

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 1월 19일 (19.01.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/010692 A1

- (51) 국제특허분류:
D01F 6/70 (2006.01) *D01D 5/04* (2006.01)
D01D 1/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006425
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 16일 (16.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0098433 2015년 7월 10일 (10.07.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 04144 서울시 마포구 마포대로 119, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 홍지혜 (HONG, Ji Hye); 31158 충청남도 천안시 서북구 백석로 136, 106-1204, Chungcheongnam-do (KR). 강연수 (KANG, Yeon Soo); 15815 경기도 군포시 금산로 91 래미안하이어스아파트 124-2402, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 조철현 (CHO, Chul Hyun); 06133 서울시 강남구 테헤란로 123, 1301 우리특허법률사무소, 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SPANDEX FIBER WITH EXCELLENT CHLORINE RESISTANCE

(54) 발명의 명칭 : 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유

(57) Abstract: The present invention provides a spandex fiber with improved strength and excellent chlorine resistance, comprising a dialkyl sulfosuccinate corresponding to the following formula (1), where R₁ and R₂ are independent of each other, are the same or different, and are hydrogen or an alkyl group with 1 to 30 carbon atoms; and M⁺ represents a cation based on H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ or NH₄⁺.

(57) 요약서: 본 발명은 다음 화학식 (1)에 상응하는 디알킬 술포숙시네이트를 포함하는 강도가 향상된 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유를 제공한다. 여기서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적이고 동일하거나 상이하며, 수소 또는 탄소 원자수 1 내지 30의 알킬기이고, M⁺는 H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ 또는 NH₄⁺ 계열의 양이온을 나타낸다.



WO 2017/010692 A1

명세서

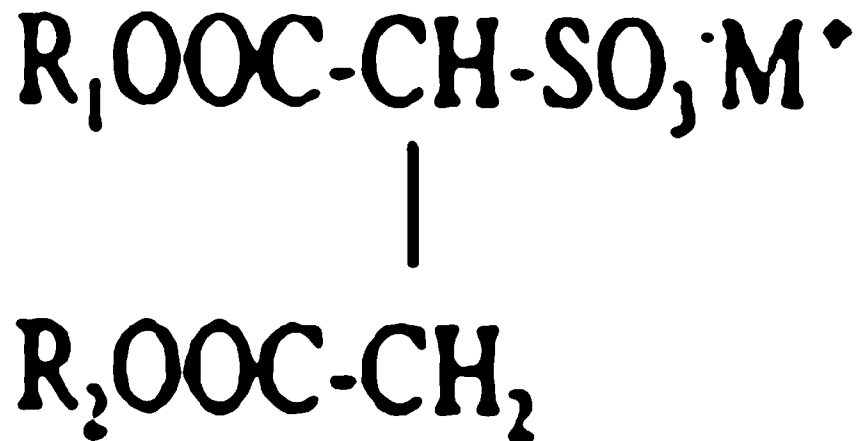
발명의 명칭: 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유

기술분야

- [1] 본 발명은 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 다음 화학식 (1)에 상응하는 디알킬 술포숙시네이트를 포함하여 강도가 향상된 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유에 관한 것이다.

[2] [화학식 1]

[3]



- [4] 여기서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적이고 동일하거나 상이하며, 수소 또는 탄소 원자수 1 내지 30의 알킬기이고, M^+ 는 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ 또는 NH_4^+ 계열의 양이온을 나타낸다.

배경기술

- [5] 스판덱스 섬유는 고도의 고무 탄성을 유지하면서, 인장 응력, 회복성 등의 물리적 성질이 우수하기 때문에, 내의, 양말, 스포츠 의류 등에 많이 사용되고 있다.
- [6] 그렇지만, 스판덱스 섬유의 주성분인 폴리우레탄 부분은 염소 표백을 이용한 세탁을 하는 경우 물리적 성질이 상당히 저하되며, 스판덱스 섬유와 폴리아미드 섬유를 교편하여 만들어진 수영복의 경우에도 수영장의 염소수(활성 염소농도 0.5~3.5 ppm)와 접촉하게 되면 스판덱스 섬유의 물리적 성질이 저하된다.
- [7] 이와 같이 염소가 유발하는 열화에 대한 스판덱스 섬유의 내성을 개선하기 위한 노력이 계속되어 왔는데, 스판덱스 섬유에 사용하는 내염소제로서, 미국특허공보 제4,340,527호에는 산화아연을, 미국특허공보 제5,626,960호는 헤타이트와 하이드로마그네사이트의 혼합물을, 대한민국특허공보 제92-3250호는 탄산칼슘과 탄산바륨을, 일본국 공개특허공보 평6-81215호는 MgO/ZnO 고용체(solid solution)를, 일본국 공개특허공보 소59-133248호는 마그네슘 산화물, 마그네슘 수산화물 또는 하이드로탈사이트를 그리고

일본국공개특허공보 평3-292364호는 고급 지방산 및 실란 커플링제로 처리된 하이드로탈사이트를 각각 개시하고 있다.

- [8] 또한 미국특허공보 제5,447,969호에는 결정수를 갖고 $C_{10}\sim C_{30}$ 지방산이 부착된 하이드로탈사이트를 사용함으로써, 하이드로탈사이트의 분산성을 향상시켜 스판덱스 섬유의 제조 공정 중에 하이드로탈사이트가 응집하는 것을 방지하고, 방사공정 중 방출압(discharge pressure)의 상승 및 사절(yarn breakage) 현상을 개선하였으며, 탄닌 용액으로 처리하여도 스판덱스 섬유가 갈변하지 않고 염소수 침지시에도 팽윤하지 않았다고 개시하고 있다.
- [9] 미국특허공보 제6,692,828호는 내열성이 우수한 멜라민계 화합물로 코팅된 하이드로탈사이트를 스판덱스 섬유의 내염소제로 개시하고 있으나, 이러한 하이드로탈사이트를 사용할 경우에도, 미국특허공보 제5,447,969호에 비해 정도는 덜하였으나, 250 °C의 뜨거운 공기 내에서 건식 방사시 스판덱스가 변색되는 현상은 여전히 있었다.
- [10] 유럽공개특허공보 제1 262 499 A1호는 내염소제로서 하이드로탈사이트를 밀링(milling)하여 평균 입경이 1 마이크로 이하가 된 것을 사용하여 스판덱스 섬유의 내염소성을 개선하고자 하였다.
- [11] 구체적으로, 유럽공개특허공보 제1 262 499 A1호에 개시된 하이드로탈사이트의 구조식을 살펴보면, 다른 종래기술과 달리 일부 탄산 이온이 이산화탄소와 산소로 분해되면서 산소가 남아 있는, 부분적으로 탈탄산화된 하이드로탈사이트의 구조를 나타내고 있다. 하이드로탈사이트 내의 탄산 이온 함량은 스판덱스에 내염소성을 부여함에 있어 중요한 역할을 하는데, 탄산 이온 함량이 적은 하이드로탈사이트를 스판덱스 폴리머에 투입할 경우 스판덱스의 내염소성이 떨어지는 문제가 발생한다.
- [12] 대한민국특허공개공보 제2006-5814호는 멜라민계 화합물로 코팅되고 결정수가 제거된 하이드로탈사이트를 사용하여 내변색성과 내염소성이 우수한 스판덱스를 제조하고 있는데, 이처럼 탈수산화나 탈탄산화가 되지 않고 결정수만이 제거된 하이드로탈사이트는 흡습성이 높아 원래 상태와 동일한 결정수를 지닌 하이드로탈사이트로 돌아가기 쉬우므로 취급상 상당한 주의가 요구된다.
- [13] 또한, 결정수가 제거된 하이드로탈사이트라 할지라도 스판덱스의 제조 공정 중 슬러리 제조 과정이나 슬러리와 폴리머의 혼합 과정 등에서 하이드로탈사이트가 슬러리 또는 폴리머 내에 함유된 수분을 흡수하여 결정수를 갖는 하이드로탈사이트로 변하기 때문에, 동 특허공보에 개시된 스판덱스 폴리머를 250 °C 이상에서 방사하면 원사가 변색되었다.
- [14] 대한민국공개특허공보 제2006-66689호는 부분적으로 탈수산화된 하이드로탈사이트를 사용하여 내변색성과 내염소성이 우수한 스판덱스를 제조하고 있는데, 이 원사는 대한민국공개특허공보 제2006-5814호의 경우에 비하여 우수한 내변색성과 내염소성을 나타내었다.

- [15] 이와 같이 종래 내염소성 스파텍스 관련 특허들은 무기 내염소제를 기본적으로 적용하고, 내염소성의 지속성을 향상시키기 위하여 유기 첨가제를 적용하여 그 효과를 확인하고 있다. 하지만, 이러한 내염소성 스파텍스 섬유들은 염소수에 처리 후 강도의 저하가 발생하는 경우가 많았다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

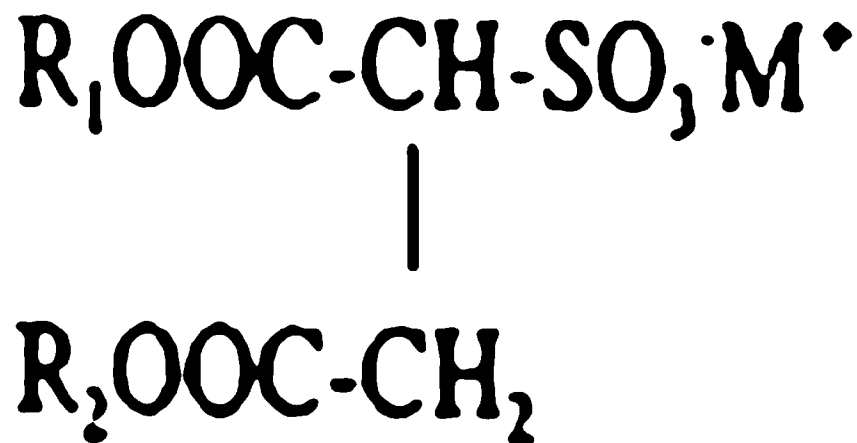
- [16] 이에 본 발명자는 섬유의 강도가 향상되면 염소수 처리 후에도 강도가 높게 유지 되어 내염소성의 향상효과를 가져올 수 있다는 점을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었으며, 강도를 향상 시킬 수 있는 첨가제를 도입하여 내염소성을 향상시키고자 하는 것을 발명의 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [17] 본 발명은 폴리우레탄우레아 중합체에 무기 내염소제, 모노-히드록시페닐기를 포함하는 화합물 군에서 선택하고, 디세미카바자이드계를 포함하는 첨가제 및 다음 화학식 1에 상응하는 디알킬 술포숙시네이트를 0.01 내지 10 중량%를 포함시킨 폴리우레탄우레아 방사원액을 건식 방사하여서 제조된 강도가 향상된 내염소성이 우수한 스파텍스 섬유인 것을 특징으로 한다.

[18] [화학식 1]

[19]



- [20] 여기서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적이고 동일하거나 상이하며, 수소 또는 탄소 원자수 1 내지 30의 알킬기이고, M^+ 는 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ 또는 NH_4^+ 계열의 양이온을 나타낸다.

발명의 효과

- [21] 본 발명은 기존의 내염소성 섬유에 강도 향상 기능이 있는 첨가제를 추가함으로써 강도 향상으로 내염소성이 향상되는 효과를 가져올 수 있다.
- [22] 또한, 이 첨가제는 필라멘트간의 접착력을 향상시켜 스파텍스 섬유를 이용한 편직 기기에서의 마찰로 인하여 필라멘트 집속성이 떨어져 사절 또는 원단상의 줄이 발생하는 것을 방지하여 작업성을 향상시키는 효과를 줄 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [23] 이와 같은 본 발명을 다음에서 상세하게 설명하기로 하며, 다음의 실시예는 단지 예시하기 위한 것으로 이를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [24] 본 발명에서 사용하는 용어 "스판텍스"는 섬유 형성 물질이 85중량% 이상으로 이루어진 장쇄 합성 엘라스토머인인조 섬유를 말한다. 폴리우레탄을 폴리에테르 글리콜, 디이소시아네이트의 혼합물 및 사슬 연장제로부터 제조한 후, 상술한 바와 같이 용융 방사, 건식 방사하여 섬유를 형성한다.
- [25] 본 발명의 스판텍스 섬유 제조에 사용되는 폴리우레탄 프리폴리머 용액은 당 분야에 공지된 바와 같이 유기디이소시아네이트 및 고분자 디올을 반응시켜 폴리우레탄 프리폴리머를 제조한 후, 이를 유기용매, 예를 들면 디메틸아세트아마이드에 용해시킨 후 디아민과 모노아민을 반응시키는 것에 의해 제조한다.
- [26] 본 발명에서 사용되는 상기 유기 디이소시아네이트로는 4,4'-디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트, 부틸렌디이소시아네이트, 수소화된 P,P-메틸렌디이소시아네이트 등이 있으며, 상기 고분자 디올로는 폴리에테트라메틸렌에테르글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리카보네이트디올 등이 사용될 수 있다.
- [27] 상기 디아민류는 사슬연장제로서 사용되며, 이의 예로는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 하이드라진, 1,2-디아미노프로판 등이 있으며, 본 발명에서는 특히 에틸렌디아민과 1,2-디아미노프로판을 80 몰%와 20 몰%의 비율로 혼합된 것을 사용할 수 있다. 또한 모노아민은 사슬종결제로서 사용되며, 이의 예로는 디에틸아민, 모노에탄올아민, 디메틸아민 등이 있다.
- [28] 본 발명에서는 자외선, 대기 스모그, 스판텍스 가공 공정 중 열처리 등에서 스판텍스의 변색, 물성 저하를 방지하기 위하여 내광제, 산화방지제, 무기 내염소제 및 강도 향상 첨가제 등을 첨가하여 폴리우레탄우레아 방사원액을 제조할 수 있다.
- [29] 그 후에, 생성된 폴리우레탄우레아 용액을 건식 방사하여 스판텍스를 형성할 수 있다.
- [30] 본 발명의 한 구현예에 의하면, 내광제로는 이산화티탄 또는 마그네슘 스테아레이트를 포함하며, 그 사용 범위는 폴리우레탄우레아 중합체의 고형분에 대해 0.1 내지 1.0 중량%의 범위, 바람직하게는 0.3 내지 0.6 중량%로 첨가한다.
- [31] 산화 방지제로는 산화방지제 역할을 하는 터셔리 부틸기를 포함하는 우레탄계 첨가제, 예를 들면 t-부틸디에탄올아민과 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실이소시아네이트)을 공중합하여 만든 화합물을 약 0.1 내지 1.0 중량%의 범위로 혼합 및 투입할 수 있다.

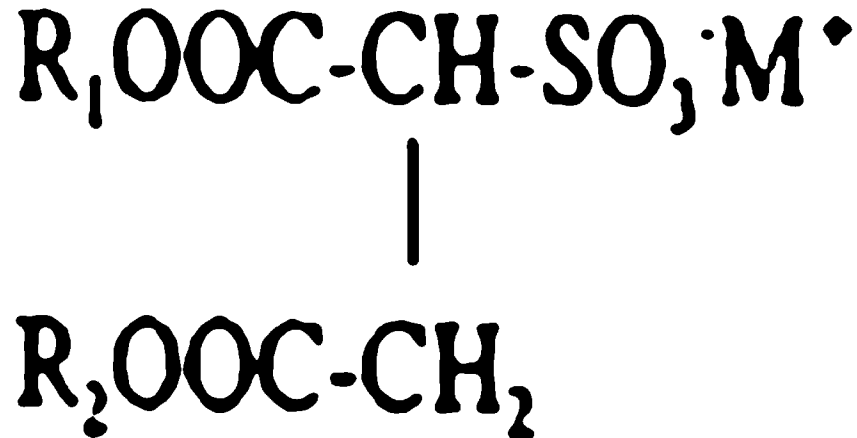
- [32] 무기 내염소제로는 하이드로탈사이트 화합물, 훈타이트와 하이드로마그네사이트의 혼합광물 또는 하이드로마그네사이트 화합물을 사용할 수 있다.
- [33] 하이드로탈사이트 화합물로는 예를 들면, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{20}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{20}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{20}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_{0.6}\text{O}_{0.4}$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_{0.7}\text{O}_{0.3}$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.2}(\text{CO}_3)_{0.8}\text{O}_{0.6}$, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{0.6}\text{O}_{0.4}$ 등이 있으며, 이 중에서 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 가장 바람직하다.
- [34] 하이드로탈사이트는 수분을 흡수하는 특징이 있어 코팅을 하지 않고 폴리우레탄 폴리머에 투입할 경우 겔 발생, 응집이 일어나 방사 공정에서 사절 등을 야기할 수 있다. 하이드로탈사이트의 수분 흡수를 막고 분산성을 향상시켜 방사공정 중 방출압의 상승과 사절을 개선하기 위하여 하이드로탈사이트를 코팅하여 사용할 수 있다. 코팅하지 않는 하이드로탈사이트를 사용하는 경우에도 샌드 그라인딩 또는 밀링(milling)을 행할 경우 코팅한 하이드로탈사이트를 사용할 경우와 마찬가지로 동일한 방사성을 얻을 수 있다.
- [35] 본 발명에 의하면, 상기 하이드로탈사이트 화합물에 대해 스테아린산 1 내지 3 중량%, 멜라민계 화합물 0.5 내지 2 중량%가 코팅된 하이드로탈사이트를 상기 폴리우레탄 용액의 중합물에 대해 1 내지 10 중량%를 첨가 혼합하는 것이 바람직하며, 상기 멜라민계 화합물로는 멜라민 폴리포스페이트를 선택하여 사용하는 것이 가장 좋다.
- [36] 상기 스테아린산과 멜라민계 화합물을 각각 1 또는 0.5 중량% 미만으로 채용할 경우에는 코팅 효과가 없게 되고, 반대로 각각 3 또는 10 중량%를 초과하여 적용할 경우에는 코팅과 효과면에서 별 다른 차이가 없어 경제성면에서 바람직하지 않다.
- [37] 훈타이트 화합물은 화학식 $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ 로 표기되며, 하이드로마그네 사이트 화합물의 예로는 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, 및 $\text{Mg}_3(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 등을 들 수 있다. 훈타이트와 하이드로마그네사이트의 혼합광물의 혼합 비율은 중량비로 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 또는 40:60 등을 들 수 있으며, 그 중에서 60:40의 비율이 가장 바람직하다.
- [38] 또한, 내염소성을 향상시키기 위한 첨가제로서 모노-히드록시페닐기를 포함하는 화합물, 예를 들면 1,1,3-트리스(2'-메틸-4'-히드록시-5'-t-부틸페닐)부탄을 사용할 수 있으며, 폴리우레탄우레아 중합체의 고형분에 대해 0.1 내지 3.0 중량%의 범위가 바람직하다.
- [39] 또한, 내열성 및 라디칼 스캐빈저 기능이 있는 디세미카바자이드계를 포함하는 첨가제로는 히드록시 아민 화합물인 1,1,1',1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-p-페닐렌)

디세미카바자이드 또는 1,6-헥사메틸렌 비스(N,N-디메틸 디세미카바자이드)를 0.1 내지 3.0 중량%, 바람직하게는 0.3 내지 1.2 중량%를 첨가 및 혼합하는 것이 좋다.

[40] 강도 향상 첨가제로서는 다음 화학식 (1)에 상응하는 디알킬 술포숙시네이트는 0.01 내지 10 중량%를 사용하는 것이 바람직하다.

[41] [화학식 1]

[42]



[43] 여기서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적이고 동일하거나 상이하며, 수소 또는 탄소 원자수 1 내지 30의 알킬기이고, M^+ 는 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ 또는 NH_4^+ 계열의 양이온을 나타낸다.

[44] 상기 화학식 (1)의 디알킬 술포숙시네이트의 예시로는 나트륨 디이소부틸술포숙시네이트, 나트륨 디옥틸술포숙시네이트, 나트륨 디헥실술포숙시네이트, 나트륨 디아밀술포숙시네이트 및 나트륨 디시클로헥실술포숙시네이트이다. 보다 특히 바람직한 디알킬 술포숙시네이트는 나트륨 디옥틸술포숙시네이트 및 나트륨 디헥실술포숙시네이트이다.

[45] 본 발명에 의하면, 디알킬 술포숙시네이트를 적용하기 위해서는 용매에 용해시키는 공정이 필요하며, 이를 슬러리에 혼합하여 적용시 슬러리 분산성이 향상되어 원사 균일성이 향상되는 효과를 가져올 수 있다. 슬러리 혼합시 분산성을 향상시키기 위해서는 용매인 디메틸아세트아마이드에 35~55%의 용액으로 조제하여 사용하는 것이 바람직하다.

[46] 상기와 같이 폴리우레탄 용액에 무기 내염소제와 이의 기능을 향상시키기 위한 첨가제, 유기 첨가제 등을 혼합 및 투입하여서 얻어진 방사 원액을 탈포한 후, 건식 방사 공정에서 방사 및 권취하면 본 발명에 따른 강도가 향상된 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유를 제조할 수 있다.

[47] 본 발명에 따른 강도가 향상된 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유는 무기 첨가제와 유기 첨가제를 적용하여 내염소성이 향상된 스판덱스를 제조하는 종래 기술과는 달리 디알킬 술포숙시네이트를 적용함으로써 내염소성 향상

효과를 극대화한 것을 특징으로 한다. 내염소성은 염소수 처리 전후의 스파텍스 원사의 파워 유지율로 평가하며, 스파텍스 원사의 강도가 높게 유지될수록 양호한 특성을 나타낸다. 디알킬 술폰시네이트 적용을 통해 원사의 강도가 향상될 뿐만 아니라 염소수 처리 후의 강도 유지율이 높게 지속되는 시간이 길어져 내염소성 향상 효과가 종래의 기술 대비 향상되는 것을 알 수 있다.

[48] 이와 같은 본 발명을 실시예와 비교예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같다.

[49] 실시예 1

[50] 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 518 g과 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(분자량 1800) 2328 g을, 질소가스기류 중에서 90 °C, 95 분간 교반하면서 반응시켜, 양 말단에 이소시아네이트를 지닌 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하였다. 프리폴리머를 실온까지 냉각시킨 후, 디메틸아세트아마이드 4269 g을 가하여 용해시켜 폴리우레탄 프리폴리머 용액을 얻었다.

[51] 이어서 에틸렌디아민 43 g과 디에틸아민 9.1 g을 디메틸아세트아마이드 1889 g에 용해하고 9 °C 이하에서 상기 프리폴리머 용액에 첨가하여 폴리우레탄 용액을 얻었다. 이 중합물의 고형분 대비 첨가제로서 내광제로서 이산화티탄 0.5 % 및 내염소제로서 하이드로탈사이트 대비 스테아르산은 2.0 중량%, 펠라민 폴리포스페이트는 1 중량%가 코팅된 하이드로탈사이트 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 4 중량%를 첨가 혼합하고, 추가적으로 슬러리 내에 모노 힌더드 히드록시 페닐계 화합물 1,1,3-트리스(2'-메틸-4'-히드록시-5'-t-부틸페닐)부탄 0.8 중량%, 디세미카바지드계 화합물 1,1,1',1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-p-페닐렌)디세미카바지드를 0.5 중량% 및 디알킬 술폰시네이트를 0.5 중량%를 첨가 혼합하여 폴리우레탄우레아 방사원액을 얻었다.

[52] 방사 원액을 탈포 후, 건식 방사 공정에서 방사온도 260 °C로 하고 권취속도를 900 m/분으로 권취하여 3필라멘트 40 데니어 스파텍스사를 제조하고 그의 원사 물성 및 내염소성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다. 수득된 스파텍스사의 내염소성을 평가하기 위하여 아래의 방법에 의해서 염소수내 강력유지율을 평가하였다.

[53] [강신도]

[54] MEL 기기를 이용하여 시료길이 10 cm, 인장속도 100 cm/min로 하여 측정한다. 이때 파단시의 강력과 신도값이 측정되며, 원사 200 % 신장시 원사에 걸리는 하중(200 % Modulus)도 측정이 된다.

[55] [내염소성 평가]

[56] 스파텍스 원사를 50 % 신장 하에 99~100 °C의 물에서 1 시간 처리하고 상온에서 건조 및 냉각하여, 활성 염소량 3.5 ppm, pH 7.6의 염소수에 상온에서 120 시간 침지한 후, 아래의 식에 의해 강력 유지율을 산출하였다. 강력 평가를 위해서 MEL 기기를 이용했으며, 시료 길이는 10 cm이고, 32 kgf의 셀(cell)을 이용하여 1000 mm/min의 인장 속도(cross head speed)로 측정하였다.

[57] 강력 유지율(%) = $S/S_0 \times 100$

[58] (S_0 : 처리 전 강력, S : 처리 후 강력)

[59] 실시예 2

[60] 실시예 1과 동일한 방법으로 디알킬 술포숙시네이트를 1.0 중량%를 첨가 혼합하여 수득한 방사 원액을 건식 방사방사에 의해 900 m/min 속도로 방사하여 40 테니아 3 필라멘트 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였고, 그 물성을 평가하여 표 1에 나타내었다.

[61] 실시예 3

[62] 실시예 1과 동일한 방법으로 디알킬 술포숙시네이트를 2.0 중량%를 첨가 혼합하여 수득한 방사 원액을 건식 방사방사에 의해 900 m/min 속도로 방사하여 40 테니아 3 필라멘트 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였고, 그 물성을 평가하여 표 1에 나타내었다.

[63] 비교예 1

[64] 디알킬 술포숙시네이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 방사 원액을 제조하고 건식 방사방사에 의해 900 m/min 속도로 방사하여 40 테니아 3 필라멘트 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였고, 그 물성을 평가하여 표 1에 나타내었다.

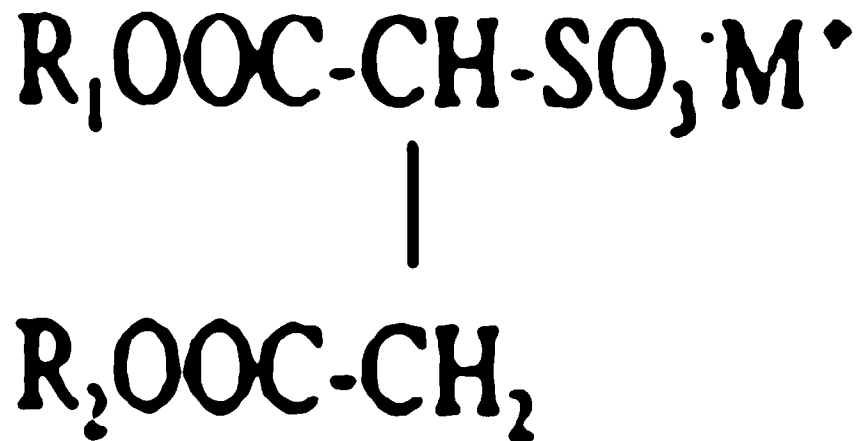
[65] [표1]

원사 물성 및 내염소성 평가 결과

구분	강도 [g/d]	신도 [%]	200% Moulus [g]	내염소성 [%]
실시예 1	1.35	468	9.1	83
실시예 2	1.45	453	9.8	85
실시예 3	1.60	450	10.9	89
비교예 1	1.10	501	8.6	80

청구범위

- [청구항 1] 통상의 폴리우레탄우레아 중합체에 무기 내염소제, 모노-히드록시페닐기를 포함하는 화합물 군에서 선택하고, 디세미카바자이드계를 포함하는 첨가제 및 다음 화학식 1에 상응하는 디알킬 술포숙시네이트를 0.01 내지 10 중량%를 포함시킨 폴리우레탄우레아 방사원액을 건식 방사하여서 제조된 강도가 향상된 내염소성이 우수한 스판텍스 섬유.
- [화학식 1]



여기서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적이고 동일하거나 상이하며, 수소 또는 탄소 원자수 1 내지 30의 알킬기이고, M^+ 는 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ 또는 NH_4^+ 계열의 양이온을 나타낸다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 무기 내염소제는 하이드로탈사이트 화합물, 훈타이트[$\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$]와 하이드로마그네사이트의 혼합광물 또는 하이드로마그네사이트 화합물을 선택하며, 상기 하이드로탈사이트 화합물은 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{20}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{20}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_{0.6}\text{O}_{0.4}$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_{0.7}\text{O}_{0.3}$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.2}(\text{CO}_3)_{0.8}\text{O}_{0.6}$, 또는 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{0.6}\text{O}_{0.4}$ 이고, 상기 하이드로마그네사이트 화합물은 $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, 또는 $\text{Mg}_3(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 인 것을 특징으로 하는 강도가 향상된 내염소성이 우수한 스판텍스 섬유.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 하이드로탈사이트 화합물에 대해 스테아린산 1 내지 3중량%, 멜라민계 화합물 0.5 내지 2 중량%가 코팅된 하이드로탈사이트를 상기 폴리우레탄우레아 중합체에 대해 1 내지 10 중량%를 첨가 혼합하여서 된 것을 특징으로 하는 강도가 향상된

- 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 모노-힌더드 히드록시페닐기를 포함하는 화합물은 1,1,3-트리스(2'-메틸-4'-히드록시-5'-t-부틸페닐)부탄이며, 폴리아우레탄우레아 중합체의 고형분에 대해 0.1 내지 3.0 중량%의 범위로 첨가하여서 된 것을 특징으로 하는 강도가 향상된 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 디세미카바자이드계를 포함하는 첨가제는 힌더드 아민 화합물인 1,1,1',1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-p-페닐렌)디세미카바자이드 또는 1,6-헥사메틸렌 비스(N,N-디메틸 디세미카바자이드)를 0.1 내지 3.0 중량% 첨가하여서 된 것을 특징으로 하는 강도가 향상된 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 화학식 (1)의 디알킬 술포숙시네이트로는 나트륨 디이소부틸술포숙시네이트, 나트륨 디옥틸술포숙시네이트, 나트륨 디헥실술포숙시네이트, 나트륨 디아밀술포숙시네이트 및 나트륨 디시클로헥실술포 숙시네이트 중에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 강도가 향상된 내염소성이 우수한 스판덱스 섬유.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/006425**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****D01F 6/70(2006.01)i, D01D 1/10(2006.01)i, D01D 5/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F 6/70; D01F 1/10; D01D 5/04; C08G 18/32; D01F 6/94; D01D 1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyurethane, chlorine resistance, spandex, mono-hindered hydroxyphenyl group, disemicarbazide-based, additive, dialkyl sulfosuccinate, dry type spinning, stearic acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0054509 A (HYOSUNG CORPORATION) 09 May 2014 See abstract; claims 1-5; and paragraphs [0019]-[0022], [0024], [0031]-[0046].	1-6
Y	KR 10-2012-0076268 A (HYOSUNG CORPORATION) 09 July 2012 See abstract; claims 1-4; and paragraph [0020].	1-6
A	KR 10-2004-0007647 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 24 January 2004 See abstract; and claims 1-9.	1-6
A	KR 10-1997-0006564 A (CHEIL SYNTHETICS INC.) 21 February 1997 See abstract; and claims 1-6.	1-6
A	KR 10-2012-0090120 A (HYOSUNG CORPORATION) 17 August 2012 See abstract; and claims 1-12.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 SEPTEMBER 2016 (22.09.2016)

Date of mailing of the international search report

22 SEPTEMBER 2016 (22.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/006425

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0054509 A	09/05/2014	KR 10-1407153 B1	13/06/2014
KR 10-2012-0076268 A	09/07/2012	CN 103339303 A	02/10/2013
		CN 103339303 B	17/12/2014
		EP 2660373 A2	06/11/2013
		KR 10-1219986 B1	08/01/2013
		WO 2012-091466 A2	05/07/2012
KR 10-2004-0007647 A	24/01/2004	CN 1513026 A	14/07/2004
		EP 1401946 A1	31/03/2004
		EP 1401946 B1	27/12/2006
		JP 2004-528471 A	16/09/2004
		JP 4065233 B2	19/03/2008
		KR 10-0898479 B1	21/05/2009
		WO 02-098970 A1	12/12/2002
KR 10-1997-0006564 A	21/02/1997	KR 10-0131832 B1	16/04/1998
KR 10-2012-0090120 A	17/08/2012	KR 10-1255438 B1	17/04/2013
		WO 2012-091468 A2	05/07/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**D01F 6/70(2006.01)I, D01D 1/10(2006.01)I, D01D 5/04(2006.01)I****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D01F 6/70; D01F 1/10; D01D 5/04; C08G 18/32; D01F 6/94; D01D 1/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리우레탄, 내염소성, 스판텍스, 모노-히터드 히드록시페닐기, 기세미카바자이드계, 첨가제, 디알킬 술포숙시네이트, 건식 방사, 스테아린산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0054509 A (주식회사 효성) 2014.05.09 요약; 청구항 1-5; 및 단락 [0019]-[0022], [0024], [0031]-[0046] 참조.	1-6
Y	KR 10-2012-0076268 A (주식회사 효성) 2012.07.09 요약; 청구항 1-4; 및 단락 [0020] 참조.	1-6
A	KR 10-2004-0007647 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2004.01.24 요약; 및 청구항 1-9 참조.	1-6
A	KR 10-1997-0006564 A (제일합섬 주식회사) 1997.02.21 요약; 및 청구항 1-6 참조.	1-6
A	KR 10-2012-0090120 A (주식회사 효성) 2012.08.17 요약; 및 청구항 1-12 참조.	1-6

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 09월 22일 (22.09.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 09월 22일 (22.09.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

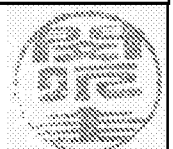
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0054509 A	2014/05/09	KR 10-1407153 B1	2014/06/13
KR 10-2012-0076268 A	2012/07/09	CN 103339303 A	2013/10/02
		CN 103339303 B	2014/12/17
		EP 2660373 A2	2013/11/06
		KR 10-1219986 B1	2013/01/08
		WO 2012-091466 A2	2012/07/05
KR 10-2004-0007647 A	2004/01/24	CN 1513026 A	2004/07/14
		EP 1401946 A1	2004/03/31
		EP 1401946 B1	2006/12/27
		JP 2004-528471 A	2004/09/16
		JP 4065233 B2	2008/03/19
		KR 10-0898479 B1	2009/05/21
		WO 02-098970 A1	2002/12/12
KR 10-1997-0006564 A	1997/02/21	KR 10-0131832 B1	1998/04/16
KR 10-2012-0090120 A	2012/08/17	KR 10-1255438 B1	2013/04/17
		WO 2012-091468 A2	2012/07/05