

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 7월 20일 (20.07.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/122879 A1

- (51) 국제특허분류:
D01F 6/70 (2006.01) D01D 1/06 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01) D02G 3/32 (2006.01)
D01D 5/04 (2006.01) D02G 3/44 (2006.01)
D01D 1/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/005238
- (22) 국제출원일: 2016년 5월 18일 (18.05.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0005575 2016년 1월 15일 (15.01.2016) KR
- (71) 출원인: (주) 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 04144 서울시 마포구 마포대로 119 효성빌딩
(공덕동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정현기 (JUNG, Hyun Gee); 14565 경기도 부천시 원미구 원미로 124 번길 33-1, Gyeonggi-do (KR). 조주현 (CHO, Joo Hyun); 16485 경기도 수원시 팔달구 권광로 317 번길 15 선경 3 단지아파트 302 동 1605 호, Gyeonggi-do (KR). 강연수 (KANG, Yeon Soo); 15815 경

기도 군포시 금산로 91 래미안하이어스아파트 124 동 2402 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong-Gyun); 06131 서울시 강남구 강남대로 94 길 67, 4 층, Seoul (KR).

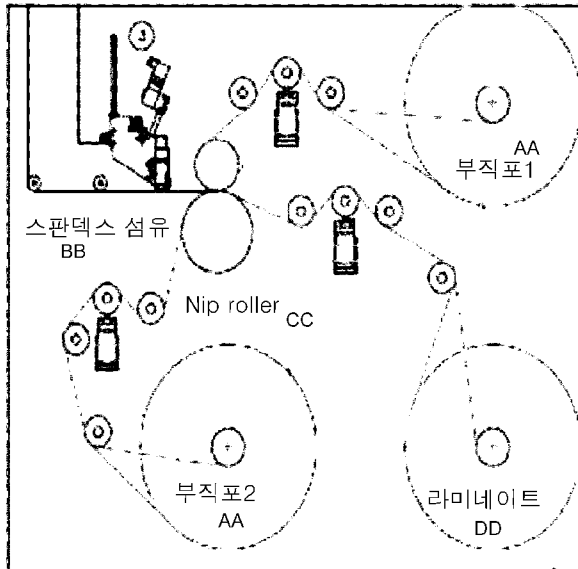
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SPANDEX HAVING IMPROVED UNWINDING PROPERTIES AND ENHANCED ADHESIVE PROPERTIES WITH HOT MELT ADHESIVE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 해사성 개선 및 핫멜트 접착제와의 접착특성이 향상된 스판덱스 및 이의 제조방법



AA ... Non-woven fabric
BB ... Spandex fibers
CC ... Nip roller
DD ... Laminate

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing spandex having improved unwinding properties and enhanced adhesive properties with a hot melt adhesive and, more specifically, to a method for preparing spandex by means of adding a polystyrene polymer to a polyurethane-urea solution which is a spinning solution. Therefore, when spandex is unwound, irregular ballooning, tension spikes and the like can be effectively improved and other physical properties are unaffected. And the adhesive properties with a hot melt adhesive are enhanced.

(57) 요약서: 본 발명은 해사성 개선 및 핫멜트 접착제와의 접착특성이 향상된 스판덱스의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 방사용액인 폴리우레탄우레아 용액에 폴리스타이렌 중합체를 투입하여 스판덱스를 제조함으로써, 스판덱스의 해사 시에 불규칙적인 멀루닝 및 텐션 스파이크 현상 등을 효율적으로 개선할 수 있을 뿐 아니라 다른 물성에 영향이 없으면서 핫멜트 접착제와의 접착 특성이 개선된 스판덱스의 제조방법에 관한 것이다.



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 해사성 개선 및 핫멜트 접착제와의 접착특성이 향상된 스판덱스 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 해사성 개선 및 핫멜트 접착제(Hot melt adhesive)와 접착특성이 향상된 스판덱스 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 방사용액인 폴리우레탄우레아 용액에 20,000 내지 500,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리스타이렌계 중합체를 투입하여 스판덱스를 제조함으로써, 스판덱스의 해사 시에 불규칙적인 벌루닝(Ballooning) 현상 및 텐션 스파이크(Tension spike) 현상 등을 효율적으로 개선할 수 있을 뿐 아니라 핫멜트 접착제와의 접착 특성을 향상시킨 해사성 개선 및 핫멜트 접착제와 접착특성이 향상된 스판덱스를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 스판덱스는 고도의 고무탄성을 유지하고, 인장응력, 회복성 등의 물리적 성질이 우수하기 때문에, 내의, 양말, 스포츠 의류 등에 많이 사용되고 있다. 이러한 스판덱스는 그 용도가 더욱 확장되면서 이제는 기능성 섬유로도 응용되고 있으며, 기저귀 등의 특수한 용도나 의료용 섬유 등으로 사용되고 있다.
- [4]
- [5] 종래 의료용 스판덱스 섬유는 일반적인 의료용 섬유에 비해 섬유사와 섬유사 사이인 사간(絲間) 접착성이 크기 때문에 해사성이 불량하여 커버링, 정경 및 편직 작업 등의 후가공 공정에 있어서 사질이 많고 정전기가 발생하여 사간의 장력이 불균일해지는 단점이 있다.
- [6] 따라서, 이러한 문제점을 개선하기 위하여 중합물 내에 접착 방지제를 투입하여 그 특성을 향상시키는 것이 일반적이다.
- [7]
- [8] 단, 종래에 사용된 접착방지제는 무기계(Mg-st or Ca-st, Zn-st) 등을 사용하는 것이 일반적이었으나, 이러한 첨가제는 폴리머 용액 내에 용해되지 않고 분산되어 있어 그 물질이 絲(사) 표면에 고르게 분포하지 못하는 문제점 있어 기저귀 제조 용도로 적용하는 경우 스판덱스의 해사 특성에 문제를 야기하였다.
- [9]
- [10] 이러한 스판덱스의 해사성 문제 등을 해결하기 위해, 종래에 KR 2011-0128884 A에서는 폴리우레탄 또는 폴리우레탄우레아 및 약 0.5 중량% 내지 25 중량%의 가용성 접착 방지 조성물을 포함하는 탄성 섬유에 관하여 제안하고 있다. 여기서는 접착방지제로서 셀룰로오스계(CAB)를 사용하고 있다.

[11]

[12] 또한, JP 2001-509877 A에서는 저점성을 갖는 스판덱스 및 그 제법에 관한 것으로서, 점착방지제로 질소를 포함하는 에틸렌 비스-올레일아미드/스테아르아미드 등의 아미드계를 사용하는 것이 제안되어 있으며, CN 001291079 B에서는 스판덱스의 점착방지제로 인산 지르코늄, 글라스, 제올라이트 등의 항균성 물질을 사용하고 있다.

[13]

[14] 그러나 이러한 기존의 스판덱스 제조에 적용되는 점착방지제는 섬유사간의 점착성을 어느 정도 방지하기는 하였지만, 점착방지제의 무기물 첨가에 따라 기저귀 제조공정 중에 스판덱스 원사의 해사 과정에서 불규칙적인 벌루닝 및 텐션 스파이크 현상을 제대로 개선하지 못하고 있다. 또한 유기계 점착방지제라고 하더라도 사(絲) 흘러내림 현상이나 핫멜트와 점착성 저하, 스판덱스 폴리머(polymer)와의 상용성 문제로 인해 위와 같은 문제를 여전히 해소하지 못하고 있다.

[15]

[16] 또한 핫멜트 점착제와의 점착력 향상을 위하여 스판덱스 섬유 생산 시 유제에 점착 증진제를 적용하거나 폴리머 내에 열가소성 폴리우레탄 또는 로진계 화합물등을 투입한 경우도 있었다. 하지만 유제에 점착 증진제를 투입할 경우 유제 내 불균일 분포에 따른 사(絲) 표면의 불균일한 도포로 인한 문제가 있고, 폴리머 내 열가소성 폴리우레탄을 적용할 경우에는 점착력 향상 효과가 없고, 로진계 화합물을 투입할 경우에는 스판덱스 섬유의 해사 장력이 높아져 해사성이 미흡해지는 문제가 발생하였다.

[17]

[18] [선행기술문헌]

[19] [특허문헌]

[20] (특허문헌 1) KR 2011-0128884 A

[21] (특허문헌 2) JP 2001-509877 A

[22] (특허문헌 3) CN 001291079 B

[23]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[24] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 스판덱스의 해사 과정에서 나타나는 불규칙적인 벌루닝 및 텐션 스파이크 현상 등을 효율적으로 개선하고, 다른 물성에 문제가 없으면서 핫멜트와의 점착 특성 향상을 해결 과제로 한다.

[25] 따라서, 본 발명의 목적은 해사 과정에서 불규칙적인 벌루닝 및 텐션 스파이크 현상 등이 없고 핫멜트와의 점착특성이 향상된 스판덱스 및 이의 제조방법을

제공하는데 있다.

[26]

과제 해결 수단

[27] 상기와 같은 본 발명의 과제 해결을 위하여, 본 발명은 폴리우레탄우레아 방사원액을 이용하여 위생용도(Hygiene)로 사용되는 스판텍스를 제조함에 있어서, 폴리우레탄우레아 방사원액에 하기 화학식 1로 표시되는 폴리스타이렌 중합체를 첨가하여 방사원액을 제조하는 단계; 및 상기 방사원액을 방사 및 권취하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 해서성 개선 및 핫멜트 접착제와의 접착특성이 향상된 스판텍스의 제조방법을 제공한다.

[28]

[29] [화학식 1]

[30] $(-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-)_x$

[31]

[32] 이때, 상기 폴리스타이렌 중합체의 분자량이 20,000 내지 500,000인 것이 바람직하다.

[33] 또한, 상기 폴리스타이렌 중합체는 상기 폴리우레탄우레아 방사원액의 고형분 전체 중량 대비 0.1 내지 20중량%로 첨가하는 것이 바람직하다.

[34] 아울러, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 스판텍스도 제공한다.

[35]

발명의 효과

[36] 본 발명에 따라 스판텍스를 제조하는 경우, 스판텍스 섬유 방사 원액 내에 슬러리 형태로 분자량이 20,000 내지 500,000의 폴리스타이렌계 중합체를 투입하여, 종래에 무기점착방지제(Mg-st, Ca-st, Zn-st)의 투입으로 인해 발생하였던 기저귀 제조 공정 중에서 스판텍스 원사 해사 시의 불규칙적인 벌루닝 및 텐션 스파이크 현상을 효율적으로 개선할 수 있을 뿐 아니라 기저귀 제조 용도에 반드시 필요한 핫멜트 접착제와의 접착 특성 향상이 가능하다.

[37]

[38] 해당 첨가제는 핫멜트 접착제 성분의 60~70% 이상을 차지하는 베이스 폴리머(Base polymer) 및 점착 부여 수지(Tackifier resin) 등과 그 화학구조가 유사 또는 동일하여 160~200도 수준의 고온 상태에서 적용 시 혼용성이 우수하며, 고온의 핫멜트 접착제가 스판텍스 표면에 분사될 때 원사 표면에 존재하는 첨가제가 유리 전이 온도 이상으로 상승하며 존재해 접착이 용이하게 된다.

[39]

도면의 간단한 설명

[40] 도 1은 본 발명에 따른 실험예 2에서의 크립성 평가용 샘플을 제조하기 위한 설비를 나타낸 도면이다.

[41] 도 2은 본 발명에 따른 실험예 4에서의 OETO 해사 평가를 보여주는 평가 기준

그래프이다.

[42]

발명의 실시를 위한 형태

[43] 이하, 본 발명을 하나의 구현한 예로써 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[44]

[45] 발명은 스판텍스의 제조방법에서 방사원액인 폴리우레탄우레아 용액에 20,000 내지 500,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리스타이렌계 중합체를 슬러리 상태로 첨가하여 해사성 개선 및 핫멜트 접착제와의 접착 특성이 향상된 스판텍스의 새로운 제조방법에 관한 것이다.

[46]

[47] 본 발명에 따른 스판텍스의 제조방법에 대해 보다 상세히 설명한다.

[48] 본 발명은 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리올의 양 말단에 이소시아네이트기를 갖는 예비중합체(*prepolymer*)를 제조하는 단계; 상기 예비중합체를 유기 용매에 용해시킨 후 디아민 및 모노아민을 반응시켜 폴리우레탄우레아 방사원액을 제조하는 단계; 및 상기 폴리우레탄우레아 방사원액에 하기 화학식 1로 표시되는 폴리스타이렌 중합체를 첨가하여 방사용액을 제조한 후, 상기 방사용액을 방사 및 권취하는 단계를 포함하는 폴리우레탄우레아 탄성사의 제조방법을 제공한다.

[49]

[50] [화학식 1]

[51] $(-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-)_x$

[52]

[53] 이때, 상기 폴리스타이렌 중합체의 분자량이 20,000 내지 500,000인 것이 바람직하다. 상기 폴리스타이렌 중합체의 분자량이 20,000 미만일 경우, 핫멜트 접착제와의 접착특성 저하 현상의 문제가 발생할 수 있다. 반면, 상기 폴리스타이렌 중합체의 분자량이 500,000을 초과할 경우에는 슬러리 조제 시 용매 내에 균일하게 용해되지 않는 문제나, 스판텍스 제조 시 물성에 영향을 줄 수 있다.

[54] 또한, 상기 폴리스타이렌 중합체는 상기 폴리우레탄우레아 방사원액의 고형분 전체 중량 대비 0.1 내지 20중량%로 첨가하는 것이 바람직하다.

[55]

[56] 상기 폴리스타이렌 중합체의 함량이 0.1중량% 미만일 경우, 핫멜트 접착제와의 접착 특성 및 해사성 개선에 효과가 없으며, 20중량%를 초과할 경우에는 원사 물성 중 파워 저하에 영향을 주어 바람직하지 않다.

[57]

또한, 상기 폴리스타이렌계 중합물은 방사원액 내에 슬러리 상태로 첨가하는데, 그 이유는 중합에 투입할 경우 중합물의 기본적인 물성 변동을 야기하므로 슬러리에 투입하여 해사성 개선 및 핫멜트 접착제와의 접착

특성만을 발현케 하기 위한 것이다. 이때, 슬러리 상태는 DMAc에 용액(solution) 상태로 제조하여 사용하는 것이 좋다.

[58]

[59] 한편, 본 발명에서 스판텍스의 제조에 사용되는 디이소시아네이트의 비제한적인 예로는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5'-나프탈렌디이소시아네이트, 1,4'-페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,4'-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등이 있으나, 이들 디이소시아네이트 중, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 열거군에서 1종 또는 그 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

[60]

[61] 본 발명에서 사용되는 고분자 디올은 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜, 폴리트리메틸렌에테르 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리카보네이트디올, 알킬렌옥사이드와 락톤모노머의 혼합물과 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜의 공중합체, 3-메틸-테트라히드로푸란과 테트라히드로푸란의 공중합체 등에서 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물로 예시할 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[62]

[63] 한편, 상기쇄연장제로는 디아민류가 사용되며, 본 발명에서는 에틸렌디아민을 사용하는 것이 바람직하다.

[64]

또한, 폴리우레탄우레아의쇄중지제로는 1관능기를 갖는 아민, 예를 들어 디에틸아민, 모노에탄올아민, 디메틸아민 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[65]

또한, 본 발명에서는 자외선, 대기 스모그 및 스판텍스 가공에 수반되는 열처리 과정 등에 의한 폴리우레탄우레아의 변색과 물성 저하를 방지하기 위해, 방사원액에 입체장애 페놀계 화합물, 벤조푸란-온계 화합물, 세미카바자이드계 화합물, 벤조 트리아졸계 화합물, 중합체성 3급 아민 안정제 등을 적절히 조합하여 첨가할 수 있다.

[66]

나아가, 본 발명의 폴리우레탄우레아 탄성사는 상기 성분 외에도 이산화티탄, 마그네슘 스테아레이트 등과 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

[67]

[68] 상기와 같은 본 발명에 따른 방법으로 스판텍스를 제조하는 경우, 점착특성이 우수할 뿐만 아니라 해사 장력이 균일하여 불규칙적인 벌루닝 현상을 방지하고 텐션 스파이크 현상이 개선되는 효과가 있을 뿐 아니라, 기취귀 제조 용도에 반드시 필요한 핫멜트 점착제와의 점착 특성이 향상되는 효과를 나타낸다.

[69]

[70] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험에는

본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[71]

[72] 실시예 1

[73] 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 601.1g과 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 (분자량 1800) 2664.5g을, 질소가스기류 중에서 90°C, 95분간 교반하면서 반응시켜, 양 말단에 이소시아네이트를 지닌 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하였다.

[74] 상기 프리폴리머를 실온까지 냉각시킨 후, 디메틸아세트아마이드 4811g을 가하여 용해시켜 폴리우레탄 프리폴리머 용액을 얻었다.

[75] 이어서 에틸렌디아민 43.3g과 1,2-프로필디아민을 13.4g, 디에틸아민 5.7g을 디메틸아세트아마이드 829g에 용해하고 9°C 이하에서 상기 프리폴리머 용액에 첨가하여 폴리우레탄 용액을 얻었다. 이 중합물의 고품분 대비 첨가제로서 산화방지제인 트리에틸렌

글리콜-비스-3-(3-터셔리-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐) 프로피오네이트를 1중량%, 내광제로서 이산화티탄 1%을 투입하고 방사 원액을 얻었다. 방사 원액 내에 슬러리 형태로 100,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리스타이렌계 중합체를 중합물의 고품분 대비 3중량%를 사용하여 방사 원액을 준비하였다.

[76] 건식 방사 공정에서 방사온도 260°C 이상으로 하고 권취속도를 500m/분으로 권취하였다.

[77]

[78] 실시예 2

[79] 방사 원액 중에 첨가제인 폴리스타이렌계 중합체(분자량 100,000)를 중합물의 고품분 대비 5 중량 % 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 스판덱스 섬유를 제조하였다.

[80]

[81] 비교예 1

[82] 방사 원액 중에 첨가제인 폴리스타이렌계 중합체(분자량 100,000) 대신 마그네슘 스테아레이트를 중합물의 고품분 대비 1 중량 % 투입하고 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 스판덱스 섬유를 제조하였다.

[83]

[84] 비교예 2

[85] 방사 원액 중에 첨가제인 폴리스타이렌 중합체(분자량 100,000)를 중합물의 고품분 대비 25 중량 % 투입하고 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 스판덱스 섬유를 제조하였다.

[86]

[87] 비교예 3

[88] 방사 원액 중에 첨가제인 폴리스타이렌계 중합체(분자량 100,000) 대신 분자량

10,000인 폴리스타이렌계 중합체를 중합물의 고휘분 대비 3 중량 % 투입하고 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 스판덱스 섬유를 제조하였다.

[89]

[90] 비교예 4

[91] 방사 원액 중에 첨가제인 폴리스타이렌 중합체(분자량 1,000,000)를 중합물의 고휘분 대비 3중량% 투입하고, 그 분자량을 1,000,000인 것으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 스판덱스 섬유를 제조하였다.

[92]

[93] 비교예 5

[94] 방사 원액 중 점착 방지 첨가제를 투입하지 않고 방사 원액 내 실리콘 유제를 투입하나 원사에 0.5 중량 % 도포하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 스판덱스 섬유를 제조하였다.

[95]

[96] 비교예 6

[97] 방사 원액 중에 점착방지제를 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 스판덱스 섬유를 제조하였다.

[98]

[99] 실험예 1

[100] 상기 실시예와 비교예에서 제조된 스판덱스 섬유에 대한 반복 신장 시 물성을 비교 평가하기 위해 다음과 같은 방법으로 Force(g)를 측정하였다.

[101] 평가 설비는 Texttechno사의 MEL을 이용하였으며, ASTM D 2731-72 규격을 기준으로 평가 실시하였다. 기기에 샘플 10cm간격으로 파지하고 총 5회 반복하여 300% 신장하며 매 신장 부분의 force값을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[102]

[103] [표1]

	실시예		비교예					
항목	1	2	1	2	3	4	5	6
200%M	81.5	84.3	78.6	93.1	79.1	88.2	79.5	77.9
5th unload at 200%	17.4	16.9	17.7	12.5	17.9	13.5	17.8	17.3

[104] ※ 200%M: 첫 번째 신장 시 200% 신장 부분의 force(g)

[105] 5th unload at 200%: 다섯 번째 신장 후 회복 시 200% 부분의 force(g)

[106]

[107] 상기 표 1을 참조해 보면 분자량 100,000수준의 폴리스타이렌 중합체를 투입할 경우 미투입 시 비교예 6 대비 차이 없고, 단, 비교예 2와 같이 20 중량 %를

초과하여 투입 시나 비교예 4와 같이 500,000 초과의 분자량 투입 시 5th unload force가 감소하는 문제점이 발생하였다.

[108]

[109] 실험예 2

[110] 상기 실시예와 비교예에서 제조된 스판덱스의 핫멜트 접착제와의 접착특성을 평가하기 위해 다음과 같은 방법으로 크립(Creep)성 평가를 실시하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[111] 이를 위해 부직포와 스판덱스 섬유를 사용하여 라미네이트를 제조하였다.

[112] 이때, 제조 설비는 Nordson사의 Pilot coater를 사용하고 그 방법은 다음과 같다.
(도 1 참조)

[113] (1) 부직포 1, 2가 투입되고 중앙부에 스판덱스 원사가 나란히 투입된다.

[114] (2) 스판덱스 원사 공급 시의 Elongation은 250%로 하고, Henkel사의 Hot melt adhesive를 spiral spray 방식으로 공급하고 Nip 롤러로 압착하며 통과하여 부직포와 접착한다. 이때, Glue의량을 60mg/m로 한다.

[115] (3) 샘플의 제조 속도는 100m/min으로 한다.

[116]

[117] 크립성 평가는 제조된 라미네이트를 이용하여 일본 U사의 평가 방법으로 다음의 절차에 의해 평가를 실시한다.

[118] (1) 라미네이트 부분을 최대 신장하여 가로 30cm, 세로 50cm의 플라스틱 판에 고정한다.

[119] (2) 중앙 부를 기준으로 양쪽 좌, 우 100mm (총200mm) 부분을 유성펜을 사용하여 표시한다.

[120] (3) 표시된 부분을 예리한 칼로 잘라 스판덱스가 빠진 길이를 측정한다.

[121] 접착특성인 크립성(%)은 다음 수학적 1에 의해 계산하였다.

[122]

[123] [수학적 1]

[124] 접착 특성(크립성)(%) = $[200 - (\text{빠져 나온 길이})] / 200 \times 100$

[125] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~6에서 제조된 스판덱스 섬유의 접착력을 상기와 같이 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

[126]

[127] [표2]

	실시예		비교예					
항목	1	2	1	2	3	4	5	6
접착 특성(%)	86.4%	90.1%	76.8%	93.2%	74.4%	88.2%	57.6%	75.2%

[128]

[129] 상기 표 2를 참조하여 보면, 분자량 100,000인 폴리스타이렌 중합체를 투입한 경우(실시예 1~2) 투입하지 않은 비교예 1, 5 경우 및 분자량이 낮은 중합체를 투입한 비교예 3 대비 우수한 접착 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

[130] 다만, 비교예 2, 4와 같이 투입량을 20 중량 % 초과하거나 500,000 초과의 첨가제를 투입한 경우에도 우수한 접착 특성을 확인할 수 있었다.

[131]

[132] 실험예 3

[133] 상기 실시예와 비교예에서 제조된 스판덱스 섬유에 대해 점착력 외에 해사 특성의 균일화 정도를 확인하기 위해 다음과 같이 평가하였다.

[134] 해사 특성 평가 방식은 고정된 보빈 홀더로부터 30 cm 이격한 위치에 원사를 고정할 가이드를 설치하고 장력을 측정할 수 있는 센서와 속도 조절이 가능한 와인딩(Winding) 장치를 설치하여 평가한다.

[135]

[136] 이 평가 장치에 사용된 장력 측정 장치는 로쓰쉴드(ROTHSCHILD)사의 전자 장력계(Electronic tension meter)를 이용하여 측정한다. 최대(Max), 최소(Min), 평균(Ave.), 편차(Dev.)값을 측정하고 그 결과는 다음 표 3에 나타내었다.

[137] 이 평가 결과에서 Max 값과 Min 값의 차이 및 Ave 값이 낮은 수준을 확보하고, Dev 값이 낮을수록 해사 특성의 균일 정도가 우수하다고 할 수 있다.

[138]

[139] [표3]

	실시예		비교예					
	1	2	1	2	3	4	5	6
Max(g)	2.64	2.25	8.74	1.69	5.29	2.11	2.71	59.65
Min(g)	0.27	0.22	0.55	0.13	0.79	0.19	0.29	9.28
Ave(g)	0.73	0.64	0.97	0.45	2.89	0.56	0.76	28.33
Dev(g)	0.36	0.31	0.74	0.27	1.50	0.31	0.40	7.96

[140]

[141] 상기 표 3을 참조하면, 분자량 100,000인 폴리스타이렌 중합체를 투입한 경우(실시예 1~2) 해사 장력 수준이 점착방지제를 투입하지 않고 실리콘 유제를 방사 원액에 투입하거나 원사에 도포한 경우(비교예 5)와 유사한 해사 장력을 확인할 수 있었다. 그리고, 무기 점착방지제를 사용한 경우(비교예 1)와 비교하여 볼 때, Max 값이 낮은 수준을 나타내었다. 또한, 아무 첨가제도 투입하지 않은 경우(비교예 6)에 비해 우수한 해사 장력 값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[142]

[143] 실험예 4

[144] 상기 실시예와 비교예에 따라 제조된 스판덱스 섬유에 대해

OETO(Over-end-take-off) 해사 평가를 시행하였다.

[145] 이러한 OETO 해사 평가는 다음과 같은 방법으로 시행하였다.

[146] 스판덱스 섬유 권사체는 OETO 방식으로 해사할 경우 원사에 작용 되는 원심력과 원사와 원사 사이에 형성된 접착력 사이의 힘의 크기에 따라 다음 3가지의 해사 형태가 발생된다.

[147]

[148] (가) 원심력 > 원사와 원사 사이의 접착력: 불규칙한 벌루닝(ballooning) 발생

[149] (나) 원심력 $\approx$ 원사와 원사 사이의 접착력: 불규칙한 벌루닝(ballooning)이 없거나 극히 약함

[150] (다) 원심력 < 원사와 원사 사이의 접착력: 해사불능(사절)

[151]

[152] 이러한 해사 평가에 대하여 도 2를 참조하며, 도 2의 도면부호는 다음과 같은 상태를 의미한다.

[153] 도면부호 1은 고정형 가이드: 실이 OETO 방식에 의해 회전되며 이동하다가 이 지점에 서부터 직선상으로 이동한다.

[154] 도면부호 2는 권사체의 해사점: 실이 장력을 받아 최초로 권사체에서 해사되는 지점을 의미한다.

[155] 도면부호 3은 이상적인 해사형태일 때, 고정형 가이드와 권사체 중심을 연결한 선과 해사되는 실이 이루는 각을 의미한다.

[156] 도면부호 4는 이상적인 해사각 외부로 참조번호 3의 1/2에 해당하는 각을 의미한다.

[157] 도면부호 5는 1등급 해사형태: 이상적인 해사상태로 실이 참조번호 3의 각을 따라 직선상으로 해사되는 형태를 나타낸다.

[158] 도면부호 6은 2등급 해사형태: 실이 참조번호 3의 각에 의해 형성되는 궤적을 따라나 약간의 사 떨림이 발생하는 형태를 나타낸다.

[159] 도면부호 7은 3등급 해사형태: 실이 참조번호 3의 궤적을 이탈하여 약한 벌루닝이 커져 발생하고는 있으나, 참조번호 4의 궤적은 이탈하지 않아 사절로 연결될 가능성은 없는 상태를 나타낸다.

[160] 도면부호 8은 4등급 해사형태: 실의 벌루닝이 더욱 커져서 참조번호 4의 궤적을 이탈하였으며 주변의 상황에 따라 사절로 연결될 가능성이 큰 상태를 나타낸다.

[161]

[162] 상기와 같은 OETO 해사 평가를 실시한 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

[163] [표4]

구분	실시예		비교예					
	1	2	1	2	3	4	5	6
해사 등급	1~2등 급	1~2등급	3~4등 급	2~3등급	3~4등급	2~3등 급	3~4등 급	해사 불가

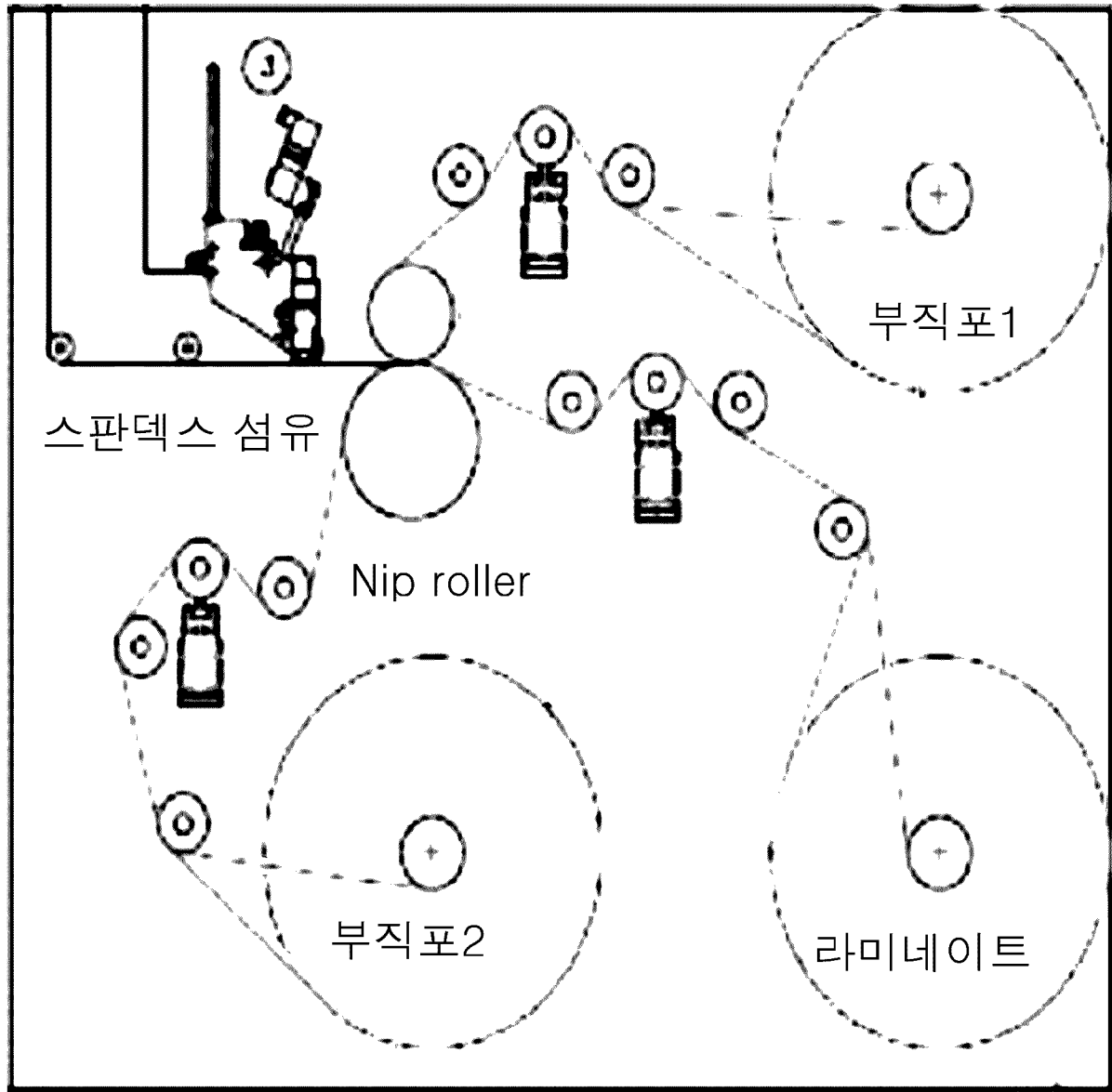
[164]

[165] 상기 표 4의 결과를 보면, 본 발명에 따른 실시예의 경우가 비교예(1~6)에 비해 우수한 해사 특성을 나타내는 것으로 확인되었다.

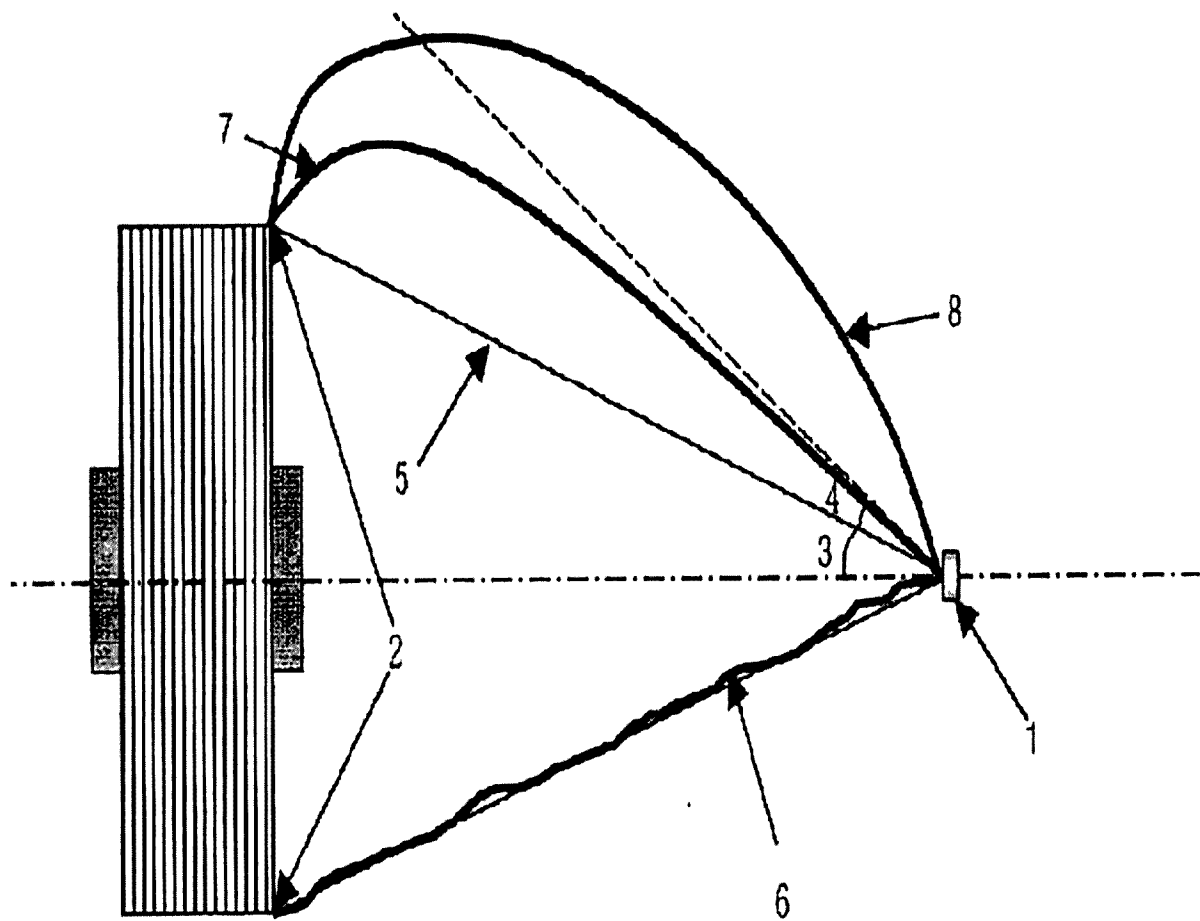
청구범위

- [청구항 1] 폴리우레탄우레아 방사원액을 이용하여 위생용도(Hygiene)로 사용되는 스판덱스를 제조함에 있어서,
폴리우레탄우레아 방사원액에 하기 화학식 1로 표시되는 폴리스타이렌 중합체를 첨가하여 방사용액을 제조하는 단계; 및
상기 방사용액을 방사 및 권취하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 해서성 개선 및 핫멜트 접착제와의 접착특성이 향상된 스판덱스의 제조방법.
[화학식 1]
$$(-CH(C_6H_5)-CH_2-)_x$$
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리스타이렌 중합체의 분자량이 20,000 내지 500,000인 것을
특징으로 하는 해서성 개선 및 핫멜트 접착제와의 접착특성이 향상된 스판덱스의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리스타이렌 중합체는 상기 폴리우레탄우레아 방사원액의 고형분 전체 중량 대비 0.1 내지 20중량%로 첨가하는 것을 특징으로 하는 해서성 개선 및 핫멜트 접착제와의 접착특성이 향상된 스판덱스의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법으로 제조된 것을
특징으로 하는 스판덱스.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/005238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F 6/70(2006.01)i, D01F 1/10(2006.01)i, D01D 5/04(2006.01)i, D01D 1/02(2006.01)i, D01D 1/06(2006.01)i, D02G 3/32(2006.01)i, D02G 3/44(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; D03D 15/08; D01F 1/10; D01F 6/94; D01D 5/04; D01D 1/02; D01D 1/06; D02G 3/32; D02G 3/44

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: polyurethane urea, spinning solution, disentanglement, hotmelt, spandex, sanitary purpose, polystyrene, spinning, winding, molecular weight, solid content

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2004-0047129 A (HYOSUNG CORPORATION) 05 June 2004 See abstract; claim 1; and pages 1-4.	1-4
Y	WO 2015-038977 A1 (INVISTA NORTH AMERICA S.A R.L.) 19 March 2015 See abstract; claims 1, 20; and pages 2, 4, 7.	1-4
A	KR 10-1999-0019004 A (SAEHAN INC.) 15 March 1999 See abstract; and claims 1-6.	1-4
A	KR 10-2014-0096923 A (HYOSUNG CORPORATION) 06 August 2014 See abstract; and claims 1-4.	1-4
A	KR 10-2012-0078431 A (HYOSUNG CORPORATION) 10 July 2012 See abstract; and claims 1-8.	1-4



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

14 OCTOBER 2016 (14.10.2016)

Date of mailing of the international search report

14 OCTOBER 2016 (14.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/005238

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2004-0047129 A	05/06/2004	CN 1504593 A KR 10-0461760 B1 US 2004-0106733 A1 US 7255820 B2	16/06/2004 14/12/2004 03/06/2004 14/08/2007
WO 2015-038977 A1	19/03/2015	CN 105765121 A EP 3044357 A1 KR 10-2016-0055209 A US 2016-0194787 A1	13/07/2016 20/07/2016 17/05/2016 07/07/2016
KR 10-1999-0019004 A	15/03/1999	KR 10-0227723 B1	01/11/1999
KR 10-2014-0096923 A	06/08/2014	NONE	
KR 10-2012-0078431 A	10/07/2012	KR 10-1208151 B1	04/12/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D01F 6/70(2006.01)i, D01F 1/10(2006.01)i, D01D 5/04(2006.01)i, D01D 1/02(2006.01)i, D01D 1/06(2006.01)i, D02G 3/32(2006.01)i, D02G 3/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D01F 6/70; D03D 15/08; D01F 1/10; D01F 6/94; D01D 5/04; D01D 1/02; D01D 1/06; D02G 3/32; D02G 3/44

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: 폴리우레탄우레아, 방사원액, 해사성, 핫멜트, 스판텍스, 위생용도, 폴리스타이렌, 방사, 권취, 분자량, 고품분

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2004-0047129 A (주식회사 효성) 2004.06.05 요약; 청구항 1; 및 페이지 1-4 참조.	1-4
Y	WO 2015-038977 A1 (INVISTA NORTH AMERICA S.A R.L.) 2015.03.19 요약; 청구항 1, 20; 및 페이지 2, 4, 7 참조.	1-4
A	KR 10-1999-0019004 A (주식회사 새한) 1999.03.15 요약; 및 청구항 1-6 참조.	1-4
A	KR 10-2014-0096923 A (주식회사 효성) 2014.08.06 요약; 및 청구항 1-4 참조.	1-4
A	KR 10-2012-0078431 A (주식회사 효성) 2012.07.10 요약; 및 청구항 1-8 참조.	1-4

☐ 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 10월 14일 (14.10.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 10월 14일 (14.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



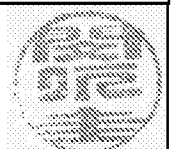
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2004-0047129 A	2004/06/05	CN 1504593 A KR 10-0461760 B1 US 2004-0106733 A1 US 7255820 B2	2004/06/16 2004/12/14 2004/06/03 2007/08/14
WO 2015-038977 A1	2015/03/19	CN 105765121 A EP 3044357 A1 KR 10-2016-0055209 A US 2016-0194787 A1	2016/07/13 2016/07/20 2016/05/17 2016/07/07
KR 10-1999-0019004 A	1999/03/15	KR 10-0227723 B1	1999/11/01
KR 10-2014-0096923 A	2014/08/06	없음	
KR 10-2012-0078431 A	2012/07/10	KR 10-1208151 B1	2012/12/04