

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 7월 27일 (27.07.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/126829 A1

- (51) 국제특허분류:
D01F 6/70 (2006.01) D01D 1/02 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01) D02G 3/32 (2006.01)
D01D 5/04 (2006.01) D02G 3/44 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000148
- (22) 국제출원일: 2017년 1월 5일 (05.01.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0006954 2016년 1월 20일 (20.01.2016) KR
- (71) 출원인: (주) 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 04144 서울시 마포구 마포대로 119 효성빌딩
(공덕동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정호영 (JEONG, Ho Young); 15851 경기도 군포시 당정역로 76 번길 B 동 408 호, Gyeonggi-do (KR).
강연수 (KANG, Yeon Soo); 15815 경기도 군포시 금산로 91 124 동 2402 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong-Gyun); 05854 서울시 송파구 법원로 114 엠스테이트 B 동 309 호, 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KW, 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: POLYURETHANE-UREA ELASTIC YARN WITH EXCELLENT SELF-FUSION BONDING STRENGTH, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 자가 융착력이 우수한 폴리우레탄우레아 탄성사 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a polyurethane-urea elastic yarn with excellent self-fusion bonding strength, and a method for producing the same and, more particularly, to a polyurethane-urea elastic yarn with excellent self-fusion bonding strength, and a method for producing the same, characterized in that NCO% is 2.20 to 5.50% upon polymerization of a polyol and a diisocyanate, 100% of ethylene glycol is used as a chain extender, and methanol is used as a chain terminator.

(57) 요약서: 본 발명은 자가 융착력이 우수한 폴리우레탄우레아 탄성사 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리올과 디이소시아네이트의 중합 시 NCO%가 2.20 내지 5.50%이고, 해연장제로 에틸렌 글리콜을 100% 적용하고 쇄중지제로 메탄올을 적용하는 것을 특징으로 하는 자가 융착력이 우수한 폴리우레탄우레아 탄성사 및 이의 제조방법에 관한 것이다.



WO 2017/126829 A1

명세서

발명의 명칭: 자가 용착력이 우수한 폴리우레탄우레아 탄성사 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 자가 용착력이 우수한 폴리우레탄우레아 탄성사 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리올과 디이소시아네이트의 중합 시 NCO%가 2.20 내지 5.50%이고, 왜연장제로 에틸렌 글리콜을 100% 적용하고 왜중지제로 메탄올을 적용하는 것을 특징으로 하는 자가 용착력이 우수한 폴리우레탄우레아 탄성사 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 탄성 특성을 갖는 섬유 및 막 형태의 폴리우레탄우레아는 직물 산업에 있어서 광범위하게 이용되고 있다. 종종 이들 탄성 폴리우레탄우레아를 설명하는데 사용되는 용어, '스판텍스'는 85 중량% 이상의 분절 폴리우레탄으로 구성된 장쇄 합성 중합체를 지칭한다. 스판텍스는 직물 산업에서 다양한 목적으로, 특히 속옷, 형태 유도 의류, 수영복 및 탄성 의류 또는 스타킹에 사용되어 왔다.
- [3] 탄성사는 그 자체로는 탄성이 높지 않은 직물의 착용 품질을 개선하기 위한 목적으로 필라멘트 또는 스테이플 섬유 양과 함께 원형으로 방사된 코어 방사 엘라스토머 양으로서 또는 비탄성 섬유와 혼합된 스테이플 섬유로서 공급될 수 있다.
- [4] 폴리우레탄우레아는 일반적으로 고분자량의 디올 화합물인 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리올의 양 말단에 이소시아네이트기를 가지는 예비중합체(prepolymer)를 얻는 1차 중합 반응물과, 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, 건식 및 습식 방사에 의해 폴리우레탄우레아 탄성사, 즉, 스판텍스 섬유를 얻는다.
- [5] 폴리우레탄우레아 탄성사는 우수한 탄성 및 탄성 회복력을 갖는 고유의 특성때문에 다양한 용도로 사용되고 있고, 그 용도 범위가 확대됨에 따라 기존의 섬유에 새로운 부가적인 특성이 계속하여 요구되고 있다.
- [6] 일반적으로 폴리우레탄우레아 탄성사는 상대사(나일론, 면, 실크, 울 등)와의 편직 후 실시되는 후 가공에서 높은 열에 의해 열적 취화가 발생하며, 이는 원단의 파워 및 회복력이 저하되는 등의 문제를 유발시키게 된다.
- [7] 한편, 일반적인 폴리우레탄우레아 탄성사는 상대사(나일론, 폴리에스터, 면 등)와 혼?O 편직하여 원단으로 사용되는데, 최근 들어 저온 세팅성 또는 자가 용착성을 갖는 의류 개발이 요구되고 있다
- [8] 저온 세팅성 및 자가 용착성을 갖는 폴리우레탄 탄성사를 개발하기 위하여,

종래에는 디이소시아네이트 이성질체를 사용하거나, 저융점의 폴리우레탄과의 블렌딩을 통한 건식 방사 또는 열가소성 폴리우레탄을 이용한 용융방사를 하는 방법이 있다.

[9] 상기 문제를 해결하기 위하여, 폴리우레탄계 탄성사의 물성을 개선하기 위한 노력이 지속적으로 이루어져 왔다.

[10] 일반적으로 폴리우레탄우레아 섬유는 열세팅 온도가 높아 편직을 한 후 실시되는 후가공에서 열에 민감한 나일론, 면, 실크, 울 등의 상대사의 열적 취화가 발생하는 문제점을 지니고 있었다. 이러한 문제점을 방지하고 직물의 형상을 향상시키기 위해 저온 세팅이 가능한 폴리우레탄우레아 섬유에 대한 수요가 점차 증가하고 있다.

[11] 저온 세팅 가능한 폴리우레탄우레아 섬유에 대한 종래의 기술은 미국특허 제6,472,494호를 예시하여 이해할 수 있을 것이다. 이로써, 특허문헌 1의 내용 전부는 본 명세서 상의 종래 기술로서 전부 인용된다.

[12] 미국특허 제6,472,494호에서는 23 내지 55몰%의 2,4'-디페닐메탄다이소시아네이트와 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트의 혼합물, 폴리에테르글리콜 및 사슬연장제로 제조되는 스판덱스를 개시하고 있으나, 2,4'-디페닐메탄다이소시아네이트의 함량이 23 내지 55몰%로 크게 증가하면 폴리우레탄우레아 탄성사의 열세트성은 향상되나, 융착력이 발현은 기대하기 어렵다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명은 폴리올과 디이소시아네이트의 중합 시 NCO%가 2.20 내지 5.50%이고,쇄연장제로 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 100% 적용하고쇄종지제로 메탄올을 사용하되, 방사 열량 조건을 최적화함으로써 자가 융착력이 우수한 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 NCO%가 2.20 내지 5.50%인 예비중합체(prepolymer)를 제조하는 단계; 상기 예비중합체를 유기 용매에 용해시킨 후쇄연장 및쇄종지 반응시켜 폴리우레탄우레아 방사원액을 제조하는 단계; 및 상기 폴리우레탄우레아 방사원액을 방사 및 권취하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조방법을 제공한다.

[16] 이때, 상기쇄연장 반응시, 사용되는쇄연장제는 디에틸렌글리콜 100%인 것이 바람직하다.

[17] 또한, 상기 방사 시, 방사 온도가 220 내지 230°C인 것이 바람직하다.

- [18] 아울러, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되고, 110~130°C에서 열처리한 후 용착력이 0.1g/d 이상인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄우레아 탄성사도 제공한다.

[19]

발명의 효과

- [20] 본 발명의 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조방법은 예비중합체의 NCO%를 조절하고, 방사 열량 조건을 최적화함으로써, 저온에서 자가 용착성이 있는 탄성사를 제조할 수 있다.

[21]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [22] 이하, 본 발명에 대하여 설명한다.

[23]

- [24] 본 발명은 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리올의 양 말단에 이소시아네이트기를 갖는 예비중합체(*prepolymer*)를 제조하는 단계; 상기 예비중합체를 유기 용매에 용해시킨 후 쇄연장 및 쇄종지 반응시켜 폴리우레탄우레아 방사원액을 제조하는 단계; 및 상기 폴리우레탄우레아 방사원액을 방사 및 권취하는 단계를 포함하는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조방법을 제공한다.

- [25] 이때, 상기 예비중합체의 NCO%는 폴리우레탄우레아 탄성사로서의 적절한 물성 발현을 위하여 2.20 내지 5.50%의 범위를 갖게 하여 하드 세그먼트의 함량을 높이는 것이 바람직하다. 만약 예비중합체의 NCO%가 2.20% 미만이거나 5.50%를 초과하면 탄성사의 심각한 물성 저하가 초래된다.

- [26] 본 발명에서 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조에 사용되는 디이소시아네이트의 비제한적인 예로는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5'-나프탈렌디이소시아네이트, 1,4'-페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,4'-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등이 있으나, 이들 디이소시아네이트 중, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 열거군에서 1종 또는 그 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

- [27] 본 발명에서 사용되는 고분자 디올은 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜, 폴리트რი메틸렌에테르 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.

- [28] 한편, 상기 쇄연장제로는 디에틸렌글리콜 100%를 사용하는 것이 바람직하다.

- [29] 또한, 폴리우레탄우레아의 쇄종지제로는 메탄올을 적용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [30] 한편, 상기 방사 시, 방사 온도가 220 내지 230°C인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [31] 또한, 본 발명에서는 자외선, 대기 스모그 및 스파텍스 가공에 수반되는 열처리 과정 등에 의한 폴리우레탄우레아의 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.
- [32] 나아가, 본 발명의 폴리우레탄우레아 탄성사는 상기 성분 외에도 이산화티탄, 마그네슘 스테아레이트 등과 같은 첨가제를 포함할 수 있다.
- [33] 전술한 바와 같은 제조방법으로 제조된 폴리우레탄우레아 탄성사는 110~130°C에서 열처리한 후 용착력이 0.1g/d 이상인 것을 특징으로 한다.
- [34] 본 발명의 폴리우레탄우레아 탄성사는 상기와 같은 물성을 가짐으로써, 상대사(나일론, 면, 실크, 울 등)와의 편직 후 실시되는 후 가공에서 높은 열에 의해 열적 취화가 발생하지 않고, 원단의 파워, 회복력 및 품위가 우수한 효과가 있다.
- [35]
- [36] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [37]
- [38] 실시예 1
- [39] 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트와 폴리테트라메틸렌 글리콜을 캡핑비(CR) 1.72로 NCO%가 2.20%가 되도록 제조하였다. 쇄연장제로는 디에티렌글리콜을 100몰% 사용하였고, 쇄종결제로는 메탄올을 사용하였다. 쇄연장제와 쇄종결제의 비율은 8:1로 하였고, 용매로는 디메틸아세트아마이드를 사용하여 최종 중합물의 고형분 함량이 35중량%인 폴리우레탄우레아 방사 용액을 얻었다.
- [40] 상기와 같이 수득한 방사 원액을 226°C의 방사온도에서 600m/min 속도로 건식 방사하여 20데니아 1 필라멘트의 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.
- [41]
- [42] 실시예 2
- [43] 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트와 폴리테트라메틸렌 글리콜을 NCO%가 4.20%가 되도록 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.
- [44]
- [45] 실시예 3

[46] 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트와 폴리에트라메틸렌 글리콜을 NCO%가 5.50%가 되도록 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.

[47]

[48] 비교예 1

[49] 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트와 폴리에트라메틸렌 글리콜을 NCO%가 1.20%가 되도록 하고, 방사온도를 215°C로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.

[50]

[51] 비교예 2

[52] 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트와 폴리에트라메틸렌 글리콜을 NCO%가 5.80%가 되도록 하고, 방사온도를 230°C로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.

[53]

[54] [표1]

	NCO%	권취속도(m/min)	방사온도(°C)	방사작업성(%)
실시예 1	2.2	600	226	98
실시예 2	4.2	600	226	100
실시예 3	5.5	600	226	100
비교예 1	1.2	600	215	60
비교예 2	5.8	600	230	100

[55]

[56] 실험예

[57] 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 폴리우레탄우레아 탄성사의 물성은 하기와 같은 방법을 이용하여 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[58]

[59] (1) NCO% 계산 : $NCO\% = [100 * 2 * NCO \text{ 화학식량} * (\text{캐핑비} - 1)] / (\text{다이소시아네이트 분자량} * \text{캐핑비}) + \text{폴리올 분자량}$

[60] 상기 식에서, 캐핑비는 다이소시아네이트 몰비/폴리올의 몰비이다.

[61]

[62] (2) 원사의 강도 및 신도 : 자동 강신도 측정장치(제조사 : Textechno, 모델명 : MEL)를 이용하여 시료길이 10cm, 인장속도 100 cm/min로 하여 측정한다. 이때, 파단 시의 강도와 신도 값이 측정되며, 원사 200 % 신장 시 원사에 걸리는 하중 200% 모듈러스(modulus)도 측정된다.

[63]

- [64] (3) 균제도(U%) : Uster% 측정장치(제조사 : KEISOKKI, 모델명 : KET-QT)를 이용, 피딩 롤러(Feeding Roller)의 Speed를 원사 de에 따라 다르게(20de 이하 30m/min, 30~70de 70m/min) 설정하여 측정한다. 원사를 가이드(guide), 센서(sensor), 트위스터(twister)에 순서대로 실걸이 하고 와인딩 롤러(Winding Roller)에 3회 감아 측정하며, 상세 측정 조건은 아래의 표 2와 같다.

- [65] [표2]

	Yarnspeed	꼬임방향	Twisterspeed	Smoothing factor	Range ofscale	Evaluationtime
20de 이하	50	Z	125	99	8	3
30 내지 70de	200	Z	155	99	4	3

- [66]

- [67] 일정 속도로 20초간 해사된 원사의 굵기를 센서가 자동으로 읽어 평균값을 계산해 0% line을 그리고, 이 값을 기준으로 단위 시간당 센서가 읽은 원사의 굵기가 더 굵으면 0% 기준 line 대비 (+)영역에 point를 찍고, 굵기가 얇으면 0% 기준 line 대비 (-) 영역에 point를 찍어 그래프가 그려진다. 0% 기준 line에서 벗어나는 정도를 면적으로 계산하여 U%를 나타낸다.

- [68] $U\% = 0\% \text{ 기준 line을 벗어나는 면적} / 0\% \text{ 기준 line 아래 면적} \times 100$

- [69]

- [70] (4) 변부말림 : 탄성사와 Nylon 원사를 사용하여 금융 사(社)의 직경 32인치, 28게이지, 96 피더(feeder)의 규격을 갖는 환편기를 이용해 환편물을 제작하였다. 이 환편물은 Nylon 원사 40데니어, 상기에 의해 제조된 탄성사 20 데니어를 사용하여 편직하였고, 탄성사의 함량은 전체 편물 중량 대비 10% 이다.교편직된 Nylon/폴리우레탄우레아 탄성사로 만든 환편 원단을 프리세팅(Pre-setting)→염색→파이널세팅(Final-setting) 처리하여 한 변의 길이가 5 cm인 정삼각형으로 표시한 후 두 변을 자르고 적당량의 물을 원단 위에 뿌린 후 건조하였다. 건조 후에 측정 원단에서 말려 올라오는 면적과 초기 정삼각형의 면적의 비율로 계산하였다.

- [71] 변부말림(Curling)% = (말려 올라온 삼각형 면적 / 원래의 정삼각형의 면적) X 100

- [72] 말려 올라오는 면적의 비율이 10% 이내일 경우 일반적으로 변부말림이 양호
- [73] 함을 의미한다.

- [74]

- [75] (5) 열융착력 : 스타킹 편기(Matec社, 4"x34Gx4F)의 급사구 4구에 도 1의 방법으로 열융착 스판덱스와 나일론을 투입하여 편기 작업 속도 500rpm, 드래프트율 2.7의 조건으로 스타킹 편지를 제작하였다. 편직한 스타킹을

일반적인 스타킹 염가공 처리 조건으로 스팀 수축 및 염색 처리 후
 (주)아로메공사제 스팀 세터(모델명: ALOME-S)에서 폭 10cm의 알루미늄 재질의
 형판에 끼워 110~130°C에서 10°C 간격으로 5초간 스팀 셋팅 처리하였다. 셋팅한
 스타킹의 다리 부위를 10cmx3cm(가로x세로)로 절단하고, 절단한 샘플의 한 쪽
 변부에서 원사 한 가닥을 5cm가량 해편한다. 샘플의 본체를
 MEL기기(Textechno社) 클램프 상단에 고정하고, 해편한 원사의 끝부분을
 클램프 하단에 고정한 후 게이지길이 100mm, 인장속도 100mm/min로 측정한다.
 이 때 샘플 본체에서 원사 한 가닥이 해편되면서 원사에 걸리는 하중(modulus)이
 측정된다. 320%까지 신장하고, 신장 초반 20%를 제외한 나머지 신장구간에서
 측정된 하중의 평균값을 스판덱스의 데니어로 나눈 값이 열융착력이다.해편이
 안되거나, 열융착력이 높을수록 사간 융착성이 높아 올풀림 방지 기능이 뛰
 어나다. 하기 표 1에 원사 한 가닥이 해편될 때 걸리는 힘을 측정하여
 나타내었다.

[77]

[78] (6) 원사 건열 세트성: 원사를 1m 길이의 자 위에 길게 놓고 초기 (L0) 길이에
 맞게 고정하여 샘플링한다. 원사는 100% 신장(L1)하여 사각틀에 고정한다.
 열처리를 위한 텐터기의 온도를(130°C) 미리 세팅하고, 이 때 샘플을 올려 놓을
 텐터용틀도 함께 예열한다. 사각틀에 고정된 원사를 텐터기에 넣고 고열에서
 1분간 처리한다. 건열 처리한 원사를 사각틀에 고정한 채로 상온에서 10분간
 방치한다. 고정된 원사를 이완시킨 후 다시 10분간 방치한다. 변화된 원사의
 길이(L2)를 측정하여 건열세트율을 계산한다.

[79] 건열 Set(%) = (L2 - L0) / (L1 - L0) * 100

[80]

[81] [표3]

	강도(g/d)	신도(%)	균제도(U%)	원사내 DMAc함 량(%)	열세트성 (@130°C) (%)	변부말림 (%)	열융착력 (@110°C) (%)
실시예 1	0.6	528	0.94	1.34	83	0	0.42
실시예 2	0.75	544	0.99	1.28	75	0	0.29
실시예 3	0.80	549	0.86	1.41	67	3	0.25
비교예 1	0.31	577	1.45	1.8	-	-	-
비교예 2	0.94	538	0.87	1.04	50	30	0.05

[82]

[83] 상기 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 예비중합체의 NCO%가 2.20 내지
 5.20%이고, 채연장제로 디에틸렌글리콜을 100% 사용하되, 방사온도를 226°C로
 유지시킨 경우(실시예), 탄성사의 균제도, 열세트성 및 열융착력이 우수한 것을

알 수 있었다.

- [84] 반면, 예비중합체의 NCO%가 2.20 내지 5.20%의 범위를 벗어나고, 방사온도가 220 내지 230°C의 범위를 벗어나는 경우(비교예), 열세트성 및 열융착력이 현저히 떨어지는 것을 알 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 NCO%가 2.20 내지 5.50%인 예비중합체(prepolymer)를 제조하는 단계;
상기 예비중합체를 유기 용매에 용해시킨 후 쇠연장 및 쇠종지 반응시켜 폴리우레탄우레아 방사원액을 제조하는 단계; 및
상기 폴리우레탄우레아 방사원액을 방사 및 권취하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 쇠연장 반응시, 사용되는 쇠연장제는 디에틸렌글리콜 100%인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 방사 시, 방사 온도가 220 내지 230°C인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법으로 제조되고,
110~130°C에서 열처리한 후 용착력이 0.1g/d 이상인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄우레아 탄성사.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/000148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F 6/70(2006.01)i, D01F 1/10(2006.01)i, D01D 5/04(2006.01)i, D01D 1/02(2006.01)i, D02G 3/32(2006.01)i, D02G 3/44(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; C08G 64/02; D04B 1/08; D01D 1/02; C08G 18/66; C08G 18/48; C08G 18/08; C08G 18/42; D01F 1/10; D01D 5/04; D02G 3/32; D02G 3/44

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: deposition force, polyurethane urea, elastic yarn, polyol, diisocyanate, NCO, chain extension, chain termination, reaction, spinning, winding

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1578156 B1 (HYOSUNG CORP.) 28 December 2015 See claims 1-3; and paragraphs [0037]-[0039].	1-4
Y	JP 2007-154321 A (NISSHINBO IND. INC.) 21 June 2007 See claims 1, 2; and paragraphs [0082], [0083], [0112], [0115].	1-4
Y	KR 10-2011-0099216 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 07 September 2011 See claims 1, 20; and paragraphs [0113]-[0116].	2,4
Y	JP 2015-189886 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 02 November 2015 See claims 7, 10; and paragraphs [0066]-[0068].	2,4
A	KR 10-2000-0049062 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY L.P.) 25 July 2000 See the entire document.	1-4



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

14 APRIL 2017 (14.04.2017)

Date of mailing of the international search report

19 APRIL 2017 (19.04.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/000148

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1578156 B1	28/12/2015	WO 2017-022946 A1	09/02/2017
JP 2007-154321 A	21/06/2007	JP 5105039 B2	19/12/2012
KR 10-2011-0099216 A	07/09/2011	CN 102232092 A	02/11/2011
		CN 102232092 B	21/05/2014
		CN 103172816 A	26/06/2013
		CN 103172816 B	27/05/2015
		JP 2011-046912 A	10/03/2011
		JP 5842315 B2	13/01/2016
		KR 10-1718296 B1	20/03/2017
		KR 10-2016-0031058 A	21/03/2016
		WO 2010-064612 A1	10/06/2010
JP 2015-189886 A	02/11/2015	NONE	
KR 10-2000-0049062 A	25/07/2000	CN 1140558 C	03/03/2004
		CN 1239971 A	29/12/1999
		EP 0931102 A1	28/07/1999
		EP 0931102 B1	30/05/2001
		JP 2001-505596 A	24/04/2001
		KR 10-0528640 B1	16/11/2005
		US 5691441 A	25/11/1997
		US 5708118 A	13/01/1998
		US 5723563 A	03/03/1998
		US 5843357 A	01/12/1998
		WO 98-16568 A1	23/04/1998

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**D01F 6/70(2006.01)i, D01F 1/10(2006.01)i, D01D 5/04(2006.01)i, D01D 1/02(2006.01)i, D02G 3/32(2006.01)i, D02G 3/44(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D01F 6/70; C08G 64/02; D04B 1/08; D01D 1/02; C08G 18/66; C08G 18/48; C08G 18/08; C08G 18/42; D01F 1/10; D01D 5/04; D02G 3/32; D02G 3/44

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: 용착력, 폴리우레탄우레아, 탄성사, 폴리올, 디이소시아네이트, NCO, 쇠연장, 쇠종지, 반응, 방사, 권취

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1578156 B1 (주식회사 효성) 2015.12.28 청구항 1-3; 및 단락 [0037]-[0039] 참조.	1-4
Y	JP 2007-154321 A (NISSHINBO IND. INC.) 2007.06.21 청구항 1, 2; 및 단락 [0082], [0083], [0112], [0115] 참조.	1-4
Y	KR 10-2011-0099216 A (미쓰비시 가가꾸 가부시키키가이샤) 2011.09.07 청구항 1, 20; 및 단락 [0113]-[0116] 참조.	2,4
Y	JP 2015-189886 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 2015.11.02 청구항 7, 10; 및 단락 [0066]-[0068] 참조.	2,4
A	KR 10-2000-0049062 A (아르코 케미컬 테크날러쥐. 엘.피.) 2000.07.25 전체 문헌 참조.	1-4

☐ 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

2017년 04월 14일 (14.04.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 04월 19일 (19.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

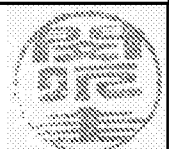
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1578156 B1	2015/12/28	WO 2017-022946 A1	2017/02/09
JP 2007-154321 A	2007/06/21	JP 5105039 B2	2012/12/19
KR 10-2011-0099216 A	2011/09/07	CN 102232092 A	2011/11/02
		CN 102232092 B	2014/05/21
		CN 103172816 A	2013/06/26
		CN 103172816 B	2015/05/27
		JP 2011-046912 A	2011/03/10
		JP 5842315 B2	2016/01/13
		KR 10-1718296 B1	2017/03/20
		KR 10-2016-0031058 A	2016/03/21
		WO 2010-064612 A1	2010/06/10
JP 2015-189886 A	2015/11/02	없음	
KR 10-2000-0049062 A	2000/07/25	CN 1140558 C	2004/03/03
		CN 1239971 A	1999/12/29
		EP 0931102 A1	1999/07/28
		EP 0931102 B1	2001/05/30
		JP 2001-505596 A	2001/04/24
		KR 10-0528640 B1	2005/11/16
		US 5691441 A	1997/11/25
		US 5708118 A	1998/01/13
		US 5723563 A	1998/03/03
		US 5843357 A	1998/12/01
		WO 98-16568 A1	1998/04/23