(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0093319
(43) 공개일자 2023년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 6/70 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/50* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 6/70 (2013.01)
C08G 18/3206 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7017800
(22) 출원일자(국제) 2021년10월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년05월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/056586
(87) 국제공개번호 WO 2022/093773
국제공개일자 2022년05월05일
(30) 우선권주장
63/106,018 2020년10월27일 미국(US)

(71) 출원인
루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)
(72) 발명자
수라가니 베누, 라리스 비.
미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911
베두라, 라비 알.
미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 44 항

(54) 발명의 명칭 **용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유**

(57) 요 약

본 발명은 카프로락톤 및 폴리에테르 폴리올로부터 유도된 공중합체 다이올을 포함하는 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유 및 이로부터 제조된 패브릭에 관한 것이며, 이들 둘 모두는 분산 염색 조건 하에서 염색될 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08G 18/3215 (2013.01)
C08G 18/4018 (2013.01)
C08G 18/4277 (2013.01)
C08G 18/4854 (2013.01)
C08G 18/5045 (2013.01)
C08G 18/6607 (2013.01)
C08G 18/758 (2013.01)
C08G 18/7671 (2013.01)
(72) 발명자
넬슨, 프레드
미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911
스프레이그, 크리스토퍼 에이.
미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911
월튼, 브랜든
미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911

명 세 서

청구범위

청구항 1

용융-방사 섬유로서,

(a)

i. 카프로락톤 단량체 및 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)로부터 유도된 공중합체 다이올을 포함하는 폴리올 성분;

ii. 하이드록실 종결된 사슬 연장제 성분; 및

iii. 제1 다이아이소시아네이트 성분

의 반응 생성물을 포함하는 열가소성 폴리우레탄 조성물; 및

(b) 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제를 포함하는, 용융-방사 섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공중합체 다이올은 50 중량%의 카프로락톤 단량체 폴리올과 50 중량%의 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)의 반응 생성물을 포함하는, 용융-방사 섬유.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 공중합체는 말단 기 분석에 의해 측정된 수 평균이 약 2000 달톤인, 용융-방사 섬유.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사슬 연장제 성분은 1,4-비스(β-하이드록시에톡시)벤젠을 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 사슬 연장제 성분은 공-사슬 연장제(co-chain extender)를 추가로 포함하는, 용융-방사 섬유.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 공-사슬 연장제는 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 1,4-부탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1,3-부탄다이올, 1,5-펜탄다이올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 2,2-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]프로판, 헥사메틸렌다이올, 헵탄다이올, 노난다이올, 도데칸다이올, 3-메틸-1,5-펜탄다이올, 에틸렌다이아민, 부탄다이아민, 헥사메틸렌다이아민, 하이드록시에틸 레조르시놀 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 용융-방사 섬유.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제1 다이아이소시아네이트 성분은 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물은 50 중량% 내지 80 중량% 또는

60 중량% 내지 80 중량% 또는 70 중량% 내지 80 중량%의 상기 폴리올 성분을 함유하는, 용융-방사 섬유.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물은 5 중량% 내지 25 중량% 또는 5 중량% 내지 15 중량% 또는 5 중량% 내지 10 중량%의 상기 사슬 연장제 성분을 함유하는, 용융-방사 섬유.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물은 15 중량% 내지 30 중량% 또는 15 중량% 내지 25 중량%, 또는 15 중량% 내지 20 중량%의 상기 제1 다이아이소시아네이트를 함유하는, 용융-방사 섬유.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제는 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)과 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제는 네오펜틸 글리콜 아디페이트와 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하는, 용융-방사 섬유.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 16

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 지방족 다이아이소시아네이트를 포함하는, 용융-방사 섬유.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 다이사이클로헥실메탄-4,4'-다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 18

용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유로서,

(a)

i. 카프로락톤 단량체 및 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)로부터 유도된 공중합체 다이올을 포함하는 폴리올 성분;

ii. 1,4-비스(β-하이드록시에톡시)벤젠을 포함하거나 이로 이루어지는 하이드록실 종결된 사슬 연장제 성분; 및

iii. 제1 다이아이소시아네이트 성분

의 반응 생성물을 포함하는 열가소성 폴리우레탄 조성물; 및

(b) 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제의 반응 생성물을 포함하고,

상기 열가소성 폴리우레탄 섬유는 기체 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 300,000 내지 450,000인, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 공중합체 다이올은 50 중량%의 카프로락톤 단량체 폴리올과 50 중량%의 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)의 반응 생성물을 포함하는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 제1 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 제1 다이아이소시아네이트 성분은 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 22

제18항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물은 50 중량% 내지 80 중량% 또는 60 중량% 내지 80 중량% 또는 70 중량% 내지 80 중량%의 상기 폴리올 성분을 함유하는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 23

제18항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물은 5 중량% 내지 25 중량% 또는 5 중량% 내지 15 중량% 또는 5 중량% 내지 10 중량%의 상기 사슬 연장제 성분을 함유하는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 24

제18항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물은 15 중량% 내지 30 중량% 또는 15 중량% 내지 25 중량%, 또는 15 중량% 내지 20 중량%의 상기 제1 다이아이소시아네이트를 함유하는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 25

제18항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제는 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)과 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 26

제18항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제는 네오펜틸 글리콜 아디페이트와 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 27

제25항 또는 제26항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 29

제25항 또는 제26항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 지방족 다이아이소시아네이트를 포함하는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 다이사이클로헥실메탄-4,4'-다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유.

청구항 31

열가소성 폴리우레탄 섬유를 제조하는 방법으로서,

(1) (a) 카프로락톤 단량체 및 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)로부터 유도된 공중합체 다이올을 포함하는 폴리올 성분, (b) 1,4-비스(β-하이드록시에톡시)벤젠을 포함하는 사슬 연장제 성분, 및 (c) 제1 다이아이소시아네이트의 반응 생성물인 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 제조하는 단계;

(2) 상기 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 건조시키는 단계;

(3) 상기 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 압출기에서 용융시키는 단계;

(4) 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 상기 압출기에 첨가하는 단계;

(5) 상기 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물과 상기 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 상기 압출기에서 혼합하여 가교결합된 열가소성 폴리우레탄 중합체를 형성하는 단계;

(6) 상기 가교결합된 열가소성 폴리우레탄 중합체를 적어도 하나의 방사구에 공급하여 용융-방사 섬유를 생성하는 단계;

(7) 상기 용융-방사 섬유를 냉각시키는 단계; 및

(8) 상기 용융-방사 섬유를 보빈 상에 권취하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 공중합체 다이올은 50 중량%의 카프로락톤 단량체 폴리올과 50 중량%의 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)의 반응 생성물을 포함하는, 방법.

청구항 33

제31항 또는 제32항에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄 섬유는 기체 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 300,000 내지 450,000인, 방법.

청구항 34

제31항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 제1 다이아이소시아네이트 성분은 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 방법.

청구항 36

제31항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물은 50 중량% 내지 80 중량% 또는 60 중량% 내지 80 중량% 또는 70 중량% 내지 80 중량%의 상기 폴리올 성분을 함유하는, 방법.

청구항 37

제31항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물은 5 중량% 내지 25 중량% 또는 5 중량% 내지 15 중량% 또는 5 중량% 내지 10 중량%의 상기 사슬 연장제 성분을 함유하는, 방법.

청구항 38

제31항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물은 15 중량% 내지 30 중량% 또는 15 중량% 내지 25 중량%, 또는 15 중량% 내지 20 중량%의 상기 제1 다이아이소시아네이트를 함유하는, 방법.

청구항 39

제31항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제는 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)과 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하거나 이로 이루어지는, 방법.

청구항 40

제31항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제는 네오펜틸 글리콜 아디페이트와 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하거나 이로 이루어지는, 방법.

청구항 41

제39항 또는 제40항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하는, 방법.

청구항 42

제41항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)를 포함하거나 이로 이루어지는, 방법.

청구항 43

제39항 또는 제40항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 지방족 다이아이소시아네이트를 포함하는, 방법.

청구항 44

제43항에 있어서, 상기 제2 다이아이소시아네이트 성분은 다이사이클로헥실메탄-4,4'-다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

배 경 기 술

[0001] 의류 시장에서는, 신장될 수 있지만 형상과 핏(fit)을 유지할 수 있는 패브릭에 대한 관심이 증가하고 있다. 열가소성 폴리우레탄("TPU") 섬유는 신장 및 핏 특성을 제공할 수 있는 큰 잠재력을 보이지만 일부 단점을 갖는다. 다수의 폴리우레탄 섬유는 용매에 반응성 성분을 용해시키는 것을 포함하는 건식 방사 공정에 의해 제조된다. 이러한 섬유는 대체로 내열성이 양호하지만, 건식 방사 공정은 비용이 많이 들고, 시간이 많이 소요되며, 환경 문제를 일으키는 휘발성 용매의 사용을 수반한다. 섬유의 용융-방사는 제조상의 이점을 갖지만, 모든 TPU가 용융-방사 조건 하에서 섬유를 형성할 수 있는 것은 아니다. 또한, 섬유로 용융-방사될 수 있는 종래 기술의 TPU는 특정 염색 조건을 견딜 수 있는 내열성을 갖지 않는다. 이는 용융-방사 TPU 섬유를 다른 일반적인 합성 또는 천연 섬유와 조합하는 것을 어렵게 하는데, 그 이유는 TPU 섬유가 염색 조건에 노출된 후 신장 및 회복 특성을 잃을 수 있기 때문이다.

[0002] 따라서, 양호한 신장 및 회복 특성을 갖지만 분산 염색 조건 하에서(예를 들어, 약 130℃ 내지 135℃의 온도에서) 염색될 수 있는 용융-방사 TPU 섬유를 갖는 것이 바람직할 것이다. 염색될 수 있으며 바람직한 특성을 갖는 패브릭을 제공하기 위해 TPU 섬유 단독으로 또는 다른 섬유 재료와 조합하여 제조된 패브릭을 갖는 것이 또

한 바람직할 것이다.

[0003] 또한, 스크랩(scrap) 또는 사용된 패브릭의 재활용은 점점 더 많은 관심을 받고 있는 분야이다. 다른 물품을 제조하기 위해 패브릭 재료를 재활용하는 방법을 갖는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0004] 일 실시 형태에서, 본 발명은 열가소성 폴리우레탄 조성물 및 아이소시아네이트 작용성 가교결합제를 포함하는 용융-방사 섬유이다. 섬유에 사용되는 열가소성 폴리우레탄 조성물은 (i) 카프로락톤 단량체 및 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)로부터 유도된 공중합체 다이올을 포함하거나 이로 이루어지는 폴리올 성분, (ii) 하이드록실 종결된 사슬 연장제 성분, 및 (iii) 제1 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함한다.

[0005] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 다음의 단계들을 갖는 열가소성 폴리우레탄의 제조 방법을 포함한다: (a) (a) 카프로락톤 단량체 및 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)로부터 유도된 공중합체 다이올을 포함하는 폴리올 성분, (b) 1,4-비스(β-하이드록시에톡시)벤젠을 포함하는 사슬 연장제 성분; 및 (c) 다이아이소시아네이트의 반응 생성물인 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 제조하는 단계; (2) 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 건조시키는 단계; (3) 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 압출기에서 용융시키는 단계; (4) 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 압출기에 첨가하는 단계; (5) 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물과 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 압출기에서 혼합하여 가교결합된 열가소성 폴리우레탄 중합체를 형성하는 단계; (6) 가교결합된 열가소성 폴리우레탄 중합체를 적어도 하나의 방사구에 공급하여 용융-방사 섬유를 생성하는 단계; (7) 용융-방사 섬유를 냉각시키는 단계; 및 (8) 용융-방사 섬유를 보빈 상에 권취하는 단계.

[0006] 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 ASTM D2256에 따라 측정된 10% 내지 75%의 최대 연신율을 갖는 경질 얀을 포함하는 제1 섬유 성분, 예를 들어, 폴리에스테르 섬유 및 ASTM D2731에 따라 측정된 적어도 300%의 최대 연신율을 갖는 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 필라멘트를 포함하는 제2 섬유 성분을 포함하는 패브릭을 제공하며, 여기서, 제1 섬유 성분과 제2 섬유 성분은 함께 편직되어 패브릭을 형성하고, 패브릭은 분산 염색 조건을 사용하여 염색된다.

[0007] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 여기서 제조된 패브릭을 재활용하여 다른 물품을 제조하는 방법을 제공한다.

[0008] 이들 다양한 실시 형태는 아래에서 더 상세히 설명된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명의 특징 및 실시 형태는 하기 비제한적인 예시에 의해 후술될 것이다.

[0010] 개시된 기술은 열가소성 폴리우레탄("TPU") 조성물 및 아이소시아네이트 작용성 가교결합제를 포함하는 용융-방사 섬유를 포함한다. 본 발명의 용융-방사 섬유를 제조하는데 유용한 TPU 조성물은 폴리올 성분, 하이드록실 종결된 사슬 연장제 성분, 및 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물이다. 아이소시아네이트 작용성 가교결합제는 폴리올과 과량의 아이소시아네이트의 반응 생성물이다. 이들 성분의 각각은 아래에서 더 상세히 설명될 것이다.

[0011] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 중량 평균 분자량(Mw)은 폴리스티렌 표준물을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되고, 수 평균 분자량(Mn)은 말단 기 분석에 의해 측정된다.

[0012] *열가소성 폴리우레탄 조성물*

[0013] 본 발명의 용융-방사 섬유를 제조하는데 유용한 TPU 조성물은 하이드록실 종결된 중간체로도 기재될 수 있는 폴리올 성분을 포함한다. 본 발명에서, 폴리올 성분은 카프로락톤 단량체 및 하이드록실 작용성 폴리에테르 중간체로부터 유도된 공중합체 다이올을 포함하거나 이로 이루어진다.

[0014] 본 발명에서 사용하기 위한 공중합체 폴리올을 제조하는데 유용한 카프로락톤 단량체는 ε-카프로락톤 및 2-옥세파논을 포함한다. 일 실시 형태에서, 카프로락톤 단량체는 폴리에테르 다이올과 반응되어 공중합체 다이올을 형성한다. 다른 실시 형태에서, ε-카프로락톤은 다른 2작용성 개시제, 예컨대 다이에틸렌 글리콜, 1,4-부탄다이올, 네오펜틸 글리콜 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 글리콜 및/또는 다이올과 반응될 수 있다.

[0015] 일 실시 형태에서, ε-카프로락톤이 폴리에테르 폴리올 중간체와 반응되는 경우, 적합한 하이드록실 작용성 폴리에테르 중간체는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥사이드, 전형적으로 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 에테르와 반응된, 총 2 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 다이올 또는

폴리올, 일부 실시 형태에서, 알킬 다이올 또는 글리콜로부터 유도된 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 예를 들어, 하이드록실 작용성 폴리에테르는 먼저 프로필렌 글리콜을 프로필렌 옥사이드와 반응시킨 후 후속하여 에틸렌 옥사이드와 반응시켜 생성될 수 있다. 에틸렌 옥사이드로부터 생성된 1차 하이드록실 기는 2차 하이드록실 기보다 더 반응성이므로 바람직할 수 있다. 유용한 시판 폴리에테르 폴리올에는 에틸렌 글리콜과 반응된 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리(에틸렌 글리콜), 프로필렌 글리콜과 반응된 프로필렌 옥사이드를 포함하는 폴리(프로필렌 글리콜), 중합된 테트라하이드로푸란으로도 기재될 수 있으며 통상적으로 PTMEG로 지칭되는, 테트라하이드로푸란과 반응된 물을 포함하는 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 사용되는 하이드록실 작용성 폴리에테르 중간체는 PTMEG를 포함하거나 이로 이루어진다.

[0016] 일 실시 형태에서, 폴리올 성분은 카프로락톤 단량체와 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)의 반응 생성물인 공중합체 다이올을 포함하거나 이로 이루어진다. 또 다른 실시 형태에서, 폴리올 성분은 약 50 중량%의 ε-카프로락톤 단량체와 약 50 중량%의 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)의 반응 생성물을 포함하거나 이로 이루어진다.

[0017] 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 발명에 사용되는 TPU 조성물을 형성하기 위한 반응 혼합물은 약 50 중량% 내지 약 80 중량%, 예를 들어 약 60 중량% 내지 약 75 중량%, 또는 심지어 약 65 중량% 내지 약 70 중량%의 폴리올 성분을 포함한다.

[0018] *사슬 연장제 성분*

[0019] 본 명세서에 기재된 TPU 조성물은 사슬 연장제 성분을 사용하여 제조된다. 적합한 사슬 연장제에는 다이올, 다이아민 및 이들의 조합이 포함된다.

[0020] 적합한 사슬 연장제는 비교적 작은 폴리하이드록시 화합물, 예를 들어 2 내지 20, 또는 2 내지 12, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 저급 지방족 또는 단쇄 글리콜을 포함한다. 적합한 예에는 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 1,4-부탄다이올(BDO), 1,6-헥산다이올(HDO), 1,3-부탄다이올, 1,5-펜탄다이올, 네오펜틸글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM), 2,2-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]프로판(HEPP), 1,4-비스(β-하이드록시에톡시)벤젠(HQEE), 헥사메틸렌다이올, 헵탄다이올, 노난다이올, 도데칸다이올, 3-메틸-1,5-펜탄다이올, 에틸렌다이아민, 부탄다이아민, 헥사메틸렌다이아민, 및 하이드록시에틸 레조르시놀(HER) 등뿐만 아니라 이들의 혼합물이 포함된다. 일 실시 형태에서, 사슬 연장제는 1,4-비스(β-하이드록시에톡시)벤젠(HQEE)을 포함하거나 이로 이루어진다.

[0021] 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 발명에 사용되는 TPU 조성물을 형성하기 위한 반응 혼합물은 약 5 중량% 내지 약 25 중량%, 예를 들어 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 심지어 약 8 중량% 내지 10 중량%의 사슬 연장제 성분을 포함한다.

[0022] *아이소시아네이트 성분*

[0023] 본 발명의 TPU는 아이소시아네이트 성분을 사용하여 제조된다. 아이소시아네이트 성분은 하나 이상의 폴리아이소시아네이트, 또는 더 구체적으로 하나 이상의 다이아이소시아네이트를 포함할 수 있다. 적합한 폴리아이소시아네이트에는 방향족 다이아이소시아네이트, 지방족 다이아이소시아네이트, 또는 이들의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 폴리아이소시아네이트 성분은 하나 이상의 방향족 다이아이소시아네이트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리아이소시아네이트 성분에는 지방족 다이아이소시아네이트가 본질적으로 없거나, 심지어 완전히 없다. 다른 실시 형태에서, 폴리아이소시아네이트 성분은 하나 이상의 지방족 다이아이소시아네이트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리아이소시아네이트 성분에는 방향족 다이아이소시아네이트가 본질적으로 없거나, 또는 심지어 완전히 없다. 일부 실시 형태에서, 지방족 및 방향족 다이아이소시아네이트의 혼합물이 유용할 수 있다.

[0024] 유용한 폴리아이소시아네이트의 예에는 방향족 다이아이소시아네이트, 예컨대 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)(MDI), 3,3'-다이메틸-4,4'-바이페닐렌 다이아이소시아네이트(TODI), 1,5-나프탈렌 다이아이소시아네이트(NDI), m-자일렌 다이아이소시아네이트(XDI), 페닐렌-1,4-다이아이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이아이소시아네이트, 및 톨루엔 다이아이소시아네이트(TDI)뿐만 아니라; 지방족 다이아이소시아네이트, 예컨대 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(HDI), 아이소포론 다이아이소시아네이트(IPDI), 1,4-사이클로헥실 다이아이소시아네이트(CHDI), 데칸-1,10-다이아이소시아네이트, 리신 다이아이소시아네이트(LDI), 1,4-부탄 다이아이소시아네이트(BDI), 아이소포론 다이아이소시아네이트(PDI), 및 다이사이클로헥실메탄-4,4´-다이아이소시아네이트(H12MDI)가 포함된다. 이들 다이아이소시아네이트의 이성질체가 또한 유용할 수 있다. 둘 이상의 폴리아이소

시아네이트의 혼합물이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 아이소시아네이트 성분은 MDI를 포함하거나 이로 이루어진다.

[0025] 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 발명에 사용되는 TPU 조성물을 형성하기 위한 반응 혼합물은 약 15 중량% 내지 약 30 중량%, 예를 들어 약 15 중량% 내지 약 25 중량%, 또는 심지어 약 18 중량% 내지 약 20 중량%의 아이소시아네이트 성분을 포함한다.

[0026] 선택적으로, 하나 이상의 중합 촉매가 TPU의 중합 반응 동안 존재할 수 있다. 일반적으로, 임의의 통상적인 촉매가 다이아이소시아네이트를 폴리올 중간체 또는 사슬 연장제와 반응시키는 데 이용될 수 있다. 특히 사슬 연장제 및 폴리올의 하이드록시 기와 다이아이소시아네이트의 NCO 기 사이의 반응을 가속화하는 적합한 촉매의 예는 종래 기술로부터 공지된 통상적인 3차 아민, 예를 들어, 트라이에틸아민, 다이메틸사이클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-다이메틸피페라진, 2-(다이메틸아미노에톡시)에탄올, 다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 등, 및 또한 특히 유기금속 화합물, 예컨대 티탄산 에스테르, 철 화합물, 예를 들어, 제2철 아세틸아세토네이트, 주석 화합물, 예를 들어 제1주석 다이아세테이트, 제1주석 옥토에이트, 제1주석 다이라우레이트, 비스무트 화합물, 예를 들어, 비스무트 트라이네오데카노에이트, 또는 지방족 카르복실산의 다이알킬주석 염, 예를 들어 다이부틸주석 다이아세테이트, 다이부틸주석 다이라우레이트, 등이다. 보통 사용되는 촉매량은 폴리올 성분 100 중량부당 0.001 내지 0.1 중량부이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 TPU를 형성하기 위한 반응에는 촉매가 실질적으로 없거나 완전히 없다.

[0027] 본 발명에 사용되는 TPU 조성물은, 가열된 압출기에 모든 성분을 동시에 또는 실질적으로 동시에 함께 첨가하고 반응시켜 TPU를 형성하는 "원 샷(one shot)" 공정을 통해 제조될 수 있다. 하이드록실 종결된 중간체와 사슬 연장제의 총 당량에 대한 다이아이소시아네이트의 당량비는 일반적으로 약 0.95 내지 약 1.10, 예를 들어 약 0.97 내지 약 1.03, 또는 심지어 약 0.98 내지 약 1.0이다. 일 실시 형태에서, 섬유 방사 공정 동안 가교결합제와의 반응을 향상시키기 위해 TPU가 말단 하이드록실 기를 갖도록 당량비는 1.0 미만일 수 있다. TPU의 중량 평균 분자량(MW)은 일반적으로 약 25,000 내지 약 300,000, 예를 들어, 약 50,000 내지 약 200,000, 심지어 추가로 예를 들어 약 75,000 내지 약 150,000이다.

[0028] 또 다른 실시 형태에서, TPU는 예비중합체 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 예비중합체 공정에서, 하이드록실 종결된 중간체는 일반적으로 당량 과량의 하나 이상의 다이아이소시아네이트와 반응하여, 유리 또는 미반응 아이소시아네이트를 갖는 예비중합체 용액을 형성한다. 후속적으로, 본 명세서에 기재된 바와 같은 사슬 연장제는 아이소시아네이트 말단 기뿐만 아니라 임의의 유리 또는 미반응 다이아이소시아네이트 화합물과 대체로 동일한 당량으로 첨가된다. 따라서, 하이드록실 종결된 중간체와 사슬 연장제의 총 당량에 대한 총 다이아이소시아네이트의 전체 당량비는 약 0.95 내지 약 1.10, 예를 들어 약 0.97 내지 약 1.03, 또는 심지어 약 0.98 내지 약 1.0이다. 일 실시 형태에서, 섬유 방사 공정 동안 가교결합제와의 반응을 향상시키기 위해 TPU가 말단 하이드록실 기를 갖도록 당량비는 1.0 미만일 수 있다. 전형적으로, 예비중합체 공정은 압출기와 같은 임의의 통상적인 장치에서 수행될 수 있다.

[0029] 선택적인 첨가제 성분이 중합 반응 동안 존재할 수 있고/있거나, 가공 및 다른 특성을 개선하기 위해 상기에 기재된 TPU 탄성중합체에 혼입될 수 있다. 이러한 첨가제에는 산화방지제, 유기 포스파이트, 포스핀 및 포스포나이트, 장애 아민, 유기 아민, 유기 황 화합물, 락톤 및 하이드록실아민 화합물, 살생물제, 살진균제, 항미생물제, 상용화제, 전기-소산(electro-dissipative) 또는 정전기-방지 첨가제, 충전제 및 강화제, 예컨대, 이산화티타늄, 알루미나, 점토 및 카본 블랙, 난연제, 예컨대 포스페이트, 할로겐화된 재료, 및 알킬 벤젠설포네이트의 금속 염, 충격 보강제, 예컨대, 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌("MBS") 및 메틸메타크릴레이트 부틸아크릴레이트("MBA"), 이형제, 예컨대, 왁스, 지방 및 오일, 안료 및 색소, 가소제, 중합체, 리올로지 조절제, 예컨대 모노아민, 폴리아미드 왁스, 실리콘 또는 폴리실록산, 슬립 첨가제, 예컨대, 파라핀 왁스, 탄화수소 폴리올레핀 및/또는 플루오르화 폴리올레핀, 및 장애 아민 광 안정제(HALS) 및/또는 UV 광 흡수제(UVA) 유형일 수 있는 UV 안정제가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. TPU 조성물 또는 블렌딩된 생성물의 성능을 향상시키기 위해 다른 첨가제가 사용될 수 있다. 상기에 기재된 모든 첨가제는 이들 물질에 대해 통상적인 유효량으로 사용될 수 있다.

[0030] 이러한 추가 첨가제는 TPU 수지의 제조 동안 또는 TPU 수지의 제조 후에, 반응 혼합물의 성분 내에, 또는 반응 혼합물에 혼입될 수 있다. 다른 공정에서, 모든 재료는 TPU 수지와 혼합된 다음 용융될 수 있거나 또는 TPU 수지의 용융물에 직접 혼입될 수 있다.

[0031] *아이소시아네이트 작용성 가교결합제*

[0032] 상기에 기재된 TPU 조성물은 아이소시아네이트 작용성 가교결합제와 조합된다. 가교결합제는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카프로락톤, 폴리카르보네이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하이드록실 종결된 폴리올과 과량의 다이아이소시아네이트의 반응 생성물이다. 일 실시 형태에서, 가교결합제에 사용되는 하이드록실 종결된 폴리올은 폴리에테르 폴리올이다. 예를 들어, 하이드록실 종결된 폴리에테르는 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)을 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 다른 실시 형태에서, 가교결합제에 사용되는 하이드록실 종결된 폴리올은 폴리에스테르이다. 예를 들어, 하이드록실 종결된 폴리에스테르는 네오펜틸 글리콜 아디페이트를 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 일 실시 형태에서, 폴리아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트, 예를 들어, MDI이다. 다른 실시 형태에서, 폴리아이소시아네이트 성분은 지방족 다이아이소시아네이트, 예를 들어 H12MDI이다. 가교결합제는 아이소시아네이트 작용가가 1.0 초과, 예를 들어, 약 1.5 내지 2.5, 추가로 예를 들어 약 1.8 내지 2.2이다. 아이소시아네이트 작용성 가교결합제는, 하이드록실 종결된 중간체를 당량 과량의 하나 이상의 다이아이소시아네이트와 반응시켜 유리 또는 미반응 아이소시아네이트를 갖는 예비중합체 용액을 형성하는, 본 명세서에 기재된 바와 같은 예비중합체 공정을 사용하여 제조될 수 있다.

[0033] TPU 중합체와 함께 사용되는 가교결합제의 중량%는 약 5.0 중량% 내지 약 20 중량%, 예를 들어 약 8.0 중량% 내지 약 15 중량%이다. 사용되는 가교결합제의 백분율은 TPU와 가교결합제의 총 중량을 기준으로 한 중량 퍼센트이다.

[0034] *열가소성 폴리우레탄 섬유*

[0035] 용융-방사 TPU 섬유는 압출기에서 TPU 조성물을 용융시키고 용융된 TPU에 가교결합제를 첨가함으로써 제조된다. 가교결합제를 갖는 TPU 용융물은 방사구에 공급된다. 용융물은 방사구를 빠져나가 섬유를 형성하며 섬유는 냉각되고 보빈 상에 권취된다. 본 방법은 다음의 단계들을 포함한다: (1) (a) 카프로락톤 단량체 및 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)로부터 유도된 공중합체 다이올을 포함하거나 이로 이루어지는 폴리올 성분, (b) 1,4-비스(β-하이드록시에톡시)벤젠을 포함하거나 이로 이루어지는 사슬 연장제 성분; 및 (c) 다이아이소시아네이트의 반응 생성물인 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 제조하는 단계; (2) 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 건조시키는 단계; (3) 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 압출기에서 용융시키는 단계; (4) 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 압출기에 첨가하는 단계; (5) 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물과 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 압출기에서 혼합하여 가교결합된 열가소성 폴리우레탄 중합체를 형성하는 단계; (6) 가교결합된 열가소성 폴리우레탄 중합체를 적어도 하나의 방사구에 공급하여 용융-방사 섬유를 생성하는 단계; (7) 용융-방사 섬유를 냉각시키는 단계; 및 (8) 용융-방사 섬유를 보빈 코어 상에 권취하는 단계. 이 방법의 단계들은 아래에서 더 상세히 설명될 것이다.

[0036] 용융-방사 공정은 예비형성된 TPU 중합체를 압출기로 공급하는 것으로 시작한다. TPU는 압출기에서 용융되고, 가교결합제는 TPU 용융물이 압출기를 빠져나가는 지점 근처의 하류에서 연속적으로 또는 TPU 용융물이 압출기를 빠져나간 후에 첨가된다. 용융물이 압출기를 빠져나간 후에 가교결합제가 첨가되는 경우, TPU 중합체 용융물로의 가교결합제의 적절한 조합을 보장하기 위해서 가교결합제는 정적 또는 동적 혼합기를 사용하여 TPU 용융물과 혼합되어야 한다. 압출기 및 혼합기를 빠져나간 후, 가교결합제를 갖는 용융된 TPU 중합체는 매니폴드 내로 유동한다. 매니폴드는 용융물 스트림을 상이한 스트림들로 분할하며, 여기서 각각의 스트림은 복수의 방사구에 공급된다. 보통, 매니폴드로부터 유동하는 각각의 상이한 스트림을 위한 용융 펌프가 있으며, 각각의 용융 펌프는 여러 방사구에 공급한다. 방사구는 작은 구멍을 가질 것이며, 이를 통해 용융물이 밀려나 섬유 형태로 방사구를 빠져나간다. 방사구에 있는 구멍의 크기는 섬유의 원하는 크기(데니어)에 따라 달라질 것이다. 섬유는 방사구를 떠날 때 연신되거나 신장되며 보빈 상에 권취되기 전에 냉각된다. 방사구를 빠져나가는 섬유의 속도보다 더 높은 속도로 보빈을 권취하여 섬유를 신장시킨다. 용융-방사 TPU 섬유의 경우, 보빈은 보통 방사구를 빠져나가는 섬유의 속도보다 더 큰 속도, 예를 들어, 일부 실시 형태에서 방사구를 빠져나가는 섬유의 속도의 4 내지 8배의 속도로 권취되지만, 특정 장비에 따라 더 느리거나 더 빠르게 권취될 수 있다. 전형적인 보빈 권취 속도는 분당 100 미터에서 3000 미터까지 다양할 수 있지만, 더 전형적인 속도는 TPU 용융-방사 섬유에 대해 분당 300 내지 1200 미터이다. 냉각 후 및 보빈에 권취되기 직전에 실리콘 오일과 같은 피니시 오일이 보통 섬유의 표면에 첨가된다.

[0037] 용융 방사 공정의 중요한 측면은 TPU 중합체 용융물을 가교결합제와 혼합하는 것이다. 균일한 섬유 특성을 달성하고 섬유 파손 없이 긴 가동 시간을 달성하기 위해 적절한 균일한 혼합이 중요하다. TPU 용융물과 가교결합

제의 혼합은 플러그-플로우(plug-flow)를 달성하는 방법, 즉 선입선출법이어야 한다. 적절한 혼합은 동적 혼합기 또는 정적 혼합기로 달성될 수 있다. 예를 들어, 공급 스크류 및 혼합 핀을 갖는 동적 혼합기가 사용될 수 있다. 미국 특허 제6,709,147호는 이러한 혼합기를 기재하며, 회전할 수 있는 혼합 핀을 갖는다.

[0038] TPU는 섬유 방사 공정 동안 가교결합제와 반응하여 약 200,000 내지 약 800,000, 바람직하게는 약 250,000 내지 약 500,000, 더 바람직하게는 약 300,000 내지 약 450,000의 섬유 형태의 TPU의 중량 평균 분자량(MW)을 제공한다. TPU가 방사구를 빠져나가는 지점에서 TPU와 가교결합제 사이의 섬유 방사 공정에서의 반응은 20% 초과, 바람직하게는 약 30% 내지 약 60%, 더 바람직하게는 약 40% 내지 약 50% 이어야 한다. TPU 중합체와 가교결합제 사이의 전형적인 종래 기술의 TPU 용융 방사 반응은 20% 미만, 보통 약 10 내지 15% 반응이다. 반응은 NCO 기의 소실에 의해 결정된다. 본 발명의 더 높은 % 반응은 용융 강도를 개선하여, TPU의 가방성(spinnability)을 개선하는 더 높은 방사 온도를 가능하게 한다. 섬유는 분자량이 안정 상태를 유지할 때까지 보빈 상에서 오븐 내에서 보통 에이징된다.

[0039] 방사 온도(방사구 내의 중합체 용융물의 온도)는 중합체의 융점보다 높아야 하며, 바람직하게는 중합체의 융점보다 약 10℃ 내지 약 20℃ 더 높아야 한다. 사용할 수 있는 방사 온도가 높을수록, 방사가 더 양호하다. 그러나, 방사 온도가 너무 높으면, 중합체가 분해될 수 있다. 따라서, TPU 중합체의 융점보다 약 10℃ 내지 약 20℃ 더 높은 온도가 중합체의 분해 없이 양호한 방사의 균형을 달성하기 위해 최적이다. 방사 온도가 너무 낮으면, 중합체가 방사구에서 고화되어 섬유 파손을 유발할 수 있다. 본 발명에 의해 제조되는 섬유를 위한 방사 온도는 190℃ 초과, 바람직하게는 약 190℃ 내지 약 220℃, 또는 심지어 약 190℃ 내지 약 200℃이다.

[0040] 용융-방사 TPU 섬유 제조의 중요한 측면은 공정을 중단 없이 연속적으로 실행할 수 있는 시간이다. 공정을 불가피하게 중단해야 하는 것은 보통 섬유 파손의 결과이다. 섬유 파손은 방사구에서의 압력이 허용 불가능한 수준으로 증가할 때 발생한다. 압력이 제곱 cm당 약 140 내지 200 kg 힘에 도달하면, 섬유 파손이 보통 발생할 것이다. 압력 상승은 부적절한 혼합과 같은 여러 이유로 발생할 수 있다. 이는 가교결합제의 자체 반응으로 인한 생성물의 형성으로 이어지며, 이는 섬유용 방사구의 작은 출구 구멍의 부분 막힘을 유발할 수 있다. 본 발명은 섬유 파손을 초래하는 과도한 유해한 압력 상승 전에 훨씬 더 긴 가동 시간을 가능하게 한다.

[0041] 용융-방사 TPU 섬유는 다양한 데니어로 제조될 수 있다. 용어 "데니어"는 9000 미터의 섬유, 필라멘트 또는 얀의 질량(그램 단위)으로서 정의된다. 이는 섬유, 필라멘트 또는 얀의 단위 길이당 질량인 선형 밀도를 기술하며, ASTM D1577, 옵션 B에 따라 측정된다. 전형적인 용융-방사 TPU 섬유는 240 미만의 데니어 크기, 더욱 전형적으로 10 내지 240 데니어 크기로 제조되며, 20 내지 40 데니어가 대중적인 크기이다.

[0042] 종래 기술의 용융-방사 TPU 섬유는 폴리에스테르를 염색하는 데 필요한 고온 때문에 보통 폴리에스테르 섬유와 조합하여 사용되지 않는다. 폴리에스테르 중합체 및 섬유의 극성 결여 및 극도로 결정질인 특성으로 인해, 분산 염료가 전형적으로 염색에 사용된다. 이러한 섬유는 보통 120℃ 내지 135℃, 예를 들어, 약 130℃에서 60분 동안 그리고 1 내지 1.5 kg/㎠의 압력에서 염색된다. 이러한 가압 염색은 폴리에스테르 중합체를 "개방"하여, 염료 분자가 침투할 수 있게 한다. 염색이 완료되고 패브릭이 가압 염색 용기(염색기로 지칭됨)로부터 제거될 때, 폴리에스테르 중합체 시스템은 다시 "폐쇄"되고 분산 염료 분자를 내부에 "포획"한다. 종래 기술의 용융-방사 TPU 섬유는 ASTM D2731에 따라 둘 다 측정되는 강인성(tenacity) 및 퍼센트 고정률(percent set)과 같은 물리적 특성을 잃지 않고서는 60분 동안 이러한 유형의 온도를 견딜 수 없다. 게다가, 종래 기술의 용융-방사 TPU 섬유는 또한 전술한 상승된 온도 및 압력에 노출될 때 이웃하는 섬유에 융합되는 경향이 있으며, 이는 패브릭의 신장 특성에 해롭다.

[0043] 본 발명의 고내열성 용융-방사 TPU 섬유는 탄성을 유지하기에 충분한 물리적 특성을 유지하면서 폴리에스테르 섬유에 대한 염색 작업을 견딜 수 있다.

[0044] 본 발명의 고내열성 용융-방사 TPU 섬유의 또 다른 특징은 분산 염료를 픽업하는 능력이다. 분산 염색 공정은 약 60분 동안 약 130℃의 온도(폴리에스테르 섬유를 위한 염색 조건)에 대한 노출을 포함한다. 다수의 TPU 섬유는 이러한 온도에 노출된 후에 염료 픽업, 색상 견뢰도(세척 후) 및 표백 저항성을 나타낼 수 없다.

[0045] 본 발명에 따라 제조된 용융-방사 섬유는 종래 기술의 TPU 섬유에 의해서는 나타나지 않는 고유한 물리적 특성을 갖는다. 먼저, 본 섬유는 고유한 탄성 특성을 나타낸다. 예를 들어, 본 발명에 따라 제조된 섬유는 제5 로딩 및 언로딩(load and un-load) 사이클 후에 100% 연신율에서 20% 미만; 150% 연신율에서 18% 미만; 및 200% 연신율에서 18% 미만의 이력 현상(hysteresis)을 나타낸다. 용어 "이력 현상"은 외부 자극이 제거된 후의 잔류 물리적 효과로서 정의되며, 섬유에서는 신장 및 회복 후의 치수 변화로서 관찰된다. 상응하는 연신율(또는 변

형률)에서의 퍼센트 이력 현상으로서 나타낸다. 이력 현상은 ASTM D2731에 따라 측정된다. 이력 현상의 계산은 하기 정보 및 식을 사용하여 계산될 수 있다:

[0046] 로딩 사이클 동안 100% 연신율에서의 모듈러스 = m1

[0047] 언로딩 사이클 동안 100% 연신율에서의 모듈러스 = m2

[0048] 100% 연신율에서의 % 이력 현상 = (m1-m2)/m1×100. 이력 현상은 150% 및 200% 연신율에서 유사하게 계산될 수 있다.

[0049] 본 발명에 따라 제조되는 용융-방사 TPU 섬유는 또한 ASTM D2731에 의해 측정된 바와 같이 적어도 300%, 예를 들어 300% 내지 650%의 최대 연신율을 갖는다. 전형적으로, 탄성 재료는 연신성 및 탄성을 특징으로 한다: 이러한 재료는 외력의 해제 시, 원래 치수로 거의 완전히 되돌아간다. 이상적인 탄성 재료의 경우, 응력-변형률 플롯에는 로딩 및 언로딩 사이클을 추적하는 단 하나의 곡선만이 있다. 그러나, 대부분의 재료의 경우, (열 형태의) 에너지의 손실로 인해, 대부분의 재료는 "이력 현상"으로도 알려진, 로딩 및 언로딩에 대한 다양한 곡선을 나타낸다. 더 낮은 이력 현상 % 값은 우수한 탄성을 의미한다. 매우 낮은 이력 현상 %를 갖는 탄성 섬유의 사용은 의복에서 변형이 더 적은 패브릭을 달성하는 데 사용될 수 있다.

[0050] 게다가, 본 발명에 따라 제조되는 용융-방사 TPU 섬유는 ASTM D3418에 따라 측정된 140℃ 내지 170℃, 예를 들어, 150℃ 내지 170℃, 추가의 예를 들어, 약 155℃ 내지 166℃의 용융물 온-셋(melt on-set), 및 DMA(Dynamic mechanical analysis, 동적 기계적 분석)에 따라 측정된 130℃에서의 3.5E+05 내지 12E+05Pa의 탄성 모듈러스를 또한 가질 수 있다. 1 Hz 주파수를 사용하여 0.1% 변형률에서 2℃/분의 가열 속도로 -100℃에서 250℃까지 평행판 구성을 사용하여 DMA 측정을 수행한다.

[0051] *패브릭*

[0052] 본 발명의 TPU 섬유를 단독으로 사용하거나 섬유를 편직 또는 직조함으로써 다른 천연 또는 합성 섬유와 조합하여 다양한 물품에 사용될 수 있는 패브릭을 제조할 수 있다. 이러한 패브릭을 다양한 색으로 염색하는 것이 바람직하다.

[0053] 일 실시 형태에서, 본 발명의 용융-방사 TPU 섬유를 직조하여 패브릭을 제조할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 본 발명의 용융-방사 TPU 섬유를 하나 이상의 상이한 TPU 섬유와 조합하여 패브릭을 제조할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 본 발명의 용융-방사 TPU 섬유를 면, 나일론 또는 폴리에스테르와 같은 다른 섬유와 조합하여, 의류 의복을 포함하는 다양한 최종 용도 물품을 제조할 수 있다.

[0054] 예를 들어, 본 발명에 따른 패브릭은 본 발명의 용융-방사 TPU 섬유를 본 발명의 TPU 섬유보다 덜 탄성인 얀(본 명세서에서 "경질 얀"으로도 지칭될 수 있음)과 조합할 수 있다. 경질 얀은, 예를 들어, 폴리에스테르, 나일론, 면, 모, 아크릴, 폴리프로필렌, 또는 비스코스-레이온을 포함할 수 있다. 경질 얀은 또한, 예를 들어, 본 발명의 TPU 섬유보다 덜 탄성인 다른 TPU 섬유(본 발명이 아님)를 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 경질 얀은 최대 연신율이 10% 내지 200%, 예를 들어, 10% 내지 75%, 또는 심지어 10% 내지 60%, 또는 심지어 10% 내지 50%, 또는 심지어 10% 내지 30%이고, 본 발명의 용융-방사 TPU 섬유는 적어도 300%의 최대 연신율, 예를 들어 300% 내지 650%의 최대 연신율을 갖는다. 각각의 섬유 성분은 조성물에 1 내지 99 중량%의 양으로 포함될 수 있다. 최종 용도 응용에서 용융-방사 TPU 섬유의 중량%는 원하는 탄성에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 직조된 패브릭은 1 내지 8 중량%, 속옷은 2 내지 5 중량%, 수영복 및 운동복은 8 내지 30 중량%, 파운데이션 가먼트(foundation garment)는 10 내지 45 중량%, 그리고 의료 호스는 35 내지 60 중량%의 용융-방사 TPU 섬유를 가지며 나머지 양은 경질 비탄성 섬유이다. 이들 2개의 섬유 재료로 제조된 패브릭은 환편, 경편, 직조, 브레이딩, 부직 또는 이들의 조합을 포함하지만 이에 한정되지 않는 다양한 공정에 의해 구성될 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 섬유로 제조된 패브릭은 ASTM D4964에 의해 측정된 100% 초과의 신장률을 가질 것이다. 섬유는 적어도 130℃의 승온에서 염색될 수 있다.

[0055] 본 출원 및 하기 실시예에서, 하기 특성이 이러한 특성을 측정하는 방법과 함께 언급된다:

[0056] • 데니어는 선형 밀도의 척도이며 ASTM D1577, 옵션 B에 따라 측정된다;

[0057] • 데니어에 의해 정규화된 인장 강도인 탄성 필라멘트의 강인성은 또한 ASTM D2731에 따라 측정되고 보고되었다;

[0058] • 파단 연신율인 탄성 필라멘트의 최대 연신율은 또한 ASTM D2731에 따라 측정되고 보고되었다;

[0059] • 이력 현상은 각각의 연신율에서 본 명세서에서 이전에 언급된 바와 같이 정의되고 계산되며 탄성 필라멘트에 대한 ASTM D2731에 따라 보고되었다;

[0060] • 비탄성인 폴리에스테르와 같은 경질 얀의 경우, 강인성 및 연신율을 측정하였고 ASTM D2256 표준을 사용하였다;

[0061] • 패브릭 내의 개별 성분의 함량은 ASTM D629에 따라 측정되었다.

[0062] • 패브릭 신장 정도 및 패브릭 모듈러스는 ASTM D4964에 따라 측정되었다.

[0063] • 패브릭 세탁은 미국 섬유 염색 가공자 협회(American Association of Textile Chemists and Colorists; "AATCC") 시험 방법 135에 따라 수행되었다.

[0064] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 더 잘 이해될 것이다.

[0065] 실시예

[0066] 표 1은 본 발명에서 섬유를 제조하는데 사용된 제조된 TPU 조성물을 열거한다. TPU 경질 세그먼트는 TPU 조성물 중 아이소시아네이트와 사슬 연장제의 중량에 의한 총량이다.

[0067] [표 1]

[0068]

실시예	폴리올	아이소시아네이트	사슬 연장제	경질 세그먼트 (%)	TPU MW (달톤)
A	50 중량% 1000Mn PTMEG 와 50 중량% 1000Mn ε-카프로락톤의 공중합체	MDI	HQEE	27	125,000
B	3000 Mn ε-카프로락톤	MDI	95 중량% HQEE/5 중량% DPG	31	130,000
C	85% 2000Mn PTMEG 와 15% 1000Mn PTMEG 의 혼합물	MDI	80 중량% HQEE/20 중량% HER	29	150,000
D	2000 Mn PTMEG	MDI	HQEE	24	450,000
실시예	**TPU 혼합물**				
E	50% 실시예 B + 50% 실시예 D 의 물리적 혼합물				
F	25% 실시예 B + 75% 실시예 D 의 물리적 혼합물				
G	75% 실시예 B + 25% 실시예 D 의 물리적 혼합물				

[0069] 실시예 A 내지 실시예 G의 TPU 중합체를 80°C에서 12 시간 동안 진공 배치 건조기에서 예비 건조시켰다. 건조 후, TPU 중합체를 L/D 비가 24인 1.25 인치 단일 스크류 압출기에서 용융시켰다. 압출기에는 공정 내내 180°C 내지 225°C 사이에서 유지되는 4개의 가열 구역이 있었다. 압출기를 빠져나갈 때, TPU 중합체 용융물을 10 중량%의 예비중합체 가교결합제(90 중량% TPU 중합체 용융물/10 중량% 가교결합제)와 혼합하였다. TPU와 가교결합제 조합이 표 2에 요약되어 있다.

[0070] [표 2]

섬유 실시예	TPU 실시예	가교결합제
1	A	PTMEG+MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
2	B	PTMEG+MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
3	C	PTMEG+MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
4	D	NPG 아디페이트+MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
5	E	PTMEG+MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
6	F	PTMEG+MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
7	G	PTMEG+MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
8	A	PTMEG+H12MDI, 이용가능한 아이소시아네이트 6.3%
9	A	NPG(90%)+HDO(10%) 아디페이트 + H12MDI, 이용가능한 아이소시아네이트 6.4%

[0071]

[0072] 동적 혼합기에서 가교결합제를 TPU 중합체 용융물과 혼합한 다음 매니폴드를 통해 방사구로 펌핑하였다. 각각의 방사구는 오리피스 크기가 0.65 mm였다. 방사구를 나오는 중합체 스트림을 공기에 의해 냉각시키고, 실리콘 피니시 오일을 도포하고, 형성된 섬유를 보빈에 권취하였다. 보빈 상의 섬유를 80°C에서 24시간 동안 열 에이징시킨 후, 섬유의 물리적 특성을 시험하였다. 표 3에 섬유의 주요 특성이 요약되어 있다.

[0073] [표 3]

			이력 현상 (%)						
실시예	파단 하중	최대 연신율	연신율에서의 제 1 사이클			연신율에서의 제 5 사이클			% 고정률
	gf/d	*%*	*100%*	*150%*	*200%*	*100%*	*150%*	*200%*	
1	1.62	530	83	81	79	20	18	22	21
2	1.65	494	93	91	93	65	60	55	44
3	1.49	508	86	89	89	27	39	35	28
4	1.33	544	84	86	85	23	32	38	
5	1.38	451	89	90	91	30	37	41	29
6	1.32	522	81	83	82	26	35	37	27
7	방사 불가								해당 없음
8	1.27	591	85	84	82	27	23	27	23
9	1.37	582	77	76	72	21	18	21	21

[0074]

[0075] 실시예 1의 섬유를 Vanguard 환편기에서 싱글 저지(single jersey) 편직 패브릭을 제조하는데 사용하였다. 70D(68개의 필라멘트)의 멀티-필라멘트 텍스처 폴리에스테르 얀을 표 3의 예와 (경질 얀으로서) 조합하였다. 표 3의 탄성중합체 얀 25%와 폴리에스테르 얀 75%를 함유하도록 전체 패브릭에서 균형 잡힌 비율로 편직하기 위해 기계 상의 편직 장력을 조정하였다(이는 ASTM D 629-15에 따라 패브릭 견본에서 중량에 의한 탄성중합체 얀 및 경질 얀의 기계적 분리에 의해 확인되었다). 표 2의 섬유 실시예 1은 패브릭으로 전환하는 데 성공적이었다. 섬유 실시예 2 내지 7은 너무 끈적이고 편직 공정 동안 일관되게 파손되었으며 패브릭으로 전환할 수 없었다.

[0076] 실시예 1의 섬유를 사용한 편직 패브릭을 하기에 기재된 바와 같이 염색하였다.

[0077] **스코어링(Scouring), 염색 및 환원 클리어 용액:** 1000 ml 스코어링 용액은 2 그램의 Na_2CO_3, 6 그램의 NaOH 및 잔부의 탈이온수를 함유하였다. 1000 ml 염료 용액은 Archroma U.S.로부터의 2 그램의 Foron Navy S-2GRL 200, 6 그램의 Na_2CO_3 및 잔부의 탈이온수를 함유하였다. 염료 배스의 pH를 아세트산을 사용하여 4.5로 조정하였다. 1000 ml의 환원 클리어 용액은 6 그램의 NaOH 및 잔부의 탈이온수를 함유하였다.

[0078] 길이가 10 미터이고 중량이 1 kg인 패브릭 조각을 Thies miniMaster® 염색기에 넣었다. 염색기를 스코어링, 염색 및 환원 클리어 온도 사이클에 대해 프로그래밍하였다.

[0079] 상기에서 제조된 1 리터의 스코어링 용액을 사용하여 65°C에서 30분 동안 스코어링을 수행한 후에 따뜻한 수돗물로 헹구었다. 이어서, 염료 용기를 1 리터의 염료 용액으로 채웠다. 염색 공정을 50°C에서 시작한 다음, 배스 온도를 2°C/분의 속도로 130°C까지 천천히 상승시키고 그 온도에서 60분 동안 유지하였다. 이어서, 온도를 80°C로 낮춘 다음, 염료 용액을 염료 용기로부터 배출시킨 후, 2회 사이클의 수돗물 헹굼을 수행하였다.

[0080] 헹굼 후, 상기에서 제조된 환원 클리어 용액 1 리터를 75° 내지 80°C에서 30분 동안 염색 용기 내로 도입하였다. 이어서, 더 이상의 염료 블리딩(bleeding)이 없을 때까지 패브릭 샘플을 따뜻한 수돗물로 헹구었다. 마지막으로, 패브릭을 1% 아세트산 중화 용액에 30초 동안 침지시켰다.

[0081] 습윤 패브릭 샘플을 하룻밤 공기 건조시켰다. 일단 건조되면, 패브릭을 텐터 프레임(tenter frame)에서 열고정하고 패브릭을 초기 폭보다 20% 더 크게 예비-신장시켰다. 그 후에 이 패브릭을 텐터 프레임에 2회 통과시켰다.

[0082] 다음으로, "AATCC" 시험 방법 135-2018을 사용하여 패브릭 샘플을 세탁하였다. 세탁 후, 패브릭 샘플을 하기에 따라 신장 특성에 대해 평가하였다:

[0083] [표 4]

패브릭 응력 (10 lb-f)*	패브릭 방향	50% 신장	100% 신장	150% 신장	200% 신장	최대 힘(10 lb)에서의 % 신장률
세척 전	*길이*	1.3	3.3	6.4	-	175%
	폭	0.8	2.0	3.6	6.7	230%
25 회 세척 사이클 후	*길이*	1.3	3.2	6.0	-	181%
	폭	0.9	2.3	4.1	8.0	217%

[0084] * 경사(패브릭 길이) 및 위사(패브릭 폭) 방향 모두에서 10 lb-f의 일정한 하중으로 ASTM D4964 에 따름.

[0085] 본 발명의 섬유를 사용하여 제조된 패브릭은 또한 재활용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 발명에 따라 제조된 패브릭은 압출 또는 성형 물품을 제조하기 위해 재활용된다. 따라서, 본 발명은 본 발명에 따라 제조된 분산 염색된 패브릭을 제공하는 단계, 이러한 패브릭을 파쇄하는 단계, 이러한 파쇄된 패브릭을 열처리하여 과립을 형성하는 단계, 및 이어서 압출기에서 과립을 용융 및 전단하여 물품을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0086] 상기 언급된 각각의 문헌은 상기에 구체적으로 열거되어 있는지의 여부에 관계없이, 우선권을 주장하는 임의의 이전 출원을 포함하여 본 명세서에 참고로 포함된다. 임의의 문헌에 대한 언급은 그러한 문헌이 종래 기술로서의 권리가 있다거나 임의의 관할구역에서 당업자의 일반적인 지식을 구성한다는 것을 인정하는 것은 아니다. 실시예에서, 또는 달리 명시적으로 지시되어 있는 경우를 제외하고는, 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 명시하는 본 명세서에서의 모든 수치량은 단어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에 제시된 양, 범위, 및 비의 상한치 및 하한치는 독립적으로 조합될 수 있음이 이해되어야 한다. 유사하게, 본 발명의 각각의 요소에 대한 범위 및 양은 나머지 다른 요소들 중 임의의 것에 대한 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다.

[0087] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "구비하는", "함유하는", 또는 "을 특징으로 하는"과 동의어인 이행 용어 "포함하는"은 포괄적이거나 제약이 없으며(open-ended), 추가의 언급되지 않은 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 그러나, 본 명세서에서 "포함하는"이 언급될 때마다, 이 용어는 또한 대안적인 실시 형태로서, 어구 "~로 본질적으로 이루어진" 및 "~로 이루어진"을 포함하고자 하며, 여기서 "~로 이루어진"은 명시되지 않은 임의의 요소 또는 단계를 배제하고, "~로 본질적으로 이루어진"은 고려 중인 조성물 또는 방법의 기본적이고 신규한 특성에 실질적으로 영향을 주지 않는 추가의 언급되지 않은 요소 또는 단계의 포함을 허용한다.

[0088] 소정의 대표적인 실시 형태 및 세부사항이 본 발명을 예시할 목적으로 제시되어 있지만, 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않고서 거기서 다양한 변경 및 변형이 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 이와 관련하여, 본 발명의 범주는 후술되는 청구범위에 의해서만 제한되어야 한다.