



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월29일
(11) 등록번호 10-0808724
(24) 등록일자 2008년02월22일

(51) Int. Cl.
D01F 2/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7004647
(22) 출원일자 2003년04월01일
심사청구일자 2006년10월11일
번역문제출일자 2003년04월01일
(65) 공개번호 10-2003-0061374
(43) 공개일자 2003년07월18일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2001/004562
국제출원일자 2001년10월12일
(87) 국제공개번호 WO 2002/31236
국제공개일자 2002년04월18일
(30) 우선권주장
0025080.3 2000년10월12일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
WO 98/46814 A
WO 94/28220 A
WO 95/28516 A

(73) 특허권자
렌징 파이버스 리미티드
영국, 엠1 5이에스, 맨체스터, 그레이트 브릿지워
터 스트리트 70, 에버웨즈 하우스
(72) 발명자
에스쿠, 그레고리, 제임스
영국, 코벤트리씨브이66에프엔, 폴설, 리달즈레인87
헤이허스트, 맬콤, 존
영국, 벌킹톤씨브이129알지, 년이튼로드251
슬레이터, 앤드류, 피터
영국, 년이튼씨브이109
에스큐, 갤리커먼, 딕킨클로스23
(74) 대리인
백문구

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 최중환

(54) 섬유 및 그 제조방법

(57) 요약

라이오셀 섬유를 제조하는 방법은

- (i) 셀룰로우스를 수성 제3 아민 N-옥사이드 용매에 용해시키고, 이 용액이 용액이 형성되는 온도 이하의 유리전이온도를 갖는 열가소성 폴리머를 분산된 셀룰로우스의 중량을 기준으로 미량(다음에 정의함) 내지 30중량% 포함하도록 하는 단계;
- (ii) 이 용액을 금형을 거쳐 수성 응고욕 속으로 압출하여 라이오셀 섬유를 형성하는 단계;
- (iii) 잔류하는 N-옥사이드를 제거하기 위하여 섬유를 세척하고, 건조하는 단계;
- (iv) 섬유에 2.5 내지 8 crimps/cm의 크림프를 도입하기 위하여 섬유를 권축하는 단계를 포함한다.

본 발명의 방법에서는 열가소성 폴리머가 도메인으로 섬유 중에 균일하게 분산되며, 모든 도메인의 실질적인 최대 크기는 50nm를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

본 발명은 또한 미량 내지 30중량%의 저융점 열가소성 폴리머를 포함하고 2.5 내지 8crimps/cm를 갖는 라이오셀 섬유를 제공한다.

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 벨리즈, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 필리핀, 에쿠아도르, 남아프리카, 모잠비크, 탄자니아, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 콜롬비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 세르비아 앤 몬테네그로, 감비아, 짐바브웨, 가나, 시에라리온, 모로코, 그라나다

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 적도 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 셀룰로우스를 수성 제3차 아민 N-옥사이드 용매에 용해시키고, 용액을 형성하는 온도 이하의 유리전이온도를 갖는 열가소성 폴리머 입자를 분산된 셀룰로우스의 중량을 기준으로 0.01 내지 30중량% 범위로 분산되도록 하는 단계,

(ii) 이 용액을 금형을 거쳐 수성 응고욕 속으로 압출하여 라이오셀 섬유를 형성하는 단계,

(iii) 잔류하는 아민 N-옥사이드를 제거하기 위하여 섬유를 세척하고, 건조하는 단계,

(iv) 섬유에 2.5 내지 8 crimps/cm의 크림프를 도입하기 위하여 섬유를 권축함을 특징으로 하는 단계를 포함하는 라이오셀 섬유의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에서, 셀룰로우스 용액이 0.01 내지 20중량%의 열가소성 폴리머 입자를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 3항에서, 저융점 열가소성 폴리머가 50℃와 150℃ 사이의 융점을 갖고 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 또는 3항에서, 열가소성 폴리머가 -20℃와 +130℃ 사이의 유리전이온도를 갖고 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항 또는 3항에서, 열가소성 폴리머가 폴리에스테르, 폴리아미드 및 올레핀 폴리머로 구성된 그룹에서 선택된 열가소성 폴리머임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 또는 3항에서, 열가소성 폴리머가 도메인으로 라이오셀 중에 골고루 분산되고, 모든 도메인의 크기는 0.0001~50nm 범위임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 또는 3항에서, 세척된 섬유가 권축 전에 소프트 가공제를 섬유의 중량을 기준으로 0.01 내지 2중

량% 농도로 처리됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항 또는 3항에서, 섬유가 섬유에 3.5 내지 8 crimps/cm로 크림프가 도입되도록 권축됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항 또는 3항에서, 용액이 섬유에 매팅제가 혼입되도록 하기 위하여 매팅제를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

제1항 또는 3항에서, 섬유가 셀룰로우스와 반응성이 있어서 건조 전후에 섬유와 반응하는 2 내지 6개의 관능성 그룹을 갖는 약품으로 세척 후, 건조 전에 처리됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제1항 또는 3항에서, 생성된 섬유가 0.5 내지 5 dtex 범위의 섬도를 갖고 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제1항 또는 3항에서, 이 방법이 추가로 섬유를 3 내지 100nm 범위의 길이의 스테플로 절단됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

제22항에 있어서, 섬유가 30gsm의 중량을 갖는 카드로 가공되고, 티뷰 CA 11 카딩기에서 150-275m/min의 속도로 섬유를 웹으로 카딩하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

50℃ 내지 150℃의 용점을 갖는 열가소성 폴리머 입자를 셀룰로우스의 중량을 기준으로 0.01 내지 30중량%의 범위로 섬유 중에 분산된 상태로 포함하고 2.5 내지 8 crimps/cm의 크럼프를 갖는 라이오셀 섬유.

청구항 29

삭제

청구항 30

제28항에서, 열가소성 폴리머 입자가 섬유 중에 0.01 내지 20중량% 분산되었음을 특징으로 하는 라이오셀 섬유.

청구항 31

삭제

청구항 32

제28항 또는 30항에서, 열가소성 폴리머가 폴리에스테르, 폴리아미드 및 올레핀 폴리머로 구성된 그룹으로부터 선택된 열가소성 폴리머임을 특징으로 하는 라이오셀 섬유.

청구항 33

제28항 또는 30항에서, 섬유가 셀룰로우스와 반응성이 있는 2 내지 6개의 관능성 그룹을 갖는 약품을 포함하며, 이 약품은 미건조 섬유에 처리되어 건조 전이나 건조 중에 섬유와 반응되는 약품임을 특징으로 하는 라이오셀 섬유.

청구항 34

제28항 또는 30항에서, 열가소성 폴리머가 도메인 상태로 라이오셀 중에 골고루 분산되어 있으며, 모든 도메인의 크기는 0.0001~50nm 범위임을 특징으로 하는 라이오셀 섬유.

청구항 35

제28항 또는 30항에서, 셀룰로우스의 중량을 기준으로 0.1 내지 5중량% 이산화티타늄 분말이 라이오셀 섬유 중에 분산되어 있음을 특징으로 하는 라이오셀 섬유.

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

제28항 또는 30항에서, 이 섬유에 섬유 중량을 기준으로 0.01 내지 2중량%, 소프트 가공제가 처리되었음을 특징으로 하는 라이오셀 섬유.

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

제30항에서, 폴리에스테르, 폴리아미드 및 올레핀 폴리머로 구성된 그룹에서 선택한 저융점 열가소성 폴리머의 도메인을 셀룰로우스 섬유 중량을 기준으로 0.1 내지 30중량%를 포함하고 모든 도메인이 전자현미경으로 x9000배 확대하였을 때 보이지 않음을 특징으로 하는 라이오셀 섬유.

청구항 46

제30항에서, 폴리에스테르, 폴리아미드 및 올레핀 폴리머로 구성된 그룹에서 선택한 저융점 열가소성 폴리머의 도메인을 섬유 중량을 기준으로 0.1 내지 30중량%를 포함하고 모든 도메인의 크기는 0.0001~50nm 범위임을 특징으로 하는 라이오셀 섬유.

청구항 47

제45항 또는 46항에서, 이 섬유가 저융점 열가소성 폴리머를 0.5 내지 10중량% 포함함을 특징으로 하는 라이오셀 섬유.

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 개량된 라이오셀 섬유와 개량된 라이오셀 섬유의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에서 "섬유"는 연속 필라멘트 안, 스테플 섬유로 절단하기 위한 안의 토우 및 이러한 토우로 형성된 스테플 섬유를 포함한다.

배경기술

<2> 라이오셀 섬유는 적당한 용매, 예를 들면 물과 혼합된 N-메틸모르폴린 N-옥사이드 같은 제3 아민 N-옥사이드에 셀룰로우스를 용해시켜 제조한다. 라이오셀 섬유를 제조하는 바람직한 제조방법은 미국특허 4,416,698 호에 기재되어 있다. 이 방법은 실온에서 고체상태인 셀룰로우스를 아민옥사이드 용매에 용해시킨 셀룰로이스

용액을 방사구로부터 에어 갭을 거쳐 물이나 묽은 수성 아민옥사이드 용액으로된 응고욕 속으로 압출한 다음 아민옥사이드 용매를 제거하고 셀룰로우스 섬유를 제조하는 방법으로 구성된다.

<3> 일본특허공개 8-170224호에는 바다속의 섬 형태로된 분산염료 염색성 2성분 섬유가 공개되었는데, 연속 "바다" 성분은 유기 용매 시스템으로부터 나온 셀룰로우스 중합체 방사물이고 "섬" 성분은 분산성 염료에 의하여 염색될 수 있는 중합체로 구성되었으며, 이 섬유 중의 "섬" 성분은 0.01-3nm의 크기를 갖고 있고 섬유 중량을 기준으로 2-45중량% 포함된다.

<4> 영국특허 2121069호에는 무기 충전제로서 황산바륨, 활석, 머스코바이트 또는 그들의 혼합물을 섬유중량을 기준으로 15 내지 60중량%, 특히 40-50중량% 포함하고, 필요에 따라 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 왁스를 섬유중량을 기준으로 1 내지 60중량%, 특히 25 내지 50중량% 포함하는 부직포 제조용 비스코스 레이온 섬유가 기재되어 있다. 또한 영국특허 2008126호에는 비스코스 레이온 섬유용 무광가공제로서 폴리스티렌의 사용에 대하여 기재되어 있다.

<5> WO-A-98/46814호에는 최소한 1.5의 중횡비를 갖고 있고 섬유의 축에 평행한 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 올레핀 코폴리머의 신장된 도메인을 포함하는 라이오셀 섬유가 기재되어 있다. 도메인들은 70-1000nm의 길이와 30-400nm의 직경을 갖고 있다. 그렇지만 상업적인 대량생산 중에는 도메인의 크기를 이러한 범위로 한정시키는 것이 곤란하다는 것이 알려졌다. 이 문헌에는 섬유들이 윤활제의 사용 없이 카딩될수 있는 것으로 가르치고 있다. 반대로, 저융점 열가소성 중합체를 포함하는 라이오셀 섬유는 카딩을 위한 윤활제를 요구하고 있으며, 윤활제는 제조과정 중에 건조하기 전의 젖은 섬유에 처리하도록 되었다.

<6> 라이오셀 섬유는 자연적으로 권축되지 않는다. 그렇지만, 스테플 섬유에서는 권축이 요구되고 있다. 권축은 EP-A-0 797,696호에 기재된 방법에 따라 젖은 섬유를 압축하거나, 또는 EP-A-0 703,997호에 기재된 방법에 따라 건조증기를 사용하는 스테퍼-박스 권축가공에 의하여 생성될 수 있다. 경험에 따르면, 이러한 건조증기 가공공정은 섬유에 피해를 주지 않지만 통상적인 라이오셀 섬유에 대한 피해 없이 2.3 crimps/cm 이상을 생성할 수 없는 것으로 알려졌다. 여기에서 사용한 "통상적인 라이오셀 섬유" 용어는 저융점 열가소성 폴리머를 포함하지 않는 라이오셀 섬유를 의미한다. 따라서 통상적인 라이오셀 섬유만이 이용되고 있는 실정이다.

<7> 또한 라이오셀 섬유의 고속 카딩은 섬유의 파잉 플라이(fly)와 롤링 랩(rolling laps)과 같은 문제점을 가져올 수 있다. 고속 카딩은 방적사, 특히 부직포의 제조에서 높은 생산성을 위하여 요구되고 있다.

<8> 본 발명의 목적은 이러한 문제점들을 해결하거나 감소시키는 것이다.

발명의 상세한 설명

<9> 본 발명에 의하면, 라이오셀 섬유를 제조하는 본 발명의 방법은

<10> (i) 셀룰로우스를 수성 제3 아민 N-옥사이드 용매에 용해시키고, 이 용액이 용액이 형성되는 온도 이하의 유리전이온도를 갖는 열가소성 폴리머를 분산된 셀룰로우스의 중량을 기준으로 미량(다음에 정의함) 내지 30 중량%, 특히 0.001 내지 30중량%, 바람직하게는 0.01-20중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 10중량%를 포함하도록 하는 단계,

<11> (ii) 이 용액을 금형을 거쳐 수성 응고욕 속으로 압출하여 라이오셀 섬유를 형성하는 단계,

<12> (iii) 잔류하는 N-옥사이드를 제거하기 위하여 섬유를 세척하고, 건조하는 단계,

<13> (iv) 섬유에 2.5 내지 8 crimps/cm의 크립프(주름)를 유도하기 위하여 섬유를 권축하는 단계를 포함한다.

<14> 본 발명에서, 미량이라 함은 열가소성 폴리머를 포함하는 섬유를 분산염료로 염색하였을 때 색상의 변화를 보여주기에 충분한 양을 의미한다.

<15> 유리전이온도(Tg)는 중합체가 체인의 일부, 소위 세그먼트의 운동이 이웃 체인의 상호작용에 의하여 상대적으로 방해받지 않는 단단하거나 깨지기 쉬운 유리질 상태에서 고무질 또는 점성 폴리머상태로 변하는 온도 범위를 의미한다.(Principles of Polymer Chemistry, 코넬대학 출판부, 1992년 제5판, ISBN 0-8014-0134-8, 56 페이지)

<16> 본 발명의 바람직한 예에서는 열가소성 폴리머가 시차열분석에 의하여 측정된 50℃ 이상, 특히 50-150℃, 바람직하게는 80-130℃의 융점을 갖는 것이다.

- <17> 폴리머의 유리전이온도(Tg)는 -20℃와 130℃ 사이, 특히 30℃와 130℃ 사이가 바람직하다.
- <18> 열가소성 폴리머는 폴리에스테르, 폴리아미드 및 올레핀 폴리머로 구성된 그룹 중에서 선택된 열가소성 폴리머가 바람직하다.
- <19> 열가소성 폴리머는 라이오셀에 도메인으로 끌고루 분산되는 것이 좋으며, 도메인의 최대 크기는 50nm 이하로 되는 것이 바람직하다.
- <20> 섬유들은 섬유중에 3.5-8crimps/cm 정도의 크림프가 유도되도록 권축되는 것이 바람직하다.
- <21> 용액은 분산된 이산화티타늄 같은 매팅제를 포함할 수 있으며, 생성된 섬유는 셀룰로우스의 중량을 기준으로 이산화티타늄 입자를 0.1 내지 5중량%, 특히 0.1 내지 2중량%, 바람직하게는 0.2 내지 1중량% 포함하는 것이 바람직하다.
- <22> 본 발명의 바람직한 예에서는 소프트 가공제(윤활제)가 권축 전에 처리된다.
- <23> 처리하는 소프트 가공제의 양은 섬유 중량을 기준으로 0.01 내지 2중량%, 특히 0.1 내지 0.5중량%, 바람직하게는 0.15 내지 0.4중량%의 범위로 사용하는 것이 바람직하다. 달성될 수 있는 권축 레벨은 처리되는 소프트 가공제의 양에 따라 변하는바, 그 양은 전술한 가공제 사용 범위의 가장 낮은 부분에 해당되도록 하는 것이 좋다.
- <24> 권축은 EP-A-0 703 997호에 기재된 방법에 의하여 섬유에 도입된다. 생성된 섬유는 0.5 내지 5 dtex, 특히 1 내지 3.5 dtex 범위가 적당하다.
- <25> 본 발명의 방법은 섬유를 3 내지 100nm, 특히 20 내지 75nm 범위의 스테플 길이로 절단하는 단계를 포함한다.
- <26> 본 발명의 바람직한 예에서는, 세척 후, 건조 전에 섬유와 반응성이 있는 2-6개의 관능기를 갖는 약품으로 처리하여 이 약품이 건조 전이나 건조 중에 섬유에 반응하도록 한다.
- <27> 본 발명의 또 다른 형태는
- <28> (i) 수성 제3 아민 N-옥사이드 용매중의 셀룰로우스 용액을 형성하고 용액이 저융점 열가소성 폴리머를 분산된 셀룰로우스의 중량을 기준으로 미량 내지 30중량% 포함하도록 하는 단계,
- <29> (ii) 생성된 용액을 금형을 통하여 수성 응고욕 속으로 압출하여 라이오셀 섬유를 형성하는 단계,
- <30> (iii) 섬유에 잔류하는 아민 N-옥사이드를 제거하기 위하여 섬유를 세척하고, 건조하는 단계 및
- <31> (iv) 섬유에 2.5-8 crimps/cm 정도의 크림프가 도입되도록 권축하는 단계
- <32> 를 포함하는 라이오셀 섬유의 제조방법을 제공한다.
- <33> 본 발명에 따르면, 본 발명은 저융점 열가소성 폴리머가 셀룰로우스의 중량을 기준으로 미량(다음에 정의함) 내지 30중량%, 특히 0.001 내지 30중량%, 바람직하게는 0.01-10중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 10중량%가 분산되고 2.5-8crimps/cm로 권축된 라이오셀 섬유를 제공한다.
- <34> 저융점 열가소성 폴리머는 폴리에스테르, 폴리아미드 및 올레핀 폴리머로 구성된 그룹 중에서 선택된 열가소성 폴리머가 바람직하다.
- <35> 놀랍게도, 본 발명의 섬유는 현저하게 높은 속도로 카딩될 수 있는데, 어떤 경우에는 통상의 라이오셀 섬유에 만족스럽게 사용할 수 있는 카딩 속도의 약 2배 속도로 카딩할 수 있다. 카딩 속도는 부직포의 생산에서 대단히 중요한 속도 제한인자이다. 부직포는 무광 또는 매트 섬유를 사용하는바, 무광제 또는 매팅제로서의 산화티타늄의 사용은 본 발명의 공정에 나쁜 영향을 미치지 않을 뿐만 아니라 고속 카딩 특성을 포함하는 본 발명의 섬유에도 나쁜 영향을 미치지 않는다.
- <36> 본 발명에 의한 라이오셀 섬유는 3-100 nm, 특히 20-75 nm 범위 길이를 갖는 스테플 섬유의 형태로 될 수도 있다.
- <37> 본 발명에 의한 라이오셀 섬유는 섬유 중량을 기준으로 0.01 내지 2중량%, 특히 0.1 내지 0.5중량%, 바람직하게는 0.15 내지 0.4중량%의 범위의 소프트 가공제로 처리하는 것이 바람직하다.
- <38> 본 발명은 또한 폴리에스테르, 폴리아미드 및 올레핀 폴리머로 구성된 그룹 중에서 선택한 저융점 열가

소성 폴리머를 포함하는 라이오셀 섬유에 있어서, 이 섬유가 셀룰로우스의 중량을 기준으로 0.1 내지 30중량%, 특히 0.5 내지 10중량%, 바람직하게는 1 내지 5중량%의 저융점 열가소성 폴리머를 포함하고 모든 도메인들이 전자현미경으로 x9000 확대하였을 때 보이지 않는 라이오셀 섬유를 제공한다. 모든 도메인들의 크기는 50nm 이하이다. 그러나 도메인들은, 예를 들면 x55000배의 고비율로 확대하였을 때는 보일 수도 있다.

<39> 본 발명의 라이오셀 섬유는 적당한 열가소성 저융점 폴리머를 용융상태로 포함하는 수성 제3차 아민 N-옥사이드(이하 아민 옥사이드라함), 예를 들면 N-메틸모르폴린 N-옥사이드중의 셀룰로우스 용액으로부터 제조할 수 있다. 전술한 셀룰로우스 용액은 방사구로부터 에어-젯을 거쳐 수성 응고욕 속으로 압출된다. 압출 온도는 전형적으로 90-125℃이다. 이와 같이 압출된 섬유는 이어서 세척하고 건조한다.

<40> 열가소성 저융점 폴리머는 용융상태에서는 셀룰로우스 용액으로부터 분리된 상으로 응집되지 않으면서 응고욕이나 물을 사용하여 희석하였을 때 아민옥사이드에 용해되지 않을 정도로 셀룰로우스 용액과 충분히 상용성이 있어야 한다. 폴리머는 압출(방사), 세척 및 건조과정 동안에 섬유 중에 유지되는 것을 선택하여야 한다. 바람직한 저융점 폴리머의 한 형태로는 폴리에스테르가 있는데, 특히 카복시-관능성 폴리에스테르가 바람직하다.

<41> 일반적으로, 본인들은 저융점 폴리머 중의 카복실산 그룹의 존재가 셀룰로우스 용액과의 상용성을 증가시켜 셀룰로우스와 저융점 폴리머의 혼합이 균질이 되게 이루어진다는 사실을 알게 되었다. 대부분의 용도에는 폴리머가 10 이상, 예를 들면 50 내지 100 이상, 심지어는 150정도의 산가를 갖는 것이 바람직하다. 본인들은 분지쇄 폴리머 구조를 갖는 것이 유용한 것으로 믿고 있다.

<42> 요구하는 저융점을 갖는 폴리에스테르의 예는 아디픽, 석신 또는 세바신산과 같은 지방족 디카복실산, 및 네오펜틸 글리콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 부틸렌글리콜 또는 디에틸렌 글리콜 같은 하나 또는 그 이상의 지방족 디올을 선택적으로 갖는 이소프탈릭산, 테레프탈릭산, 및 프탈릭산 또는 그 무수물로 구성된 그룹 중에서 선택된 방향족 디카복실산의 혼합물로부터 제조할 수 있다. 측쇄는, 예를 들면 트리멜리트산이나 그 무수물 또는 트리멜틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨 같은 3관능성 약품에 의하여 도입될 수 있다. 요구하는 산가는 카복실산-관능성 약품을 적당하게 과잉으로 사용하여 얻을 수 있다. 이러한 폴리에스테르로는 열경화성 분말 코팅에 사용하는 상표 "알프타라트", "우랄락" 또는 "그릴레스타"라는 상표로 판매되는 것이 있다.

<43> 또 하나의 다른 저융점 폴리머로는 예를 들면 지방산 다이머와 지방산 디아민으로부터 제조한 폴리아미드 또는 상표 "그릴텍스"로 판매되는 코폴리아미드, 또는 예를 들면 에틸렌/비닐아세테이트나 에틸렌/부틸렌/부틸 아크릴레이트 코폴리머, 특히 적당한 산가를 부여하기 위하여 소량의 아크릴산 모노머를 포함하는 코폴리머가 있다. 또 다른 저융점 열가소성 폴리머로는 폴리(비닐알콜)과 같은 올레핀 중합체가 있다.

<44> 압출할 용액(방사액으로 알려짐) 중의 셀룰로우스 농도는 일반적으로 10 내지 20중량%, 특히 최소한 13 또는 15중량%로부터 17 또는 18중량%까지의 범위이다. 방사액은 5-15중량%의 물과 나머지 65-83중량%의 아민옥사이드를 포함한다. 압출온도는 일반적으로 95-125℃이다.

<45> 저융점 폴리머는 섬유 제조 중의 어떠한 단계에서도 셀룰로우스 용액에 투입할 수 있다. 예를 들면, 폴리머는 아민옥사이드 및 물과 혼합하여 방사액을 제조할 셀룰로우스 펄프와 미리 혼합할 수도 있다. 또한 폴리머는 미리 제조한 셀룰로우스 용액에 용융상태로 첨가할 수도 있다. 또한 비교적 많은 량의 저융점 폴리머를 셀룰로우스 용액에 혼합물의 중량을 기준으로 10-50중량% 첨가하여 예비혼합물을 형성할 수도 있다. 미리 제조한 예비 혼합물은 셀룰로우스 용액에 요구하는 농도로 되게 저융점 폴리머를 첨가하기 위한 마스터배치로 사용할 수 있다. 또한 폴리머를 아민옥사이드 용액에 첨가하고 생성된 혼합물을 셀룰로우스를 용해시키는데 사용할 수도 있다.

<46> 저융점 폴리머를 포함하는 셀룰로우스 용액은 통상의 라이오셀 섬유 제조에 사용되는 것과 동일한 방사구를 사용하여 동일한 온도에서 압출할 수 있다.

<47> 저융점 폴리머의 도메인은 별도의 상으로서 섬유 중에 균일하게 분산되는 것으로 믿어진다.

<48> 섬유 중의 저융점 폴리머의 농도는 셀룰로우스 중량을 기준으로 미량으로부터 30중량% 범위이다. 저융점 폴리머의 존재는 저융점 폴리머의 농도와 사용된 저융점 폴리머의 형태에 따라 여러 가지 효과를 가져온다. 특히, 15중량% 이하, 특히 0.01-5중량%의 량은 오직 권촉효과만을 바라는 경우에 유리할 수 있고(이에 대하여는 다음에 설명한다), 반면에 1 내지 20중량%, 특히 5-15중량%의 량은 직물 효과가 요구되는 경우에 유리할 수 있

다(이에 대하여는 다음에 설명한다).

- <49> 열가소성 폴리머의 요구되는 소형 도메인은 각종 방법으로 얻어질 수 있다. 예를 들면, 중합체를 소형 입자로 합성할 수 있다. 또한 큰 입자는 예를 들면 밀링이나 그라인딩에 의하거나 방사액을 고속 전단상태하에 놓이게 하여 얻을 수 있다. 본 발명자들은 통상의 라이오셀 섬유와는 달리 EP-A-0 703 997호에 기재된 방법에 의하여 본 발명의 섬유에 8 crimps/cm정도의 크럼프를 생성할 수 있음을 알게 되었다. 더구나, 본 발명자들은 크럼프 고정 및 온도의 변수와 섬유 중의 소프트 가공제의 변수가 통상의 라이오셀 섬유에 비하여 본 발명의 섬유에 월등히 더 영향을 미치는 것을 알게 되었다. 본인들은 또한 본 발명의 권축된 섬유는 보다 낮은 크럼프 크기에서 보다 높은 권축강도를 가질 수 있으며, 본 발명의 라이오셀 섬유는 통상의 라이오셀 섬유에 비하여 기계적인 손상을 덜 받는다는 것을 알게 되었다.
- <50> 본인들은 또한 본 발명의 섬유는 통상의 라이오셀 섬유에 비하여 현저하게 건조시키기 용이하다는 것을 알게 되었다. 이러한 사실은 에너지 절약을 가져온다.
- <51> 라이오셀 섬유는 그들의 피브릴화 경향을 감소시키기 위하여 다관능성 시약과 반응시킬 수 있다는 것이 이미 알려졌다. 예를 들면, EP 0 538 977호, EP 0 665 904호 및 EP 0 755 467호들은 본 발명에 인용되었다. 이러한 반응들은 미건조 또는 미리 건조된 섬유에 대하여 실시될 수 있다. 유사한 반응들이 본 발명에서도 실시될 수 있다.
- <52> 본인들은 6중량% 이상의 저융점 열가소성 폴리에스테르를 포함하는 본 발명의 섬유는 통상의 섬유보다 전술한 다관능성 약품들과 덜 쉽게 반응한다는 사실을 알게 되었다. 이러한 현상은 더 강력한 조건, 예를 들면 보다 높은 약품농도를 사용하여 해결할 수 있다.
- <53> 본인들은 본 발명의 섬유로 방직한 양은 더 높은 강도와 신장성을 포함하는 개선된 섬유 효과를 나타내며, 보다 적은 불균일성 (굵고 가는 점과 뉘스)을 포함하고 통상의 섬유로부터 방직한 양 보다 기모가 덜 난다는 사실을 알게 되었다. 이러한 차이는 섬유를 미건조 상태에서 반응시키고 비교하였을 때 더 현저하게 나타났다.
- <54> 본 발명의 권축된 섬유로부터 방직한 양과 이러한 양으로부터 직조한 직물은 통상의 권축된 라이오셀 섬유로부터 제조한 양이나 직물보다 더 부풀게 될 수 있다. 이러한 사실은 경량이면서 통기성이 있는 직물을 가는 양, 예를 들면 저섬도의 양으로부터 제조할 수 있음을 의미한다. 이러한 가는 양으로 제조한 직물은 보다 균일하면서 보다 유동성 있게 보인다. 본 발명의 섬유는 연속 필라멘트일 수도 있고 스테플 섬유일 수도 있다.
- <55> 본 발명의 섬유는 직포, 편물 또는 부직포(예를 들면, 하이드로탱글, 니들펀칭 또는 열융착한 부직포) 같은 직물로 형성할 수 있다. 이러한 직물은 주름방지 가공 수지처리와 같은 통상의 가공처리를 할 수 있다. 본인들은 이러한 수지 처리된 직물은 통상의 수지 처리한 라이오셀 섬유로부터 제조한 직물에 비하여 반복된 세척 후에 깨끗한 외관을 나타낸다는 것을 알게 되었다. 또한 본인들은 폴리에스테르를 포함하는 본 발명의 섬유는 50℃ 이상의 온도로 알칼리 처리하였을 때 수산화나트륨이 에스테르 결합을 가수분해하는 경향이 있기 때문에 주의하여야 함을 알게 되었다.
- <56> 본 발명의 섬유는 예를 들면 직접염료나 반응성 염료와 같은 통상의 섬유 염료로 염색할 수 있다. 일반적으로 본 발명의 섬유는 통상의 섬유보다 낮은 물 흡수팽윤성을 갖고 있다. 이러한 현상은 섬유가 덜 팽윤되며 일정 처리에 있어서 염색의 균일성을 나타냄을 의미한다.
- <57> 라이오셀 직물에 대한 하나의 공지된 마감 처리방법은 거친 습식 가공에 의하여 섬유에 피브릴화를 도입하는 단계와 셀룰라제로 효소처리하고 염색하여 탈피브릴화를 유도하는 단계를 포함한다. 본인들은 본 발명의 섬유로 제조한 직물이 통상의 섬유로부터 제조한 직물에서보다 덜 응집되는 셀룰라제로 처리하는 것이 바람직함을 알게 되었다. 또한 본인들은 이와 같은 방법으로 마감 처리한 직물은 비록 섬유자체가 낮은 흡수성을 갖고 있다 하여도 더 흡수성 강하고 통상의 방법으로 마감처리 한 직물보다 더 우수한 심지(wicking) 특성을 나타낸다는 사실을 알게 되었다.
- <58> 저융점 폴리머는 일반적으로 소수성이므로 분산염료로 염색하는 것이 가능하다. 그렇지만, 본인들은 분산염료로 염색한 본 발명의 섬유가 세탁 중에 교차오염을 받는다는 사실을 알게 되었다. 따라서, 분산염료를 사용한 본 발명에 의한 섬유의 염색은 권장할 만 하지 않다.
- <59> 라이오셀 섬유의 권축은 다음과 같이 평가한다. 약 200텍스의 섬유 시료를 건조 토우로부터 취하여 크럼프가 퍼질 정도로 충분히 장력을 준다. 시료 길이 10cm 마다 표식을 하고 장력을 제거한다. 표식 사이의 크럼프

프를 계산한다. 장력을 해제한 길이에 대한 장력하의 길이의 비율을 권축강도 또는 권축비율로 한다.

<60> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 설명하는바, 부, % 및 비율은 중량을 의미한다.

실시예

<61> <실시예 1>

<62> 약 40의 산가, 95-130℃ 범위의 용점 및 분지쇄 구조를 갖고 있는 분말 코팅에 사용하는 종류의 카복시-관능성 포화 폴리에스테르 수지를 보습 믹서에서 70℃의 77/23 N-메틸모르폴린 N-옥사이드(NMMO)/물과 혼합한다. 2분 후에 파쇄한 목재펄프를 가하고 10분 동안 더 혼합한다. 수지에 대한 목재펄프의 비율은 92.8:7.2였다.

<63> 과잉의 물을 제거하기 위하여 혼합물을 부스 5.5m² 필터트루더(상표) 유니트 에이취에스0055를 통과시켜 방사액을 형성한다. 필터트루더 내에서 혼합물은 워터자켓에 의하여 200mmHg의 진공하에 130℃의 온도로 가열하였다. 그렇지만, 가열 온도는 80-150℃의 온도 범위로 할 수도 있고, 진공도 더 높거나 낮게 할 수 있다. 혼합물이 필름 압출기를 통과하는 중에 약 5m/sec의 칼날 속도로 10분 동안 약 2-2.5mm 층으로 고속 전단하였다. 방사액은 13.5% 셀룰로우스, 1.1% 폴리에스테르, 75.4% NMMO 및 나머지 물을 포함하고 있다.

<64> 방사액은 통상의 방법에 따라 방사구에서 방사한 다음 에어 갭을 거쳐 수성 응고욕 속으로 방사하여 섬유를 형성하였다. 섬유를 건조하여 토우를 형성하고, EP-A-0 703 997호에 기재된 방법에 따라 권축하였다. 건조된 섬유의 섬도는 1.7dtex였으며, 셀룰로우스 중에는 8.1%의 폴리에스테르를 포함하고 8%의 수분 함량을 갖고 있었다. 대략 10×10^{-6} m의 직경을 갖는 섬유가 생산되었다. 제조된 섬유를 투과형전자현미경으로 x9000배 확대하여 촬영한 단면을 도1에 나타내었다. 시료에는 큰 흑색 크랙이 나타났지만 섬유 이외의 다른 물질은 보이지 않았다. 폴리에스테르 도메인의 미량이 섬유 중에 있는 것이 보이지만(약 50nm에 해당하는 것으로 생각됨) 실질적으로 도메인의 모두가 보이지는 않았다. 도 1에 도시된 사진을 광학 확대하여도 폴리에스테르 도메인의 추가적인 흔적은 드러나지 않았다.

<65> 동일한 섬유의 단면을 투과형전자현미경으로 x55000배로 확대 촬영한 현미경 사진을 도 2에 도시하고, 동일한 배율로 종단면을 촬영한 현미경 사진을 도 3에 도시하였다.

<66> 도 2와 3에서는 폴리에스테르 도메인들이 하얀 영역으로 보인다. 도 2와 3에 따르면, 도면 하방의 스케일에 대비하여 볼 때 가시성 폴리에스테르 도메인은 최대 약 20nm의 크기를 갖는다.

<67> 섬유는 2.6 crimps/cm의 크림프와 1.3의 권축강도를 갖고 있다. 동일 조건 하에서 권축한 통상의 대조용 라이오셀 섬유는 2.3 crimps/cm와 1.23의 권축강도를 갖고 있었다.

<68> 섬유를 38mm 스테플로 절단하고 링-방사하여 20 tex 양을 만들었다. 얻어진 결과를 다음 표에 기재한다.

<69> 대조용 = 통상의 라이오셀 섬유,

<70> C.V.% = 백분율로 표시한 양 매스의 변동계수,

<71> 불균제도지수 = 실질적인 C.V.%를 한정 C.V.%로 나눈 값,

<72> 한정 C.V.% = $100/\sqrt{n}$ 로서, 식 중 n은 단면 중의 섬유 수(섬유 tex로 나눈양 tex)이며, 불균제도 지수 1은 완벽한 양을 의미한다.

<73> Thins (-40%) = 우스터 테스터 3 시험에 의하여 측정된 양 1 km 중에 양의 두께가 명목 두께의 40% 이하인 위치의 수,

<74> Thicks (+50%) = 우스터 테스터 3 시험에 의하여 측정된 양 1 km 중에 양의 두께가 명목 두께의 50% 이상인 위치의 수,

<75> Neps (+200%) = 우스터 테스터 3 시험에 의하여 측정된 양 1 km 중에 양의 두께가 명목 두께의 200% 이상인 위치의 수,

<76> Hairs = 우스터 테스터 3 시험에 의하여 측정된 섬유 표면으로부터 돌출한 섬유의 수와 누적 길이의 간접 측정치,

<77> [표 1]

<78>

안	강도 cN/tex	신장율 %	균제도 C.V.%	불균제도 지 수	Thins (-40%)	Thicks (+50%)	Neps (+200%)	Hairs
대조용	25	7.3	13.3	1.44	87	10	15	5.85
실시예1	27	8.5	12.3	1.34	41	7	7	5.52

<79> <실시예 2>

<80> 실시예 1을 반복하되 권축 조건과 소프트 가공제 농도를 변경시켰다. 통상의 섬유를 약 8 psig(55kpa)의 압력과 약 20 psig(138kpa)의 증기압력을 사용하는 EP-A-0 703 997호에 기재된 방법으로 권축한다. 높은 압력은 불균일한 권축, 토우 손상 및 스테퍼 박스의 봉쇄를 가져왔다. 통상의 라이오셀 섬유와는 달리 본 발명의 섬유는 통상의 라이오셀 섬유에 있어서 치명적인 손상을 주는 더 강력한 권축 조건(더 높은 스테퍼 박스 압력, 더 높은 증기 압력 및 더 높은 압착 로울러 압력)을 잘 견뎌내었다. 이러한 더 강력한 압력 조건은 섬유의 cm당 더 많은 크럼프를 생성할 수 있다. 이미 알려진 바와 같이 통상의 라이오셀 섬유에 대한 카딩 윤활제의 처리는 권축 변수에 중대한 영향을 미치지 않음을 알게 되었다. WO-A-98/46814호에는 폴리에스테르를 포함하는 라이오셀 섬유가 윤활제의 처리 없이도 카딩할 수 있다고 기재되어 있다. 예상외로 본 발명의 라이오셀 섬유는 소프트 가공제 또는 윤활제를 첨가하면 섬유의 권축 변수에 매우 현저히 유리한 효과를 가져옴을 알게 되었다. 도 4에는 최대 로 달성할 수 있는 권축 레벨에 대한 증가하는 윤활제 농도 증가의 이점을 보여주고 있다. 소프트 가공제를 0.17% 내지 0.35%로 증가시키면 크럼프의 최대 수는 cm 당 3.5 내지 5까지 증가함을 보여 준다. 또한 도면은 최대 스테퍼 박스 압력이 통상의 라이오셀에 비하여 2배 이상 증가시킬 수 있음을 보여준다. 더구나, 도면은 최대 크럼프의 증가가 소프트 가공제 농도의 증가와 직접적으로 관계됨을 보여준다. 낮은 압력은 권축된 통상적인 섬유에 비하여 유사한 수치의 cm 당 크럼프를 갖는 섬유를 얻었지만 감소된 크럼프 폭에 따라 감소된 권축 강도를 나타내었다.

<81> <실시예 3>

<82> 실시예 1의 방법을 반복하되, 항피브릴화 처리를 위하여 EP-A-0,755,467에 기재된 바와 같이 1,3,5-트리아크틸로일헥사하이드로-1,3,5-헥사하이드로트리아진(TAHT)을 섬유 중량을 기준으로 0.7% 농도로 미건조 상태의 섬유에 처리한다. 다음의 표에서, 대조용은 TAHT 0.7%를 처리한 통상의 라이오셀로 섬유로 방직한 안이다. 처리된 섬유로 만든 안에 대한 실험 결과를 다음 표에 기재한다.

<83> [표 2]

<84>

안	크럼프 (cm 당)	강도 cN/tex	신장율 %	불균제도 지수	Thins (-30%)	Thins (-40%)	Thicks (+50%)	Thicks (+200%)	Hairs
대조용	24	24	7.9	1.48	1049	72	62	48	6.37
실시예3	24	25	8.2	1.32	595	29	23	31	5.30
실시예3	30	26	8.5	1.32	590	25	12	19	5.05
실시예3	40	26	8.8	1.27	443	14	13	13	5.09

<85> 본 발명의 처리된 섬유로 방직하여 제조한 안을 염색하여 만든 싱글-저지 편물은 40℃에서의 10회 세탁/텀블

링 후에도 피브릴화가 나타나지 않았다.

<실시예 4>

1.7 dtex의 라리오셀 섬유를 셀룰로우스의 중량을 기준으로 산가 약 40, 95-130℃의 용점 및 분지쇄 구조를 갖는 분말 코팅에 사용하는 분산된 열가소성 카복시-관능성 포화 폴리에스테르 4중량% 및 매팅 및 덜링제인 이산화티타늄 0.5중량%를 포함하는 NMM) 중의 셀룰로우스 용액으로부터 통상의 방법을 이용하여 제조한다. 섬유를 세척하고, 섬유 중량을 기준으로 0.25중량%의 소프트 가공제로 처리한다. 섬유를 건조한 다음, 섬유에 크림프를 도입하기 위하여 건조 증기의 존재하에 스테퍼 박스에서 압축한다. 섬유가 권축되는 조건을 다음의 표에 기재하고 물성을 도5의 그래프에 표시한다.

[표 5]

스테퍼박스 압력 (psig)	상대 스테퍼박스 압력	평균 권축도 (crimps/10cm)
8	1	25
20	2.5	35
26	3.3	40

섬유는 38mm 스테플 길이로 절단한다.

섬유들을 2중 도핑 로울러를 갖는 폭 2.5m의 티뷰 CA 11에서 카딩한다. 카딩된 웹의 기본 중량은 30gsm 이었다. 본 발명의 섬유와 대조용 섬유로부터 다음의 결과를 얻었다.

표

	최대 카딩 속도, m/min
실시예4의 섬유, 2.5crimps/cm	ca.140
실시예4의 섬유, 3.5crimps/cm	200-220
실시예4의 섬유, 4.0crimps/cm	250-270
대조용 섬유, 2.3crimps/cm	100
비스코우스	ca 150
폴리에스테르	200+

폴리프로필렌	ca 250
--------	--------

<94>

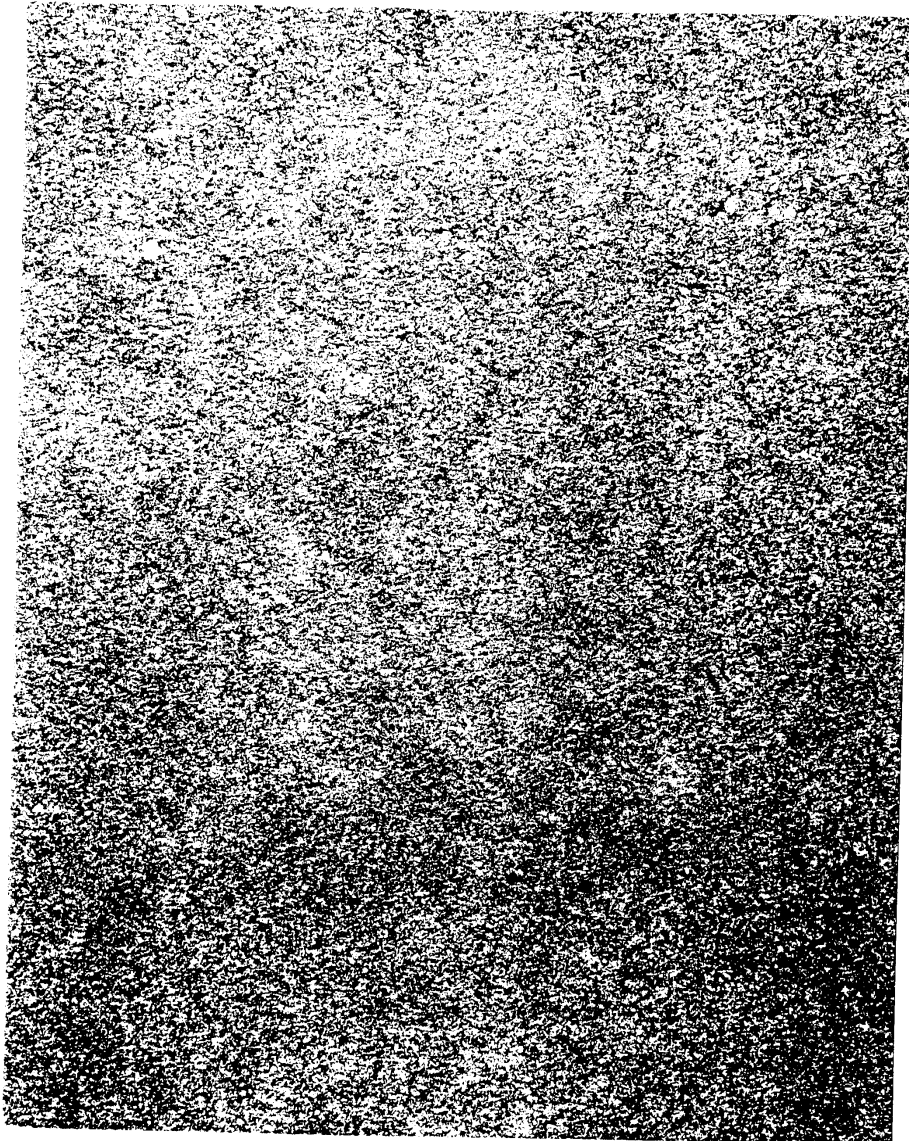
권축 단계에서의 불안정성 때문에 통상의 대조용 섬유에서는 높은 권축도가 얻어지지 않았다. 반면에, 본 발명의 섬유는 통상의 대조용 섬유보다 고압 하에서 안정하게 권축되었으며, 주어진 압력 하에서 도입된 크립프는 통상의 섬유 보다 본 발명의 섬유가 더 높게 나타났다.

도면

도면1



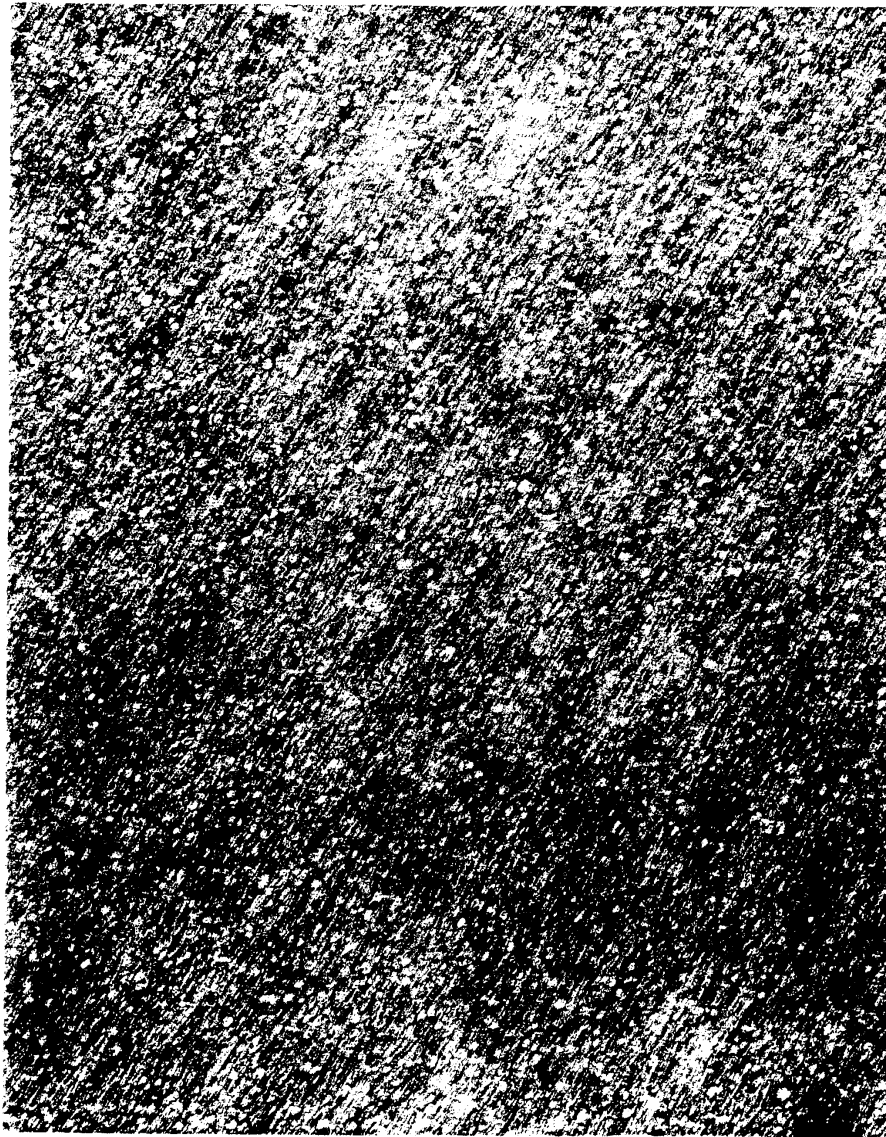
도면2



확대:55000:1

500 nm

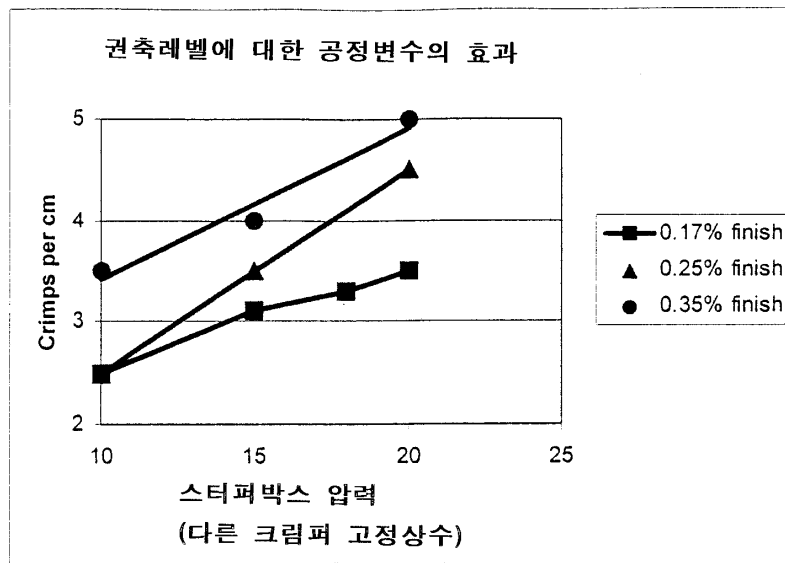
도면3



확대:55000:1

500 nm

도면4



도면5

