



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월14일
 (11) 등록번호 10-1183433
 (24) 등록일자 2012년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
DOI F 6/70 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0006436

(22) 출원일자 2010년01월25일

심사청구일자 2010년01월25일

(65) 공개번호 10-2011-0087009

(43) 공개일자 2011년08월02일

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020000075800 A

US20070043197 A1

US4798862 A

WO2005005509 A1

전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자

주식회사 효성

서울특별시 마포구 마포대로 119 (공덕동)

(72) 발명자

권병철

경기도 안양시 동안구 호계동 효성기숙사

조상원

경기도 성남시 분당구 장안로 15, 125동 202호 (분당동, 건영아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조철현

심사관 : 최봉돈

(54) 발명의 명칭 **강도 및 신도가 향상된 폴리우레탄 우레아 탄성사의 제조방법**

(57) 요약

본 발명에 의한 강도 및 신도가 향상된 폴리우레탄 우레아 탄성사는 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시켜 제1 예비 중합체를 제조하는 단계, 제1 예비 중합체에 사슬 연장제를 첨가하여 제1 중합물을 제조하는 단계, 폴리아민과 디이소시아네이트를 반응시켜 제2 예비 중합체를 제조하는 단계, 제2 예비 중합체에 사슬 연장제를 첨가하여 제2 중합물을 제조하는 단계 및 상기 제1 중합물에 상기 제2 중합물을 3~80% 혼합하여 폴리우레탄 우레아 방사원액을 제조한 후, 이를 방사하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

서승원

경기도 과천시 별양로 12, 삼성 슈르 래미안 342동
1404호 (원문동)

강연수

경기도 군포시 산본동 주공APT 106-203

특허청구의 범위

청구항 1

폴리올과 디이소시아네이트의 중합물 및 폴리아민과 디이소시아네이트의 중합물로 이루어진 폴리우레탄 우레아 탄성사의 제조방법에 있어서,

- i) 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시켜 제1 예비 중합체를 제조하는 단계,
- ii) 제1 예비 중합체에 사슬 연장제를 첨가하여 제1 중합물을 제조하는 단계,
- iii) 폴리아민과 디이소시아네이트를 반응시켜 제2 예비 중합체를 제조하는 단계,
- iv) 제2 예비 중합체에 사슬 연장제를 첨가하여 제2 중합물을 제조하는 단계 및
- v) 상기 제1 중합물을 방사원액 100중량%를 기준으로 상기 제2 중합물을 3~80중량% 혼합하여 폴리우레탄 우레아 방사원액을 제조한 후, 이를 방사하는 것을 특징으로 하는 강도 및 신도가 향상된 폴리우레탄 우레아 탄성사의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 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 이상인 것을 특징으로 하는 강도 및 신도가 향상된 폴리우레탄 우레아 탄성사의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 폴리올은 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리카보네이트디올, 알킬렌옥사이드와 락톤모노머의 혼합물과 폴리글리콜의 공중합체, 또는, 3-메틸-테트라히드로푸란과 테트라히드로푸란의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 강도 및 신도가 향상된 폴리우레탄 우레아 탄성사의 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 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 이상인 것을 특징으로 하는 강도 및 신도가 향상된 폴리우레탄 우레아 탄성사의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 강도 및 신도가 향상된 폴리우레탄 우레아 탄성사의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시켜 제조한 제1 중합물에 폴리아민과 디이소시아네이트를 반응시켜 제조한 제2 중합물을 3~80% 혼하여 폴리우레탄 우레아 방사원액을 제조한 후, 이를 방사하는 것을 특징으로 하는 강도 및 신도가 향상된 폴리우레탄 우레아 탄성사의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리우레탄 우레아는 일반적으로 고분자량의 디올 화합물인 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리올의 양 말단에 이소시아네이트기를 가지는 예비중합체(prepolymer)를 얻는 1차 중합반응과 상기 예비중합체를 적절한 용매에 용해시킨 후 그 용액에 디아민계 또는 디올계 사슬 연장제 및 모노알코올 또는 모노아민 등과 같은 사슬 종결제 등을 첨가하여 반응시키는 단계를 거쳐, 폴리우레탄 우레아 섬유의 방사액을 만든 후 건조 및 습식 방사에 의해 폴리우레탄 우레아 탄성 섬유로 제조된다.
- [0003] 이러한 폴리우레탄 우레아 탄성 섬유는 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.
- [0004] 이에 따라 일반적인 폴리우레탄 우레아 탄성섬유의 내열성 및 기계적 내구성을 강화하고자 하는 필요성이 증대되고 있으나, 종래 가장 보편적으로 사용해진 탄성사 제조용 중합물 제조시에 캡핑비(capping ratio)를 높이고, 결합력이 높고 측쇄(side chain)가 없는 쇠연장제를 사용하는 방법은 원사의 파워 및 내열성 향상에는 유리한 반면, 원사의 강도 및 신도가 저하되는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 상기와 같은 방법으로 파워 및 내열성을 향상시키는 경우에는 원사의 신도가 저하되는 단점이 있고, 중합물의 겔 형성에 따른 급격한 점도의 상승, 용해성 저하 등의 문제가 발생하여 공정관리가 용이하지 못한 한계가 있었다.
- [0006] 따라서 본 발명은 원사의 신도를 확보하면서 강도를 향상시킬 수 있는 폴리우레탄 우레아 탄성사 제조방법을 제 공함에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 폴리올과 디아이소시아나네이트를 반응시켜 제조한 제1 중합물에 폴리아민과 디아이소시아나네이트를 반응시켜 제조한 제 2 중합물을 3-80% 혼합하여 폴리우레탄 우레아 방사원액을 제조, 방사함으로써 강도 및 신도가 향상된 폴리우레탄 우레아 탄성사를 제조하였다.

발명의 효과

- [0008] 본 발명은 폴리올과 디이소시아네이트의 중합물에 폴리아민과 디이소시아네이트의 중합물을 혼합함으로써 섬유 내의 우레아 성분을 증가시켜 강도 및 신도가 향상된 폴리우레탄 우레아 탄성사를 제조하는 방법을 제공하는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 이하, 본 발명의 폴리우레탄 우레아 탄성사를 제조하는 방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0010] 제1 중합물은 고분자량의 디올 화합물인 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리올의 양 말단에 이소시아네이트기를 가지는 예비중합체(prepolymer)를 얻는 중합반응물과 상기 예비중합체를 유기 용매에 용해시킨 후 그 용액에 디아민 및 모노아민을 반응시키는 단계를 거쳐 제조된다.
- [0011] 상기 디이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5'-나프탈렌디이소시아네이트, 1,4'-페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4'-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실 메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 열거군에서 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [0012] 상기 예비중합체의 이소시아네이트 중량 비율은 폴리우레탄 우레아 탄성사로서의 물성 발현을 위하여 1.75% 내

지 4.13%인 것이 바람직하다. 만약 예비중합체의 이소시아네이트 중량 비율 1.75% 미만이거나 4.13%를 초과하면 탄성사의 물성 저하가 초래된다.

[0013] 본 발명에 사용되는 고분자 디올은 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.

[0014] 상기 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-썬클로헥산디아민 등의 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 예시할 수 있다.

[0015] 폴리우레탄 우레아의 사슬중결제로는 1 관능기를 갖는 아민, 예를 들어 디에틸아민, 모노에탄올아민, 디메틸아민 등이 사용될 수 있다.

[0016] 제2 중합물은 양말단이 -NH₂로 치환된 폴리아민(분자량 200~3000)과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시킨 후 쇄연장과정을 통하여 제조된다.

[0017] 또한, 본 발명에서는 자외선, 대기 스모그 및 스파텍스 가공에 수반되는 열처리 과정 등에 의한 폴리우레탄 우레아의 변색과 물성 저하를 방지하기 위해, 방사원액에 입체장애 페놀계 화합물, 벤조퓨란-온계 화합물, 세미카바자이드계 화합물, 벤조 트리아졸계 화합물, 중합체성 3급 아민 안정제 등을 적절히 조합하여 첨가할 수 있다.

[0018] 나아가, 본 발명의 폴리우레탄 우레아 탄성사는 상기 성분 외에도 이산화티탄, 마그네슘 스테아레이트 등과 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명에 의한 탄성사는 상기 제1 중합물에 상기 제2중합물을 3~80% 혼합하여 폴리우레탄 우레아 방사원액을 방사함으로써 제조될 수 있다.

[0020] 상기 방사원액 중 제2중합물이 3% 이하로 사용하면, 탄성사의 강도 및 신도의 향상 효과가 없어 본 발명에서 얻고자 하는 제품을 얻을 수 없다.

[0021] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명의 우수성을 상세하게 설명하고자 하나, 이러한 실시예는 단지 본 발명을 예증하기 위한 것으로서 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0022] 후술하는 실시예 및 비교예에서 언급한 원사의 강도 및 신도는 아래와 같이 측정하였다.

[0023] [원사의 강도 및 신도]

[0024] 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.

[0025] **실시예**

[0026] 제1 중합물은 고분자량의 디올 화합물인 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리올의 양 말단에 이소시아네이트기를 가지는 예비중합체(prepolymer)를 얻었으며, 상기 예비중합체를 유기 용매에 용해시킨 후 그 용액에 디아민을 반응시켜 중합물을 얻었다.

[0027] 제2 중합물은 양말단이 -NH₂로 치환된 폴리아민(분자량 200~3000)과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시킨 후 쇄연장과정을 통하여 제조하였다.

[0028] 상기 제1 중합물에 상기 제2 중합물을 30% 혼합하여 폴리우레탄 우레아 방사원액을 제조하였다.

[0029] **비교예**

[0030] 고분자량의 디올 화합물인 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리올의 양 말단에 이소시아네이트기를 가지는 예비중합체(prepolymer)를 얻었으며, 상기 예비중합체를 유기 용매에 용해시킨 후 그 용액에 디아민을 반응시켜 중합물을 얻었다.

[0031]

[0032] 하기 표 1에서는 본 발명에 따른 실시예와 종래의 폴리우레탄 우레아 제조공정인 비교예를 대비하여 물성을 나타내었다.

[0033] **표 1.**

	실시예	비교예
강도(g/d)	1.9	1.6
신도(%)	500	420

[0034]

[0035] 표 1에서 보는 바와 같이, 폴리올과 디이소시아나네이트를 반응시켜 제조한 제1 중합물에 폴리아민과 디이소시아나네이트를 반응시켜 제조한 제 2 중합물을 30% 혼합하여 제조된 폴리우레탄 우레아 탄성사는 우수한 강도 및 신도를 나타냄을 확인할 수 있었다.