

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

D01F 6/70 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0070447

(43) 공개일자 2006년06월23일

(21) 출원번호 10-2005-0125162

(22) 출원일자 2005년12월19일

(30) 우선권주장 11/017,090 2004년12월20일 미국(US)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨  
미합중국 15205 펜실바니아주 피츠버그 바이엘로드 100  
라디시스판텍스 코포레이션  
미국 노스캐롤라이나 28052 가스토니아 노쓰웨스트 볼러바드 3145

(72) 발명자 로우리, 브루스 디.  
미국 15108-4619 펜실베니아주 문 타운쉽 랜딩 레인 8306  
레벨로, 로버트 에프.  
미국 28056 노스캐롤라이나주 개스토니아 플렌테이션트레일 1567  
레인, 로저 데일  
미국 35404 알라바마주 투스칼루사 럿지우드 로드 4421  
스미쓰, 더블유. 브렌트  
미국 35406 알라바마주 투스칼루사 린 오크스 스트리트952

(74) 대리인 장수길  
김영

심사청구 : 없음

(54) 낮은 열고정 온도를 갖는 스판텍스 및 이것의 제조를 위한물질

## 요약

개선된 열고정 효율을 갖는 스판텍스의 제조에 유용한 세그먼트화 폴리우레탄/우레아는, 이소시아네이트-중결된 예비중합체를, 용매의 존재하에서, (1) 25 초과 내지 75 당량%의 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민 및 (2) 에틸렌 디아민과 같은 선형 디아민을 포함하는 디아민 사슬연장제 성분을 이용하여 사슬연장시킴으로써 제조된다. 이소시아네이트기 함량이 약 2.25 내지 약 4인 이소시아네이트-중결된 예비중합체는, 화학양론적 과량의 이소시아네이트와, (1) 분자량이 1500 Da 초과이고 평균 불포화도가 약 0.03 meq/g 미만인 폴리옥시프로필렌 디올 약 25 내지 약 75 당량% 및 (2) 분자량이 600 Da 이상인 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 약 25 내지 약 75 당량%를 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분을 반응시킴으로써 제조된다.

## 색인어

스판텍스, 폴리우레탄/우레아, 열고정 효율, 사슬연장제, 디아민

## 명세서

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탁월한 열고정 효율, 탄성 및 기계적 성질을 갖는 세그먼트화 폴리우레탄/우레아 및 이것으로부터 제조된 스판텍스, 및 이러한 폴리우레탄/우레아 및 섬유를 제조하기 위한 물질 및 방법에 관한 것이다. 더욱 특별하게는, 본 발명은 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG) 및 저불포화도 고분자량의 폴리옥시알킬렌 디올의 혼합물로부터 유도된 이소시아네이트-중결된 예비중합체를, 특정량의 선형 디아민 및 하나 이상의 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민을 포함하는 사슬연장제 성분을 이용하여 사슬연장시킴으로써 제조된 폴리우레탄/우레아 및 스판텍스 섬유에 관한 것이다.

섬유 및 필름 형태의, 탄성중합체(elastomer) 특성을 갖는 폴리우레탄/우레아는 직물 산업에서 널리 사용된다. 이러한 탄성중합체성 폴리우레탄/우레아를 기술하는데 종종 사용되는 용어 "스판텍스"는 85 중량% 이상의 세그먼트화 폴리우레탄으로 이루어진 긴사슬 합성 중합체를 칭한다. 용어 "엘라스탄"도 (예를 들면 유럽에서) 이러한 중합체를 기술하는데 사용된다.

스판텍스의 제조에 사용되는 중합체를 제조하려면 통상적으로는, 중합체성 디올과 디이소시아네이트로부터 예비중합체를 형성하고, 이어서 이렇게 수득된 예비중합체를 용매중에서 디아민과 반응시킨다. 이러한 예비중합체를 때때로 "캡핑된(capped) 글리콜"라고도 한다. 이어서 이렇게 수득된 중합체 사슬을 하나 이상의 사슬연장제와 추가로 반응시킴으로써 연장시킬 수 있다. 이어서 사슬중결제를 첨가함으로써 사슬을 중결시킬 수 있다. 이러한 사슬중결제를 사슬연장제와 혼합하거나, 사슬연장제의 첨가후 별도로 첨가할 수 있다.

스판텍스를 제조하려면 전형적으로는, 폴리우레탄 용액을, 공기, 질소 또는 증기와 같은 뜨거운 불활성 기체가 채워진 칼럼으로 또는 용매를 제거하기 위한 수조로 반응 방사, 용융-방사, 건식-방사 또는 습식-방사한 후, 섬유를 권취한다. 건식-방사는 중합체 용액을 방사구를 통해 샤프트로 강제로 토출시킴으로써 필라멘트를 형성하는 공정이다. 가열된 불활성 기체를 챔버에 통과시킴으로써, 필라멘트가 샤프트를 통과하는 동안, 필라멘트로부터 용매가 증발되게 한다. 이어서 이렇게 제조된 스판텍스를 원통형 코어에 권취하여 스판텍스 공급 패키지를 형성할 수 있다.

스판텍스는 우수한 탄성 및 인장강도를 갖기 때문에, 의류, 일회용 개인위생용품, 가구류 및 기타 상업적 및 산업적 제품의 제조에 사용되어 왔다. 스판텍스는 기타 천연 및(또는) 합성 섬유 및(또는) 사(yarn)와 블렌딩될 수 있다.

스판텍스는 직물 산업에서 많은 상이한 목적으로, 특히 속옷, 체형보정용 의복, 수영복 및 탄성 의복 또는 스타킹 용도로 사용된다. 탄성중합체성 섬유는 필라멘트 또는 스테이플 섬유사로 감긴 탄성중합체 코어 방적사로서 제공되거나, 그 자체로는 탄성이 높지 않은 직물의 착용감을 개선하기 위해 비-탄성 섬유와 혼합된 스테이플 섬유로서 공급될 수 있다.

스판텍스를 제조하는데 사용되는 상업적으로 바람직한 중합체성 디올은 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG)이다. PTMEG는 실온에서 고체이고, 예비중합체, 특히 매우 높은 점도를 갖는 디페닐메탄 디이소시아네이트("MDI") 예비중합체를 제공한다.

그러나, PTMEG를 취급하는데 있어서의 본질적인 어려움, 이것의 높은 가격, 및 PTMEG로 만들어진 섬유의 불만족스러운 히스테리시스에도 불구하고, 현재까지 만족스러운 대체물이 발견되지 않은 이유로, PTMEG가 여전히 스판텍스의 가장 중요한 재료이다.

PTMEG의 잠재적 대체물로서 평가되어 온 것중 하나는 원칙적으로는 스판텍스 섬유를 제조하는데 사용될 수 있는 폴리옥시프로필렌 글리콜("PPG")이다. 주로 PPG로 이루어진 폴리를 성분으로 만들어진 예비중합체로부터 스판텍스 섬유를 제조하는 것은, 경제적인 관점에서는 매력있는 일인데, 왜냐하면 PPG의 가격은 PTMEG의 가격보다 훨씬 더 낮기 때문이다. 또한, PPG로 만들어진 예비중합체로부터 제조된 섬유는 탁월한 신장성 및 복원력 또는 보지력을 나타낸다. PPG는 취급하기가 PTMEG보다는 본질적으로 더 쉬운데, 왜냐하면 PPG는 결정화되지 않는, 비교적 낮은 점도 및 낮은 유동점의 액체이기 때문이다.

예를 들면, 미국특허 제 3,180,854 호에는 분자량이 2000 Da인 폴리옥시프로필렌 글리콜로 만들어진 예비중합체를 기재로 하는 폴리우레탄/우레아 섬유가 개시되어 있다. 그러나 폴리옥시프로필렌-유도된 스판텍스 섬유의 성질은 PTMEG를 기재로 하는 섬유의 성질보다 일반적으로 열등하다. 따라서, 폴리옥시프로필렌 글리콜은 스판텍스 제조에 있어서 상업적으로 사용되지 않고 있다.

통상적인 공정에 의해 제조된 고분자량 폴리옥시프로필렌 글리콜은 말단 불포화기 또는 일관능성 히드록실-함유 화학종("모노올")을 높은 %로 함유한다. 모노올은 사슬종결제로서 작용하여, 사슬연장 동안에 요구되는 고분자량 중합체의 형성을 제한하고, PTMEG-유도된 탄성중합체보다 일반적으로 열등한 생성물을 제공하는 것으로 생각된다.

불포화도는 ASTM D-2849-69 "우레탄 발포체 폴리올 원료의 시험(Testing Urethane Foam Polyol Raw Materials)"에 따라 측정되며, 폴리올 1g당 불포화기 밀리당량(meq/g)으로서 표현된다.

폴리옥시프로필렌 폴리올의 불포화도 및 부수적으로 큰 모노올 분율을 낮추는 것이, 개선된 성질을 갖는 폴리우레탄 탄성중합체를 제조하는 방법으로서 꾸준히 권장되고 있다. 예를 들면, 낮은 함량의 일관능성 화학종을 갖는 폴리올을 사용하는 것이 중합체 분자량을 증가시키는 방법으로 제안되어 왔으며, 이렇게 증가된 중합체 분자량은 보다 우수한 성능을 갖는 중합체를 제조하는데 바람직한 것으로 언급되어 왔다.

미국특허 제 5,340,902 호에는, 0.03 밀리당량/g 미만의 불포화도가 스판텍스 섬유의 제조에 좋다는 점이 개시되어 있지만, 0.03 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 폴리올을 스판텍스 섬유의 제조에 사용하는 것을 예시하는 어떠한 실시예도 제공되어 있지 않다. 미국특허 제 5,691,441 호에는 0.010 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 저-모노올 폴리올의 블렌드가 개시된 발명의 이점을 달성하기 위해 필요하다는 점이 개시되어 있다.

미국특허 제 5,691,441 호에는 "초저불포화도 폴리올은 통상적인 폴리올 및 저불포화도 폴리올과 양적으로 상이하다는 것이 밝혀졌다"는 것이 교시되어 있다. 이러한 교시의 관점에서는, PTMEG와 비교적 높은 수준(0.010 meq/g 초과)의 불포화도를 갖는 폴리옥시프로필렌 디올의 블렌드로 제조된 스판텍스의 성질은, PTMEG와 초저불포화도(즉, 0.010 meq/g 미만의 불포화도)의 폴리옥시프로필렌 디올의 블렌드를 기재로 하는 섬유의 성질보다 훨씬 열등하다는 것이 예상된다. 미국특허 제 5,691,441 호에는 "유일한 사슬연장제로서의 에틸렌 디아민이 특히 바람직하다"는 것도 교시되어 있다.

스판텍스 및 스판텍스-함유 직물 및 의복은, 우수한 치수안정성을 갖는 섬유 또는 직물을 제공하고 최종 의복을 형성하기 위해, 전형적으로는 열고정된다. 그러나 열고정은 단점을 갖는다. 열고정은 스판텍스를 함유하는 탄성 직물의 편직을 마무리하는데 추가 비용을 들게 한다. 더욱이, 전형적인 스판텍스 열고정 온도는, 함께 사용된 취약한 사, 예를 들면 모, 면, 폴리프로필렌 및 견에 나쁜 영향을 미침으로써, 가공 비용을 증가시킬 수 있다. 또한 열에 취약한 사, 예를 들면 폴리아크릴로니트릴, 모 및 아세테이트로부터 유도된 사는 스판텍스 열고정 단계에서 사용될 수 없는데, 왜냐하면 높은 열고정 온도는 이러한 열-취약성 사에 나쁜 영향을 미치기 때문이다.

낮은 열고정 효율을 갖는 스판텍스는 열고정에 있어서 오랜 시간 및 높은 온도를 필요로 한다. 면, 모, 폴리프로필렌 및 견을 함유하는 직물은 바람직하게는 나일론 또는 폴리에스테르와 같은 합성 섬유를 기재로 하는 직물보다 더 낮은 온도에서 열고정된다. 면과 스판텍스 둘 다를 함유하는 직물을 열고정하는 것이 종종 바람직하지만, 나일론-함유 직물에 사용되는 온도에서 스판텍스만이 적절한 열고정 효율을 갖는 경우, 이러한 직물은 적당히 효율적으로 열고정될 수 없다.

스판텍스의 열고정 효율을 개선함으로써 스판텍스의 열고정 온도를 낮추기 위해 다양한 방법이 사용되어 왔다. 예를 들면 미국특허 제 5,539,037 호에는 알칼리금속 카르복실레이트 및 티오시아네이트를 스판텍스에서 낮은 농도로 사용함으로써 스판텍스의 열고정 효율을 증가시키는 개시되어 있다. 그러나 이러한 염은 직물 가공 동안에 용해되기 쉽기 때문에 효력이 떨어진다.

미국특허 제 6,403,682 B1 호에는 4급 아민 첨가제를 함유하는, 개선된 열고정 효율을 갖는 스판텍스가 기술되어 있다. 그러나, 여기에서 보고된 모든 열고정 시험은 190°C에서 수행되었는데, 이것은 면섬유를 손상시키지 않고서 스판텍스와 면을 열고정시킬 수 있는 온도보다 훨씬 더 높은 온도이다.

미국특허 제 5,981,686 호에는 열고정 효율을 증가시키기 위해 1,3-디아미노펜탄(1,3-DAP) 사슬연장제를 높은 구성비율로 사용함이 개시되어 있다.

미국특허 제 5,000,899 호 및 제 5,948,875 호에는 스판텍스 열고정 효율을 증가시키기 위해 2-메틸-1,5-펜탄디아민을 높은 %로 사용함이 개시되어 있다.

이러한 특허들 중 어떤 것에도 이러한 공-사슬연장제를 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜과 초저불포화도 폴리옥시프로필렌 디올의 블렌드와 함께 사용함이 개시되어 있지 않다. 또한, 어떤 경우에는, 과량의 공-사슬연장제가 과도한 점착을 초래하여, 스폴로부터의 원활한 이탈을 어렵게 할 수 있다. 과도하게 높은 수준의 공-사슬연장제는, 알콜, 염료, 표백제, 및 식물 제조 및 고정 작업 동안 접촉될 수 있는 기타 약품에 대한 섬유 내약품성을 감소시킬 수도 있다.

다양한 유형의 스판텍스 중합체의 제조에 있어서, 사슬연장 단계에서 디아민의 혼합물을 사용함이 해당 분야에 공지되어 있다.

그 중에서도, 프라저(Frazer) 등의 미국특허 제 2,929,803 호, 위트베크(Wittbecker)의 미국특허 제 3,507,834 호, 맥밀린(McMillin) 등의 미국특허 제 3,549,596 호 및 로레이(Lawrey) 등의 미국특허 제 6,737,497 호에는 각각 사슬연장제의 혼합물을 스판텍스 섬유의 제조에 사용할 수 있다는 점이 개시되어 있다. 미국특허 제 4,973,647 호에서, 브레체스(Bretches) 등은 PTMEG를 사용하여 스판텍스를 제조하는데 있어서 공-사슬연장제로서 15 내지 32 몰%의 2-메틸-1,5-펜탄디아민을 사용함을 개시한다.

미국특허 제 6,472,494 B2 호에는 높은 열고정 효율을 갖는 스판텍스를 제조하는데 있어서 2,4'-MDI와 4,4'-MDI의 혼합물을 사용함이 개시되어 있다. 그러나, 2,4'-MDI는 순수한 형태로서 시판되지는 않는다. 또한 2,4' 이성질체를 높은 구성 비율로 갖는 MDI는 순수한 4,4'-MDI보다 색상이 훨씬 더 높은 경향이 있다.

미국특허 제 6,639,041 B2 호에서, 니시카와(Nishikawa) 등은 테트라메틸렌 에테르 및 에틸렌 에테르 또는 1,2-프로필렌 에테르 잔기를 특정 구성비율로 포함하는 코폴리(알킬렌 에테르)를 기재로 하는 스판텍스를 개시한다. 이러한 코폴리에테르는 그 자체가 폴리옥시프로필렌 디올보다 훨씬 더 비싼 표준 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜보다도 더욱 더 비싼 것으로 생각된다.

따라서, 공지된 장점을 가질 뿐만 아니라, 보다 낮은 온도에서 효율적으로 열고정될 수 있음과 동시에, 기타 물성들이 바람직하게 조화된 신규한 개선된 폴리에테르-기재의 스판텍스사가 시장에서는 여전히 필요하다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상당량의 PPG로부터 제조된, 우수한 열고정 효율을 갖는 스판텍스 섬유의 제조에 유용한, 폴리우레탄/우레아를 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은, 부분적으로는 값이 덜 비싸고 취급이 보다 쉬운 폴리옥시프로필렌 글리콜을 기재로 하는, PTMEG만으로 제조된 스판텍스 섬유에 비해 개선된 열고정 특성을 나타내는 폴리우레탄/우레아 및 이러한 폴리우레탄/우레아로부터 제조된 스판텍스 섬유를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 탁월한 강성도, 신장성, 복원력 및 열고정성을 특징으로 하는 스판텍스 섬유 및 스판텍스 섬유의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

(1) (사슬연장제 성분의 총 당량을 기준으로) 25 초과 내지 75 당량%의 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민 및 (2) 에틸렌 디아민과 같은 선형 디아민을 포함하는 사슬연장제 성분을 사용하여, 특정 기준을 충족시키는 이소시아네이트-반응성 성분으로부터 제조된 이소시아네이트-종결된 예비중합체를 사슬연장시킴으로써, 해당 분야의 숙련자들에게 명백한 상기 및 기타 목적을 달성한다. 이소시아네이트-반응성 성분은 (1) 하나 이상의 PTMEG 및 (2) 약 1500 Da 초과 분자량 및 0.03 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 하나 이상의 폴리옥시프로필렌 글리콜을 포함한다. 이렇게 수득된 탄성중합체를 방사하여 섬유를 만든다.

본 발명은 스판텍스 섬유의 제조에 사용되기에 적합한 폴리우레탄/우레아, 이러한 폴리우레탄/우레아로부터 제조된 스판텍스 섬유 및 이러한 폴리우레탄/우레아 및 스판텍스 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 폴리우레탄/우레아는 이소시아네이트-종결된 예비중합체로부터 제조된다. 적합한 예비중합체는, 일반적으로 디올로 이루어진 이소시아네이트-반응성 성분을 과량의 디이소시아네이트와 반응시킴으로써, 제조된다. 이러한 유형의 탄성중합체를 제조하는데 전형적으로 사용되는 이소시아네이트-종결된 예비중합체는 일반적으로 비교적 낮은 이소시아네이트 함량을 갖는다. 약 2.25 내지 약 4.0 %의 이소시아네이트 함량이 바람직하다. 특히 바람직한 예비중합체는 2.5 내지 3.75 %의 이소시아네이트 함량을 갖는다. 이어서 예비중합체는 용액중에서 사슬연장된다.

본 발명의 중요한 특성은 하나 이상의 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민 및 하나 이상의 선형 디아민을 포함하는 사슬연장제 성분을 사용하여 이소시아네이트-종결된 예비중합체를 사슬연장시키는 것이다. 지방족 및(또는) 지환족 디아민은 사슬연장제 성분의 총 당량을 기준으로 25 초과 내지 약 75 당량%, 바람직하게는 약 30 내지 약 70 당량%, 가장 바람직하게는 약 35 내지 약 65 당량%의 양으로 존재해야 한다. 선형 디아민은 (사슬연장제 성분의 총 당량을 기준으로) 일반적으로 약 25 내지 75 당량%, 바람직하게는 약 30 내지 약 70 당량%, 가장 바람직하게는 약 35 내지 약 65 당량%의 양으로 사용된다.

적합한 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 사슬연장제의 예는 이소포론 디아민, 1,2-디아미노프로판, 메틸-1,3-아미노시클로-헥산; 1,3-디아미노시클로헥산; 2-메틸헨타메틸렌디아민(듀폰(DuPont)에서 다이텍(Dytek) A라는 상표명으로서 시판됨); 1,4-디아미노-2-메틸피페라진; 1,4-디아미노-2,5-디메틸피페라진; 및 메틸 비스-프로필아민을 포함한다.

적합한 선형 아민 사슬연장제의 예는 에틸렌 디아민; 히드라진; 1,3-프로필렌 디아민; 및 테트라메틸렌 디아민을 포함한다. 에틸렌 디아민이 가장 바람직하다.

임의의 공지된 지방족 및(또는) 방향족 디이소시아네이트를 사용하여 본 발명에서 사용되는 이소시아네이트-종결된 예비중합체를 제조할 수 있다. 바람직한 이소시아네이트는 선형 지방족 이소시아네이트, 예를 들면 1,2-에틸렌 디이소시아네이트, 1,3-프로필렌 디이소시아네이트, 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥실렌 디이소시아네이트, 1,8-옥틸렌 디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트-2,2,4-트리메틸헨탄, 3-옥소-1,5-헨탄 디이소시아네이트 등; 지환족 디이소시아네이트, 예를 들면 이소포론 디이소시아네이트, 시클로헥산 디이소시아네이트, 바람직하게는 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 완전히 수소화된 방향족 디이소시아네이트, 예를 들면 수소화 테트라메틸크실릴렌, 디이소시아네이트, 수소화 톨루엔 디이소시아네이트, 및 수소화 메틸렌 디페닐렌 디이소시아네이트; 및 방향족 디이소시아네이트, 예를 들면 톨루엔 디이소시아네이트, 특히 2,4-이성질체, 메틸렌 디페닐렌 디이소시아네이트, 특히 4,4'-메틸렌 디페닐렌 디이소시아네이트 (4,4'-MDI), 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트 등을 포함한다. 4,4'-MDI가 특히 바람직하다.

이소시아네이트-종결된 예비중합체를 제조하는데 사용되는 이소시아네이트-반응성 성분은 (1) 하나 이상의 고분자량 저불포화도 폴리옥시프로필렌 폴리올 및 (2) 하나 이상의 PTMEG 또는 테트라히드로푸란("THF")과 3-메틸테트라히드로푸란("3-MeTHF")의 공중합체를 포함한다. 이소시아네이트-반응성 성분에서 (2)로서 유용한 히드록실-종결된 코폴리에테르는 일반적으로 4 내지 20 몰%의 3-MeTHF를 함유할 것이며, 약 650 내지 약 4500, 바람직하게는 약 2400 내지 약 3800의 분자량을 갖는다.

본 발명에서 사용되는 고분자량 폴리옥시프로필렌 폴리올 성분의 불포화도는 0.03 meq/g 이하여야 한다. 이소시아네이트-종결된 예비중합체를 제조하는데 사용되는 폴리옥시프로필렌 폴리올 성분은, 고분자량 폴리옥시프로필렌 폴리올 성분의 총 중량을 기준으로 70 중량% 이상의 이러한 저불포화도 폴리옥시프로필렌 폴리올을 포함해야 한다. 가장 바람직하게는, 폴리올 성분내에 존재하는 고분자량 폴리옥시알킬렌 폴리올의 전부가 0.03 meq/g 미만, 더욱 바람직하게는 0.02 meq/g 미만, 가장 바람직하게는 0.015 meq/g 미만의 불포화도를 갖는다. 그러나, 폴리올 성분이 다소 더 높은 불포화도를 갖는 고분자량 폴리옥시프로필렌 폴리올을 낮은 구성비율로 포함하는 것, 예를 들면 폴리올 성분이 약 0.06 meq/g의 불포화도를 갖는 폴리옥시프로필렌 폴리올을 약 30 중량% 이하로 포함하는 것도 본 발명의 범주에 속한다. 이러한 경우에도, 고분자량 폴리옥시프로필렌 폴리올 성분의 실제 불포화도는 여전히 약 0.03 meq/g 이하여야 한다. 그러나, 고분자량 폴리옥시프로필렌 폴리올 성분의 70 중량% 이상이 저불포화도 폴리옥시프로필렌 디올인 한, 본 발명의 이점을 획득할 수 있다.

본원에서 사용된 용어 "저불포화도 폴리옥시프로필렌 글리콜"은, 폴리올 생성물의 총 불포화도가 0.03 meq/g 미만이 되도록, 촉매의 존재하에서 프로필렌 옥사이드를 이용하여 2가 개시제를 옥시프로필화시킴으로써 제조된 중합체 글리콜을 의미한다.

폴리옥시프로필렌 글리콜은 불규칙하게 또는 블록 형태로 분포된 옥시에틸렌 잔기를 함유할 수 있다. 옥시에틸렌 잔기가 블록에 함유된 경우, 블록은 바람직하게는 말단 블록이다. 그러나 이러한 잔기가 존재하는 경우에는 불규칙하게 분포된 옥시에틸렌 잔기가 바람직하다. 일반적으로, 폴리옥시프로필렌 글리콜은 약 30 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하,

더욱 바람직하게는 약 10 중량% 이하의 옥시에틸렌 잔기를 함유해야 한다. 폴리옥시프로필렌 글리콜은 보다 고급의 알킬렌 옥사이드 잔기, 예를 들면 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥사이드 및 기타 보다 고급의 알킬렌 옥사이드로부터 유도된 것, 또는 옥세탄을 함유할 수도 있다. 이러한 보다 고급의 알킬렌 옥사이드의 양은 폴리옥시프로필렌 폴리올의 10 내지 30 중량% 정도일 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 폴리옥시프로필렌 폴리올은 실질적으로 프로필렌 옥사이드 또는 소량의 에틸렌 옥사이드와 혼합된 프로필렌 옥사이드로부터 유도된다. 높은 구성비율의 옥시프로필렌 잔기를 함유하는 이러한 모든 글리콜은 본원에서 사용되는 의미의 폴리옥시프로필렌 글리콜로서 간주된다.

놀랍게도, PPG와 PTMEG의 블렌드인 이소시아네이트-반응성 성분을 기재로 하는 스판텍스 시스템은, 본 발명의 사슬연장제 성분이 사용된 경우에는, PPG 성분이 0.030 meq/g 정도로 높은 불포화도를 갖는 경우에서조차도, 허용가능한 기계적 성질을 갖는 섬유를 제공한다는 것이 밝혀졌다. 종래기술에서 교시된 것과는 대조적으로, 25 초과 내지 약 75 당량%의 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민 및 선형 디아민(예를 들면 에틸렌 디아민)을 포함하는 사슬연장제 성분이 사용된 경우에는, 0.010 meq/g 초과와 불포화도를 갖는 PPG 성분이 사용된 경우에서조차도, 탁월한 기계적 성질을 갖는 스판텍스 섬유가 수득된다.

본 발명을 실시하는데 유용한 고분자량 저불포화도 폴리옥시프로필렌 글리콜은 일반적으로 약 1500 Da 이상, 바람직하게는 약 2000 Da 이상의 분자량을 가질 것이며, 8000 Da까지 또는 그 이상일 수도 있다. 분자량은 특히 바람직하게는 약 1600 내지 약 4000 Da이고, 가장 바람직하게는 약 1800 내지 약 3000 Da이다.

본원에서 사용된 용어 "분자량" 및 "당량"은 Da(달톤)으로서 표현되며, 달리 언급이 없는 한, 각각 수평균 분자량 및 수평균 당량이다.

각 폴리에테르 글리콜의 수평균 분자량은, 문헌[S.L.Wellon 등, "Determination of Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols and Other Alcohols", ANALYTICAL CHEMISTRY, 제 52 권, 제 8 호, 1374 내지 1376 페이지(1980년 7월)]에 기술된 이미다졸-피리딘 촉매 방법에 의해 측정된 폴리에테르 글리콜의 히드록실기로부터 결정된다.

물론, 하나 초과와 고분자량 폴리옥시프로필렌 폴리올의 블렌드를 사용하거나, 소량, 즉 10 중량% 이하의 저분자량 디올을 첨가할 수 있다. 그러나, 이러한 블렌드를 사용하는 경우, 고분자량 성분의 블렌드의 평균 분자량은 1500 Da 이상이어야 한다.

바람직하게는, 예비중합체는 실질적으로 전부 이관능성인 폴리올, 특히 폴리옥시프로필렌 글리콜-유도된 것으로부터 제조된다. 본원에서 사용된 용어 "폴리옥시프로필렌 글리콜"은 소량, 즉 약 5 중량% 이하 또는 그 이상의 트리올을 포함한다.

본 발명의 폴리우레탄/우레아 탄성중합체를 제조하는데 사용된 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG)은 600 Da 초과, 바람직하게는 약 600 내지 약 6000 Da, 가장 바람직하게는 약 600 내지 약 3000 Da의 분자량을 갖는다.

PTMEG는 임의의 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 적합한 방법중 하나는 루이스산 촉매의 존재하에서 테트라히드로푸란을 중합시키는 것이다. 적합한 중합 촉매는 무수 염화알루미늄 및 보론 트리플루오라이드 에테레이트를 포함한다. 이러한 촉매는 잘 공지되어 있고 수많은 특허 및 공개공보의 특허대상이다. PTMEG 폴리올은 수많은 제조사에서 다양한 분자량으로 시판되고 있다. 예를 들면 인비스타(Invista)는 테라탄(Terathane, 등록상표)이라는 상표명의 PTMEG 폴리올을 판매한다. 바스프 코퍼레이션(BASF Corporation)은 폴리 THF(Poly THF)라는 상표명의 PTMEG 폴리올을 판매한다. 라이온델 케미칼 캄파니(Lyondell Chemical Company)는 폴리메그(POLYMEG, 등록상표)라는 상표명의 PTMEG 폴리올을 판매한다.

본 발명의 스판텍스 섬유를 제조하는데 사용되는 예비중합체를 제조하는데 사용되는 이소시아네이트-반응성 성분, 바람직하게는 폴리올 성분은 주로 디올 성분인데, 다시 말해 디올 성분은 바람직하게는 약 25 내지 약 75 당량%의 PTMEG, 및 약 0.03 meq/g 미만의 평균 불포화도를 갖는 약 25 내지 약 75 당량%의 폴리옥시프로필렌 디올 성분이며, 더욱 바람직하게는 약 35 내지 약 60 당량%의 PTMEG, 및 약 0.03 meq/g 미만, 바람직하게는 약 0.02 meq/g 미만, 가장 바람직하게는 약 0.015 meq/g 미만의 평균 불포화도를 갖는 약 40 내지 약 65 당량%의 폴리옥시프로필렌 디올 성분이다.

그러나, 0.03 meq/g 초과와 불포화도를 갖는 폴리옥시프로필렌 디올도, 폴리올 성분의 총 폴리옥시알킬렌 부분의 총 평균 불포화도가 약 0.03 meq/g 이하가 되는 한도내에서, 본 발명의 예비중합체를 제조하는데 사용되는 폴리올 성분에는 포함될 수 있다는 것을 알아야 한다.

본 발명을 실시하는데 사용되는 디올 성분은 (1) 하나 이상의 PTMEG 디올, 및 (2) 디올 성분의 폴리옥시알킬렌 디올 부분에서 약 0.03 meq/g 미만의 평균 불포화도를 갖는 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 디올을 포함한다. 본 발명을 실시하는데 사용되기에 적합한 예비중합체를 제조하는데 사용되는 폴리올 성분은 이러한 디올 성분을 포함하며, 이러한 디올 성분과 함께, 이소시아네이트 성분과 반응시 이소시아네이트-종결된 예비중합체를 형성하는 임의의 기타 히드록실 또는 기타 반응성 화학종을 소량으로 포함할 수 있다.

이소시아네이트-반응성 성분을, 약간 승온, 즉 50 내지 100 °C, 더욱 바람직하게는 60 내지 90 °C에서, 바람직하게는 불활성 대기 또는 진공중에서, 과량의 원하는 디이소시아네이트와 반응시킨다. 디이소시아네이트를 요구되는 두 디올과 동시에 반응시키거나, 디이소시아네이트를 하나의 디올과 반응시킨 후 또다른 디올과 반응시키는 것이 본 발명의 범주에 속한다. 예비중합체를 10% 이상의 디메틸아세트아미드의 용액중에서 제조하는 본 발명의 실시양태에서는, 원하는 점도를 갖는 예비중합체를 수득하기 위해 보다 낮은 온도를 사용할 수 있다. 과량의 이소시아네이트의 양은, 약 2.25 내지 4.00 중량%, 바람직하게는 약 2.5 내지 3.75 중량%의 예비중합체내 %NCO기 함량을 제공하는 양으로 선택된다.

이소시아네이트와 폴리올 및 임의의 기타 이소시아네이트-반응성 물질의 반응을, 이소시아네이트, 히드록실 및(또는) 아민기의 반응을 촉진시키는 것으로 공지된 임의의 촉매(예를 들면 디부틸틴 디라우레이트)로써 촉진시킬 수 있지만, 촉매를 사용하지 않고서 반응을 수행할 수도 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 선형 중합을 촉진시키되 중합체를 분해하지 않는 촉매, 예를 들면 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 모노카르복실산 또는 나프텐산의 금속염을 예비중합체-형성 혼합물에 첨가할 수 있다. 옥토산아연 및 옥토산칼슘이 특히 바람직한 촉매이다.

일반적으로 폴리올과 이소시아네이트 성분의 반응을, 이소시아네이트 함량이 일정해질 때까지 진행시킨다.

이어서 이소시아네이트-종결된 예비중합체를 용매, 일반적으로는 디메틸 아세트아미드, 디메틸 포름아미드, 디메틸 술폰사이드, N-메틸피롤리돈 등과 같은 극성 비양성자성 용매에 용해시킨 후, 본 발명의 사슬연장제 성분으로써 사슬연장시킨다.

본원에서 사용된 용어 "극성 비양성자성 용매"란 사슬연장된 폴리우레탄을 원하는 농도로 용해시키는 능력을 갖고 있으면서 이소시아네이트기에 본질적으로 비-반응성인 용매를 의미한다.

이렇게 수득된 폴리우레탄/우레아는 경질 세그먼트와 연질 세그먼트 둘 다를 갖는다. 용어 "연질 세그먼트" 및 "경질 세그먼트"는 중합체 사슬의 특정 부분을 칭한다. 연질 세그먼트는 PTMEG 및 폴리옥시프로필렌 글리콜로부터 유도된, 세그먼트화 폴리우레탄/우레아 중합체의 폴리에테르-기재의 부분이다. 경질 세그먼트는 디이소시아네이트 및 사슬연장제로부터 유도된 중합체 사슬의 부분이다. 용어 "NCO 함량"은 사슬연장 전 예비중합체의 이소시아네이트기 함량을 칭한다.

폴리우레탄/우레아 중합체의 최종 분자량, 따라서 고유점도를 원하는 값으로 조절하기 위해, 사슬종결제를 일반적으로 반응 혼합물에 첨가한다. 통상적으로, 사슬종결제는 2급 아민(예를 들면, 디에틸아민 또는 디부틸아민)과 같은 일관능성 화합물이다.

중합 반응이 완결된 후, 용액내 폴리우레탄(또는 폴리우레탄우레아)의 농도는, 용액의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 약 30 내지 약 50 중량%, 약 31 내지 약 40 중량%, 또는 약 35 내지 약 39 중량%이다. 이어서 해당 분야에 공지된 반응 방식, 건식 방식 또는 습식 방식을 사용하여 스판텍스를 제조할 수 있다.

스판텍스를 전형적으로는 건식 방식에 의해 제조한다. 건식 방식은, 폴리우레탄/우레아 중합체 용액을, 방사구를 통해, 질소 또는 공기와 같은 뜨거운 불활성 기체로 채워진 칼럼에 강제로 토출시켜 용매를 증발시키고 필라멘트를 형성하는 공정이다. 필라멘트는 원통형 코어에 권취되어 스판텍스 공급 패키지를 형성한다.

덜 흔히 사용되는 스판텍스 제조 방법은 습식 방식 및 반응 방식이다. 습식 방식에서는, 폴리우레탄/우레아 중합체 용액을 방사구를 통해 수조로 펌핑시켜 용매를 제거한 후에 섬유를 권취한다. 반응 방식에서는, 이소시아네이트-종결된 예비중합체를 방사구를 통해 디아민을 함유하는 용매조로 압출시킨다. 용매조에서는 사슬연장 및 섬유 형성이 일어나며, 이렇게 제조된 필라멘트는 건조 오븐을 통과한 후 스펀에 권취된다.



본 발명의 한 바람직한 실시양태에서는, 중합 반응에 사용된 용매와 동일한 용매로부터 건식 방사함으로써 스판텍스를 제조한다. 예를 들면, 이렇게 제조된 폴리우레탄을 사용하여 450 미터/분 이상의 속도로 권취될 수 있는 스판텍스를 제조할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 스판텍스는 700 미터/분 이상, 또는 800 미터/분 이상의 속도로 권취될 수 있다. 그 결과 고속 방사 스판텍스가 수득된다.

스판텍스를 단일 필라멘트로서 방사하거나 통상적인 기술을 사용하여 합체시킴으로써 멀티필라멘트사를 제조할 수 있다. 각 필라멘트는 예를 들면 필라멘트당 약 6 내지 약 25 데시텍스의 직물 데시텍스를 갖는다.

다양한 첨가제가 본 발명의 스판텍스에서 사용될 수 있다. 첨가제의 예는 내염소제; 항균제; 산화방지제; 열 안정화제(예를 들면 1,2-비스(3,5-디-3급-부틸-4-히드록시히드로신남오일)히드라진; 자외선 안정화제(예를 들면 2-(2'-히드록시-3',5'-디-3급-부틸페닐)-벤조트리아졸; 2-(2'-히드록시-5'-3급-옥틸페닐)벤조트리아졸; 2-(2'-히드록시-3',5'-디-3급-부틸페닐)-5-클로로 벤조트리아졸; 2-(2'-히드록시-3'-3급-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로 벤조트리아졸; 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸); 내-기체(gas resistant) 안정화제; 안료(예를 들면 울트라마린 블루, 울트라마린 그린); 소광제(예를 들면 이산화티탄); 점착방지제(예를 들면 에틸렌 비스-스테아르아미드, 에틸렌 비스-올레일아미드); 열고정제; 염료; 유화제; 습윤제; 대전방지제; pH 조절제; 필라멘트 콤팩팅제(compacting agent); 부식방지제; 분산제(예를 들면 가용성 이온성 분산제; 가용성 비이온성 분산제; 가용성 양쪽성 분산제); 윤활제(예를 들면 실리콘유) 등을 포함한다. 첨가제는 모든 반응물의 중량을 기준으로 약 15 중량% 이하, 0 내지 약 10 중량%, 0 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 3 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명의 한 실시양태에서, 스판텍스-형성 조성물은 하나 이상의 열 안정화제를 포함한다. 열 안정화제는 1,2-비스(3,5-디-3급-부틸-4-히드록시히드로신남오일)히드라진일 수 있다. 열 안정화제는 폴리우레탄을 기준으로 0 내지 약 2 중량%, 또는 약 0.001 내지 약 1 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명의 또다른 실시양태에서, 스판텍스-형성 조성물은 하나 이상의 분산제를 포함한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 분산제는 가용성 이온성 분산제이다. 분산제는 폴리우레탄을 기준으로 0 내지 약 1 중량%, 또는 약 0.001 내지 약 0.1 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명의 추가의 실시양태에서, 스판텍스-형성 조성물은 추가로 하나 이상의 안료를 포함한다. 본 발명의 또다른 실시양태에서, 안료는 울트라마린 블루이다. 안료는 폴리우레탄을 기준으로 0 내지 약 0.5 중량%, 또는 약 0.001 내지 약 0.1 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명의 추가의 실시양태에서, 스판텍스-형성 조성물은 하나 이상의 소광제를 포함한다. 본 발명의 또다른 실시양태에서, 소광제는 이산화티탄이다. 소광제는 폴리우레탄을 기준으로 0 내지 약 1 중량%, 또는 약 0.01 내지 약 0.5 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명의 또다른 실시양태에서, 스판텍스-형성 조성물은 추가로 하나 이상의 자외선 안정화제를 포함한다. 한 실시양태에서, 자외선 안정화제는 2-(2'-히드록시-3',5'-디-3급-부틸페닐)-벤조트리아졸이다. 자외선 안정화제는 0.01 내지 약 1 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

해당 분야에 공지된 점착방지제 또는 블로킹 방지제가 본 발명을 실시하는데 사용될 수 있다. 점착방지제 또는 블로킹 방지제의 예는 금속 스테아레이트 및 황산바륨을 포함한다. 한 실시양태에서, 점착방지제/블로킹 방지제는 폴리우레탄을 기준으로 약 0 내지 2 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.

해당 분야에 공지된 내염소제가 본 발명을 실시하는데 사용될 수 있다. 내염소제의 예는 수산화 탄산 마그네슘 알루미늄 수화물; 히드로탈사이트, 및 수화 탄산마그네슘을 포함한다. 한 실시양태에서, 히드로탈사이트는 결정화수를 가지며  $C_{10}$ - $C_{30}$  지방산(예를 들면 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산)과 결합하도록 개질된다. 내염소제는 폴리우레탄을 기준으로 약 0 내지 10 중량%, 또는 약 0 내지 4 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 스판텍스는, 히드로마그네사이트, 훈타이트, 산화아연 및 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트)와 함께 사용되면, 황변에 대한 탁월한 내성 및 염소에 대한 높은 기계적 내성을 가질 수 있다. 내염소제는 0 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 3 중량%의 양으로 사용될 수 있다.



해당 분야에 공지된 열고정제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 열고정제의 예는 본원에서 전문이 참고로 인용된 미국특허 제 6,403,682 호에 기술된 바와 같은 4급 아민 첨가제를 포함한다. 한 실시양태에서, 열고정제는 약 3 내지 약 100 meq/l의 작용기수/kg를 갖는 4급 아민이다. 기타 열고정제는 모노카르복실산 또는 티오시아나산의 알칼리금속염을 포함한다. 염의 양이온을 형성하는 알칼리금속은 리튬, 나트륨 및 칼륨을 포함한다. 염의 적합한 음이온은  $C_1$ - $C_{10}$  카르복실레이트 또는 티오시아네이트이다. 카르복실레이트는 화학식  $R^1COOH$ (여기서  $R^1$ 은 탄소 또는 탄소 원자의 사슬, 예를 들면  $C_{1-7}$  사슬)의 지방족 모노카르복실산으로부터 유도될 수 있다. 탄소 원자의 사슬인  $R^1$ 은 포화 또는 불포화될 수 있고 선형 또는 분지형일 수 있다.  $R^1$ 은 저급 알킬, 할로젠 등과 같은 치환체를 소량으로 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 열고정제는 아세트산이다. 카르복실레이트는 방향족 모노카르복실산으로부터 유도될 수 있으며, 화학식  $R^3R^2R^4COOH$ (여기서  $R^2$ 는 벤젠 고리이고,  $R^3$ 는 수소, 염소, 브롬 또는  $C_{1-4}$  저급 알킬이고,  $R^4$ 는 임의적이거나, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 비닐렌기(임))를 갖는다. 방향족 모노카르복실산으로부터 유도된 음이온은 벤조에이트, 신남에이트 및 클로로벤조에이트를 포함한다. 이러한 염 첨가제는, 스판텍스의 중합체의 0.02 내지 0.25 중량%의 양으로 사용될 때, 스판텍스의 열고정 특성을 개선하는 것을 도울 수 있다. 음이온이 티오시아네이트이거나 지방족 모노카르복실산으로부터 유도된 경우, 염의 효과량은 0.1% 미만일 수 있다. 카르복실레이트 음이온이 방향족 모노카르복실산으로부터 유도된 경우, 염의 효과량은 0.2% 이하일 수 있다. 알칼리금속 벤조에이트, 예를 들면 포타슘 벤조에이트는 스판텍스 중합체의 중량을 기준으로 0.03 내지 0.09 %의 농도로 사용될 수 있다.

산화방지제는 고온 안정성 및 장기 저장 안정성을 제공한다. 해당 분야에 공지된 임의의 산화방지제, 예를 들면 아민-기재의 산화방지제 및 페놀-기재의 산화방지제가 본 발명의 스판텍스에서 사용될 수 있다. 아민-기재의 산화방지제의 예는 N,N-디(노닐페닐)아민, 디아릴디아민(예를 들면 N,N'-디페닐에틸렌디아민, N,N'-디톨릴에틸렌디아민), 나프틸아민(예를 들면 N-페닐-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민), 방향족 아민(예를 들면 N,N'-디이소부틸-p-페닐렌디아민, N-시클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-디나프틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디톨릴-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, 6-에톡시디히드로퀴놀린, 4-이소프로피옥시디페닐아민) 및 알킬화 디페닐아민을 포함한다. 페놀-기재의 산화방지제의 예는 비스페놀, 모노페놀, 폴리페놀 및 아미노페놀을 포함한다. 페놀-기재의 산화방지제는 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-3급-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-3급-부틸페놀), 4,4'-부틸디엔비스(3-메틸-6-3급-부틸페놀), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-3급-부틸페놀), 4-3급-부틸피로카테콜, 히드로퀴논의 모노메틸 에테르, 2,6-디-3급-부틸-p-크레솔, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-3급-부틸페닐)부탄, 2,4,6-테트라아미노페놀 등을 포함한다. 한 실시양태에서, 산화방지제는 트리에틸렌글리콜 비스-3-(3-3급-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 비스(2,4-디클로로벤질)히드록실아민 또는 이것들의 혼합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 산화방지제는 트리에틸렌글리콜 비스-3-(3-3급-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트이다. 한 실시양태에서, 산화방지제는 폴리우레탄을 기준으로 약 0 내지 2 중량%, 또는 약 0 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.

해당 분야에 공지된 윤활제, 예를 들면 디메틸실록산, 폴리디메틸실록산, 유기-개질된 디메틸실록산, 유기-개질된 폴리디메틸실록산 또는 이것들 중 둘 이상의 혼합물도 사용될 수 있다. 기타 윤활제는 광유, 지방산 성분내에 8 내지 22 개의 탄소 원자를 함유하고 알콜 성분내에 1 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 지방산 에스테르를 포함한다. 구체적인 예는 팔미트산 메틸 에스테르, 이소부틸 스테아레이트 및 탈로우 지방산-2-에틸헥실 에스테르, 폴리올 카르복실산 에스테르, 코코 지방산 에스테르 또는 글리세롤 및 알콕실화 글리세롤, 실리콘, 디메틸폴리실록산, 폴리알킬렌 글리콜 및 에틸렌/프로필렌 옥사이드 공중합체, 및 마그네슘 스테아레이트 뿐만 아니라 팔미트산/스테아르산의 보다 고급의 지방산을 포함하는 기타 조합을 포함한다.

스판텍스는 탁월한 윤활성, 대전방지성 및 장기 저장 안정성을 나타내야 한다. 예를 들면, 스판텍스는 폴리디메틸실록산, 폴리옥시알킬렌-관능성 디오르가노폴리실록산 및 산화방지제를 함유하는 점유 처리 조성물로 처리될 수 있다. 산화방지제는 곧은 또는 분지형 사슬을 가질 수 있고 선형 또는 고리형일 수 있다. 곧은 사슬 구조물의 경우, 분자 사슬의 말단 기는 트리메틸실록시 또는 디메틸디히드록시실록시일 수 있다. 이러한 점유 처리 조성물은 예를 들면 25°C에서의 점도가 3 내지 30 mm<sup>2</sup>/sec인 디메틸폴리실록산 100 중량부 및 폴리옥시알킬렌-관능성 디오르가노폴리실록산 0.5 내지 50 중량부를 함유할 수 있다.

본 발명은 또한 코어(예를 들면 원통형 코어) 및 코어에 권취된 본 발명의 스판텍스를 포함하는 스판텍스 공급 패키지를 제공한다.

본 발명의 스판텍스를 포함하는 의류(예를 들면 내의, 수영복, 운동복, 얇은 스타킹, 양말, 드레스, 슈트, 외투 등) 및(또는) 일회용 개인관리용품(예를 들면 아기 기저귀, 여성용 관리용품, 성인 요실금자용 속옷, 방호 마스크, 의료용 의복, 산업용 의복 등)이 본 발명에 따라 제조된 스판텍스를 사용하여 제조될 수 있다.

본 발명의 스판텍스는, 의류, 개인관리용품 또는 기타 직물에서, 하나 이상의 천연 및(또는) 합성 섬유 및(또는) 사, 예를 들면 나일론, 폴리에스테르, 레이온, 아크릴, 아세테이트, 라스텍스, 모, 대마, 저마, 황마, 면, 아마 등과 함께 사용될 수 있다. 본 발명의 스판텍스는 섬유 및(또는) 사와 함께 사용될 수 있다.

위사방향 신축성, 경사방향 신축성 및 양방향 신축성 직물의 직물 설계 및 구성, 직조, 열경화 및 염색 및 마무리를 포함하는, 신축성 직물의 제조 공정이 공지되어 있다. 코어 방적사는, 탄성중합체성 스트랜드(예를 들면 스판텍스)를 인장된 상태에서 이것의 이완된 길이의 수배로 신장시키는 동안에, "경질" 섬유의 시이드(즉 통상적으로 연신된, 배향된 비-탄성중합체성 섬유, 필라멘트 또는 스트랜드)를 탄성중합체성 스트랜드의 코어 주위에 방사하는 방법에 의해 제조된 합사이다. 이어서 탄성중합체성 코어 스트랜드의 인장 및 수축을 해제시켜, 신축성 합사를 수득한다. 예를 들면 커버링, 에어-젯 인탱글링(air-jet entangling), 플레이팅(plaiting) 등에 의해 탄성중합체성 스트랜드를 경질 섬유와 합체함으로써, 신축성 합사를 제조하는 또다른 공정이 공지되어 있다. 그러나 이러한 합사로 만들어진 신축성 직물은, 직물을 직조하는데 사용된 직조기의 길이 및 너비보다 전형적으로 훨씬 더 작은 크기를 갖는다.

스판텍스를 함유하는 직물 또는 의복을 종종 인장된 상태에서 열고정시켜 이것의 크기를 안정화시킨다. 열고정은 스판텍스를 신장된 형태로 "고정" 시킨다. 열고정은 리-데니어링(re-deniering)이라고도 알려져 있는데, 이 공정에서는 보다 높은 데니어의 스판텍스를 보다 낮은 데니어로 인발 또는 연신한 후, 스판텍스를 보다 낮은 데니어에서 안정화시키기에 충분한 시간동안 충분한 온도로 가열한다. 열고정은, 연신된 스판텍스내에서의 복원 인장력이 거의 이완되고 스판텍스가 새로운 보다 낮은 데니어에서 안정해지도록, 스판텍스를 분자 수준에서 영구히 변형시킨다. 본 발명에 따르면, 열고정을 위한 충분한 온도는, 많은 상업적 제조 공정에서 통상적으로 사용되는 범위인 185 내지 195 °C가 아닌, 약 130 내지 약 175 °C이다. 최적의 온도 및 열고정 시간은 사용된 특정 스판텍스-형성 물질에 따라 달라질 것이며, 해당 분야의 숙련자에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 직물은 본 발명의 스판텍스 및 하나 이상의 동반(companion) 섬유를 포함한다. 동반 섬유는 하나 이상의 합성 및(또는) 천연 섬유 및(또는)사를 포함한다. 합성 및 천연 섬유 및(또는)사는 나일론, 폴리에스테르, 레이온, 아크릴, 아세테이트, 라스텍스, 모, 대마, 저마, 황마, 면, 아마 등을 포함한다. 합성 및(또는) 천연 섬유 및(또는)사는, 래핑, 커버링, 코어 방사, 에어-젯 인터밍글링(intermingling), 에어-젯 인탱글링, 플레이팅 등과 같은 작업에 의해 본 발명의 스판텍스와 합체될 수 있다.

본 발명의 한 실시양태에서, 직물 또는 합사는 본 발명의 스판텍스 및 면을 포함한다. 또다른 실시양태에서, 직물 또는 합사는 본 발명의 스판텍스 및 모를 포함한다. 또다른 실시양태에서, 직물 또는 합사는 본 발명의 스판텍스 및 합성 섬유를 포함한다.

해당 분야의 숙련자들에게 공지된 임의의 스판텍스 중합체 제조 공정을 사용하여 본 발명의 폴리우레탄/우레아 탄성중합체 및 스판텍스 섬유를 제조할 수 있다. 이러한 공정은 예를 들면 본원에서 참고로 인용된 미국특허 제 3,384,623 호, 제 3,483,167 호 및 제 5,340,902 호에 개시되어 있다.

본 발명은 일반적으로 기술되었는 바, 달리 언급이 없는 한 본 발명을 제한하지는 않는, 단지 본 발명을 예시할 목적으로 본원에서 제공된 몇몇 구체적 실시예를 통해 본 발명을 더 잘 이해할 수 있을 것이다.

## 실시예

### 시험 방법

신장률 및 모듈러스 시험: 시험 물질의 샘플을, 가위 또는 12" 게이지 전단기를 사용하여, 약 12 인치가 되게 절단하고, 그 즉시 10 뉴턴 전범위 하중변환기가 장착된 인스트론 모델 4502(Instron Model 4502) 일정 연장 속도 장치로 시험하였다. 시험 물질이 시험 전에는 연신되지 않도록 주의를 기울였다. 샘플을 하나의 특정한 사이클 동안 0 내지 300 %의 신장률 범위내에서 35 인치/분의 일정 연장 속도로 시험하였다. 하중력(LP)은 특정 %의 신장률에서 섬유에 가해지는 응력이다. 1사이클 후, 섬유를 연신시켜 신장률을 결정하였다.

인장 시험: 시험 물질의 인장강도를, 1/2" 직경의 회전축을 갖는, 힘을 온스 또는 파운드로 기록하는 용수철 계측기 또는 디지털 힘 계측기가 수직으로 장착된 글로브 포스 게이지 스탠드(Globe Force Gauge Stand)로써 측정하였다. 이 저울은 포스 게이지 스탠드의 축으로부터 약 4 인치 떨어지게 위치해야 하는 도르래를 가졌다.

시험 물질의 샘플을 저울의 도르래 또는 도르래의 등가물 위에 고리형으로 걸었다. 이어서 포스 게이지의 축을 회전시켰다. 축이 회전하는 동안, 샘플의 느슨한 말단이 축에 걸릴 때까지 축 주위를 감았고, 이어서 샘플이 스스로 돌기 시작하였다. 이어서 피크 하중이 파운드로 기록되었다. 파운드 힘 값을 그램으로 환산하고 섬유의 최초 테니어를 2배한 것으로 나눈으로써, 강성도를 계산하였다.

% 이소시아네이트 잔기: 실시예에서, 캡핑된 글리콜의 % 이소시아네이트 잔기 함량을 하기 공식으로부터 계산하였다:

$$\% \text{ NCO} = \{100 \times (2 \times \text{NCO fw} \times (\text{C.R.} - 1))\} / \{\text{글리콜 mw} + (\text{C.R.} \times \text{다이소시아네이트 mw})\}$$

상기 식에서, "fw"는 화학식량을 의미하고, "mw"는 분자량을 의미하고, "C.R."은 캡핑비(다이소시아네이트 대 중합체성 글리콜의 몰비)를 의미하고, "글리콜"은 중합체성 글리콜을 의미하고, "NCO"는 화학식량이 42.02인 이소시아네이트 잔기를 칭한다. 개선된 방사 연속성을 위해서, 본 발명의 스파텍스를 제조하는데 사용되는 캡핑된 글리콜의 NCO-잔기 함량은 약 2.25 내지 4.00 %인 것이 바람직하다.

열고정 효율: 열고정 효율을 측정하기 위해서, 스파텍스 샘플을 4인치 프레임에 장착하고 1.5배(50%)로 연신하였다. 이어서 (샘플이 장착된) 프레임을, 2분 동안 시험 온도로 예열된 오븐에 수평으로 넣었다. 이어서 (섬유가 장착된) 프레임을 오븐에서 꺼내고 실온으로 냉각시켰다. 여전히 프레임 상에 있는 샘플을 끓는 물에 30분 동안 침지시켰다. 이어서 프레임 및 섬유를 수조에서 꺼내고 건조시켰다. 섬유 샘플의 길이를 측정하고, 열고정 효율(HSE)을 다음 방정식으로부터 계산하였다:

$$\% \text{ 열고정 효율} = 100 \times (\text{열고정 길이} - \text{원래 길이}) / (\text{연신된 길이} - \text{원래 길이})$$

실시예에서 사용된 물질은 다음과 같았다:

폴리올 A: 분자량이 2000 Da이고 불포화도가 약 0.005 meq/g인 폴리옥시프로필렌 디올

폴리올 B: 수평균 분자량이 2000인 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜

MDI: 4,4'-디페닐메탄 다이소시아네이트

ZNO: 옥토산아연(보르처스 옥타-솔리겐 Zn 22(Borcher's Octa-Soligen Zn 22)로서 시판됨)

DMAc: 디메틸아세트아미드

EDA: 에틸렌 디아민

IPDA: 이소포론 디아민

DEA: 디에틸아민

### 실시예 1

1ℓ들이 반응 플라스크에, 탈수된 폴리올 A 254g 및 탈수된 폴리올 B 254g을 표 1에 명시된 양만큼씩 첨가하였다. 55℃에서 MDI 132.7g을 첨가하고, 반응을 76℃에서 2시간 15분 동안 진행시켜, 이소시아네이트-중결된 예비중합체와 미반응 다이소시아네이트의 혼합물을 형성하였다. 이 혼합물에 DMAc 264g을 첨가하고, 이 반응 혼합물이 균질해질 때까지 교반하였다.

1시간 후, DMAc에 용해된, 표 1에 명시된 양만큼의 에틸렌 디아민, 이소포론디아민 및 디에틸아민으로 구성된 사슬연장제 성분을 반응 혼합물에 첨가하였다. 내-기체 첨가제, 산화방지제, 열 안정화제, 음이온성 분산제, 울트라마린 블루, 이산

화티탄 및 블로킹 방지제를 함유하는 첨가제 슬러리를 예비중합체 및 사슬연장제 용액과 잘 혼합하였다. 진공중에서 1시간 동안 혼합한 후, 이렇게 수득된 스파텍스 섬유 용액을 쿼트(quart) 병에 넣었다. 이어서 스파텍스 섬유 용액을 표준 건식 방사 공정에 의해 방사함으로써 섬유를 만들었다. 이러한 섬유의 성질이 표 1에 기록되어 있다.

#### 비교예 2 내지 4

비교예 2 내지 4에서 사용된 방법은 실시예 1에서 사용된 방법과 동일하였다. 표 1은 사용된 물질의 상대적 양과 제조된 섬유의 성질을 보여준다.

#### 비교예 5

오토클레이브 반응기에서, 표 1에 명시된 양만큼의 MDI, 폴리올 A 및 폴리올 B로부터 예비중합체의 단일 배치 73kg을 제조하였다. 이 예비중합체를 DMAc로 희석하고, 표 1에 열거된 조성 및 특성을 갖는 용액을 수득하기 위해서, 연속식 기계적 중합기에서 DMAc/아민 스트림과 반응시켰다. 당량을 기준으로, NCO기에 대해 2% 과량의 아민기가 존재하였다. 이어서 이 용액을 건식 방사하여 40 데니어의 섬유를 만들었다. 이러한 섬유의 성질은 표 1에 기록되어 있다.

#### 비교예 6

폴리올 A 1495g과 폴리올 B 996.5g의 블렌드를 진공중에서 1시간 동안 120℃에서 탈수시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, ZNO 50ppm을 혼합 첨가하였다. MDI 531.9g을 55℃에서 첨가하였다. 예비중합체가 2.39%의 NCO 함량을 갖게 될 때까지, 반응 혼합물을 80℃에서 90분 동안 가열하였다.

60℃에서, DMAc 1296.4g을 예비중합체에 첨가하고 혼합물을 25℃로 냉각시켰다. 예비중합체와 DMAc의 균질화 혼합물은 1.62%의 NCO 함량을 가졌다. EDA 18.48g, IPDA 9.52g, DEA 1.36g 및 DMAc 2474g을 희석된 예비중합체 1804g에 첨가하면서 빠르게 혼합하였다. 1시간 동안 혼합한 후, 이렇게 수득된 용액은 55.0 Pa·s의 점도를 가졌다. 추가로, 희석된 예비중합체 69.0g을 첨가하고 30분 동안 혼합하였다. 이 시점에서 용액은 89 Pa·s의 점도를 가졌다. 추가로, 희석된 예비중합체 39.2g을 첨가하고 30분 동안 혼합하였다. 이렇게 하여 점도가 102 Pa·s이고 고형분 함량이 약 30%인 최종 용액을 수득하였다.

Mg 스테아레이트 0.3 중량%, 시아녹스(Cyanox, 등록상표) 1790 산화방지제(시아나미드(Cyanamid)에서 시판됨) 2.0 중량%, 티누빈(Tinuvin, 등록상표) 622 안정화제(시바-가이거(Ciba-Geigy)에서 시판됨) 0.5 중량%, 및 폴리에테르 실록산 실웨트(Silwet, 등록상표) L7607(미국 유니온 카르바이드 코퍼레이션(Union Carbide Corp.)의 제품) 0.3 중량%를 점성 중합체 용액에 첨가하였다(양은 폴리우레탄 고형분을 기준으로 함). 이어서 이 용액을 건식 방사하여 40 데니어의 섬유를 만들었다. 이러한 섬유의 성질은 표 1에 기록되어 있다.

표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따르는 조성물만이 요구되는 열고정 효율과 함께, 우수한 강성도, 신장률, 모듈러스, 탄성 및 내약품성을 제공하였다.

비교예 2에서는, 폴리올 성분내 저불포화도 폴리옥시프로필렌 디올의 %의 증가 및 캡핑비의 감소로 인해, 비대칭적 디아민의 수준이 실시예 1의 것과 매우 유사하였음에도 불구하고, HSE가 매우 개선되었다. 그러나 비교예 2의 조성물은, 이러한 조성물로부터 제조된 섬유가 모듈러스가 매우 낮고 방사 성능이 나쁘므로, 실용적이지 않다.

비교예 3에서는, 폴리올 조성물은 실시예 1의 것과 동일하다. 캡핑비 및 예비중합체 %NCO는 실시예 1의 것과 거의 동일하다. 그러나, 비대칭적 디아민(IPDA)의 수준은 실시예 1에서 사용된 수준보다 훨씬 더 높다. 이러한 조성물로부터 제조된 섬유는 우수한 신장률을 나타내지만, 모듈러스가 허용불가능할 정도로 낮고 방사 연속성도 나쁘다.

비교예 4에서는, 폴리올 조성물은 실시예 1의 것과 동일하지만, 단 %NCO가 실시예 1의 것보다 높고 본 발명의 범위에서 벗어난다. 높은 %NCO를 갖는 예비중합체를 기재로 하는 폴리우레탄/우레아는 적절한 열고정 효율을 갖기 위해서 보다 많은 양의 비대칭적 디아민을 필요로 한다. 실시예 4에서는, 선형 디아민이 사용되지 않았고 디아민 성분은 비대칭적 IPDA 만을 기재로 하였다. 그 결과의 섬유는 바람직하게도 150℃에서 높은 열고정 효율을 가졌다. 이것은 매우 잘 방사되었으나 낮은 강성도 및 신장률을 가졌다. 또한, 이러한 조성물을 기재로 제조된 섬유는 과도하게 점착성이고, 직물 세탁, 표백 및 건조 작업 동안에 전형적으로 접착되는 약품에 대해 부적절한 내성을 가졌다.

비교예 5에서, 폴리올 성분내 저불포화도 폴리옥시프로필렌 디올의 %는 40 당량%였다. 예비중합체 캡핑비는 1.65였고, %NCO는 2.26이었다. 캡핑비가 낮을 경우, 그 결과 수득된 스판텍스는 탁월한 신장률 및 강성도를 가졌다. 그러나, 이 예에서 사용된 비대칭적 디아민 사슬연장제의 낮은 % 때문에, 섬유는 부적절한 열고정 효율을 가졌다.

비교해보면, 비교예 6의 섬유는 비교예 5의 것보다 개선된 HSE를 나타내었다. 비교예 6의 예비중합체가 약간 더 높은 캡핑비 및 예비중합체 %NCO를 갖는다는 것을 생각해 볼 때, 보다 높은 HSE는 특히 놀라운 일이다. 비교예 6에서는, 비교예 5에서와 동일한 수준의 비대칭적 디아민이 사용되었지만, 보다 많은 %의 저불포화도 폴리옥시프로필렌 디올이 폴리올 성분에 사용되었다.

[표 1]

실시예	1	2*	3*	4*	5*	6*
폴리올 A(당량%)	50	65	50	50	40	60
폴리올 B(당량%)	50	35	50	50	60	40
NCO:OH	2.09	1.575	2.05	2.4	1.65	1.70
예비중합체(%NCO)	3.63	2.01	3.51	4.52	2.26	2.43
ZNO(ppm)	25	45	25	25	50	50
EDA(당량%)	39.0	37.5	0	0	80.5	82.5
IPDA(당량%)	58.5	60	97.5	97.5	15	15
DEA(당량%)	2.5	2.5	2.5	2.5	4.5	2.5
방사 속도 (피트/분)	2850	2850	2850	2850	2624	2624
섬유 성질						
데니어	30	40	30	30	40	40
강성도 (그램/데니어)	1.10	--	0.91	0.76	1.25	1.38
신장률(%)	468	--	450	347	515	527
첫번째 사이클, LP200 <sup>1</sup> (그램/데니어)	0.081	--	0.061	0.174	0.15	0.14
첫번째 사이클, LP250 <sup>2</sup> (그램/데니어)	0.122	--	0.087	0.28	--	--
첫번째 사이클, LP300 <sup>3</sup> (그램/데니어)	0.194	--	0.129	0.45	0.26	0.23
두번째 사이클, LP200 <sup>4</sup> (그램/데니어)	0.046	--	0.034	0.58	--	--
두번째 사이클, LP250 <sup>5</sup> , (그램/데니어)	0.072	--	0.052	0.106	--	--
150°C에서의 HSE (%)	--	72	--	85	--	--
170°C에서의 HSE (%)	70	90	--	--	51	58
방사 성능	양호	불량	불량	양호	--	--
주목할 사항	양호한 HSE; 비-점착성; 양호 한 내약품성; 양호한 모듈러스; 양호한 신장률	매우 낮은 모듈 러스	낮은 모듈러스; 점착성; 불량한 내약품성	점착성; 불량한 내약품 성;	낮은 HSE	낮은 HSE

## \* 비교예

당량% = 당량 퍼센트

<sup>1</sup> 첫번째 사이클 후 200% 신장률에서의 하중력

<sup>2</sup> 첫번째 사이클 후 250% 신장률에서의 하중력

<sup>3</sup> 첫번째 사이클 후 300% 신장률에서의 하중력

<sup>4</sup> 두번째 사이클 후 200% 신장률에서의 하중력

<sup>5</sup> 두번째 사이클 후 250% 신장률에서의 하중력

이러한 실시예에서 사용된 방사 속도는 많은 기타 특허에서 인용된 것보다 훨씬 더 높다는 것에 주목해야 한다. 그 결과, 본원의 열고정 결과를 기타 특허에서 발견된 것과 직접 비교할 수는 없다. 높은 방사 속도를 생각해 볼 때, 열고정 결과는 매우 좋은 것으로 간주된다.

본 발명에서 사용된 %NCO 범위는 약 2.25 내지 4 %이다. 사슬연장제 혼합물내 비대칭적 디아민의 구성비율이 증가할수록 %NCO는 증가한다. %NCO가 너무 낮을 경우, 하중력은 과도하게 낮아지고 폴리우레탄/우레아 용액은 스판덱스로 방사되기 어렵다. %NCO가 너무 높을 경우, 스판덱스의 신장률 및 열고정 효율은 낮아지고 하중력은 허용불가능할 정도로 높아진다. 높은 %NCO 수준에서, 적합한 열고정 효율을 갖는 섬유를 수득하기 위해서는, 사슬연장제의 혼합물내 비대칭적 디아민의 큰 %가 요구된다. 그러나, 과도하게 높은 수준의 비대칭적 디아민은 알콜, 염료, 표백제, 및 직물 제조 및 고정 작업 동안 접촉될 수 있는 기타 약품에 대한 섬유의 내약품성을 감소시킬 수 있다. 전술된 실시예에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따르는 조성물만이, 요구되는 저온에서의 열고정 효율과 함께, 우수한 강성도, 신장률, 모듈러스, 탄성 및 내약품성을 제공한다.

이것으로 본 발명은 완전히 설명되었으며, 해당 분야의 보통 숙련자라면, 본원에서 설명된 본 발명의 개념 또는 범주에서 벗어나지 않게 많은 변경 및 개조가 이루어질 수 있음을 분명히 알 것이다.

## 발명의 효과

본 발명을 통해, 저온에서의 열고정 효율과 함께, 우수한 강성도, 신장률, 모듈러스, 탄성 및 내약품성을 제공하는 폴리우레탄/우레아를 제조할 수 있다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1.

(a) (1) 화학양론적 과량의 하나 이상의 디이소시아네이트와

(2) (i) (a) 분자량이 1500 Da 이상이고 평균 불포화도가 0.03 meq/g 이하인 하나 이상의 폴리옥시프로필렌 디올 약 25 내지 약 75 당량%, 및 (b) 분자량이 약 600 내지 약 6000 Da인 하나 이상의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 약 25 내지 약 75 당량%를 포함하는 디올 성분, 및 임의적으로 (ii) (i)의 당량%와 (ii)의 당량%의 합이 100 당량%임을 전제로, 이소시아네이트기에 대해 반응성인 하나 이상의 작용기를 함유하는 하나 이상의 기타 물질을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분의 반응 생성물인, 자유 이소시아네이트기 함량이 약 2.25 내지 약 4 %인 이소시아네이트-중결된 예비중합체와,

(b) (1) (b)의 총 당량을 기준으로 25 초과 내지 약 75 당량%의 하나 이상의 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민 및 (2) 하나 이상의 선형 디아민을 포함하는 디아민 사슬연장제를,

(c) 용매의 존재하에서,

용액 중에서 반응시킴으로써 제조된 세그먼트화 폴리우레탄/우레아.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 약 30 내지 약 70 당량%의 디아민 사슬연장제가 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민인 폴리우레탄/우레아.

## 청구항 3.

제 1 항에 있어서, 35 내지 65 당량%의 디아민 사슬연장제가 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민인 폴리우레탄/우레아.

## 청구항 4.

제 1 항에 있어서, 에틸렌 디아민이 선형 디아민인 폴리우레탄/우레아.

## 청구항 5.

제 1 항에 있어서, 약 40 내지 약 65 당량%의 폴리올 성분, 분자량이 1500 Da 이상이고 평균 불포화도가 약 0.03 meq/g 미만인 폴리옥시프로필렌 디올인 폴리우레탄/우레아.

## 청구항 6.

제 1 항에 있어서, 평균 불포화도가 약 0.03 meq/g 미만인 폴리옥시프로필렌 디올이 약 2000 내지 약 8000 Da의 평균 분자량을 갖는 폴리우레탄/우레아.

## 청구항 7.

제 1 항에 있어서, 분자량이 1500 Da 이상인 폴리옥시프로필렌 디올이 0.02 meq/g 미만의 평균 불포화도를 갖는 폴리우레탄/우레아.

## 청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 디이소시아네이트가 디페닐메탄 디이소시아네이트인 폴리우레탄/우레아.

## 청구항 9.

제 1 항의 폴리우레탄/우레아로부터 방사된 스펙트럼 섬유.

## 청구항 10.



(a) (1) 화학양론적 과량의 디이소시아네이트와

(2) (i) (a) 분자량이 약 1500 Da 초과이고 평균 불포화도가 약 0.03 meq/g 미만인 하나 이상의 폴리옥시프로필렌 디올 약 25 내지 약 75 당량%, 및 (b) 분자량이 600 Da 이상인 하나 이상의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 약 25 내지 약 75 당량%를 포함하는 디올 성분, 및 임의적으로 (ii) (i)의 당량%와 (ii)의 당량%의 합이 100 당량%임을 전제로, 이소시아네이트기에 대해 반응성인 하나 이상의 작용기를 함유하는 하나 이상의 기타 물질을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분의 반응 생성물인, 자유 이소시아네이트기 함량이 약 2.25 내지 약 4 %인 이소시아네이트-종결된 예비중합체와,

(b) (1) (b)의 총 당량을 기준으로 약 25 내지 약 75 당량%의 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민, 및 (2) 하나 이상의 선형 디아민을 포함하는 디아민 사슬연장제를,

(c) 용매의 존재하에서,

반응시킴으로써 제조된 폴리우레탄/우레아를 방사합을 포함하는, 스판덱스 섬유의 제조 방법.

## 청구항 11.

제 10 항에 있어서, 상기 디이소시아네이트가 디페닐메탄 디이소시아네이트인 방법.

## 청구항 12.

제 10 항에 있어서, 상기 선형 디아민이 에틸렌 디아민인 방법.

## 청구항 13.

제 10 항에 있어서, 30 내지 70 당량%의 디아민 사슬연장제가 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민인 방법.

## 청구항 14.

제 10 항에 있어서, 35 내지 65 당량%의 디아민 사슬연장제가 비대칭적 지방족 및(또는) 지환족 디아민인 방법.

## 청구항 15.

제 10 항에 있어서, 상기 용매가 디메틸 아세트아미드인 방법.