



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. (45) 공고일자 2007년02월08일
D01F 6/70 (2006.01) (11) 등록번호 10-0680108
 (24) 등록일자 2007년02월01일

(21) 출원번호	10-2002-7007064	(65) 공개번호	10-2002-0067539
(22) 출원일자	2002년06월01일	(43) 공개일자	2002년08월22일
심사청구일자	2005년11월01일		
번역문 제출일자	2002년06월01일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/032654	(87) 국제공개번호	WO 2001/40345
국제출원일자	2000년12월01일	국제공개일자	2001년06월07일

(81) 지정국 국내특허 : 브라질, 대한민국, 터어키, 미국, 중국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키,

(30) 우선권주장	JP-P-1999-00344140	1999년12월03일	일본(JP)
	JP-P-1999-00344141	1999년12월03일	일본(JP)

(73) 특허권자 듀폰 도레이 컴파니, 리미티드
 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 혼쇼 1초메 1방 1코

(72) 발명자 니시카와, 히로시
 일본520-0837오쓰시나까노쇼2쯤메14-12

우메자와, 마사오
 일본520-30시가겐구리따군리또쯤고비라이171-32

(74) 대리인 장수길
 김영

(56) 선행기술조사문헌
 US 5981686
 * 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 오상균

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 저온에서 고정성이 낮은 스판텍스

(57) 요약

본 발명은 테트라메틸렌 에테르, 및 에틸렌 에테르 잔기 또는 1,2-프로필렌 에테르 잔기를 함유하는 공중합체인 코폴리(알킬렌 에테르)를 기재로 한 (저온에서) 고정성이 낮은 스판텍스를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(A) 에틸렌 에테르 잔기가 총 알킬렌 에테르 잔기를 기준으로 15 내지 37 몰%의 함량으로 존재하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜 및 1,2-프로필렌 에테르 잔기가 총 알킬렌 에테르 잔기를 기준으로 15 내지 30 몰%의 함량으로 존재하는 폴리(테트라메틸렌-코-1,2-프로필렌 에테르) 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜;

(B) 디이소시아네이트; 및

(C) 디아민 및 디올로 이루어진 군으로부터 선택된 사슬 연장제

의 폴리우레탄 반응 생성물을 포함함을 특징으로 하는 스판텍스.

청구항 2.

제1항에 있어서, 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜은 수평균 분자량이 1,300 내지 4,500인 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜이고, 디이소시아네이트는 1-이소시아네이토-4-[(4-이소시아네이토-페닐)메틸]벤젠 및 1-이소시아네이토-4-[(4-이소시아네이토-페닐)메틸]벤젠과 1-이소시아네이토-2-[(4-이소시아네이토-페닐)메틸]벤젠의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 디이소시아네이트 대 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜의 몰 비가 1.2 내지 2.3이고, 신도 30 %에서의 스판텍스 하중 제거 힘(unload power)이 0.006 dN/tex 이상인 스판텍스.

청구항 3.

제1항에 있어서, 사슬 연장제가 히드라진, 에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 1,3-프로판디아민, 1,2-디아미노부탄, 1,3-디아미노부탄, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산, 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판, 1,3-디아미노-2,2-디메틸부탄, 2,4-디아미노-1-메틸시클로헥산, 1,3-시클로헥산디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 1,3-펜탄디아민, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 신도 60 %에서의 스판텍스 하중 제거 힘이 0.012 dN/tex 이상인 스판텍스.

청구항 4.

제1항에 있어서, 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜은 수평균 분자량이 2,000 내지 3,500이고 에틸렌 에테르 잔기가 20 내지 35 몰%의 함량으로 존재하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜이고, 디이소시아네이트 대 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜의 몰 비가 1.2 내지 2.3이고, 사슬 연장제가 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로필렌 글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-트리메틸렌 디올, 2,2,4-트리메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-비스(히드록시에톡시)벤젠 및 1,4-부탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며, -5 °C에서의 스판텍스 고정성(set)이 26 % 이하인 스판텍스.

청구항 5.

제1항에 있어서, 디이소시아네이트가 1-이소시아네이토-4-[(4-이소시아네이토-페닐)메틸]벤젠 및 1-이소시아네이토-4-[(4-이소시아네이토-페닐)메틸]벤젠과 1-이소시아네이토-2-[(4-이소시아네이토-페닐)메틸]벤젠의 혼합물로 이루어진

어진 군으로부터 선택된 것이고, 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜이고, 디이소시아네이트 대 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜의 몰 비가 1.2 내지 2.3이고, 사슬 연장제가 히드라진, 에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 1,3-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 1,3-펜탄디아민, 1,3-시클로헥산디아민, 1,2-디아미노부탄, 1,3-디아미노부탄, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산, 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판, 1,3-디아미노-2,2-디메틸부탄, 2,4-디아미노-1-메틸시클로헥산, 헥사메틸렌디아민, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며, 신도 30 %에서의 스판텍스 하중 제거 힘이 0.006 dN/tex 이상인 스판텍스.

청구항 6.

제1항에 있어서, 디이소시아네이트가 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트-페닐)메틸]벤젠이고, 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜이 에틸렌 에테르 잔기가 20 내지 35 몰%의 함량으로 존재하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜이고, 사슬 연장제가 히드라진, 에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 1,3-펜탄디아민, 1,3-시클로헥산디아민, 에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산, 1,3-디아미노-2,2-디메틸부탄, 2,4-디아미노-1-메틸시클로헥산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 신도 60 %에서의 스판텍스 하중 제거 힘이 0.012 dN/tex 이상인 스판텍스.

청구항 7.

(A) 에틸렌 에테르 잔기가 총 알킬렌 에테르 잔기를 기준으로 15 내지 37 몰%의 함량으로 존재하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜 및 1,2-프로필렌 에테르 잔기가 총 알킬렌 에테르 잔기를 기준으로 15 내지 30 몰%의 함량으로 존재하는 폴리(테트라메틸렌-코-1,2-프로필렌에테르) 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜을 디이소시아네이트와 접촉시켜 캡핑된 글리콜을 형성하는 단계;

(B) 캡핑된 글리콜을 용매에 용해시키는 단계;

(C) 단계 (B)에서 형성된 캡핑된 글리콜의 용액을 디아민 및 디올로 이루어진 군으로부터 선택된 사슬 연장제와 접촉시켜 폴리우레탄 방사 용액을 형성하는 단계; 및

(D) 단계 (C)에서 형성된 용액을 방사하여 스판텍스를 형성하는 단계

를 포함함을 특징으로 하는 스판텍스 제조 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜이 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜이고, 디이소시아네이트는 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트-페닐)메틸]벤젠이고, 디이소시아네이트 대 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜의 몰 비가 1.2 내지 2.3이고, 사슬 연장제가 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로필렌 글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-트리메틸렌 디올, 2,2,4-트리메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-비스(히드록시에톡시)벤젠 및 1,4-부탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 스판텍스 제조 방법.

청구항 9.

제7항에 있어서, 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜이 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜이고, 디이소시아네이트는 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트-페닐)메틸]벤젠이고, 디이소시아네이트 대 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜의 몰 비가 1.2 내지 2.3이고, 사슬 연장제가 히드라진, 에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 1,3-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 1,3-펜탄디아민, 1,3-시클로헥산디아민, 1,2-디아미노부탄, 1,3-디아미노부탄, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산, 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판, 1,3-디아미노-2,2-디메틸부탄, 2,4-디아미노-1-메틸시클로헥산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 스판텍스 제조 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 스판텍스를 형성하기 위한 방사 단계가 건식 방사 단계이고, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜의 수평균 분자량이 1,300 내지 4,500이고, 신도 30 %에서의 스판텍스 하중 제거 힘이 0.006 dN/tex 이상인 스판텍스 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 테트라메틸렌 에테르 잔기, 및 에틸렌 에테르 잔기 또는 1,2-프로필렌 에테르 잔기 중 어느 하나를 특정 비율로 포함하는 코폴리(알킬렌 에테르)를 기재로 한 폴리우레탄을 포함함을 특징으로 하는 스판텍스에 관한 것이다.

배경기술

스판텍스는 다양한 중합체 글리콜, 디이소시아네이트 및 2관능성 사슬 연장제로부터 제조될 수 있다. 유럽 특허 제 158,229호, 동 제004,356호, 미국 특허 제4,224,432호 및 동 제4,658,065호에 개시된 바와 같이, 사용되는 중합체 글리콜은 코폴리에테르일 수 있다. 그러나, 그러한 코폴리에테르 글리콜로부터 제조된 스판텍스는 하중 제거 힘(unload power)이 충분한 경우 저온에서의 고정성(set)이 높거나 또는 고정성이 낮은 경우 하중 제거 힘이 작은 등, 하중 제거 힘과 고정성의 조합이 만족스럽지 못하여 여전히 개량이 필요하다. 또한, 코폴리에테르는 미국 특허 제3,425,999호, 일본 특허 출원 제01-098624호 및 동 제62-101622호에 개시되어 있으나, 섬유 제조에서의 코폴리에테르의 용도는 공지되어 있지 않다.

<발명의 요약>

본 발명의 스판텍스는

(A) 에틸렌 에테르 잔기가 총 알킬렌 에테르 잔기를 기준으로 약 15 내지 37 몰%로 존재하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜 및 1,2-프로필렌 에테르 잔기가 총 알킬렌 에테르 잔기를 기준으로 약 15 내지 30 몰%로 존재하는 폴리(테트라메틸렌-코-1,2-프로필렌에테르) 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜;

(B) 디이소시아네이트; 및

(C) 디아민 및 디올로 이루어진 군으로부터 선택된 사슬 연장제

의 폴리우레탄 반응 생성물을 포함한다.

본 발명의 방법은

(A) 에틸렌 에테르 잔기가 총 알킬렌 에테르 잔기를 기준으로 약 15 내지 37 몰%로 존재하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜 및 1,2-프로필렌 에테르 잔기가 총 알킬렌 에테르 잔기를 기준으로 약 15 내지 30 몰%로 존재하는 폴리(테트라메틸렌-코-1,2-프로필렌에테르) 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜을 디이소시아네이트와 접촉시켜 캡핑된 글리콜을 형성하는 단계;

(B) 캡핑된 글리콜을 용매에 용해시키는 단계;

(C) 단계 (B)에서 형성된 캡핑된 글리콜의 용액을 디아민 및 디올로 이루어진 군으로부터 선택된 사슬 연장제와 접촉시켜 폴리우레탄 방사 용액을 형성하는 단계; 및

(D) 단계 (C)에서 형성된 용액을 방사하여 스판텍스를 형성하는 단계

를 포함함을 특징으로 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은 특정 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜로부터 유도된 폴리우레탄을 포함하는 스판텍스는 높은 신도 및 열고정 효율을 유지하는 동시에 (특히 작은 신장에서의) 큰 하중 제거 힘 및 낮은 고정성(저온에서의 낮은 고정성을 포함함, 스판텍스를 포함한 직물이 겨울에 사용될 경우 유리함)의 조합이 놀랍게 양호하다는 것을 드디어 발견하였다.

본원에서, '스판텍스'는 섬유 형성 물질이 분절된 폴리우레탄 85 중량% 이상으로 이루어진 장쇄 합성 중합체인 인조 섬유로 통상적으로 정의된다.

일반적으로, 직물은 상대적으로 낮은 신도에서 뒹는다. 따라서, 낮은 섬유 신도(예를 들어, 30 % 및 60 %)에서의 하중 제거 힘은 트리코 편성물(tricot knit)과 같은 용도에서 중요하다. 스판텍스 하중 제거 힘이 너무 낮은 경우, 그로부터의 직물 편성물은 감지할 수 있는 회복력 또는 수축력이 거의 또는 전혀 없다. 유사하게, 낮은 고정성은 연신 후 직물이 영구 변형 없이 그의 의도된 치수로 되돌아가기 위해 중요하다. 본 발명의 스판텍스는 5 번의 0 - 200 % 연신 및 이완 순환 후 측정된 하중 제거 힘이 신도 30 %에서 0.006 dN/tex 이상, 신도 60 %에서 0.012 dN/tex 이상이고, 5 번의 0 - 300 % 연신 및 이완 순환 후 측정된 -5 °C에서의 고정성이 약 26 % 이하일 수 있다. 본 발명자들은 본 발명의 스판텍스를 제조하는 데에 사용되는 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜 중의 에틸렌 에테르 또는 1,2-프로필렌 에테르 잔기의 양이 너무 많을 경우, 저신도에서의 하중 제거 힘이 수용할 수 없을 정도로 낮고 고정성은 높아진다는 것을 드디어 발견하였다. 그러한 에테르 잔기 함량이 너무 낮을 경우에는 저신도에서의 하중 제거 힘에 대한 영향은 거의 없으며, 저온에서의 고정성은 높아진다.

코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜은 랜덤 코폴리에테르일 수 있고, 그러한 랜덤 코폴리에테르와 또다른 중합체 글리콜과의 공중합에 의해 획득되거나 또는 그 랜덤 코폴리에테르와 또다른 중합체 글리콜과의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 스판텍스에 사용되는 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜은 수평균 분자량이 약 1,300 내지 4,500, 보다 전형적으로는 약 2,000 내지 3,500일 수 있다.

본 발명의 스판텍스를 이루는 폴리우레탄 제조에 유용한 디이소시아네이트로는 5-이소시아네이트-1-(이소시아네이트메틸)-1,3,3-트리메틸시클로헥산, 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠, 1-이소시아네이트-2-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠, 1,1'-메틸렌비스(4-이소시아네이트시클로헥산), 4-메틸-1,3-페닐렌-디이소시아네이트 및 이들의 조합물이 포함된다. 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠("MDI") 및 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠과 1-이소시아네이트-2-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠과의 혼합물이 상업적으로 입수하기가 용이하기 때문에 바람직하다. 디이소시아네이트(들) 대 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜의 몰 비는 약 1.2 내지 2.3일 수 있다.

본 발명의 스판텍스에 사용되는 폴리우레탄의 제조에 유용한 디올 사슬 연장제로는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,2-프로필렌 글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-트리메틸렌디올, 2,2,4-트리메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-비스(히드록시에톡시)벤젠, 비스(히드록시에틸렌) 테레프탈레이트, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

아민 촉매 또는 유기금속 촉매 1종, 또는 2종 이상의 혼합물을 폴리우레탄 제조에 사용할 수 있다. 적합한 아민 촉매의 예시적인 예로는 N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N-디메틸벤질아민, 트리에틸아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥산디아민, 비스-2-디메틸아미노에틸 에테르, N,N,N',N',N'-펜타메틸디에틸렌트리아민, 테트라메틸구아니딘, 트리에틸렌디아민, N,N'-디메틸피페라진, N-메틸-N'-디메틸아미노에틸피페라진, N-(2-디메틸아미노에틸)모르폴린, 1-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, N,N-디메틸아미노에탄올, N,N,N'-트리메틸아미노에틸 에탄올아민, N-메틸-N'-(2-히드록시에틸)피페라진, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, N,N-디메틸아미노헥산올 및 트리에탄올아민이 포함된다. 유기금속 촉매의 적합한 예로는 주석 옥타노에이트, 디부틸주석 디라우레이트 및 디부틸납 옥타노에이트가 포함된다.

스판텍스의 섬유 형성 물질로서 폴리우레탄우레아가 바람직한 경우에 사용될 수 있는 디아민 사슬 연장제로는 히드라진, 에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 1,3-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 1,2-디아미노부탄, 1,3-디아미노부탄,

1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산, 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판, 1,3-디아미노-2,2-디메틸부탄, 2,4-디아미노-1-메틸시클로헥산, 1,3-펜탄디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,3-시클로헥산디아민, 비스(4-아미노페닐)포스핀 옥사이드, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

폴리우레탄 분자량 및 폴리우레탄 방사 용액의 점도를 조절하기 위해, n-부탄올, 디에틸아민, 시클로헥실아민, 또는 n-헥실아민과 같은 사슬 종결제를 일반적으로 사슬 연장제와의 혼합물로서 사용할 수 있다. 또한, 디에틸렌트리아민 및 글리세롤과 같은 소량의 3관능성 물질을 중합체 용액 점도 조절을 위해 사용할 수 있다.

용융 중합 또는 용액 중합을 사용할 수 있다. 본 발명의 방법에서는, 폴리우레탄 열분해가 보다 낮기 때문에 용액 중합이 바람직하며, 특히 폴리우레탄우레아를 제조할 경우, 폴리우레탄우레아는 일반적으로 용융 중합으로 제조하기에는 용점이 너무 높기 때문에 용액 중합이 바람직하다. 유용한 용액 중합 방법으로는 각 출발 물질을 용매에 첨가하고 용해시킨 후 적합한 온도로 가열하고 반응시켜 폴리우레탄을 형성할 수 있는 "원-샷(one-shot)"법, 및 "예비중합체법"이 포함된다. 예비중합체법에서는, 디이소시아네이트를 코폴리(알킬렌 에테르) 글리콜과 접촉시켜, 후에 최종 폴리우레탄에 적합한 용매에 용해될 수 있는 이소시아네이트-말단 예비중합체("캡핑된" 글리콜)를 형성할 수 있다. 적합한 용매의 예로는 디메틸아세트아미드(DMAC), 디메틸포름아미드, 디메틸 술폰사이드, 및 N-메틸피롤리돈이 포함된다. 그 후에, 용해된 캡핑된 글리콜을 디올과 반응시켜 폴리우레탄을 형성하거나 또는 디아민과 반응시켜 폴리우레탄우레아를 형성할 수 있다. 예비중합체법은 일반적으로 용해시키기 너무 어려워 원-샷법으로 용이하게 제조할 수 없는 폴리우레탄우레아의 제조에 바람직하다.

또한, 본 발명의 스판텍스는 자외선 흡수제, 산화방지제, 염소 및 기체 안정제, 및 소광제 등과 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 예로는 중량비 75/25의 디이소프로필아미노에틸 메타크릴레이트 및 n-데실 메타크릴레이트의 공중합체(메타크롤 (Methacrol, 등록상표) 2138F, 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(E. I. du Pont de Nemours and Company)의 등록상표), p-크레졸 및 디페닐 벤젠의 축합 중합체(메타크롤(등록상표) 2390D, 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니의 등록상표), 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 3-t-부틸-3-아자-1,5-펜탄디올의 중합체(메타크롤(등록상표) 2462B, 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니의 등록상표), 폴리(디에틸아미노에틸 메타크릴레이트), 2,4,6-트리스(2,6-디메틸-4-t-부틸-3-히드록시벤질)이소시아나이드(사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries)의 시아녹스(Cyanox, 등록상표) 1790), 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀 및 수밀라이저(Sumilizer) GA-80(스미토모 케미칼 사(Sumitomo Chemical Co., Ltd.))와 같은 힌더드 페놀형 제제, HN-150(저펜 히드라진 사(Japan Hydrazine Co., Ltd.))와 같은 산화질소 제거제, 2,4-디(2',4'-디메틸페닐)-6-(2"-히드록시-4"-n-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진(사이텍 인더스트리즈의 시아소르브(Cyasorb) 1164D), 수미소르브(Sumisorb) 300#622(스미토모 케미칼 사)와 같은 자외선 안정제, 티누빈(Tinuvin, 등록상표)이라는 상표명 하에 구입가능한 다양한 제품과 같은 벤조트리아졸형 제제, 수밀라이저 P-16(스미토모 케미칼 사)과 같은 인 함유 제제, 티누빈(등록상표) 상표명 하에 구입가능한 다양한 제품과 같은 힌더드 아민형 제제, 산화티타늄, 산화아연 및 카본 블랙, 황산바륨과 같은 무기 안료, (예를 들어, 폴리우레탄의 중량을 기준으로 0.75 중량%의) 훈타이트(huntite) 및 히드로마그네사이트 혼합물, 마그네슘 스테아레이트와 같은 금속 비누, 은, 아연 또는 이들의 화합물을 함유한 살균제, 탈취제, 실리콘 오일 및 광물 오일과 같은 윤활제, 및 산화세륨, 베타인(betaine) 및 인 함유 화합물과 같은 대전방지제가 포함된다. 첨가제를 폴리우레탄 용액에 혼입하기 위해 임의의 적합한 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어, 균일 혼입을 위하여 첨가제를 용액 또는 슬러리로서 폴리우레탄 용액에 혼입할 수 있다.

스판텍스를 제조하기 위해 습식 방사 또는 건식 방사가 사용되는 경우, 각 방사된 필라멘트들은 전형적으로 합쳐져서, 예를 들어, 합체 젯(coalescence jet)에서 합쳐져서 합체된 멀티필라멘트를 형성할 수 있다. 방사 속도는 300 내지 800 m/분 또는 그 이상일 수 있고, 고맷(godet)(공급) 롤 대 권취기의 원주 속도 비는 약 1.1 내지 1.8일 수 있다. 본 발명의 스판텍스의 크기 또는 단면 형상은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 원형 또는 납작한 단면일 수 있다.

본 발명의 스판텍스는 직물, 위편성물(납작형 또는 원형 섬유 포함), 경편성물, 및 기저귀와 같은 개인 위생 의복 중에 단독으로 또는 다양한 다른 섬유와 조합하여 사용될 수 있다. 스판텍스는 예를 들어, 나일론, 폴리에스테르, 아세테이트 및 면 등과 같은 동반 섬유가 없거나, 그로 피복되거나, 또는 그와 얽힐 수 있다.

다르게 언급되지 않는 한, 실시예에서 제조된 스판텍스의 물성은 하기와 같이 측정하였다. 인장 특성은 인스트론(Instron) 4502 인장 시험기를 사용하여 측정하였다. 비강도, 신도 및 응력 이완은 22 °C에서 측정하였고, 고정성은 상이한 시료에 대해 -5 °C에서 측정하였다. 5 cm 길이("L₁")의 섬유를 50 cm/분의 속도로 신도 300 %까지 연신하고 이완시켰다. 연신 및 이완 순환을 5 번 반복하였다. 5 번째 연신 직후, 신도 300 %에서의 응력을 "G₁"으로서 기록하였다. 300 % 연신에서 섬유를 30 초 동안 유지시킨 후 생성된 응력을 "G₂"로서 기록하였다. 섬유를 5 번째로 이완시키고, 응력이 0이 되었을 때

의 섬유 길이 L_2 를 기록하였다. 그 후에, 섬유를 6 번째로 섬유가 과단될 때까지 연신하였다. 실이 과단되었을 때의 비강도를 G_3 로 기록하였고, 과단 시의 시료의 길이를 L_3 로 기록하였다. 하기 식들을 사용하여 과단 비강도, 과단 신도, 응력 이완 및 고정성을 측정하였다.

$$\text{과단 비강도}(cN/dtex) = G_3$$

$$\text{과단 신도}(\%) = 100 \times (L_3 - L_1) / L_1$$

$$\text{응력 이완}(\%) = 100 \times (G_1 - G_2) / G_1$$

$$\text{고정성}(\%) = 100 \times (L_2 - L_1) / L_1$$

열고정 효율은 실을 비억압 상태에서 10 분 동안 100 °C 증기로 처리한 후, 비억압 상태에서 100 °C의 끓는 물로 처리하고, 그 후에 실온에서 하루 동안 건조시킴으로써 측정하였다. 그 다음에, 실(길이 = L_4)을 100 %(길이 = $2 \times L_4$) 신장하고, 신장된 길이에서 115 °C의 증기로 1 분 동안 처리한 후, 동일한 길이에서 130 °C에서 건조 열처리하였고, 그 후에 다시 동일한 길이에서 실온에 하루 동안 방치해 두었다. 이어서, 실을 신장된 상태에서부터 이완시켰고, 실의 최종적인 이완된 길이 (L_5)를 측정하였다. 열고정 효율을 하기와 같이 계산하였다.

$$\text{열고정 효율}(\%) = 100 \times (L_5 - L_4) / L_4$$

모든 시험에서, 3 개 이상의 시료를 시험하고 결과값의 평균을 계산하였다. 표에서, "n.m."은 미측정을 의미한다.

다르게 언급되지 않는 한, 실시예 5를 제외한 모든 실시예는 하기의 공통 요소를 가졌다. 코폴리에테르 글리콜의 에테르 잔기의 몰 비는 15 상대% 이내로 정확한 것으로 생각된다. 실시예 5에서 상기 몰 비는 5 상대% 미만으로 정확하였다. 디이소시아네이트 대 폴리에테르 글리콜의 몰 비(캡핑 비(capping ratio))는 1.64였다. 비스(4-이소시아네이토시클로헥실)메탄과 3-t-부틸-3-아자-1,5-펜탄디올과의 중합체(메타크롤(등록상표) 2462B) 2.2 중량% 및 p-크레졸 및 디비닐 벤젠의 축합 중합체(메타크롤 2390D) 0.9 중량%의 첨가 패키지를 방사 용액에 첨가하였다. 상기 두 중량%는 최종 섬유의 총 중량을 기준으로 한 것이었다. 2개의 필라멘트를 건식 방사하고 합체하여 20 데시텍스 멀티필라멘트를 형성하였다.

<실시예 1>

중량 평균 분자량이 3,300이고 수평균 분자량이 2,100인 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜(몰 비 약 70/30)을 사용하였다. 실질적으로 일본 특허 출원 제01-098624호의 실시예 1에 기술된 바와 같이 코폴리에테르 글리콜을 제조하였다. 따라서, 테트라히드로푸란(811 부, 11.26 몰) 및 1,4-부탄디올(25 그램, 0.28 몰)을 삼불화붕소/테트라히드로푸란 촉물 6.6 그램 및 물 0.8 그램의 존재 하에 에틸렌 옥사이드(154.2 그램)와 접촉시켜 코폴리에테르 글리콜 620 그램을 테트라히드로푸란 전환율 54 %로 수득하였다. 그러한 코폴리에테르 글리콜은 산요(Sanyo)로부터 테트라크시놀(Tetraxynol, 등록상표)로서 수득할 수 있다. 코폴리에테르 글리콜을 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이토펜일)메틸]벤젠("MDI")과 접촉시켜 캡핑된 (이소시아네이트-말단) 글리콜을 형성한 후, DMAc에 용해시키고, 에틸렌 글리콜로 사슬-연장하고, n-부탄올로 사슬-중결시켜 폴리우레탄 방사 용액을 형성하였다. 사용되는 DMAc의 양은 최종 방사 용액 중에 용액의 총 중량을 기준으로 40 중량%의 폴리우레탄이 있도록 하였다. 방사 용액을 380 °C에서 380 °C의 건조 질소가 제공된 칼럼 내로 건식 방사하고, 합체하고, 고멧 롤을 둘러서 통과시키고 540 m/분으로 권취하였다. 고멧 롤 대 권취기의 원주 속도의 비는 1.42였다. 방사성은 양호하였다. 섬유 특성을 표 I에 제시하였다.

<실시예 2>

실시예 1에서와 같이 폴리우레탄을 제조하였으나, 역시 실시예 1에 기술된 바와 유사하게 제조된 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-1,2-프로필렌에테르) 글리콜(몰 비 약 70/30)을 사용하였다. 코폴리에테르 글리콜은 중량 평균 분자량이 3,000(계산된 수평균 분자량 약 1,900)이었다. 방사 용액 중에 폴리우레탄은 38 중량%였고, 방사 용액을 실시예 1에서와 같이 방사하였다. 섬유 특성을 또한 표 I에 나타내었다.

<비교예 1>

실시예 1에서와 같이 폴리우레탄을 제조하였으나, 역시 실시예 1에 기술된 바와 유사하게 제조된, 테트라메틸렌 에테르 잔기 대 에틸렌 에테르 잔기의 몰 비가 약 90/10이고 중량 평균 분자량이 3,300(계산된 수평균 분자량 약 2,100)인 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 사용하였다. 방사 용액 중의 폴리우레탄은 38 중량%였고, 방사 용액을 실시예 1에서와 같이 방사하였다. 생성된 스판텍스의 특성을 표 I에 나타내었다.

[표 I]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1
비강도, cN/dtex	0.8	1.0	1.1
파단 신도, %	430	450	424
응력 이완, %	18	20	25
열고정 효율, %	77	76	72
-5 °C에서의 고정성, %	21	n.m.	31

표 I의 데이터를 살펴보면 본 발명의 스판텍스는 바람직하게 본 발명이 아닌 스판텍스보다 저온 고정성이 보다 낮고, 응력 이완이 보다 낮고, 열고정 효율이 보다 높은 것을 알 수 있다. 그러한 연관된 특성들이 바람직하지 못한 특성은 감소하면서 바람직한 특성은 향상되거나 또는 변하지 않도록 최적화될 수 있었던 것은 의외였다. 또한, 신도도 약간 증가하였다.

<실시예 3>

실시예 1에서 제조된 것과 같은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜, MDI, 에틸렌디아민 사슬 연장제 및 디에틸 아민 종결제로부터 폴리우레탄우레아를 제조하였다. 사용된 DMAc의 양은 방사 용액 중의 폴리우레탄우레아가 38 중량%가 되도록 하였다. 실시예 1에서와 같이, 용액은 용이하게 섬유로 방사되었다. 물성을 표 II에 제시하였다.

<실시예 4>

실시예 2에서 제조된 것과 같은 폴리(테트라메틸렌-코-1,2-프로필렌에테르) 글리콜을 사용한 것과 방사 용액 중의 폴리우레탄우레아가 39 중량%인 것을 제외하고 실시예 3을 반복하였다. 실시예 1에서와 같이 방사를 실시하였고, 방사성은 양호하였다. 섬유의 물성을 표 II에 나타내었다.

<비교예 2>

에틸렌디아민을 사슬 연장제로서 사용한 것과 방사 용액 중의 폴리우레탄우레아가 39 중량%인 것을 제외하고 비교예 1을 반복하였다. 실시예 1의 방사 조건을 사용하였고, 용액은 양호하게 방사되었다. 물성을 표 II에 나타내었다.

[표 II]

	실시예 3	실시예 4	비교예 2
비강도, cN/dtex	0.9	0.9	1.0
파단 신도, %	522	503	515
응력 이완, %	17	21	22
열고정 효율, %	43	39	41
-5 °C에서의 고정성, %	19	n.m.	28

표 II의 데이터를 분석하면 본 발명의 스판텍스가 전체적으로 본 발명이 아닌 스판텍스보다 양호한 특성을 보인다는 것을 알 수 있다. 특히, 본 발명의 스판텍스는 바람직하게 저온 고정성이 보다 낮고, 응력 이완이 보다 낮고(특히 글리콜이 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜일 경우), 열고정 효율 및 신도는 유사하다.

<실시예 5>

일련의 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜을 제조하였다. 본 실시예에서는 에틸렌 에테르 잔기가 50 몰%인 글리콜이 예시된다. "부"는 중량부이다.

테트라히드로푸란("THF") 79.5 부, 에틸렌 옥사이드("EO") 20 부 및 물 0.5 부를 혼합하여 상온에서 탱크에 보관하고, 45 내지 50 psi(310 내지 345 kPa)의 질소 압력 하에서 50 °C로 유지되는 100 갤론(379 리터) 연속 교반 탱크 반응기에 공급하였다. 반응기에는 THF 약 800 lbs(363 Kg) 중의 톤실(Tonsil) KO 몬트모릴로나이트(montmorillonite) 점토 촉매(쉬트케미(Sued Chemie) 제품) 50 lbs(23 Kg)가 들어 있었다. 입구 및 출구 속도는 시간 당 100 lbs(45 Kg)였다. 반응기가 평형 상태에 도달한 후, 생성물 혼합물은 THF 30 내지 40 중량%, THF/EO 공중합체 50 중량%, 환형 에테르 올리고머 부생성물("OCE") 6 내지 9 중량%, 및 디옥산 및 물 1 중량% 미만을 함유하였다. 혼합물을 여과하여 촉매를 제거하고 400 mmHg의 압력에서 120 °C로 가열된 증발기로 옮겨 대부분의 THF를 제거하였다. 생성된 농축 생성물을 95 °C로 가열하고, 감압(10 내지 15 mmHg) 하에서 암버리스트(Amberlyst) A-15(롬 앤드 하스(Rohm & Haas)의 산성 이온교환 수지)와 접촉시켜 OCE의 양을 약 2 내지 3 중량%로 감소시켰다. 그 후에, 코폴리(알킬렌 에테르) 생성물을 95 °C 및 10 내지 15 mmHg의 압력에서 건조시켰다. 생성된 생성물은 기체 크로마토그래피로 측정하였을 때, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 97 내지 98 중량%, OCE 2 내지 2.7 중량%, THF, 물 및 디옥산 0.05 중량% 미만을 함유하였다. 양성자 NMR에서 코폴리에테르 중의 에틸렌 에테르 잔기가 50 몰%임이 나타났다. 아세트산 무수물/피리딘 적정으로 측정된 히드록실기로부터 계산된 수평균 분자량은 약 1,750이었다.

일련의 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜 중 다른 것들은 동일한 성분, 촉매 및 수지를 사용하여 제조하였으나, 대기압 및 50 내지 70 °C에서 질소 하의 1 리터 연속 유리 반응기에서 제조하였다.

일련의 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌 에테르) 글리콜을 MDI와 접촉시키고, 생성된 캡핑된 글리콜을 DMAc 중에 용해시키고(최종 용액의 총 중량을 기준으로 중합체가 약 25 중량%가 되도록 함), 물 비 80/20의 에틸렌디아민 및 1,3-시클로헥산디아민의 혼합물로 사슬 연장하고, 디에틸아민으로 사슬 종결함으로써 폴리우레탄우레아를 제조하였다. 문헌[S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group", 3rd Edition, Wiley & Sons, New York, pp. 559-561 (1963)]의 방법으로 측정된 캡핑된 글리콜의 총 이소시아네이트 잔기 함량은 모든 경우에서 2.65 중량% NCO였다. 따라서, 디이소시아네이트 대 폴리에테르 글리콜의 물 비는 폴리에테르 글리콜의 분자량에 따라 1.68 내지 1.85 범위였다. 코폴리에테르 글리콜 분자량의 약간의 변동은 폴리우레탄우레아 특성에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 각 용액에 최종 용액의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%의 산토화이트(Santowhite, 등록상표) 분말[1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)-부탄, 플렉스시스(Flexsys)로부터 구입가능함]을 첨가하였다. 5 밀(0.013 cm) 두께의 필름을 마일라(Mylar, 등록상표) 폴리에스테르 시트(이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니의 등록상표) 위에 닥터 나이프로 캐스팅하고 후드 내에서 밤새 건조시켰다. 여전히 마일라(등록상표) 시트 위에 있는 필름을 150 °C에서 10 분 동안 컨디셔닝한 후, 끓는 물에서 30 분 동안 컨디셔닝하였다. 필름-시트 적층물로부터 폭 4 밀(0.010 cm) 및 길이 5.1 cm의 시료를 절단하고 마일라 배면판으로부터 떼어내어 인스트론 시험기로 인장 시험하였다. 시료를 50 cm/분의 속도로 신도 200 %까지 연신하고 이완시켰다. 연신 및 이완 순환을 5 번 수행하였다. 5 번째 이완 순환 시의 두 시점(신도 30 % 및 60 %, 각각 "UP₃₀" 및 "UP₆₀")에서 하중 제거 힘(응력)을 측정하고 텍스 당 데시뉴턴으로서 기록하였다. % 파단 신도는 6 번째 신장 시에 측정하였다. 또한, 고정성을 5 번의 0 - 200 % 연신/이완 순환에 노출시킨 시료에 대해 22 °C에서 측정하였다. 고정성("% S")을 백분율로서 계산하였다.

$$\% S = 100(L_a - L_b)/L_b$$

상기 식에서, L_b 및 L_a는 각각 5 번의 연신/이완 순환 전 및 후 장력 없이 반듯하게 하였을 때의 필라멘트(실) 길이이다. 3 개의 시료를 시험하고, 결과값의 평균을 계산하였다. 필름의 물성을 표 III에 기록하였다.

[표 III]

	코폴리에테르 중의 에틸렌에테르 잔기의 몰%			
	50	37	31	22
코폴리에테르 글리콜 MW	1750	2080	2223	2100
파단 신도, %	713	731	725	640

고정성, %	15	14	14	13
UP ₆₀ , dN/tex	0.011	0.012	0.012	0.013
UP ₃₀ , dN/tex	0.005	0.006	0.007	0.007

하중 제거 힘 수치의 표준 편차는 전형적으로 약 0.0002이다. 코폴리에테르 글리콜 중의 에틸렌에테르 함량이 약 37 몰% 이상일 경우, 저신도에서의 하중 제거 힘은 수용할 수 없을 정도로 낮고, 파단 신도가 감소하고, 고정성은 비록 매우 약간이지만 증가한다. 약 15 몰% 미만에서는(표 III에 나타낸 데이터로부터 외삽함), 하중 제거 힘에 대한 에틸렌에테르 잔기의 영향이 감소하고, 파단 신도가 감소한다.

<실시예 6>

실시예 5와 유사한 방법으로 제조된, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜(몰 비 약 70/30, 수평균 분자량 2,223), MDI(NCO 2.65 중량%)로부터 유도되고, 히드라진으로 사슬 연장된 폴리우레탄우레아의 필름은 파단 신도가 739 %이고, 고정성이 12 %이고, 신도 30 % 및 60 %에서의 하중 제거 힘이 각각 0.014 dN/tex 및 0.008 dN/tex였다.

<실시예 7>

폴리에테르 글리콜을 디이소시아네이트와 접촉시켜 캡핑된 글리콜을 제조하고, 최종 방사 용액 중의 폴리우레탄우레아가 35 중량%가 되도록 충분한 DMAc 중에 캡핑된 글리콜을 용해시키고, 캡핑된 글리콜을 사슬 연장/종결함으로써, 실시예 3에서 제조된 것과 동일한 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜, MDI, 에틸렌 디아민 사슬 연장제, 및 디에틸아민 사슬 종결제로부터 폴리우레탄우레아를 제조하였다. 방사 용액을 8개의 방사구 구멍을 통하여 방사하였고, 4 개의 필라멘트로 합체하고, 650 m/분의 속도로 권취하였다. 생성된 36 데니어(32 dN/tex) 스판텍스는, 5 번의 0 - 200 % 연신 및 이완 순환을 사용하여 인장 시험하였을 경우, (3개의 시료의) 평균 파단 신도가 610 %이고, UP₆₀가 0.014 dN/tex이고, UP₃₀가 0.007 dN/tex였다. 또한, 이 데이터는 의외로 양호한 본 발명의 스판텍스의 특성의 조합을 확증하고, 필름에 대해 수득한 데이터, 특히 UP₆₀ 및 UP₃₀ 수치는 스판텍스의 UP₆₀ 및 UP₃₀ 특성에 대한 적절한 예측변수이다.