



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월19일
(11) 등록번호 10-2145581
(24) 등록일자 2020년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 9/00 (2006.01) A61F 13/15 (2006.01)
A61F 13/49 (2006.01) D01D 5/06 (2006.01)
D01F 2/06 (2006.01) D04H 1/4258 (2012.01)
D04H 3/013 (2012.01)
(52) CPC특허분류
D01F 9/00 (2013.01)
A61F 13/15 (2019.05)
(21) 출원번호 10-2016-7001025
(22) 출원일자(국제) 2014년06월13일
심사청구일자 2019년02월12일
(85) 번역문제출일자 2016년01월14일
(65) 공개번호 10-2016-0021829
(43) 공개일자 2016년02월26일
(86) 국제출원번호 PCT/AT2014/000122
(87) 국제공개번호 WO 2014/201481
국제공개일자 2014년12월24일
(30) 우선권주장
A490/2013 2013년06월18일 오스트리아(AT)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019980703611 A
KR1020010101647 A

(73) 특허권자
듀폰 인더스트리얼 바이오사이언시스 유에스에이,
엘엘씨
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
(72) 발명자
크라프트, 그레고르
독일 4850 티멜캄 마르티벨리슈트라쎄 35
크로너, 게르트
오스트리아 4863 제발렌 로이트함 29
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박영민

(54) 발명의 명칭 사카라이드 섬유 및 이의 생산 방법

(57) 요약

본 발명은 용매로서의 소듐 하이드록사이드 수용액과 함께 섬유-형성 물질로서 α(1→3)-글루칸을 함유하는 폴리사카라이드 섬유의 생산을 위한 직접 용해 방법뿐만 아니라, 그에 의해서 제조된 섬유 및 이들의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

A61F 13/49 (2013.01)

D01D 5/06 (2013.01)

D01F 2/06 (2013.01)

D04H 1/4258 (2013.01)

D04H 3/013 (2013.01)

D10B 2509/00 (2013.01)

D10B 2509/026 (2013.01)

(72) 발명자

피더, 토마스

오스트리아 아-4840 피클라브루크 뒤른나우어슈트
라쎬 51 엘

피르고, 하인리히

오스트리아 아-4840 피클라브루크 빌로트-슈트라쎬
4

명세서

청구범위

청구항 1

섬유-형성 물질이 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸인 폴리사카라이드 섬유의 생산 방법으로서, 방법이 직접 용해 공정이고, 상기 직접 용해 공정이 소듐 하이드록사이드(NaOH) 수용액에서 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸 용액을 제조하는 단계, 및 황산(H_2SO_4) 스핀 배쓰(spin bath) 내로 방적 돌기를 통해 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸-함유 스피닝 용액(spinning solution)을 압출하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 생산 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 스피닝 용액 중의 NaOH 농도가 스피닝 용액의 전체 양과 관련하여 4.0 내지 5.5 중량%인 생산 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 스핀 배쓰 중의 H_2SO_4 농도가 200 내지 500 g/l인 생산 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 스핀 배쓰 중의 H_2SO_4 농도가 20 내지 60 g/l인 생산 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 스피닝된 섬유가 압출하는 단계 이후에 후속적으로 산 재생 배쓰(acid regeneration bath)에서 스트레칭되는 생산 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 90% 이상의 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸이 헥소오스 단위이고, 50% 이상의 헥소오스 단위가 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글리코시드 결합을 통해서 연결되는 생산 방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 섬유가 스테이플 섬유(staple fiber) 또는 연속 필라멘트인 생산 방법.

청구항 8

섬유-형성 물질이 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸인 폴리사카라이드 섬유로서, 직접 용해 공정을 이용하여 생산되고, 상기 직접 용해 공정이 소듐 하이드록사이드(NaOH) 수용액에서 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸 용액을 제조하는 단계, 및 황산(H_2SO_4) 스핀 배쓰 내로 방적 돌기를 통해 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸-함유 스피닝 용액을 압출하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 폴리사카라이드 섬유.

청구항 9

제 8항에 있어서, 90% 이상의 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸이 헥소오스 단위이고, 50% 이상의 헥소오스 단위가 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글리코시드 결합을 통해서 연결되는 폴리사카라이드 섬유.

청구항 10

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 섬유가 스테이플 섬유(staple fiber) 또는 연속 필라멘트인 폴리사카라이드 섬유.

청구항 11

제 8항에 있어서, 섬유 제품의 생산을 위해 사용되는 폴리사카라이드 섬유.

청구항 12

제 8항에 있어서, 부직포의 생산을 위해 사용되는 폴리스카라이드 섬유.

청구항 13

제 11항 또는 제 12항에 있어서, 섬유가 스테이플 섬유 또는 연속 필라멘트인 폴리스카라이드 섬유.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용매로서의 소듐 하이드록사이드 수용액과 함께 섬유-형성 물질로서 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸을 함유하는 폴리스카라이드 섬유의 생산을 위한 직접 용해 방법뿐만 아니라, 그에 의해서 제조된 섬유 및 이들의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리스카라이드는 점점 더 중요해지고 있는데, 그 이유는 이들이 재생 가능한 원료로부터 얻어질 수 있는 물질이기 때문이다. 가장 빈번하게 발생하는 폴리스카라이드 중 하나는 셀룰로오스이다. 거의 배타적으로 셀룰로오스로 이루어지는 면화 섬유는 폴리스카라이드의 중요한 예이다. 그러나, 또한, 그 밖의 셀룰로오스성 원료, 예를 들어, 셀룰로오스성 합성 섬유로부터 얻은 물질이 계속해서 중요성을 얻어가고 있다.

[0003] 일반 명칭 "비스코스 섬유(viscose fiber)" 및 "모달 섬유(modal fiber)"는 BISFA (the International Bureau for the Standardization of Man-made Fibers)에 의해서 소듐 하이드록사이드 수용액과 카본 디설파이드(CS₂)의 도움으로 셀룰로오스의 화학적 유도체화를 통해서 생산된 셀룰로오스 섬유로 정해졌다.

[0004] 명칭 "모달 섬유"는, BISFA에 의해서 정의된 바와 같이, 소정의 높은 습윤 강도 및 또한 소정의 높은 습윤 탄성율(즉, 이의 습윤 상태에서 5%의 섬유의 신장을 생성시키기에 요구되는 힘)을 지니는 셀룰로오스 섬유를 나타내는 일반 용어이다.

[0005] 그러나, 현재까지, 비스코스 및 모달 유형의 섬유의 대규모 생산을 위한 단지 한가지 방법, 즉, 비스코스 공정 및 이의 변형 공정이 허용되고 있다.

[0006] 많은 특허 명세서 및 그 밖의 공보로부터, 이러한 공정이 어떻게 수행되는지가 꽤 오랫동안 당업자에게 일반적으로 공지되어 왔다. 모달 섬유의 생산 방법은, 예를 들어, AT 287.905 B에 공지되어 있다.

[0007] 모든 비스코스 공정의 크게 불리한 면은 큰 노력으로 회수되어야 하는 CS₂의 사용이다.

[0008] 일반명칭 "리오셀 섬유(lyocell fiber)는 BISFA에 의해서 유도체의 형성 없이 유기 용매 중의 용액으로부터 생산되는 셀룰로오스 섬유로 정해졌다.

[0009] 그러나, 현재까지, 리오셀 유형의 섬유의 대규모 생산을 위한 단지 한가지 방법, 즉, 아민-옥사이드 공정이 허용되고 있다. 이러한 방법에서, 3차 아민 옥사이드, 바람직하게는, N-메틸모르폴린-N-옥사이드(NMMO)가 용매로서 사용된다.

[0010] 3차 아민 옥사이드는 셀룰로오스에 대한 대안적인 용매로서 오랫동안 공지되어 왔다. 예를 들어, 3차 아민 옥사이드가 유도체화 없이 펄프를 용해시킬 수 있으며 셀룰로오스성 성형체, 예를 들어, 섬유가 이들 용액으로부터 제조될 수 있음이 US 2,179,181호로부터 공지되어 있다. US 3,447,939호는 셀룰로오스를 위한 용매로서 사용되는 사이클릭 아민 옥사이드를 기재하고 있다.

[0011] 많은 특허 명세서 및 그 밖의 공보로부터, 이러한 공정이 어떻게 수행되는지가 꽤 오랫동안 당업자에게 공지되어 왔다. EP 356 419 B1은, 예를 들어, 용액이 어떻게 제조되는지를 기재하고 있으며, EP 584 318 B1는 수정 3차 아민 옥사이드 중의 셀룰로오스의 용액이 어떻게 스피닝되는지를 기재하고 있다.

[0012] 직접 용해 공정이면, 리오셀 공정은 비스코스 공정보다 생태계 관점에서 상당히 더 안전하지만, 거의 완전히 폐쇄된 공정 사이클을 제공하는 경제적 필요성으로 인해서, 물질이 사이클에 축적될 수 있기 때문에, 그것은 공정 조작 면에서 단점이 있다.

[0013] US 7,000,000호는 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글리코시드 결합을 통해서 연결된 반복 핵소오스 단위로 실질적으로 이루어진 폴리사카라이드의 용액을 스피닝함으로써 얻어지는 섬유를 기재하고 있다. 이들 폴리사카라이드는 사카로오스의 수용액을 *스트렙토코쿠스 살리베리우스(Streptococcus salivarius)*로부터 분리된 글루코실트랜스페라제 (glucosyltransferase: GtfJ)와 접촉되게 함으로써 생성될 수 있다(Simpson et al., Microbiology, vol. 41, pp 1451-1460 (1995)). 이러한 문맥에서 사용된 용어 "실질적으로"는 폴리사카라이드 사슬 내에서 다른 결합 형태가 발생할 수 있는 이따금씩의 결합 위치가 존재할 수 있음을 의미한다. 본 발명의 목적상, 이들 폴리사카라이드는 " $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸"으로 일컬어질 것이다.

[0014] US 7,000,000호는 우선 모노사카라이드로부터의 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸의 효소적 생산에 대한 가능성을 개시하고 있다. 이러한 방식으로, 비교적 단쇄 폴리사카라이드가 모노머 단위의 손실 없이 생산될 수 있는데, 그 이유는 폴리머 사슬이 모노머 단위로부터 형성되기 때문이다. 단쇄 셀룰로오스 분자의 생산과는 상반되게, $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸의 생산은 폴리머 사슬이 더 짧으면 짧을수록 비용이 덜들게 하는데, 그 이유는, 그러한 경우에, 반응기 내에서의 단지 짧은 체류 시간이 요구될 것이기 때문이다.

[0015] US 7,000,000호에 따르면, $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸은 유도체화, 바람직하게는 아세틸화되어야 한다. 바람직하게는, 용매는 유기산, 유기 할로젠 화합물, 불소화된 알코올, 또는 그러한 성분들의 혼합물이다. 이들 용매는 비용이 들며 재생하기가 복잡하다.

[0016] 그러나, 연구는 또한 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸이 묽은 소듐 하이드록사이드 수용액에 가용성인 것을 밝혀냈다

발명의 내용

[0017] 목적

[0018] 따라서, 그러한 종래 기술을 고려하여, 본 발명의 목적은 폴리사카라이드 섬유의 생산을 위한 대안적인 직접 용해 방법으로서, 비스코스 공정(viscose process)에서 필요한 CS₂ 없이 그리고 리오셀 공정의 노력-소모적인 사이를 폐쇄 없이 수행되는 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 발명의 설명

[0020] 상기 기재된 목적은 섬유-형성 물질이 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸인 폴리사카라이드 섬유의 생산을 위한 새로운 직접 용해 방법으로서, 소듐 하이드록사이드 수용액을 기반으로 하는 직접 용해 방법에 의해서 해결된다.

[0021] 따라서, 본 발명의 주제는, 한편으로는, 섬유-형성 물질이 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸인 폴리사카라이드 섬유의 생산 방법으로서, 방법이 직접 용해 공정이고, 용매가 소듐 하이드록사이드 수용액인 생산 방법이다.

[0022] 놀랍게도, 비스코스 공정(viscose process)에서 사용되는 표준 스피ن 배쓰(이들은 약 100g/l의 H₂SO₄ 및 약 250 g/l의 Na₂SO₄를 함유함)는 매우 불량한 결과를 생성시키지만, 두 개의 매우 다른 스피ن 배쓰 조성물은 현저하게 더 우수한 결과를 생성시킴이 밝혀졌다.

[0023] 1. 높은-산 스피닝(High-acid spinning): 필라멘트 형성 및 재생된 필라멘트의 신축성은 스피ن 배쓰 중의 황산의 농도를 증가시키는 때에 현저하게 개선됨이 발견되었다. 우수한 스피닝 특성을 보이는 시험된 범위는 스피ن 배쓰의 리터당 200 내지 500g의 황산에 이른다.

[0024] 2. 낮은-산 스피닝: 현저하게 더 우수한 스피닝 신뢰성을 나타내는 두 번째 범위는 스피ن 배쓰의 리터당 60g 미만의 매우 낮은 산 농도, 바람직하게는 20 - 60 g/l이다. 우수한 결과는 또한 2-배쓰 시스템을 사용하여 얻었으며, 여기서, 첫 번째 배쓰는 매우 높은 염 함량 및 매우 낮은 산 농도를 지녀서, 스피닝된 필라멘트는 첫 번째 배쓰에서만 응고되고 두 번째 산 재생 배쓰에서만 재생된다.

[0025] 본 발명의 방법의 바람직한 구체예에서, 스피ن 배쓰 중의 H₂SO₄ 농도는 그에 따라서 200 내지 500 g/l이다.

[0026] 본 발명의 방법의 두 번째 바람직한 구체예에서, 스피ن 배쓰 중의 H₂SO₄ 농도는 그에 따라서 20 내지 60 g/l이다.

[0027] 본 발명의 방법의 바람직한 구체예에서, 스피닝된 섬유는 후속적으로 산 재생 배쓰에서 스트레칭된다.

[0028] 본 발명에 따르면, 스피ن 배쓰 중의 NaOH 농도는 스피닝 용액의 전체 양과 관련하여 4.0 내지 5.5 중량%이어야 한다. 이러한 범위를 벗어나면, 글루칸의 용해도가 충분히 보장되지 않는다.

[0029] 본 발명의 목적상, 용어 "섬유"는 소정의 스테이플 길이를 지니는 스테이플 섬유 및 연속 필라멘트 둘 모두를

포함할 것이다. 이하 기재되는 본 발명의 모든 원리는 일반적으로 스테이플 섬유와 연속 필라멘트 둘 모두에 적용된다.

[0030] 본 발명의 섬유의 단일 섬유 굵기는 0.1 내지 10 dtex일 수 있다. 바람직하게는, 그러한 굵기는 0.5 내지 6.5 dtex, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 6.0 dtex이다. 스테이플 섬유의 경우에, 스테이플 길이는 일반적으로는 0.5 내지 120 mm, 바람직하게는 20 내지 70 mm, 더욱 바람직하게는 35 내지 60 mm이다. 연속 필라멘트의 경우에, 필라멘트 양 내의 개개의 필라멘트의 수는 50 내지 10,000개, 바람직하게는 50 내지 3,000개이다.

[0031] $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸은 사카로오스의 수용액을 스트렙토코쿠스 살리바리우스(*Streptococcus salivarius*)로부터 분리된 글루코실트랜스페라제(glucosyltransferase: GtfJ)와 접촉시킴으로써 제조될 수 있다 (Simpson et al., Microbiology, vol. 41, pp 1451-1460 (1995)).

[0032] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구체예에서, 90% 이상의 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸은 헥소오스 단위이고, 50% 이상의 헥소오스 단위는 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글리코시드 결합을 통해서 연결된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명의 섬유의 생산을 위한 방법은 하기 단계들로 이루어진다:

[0034] 1. 묽은 소듐 하이드록사이드 수용액에서의 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸 용액의 제조.

[0035] 2. 황산 스피ن 배쓰내로의 방적 돌기를 통한 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸-함유 스피닝 용액의 압출, 산 재생 배쓰에서의 섬유의 스트레칭 및 후처리.

[0036] 스피닝 용액 내의 섬유-형성 물질의 농도는 4 내지 18 중량%일 수 있고, 바람직하게는, 그것은 4.5 내지 12 중량%이다.

[0037] 중량 평균 DP_w로 표현되는 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸의 중합도는 200 내지 2000일 수 있으며; 500 내지 1000의 값이 바람직하다.

[0038] 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따른 폴리사카라이드 섬유의 90% 이상의 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸은 헥소오스 단위이고, 50% 이상의 헥소오스 단위는 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글리코시드 결합을 통해서 연결된다.

[0039] 섬유-형성 물질이 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸이고, 소듐 하이드록사이드 수용액에서의 상기 기재된 직접 용해 공정을 이용하여 생산되는 상기 기재된 폴리사카라이드 섬유가 또한 본 발명의 주제이다.

[0040] 다양한 건식 및 습식 페이퍼, 부직포, 위생 물품, 예컨대, 탐폰, 팬티 라이너, 및 기저귀, 및 그 밖의 부직포, 특히, 흡수성 부직포 제품뿐만 아니라, 섬유 제품, 예컨대, 양(yarn), 직물, 또는 니티드 패브릭의 생산을 위한 본 발명의 섬유의 사용이 또한 본 발명의 주제이다.

[0041] 본 발명이 이하 실시예를 참조로 하여 기재될 것이다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예로 명확하게 제한되지 않으며, 또한, 동일한 본 발명의 개념을 기반으로 하는 모든 다른 구체예를 포함한다.

[0042] 실시예

[0043] $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸의 중합도는 DMAc/LiCl 중에서 GPC에 의해서 측정되었다. 결국, 그러한 중합도는 항상 특정되는 중합도(DP_w)의 중량 평균이다.

[0044] 실시예 1:

[0045] 800의 DP_w를 지니는 9%의 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸뿐만 아니라 4.5 중량%의 NaOH를 함유하는 글루칸 수용액을 3℃로 냉각시키고, 여과하고, 탈기시켰다. 방적 돌기를 사용함으로써, 용액을 300 g/l의 황산 및 50 g/l의 소듐 설페이트를 함유하는 35℃의 스피ن 배쓰 내로 압출시켰다. 방적 돌기는 직경 50 μm의 53개의 구멍을 지녔다. 충분한 섬유 강도를 달성하기 위해서, 두 번째 배쓰(92℃, 25 g/l의 H₂SO₄)에서의 스트레칭을 수행하였다. 인발 속도(draw-off velocity)는 30 m/min이었다.

[0046] 얻은 섬유의 성질을 표 1에 나타낸다.

[0047] 실시예 2:

[0048] 1000의 DP_w를 지니는 9%의 $\alpha(1\rightarrow3)$ -글루칸뿐만 아니라 4.8 중량%의 NaOH를 함유하는 글루칸 수용액을 0℃로 냉

각시킴고, 여과하고, 탈기시켰다. 방적 돌기를 사용함으로써, 용액을 35 g/l의 황산, 280 g/l의 소듐 설페이트 및 45 g/l의 징크 설페이트를 함유하는 20℃의 스피ن 배쓰 내로 압출시켰다. 방적 돌기는 직경 40 μm의 53개의 구멍을 지녔다. 충분한 섬유 강도를 달성하기 위해서, 두 번째 배쓰(92℃, 55 g/l의 H₂SO₄)에서의 스트레칭을 수행하였다. 인발 속도는 25 m/min이었다. 얻은 섬유의 성질을 표 1에 나타낸다.

표 1

실시예	굵기 dtex	FFk cN/tex	FDk %
실시예 1	1.7	15.3	11.1
실시예 2	1.7	19.1	9.2

FFk 섬유 강도, 컨디셔닝됨(conditioned)

FDk 섬유 신장율, 컨디셔닝됨