



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월07일
 (11) 등록번호 10-1427226
 (24) 등록일자 2014년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 8/02 (2006.01) *D01F 8/14* (2006.01)
D01D 5/34 (2006.01) *D01D 5/08* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0096264
 (22) 출원일자 2013년08월14일
 심사청구일자 2013년08월14일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020040023701 A
 KR2020110008983 U
 KR1020110052528 A
 KR100984690 B1

(73) 특허권자
주식회사 휴비스
 서울특별시 강남구 학동로 343 (논현동)
 (72) 발명자
김우진
 대전광역시 서구 둔산2동 은하수아파트 1010동 707호
김춘기
 대전 유성구 배울1로 35, 407동 1003호 (관평동, 쌍용스윗닷홈)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
최덕규

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 최봉돈

(54) 발명의 명칭 **친환경 생분해성 복합섬유 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명에 따른 친환경 생분해성 복합섬유는 쉬스부에 제1 폴리머 및 코어부에 제2 폴리머로 구성되는 쉬스-코어형 복합섬유에 있어서, 제1 폴리머가 식물에서 유래한 식물에서 유래한 친환경 가소제를 1 내지 20중량%를 적어도 포함하여 이루어지는 셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르 조성물이고, 제2 폴리머가 폴리유산인 것을 특징으로 한다. 상기 셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르 조성물은 치환도가 2.4 내지 2.8 범위이고, 수평균 분자량이 20,000 내지 200,000 인 것이 바람직하다. 상기 셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르 조성물의 예로는 셀룰로오스 아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트인 열가소성 셀룰로오스 에스테르 조성물 등이 있다. 상기 친환경 가소제로는 에폭시화 콩기름, 1,4-디안하이드로소르비톨 디에스테르 등의 바이오매스 기반 화합물이 있다.

(72) 발명자

박성윤

대전 유성구 송림로 20, 203동 403호 (하기동, 송림마을2단지아파트)

이광희

대전 대덕구 계족로663번길 32, 4동 1001호 (법동, 삼호아파트)

신현욱

경기 안양시 동안구 안양관교로 42, 102동 2506호 (관양동, 인덕원삼성아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

쉬스부에 제1 폴리머 및 코어부에 제2 폴리머로 구성되는 쉬스-코어형 복합섬유에 있어서, 제1 폴리머는 식물에서 유래한 친환경 가스제를 1 내지 20 중량%포함하는 셀룰로오스 혼합 조성물이고, 제2 폴리머는 폴리유산인 것을 특징으로 하는 친환경 생분해성 복합섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 혼합 조성물은 셀룰로오스 지방산 혼합에스테르 및 가스제로 구성되는 것으로, 상기 셀룰로오스 지방산 혼합에스테르는 평균 치환도가 2.4 내지 2.8 범위이고, 수평균 분자량이 20,000 내지 200,000인 것을 특징으로 하는 친환경 생분해성 복합섬유.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 셀룰로오스 지방산 혼합에스테르는 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트헥사노에이트, 셀룰로오스아세테이트옥타노에이트, 셀룰로오스아세테이트데카노에이트, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 친환경 생분해성 복합섬유.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 친환경 가스제로는 에폭시화 콩기름 또는 1,4-디안하이드로소르비톨 디에스테르가 사용되는 것을 특징으로 하는 친환경 생분해성 복합섬유.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 친환경 생분해성 복합섬유는 쉬스/코어 폴리머의 비율이 8/2 ~ 2/8 인 것을 특징으로 하는 친환경 생분해성 복합섬유.

청구항 6

쉬스부에 제1 폴리머 및 코어부에 제2 폴리머로 구성되는 쉬스-코어형 복합섬유를 제조하는 방법에 있어서, 제1 폴리머가 식물에서 유래한 식물에서 유래한 친환경 가스제를 적어도 1 내지 20중량%를 포함하여 이루어지는 셀룰로오스 혼합 조성물이고, 제2 폴리머가 폴리유산인 원료성분을 용융방사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 친환경 생분해성 복합섬유의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 셀룰로오스 유도체와 폴리유산(poly(lactic acid): PLA)으로 이루어진 복합섬유에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 열가소성 셀룰로오스의 가스화 공정에 있어서 친환경 가스제를 사용하여 물성특성을 향상시킨 우수한 열가소성 셀룰로오스와 생분해성을 갖는 폴리유산을 복합하여 제조된 복합섬유에 관한 것으로, 열유동성이 양호하여 용융방사가 가능하고 따라서 용매를 사용하지 않고 방사하는 친환경 복합섬유의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 종래에는 합성섬유로는 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아마이드 등이 주로 널리 사용되어 왔다. 그러나, 이들 섬유는 사용 후 자연계에 방치하면 분해되지 않으며, 이로 인한 환경문제가 발생하였다. 따라서 사용 후에 땅속에 매립하거나, 소각을 해야 하는데, 이때 대기오염이나 매립에 의한 환경부담이 큰 문제로 부각되어 왔다. 이에 따라 최근에는 지구환경 보전의 관점에서 환경에 대한 부하의 저감이 요구되고 있다. 그 결과, 사용 후에 토양이나 물, 대기 중에서 분해되는 소재가 요구되고 있다.
- [0003] 이러한 생분해성 폴리머로는 셀룰로오스, 셀룰로오스 유도체, 키틴, 키토산 등의 다당류, 단백질, 폴리 3-하이드록시부틸레이트, 폴리글리콜라이드, 폴리유산, 폴리카프로락톤 등의 지방족 폴리에스테르가 알려져 있다. 그 중에서 셀룰로오스 재료와 폴리유산은 자연계에 널리 존재하는 대표적인 바이오매스 재료로서, 일반적인 환경 조건하에서 생분해가 가능한 재료로 큰 주목을 받고 있다.
- [0004] 일반적으로 복합섬유는 사이드-바이-사이드형, 쉬스-코어형, 매트릭스형으로 크게 나누어 볼 수 있는데, 상기 사이드-바이-사이드형은 액체 상태로 되어 있는 두 고분자 화합물을 방사하여 두 고분자가 서로 액체 상태에서 접촉하도록 하여 하나의 섬유를 만드는 것이고, 매트릭스형은 서로 다른 성분의 물리적 혼합물 상태의 섬유이며, 쉬스-코어형은 섬유내부의 코어와 이를 감싸는 쉬스 성분으로 이루어지는 복합섬유를 나타낸다.
- [0005] 셀룰로오스 섬유의 생산방법은 원료를 용매계에 용해시켜 제사하는 습식방사법과 셀룰로오스아세테이트를 용매에 용해시켜 용매를 증발시켜서 방사하는 건식방사법이 일반적이다. 예로, 셀룰로오스를 원료로 하는 레이온, 리오셀 등은 습식방사법에 의하여 생산되고, 셀룰로오스아세테이트는 용매에 용해시켜 용매를 증발시켜서 방사하는 건식방사법에 의하여 생산된다.
- [0006] 용융방사가 가능한 열가소성 셀룰로오스 조성물 및 이것으로 이루어진 섬유로는 일본특허공개 소50-46921호 및 소62-250215호에 개시된 섬유가 있는데, 이는 셀룰로오스 아세테이트에 폴리에틸렌글리콜이나 글리세린과 같은 저분자 가소제를 50 내지 59 중량%로 첨가하여 셀룰로오스 조성물을 제조하고 그로부터 제조된 섬유를 개시한다.
- [0007] 또한, 한국공개특허 제2003-88474호에는 폴리락트산 및 폴리히드록시알카노에이트 공중합체를 포함하는 환경적으로 분해 가능한 쉬스-코어형의 용융방적 섬유가 기재되어 있고, 일본특개평 7-216646호 및 7-133569호에는 1,000 m/분 이하의 속도에서 비연신 폴리유산 섬유 스펀을 감고 배향 섬유를 연신단계에서 얻는 섬유가 기재되어 있으며, 한국공개특허 제2001-12198호에는 저수축성 또는 고수축성을 갖는 생분해성 폴리락티드 섬유가 기재되어 있다.
- [0008] 최근 환경오염문제로 인해서 종래와 같이 특수한 용매나 유기용매를 사용하지 않는 용융방사에 대한 필요성이 높아졌으며, 기존의 습식방식과 건식방식을 통해서는 폴리유산과 셀룰로오스의 복합방사가 불가하였다.
- [0009] 본 발명자는 열유동성이 양호하여 용융방사가 가능하고 따라서 용매를 사용하지 않고 방사하는 친환경 복합섬유의 제조방법으로, 셀룰로오스와 생분해성을 갖는 폴리유산을 복합하여 섬유를 제조하는 본 발명을 개발하기에 이른 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 열유동성이 양호하여 용융방사가 가능하고 따라서 용매를 사용하지 않고 방사하는 친환경 복합섬유의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 자연환경에 친화적이면서 실제적 사용을 위한 기계적 강도가 우수하고 은은한 광택감을 갖는 생분해성 복합섬유를 제공하기 위한 것이다.
- [0012] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 모두 하기 설명되는 본 발명에 의해서 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명에 따른 친환경 생분해성 복합섬유는 쉬스부에 제1 폴리머 및 코어부에 제2 폴리머로 구성되는 쉬스-코어형 복합섬유로서, 제1 폴리머는 식물에서 유래한 친환경 가소제를 1 내지 20 중량%를 포함하는 셀룰로오스 혼합 조성물이고, 제2 폴리머는 폴리유산인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 셀룰로오스 혼합 조성물은 셀룰로오스 지방산 혼합에스테르 및 가소제로 이루어지는 것으로, 상기 셀룰로오스 지방산 혼합에스테르는 평균 치환도가 2.4 내지 2.8 범위이고, 수평균 분자량이 20,000 내지 200,000 인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 셀룰로오스 지방산 혼합에스테르의 예로는 셀룰로오스 아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트인 열가소성 셀룰로오스 에스테르 조성물 등이 있다.
- [0016] 상기 친환경 가소제로는 에폭시화 콩기름, 1,4-디안하이드로소르비톨 디에스테르 등의 바이오매스 기반 화합물이 있다.
- [0017] 본 발명에 따른 친환경 생분해성 복합섬유는 쉬스/코어 폴리머의 비율이 8/2 내지 2/8 인 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명은 셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르에 적은 양의 특정 가소제를 첨가하여 폴리유산과 함께 동시에 용융방사를 함으로써 생분해성이 우수하며, 뛰어난 기계적 특성을 유지할 수 있는 섬유를 얻을 수 있다.
- [0019] 이하 본 발명의 구체적인 내용을 하기에 상세히 설명한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 생분해성이 우수한 폴리유산과 셀룰로오스 혼합 조성물로 이루어지는 섬유는 적은양의 친환경적 가소제의 첨가에도 불구하고 기존의 열가소성 셀룰로오스 섬유의 낮은 기계적 강도를 향상시켜 실용상에 견딜 수 있는 양호한 기계적 특성을 갖으며, 제품 사용시에 가소제의 블리드아웃에 의한 위험성에도 안전하며, 특히 의료용 섬유로도 안정적으로 이용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 셀룰로오스 유도체와 폴리유산(poly(lactic acid): PLA)으로 이루어진 복합섬유에 관한 것으로, 열가소성 셀룰로오스의 가소화 공정에 있어서 친환경 가소제를 사용하여 물성특성을 향상시킨 우수한 열가소성 셀룰로오스와 생분해성을 갖는 폴리유산을 복합하여 제조된 복합섬유에 관한 것이다. 본 발명은 또한 열유동성이 양호하여 용융방사가 가능하고, 따라서 용매를 사용하지 않고 방사하는 친환경 복합섬유의 제조방법에 관한 것도 포함한다.
- [0022] 본 발명에 따른 친환경 생분해성 복합섬유는 쉬스부에 제1 폴리머 및 코어부에 제2 폴리머로 구성되는 쉬스-코어형 복합섬유로서, 제1 폴리머는 식물에서 유래한 친환경 가소제를 1 내지 20 중량% 포함하는 셀룰로오스 혼합 조성물이고, 제2 폴리머는 폴리유산인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 셀룰로오스 혼합 조성물은 셀룰로오스 지방산 혼합에스테르 및 가소제로 이루어지는 것으로, 상기 셀룰로오스 지방산 혼합에스테르는 평균 치환도가 2.4 내지 2.8 범위이고, 수평균 분자량이 20,000 내지 200,000 인 것이 바람직하다. 본 발명에서 복합 단면의 외부를 형성하는 셀룰로오스 혼합 조성물은 평균 치환도가 2.4 내지 2.8인 셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르 80 내지 99 중량%와 가소제 1 내지 20 중량%를 적어도 포함하여 이루어진다.
- [0024] 본 발명의 셀룰로오스 혼합 조성물로 이루어지는 섬유를 구성하는 셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르란, 셀룰로오스의 글루코오스 유닛에 존재하는 3개의 수산기가 2종류 이상의 아실기에 의해 봉쇄된 것을 말한다. 별종의 구성성분인 셀룰로오스아세테이트와의 제사 조업성, 혼화성 등의 측면에서, 셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르로는 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트헥사노에이트, 셀룰로오스아세테이트옥타노에이트, 셀룰로오스아세테이트데카노에이트, 이들의 혼합물 등을 들 수 있고, 그 중에서 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트의 경우, 아세틸기 이외의 프로피오닐기를 함유하고 있기에 열유동성이 좋아 섬유화시 가소제의 첨가량을 적게 할 수 있는 이점이

있기 때문에, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트가 바람직하게 이용된다.

- [0025] 본 발명의 셀룰로오스 혼합 조성물로 이루어지는 섬유를 구성하는 가스제는 옥수수, 밀에서 추출한 전분을 효소의 가수분해 작용을 통해서 글루코오스와 소르비톨 전환 과정을 거쳐 생산된 바이오매스 기반 1,4-디안하이드로 소르비톨과 식물의 오일에서 추출한 지방산을 결합시켜 합성된 바이오매스 기반 1,4-디안하이드로소르비톨 디에스테르 화합물 또는 대두유로부터 추출된 콩기름을 에폭시화한 대두유 화합물이다. 기존의 가스제인 프탈산에스테르류, 방향족 다가 카르복실산에스테르류, 방향족 다가 카르복실산에스테르류, 다가 알콜의 저급지방산 에스테르류와 같은 석유계 기반의 가스제가 아닌 바이오매스기반의 친환경 가스제이다. 본 가스제는 특히, 열가소성 셀룰로오스 에스테르 조성물의 구성 성분인 셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르 상용성이 양호하고, 용융방사시 가능한 열가소화 효과가 현저하게 나타난다.
- [0026] 본 발명의 셀룰로오스 혼합 조성물에 있어서의 가스제의 함유량은 1 내지 20 중량%인 것이 바람직하다. 가스제를 1 중량% 이상 사용함으로써, 조성물의 용융 점도를 저감할 수 있어 방사 조업성이 양호해진다. 또한, 20 중량%를 초과하게 되면 열가소성 셀룰로오스 유도체 조성물의 열유동성이 매우 높아져 용융방사가 어렵게 된다.
- [0027] 또한, 본 발명에서 복합 단면의 내부를 형성하는 폴리유산은 바람직하게 120,000 내지 220,000의 중량평균분자량(Mw) 및 60,000 내지 220,000의 수평균분자량(Mn)을 갖는다. 상기 범위에서 분자량은 우수한 방사능(Spinning ability) 및 충분한 인장강도를 갖는 반면, 분자량이 상기 범위에서 벗어날 경우에는 방사시 분자량이 크게 저하되어 충분한 인장강도를 가질 수 없다.
- [0028] 본 발명에서 사용되는 폴리유산은 2.7 내지 3.9의 상대 점도(η_{rel})를 갖는다. 상기 범위보다 낮은 상대점도는 폴리머의 내열성이 저하되어 충분한 강도를 얻을 수 없는 반면, 상기 범위보다 높은 상대점도는 방사온도가 상승되어 방사시 열분해(heat-degradation)가 발생한다.
- [0029] 방사하는 동안 낮은 저하율(reduction ratio)을 갖는 상대점도가 적합하며, 바람직하게는 방사 멀티필라멘트(multifilaments)시 7% 이하의 상대점도의 저하율을 갖는다. 7% 이하의 저하율은 실질적으로 방사시 폴리머의 분해가 일어나지 않으며, 방사시 절단 섬유가 발생하지 않으면서 우수한 방사능을 나타내고 연신공정에서 특히 높은 인장강도를 나타내게 된다.
- [0030] 본 발명에서 사용되는 폴리유산은 용점이 100℃ 이상, 우수하기로는 140℃이상이고, 용융지수는 15 내지 30 g/10분 수준이고, 용융밀도는 0.98 내지 1.24 g/cm³(230℃) 범위의 특성을 갖는 것을 사용해야 하며, 130℃에서 10분의 더운 공기 상에서 8% 이하의 수축율을 가져야 한다.
- [0031] 본 발명에 따라, 폴리유산이 함유된 복합 단면 장섬유를 제조하기 위해서 폴리유산의 엑스트루더에서의 용융온도의 설정은 Tm +80~+120℃의 온도에서 건조된 폴리유산을 용융시킨다(여기서, "Tm"은 고분자의 용점임). 복합단면의 쉬스(sheath)를 구성하는 열가소성 셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르 수지는 다른 엑스트루더에서 Tm +60 ~ +100℃의 범위에서 용융된다. 각각의 폴리머는 용융물을 방사빔으로 공급하는 스펀펌프를 통해서 공급되고 방사 블록에 내장된 팩에 보내지고, 팩 내에서 용융된 중합체를 여과하여, 방사 구멍으로부터 토출되며, 섬유 사조가 형성된다.
- [0032] 이때 폴리유산은 복합 단면의 내측에 의하여 강도 및 생분해성 특성을 형성하며, 셀룰로오스 혼합 조성물 수지는 외측에 위치하여 고유의 성질인 흡습성과 유연도, 광택성을 형성한다.
- [0033] 방출된 섬유 사조는 냉각장치에 의해 일단 냉각, 고화가 이루어지고, 급유장치를 통해서 유체가 부여되어 제1 고맷롤러로 인취되고 제2 고맷롤러를 통하여 권취기로 권취되어 권취사가 된다.
- [0034] 방출마다 사용하는 구멍의 홀수는 소망의 필라멘트 수 또는 그 자연수배이면 좋다. 홀수가 너무 많으면 균일한 냉각이 이루어지지 않는 경우가 발생하며, 홀수는 1000개 이하가 바람직하다. 구멍 구경은 폴리머의 용융점도 및 방사드래프트에 따라서 적당히 선택할 수 있으나, 0.05 내지 0.50 mm이 적당하다. 0.05 mm 이상이면 방사팩 내의 압력이 이상하게 높아지는 것을 회피할 수 있고, 0.50 mm 이하이면 방사속도를 저하시키지 않고 방사드래프트를 낮게 할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0035] 방출한 사조는 구멍하 거리 0.5 내지 5 m의 장소에서 급유장치에 의하여 유체를 사용하여 수축하는 것이 필요하다. 단사마다 공기저항을 받아온 섬유는 그 이후부터는 거의 공기저항력을 받지 않고 주행할 수 있게 된다. 복합원사의 외부를 구성하는 셀룰로오스 혼합 조성물은 폴리에스테르나 폴리아미드와 다르고, 용융장력이 높아 예사성이 부족한 경향이 있기 때문에, 단사에 가해지는 공기저항력이 높아지면 방사장력이 매우 높아져서 최종적으로 단사흐름이나 실 끊김이 발생하기 때문에, 멀티필라멘트를 수축하는 것은 매우 중요한 공정이다.

- [0036] 방사속도는 500 m/분 내지 2,000 m/분인 것이 바람직하다. 방사속도를 500 m/분 내지 2,000 m/분으로 함으로써, 방사성을 안정적으로 확보할 수 있으며, 기계적 성질이 우수한 섬유를 얻을 수 있다.
- [0037] 본 발명의 폴리유산과 셀룰로오스 혼합 조성물로 이루어진 섬유의 제조방법에 의해서, 쉬스-코어형의 장섬유를 제조할 수 있다. Zellweger Uster사제 우스터 테스터에 의해서 권취된 섬유의 섬도 변동값(U%)이 구해질 수 있으며, 상기 섬유 변동값은 0.1 내지 2.0%가 되는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 친환경 가소제로는 에폭시화 콩기름, 1,4-디안하이드로소르비톨 디에스테르 등의 바이오매스 기반 화합물이 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 친환경 생분해성 복합섬유는 쉬스/코어 폴리머의 비율이 8/2 내지 2/8 인 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명은 셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르에 적은 양의 특정 가소제를 첨가하여 폴리유산과 함께 동시에 용융 방사를 함으로써 생분해성이 우수하며, 뛰어난 기계적 특성을 유지할 수 있는 섬유를 얻을 수 있다.
- [0041] 본 발명의 셀룰로오스 혼합 조성물과 폴리유산으로 이루어지는 복합섬유는 산업용, 의료용 섬유 등으로 이용할 수 있으며, 특히 의료용 섬유로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0042] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 보호범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] **실시예**
- [0044] 실시예 1-7
- [0045] 셀룰로오스아세테이트피로피오네이트(치환도 2.7(아세틸기 평균치환도 0.2, 프로피오닐기 평균치환도 2.5), 수 평균 분자량 7.5만)와 1,4-디안하이드로소르비톨 디에스테르를 표 1에 나타내는 중량 비율로 이축압출기를 이용하여 230℃의 온도에서 혼련하여 펠릿을 얻었다.
- [0046] 용점이 160℃이고 MI가 35인 폴리유산을 코어부 익스트루더로 용융시키고, 열가소성을 지닌 셀룰로오스 혼합 조성물 펠릿을 쉬스부 익스트루더로 용융시켰다. 용융된 폴리머는 복합방사 스펀빔 내의 분배관에 의해서 폴리유산은 내측으로 셀룰로오스는 외측으로 이동되며 노즐을 통해 복합단면 형상으로 방사되어 필라멘트를 생산하였다. 이때의 섬유 구성 폴리유산과 셀룰로오스의 구성비 및 물성을 표 1에 나타내었다.
- [0047] 실시예 1-7은 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트와 1,4-디안하이드로소르비톨 디에스테르의 투입비를 변화시켜 1,4-디안하이드로소르비톨 디에스테르의 투입비 변화에 따른 연신사의 물리적 특성변화를 확인하였다.
- [0048] 비교예 1
- [0049] 비교예 1에서는 기존 셀룰로오스와 가소제를 함유한 단독방사를 실시하여 섬유의 물성특성을 확인하였다. 성분 구성비와 물성을 표 1에 나타내었다.

[0050] [표 1]

구분		실시예							비교예	
		1	2	3	4	5	6	7	1	
쉬스부	쉬스-코어 면적비율	5:5	5:5	5:5	2:8	3:7	4:6	8:2	단독 방사	
	셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르	종류	셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트							
		치환도	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
		함유량 (중량%)	90	85	80	90	90	90	90	90
	가소제	종류	1,4-디안하이드로소르비톨 디에스테르							
		함유량 (중량%)	10	15	20	10	10	10	10	10
	그 외의 첨가제	종류	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제
함유량 (중량%)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
코어부	폴리유산	폴리머의 상대점도	3.02	3.05	3.00	3.04	3.02	3.03	3.01	없음
공정 조건	방사조건	m/분	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	1,000
	방사온도	°C	230	230	230	230	230	230	230	230
섬유 특성	연신사	강도 (cN/dex)	2.5	2.2	2.0	3.2	3.4	3.5	2.9	1.0
		신도 (%)	26.5	27.8	28.9	28.3	29.5	31.2	30.0	22.1
		U%	1.1	1.0	0.9	0.8	0.9	0.8	1.2	2.1
		끈느름에서 수축율 (%)	9.8	13.2	15.4	10.8	9.7	10.2	10.1	10.2
공정 평가	방사성 평가	1	A	A	A	A	A	A	B	B
		2	≥7	≥7	≥7	≥7	≥7	≥7	≥7	6
		3	A	A	A	A	A	A	A	A

[0051]

[0052] 실시예 8-14

[0053] 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(치환도 2.7(아세틸기 평균치환도 0.2, 프로피오닐기 평균치환도 2.5), 수 평균 분자량 7.5만)와 에폭시화된 쿵기름을 표 1에 나타내는 중량 비율로 이축압출기를 이용하여 230°C의 온도에서 혼련하여 펠릿을 얻었다.

[0054] 용점이 160°C이고 MI가 35인 폴리유산을 코어부 익스트루더로 용융시키고, 열가소성을 지닌 셀룰로오스 에스테르 유도체 펠릿을 쉬스부 익스트루더로 용융시켰다. 용융된 폴리머는 복합방사 스펀빔 내의 분배관에 의해서 폴리유산은 내측으로 셀룰로오스는 외측으로 이동되며 노즐을 통해 복합단면 형상으로 방사되어 필라멘트를 생산하였다. 이때의 섬유 구성 폴리유산과 셀룰로오스의 구성비 및 물성을 표 2에 나타내었다.

[0055] 실시예 8-14는 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트와 에폭시화된 쿵기름의 투입비를 변화시켜 변화에 따른 연신사의 물리적 특성변화를 확인하였다.

[0056] [표 2]

구분		실시예								비교예
		8	9	10	11	12	13	14	2	
쉬스부	쉬스-코어 면적비율	5:5	5:5	5:5	2:8	3:7	4:6	8:2	단독방사	
	셀룰로오스	셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트								
	지방산 혼합 에스테르	치환도	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	
		함유량 (중량%)	90	85	80	90	90	90	90	
	가스제	종류	에폭시화 공기름							
		함유량 (중량%)	10	15	20	10	10	10	10	
그 외의 첨가제	종류	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	
	함유량 (중량%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
코어부	폴리유산	폴리머의 상대점도	3.01	3.00	3.05	3.02	3.03	3.04	3.01	없음
공정 조건	방사조건	m/분	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	1,000
	방사온도	°c	230	230	230	230	230	230	230	230
섬유 특성	연신사	강도 (cN/dex)	2.4	2.1	1.9	3.0	3.2	3.1	1.9	1.0
		신도 (%)	25.7	30.2	31.5	27.5	29.4	30.2	22.0	21.5
		U%	1.0	0.9	1.0	0.8	1.0	0.9	1.2	1.9
		섬는물에서 수축율 (%)	10.6	11.5	14.4	10.8	9.7	10.2	11.0	11.2
공정 평가	방사성 평가	1	A	A	A	A	A	A	B	A
		2	≥7	≥7	≥7	≥7	≥7	≥7	6	6
		3	A	A	A	A	A	A	B	A

[0057]

[0058] 비교예 2, 3-10

[0059] 비교예 2, 10 에서는 기존 셀룰로오스와 가스제를 함유한 단독방사를 실시하여 섬유의 물성특성을 확인하였다.

[0060] 또한, 비교예 3-9에서는 기존 사용된 프탈레이트계 가스제를 사용한 것 외에는 실시예 1-7 과 8-14와 동일한 절차를 반복하여 폴리유산/셀룰로오스 에스테르 복합섬유의 물성특성을 확인하였다. 이때의 섬유 구성 폴리유산과 셀룰로오스의 구성비 및 물성을 표3에 나타내었다.

[0061] [표 3]

구분		비교예												
		3	4	5	6	7	8	9	10					
쉬스부	쉬스-코어 면적비율	5:5		5:5		2:8		3:7		4:6		8:2		단독방사
	셀룰로오스 지방산 혼합 에스테르	종류	셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트											
		치환도	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7				
	가소제	함유량 (중량%)	90	85	80	90	90	90	90	90				
		종류	디부틸프탈레이트											
	그 외의 첨가제	함유량 (중량%)	10	15	20	10	10	10	10	10				
종류		산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제	산화 방지제					
	함유량 (중량%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1					
코어부	폴리유산	폴리머의 상대점도	3.02	3.05	3.02	3.01	3.00	3.01	3.00	없음				
공정 조건	방사조건	m/분	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	1,000				
	방사온도	°C	230	230	230	230	230	230	230	230				
점유 특성	연신사	강도 (cN/dex)	2.2	1.9	1.7	2.8	3.1	3.0	1.5	0.9				
		신도 (%)	26.5	29.5	33.0	29.7	31.2	33.5	22.1	20.0				
		U%	1.3	1.1	0.9	1.4	1.0	1.0	2.0	2.1				
		끓는 물에서 수축율 (%)	10.6	11.5	14.4	10.8	9.7	10.2	10.2	10.5				
공정 평가	방사성 평가	1	B	B	A	B	A	B	B	B				
		2	7	6	≥7	6	≥7	5	5	6				
		3	B	B	A	B	B	A	B	B				

[0062]

[0063]

상기한 표 1 내지 3의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1-14의 열가소성 셀룰로오스 지방산 혼합물 섬유는 가소제의 함량이 증가할수록 강도는 약해지지만 신도의 증가가 이루어지고, 폴리유산과의 복합 비율의 증가를 통해서 실제적 사용을 위한 기계적 강도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0064]

비교예 3-9의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 1,4-디안하이드로소르비톨 디에스테르, 에폭시화 콩기름의 친환경 가소제로서의 효과는 동등 이상임을 확인할 수 있었다.

[0065]

* 위 실시예 및 비교예에서, 물리적 특성 값들은 아래의 방법으로 측정되었다.

[0066]

상대점도: 시료의 농도 1 g/dL로 페놀/테트라클로로에탄=60/40(질량비)의 혼합용매에 용해하고 Ubbelohde 점도 관을 사용하여 20°C에서 상대점도를 측정하였다.

[0067]

방사성 평가-1): 용융방사로 7일간 연속방사를 시행하였다. 절단 섬유의 발생을 하기 3단계(A,B 및 C)로 평가하였다:

[0068]

A : 7일간 절단섬유 발생회수 0회

[0069]

B : 7일간 절단섬유 발생회수 1-2회; 및

[0070]

C : 7일간 절단섬유 발생회수 3회 이상

[0071]

방사성 평가-2): 7일간 연속방사시 여과압의 상승으로 스피노즐이 변화될 때, 스피노즐의 서비스 수명을 날짜별로 측정하였다.

[0072]

방사성 평가-3): 연신공정에서 절단섬유의 발생을 하기 3단계 A,B 및 C로 평가하였다:

[0073]

A : 7일간 절단섬유 발생회수 0회

[0074]

B : 7일간 절단섬유 발생회수 1-2회; 및

[0075]

C : 7일간 절단섬유 발생회수 3회 이상

[0076]

끓는 물에서 수축율: 초기 길이 50 cm의 시료에 200 mg의 중량을 매달아 끓는 물에 15분동안 담가두고 대기중

에 5분동안 건조하였다. 하기의 식으로 끓는 물에서 수축율을 결정하였다.

[0077] 수축율(%) = (초기 시료의 길이 - 수축후의 시료길이)/초기시료의 길이 × 100

[0078] 필라멘트의 생산성: 필라멘트의 전체평가는 방사성의 평가 1,2 및 3, 및 보플의 발생을 고려하고 A,B 및 C의 3 단계로 하였다.

[0079] 용융지수: MI(g/10분) : ASTM-D-1238의 방법에 따라서 210℃에서 분석

[0080] 인장 강도 및 신도: 온도 20℃, 습도 65%의 환경하에서 Instron사의 인장시험기를 사용하여 컨디셔닝된 20 cm, 초하중 1.0±0.1 cN/tex 하에서 섬유를 파지한 후 분당 100%의 신장속도로 이동 클램프를 설정하고 시험편을 파 단시까지 신장시키면서 원사의 강도[g/d]를 측정하며, 이때의 신도를 신도[%]로 하였다. 측정 횟수는 5회로 하고, 그 평균값을 강도와 신도로 하였다.

[0081] 섬도 변동값(U%): U% 측정은 젤웨거 우스터(Zellweger uster)사제 우스터 테스트에 의해 하기 조건으로 측정하여 구하였다. 측정 횟수는 5회이고, 그 평균값을 U%로 하였다.

[0082] 측정속도 : 200 m/분

[0083] 측정시간 : 2.5분

[0084] 측정 섬유 길이 : 500 m

[0085] 꼬임 : S꼬임, 12000/m

[0086] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.