



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0013891
 (43) 공개일자 2008년02월13일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08G 18/48</i> (2006.01) <i>C08G 18/10</i> (2006.01)
 <i>D01F 6/70</i> (2006.01) <i>C08G 18/10</i> (2006.01)
 <i>D01F 6/70</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7025915
 (22) 출원일자 2007년11월08일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2007년11월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2006/017559
 국제출원일자 2006년05월08일
 (87) 국제공개번호 WO 2006/121942
 국제공개일자 2006년11월16일</p> <p>(30) 우선권주장
 60/594,811 2005년05월09일 미국(US)
 (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
 인비스타 테크놀로지스 에스.에이.알.엘
 스위스 취리히 8001 탈스트라체 80</p> <p>(72) 발명자
 제니, 다니엘, 에드워드
 미국 22980 버지니아주 웨인스보로 펠함 드라이브 404
 팔머, 찰스, 프란시스, 주니어
 미국 22980 버지니아주 웨인스보로 버클리 드라이브 45
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 김영, 양영준</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 높은 에틸렌에테르 함량을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜로부터의 스판텍스

(57) 요약

본 발명은 약 37 내지 약 70 몰% 에틸렌에테르 함량을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 및 연장제로서 에틸렌 디아민을 포함하는 폴리우레탄우레아 조성물을 제공한다. 본 발명은 추가로 스판텍스 조성물 중 연결 세그먼트 기재로서 고 함량 에틸렌에테르 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 고 함량 에틸렌에테르를 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 포함하는 새로운 폴리우레탄 조성물 및 스판텍스에서의 그들의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

램버트, 제임스, 마이클

미국 22401 버지니아주 스티븐 헤더 레인 164

로도엔, 게리, 에이.

미국 22980 버지니아주 웨인스보로 펠함 드라이브
500

(30) 우선권주장

60/738,684 2005년11월22일 미국(US)

60/738,733 2005년11월22일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 테트라히드로푸란 및 에틸렌 옥시드를 공중합시켜 유도된 구성 단위를 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 (여기서, 에틸렌 옥시드로부터 유도된 단위 부분은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜에서 약 37 초과 내지 약 70 몰%, 바람직하게는 약 48 내지 약 58 몰%로 존재함);

(b) 1종 이상의 디소시아네이트; 및

(c) 0 내지 10 몰% 공연장제를 갖는 에틸렌 디아민 쇠 연장제의

반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄우레아.

청구항 2

제1항의 폴리우레탄우레아를 포함하는 스판텍스.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜이 약 650 달톤 내지 약 4000 달톤의 분자량을 갖는 스판텍스.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 폴리우레탄우레아가 디소시아네이트 대 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜의 몰비 약 1.2 내지 약 2.3을 갖는 스판텍스.

청구항 5

제2항에 있어서, 디소시아네이트가 1-이소시아네이토-4-[(4-이소시아네이토-페닐)메틸]벤젠, 1-이소시아네이토-2-[(4-이소시아네이토-페닐)메틸]벤젠, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 스판텍스.

청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 신장 주기시 300% 신장률로 테니어당 약 0.11 내지 약 0.24 그램의 로드 파워 (load power)를 갖는 스판텍스.

청구항 7

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제5 신장 주기시 200% 신장률로 테니어당 약 0.027 내지 약 0.043 그램의 언로드 파워 (unload power)를 갖는 스판텍스.

청구항 8

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 신장 주기에서 200% 신장률로 테니어당 약 0.075 내지 약 0.165 그램의 로드 파워를 갖는 스판텍스.

청구항 9

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 190℃에서 120초 동안 1.5배 신장률에서 유지되는 경우, 약 77% 내지 약 95%의 열 영구변형률 (heat set efficiency)을 갖는 스판텍스.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 분당 약 800 미터 초과의 속도로 방사되는 스판텍스.

청구항 11

(a) 테트라히드로푸란 및 에틸렌 옥시드를 공중합시켜 유도된 구성 단위를 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 (여기서, 에틸렌 옥시드로부터 유도된 단위 부분은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리

콜에서 약 37 초과 내지 약 70 몰%로 존재함);

(b) 1종 이상의 디이소시아네이트;

(c) 쇠 연장제 또는 그의 혼합물;

(d) 1종 이상의 쇠 종결제의

반응 생성물을 포함하고, 190℃에서 120초 동안 1.5배 신장률로 유지되는 경우, 약 85% 이상의 열 영구변형률을 갖는 스판텍스.

청구항 12

(a) 테트라히드로푸란 및 에틸렌 옥시드를 공중합시켜 유도된 구성 단위를 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 (여기서, 에틸렌 옥시드로부터 유도된 단위 부분은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)에서 약 37 초과 내지 약 70 몰로 존재함);

(b) 1종 이상의 디이소시아네이트; 및

(c) 0 내지 약 10 몰%의 공연장제를 갖는 1종 이상의 디올 쇠 연장제의

반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄.

청구항 13

제12항의 폴리우레탄을 포함하는 스판텍스.

청구항 14

(a) 테트라히드로푸란 및 에틸렌 옥시드를 공중합시켜 유도된 구성 단위를 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 (여기서, 에틸렌 옥시드로부터 유도된 단위 부분은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜에서 약 37 초과 내지 약 70 몰%로 존재함)를 1종 이상의 디이소시아네이트와 접촉시켜 캡핑된 글리콜을 형성하고;

(b) 임의로 용매를 (a)의 생성물에 첨가하고;

(c) (b)의 생성물을 1종 이상의 디아민 또는 디올 쇠 연장제와 접촉시키고;

(d) (c)의 생성물을 방사하여 스판텍스를 형성하는 것을

포함하는 스판텍스 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 1종 이상의 디아민 쇠 연장제가 0 내지 10 몰% 공연장제를 갖는 에틸렌 디아민인 방법.

청구항 16

제2항, 제11항 및 제13항 중 어느 한 항의 스판텍스를 포함하는 직물.

청구항 17

제16항의 직물을 포함하는 의류 또는 직물 제품.

청구항 18

제1항의 폴리우레탄우레아를 포함하는 분산액, 코팅, 필름, 접착제, 엘라스토머 또는 성형품.

청구항 19

제12항의 폴리우레탄을 포함하는 분산액, 코팅, 필름, 접착제, 엘라스토머 또는 성형품.

청구항 20

(a) 테트라히드로푸란 및 에틸렌 옥시드를 공중합시켜 유도된 구성 단위를 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸

렌에테르) 글리콜 (여기서, 에틸렌 옥시드로부터 유도된 단위 부분은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜에서 약 37 초과 내지 약 70 몰%로 존재함)를 1종 이상의 디소시아네이트와 약 1.2 내지 약 2.3의 디소시아네이트 대 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 몰비로 접촉시키고;

(b) 용매를 (a)의 생성물에 첨가하고;

(c) (b)의 생성물을 0 내지 10 몰% 공연장제를 갖는 에틸렌 디아민 쇠 연장제 및 1종 이상의 쇠 종결제와 접촉시키고;

(d) (c)의 생성물을 방사하여 스판텍스를 형성하는 것을

를 포함하는, 190℃에서 120초 동안 1.5배 신장률로 유지되는 경우, 약 77% 내지 약 95%의 열 영구변형률을 갖는 스판텍스 제조 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 테트로히드로푸란과 에틸렌 옥시드를 공중합시켜 유도된 구성 단위를 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 포함하는 신규 폴리우레탄우레아 조성물에 관한 것으로, 여기서 에틸렌 옥시드로부터 유도된 구성 단위 부분은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜에서 약 16 내지 약 70 몰%로 존재하고 연장제 (extender)로서 에틸렌 디아민이 존재한다. 본 발명은 스판텍스 조성물에서 연질 세그먼트 기재로서 높은 에틸렌에테르 함량을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 높은 에틸렌에테르 함량을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 포함하는 신규 폴리우레탄 조성물 및 스판텍스에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 폴리테트라히드로푸란 또는 테트라히드로푸란 (THF, 옥솔란)의 단일중합체라고도 알려져 있는 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜은 폴리우레탄우레아에서 연질 세그먼트로 그 용도가 널리 공지되어 있다. 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜은 폴리우레탄우레아 엘라스토머 및 섬유에 우수한 동적 특성을 부여한다. 이들은 매우 낮은 유리 전이 온도를 갖지만, 실온 초과의 결정질 용융 온도를 갖는다. 따라서, 이들은 주변 온도에서 왁스성 고체이며, 고체화를 예방하기 위해 승온에서 유지되어야 할 필요가 있다.
- <3> 시클릭 에테르와의 공중합이 폴리테트라메틸렌 에테르 쇠의 결정성을 감소시키는데 사용되었다. 이는 코폴리에테르 글리콜의 중합체 용융 온도를 감소시키고, 동시에 연질 세그먼트로서 상기 공중합체를 함유하는 폴리우레탄우레아의 특정 동적 특성을 개선시킨다. 이러한 목적을 위해 사용된 공단량체 중에는 에틸렌 옥시드가 있으며, 이는 공단량체 함량에 따라 공중합체 용융 온도를 주변 온도 미만으로 감소시킬 수 있다. 또한, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜의 사용은 폴리우레탄우레아의 특정 동적 특성, 예를 들어 강도 (tenacity), 과단신장도 및 저온 성능을 개선시킬 수 있으며, 이는 일부 최종 용도에 바람직하다.
- <4> 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 당업계에 공지되어 있다. 이들의 제조는 미국 특허 제4,139,567호 및 동 제4,153,786호에 기재되어 있다. 상기 공중합체는 예를 들어 문헌 ["Polytetrahydrofuran", P. Dreyfuss (Gordon & Breach, N.Y. 1982)]에 기재된 바와 같이 임의의 공지된 시클릭 에테르 중합 방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 중합 방법은 강한 양성자산 또는 루이스산, 헤테로폴리산, 및 퍼플루오로술폰산 또는 산수지에 의한 촉매화를 포함한다. 일부 경우에서 중합 촉진제, 예를 들어 미국 특허 제4,163,115호에 기재된 카르복실산 무수물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 이들 경우에서, 주요 중합체 생성물은 디에스테르이며, 디에스테르는 이후 목적하는 중합체 글리콜을 수득하기 위해 후속 단계에서 가수분해될 필요가 있다.
- <5> 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 특정 물성의 견지에서 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜을 능가하는 이점을 제공한다. 20 몰% 초과 에틸렌에테르 함량에서, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 실온에서 적절한 점성의 액체이며 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜의 용점 초과의 온도에서 동일한 분자량의 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜보다 낮은 점도를 갖는다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜로부터 제조된 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아의 특정 물성은 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜로부터 제조된 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아의 특성을 상회한다.
- <6> 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜 기재 스판텍스는 또한 당업계에 공지되어 있다. 그러나, 이들 대

부분은 에틸렌 디아민 이외의 공연장제 (coextender) 또는 연장제를 함유하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)에 기재한다. 예를 들어, 미국 특허 제4,224,432호 (페크홀드 등(Pechhold et al.))에는 스판텍스 및 다른 폴리우레탄우레아를 제조하기 위한 낮은 시클릭 에테르 함량을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜의 용도가 개시되어 있다. 페크홀드는 30% 초과 에틸렌에테르 수준이 바람직하다고 교시한다. 페크홀드는 아민 혼합물이 사용될 수 있다고 개시하지만, 공연장제의 사용을 교시하지 않는다.

<7> 미국 특허 제4,658,065호 (아오시마 등(Aoshima et al.))에는 헤테로폴리산 촉매를 사용하여 THF와 다가 알콜의 반응을 통해 여러 THF 코폴리에테르를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 아오시마는 또한 에틸렌 옥시드와 같은 공중합성 시클릭 에테르가 중합 공정에서 THF와 함께 포함될 수 있다고 개시한다. 아오시마는 코폴리에테르 글리콜이 스판텍스를 제조하는데 사용될 수 있다고 개시하지만, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜로부터의 스판텍스 예는 포함하지 않는다.

<8> 미국 특허 제3,425,999호 (악셀루드 등(Axelrood et al.))에는 내구성 및 양호한 저온 성능으로 사용하기 위한 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜로부터의 폴리에테르 우레탄우레아 제조가 개시되어 있다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜은 에틸렌에테르 함량이 20 내지 60 중량% (29 내지 71 몰%와 동일함)이다. 악셀루드는 스판텍스에서 이들 우레탄우레아의 용도를 개시하지 않는다. 악셀루드는 "본 발명에서 가장 유용한 쇠 연장제는 1급 및 2급 디아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 디아민이다"라고 개시한다. 또한, 악셀루드는 "바람직한 디아민은 장애형 디아민, 예를 들어 디클로로벤지딘 및 메틸렌 비스(2-클로로아닐린)이다"라고 개시한다. 에틸렌 디아민의 용도는 개시되어 있지 않다.

<9> 미국 특허 제6,639,041호 (니시카와 등(Nishikawa et al.))에는 저온에서 양호한 탄성을 가지며, THF, 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드의 코폴리에테르를 함유하는 폴리올, 디이소시아네이트 및 디아민으로부터 제조된 폴리우레탄우레아 및 유기 용매에 용매화된 중합체를 함유하는 섬유가 개시되어 있다. 니시카와는 이들 조성물이 표준 단일중합체 스판텍스보다 개선된 저온 성능을 갖는다고 교시한다. 니시카와는 또한 "코폴리에테르 글리콜에서 에틸렌에테르 함량이 약 37 몰%를 초과하는 경우, 낮은 신장도에서의 언로드 파워(unload power)는 수용할 수 없을 정도로 낮고, 파단신장도는 감소하며, 영구변형률은 아주 약간이지만 증가한다"고 교시한다. 반대로, 본 발명의 스판텍스는 코폴리에테르에서 에틸렌에테르 잔기의 몰%가 27에서 49 몰%로 증가할수록 파단신장도가 증가하는 경향을 나타낸다.

<10> 출원인은 미국 특허 제6,639,041호에 교시된 바와 같이, 연질 세그먼트 기재로서 고함량-에틸렌에테르 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 (약 37 초과 내지 약 70 몰%의 에틸렌에테르)을 갖는 스판텍스가 약 16 내지 약 37 몰% 에틸렌에테르-함유 폴리(테트라메틸-코-에틸렌에테르) 글리콜로부터 제조된 스판텍스보다 향상된 물리적 특성을 제공한다는 것을 관찰하였다. 본 발명의 에틸렌에테르 고함량 스판텍스는 보다 낮은 중량%의 에틸렌에테르 스판텍스보다 낮은 로드 파워 (load power), 보다 높은 언로드 파워 (unload power), 보다 높은 신장도, 및 환원성 (circular knitting)에서 보다 높은 드래프트 포텐셜을 나타낸다. 그러므로, 여러 최종 용도를 위해서, 에틸렌에테르 고함량 스판텍스는 보다 낮은 함량의 에틸렌 에테르 스판텍스에 비해서 바람직하다.

<11> <발명의 개요>

<12> 본 발명은 (a) 테트라히드로푸란 및 에틸렌 옥시드를 공중합함으로써 유도된 구성 단위를 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 (여기서, 에틸렌 옥시드로부터 유도된 구성 단위 부분은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜에서 약 37 초과 내지 약 70 몰%로 존재함), (b) 1종 이상의 디이소시아네이트, (c) 0 내지 10 몰% 공연장제를 갖는 에틸렌 디아민 쇠 연장제 또는 0 내지 약 10 몰% 공연장제를 갖는 1종 이상의 디올 쇠 연장제, 및 (d) 1종 이상의 쇠 중결제의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아 반응 생성물을 포함하는 스판텍스에 관한 것이다.

<13> 또한, 본 발명은 (a) 테트라히드로푸란 및 에틸렌 옥시드를 공중합시켜 유도되는 구성 단위를 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 (여기서, 에틸렌 옥시드로부터 유도된 구성 단위 부분은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜에서 약 37 초과 내지 약 70 몰%로 존재함)을 1종 이상의 디이소시아네이트와 접촉시켜 캡핑된 글리콜을 형성하고, (b) 임의로 (a)의 생성물에 용매를 첨가하고, (c) (b)의 생성물을 1종 이상의 디아민 또는 디올 쇠 연장제 및 1종 이상의 쇠 중결제와 접촉시키고, (d) (c)의 생성물을 방사하여 스판텍스를 형성하는 것을 포함하는 상기 스판텍스의 제조 방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

<14> 본 발명은 높은 에틸렌에테르 함량, 즉 약 37 초과 내지 약 70 몰%, 1종 이상의 디이소시아네이트, 에틸렌 디

아민 쇠 연장제, 및 1종 이상의 쇠 종결제, 예를 들어 디에틸아민을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜로부터 제조된 신규 스판텍스 조성물에 관한 것이다. 임의로, 다른 디이소시아네이트, 10 몰% 이하의 공연장제를 갖는 에틸렌 디아민 쇠 연장제, 및 다른 쇠 종결제가 사용될 수 있다. 본 출원에서, 고함량 에틸렌에테르 함유 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)공중합체는 에틸렌 옥시드로부터 유도된 약 37 초과 내지 약 70 몰%의 반복 단위를 함유하는 것으로서 정의된다. 예를 들어, 에틸렌 옥시드로부터 유도된 구성 단위 부분은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜에서 약 48 내지 약 58 몰%로 존재할 수 있다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 중 에틸렌에테르의 양이 약 37 몰% 초과, 예를 들어 약 40 몰% 초과로 유지되는 경우, 물리적 특성, 특히 스판텍스의 로드 파워, 언로드 파워 및 신장도는 동일하거나 유사한 분자량을 갖는 더 낮은 함량의 에틸렌에테르 스판텍스보다 향상된다. 따라서, 여러 최종 용도를 위해서, 고함량 에틸렌에테르 스판텍스는 보다 저함량의 에틸렌에테르 스판텍스보다 바람직할 것이다.

<15> 본 발명의 세그먼트화 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 및 임의로는 중합체 글리콜, 1종 이상의 디이소시아네이트, 및 이관능성 쇠 연장제로부터 제조된다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜은 스판텍스 제조시 사용되는 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아의 "연질 세그먼트" 형성시 가치가 있다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 또는 글리콜 혼합물은 먼저 1종 이상의 디이소시아네이트와 반응하여 NCO-말단 예비중합체 ("캡핑된 글리콜")를 형성한 다음, 적합한 용매, 예를 들어 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리돈 중에 용해되고, 이어서 이관능성 쇠 연장제와 반응한다. 폴리우레탄은 쇠 연장제가 디올인 경우 형성된다. 폴리우레탄의 하위 부류인 폴리우레탄우레아는 쇠 연장제가 디아민인 경우 형성된다. 스판텍스로 방사될 수 있는 폴리우레탄우레아 중합체의 제조에서, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 히드록시 말단기와 디이소시아네이트 및 디아민의 순차적 반응에 의해 연장된다. 각 경우, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 점도를 비롯한 필수 특성을 갖는 중합체를 제공하기 위해 쇠 연장되어야 한다. 필요한 경우, 디부틸주석 디라우레이트, 제1주석 옥토에이트, 미네랄산, 3급 아민, 예를 들어 트리에틸아민, N,N'-디메틸피페라진 등, 및 다른 공지된 촉매가 캡핑 단계를 보조하는데 사용될 수 있다.

<16> 본 발명의 폴리우레탄 및 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용된 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜은 미국 특허 제4,139,567호 (프루크메이르 (Pruckmayr))에 개시된 방법에 의해 고체 퍼플루오로술폰산 수지 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 별법으로, 임의의 다른 산성 시클릭 에테르 중합 촉매, 예를 들어 헥테로폴리산이 이들 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 제조하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예 유용한 헥테로폴리산 및 이들의 염은 예를 들어 미국 특허 제4,658,065호 (아오시마 등)에 기재된 바와 같이 시클릭 에테르의 중합 및 공중합에 사용된 촉매일 수 있다. 이들 중합 방법은 아세트산 무수물과 같은 추가 촉진제의 사용을 포함할 수 있거나, 또는 분자량을 조절하는 쇠 종결제 분자의 사용을 포함할 수 있다.

<17> 본 발명의 폴리우레탄 및 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용된 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜은 테트라히드로푸란과 에틸렌 옥시드를 공중합시켜 유도된 구성 단위를 포함할 수 있으며, 여기서 에틸렌에테르 잔기의 백분율은 약 37 초과 내지 약 70 몰%, 또는 약 48 내지 약 58 몰%이다. 임의로, 본 발명의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용될 수 있는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜은 테트라히드로푸란과 에틸렌 옥시드를 공중합시켜 유도된 구성 단위를 포함할 수 있으며, 여기서 에틸렌에테르 잔기의 백분율은 약 40 내지 약 70 몰%이다. 글리콜에 존재하는 에틸렌 옥시드로부터 유도된 구성 단위의 백분율은 글리콜에 존재하는 에틸렌에테르 잔기의 백분율과 동일하다.

<18> 본 발명의 폴리우레탄 및 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용된 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜은 평균 분자량이 약 650 달톤 내지 약 4000 달톤일 수 있다. 보다 높은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 분자량은 신장도와 같은 선택된 물성에 유리할 수 있다.

<19> 본 발명의 폴리우레탄 및 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용된 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜은 쇠 종결제 디올 분자, 특히 비-고리화 디올로부터 유도된 소량의 단위를 포함할 수 있다. 비-고리화 디올은 반응 조건 하에서 용이하게 고리화되어 시클릭 에테르를 형성하지는 않을 디알콜로서 정의된다. 이들 비-고리화 디올에는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부틴디올, 및 물이 포함될 수 있다.

<20> 분자량 조절제로서 소량 포함된 1종 이상의 추가 성분, 예를 들어 3-메틸테트라히드로푸란, 1,3-프로판디올 또는 다른 디올로부터 유도된 에테르를 임의로 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜이 또한 본 발명의 폴리우레탄 및 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용될 수 있으며, 용어 "폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 또는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜"의 의미에 포함된다. 1종 이상의 추가 성분은 중합체

글리콜의 공단량체일 수 있거나, 또는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜과 블렌딩되는 또다른 물질일 수 있다. 1종 이상의 추가 성분은 본 발명의 유익한 면을 저해하지 않는 정도로 존재할 수 있다.

- <21> 사용될 수 있는 디이소시아네이트에는 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠, 1-이소시아네이트-2-[(4-시아네이트페닐)메틸]벤젠, 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄, 5-이소시아네이트-1-(이소시아네이트메틸)-1,3,3-트리메틸시클로헥산, 1,3-디이소시아네이트-4-메틸-벤젠, 2,2'-톨루엔디이소시아네이트, 2,4'-톨루엔디이소시아네이트 및 이들의 혼합물이 포함되나 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 디이소시아네이트는 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠, 1-이소시아네이트-2-[(4-시아네이트페닐)메틸]벤젠 및 이들의 혼합물이다. 특히 바람직한 디이소시아네이트는 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠이다.
- <22> 폴리우레탄이 요구되는 경우,쇄 연장제는 디올이다. 사용될 수 있는 상기 디올의 예에는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로필렌 글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-트리메틸렌 디올, 2,2,4-트리메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-비스(히드록시에톡시)벤젠, 1,4-부탄디올 및 이들의 혼합물이 포함되나 이에 제한되지는 않는다. 디올쇄 연장제는 0 내지 약 10 몰%의 공연장제를 가질 수 있다.
- <23> 폴리우레탄우레아가 요구되는 경우,쇄 연장제는 디아민이다. 사용될 수 있는 상기 디아민의 예에는 히드라진, 에틸렌 디아민, 1,2-프로판디아민, 1,3-프로판디아민, 1,2-부탄디아민 (1,2-디아미노부탄), 1,3-부탄디아민 (1,3-디아미노부탄), 1,4-부탄디아민 (1,4-디아미노부탄), 1,3-디아미노-2,2-디메틸부탄, 4,4'-메틸렌-비스-시클로헥실아민, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산, 1,6-헥산디아민, 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판, 2,4-디아미노-1-메틸시클로헥산, N-메틸아미노비스(3-프로필아민), 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 1,5-디아미노펜탄, 1,4-시클로헥산디아민, 1,3-디아미노-4-메틸시클로헥산, 1,3-시클로헥산-디아민, 1,1-메틸렌-비스(4,4'-디아미노헥산), 3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 1,3-펜탄디아민 (1,3-디아미노펜탄), m-크실렌 디아민 및 이들의 혼합물이 포함되나 이에 제한되지는 않는다. 연장제로서 에틸렌 디아민이 바람직하다. 에틸렌 디아민쇄 연장제는 0 내지 10 몰%의 공연장제를 가질 수 있다.
- <24> 임의로,쇄 종결제, 예를 들어 디에틸아민, 시클로헥실아민, n-헥실아민 또는 일관능성 알콜쇄 종결제, 예를 들어 부탄올이 중합체의 분자량을 조절하는데 사용될 수 있다. 추가로, 보다 높은 관능성 알콜 "쇄 분지화제", 예를 들어 펜타에리트리톨 또는 삼관능성 "쇄 분지화제", 예를 들어 디에틸렌트리아민이 용액 점도를 조절하는데 사용될 수 있다.
- <25> 본 발명의 폴리우레탄 및 폴리우레탄우레아는, 일반 유형의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아가 사용되나 사용시 높은 신장도, 낮은 모듈러스 또는 양호한 저온 특성을 필요로 하는 물품을 제작하는데 특히 유익한 임의의 응용에서 사용될 수 있다. 이들은 스판덱스, 엘라스토머, 가요성 및 강성 발포체, 코팅 (유성 및 수성 둘 다), 분산액, 필름, 접착제 및 성형 물품을 제작하는데 특히 유익하다.
- <26> 본원에서 사용된 용어 "스판덱스"는 달리 나타내지 않는 한, 섬유 형성 물질이 세그먼트화 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아 85% 이상으로 구성된 장쇄 합성 중합체인 제조 섬유를 의미한다. 스판덱스는 엘라스탄이라고도 지칭된다.
- <27> 본 발명의 스판덱스는 편성 및 제직된 신축성 직물(fabric), 및 상기 직물을 포함하는 의복 또는 텍스타일(textile) 물품을 제조하는데 사용될 수 있다. 신축성 직물의 예에는 환편성물, 평편성물 및 경편성물, 및 평직물, 능직물 및 주자직물이 포함된다. 본원에서 사용된 용어 "의복"은 셔츠, 팬츠, 스커트, 자켓, 코트, 작업 셔츠, 작업 팬츠, 유니폼, 아웃웨어, 스포츠웨어, 수영복, 브라, 양말 및 언더웨어와 같은 의류 물품을 지칭하며, 또한 벨트, 장갑, 병어리장갑, 모자, 양말류 또는 풋웨어와 같은 액세서리를 포함한다. 본원에서 사용된 "텍스타일 물품"은 직물을 포함하는 물품, 예를 들어 의복을 지칭하며, 또한 시트, 베갯잇, 침대커버, 누비이불, 담요, 컴포터(comforter), 컴포터 커버, 침낭, 샤워커튼, 커튼, 드레이프, 테이블보, 냅킨, 닦기천, 행주 및 실내장식품 또는 가구의 보호 커버를 포함한다.
- <28> 본 발명의 스판덱스는 제직물, 위편성물 (평편성물 및 환편성물 포함), 경편성물 및 생리대와 같은 개인 위생용 의류에서 단독으로 또는 각종 다른 섬유와의 조합으로 사용될 수 있다. 스판덱스는 노출되어 있거나, 나일론, 폴리에스테르, 아세테이트 및 면 등과 같은 동반(companion) 섬유로 커버되거나, 또는 그와 섞인다.
- <29> 본 발명의 스판덱스를 포함하는 직물은 또한 단백질, 셀룰로스 및 합성 중합체 섬유, 또는 상기 부재들의 조합물로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 섬유를 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 "단백질 섬유"는 울, 실크, 모헤어, 캐시미어, 알파카, 양고라, 비큐나, 카멜, 및 다른 헤어 및 피 섬유와 같은 천연 동물성 섬유를

비롯한, 단백질로 구성된 섬유를 의미한다. 본원에서 사용된 "셀룰로스 섬유"는 예를 들어 면, 레이온, 아세테이트, 리오셀, 리넨, 모시, 및 다른 식물성 섬유를 비롯한, 나무 또는 식물 재료로부터 제조된 섬유를 의미한다. 본원에서 사용된 "합성 중합체 섬유"는 예를 들어 폴리에스테르, 폴리아미드, 아크릴, 스판덱스, 폴리우레탄 및 아라미드를 비롯한, 화학 성분 또는 화합물로 구축된 중합체로부터 제조된 제조 섬유를 의미한다.

<30> 또한, 유효량의 각종 첨가제가 본 발명의 유익한 면을 저해하지 않는 한 본 발명의 스판덱스에 사용될 수 있다. 그 예에는 광택제거제, 예를 들어 이산화티탄, 안정화제, 예를 들어 히드로탈시트, 헨타이트와 히드로마그네시아이트의 혼합물, 황산바륨, 장애형 페놀 및 산화아연, 염료 및 염료 증강제, 향균제, 접착방지제, 실리콘 오일, 장애형 아민 광 안정화제, 및 UV 스크리너 등이 포함된다.

<31> 본 발명의 스판덱스 또는 이를 포함하는 직물은 통상적인 염색 및 인쇄 절차에 의해, 예를 들어 수성 염료액으로부터 20°C 내지 130°C의 온도에서 침염법(exhaust method)에 의하거나, 스판덱스를 포함하는 재료를 염료액으로 패딩하거나, 또는 스판덱스를 포함하는 재료에 염료액을 분무하여 염색 및 인쇄될 수 있다.

<32> 산성 염료 사용할 경우 전형적인 방법을 따를 수 있다. 예를 들어, 침염법에서, 직물은 pH 3 내지 9의 수성 염료 조에 도입될 수 있으며, 이어서 약 10 내지 80분의 기간에 걸쳐 대략 20°C의 온도에서 40 내지 130°C 범위의 온도로 꾸준히 가열된다. 이어서, 염료 조 및 직물은 냉각 전 10 내지 60분 동안 40 내지 130°C의 온도에서 유지된다. 이어서, 직물로부터 비고정 염료를 행구어낸다. 스판덱스의 신장 및 회복 특성은 110°C 초과 온도에서 최소 노출 시간에 의해 가장 잘 유지된다. 분산 염료를 사용할 경우 또한 전형적인 방법을 따를 수 있다.

<33> 본원에서 사용된 용어 "견뢰도(washfastness)"는 가정 또는 상업 세탁 동안 염색된 직물의 색 상실(color loss)에 대한 내성을 의미한다. 견뢰도의 결핍은 견뢰도가 없는 물품에 의해 색 누출(color bleed)이라고도 지칭되는 색 상실을 야기할 수 있다. 이는 견뢰도가 없는 물품과 함께 세탁되는 물품에서 색 변화를 야기할 수 있다. 소비자는 일반적으로 견뢰도를 나타내는 직물 및 안을 원한다. 견뢰도는 섬유 조성, 직물 염색 및 마감 공정, 및 세탁 조건과 관련이 있다. 개선된 견뢰도를 갖는 스판덱스가 오늘날의 의류에 요구된다.

<34> 스판덱스의 견뢰도 특성은 통상적인 보조 화학 첨가제의 사용에 의해 유지되고 더 증강될 수 있다. 음이온성 합성탄닌제가 견뢰도 특성을 개선하는데 사용될 수 있으며, 또한 스판덱스와 파트너 안 사이에 최소한의 염료 구분이 필요한 경우 지연제 및 차단제로서 사용될 수 있다. 음이온성 술폰화 오일은 균일한 수준의 염색이 필요한 경우 염료에 대해 보다 강한 친화력을 갖는 스판덱스 또는 파트너 섬유로부터 음이온성 염료를 지연시키는 데 사용되는 보조 첨가제이다. 양이온성 고정제는 단독으로 또는 음이온성 고정제와의 조합으로 사용되어 개선된 견뢰도를 지지할 수 있다.

<35> 스판덱스 섬유는 본 발명의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아 중합체 용액으로부터 건식 방사 또는 용융 방사 와 같은 섬유 방사 공정을 통해 형성될 수 있다. 폴리우레탄우레아는 스판덱스가 요구되는 경우 전형적으로 건식 방사 또는 습식 방사된다. 건식 방사에서, 중합체 및 용매를 포함하는 중합체 용액은 스피너렛(spinneret) 개구를 통해 방사 챔버로 계량투입되어 필라멘트 또는 필라멘트들을 형성한다. 전형적으로, 폴리우레탄우레아 중합체는 중합 반응에 사용된 동일한 용매로부터 필라멘트로 건식 방사된다. 기체는 챔버를 통해 통과하여 용매를 증발시켜 필라멘트(들)을 고체화한다. 필라멘트는 550 m/분 이상의 권취 속도로 건식 방사된다. 본 발명의 스판덱스는 분당 800 미터를 초과하는 속도로 방사되는 것이 바람직하다. 본원에서 사용된 용어 "방사 속도"는 권취 속도를 지칭하며, 이는 구동 롤 속도에 의해 측정되고 그와 동일하다. 스판덱스 필라멘트의 양호한 방사성(spinnability)은 방사 셀 및 권취에서 드문 필라멘트 파열을 특징으로 한다. 스판덱스는 단일 필라멘트로서 방사될 수 있거나, 또는 전형적인 기술에 의해 멀티-필라멘트 안으로 합체될 수 있다. 각각의 필라멘트는 필라멘트 당 6 내지 25 데시텍스의 텍스타일 데시텍스 (dtex)를 갖는다.

<36> 스판덱스 조성물의 방사 속도 증가가 보다 낮은 속도로 방사되는 동일한 스판덱스에 비해 신장도를 감소시키고 로드 파워를 증가시킬 것이라는 점은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 따라서, 환편성 및 다른 스판덱스 가공 작업에서 신장도를 증가시키기 위해 방사 속도를 낮추고, 드래프트성을 증가시키기 위해 스판덱스의 로드 파워를 감소시키는 것은 통상적인 관행이다. 그러나, 방사 속도를 낮추는 것은 제조 생산성을 감소시킨다.

<37> 동일한 %NCO수 및 거의 당량의 분자량을 가짐에도 불구하고, 보다 높은 에틸렌에테르 함량을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜로부터 제조된 스판덱스는 현저하게 상이한 물리적 특성을 제공한다. 예를 들어, 하기 표 1은 실시예 1 및 비교 실시예 "a" 모두 (유사한 %NCO 및 글리콜 분자량을 갖지만 상이한 에틸렌에테르 함량을 가짐)가 상당히 상이한 신장률 값을 갖는다는 것을 나타낸다. 상기 차이는 표준 스판덱스 (표 1, 실시예 "b", 549%)와 본 발명의 스판덱스 조성물(표 2, 실시예 1, 589%) 사이에서 보다 커진다. 보다 큰 신

장도 특성은 스판텍스의 증가된 드래프트성으로 인해 의류 제조업자에게 이익을 주고, 스판텍스 함량을 낮추는데 사용될 수 있다.

- <38> 에틸렌에테르 고함량 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜의 보다 저렴한 제조 비용 (보다 높은 전환율 및 보다 낮은 부산물 형성)으로 인해, 에틸렌에테르 고함량 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 사용하는 것은 상당한 경제적 이득이 있다. 공연장제의 사용을 최소화하거나 또는 회피하고 특히 에틸렌디아민을 주로 사용하여 중합체는 연장하는 발견은 종래 기술보다 향상된 신장도, 수축력, 및 보다 낮은 로드 파워를 제공하고, 보다 저렴한 출발 물질의 사용으로 향상된 스판텍스 특성을 달성할 수 있게 한다.
- <39> 추가로, 공연장제를 최소한 함유하거나 함유하지 않은 에틸렌에테르 고함량 스판텍스의 열 경화성 (settability)은 공연장제 함유 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜 기재 (표준) 스판텍스에 상응한다. 스판텍스 조성물에 공연장제를 첨가하는 것은 열 영구변화 성능을 향상시키는 것으로 공지되어 있지만, 또한 신장도를 낮춘다고 알려져 있다. 예를 들어, 비교 실시예 "a" 스판텍스 (에틸렌에테르 함량 27%)의 열 영구변화율은 공연장제를 갖는 표준 스판텍스인, 비교 실시예 "b"보다 낮다. 그러나, 비교 실시예 "a"의 신장률은 비교 실시예 "b"보다 크다. 놀랍게도, 실시예 1의 스판텍스는 비교 실시예 "a" 또는 "b"보다 높은 열 영구변화율 및 "a" 또는 "b"보다 높은 신장률을 갖는다. 따라서, 본 발명의 스판텍스 조성물은 공연장제 사용의 성능 및 비용 문제를 일으키지 않고 우수한 신장도 특성을 유지하면서 우수한 열-경화 성능을 나타낸다.
- <40> 본 발명의 실시는 하기 실시예에 의해서 예시되고, 본 발명의 범위를 제한하려고 의도되지 않았다. 실시예 1 내지 11 및 비교 실시예 "a", "b", "c", "d" 및 "e"의 물리적 특성 데이터는 표 1 내지 12에 나타내었다.
- <41> 본원에서 사용된 용어 "DMAC"는 달리 나타내지 않는 한 디메틸아세트아미드 용매를 의미하고, 용어 "%NCO"는 캡핑된 글리콜에서 이소시아네이트 말단기의 중량%를 의미하고, 용어 "MPMD"는 2-메틸-1,5-펜탄디아민을 의미하고, 용어 "EDA"는 1,2-에틸렌디아민을 의미하고, 용어 "PTMEG"는 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜을 의미한다.
- <42> 본원에서 사용된 용어 "캡핑비"는 글리콜 1.0 몰을 기준으로 디이소시아네이트 대 글리콜의 몰비로서 정의된다. 따라서, 캡핑비는 전형적으로 글리콜 1몰 당 디이소시아네이트의 몰수로서 기록된다. 본 발명의 폴리우레탄우레아의 경우, 디이소시아네이트 대 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 바람직한 몰비는 약 1.2 내지 약 2.3이다. 본 발명의 폴리우레탄의 경우, 디이소시아네이트 대 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 바람직한 몰비는 약 2.3 내지 약 17, 바람직하게는 약 2.9 내지 약 5.6이다.
- <43> 재료
- <44> THF 및 PTMEG (테라탄(TERATHANE, 등록상표) 1800)는 미국 델라웨어주 월밍톤 소재 인비스타 에스. 에이. 알. 엘.(Invista S. a. r. l)에서 시판된다. 나피온(NAFION, 등록상표) 퍼플루오르화 술폰산 수지는 미국 델라웨어주 월밍톤 소재 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴파니(E.I. DuPont de Nemours and Company)에서 시판된다.
- <45> 분석 방법
- <46> 강도(tenacity)는 제6 신장 주기에서 파단 응력, 또는 다시 말하자면 최대 신장도에서 섬유 내파열성이다. 로드 파워는 제1 신장 주기에서 특정 신장도에서의 응력, 또는 다시 말하자면 보다 높은 신장도로 신장되는 것에 대한 섬유의 내성이다. 언로드 파워는 제5 수축 주기에서 특정 신장도에서의 응력, 또는 다시 말하자면 300% 신장도로 5회 순환한 후 소정의 신장도에서 섬유의 수축력이다.
- <47> 퍼센트 이소시아네이트 - 캡핑된 글리콜 블렌드의 퍼센트 이소시아네이트 (%NCO)를, 문헌 [S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group", 3rd Edition, Wiley & Sons, New York, pages 559-561 (1963)]의 방법에 따라 전위차적정을 사용하여 결정하였다.
- <48> 에틸렌에테르 함량 - 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜에서 에틸렌에테르 함량 수준을 ¹H NMR 측정으로부터 결정하였다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 샘플을 CDC1₃와 같은 적합한 NMR 용매 중에 용해시키고, ¹H NMR 스펙트럼을 얻었다. 3.7 내지 3.2 ppm에서 합한 -OCH₂ 피크의 적분값을 1.8 내지 1.35 ppm에서 합한 -C-CH₂CH₂-C- 피크의 적분값과 비교하였다. -OCH₂- 피크는 EO-기재 연결 (-O-CH₂CH₂-O-) 및 THF 기재 연결 (-O-CH₂CH₂CH₂CH₂-O-)로부터 기인한 반면, -C-CH₂CH₂-C- 연결은 오직 THF에서만 기인한다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜에서 에틸렌에테르 연결의 몰비를 알아내기 위해, -C-CH₂CH₂-C- 피크의 적분값을 합

한 $-OCH_2-$ 피크의 적분값으로부터 감하고, 이어서 결과를 $-OCH_2-$ 피크의 적분값으로 나누었다.

- <49> 수평균 분자량 - 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜의 수평균 분자량을 히드록실기 방법에 의해 결정하였다.
- <50> 열-영구변화율 - 열-영구변화율을 측정하기 위해서, 얇은 샘플을 10-cm 프레임 상에 탑재하고 1.5배 신장시켰다. 프레임 (샘플과 함께)을 190°C에서 120초 동안 예열시킨 오븐에 수평으로 배치하였다. 샘플을 이완시키고 프레임 입을 실온으로 냉각시켰다. 이어서, 샘플 (여전히 프레임 상에 있고 이완됨)을 끓는 탈염수에 30분 동안 침지시켰다. 프레임 및 샘플을 조에서 제거하고 건조하였다. 얇은 샘플의 길이를 측정하고 열 영구변화율 (HSE (%))을 하기 식에 따라 계산하였다:
- <51> $\%HSE = (\text{열 영구변화 길이} - \text{초기 길이}) / (\text{신장된 길이} - \text{초기 길이}) \times 100$
- <52> 스판텍스 및 면 또는 울 함유 직물과 함께 사용하기 위해서 175°C에서 약 85% 이상의 스판텍스 열-영구변화율이 필요가 있다. 나일론과 같은 경질 섬유와 함께 사용하기 위해서 190°C에서 유사한 열-영구변화율이 달성될 수 있다.
- <53> 강도(strength) 및 탄성 특성 - 스판텍스의 강도 및 탄성 특성을 ASTM D 2731-72의 일반 방법에 따라 측정하였다. 인스트론 (Instron) 인장 시험기를 사용하여 인장 특성을 결정하였다. 3개의 필라멘트, 2-인치 (5-cm) 게이지 길이 및 0 내지 300% 신장 주기를, 조절된 환경 내 대략 70°F 및 65% 상대 습도 (+/- 2%)에서 24시간 시효시킨 후 권취로부터 "그대로(as-is)", 즉 스코링 (scouring) 또는 다른 처리 없이 각각의 측정에 사용하였다. 샘플을 50 cm/분의 일정한 신장 속도로 5회 순환시킨 다음, 5회 신장 후 30초 동안 300% 신장도로 유지하였다. 제5 신장 직후, 300% 신장도에서 응력을 "G1"으로 기록하였다. 섬유가 300% 신장률에서 30초 동안 유지된 후, 생성된 응력을 "G2"로 기록하였다. 응력 이완은 하기 식을 사용하여 결정하였다.
- <54> $\text{응력 이완} (\%) = 100 \times (G1 - G2) / G1$
- <55> 응력 이완은 또한 응력 감쇄로 불리운다 (표 5에서 Dec%로 약칭됨).
- <56> 초기 신장 동안 스판텍스상의 응력인 로드 파워를 제1 주기 100%, 200% 또는 300% 신장도에서 측정하였으며, 표에 g/데니어로 기록하고 "LP"로 지정하였고, 예를 들어 LP200은 200% 신장도에서의 로드 파워를 나타낸다. 또한, 제5 언로드 주기 100% 또는 200%의 신장도에서의 응력인 언로드 파워를 g/데니어로 기록하고 "UP"로 지정하였다. 파단신장률 ("E10") 및 강도 ("ten")를, 미끄럼 방지용으로 고무 테이프가 부착된 개질 인스트론 그림을 사용하여 제6 신장 주기에서 측정하였다.
- <57> 영구변형률 - 달리 나타내지 않는 한, 영구변형률을 5회의 0 내지 300% 신장/이완 주기를 거친 샘플에 대해 측정하였다. 영구변형률 ("% SET")을 하기와 같이 계산하였다:
- <58> $\% SET = 100(Lf - Lo) / Lo$
- <59> 식 중, Lo 및 Lf는 각각 5회의 신장/이완 주기 전 및 후, 장력 없이 직선으로 유지될 때의 필라멘트 (얇은)의 길이이다.
- <60> 환편성물 (CK) 드래프트 - 편성에서, 스판텍스는 공급 패키지로부터 캐리어 플레이트로, 이어서 스티치 사용 속도와 스판텍스 공급 패키지로부터의 공급 속도 차이로 인한 편성물 스티치로 전달되는 경우 신장 (드래프트)된다. 경질 얇은 공급 속도 (m/분) 대 스판텍스 공급 속도의 비는 통상적으로 2.5 내지 4배 (2.5x 내지 4x) 초과이며, 기계 드래프트 "MD"로서 알려져 있다. 이는 150% 내지 300% 또는 그 이상의 스판텍스 신장도에 상응한다. 본원에서 사용된 용어 "경질 얇은"은 비교적 비탄성인 얇은, 예를 들어 폴리에스테르, 면, 나일론, 레이온, 아세테이트 또는 울을 지칭한다.
- <61> 스판텍스 얇은 총 드래프트는 기계 드래프트 (MD)와 패키지 드래프트 (PD) (PD는 스판텍스 얇은 공급 패키지 상에서 미리 신장된 양)의 곱이다. 소정의 데니어 (또는 데시텍스)의 경우, 직물에서 스판텍스 함량은 총 드래프트에 반비례하며, 총 드래프트가 높을수록 스판텍스 함량은 낮아진다. PR은 "퍼센트 패키지 이완(Percent Package Relaxation)"이라고 지칭되는 측정된 특성이며, $100 * (\text{패키지 상에서 얇은 길이} - \text{이완된 얇은 길이}) / (\text{패키지 상에서 얇은 길이})$ 로서 정의된다. PR은 전형적으로 환편성 탄성 단일 저지 직물에서 사용된 스판텍스의 경우 5 내지 15로 측정된다. 측정된 PR을 사용하여, 패키지 드래프트 (PD)는 $1 / (1 - PR / 100)$ 으로 정의된다. 따라서, 총 드래프트 (TD)는 또한 $MD / (1 - PR / 100)$ 으로서 계산될 수 있다. 4x 기계 드래프트 및 5% PR을 갖는 얇은 총 드래프트가 4.21x인 반면, 4x 기계 드래프트 및 15% PR을 갖는 얇은 총 드래프트가 4.71x이다.

- <62> 경제적 이유로, 환편성자는 종종 적절한 직물 특성 및 균일성에 부합하는 최소한의 스판텍스 함량을 사용하고자 할 것이다. 상기에서 설명하였듯이, 스판텍스 드래프트를 증가시키는 것은 함량을 감소시키는 방법이다. 드래프트를 제한하는 주요 인자는 파단신장률이며, 따라서 높은 파단신장률을 갖는 안이 가장 중요한 인자이다. 다른 인자, 예를 들어 파단강도, 마찰, 양 점착성, 테니어 균일성 및 양의 결합은 실제 달성가능한 드래프트를 감소시킬 수 있다. 편성자는 (파단신장률로 측정된) 최종 드래프트로부터 드래프트를 감소시켜 이들 제한 인자에 대한 안전 한계를 제공할 것이다. 그들은 전형적으로 편성 파열이 수용불가능한 수준, 예를 들어 편성기의 1,000 회전 당 5 파열에 도달할 때까지 드래프트를 증가시키고, 이어서 수용가능한 성능을 회복할 때까지 후퇴시켜 상기 "유지가능한 드래프트"를 결정한다.
- <63> 또한, 편성 바늘에서 장력이 드래프트에 대한 제한 인자일 수 있다. 스판텍스 안에서 공급 장력은 스판텍스 안의 총 드래프트에 직접적으로 관련된다. 또한, 이는 스판텍스 안의 고유 모듈러스 (로드 파워)의 함수이다. 높은 드래프트의 편성에서 수용가능할 정도로 낮은 장력을 유지하기 위해, 스판텍스는 낮은 모듈러스 (로드 파워)를 갖는 것이 유리하다.
- <64> 따라서, 높은 드래프트성을 위한 이상적인 안은 높은 파단신장률, 낮은 모듈러스 (로드 파워), 적절하게 높은 강도, 낮은 마찰 및 점착성, 균일한 테니어, 및 낮은 수준의 결합을 갖는다.
- <65> 응력-변형 특성 때문에, 스판텍스 안은 스판텍스에 적용된 장력이 증가할수록 보다 많이 드래프트 (연신)되며; 역으로 스판텍스가 보다 많이 드래프트될수록 안에서의 장력이 증가한다. 환편성기에서 전형적인 스판텍스 안 경로는 하기와 같다. 스판텍스 안은 공급 패키지로부터 단속적 말단 검출기 위 또는 그를 통해, 하나 이상의 방향 전환 롤 위, 이어서 캐리어 플레이트로 계량투입되며, 캐리어 플레이트는 스판텍스를 편성 바늘 및 스티치로 인도한다. 공급 패키지로부터 각각의 장치 또는 롤러 위를 통과하는 경우, 스판텍스에 접촉하는 각각의 장치 또는 롤러에 의해 부여된 마찰력으로 인해 스판텍스 안에 장력이 발생한다. 따라서, 스티치에서 스판텍스의 총 드래프트는 스판텍스 경로 전체에 걸친 장력의 총합과 관련된다.
- <66> 스판텍스에서의 잔류 DMAc - 스판텍스 샘플에 잔존하는 퍼센트 DMAc를 듀라테크(Duratech) DMAc 분석기를 사용하여 결정하였다. 공지된 양의 퍼클렌을 사용하여 공지된 중량의 스판텍스로부터 DMAc를 추출하였다. 이어서, 퍼클렌 중 DMAc의 양을, DMA의 UV 흡수를 측정하고 그 값을 표준화 곡선과 비교하여 정량하였다.
- <67> 고온-습윤 크리프 - 고온-습윤 크리프 (HWC)는, 안의 원래 길이 (Lo)를 측정하고, 안을 원래 길이의 1.5배로 신장시키고 (1.5 Lo), 안을 97 내지 100°C의 온도로 유지된 수조에서 30분 동안 신장된 상태로 침지하고, 안을 조로부터 제거하고, 장력을 해제하고, 샘플을 최종 길이 (Lf) 측정 전 최소 60분 동안 실온에서 이완시켜 결정된다. 퍼센트 고온-습윤 크리프는 하기 수학식으로부터 계산된다:
- <68> $\% \text{HWC} = 100 \times [(Lf - Lo) / Lo]$
- <69> 낮은 % HWC를 갖는 섬유는 염색과 같은 고온-습윤 마감 작업에서 우수한 성능을 제공한다.
- <70> 고유 점도 (IV) - 폴리우레탄 및 폴리우레탄우레아의 고유 점도는 ASTM D2515에 따라 표준 캐논-펜스케 비스코미터 튜브 (Cannon-Fenske viscometer tube)에서 25°C에서 DMAc 중 중합체의 희석 용액의 점도를 DMAc 자체의 점도와 비교하여 ("상대 점도" 방법) 측정하였고, dl/g로 기록하였다.
- <71> 견뢰도 (washfastness) - 견뢰도 측정을 위해서, 염색된 100% 스판텍스 직물 조각에 대해 저온-내지-온화한 온도에서 5개의 전형적인 가정 또는 상업 세탁을 모의시험하도록 의도된 표준 세탁 얼룩 시험 (American Association of Textile Chemists and Colorists Test Method 61-1996, "Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated"; 2A version)을 하였다. 시험은 아세테이트, 면, 나일론 6,6, 폴리에스테르, 아크릴 및 울 직물의 밴드를 함유하는 다중섬유 시험 직물의 존재하에 실행하였고, 얼룩 정도는 육안으로 등급을 매겼다. 등급에서, 1 및 2는 불량, 3은 보통, 4는 우수, 5는 매우 우수이다. 상기 척도에서, 값 1은 가장 얼룩지고, 값 5는 얼룩이 없는 것을 나타낸다. 색 음영 변화 결과를 또한 동일한 척도를 사용하여 결정하였고; 5는 변화가 없고, 1은 가장 큰 변화를 의미한다.
- <72> 또한, 스판텍스 직물 상의 색 유지도는 옵티뷰 퀄리티 컨트롤 (Optiview Quality Control) 버전 4.0.3 소프트웨어를 사용하는 컬러-아이 (Color-Eye) 7000 그레타그맥베트 (GretagMacbeth, 상표명) 색상계 분광 분석기를 사용하여 정량적으로 측정하였다. 결과를 CIELAB 단위로 기록하였다. 1차 광원은 D₆₅이었다. 색 음영 변화 결과는 세탁 전 직물 실시예의 색을 4번의 세탁 후 동일한 직물 실시예의 색과 비교함으로써 결정하였다.

실시예

<73> 57 내지 72℃에서 유지되는 연속 교반 탱크 반응기에서 THF, 에틸렌 옥시드 및 물의 용액을 나피온 (등록상표) 수지 촉매와 접촉시키고 이어서 미반응 THF 및 에틸렌 옥시드를 증류배출시키고, 여과하여 존재하는 임의의 촉매 미립자를 제거하고, 이어서 시클릭 에테르 부산물을 증류배출하여 각각 29 및 49 몰% 에틸렌에테르 함량 및 2049 및 2045 달톤 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜 샘플을 제조하였다. 38 몰% 에틸렌에테르 단위 및 2535 수평균 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 동일한 방식으로 제조하였다. 37 몰% 에틸렌에테르 단위를 갖고 1900의 수-평균 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 산요 케미칼 인더스트리즈사 (Sanyo Chemical Industries)로부터 구매하였다.

<74> 각 실시예에서, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠과 접촉시켜 캡핑된 (이소시아네이트-종결된)글리콜을 형성하고, DMAc에 용해하고, 에틸렌 디아민으로 쇠-연장하고, 디에틸아민으로 쇠-종결하여 폴리우레탄우레아 방사 용액을 형성하였다. DMAc의 사용량은 최종 방사 용액이 총 용액 중량을 기준으로 34 내지 38 중량% 폴리우레탄우레아를 갖도록 하는 양이다. 산화방지제, 안료 및 실리콘 방사 조제를 조성물의 모두에 첨가하였다. 방사 용액을 건조 질소가 제공된 컬럼으로 건식-방사하고, 필라멘트를 합체하고, 고맷 (godet) 롤 주위를 통과시키고 840 내지 880 m/분으로 권취하였다. 필라멘트는 우수한 방사성을 제공하였다. 모든 실시예의 얇은 달리 특정되지 않는 한, 광택이 "밝았다". "밝은" 광택은 얇은 중량을 기준으로 약 4 중량%의 내염소성 안료 첨가제를 포함시킴으로써 얻어졌다. 모든 실시예의 얇은 40 데니어 (44 dtex)이었고, 달리 특정되지 않는 한 4개의 필라멘트를 함유하였다. 모든 스판텍스 섬유 샘플은 대략 동일한 잔류 용매 수준으로 모든 얇은 건조시키는 조건 하에서 방사되었다.

<75> 실시예 1 (에틸렌에테르-고함량 스판텍스)

<76> 49 몰% 에틸렌에테르 단위 및 2045 수평균 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 촉매로서 100 ppm의 미네랄산을 사용하여 90℃에서 120분 동안 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠으로 캡핑하여 2.2% NCO 예비중합체를 제공하였다. 디이소시아네이트 대 글리콜의 몰비 (캡핑비)는 1.64이었다. 이어서 상기 캡핑된 글리콜을 DMAc 용매로 희석하고 EDA로 쇠 연장하고, 디에틸아민으로 쇠 종결하여 스판텍스 중합체 용액을 제공하였다. DMAc 사용량은 최종 방사 용액이 총 용액 중량을 기준으로 38 중량% 폴리우레탄우레아를 갖도록 하는 양이다. 방사 용액을 440℃ 건조 질소가 제공된 컬럼으로 건식-방사하고, 합체하고 고맷 롤 주위를 통과시키고 869 m/분으로 권취하였다. 필라멘트는 우수한 방사성을 제공하였다. 섬유 특성은 표 1에 나타내었다.

<77> 비교 실시예 "a" (중간 EO-함량의 스판텍스)

<78> 27 몰% 에틸렌에테르 단위 및 2049 수 평균 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 90℃에서 120분 동안 촉매로서 100 ppm의 균질 미네랄산을 사용하여 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠으로 캡핑하여 2.2% NCO 예비중합체를 얻었다. 디이소시아네이트 대 글리콜의 몰비는 1.64이었다. 이어서, 상기 캡핑된 글리콜을 DMAc 용매로 희석하고, EDA로 쇠 연장하고, 디에틸아민으로 쇠 종결하여 스판텍스 중합체 용액을 제공하였다. DMAc 사용량은 최종 방사 용액이 총 용액 중량을 기준으로 36 중량% 폴리우레탄우레아를 갖도록 하는 양이다. 방사 용액을 440℃ 건조 질소가 제공된 컬럼으로 건식 방사하고, 합체하고 고맷 롤 주위를 통과시키고 869 m/분으로 권취하였다. 필라멘트는 우수한 방사성을 제공하였다. 섬유 특성은 표 1에 나타내었다.

<79> 비교 실시예 "b" (공연장제를 갖는 표준 스판텍스)

<80> 1800 달톤 평균 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜을 90℃에서 90분 동안 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠으로 캡핑하여 2.6% NCO 예비중합체를 제공하였다. 디이소시아네이트 대 글리콜 몰비는 1.69이었다. 이어서, 상기 캡핑된 글리콜을 DMAc 용매로 희석하고, 90/10의 EDA 및 MPMD의 혼합물로 쇠 연장하고, 디에틸아민으로 쇠 종결하여 조성에서 상용 스판텍스와 유사한 스판텍스 생성물을 제공하였다. DMAc 사용량은 최종 방사 용액이 총 용액 중량을 기준으로 34.8 중량% 폴리우레탄우레아를 함유하도록 하는 양이다. 방사 용액을 438℃ 건조 질소가 제공된 컬럼으로 건식-방사하고, 합체하고, 고맷 롤 주위를 통과시키고 844 m/분의 속도로 권취하였다. 필라멘트는 우수한 방사성을 제공하였다. 섬유 특성을 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	연장제	글리콜 중 % 에틸렌에테르	글리콜 MW	%NCO	방사 속도 (m/분)	강도 (tenacity) (g/den)	elo (%)	응력 이완	MD (%)	PR (%)	총 드래프트 (TD)	열 경화 효율
1	100% EDA	49	2045	2.2	869	0.74	589	17.9	4.5	15.2	5.31	84.9
비교 실시예 "a"	100% EDA	27	2049	2.2	869	0.79	549	20.4	4.1	18.91	5.06	80.6
비교 실시예 "b"	90/10 EDA/MPMD	0	1800	2.6	844	1.09	480	28.2	3.9	11.4	4.40	83.1

<81>

<82> 표 1의 데이터를 조사하여 보면, 에틸렌에테르 함량이 27%에서 49%로 증가함에 따라, 본 발명의 스판텍스는 바람직한 높은 신장도, 보다 낮은 응력 이완, 총 드래프트값으로 반영된 더 높은 환편성물 드래프트성 및 보다 높은 열 영구변형률을 가짐을 알 수 있다. 실시예 1 스판텍스의 열 영구변형률은 보다 낮은 에틸렌에테르 함량을 갖는 비교 실시예 "a" 스판텍스의 것을 초과하고, 공연장제를 함유하는 시판 중인 스판텍스인 비교 실시예 "b"의 것을 초과한다. 또한, 상기 데이터는 코폴리에테르에서 에틸렌에테르 잔기의 몰%가 27에서 49 몰%로 증가하는 경우 파단신장도가 증가하는 경향을 나타낸다.

<83> 비교 실시예 "c" (공연장제를 갖는 높은 에틸렌에테르-함량 (하한)의 스판텍스)

<84> 비교 실시예 "c"는 37 몰% 에틸렌 옥시드 단위 및 1900 수평균 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 사용하여 비교 실시예 "a"의 방법에 따라 제조되었다. 상기 스판텍스는 높은 에틸렌에테르 함량의 스판텍스의 하한에 가깝다. 디이소시아네이트 대 글리콜의 몰비는 1.62이었다. 글리콜은 90/10의 EDA 및 MPMD의 혼합물로 채 연장되었다. 중합체 용액은 34% 고형분이었고, 410°C 건조 질소가 제공된 컬럼으로 건식-방사되었다. "밝은" 안료는 방사 용액에 첨가되지 않았다.

<85> 실시예 2 (공연장제가 없는 높은 에틸렌에테르-함량 (하한)의 스판텍스)

<86> 실시예 2는 실시예 1의 방법에 의해 37 몰% 에틸렌에테르 단위 및 1900 수평균 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 사용하여 제조되었다. 디이소시아네이트 대 글리콜의 몰비는 1.60이었다. 상기 스판텍스는 높은 에틸렌에테르 함량의 스판텍스의 하한에 가깝다. 방사 용액은 36% 고형분이었고, 430°C 건조 질소가 제공된 컬럼으로 건식-방사되었다. "밝은" 안료는 방사 용액에 첨가되지 않았다.

표 2

실시예	에틸렌에테르	연장제	글리콜 MW	%NCO	방사 속도 (m/분)	강도 (g/den)	elo (%)	MD (%)	PR (%)	총 드래프트 (TD)
비교 실시예 "c"	37	90/10 EDA/MPMD D	1900	2.6	869	0.56	592	3.4	7.76	3.69
2	37	100% EDA	1900	2.2	844	0.5	622	4	9.64	4.43

<87>

<88> 표 2의 데이터를 조사해보면, 실시예 2 스판텍스로 달성가능한 총 환편성물 드래프트성은 동일한 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 기재 비교 실시예 "c"의 것을 상당히 초과하는 것을 보여준다. 명백하게, 실시예 2는 공연장제를 함유하지 않는다.

<89> 비교 실시예 "d" (중간 에틸렌에테르-함량의 스판텍스)

<90> 비교 실시예 "d"는 비교 실시예 "a"의 방법에 따라 제조된 27 몰% 에틸렌에테르 단위 및 2049 수 평균 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜이다. 디이소시아네이트 대 글리콜의 몰비는 1.64이었다. 중합체 용액은 36.5% 고형분이었고, 440°C 건조 질소가 제공된 컬럼으로 3-필라멘트 안료로서 건식 방사되었다.

표 3

실시에	글리콜 중 % 에틸렌에테르		연장제	글리콜 MW	%NCO	방사 속도 (m/분)	필라멘트	강도 (g/den)	elo (%)	MD (%)	PR (%)	총 드래프트 (TD)
비교 실시에 "d"	27	100% EDA	2049	2.2	844	3	0.61	649	4.1	14.72	4.81	
비교 실시에 "a"	27	100% EDA	2049	2.2	869	4	0.79	549	4.14	18.91	5.11	
1	49	100% EDA	2045	2.2	869	4	0.74	589	4.5	15.2	5.31	

<91>

<92>

표 3의 데이터를 조사해보면, 에틸렌에테르 함량이 27%에서 49%로 증가함에 따라, 본 발명의 스판텍스는 비교 실시예 "a" 또는 "d"에 비해 바람직한 보다 높은 총 환편성물 드래프트성을 가짐을 알 수 있다. 동일한 조성을 갖는, 비교 실시예 "a" 및 "d"는 필라멘트 수 및 방사 속도가 최종 안 특성에 영향을 미치고, 심지어 실시예 1 보다 높은 신장도 또는 높은 강도를 제공하지만, 그럼에도 불구하고 열등한 총 환편성물 드래프트성을 가짐을 보여준다. 또한, 상기 데이터는 코폴리에테르에서 에틸렌 에테르 잔기의 몰%가 27에서 49 몰%로 증가하는 경우 파단신장도가 증가하는 경향이 있음을 보여준다.

<93>

또다른 시험에서, 실시예 1, 비교 실시예 "a" 및 비교 실시예 "b"의 필라멘트 샘플을 50 cm/분의 속도로 200% 신장도로 신장하고 이완시켰다. 신장-및-이완 주기는 5회 수행되었다. 언로드 파워(응력)는 제5 이완 주기에서 2개의 점 (30% 및 60% 신장도, 각각 "UP₃₀" 및 "UP₆₀"로 표기됨)에서 측정되었고, 테니어 당 그래프로 기록되었다. 파단신장률은 제6 신장에서 측정되었다. 영구변형률은 또한 5번의 0-200% 신장/이완 순환시킨 샘플에 대해 22°C로 측정되었다. 영구변형률 ("%S")은 백분율로서 계산되었다:

<94>

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

<95>

식 중, L_b 및 L_a는 각각, 장력 없이 직선으로 유지될 경우, 5번의 신장/이완 주기 전 및 후 필라멘트 (안) 길이이다. 3개의 샘플을 시험하고, 평균을 결과로부터 계산하였다. 섬유 물리적 특성을 표 4에 기록하였다.

표 4

0-200% 순환 데이터

실시에	글리콜 중 % 에틸렌에테르		글리콜 MW	%NCO	UP90 (g/den)	UP60 (g/den)	UP30 (g/den)	ELO %	SET %	LP200 (g/den)
	연장제									
비교에 a	27	100% EDA	2049	2.2	0.0241	0.0178	0.0091	569	9.44	0.1045
1	49	100% EDA	2045	2.2	0.0247	0.0182	0.0090	576	9.63	0.1027
비교에 b	0	90/10 EDA/MPMD	1800	2.6	0.0242	0.0189	0.0090	448	10.13	0.1476

<96>

<97>

표 4의 데이터를 조사해보면, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 중 37 몰% 초과 에틸렌에테르 함량 초과에서 저 신장률에서의 언로드 파워는 보다 낮은 몰 함량의 에틸렌에테르의 것 미만으로 감소되기도 않고 비교 실시예 "b"의 상용 스판텍스에 비해 받아들일 수 없을 정도로 낮지도 않음을 나타낸다. 100% EDA가 연장제계로서 사용되는 경우, 파단신장도는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜에서 37 몰% 초과 함량의 에틸렌에테르일 경우보다 낮지 않다. 또한, 상기 데이터는 코폴리에테르에서 에틸렌 에테르 잔기의 몰%가 27 몰%에서 49 몰%로 증가되는 경우 파단신장도가 증가되는 경향이 있음을 나타낸다. 추가로, 200% 신장률에서 로드 파워는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜중 보다 높은 몰% 함량의 에틸렌에테르로 바람직하게 감소된다.

<98>

실시예 3, 4, 및 5; 비교 실시예 "e"

<99>

실시예 3, 4, 및 5 및 비교 실시예 "e"는 표 5에 나타난 조성을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 사용하여 실시예 1의 방법에 의해 제조되었다. 방사 용액은 대략 31% 고형분이고, 415°C 건조 질소가 제공된 컬럼으로 872 m/분의 구동 롤 속도로 건식-방사되었다. "밝은" 안료는 방사 용액에 첨가되지

않았다.

표 5

실시에	글리콜 중 % 에틸렌에테르			연 장 제	LP200 (g/den)	UP200 (g/den)	UP100 (g/den)	Dec %	TEN (g/den)	ELO %	SET %
	MW	캐핑비									
3	51	2500	1.83	100% EDA	0.1309	0.0317	0.0179	23.45	0.979	581	21.2
4	51	2500	1.83	100% EDA	0.1328	0.0326	0.0186	23.24	0.951	551	21.5
5	40	2000	1.69	100% EDA	0.1399	0.0310	0.0169	24.41	0.967	531	23.0
비교 실시에 e	27	2045	1.71	100% EDA	0.1727	0.0348	0.0195	25.54	0.988	502	24.1

<100>

<101>

표 5의 데이터를 조사해보면, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 중 27 몰% 초과 함량의 에틸렌에테르를 갖는 스판텍스가 바람직하게는 보다 낮은 로드 파워, 보다 낮은 응력 감쇄, 및 보다 높은 신장도를 가짐을 알 수 있다. 보다 높은 분자량의 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜로부터 제조된 스판텍스가 바람직하게 보다 낮은 영구변형률을 갖는다. 또한, 상기 데이터는 코폴리에테르에서 에틸렌 에테르 잔기의 몰%가 27에서 49 몰%로 증가되는 경우 파단신장도가 증가하는 경향이 있음을 나타낸다.

<102>

실시에 6

<103>

38 몰% 에틸렌에테르 단위 및 2535 수 평균 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜이 90°C에서 120분 동안 촉매로서 100 ppm의 미네랄산을 사용하여 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트페닐)메틸]벤젠으로 캐핑되었다. 디이소시아네이트 대 글리콜의 몰비는 1.70이었다. 상기 캐핑된 글리콜은 DMAc 용매로 희석되고, EDA로 쇠 연장되고, 디에틸아민으로 쇠 중결되어 스판텍스 중합체 용액을 제공한다. DMAc 사용량은 최종 방사 용액이 총 용액 중량을 기준으로 38 중량% 폴리우레탄우레아를 갖도록 하는 양이다. 방사 용액이 440°C 건조 질소가 제공된 컬럼으로 건식 방사되고, 합체되고 고깃 롤 주위를 통과하여 869 m/분으로 권취되었다. 필라멘트는 우수한 방사성을 제공하였다. "밝은" 안료는 방사 용액에 첨가되지 않았다. 스판텍스는 0.71 g/den의 강도 및 617%의 신장도를 가졌다.

<104>

비교 실시에 "f"

<105>

비교 실시에 "f"는 1800 달톤 평균 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜을 사용하여 비교 실시에 "b"의 방법으로 제조되었다. 최종 방사 용액은 35% 고형분을 함유하였다. 40 데니어, 3 필라멘트 스판텍스 안이 분당 844 미터로 중합체 용액으로부터 방사되었다. 스판텍스는 1.11 g/den의 강도 및 470%의 신장도를 가졌다.

<106>

견뢰도 시험을 위해, 직물 샘플은 로우슨 편성 장치 (Lawson Knitting Unit, 로우슨-헴필 컴파니사 (Lawson-Hemphill Company)), 모델 "FAK"에서 환편성물 튜빙의 형태로 제조되었다. 40 데니어 스판텍스의 일 공급이 편성되어 100% 스판텍스 직물을 형성하였다. 로우슨 튜빙 샘플은 통상적인 절차에 따라 1종의 산 염료 (닐안트렌 블루 GLF) 및 2종의 분산 염료 (인트라실 레드 FTS 및 테라실 블루 GLF)로 염색되었다.

<107>

스판텍스 직물에 대한 견뢰도 결과는 표 6, 7 및 8에 제공된다. 스판텍스 직물에 대한 색 음영 변화의 결과는 표 9에 제공된다. 스판텍스 직물에 대한 색가는 표 10에 제공된다.

표 6

1.5% 니안트렌 블루 GLF로 염색된 스판덱스의 견뢰도 등급

실시에	세탁 횟수	아세테이트	면	나일론 6,6	다크론® 폴리에스테르	오르론® 아크릴	울
6	1	4	3.5	1	4.5	4.5	1
1	1	3	3.5	1	4	5	1.5
비교 실시예 "A"	1	3.5	4.5	1.5	5	5	2
6	2	4	3.5	1.5	5	5	1
1	2	3	3.5	1.5	4.5	5	1.5
비교 실시예 "A"	2	3.5	4.5	2	5	5	2.5
6	3	4.5	4	1.5	5	5	2
1	3	3.5	4	1.5	5	5	2
비교 실시예 "A"	3	4	4.5	2	5	5	2.5
6	4	5	4.5	2	5	5	2.5
1	4	4	4.5	1.5	5	5	2.5
비교 실시예 "A"	4	4	4.5	2	5	5	2.5

<108>

표 7

1% 인트라실 레드 FTS로 염색된 스판덱스의 견뢰도 등급

실시에	세탁 횟수	아세테이트	면	나일론 6,6	다크론® 폴리에스테르	오르론® 아크릴	울
6	1	2	3.5	2	3.5	4.5	2
1	1	2.5	4.5	2.5	4	5	2.5
비교 실시예 "A"	1	2.5	4	2.5	4	5	3
6	2	2	3.5	2	3.5	4.5	2
1	2	2.5	4.5	2.5	4	5	2.5
비교 실시예 "A"	2	2.5	4.5	2.5	4	5	3
6	3	2	4	2	3.5	4.5	2
1	3	2.5	4.5	2.5	4	5	2.5
비교 실시예 "A"	3	2.5	4.5	2.5	4	5	3
6	4	2.5	4.5	2.5	4.5	5	3
1	4	2	4	2	3.5	5	2
비교 실시예 "A"	4	2.5	4.5	2.5	4	5	3

<109>

표 8

1% 테라실 블루 GLF로 염색된 스판덱스의 견뢰도 등급

실시예	세탁 횟수	아세테이트	면	나일론 6,6	다크론® 폴리에스테르	오르론® 아크릴	울
6	1	4	4.5	1	4.5	5	1.5
1	1	4	3	1.5	5	5	2.5
비교 실시예 "F"	1	4.5	4.5	2	5	5	3
6	2	4	5	1	5	5	2
1	2	4	5	2	5	5	2.5
비교 실시예 "F"	2	4.5	4.5	2	5	5	3
6	3	4	5	1.5	5	5	2
1	3	4.5	5	2	5	5	2.5
비교 실시예 "F"	3	4	5	3	5	5	3
6	4	4.5	5	2	5	5	2.5
1	4	4.5	5	2.5	5	5	2.5
비교 실시예 "F"	4	4	5	3	5	5	3

<110>

표 9

4회 세탁 후 염색된 스판덱스의 음영 변화

실시예	염료	음영 변화
6	닐안 트랜 블루 GLF	2
1	닐안 트랜 블루 GLF	3
비교 실시예 "F"	닐안 트랜 블루 GLF	1
6	인트라실 레드 FTS	3
1	인트라실 레드 FTS	4
비교 실시예 "F"	인트라실 레드 FTS	3.0-4
6	테라실 블루 GLF	3
1	테라실 블루 GLF	2.0-3
비교 실시예 "F"	테라실 블루 GLF	2

<111>

표 10

색차계 방법에 의한 스판텍스 직물의 색가

실시에	세탁 횟수 #	염료	L	A	B	DE	취대시 K/S	색가	정보기
비교 실시예 "f"	0	닐아트렌 블루 GLF	36.25	-2.29	-32.56		10.76		
비교 실시예 "f"	4	닐아트렌 블루 GLF	58.7	-8.48	-14.06	29.74	1.66	15.43	18.91
6	0	닐아트렌 블루 GLF	36.2	-1.6	-32.59		10.48		
6	4	닐아트렌 블루 GLF	48.32	-7.42	-26.54	14.75	4.23	40.42	41.48
1	0	닐아트렌 블루 GLF	39.98	-4.11	-28.62		7.49		
1	4	닐아트렌 블루 GLF	44.74	-6.23	-28.01	5.25	5.5	73.42	72.83
비교 실시예 "f"	0	테라실 블루 GLF	34.9	-8.99	-20.47		10.23		
비교 실시예 "f"	4	테라실 블루 GLF	43.55	-12.68	-17.54	9.85	5.97	57.7	58.03
6	0	테라실 블루 GLF	33.69	-7.08	-22.25		10.95		
6	4	테라실 블루 GLF	37.23	-10.62	-21.4	5.07	9.59	87.18	84.22
1	0	테라실 블루 GLF	37.23	-8.08	-22.53		8.77		
1	4	테라실 블루 GLF	39.1	-11.79	-20.09	4.83	8.64	96.45	94.69
비교 실시예 "f"	0	인트라실 레드 FTS	34.29	45.05	11.99		17.74		
비교 실시예 "f"	4	인트라실 레드 FTS	33.33	39.02	9.94	6.47	15.6	87.93	91.74
6	0	인트라실 레드 FTS	33.54	40.44	11.77		16.05		
6	4	인트라실 레드 FTS	38.02	39.67	8.03	5.89	11.14	69.42	65.19
1	0	인트라실 레드 FTS	34.17	45.39	10.08		16.84		
1	4	인트라실 레드 FTS	34.07	43.11	10.85	2.4	16.08	95.49	97.08

<112>

<113>

결과는 산 염료 (닐아트렌 블루 GLF)로 염색된 스판텍스 직물의 경우, 1회 세탁 후 실시예 6의 스판텍스를 포함하는 직물이 비교 실시예 "f"의 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜 기재 스판텍스 직물에 비교할 경우 혼합된 결과를 제공하고, 일부 건뢰도 결과는 비교 실시예 "f"보다 나쁘고, 일부는 보다 양호하고, 일부는 동일하다는 것을 나타낸다. 그러나, 1회 세탁 후, 실시예 1의 스판텍스 [49 몰% 에틸렌에테르 단위를 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)를 포함하는 스판텍스]를 포함하는 직물은 아세테이트 시험 스트립의 경우를 제외하고 비교 실시예 "f"와 동일하거나 보다 양호한 건뢰도 결과를 나타낸다. 4회의 세탁 후, 실시예 6의 스판텍스 [38 몰% 에틸렌에테르 단위를 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜을 포함하는 스판텍스]를 포함하는 직물은 아세테이트 및 나일론 시험 스트립을 제외한 비교 실시예 "f"와 동일한 결과를 제공한다. 실시예 1의 스판텍스를 포함하는 직물은 아세테이트 시험 스트립을 제외하고 비교 실시예 "f" 직물과 동일한 성능을 제공한다.

<114>

결과는 분산 염료 인트라실 레드로 염색된 스판텍스 직물의 경우, 1회 세탁 후, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜 기재 직물은 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜 기재 비교 실시예 "f"에 비교할 경우 모든 경우에서 우수한 성능을 나타내었다. 4회 세탁 후, 실시예 1의 직물은 폴리에스테르 시험 스트립의 경우를 제외하고 비교 실시예 "f"와 동일한 결과를 제공하고, 비교 실시예 "f"는 약간 덜 얼룩이 지는 것으로 나타났다. 4회 세탁 후, 스판텍스 실시예 6의 직물은 아크릴 시험 스트립의 경우, 비교 실시예 "f" (및 실시예 1)과 동일한 결과를 나타내지만, 다른 경우에는 비교 실시예 "f" (및 실시예 1)보다 열등한 성능을 제공한다.

<115>

결과는 분산 염료 테라실 블루로 염색된 스판텍스 직물의 경우, 1회 세탁 후 스판텍스 실시예 1의 직물은 비교 실시예 "f"와 동일하거나 우수한 결과를 제공하였다. 1회 세탁 후, 스판텍스 실시예 6의 직물은 또한 먼 시험

스트립의 경우를 제외하고, 비교 실시예 "f"보다 우수하거나 동일한 결과를 제공하였다. 아세테이트 시험 스트립을 제외하고, 4회 세탁 후, 스판텍스 실시예 1의 직물은 비교 실시예 "f"와 동일하거나 (면, 폴리에스테르, 및 아크릴의 경우) 또는 우수한 (나일론 및 울의 경우) 결과를 제공하였다. 4회의 세탁 후, 실시예 6의 직물은 또한 비교 실시예 "f"와 동일하거나 (아세테이트, 면, 폴리에스테르, 아크릴 및 울의 경우), 또는 우수한 (나일론의 경우) 결과를 제공하였다.

<116> 4회 세탁 후, 음영 변화 결과는 분산 염료를 사용할 경우, 실시예들은 비교 실시예 "f"와 동일하거나 또는 보다 적은 음영 변화 (즉, 보다 높은 값)을 나타냄을 보여준다.

<117> 실시예 7 내지 11

<118> 49 몰% 에틸렌에테르 단위 및 2443 수평균 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르) 글리콜은 촉매로서 100 ppm의 균질한 미네랄산을 사용하여 90°C에서 120분 동안 1-이소시아네이트-4-[(4-이소시아네이트 페닐)메틸]벤질로 캡핑되어 3.5% NCO 예비중합체를 제공하였다. 디이소시아네이트 대 글리콜의 몰비는 2.26이었다. 이어서, 상기 캡핑된 글리콜은 DMAc 용매로 희석되었고, BDO (1,4-부탄디올)로 쇠 연장되어 스판텍스 중합체 용액을 제공하였다. 또한, 분자량 및 다른 특성을 조절하기 위해 제형물에 쇠 종결제를 첨가하는 것이 가능하고 스판텍스 기술에서 통상적이다. 쇠 종결제는 폴리우레탄이 보다 가용성이고 경질 세그먼트가 회합하여 중합체의 겔보기 분자량을 증가시키는 경향이 보다 낮다는 점에서 폴리우레탄 제형물의 경우 필수적이지 않다. 상기 일반 절차에서 변경되어 실시예 8, 9 10 및 11을 생성하는데 사용되었다. DMAc의 사용량은 최종 방사 용액이 총 용액 중량을 기준으로 35 중량% 폴리우레탄을 갖도록 하는 경우이다. 방사 용액을 건조 질소가 제공된 컬럼으로 건식-방사하고, 필라멘트를 합체하고 고렛 롤 주위를 통과시키고, 열거된 속도로 권취하였다. 필라멘트는 우수한 방사성을 제공하였다. 방사 속도는 분당 870 미터이었다. 실시예 7의 섬유 특성은 표 11에 나타내었다. 실시예 7 내지 11의 추가 특성은 표 12에 나타내었다.

표 11

실시예	글리콜 중 %에틸렌에테르	연장제	글리콜 MW	%NCO	LP1 (g/den)	LP2 (g/den)	LP3 (g/den)	ELO %	SET %	TEN (g/den)	UP1	UP2
7	49	100% BD	2443	3.5	.0185	.0342	.0590	626	41	.3218	.0067	.0195

<119> 실시예 7은 35% 중합체 고형분으로 DMAc 용매로부터 방사되었다.

<121> BDO는 1,4-부탄디올이다.

<122> 폴리우레탄 필름은 하기 절차에 따라 캐스팅되었다:

<123> 용액 캐스팅 필름 - 중합체 용액을 평평한 표면에 고정된 밀라 (Mylar, 등록상표) 필름 상에 배치하고, 0.005 내지 0.015 인치 필름을 필름 나이프로 캐스팅하였다. 이어서 폴리우레탄 필름으로 코팅된 밀라 (등록상표) 필름을 평평한 표면으로부터 제거하고 필름 건조 박스에 배치시켰고, 여기서 20 내지 25°C에서 최소 16 내지 18 시간 동안 질소 흐름 하에 건조되었다.

<124> 용융 압축 필름 - 폴리우레탄 중합체를 열 및 질소 흐름 하에서 중합체로부터 DMAc 용매를 증발시킴으로써 폴리우레탄 용액으로부터 수득하였다. 이어서 고체 폴리우레탄 중합체를 2개의 밀라 (등록상표) 시트 사이에 배치하였다. 그 사이에 폴리우레탄을 갖는 밀라 (등록상표) 시트를 카르버 (Carber, 등록상표) 유압 프레스의 2개의 가열된 판 사이에 배치하였다. 판을 한 실험에서 350°C +/-25°C로, 다른 실험에서 250°C +/-25°C로 가열하였다. 판이 서로 제공 인치당 5000 파운드의 힘을 가할 때까지 유압 프레스를 사용하여 판을 접근시켰다. 폴리우레탄이 용융됨에 따라 힘/압력은 빠르게 제공 인치당 2000 파운드로 떨어졌다. 약 30초 후 압력을 해제하고 밀라 (등록상표) 시트를 판 사이로부터 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 밀라 (등록상표) 시트가 제거되고 0.64 mm 두께의 얇은 투명 폴리우레탄 필름이 남았다.

표 12

실시예	글리콜 중 %에틸렌에테르	연장제	글리콜 MW	%NCO	고유 점도 (dl/g)	필름 형성	고형분 (%)
7	49	100% BDO	2443	3.5	-----	용액 압축 - 투명, 우수한 연신 및 회복률, 우수한 인열 강도, 점착성	35.2
8	49	100% EG	2443	3.5	측정하기에 너무 낮음	용액 캐스팅 - 투명, 우수한 연신 및 회복률, 불량한 인열 강도, 점착성	42.6
9	49	100% BDO	2443	3.5	1.2	용액 캐스팅 - 투명, 우수한 연신 및 회복률, 우수한 인열 강도, 점착성 없음	37.6
10	49	100% EG	2443	10	0.29	용액 캐스팅 - 매우 불투명, 연신 없음, 매우 불량한 인열 강도, 점착성 없음, 왁스 촉감	38.7
11	49	100% BDO	2443	10	0.51	용액 캐스팅 - 약간 불투명, 우수한 연신 및 회복률, 우수한 인열 강도, 점착성 없음	37.7

<125>

<126> 실시예 7 및 9는 동일한 제형물이다. 실시예 7은 용액 방사에 사용되는 실시예 9의 스케일 업 버전이다.

<127> BDO는 1,4-부탄디올이다.

<128> EG는 1,2-에틸렌 글리콜이다.