

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
D06M 13/358

(11) 공개번호 특2000-0069485
(43) 공개일자 2000년11월25일

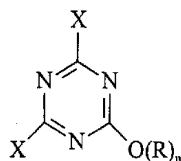
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원출원일자 (81) 지정국	10-1999-7005342 1999년06월 15일 1999년06월 15일 PCT/AT1998/00236 1998년10월07일 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 짐바브웨 감비아	(87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자	WO 1999/19555 1999년04월22일
<p>EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄</p> <p>EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스</p> <p>OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소</p> <p>국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 유고슬라비아 짐바브웨 가나 시에라리온 인도네시아 감비아</p>			
(30) 우선권 주장 (71) 출원인 (72) 발명자	<p>A1753/97 1997년10월 15일 오스트리아(AT)</p> <p>렌징 악티엔게젤샤프트 알프레드 워머, 조세프 자우너</p> <p>오스트리아, A4860 렌징, 베르크스트라쎄</p> <p>퀸, 베른트</p> <p>오스트리아아-4860렌징뷔스텐로트슈트라쎄20</p> <p>바르취, 페터</p> <p>오스트리아아-1080빈파일가쎄14</p> <p>윌레더, 에두아르트</p> <p>오스트리아아-4030린츠바흐텔베크5</p>		
(74) 대리인	남상선		

심사청구 : 없음

(54) 셀룰로오스 성형체의 처리 방법

요약

본 발명은 삼차 아민 산화물 수용액중의 셀룰로오스 용액으로부터 형성되는 셀룰로오스 성형체, 특히, 섬유를 처리하는 방법에 관한 것이다. 성형체는 알칼리 상태에서 직물 보조제 수용액과 접촉하고, 상기 보조제는 두 반응성기를 함유한다. 본 발명은 하기 화학식 (1)의 화합물 또는 이것의 염을 직물 보조제로서 사용함을 특징으로 한다:



화학식 (1)

상기 식에서,

X는 할로겐이며,

R은 H 또는 이온성 라디칼이고,

n은 0 또는 1이다.

또한, 본 발명은 상기 화학식의 화합물을 사용하여, 용매 방사 섬유 피브릴화 경향을 감소시키고, UV 흡수를 증가시키는 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

본 발명은 청구항 제 1 항에 따른 셀룰로오스 성형체의 처리 방법에 관한 것이다.

지난 몇 십년 동안, 널리 공지된 비스코스(viscose) 공정과 관련된 환경 문제의 결과로서 대안적인 환경 친화적인 처리물을 생성하기 위한 부단한 노력이 기울여져 왔다. 최근에 실현된 것 중 가장 흥미로운 것 중 하나는 유도체의 제형 없이 유기 용매중에 셀룰로오스를 용해시키고, 이 용액으로부터 성형체를 압출시킬 수 있는 가능성이다. 이러한 종류의 용액으로부터 방사된 섬유는 BISFA(The International Bureau for the Standardization of Man-Made Fibres)에 의한 상품명 리오셀(Lyocell)로서 제공되어 왔으며, 유기 화합물과 물의 혼합물은 유기 용매를 의미한다. 게다가, 이러한 종류의 섬유는 "용매 방사된 섬유"로서 공지되어 있다.

삼차 아민 산화물과 물의 혼합물이 특히, 각각 다른 성형체에 대해 리오셀 섬유를 제조하기 위한 유기 용매로서 특히 매우 적합하며, 따라서, N-메틸-모르폴린-N-옥사이드(NMMO)가 아민 산화물로서 주로 사용된다는 것이 밝혀졌다. 다른 적합한 아민 산화물은 EP-A 0 553 070호에 기재되어 있다. NMMO와 물의 혼합물중에 셀룰로오스 용액으로부터 셀룰로오스 성형체를 생성하는 공정은 US-PS 4,246,221 또는 PCT-WO 93/19230에 기재되어 있다. 이러한 양태에서, 셀룰로오스는 용액으로부터 수성 침전조로 침전된다. 이러한 방식으로 제조된 섬유는 조절된 상태에서 높은 섬유 강도 및 습윤 상태, 높은 습윤율 및 높은 루우프 강도를 가짐을 특징으로 한다.

이러한 섬유의 한 특징은 특히, 예를 들어, 세척 공정 동안 발생하는 것과 같은 습윤 상태에서의 변형이 일어날 경우, 높은 피브릴화(fibrillation) 경향을 갖는다는 것이다. 이러한 특성은 특정 섬유 적용에 아주 바람직하고, 유리한 효과를 유도하는 반면, 예를 들어, 세탁 내성이 요구되는 직물과 같은 다른 목적을 위한 실용 가능성은 감소된다.

따라서, 다양한 수단으로 피브릴화 반응을 감소시키고자 하는 노력을 기울여왔다. 특히, 셀룰로오스에서 가교 결합 효과를 갖는 물질과 섬유를 처리함으로써, 섬유의 피브릴화 경향을 감소시키는 가능성에 대해 다른 간행물이 다수 있다.

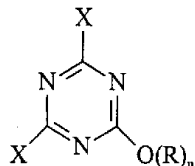
EP-A-0 538 977에 있어서, 바로 방사되거나 이미 건조될 수 있는 섬유는 셀룰로오스와 반응할 수 있는 2 내지 6 개의 작용기를 갖는 화학 시약을 함유하는 수성 시스템에서 알칼리 환경하에서 처리된다. EP-A-0 538 977에 있어서, 시아누르 클로라이드의 유도체 및 특히, 치환된 디클로로트리아진이 적합한 물질이다. 게다가, 시아누르 클로라이드 및 폴리(에틸렌 글리콜)모노메틸에테르의 첨가 생성물이 사용되었다.

EP-A-0 616 071에는, 예컨대, 직물과 같은 셀룰로오스 함유 섬유 물질이 다른 물질보다도 시아누르 클로라이드의 부분적 가수분해물의 금속염으로 처리되어, 방추성 및 용이한 관리 특성을 제공하는 것으로 공지되어 있다. 그러나, 용매 방사 섬유를 처리하기 위한 이러한 종류의 물질의 용도는 언급되어 있지 않다.

삼차 아민 산화물에서 셀룰로오스 용액으로부터 성형되는 셀룰로오스 성형체의 피브릴화 경향의 감소에 있어서, 다작용가 직물 작동제의 용도를 기술하는 당해 분야에서의 많은 노력에도 불구하고, 지금까지는 주로 이러한 물질의 높은 가격을 정당화하는 상기 직물 작동제의 효과에 대해서는 기록된바가 없다.

따라서, 본 발명의 목적은 셀룰로오스 성형체의 처리에 적합한 방법에 있어서, 상기 성형체는 다작용가 직물 보조제를 이용함으로써 수성 삼차 아민 산화물에서 셀룰로오스 용액으로부터 성형화되며, 유리한 가격의 처리 물질을 사용함으로써 성형체의 특성과 섬유의 경우에 특히 피브릴화 경향을 효과적으로 증진시키는 방법을 제공하는데 있다.

본 목적은 하기 화학식 (1)의 화합물 또는 이것의 염을 각각 직물 보조제로 사용함을 특징으로 하는 청구항 제 1 항에 따른 공정에 의해 해결된다:



화학식 (1)

상기 식에서,

X는 할로겐이며, 바람직하게는 염소이다.

R은 H 또는 이온성 잔기이며,

n은 0 또는 1이다.

놀랍게도, 가격이 비교적 유리한 본 발명에 따라 사용된 직물 작동제가 처리된 성형체의 특성에 있어서,

예를 들어, 어려운 방식으로 제조된 EP-A 0 538 977로부터의 공지된 물질만큼 우수한 효과를 가지거나, 심지어 더 크게 개선시키는 것으로 나타났다.

EP-A 0 538 977에 설명된 바와 같이 시아누르 클로라이드 및 비이온성 잔기의 첨가 생성물과 비교하여, 본 발명에 따른 화합물은 알칼리 환경하의 수용액에서 비이온성 형태로 존재한다.

바람직하게는, 염, 특히, n이 0인 화학식 (1)에 따른 화합물의 금속염, 즉, 2,4-디클로로-6-히드록시 1,3,5-트리아진의 염이 사용된다. 바람직하게는, 나트륨, 칼륨 또는 리튬 염이 금속염으로서 사용된다.

그러나, 2,4-디클로로-6-히드록시 1,3,5-트리아진을 사용하여, 비이온성 형태를 성형체 처리의 알칼리 매질에서 형성시키는 것이 가능하다.

바람직하게는, 잔기 R은 음이온성 잔기, 예를 들어, $-SO_3^-$, $-C_1-C_6$ -알킬- SO_3^- , CO_2^- 또는 $-C_1-C_6$ -알킬- CO_2^- 이다. 그러나, 잔기 R은 또한, 양이온일 수 있다. 잔기 R, 예를 들어, $-C_1-C_6$ -알킬- $N^+(C_1-C_4$ -알킬) $_3$ 이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 한 구체예에서, 처리된 셀룰로오스 성형체는 건조되지 않은 섬유이다. 최초 건조 전 이러한 상태의 용매 방사 섬유를 "건조되지 않은(never dried)" 섬유로 칭하였다. 건조되지 않은 섬유에 대한 화학식 (1)의 화합물의 사용은 특히 피브릴화 경향을 현저하게 감소시키는 것으로 나타났다.

게다가, 이미 건조된 용매 방사 섬유 또는 이들로 제조된 직물, 예를 들어, 편물, 경편포 또는 편포에서 화학식 (1)의 화합물의 사용은 우수한 결과를 유도해낸다.

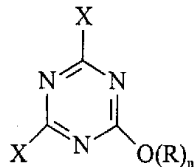
바람직하게는, 직물 보조제 수용액의 pH 값은 성형체와 접촉할 경우, 12 내지 14이다.

본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 직물 보조제 수용액의 pH 값은 성형체와 접촉할 경우, 약알칼리성 범위인 7 내지 9, 예를 들어, 7.5 내지 8.5, 바람직하게는 8 내지 9이다. 화학식 (1)에 따른 화합물의 두개의 반응성 할로겐 치환체는 상이한 반응성을 갖기 때문에, 무엇보다도 먼저 직물 보조제의 제 1 반응성기가 셀룰로오스와 반응한다. 그 후, 성형체는 압축되고, pH 값이 11 내지 14, 예를 들어, 13인 알칼리 수용액과 접촉된다. 이로써, 직물 보조제의 제 2 반응성기는 셀룰로오스와 반응한다. 본 발명의 이러한 구체예는 하기 "투-베쓰(two bath)" 공정으로서 설명될 것이다.

본 발명의 이러한 바람직한 구체예의 이점은 화학식 (1)에 따른 물질의 가수분해가 단지 약알칼리 pH 값으로 유지될 수 있으며, 가수분해 손실이 더 적게 고려된다는 점이다. 이는 방법의 경제적 효능에 기여한다.

본 발명의 바람직한 구체예에서, 성형체는 직물 보조제의 수용액과 접촉되는 동안 또는 그 후에 열처리된다. 투-베쓰 공정의 경우에, 열처리는 직물 보조제의 약알칼리 용액과 접촉되는 동안 및/또는 그 후 뿐만 아니라, 강알칼리 수용액과 압축된 성형체가 접촉된 후에도 수행될 수 있다. 또한, 강알칼리 수용액과 성형체의 접촉 후 열처리를 수행할 경우에 만족할만한 결과는 유도된다. 따라서, 직물 보조제의 두 반응성기의 단계적 반응은 각각의 열처리를 이용하여 목적하는 바대로 조정될 수 있다.

본 발명은 또한, 하기 화학식의 화합물 (1) 또는 이것의 염을 각각 사용하여, 용매 방사 셀룰로오스 섬유의 피브릴화 경향을 감소시키는 방법에 관한 것이다:



화학식 (1)

상기 식에서,

X는 할로겐이며,

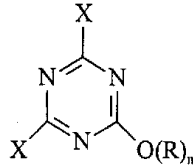
R은 H 또는 이온성 잔기이고,

n은 0 또는 1이다.

게다가, 놀랍게도, 화학식 (1)의 화합물을 삼차 아민 산화물의 수용액중의 셀룰로오스 용액으로부터의 성형체의 UV 흡수를 증가시키는 것으로 밝혀졌다.

UV 흡수제로서 지정된 특정 물질로 태양 보호 효과를 증가시키는 직물의 변형은 공지되어 있다(예를 들어, 텍스틸베레데룬크(Textilberedelung) 31 (1996) 11/12, 227-234). 이러한 종류의 UV 흡수제는 직물에 의한 UV 방사의 전달 완화를 각각 감소시킨다. UV 흡수제는 섬유 재료에 따라 신중하게 선택되어야 한다. 화학식 (1)의 화합물은 용매 방사 섬유 또는 직물을 사용할 경우, 뛰어난 UV 흡수제로서 작용하는 것으로 입증되었다.

따라서, 본 발명은 하기 화학식 (1)의 화합물 또는 이것의 염을 각각 사용하여, 용매 방사 셀룰로오스 섬유의 UV 흡수를 증가시키는 방법에 관한 것이다:



화학식 (1)

상기 식에서,

X는 할로겐이며,

R은 H 또는 이온성 잔기이며,

n은 0 또는 1이다.

따라서, 용매 방사 섬유를 처리할 경우, 단지 하나의 단독 물질을 사용하여, 두 가지의 목적하는 효과, 즉, 피브릴화 경향 감소 및 UV 흡수 증가 효과를 달성할 수 있다. 이와 같은 이중 효과는 지금까지 당해 분야에 공지되어 있지 않다.

실시에

분석 방법:

피브릴화 등급의 측정:

습윤 상태의 마무리 공정에 있어서, 각각 세척 공정 동안 다른 섬유에 대한 섬유의 마찰(rubbing)을 하기 와 같이 모의 시험하였다: 8개 섬유를 4ml의 물이 든 20ml 샘플 병에 담고, 게프하르트(Messrs. Gerhardt, Bonn, Germany)로부터의 유형 R0-10의 실험용 교반 장치에서 3시간 동안 레벨 12에서 교반시켰다. 그 후, 미세현미경 하에서 각 0.267mm의 섬유 길이에 대한 피브릴의 수를 셈으로써, 섬유의 피브릴화 작용을 평가하고, 피브릴화 등급은 0(피브릴이 없음) 내지 6(뚜렷한 피브릴화)을 나타내었다.

습윤 마모 값의 측정:

40mm 길이의 섬유 20개를 1cm 두께의 금속 롤상에 위치시키고, 섬유의 데시텍스(decitex)에 의존하는 초하중을 가하였다. 롤을 비스코스 섬사 스톡킹(stocking)으로 덮고, 계속해서 축축하게 하였다. 측정 동안, 롤을 분당 500회 회전 속도로 회전시키고, 동시에 섬유 축 후방 및 전방에 대각선으로 회전시켜, 약 1cm의 진자 운동이 일어나게 하였다.

섬유가 마모될 때까지 회전 수를 측정하였다. 20개 섬유의 마모 사이클의 평균값을 측정된 값으로 취하였다. 섬유가 마모될 때까지의 회전 수가 높을수록, 섬유의 피브릴화는 보다 우수하였다.

실시에 1:

용매 방사 섬유의 염색된 편직포를 1:30의 액체비로 2,4-디클로로-6-히드록시 1,3,5-트리아진의 나트륨염 20g/l, NaOH 20g/l 및 레오닐 SR(Leonil SR) 1g/l(습윤제, 제조업자: Messrs. Hoechst)를 함유하는 수용액과 접촉시켰다. 용액의 pH는 13이었다. 5분 동안 용액이 편직포에 스며들게 한 후, 과량의 용액을 1 바아에서 패더(padder)로 압축시키고, 5분 동안 100°C에서 스팀으로 열처리하였다. 그 후, 편직포를 반복적으로 2% 아세트산 및 물로 세척하고, 건조시켰다.

편직포로부터의 개개의 섬유를 준비하고, 상기 지시대로 습윤 마모 시험을 수행하였다. 시험으로부터 얻은 평균값은 회전수 470회였다. 이는 비처리된 섬유와 비교하여 약 75%의 피브릴화 경향의 감소를 나타낸다.

실시에 2:

용매 방사 섬유의 비염색된 편직포를 실시예 1에 설명된 바와 같이 처리하고, 습윤 마모 시험을 수행하였다. 이 시험의 평균값은 회전수 620회였다.

실시에 3:

PCT-WO 93/19230의 방법에 따른 3.3 dtex의 적정가를 갖는 건조되지 않은 용매 방사 셀룰로오스 섬유를 1:25의 액체비로 2,4-디클로로-6-히드록시 1,3,5-트리아진의 나트륨염 30g/l, NaOH 20g/l 및 Na₂SO₄ 30g/l를 함유하는 용액으로 5분 동안 실온에서 함침시켰다. 용액의 pH 값은 13이었다. 그 후, 섬유를 10분 동안 110°C에서 스팀으로 열처리하고, 세척하고 건조하였다. 피브릴화 등급을 상기 실시예에 따라 측정하였다. 3시간 동안 교반시킨 후, 섬유는 0.267mm 당 평균 9개 피브릴을 나타내었으며, 피브릴화 값은 2.75이었다. 이것과 비교하여, 직물 보조제를 처리하지 않은 섬유는 3시간 교반 후에, 각 0.276mm에 대해 평균 12 피브릴을 나타내었으며, 피브릴화 값은 4였다. 시험기에서는 9시간 교반 후에, 유사한 성질이 나타났다.

마모 시험에서, 처리된 섬유는 평균값이 회전수 125회인 반면, 비처리된 섬유는 평균값이 회전수 13회를 나타내었다.

실시에 4:

PCT-WO 93/19230의 방법에 따라 생성된 1.3 dtex의 적정가를 갖는 건조되지 않은 용매 방사 섬유에 1:10의 액체비로, 2,4-디클로로-6-히드록시 1,3,5-트리아진의 나트륨염 30g/l 및 NaOH 16g/l을 함유하는 용액(용액의 pH값: 13)이 20°C에서 2분 동안 함침시켰다. 그 후, 섬유를 1분 동안 110°C에서 스팀으로 열처리하고, 세척하고 건조하였다. 그 후, 마모 시험을 수행하였다. 습윤 마모 시험의 평균값은 회전수 702회였다.

실시에 5(투-배스 공정):

1.3 dtex의 적정가를 갖는 건조되지 않은 용매 방사 섬유를 특정 액체비로 2,4-디클로로-6-히드록시 1,3,5-트리아진의 나트륨염 30g/l를 함유하는 용액으로 2분 동안 20℃에서 함침시켰다. 수용액의 pH값은 약 8이었다. 함침 후, 섬유를 압축하고, NaOH 16g/l를 함유하는 수용액(pH 값은 약 13)과 접촉시키고, 압축시키고, 2분 동안 110℃에서 스팀으로 열처리하고, 세척하고 건조하였다.

이러한 방법으로 처리된 섬유에 대한 습윤 마모 시험은 회전수 270회를 산출시켰다. 이는 비처리된 섬유와 비교하여 약 50%의 피브릴화 경향의 감소를 나타낸다.

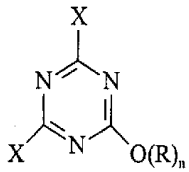
실시에 6:

실시에 3 및 실시에 4 각각에 따라 처리된 용매 방사 섬유로 UV 방사의 경감을 측정하였다. 모든 경우에, 비처리된 용매 방사 섬유와 비교하여 완화값의 뚜렷한 감소가 나타났다. 더이상 경감되지 않고, 이에 따라 흡수된 UV 방사 보유율은 약 40%이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

수성 삼차 아민 산화물중의 셀룰로오스 용액으로부터 성형된 셀룰로오스 성형체, 특히, 섬유를 처리하는 방법으로, 성형체를 알칼리성 환경에서 두개의 반응성기를 갖는 직물 보조제 수용액과 접촉시키고, 하기 화학식의 화합물 또는 이것의 염을 직물 보조제로서 사용하는 방법:



상기 식에서,

X는 할로겐이며,

R은 H 또는 이온성 잔기이고,

n은 0 또는 1이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, n이 0 또는 1인 염, 바람직하게는, 화합물의 금속염이 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, n이 1이고, R은 음이온성 잔기인 화합물 또는 이것의 염, 바람직하게는 금속염이 각각 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항중의 어느 한 항에 있어서, 셀룰로오스 성형체가 건조되지 않은 섬유임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중의 어느 한 항에 있어서, 직물 보조제 수용액의 pH 값이 성형체와 접촉할 경우에, 12 내지 14임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

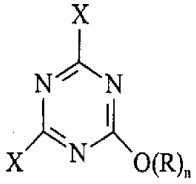
제 1 항 내지 제 4 항중의 어느 한 항에 있어서, 직물 보조제 수용액의 pH 값이 성형체와 접촉할 경우에, 7 내지 9, 바람직하게는, 8 내지 9이며, 직물 보조제의 제 1 반응성기는 셀룰로오스와 반응하고, 이 후, 성형체가 압축되어, pH 값이 11 내지 14인 알칼리성 수용액과 접촉하고, 직물 보조제의 제 2 반응성기는 셀룰로오스와 반응함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항중의 어느 한 항에 있어서, 성형체가 직물 보조제 수용액과 접촉하는 동안 또는 그 후에 열처리됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

용매 방사 셀룰로오스 섬유의 피브릴화 경향을 감소시키기 위한 하기 화학식의 화합물 또는 이것의 염의 용도:



상기 식에서,

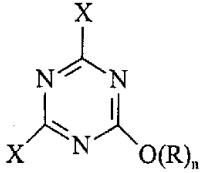
X는 할로겐이며,

R은 H 또는 이온성 잔기이고,

n은 0 또는 1이다.

청구항 9

용매 방사 셀룰로오스 섬유에 UV 흡수를 증가시키기 위한 하기 화학식의 화합물 또는 이것의 염의 용도:



상기 식에서,

X는 할로겐이며,

R은 H 또는 이온성 잔기이고,

n은 0 또는 1이다.