

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0029217 (43) 공개일자 2012년03월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) D06P 1/22 (2006.01) D06P 3/06 (2006.01) D06P 3/04 (2006.01)		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(21) 출원번호 10-2010-0091181		(72) 발명자 손영아 대전광역시 유성구 반석서로 98, 606동 1404호 (반석동, 반석마을6단지아파트)
(22) 출원일자 2010년09월16일 심사청구일자 2010년09월16일		(74) 대리인 윤의상

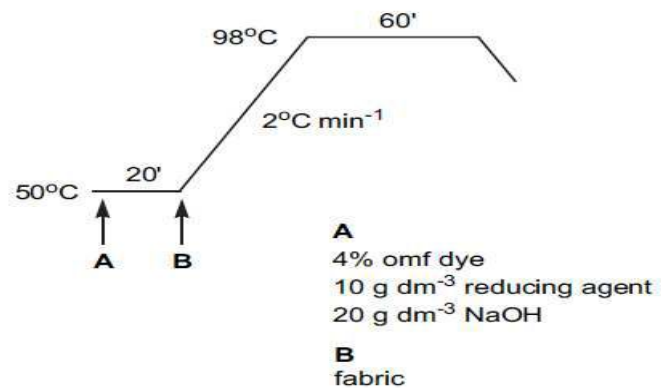
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 산성 또는 배트염료를 이용한 초극세섬유의 염색방법

(57) 요약

본 발명에서는 초극세 섬유의 염색 후 색조농도 및 반복세탁에 대한 견뢰도를 높일 수 있는 초극세 섬유의 염색 방법을 제공하는데 그 목적이 있는 것으로 이 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 준비된 직물을 세탁 후 건조하여 건조된 직물을 산성염료 또는 배트염료로 염색한 후, 염색된 직물을 산화 및 환원 세척시키고 난 뒤 염색물을 풀 백탄 후처리하는 염색방법에 관하여 개시된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

준비된 직물을 세탁 후 건조하는 단계(S1);
건조된 직물을 산성염료 또는 배트염료로 염색하는 단계(S2);
염색된 직물을 산화 및 환원 세척시키는 단계(S3); 그리고
상기 단계(S3) 후 염색물을 폴 백탄 후처리하는 단계(S4)를 포함하는,
산성 또는 배트염료를 이용함을 특징으로 하는 초극세섬유의 염색방법.

청구항 2

제 1항에 있어서 상기 단계(S1)에서의 세탁건조는 50~70℃에서 20~35분간 행함을 특징으로 하는 초극세섬유의 염색방법.

청구항 3

제 1항에 있어서 상기 단계(S2)에서의 염색은 20:1의 액비를 이용해 염료 포트의 온도를 40~60℃로 유지하면서 3~5%omf의 염료와;

환원제, 수산화나트륨, 분산제 중 1종 이상을 첨가하고 약 15~25분간 유지 후 직물을 투입하고 분당 1~2℃로 95~100℃까지 승온 후 50~70분간 유지시킴을 특징으로 하는 초극세섬유의 염색방법.

청구항 4

제 1항에 있어서 상기 단계(S2)에서의 염색은 직물투입 시 산도를 pH 5~7로 유지하며 행함을 특징으로 하는 초극세섬유의 염색방법.

청구항 5

제 1항에 있어서 상기 단계(S2)에서의 염색은 염료 포트 내의 온도가 40~50℃일 때 염료와 직물 그리고 pH 5~7의 완충액을 첨가한 후 8~15분간 유지한 다음 분당 1~2℃로 95~100℃까지 승온시킨 후 50~70분간 유지시킴을 특징으로 하는 초극세섬유의 염색방법.

청구항 6

제 1항에 있어서 상기 단계(S3)에서의 산화는 염색된 직물을 약 5~15분간 행균 후 20:1의 액비를 이용해 약 35~45℃의 온도에서 과산화수소와아세트산을 첨가하고 약 65~75℃로 승온시킨 후 약 15~30분간 유지시켜서 행함을 특징으로 하는 초극세섬유의 염색방법.

청구항 7

제 1항에 있어서 상기 단계(S3)에서의 환원세척은 산화된 염색물을 20:1의 액비를 이용해 약 35~45℃의 온도에서 차아황산소다, 탄산나트륨, 계면활성제를 첨가하고 약 55~65℃로 승온시킨 후 약 15~30분 유지시켜서 행함을 특징으로 하는 초극세섬유의 염색방법.

청구항 8

제 1항에 있어서 상기 단계(S4)에서의 폴 백탄 후처리하는 염색물을 약 5~15분간 행균 다음 65~75℃로 유지하면서 염색물과 탄닌산, pH 3~5의 아세트산을 첨가한 후 약 10~20분간 유지 후 1~3omf의 고착제를 첨가하고 약 10~20분간 유지시켜서 행함을 특징으로 하는 초극세섬유의 염색방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 섬유의 염색방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 산성염료 또는 배트(vat)염료를 이용한 초극세섬유의 염색방법에 관한 것으로, 배트염료의 알칼리류코 형태 및 산성 류코 형태를 이용한 초극세섬유의 염색방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리아미드섬유는 주로 산성염료를 이용하여 염색되지만, 이러한 섬유상에서 상기 염료의 세탁 견뢰도 특성은 미흡한 점이 많은 것으로 알려졌다. 일반적으로, 1:2형 금속 착염 산성염료(1:2 pre-metallised acid dye)는 이들의 금속 비함유(nonmetallised) 대조물과 비교하여 더욱 높은 수준의 세탁 견뢰도를 나타내지만, 합성 또는 천연 유연제(tanning)를 이용한 염색 섬유의 후처리가 특히 중간 내지 짙은 농도(depth)의 색조(shade)에서 최고 수준의 세탁 견뢰도를 달성하기 위하여 일반적으로 사용되고 있다. 탄닌산 및 타르타르산 칼륨 안티몬을 이용한 염색 나일론의 2단계 처리는 나일론 상에서 산성염료의 세탁 견뢰도를 개선하는데 아주 효과적인 고전적인 풀 백탄 후처리(full backtan aftertreatment)를 구성하나, 많은 이유로 인해 독성 안티몬의 사용은 최근 프로테아제 효소 및 금속염의 사용으로 대체되어 왔다.

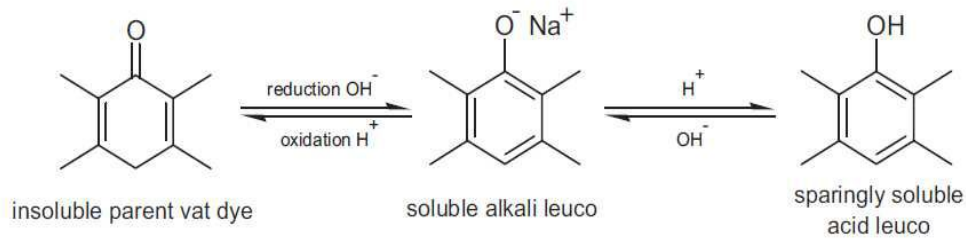
[0003] 폴리아미드 극세섬유는 대표적으로 1 미만의 dtex를 갖고, 부드러운 촉감(handle), 높은 광택(lustre) 및 우수한 드레이프성(drapability)으로 인해 다방면의 의류용도로 사용되고 있는 것으로 알려졌다. 나일론 극세섬유에서 사용되는 중합체는 흔히, 통상적인 dtex 섬유에서 사용되는 것과 동일하므로, 극세섬유는 이의 통상적인 대조물(counterpart)과 유사한 방법으로 염색될 수 있고, 극세섬유는 기재의 단위질량당 통상적인 decitex 섬유보다 큰 표면적을 가져서, 극세섬유 표면으로부터의 빛 반사가 더 크고, 따라서 통상적인 decitex 섬유상에서의 것과 동일한 시각적 농도의 색조를 달성하는데 요구되는 염료의 양이 더 많다. 예를 들어, 3.5dtex의 통상적인 섬유상에 1%omf 염료를 이용하여 얻은 것과 동일한 농도의 색조를 0.5dtex 극세섬유에 생성하기 위해서는 2.65%omf 염료가 필요하다. 폴리아미드 극세섬유 상에서의 산성염료의 고유하게 낮거나 중간 정도의 세탁 견뢰도 특성과 결부되어 폴리아미드 극세섬유 상에서 더욱 많은 양의 염료를 사용하기 위한 이러한 요건은 통상적인 decitex 나일론 섬유 상의 것보다 더욱 낮은 세탁 견뢰도를 나타내는 폴리아미드 극세섬유 상에 대등하게 짙은 염색을 나타낸다. 또한, 극세섬유의 더욱 큰 표면적은 세탁동안 더욱 큰 속도 및 정도의 염료 탈착을 결과함으로써 세탁 견뢰도 수준을 감소시키는 것으로 알려졌고, 이러한 특별한 경우는 약 40년 전에 소개되었고 $\sim 1.1 \times 10^{-4}$ 내지 0.33dtex의 "초극세섬유"(supermicrofibre)를 포함하고 직물 극세섬유의 기원인 것으로 판단되는 폴리아미드 인조 스웨이드(suede)의 경우에 악화된다. 3.5dtex 섬유상에서 1%omf 농도 색조의 상기 예를 이용하여, 0.05 초극세섬유 스웨이드 상에 동일 농도의 색조를 달성하기 위해서는 38.7%omf 염료의 적용이 필요하다.

[0004] 우수한 광 및 습윤 견뢰도 특성을 나타내는 배트염료(vat dye)가 셀룰로오스 섬유상에서 광범위하게 사용되고 있지만, 이러한 부류의 염료는 기재 내에서 이들의 제한된 확산으로 인해 발생하는 일반적으로 얇은 색조 및 이들의 낮은 직접성(substantivity)으로 인해 폴리아미드 섬유상에서는 일반적으로 사용되지 않는다.(나일론/면의 블랜드 상에서 이들의 소량 사용은 제외)

[0005] 상기 염료는 이의 셀룰로오스 섬유에 도포하는 동안 알칼리성 조건하에서 상응하는 수용성 "알칼리 류코"(alkali leuco) 형태로 전환되어 기재에 도포되는 최소한 두 개의 공액 카르보닐기를 함유한다. 염색의 종료 후, 상기 알칼리 류코 형태는 섬유 내에서 직접 상기 불용성 모체 배트염료를 재생하도록 산화된다.(표 1)

[0006] 그러나 상기 알칼리 류코 형태는 나일론 섬유를 염색하기 위해 사용되어온 수용성이 부족한(sparingly water-soluble) "산 류코" 변형체(표 1)로 쉽게 전환된다. 요컨대, 상기 산 류코 변이체는 이의 흡착 특성의 측면에서 분산 염료와 유사하고, 염색의 종료 후 산화되는 때 나일론 기재 내에서 직접 불용성 모체 배트염료로 전환된다.

표 1



* 배트염료의 환원/산화

(표 1에서, insoluble parent vat dye: 불용성 모체 배트염료; reduction: 환원; oxidation: 산화; soluble alkali leuco: 가용성 알칼리 류코; sparingly soluble acid leuco: 수용성이 부족한 산 류코)

발명의 내용

해결하려는 과제

본 발명은 염색 후 색조농도 및 반복세탁에 대한 견뢰도를 높일 수 있는 초극세섬유의 염색방법을 제공함에 그 목적이 있는 것으로, 초극세섬유를 산성염료 또는 배트염료로 염색 후 개질된 풀 백탄(modified full backtan) 처리함으로써 그 목적이 달성된다.

과제의 해결 수단

본 발명은 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여;

준비된 직물을 세탁 후 건조하는 단계(S1);

건조된 직물을 산성염료 또는 배트염료로 염색하는 단계(S2);

염색된 직물을 산화 및 환원 세척시키는 단계(S3); 그리고

상기 단계(S3) 후 염색물을 풀 백탄 후처리하는 단계(S4)를 포함하는,

산성 또는 배트염료를 이용한 초극세섬유의 염색방법을 제공한다.

상기에서 단계(S1)에서의 세탁건조는 50~70℃에서 20~35분간 행함이 바람직하고, 이 경우 NaCO₃ 및 비이온성계 면활성제를 함유하는 수용액에서 행함이 바람직하다.

상기 건조온도와 시간은 최적결과가 나올 수 있는 예측범위이다.

본 발명에서의 온도조건과 시간 등은 상기와 같은 최적결과를 위한 조건이다.

또한 상기 단계(S2)에서의 염색은 20:1의 액비를 이용해 염료 포트의 온도를 40~60℃로 유지하면서 3~5%omf의 염료와;

환원제, 수산화나트륨, 분산제 중 1종 이상을 첨가하고 약 15~25분간 유지 후 직물을 투입하여 분당 1~2℃로 95~100℃까지 승온 후 50~70분간 유지시키는 것이 바람직하다.

상기에서의 omf는 통상 사용되는 섬유 무게 당 염료사용량을 뜻하고 본 발명에서의 각 첨가물질은 극세사 최적 염착을 위한 염료상태의 안정성 및 조건을 유지시키기 위함이다.

또한 상기 단계(S2)에서의 염색은 직물투입 시 산도를 pH 5~7로 유지할 수도 있으며, 염료 포트내의 온도가 40~50℃일 때 염료와 직물 그리고 pH 5~7의 완충액을 첨가한 후 8~15분간 유지한 다음 분당 1~2℃로 95~100℃까지 승온시킨 후 50~70분간 유지시킬 수도 있다.

또한 상기 단계(S3)에서의 산화는 염색된 직물을 약 5~15분간 행균 후 20:1의 액비를 이용해 약 35~45℃의 온도

에서 과산화수소와아세트산을 첨가하고 약 65~75℃로 승온시킨 후 약 15~30분간 유지시켜서 행할 수 있고, 상기 단계에서의 환원세척은 산화된 염색물을 20:1의 액비를 이용해 약 35~45℃의 온도에서 차아황산소다, 탄산나트륨, 계면활성제를 첨가하고 약 55~65℃로 승온시킨 후 약 15~30분 유지시켜서 행할 수 있다.

[0025] 또한 상기 단계(S4)에서의 폴 백탄 후처리하는 염색물을 약 5~15분간 행군 다음 65~75℃로 유지하면서 염색물과 탄닌산, pH 3~5의 아세트산을 첨가한 후 약 10~20분간 유지 후 1~3omf의 고착제를 첨가하고 약 10~20분간 유지시켜서 행할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 인조 나일론 스웨이드는 초극세섬유 성분의 매우 큰 표면적 때문에 산성염료의 세탁 견뢰도의 측면에서 문제점을 나타낸다. 큰 섬유 표면적 때문에 염색 스웨이드로부터 탈착하려는 염료의 고유한 성향과 결부되어 초극세섬유 물질에서 소정 농도의 색조를 달성하기 위하여 더욱 다량의 염료를 도포하기 위한 필요성은 인조 스웨이드 물질에서 산성염료의 특징적인 불량한 세탁 견뢰도를 결과한다. 5%omf의 세 종류의 1:2 금속 착염 산성염료로 염색한 나일론 스웨이드의 견뢰도는 폴 백탄을 이용한 후처리에 의하여 눈에 띄게 개선되었다. 그러나 폴 백탄 처리한 염색물이 60℃에서의 반복세탁 동안 감소 된 염료손실을 나타냈으나, 상당한 양의 염료손실이 반복세탁 시험 동안에 여전히 발생하였는데, 이는 기재의 큰 표면적 때문일 수 있다. 또한, 인접 다중섬유 스트립의 오염 정도가 폴 백탄을 이용한 후처리에 의해 감소 되었다는 사실에도 불구하고 오염 수준은 여전히 미흡한 점이 많다.

[0027] 배트 염색의 경우, 4%omf 산 류코 염색물의 색 강도는 4% 알칼리 류코 염색물의 색 강도보다 높았는데, 상기 산 류코 염색물의 더 높은 색 강도는 반복 세척에 걸쳐서 지속되었다. 두 유형의 배트 염색물이 이들의 산성염료 염색물보다 상당히 더 큰 색 강도를 가짐에도 불구하고, 알칼리 류코 염색물 및 산 류코 염색물은 산 염색물에 대하여 얻은 것과 비교하여 상당히 낮은 색 손실을 나타냈다.

[0028] 또한, 알칼리 류코 염색물은 인접 나일론 및 울 물질에 오염을 전혀 초래하지 않았으며 산 류코 염색물은 세탁 동안 인접 나일론 성분에 오염을 거의 초래하지 않았다. 산 염색된 스웨이드에 대하여 달성된 오염의 정도와 비교한 때, 알칼리 류코 염색물 및 산 류코 염색물은 모두 인접 다중섬유 스트립의 상당히 더 낮은 오염을 내타냈다. 배트 염색물의 마찰 견뢰도가 산 염색물의 마찰 견뢰도보다 높았으나, 특히 습윤 상태에서 마찰 견뢰도 수준은 겨우 중간 정도였다.

[0029] 이러한 결과는 60℃에서의 반복세탁에 대하여 높은 견뢰도를 갖고 양호한 건조 마찰 견뢰도 및 중간 정도의 습윤 마찰 견뢰도를 갖는 짙은 염색이 인조 나일론 스웨이드 상에서 얻어질 수 있다는 것을 나타낸다. 그러나 다양한 dtex의 나일론 섬유상에서 산 류코 염색의 비색 및 견뢰도(예, 광 견뢰도, 땀 견뢰도 등) 특성을 더욱 충분히 특성화하기 위해 다수의 배트염료를 이용한 연구가 진행에 있다. 또한, 배트염료의 산 류코 형태와 알칼리 류코 형태를 이용한 폴리아미드 섬유의 염색 사이의 관찰된 차이에 대한 이유를 확인하기위한 후속개발이 계속되고 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 알칼리 류코 배트 염색 방법의 처리조건.

도 2는 산 류코 배트 염색 방법의 처리조건.

도 3은 산 염료의 응용 염색 방법에 관한 처리조건.

도 4는 산화 방법에 관한 처리조건.

도 5는 환원 세척 방법에 관한 처리조건.

도 6은 폴 백탄 후처리에 관한 처리조건.

도 7은 반복된 ISOC06/C2 세탁 시험 전 후 산성 및 배트염료의 색 강도 그래프.

도 8은 반복된 ISOC06/C2 세탁 시험 전 후 산성 및 배트염료의 경우에 달성된 색 손실(%) 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하에서는 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

- [0032] [실시예]
- [0033] [재료의 선택]
- [0034] [직물]
- [0035] 사용된 인조 나일론 스웨이드(0.06 dtex)는 Daewoo Co. Ltd. (대한민국 서울)로부터 구입하였다. 상기 직물을 2g dm^{-3} Na_2CO_3 및 5g dm^{-3} 비이온성 계면활성제 *Lanapex R* (ICI Surfactants)를 함유하는 수용액에서 60°C 로 30분간 세탁했다. 상기 세탁한 스웨이드를 수돗물에서 철저히 행구고 옥외에서 건조시켰다.
- [0036] [염료]
- [0037] 본 발명에서 사용된 산성염료는 Crompton & Knowles로부터 구입하였고, 본 연구에서 사용된 배트염료는 Town End Chemicals 및 Ciba-Geigy로부터 구입하였다. 이들 염료는 하기 표 1에 나타냈다. 상기 염료의 각각은 각 염료 부류의 대표로 선택했다.

표 2

Commercial name	C.I. generic name
Neutrilan Bordeaux M-B	C.I. Acid Violet 90
Neutrilan Yellow S-2G	C.I. Acid Yellow 220
Neutrilan Navy M-BRX	C.I. Acid Blue 193
Cibanone Violet 2R	C.I. Vat Violet 1
Cibanone Navy BAMD	C.I. Vat Blue 18
Cibanone Olive B-01 MD	C.I. Vat Green 3

- [0038]
- [0039] * 사용된 1:2형 금속 착염 산성염료 및 배트염료
- [0040] 표 2에서, commercial name: 상업명; C.I. generic name: C.I. 일반명
- [0041] [화확약품 및 보조제]
- [0042] 상업적인 환원제인 *Rongalit C*는 BASF로부터 구입했고, 비이온성 계면활성제인 *Sandozin NIE*는 Clariant로부터 구입했으며, 분산제인 *Matexil DA-N*는 Uniqema로부터 구입했다. 탄닌산인 *Floc-tan 1* 및 황산 주석 유래 고착제인 *Gallofix*의 시료는 Omnicem-Ajinmoto로부터 구입했다. 사용된 모든 다른 시약들은 표준 실험실 등급이었다.
- [0043] [염색]
- [0044] 나일론 스웨이드의 시료를 *Zeltex Polycolor PC 1000* 실험실 규모 염색기내에 배치한 300cm^3 용량의 밀폐된 스테인리스강 염료포트(dyepot)에서, 20:1의 액비(liquor ratio)를 이용하여 염색했다. 배트염료 및 산성염료를 도포하기 위해 사용한 염색 방법이 도 1 내지 도 3에서 나타냈다.
- [0045] [배트 염색물의 산화]
- [0046] 염색의 종료 후, 동일 시료를 수돗물에서 10분간 행군 다음, 20:1의 액비를 이용하여 산화시켰다.(도 4) 상기 산화된 시료를 흐르는 물에서 10분간 행구었다.
- [0047] [배트 염색물의 환원 세척]
- [0048] 상기 행구고 산화시킨 염색물을 20:1의 액비를 이용하여 환원 세척한 다음(도 5) 그 시료를 수돗물에서 행구고 야외에서 건조시켰다.
- [0049] [1:2형 금속 착염 염색물의 개질 풀 백탄 후처리(modified full backtan)]
- [0050] 염색의 종료 후, 그 시료를 수돗물에서 10분간 행군 다음, 도 6에서 도시한 일염욕(one-bath) 2단계 공정을 이용하여 후처리했다. 상기 백탄 처리한(backtanned) 시료를 수돗물에서 행구고 야외에서 건조시켰다.
- [0051] [세탁 견뢰도]
- [0052] 상기 염색된 스웨이드 시료를 5회의 연속적인 ISOC06/C2 세탁 시험했다.
- [0053] 각 세탁 시험의 종료 후, 그 시료를 수돗물에서 철저히 행구었다. SDC 극세섬유 스티립의 새로운 시료를 이용하

여 상기 5회 세탁 시험의 각각마다 오염(staining)의 정도를 평가했다. 인접한 극세섬유 스트립의 오염 정도는 오염 그레이 스케일(staining grey scale)을 이용하여 표현했다.

[0054] 반복 세탁 시험이 염색물의 색조 농도를 감소시킨 정도는 하기 식(1)을 이용하여 결정했다.

$$[0055] \text{색 손실}(\%) = (fk_1 - fk_2 / fk_1) \times 100$$

[0056] 상기 식에서, 아래첨자 1은 세탁 전 염색물의 색 강도(colour strength)를 나타내고, 아래첨자 2는 5회의 세탁 각각의 이후의 세탁물의 색 강도를 나타낸다.

[0057] [마찰 견뢰도]

[0058] 염색된 스웨이드를 ISO X12 시험 방법에 따라 시험했다.

[0059] [색 측정]

[0060] 모든 측정은 D₆₅ 광원 및 10° 표준 관찰기(standard observer)를 이용하여, PC에 연결된 X-rite Match-Rite 분광광도계를 이용하여 측정하였는데, 전반사 성분(specular component)은 제외하였고, UV성분은 포함시켰고, 각 시료마다 4개 기록치의 평균을 취했다. 상응하는 CIE 비색 데이터 및 fk 값을 반사율 데이터로부터 계산했다.

[0061] [분석 및 결과]

[0062] [산 염료]

[0063] 하기 표 3은 각각 5%omf의 1:2형 금속 착염 산성염료로 염색한 폴리아미드 스웨이드에 대하여 얻은 비색 데이터를 보여주고, 염색물을 5회 반복하여 세탁 시험한 결과를 또한 보여준다. 표 3에서 폴 백탄 후처리를 받지 않은 염색물에 대한 결과 외에도, 도 6에서 도시한 2단계 후처리 공정으로 처리한 염색물에 대한 결과도 포함된다.

표 3

Dye	After treatment	No. of washes	L*	a*	b*	C*	ho	fk	Staining of adjacent					
									Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acrylic	Wool
C.I. Acid Violet 90	nil	0	38.93	40.26	-3.67	40.42	354.79	75.5	-	-	-	-	-	-
		1	50.63	35.01	-5.56	35.45	350.98	30.2	5	4/5	2/3	4/5	5	2/3
		2	56.34	32.01	-5.54	32.49	350.18	19.8	5	5	3/4	5	5	4
		3	60.96	29.21	-5.42	29.71	349.48	14.0	5	5	4	5	5	4/5
		4	64.23	26.73	-5.25	27.24	348.89	10.9	5	5	4/5	5	5	4/5
	full backtan	5	66.97	24.98	-4.99	25.47	348.70	8.7	5	5	4/5	5	5	5
		0	38.12	40.31	-3.94	40.50	354.41	80.1	-	-	-	-	-	-
		1	42.79	36.74	-1.74	36.78	357.30	55.7	5	4	3	4/5	5	3
		2	46.00	36.58	-2.26	36.65	356.47	44.1	5	5	3/4	5	5	4
		3	46.55	35.07	-1.67	35.11	357.24	42.1	5	5	4/5	5	5	4/5
	full backtan	4	49.81	34.16	-2.57	34.25	355.70	33.0	5	5	4/5	5	5	4/5
		5	50.31	33.06	-1.66	33.11	357.12	32.0	5	5	4/5	5	5	5
C.I. Acid Blue 193	nil	0	28.42	0.73	-15.42	15.44	272.72	129.0	-	-	-	-	-	-
		1	34.74	-0.02	-15.53	15.53	269.94	81.6	5	4	1/2	4/5	4/5	2/3
		2	38.79	-0.31	-14.60	14.61	268.77	61.5	5	4/5	2	5	5	2/3
		3	42.08	-0.50	-14.11	14.12	267.98	49.3	5	5	2	5	5	3/4
		4	44.33	-0.67	-13.77	13.78	267.20	42.5	5	5	3/4	5	5	4
	full backtan	5	45.99	-0.62	-13.49	13.50	267.35	43.3	5	5	3/4	5	5	4/5
		0	27.97	0.20	-15.48	15.48	270.75	134.6	-	-	-	-	-	-
		1	34.15	-0.21	-15.42	15.42	269.22	85.3	5	4	2	4/5	4/5	3
		2	38.33	-0.56	-14.41	14.42	267.78	63.8	5	5	3	5	5	3/4
		3	40.21	-0.71	-14.04	14.05	267.12	56.2	5	5	3	5	5	3/4
	full backtan	4	42.52	-0.94	-13.48	13.51	266.02	48.2	5	5	3/4	5	5	4
		5	44.23	-0.99	-13.11	13.35	265.74	43.0	5	5	3/4	5	5	4/5
C.I. Acid Yellow 220	nil	0	63.79	18.65	65.04	67.66	74.00	82.4	-	-	-	-	-	-
		1	68.36	15.31	59.75	61.68	75.63	46.4	4	4	2/3	4/5	4/5	2
		2	71.97	12.70	55.99	57.41	77.22	31.0	4/5	4/5	3	5	5	2/3
		3	73.96	10.67	51.70	52.79	78.34	23.0	5	5	3/4	5	5	3
		4	75.14	9.52	48.74	49.66	78.05	19.1	5	5	4	5	5	4
	full backtan	5	76.66	8.89	47.95	48.77	79.49	16.7	5	5	4	5	5	4
		0	64.18	17.40	63.71	66.05	74.72	75.5	-	-	-	-	-	-
		1	66.75	16.81	64.01	66.19	75.28	62.5	4/5	4/5	2/3	4/5	5	2/3
		2	68.23	14.60	60.49	62.23	76.43	48.3	5	4/5	3/4	5	5	3
		3	69.61	14.61	61.04	62.76	76.54	44.7	5	5	3/4	5	5	3
	full backtan	4	69.98	14.03	58.89	60.54	76.60	39.9	5	5	4	5	5	4
		5	71.67	12.88	57.98	59.39	77.47	34.2	5	5	4/5	5	5	4

[0064] * 5%omf 산성 염색물에 대한 비색 및 세탁 견뢰도 데이터

[0065] (표 3에서, dye: 염료; After treatment: 후처리; No. of washes: 세탁 횟수; staining of adjacent: 인접 섬유의 오염; acetate: 아세테이트; cotton: 면, nylon: 나일론; acrylic: 아크릴; wool: 울; nil: 없음; full backtan: 폴 백탄)

- [0067] [후처리하지 않은 염색물]
- [0068] 풀 백탄으로 후처리하지 않은 염색물의 경우, 상기 사용된 세 종류의 염료마다 반복 세탁은 명도(L* 값)의 증가로 입증되는 바와 같이 색조 농도(depth of shade)를 감소시켰지만, 그 염색물의 색(색상(ho) 및 채도(C*))은 거의 영향을 받지 않은 것을 알 수 있다. 도 7에서 도시한 바와 같이, 염색물의 색강도(fk)는 5회의 세탁 시험 각각마다 발생한 염료 탈착으로 인해 세탁횟수가 증가함에 따라 감소했다. 반복세탁 전후에 후처리하지 않은 염색물에 대하여 확보한 상응하는 색 손실(%)의 값이 도 8에서 보여진다. 도 8로부터 처음 약 2회의 세탁의 경우에 달성된 색 손실(colour loss)의 정도는 후속하는 세탁 시험의 경우에 얻은 것보다 컸다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 도 7에서 도시한 상응하는 fk 값의 감소에 의해 설명되고, 염색의 종료 후 염색물로부터 제거되지 않은 나머지 염료 때문일 수 있다. 염색물에 대하여 얻은 색 손실(%)이 세탁 시험 횟수의 증가에 따라 감소했다는 결과는 이러한 나머지 염료를 제거한 처음 2회 정도의 세탁 때문일 수 있다. 도 8로부터 상기 세 종류의 염료는 5회의 세탁에 걸쳐서 발생한 색 손실 속도의 측면에서 변화했지만, 색 손실의 최종 정도는 약 80% 정도로서 비교적 차이가 거의 없었다는 것을 알 수 있다. 놀랍지 않게 세탁동안 염색물로부터 제거한 떠다니는 염료는 인접한 여러 섬유 스트립 소재 상에 침착했다.(표 3)
- [0069] 사용된 세 가지 염료들의 각각의 경우마다, 염색물은 달성되는 오염 값에 의해 확인되는 바와 같이 60℃에서 5회의 연속적인 세탁 견뢰도 시험에 대하여 불량한 견뢰도를 나타낸 것이 명백하다. 인접한 아크릴, 폴리에스테르, 2° 아세테이트 및 면 성분들의 경우에 달성된 낮은 오염 수준은 이러한 유형의 섬유에 대한 1:2형 금속 착염 산성염료의 고유한 낮은 직접성(substantivity)을 고려하여 예상되었다. 또한, 사용된 두 종의 염료의 직접성의 측면에서, 이러한 유형의 염료가 사용되는 인접 나일론 6, 6 및 울의 경우 매우 높은 정도의 오염이 예상되었다. 처음 2회 정도의 세탁 시험의 경우에 달성된 염색물의 견뢰도는 후속되는 세탁의 경우에 얻은 것과 비교하여 두드러지게 나뉘었다는 것이 명백하다.(표 3)
- [0070] 이는 도 8에서 도시한 색 손실 값(%)에 대하여 이미 고찰한 바와 같이 이러한 나머지 염료를 제거한 처음 2회 정도의 세탁 때문일 수 있다.
- [0071] [후처리한 염색물]
- [0072] 표 3은 도 6 및 7에서 도시한 방법을 이용하여 풀 백탄으로 후처리한 5%omf 염색물에 대하여 얻은 비색 데이터를 보여주고, 반복된 세탁 시험 전후에 염색물에 대하여 기록된 해당 fk 값을 보여준다. 이러한 데이터를 세탁 시험 전에 후처리하지 않은 염색물에 대한 데이터와 비교한 결과 세 종류의 염료 각각의 경우, 후처리한 염색물의 색 및 색 강도 모두에 거의 변화를 주지 않았다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 이러한 특별한 후처리에 의해 발생할 수 있는 변색을 고려할 때 놀라운 것이고, 본 발명에서 이용된 중간 정도 농도의 색조 및 비교적 흐린 색조 때문일 수 있다. 본 발명에서 이용된 2단계 후처리에 있어서, 우선 갈로탄닌을 염색 나일론에 도포한 다음, 상기 탄닌 처리된 직물을 새로운 염욕(bath)으로부터의 금속염으로 처리했다. 폴리아미드 섬유의 경우, 갈로탄닌은 기재 내에서 양성자화(protonated) 아미노 말단기에 결합하는 높은 M_n 산으로 거동하는 것으로 판단되고, 주석 염을 이용한 후속 처리는 염색 기재의 표면에 위치하고 세탁 동안 염색 직물로부터의 염료의 확산에 대한 물리적 장벽을 제공하는 큰 분자 크기의 저수용성 복합체의 형성을 결과하는 것으로 판단된다. 후처리한 염색물에 대하여 얻은 세탁 견뢰도 데이터를 후처리하지 않은 세탁물의 것들과 비교하면(표 3), 풀 백탄은 60℃에서의 반복 세탁에 대한 견뢰도를 개선한 것이 명백하다. 세탁 동안에 발생한 색 손실의 정도에 대한 후처리의 이로온 효과는 도 8에서 도시한 데이터에서 명백히 확인된다. 그러나 풀 백탄은 C.I. Acid Violet 90 또는 C.I. Acid Yellow 220의 세탁 견뢰도를 개선하는 것 보다 C.I. Acid Blue 193의 세탁 견뢰도를 개선하는데 있어서 덜 효과적이었던 것이 명백하다.(도 8)
- [0073] 후처리는 실시한 5회의 세탁 각각의 경우마다 색 손실(%)을 감소시켰기 때문에(도 8 참조), 후처리한 염색물의 해당 색 강도는 후처리하지 않은 대조물 보다 높았다.(도 7 참조)
- [0074] 풀 백탄에 의해 제공된 것으로, 상기 세 가지의 산성염료의 각각의 세탁 견뢰도의 관찰된 개선은, 폴리아미드 섬유상의 산 염료의 경우에 제안된 바와 같이 세탁동안 염색 인조 스웨이드 소재의 밖으로의 염료 확산을 제한한 큰 M_n의 저수용성 갈로탄닌/주석 복합체의 표면 "skin" 때문일 수 있다. 그러나 이러한 통상적인 나일론 섬유의 경우, 풀 백탄 후처리는 색 손실 및 반복된 세탁 동안의 인접 섬유의 오염 정도 모두에서 유의적인 개선을 제공한다. 도 8은 염색 및 후처리된 폴리아미드 스웨이드는 반복세탁의 결과로서 상당한 색 손실을 입었다는 것을 나타내는 한편, 표 3은 후처리한 염색물의 경우 인접 나일론 및 울 소재의 두드러진 오염이 5회 세탁 후에도 발생했다는 것을 나타낸다. 후처리한 염색물의 경우에 관찰된 비교적 큰 색 손실(%) 및 높은 수준의 오염은 나

일론 섬유상에서의 산성염료의 고유하게 낮거나 중간정도의 견뢰도와 결부되어 사용된 초극세섬유(0.05 dtex)의 이미 고찰한 특징적으로 매우 큰 표면적 때문일 수 있다.

[0075] 표 4는 세 종류의 산성염료로 염색된 나일론 스웨이드의 마찰 견뢰도(rub fastness)를 나타낸다. 표 4로부터 마찰 견뢰도가 아주 불량하였지만, 후처리는 견뢰도를 작은 정도로 개선한 것이 명백하다.

표 4

Dye	After treatment	Dry	Wet
C.I. Acid Violet 90	none	3/4	1
C.I. Acid Blue 193		3/4	1
C.I. Acid Yellow 220		3/4	1
C.I. Acid Violet 90	full backtan	3/4	1/2
C.I. Acid Blue 193		3/4	1/2
C.I. Acid Yellow 220		3/4	2

[0076]

[0077] * 5%omf 산 염색물의 마찰 견뢰도

[0078] (표 4에서, Dye: 염료, After treatment: 후처리; Dry: 건조; Wet: 습윤; none: 없음; full backtan: 풀 백탄)

[0079] [배트 염료]

[0080] 이미 언급한 바와 같이 배트염료는 셀룰로오스 섬유를 염색하기 위해 광범위하게 사용되지만, 많은 염료는 나일론 섬유에 대하여 낮은 직접성을 나타내고, 일반적으로 옅은 색조는 기재 내에서 이들 염료의 제한된 확산 때문에 발생한다. 그러나 일부 배트염료의 산 류코 형태는 폴리아미드 섬유에 높은 총괄 견뢰도의 짙은 색조를 제공하는 것으로 확인되어 왔다. 본 연구에서는, 배트염료의 알칼리 류코 형태 및 산 류코 형태 두 가지를 이용하였다.

[0081] 상기 염료의 알칼리 류코(도 1) 및 산 류코(도 2) 형태에 대하여 사용된 도포 방법은 본 저자들의 실험실에서 실시한 이전의 연구의 결과로서 안출되었는데, 상기 연구는 나일론 스웨이드 및 상기 실험 단락에서 기재한 장치와 함께 표 1에서 나타난 세 종류의 배트염료를 포함했다.

[0082] 표 5는 비색 데이터를 나타내고, 도 7은 반복 세척 전후에 상기 세 종류의 배트염료의 4%omf 염색물에 대하여 얻은 해당 색 강도 값을 나타내며, 사용된 알칼리 및 산 류코 염색 방법(각각 도 1 및 2)에 대한 결과가 보여진다. 산 류코 염색물의 색 강도는 해당 알칼리 류코 염색물보다 높았으며, 세탁 횟수가 증가함에 따라 fk 값이 점차적으로 감소하였으나, 이러한 산 류코 형태의 더 높은 색 강도는 5회의 반복된 세탁에 걸쳐서 지속되었다. C.I. Vat Violet 1 및 C.I. Vat Blue 18의 경우, 세탁 시험 전후 산 류코 염색물의 색은 알칼리 류코 염색물과 달랐으며, C.I. Vat Green 3의 산 류코 염색물과 알칼리 류코 염색물 사이에는 아주 더 작은 색 차이가 얻어졌다. 상기 세 종류의 배트염료의 산 류코 및 알칼리 류코 염색물에 대하여 관찰된 색 및 색강도의 차이에 대한 이유는 아직 알 수 없으나, 비교적 다수의 배트염료 및 넓은 범위의 배팅(vatting), 염색 및 세척(clearing)조건을 이용하여 얻은 결과는 염료 회합(dye aggregation)이 색의 측면에서 주요한 인자이지만 결정적인 인자는 아니라는 것을 시사하고, 류코 산 염색의 경우에 일반적으로 달성되는 더욱 높은 색 강도는 도포 동안 염료의 -O⁻ 형태와 비교하여 -OH 유도체의 더욱 낮은 용해도 및 더욱 높은 직접성(substantivity) 때문일 수 있다는 것을 시사한다. 이러한 문제를 다루는 후속 논문이 공개될 것이다.

표 5

Dye	After treatment	No. of washes	L*	a*	b*	C*	h°	Staining of adjacent					
								Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acrylic	Wool
C.I. Vat Violet 1	alkali leuco	0	21.3	19.4	-24.9	31.5	307.9	—	—	—	—	—	—
		1	22.7	19.5	-24.6	31.4	308.3	5	5	4/5	5	5	5
		2	22.6	19.6	-24.8	31.7	308.3	5	5	5	5	5	5
		3	23.1	19.6	-24.9	31.7	308.3	5	5	5	5	5	5
		4	23.2	19.7	-25.2	31.9	308.1	5	5	5	5	5	5
	acid leuco	5	23.5	19.9	-25.3	32.2	308.2	5	5	5	5	5	5
		0	20.2	15.7	-22.1	27.1	305.4	—	—	—	—	—	—
		1	20.9	15.9	-22.2	27.3	305.6	5	5	3/4	5	5	5
		2	21.3	15.9	-22.0	27.2	305.9	5	5	4	5	5	5
		3	21.6	16.4	-22.7	28.0	305.8	5	5	4/5	5	5	5
		4	21.8	16.5	-22.6	27.9	306.1	5	5	4/5	5	5	5
		5	21.9	16.3	-22.3	27.6	306.2	5	5	4/5	5	5	5
		0	24.8	5.7	-15.6	16.6	290.2	—	—	—	—	—	—
		1	25.4	5.6	-15.3	16.2	289.9	5	5	3	5	5	5
		2	25.7	5.3	-15.1	15.9	289.5	5	5	4	5	5	5
		3	25.9	5.6	-15.4	16.3	289.9	5	5	4	5	5	5
		4	26.1	5.6	-15.5	16.5	289.7	5	5	4/5	5	5	5
		5	26.1	5.7	-15.6	16.6	289.9	5	5	4/5	5	5	5
		0	21.9	5.3	-18.5	19.3	286.0	—	—	—	—	—	—
C.I. Vat Blue 18	alkali leuco	1	22.9	5.1	-18.3	19.0	285.6	5	5	4	5	5	5
		2	23.1	5.2	-18.6	19.3	285.5	5	5	4/5	5	5	5
		3	23.1	5.3	-18.6	19.3	285.7	5	5	4/5	5	5	5
		4	23.4	5.3	-18.6	19.3	285.8	5	5	4/5	5	5	5
		5	23.7	5.2	-18.5	19.2	285.6	5	5	5	5	5	5
	acid leuco	0	21.9	5.3	-18.5	19.3	286.0	—	—	—	—	—	—
		1	22.9	5.1	-18.3	19.0	285.6	5	5	4	5	5	5
		2	23.1	5.2	-18.6	19.3	285.5	5	5	4/5	5	5	5
		3	23.1	5.3	-18.6	19.3	285.7	5	5	4/5	5	5	5
		4	23.4	5.3	-18.6	19.3	285.8	5	5	4/5	5	5	5
		5	23.7	5.2	-18.5	19.2	285.6	5	5	5	5	5	5
C.I. Vat Green 3	alkali leuco	0	38.5	-12.1	5.1	13.1	156.8	—	—	—	—	—	—
		1	40.1	-12.5	5.4	13.7	156.5	4	5	5	5	5	5
		2	40.3	-12.3	5.3	13.4	156.7	4	5	5	5	5	5
		3	40.7	-12.7	5.5	13.8	156.4	4	5	5	5	5	5
		4	40.7	-12.6	5.4	13.8	156.6	4	5	5	5	5	5
	acid leuco	5	41.4	-12.7	5.5	13.9	156.4	4	5	5	5	5	5
		0	31.1	-12.3	4.5	13.1	159.7	—	—	—	—	—	—
		1	33.1	-12.9	4.4	13.6	161.1	4	4	4	5	5	5
		2	33.4	-13.1	4.4	13.8	161.2	4/5	5	4/5	5	5	5
		3	33.9	-13.2	4.4	13.9	161.3	4/5	5	4/5	5	5	5
		4	34.1	-13.3	4.4	14.0	161.3	4/5	5	4/5	5	5	5
		5	34.4	-13.4	4.5	14.1	161.4	5	5	5	5	5	5

[0083]

[0084]

* 배트 염색물의 4%mf에 대한 비색 및 세탁 견뢰도 데이터

[0085]

(표 5에서, Dye: 염료, After treatment: 후처리, No of washes: 세탁 횟수, Staining of adjacent: 인접 섬유의 오염; Acetate: 아세테이트, Cotton: 면, Nylon: 나일론, PET: PET, Acrylic: 아크릴, Wool: 울, alkali leuco: 알칼리 류코, acid leuco: 산 류코)

[0086]

알칼리 류코 염색물 및 산 류코 염색물 모두는 반복 세척 동안 단지 작은 색 손실(%)만을 받았으며(도 8) 산 류코 염색물과 알칼리 류코 염색물 사이에 나타난 색 손실의 정도는 비교적 작았다는 것이 명백하다. 얻어진 매우 작은 색 손실 값(%)은 해당 세탁 견뢰도 결과(표 5)에 반영되는데, 이러한 결과는 산 류코 염색물 및 알칼리 류코 염색물이 모두 반복 세척 동안 매우 양호한 세탁 견뢰도를 나타냈다는 것을 시사한다. 세 종류의 염료 각각의 경우마다 인접 나일론 성분의 오염이 관찰되었으나, 인접 디아세테이트 섬유의 약간의 오염이 C.I. Vat Green 3의 경우에만 얻어졌다.

[0087]

[산 염색물과 배트 염색물의 비교]

[0088]

표 3 및 표 5에서 나타낸 견뢰도 결과로부터, 배트염료가 아주 더 높은 색 강도를 가짐에도 불구하고(도 7), 배트염료(산 및 알칼리 류코 형태 모두)는 미처리 및 후처리한 산성염료 모두 보다 더욱 높은 견뢰도를 나타냈으며, 배트 염색물은 반복세탁 시험 동안 상당히 낮은 색 손실(%)을 나타냈다(도 8)는 것을 명백히 알 수 있다. 도 7 및 도 8의 y축에 대하여 동일한 척도가 사용되었기 때문에, 배트 염색물에 대하여 얻어진 더욱 큰 색조 농도 및 더욱 낮은 염료 손실을 명백히 알 수 있다.

[0089]

표 6는 배트 염색물의 건조 마찰 견뢰도(dry rub fastness)가 당연히 허용될 수 있는 반면에, 습윤 마찰 견뢰도는 3 미만이라는 것을 나타낸다. 그럼에도 불구하고, 배트 염색물에 대하여 얻은 마찰 견뢰도 등급은 배트 염색물의 상당히 더 큰 색 강도에도 불구하고 산 염색물보다 아주 더 높았다.(표 4)

표 6

Dye	Application method	Dry	Wet
C.I. Vat Violet 1	alkali leuco	4	2
C.I. Vat Blue 18		4/5	2/3
C.I. Vat Green 3		4/5	2/3
C.I. Vat Violet 1	acid leuco	3/4	2
C.I. Vat Blue 18		4/5	2/3
C.I. Vat Green 3		4/5	2/3

[0090]

[0091]

* 4%omf 배트 염색물의 마찰 견뢰도

[0092]

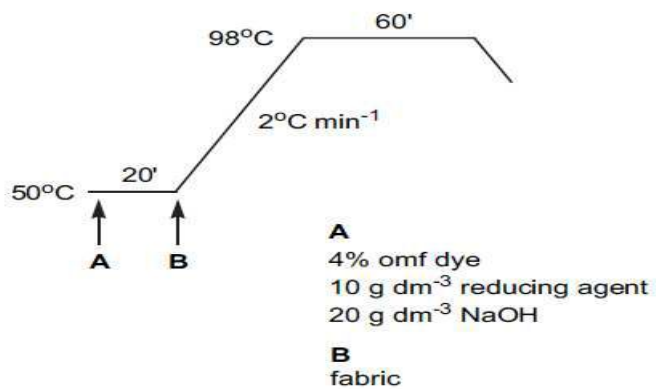
(표 6에서, Dye: 염료, Application method: 도포 방법, alkali leuco: 알칼리 류코, acid leuco: 산 류코, dry: 건조, wet: 습윤)

[0093]

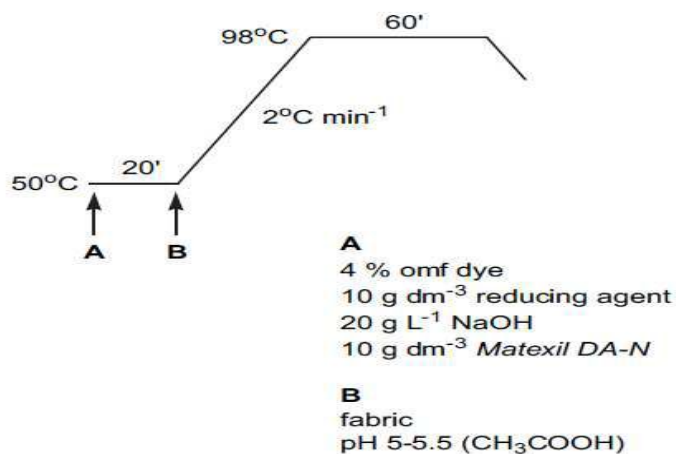
배트 염색물의 관찰된 아주 높은 색상도 및 이들의 더욱 높은 세탁 및 마찰 견뢰도 수준에 대한 이유는 여전히 설명될 필요가 있다. 이는 염착(dye exhaustion)의 정도가 배트염료의 경우에 더 크거나 배트염료 시료의 염료 함량이 사용된 산 염료 시료의 염료 함량 보다 크기 때문일 수 있다. 이들 및 다른 설명은 조사를 필요로 한다.

도면

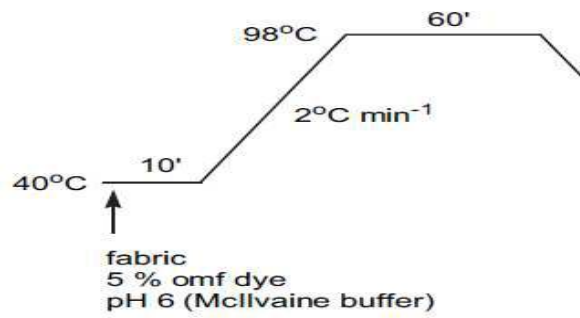
도면1



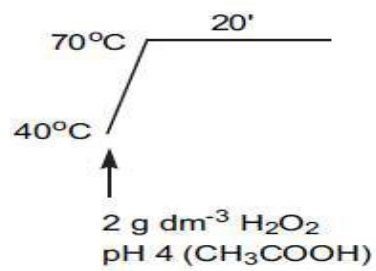
도면2



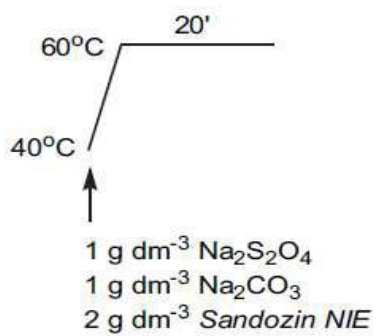
도면3



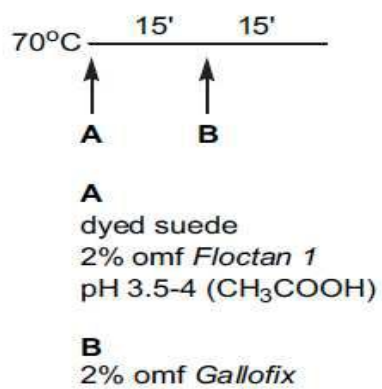
도면4



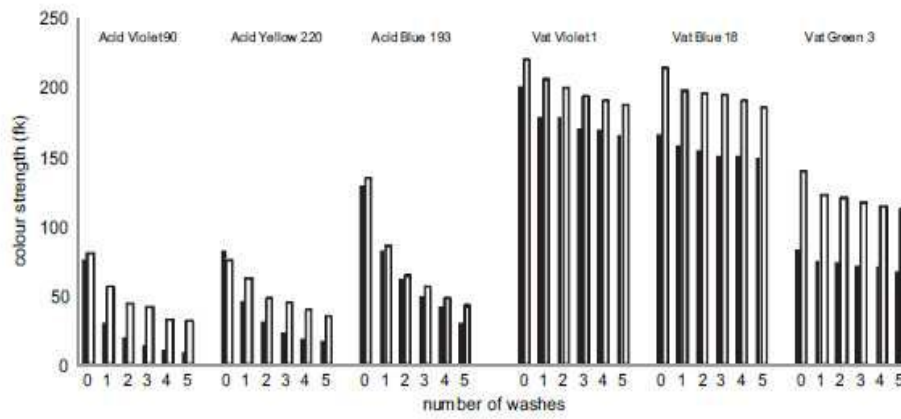
도면5



도면6



도면7



도면8

