

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 30일 (30.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/104955 A1

- (51) 국제특허분류:
D01F 1/10 (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)
D01D 1/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/012404
- (22) 국제출원일: 2015년 11월 18일 (18.11.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0185663 2014년 12월 22일 (22.12.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 04144 서울시 마포구 마포대로 119, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 홍수림 (HONG, Su Rim); 16385 경기도 수원시 권선구 금곡로 46, 516-804, Gyeonggi-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: METHOD FOR INCREASING PH OF SPANDEX FABRIC BY USING INORGANIC ADDITIVE

(54) 발명의 명칭 : 무기 첨가제를 이용한 스판덱스 원단의 PH의 향상방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for increasing the pH of a spandex fabric by using an inorganic additive, wherein approximately 0.5-10.0 wt% of the inorganic additive such as calcium oxide (CaO) is added to a spandex polymer on the basis of the amount of the solid part of the corresponding polymer.

(57) 요약서: 본 발명은 무기 첨가제를 이용한 스판덱스 원단의 pH 향상 방법으로서, 스판덱스 중합물에 무기 첨가제, 예를 들면 산화칼슘(CaO)을 해당 중합물의 고형분을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 10.0 중량%를 첨가하여서 되는 것을 특징으로 한다.



WO 2016/104955 A1

명세서

발명의 명칭: 무기 첨가제를 이용한 스판덱스 원단의 pH의 향상방법

기술분야

- [1] 본 발명은 무기 첨가제를 이용한 스판덱스 원단의 pH 향상방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 무기 첨가제인 산화칼슘(CaO)을 첨가하여 스판덱스 원단의 pH의 수준을 증가시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 스판덱스 섬유는 일반적으로 폴리우레탄 수지 조성물인 방사용액을 노즐을 통해 압출하고, 용매는 증발 및 건조하기 위해 가열기체를 도입하는 건식방사; 방사 수율을 통과시켜 용매를 용출시키면서 동시에 폴리머를 응고시키는 습식방사, 아민 쇄연장제를 함유하는 반응액 중에 이소시아네이트를 지닌 전구체(prepolymer) 용액을 노즐을 통해 압출시켜 쇄연장 반응시키는 화학방사, 또는 폴리우레탄 수지 조성물을 가열용융상태에서 노즐을 통해 압출하고 냉각시키는 용융방사를 통해 제조된다.
- [3] 이와 같은 스판덱스 섬유 원단의 pH는 가공 원단에서 요구되는 사양으로 유해 수준을 확인하는 척도이다. 대부분 약산성에서 중성까지의 값이 요구된다.
- [4] 종래에 스판덱스 원단을 상온의 물로 처리하는 경우(ISO 규격)에는 별 문제가 없지만, 원단을 끓는 물에 처리(미국 규격인 AATCC)할 경우에는 pH가 1 정도 수준으로 낮아지는 문제점이 발생하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 따라서, 본 발명은 스판덱스 원단을 끓는 물에서 처리하여도 상기와 같은 문제가 발생하지 않도록 스판덱스 원단의 pH를 향상시키기 위한 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 무기 첨가제를 이용한 스판덱스 원단의 pH 향상 방법은
- [7] 스판덱스 중합물에 무기 첨가제, 예를 들면 산화칼슘(CaO)을 해당 중합물의 고형분을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 10.0중량%를 첨가하여서 되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [8] 본 발명에 따른 무기 첨가제, 예를 들면 산화칼슘을 스판덱스 중합물에 첨가하여 스판덱스 섬유를 제조함으로써 원사의 pH를 약 5.4 내지 약 5.6 범위까지 향상시킬 수 있다. 그리고 편포(스판덱스 20% 함유)의 경우는 약 4.6 내지 약 4.8까지 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [9] 이와 같은 본 발명을 다음에서 상세하게 설명하기로 하며, 다음의 실시예는 단지 예시하기 위한 것으로 이를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [10] 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 방사 또는 습식 방사하여 섬유를 형성한다.
- [11] 본 발명의 스판텍스 섬유 제조에 사용되는 폴리우레탄우레아 중합체는 당 분야에 공지된 바와 같이 유기다이소시아네이트 및 고분자 디올을 반응시켜 폴리우레탄우레아 프리폴리머를 제조한 후, 이를 유기용매에 용해시킨 후 디아민과 모노아민을 반응시키는 것에 의해 제조한다.
- [12] 본 발명에서 사용되는 상기 유기 다이소시아네이트로는 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 톨루엔다이소시아네이트, 부틸렌다이소시아네이트, 수소화된 P,P-메틸렌다이소시아네이트 등이 있으며, 상기 고분자 디올로는 폴리에트라메틸렌에테르글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리카보네이트디올 등이 사용될 수 있다. 상기 디아민류는 사슬연장제로서 사용되며, 이의 예로는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 하이드라진, 1,2-디아미노프로판 등이 있으며, 본 발명에서는 특히 에틸렌디아민과 1,2-디아미노프로판을 약 80몰%와 약 20몰%의 비율로 혼합된 것을 사용할 수 있다. 또한 모노아민은 사슬종결제로서 사용되며, 이의 예로는 디에틸아민, 모노에탄올아민, 디메틸아민 등이 있다.
- [13] 본 발명에서는 자외선, 대기 스모그, 스판텍스 가공 공정 중 열처리 등에서 스판텍스의 변색, 물성 저하를 방지하기 위하여 산화방지제, 무기 내염소제 및 내광제 등을 첨가하여 폴리우레탄우레아 방사원액을 제조할 수 있다.
- [14] 그 후에, 생성된 폴리우레탄우레아 용액을 습식 또는 건식 방사하여 스판텍스를 형성할 수 있다.
- [15] 본 발명의 한 구현예에 의하면, 스판텍스의 중합물에 산화칼슘(CaO)을 첨가할 경우에 원단의 pH 수준이 증가하는 효과를 알게 된 것으로, 무기 첨가제를, 예를 들면 산화칼슘(CaO)을 스판텍스 중합물에 해당 중합물의 고형분을 기준으로 약 0.5중량% 내지 약 10.0중량%를 첨가하는 것에 의해 달성을 한다.
- [16] 본 발명에서 상기 무기 첨가제를 0.5중량% 미만으로 적용할 경우에는 pH의 향상을 기대할 수 없고, 반대로 10중량%를 초과하여 적용할 경우에는 강도 및 신도, 모듈러스 등의 물성이 저하되는 문제를 발생하게 되므로 상기 범위로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [17] 이와 같은 본 발명을 실시예와 비교예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [18] 실시예 1
- [19] 스판텍스 중합물에 산화칼슘을 3.0중량%를 첨가하여 스판텍스 원사를

제조하였다. 제조된 스파덱스 원사의 pH를 측정한 결과 초기에는 10.4이었고, 정련 후에는 9.4, 가공 후에는 5.4를 나타내었다.

- [20] 실시예들 및 비교예들에서 pH의 측정은 KSK ISO 3071 방법으로 측정하였다. 즉, 시료 2g에 상온 증류수 100ml를 넣고 셰이킹 플레이트(Shaking Plate)에서 2시간 동안 처리한 후에 시료를 제거하고 pH를 측정하였다.

[21] 실시예 2

- [22] 스파덱스 중합물에 산화칼슘을 5.0중량%를 첨가하여 스파덱스 원사를 제조하였다. 제조된 스파덱스 원사의 pH를 측정한 결과 초기에는 10.4이었고, 정련 후에는 9.4, 가공 후에는 5.6를 나타내었다.

[23] 비교예 1

- [24] 시판 중인 스파덱스 원사(본 출원인의 고내염소성(H350S) 원사)의 pH를 측정한 결과 초기에는 7.3 이었고, 정련 후에는 5.2, 가공 후에는 4.1을 나타내었다.

[25] 실시예 3

- [26] 실시예 1에서 제조한 스파덱스 원사를 20% 함유하는 편포를 제작하였다. 제조된 편포의 pH를 측정한 결과 초기에는 6.6이었고, 정련 후에는 4.6, 가공 후에는 4.6을 나타내었다.

[27] 실시예 4

- [28] 실시예 2에서 제조한 스파덱스 원사를 20% 함유하는 편포를 제작하였다. 제조된 편포의 pH를 측정한 결과 초기에는 6.4이었고, 정련 후에는 4.8, 가공 후에는 4.8을 나타내었다.

[29] 비교예 2

- [30] 비교예 1에서 제조한 스파덱스 원사를 20% 함유하는 편포를 제작하였다. 제조된 편포의 pH를 측정한 결과 초기에는 5.8이었고, 정련 후에는 4.2, 가공 후에는 4.2을 나타내었다.

청구범위

- [청구항 1] 유기다이소시아네이트와 고분자 디올을 반응시켜서 폴리폴리머를
수득하고, 이것을 디아민과 반응시켜서 폴리우레탄 용액을 수득한 후
건식 또는 습식방사하여 스판텍스사를 제조하는 방법에서,
폴리우레탄 용액의 중합물에 무기 첨가제로서 산화칼슘(CaO)을 해당
중합물의 고형분을 기준으로 0.5중량% 내지 10.0중량%를 첨가한 후 건식
또는 습식 방사하여서 되는 것을 특징으로 하는 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/012404**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****D01F 1/10(2006.01)i, D01D 1/02(2006.01)i, D01D 5/00(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 1/10; C08K 3/00; D01F 6/70; A61L 15/42; C08L 75/04; D01F 6/94; C08K 3/22; D01D 1/02; D01D 5/00

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: inorganic additive, spandex, fabric, pH, dry type, spinning, polymer, calcium oxide, polyurethane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-113303 A (TOYOBO CO., LTD.) 18 April 2003 See claim 1; and paragraphs [0063], [0070], [0080].	1
A	KR 10-0362894 B1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 24 January 2003 See abstract; and page 6, lines 33-35, page 8, lines 33-35.	1
A	JP 2003-113533 A (TOYOBO CO., LTD.) 18 April 2003 See abstract; claim 1; paragraphs [0012]-[0014].	1
A	KR 10-0239204 B1 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 15 January 2000 See abstract; and claims 1-6.	1
A	KR 10-1997-0043407 A (TONG YANG NYLON CO., LTD.) 26 July 1997 See abstract; and claim 1.	1



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

11 FEBRUARY 2016 (11.02.2016)

Date of mailing of the international search report

12 FEBRUARY 2016 (12.02.2016)

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/KR2015/012404

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2003-113303 A	18/04/2003	NONE	
KR 10-0362894 B1	24/01/2003	CA 2177033 C	27/06/2000
		CN 1103607 C	26/03/2003
		CN 1138299 A	18/12/1996
		EP 0738159 A1	10/11/2004
		JP 09-507091 A	15/07/1997
		SG 54295 A1	16/11/1998
		US 5545681 A	13/08/1996
		WO 95-17216 A1	29/06/1995
JP 2003-113533 A	18/04/2003	NONE	
KR 10-0239204 B1	15/01/2000	DE 69626850 T2	11/12/2003
		EP 0872581 A1	21/10/1998
		EP 0872581 B1	19/03/2003
		JP 03717186 B2	16/11/2005
		KR 10-1999-0028350 A	15/04/1999
		US 5879799 A	09/03/1999
		WO 97-00982 A1	09/01/1997
KR 10-1997-0043407 A	26/07/1997	KR 10-0225605 B1	15/10/1999

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**D01F 1/10(2006.01)i, D01D 1/02(2006.01)i, D01D 5/00(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D01F 1/10; C08K 3/00; D01F 6/70; A61L 15/42; C08L 75/04; D01F 6/94; C08K 3/22; D01D 1/02; D01D 5/00

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: 무기 첨가제, 스판텍스, 원단, pH, 건식, 방사, 중합물, 산화칼슘, 폴리우레탄

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2003-113303 A (TOYOBO CO., LTD.) 2003.04.18 청구항 1; 및 단락 [0063], [0070], [0080] 참조.	1
A	KR 10-0362894 B1 (더 프록터 앤드 갬블 캄파니) 2003.01.24 요약; 및 페이지 6, 라인 33-35, 페이지 8, 라인 33-35 참조.	1
A	JP 2003-113533 A (TOYOBO CO., LTD.) 2003.04.18 요약; 청구항 1; 단락 [0012]-[0014] 참조.	1
A	KR 10-0239204 B1 (아사히 가세이 고교 가부시키키가이샤) 2000.01.15 요약; 및 청구항 1-6 참조.	1
A	KR 10-1997-0043407 A (동양나이론주식회사) 1997.07.26 요약; 및 청구항 1 참조.	1

☐ 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 02월 11일 (11.02.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 02월 12일 (12.02.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

장봉호

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2003-113303 A	2003/04/18	없음	
KR 10-0362894 B1	2003/01/24	CA 2177033 C CN 1103607 C CN 1138299 A EP 0738159 A1 JP 09-507091 A SG 54295 A1 US 5545681 A WO 95-17216 A1	2000/06/27 2003/03/26 1996/12/18 2004/11/10 1997/07/15 1998/11/16 1996/08/13 1995/06/29
JP 2003-113533 A	2003/04/18	없음	
KR 10-0239204 B1	2000/01/15	DE 69626850 T2 EP 0872581 A1 EP 0872581 B1 JP 03717186 B2 KR 10-1999-0028350 A US 5879799 A WO 97-00982 A1	2003/12/11 1998/10/21 2003/03/19 2005/11/16 1999/04/15 1999/03/09 1997/01/09
KR 10-1997-0043407 A	1997/07/26	KR 10-0225605 B1	1999/10/15