



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0060507
(43) 공개일자 2008년07월02일

(51) Int. Cl.

D01F 6/70 (2006.01) *D01F 1/10* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0134693

(22) 출원일자 2006년12월27일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 효성

서울특별시 마포구 공덕동 450번지

(72) 발명자

정동욱

경기 안양시 동안구 호계동 913-2 효성기숙사 213호

송병수

경기 안산시 상록구 본오2동 787-10호 202호

강연수

경기 안양시 만안구 박달동 85번지 우성APT 105-108

(74) 대리인

백영방

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 내 변색성이 우수한 폴리우레탄 탄성사

(57) 요약

본 발명은 힌더드 페놀계 화합물, 벤조퓨란-온계 화합물, 세미카바지드계 화합물, 3급 질소원자를 지닌 폴리우레탄 또는 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트)로 이루어진 군에서 3종 이상을 선택하여 첨가하여 제조한 것으로서, 자외선, 대기스모그 및 열에 대하여 내변색성이 우수한 폴리우레탄 탄성사(스판텍스)에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

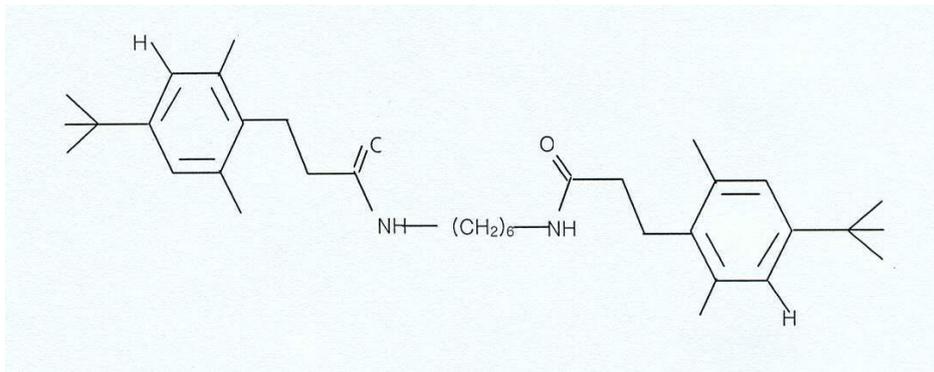
아래의 (A)~(E) 첨가제 중 3종 이상을, 스펙텍스 섬유 총 중량을 기준으로 아래의 양만큼 함유하되, 첨가제의 총 중량이 0.9 ~ 7중량%가 되도록 함유하는 것을 특징으로 하는 내변색성이 우수한 폴리우레탄 탄성사.

- (A) 힌더드 페놀계 화합물 0.5 - 3 중량%
- (B) 벤조퓨란-온계 화합물 0.01 - 1.5 중량%
- (C) 세미카바지드계 화합물 0.2 - 2중량%
- (D) 3급 질소 원자를 지닌 폴리우레탄 또는
- (E) 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트) 0.2 - 5중량%

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 힌더드 페놀계 화합물(A)이 아래 구조식을 가지는 것을 특징으로 하는 내변색성이 우수한 폴리우레탄 탄성사.

아 래



청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 벤조퓨란-온계 화합물(B)은 5,7-디-t-부틸-3-(3,4-디-메틸페닐)-3H-벤조퓨란-2-온 인 것을 특징으로 하는 내변색성이 우수한 폴리우레탄 탄성사.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 세미카바지드계 화합물(C)이 1,1,1-트리-메틸-4,4-(메틸렌-디-p-페닐렌)디세미카바지드, 또는 뷰렛트리-트리(헥사메틸렌-N,N-디메틸세미카바지드), 또는 1,6-헥사메틸렌비스(N,N-디메틸세미카바지드)인 것을 특징으로 하는 내변색성이 우수한 폴리우레탄 탄성사.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 3급 질소원자를 포함하는 폴리우레탄(D)이 방향족, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 디이소시아네이트, 및 분자량이 300이하이고, 두 개의 히드록시기를 직접 연결하는쇄내에 존재하는 탄소수가 2개이상이며, 질소원자에 연결된 세 개의 기중 적어도 하나가 메틸기(이때, 질소원자가 지환구조내에 포함된 경우에는 메틸기가 없는 것도 가능함)인 3급 질소원자를 포함하는 디올을 반응시켜 제조된 것임을 특징으로 하는 내변색성이 우수한 폴리우레탄 탄성사.

청구항 6

제 1항에 있어서 상기 디올이 N-메틸디에탄올아민, 3-디메틸아미노-1,2-프로판디올 및 3-피롤리디노-1,2-프로판디올로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 내변색성이 우수한 폴리우레탄 탄성사.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 디이소시아네이트가 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 4,4 '-메틸렌-디시클로헥실 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 내변색성이 우수한 폴리우레탄 탄성사.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 스판텍스 섬유는 85중량% 이상의 우레탄(urethane) 결합을 갖는 고신축성 폴리우레탄계 섬유로서 이 기술분야에서 널리 알려져 있다. 스판텍스 섬유는 일반적으로 폴리우레탄을 함유하는 방사용액을 노즐을 통해 압출하고, 용매는 증발, 건조시키기 위해 가열기체를 도입하는 건식방사; 방사수축을 통과시켜 용매를 용출시키면서 동시에 폴리머를 응고시키는 습식방사; 아민 쇠신장제를 함유하는 반응액중에 이소시아네이트를 지닌 프리폴리머 (prepolymer) 용액을 노즐을 통해 압출시켜 쇠신장 반응시키는 화학방사; 또는 폴리우레탄을 가열용융상태에서 노즐을 통해 압출하고 냉각시키는 용융방사를 통해 제조한다.
- <2> 세탁 및 사용시에, 내구성 및 백색을 유지하는 것은 스판텍스에 있어서 중요한 특성인데, 스판텍스 섬유가 다양한 환경 요인들(대기 스모그, 자외선, 가열)에 노출됨으로써 야기되는 황변 현상 및 물리적 성질의 손상을 방지하거나 또는 감소시키기 위하여 많은 시도들이 수행되었다.
- <3> 예를 들어 미국 특허 3,573,251호는 특정의 페놀계 화합물과 인계 화합물의 혼합 첨가제를 사용하고 있으나, 사용되는 인계 화합물인 하이드로젠네이트드 비스페놀 A 펜타에리트리톨 포스파이트 폴리머는 용매 용해성이 좋지 않아 사용함에 어려움이 있다.
- <4> 한국특허공고번호 제 1991-0009696 호도 또한 특정의 페놀계와 인계 화합물의 혼합 첨가제를 사용하여 내변색성 스판텍스를 제조하였으나, 열 및 대기 스모그에 대한 내변색성은 기존의 것에 비하여 우수하나, 사용되는 페놀계 화합물인 p-크레졸, 디사이클로펜타디엔 및 이소부텐의 축합물로 인해 자외선에 대한 내변색성을 향상시키지 못 하였다.
- <5> 한국특허출원번호 제 2000-0005874 호에서는 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스-(3-(5-t-부틸-4-하이드록시-m-토일)-프로피오네이트)와 세미카바지드 화합물, 특정의 폴리우레탄계 화합물을 첨가제로 사용하여 자외선, 열 및 대기 스모그에 우수한 스판텍스를 제조하고 있다. 이 기술은 앞서 기술한 선행기술보다는 내변색성이 우수하나 본 발명은 이 기술보다 우수한 내변색성 스판텍스를 제조하는데 그 기술적 과제를 두고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <6> 본 발명은 자외선, 대기 스모그, 또는 열에 의한 변색을 방지한 내변색성이 우수한 스판텍스 섬유를 제공하는데 기술적 과제를 둔 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <7> 본 발명의 폴리우레탄 탄성사(스판텍스)는 스판텍스 섬유 총 중량을 기준으로 (A) 힌더드 페놀계 화합물 0.5 - 3 중량%, (B) 벤조퓨란-온계 화합물 0.01 - 1.5 중량%, (C) 세미카바지드계 화합물 0.2 - 2중량%, (D) 3급 질소 원자를 지닌 폴리우레탄 또는 (E) 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트) 0.2 - 5중량%만큼 포함하고 있되 첨가제의 총 함량이 0.9~7중량% 함유하고 있는 것을 특징으로 한다.
- <8> 여기에서 중량%는 방사된 스판텍스 원사의 중량을 기준으로 한 것이다.
- <9> 본 발명의 스판텍스 섬유에 사용되는 세그먼트 폴리우레탄 중합체는 당 분야에 공지된 바와 같이 유기 디이소시아네이트 및 고분자 디올을 반응시켜 폴리우레탄 전구체를 제조한 후, 이를 유기 용매에 용해시킨 후 디아민 및 모노아민과 반응시킴으로써 제조된다.
- <10> 본 발명에서 사용되는 상기 유기 디이소시아네이트로는 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아

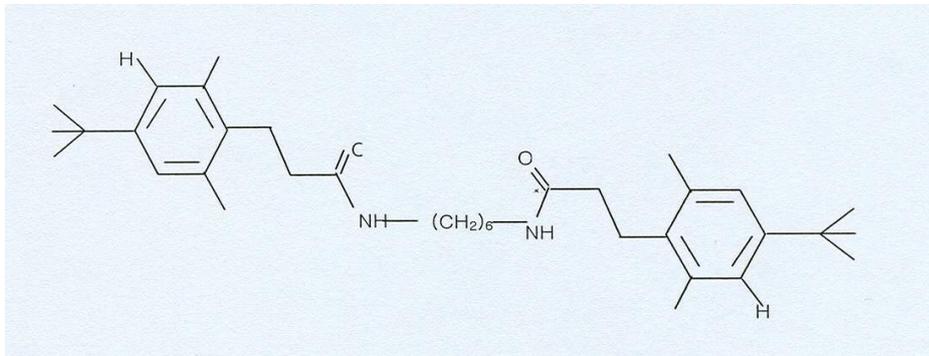
네이트, 1,6-헥사메틸렌 디소시아네이트, 이소포론 디소시아네이트 및 4,4 '-메틸렌-디시클로헥실 디소시아네이트, 부틸렌디소시아네이트, 수소화된 P,P-메틸렌디소시아네이트 등이 있다. 상기 고분자디올로는 N-메틸디에탄올아민, 3-디메틸아미노-1,2-프로판디올 및 3-피롤리디노-1,2-프로판디올, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리카보네이트디올 등이 사용될 수 있다. 상기 디아민류는 쇄연장제로서 사용되며, 이의 예로는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 히드라진 등이 있다. 또한 상기 모노아민은 쇄중지제로서 사용되며, 이의 예로는 디에틸아민, 모노에탄올아민, 디메틸아민 등이 있다.

<11> 본 발명에 사용되는 내변색성 화합물들에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

<12> (A) 힌더드 페놀계 화합물

<13> 세그먼트드 폴리우레탄에 적합한 힌더드 페놀계 화합물로는 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스-(3-(5-t-부틸-4-히드록시-m-토일)-프로피오네이트) 또는 3,9-비스(2-(3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸)2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸 화합물을 들 수 있다. 이 화합물들은 산화방지제로서 본 발명의 다른 첨가제와 함께 사용시 스판텍스의 내변색성에 상승 효과를 부여한다. 본 발명에서는 이 중에서 치녹스(chinox ; 상표명) 1800로 명명되어지는 아래의 화합물을 사용하였다. 구조식은 다음과 같다.

<14> 아 래



<15>

<16> 이 화합물의 특징은 산화 방지제 역할이 탁월하며 폴리 우레탄과 아주 잘 혼합되는 성질을 가지고 있다.

<17> (B) 벤조퓨란-온계 화합물

<18> 벤조퓨란-온계 화합물로는 5,7-디-t-부틸-3-(3,4 디-메틸페닐)-3H-벤조퓨란-2-온이며, 이 화합물은 힌더드페놀계 화합물과 혼용하여 사용할 때 스판텍스의 내변색성에 상승 효과를 부여한다.

<19> (C) 세미카바지드계 화합물

<20> 세미카바지드계 화합물로는 1,1,1 '1' -테트라메틸-4,4 '(메틸렌-디-p-페닐렌)디세미카바지드, 뷰렛트리-트리(헥사메틸렌-N,N-디메틸세미카바지드), 1,6-헥사메틸렌비스(N,N-디메틸세미카바지드)를 들 수 있다. 이 중에서 스판텍스의 적용에 가장 적합한 것은 1,1,1 '1' -테트라메틸-4,4 '(메틸렌-디-p-페닐렌)디세미카바지드이다. 세미카바지드계 화합물은 대기 스모그에 대해 스판텍스에 내변색성을 부여한다. 또한 3급 질소 원자를 지닌 폴리우레탄 또는 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트)과 함께 스판텍스 폴리머에 적용시 대기 스모그에 대한 내변색성에 상승 효과를 나타낸다.

<21> (D) 3급 질소원자를 지닌 폴리우레탄

<22> 3급 질소 원자를 지닌 폴리우레탄은 3급 질소 원자를 지닌 디올과 디소시아네이트를 반응시켜 제조한다.

<23> 3급 질소 원자를 지닌 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 디소시아네이트는 4,4-디페닐메탄디소시아네이트, 톨루엔디소시아네이트를 비롯한 방향족 디소시아네이트와 1,6-헥사메틸렌 디소시아네이트를 비롯한 지방족 디소시아네이트, 그리고 이소포론디소시아네이트, 4,4 '-메틸렌-디시클로헥실 디소시아네이트를 비롯한 지환족 디소시아네이트를 들 수 있고, 이 중에서 제반 물성이 좋은 4,4 '-메틸렌-디시클로헥실 디소시아네이트가 가장 바람직하다. 디소시아네이트의 투입몰수는 질소원자를 포함하는 저분자 디올의 몰수를 X라 할 때, 0.5X 내지 1.0X가 되도록 한다.

<24> 3급 질소 원자를 지닌 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 분자량 300이하인 3급 질소 원자를 지닌 저분자 디올로서는 두 히드록시기를 직접 연결하는 쇄내에 존재하는 탄소의 개수가 2개 이상이고, 질소 원자에 연결된 쇄

개의 기증 적어도 하나가 메틸기 또는 부틸기인 것을 사용하는데 질소원자가 지환 구조내에 포함된 경우는 메틸기가 없는 것도 사용할 수 있다. 이와 다른 구조의 것을 사용하면 물성의 저하를 초래한다. 이러한 구조의 저분자 디올로서는 N-메틸디에탄올아민, N-부틸디에탄올아민, 3-디메틸아미노-1,2-프로판디올, 3-피롤리디노-1,2-프로판디올 등을 들 수 있고, 이 중에서 염색성 및 제반 물성이 좋은 N-메틸디에탄올아민이 가장 바람직하다.

- <25> 3급 질소 원자를 지닌 폴리우레탄(D) 또는 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트)(E)는 스판텍스에 염색성을 부여하는 동시에 다른 첨가제와 함께 사용하므로써 스판텍스의 내변색성을 상승시키는 역할을 한다.
- <26> 본 발명의 스판텍스 섬유는 상기 주요성분 외에도 백색증진 효과를 위해 이산화 티탄, 스판텍스 점착방지를 위해 마그네슘 스테아레이트, 내염소성을 위해 산화아연, 하이드로탈사이트, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 알마게이트 등을 사용할 수 있다.
- <27> 본 발명의 스판텍스 섬유에 첨가되는 상기 첨가제들의 개별적인 함유량과 총 함량이 상술한 바와 같은 함량의 범위미만에서는 본 발명의 특성을 나타내지 않으며, 주어진 함량의 범위를 초과하면 본 발명의 효과가 더 이상 나타나지 않고 동등하게 유지될 뿐이다.
- <28> 본 발명의 스판텍스 섬유는 공지의 방법으로 합성된 세그먼트 폴리우레탄 중합체에 대해 상기 (A) 내지 (E) 성분 중 3종 이상을 선택하여 명시된 양만큼 첨가한 후, 통상의 방법으로 방사하여 제조한다.
- <29> 아래의 실시예는 특허청구범위에 의하여 한정되는 본 발명의 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- <30> 실시예 1
- <31> 세그먼트 폴리우레탄 중합체의 제조 ;
- <32> 디페닐메탄-4,4' -디이소시아네이트 518g과 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(분자량 1800) 2328g을, 질소가스기류 중에서 80℃, 90분간 교반하면서 반응시켜, 양말단에 이소시아네이트를 지닌 폴리우레탄 프리폴리머를 제조했다. 상기 폴리우레탄 전구체를 실온으로 냉각시킨 후, 여기에 디메틸아세트아마이드 4643g을 가하고 용해시켜 폴리우레탄 프리폴리머 용액을 얻었다.
- <33> 이어서 에틸렌디아민 54g과 디에틸아민 9.1g을 디메틸아세트아마이드 1889g에 용해하고 10℃이하에서 상기 프리폴리머 용액에 첨가하여, 세그먼트 폴리우레탄 용액을 얻었다.
- <34> 스판텍스 섬유의 제조 ;
- <35> 아래의 실시예 1~3 및 비교예 1~3의 스판텍스 섬유에 사용된 (A) 힌더드 페놀계 화합물, (B) 벤조퓨란-온계 화합물, (C) 세미카바지드계 화합물, (D) 3급 질소원자를 지닌 폴리우레탄, (E) 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트)의 사양은 다음과 같다.
- <36> (A) 힌더드 페놀계 화합물
- <37> 치녹스(chinox) 1800
- <38> (B) 벤조퓨란-온계 화합물
- <39> 5,7-디-t-부틸-3-(3,4 디-메틸페닐)-3H-벤조퓨란-2-온 : HP-136(시바(Ciba))
- <40> (C) 세미카바지드계 화합물
- <41> 1,1,1 '1' -테트라메틸-4,4 '(메틸렌-디-p-페닐렌)디세미카바지드 : HP-150(일본 히드라진 공업주식회사)
- <42> (D) 3급 질소원자를 포함하는 폴리우레탄
- <43> N-메틸디에탄올아민 88.7g과 4,4 '-메틸렌-디시클로헥실 디이소시아네이트177.7g, 촉매 디부틸틴 디아세테이트 0.05 mL, 디메틸아세트아미드 266.4g을 혼합하여 70℃에서 90분 동안 반응시킴으로써, 50% 3급 아민을 지닌 폴리우레탄 고용분을 지닌 용액을 제조하였다.
- <44> (E) 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트) : SSA(대성 C&T, 한국)
- <45> (F) 테카페닐 헵타키스(디프로필렌 글리콜)옥타포스파이트 : WestonDHOP(미국, Borg-Warner Chemicals Co.)

<46> (G) P-크레졸, 디사이클로펜타디엔 및 이소부텐의 축합물 : WingstayL(미국, Goodyear Chemical Co.)

[표 1]

(단위 : 중량%)

구분	실시에		비교예	
	1	2	1	2
(A) 힌더드 페놀계 화합물	1.5	1.5	1.5	
(B) 벤조퓨란-은계 화합물	0.5	0.5		
(C) 세미카바지드계 화합물	1.0	1.0	1.0	
(D) 3급 질소 원자를 포함하는 폴리우레탄	1.0		1.0	
(E) 폴리 (N, N-디에틸-2- 아미노 에틸 메타크릴레이트)		1.0		1.0
(F) 데카페닐 헵타키스 (디프로필렌 글리콜)옥타포스파이트				2.0
(G) P-크레졸, 디사이클로펜타디엔 및 이소부텐의 축합물				1.0

<47>

<48> 상기 표1에 나타난 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 2의 각 구성 성분과 이산화티탄0.1 중량% 및 마그네슘 스테아레이트 0.5중량%를 혼합하여 폴리우레탄 방사원액을 제조하였다.

<49> 이 방사원액을 탈포시킨 후, 건식방사 공정에서 방사온도를 250℃로 조정하여 4 필라멘트 40 테니어 탄성사를 제조하였다. 이렇게 취득된 탄성사로 환편기(KT-400, 직경 4 인치, 침수 400개, 나가카세이키사, 일본)를 이용하여 스판텍스로만 짠 환편물을 편직하였으며, 이 때 시료의 길이는 10센티미터로 하였다. 이어서 정련제로서 UNITOL CT-81(신영화성, 한국) 2g/L, UNITOL - SMS(신영화성, 한국) 3g/L 혼합 사용하여 통상의 스판텍스 정련 방법을 이용하여 스판텍스 환편물을 정련하였다. 이 환편물 시료를 이용하여 다음과 같은 방법으로 각각의 물성을 측정하였다.

<50> 물성 평가

<51> (1) 자외선 테스트

<52> 자외선 테스트는 강화된 내후성 시험기(Accelerated Weathering Tester,Q-Panel사, 미국)를 이용하였으며, 자외선 램프는 UV-B 램프를 사용하였다. 온도는 60℃로 고정시키고 시료는 24시간 처리하였다.

<53> 시료를 처리하기 전후에, 칼라-뷰(Color-view)(가든너(Gardener),미국)로 시료의 “b” 값(황변값)을 각각 측정하였다. 시료 처리 후 b값과 처리전 b값의 차이를 Δb로 표시하였다.

<54> (2) NOx 가스 테스트

- <55> NO_x가스에 대한 내성을 평가하기 위해, 이온교환수 300mmL, 85% 인산수용액 8mL, 아초산소다 (NaNO₂) (10g/L) 40mL의 혼합 용액으로 NO_x 가스 발생액을 제조하고, 밀폐된 용기 내에 상기 용액을 넣고 시료를 이 용기 내에서 상온, 24시간 동안 NO_x 가스로 처리하였다.
- <56> 시료를 처리하기 전후에, 칼라-뷰(Color-view)(가든너(Gardener), 미국)로 시료의 “b” 값(황변값)을 각각 측정하였다. 시료 처리 후 b값과 처리전 b값의 차이를 Δb로 표시하였다.
- <57> (3) 내열성 테스트
- <58> 공기순환이 가능한 건조오븐에서 시료를 200℃에서 2시간 동안 처리하였다.
- <59> 시료를 처리하기 전후에, 칼라-뷰(Color-view)(가든너(Gardener), 미국)로 시료의 “b” 값(황변값)을 각각 측정하였다. 시료 처리 후 b값과 처리전 b값의 차이를 Δb로 표시하였다.
- <60> 이러한 물성 측정 결과에 대해서는 하기 표2에 정리하여 나타내었다.

[표 2]

구분	자외선 (Δb)	NOX 가스성 (Δb)	내열성 (Δb)
실시예1	20.0	19.0	10
실시예2	19.7	22.0	9.4
비교예1	23.6	25.4	12.0
비교예2	27	25.9	12.8

* Δb값이 작을수록 우수

<61>

발명의 효과

- <62> 본 발명으로 제조한 스판텍스 섬유는 열, 자외선 및 대기 스모그에 장기간 노출되더라도 쉽게 변색되지 않아서 우수한 내변색성을 갖는다.