(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[3]
D01F 6/70

(45) 공고일자 1984년10월12일
(11) 공고번호 84-001630

(21) 출원번호	특1981-0002235	(65) 공개번호	특1983-0006489
(22) 출원일자	1981년06월19일	(43) 공개일자	1983년09월24일

(30) 우선권주장 161606 1980년06월20일 미국(US)

(71) 출원인 이. 아이. 듀퐁드 네모아 앤드 캄파니 에이. 엔. 리디
미합중국 델라웨어주 19898 윌밍톤 마켓트 스트리트 10

(72) 발명자 케네디 에드워드 마틴
미합중국 버지니아주 22980 웨이네스보로 페어웨어 드라이브 1030

(74) 대리인 이병호

심사관 : 유인봉 (책자공보 제985호)

(54) 내염소성 스판덱스 섬유

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

내염소성 스판덱스 섬유

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수영풀장에서와 같이 염소화된 수성상태에서 착용하는데 유용한 스판덱스 섬유에 관한 것으로서, 특히 미세하게 분리된 산화아연을 함유하는 스판덱스 섬유에 관한 것이다.

적어도 85%의 폴리우레탄 세그멘트로 이루어진 장쇄상 합성중합체로 만든 스판덱스 섬유는 당해 기술분야에 널리 공지되어 있다. 이러한 섬유로 만든 사(絲)는 각종의 의복중에서 수영복으로서 특히 유용한 매혹적인 직물을 제조하는데 사용되어 왔다. 그러나, 수영풀장의 물은 활성 염소함량이 통상 0.5 내지 3ppm(100만분의 1부) 또는 그 이상으로 염소화되어 있다. 이러한 상태하에 폴리우레탄 스판덱스 섬유의 노출은 섬유의 물리적 특성(예, 강인성)의 감소를 초래할 수 있다. 실용적인 관점에서 이들 섬유로 만든 직물은 취화영향이 착용자에게 크게 나타나지 않는한 약간의 취화는 허용될 수 있다. 염소 취화에 대한 내성(이하 내염소취화성이라 한다)의 개량은 특히 낮은 데니어(예, 100데니어 이하)의 사에서 필요하다. 따라서 본 발명의 목적은 이러한 내염소취화성을 개량하는데 있다.

본 발명은 적어도 99.4%, 바람직하게는 적어도 99.7%의 고순도를 갖는 미세하게 분리된 산화아연을 섬유중에 분산시킴으로써 내염소취화성이 개량된 스판덱스 섬유

본 명세서에서 사용되는 "섬유"란 용어는 스테이플 섬유 및/또는 연속 필라멘트를 의미한다.

본 발명에 따르면, 미세하게 분리된 산화아연의 적정량은 매우넓은 범위로 변화할 수 있다. 내염소취화성의 개량은 $\frac{1}{2}$% 정도로 낮은 산화아연 농도에서 얻어진다. 그러나 보다 많은 개량은 산화아연 농도가 적어도 1%일때 얻어진다. 경우에 따라서는 섬유중에 높은 농도(예, 10%이상)의 산화아연을 사용할 수 있지만, 과잉량의 첨가제는 산화아연첨가제가 없는 동일한 섬유와 비교해 볼 때 섬유(제조된 상태)의 약간의 물리적 특성에 역효과를 나타내기 때문에 통상 3%이하의 농도가 사용된다. 따라서 섬유중에 산화아연 농도범위는 1 내지 5%가 바람직하다.

본 발명에 따른 산화아연 첨가제는 미세하게 분리된다. 이것은 산화아연 입자가 더욱 클 경우에 얻을 수 있는 것보다 섬유중에 산화아연의 분포를 더욱 균일하게 해준다. 일반적으로, 입자크기는 평균 5μ 이하로 작은 것이 사용된다. 5μ 이상의 평균 입자 크기는 섬유 방사에 난점을 야기할 수 있으므로 일반적으로 피한다. 상업적으로 시판되고 있는 산화 아연 입자의 평균 크기가 0.1μ이거나 또는 약간 더 작아도 만족스럽다. 평균입자크기의 범위는 0.1 내지 1μ이 바람직하다.

본 발명에서는 고순도의 산화아연(예, 적어도 99.4%의 ZnO)을 사용하는 것이 """""""""

산화아연의 순도표시는 산화아연의 유황함량에 의해 결정한다. 원소분석에 의하면 산화아연중에는 카드뮴, 칼슘, 동, 철, 납, 마그네슘, 칼륨, 나트륨, 유황 등과 같은 불순물이 함유되어 있다는 것을 나타낸다. 산화아연중에 불순물함량의 간단한 측정은 그의 유황함량이다. 본 발명에 사용되는 고순도 산화아연은 일반적으로 0.025%정도, 바람직하게는 0.005%정도의 유황함량을 갖는다.

본 발명에 따른 스판덱스 섬유를 제조하는 방법은 적어도 85% 이상의 폴리우레탄 세그멘트로 이루어

진 장쇄상 합성중합체를 유기용매로 용해한 다음, 이 용액을 오리피스를 통하여 필라멘트형태로 건식방사하고, 이 필라멘트내에 적정량의 산화아연(바람직하게는 중합체의 중량당 적어도 0.5% 내지 10%)을 분산시키는 것을 특징으로 하

상술한 바와 같이 본 발명에 의한 개량된 스판덱스 섬유는 폴리우레탄 중합체 세그멘트(예, 폴리에테르계, 폴리에스테르계, 폴리에테르에스테르계 등)로부터 제조할 수 있다. 이러한 섬유는 널리 공지된 방법, 예를들면 미합중국 특히 제2,929,804호, 제3,097,192호, 제3,428,711호, 제3,553,290호 및 제3,555,115호에 기재된 바와같은 방법에 의해 제조할 수 있다. 이들 스판덱스 중합체의 약간은 다른 중합체보다 염소취화에 더 민감하다. 이것은 예를들면 폴리에스테르계 폴리우레탄으로 만든 스판덱스 섬유에 대하여 기술된 실시예 Ⅰ의 결과와, 폴리에스테르계 폴리우레탄으로 만든 스판덱스 섬유에 대하여 기술된 실시예 Ⅱ의 결과를 비교해 보면 쉽게 알 수 있다. 이들 실시예에서는 보여준 바와 같이 예를들어 폴리에테르계 폴리우레탄으로 만든 스판덱스 섬유는 본 발명에 따른 산화아연 입자를 도입함으로써 다른 것보다 더욱 우수한 특성을 갖게 된다.

이러한 이유에서 폴리에테르계 폴리우레탄을 포함하는 본 발명의 실시태양이 바람직한 것이다.

본 발명의 스판덱스 섬유는 다른 목적을 위하여, 예를들면 소염제, 산화방지제, 염료, 열, 일광 및 증기에 대한 안정제 등과 같은 각종의 첨가제가 산화아연에 역효과를

다음의 시험방법은 상술된 여러가지 파라미터를 측정하는데 사용된다.

섬유중에 산화아연의 농도는 다음과 같이 측정한다. 섬유의 평량시료를 머플가마(muffe furnance)의 백금접시위에 놓고 800℃에서 100분간 태운다. 이렇게 해서 형성된 찌꺼기는 50%HCl 용액중에 용해하고 용해되지 않은 것은 여과시켜 제거한다. 다음에 간행물 ["원자흡수 분석법", 미합중국 콘넥티큐트 노웰크의 Perkin-Elmer Corp.(1973)]에 기재된 방법에 의하여 여과물을 아연램프가 장치된 Perkin-Elmer Model 370 원자흡수 분광광도계로 분석한 다음 기지량(known amount)의 산화아연을 함유하는 샘플로 검정한다. 이어서 산화아연 농도는 섬유전체중량의 백분율로서 검정한다. 산화아연의 순도는 간행물(E0 Snell and FM Biffen Megraw-Hill Book Company Zinc New York Paren 1944, Pages 504-506)에 기재된 상업적방법에서와 같이 옥시아노철(Ⅱ)산 칼륨 적정에 의해서 측정할 수 있다. 산화아연의 유황함량은 X-레이형광분광학에 의해 측정할 수 있다. 여기서는 진공기류하에 흑연결정이 장치된 Philips Model PW-1400 X-레이분광광도계 및 실버 타켓트(silver target)가 장치된 X-레이튜브가 적합하다. 분광광도계는 50,000볼트와 40밀리암페어에서 조작한다. 유황의 K_{α}-선의 반응은

간행물(NV Philiphs Gloeilampam-panfabrieken Eindhoven, The Netherlands paren 1980)에 기재된 "PW-1400 operation manual"의 일반적방

섬유중에 산화아연 입자의 평균크기는 간행물("Instruction Manual for ICI-Jocye Loebl Disk Centrifuge Mk-III with Photosedimentometer", Joyce Loebl Co. Ltd., Durham, England)에 기재된 방법에 따른 Joyce-Loebl-Disk-원심분리기에 의해서 측정한다. 통상적으로, 섬유중의 평균입자크기는 섬유를 제조하는데 사용되는 중합체용액에 공급된 입자크기와 거의 동등하다. 입자크기의 미소한 감소는 산화아연을 함유하는 섬유의 제조과정에서 발생한다.

스판덱스 섬유의 강인성(toughness)은 절단강도와 절단신호와의 결과로서 정의하며 또한 인스트롱기로 측정한다. 가지의 데니어, 길이 2in(5.1cm)의 사를 "A"용량의 인장 하중셀(tensile load cell)이 장치된 인스트롱 모델-TM 시험기의 클램프사이에 물린다. 샘플을 20in/min(50cm/min)의 속도로 신장한다. 사절단(절단신도)시의 신도(%)와 사절단시의 수축력(g중)을 사(절단강도)의 최초데니어로 나누어 기록한다. 모든 시험은 사가 온도 70°F(21℃), 상대습도 65%로 평형에 도달한 후에 이들 조건하에 수행한다. 세개의 시험 샘플을 각각 측정하여 평균한다.

스판덱스 섬유의 내염소취화성을 시험하기 위하여, 이 섬유로 만든 사(예 4-필라멘트 40데니어)의 긴 샘플 8in(20cm)를 "염소처리수노출시험법"(chlorinated-water exposure test)으로 시험한다. 이 시험에서는 사를 최초길이의 150%로 신장한 다음 신장상태를 유지시키면서 용량 약 150ℓ의 교반수욕중에 염산을 첨가하여 pH를 7.5로 하고, 하이포아염소산 나트륨용액을 첨가하여 활성염소 농도를 100만분의 3부로

본 명세서에서 "염소화" 수중의 염소농도는 요오드 이온을 요오드로 산화시킬 수 있는 염소농도로서 정의한다. 이 농도는 요오드화 칼륨, 티오황산나트륨 적정에 의하여 측정하고 "활성염소"의 (Cl_2)의 100만분의 1부로서 기록한다. 이 적정법은 10%요오드화칼륨수용액 20ml, 빙초산 10ml 및 0.5%전분용액 5ml 염소화수 20ml을 분석하기 위하여 첨가하고, 이 혼합물을 0.01N 티오황산 나트륨으로 전분요오드 종말점에서 적정하는 것으로 구성되어 있다.

이하는 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 이들 실시예만으로서 본 발명이 한정되는 것은 아니다. 여기서 모든 백분율(%)은 특별한 언급이 없는한 섬유의 전체중량에 대한 것이다.

[실시예 Ⅰ]

본 실시예는 산화아연 입자의 분산액이 폴리에테르계선상폴리우레탄 세그멘트로부터 제조된 스판덱스 섬유 중에 존재할 경우에 생기는 연소취화의 감소에 대하여 설명한다.

N,N-디메틸아세트아미드중의 폴리우레탄 세그멘트용액은 미합중국 특허 제3,428,711호(예, 실시예 Ⅱ의 첫번째 구절과 실시예 Ⅰ의 설명)에 기술된 일반적인 방법에 의해서 제조한다. 출발혼합물은 몰비 1.70의 P,P'-메틸렌디페닐 디이소시아네

생성된 점성 중합체 용액에 이산화티탄, 디이소프로필 아미노에틸 메타크릴레이트와 n-데실메타크릴레이트(중량비 70/30)의 공중합체, 1,1-비스(3-t-부틸-6-메틸-4-하이드록시페닐) 부탄, 및 군청색안료(영국, 노스헴베르사이드의 Reckitts, Ltd.에서 시판)를 하기표에 나타낸 산화아연과 함께 첨가한다. 이들 각각의 첨가제량은 최종섬유의 중량에 대해서 4,7 4,7 1,0 및 0.01%이다. 에스. 티. 죠 징크캄파니(ST JOE Zinc Company)에서 제조한 산화아연 ST JOE20은 산화아연의 순도가 99.4%이고, 유

황함량이 100만분의 185부이며, 또한 산화아연의 평균 입자크기는 0.4μ이다.

중합체 용액은 오리피스를 통하여 통상의 방법으로 건식방사함으로써 접합된 4-필라멘트, 40데니어 사를 형성한다. 다음에 이들 사를 예비가공처리하며, 이 도중에 ""&

다음에, 하기표에 사 "a" 내지 "g"로서 표시된 가공사는 "염소처리수노출시험법"으로 시험한다. 염소화수에 대한 노출결과는 하기표에 요약되어 있다. 이 표에서 비교용사로서 나타낸, 0과 0.26% 산화아연을 함유하는 사 "a"와 "b"는 각각 아주 짧은 시간내에 물리적 특성이 현저하게 감소된다는 것을 알 수 있다. 예를들면, 염소화수에 24시간 노출하면 이들 두개의 사는 초기 강인성이 10% 이하로 감소하고, 또 72시간 노출하면 2% 이하로 감소한다. 반면, 24시간 노출후 0.7% 산화아연을 함유하는 본 발명의 사 "c"는 2의 초기 강인성을 30% 이상으로 유지하며 또한 1.3% 산화아연을 함유하는 본 발명의 사 "d"는 그의 강인성을 80% 이상으로 유지한다. 산화아연을 각각 1.5, 2.1 및 2.7% 함유하는 사 "e", "f" 및 "g"도 또한 염소취화에 대한 내성이 강하다는 것을 알 수 있다. 따라서 하기표의 데이타는 산화아연 함량이 1 내지 3%의 바람직한 범위인 본 발명의 사를 염소화수에 24시간 노출한 후에는 2의 초기 강인성을 8 내지 10배 정도 유지하며, 상기 염소화수에 72시간 노출한 후에는 그의 초기 강인성을 약 40배 정도로 유지하므로, 이러한 폴리에테르계 스판덱스 섬유에는 산화아연이 존재하지 않거나 또는 불충분한 양의 산화아연이 존재하고 있다는 것을 보여준다.

[실시예 II]

본 실시예는 산화아연 입자의 분산액이 폴리에스테르계 선상 폴리우레탄 세그멘

17.3부의 에틸렌글리콜과 14.9부의 부탄디올을 67.8부의 아디프산과 반응시켜 분자량 약 3400의 하이드록시-말단정지된 폴리에스테르를 생성시킨다. 이어서 100부의 하이드록시-말단 정지된 폴리에스테르와 13.0부의 P,P'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트를 80℃에서 반응시켜 이소시아네이트-말단정지된 폴리에스테르를 생성시킨다. 이 이소시아네이트-말단정지된 폴리에스테르는 163.2부의 N,N-디메틸 아세트아미드로 용해한 다음 54.6부의 N,N-디메틸아세트 아미드에 용해된 0.9부의 디에틸아민과 1.30부의 에틸렌 디아민과 반응시킨다. 생성된 중합체 용액은 (a)t-부틸에탄올 아민과 메틸렌비스-(4-사이클로헥실이소시아네이트)의 반응에 의해서 미합중국 특허 제3,555,115호에 기술된 바와같이 제조된 폴리우레탄과, (b)미합중국 특허 제3,553,290호에 기술된 바와 같이 제조된 P-크레졸과 디비닐벤젠으로부터 중합체를 혼합하며, 이 첨가제의 양은 방사에 의해 제조된 최종섬유의 중량당 각각 1.0 및 0.5이다. 이렇게 하여 제조된 중합체 용액은 오리피스를 통하여 통상의 방법으로 건식방사하면 접착된 4-필라멘트, 40-데니어사(사 "h")를 형성한다. 말린크로트(Mallin krodt)에 의해 제조되고 또한 순도가 99.7%인 산화아연과 100만분의 24부의 유황함량을 갖는 평균크기 약 1μ의 산화아연 입자를 방사하기 전에 중합체용액으로 혼합하는 것을 제외하고는 두번째 사(예 "i")를 사 "h"와 같은 방법으로 제조한다. 사 "i"의 산화아연 함량은 1.1%이다.

다음에서 사 "h"와 "i"는 실시예 I에서와 같이 가공한다. 이어서 사를 "염소처리""""""

[표]

염소화수 노출에 따른 사특성의 영향

시 료	% ZnO	노출시간	신 도 %	강도 gpd*	강 인 성% gpd %**	초 기 강인성(%)
a	0	0	560	1.10	610	100
		24	340	0.15	50	8
		72	150	0.05	8	1
b	0.26	0	520	0.85	440	100
		24	270	0.15	40	9
		72	170	0.07	10	2
c	0.70	0	550	1.04	580	100
		24	440	0.42	190	34
		72	290	0.14	40	7
d	1.3	0	440	0.92	410	100
		24	430	0.79	340	83
		72	470	0.73	340	83
e	1.5	0	510	0.86	440	100
		24	460	0.85	400	91
		72	460	0.74	340	77
f	2.1	0	460	1.01	460	100
		24	430	0.82	350	76
		72	450	0.77	340	74
g	2.7	0	570	0.98	560	100
		24	470	1.02	480	86
		72	450	0.80	360	64
h	0	0	760	0.55	420	100
		24	700	0.31	220	52
		72	610	0.15	90	21
i	1.1	0	810	0.49	400	100
		24	750	0.45	340	85
		72	750	0.41	310	77

* 강도는 데니어당 그람(g/d)이다.

** 강인성은 강도(gpd)를 신도(%)로 곱한 것이다(gpd. %)

본 발명의 여러가지 다른 실시태양은 본 발명의 정신 및 범주에 입각하고 있으므

(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 85%의 폴리우레탄 세그멘트로 이루어진 장쇄상 합성 중합체로 만든 스판덱스 섬유에 있어서, 상기 섬유는 적어도 99.4%의 순도와 산화아연의 중량당 약 0.025%의 유황함량을 갖는 미세하게 분리된 산화아연입자를 함유하며, 상기 산화아연 입자는 섬유의 중량당 1/2 내지 10% 범위의 농도로 존재하는 것을 특징으로 한 내염소취화성 스판덱스 섬유.