

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08G 18/42 D01F 6/70	(45) 공고일자 1999년06월15일 (11) 등록번호 10-0201975 (24) 등록일자 1999년03월17일
(21) 출원번호 10-1996-0021122 (22) 출원일자 1996년06월13일	(65) 공개번호 특 1997-0001397 (43) 공개일자 1997년01월24일
(30) 우선권주장 95-146042 1995년06월13일 일본(JP) 95-174593 1995년07월11일 일본(JP) 95-219423 1995년08월07일 일본(JP)	
(73) 특허권자 가부시키가이샤 구라레 나카무라 하사오 일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈 1621	
(72) 발명자 이와타 시즈오 일본국 에히메켄 사이조시 쓰이타치 892 가토 신야 일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈 1621 나카야마 기미오 일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈 1621 아시다 데쓰야 일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈 1621 요네다 히사오 일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈 1621 이시구로 미치히로 일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈 1621 히라이 고지 일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈 1621 이병호, 최달용	
(74) 대리인	

**심사관 : 김지수****(54) 열가소성 폴리우레탄 및 이를 포함하는 성형품****요약**

(1) 에스테르 그룹 함량(에스테르 결합수/모든 탄소수)이 0.08 내지 0.17이고,

(2) 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 내지 2.08이며,

(3) 수평균분자량이 1000 내지 7000이고,

(4) 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g 이하인 요건을 모두 만족시키는 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄연장제(c)를 다음 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시켜 수득할 수 있는, 열가소성 폴리우레탄, 이의 제조방법, 이러한 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 성형품, 이러한 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 탄성 섬유 및 섬유의 제조방법 및 이러한 열가소성 폴리우레탄의 용융 성형총과 섬유 기총으로 구성된 적층품이 기재되어 있다.

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

상기식에서,

a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고,

b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내고,

c는 쇄 연장체의 mol 수를 나타낸다.

본 발명은 열가소성 폴리우레탄은 내열성, 내마찰용융성, 내한성, 내기수분해성 및 압축 영구 변형이 탁월하고 용융 성형성이 탁월하다. 본 발명의 탄성 폴리우레탄 섬유는 내열성, 내습열성, 내열수성, 탄성 회복률 및 균질성이 탁월하다. 본 발명의 적층품은 태갈이 부드러우며, 내마찰용융성, 내마모성, 내블리드성, 내백화성이 탁월하다.

**명세서**

[발명의 명칭]

열가소성 폴리우레탄 및 이를 포함하는 성형품

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 높은 압축 영구 변형과 함께 내열성, 내마찰용융성, 내한성 및 내가수분해성의 제반 특성이 탁월하며 용융 성형성이 우수한 열가소성 폴리우레탄, 이러한 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 성형품, 탄성 폴리우레탄 섬유, 열가소성 폴리우레탄의 용융 성형층과 섬유 기층으로 이루어진 적층품 및 이러한 열가소성 폴리우레탄과 탄성 폴리우레탄 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

폴리우레탄은 탄성, 내마모성 및 내유성의 제반 특성이 우수하므로 특히, 고무와 플라스틱의 대체물로서 주목하고 있으며, 지금까지 플라스틱을 성형하고 가공하는 통상적인 방법을 이용하는 성형 재료로서 각종 분야에 널리 사용되고 있다.

공지된 폴리우레탄은 폴리에테르-폴리올로부터 제조되는 폴리에테르 폴리우레탄, 폴리에스테르-폴리올로부터 제조되는 폴리에스테르 폴리우레탄 및 폴리카보네이트-폴리올로부터 제조되는 폴리카보네이트 폴리우레탄을 포함한다. 이들 폴리우레탄은 섬유, 시트, 필름, 접착제, 도료 재료 등의 원료로서 널리 사용된다. 일반적으로, 폴리에테르 폴리우레탄은 내가수분해성이 우수하지만 내광견도도, 열 하의 내노하성 및 내염소성이 불량하다. 폴리에스테르 폴리우레탄은 기계적 특성과 내마모성이 우수하지만 내가수분해성과 방미성이 불량하다. 폴리카보네이트 폴리우레탄은 폴리에스테르 폴리우레탄의 특성 외에 내구성이 우수하지만 내한성이 불량하고 비싸다.

저온에서의 내가수분해성과 유연성이 개선된 통상적인 폴리에스테르 폴리우레탄이 공지되어 있다. 예를 들면, 일본국 공개특허공보 제61-185520호에는, 분자량이 500 내지 30000이고 1,9-노난디올과 하기 일반식(A)의 폴리올을 포함하는 혼합물을 디카복실산과 반응시켜 수득한 폴리에스테르-폴리올로부터 제조된 폴리에스테르 폴리우레탄이 기재되어 있다.

## 화학식 1



상기식에서,

$\text{R}^1$ 은 메틸 그룹 또는 에틸 그룹을 나타내고,

$\text{R}^2$ 은 수소원자, 메틸 그룹, 에틸 그룹, 하이드록시메틸 그룹 또는 하이드록시에틸 그룹을 나타내며,

$n$ 은 1 내지 5의 정수를 나타낸다.

그러나, 위의 일본국 공개특허공부 제61-185520호에는 한 분자에 두 개의 하이드록시 그룹을 갖는 폴리에스테르-디올로부터 제조된 폴리우레탄만이 구체적으로 기재되어 있다. 이들의 저온에서의 내가수분해성과 유연성이 통상적인 폴리에스테르 폴리우레탄보다 다소 개선되었다고는 하지만, 이들을 포함하는 폴리우레탄과 성형품의 내마찰용융성, 내열성 및 압축 영구 변형의 특성이 실용상 만족스런 수준이라고 하기는 곤란하다. 또한, 폴리우레탄을 탄성 폴리우레탄 섬유로 형성시키는 경우, 이들의 용융 방사 안전성은 불량해져서, 형성된 탄성 폴리우레탄 섬유는 균일하지 않다.

탄성 폴리우레탄 섬유의 제조방법은 일본국 공개특허공보 제2-127515호 및 제4-11011호에 기재되어 있는데, 다작용가 폴리올과 이소시아네이트를 포함하는 초기중합체를 용융 폴리우레탄에 가하여 혼합시키고 수득한 혼합물을 방사시킨다. 이들 공개특허공보에 기재된 방법에 따르면, 폴리우레탄을 여기에 첨가된 초기중합체와 균일하게 혼합하기가 어렵고, 그 결과 생성된 폴리우레탄 혼합물의 조성은 불균일하며, 따라서 이 혼합물을 방사시켜 수득한 섬유는 균일하지 않다. 폴리우레탄의 원료로서 이들 공개특허공부에 구체적으로 기재되어 있는 폴리에스테르-폴리올은 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g을 초과하며 이에 따라 내한성이 불량한 탄성 폴리우레탄 섬유가 수득된다.

본 발명의 한가지 목적은 높은 압축 영구 변형과 함께 내열성, 내마찰용융성, 내한성 및 내가수분해성의 제반 특성이 탁월하며 용융 성형성이 우수한 열가소성 폴리우레탄, 이러한 열가소성 폴리우레탄의 제조방법 뿐만 아니라 이러한 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 성형품을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 내열성, 내습열성, 내열수성, 탄성 회복성 및 균질성의 제반 특성이 우수한 탄성 폴리우레탄 섬유 및 이러한 탁월한 특성을 갖는 탄성 폴리우레탄 섬유를 순조롭게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 열가소성 폴리우레탄의 용융 성형층 및 섬유 기층으로 이루어지고 태깔이 부드러우며 내마찰용융성, 내마모성, 내블리드성 및 내백화성이 탁월한 적층품을 제공하는 것이다.

본 발명에 따라서, 이들 목적은 (1) 에스테르 그룹 함량(에스테르 결합수/모든 탄소수)이 0.08 내지 0.170이고, (2) 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 내지 2.08이며, (3) 수평균분자량이 1000 내지 7000이고, (4) 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g 이하인 요건을 모두 만족시키는 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄 연장제(c)를 하기 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시켜 수득할 수 있는 열가소성 폴리우레탄을 제공하고, 이러한 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 성형품을 제공함으로써 달성된다.

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

상기식에서,

- a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고,
- b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내고,
- c는 쇄 연장제의 mol 수를 나타낸다.

본 발명의 또 다른 목적은 (1)에스테르 그룹 함량(에스테르 결합수/모든 탄소수)이 0.08 내지 0.17이고,

(2) 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 내지 2.08이며, (3) 수평균분자량이 1000 내지 5000이고 (4) 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g이하인 요건을 모두 만족시키는 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄 연장제(c)를 하기 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시켜 수득할 수 있는 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 탄성 폴리우레탄 섬유를 제공함으로써 달성된다.

[수학식 1]

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

상기식에서,

- a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고,
- b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내고,
- c는 쇄 연장제의 mol 수를 나타낸다.

본 발명의 또 다른 목적은 열가소성 폴리우레탄층이 (1) 에스테르 그룹 함량(에스테르 결합수/모든 탄소

수)이 0.08 내지 0.17이고, (2) 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 내지 2.08이며, (3) 수평균분자량이 1000 내지 4000이고, (4) 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g이하인 요건을 모두 만족시키는 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄 연장제(c)를 하기 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시켜 수득할 수 있는 열가소성 폴리우레탄의 용융 성형층임을 특징으로 하는, 열가소성 폴리우레탄층과 섬유 기층으로 이루어진 적층품을 달성된다.

[수학식 1]

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

상기식에서,

- a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고,
- b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내고,
- c는 쇄 연장제의 mol 수를 나타낸다.

또 다른 목적은 (1) 에스테르 그룹 함량(에스테르 결합수/모든 탄소수)이 0.08 내지 0.17이고, (2) 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 내지 2.08이며, (3) 수평균분자량이 1000 내지 7000이고, (4) 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g이하인 요건을 모두 만족시키는 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄 연장제(c)를 하기 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시킴을 포함하는, 열가소성 폴리우레탄의 제조방법을 제공함으로써 달성된다.

[수학식 1]

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

상기식에서,

- a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고,
- b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내고,
- c는 쇄 연장제의 mol 수를 나타낸다.

또 다른 목적은 (1)에스테르 그룹 함량(에스테르 결합수/모든 탄소수)이 0.08 내지 0.17이고, (2) 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 내지 2.08이며, (3) 수평균분자량이 1000 내지 5000이고 (4) 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g이하인 요건을 모두 만족시키는 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄 연장제(c)를 하기 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시켜 수득할 수 있는 열가소성 폴리우레탄을 포함하거나, 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄 연장제(c)를 하기 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시켜 열가소성 폴리우레탄을 형성시키면서 열가소성 폴리우레탄을 용융 방사시킴을 포함하는, 탄성 폴리우레탄 섬유의 제조방법을 제공함으로써 달성된다.

[수학식 1]

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

상기식에서,

- a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고,  
 b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내고,  
 c는 쇄 연장제의 mol 수를 나타낸다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄의 제조에 사용되는 폴리에스테르-폴리올(a)은 사실상 폴리올 단위와 디카복실산 단위로 이루어진다.

폴리에스테르-폴리올(a)을 구성하는 폴리올 단위는, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난 디올 등과 같은 한 분자에 2개의 1급 하이드록시 그룹을 갖는 저분자량 디올; 및 글리세린, 트리메틸올프로판, 헥산트리올, 펜타에리트리톨, 디글리세린, 메틸글루콕사이드 등과 같은 한 분자에 3개 이상의 하이드록시 그룹을 갖는 저분자량 폴리올로부터 유도된 단위를 포함한다. 폴리에스테르-폴리올(a)은 이들 단위를 하나 이상 포함할 수 있다. 이들 단위 중 내마찰용융성과 내가수분해성이 우수한 폴리우레탄을 제조하는 1,9-노난디올 단위가 바람직하다. 내한성이 우수한 폴리우레탄을 제조하는 3-메틸-1,5-펜탄디올 단위도 바람직하다. 내마찰용융성과 내열성이 우수한 폴리우레탄을 제조하는 트리메틸올프로판 단위가 더욱 바람직하다.

폴리에스테르-폴리올(a)을 구성하는 디카복실산 단위는, 예를 들면, 글루타르산, 아디프산, 피엘산, 수베르산, 아젤라산, 세박산 등과 같은 포화 지방족 디카복실산; 사이클로헥산디카복실산 등과 같은 포화 지환족 디카복실산; 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산 등과 같은 방향족 디카복실산; 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등과 같은 불포화 디카복실산; 테트라브로모프탈산 등과 같은 할로겐 함유 디카복실산; 에스테르 형성 유도체 및 이들 산의 무수 물 등으로부터 유도되는 단위를 포함한다. 폴리에스테르-폴리올(a)은 이들 단위를 하나 이상 포함할 수 있다. 필요한 경우, 트리멜리트산, 피로멜리트산 등과 같은 삼작용가 이상의 다작용가 다염기산으로부터 유도되는 단위를 소량 포함할 수 있다. 이들 중에서, 내마찰용융성과 내가수분해성이 우수한 폴리우레탄을 제조하는 아디프산, 아젤라산 및 이소프탈산으로부터 유도되는 단위가 바람직하다.

폴리에스테르-폴리올(a)의 에스테르 그룹 함량(요건(1))은 0.08 내지 0.170이어야 한다. 폴리에스테르-폴리올(a)의 에스테르 그룹의 함량이 0.08 미만인 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄은 용융 성형성, 내한성 및 탄성 회복성이 저하될 것이다. 이러한 열가소성 폴리우레탄을 탄성 섬유로 형성시키는 경우, 시간이 지남에 따라 방사 팩의 압력이 대단히 증가하여 섬유를 안정하게 방사하기가 불가능하고 수득되는 탄성 섬유는 균일하지 못하다. 한편, 에스테르 그룹 함량이 0.17을 초과하는 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄은 내마찰용융성, 내열성 및 내가수분해성이 저하될 것이다.

본 명세서에서 말하는 폴리에스테르-폴리올(a)의 에스테르 그룹 함량은 폴리에스테르-폴리올의 에스테르 결합수를 총 탄소수로 나눔으로써 얻어진 수치를 나타낸다.

폴리에스테르-폴리올(a)의 분자당 하이드록시 그룹의 수(요건(2))는 2.01 내지 2.08이어야 하지만, 바람직하게는 2.01내지 2.07, 더욱 바람직하게는 2.02 내지 2.06이다. 폴리에스테르-폴리올(a)의 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 미만인 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄은 충분히 증가된 분자량을 가질 수 없어서 내마찰용융성과 내열성이 저하된다. 한편, 폴리에스테르-폴리올(a)의 분자당 하이드록시 그룹의 수가 2.08을 초과하는 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄은 내열성이 저하되어 승온에서 성형되어야 한다. 그러므로, 열가소성 폴리우레탄을 탄성 섬유로 형성시키는 경우, 이들은 방사 동안에 열 하에 분해되고 품질이 저하되어 방사 안정성이 악화된 물질을 제공하고 제조된 탄성 폴리우레탄 섬유의 품질은 저하된다. 본 발명에 사용되는 폴리에스테르-폴리올(a)은, 예를 들면, ①이를 구성하는 폴리올 성분으로서 한 분자에 2개의 1급 하이드록시 그룹을 갖는 저분자량의 디올 성분과 한 분자에 3개 이상의 하이드록시 그룹을 갖는 저분자량의 폴리올 성분을 폴리에스테르-폴리올의 하이드록시 그룹의 수가 위에서 언급한 범위에 속하도록 하는 목적하는 비로 결합시켜 제조되는 단일 폴리에스테르-폴리올이거나, ②한 분자에 2개의 하이드록시 그룹을 갖는 폴리에스테르-디올과 한 분자에 2개를 초과하는 하이드록시 그룹을 갖는 폴리에스테르-폴리올을 폴리에스테르-폴리올의 하이드록시 그룹의 수가 위에서 언급한 범위에 속하도록 하는 목적하는 비로 혼합시켜 제조되는 혼합물일 수 있다.

폴리에스테르-폴리올의 수평균분자량 (요건(3))은 1000 내지 7000이지만, 바람직하게는 1500 내지 6000, 더욱 바람직하게는 2000 내지 5000이다. 폴리에스테르-폴리올(a)의 수평균분자량이 1000 미만인 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄의 특성은 저하되거나, 즉 이들의 성형 스트레인, 압축 영구 변형, 내열성 및 내한성이 저하된다. 한편, 수평균분자량이 7000을 초과하는 경우에도 제조되는 열가소성 폴리우레탄의 특성을 저하되거나, 즉 이들의 용융 성형성과 투명도가 저하되고 이를 포함하는 성형품의 인장 강도 낮다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄은 일반 성형품의 제조 원료로서, 탄성 섬유 제조 원료로서, 폴리우레탄의 용융 성형층과 섬유 기층으로 이루어진 적층품 제조원료로서 사용될 수 있다. 폴리에스테르-폴리올이 탄성 섬유와 적층품의 제조에 사용되는 경우, 폴리우레탄을 구성하는 폴리에스테르-폴리올은 수평균분자량이 상이한 바람직한 범위에 속할 것이다. 정확히, 탄성 폴리우레탄 섬유 제조용으로, 폴리에스테르-폴리올(a)의 수평균분자량은 1000 내지 5000이어야 하지만, 바람직하게는 1500 내지 3000이어야 한다. 수평균분자량이 1000 미만인 경우, 제조되는 탄성 폴리우레탄 섬유의 특성은 저하되거나, 즉 이들의 내열성, 내열수성 및 내습열성이 저하된다. 한편, 수평균분자량이 5000을 초과하는 경우, 제조되는 폴리우레탄의 안전성이 방사하는 동안에 저하되어 제조되는 탄성 폴리우레탄 섬유의 파단점 뿐만 아니라이의 균질성이 저하된다. 적층품 제조용으로, 폴리에스테르-폴리올(a)의 수평균분자량은 1000 내지 4000이어야 하지만, 바람직하게는 1500 내지 3500이어야 한다. 수평균분자량이 1000 미만인 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄의 용융 성형층의 기계적 특성, 내마찰용융성, 내마모성 및 저온 특성이 저하된다. 한편, 수평균분자량이 4000을 초과하는 경우, 압출을 통해 제조된 열가소성 폴리우레탄의 용융 성형층은 피시아이(fish eye) 등의 점을 가질 것이고 목적하는 적층품을 안정하게 제조하기가 어렵다.

본 명세서에서 말하는 폴리에스테르-폴리올(a)의 수평균분자량은 JIS K 1577에 따라서 측정한 하이드록

시가를 기준으로 계산한다.

폴리에스테르-폴리올(a)의 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )(요건(4))는 70J/g 이하이어야 한다. 폴리에스테르-폴리올(a)의 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g을 초과하는 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄의 내한성은 현저하게 저하될 것이고 저온(예를 들면, -30°C)에서 쉽게 균열된다. 폴리에스테르-폴리올(a)의 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g 이하로 되도록 하기 위해서, 예를 들면, ① 폴리에스테르-폴리올(a)을 구성하는 폴리올 성분으로서, 측쇄로서 메틸 그룹은 갖는 2-메틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1, 5-펜탈디올, 2-메틸-1, 8-옥탄디올 등과 저분자량 디올 성분을 단독으로 또는 직쇄 디올 성분과 함께 사용하는 방법과 ② 폴리에스테르-폴리올(a)을 구성하는 디카복실산 성분으로서 이소프탈산, 아프탈산, 테레프탈산 등과 같은 방향족 디카복실산 성분과 지방족 디카복실산 성분의 조합물을 사용하는 방법을 사용할 수 있다.

본 명세서에서 말하는 폴리에스테르-폴리올(a)의 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )는 시차주사열량계로 측정할 수 있다. 구체적으로, 이는 다음의 실시예에 기술하는 방법에 따라서 측정한 데이터를 나타낸다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 폴리에스테르-폴리올(a)은 단일 폴리에스테르-폴리올이거나 둘 이상의 폴리에스테르-폴리올의 혼합물일 수 있다. 여하튼, 단일 폴리에스테르-폴리올이거나 둘 이상의 폴리에스테르-폴리올의 혼합물인 폴리에스테르-폴리올(a)은 위의 요건(1) 내지 (4)를 전체(또는 합체)로서 저절로 만족시킬 것이다.

폴리에스테르-폴리올(a)은 공지된 에스테르 교환 반응, 직접 에스테르화 반응 등을 통하여 위에서 언급한 폴리올 성분과 위에서 언급한 디카복실산 성분을 중축합시켜 수득할 수 있다. 폴리에스테르-폴리올을 제조하기 위한 중축합은 촉매의 존재하에 수행할 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 티탄 촉매와 주석 촉매를 포함한다.

사용할 수 있는 티탄 촉매의 예는 티탄산, 테트라알콕시 티탄 화합물, 티탄 아실레이트 화합물, 티탄 퀼레이트 화합물 등을 포함한다. 더욱 구체적으로, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-2-에틸헥실 티타네이트, 테트ラ스테아릴 티타네이트 등과 같은 테트라알콕시 티탄 화합물; 폴리하이드록시티탄 스테아레이트, 폴리이소프로록시티탄 스테아레이트 등과 같은 티탄 아실레이트 화합물; 티탄 아세틸아세테이트, 트리에탄올아민 티타네이트, 티탄 암모늄 락테이트, 티탄 에틸 락테이트, 티탄 옥틸렌 글리콜 등과 같은 티탄 퀼레이트 화합물을 들 수 있다.

주석 촉매의 예는 디알킬 주석 디아세테이트, 디알킬 주석 디라우세테이트, 디알킬 주석 비스마capt카복실레이크 등을 포함한다. 더욱 구체적으로, 디부틸 주석 디아세테이트, 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 버스(에톡시부틸 3-머capt프로피오네이트) 등을 언급할 수 있다.

사용되는 경우, 티탄 촉매의 양은 특별히 제한되지는 않지만 반응 조건에 따라서 변할 수 있다. 그러나, 일반적으로, 목적하는 폴리에스테르-폴리올을 제조하는데 사용되는 반응물의 총 중량에 대하여 바람직하게는 약 0.1 내지 50ppm, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 30ppm이다. 사용되는 경우, 주석 촉매의 양도 특별히 제한되지는 않지만 반응 조건에 따라서 변할 수 있다. 그러나, 일반적으로, 목적하는 폴리에스테르-폴리올을 제조하는데 사용되는 반응물의 총 중량에 대하여 바람직하게는 1 내지 20ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 100ppm이다. 폴리에스테르-폴리올을 티탄 촉매 존재하에 제조하는 경우, 제조된 폴리에스테르-폴리올에 잔존하는 티탄 촉매는 불활성화시키는 것이 바람직하다. 약간의 불활성화되지 않은 티탄 촉매를 함유하는 폴리에스테르-폴리올이 열가소성 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄의 내열수성, 내건열성 및 내습열성과 같은 특성이 저하된다.

폴리에스테르-폴리올에 잔존하는 티탄 촉매를 불활성화시키기 위해서, 예를 들면 ① 폴리에스테르-폴리올을 열 하에 물과 접촉시켜 잔존하는 티탄 촉매를 불활성화시키는 방법과 ② 폴리에스테르-폴리올을 인산, 인산염, 아인산, 아인산염 등과 같은 인 화합물로 처리하는 방법을 사용할 수 있다. 티탄 촉매를 물과 접촉시켜 불활성화시키는 경우, 물 1중량% 이상을 폴리에스테르-폴리올에 가하고 70 내지 150°C, 바람직하게는 90 내지 130°C의 온도에서 1 내지 3 시간 동안 가열할 수 있다. 티탄 촉매의 불활성화는 정상압에서 또는 승압하에서 수행할 수 있다. 시스템의 압력은 티탄 촉매의 불활성화 후에 강하시키는 것이 바람직한데, 이는 불활성화용으로 시스템에 첨가된 물을 제거할 수 있기 때문이다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 유기 디이소시아네이트(b)는 특별히 한정되지는 않지만 일반적으로 통상적인 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 모든 유기 디이소시아네이트일 수 있다. 분자량이 500 이하인 유기 디이소시아네이트가 바람직하다. 본 발명에서 사용할 수 있는 유기 디이소시아네이트는, 예를 들면, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 톨루일렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 3,3'-디클로로-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 크릴렌 디이소시아네이트 등과 같은 방향족 디이소시아네이트; 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트, 수소화 크릴렌 디이소시아네이트 등과 같은 지방족 디이소시아네이트 및 지환족 디이소시아네이트를 포함한다. 하나 이상의 이들 유기 디이소시아네이트가 본 발명에서 사용될 수 있다. 이들 중에서, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트와 p-페닐렌 디이소시아네이트가 바람직하다. 필요한 경우, 트리페닐메탄 트리아이소시아네이트 등과 같은 삼작용가 이상의 다작용가 폴리이소시아네이트를 유기 디이소시아네이트(b)에 소량 첨가할 수 있다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 제조하는데 사용하는 쇄 연장제(c)는 특별히 한정되지는 않지만 일반적으로 보통 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 모든 쇄연장제일 수 있다. 분자량이 300 이하이고 분자내의 이소시아네이트 그룹과 반응할 수 있는 둘 이상의 활성 수소원자를 갖는 저분자량 화합물이 바람직하다. 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탈디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,4-비스( $\beta$ -하이드록시에틸) 벤젠, 1,4-사이클로헥산디올, 비스( $\beta$ -하이드록시

에틸) 테레프탈레이트, 크실렌 글리콜 등과 같은 디올; 하이드라진, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 크실릴렌디아민, 이소포론디아민, 피페라진, 피페라진 유도체, 페닐렌디아민, 톤릴렌디아민, 크실렌디아민, 아디프산디하이드라지도, 이소프탈산 디하이드라지도 등과 같은 디아민; 아미노에틸 알콜, 아미노프로필 알콜 등과 같은 아미노알콜을 들 수 있다. 이들 중에서, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥타디올, 1,7-헵타디올, 1,8-옥타디올, 1,9-노난디올 등과 같은 지방족 디올이 특히 바람직하다. 쇄 연장제(c)로서, 1,4-부탄디올과 일반식  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 의 지방족 디올(여기서,  $n$ 은 5 내지 9의 정수를 나타낸다)을 포함하는 혼합물(여기서, 1,4-부탄디올의 함량은 70 내지 98mol%이다)을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 혼합물은 용융 성형성이 보다 우수한 열가소성 폴리우레탄을 형성한다. 특히, 1,4-부탄디올과 1,9-노난디올을 포함하는 혼합물이 바람직하다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위해서, 위에서 언급한 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄 연장제(c)를 모두 다음 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시킨다.

[수학식 1]

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (i)$$

상기식에서,

a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고,

b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내며,

c는 쇄 연장제의 mol 수를 나타낸다.

수식(i)에서  $b/(a+c)$ 의 비가 1.00 미만인 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄의 내열성, 내마찰용융성 및 압축 영구 변형은 만족스럽지 않다. 한편,  $b/(a+c)$ 의 비가 1.10을 초과하는 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄의 용융 성형성과 방사시키는 동안의 이의 안정성은 불량하다.  $b/(a+c)$ 의 비는 내열성, 압축 영구 변형, 용융 성형성 및 방사 동안의 안정성이 우수한 열가소성 폴리우레탄을 제조할 수 있도록 1.005 내지 1.10, 더욱 바람직하게는 1.005 내지 1.05인 것이 바람직하다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위해서, 필요한 경우, 상기한 폴리에스테르-폴리올(a) 이외에 폴리카보네이트 디올 등과 같은 다른 고분자 폴리올 소량을 반응계에 첨가할 수 있다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위한 폴리우레탄화는 우레탄화 주석 촉매의 존재하에 수행할 수 있다. 고분자량의 열가소성 폴리우레탄을 제조할 수 있도록 사용되는 원료의 총 중량을 기준으로 하여 주석원자로 환산하여 0.5 내지 15ppm이 우레탄화 주석 촉매의 존재하에 폴리우레탄화하는 것이 바람직하다. 우레탄화 주석 촉매의 존재하에 제조된 열가소성 폴리우레탄은 용융 성형된 후에도 분자량이 충분히 높은 수준이므로, 이러한 폴리우레탄의 성형품은 열가소성 폴리우레탄 고유의 물리적 특성을 효과적으로 발휘할 수 있다. 이러한 열가소성 폴리우레탄으로 섬유를 형성시키는 경우, 섬유의 방사성과 권취성이 우수하여, 방사 및 권취 동안에 섬유가 서로 접착하는 것이 감소한다. 이러한 고분자 열가소성 폴리우레탄으로 기계적 특성과 내열성이 우수한 탄성 폴리우레탄 섬유를 형성시킬 수 있다. 그러나, 사용되는 우레탄화 주석 촉매의 양이 주석원자로 환산하여 15ppm을 초과하는 경우, 제조되는 열가소성 폴리우레탄의 내가수분해성과 열안정성이 종종 저하될 것이다.

우레탄화 주석 촉매는, 예를 들면, 주석 옥틸레이트, 모노메틸린 머캡토아세테이트, 모노부틸린 트리아세테이트, 모노부틸린 모노옥틸레이트, 모노부틸린 모노아세테이트, 모토부틸린 말레아이트, 모노부틸린 벤질 말레아이트, 모노옥틸린 말레아이트, 모노부틸린 벤질 말레아이트, 모노옥틸린 티오디프로파오네이트, 모노옥틸린 트리스(이소옥틸 티오글리콜레이트), 모노페닐린 트리아세테이트, 디메틸린 말레아이트, 티메틸린 비스(에틸렌 글리콜 모노티오글리콜레이트), 디메틸린 비스(머캡토아세테이트), 디메틸린 비스(3-머캡토프로파오네이트), 디메틸린 비스(이소옥틸 머캡토아세테이트), 디부틸린 디아세테이트, 티부틸린 디옥타노아이트, 디부틸린 티스테아세테이트, 디부틸린 디라우레이트, 티부틸린 말레아이트, 티부틸린 디옥타노아이트 중합체, 디부틸린 디라우레이트, 디부틸린 말레아이트, 디부틸린 말레아이트 중합체, 디부틸린 말레아이트 에스테르, 디부틸린 비스(머캡토아세테이트), 디부틸린 비스(알킬 머캡토아세테이트), 디부틸린 비스(알콕시부틸 3-머캡토프로파오네이트), 디부틸린 비스(옥틸티오글리콜 에스테르), 디부틸린 비스(3-머캡토프로파오네이트), 디옥틸린 말레아이트, 디옥틸린 말레아이트 에스테르, 디옥틸린 말레아이트 중합체, 디옥틸린 디라우레이트, 티옥틸린 비스(이소옥틸 머캡토아세테이트) 디옥틸린 비스(이소옥틸 티오글리콜레이트), 디옥틸린 비스(3-머캡트프로파오네이트) 등과 같은 주석 아실레이트 화합물 및 주석 머캡토카복실레이트를 포함한다. 이들 중에서 하나 이상이 본 발명에 사용될 수 있다. 이들 중에서, 디부틸린 디스테아레이트, 디부틸린 디라우레이트 등과 같은 디알킬린 디아실레이트, 디부틸린 비스(3-알콕시부틸 3-머캡토프로파오네이트) 등과 같은 디알킬린 비스머캡토카복실레이트 에스테르가 바람직하다.

열가소성 폴리우레탄 제조방법은 특별히 제한하지는 않는다. 폴리우레탄은 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b), 쇄 연장제(c) 및 임의로 상기 성분과 같은 다른 성분으로부터, 용융 중합, 용액 중합등과 같은 공지된 우레탄화 기술을 사용하여 제조할 수 있다. 특히, 실질적으로 용매의 부재하에 성분을 용융중합시켜 목적하는 열가소성 폴리우레탄을 수득하는 것이 바람직하다. 다축 압출기를 사용하여 연속 용융 중합시키는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 수득하기 위해서 중합시키는 동안에 또는 중합시킨 후에, 통상적인 폴리우레탄의 제조에 일반적으로 사용하는 열안정화제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 난연제, 윤활제, 착색제, 가수분해 억제제, 핵제, 내후성 개량제, 접착부여제, 항균제 등과 같은 하나 이상의 첨가제; 및 유리 섬유와 같은 섬유 충전제 및 탈크, 실리카 등과 같은 분말성충전제도 첨가할 수 있다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄은 용융 점도가 220°C에서 40,000ps이하이어야 한다. 열가소성 폴리우레

타느이 (220  $^{\circ}\text{C}$ 에서의) 용융 점도가 40,000ps를 초과하는 경우, 열가소성 폴리우레탄은 230  $^{\circ}\text{C}$  이상에서 용융 압출을 통해서 성형되어야 하므로 성형하는 열가소성 폴리우레탄은 열 하에 품질이 저하되어 성형 품은 내열성, 내마찰용융성 및 압축 영구 변형 특성이 저하된다. (220  $^{\circ}\text{C}$ 에서의) 용융 점도가 30,000ps 이하인 열가소성 폴리우레탄이 용융 성형성이 우수하므로 바람직하다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 용융 성형시킨 후에, 실온에서만 정치시켜 높은 내열성, 내마찰용융성, 내기수분해성 및 압축 영구 변형 특성이 우수한 성형품을 수득할 수 있다. 그러나, 용융 성형시킨 후에, 성형품에 추가의 열처리로 제품의 이러한 특성을 더욱 더 향상시키는 것이 바람직하다. 열처리는 60 내지 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 실시하는 것이 바람직하다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 성형품은, 40  $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 N,N-디메틸포름아미드에 함침시키는 경우, N,N-디메틸포름아미드에 불용성인 성분(이하, 이 성분을 DMF-불용분이라고 한다)이 30 중량% 이상이다. DMF-불용분이 30중량% 이상이다. DMF-불용분이 30중량% 이상인 성형품은 내열성, 내마찰용융성 및 압축 영구 변형이 우수하다. DMF-불용분이 50중량% 이상인 성형품이 더욱 향상된 위의 특성을 지니므로 더욱 바람직하다.

본 발명의 열가소성 폴리우레탄은 높은 내열성, 내마찰용융성, 내한성, 내기수분해성 및 압축 영구 변형의 특성이 우수하고 용융 성형도가 우수하므로 이들은 튜브, 필름, 시트, 벨트, 호스, 각종 레, 스크린, 캐스터, 기어, 패킹 재료, 자동차 부품, 고무 걸레, 복사기용 소재 블레이드, 제설기, 체인, 라이닝, 고형 타이어, 방진제, 제진제, 신발창, 스포츠화, 마커, 결합제, 접착제, 인공 피혁, 기계 부품등 각종 용도의 원료로서 유용하다.

위에서 언급한 열가소성 폴리우레탄으로 본 발명의 탄성 폴리우레탄 성유를 제조하기 위해서, 용융 방사, 건식 방사 및 습식 방사 시스템 중의 어느 하나를 사용할 수 있다. 이들 중에서, 용융 방사 시스템이 제조되는 탄성 폴리우레탄 성유의 물리적 특성이 우수하고 시스템이 간단하여 생산성이 높다는 면에서 바람직하다.

용융 방사를 통해서 탄성 폴리우레탄 성유를 제조하기 위해서, 예를 들면, ① 위에서 언급한 열가소성 폴리우레탄(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄 연장제(c)를 위에서 언급한 수식(i)을 만족시키는 비로 사용해서 열가소성 폴리우레탄을 미리 제조한 후에 생성된 열가소성 폴리우레탄을 용융 방사시키는 방법과 ② 위에서 언급한 열가소성 폴리우레탄(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄 연장제(c)를 위에서 언급한 수식(i)을 만족시키는 비로 용융 중합시키면서 생성된 열가소성 폴리우레탄을 용융물은 방사구금으로 직접 방사하면서 열가소성 폴리우레탄을 제조하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

수득되는 성유의 물리적 특성과 용융 방사 작업의 용이성을 고려하여, 용융 방사 온도는 바람직하게는 250  $^{\circ}\text{C}$  이하, 더욱 바람직하게는 200 내지 240  $^{\circ}\text{C}$  이다. 탄성 폴리우레탄 성유를 방사한 후에, 바람직하게는 열 하에 50 내지 100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 숙성시켜 특성이 더욱 더 향상되도록 한다. 용융 방사용으로 사용되는 방사 장치의 종류와 유형은 특별히 제한되지 않으며, 탄성 폴리우레탄 성유를 제조하는데 일반적으로 사용되는 통상적인 용융 방사 장치를 사용할 수 있다.

본 발명의 탄성 폴리우레탄 성유를 구성하는 열가소성 폴리우레탄의 중합도는 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 탄성 폴리우레탄의 성유는 내건열성과 내습열성을 고려하여, 중합도는 0.5dI/g 농도로 n-부틸아민 1중량%를 함유하는 N,N-디메틸포름아미드에 용해된 탄성 폴리우레탄 성유의 대수 점도가 30  $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.5dI/g이상, 특히 바람직하게는 0.7dI/g 이상으로 될 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 특히, 생성된 성유가 n-부틸아민을 1중량% 함유하는 N,N-디메틸아미드에 전혀 용해되지 않거나 일부만 용해되는 정도로 중합도가 높은 열가소성 폴리우레탄으로부터 본 발명의 탄성 폴리우레탄 성유를 제조하는 것이 특히 바람직한데, 이는 이럴게 중합도가 높은 열가소성 폴리우레탄으로부터 제조된 탄성 폴리우레탄 성유가 내건열성과 내습열성이 훨씬 더 탁월하기 때문이다.

본 발명의 탄성 폴리우레탄 성유의 단일 성유의 성도는 특별히 한정되지 않으며 성유의 용도에 따라서 적합하게 결정할 수 있다. 일반적으로, 단일 성유의 성도는 바람직하게는 약 10내지 100데니어이다. 본 발명의 탄성 폴리우레탄 성유는 모노필라멘트 또는 멀티필라멘트의 형태일 수 있다. 후자인 멀티필라멘트에 있어서, 필라멘트의 수와 총 데니어 수는 특별히 한정되지는 않지만 적합하게 결정할 수 있다.

본 발명의 탄성 폴리우레탄 성유의 횡단면 프로파일도 특별히 한정되지는 않지만, 원형, 정사각형, 중공형, 삼각형, 타원형, 평판형, 다각형, V자형, T자형, 배열형 및 기타 변형된 횡단면 중의 어느 하나일 수 있다. 본 발명의 탄성 폴리우레탄 성유를 사용하여 다양한 제품을 제조하기 위해서, 성유는 목적하는 방식으로 단독으로 또는 다른 성유와의 혼합물로서 사용할 수 있다.

본 발명의 탄성 폴리우레탄 성유의 용도는 특별히 한정되지 않으며 성유는 각종 용도에 적용될 수 있다. 성유의 탄성 특성을 이용하여 성유를 수영복 및 트렁크, 스키복, 사이클링복, 레오타드 등과 같은 스포츠 용품; 랠레이, 파운데이션, 내의 등과 같은 의류; 팬티 스타킹, 양말, 서포터, 모자, 장갑 등과 같은 액세서리; 파워 네트: 봉대 인공 혈관 등과 같은 의료 용품; 및 테니스 라켓용 커드, 일체 성형을 통해서 성형되는 자동차 시트용 기본사, 로봇 암용 금속 피복사 등과 같은 비의류 제품에도 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 탄성 폴리우레탄 성유는 높은 내열성, 내습열성, 내열수성, 회복가능한 탄성 및 균일성이 탁월하여 스포츠 용품과 의류에 매우 효과적으로 사용된다.

위에서 언급한 열가소성 폴리우레탄을 사용하여, 열가소성 폴리우레탄의 용융 성형층과 성유 기층을 포함하는 본 발명의 적층물을 제조할 수 있다. 적층물을 제조하기 위해서, 예를 들면, 열가소성 폴리우레탄의 열 용융물을 성유 기층 위에 적층시키는 방법을 사용할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄층을 성유 기층 위에 적층시키는 동안, 열가소성 폴리우레탄 표면은 피력과 유사한 크레이프 패턴 또는 매트 패턴을 가지도록 패턴화시킬 수 있다. 이러한 패턴을 갖는 적층품은 외관, 태깔 및 촉감이 우수하여 천연 피혁

의 외관, 태깔 및 촉감과 극히 유사하다.

본 발명의 적층품을 제조하는 방법의 예는 한정되지는 않지만, ① 열가소성 폴리우레탄을 이형지 위에 용융 압출시켜 필름형 폴리우레탄층을 형성시키면서 폴리우레탄 필름층을 압력을 등으로 섬유 기층에 압착시키고 크레이프 패턴 또는 매트 패턴을 갖도록 폴리우레탄층의 표면을 패턴화하는 방법; ② 압력을 표면 위에 열가소성 폴리우레탄을 용융 압출시켜 필름형 폴리우레탄층을 형성시키면서 폴리우레탄 필름층을 섬유 기층에 압착시키고 크레이프 패턴 또는 매트 패턴을 갖도록 폴리우레탄층의 표면을 패턴화하는 방법 및 ③ 열가소성 폴리우레탄을 섬유 기층 위에 용융 압출시켜 필름형 폴리우레탄층을 형성시키면서 폴리우레탄이 고화되기 전에 표면이 크레이프 패턴 또는 매트 패턴을 갖도록 압력을 등을 사용하여 폴리우레탄층의 표면을 패턴화하는 방법을 포함한다. 이들 방법을 실시하기 전에, 접착제 또는 다른 접착 향상제를 피복 또는 침지에 의해 섬유 기층의 표면에 미리 도포하여 폴리우레탄층과 섬유 기층의 접착성을 향상시킬 수 있다.

적층품이 연성과 유연성을 상실하지 않도록 하면서 우수한 내마모성, 내스크래치성, 기계적 특성, 내수성 및 내한성을 갖도록 하기 위해서, 섬유 기층에 적층되는 폴리우레탄층의 두께는, 바람직하게는 10 내

지 800<sup>■■■</sup>, 더욱 바람직하게는 30 내지 500<sup>■■■</sup>이다. 폴리우레탄층이 너무 얇은 경우, 내마모성과 내스크래치성이 저하되고 섬유 기층에 대한 폴리우레탄층의 접착력도 저하된다. 그러나, 너무 두꺼운 경우, 적층품의 연성과 유연성이 불량하고 적층품의 외관, 태깔 및 촉감이 악화될 것이다.

본 발명의 적층품을 구성하는 섬유 기층은, 일반적으로 통상적인 합성 피혁과 인조 피혁에 사용되는 직포, 편포, 부직포 및 이들의 일체식 조합물 중의 하나일 수 있다. 섬유 기층은 면, 마, 모 등과 같은 천연 섬유; 통상적인 레이온, 아세테이트 등과 같은 재생 섬유; 나일론, 비닐론, 폴리에스테르 섬유, 아크릴 섬유, 폴리울레핀 섬유, 폴리우레탄 섬유 등과 같은 합성 섬유 및 이들의 조합물로 구성되는 것이 바람직하다.

본 발명의 적층품이 천연 피혁과 같은 유연한 태깔을 갖도록 하기 위해서, 섬유 기재를 구성하는 섬유는 섬도가 0.3데니어 이하, 바람직하게는 0.1데니어 이하인 극세 섬유인 것이 바람직하다. 이러한 경우, 극세 섬유는 각각의 섬유 또는 섬유 속(fiber bundle)에서 섬유 축 방향으로 다수의 기공을 갖는 소위 다공성 섬유가 바람직하다. 이러한 다공성 극세 섬유는, 예를 들면, 하나의 동일한 용매에서 상이한 용해도를 나타내는 둘 이상의 중합체를 해도형(sea-island mode) 또는 분할형(block mode) 혼합 방사 또는 복합 방사를 통해서 혼합 섬유 또는 복합 섬유를 제조한 후, 생성된 혼합섬유 또는 복합 섬유를 제조한 후, 생성된 혼합 섬유 또는 복합 섬유로부터 용매 추출을 통해서 용해도가 큰 중합체를 제거하는 방법, 또는 하나의 동일한 분해제에 의해 상이한 분해도로 분해되는 2종 이상의 중합체를 해도형 또는 분할형 혼합 방사 또는 복합 방사를 통해서 혼합 섬유 또는 복합 섬유를 제조한 후, 생성된 혼합 섬유 또한 복합 섬유로부터 분해를 통해서 분해도가 높은 중합체를 제거시키는 방법, 또는 서로 상용성이 불량한 2종 이상의 중합체를 해도형 또는 분할형 혼합 방사 또는 복합 방사를 통해서 혼합 섬유 또는 복합 섬유를 제조한 후, 생성된 혼합 섬유 또는 복합 섬유를 기계적 또는 화학적으로 피브릴화하여 이를 상이한 중합체들 사이의 계면에서 부분적으로 박리시키는 방법으로 수득할 수 있다.

보다 구체적으로, 나일론과 폴리스티렌 또는 폴리에스테르와 폴리스티렌을 혼합 방사 또는 복합 방사로 제조되는 혼합 섬유 또는 복합 섬유를 툴루엔으로 추출하여 폴리스티렌을 섬유로부터 제거하거나, 폴리에스테르와 폴리에틸렌을 혼합 방사 또는 복합 방사로 제조되는 혼합 섬유 또는 복합 섬유를 데칼린 등으로 처리하여 폴리에틸렌을 섬유로부터 제거한다. 그러나, 섬유 기층은 이러한 극세 섬유와는 달리 통상적인 섬도가 0.3 내지 5데니어인 통상적인 섬유로 구성될 수 있다.

섬유 기층의 두께는 적층품의 용도에 따라서 적합하게 변할 수 있다. 그러나, 일반적으로 본 발명의 적층품에서 섬유 기층의 두께는 적층품의 연성, 유연성 및 촉감을 고려하여 약 0.5 내지 5<sup>■■■</sup>, 바람직하게는 약 1 내지 2<sup>■■■</sup>인 것이 바람직하다.

본 발명의 적층품이 천연 피혁과 같은 태깔을 갖도록 하기 위해서, 폴리우레탄 엘라스토머 등의 탄성 중합체를 섬유 기층에 침투시킬 수 있다. 이러한 경우, 섬유 기층에 침투되는 탄성 중합체가 적층품이 천연 피혁의 태깔과 더욱 유사한 태깔을 지니도록 하는 다공성 구조인 것이 바람직하다. 폴리우레탄 엘라스토머 등의 탄성 중합체를 섬유 기층에 침투시켜 다공성 구조를 갖도록 하기 위해서, 예를 들면, 탄성 중합체의 용액을 섬유 기층에 도포한 후, 기층에서 탄성 중합체를 습식고화시키는 방법을 사용할 수 있다. 섬유 기층이 이러한 방식으로 침투되는 이러한 폴리우레탄 엘라스토머 등의 탄성 중합체를 함유하는 경우, 섬유 기층과 적층된 폴리우레탄 층 사이의 접착력은 더욱 향상된다.

섬유 기층의 한쪽 면 또는 양쪽 면을 돌기시키거나 요철화시킴으로써 지지체 위에 적층되어 있는 폴리우레탄 층에 대한 지지체의 접착력을 향상되고 적층품이 이혁조의 외관(back skin-like appearance)을 갖도록 할 수 있다. 폴리우레탄 층을 적층시키기 전에 섬유 기층의 한쪽 면 또는 양쪽 면을 탄성 중합체 또는 비탄성 중합체의 다공질 및/또는 비다공질 피복층으로 하도록 할 수 있다. 필요한 경우, 하도층의 표면을 샌드 페이퍼 등으로 조면화할 수 있거나 엠보싱 를 등으로 요철화할 수도 있다. 하도층은 연속 층 또는 불연속 층으로서 섬유 기층의 한쪽 면 또는 양쪽면에 형성시킬 수 있다.

본 발명의 적층품에 있어서, 폴리우레탄 층은 섬유 기층 바로 위에 존재하거나 탄성 중합체등으로 제조된 하도층을 거쳐 존재할 수 있다. 본 발명의 적층품에 있어서, 폴리우레탄 층은 섬유 기층의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 적층될 수 있거나 셋 이상의 폴리우레탄 층과 섬유 기층이 교대로 적층될 수 있다. 이러한 구조의 적층품은 이의 용도에 따라서 적합하게 선택될 수 있다.

본 발명의 적층품의 총두께는 이의 용도에 따라서 적합하게 변할 수 있다. 그러나, 일반적으로 적층품의 연성, 유연성, 기계적 특성 및 내구성을 고려하여, 두께는 약 0.5 내지 5<sup>■■■</sup>, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 2<sup>■■■</sup>인 것이 바람직하다.

본 발명의 적층품은 내마찰용융성, 내마모성, 내블리드성, 내백화성 및 인장강도의 각종 기계적 특성이 탁월하고 내구성, 내한성, 연성 및 유연성의 다른 각종 특성도 탁월하며 촉감이 우수하여 의류, 스포츠 용품, 신발, 가방 및 브리프게이스, 핸드백 등과 같은 박스, 주택과 건물의 내부 장식재, 가구용 장식재 등으로 효과적으로 사용될 수 있다.

#### [실시예]

본 발명은 다음 실시예에 의해서 구체적으로 기술되지만 본 발명의 범위는 한정하려는 것이 아니다. 다음 참고예, 실시예 및 비교예에서, 샘플의 수평균분자량, 결정화 엔탈피( $\Delta H$ ), 용융 점도, 용융 성형도, 경도, 압축 영구 변형, 내열성, 내마찰용융성, 내한성, 내가수분해성, DMF-불용분, 방사 동안의 안정성, 대수 점도, 내열성, 내열수성, 내습열성, 탄성 회복율, 균질성, 내마모성(테버 내마모성) 및 블리드/백화 정도는 다음에 언급하는 방법에 따라서 측정하고 평가한다.

#### 폴리에스테르-폴리올의 수평균분자량

각각의 폴리에스테르-폴리올 샘플의 수평균분자량은 JIS K 1577에 따라서 측정한 이의 하이드록시가를 기준으로 산출한다.

#### 폴리에스테르-폴리올의 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )

시차주사열량계(Rigaku Thermal Analysis Station TAS10 Model, Rigaku Denki Co. 제조)를 사용해서, 각각의 폴리에스테르 폴리올의 샘플의 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )를 측정한다. 샘플의 양은 약 10mg이다. 샘플의 열량은 다음 표1에 제시되어 있는 조건하에 질소 기류하(100ml/min)에서 측정한다. 단계 3 후의 피크 면적으로부터, 샘플의 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )를 구한다.

#### [표 1]

시점 온도(°C)	종점 온도(°C)	종점 온도 보유 시간(분)	가열 속도 또는 냉각 속도(°C/분)
단계 1	실온	100	3
단계 2	100	-100	1
단계 3	-100	100	0

#### 폴리우레탄의 용융 점도

시마즈세사이사쿠쇼부시키가이샤(Shimazu Seisakusho Co.)가 제조한 오버헤드 유동 시험기를 사용하여, 50°C에서 2시간 동안 감압하(1300Pa 이하)에 미리 건조된 각각의 폴리우레탄 샘플의 용융 점도를 하중 50kgf, 온도 220°C에서 칫수가 1φ $\times$ 10mm인 노즐을 통해서 측정한다.

#### [폴리우레탄의 용융 성형성]

시마즈세이사쿠쇼가부시키가이사가 제조한 오버헤드 유동 시험기를 사용해서 6분 및 60 동안의 보유 시간동안 215°C에서 정치시킨 후, 각각의 폴리우레탄 샘플의 용융 점도를 하중 50kgf, 동일한 온도에서 직경이 1φ $\times$ 10mm인 노즐을 통해서 측정한다. 용융 점도의 증가율은 샘플의 용융 점도의 증가율은 샘플의 용융 성형도는 나타내는 다음 식으로부터 수득한다.

$$\text{용융 점도의 증가율} (\%) = [(\eta - \eta_0 / \eta_0) \times 100]$$

상기식에서,

$\eta_0$ 은 6분의 보유 시간 동안 시험기 안에 정치시킨 샘플의 용융 점도(포이즈, poise)이고,

$\eta$ 은 60분의 보유 시간 동안 시험기 안에 정치시킨 샘플의 용융 점도(포이즈)이다.

#### [폴리우레탄의 경도]

각각의 폴리우레탄 샘플을 사출 성형시켜 수득한, 두께가 6mm인 원판상 성형품을 실온(23°C)에서 1주

일 동안 정치시키거나  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간동안 어닐링 처리한다. 쇼어 A 경도계를 사용하여 성형품의 쇼어 경도를 측정한다.

### [폴리우레탄의 압축 영구 변형]

각각의 폴리우레탄 샘플을 사출 성형시켜 수득한, 두께가  $12\text{mm}$ 인 원판상 성형품을 실온( $23^{\circ}\text{C}$ )에서 1주일 동안 정치시키거나  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간동안 어닐링 처리한다. 성형품의 압축 영구 변형 정도는 JIS K 6301법( $70^{\circ}\text{C}$ 에서 22시간 동안 열처리)에 따라서 측정한다.

### [필름의 내열성]

각각의 폴리우레탄 샘플을 압출 성형시켜 수득한, 두께가  $0.1\text{mm}$ 인 필름을 실온( $23^{\circ}\text{C}$ )에서 1주일 동안 정치시키거나  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간동안 어닐링 처리한다. 샘플의 내열성을 나타내는,  $100^{\circ}\text{C}$  파단점에서 필름의 인장 강도를 JIS K 7206법에 따라서 측정한다.

### [필름 및 적층품의 내마찰용융성]

각각의 폴리우레탄 샘플을 압출 성형시켜 수득한, 두께가  $0.5\text{mm}$ 인 원판상 성형품을 실온( $23^{\circ}\text{C}$ )에서 1주일 동안 정치시키거나  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간동안 어닐링 처리한다. 스트립 샘플( $3\text{cm} \times 6\text{cm}$ )을 필름으로부터 절단한다. 이것을  $1.5^{\circ}\text{Qb}$  하중하에 2초 동안  $1800\text{rpm}$ 으로 회전하는 벚나무로 만든 률러(직경 :  $73\text{mm}$ , 폭 :  $26\text{mm}$ )에 부착시켜 마찰하에 용융된 샘플의 면적( $\text{cm}^2$ )을 측정하고 샘플의 용융면을 육안으로 관찰한다. 다음 표 2와 표3에 제시된 표준을 기준으로 샘플의 등급을 매긴다. 다시, 스트립 샘플( $3\text{cm} \times 6\text{cm}$ )을 각각의 적층품으로부터 절단하고 샘플의 폴리우레탄 층을 동일한 방식으로 시험하고 평가한다.

### [표 2]

등급	마찰 용융 면적 ( $\text{cm}^2$ )
5 :	$1\text{cm}^2$ 미만
4 :	1 내지 $2\text{cm}^2$
3 :	2 초과 $3\text{cm}^2$ 이하
2 :	3 초과 $4\text{cm}^2$ 이하
1 :	$4\text{cm}^2$ 초과

## [표 3]

등급

마찰 용융면의 상태

○ : 마찰 용융이 거의 없이 양호

△ : 약간 마찰 용융됨

× : 마찰 용융이 커서 불량

## [필름의 내한성]

각각의 폴리우레탄 샘플을 압출 성형시켜 수득한, 두께가 0.3mm인 필름을 실온(23°C)에서 1주일 동안 정치시키거나 80°C에서 24시간동안 어닐링 처리한다. 시험편을 필름으로부터 절단하고 주파수 11Hz에서 동적 점탄성을 측정한다. 시험편이 동적 탄성을(E')의 가장 큰 손실을 나타내는 온도(Td)를 측정하는데, 이 온도가 필름의 내한성을 나타낸다.

## [필름의 내가수분해성]

각각의 폴리우레탄 샘플을 압출 성형시켜 수득한, 두께가 0.3mm인 필름을 실온(23°C)에서 1주일 동안 정치시키거나 80°C에서 24시간동안 어닐링 처리한다. 시험편을 필름으로부터 절단한다. 이를 70°C에서 95% 상대습도에 3주일 동안 정치시킨다. 이렇게 노화시키기 전후에 파단점에서의 샘플을 인장 강도를 측정한다. 파단점에서의 노화시키지 않은 샘플의 인장 강동에 대한 파단점에서의 이렇게 노화시킨 샘플의 인장 강도의 보유율(%)은 샘플의 내가수분해성을 나타내는 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$\text{내가수분해성(%)} = (T/T_0) \times 100$$

상기식에서,

T0은 파단점에서의 원래의 노화시키기 전의 초기 샘플의 인장 강도(kgr/cm<sup>2</sup>)를 나타내고,T는 파단점에서의 노화시킨 후의 샘플의 파단점에서의 인장 강도((kgr/cm<sup>2</sup>)를 나타낸다.

## [필름의 DMF-불용분]

각각의 폴리우레탄 샘플을 압축 성형시켜 수득한, 두께가 0.1mm인 필름을 실온(23°C)에서 1주일 동안 정치시키거나 80°C에서 24시간동안 어닐링 처리한다. 이를 50°C에서 감압하(1300Pa 이하에서)에 48시간동안 건조시킨다. 약 1g의 필름을 N,N-디메틸포름아미드(을) 40°C에 40°C에서 24시간 동안 침지시키고, 불용성 고체를 회수한다. 이렇게 회수한 불용성 고체를 50°C에서 감압하(1300Pa 이하에서)에 48시간동안 건조시킨 후, 이의 중량을 측정한다. 필름의 DMF - 불용분을 다음 식에 따라서 계산한다.

$$\text{DMF-불용분(중량\%)} = (W_1/W_0) \times 100$$

상기식에서,

W0는 DMF에 침지시키 전의 샘플의 중량이고,

W1은 불용성 고체의 중량이다.

## [방사 안정성]

일축 압출기를 사용해서, 각각의 폴리우레탄 샘플을 1주일 동안 200 내지 240°C의 방사 온도에서 다음 실시예 또는 비교예의 방법과 동일한 방법으로 연속적으로 방사한 후, 방사 팩(샌드 매쉬 : #60 내지 #80)의 압력 증가를 압력계로 측정한다. 샘플의 방사 안정성은 다음 표 4에 제시된 표준을 기준으로 평가된다.

## [표 4]

## 방사 안정성 평가 기준

- : 방사 팩의 압력이 거의 증가하지 않아 연속 방사가 가능하다(압력 증가 :  $4\text{kg}/\text{cm}^2$  이하)
- △ : 방사 팩의 압력 증가 때문에 연속 방사가 곤란하다  
(압력 증가 :  $4\text{kg}/\text{cm}^2$  초과  $8\text{kg}/\text{cm}^2$  미만)
- ✗ : 방사 팩의 압력이 크게 증가하여 연속 방사가 불가능하다(압력 증가 :  $8\text{kg}/\text{cm}^2$  이상)

## [탄성 섬유의 대수 점도]

탄성 폴리우레탄 섬유를 포함하는 샘플을 n-부틸아민 1중량% 함유하는 N,N-디메틸포름아미드에 0.5g/dl 농도로 용해시키고 20°C에서 24시간동안 정치시킨다. 우벨로데 점도계를 사용하여, 30°C에서 생성된 용액의 낙하 시간을 측정하고, 이로부터 샘플의 대수 점도를 다음 식에 따라서 계산한다.

$$\text{탄성 폴리우레탄 섬유의 대수 점도} = \{ \ln(t/t_0) \} / c$$

상기식에서,

t는 샘플 용액의 유동 시간(초)이고,

$t_0$ 은 n-부틸아민을 1중량% 함유하는 N,N-디메틸포름아미드의 유동 시간(초)이며,

c는 샘플의 농도(g/dl)이다.

## [탄성 섬유의 내열성]

탄성 폴리우레탄 섬유를 포함하는 샘플을 100% 연신시키면서 3°C/분의 가열속도로 가열하고 섬유가 절단되는 온도를 측정한다. 이렇게 측정한 온도는 샘플의 내열성을 나타낸다.

## [탄성 섬유의 내열수성]

탄성 폴리우레탄 섬유를 포함하는 샘플을 200% 연신시키면서 나무틀(wood frame)에 고정시키고 열풍 건조기를 사용하여 140°C에서 2분 동안 건열 처리한다. 그 다음, 이를 오토클레이브를 사용해서 130°C에서 30분동안 뜨거운 물에 침지시킨다. 오토클레이브로부터 꺼낸 후, 200% 연신된 샘플의 응력을 인스트론 인장 시험기(Instron 4501, 인스트론 캄파니 제조)로 측정한다. 이렇게 측정된 응력(R)(g/80d)은 샘플의 내열수성을 나타낸다.

## [탄성 섬유의 내습열성]

탄성 폴리우레탄 섬유를 포함하는 샘플을 70°C에서 95% 상대습도에 5주동안 정치시킨다. 노화 전후에, 샘플의 파단 강도를 JIS L 1013에 따라서 측정한다. 노화 전 초기 샘플의 파단 강도에 대한 노화 후 샘플의 파단 강도의 보유율을 샘플의 내습열성을 나타내는 다음 식으로부터 구한다.

$$\text{파단 강도 보유율}(\%) = (T/T_0) \times 100$$

상기식에서,

T는 노화된 샘플의 파단 강도(g/d)이고,

$T_0$ 은 노화 전 초기 샘플의 파단 강도(g/d)이다.

## [탄성 섬유의 탄성 회복률]

탄성 폴리에스테르 섬유를 포함하는 샘플을 300% 연신시키면서 2분 동안 실온에서 정치시킨다. 인장을 제거한 후, 샘플을 2분 동안 정치시킨다. 회복된 이의 탄성률은 다음 식에 따라서 계산된다.

$$\text{탄성 회복률}(\%) = \{1 - (L - L_0) / L_0\} \times 100$$

상기식에서,

L은 인장을 제거한 후 2분 동안 정치시킨 샘플의 길이(mm)이고,

L0은 연신되지 않은 초기 샘플의 길이( )이다.

### [ 탄성 섬유의 균질성 ]

길이가 50m인 샘플을 용융 방사시켜 수득한 탄성 폴리우레탄 섬유로부터 수집한다. 두께 측정 장치[Keisokuki Evenness Tester Model KEP-80C, 케이소쿠키고교가부시키가이샤(Keisokuki Kogyo Co.) 제조]를 샘플의 길이 방향으로 샘플 위를 활주시켜 샘플의 두께에 있어서 부동성이 존재한다면, 이를 검사한다. 샘플의 균질성은 다음 표 5에 제시된 기준에 따라서 평가한다.

### [ 표 5 ]

---

#### 탄성 폴리우레탄 섬유의 균질성 평가 기준

---

- : 섬유 두께의 부동성이 1% 이하이다.
  - △ : " 1% 초과 3% 미만이다.
  - × : " 3% 이상이다.
- 

### [ 적층품의 내마모성(테버 마모량 기준) ]

각 적층품 샘플의 테버 마모량을 JIS K 7204에 따라서 측정한다. 정확하게, 직경이 12인 원형 샘플을 각각의 폴리우레탄 적층품으로부터 절단하고 테버 내마모성 시험을 하는데, 원형 샘플을 총 1000회 회전 시키면서 마찰 휴일(H-22)을 1kgf의 하중하에서 원형 샘플의 폴리우레탄 층에 부착시킨다. 마모성 시험 후의 원형 샘플의 중량(g)을 시험 전의 초기 원형 샘플의 중량(g)으로부터 감하여 샘플의 테버 마모량(마모로 인해 감소된 샘플의 총량)을 구한다.

### [ 블리드 아웃/백화 상태 ]

각각의 폴리우레탄 적층품 샘플을 80에서 1주일 동안 계속해서 가열하고 열처리 후의 샘플의 외관을 육안으로 관찰한다. 외관상 블리드 아웃/백화가 없는 샘플은 0으로 표시하고, 외관상 블리드 아웃/백화가 매우 크지 않은 샘플은 X로 표시하며, 외관상 블리드 아웃/백화가 비교적 큰 샘플은 XX로 표시하고, 외관상 블리드 아웃/백화가 매우 큰 샘플은 XXX로 표시한다.

다음 참고예, 실시예 및 비교예에 언급되는 화합물의 약어를 다음에 언급한다.

약어	화합물
EG :	에틸렌 글리콜
PG :	1,2-프로필렌 글리콜
BD :	1,4-부탄디올
ND :	1,9-노난디올
MPD :	3-메틸-1,5-펜탄디올
TMP :	트리메틸올프로판
Ad :	아디프산
AZ :	아젤라산
Sb :	세박산
IPA :	이소프탈산
MDI :	4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트
DBA :	디부틸틴 디아세테이트
DBL :	디부틸틴 디라우레이트

[참고예 1]

ND 4200g, MPD 3098g 및 Ad 6716g를 반응기에 넣고 콘테이너 속에 생긴 물을 증류시켜 적하면서 상압에서 200°C에서 애스테르화한다. 반응 생성물의 산가가 3.0 이하로 되도록 한 후, 여기에 중축합용 티탄 촉매인 테트라이소프로필 티탄네이트 180mg를 가하고 반응 시스템의 압력을 100 내지 200mmHg로 감압시키면서, 추가로 계속 반응시킨다. 반응 생성물의 산가가 1.0으로 되도록 한 후, 콘테이너의 진공도를 점차적으로 증가시키고 반응을 중지시킨다. 그 다음, 반응 시스템을 100°C로 냉각시키고 여기에 물 3중량%를 가하고 교반하면서 2시간 동안 가열하여 티탄 촉매를 불활성화한다. 그 다음, 콘테이너로부터 물을 감압함에 증류시켜 제거하고 우레탄화용 주석 촉매인 디부틸틴 디아세테이트 10ppm(주석으로 환산하여 3.4ppm)을 가한다. 이러한 방법으로, 폴리에스테르-폴리올 A1을 수득한다. 이렇게 수득된 폴리에스테르-폴리올 A1의 수평균분자량, 분자당 하이드록시 그룹 수, 에스테르 그룹 함량 및 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )를 다음 표 6에 제시한다.

[참고예 2 내지 16]

표 6에 제시된 폴리올 성분과 디카복실산 성분을 사용하는 것을 제외하고는 참고예 1의 방법과 동일한 방법을 반복한다. 간단히 말해서, 애스테르화 후, 중축합용 티탄 촉매를 불활성화하고 우레탄용 주석 촉매를 가한다. 사용하는 폴리에스테르-폴리올 B1 내지 P1을 이렇게 수득한다. 어떻게 수득한 폴리에스테르-폴리올 B1 내지 P1각각의 수평균분자량, 분자당 하이드록시 그룹 수, 에스테르 그룹 함량 및 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )를 다음 표 6에 제시한다.

## [표 6]

참고예	폴리 에스테르- 폴리올	폴리에스테르-폴리올 구성 성분		에스테르 그룹 형량	f '1	수평균 분자량	△H (J/g)	주석 촉매 첨가량 (ppm)
		폴리올 성분(mol 비)	디카복실산 성분(mol 비)					
1	A1	ND/MPD(5/5)	Ad	0.141	2.00	3000	44.7	DBA(10)
2	B1	ND/MPD(5/5)	Ad	0.144	2.00	5000	54.0	DBA(10)
3	C1	ND/MPD/TMP(5/5/0.87)	Ad	0.143	3.00	3000	43.2	DBL(10)
4	D1	ND/MPD/TMP(5/5/0.039)	Ad	0.141	2.05	3000	42.1	DBL(10)
5	E1	ND/MPD/TMP(5/5/0.017)	Ad	0.141	2.02	3000	44.0	DBA(10)
6	F1	ND	IPA/Ad (3/7)	0.121	2.00	3000	60.0	DBL(10)
7	G1	ND/TMP(10/0.048)	IPA/Ad (3/7)	0.121	2.05	3000	59.1	DBA(10)
8	H1	ND/MPD(5/5)	Ad	0.107	2.00	500	37.2	DBA(10)
9	I1	ND/MPD(5/5)	Ad	0.146	2.00	9000	62.1	DBA(10)
10	J1	EG/TMP(10/0.028)	Ad	0.246	2.05	3000	66.8	DBL(10)
11	K1	EG	Ad	0.245	2.00	2000	66.8	DBL(10)
12	L1	ND	Ad	0.123	2.00	2000	90.1	DBA(10)
13	M1	ND/TMP(10/0.073)	Ad	0.123	2.05	2000	89.8	DBL(10)
14	N1	ND/TMP(10/0.057)	Ad	0.126	2.04	2000	-2	DBA(10)
15	O1	MPD/TMP(10/0.033)	Ad	0.156	2.03	2000	-2	DBA(10)
16	P1	ND/MPD(5/5)	Ad	0.138	2.00	2000	53.4	DBA(10)

'1 : 분자당 하이드록시 그룹 수

'2 : 측정되지 않음.

## [실시예 1]

참고예 1에서 수득한 폴리에스테르-폴리올 A1, 참고예 3에서 수득한 폴리에스테르-폴리올 C1, BD와 ND를 포함하는 쇄 연장제 및 50°C에서 가열하에 용융된 유기 디이소시아네이트, MDI를 두 축이 동일 축 방향으로 회전하는 이축 압출기(30°C, L/D=36)에 다음 표 7에 제시되어 있는 비로 게량형 펌프를 사용해서 연속 공급하고 이를 260°C에서 연속적으로 용융 중합시킨다. 제조된 폴리우레탄 용융물을 물 속으로 연속적으로 스트랜드형으로 압출시킨다. 생성된 폴리우레탄 스트랜드를 펠릿 제조기로 절단한다. 생성된 펠릿을 50°C에서 5시간 동안 건조시킨다. 이렇게 수득한 폴리우레탄의 용융 점도와 용융 성형도를 다음 표 8에 제시한다.

200°C에서 압출을 통해서 폴리우레탄으로부터 필름을 형성시킨다. 이들 중 몇몇은 실온(23°C)에서 1주일 동안 정치시키고 그 나머지는 80°C에서 24시간동안 어닐링 처리한다. 이들 필름의 내열성, 내마찰용융성, 내가수분해성, 내한성 및 불용분을 측정한다. 이들과는 다르게, 195°C에서 사출 성형시켜 폴리우레으로부터 원판을 형성시킨다. 이들 중 몇몇은 실온(23°C)에서 1주일 동안 정치시키고 그 나머지는 80°C에서 24시간 동안 어닐링 처리한다. 이들 원판의 경도와 압축 영구 변형을 측정한다. 수득한 결과를 다음 표 8과 표 9에 제시한다.

## [실시예 2 내지 10]

다음 표7에 제시되어 있는 폴리에스테르-폴리올, MDI 및 쇄 연장제를 표 7에 제시되어 있는 비로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 폴리우레탄 샘플과 이의 성형품을 제조한다. 이들을 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 시험하고 평가한다. 수득된 결과를 다음 표 8과 표 9에 제시한다.

## [비교예 1 내지 10]

다음 표 7에 제시되어 있는 폴리에스테르-폴리올, MDI 및 쇄 연장제를 표7에 제시되어 있는 비로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 폴리우레탄 샘플과 이의 성형품을 제조한다. 이들을 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 시험하고 평가한다. 수득한 결과를 다음 표8과 표 9에 제시한다.

[표 7]

실시예	폴리에스테르-폴리올					쇄연장제 (mol 비)	폴리우레탄 구성 성분(mol 비)	
	구성 성분(mol 비)	에스테르 그룹 함량	1:1	수평균 분자량	△H (J/g)		폴리에스테르 -폴리올(a): MDI(b): 쇄연장제(c)	b/(a+c)
실시예	1 A1/C1(0.95/0.05)	0.141	2.05	3000	44.6	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.53:4.40	1.02
	2 D1	0.141	2.05	3000	42.1	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.53:4.40	1.02
	3 D1	0.141	2.05	3000	42.1	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.53:4.40	1.005
	4 E1	0.141	2.02	3000	44.0	BD/ND(0.90/0.10)	1:5.46:4.40	1.01
	5 B1/C1(0.98/0.02)	0.144	2.02	4960	53.6	BD/ND(0.85/0.15)	1:4.09:3.00	1.02
	6 F1/C1(0.95/0.05)	0.122	2.05	3000	59.3	BD	1:4.31:3.20	1.02
	7 G1	0.121	2.05	3000	59.1	BD	1:4.31:3.20	1.02
	8 N1	0.126	2.04	2000	-2	BD	1:3.64:2.60	1.01
	9 O1	0.156	2.03	2000	-2	BD	1:3.64:2.60	1.01
	10 P1/C1(0.98/0.02)	0.138	2.02	2000	53.2	BD	1:3.65:2.60	1.01
비교예	1 A1	0.141	2.00	3000	44.7	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.40:4.40	1.00
	2 A1/C1(0.90/0.10)	0.142	2.10	3000	44.5	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.64:4.40	1.02
	3 A1/C1(0.95/0.05)	0.141	2.05	3000	44.6	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.32:4.40	0.98
	4 N1	0.126	2.04	2000	-2	BD	1:4.16:2.60	1.15
	5 A1/C1(0.95/0.05)	0.129	2.05	625	37.5	BD	1:1.55:0.49	1.02
	6 I1/C1(0.95/0.05)	0.146	2.05	8700	61.2	BD/ND(0.85/0.15)	1:7.55:6.38	1.02
	7 K1/C1(0.98/0.02)	0.243	2.02	2020	66.5	BD	1:3.68:2.60	1.02
	8 J1	0.246	2.05	3000	66.8	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.53:4.40	1.02
	9 L1/C1(0.95/0.05)	0.127	2.05	2050	88.0	BD	1:3.70:2.60	1.02
	10 M1	0.123	2.05	2000	89.8	BD	1:3.66:2.60	1.01

'1 : 문자당 하이드록시 그룹 수.

'2 : 측정되지 않음.

[표 8]

[샘플을 성형시킨 후에 실온(23°C)에서 1주일 동안 정치시킨다]

실시예	필릭의 물리적 특성		사출 성형품의 물리적 특성		입출 성형된 필름의 물리적 특성					
	용융 점도(포이즈, P)	용융 성형성 (%)	경도 (JIS A)	입축 영구 변형(%)	내열성 (kgf/cm <sup>2</sup> )	내미찰용성		내한성 (°C)	내가수 분해성 (%)	DMF- 불용분 (중량%)
						마찰에 의해서 용융된 면적	용융면 상태			
실시예	1 9640	7	84	17	495	5	○	-45	88	85
	2 9320	5	84	18	488	5	○○	-45	87	86
	3 11310	1	83	21	430	5	○○	-44	86	60
	4 8850	8	84	18	530	5	○○	-45	85	68
	5 3520	10	70	12	262	3	△	-49	86	76
	6 17830	19	85	20	440	5	○○	-33	92	82
	7 17650	17	85	19	431	5	○○	-34	91	83
	8 6800	14	85	23	440	5	○○	-43	92	85
	9 6310	12	84	25	410	5	○○	-34	80	79
	10 5870	13	85	24	425	5	○○	-38	86	70
비교예	1 3210	8	84	48	221	1	×	-44	75	0
	2 32300	51	86	16	225	2	○	-36	78	98
	3 8840	2	84	45	132	1	×	-45	62	0
	4 1450	189	88	17	-1	-1	-1	-1	-1	-1
	5 3360	-3	82	59	112	1	×	-25	82	76
	6 6230	182	71	24	-1	-1	-1	-1	-1	-1
	7 8020	1	85	38	165	1	×	-23	17	73
	8 9240	3	84	32	232	2	△	-22	22	76
	9 9390	35	85	20	427	5	○○	-9	89	85
	10 9110	43	84	21	410	5	○○	-10	92	83

'1 : 비교예 4와 6의 폴리우레탄은 압출시켜 필름을 형성시킬 수 없어서 평가할 수 없었다.

## [표 9]

[샘플을 성형시킨 후, 80°C에서 24시간 동안 어닐링 처리한다]

실시예	사출 성형품의 물리적 특성			압출 성형된 필름의 물리적 특성				
	경도 (JIS A)	압축 영구 변형(%)	내열성 (kgf/cm <sup>2</sup> )	내마찰 용융성		내한성 (°C)	내가수 분해성 (%)	DMF- 불용분 (중량%)
				마찰에 의해서 용융된 면적	용융면 상태			
실시예 1	83	13	555	5	○○○○○	-45	90	85
2	83	13	528	5	○○○○○	-45	91	88
3	83	16	450	5	○○○○○	-45	84	65
4	84	12	542	5	○○○○○	-45	85	72
5	70	7	297	4	△	-48	91	86
6	84	16	470	5	○○○○○	-34	93	89
7	84	13	473	5	○○○○○	-34	92	88
8	84	20	452	5	○○○○○	-43	93	92
9	84	21	443	5	○○○○○	-34	81	83
10	85	21	450	5	○○○○○	-38	86	80
비교예 1	84	34	241	1	x	-44	83	0
2	86	11	265	2	○	-36	85	98
3	83	38	142	1	x	-46	45	0
4	84	7	1	1	1	-1	-1	-1
5	82	32	141	2	x	-24	83	76
6	72	22	1	1	1	-1	-1	-1
7	84	29	182	1	x	-24	17	78
8	84	23	266	2	△	-22	19	81
9	84	11	488	5	○○○○○	-10	90	87
10	84	10	461	5	○○○○○	-10	91	86

'1 : 비교예 4와 6의 폴리우레탄은 압출시켜 필름을 형성시킬 수 없어서 평가할 수 없었다.

표 8과 표 9에서 명백하듯이 본 발명의 열가소성 폴리우레탄은 용융성형성이 탁월하고, 열가소성 폴리우레탄을 성형시켜 수득한 제품의 특성은 내열성, 내마찰용융성, 압축 영구 변형, 내가수분해성 및 내한성에 있어서 모두 탁월하다.(실시예 1 내지 10 참조).

이들과는 대조적으로 사용된 폴리에스테르-폴리올의 에스테르 그룹 함량, 수평균분자량, 분자당 하이드록시 그룹 수 및 결정화 엔탈피( $\Delta H$ ) 및 폴리우레탄의 구성성분의 비율이 본 발명의 폴리우레탄과 상이한 비교용 폴리우레탄로 제조한 성형품은 성형품의 내열성, 내마찰용융성, 압축 영구 변형, 용융성형성, 내가수분해성 및 내한성 중의 하나 이상의 특성이 우수하지 않다는 점에서 본 발명의 폴리우레탄으로 제조한 성형품보다 열등하다(비교예 1 내지 10 참조)

[참고예 17 내지 28]

다음 표 10에 제시되어 있는 폴리올 성분과 디카복실산 성분을 사용하는 것을 제외하고는 참고예 1의 방법과 동일한 방법을 사용한다. 간단히 말해서, 에스테르화시킨 후에 중축합용 티탄 촉매를 불활성화하고 우레탄화용 주석 촉매를 가한다. 이렇게 하여 상응하는 폴리에스테르-폴리올 A2 내지 L2를 수득한다. 이렇게 수득한 폴리에스테르-폴리올 A2 내지 L2 각각의 수평균분자량, 분자당 하이드록시 그룹 수, 에스테르 그룹 함량 및 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )를 다음 표 10에 제시한다.

## [표 10]

참고예	폴리에스테르- 폴리올	폴리에스테르-폴리올의 구성 성분		에스테르 그룹 함량	수평균 분자량	$\Delta H$ (J/g)	주석 촉매 첨가량(ppm)	
		폴리올 성분(mol 비)	디카복실산 성분(mol 비)					
17	A2	MPD	Ad	0.156	2.00	2000	-2	DBA(10)
18	B2	MPD/TMP(10/0.0033)	Ad	0.156	2.03	2000	-2	DBA(10)
19	C2	MPD/TMP(10/0.109)	Ad	0.156	2.10	2000	-2	DBA(10)
20	D2	MPD/TMP(10/1.22)	Ad	0.157	3.00	2000	-2	DBL(10)
21	E2	ND/MPD(5/5)	Ad	0.141	2.00	3000	44.7	DBL(10)
22	F2	ND/MPD/TMP(5/5/0.032)	Ad	0.141	2.04	3000	44.0	DBA(10)
23	G2	MPD/TMP(10/0.057)	Az	0.126	2.04	2000	-2	DBL(10)
24	H2	MPD	Ad	0.163	2.00	5000	-2	DBA(10)
25	I2	MPD	Ad	0.128	2.00	500	-2	DBA(10)
26	J2	ND	Ad	0.122	2.00	2000	90.1	DBA(10)
27	K2	EG	Ad	0.245	2.00	2000	72.4	DBL(10)
28	L2	EG/PG/TMP(7/3/0.027)	Ad	0.234	2.03	1850	25.0	DBL(10)

'1 : 분자당 하이드록시 그룹 수

'2 : 측정되지 않음.

## [실시예 11]

참고예 17에서 폴리에스테르-폴리올 A2, 참고예 20에서 수득한 폴리에스테르-폴리올 D2, 쇠 연장제 BD 및 50°C에서 가열하에 용융시킨 유기 디이소시아네이트, MDI를 두 축으로 동일한 축방향으로 회전시키면서 이축 압출기( $30^{\circ}\text{C}$ , L/D=36)에 계량형 펌프를 사용해서 다음 표 11에 제시된 비로 연속적으로 공급하고 이를 260°C에서 연속 용융 중합시킨다. 제조된 폴리우레탄 용융물을 연속적으로 스트랜드형으로 물 속으로 압출시킨다. 생성된 폴리우레탄 스트랜드를 펠릿 제조기로 절단한다. 생성된 펠릿을 80°C에서 6시간 동안 건조시킨다.

한편, 해(sea) 성분인 폴리에틸렌 50중량부와 도(island) 성분인 6-나일론 50중량부를 하나의 동일한 용융 방사시켜 단일 섬유 섬도가 10데니어어니 복합 섬유를 제조한다. 복합 섬유를 원래 길이의 3.0배로 연신시킨 후, 권축시키고 51°C 길이로 절단한다. 그 다음, 이들을 커드로 개섬시킨 후, 크로스 랩퍼 위버(cross-wrapper weaver)를 사용하여 웹을 형성시킨다. 니들 편치를 사용하여 웹을 중량이 650g/m<sup>2</sup>인 섬유 교락 부직포를 형성시킨다. 이어서, 부직포를 필수적으로 폴리에테르-폴리우레탄으로 구성된 폴리우레탄 조성을 13중량부와 디메틸포름아미드 87중량부를 포함하는 용액에 침지시킨 후, 이렇게 침투시킨 용액을 직물속에서 고화시킨다. 부직포를 물로 세척한 후 톨루엔으로 처리하여 복합 섬유에 남아있는 폴리에틸렌을 추출하여 제거한다. 이렇게 하여 6-나일론 극세 섬유 스트랜드와 폴리오레탄으로 구성되고 두께가 약 1.3mm을 수득한다.

위에서 수득한 폴리우레탄의 용융물을 210°C에서 섬유 기층과 섬유 기층에 부착된 압력 률을 통해서 압출시켜 섬유 기층 위에 두께가 300μm인 필름을 형성시키면서 압력 률로 폴리우레탄 필름을 섬유 기층에 대해 압착시킨다. 이렇게 하여 섬유 기층과 폴리우레탄 층을 포함하는 적층품을 수득한다. 적층품의 내마모성(테버 마모량을 기준으로)과 내마찰용융성미 이들 표면의 블리드 아웃/백화 상태를 위해서 언급한 방법에 따라서 측정하고 관찰한다. 수득한 결과를 다음 표 12에 제시한다.

## [실시예 12 내지 18]

다음 표 11에 제시되어 있는 폴리에스테르-폴리올, 유기 디이소시아네이트 및 쇠 연장제를 표 11에 제시되어 있는 비로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 11의 방법과 동일한 방법으로 폴리우레탄 펠릿을 제조한다. 이들 펠릿을 사용하여 실시예 11의 방법과 동일한 방법으로 섬유 기층과 폴리우레탄 층으로 구성된 적층품을 제조한다. 이들 적층품을 실시예 11의 방법과 동일한 방법으로 시험하고 평가한다. 수득한 결과를 다음 표 12에 제시한다.

## [비교예 11, 12, 15, 16, 17, 19]

다음 표 11에 제시되어 있는 폴리에스테르-폴리올, 유기 디이소시아네이트 및 쇠 연장제를 표 11에 제시되어 있는 비로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 11의 방법과 동일한 방법으로 폴리우레탄 펠릿을 제조한다. 이들 펠릿을 사용하여 실시예 11의 방법과 동일한 방법으로 섬유 기층과 폴리우레탄 층으로 구성된 적층품을 제조한다. 이들 적층품을 실시예 11의 방법과 동일한 방법으로 시험하고 평가한다. 수득한 결과를 다음 표 12에 제시한다.

## [비교예 13, 14, 18]

다음 표 11에 제시되어 있는 폴리에스테르-폴리올, 유기 디이소시아네이트 및 쇠 연장제를 표 11에 제시되어 있는 비로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 11의 방법과 동일한 방법으로 폴리우레탄 펠릿을 제조한다. 이들 펠릿을 사용해서, 섬유 기층과 폴리우레탄층으로 구성된 적층품을 제조하려고 시도했지만 펠릿의 불량한 용융 성형성 때문에 제조할 수 없었다.

[표 11]

실시예	폴리에스테르-폴리올					쇄 연장제 (mol 비)	폴리우레탄 구성 성분(mol 비)	
	구성 성분(mol 비)	에스테르 그룹 함량	f '1	수평균 분자량	△H (J/g)		폴리에스테르 -폴리올(a): MDI(b): 쇄 연장제(c)	b/(a+c)
실시예 11 12 13 14 15 16 17 18	A2/D2(0.97/0.03)	0.156	2.03	2000	-2	BD	1:3.88:2.80	1.02
	A2/D2(0.98/0.02)	0.156	2.02	2000	-2	BD	1:3.88:2.80	1.02
	A2/D2(0.93/0.07)	0.156	0.07	2000	-2	BD	1:3.91:2.80	1.03
	B2	0.156	2.03	2000	-2	BD	1:3.88:2.80	1.02
	G2	0.126	2.04	2000	-2	BD	1:3.90:2.80	1.03
	G2	0.126	2.04	2000	-2	BD	1:3.90:2.80	1.03
	E2/D2(0.96/0.04)	0.142	2.04	2960	44.2	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.47:4.40	1.01
	F2	0.141	2.04	3000	44.0	BD/ND(0.85/0.15)	1:5.47:4.40	1.01
비교예 11 12 13 14 15 16 17 18 19	A2	0.156	2.00	2000	-2	BD	1:3.88:2.80	1.02
	A2/D2(0.97/0.03)	0.156	2.03	2000	-2	BD	1:3.69:2.80	0.97
	A2/D2(0.98/0.02)	0.156	2.02	2000	-2	BD	1:4.30:2.80	1.13
	C2	0.156	2.10	2000	-2	BD	1:3.93:2.80	1.03
	K2/D2(0.97/0.03)	0.241	2.03	2000	71.4	BD	1:3.88:2.80	1.02
	J2/D2(0.98/0.02)	0.123	2.03	2000	89.7	BD	1:3.88:2.88	1.01
	I2/D2(0.98/0.02)	0.163	2.02	530	-2	BD	1:1.16:0.14	1.02
	H2/D2(0.98/0.02)	0.129	2.02	4940	-2	BD/ND(0.85/0.15)	1:8.49:7.41	1.01
	L2	0.234	2.03	1850	25.0	BD	1:3.88:2.80	1.02

'1 : 분자당 하이드록시 그룹 수.

'2 : 측정되지 않음.

[표 12]

실시예	테버 마모량(mg)	내마찰용융성		블리드 아웃/백화 상태
		마찰에 의해 용융된 면적	용융면의 상태	
실시예 11 12 13 14 15 16 17 18	8	5	○	○
	9	5	○	○
	7	5	○	○
	9	5	○	○
	6	5	○	○
	8	5	○	○
	6	5	○	○
	6	5	○	○
비교예 11 12 13 14 15 16 17 18 19	20	3	△	○
	28	1	×	○
	-1	-1	-1	-1
	-1	-1	-1	-1
	22	1	×	×
	11	5	○	×××
	20	1	×	○
	-1	-1	-1	-1
	29	1	×	○

표 12로부터 명백하듯이, 본 발명의 적층품은 내마모성(테버 마모량 기준), 내마찰용융성, 내블리드성 및 내백화성이 매우 탁월하다(실시예 11내지 18 참조).

이들과는 대조적으로, 사용된, 폴리에스테르-폴리올의 에스테르 그룹 함량, 수평균분자량, 분자당 하이드록시 그룹 수 및 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )와 폴리우레탄의 구성 성분의 비가 본 발명의 폴리우레탄과 상이한 비교용 폴리우레탄을 포함하는 적층품은 내마모성(테버 마모량 기준), 내마찰용융성, 내블리드성 및 내백화성 중의 하나 이상이 특성이 본 발명의 폴리우레탄을 포함하는 적층품보다 떨어진다는 것을 알 수 있다. (비교예 11 내지 19 참조)

[참고예 29,31,32,34 내지 45]

다음 표 13에 제시되어 있는 폴리올 성분과 디카복실산 성분을 사용하는 것을 제외하고는 참고예 1의 방법과 동일한 방법을 반복한다. 간단히 말해서, 에스테르화한 후, 중축합용 티탄 촉매를 활성화한다. 이렇게 하여 상응하는 폴리에스테르-폴리올 A3, C3,D3,F3 내지 Q3을 수득한다. 이렇게 수득한 폴리에스테르-폴리올 A3, C3,D3,F3 내지 Q3 각각의 수평균분자량, 분자당 하이드록시 그룹 수, 에스테르 그룹 함량 및 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )를 다음 표 13에 제시한다.

[참고예 30 및 33]

다음 표 13에 제시되어 있는 폴리올 성분과 디카복실산 성분을 사용하는 것을 제외하고는 참고예 1의 방법과 동일한 방법을 반복한다. 간단히 말해서, 에스테르화한 후, 중축합용 티탄 촉매를 불활성화하고 우레탄화용 주석 촉매를 첨가한다. 이렇게 하여 상용하는 폴리에스테르-폴리올 B3와 E3을 수득한다. 이렇게 수득한 폴리에스테르-폴리올 B3과 E3가 각각의 수평균분자량, 분자당 하이드록시 그룹 수, 에스테르 그룹 함량 및 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )를 다음 표 13에 제시한다.

[표 13]

참고예	폴리에스테르- 폴리올	폴리에스테르-폴리올의 구성 성분		에스테르 그룹 함량	f <sup>1</sup>	수평균 분자량	$\Delta H$ (J/g)	주석 촉매 첨가량(ppm)
		폴리올 성분(mol 비)	디카복실산 성분(mol 비)					
29	A3	MPD	AZ	0.126	2.00	2000	-'2	-
30	B3	MPD	AZ	0.126	2.00	2000	-'2	DBA(6)
31	C3	MPD/TMP(161/1)	AZ	0.126	2.05	2000	-'2	-
32	D3	MPD/TMP(102/1)	AZ	0.126	2.08	2000	-'2	-
33	E3	MPD/TMP(102/1)	AZ	0.126	2.08	2000	-'2	DBA(6)
34	F3	MPD/TMP(55/1)	AZ	0.126	2.15	2000	-'2	-
35	G3	MPD	Ad	0.157	2.00	2000	-'2	-
36	H3	MPD/TMP(187/1)	Ad	0.157	2.05	2000	-'2	-
37	I3	MPD	Sb	0.118	2.00	2000	35	-
38	J3	MPD/TMP(155/1)	Sb	0.118	2.05	2000	35	-
39	K3	BD	Ad	0.192	2.00	2000	77	-
40	L3	BD/TMP(213/1)	Ad	0.192	2.05	2000	77	-
41	M3	ND	Ad	0.123	2.00	2000	90	-
42	N3	ND/TMP(158/1)	Ad	0.123	2.05	2000	90	-
43	O3	EG/PG/TMP(202/40/1)	Ad	0.239	2.05	2000	36	-
44	P3	MPD/TMP(799/1)	AZ	0.126	2.01	2000	-'2	-
45	Q3	MPD/TMP(91/1)	AZ	0.126	2.09	2000	-'2	-

<sup>1</sup> : 분자당 하이드록시 그룹 수

<sup>2</sup> : 측정되지 않음.

### [실시예 19]

80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열한 참고예 31에서 수득한 폴리에스테르-폴리올 C3, 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열한 BD 및 50  $^{\circ}\text{C}$  가열하여 용융시킨 MDI를 두 축이 동일한 축 방향으로 회전하는 이축 압출기( $30^{\circ}\text{m}\phi$ , L/D=36)로 다음 표 14에 제시되어 있는 비로 계량형 펌프를 사용해서 연속적으로 공급하고 이들을 260  $^{\circ}\text{C}$ 에서 연속 용융 중합시킨다. 제조된 폴리우레탄 용융물을 연속적으로 스트랜드형으로 물 속으로 압출시킨다. 생성된 폴리우레탄 스트랜드를 펠릿 제조기로 절단한다. 생성된 펠릿을 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 20시간동안 진공 중에서 건조시킨다.

건조된 폴리우레탄 펠릿을 일축 압출기가 장착된 통상의 방사 장치에 공급하고 200 내지 240  $^{\circ}\text{C}$ 의 방사 온도와 500m초 이하의 방사 속도로 10  $^{\circ}\text{C}$ 의 이슬점에서 냉수로 냉각시키면서 모노필라멘트로 용융 방사하고 모노필라멘트를 보빈에 권취한다. 이렇게 하여 탄성 폴리우레탄 섬유(모노필라멘트)(40d/f)를 제조한다. 방사 안정성을 위해서 언급한 방법에 따라서 측정하고 수득한 결과를 다음 표 15에 제시한다.

탄성 폴리우레탄 섬유를 보빈에 권취하면서, 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 저습 상태(이슬점= 약 -30  $^{\circ}\text{C}$ )에서 20시간동안 숙성시킨 후에, 실온에서 60% 상대 습도에서 10일 동안 추가로 숙성시킨다. 이렇게 숙성시킨 탄성 폴리우레탄 섬유의 대수 점도, 내열성, 내열수성, 내습열성, 탄성 회복률 및 균질성을 위해서 언급한 바와 같은 방법에 따라서 측정하고 확인한다. 수득한 결과를 다음 표 15에 제시한다.

### [실시예 20 내지 26]

다음 표 14에 제시되어 있는 폴리에스테르-폴리올, 유기 디이소시아네이트 및 쇄 연장체를 표 14에 제시되어 있는 비로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 19의 방법과 동일한 방법으로 폴리우레탄 펠릿을 제조한다. 생성된 펠릿을 실시예 19의 방법과 동일한 방법으로 섬유로 용융 방사시켜 탄성 폴리우레탄 섬유(모노펠라멘트)를 수득한다. 방사 안정성을 다음 표 15에 제시한다. 수득한 탄성 폴리우레탄 섬유를 실시예 19의 방법과 동일한 방법으로 숙성시키고 이를 섬유의 대수 점도, 내열성, 내열수성, 내습열성, 탄성 회복률 및 균질성을 위해서 언급한 방법에 따라서 측정하고 확인하다. 수득한 결과를 다음 표 15에 제시한다.

### [비교예 20 내지 33]

다음 표 14에 제시되어 있는 폴리에스테르-폴리올, 유기 디이소시아네이트 및 쇄 연장제를 표 14에 제시되어 있는 비로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 펠릿을 제조한다. 생성된 펠릿을 실시예 19와 동일한 방법으로 섬유로 용융 방사시켜 탄성 폴리우레탄 섬유(모노필라멘트)를 수득한다. 방사 안정성을 다음 표 15에 제시한다. 수득한 탄성 폴리우레탄 섬유를 실시예 19의 방법과 동일한 방법으로 숙성시키켜 이를 섬유의 대수 점도, 내열성, 내열수성, 내습열성, 탄성 회복률 및 균

질성을 위해서 언급한 방법에 따라서 측정하고 확인한다. 수득한 결과를 다음 표 15에 제시한다.

[표 14]

실시예	폴리에스테르-폴리올					쇄연장제 (mol 비)	폴리우레탄 구성 성분(mol 비)	
	구성 성분	에스테르 그룹 함량	f <sup>1</sup>	수평균 분자량	△H (J/g)		폴리에스테르-폴리올(a): MDI(b):쇄연장제(c)	b/(a+c)
실시예	19	C3	0.126	2.05	2000	-2	BD	1:3.68:2.50 1.05
	20	C3	0.126	2.05	2000	-2	BD	1:3.78:2.50 1.08
	21	C3	0.126	2.05	2000	-2	BD	1:4.20:3.00 1.05
	22	D3	0.126	2.08	2000	-2	BD	1:3.68:2.50 1.05
	23	E3	0.126	2.08	2000	-2	BD	1:3.68:2.50 1.05
	24	H3	0.157	2.05	2000	-2	BD	1:3.68:2.50 1.05
	25	J3	0.118	2.05	2000	35	BD	1:3.68:2.50 1.05
	26	P3	0.126	2.01	2000	-2	BD	1:3.68:2.50 1.05
비교예	20	A3	0.126	2.00	2000	-2	BD	1:3.68:2.50 1.05
	21	B3	0.126	2.00	2000	-2	BD	1:3.68:2.50 1.05
	22	F3	0.126	2.15	2000	-2	BD	1:3.68:2.50 1.05
	23	A3	0.126	2.00	2000	-2	BD	1:4.20:3.00 1.05
	24	C3	0.126	2.05	2000	-2	BD	1:3.33:2.50 0.99
	25	C3	0.126	2.05	2000	-2	BD	1:4.03:2.50 1.15
	26	G3	0.157	2.00	2000	-2	BD	1:3.68:2.50 1.05
	27	I3	0.118	2.00	2000	35	BD	1:3.68:2.50 1.05
	28	K3	0.192	2.00	2000	77	BD	1:3.68:2.50 1.05
	29	L3	0.192	2.05	2000	77	BD	1:3.68:2.50 1.05
	30	M3	0.123	2.00	2000	90	BD	1:3.68:2.50 1.05
	31	N3	0.123	2.05	2000	90	BD	1:3.68:2.50 1.05
	32	O3	0.239	2.05	2000	36	BD	1:3.68:2.50 1.05
	33	Q3	0.126	2.09	2000	-2	BD	1:3.68:2.50 1.05

'1 : 분자당 하이드록시 그룹 수.

'2 : 측정되지 않음.

[표 15]

실시예	방사 안정성	탄성 실유의 물리적 특성						균질성
		대수 점도(d/g)	내열성(℃)	내열수성 R(g/80d)	내습열성(%)	탄성 회복률(%)	균질성	
실시예	○	불용성	188	1.4	81	94	○	
	○	불용성	186	1.5	81	93	○	
	○	불용성	191	1.5	83	93	○	
	○	불용성	191	1.3	83	94	○	
	○	불용성	193	1.3	83	94	○	
	○	불용성	186	1.0	66	94	○	
	○	불용성	188	1.4	82	91	○	
	○	불용성	180	1.4	78	94	○	
비교예	△	1.25	176	1.3	75	94	△	
	△	1.35	182	1.3	77	94	△	
	x	불용성	172	1.0	76	94	△	
	x	1.20	182	1.4	79	94	x	
	△	0.90	160	0.6	62	90	x	
	x	불용성	167	1.1	74	93	x	
	△	1.28	173	0.9	57	94	△	
	x	1.24	176	1.3	76	91	x	
	○	1.30	160	0.4	45	74	△	
	○	불용성	162	0.4	48	73	△	
	x	1.22	176	1.3	76	48	△	
	△	1.84	184	1.4	81	46	○	
	○	불용성	160	0.3	40	82	△	
	△	불용성	183	1.2	80	94	△	

표 15에서 명백하듯이, 본 발명의 열가소성 폴리우레탄은 탄성성유로 안정하게 방사될 수 있으며 탄성성유의 특성은 내열성, 내열수성, 내습열성, 탄성 회복률 및 균질성에 있어서 매우 탁월하다. (실시예 19 내지 26 참조)

이와는 대조적으로 사용된 필로에스테르-폴리올의 에스테르 그룹 함량, 수평균분자량, 분자당 하이드록시 그룹 수 및 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )와 폴리우레탄의 구성 성분의 비가 본 발명의 폴리우레탄과 상이한 비교용 폴리우레탄으로 제조한 성유는 내열성, 내열수성, 내습열성, 탄성 회복률 및 균질성 등의 하나 이상의 특성이 우수하지 않다는 점에서 본 발명의 폴리우레탄으로 제조한 성유보다 품질이 떨어진다는 것

을 알 수 있다.(비교예 20 내지 33 참조)

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(1) 에스테르 그룹 함량(에스테르 결합수/모든 탄소수)이 0.08 내지 0.17이고, (2) 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 내지 2.08이며, (3) 수평균분자량이 1000 내지 7000이고, (4) 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g 이하인 요건을 모두 만족시키는 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄연장제(c)를 다음 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시켜 수득할 수 있는, 220  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 용융 정도가 40,000ps이하인 열가소성 폴리우레탄,

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (\text{i})$$

상기식에서, a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고, b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내고, c는 쇄 연장체의 mol 수를 나타내고.

#### 청구항 2

220  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 용융 정도가 40,000ps 이하인 제1항의 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 성형품,

#### 청구항 3

(1) 에스테르 그룹 함량(에스테르 결합 수/모든 탄소수)이 0.08 내지 0.17이고, (2) 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 내지 2.08이며, (3) 수평균분자량이 1000 내지 5000이고, (4) 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g 이하인 요건을 모두 만족시키는 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄연장제(c)를 다음 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시켜 수득할 수 있는, 220  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 용융 정도가 40,000ps이하인 탄성 폴리우레탄 섬유

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (\text{i})$$

상기식에서, a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고, b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내고, c는 쇄 연장체의 mol 수를 나타내고.

#### 청구항 4

열가소성 폴리우레탄 층이 (1) 에스테르 그룹 함량(에스테르 결합수/모든 탄소수)이 0.08 내지 0.17이고, (2) 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 내지 2.08이며, (3) 수평균분자량이 1000 내지 4000이며, (4) 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g 이하인 요건을 모두 만족시키는 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄연장제(c)를 다음 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시켜 수득할 수 있는, 220  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 용융 정도가 40,000ps이하인 열가소성 폴리우레탄의 용융 성형층임을 특징으로 하는, 열가소성 폴리우레탄층과 섬유 기층으로 구성된 적층품,

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (\text{i})$$

상기식에서, a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고, b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내고, c는 쇄 연장체의 mol 수를 나타낸다.

#### 청구항 5

(1) 에스테르 그룹 함량(에스테르 결합수/모든 탄소수)이 0.08 내지 0.17이고, (2) 분자당 하이드록시 그룹 수가 2.01 내지 2.08이며, (3) 수평균분자량이 1000 내지 7000이며, (4) 결정화 엔탈피( $\Delta H$ )가 70J/g 이하인 요건을 모두 만족시키는 폴리에스테르-폴리올(a), 유기 디이소시아네이트(b) 및 쇄연장제(c)를 다음 수식(i)을 만족시키는 비로 반응시켜 수득할 수 있는, 220  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 용융 정도가 40,000ps이하인 열가소성 폴리우레탄의 제조방법.

$$1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10 \quad (\text{i})$$

상기식에서, a는 폴리에스테르-폴리올의 mol 수를 나타내고, b는 유기 디이소시아네이트의 mol 수를 나타내고, c는 쇄 연장체의 mol 수를 나타낸다.