



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월01일
(11) 등록번호 10-1701503
(24) 등록일자 2017년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 8/02 (2006.01) D01D 5/30 (2006.01)
D01F 8/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0143065
(22) 출원일자 2012년12월10일
심사청구일자 2015년03월04일
(65) 공개번호 10-2014-0090280
(43) 공개일자 2014년07월17일
(56) 선행기술조사문헌
JP2004084139 A*
JP2005248354 A*
JP2002173827 A
KR1020070048165 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이케미칼 주식회사
경상북도 구미시 구미대로 102 (공단동)
(72) 발명자
김효석
경기도 남양주시 와부읍 덕소로 270 우성아파트
105동 602호
김도현
경기 화성시 병점1로 65, 118동 706호 (병점동,
늘벗마을신창1차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이룸리온, 특허법인리온

전체 청구항 수 : 총 13 항

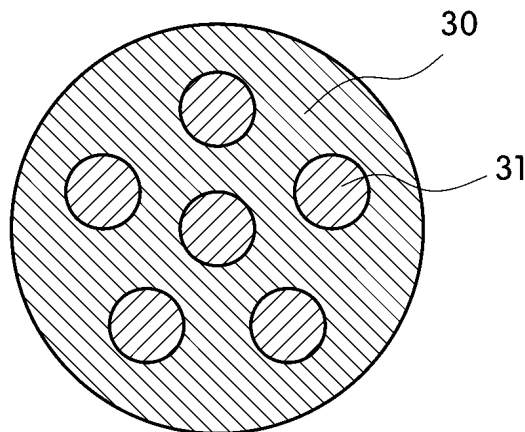
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유독한 유기 용매를 사용하지 않고 용융 방사하여 제조함에 따라 인체에 유독하지 않으며, 방사 즉시 셀룰로오스가 급격히 고화되는 것을 방지하여 방사 작업성을 향상시키고, 3,500rpm이상의 고속 방사가 가능하여 생산성을 증대시킬 수 있으며, 제조되는 열가소성 셀룰로오스 유도체 섬유는 강신도 등의 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유로부터 이(易)용해 성분을 제거함으로써 섬유를 극세화하여 우수한 촉감을 가지는 고감성의 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세 섬유를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

신동수

경북 구미시 왕산로 28-13, 103동 1703호 (임은동, 임은코오롱하늘채)

손정아

부산 남구 동명로 26, 101동 1702호 (용당동, 현대아이파크)

임성수

경기 수원시 팔달구 권광로 373, 113동 404호 (우만동, 월드메르디앙아파트)

오영일

경기 수원시 영통구 중부대로271번길 27-9, 106동 411호 (원천동, 주공아파트)

임지영

서울 금천구 가산로 99, 109동 1001호 (가산동, 두산위브아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 A004600453

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 대경권 광역경제권 선도산업 지원단

연구사업명 대경권 광역경제권 선도산업

연구과제명 완전 순환형 열가소성 셀룰로스 복합체를 활용한 1 De' 이하급 신감성 섬유제품 개발

기여율 1/1

주관기관 (주)우성케미칼

연구기간 2012.08.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 에스테르 및 가소제를 포함하는 제1성분; 및

수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하는 제2성분;을 포함하고,

상기 수용성 공중합 폴리에스테르는 테레프탈산 60 ~ 70몰%, 및 이소프탈산 10 ~ 20몰% 및 잔여 디메틸 5-나트륨 설퍼 이소프탈산을 포함하는 산성분; 및 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜을 포함하는 디올류;의 반응으로부터 제조된 것이고, 50 내지 60℃의 온수에서 용출이 가능한 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트 프탈레이트, 셀룰로오스아세테이트카프로네이트, 셀룰로오스아세테이트카프릴레이트, 셀룰로오스아세테이트라우레이트, 셀룰로오스아세테이트팔미테이트, 셀룰로오스아세테이트스테아레이트 및 셀룰로오스아세테이트올레이트로 구성되는 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가소제는 폴리에틸렌글리콜, 글리세린, 트리아세틴 및 트리부틸세바케이트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복합섬유는 시스-코어(Sheath-Core)형, 해도(Island in the Sea)형, 사이드 바이 사이드(Side by side)형 및 분할된 파이(segmented pie)형으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 복합섬유는 제1성분을 도성분으로 하고, 제2성분을 해성분으로 하는 해도(Island in the Sea)형 섬유인 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 복합섬유는 제1성분을 코어 성분으로 하고, 제2성분을 시스 성분으로 하는 시스-코어(Sheath-Core)형 섬유인 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 복합섬유는 제1성분 및 제2성분의 중량비가 3:7 내지 7:3인 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유.

청구항 11

제1항 내지 제3항 및 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항의 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유에서 제2성분을 50 내지 60 °C의 온수에서 용출하여 제거하고 얻어진 섬유이며,

상기 섬유는 강도가 2.5 g/de이상이고, 신도가 25% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 섬유.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 섬유는 섬도가 0.1 내지 1D인 극세 섬유인 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 섬유.

청구항 13

삭제

청구항 14

셀룰로오스 에스테르 및 가소제를 포함하는 제1성분; 및

수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하는 제2성분;을 복합 방사 구금을 통해 3,500 내지 5,000 mpm으로 고속 용융 복합 방사하되,

상기 수용성 공중합 폴리에스테르는 테레프탈산 60 ~ 70몰%, 및 이소프탈산 10 ~ 20몰% 및 잔여 디메틸 5-나트륨 설펜 이소프탈산을 포함하는 산성분; 및 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜을 포함하는 디올류;의 반응으로부터 제조된 것이고, 50 내지 60°C의 온수에서 용출이 가능한 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 용융 복합방사의 방사온도는 220 내지 250 °C인 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유의 제조방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 제1성분 및 제2성분의 중량비는 3:7 내지 7:3인 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유의 제조방법.

청구항 18

제14항, 제15항 및 17항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유를 제조하고,

수용성 공중합 폴리에스테르를 50 내지 60 ℃의 온수에서 용출하여 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세섬유의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기용매에 용해하지 않고 용융 방사가 가능하며, 고속으로 방사할 수 있고, 고감성의 열가소성 셀룰로오스 극세 섬유를 제공할 수 있는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 합성수지는 기계적 물성, 내화학성, 내구성 등이 우수하기 때문에 다양한 용도로 광범위하게 사용되어 왔으나, 이러한 합성수지의 경우 자연에서 스스로 분해가 되지 않아 소각 처리를 할 경우, 유해 물질이 방출되는 단점을 지녔다.

[0003] 최근 환경오염 문제가 사회적인 큰 문제로 대두되면서 자연에서 완전 분해가 가능한 생분해성 수지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 전세계적으로 관심을 불러일으키고 있다.

[0004] 생분해성 수지로 폴리부틸렌석시네이트, 폴리에틸렌석시네이트, 폴리락타이드 등은 생분해성이 우수하지만, 높은 가격으로 경제성이 결여되어 있거나, 용융점이 낮아 1회 용품인 성형 사출물에 한정적일 수밖에 없고, 섬유 제품군과 같은 제품 제조에 있어, 열적 안정성을 유지해야 하는 제품군의 용도 전개는 곤란한 실정이다.

[0005] 이 중 최근 바이오매스계인 자연에서부터 원료가 공급이 되는 제품으로 폴리락트산(PLA) 또는 전분 등과 같은 제품들이 각광을 받고 있으나, 섬유화하기에는 고온 염색이 불가하고 가수분해에 취약하여 물성이 취약하며, 후 가공에서 텐터작업을 진행하게 되면 경화가 일어나 브리틀(brittle)한 특성을 지니는 등 여러 가지 단점을 갖고 있으며, 기존 폴리에스테르를 방사하는 방사기에서 방사속 4000mpm에서 방사를 진행하기 곤란한 문제점을 갖고 있다.

[0006] 셀룰로오스재료는 펄프에서 제조가 가능하기 때문에 별도의 경작지 및 용수가 필요하지 않은 지구상에서 가장 대량으로 생산되는 생분해가 가능한 자원순환형 바이오매스 재료이다. 셀룰로오스의 섬유로의 이용은 자연계 중에서 생산되는 면이나 마 등의 단섬유를 그대로 방적하여 사용하는 것이 예로부터 행해져 왔었다. 또한, 단섬유가 아닌 필라멘트재료를 얻기 위해서 셀룰로오스를 특수한 용매에 용해시켜 습식방사법을 행하거나, 셀룰로오스 아세테이트와 같이 셀룰로오스를 유도체화하고, 염화메틸렌이나 아세톤 등의 유기용매에 용해시킨 후, 이 용매를 증발시키면서 방사하는 건식 방사법이 행해져 왔다.

[0007] 그러나, 이들 습식방사법 또는 건식방사법으로 얻어지는 섬유는 방사속도가 느리기 때문에 생산성이 낮다는 문제가 있을 뿐만 아니라, 섬유의 제조에 사용되는 이황화탄소, 아세톤, 염화메틸렌 등의 유기용매가 환경 및 인체에 악영향을 미칠 염려가 있었다. 따라서 셀룰로오스를 원료로 하는 환경 친화형 섬유를 얻기 위해서는 유기용매를 사용하지 않는 용융 방사법에 의한 것이 필요하다.

[0008] 용융방사가 가능한 열가소성 셀룰로오스 조성물 및 이것으로 이루어진 섬유로는 셀룰로오스아세테이트에 폴리에틸렌글리콜과 같은 수용성 가소제를 대량으로 첨가한 셀룰로오스 조성물 및 그것으로 이루어진 섬유가 알려져 있다. 그러나 조성물 중 가소제의 함유량이 고비율이므로 방사 시의 단사율이 높아 낮은 방사 드래프트가 아니면 용융방사는 곤란한 문제점이 있었다.

[0009] 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 방사 작업성을 향상시키고, 섬유의 강신도를 개선하기 위한 열가소성 셀룰로오스 섬유에 대한 연구 개발이 다양하게 시도되고 있으나, 종래에는 제조되는 섬유의 색상과 물성을 보존할 수 있는 최대 한계 방사온도에서 방사하여도 방사 즉시 열가소성 셀룰로오스가 급격히 고화되어 사절 발생률이 높아 용융방사가 어려운 문제점이 있었다. 나아가, 방사속 3,500mpm이상의 고속 방사가 불가능하므로 생산성이 떨어지는 문제점이 있었으며, 양호한 기계적 특성 및 우수한 촉감을 가지는 열가소성 셀룰로오스 극세 섬유를 제조하기 곤란한 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 첫 번째 해결하려는 과제는 환경 및 인체에 유독한 유기용매를 사용하지 않는 용융방사로 제조할 수 있으며, 용융방사법에 의한 셀룰로오스 섬유 제조 시, 방사 즉시 셀룰로오스가 급격히 고화되는 것을 방지하여 방사 작업성을 향상시키고, 강신도 등의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유를 제공하려는 목적이 있다.
- [0011] 본 발명의 두 번째 해결하려는 과제는 상기 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유로부터 이(易)용해 성분을 제거함으로써 섬유를 극세화하여 우수한 촉감을 가지는 고감성의 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세 섬유를 제공하려는 목적이 있다.
- [0012] 본 발명의 세 번째 해결하려는 과제는 용융 방사 시 고속으로 방사가 가능하여 생산성을 현저히 증대시킬 수 있는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유의 제조방법을 제공하려는 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,
- [0014] 셀룰로오스 에스테르 및 가소제를 포함하는 제1성분; 및 수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하는 제2성분을 포함하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유를 제공한다.
- [0015] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트 프탈레이트, 셀룰로오스아세테이트카프로네이트, 셀룰로오스아세테이트카프릴레이트, 셀룰로오스아세테이트라우레이트, 셀룰로오스아세테이트팔미테이트, 셀룰로오스아세테이트스테아레이트 및 셀룰로오스아세테이트올레이트로 구성되는 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 상기 가소제는 폴리에틸렌글리콜, 글리세린, 트리아세틴 및 트리부틸세바케이트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 수용성 공중합 폴리에스테르는 다가 카르복실산 및 설폰산 알칼리 금속염을 포함하는 산성분 및 탄소수 2 내지 10의 디올성분을 혼합하여 에스테르화 및 중축합시켜 제조될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 상기 설폰산 알칼리 금속염을 포함하는 산성분은 전체 산성분의 0.5 내지 25몰%일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 설폰산 알칼리 금속염은 설퍼테레프탈산, 5-설퍼이소프탈산, 4-설퍼 프탈산, 4-설퍼 나프탈렌-2,7-디카르복실산, 설퍼-p-키실렌글리콜 및 2-설퍼-1,4-비스(히드록 에톡시)벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 알칼리 금속염일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 상기 복합섬유는 시스-코어(Sheath-Core)형, 해도(Island in the Sea)형, 사이드 바이 사이드(Side by side)형 및 분할된 파이(segmented pie)형으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 복합섬유는 제1성분을 도성분으로 하고, 제2성분을 핵심분으로 하는 해도(Island in the Sea)형 섬유일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 상기 복합섬유는 제1성분을 코어 성분으로 하고, 제2성분을 시스 성분으로 하는 시스-코어(Sheath-Core)형 섬유일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 복합섬유는 제1성분 및 제2성분의 중량비가 3:7 내지 7:3 일 수 있다.

- [0024] 또한, 본 발명은 상술한 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유에서 제2성분을 용출하여 제거하고 얻어지는 열가소성 셀룰로오스 유도체 섬유를 제공한다.
- [0025] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 섬유는 섬도가 0.1 내지 1D인 극세 섬유일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 상기 섬유는 강도가 2.5 g/de 이상이고, 신도가 25% 이상일 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은 셀룰로오스 에스테르 및 가소제를 포함하는 제1성분; 및 수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하는 제2성분;을 복합 방사 구멍을 통해 3,500 내지 5,000 mpm으로 고속 용융 복합 방사하는 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 용융 복합방사의 방사온도는 220 내지 250 °C일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 상기 수용성 공중합 폴리에스테르는 다가 카르복실산 및 설펜산 알칼리 금속염을 포함하는 산성분 및 탄소수 2 내지 10의 디올성분을 혼합하여 에스테르화 및 중축합시켜 제조될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 제1성분 및 제2성분의 중량비는 3:7 내지 7:3일 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은 상술한 제조방법에 따라 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유를 제조하고, 수용성 공중합 폴리에스테르를 용출하여 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세섬유의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유는 유독한 유기용매를 사용하지 않고 용융 방사하여 제조함에 따라 인체에 유독하지 않으며, 방사 즉시 셀룰로오스가 급격히 고화되는 것을 방지하여 방사 작업성을 향상시키고, 3,500mpm이상의 고속 방사가 가능하여 생산성을 증대시킬 수 있으며, 제조되는 열가소성 셀룰로오스 유도체 섬유의 강신도 등의 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유로부터 이(易)용해 성분을 제거함으로써 섬유를 극세화하여 우수한 촉감을 가지는 고감성의 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세섬유를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도1은 본 발명의 바람직한 일구현예에 따른 시스-코어형 복합섬유의 단면도이다.
- 도2는 본 발명의 바람직한 일구현예에 따른 헤도형 복합섬유의 단면도이다.
- 도3은 본 발명의 바람직한 일구현예에 따른 사이드 바이 사이드형 복합섬유의 단면도이다.
- 도4는 본 발명의 바람직한 일구현예에 따른 NP 분할사의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참고하여 보다 상세히 설명한다.
- [0035] 상술한 바와 같이 기존의 열가소성 셀룰로오스 유도체 섬유는 용융 방사 시 섬유의 색상과 물성을 보존할 수 있는 최대 한계 방사온도에서 방사하여도 방사 즉시 열가소성 셀룰로오스가 급격히 고화되어 사질 발생률이 높은

문제점이 있었으며, 나아가, 방속 3,500mpm이상의 고속 방사가 불가능하므로 생산성이 떨어지고, 양호한 기계적 특성 및 우수한 촉감을 가지는 열가소성 셀룰로오스 극세 섬유를 제조하기 곤란한 문제점이 있었다.

[0036] 이에 본 발명에서는 셀룰로오스 에스테르 및 가소제를 포함하는 제1성분; 및 수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하는 제2성분;을 포함하는 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유를 제공함으로써 상술한 문제의 해결을 모색하였다. 이를 통해 용융방사 시에 방사 즉시 셀룰로오스가 급격히 고화되는 것을 방지하여 방사 작업성을 향상시키고, 3,500mpm이상의 고속 방사가 가능하여 생산성을 증대시킬 수 있으며, 제조되는 열가소성 셀룰로오스 유도체 섬유의 강신도 등의 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 열가소성 셀룰로오스 유도체 복합섬유로부터 이(易)용해 성분을 제거함으로써 섬유를 극세화하여 우수한 촉감을 가지는 고감성의 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세 섬유를 제공할 수 있다.

[0037] 본 발명의 복합섬유는 시스-코어(Sheath-Core)형, 해도(Island in the Sea)형, 사이드 바이 사이드(Side by side)형 또는 NP분할사 등일 수 있으며, 이에 특별히 제한되는 것은 아니고 제1성분 및 제2성분을 각각 구분되게 포함하는 복합섬유 형태라면 바람직하다.

[0038] 본 발명은 셀룰로오스 에스테르 및 가소제를 포함하는 제1성분과 함께 수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하는 제2성분을 복합 방사함에 따라 수용성 공중합 폴리에스테르가 셀룰로오스의 열량 손실을 보호하고 외부 공기와 차단함으로써 용융방사 시 방사 즉시 셀룰로오스가 급격히 고화되는 것을 방지할 수 있고, 셀룰로오스의 급격한 고화를 방지함으로써 방사 작업성이 우수해지고, 강신도가 향상될 수 있으며, 3,500mpm이상의 고속방사가 가능해져 생산성이 현저히 증대할 수 있다.

[0040] 도1은 본 발명의 바람직한 일구현예에 따른 시스-코어(Sheath-Core)형 복합섬유의 단면도이며, 도1에 도시된 바와 같은 시스-코어(Sheath-Core)형 복합섬유의 경우 보다 바람직하게는 상기 제1성분을 코어 성분(21)으로 하고, 제2성분을 시스 성분(20)으로 할 수 있다. 반대로, 제2성분을 코어 성분으로 하고, 제1성분을 시스 성분으로 하여 방사할 경우 외부 공기로 인한 셀룰로오스의 고화가 급격화되고 부분 사절이 발생하여 고속방사가 불가능하고 제품 품질을 보장할 수 없으며, 코어 성분의 수용성 공중합 코폴리에스테르를 제거할 경우 강도가 오히려 감소하는 문제가 있을 수 있다.

[0041] 또한, 도2는 본 발명의 바람직한 일구현예에 따른 해도(Island in the Sea)형 복합섬유의 단면도이며, 해도(Island in the Sea)형 섬유일 경우 제1성분을 도성분(31)으로 하고, 제2성분을 해성분(30)으로 하는 해도(Island in the Sea)형 섬유일 수 있다. 이 때 도성분(31)의 수는 2 내지 8 이 바람직하며, 도성분(31)의 섬도는 0.1 내지 1 D일 수 있다. 한편, 반대로 제2성분을 도성분으로 하고, 제1성분을 해성분으로 하여 방사할 경우 외부 공기로 인한 셀룰로오스의 고화가 급격화되고 부분 사절이 발생하여 고속방사가 불가능하고 제품 품질을 보장할 수 없으며 극세 섬유 제조가 불가능한 문제가 있을 수 있다.

[0042] 도3은 본 발명의 바람직한 일구현예에 따른 사이드 바이 사이드(Side by side)형 복합섬유의 단면도이고, 도4는 NP 분할사의 단면도이며, 상기 사이드 바이 사이드(Side by side)형 또는 NP 분할사는 구분되어 형성되는 각각의 위치가 동등하기 때문에 본 발명의 제1성분, 제2성분이 바람직한 중량비를 만족한다면 제1성분, 제2성분이 포함되는 위치는 특별히 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본 발명의 상기와 같은 복합섬유에 포함되는 제1성분은 셀룰로오스 에스테르 및 가소제를 포함한다.

[0044] 상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스의 수산기 일부 또는 전부가 에스테르 결합에 의해서 치환되어 있는 셀룰로오스 유도체로, 셀룰로오스 수산기의 강한 수소 결합을 약하게 하여 가소제가 그 사이로 잘 혼합될 수 있도록 한다. 가소제를 효과적으로 혼합함에 따라 셀룰로오스 수산기로 인한 강한 수소결합을 방해하여 용융 방사가 가능해질 수 있다.

[0045] 상기 셀룰로오스 에스테르는 바람직하게는 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스아세테이트 프탈레이트, 셀룰로오스아세테이트카프로네이트, 셀룰로오스아세테이트카프릴레이트, 셀룰로오스아세테이트라울레이트, 셀룰로오스아세테이트팔미테이트, 셀룰로오스아세테이트스테아레이트 또는 셀룰로오스아세테이트올레이트 등의 단독 또는 혼합 형태일 수 있다.

- [0046] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르는 평균 중합도가 30,000 내지 50,000일 수 있으며, 치환도가 2.2내지 2.6일 수 있다. 상기 셀룰로오스 에스테르의 치환도란, 셀룰로오스의 수산기가 에스테르 결합으로 치환된 정도를 말하는 것으로 셀룰로오스 에스테르의 치환도가 2.2 미만일 경우, 유동성이 떨어지고 습윤 시 강도가 저하될 수 있으며, 2.6을 초과할 경우 생분해성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.
- [0047] 다음으로, 상기 가소제는 셀룰로오스 유도체에 혼합되어 셀룰로오스 수산기로 인한 강한 수소결합을 방해하고 용융 방사할 수 있도록 하는 것이라면 특별한 제한은 없으나, 보다 바람직하게는 가소화가 촉진될 수 있도록 1000이하의 저분자량을 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 가소제는 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디메톡시에틸프탈레이트, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸글리콜레이트 등의 프탈산에스테르류, 테트라옥틸피로멜리테이트, 트리옥틸트리멜리테이트 등의 방향족 다가 카르복실산에스테르류, 디부틸아디페이트, 디옥틸아디페이트, 디부틸세바케이트, 디옥틸세바케이트, 디에틸아젤레이트, 디부틸아젤레이트, 디옥틸아젤레이트 등의 방향족 다가 카르복실산에스테르류, 글리세린트리아세테이트, 디글리세린테트라아세테이트 등의 다가 알콜의 저급지방산에스테르류, 트리에틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 트리크레질포스페이트 등의 인산에스테르류 등의 단독 또는 혼합 형태일 수 있다.
- [0049] 또한, 가소제로서 비교적 고분자량의 것으로는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리부틸렌숙시네이트 등의 글리콜과 이염기산으로 이루어진 지방족 폴리에스테르류, 폴리글리콜산 등의 옥시카르복실산으로 이루어진 지방족 폴리에스테르류, 폴리카프로락톤, 폴리프로피오락톤, 폴라발레로락톤 등의 락톤으로 이루어진 지방족 폴리에스테르류, 폴리비닐피롤리돈과 같은 비닐폴리머류 등의 단독 또는 혼합 형태일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 상기와 같은 복합섬유에 포함되는 제2성분은 수용성 공중합 폴리에스테르를 포함한다. 수용성 공중합 폴리에스테르는 셀룰로오스를 외부 공기로부터 차단하여 열량 손실을 방지하고 고화속도를 감화시켜 충분한 결정화를 이루는 데 필요한 시간을 제공하는 역할을 하므로, 이를 제2성분으로 하여 열가소성 셀룰로오스 유도체 조성물(제1성분)과 함께 용융 복합 방사함으로써 방사 즉시 셀룰로오스가 급격히 고화되는 것을 방지하고, 방사 작업성 및 강신도를 향상시킬 수 있으며, 3,500mpm 이상의 고속방사가 가능할 수 있다. 또한, 복합섬유 제조 후, 상기 수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하는 제2성분은 용이하게 용출하여 제거할 수 있어 0.1 내지 1 D의 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세섬유를 제조할 수 있다.
- [0051] 상기 수용성 공중합 폴리에스테르는 다가 카르복실산 및 설포산 알칼리 금속염을 포함하는 산성분 및 탄소수 2 내지 10의 디올성분을 혼합하여 에스테르화 및 중축합시켜 제조될 수 있다.
- [0052] 수용성 공중합 폴리에스테르의 제조에 사용되는 다가 카르복실산 성분으로는 테레프탈산, 이소프탈산, 아디픽산, 2,5-디 메틸 테레프탈산, 1,4-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 비스 페닐 디카르복실산, 1,2-비스(페녹시)에탄-P-P'-디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체가 이용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 테레프탈산 또는 이소프로탈산일 수 있다.
- [0053] 설포산 알칼리 금속염을 함유하는 다가 카르복실산으로는 설퍼테레프탈산, 5-설퍼이소프탈산, 4-설퍼 프탈산, 4-설퍼 나프탈렌-2,7-디카르본산, 설퍼-p-키실렌글리콜, 2-설퍼-1,4-비스(히드록 에톡시)벤젠 등의 알칼리 금속염 또는 그의 에스테르 형성성 유도체가 있으며, 보다 바람직하게는 5-설퍼 이소프탈산, 설퍼테레프탈산의 나트륨염 또는 그의 에스테르 형성성 유도체일 수 있다.
- [0054] 설포산 알칼리 금속염 유도체 화합물은 폴리에스테르 중합 시 사용되는 전체 다가 카르복실산 성분에 대하여 0.5 내지 25몰%, 더욱 바람직하게는 7 내지 15몰% 일 수 있다. 설포산 알칼리 금속염을 함유하는 다가 카르복실산이 0.5몰% 미만인 경우 수용성이 감소하여 방사 후 용출이 불가하거나 용출 공정에 필요한 에너지가 과대한 문제가 있으며, 25몰%를 초과할 경우 중합 시 기포 발생량이 증가하여 중합도를 감화시키며, 방사 시에는 팽압

상승량이 증가하여 방사가 불가능한 문제가 발생할 수 있다.

- [0055] 상기 다가 알코올 성분으로는 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,4-디메틸-2-에틸 벤젠-1,3-디올, 네오 펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, p-크실렌글리콜, 1,2-시클로헥산 디메탄올 등이 있으며, 보다 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판 디올, 1,4-부탄 디올일 수 있다.
- [0056] 이와 같은 수용성 공중합 폴리에스테르 수지는 상업적으로 구입하여 사용할 수도 있으며, 대한민국 공개특허 특 1992-0000825호, 특1993-0004353호, 제10-2005-0033262호가 참조로써 삽입된다.
- [0057] 상기와 같이 제조되는 수용성 공중합 폴리에스테르가 아닌 다른 수용성 폴리에스테르를 제2성분으로 하여 용융 복합 방사할 경우 3,500mpm이상의 고속 방사 시 방사 작업성이 떨어질 수 있으며, 강신도 향상 효과가 미비하며, 용출하여 제거하고 섬유의 극세화하는 과정에서 얼룩이 발생할 수 있고, 섬유 사이가 교착되고, 밀착해 버리는 문제가 있을 수 있다.
- [0058] 본 발명의 복합섬유는 상기 제1성분 및 제2성분의 중량비가 3:7 내지 7:3일 수 있다. 상기 범위를 벗어나 제2성분이 너무 적게 포함되는 경우 셀룰로오스의 열량 손실을 차단할 수 없어 급격한 고화가 발생하므로 고속방사가 불가능한 문제가 있을 수 있으며, 제2성분이 지나치게 다량 포함되는 경우 셀룰로오스의 섬유 형성을 방해하여 사단면 균일성 유지에 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 복합섬유의 섬도는 0.5 내지 6.0 D일 수 있으며, 0.5 D 미만일 경우 단면 형성 및 가공성이 저하될 수 있으며, 6.0 D를 초과할 경우 섬유 터치가 균일하지 못하며, 용출성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.
- [0059] 이와 같은 본 발명의 복합섬유는 셀룰로오스 에스테르 및 가소제를 포함하는 제1성분; 및 수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하는 제2성분;을 시스-코어형, 해도사형, 사이드 바이 사이드형 등의 복합 방사 구금을 통해 3,500 내지 5,000 mpm으로 고속 용융 복합 방사하여 제조할 수 있다.
- [0060] 상기 제2성분의 수용성 공중합 폴리에스테르는 다가 카르복실산 및 설펜산 알칼리 금속염을 포함하는 산성분 및 탄소수 2 내지 10의 디올성분을 혼합하여 에스테르화 및 중축합시켜 제조될 수 있으며, 셀룰로오스를 외부 공기로부터 차단하여 열량 손실을 방지하고 고화속도를 감화시켜 충분한 결정화를 이루는 데 필요한 시간을 제공하는 역할을 하여 방사 즉시 셀룰로오스가 급격히 고화되는 것을 방지하고, 방사 작업성을 향상시키며, 3,500mpm 이상의 고속방사가 가능할 수 있으며, 220내지 250 °C 방사온도에서 방사할 수 있다.
- [0061] 이와 같이 제조된 본 발명의 복합섬유는 수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하는 제2성분을 용출하여 제거하는 단계를 통해 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세 섬유를 제조할 수 있다.
- [0062] 수용성 공중합 폴리에스테르를 용출하여 제거하는 단계는 열가소성 셀룰로오스 유도체 섬유의 통상의 검화 과정에서 이루어질 수 있으며, 보다 바람직하게는 50 내지 90℃의 온수에서 30 내지 120분간 세척하여 잔존 수용성 공중합 폴리에스테르의 중량분이 0.1 중량% 미만이 되도록 행할 수 있다. 수용성 공중합 폴리에스테르를 용출하여 제거함으로써 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세 섬유를 제조하는 데 있어서는 시스-코어형 또는 해도형의 복합 섬유 형태가 보다 바람직할 수 있다.
- [0063] 수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하는 제2성분을 제거한 후 얻어지는 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세섬유의 섬도는 0.1 내지 1 D 수 있으며, 강도가 2.5 g/de 이상이고, 신도가 25 % 이상일 수 있다.
- [0064] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.
- [0065] <실시예1>

- [0066] 셀룰로오스 수산기의 치환도 2.4이며, 평균 분자량이 40,000인 셀룰로스 아세테이트(이스트만 社) 85중량%와 친 환경 가소제 폴리에틸렌글리콜 15중량%를 준비하였다. 여기에 컴파운더기로 열가소화를 시킬 때 열에 의한 분해를 방지하기 위하여 1차 산화방지제인 테트라키스메틸렌(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시하이드로시나메이트)메테인 (Anox 20, 캄추라코퍼레이션/ Chemtura Corporation)과 가소화침 적용 방사공정에서 열에 의한 분해를 방지하기 위해 2차 산화 방지제인 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트(Alcanox240, 캄추라코퍼레이션/ Chemtura Corporation)를 셀룰로오스 아세테이트 및 가소제를 포함하는 조성물 100중량부에 대하여 각각 0.1중량부 첨가 후, supermixer를 이용하여 2분간 혼합하였다. 혼합한 혼합물을 열풍 건조기로 12시간 건조한 후, 이축 압출기가 장착된 혼련기를 이용하여 서클피더 25kg/hr, 혼련기 모터 속도 270Rpm로 고정 후 혼련기 다이(DIE) 시작온도 170℃에서 5단계에 걸쳐 최종 말단온도 200℃까지 온도를 부여하면서 5분 동안 블렌딩 시킨 후 열가소성 셀룰로오스 아세테이트 수지(제1성분)를 얻었다.
- [0067] 또한, 디메틸 5-나트륨 셀퍼 이소프탈산과 에틸렌글리콜을 투입하여 반응을 개시하고 비스-β-히드록시에틸테레프탈레이트, 테레프탈산, 이소프탈산, 디메틸글리콜을 투입하여 에스테르화 반응을 개시하였다.
- [0068] 이 때 디메틸 5-나트륨 셀퍼 이소프탈산은 분자량이 약 300인 것으로 산성분 전체 중 10몰%로 투입하였고, 테레프탈산은 분자량 약 150인 것으로 산성분 전체 중 70몰%로 투입하였고, 이소프탈산은 분자량 약 150인 것으로 산성분 전체 중 20몰%로 투입하였다. 에틸렌글리콜은 분자량 60인 것으로 디올류 기준 70몰%를, 디에틸렌글리콜은 분자량 110인 것으로 30몰%를 투입하였다.
- [0069] 이 후 축합중합을 위해 폴리에틸렌글리콜을 투입하면서 소포제, 산화방지제, 열안정제를 투입하였다. 상기 폴리에틸렌글리콜은 분자량 300으로 전체 조성물에서 7중량%를 차지하게 투입하였고, 기타 소포제는 0.02중량%, 산화방지제는 500ppm, 열안정제는 200ppm을 추가하여 수용성 공중합 폴리에스테르(제2성분)를 얻었다.
- [0070] 상기로 제조된 열가소성 셀룰로오스 아세테이트 수지(제1성분)과 수용성 공중합폴리에스테르(제2성분)를 36Hole Sheath/Core 구급이 장착된 용융방사기에 Core 부분으로 제1성분 70중량%, Sheath 부분으로 제2성분 30중량%로 복합 방사하여 75D/36F으로 방사를 진행하여 시스-코어형 복합섬유를 얻었다.
- [0071] 이후, 60 ℃의 온수에서 1 시간 세척하고, 80 ℃ 열풍 건조기에서 24 시간 건조하여 수용성 공중합 폴리에스테르의 제거하였으며, 0.5D의 열가소성 셀룰로오스 유도체 극세 섬유를 제조하였다.
- [0072] <실시예2>
- [0073] 제1성분을 도성분으로 하고, 제2성분을 해성분으로 하여 해도사형 복합섬유를 제조한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하였다.
- [0074] <실시예3>
- [0075] 제1성분 및 제2성분을 포함하여 16 분할된 NP 분할사를 제조한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하였다.
- [0076] <실시예4>
- [0077] 제1성분 및 제2성분을 포함하여 사이드-바이-사이드형 복합섬유를 제조한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하였다.
- [0078] <실시예5>
- [0079] 제1성분 및 제2성분을 9:1의 중량비로 포함한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하였다.
- [0080] <실시예6>

- [0081] 제1성분 및 제2성분을 1:9의 중량비로 포함한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하였다.
- [0082] <실시예7>
- [0083] 제1성분을 해성분으로 하고, 제2성분을 도성분으로 하여 해도사형 복합섬유를 제조한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하였다.
- [0084] <실시예8>
- [0085] 산성분으로 디메틸 5-나트륨 셀퍼 이소프탈산 30몰%, 테레프탈산60몰%, 이소프탈산 10몰% 및 디올성분으로 디에틸렌글리콜 30몰%, 폴리에틸렌글리콜 0.1 mol%, CHDM 1.9 mol%, 에틸렌글리콜 68몰% 로 공중합하여 제조한 수용성 폴리에스테르를 포함한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하였다.
- [0086] <실시예9>
- [0087] 40℃ 온수에서 30분간 세척하여 제2성분을 제거한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하였다.
- [0088] <실시예10>
- [0089] 100℃ 끓는 물에서 1시간 세척하여 제2성분을 제거한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하였다.
- [0090] <비교예>
- [0091] 치환도가 2.4이며, 평균 분자량이 40,000인 셀룰로스 아세테이트(이스트만 社) 85중량% 및 가소제 15중량%를 단독 방사한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하였다.
- [0092] <실험예>
- [0093] 1. 강, 신도의 측정
- [0094] 섬유에 강, 신도의 측정은 자동 인장 시험기(Textechno 社)을 사용하여 50 cm/m 의 속도, 50 cm 의 파지 거리를 적용하여 측정 하였다.
- [0095] 강도 및 신도는 섬유에 일정한 힘을 주어 절단될 때까지 연신시켰을 때 걸린 하중을 데니어(Denier;de)로 나눈 값(g/de)을 강도, 늘어난 길이에 대한 처음 길이를 백분율로 나타낸 값(%)을 신도로 정의하였다.
- [0096] 2. 방사 작업성 평가
- [0097] 고속방사 가능 여부를 평가하기 위해 방사 작업성을 다음과 같이 판단하였다.
- [0098] ×: 방사 불가, △: 5분 내 사절, ○: 10분 내 사절, ◎: 양호
- [0099] 3. 촉감 평가
- [0100] 10명의 전문가에 의한 관능 검사 결과를 기준으로 한다. 8명 이상이 촉감이 우수하다고 판단할 경우를 ◎, 5~7명이 우수하다고 판단할 경우를 △, 8명 이상이 촉감이 불량하다고 판단한 경우를 ×로 구분하였다.

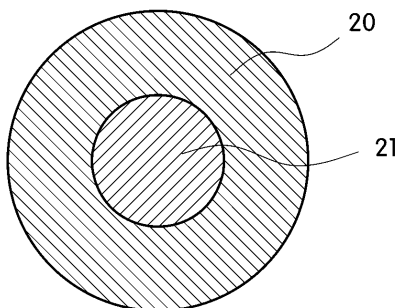
표 1

	방사속도 (mpm)	방사 작업성	강도 (g/de)	신도 (%)	섬도 (De)	촉감 평가
실시예1	4000	◎	3.5	32	0.75	◎
실시예2	4000	◎	3.4	30	0.76	◎
실시예3	4000	◎	3.1	28	0.78	◎
실시예4	4000	◎	2.7	26	0.77	◎
실시예5	4000	△	-	-	-	×
	2500	○	2.3	25	0.74	△
실시예6	4000	△	-	-	-	×
	2500	○	2.4	22	0.75	△
실시예7	4000	×	-	-	-	-
	2500	×	-	-	-	-
실시예8	4000	×	-	-	-	-
	2500	○	1.9	20	0.76	×
실시예9	4000	◎	2.5	23	1.2	△
실시예10	4000	◎	1.8	19	0.68	△
비교예	4000	○	2.1	23	0.75	△
	2500	◎	2.3	24	0.77	△

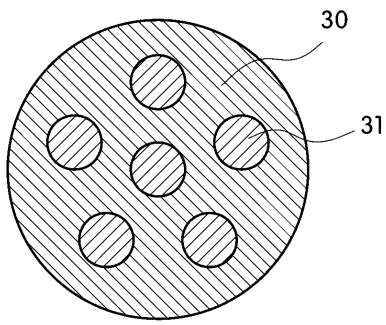
[0102] 상기 표1에서 알 수 있듯이, 수용성 공중합 폴리에스테르를 제2성분으로 하여 복합 방사한 실시예1 내지 4가 비교예에 비하여 4,000mpm의 고속에서도 방사 작업성이 우수하며, 제2성분을 제거하고 1 De이하의 극세 섬유를 제조할 수 있고, 강신도가 향상되며, 촉감도 현저히 우수한 것으로 나타났다. 다만, 수용성 공중합 폴리에스테르를 너무 적게 포함하거나 과량 포함하여 복합 방사한 실시예 5,6의 경우 4,000mpm의 고속 방사뿐 아니라 2,500mpm에서의 방사 작업성도 실시예1 내지 4에 비하여 떨어졌으며, 강신도 및 촉감 등의 물성이 저하되었다. 또한, 수용성 공중합 폴리에스테르를 포함하여 복합 방사한 경우라도 헤/도 성분을 반대로 하여 방사한 실시예7은 방사가 거의 불가능하고, 본 발명의 효과가 거의 구현되지 않았으며, 본 발명의 바람직한 일구현예에 따라 제조된 수용성 공중합 폴리에스테르가 아닌 수용성 폴리에스테르를 사용한 실시예8의 경우 4,000mpm의 고속 방사가 불가능했으며, 2,500mpm에서의 방사 작업성도 현저히 감소되었고, 강신도, 촉감 면에서도 실시예1 내지 4에 비하여 효과가 떨어졌다. 실시예9는 수용성 공중합 폴리에스테르가 0.1중량%이상 잔존하여 1D 이하의 극세 섬유를 제조할 수 없었으며, 우수한 촉감을 나타내지 못하였다. 또한, 실시예10은 검화 과정에서 수용성 공중합 폴리에스테르뿐 만 아니라 가소제까지 용출되고, 섬유가 훼손되어 섬유의 촉감이 감소하였다.

도면

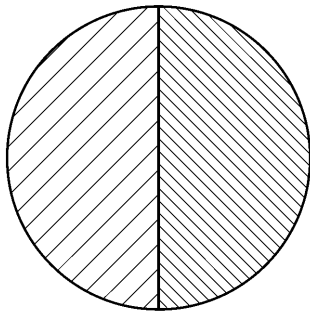
도면1



도면2



도면3



도면4

