



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0053666
 (43) 공개일자 2014년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 6/70 (2006.01) *D01D 5/04* (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0119886
 (22) 출원일자 2012년10월26일
 심사청구일자 2012년10월26일

(71) 출원인
주식회사 효성
 서울특별시 마포구 마포대로 119 (공덕동)
 (72) 발명자
이재명
 경기 남양주시 별내면 청학로114번길 34, 703동 1101호 (주공아파트)
진중성
 충남 천안시 서북구 봉정로 366, 101동 501호 (두정동, 한성3차필하우스)
강연수
 경기 군포시 금산로 91, 124동 2402호 (산본동, 래미안하이어스)
 (74) 대리인
조철현

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **열세트성이 향상된 폴리우레탄우레아 탄성사 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜; 방향족, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기 디이소시아네이트; 쇄연장제; 및 n-부틸아민을 포함하는 쇄종지제; 를 포함하는 열세트성이 향상된 폴리우레탄우레아 탄성사를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜;

방향족, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기 디이소시아네이트;

쇄연장제; 및

n-부틸아민을 포함하는 쇄중지제; 를 포함하는 열세트성이 향상된 폴리우레탄우레아 탄성사.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 쇄중지제는 전체 쇄중지제에 대하여 n-부틸아민 10 내지 80 몰%을 포함하는 것을 특징으로 하는 열세트성이 향상된 폴리우레탄우레아 탄성사.

청구항 3

폴리올과 디이소시아네이트를 1차 중합하여 예비 중합체를 수득하는 단계;

상기 예비 중합체를 유기 용매에 용해 시키고 쇄연장제 및 쇄중지제를 첨가하여 2차 중합을 수행하여 방사원액을 수득하는 단계; 및

상기 방사원액을 건조 또는 습식방사 시켜 폴리우레탄우레아 탄성사를 수득하는 단계; 를 포함하며,

상기 디이소시아네이트는 방향족, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기 디이소시아네이트를 포함하며,

상기 쇄중지제는 n-부틸아민을 포함하는 열세트성이 향상된 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 쇄중지제는 전체 쇄중지제에 대하여 n-부틸아민 10 내지 80 몰%을 포함하는 것을 특징으로 하는 열세트성이 향상된 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 열세트성이 우수한 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 쇄중지제로 부틸아민을 사용하여, 열에 민감한 상대사의 열적 취하가 발생하는 문제를 개선할 수 있고, 물성 경시에 따른 변화를 최소화 할 수 있는 열세트성이 향상된 폴리우레탄우레아 탄성사 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 폴리우레탄우레아는 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 예비 중합체(prepolymer)를 얻고, 이 예비 중합체에 적절한 반응을 통해 폴리우레탄우레아 섬유의 방사원액을 만든 후 방사시켜 탄성사를 얻는다.

[0003] 이러한 폴리우레탄우레아 탄성사는 높은 탄성을 갖는 고유의 특징 때문에 다양한 용도로 활발하게 사용되고 있으며, 그 용도 범위의 확대에 따라 기존의 섬유에 새로운 부가적인 특성이 계속하여 요구되고 있다.

[0004] 일반적으로 탄성사는 시간 경시에 따른 후중합 과정으로 인해 원사의 강도 및 모듈러스 등의 물성 상승이 발현되는 반면에, 원사의 신도 및 Max DR 등의 물성이 감소되는 현상이 발생할 수 있다.

[0005] 특히, 생산 시기가 다른 원사를 혼합하여 사용하는 경우, 원단의 세트 정도의 차이 및 원단의 줄(streak)를 유

발시키는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해소하기 위한 것으로, 열세트성이 우수하고 경시에 따른 물성 변화가 적은 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조함으로써, 원단의 줄(streak) 발생 억제 및 품위를 향상시키는데 그 주된 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일면은, 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜; 방향족, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기 디이소시아네이트; 쇄연장제; 및 n-부틸아민을 포함하는 쇄중지제; 를 포함하는 열세트성이 향상된 폴리우레탄우레아 탄성사를 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 면은, 폴리올과 디이소시아네이트를 1차 중합하여 예비 중합체를 수득하는 단계; 상기 예비 중합체를 유기 용매에 용해 시키고 쇄연장제 및 쇄중지제를 첨가하여 2차 중합을 수행하여 방사원액을 수득하는 단계; 및 상기 방사원액을 건식 또는 습식방사 시켜 폴리우레탄우레아 탄성사를 수득하는 단계; 를 포함하며, 상기 디이소시아네이트는 방향족, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기 디이소시아네이트를 포함하며, 상기 쇄중지제는 n-부틸아민을 포함하는 열세트성이 향상된 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 일 실시 예에서, 상기 쇄중지제는 n-부틸아민의 함량이 10 내지 80 몰%을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 일 실시 예에 따르면 쇄중지제로 n-부틸아민을 사용함으로써, 저온에서도 열세트성이 우수하도록 하여 열에 민감한 섬유 등과 교편직한 원단을 낮은 온도에서 열세팅을 실시함으로써 열에 민감한 섬유가 열에 의해 취화되지 않도록 하고, 경시변화에 따른 원사 물성 변화가 적어 교편직물에 변부 말림이나 줄(streak)가 발생하지 않도록 하는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[0012] 본 발명의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0013] 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 '포함'한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0014] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 탄성사는 과량의 디이소시아네이트에 고분자량의 폴리올을 1차 중합시켜 예비 중합체를 얻는다.

[0015] 다음으로, 상기 예비 중합체를 유기 용매에 용해시킨 후, 그 용액에 쇄연장제 및 쇄중지제를 첨가하여 2차 중합을 수행하여 방사원액을 제조한다. 이때, 쇄연장제 및 쇄중지제는 전부 한번에 또는 2개 이상의 단계로 첨가될 수 있다.

[0016] 다음으로, 상기 방사원액을 건식 또는 습식 방사시켜 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조한다.

[0017] 본 실시 예에 사용되는 디이소시아네이트는 방향족, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 중에서 선택된 1종 또

는 2종 이상의 유기 디이소시아네이트로서, 예컨대 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5'-나프탈렌디이소시아네이트, 1,4'-페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4'-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실 메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등이 있다.

- [0018] 일반적으로 2,4'-MDI는 입체 구조를 가지고 있어 하드 세그먼트(hard segment) 내의 분자간 수소 결합 또는 분자 내 수소 결합이 약화됨으로써, 소프트 세그먼트(soft segment)의 함량이 증가하는 것과 동일한 효과를 나타내므로, 이에 소프트 도메인(soft domain)이 많이 형성되어 세트성이 우수한 탄성사를 수득할 수 있다.
- [0019] 본 발명에서 사용 가능한 폴리올은 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리카보네이트디올 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 적어도 1종 이상을 예시할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 폴리올의 분자량은 500 내지 8000일 수 있으며, 더 바람직하게는 1200 내지 3000일 수 있다.
- [0020] 상기쇄연장제에 사용되는 디아민류는 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 2,3-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-헥사메틸렌디아민 및 1,4-시클로헥산디아민 등에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 예시할 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 한편, 폴리우레탄우레아의 분자량을 조절하기 위해쇄중지제를 사용하게 되는데, 이쇄중지제로 종래와 같이 디에틸아민 만을 사용하는 경우, 방사 과정 중 높은 열량에 따른 후중합의 증가 및 원사 시산 후 시간 경시에 후중합 과정으로 인해 원사의 강도 및 모듈러스 등의 물성 상승이 발생하는 반면 원사의 신도 및 Max DR, 세트성 등의 물성은 감소할 수 있다.
- [0022] 또한, 생산 시기가 다른 원사를 혼합 사용할 경우 원단의 세트 정도 차이 및 원단의 줄(streak)을 유발시킬 수 있다.
- [0023] 이에, 본 실시 형태에서는,쇄중지제로서 n-부틸아민을 사용하며, 이에 상기 n-부틸아민이 후중합에 따른 물성의 변화를 최소화하여 열세트성을 향상시키므로, 낮은 온도에서 열세팅을 실시하여도 상대사의 열적 취하가 일어나지 않아 종래보다 원단의 태를 향상시킬 수 있고, 열세팅 후의 가공지에서는 변무 말림이 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [0024] 이때, 상기쇄중지제는 전체쇄중지제에 대하여 바람직하게 n-부틸아민 10 내지 80 몰%을 포함할 수 있다.
- [0025] 상기쇄중지제의 사용량이 10 몰% 미만인 경우 과량의 디에틸아민으로 인해 후중합의 촉진을 제어할 수 없게 되며,쇄중지제의 사용량이 80 몰%를 초과하는 경우 과도한 후중합 억제로 인해 낮은 모듈러스 및 방사를 위한 폴리머 점도 상승이 억제되는 점이 우려될 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에서는 자외선, 대기 스모그, 스파텍스 가공에 수반되는 열처리 과정 등에 의한 폴리우레탄우레아의 변색과 물성 저하를 방지하기 위해, 방사원액에 입체장애 페놀계 화합물, 벤조퓨란-온계 화합물, 세미카바자이드계 화합물, 벤조 트리아졸계 화합물, 중합체성 3급 아민 안정제 등을 적절히 조합하여 첨가할 수 있다.
- [0027] 나아가, 본 발명의 폴리우레탄우레아 탄성사는 필요시 상기 성분 외에도 이산화티탄, 마그네슘 스테아레이트 등과 같은 첨가제, 산화방지제, 염색성 향상제, 열산화안정제, 항균제, 광안정제 또는 대전방지제 등을 더 포함할 수 있다. 이러한 기타 첨가제의 첨가 방법에는 특별한 제한이 없으며, 적정 혼합과 같은 통상의 방법을 사용할 수 있다.
- [0028] 이하에서 실시예 및 비교예를 들어 본 발명에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [0029] 실시예 1:
- [0030] 캡핑비(CR) 1.65, 2,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 5몰% 함량과 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 95몰% 함량으로 조제하였다.쇄연장제는 상기 언급한 에틸렌디아민과 1,2-디아미노 프로판을,쇄중지제는 디에틸아민과 n-부틸아민을 사용하였다.쇄연장제와쇄중지제의 비율은 12.5:1로 하였으며, 에틸렌디아민과 1,2-디아미노 프로판의 비율은 80몰%과 20몰%로, n-부틸아민과 디에틸아민의 비율은 10몰%과 90몰%로 하였다. 사용된 아민은 총 농도 7몰%로 조제되었으며, 용제로는 디메틸아세트아마이드를 사용하였다.
- [0031] 상기 중합물의 고품분 대비 첨가제로서 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스-(3-(5-t-부틸-4-히드록시-m-토일)-프로피오네이트) 1.5중량%, 5,7-디-t-부틸-3-(3,4-디메틸페닐)-3H-벤조퓨란-2-온 0.5중량%, 1,1,1',1'-테트라메틸-

4,4'-(메틸렌-디-*p*-페닐렌)디세미카바지드 1중량%, 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트) 1중량%, 이산화티탄 0.1중량%를 첨가 혼합하여 폴리우레탄우레아 방사원액을 얻었다.

[0032] 위와 같이 수득한 방사 원액을 건식 방사에 의해, 900m/min의 속도로 20 테니아의 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하고, 그 물성을 평가하여 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0033] 실시예 2:

[0034] n-부틸아민과 디에틸아민의 비율 50몰%과 디에틸아민 50몰% 함량비로 폴리우레탄우레아 중합물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하고, 그 물성을 평가하여 하기 표 1 및 표 2에 함께 나타내었다.

[0035] 실시예 3:

[0036] n-부틸아민과 디에틸아민의 비율 80몰%과 디에틸아민 20몰% 함량비로 폴리우레탄우레아 중합물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하고, 그 물성을 평가하여 하기 표 1 및 표 2에 함께 나타내었다.

[0037] 비교예 1:

[0038] n-부틸아민을 첨가하지 않고, 900m/min의 속도로 20테니아 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일조건으로 제조하였다.

[0039] 비교예 2:

[0040] n-부틸아민을 100몰% 첨가하고, 900m/min의 속도로 20테니아 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일조건으로 제조하였다.

[0041] * 원사의 강신도

[0042] 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. 또한 시간 경시에 따른 강신도를 측정하였다.

[0043] * 원사의 열세트성

[0044] 초기 원사(L0)를 대기에 노출된 상태로 100% 신장(L1)한 후, 170℃에서 1분간 건열 처리하였다가 실온으로 냉각한 다음 원사의 길이(L2)를 측정하였다. 건열 처리한 원사를 이완된 상태로 100℃에서 30분간 습열 처리한 뒤 실온에서 건조하여 원사의 길이(L3)를 측정하여, 아래 식에 따라 원사의 건열세트성 및 Heat Set Efficiency(HSE)를 계산하였다.

[0045]
$$\text{건열세트성}(\%) = \{(L2-L0)/(L1-L0)\} \times 100$$

[0046]
$$\text{HSE}(\%) = \{(L3-L0)/(L1-L0)\} \times 100$$

[0047] * Lab. 점도 경시율

[0048] 쇄연장제 및 서로 다른 쇄중지제의 종류 및 함량에 따라 조제된, 점도 2000 Poise 의 중합물은 실험실용 반응기에 700g 투입 후 더블 헬리컬(double helical) 형태의 교반기로 72시간 동안 8rpm의 속도로 교반하였다. 이때 실험실용 반응기에는 40도의 물이 통수되었으며, 점도 경시율 측정을 위해 24시간마다 점도를 측정하고, 72시간

후의 점도(V1)와 초기 점도(V0, 2000 Poise)의 차로 점도 경시율을 계산하였다.

[0049] 점도경시율(Poise/hr) = (V1-V0)/72hr

[0050] * 환편 품위 평가

[0051] 탄성사와 Nylon 원사를 사용하여 금융 사(社)의 직경 32인치, 28게이지, 96 피더(feeder)의 규격을 갖는 환편기를 이용해 환편물을 제작하였다. 이 환편물은 PET 원사 100데니어, 상기에 의해 제조된 탄성사 20 데니어를 사용하여 편직하였고, 탄성사의 함량은 전체 편물 중량 대비 8% 이다.

[0052] 교·편직된 PET/폴리우레탄우레아 탄성사로 만든 환편 원단을 프리세팅(Pre-setting)→염색→파이널세팅(Final-setting) 처리한 후, 5m의 환편 원단 품위를 평가하였으며, 평가 기준은 다음과 같다.

[0053] 3mm 이상의 줄(streak) : -10점

[0054] 2~3mm 이하의 줄(streak) : -5점

[0055] 1mm 의 줄(streak) : -1점

표 1

[0056]

	강도 [g/d]	신도 [%]	모듈러스 [g]	HSE [%]	Lab. 점도 경시율[P/hr]	품위 점수 [점]
실시예 1	1.18	503	4.0	56	53	84
실시예 2	1.20	512	4.0	60	52	87
실시예 3	1.18	515	3.8	67	53	86
비교예 1	1.20	495	4.0	50	52	80
비교예 2	1.23	545	3.3	72	23	87

표 2

[0057]

	경시시간	강도	신도	200%M	HSE(%)
실시예1	0일	1.18	503	4.0	56
	10일	1.20	506	4.0	56
	30일	1.19	505	4.0	56
실시예2	0일	1.20	512	4.0	60
	10일	1.20	511	4.1	59
	30일	1.21	514	4.0	60
실시예3	0일	1.18	515	3.9	67
	10일	1.17	515	4.0	66
	30일	1.19	518	3.9	66
비교예1	0일	1.20	495	4.0	50
	10일	1.25	480	4.2	48
	30일	1.28	472	4.3	46
비교예2	0일	1.23	545	3.3	72
	10일	1.22	543	3.4	70
	30일	1.22	548	3.3	71

[0058] 본 발명은 상술한 실시 형태에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다.

[0059] 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.