



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월06일
 (11) 등록번호 10-1703404
 (24) 등록일자 2017년01월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 2/00 (2006.01) *B60C 9/00* (2006.01)
D02G 3/48 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7032257
- (22) 출원일자(국제) 2013년05월21일
 심사청구일자 2014년11월18일
- (85) 번역문제출일자 2014년11월18일
- (65) 공개번호 10-2014-0145630
- (43) 공개일자 2014년12월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/064104
- (87) 국제공개번호 WO 2013/176138
 국제공개일자 2013년11월28일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2012-116077 2012년05월21일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2008248466 A*
 KR1020100096158 A*
 JP2005023508 A*
 KR100575378 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 가부시키가이샤 브리지스톤
 일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 3초메 1반 1고
- (72) 발명자
 고이테 미츠하루
 일본 1878531 도쿄도 고다이라시 오가와히가시쵸 3-1-1 가부시키가이샤 브리지스톤 기쥬쯔 센터 내
 스기모토 겐이치
 일본 1878531 도쿄도 고다이라시 오가와히가시쵸 3-1-1 가부시키가이샤 브리지스톤 기쥬쯔 센터 내
- (74) 대리인
 장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 43 항

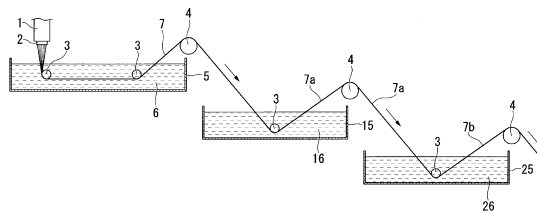
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **정제 다당류 섬유를 함유한 정제 다당류 섬유, 섬유-고무 복합체 및 타이어**

(57) 요약

본 발명에 의해, 이황화탄소 배출을 억제한, 강력이 우수한 정제 다당류 섬유를 높은 생산성으로 제조하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법, 상기 제조 방법을 사용해서 제조된 정제 다당류 섬유, 상기 정제 다당류 섬유를 사용한 섬유-고무 복합체 및 그것을 사용한 타이어 특성이 우수한 타이어가 제공된다. 본 발명의 정제 다당류 섬유의 제조 방법은, 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을, 이온 액체를 포함하는 고형화 액체에 접촉시켜서, 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법이며, 상기 고형화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도가 0.4중량% 내지 50중량%이며, 상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체 및 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체는 음이온부가 포스페이트 이온, 포스페이트 이온 및 포스포네이트 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

JP-P-2012-116078	2012년05월21일	일본(JP)
JP-P-2012-116079	2012년05월21일	일본(JP)
JP-P-2012-116085	2012년05월21일	일본(JP)
JP-P-2012-116086	2012년05월21일	일본(JP)
JP-P-2012-116087	2012년05월21일	일본(JP)

명세서

청구범위

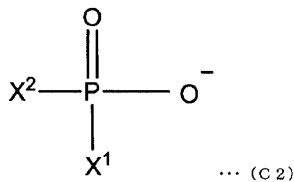
청구항 1

이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을, 이온 액체를 포함하는 고형화 액체에 접촉시켜서, 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법이며,

상기 고형화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도가 20중량% 내지 70중량% 이고,

상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체 및 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체는 각각 양이온부와 음이온부를 포함하고,

상기 음이온부가 하기 화학식 (C2)로 표시되는 포스피네이트 이온, 포스페이트 이온 및 포스포네이트 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖는 것을 특징으로 하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.



[식 중, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기 또는 탄소수가 1 내지 4인 알콕시기를 표시함]

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온 액체는 별도로 정제 다당류 섬유의 제조했을 때 사용된 고형화 액체로부터의 재활용품을 포함하고, 상기 이온 액체의 재활용률이 90중량% 이상인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 이온 액체의 재활용률이 93중량% 이상인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고형화 액체를 보유한 고형화조를 복수 사용하고, 다당류를 방사하는 공정의 상류로부터 하류를 향해서, 보유한 상기 고형화 액체 중의 이온 액체의 농도가 차례로 낮아지도록 상기 복수의 고형화조를 배치하고,

최상류의 상기 고형화조의 앞에서 상기 다당류 용해액을 압출하고, 그 후 고형화조를 통과시킴으로써 정제 다당류 섬유의 반고형화물을 얻고, 이것을 하류를 향해서 차례로 나머지 상기 고형화조를 사용해서 고형화하여 정제 다당류 섬유를 얻는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류가 셀룰로오스인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고형화 액체가 상기 이온 액체를 포함하고, 또한 물, 유기 용매 또는 물과 유기 용매 둘 다를 포함하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유기 용매가 극성 용매인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 모든 상기 고형화 액체의 온도가 5 내지 60℃인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 9

제4항에 있어서, 모든 상기 고형화조에 있어서의 상기 다당류 또는 상기 반고형화물의 체류 시간이 300초 이하인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 모든 상기 고형화조에 있어서의 상기 다당류 또는 상기 반고형화물의 체류 시간이 120초 이하인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 스프레이 드라이법을 사용하여, 상기 고형화 액체로부터 상기 이온 액체를 재활용하는 공정을 갖는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체와, 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체가 동일 화합물인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 13

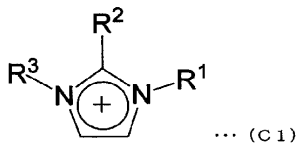
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양이온부는 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 암모늄 이온 및 포스포늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 양이온부가 이미다졸륨 이온인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 양이온부가 하기 화학식 (C1)로 표시되는 이미다졸륨 이온인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.



[식 중, R¹은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 표시하고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 표시하고, R³은 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기를 표시함]

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (1) 상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체, (2) 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체, 또는 (1)과 (2) 둘 다가 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류 용해액이 섬유 형상으로 압출되고 나서 상기 고형화 액체에 접촉할 때까지의 거리 D가 50mm 내지 120mm인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 18

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 정제 다당류 섬유의 제조 방법을 사용해서 제조되고, 강력 TB가

5.1cN/dtex 이상인 것을 특징으로 하는 정제 다당류 섬유.

청구항 19

극성 용매 또는 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을 고형화 액체에 접촉시키고, 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사해서 이루어지는 정제 다당류 섬유이며,

제1 성분을 포함하는 2종류 이상의 다당류를 포함하고, 상기 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중의 상기 제1 성분의 비율이 68.6 내지 80.2중량%인 것을 특징으로 하는 정제 다당류 섬유.

청구항 20

삭제

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 다당류 원료로부터 얻어지는 다당류 섬유의 비율이 60중량% 이상인 정제 다당류 섬유.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 2종류 이상의 다당류가 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스인 정제 다당류 섬유.

청구항 23

제19항에 있어서, 상기 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중의 상기 2종류 이상의 다당류의 비율이 90중량% 이상인 정제 다당류 섬유.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중의 상기 헤미셀룰로오스의 비율이 0.1 내지 40중량%인 정제 다당류 섬유.

청구항 25

제19항에 있어서, 상기 극성 용매가 쌍극자 분자 또는 쌍성 이온 분자인 정제 다당류 섬유.

청구항 26

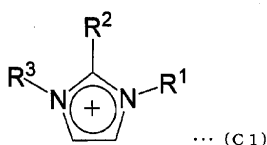
제19항에 있어서, 상기 극성 용매가 N-메틸모르폴린-N-옥시드인 정제 다당류 섬유.

청구항 27

제19항에 있어서, 상기 이온 액체는 양이온부와 음이온부를 포함하고, 상기 양이온부는 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 암모늄 이온 및 포스포늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 정제 다당류 섬유.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 양이온부가 하기 화학식 (C1)로 표시되는 이미다졸륨 이온인 정제 다당류 섬유.



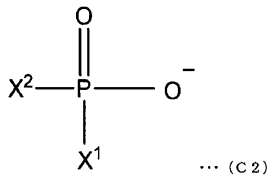
[식 중, R¹은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 표시하고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 표시하고, R³은 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기를 표시함]

청구항 29

제27항에 있어서, 상기 음이온부가 인 원자를 포함하는 화합물을 갖는 정제 다당류 섬유.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 인 원자를 포함하는 화합물이 하기 화학식 (C2)로 표시되는 포스피네이트 이온, 포스페이트 이온 및 포스포네이트 이온 중 어느 하나인 정제 다당류 섬유.



[식 중, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기 또는 탄소수가 1 내지 4인 알콕시기를 표시함]

청구항 31

제19항 또는 제21항에 있어서, 강력 TB가 5.1cN/dtex 이상인 정제 다당류 섬유.

청구항 32

제18항에 있어서, 강력 TB가 5.4cN/dtex 이상인 정제 다당류 섬유.

청구항 33

제18항에 기재된 정제 다당류 섬유와 고무 재료를 복합화하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 섬유-고무 복합체.

청구항 34

제33항에 기재된 섬유-고무 복합체를 사용한 것을 특징으로 하는 타이어.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 섬유-고무 복합체를 카커스플라이, 벨트플라이, 또는 벨트 보호층으로서 사용한 타이어.

청구항 36

극성 용매 또는 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을 고형화 액체에 접촉시키고, 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사해서 정제 다당류 섬유를 제조하는 방법이며,

상기 정제 다당류 섬유가 제1 성분을 포함하는 2종류 이상의 다당류를 포함하고, 상기 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중의 상기 제1 성분의 비율이 97중량% 이하이며, 상기 이온 액체의 음이온부가 인 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

청구항 37

제18항에 있어서, 상기 다당류 원료로부터 얻어지는 다당류 섬유의 비율이 60중량% 이상인 정제 다당류 섬유.

청구항 38

제18항에 있어서, 2종류 이상의 다당류를 포함하며, 상기 2종류 이상의 다당류가 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스인 정제 다당류 섬유.

청구항 39

제18항에 있어서, 2종류 이상의 다당류를 포함하며, 상기 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중의 상기 2종류 이상의 다당류의 비율이 90중량% 이상인 정제 다당류 섬유.

청구항 40

제18항에 있어서, 상기 고형화 액체가 극성 용매를 포함하며, 상기 극성 용매가 쌍극자 분자 또는 쌍성 이온 분

자인 정제 다당류 섬유.

청구항 41

제18항에 있어서, 상기 고흥화 액체가 극성 용매를 포함하며, 상기 극성 용매가 N-메틸모르폴린-N-옥시드인 정제 다당류 섬유.

청구항 42

제18항에 있어서, 상기 이온 액체는 양이온부와 음이온부를 포함하고, 상기 양이온부는 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 암모늄 이온 및 포스포늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 정제 다당류 섬유.

청구항 43

제19항 또는 제21항에 있어서, 강력 TB가 5.4cN/dtex 이상인 정제 다당류 섬유.

청구항 44

제19항 또는 제21항에 기재된 정제 다당류 섬유와 고무 재료를 복합화하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 섬유-고무 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 정제 다당류 섬유의 제조 방법, 정제 다당류 섬유, 정제 셀룰로오스, 다당류 고흥물의 제조 방법, 다당류 고흥물, 코드, 섬유-고무 복합체 및 타이어에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2012년 5월 21일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2012-116086호, 2012년 5월 21일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2012-116087호, 2012년 5월 21일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2012-116085호, 2012년 5월 21일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2012-116077호, 2012년 5월 21일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2012-116078호 및 2012년 5월 21일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2012-116079호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0003] 셀룰로오스 섬유는 치수 안정성이 좋고, 접착성이 높으며, 탄성률의 온도 의존성(온도 변화에 대한 탄성률 변화)이 낮다는 등의 이점이 있어, 레이온으로서 널리 타이어에 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 레이온은 제조 공정에서 이황화탄소를 배출하여 환경 부하가 매우 높기 때문에, 환경 부하가 적은 원재료로 제품을 제조하고자 하는 현대의 요구에 맞지 않는다.

[0005] 상기 치수 안정성이 좋고, 접착성이 높으며, 탄성률의 온도 의존성이 낮다는 특징은 섬유 재료가 셀룰로오스인 것에 크게 의존하고 있다. 폴리에스테르, 나일론 등의 합성 섬유도 타이어용 보강 코드로서 사용되지만, 셀룰로오스 섬유와 동일 정도의 치수 안정성, 접착성, 탄성률을 얻는 것은 곤란하다.

[0006] 따라서, 환경 부하가 높음에도 불구하고, 일부 타이어에는 레이온이 사용되고 있는 것이 현 상황이다.

[0007] 지구의 환경 보전이 주장되는 요즘, 화석 연료에 의존하지 않는 셀룰로오스를 원재료에 사용할 것이 요망된다. 상술한 문제점인 레이온의 제조에서 환경 부하가 높은 이황화탄소를 사용하는 필요성은, 셀룰로오스를 필름화나 섬유화(방사)할 때에 용융 또는 용해하는 데 있다.

[0008] 셀룰로오스 원료를 용융 또는 용해하기 위해서는, 셀룰로오스의 1 반복 단위당 3군데 있는 수산기의 분자 내 및 분자 사이의 수소 결합을 끊을 필요가 있다. 레이온의 제조에 있어서는, 이황화탄소에 의해 수산기를 화학 수식하여 수소 결합을 끊을 수 있기 때문에, 셀룰로오스 원료를 용융 또는 용해할 수 있다. 이와 같이 수산기를 화학 수식함으로써 방사하고, 그 후 수산기를 재생한 셀룰로오스 섬유는 일반적으로 재생 셀룰로오스라고 불린다.

[0009] 정제 셀룰로오스 섬유의 원료로서 고순도의 용해 펄프가 사용된다. 고순도의 용해 펄프는 목재칩을 정제해서 제작되는 것이다. 목재 중에 포함되는 성분은 목재 종류에 따라 다르지만, 40 내지 60중량%의 셀룰로오스, 10

내지 30중량%의 헤미셀룰로오스 및 15 내지 30중량%의 리그닌을 포함한다.

- [0010] 정제 셀룰로오스 섬유 중에 헤미셀룰로오스 성분을 많이 포함하면 강력 저하하는 경향이 있기 때문에, 고순도의 용해 펄프는 목재칩을 정제하여, 리그닌이나 헤미셀룰로오스를 제거해서 제작된다. 용해 펄프에 있어서의 셀룰로오스 성분의 비율은 98중량% 이상이다.
- [0011] 또한, 비스코스법을 사용해서 비스코스 레이온을 제조하는 경우, 셀룰로오스를 용해하는 과정에서 분자량 저하가 심하여, 섬유의 강도를 얻기 어려운 경향이 있다. 그로 인해, 높은 강력을 확보하기 위해서, 저분자량 성분을 포함하지 않고, 셀룰로오스 성분의 비율이 98중량% 이상인 재료를 사용할 필요가 있었다.
- [0012] 현재, 레이온 이외의 셀룰로오스 섬유가 타이어 보강용에 널리 사용되지 않는 이유는, 공업적으로 성립하는 방법으로 셀룰로오스 원료를 용융, 용해하는 것이 곤란한 점에 더하여, 섬유화할 때 높은 강도, 절단 신도를 얻는 방법이 곤란한 점에 있다.
- [0013] 이에 반해, N-메틸모르폴린-N-옥시드(NMMO)를 용매로 사용한 정제 셀룰로오스 섬유의 제조 방법에 의하면, 셀룰로오스 자체의 화학 수식을 수반하지 않고, 이황화탄소를 배출하지 않고서 셀룰로오스 원료를 용해하는 것이 가능하고, 이 방법으로 제조된 셀룰로오스 용해액을 사용하여, 셀룰로오스를 건습식 방사해서 얻어지는 정제 셀룰로오스 섬유는, 환경 부하가 적다는 점 및 화학 수식된 수산기가 잔류하지 않는 점에서 우수하다(특허문헌 6).
- [0014] 그러나, NMMO를 용매로서 사용해서 제조된 정제 셀룰로오스 섬유는, 강력이나 절단 신도와 같은 타이어 용도에 대한 응용에 필요한 물성을 만족하고 있지 않다.
- [0015] 또한, NMMO를 용매로서 사용하는 경우에는, 감압 증류 하에서 장시간에 걸쳐 셀룰로오스 원료를 팽윤한 후에 셀룰로오스 원료를 용해할 필요가 있는데다가, 너무 가열하면 NMMO의 분해 반응이 진행되어 폭발할 위험이 있다.
- [0016] 한편, 몇 종류의 이온 액체가 셀룰로오스 원료를 효율적으로 용해하는 것이 보고되어 있다(특허문헌 1 내지 3 참조). 이온 액체에 의한 셀룰로오스 원료의 용해는 용매화에 의한 것이고, 정제 셀룰로오스 섬유의 제조 공정에서 이황화탄소와 같은 유해 물질을 배출하지 않는다. 상기 정제 셀룰로오스 섬유의 제조는, 용해된 셀룰로오스 원료를 물, 알코올, 또는 물과 이온 액체의 수용액 내를 통과함으로써 용이하게 달성된다. 그로 인해, 이온 액체에 의한 셀룰로오스의 용해에 있어서는, 셀룰로오스의 분자량 저하를 억제할 수 있다(특허문헌 4 내지 5 참조). 이러한 이온 액체를 사용한 셀룰로오스의 방사는 특허문헌 4 내지 5에 보고되어 있다. 이온 액체를 사용해서 얻어지는 정제 셀룰로오스 섬유의 제조 방법은 환경 부하가 적은 방법이라고 할 수 있다.
- [0017] 타이어에 있어서, 정제 셀룰로오스 섬유는 일반적으로 상기 정제 셀룰로오스 섬유를 꼬아, 코드로 만들고, 접착 처리 후에 고무 피복하여, 섬유-고무 복합체로서 사용된다. 타이어에 사용되는 섬유는 고무의 보강을 주목적으로 하기 때문에, 그 강력은 높은 것이 바람직하다. 섬유의 강력이 높을수록 타이어에 사용하는 섬유량을 저감할 수 있고, 결과적으로 타이어 중량 및 구름 저항을 저감할 수 있다.
- [0018] 또한, 섬유의 사용량을 저감할 수 있음으로써 타이어 제조에 필요한 물질 및 에너지를 저감할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 미국 특허 제1943176호 명세서
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 소60-144322호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제4242768호 공보
- (특허문헌 0004) 미국 특허 출원 공개 제2008/0269477호 명세서
- (특허문헌 0005) 중국 특허 제101328626호 명세서
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2006-188806호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

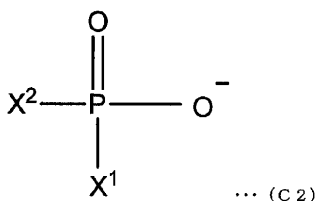
- [0020] 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사할 때, 다당류는 섬유(필라멘트)의 외측으로부터 고흡화해 가기 때문에, 섬유를 단면 방향으로부터 본 경우, 섬유의 내외에서 구조에 차이가 발생하기 쉬운(소위 스킨-코어 구조가 생기 기 쉬운) 경향이 있다. 스킨-코어 구조를 갖는 섬유는 강력이 낮고, 그것을 사용한 타이어는 타이어 특성이 떨어지게 된다.
- [0021] 또한, 다당류 용해액을, 이온 액체를 포함하는 고흡화 액체에 접촉시켜서, 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방 사하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법에 있어서는, 고흡화조에 보유되는 고흡화 액체로부터 이온 액체를 회수하 여, 다시 방사에 사용함으로써 상기 이온 액체는 재활용된다. 재활용률은 섬유의 생산성에 크게 영향을 주기 때문에, 가능한 한 높은 편이 바람직하다. 본 발명자는 고흡화 액체 중의 이온 액체의 농도가 재활용률과 밀접 하게 관계되어 있는 것을 알아내었다.
- [0022] 또한, 본 발명자는 고흡화 액체 중의 이온 액체의 농도가 섬유의 성형성과 밀접하게 관계되어 있는 것도 알아내 었다.
- [0023] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 이황화탄소 배출을 억제하고, 강력이 우수한 정제 다당류 섬 유를 높은 생산성으로 제조하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법, 상기 제조 방법을 사용해서 제조된 정제 다당류 섬유, 상기 정제 다당류 섬유를 사용한 섬유-고무 복합체 및 그것을 사용한 타이어 특성이 우수한 타이어를 제 공하는 것을 목적으로 한다.
- [0024] 또한 본 발명은 이온 액체의 재활용률이 우수하고, 높은 강력을 갖는 정제 다당류 섬유의 제조 방법, 상기 제조 방법을 사용해서 제조된 정제 다당류 섬유, 상기 정제 다당류 섬유를 사용한 섬유-고무 복합체 및 그것을 사용 한 타이어 특성이 우수한 타이어를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0025] 또한, 셀룰로오스 성분의 비율이 98중량% 이상인 고순도의 용해 펄프의 정제에는 화학 약품이나 에너지를 대량 으로 사용하여, 배수 처리의 문제가 있다.
- [0026] 또한, 섬유에 셀룰로오스만을 사용하는 경우에는 자원의 유효 활용이 아님이 명백하다. 섬유에 헤미셀룰로오스 도 이용할 수 있으면, 목재 성분의 대부분을 사용할 수 있기 때문에, 정제에 필요한 화학 약품이나 에너지를 절 약할 수 있어, 자원의 절약화를 달성할 수 있다.
- [0027] 본 발명은 상기 사정도 감안하여 이루어진 것이며, 자원 이용률이 높은 방법에 의해 제조된, 강력이 우수한 정 제 다당류 섬유, 상기 정제 다당류 섬유를 사용한 섬유-고무 복합체 및 그것을 사용한 타이어 특성이 우수한 타 이어를 제공하는 것도 목적으로 한다.
- [0028] 또한, 셀룰로오스를 비롯한 다당류를 포함하는 다당류 원료를 이온 액체에 용해하여 이루어지는 다당류 용해액 을 사용하여 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사해서 다당류 섬유를 제조할 때에는, 다당류를 고흡화하기 위 한 액체인 고흡화 액체에 의해 방사된 다당류 섬유의 주행 방향을 바꾸는 것이 제조 스페이스의 유효 활용상 필 요 불가결하다.
- [0029] 이러한 섬유의 주행 방향의 변환은 상기 고흡화 액체를 보유하는 고흡화조 중, 또는 섬유가 고흡화조로부터 나 온 후에 가이드 또는 롤러를 배치함으로써 행하여진다.
- [0030] 그러나 이러한 다당류 섬유의 제조 공정에 있어서, 가이드 또는 롤러의 성질에 따라서는, 섬유의 실 끊어짐·보 풀, 제조 라인으로부터의 실 떨어짐이 다발하여, 생산성에 크게 영향을 미치는 것이 본 발명자들에 의해 명확해 졌다.
- [0031] 본 발명은 상기 사정도 감안하여 이루어진 것이며, 이황화탄소 배출을 억제하여 환경 부하가 적고, 생산성이 우 수한 다당류 섬유의 제조 방법, 실 끊어짐·보풀이 없는 다당류 섬유, 코트, 섬유-고무 복합체 및 타이어를 제 공하는 것도 목적으로 한다.
- [0032] 또한, 셀룰로오스 섬유를 공업용 용도로 하는 경우에는 의료용 용도인 경우와 비교해서 셀룰로오스 섬유에 높은 강력이 필요해진다.
- [0033] 셀룰로오스 섬유를 강력화할 경우에는 셀룰로오스를 빠른 속도로 방사하는 것이 바람직하고, 이러한 속도의 빠 르기(방사 속도)는 생산성의 관점에서도 바람직하다.
- [0034] 셀룰로오스를 습식 방사 또는 건습식 방사할 경우, 셀룰로오스 원료를 이온 액체에 용해하여 이루어지는 셀룰로 오스 용해액(방사 용액)은 압출기의 방사구금으로부터 필라멘트로 압출되어, 셀룰로오스를 고흡화하기 위한 액

체인 고형화 액체가 채워진 고형화조를 통과한다. 이 공정을 거쳐 셀룰로오스는 고형화된다.

- [0035] 그러나, 방사 속도의 상승에 수반하여, 셀룰로오스 섬유는 고형화 액체와의 마찰이 커짐으로써 셀룰로오스 섬유에 장력이 가해지고, 견딜 수 없게 되어 파단되어 버려서, 생산성이 낮아져 버리는 것이 문제가 되고 있다.
- [0036] 본 발명은 상기 사정도 감안하여 이루어진 것이며, 이황화탄소 배출을 억제하여 환경 부하가 적은 원재료를 사용해서 제조된, 강력이 우수하고, 생산성이 좋은 정제 셀룰로오스 섬유, 상기 정제 셀룰로오스 섬유를 사용한 섬유-고무 복합체 및 상기 섬유-고무 복합체를 사용한 타이어를 제공하는 것도 목적으로 한다.
- [0037] 또한, 셀룰로오스를 비롯한 다당류를 포함하는 다당류 원료를 용해할 수 있는 이온 액체는, 다양한 금속 및 합금에 대하여 부식성을 갖는다. 따라서, 종래의 다당류 섬유 등의 다당류 고형물의 제조 설비를 사용하여, 이온 액체를 사용한 다당류 섬유를 제조하는 경우, 부식 작용에 의해 다당류 고형물의 제조 설비가 열화되어 버린다.
- [0038] 이러한 다당류 고형물의 제조 설비의 열화에 의해, 설비의 유지 보수 빈도가 올라감에 따라 다당류 고형물의 생산성이 저하되어 버리기 때문에, 이온 액체를 사용한 다당류 고형물의 제조 장치에 대해서는 아직 개량의 여지가 있다.
- [0039] 본 발명은 상기 사정도 감안하여 이루어진 것이며, 생산성이 저하되지 않고, 이황화탄소 배출을 억제한 환경 부하가 적은 다당류 고형물을 제조할 수 있는 다당류 고형물의 제조 장치, 다당류 고형물의 제조 방법, 다당류 고형물, 코드, 섬유-고무 복합체 및 타이어를 제공하는 것도 목적으로 한다.

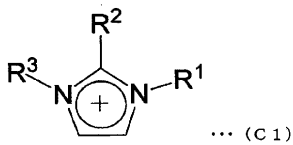
과제의 해결 수단

- [0040] 본 발명은 하기 특징을 갖는 정제 다당류 섬유의 제조 방법, 정제 다당류 섬유, 정제 셀룰로오스 섬유, 다당류 고형물의 제조 장치, 다당류 고형물의 제조 방법, 다당류 고형물, 코드, 섬유-고무 복합체 및 타이어를 제공하는 것이다.
- [0041] (1) 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을, 이온 액체를 포함하는 고형화 액체에 접촉시켜서, 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법이며,
- [0042] 상기 고형화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도가 0.4중량% 내지 70중량% 이고,
- [0043] 상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체 및 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체는 각각 양이온부와 음이온부를 포함하고,
- [0044] 상기 음이온부가 하기 화학식 (C2)로 표시되는 포스페이트 이온, 포스페이트 이온 및 포스포네이트 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖는 것을 특징으로 하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.



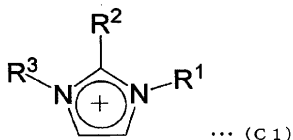
- [0045]
- [0046] [식 중, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기 또는 탄소수가 1 내지 4인 알콕시기를 표시함]
- [0047] (2) 상기 (1)에 있어서, 상기 고형화 액체를 보유한 고형화조를 복수 사용하고, 다당류를 방사하는 공정의 상류로부터 하류를 향해서, 보유한 상기 고형화 액체 중의 이온 액체의 농도가 차례로 낮아지도록 상기 복수의 고형화조를 배치하고,
- [0048] 최상류의 상기 고형화조의 앞에서 상기 다당류 용해액 중의 다당류를 압출하고, 그 후 고형화조를 통과시킴으로써 정제 다당류 섬유의 반고형화물을 얻고, 이것을 하류를 향해서 차례로 나머지 상기 고형화조를 사용해서 고형화하여 정제 다당류 섬유를 얻는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0049] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 다당류가 셀룰로오스인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0050] (4) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고형화 액체가 상기 이온 액체와, 물 및/또는 유기 용매를 포함하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

- [0051] (5) 상기 (4)에 있어서, 상기 유기 용매가 극성 용매인 정제 다당류 섬유 제조 방법.
- [0052] (6) 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 있어서, 모든 상기 고형화 액체의 온도가 5 내지 60℃인 정제 다당류 섬유 제조 방법.
- [0053] (7) 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 있어서, 모든 상기 고형화조에 있어서의 상기 다당류 또는 상기 중간체의 체류 시간이 120초 이하인 정제 다당류 섬유 제조 방법.
- [0054] (8) 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체와, 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체가 동일한 종류인 정제 다당류 섬유 제조 방법.
- [0055] (9) 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양이온부는 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 암모늄 이온 및 포스포늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 정제 다당류 섬유 제조 방법.
- [0056] (10) 상기 (9)에 있어서, 상기 양이온부가 이미다졸륨 이온인 정제 다당류 섬유 제조 방법.
- [0057] (11) 상기 (10)에 있어서, 상기 양이온부가 하기 화학식 (C1)로 표시되는 이미다졸륨 이온인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

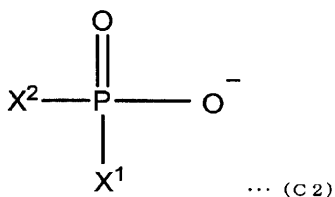


- [0058] [식 중, R¹은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 표시하고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 표시하고, R³은 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기를 표시함]
- [0060] (12) 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체 및/또는 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체가 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트인 정제 다당류 섬유 제조 방법.
- [0061] (13) 상기 (1) 내지 (12) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류 용해액이 섬유 형상으로 압출되고 나서 상기 고형화 액체에 접촉할 때까지의 거리 D가 50mm 내지 120mm인 정제 다당류 섬유 제조 방법.
- [0062] (14) 상기 (1) 내지 (13) 중 어느 한 항의 정제 다당류 섬유의 제조 방법을 사용해서 제조한 것을 특징으로 하는 다당류 섬유.
- [0063] (15) 상기 (14)에 있어서, 강력 TB가 5.1cN/dtex 이상인 정제 다당류 섬유.
- [0064] (16) 상기 (14) 또는 (15)에 있어서, 강력 TB가 5.4cN/dtex 이상인 정제 다당류 섬유.
- [0065] (17) 상기 (14) 내지 (16) 중 어느 한 항의 정제 다당류 섬유와 고무 재료를 복합화하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 섬유-고무 복합체.
- [0066] (18) 상기 (17)의 섬유-고무 복합체를 사용한 것을 특징으로 하는 타이어.
- [0067] (19) 상기 (18)에 있어서, 상기 섬유-고무 복합체를 카커스플라이, 벨트플라이, 또는 벨트 보호층으로서 사용한 타이어.
- [0068] (20) 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을, 이온 액체를 포함하는 고형화 액체에 접촉시켜서, 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사하는 정제 다당류 섬유 제조 방법이며, 상기 고형화 액체에 있어서의 상기 이온 액체의 농도가 20중량% 내지 70중량%이고, 상기 이온 액체는 별도로 정제 다당류 섬유를 제조했을 때 사용된 고형화 액체로부터의 재활용품을 포함하고, 상기 이온 액체의 재활용률이 90중량% 이상인 것을 특징으로 하는 정제 다당류 섬유 제조 방법.
- [0069] (21) 상기 (20)에 있어서, 상기 고형화 액체에 있어서의 상기 이온 액체의 농도가 50중량% 이하인 정제 다당류 섬유 제조 방법.
- [0070] (22) 상기 (20) 또는 (21)에 있어서, 상기 이온 액체의 재활용률이 93중량% 이상인 정제 다당류 섬유 제조 방법.

- [0071] (23) 상기 (20) 내지 (22) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고형화 액체를 보유한 고형화조를 복수 사용하고, 다당류를 방사하는 공정의 상류로부터 하류를 향해서, 보유한 상기 고형화 액체 중의 이온 액체의 농도가 차례로 낮아지도록 상기 복수의 고형화조를 배치하고, 최상류의 상기 고형화조를 사용하여 상기 다당류 용해액 중의 다당류를 방사하여 정제 다당류 섬유의 중간체를 얻고, 상기 중간체를 하류를 향해서 차례로 나머지 상기 고형화조를 사용해서 방사하여 정제 다당류 섬유를 얻는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0072] (24) 상기 (20) 내지 (23) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류가 셀룰로오스인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0073] (25) 상기 (20) 내지 (24) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고형화 액체가 상기 이온 액체와, 물 및/또는 유기 용매를 포함하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0074] (26) 상기(25)에 있어서, 상기 유기 용매가 극성 용매인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0075] (27) 상기 (20) 내지 (26) 중 어느 한 항에 있어서, 모든 상기 고형화 액체의 온도가 5 내지 60℃인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0076] (28) 상기 (20) 내지 (27) 중 어느 한 항에 있어서, 모든 상기 고형화조에 있어서의 상기 다당류 또는 상기 중간체의 체류 시간이 300초 이하인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0077] (29) 상기 (20) 내지 (28) 중 어느 한 항에 있어서, 스프레이 드라이법을 사용하여, 상기 고형화 액체로부터 상기 이온 액체를 재활용하는 공정을 갖는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0078] (30) 상기 (20) 내지 (29) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체와, 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체가 동일한 종류인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0079] (31) 상기 (20) 내지 (30) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체 및 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체는, 각각 양이온부와 음이온부를 포함하고, 상기 양이온부는 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 암모늄 이온 및 포스포늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0080] (32) 상기 (31)에 있어서, 상기 양이온부가 이미다졸륨 이온인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0081] (33) 상기 (32)에 있어서, 상기 양이온부가 하기 화학식 (C1)로 표시되는 이미다졸륨 이온인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.

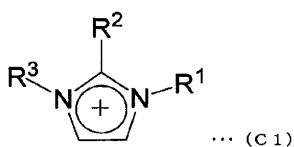


- [0082] .
- [0083] [식 중, R¹은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 표시하고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 표시하고, R³은 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기를 표시함]
- [0084] (34) 상기 (31) 내지 (33) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 음이온부가 인 원자를 포함하는 화합물을 갖는 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0085] (35) 상기 (34)에 있어서, 상기 인 원자를 포함하는 화합물이 하기 화학식 (C2)로 표시되는 포스포네이트 이온, 포스페이트 이온 및 포스포네이트 이온 중 어느 하나인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.



- [0086] .
- [0087] [식 중, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기 또는 탄소수가 1 내지 4인 알콕시기를 표시함]

- [0088] (36) 상기 (20) 내지 (35) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체 및/또는 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체가 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0089] (37) 상기 (20) 내지 (36) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당류 용해액이 섬유 형상으로 압출되고 나서 상기 고형화 액체에 접촉할 때까지의 거리 D가 50mm 내지 120mm인 정제 다당류 섬유의 제조 방법.
- [0090] (38) 상기 (20) 내지 (37) 중 어느 한 항의 정제 다당류 섬유의 제조 방법을 사용해서 제조한 것을 특징으로 하는 정제 다당류 섬유.
- [0091] (39) 상기 (38)에 있어서, 강력 TB가 5.1cN/dtex 이상인 정제 다당류 섬유.
- [0092] (40) 상기 (38) 또는 (39)에 있어서, 강력 TB가 5.4cN/dtex 이상인 정제 다당류 섬유.
- [0093] (41) 상기 (38) 내지 (40) 중 어느 한 항의 정제 다당류 섬유와 고무 재료를 복합화하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 섬유-고무 복합체.
- [0094] (42) 상기 (41)의 섬유-고무 복합체를 사용한 것을 특징으로 하는 타이어.
- [0095] (43) 상기 (42)에 있어서, 상기 섬유-고무 복합체를 카커스플라이, 벨트플라이, 또는 벨트 보호층으로서 사용한 타이어.
- [0096] (44) 극성 용매 또는 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을 고형화 액체에 접촉시키고, 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사해서 이루어지는 정제 다당류 섬유이며, 제1 주성분을 포함하는 2종류 이상의 다당류를 포함하는 주성분을 함유하고, 상기 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중의 상기 제1 주성분의 비율이 97중량% 이하인 것을 특징으로 하는 정제 다당류 섬유.
- [0097] (45) 상기 (44)에 있어서, 상기 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중의 상기 제1 주성분의 비율이 90중량% 이하인 정제 다당류 섬유.
- [0098] (46) 상기 (44) 또는 (45)에 있어서, 상기 다당류 원료로부터 얻어지는 다당류 섬유의 비율이 60중량% 이상인 정제 다당류 섬유.
- [0099] (47) 상기 (44) 내지 (46) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 주성분이 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 포함하는 정제 다당류 섬유.
- [0100] (48) 상기 (44) 내지 (47) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중의 상기 주성분의 비율이 90중량% 이상인 정제 다당류 섬유.
- [0101] (49) 상기 (47) 또는 (48)에 있어서, 상기 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중의 상기 헤미셀룰로오스의 비율이 0.1 내지 40중량%인 정제 다당류 섬유.
- [0102] (50) 상기 (44) 내지 (49) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 극성 용매가 쌍극자 분자 또는 쌍성 이온 분자인 정제 다당류 섬유.
- [0103] (51) 상기 (44) 내지 (50) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 극성 용매가 N-메틸모르폴린-N-옥시드인 정제 다당류 섬유.
- [0104] (52) 상기 (44) 내지 (49) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 액체는 양이온부와 음이온부를 포함하고, 상기 양이온부는 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 암모늄 이온 및 포스포늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 정제 다당류 섬유.
- [0105] (53) 상기 (52) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양이온부가 하기 화학식 (C1)로 표시되는 이미다졸륨 이온인 정제 다당류 섬유.

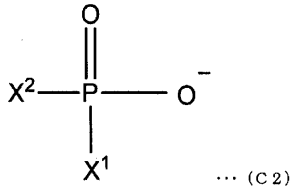


- [0106]
- [0107] [식 중, R¹은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 표시하고, R²는 수소 원자 또는 메

틸기를 표시하고, R³은 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기를 표시함]

[0108] (54) 상기 (52) 또는 (53)에 있어서, 상기 음이온부가 인 원자를 포함하는 화합물을 갖는 정제 다당류 섬유.

[0109] (55) 상기 (54)에 있어서, 상기 인 원자를 포함하는 화합물이, 하기 화학식 (C2)로 표시되는 포스피네이트 이온, 포스페이트 이온 및 포스포네이트 이온 중 어느 하나인 정제 다당류 섬유.



[0110] [식 중, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기 또는 탄소수가 1 내지 4인 알콕시기를 표시함]

[0112] (56) 상기 (44) 내지 (55) 중 어느 한 항에 있어서, 강력 TB가 5.1cN/dtex 이상인 정제 다당류 섬유.

[0113] (57) 상기 (44) 내지 (56) 중 어느 한 항에 있어서, 강력 TB가 5.4cN/dtex 이상인 정제 다당류 섬유.

[0114] (58) 상기 (44) 내지 (57) 중 어느 한 항의 정제 다당류 섬유와 고무 재료를 복합화하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 섬유-고무 복합체.

[0115] (59) 상기 (58)의 섬유-고무 복합체를 사용한 것을 특징으로 하는 타이어.

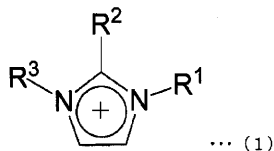
[0116] (60) 상기 (59)에 있어서, 상기 섬유-고무 복합체를 카커스플라이, 벨트플라이, 또는 벨트 보호층으로 사용한 타이어.

[0117] (61) 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을 고형화 액체에 접촉시켜서 다당류를 방사하고, 얻어진 다당류 섬유를 권취하는 공정을 갖는 다당류 섬유의 제조 방법이며, 상기 다당류 섬유와의 동마찰 계수가 0.05 내지 0.35인 가이드 또는 롤러를 사용해서 권취하는 다당류 섬유의 주행 방향을 변화시키는 것을 특징으로 하는 다당류 섬유의 제조 방법.

[0118] (62) 상기 (61)에 있어서, 상기 이온 액체는 양이온부와 음이온부를 포함하고, 상기 양이온부는 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 암모늄 이온 및 포스포늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 다당류 섬유의 제조 방법.

[0119] (63) 상기 (61) 또는 (62)에 있어서, 상기 고형화 액체는 물, 극성 용매 및 상기 이온 액체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 다당류 섬유의 제조 방법.

[0120] (64) 상기 (62) 또는 (63)에 있어서, 상기 양이온부가 하기 화학식 (1)로 표시되는 이미다졸륨 이온인 다당류 섬유의 제조 방법.



[0121] [식 중, R¹은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 표시하고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 표시하고, R³은 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기를 표시함]

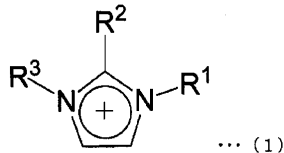
[0123] (65) 상기 (61) 내지 (64) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가이드 또는 상기 롤러가 금속, 불소 함유 수지, 또는 세라믹인 다당류 섬유의 제조 방법.

[0124] (66) 상기 (61) 내지 (64) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가이드 또는 상기 롤러는 그 표면에 금속, 불소 함유 수지, 또는 세라믹이 코팅된 것인 다당류 섬유의 제조 방법.

[0125] (67) 상기 (61) 내지 (66) 중 어느 한 항의 다당류 섬유의 제조 방법을 사용해서 제조한 것을 특징으로 하는 다

당류 함유.

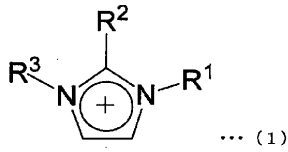
- [0126] (68) 상기 (67)의 다당류 함유를 연사 가공해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 코드.
- [0127] (69) 상기 (67)의 다당류 함유 또는 상기 (68)의 코드를 사용한 것을 특징으로 하는 섬유-고무 복합체.
- [0128] (70) 상기 (69)의 섬유-고무 복합체를 사용한 것을 특징으로 하는 타이어.
- [0129] (71) 이온 액체를 포함하는 액체에 셀룰로오스 원료를 용해하여 이루어지는 셀룰로오스 용해액을 방사구금으로부터 토출시켜 고형화 액체에 접촉시키고, 셀룰로오스를 습식 방사 또는 건습식 방사해서 이루어지는 정제 셀룰로오스 섬유로서 상기 방사구금으로부터 토출되는 상기 셀룰로오스 용해액의 토출 방향을 따라서 상기 고형화 액체를 흘리는 것을 특징으로 하는 정제 셀룰로오스 섬유.
- [0130] (72) 상기 (71)에 있어서, 상기 이온 액체는 양이온부와 음이온부를 포함하고, 상기 양이온부는 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 암모늄 이온 및 포스포늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 정제 셀룰로오스 섬유.
- [0131] (73) 상기 (71) 또는 (72)에 있어서, 상기 양이온부가 하기 화학식 (1)로 표시되는 이미다졸륨 이온인 정제 셀룰로오스 섬유.



- [0132] ... (1)
- [0133] [식 중, R¹은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 표시하고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 표시하고, R³은 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기를 표시함]
- [0134] (74) 상기 (71) 내지 (73) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고형화 액체의 유속이 방사된 상기 정제 셀룰로오스 섬유를 권취하는 속도의 10 내지 90%인 정제 셀룰로오스 섬유.
- [0135] (75) 상기 (71) 내지 (74) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고형화 액체의 유속이 방사된 상기 정제 셀룰로오스 섬유를 권취하는 속도의 30 내지 80%인 정제 셀룰로오스 섬유.
- [0136] (76) 상기 (71) 내지 (75) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정제 셀룰로오스 섬유를 권취하는 상기 속도가 분속 50m 이상인 셀룰로오스 섬유.
- [0137] (77) 상기 (71) 내지 (76) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정제 셀룰로오스 섬유를 권취하는 상기 속도가 분속 80m 이상인 정제 셀룰로오스 섬유.
- [0138] (78) 상기 (71) 내지 (77) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정제 셀룰로오스 섬유를 권취하는 상기 속도가 분속 120m 이상인 정제 셀룰로오스 섬유.
- [0139] (79) 상기 (71) 내지 (78) 중 어느 하나의 정제 셀룰로오스 섬유를 사용한 것을 특징으로 하는 섬유-고무 복합체.
- [0140] (80) 상기 (79)의 섬유-고무 복합체를 사용한 것을 특징으로 하는 타이어.
- [0141] (81) 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을 제작하는 용해 장치, 상기 다당류 용해액을 토출하는 토출기, 토출된 상기 다당류 용해액에 접촉시켜서 다당류를 고형화하기 위한 고형화 액체를 보유하는 고형화조 및 고형화한 상기 다당류를 세정하기 위한 세정액을 보유하는 세정조를 구비한 다당류 고형물의 제조 장치이며, 상기 용해 장치, 상기 토출기, 고형화조 및 세정조에 있어서의 상기 이온 액체의 접촉 부위가, 상기 이온 액체에 대하여 내부식성을 갖는 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 다당류 고형물의 제조 장치.
- [0142] (82) 상기 (81)에 있어서, 상기 이온 액체는 양이온부와 음이온부를 포함하고, 상기 양이온부는 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 암모늄 이온 및 포스포늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 다당류 고형물의 제조 장치.

[0143] (83) 상기 (81) 또는 (82)에 있어서, 상기 고형화 액체는 물, 극성 용매 및 상기 이온 액체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 다당류 고형물의 제조 장치.

[0144] (84) 상기 (82) 또는 (83)에 있어서, 상기 양이온부가 하기 화학식 (1)로 표시되는 이미다졸륨 이온인 다당류 고형물의 제조 장치.



[0145] [식 중, R¹은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 표시하고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 표시하고, R³은 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기를 표시함]

[0147] (85) 상기 (81) 내지 (84) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 액체에 대하여 내부식성을 갖는 재료의, 상기 이온 액체에 대한 부식 속도가 0.5mm/년 이하인 다당류 고형물의 제조 장치.

[0148] (86) 상기 (81) 내지 (85) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 액체의 접촉 부위가 상기 이온 액체에 대하여 부식 속도가 0.5mm/년 이하의 부식성을 갖는 재료로 코팅된 다당류 고형물의 제조 장치.

[0149] (87) 상기 (81) 내지 (86) 중 어느 한 항의 다당류 고형물의 제조 장치를 사용한 다당류 고형물의 제조 방법이며, 상기 다당류 용해액을 상기 토출기로부터 상기 고형화조에 보유된 상기 고형화액 중에 토출시키고, 고형화한 상기 다당류를 상기 세정조에 보유된 상기 세정조에서 세정하는 것을 특징으로 하는 다당류 고형물의 제조 방법.

[0150] (88) 상기 (87)에 있어서, 상기 다당류 고형물로서 섬유를 얻는 다당류 고형물의 제조 방법.

[0151] (89) 상기 (87) 또는 (88)의 다당류 고형물의 제조 방법을 사용해서 제조한 것을 특징으로 하는 다당류 고형물.

[0152] (90) 상기 (89)의 섬유인 다당류 고형물을 연사 가공해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 코드.

[0153] (91) 상기 (89)의 섬유인 다당류 고형물 또는 상기 (90)의 코드를 사용한 것을 특징으로 하는 섬유-고무 복합체.

[0154] (92) 상기 (91)의 섬유-고무 복합체를 사용한 것을 특징으로 하는 타이어.

발명의 효과

[0155] 본 발명의 정제 다당류 섬유의 제조 방법에 의하면, 이황화탄소 등의 유해 물질을 발생시키지 않고서 강력이 우수한 정제 다당류 섬유를 높은 생산성으로 제조할 수 있기 때문에 환경 부하를 저감할 수 있다.

[0156] 또한 본 발명의 정제 다당류 섬유의 제조 방법에 의하면, 이온 액체의 재활용률이 우수하고, 높은 강력을 갖는 정제 다당류 섬유를 제조할 수 있기 때문에 환경 부하를 저감할 수 있다.

[0157] 또한 본 발명에 따르면, 자원 이용률이 높은 방법에 의해 정제 다당류 섬유를 제조할 수 있기 때문에, 환경 부하를 저감할 수 있다.

[0158] 또한, 본 발명의 정제 다당류 섬유 및 고무-섬유 복합체는 강력이 우수하기 때문에 이용 가치가 높다.

[0159] 또한, 본 발명의 타이어는 본 발명의 고무-섬유 복합체를 사용한 것이기 때문에 양호한 타이어 성능을 갖는다.

[0160] 또한, 본 발명의 다당류 섬유의 제조 방법은 이황화탄소 등의 유해 물질을 발생시키지 않고서 다당류 섬유를 제조할 수 있기 때문에 환경 부하를 저감할 수 있다.

[0161] 또한, 본 발명의 다당류 섬유의 제조 방법은 다당류 섬유에 실 끊어짐·보풀이 발생하는 일이 없고, 제조 공정에 있어서 실 떨어짐이 발생하는 일이 없기 때문에 생산성이 우수하다.

[0162] 또한, 본 발명의 다당류 섬유는 실 끊어짐·보풀이 없기 때문에 양호한 품질을 유지하고 있다.

[0163] 또한 본 발명에 따르면, 이황화탄소 등의 유해 물질을 발생시키지 않고서 정제 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있기 때문에 환경 부하를 저감할 수 있다.

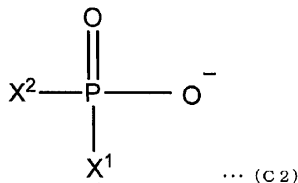
- [0164] 또한, 본 발명의 고무-섬유 복합체는 강력이 우수하고, 생산성이 높은 정제 셀룰로오스 섬유를 사용한 것이기 때문에 이용 가치가 높다.
- [0165] 또한 본 발명의 다당류 고형물의 제조 장치에 의하면, 이황화탄소 등의 유해 물질을 발생시키지 않고서 높은 생산성으로 다당류 고형물을 제조할 수 있기 때문에 환경 부하를 저감할 수 있다.
- [0166] 또한, 본 발명의 다당류 고형물은, 이러한 다당류 고형물의 제조 장치를 사용하여 높은 생산성으로 제조된 것이기 때문에 품질이 안정되어 있어, 이용 가치가 높다.

도면의 간단한 설명

- [0167] 도 1은 다당류를 습식 방사하는 방법을 예시하는 개략 단면도이다.
- 도 2는 다당류를 습식 방사하는 방법을 예시하는 개략 단면도이다.
- 도 3은 셀룰로오스를 습식 방사하는 일 실시 형태를 예시하는 개략 단면도이다.
- 도 4는 셀룰로오스를 건습식 방사하는 일 실시 형태를 예시하는 개략 단면도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다당류 고형물의 제조 장치를 예시하는 개략 단면도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 토출기의 구성을 예시하는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0168] [정제 다당류 섬유]
- [0169] 먼저, 본 발명의 정제 다당류 섬유의 제조 방법에 대해서 설명한다. 또한, 본원에 있어서의 「다당류」라고 하는 표현은 「셀룰로오스」를 당연히 포함하는 것이다.
- [0170] 본 발명의 정제 다당류 섬유의 제조 방법은, 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을, 이온 액체를 포함하는 고형화 액체에 접촉시켜서, 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사하는 정제 다당류 섬유의 제조 방법이다. 상기 고형화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도가 0.4중량% 내지 70중량%인 것이 바람직하고, 20중량% 내지 40중량%인 것이 보다 바람직하다. 상기 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체 및 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체는, 각각 양이온부와 음이온부를 포함하고, 상기 음이온부가 하기 화학식 (C2)로 표시되는 포스피네이트 이온, 포스페이트 이온 및 포스포네이트 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖는 것이 바람직하다.



- [0171]
- [0172] [식 중, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기 또는 탄소수가 1 내지 4인 알콕시기를 표시함]
- [0173] 상기 이온 액체는, 별도로 정제 다당류 섬유를 제조했을 때 사용된 고형화 액체로부터의 재활용품을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 이온 액체의 재활용률이 90중량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0174] 본 발명의 정제 다당류 섬유는, 극성 용매 또는 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을 고형화 액체에 접촉시켜서, 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사해서 이루어지는 것이 바람직하고, 제1 주성분을 포함하는 2종류 이상의 다당류를 포함하는 주성분을 함유하고, 상기 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중의 상기 제1 주성분의 비율이 97중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0175] 다당류의 종류가 상이하다는 것은 상기 다당류를 구성하는 단당류의 종류가 상이한 것을 의미한다.
- [0176] 또한, 본 발명에 있어서, 주성분이란 정제 다당류 섬유 중에 1.0중량% 이상 포함되는 성분이고, 주성분을 구성하는 각 성분에 있어서, 성분의 비율이 큰 순서대로 제1 주성분, 제2 주성분, ...이라고 칭한다.
- [0177] 또한 본 발명의 다당류 섬유의 제조 방법은, 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는

다당류 용해액을 고형화 액체에 접촉시켜서 다당류를 방사하고, 얻어진 다당류 섬유를 권취하는 공정을 갖는 다당류 섬유의 제조 방법이며, 상기 다당류 섬유와의 동마찰 계수가 0.05 내지 0.35인 가이드 또는 롤러를 사용해서 권취하는 다당류 섬유의 주행 방향을 변화시키는 제조 방법인 것이 바람직하다.

[0178] 본 발명의 다당류 고형물의 제조 장치는, 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을 제작하는 용해 장치, 상기 다당류 용해액을 토출하는 토출기, 토출된 상기 다당류 용해액에 접촉시켜서 다당류를 고형화하기 위한 고형화 액체를 보유하는 고형화조 및 고형화한 상기 다당류를 세정하기 위한 세정액을 보유하는 세정조를 구비한 다당류 고형물의 제조 장치이며, 상기 용해 장치, 상기 토출기, 고형화조 및 세정조에 있어서의 상기 이온 액체의 접촉 부위가, 상기 이온 액체에 대하여 내부식성을 갖는 재료를 포함하는 것이다.

[0179] 이어서, 본 발명의 다당류 고형물에 대해서 설명한다.

[0180] [다당류 고형물]

[0181] 본 발명의 다당류 고형물은, 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을, 상기 다당류 용해액 이외의 액체인 고형화 액체에 접촉시켜서, 상기 다당류를 고형화하여 이루어지는 것이다.

[0182] 본 발명에 사용되는 다당류 원료(다당류를 포함하는 원료)에 있어서의 다당류로는 셀룰로오스; 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 양이온화 셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체; 아라비아검; κ -카라기난, ι -카라기난, λ -카라기난 등의 카라기난; 구아검; 로커스트빈검; 펙틴; 트라간트; 옥수수 전분; 인산화 전분; 크산탄검, 텍스트린 등의 미생물계 다당류를 들 수 있고, 셀룰로오스가 바람직하게 사용된다.

[0183] 본 발명의 다당류 섬유는 셀룰로오스 원료를 비롯한 다당류 원료를, 이온 액체를 포함하는 액체에 용해하여 이루어지는 다당류 용해액을 섬유 형상으로 압출한 후, 고형화 액체에 접촉시켜서, 다당류를 고형화하여 이루어지는 것이다. 이러한 방사 방법은 습식 방사 또는 건습식 방사한 것이 바람직하다.

[0184] 상기 습식 방사 또는 건습식 방사의 방사법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방사법에 의해 다당류를 방사할 수 있다.

[0185] 또한, 다당류 원료에 있어서의 다당류로서 키틴도 들 수 있다. 키틴은 천연 키틴이어도 좋고, 재생 키틴이어도 좋으며, 천연 키틴으로는 곤충이나 새우, 게 등 갑각류의 껍데기나 버섯 등의 식물에 포함되는 것을 들 수 있다.

[0186] [정제 셀룰로오스 섬유]

[0187] 이어서, 본 발명의 섬유-고무 복합체에 사용되는 정제 셀룰로오스 섬유에 대해서 설명한다.

[0188] 본 발명에 사용되는 정제 셀룰로오스 섬유는, 이온 액체를 포함하는 액체에 셀룰로오스 원료를 용해하여 이루어지는 셀룰로오스 용해액을, 방사구금으로부터 토출시켜 고형화 액체에 접촉시키고, 셀룰로오스를 습식 방사 또는 건습식 방사해서 이루어지는 정제 셀룰로오스 섬유이며, 상기 방사구금으로부터 토출되는 상기 셀룰로오스 용해액의 토출 방향을 따라서 상기 고형화 액체를 흘리는 것이다.

[0189] 이하, 본 발명에 사용되는 정제 셀룰로오스 섬유의 바람직한 제조 방법에 대해서도 설명한다.

[0190] 본 발명의 정제 셀룰로오스 섬유는, 셀룰로오스 원료를 이온 액체에 용해하여 이루어지는 셀룰로오스 용액을 섬유 형상으로 압출한 후, 고형화 액체에 접촉시켜서 셀룰로오스를 방사하여 이루어지는 것이다. 이러한 방사 방법은 습식 방사 또는 건습식 방사에 의한 방법이다.

[0191] 본 발명에 있어서, 셀룰로오스 원료는 셀룰로오스를 포함하는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 식물 유래의 셀룰로오스 원료여도 좋고, 동물 유래의 셀룰로오스 원료여도 좋으며, 미생물 유래의 셀룰로오스 원료여도 좋고, 재생 셀룰로오스 원료이어도 좋다.

[0192] 식물 유래의 셀룰로오스 원료로는 목재, 면, 마, 기타 초본류 등의 미가공 천연 식물 유래의 셀룰로오스 원료나, 벗짚, 버게스, 펄프, 목재분, 목재칩, 종이 제품 등의 미리 가공 처리가 실시된 식물 유래의 가공 셀룰로오스 원료를 들 수 있다.

[0193] 천연 식물로는 침엽수, 활엽수, 단자엽 식물, 쌍자엽 식물, 대나무 등을 들 수 있다.

- [0194] 동물 유래의 셀룰로오스 원료로는 멧계 유래의 셀룰로오스 원료를 들 수 있다.
- [0195] 미생물 유래의 셀룰로오스 원료로는 에어로박터속, 아세토박터속, 아크로모박터속, 아그로박테리움속, 알라칼리제네스(*Alcaligenes*)속, 아조토박터속, 슈도모나스속, 리조비움속, 살시나속 등에 속하는 미생물이 산생하는 셀룰로오스 원료를 들 수 있다.
- [0196] 재생 셀룰로오스 원료로는 상기와 같은 식물, 동물, 또는 미생물 유래의 셀룰로오스 원료를 비스코스법 등의 공지된 방법에 의해 재생한 셀룰로오스 원료를 들 수 있다.
- [0197] 그 중에서도 본 발명에 있어서의 셀룰로오스 원료로는 극성 용매 또는 이온 액체에 양호하게 용해하는 펄프가 바람직하다.
- [0198] 용해 펄프는 목재칩을 정제해서 얻어지는 것이 바람직하다. 목재 중에 포함되는 성분은 목재 종류에 따라 다르지만, 40 내지 60중량%의 셀룰로오스, 10 내지 30중량%의 헤미셀룰로오스 및 15 내지 30중량%의 리그닌을 포함한다.
- [0199] 본 발명의 정제 다당류 섬유의 주성분은 2종류 이상의 다당류를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 정제 다당류 섬유의 원료로서, 2종 이상의 다당류를 포함하는 다당류 원료를 사용해도 좋고, 1종의 다당류를 포함하는 다당류 원료를 여러 종류 사용해도 좋다.
- [0200] 다당류의 조합으로는 특별히 한정되지 않고, 상술한 것 중에서 적절히 선택되지만, 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 조합이 바람직하고, 제1 주성분이 셀룰로오스인 것이 보다 바람직하다.
- [0201] 본 발명에 있어서, 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중, 제1 주성분의 비율은 97중량% 이하이고, 90중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0202] 본 발명의 정제 다당류 섬유의 주성분이 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 조합일 경우, 헤미셀룰로오스 성분을 포함함으로써, 섬유의 강력이 저하되는 경향이 있다. 강력의 저하를 억제하는 관점에서 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중, 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 합계 비율이 90중량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0203] 자원 절약화의 관점에서, 다당류 원료로부터 얻어지는 본 발명의 정제 다당류 섬유의 비율(이하, 자원 이용률이라고 함)은 60중량% 이상인 것이 바람직하고, 70중량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80중량% 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0204] 예를 들어, 펄프 100g으로부터 본 발명의 정제 다당류 섬유를 60g 이상 얻을 수 있다.
- [0205] 본 발명의 정제 다당류 섬유로서 정제 셀룰로오스 섬유를 제작하는 경우, 정제 셀룰로오스 섬유를 구성하는 전체 성분에서 셀룰로오스 성분의 비율이 98중량% 이상이 아니더라도 높은 강력의 섬유를 얻을 수 있는 것이 명확해졌다. 그로 인해, 본 발명에 따르면 자원 이용률을 높일 수 있다.
- [0206] 정제 다당류 섬유에 있어서의 강도와 자원 이용률의 균형의 관점에서, 정제 다당류 섬유를 구성하는 전체 성분 중, 헤미셀룰로오스의 비율이 0.1 내지 40중량%인 것이 바람직하고, 0.1 내지 20중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0207] 본 발명에 있어서, 셀룰로오스 등을 포함하는 다당류 원료를 극성 용매 또는 이온 액체를 포함하는 액체에 용해하기 전에, 이온 액체에 대한 용해성을 향상시킬 목적으로 다당류 원료나 셀룰로오스 원료에 전처리를 실시할 수 있다. 전처리로서 구체적으로는 건조 처리나 분쇄, 마쇄 등의 물리적 분쇄 처리나, 산 또는 알칼리를 사용한 화학적 변성 처리 등을 행할 수 있다. 이것들은 모두 통상의 방법에 의해 행할 수 있다.
- [0208] 본 발명에 있어서 사용되는 극성 용매는 다당류, 특히 다당류 중에서도 난용의 셀룰로오스에 용매화해서 용해시키는 능력을 구비하는 것인 것이 바람직하다.
- [0209] 그 중에서도 분극률이 높은 용매가 용매화하는 능력이 높다고 생각된다. 분극의 정도는 중성의 무극 분자(시클로헥산 등)가 $\mu \approx 0$ 인 것에 반해, 쌍극 분자(N-메틸모르폴린-N-옥시드 등)에서는 $\mu = 3$ 내지 6, 쌍성 이온 분자에서는 $\mu > 10$ 이 된다. 여기서, μ 는 쌍극자 모멘트를 나타낸다.
- [0210] 상기 극성 용매로는 쌍극자 분자 또는 쌍성 이온 분자가 바람직하고, N-메틸모르폴린-N-옥시드(NMMO)가 보다 바람직하다.
- [0211] 본 발명에 있어서, 이온 액체란 100℃ 이하에서 액체이며, 또한 이온만을 포함하고, 양이온부 또는 음이온부,

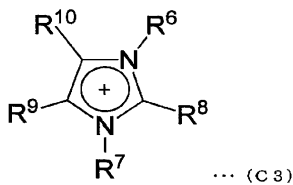
또는 그 양쪽이 유기 이온으로 구성되는 용매를 말한다. 본 발명에 있어서는, 다당류 용해성 및 다당류 용해시의 상기 다당류의 분자량 저하성 및 이온 액체의 농도, 용점, 열 안정성 및 안전성의 관점에서 바람직한 이온 액체가 선택된다.

[0212] 상기 이온 액체는 양이온부와 음이온부를 포함하는 것이 바람직하고, 이온 액체의 양이온부로는 특별히 한정되는 것이 아니며, 일반적으로 이온 액체의 양이온부에 사용되는 것을 사용할 수 있다.

[0213] 그 중에서도 본 발명의 이온 액체의 양이온부로 바람직한 것으로는 질소 함유 방향족 이온, 암모늄 이온, 포스포늄 이온을 들 수 있다.

[0214] 질소 함유 방향족 양이온으로서 구체적으로는, 예를 들어 피리디늄 이온, 피리다지늄 이온, 피리미디늄 이온, 피라지늄 이온, 이미다졸륨 이온, 피라졸륨 이온, 옥사졸륨 이온, 1,2,3-트리아졸륨 이온, 1,2,4-트리아졸륨 이온, 티아졸륨 이온, 피페리디늄 이온, 피롤리디늄 이온 등을 들 수 있다.

[0215] 그 중에서도 질소 함유 방향족 양이온으로는 이미다졸륨 이온, 피리미디늄 이온이 바람직하고, 이미다졸륨 이온이 보다 바람직하며, 하기 화학식 (C3)으로 표시되는 이미다졸륨 이온이 특히 바람직하다.



[0216]

[0217] [식 중, R⁶ 내지 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이고, R⁸ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기임]

[0218] 화학식 (C3) 중, R⁶ 내지 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

[0219] 탄소수 1 내지 10의 알킬기는 직쇄상, 분지쇄상 및 환상 중 어느 것이어도 좋고, 직쇄상 또는 분지쇄상인 것이 바람직하며, 직쇄상인 것이 보다 바람직하다.

[0220] 직쇄상의 알킬기로는, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등을 들 수 있다.

[0221] 분지쇄상의 알킬기로는, 구체적으로는 1-메틸에틸기, 1,1-디메틸에틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1,1-디메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기 등을 들 수 있다.

[0222] 환상의 알킬기로는 단환식기여도 좋고, 다환식기여도 좋다. 구체적으로는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 단환식기; 노르보르닐기, 아다만틸기, 이소보르닐기 등의 다환식기를 들 수 있다.

[0223] R⁶ 내지 R⁷에 있어서의 알킬기의 탄소수는 1 내지 8인 것이 바람직하다.

[0224] 탄소수 2 내지 10의 알케닐기로는 탄소수 2 내지 10의 알킬기에 있어서, 탄소-탄소 간의 하나의 단결합을 이중결합으로 치환한 것을 예시할 수 있고, 바람직한 예로는 비닐기, 알릴기 등을 들 수 있다. 또한, 이중결합의 위치는 특별히 한정되지 않는다.

[0225] R⁶ 내지 R⁷에 있어서의 알케닐기의 탄소수는 2 내지 8인 것이 바람직하다.

[0226] 또한, R⁶ 내지 R⁷은 각각 동일해도 좋고, 상이해도 좋다.

[0227] 화학식 (C3) 중, R⁸ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

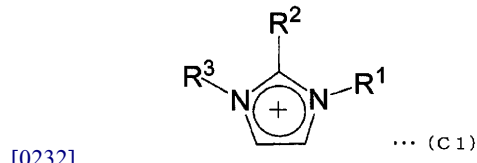
[0228] 탄소수 1 내지 10의 알킬기는 직쇄상, 분지쇄상 및 환상 중 어느 것이어도 좋고, 직쇄상 또는 분지쇄상인 것이 바람직하며, 직쇄상인 것이 보다 바람직하다. 여기서 직쇄상, 분지쇄상, 환상의 알킬기로는 상기 R⁶ 내지 R⁷의

알킬기와 마찬가지로 들 수 있다.

[0229] R^8 내지 R^{10} 에 있어서의 알킬기의 탄소수는 1 내지 6인 것이 바람직하고, 1 내지 3인 것이 보다 바람직하며, 또한 R^8 내지 R^{10} 은 수소 원자인 것이 가장 바람직하다.

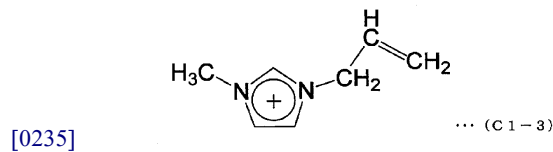
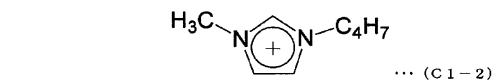
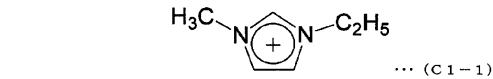
[0230] 또한, R^8 내지 R^{10} 은 각각 동일해도 좋고, 상이해도 좋다.

[0231] 화학식 (C3)으로 표시되는 이미다졸륨 이온의 바람직한 구체예를 하기 화학식 (C1)로서 표시한다.



[0233] [식 중, R^1 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 표시하고, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 표시하고, R^3 은 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기를 표시함]

[0234] 또한, 화학식 (C1)로 표시되는 이미다졸륨 이온의 바람직한 구체예를 하기 화학식 (C1-1) 내지 (C1-3)로 표시한다.



[0236] R^1 및 R^3 은 친수성이 증가함으로써 체내에 도입되기 어려워져, 안전성이 증가한다는 관점에서, 단쇄인 것이 바람직하다. 단, R^1 및 R^3 이 메틸기일 경우에는, 분자의 규칙성이 증가함으로써 용점이 높아지고, 그에 따른 점도도 높아지는 경향이 있다. 다당류의 용해에 있어서는, 섬유 내에 이온 액체를 침투시킬 필요가 있는 점에서, 사용하는 이온 액체의 용점 및 점도는 낮은 것이 바람직하다.

[0237] 따라서, R^1 이 메틸기이고, R^3 이 에틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0238] 또한, R^2 는 다당류의 용해성에 영향을 주는 점에서, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0239] 따라서, 상기 화학식 (C1-1) 내지 (C1-3) 중에서도, 화학식 (C1-1)로 표시되는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 이온이 바람직하다.

[0240] 포스포늄 이온으로는 「 P^+ 」를 갖는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 바람직한 것으로서 구체적으로는, 식 「 R_4P^+ (복수의 R은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기임)」으로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0241] 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기로는 지방족 탄화수소기여도 좋고, 방향족 탄화수소기여도 좋다.

[0242] 지방족 탄화수소기는 포화 탄화수소기(알킬기)인 것이 바람직하고, 상기 알킬기는 직쇄상, 분지쇄상 및 환상 중 어느 것이어도 좋다.

[0243] 직쇄상의 알킬기로는 탄소수가 1 내지 20인 것이 바람직하고, 탄소수가 1 내지 16인 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 돌

데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기 등을 들 수 있다.

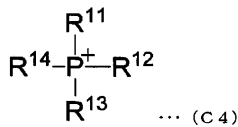
[0244] 분지쇄상의 알킬기로는 탄소수가 3 내지 30이고, 탄소수가 3 내지 20인 것이 바람직하며, 탄소수가 3 내지 16인 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는 1-메틸에틸기, 1,1-디메틸에틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1,1-디메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기 등을 들 수 있다.

[0245] 환상의 알킬기로는 탄소수가 3 내지 30이고, 탄소수가 3 내지 20인 것이 바람직하며, 탄소수가 3 내지 16인 것이 보다 바람직하고, 단환식기여도 좋고, 다환식기여도 좋다. 구체적으로는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헥틸기, 시클로옥틸기 등의 단환식기, 노르보르닐기, 아다만틸기, 이소보르닐기 등의 다환식기를 들 수 있다.

[0246] 방향족 탄화수소기는 탄소수가 6 내지 30인 것이 바람직하고, 구체적으로는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 비페닐기, 톨릴기 등의 아릴기나, 벤질기, 페넬기, 나프틸메틸기, 나프틸에틸기 등의 아릴알킬기를 들 수 있다.

[0247] 여기서, 식 「R₄P⁺」 중의 복수의 R은 각각 동일해도 좋고, 상이해도 좋다.

[0248] 그 중에서도 포스포늄 이온으로는 하기 화학식 (C4)로 표시되는 양이온부가 바람직하다.



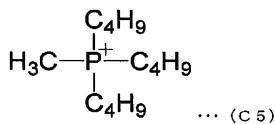
[0249] [식 중, R¹¹ 내지 R¹⁴은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 16의 알킬기임]

[0251] 화학식 (C4) 중, R¹¹ 내지 R¹⁴은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 16의 알킬기이다. 탄소수 1 내지 16의 알킬기는 직쇄상, 분지쇄상 및 환상 중 어느 것이어도 좋고, 직쇄상 또는 분지쇄상인 것이 바람직하며, 직쇄상인 것이 보다 바람직하다. 여기서 직쇄상, 분지쇄상, 환상의 알킬기로는 상기와 마찬가지로 것을 들 수 있다.

[0252] 또한, R¹¹ 내지 R¹⁴은 각각 동일해도 좋고, 상이해도 좋지만, 입수의 용이함의 측면에서 R¹¹ 내지 R¹⁴의 3개 이상이 동일한 것이 바람직하다.

[0253] 그 중에서도 본 발명에 있어서, R¹¹ 내지 R¹⁴의 알킬기로는 탄소수 1 내지 14의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기가 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기가 특히 바람직하다.

[0254] 화학식 (C4)로 표시되는 양이온부의 바람직한 구체예를 하기 화학식 (C5)로 표시한다.



[0255] 본 발명에 있어서, 상기 양이온부는 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 암모늄 이온 및 포스포늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 보다 바람직하고, 이미다졸륨 이온이 보다 바람직하다.

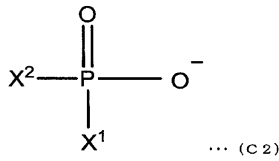
[0257] 본 발명에 있어서, 음이온부로서 할로겐 이온, 카르복실레이트 이온, 포스피네이트 이온, 포스페이트 이온, 포스포네이트 이온을 들 수 있다. 또한 본 발명의 정제 셀룰로오스 섬유의 제조 방법에 사용되는 음이온부로서 할로겐 이온, 카르복실레이트 이온, 포스피네이트 이온을 들 수 있다.

[0258] 할로겐 이온으로는 클로라이드 이온, 브로마이드 이온, 요오다이드 이온을 들 수 있고, 클로라이드 이온이 바람직하다.

[0259] 카르복실레이트 이온으로는 포르메이트 이온, 아세테이트 이온, 프로피오네이트 이온, 부티레이트 이온, 헥사노에이트 이온, 말레이트 이온, 푸마레이트 이온, 옥살레이트 이온, 락테이트 이온, 피루베이트 이온 등을 들 수

있고, 포르메이트 이온, 아세테이트 이온, 프로피오네이트 이온이 바람직하다.

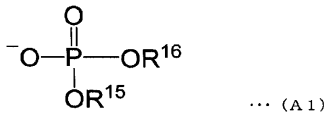
[0260] 그 중에서도 음이온부가 인 원자를 포함하는 화합물을 갖는 것이 바람직하고, 하기 화학식 (C2)로 표시되는 포스피네이트 이온(포스피네이트 이온), 포스페이트 이온, 포스포네이트 이온 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하다.



[0261]

[식 중, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기 또는 탄소수가 1 내지 4인 알콕시기를 표시함]

[0263] 포스페이트 이온으로는 하기 화학식 (A1)로 표시되는 것을 들 수 있다.



[0264]

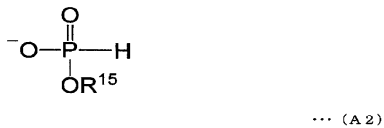
[식 중, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 알킬기임]

[0266] 화학식 (A1) 중, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 알킬기이고, 알킬기로는 직쇄상, 분지쇄상 및 환상 중 어느 것이어도 좋지만, 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기인 것이 바람직하다. R¹⁵ 및 R¹⁶의 알킬기의 탄소수는 1 내지 10인 것이 바람직하고, 1 내지 6인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 4인 것이 더욱 바람직하고, 공업상의 이유로부터 탄소수 1 또는 2의 알킬기인 것이 특히 바람직하다.

[0267] R¹⁵과 R¹⁶은 동일해도 좋고, 상이해도 좋다.

[0268] 이들 포스페이트 이온 중에서 디메틸포스페이트 이온, 디에틸포스페이트 이온이 바람직하고, 디에틸포스페이트 이온이 보다 바람직하다.

[0269] 포스포네이트 이온으로는 하기 화학식 (A2)로 표시되는 것을 들 수 있다.



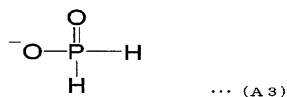
[0270]

[식 중, R¹⁵은 상기와 마찬가지로]

[0272] 화학식 (A2) 중, R¹⁵은 화학식 (A1) 중의 R¹⁵과 마찬가지로이다.

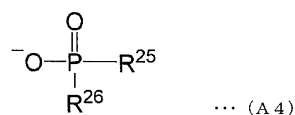
[0273] 이들 포스포네이트 이온 중에서 메틸포스포네이트 이온이 바람직하다.

[0274] 포스피네이트 이온은 하기 화학식 (A3)으로 표시된다.



[0275]

[0276] 또한 본 발명의 정제 셀룰로오스 섬유 제조 방법 사용되는 포스피네이트 이온으로는 하기 화학식 (A4)로 표시되는 것을 들 수 있다.



[0277]

- [0278] [식 중, R^{25} 및 R^{26} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 또는 알콕시기임]
- [0279] 화학식 (A4) 중, R^{25} 및 R^{26} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 또는 알콕시기이고, 알킬기로는 직쇄상, 분지쇄상 및 환상 중 어느 것이어도 좋지만, 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기인 것이 바람직하다. R^{25} 및 R^{26} 의 알킬기 탄소수는 1 내지 10인 것이 바람직하고, 1 내지 6인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 4인 것이 더욱 바람직하고, 공업상의 이유로부터 탄소수 1 또는 2의 알킬기인 것이 특히 바람직하다.
- [0280] 또한 알콕시기를 구성하는 알킬기로는 상기 알킬기와 마찬가지로 있을 수 있다.
- [0281] R^{25} 과 R^{26} 은 동일해도 좋고, 상이해도 좋다.
- [0282] 이 포스피네이트 이온 중에서 메틸포스피네이트 이온, 메톡시포스피네이트 이온, 또는 포스피네이트 이온이 바람직하다.
- [0283] 본 발명에 사용되는 이온 액체는 음이온부에 인 원자를 포함하는 화합물을 갖는 것이 바람직하다. 음이온부에 인 원자를 포함하는 화합물을 갖는 이온 액체는 음이온부를 할로겐 이온으로 했을 경우와 비교하여, 그 점도 및 용점이 낮다. 이로 인해, 상기 이온 액체를 사용해서 셀룰로오스를 방사하기 쉽다는 점에서 우수하다.
- [0284] 섬유의 강력은 섬유 구조뿐만 아니라, 다당류의 분자량에 따라서도 좌우된다. 그로 인해, 이온 액체에서 다당류를 용해할 때 다당류의 분자량 저하가 적은 이온 액체를 선택함으로써 섬유 물성은 더욱 개량된다.
- [0285] 음이온부가 인 원자를 포함하는 화합물을 갖는 이온 액체를 이용했을 경우, 음이온부를 카르복실레이트 이온으로 했을 경우와 비교하여, 다당류나 섬유의 분자량이 저하되기 어렵고, 내열성이 높다(즉, 고온 하에 있어서 열분해하기 어렵다). 이로 인해, 상기 이온 액체를 사용해서 다당류를 방사할 때 방사 온도를 높게 할 수 있다. 그 결과, 더 높은 방사 온도에 있어서의 정제 다당류 섬유의 생산성을 확보할 수 있다. 예를 들어, 음이온부를 카르복실레이트 이온으로 했을 경우, 방사 온도가 130℃ 이상이라는 조건 하에서, 다당류를 방사하는 생산성이 저하되어버린다. 그러나, 음이온부가 인 원자를 포함하는 화합물일 경우, 방사 온도가 150℃라는 고열 조건 하에서도 다당류 방사의 생산성을 유지할 수 있다.
- [0286] 또한, 상기 음이온부가 인 원자를 포함하는 화합물을 갖는 이온 액체를 재이용했을 경우, 재이용의 수율이 높다. 일반적으로, 공업적으로 정제 다당류 섬유를 제조하는 경우, 용해액을 고형화 액체 중으로 통해서 섬유화할 때에 유출되는 이온 액체는 재활용된다. 이온 액체의 재활용은 증류 등으로 이온 액체 이외의 액체 성분을 휘발시켜서 행한다. 그때, 이온 액체에 열을 가하므로, 이온 액체가 열 안정성을 구비하는 것이 중요해지고, 이온 액체의 열 안정성은 재활용의 수율에 영향을 준다.
- [0287] 따라서, 음이온부로서 인 원자를 포함하는 화합물을 사용함으로써, 정제 다당류 섬유를 연속적으로 생산하기 위해서 필요한 이온 액체량, 이온 액체의 생산에 필요한 물질 및 에너지의 증가를 방지할 수 있다.
- [0288] 또한, 기타 음이온부로서 유사 할로겐 이온도 들 수 있다. 유사 할로겐 이온은 할로겐 이온의 특성과 유사한 특성을 갖는다. 유사 할로겐 이온으로는 시아네이트 이온, 옥소시아네이트 이온, 티오시아네이트 이온, 셀레노시아네이트 이온 등을 들 수 있다.
- [0289] 본 발명의 어느 형태에 있어서는, 상기 음이온부가 클로라이드, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 디에틸포스페이트 이온, 메틸포스피네이트 및 포스피네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 이온인 것이 보다 바람직하다. 또한 본 발명의 정제 셀룰로오스 섬유의 제조 방법에 있어서는, 상기 음이온부가 클로라이드, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 메틸포스피네이트, 메톡시포스피네이트 및 포스피네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 이온인 것이 보다 바람직하고, 클로라이드 이온 또는 아세테이트 이온인 것이 특히 바람직하다.
- [0290] 본 발명에 있어서의 이온 액체는, 상술한 바와 같은 양이온부와 음이온부로 구성되는 것이 바람직하다. 양이온부와 음이온부의 조합은, 상기 음이온부가 상기 화학식 (C2)로 표시되는 포스피네이트 이온, 포스페이트 이온 및 포스포네이트 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖는 것이 바람직하고, 다당류 원료나 셀룰로오스 원료를 적절하게 용해할 수 있는 것을 적절히 선택할 수 있다.
- [0291] 바람직한 이온 액체로는 1-알릴-3-메틸이미다졸륨클로라이드(AmimCl), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트(C2mimAc), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mimDEP, C2mim(EtO)2PO2), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨메틸포스피네이트(C2mimMEP, C2mimMeOHP02), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트(C4mimAc), 또는 1-에틸-3-메틸

이미다졸륨포스피네이트(C2mimHPO, C2mimH2PO2) 등을 들 수 있다. 또한 본 발명의 정제 셀룰로오스 섬유 제조 방법에 있어서는, 바람직한 이온 액체로는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트, 1-알릴-3-메틸이미다졸륨클로라이드를 들 수 있고, 더 바람직한 이온 액체로는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트를 들 수 있다.

- [0292] 후술하는 이온 액체를 사용한 다당류의 용해 방법에 의해, 다당류의 분자량 저하가 적은 이온 액체가 명확해졌다.
- [0293] 섬유 중의 다당류의 분자량 저하를 억제하는 관점에서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트(C2mimAc), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mimDEP), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨메틸포스포네이트(C2mimMEP), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨포스피네이트(C2mimHPO)가 보다 바람직하고, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mimDEP)가 특히 바람직하다.
- [0294] 본 발명에 있어서, 다당류 용해액이 섬유 형상으로 압출되고 나서 고형화 액체에 접촉할 때까지의 거리 D가 50 mm 내지 120mm인 것이 바람직하다.
- [0295] 상기한 이온 액체의 점도는 낮은 쪽이 바람직하다. 구체적으로는 100℃에서의 상기 이온 액체의 점도는 0.2 내지 1000mPa·s인 것이 바람직하고, 0.5 내지 600mPa·s인 것이 보다 바람직하며, 1.0 내지 400mPa·s인 것이 특히 바람직하다. 또한, 80℃에서의 상기 이온 액체의 점도는 0.5 내지 1200mPa·s인 것이 바람직하고, 0.7 내지 800mPa·s인 것이 보다 바람직하며, 1.0 내지 500mPa·s인 것이 특히 바람직하다.
- [0296] 점도가 높은 이온 액체를 사용한 경우, 다당류 원료를 이온 액체에 용해하는 것이 곤란해진다. 다당류 원료의 용해가 곤란한 경우, 녹다 남은 다당류 원료가 대량으로 발생하기 때문에, 방사시에 필터의 막힘이 발생한다. 그 결과, 생산성이 저하된다. 또한, 상기한 녹다 남은 다당류 원료는 섬유 중에 혼입되면 섬유의 파괴 핵이 된다. 그 결과, 섬유의 품질이 떨어진다. 한편, 점도가 낮은 이온 액체를 사용한 경우, 다당류 원료를 이온 액체에 용해할 때, 다당류 원료가 이온 액체로 잘 침투한다. 이로 인해, 이온 액체에 다당류를 용이하게 용해할 수 있다.
- [0297] 본 발명에 있어서, 이온 액체의 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 다당류 용해액에 있어서의 다당류 원료의 농도로는 8 내지 30중량%인 것이 바람직하고, 10 내지 25중량%인 것이 보다 바람직하다. 다당류 농도가 너무 낮은 경우, 고형화 과정에서 빠지는 이온 액체가 많아서, 공동이 많은 섬유가 되거나, 치밀한 섬유가 되기 어려워, 강력을 내기 어렵다. 한편, 다당류 농도가 너무 높을 경우, 다당류를 완전히 용해할 수 없다.
- [0298] 본 발명에 있어서, 셀룰로오스 등을 포함하는 다당류 원료를 용해하는 액체는 상기 이온 액체를 포함하는 것이다.
- [0299] 상기 액체는 이온 액체 이외의 액체 성분을 함유하고 있어도 좋고, 함유하지 않고 있어도 좋다. 이온 액체 이외의 액체 성분으로서 구체적으로는, 유기 용매를 들 수 있다.
- [0300] 유기 용매로는 이온 액체 이외의 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니고, 이온 액체와의 상용성이나, 점성 등을 고려해서 적절히 선택할 수 있다.
- [0301] 그 중에서도 유기 용매로는 아미드계 용매, 술폰사이드계 용매, 니트릴계 용매, 환상 에테르계 용매 및 방향족 아민계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0302] 아미드계 용매로는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 1-메틸-2-피롤리돈, 1-비닐-2-피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [0303] 술폰사이드계 용매로는 디메틸술폰, 헥사메틸렌술폰 등을 들 수 있다.
- [0304] 니트릴계 용매로는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 벤조니트릴 등을 들 수 있다.
- [0305] 환상 에테르계 용매로는 1,3-디옥솔란, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 1,3,5-트리옥산 등을 들 수 있다.
- [0306] 방향족 아민계 용매로는 피리딘 등을 들 수 있다.
- [0307] 이들 유기 용매를 사용하는 경우, 이온 액체와 유기 용매의 배합 중량비는 6:1 내지 0.1:1인 것이 바람직하고, 5:1 내지 0.2:1인 것이 보다 바람직하며, 4:1 내지 0.5:1인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 다당류 원료를 팽윤하기 쉬운 용매로 할 수 있다.

- [0308] 또한, 유기 용매의 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 다당류 원료 1중량부에 대하여 1 내지 30중량부인 것이 바람직하고, 1 내지 25중량부인 것이 보다 바람직하며, 3 내지 20중량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 적당한 점도의 다당류 용해액으로 할 수 있다.
- [0309] 상기와 같은 유기 용매를 이온 액체와 함께 사용함으로써, 다당류 원료의 용해성이 보다 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0310] 본 발명에 있어서, 다당류 원료를 이온 액체를 포함하는 액체에 용해하는 방법은 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들어 이온 액체를 포함하는 액체와, 다당류 원료를 접촉시켜, 필요에 따라 가열이나 교반을 행함으로써 다당류 용해액을 얻을 수 있다.
- [0311] 이온 액체를 포함하는 액체와, 다당류 원료를 접촉시키는 방법은 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들어 이온 액체를 포함하는 액체에 다당류 원료를 첨가해도 좋고, 다당류 원료나 셀룰로오스 원료에 이온 액체를 포함하는 액체를 첨가해도 좋다.
- [0312] 용해시에 가열을 행하는 경우, 가열 온도는 30 내지 200℃인 것이 바람직하고, 70 내지 180℃인 것이 보다 바람직하며, 70 내지 150℃인 것이 특히 바람직하다. 가열을 행함으로써, 다당류 원료의 용해성이 더욱 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0313] 교반의 방법은 특별히 한정되는 것이 아니고, 교반자, 교반 블레이드, 교반봉 등을 사용해서 이온 액체를 포함하는 액체와 다당류 원료를 기계적으로 교반해도 좋고, 이온 액체를 포함하는 액체와 다당류 원료를 밀폐 용기에 봉입하고, 용기를 진탕함으로써 교반해도 좋다. 또한, 이온 액체를 포함하는 액체와 다당류 원료를 1축 또는 복수 축을 갖는 압출기나 혼련기 등에 의해 용해시켜도 좋다. 교반 시간은 특별히 한정되는 것이 아니고, 다당류 원료가 적절하게 용해될 때까지 행하는 것이 바람직하다.
- [0314] 또한, 이온 액체를 포함하는 액체가 이온 액체에 더하여 유기 용매를 포함하는 경우, 유기 용매와 이온 액체는 미리 혼합해 두어도 좋고, 이온 액체와 다당류 원료를 혼합한 후에, 유기 용매를 첨가해서 용해해도 좋으며, 유기 용매와 셀룰로오스를 포함하는 다당류 원료를 혼합한 후에, 이온 액체를 첨가해서 용해해도 좋다.
- [0315] 그 중에서도 유기 용매와 이온 액체를 미리 혼합해서 혼합액을 제조해 두는 것이 바람직하다. 이때, 유기 용매와 이온 액체가 균일하게 혼합되도록, 70 내지 180℃에서 5 내지 30분 정도 가열하면서 교반하고, 이온 액체를 포함하는 액체가 균일해질 때까지 혼합해 두는 것이 바람직하다.
- [0316] 이와 같이 해서 얻어진 이온 액체에 의한 다당류 용해액은 필요에 따라서 카본 나노 튜브, 클레이, 실리카 등의 충전제나 계면 활성제, 노화 방지제 등의 첨가물을 포함해도 좋다.
- [0317] 상술한 이온 액체를 사용한 다당류의 용해 방법은 이온 액체의 점도가 매우 높기 때문에, 범용성이 부족하다는 결점을 갖고 있다.
- [0318] 본 발명자들은, 사용하는 이온 액체의 점도가 높은 것에 따른 문제점이, 이온 액체의 음이온으로서 할로젠 이온을 사용하고, 얻어진 다당류 용해액을 리튬 착염 용액으로 희석함으로써 해소되는 것을 발견하였다.
- [0319] 이러한 방법에 의하면, 이온 액체는 다당류의 대부분을 용해하는 것이 가능하다. 다당류로서, 셀룰로오스를 이온 액체에 용해시키기 위해서는 80 내지 110℃에서 2 내지 8시간 정도 접촉시키면 된다. 보다 바람직하게는 80 내지 90℃에서 3 내지 5시간 정도이다.
- [0320] 계속해서, 얻어진 다당류 용해액을, 리튬 착염 용액을 사용해서 희석시킨다. 이에 의해, 이온 액체에 의해 수화된 다당류가 리튬과 착체를 형성하여, 용매에 가용이 된다.
- [0321] 그 결과, 정지(靜置), 진탕만으로 희석이 가능하게 되므로 작업이 간이화, 단축화된다. 또한, 이러한 다당류의 용해 방법에 의하면, 이온 액체의 사용량을 종래 1/100 이하로 저감시킬 수 있기 때문에, 비용적으로 우수하다.
- [0322] 이온 액체의 양이온으로는 상술한 이미다졸륨 골격을 갖고 있는 것이 바람직하다. 이미다졸륨 골격을 갖는 양이온의 구체예로는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 이온, 1-n-프로필-3-메틸이미다졸륨 이온, 1-n-부틸-3-메틸이미다졸륨 이온, 1-n-펜틸-3-메틸이미다졸륨 이온, 1-n-헥실-3-메틸이미다졸륨 이온, 1-n-옥틸-3-메틸이미다졸륨 이온, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨 이온, 1-n-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 이온, 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 등의 메틸이미다졸륨 골격을 갖고 있는 이온 액체의 양이온이 보다 바람직하고, 1-n-부틸-3-메틸이미다졸륨 이온이 특히 바람직하다.

- [0323] 또한, 이온 액체의 음이온으로는 플루오라이드 이온, 클로라이드 이온, 브로마이드 이온, 요오다이드 이온 등의 할로겐 이온이 바람직하고, 클로라이드 이온이 보다 바람직하다.
- [0324] 이들 음이온과 양이온의 조합으로는 1-n-부틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드가 바람직하다. 또한, 1-n-부틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드와 디메틸아세트아미드의 혼합액으로서 사용하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 이온 액체의 점도를 감소시켜서, 용해성을 향상시킬 수 있다. 또한, 다당류, 특히 셀룰로오스의 이온 액체에 대한 용해성을 고려하면, 혼합액 중의 디메틸아세트아미드의 양은 25 내지 50질량%로 하는 것이 바람직하다.
- [0325] 또한, 다당류 용해액의 회석에 사용하는 리튬 착염 용액 중의 리튬 착염으로는 리튬플루오라이드, 리튬클로라이드, 리튬브로마이드, 리튬요오다이드 등의 할로겐화 리튬이 바람직하다. 이것은 다당류를 용해하고 있는 이온 액체가, 리튬 착염에 의해 치환되어, 리튬 이온-다당류 수산기의 상호 작용에 의해 용해하기 때문이다. 그 중에서도 리튬 클로라이드가 보다 바람직하다.
- [0326] 또한, 리튬 착염 용액의 용매로는 리튬 이온과 착체를 형성하고, 다당류 수산기와 상호 작용에 의해 다당류를 용해 가능하게 하는 용매를 사용할 수 있지만, 디메틸아세트아미드가 바람직하다. 리튬 착염 용액의 리튬 착염 농도로는 0.5 내지 10질량%가 바람직하다.
- [0327] 상기와 같이 해서 얻어진 다당류 용해액을, 상기 다당류 용해액 이외의 액체인 고형화 액체에 접촉시켜서 다당류를 고형화하고, 상기한 건습식 방사 또는 습식 방사에 의해 다당류를 방사할 수 있다. 또한 상기 다당류를 고형화하여, 다당류 고형물을 제조할 수도 있다. 상기 다당류 고형물로서 섬유를 제조하는 경우에는, 건습식 방사, 습식 방사 등의 공지된 방사법에 의해 다당류를 방사할 수 있다.
- [0328] 상기 습식 방사 또는 건습식 방사의 방사법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방사법에 의해 다당류를 방사할 수 있다.
- [0329] 건습식 방사는 일반적으로 방사구금으로부터 일단 기체 중에 토출된 다당류 용해액을, 고형화 액체를 보유하는 고형화조 중에 도입하여 다당류를 방사하는 방법이고, 습식 방사는 고형화조 중에 배치한 방사구금으로부터 토출된 다당류를 방사하는 방법이다.
- [0330] 또한, 상기 다당류 고형물로서 필름을 제조할 수도 있고, 이러한 경우에는, 다이로부터 시트 형상으로 토출시킨 다당류 용해액을 상기 고형화 액체에 접촉시켜서, 상기 다당류를 고형화한다. 필름을 제작하는 제법에 한정은 없다.
- [0331] 고형화조란 다당류를 고형화시키기 위해 상기 고형화 액체가 보유된 욕조를 의미한다. 상기 고형화 액체로는 극성 용매 및 상술한 이온 액체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 바람직하게 들 수 있다.
- [0332] 극성 용매로는 물, 테트라히드로푸란, 아세톤, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, 아세트산, 1-부탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 에탄올, 메탄올, 포름산 등을 들 수 있다.
- [0333] 다당류를 습식 방사 또는 건습식 방사할 때, 다당류는 섬유의 외측으로부터 고형화되어 가기 때문에, 섬유를 단면 방향으로부터 본 경우, 섬유의 내외에서 구조에 차이가 발생하기 쉬운(소위 스킨-코어 구조가 생기기 쉬운) 경향이 있다. 이 내외의 차이가 작을수록 섬유의 구조는 균일에 가까운 것이 되기 때문에, 섬유 내에 있어서의 응력에 집중이 일어나기 어려워, 높은 강력을 얻을 수 있다.
- [0334] 이 내외의 구조 차를 적게 하기 위해서는, 다당류의 고형화 속도를 컨트롤할 필요가 있다. 고형화 속도가 너무 빠를 경우에는, 섬유의 구조는 스킨-코어 구조가 되고, 고형화 너무 속도가 느릴 경우에는, 다당류의 고형화가 불완전한 것이 된다.
- [0335] 다당류의 고형화는 다당류가 그 용해액 중의 양용매인 이온 액체를 대신하여, 빈용매인 고형화 액체에 접촉함으로써 발생한다. 이 빈용매의 고형화 능력의 정도에 따라 고형화 속도가 컨트롤된다.
- [0336] 본 발명에 있어서는, 고형화 액체가 상술한 이온 액체를 포함함으로써, 다당류의 고형화 속도를 컨트롤할 수 있다. 다당류 용해액에 있어서의 이온 액체와, 상기 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체는 동일한 종류인 것이 바람직하다.
- [0337] 본 발명에 있어서의 이온 액체는 별도로 정제 다당류 섬유를 제조했을 때 사용된 고형화 액체로부터의 재활용품을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 이온 액체의 재활용률은 90중량% 이상이고, 93중량% 이상이 바람직하며, 95중량% 이상이 더욱 바람직하고, 98중량%가 특히 바람직하다. 재활용률은 섬유의 생산성에 크게 영향을 주

기 때문에, 가능한 한 높은 편이 바람직하다.

- [0338] 본 발명에 있어서, 이온 액체의 재활용률이란, 본 발명의 정제 다당류의 제조 방법에 사용된 이온 액체의 전체 중량에 있어서의 별도로 정제 다당류 섬유를 제조했을 때 사용된 이온 액체의 재활용품 중량비를 말한다.
- [0339] 1조제의 고형화조에 있어서의 이온 액체 농도의 상한값 및 하한값으로는 이하의 값을 들 수 있다. 또한, 「1조제의 고형화조」란, 고형화조를 단수 사용하는 경우에는 그 고형화조를 나타내고, 고형화조를 복수 사용하는 경우에는 방사 공정에 있어서 사용되는 최초의 고형화조를 나타낸다.
- [0340] 이온 액체가 재활용품을 포함하는 본 발명의 어느 형태에서는, 고형화 액체에 있어서의 이온 액체 농도의 하한값은 20중량%인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 고형화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도가 20중량% 미만인 경우에는, 별도로 정제 다당류 섬유를 제조했을 때 사용된 고형화 액체로부터의 이온 액체의 회수시에 재활용률이 매우 저하되는 것을 밝혔다.
- [0341] 고형화 액체에 있어서의 이온 액체 농도의 상한값은 70중량%인 것이 바람직하고, 50중량%인 것이 보다 바람직하며, 40중량%가 더욱 바람직하고, 30중량%가 특히 바람직하다.
- [0342] 고형화 액체에 있어서의 이온 액체 농도의 하한값은 0.4중량%인 것이 바람직하고, 1중량%가 보다 바람직하며, 10중량%가 더욱 바람직하고, 20중량%가 특히 바람직하다.
- [0343] 고형화 액체 중에 있어서의 이온 액체의 농도가 높아질수록, 섬유의 단면 형상이 진원으로부터 어긋나져 가고, 섬유의 진원성이 떨어지게 된다. 이것은 섬유의 제조 공정에서, 섬유가 충분히 고형화되기 전에 섬유가 롤러 등에 접촉하여, 찌그러진 형상이 되기 때문이다. 단면 형상이 진원으로부터 벗어나면, 섬유 내에서 응력집중이 발생하기 때문에 섬유의 강력은 저하된다.
- [0344] 이온 액체의 종류와 이온 액체 농도의 조합으로서, 고형화 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mimDEP), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨메틸포스포네이트(C2mimMEP), 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨포스피네이트(C2mimHPO)를 0.4중량% 내지 50중량% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0345] 또한, 고형화 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mimDEP), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨메틸포스포네이트(C2mimMEP), 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨포스피네이트(C2mimHPO)를 1중량% 내지 40중량% 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0346] 또한, 고형화 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mimDEP)를 10중량% 내지 30중량% 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- [0347] 본 발명에 있어서, 고형화 액체를 보유한 고형화조를 복수 사용하고, 다당류를 방사하는 공정의 상류로부터 하류를 향해서, 보유한 상기 고형화 액체 중의 이온 액체의 농도가 차례로 낮아지도록 상기 복수의 고형화조를 배치하고, 최상류의 상기 고형화조를 사용해서 상기 다당류 용해액 중의 다당류를 방사하여 정제 다당류 섬유의 중간체를 얻고, 상기 중간체를 하류를 향해서 차례로 나머지 상기 고형화조를 사용해서 방사하여 정제 다당류 섬유를 얻는 것이 바람직하다.
- [0348] 이하, 도 1을 참조하면서 본 발명의 정제 다당류 섬유의 제조 방법의 일 실시 형태를 설명한다.
- [0349] 도 1은 다당류를 건습식 방사하는 방법을 예시하는 개략 단면도이다. 본 실시 형태에 있어서는 건습식 방사에 대해서 설명하지만, 방사 방법은 특별히 한정되지 않고 습식 방사여도 좋다.
- [0350] 우선, 상술한 이온 액체에 용해하여 이루어지는 다당류 용해 용액이, 압출기(1)에 배치한 방사구금(2)으로부터 토출된다. 압출기(1)는 1축 압출기 또는 2축 압출기 중 어느 쪽이어도 좋다. 방사구금(2)으로부터 토출된 다당류 용해액이, 최상류의 고형화조인 제1 고형화조(5) 중의 제1 고형화 액체(6)와 접촉함으로써, 다당류는 방사되어 다당류 섬유의 중간체(7)가 된다. 중간체(7)는 상기 중간체(7)의 주행 방향을 바꾸기 위해서 배치된 롤러(3)와 접촉한 후에 인출 롤러(4)와 접촉하고, 하류의 고형화조인 제2 고형화조(15)에 보내진다.
- [0351] 제2 고형화조(15)가 보유하는 제2 고형화 액체(16) 중의 이온 액체의 농도는, 제1 고형화조(5)가 보유하는 제1 고형화 액체(6) 중의 이온 액체의 농도보다 낮아지도록 설정되어 있다. 인출 롤러(4)를 통하여 제1 고형화조(5)로부터 보내져온 중간체(7)는 제2 고형화조(15) 중의 제2 고형화 액체(16)와 접촉함으로써, 더욱 방사(고정화)되어 중간체(7a)가 된다. 중간체(7a)는 롤러(3)와 접촉한 후에, 인출 롤러(4)와 접촉하고, 또한 하류의 고형화조인 제3 고형화조(25)에 보내진다.

- [0352] 제3 고형화조(25)가 보유하는 제3 고형화 액체(26) 중의 이온 액체의 농도는, 제2 고형화조(15)가 보유하는 제2 고형화 액체(16) 중의 이온 액체의 농도보다 낮아지도록 설정되어 있고, 중간체(7a)는 제3 고형화조(25) 중의 제3 고형화 액체(26)와 접촉함으로써, 더욱 방사(고정화)되어 중간체(7b)가 된다. 중간체가 복수의 고형화조 중의 고형화 액체와 접촉하여 서서히 방사(고정화)됨으로써, 최종적으로 섬유의 내외에서 구조에 차이가 적은 정제 다당류 섬유가 제조된다.
- [0353] 이렇게 다단계의 조를 포함하는 고형화조를 사용함으로써, 다당류의 고형화 속도를 적절하게 컨트롤하여, 섬유의 물성이 좋아진다. 고형화조의 단수로는 제조 설비 상, 5단 이하가 바람직하고, 3단 이하가 보다 바람직하다.
- [0354] 고형화 액체에 있어서의 이온 액체의 바람직한 농도는 상술한 바와 같다.
- [0355] 고형화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도가 70중량%보다 큰 경우, 고형화조에 있어서의 다당류 또는 중간체의 체류 시간을 대폭으로 늘려야만 섬유를 성형할 수 있다.
- [0356] 본 실시 형태에 있어서는, 섬유의 강력을 유지하는 관점에서, 모든 고형화조에 있어서의 다당류 또는 중간체의 체류 시간이 300초 이하인 것이 바람직하다.
- [0357] 또한 본 실시 형태에 있어서는, 생산성의 관점에서, 모든 고형화조에 있어서의 다당류 또는 중간체의 체류 시간이 120초 이하인 것이 바람직하다.
- [0358] 또한, 방사의 과정에 있어서, 고형화조에는 대량의 방사 용액(다당류 용해액)이 계속 보내져, 고형화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도가 상승 경향에 있다. 고형화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도를 0.4중량% 미만으로 할 경우, 고형화조에 대량의 물이나 유기 용매의 공급이 필요해지고, 생산성의 점에서 충분하지 않다.
- [0359] 다단계의 조를 포함하는 고형화조를 사용하는 경우, n조째의 고형화조에 있어서의 이온 액체의 농도 X_n 과, n+1조째에 있어서의 농도 X_{n+1} 의 관계는, $X_{n+1} \leq 0.8X_n$ 을 만족하는 것이 바람직하고, $X_{n+1} \leq 0.6X_n$ 을 만족하는 것이 보다 바람직하며, $X_{n+1} \leq 0.4X_n$ 을 만족하는 것이 특히 바람직하다(또한, X_n 은 20중량% 이상인 것이 바람직함).
- [0360] 고형화 액체는 이온 액체와, 물 및/또는 유기 용매를 포함하는 것, 또는 물, 극성 용매, 및 상술한 이온 액체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다. 상기 유기 용매는 극성 용매인 것이 바람직하고, 극성 용매로는 테트라하드로푸란, 아세톤, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, 아세트산, 1-부탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 에탄올, 메탄올, 포름산 등을 들 수 있다. 고형화 속도는 알코올과 케톤의 탄소수가 동일한 경우, 물 > 알코올 > 케톤의 순서이고, 탄소수가 작은 쪽이 고형화 속도는 빠르다. 이들을 적절히 조합함으로써 고형화 속도의 컨트롤이 가능하다. 고형화 속도가 너무 느려지지 않는다는 관점에서, 탄소수가 5 이하인 알코올이나 케톤이 바람직하다.
- [0361] 또한, 다당류의 고형화 속도는 고형화조의 온도에 따라서도 컨트롤할 수 있다. 고형화조를 복수 사용하는 경우에는, 모든 고형화조의 온도를 컨트롤하는 것이 바람직하다. 모든 고형화조 중의 고형화 액체의 온도로는 5 내지 60℃가 바람직하고, 10 내지 40℃가 더욱 바람직하며, 20 내지 40℃가 특히 바람직하다. 고형화 액체의 온도가 5℃ 이상인 경우, 물을 사용한 고형화 액체가 부분적으로 동결할 우려가 없다. 60℃ 이하인 경우, 고형화 액체의 증발량이 너무 커지지 않아, 헛되이 고형화 액체에 물이나 유기 용매를 공급할 필요가 없어서, 생산성이 너무 저하되는 일이 없다.
- [0362] 본 발명에 있어서, 자원의 유효 활용의 관점에서, 별도로 정제 다당류 섬유를 제조했을 때 사용된 고형화 액체로부터의 이온 액체를 재이용(재활용)하는 것이 바람직하다.
- [0363] 그로 인해, 고형화 액체 중의 이온 액체는 다당류 용해액 중의 이온 액체와 마찬가지로 열 안정성이 뛰어난 것이 바람직하고, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mimDEP)가 특히 바람직하다. 고형화 액체 중의 이온 액체의 열 안정성이 높을수록, 이온 액체의 열분해가 억제되기 때문에, 섬유를 생산하기 위해서 필요한 이온 액체의 양을 저감할 수 있어, 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0364] 재활용의 방식으로는 특별히 한정되지 않고, 이온 교환 수지, 이온 교환막, 스프레이 드라이 등을 들 수 있고, 스프레이 드라이가 바람직하다. 상기 스프레이 드라이는 회수된 이온 액체가 받는 열량이 적고, 내열성이 낮아, 열분해하기 쉬운 이온 액체에 대해서도 적절하게 사용된다.
- [0365] 상술한 바와 같이, 본 발명의 정제 다당류 섬유는, 극성 용매 또는 이온 액체를 포함하는 액체를 사용해서 얻어

지는 것이기 때문에, 비스코스법과 같이 화학 반응을 수반하지 않고 제조된다. 그로 인해, 제조 공정에 있어서, 섬유 물성에 악영향을 받는 일이 없다. 따라서, 본 발명의 정제 다당류 섬유는 고강력을 유지하고 있다.

- [0366] 또한, 이온 액체는 극성 용매보다도 용해능이 우수하기 때문에, 이온 액체를 사용해서 얻어지는 정제 다당류 섬유는 균일한 섬유이고, 또한 고강력을 유지하고 있다.
- [0367] 이와 같이 하여 얻어진 정제 다당류 섬유의 강력 TB는 5.1cN/dtex 이상이 바람직하고, 5.4cN/dtex 이상이 보다 바람직하다.
- [0368] 이어서, 도 2를 참조하면서 본 발명의 다당류 섬유의 제조 방법의 일 실시 형태를 설명한다.
- [0369] 도 2는 다당류를 습식 방사하는 방법을 예시하는 개략 단면도이다. 본 실시 형태에 있어서는 습식 방사에 대해서 설명하지만, 방사 방법은 특별히 한정되지 않고 건습식 방사여도 좋다.
- [0370] 상술한 이온 액체에 용해하여 이루어지는 다당류 용해 용액을, 압출기(101)에 배치한 방사구금(102)으로부터 토출시킨다. 압출기(101)는 1축 압출기 또는 다축 압출기 중 어느 쪽이어도 좋다. 방사구금(102)으로부터 토출된 다당류 용해액이 고형화조(105) 중의 고형화 액체(106)와 접촉함으로써, 다당류는 방사되어 다당류 섬유(107)가 된다. 다당류 섬유(107)를 상기 다당류 섬유(107)의 주행 방향을 바꾸기 위해서 배치된 롤러(103)와 접촉시킨 후에, 인출 롤러(104)와 접촉시키고, 그 후의 공정으로 보낸다.
- [0371] 본 실시 형태에 있어서, 롤러(103)는 고형화조(105) 중에 배치되어 있지만, 이러한 배치는 특별히 한정되지 않고, 고형화조(105)의 액면 상에서, 액면과 접촉한 상태, 또는 비접촉 상태 중 어느 상태로 배치되어 있어도 좋다.
- [0372] 본 실시 형태에 있어서, 롤러(103)와 다당류 섬유(107)의 동마찰 계수는 0.05 내지 0.35이다. 여기서, 동마찰 계수란 다음 측정법으로 측정된 값이다.
- [0373] 마찰체인 표면을, 가이드 또는 롤러와 동일한 재질로 제작한 직경 25mm의 원통에 다당류 섬유를 0.353cN/dtex의 장력을 가하면서, 다당류 섬유의 마찰체로 들어가는 방향과 나오는 방향을 90°로 하고, 25℃, 65% RH의 분위기 하에서, 100m/min의 속도로 마찰시켰을 때의 다당류 섬유의 동마찰 계수 μ 를 이하의 식에 따라서 구하였다.
- [0374]
$$\mu = \frac{360 \times 2.3026}{2\pi\theta} \times \log_{10} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$
- [0375] T₁: 마찰체로 들어가는 측의 장력(1dtex당 0.353cN 상당의 장력으로 함) T₂: 마찰체로부터 나오는 측의 장력
- [0376] θ : 90°
- [0377] π : 원주율
- [0378] 상기 동마찰 계수가 0.35보다 큰 경우, 제조 공정에 있어서, 다당류 섬유의 실 끊어짐이나 보풀이 발생하여, 다당류 섬유의 생산성 및 다당류 섬유의 품질에 지장을 초래한다.
- [0379] 상기 동마찰 계수가 0.05보다 작은 경우, 제조 공정에 있어서, 주행하는 다당류 섬유가 주행 라인으로부터 탈선하여, 다당류 섬유의 생산성에 지장을 초래한다.
- [0380] 롤러(103)는 금속, 불소 함유 수지, 또는 세라믹을 포함하는 것이 바람직하다. 롤러(103)가 고형화조(105) 중에 배치되는 경우에는, 고형화 액체(106)에 대한 내부식성이 요구되기 때문에, 불소 함유 수지, 또는 세라믹을 보다 바람직하게 들 수 있다.
- [0381] 또한, 롤러(103)가 가열 기능을 가져서 다당류 섬유(107)를 건조시킬 수 있을 경우에는, 온도 관리를 하기 쉬운 점에서, 금속을 보다 바람직하게 들 수 있다.
- [0382] 상기 금속으로는 스테인리스스틸, 니켈, 티타늄 등을 들 수 있다.
- [0383] 상기 불소 함유 수지로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등을 들 수 있다.
- [0384] 상기 세라믹으로는 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화티타늄, 산화마그네슘, 질화규소, 질화알루미늄, 탄화규소 등을 들 수 있다.

- [0385] 또한, 롤러(103)는 그 표면에 상기 금속, 불소 함유 수지, 또는 세라믹이 코팅되어, 표면 이외가 이들 이외의 재질을 포함하는 것이어도 좋다.
- [0386] 또한, 여기서는 다당류 섬유의 주행 방향을 롤러로 변화시키는 경우에 대해서 설명했지만, 롤러가 아니어도 섬유에 접촉해서 그 방향을 조절하는 가이드 기능을 갖는 것이라면 모두 사용할 수 있다.
- [0387] 이어서, 정제 셀룰로오스 섬유의 제조 방법의 일 실시 형태를 설명한다.
- [0388] 도 3은 셀룰로오스를 습식 방사하는 제1 실시 형태를 예시하는 개략 단면도이다.
- [0389] 상술한 이온 액체를 포함하는 액체에 용해하여 이루어지는 셀룰로오스 용해 용액을, 압출기(201)에 배치한 방사구금(202)으로부터 토출시킨다. 압출기(201)는 1축 압출기 또는 다축 압출기 중 어느 쪽이어도 좋다. 방사구금(202)으로부터 토출된 셀룰로오스 용해액이, 고형화조(205) 중의 고형화 액체(206)와 접촉함으로써, 셀룰로오스는 고형되어 정제 셀룰로오스 섬유(207)가 된다. 정제 셀룰로오스 섬유(207)를 상기 정제 셀룰로오스 섬유(207)의 주행 방향을 바꾸기 위해서 배치된 롤러(203)와 접촉시킨 후에, 인출 롤러(204)와 접촉시키고, 그 후의 공정으로 보낸다.
- [0390] 본 실시 형태에 있어서, 롤러(203)는 고형화조(205) 중에 배치되어 있지만, 이러한 배치는 특별히 한정되지 않고, 고형화조(205)의 액면 상에서 액면과 접촉한 상태, 또는 비접촉 상태 중 어느 상태로 배치되어 있어도 좋다.
- [0391] 또한, 여기서는 정제 셀룰로오스 섬유의 주행 방향을 롤러로 변화시키는 경우에 대해서 설명했지만, 롤러가 아니어도 정제 셀룰로오스 섬유에 접촉해서 그 방향을 조절하는 가이드 기능을 갖는 것이라면 모두 사용할 수 있다.
- [0392] 본 실시 형태에 있어서, 방사구금(202)으로부터 토출되는 셀룰로오스 용해액의 토출 방향을 따라, 고형화조(205) 중을 고형화 액체(206)가 흐른다. 즉, 제조 공정에 있어서, 정제 셀룰로오스 섬유(207)가 권취되는 속도 V_a 와 고형화조(205) 중을 흐르는 고형화 액체(206)의 유속 V_b 의 각도가 45° 이하인 것이 바람직하고, 15° 이하인 것이 보다 바람직하며, 0° 인 것이 특히 바람직하다. 이에 의해, 정제 셀룰로오스 섬유(207)와 고형화 액체(206)의 마찰이 커지지 않아, 정제 셀룰로오스 섬유(207)에 파단이 발생할 우려가 없다.
- [0393] 또한, 고형화조(205) 중을 흐르는 고형화 액체(206)의 유속 V_b 는 인출 롤러(204)를 통해서 정제 셀룰로오스 섬유(207)를 권취하는 속도 V_a 의 10 내지 90%인 것이 바람직하고, 30 내지 80%인 것이 보다 바람직하다. 10% 이상인 경우, 고형화 액체(206)와 정제 셀룰로오스 섬유(207)의 마찰이 커지지 않아, 실 끊어짐이 보다 억제된다. 90% 이하인 경우, 고형화조(205)의 수류가 안정되게 되어, 균일한 정제 셀룰로오스 섬유(207)가 얻어지기 쉽다.
- [0394] 또한, 정제 셀룰로오스 섬유(207)를 강력화할 경우에는, 셀룰로오스를 빠른 속도로 방사하는 것이 바람직한 점에서, 유속 V_a 는 분속 50m 이상인 것이 바람직하고, 80m 이상인 것이 보다 바람직하며, 120m 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0395] 유속 V_a 및 유속 V_b 가 이러한 두 가지의 조건을 만족함으로써, 더욱 강력이 우수한 정제 셀룰로오스 섬유를 얻을 수 있다.
- [0396] 도 4는 셀룰로오스를 건습식 방사하는 제2 실시 형태를 예시하는 개략 단면도이다.
- [0397] 상술한 이온 액체에 용해하여 이루어지는 셀룰로오스 용해 용액을, 압출기(311)에 배치한 방사구금(312)으로부터 토출한다. 압출기(311)는 1축 압출기 또는 2축 압출기 중 어느 쪽이어도 좋다. 방사구금(312)으로부터 토출된 셀룰로오스 용해액은 일단 공기 중에 방출되고, 계속해서 고형화조(315)에 충전된 고형화 액체(316)에 침지된다. 그리고, 셀룰로오스는 고형화되어 정제 셀룰로오스 섬유(317)가 되고, 유관(313)으로 유도된다.
- [0398] 여기서, 고형화조(315) 중의 고형화 액체(316)는 공급 배관(315a)으로부터 공급된다. 고형화 액체(316)의 일부는 배출 배관(315b)으로부터 배출되지만, 고형화 액체(316)의 대부분이 유관(313)을 통해서 낙하해 간다. 정제 셀룰로오스 섬유(317)는, 이러한 고형화 액체(316)의 자유 낙하에 맞춰서 주행해 간다. 이에 의해, 정제 셀룰로오스 섬유(317)와 고형화 액체(316)의 마찰이 커지지 않고, 정제 셀룰로오스 섬유(317)에 파단이 발생할 우려가 없다.
- [0399] [다당류 고형물의 제조 장치]

- [0400] 이어서, 도 5를 참조하면서 본 발명의 다당류 고형물의 제조 장치의 일 실시 형태를 설명한다.
- [0401] 도 5에 도시되는 바와 같이, 본 실시 형태의 다당류 고형물의 제조 장치(420)는 다당류 용해액을 제작하는 용해 장치(412), 토출기(401), 고형화조(405) 및 세정조(408)를 구비하는 것이다. 본 실시 형태의 다당류 고형물의 제조 장치(420)는 다당류 고형물로서 섬유를 제조하기 위한 구성을 구비하고 있다.
- [0402] 보다 구체적으로는, 본 실시 형태의 다당류 고형물의 제조 장치(420)는 다당류를 습식 방사하기 위한 구성을 구비하고 있지만, 건습식 방사를 위한 구성을 구비한 것이어도 좋다.
- [0403] 도 6은 본 실시 형태에 있어서의 토출기(401)의 구성을 예시하는 개략 단면도이다. 토출기(401)의 실린더(410) 내에는, 스크루 축(411b)에 플라이트(411a)를 설치한 단축 스크루(411)가 구비되어 있고, 단축 스크루(411)의 회전에 의해, 다당류 용해액은 축 방향으로 압출되며, 압출된 상기 다당류 용해액의 토출량을 기어 펌프(413)가 정량만큼 토출하도록 조절하고 있다.
- [0404] 또한, 본 실시 형태에 있어서 토출기(401)는 1축 압출기이지만, 다축 압출기여도 좋고, 압출 방식은 한정되지 않으며, 어떤 수단을 사용해도 좋다.
- [0405] 도 5에 도시되는 바와 같이, 용해 장치(412)에 있어서, 다당류 원료(414)가 이온 액체를 포함하는 액체에 용해되고, 다당류 용해액으로서, 토출기(401)에 보내진다. 토출기(401)의 토출구(402)로부터 토출된 다당류 용해액이 고형화조(405) 중의 고형화 액체(406)와 접촉함으로써, 다당류는 방사되어 다당류 섬유(407)가 된다. 다당류 섬유(407)를 상기 다당류 섬유(407)의 주행 방향을 바꾸기 위해서 배치된 롤러(403)와 접촉시킨 후에 인출 롤러(404)와 접촉시키고, 그 후의 공정으로 보낸다.
- [0406] 용해 장치(412)는 교반 기능을 갖고 있어도 좋고, 없어도 좋다. 본 실시 형태에 있어서, 용해 장치(412)는 토출기(401)와는 다른 구성으로 나타나 있지만, 토출기(401)가 용해 장치를 겸하는 경우에는 토출기(401)가 용해 장치(412)가 된다.
- [0407] 본 실시 형태에 있어서, 롤러(403)는 고형화조(405) 중에 배치되어 있지만, 이러한 배치는 특별히 한정되지 않고, 고형화조(405)의 액면 상에서, 액면과 접촉한 상태, 또는 비접촉 상태 중 어느 쪽 상태로 배치되어 있어도 좋다.
- [0408] 계속해서, 다당류 섬유(407)는 세정조(408)를 통과하여, 세정조(408) 중의 세정액(409)에 의해 세정된다.
- [0409] 세정액(409)으로는 다당류 섬유(407)의 용해성이 낮고, 또한 불순물을 제거하는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로는 물 또는 온수가 사용된다. 세정된 다당류 섬유(407)를 상기 다당류 섬유(407)의 주행 방향을 바꾸기 위해서 배치된 롤러(403')와 접촉시킨 후에 인출 롤러(404')와 접촉시키고, 그 후의 공정으로 보낸다.
- [0410] 또한, 롤러(403')는 고형화조(405)에 배치되어 있는 롤러(403)와 마찬가지로인 것이다.
- [0411] 본 실시 형태에 있어서는, 예를 들어 용해 장치(412)의 내부 부품, 토출기(401)의 내부 부품, 기어 펌프(413), 토출구(402), 고형화조(405) 및 세정조(408) 등, 이온 액체의 접촉 부위는, 상술한 이온 액체에 대하여 내부식성을 갖는다. 여기서, 토출기(401)의 내부 부품이란, 도 6에 있어서 도시한 토출기(401)의 실린더(410) 내를 구성하는 단축 스크루(411) 등을 의미한다. 이들은 다당류 섬유(407)의 제조 과정에 있어서, 항상 이온 액체와 접촉하고 있기 때문에, 내부식성을 가짐으로써, 다당류 고형물의 제조 장치(420)의 열화를 억제하고, 다당류 섬유(407)의 생산성을 유지할 수 있다.
- [0412] 이온 액체에 대하여 내부식성을 갖는 재료란, 이온 액체에 대한 부식 속도가 0.5mm/년 이하인 것이 바람직하다. 부식 속도란, 일본 특허 제4478392호 공보에 기재된 방법에 의해 측정되는 부식 속도이며, 구체적으로는 은을 포함하는 시험 용기 내에 상술한 이온 액체를 채우고, 상기 재료를 14일간 침지하고 제거된 두께로부터 mm/년으로서 산출되는 것이다.
- [0413] 또한, 상기 이온 액체의 접촉 부위는 이온 액체에 대하여 0.5mm/년 이하의 부식 속도를 갖는 재료로 코팅된 것이어도 좋다. 상기 접촉 부위가 내부식성을 가지면, 다당류 고형물의 제조 장치(420)의 열화를 억제하고, 다당류 섬유(407)의 생산성을 유지할 수 있다.
- [0414] 이온 액체에 대하여 0.5mm/년 이하의 부식 속도를 갖는 재료란, 스테인리스스틸, 니켈, 티타늄 등의 금속; 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 수지; 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화티타늄, 산화마그네슘, 질화규소, 질화알루미늄, 탄화규소 등의 세라믹 등을 들 수 있다.

- [0415] 이러한 다당류 고형물의 제조 장치를 사용해서, 예를 들어 다당류 섬유를 높은 생산성으로 제조할 수 있다.
- [0416] 이러한 강력이 우수한 정제 다당류 섬유를 사용한 고무-섬유 복합체를 카커스플라이, 벨트플라이, 또는 벨트 보호층에 사용함으로써, 고성능의 타이어를 얻을 수 있다. 그 중에서도 본 발명의 고무-섬유 복합체를 카커스플라이에 사용하는 것이 바람직하고, 내압성이나 내사이드크트성이 우수한 타이어를 얻을 수 있다.
- [0417] 또한, 타이어에 있어서의 사용 개소는 특별히 한정되지 않지만, 카커스플라이, 벨트플라이 및 벨트 보호층 중 적어도 한쪽에 고무-섬유 복합체를 사용해도 좋지만, 카커스플라이나 벨트플라이 또는 벨트 보호층의 양쪽, 또는 카커스플라이나 벨트플라이 또는 벨트 보호층의 모두에 사용할 수도 있다.
- [0418] 상기 다당류 섬유로부터 제작되는 코드로는, 꼬임을 가한 1개의 필라멘트 다발을 포함하는 편 꼬임 구조, 하연(下撚)한 2개의 필라멘트 다발을 상연(上撚)으로 합친 쌍 꼬임 구조, 또는 하연한 2개 이상의 필라멘트 다발을 상연으로 합친 복수개 꼬임 구조가 채용된다. 코드 1개당 섬도로는 1000 내지 10000dtex가 바람직하고, 1400 내지 6000dtex가 보다 바람직하며, 1400 내지 4000dtex가 더욱 바람직하다. 1000dtex 미만의 코드를 사용하면, 타이어 강도를 유지하기 위해서 카커스의 매수를 증가시킬 필요가 있어, 타이어 제조의 비용 상승으로 연결된다. 10000dtex를 초과하는 코드를 사용하면 카커스층의 두께가 필요 이상으로 증가해버려, 타이어 중량의 증가를 초래한다.
- [0419] 코드의 꼬임 계수는 0.20 내지 0.80이 바람직하고, 0.30 내지 0.80이 보다 바람직하며, 0.40 내지 0.70이 더욱 바람직하고, 0.50 내지 0.70이 특히 바람직하다.
- [0420] 꼬임 계수 $\tan\theta$ 는 이하의 식으로 구해진다.

$$\tan \theta = T \sqrt{0.125 \times \frac{D}{\rho}} \times 10^{-3}$$

- [0421]
- [0422] D: 총 데시텍스 수
- [0423] P: 코드 비중
- [0424] T: 꼬임 수(회/cm)
- [0425] [섬유-고무 복합체]
- [0426] 상기 정제 다당류 섬유 또는 상기 코드를 RFL(resolcin-formalin-latex) 등의 일반적인 접착제에 침지하여 딥 처리하고, 건조 공정 및 베이킹 공정을 포함하는 열처리를 행한다. 이와 같이 하여 제작한 딥 코드를 코팅 고무 등의 고무 재료와 복합화, 또는 코팅 고무로 토핑하여 섬유-고무 복합체를 제작한다.
- [0427] [필름-고무 복합체]
- [0428] 또한, 본 발명의 다당류 고형물의 제조 장치를 사용해서 제조한 다당류 고형물이 필름인 경우에는, 상기 필름을 사용한 필름-고무 복합체를 이너라이너층에 사용함으로써 고성능의 타이어를 얻을 수 있다. 이러한 이너라이너층에 의해 타이어의 공기 누설을 방지하고, 타이어의 공기압을 일정하게 유지할 수 있다. 이너라이너층의 상기 필름의 매수에 한정은 없고, 1장뿐인 단층, 2매 이상의 복수층이어도 좋다.
- [0429] 필름-고무 복합체의 제조 방법으로는 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0430] 섬유-고무 복합체와 동일하도록 필름을 RFL(resolcin-formalin-latex) 등의 일반적인 접착제에 침지하여 딥 처리하고, 건조 공정 및 베이킹 공정을 포함하는 열처리를 행하고, 코팅 고무로 토핑하여 필름-고무 복합체를 제작한다.
- [0431] 본 발명의 고무-섬유 복합체 및 상기 필름-고무 복합체에 사용되는 고무는, 예를 들어 천연 고무(NR), 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 합성 고무, 또는 이들 2종 이상을 블렌드한 고무 조성물로부터 얻어진다. 또는 본 발명의 섬유-고무 복합체 및 상기 필름-고무 복합체에는, 예를 들어 천연 고무(NR), 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 합성 고무, 또는 이들 2종 이상을 블렌드한 것이 고무 조성물로서 사용된다.
- [0432] 상기 합성 고무로는, 예를 들어 이소프렌, 부타디엔, 클로로프렌 등의 공액 디엔 화합물의 단독 중합체인 폴리 이소프렌 고무(IR), 폴리부타디엔 고무(BR), 폴리클로로프렌 고무 등; 상기 공액 디엔 화합물과 스티렌, 아크릴로니트릴, 비닐피리딘, 아크릴산, 메타크릴산, 알킬아크릴레이트류, 알킬메타크릴레이트류 등의 비닐 화합물의 공중합체인 스티렌부타디엔 공중합 고무(SBR), 비닐피리딘부타디엔스티렌 공중합 고무, 아크릴로니트릴부타디엔

공중합 고무, 아크릴산 부타디엔 공중합 고무, 메타크릴산 부타디엔 공중합 고무, 메틸아크릴레이트부타디엔 공중합 고무, 메틸메타크릴레이트부타디엔 공중합 고무 등; 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 등의 올레핀류와 디엔 화합물의 공중합체[예를 들어 이소부틸렌 이소프렌 공중합 고무(IIR)]; 올레핀류와 비공액 디엔의 공중합체 (EPDM)[예를 들어 에틸렌-프로필렌-시클로펜타디엔 3원 공중합체, 에틸렌-프로필렌-5-에틸리덴-2-노르보르넨 3원 공중합체, 에틸렌-프로필렌-1,4-헥사디엔 3원 공중합체]; 또한, 이들 각종 고무의 할로겐화물, 예를 들어 염소화 이소부틸렌 이소프렌 공중합 고무(Cl-IIR), 브롬화 이소부틸렌 이소프렌 공중합 고무(Br-IIR) 등, 노르보르넨의 개환 중합체를 들 수 있다.

[0433] 상기 합성 고무에 시클로올레핀을 개환 중합시켜 얻어지는 폴리알케나머[예를 들어 폴리펜테나머, 옥시란환의 개환 중합에 의해 얻어지는 고무[예를 들어 황 가황이 가능한 폴리에피클로로히드린 고무], 폴리프로필렌옥시드 고무 등의 포화 탄성체를 블렌드할 수 있다.

[0434] 본 발명에서 사용하는 고무 조성물에는 황, 유기 황 화합물, 기타 가교제를, 상기 고무 성분 100중량부에 바람직하게는 0.01 내지 10중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 5중량부 배합되어도 좋고, 또한 가황 촉진제를 고무 성분 100중량부에 바람직하게는 0.01 내지 10중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5질량부 배합해도 좋다. 이 경우, 가황 촉진제의 종류는 한정되지 않지만, 디벤조티아질술퍼드(DM), 디페닐구아니딘(D) 등을 사용함으로써 가황 시간을 짧게 할 수 있다.

[0435] 또한, 본 발명에서 사용하는 고무 조성물에는, 예를 들어 파라핀계, 나프텐계, 방향족계 프로세스 오일, 에틸렌- α -올레핀의 코올리고머, 파라핀 왁스, 유동 파라핀 등의 광물유; 피마자유, 면실유, 아마인유, 채종유, 대두유, 팜유, 야자유, 낙화생유 등의 식물성 기름 등의 오일을 배합해도 좋다.

[0436] 또한, 본 발명에서 사용하는 고무 조성물에는 통상법에 따라, 목적, 용도 등에 따라서 카본 블랙, 실리카, 탄산 칼슘, 황산 칼슘, 클레이, 마이카 등의 충전제; 산화 아연, 스테아르산 등의 가황 촉진 보조제; 노화 방지제 등의 통상적으로 고무 업계에서 사용되는 배합제를 첨가해도 좋다.

[0437] 본 발명의 타이어는, 본 발명의 고무-섬유 복합체 및 상기 필름-고무 복합체를 사용해서 통상의 성형, 가황 공정을 거침으로써 제작할 수 있다.

[0438] <실시예>

[0439] 다음으로 실시예를 나타내어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0440] [멀티 필라멘트의 제작]

[0441] 셀룰로오스를 1-에틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트(C2AmimAc), 1-알릴-3-메틸이미다졸륨클로라이드(AmimCl), 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mimDEP)에 용해한 다당류 용해액을 방사 온도로 가열 후, 압출기로, 방사 용액 중의 이온 액체와 동일 종류의 이온 액체를 소정의 농도로 포함하는 고흡화옥(1단계 응고옥) 중에 소정의 Air-gap 거리로 압출하여 소정 시간 체류시키고, 세정, 건조의 공정을 거쳐서, 표 1 내지 4에 나타내는 실시예 1 내지 10, 비교예 1 내지 9의 멀티 필라멘트(섬유)를 얻었다.

[0442] 또한, 멀티 필라멘트(섬유)의 제조 조건의 상세 사항에 대해서는 표 1 내지 4에 나타내었다.

[0443] 각 실시예 및 비교예에 있어서의 멀티 필라멘트(섬유)의 성상을, 이하의 시험 방법으로 측정하고, 결과를 표 1 내지 4에 나타냈다.

[0444] (1) 강력 및 절단 신도

[0445] 10cm당 4회의 가연을 한 섬유에 대해서, 인장 시험기를 사용하여 25℃, 55% RH 조건으로 인장 시험을 행하였다. 강력은 파단 강력을 섬도로 나눈 것이며, 절단 신도는 파단 시의 신도이다.

[0446] (2) 재활용 효율

[0447] 실시예 1 내지 10, 비교예 1 내지 9의 멀티 필라멘트(섬유)에 있어서, 제작에 사용한 이온 액체의 전체 중량에 있어서의, 별도로 정제 다당류 섬유를 제조했을 때 사용된 이온 액체의 재활용품 중량비의 비율을 재활용 효율(%)로 하였다.

[0448] 재활용은 물을 증발시켜서 행하기 때문에, 필요한 열량은 단순히 수분 농도(100중량%-이온 액체의 중량% 농도)에 거의 비례한다. 따라서 동일 양의 이온 액체를 얻기 위해서는 수분 농도가 낮은 쪽이 적은 열량으로

해결된다.

[0449] 표 1 내지 4 중, 재활용 효율이 0.4% 미만을 ×, 0.4% 이상 20% 미만을 △, 20% 이상을 ○로 평가하였다.

[0450] (3) 수율

[0451] 실시예 1 내지 10, 비교예 1 내지 9의 멀티 필라멘트(섬유)의 생산 공정에 있어서, 섬유를 제작할 수 없었을 경우를 ×, 섬유를 제작할 수 있었지만, 섬유 물성에 있어서, 25℃에서의 강력 TB(cN/dtex)와 절단 신도 EB(%)의 관계가 하기 화학식 (1)을 만족하지 않는 경우, 또는 방사시의 실 끊어짐 빈도가 많은 것을 △, 만족시키는 경우를 ○로 평가하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타내었다.

$$\frac{TB}{EB^{-0.52}} \geq 13 \quad \dots (1)$$

[0452]

표 1

			비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	
다당류 종류			셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	
방사 용액	다당류 농도	wt%	10	10	10	10	10	
	이온 액체 종류		C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	
제1 응고욕	액체 종류		물	물	물	물	물	
	농도	wt%	0.2	0.6	0.2	0.6	20	
	온도	℃	20	20	20	20	20	
Air-gap거리			mm	55	45	115	125	45
수율				○	○	△	×	○
리사이클 효율				×	△	×	△	○
섬유 물성	강력	cN/dtex	4.0	3.5	4.5	-	3.4	
	절단 신도	%	8.2	9.2	4.9	-	10.7	

[0453]

표 2

			비교예6	비교예7	비교예8	비교예9	
다당류 종류			셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	
방사 용액	다당류 농도	wt%	10	10	10	10	
	이온 액체 종류		C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	
제1 응고욕	액체 종류		물	물	물	물	
	농도	wt%	40	65	75	75	
	온도	℃	20	20	20	20	
Air-gap거리			mm	45	45	55	115
수율				○	○	○	△
리사이클 효율				○	○	○	○
섬유 물성	강력	cN/dtex	2.7	2.5	2.7	2.6	
	절단 신도	%	9.1	8.0	7.5	5.1	

[0454]

표 3

			실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	
다당류 종류			셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	
방사 용액	다당류 농도	wt%	10	10	10	10	10	
	이온 액체 종류		C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	
제1 응고욕	액체 종류		물	물	물	물	물	
	농도	wt%	0.6	0.6	25	25	35	
	온도	℃	20	20	20	20	20	
Air-gap거리			mm	55	115	55	115	115
수율				○	△	○	△	△
리사이클 효율				△	△	○	○	○
섬유 물성	강력	cN/dtex	5.1	6.3	6.1	6.6	6.4	
	절단 신도	%	11.2	7.6	10.9	10.0	10.2	

[0455]

표 4

			실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10
			셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스
다당류 종류	다당류 농도	wt%	10	10	10	10	10
	이온 액체 종류		C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimDEP	C2mimAc	AmimCl
제1 응고욕	액체 종류		물	물	물	물	물
	농도	wt%	35	65	65	25	25
	온도	°C	20	20	20	20	20
Air-gap	거리	mm	55	115	55	55	55
	수율		○	△	○	○	○
	리사이클 효율		○	○	○	○	○
섬유 물성	강력	cN/dtex	5.5	7.9	3.9	5.6	5.4
	절단 신도	%	11.0	5.1	12.1	10.3	10

- [0456]
- [0457] 표 1 내지 2에 나타난 바와 같이, 고휘화조(제1 응고욕) 중의 고휘화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도가 0.4 중량% 미만인 비교예 1에 있어서는 재활용 효율이 낮고, 얻어진 정제 다당류 섬유는 낮은 것이었다.
- [0458] 또한, 고휘화조 중의 고휘화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도가 0.4중량% 미만인 비교예 3에 있어서는 재활용 효율이 낮고, 얻어진 정제 다당류 섬유의 절단 신도는 낮은 것이었다.
- [0459] 또한, 고휘화조 중의 고휘화 액체에 있어서의 이온 액체의 농도가 70중량%를 초과하는 비교예 8, 9에 있어서는 얻어진 정제 다당류 섬유의 강력은 낮은 것이었다.
- [0460] 또한, Air-gap(다당류 용해액이 섬유 형상으로 압출되고 나서 고휘화 액체에 접촉할 때까지의 거리 D)이 50mm 미만인 비교예 2, 5, 6, 7에 있어서는, 얻어진 정제 다당류 섬유의 강력은 낮은 것이었다.
- [0461] 또한, Air-gap이 120mm를 초과하는 비교예 4에 있어서는, 다당류 용해액을 방사할 수 없기 때문에, 정제 다당류 섬유를 얻을 수 없고, 수율이 낮았다.
- [0462] 한편, 표 3 내지 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 10에 있어서는 재활용 효율이 높고, 강력 및 절단 신도가 높은 정제 다당류 섬유가 높은 수율로 얻어졌다.
- [0463] [멀티 필라멘트의 제작]
- [0464] 셀룰로오스를 1-에틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트(C2AmimAc), 1-알릴-3-메틸이미다졸륨클로라이드(AminCl), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mimDEP), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨포스피네이트(C2mimHPO), 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨메틸포스포네이트(C2mimMEP)에 용해한 다당류 용해액을 방사 온도로 가열 후, 압출기로 상기 어느 한쪽의 이온 액체를 소정의 농도로 포함하는 고휘화액 중 또는 고휘화조 중으로 압출하고, 소정 시간 체류시켜, 세정, 건조의 공정을 거쳐서 표 5 내지 6에 나타내는 실시예 11 내지 21, 비교예 10의 멀티 필라멘트(섬유)를 얻었다.
- [0465] 또한, 멀티 필라멘트(섬유)의 제조 조건의 상세 사항에 대해서는, 표 5 내지 6에 나타내었다.
- [0466] 실시예 11 내지 21, 비교예 10에서는 표 5 내지 6에 기재된 원료(다당류를 포함하는 원료)로부터 다당류를 정제하였다. 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스에 대해서는 크래프트법에 의해 정제하였다. 키틴에 대해서는 게 등 갑각류의 외골격을 염산으로 탈재 처리하고, 알칼리로 탈단백 처리함으로써 정제하였다.
- [0467] 표 5 내지 6에 기재된 원료로부터 정제된 다당류를 1-에틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트(C2AmimAc), 1-알릴-3-메틸이미다졸륨클로라이드(AminCl), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mimDEP), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨포스피네이트(C2mimHPO), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨메틸포스포네이트(C2mimMEP), N-메틸모르폴린-N-옥시드(NMMO), 또는 메틸트리부틸포스포늄클로라이드(MBP Cl)와, 디메틸아세트아미드(DMAc)의 혼합액에 용해하여, 다당류 용해액을 얻었다. 이 다당류 용해액을 방사 온도로 가열 후, 압출기로 고휘화액 중으로 압출하고, 세정, 건조의 공정을 거쳐, 표 5 내지 6에 나타내는 실시예 11 내지 21, 비교예 10의 멀티 필라멘트(섬유)를 얻었다.
- [0468] 각 실시예 및 비교예에 있어서의 멀티 필라멘트(섬유)의 성상을, 이하의 시험 방법으로 측정하고, 결과를 표 5 내지 6에 나타냈다. 또한, 각 실시예 및 비교예에 있어서의 멀티 필라멘트(섬유) 중의 각 성분의 중량%를 표 5 내지 6에 나타내었다.
- [0469] (1) 섬유

- [0470] 섬유를 100m 채취하여 130℃에서 30분 건조시킨 후, 건조한 데시케이터 중에서 실온이 될 때까지 방냉 후, 중량을 측정하였다. 10000m당 1g이 1dtex가 되기 때문에 100m의 중량으로부터 섬유를 산출하였다.
- [0471] (2) 강력 및 절단 신도
- [0472] 10cm당 4회의 가연을 한 섬유에 대해서, 인장 시험기를 사용하여 25℃, 55%RH 조건으로 인장 시험을 행하였다. 강력은 파단 강력을 섬유로 나눈 것이며, 절단 신도는 파단시의 신도이다.
- [0473] (3) 자원 이용률
- [0474] 실시예 11 내지 21, 비교예 10의 멀티 필라멘트(섬유)에 있어서, 원료를 100으로 했을 때, 얻어진 섬유의 중량을 자원 이용률로 하였다.
- [0475] [코드의 제작]
- [0476] 얻어진 멀티 필라멘트를 하연한 후, 상기 멀티 필라멘트를 2개 합하여 상연해서 코드를 제작하였다. 하연 및 상연의 횡수를 표 5 내지 6에 나타냈다.
- [0477] [딥 코드의 제작]
- [0478] 상기 코드를 RFL(resolcin-formalin-latex) 접착제에 침지하여 딥 처리하고, 건조 공정 및 베이킹 공정을 포함하는 열처리를 행하였다. 건조 공정은 150℃×150초 간(실시예 11 내지 21, 비교예 10), 1×10^{-3} N/dtex의 장력으로 행하였다. 베이킹 공정은 건조 공정과 동일 온도, 동일 시간, 동일 장력으로 건조 공정에 이어서 행하여, 딥 코드를 제작하였다.
- [0479] [카커스플라이제의 제작]
- [0480] 상기 딥 코드를 코팅 고무로 캘린더하여, 카커스플라이제를 제작하였다.
- [0481] [타이어의 제작]
- [0482] 상기 코팅 고무로 토핑한 딥 코드를 사용해서 통상의 성형, 가황 공정을 거쳐, 185/60R14(실시예 11 내지 21, 비교예 10)의 타이어를 제작하였다.
- [0483] 각 실시예 및 비교예에 있어서의 타이어의 성상을 이하의 시험 방법으로 측정하고, 결과를 표 5 내지 6에 나타냈다.
- [0484] (1) 드럼 내구성
- [0485] 각 실시예 및 비교예에 있어서의 타이어를 25±2℃의 실내에서 JIS 규격의 최대 공기압으로 조정하고 나서 24시간 방치 후, 공기압의 재조정을 행하고, JIS 규격의 최대 하중의 2배의 하중을 타이어에 부하하여, 직경 약 1.7m의 드럼 상에서 속도 60km/h로 주행 테스트를(실시예 11 내지 21, 비교예 10) 행하였다.
- [0486] 이때의 고장 발생까지의 주행 거리를 측정하고, 비교예 10의 타이어 고장 발생까지의 주행 거리를 100으로 하여 지수 표시하였다. 지수가 큰 쪽이 고장 발생까지의 주행 거리가 길고, 고하중 시의 내구성이 우수한 것을 나타낸다.

표 5

원료		비교예10	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	실시예15
		침엽수	침엽수	활엽수	침엽수	활엽수	단자엽 식물
제1 주성분		셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스
제2 주성분		-	헤미셀룰로오스	헤미셀룰로오스	헤미셀룰로오스	헤미셀룰로오스	헤미셀룰로오스
제3 주성분		-	-	-	-	-	-
섬유 중의 제1 주성분의 중량	%	97.8	80.9	96.1	81.1	96.7	68.6
섬유 중의 제2 주성분의 중량	%	-	16.4	1.0	16.1	0.1	29.6
섬유 중의 제3 주성분의 중량	%	-	-	-	-	-	-
섬유 중의 기타 성분의 중량	%	2.2	2.7	2.9	2.8	3.2	1.8
용매		NMMO	C2mimAc	C2mimDEP	NMMO	C2mimDEP	C2mimMEP
강력	cN/dtex	4.29	5.23	5.57	4.03	5.14	5.11
절단 신도	%	5.81	10.92	11.27	5.72	12.02	9.72
섬도	dtex	1842	1839	1857	1864	1827	1799
코드 구조		1840/2	1840/2	1840/2	1840/2	1840/2	1840/2
상연 수	회/10cm	47	47	47	47	47	47
하연 수	회/10cm	47	47	47	47	47	47
자원 이용률	%	48	75	61	75	62	61
드럼 내구성	INDEX	100	155	160	100	160	140

[0487]

표 6

원료		실시예16	실시예17	실시예18	실시예19	실시예20	실시예21
		침엽수 + 갑각류의 껍데기	버게스	대나무	활엽수	활엽수	활엽수
제1 주성분		셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스
제2 주성분		헤미셀룰로오스	헤미셀룰로오스	헤미셀룰로오스	헤미셀룰로오스	헤미셀룰로오스	헤미셀룰로오스
제3 주성분		키틴	-	-	-	-	-
섬유 중의 제1 주성분의 중량	%	80.2	75.6	72.6	74.3	89.3	84.7
섬유 중의 제2 주성분의 중량	%	16.5	22.7	21.2	21.4	7.3	12.5
섬유 중의 제3 주성분의 중량	%	1.0	-	-	-	-	-
섬유 중의 기타 성분의 중량	%	2.3	1.7	6.2	4.3	3.4	2.8
용매		C2mimDEP	AminCl	C2mimHPO	MBP Cl+DMAc	C2mimDEP	C2mimDEP
강력	cN/dtex	4.30	4.83	5.03	4.57	5.41	5.30
절단 신도	%	5.93	10.92	12.48	8.34	11.27	12.32
섬도	dtex	1842	1867	1823	1842	1859	1859
코드 구조		1840/2	1840/2	1840/2	1840/2	1840/2	1840/2
상연 수	회/10cm	47	47	47	47	47	47
하연 수	회/10cm	47	47	47	47	47	47
자원 이용률	%	70	82	71	67	63	66
드럼 내구성	INDEX	105	145	160	120	155	165

[0488]

[0489] 표 5 내지 6에 도시된 바와 같이, 실시예 11 내지 21에 있어서는 사용한 정제 다당류 섬유의 강력 및 절단 신도가 높아, 결과적으로 양호한 타이어 성능이 얻어졌다.

[0490] 한편, 비교예 10에 있어서는 사용한 정제 다당류 섬유의 강력 및 절단 신도가 낮고, 코드 절단까지의 에너지가 낮기 때문에, 양호한 타이어 성능이 얻어지지 않았다. 또한, 비교예 10은 셀룰로오스만을 주성분으로 하기 때문에 자원 이용률이 낮았다.

[0491] [셀룰로오스 섬유의 제작]

[0492] 펄프를 1-알릴-3-메틸이미다졸륨클로라이드(AminCl), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트(C2mimAc), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mim(EtO)₂PO₂), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨메틸포스포네이트(C2mimMeOHPO₂), 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨포스피네이트(C2mimH₂PO₂)에 용해한 셀룰로오스 용해액을 각각 제작하고, 이것을 방사 온도로 가열 후, 표 7에 나타내는 조건 하에서, 압출기로 고형화조 중으로 압출하고, 세정, 건조의 공정을 거쳐서 실시예 22 내지 28, 비교예 11 내지 12의 셀룰로오스 섬유를 얻었다.

[0493] 각 실시예 및 비교예에 있어서는 셀룰로오스 섬유의 성상, 및 셀룰로오스 섬유의 제조 공정에 대해서 이하의 시험 방법으로 측정하고, 결과를 표 7에 나타냈다.

[0494] (1) 섬유-롤러 동마찰 계수

[0495] 섬유-롤러 사이의 동마찰 계수는, 마찰체인 표면을 가이드 또는 롤러와 동일한 재질로 제작한 직경 25mm의 원통에, 섬유를 0.353cN/dtex의 장력을 가하면서, 섬유의 마찰체로 들어가는 방향과 나오는 방향을 90°로 해서 25

℃, 65%RH의 분위기 하에서, 100m/min의 속도로 마찰시켰을 때의 섬유 동마찰 계수 μ 를 이하의 식에 따라서 구하였다.

$$\mu = \frac{360 \times 2.3026}{2\pi\theta} \times \log_{10} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

[0496]

[0497]

[0498]

[0499]

[0500]

[0501]

[0502]

[0503]

[0504]

T₁: 마찰체로 들어가는 측의 장력(1dtex당 0.353cN 상당의 장력으로 함)

T₂: 마찰체로부터 나오는 측의 장력

θ: 90°

π: 원주율

(2) 실 끊어짐·보풀

상기 셀룰로오스 섬유의 제조 공정에서 셀룰로오스 섬유에 실 끊어짐·보풀이 발생한 것을 ×, 셀룰로오스 섬유에 실 끊어짐·보풀이 발생하지 않은 것을 ○라고 판정하였다.

(3) 실 떨어짐

상기 셀룰로오스 섬유의 제조 공정에서 셀룰로오스 섬유의 실 떨어짐이 발생한 것을 ×, 셀룰로오스 섬유의 실 떨어짐이 발생하지 않은 것을 ○라고 판정하였다.

표 7

	실시예22	실시예23	실시예4	실시예25	실시예26	실시예27	실시예28	비교예11	비교예12
이온 액체	AminCl	C2mimAc	C2mim MeOHPO ₂	C2mimAc	C2mim (EtO) ₂ PO ₂	C2mim H ₂ PO ₂	C2mim (EtO) ₂ PO ₂	C2mimAc	AminCl
다당류	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스	셀룰로오스
용매	물	20% 이온 액체 수용액	10% 이온 액체 아세톤 용액	에탄올	10% 이온 액체 수용액	아세톤	10% 이온 액체 에탄올 용액	물	20% 이온 액체 수용액
섬유-가이드 또는 롤러 사이의 동마찰 계수	0.33	0.29	0.09	0.16	0.19	0.23	0.13	0.41	0.04
실 끊어짐·보풀	○	○	○	○	○	○	○	×	○
실 떨어짐	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0505]

[0506]

[0507]

[0508]

[0509]

[0510]

[0511]

[0512]

표 7에 도시된 바와 같이, 롤러와 다당류 섬유와의 동마찰 계수가 0.05 내지 0.35인 실시예 22 내지 28에 있어서는, 섬유에 실 끊어짐·보풀, 제조 공정에서의 섬유의 실 떨어짐이 발생하지 않고 양호한 생산성을 나타냈다.

한편, 롤러와 다당류 섬유와의 동마찰 계수가 0.35보다 큰 비교예 11에 있어서는 섬유에 실 끊어짐·보풀이 발생했기 때문에, 또한 롤러와 다당류 섬유와의 동마찰 계수가 0.05보다 작은 비교예 12에 있어서는 다당류 섬유가 주행 라인으로부터 탈선하는 실 떨어짐이 발생하고 있었기 때문에 섬유의 생산성이 저하되었다.

[정제 셀룰로오스 섬유의 제작]

필프를 1-에틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트(C2mimAc)에 10질량%(wt%)로 용해한 셀룰로오스 용해액을 여과, 탈포하고, 방사 온도로 가열 후, 표 8에 나타내는 조건 하에서 압출기로 고휘화조 중에 압출하여, 세정, 건조의 공정을 거쳐, 실시예 29 내지 31, 비교예 13의 정제 셀룰로오스 섬유를 얻었다.

표 8 중, 고휘화조의 형식에 있어서 가로 배치와 세로 배치를 들 수 있고, 가로 배치란 도 3에 예시한 고휘화조의 배치를, 세로 배치란 도 4에 예시한 고휘화조의 배치를 나타낸다.

각 실시예 및 비교예에 있어서의 정제 셀룰로오스 섬유의 성상을 이하의 시험 방법으로 측정하여, 결과를 표 8에 나타냈다.

(1) 강력의 측정 방법

[0513] 10cm당 4회의 가연을 한 섬유에 대해서, 인장 시험기를 사용하여 인장 시험을 행하고, 강력을 측정하였다.

[0514] (2) 생산성의 평가 방법

[0515] 각 실시예 및 비교예에 있어서의 정제 셀룰로오스 섬유의 생산성을, 5kg의 섬유를 제작할 때 발생한 실 끊어짐 횟수에 의해 평가하였다. 표 8 중, ○는 실 끊어짐 횟수가 0 내지 2회를 나타내고, ×는 실 끊어짐 횟수가 3회 이상을 나타낸다.

표 8

	실시예29	실시예30	실시예31	비교예13
이온 액체	C2mimAc	C2mimAc	C2mimAc	C2mimAc
고형화 액체	물	물	물	물
셀룰로오스 농도	10질량%	10질량%	10질량%	10질량%
방사 온도	110°C	110°C	110°C	110°C
노즐 직경	550μm	550μm	550μm	550μm
도출량	0.8g/분·개	0.8g/분·개	0.8g/분·개	0.8g/분·개
권취 속도 (V _a)	100m/min	120m/min	150m/min	120m/min
고형화 액체 유속 (V _b)	67m/min	57m/min	31m/min	0m/min
V _b /V _a (%)	67%	48%	21%	0%
고형화조 형식	가로 배치	가로 배치	가로 배치	가로 배치
강력	8.4cN/dtex	9.0cN/dtex	12.1cN/dtex	7.9cN/dtex
생산성	○	○	○	×

[0516]

[0517] 표 8에 나타낸 바와 같이, 셀룰로오스 용해액의 토출 방향을 따라서 고형화조 중을 고형화 액체가 흐르는 실시예 29 내지 31에 있어서는 생산성이 좋고, 고강력인 정제 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있었다. 한편, 고형화조 중을 고형화 액체가 흐르지 않는 비교예 13에 있어서는 실 끊어짐이 발생하고, 강력이 떨어져 있었다.

[0518] 또한, 고형화조 중을 흐르는 고형화 액체의 유속 V_b가 권취 속도 V_a의 10 내지 90%이고(V_b/V_a가 10 내지 90%이고), 권취 속도가 80m/min 이상인 실시예 1 내지 3에 있어서는 8.0cN/dtex 이상의 강력을 갖는 셀룰로오스 섬유를 높은 생산성으로 제조하는 것을 확인할 수 있었다.

[0519] 또한, 권취 속도 V_a가 분속 80m 이상인 실시예는, 권취 속도 V_a가 분속 80m 미만인 경우와 비교해서 정제 셀룰로오스 섬유의 생산성이 더욱 좋은 것이 확인되었다.

[0520] 또한, V_b/V_a가 90% 이하인 실시예는 V_b/V_a가 90%보다 높은 경우와 비교하여 고형화 액체의 수류가 안정되기 쉬워, 균일한 셀룰로오스 섬유를 얻을 수 있기 쉬우므로 정제 셀룰로오스 섬유의 생산성이 더욱 좋은 것이 확인되었다.

[0521] [셀룰로오스 섬유의 제조에 있어서의 생산성의 평가]

[0522] 펄프를 1-알릴-3-메틸이미다졸륨클로라이드(AmimCl), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨아세테이트(C2mimAc), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디에틸포스페이트(C2mim(EtO)₂PO₂), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨메틸포스포네이트(C2mimMeOHPO₂), 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨포스피네이트(C2mimH₂PO₂)에 용해한 셀룰로오스 용해액을 각각 제작하고, 이것을 방사 온도로 가열 후, 표 9에 나타내는 조건 하에서 토출기로 고형화조 중으로 토출하고, 세정, 건조의 공정을 거쳐, 셀룰로오스 섬유를 얻었다.

[0523] 각 실시예 및 비교예에 사용된 토출기 내부 부품, 기어 펌프, 토출구, 고형화조 및 세정조의 재료 및 이것들의 코팅의 유무 및 코팅재의 재료를 표 9에 나타냈다.

[0524] 또한, 각 실시예 및 비교예에 있어서의 용해 장치 내부 부품, 토출기 내부 부품, 기어 펌프, 토출구, 고형화조 및 세정조의 부식성 및 코팅재의 부식성을 표 9에 나타냈다.

[0525] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 용해 장치, 토출기, 기어 펌프, 토출구, 고형화조, 또는 세정조가 원인인 트러블에 의한 생산성 저하를 표 9에 나타내는 「생산성」의 항목에서 평가하였다. 당해 트러블이 거의 발생하지 않은 것을 ○라고 판정하고, 당해 트러블이 다발한 것을 ×라고 평가하였다. 트러블의 종류로는 용해 장치, 토

출기의 정지, 토출량의 안정성 저하, 토출구의 막힘, 고형화조 또는 세정조의 탁도가 있었다.

[0526] 부식성의 평가 방법을 이하에 나타내었다.

[0527] (1) 부식성의 평가 방법

[0528] 은을 포함하는 시험 용기 내에 채워진 표 9에 나타내는 이온 액체 중에, 각 실시예 및 비교예에 있어서의 용해 장치 내부 부품, 토출기 내부 부품, 기어 펌프, 토출구, 고형화조 및 세정조, 또는 이것들을 표 9에 나타내는 코팅재로 코팅한 것(이하, 이들 부품이라고 함)을 14일간 침지하고, 이들 부품의 부식 거동을 평가하였다. 이들 부품의 표면으로부터의 금속 재료의 제거량을 mm/년으로 결정하였다. 또한, 이들 부품은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)제의 홀더를 사용해서 서로 및 시험 용기로부터 절연하였다.

표 9

	실시예32	실시예33	실시예34	실시예35	실시예36	비교예14	비교예15	비교예16	비교예17
이온 액체	C2mim (EtO) ₂ PO ₂	C2mimAc	AmimCl	C2mimAc	C2mim MeOHP ₂	C2mim (EtO) ₂ PO ₂	C2mim MeOHP ₂	C2mimAc	AmimCl
용해 장치 내부 부품, 토출기 내부 부품, 기어 펌프, 토출구, 고형화조, 세정조의 재료	스테인리스 스틸 SUS304	니켈 합금 MA22 Ni-22Cr-13Mo-4Fe-3W (mass%)	탄소강 S60C	알루미늄 합금 AlMg3	탄소강 S60C	알루미늄 합금 AlMg3	탄소강 S60C	구리	숫쇠 C2801
코팅 유무와 그 재료	없음	없음	불소 함유 수지 테프론	세라믹 절화규소	세라믹 절화규소	없음	없음	없음	없음
용해 장치 내부 부품, 토출기 내부, 토출구, 고형화조, 세정조의 부식성	0.02mm/년	0.01mm/년	6.1mm/년	0.58mm/년	19mm/년	0.64mm/년	19mm/년	2.4mm/년	2.1mm/년
코팅재의 부식성	-	-	0.01mm/년	0.02mm/년	0.02mm/년	-	-	-	-
생산성	○	○	○	○	○	x	x	x	x

[0529]

[0530] 표 9에 나타난 바와 같이, 이온 액체가 접촉되는 토출기의 내부 부품, 기어 펌프, 토출구, 고형화조 및 세정조의 재료가 상기 이온 액체에 대하여 내부식성을 갖는 다당류 고형물의 제조 장치를 사용한 실시예 32, 33에 있어서는 높은 생산성으로 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있었다.

[0531] 또한, 이온 액체가 접촉되는 토출기의 내부 부품, 기어 펌프, 토출구, 고형화조 및 세정조가 상기 이온 액체에 대하여 내부식성을 갖는 재료로 코팅되어 있는 다당류 고형물의 제조 장치를 사용한 실시예 34 내지 36에 있어서도, 높은 생산성으로 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있었다.

[0532] 한편, 이온 액체가 접촉되는 토출기의 내부 부품, 기어 펌프, 토출구, 고형화조 및 세정조의 재료가 상기 이온 액체에 대하여 내부식성을 갖지 않은 다당류 고형물의 제조 장치를 사용한 비교예 14 내지 17에 있어서는 높은 생산성으로 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 없었다.

산업상 이용가능성

[0533] 본 발명의 정제 다당류 섬유의 제조 방법에 의하면, 이황화탄소 등의 유해 물질을 발생하지 않고, 강력이 우수한 정제 다당류 섬유를 높은 생산성으로 제조할 수 있기 때문에, 환경 부하를 저감할 수 있다.

[0534] 또한, 본 발명의 정제 다당류 섬유 및 고무-섬유 복합체는 강력이 우수하기 때문에 이용 가치가 높다.

[0535] 또한, 본 발명의 타이어는 본 발명의 고무-섬유 복합체를 사용한 것이기 때문에 양호한 타이어 성능을 갖는다.

[0536] 이상으로부터 본 발명은 산업상 매우 유용하다.

부호의 설명

- [0537] 1: 압출기
- 2: 방사구금
- 3: 롤러
- 4: 인출 롤러
- 5: 제1 고형화조
- 6: 제1 고형화 액체
- 7, 7a, 7b: 중간체

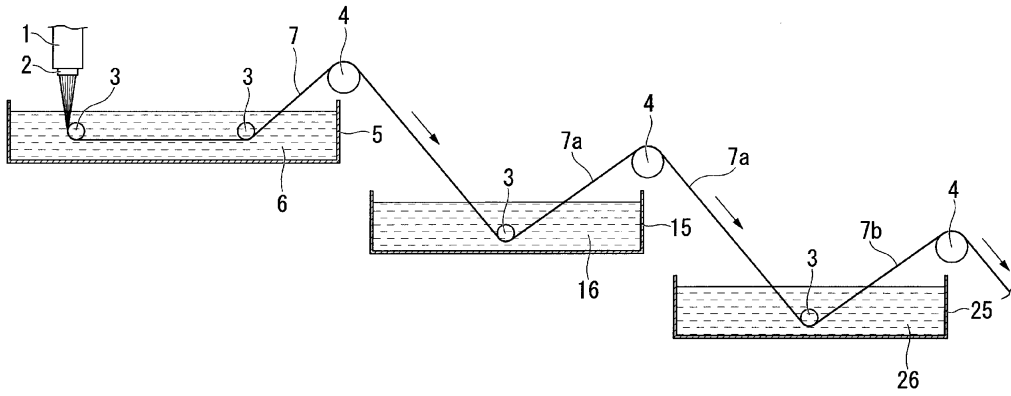
- 15: 제2 고품화조
- 16: 제2 고품화 액체
- 25: 제3 고품화조
- 26: 제3 고품화 액체
- 101: 압출기
- 102: 방사구금
- 103: 롤러
- 104: 인출 롤러
- 105: 고품화조
- 106: 고품화 액체
- 107: 다당류 섬유
- 201, 311: 압출기
- 202, 312: 방사구금
- 203: 롤러
- 204, 314: 인출 롤러
- 205, 15: 고품화조
- 206, 316: 고품화 액체
- 207, 317: 정제 셀룰로오스 섬유
- 313: 유관
- 315a: 공급 배관
- 315b: 배출 배관
- 401: 토출기
- 402: 토출구
- 403, 403': 롤러
- 404, 404': 인출 롤러
- 405: 고품화조
- 406: 고품화 액체
- 407: 다당류 유지
- 408: 세정조
- 409: 세정액
- 410: 실린더
- 411: 단축 스크루
- 411a: 플라이트
- 411b: 스크루 축
- 412: 용해 장치
- 413: 기어 펌프

414: 다당류 원료

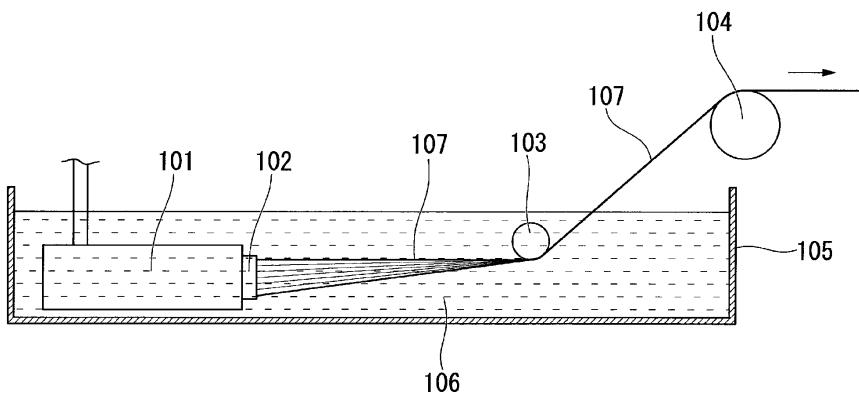
420: 다당류 고형물의 제조 장치.

도면

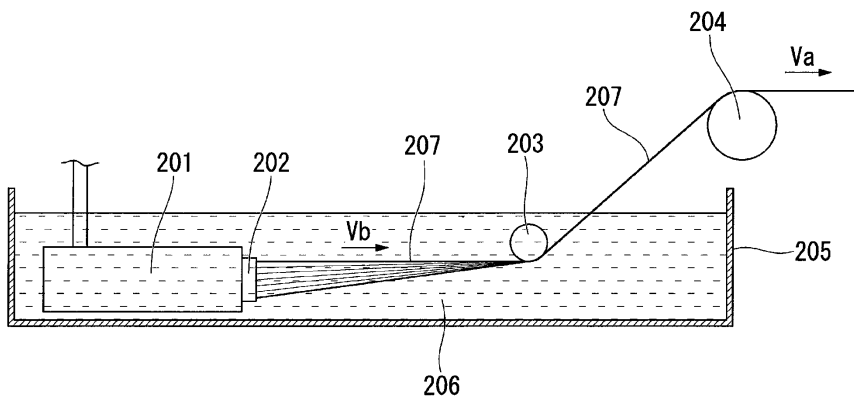
도면1



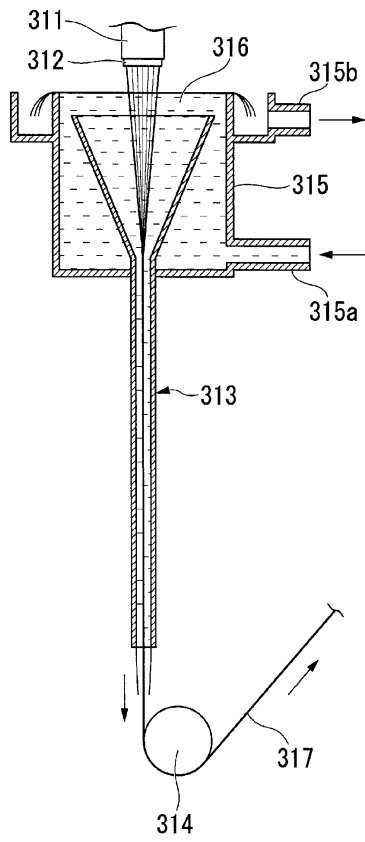
도면2



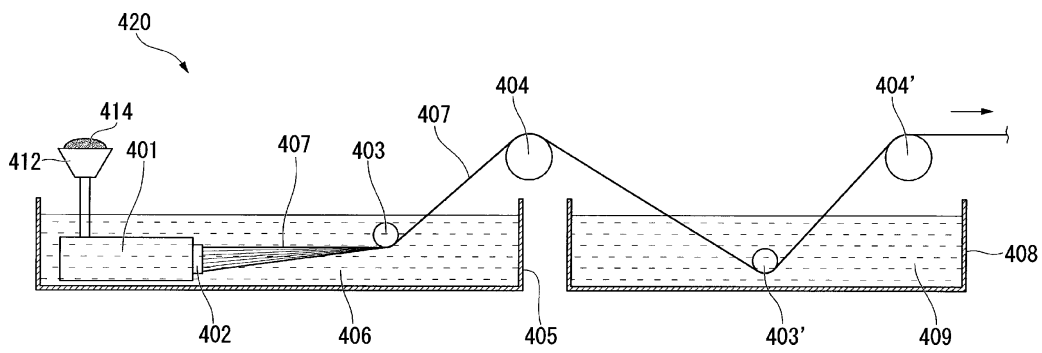
도면3



도면4



도면5



도면6

