纺纤维可以与其它纤维结合或织造和用于衣服服装 (clothing apparel)。现有技术的熔纺 TPU 纤维通常与棉纤维结合，但不与聚酯纤维结合。本发明的 TPU 也可以与棉结合，但不象现有技术的 TPU，由于 TPU 的高熔点，它也可以与聚酯结合。

本发明的 TPU 也显示静电耗散性能。TPU 的根据 ASTM D-257 测量

的表面电阻率小于 1.0×10^{11} 欧姆/平方。优选，表面电阻率小于 3.0×10^{10} 欧姆/平方。静电耗散性能在对于本发明 TPU 的几种应用中是重要的。具有静电耗散性能的熔纺纤维加工性更好，因为在编织工艺中显示较少的静电荷和在它们最终应用中的纤维吸引较少的粉尘粒子。此特征允许衣服保持更清洁。

参考如下实施例将更好理解本发明，该实施例用于举例说明，但不限制本发明的范围。

实施例

在实施例 1、2 和 3，以及对比例 1 和 2 中制备的 TPU，其中由相同的操作方法制备。使用的操作方法包括将聚醚中间体和扩链剂的共混物和二异氰酸酯分开加热到约 150°C 和然后混合这些成分。反应是放热的和温度在约 1-5 分钟内升高到约 200°C - 250°C ，在该时间期间发生聚合，如由粘度的增加证明。测量形成的 TPU 的物理性能且其列于表 1 和 2。表 1 显示 MVT 数值和表面电阻率，而表 2 显示玻璃化转变温度，熔点，硬度，模量，极限拉伸，和弯曲模量。

实施例 4 显示从由实施例 2 生产的 TPU 制备的熔纺纤维。表 3 显示纤维加工条件。

实施例 1

将 0.17 摩尔 (241.61 克) 分子量为 1450 的聚乙二醇 (PEG) 在 90°C 下与 0.29 摩尔 (58.39 克) 对苯二酚双 (2-羟乙基) 醚 (HQEE) 扩链剂共混。此共混物或物理混合物然后由如上述的标准高温无规熔体聚合方法与 0.460 摩尔 (115 克) 亚甲基双二苯基二异氰酸酯 (MDI) 反应，以得到指定为实施例 1 的 TPU 聚合物。

实施例 2

将 0.173 摩尔 (250.67 克) 分子量为 1450 的聚乙二醇 (PEG) 在 90°C 下与 0.257 摩尔 (50.83 克) 对苯二酚双 (2-羟乙基) 醚 (HQEE) 扩链剂

共混。此共混物或物理混合物然后由如上述的标准高温无规熔体聚合方法与 0.427 摩尔 (106.78 克) 亚甲基双二苯基二异氰酸酯 (MDI) 反应, 以得到指定为实施例 2 的 TPU 聚合物。

实施例 3

将 0.176 摩尔 (255.72 克) 分子量为 1450 的聚乙二醇 (PEG) 在 90 °C 下与 0.224 摩尔 (44.28 克) 对苯二酚双 (2-羟乙基) 醚 (HQEE) 扩链剂共混。此共混物或物理混合物然后由如上述的标准高温无规熔体聚合方法与 0.399 摩尔 (99.65 克) 亚甲基双二苯基二异氰酸酯 (MDI) 反应, 以得到指定为实施例 3 的 TPU 聚合物。

对比例 1

将 0.178 摩尔 (257.95 克) 分子量为 1450 的聚乙二醇 (PEG) 在 60 °C 下与 0.467 摩尔 (42.05 克) 1,4-丁二醇 (BDO) 扩链剂共混。此共混物或物理混合物然后由如上述的标准高温无规熔体聚合方法与 0.666 摩尔 (166.41 克) 亚甲基双二苯基二异氰酸酯 (MDI) 反应, 以得到指定为对比例 1 的 TPU 聚合物。

对比例 2

将 0.246 摩尔 (245.62 克) 分子量为 1000 的聚乙二醇 (PEG) 在 60 °C 下与 0.604 摩尔 (54.38 克) 1,4-丁二醇 (BDO) 扩链剂共混。此共混物或物理混合物然后由如上述的标准高温无规熔体聚合方法与 0.850 摩尔 (212.46 克) 亚甲基双二苯基二异氰酸酯 (MDI) 反应, 以得到指定为对比例 2 的 TPU 聚合物。

实施例 4

将实施例 2 中生产的 TPU 聚合物的粒料在 80 °C 下干燥 6 小时以降低水分含量到小于 0.03wt%。将纤维通过单螺杆挤出机挤出到孔口直径为 0.5 mm 的喷丝头。在 200 米每分钟的速度下卷绕纤维。在表 3

中显示用于纺抗静电/透气纤维的条件。

	MVT(g/m ² 天)	表面电阻率(欧姆/平方)
试验方法	Mocon 的 Permatran W 型号 100K	ASTM D-257
实施例 1	5892	2.5x10 ¹⁰
实施例 2	6679	2.3x10 ¹⁰
实施例 3	11330	1.6x10 ¹⁰
对比例 1	4459	1.7x10 ¹⁰
对比例 2	2128	7.9x10 ¹⁰

	试验方法	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2
玻璃化转变温度(°C)	ASTM D-3417-99	-30	-26		-34	-8.5
熔点(°C)	ASTM D-3417-99	177	170		154	160
硬度 (邵氏 A)	ASTM D-2240	86A	83A	79A	80A	86A
模量(psi)						
@50%伸长率		864	741	580	607	
@100%伸长率		1010	900	706	731	990
@200%伸长率	ASTM D-412/D-638	1240	1160	855	942	
@300%伸长率		1580	1520	1020	1370	1840
@400%伸长率		1950	1960	1230	2170	
@500%伸长率		2280	2370	1420	3430	
极限伸长率(%)	ASTM D-412/D-638	714	760	963	631	590
极限拉伸强度 (psi)	ASTM D-412/D-638	2910	4120	2130	5990	5100
弯曲模量(psi)	ASTM D-790	5510	4320	3200	2530	

		实施例 2
干燥	时间(h)	6
	温度(°C)	80
挤出机	区域 1(°C)	180
	区域 2(°C)	190
	区域 3(°C)	195
	区域 4(°C)	197
	背压(psi)	1000
	喷丝头(°C)	197
卷绕条件	速度(m/min)	200

熔纺纤维显示高伸长率, 良好加工, 透气性, 和高耐温性的优异

性能。

从表 1 的数据，可以看出使用芳族扩链剂 (HQEE) 的本发明 TPU 的 MVT 比在使用脂族扩链剂 (BDO) 的对比例中制备的 TPU 大得多 (2-3 倍)。通常，由于 PEG 含有氧基团，该氧基团与湿气结合和通过 TPU 传递湿气，所以是聚醚中间体 (PEG) 控制 MVT。非常不可预料的是由芳族扩链剂 (HQEE) 的使用，在实施例中含有相同聚醚中间体 (PEG) 的 TPU 会显示这样显著的 MVT 改进。相信此结果的出现是由于 PEG 在 HQEE 中比在 BDO 中更不可溶，和因此，PEG 在 TPU 表面上的浓度更高。在表面上 PEG 的更高表面浓度解释了它能与更多湿气结合并将其传递。表 1 的数据也显示本发明的 TPU 具有低表面电阻率，因此使它具有静电耗散性能。

表 2 中的数据显示本发明的 TPU 的熔点比对比例高 10-20℃。这种熔点增加的有意义之处在于它允许 TPU 熔纺纤维与在服装制造工艺中要求较高温度的合成纤维如聚酯一起织造。较高的熔点也允许织物由 TPU 涂覆，其中织物也具有含氟聚合物涂层，该涂层经受较高温以干燥和交联该含氟聚合物。这对于透气服装如运动衣和冬季外套是特别重要的。高的 MVT 也导致这样的服装对于穿着者更舒服。

尽管根据专利法，已经说明了最好的方式和优选的实施方案，但本发明的范围不限于它们，而是由所附的权利要求范围限制。