(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
D06M 11/40

(45) 공고일자 2001년12월01일
(11) 등록번호 10-0308587
(24) 등록일자 2001년08월30일

(21) 출원번호 10-1994-0019448
(22) 출원일자 1994년08월08일

(65) 공개번호 특1995-0006135
(43) 공개일자 1995년03월20일

(30) 우선권주장 02 376/93-6 1993년08월10일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
에프. 아. 프라저, 에른스트 알테르 (에. 알테르), 한스 페터 비틀린 (하. 페. 비틀린), 피. 랍 보프, 브이. 스펜글러, 페. 아에글러
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 알베르스텔렝
프랑스공화국68300로즈노뤼드부그6
토마스마이어
독일연방공화국79418슐링겐암운테른비이팡23

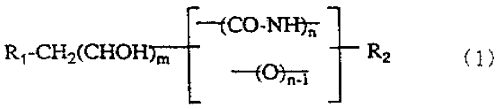
(74) 대리인 이병호

심사관 : 박화규

(54) 머어서가공용습윤조성물

요약

본 발명은 일반식(1)의 화합물을 포함하는 머어서가공용 습윤 조성물에 관한 것이다:



(1)

상기식에서,

R_1은 하이드록실 또는 $-SO_3M$이고,

R_2는 C_4-C_{18} 알킬이며,

M은 알칼리 금속이고,

n은 0 또는 1이며,

m은 2 또는 6이다.

본 발명의 머어서가공용 습윤 조성물은 습윤성이 높고 발포체가 적게 형성된다. 더우기, 본 화합물은 용이하게 생분해된다.

명세서

[발명의 명칭]

머어서가공용 습윤 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 셀룰로즈-함유 섬유 재료용의 탄수화물계 머어서가공용 습윤 조성물에 관한 것이다.

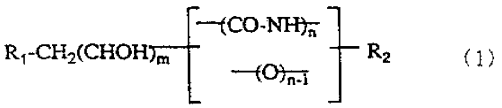
머어서가공은 셀룰로즈-함유 섬유 재료를 가공하는데 있어서 통상적인 단계이며 수성의 알칼리 금속 수산화물로 이들 재료를 처리하는 단계로 이루어져 있다.

머어서가공용 습윤 조성물은 다양한 적용 조건을 충족시켜야 한다. 한편, 이들은 강알칼리성 머어서가공액 중에서 적절한 습윤성 분말을 전개시켜야 한다. 고속 머어서가공용 장치내에서 머어서화될 재료는 고속으로 액체를 통과하여 움직이므로, 이 경우에는 저속으로 작동되는 장치의 경우보다도 더욱 짧은 시간안에 습윤되어야만 한다. 머어서가공될 재료의 고속은 액상에서 발포를 증가시키는데, 이 현상은 예를 들어 사(yarn) 머어서가공용에 있어서 사를 신속하고도 균일하게 습윤시키지 못한다. 따라서, 우수한 머어서가공용 습윤 조성물의 추가 기준은 머어서화액 중에서의 발포를 방지시키는 것이다. 더우기, 부피가 큰 발포체 층의 형성은 또한 세척욕에 이은 머어서가공용 욕 중에서 알칼리 금속 수산화물의 농축 및 회수를 방해한다.

EP-A 제0 102 930호는 지방 알콜의 황산에스테르를 기본으로 하며 사용시 습윤성이 높을뿐 아니라 발포성이 낮은 머어서가공용 습윤 조성물을 기술하고 있다. 불행히도, 이러한 습윤 조성물은 서서히 생분해되기 때문에, 생태학적 측면에서 덜 유리하다.

본 발명에 이르러 탄수화물을 기본으로 하며 쉽게 생분해되고 습윤성이 높을 뿐 아니라 발포성이 낮은 머어서가공용 습윤 조성물을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 하기 일반식(1)의 화합물 하나 이상을 포함하는 머어서가 공용 습윤 조성물을 제공한다.



(1)

상기식에서, R_1은 하이드록시 또는 $-SO_3M$이고, R_2는 C_4-C_{18} 알킬이며, M은 알칼리 금속이고, m은 2 내지 6이며, n은 1 또는 0이다.

본 발명은 또한 머어서가공용 습윤 조성물을 함유하는 머어서가공액, 셀룰로즈-함유 섬유 재료의 머어서가공법 및 머어서가공용 세척욕으로부터 알칼리 금속 수산화물의 회수시 발포성을 감소시키는 방법을 제공한다.

일반식(1)의 화합물은 일반식(1)중 사각형내의 라디칼이 -O-(n이 0이다)인 경우 알킬글리코시드(알킬 에테르 폴리올)이거나 일반식(1)중 사각형내의 라디칼이 -CO-NH(n이 1이다)인 경우 알킬카복스아미도글리코시드(알킬글리콘아미드)이다.

본 발명에 있어서 사용되는 알킬글리코시드/알킬카복스아미도글리코시드는 제법이 다수의 공보물에 기술되어 있는 공지된 화합물이다. 예를 들어, 알킬글리코시드의 제조는, 예를 들면 미합중국 특허 제3 547 828호; 미합중국 특허 제3 727 269호 및 미합중국 특허 제3 839 318호와 유럽 특허원 제0 301 298호; 유럽 특허원 제0 357 696호; 및 유럽 특허원 제0 362 671호에 기술되어 있다. 알킬글리코시드 반응 산물은 일반식(1a)의 단당류 및 일반식(1b)의 알콜로부터 촉매로서 산(예: 염산)의 존재하에서 과량의 알콜과 직접 반응시키거나 용매 및 반응물 모두로서 작용하는 저급 알콜을 사용하여 아세탈 교환반응시킴으로써 제조할 수 있다.

$R_1-CH_2(CHOH)_mOH$ (1a)

R_2-OH (1b)

상기식에서, R_1은 하이드록실 또는 $-SO_3M$이고, R_2는 C_4-C_{18} 알킬이며, m은 2 내지 6이다.

본 발명에 따라서 사용되는 알킬글리코시드는, 예를 들면 단당류 글루코즈, 프럭토즈, 만도즈, 갈락토즈, 탈로즈, 굴로즈, 알로즈, 알트로즈, 이소즈, 아라비노즈, 크실로즈, 릭소즈 및 리보즈의 반응산물 및 상응하는 C_4-C_{18} 알콜이다.

유리하게 사용되는 알콜은 합성적으로 또는 지방 알콜로서 제조되고, 천연의 원료로부터 입수할 수 있는 것으로 공지된 직쇄 알콜이다. 천연 기원의 알콜은, 예를 들면 미리스틸 알콜, 세틴 알콜, 스테아릴 알콜 및 올레일 알콜을 포함한다. 합성 알콜은 주로 측쇄 탄화수소로부터 유도된 1차 알콜이며, 예를 들면, 이소부틸 알콜, 2급-부탄올, 3급-부탄올, 이소아밀 알콜, 2-에틸부탄올, 2-메틸펜탄올, 5-메틸헵탄-3-올, 2-에틸헥산올, 1,1,3,3-테트라메틸부탄올, 2-옥탄올, 이소노닐 알콜, 트리메틸헥산올, 트리메틸노닐 알콜, n-데칸올, C_9-C_{11} 옥소 알콜 또는 헥사데실 알콜이다. 물론 알콜은 혼합물일 수도 있다. 이와 같은 혼합물은 특히 지방 화학에서 통상적인 직쇄 C_4-C_{18} 알콜의 기술적 등급 혼합물로부터 유도될 수 있다.

본 발명에 따라서 사용되는 알킬글리코시드는 이의 합성 방법에 따라서, 소량, 바람직하게는 2중량% 이하의 전환되지 않은 C_4-C_{18} 알콜을 함유할 수 있으나, 머어서가공용 습윤제로서의 이의 용도에 있어서 불리한 효과를 지니지 않는다.

본 발명에 따라서 사용될 일반식(1)의 알킬카복스아미도글리코시드는, 예를 들면 FR-A 제2 523 962호에 공지되어 있다. 이 화합물은 예를 들면, 락톤형으로 존재할 수 있는 일반식(1c)의 알돈산을 일반식(1d)의 아민과 반응시켜 제조한다.

$R_1-CH_2(CHOH)_mCOOH$, (1c)

R_2-NH_2 (1d)

상기식에서, R_1은 하이드록실 또는 $-SO_3M$이고, m은 2 내지 6이며, R_2는 C_4-C_{18} 알킬이다.

알돈산의 카복실 그룹은 유기 용매 중에서 카보디이미드(예: 디사이클로헥실카보디이미드)를 사용하여 활성화시킬 수 있다. 경우에 따라, 하이드록시벤조트리아졸은 촉매로서 사용될 수 있다. 알돈산은 알칼리 금속 염(예: 나트륨 염 또는 칼륨 염)의 형태로서 본 발명에 따라 사용될 글리코시드(글리콘아미드)의 제조시 사용된다.

일반식(1c)의 알돈산은 산화, 예를 들면 상응하는 단당류의 전기화학적 산화에 의한 통상적인 방식으로 제조된다. 일반식(1c)의 적합한 알돈산의 예에는 글루콘산, 만논산, 갈락톤산, 릭손산, 아라본산, 크실론산, 리본산, 글루코헵톤산 또는 글루코옥톤산이 있다. 일반식(1)의 알킬아미도글리코시드 제조용 아민으로서 사용하기에 적합한 것으로는 예를 들면, n-옥틸아민, 3급-옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 라우릴아민, 테트라데실아민 또는 미리스틸아민, 헥사데실아민 또는 팔미틸아민 및 또한 옥타데실아민 또는 스테아릴아민이 있다.

알칼리 금속은 리튬, 칼륨 또는 바람직하게는 나트륨을 의미하는 것으로 이해된다.

바람직하게는, 본 발명에 따라서 사용가능한 머어서가공용 습윤 조성물은 일반식(2)의 알킬카복스아미도글리코시드 화합물 하나 이상을 함유한다.

$R_1-CH_2(CHOH)_mCO-NH-R_3$ (2)

상기식에서, R_1은 하이드록실 또는 $-SO_3M$이고, R_3는 C_4-C_{10} 알킬이며, M은 알칼리 금속이고, m은 2 내지 6이다.

m이 2 내지 4인 일반식(1) 또는 (2)의 화합물 하나 이상을 함유하는 머어서가공용 습윤 조성물이 매우 특히 바람직하다.

본 발명의 머어서가공용 습윤 조성물중에 존재하는 알킬글리코시드 화합물은 바람직하게는 하기 일반식(3)의 화합물이다.

$R_1-CH_2(CHOH)_mO-R_4$ (3)

상기식에서, R_1은 하이드록실 또는 $-SO_3M$이고, R_4는 C_6-C_{10} 알킬이며, M은 알칼리 금속이고, m은 2 내지 6이다.

이들 화합물중, m이 2 내지 4인 화합물이 또한 바람직하다.

일반식(1)의 화합물은 개개의 화합물로서 뿐만 아니라 혼합물로서 사용된다. 바람직한 혼합물은 하기 일반식(4) 및 (5)의 화합물을 포함한다.

$$NaSO_3-CH_2(CHOH)_{m_2}-O-R_5 \quad (4)$$

$$OH-CH_2(CHOH)_{m_2}-O-R_6 \quad (5)$$

상기식에서, R_5는 C_6-C_{10} 알킬이고, R_6은 C_4-C_8 알킬이며, m_2는 서로 독립적으로 2 내지 4이다.

일반식(5)의 화합물은 특히 부틸글리코시드이다.

혼합물중 일반식(4)의 화합물 대 일반식(5)의 화합물의 혼합비는 9:1 내지 5:5, 바람직하게는 8:2 내지 6:4이다.

본 발명에 따라서 사용되는 머어서가공용 습윤 조성물은 바람직하게는 수용액 형태로 사용된다. 이 목적을 위해서, 머어서가공액 ℓ당 수용액 1 내지 20, 바람직하게는 2.5 내지 10g을 사용한다.

머어서가공은 셀룰로즈 섬유에 예를 들면 고광택을 부여한다. 동시에, 이의 염료 친화력 및 절단 강도를 증진시킨다. 이 목적을 위해서는 이러한 섬유에 진한 알칼리 금속 수산화물 용액(약 22 내지 28%), 예를 들면 수산화리튬, 수산화나트

륨 또는 수산화칼륨 또는 이러한 수산화물의 혼합물의 수용액으로 처리한다. 이 공정에서, 섬유는, 광택 효과를 추가로 증진시킬 수 있는 동시 연신 단계에 적용시킬 수 있다. 가장 흔히 사용되는 변형법은 냉 머어서가공(20 내지 80℃의 욕 온도에서 수행되는 열 머어서가공과 대조됨)이다. 냉 머어서가공에 있어서, 욕 온도는 약 -20 내지 +20℃이다. 특수 효과, 예를 들면, 투명성 효과는 -20℃로 냉각시킨 욕을 사용하여 수득할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 이 온도는 5 내지 20℃이다. 섬유를 건조, 정련 또는 예비습윤화된 상태에서 머어서가공하는지의 여부에 따라서, 머어서가공은 건조 또는 습윤 머어서가공으로 공지되어 있다. 건조 머어서가공의 변형법은 매우 효과적인 머어서가공용 습윤 조성물의 사용을 이해할 수 있을 정도의 필수적인 것으로 만든다.

본 발명의 머어서가공용 습윤 조성물의 추가의 우수한 특성은 머어서가공액의 알칼리 금속 수산화물 용액 중에 존재하는 철 이온을 결합하는 이들의 능력에 있다. 본 발명의 머어서가공용 습윤 조성물은 높은 철-결합능을 지니며, 이는 머어서가공액중에 적절한 착화제의 추가의 사용을 배제할 수 있는 장점을 지닌다.

적합한 셀룰로즈-함유 섬유 재료는 특히 면 및 재생 셀룰로즈(예: 스테이플비스코스 및 필라멘트 비스코스)와의 혼방직물이다. 그러나, 천연 셀룰로즈(예: 면 및 또한 삼 및 아마) 및 재생 셀룰로즈로 구성된 혼방직물의 머어서가공은 이들 성분의 반대되는 특성에 기인하여 머어서가공액의 농도 및 조성을 크게 요구한다. 이것은 혼방직물을 거의 절대적으로 건조 상태로 머어서가공함으로써 혼방직물의 정련 욕 또는 습윤 욕과의 추가(임계적) 접촉을 피해야하기 때문이다.

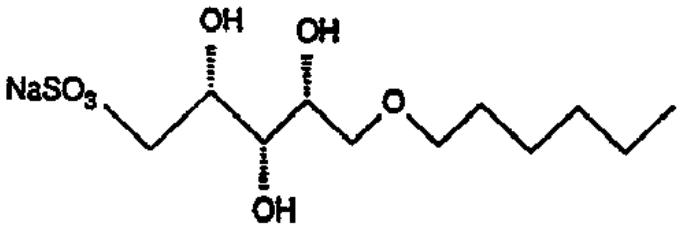
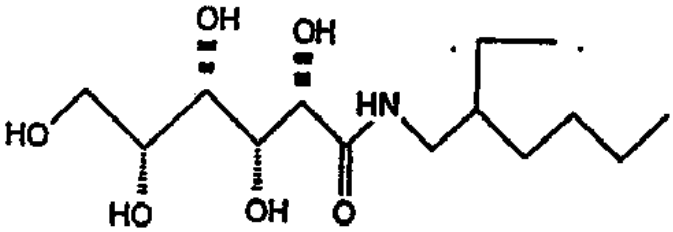
산업적으로, 머어서가공은 사 또는 피스(piece) 머어서가공으로서 수행한다. 이러한 방법의 변형 및 또한 머어서가공의 세부 기술은 일반적으로, 예를 들면 문헌[참조: Lindner, Textilhilfsmittel and Waschrohstoffe, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1964, Volume 2, pages 1474 ff]에 기재되어 있다.

그러나, 본 발명의 머어서가공용 습윤 조성물은 세척욕에 이어서 머어서가공용 욕으로부터 알칼리 금속 수산화물의 신속하고 문제가 없는 회수를 허용한다. 알칼리 금속 수산화물을 머어서가공용 욕의 알칼리 금속 수산화물 함량으로 농축시키기 위해 이들 욕으로부터 물을 증류 제거하는 과정에서, 이들 머어서가공용 습윤 조성물은 단지 최소로 발포체를 형성시키는 경향이 있다. 이어서, 수득된 진한 알칼리 금속 수산화물 용액은 머어서가공용 욕 중에서 재사용할 수 있다.

다음 실시예에서 이에 제한함 없이 본 발명을 예시한다. 달리 제시하지 않는 한, 부 및 %는 중량 단위이다.

[실시예 1 내지 4]

본 실시예는 독일연방공화국 표준 규정 DIN 53987에 따라 머어서가공용 욕중에서 면의 수축력을 측정하는 것에 관한 것이다. 수축력은 머어서가공액 중에 침지된 면 사를 수축시키는데 요구되는 시간을 이의 원래 길이의 특정비로 나눈 것으로 정의한다. 이들 위해서, 33g 중량의 정련된 천연 면 사의 타레(중량: 1g; 길이: 24cm)를 알칼리성 머어서가공용 용액으로 충전된 유리 실린더 내에 침지시킨다. 타레가 30。Bé(30。Bé는 머어서가공액 100g중 100% NaOH 23.5g을 함유하는 액에 상응한다)의 알칼리 금속 수산화물 용액 중에서 20% 수축되는데 요구되는 시간을 측정한다. 이 결과를 표 1에 나타낸다.

실시예	화합물 번호		농도 [g/l]	수축력[s]
1	(101)		6	13
2	(101) + (102)	부탄올중 부틸글리코시드 32.4% 용액	3.6 2.4	5
3	(103)		6	15
4	(103) + (102)		4.8 1.2	9

일반식(101) 내지 (103)의 화합물외에, 다음 화합물을 또한 사용할 수 있다.

R_1-$CH_2(CHOH)_m$-A-NH-R_2

다음 일반식의 화합물	R_1	R_2	A	m
(104)	$NaSO_3$	$(CH_2)_5CH_3$	-(CO)NH-	4
(105)	$NaSO_3$	$(CH_2)_7CH_3$	-(CONH)-	4
(106)	$NaSO_3$	$-(CH_2)_9CH_3$	-(CONH)-	4
(107)	$NaSO_3$	$-(CH_2)_5CH_3$	-O-	3
(108)	$NaSO_3$	$-(CH_2)_3CH_3$	-O-	3
(109)	$NaSO_3$	$-(CH_2)_5CH_3$	-O-	3
(110)	$NaSO_3$	$-(CH_2)_7CH_3$	-O-	3
(111)	$NaSO_3$	$-(CH_2)_9CH_3$	-O-	3
(112)	OH	$-CH_2CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_3CH_3$	-(CO)NH-	4
(113)	$NaSO_3$	$-CH_2CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_3CH_3$	-(CO)-NH-	3
(114)	OH	$-CH_2CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_3CH_3$	-(CO)NH-	3

[실시예 5]

철-결합력의 측정[Fe의 mg/g]

일반식(101)의 화합물 0.1g을 물 약 19g중에 용해하고 각각의 단계에서 1M $FeCl_3$ 용액을 0.1ml씩 증가시키면서, 일련의 시험에서 혼합한다. 이어서, 이 욕을 29.375% NaOH 용액 80g을 사용하여 100g으로 제조한다. 일반식(101)의 화합물의 철-결합력은 철 110mg/g이다. 일반식(103)의 화합물을 일반식(101)의 화합물 대신 사용하는 경우에 철 170mg/g의 철-결합력을 나타낸다.

[실시예 6]

OECD 방법 302B당 생분해성

시험 물질, 무기 영양소 및 비교적 고 비율의 활성화된 토양 침전물을 함유하는 혼합물을 수성 매질 중에서 교반하고 암실 또는 확산광하에 20 내지 25℃에서 28일 동안 통기시킨다. 블랭크 시험(Blank test)은 시험 물질을 제외하고 활성화된 토양 침전물 및 광물을 사용하여 동일하게 수행한다. 생분해 방법은 일반적으로 여과된 샘플 상에서 DOC 또는 COD를 측정함으로써 매일 또는 특정한 시간 간격으로 측정한다. OECD 값(%)은 각각의 측정된 시간 간격후 블랭크 샘플에 대해 보정한 것으로서, 초기 DOC에 대한 배출된 DOC(또는 COD)의 비이다.

본 발명의 화합물은 하기 OECD 값을 나타내는 것으로 밝혀졌다:

일반식(101)의 화합물: 13일후 56%,

일반식(103)의 화합물: 15일후 98%.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 일반식(2)의 화합물 하나 이상 및/또는 일반식(3)의 화합물 하나이상, (b) 알칼리 금속 수산화물 및 (c) 100중량%가 되게 하는 물을 포함하고, 성분(a)가 ℓ당 1 내지 20g의 농도로 존재하고 성분(b)가 22 내지 28중량%의 농도로 존재하는 머어서가공용 습윤 조성물.

$R_1-CH_2(CHOH)_mCO-NH-R_3$ (2)

$R_1-CH_2(CHOH)_mO-R_4$ (3)

상기식에서, R_1은 하이드록실 또는 $-SO_3M$이고, R_3은 C_4-C_{10} 알킬이며, R_4는 C_6-C_{10} 알킬이고, M은 알칼리 금속이며, m은 2 내지 6이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 일반식(2) 또는 (3) 중의 m이 2 내지 4인 머어서가 공용 습윤 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 일반식(2) 및 (3)의 화합물들의 혼합물을 포함하는 머어서가공용 습윤 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 일반식(4)의 화합물과 일반식(5)의 화합물의 혼합물을 포함하는 머어서가공용 습윤 조성물.

$$NaSO_3\text{-}CH_2(CHOH)_{m_2}O\text{-}R_4 \quad (4)$$

$$OH\text{-}CH_2(CHOH)_{m_2}O\text{-}R_5 \quad (5)$$

상기식에서, R_4는 C_6 - C_{10} 알킬이고, R_5은 C_4 - C_8 알킬이며, m_2는 2 내지 4이다.

청구항 5.

제4항에 있어서, 일반식(5)의 화합물이 부틸글리코시드인 머어서가공용 습윤 조성물.

청구항 6.

제4항에 있어서, 일반식(4)의 화합물 대 일반식(5)의 화합물의 비가 8:2 내지 6:4인 머어서가공용 습윤 조성물.

청구항 7.

제1항에 따르는 머어서가공용 습윤 조성물을 포함하는 머어서가공용 욕.

청구항 8.

제7항에 따르는 머어서가공용 욕을 사용함을 포함하여, 셀룰로즈-함유 섬유 재료를 머어서가공하는 방법.

청구항 9.

제1항에 따르는 머어서가공용 습윤 조성물을 머어서가공용 욕에 첨가함을 포함하여, 머어서가공용 세척욕으로부터 알칼리 금속 수산화물의 회수시 발포성을 감소시키는 방법.