

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0122777

(43) 공개일자 2024년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01F 6/70 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)

D01D 5/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01F 6/70 (2013.01)

C08G 18/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7020459

(22) 출원일자(국제) 2022년12월09일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년06월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2022/052336

(87) 국제공개번호 WO 2023/107661

국제공개일자 2023년06월15일

(30) 우선권주장

63/288,211 2021년12월10일 미국(US)

(71) 출원인

루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드

미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)

(72) 발명자

수라가니 베누, 칼리스 바르가바

미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911

램지, 마이클 비.

미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인(유)남아이피그룹

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유

(57) 요약

용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유가 제공된다. 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유는 탄성 특성을 제공하며 내화화성을 나타낸다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/3206 (2013.01)
C08G 18/3215 (2013.01)
C08G 18/4238 (2013.01)
C08G 18/4252 (2013.01)
C08G 18/4277 (2013.01)
C08G 18/44 (2013.01)
C08G 18/4808 (2013.01)
C08G 18/4854 (2013.01)
D01D 5/08 (2013.01)

(72) 발명자

본토르시크, 주니어, 조셉 제이.

미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911

스프라그, 크리스토퍼 에이.

미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911

관, 치앙

미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911

찬, 안젤리나

미국 44141-3247 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911

명세서

청구범위

청구항 1

용융-방사 섬유로서,

(a)

i. 제1 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하는 폴리올 성분;

ii. 하이드록실 말단화된 사슬 연장제 성분; 및

iii. 제1 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물; 및

(b) 제2 폴리카르보네이트 폴리올 및 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제, 또는

(c) 폴리카프로락톤 폴리올 및 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제를 포함하는, 용융-방사 섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리올 성분은 60% 이상의 제1 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하는, 용융-방사 섬유.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 폴리카르보네이트 폴리올은 반복 단위 $-R-O-C(=O)-O-$ 를 함유하며, 여기서 R은 4 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는, 용융-방사 섬유.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 폴리카르보네이트 폴리올은 말단 기 분석에 의해 측정된 수 평균 분자량이 약 1000 내지 3000 달톤이고, 임의로 여기서 제1 폴리카르보네이트 폴리올은 2-MPD 카르보네이트, BDO-카르보네이트, DEG-카르보네이트, HDO-카르보네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 용융-방사 섬유.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올 성분은 제1 폴리카르보네이트 폴리올로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사슬 연장제 성분은 1,4-비스(β -하이드록시에톡시)벤젠 또는 1,3 프로판다이올을 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트, 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 지방족 다이아이소시아네이트, HDI, 또는 이들의 혼합물을 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트, 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 지방족 다이아이소시아네이트, HDI, 또는 이들의 혼합물을 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 폴리카르보네이트 폴리올은 HDO-카르보네이트, BDO-카르보네이트

트, 3-MPD-카르보네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 용융-방사 섬유.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리카프로락톤 폴리올은 ϵ -카프로락톤을 포함하고, 2작용성 개시제와 반응할 수 있고, 임의로 여기서 2작용성 개시제는 다이에틸렌 글리콜, 1,4-부탄다이올, 네오펜틸 글리콜, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜), 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 용융-방사 섬유.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물은 70 중량% 내지 85 중량%의 제1 폴리카르보네이트 폴리올 성분을 함유하는, 용융-방사 섬유.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드록실 말단화된 사슬 연장제 성분 및 제1 다이아이소시아네이트 성분의 합산 중량(combined weight)은 열가소성 폴리우레탄 조성물의 경질 세그먼트를 구성하고, 여기서 열가소성 폴리우레탄 조성물은 15 중량% 내지 45 중량%의 경질 세그먼트 함량을 갖는, 용융-방사 섬유.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체는 65 중량% 내지 80 중량%의 제2 폴리카르보네이트 폴리올 및 20 중량% 내지 35 중량%의 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는, 용융-방사 섬유.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 85% 내지 90%의 TPU 및 10% 내지 15%의 예비중합체를 포함하는, 용융-방사 섬유.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유는 기체 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 100,000 달톤 내지 300,000 달톤인, 용융-방사 섬유.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 폴리우레탄 섬유는 ASTM D543-20에 따라 측정된 올레산에 노출된 후 ASTM D2653에 따라 측정된 그의 원래의 인장 특성의 80% 이상을 유지할 수 있는, 용융-방사 섬유.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 용융-방사 섬유를 포함하는, 패브릭(fabric).

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 용융-방사 섬유를 제조하기 위한 공정으로서,

- (1) (a) 제1 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하는 폴리올 성분, (b) 사슬 연장제 성분; 및 (c) 제1 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) 압출기에 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 첨가하며, 여기서 아이소시아네이트 작용성 예비중합체는 제2 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리카프로락톤 폴리올 및 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 단계;
- (5) 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물과 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 압출기에서 혼합하여 가교결합된 열가소성 폴리우레탄 중합체를 형성하는 단계;

- (6) 가교결합된 열가소성 폴리우레탄 중합체를 하나 이상의 방사구에 공급하여 용융-방사 섬유를 생성하는 단계;
- (7) 용융-방사 섬유를 냉각시키는 단계;
- (8) 임의로, 피니시 오일(finish oil)을 도포하는 단계; 및
- (9) 용융-방사 섬유를 보빈 상에 권취하는 단계를 포함하는, 공정.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

- [0001] 열가소성 폴리우레탄("TPU") 섬유는 다양한 응용에서 신장 및 핏(fit) 특성을 제공할 수 있는 큰 잠재력을 나타내지만 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 기술 TPU는 전자, 자동차, 및 의료 응용에 사용되는 경우와 같은 소정 응용에 충분한 내화화성을 나타내지 않는다. 따라서, 우월한 탄성중합체 특성을 가질 뿐 아니라 내화화성도 나타내는 용융-방사 TPU 섬유를 갖는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

- [0002] 일 실시 형태에서, 본 발명은 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물 및 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체를 포함하는 용융-방사 섬유이다. 섬유에 사용되는 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물은 (i) 제1 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하거나 이로 이루어지는 폴리올 성분, (ii) 하이드록실 말단화된 사슬 연장제 성분, 및 (iii) 제1 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함한다. 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체는 제2 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리카프로락톤 폴리올 및 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함한다.
- [0003] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 하기 단계들을 갖는 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위한 공정을 포함한다: (a) (a) 제1 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하거나 이로 이루어지는 폴리올 성분, (b) 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) 압출기에 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 첨가하며, 여기서 아이소시아네이트 작용성 예비중합체는 제2 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리카프로락톤 폴리올 및 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하거나 이로 이루어지는 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; (8) 임의로, 피니시 오일(finish oil)을 도포하는 단계; 및 (9) 용융-방사 섬유를 보빈 상에 권취하는 단계.
- [0004] 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 ASTM D543-20에 따라 측정된 올레산과 같은 화학물질에 노출된 후 ASTM D2653에 따라 측정된 바와 같이 80% 이상의 강인도(tenacity)를 유지하는 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 필라멘트를 포함하는 섬유를 제공한다. 다른 실시 형태에서, 본 발명은 올레산에 노출된 후 ASTM D2653에 따라 측정된 그의 원래의 인장 특성의 80% 이상을 유지할 수 있는 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 필라멘트를 포함하는 패브릭(fabric)을 제공하며, 여기서 섬유는 ASTM D2731에 따라 측정된, 제5 로딩 사이클 중의 50% 연신율에서 0.9 그램-힘 미만, 제5 로딩 사이클 중의 100% 연신율에서 2.1 그램-힘 미만, 제5 로딩 사이클 중의 200% 연신율에서 4.3 그램-힘 미만, 제5 연로딩 사이클 중의 200% 연신율에서 2.8 그램-힘 미만, 제5 연로딩 사이클 중의 100% 연신율에서 1.2 그램-힘 미만, 및 제5 연로딩 사이클 중의 50% 연신율에서 0.4 그램-힘 미만의 섬유 계수, ASTM D2731에 따라 측정된 300% 최대 연신율을 갖는다.

- [0005] 본 발명의 주제의 하기 실시 형태가 고려된다:
- [0006] 1. (a) (i) 제1 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하는 폴리올 성분; (ii) 하이드록실 말단화된 사슬 연장제 성분; 및 (iii) 제1 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는, 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물; 및 (b) 제2 폴리카르보네이트 폴리올 및 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제, 또는 (c) 폴리카프로락톤 폴리올 및 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합제를 포함하는, 용융-방사 섬유.
- [0007] 2. 실시 형태 1에 있어서, 폴리올 성분은 60% 이상의 제1 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하는, 용융-방사 섬유.
- [0008] 3. 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 있어서, 제1 폴리카르보네이트 폴리올은 반복 단위 $-R-O-C(=O)-O-$ 를 함유하며, 여기서 R은 4 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는, 용융-방사 섬유.
- [0009] 4. 실시 형태 1 내지 실시 형태 3 중 어느 하나에 있어서, 제1 폴리카르보네이트 폴리올은 말단 기 분석에 의해 측정된 수 평균 분자량이 약 1000 내지 3000 달톤인, 용융-방사 섬유.
- [0010] 5. 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 어느 하나에 있어서, 제1 폴리카르보네이트 폴리올은 2-MPD 카르보네이트, BDO-카르보네이트, DEG-카르보네이트, HDO-카르보네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 용융-방사 섬유.
- [0011] 6. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나에 있어서, 폴리올 성분은 제1 폴리카르보네이트 폴리올로 이루어지는, 용융-방사 섬유.
- [0012] 7. 실시 형태 1 내지 실시 형태 6 중 어느 하나에 있어서, 사슬 연장제 성분은 1,4-비스(β -하이드록시에톡시)벤젠 또는 1,3 프로판다이올을 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.
- [0013] 8. 실시 형태 1 내지 실시 형태 7 중 어느 하나에 있어서, 제1 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.
- [0014] 9. 실시 형태 8에 있어서, 제1 다이아이소시아네이트는 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.
- [0015] 10. 실시 형태 1 내지 실시 형태 7 중 어느 하나에 있어서, 제1 다이아이소시아네이트 성분은 지방족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.
- [0016] 11. 실시 형태 10에 있어서, 제1 다이아이소시아네이트 성분은 HDI를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.
- [0017] 12. 실시 형태 1 내지 실시 형태 11 중 어느 하나에 있어서, 제2 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.
- [0018] 13. 실시 형태 12에 있어서, 제2 다이아이소시아네이트는 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.
- [0019] 14. 실시 형태 1 내지 실시 형태 11 중 어느 하나에 있어서, 제2 다이아이소시아네이트 성분은 지방족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.
- [0020] 15. 실시 형태 14에 있어서, 제2 다이아이소시아네이트 성분은 HDI를 포함하거나 이로 이루어지는, 용융-방사 섬유.
- [0021] 16. 실시 형태 1 내지 실시 형태 15 중 어느 하나에 있어서, 제2 폴리카르보네이트 폴리올은 HDO-카르보네이트, BDO-카르보네이트, 3-MPD-카르보네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 용융-방사 섬유.
- [0022] 17. 실시 형태 1 내지 실시 형태 15 중 어느 하나에 있어서, 폴리카프로락톤 폴리올은 ϵ -카프로락톤을 포함하며 2작용성 개시제와 반응할 수 있는, 용융-방사 섬유.
- [0023] 18. 실시 형태 17에 있어서, 2작용성 개시제는 다이에틸렌 글리콜, 1,4-부탄다이올, 네오펜틸 글리콜, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜), 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 용융-방사 섬유.
- [0024] 19. 실시 형태 1 내지 실시 형태 18 중 어느 하나에 있어서, 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물은 70 중량% 내지 85 중량% 또는 75 중량% 내지 85 중량% 또는 80 중량% 내지 85 중량%의 제1 폴리카르보네이트 폴리올 성분을

함유하는, 용융-방사 섬유.

- [0025] 20. 실시 형태 1 내지 실시 형태 19 중 어느 하나에 있어서, 하이드록실 말단화된 사슬 연장제 성분 및 제1 다이아이소시아네이트 성분의 합산 중량(combined weight)은 열가소성 폴리우레탄 조성물의 경질 세그먼트를 구성하고, 여기서 열가소성 폴리우레탄 조성물은 15 중량% 내지 45 중량% 또는 20 중량% 내지 35 중량%의 경질 세그먼트 함량을 갖는, 용융-방사 섬유.
- [0026] 21. 실시 형태 1 내지 실시 형태 20 중 어느 하나에 있어서, 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체는 65 중량% 내지 80 중량% 또는 70 중량% 내지 80 중량%의 제2 폴리카르보네이트 폴리올 및 20 중량% 내지 35 중량% 또는 20 중량% 내지 30 중량%의 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는, 용융-방사 섬유.
- [0027] 22. 실시 형태 1 내지 실시 형태 21 중 어느 하나에 있어서, 85% 내지 90%의 TPU 및 10% 내지 15%의 예비중합체를 포함하는, 용융-방사 섬유.
- [0028] 23. 실시 형태 1 내지 실시 형태 22 중 어느 하나에 있어서, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유는 기체 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 100,000 달톤 내지 300,000 달톤인, 용융-방사 섬유.
- [0029] 24. 실시 형태 1 내지 실시 형태 23 중 어느 하나에 있어서, 열가소성 폴리우레탄 섬유는 ASTM D543-20에 따라 측정된 올레산에 노출된 후 ASTM D2653에 따라 측정된 그의 원래의 인장 특성의 80% 이상을 유지할 수 있는, 용융-방사 섬유.
- [0030] 25. 실시 형태 1 내지 실시 형태 24 중 어느 하나의 용융-방사 섬유를 포함하는, 패브릭.
- [0031] 26. 열가소성 폴리우레탄 섬유를 제조하기 위한 공정으로서, (1) (a) 제1 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하는 폴리올 성분, (b) 사슬 연장제 성분; 및 (c) 제1 다이아이소시아네이트의 반응 생성물인 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 제조하는 단계;
- [0032] (2) 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 건조시키는 단계; (3) 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 압출기에서 용융시키는 단계; (4) 압출기에 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 첨가하며, 여기서 아이소시아네이트 작용성 예비중합체는 제2 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리카프로락톤 폴리올 및 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 단계; (5) 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물과 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 압출기에서 혼합하여 가교결합된 열가소성 폴리우레탄 중합체를 형성하는 단계; (6) 가교결합된 열가소성 폴리우레탄 중합체를 하나 이상의 방사구에 공급하여 용융-방사 섬유를 생성하는 단계; (7) 용융-방사 섬유를 냉각시키는 단계; (8) 임의로, 피니시 오일을 도포하는 단계; 및 (9) 용융-방사 섬유를 보빈 상에 권취하는 단계를 포함하는, 공정.
- [0033] 27. 실시 형태 26에 있어서, 폴리올 성분은 60% 이상의 제1 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하는, 공정.
- [0034] 28. 실시 형태 26 또는 실시 형태 27에 있어서, 제1 폴리카르보네이트 폴리올은 반복 단위 $-R-O-C(=O)-O-$ 를 함유하며, 여기서 R은 4 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는, 공정.
- [0035] 29. 실시 형태 26 내지 실시 형태 28 중 어느 하나에 있어서, 제1 폴리카르보네이트 폴리올은 말단 기 분석에 의해 측정된 수 평균 분자량이 약 1000 내지 3000 달톤인, 공정.
- [0036] 30. 실시 형태 26 내지 실시 형태 29 중 어느 하나에 있어서, 제1 폴리카르보네이트 폴리올은 2-MPD 카르보네이트, BDO-카르보네이트, DEG-카르보네이트, HDO-카르보네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 공정.
- [0037] 31. 실시 형태 26 내지 실시 형태 30 중 어느 하나에 있어서, 폴리올 성분은 제1 폴리카르보네이트 폴리올로 이루어지는, 공정.
- [0038] 32. 실시 형태 26 내지 실시 형태 31 중 어느 하나에 있어서, 사슬 연장제 성분은 1,4-비스(β -하이드록시에톡시)벤젠 또는 1,3 프로판다이올을 포함하거나 이로 이루어지는, 공정.
- [0039] 33. 실시 형태 26 내지 실시 형태 32 중 어느 하나에 있어서, 제1 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 공정.
- [0040] 34. 실시 형태 33에 있어서, 제1 다이아이소시아네이트는 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 공정.
- [0041] 35. 실시 형태 26 내지 실시 형태 32 중 어느 하나에 있어서, 제1 다이아이소시아네이트 성분은 지방족 다이아

이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 공정.

- [0042] 36. 실시 형태 35에 있어서, 제1 다이아이소시아네이트 성분은 HDI를 포함하거나 이로 이루어지는, 공정.
- [0043] 37. 실시 형태 26 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 있어서, 제2 다이아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 공정.
- [0044] 38. 실시 형태 37에 있어서, 제2 다이아이소시아네이트는 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 공정.
- [0045] 39. 실시 형태 26 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 있어서, 제2 다이아이소시아네이트 성분은 지방족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어지는, 공정.
- [0046] 40. 실시 형태 39에 있어서, 제2 다이아이소시아네이트 성분은 HDI를 포함하거나 이로 이루어지는, 공정.
- [0047] 41. 실시 형태 26 내지 실시 형태 40 중 어느 하나에 있어서, 제2 폴리카르보네이트 폴리올은 HD0-카르보네이트, BDO-카르보네이트, 3-MPD-카르보네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 공정.
- [0048] 42. 실시 형태 26 내지 실시 형태 40 중 어느 하나에 있어서, 폴리카프로락톤 폴리올은 ϵ -카프로락톤을 포함하며 2작용성 개시제와 반응할 수 있는, 공정.
- [0049] 43. 실시 형태 42에 있어서, 2작용성 개시제는 다이에틸렌 글리콜, 1,4-부탄다이올, 네오펜틸 글리콜, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜), 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 공정.
- [0050] 44. 실시 형태 26 내지 실시 형태 43 중 어느 하나에 있어서, 반응성 열가소성 폴리우레탄 조성물은 70 중량% 내지 85 중량% 또는 75 중량% 내지 85 중량% 또는 80 중량% 내지 85 중량%의 제1 폴리카르보네이트 폴리올 성분을 함유하는, 공정.
- [0051] 45. 실시 형태 26 내지 실시 형태 44 중 어느 하나에 있어서, 하이드록실 말단화된 사슬 연장제 성분 및 제1 다이아이소시아네이트 성분의 합산 중량은 열가소성 폴리우레탄 조성물의 경질 세그먼트를 구성하고, 여기서 열가소성 폴리우레탄 조성물은 15 중량% 내지 30 중량% 또는 20 중량% 내지 25 중량%의 경질 세그먼트 함량을 갖는, 공정.
- [0052] 46. 실시 형태 26 내지 실시 형태 45 중 어느 하나에 있어서, 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체는 65 중량% 내지 80 중량% 또는 70 중량% 내지 80 중량%의 제2 폴리카르보네이트 폴리올 및 20 중량% 내지 35 중량% 또는 20 중량% 내지 30 중량%의 제2 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는, 공정.
- [0053] 47. 실시 형태 26 내지 실시 형태 46 중 어느 하나에 있어서, 용융-방사 섬유는 85% 내지 90%의 TPU 및 10% 내지 15%의 예비중합체를 포함하는, 공정.
- [0054] 48. 실시 형태 26 내지 실시 형태 47 중 어느 하나에 있어서, 용융-방사 열가소성 폴리우레탄 섬유는 기체 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 100,000 달톤 내지 300,000 달톤인, 공정.
- [0055] 이들 다양한 실시 형태는 아래에서 더 상세히 설명된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 본 발명의 특징 및 실시 형태는 하기 비제한적인 예시에 의해 후술될 것이다.
- [0057] 개시된 기술은 반응성 열가소성 폴리우레탄("TPU") 조성물 및 아이소시아네이트 작용성 가교결합체를 포함하는 용융-방사 섬유를 포함한다. 본 발명의 용융-방사 섬유를 제조하는 데 유용한 반응성 TPU 조성물은 폴리올 성분, 하이드록실 말단화된 사슬 연장제 성분, 및 다이아이소시아네이트 성분의 반응 생성물이다. 아이소시아네이트 작용성 가교결합체는 폴리올과 과량의 아이소시아네이트의 반응 생성물이다. 이들 성분의 각각은 아래에서 더 상세히 설명될 것이다.
- [0058] 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.
- [0059] 열가소성 폴리우레탄 조성물
- [0060] 본 발명의 용융-방사 섬유를 제조하는 데 유용한 반응성 TPU 조성물은 하이드록실 말단화된 중간체로도 기재될 수 있는 폴리올 성분을 포함한다. 본 발명에서, 폴리올 성분은 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하거나 이로 이

루어진다.

[0061] 적합한 하이드록실 말단화된 폴리카르보네이트는 글리콜을 카르보네이트와 반응시킴으로써 제조된 것들을 포함한다. 미국 특허 제4,131,731호는 하이드록실 말단화된 폴리카르보네이트 및 이의 제조의 개시내용에 대하여 본 명세서에 참조로서 포함된다. 이러한 폴리카르보네이트는 선형이며, 다른 말단기를 본질적으로 제외한 말단 하이드록실 기를 갖는다. 필수 반응물은 글리콜 및 카르보네이트이다. 적합한 글리콜은 4 내지 40개 또는 심지어 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 지환족 및 지방족 다이올, 및 분자당 2 내지 20개의 알콕시 기를 함유하는 폴리옥시알킬렌 글리콜(여기서 각각의 알콕시 기는 2 내지 4개의 탄소 원자를 함유함)로부터 선택된다. 적합한 다이올에는 1,4-부탄다이올, 1,5-펜탄다이올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산다이올, 2,2,4-트라이메틸-1,6-헥산다이올, 1,10-데칸다이올, 수소화 다이리놀레일글리콜, 수소화 다이올레일글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄다이올과 같은 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 다이올; 및 1,3-사이클로헥산다이올, 1,4-다이메틸올사이클로헥산, 1,4-사이클로헥산다이올-, 1,3-다이메틸올사이클로헥산-, 1,4-엔도메틸렌-2-하이드록시-5-하이드록시메틸 사이클로헥산 및 폴리알킬렌 글리콜과 같은 지환족 다이올이 포함된다. 상기 반응에 사용되는 다이올은 완제품에서 요구되는 특성에 따라 단일 다이올 또는 다이올의 혼합물일 수 있다. 하이드록실 말단화된 폴리카르보네이트 중간체는 일반적으로 당업계 및 문헌에 공지된 것들이다. 적합한 카르보네이트는 5 내지 7원 고리로 구성된 알킬렌 카르보네이트로부터 선택된다. 본 명세서에 사용하기에 적합한 카르보네이트에는 에틸렌 카르보네이트, 트라이메틸렌 카르보네이트, 테트라메틸렌 카르보네이트, 1,2-프로필렌 카르보네이트, 1,2-부틸렌 카르보네이트, 2,3-부틸렌 카르보네이트, 1,2-에틸렌 카르보네이트, 1,3-펜틸렌 카르보네이트, 1,4-펜틸렌 카르보네이트, 2,3-펜틸렌 카르보네이트 및 2,4-펜틸렌 카르보네이트가 포함된다. 또한, 다이알킬카르보네이트, 지환족 카르보네이트, 및 다이아릴카르보네이트가 본 명세서에 적합하다. 다이알킬카르보네이트는 각각의 알킬 기에 2 내지 5개의 탄소 원자를 함유할 수 있으며, 이의 특징에는 다이에틸카르보네이트 및 다이프로필카르보네이트이다. 지환족 카르보네이트, 특히 이지환족(dicyclic) 카르보네이트는 각각의 환형 구조 내에 4 내지 7개의 탄소 원자를 함유할 수 있으며, 1 또는 2개의 그러한 구조가 존재할 수 있다. 하나의 기가 지환족인 경우, 다른 하나는 알킬 또는 아릴일 수 있다. 한편, 하나의 기가 아릴인 경우, 다른 하나는 알킬 또는 지환족일 수 있다. 각각의 아릴 기 내에 6 내지 20개의 탄소 원자를 함유할 수 있는 적합한 다이아릴카르보네이트의 예는 다이페닐카르보네이트, 다이톨릴카르보네이트, 및 다이나프틸카르보네이트이다.

[0062] 일 실시 형태에서, TPU 조성물 내의 폴리올 성분은 $-R-O-C(=O)-O-$ 의 반복 단위를 함유하는 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하거나 이로 이루어지며, 여기서 R은 4 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 폴리카르보네이트 폴리올 성분은 2-메틸 펜탄다이올(MPD) 카르보네이트, 부탄-다이올(BDO) 카르보네이트, 다이에틸렌 글리콜(DEG) 카르보네이트, 헥산 다이올(HDO) 카르보네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 일 실시 형태에서, 폴리올 성분은 폴리카르보네이트 폴리올의 혼합물을 포함한다.

[0063] 일부 실시 형태에서, TPU 조성물의 폴리올 성분은 하나 이상의 코-폴리올, 예컨대 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리실록산 폴리올, 또는 이들의 조합을 함유할 수 있다. 그러나, 일 실시 형태에서, 폴리올 성분은 60 중량% 이상의 폴리카르보네이트 폴리올을 함유한다. 일부 실시 형태에서, 폴리올 성분은 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 또는 심지어 100%의 폴리카르보네이트 폴리올을 함유한다.

[0064] 일 실시 형태에서, 폴리올 성분은 폴리에스테르 폴리올을 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 폴리에스테르 폴리올은 (1) 하나 이상의 글리콜과 하나 이상의 다이카르복실산 또는 무수물의 에스테르화 반응에 의해, 또는 (2) 에스테르교환 반응, 즉, 하나 이상의 글리콜과 다이카르복실산의 에스테르의 반응에 의해 제조될 수 있다. 말단 하이드록실 기가 우세한 선형 사슬을 수득하기 위해, 일반적으로 산에 대하여 1 몰 초과와 과량의 글리콜의 몰비가 바람직하다. 적합한 폴리에스테르 중간체는 또한 전형적으로 ϵ -카프로락톤 및 다이에틸렌 글리콜과 같은 2작용성 개시제로 제조된 폴리카프로락톤과 같은 다양한 락톤을 포함한다. 원하는 폴리에스테르의 다이카르복실산은 지방족, 지환족, 방향족 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있는 다이카르복실산은 일반적으로 총 4 내지 15개의 탄소 원자를 가지며, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸이산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 사이클로헥산 다이카르복실산 등을 포함한다. 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물 등과 같은 상기 다이카르복실산의 무수물이 또한 사용될 수 있다. 바람직한 폴리에스테르 중간체를 형성하기 위해 반응시키는 글리콜은 상기에 기재된 임의의 글리콜을 사슬 연장제 섹션에 포함하는 지방족, 방향족, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 총 2 내지 20개 또는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 적합한 예에는, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 1,5-펜탄다이올, 1,6-헥산다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올,

1,4-사이클로헥산다이메탄올, 데카메틸렌 글리콜, 도데카메틸렌 글리콜 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0065] 폴리에스테르 폴리올 성분은 또한 하나 이상의 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올을 포함할 수 있다. 본 명세서에 기재된 기술에 유용한 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 카프로락톤 단량체로부터 유도된 폴리에스테르 다이올을 포함한다. 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 1차 하이드록실 기로 말단화된다. 적합한 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 ϵ -카프로락톤, 및 다이에틸렌 글리콜, 1,4-부탄다이올, 또는 본 명세서에 열거된 임의의 다른 글리콜 및/또는 다이올과 같은 2작용성 개시제로 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 카프로락톤 단량체로부터 유도된 선형 폴리에스테르 다이올이다.

[0066] 유용한 예에는, CAPA™ 2202A(수 평균 분자량 (Mn) 2,000의 선형 폴리에스테르 다이올), 및 CAPA™ 2302A(3,000 Mn의 선형 폴리에스테르 다이올)이 포함되며, 두 가지 모두 퍼스토르프 폴리올스 인크.(Perstorp Polyol Inc.)로부터 구매가능하다. 이들 재료는 또한 2-옥세판과 및 1,4-부탄다이올로서 기재될 수 있다.

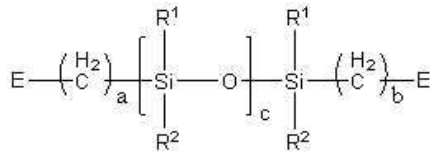
[0067] 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 2-옥세판과 및 다이올로부터 제조될 수 있으며, 여기서 다이올은 1,4-부탄다이올, 다이에틸렌 글리콜, 모노에틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 데 사용되는 다이올은 선형이다. 일부 실시 형태에서, 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 1,4-부탄다이올로 제조된다. 일부 실시 형태에서, 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 수 평균 분자량이 500 내지 10,000, 또는 500 내지 5,000, 또는 1,000 또는 심지어 2,000 내지 4,000 또는 심지어 3,000이다.

[0068] 일 실시 형태에서, 폴리올 성분은 폴리에테르 폴리올을 포함할 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올 중간체는 총 2 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 다이올 또는 폴리올, 일부 실시 형태에서 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥사이드, 전형적으로 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 에테르와 반응하는 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 반응성이 크며, 따라서 바람직하다. 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, 폴리에테르 중간체는 PTMEG를 포함한다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 알킬렌 옥사이드의 폴리아미드 부가물을 포함하며, 예를 들어 에틸렌다이아민과 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물을 포함하는 에틸렌다이아민 부가물, 다이에틸렌트리아민과 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물을 포함하는 다이에틸렌트리아민 부가물, 및 유사한 폴리아미드 유형 폴리에테르 폴리올을 포함할 수 있다. 코폴리에테르가 또한 기재된 조성물에 이용될 수 있다. 전형적인 코폴리에테르는 THF와 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물 또는 THF와 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물을 포함한다. 이들은 바스프(BASF)로부터 PolyTHF(등록상표) B(블록 공중합체) 및 PolyTHF(등록상표) R(랜덤 공중합체)로서 입수가능하다. 다양한 폴리에테르 중간체는 말단 작용기의 분석에 의해 결정할 때 수 평균 분자량(Mn)이 일반적으로 약 700 초과, 예컨대 약 700 내지 약 10,000, 약 1,000 내지 약 5,000, 또는 약 1,000 내지 약 2,500의 평균 분자량이다. 일부 실시 형태에서, 폴리에테르 중간체는 2,000 Mn 및 1,000 Mn PTMEG의 블렌드와 같은 둘 이상의 상이한 분자량의 폴리에테르의 블렌드를 포함한다.

[0069] 일 실시 형태에서, 폴리올 성분은 폴리실록산 폴리올을 포함할 수 있다. 적합한 폴리실록산 폴리올은 α - ω -하이드록실 또는 아민 또는 카르복실산 또는 티올 또는 에폭시 말단화된 폴리실록산을 포함한다. 예에는 하이드록실 또는 아민 또는 카르복실산 또는 티올 또는 에폭시 기로 말단화된 폴리(다이메틸실록산)이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 폴리실록산 폴리올은 하이드록실 말단화된 폴리실록산이다. 일부 실시 형태에서, 폴리실록산 폴리올은 수 평균 분자량이 300 내지 5,000, 또는 400 내지 3,000의 범위이다.

[0070] 폴리실록산 폴리올은 폴리실록산 하이드라이드와 지방족 다가 알코올 또는 폴리옥시알킬렌 알코올 사이의 탈수 소화 반응으로 폴리실록산 골격 상에 알코올성 하이드록시 기를 도입함으로써 획득될 수 있다.

[0071] 일부 실시 형태에서, 폴리실록산은 하기 식을 갖는 하나 이상의 화합물로 표시될 수 있다:



[0072]

[0073] 여기서, 각각의 R¹ 및 R²는 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기, 벤질, 또는 페닐 기이고; 각각의 E는 OH 또는 NHR³이며, R³은 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자의 알킬 기, 또는 5 내지 8개의 탄소 원자의 사이클로알킬 기이고; a 및 b는 각각 독립적으로 2 내지 8의 정수이고; c는 3 내지 50의 정수이다. 아미노-함유 폴리실록산에서, E 기 중 적어도 하나는 NHR³이다. 하이드록실-함유 폴리실록산에서, E 기 중 적어도 하나는 OH이다. 일부 실시 형태에서, R¹ 및 R² 둘 모두는 메틸 기이다.

[0074]

적합한 예에는 α, ω-하이드록시프로필 말단화된 폴리(다이메틸실록산) 및 α, ω-아미노 프로필 말단화된 폴리(다이메틸실록산)가 포함되며, 둘 모두 구매가능한 재료이다. 추가의 예에는 폴리(다이메틸실록산) 재료와 폴리(알킬렌 옥사이드)의 공중합체가 포함된다.

[0075]

폴리올 성분은, 존재하는 경우, 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜), 폴리(트라이메틸렌 옥사이드), 에틸렌 옥사이드 캡핑된 폴리(프로필렌 글리콜), 폴리(부틸렌 아디페이트), 폴리(에틸렌 아디페이트), 폴리(헥사메틸렌 아디페이트), 폴리(테트라메틸렌-코-헥사메틸렌 아디페이트), 폴리(3-메틸-1,5-펜타메틸렌 아디페이트), 폴리카프로락톤 다이올, 폴리(헥사메틸렌 카르보네이트) 글리콜, 폴리(펜타메틸렌 카르보네이트) 글리콜, 폴리(트라이메틸렌 카르보네이트) 글리콜, 이량체 지방산 기반 폴리에스테르 폴리올, 식물성 오일 기반 폴리올, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0076]

적합한 폴리에스테르 폴리올을 제조하기 위해 사용될 수 있는 이량체 지방산의 예에는, Croda로부터 구매가능한 Priplast™ 폴리에스테르 글리콜/폴리올 및 Oleon으로부터 구매가능한 Radia® 폴리에스테르 글리콜이 포함된다.

[0077]

본 발명의 일 실시 형태에서, 본 명세서에 사용되는 TPU 조성물을 형성하기 위한 반응 혼합물은 약 70 중량% 내지 약 85 중량%, 예를 들어, 약 80 중량% 내지 약 85 중량%의 폴리올 성분을 포함한다.

[0078]

사슬 연장제 성분

[0079]

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

[0080]

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. 다른 실시 형태에서, 사슬 연장제는 1,3-프로판다이올을 포함하거나 이로 이루어진다.

[0081]

아이소시아네이트 성분

[0082]

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

나, 또는 심지어 완전히 없다. 일부 실시 형태에서, 지방족 및 방향족 다이아이소시아네이트의 혼합물이 유용할 수 있다.

[0083] 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 폴리아이소시아네이트의 혼합물이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 아이소시아네이트 성분은 방향족 다이아이소시아네이트를 포함하거나 이로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 아이소시아네이트 성분은 MDI를 포함하거나 이로 이루어진다.

[0084] TPU 조성물 내의 다이아이소시아네이트 성분 및 사슬 연장제 성분의 합산 중량 퍼센트는 "경질 세그먼트 함량"으로 지칭된다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 TPU 조성물은 15 중량% 내지 50 중량% 또는 심지어 20 중량% 내지 35 중량% 경질 세그먼트를 포함한다.

[0085] 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.

[0086] 본 발명에 사용되는 반응성 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.

[0087] 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.

[0088] 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 포스포이트, 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, 알루미늄, 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 블렌드 제품의 성능을 향상시키기 위해 다른 첨가제가 사용될 수 있다. 상기에 기재된 모든 첨가제는 이들 물질에 대해 통상적인 유효량으로 사용될 수 있다.

[0089] 이러한 추가 첨가제는 TPU 수지의 제조 동안 또는 TPU 수지의 제조 후에, 반응 혼합물의 성분 내에, 또는 반응 혼합물에 혼합될 수 있다. 다른 공정에서, 모든 재료는 TPU 수지와 혼합된 다음 용융될 수 있거나 또는 TPU 수지의 용융물에 직접 혼합될 수 있다.

[0090] 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체

[0091] 상기 기재된 반응성 TPU 조성물을 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체와 조합하여 본 발명의 용융-방사 섬유를 제조한다. 예비중합체 가교결합체는 제2 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리카프로락톤 폴리올을 포함하거나 이로 이루어지는 하이드록실 말단화된 폴리올과 과량의 다이아이소시아네이트의 반응 생성물이다. 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체를 형성하는 데 유용한 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리카프로락톤 폴리올은 TPU 조성물과 관련하여 본 명세서에 기재된 것들로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 폴리카프로락톤 폴리올은 TPU 조성물과 관련하여 본 명세서에 기재된 것들로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 폴리카프로락톤 폴리올은 ϵ -카프로락톤을 2작용성 개시제, 예컨대 다이에틸렌 글리콜, 1,4-부탄다이올, 네오펜틸 글리콜, PTMEG, 또는 당업계에 알려진 다른 글리콜 및/또는 다이올 중 임의의 것과 반응시킬 수 있다. 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체의 제조에 유용한 다이아이소시아네이트는 또한 TPU 조성물과 관련하여 본 명세서에 기재된 것들로부터 선택될 수 있다. 예비중합체 가교결합체는 아이소시아네이트 작용기(functionality)가 1.0 초과, 예를 들어, 약 1.5 내지 2.5, 추가로 예를 들어 약 1.8 내지 2.2이다. 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체는, 하이드록실 말단화된 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.

[0092] 열가소성 폴리우레탄 섬유

[0093] 본 발명의 열가소성 폴리우레탄 섬유는, 약 80 중량% 내지 약 95 중량%, 또는 심지어 약 85 중량% 내지 90 중량%의 본 명세서에 기재된 반응성 TPU 및 약 5 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 심지어 약 10 중량% 내지 약 15 중량%의 아이소시아네이트 작용성 예비중합체 가교결합체를 포함한다. 사용되는 가교결합체의 백분율은 TPU와 가교결합체의 총 중량을 기준으로 한 중량 퍼센트이다.

[0094] 용융-방사 TPU 섬유는 압출기에서 TPU 조성물을 용융시키고 용융된 TPU에 가교결합체를 첨가함으로써 제조된다. 가교결합체를 갖는 TPU 용융물은 방사구에 공급된다. 용융물은 방사구를 빠져나가 섬유를 형성하며 섬유는 냉각되고 보빈 상에 권취된다. 본 공정은 하기 단계들을 포함한다: (1) (a) 제1 폴리카르보네이트 폴리올을 포함하거나 이로 이루어지는 폴리올 성분, (b) 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; (8) 임의로, 피니시 오일을 도포하는 단계; 및 (9) 용융-방사 섬유를 보빈 코어 상에 권취하는 단계. 이 방법의 단계들은 아래에서 더 상세히 설명될 것이다.

[0095] 용융-방사 공정은 사전형성된 반응성 TPU 중합체를 압출기 내로 공급하는 단계로 시작한다. 반응성 TPU는 압출기에서 용융되고, 가교결합체는 TPU 용융물이 압출기를 빠져나가는 지점 근처의 하류에서, 또는 TPU 용융물이 압출기를 빠져나간 후에 연속적으로 첨가된다. 용융물이 압출기를 빠져나간 후에 가교결합체가 첨가되는 경우, TPU 중합체 용융물로의 가교결합체의 적절한 조합을 보장하기 위해서 가교결합체는 정적 또는 동적 혼합기를 사용하여 TPU 용융물과 혼합되어야 한다. 압출기 및 혼합기를 빠져나간 후, 가교결합체를 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.

[0096] 용융 방사 공정의 중요한 측면은 TPU 중합체 용융물을 가교결합체와 혼합하는 것이다. 균일한 섬유 특성을 달성하고 섬유 파손 없이 긴 가동 시간을 달성하기 위해 적절한 균일한 혼합이 중요하다. TPU 용융물과 가교결합체의 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.

[0097] 섬유 방사 공정 중에 TPU를 예비중합체 가교결합체와 반응시켜 약 50,000 달톤 내지 약 400,000 달톤, 바람직하게는 약 100,000 달톤 내지 약 300,000 달톤의 섬유 형태의 TPU의 중량 평균 분자량(MW)을 제공한다. TPU가 방사구를 빠져나가는 지점에서 TPU와 예비중합체 가교결합체 사이의 섬유 방사 공정에서의 반응은 20% 초과, 바람직하게는 약 30% 내지 약 60%, 더욱 바람직하게는 약 40% 내지 약 50%여야 한다. TPU 중합체와 가교결합체 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.

[0098] 용융-방사 TPU 섬유는 다양한 데니어로 제조될 수 있다. 용어 "데니어"는 9000 미터의 섬유, 필라멘트 또는 얇은 질량(그램 단위)으로서 정의된다. 이는 섬유, 필라멘트, 또는 얇은 단위 길이당 질량인 선형 밀도를 기재하며, ASTM D1577, 옵션 B에 따라 측정된다. 전형적인 용융-방사 TPU 섬유는 1080 미만의 데니어 크기, 예를 들어, 10 내지 240 데니어, 또는 심지어 20, 40, 70, 및 140 데니어로 제조된다.

[0099] 본 발명에 따라 제조된 용융-방사 섬유는 종래 기술의 TPU 섬유에 의해서는 나타나지 않는 고유한 물리적 특성을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 섬유는 고유한 탄성 특성 및 화학물질에 대한 내성을 나타낸다.

[0100] 패브릭

[0101] 본 발명의 TPU 섬유를 편직 또는 직조함으로써 섬유를 다른 천연 또는 합성 섬유와 조합하여 다양한 물품에 사용될 수 있는 패브릭을 제조할 수 있다. 이러한 패브릭을 다양한 색으로 염색하는 것이 바람직하다.

[0102] 본 발명의 용융-방사 TPU 섬유를 상이한 TPU 섬유, 면, 나일론, 또는 폴리에스테르와 같은 다른 섬유와 조합하여, 의류 의복을 포함하는 다양한 최종 용도 물품을 제조할 수 있다.

[0103] 예를 들어, 본 발명에 따른 패브릭은 본 발명의 용융-방사 TPU 섬유를, 상이한 TPU 섬유 또는 TPU로부터 제조되지 않고 본 발명의 TPU 섬유보다 덜 탄성인 얇은(본 명세서에서 "경질 얇은"으로도 지칭됨)과 조합할 수 있다. 경질 얇은, 예를 들어, 상이한 TPU 섬유, 폴리에스테르, 나일론, 면, 모, 아크릴, 폴리프로필렌, 또는 비스코스-레이온을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 경질 얇은 최대 연신율이 10% 내지 200%, 예를 들어, 10% 내지 75%, 또는 심지어 10% 내지 50%, 또는 심지어 10% 내지 30%이고, 본 발명의 용융-방사 TPU 섬유는 300% 이상의 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 신장률이 50% 초과 또는 심지어 100% 초과일 것이다.

[0104] 본 출원 및 하기 실시예에서, 하기 특성이 이러한 특성을 측정하는 방법과 함께 언급된다:

[0105] • 제조된 필름의 인장 강도는 ASTM D412에 따라 측정되었다

- [0106] • 제조된 필름의 인장 세트는 ASTM D412에 따라 측정되었다
- [0107] • 테니어는 선형 밀도의 척도이며 ASTM D1577, 옵션 B에 따라 측정된다;
- [0108] • 테니어에 의해 정규화된 인장 강도인 탄성 필라멘트의 강인도는 또한 ASTM D2653에 따라 측정되고 보고되었다;
- [0109] • 파단 연신율인 탄성 필라멘트의 최대 연신율은 또한 ASTM D2653에 따라 측정되고 보고되었다;
- [0110] • 이력 현상은 각각의 연신율에서 본 명세서에 이전에 언급된 바와 같이 정의되고 계산되며 탄성 필라멘트에 대한 ASTM D2731에 따라 보고되었다;
- [0111] • 비탄성인 폴리에스테르와 같은 경질 양의 경우, 강인도 및 연신율을 측정하였고 ASTM D2256 표준을 사용하였다;
- [0112] • 비교예 및 발명예의 올레산 내화학적성은 ASTM D543-20에 따라 측정되고 보고되었다
- [0113] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 더 잘 이해될 것이다.
- [0114] 실시예
- [0115] 표 1은 내화학적성을 평가하기 위해 본 발명에서 필름을 먼저 제조하기 위해 사용된 제조된 TPU 조성물을 열거한다.
- [0116] [표 1]

실시예	폴리올	Mn	사슬 연장제	디이소시아네이트
A	HDO/BDO 아디페이트	2500	BDO	MDI
B	PTMEG	1000	HQEE	MDI
C	PTMEG/카프로락톤	1550	BDO	MDI
D	폴리카르보네이트(6 개 탄소)	2000	BDO	MDI
E	PTMEG/폴리카르보네이트(6 개 탄소)	1800/2000	BDO	MDI
F	폴리카르보네이트(6 개 탄소)	2000	HQEE	MDI
G	폴리카르보네이트	2000	HQEE	MDI
H	폴리카르보네이트	2000	HQEE	MDI
I	폴리카르보네이트(6 개 탄소)	1000	HQEE	MDI
J	폴리카르보네이트(6 개 탄소)	2000	HQEE	MDI
K	폴리카르보네이트(6 개 탄소 분지형)	3000	HQEE	MDI
L	폴리올 Mn=2000, 70% 및 폴리올 Mn = 3000, 30%의 혼합물	2000/3000	HQEE	MDI
M	폴리올 Mn=2000, 50% 및 폴리올 Mn = 3000, 50%의 혼합물	2000/3000	HQEE	MDI
N	폴리카르보네이트(4 개 탄소)	2000	HQEE	MDI
O	폴리카르보네이트(4 개 탄소)	2000	HQEE	MDI
P	폴리카르보네이트(6 개 탄소)	2000	PDO	MDI
Q	폴리카르보네이트(6 개 탄소)	2000	PDO	MDI
R	폴리카르보네이트(6 개 탄소)	2000	PDO	MDI

- [0117]
- [0118] 압출기를 빠져나갈 때 표 1로부터의 TPU 후보는 ASTM D543-20에 따라 화학적(올레산) 노출을 받았으며 인장 강도의 감소가 가장 낮은 실시예를 섬유 방식을 위해 선택했다. 표 2는 표 1로부터 제조된 실시예에 대한 올레산 내성을 비교한 것이다.

[0119] [표 2]

실시예	대조군		내화확성		% 변화		인장 세트
	응력	변형률	응력	변형률	응력	변형률	%
	psi	%	psi	%			
	평균	평균	평균	평균			
A	7058	827	195	116	-97.2	-85.9	0
B			겔 ¹				
C			겔 ¹				
D	8754	359	4524	214	-48.3	-40.5	12.1
E ²							
F	5088	474	3490	603	-31.4	27.2	0.4
G	4534	429	4513	621	-0.5	44.8	0.4
H	4502	359	4524	497	0.5	38.2	2.4
I	4504	437	3161	646	-29.8	48.0	2.4
J	4502	359	4524	497	0.5	38.2	2.4
K	3152	530	3249	768	3.1	44.9	1.4
L	4294	398	4646	575	8.2	44.3	0.4
M	3631	477	3945	593	8.7	24.3	0.4
N	4965	367	5685	516	14	41	6.3
O	4452	467	4964	639	11	37	7.4
P	4795	383	5516	704	15	84	0.4
Q	6991	519	4535	889	-35	71	0.4
R	4828	411	3707	919	-23	123	0.4

¹ 겔 = "겔"로 표시된 실시예는 임의의 물리적 특성을 시험하기에 부적합한 완전한 겔로 변했으며,

이는 가소화로 인해 올레산에 대한 내성이 매우 불량함을 의미한다.

² 시험되지 않음

[0120]

[0121]

실시예 G, H, L, 및 R은 표 2로부터의 올레산에 대한 최고 내성 및 최저 인장 손실로 인해 섬유 방사를 위해 선택되었다. 실시예 M 내지 T도 내화확성을 제공하였으나, 섬유 방사 중의 가공의 용이성을 위해, 실시예 G 및 H를 선택하였다.

[0122]

섬유 방사를 위해, 표 3에 상응하게 열거된 10 중량%의 예비중합체 가교결합제를 동적 혼합기 내에서 TPU 중합체 용융물과 혼합한 후(90 중량% TPU 중합체 용융물/10 중량% 가교결합제), 매니폴드를 통해 방사구로 펌핑하였다. 방사구를 나오는 중합체 스트림을 공기에 의해 냉각시키고, 규소 피니시 오일을 도포하고, 형성된 섬유를 보빈에 권취하였다. 보빈 상의 섬유를 80°C에서 24시간 동안 열 에이징시킨 후, 섬유의 물리적 특성을 시험하였다. 표 3은 섬유를 제조하기 위해 사용된 TPU 및 가교-결합제 조합을 요약한다.

[0123]

[표 3]

섬유 실시예	TPU 실시예	가교-결합제 유형
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	H	없음
5	H	NPG 아디페이트 + MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
6	H	폴리카프로락톤 MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.8%
7	H	폴리카르보네이트 MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 10%
8	H	폴리카르보네이트 MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
9	G	없음
10	G	NPG 아디페이트 + MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
11	G	폴리카프로락톤 MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.8%
12	G	폴리카르보네이트 MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 10%
13	G	폴리카르보네이트 MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%
14	R	없음
15	R	NPG 아디페이트 + MDI 예비중합체, 이용가능한 아이소시아네이트 6.6%

[0124]

[0125]

표 4 및 표 5의 데이터는 폴리카르보네이트 기반 TPU 및 폴리카르보네이트 기반 예비중합체 가교결합제 및 폴리카르보네이트 기반 TPU 및 폴리카프로락톤 기반 예비중합체 가교결합제로 제조된 섬유 실시예가 화학물질 노출 후에 의외로 최상의 성능을 나타낸다는 것을 예시한다.

[0126] [표 4]

섬유 실시예	대조군		올레산 노출 후의 값		% 변화	
	강인도	파단 연신율	강인도	파단 연신율	로드	연신율
	그램-힘/ 테이어	%	그램-힘/ 테이어	%		
1	1.4	555	0.3	573	-79	3
2	올레산 중에 완전히 가소화됨					
3	올레산 중에 완전히 가소화됨					
4	1.3	392	1.2	460	-8	17
5	1.1	368	0.9	418	-19	14
6	1.0	424	0.8	586	-23	38
7	1.2	449	0.9	516	-26	15
8	1.0	407	0.7	595	-24	46
9	1.5	290	1.3	446	-14	54
10	1.2	314	0.9	399	-22	27
11	1.0	337	0.8	554	-19	64
12	0.9	267	0.8	405	-7	52
13	0.9	396	0.8	510	-7	29
14	1.2	366	1.1	514	-7	40
15	1.2	378	0.8	488	-35	29

[0127]

[0128] [표 5]

섬유 실시예	세트 - 대조군(%)		화학물질 노출 후 세트(%)		제 5 사이클 후의 이력 현상	
	로드 사이클	언로드 사이클	로드 사이클	언로드 사이클	대조군	올레산 노출됨
4	50	83	45	52	33	8
5	40	58	46	68	18	23
6	32	41	37	48	9	11
7	31	39	32	41	8	10
8	27	37	33	44	10	11
9	샘플 실패	샘플 실패	43	56	샘플 실패	13
10	41	58	40	58	17	18
11	24	31	29	37	7	8
12	28	42	33	45	14	13
13	25	33	28	35	8	8
14	34	51	37	48	16	11
15	28	42	44	60	14	16

[0129]

[0130] 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 있거나 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.

[0131] 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 기본적인고 신규한 특성에 실질적으로 영향을 주지 않는 추가의 언급되지 않은 요소 또는 단계의 포함을 허용한다.

[0132] 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.