

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 6월 26일 (26.06.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/098400 A1

- (51) 국제특허분류:
D01F 8/04 (2006.01) *D01F 6/70* (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011411
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 10일 (10.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0151357 2012년 12월 21일 (21.12.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 121-020 서울시 마포구 공덕동 450 번지,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김태현 (KIM, Tae Heon); 431-060 경기도 안양
시 동안구 관양동 공작부영 아파트 308 동 905 호,
Gyeonggi-do (KR). 강연수 (KANG, Yeon Soo); 435-715
경기도 군포시 산본 2 동 삼성래미안하이어스 124 동
2402 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 조철현 (CHO, Chul-Hyun); 135-748 서울시 강
남구 테헤란로 123, 1301 호, 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, 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: POLYURETHANEUREA ELASTIC YARN WITH IMPROVED DYEABILITY

(54) 발명의 명칭 : 염색성이 개선된 폴리우레탄우레아 탄성사

(57) Abstract: The present invention provides a polyurethaneurea elastic yarn with improved dyeability which is prepared by spinning, to a normal polyurethaneurea solution, a polyurethaneurea spinning solution containing 0.1-5.0 wt% of a hyperbranched polymer having a large quantity of -OH groups at a terminal, on the basis of the solid part of a polyurethaneurea solution polymer.

(57) 요약서: 본 발명은 통상의 폴리우레탄우레아 용액에 폴리머의 말단에 -OH 기를 다량 함유하는 하이퍼브랜치 폴리머를 폴리우레탄우레아 용액 중합물의 고형분 대비 1.0 중량% 내지 5.0 중량%로 함유하는 폴리우레탄우레아 방사원액을 방사하여서 제조되는 염색성이 개선된 폴리우레탄우레아 탄성사를 제공한다.



WO 2014/098400 A1

명세서

발명의 명칭: 염색성이 개선된 폴리우레탄우레아 탄성사 기술분야

- [1] 본 발명은 염색성이 개선된 폴리우레탄우레아 탄성사에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 폴리머 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브렌치 폴리머를 폴리우레탄우레아 탄성사에 적용하는 것에 의해 반응성 염료에 대한 염색성을 향상시킨 폴리우레탄우레아 탄성사에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리우레탄우레아 탄성사는 신도 및 탄성 회복률이 우수하여 용도에 따라 나일론, 아크릴, 울, 면 등과 같은 다른 여러 가지 섬유와 조합되어 고신축성 편물로 사용되고 있으나, 스판덱스 섬유의 염색성이 미흡한 문제점을 가지고 있다.
- [3] 폴리우레탄우레아 탄성사의 염색성을 향상시키기 위한 일반적인 기술로는 1) 제3급 질소원자를 폴리우레탄 중합체 내에 도입하는 방법(일본특허공개 소62-23097호), 2) 유기산 또는 무기산과 제3급 아민과의 염을 폴리우레탄 중합체 중에 도입하는 방법(일본특허공개 평7-517520호), 3) 폴리우레탄 중합체의 말단에 제3급 또는 제4급 질소원자를 도입하는 방법(일본특허공개 소69-16386호), 4) 사슬신장제로서 저분자 디아민을 사용하는 방법(일본 공개특허공보 소59-108021호) 등이 있다.
- [4] 그러나 방법 1)과 방법 2)는 반응 중 겔(Gel)이 되기 쉽고, 방법 3)은 질소 원자의 도입량을 제어하기 어려운 문제가 있다. 또, 사슬신장제로서 저분자 디아민을 사용하는 방법 4)는 염색성을 향상시킬 수는 있으나 연질성과 탄성을 떨어뜨리는 문제점이 있다. 그리고, 선출원된 종래의 기술(특허출원번호 제93-9904호, 발명의 명칭 : 염색성이 향상된 폴리우레탄 수지 조성물)에서는 유기디이소시아네이트, 고분자디올, 질소를 함유하지 않는 저분자디올, 고분자 트리올, 유기용매에 질소원자를 함유하는 저분자디올을 함께 투입하여 폴리우레탄을 합성함으로써 상기의 문제점을 어느 정도 보완하기는 했으나, 염색성 향상을 위해 질소원자를 포함하는 저분자 디올을 일정량 이상 투입할 경우 물성저하를 초래하므로 폴리우레탄우레아 탄성사의 염색성을 충분히 향상시키기에는 어려움이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 이에 본 발명은 폴리우레탄우레아 탄성사의 반응성 염료에 대한 염색성을 개선하기 위한 것으로 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브렌치 폴리머를 원사에 적용함으로써 산성 염료 뿐만 아니라 반응성 염료에 대한 염색성을 향상시킬 수 있는 스판덱스 섬유를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하고자 안출된 것으로서, 폴리우레탄우레아 용액 중합물의 고형분 대비 1.0중량% 내지 5.0중량%의 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브랜치 폴리머를 적용한 폴리우레탄우레아 방사원액을 방사하여서 제조되는 염색성이 개선된 폴리우레탄우레아 탄성사인 것이다.

발명의 효과

- [7] 본 발명의 폴리우레탄우레아 탄성사는 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브랜치 폴리머를 적용한 것으로 반응성 염료의 접근을 용이하게 하면서 반응성 염료의 염착 좌석으로서 작용토록 함으로써 염색성이 향상된 효과를 나타낸다.
- [8] 본 발명의 폴리우레탄우레아 탄성사는 산성 염료 뿐만 아니라 반응성 염료에서도 염색성이 우수하고, 나일론 뿐만 아니라 면과 스판덱스의 편직물에서도 우수한 염색성을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [9] 본 발명의 최선의 태양은 실시예 1-3의 탄성사였다.

발명의 실시를 위한 형태

- [10] 본 발명의 한 구현예에 따른 염색성이 개선된 폴리우레탄우레아 탄성사는 통상의 폴리우레탄우레아 용액에 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브랜치 폴리머를 폴리우레탄우레아 용액 중합물의 고형분 대비 1.0중량% 내지 5.0중량%로 함유시킨 방사원액을 방사하여서 제조된 것이다.
- [11] 본 발명의 스판덱스 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 폴리테트라메틸렌에테르글리콜, 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 80몰%와 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, 스판덱스 가공 공정 중 열처리 등에서 스판덱스의 변색, 물성 저하를 방지하기 위하여 산화방지제, 무기 내염소제 및

- 내광제 등을 첨가하여 폴리우레탄우레아 방사원액을 제조할 수 있다.
- [14] 본 발명에서 사용하는 산화 방지제는 폴리우레탄우레아 방사원액을 안정화시키기 위한 것으로 예를 들면, 1,3,5-트리스(4-tert-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 트리에틸렌글리콜 비스-3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 9-비스(2-(3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5] 언데칸 6으로부터 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트가 바람직하다. 이 중에서 특히 트리에틸렌글리콜 비스-3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트가 가장 바람직하며, 폴리우레탄우레아 중합물의 중량을 기준으로 0.01 내지 10중량%를 적용하는 것이 좋다.
- [15] 본 발명에서 적용할 수 있는 무기 내염소제로는 멜라민 화합물이 코팅된 하이드로탈사이트 화합물 입자를 사용하며, 상기 하이드로탈사이트 화합물 입자는 하기 구조식 (1)로 표시될 수 있다.
- [16] $M^{2+}_xAl_m(OH)_y(A^n)_z(1)$
- [17] [상기식에서, M^{2+} 는 Mg^{2+} 또는 Zn^{2+} 이고, A^n 은 n의 원자가를 갖는 음이온이고, x, y는 적어도 2 이상의 양수값, Z, m은 양수값이다. 상기 A^n 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.]
- [18] 또한, 상기 하이드로탈사이트 화합물 입자는 하기 구조식 (2) 내지 (5)로 표시되는 화합물에서 선택한 1종 또는 2종 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 이 중에서 가장 바람직하기로는 다음 구조식 (5)이다.
- [19] $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3(2)$
- [20] $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3(3)$
- [21] $Mg_8Al_2(OH)_{20}CO_3(4)$
- [22] $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3(5)$
- [23] 또한, 상기 멜라민계 화합물로는 멜라민 화합물, 인(P)이 결합된 멜라민 화합물, 멜라민 시아누레이트 화합물, 카르복실기를 갖는 유기화합물로 치환된 멜라민 화합물, 카르복실기를 갖는 유기화합물로 치환되고 인(P)이 결합된 멜라민 화합물, 카르복실기를 갖는 유기화합물로 치환된 멜라민 시아누레이트 화합물을 1종 또는 2종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [24] 상기 멜라민 화합물로는 메틸렌 디멜라민, 에틸렌 디멜라민, 트리메틸렌 디멜라민, 테트라메틸렌 디멜라민, 헥사메틸렌 디멜라민, 데카메틸렌 디멜라민, 도데카메틸렌 디멜라민, 1,3-사이클로헥실렌 디멜라민, p-페닐렌 디멜라민, p-크실렌 디멜라민, 디에틸렌 트리멜라민, 트리에틸렌 테트라멜라민, 테트라에틸렌 펜타멜라민과 헥사에틸렌 헵타멜라민, 멜라민 포름알데히드

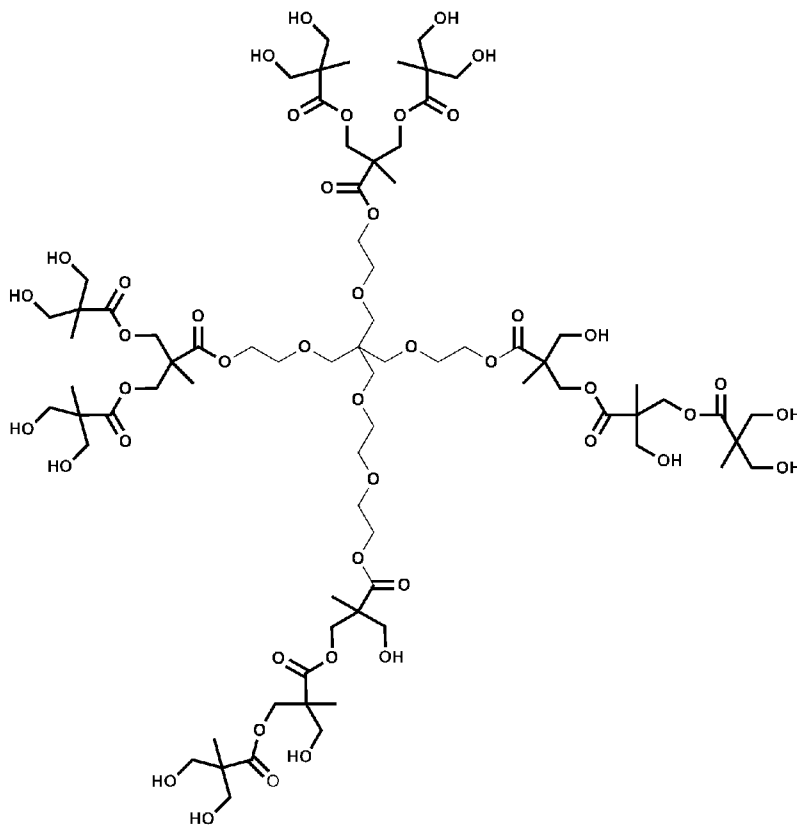
등으로부터 선택할 수 있다.

- [25] 인이 결합된 멜라민 화합물로는 상기 멜라민 화합물에 포스포릭에시드가 결합되거나, 포스페이트가 결합된 형태이면 상관없으며, 예로는 디멜라민 피로포스페이트, 멜라민 프라이머리 포스페이트, 멜라민 세컨더리 포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 비스-(펜터어리트리톨 포스페이트) 포스포릭산과 반응된 멜라민염 등이 포함될 수 있다.
- [26] 멜라민 시아누레이드 화합물은 치환되지 않은 멜라민 시아누레이드와 적어도 한 개이상의 치환체가 메틸, 페닐, 카르복시메틸, 2-카르복시에틸, 시아노메틸, 2-시아노에틸 등으로 치환된 멜라민 시아누레이드 화합물을 말한다.
- [27] 상기 멜라민계 화합물에 카르복실기를 지닌 유기화합물이 포함되는 것이 효과적이다. 카르복실기를 지닌 유기화합물로는 지방족 모노카르복실산으로, 예를 들면, 카프릴릭산(caprylic acid), 운데카노익산, 라우릭산, 트리데카노익산, 미리스틱산, 펜타데카노익산, 헥사데카노익산, 헵타데카노익산, 스테아릭산, 노나데카노익산, 에이코사노익산과 베헤닉산이 사용될 수 있으며, 지방족 디카르복실산을 예를 들면, 말로닉산(malonic acid), 숙신익산, 글루타릭산, 아디픽산, 피멜릭산, 수베릭산, 아젤라익산, 세바스산, 1,9-노난디카르복실산, 1,10-데칸디카르복실산, 1,11-운데칸디카르복실산, 1,12-도데칸디카르복실산, 1,13-트리데칸디카르복실산 또는 1,14-테트라데칸디카르복실산이 채용될 수 있고, 방향족 모노카르복실산으로 예를 들면, 벤조익산, 페닐아세트산, 알파-나프토익산, 베타-나프토익산, 신남산, p-아미노히푸릭산(aminohippuric acid) 과 4-(2-티아조일 설과밀)-프탈라니노익산(4-(2-thiazolyl)sulfamyl-phthalaninoic acid)이 채용될 수 있고, 방향족 디카르복실산으로 예를 들면, 테레프탈릭산, 아이소프탈릭산과 프탈릭산, 방향족 트리카르복실산으로 예를 들면, 트리멜리틱산(trimellitic acid), 1,3,5-벤젠트리카르복실산과 트리스(2-카르복시에틸) 이소시아누레이드가 채용될 수 있으며, 방향족 테트라카르복실산으로 예를 들면, 피로멜리틱산(pyromellitic acid)과 바이페닐테트라카르복실산이 채용될 수 있으며, 지환족 모노카르복실산으로 예를 들면, 사이클로헥산카르복실산, 지환족 디카르복실산으로 예를 들면, 1,2-사이클로헥산 디카르복실산등이 채용될 수 있다.
- [28] 본 발명에 의하면, 하이드로탈사이트 화합물 입자는 0.1 내지 10중량%의 멜라민계 코팅 물질로 코팅하는 것이 바람직하다.
- [29] 본 발명의 스판덱스 섬유는 상기 성분 외에도 내광제로서 이산화티탄, 마그네슘 스테아레이트 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 이산화티탄은 스판덱스 섬유 총 중량을 기준으로, 스판덱스의 백색 정도에 따라 0.1 내지 5 중량%의 범위로 사용될 수 있다. 또한 마그네슘 스테아레이트는 스판덱스 섬유 총 중량을 기준으로 0.1 내지 2 중량%의 범위로 사용될 수 있으며, 이는 스판덱스의 해상성을 향상시키기 위하여 부가되는 것이다.

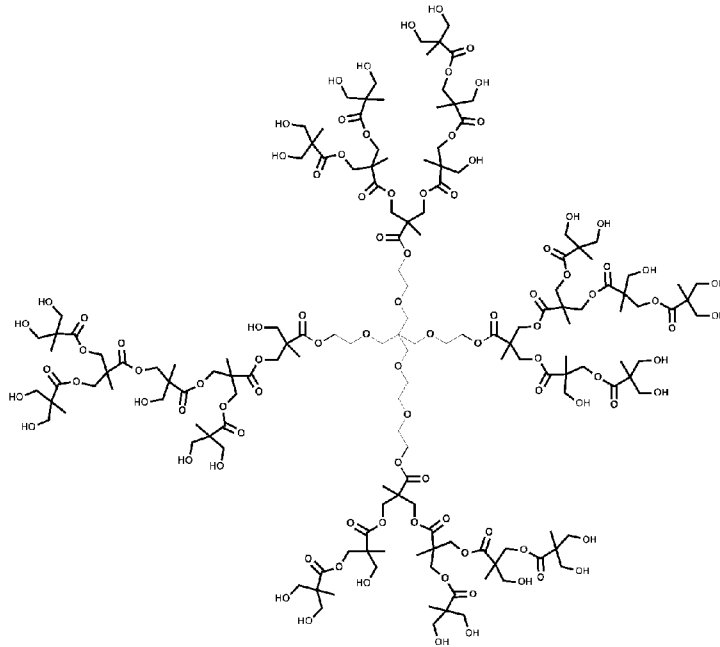
[30] 본 발명에 따른 한 구현예에 의하면, 상기 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브랜치 폴리머는 폴리우레탄우레아 용액의 중합물 고형분 대비해서 탄성사 내에 1.0중량% 미만으로 함유시킬 경우에는 염색 불균일 문제를 발생시킬 뿐만 아니라 염색성 개선효과가 극히 미미하게 되고, 반대로 5.0중량%를 초과하여 함유시킬 경우에는 원사의 모듈러스가 떨어지며, 마찰에 의한 스크 발생 등의 문제가 야기될 수 있으므로 상기한 범위로 함유되도록 하는 것이 가장 바람직하다.

[31] 본 발명에서 바람직한 하이퍼브랜치 폴리머로는 예를 들면, 하이퍼브랜치 비스-MPA 폴리에스테르-16-히드록실(Hyperbranched bis-MPA polyester-16-hydroxyl)(화학식 1), 하이퍼브랜치 비스-MPA 폴리에스테르-32-히드록실(Hyperbranched bis-MPA polyester-32-hydroxyl)(화학식 2) 및 하이퍼브랜치 비스-MPA 폴리에스테르-64-히드록실(Hyperbranched bis-MPA polyester-64-hydroxyl)(화학식 3) 중에서 적어도 하나를 선택하여서 된다.

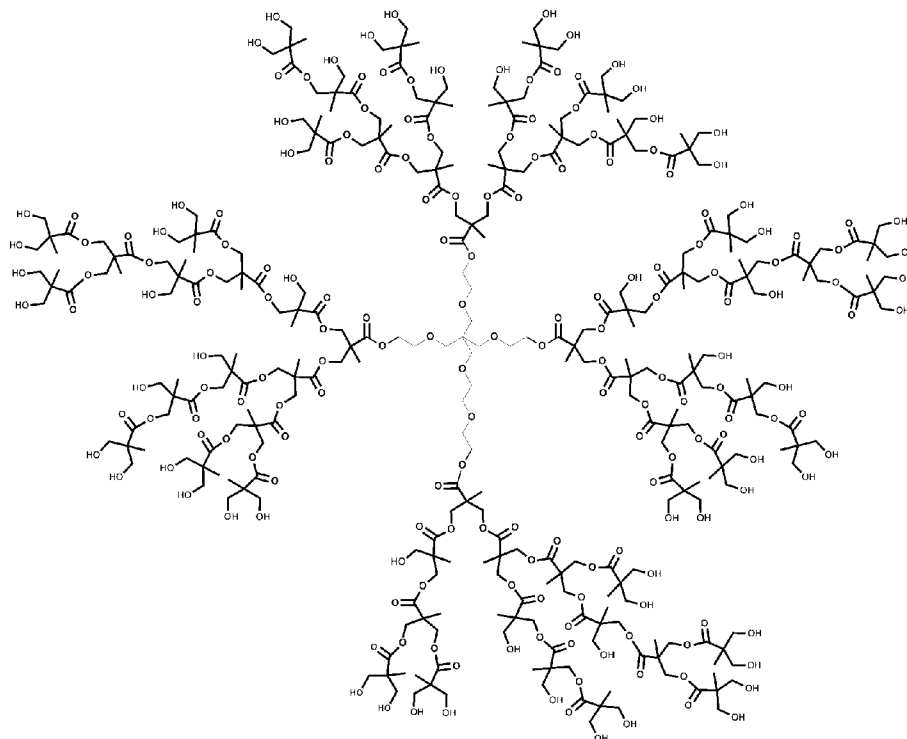
[32] 화학식 1



[33] 화학식 2



[34] 화학식 3



[35] 이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하면 다음과 같으며, 다음의 실시예는 단지 예시하기 위한 것으로 본 발명이 특히 여기에 한정되는 것은 아니다.

[36] **실시예 1**

[37] 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트 455.2g과 폴리에트라메틸렌에테르 글리콜(PTMG, 분자량 1800) 1926g을, 질소가스기류 중에서 90°C, 180분간 교반하면서 반응시켜 양말단에 이소시아네이트를 지닌 폴리우레탄우레아

예비중합체(prepolymer)를 제조하였다. 상기 예비중합체를 실온까지 냉각시킨 후, 용매로서 디메틸아세트아마이드 4485.3g을 가하여 폴리우레탄우레아 예비중합체(prepolymer) 용액을 얻었다.

- [38] 이어서 사슬연장제로서 에틸렌디아민 36.0g(0.6몰), 1,2-디아미노프로판 11.1g(0.15몰), 사슬종결제로서 디에틸아민 4.4g을 디메틸아세트아마이드 684g에 용해하고 10°C 이하에서 상기 예비중합체 용액에 첨가하여 폴리우레탄우레아 용액을 얻었다. 상기의 폴리우레탄우레아 용액에 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브렌치 폴리머를 1중량%를 투입하여 45°C에서 60분간 믹싱하였다.
- [39] 추가로, 상기 폴리우레탄우레아 용액에 산화방지제로서 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-터셔리부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 1.5중량%와 무기내염소제로서 멜라민 폴리포스페이트 1중량%가 코팅된 하이드로탈사이트 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 4중량%, 내광제로서 이산화티탄 0.5중량%를 혼합하여 폴리우레탄우레아 방사 원액을 조제하였다.
- [40] 위와 같이 수득한 방사 원액을 건식 방사 (방사 온도: 260°C)에 의해 900m/min 속도로 방사하여 40 데니아 3 필라멘트의 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.
- [41] 상기와 같은 방법으로 제조된 폴리우레탄우레아 탄성사에 대한 물성 평가방법 및 원사 물성은 다음과 같다.
- [42] (1) 원사의 인장강도 및 신도는 KSK 0219에 준하여 평가하였다.
- [43] (2) 모듈러스 : 원사를 200% 신장시켰을시의 모듈러스값을 나타내었다.
- [44] (3) 세탁견뢰도 : KSK 0430 AI법으로 측정하였다.
- [45] (4) L치(심색도) : 분광광도계를 사용하여 원사의 반사율을 측정한 후, 이를 CIE 76 CIE Lab 색차식의 계산식을 이용하여 계산하였다.
- [46] 이에 대한 결과는 다음 표 1에 나타내었다.
- [47] 실시예 2
- [48] 상기 실시예 1에서 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브렌치 폴리머를 3.0중량%를 투입하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실시하여 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.
- [49] 실시예 3
- [50] 상기 실시예 1에서 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브렌치 폴리머를 5.0중량%를 투입하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실시하여 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.
- [51] 비교예 1
- [52] 상기 실시예 1에서 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브렌치 폴리머를 투입하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실시하여 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.
- [53] 비교예 2

[54] 상기 실시예 1에서 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브렌치 폴리머를 0.5중량%를 투입하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실시하여 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.

[55] 비교예 3

[56] 상기 실시예 1에서 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브렌치 폴리머를 6중량%를 투입하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실시하여 폴리우레탄우레아 탄성사를 제조하였다.

[57] 표 1

[Table 1]

물성 구분		실시예1(1.0%)	실시예2(3.0%)	실시예3(5.0%)	비교예1(없음)	비교예2(0.5%)	비교예3(6%)
염색성	L치	53.7	75.4	90.3	24.6	36.8	94.7
	세탁견뢰도(급)	4.5	4.5	4	4.5	4.5	4
원사특성	인장강도(g/d)	1.11	1.11	1.10	1.13	1.12	1.09
	신도(%)	550	550	545	560	555	540
	모듈러스	7.6	7.5	7.1	7.8	7.8	6.5

[58] 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

[59] 본 발명에 따르면, 염색성이 개선된 폴리우레탄우레아 탄성사를 얻을 수 있다는 특징점이 있다.

청구범위

- [청구항 1] 통상의 폴리우레탄우레아 용액에 폴리머의 말단에 -OH기를 다량 함유하는 하이퍼브랜치 폴리머를 폴리우레탄우레아 용액 중합물의 고형분 대비 1.0중량% 내지 5.0중량%로 함유하는 폴리우레탄우레아 방사원액을 방사하여서 제조되는 것을 특징으로 하는 염색성이 개선된 스판덱스 섬유.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 하이퍼브랜치 폴리머는 하이퍼브랜치 비스-MPA 폴리에스테르-16-히드록실(Hyperbranched bis-MPA polyester-16-hydroxyl), 하이퍼브랜치 비스-MPA 폴리에스테르-32-히드록실(Hyperbranched bis-MPA polyester-32-hydroxyl) 및 하이퍼브랜치 비스-MPA 폴리에스테르-64-히드록실(Hyperbranched bis-MPA polyester-64-hydroxyl) 중에서 적어도 하나를 선택하여서 되는 것을 특징으로 하는 염색성이 개선된 스판덱스 섬유.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011411**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****D01F 8/04(2006.01)i, D01F 1/10(2006.01)i, D01F 6/70(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 8/04; D01F 6/70; D01F 1/10; C09D 11/00; C08L 101/00; C08L 77/00; C08G 18/00

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: urethane, hyperbranch, dyeing

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1010151 B1 (HYOSUNG CORPORATION) 24 January 2011 See abstract, claim 1, paragraphs [0012]-[0014], [0027]	1,2
A	KR 10-2011-0079377 A (HYOSUNG CORPORATION) 07 July 2011 See abstract, claims 1-4	1,2
A	KR 10-0630287 B1 (RHODIANYL) 29 September 2006 See abstract, claim 1	1,2
A	US 2006-0106125 A1 (LEITNER, Michael) 18 May 2006 See abstract, claim 1	1,2
A	US 2005-0172853 A1 (BRUCHMANN, Bernd et al.) 11 August 2005 See abstract, claim 1	1,2



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

28 JANUARY 2014 (28.01.2014)

Date of mailing of the international search report

29 JANUARY 2014 (29.01.2014)

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/KR2013/011411

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1010151 B1	24/01/2011	NONE	
KR 10-2011-0079377 A	07/07/2011	NONE	
KR 10-0630287 B1	29/09/2006	AU 2002-364453 A1	30/06/2003
		CA 2470216 A1	26/06/2003
		CA 2470216 C	15/09/2009
		CN 100494286 C	03/06/2009
		CN 1615342 A	11/05/2005
		CN 1615342 C0	11/05/2005
		EP 1456302 A1	15/09/2004
		EP 1456302 B1	01/03/2006
		JP 04-897197 B2	14/03/2012
		JP 2005-513186 A	12/05/2005
		TW 270564 A	11/01/2007
		TW 270564 B	11/01/2007
		TW 1270564 B	11/01/2007
		US 2006-0211822 A1	21/09/2006
		US 7507474 B2	24/03/2009
		WO 03-051998 A1	26/06/2003
US 2006-0106125 A1	18/05/2006	CA 2526320 A1	18/05/2006
		EP 1659140 A1	24/05/2006
		JP 2006-152291 A	15/06/2006
US 2005-0172853 A1	11/08/2005	AT 318870 T	15/03/2006
		AT 397049 T	15/06/2008
		AU 2003-232471 A1	10/11/2003
		DE 10218163 A1	13/11/2003
		DE 50309938 D1	10/07/2008
		EP 1501901 A1	02/02/2005
		EP 1501901 B1	01/03/2006
		EP 1624033 A2	08/02/2006
		EP 1624033 A3	03/05/2006
		EP 1624033 B1	28/05/2008
		JP 2005-528481 A	22/09/2005
		JP 2007-277562 A	25/10/2007
		WO 03-091347 A1	06/11/2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) D01F 8/04(2006.01)i, D01F 1/10(2006.01)i, D01F 6/70(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) D01F 8/04; D01F 6/70; D01F 1/10; C09D 11/00; C08L 101/00; C08L 77/00; C08G 18/00 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: 우레탄, 하이퍼브렌치, 염색		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1010151 B1 (주식회사 효성) 2011.01.24 요약, 청구항 1, 식별번호 [0012]-[0014], [0027] 참조	1, 2
A	KR 10-2011-0079377 A (주식회사 효성) 2011.07.07 요약, 청구항 1-4 참조	1, 2
A	KR 10-0630287 B1 (로디아널) 2006.09.29 요약, 청구항 1 참조	1, 2
A	US 2006-0106125 A1 (LEITNER, MICHAEL) 2006.05.18 요약, 청구항 1 참조	1, 2
A	US 2005-0172853 A1 (BRUCHMANN, BERND 외 2명) 2005.08.11 요약, 청구항 1 참조	1, 2
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 01월 28일 (28.01.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 01월 29일 (29.01.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 최봉돈 전화번호 +82-42-481-8166 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1010151 B1	2011/01/24	없음	
KR 10-2011-0079377 A	2011/07/07	없음	
KR 10-0630287 B1	2006/09/29	AU 2002-364453 A1 CA 2470216 A1 CA 2470216 C CN 100494286 C CN 1615342 A CN 1615342 C0 EP 1456302 A1 EP 1456302 B1 JP 04-897197 B2 JP 2005-513186 A TW 270564 A TW 270564 B TW I270564 B US 2006-0211822 A1 US 7507474 B2 WO 03-051998 A1	2003/06/30 2003/06/26 2009/09/15 2009/06/03 2005/05/11 2005/05/11 2004/09/15 2006/03/01 2012/03/14 2005/05/12 2007/01/11 2007/01/11 2007/01/11 2006/09/21 2009/03/24 2003/06/26
US 2006-0106125 A1	2006/05/18	CA 2526320 A1 EP 1659140 A1 JP 2006-152291 A	2006/05/18 2006/05/24 2006/06/15
US 2005-0172853 A1	2005/08/11	AT 318870 T AT 397049 T AU 2003-232471 A1 DE 10218163 A1 DE 50309938 D1 EP 1501901 A1 EP 1501901 B1 EP 1624033 A2 EP 1624033 A3 EP 1624033 B1 JP 2005-528481 A JP 2007-277562 A WO 03-091347 A1	2006/03/15 2008/06/15 2003/11/10 2003/11/13 2008/07/10 2005/02/02 2006/03/01 2006/02/08 2006/05/03 2008/05/28 2005/09/22 2007/10/25 2003/11/06