

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 7월 5일 (05.07.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/091504 A2

- (51) 국제특허분류:
D01F 6/70 (2006.01) *D01D 5/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/010343
- (22) 국제출원일: 2011년 12월 29일 (29.12.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0140096 2010년 12월 31일 (31.12.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)** [KR/KR]; 서울특별시 마포구 공덕동 450번지, 121-020 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **정호영 (JEONG, Ho Young)** [KR/KR]; 경기도 안양시 동안구 호계동 183, 431-080 Gyeonggi-do (KR). **강연수 (KANG, Yeon Soo)** [KR/KR]; 경기도 군포시 산본동 주공 APT 106-203, 435-040 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **조철현 (CHO, Chul-Hyun)**; 서울시 강남구 역삼1동 648-23 여삼빌딩 13층 1301호 우리특허법률사무소, 135-748 Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: POLYURETHANE ELASTIC FIBER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 폴리우레탄 탄성사 및 이의 제조방법

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing an eco-friendly polyurethane elastic fiber which is harmless to the human body, by providing a method for manufacturing a polyurethane elastic fiber, which does not use an organic solvent, according to a process of dry-weaving of an aqueous, ionic, and hydrophilic polyurethane dispersion liquid.

(57) 요약서: 유기용제의 사용 없이, 수성 이온성 친수성 폴리우레탄 분산액의 건식 방사 공정에 의한 폴리우레탄 탄성사의 제조방법을 제공함으로써, 친환경적이고 인체에 무해한 폴리우레탄 탄성사의 제조방법을 제공한다.



WO 2012/091504 A2

명세서

발명의 명칭: 폴리우레탄 탄성사 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 친환경적이고 인체에 무해한 폴리우레탄 탄성사의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 탄성 섬유는 우수한 신축 특성으로 인하여 레그웨어, 이너웨어, 스포츠 웨어 등의 신축성 직물 재료 또는 산업 자재 재료로 폭넓게 사용되고 있다.
- [3] 이러한 탄성 섬유 중에서, 특히 폴리우레탄 탄성사는 다양한 소재, 예컨대 나일론사나 폴리에스테르사와 같은 합성 섬유뿐만 아니라, 면이나 울 등의 천연 섬유, 반합성 섬유 등과 조합되어 그 용도가 점차 광범위하게 사용되고 있다.
- [4] 폴리우레탄 탄성사의 제조에 있어서, 유기 용매를 사용하여 폴리머를 용해시킨 후 유기 용매를 고온에서 건조시키는 방법이 일반적으로 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 유기 용매가 대기 중에 방출되는 과정, 또는 제조된 탄성사에 일정량이 잔류하여 환경적 또는 인체에 유해한 문제점이 있을 수 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상기의 문제를 해결하고자 안출된 것으로, 제조 과정에서 유기 용매를 사용하지 않음으로 인해 친환경적이고 인체에 안전한 폴리우레탄 탄성사를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명에 따른 폴리우레탄 탄성사의 제조방법은, 폴리이소시아네이트와, 에스테르 또는 에스테르계 폴리올을 반응시켜 제1 예비중합체를 제조하는 단계; -COOH 또는 -SO₃H를 포함하는 2관능성 또는 다관능성 알코올과, 이소시아네이트를 반응시켜 제2 예비중합체를 제조하는 단계; 상기 제1 예비중합체 및 제2 예비중합체의 반응 생성물을 쇠연장 반응시켜 제3 예비중합체를 제조하는 단계; 및 상기 제3 예비중합체를 중화시켜 분산액을 제조하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [7] 본 발명의 제조방법에 의하면, 제조 과정에서 유기 용매를 사용하지 않음으로 인해 친환경적이고 인체에 안전한 폴리우레탄 탄성사를 수득할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [8] 본 발명은 기존의 유기 용제를 사용하지 않고 폴리우레탄 탄성사를 제조하는 방법을 제공한다. 특히, 수성 이온성 블록 우레탄 그룹을 형성시킴으로써, 수성 이온성 친수성 폴리우레탄 분산액을 제조하고, 이를 건조 공정에 의해 물을 건조시킴으로써 폴리우레탄 탄성사를 제조한다.

[9]

[10] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 탄성사의 제조방법은, 폴리이소시아네이트와, 에스테르 또는 에스테르계 폴리올을 반응시켜 제1 예비중합체를 제조하는 단계; $-COOH$ 또는 $-SO_3H$ 를 포함하는 2관능성 또는 다관능성 알코올과, 이소시아네이트를 반응시켜 제2 예비중합체를 제조하는 단계; 상기 제1 예비중합체 및 제2 예비중합체의 반응 생성물을 쇄연장 반응시켜 제3 예비중합체를 제조하는 단계; 및 상기 제3 예비중합체를 중화시켜 분산액을 제조하는 단계를 포함한다.

[11]

[12] 상기 프리폴리머의 제조에 사용되는 이소시아네이트로는 방향족, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들면, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트, 메타-페닐렌 디이소시아네이트, 비페닐렌-4,4'-디이소시아네이트, 메틸렌비스((4-페닐 이소시아네이트), 4-클로로-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 테트라메틸렌-1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 데카메틸렌-1,10-디이소시아네이트, 시클로헥실렌-1,4-디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실 이소시아네이트), 테트라히드로나프틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) 또는 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 것이 사용될 수 있다. 바람직하게는 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 시클로헥실렌-1,4-디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) 등이 사용될 수 있다.

[13]

[14] 상기 프리폴리머의 제조에 사용되는 폴리올로는 폴리에스터 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올을 예로 들 수 있다. 적절한 폴리에스터 폴리올로는 디카르복실산 화합물과 디올 화합물의 축합반응에 의하여 수득되는 것이 바람직하며, 여기에서 디카르복실산 화합물로는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베린산, 아젤란 산, 세바스산, 도데칸디카르복실산, 헥사히드로프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 오르토-프탈산, 테트라클로로프탈산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 푸마르산, 말레인산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 테트라히드로프탈산 등을 예로 들 수 있으며, 디올 화합물로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디부틸렌글리콜, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 예로 들 수 있다. 또한, 적절한 폴리에테르 폴리올로는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등을 예로 들 수 있다. 폴리올의

분자량은 400 내지 10,000으로 다양하나, 적당한 분자량으로는 400 내지 3,000 정도이다. 또한 본 발명에 사용되는 폴리올은 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 등의 ether계 폴리올으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 본 발명에서 사용하는 폴리올의 분자량은 약 500 내지 4000 일 수 있다.

[15]

[16]

프리폴리머의 자기유화를 위한 이온성 쇄연장제로는 음이온성 쇄연장제와 양이온성 쇄연장제가 사용될 수 있는 데, 음이온성 쇄연장제로는 카르복실기 또는 설포네이트기를 포함하는 화합물이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부탄온산, 나트륨설포네이트기가 달린 폴리프로필렌 글리콜, 2,4-디아미노-5-메틸벤젠술포산 등이 사용될 수 있다. 또한, 양이온성 쇄연장제로는 3급 아민 디올(diol) 및 디아민(diamine) 화합물로, 예를 들면 메틸디에탄올아민 등을 사용할 수 있다. 상기 이온성 쇄연장제는 전체 폴리우레탄에 대하여 0.5 내지 25중량%, 바람직하게는 2 내지 7중량%가 포함될 수 있다. 자기유화를 위하여 상기 폴리우레탄의 주쇄 중에 공유결합된 음이온성기 또는 양이온성기를 수분산이 가능하도록하기 위해 이온기를 염(salt)으로 변환시키기는 중화제(neutralizing agents)가 사용된다. 이러한 중화제로는 음이온성일 경우, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 암모니아, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트라이소프로필아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N-디메틸아닐린, N-메틸몰포린, N-메틸피페라진, N-메틸피롤리딘, N-메틸피페리딘 등을 예로 들 수 있으며, 양이온성일 경우에는 인산, 염산, 아세트산, 포름산, 말산 등 산 종류를 사용하게 된다. 이는 상기 이온성기에 대하여 화학양론적으로 80% 이상 사용될 수 있다. 상기 이소시아네이트와 폴리올은 1.1 : 1 내지 4.0 : 1의 비율로 반응되어 폴리이소시아네이트를 형성한다.

[17]

[18]

상기 프리폴리머는 물에 분산된 후, 쇄연장제와의 반응으로 더 고분자화될 수 있다. 상기 쇄연장제로는 폴리아민 및 저급 알코올류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용될 수 있다. 상기 폴리아민의 예로는 히드라진, 에틸렌디아민, 피페라진, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, N,N,N-트리스(2-아미노에틸)아민, N-(2-피페라지노에틸)에틸렌디아민, N,N'-비스(2-아미노에틸)피페라진, N,N,N'-트리스(2-아미노에틸)에틸렌디아민, N-[N-(2-아미노에틸)-2-아미노에틸]-N'-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)-N'-(2-피페라지노에틸)에틸렌디아민, N,N-비스(2-아미노에틸)-N-(2-피페라지노에틸)아민, N,N-비스(2-피페라지노에틸)아민, 구아니딘, 멜라민, N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, 3,3'-디아미노벤지딘,

2,4,6-트리아미노피리미딘, 디프로필렌트리아민, 테트라프로필렌펜타민, 트리프로필렌테트라민, N,N-비스(6-아미노헥실)아민, N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민, 2,4-비스(4'-아미노벤질)아닐린, 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,10-데칸디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 1,12-도데칸디아민, 이소포론디아민(또는 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산), 비스(4-아미노시클로헥실)메탄(또는 비스(아미노시클로헥산-4-일)-메탄) 등을 예로 들 수 있다. 이때 사용되는 저급 알코올류로서는 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol : EG), 프로필렌 글리콜(Propylene Glycol: PG), 디에틸렌 글리콜(Diethylene Glycol : DEG), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene Glycol:DPG), 부틸렌글리콜(Butylene Glycol : 1,4BD))등이 있다.

[19]

[20] 상기 분산액은 수성 이온성 친수성 폴리우레탄 분산액으로, 상기 분산액에 점도 조절제를 더 가하여 점도를 조절할 수 있으며, 상기 분산액을 이용하여 건식 방사 공정을 수행함으로써 친환경적이고 인체에 무해한 폴리우레탄 탄성사를 제조할 수 있다.

[21]

[22] 상기 방법으로 제조된 폴리우레탄 탄성사는 그대로 사용되거나, 폴리아미드 섬유 등에 커버링 되어 스타킹, 타이즈, 양말 등의 얇은 편직물에 적합하게 사용될 수 있다.

[23]

[24] 본 발명을 이하 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명하며, 다만, 본 발명은 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[25] [실시예 1]

[26] 4,4'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트와 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(분자량 1800)을 반응시켜 제1 예비중합체를 준비하였다. 2,2-디메틸올프로피온산 및 4,4'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트를 이용하여 제2 예비중합체를 준비하였다. 상기 제1 예비중합체 및 제2 예비중합체를 반응시키고, 쇄연장제로서 에틸렌디아민(EDA)을 사용하여 제3 예비중합체를 제조하였다. 상기 제3 예비중합체를 트리에틸렌테트라민을 첨가하여 2시간 동안 중화시킨 후 탈이온수(Deionized water)를 부가하면서 분산액을 제조하고, 상기 분산액 점도조절제(thickening agent) BYK ®-428 를 가하여 점도를 250 cps(40°C)로 조절하였고, 상기 분산액을 이용하여 건식 공정을 통하여 20데니어 폴리우레탄 탄성사를 제조하였다. 그리고 그 물성을 평가하여 표 1에 나타내었다.

[27] [실시예 2]

[28] 4,4'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 대신, 4,4'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트와 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(H12MDI)의

50:50 혼합물을 사용한 것, 분산액의 점도를 110 cps(40°C)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 탄성사를 제조하였다. 그리고 그 물성을 평가하여 표 1에 나타내었다.

[29] [실시예 3]

[30] 4,4'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 대신, 4,4'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트와 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)의 50:50 혼합물을 사용한 것,쇄연장제로 1,4-부탄디올을 사용한 것, 분산액의 점도를 180 cps(40°C)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 탄성사를 제조하였다. 그리고 그 물성을 평가하여 표 1에 나타내었다.

[31]

[32] 비교예 1

[33] 캡핑비(CR) 1.55, 폴리올은 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜(분자량 1800)을 사용하였고, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트를 혼합하여 조제하였다. 사슬연장제로는 에틸렌디아민을, 사슬종결제로는 디에틸아민을 사용하였다. 사슬연장제와 사슬종결제의 비율은 10:1로 하였고, 사용된 아민은 총 농도 7몰%로 조제되었으며, 용매로는 디메틸아세트아마이드를 사용하여 폴리우레탄우레아 방사원액을 얻었다. 위와 같이 수득한 방사 원액을 건식 방사 공정을 통하여 폴리우레탄 탄성사를 제조하였고, 그 물성을 평가하여 표 1에 나타내었다.

[34]

[35] 인장강도 및 신도의 측정

[36] 자동 강신도 측정장치(MEL기, Texttechno社)를 이용하여 시료길이 10cm, 인장속도 100cm/min로 하여 측정한다. 이 때 파단 시의 강력과 신도값이 측정되며, 원사 200% 신장 시 원사에 걸리는 하중(200% 모듈러스)도 측정된다.

[37]

[38] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에 있어서 폴리우레탄 탄성사의 분산액 점도, 입자 크기, 특정 와인딩 속도에서의 강도 및 신도 등의 물성을 측정한 결과를 하기 표 1에 표시하였다.

[39] 표 1

구분	실시 예1	실시 예2	실시 예3	비 교 예1
이소시아네이트	4,4-MDI 100%	4,4-MDI 50%H12MDI 50%	4,4-MDI 50%IPDI 50%	4,4-MDI 100%
폴리올	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG
쇄연장제	EDA	EDA	1,4-Butandiol	EDA
분산액 점도(CPS@40°C)	250	110	180	-
입자크기	<60	<40	<100	-
와인딩 속도(m/min)	150	150	150	850
강도(g/De)	12.5	10.5	7.5	1.1
신도(%)	250	340	410	520

- [40] 상기 표 1을 참조하면, 비교예 1의 기존 유기 용매를 사용하여 제조된 탄성사와 비교하여 다양한 이소시아네이트를 변화하여 유사한 수준의 물성을 나타내는 친환경적 탄성사를 제조할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 폴리이소시아네이트와, 에스테르 또는 에스테르계 폴리올을 반응시켜 제1 예비중합체를 제조하는 단계;
-COOH 또는 -SO₃H를 포함하는 2관능성 또는 다관능성 알코올과, 이소시아네이트를 반응시켜 제2 예비중합체를 제조하는 단계;
상기 제1 예비중합체 및 제2 예비중합체의 반응 생성물을 쇄연장 반응시켜 제3 예비중합체를 제조하는 단계; 및
상기 제3 예비중합체를 중화시켜 분산액을 제조하는 단계를 포함하는, 폴리우레탄 탄성사의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄다이소시아네이트
1,5'-나프탈렌다이소시아네이트, 1,4'-페닐렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이소시아네이트,
1,4'-시클로헥산다이소시아네이트,
4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 또는
이소포론다이소시아네이트 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 폴리우레탄 탄성사의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리올은 디카르복실산 화합물과 디올 화합물의 축합반응에 의하여 수득된 폴리올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 폴리우레탄 탄성사의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 쇄연장 반응에 있어서 쇄연장제로 폴리아민 및 저급 알코올류로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용하고, 상기 폴리아민으로는 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 2,3-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-헥사메틸렌디아민 및 1,4-씩클로헥산디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나, 저급 알코올류로는 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol : EG), 프로필렌 글리콜(Propylene Glycol: PG), 디에틸렌 글리콜(Diethylene Glycol : DEG), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene Glycol:DPG) 및 부틸렌글리콜(Butylene Glycol : 1,4BD))로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로

- 하는, 폴리우레탄 탄성사의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 분산액은 수성 이온성 친수성 폴리우레탄 분산액인 것을
특징으로 하는, 폴리우레탄 탄성사의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 분산액에 점도 조절제를 더 가하는 것을 특징으로 하는,
폴리우레탄 탄성사의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 분산액을 이용하여 건식 방사 공정을 수행하는 것을
특징으로 하는, 폴리우레탄 탄성사의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 폴리우레탄
탄성사.