



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월14일

(11) 등록번호 10-1328876

(24) 등록일자 2013년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01) D01F 6/70 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7012110

(22) 출원일자(국제) 2006년05월08일

심사청구일자 2011년05월06일

(85) 번역문제출일자 2008년05월21일

(65) 공개번호 10-2008-0080501

(43) 공개일자 2008년09월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/017724

(87) 국제공개번호 WO 2007/061446

국제공개일자 2007년05월31일

(30) 우선권주장

60/738,684 2005년11월22일 미국(US)

60/738,901 2005년11월22일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020039359 A*

US3425999 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인비스타 테크놀러지스 에스.에이.알.엘.

스위스 9000 세인트 갈렌 크로이자커슈트라세 9
츠바익니덜라쑹 세인트 갈렌

(72) 발명자

람버트, 제임스, 마이클

미국 22401 버지니아주 스타운튼 헤더 레인 164

팔머, 찰스, 프란시스, 주니어

미국 29650 사우스캐롤라이나주 그리어 배론 코트
15

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 고분자량 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜로부터 제조된 스판텍스

(57) 요약

본 발명은 약 1900 내지 약 4000 돌턴의 높은 수 평균 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 포함하는 폴리우레탄우레아 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 수 평균 분자량이 높은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 스판텍스 조성물에서 연질 세그먼트 기재로 사용하는 용도에 관한 것이다. 이외에도, 본 발명은 약 1900 내지 약 4000 돌턴의 높은 수 평균 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜 포함하는 신규의 폴리우레탄 조성물, 및 이들의 스판텍스에서의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 테트라하이드로프란과 에틸렌 옥사이드를 공중합시킴으로써 유도된 구성 단위들을 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜(이때, 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 단위들의 부분은 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜에 37 몰% 초과 내지 70 몰%로 존재하고, 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 수 평균 분자량은 1900 돌턴 내지 4000 돌턴임);

(b) 1종 이상의 디이소시아네이트; 및

(c) 에틸렌 디아민, 1,3-부탄디아민, 1,4-부탄디아민, 1,3-디아미노-2,2-디메틸부탄, 1,6-헥산디아민, 1,2-프로판디아민, 1,3-프로판디아민, 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-디아미노펜탄, m-크실릴렌 디아민, 히드라진 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 1종 이상의 디아민 연쇄 연장제의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레тан우레아.

청구항 2

(a) 테트라하이드로프란과 에틸렌 옥사이드를 공중합시킴으로써 유도된 구성 단위들을 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜(이때, 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 단위들의 부분은 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜에 37 몰% 초과 내지 70 몰%로 존재하고, 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 수 평균 분자량은 1900 돌턴 내지 4000 돌턴임);

(b) 1종 이상의 디이소시아네이트; 및

(c) 0 내지 20 몰%의 조연장제(co-extender)를 함유하는 연쇄 연장제로서의 에틸렌 디아민의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄우레아.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

(a) 테트라하이드로프란과 에틸렌 옥사이드를 공중합시킴으로써 유도된 구성 단위들을 포함하는 폴리(테트라메틸

렌-코-에틸렌에테르)글리콜(이때, 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 단위들의 부분은 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜에 37 몰% 초과 내지 70 몰%로 존재하고, 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 수 평균 분자량은 1900 돌턴 내지 4000 돌턴임);

- (b) 1종 이상의 디이소시아네이트; 및
- (c) 0 내지 20 몰%의 조연장제를 함유하는 1종 이상의 디올 연쇄 연장제의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항의 폴리우레탄우레아 또는 제 10 항의 폴리우레탄을 포함하는 스판덱스.

청구항 12

(a) 테트라히드로푸란과 에틸렌 옥사이드를 공중합시킴으로써 유도된 구성 단위들을 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜(이때, 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 단위들의 부분은 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜에 37 몰% 초과 내지 70 몰%로 존재하고, 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 수 평균 분자량은 1900 돌턴 내지 4000 돌턴임)을 1종 이상의 디이소시아네이트와 접촉시켜 캡핑된 글리콜을 제조하는 단계;

- (b) 임의로 상기 단계 (a)의 생성물에 용매를 첨가하는 단계;
- (c) 상기 단계 (b)의 생성물을 1종 이상의 디아민 또는 디올 연쇄 연장제와 접촉시키는 단계; 및
- (d) 상기 단계 (c)의 생성물을 방사하여 스판덱스를 제조하는 단계를 포함하는, 스판덱스의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 11 항의 스판덱스를 포함하는 직물.

청구항 15

제 14 항의 직물을 포함하는, 의류 및 텍스타일 제품으로 이루어진 군중에서 선택된 제품.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항의 폴리우레탄우레아 또는 제 10 항의 폴리우레탄을 포함하는, 분산액, 코팅, 필름, 접착제, 엘라스토머 및 성형품으로 이루어진 군중에서 선택된 제품.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 단위들의 부분은 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜에 37 몰% 초과 내지 58 몰%로 존재하는 폴리우레탄우레아.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 상기 글리콜의 수 평균 분자량은 1900 돌턴 내지 3000 돌턴인 폴리우레탄우레아.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 테트라히드로푸란과 에틸렌 옥사이드를 공중합시킴으로써 유도된 구성 단위들을 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 포함하고, 이때 상기 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 단위들의 부분은 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜에 약 37 몰% 초과 내지 약 70 몰%의 분율로 존재하며, 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 수평균 분자량은 약 1900 돌턴 내지 약 4000 돌턴인 신규의 폴리우레탄우레아 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이와 같이 높은 수 평균 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 스판덱스 조성물에서 연질 세그먼트(soft segment) 기재로서 사용하는 용도에 관한 것이다.

것이다. 이외에도, 본 발명은 이와 같은 높은 수 평균 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 포함하는 신규의 폴리우레탄 조성물 및 이의 스판덱스에서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜은 폴리테트라히드로포란 또는 테트라하이드로포란(THF, 옥솔란)의 단독 중합체로도 알려져 있으며, 폴리우레탄우레아에서 연질 세그먼트에 사용되는 것으로 잘 알려져 있다. 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜은 폴리우레탄우레아 엘라스토머 및 섬유에 탁월한 동적 특성을 부여한다. 이들은 매우 낮은 유리 전이 온도를 갖지만, 실온 이상의 결정질 융점을 갖는다. 따라서, 이들은 주위 온도에서는 액스상 고체이므로 고화를 방지하기 위해서는 고온에 보관할 필요가 있다. 폴리(테트라메틸렌에테르) 글리콜의 분자량이 증가함에 따라서, 그 융점이 증가한다. 글리콜의 융점은 스판덱스를 제조하는데 사용될 수 있는 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜의 분자량을 제한한다. 연질 세그먼트의 융점이 주위 온도 이상으로 증가함에 따라서, 고정율이 급증하고 연질 세그먼트의 증가된 결정성이 기인하여 수축력이 저하된다. 그러므로, 연질 세그먼트 재료로서 사용될 수 있는 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜의 최고 분자량은 스판덱스의 사용 온도에서, 또는 그보다 약간 높은 온도에서 융점을 나타내는 분자량으로 제한된다. 실제로, 스판덱스에서 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜의 분자량의 상한치는 1800 내지 2000 돌턴이며, 이는 약 26 내지 30°C의 글리콜 융점에 상응한다.

[0003]

폴리테트라메틸렌에테르 연쇄의 결정성을 감소시키기 위해서 환형 에테르와의 공중합 반응이 사용되어 왔다. 이와 같은 공중합 반응은 코폴리에테르 글리콜의 중합체 융점을 저하시키는 동시에 당해 공중합체를 연질 세그먼트로서 함유하는 폴리우레탄우레아의 몇 가지 동적 특성을 개선한다. 이러한 목적으로 사용되는 코모노머(comonomer)중에서는 에틸렌 옥사이드가 있는데, 이것은 코모노머 함량에 따라서 공중합체 융점을 주위 온도 이하로 저하시킬 수 있다. 약 15 몰% 이상의 에틸렌에테르 함량에서, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 실온에서 보통의 점성을 갖는 액체이다. 에틸렌에테르 함량이 15 몰% 이상으로 증가함에 따라서, 융점은 더욱 낮아진다. 또한, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 사용하면 폴리우레탄우레아의 몇 가지 동적 특성, 예컨대 일부의 최종 용도에 바람직한 인성, 과단시 신장을 및 저온 성능을 개선할 수 있다.

[0004]

폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 당분야에 잘 알려져 있다. 이의 제조 방법은 미국 특허 제4,139,567호 및 제4,153,786호에 개시되어 있다. 상기 공중합체는 예컨대 문헌 ["Polyterahydrofuran", P. Dreyfuss (Gordon & Breach, N. Y. 1982)]에 기재된 것과 같은 공지의 환형 에테르 중합법중 어느 하나에 의해 제조할 수 있다. 이러한 중합법으로서는, 강한 양성자성 산 또는 루이스산, 헤테로폴리산 및 퍼플루오로설폰산 또는 산 수지에 의한 촉매 반응을 들 수 있다. 일부의 예에 있어서는, 미국 특허 제4,163,115호에 개시된 바와 같이, 중합 조촉매(promoter), 예컨대 카르복실산 무수물을 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 이 경우에는, 주요 중합체 생성물이 디에스테르가 되며, 이것을 후속 단계에서 가수분해하여 목적하는 중합체 글리콜을 얻을 필요가 있다.

[0005]

폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 몇 가지 특정한 물리적 특성 면에서 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜에 비해 장점을 제공한다. 20 몰% 이상의 에틸렌에테르 함량에서, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 실온에서 보통의 점성인 액체이며, 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜의 융점 이상인 온도에서는 동일한 분자량의 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜보다 낮은 점도를 갖는다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜로부터 제조된 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아의 몇 가지 물리적 특성은 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜로부터 제조된 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아의 특성보다 우수하다.

[0006]

또한, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 주성분으로 하는 스판덱스도 당분야에 알려져 있다. 그러나, 이러한 스판덱스의 대부분은 에틸렌 디아민 이외의 조연장제(co-extender) 또는 연장제를 함유하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)를 주성분으로 한다. 페크홀드(Pechhold) 등의 미국 특허 제4,224,432호는 환형 에테르 함량이 낮은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 스판덱스 및 기타 폴리우레탄우레아의 제조에 사용하는 용도를 개시하고 있다. 페크홀드 등은 에틸렌에테르 함량이 30% 이상인 것이 바람직하다고 설명하고 있다. 페크홀드 등은 아민류의 혼합물을 사용할 수 있다고 설명하고 있지만, 조연장제의 사용을 개시하지 있지 않다.

[0007]

아오시마(Aoshima) 등에게 허여된 미국 특허 제4,658,065호에는 헤테로폴리산 촉매를 사용하여 THF와 다가 알코올의 반응을 통해 몇 가지 THF 코폴리에테르를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 또한, 상기 특허에는 공중합 가능한 환형 에테르, 예컨대 에틸렌 옥사이드를 THF와 함께 중합 반응에 포함시킬 수 있다고 개시하고 있다. 상기 특허에서는, 코폴리에테르 글리콜을 사용하여 스판덱스를 제조할 수 있다고 개시하고 있지만, 폴리(테트라

메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜로부터 제조된 스판덱스의 실시예는 전혀 없다.

[0008] 액셀루드(Axelrood) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,425,999호에는 내유성 및 우수한 저온 성능을 부여하기 위해 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜로부터 폴리에테르 우레탄우레아를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 에틸렌에테르 함량은 20 내지 60 중량% 범위(29 내지 71 몰% 와 대등함)이다. 상기 특허에서는, 이와 같이 제조된 우레탄우레아를 스판덱스에 이용하는 것에 관해서는 개시하지 않고 있다. 상기 특허에서는, "본 발명에 가장 유용한 연쇄 연장체들은 1급 및 2급 디아민류와 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 디아민류이다"라고 개시하고 있다. 또한, "바람직한 디아민류는 입체 장애 디아민류, 예컨대 디클로로벤자린 및 메틸렌 비스(2-클로로아닐린)이다"라고 개시하고 있다. 에틸렌 디아민의 사용에 관해서는 개시되어 있지 않다.

[0009] 니시가와(Nishikawa) 등에게 허여된 미국 특허 제 6,639,041호에는 THF, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드의 코폴리에테르를 함유하는 폴리올, 디이소시아네이트 및 디아민으로부터 제조된 폴리우레탄우레아 및 유기 용매에 용해된 중합체를 함유하는 저온에서 우수한 탄성을 나타내는 섬유를 개시하고 있다. 상기 특허에서는, 당해 조성물이 통상의 단독 중합체 스판덱스류에 비해서 개선된 저온 성능을 갖는다고 말하고 있다. 또한, 상기 특허에서는, "코폴리에테르 글리콜 분자량의 작은 변화는 폴리우레탄우레아의 특성에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다"고 표 III에서 데이터를 설명하면서 개시하고 있으며, 개재된 표의 데이터에서 실시예들 사이에는 478 돌턴의 분자량 차이가 있다.

[0010] 본 발명자들은 수 평균 분자량이 높은 글리콜(즉, 약 1900 돌턴 내지 약 400 돌턴)을 연질 세그먼트 기재로서 사용한 스판덱스가 수 평균 분자량이 낮은 에틸렌에테르-함유 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜로부터 제조된 스판덱스에 비해서 개선된 물리적 특성을 제공한다는 것을 발견하였다. 본 발명의 수 평균 분자량이 높은 글리콜 함유 스판덱스는 수 평균 분자량이 낮은 에틸렌에테르 스판덱스보다 더 낮은 고정율, 부하력, 높은 이완력, 높은 신장을 및 높은 환편시 총 드래프트(draft)를 나타낸다. 그러므로, 몇 가지 최종 용도에 있어서는, 고분자량 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜 함유 스판덱스가 저분자량 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜 함유 스판덱스에 비해서 바람직 할 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

[0011] 본 발명은, (a) 테트라히드로푸란과 에틸렌 옥사이드를 공중합시킴으로써 유도된 구성 단위들을 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜(이때, 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 단위들의 부분은 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜에 약 37 몰% 초과 내지 약 70 몰%로 존재하고, 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 수 평균 분자량은 약 1900 돌턴 내지 약 4000 돌턴임); (b) 1종 이상의 디이소시아네이트, (c) 약 0 내지 약 20 몰%의 조연장제를 함유하는 1종 이상의 디아민 연쇄 연장제 또는 1종 이상의 디올 연쇄 연장제; 및 (d) 1종 이상의 연쇄 종결제의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아 반응생성물을 포함하는 스판덱스에 관한 것이다.

본 발명의 스판덱스는 1회째 신장 사이클에서 300% 신장을 하에 약 0.11 내지 약 0.24 g/데니어의 부하력(load power)을 갖는다. 본 발명의 스판덱스는 5회째 신장 사이클에서 200% 신장을 하에 약 0.027 내지 약 0.043 g/데니어의 이완력(unload power)을 갖는다. 본 발명의 스판덱스는 1회째 신장 사이클에서 200% 신장을 하에 약 0.075 내지 약 0.165 g/데니어의 부하력을 갖는다.

[0012] 또한, 본 발명은 (a) 테트라히드로푸란과 에틸렌 옥사이드를 공중합시킴으로써 유도된 구성 단위들을 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜 (이때, 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 단위들의 부분은 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜에 약 37 몰% 초과 내지 약 70 몰%로 존재하고, 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 수 평균 분자량은 약 1900 돌턴 내지 약 4000 돌턴임)을 1종 이상의 디이소시아네이트와 접촉시켜 캡핑된(capped) 글리콜을 제조하는 단계; (b) 임의로 상기 단계 (a)의 생성물을 용매를 첨가하는 단계; (c) 상기 단계 (b)의 생성물을 1종 이상의 디아민 또는 디올 연쇄 연장제 및 1종 이상의 연쇄 종결제와 접촉시키는 단계; 및 (d) 상기 단계 (c)의 생성물을 방사하여 스판덱스를 제조하는 단계를 포함하는, 상기 스판덱스의 제조 방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

[0013] 본 발명은 분자량이 높고, 즉, 약 1900 돌턴 내지 약 4000 돌턴이고, 에틸렌에테르 함량이 약 37 몰% 초과 내지

약 70 몰%인 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜, 1종 이상의 디이소시아네이트, 0 내지 20 몰%의 조연장제를 함유하는 에틸렌 디아민 연쇄 연장제, 및 1종 이상의 연쇄 종결제, 예를 들면 디에틸아민으로부터 제조된 신규의 스판덱스 조성물에 관한 것이다. 임의로, 다른 디이소시아네이트, 다른 연쇄 연장제 및 다른 연쇄 종결제들을 사용할 수도 있다. 본 발명에 있어서, 고분자량 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜 공중합체는 분자량이 약 1900 돌턴 내지 약 4000 돌턴인 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)공중합체로 정의된다.

[0016] 본 발명의 세그먼트 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜 및 임의로 중합체 글리콜, 1종 이상의 디이소시아네이트 및 2작용기 연쇄 연장제로부터 제조된다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 스판덱스를 제조하는데 사용되는 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아의 "연질 세그먼트"를 형성하는데 유용하다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜 또는 글리콜 혼합물을 먼저 1종 이상의 디이소시아네이트와 반응시켜서 NCO-종결된 프리폴리머("캡핑된 글리콜")을 형성하고, 이어서 이것을 적합한 용매, 예컨대 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리돈에 용해시킨 후에, 2작용기 연쇄 연장제와 반응시킨다. 상기 연쇄 연장제가 디올인 경우에 폴리우레탄이 제조된다. 폴리우레탄의 아류인 폴리우레탄우레아는, 상기 연쇄 연장제가 디아민인 경우에 제조된다. 스판덱스로 방사될 수 있는 폴리우레탄우레아 중합체를 제조할 때는, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 디이소시아네이트 및 디아민과 히드록시 말단기의 연속적인 반응에 의해서 연장시킨다. 각 경우에, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 연쇄 연장반응을 일으켜서 점도를 비롯한 필요한 특성을 갖는 중합체를 제공하여야 한다. 필요에 따라서, 디부틸주석 디라우레이트, 옥토산 주석, 무기 산, 3급 아민, 예컨대 트리에틸아민, N,N'-디메틸피페라진 등 및 기타 공자의 촉매들을 사용해서 캡핑 단계를 촉진할 수 있다.

[0017] 본 발명의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용된 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 프럭마이어(Pruckmayr)에게 허여된 미국 특허 제 4,139,567호에 개시된 방법에 의해서 고형 퍼플루오로설폰산과 수지 촉매를 사용하여 제조할 수 있다. 다른 예로서, 기타 산성 환형 에테르 중합 반응 촉매를 사용해서 상기 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 제조할 수도 있으며, 그 예로는 헤테로폴리산을 들 수 있다. 본 발명을 실시하는데 유용한 헤테로폴리산 및 이들의 염은, 예컨대 아오시마 등에게 허여된 미국 특허 제 4,658,065호에 개시된 환형 에테르의 중합 및 공중합 반응에 사용된 촉매일 수 있다. 상기 중합 방법은 추가의 조촉매, 예컨대 아세트산 무수물을 사용하거나 또는 분자량을 조절하기 위해 연쇄 종결제 분자를 사용하는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용된 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은, 테트라히드로푸란과 에틸렌 옥사이드를 공중합시킴으로써 유도된 구성 단위들을 포함할 수 있으며, 이때 에틸렌 에테르 부분의 백분율은 약 37 몰% 초과 내지 약 70 몰%, 예를 들면 약 48 몰% 내지 약 58 몰%이다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)중의 에틸렌에테르 함량이 약 37 몰% 이상으로, 예를 들면 약 40 몰% 내지 약 70 몰%로 유지될 경우, 물리적 특성, 특히 부하력, 이완력 및 스판덱스의 신장을은 동일하거나 유사한 분자량을 갖고 에틸렌에테르 백분율이 낮은 스판덱스에 비해서 개선된다. 그러므로, 몇 가지 최종 용도에서는 에틸렌에테르 함량이 높은 스판덱스가 에틸렌에테르 함량이 낮은 스판덱스에 비해 바람직할 것이다. 상기 글리콜에 존재하는 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 단위들의 백분율은 상기 글리콜에 존재하는 에틸렌에테르 부분의 백분율과 대등하다.

[0019] 본 발명의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용되는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 수 평균 분자량은 약 1900 돌턴 내지 약 4000 돌턴, 예를 들면 약 2150 돌턴 내지 약 4000 돌턴, 또는 예를 들면 약 2250 돌턴 내지 약 4000 돌턴, 또는 예를 들면 1900 돌턴 내지 약 3000 돌턴, 또는 예를 들면 약 2000 돌턴 내지 약 3000 돌턴일 수 있다. 소정의 물리적 특성, 예컨대 신장을 면에서는 보다 높은 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 분자량이 유리할 수 있다.

[0020] 본 발명의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용된 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜은 연쇄 종결제 디올 분자, 특히 비환형 디올로부터 유도된 소량의 단위들을 포함할 수 있다. 비환형 디올은 반응 조건하에서 쉽게 환형 에테르로 폐환되지 않는 디알코올로 정의된다. 이러한 비환형 디올로서는 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜 및 물을 들 수 있다.

[0021] 임의로 1종 이상의 추가의 성분, 예컨대 3-메틸테트라히드로푸란, 1,3-프로판디올로부터 유도된 에테르 또는 분자량 조절제로서 소량 혼입된 기타 디올을 포함하는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜도 본 발명의 폴리우레탄 및 폴리우레탄우레아를 제조하는데 사용할 수 있으며, "폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)" 또는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜"이라는 용어의 정의에 포함된다. 상기 1종 이상의 추가의 성분은 중

합체 글리콜의 코모노머이거나, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜과 혼합된 또 다른 물질일 수 있다. 상기 1종 이상의 추가의 성분은 본 발명의 유리한 특징을 저해하지 않는 정도로 존재할 수 있다.

[0022] 사용될 수 있는 디이소시아네이트로서는 1-이소시아네이토-4-[(4-이소시아네이토페닐)메틸]벤젠, 1-이소시아네이토-2-[(4-시아네이토페닐)메틸]벤젠, 비스(4-이소시아네이토시클로헥실)메탄, 5-이소시아네이토-1-(이소시아네이토메틸)-1,3,3-트리메틸시클로헥산, 1,3-디이소시아네이토-4-메틸-벤젠, 2,2'-톨루엔디이소시아네이트, 2,4'-톨루엔디이소시아네이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 바람직한 디이소시아네이트로는, 1-이소시아네이토-4-[(4-이소시아네이토페닐)메틸]벤젠, 1-이소시아네이토-2-[(4-시아네이토페닐)메틸]벤젠 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 1-이소시아네이토-4-[4-(이소시아네이토페닐)메틸]벤젠이 특히 바람직하다.

[0023] 폴리우레탄을 제조하고자 하는 경우, 연쇄 연장제는 디올이다. 이러한 디올의 예로서는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로필렌 글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-트리메틸렌디올, 2,2,4-트리메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-비스(히드록시에톡시)벤젠, 1,4-부탄디올 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 상기 디올 연쇄 연장제는 0 내지 약 10 몰%의 조연장제를 함유할 수 있다.

[0024] 폴리우레탄우레아를 제조하고자 하는 경우, 연쇄 연장제는 디아민이다. 사용 가능한 상기 디아민의 예로서는 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'-메틸렌비스-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-디아미노펜단, 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-크실릴렌디아민 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 연장제로서는 에틸렌 디아민이 바람직하다. 연장제로서의 에틸렌 디아민은 0 내지 10 몰%의 조연장제를 함유할 수 있다.

[0025] 임의로, 연쇄 종결제, 예를 들면 디에틸아민, 시클로헥실아민, n-헥실아민, 또는 1작용기 알코올 연쇄 종결제, 예컨대 부탄올을 사용해서 중합체의 분자량을 조절할 수 있다. 또한, 작용기가 많은 알코올 "연쇄 분지제", 예컨대 펜타에리트리톨, 또는 3작용기 "연쇄 분지제", 예컨대 디에틸렌트리아민을 사용하여 용액 점도를 조절할 수 있다.

[0026] 본 발명의 폴리우레탄 및 폴리우레탄우레아는 일반적인 유형의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아가 사용되는 어떤 용도에도 사용될 수 있지만, 사용시 높은 신장을, 낮은 모듈러스 또는 우수한 저온 특성이 요구되는 물품을 제조하는데 특히 유리하다. 이들은 특히 스판덱스, 엘라스토머, 가요성 및 강성 포음, 코팅(용매계 코팅 및 수계 코팅), 분산액, 필름, 접착제 및 성형품을 제조하는데 유리하다.

[0027] 특별한 언급이 없는 한, 본 명세서에 사용한 용어 "스판덱스"는 85 중량% 이상의 세그먼트 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아로 이루어진 장쇄 합성 중합체를 섬유 형성 물질로 하여 제조된 섬유를 의미한다. 스판덱스는 엘라스탄으로 언급되기도 한다.

[0028] 본 발명의 스판덱스를 사용하여 편직 및 직조 연신 직물, 및 이와 같은 직물을 포함하는 의류 또는 텍스타일 제품을 제조할 수 있다. 연신 직물의 예로서는, 환편직물(circular knits), 평편직물(flat knits) 및 경편직물(warp knits), 트윌(twill) 및 새틴(satin) 직물을 들 수 있다. 본 명세서에서 사용한 용어 "의류"는 셔츠, 바지, 치마, 재킷, 코트, 작업 셔츠, 작업 바지, 유니폼, 외출복, 운동복, 수영복, 브라, 양말 및 속옷과 같은 제품을 언급한 것이며, 벨트, 장갑, 병어리 장갑, 모자, 양말·메리야스류 또는 신발류와 같은 액세서리도 이에 포함된다. 또한, 본 명세서에 사용된 "텍스타일 제품"이라는 용어는 의류와 같이 직물을 포함하는 제품을 언급한 것이며, 이러한 제품에는 시트, 베개 커버, 침대 스프레드, 월트, 담요, 두꺼운 이불, 두꺼운 이불 커버, 침낭, 샤워 커튼, 커튼, 드레이프, 테이블보, 냅킨, 결례, 행주 및 실내장식품이나 가구류의 보호 커버재도 포함된다.

[0029] 본 발명의 스판덱스는 직물, 위편직물(weft knits) (평편직물 및 환편직물 포함), 경편직물, 및 기저귀와 같은 개인 위생 용품에 단독으로, 또는 여러 가지 다른 섬유와 함께 사용될 수 있다. 스판덱스는 그 자체 그대로이거나, 또는 공용 섬유, 예컨대 나일론, 폴리에스테르, 아세테이트, 면 등으로 피복되거나 엉킴 가공된 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 스판덱스를 포함하는 직물은 단백질, 셀룰로오스, 합성 중합체 섬유 및 이들의 혼합물로 이루어진 군

중에서 선택된 1종 이상의 섬유를 더 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용한 용어 "단백질 섬유"는 모, 견, 모헤어(mohair), 캐시미어, 알파카, 양고라, 비쿠나(vicuna), 카멜 및 기타 털 및 모피 섬유와 같은 천연 동물 섬유를 비롯한 단백질로 이루어진 섬유를 의미한다. 본 명세서에서 사용한 용어 "셀룰로오스 섬유"는 나무 또는 식물 재료로부터 제조된 섬유, 예를 들면 면, 레이온, 아세테이트, 리오셀(lyocell), 린넨, 라미(ramie) 및 기타 식물 섬유를 의미한다. 본 명세서에서 사용한 용어 "합성 중합체 섬유"는 화학 성분 또는 화합물로부터 형성된 중합체로부터 제조된 섬유, 예를 들면 폴리에스테르, 폴리아미드, 아크릴, 스판덱스, 폴리올레핀 및 아라미드를 의미한다.

[0031] 유효량의 각종 첨가제들은 본 발명의 유리한 특징을 저해하지 않는다는 조건하에 본 발명의 스판덱스에 사용될 수 있다. 그 예로는, 이산화티탄과 같은 탈광택제, 히드로틸사이트, 훈타이트(huntite)와 히드로마그네사이트의 혼합물, 황산 바륨, 입체 장애 폐놀 및 산화아연과 같은 안정제, 염료 및 염료 증진제, 향미생물제, 점착방지제, 실리콘 오일, 입체 장애 아민 광 안정제, 자외선 차단제 등을 들 수 있다.

[0032] 본 발명의 스판덱스 또는 이를 포함하는 직물은 통상의 염색 및 날염 절차에 의해서, 예를 들면 수성 염액으로부터 이그조우스트(exhaust) 방법에 의해 20°C 내지 130°C의 온도에서, 스판덱스를 포함하는 재료를 염액에 넣거나 스판덱스를 포함하는 재료에 염액을 분무함으로써 염색 및 날염될 수 있다.

[0033] 산 염료를 사용할 경우에는 통상의 방법을 따를 수 있다. 예를 들면, 이그조우스트 염색 방법에서, 직물을 pH 가 3 내지 9인 수성 염색조내로 도입한 다음, 서서히 약 10 내지 80분의 기간에 걸쳐서 약 20°C의 온도로부터 40 내지 130°C 범위의 온도까지 가열한다. 이어서, 염색조와 직물을 10 내지 60분 동안 40 내지 130°C 범위의 온도로 유지시킨 후에 냉각시킨다. 이어서, 고착되지 않은 염료를 직물로부터 세정한다. 스판덱스의 연신 및 회복 특성은 110°C 이상의 온도에서 극소한 노출 시간에 의해 최상으로 유지된다. 분산 염료를 사용할 경우에도 통상의 방법을 따를 수 있다.

[0034] 본 명세서에 사용한 용어 "세탁 견뢰성"은 염색된 직물의 가정 또는 업소 세탁중의 색채 손실에 대한 내성을 의미한다. 세탁 견뢰성이 부족하면 세탁 견뢰성이 없는 제품에 의해 색채가 손실될 수 있다(때로는 색채 유출로 언급함). 이로 말미암아, 세탁 견뢰성이 없는 제품과 함께 세탁한 제품에서 변색이 일어날 수 있다. 소비자들은 일반적으로 직물과 양이 세탁 견뢰성을 나타낼 것을 요구한다. 세탁 견뢰성은 섬유 조성, 직물 염색 및 마감 공정 및 세탁 조건과 관련이 있다. 현재 의류 시장에서는 개선된 세탁 견뢰성을 갖는 스판덱스가 요구되고 있다.

[0035] 스판덱스의 세탁 견뢰성은 통상의 보조적인 화학 첨가제에 의해서 유지되고 더욱 증가될 수 있다. 세탁 견뢰성을 향상시키기 위해서 음이온성 신판(syntan)을 사용할 수 있으며, 이것은 스판덱스와 상대 양 사이에 최소의 염료 분배가 요구될 경우에 지연제 및 억제제로도 사용될 수 있다. 음이온성 설폰화 오일은 균일한 염색도가 요구될 경우에 염료에 대한 친화도가 더 강한 상대 섬유 또는 스판덱스로부터 음이온성 염료를 지연시키는데 사용되는 보조 첨가제이다. 양이온성 고착제를 단독으로 또는 음이온성 고착제와 함께 사용하여 개선된 세탁 견뢰성을 유지할 수 있다.

[0036] 스판덱스 섬유는 건식 방사 또는 용융 방사와 같은 섬유 방사 공정을 통해서 본 발명의 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아 중합체 용액으로부터 제조될 수 있다. 스판덱스를 제조하고자 할 때 폴리우레탄우레아는 일반적으로 건식 방사 또는 습식 방사된다. 건식 방사에 있어서는, 상기 중합체 용액을 방사구(spinneret) 오리피스를 통해서 방사 캠버내로 계량 공급하여 필라멘트(들)을 형성한다. 일반적으로, 폴리우레탄우레아는 중합체는 중합 반응에 사용된 것과 동일한 용매로부터 필라멘트로 건식 방사된다. 방사 캠버에 기체를 통과시켜서 용매를 증발시켜 필라멘트(들)을 고화시킨다. 필라멘트들은 550 m/분 이상의 권취 속도로 건식 방사된다. 본 발명의 스판덱스는 800 m/분 이상의 권취 속도로 방사되는 것이 바람직하다. 본 명세서에서 사용한 "방사 속도"라는 용어는 권취 속도를 언급한 것이며, 이는 드라이브 로울 속도에 의해서 측정되고 드라이브 로울 속도와 동일하다. 스판덱스 필라멘트의 우수한 방사성은 방사 셀에서, 그리고 권취시에 필라멘트 파단이 자주 일어나지 않음을 특징으로 한다. 스판덱스는 단일 필라멘트로 방사되거나 통상의 기법에 의해서 멀티필라멘트 양으로 합체될 수 있다. 각 필라멘트는 텍스타일 데시텍스(decitex)가 필라멘트당 6 내지 25 dtex 범위인 것이다.

[0037] 스판덱스 조성물의 방사 속도를 증가시키면 저속으로 방사된 동일 스판덱스에 비해서 신장율이 감소하고 부하력이 상승한다는 것은 당업자에게 잘 알려진 사실이다. 그러므로, 환편 작업 및 기타 스판덱스 가공 작업에서 드래프트성(draftability)을 증가시킬 수 있도록 스판덱스의 신장율을 증가시키고 부하력을 감소시키기 위해서는 방사 속도를 늦추는 것이 일반적이다. 그러나, 방사 속도를 저하시키면, 제조 생산성이 감소한다.

실시예

[0038]

이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명 및 그 이용 가능성을 상세히 설명하고자 한다. 본 발명은 그 보호 범위와 기술 사상을 벗어나지 않고 이외의 다른 실시양태로도 실시가능하며, 다양한 측면에서 몇 가지 세부 사항을 변경할 수도 있다. 따라서, 후술하는 실시예는 예시적인 것일 뿐 본 발명의 보호 범위를 제한하는 것은 결코 아니다.

[0039]

이하에서 특별한 언급이 없는 한, "DMAc"라는 용어는 디메틸아세트아미드 용매를 의미하고, "%NCO"라는 용어는 캡핑된 글리콜에서 이소시아네이트 밀단기의 중량%를 의미하며, "MPMD"라는 용어는 2-메틸-1,5-펜탄디아민을 의미하고, "EDA"라는 용어는 1,2-에틸렌디아민을, 그리고 "PTMEG"라는 용어는 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜을 의미한다.

[0040]

본 명세서에서, "캡핑 비율(capping ratio)"은 글리콜 1.0 몰을 기준으로 할 때 글리콜에 대한 디이소시아네이트의 몰비로서 정의된다. 그러므로, 캡핑 비율은 통상 일반적으로 글리콜 1몰당 디이소시아네이트 몰수인 단일의 수로서 보고된다. 본 발명의 폴리우레탄우레아에 있어서, 바람직한 디이소시아네이트:폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 몰비는 약 1.2 내지 약 2.3이다. 본 발명의 폴리우레탄에 있어서, 디이소시아네이트:폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 바람직한 몰비는 약 2.3 내지 약 17, 바람직하게는 약 2.9 내지 약 5.6이다.

[0041]

재료

[0042]

THF와 PTMEG(테라탄(TERATHANE[®]) 1800)은 미국, 멜라웨어, 월밍턴 소재의 인비스타(Invista) S.a.r.l.에서 입수하였다. 나피온(NAFION[®]) 퍼플루오르화 셀론산 수지는 미국, 멜라웨어, 월밍턴 소재의 E.I. 듀퐁 드 네무와즈 앤드 컴파니(DuPont de Nemours and Company)의 시판 제품이다.

[0043]

분석 방법

[0044]

인성(tenacity)은 6회째 연신 사이클에서 파단시 응력, 다시 말해서, 최후 신장시 파단에 대한 섬유의 내성을 말한다. 부하력(load power)은 1회째 연신 사이클에서 정해진 신장을하의 응력, 다시 말해서, 보다 높은 신장을으로 연신하려 하는데 대한 섬유의 내성을 말한다. 이완력(unload power)은 5회째 수축 사이클에서 정해진 신장을하의 응력, 다시 말해서 300% 신장을로 5회 처리된 후 주어진 신장을하의 섬유의 수축력을 말한다.

[0045]

이소시아네이트(%)- 캡핑된 글리콜의 이소시아네이트(%)(%NCO)는 문헌 [S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group", 3rd Edition, Wiley & Sons, New York, pages 559-561 (1963)]의 방법에 따라서 본 발명의 폴리우레탄에 대해 전위차 적정법을 사용해서 측정하였다.

[0046]

에틸렌에테르 함량- 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜중의 에틸렌에테르 함량은 ¹H NMR 측정법에 의해 측정하였다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 샘플을 CDCl₃와 같은 적합한 NMR 용매에 용해시키고 ¹H NMR 스펙트럼을 측정하였다. 3.7-3.2 ppm에 혼재하는 -OCH₂- 피이크들의 적분치를 1.8-1.35 ppm에 혼재하는 -C-CH₂-CH₂-C- 피이크들의 적분치와 비교하였다. -OCH₂- 피이크들은 EO-계 연결기(-O-CH₂CH₂-O-) 및 THF-계 연결기(-O-CH₂CH₂CH₂CH₂-O-)로부터 유래한 것인 반면, -C-CH₂CH₂-C- 연결기는 THF로부터만 유래한 것이다. 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜중의 에틸렌에테르 결합의 몰분율을 구하기 위해서, -C-CH₂CH₂-C- 피이크들의 적분치를 -OCH₂- 피이크들의 적분치로부터 차감한 후에, 그 결과를 -OCH₂- 피이크들의 적분치로 나누었다.

[0047]

수 평균 분자량- 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜의 수 평균 분자량은 히드록시가 방법에 의해서 측정하였다.

[0048]

열고정 효율- 열고정 효율을 측정하기 위해서, 얀 샘플들을 10 cm 프레임상에 장착시키고 1.5배 연신시켰다. 프레임(샘플 보유)을 120초동안 190°C로 과열된 오븐에 수평으로 배치해두었다. 샘플을 이완시키고 프레임을 실온으로 냉각시켰다. 이어서, 샘플들(여전히 프레임상에 존재하며 이완됨)을 비등하는 유기화된 물에 30분동안 침지시켰다. 프레임과 샘플을 처리조로부터 제거하고 건조시켰다. 얀 샘플들의 길이를 측정하고 열고정 효율(HSE, %)을 하기 수학식 1에 따라 계산하였다:

수학식 1

[0049] % HSE= (열고정후 길이 - 원래 길이)/(연신된 길이 - 원래 길이) X 100

[0050] 스판덱스와 면 또는 모를 함유하는 직물에 사용하기 위해서는 175°C에서 약 85% 이상의 스판덱스 열고정 효율이 필요하다. 나일론과 같은 강성 섬유와 사용하기 위해서는 190°C에서 유사한 열고정 효율에 이를 수 있다.

[0051] 강도 및 탄성- 스판덱스의 강도 및 탄성은 ASTM D 2731-72의 일반적인 방법에 따라서 측정하였다. 인스트론 (Instron) 인장 시험기를 사용하여 인장 특성을 측정하였다. 게이지 길이가 2 인치(5 cm)인 3개의 필라멘트들과 0-300% 신장 사이클을 조절된 환경에서 대략 70°F하에 상대 습도 65%(±2%)에서 24 시간 숙성시킨 후, 권취 당시, 즉, 세탁 또는 다른 처리를 하지 않은 "그대로의" 상태에서의 각각의 측정을 위해 사용하였다. 샘플들을 50 cm/분의 일정한 신장을 5회 처리한 후, 5회째 신장 사이클 후 30초동안 300% 신장을 유지시켰다. 5회째 연신시킨 직후에, 300% 신장을 응력을 "G1"으로 기록하였다. 섬유를 300% 신장을 하에 30초 동안 유지시킨 후에, 얻어진 응력을 "G2"로서 기록하였다. 응력 이완율은 하기 수학식 2에 따라서 측정하였다.

수학식 2

[0052] 응력 이완율(%) = 100 X (G1 - G2)/G1

[0053] 또한, 응력 이완율은 응력 감쇠율(하기 표 V에서 Dec%로 약칭함)로도 언급하였다.

[0054] 초기 신장시 스판덱스상의 응력인 부하력은 1회째 사이클에서 100%, 200% 또는 300% 신장을 하에 측정하였으며, 하기 표에서는 그램/데니어 단위로 보고하고 "LP"로 표기하였다. 예를 들면, LP200은 200% 신장을 하의 부하력을 나타낸다. 5회째 이완 사이클에 대한 100% 또는 200% 신장을 하의 응력인 이완력도 마찬가지로 그램/데니어 단위로 보고하였고, "UP"로 표기하였다. 과단시 신장을("ELO") 및 인성("ten")은 미끄럼을 줄이기 위해 고무 테이프가 부착된 변형된 인스트론 그립을 사용하여 측정하였다.

[0055] 고정율(%) - 특별한 언급이 없는 한, 0-300% 신장/이완 사이클을 거친 샘플들에 대하여 고정율(%)도 측정하였다. 고정율(%)(%SET)는 하기 수학식 3과 같이 계산하였다:

수학식 3

[0056] % SET = 100(Lf-Lo)/Lo

[0057] 상기 식에서 Lo와 Lf는 각각 5회의 신장/이완 사이클을 거치기 전과 후에 장력없이 직선으로 유지시켰을 때의 필라멘트(양) 길이이다.

[0058] 환편(CK) 드래프트- 편직시, 스판덱스는 공급 패키지로부터 캐리어 판으로, 이어서 편직 스티치로 운반될 때 스티치 사용 속도와 스판덱스 공급 패키지로부터의 공급 속도 사이의 차이에 기인하여 연신(드래프트)된다. 스판덱스 공급 속도에 대한 강성 얀 공급 속도의 비율은 일반적으로 2.5 내지 4배(2.5x 내지 4x) 더 크며, 이는 기계 드래프트(machine draft, MD)로 알려져 있다. 이것은 스판덱스 신장을 150% 내지 300% 또는 그 이상에 해당한다. 본 명세서에서 사용한 용어 "강성 얀(hard yarn)"은 비교적 비탄성인 얀, 예컨대 폴리에스테르, 면, 나일론, 레이온, 아세테이트 또는 모를 말한다.

[0059] 스판덱스 얀의 총 드래프트는 기계 드래프트(MD)와 스판덱스 얀이 공급 패키지상에서 이미 연신한 양인 패키지 드래프트(PD)의 곱이다. 주어진 테니어(또는 데시텍스)에 대하여, 직물내의 스판덱스 함량은 총 드래프트에 역비례하며, 총 드래프트가 높을수록 스판덱스 함량은 더 낮다. PR은 "패키지 이완율(%)"로 명명되는 측정된 성질이며, $100 * (\text{패키지상의 얀의 길이} - \text{이완된 얀의 길이}) / (\text{패키지상의 얀의 길이})$ 로서 정의된다. PR은 일반적으로 환편 탄성 싱글 저어지(jersey) 직물에 사용된 스판덱스의 경우 5 내지 15로 측정된다. 측정된 PR을 사용하면, 패키지 드래프트(PD)는 $1 / (1 - PR / 100)$ 으로 정의된다. 그러므로, 총 드래프트(TD)는 $MD / (1 - PR / 100)$ 으로 계산될 수 있다. 4x의 기계 드래프트와 5% PR을 갖는 얀의 총 드래프트는 4.21x인 반면에, 4x의 기계 드래프트와 15% PR을 갖는 얀의 총 드래프트는 4.71x일 것이다.

[0060] 경제적인 이유로, 환편 업자들은 흔히 적절한 직물 특성 및 균일성과 양립하는 최소한의 스판덱스 함량을 사용하고자 시도할 것이다. 전술한 바와 같이, 스판덱스 드래프트를 증가시키는 것이 함량을 줄이는 한 방법이다. 드래프트를 제한하는 주요 요인은 과단시 신장을이므로, 과단시 신장을 높은 얀은 가장 중요한 요인이 된다. 다른 요인들, 예컨대 과단시 인성, 마찰, 얀 점착성, 테니어 균일성, 및 얀의 결함도 실제로 얻을 수 있는 드래프트를 감소시킬 수 있다. 편직 업자들은 최종 드래프트 (측정된 과단시 신장을)로부터 드래프트를 낮춤으로써 이러한 제한 요인들에 대한 안전 마진(margin)을 제공할 것이다. 일반적으로, 편직 업자들은 편직시 과단이 허

용 불가능한 수준, 예를 들면 편직기 1,000 회전당 5회의 파단 수준에 이를 때까지 드래프트를 증가시킨 후에 허용 가능한 성능을 다시 얻을 때까지 다시 감소시킴으로써 이러한 "유지 가능한 드래프트"를 결정한다.

[0061] 편직 니들에서의 장력도 드래프트에 대한 제한 요인이다. 스판덱스 얀에서 공급 장력은 스판덱스 얀의 총 드래프트와 직접 관련이 있다. 또한 스판덱스 얀의 고유 모듈러스(부하력)의 함수이기도 하다. 높은 드래프트에서 편직시 허용 가능한 정도로 낮은 장력을 유지시키기 위해서, 스판덱스는 낮은 모듈러스(부하력)을 갖는 것이 유리하다.

[0062] 그러므로, 고 드래프트성을 위한 이상적인 얀은 높은 파단시 신장율, 낮은 모듈러스(부하력) 및 적절히 높은 인성, 낮은 마찰 및 점착력, 균일한 페니어, 및 낮은 수준의 결함을 가질 것이다.

[0063] 응력-변형 특성에 기인하여, 스판덱스 얀은 스판덱스에 부하되는 장력이 증가함에 따라서 드래프트성이 커진다 (인장된다). 반대로, 스판덱스의 드래프트성이 커질수록, 얀에서 장력은 더욱 높아진다. 환편기에서 전형적인 스판덱스 얀의 경로는 다음과 같다. 스판덱스 얀은 공급 패키지로부터 파단 검출기를 거쳐 또는 그 검출기를 통과해 하나 이상의 방향 전환(change-of-direction) 로울상에 공급되고, 이어서 스판덱스를 편직 니들로, 그리고 스티치로 안내하는 캐리어 편으로 공급된다. 스판덱스 얀이 공급 패키지로부터 각 장치 또는 로울러로 통과될 때 스판덱스와 접촉하는 각각의 장치 또는 로울러에 부여되는 마찰력에 기인하여 스판덱스 얀에는 장력이 축적된다. 그러므로, 스티치에서 스판덱스의 총 드래프트는 스판덱스 경로 전체에 걸친 장력의 합계와 관련이 있다.

[0064] 스판덱스내의 잔류 DMAc- 스판덱스 샘플에 남아 있는 DMAc의 백분율은 듀라테크(Duratech) DMAc 분석기를 사용하여 측정하였다. 알고 있는 양의 퍼클렌을 사용하여 DMAc를 기지의 중량의 스판덱스로부터 추출하였다. 이어서, 퍼클렌내의 DMAc의 양을 DMAc의 자외선 흡광도를 측정함으로써 정량하고 그 값을 표준 곡선의 값과 비교하였다.

[0065] 고온-습윤 크리프(creep)- 고온-습윤 크리프(HWC)는 얀의 원래 길이 L_0 를 측정하고, 그 얀을 그 원래 길이의 1과 1/2배로 연신시키고($1.5L_0$), 그 얀을 97 내지 100°C 범위의 온도로 유지되는 수조에 30분 동안 연신된 상태로 침지시킨 후에, 수조로부터 꺼내고, 장력을 이완시킨 다음, 샘플을 실온에서 최소 60분동안 이완시킨 후에 최종 길이 L_f 를 측정함으로써 측정하였다. 고온-습윤 크리프 비율(%)는 하기 수학식 4에 따라 계산하였다.

수학식 4

$$\% \text{HWC} = 100 \times [(L_f - L_0) / L_0]$$

[0067] %HWC가 낮은 섬유가 염색과 같은 고온-습윤 마감 작업시 탁월한 성능을 제공한다.

[0068] 고유 점도(IV)- 폴리우레탄과 폴리우레탄우레아의 고유 점도는 DMAc중의 중합체의 묽은 용액의 점도를 ASTM D2515에 따른 표준 캐논-펜스크(Cannon-Fenske) 점도계 튜브에서 25°C 하에 측정한 DMAc 자체의 점도와 비교함으로써 측정하였으며("상대 점도" 방법), dL/g 단위로 보고하였다.

[0069] 세탁 견뢰성- 세탁 견뢰성을 측정하기 위해서, 염색된 100% 스판덱스 직물 단편으로 주어진 표준 세탁 오염 테스트, 예를 들면 문헌 [American Association of Textile Chemists and Colorists Test Method 61-1996, "Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated"; 2A version]에 의해서 테스트할 수 있으며, 이 테스트는 저온 내지 중간 온도에서 전형적인 5회의 가정 또는 업소 세탁을 모의하고자 한 것이다. 테스트는 아세테이트, 면, 나일론 6,6, 폴리에스테르, 아크릴 및 모직 밴드를 함유하는 멀티화이버(multifiber) 직물의 존재하에서 수행하였으며, 오염도는 육안 관찰을 통해 등급을 매겼다. 등급에 있어서, 1과 2는 열등하고, 3은 보통이며, 4는 우수하고, 5는 탁월하다. 이러한 척도에서, 수치 1은 최악의 오염을 나타내고 수치 5는 오염이 전혀 없음을 나타낸다. 또한, 동일한 척도를 사용하여 색조 변화를 측정하였으며; 5는 변화없음을, 그리고 1은 최대의 변화를 나타낸다.

[0070] 또한, 스판덱스 직물의 색채 보유도는 옵티뷰 웰리티 컨트롤 버전 4.0.3(Optiview Quality Control Version 4.0.3) 소프트웨어를 사용하는 컬러-아이(Color-Eye) 7000 그雷택맥베스(GretagMacbeth™) 비색계 분광 분석기를 이용하여 정량적으로 측정하였다. 그 결과는 CIELAB 단위로 보고하였다. 주요 조명원은 D₆₅이다. 색조 변화는 세탁전의 직물 실시예의 색채와 4회 세탁후의 동일한 직물 실시예의 색채를 비교함으로써 측정하였다.

[0071]

실시예

[0072] THF, 에틸렌 옥사이드 및 물을 57 내지 72°C로 유지되는 연속 교반형 탱크 반응기에서 나피온(Nafion[®]) 수지 촉매와 접촉시킨 후에 미반응 THF와 에틸렌 옥사이드를 중류 제거하고, 존재하는 촉매 미립자를 여과한 후에, 환형 에테르 부산물을 중류 제거함으로써, 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜 샘플을 제조하였다. 에틸렌에테르 단위가 37 몰%이고 수 평균 분자량이 1885인 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 산요 케미칼 인더스트리즈(Sanyo Chemical Industries)로부터 구입하였다.

[0073]

각 샘플에 대하여, 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 1-이소시아네이토-4-[$(4\text{-이소시아네이토페닐)메틸}]$ 벤젠과 접촉시켜서 캡핑된 (이소시아네이트-종결된) 글리콜을 제조한 후에, 이것을 DMAc에 용해시키고, 에틸렌 디아민 연쇄 연장제로 처리한 후에, 디에틸아민으로 연쇄 종결시켜서 폴리우레탄우레아 방사 용액을 제조하였다. 사용된 DMAc의 양은 최종 방사 용액이 용액 총 중량을 기준으로 하여 30 내지 38 중량%의 폴리우레탄우레를 함유할 수 있을 정도의 양이었다. 항산화제, 안료 및 실리콘 방사조제를 모든 조성물에 첨가하였다. 방사 용액을 건조 질소가 공급되는 컬럼내로 건식 방사하고, 필라멘트들을 응집시켜 바대(godet)로 옮겨 주위에 통과시키고 840 내지 1280 m/분으로 권취하였다. 필라멘트들의 방사 품질은 우수하였다. 특별한 언급이 없는 한, 모든 실시예의 양들은 40 테니어(44 dtex)이고 4개의 필라멘트들을 함유하였다. 모든 스판덱스 섬유 샘플을 모든 양이 대략 동일한 잔류 용매 농도로 건조되는 조건하에서 방사하였다.

[0074]

실시예 1-15 (고분자량 에틸렌에테르 함유 스판덱스)

[0075] 하기 표 1-4에 제시된 바와 같은 에틸렌에테르 단위의 몰 백분율과 수평균 분자량을 갖는 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 90°C에서 120분동안 촉매로서 무기산 100 ppm을 사용하여 1-이소시아네이토-4-[$(4\text{-이소시아네이토페닐)메틸}]$ 벤젠으로 캡핑시켜서 하기 표에 제시된 바와 같은 디이소시아네이트:글리콜의 몰비(캡핑 비율)을 갖는 프리폴리머를 제조하였다. 상기 캡핑된 글리콜을 DMAc 용매로 희석하고, EDA로 연쇄 연장시키고 디에틸아민으로 연쇄 종결시켜서 스판덱스 중합체 용액을 제조하였다. 사용된 DMAc의 양은 특별한 언급이 없는 한, 총 용액의 중량을 기준으로 하여 최종 방사 용액이 30 내지 38 중량%의 폴리우레탄우레아를 함유할 정도의 양이었다. 상기 방사 용액을 건조 질소가 공급되는 컬럼내로 건식 방사하고, 응집시킨 후에, 바대로 옮겨 주위에 통과시키고 기재된 속도로 권취하였다. 방사 셀 온도 및 흡인 기체 유속을 조정하여 잔류 용매 농도가 0.1 내지 0.7%가 되도록 하였다. 필라멘트들은 우수한 방사 성능을 나타내었다. 섬유 특성은 하기 표에 나타내었다.

[0076]

비교예 "1-5" (저분자량 에틸렌에테르 함유 스판덱스)

[0077] 에틸렌에테르 단위가 37 몰%이고 수 평균 분자량이 1885인 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 90°C에서 120분 동안 균일한 무기산 100 ppm을 촉매로서 사용하여 1-이소시아네이토-4-[$(4\text{-이소시아네이토페닐)메틸}]$ 벤젠으로 캡핑시켜서 %NCO가 2.2%인 프리폴리머를 제조하였다. 디이소시아네이트:글리콜의 몰비는 1.61이었다. 상기 캡핑된 글리콜을 DMAc 용매로 희석하고, EDA로 연쇄 연장시키고, 디에틸아민으로 연쇄 종결시켜서 스판덱스 중합체 용액을 제조하였다. 사용된 DMAc의 양은 총 용액의 중량을 기준으로 하여 최종 방사 용액이 36 중량%의 폴리우레탄우레아를 함유할 정도의 양이었다. 상기 방사 용액을 건조 질소가 공급되는 컬럼내로 건식 방사하고, 응집시킨 후에, 바대로 옮겨 주위에 통과시키고 기재된 속도로 권취하였다. 필라멘트들은 우수한 방사 성능을 나타내었다. 섬유 특성은 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

표 1

[0078]

실시예	%에틸렌 에테르	캡핑 비율	연장제	글리콜 분자량	실선당 필라멘트 수	방사 속 도(m/분)	PR(%)	CK 기계 드래프트	총 드래 프트
1	38	1.70	100% EDA	2500	4	870	19.51	4.3	5.34
2	38	1.70	100% EDA	2500	4	1100	20.97	4.1	5.19
3	38	1.70	100% EDA	2500	4	1280	18.66	3.7	4.55
4	38	1.77	100% EDA	2500	3	844	14.05	4.1	4.77
비교예 1	37	1.61	100% EDA	1885	3	844	9.8	4.0	4.44
비교예 2	37	1.61	100% EDA	1885	4	1100	13.7	3.3	3.82

[0079]

상기 표 1의 데이터를 고찰해보면, 분자량이 1885 돌턴에서 2500 돌턴으로 증가함에 따라서 본 발명의 스판덱스

는 총 드래프트 값에 반영되는 바와 같이 환편(circular knit) 총 드래프트성이 더 높아진다는 것을 알 수 있다. 본 발명의 실시예들의 환편 총 드래프트는 동일한 권취 속도 또는 심지어 더 높은 권취 속도에서 방사할 때도 비교예의 총 드래프트보다 더 높다.

표 2

[0080]

실시예	%에틸렌 에테르	글리콜 분자량	캡핑 비율	연장제	권취 속 도 (m/분)	LP1 (g/den)	LP2 (g/den)	LP3 (g/den)	ELO (%)	SET (%)
비교예 3	37	1885	1.6	EDA100%	870	0.0799	0.1276	0.1740	582	28.0
5	38	2500	1.7	EDA100%	870	0.0533	0.0940	0.1417	608	21.4
비교예 4	37	1885	1.6	EDA100%	1100	0.1001	0.1450	0.1897	617	31.1
6	38	2500	1.7	EDA100%	1100	0.0703	0.1022	0.1394	739	26.3
비교예 5	37	1885	1.6	EDA100%	1280	0.1054	0.1596	0.2240	537	29.9
7	38	2500	1.7	EDA100%	1280	0.0662	0.1118	0.1691	592	22.1

[0081]

상기 표 2의 데이터를 고찰해보면, 분자량이 1885에서 2500으로 증가함에 따라서, 본 발명의 스판덱스는 각각의 권취 속도하에 100%, 200% 및 300% 신장율에서 바람직하게 낮은 부하력을 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 스판덱스는 각 방사 속도하에 바람직하게 높은 신장율과 낮은 고정율을 갖는다.

표 3

[0082]

실시예	%에틸렌 에테르	글리콜 분자량	캡핑 비율	연장제	권취 속 도 (m/분)	LP1 (g/den)	LP2 (g/den)	LP3 (g/den)	ELO (%)	SET (%)
8	50.4	2086	1.72	EDA100%	872	0.0536	0.0962	0.1458	613	25.5
9	50.2	2890	1.97	EDA100%	872	0.0452	0.0834	0.1242	683	22.1
10	27.2	2490	1.92	EDA100%	872	0.0575	0.1173	0.1868	584	22.7
11	26.0	2851	2.04	EDA100%	872	0.0529	0.0966	0.1469	586	23.4

[0083]

동일한 에틸렌에테르 함량을 갖는 스판덱스 섬유들의 쌍인 실시예 8과 9 및 실시예 10과 11에 대한 상기 표 3의 데이터를 고찰해보면, 분자량이 증가함에 따라서 100%, 200% 및 300% 신장율하에 부하력이 바람직하게 감소한다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 11을 제외하고는 과단시 신장율도 증가하고 고정율이 감소하는데, 실시예 11에서는 고정율이 약간 더 높다. 이는 캡핑 비율이 더 높기 때문인 것으로 생각되며, 샘플에 대한 고정율 측정 오차가 약 ± 2.0 이므로 동일하거나 더 낮다고 할 수도 있다.

표 4

[0084]

실시예	%에틸렌 에테르	글리콜 분자량	캡핑 비율	연장제	권취 속 도 (m/분)	LP1 (g/den)	LP2 (g/den)	LP3 (g/den)	ELO (%)	SET (%)
12	26.6	2060	1.8	EDA100%	1100	0.1136	0.1921	0.2903	432	32.2
13	26.0	2851	2.0	EDA100%	1100	0.0615	0.1216	0.1942	488	22.8
14	50.3	2400	1.9	EDA100%	1100	0.0653	0.1291	0.1912	598	24.9
15	50.2	2890	2.1	EDA100%	1100	0.0623	0.1123	0.1669	615	26.3

[0085]

동일한 에틸렌에테르 함량을 갖지만 표 3에 기재된 실시예들보다 더 높은 권취 속도하에 방사한 스판덱스 섬유들의 쌍인 실시예 12와 13 및 실시예 14와 15에 대한 상기 표 4의 데이터를 고찰해보면, 분자량이 증가함에 따라서 100%, 200% 및 300% 신장율하에 부하력이 바람직하게 감소한다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 15를 제외하고는 과단시 신장율도 증가하고 고정율이 감소하는데, 실시예 15에서는 고정율이 약간 더 높다. 이는 캡핑 비율이 더 높기 때문인 것으로 생각되며, 샘플에 대한 고정율 측정 오차가 약 ± 2.0 이므로 동일하거나 더 낮다고 할 수도 있다.

[0086] 세탁 견뢰도 시험을 위해서, 직물 샘플들을 로손 편직기(Lawson Knitting Unit)(로손-햄필 컴페니(Lawson-Hemphill Company)) 모델 "FAK"상에서 환형 편직 튜브의 형태로 제조하였다. 40 데니어의 스판덱스 공급원료를 편직하여 100% 스판덱스 직물을 제조하였다. 로손 튜브 샘플을 한 종류의 산 염료(닐안트렌 블루(Nylanthrene blue) GLF) 및 두 종류의 분산 염료(인트라실 레드(Intrasil Red) FTS 및 테라실 블루(Terasil Blue) GLF)로 통상의 절차에 따라 염색하였다.

[0087] 스판덱스 직물에 대한 세탁 견뢰도 결과는 하기 표 5, 6 및 7에 제시하였다. 스판덱스 직물에 대한 색조 변화 결과는 하기 표 8에 제시하였다. 스판덱스 직물에 대한 색도값은 하기 표 9에 제시하였다.

실시예 16

[0089] 에틸렌에테르 단위가 49 몰%이고 수 평균 분자량이 2045인 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 90°C에서 120분 동안 무기산 100 ppm을 촉매로서 사용하여 1-이소시아네이토-4-[4-이소시아네이토페닐]메틸]벤젠으로 캡핑시켰다. 디이소시아네이트:글리콜의 몰비는 1.64이었다. 상기 캡핑된 글리콜을 DMAc 용매로 회석하고, EDA로 연쇄 연장시키고, 디에틸아민으로 연쇄 종결시켜서 스판덱스 중합체 용액을 제조하였다. 사용된 DMAc의 양은 총 용액의 중량을 기준으로 하여 최종 방사 용액이 38 중량%의 폴리우레탄우레아를 함유할 정도의 양이었다. 상기 방사 용액을 440°C의 건조 질소가 공급되는 컬럼내로 건식 방사하고, 응집시킨 후에, 바대로 주위에 통과시키고 869 m/분으로 권취하였다. 필라멘트들은 우수한 방사 성능을 나타내었다. 본 실시예의 스판덱스의 인성은 0.62 g/den이고 신장율은 580%이었다.

비교예 6

[0091] 테라탄(TERATHANE[®]) 1800을 사용하여 폴리우레탄우레아 중합체를 제조하였다. 글리콜을 1:1.69의 캡핑 비율로 1-이소시아네이토-4-[4-이소시아네이토페닐]-메틸]벤젠으로 캡핑하였다. 캡핑된 글리콜을 DMAc로 회석한 후에 연쇄 연장제 혼합물인 EDA와 2-메틸-1,5-펜탄디아민(90/10 몰비)를 함유하는 DMAc 용액 및 연쇄 종결제인 디에틸아민과, 형성되는 중합체 용액의 고형분이 35%가 될 수 있을 정도의 분율로 접촉시켰다. 40 데니어의 3 필라멘트 스판덱스 얀을 상기 중합체 용액으로부터 844 m/분의 속도로 방사하였다. 스판덱스의 인성은 1.11 g/den이고 신장율은 470%이었다.

표 5

[0092] 1.5% 닐안트렌 블루 GLF로 염색된 스판덱스에 대한 세탁 견뢰도 등급

실시예	세탁 횟수	아세테이트	면	나일론 6,6	다크론 (Dacron [®]) 폴 리에스테르	올론 (Orlon [®]) 아 크릴	모
1	1	4	3.5	1	4.5	4.5	1
16	1	3	3.5	1	4	5	1.5
비교예	1	3.5	4.5	1.5	5	5	2
1	2	4	3.5	1.5	5	5	1
16	2	3	3.5	1.5	4.5	5	1.5
비교예	2	3.5	4.5	2	5	5	2.5
1	3	4.5	4	1.5	5	5	2
16	3	3.5	4	1.5	5	5	2
비교예	3	4	4.5	2	5	5	2.5
1	4	5	4.5	2	5	5	2.5
16	4	4	4.5	1.5	5	5	2.5
비교예	4	4	4.5	2	5	5	2.5

표 6

[0093] 1% 인트라실 레드 FTS로 염색된 스판덱스에 대한 세탁 견뢰도 등급

실시예	세탁 횟수	아세테이트	면	나일론 6,6	다크론 (Dacron [®]) 폴 리에스테르	올론 (Orlon [®]) 아 크릴	모
1	1	2	3.5	2	3.5	4.5	2

16	1	2.5	4.5	2.5	4	5	2.5
비교예	1	2.5	4	2.5	4	5	3
1	2	2	3.5	2	3.5	4.5	2
16	2	2.5	4.5	2.5	4	5	2.5
비교예	2	2.5	4.5	2.5	4	5	3
1	3	2	4	2	3.5	4.5	2
16	3	2.5	4.5	2.5	4	5	2.5
비교예	3	2.5	4.5	2.5	4	5	3
1	4	2.5	4.5	2.5	4.5	5	3
16	4	2	4	2	3.5	5	2
비교예	4	2.5	4.5	2.5	4	5	3

표 7

[0094] 1% 테라실 블루 GLF로 염색된 스판덱스에 대한 세탁 견뢰도 등급

실시예	세탁 횟수	아세테이트	면	나일론 6,6	다크론 (Dacron®) 폴리에스테르	올론 (Orlon®) 아크릴	모
1	1	4	4.5	1	4.5	5	1.5
16	1	4	3	1.5	5	5	2.5
비교예	1	4.5	4.5	2	5	5	3
1	2	4	5	1	5	5	2
16	2	4	5	2	5	5	2.5
비교예	2	4.5	4.5	2	5	5	3
1	3	4	5	1.5	5	5	2
16	3	4.5	5	2	5	5	2.5
비교예	3	4	5	3	5	5	3
1	4	4.5	5	2	5	5	2.5
16	4	4.5	5	2.5	5	5	2.5
비교예	4	4	5	3	5	5	3

표 8

[0095] 4회 세척후 색조 변화 결과

실시예	염료	색조 변화
1	닐안트렌 블루 GLF	2
16	닐안트렌 블루 GLF	3
비교예	닐안트렌 블루 GLF	1
1	인트라실 레드 FTS	3
16	인트라실 레드 FTS	4
비교예	인트라실 레드 FTS	3.0-4
1	테라실 블루 GLF	3
16	테라실 블루 GLF	2.0-3
비교예	테라실 블루 GLF	2

표 9

[0096] 비색법에 의한 스판덱스 직물의 색도값

실시예	세탁 횟수	염료	L	A	B	DE	K/S 최대 값	색도	겉보기
비교예	6	닐안트렌 블루 GLF	36.25	-2.29	-32.56		10.76		
비교예	6	닐안트렌 블루 GLF	58.7	-8.48	-14.06	29.74	1.66	15.43	18.91

1	0	닐안트렌 블루 GLF	36.2	-1.6	-32.59		10.48		
1	4	닐안트렌 블루 GLF	48.32	-7.42	-26.54	14.75	4.23	40.42	41.48
16	0	닐안트렌 블루 GLF	39.98	-4.11	-28.62		7.49		
16	4	닐안트렌 블루 GLF	44.74	-6.23	-28.01	5.25	5.5	73.42	72.83
비교예 6	0	테라실 블루 GLF	34.9	-8.99	-20.47		10.23		
비교예 6	4	테라실 블루 GLF	43.55	-12.68	-17.54	9.85	5.97	57.7	58.03
1	0	테라실 블루 GLF	33.69	-7.08	-22.25		10.95		
1	4	테라실 블루 GLF	37.23	-10.62	-21.4	5.07	9.59	87.18	84.22
16	0	테라실 블루 GLF	37.23	-8.08	-22.53		8.77		
16	4	테라실 블루 GLF	39.1	-11.79	-20.09	4.83	8.64	96.45	94.69
비교예 6	0	인트라실 레드 FTS	34.29	45.05	11.99		17.74		
비교예 6	4	인트라실 레드 FTS	33.33	39.02	9.94	6.47	15.6	87.93	91.74
1	0	인트라실 레드 FTS	33.54	40.44	11.77		16.05		
1	4	인트라실 레드 FTS	38.02	39.67	8.03	5.89	11.14	69.42	65.19
16	0	인트라실 레드 FTS	34.17	45.39	10.08		16.84		
16	4	인트라실 레드 FTS	34.07	43.11	10.85	2.4	16.08	95.49	97.08

[0097] 상기 결과로부터 산 염료(닐안트렌 블루 GLF)로 염색한 스판덱스 직물의 경우에, 실시예 1의 스판덱스를 포함하는 직물의 1회 세척후, 비교예 6의 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜계 스판덱스 직물과 비교하여 세탁 견뢰도 결과는 비교예 6보다 나쁘고 일부는 우수하며 일부는 동등한 혼성된 결과를 제공함을 알 수 있다. 그러나, 실시예 16의 스판덱스(즉, 49 몰%의 에틸렌에테르 단위를 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 포함하는 스판덱스)를 포함하는 직물의 1회 세척 결과, 아세테이트 시편의 경우를 제외하고는, 비교예 6과 대등하거나 보다 우수한 세탁 견뢰도 결과를 제공함을 확인할 수 있다. 4회 세척 후에, 실시예 1의 스판덱스(38 몰%의 에틸렌에테르 단위를 갖는 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 포함하는 스판덱스)를 포함하는 직물은, 아세테이트 및 나일론 시편을 제외하고는 비교예 6과 동등한 결과를 제공하였다. 실시예 16의 스판덱스를 포함하는 직물은, 아세테이트 시편을 제외하고는, 비교예 6의 스판덱스 직물과 동등한 성능을 제공하였다.

[0098] 또한, 상기 표의 결과는, 분산 염료인 인트라실 레드로 염색된 스판덱스 직물의 경우에, 1회 세척후 2 가지 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜계 직물들이 모든 경우에 비교예 6의 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜계 직물에 비해서 우수한 성능을 나타낸다는 것을 보여준다. 4회 세척후에, 실시예 16의 직물은 비교예 6이 약간 낮은 오염도를 나타내는 폴리에스테르 시편의 경우를 제외하고는, 비교예 6과 동등한 결과를 제공하였다. 4회 세척후에, 실시예 1의 직물은 아크릴 시편의 경우에는 비교예 6(및 실시예 16)과 동등한 결과를 나타내었지만, 다른 경우에는 비교예 6(및 실시예 16)에 비해서 열등한 성능을 제공하였다.

[0099] 상기 표의 결과는 분산 염료인 테라실 블루로 염색된 스판덱스 직물의 경우에, 1회 세척후 실시예 16의 직물은 비교예 6과 동등하거나 우수한 결과를 제공함을 보여준다. 1회 세척후에, 실시예 1의 직물 역시 면 시편을 제외하고는 비교예 6과 동등하거나 우수한 결과를 제공하였다. 4회 세척후에는, 아세테이트 시편을 제외하고는, 실시예 16의 직물은 비교예 6에 비해서 동등하거나(면, 폴리에스테르 및 아크릴의 경우) 또는 우수한(나일론 및 모의 경우) 결과를 제공하였다. 4회 세척후에, 실시예 1의 직물 역시 비교예 6에 비해서 동등하거나(아세테이트, 면, 폴리에스테르, 아크릴 및 모의 경우) 또는 우수한(나일론의 경우) 결과를 제공하였다.

[0100] 4회 세척후 색조 변화 결과는 분산 염료를 사용할 경우 실시예들이 비교예 6에 비하여 동일하거나 낮은 색조 변

화(즉, 높은 수치)를 나타낸다는 것을 보여준다.

[0101] 실시예 17-21

[0102] 에틸렌에테르 단위가 49 몰%이고 수 평균 분자량이 2443인 랜덤 폴리(테트라메틸렌-코-에틸렌에테르)글리콜을 균일한 무기 산 100ppm을 촉매로서 사용하여 1-[4-(4-아세트아미드)-4-(4-아세트아미드)-메틸]벤젠으로 90°C 하에 120분동안 캡핑하여 %NCO가 3.5인 폴리폴리머를 제조하였다. 디이소시아네이트:글리콜의 몰비는 2.26이었다. 상기 캡핑된 글리콜을 DMAc 용매로 회석한 후에, BDO(1,4-부탄디올)로 연쇄 연장시켜 스판덱스 중합체 용액을 제조하였다. 스판덱스 기술 분야에서 제제에 연쇄 종결제를 첨가하여 분자량 및 기타 특성을 조절하는 것이 가능하고 일반적이다. 폴리우레탄의 가용성이 더욱 커지는 경향이 있고 하드 세그먼트들이 회합하여 중합체의 겉보기 분자량을 증가시키는 경향이 적다는 점에서 연쇄 종결제들은 폴리우레탄 제제에 그다지 필수적인 것은 아니다. 상기 일반적인 절차를 변형시켜 사용해서 실시예 18, 19, 20 및 21을 제조하였다. 사용된 DMAc의 양은 총 용액의 중량을 기준으로 하여 최종 방사 용액이 35 중량%의 폴리우레탄우레아를 함유할 정도의 양이었다. 상기 방사 용액을 건조 질소가 공급되는 컬럼내로 건식 방사하고, 응집시킨 후에, 바대 로울 주위에 통과시키고 기재된 속도로 권취하였다. 필라멘트들은 우수한 방사 성능을 나타내었다. 방사 속도는 870 m/분으로 하였다. 실시예 17의 섬유 특성은 하기 표 10에 나타내었다. 실시예 17 내지 21의 추가의 특성들은 하기 표 11에 나타내었다.

표 10

[0103]	실시예	글리콜중의 %에틸렌에테르	연장제	글리콜 분자량	%NCO	LP1(g/den)	LP2(g/den)	LP3(g/den)	ELO%	SET%	TEN(g/den)	UP1	UP2
	17	49	100% BD	2443	3.5	.0185	.0342	.0590	626	41	.3218	.0067	.0195

[0104] 실시예 17은 중합체 고형분 35%하에 DMAc 용매로부터 방사하였다. BDO는 1,4-부탄디올이다.

[0105] 폴리우레탄 필름은 다음과 같은 절차에 따라서 캐스팅하였다:

[0106] 용액 캐스트 필름- 중합체 용액을 평평한 평면에 고정된 마일러(Mylar[®]) 필름상에 배치하고, 0.005 내지 0.015 인치의 필름을 필름 나이프를 사용해서 캐스팅하였다. 이어서, 폴리우레탄 필름으로 피복된 마일러[®] 필름을 평평한 평면으로부터 제거하여 필름 건조 박스에 넣고, 20 내지 25°C에서 최소 16 내지 18 시간 동안 질소 기류하에 건조시켰다.

[0107] 용융 압착 필름- 폴리우레탄 중합체로부터 가열 및 질소 기류하에 DMAc 용매를 증발시킴으로써 폴리우레탄 용액으로부터 폴리우레탄 중합체를 수득하였다. 이어서, 고형 폴리우레탄 중합체를 2개의 마일러[®] 시트 사이에 놓았다. 폴리우레탄이 개재된 마일러 시트들을 카버(Carver[®]) 유압 프레스의 2개의 가열된 압반 사이에 배치하였다. 압반들을 한 실험에서는 350±25°C로 가열하고, 다른 실험에서는 250±25°C로 가열하였다. 유압 프레스를 사용해서 압반들이 서로에 대하여 5000 파운드/인치²의 힘을 발휘할 때까지 함께 이동시켰다. 폴리우레탄이 용융됨에 따라서 힘/압력은 빠르게 2000 파운드/인치²까지 감소하였다. 약 30초후에, 압력을 이완시키고, 마일러[®] 시트들을 압반 사이에서 제거하여 실온으로 냉각시켰다. 마일러[®] 시트들을 제거하여 두께가 0.64 mm인 얇고 투명한 폴리우레탄 필름을 얻었다.

표 11

[0108]	실시예	글리콜중의 %에틸렌에테르	연장제	글리콜 분자량	%NCO	고유 점도 (dl/g)	필름 제조	고형분 (%)
	17	49	100% BDO	2443	3.5	---	용융 압착-투명, 우수한 연신율 및 회복율, 우수한 인열 강도, 접착성	35.2

18	49	100% EG	2443	3.5	너무 낮음	용액 캐스팅-투명, 우수한 연신율 및 회복율, 열등한 인열 강도, 점착성 없음	42.6
19	49	100% BDO	2443	3.5	1.2	용액 캐스팅-투명, 우수한 연신율 및 회복율, 우수한 인열 강도, 점착성 없음	37.6
20	49	100% EG	2443	10	0.29	용액 캐스팅-백색 불투명, 연신하지 않음, 매우 열등한 인열 강도, 점착성 없음, 악스질	38.7
21	49	100% BDO	2443	10	0.51	용액 캐스팅-약간 불투명, 우수한 연신율 및 회복율, 우수한 인열 강도, 점착성 없음	37.7

[0109] 실시예 17 및 19는 동일한 제제이다. 실시예 17은 용액 방사용으로 사용된 실시예 19의 스케일-업(scaled up) 형태이다. BDO는 1,4-부탄디올이다. EG는 1,2-에틸렌 글리콜이다.