



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월25일
 (11) 등록번호 10-1144685
 (24) 등록일자 2012년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 13/188 (2006.01) *D06M 11/00* (2006.01)
D06M 11/38 (2006.01) *D06M 14/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7000781
 (22) 출원일자(국제) 2004년05월21일
 심사청구일자 2009년05월13일
 (85) 번역문제출일자 2006년01월12일
 (65) 공개번호 10-2006-0054305
 (43) 공개일자 2006년05월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/006969
 (87) 국제공개번호 WO 2005/005711
 국제공개일자 2005년01월20일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2003-00274274 2003년07월14일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000017572 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
군제 가부시킴가이샤
 일본국 교토후 아야베시 아오노초 제제 1반지
 (72) 발명자
히라노 쇼이치
 일본 교토후 아야베시 이노쿠라신마치 이시부로
 1반지 군제가부시킴가이샤 나이
유이 요시나리
 일본 교토후 아야베시 이노쿠라신마치 이시부로
 1반지 군제가부시킴가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 **무세제 세탁 기능의 부여 방법 및 세제를 사용하지 않고세탁할 수 있는 섬유 제품**

(57) 요약

본 발명의 목적은, 섬유 또는 섬유 제품에 세제를 사용하지 않고 세탁하는 경우에도, 세제를 사용한 경우와 거의 동등한 효과가 얻어지는 기능을 부여할 수 있는 섬유 제품에 무세제 세탁 기능을 부여하는 방법, 및 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유제품을 제공하는 것이다. 본 발명은 섬유 또는 섬유 제품에 친수화 처리를 실시함으로써 무세제 세탁 기능의 부여 방법이다.

(72) 발명자

오자키 가즈히토

일본 교토후 아야베시 이노쿠라신마치 이시부로
1반치 군제가부시키키가이샤 나이

오자와 나나미

일본 오사카후 오사카시 줌오쿠 아즈치쵸 2쵸메
3-13 오사카고쿠사이빌딩 군제 가부시키키가이샤 나
이

아키에다 신고

일본 교토후 미야즈시 소 262반치 군제 가부시키키
가이샤 나이

타바타 시노부

일본 효고켄 아사고군 산토쵸 가쿠온지 186 군제
가부시키키가이샤나이

기부네 스스무

일본 교토후 미야즈시 소 262반치 군제 가부시키키
가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

셀룰로오스계 섬유로 이루어지는 면포에 친수화 처리를 행하는, 올레산을 함유하는 유성성분에 의한 오염에 대한 무세제 세탁 기능의 부여방법에 있어서,

친수화 처리는, 카르복시메틸화하여 셀룰로오스계 섬유에 카르복실기를 도입하는 처리, 또는, 셀룰로오스계 섬유에 메타크릴아미드, 하이드록시에틸아크릴레이트, 아크릴산, 및, 메타크릴산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 모노머를 그래프트 중합하는 처리로서,

친수화 처리에 의해 상기 셀룰로오스계 섬유의 흡습률을 7.1% 이상, 20% 이하로 하는 것을 특징으로 하는 무세제 세탁 기능의 부여방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

셀룰로오스계 섬유를, 알칼리금속의 수산화물의 농도가 20-100g/L, 모노크롤아세트산 또는 모노크롤아세트산의 알칼리금속염의 농도가 100-400g/L 의 처리액과 10-40℃, 6-48시간 접촉시키는 것을 특징으로 하는 무세제 세탁 기능의 부여방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

카르복시메틸화도를 0.1-10몰% 로 하는 것을 특징으로 하는 무세제 세탁 기능의 부여방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

그래프트율을 1-20% 로 하는 것을 특징으로 하는 무세제 세탁 기능의 부여방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 섬유 또는 섬유 제품에, 세제를 사용하지 않고 세탁한 경우에도, 세제를 사용한 경우와 거의 동등한 세정효과가 얻어지는 기능을 부여할 수 있는 무세제 세탁 기능을 부여하는 방법, 및, 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 더러워진 섬유 제품은, 세제를 사용하여 세탁하는 것이 상식이다. 이것은, 세제의 주성분인 계면활성제의 효과에 의해 오염 성분과 섬유 표면의 박리를 촉진시킴으로써 달성된다. 그러나, 대량의 세제가 환경 속으로 배출될 경우, 바다나 호소(湖沼) 등의 환경을 현저하게 오염시킬 가능성이 지적되고 있다. 이에 대하여, 최근에는, 세제 중의 성분을 검토하여, 환경에 주는 영향이 적은 성분을 주성분으로 하는 세제나, 보다 적은 양으로 종래와 동등한 세정효과가 얻어지는 세제 등이 개발되어 시판되고 있다. 그러나, 가정용도 및 산업용으로 사용되어 배출되는 세제의 양은 방대하여, 환경에 미치는 영향을 어떻게 경감시킬지는 여전히 큰 과제로 남아 있었다.

[0003] 이에 대하여, 세탁기나 세탁방법을 고안함으로써, 세제를 사용하지 않더라도 세제를 사용한 경우와 동등한 세정효과가 얻어지는 세탁방법도 검토되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 히드로늄 이온이나 히드록실 이온 등을 함유한 세제를 넣지 않아도 세정효과를 갖는 물과 공기와의 혼합체를 고속으로 의류에 통과시키는 세탁방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법은 특수한 세탁기를 필요로 하는 데다, 피지 오염 등의 유성 성분에 의한 오염에 대한 세정효과는 불충분하다는 보고도 있었다.

[0004] 특허문헌 1 : 일본 공개특허공보 2000-237485호

발명의 상세한 설명

[0005] 발명의 개시

[0006] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0007] 본 발명은 상기 현상을 감안하여, 섬유 또는 섬유 제품에, 세제를 사용하지 않고 세탁한 경우에도 세제를 사용한 경우와 거의 동등한 세정효과가 얻어지는 기능을 부여할 수 있는 무세제 세탁 기능을 부여하는 방법, 및 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 과제를 해결하기위한 수단

[0009] 이하에 본 발명을 상세히 기술한다.

[0010] 또, 본 명세서에서 섬유 제품에는, 내의, 상의, 양말, 팬티스타킹, 장갑, 모자, 헤어밴드, 넥타이 등의 의류 외에, 손수건, 타올, 얼굴 마스크, 머플러, 시트, 베개 커버, 이불, 쿠션, 기저귀, 기저귀 커버 등의 통상 섬유가 사용되는 모든 것이 포함된다.

- [0011] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 놀랍게도 섬유 또는 섬유 제품에 친수화 처리를 실시함으로써 무세제 세탁 기능을 부여할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 이것은, 섬유 또는 섬유 제품에서 문제가 되는 오염의 대부분이 피지 오염을 비롯한 유성성분인 바, 섬유 또는 섬유 제품을 친수화함으로써 오염 성분과 섬유의 결합력이 약해져, 계면활성제를 사용할 필요도 없이 물만으로도 오염 성분을 박리할 수 있기 때문이라고 생각된다. 또, 유성성분 이외의 오염에 관해서는, 원래 대량의 물을 사용하여 세탁하면, 계면활성제를 사용할 필요도 없이 박리할 수 있다.
- [0012] 본 명세서에서 무세제 세탁 기능이란, 세제를 사용하지 않고 세탁한 경우 이더라도, 세제를 사용하여 세탁한 경우와 거의 동등한 세정효과가 얻어지는 것을 의미하고, 거의 동등한 세정효과가 얻어진다는 것은, 본 발명의 무세제 세탁 기능의 부여방법에 의한 친수화 처리를 행한 섬유 또는 섬유 제품을 세제를 사용하지 않고 세탁한 경우의 세정효과가, 미처리의 섬유 또는 섬유 제품을 세제를 사용하여 세탁한 경우의 세정효과와 동등한 것을 의미한다. 구체적으로는 예를 들어, 대상이 되는 섬유 또는 섬유 제품이 백색인 경우에는, 본 발명의 무세제 세탁 기능의 부여방법에 의한 친수화 처리를 행한 섬유 또는 섬유 제품을 더럽혀 세제를 사용하지 않고 세탁한 후의 더럽히기 전의 섬유 또는 섬유 제품과의 백도(白度)의 변화량이, 미처리의 섬유 또는 섬유 제품을 더럽혀 세제를 사용하여 세탁한 후의 더럽히기 전의 섬유 또는 섬유 제품과의 백도의 변화량이 110% 이내인 것을 의미한다. 또한, 대상이 되는 섬유 또는 섬유 제품이 백색을 포함하는 색의 것인 경우에는, 예를 들어, 본 발명의 무세제 세탁 기능의 부여방법에 의한 친수화 처리를 행한 섬유 또는 섬유 제품에 올레산 10% owf, 젤라틴 2.5% owf 를 부착시킨 후 세제를 사용하지 않고 세탁한 후의 올레산의 잔류율(%) 이, 미처리의 섬유 제품에 올레산 10% owf, 젤라틴 2.5% owf 를 부착시킨 후 세제를 사용하여 세탁한 후의 올레산의 잔류율(%) 의 110% 이내인 것을 의미한다.
- [0013] 상기 친수화 처리로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 친수기를 도입하는 방법, 친수성 분자를 도입하는 방법, 물리적으로 표면을 개질하는 방법, 및, 친수성 물질을 함유하는 코팅제로 코팅하는 방법으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종에 의해 행해지는 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 친수기를 도입하는 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 섬유 또는 섬유 제품을 구성하는 분자에, 카르복실기, 아미노기, 술폰기, 수산기, 인산기, 에폭시기, 에테르 잔기 등의 극성기 또는 이것들의 기를 갖는 기 등의 친수기를 직접 결합시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0015] 상기 친수성 분자를 도입하는 방법으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 섬유 또는 섬유 제품을 구성하는 분자에, 카르복실기, 아미노기, 술폰기 등의 극성기 또는 이들의 기를 갖는 기 등의 친수기를 갖는 분자를 결합시키거나, 메타크릴아미드, 히드록시에틸아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산 등을 그래프트 중합시켜 친수성이 높은 측쇄를 결합시키기도 하는 방법 등을 들 수 있다. 이 방법은, 특히 섬유 또는 섬유 제품이 셀룰로오스계, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론 등인 경우에 바람직하다.
- [0016] 상기 물리적으로 표면을 개질하는 방법으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 섬유 또는 섬유 제품의 표면에 플라즈마처리, 코로나처리; 자외선, 전자선, 방사선, 레이저 등의 전리활성선처리, 화염처리, 오존처리, 효소미생물처리 등의 처리를 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0017] 상기 친수성 물질을 함유하는 코팅제로 코팅하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 아크릴수지, 메타크릴수지, 우레탄수지, 규소수지, 글리옥살수지, 아세트산비닐수지, 염화비닐리덴수지, 부타디엔수지, 펠라민수지, 에폭시수지, 아크릴-규소 공중합체 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지, 이소부틸렌-무수말레산 공중합체 수지 등의 바인더 수지 중에, 친수성 비닐화합물, 폴리알킬렌옥사이드계 화합물, 친수성 천연 화합물 등의 친수성 물질을 용해한 코팅제를 사용하여 섬유 또는 섬유 제품의 표면에 코팅하는 방법을 들 수 있다. 또한, 이들 모노머 및 올리고머를 코팅한 후, 반응시켜 수지화시켜도 된다.
- [0018] 본 발명의 무세제 세탁 기능의 부여방법의 대상이 되는 섬유 또는 섬유 제품으로서의 특별히 한정되지 않고, 셀룰로오스계 섬유(면), 마, 비단, 양모 등의 천연섬유로 이루어지는 것; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 레이온, 폴리노직, 큐플러, 아세테이트, 나일론, 비닐론, 비닐리덴, 폴리염화비닐, 아크릴, 아크릴계, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄 등의 합성 섬유로 이루어지는 것이어도 되고, 이들의 혼합섬유로 이루어지는 것이어도 된다. 그 중에서도, 셀룰로오스계 섬유는, 내의 등을 비롯한 섬유 제품의 대부분에 사용되는 점에서, 적어도 셀룰로오스계 섬유를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0019] 이하에 본 발명의 무세제 세탁 기능의 부여방법에 관해서, 섬유 또는 섬유 제품이 적어도 셀룰로오스계 섬유를 함유하는 것인 경우에 관해서, 더욱 자세히 설명한다. 또, 적어도 셀룰로오스계 섬유를 함유하는 섬유 또는 섬유 제품이, 셀룰로오스계 섬유와 다른 섬유와의 혼합섬유인 경우에는, 혼합섬유의 상태에서 후술하는

친수화 처리를 행하여도 되고, 셀룰로오스계 섬유에만 후술하는 친수화 처리를 행한 후, 혼합하여도 된다.

- [0020] 본 발명의 무세제 세탁 기능의 부여방법에 있어서, 상기 섬유 또는 섬유 제품이 적어도 셀룰로오스계 섬유를 함유하는 것인 경우에는, 친수화 처리에 의해 셀룰로오스계 섬유의 흡습률을 7.1% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 7.1% 미만이면, 유성의 오염 성분과 섬유 또는 섬유 제품과의 결합력이 강하여, 물만으로는 충분히 오염 성분을 떨어뜨릴 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 7.5% 이상이다. 흡습률의 상한에 관해서는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 바람직한 상한은 20%, 보다 바람직한 상한은 15% 이다.
- [0021] 또, 상기 흡습률은 하기식 (1) 에 의해 구할 수 있다.
- [0022] [수학식 1]
- [0023]
$$\text{흡습률 (\%)} = ([\text{공정중량}] \div [\text{절건중량}] - 1) \times 100 \quad (1)$$
- [0024] 상기 식 (1) 에 있어서, 절건(絶乾)중량은, 예를 들어, 측정대상이 되는 섬유 또는 섬유 제품을 칭량 병에 넣어 105℃ 에서 2시간 건조시킨 후에 칭량하고, 미리 칭량하여 놓은 칭량 병의 중량을 빼는 것에 의해 산출할 수 있다. 또한, 공정(公定)중량은, 예를 들어, 칭량 병에 넣어 절건중량을 측정한 섬유 또는 섬유 제품을 온도 20℃, 습도 65% RH 의 분위기에 24시간 방치한 후에 칭량하고, 칭량 병의 중량을 빼는 것에 의해 산출할 수 있다. 또, 절건중량 및 공정중량의 측정에는, 예를 들어, 10×20cm 정도 크기의 생지 조각 등을 사용할 수 있다. 칭량은 중량이 일정하게 될 때까지 반복 측정한다.
- [0025] 섬유 또는 섬유 제품이 적어도 셀룰로오스계 섬유를 함유하는 것인 경우의 친수화 처리의 방법으로는 특별히 한정되지 않지만, 높은 흡습률을 비교적 용이하게 부여할 수 있는 점에서, 카르복실기를 도입하는 방법이 바람직하다. 또, 본 명세서에 있어서 카르복실기에는, 나트륨염, 칼륨염 등의 염도 포함된다.
- [0026] 상기 셀룰로오스계 섬유에 카르복실기를 도입하는 방법의 바람직한 하나의 양태를 설명한다. 카르복실기는, 예를 들어, 셀룰로오스계 섬유에 모노크롤아세트산 또는 모노크롤아세트산의 알칼리금속염 (예를 들어, 나트륨염, 칼륨염) 을 함유하는 처리액을 접촉시킴으로써 카르복시메틸기의 형태로 용이하게 셀룰로오스계 섬유에 도입할 수 있다. 이와 같이 카르복시메틸기를 도입하는 것을, 이하, 카르복시메틸화라고도 한다.
- [0027] 상기 카르복시메틸화를 실행하는 경우의 처리액 중에 있어서의, 모노크롤아세트산 또는 모노크롤아세트산의 알칼리금속염의 농도로서는, 원하는 가공도가 얻어지도록 처리액의 조건을 적절하게 정하면 되지만, 10-500g/L 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50-300g/L, 더욱 바람직하게는 100-200g/L 이다.
- [0028] 상기 카르복시메틸화를 실행하는 경우의 처리액에는, 알칼리금속의 수산화물, 예를 들어, 수산화나트륨을 배합하는 것이 바람직하다. 수산화나트륨을 배합함으로써, 얻어지는 처리섬유의 카르복시메틸화도를 향상시킬 수 있다. 상기 처리액 중에 있어서의 수산화나트륨 농도를 올릴수록 반응도가 오르는 경향이 있고, 통상은 20g/L 이상으로 하는 것이 바람직하다. 다만, 대량의 수산화나트륨을 배합하면, 얻어지는 섬유의 질감이 악화되는 경향이 있으므로 주의해야 한다.
- [0029] 셀룰로오스계 섬유와 상기 처리액을 접촉시키는 방법으로는, 예를 들어, 처리액 중에서 섬유를 회전시키는 액류법; 섬유를 처리액 중에 침지한 후에 패딩(압착) 하는 방법 등을 들 수 있다. 사용효율면에서, 옥비(처리액의 사용비율) 를 내리는 것이 유효하고, 이 점에서 침지한 후에 패딩하는 방법이 유효하다. 또, 셀룰로오스계 섬유와 처리액을 접촉시킬 때의 온도조건으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 5-50℃ 의 범위 내로 할 수 있다.
- [0030] 상기 셀룰로오스계 섬유와 처리액을 접촉시키는 시간으로는 목적으로 하는 카르복시메틸화도나 처리 중의 모노크롤아세트산 농도, 수산화나트륨 농도 등의 여러 조건으로부터 적절하게 선택하면 된다. 상온에서 수 시간~수일간 정도 접촉시키고 있어도 되고, 열처리함으로써 필요한 시간을 단축할 수도 있다.
- [0031] 내의 등의 의류 등, 특히 질감이 요구되는 경우에는, 처리액 중의 모노크롤아세트산 또는 모노크롤아세트산의 알칼리금속염의 농도, 처리액 중의 알칼리금속의 수산화물의 농도, 처리온도, 및, 처리시간을 조정하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 처리액 중의 알칼리금속의 수산화물의 농도가 높아지면, 셀룰로오스계 섬유에 손상을 주어 질감을 경화시키는 경향이 있다. 따라서, 처리액 중의 알칼리금속의 수산화물의 농도를 가능한 한 낮추고, 또한, 처리온도를 저온으로 하여 알칼리금속의 수산화물에 의한 영향을 억제하는 것이 바람직하다. 또한, 알칼리금속의 수산화물의 농도를 낮게 억제한 상태에서도 충분한 카르복시메틸화도를 얻기

위해서는, 처리액 중의 모노크롤아세트산 또는 모노크롤아세트산의 알칼리금속염의 농도를 비교적 높게 설정하고, 처리시간을 길게 할 필요가 있다. 구체적으로는, 셀룰로오스계 섬유를, 알칼리금속의 수산화물의 농도가 20-100g/L, 모노크롤아세트산 또는 모노크롤아세트산의 알칼리금속염의 농도가 100-400g/L 의 처리액과 10-40℃, 6-48시간 접촉시키는 경우에는, 충분한 흡습도와 질감을 양립시킬 수 있다.

[0032] 상기 카르복시메틸화도의 바람직한 하한은 0.1몰% 이다. 0.1몰% 미만이면, 충분한 흡습도가 얻어지는 않는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 1몰% 이다. 카르복시메틸화도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 상한은 10몰%, 보다 바람직한 상한은 5몰% 이다.

[0033] 또, 본 명세서에 있어서 카르복시메틸화도는, 카르복시메틸화 반응한 셀룰로오스의 수산기의 비율 (%), 즉, 미처리 셀룰로오스의 수산기의 수에 대한 카르복시메틸화한 후의 COO기의 수의 비율 (%) 을 의미한다. 또한, 셀룰로오스계 섬유 중의 COO기의 수는, 셀룰로오스계 섬유의 전체 COO기를 COOH기로 하고, 수산화나트륨 수용액 (0.1N) 에 침지한 후, 그 치환에 사용된 Na 를 정량함으로써 구할 수 있다. 치환에 사용된 Na 량은, 처리가 끝난 섬유 또는 섬유 제품을 침지한 수산화나트륨 수용액을, 예를 들어, 염산 (0.1N) 을 사용하여 적정함으로써 정량할 수 있다. 구체적으로는, 이하의 측정방법을 채용할 수 있다.

[0034] 우선, 처리가 끝난 셀룰로오스계 섬유 (예를 들어, 생지 조각) 를, 0.3N 의 염산에, 용비 1:50, 액온 20℃ 의 조건에서 1시간 침지하여 전체 COO기를 COOH기로 하고, 탈수하고, 건조시켜 잔류 HCl 을 제거하여, 약 4g 을 샘플링하여 절건중량 (W(g)) 을 칭량한다. 이어서, 절건중량을 칭량한 셀룰로오스 섬유 등을, 정칭 (精稱) 한 0.1N 의 수산화나트륨 수용액 50mL(B(mL)) 에 침지하여 액온 20℃ 에서 하룻밤 방치함으로써, 전체 COOH기를 COONa 로 치환한다. 또한, 치환에 사용된 Na 를 정량하기 위해, 0.1N 염산을 사용하여 액을 적정하여, 적정치를 X(mL) 로 한다. 지시약으로서 페놀프탈레인을 사용할 수 있다.

[0035] 카르복시메틸화도는, 셀룰로오스계 섬유 등의 절건중량 (W(g)), 수산화나트륨 수용액의 체적 (B(mL)), 적정에 필요한 염산의 체적 (X(mL)) 으로부터, 하기식 (2) 에 따라 산출할 수 있다.

[0036] [수학식 2]

[0037] 카르복시메틸화도(몰%)

[0038]
$$=162.14 \times (B-X) \div [10000W-59.04 \times (B-X)] \div 3 \times 100 \quad (2)$$

[0039] 섬유 또는 섬유 제품이 적어도 셀룰로오스계 섬유를 함유하는 것인 경우의 친수화 처리 방법으로는, 셀룰로오스계 섬유에 메타크릴아미드, 히드록시에틸아크릴레이트, 아크릴산 및, 메타크릴산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 모노머를 그래프트 중합하는 방법도 바람직하다.

[0040] 상기 그래프트화의 방법으로는, 예를 들어, 상기 모노머를, 셀룰로오스계 섬유와 접촉시킨 상태에서, 중합반응시키는 방법 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 상기 모노머 및 중합개시제 (예를 들어, 퍼옥소2황산암모늄 등) 를 함유하는 액 중에, 셀룰로오스계 섬유를 침지하여 압착한 후, 가열함으로써, 친수성 분자가 그래프트된 셀룰로오스계 섬유를 얻을 수 있다.

[0041] 상기 그래프트화에 의해 도입하는 친수성 분자의 양으로는, 친수성 분자의 종류, 셀룰로오스계 섬유에 요구되는 흡습률 등을 고려하여 적절하게 선택할 수 있지만, 그래프트율의 바람직한 하한은 1% 이다. 1% 미만이면, 충분한 흡습도가 얻어지지 않는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 2% 이다. 그래프트율의 상한에 관해서는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 상한은 30%, 보다 바람직한 상한은 25%, 더욱 바람직한 상한은 20% 이다.

[0042] 또, 본 명세서에 있어서 그래프트율은, 그래프트시키기 전의 셀룰로오스계 섬유 등의 절건중량 (처리 전 절건중량) 과 그래프트시킨 후의 절건중량 (처리 후 절건중량) 으로부터, 하기식 (3) 에 의해 산출할 수 있다.

[0043] [수학식 3]

[0044]
$$\text{그래프트율}(\%) = ([\text{처리후 절건중량}] \div [\text{처리전 절건중량}] - 1) \times 100 \quad (3)$$

[0045] 상기 식 (3) 에 있어서, 절건중량은, 예를 들어 10×20cm 정도 크기의 생지 조각을, 칭량 병에 넣어 105℃ 에서 2시간 건조후, 칭량하고, 미리 칭량하여 놓은 칭량 병의 중량을 빼는 것에 의해 산출할 수 있다.

[0046] 본 발명의 섬유 제품에 무세제 세탁 기능을 부여하는 방법에 의하면, 섬유 또는 섬유 제품에, 세제를 사용하지 않고 세탁한 경우에도, 세제를 사용한 경우와 거의 동등한 효과가 얻어지는 기능을 부여할 수 있다.

또한, 세제를 사용하지 않고 세탁을 하는 경우에는, 세제를 제거하는 조작 (헹굼 조작) 을 생략할 수 있는 점에서, 보다 짧은 시간으로 세탁할 수 있다. 이러한 세탁시간의 단축에 의해, 물이나 전기 등의 자원을 대폭 절약할 수 있다. 또한, 본 발명의 무세제 세탁 기능을 부여하는 방법이 실시된 섬유 제품은, 흡방습성이 매우 뛰어나고, 착의시의 쾌적성이 우수하다는 부차적인 효과도 있다.

[0047] 친수화 처리된 섬유를 함유하는 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품도 역시 본 발명의 하나이다.

[0048] 본 명세서에 있어서 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있다는 것은, 세제를 사용하지 않고 세탁한 경우에도, 세제를 사용하여 세탁한 경우와 거의 동등한 세정효과가 얻어지는 것을 의미하고, 또한, 거의 동등한 세정효과가 얻어진다는 것은, 본 발명의 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품을 세제를 사용하지 않고 세탁한 경우의 세정효과가, 통상의 섬유 제품을 세제를 사용하여 세탁한 경우의 세정효과와 동등한 것을 의미한다. 구체적으로는, 상기 서술한 무세제 세탁 기능과 동일하다.

[0049] 본 발명의 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품은, 친수화 처리된 섬유를 함유한다. 상기 친수화 처리로는 특별히 한정되지 않지만, 친수기를 도입하는 방법, 친수성 분자를 도입하는 방법, 물리적으로 표면을 개질하는 방법 및, 친수성 물질을 함유하는 코팅제로 코팅하는 방법으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 이들 각 처리방법의 구체예로서는, 상기 서술한 무세제 세탁 기능의 부여방법의 경우와 동일하다.

[0050] 상기 친수화 처리된 섬유로는 특별히 한정되지 않지만, 셀룰로오스계 섬유 (면), 마, 비단, 양모 등의 천연섬유에 친수화 처리된 것; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 레이온, 폴리노직, 큐플러, 아세테이트, 나일론, 비닐론, 비닐리덴, 폴리염화비닐, 아크릴, 아크릴계, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄 등의 합성 섬유에 친수화 처리된 것; 이것들의 혼합섬유에 친수화 처리된 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 셀룰로오스계 섬유는, 내의 등을 비롯한 섬유 제품의 대부분에 사용되는 점에서, 적어도 친수화 처리된 셀룰로오스계 섬유를 함유하는 것이 바람직하다.

[0051] 본 발명의 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품이, 친수화 처리된 셀룰로오스계 섬유를 함유하는 것인 경우, 상기 친수화 처리된 셀룰로오스계 섬유는, 흡습률이 7.1% 이상인 것이 바람직하다. 7.1% 미만이면, 유성의 오염 성분과 섬유와의 결합력이 강하여, 물만으로는 충분히 오염 성분을 떨어뜨릴 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 7.5% 이상이다. 흡습률의 상한에 관해서는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 바람직한 상한은 20%, 보다 바람직한 상한은 15% 이다.

[0052] 상기 친수화 처리된 셀룰로오스계 섬유로는, 예를 들어, 카르복시메틸화된 셀룰로오스계 섬유가 바람직하다. 특히 질감이 요구되는 경우에는, 셀룰로오스계 섬유를, 알칼리금속의 수산화물의 농도가 20-100g/L, 모노크롤아세트산 또는 모노크롤아세트산의 알칼리금속염의 농도가 100-400g/L 의 처리액과 10-40℃, 6-48시간 접촉 시킴으로써 얻어진 카르복시메틸화된 셀룰로오스계 섬유가 보다 바람직하다. 이 경우, 카르복시메틸화도는 0.1-10몰% 인 것이 바람직하다.

[0053] 또한, 상기 친수화 처리된 셀룰로오스계 섬유로는, 메타크릴아미드, 히드록시에틸아크릴레이트, 아크릴산, 및 메타크릴산으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 모노머에 의해 그래프트화된 셀룰로오스계 섬유도 바람직하다. 이 경우, 그래프트율은 1-20% 인 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명의 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품은, 추가로 소취제를 함유해도 된다. 친수화 처리로서 카르복실기가 도입된 경우에는 높은 소취효과가 있지만, 소취제를 배합함으로써, 더욱 높은 소취효과를 얻을 수 있다.

[0055] 상기 소취제로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 산화아연계, 산화티탄계, 은계, 제올라이트계, 식물추출물계 등의 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 섬유에 대한 가공이 용이한 점에서 산화아연계의 소취제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] 본 발명의 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품은, 상기 서술한 구성으로 이루어지는 점에서, 세제를 사용하지 않고 세탁한 경우에도, 세제를 사용하여 세탁한 경우와 거의 동등한 세정효과가 얻어진다. 또한, 본 발명의 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품은, 세제를 사용하지 않고 세탁하는 경우에는, 세제를 제거하는 조작 (헹굼 조작) 을 생략할 수 있는 점에서, 보다 짧은 시간으로 세탁할 수 있다. 이러한 세탁시간의 단축에 의해, 물이나 전기 등의 자원을 대폭 절약할 수 있다. 또한, 본 발명의 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품은, 흡방습성이 매우 뛰어나, 착의시의 쾌적성이 우수하다.

- [0057] 발명의 효과
- [0058] 본 발명에 의하면, 섬유 또는 섬유 제품에, 세제를 사용하지 않고 세탁한 경우에도, 세제를 사용한 경우와 거의 동등한 세정효과가 얻어지는 기능을 부여할 수 있는 무세제 세탁 기능을 부여하는 방법, 및, 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품을 제공할 수 있다.
- 실시예**
- [0059] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0060] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 자세히 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것이 아니다.
- [0061] (실시예 1)
- [0062] 원 생지로서 통상의 면포를 사용하고, 모노크롤아세트산나트륨 (200g/L) 및 수산화나트륨 (70g/L) 을 함유하는 처리액 중에 1:20 의 욱비로 침지하여, 패더로 압착한 후, 25℃, 24시간 방치하여 반응시켰다. 수세하여 미반응물을 제거하여, 건조시킴으로써 처리포를 얻었다.
- [0063] 얻어진 처리포에 관해서 카르복시메틸화도를 측정한 바 2.67 이고, 또한, 흡습률을 측정한 바 8.9% 이었다.
- [0064] (실시예 2)
- [0065] 원 생지로서 통상의 면포를 사용하고, 150g/L 메타크릴산 모노머와 7.5g/L 퍼옥소2황산암모늄 수용액 중에 20℃, 1분간 침지하였다. 패더로 압착한 후, 100℃, 10분간 수증기를 쬐인 후, 수세하여 미반응물을 제거하여, 건조시킴으로써 처리포를 얻었다.
- [0066] 얻어진 처리포에 관해서 그래프트율을 측정한 바 2.1% 이고, 또한, 흡습률을 측정한 바 7.8% 이었다.
- [0067] (실시예 3)
- [0068] 원 생지로서 통상의 면포를 사용하여, 이것을 반응염료 (Smifix Supra: 스미토모화학공업사 제조) 를 사용하여 1.0% owf 의 농도로 까지 염색한 것을 사용하였다. 모노크롤아세트산나트륨 (200g/L) 및 수산화나트륨 (70g/L) 을 함유하는 처리액 중에 1:20 의 욱비로 침지하여, 패더로 압착한 후 25℃, 24시간 방치하여 반응시켰다. 수세하여 미반응물을 제거하여, 건조시킴으로써 처리포를 얻었다.
- [0069] 얻어진 처리포에 관해서 흡습률을 측정한 바 8.4% 이었다.
- [0070] (실시예 4)
- [0071] 원 생지로서 면의 함유율이 64중량%, 폴리에틸렌테레프탈레이트의 함유율이 36중량% 인 면-폴리에틸렌테레프탈레이트 혼합섬유로 이루어지는 천을 사용하여, 모노크롤아세트산나트륨 (250g/L) 및 수산화나트륨 (70g/L) 을 함유하는 처리액 중에 1:28 의 욱비로 침지하여, 패더로 압착한 후 25℃, 24시간 방치하여 반응시켰다. 수세하여 미반응물을 제거하여, 건조시킴으로써 처리포를 얻었다.
- [0072] 얻어진 처리포에 관해서 면 부분의 카르복시메틸화도를 측정한 바 2.85 이고, 또한, 흡습률을 측정한 바 8.9% 이었다.
- [0073] (실시예 5)
- [0074] 원 생지로서 통상의 면포를 사용하여, 모노크롤아세트산나트륨 (200g/L) 및 수산화나트륨 (70g/L) 을 함유하는 처리액 중에 1:20 의 욱비로 침지하여, 패더로 압착한 후 100℃ 에서 5분간 반응시켰다. 수세하여 미반응물을 제거하여, 건조시킴으로써 처리포를 얻었다.
- [0075] 얻어진 처리포에 관해서 카르복시메틸화도를 측정한 바 2.58 이고, 또한, 흡습률을 측정한 바 8.7% 이었다.
- [0076] (실시예6)
- [0077] 원 생지로서 통상의 면포를 사용하여, 모노크롤아세트산나트륨 (200g/L) 및 수산화나트륨 (100g/L) 을 함유하는 처리액 중에 1:20 의 욱비로 침지하여, 패더로 압착한 후 25℃, 24시간 방치하여 반응시켰다. 수세하여 미반응물을 제거하여, 건조시킴으로써 처리포를 얻었다.

- [0078] 얻어진 처리포에 관해서 카르복시메틸화도를 측정한 바 3.83 이고, 또한, 흡습률을 측정한 바 11.1% 이었다.
- [0079] (실시예 7)
- [0080] 원 생지로서 통상의 면포를 사용하여, 모노크롤아세트산나트륨 (50g/L) 및 수산화나트륨 (150g/L) 을 함유하는 처리액 중에 1:20 의 욱비로 침지하고, 패더로 압착한 후 100℃ 에서 5분간 반응시켰다. 수세하여 미 반응물을 제거하여, 건조시킴으로써 처리포를 얻었다.
- [0081] 얻어진 처리포에 관해서 카르복시메틸화도를 측정한 바 2.63 이고, 또한, 흡습률을 측정한 바 8.8% 이었다.
- [0082] (대조예)
- [0083] 대조포로서 실시예에서 사용한 면포 (원 생지) 를 사용하였다. 이 면포의 흡습률은 7.0% 이었다.
- [0084] (평가)
- [0085] 실시예 1-7 에서 얻은 처리포 및 대조포에 관해서 이하의 방법에 의해, 올레산 세정성 시험, 반복 세탁 시험, 소취 효과 시험을 하였다.
- [0086] 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0087] (1) 올레산 세정성 시험
- [0088] 시험포에 올레산 10% owf, 젤라틴 2.5% owf 를 부착시킨 후, 통상의 가정용 세탁기 (샤프사 제조, ES-S4A) 를 사용하고, 물만인 경우와, 세제 (카오사 제조, 아타크) 를 0.67g/L 의 농도가 되도록 첨가한 경우로 세탁하였다.
- [0089] 세탁후의 각 시험포를 천일 건조시킨 후, 시험포 상에 잔존하는 올레산을 메탄올로 추출하여, 가스 크로마토 그래프 (시마즈 제작소사 제조, GC-17A) 에 의해 올레산의 잔류량을 측정하여, 올레산 잔류율 (%) 을 구하였다. 구한 올레산 잔류율 (%) 로부터, 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- [0090] ◎ : 물만으로 세탁한 경우의 올레산 잔류율 (%) 이, 세제를 사용하여 대조포를 세탁한 경우의 올레산 잔류율의 80% 이하
- [0091] ○ : 물만으로 세탁한 경우의 올레산 잔류율 (%) 이, 세제를 사용하여 대조포를 세탁한 경우의 올레산 잔류율의 110% 이하
- [0092] △ : 물만으로 세탁한 경우의 올레산 잔류율 (%) 이, 세제를 사용하여 대조포를 세탁한 경우의 올레산 잔류율의 120% 이하
- [0093] × : 물만으로 세탁한 경우의 올레산 잔류율 (%) 이, 세제를 사용하여 대조포를 세탁한 경우의 올레산 잔류율의 120% 를 초과한다
- [0094] (2) 반복 세탁 시험
- [0095] 시험포를 올레산 40.6%, 트리올레인 22.4%, 콜레스테롤올레이트 17.5%, 유동 파라핀 3.6%, 콜레스테롤 2.3% 및 젤라틴 10.0% 를 주성분으로 하는 인공 땀에 욱비가 1:30 이 되도록 침지한 후, 압착률 130% 로 압착하고, 105℃, 30분간 건조시켰다.
- [0096] 통상의 가정용 세탁기 (샤프사 제조, ES-S4A) 를 사용하여, 물만인 경우와, 세제 (카오사 제조, 아타크) 를 0.67g/L 의 농도가 되도록 첨가한 경우로 세탁하였다. 세탁후의 각 시험포를 천일 건조시켰다. 이 조작을 반복 3회 실시하여, 각각의 시험포의 백도의 변화를 조사하였다. 백도의 측정에는 측색기 (마크베스 사 제조, 화이트아이 3000) 를 사용하였다. 시험 전후에서의 시험포의 백도의 변화량을 구하여, 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- [0097] ◎ : 물만으로 세탁한 경우의 백도의 변화량이, 세제를 사용하여 대조포를 세탁한 경우의 백도의 변화량의 80% 이하
- [0098] ○ : 물만으로 세탁한 경우의 백도의 변화량이, 세제를 사용하여 대조포를 세탁한 경우의 백도의 변화량의

100% 이하

[0099] △ : 물만으로 세탁한 경우의 백도의 변화량이, 세제를 사용하여 대조포를 세탁한 경우의 백도의 변화량의 120% 이하

[0100] × : 물만으로 세탁한 경우의 백도의 변화량이, 세제를 사용하여 대조포를 세탁한 경우의 백도의 변화량의 120%를 초과한다

[0101] (3) 소취 효과 시험

[0102] 500mL (실용적 625mL) 의 삼각 플라스크에 마그네틱 스테러바를 넣고, 4 cm×5cm 로 자른 시험포에 실을 붙여, 실의 끝을 삼각 플라스크의 외측에 셀로판 테이프로 고정함으로써, 시험포를 삼각 플라스크 내에 매달았다. 이어서, 암모니아 소취의 경우에는 2% 암모니아 용액을, 아세트산 소취의 경우에는 3% 아세트산 용액을 각각 마이크로 피펫으로 5μL, 삼각 플라스크의 내측벽에 늘어뜨렸다. 2중의 랩으로 덮은 규소 마개로 재빠르게 삼각 플라스크를 밀전하고, 다시 그 랩을 3중으로 한 고무밴드로 밀전하였다. 그 후, 마그네틱 스테러바로 교반하면서 20℃, 120분간 방치하였다.

[0103] 120분간 방치한 후, 랩이 벗겨지지 않도록 하여 규소 마개를 뽑아, 측정용 규소마개 부착 검지관 (가스텍사 제조, No.3 La/암모니아용: 가스텍사 제조, No.81/아세트산용) 을 사용하여 삼각 플라스크내의 가스농도를 측정하였다.

[0104] 동일한 시험을, 시험포를 삼각 플라스크 내에 매달지 않은 상태로 실시하여, 이것을 블랭크 측정치로 하였다. 하기 식을 사용하여 소취율 (%) 을 구하여, 하기의 기준에 의해 평가하였다.

[0105] [수학식 4]

[0106] 소취율 (%)={ (블랭크 측정치-시험포 측정치)/블랭크 측정치 }×100

[0107] (암모니아 소취)

[0108] ○ : 소취율이 70% 이상

[0109] △ : 소취율이 50% 이상, 70% 미만

[0110] × : 소취율이 50% 미만

[0111] (아세트산 소취)

[0112] ○ : 소취율이 85% 이상

[0113] △ : 소취율이 75%이상, 85% 미만

[0114] × : 소취율이 75% 미만

[0115] (4) 질감 평가

[0116] 대조포를 기준으로 하여 관능시험을 하여, 이하의 기준에 의해 평가하였다.

[0117] ◎ : 대조포와 동일한 정도의 부드러움이었다

[0118] ○ : 대조포에 비교하면 약간 딱딱하지만, 충분한 부드러움이었다

[0119] × : 대조포에 비교하여 분명히 딱딱하고, 내의 등의 용도에는 사용되지 않는 딱딱함이었다

표 1

[0120]	흡습률 (면부분) (%)	올레산 세정성 시험			반복 세탁 시험			소취 효과 시험		질감
		잔류율(%)		평가	시험전후의 백도의 변화량		평가	암모니아	아세트산	
		물만	세제있음		물만	세제있음				
실시예1	8.9	31	20	◎	9.3	4.6	◎	○	○	◎
실시예2	7.8	42	33	○	11.9	6.3	○	△	△	○
실시예3	8.4	39	25	○	-	-	-	○	○	◎
실시예4	9.1	40	23	○	9.6	5.4	◎	○	○	◎
실시예5	8.7	34	22	○	10.5	5.5	○	○	○	○

실시예6	11.1	10	5	◎	1.6	0.5	◎	○	○	○
실시예7	8.8	33	22	◎	10.0	5.2	◎	○	○	×
대조예	7.0	78	41	×	17.6	12.4	×	×	×	-

산업상 이용 가능성

[0121] 본 발명에 의하면, 섬유 또는 섬유 제품에, 세제를 사용하지 않고 세탁한 경우에도, 세제를 사용한 경우와 거의 동등한 세정효과가 얻어지는 기능을 부여할 수 있는 무세제 세탁 기능을 부여하는 방법, 및, 세제를 사용하지 않고 세탁할 수 있는 섬유 제품을 제공할 수 있다.