

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
D01F 1/02

(45) 공고일자 1988년 10월 15일
(11) 공고번호 88-002093

(21) 출원번호	특1983-0003555	(65) 공개번호	특1984-0005754
(22) 출원일자	1983년 07월 29일	(43) 공개일자	1984년 11월 15일
(30) 우선권 주장	특원소57-137695 1982년 08월 06일	일본(JP)	
(71) 출원인	도오요오 보오세끼 가부시끼가이샤	우노 오사무	
	일본국 오오사카시 기타구 도오지마하마 2쵸오메 2반 8고오		
(72) 발명자	이마이 후사오		
	일본국 후쿠이겐 쓰루가시 구쓰미 94고오 7-2		
	가쓰오 겐이찌		
	일본국 후쿠이겐 쓰루가시 도오요오쵸오 9반 2-305고오		
(74) 대리인	장용식		

심사관 : 신영두 (책자공보 제1465호)

(54) 탄성사

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

탄성사

[발명의 상세한 설명]

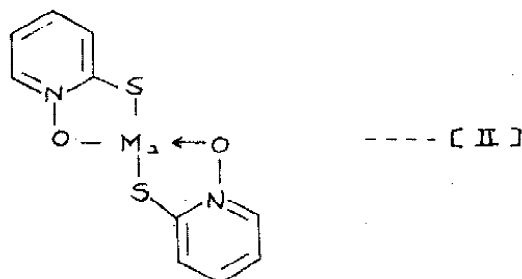
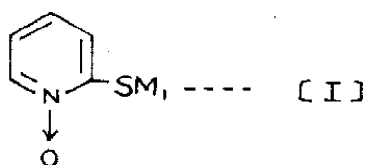
본 발명은 해서성(解舒性)이 우수하며 또한 안정화된 탄성사에 관한 것으로 더우기 상세히는 외기조건이나 곰팡이와 같은 미생물에 의한 열화 및 변색에 대하여 안정화되고 또한 해서성이 개량된 탄성사에 관한 것이다.

폴리우레탄 탄성체와 같은 합성탄성체는 우수한 내마모성, 내유성, 내한성, 내약품성, 기계적강도등을 가진것 때문에 실, 필름 그밖의 성형품으로 성형되어 다용되고 있다. 그렇지만 반면 외기조건이나 미생물에 의하여 열화되거나 변색이 생기는등의 결점을 갖고 있을뿐만 아니라 특히 탄성사를 보빈감기로 하였을때 점착에 의한 해서성이 떨어지는등 취급상 및 사용상 큰 문제를 갖고 있다.

미생물에 의한 열화 및 변색을 방지하기 위해서는 항균제를 추가공으로 부여하거나 폴리머중에 배합하는 것을 생각할 수 있으나 종류에 따라서는 탄성사의 물성이 저하하거나 위생적으로 문제가 있거나 다른 것에는 유효하더라도 탄성사에는 유효하지 않는등 유효한 것은 그리 많이 알려지지 않았다.

또한 유효한 항균제라도 추가공에 의한 사용에서는 내구성에 문제를 갖고 있으며 또 폴리머중의 배합에 있어서는 방사시에 열분해나 증발에 의한 문제, 사로(砂路)등에서의 스크발생의 문제나 제사후의 해서성 약화등의 결점이 있어 아직 만족할만한 것을 알려져 있지 않다.

본 발명자는 상기 결점이 없는 첨가제에 대해 예의 연구한 결과 본 발명의 탄성사에 도달하였다. 즉 본 발명은 탄성사에 대하여 하기 일반식[I] 및/또는 [II]에서 표시된 환상 티오히드록시산의 금속화합물을 0.001중량 %이상 함유시켜서 이루어진 것을 특징으로 하는 탄성사이다.



(단, M₁은 알칼리금속, M₂는 다가금속을 표시한다)

본 발명에 의한 탄성사는 폴리머자체가 갖는 우수한 물성이 손상되는 일 없고, 외기조건이나 미생물

에 의한 열화 및 변색에 대해 우수한 저항성을 가지며 고온다습 분위기하에 장기간 노출시켜도 거의 악영향을 받지 않는 특징을 갖고 있다. 또 효과의 내구성이 우수한 것도 특징적이다. 또한 방사단계에 있어서의 문제가 없는 것 외에 참으로 놀라운 일은 무첨가의 경우보다 보빈감아 올린후의 해서성이 개선된다는 큰 이점도 갖고 있다.

이와같이 우수한 효과를 얻는 이유에 대하여는 아직 명백하지 않으나 탄성사중에 미세한 분산상태로 함유된 첨가제가 해서성 향상에 기여한다고 추정된다.

본 발명에서 말하는 탄성사로서는 폴리우레탄계 탄성체, 폴리에스테르계 탄성체, 폴리카아보네이트계 탄성체, 폴리아미드계 탄성체등을 폴리머에 따라서 상법(商法)에 의해 건식방사, 용융방사등에 의해 방사 및 소망에 의해 연신, 열처리등을 가하여 얻어지는 탄성사가 예시된다. 또 탄성체와 비탄성체를 복합방사하여 얻어지는 복합사라도 좋다. 폴리우레탄계 탄성체를 더욱 상세히 설명하면 통상 분자량이 500 이상, 바람직한 것은 1000 내지 8000의 폴리머디올, 유기디이소시아네이트 및 분자량 400 이하의 2관능성 활성수소화합물을 반응시켜서 얻어지는 중합체를 들수 있다.

폴리머디올로서는 폴리테트라메틸렌에테르글리콜, 폴리에틸렌, 프로필렌에테르글리콜과 같은 폴리에테르글리콜류, 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올등의 글리콜류의 적어도 1종과 아디핀산, 스베린산, 아젤라인산, 세바신산, β -메틸아디핀산, 이소프탈산등의 디카르복시산의 적어도 1종을 반응시켜서 얻는 폴리에스테르글리콜류, 폴리카프로락톤글리콜, 폴리헥사메틸렌디카아보네이트글리콜등외에 폴리탄화수소디올의 폴리머디올의 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물 또는 공중합물이 예시된다.

또 유기디이소시아네이트로서는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 1,4-페닐렌디이소시아네이트, 2,4-트리렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트등이 예시되며 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물이 사용된다.

2 관능성 활성수소화합물로서는 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 크실렌디아민, 4,4'-디페닐메탄디아민, 하드라진, 1,4-디아미노피페라진, 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 물등이 예시되며 단독 또는 2종이상 병용된다.

폴리머를 제조하는 방법은 특히 제한되는 것은 아니고 통상 용매의 존재하 또는 부존재하에 폴리머디올과 유기디이소시아네이트를 반응시켜 양말단이 이소시아네이트기인 프레폴리머를 제조(반응촉진제, 반응억제제등 사용가능)하며 다음에 용액상태로 2 관능성 활성수소화합물에 의해 사슬신장하여 얻어진다.

또 각성분을 1단으로 반응시키는 방법, 각성분을 분할하여 수단(數段)으로 반응시키므로써 제조하여도 좋다. 중합반응의 중기 또는 중도에 모노아민과 같은 1 관능성 화합물을 말단정지제로서 쓸수도 있다.

또 폴리에스테르계 탄성체로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 이소프탈레이트와 같은 방향족 폴리에스테를 하아드 세그먼트로하여 폴리에테르글리콜, 폴리에스테르글리콜, 폴리카프로락톤글리콜을 소프트세그먼트로 하는 폴리에스테르계 탄성체가 예시된다. 이러한 탄성체에 일반식으로 나타내는 환상티오히드록시산의 금속화합물이 배합되어 상법에 의해 방사된다. 쓰이는 환상티오히드록시산으로서 2-메르캅토피리딘 N 옥사이드로 1-히드록시피리딘-2-시온, 2-피리딘에틸-1-옥사이드, 1-히드록시피리디온이라 칭하기도 한다.

일반식 [I],[II]으로 나타내는 M_1 은 나트륨, 칼륨과 같은 알칼리금속, M_2 는 Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, Cd와 같은 다가금속등이며 특히 알칼리금속이나 Zn, Cd와 같은 4배위의 다가금속이 바람직하다. 알칼리 금속의 경우에는 환상티오히드록시산염으로 되며 다가금속의 경우에는 환상티오히드록시산의 2분자 배위된 킬레이트화합물이다. 탄성사에 함유시키는데는 방사이전의 임의의 공정에서 중합체 또는 중합체 도우프(dope)에 첨가하는 것이 바람직하다. 이 화합물의 함유량은 탄성사에 대해 0.001중량% 이상이며 바람직한 것은 0.01 내지 1중량 % 정도이다.

본 발명의 탄성사에는 더우기 광안정제, 열산화 열화방지제, 내가스변색방지제, 염안료, 금속비뉴류, 유제등의 각종 첨가제를 소망에 따라 함유 또는 부착시킬 수 있다.

본 발명에 의해 실의 해서성, 주행평활성이 향상함과 동시에 미생물에 의한 열화 또는 변색에 대한 안정성이 개선되나, 특히 미생물의 영향을 받기쉬운 폴리머디올로서 폴리에스테르디올을 사용한 폴리우레탄탄성체, 폴리에스테르계 탄성사에 대하여 효과가 현저하다.

다음에 실시예에 의하여 본 발명을 설명하겠으나 실시예중의 부(部)는 중량부를 의미한다.

또한 실시예중에 있어서의 공방이자항성 시험 및 해서성시험은 하기의 방법에 의거 하였다.

1. 공방이자항성 시험

직경 9cm의 샤아레에 멸균한 하기배지를 흘러넣어서 배지가 고화(固化)되기 직전에 반성사직물(2cmx2cm)을 2매씩 배지상에 놓고 다음에 푸자륨(Fusarium SP. 식물병원균)의 수성분산액을 위에서 분무 살포한 후 10일간 배양시험을 하였다.

배지

펩톤

4.0부

이이스트 엑스트랙트

2.0

모울트 엑스트랙트

2.0

글루코오스	5.0
한천	8.0
물	1000ml
PH	6.0

배양시험후 곰팡이저항성의 판정은 다음에 의거하였다.

균사의 발육	곰팡이저항성의 표시
시료 또는 시험편의 점종한 부분에 균사의 발육이 인정되지 않음	3
시료 또는 시험편의 점종한 부분에 인정되는 균사의 발육부분의 면적은 전 면적의 1/3을 초과하지 않음	2
시료 또는 시험편의 점종한 부분에 인정되는 균사의 발육부분의 면적은 전 면적의 1/3을 초과함	1

2) 곰팡이저항성 시험에 의한 잔존강력보지율

곰팡이저항성 시험에서 얻어진 시험편을 풀어서 실가닥으로 하여 시마쓰(島津)제의 오오토그래프 IM-100으로 잔존 강력을 측정하여 미처리사의 강력과 비교로 잔존 강력보지율을 표시함

$$\text{잔존강력보지율} = \frac{\text{시험후의 실의 강력}}{\text{미처리사의 강력}} \times 100(\%)$$

3) 해서성의 측정법

피이드로울러에 탄성사가 감긴 치즈를 걸고 한편 테이크업로울러에 실을 걸어 피이드로울러의 회전속도를 고정하고 테이크업로울러의 회전을 변동하여 필라멘트가 피이드로울러의 축에 대하여 직각으로 보내져 나오도록한 회전속도로 조정하고, 그때의 테이크업로울러의 회전속도를 A, 피이드로울러속도를 B로 하면 하기식에 의하여 표시된다.

$$\frac{A-B}{B} \times 100 = \text{해서성}(\%)$$

[실시에 1]

메틸렌비스(4-페닐이소시아네이트(10부와 분자량 6000의 폴리에스테르글리콜 80부를 80℃에서 60분간 반응시켜서 말단 이소시아네이트기를 갖는 프레폴리머를 얻고, 이것을 디메틸포름아미드 80부에 용해하였다. 이액을 5℃로 유지하면서 디메틸포름아미드 80부에 용해한 1,2-프로필렌디아민 1.4부를 첨가 반응시켰다. 얻어진 점조중합체용액(20℃에 있어서의 점도 1200 포이즈로 미리 디메틸포름아미드에 슬러리상으로 조정하여 놓은 피리딘 2-티올-1-옥사이드나트륨, 피리딘-2-티올-1-옥사이드칼륨염, 비스-1-히드록시피리딘-2-티오네이트카드뮴 착체, 비스-1-히드록시, 피리딘-2-티오네이트아연착체를 각각 폴리머에 대해 0, 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1, 1.0 중량 퍼센트를 가하여 120분 블랜드한후, 공경(孔徑) 0.3mm φ, 공수 5의 방사구금을 통하여 250℃에 가열된 기류중에 방출하여, 형성된 실가닥(소계)을 용매 함유량이 0.5% 이하로 된 곳에서 기계적가연(暇然)에 의해 실을 집속한 후 유제를 부여하여 700m/분으로 감아내어, 중량 100g의 치즈를 얻었다. 얻어진 실을 1구환편기로 약 10cm 정도의 통편(痛編)을 만들고 시험에 제공하였다.

표기 시험편(片)을 사용하여 곰팡이저항성 시험과 곰팡이저항성 시험에 의한 잔존강력보지율을 측정하고 그 결과를 표 1에 표시하였다. 또 해서성은 마찬가지로 방사하여 얻어진 400g 권(捲) 치즈의 표층부와 내층부로 측정 하였다.

[표 1]

함몰량소재	첨가량	공팡이 저항선	잔존강력 보 지 율	해 서 성	
				외 충	내 충
비 교 사 령	중량 %	1	0%	8.5%	27.0%
피리딘-2-티올-1-옥사이드나트륨염	0.0001	1	0	8.3	27.2
	0.001	2	60	8.3	27.0
	0.01	3	90	8.0	25.0
	0.1	3	92	7.1	19.5
	1.0	3	91	1.0	10.0
피리딘-2-티올-1-옥사이드칼륨염	0.0001	1	0	8.5	26.8
	0.001	1	0	8.4	27.0
	0.01	1	0	8.4	24.0
	0.1	2	53	6.0	20.0
	1.0	2	62	2.5	9.1
비스-1-히드록시피리딘-2-티오네이트카드뮴 착체	0.0001	1	0	8.4	27.5
	0.001	1	0	8.6	26.9
	0.01	2	55	8.3	24.0
	0.1	3	88	6.8	18.3
	1.0	3	92	1.5	10.3
비스-1-히드록시피리딘-2-티오네이트아연 착체	0.0001	1	0	8.3	27.3
	0.001	1	0	8.3	26.7
	0.01	1	0	8.2	24.3
	0.1	2	45	6.1	19.1
	1.0	2	55	0.9	9.5

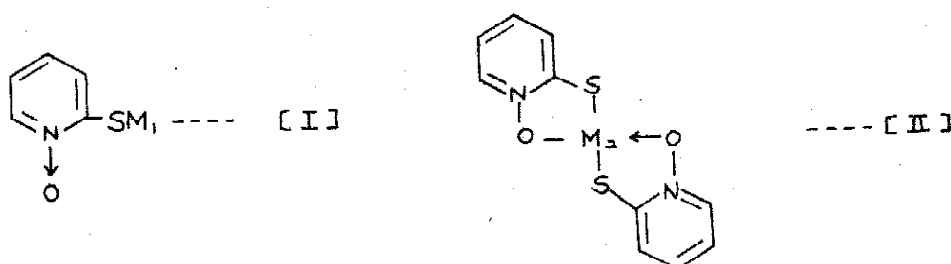
그의 결과, 본 발명에 의한 탄성사중 그중에서도 특히 피리딘-2-티올-1-옥사이드나트륨염 함유 탄성사는 우수한 공팡이 저항성을 나타냈다. 또 본 발명에 의한 탄성사는 어느것이나 해서성이 개선되었다.

또 표1은 첨가량(함유량)이 0.001중량 % 이상 필요하며 특히 0.01중량% 이상의 첨가가 바람직한 것을 나타냈다. 또한 표 1에는 표시하지 않았으나 공팡이저항성은 실을 끓는 물에 2시간 처리후도 실질적으로 변화되지 않는 우수한 내구성을 나타내었다. 한편 유제중에 첨가하여 제사과정중에서 처리한 비교예는 끓는 물 처리후 공팡이저항성이 1급이었으며 잔존강력 보지율은 0%였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

탄성사에 대하여 하기 일반식[I] 및/또는 [II]로 표시되는 환상티오히드록시산의 금속화합물을 0.001중량% 이상 함유시켜서 되는 것을 특징으로 하는 탄성사.



(단, M₁은 알칼리금속, M₂는 다가금속을 표시한다)

청구항 2

제1항에 있어서 환상티오히드록시산의 금속화합물의 함유량이 0.01 내지 1중량% 인것을 특징으로 하는 탄성사.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서 탄성사가 폴리에스테르계 폴리우레탄 탄성사인 것을 특징으로 하는 탄성사.