

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 7월 5일 (05.07.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/091491 A2

- (51) 국제특허분류:
D01F 6/70 (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/010313
- (22) 국제출원일: 2011년 12월 29일 (29.12.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0139824 2010년 12월 31일 (31.12.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)** [KR/KR]; 서울특별시 마포구 공덕동 450번지, 121-020 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김태현 (KIM, Tae Heon)** [KR/KR]; 경상북도 칠곡군 석적읍 168-12 금천빌 306호, 718-830 Gyeongsangbuk-do (KR). **이재명 (LEE, Jae Myung)** [KR/KR]; 경기도 남양주시 별내면 정확리 주공아파트 703동 1101호, 472-969 Gyeonggi-do (KR). **강연수 (KANG, Yeon Soo)** [KR/KR]; 경기도 군포시 산본동 주공 APT 106-203, 435-040 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **조철현 (CHO, Chul-Hyun)**; 서울시 강남구 역삼1동 648-23 여삼빌딩 13층 1301호 우리특허법률사무소, 135-748 Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POLYURETHANE UREA ELASTIC YARN HAVING HIGH POWER AND ELONGATION

(54) 발명의 명칭 : 높은 파워 및 신도를 가지는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing polyurethane urea, and more specifically, to a method for manufacturing a polyurethane urea elastic yarn having excellent power by mixing glycol having a low number-average molecular weight of 800-1300 Daltons and glycol having number-average molecular weight of 1600-2000 Daltons at a mass ratio of 2:1-7:1, and then manufacturing a prepolymer using diisocyanate, and obtaining a polyurethane urea polymer by adding a chain extender to the prepolymer, and then agitating the polyurethane urea polymer to age and spin the obtained polyurethane urea spinning solution.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리우레탄우레아의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 800 ~ 1300 돌턴의 낮은 수평균분자량을 갖는 글리콜과 1600 ~ 2000 돌턴의 수평균분자량을 갖는 글리콜을 질량비 2:1 ~ 7:1로 혼합한 후, 디이소시아네이트를 사용하여 예비중합체를 제조하고, 예비중합체에 사슬연장제를 첨가하여 폴리우레탄우레아 중합물을 얻은 후, 이를 교반하여 수득된 폴리우레탄우레아 방사원액을 숙성하여 방사해 우수한 파워를 가지는 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하는 방법에 관한 것이다.

WO 2012/091491 A2

명세서

발명의 명칭: 높은 파워 및 신도를 가지는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리우레탄우레아의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 800 ~ 1300 돌턴의 낮은 수평균분자량을 갖는 글리콜과 1600 ~ 2000 돌턴의 수평균분자량을 갖는 글리콜을 질량비 2:1 ~ 7:1로 혼합 후, 디이소시아네이트를 사용하여 예비중합체를 제조하고, 예비중합체에 사슬연장제를 첨가하여 폴리우레탄우레아 중합물을 얻은 후, 이를 교반하여 수득된 폴리우레탄우레아 방사원액을 숙성하여 방사해 우수한 파워를 가지는 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리우레탄우레아는 일반적으로 고분자량의 디올 화합물인 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리올의 양 말단에 이소시아네이트기를 가지는 예비중합체(*prepolymer*)를 얻는 1차 중합반응물과, 상기 예비중합체를 적절한 용매에 용해시킨 후 그 용액에 디아민계 또는 디올계 사슬 연장제를 첨가하고 모노알코올 또는 모노아민 등과 같은 사슬종결제 등을 반응시키는 단계를 거쳐 폴리우레탄우레아 섬유의 방사액을 만든 후, 건조 및 습식 방사에 의해 폴리우레탄우레아 탄성 섬유를 얻는다.
- [3] 폴리우레탄우레아 탄성섬유는 우수한 탄성 및 탄성회복력을 갖는 고유의 특성 때문에 다양한 용도로 사용되고 있고, 그 용도 범위가 확대됨에 따라 기존의 섬유에 새로운 부가적인 특성이 계속하여 요구되고 있다.
- [4] 일반적으로 폴리우레탄우레아 탄성섬유는 상대사(나일론, 면, 실크, 울 등)와의 편직 후 실시되는 후가공에서 높은 열에 의해 열적 취화가 발생하며, 이는 원단의 파워가 저하되는 등의 문제를 유발시키게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 높은 파워를 가진 폴리우레탄우레아 탄성섬유에 대한 수요가 증가하고 있고, 특히 세 데니아(*denier*)의 탄성사를 사용하여 교?편직 시 직물을 경량화하면서도 파워를 향상시키고자 하는 수요가 점차 증가하고 있다.
- [5] 상기 문제에 대응하여, 폴리우레탄계 탄성 섬유의 파워를 개선하기 위한 노력이 지속적으로 이루어져 왔다. 그간 탄성사 제조업체에서 가장 보편적으로 사용해온 방법은 탄성사 제조용 중합물 제조시에 캡핑비(*capping ratio*)를 높여서 파워를 향상시키는 것이다. 그러나 상기와 같은 방법으로 파워를 향상시키는 경우에는 원사의 신도가 저하되는 단점이 있고, 중합물의 겔 형성에 따른 급격한 점도의 상승, 용해성 저하 등의 문제가 발생하여 공정관리가 용이하지 못한 한계가 있다. 즉, 아직까지는 원사 신도를 확보하고 안정적인 중합물을 유지하면서 폴리우레탄계 탄성 섬유의 파워 향상이 가능한 방법이 정립되지

않은 상태이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 상기된 문제점을 해결하기 위하여 발명된 것으로서, 본 발명은 800 ~ 1300 돌턴의 낮은 수평균분자량을 갖는 글리콜과 1600 ~ 2000 돌턴의 수평균분자량을 갖는 글리콜을 질량비 2:1 ~ 7:1로 혼합 후, 디이소시아네이트를 사용하여 예비중합체를 제조하고, 예비중합체에 사슬연장제를 첨가하여 폴리우레탄우레아 중합물을 얻은 후, 이를 교반하여 수득된 폴리우레탄우레아 방사원액을 숙성하여 방사해 우수한 파워를 가지는 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하는 방법을 제공함에 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명에 의한 우수한 파워를 가지는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조 방법은 800 ~ 1300 돌턴의 낮은 수평균 분자량을 갖는 글리콜과 1600 ~ 2000 돌턴의 수평균분자량을 갖는 글리콜을 질량비 2:1 ~ 7:1로 혼합한 후, 디이소시아네이트를 사용하여 예비중합체를 제조하고, 예비중합체에 사슬연장제를 첨가하여 폴리우레탄우레아 중합물을 얻은 후, 이를 교반하여 수득된 폴리우레탄우레아 방사원액을 숙성하여 방사하는 것을 특징으로 한다.

[8]

- [9] 본 발명의 다른 바람직한 특징에 의하면, 디이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5'-나프탈렌디이소시아네이트, 1,4'-페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4'-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 또는 이소포론디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용한다.

[10]

- [11] 본 발명의 다른 바람직한 특징에 의하면, 예비중합체에 사용된 폴리올은 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리카보네이트디올, 알킬렌옥사이드와 락톤모노머의 혼합물과 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜의 공중합체, 또는, 3-메틸-테트라히드로푸란과 테트라히드로푸란의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이다.

[12]

- [13] 본 발명의 다른 바람직한 특징에 의하면, 사슬연장제는 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 2,3-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-헥사메틸렌디아민 및 1,4-시클로헥산디아민으로 구성된 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이다.

발명의 효과

- [14] 본 발명은 우수한 파워 및 신도를 가진 폴리우레탄우레아 탄성사를

제조함으로서, 상기 폴리우레탄우레아 탄성사를 사용하여 교?편직한 직물의 고과워화를 가능하게 한다. 또한 원사의 모듈러스 향상으로 인하여 원단의 경량화가 가능하게 된다.

발명의 실시를 위한 형태

- [15] 이하, 본 발명의 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하는 방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 탄성사 제조 시 사용되는 폴리우레탄우레아는 디이소시아네이트와 폴리올을 반응시켜 예비중합체를 제조하고, 이를 유기 용매에 용해한 후 디아민 및 모노아민과 반응시킴으로써 제조된다.
- [16] 본 발명에 사용되는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조에 사용되는 디이소시아네이트의 구체적인 예로는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5'-나프탈렌디이소시아네이트, 1,4'-페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4'-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실 메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등이 있으며 이들을 단독 또는 혼합하여 사용한다.
- [17] 또한 본 발명에 사용되는 폴리올은 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리카보네이트디올, 알킬렌옥사이드와 락톤모노머의 혼합물과 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜의 공중합체, 3-메틸-테트라히드로푸란과 테트라히드로푸란의 공중합체 등에서 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물로 예시할 수 있으나 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 사용하는 글리콜은 분자량 800 ~ 1300 돌턴의 수평균분자량을 갖는 글리콜과 1600 ~ 2000 돌턴의 수평균분자량을 갖는 글리콜이다.
- [18] 본 발명에서는 800 ~ 1300 돌턴의 낮은 수평균분자량을 가지는 글리콜과 1600 ~ 2000 돌턴의 수평균분자량을 가지는 글리콜을 질량비 2:1 혹은 7:1로 혼합하여 사용함으로써 종래보다 원사내 하드세그먼트의 양을 늘렸으며, 원사내 소프트세그먼트의 길이가 짧아짐에 따라 하드세그먼트의 반복단위도 증가하여 캡핑비를 증가한 효과와 같이 파워가 높은 탄성 섬유를 얻게 되는 것이다. 분자량이 800이하인 것을 사용할 시, 하드세그먼트의 지나친 증가로 인해 외부의 응력이 가해질 경우 부서지기 쉬우며 용해성이 저하되 공정적용이 불가능하다. 그리고 신도 또한 크게 저하되는 문제점이 있다. 분자량이 2000을 초과하는 경우에는 파워 향상 효과를 기대하기가 어렵다.
- [19] 질량비가 2:1 이하면 원사 파워 향상이 미비해지는 문제가 있고, 질량비가 7:1초과하면 원사의 파워는 향상되나, 신도 400% 이상을 발현하기 어렵게 되는 문제가 있다.
- [20] 사슬연장제로는 디아민류가 사용되며, 그 예로는 에틸렌디아민, 1, 2-디아미노프로판, 1, 3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 2,3-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1, 6-헥사메틸렌디아민 및 1,4-시클로헥산디아민 등의 1종

또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 예시할 수 있다.

[21] 폴리우레탄우레아의 사슬종지제로는 1 관능기를 갖는 아민, 예를 들어 디에틸아민, 모노에탄올아민, 디메틸아민 등이 사용될 수 있다.

[22] 또한, 본 발명에서는 자외선, 대기 스모그 및 스파텍스 가공에 수반되는 열처리 과정 등에 의한 폴리우레탄우레아의 변색과 물성 저하를 방지하기 위해, 방사원액에 입체장애 페놀계 화합물, 벤조푸란-온계 화합물, 세미카바자이드계 화합물, 벤조 트리아졸계 화합물, 중합체성 3급 아민 안정제 등을 적절히 조합하여 첨가할 수 있다.

[23] 나아가, 본 발명의 폴리우레탄우레아 탄성사는 상기 성분 외에도 이산화티탄, 마그네슘 스테아레이트 등과 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

[24] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명의 우수성을 상세하게 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 본 발명을 예증하기 위한 것으로서 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[25]

[26] 후술하는 실시예 및 비교예에서 언급한 폴리머의 NCO% 및 폴리우레탄우레아 탄성사의 물성, 원단의 파워는 아래와 같이 측정하였다.

[27]

[28] * NCO% 측정법

[29]
$$\text{NCO}\% = [100 * 2 * \text{NCO화합식량} * (\text{캡핑비} - 1)] / \{(\text{디이소시아네이트분자량} * \text{캡핑비}) + \text{폴리올 분자량}\}$$

[30] 상기 식에서 캡핑비는 디이소시아네이트 몰비/폴리올 몰비이다.

[31]

[32] * 원사의 테니아

[33] 시료길이 90cm*10가닥의 무게를 측정하여 아래 식에 따라 테니아를 계산한다.

[34]
$$\text{Denier} = \text{시료 10가닥의 무게} / 9\text{m} * 9000\text{m}/1\text{g}$$

[35]

[36] * 원사의 강신도

[37] 자동 강신도 측정장치(MEL기, Texttechno社)를 이용하여 시료길이 10cm, 인장속도 100cm/min로 하여 측정한다. 이 때 파단 시의 강력과 신도값이 측정되며, 원사 200% 신장 시 원사에 걸리는 하중(200% 모듈러스)도 측정된다.

[38]

[39] * 원사의 파워

[40] 자동 강신도 측정장치(MEL기, Texttechno社)를 이용하여 시료길이 10cm*20가닥, 인장속도 100cm/min로 300% 5회 반복 신장하여 측정한다.

[41]

[42] * 원사의 내열성

[43] 자동강신도 측정장치를 이용하여 0-300% 사이에서의 신장을 5회 반복한 후, 5회째 신장 시 200%에서의 응력(P1)과 열처리 후의 응력(P2)을 측정하여 아래의

식에 따라 원사의 내열성으로 나타낸다.

- [44] 원사의 열처리는, 원사를 대기에 노출된 상태로 100% 신장하여 190°C에서 1분간 건열 처리하였다가 실온으로 냉각한 후, 이완된 상태로 100°C에서 30분간 습열 처리한 뒤 실온에서 건조한다.

- [45] 내열성(%) = $P2/P1 \times 100$

[46]

- [47] * 원단의 파워

- [48] 탄성사와 나이론 원사를 사용하여 금융 사(社)의 직경 32인치, 28게이지, 96 피더(feeder)의 규격을 갖는 환편기를 이용해 환편물을 제작하였다. 이 환편물은 나이론 원사 70데니어, 상기에 의해 제조된 탄성사 40 데니어를 사용하여 편직하였고, 탄성사의 함량은 전체 편물 중량 대비 8% 이다.

[49]

- [50] 교·편직 된 나이론/폴리우레탄우레아 탄성사로 만든 환편 원단을 프리세팅(Pre-setting)→염색→파이널세팅(Final-setting) 처리한 후, 자동 강신도 측정장치(MEL기, Texttechno社)를 이용하여 시료 폭 2.5 cm * 시료 길이 20cm, 인장속도 100cm/min로 100% 5회 반복 신장하여 측정한다.

[51]

- [52] [실시예 1]

- [53] 캡핑비(CR) 1.70, 폴리올은 분자량 1000을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜과 분자량 1800을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜을 질량비 4:1로 혼합하였고, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트를 사용하여 조제하였다. 사슬연장제로는 에틸렌디아민과 1,2-디아미노 프로판을 80몰%와 20몰% 비율로, 사슬종결제로는 디에틸아민을 사용하였다. 사슬연장제와 사슬종결제의 비율은 12.5:1로 하였고, 사용된 아민은 총 농도 7몰%로 조제되었으며, 용매로는 디메틸아세트아마이드를 사용하였다. 상기 중합물의 고형분 대비 첨가제로서 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스-(3-(5-*t*-부틸-4-히드록시-*m*-토일)-프로피오네이트) 1.5중량%, 5,7-디-*t*-부틸-3-(3,4-디메틸페닐)-3H-벤조퓨란-2-온 0.5중량%, 1,1,1', 1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-*p*-페닐렌)디세미카바지드 1중량%, 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트) 1중량%, 이산화티탄 0.1중량%를 첨가 혼합하여 폴리우레탄우레아 방사원액을 얻었다.

- [54] 즉, 분자량 1000을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜 1000.0g과 분자량 1800을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 250.0g을 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트 531.8g과 질소가스기류 중에서 90°C, 180분간 교반하면서 반응시켜 양팔단에 이소시아네이트를 지닌 폴리우레탄우레아를 제조하였다. 예비중합체(prepolymer)를 실온까지 냉각시킨 후, 디메틸아세트아마이드 3108.4g을 가하여 폴리우레탄우레아 예비중합체(prepolymer) 용액을 얻었다. 이어서 에틸렌디아민 42.5g, 1,2-디아노프로판 13.1g(0.15몰), 디에틸아민 5.2g을 디메틸아세트아마이드

807.0g에 용해하고 10°C 이하에서 상기 예비중합체(*prepolymer*) 용액에 첨가하여 폴리우레탄우레아 용액을 얻었다.

- [55] 위와 같이 수득한 방사 원액을 건식 방사 (방사 온도: 260°C)에 의해 900m/min 속도로 방사하여 40 테니아 3 필라멘트의 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였고, 그 물성을 평가하여 표 1에 나타내었다.

[56]

[57] [실시예 2]

- [58] 캡핑비(CR) 1.70, 폴리올은 분자량 1000을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜과 분자량 1800을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜을 질량비 5:1로 혼합하였고, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트를 사용하여 조제하였다. 사슬연장제로는 에틸렌디아민과 1,2-디아미노 프로판을 80몰%와 20몰% 비율로, 사슬종결제로는 디에틸아민을 사용하였다. 사슬연장제와 사슬종결제의 비율은 12.5:1로 하였고, 사용된 아민은 총 농도 7몰%로 조제되었으며, 용매로는 디메틸아세트아마이드를 사용하였다. 상기 중합물의 고형분 대비 첨가제로서 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스-(3-(5-*t*-부틸-4-히드록시-*m*-토일)-프로피오네이트) 1.5중량%, 5,7-디-*t*-부틸-3-(3,4-디메틸페닐)-3H-벤조퓨란-2-온 0.5중량%, 1,1,1', 1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-*p*-페닐렌)디세미카바지드 1중량%, 폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트) 1중량%, 이산화티탄 0.1중량%를 첨가 혼합하여 폴리우레탄우레아 방사원액을 얻었다.

- [59] 즉, 분자량 1000을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜 1041.7g과 분자량 1800을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 208.3g을 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트 531.8g과 질소가스기류 중에서 90°C, 180분간 교반하면서 반응시켜 양말단에 이소시아네이트를 지닌 폴리우레탄우레아를 제조하였다. 예비중합체(*prepolymer*)를 실온까지 냉각시킨 후, 디메틸아세트아마이드 3108.4g을 가하여 폴리우레탄우레아 예비중합체(*prepolymer*) 용액을 얻었다. 이어서 에틸렌디아민 42.5g, 1,2-디아노프로판 13.1g(0.15몰), 디에틸아민 5.2g을 디메틸아세트아마이드 807.0g에 용해하고 10°C 이하에서 상기 예비중합체(*prepolymer*) 용액에 첨가하여 폴리우레탄우레아 용액을 얻었다.

- [60] 수득한 방사 원액은 900m/min의 속도로 방사하여 40 테니아 3 필라멘트의 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였고, 그 물성을 평가하여 표 1과 2에 나타내었다.

[61]

[62] < 비교예 1>

- [63] 캡핑비(CR) 1.70, 폴리올은 분자량 1800을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜을 사용하였고, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트를 사용하여 조제하였다. 사슬연장제로는 에틸렌디아민과 1,2-디아미노 프로판을 80몰%와 20몰% 비율로, 사슬종결제로는 디에틸아민을 사용하였다. 사슬연장제와

사슬종결제의 비율은 12.5:1로 하였고, 사용된 아민은 총 농도 7몰%로
조제되었으며, 용매로는 디메틸아세트아마이드를 사용하였다. 상기 중합물의
고형분 대비 첨가제로서 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스-(3-(5-*t*-부틸-4-히드록시-*m*-
-토일)-프로피오네이트) 1.5중량%, 5,7-디-*t*-
-부틸-3-(3,4-디메틸페닐)-3H-벤조퓨란-2-온 0.5중량%, 1,1,1',
1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-*p*-페닐렌)디세미카바지드 1중량%,
폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트) 1중량%, 이산화티탄
0.1중량%를 첨가 혼합하여 폴리우레탄우레아 방사원액을 얻었다.

- [64] 즉, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트 319.1g과 분자량 1800을 가지는
폴리테트라메틸렌에테르 글리콜 1350.0g을, 질소가스기류 중에서 90°C, 180분간
교반하면서 반응시켜 양말단에 이소시아네이트를 지닌 폴리우레탄우레아를
제조하였다. 예비중합체(prepolymer)를 실온까지 냉각시킨 후,
디메틸아세트아마이드 3624.2g을 가하여 폴리우레탄우레아
예비중합체(prepolymer) 용액을 얻었다. 이어서 에틸렌디아민 25.5g,
1,2-디아노프로판 7.9g, 디에틸아민 3.1g을 디메틸아세트아마이드 484.2g에
용해하고 10°C 이하에서 상기 예비중합체(prepolymer) 용액에 첨가하여
폴리우레탄우레아 용액을 얻었다. 실시예 1과 동일하다. 수득한 방사 원액은
900m/min의 속도로 방사하여 40 데니아 3 필라멘트의 폴리우레탄우레아
탄성사를 제조하였고, 그 물성을 평가하여 표 1과 2에 나타내었다.

- [65] 수득한 방사 원액은 900m/min의 속도로 방사하여 40 데니아 3 필라멘트의
폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였고, 그 물성을 평가하여 표 1에
나타내었다.

[66]

[67] < 비교예 2>

- [68] 캡핑비(CR) 1.70, 폴리올은 분자량 1000을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르
글리콜과 분자량 1800을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜을 질량비 2:1로
혼합하였고, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트를 사용하여 조제하였다.
사슬연장제로는 에틸렌디아민과 1,2-디아미노 프로판을 80몰%와 20몰%
비율로, 사슬종결제로는 디에틸아민을 사용하였다. 사슬연장제와 사슬종결제의
비율은 12.5:1로 하였고, 사용된 아민은 총 농도 7몰%로 조제되었으며, 용매로는
디메틸아세트아마이드를 사용하였다. 상기 중합물의 고형분 대비 첨가제로서
에틸렌비스(옥시에틸렌)비스-(3-(5-*t*-부틸-4-히드록시-*m*-토일)-프로피오네이트)
1.5중량%, 5,7-디-*t*-부틸-3-(3,4-디메틸페닐)-3H-벤조퓨란-2-온 0.5중량%, 1,1,1',
1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-*p*-페닐렌)디세미카바지드 1중량%,
폴리(N,N-디에틸-2-아미노에틸 메타크릴레이트) 1중량%, 이산화티탄
0.1중량%를 첨가 혼합하여 폴리우레탄우레아 방사원액을 얻었다.

- [69] 즉, 분자량 1000을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜 833.3g과 분자량
1800을 갖는 폴리테트라메틸렌에테르 416.7g을

4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 531.8g과 질소가스기류 중에서 90°C, 180분간 교반하면서 반응시켜 양말단에 이소시아네이트를 지닌 폴리우레탄우레아를 제조하였다. 예비중합체(*prepolymer*)를 실온까지 냉각시킨 후, 디메틸아세트아마이드 3108.4g을 가하여 폴리우레탄우레아 예비중합체(*prepolymer*) 용액을 얻었다. 이어서 에틸렌디아민 42.5g, 1,2-디아노프로판 13.1g, 디에틸아민 5.2g을 디메틸아세트아마이드 807.0g에 용해하고 10°C 이하에서 상기 예비중합체(*prepolymer*) 용액에 첨가하여 폴리우레탄우레아 용액을 얻었다. 수득한 방사 원액은 900m/min의 속도로 방사하여 40 데니아 3 필라멘트의 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였고, 그 물성을 평가하여 표 1과 2에 나타내었다.

[70] 표 1

	PTMG 분자량	혼합비 율	NCO%	강도 [g/dl]	신도 [%]	200% 모듈러스 [g]	5'th. Unload at 200% [g]	내열성 [%]
실시예1	1000, 1800	4:1	3.830	1.19	433	12.3	1.53	58
실시예2	1000, 1800	5:1	3.880	1.24	409	13.5	1.68	60
비교예1	1800	0:1	2.643	1.02	479	8.5	1.28	45
비교예2	1000, 1800	2:1	3.632	1.11	454	9.3	1.33	48

[71] 상기 [표1]과 같이 분자량 1000을 가지는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜과 분자량 1800을 가지는 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜을 혼합 사용하고, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트를 혼합하여 제조된 폴리우레탄우레아 탄성사는 우수한 파워를 나타냄을 확인할 수 있었으며, 신도는 400% 이상 유지됨을 확인하였다.

[72]

[73] 하기[표2]는 원단 평가법에 의해 환편물을 제조하여 후가공한 원단의 가공 조건 및 파워를 나타낸 것이다.

[74] 표 2

	프리세팅온도(°C)	파이널세팅온도(°C)	원단 중량 [g/m ²]	원단 파워 5'th unload at 50% [g/m ²]
실시예1	190	180	252	108.1
비교예1	190	180	249	88.0

- [75] 상기 [표2]와 같이 나일론 환편물 제조 시 실시예 2로 제작된 원단은 190°C에서 프리세팅하여도 비교예 2로 제작된 원단 대비 원단 파워가 우수함을 확인하였다.

청구범위

- [청구항 1] 폴리올과 디이소시아네이트 중합물로 이루어진 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조방법에 있어서, 800 ~ 1300 돌턴의 수평균분자량을 갖는 글리콜과 1600 ~ 2000 돌턴의 수평균분자량을 갖는 글리콜을 질량비 2:1 ~ 7:1로 혼합한 후, 디이소시아네이트를 사용하여 예비중합체를 제조하고, 예비중합체에 사슬연장제를 첨가하여 폴리우레탄우레아 중합물을 얻은 후, 이를 교반하여 수득된 폴리우레탄우레아 방사원액을 숙성하여 방사하는 것을 특징으로 하는 우수한 파워를 가지는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 디이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5'-나프탈렌디이소시아네이트, 1,4'-페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4'-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 또는 이소포론디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 우수한 파워를 가지는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 예비중합체에 사용된 폴리올은 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리카보네이트디올, 알킬렌옥사이드와 락톤모노머의 혼합물과 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜의 공중합체, 또는, 3-메틸-테트라히드로푸란과 테트라히드로푸란의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 우수한 파워를 가지는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 사슬연장제는 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 2,3-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-헥사메틸렌디아민 및 1,4-씨클로헥산디아민으로 구성된 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 우수한 파워를 가지는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조방법.