(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
D01F 2/00

(11) 공개번호 특2000-0068155
(43) 공개일자 2000년11월25일

(21) 출원번호 10-1999-7001238
(22) 출원일자 1999년02월12일
번역문제출일자 1999년02월12일
(86) 국제출원번호 PCT/AT1998/00151 (87) 국제공개번호 WO 1998/58103
(86) 국제출원출원일자 1998년06월17일 (87) 국제공개일자 1998년12월23일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 짐바브웨 감비아

EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀랜드 사이프러스

OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고

국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀랜드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투칼 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 시에라리온 가나 짐바브웨

(30) 우선권주장 A1053/97 1997년06월17일 오스트리아(AT)
(71) 출원인 렌찡 악티엔게젤샤프트 알프레드 워머, 조세프 자우너
오스트리아, A4860 렌징, 베르크스트라쎄
(72) 발명자 뮐레더에두아르트
오스트리아아-4030린쯔바흐텔벡5
슈렘프크리스토프
오스트리아아-4701바트샬러바흐슈티프터슈트라쎄24
뤼프하르트뭇
오스트리아아-4840푀클라브룩필그림슈트라쎄6
파일마이르빌헬름
오스트리아아-4860렌찡라허비제30
(74) 대리인 김원호, 송만호

심사청구 : 없음

(54) 셀룰로즈 섬유의 제조방법

요약

본 발명은 건/습 방사방법에 따라서 수계 3급 아민 산화물에서 셀룰로즈의 방사가능한 용액을 처리하여 리오셀형 셀룰로즈 섬유의 생산방법에 관한 것으로, 상기 용액의 질량을 기준으로 0.05 질량% 내지 0.70 질량%의 함량으로 적어도 5×10^5의 분자량을 가지는 셀룰로즈를 함유하는 용액을 방사를 위해 사용한다는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 방법은 방사 공정을 위해서 10,000개 이상의 방사 홀을 가지는 방사구를 사용하도록 하는 것으로, 홀은 이웃하는 방사 홀이 최대 3 ㎜ 떨어져 있고 적어도 20 이상의 방사 홀의 선밀도를 가지는 방식으로 배열된다.

색인어

펄프, 셀룰로즈 섬유, 리오셀, 장쇄, 분자량, 아민산화물, 건/습 방사

명세서

기술분야

본 발명은 건/습 방사 방법(dry/wet-spinning process)에 의해서 수계 3급 아민 산화물(aqueous tertiary amine oxide)에서 셀룰로즈의 방사액을 처리하여 리오셀(lyocell)형 셀룰로즈 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

과거 수 년 동안, 유도체의 형성 없이 셀룰로즈를 유기 용매, 유기 용매와 무기염의 혼합물 또는 염 수용액에 용해시키는, 다수의 공정이 비스코스 공정(viscose process)의 대안으로 개시되어 있다. 상기 용액에서 제조된 셀룰로즈 섬유는 BISFA(The International Bureau for the Standardisation of man-made Fibers)에 의해서 리오셀이라는 일반명이 명명되었다. BISFA에 의해서 정해진 리오셀이라는 용어는 방사 공정에 의해 유기용매에서 획득된 셀룰로즈 섬유를 의미한다. "유기 용매"는 BISFA의 정의에 의하면, 유기화학 물질과 물의 혼합물을 의미한다.

그러나, 오늘날까지, 리오셀형 셀룰로즈 섬유의 유일한 생산방법, 즉 아민 산화물 공정만이 실재 산업에 적용될 정도로 수용되고 있다. 이 방법에 사용되는 바람직한 용매는 N-메틸모르폴린-N-옥사이드(NMMO)이다. 본 명세서의 목적을 위해서, 약어 "NMMO"는 용어 "3급 아민 산화물"을 대치하는 것으로, 용어 NMMO는 부가적으로 현재 바람직하게 사용되고 있는 N-메틸모르폴린-N-산화물을 의미한다.

3급 아민 산화물은 오랫동안 셀룰로즈용 대체 용매로서 알려져 있는 것이다. 예를 들면 미국 특허 제2,179,181호에서, 3급 아민 산화물이 고급 화학 펄프를 유도체화하지 않고 용해시킬 수 있고, 이러한 용액으로부터 섬유(fiber)와 같은 셀룰로즈 성형체는 침강(precipitation)에 의해서 획득될 수 있다는 것이 공지되었다. 미국 특허 번호 제3,447,939호, 3,447,956호 및 3,508,941호는 바람직한 용매로 사용되는 사이클릭 아민 산화물로 셀룰로즈 용액을 제조하는 방법을 더욱 설명한다. 이들 방법 모두에서 셀룰로즈는 상승된 온도에서 물리적으로 용해된다.

본 출원인의 유럽 공개 공보 제0 356 419호에서, 조각난 펄프(shredded pulp)를 수계 3급 아민 산화물에서 부유시켜 박막의 형태로 펼치고, 가열면 위로 이송시키는 박막 처리 장치에서 실시하는 것이 바람직하고, 상기 박막의 표면은 진공에 노출되는 것이 바람직하다. 상기 부유물이 가열면 위로 이송됨에 따라 물이 증발되어서 셀룰로즈는 용해될 수 있다. 따라서 방사가능한 셀룰로즈 용액은 필름트루더(filmtruder)에서 방출된다.

셀룰로즈 용액의 방사방법은 예를 들면 미국 공보 제4,246,221호에서 개시되어 있다. 이 방법에 따르면, 방사액은 방사구를 통해 필라멘트로 압출되고 필라멘트는 공극(air gap)을 통해 셀룰로즈를 침강시키는 침강조로 통과시킨다. 상기 공극에서 필라멘트가 신장되어서 강도의 개선과 같은 바람직한 물리적 특성을 상기 섬유에 부여하는 것을 가능하게 한다. 셀룰로즈를 침강조에 침강시킴으로써, 이들 바람직한 물리적 특성은 고정되고 따라서 더 이상의 신장은 필요하지 않을 것이다. 이 방법이 일반적으로 건/습 방사방법으로 알려진 것이다.

미국 공고공보 제4,144,080호에 따르면, 새로 방사된 필라멘트는 공극에 있는 공기로 냉각될 수 있다. 또한, 필라멘트의 표면을 침전제로 젖게 하여 필라멘트 사이의 접착의 위험을 감소시키는 것이 제안되었다. 그러나 이러한 젖음의 단점은 필라멘트 표면에 셀룰로즈가 침강되어서 연신에 의해서 섬유의 특성을 조정시키기가 더욱 어렵게 된다는 것이다.

EP 공개공보 제0 648 808호는 셀룰로즈 용액을 형성하는 방법을 개시하였다. 상기 용액에서 셀룰로즈 성분은 500 내지 2000의 평균 중합도(DP)를 가지는 셀룰로즈로 제조되는 제1 성분 및 350 내지 900의 범위로 제1 성분의 DP의 90% 미만의 DP를 가지는 셀룰로즈를 제조된 제2 성분을 포함하는 것이다. 제1 대 제2 성분의 중량비는 95:5 내지 50:50이 될 것이다.

출원인의 WO 93/19230은 건/습 방사방법을 개선한 것으로 이의 생산성을 향상시킨다. 이것은 불활성 냉각 가스를 사용하여 방사구 바로 아래에서 냉각을 실시하는 특정 송풍 기술에 의해서 실행된다. 이 방법에서는, 새로 압출된 필라멘트의 접착성을 현저하게 감소시킬 수가 있고, 따라서 조밀한 필라멘트 커튼을 방사하여, 높은 홀 밀도(hole density), 즉 1.4 holes/㎟ 까지의 홀밀도를 가지는 방사구를 사용하여 건/습 방사방법의 생산성을 상당히 향상시킬 수가 있다. 온도가 -6℃ 내지 +24℃ 사이인 공기가 새로이 압출된 필라멘트를 냉각하는데 사용된다.

출원인의 WO 95/02082는 또한 건/습 방사방법을 개시하였다. 이 방법에서는, 10℃ 내지 60℃ 사이의 온도를 가지는 냉각 공기가 사용된다. 제공된 냉각 공기의 습도는 킬로그램당 20g H_2O 내지 40g H_2O 이다.

본 출원인의 WO 95/01470 및 WO 95/04173은 1.59 holes/㎟의 홀밀도를 가지는 방사구 및 총 15048 홀을 가지는 방사구를 각각 사용한 방사방법을 개시한다. 각기의 경우에서, 공기의 냉각 온도는 21℃이다.

WO 94/28218은 500 내지 100,000 홀을 가지는 상당히 일반적인 방사구를 제안하였다. 공기의 냉각온도는 0℃ 내지 50℃이다. 당업자는 습도가 공기 1킬로그램당 5.5 g H_2O 내지 7.5 g H_2O 사이에 있다는 것을 상기 자료에서 얻을 수 있다. 따라서, 이것은 공극을 상대적으로 건조한 조건이 되도록 만든다.

WO 96/17118은 공극에 있는 조건의 조절에 관한 것으로, 85% 미만의 상대 습도에서 조건은 공기 1

kg당 0.1 g H_2O 내지 7 g H_2O로 가능한 건조해야만 한다고 언급하고 있다. 제안된 냉각 공기의 온도는 6℃ 내지 40℃이다. 당업자는 따라서 이들 문헌에서 방사동안 조건이 가능한 건조하게 유지되어질 것이라는 것을 알게 된다.

이는 공극의 온도가 10℃ 내지 37℃이고, 상대 습도가 8.2% 내지 19.3%이고 따라서 공기 1 kg당 1 g H_2O 내지 7.5 g H_2O를 제안한 WO 96/18760에서도 알 수 있다.

출원인의 WO 96/20300은 28392 방사 홀을 가진 방사구의 사용을 개시하였다. 공극 내의 공기는 온도가 12℃, 습도가 공기 1 kg당 5 g H_2O이다. 따라서 특히 방사 홀의 수가 상당히 증가된 다이를 사용하는 경우, 즉 상대적으로 조밀한 필라멘트 커튼을 방사하는 경우에, 공극 내에 있는 조건을 더욱 건조하고 한랭하도록 유지하는 경향은 이 문헌에서도 알 수 있다.

WO 96/21758은 또한 상기 공극에서 조절되어질 조건에 관한 것으로, 서로 다른 냉각 공기를 사용하여, 낮은 습도 및 더 한랭한 공기를 사용하는 2 단계의 송풍방법을 개시한다.

낮은 습도의 공기를 사용시의 단점 중 하나는 이러한 공기가 상당한 비용이 요구될 수 있다는 것이다. 고려해야할 기술적 수단은 낮은 습도를 가진 냉각 공기를 대량으로 아민 산화물 공정에 제공하기 위해서 필수적인 것이다.

또한, 방사구에서 나온 새로 압출된 섬유의 온도는 100℃ 이상이고 수분함량은 약 10%로 냉각 공기에 열과 수분을 제공하기 때문에, 냉각 공기가 필라멘트 커튼을 통과함에 따라 더욱 따듯해지고, 점점 습해진다는 것을 발견하게 되었다. 본 출원인은 실질적으로 매우 조밀한 필라멘트 커튼에서 이러한 수분의 흡수가 증가되는 것은 요구되는 조건이 기술적으로 복잡한 송풍 장치에 의해서만 조정될 수 있고 이러한 장치 없이는 필라멘트 밀도는 더 이상 증가될 수 없는 상황을 초래할 수 있다는 것을 발견하였다.

따라서 본 발명은 이러한 단점을 방지하며, 건/습 방사방법에 따라 수계 3급 아민 산화물에서 셀룰로즈의 방사액을 처리하여, 건조하기 위해 송풍 공기가 필요 없는 조밀한 필라멘트 커튼이 방사되도록 하는 리오셀형 셀룰로즈 섬유의 생산방법을 제공하고자 하는 것이다. 이들 조건에도 불구하고, 이 방법은 우수한 방사성을 실현하도록 하는 것으로, 이러한 방사성은 달성될 수 있는 최소 타이터(minium titer)를 더 우수하고 더 작게 할 수 있도록 하고자 하는 것이다.

발명의 상세한 설명

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 방법은, 용액의 질량을 기준으로 0.05 질량% 내지 0.70 질량%, 바람직하게는 0.10 질량% 내지 0.55 질량% , 더욱 바람직하게는 0.15 내지 0.45 질량%의 셀룰로즈 및/또는 적어도 5×10^5(=500,000)이상의 분자량을 가진 다른 폴리머를 가진 용액을 방사에 사용하는 것으로 달성된다.

분자량은 이하에 설명된 크로마토그래피 법에 따라서 결정된다. 본 명세서의 목적을 달성하기 위해서 적어도 5×10^5이상의 분자량에 해당하는 시그널(signal)을 만드는 셀룰로즈 분자 또는 다른 폴리머 분자는 장쇄(장쇄(長鎖)) 분자인 것을 의미한다.

본 발명은 장쇄 셀룰로즈 분자 및/또는 기타 폴리머가 방사액에 상기 농도 범위로 존재하는 것이 방사 작용을 향상함으로써, 이러한 방법에서는 건조하지 않아도 되는 송풍 공기를 사용하는 것이 가능하다는 인식에 기초한 것이다. 따라서, 매우 조밀한 필라멘트 커튼에 대해서 송풍하는 경우에도 송풍하는 방향에서 본 경우에 더욱 외부에 위치한 필라멘트 커튼의 영역에서도 우수한 방사성이 확보되고 따라서 "써버린(spent)" 즉 상당히 고온이고 습한 송풍 공기에 의해서도 우수한 방사성에 도달할 수 있다.

장쇄 셀룰로즈 분자의 상기 함량이 방사 직전의 방사액에 존재하는 것이 본 발명에서 필수적인 것이다. 일반적으로 알려진 바와 같이, 방사액에 있는 셀룰로즈 사슬은 점진적으로 분해되기 때문에, 방사액을 제조하는 경우 많은 부분의 장쇄 분자를 미리 준비하여 방사액을 제조하는 시간에서 실제 방사의 시간까지의 기간 동안 셀룰로즈의 분해가 본 발명에 따르는 최소 농도인 0.05 질량%에 부족할 정도로 감소되지 않도록 다량으로 미리 제공하도록 하여야 한다. 습한 송풍 공기 또는 습한 조건을 공극 사이에 적용하는 경우에, 도프(dope)에서 장쇄 분자의 함량이 0.05 질량% 이하이면 방사성은 현저히 감소할 것이라는 것이 밝혀졌다.

다른 한편, 장쇄 분자의 농도가 0.70 질량% 이상인 경우에, 방사성은 또한 상당하게 감소한다. 이는 습하고 건조한 송풍 공기 모두에서 적용된다.

본 발명의 방법에서, 방사액에서 장쇄 분자의 상기 함량을 가지는 펄프 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 펄프 혼합물을 함유한 도프를 방사형 피브릴화(fibrillation)에 대한 경향이 낮은 섬유가 생산된다는 것이 의외로 밝혀질 수 있다. 높은 습도를 가진 공기를 공극에서 사용한 경우에서도 이 효과가 증가한다.

N-메틸-모르폴린-N-옥사이드는 가장 효과적인 3급 아민 산화물이라는 것이 증명되었다.

본 발명은 또한 수계 3급 아민 산화물에서 셀룰로즈의 방사가능한 용액의 사용에 관한 것으로, 용액은 용액의 질량을 기준으로 0.05 내지 0.70 질량%, 바람직하게 0.1 내지 0.55 질량%, 더욱 바람직하게 0.15 내지 0.45 질량%의 적어도 5×10^5이상의 분자량을 가진 셀룰로즈의 함량을 가져서 최대 1 dtex의 타이터를 가지는 셀룰로즈 섬유를 생산한다. 이러한 리오셀 섬유는 신규한 것이다.

본 발명은 또한 본 발명의 방법으로 획득될 수 있는 것을 특징으로 하는 리오셀형 셀룰로즈 섬유

에 관한 것이다.

본 발명은 최대 1 dtex의 타이터를 보이는 것을 특징으로 하는 리오셀형 셀룰로즈 섬유에 관한 것이다.

본 발명의 섬유의 바람직한 실시예에서는 셀룰로즈 섬유의 질량을 기준으로 0.25 내지 7.0 질량%, 바람직하게는 1.0 내지 3.0 질량%의 적어도 5×10^5의 분자량을 가진 셀룰로즈 함량을 가진다.

본 발명의 섬유의 또 다른 바람직한 실시예는 스테이플 섬유(staple fiber)이다.

본 발명은 또한 건/습 방사방법에 의해서 수계 3급 아민 산화물에서 셀룰로즈의 방사가능한 용액을 처리하여 리오셀형의 셀룰로즈 섬유의 생산방법에 관한 것으로,

(1) 용액의 질량을 기준으로 0.05 내지 0.70 질량%, 바람직하게는 0.10 내지 0.55 질량%, 더욱 바람직하게는 0.15 질량% 내지 0.45 질량%의 적어도 5×10^5의 분자량을 가진 셀룰로즈의 함량을 가지는 용액을 방사에 사용하고,

(2) 10,000 이상의 방사 홀을 가지는 방사구가 방사를 위해 사용되고, 홀은 이웃하는 방사 홀이 최대 3 mm 떨어지고 방사 홀의 선밀도(linear density)가 적어도 20 이상인 방식으로 배열되는 것을 특징으로 한다.

"선밀도"라는 용어는 본 출원인에 의해서 정의되는 임계의 값으로, 송풍 공기에 의해서 방출되는 필라멘트 커튼의 밀리미터당 섬유의 수를 나타내는 것이다. 선밀도는 다이의 방사 홀의 총 개수를 소위 투사면(㎟)으로 나누고 공극의 길이(㎜)로 곱하여 산출할 수 있다. "투사면(incident area)"이라는 것은 방사조 표면에 대해서 직각에 위치한 면으로, 이 면은 공극(mm)과 송풍 공기에 의해서 첫 번째 도달된 필라멘트의 열(row)에 의해서 형성되는 것으로, 방사구의 "홀의 열"과 이로 인해서 형성되는 선(mm의 총 길이)을 교합한 것이다. 보다 명확하게 하기 위해서, 첨부된 도 3을 참조한다.

도 3은 필라멘트(3)가 압출되는 방사 홀(2)을 가지는 사각형 다이(1)를 도식적으로 나타낸다. 공극의 길이는 "l"로 나타낸다. 상기 공극을 통과한 후, 필라멘트(3)는 침강조(도시되지 않음)에 도입된다. 도 3에서, 필라멘트는 공극 내에서만 도시되어진다.

투사면은 공극의 길이 "l"과 필라멘트의 제1 열의 폭 "b"의 수학적 결과이다. 따라서 선밀도는 다음의 수학식으로 제공된다.

$$\text{선밀도} = \frac{\text{다이 방사 홀의 갯수}}{\text{투사면}(\text{㎟})} \times \text{공극길이}(\text{㎜})$$

다음에서, 본 발명은 보다 상세하게 설명될 것이다.

1. 펄프의 분자량 프로파일을 측정하는 일반적인 방법

펄프의 분자량 프로파일은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 얻어질 수 있다.

[%]로 나타낸 "분리 중량 분획(differential weight fraction)"은 도표에서 분자량 [g/mol; 대수적으로 도식화] 에 대해서 세로좌표로서 도식화되었다.

"분리 중량 분획"의 값은 몰 질량 분획의 퍼센트 빈도를 나타낸 것이다.

GPC에 의해서 실험하기 위해서 펄프는 디메틸 아세트아미드/LiCl에 용해되고 크로마토그래피 된다. 검출은 굴절률을 측정하고 소위 "MALLS(=Multi Angle Laser Light Scattering)" 측정(HPLC 펌프: Kontron 사; 샘플 수집기: Hewlett Packard사의 HP 1050; 용출: 9g LiCl/L DMAC; RI 검출기: ERC사의 F511형; 레이저파장: 488nm; 증가 dn/dc: 1.36 ml/g; 평가 소프트웨어: Wyatt사의 Astra 3d, Version 4.2; 컬럼기기: 4 컬럼, 300 mm×7.5mm, 포장재: Polymer-Laboratories사의 PL Gel 20μ-Mixed-A; 샘플 농도: 1 g/ℓ 용출; 주사량: 40㎕, 유동속도: 1 ㎖/min).

측정 장치는 당업자에게 잘 알려진 측정법에 의해서 측정되었다.

시그널 평가는 Zimm에 따라서 수행되었다. Zimm의 식은 필요하다면 평가 소프트웨어로 조절되어져야 한다.

1.1. 펄프의 분자량 프로파일

도 1a는 Viscokraft LV 펄프(제작자: International Paper)의 분자량 프로파일을 예시적으로 도시한다. 도 1의 도표는 대부분의 펄프가 약 100,000의 분자량을 가진 분자로 만들어졌고 이 펄프는 분자량이 500,000이 넘는 부위가 실질적으로 없다(약 0.2%)는 것을 보여준다. 따라서 수계 아민 산화물에 있는 15% 셀룰로즈 단독 용액만의 펄프(제조에 대해서는 이하에 설명될 것임)는 본 발명에 따라 사용될 수 있는 것이 아니다.

비교하기 위해서, 도 1b는 Alistaple LD 9.2 펄프(제조자: Western Pulp)의 분자량 프로파일을 보여준다. 이 펄프로, mol 질량의 최대 빈도는 약 200,000이고, 도면은 특정 펄프가 500,000 이상의 분자량을 가진 분자가 고농도(약 25%)를 가진다는 것을 보여준다. 이러한 종류의 펄프를 약 15 질량%로 과도하게 함유하는 도프는 약 4%(용액의 질량을 기준; 용액의 제조동안 분해되지 않도록 함) 500,000 이상의 분자량을 가진 셀룰로즈 분자를 가진다. 따라서 본 발명에 따라서 사용되는 도프에 해당하지 않는다.

도 1c는 70% Viscokraft LV와 30% Alistaple LD 9.2의 펄프 혼합물의 분자량 프로파일을 도시한

다. 이 펄프 혼합물은 최대가 약 100,000이고, 도표는 또한 이 펄프 혼합물이 500,000을 초과하는 분자량을 가지는 분자의 7%의 부위를 포함한다는 것을 도시한다.

이러한 혼합물 15%를 함유하는 도프는-용액의 제조동안 분자의 분해가 되지 않는다면- 500,000을 초과하는 분자량을 가지는 셀룰로즈 분자의 약 1%(상기 용액의 질량을 기준으로)을 함유한다. 그러나 이미 언급한 바와 같이, 셀룰로즈 분자가 수계 아민 산화물에서 용해되는 동안 분해되어서, 장쇄 분자 함량이 감소하고 상기 혼합물에서 제조된 도프는 이들 장쇄 분자가 현저하게 낮은 부분을 가진다. 이것은 GPC로 도시된 방사 직전의 도프로부터 침강된 펄프의 분자량 프로파일을 도시하는 도 1d에서 나타난다. 이 도프는 방사 직전의 셀룰로즈 용액으로, 장쇄 분자 0.4 질량%만이 남았고, 따라서 본 발명에 따라 사용되는 셀룰로즈 용액이다.

Solucell 400형의 펄프(브라질의 Bacell SA사 제조)도 본 발명에 따르는 셀룰로즈 용액의 제조에 적당한 분자량 분포를 보인다.

2. 도프의 제조(수계 3급 아민 산화물에서 셀룰로즈의 방사가능한 용액)

조각난 펄프 또는 조각난 펄프의 혼합물 은 수계 50% NMMO에서 부유되고, 혼련기(종류: IKA-Laborkneter HKD-T; 제조자: IKA-Labortechnik)에 위치하고, 한시간동안 침지하도록 되었다. 이어서, 펄프가 완전히 용액이 될 때까지, 상기 혼련기를 가열 매체를 이용하여 130℃로 가열하고 압력을 하강하여 수분을 증발시킨다.

3. 용액의 방사 및 최대 연신율 또는 최소 타이터(방사성)의 측정

방사 장치로서, 플라스틱 가공에 통상적으로 사용되는 Davenport사의 melf-flow index 장치를 사용한다. 이 장치는 가열가능하고, 온도 조절되는 강철 실린더로 이루어지는 것으로, 이 실린더에 도프를 넣게 된다. 중량이 부가된 피스톤에 의해서, 상기 도프는 상기 강철 실린더의 저면에 배열된 방사구를 통해서 압출되는 것으로, 상기 방사구는 100 ㎛의 지름을 가진다.

분석을 위해서, 방사 장치에 위치되어 있는 도프(셀룰로즈 함량: 15%)는 상기 방사 홀을 통해 압출되고 수계 침강조까지 3cm의 길이의 공극을 가로질러 통과되고, 편향되고 침강조를 향해서 제공된 바대(godet)로 연신되어서 신장된다. 노즐을 통과한 도프의 통과량은 0.030 g/분이다. 압출 온도는 80℃ 내지 120 ℃이다.

최소 방사가능한 타이터는 방사 작용을 모의(simulation)하기 위해서 사용된다. 이 목적을 위해서, 최대 연신율 (m/min)은 필라멘트가 파단될 때가지 연신율을 증가시키는 방법으로 측정된다. 이 속도는 기록되고 하기에 설정된 식에 의해서 타이터를 산출하는데 사용된다. 이 값이 높으면 방사 작용 또는 방사성이 더 우수해진다.

최대 연신율에서 주어진 타이터는 다음의 일반식으로 산출된다.

$$\text{타이터}(dtex) = \frac{1.21 \times K \times A \times 100}{G \times L}$$

상기에서, K는 셀룰로즈의 질량%이고, A는 g/분 단위의 도프의 산출율이고, G는 m/분 단위의 연신율이고, L은 방사구에서 방사 홀의 개수이다. 다음의 실시예에서, 셀룰로즈의 농도는 15%이고, A=0.030 g/분이고, L=10이다.

4. 공극에서 송풍

공극에서 필라멘트에 대한 송풍은 이의 전체 길이에 대해서와 이들에 대해서 직각의 방향에서 실시된다. 이 공기의 습도는 자동온도조절 장치에 의해서 조정되었다.

5. 셀룰로즈 용액의 방사 작용

5.1. 장쇄 분자를 너무 적게(<0.05 질량%) 가진 셀룰로즈 용액

상기에서 설정된 작업방법에 따라, 도프는 도 1a에 분자량 프로파일이 도시되어 있는 Viscokraft LV 펄프 (제조자: International Paper Corp.)를 사용하여 제조되었고, 상기 도프는 공극에서 다른 습도로 방사되었고, 이 동안 최대 방사율과 최소 방사가능한 타이터가 측정되었다. 결과는 표 1에 나타나 있다.

표 1에서, "온도"는 도프의 ℃의 온도를 의미하는 것이고, "습도"는 g 수분/㎏ 공기로 나타낸 공극 내의 습도를 의미하는 것이고, "최대 연신율"은 m/분 단위의 최대 연신율을 의미하는 것이다. 타이터는 상기 식에 의해서 산출되고 이의 단위는 dtex이다.

[표 1]

Pulp Viscokraft LV	온도	습도	최대 연신율	타이터
Pulp Viscokraft LV	115	0	176	0.31
Pulp Viscokraft LV	115	20	99	0.55
Pulp Viscokraft LV	115	48	63	0.86
Pulp Viscokraft LV	120	0	170	0.32
Pulp Viscokraft LV	120	22	83	0.66
Pulp Viscokraft LV	120	47	52	1.05

표 1에 나타난 결과는 공극에서 습도가 증가함에 따라 최대 연신율과 최소 타이터가 각각 감소하고 증가한다는 것을 나타낸다. 이것은 실질적으로 장쇄 부위가 없는 펄프 용액의 방사성이 공극에서 습도가 증가함에 따라 저하된다는 것을 의미한다.

5.2 장쇄 분자를 너무 많이(〉 0.70 질량%) 가진 셀룰로즈 용액

상기에서 설정된 작업방법에 따라, 도프는 도 1b에 분자량 프로파일이 도시되어 있는 Alistaple LD 9.2 펄프(제조자: Western Pulp)를 사용하여 제조되었고, 상기 도프는 공극에서 서로 다른 습도로 방사되었고, 이 동안 최대 방사율과 최소 방사가능한 타이터가 측정되었다. 반대의 결과가 얻어졌다: 방사성은 공극 내에서 낮은 습도일 때보다 높은 습도에서 약간 우수하였다. 그러나, 고분자 성분의 함량이 이미 너무 높기 때문에, 최소 타이터에서 분명한 바와 같이, 이러한 도프의 방사성은 합계에서 현저하게 불량하였다.

5.3. 장쇄 분자의 다른 부분을 가진 셀룰로즈 용액의 방사 작용

상기에서 설정된 작업 방법에 따라, 30% Alistaple LD 9.2와 70% Viscokraft LV의 혼합물의 15 질량%를 함유한 도프가 제조되었다. 방사 직후, 상기 펄프 혼합물은 도 1d에서 도시된 바와 같은 분자량 분포를 보였다. 도프는 공극에서 다른 습도로 120℃의 온도에서 방사되었다. 이 분석의 결과는 이하의 표 2에서 주어진다.

[표 2]

펄프 혼합물(Alistaple/Viscokraft)	습도	
30/70		
30		
30/70	50	118
30/70	70	127

15% Viscokraft 펄프를 가진 도프와는 달리 공극에 있는 습도가 증가함에 따라 최소 도달가능한 타이터의 저하가 없고 심지어 약간의 개선이 되었다는 것을 분명하게 보여줄 수 있다. 그러나 15% Alistaple 펄프를 가진 도프와 비교하면 현저하게 낮은 타이터가 달성될 수 있다. 본 발명의 이 도프의 방사성은 상대적으로 공극에 있는 기후 조건과는 독립적이라는 것을 알 수 있다.

여러 가지 방사 실시에서, 이들 또는 유사한 펄프 혼합물이 사용되었지만 본 발명에 따른 조성물을 가진 방사 도프가 얻어지고 출원인은 섬유의 피브릴화(fibrillation)의 경향이 본 발명에 따라 제조되지 않은 섬유의 피브릴화 경향에 비교하여 낮아졌다. 이점에서, 본 발명에 따르는 도프의 방사동안, 섬유의 피브릴화 경향은 공극에서 높은 습도에 의해서 더욱 감소한다.

도 2는 장쇄 분자의 다양한 부위를 가진 셀룰로즈 용액의 방사 작용을 도시하는 것으로, 최소 타이터(dtex)를 세로좌표로 표시하고, 각 셀룰로즈 용액의 적어도 500,000이상의 분자량을 가진 셀룰로즈 분자의 농도를 가로좌표로 표시한다. 농도는 방사 직후 측정되었다.

장쇄 분자의 부위는 Alistaple LD 9.2 대 Viscokraft LV의 적절한 함량을 혼합하여 조정되었다. 용액에서 셀룰로즈의 농도는 모든 경우에서 15 질량%였다.

셀룰로즈의 각 용액에 대해서, 방사 작용은 30g H_2O(곡선 "a")와 0g H_2O(건조)(직선 "b")의 공극의 습도에서 모두 측정되었다.

도 2에서

- 방사성과 장쇄 분자의 농도사이의 관계가 있고;

- 건조 공기가 공극에 있다면(직선 "b"), 방사성은 장쇄 분자의 농도가 감소함에 따라 대략 직선적으로 개선될 것이고;

-습한 공기가 공극에 있다면(곡선 "a"), 방사성은 장쇄 분자의 농도가 감소함에 따라 초기에는 점점 더 우수해지나, 약 0.25 질량%의 농도에서부터 하향하여 다시 저하될 것며, 이러한 저하는 특히 0.05 질량%로부터 하향하여 현저하다는 것을 알 수 있다.

도 2에서는, 본 발명의 범위(0.05 내지 0.70 질량%)가 도면에서 분명하다. 이 범위에서, 최소 타이터는 약 0.4 dtex 내지 0.75 dtex의 범위 내에서만 변하는 것으로, 즉 공극 내에서 습도에 상관이 없다. 이것은 방사성이 실질적으로 공극 내의 수분에 독립적인 것으로, 본 발명의 농도 범위에 있는 장쇄 분자를 가지는 도프는 공기 습도가 실질적으로 가지지 않은 조밀한 필라멘트 커튼으로 방사될 수 있다는 것을 의미하고 따라서 송풍의 조건 조작 및 조절에 필요한 비용을 저감된다.

연장된 실험에서, 출원인은 통상의 공기로 송풍되는 이 방법으로 높은 선밀도, 즉 적어도 20이상의 선밀도의 필라멘트 커튼이 방사될 수 있다는 것을 발견하였다.

6. 본 발명을 따른 도프 및 본 발명을 따르지 않은 도프로 제조된 섬유의 피브릴화 특성

상기 2.항에 설명된 방법에 따라, 15 중량%의 총 셀룰로즈 농도를 가진 셀룰로즈 도프가 제조되었다.

셀룰로즈 물질로서 다음의 펄프 및 펄프 혼합물이 사용되었다:

1) Viscokraft LV (100%)

2) Viscokraft LV(85%), Alistaple LD 9.2(15%)

100% Viscokraft LV를 셀룰로즈 원료로 함유한 셀룰로즈 도프는 방사 직전에 본 발명에 따라 사용된 도프에 해당하지 않는다.

셀룰로즈 원료로 85% Viscokraft LV 및 15% Alistaple LD 9.2를 함유한 셀룰로즈 도프는 방사 직전 본 발명에 따라 사용된 도프에 해당하는 것이었다.

이들 셀룰로즈 도프에서, 섬유는 상기 3.항에 설명된 방법에 따라 제조되었다. 별도의 실험에서, 다른 습도를 가진 공기가 공극(cf. 4.)에서 필라멘트에 대해서 송풍하는 샘플로 사용되고 다른 인자들은 일정하게 유지하였다. 섬유로부터 피브릴화 경향은 다음의 실험방법에 따라 측정되었다.

습식 조건에서의 마무리 공정동안 각각 세정 공정 중의 이들 섬유의 상호 마모에 대해서 다음의 실험에 의해 시뮬레이션하였다. 20 mm의 길이의 8개의 섬유가 물 4㎖의 20 ㎖ 샘플 병에 도입되어 Bonn(FRG)에 있는 Gerhardt사의 RO-10형의 실험용 진탕기에서 12 레벨에서 9시간동안 진탕되었다. 이어서 섬유의 피브릴화 작용은 0.276 mm의 섬유 길이당 피브릴의 개수를 세어서 현미경 하에서 평가되었다.

결과

상기 실험방법에 따라 측정된 피브릴화 특성은 다음의 표에 나타나 있다.

[표 3]

사용된 펄프	타이터(dtex)	송풍 공기의 습도	피브릴의 수
100% Viscokraft LV	1.7	10	〉 50
15% Alistaple LD 9.285% Viscokraft LV	1.7	10	24
15% Alistaple LD 9.285% Viscokraft LV	1.7	20	12

상기 표에서 본 발명에 따르는 조성물을 가진 셀룰로즈 도프로부터 제조된 섬유의 피브릴화의 경향은 본 발명은 따르지 않은 조성물을 가진 셀룰로즈 도프로 제조된 섬유에 비해서 낮다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 셀룰로즈 도프로 제조된 섬유의 피브릴화의 경향은 심지어 필라멘트에 대한 송풍에 더 높은 습도를 가진 공기가 적용되는 경우에도 더욱 감소한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

건/습 방사방법에 따라 수계 3급 아민 산화물에 용해되어 있는 셀룰로즈의 방사가능한 용액을 처리함으로써 리오셀형 셀룰로즈 섬유를 제조하는 방법에 있어서,

용액의 질량을 기준으로 0.05 질량% 내지 0.70 질량%의 함량으로 적어도 5×10^5 이상의 분자량을 가진 셀룰로즈 및/또는 다른 폴리머를 함유하는 용액을 방사에 사용하는 것을 특징으로 하는

리오셀형 셀룰로즈 섬유의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

용액의 질량을 기준으로 0.10 질량% 내지 0.55 질량%의 함량의 적어도 5×10^5 이상의 분자량을 가진 셀룰로즈를 함유하는 용액을 방사에 사용하는

리오셀형 셀룰로즈 섬유의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

용액의 질량을 기준으로 0.15 질량% 내지 0.45 질량%의 함량의 적어도 5×10^5 이상의 분자량을 가진 셀룰로즈를 함유하는 용액을 방사에 사용하는

리오셀형 셀룰로즈 섬유의 제조방법.

청구항 4

1 내지 3항 중 어느 하나의 항에 있어서,

N-메틸-모르폴린-N-산화물이 상기 3급 아민 산화물로서 사용되는

리오셀형 셀룰로즈 섬유의 제조방법.

청구항 5

최대 1 dtex의 타이터를 가지는 셀룰로즈 섬유를 생산하는 데 사용되는 수계 3급 아민 산화물에 용해되어 있는 셀룰로즈의 방사가능한 용액-용액의 질량을 기준으로 0.05 질량% 내지 0.70 질량%의 함량으로 적어도 5×10^5 이상의 분자량을 가진 셀룰로즈의 함량을 함유함-의 용도.

청구항 6

최대 1 dtex의 타이터를 나타내는 리오셀형 셀룰로즈 섬유.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 기재된 방법으로 획득가능한 리오셀형 셀룰로즈 섬유.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,

셀룰로즈 섬유의 질량을 기준으로 0.05 질량% 내지 0.70 질량%, 특히 1.0 내지 3.0 질량%의 함량의 적어도 5×10^5 이상의 분자량을 가진 셀룰로즈를 함유하는 리오셀형 셀룰로즈 섬유.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 스테이플(staple) 섬유의 형태로 존재하는 셀룰로즈 섬유.

청구항 10

건/습 방사방법에 의해서 수계 3급 아민 산화물에 용해되어 있는 셀룰로즈의 방사가능한 용액을 처리함으로써 리오셀형의 셀룰로즈 섬유를 제조하는 방법에 있어서,

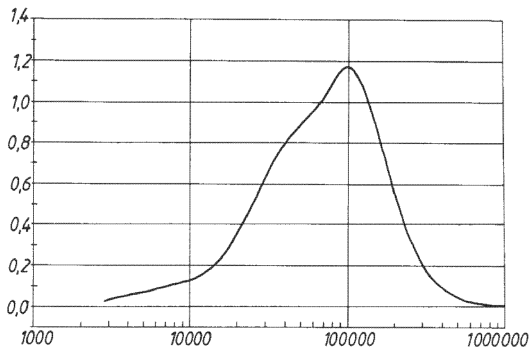
(1) 용액의 질량을 기준으로 0.05 내지 0.70 질량%의 함량으로 적어도 5×10^5의 분자량을 가진 셀룰로즈를 함유하는 용액을 방사에 사용하고,

(2) 10,000개 이상의 방사 홀을 가지는 방사구(spinnerette)가 방사를 위해 사용되고, 상기 홀들이 이웃하는 방사 홀에서 최대 3 mm 떨어지고 방사 홀의 선밀도(linear density)가 적어도 20 이상인 방식으로 배열되는

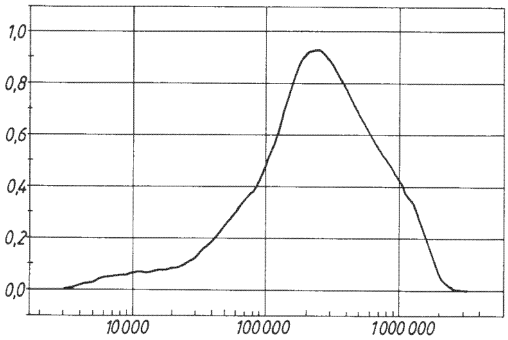
것을 특징으로 하는 리오셀형 셀룰로즈 섬유의 제조방법.

도면

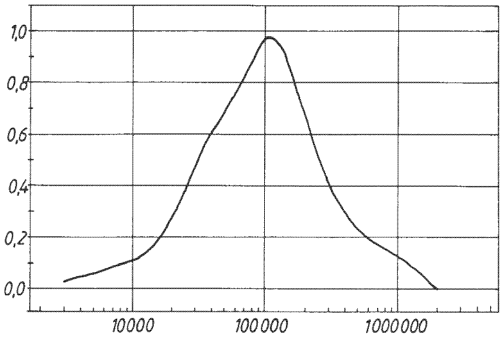
도면1a



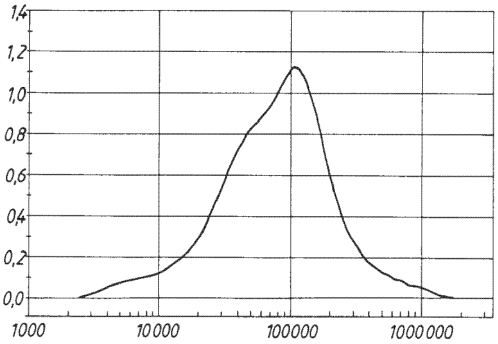
도면1b



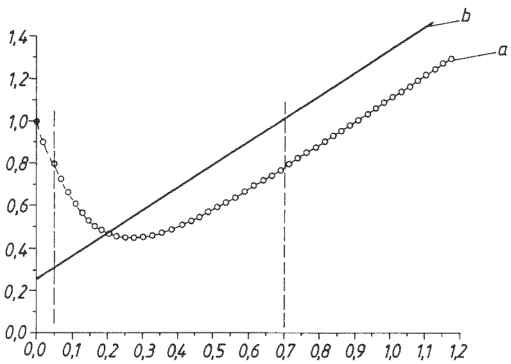
도면1c



도면1d



도면2



도면3

