

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 6월 18일 (18.06.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/088062 A1

- (51) 국제특허분류:
D01F 6/70 (2006.01) *D01D 5/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011410
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 10일 (10.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인: 주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 121-020 서울시 마포구 공덕동 450 번지,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 홍지혜 (HONG, Ji Hye); 331-790 충청남도 천안시 백석동 현대아파트 106-1204, Chungcheongnam-do (KR). 정현기 (CHUNG, Hyun Gee); 420-838 경기도 부천시 원미구 원미 1동 166-50 번지, Gyeonggi-do (KR). 강연수 (KANG, Yeon Soo); 435-715 경기도 군포시 산본 2동 삼성래미안하이어스 124동 2402호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 조철현 (CHO, Chul-Hyun); 135-748 서울시 강남구 테헤란로 123, 1301호 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, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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 HAVING EXCELLENT CHLORINE RESISTANCE AND DISCOLORATION RESISTANCE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 내염소성 및 내변색성이 우수한 스팅덱스 섬유 및 그의 제조방법

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to solve problems of easy discoloration of a chlorine-resistant spandex fiber employing an inorganic chlorine resistant agent when left in the air, a short-term or temporary chlorine resistant effect, and the loss of a unique trait of a spandex fiber, and to provide a spandex fiber having excellent chlorine resistance and discoloration resistance and a method for preparing the same, wherein the spandex fiber is prepared by adding and mixing, as organic additives for improving chlorine resistance added in the preparation of a normal chlorine-resistant spandex fiber, at least one compound among symmetric di-hindered hydroxyphenyl-based compounds and mono-hindered hydroxyphenyl-based compounds, an additive containing a semicarbazide-based compound having heat resistance and a radical scavenger function, and an urethane-based additive containing a tertiary butyl group serving as a secondary antioxidant, into a slurry of a polyurethane solution, thereby preparing a spinning solution, followed by defoamation, dry spinning, and winding.

(57) 요약서: 본 발명은 종래에 무기 내염소제를 적용한 내염소성 스팅덱스 섬유를 공기 중에 방치할 경우 쉽게 변색되는 성능을 해결하고, 내염소성의 효과가 단기적 또는 일시적으로 나타내는 현상과 스팅덱스 섬유만의 고유 특성이 상실되는 문제를 해결하기 위한 것으로, 통상의 내염소성 스팅덱스 섬유의 제조에 추가해서 내염소성을 향상시키기 위한 유기 첨가제로서, 대칭성 디 힌더드 히드록시페닐계 화합물 및 모노-힌더드 하이드록시페닐계 화합물 중에서 적어도 하나의 화합물, 내열성 및 라디칼 스캐빈저 기능이 있는 세미디카바자이드계 화합물을 포함하는 첨가제 및 2차 산화방지제의 역할을 수행하는 터셔리 부틸기를 포함하는 우레탄계 첨가제를 폴리우레탄 용액의 슬러리 내에 첨가 및 혼합하여 방사원액을 제조하고, 탈포한 후, 건식 방사 및 권취에 의해 제조하는 것을 특징으로 하는 내염소성 및 내변색성이 우수한 스팅덱스 섬유 및 그의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

WO 2015/088062 A1

명세서

발명의 명칭: 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판덱스 섬유 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판덱스 섬유 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 내염소성을 부여하기 위한 무기 내염소제의 첨가 이외에 추가로 유기 첨가제를 투입하는 것에 의해 내염소성은 물론 주변의 다양한 환경 요인에 의한 황변 현상과 물리적 성질의 손상을 방지할 수 있는 내변색성도 동시에 개선시킨 스판덱스 섬유 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 스판덱스(spandex) 섬유는 폴리우레탄 섬유의 탄성사로 만든 합성 섬유를 말하며, 기존의 나일론과 폴리에스터 등의 합성섬유에 비해 고부가가치 섬유에 속한다. 스판덱스 섬유는 그의 특성상 잘 늘어나고 가벼우며 질겨서 보통 여성용 속옷이나 수영복 따위의 운동복이나 스타킹, 유아용 종이 기저귀 등을 만드는데 많이 사용되고 있다. 따라서, 국제적인 섬유 제조 회사 뿐만 아니라 국내의 여러 합성 섬유 제조 회사에서도 스판덱스 섬유에 대한 관심이 고조되고 있는 상황이다. 그러나, 국내 합성섬유의 스판덱스 섬유의 제조 기술 수준은 다른 합성 섬유에 비해 방사 및 후처리 기술이 외국에 비해 미약한 형편이므로 지속적인 연구를 통하여 기초 기술을 확보하고 있고, 고품질의 탄성사 생산 기술이 요구되는 분야이기도 하다.
- [3] 그렇지만, 스판덱스 섬유의 큰 단점은 낮은 내열성과 내염소성으로서 이에 관한 기술적인 문제는 앞으로 탄성섬유 시장의 발전에 큰 장애물로 작용할 것으로 예측되고 있으며, 이들 문제의 해결은 곧 탄성사 및 탄성체의 시장 확대에 획기적으로 기여하게 될 것으로 생각하고 있다.
- [4] 이와 같은 시장의 요구 특성에 맞추기 위하여 내염소성 스판덱스 섬유를 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되어 왔는 바, 일반적으로 스판덱스가 활성염소(예를 들면 염소 소독을 하는 수영장과 세탁 및 가공 공정시 사용하는 염소계 표백제)와 장시간 접촉되는 경우 섬유사슬의 분해가 일어나면서 스판덱스의 특·장점인 탄성이 저하되게 된다. 따라서, 내염소성 스판덱스는 염소성분에 의한 섬유 손상을 견디고, 스판덱스 고유의 신축성을 유지하기 위하여 고안된 제품으로서 특히 수영복의 수명유지와 신축성 유지에 필수불가결한 성상을 갖는다고 할 수 있다.
- [5] 종래, 대부분의 내염소성 스판덱스 섬유는 무기 내염소제, 예를 들면 하이드로탈사이트, 하이드로 마그네사이트 및 하이드로 마그네사이트와 훈타이트 혼합광물을 기본적으로 적용하여 내염소성을 지속시키고자 하는데 중점을 두어 왔으나, 스판덱스 섬유는 예를 들면 자외선, 열 및 대기 스모그와

같은 주변의 다양한 환경 요인에 노출되어 황변 현상 및 물리적 성질에 손상을 입거나, 공기 중에 방치, NO_x 가스, UV 선, 배출 가스 등에 의해 쉽게 변색되는 경향이 있다.

- [6] 이와 같이 스판텍스 섬유에 내염소제를 적용하는 경우 내염소성의 향상 효과가 있지만 그 지속성에 한계가 있어 단기적이거나 일시적으로만 발휘되는 경향이 있고, 특히 내염소제를 적용하는 경우에는 스판텍스 섬유만의 고유 특성을 확보하는 것이 힘들다는 단점이 있다. 그렇지만, 내염소성의 지속성을 유지하기 위하여 추가로 유기 첨가제를 첨가할 경우가 있지만, 내염소성의 지속성 향상에는 다소 효과적일 수 있으나, 변색성을 개선하는데는 역시 한계가 있었으며, 또한 스판텍스가 적용된 원단의 가공 조건에 따라 유기 첨가제가 탈락됨으로써 그 효과를 발휘하지 못하는 문제점도 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 이에 본 발명은 종래에 무기 내염소제를 적용한 내염소성 스판텍스 섬유를 다양한 환경 요인에 노출시키거나 공기 중에 방치할 경우 쉽게 변색되는 성능을 해결하고, 내염소성의 효과가 단기적 또는 일시적으로 나타내는 현상과 스판텍스 섬유만의 고유한 특성이 상실되는 문제를 해결하기 위한 것으로, 내염소성의 발휘는 물론 그 효과의 지속성과 추가로 변색성도 동시에 개선하고, 그 자체가 갖고 있는 고유의 특성도 그대로 유지할 수 있도록 된 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판텍스 섬유와 그의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명에 따른 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판텍스 섬유는,
 [9] 통상의 내염소성 스판텍스 섬유의 제조에 추가해서 내염소성을 향상시키기 위한 첨가제로서 대칭성 디-힌더드(symmetrically di-hindered) 히드록시페닐기 및 모노-힌더드(mono-hindered) 히드록시페닐기로 이루어진 군으로부터 적어도 하나를 선택하여서 된 화합물에 유기 첨가제로서, 내열성 및 라디칼 스캐빈저 기능이 있는 세미디카바자이드계 물질과 2차 산화방지제의 역할을 수행하는 터셔리 부틸기를 포함하는 첨가제를 폴리아우레탄 용액의 슬러리 내에 첨가 및 혼합하여 방사원액을 제조하고, 탈포한 후, 건식 방사 및 권취에 의해 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [10] 또한, 본 발명은 상기의 방법에 의해서 제조된 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판텍스 섬유인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [11] 기존의 스판텍스는 내염소성의 부여에 중점을 두었으나, 본 발명은 추가적으로 NO_x 가스 및 일광에 우수한 특성을 나타내는 내열성, 라디칼 스캐빈저 기능이 있는 세미디카바자이드계 물질 및 2차 산화방지제인 터셔리 부틸기를 포함하는

화합물을 추가로 혼합 투입함으로써 종래의 제품에 비해 변색성이 뚜렷이 개선되었으며, 그 결과 원단의 가공, 예를 들면 전처리 및 후가공, 장기 보관, 염소 처리시에 변색에 의해 적용이 불가능했던 용도 등에 적용할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

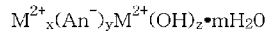
- [12] 본 발명의 실시를 위한 최적의 형태는 실시예 1 내지 6 이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [13] 본 발명에 따른 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판덱스 섬유의 제조에 의하면, 제 1단계는 폴리우레탄 프리폴리머 용액을 제조하는 단계로서, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트와 분자량이 1800 내지 3000인 폴리테트라메틸렌에테르글리콜을 반응시켜 양 말단에 이소시아네이트를 지닌 폴리우레탄 프리폴리머를 먼저 제조하고, 여기에 디메틸아세트아마이드를 첨가하고 용해시켜 폴리우레탄 프리폴리머 용액을 제조하는 것으로 이루어진다.
- [14] 제2단계는 상기 폴리우레탄 프리폴리머 용액으로부터 폴리우레탄 용액을 제조하는 단계로서, 에틸렌디아민과 디에틸아민을 디메틸아세트아마이드에 용해한 용액을 상기 프리폴리머 용액에 첨가하여서 폴리우레탄 용액을 제조하는 것으로 이루어진다.
- [15] 제 3단계로는 상기 폴리우레탄 용액의 중합물에 첨가제를 첨가하여 방사원액을 제조하는 단계로, 첨가제로는 내광제, 무기 내염소제 그리고 추가로 유기 내염소제 등을 적용하여 방사원액을 제조하는 단계이다.
- [16] 본 발명에서, 상기 내광제로는 이산화티탄을 포함하며, 그 사용 범위는 상기 폴리우레탄 용액 중합물의 고형분에 대해 0.1 내지 1.0중량%의 범위, 특히 바람직하기로는 0.3 내지 0.6중량%로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [17] 본 발명에서, 상기 무기 내염소제로는 다음 화학식(1)로 표시되는 하이드로탈사이트, 다음 화학식(2)로 표시되는 하이드로 마그네사이트 화합물 또는 하이드로 마그네사이트와 다음 화학식 3으로 나타내는 헨타이트의 혼합 광물을 0.1 내지 5.0중량%를 포함하며, 이중에서도 하이드로탈사이트 화합물이 가장 적당하다.
- [18] 화학식 1
- $$M^{2+}_xAl_m(OH)_y(An^-)_z$$
- [19] 상기 식에서 M^{2+} 는 Mg^{2+} 또는 Zn^{2+} 이고, An^- 는 n의 원자가를 갖는 음이온이고, x, y는 적어도 2 이상의 정수값, Z,m은 정수값이다. 상기 An^- 는 OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, 옥살레이트 이온 및 살리실레이트 이온이다.
- [20] 본 발명에 의하면, 상기 하이드로탈사이트 화합물 입자는 예를 들면, $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot H_2O$, $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot H_2O$, $Mg_8Al_2(OH)_{20}$

$\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{20}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{20}\text{CO}_3$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_{0.6}\text{O}_{0.4}$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_{0.7}\text{O}_{0.3}$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.2}(\text{CO}_3)_{0.8}\text{O}_{0.6}$, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{0.6}\text{O}_{0.4}$ 등이 있으며, 이 중에서 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이 가장 바람직하다.

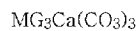
[21] 화학식 2



[22] 상기 식에서 M^{2+} 는 Mg^{2+} 또는 Zn^{2+} 이고, An^- 는 n의 원자가를 갖는 음이온이고, x, y는 적어도 2 이상의 정수값, Z와 m은 정수값이다. 상기 An^- 는 OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 옥살레이트 이온 및 살리실레이트 이온이다.

[23] 본 발명에서, 상기 하이드로마그네사이트의 화학식으로 표시되는 화합물의 예로는 $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, 및 $\text{Mg}_3(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 등이 있다.

[24] 화학식 3



[25] 본 발명에서 사용할 수 있는 무기 내염소제는 상기 하이드로탈사이트 화합물에 대해 스테아린산 1 내지 3중량%, 멜라민계 화합물 0.5 내지 2중량%가 코팅된 하이드로탈사이트를 상기 폴리우레탄 용액의 중합물에 대해 1 내지 10중량%를 첨가 혼합하는 것이 바람직하며, 상기 멜라민계 화합물로는 멜라민 폴리포스페이트를 선택하여 사용하는 것이 가장 좋다.

[26] 상기 스테아린산과 멜라민계 화합물을 각각 1중량% 또는 0.5중량% 미만으로 채용할 경우에는 코팅 효과가 없게 되고, 반대로 각각 3중량% 또는 10중량%를 초과하여 적용할 경우에는 코팅과 효과면에서 별 다른 차이가 없어 경제성면에서 바람직하지 않다.

[27] 또한, 본 발명에 따른 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판덱스 섬유의 제조에는 추가로 슬러리 내에 내염소성을 향상시키기 위한 유기 첨가제로서, 대칭성 디-히nder드 히드록시페닐계 화합물, 예를 들면 테트라키스[메틸렌-2-(3,5-디-터셔리-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 모노-히nder드 하이드록시 페닐계 화합물, 예를 들면 1,1,3-트리스(2'-메틸-4'-히드록시-5'-t-부틸페닐)부탄을 사용할 수 있으며, 대칭성 디히nder드 히드록시 페닐계 화합물의 고형분에 대해 0.1중량% 내지 2.0중량%가 바람직하다. 모노-히nder드 히드록시 페닐계 화합물은 중합물의 고형분에 대해 0.1중량% 내지 3.0중량%, 바람직하게는 0.5중량% 내지 1.5중량%가 바람직하다.

[28] 또한, 본 발명에 따른 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판덱스 섬유의 제조에는 추가로 내열성, 라디칼 스캐빈저 기능이 있는 세미디카바자이드계 화합물로서 예를 들면, 히nder드 아민 화합물인 1,1,1',1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-p-페닐렌) 세미디카바자이드 또는 1,6-헥사메틸렌 비스(N,N-디메틸 세미디카바자이드)를 0.5중량% 내지 3.0중량%,

- 바람직하게는 1.0중량% 내지 2.0중량%를 첨가 및 혼합하는 것이 좋다.
- [29] 또한, 본 발명에 따른 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판텍스 섬유의 제조에서 추가로 2차 산화방지제 역할을 하는 터셔리 부틸기를 포함하는 우레탄계 첨가제, 예를 들면 t-부틸디에탄올아민과 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실이소시아네이트)을 공중합하여 만든 화합물을 약 0.1중량% 내지 1.0중량%의 범위로 혼합 및 투입할 수 있다.
- [30] 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 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판텍스 섬유를 제조할 수 있다.
- [31] 이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하면 다음과 같으며, 다음의 실시예는 단지 예시하기 위한 것으로 다음의 실시예에 본 발명이 특히 한정되는 것은 아니다.
- [32] 실시예 1
- [33] 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트 518g과 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 (분자량 1800) 2328g을 질소기류 중에서 90°C, 95분간 교반하면서 반응시켜 양 말단에 이소시아네이트를 지닌 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하였다. 프리폴리머를 실온까지 냉각시킨 후, 디메틸아세트아마이드 4269g을 가하여 용해시켜 폴리우레탄 프리폴리머 용액을 얻었다.
- [34] 이어서, 에틸렌디아민 43g과 디에틸아민 9.1g을 디메틸아세트아마이드 1889g에 용해하고, 9°C 이하에서 상기 프리폴리머 용액에 첨가하여 폴리우레탄 용액을 얻었다.
- [35] 이 중합물의 고형분 대비 첨가제로서 내광제로서 이산화티탄 0.1중량%, 내염소제로서 하이드로탈사이트 대비 스테아린산 2중량%, 멜라민 폴리포스페이트 1중량%가 코팅된 하이드로탈사이트[Mg₄A₁₂(OH)₁₂CO₃·3H₂O]를 4중량%를 첨가 혼합하고, 추가적으로 슬러리 내에 대칭성 디 힌더드(di-hindered) 히드록시페닐계 화합물로 테트라키스[메틸렌-2-(3,5-디-터셔리-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄을 0.5중량%, 모노 힌더드 히드록시 페닐계 화합물로서 1,1,3-트리스(2'-4'-히드록시-5'-t-부틸페닐)부탄 1.0중량%, 세미디카바자이드계 화합물로 1,1,1',1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-p-페닐렌) 세미디카바자이드를 1.5중량% 및 t-부틸디에탄올아민과 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실이소시아네이트) 0.5중량%를 첨가 혼합하여 방사원액을 얻었다.
- [36] 방사 원액을 탈포 후, 건식 방사 공정에서 방사온도 260°C로 하고 권취속도를 900m/분으로 권취하여 3필라멘트 40데니어 스판텍스사를 제조하였다.
- [37] 상기에서 제조한 스판텍스사에 대한 내염소성을 평가한 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

- [38] 상기에서 수득한 스판텍스사의 내염소성을 평가하기 위하여 아래의 방법에 의해서 염소수내 강력유지율을 평가하였다.
- [39] 스판텍스 원사를 50% 신장하에 pH 4.5, 99 내지 100°C의 물에서 1시간 동안 처리하고 상온에서 건조 및 냉각하여 활성 염소량 3.5ppm, pH 7.6의 80l 염소수에 상온에서 120시간 동안 침지한 후, 아래의 식에 의해 강력 유지율을 산출하였다. 강력 평가를 위해서 MEL을 이용하였으며, 시료 길이는 10cm이고, 32kgf의 셀을 이용하여 1000mm/min의 인장 속도(Cross head speed)로 측정하였다.
- [40] $\text{강력 유지율}(\%) = S/S_0 \times 100$
- [41] *(S₀: 처리 전 강력, S: 처리 후 강력)
- [42] 한편, 스판텍스사의 내변색성을 평가하기 위하여 아래의 방법에 의해서 세 가지 변색 요인에 의한 변색성(색차 측정) 차이를 측정하였다.
- [43] 각 실험예의 스판텍스 원사를 원단 형태로 제직 후 가로 3cm, 세로 10cm로 샘플을 준비하였다. 각 샘플은 정련제 1g/l, NaOH 1g/l의 욕조 중에서 80°C, 20분간 처리하여 12시간 자연 건조시켰다.
- [44] (1) 열처리 조건 : 200°C 오븐에서 10분간 열처리 실시
- [45] (2) UV 램프 처리 조건 : UV-B 램프에서 24시간 방치하였다.
- [46] (3) NO_x 가스 처리 조건 : 질산나트륨과 인산을 이용하여 NO_x 가스를 발생 후 동일 조건에서 24시간 방치하였다.
- [47] 변색 정도는 BYK Gardner 사의 Color-view™을 이용하여 측정하였으며, 미처리시의 Yellow 값을 b₁, 처리 후의 Yellow 값을 b₂로 하여 $\Delta b = b_2 - b_1$ 으로 계산 후 그 변색성 차이(색차)를 나타내었다. Δb 값이 낮을수록 황변현상이 적음을 나타낸다.
- [48] 실시예 2
- [49] 상기 실시예 1에서 디세미카바이드계 화합물로서 1,1,1',1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-p-페닐렌) 디세미카바자이드를 2.0중량% 적용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 중합물을 이용하여 스판텍스사를 제조하고, 상기 실시예 1에서와 동일한 조건으로 내염소성과 내변색성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [50] 실시예 3
- [51] 상기 실시예 1에서 디세미카바이드계 화합물로서 1,6-헥사메틸렌 비스(N,N-디메틸 세미카바자이드)를 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 중합물을 이용하여 스판텍스사를 제조하고, 상기 실시예 1에서와 동일한 조건으로 내염소성과 내변색성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [52] 실시예 4
- [53] 상기 실시예 1에서 t-부틸디에탄올아민과 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실이소시아네이트)의 폴리우레탄을 1.0중량%를 적용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 중합물을 이용하여 스판텍스사를 제조하고, 상기 실시예 1에서와 동일한 조건으로 내염소성과 내변색성을

평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[54] 실시에 5

[55] 상기 실시예 1에서 무기 내염소제로서 헨타이트 및 하이드로마그네사이트의 혼합 광물을 적용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 중합물을 이용하여 스판덱스사를 제조하고, 상기 실시예 1에서와 동일한 조건으로 내염소성과 내변색성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[56] 실시에 6

[57] 상기 실시예 1에서 무기 내염소제로서 하이드로마그네사이트를 적용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 중합물을 이용하여 스판덱스사를 제조하고, 상기 실시예 1에서와 동일한 조건으로 내염소성과 내변색성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[58] 비교예 1

[59] 상기 실시예 1에서 디세미카바자이드계 화합물 및 터셔리 부틸기를 포함하는 우레탄계 첨가제를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 중합물을 이용하여 스판덱스사를 제조하고, 상기 실시예 1에서와 동일한 조건으로 내염소성과 내변색성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[60] 비교예 2

[61] 상기 실시예 1에서 터셔리 부틸기를 포함하는 우레탄계 첨가제를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 중합물을 이용하여 스판덱스사를 제조하고, 상기 실시예 1에서와 동일한 조건으로 내염소성과 내변색성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[62] 비교예 3

[63] 상기 실시예 1에서 모노 헨더드 히드록시 페닐계 화합물, 대칭성 디 헨더드 히드록시페닐계 화합물, 디세미카바자이드계 화합물 및 터셔리 부틸기를 포함하는 우레탄계 첨가제를 사용하지 않고 무기 내염소제만 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 중합물을 이용하여 스판덱스사를 제조하고, 상기 실시예 1에서와 동일한 조건으로 내염소성과 내변색성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[64] 표 1

[Table 1]

내염소성 및 내변색성 평가 결과

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3
열변색 (Δb)	5.1	4.2	5.7	5.2	5.3	5.3	18.2	4.8	19.8
UV변 색(Δb)	11.1	12.1	11.1	11.8	11.6	11.9	14.1	11.6	26.6
NO _x 가스변 색(Δb)	10.5	10.1	12.1	9.5	9.8	11.8	30.4	21.4	15.7
강력유 지율(%)	80.9	81.3	76.1	74.9	81.9	83.4	82.4	82.7	61.3

- [65] 이상, 본 발명의 바람직한 예에 대해 어느 정도 특정적으로 설명했지만, 이것들에 대해 여러 가지의 변경을 할 수 있는 것은 당연하다. 따라서, 본 발명의 범위 및 정신으로부터 이탈하는 일 없이, 본 명세서 중에서 특정적으로 기재된 모양과는 다른 모양으로 본 발명을 실시할 수 있다는 것은 당연한 것으로 이해될 수 있다

산업상 이용가능성

- [66] 본 발명에 따르면 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판텍스 섬유를 얻을 수 있다는 특징점이 있다.

청구범위

- [청구항 1] 통상의 내염소성 스판덱스 섬유의 제조에 추가해서 내염소성을 향상시키기 위한 유기 첨가제로서, 대칭성 디 힌더드 히드록시페닐계 화합물 및 모노-힌더드 하이드록시페닐계 화합물을 포함하고, 내열성 및 라디칼 스캐빈저 기능이 있는 세미디카바자이드계 화합물을 포함하는 첨가제 및 2차 산화방지제의 역할을 수행하는 터셔리 부틸기를 포함하는 우레탄계 첨가제를 폴리우레탄 용액의 슬러리 내에 첨가 및 혼합하여 방사원액을 제조하고, 탈포한 후, 건식 방사 및 권취에 의해 제조하는 것을 특징으로 하는 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판덱스 섬유의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 대칭성 디 힌더드 히드록시페닐계 화합물로는 테트라키스[메틸렌-2-(3,5-디-터셔리-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄을 고형분에 대해 0.1중량% 내지 2.0중량%, 상기 모노 힌더드 히드록시 페닐계 화합물로는 1,1,3-트리스(2'-메틸-4'-히드록시-5'-t-부틸페닐)부탄을 고형분에 대해 0.1중량% 내지 3.0중량%를 사용하는 것을 특징으로 하는 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판덱스 섬유의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 세미디카바자이드계 화합물로는 힌더드 아민 힌더드아민 화합물인 1,1,1',1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-p-페닐렌) 세미디카바자이드 또는 1,6-헥사메틸렌 비스(N,N-디메틸 세미디카바자이드)을 0.5중량% 내지 3.0중량%로 적용하는 것을 특징으로 하는 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판덱스 섬유의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 2차 산화방지제 역할을 하는 터셔리 부틸기를 포함하는 우레탄계 첨가제는 t-부틸디에탄올아민과 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실이소시아네이트)를 공중합하여 만든 화합물을 약 0.1중량% 내지 1.0중량%의 범위로 적용하는 것을 특징으로 하는 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판덱스 섬유의 제조방법.
- [청구항 5] 상기 제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의해서 제조된 내염소성 및 내변색성이 우수한 스판덱스 섬유.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011410**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****D01F 6/70(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; C08K 5/3435; D01F 1/10; C08L 75/04; C08G 18/32; D01D 5/04

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: urethane, spandex, hindered, hydroxyphenyl, carbazide, tertiary, butyl, radical, scavenger, butyldiethanolamine, cyclohexyl isocyanate, antioxidant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0089829 A (HYOSUNG CORPORATION) 14 August 2012 See abstract; claims 1-8.	1-5
A	KR 10-2011-0079357 A (HYOSUNG CORPORATION) 07 July 2011 See abstract; claims 1-8.	1-5
A	KR 10-0898479 B1 (INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L.) 21 May 2009 See abstract; claims 1, 6-9.	1-5
A	JP 07-145314 A (KURARAY CO., LTD.) 06 June 1995 See abstract; claims 1-3.	1-5
A	KR 10-2012-0089954 A (HYOSUNG CORPORATION) 16 August 2012 See abstract; claims 1-8.	1-5



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

02 SEPTEMBER 2014 (02.09.2014)

Date of mailing of the international search report

03 SEPTEMBER 2014 (03.09.2014)

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/KR2013/011410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0089829 A	14/08/2012	KR 10-1238603 B1	28/02/2013
KR 10-2011-0079357 A	07/07/2011	KR 10-1157328 B1	15/06/2012
KR 10-0898479 B1	21/05/2009	CN 1513026 A	14/07/2004
		CN 1513026 C0	05/07/2006
		EP 1401946 A1	31/03/2004
		EP 1401946 B1	27/12/2006
		JP 04065233 B2	19/03/2008
		JP 2004-528471 A	16/09/2004
		KR 10-2004-0007647 A	24/01/2004
		WO 02-098970 A1	12/12/2002
JP 07-145314 A	06/06/1995	JP 3090826 B2	25/09/2000
KR 10-2012-0089954 A	16/08/2012	KR 10-1238495 B1	04/03/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D01F 6/70(2006.01)i, D01D 5/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D01F 6/70; C08K 5/3435; D01F 1/10; C08L 75/04; C08G 18/32; D01D 5/04

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: 우레탄, 스판덱스, 힌더드, 히드록시페닐, 카바자이드, 터셔리, 부틸, 라디칼, 스캐빈저, 부틸디에탄올아민, 시클로헥실에소시아네이트, 산화방지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0089829 A (주식회사 효성) 2012.08.14 요약; 청구항 1-8 참조.	1-5
A	KR 10-2011-0079357 A (주식회사 효성) 2011.07.07 요약; 청구항 1-8 참조.	1-5
A	KR 10-0898479 B1 (인비스타 테크놀로지스 에스. 에이. 알. 엘.) 2009.05.21 요약; 청구항 1, 6-9 참조.	1-5
A	JP 07-145314 A (KURARAY CO., LTD.) 1995.06.06 요약; 청구항 1-3 참조.	1-5
A	KR 10-2012-0089954 A (주식회사 효성) 2012.08.16 요약; 청구항 1-8 참조.	1-5

☐ 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

2014년 09월 02일 (02.09.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 09월 03일 (03.09.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김승범

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0089829 A	2012/08/14	KR 10-1238603 B1	2013/02/28
KR 10-2011-0079357 A	2011/07/07	KR 10-1157328 B1	2012/06/15
KR 10-0898479 B1	2009/05/21	CN 1513026 A	2004/07/14
		CN 1513026 C0	2006/07/05
		EP 1401946 A1	2004/03/31
		EP 1401946 B1	2006/12/27
		JP 04065233 B2	2008/03/19
		JP 2004-528471 A	2004/09/16
		KR 10-2004-0007647 A	2004/01/24
		WO 02-098970 A1	2002/12/12
JP 07-145314 A	1995/06/06	JP 3090826 B2	2000/09/25
KR 10-2012-0089954 A	2012/08/16	KR 10-1238495 B1	2013/03/04