



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월21일

(11) 등록번호 10-1587451

(24) 등록일자 2016년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 1/07 (2006.01) *D01D 5/34* (2006.01)
D06M 15/564 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0167447

(22) 출원일자 2014년11월27일

심사청구일자 2014년11월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR101257862 B1*

KR101341055 B1*

KR1020120055642 A*

KR101286628 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

(주)폴리사이언텍

경기도 안성시 보개면 남사당로 298

주식회사창민

경상남도 김해시 주촌면 서부로1637번길 251-2

에코안주식회사

부산 금정구 수원지로 8(회동동)

(72) 발명자

강대수

경상남도 김해시 주촌면 서부로1637번길 251-2

김우석

경상남도 김해시 가야로451번길 9 (동상동, 롯데
캐슬가야1단지아파트)106-806

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 30 항

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사 및 이로부터 제조된 직물**

(57) 요약

본 발명은 시스-코어형 복합사에 있어서, 시스 성분이 비할로겐 난연제 함유 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지 조성물이고, 코어 성분이 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 및 폴리올레핀 수지로 구성된 군에서 선택된 어느 하나인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다. 구체적으로 시스 성분으로 비할로겐 난연제 함유 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 및 폴리올레핀 수지로 구성된 군에서 선택된 어느 하나의 수지를 사용하여 용융복합방사하여 얻어지는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사, 또는 코어 성분으로 폴리에스터 원사, 폴리아마이드 원사 및 폴리올레핀 원사로 구성된 군에서 선택된 어느 하나의 원사를 사용하고 시스 성분으로 비할로겐 난연제 함유 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하여 상기 원사에 압출코팅하여 얻어지는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다. 본 발명의 복합사는 환경친화적이며 탁월한 난연성을 발현함과 동시에 여러 인테리어용 직물에 적합한 물성을 가짐에 따라 커튼, 블라인드 등 여러 인테리어 용도에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

(72) 발명자

전승호

경기도 수원시 영통구 법조로 134 (하동, 광교호수
마을참누리레이크)3009-1703

이성만

경기도 용인시 수지구 심곡로 16 (상현동, 서원마
을금호베스트빌5단지아파트)506-803

박종

경기도 용인시 기흥구 동백죽전대로 283 (중동, 참
솔마을월드메르디앙)111-1503

백담오

부산광역시 동래구 명서로 182 (명장동, 명장경동
아파트)103-1203

명세서

청구범위

청구항 1

시스 성분이 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물이고, 코어 성분이 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지인 직물용 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사로,

상기 시스 성분은 단면적 비율이 25~60%이며, 인계 난연제, 질소계 난연제 또는 이들의 혼합물인 난연제를 포함하며,

상기 복합사는 인장강도가 3.9~5.5 g/d이며, ASTM E 662 측정 기준, 연기밀도가 21~115 Ds(4min)인 직물용 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 2

시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지를 사용하여, 공압출하여 얻어지는 미연신사, 또는 이를 연신 및 열처리 공정을 거쳐 권취함으로써 얻어지는 연신사인 직물용 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사로,

상기 시스 성분은 단면적 비율이 25~60%이며, 인계 난연제, 질소계 난연제 또는 이들의 혼합물인 난연제를 포함하며,

상기 복합사는 인장강도가 3.9~5.5 g/d이며, ASTM E 662 측정 기준, 연기밀도가 21~115 Ds(4min)인 직물용 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 3

시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 원사, 폴리아마이드 원사 또는 폴리올레핀 원사를 사용하여, 상기 원사에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 압출코팅하여 얻어지는 직물용 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사로,

상기 시스 성분은 단면적 비율이 25~60%이며, 인계 난연제, 질소계 난연제 또는 이들의 혼합물인 난연제를 포함하며,

상기 복합사는 인장강도가 3.9~5.5 g/d이며, ASTM E 662 측정 기준, 연기밀도가 21~115 Ds(4min)인 직물용 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리우레탄 수지는 에테르계 열가소성 폴리우레탄 수지, 에스테르계 열가소성 폴리우레탄 수지, 카보네이트계 열가소성 폴리우레탄 수지 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 5

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리우레탄 수지의 용융지수(190℃, 하중 21.6Kg)가 1~50g/10분의 것인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 6

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리우레탄 수지의 경도가 쇼와 경도 기준 50A 이상 80D 이하의 것인 시스-코어형 비할로겐 난연

성 복합사.

청구항 7

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,
 상기 비할로겐 난연제는 무기계 난연제를 더 포함하는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 8

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,
 상기 인계 난연제가 적린, 포스페이트계 난연제, 포스포네이트계 난연제, 포스포네이트계 난연제, 포스포네이트계 난연제, 포스포핀옥사이드, 포스포젠 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 9

제 8항에 있어서,
 상기 포스페이트계 난연제가 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레질 포스페이트, 크레질 디페닐 포스페이트, 크레질 디 2,6-자이레닐 포스페이트, 이소데실 디페닐 포스페이트, 이소프로필페닐 디페닐 포스페이트, p-tert-부틸페닐 디페닐 포스페이트, 디-p-tert-부틸페닐 디페닐 포스페이트, 폴리알루미늄 포스페이트 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 10

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,
 상기 질소계 난연제가 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 보레이트, 트리페닐아이스시아누레이트, 멜라민 피아로포스페이트 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 11

제 7항에 있어서,
 상기 무기계 난연제가 수산화마그네슘, 산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화칼슘, 하이드로마그네사이트, 하이드로탈사이트, 훈타이트 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 12

제 7항에 있어서,
 상기 무기계 난연제의 평균입경이 0.01~5 μm 인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 13

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,
 상기 비할로겐 난연제는 중량배합비 10/90~90/10의 인계 난연제/질소계 난연제 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 14

제 7항에 있어서,
 상기 비할로겐 난연제는 중량배합비 10/90~90/10의 인계 난연제/질소계 난연제 혼합물 100 중량부에 대하여 무기계 난연제가 10~100 중량부 첨가된 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 15

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,
 상기 비할로겐 난연제는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물 전체 100 중량% 중 10~50 중량%로 함유되는

시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 16

제 13항에 있어서,

상기 비할로겐 난연제 100 중량부에 대해 비할로겐 보조난연제가 5~30 중량부 더 첨가된 것인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 비할로겐 보조난연제는 붕산아연, 삼산화안티몬, 산화마그네슘, 활석 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 18

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물은 자외선차단제를 더 포함하는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 19

제 18항에 있어서,

상기 자외선차단제는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물 100 중량부에 대해 0.001~3 중량부 더 포함되는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 20

제 18항에 있어서,

상기 자외선차단제가 자외선흡수제, 썬처, 라디칼스캐빈저, 무기입자 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 21

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물은 항균제를 더 포함하는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 22

제 21항에 있어서,

상기 항균제는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물 100 중량부에 대해 0.001~3 중량부 더 포함되는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 23

제 21항에 있어서,

상기 항균제는 유기계 항균제, 천연물계 항균제, 무기계 항균제 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 24

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물은 산화방지제, 가공조제, 활제, 내열제, 소광제, 무기충진제, 방오제, 염료, 안료 또는 이들의 혼합물인 첨가제가 더 포함되는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 25

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물은 경도가 쇼와 경도 기준 50A 이상 80D 이하인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 26

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물은 용융지수(190℃, 하중 21.6Kg)가 1~50g/10분인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지를 사용하여, 공압출하여 미연신사를 제조하거나, 또는 이를 연신 및 열처리 공정을 거쳐 권취하여 연신사를 제조하는 시스-코어형 비할로겐 직물용 난연성 복합사의 제조방법으로,

상기 시스 성분은 단면적 비율이 25~60%이며, 인계 난연제, 질소계 난연제 또는 이들의 혼합물인 난연제를 포함하며,

상기 복합사는 인장강도가 3.9~5.5 g/d이며, ASTM E 662 측정 기준, 연기밀도가 21~115 Ds(4min)인 직물용 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사의 제조방법.

청구항 30

시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 원사, 폴리아마이드 원사 또는 폴리올레핀 원사를 사용하여, 상기 원사에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 압출코팅하는 직물용 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사의 제조 방법으로,

상기 시스 성분은 단면적 비율이 25~60%이며, 인계 난연제, 질소계 난연제 또는 이들의 혼합물인 난연제를 포함하며,

상기 복합사는 인장강도가 3.9~5.5 g/d이며, ASTM E 662 측정 기준, 연기밀도가 21~115 Ds(4min)인 직물용 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사의 제조 방법.

청구항 31

제 1항 내지 제 3항 중 선택되는 어느 한 항의 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사가 제직 또는 편직에 의해 제조된 직물.

청구항 32

제 31항에 있어서,

상기 직물은 커튼용, 블라인드용, 벽지용, 카페트용, 바닥재용, 침구용, 카시트용, 소파원단용, 테이블원단용, 가구용원단용, 천장재용, 자동차 내장재용, 크루즈선박 내장재용 또는 가방지용인 직물.

발명의 설명

기술분야

- [0001] 본 발명은 새로운 시스(sheath)-코어(core)형 비할로겐 난연성 복합사 및 이로부터 제조된 직물에 관한 것이다.
- [0002] 보다 상세하게는 환경친화적이며 탁월한 난연성을 발현함과 동시에 커튼, 블라인드, 벽지, 카페트, 바닥재, 침구, 카시트, 소파원단, 테이블원단, 가구용원단, 천장재, 자동차 내장재, 크루즈선박용 내장재, 가방지 등 직물 용도에 적합한 기계적 물성, 자외선차단성 및 항균성 등의 물성을 가지는 새로운 시스-코어형 비할로겐계 난연성 복합사 및 이로부터 제조된 직물에 관한 것이다.
- [0003] 또한, 본 발명의 직물 제조 시 충분한 기계적 물성과 유연성을 부여하면서 인체 접촉 시에도 촉감이 매우 우수한 새로운 섬유, 섬유의 제조방법 및 그로써 얻어지는 직물을 제공하는 것이다.

배경기술

- [0004] 최근 대형 화재사건이 발생할 때마다 그 피해가 직접적인 화상보다는 유독 가스에 의한 질식사가 훨씬 많았다는 지적이 사회적으로 크게 이슈화되었다. 이에 따라 유독가스 발생이 없는 난연 소재의 필요성이 크게 강조되면서 커튼, 블라인드, 벽지, 카페트, 바닥재, 침구, 카시트, 소파원단, 테이블원단, 가구용원단, 천장재, 자동차 내장재, 크루즈선박용 내장재, 가방지 등 직물 분야에서도 이를 해결할 수 있는 원사 및 이로부터 제조된 직물의 출현이 매우 시급해졌다.
- [0005] 최근 강화되고 있는 난연 요구특성을 보면, UL-94 기준 V-0급 이상이고, ISO4589-2에 의한 한계산소지수(상온에서 규정된 재료의 연소가 지속되기 위하여 필요한 최소한의 산소농도, LOI) 기준 28 이상, 최근 강화되어 좋기로는 30 이상, 더욱 좋기로는 35 이상을 요구하고 있다. 또한, ASTM E 662에 의한 연기밀도(시료의 연소시 발생하는 연기의 양을 빛의 투과율 변화를 이용하여 측정된 값, Ds) 기준 Ds(4min) 200 이하, 최근 강화되어 좋기로는 150 이하, 더욱 좋기로는 100 이하를 요구하고 있다. 또한, BS 6853 Annex B.2에 의한 독성지수(규정된 시료의 연소시 발생된 주요 가스(CO₂, CO, HF, HCl, HBr, HCN, NO₂, SO₂)의 농도를 기준값과 비교한 지수, R) 기준 3.2 이하, 최근 강화되어 좋기로는 2.0 이하, 더욱 좋기로는 1.6 이하를 요구하고 있다.
- [0006] 이를 위해 최근까지 섬유제조 후 방염처리하여(후방염) 난연제를 섬유표면에 부착시키는 방법이 널리 행해지고 있지만 이 방법은 난연제 및 접착성 성분이 원사 표면에 불균일하게 도포될 확률이 높아 불균일한 난연성이 발현되고 세탁에 의한 난연제 탈락으로 난연성이 저하된다. 또한, 최근 강화되는 난연 특성 수준에 도달하기에는 매우 어려운 상태이며 원단의 변색, 질감 변화 등 수많은 문제점이 계속 지적되어 왔다.
- [0007] 이러한 후방염의 문제점을 개선하기 위하여 가령 미국특허 제5,990,213호에서는 폴리알킬렌 옥사이드를 포함하는 폴리에스테르 수지와 테트라브로모 비스페놀 A, 데카브로모 디페닐옥사이드, 데카브로미네이티드 디페닐에탄, 1,2-비스(트리브로모페닐) 에탄 등 브롬계 난연제로 구성된 난연성 폴리에스테르 수지 조성물을 제안 하였다. 대한민국 특허등록 10-1225265호에서는 폴리브롬화 음이온성 스티렌계 중합체에 의한 난연성 섬유 제조를 제안한 바 있으나, 상기 브롬계 난연 성분은 내열성이 떨어져 최종제품의 함량이 줄어들 뿐만 아니라, 난연 특성중 독성가스 요구치를 크게 초과하는 즉 연소시 발생하는 가스의 인체 유해성 문제 때문에 많은 국가에서 규제품목으로 지정되어 사용상 제약이 점차 확대되고 있다.
- [0008] 이에 브롬계 화합물을 적용하는 대신에 미국특허 제3,941,752호, 제5,399,428호, 일본특허 특개소 제52-47891호 등에서는 폴리에스테르 수지 주쇄에 인계 화합물이 결합된 난연성 섬유 제조방법이 새롭게 제시되었는데, 난연성 성분을 첨가함에 따라 산성도가 증가하여 부반응으로 생성되는 에틸렌글리콜의 이량체인 디에틸렌글리콜의 생성으로 인하여 열적특성의 저하, 용융점도의 저하 및 강도저하를 초래하여 방사/연신과정중에 절사의 원인이 되며 염색과정에서의 염색의 불균일의 원인이 되는 문제점이 있으며 무엇보다도 원가가 크게 상승하는 문제점이 있다.
- [0009] 이런 단점을 개선하고자 대한민국 특허등록 10-0915458호, 10-1283894호, 10-1276098호 등에서의와 같이 코어 성분을 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르 수지로 하고 시스 성분을 인계 화합물이 함유된 난연 폴리에스테르 수지로 하여 용융복합방사로 얻어지는 복합사의 제조방법이 제시 되었는데 종래기술 대비 원가면에서는 다소 개선이 있었으나 원사 전체적으로 난연성을 확보하기 위해 시스층의 난연성 폴리에스테르 중합시 인계 화합물이 극히 다량 첨가되어야 하고 게다가 분산성이 좋지 않음에 따른 기계적 물성의 극심한 저하, 미반응물, 부반응물 등의 표면전이에 의한 유연제 및 조제 처리시 급격한 난연성 저하, 제직성 불량, 염색 불균일 발생 등 후

공정에서 많은 부작용이 발생하고 최근 강화되고 있는 난연 특성을 맞추에 있어서는 난연성이 부족하다고 평가되고 있어 보다 새로운 개선방법이 시급히 요청되어왔다.

[0010] 특히 중요한 것은 난연성 확보를 위해 상기와 같은 여러 가지 신기술을 부여하는 것은 좋으나 커튼, 블라인드, 벽지, 카페트, 바닥재, 침구, 카시트, 소파원단, 테이블원단, 가구용원단, 천장재, 자동차 내장재, 크루즈선박용 내장재, 가방지 등 직물 용도에 적합한 기계적 물성, 자외선차단성, 항균성 등의 물성을 최소한 만족하면서 환경친화적인 난연성이 발휘되는 새로운 친환경 난연성 섬유 및 이로부터 제조된 직물에 관한 신기술의 출현이 매우 시급하고도 절실하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명자는 예의 연구를 거듭한 결과 본 발명에 이르르게 되었다. 즉, 본 발명은 비할로겐계 난연제를 사용하여 환경친화적이며 탁월한 난연성을 발현할 뿐만 아니라 동시에 커튼, 블라인드, 벽지, 카페트, 바닥재, 침구, 카시트, 소파원단, 테이블원단, 가구용원단, 천장재, 자동차 내장재, 크루즈선박용 내장재, 가방지 등 직물 용도에 적합한 기계적 물성, 자외선차단성, 항균성 등의 물성을 가지는 새로운 시스-코어형 비할로겐계 난연성 복합사 및 이로부터 제조된 직물을 제공하고자 한다.

[0012] 또한, 본 발명의 직물 제조 시 충분한 기계적 물성과 유연성을 부여하면서 인체 접촉 시에도 촉감이 매우 우수한 새로운 섬유, 섬유의 제조방법 및 그로써 얻어지는 직물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 시스 성분이 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물이고, 코어 성분이 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.

[0014] 또한 본 발명의 다른 일 양태는 시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지를 사용하여, 공압출하여 얻어지는 미연신사, 또는 이를 연신 및 열처리 공정을 거쳐 권취함으로써 얻어지는 연신사인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.

[0015] 또한 본 발명의 다른 일 양태는 시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 원사, 폴리아마이드 원사 또는 폴리올레핀 원사를 사용하여, 상기 원사에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 압출코팅하여 얻어지는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.

[0016] 또한 본 발명의 다른 일 양태는 열가소성 폴리우레탄 수지가 에테르계 열가소성 폴리우레탄 수지, 에스테르계 열가소성 폴리우레탄 수지, 카보네이트계 열가소성 폴리우레탄 수지 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.

[0017] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 열가소성 폴리우레탄 수지의 용융지수(190℃, 하중 21.6Kg)가 1~50g/10분의 것인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.

[0018] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 열가소성 폴리우레탄 수지의 경도가 쇼와 경도 기준 50A 이상 80D 이하의 것인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.

[0019] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 비할로겐 난연제가 인계 난연제, 질소계 난연제, 무기계 난연제 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.

[0020] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 인계 난연제가 적린, 포스페이트계 난연제, 포스포네이트계 난연제, 포스피네이트계 난연제, 포스핀옥사이드, 포스파젠 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.

[0021] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 포스페이트계 난연제가 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레질 포스페이트, 크레질 디페닐 포스페이트, 크레질 디 2,6-자이레닐 포스페이트, 이소데실 디페닐 포스페이트, 이소프로필페닐 디페닐 포스페이트, p-tert-부틸페닐 디페닐 포스페이트, 디-p-

tert-부틸페닐 디페닐 포스페이트, 폴리알루미늄 포스페이트 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.

- [0022] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 질소계 난연제가 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 보레이트, 트리페닐아이소시아누레이트, 멜라민 파이로포스페이트 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0023] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 무기계 난연제가 수산화마그네슘, 산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화칼슘, 하이드로마그네사이트, 하이드로탈사이트, 훈타이트 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0024] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 무기계 난연제의 평균입경이 0.01~5 μm 인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0025] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 비할로겐 난연제가 중량배합비 10/90~90/10의 인계 난연제/질소계 난연제 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0026] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 비할로겐 난연제가 중량배합비 10/90~90/10의 인계 난연제/질소계 난연제 혼합물 100 중량부에 대하여 무기계 난연제가 10~100 중량부 첨가된 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0027] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 비할로겐 난연제가 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물 전체 100 중량% 중 10~50 중량%로 함유되는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0028] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물이 비할로겐 난연제 100 중량부에 대해 비할로겐 보조난연제가 5~30 중량부 더 첨가된 것인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0029] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 비할로겐 보조난연제가 붕산아연, 삼산화안티몬, 산화마그네슘, 활석 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0030] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물이 자외선차단제를 더 포함하는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0031] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 자외선차단제가 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물 100 중량부에 대해 0.001~3 중량부 더 포함되는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0032] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 자외선차단제가 자외선흡수제, 퀘처, 라디칼스캐빈저, 무기입자 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0033] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물이 항균제를 더 포함하는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0034] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 항균제가 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물 100 중량부에 대해 0.001~3 중량부 더 포함되는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0035] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 항균제가 유기계 항균제, 천연물계 항균제, 무기계 항균제 또는 이들의 혼합물인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0036] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물이 산화방지제, 가공조제, 활제, 내열제, 소광제, 무기충진제, 방오제, 염료, 안료 또는 이들의 혼합물인 첨가제가 더 포함되는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0037] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물의 경도가 쇼와 경도 기준 50A 이상 80D 이하인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0038] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물의 용융지수(190 $^{\circ}\text{C}$, 하중 21.6Kg)가 1~50g/10분인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0039] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 시스 성분의 단면적 비율이 10~90% 범위의 것인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사에 관한 것이다.
- [0040] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하며, 또는 비할로겐

보조난연제, 자외선차단제, 항균제, 첨가제 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 혼합조성물을 단축 스크류 압출기, 2축 스크류 압출기, 믹싱롤, 밤바리믹서 또는 니더에 의해 혼련 분산시켜 펠렛 형태로 제조하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물의 제조방법에 관한 것이다.

- [0041] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지를 사용하여, 공압출하여 미연신사를 제조하거나, 또는 이를 연신 및 열처리 공정을 거쳐 권취하여 연신사를 제조하는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사의 제조방법에 관한 것이다.
- [0042] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 원사, 폴리아마이드 원사 또는 폴리올레핀 원사를 사용하여, 상기 원사에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 압출코팅하는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0043] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사가 제직 또는 편직에 의해 제조된 직물에 관한 것이다.
- [0044] 또한 본 발명의 또 다른 일 양태는 직물이 커튼용, 블라인드용, 벽지용, 카페트용, 바닥재용, 침구용, 카시트용, 소파원단용, 테이블원단용, 가구용원단용, 천장재용, 자동차 내장재용, 크루즈선박 내장재용 또는 가방지용인 직물에 관한 것이다.
- [0045] 이하 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명은 본 발명의 요지를 모호하지 않게 하기 위하여 생략한다.
- [0046] 본 발명에 있어 환경친화적이며 탁월한 난연성을 발현함과 동시에 커튼, 블라인드 등 여러 인테리어 직물 용도에 적합한 우수한 물성을 가지는 섬유를 얻기 위해 신규로 도입한 기술의 핵심은 크게 세 가지를 들 수 있다.
- [0047] 첫 번째는 환경친화적인 요소로서 비할로겐 난연제를 도입한 것이고,
- [0048] 두 번째는 범용 수지 중 열가소성 폴리우레탄 수지가 다른 어떤 수지보다 강인성이 극도로 탁월하고 비할로겐 난연제에 대한 분산성이 우수할 것이라는 착안하여, 열가소성 폴리우레탄 수지에 비할로겐 난연제를 고도로 분산시킨, 비할로겐 난연제가 함유된 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 제조하는 개념을 신규로 도입함으로써 종래 비할로겐 난연성 섬유 제조에서 있어 큰 기술적 장애물이었던 과량의 난연제 첨가에 따른 기계적물성의 저하를 극도로 억제한 것이고,
- [0049] 세 번째는 비할로겐 난연제가 함유된 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 시스 성분으로 사용하고, 기계적물성이 우수하고 경제성측면에서 유리한 종래 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리프로필렌 수지를 코어 성분으로 사용하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사를 제조함으로써 환경친화적인 난연성 및 여러 인테리어 직물 용도에 적합한 물성, 특히 기계적 물성을 확보함과 동시에 어느 정도 경제성도 확보하고자 한 것이다.
- [0050] 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 설명하면,
- [0051] 본 발명에 있어서, 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사는 시스 성분이 비할로겐 난연제가 함유된 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물일 수 있으며, 코어 성분이 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지일 수 있다.
- [0052] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사의 제 1 양태는 공압출하여 얻어진 것일 수 있다. 예를 들어, 압출기가 2개 장착된 용융방사설비에서 시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지를 사용하여, 용융방사하고 냉각고화시켜 얻어지는 미연신사, 또는 이를 연신 및 열처리 공정을 거쳐 권취함으로써 얻어지는 연신사일 수 있다.
- [0053] 이로 인해 다양한 굵기의 복합사를 수득할 수 있으며, 복합사의 시스-코어의 밀착이 완전히 이루어져 더욱 높은 기계적 물성을 가지는 복합사를 수득할 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사의 제 2양태는 시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 원사, 폴리아마이드 원사 또는 폴리올레핀 원사를 사용하여, 상기 원사에 상기 난연성 열가소성

폴리우레탄 수지조성물을 압출코팅하여 얻어지는 것일 수 있다.

- [0055] 이로 인해 최소의 비용으로 다양한 물성을 가지는 시스-코어형 복합사를 수득할 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사는 시스 성분의 단면적 비율이 10~90% 범위의 것이 좋고, 더욱 좋기로는 15~50% 범위, 가장 좋기로는 25~35% 범위의 것이 바람직하다. 시스 성분의 단면적 비율이 10% 미만일 경우 원하는 난연성 확보가 어렵고, 90%를 초과할 경우 기계적물성이 떨어질 우려가 있다.
- [0057] 이와 같은 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사는 우수한 난연성 및 기계적 물성 등을 가질 수 있다.
- [0058] 먼저, 본 발명의 일 예에 따른 시스 성분에 대하여 설명한다.
- [0059] 시스 성분은 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물로, 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하여 제조된 것일 수 있다. 이때, 열가소성 폴리우레탄 수지의 수평균 분자량은 20,000~300,000일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 예에 따른 열가소성 폴리우레탄 수지는 폴리올, 디이소시아네이트, 사슬연장제 및 촉매의 반응으로 얻어지는 것으로서, 에테르계 폴리올로부터 제조되는 에테르계 열가소성 폴리우레탄 수지, 에스테르계 폴리올로부터 제조되는 에스테르계 열가소성 폴리우레탄 수지, 카보네이트계 폴리올로부터 제조되는 카보네이트계 열가소성 폴리우레탄 수지 또는 이들의 혼합물 등이 포함될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 예에 따른 폴리올은 에테르계 폴리올, 에스테르계 폴리올 또는 카보네이트계 폴리올일 수 있으며, 이때 폴리올의 분자량은 500~8,000 g/mol인 것이 좋으며, 보다 좋게는 800~5,000 g/mol인 것이 바람직하다.
- [0062] 상기 에테르계 폴리올은 통상 알킬렌옥사이드의 부가 중합반응에 의해서 얻어지는 것으로, 본 발명의 일 예에 따른 알킬렌옥사이드는 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 테트라하이드로퓨란, 폴리(프로필렌옥사이드) 글리콜, 폴리(테트라메틸렌에테르) 글리콜 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0063] 상기 에스테르계 폴리올은 한 종류 이상의 디카르복시산과 한 종류 이상의 디올과의 반응에 의해서 생성되는 것으로, 상기 디카르복시산은 아디핀산, 세바신산, 수베린산, 메틸아디핀산, 글루타르산 또는 아젤라인산 등이 사용될 수 있으며, 상기 디올은 에틸렌글리콜, 1,3- 또는 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 2-메틸헥산디올, 1,5-헥산디올 또는 1,6-헥산디올 등이 사용될 수 있다. 또한, ε-카프로락톤 등과 같은 시클릭 카보네이트 등도 에스테르계 폴리올 제조에 사용될 수 있다.
- [0064] 상기 카보네이트계 폴리올은 1,4-부탄디올, 1,6-헥산 디올 또는 디에틸렌 글리콜 등의 글리콜과 디페닐 카보네이트 또는 포스젠 등과의 반응에 의해 얻을 수 있는 카보네이트계 폴리올 등을 들 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 예에 따른 디이소시아네이트는 방향족 디이소시아네이트, 지방족 디이소시아네이트, 고리화 지방족 디이소시아네이트 또는 이들이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0066] 상기 방향족 디이소시아네이트는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,2-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트, 2,4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0067] 상기 지방족 디이소시아네이트 또는 고리화 지방족 디이소시아네이트는 시클로헥산디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, H12MDI 등이 사용될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 예에 따른 사슬연장제는 디올이 사용될 수 있으며, 구체적으로 디올은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2-메틸헥산디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 네오헥틸글리콜 또는 이들이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 예에 따른 촉매는 3차 아민계열 또는 유기금속 화합물을 사용할 수 있다. 3차 아민계열의 촉매로는 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모포린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올 또는 디아자비스클로(2,2,2)-옥탄 등이 있으며, 유기금속화합물로는 틴디아세테이트, 틴디옥토에이트, 틴디아우레이트 또는 디부틸틴디아우레이트 등을 들 수 있다. 이중 주로 사용되는 촉매는 유기금속화합물의 단독 또는 이들의 혼합물이다.
- [0070] 본 발명의 일 예에 따른 열가소성 폴리우레탄 수지의 중합방법으로서는 बै치식 반응기를 이용하는 방법 또는 연속식 반응압출기를 이용하는 방법이 있다.
- [0071] 상기 बै치식 반응기를 이용하는 방법은 반응물을 반응기에 투입하여 일정수준 반응시킨 다음, 토출하여 추가로

열처리하여 반응을 완성시키는 방법이며, 상기 연속식 반응압출기를 이용하는 방법은 원료저장 탱크로부터 계량 부를 통해 압출기로 원료가 공급되어 압출기에서 반응이 완결되는 방법이다.

- [0072] 상기 बै치식 반응기를 이용한 방법에 비해 연속식 반응압출기를 이용하여 증합할 경우, 균일한 열전달 등으로 인해 제품의 품질 균일성이 우수하므로 최근에는 연속식 반응압출기를 이용한 방법이 주로 사용되고 있다.
- [0073] 연속식 반응압출기를 사용하여 열가소성 폴리우레탄 수지를 제조하는 경우, 압출기의 온도는 150~250℃의 온도가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 170~210℃의 온도가 좋다.
- [0074] 통상 내광견뢰도, 내노화성 및 내염소성이 다소 떨어지지만 우수한 내가수분해성을 요구하는 용도에는 에테르계 열가소성 폴리우레탄 수지를 사용함이 좋고, 내가수분해성 및 방미성은 다소 떨어지지만 우수한 기계적 특성 및 내마모성이 요구되는 용도에는 에스테르계 열가소성 폴리우레탄 수지를 사용함이 바람직하고, 내한성 및 경제성은 다소 떨어지지만 탁월한 내광성을 요구하는 용도에는 카보네이트계 열가소성 폴리우레탄 수지를 사용함이 매우 바람직하다.
- [0075] 본 발명의 일 예에 따른 열가소성 폴리우레탄 수지의 용융지수(190℃, 하중 21.6Kg)는 1~50g/10분, 종기로는 5~30g/10분의 것이 바람직한데, 용융지수가 1g/10분 미만일 경우 압출가공성이 나빠질 우려가 있고, 반면 50g/10분을 초과할 경우 기계적 물성이 열악해질 우려가 있어 좋지 않다.
- [0076] 본 발명의 일 예에 따른 열가소성 폴리우레탄 수지의 경도는 쇼와 경도 기준 50A 이상, 80D 이하가 좋고, 더욱 좋기로는 70A 이상, 60D 이하가 바람직하다. 경도가 50A 미만일 경우 유연성면에서는 유리하나 내열성 및 원사간 내블로킹성 확보가 곤란하고, 반면 80D를 초과할 경우 내열성 및 원사간 내블로킹성 확보에는 유리하나 유연성 확보가 곤란해질 우려가 있다.
- [0077] 본 발명의 일 예에 따른 비할로겐 난연제는 인계 난연제, 질소계 난연제, 무기계 난연제 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0078] 상기 인계 난연제로는 적린, 포스페이트계 난연제, 포스포네이트계 난연제, 포스피네이트계 난연제, 포스핀옥사이드, 포스포젠 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있고, 이 중 포스페이트계 난연제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0079] 구체적으로, 포스페이트계 난연제는 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레질 포스페이트, 크레질 디페닐 포스페이트, 크레질 디-2,6-자이레닐 포스페이트, 이소데실 디페닐 포스페이트, 이소프로필페닐 디페닐 포스페이트, p-tert-부틸페닐 디페닐 포스페이트, 디-p-tert-부틸페닐 디페닐 포스페이트, 폴리알루미늄 포스페이트 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.
- [0080] 질소계 난연제는 멜라민, 멜라민 시아누레이드, 멜라민 포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 보레이트, 트리페닐아미노시아누레이드, 멜라민 파이로포스페이트 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며, 이 중 멜라민 시아누레이드 또는 멜라민 포스페이트를 사용하는 것이 좋다.
- [0081] 무기계 난연제는 수산화마그네슘, 산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화칼슘, 하이드로마그네사이트, 하이드로탈사이트, 훈타이트 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며, 이 중 수산화마그네슘 또는 수산화알루미늄을 사용하는 것이 좋다.
- [0082] 이러한 무기계 난연제는 무처리 상태로 사용할 수 있고, 또는 스테아린산, 올레인산 또는 팔미트산 등과 같은 고급지방산, 인산, 실란, 아미노실란, 비닐실란, 또는 이들의 혼합물 등으로 표면처리된 것을 사용할 수도 있다.
- [0083] 상기 무기계 난연제의 평균입경은 0.01~5 μm의 것이 좋고, 더욱 좋게는 0.05~2 μm의 것이 바람직하다. 평균입경이 0.01 μm 미만일 경우 난연성 및 내열성면에서는 매우 바람직하나 분산이 너무 어려워 입자간 뭉치는 현상에 의해 기계적 물성이 떨어질 우려가 있고, 5 μm를 초과할 경우에는 난연성 및 내열성이 떨어질 우려가 크다.
- [0084] 본 발명의 일 예에 따른 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물에 있어서 비할로겐 난연제의 첨가량은 전체 수지조성물 중 100 중량% 중 10~50 중량%가 좋고, 15~40 중량%가 더욱 좋으며, 20~35 중량%가 가장 바람직하다. 첨가량이 10 중량% 미만일 경우 원하는 난연성 확보가 곤란하고, 50 중량%를 초과할 경우 기계적물성이 열악해질 우려가 있다.
- [0085] 본 발명의 일 예에 따른 비할로겐 난연제는 하나를 단독 사용하는 것보다 두 가지 이상을 혼합하여 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 이는 두 종류 난연제 간의 시너지 작용으로 인하여 팽창성 차르(char)층이 형성되어 산소 및 열의 발산이 억제됨에 따라 난연성이 증가하고 불뚱 떨어짐 현상(드리핑)이 개선된 것으로 추정된다.

- [0086] 특히, 인계 난연제와 질소계 난연제를 혼합 사용할 경우 그 효과가 매우 우수한데, 인계 난연제/질소계 난연제 혼합물의 중량배합비를 10/90~90/10로 함이 좋고, 더욱 좋게는 30/70~70/30로 하는 것이 바람직하다.
- [0087] 또한 상기 인계 난연제/질소계 난연제 혼합물에 대해 무기계 난연제를 일부 첨가한 혼합물의 경우는 트리핑 억제에 의한 난연성이 보다 개선되고 동시에 권취시 원사간 안티블로킹성이 좋아진다는 측면에서 더욱 바람직한데, 이러한 무기계 난연제의 첨가량은 상기 인계 난연제/질소계 난연제 혼합물 100 중량부에 대해 10~100 중량부로 첨가되는 것이 좋고, 더욱 좋게는 15~80 중량부로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0088] 또한 본 발명의 일 예에 있어서, 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물은 비할로겐 보조난연제를 더 포함할 수 있다. 비할로겐 보조난연제를 더 첨가함에 따라 난연성이 더 좋아질 수 있으며, 비할로겐 보조난연제는 봉산아연, 삼산화안티몬, 산화마그네슘 또는 활석 등을 사용할 수 있다. 이때, 비할로겐 난연제 100 중량부에 대해 비할로겐 보조난연제를 5~30 중량부로 더 첨가하는 것이 좋다.
- [0089] 또한 본 발명의 일 예에 있어서, 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물은 자외선차단제를 더 포함할 수 있다.
- [0090] 본 발명에서 목표하는 직물 중 가령 커튼, 블라인드 등의 용도인 경우 자외선차단성을 통상 요구하는데 이 경우 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물에 자외선차단제를 일부 첨가하여 원하는 자외선차단성을 확보할 수 있다.
- [0091] 상기 자외선차단제로서는 벤조페논, 벤조트리아졸 등의 자외선흡수제, 유기니켈화합물 등 퀸처(Quenchers), 소위 HALS로 통칭되는 라디칼 스캐빈저(가령, Tinuvin 770, Chimassorb 944, Hisorb 770 등), 이산화티탄, 산화아연 또는 이산화세륨 등의 무기입자 등을 들 수 있고, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있는데 시너지 효과 측면에서 혼합사용이 바람직하다.
- [0092] 상기 자외선차단제의 첨가량은 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물 100 중량부에 대해 0.001~3 중량부로 첨가되는 것이 좋고, 보다 좋게는 0.01~1 중량부, 가장 좋게는 0.1~0.5 중량부로 첨가되는 것이 바람직하다. 첨가량이 0.001 중량부 미만일 경우 원하는 자외선차단성을 얻을 수 없고, 3 중량부를 초과할 경우 기계적 물성이 떨어지고 경제성이 나빠질 우려가 있다.
- [0093] 또한 본 발명의 일 예에 있어서, 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물은 향균제를 더 포함할 수 있다.
- [0094] 본 발명에서 목표하는 직물의 대부분은 최근 향균성을 추가로 요청하는 경우가 많다. 이 경우 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물에 향균제를 일부 첨가하여 원하는 향균성을 확보할 수 있다.
- [0095] 상기 향균제로서는 요소계, 트리아진계 또는 알데히드계 등 유기계 향균제, 키토산, 아미노배당체 화합물 또는 삼백초 추출물 등 천연물계 향균제, 향균활성을 갖는 금속이온을 무기담체에 담지시켜 서서히 용출하는 무기금속 향균제, 무기담체에 향균금속의 착화합물이나 유기향균제를 담지하여 서서히 방출하는 유기·무기하이브리드 향균제 등 무기계 향균제를 들 수 있고, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있는데 시너지 효과 측면에서 혼합사용이 바람직하다.
- [0096] 상기 향균제의 첨가량은 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물 100 중량부에 대해 0.001~3 중량부로 첨가되는 것이 좋고, 보다 좋게는 0.01~1 중량부, 가장 좋게는 0.1~0.5 중량부로 첨가되는 것이 바람직하다. 첨가량이 0.001 중량부 미만일 경우 원하는 향균성을 얻을 수 없고, 3 중량부를 초과할 경우 기계적 물성이 떨어지고 경제성이 나빠질 우려가 있다.
- [0097] 본 발명에 의한 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물은 산화방지제, 가공조제, 활제, 내열제, 소광제, 무기충진제, 방오제, 염료, 안료 또는 이들의 혼합물인 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 첨가제는 본 발명에 따른 물리적 성질에 실질적인 악영향을 미치지 않는 범위에서 사용될 수 있다.
- [0098] 본 발명의 일 예에 따른 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물의 용융지수(190℃, 하중 21.6Kg)는 1~50g/10분, 종기로는 5~30g/10분의 것이 바람직한데, 용융지수가 1g/10분 미만일 경우 압출가공성이 나빠질 우려가 있고, 반면 50g/10분을 초과할 경우 기계적 물성이 열악해질 우려가 있다.
- [0099] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물의 경도는 쇼와 경도 기준 50A 이상 80D 이하가 좋고, 더욱 좋기로는 70A 이상 60D 이하가 바람직하다. 경도가 50A 미만일 경우 유연성면에서는 유리하나 내열성 및 원사간 내블로킹성 확보가 곤란하고 반면 80D를 초과할 경우 내열성 및 원사간 내블로킹성 확보에는 유리하나 유연성 확보가 곤란해질 우려가 있다.
- [0100] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물은 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로

겐 난연제를 포함하며, 또는 비할로겐 보조난연제, 자외선차단제, 향균제, 첨가제 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 혼합조성물을 단축 스크류 압출기, 2축 스크류 압출기, 믹싱롤, 밤바리믹서 또는 니더에 의해 혼련 분산시켜 펠렛 형태로 제조할 수 있으며, 용융혼련성, 생산성 등을 고려할 때 2축 스크류 압출기를 사용하는 것이 가장 바람직하다. 이때, 열가소성 폴리우레탄 수지의 용융점 온도 이상에서 수행하는 것이 열가소성 폴리우레탄 수지 내에 비할로겐 난연제를 효과적으로 분산시킬 수 있다.

- [0101] 다음으로, 본 발명의 일 예에 따른 코어 성분에 대하여 설명한다.
- [0102] 코어 성분은 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지를 사용할 수 있다. 이때, 코어 성분의 수지의 수평균 분자량은 10,000~200,000일 수 있다.
- [0103] 이때, 각 수지는 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지를 용융방사, 즉 수지의 용점 이상 온도에서 용융하고 방사구금을 통해 압출하고 냉각고화시켜 얻어지는 미연신사 또는 이를 연신, 열처리 등 공정을 거쳐 권취함으로써 얻어지는 연신사를 포함할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 일 예에 따른 폴리에스테르 수지는 에스테르결합을 가진 중합체로서 디카르본산(또는 에스테르 유도체)과 디올과의 축합반응으로 얻어지는 단독중합체 또는 공중합체이며, 지방족 폴리에스테르 및 방향족 폴리에스테르가 포함될 수 있다. 구체적으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프타네이트 등을 사용할 수 있고, 이 중 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0105] 본 발명의 일 예에 따른 폴리아마이드 수지는 아마이드결합을 가진 중합체로서 디아민과 디카르복실산 또는 ω -아미노- ω ' 카르복실산과의 중축합, 환형 락탐의 개환 중합 등으로 얻어지는 단독중합체 또는 공중합체이며, 지방족 폴리아마이드, 방향족 폴리아마이드 또는 지방족 고리 폴리아마이드가 포함될 수 있다. 구체적으로 나일론 6, 나일론 6,6, 나일론 6,10 또는 나일론 4,6 등을 사용할 수 있고, 이 중 나일론 6 또는 나일론 6,6을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0106] 본 발명의 일 예에 따른 폴리올레핀 수지는 프로필렌, 에틸렌, 에틸렌비닐아세테이트 또는 스티렌 등 올레핀 단량체를 지글러-나타 촉매, 메타로센 촉매 또는 크롬 촉매 등의 촉매 존재하에서 중합으로 얻어지는 단독중합체 또는 공중합체이며, 지방족 폴리올레핀 및 방향족 폴리올레핀이 포함될 수 있다. 구체적으로 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌비닐아세테이트 또는 폴리스틸렌 등을 사용할 수 있고, 이 중 폴리프로필렌을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0107] 본 발명의 일 예에 따른 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사의 제조방법은 크게 두 가지 방법이 있는데 이를 보다 상세히 설명하면,
- [0108] 첫 번째 방법은 공압출하여 시스-코어형 복합사를 제조할 수 있다. 예를 드러, 압출기가 2개 장착된 용융방사설비에서 시스 성분으로 열가소성 폴리우레탄 수지 및 비할로겐 난연제를 포함하는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하고, 코어 성분으로 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 또는 폴리올레핀 수지를 사용하여, 용융방사하고 냉각고화시켜 미연신사를 제조하거나, 또는 이를 연신 및 열처리 공정을 거쳐 권취하여 연신사를 제조할 수 있다.
- [0109] 이에 대해 보다 구체적으로 설명하면 목표로 하는 복합사의 코어 성분으로 선정된 수지의 용점 대비 10~50℃ 이상의 온도범위에서 점도 또는 용융지수를 고려하여 압출기 및 구금의 온도를 조절하고, 또한 시스 성분인 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물의 경우도 용점 대비 10~50℃ 이상의 온도범위에서 용융지수를 고려하여 압출기 및 구금의 온도를 조절하여 수행할 수 있다.
- [0110] 압출방사 단계에서 권취 속도에 따라 다양한 섬유가 제조될 수 있는데, 권취 속도는 2,000~3,500m/min으로 함이 적절하고 방사 후 시스-코어형 부분배향사(Partially Oriented Yarn; POY)가 제조되는 것이 바람직함데 이를 그대로 사용해도 좋으나 통상 원하는 기계적 물성 확보가 어려울 수 있다. 따라서 상기의 방사 단계를 거친 시스-코어형 부분배향사는 연신 단계를 거침으로써 더욱 분자의 배향, 결정화 및 균일화되어 원하는 우수한 기계적 물성을 가진 섬유를 확보하는 것이 더욱 바람직하다. 상기의 연신 단계에 있어서 연신비는 1.5~2.0배가 좋고, 연신 속도는 700~1,500 m/min으로 권취함이 바람직하다. 상기 연신비가 1.5배 미만일 경우, 섬유 구조체로 하였을 때의 치수 안정성이 저하되고, 2.0배를 초과하는 경우에는 연신성이 악화될 우려가 있다. 상기의 연신 속도에 있어서는 700 m/min 미만인 경우, 섬도의 불균일이 초래되고 미연신사가 제조되며, 1,500 m/min를 초과하는 경우에는 절사의 우려가 크다.

- [0111] 한편, 상기 방사 단계에서 방사기에 장착된 고렛 롤러(GODET ROLLER)간의 속도차를 이용하여 방사와 연신을 함께 진행시켜 연신사를 얻을 수 있다. 상기 방사 단계에서 연신비는 3.0~4.0배가 좋고, 권취 속도는 4,000~4,500 m/min로 한 연신사(Spin-Draw Yarn;SDY)가 제조되어 바람직하다. 상기 연신비가 3.0배 미만일 경우 불균일 연신으로 인한 형태 안정성이 저하되고, 4.0배를 초과하는 경우에는 연신성이 악화되어 결점의 원인이 되어 바람직하지 못하다. 상기의 권취 속도에 있어서는 4,000 m/min 미만인 경우 연신성이 악화되며, 4,500 m/min을 초과하는 경우에는 절사의 우려가 크다. 또한 추가적인 열처리 공정을 통해 얻어진 섬유는 섬유의 치수의 안정성을 높일 수 있다.
- [0112] 두 번째 방법은 코어 성분으로 폴리에스터 원사, 폴리아마이드 원사 또는 폴리올레핀 원사를 사용하고 여기에 시스 성분으로 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 사용하여 압출코팅하여 얻어지는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사의 제조방법이 있다.
- [0113] 이에 대해 좀 더 구체적으로 설명하면 상기 원사는 섬도 100~3000 데니아(denier) 및 인장강도 3~7 g/d의 것이 좋다. 상기 원사를 압출기의 코팅방향에 경사 또는 위사 방향으로 압출 코팅기에 설치하고, 압출기의 다이스 노즐에 원사를 통과시키면서, 이전 단계에서 준비된 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 상기 원사에 50~500 μm, 종기로는 100~400μm 두께로 코팅하고 권취한다. 압출 코팅기는 단축 스크류가 장착된 압출기인 것이 바람직하며, 코팅온도 범위는 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물의 용점 대비 10~50℃ 이상의 온도조건에서 실시함이 바람직하고 온도가 고온일 경우 절사가 발생할 수 있다. 코팅속도는 300~1,200m/min인 것이 좋다. 이러한 압출 코팅을 거침으로써 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사를 제조할 수 있다.
- [0114] 상기 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사의 두 가지 제조 방법 중 첫 번째 방법은 원가면에서 가장 바람직하나 공정 및 품질제어가 어려운 단점이 있고 반면 두 번째 방법은 공정 및 품질제어가 용이한 반면 원가면에서 다소 불리한 단점이 있다.
- [0115] 상기 방법으로 얻어진 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사는 제직 또는 편직에 의해 직물로 제조될 수 있는데, 제직의 경우 가령 정경, 제직 및 텐터 공정을 거쳐 직물로 제조될 수 있다. 정경 공정이란 설계된 직물의 길이, 밀도, 폭 등에 맞도록 경사(세로실)를 빔에 권취하는 작업을 말하며, 필요에 따라 원하는 실의 가닥수, 원하는 길이만큼 권취한다. 이후 정경된 경사용 섬유와 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사를 이용하여 제직한다. 제직 공정이란 상기 경사에 대하여 직각으로 위사를 일정한 규칙에 따라 경사 1가닥 또는 2가닥마다 아래 위로 서로 교차시켜 직물을 만드는 공정을 말한다. 이 공정에서 원하는 무늬를 표현할 수 있다. 다음으로 제직된 생성물을 텐터 공정을 거침으로써 직물을 제조한다. 텐터 공정이란 직물 제조시 마무리 공정 단계의 하나로서 텐터기를 사용하여 폭을 일정하게 고정시켜 주는 공정이다. 텐터기에서 직물의 양쪽 변사 부분을 편이나 클립으로 잡아서 위사 방향으로 일정 폭을 유지하는 상황에서 텐터의 온도를 100~250℃까지 승온하여 고정시킬 수 있다.
- [0116] 이와 같은 직물은 커튼용, 블라인드용, 벽지용, 카페트용, 바닥재용, 침구용, 카시트용, 소파원단용, 테이블원단용, 가구용원단용, 천장재용, 자동차 내장재용, 크루즈선박 내장재용 또는 가방지용 등으로 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [0117] 상술한 바와 같이 본 발명에 의한 시스-코어형 비할로겐계 난연성 복합사는 비할로겐계 난연제를 사용하여 환경 친화적이며 탁월한 난연성을 발현함과 동시에 여러 인테리어용 직물에 적합한 물성을 가지는 획기적인 섬유로서 제직 또는 편직에 의해 직물로 제조되어 커튼, 블라인드, 벽지, 카페트, 바닥재, 침구, 카시트, 소파원단, 테이블원단, 가구용원단, 천장재, 자동차 내장재, 크루즈선박용 내장재, 가방지 등에 매우 유용하게 사용될 것으로 전망된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0118] 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하며, 하기 실시예는 본 발명의 일예일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0119] 하기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 수지 또는 수지조성물 시편에 대해 용융지수(MI), 경도 및 UL난연등급을 평가하였고, 제조된 복합사 또는 직물에 대해 인장강도, 신도, 난연성(한계산소지수, 연기밀도, 독성지수), 일광견뢰도 및 항균성을 다음과 같이 평가하였다.
- [0120] 1. 용융지수(MI)
- [0121] 수지 및 수지조성물 시편에 대한 용융흐름성의 척도로 ASTM D1238에 의거 용융지수(g/10분)를 측정하였다.

- [0122] 2. 경도
- [0123] 수지 및 수지조성물 시편에 대한 유연성의 척도로 ASTM D2240에 의거 쇼와경도를 측정하였다.
- [0124] 3. 섬유 인장강도 및 신도
- [0125] 섬유 시편에 대한 기계적 물성의 척도로 ASTM D3822에 의거 인장강도(g/d)와 신도(%)를 측정하였다.
- [0126] 4. 난연성
- [0127] (1) UL난연등급
- [0128] 수지조성물 시편에 대한 난연성의 척도로 UL 94의 막대 수직 연소시험방법에 의해 폭 12.7mm x 길이 127mm x 두께 1mm의 시편을 사용하여 난연성을 측정하였다. V-0급은 우수, V-1급 양호, V-2급 보통, 그 이하는 불합격으로 판정한다.
- [0129] (2) 한계산소지수(LOI)
- [0130] 직물 시편에 대한 난연성의 척도로 ISO4589-2에 의한 한계산소지수(상온에서 규정된 재료의 연소가 지속되기 위하여 필요한 최소한의 산소농도)를 측정하였다. 35 이상은 극히 우수, 35 미만 30 이상은 우수, 30 미만 28 이상은 양호, 28 미만 25 이상은 보통, 25 미만은 불량으로 판정한다.
- [0131] (3) 연기밀도(Ds)
- [0132] 직물 시편에 대한 난연성의 척도로 ASTM E 662에 의한 4분후 연기밀도(시료의 연소시 발생하는 연기의 양을 빛의 투과율 변화를 이용하여 측정한 값. Ds) Ds(4min)를 측정하였다. 100 미만인 경우 극히 우수, 100 이상 150 미만인 경우 우수, 150 이상 200 미만인 경우 양호, 200 이상 300 미만인 경우 보통, 300 이상인 경우 불량으로 판정한다.
- [0133] (4) 독성지수(R)
- [0134] 직물 시편에 대한 난연성의 척도로 BS 6853 Annex B.2에 의한 독성지수(규정된 시료의 연소시 발생된 주요 가스(CO₂, CO, HF, HCl, HBr, HCN, NO₂, SO₂)의 농도를 기준값과 비교한 지수, R)를 측정하였다. 1.6 미만은 극히 우수, 1.6 이상 2.0 미만은 우수, 2.0 이상 3.2 미만은 양호, 3.2 이상 5.0 미만은 보통, 5.0 이상은 불량으로 판정한다.
- [0135] 5. 일광견뢰도
- [0136] 직물 시편에 대한 자외선차단성의 척도로 ISO 105 B02:2000에 의거 일광견뢰도를 측정하였다. 8 등급은 극히 우수, 7 등급은 우수, 6 등급은 양호, 5 등급은 보통, 4 등급 이하는 불량으로 판정한다.
- [0137] 6. 항균성
- [0138] 직물 시편에 대한 항균성의 척도로 KS K 0693-2011 시험방법에 따라 포도상구균(staphylococcus aureus) ATCC 6538 및 폐렴막대균(klebsiella pneumoniae) ATCC 4352를 시험균종으로 하여 시험하여 포도상구균 감소율(%) 및 폐렴막대균 감소율(%)을 구하였다. 99.9% 이상은 극히 우수, 99.9% 미만 99.0% 이상은 우수, 99.0% 미만 98.0% 이상은 양호, 98.0% 미만 95.0% 이상은 보통, 95.0% 미만은 불량으로 판정한다.
- [0139] [실시예 1]
- [0140] 먼저 직경 70mm, L/D 70의 연속식 반응압출기(Werner & Pfleiderer사 이축압출기)에 폴리(에틸렌 아디페이트) (수평균 분자량 2,000) 62.89 중량부, 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트 31.45 중량부, 1,4-부탄디올 5.66 중량부 및 디부틸틴디라우레이트 촉매 150 ppm을 투입하고 스크류 단계별 반응온도 190/200/220/210℃, 스크류 회전수 300rpm의 반응조건하에서 MI(190℃, 21.6Kg) 15(g/10분), 경도 쇼와 88A의 에스테르계 열가소성 폴리우레탄 수지(TPU-A)를 중합하였다. 상기 반응압출기에서 중합된 열가소성 폴리우레탄 수지는 펠렛타이저를 사용하여 펠렛 형태로 만들었으며 제습 건조기를 이용하여 70℃에서 5시간 동안 건조하여 사용하였다. 또한 인계 난연제중 하나인 3-(히드록시페닐 포스포닐) 프로판산(코오롱인더스트리, HIRETAR-205, PF-A)를 준비하였다. 상기 TPU-A 100 중량부 및 PF-A 40 중량부를 혼합한 조성물을 직경 65mm, L/D 40의 이축압출기에 투입하고 실린더온도 200℃에서 혼련분산시켜 MI(190℃, 21.6Kg) 21(g/10분)의 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(1)을 얻었

다. 얻어진 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(1)을 사출기에서 사출시편을 제작하고 이에 대해 경도 및 UL난연등급을 평가한 결과 경도는 쇼와 85A, UL등급은 V-0급으로 매우 난연성이 우수하였다.

[0141] 또한 폴리에스터 수지의 하나인 고유점도 0.65dl/g인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 펠렛(코오롱인더스트리, PET-A)을 준비하였다.

[0142] 압출기가 2개 장착된 용융방사설비에서 시스 성분으로 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(1)을 사용하고, 코어 성분으로 상기 PET-A를 사용하여 시스 단면적 비율이 30%가 되는 조건하 용융방사하고 권취 속도 3,000m/min로 부분연신사를 제조한 뒤, 이를 연신비 1.9, 연신 속도 850m/min으로 통상의 연신 설비로 연신하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(1)를 제조하였고, 이에 대한 섬유 인장강도 및 신도를 평가하여 표 1에 나타내었다. 또한 얻어진 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(1)를 경사용으로 권취하여 정경한 뒤, 1.6m 폭의 그물 조직으로 제직한 뒤 170℃에서 텐터 공정을 거쳐 직물 시편을 얻었고 이에 대한 난연성을 평가하여 표 1에 나타내었다.

표 1

구 분	조 성(중량부)		시스 단면적 비율 (%)	물 성				
	코어 성분	시스 성분		인장강도 (g/d)	신도 (%)	난연성		
						LOI	Ds(4min)	R
실시예 1	PET-A 100	TPU-A 100 PF-A 40	30	4.8	55	30	115	1.5
실시예 2	PET-A 100	TPU-A 100 PF-A 20 NF-A 20	30	4.7	57	37	87	1.3
실시예 3	PET-A 100	TPU-A 100 PF-B 25 NF-A 10 MDH 10	40	4.3	51	39	65	1.0
실시예 4	PET-A 100	TPU-B 100 PF-B 30 NF-B 10	30	4.6	54	35	92	1.3
실시예 5	NYLON-A 100	TPU-A 100 PF-B 25 NF-A 10	35	5.5	52	33	104	1.4
실시예 6	PP-A 100	TPU-B 100 PF-A 15 NF-B 15 ATH 10	45	5.2	50	34	100	1.2
비교예 1	PET-A 100	PET-A 100 DBDPO 8	30	5.8	31	27	156	11.9
비교예 2	PET-A 100	PET-A 100 PF-B 25 NF-A 10 MDH 10	40	2.4	19	26	255	4.7

[0144] [실시예 2]

[0145] 먼저 질소계 난연제로서 멜라민 시아누레이트((주)선구, SunFla MC-100, NF-A)를 준비하였다. TPU-A 100 중량부에 대해 PF-A 20 중량부, NF-A 20 중량부를 혼합한 조성물을 혼련분산시켜 MI(190℃, 21.6Kg) 23(g/10분)의 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(2)을 얻었다. 얻어진 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(2)에 대해 경도 및 UL난연등급을 평가한 결과 경도는 쇼와 83 A, UL등급은 V-0급으로 매우 난연성이 우수하였다. 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(2)을 시스 성분으로 사용하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(2)를 제조한 것외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

- [0146] [실시예 3]
- [0147] 먼저 인계 난연제로서 트리페닐 포스페이트(Ferro사, PF-B)를 준비하였고, 무기계 난연제로서 0.9 μ m인 수산화 마그네슘(Kyowa Chemical사 KISUMA 5-C, MDH)을 준비하였다. TPU-A 100 중량부에 대해 PF-B 25 중량부, NF-A 10 중량부 및 MDH 10 중량부를 혼합한 조성물을 혼련분산시켜 MI(190 $^{\circ}$ C, 21.6Kg) 18(g/10분)의 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(3)을 얻었다. 얻어진 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(3)에 대해 경도 및 UL난연 등급을 평가한 결과 경도는 쇼와 89 A, UL등급은 V-0급으로 매우 난연성이 우수하였다. 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(3)을 시스 성분으로 사용하고 시스 단면적 비율을 40%로 한 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(3)를 제조한 것외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0148] [실시예 4]
- [0149] 먼저 상기 직경 70mm, L/D 70의 반응압출기(Werner & Pfleiderer사 이축압출기)에 폴리(테트라메틸렌) 글리콜 (수평균 분자량 1,000) 61.72 중량부, 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트 32.72 중량부, 1,4-부탄디올 5.56 중량부 및 디부틸틴디라우레이트 촉매 145 ppm을 투입하고 반응온도 190~220 $^{\circ}$ C, 스크류 회전수 300rpm의 반응 조건하에서 MI(190 $^{\circ}$ C, 21.6Kg) 18(g/10분), 경도 쇼와 91A의 에테르계 열가소성 폴리우레탄 수지(TPU-B)를 중합 하였다. 상기 반응압출기에서 중합된 열가소성 폴리우레탄 수지는 펠렛타이저를 사용하여 펠렛 형태로 만들었으며 제습 건조기를 이용하여 70 $^{\circ}$ C에서 5시간 동안 사용하였다. TPU-B 100 중량부에 대해 PF-B 30 중량부 및 NF-A 10 중량부를 혼합한 조성물을 혼련분산시켜 MI(190 $^{\circ}$ C, 21.6Kg) 22 (g/10min)의 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(4)을 얻었다. 얻어진 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(4)에 대해 경도 및 UL난연등급을 평가한 결과 경도는 쇼와 88A, UL등급은 V-0급으로 매우 난연성이 우수하였다. 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지 조성물(4)을 시스 성분으로 사용하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(4)를 제조한 것외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0150] [실시예 5]
- [0151] 먼저 폴리아마이드 수지의 하나인 상대점도 3.5의 나일론 6 수지(코오롱인더스트리, NYLON-A)를 준비하였다. TPU-A 100 중량부에 대해 PF-B 25 중량부 및 NF-A 10 중량부를 혼합한 조성물을 혼련분산시켜 MI(190 $^{\circ}$ C, 21.6Kg) 19(g/10분)의 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(5)을 얻었다. 얻어진 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(5)에 대해 경도 및 UL난연등급을 평가한 결과 경도는 쇼와 82A, UL등급은 V-0급으로 매우 난연성이 우수하였다. 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(5)을 시스 성분으로 사용하고 코어 성분으로 상기 NYLON-A를 사용하며 시스 단면적비율을 35%로 한 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(5)를 제조한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0152] [실시예 6]
- [0153] 먼저 폴리에틸렌 수지의 하나인 MI(230 $^{\circ}$ C, 2.16Kg) 25(g/10분) 폴리프로필렌 단독중합체(PP-A)를 준비하였다. 또한 무기계 난연제로서 평균입경이 1.5 μ m인 수산화알루미늄(Henan Kingway Chemicals사, H-WF, ATH)를 준비하였다. TPU-B 100 중량부에 대해 PF-A 15 중량부, NF-B 15 중량부 및 ATH 10 중량부를 혼합한 조성물을 혼련분산시켜 MI(190 $^{\circ}$ C, 21.6Kg) 15(g/10분)의 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(6)을 얻었다. 얻어진 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(6)에 대해 경도 및 UL난연등급을 평가한 결과 경도는 쇼와 93A, UL등급은 V-0급으로 매우 난연성이 우수하였다. 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(6)을 시스 성분으로 사용하고, 코어 성분으로 상기 PP-A를 사용하며 시스 단면적 비율을 45%로 한 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(6)를 제조한 것외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0154] [비교예 1]
- [0155] 먼저 할로겐계 난연제로서 데카브로모 디페닐옥사이드(ICL Industrial사, DBDPO)를 준비하였다. PET-A 100 중량부에 대해 DBDPO 8 중량부를 혼합한 조성물을 혼련분산시켜 난연성 열가소성 폴리에스터 수지조성물(C1)을 시스 성분으로 한 시스-코어형 난연성 복합사(C1)를 제조한 것외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0156] [비교예 2]
- [0157] PET-A 100 중량부에 대해 PF-B 25 중량부, NF-A 10 중량부 및 MDH 10 중량부를 혼합한 조성물을 혼련분산시켜 난연성 열가소성 폴리에스터 수지조성물(C2)을 시스 성분으로 하고 시스 단면적비율을 40%로 한 시스-코어형 난연성 복합사(C2)를 제조한 것외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0158] [실시예 7]

[0159] 먼저 폴리에스터 원사로서 섬도 230 데니아, 인장강도 5.7g/d의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 원사(휴비스, PET-FA)를 준비하였다. 상기 원사 PET-FA를 압출기의 코팅방향에 경사 방향으로 압출 코팅기에 설치하고, 압출기의 다이스 노즐에 원사를 통과시키면서, 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(1)을 상기 원사에 코팅 온도 200℃, 코팅속도 1,000m/min 조건하에서 시스 단면적비율이 35%가 되게 코팅하고 권취하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(7)를 제조하였고, 이에 대한 섬유 인장강도 및 신도를 평가하여 표 2에 나타내었다. 또한 얻어진 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(7)를 경사용으로 권취하여 정경한 뒤, 1.6m 폭의 그물 조직으로 제직한 뒤 170℃에서 텐터 공정을 거쳐 직물 시편을 얻었고 이에 대한 난연성을 평가하여 표 2에 나타내었다.

표 2

[0160]

구 분	조 성(중량부)		시스 단면적 비율 (%)	물 성				
	코어 성분	시스 성분		인장강도 (g/d)	신도 (%)	난연성		
						LOI	Ds(4min)	R
실시예 7	PET-FA 100	TPU-A 100 PF-A 40	35	4.5	57	32	109	1.4
실시예 8	PET-FA 100	TPU-A 100 PF-A 20 NF-A 20	45	4.1	52	38	76	1.2
실시예 9	PET-FA 100	TPU-A 100 PF-B 25 NF-A 10 MDH 10	60	3.9	63	41	25	0.8
실시예 10	PET-FA 100	TPU-B 100 PF-B 30 NF-B 10	40	4.0	55	36	82	1.1
실시예 11	NYLON-FA 100	TPU-A 100 PF-B 25 NF-A 10	45	5.1	47	37	84	1.4
실시예 12	PP-FA 100	TPU-B 100 PF-A 15 NF-B 15 ATH 10	55	4.3	57	42	21	0.7
비교예 3	PET-FA 100	TPU-A 100 PF-B 25 NF-A 10 MDH 10	8	5.3	54	18	305	6.9
비교예 4	PET-FA 100	TPU-A 100 PF-B 25 NF-A 10 MDH 10	95	1.9	21	51	15	0.3
비교예 5	PET-FA 100	PVC 100 DOP 40 Sb ₂ O ₃ 4 Ca-Zn 3	60	2.2	49	25	285	8.7

[0161] [실시예 8]

[0162] 상기 원사 PET-FA에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(2)를 시스 단면적 비율이 45%가 되도록 압출 코팅하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(8)를 제조한 것외에는 실시예 7과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

- [0163] [실시예 9]
- [0164] 상기 원사 PET-FA에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(3)를 시스 단면적 비율이 60%가 되도록 압출 코팅하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(9)를 제조한 것외에는 실시예 7과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0165] [실시예 10]
- [0166] 상기 원사 PET-FA에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(4)를 시스 단면적 비율이 40%가 되도록 압출 코팅하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(10)를 제조한 것외에는 실시예 7과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0167] [실시예 11]
- [0168] 먼저 폴리아미드 원사로서 섬도 180 데니아, 인장강도 5.8g/d의 나일론 6 섬유 원사(코오롱인더스트리, NYLON-FA)를 준비하였다. 상기 원사 NYLON-FA에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(5)를 시스 단면적 비율이 45%가 되도록 압출 코팅하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(11)를 제조한 것외에는 실시예 7과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0169] [실시예 12]
- [0170] 먼저 폴리올레핀 원사로서 섬도 190 데니아, 인장강도 5.9g/d의 폴리프로필렌 섬유 원사(Pyunghwa Industrial, PP-FA)를 준비하였다. 상기 원사 PP-FA에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(6)을 시스 단면적 비율이 55%가 되도록 압출 코팅하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(12)를 제조한 것외에는 실시예 7과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0171] [비교예 3]
- [0172] 상기 원사 PET-FA에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(3)를 시스 단면적 비율이 8%가 되도록 압출 코팅하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(C3)를 제조한 것외에는 실시예 7과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0173] [비교예 4]
- [0174] 상기 원사 PET-FA에 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(3)를 시스 단면적 비율이 95%가 되도록 압출 코팅하여 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(C4)를 제조한 것외에는 실시예 7과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0175] [비교예 5]
- [0176] 먼저 중합도 1000 ± 100 의 폴리비닐클로라이드 수지(PVC) 100 중량부에 디옥틸테레프탈레이트(LG화학, DOP) 40 중량부를 첨가하고, 무기계 난연제인 삼산화안티몬(일성안티몬, Sb_2O_3) 4 중량부 및 Ca-Zn계 열안정제(단석산업 CZ-313) 3 중량부를 혼합한 조성물을 혼련분산시켜 얻은 난연성 열가소성 수지조성물(C3)을 시스 성분으로 하고 시스 단면적 비율을 60%로 한 압출코팅형 시스-코어형 난연성 복합사(C5)를 제조한 것외에는 실시예 7과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0177] [실시예 13]
- [0178] 먼저 자외선차단제로서 벤조페논(ChangFeng Chemical사, BP) 및 Tinuvin-770 (BASF사, T-770)을 준비하였다. TPU-A 100 중량부에 대해 PF-A 20 중량부, NF-A 20 중량부, BP 0.02 중량부 및 T-770 0.03 중량부를 혼합한 조성물을 혼련분산시켜 MI(190℃, 21.6Kg) 16(g/10분)의 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(7)을 얻었다. 얻어진 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(7)에 대해 경도 및 UL난연등급을 평가한 결과 경도는 쇼와 90A, UL등급은 V-0급으로 매우 난연성이 우수하였다. 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(7)을 시스 성분으로 사용하고 코어 성분으로 상기 PET-A를 사용하며 시스 단면적 비율을 35%로 하여 용융복합방사에 의한 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(13)를 제조한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	조성(중량부)		시스 단면적비율 (%)	물성							
	코어 성분	시스 성분		인장 강도 (g/d)	신도 (%)	난연성			일광견뢰도	항균성	
						LOI	Ds(4min)	R		포도당 구균 감소율 (%)	페렴 막대균 감소율 (%)
실시예 13	PET-A	TPU-A 100 PF-A 20 NF-A 20 BP 0.02 T-770 0.03	35	4.7	60	37	87	1.3	8급	-	-
실시예 14	PET-FA	TPU-A 100 PF-A 20 NF-A 20 BP 0.02 T-770 0.03 AB-A 0.05	40	4.4	62	36	91	1.5	8급	>99.9	>99.9

[실시예 14]

먼저 항균제로서 평균입경 0.2 μm의 합성 제오라이트 담체 은입자(후지케미칼사 상품명 박테킬, AB-A)을 준비하였다. TPU-A 100 중량부에 대해 PF-A 20 중량부, NF-A 20 중량부, BP 0.02 중량부, T-770 0.03 중량부 및 AB-A 0.05 중량부를 혼합한 조성물을 혼련분산시켜 MI(190℃, 21.6Kg) 15(g/10분)의 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(8)을 얻었다. 얻어진 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(8)에 대해 경도 및 UL난연등급을 평가한 결과 경도는 쇼와 91A, UL등급은 V-0급으로 매우 난연성이 우수하였다. 상기 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물(8)을 시스 성분으로 사용하고 코어 성분으로 상기 원사 PET-FA를 사용하며 시스 단면적비율을 40%로 하여 압출코팅에 의한 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사(14)를 제조한 것 외에는 실시예 7과 동일하게 실시하였고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

실시예 1~6에서 볼 수 있듯이 본 발명에 의한 용융복합방사에 의한 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사는 우수한 기계적 물성을 가지면서 동시에 난연성이 탁월함을 알 수 있다. 반면 비교예 1에서와 같이 브룸계 난연제를 사용한 폴리에스터를 시스 성분으로 하여 용융복합방사하여 얻어지는 시스-코어형 할로겐 난연성 복합사 경우 LOI, Ds(4min)가 본 발명에 의한 난연성 복합사 대비 떨어지고 독성지수가 극도로 불량함을 알 수 있다. 또한 비교예 2에서와 같이 비할로겐 폴리에스터를 시스 성분으로 하여 용융복합방사하여 얻어지는 시스-코어형 할로겐 난연성 복합사 경우 기계적 물성이 불량하고 난연성이 부족함을 알 수 있다.

또한 실시예 7~12에서 볼 수 있듯이 본 발명에 의한 압출코팅에 의한 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사도 우수한 기계적 물성을 가짐과 동시에 난연성이 매우 우수함을 알 수 있다. 반면 비교예 3처럼 시스 단면적 비율이 너무 적을 때에는 기계적 물성은 우수하나 원하는 난연성 확보가 어렵고 비교예 4처럼 시스 단면적 비율이 과도할 경우 난연성은 극도로 우수하나 기계적 물성이 극히 열악함을 알 수 있다. 또한 비교예 5에서와 같이 난연 PVC를 시스 성분으로 압출코팅한 형태의 시스-코어형 할로겐 난연성 복합사 경우 기계적 물성이 부족하고 LOI, Ds(4min)가 본 발명에 의한 복합사 대비 떨어지며 독성지수가 매우 불량함을 알 수 있다.

또한 실시예 13, 14에서 볼 수 있듯이 자외선차단제, 항균제 등을 추가로 처방한 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물을 시스 성분으로 하여 용융복합방사 또는 압출코팅으로 얻어지는 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사 경우 기계적 물성 및 난연성이 우수할 뿐만 아니라 자외선차단성, 항균성 등이 우수함을 알 수 있다.

상술한 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 시스 성분이 비할로겐 난연제 함유 난연성 열가소성 폴리우레탄 수지조성물이고, 코어 성분이 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지 및 폴리올레핀 수지로 구성된 군에서 선택된 어느 하나인 시스-코어형 비할로겐 난연성 복합사는 환경친화적이며 탁월한 난연성을 발현함과 동시에 여러 인테리어용 직물에 적합한 물성을 가짐에 따라 커튼, 블라인드, 벽지, 카페트, 바닥재, 침구, 카시트, 소파원단, 테이블원단, 가구용원단, 천장재, 자동차 내장재, 크루즈선박용 내장재, 가방지 등 직물 용도에 매우 유용하게

사용될 수 있다.

[0186]

이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백할 것이다.