



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년10월05일  
 (11) 등록번호 10-1069620  
 (24) 등록일자 2011년09월27일

(51) Int. Cl.  
*D02G 3/04* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2003-0083000  
 (22) 출원일자 2003년11월21일  
 심사청구일자 2008년11월13일  
 (65) 공개번호 10-2004-0108325  
 (43) 공개일자 2004년12월23일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2003-00170727 2003년06월16일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1019980081718 A  
 전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자  
**후지보홀딩스가부시끼가이샤**  
 일본국도쿄도주오꾸니혼바시닝교쵸1쵸오메18번12호  
 (72) 발명자  
**구라하시이쓰오**  
 일본국시즈오카켄고텐바시시신바시615-3  
**가와무라마코토**  
 일본국시즈오카켄슨토군오야마쵸후지마가리146-2  
 (74) 대리인  
**유미특허법인**

심사관 : 이재웅

**(54) 멜란지 원단용 방적사 및 섬유 제품의 염색 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 셀룰로오스 섬유라는 동일 소재에 의해 부드러운 질감과 우수한 흡습성 및 방습성을 만족시키는 멜란지 원단이 얻어지는 멜란지 원단용 방적사와, 멜란지 원단용 방적사 및 기타 섬유 제품의 염색 방법을 제공하고 자 하는 것으로, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오스 섬유와, 양이온화 변성한 목면섬유 및/또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오스 섬유와, 정련·표백한 목면섬유 또는 정련·표백한 목면섬유와 재생 셀룰로오스 섬유를, 특정한 혼합 비율로 배합하여 염색함으로써, 광범위한 색상과 색채를 가지는 외관이 서리가 내린 것 같은 상태를 나타내는 멜란지로 표현할 수 있는 동시에, 강도와 흡습성 및 방습성이 우수한 멜란지 원단용 방적사 및 다색상에 염색된 섬유 제품을 얻는다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와, 양이온화 변성한 목면섬유, 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유, 또는 양이온화 변성한 목면섬유와 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물로 이루어지는 염색 가능한 섬유와, 정련·표백한 목면섬유 또는 정련·표백한 목면섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유로 이루어지는 염색하지 않은 섬유를 혼합하여 이루어지는 멜란지 원단용 방적사.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

방적사 전체에 대한 염색 가능한 섬유의 혼합 비율은 10~50 중량%이고, 염색하지 않은 섬유의 혼합 비율은 90~50 중량%이며, 또한, 방적사를 구성하는 전체 섬유 중의 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합 비율이 10~30 중량%, 목면섬유의 혼합 비율이 90~70 중량%인 멜란지 원단용 방적사.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

방적사 전체에 대한 염색 가능한 섬유의 혼합 비율은 30~50 중량%이고, 염색하지 않은 섬유의 혼합 비율은 70~50 중량%이며, 염색 가능한 섬유 중의 양이온화 변성한 목면섬유, 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유, 또는 양이온화 변성한 목면섬유와 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물의 혼합 비율이 20~40 중량%의 범위인 멜란지 원단용 방적사.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서,

(i) 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와, (ii) 양이온화 변성한 목면섬유, 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유, 또는 양이온화 변성한 목면섬유와 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물과, (iii) 정련·표백한 목면섬유 또는 정련·표백한 목면섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물의 혼합 비율이 중량비로 1:1:8인 멜란지 원단용 방적사.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서,

(i) 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와, (ii) 양이온화 변성한 목면섬유, 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유, 또는 양이온화 변성한 목면섬유와 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물과, (iii) 정련·표백한 목면섬유 또는 정련·표백한 목면섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물의 혼합 비율이 중량비로 2:2:6인 멜란지 원단용 방적사.

**청구항 6**

나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와, 양이온화 변성한 목면섬유, 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유, 또는 양이온화 변성한 목면섬유와 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물로 이루어지는 염색 가능한 섬유와, 정련·표백한 목면섬유 또는 정련·표백한 목면섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유로 이루어지는 섬유를 혼합하여, 나프톨 염료의 현색제로 염색한 후, 음이온 염료로 염색하는 단계를 포함하는 셀룰로오즈계 섬유 제품의 염색 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

음이온 염료가, 산성 염료, 또는 모노클로로트리아진계의 반응기 또는 트리클로로트리아진계의 반응기를 가지는, 셀룰로오즈 섬유에의 흡착성이 낮은 반응성 염료인 셀룰로오즈계 섬유 제품의 염색 방법.

**청구항 8**

나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와, 양이온화 변성한 목면섬유, 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유, 또는 양이온화 변성한 목면섬유와 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물로 이루어지는 염색 가능한 섬유와, 정련·표백한 목면섬유 또는 정련·표백한 목면섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유로 이루어지는 섬유를 혼합하여 얻어진 섬유 제품을, 나프톨 염료의 현색제로 염색한 후, 음이온 염료로 염색하고, 계속해서 직접 염료, 또는 디클로로트리아진계의 반응기 또는 디클로로퀴녹살린계의 반응기를 가지는, 셀룰로오즈 섬유에의 흡착성이 높은 반응성 염료로 염색하는 단계를 포함하는 셀룰로오즈계 섬유 제품의 염색 방법.

**청구항 9**

나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와, 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유와, 보통의 셀룰로오즈 섬유로부터 편직된 섬유 제품을, 나프톨 염료의 현색제로 염색한 후, 직접 염료, 또는 디클로로트리아진계의 반응기 또는 디클로로퀴녹살린계의 반응기를 가지는, 셀룰로오즈 섬유에의 흡착성이 높은 반응성 염료로 염색하는 단계를 포함하는 셀룰로오즈계 섬유 제품의 염색 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0001] 본 발명은 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와 양이온화 변성된 목면 섬유 및/또는 양이온화 변성된 재생 셀룰로오즈계 섬유로 이루어지는 염색 가능한 섬유와, 정련·표백한 목면 섬유 또는 정련·표백한 목면 섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유로 이루어지는 염색하지 않은 섬유를 혼합한 후, 방적사(紡績絲)를 제조하여, 상기 방적사를 이용한 편직물을 나프톨 염료의 현색제와 특정한 음이온 염료로 염색함으로써, 다색상의 멜란지(Melange, 상강(霜降)이라고도 칭함)의 효과를 광범위한 색상과 색채로 표현할 수 있는 후염(後染) 가능한 멜란지용 방적사 및 멜란지용 방적사를 포함하는 섬유 제품의 염색 방법에 관한 것이다.
- [0002] 부가가치가 높은 섬유 제품의 창출을 목적으로, 섬유 제품에 다색상 무늬 구현을 실시하는 생산 시스템의 검토는 종래부터 행하여지고 있다.
- [0003] 현재에도, 동일 소재를 이용하여 다색상 무늬를 표현하는 생산 방식은 방적사를 목적하는 색상으로 염색한 후, 복수의 염색된 실을 조합하여 교편직 하는 소위 「선염(先染)」의 방법이 주류가 되고 있다. 이 방법은 주로 셀룰로오즈계 섬유 제품에 응용되고 있지만, 디자인, 배색의 결정으로부터 섬유 제품이 완성될 때까지 많은 시간이 소요되고, 염색이 끝난 방적사인 원재료의 장기 재고 위험이 증가된다는 등의 결점이 있어, 오래 전부터 그 개선이 요구되어 왔다. 이 문제를 해소하기 위해, 이종 소재를 조합하여 교편직된 섬유 제품을 소재의 염색성의 차이를 이용하여 순차 또는 동일 욕조에서 이종 염료를 첨가하고 염색하는 소위 「후염(後染)」의 방법이 제안되고 있다.
- [0004] 구체적으로는 목면 섬유와 폴리에스테르 섬유, 재생 셀룰로오즈 섬유와 아크릴 섬유, 목면 섬유와 폴리에스테르 섬유와 나일론 섬유 등의 다른 소재의 조합으로 이루어져 있다. 그러나, 셀룰로오즈계 섬유 제품으로서 셀룰로오즈 소재의 특징인 자연스럽고 유연한 감촉 등은 합성 섬유 등의 이종 소재와의 조합으로는 그 소재의 가지는 특색이 실현될 수 없다는 결점이 있다. 이러한 관점에서, 셀룰로오즈계 섬유만의 조합으로, 양이온화 면과 양이온화 미처리 면 또는 그들의 실을 이용한 편직 제품을 후염으로 다르게 염색 처리하여, 멜란지, 이색연사(grandrelle tone) 효과의 발현을 가능하게 하는 것이 개시되어 있다(예를 들면, 비특허 문헌 1 참조). 그러나, 이들은 셀룰로오즈계 소재이면서 음이온 염료에 대한 염색성의 차이를 강조하는 것이 특징이며, 단일 소재를 이용하여 2색상 이상 표현하는 것은 불가능했다. 단일 소재로 2색상 이상의 다색상 표현을 가능하게 하기 위해서는 다시 염색 기구를 바꿔, 후염으로 염색 건뢰도가 우수한 새로운 셀룰로오즈계 섬유의 조합이 필요하다. 그래서 본 출원인은 동일한 셀룰로오즈계 소재이면서, 변성하는 것으로, 염색성에 차이가 있는 나프톨 염색가능 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 착안하였다(특허문헌 1 참조).
- [0005] 한편, 본 출원인은 양이온 염료 염색 능력을 구비시킨 변성 셀룰로오즈 재생 섬유를 포함하는 섬유 구조물을 양

이온 염료 단독 또는 양이온 염료와 양이온 염료 이외의 염료로 이루어지는 염색액으로, 멜란지톤 등으로 1옥에서 염색하는 방법을 발명했다(특허문헌 2 참조). 그러나, 이 염색 방법은 염색 견뢰도를 향상시키기 위해서 염색 후 탄닌산 수용액으로 처리하고, 이어서 토주석 수용액으로 처리하고, 다시 그 후 섬유소 반응형 수지에서의 가공 처리하는 등의 복잡한 대응이 필요했다.

- [0006] 비특허문헌 1 - 「뷰라인과 그 전개」(후쿠오카 준이치 저 「섬유가공」 증간날염수첩 24, VOL.38, 1986, 32~37페이지)
- [0007] 특허문헌 1 - 일본 특허 공개 공보 제2003-3322호(제2페이지, 제2단)
- [0008] 특허문헌 2 - 일본 특허 공개 평10-121384호

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- [0009] 본 발명은 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와, 양이온화 변성한 목면섬유 및/또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유와, 정련·표백한 목면섬유 또는 정련·표백한 목면섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유를, 특정한 혼합 비율로 배합함으로써, 실시가 용이하고, 광범위한 색상과 색채를 가지는 외관이 서리가 내린 것 같은 상태를 나타내는 멜란지로 표현할 수 있고, 또한, 부드러운 질감과 우수한 흡습성 및 방습성을 만족시키는 섬유 제품이 얻어지는 멜란지용 방적사를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 셀룰로오즈계 섬유라는 동일 소재로서, 또한 이염색성 소재를 조합하여 이용함으로써, 선염에 의하지 않고 후염에 의해 지금까지 곤란한 섬유 제품에의 삼색상 및 그 이상의 다색상 표현을 가능하게 하는 염색 방법을 제공하여, 의복재료 분야의 발전에 크게 공헌하고자 하는 것이다.
- [0011] 동일한 셀룰로오즈계 소재이면서 단일 색상으로부터 삼색상 이상의 다색 표현을 가능하게 하기 위해서는 양이온화 변성 셀룰로오즈 이외에, 이것과는 염색 기구를 변경하여, 염색 견뢰도가 우수한 제3의 새로운 셀룰로오즈계 섬유의 개발이 필요하다. 이러한 관점에서, 출원인은 나프톨 염료의 전처리제에 착안하여, 어떤 특정한 전처리제를 용해 보조제의 존재 하에서, 열알칼리에 용해하여 방사 직전의 비스코스에 혼합하여 방사함으로써, 나프톨 염료의 현색제만으로 염색할 수 있는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유가 얻어지는 것을 발명하여 출원했다(일본 특허 공개 공보 제2003-3322호). 또한, 이 변성 재생 셀룰로오즈 섬유가 제3의 셀룰로오즈 소재로서 상기 본 발명의 목적 달성을 위해 유효하게 사용할 수 있는 것을 발견하여 본 발명이 완성되었다.
- [0012] 또, 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 염색되는 멜란지용 방적사를 구성하는 나프톨 가염 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와, 양이온화 변성 셀룰로오즈계 섬유의 적절한 혼합 비율이 광범위한 색상과 색채를 멜란지로 표현할 수 있고, 또한, 부드러운 질감과 우수한 흡습성 및 방습성을 만족시키는 것에 착안하여 본 발명이 완성되었다.

**발명의 구성 및 작용**

- [0013] 즉, 본 발명의 제1 특징은 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와 양이온화 변성한 목면섬유 및/또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유로 이루어지는 염색 가능한 섬유 그룹과, 정련·표백한 목면섬유 또는 정련·표백한 목면섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유로 이루어지는 염색하지 않은 섬유 그룹을 혼합하여 이루어지는 멜란지용 방적사이다.
- [0014] 본 발명의 제2 특징은 염색 가능한 섬유 그룹의 방적사 전체에 대한 혼합 비율이 10~50중량%이며 염색하지 않은 섬유 그룹의 혼합 비율이 90~50중량%이며, 또한, 방적사를 구성하는 전체 섬유 중의 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합 비율이 10~30중량%, 목면섬유의 혼합 비율이 90~70중량%인 멜란지용 방적사이다.
- [0015] 본 발명의 제3 특징은 염색 가능한 섬유 그룹의 방적사 전체에 대한 혼합 비율이 30~50중량%이며 염색 가능한 섬유 그룹 중의 양이온화 변성한 목면섬유 및/또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합 비율이 20~40중량%의 범위에서 있는 멜란지용 방적사이다.
- [0016] 본 발명의 제4 및 제5 특징은 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와, 양이온화 변성한 목면섬유 및/또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유와, 정련·표백한 목면섬유 또는 정련·표백한 목면섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물의 혼합 비율이 중량비로 1: 1: 8 또는 2: 2: 6인 멜란지용 방적사이다.
- [0017] 본 발명에 의한 셀룰로오즈계 섬유 제품의 염색 방법은, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유와 보통의 셀룰로오즈 섬유의, 3종의 상이한 섬유로 이루어지는 섬유 제품을 나프톨 염료의 현색제로 염색한 후, 음이온 염료로 염색하는 셀룰로오즈계 섬유 제품의 염색 방법이

며, 음이온 염료로는 산성 염료 또는 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료를 들 수 있다. 또, 다른 염색 방법은, 상기 3종의 상이한 섬유로 이루어지는 섬유 제품을 나프톨 염료의 현색제를 이용하여 염색한 후, 직접 염료 또는 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 높은 반응성 염료로 염색하는 셀룰로오즈계 섬유 제품의 염색 방법이며, 또한 기타 발명은 3종의 상이한 섬유로 이루어지는 섬유 제품을 나프톨 염료의 현색제로 염색한 후, 산성 염료 또는 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료로 염색하고, 계속해서 직접 염료 또는 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 높은 반응성 염료로 염색하는 셀룰로오즈계 섬유 제품의 염색 방법이다.

[0018] (실시형태)

[0019] 본 발명에서 말하는 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유란, 일본 특허 공개공보 제 2003-3322호에 기재된 변성 재생 셀룰로오즈 섬유이며, 나프톨 염료의 전처리제로서, 셀룰로오즈 섬유에 대하여 중간정도보다 높은 정도의 친화성을 가지는 전처리제를, 재생 셀룰로오즈 섬유에 대하여 0.5~3.0중량% 사용하고, 로트유 또는 에탄올 등의 용해 보조제의 존재 하, 수산화나트륨 등의 열알칼리용액으로 상기 전처리제를 용해시켜 방사 직전에 비스코스법 또는 구리암모니아법에 의해 셀룰로오즈 용해 원액에 혼합, 방사함으로써 얻어진다. 또, 이외의 방법으로 얻어진 나프톨 염료의 전처리제를 함유시킨 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 사용할 수도 있고, 예를 들면, 용제 방사 재생 셀룰로오즈 섬유 등을 들 수 있다. 이 경우에는 셀룰로오즈를 용해하는 용매에 상기 전처리제를 용해 또는 미분산시켜 이용하면, 상기 전처리제를 함유하는 용제 방사 재생 셀룰로오즈 섬유를 제조할 수 있다.

[0020] 본 발명에서 말하는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유란, 비스코스 레이온, 구리암모니아레이온, 용제 방사 재생 셀룰로오즈 섬유 중에서 선택된 재생 셀룰로오즈 섬유를 비누화 또는 경정련한 후, 클로로히드린기 등을 가지는 제4급암모늄기 함유 화합물을 이용하여 처리하여 양이온화 변성한 후, 유제 처리한 것을 사용할 수 있다. 양이온화 변성한 목면섬유로는 특별히 산지에 한정하지 않고, 클로로히드린기 등을 가지는 제4급암모늄기 함유 화합물을 이용하여 보통의 목면을 처리하여 양이온화 변성한 후, 유제 처리한 것을 사용할 수 있다. 클로로히드린기 등을 가지는 제4급암모늄기 함유 화합물로는 예를 들면, 나가세(화학공업(주)제 와이스텍스 N-50(상품명), 잇포샤유지(주)제 카티온 UK(상품명) 등을 들 수 있다.

[0021] 본 발명에서 말하는 정련·표백한 목면섬유란 특별히 산지에 한정되지 않고, 보통의 목면섬유를 통상의 방법에 의해 정련·표백한 목면섬유로 유제 처리된 것을 이용할 수 있다. 재생 셀룰로오즈 섬유는 비스코스 레이온, 구리암모니아 레이온, 용제 방사 셀룰로오즈 섬유 중에서 선택된 재생 셀룰로오즈 섬유이며, 염색 이전에는 비누화 또는 경정련의 전처리를 실시한 후, 사용하는 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명의 멜란지용 방적사는 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와 양이온화 변성한 목면섬유 및/또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유로 이루어지는 염색 가능한 섬유와, 정련·표백한 목면섬유 또는 정련·표백한 목면섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유로 이루어지는 염색하지 않은 섬유를 혼합한 후, 방적사로 하는 것이지만, 그 혼합 및 방적의 방법은 통상의 방법을 이용할 수 있다.

[0023] 본 발명의 멜란지용 방적사 중의 재생 셀룰로오즈 섬유와 목면섬유의 혼합 비율은, 방적사 전체에 있어서, 재생 셀룰로오즈 섬유를 10~30%에, 목면섬유를 90~70%가 되도록 구성한다. 이것은 재생 셀룰로오즈 섬유와 목면섬유를 혼합한 방적사를 상정하는 경우, 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합 비율을 증가시키면 장력(tension)·탄력이 떨어져, 감촉은 부드럽게 되지만, 강도는 저하된다고 하는 상관관계가 있어, 감촉과 강도의 밸런스를 생각하여 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합 비율을 10~30%의 범위로 한정된 것이며, 더욱이, 온도 20℃, 상대습도 65%의 표준상태로 놓을 수 있는 목면섬유의 수분율이 7%인 데 대하여 재생 셀룰로오즈 섬유는 12~14%이기 때문에, 이들을 혼합한 방적사는 목면섬유 단일의 것보다도 수분율이 증대하고, 흡습성 및 방습성의 양호하다. 이러한 성질을 고려하여 각 섬유의 혼합 비율의 바람직한 범위를 선택하여 특정했다.

[0024] 본 발명의 멜란지용 방적사의 염색 가능한 섬유부분은 방적사 전체의 10~50중량%의 구성 비율로 했다. 멜란지의 효과가 표현할 수 있는 범위는 염색하는 색의 농도나 양에 의해 6~80%의 범위에서 가능하지만 10~50%으로 함으로써, 서리가 내린 것 같은 상태의 외관을 나타내는 멜란지의 효과가 명료하게 판별할 수 있다. 본 발명의 멜란지용 방적사의 염색 가능한 섬유 그룹은 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와, 양이온화 변성한 목면섬유, 또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유, 또는 양이온화 변성한 목면섬유와 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물이며, 각각 나프톨 염료의 현색제와 특정한 음이온 염료인 산성 염료, 또는 반응 염료에 의해 염색할 수 있다.

[0025] 본 발명의 염색하는 멜란지용 방적사의 멜란지 효과를 더욱 살리기 위해서는 이용하는 나프톨 염료와 산성

염료, 또는 반응 염료의 우수한 특징을 살리는 것으로, 동색계의 멜란지의 표현, 이색계의 멜란지의 표현에 있어서 염색 농도가 짙은 부분을 염색 건뢰도의 우수한 나프톨 염료로 염색하는 것이 바람직하고, 광범위한 색상과 색채를 구하는 경우에는 양이온화 변성한 목면섬유 또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 사용량을 증가시켜 산성 염료 또는 반응 염료로 염색하는 것이 바람직하다. 일례로서, 나프톨 염료로서는 터퀴이즈블루의 색상을 표현할 수 없는 결점을 보충하기 위하여, 먼저, 나프톨 염료로 청색으로 염색하고, 음이온 염료로부터 밝은 터퀴이즈블루의 색채로 염색함으로써, 동색계의 멜란지이면서 암소/음영이 우수한 멜란지의 효과를 표현하는 것이 가능하게 된다.

[0026] 또, 염색하는 멜란지용 방적사에 있어서, 동색계의 멜란지의 표현은 광범위한 색상과 색채를 포괄할 수 있는 특정한 음이온 염료인 산성 염료, 또는 반응 염료를 주로 하여, 그 염색하는 섬유 그룹인 양이온화 변성한 목면섬유, 또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유, 또는 양이온화 변성한 목면섬유와 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물의 사용량을 증가시키는 쪽이 바람직하고, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합 비율을 10~20중량%의 범위로 했을 때, 양이온화 변성한 목면섬유, 또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유, 또는 양이온화 변성한 목면섬유와 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합 비율을 20~40중량%으로 하여, 또한, 양자의 혼합 비율의 합을 섬유 전체의 30~50중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명에 의한 멜란지용 방적사를 이용한 이색계의 멜란지의 표현은 일반적인 그레이와 임의의 색상의 조합으로도, 임의의 2색상의 조합으로도 된다. 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와 양이온화 변성한 목면섬유 또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합 비율은 염색되는 섬유의 밸런스로부터 등량이 바람직하다. 양자의 혼합 비율의 합은 전기와 같이 섬유 전체의 10~50중량%의 범위에서, 양자의 혼합 비율의 합을, 20중량%, 40중량%이라고 하면 선택조합이 용이하게 된다. 염색 농도를 조정함으로써 전자는 열은색 색감에서의, 후자는 진한색의 색감에서 우수한 멜란지의 효과가 발현할 수 있다. 양자의 혼합 비율의 합이 10% 미만이면, 염색하는 색의 농도에 제약을 받아, 50%를 넘으면 염색하는 색의 농도나 양에 의해 멜란지의 효과의 발현이 제한을 받기 때문에 바람직하지 않다.

[0028] 본 발명의 멜란지용 방적사를 염색하는 방법은 먼저, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 최초로 염색한다. 이것은 나프톨 염료의 전처리제가 현색제와 커플링 반응에 의해 염료의 분자량이 커지고, 변성 재생 셀룰로오즈 섬유에 고정되기 때문이다.

[0029] 사용하는 나프톨 염료의 현색제는 미리 디아조화되어 안정제 등이 배합된 솔 트를 이용하더라도, 방향족아민 그대로 인 베이스를 사용할 수도 있고, 적절하게 선택할 수 있다. 또, 이들 염색액에 습윤제인 계면활성제 등을 첨가하여 사용할 수도 있다. 염색 조건은 전처리제와 현색제의 커플링반응이 실온 하에서도 용이하게 진행하기 때문에, 욕비 1: 10~1: 50, 온도 20~40℃에서 이용하는 현색제의 최적 pH로 조정하여 10~30분간 염색하면, 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유나 정련·표백한 목면섬유를 오염하지 않고도 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유만을 염색할 수 있다. 또, 나프톨 염료의 전처리제가 다른 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 조합함으로써, 현색제로 염색하면 2색상 이상의 피염색물을 얻을 수 있는 효과가 있다.

[0030] 이어서, 양이온화 변성한 목면섬유, 또는 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유, 또는 양이온화 변성한 목면섬유와 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합물을 음이온 염료로 염색하지만, 음이온 염료로는 반응 염료 또는 산성 염료를 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명에서 이용되는 반응 염료로는 예를 들면, 상품의 염료 관칭이 프로시온 P, 카야시온 P, 시바클론 P, 미카시온, 카야시온 E, 프로시온 M 또는 레바픽스 E의 반응 염료를 들 수 있고, 이들부터 적절하게 선택할 수 있다. 염색 조건은 수산화나트륨 등의 강염기 촉매만을 염색 보조제로서, 온도 50~100℃, 욕비 1: 10~1: 50로 20~60분간 염색하는 방법을 채용하면 된다.

[0031] 또, 본 발명에서 이용되는 산성 염료로는 상품에 요구되는 염색 건뢰도를 만족시키는 것이 바람직하고, 예를 들면, 하프 밀링(milling)형, 밀링형, 금속착염형의 산성 염료를 들 수 있다. 하프 밀링형으로는 상품의 염료 관칭이 스미놀패스트, 카야놀, 샌드런 MF 등의 산성 염료를 들 수 있고, 밀링형으로는 상품의 염료 관칭이 스미놀 밀링, 카야놀 밀링, 샌드런 N 등을 들 수 있고, 금속착염형으로는 상품의 염료 관칭이 라닐 W, 카야락스, 이소런 S을 들 수 있고, 이들부터 적절하게 선택할 수 있다. 염색 조건은 산성 염료만을 이용하여, 온도 80~100℃, 욕비 1: 10~1: 50로, 20~40분간 염색하는 방법을 채용하면 된다. 또, 양이온화 변성한 셀룰로오즈계 섬유에 남아 있는 염색좌석을 봉쇄하기 위하여 정전하의 봉쇄제를 적절하게 이용할 수 있고, 또, 요구되는 염색 건뢰도에 따라서, 픽스제를 사용할 수 있다.

[0032] 염색 공정이 종료한 피염색물은 비누화, 수지가공, 마무리 유제 처리 등의 공정으로 옹기지만, 이들 공정은 특

별히 한정되지 않고 일반적으로 이용되고 있는 방법으로 행할 수 있다.

- [0033] 또, 본 발명에 의한 셀룰로오스계 섬유 제품의 염색 방법으로는 또한, 3종의 상이한 섬유로 이루어지는 섬유 제품을 나프톨 염료의 현색제를 이용하여 염색한 후, 직접 염료 또는 셀룰로오스 섬유와 친화성이 높은 반응성 염료로 염색하는 염색 방법, 3종의 상이한 섬유로 이루어지는 섬유 제품을 나프톨 염료의 현색제로 염색한 후, 산성 염료 또는 셀룰로오스 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료로 염색하고 이어서 직접 염료 또는 셀룰로오스 섬유와 친화성이 높은 반응성 염료로 염색하는 셀룰로오스계 섬유 제품의 염색 방법이 있고, 이들 염색 방법에 대하여 설명한다.
- [0034] 본 발명에서 이용되는 셀룰로오스 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료란, 셀룰로오스 섬유에의 흡착이 낮은 반응성 염료이며, 모노클로로트리아진계의 반응기를 가지는 염료나 트리클로로트리아진계의 반응기를 가지는 염료 등으로, 예를 들면, 상품명인 염료 관칭이 프로시온 P, 카야시온 P, 시바클론, 트리마렌 또는 리액톤의 반응성 염료 등을 들 수 있고, 이들부터 적절하게 선택할 수 있다. 또, 본 발명에서 이용하는 셀룰로오스 섬유와 친화성이 높은 반응성 염료란, 셀룰로오스 섬유에의 흡착이 높은 반응성 염료며, 디클로로트리아진계의 반응기를 가지는 염료나 디클로로퀴놀살린계의 반응기를 가지는 염료 등으로 있어, 예를 들면, 상품명인 염료 관칭이 미카시온, 프로시온 M, 카야시온 E 또는 레바픽스E의 반응성 염료 등을 들 수 있고, 이들부터 적절하게 선택할 수 있다.
- [0035] 제1의 방법으로서의 나프톨 염료의 전처리제를 함유한 변성 재생 셀룰로오스 섬유를 염색한 후, 보통의 셀룰로오스 섬유를 염색하지 않고서 양이온화 변성 셀룰로오스 섬유만을 염색하기 때문에, 산성 염료 또는 셀룰로오스 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료를 이용한다. 이들 염료는 목적으로 하는 색상에 따라서 적절하게 선택하여 사용하면 좋지만, 예를 들면, 산성 염료는 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오스 섬유와 보통의 셀룰로오스 섬유에 대한 친화성이 낮기 때문에, 양이온화 변성 셀룰로오스 섬유만을 선택적으로 염색할 수 있는 특징을 가지고, 또, 셀룰로오스 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료는 가성소다(수산화나트륨) 등의 강염기성 촉매만을 염색 보조제로서 사용함으로써, 양이온화 변성 셀룰로오스 섬유만을 선택적으로 염색할 수 있다. 염색 조건으로는 산성 염료를 이용하거나, 반응성 염료와 강염기성 촉매만을 염색 보조제로서 이용하여, 온도 50~100℃에서 20~60분간 염색하면 된다. 또, 양이온화 변성 셀룰로오스 섬유가 남아 있는 염착좌석을 봉쇄하기 위해서 정전하의 봉쇄제를 적절하게 이용할 수 있다. 제1의 발명에서는 보통의 셀룰로오스 섬유는 염색되지 않기 때문에 백색상으로서의 효과를 발휘한다.
- [0036] 제2의 방법으로서의 나프톨 염료의 전처리제를 함유한 변성 재생 셀룰로오스 섬유를 염색한 후, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오스 섬유, 양이온화 변성 셀룰로오스 섬유 및 보통의 셀룰로오스 섬유의 3종의 소재를 동시에 염색하는 방법으로, 직접 염료 또는 셀룰로오스 섬유와 친화성이 높은 반응성 염료를 이용하여 통상의 방법에 의해 염색한다. 예를 들면, 셀룰로오스 섬유와 친화성이 높은 반응성 염료를 이용하는 경우에는 망초(황산나트륨)이나 식염(염화나트륨) 등의 중성염과 소다회(탄산나트륨) 등의 염기성 촉매를 염색 보조제로서 이용하여 온도 50~100℃에서 20~60분간 염색하면 되고, 직접 염료를 이용하는 경우에는 중성염을 염색 보조제로서 이용하여 온도 80~100℃에서 40~60분간 염색하면 된다. 또, 요구되는 염색 견뢰도에 따라서, 픽스제를 사용할 수 있다.
- [0037] 제3의 방법으로서의 나프톨 염료의 전처리제를 함유한 변성 재생 셀룰로오스 섬유를 염색한 후, 다른 셀룰로오스 섬유를 염색하지 않고서 양이온화 변성 셀룰로오스 섬유만을 염색하기 때문에, 제1의 발명에 의해 산성 염료 또는 셀룰로오스 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료를 사용한다. 또한, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오스 섬유, 양이온화 변성 셀룰로오스 섬유 및 셀룰로오스 섬유의 3종의 소재를 동시에 염색하기 때문에 직접 염료 또는 셀룰로오스 섬유와 친화성이 높은 반응성 염료를 사용하는 제2의 발명의 방법에 의해 염색하는 방법이다.
- [0038] 제2, 제3의 방법으로 두번 염색된 셀룰로오스 섬유의 색상은 각각의 색상이 겹친 것으로 되어, 사용하는 염료에 의해 적절하게 목적하는 색상을 얻을 수 있다. 예를 들면, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오스 섬유의 경우는 현색제에 의해 암갈색으로 염색된 후, 직접 염료로 담황색으로 염색되면 농갈색이 되고, 동일하게 양이온화 변성 셀룰로오스 섬유의 경우는 반응성 염료에 의해 진한 청색으로 염색된 후, 직접 염료로 담황색으로 염색되면 짙은 녹색이 된다. 또, 나프톨 염료의 전처리제의 종류가 다른 변성 재생 셀룰로오스 섬유를 복수 이용함으로써, 또한 얻어지는 색상의 수가 증대하여, 사용하는 염료의 조합에 의해 적절하게 목적하는 색상의 섬유 제품을 얻을 수 있다.
- [0039] 염색이 종료된 피염색물은 비누화, 마무리 유제 처리 등의 공정에 옮기지만, 이들 공정은 특별히 한정되지 않고

일반적으로 이용할 수 있는 방법으로 행할 수 있다.

- [0040] 제4 방법으로서 나프톨 염료의 전처리제를 함유한 변성 재생 셀룰로오즈 섬유, 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유 및 보통의 셀룰로오즈 섬유의 3종의 셀룰로오즈계 소재 각각의 방적사를 교편직한 섬유 제품, 또는 3종의 셀룰로오즈계 소재를 혼방한 방적사를 이용하여 교편직한 섬유 제품을 사용한다. 3종의 셀룰로오즈계 소재를 이용한 방적사를 교편직한 섬유 제품으로서 각각의 셀룰로오즈계 섬유의 비율은 요구되는 이색 효과에 따라서 임의로 정하면 된다. 3종의 셀룰로오즈계 섬유를 혼방하여 얻은 방적사를 이용하여 멜란지 실을 제조하기 위해서는 각각의 섬유소재의 비율(중량%)을, (나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유 + 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유) : 보통의 셀룰로오즈 섬유로 나타낼 때(나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유 + 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유) : 보통의 셀룰로오즈 섬유 = (3+ 3) : 94 ~ [(3~77)+(77~3)] : 20의 범위내로 하지 않으면 멜란지 효과는 발현하지 않기 때문에 바람직하지 않다. 또, 멜란지 효과는 염색된 2종의 셀룰로오즈계 소재와 미염색으로 백색상의 보통의 셀룰로오즈 섬유의 색상과 양의 밸런스에 의해 발현되는 것이 바람직하고, 백색상의 존재가 중요하기 때문에, 제1의 발명의 염색 방법이 채용된다.
- [0041] 이하, 본 발명에 대해 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이 범위에 한정되지 않는다. 또한, 본 실시예중의 멜란지의 효과의 판정 방법은 이하의 방법에 따라 측정했다.
- [0042] · 멜란지의 효과의 판정 방법
- [0043] 염색한 시료를 5명의 검사원에 의한 관능 검사에 의해, 멜란지상의 정도를 다음 기준으로 판정했다.
- [0044] 5명 전원 양호: ◎, 3~4명 양호: ○, 1~2명 양호: △, 5명 전원 불량: ×
- [0045] [실시예 1]
- [0046] 각 시료를 하기 (1)~(8)의 방법으로 얻었다.
- [0047] (1) Chorlcy&Pickersgil Ltd로부터 발간되어 있는 컬러 인덱스 [COLOUR INDEX (SECOND EDITION 1956) VOLUME 3 AZOIC SECTION] 에 기재되어 있는 C.I.A.C.C.(Colour Index Azoic Coupling Component)에 의한 나프톨 염료의 전처리제 C.I.A.C.C.10 [상품명: Kako Grounder E, 昭和化工(주)제] 350g에 에탄올 280g, 로트유 175g와 순수 350g를 더하여 반죽한 후, 이 반죽물을 48% 수산화나트륨 수용액 350g에 순수 995g를 더하여 60℃로 가열한 열수산화 나트륨을 더하여 교반 용해했다. 이어서, C.I.A.C.C. 10의 농도가 7.0%가 되도록, 또한 약 2500g의 순수를 더하고, 농도 7.0%의 C.I.A.C.C.10의 용해 원액 5000g을 조정했다.
- [0048] 조정한 농도 7.0%의 나프톨 염료의 전처리제 용해 원액을 폴리노직 비스코스의 셀룰로오즈 분에 대하여 나프톨 염료의 전처리제가 1.5%가 되도록 폴리노직 비스코스에 첨가·혼합한 후, 바로 구경 0.07mmφ, 구멍수 500홀의 다공 노즐을 이용하고, 방사속도 30m/분으로 온도 35℃의 황산 22.0g/l, 황산나트륨 65.0g/l, 황산아연 0.5g/l을 용해시킨 방사속 중에 방사하고, 이어서, 온도 25℃의 황산 2.0g/l, 황산아연 0.05g/l을 용해시킨 욕속에서 2배로 연신하여, 38mm로 절단한 후, 온도 60℃의 탄산나트륨 1.0g/l, 황산나트륨 2.0g/l을 용해시킨 욕속에서 완화 처리했다. 그 후, 다시, 온도 65℃의 황산 5.0g/l을 용해한 욕속에서 처리한 후, 수세, 유제 처리하고, 약 1.40 dtex의 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A)를, 실이 끊기지 않게 약 1000g 제조했다. 얻어진 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A)에 포함되는 나프톨 염료의 전처리제의 함유량은 측정의 결과 1.4% 였다. 얻어진 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A)를 해섬(解織)한 후, 킷스핀 시스템 [형식: QSS-R20, SDL International LTD 제] 을 이용하고 14.76tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 A로 했다.
- [0049] (2)미국산 목면섬유를 35% 과산화수소 수용액 5g/l, 과산화수소의 안정제 [상품명: IP 킬레이트 D-40, 잇포샤유지공업(주)제] 2g/l, 48% 수산화나트륨 수용액 4g/l, 정련용 침투제 [상품명: 에스피톨 BSconc, 선화학(주)제] 0.5g/l를 포함하는 처리액으로 욕비 1: 15, 온도 95℃에서 40분간 정련·표백한 후, 수세하여 아세트산 [상품명: 시약무수아세트산, 간도화학(주)제] 1g/l를 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 50℃에서 15분간 중화한 후 수세한 후, 양이온화제 [상품명: 카티온UK, 잇포샤유지공업(주)제] 70g/l, 반응촉매 [상품명: 시약수산화나트륨, 간도화학(주)제] 10g/l, 습윤침투제 [상품명: 클리인 N-15, 잇포샤유지공업(주)제] 2g/l를 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 60℃에서 60분간 반응시킨 후, 충분히 수세하여, 아세트산 [상품명: 시약 무수아세트산, 간도화학(주)제] 1g/l를 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 50℃에서 15분간 중화한 후 수세하고, 이어서, 유연 평활 마무리제 [상품명: 존테스TA-460-15, 마쯔모토유지제약(주)제] 8g/l, 방적욕제 [상품명: 텔론 LE, 마쯔모토유지제약(주)제] 2g/l를 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 50℃에서 20분간 처리한 후, 원심 탈수하여, 80℃의 온풍으로 건조하여 정련·표백한 양이온화 변성 목면섬

유(B1)를 약 1000g 제조했다.

[0050] 얻어진 정련·표백한 후 양이온화 변성한 목면섬유(B1)를 해섬한 후, 퀵스핀 시스템을 이용하고 14.76tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 B1로 했다.

[0051] (3) 미국산 목면섬유를 상기 (2)과 동일한 조건으로 정련·표백한 후, 수세하여, 중화한 후 수세하고, 이어서, 유연 처리한 후, 원심 탈수하여, 온풍 건조하여 정련·표백한 목면섬유(C)를 약 1000g 제조했다.

[0052] (4) 1.40dtex, 38mm 길이의 재생 셀룰로오즈 섬유(D) [상품명: 준론, 후지방적(주)제] 를 준비했다.

[0053] 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A), 정련·표백한 후 양이온화 변성한 목면섬유(B1), 정련표백한 목면섬유(C) 및 재생 셀룰로오즈 섬유(D)의 4가지를 표 1에 나타내는 혼합 비율로 혼합한 후, 퀵스핀 시스템을 이용하고 14.76tex의 방적사를 제조하여, 이들을 시험사 1~4로 했다.

[0054] 이들을 사용하여 양말 편물기를 이용하여 길이 약 30cm의 양말직물을 편성하여, 각각을 직물 1~4로 했다.

[0055] [표 1]

	시험사 1	시험사 2	시험사 3	시험사 4
A	10%	20%	5%	3%
B1	10%	20%	5%	3%
C	60%	50%	65%	67%
D	20%	10%	25%	27%
A+B1	20%	40%	10%	6%
A+D	30%	30%	30%	30%
직물명	직물 1	직물 2	직물 3	직물 4

[0057] (5) 직물 1과 시험사 A 1g과 시험사 B1 1g의 3가지를 습윤침투제 [상품명: 클리인 N-15, 잇포샤유지공업(주)제] 1g/l, 아세트산 [상품명: 시약 무수아세트산, 간토화학(주)제] 0.5g/l 을 포함하는 처리액으로, 욕비 1: 20, 온도 60℃에서 15분간 정련 처리한 후 수세했다. 이어서, 현색제인 컬러인덱스 기제의 C.I.A.D.C.(Color Index Azoic Diazo Component)20 [상품명; Kako Blue BB Salt, 昭和加工(주)제] 를 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A)에 대하여 2.5% owf, C.I.A.D.C.44 [상품명; Kako Yellow GC Salt, 昭和加工(주)제] 를 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A)에 대하여 2.5% owf, 비이온성 계면활성제 [상품명: 클리인 N-15, 잇포샤유지공업(주)제] 2.0g/l 을 포함하는 염색액 중에서 욕비 1: 20, 온도 40℃의 조건으로 5분간 처리한 후, 염색액을 0.4% 수산화나트륨 수용액으로 pH 7.0에 조제하여, 30분간 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 염색한 후 수세했다. 그 결과, 변성 재생 셀룰로오즈 섬유인 시험사 A는 흑색으로 염색되었다. 이어서, 적색의 반응 염료 [Kayacion Red P-4BN, 니혼카야쿠(주)제] 를 정련·표백한 목면섬유(B1)에 대하여 2.0% owf를 포함하는 염색액 중에서 욕비 1: 20, 온도 70℃에서 20분간 처리한 후, 염기성 반응 촉매 [상품명: 에스플론 A-609, 잇포샤유지공업(주)제] 4g/l 을 포함하는 고착 처리액 중에서 욕비 1: 20, 온도 70℃에서 20분간 처리하고, 정련·표백한 양이온화 변성한 목면섬유를 염색했다. 그 결과, 시험사 B1은 짙은 적색으로 염색되었다. 이어서, 계면활성제 [상품명: 비스놀 RK, 잇포샤유지공업(주)제] 3.0g/l 을 포함하는 처리액 중에서 욕비 1: 20, 온도 80℃에서 15분간 비누화한 후, 수세하고, 이어서, 120℃의 온풍으로 건조하여, 직물 1로부터 염색한 시료 No.1을 얻었다.

[0058] 얻어진 시료 No.1의 외관 색채의 관찰 결과와 벨란지의 효과의 관정을 행하고, 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

[0059] (6) 직물 2과 시험사 A 1g과 시험사 B1 1g의 3가지를 전술(5)과 같이 처리하고, 직물 2에 의해 염색한 시료 No.2와 시험사 A와 시험사 B1을 얻었다. 그 결과, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유인 시험사 A는 흑색으로, 양이온화 변성한 목면섬유인 시험사 B1은 짙은 적색으로 염색되었다.

[0060] 얻어진 시료 No.2의 외관 색채의 관찰 결과와 벨란지의 효과의 관정을 행하고, 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

[0061] (7) 직물 3과 시험사 A 1g과 시험사 B1 1g의 3가지를 전술(5)과 같이 현색제와 비이온성 계면활성제 처리한 후, pH7.0에 조제하여 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 염색한 후 수세했다. 그

결과, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유인 시험사 A는 흑색으로 염색되었다. 이어서, 감색의 산성 염료 [상품명: Suminol Fast Navy Blue R, 스미토모가가쿠고교(주)제] 를 정련·표백한 목면섬유(B1)에 대하여 3% owf를 포함하는 염색액 내에서 욕비 1: 20, 온도 80℃에서 30분간 염색한 후, 전술(5)과 동일한 계면활성제를 포함하는 처리액 중에서 비누화한 후, 수세하여, 원심 탈수 후, 온풍 건조하여, 직물 3에 의해 염색한 시료 No.3와 시험사 B1을 얻었다. 그 결과, 양이온화 변성한 목면섬유인 시험사 B1은 감색으로 염색되었다.

[0062] 얻어진 시료 No.3의 외관 색채의 관찰 결과와 멜란지의 효과의 판정을 행하고, 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

[0063] (8) 직물 4과 시험사 A 1g과 시험사 B1 1g의 3가지를 전술(5)과 같이 현색제와 비이온성 계면활성제 처리한 후, pH 7.0에서 조제하여 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 염색한 후 수세했다. 그 결과, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유인 시험사 A는 흑색으로 염색되었다. 이어서, 적색의 산성 염료 [상품명: Sandolan Red MFTNS, 클라리언트 재팬(주)제] 를 정련·표백한 목면섬유 (B1)에 대하여 0.2% owf를 포함하는 염색액 내에서 욕비 1: 20, 온도 80℃에서 30분간 염색한 후 수세했다. 그 결과, 양이온화 변성한 목면섬유인 시험사 B1은 핑크색으로 염색되었다. 이어서, 전술한(4)과 동일한 계면활성제를 포함하는 처리액 중에서 비누화한 후, 수세하여, 원심 탈수 후, 온풍 건조하여, 직물 4에 의해 염색한 비교 시료 No.1을 얻었다.

[0064] 얻어진 비교 시료 No.1의 외관 색채의 관찰 결과와 멜란지의 효과의 판정을 행하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0065] [표 2]

	시료 No. 1	시료 No. 2	시료 No. 3	비교 시료 No. 1
A(색: 혼합비)	흑색:10%	흑색:20%	흑색:5%	흑색:3%
B1(색: 혼합비)	진한적색:10%	진한적색:20%	감색:5%	핑크:3%
염색부분(혼합비)	20%	40%	10%	6%
재생 셀룰로오즈 부분(혼합비)	30%	30%	30%	30%
멜란지 효과	◎	◎	◎	△
외관의 색채	그레이+적색계통의 멜란지상	그레이+적색계통의 멜란지상	그레이 멜란지상	그레이+핑크의 멜란지상

[0067] 표 2로부터 밝혀진 바와 같이, 시료 No.1~No.2는 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유는 흑색으로, 양이온화 변성한 목면섬유는 짙은 적색으로 염색되어, 외관은 염색된 양의 차이에 의해 시료 No.1는 옅은 색의 그레이와 적색의 2색상의 멜란지상의 외관을 나타내고, 시료 No.2는 진한 그레이와 적색의 2색상의 멜란지상의 외관을 나타내고, 우수한 품위의 직물이 얻어졌다. 시료 No.3는 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유는 흑색으로, 양이온화 변성한 목면섬유는 감색으로 염색되어, 외관은 푸른 빛의 그레이로 멜란지상의 우수한 품위의 직물이 얻어졌다. 비교 시료 No.1는 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유는 흑색으로, 양이온화 변성한 목면섬유는 핑크색으로 염색되었지만, 외관은 매우 흐린 붉은빛의 그레이의 멜란지상이지만 멜란지의 효과의 평가는 낮았다.

[0068] [실시에 2]

[0069] 각 시료를 하기(9)~(13)의 방법으로 얻었다.

[0070] (9) 40dtex, 38mm 길이의 재생 셀룰로오즈 섬유 [상품명: 준론, 후지방적(주)제] 를 사용하여, 실시예 1의 (2)에 기재와 동일한 습윤침투제 2g/l, 소다회 2g/l를 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 80℃에서 20분간 정련한 후 충분히 수세하여, 실시예 1의 (2)에 기재와 동일한 양이온화제 40g/l, 반응촉매 5g/l, 습윤침투제 2g/l를 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 60℃에서 60분간 반응시킨 후, 충분히 수세하여, 아세트산 1g/l을 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 50℃에서 15분간 중화한 후 수세하여, 계속해서 실시예 1의 (2)에 기재와 동일한 유연 평활 마무리제 8g/l, 방적유제 2g/l를 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 50℃에서 20분간 처리한 후, 원심 탈수하여, 80℃의 온풍으로 건조하여, 양이온화 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(B2)를 약 50kg 제조했다.

[0071] 얻어진 정련·표백한 후 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유(B2)를 해섬한 후, 킷스핀 시스템을 이용하고 14.76tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 B2로 했다.

[0072] 실시예 1의 (1)기재의 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A), 실시예 1의 (1)기재의 정련·표백한 후 양이온화 변성한 목면섬유(B1), 전술한 정련·표백한 후 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유(B2), 실시예 1의 (1)기재의 정련표백한 목면섬유(C) 및 실시예 1의 (1)기재의 재생 셀룰로오즈 섬유(D)부터 선택된 4가지를 표 3에 나타내는 혼합 비율로 혼합한 후, 킷스핀 시스템을 이용하고 14.76tex의 방적사를 제조하여, 이들을 시험사 5~7로 했다.

[0073] 시험사 5~7을 사용하여 양말편물기를 이용하여 길이 약 30cm의 양말직물을 편성하여, 각각을 직물 5~7로 했다.

[0074] [표 3]

	시험사 5	시험사 6	시험사 7	시험사 8
A	10%	10%	10%	20%
B1	0%	15%	40%	30%
B2	20%	20%	0%	0%
C	70%	55%	30%	40%
D	0%	0%	20%	10%
A+(B1+B2)	30%	45%	50%	50%
A+(B2 또는 D)	30%	30%	30%	30%
직물명	직물 5	직물 6	직물 7	직물 8

[0076] (10) 직물 5와 실시예 1의 (1)기재의 시험사 A 1g과 전술(9)기재의 시험사 B 2 1g의 3가지를 실시예 1의 (5)기재의 순서와 같이 정련한 후 수세하여, 계속해서 통상의 방법에 의해 디아조화한 현색제 C.I.A.D.C.13 [상품명: Kako Scarlet RC Base, 쇼와화공(주)제] 를 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유에 대하여 0.5% owf, 칩투제 0.5% owf의 염색액 내에서 욕비 1: 20, 온도 30℃에서 5분간 처리한 후, 염색액에 아세트산나트륨을 더하고 pH 5.6으로 조정하여, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 20분간 염색한 후 수세했다. 그 결과 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유는 짙은 적색으로 염색되었다. 이어서, 적색의 산성 염료 [상품명: Sandolan Red MFTNS, 클라리언트 제팬(주)제] 를 정련·표백한 후 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유에 대하여 1.0% owf를 포함하는 염색액 내에서 욕비 1: 20, 온도 80℃에서 30분간 염색한 후 수세했다. 그 결과, 시험사 B1 및 B2는 적색으로 염색되었다. 이어서, 실시예 1의 (4)에 기재와 동일한 계면활성제를 포함하는 처리액 중에서 비누화한 후, 수세하여, 원심 탈수 후, 온풍 건조하여, 직물 5에 의해 염색한 시료 No.4를 얻었다.

[0077] 얻어진 시료 No.4의 외관 색채의 관찰 결과와 멜란지의 효과의 판정을 행하고, 그 결과를 하기의 표 4에 나타내었다.

[0078] (11) 직물 6과 실시예 1의 (1)기재의 시험사 A 1g과 실시예 1의 (1)기재의 시험사 B1 1g과 전술한 (9)기재의 시험사 B2 1g의 4가지를 실시예 1의 (5)와 같이 정련한 후 수세하고, 이어서, 현색제 C.I.A.D.C.20를 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A)에 대하여 2.0% owf, 비이온성 계면활성제 2.0g/ℓ를 포함하는 염색액 중에서 욕비 1: 20, 온도 40℃의 조건으로 5분간 처리한 후, 염색액을 0.4% 수산화나트륨 수용액으로 염색욕의 pH를 7.0로 조정하여, 30분간 염색한 후 수세했다. 그 결과, 시험사 A는 매우 짙은 균청색으로 염색되었다. 이어서, 청록색의 반응 염료 [상품명: Kayacion Turquoise P-NGF, 니혼카야쿠(주)제] 를 정련·표백한 후 양이온화 변성한 목면섬유(B1)와 정련·표백한 후 양이온화 변성한 재생 셀룰로오즈 섬유(B2)의 중량합에 대하여 2.5% owf를 포함하는 염색액 내에서 욕비 1: 20, 온도 80℃에서 30분간 염색한 후 수세했다. 그 결과, 시험사 B1과 시험사 B2는 대략 동색의 짙은 터키 블루로 염색되었다. 이어서, 실시예 1의 (5)와 같이 계면활성제를 포함하는 처리액 중에서 비누화한 후, 수세하여, 원심 탈수 후, 온풍 건조하여, 직물 6에 의해 염색한 시료 No.5를 얻었다.

[0079] 얻어진 시료 No.5의 외관 색채의 관찰 결과와 멜란지의 효과의 판정을 행하고, 그 결과를 하기의 표 4에 나타내었다.

[0080] (12) 직물 7과 실시예 1의 (1)기재의 시험사 A 1g과 실시예 1의 (1)기재의 시험사 B1 1g의 3가지를 실시예 1의 (5)와 동일하게 전처리한 후, 현색제 C.I.A.D.C.20를 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A)에 대하여 3.5% owf, C.I.A.D.C.44를 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A)에 대하여 1.5% owf로 하는 이외는 실시예 1의 (5)동일하게 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 염색한 후 수세했다. 그 결과, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유인 시험사 A는 갈색으로 염색되었다. 이어서, 등색의 반응 염료 [상품명: Kayacion Orange PG, 니혼카야쿠(주)제]를 정련·표백한 후 양이온화 변성한 목면섬유(B1)에 대하여 2.0% owf, 청색의 반응 염료 [ [상품명: Kayacion Blue P-3R, 니혼카야쿠(주)제]를 정련·표백한 후 양이온화 변성한 목면섬유(B1)에 대하여 0.3% owf로 하는 이외는 실시예 1의 (5)와 같이 염색처리하고, 직물 7을 염색한 시료 No.6와 시험사 B1을 얻었다. 그 결과, 시험사 B1는 짙은 갈색으로 염색되었다.

[0081] 얻어진 시료 No.6의 외관 색채의 관찰 결과와 멜란지의 효과의 판정을 행하고, 그 결과를 하기의 표 4에 나타내었다.

[0082] (13) 직물 8과 실시예 1의 (1)기재의 시험사 A 1g과 실시예 1의 (1)기재의 시험사 B1 1g의 3가지를 실시예 1의 (5)동일하게 전처리한 후, 현색제 C.I.A.D.C.44를 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유(A)에 대하여 1.8% owf로 하는 이외는 실시예 1의 (5)동일하게 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 염색한 후 수세했다. 그 결과, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유인 시험사 A는 짙은 등색으로 염색되었다. 이어서, 등색의 산성 염료 [상품명: Kayanol Milling Orange G, 니혼카야쿠(주)제]를 정련·표백한 후 양이온화 변성한 목면섬유(B1)에 대하여 1.0% owf, 갈색의 산성 염료 [상품명: Kayanol Milling Brown 4GW, 니혼카야쿠(주)제]를 정련·표백한 후 양이온화 변성한 목면섬유(B1)에 대하여 0.5% owf로 하는 이외는 실시예 1의 (7)와 같이 염색처리하고, 직물 8을 염색한 시료 No.7와 시험사 B1을 얻었다. 그 결과, 시험사 B1은 짙은 등색으로 염색되었다.

[0083] 얻어진 시료 No.7의 외관 색채의 관찰 결과와 멜란지의 효과의 판정을 행하고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[0084] [표 4]

	시료 No.4	시료 No.5	시료 No.6	시료 No.7
A(색:혼합비)	진한 적색:10%	진한 군청색:10%	갈색:10%	진한 등색:20%
B1 및 B2 (색:혼합비)	적색:20%	청록색:20%	진한 갈색:40%	진한 등색:30%
염색부분(혼합비)	30%	30%	50%	50%
재색셀룰로오즈(혼합비)	30%	30%	30%	30%
멜란지 효과	◎	◎	◎	◎
외관 색채	적색계통 멜란지상	청색계통 멜란지상	갈색계통 멜란지상	등색계통 멜란지상

[0086] 표 4로부터 명확히 나타난 바와 같이, 시료 No.4~No.7는 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 재생 셀룰로오즈 섬유와 양이온화 변성한 셀룰로오즈계 섬유를 같은 계통의 색으로 염색한 결과, 외관은 색상과 색채가 다르기 때문에 암소/음영이 우수한 멜란지상으로 고품위의 직물이 얻어졌다.

[0087] 이어서, 본 발명에 따른 염색 방법의 실시예를 나타낸다. 또, 이하의 실시예중의 나프톨 염료의 전처리제의 함유량, 염색 농도는 하기의 방법에 따라 측정했다.

[0088] 나프톨 염료의 전처리제의 함유량의 측정 방법

[0089] 나프톨 염료의 전처리제를 함유하고 있는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유의 시료 1g를 정확하게 칭량하고, 0.1N-수산화나트륨 100ml을 더하여 느리게 교반하면서 50℃에서 1시간 처리하고, 전처리제를 추출하여 시험액으로 했다. 분광광도계 [형식: DU640, 벡맨(주)제]를 이용하여, 이 시험액의 최대 흡수 파장에서의 흡광도를 측정하여, 미리 작성해 둔 검량선에 의해 전처리제의 농도를 구하고, 다음 식에 의해 변성 재생 셀룰로오즈 섬유 중의 나프톨 염료의 전처리제의 함유량을 구했다.

[0090] [수식 1]

[0091] 
$$\text{전처리제의 함유량(\%)} = \frac{\text{시험액 중의 전처리제의 농도(g)}}{\text{시료채취량(g)}} \times 100$$

[0092] · 염료 농도의 측정 방법

[0093] 염색한 시료를 분광광도계 [형식: SICOMUC-20, (주) 스미카(住化) 분석센터제] 를 이용하여 측정하여, 최대 흡수 파장에서의 염색 농도값(K/S 값)를 쿠벨카-몽크 (Kubelka-Munk)의 식에서 구했다.

[0094] [수식 2]

[0095] 
$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \times 100$$

[0096] 단, K은 흡수계수, S는 산란계수, R은 최대 흡수 파장에서의 반사율을 나타낸다.

[0097] [실시에 3]

[0098] 각 시험사와 시료를 하기(1)~(8)의 방법으로 얻었다.

[0099] (1) 일본 특허 공개 제2003-3322호에 기재된 방법과 동일한 방법으로, Chorlcy & Pickersgil Ltd로부터 발간되어 있는 컬러인덱스 [COLOUR INDEX (SECOND EDITION 1956)VOLUME 3 AZOIC SECTION] 에 기재되어 있는 Colour Index Azoic Coupling Component(이하, C.I.A.C.C.라고 약기함)인 나프톨 염료의 전처리제 C.I.A.C.C. 10 [상품명: Kako Grounder E, 쇼와화학(주)제] 350g에 에탄올 280g, 로트유 175g와 순수 350g를 더하여 반죽한 후, 이 반죽물을 48% 수산화나트륨 수용액 350g에 순수 995g를 더하여 60℃로 가열한 열수산화나트륨을 더하여 교반 용해했다. 이어서, C.I.A.C.C.10의 농도가 7.0%가 되도록, 또한 약 2500g의 순수를 더하고, 농도 7.0%의 C.I.A.C.C.10의 용해 원액 5000g을 조제했다.

[0100] 조제한 농도 7.0%의 나프톨 염료의 전처리제 용해 원액을 폴리노직 비스코스의 셀룰로오즈분에 대하여 나프톨 염료의 전처리제가 1.5%가 되도록 폴리노직비스코스에 첨가·혼합한 후, 즉시 구경 0.07mmφ, 구멍수 500홀의 다공 노즐을 이용하여, 방사속도 30m/분으로 온도 35℃에서의 황산 22.0g/l, 황산나트륨 65.0g/l, 황산아연 0.5g/l을 용해시킨 방사욕 중에 방사하고, 이어서, 온도 25℃의 황산 2.0g/l, 황산아연 0.05g/l을 용해시킨 욕속에서 2배로 연신하여, 38mm에 절단한 후, 온도 60℃의 탄산나트륨 1.0g/l, 황산나트륨 2.0g/l을 용해시킨 욕속에서 완화 처리했다. 그 후, 다시, 온도 65℃의 황산 5.0g/l을 용해한 욕속에서 처리한 후, 수세, 유제 처리하고, 약 1.40dtex의 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를, 실이 끊기지 않게 약 1000g 제조했다.

[0101] 얻어진 변성 재생 셀룰로오즈 섬유에 포함되는 나프톨 염료의 전처리제의 함유량은 측정 결과 1.4% 였다.

[0102] 얻어진 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 이용하고 실시예 1기재의 방법에 의해 19.68tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 P-1로 한다.

[0103] (2) 또, 실시예 1과 동일한 방법으로 미국산 코튼에 의해 19.68tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 Q-1로 한다.

[0104] (3) 1.4dtex, 38mm 길이의 재생 셀룰로오즈 섬유 [상품명: 준론, 후지방직(주)제] 를 사용하여, 시험사 Q-1을 제조하는 데 사용한 것과 동일한 습윤침투제 2g/l, 소다회 2g/l를 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 80℃에서 20분간 정련한 후 충분히 수세하여, 동일한 양이온화제 40g/l, 반응촉매 5g/l, 습윤침투제 2g/l를 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 60℃에서 60분간 반응시킨 후, 충분히 수세하여, 아세트산 1g/l을 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 50℃에서 15분간 중화한 후 수세하고, 이어서, 동일한 유연 평할 마무리제 8g/l, 방적유제 2g/l를 포함하는 처리욕으로, 욕비 1: 15, 온도 50℃에서 20분간 처리한 후, 원심 탈수하여, 80℃의 온풍으로 건조하여, 양이온화 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 약 1000g 제조했다.

[0105] 얻어진 양이온화 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 사용하여, (1)와 같이 퀵스핀 시스템을 이용하고 19.68tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 Q-2로 한다.

[0106] (4) 1.7dtex, 38mm 길이의 용제 방사 재생 셀룰로오즈 섬유 [상품명: 텐셀, 렌팅사제] 를 사용하여 상기 (3)의 시험사 Q-2과 동일한 조건으로 처리하여, 양이온화 변성용제 방사 셀룰로오즈 섬유를 약 1000g 제조했다.

- [0107] 얻어진 양이온화 변성용제 방사 재생 셀룰로오즈 섬유를 사용하고, (1)과 같이 퀵스핀 시스템을 이용하고 19.68tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 Q-3로 한다.
- [0108] (5) 미국산 코튼을 상기 (2)와 동일한 조건으로 정련·표백한 후, 수세하여, 중화한 후 수세하고, 이어서, 유연 처리한 후, 원심 탈수하여, 온풍 건조하여 정련·표백한 코튼을 약 1000g 제조했다.
- [0109] 얻어진 정련·표백한 코튼을 사용하여, (1)와 같이 퀵스핀 시스템을 이용하고 19.68tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 R-1로 한다.
- [0110] (6) 시험사 P-1, 시험사 Q-1, 시험사 R-1을 사용하여 양말편물기를 이용하여 각각이 약 3cm 간격으로 교대로 실 공급하여 길이 약 1m의 3중의 비율이 대략 동등한 양말직물을 편성하고, 이것을 시료 No.11로 한다.
- [0111] (7) 시험사 P-1, 시험사 Q-2, 시험사 R-1을 동일하게 양말편물기를 이용하여, 상기의 (6)과 같이 양말직물을 편성하고, 이것을 시료 No.12로 한다.
- [0112] (8) 시험사 P-1, 시험사 Q-3, 시험사 R-1을 동일하게 양말편물기를 이용하여, 상기의 (6)과 같이 양말직물을 편성하고, 이것을 시료 No.13으로 한다.
- [0113] 얻어진 시료 No.11~시료 No.13을 습윤침투제 [상품명: 클리인 N-15, 잇포샤유지공업(주)제] 1g/ℓ, 아세트산 [상품명: 시약무수아세트산, 간토화학(주)제] 0.5g/ℓ를 포함하는 처리액욕으로, 욕비 1: 20, 온도 60℃에서 15분간 정련 처리한 후 수세했다. 이어서, 현색제인 컬러인덱스 기재의 Colour Index Azoic Diazo Component 이하, C.I.A.D.C.라고 약기함) 22 [상품명: Kako Blue VR Salt, 昭和加工(주)제] 1.0% owf, 비이온성 계면활성제 [상품명: 클리인 N-15, 잇포샤유지공업(주)제] 2.0g/ℓ를 포함하는 염색액 중에서 욕비 1: 20, 온도 40℃의 조건으로 5분간 처리한 후, 염색액을 0.4% 수산화나트륨 수용액으로 pH 8.5에 조제하여, 30분간 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유를 염색한 후 수세했다. 그 결과 시험사 A-1을 이용한 부분은 짙은 농도의 감색으로 염색되었다. 이어서, 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료 [Kayacion Red P-4BN, 니혼카야쿠(주)제] 1.0% owf를 포함하는 염색액 중에서 욕비 1: 20, 온도 70℃에서 20분간 처리한 후, 염기성 반응 촉매 [상품명: 에스폴론 A-609, 잇포샤유지공업(주)제] 4g/ℓ를 포함하는 고착 처리액 중에서 욕비 1: 20, 온도 70℃에서 20분간 처리하고, 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유를 염색했다. 그 결과 시험사 B-1~B-3을 이용한 부분은 짙은 농도의 적색으로 염색되었다. 이어서, 계면활성제 [상품명: 비스놀 RK, 잇포샤유지공업(주)제] 3.0g/ℓ를 포함하는 처리액 중에서 욕비 1: 20, 온도 80℃에서 15분간 비누화한 후, 수세하고, 이어서, 120℃의 온풍으로 건조하여, 염색한 시료 No.11'~No.13'를 얻었다.
- [0114] 얻어진 시료 No.11'중의 시험사 P-1, 시험사 Q-1, 시험사 R-1에 대응하는 시료를 P-1-1, 시험사 Q-1-1, 시험사 R-1-1로 하여, 각각의 색상의 관찰과 염색 농도값(K/S 값)를 측정된 결과를 표 5에 나타내었다.
- [0115] 동일하게 얻어진 시료 No.12'중의 시험사 P-1, 시험사 Q-2, 시험사 R-1에 대응하는 시료를 P-1-2, 시험사 Q-2-1, 시험사 R-1-2로 하여, 각각의 색상 관찰과 염색 농도값(K/S 값)를 측정된 결과를 표 5에 나타내었다.
- [0116] 동일하게 얻어진 시료 No.13'중의 시험사 P-1, 시험사 Q-3, 시험사 R-1에 대응하는 시료를 P-1-3, 시험사 Q-3-1, 시험사 R-1-3로 하여, 각각의 색상의 관찰과 염색 농도값(K/S 값)를 측정된 결과를 표 5에 나타내었다.

[표 5]

시료명	시료명	색상	K/S 값	시료명	시료명	색상	K/S 값	시료명	시료명	색상	K/S 값
시료 No.11'	시험사P-1-1	진한 감색	23.2	시험사Q-1-1	진한 적색	18.6	시험사R-1-1	회백색	0.2		
시료 No.12'	시험사P-1-2	진한 감색	22.7	시험사Q-2-1	진한 적색	19.2	시험사R-1-2	회백색	0.2		
시료 No.13'	시험사P-1-3	진한 감색	23.8	시험사Q-3-1	진한 적색	18.5	시험사R-1-3	회백색	0.2		

[0119] 그 결과에 따르면, 나프톨 염료의 하침제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유의 피염색물인 시험사 P-1-1~P-1-3은 현색제 농도 .0% owf의 조건으로 염색 농도값(K/S 값)가 22.7~23.8로 두 균일한 진한 감색으로 염색되어, 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료에 의한 오염은 인지되지 않았다. 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유의 피염색물인 시험사 Q-1-1, 시험사 R-2-1, 시험사 Q-3-1은 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료

농도 1.0% owf의 조건으로 K/S값이 18.5~19.2로 모두 균일한 진한 적갈색으로 염색되어, 나프톨 염료의 현색제에 의한 오염은 인지되지 않았다. 정련·표백된 코튼의 통상사의 피염색물인 시험사 R-1-1~R-1-3은 K/S 값이 0.2로 약간 오염이 인지되지만 회백색의 백색이 남은 피염색물이었다. 3종의 소재로 이루어지는 염색된 양말직물은 진한색으로 염색된 부분과회백색에 백색이 남은 부분으로 이루어지고, 모두 외관상 문제가 없는 높은 품위를 가지고, 짙은 감색, 진한 적갈색과 회백색의 명확한 삼색상으로 이루어지는 섬유 제품이 얻어졌다.

- [0120] [실시에 4]
- [0121] 시험사 R-2~R-4 및 시료 No.14~No.16를 하기(1)~(6)의 방법에 의해 얻었다.
- [0122] (1) 미국산 코튼을 통상의 방법으로 방적하고, 19.68tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 R-2로 한다.
- [0123] (2) 1.4dtex, 38mm 길이의 재생 셀룰로오즈 섬유 [상품명: 준론, 후지방적(주)제] 를 통상의 방법으로 방적하고, 19.68tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 R-3로 한다.
- [0124] (3) 1.7dtex, 38mm 길이의 용제 방사 재생 셀룰로오즈 섬유 [상품명: 텐셀, 렌팅사제] 를 통상의 방법으로 방적하고, 19.68tex의 방적사를 제조하여, 이것을 시험사 R-4로 한다.
- [0125] (4) 실시예 1기재의 시험사 P-1과 시험사 Q-1 및 상기 (1)기재의 시험사 R-2을 사용하여 양말편물기를 이용하여 각각이 약 3cm 간격으로 교대로 실 공급하여 길이 약 1m의 3종의 비율이 대략 동등한 양말직물을 편성하고, 이것을 시료 No.14로 한다.
- [0126] (5) 실시예 5기재의 시험사 P-1과 시험사 Q-1 및 상기 (2)기재의 시험사 R-3을 사용하여 동일하게 양말편물기를 이용하여, 상기 (4)와 같이 하여 양말직물을 편성하고, 이것을 시료 No.15로 한다.
- [0127] (6) 실시예 5기재의 시험사 P-1과 시험사 Q-1 및 상기 (3)기재의 시험사 R-4를 사용하여 동일하게 양말편물기를 이용하여, 상기 (4)와 같이 하여 양말직물을 편성하고, 이것을 시료 No.16으로 한다.
- [0128] 얻어진 시료 No.14를 실시예 5와 동일한 조건으로 정련 처리한 후 수세하고, 이어서, 현색제 C.I.A.D.C. 22를 이용하여 동일하게 시험사 P-1을 염색하여 수세했다. 그 결과 시험사 P-1을 이용한 부분이 짙은 감색으로 염색되었다. 이어서, 실시예 5 (2)기재와 동일한 약제를 이용하고 35% 과산화수소 수용액 4g/ℓ, 과산화수소의 안정제 19/ℓ, 48% 수산화나트륨 수용액 2g/ℓ, 정련용 침투제 0.5g/ℓ를 포함하는 처리액으로 욕비 1: 15, 온도 90℃에서 30분간 1욕 정련·표백한 후 수세했다. 이어서, 실시예 5와 동일한 염료와 조건에 의해 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료와 염기성 반응 촉매를 이용하여 시험사 Q-1을 염색한 후 수세했다. 그 결과, 시험사 Q-1을 이용한 부분이 진한 적색으로 염색되었다. 계속해서 비누화하여, 수세하여, 원심 탈수한 후, 온풍 건조하여 염색한 시료 No.14'를 얻었다.
- [0129] 얻어진 시료 No.15와 No.16을 실시예 5와 같이 정련 처리한 후 수세하고, 이어서, 실시예 5와 동일한 현색제를 이용하여 시험사 P-1을 염색한 후 수세했다. 그 결과 시험사 P-1을 이용한 부분이 짙은 감색으로 염색되었다. 이어서, 실시예 5와 동일한 조건에 의해 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료와 염기성 반응 촉매를 이용하여 시험사 Q-1을 염색한 후 수세했다. 그 결과 시험사 Q-1을 이용한 부분이 진한 적색으로 염색되었다. 계속해서 비누화하고, 수세하여, 원심 탈수한 후, 온풍 건조하여 염색한 시료 No.15'와 No.16'를 얻었다.
- [0130] 얻어진 시료 No.14'중의 시험사 P-1, 시험사 Q-1, 시험사 R-2에 대응하는 시료를 시험사 P-1-4, 시험사 Q-1-2, 시험사 R-2-1로 하여, 각각의 색상과 염색 농도값(K/S 값)를 측정된 결과를 표 6에 나타내었다.
- [0131] 동일하게 얻어진 시료 No.15'중의 시험사 P-1, 시험사 Q-1, 시험사 R-3에 대응하는 시료를 시험사 P-1-5, 시험사 Q-1-3, 시험사 R-3-1로 하여, 각각의 색상과 염색 농도값(K/S 값)를 측정된 결과를 표 6에 나타내었다.
- [0132] 동일하게 얻어진 시료 No.16'중의 시험사 P-1, 시험사 Q-1, 시험사 R-4 대응하는 시료를 시험사 P-1-6, 시험사 Q-1-4, 시험사 R-4-1로 하여, 각각의 색상의 관찰과 염색 농도값(K/S 값)를 측정된 결과를 표 6에 나타내었다.
- [0133] [표 6]

[0134]

	시료명	색상	K/S 값	시료명	색상	K/S 값	시료명	색상	K/S 값
	시료 No.14'	시험사 P-1-4 진한 감색	21.1	시험사 Q-1-2 진한 적색	15.3	시험사 R-2-1 회백색	0.2		
	시료 No.15'	시험사 P-1-5 진한 감색	24.2	시험사 Q-1-3 진한 적색	19.0	시험사 R-3-1 회백색	0.3		
	시료 No.16'	시험사 P-1-6 진한 감색	24.5	시험사 Q-1-4 진한 적색	19.8	시험사 R-4-1 회백색	0.2		

[0135] 그 결과에 따르면, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유의 피염색물인 시험사 P-1-4~P-1-6은 현색제 농도 1.0% owf의 조건으로 K/S 값이 21.1~24.5의 모두 균일의 짙은 감색으로 염색되어, 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료의 오염은 인지되지 않았다. 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유의 피염색물인 시험사 Q-1-2~Q-1-4은 셀룰로오즈 섬유와 친화성이 낮은 반응성 염료 농도 1.0% owf의 조건으로 K/S 값이 15.3~19.8로 모두 균일의 진한 적색으로 염색되어, 나프톨 염료의 현색제에 의한 오염은 인지되지 않았다. 미국산 코튼의 피염색물인 시험사 R-2-1, 재생 셀룰로오즈 섬유의 시험사 C-3-1, 용제 방사 재생 셀룰로오즈 섬유의 시험사 R-4-1은 K/S 값이 0.2~0.3으로 약간 오염이 인지되지만 회백색에 백색이 잔류되었다. 피염색물인 시험사 P-1-4와 실시예 1의 피염색물인 시험사 P-1-1은 K/S 값에서 2.0의 차이가 생겼지만 외관상은 약간의 농도차이며, 품위에도 차이는 없었다. 또, 피염색물인 시험사 Q-1-2과 실시예 1의 피염색물인 시험사 Q-1-1은 K/S 값으로 3.3의 차이가 생겼지만 외관상은 약간의 농도차이며, 품위에도 차이는 없었다. 3종의 소재로 이루어지는 염색된 양말직물은 현색제에 의한 염색 후에 정련·표백 공정을 더하더라도, 외관상의 농도차가 약간이었다. 진한색으로 염색된 각 부분과 회백색에 백색이 잔류된 부분은 모두 외관상 문제가 없고 높은 품위를 가지고, 짙은 감색, 진한 적색과 회백색의 삼색상으로 이루어지는 섬유 제품이 얻어졌다.

[0136] [실시예 5]

[0137] 실시예 3 기재의 시험사 P-1과 시험사 Q-2 및 실시예 2기재의 시험사 R-4를 사용하여 양말편물기를 이용하여 각각을 약 3cm 간격으로 교대로 실 공급하여 길이 약 1m에서 3종의 비율이 대략 동등한 양말직물을 편성하고, 이것을 시료 No.18로 한다.

[0138] 얻어진 시료 No.18를 실시예 3과 동일한 조건으로, 정련 처리한 후 수세하고, 이어서, 현색제 C.I.A.D.C.44 [상품명: Kako Yellow GC Salt, 昭和加工(주)제] 1.2% owf, C.I.A.D.C.20 0.3% owf, 비이온성 계면활성제 2.0g/l를 포함하는 염색액 중에서 욕비 1: 20, 온도 40℃의 조건으로 5분간 처리한 후, 염색액을 0.4% 수산화나트륨 수용액으로 염색욕의 pH를 7.0에 조제하여, 동일하게 30분간 시험사 P-1을 염색한 후 수세했다. 그 결과 시험사 A-1을 이용한 부분이 짙은 농도의 암갈색으로 염색되었다. 이어서, 직접 염료 [상품명: Kayarus Supra Scarlet BNL, 니혼카야쿠(주)제] 1.0% owf, 망초 10g/l를 포함하는 염색액으로 욕비 1: 20, 온도 90℃에서 40분간 시험사 P-1, 시험사 Q-2과 시험사 R-4을 염색한 후 수세했다. 그 결과 시험사 P-1을 이용한 부분이 짙은 농도의 적갈색으로 염색되어, 시험사 Q-2을 이용한 부분이 중간 정도의 농도의 황적색에, 시험사 R-4을 이용한 부분이 황적색으로 염색되었다. 이어서, 픽스제 [상품명: Kayafix M, 니혼카야쿠(주)제] 1.0g/l를 포함하는 처리액 내에서 욕비 1: 20, 온도 60℃에서 15분간 처리한 후, 수세하여, 원심 탈수 후, 온풍 건조하여, 염색한 양말직물시료 No.18'를 얻었다.

[0139] 얻어진 시료 No.8'의 시험사 P-1, 시험사 Q-2, 시험사 R-4에 대응하는 시료를 시험사 P-1-7, 시험사 Q-2-3, 시험사 R-4-2로 하여, 각각의 색상의 관찰과 염색 농도값(K/S 값)를 측정된 결과를 표 7에 나타내었다.

[0140] [표 7]

	시료명	색상	K/S 값	시료명	색상	K/S 값	시료명	색상	K/S 값
시료 No.18'	시료사 P-1-7	짙은 적갈색	25.1	시료사Q-2-3	중간의 황적색	15.4	시험사 R-4-2	황적색	6.3

[0142] 그 결과에 따르면, 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유의 피염색물인 시험사 P-1-7은 현색제 농도 1.5% owf의 조건으로 짙은 농도의 암갈색으로 염색된 후, 직접 염료 농도 1.0% owf의 조건으로 황적색으로 염색되었기 때문에 2개의 색상이 겹치고, K/S 값이 25.1의 균일의 진한 적갈색으로 염색되었다. 양이온화 변성 재생 셀룰로오즈 섬유의 피염색물인 시험사 Q-2-3은 직접 염료 농도 1.0% owf의 조건으로 K/S 값이 15.4의 중간 정도의 농도로 황적색에 균일하게 염색되었다. 용제 방사 셀룰로오즈 통상 실의 피염색물인 시험사 R-4-2은 직접 염료 농도 1.0% owf의 조건으로 K/S 값이 6.3의 균일하게 황적색으로 염색되었다.

[0143] 3종의 소재로 이루어지는 염색된 양말직물은 동일 소재의 셀룰로오즈 섬유이면서 2회의 염색 방법을 조합함으로써, 종래 얻어지지 않은 삼색상의 피염색물, 즉 진한 적갈색과 중황적색과 황적색의 농도차가 명백한 섬유 제품

을 얻을 수 있었다. 그리고, 이들은 외관상 문제가 없는 높은 품위를 가지고 있다.

**발명의 효과**

[0144] 본 발명의 멜란지용 방적사는 수종의 혼합 비율로 후염에 의해 광범위한 색상과 색채를 멜란지로 표현할 수 있고, 또한, 재생 셀룰로오즈 섬유와 목면섬유의 혼방방적사인 위한 특징, 즉, 감촉이 부드러움 및 우수한 흡습성 및 방습성을 더불어 가지고, 또한, 목면섬유와 재생 셀룰로오즈 섬유의 혼합 비율을 고려함으로써, 또한 강도와 흡습성 및 방습성이 우수하기 때문에 실용 의복재료의 소재로서 최적이며, 패션업계에 크게 기여할 수 있는 효과가 있다.

[0145] 또, 본 발명의 방법은 나프톨 염료의 전처리제를 함유하는 변성 재생 셀룰로오즈 섬유와 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유와 보통의 셀룰로오즈 섬유로 이루어지는 섬유 제품을 나프톨 염료의 현색제로 염색한 후, 음이온 염료로 염색하는 방법, 또한 직접 염료 또는 셀룰로오즈 섬유와 친화성의 고반응 염료로 염색하는 방법 등을 적절하게 조합함으로써, 셀룰로오즈 섬유와 양이온화 변성 셀룰로오즈 섬유와 보통의 셀룰로오즈 섬유의 3종의 소재를 동시에 염색하는 방법에 의해 다색상에 염색하는 섬유 제품을 다색상에 염색하는 방법이다. 3종의 셀룰로오즈 섬유를 교편직하는 것과, 사용하는 염료와 염색 방법을 적절하게 선택함으로써, 방적사를 멜란지에 표현하거나, 동일한 셀룰로오즈 섬유이면서, 후염에 의한 선염과 조화를 이루는 염색을 가능하게 했다. 상기와 같은 섬유로 이루어지는 미염색의 섬유 제품을 준비해 두면, 희망의 색상의 섬유 제품이 후염에 의해 희망에 따라 조기에 염색하여 제조할 수 있고, 또, 혼방실을 이용한 경우 바람직한 멜란지 톤이 발현할 수 있는 효과가 있다.