(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01F 17/08
B01F 17/10
D06M 13/272
D01L 1/14

(45) 공고일자 1997년07월09일
(11) 공고번호 97-011314

(21) 출원번호	특1989-0011795	(65) 공개번호	특1990-0002834
(22) 출원일자	1989년08월18일	(43) 공개일자	1990년03월23일

(30) 우선권주장 P3828226.7 1988년08월19일 독일(DE)

(71) 출원인 헨켈 코만디트 게젤샤프트 아우프 아크티엔 게오르그 차이트, 호르스트 해롤레
독일연방공화국 4000 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67

(72) 발명자 안스가르 벨러
독일연방공화국 4250 보트릅 시이그프리드스트라쎄 80
베론드 발레
독일연방공화국 4044 카아르스트 2암 하이트 24
파이제 셀렌
독일연방공화국 4000 뒤셀도르프 13 브라운스베르게르스트라쎄 8

(74) 대리인 이준구, 김승호

심사관 : 김장강 (책자공보 제5111호)

(54) (A) 술폰화된 불포화 지방산의 알칼리, 암모늄 및/또는 아민염과 (B) 알콕시화 알킬 및/또는 알켄일 알코올 및/또는 술포숙신산 에스테르를 함유하는 혼합물의 습식제로서의 용도

요약

요약없음

명세서

[발명의 명칭]

(A) 술폰화된 불포화 지방산의 알칼리, 암모늄 및/또는 아민염과 (B) 알콕시화 알킬 및/또는 알켄일 알코올 및/또는 술포숙신산 에스테르를 함유하는 혼합물의 습식제로서의 용도

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 쉬트-형직조를 위한 수용성 알칼리성 처리 제조시에 있어서, A) 술폰화된 불포화 지방산의 알칼리, 암모늄 및/또는 아민염과 (B) 알콕시화 알킬 및/또는 알켄일 알코올 및/또는 술포숙신산 에스테르를 함유하는 혼합물의 습식제로서의 용도에 관한 것이다.

면과 같은 천연섬유 또는 면/폴리에스테르나 면/폴리아미드와 같은 천연 및 합성섬유 혼합물의 예비처리 및 표백용 수용성 처리제조에는 처리 제조과정과 직조 물질간에 보다 빠르고 긴밀한 접촉을 위해 습식제 첨가를 필요로 한다. 머세르화 액, 표백제, 세척제제, 비등조제 및 탈지 제제가 예비처리 및 표백제제의 예이다. 이와같은 처리 제제중의 습식제는 수용성 및 알칼리-안정성 이어야 하고 직조의 균지화 습식이 가능해야 한다. 또한, 이들은 처리 제제에 용이하게 첨가될 수 있어야 하며, 즉 실온에서 액체이어야 한다. 또한, 습식제는 환경-혼화성이 필요하고, 즉 물 유기체상에 독성효과없이 용이하게 생분해 되어야 한다.

따라서, 본 발명에서 중점적으로 다루는 문제점은 쉬트-형 직조를 위한 알카리성 처리 제조시에 사용될 수 있는 액체, 수용성, 알칼리-안정성 및 용이하게 생분해 가능한 습식제를 제공하는 것이다.

본 발명은 A) 술폰화된 불포화 지방산의 알칼리, 암모늄 및/또는 아민염 및 B) 알콕시화 알킬 및/또는 알켄일 알코올 및/또는 술포숙신산 모노-및/또는 디알킬에스테르를, 즉 A대 B를 일정한 중량비로 함유하는 혼합물이 알칼리 처리 제제중의 습식제에 부과된 중요한 요건을 대부분 만족시킬 수 있다고 하는 발견에 기초하고 있다.

따라서, 본발명은 A) 술폰화된 불포화 C_{12}~$_{22}$ 지방산 기의 알칼리, 암모늄 및/또는 아민염 및 B)의 하기 일반식에 상응하는 알콕시화 알킬 및/또는 알켄일 알코올.

$R(OC_nH_{2n})_xOH$

[식중, R은 직쇄 또는 측쇄 C_6~C_{22} 알킬 또는 알켄일 라디칼이고, n은 2~4의 정수이며, X는 2~10의

정수이다] 및/또는 알칼리 염의 형태로 알킬기 중에 탄소수 4내지 22를 함유하는 술포숙신산 모노- 및/또는 디알킬 에스테르를 B에 대한 A의 중량비가 11 : 1 내지 1 : 11인 혼합물의 알칼리성 표백액, 머세르화액, 알칼리성 비등조제 및 탈지제제, 호발 공정에서 및/또는 쉬트-형 직조용 염색 공정중의 액흡수 중진용으로서 습식제의 용도에 관한 것이다.

B에 대한 A의 중량비가 8 : 2 내지 2 : 8인 혼합물이 습식제로서 바람직하게 사용된다.

술폰화된 불포화 C_{12}~C_{22} 지방산의 알칼리, 암모늄 및/또는 아민염은 공지의 방법으로 수득될 수 있다. 제조용으로 사용되는 출발물질은 모노- 및/또는 폴리불포화 C_{12}~C_{22} 지방산이고, 그 예로는 도데센산, 테트라데센산, 팔미톨레산, 페트로셀산, 올레산, 엘아이드산, 리놀레산, 리놀렌산, 에루크산 또는 이 지방산의 혼합물이 있다. 모노 또는 폴리불포화 C_{16}~C_{22} 지방산, 예를들면 팔미톨레산, 올레산, 엘라이드산, 리놀레산, 리놀렌산, 에루크산 또는 이 불포화 지방산의 혼합물이 바람직하게 사용된다. 불포화지방산은 황산, 올레움, 클로로술폰산 또는 SO_3-함유 기체 혼합물로 술폰화될 수 있다. 그러나, 술폰화는 SO_3와 공기 또는 질소와 같은 비활성 기체의 기체 혼합물(이때 SO_3함유량은 1~15부피% 이다)을 20~60℃의 온도에서 사용하는 GB-PS 1,278,421에 따라 가장 잘 수행될 수 있다. SO_3는 이중결합당 0.3내지 1.3몰의 양으로 사용된다.

술폰화 반응은 지방족 알코올의 황산화 또는 지방산 에스테르의 술폰화에 전형적으로 적절히 사용된 폴링필름(falling film)형의 표준 반응기에서 연속적 또는 불연속적으로 수행된다(참고, Kirk-Othmer : Encyclopedia of Chemical Technology 22, 28 et seq(1983)).

술폰화 완결시에, 반응 혼합물은 수용액형의 알칼리, 예를들면 NaOH, KOH, Na_2CO_3 암모니아 및/또는 에탄올 아민으로 가수분해 된다. 알칼리 사용량은 최종 생성물의 pH값이 7이상이 되도록 조절된다.

본 발명에 따라 사용될 혼합물 중에 내재하는 알콕시화 알킬 및/또는 알켄일 알코올은 천연 및/또는 합성 기원의 직쇄 및/또는 측쇄알킬 및/또는 알켄일 알코올을 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드와 공지의 산업적 공정을 사용하여 알콕시화시켜 제조된다(참조, 'Chemische Technologie' Vol. 7, pp131~132, Carl-Hanser-Verlag, Mü chen-Wien(1986)). 알킬 및/또는 알켄일 알코올을 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드와 바람직하게 반응시킨다. 첨가된 알킬렌 옥시드의 몰량에 상응하는 균일 알콕시화물의 생성 혼합물의 평균 알콕시화도 X는 2내지 10이고, 바람직하게는 2내지 6이다. 탄소수 6내지 22를 함유하는 적절한 직쇄 및/또는 측쇄 알킬 및/또는 알켄일 알코올은 예를들면 헥산올, 옥탄올, 옥텐올, 데칸올, 도데칸올, 도데센올, 트리데칸올, 세틸알코올, 스테아릴 알코올, 올레일알코올, 베헨일알코올 또는 이 알코올의 혼합물이다. 탄소수 8내지 18을 함유하는 알킬 알코올, 예를들면 옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 세틸알코올, 스테아릴 알코올 또는 이 알코올의 혼합물이 바람직하다.

2.9몰의 에틸렌 옥시드(EO)를 함유하는 데칸올, 5.5몰의 EO를 함유하는 이소트리데실 알코올 및/또는 6몰의 EO를 함유하는 이소트리데실 알코올이 바람직한 알콕시화 알킬 알코올의 예이다.

술포숙신산 모노- 및/또는 디알킬 에스테르는 또한 말레산 무수물을 포화 및/또는 불포화, 임의로 치환된 및/또는 합성기원의 알콕시화 C_4~C_{22} 알코올로 에스테르화 시킨후, 수득된 말레산 모노- 및/또는 디알킬 에스테르를 알칼리 히드로겐 술피트, 바람직하게는 나트륨 히드로겐 술피트와 반응시켜 공지의 방법으로 제조된다(참고. 'Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie', Vol. 22, page482~483, Verlag Chemie(1982)). 부탄올, 헥산올, 이소옥탄올, C_{12}~C_{18} 코코넛 오일 지방족 알코올, C_{16}~C_{18} 탈로우 지방족 알코올 및/또는 2내지 3몰의 에틸렌 옥시드를 함유하는 C_{16}~C_{18} 탈로우 지방족 알코올이 말레산 무수물의 에스테르화용으로 사용되는 알코올의 예이다.

A) 술폰화된 불포화 지방산의 알칼리, 암모늄 및/또는 아민염 및 B) 알콕시화 알킬 및/또는 알켄일 알코올 및/또는 술포숙신산 모노- 및/또는 디알킬 에스테르를 함유하는, 본 발명에 따라 습식제로서 사용되는 혼합물은 18내지 25℃범위이내의 온도에서 혼합시켜 제조된다. 술포숙신산 모노- 및/또는 디알킬 에스테르에 대한 알콕시화 알킬 및/또는 알켄일 알코올의 중량비는 어떠한 비율로도 조절될 수 있다.

혼합물은 필요하다면 40 내지 55℃범위 이내의 온도에서 과산화수소 용액 또는 알칼리 차아염소산염 용액(염소표백)으로 공지의 방법으로 표백될 수도 있는 연황색 내지 연 브라운색의 맑고, 수용성인 중성 내지 알칼리성 용액이다. 선행기술로부터 공지된 보존제, 예를들면 p-히드록시벤조 에이트 및/또는 소르브산을 함입하여 박테리아 공격으로부터 혼합물을 안정시킨다. 용액중에 본 발명에 따라 습식제로서 사용될 혼합물의 활성성분함량(AS)는 20내지 90중량%이다.

천연섬유를 함유하는 직조물질용 예비처리 및 표백제제중에 용이하게 함입될 수 있는, 본 발명에 따라 사용될 액체 혼합물은 높은 알칼리 안정성과 함께 양호한 습식특성에 구별된다. 혼합물은 알칼리성 냉각표백제, 고온 표백액, 머세르화액, 알칼리성 비등조제 및 탈지제제, 호발공정에서 및/또는 염색공정중 액의 흡수를 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 그러나, 수용성 알칼리성 표백액 중에 바람직하게 사용된다. 이 표백액은 표백제로서 과산화수소 또는 수용액 중에서 과산화 수소를 형성하는 화합물을 함유한다. 이 표백제의 pH값은 염기, 예를들면 NaOH 및/또는 KOH로 10내지 14로 조절된다. 천연섬유, 예를들면 면 또는 천연 및 합성섬유의 혼합물, 예를들면 면/폴리에스테르 또는 면/폴리아미드를 표백할 때 사용되는 표백액은 리터당 35 중량%의 과산화수소 10내지 100ml, 수산화나트륨 및/또는 수산화 칼륨으로 구성되는 군으로부터 염기 5내지 20g, 규산 나트륨 및/또는 칼륨용액(40° B$\hat{e}$ t3 , 염 및/또는 폴리포스페이트 형태의 에틸렌 디아민 테트라아세트산 등 안정제 5내지 50ml, 마그네슘염, 예를들면 황산마그네슘 0.1내지 1.0g, 금속이온 봉쇄제, 예를들면 헨켈코만디트 게젤샤프트 아우프 아크티엔 제품은 세쿠론 ® 540 0.5내지 10g 및 활성성분에 대해 본 발명에서 사

용될 혼합물 1~30g을 함유한다. 쉬트-형 직조는 15내지 90℃범위이내의 온도, 바람직하게는 약 20℃의 온도에서 표백된다(냉각표백).

실시예

AS=활성물질

1. 올레산 술포네이트, 이칼륨염의 제조

시판되는 올레산(헨켈코만디트 게젤샤프트 아우프 아크티엔 제품, 에데너(R) TiO_5)을 동몰량의, 공기로 희석시킨 SO_3(SO_3 함량=5부피%)와 25℃의 온도에서 폴리필름 반응기중에 반응시킨 후, 반응생성물을 수용성 수산화칼륨으로 중화시키고, 가수분해한다. 생성물은 하기 특지을 갖는다. 음이온 계면활성제(DGF-H-III-10) : 39중량%, 비술폰화성분(DGF-G-III-66) : 4.0중량%, pH값 : 8

2. 올레산 술포네이트, 이칼륨염 및 알콕시화 알킬 알코올의 혼합물의 제조

a) 실시예 1에 따라 제조된, 400g의 올레산 술포네이트, 이칼륨염 및 300g의 데칸올 X2.9몰 에틸렌옥시드를 실온에서 교반 용기내에 균질혼합물이 형성될 때까지 교반한다. b) 200g의 올레산 술포네이트, 이칼륨염 및 800g술포숙신산 디이소옥틸 에스테르, 나트륨염의 혼합물이 2. a)에서와 동일한 방법으로 제조된다. c) 400g의 올레산 술포네이트, 이칼륨염 및 6몰의 에틸렌옥시드를 함유하는 이소트리데실 알코올 600g의 혼합물이 2. a)에서와 동일한 방법으로 제조된다.

3. 습식 파우더 결정

a) 습식 파우더는 중성 범위이내 DIN 53901에 따라 20℃, 그후 60℃에서 수산화 나트륨으로 결정된다. 각 경우에, 습식제의 양은 1g AS/l이다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

습식제	중성		수산화 나트륨 1.2중량%		4중량%	
	20℃	60℃	20℃	60℃	20℃	60℃
			(초)			
실시예 2a	90	100	65	90	100	150
실시예 2b	10	22	87	344	370	296
실시예 2c	24	35	25	44	48	48
대조용						
올레산 술포네이트 이칼륨염	>1800	100	360	341	>1800	195
데칸올 X 2.9몰 에틸렌 옥시드	17	25	15	127	57	184
술포숙신산 디이소 옥틸에스테르, 나트륨염	4	4	16	>1800	559	323
이소트리데실 알코올 x6몰 에틸렌 옥시드	16	10	>1800	>1800	60	500

b) 습식 파우더가 약 20℃에서 냉표백액에서 DIN 53901에 따라 결정된다. 냉표백액은 리터당 40ml의 35중량% 과산화수소, 0.15g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 15ml 물-글라스 38/40° t5 16ml NaOH(50%), 2g의 착화제(헨켈코만디트 게젤샤프트 아우프 아크티엔의 제품인 세쿠론(R) 540) 및 8g AS 습식제를 함유한다.

[표 2]

습식제	습식파우더(초)
실시예 2a	2.0
실시예 2b	2.0
실시예 2c	2.0
대조용 : 올레산 술포네이트, 이칼륨염	>600
데칸올 x 2.9몰 에틸렌 옥시드	3
술포숙신산 디이소옥틸 에스테르, 나트륨염	47
이소트리데실 알코올 x 6몰 에틸렌 옥시드	3

4. 알칼리 안정성 측정

a) 각종 습식제의 알칼리 안정성이 즉시 및 1시간 후에 상이한 농도의 수산화나트륨에서 20℃ 및 80℃에서 측정한다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

알카리 혼화성

실시예 2a(4.52g AS/l)		즉시	1시간 후
수산화나트륨 7 중량%	20℃	흐리고, 균일	무변
	80℃	흐리고, 균일	불균일
수산화나트륨 11.5 중량%	20℃	흐리고, 균일	약간 크림형성
	80℃	흐리고, 균일	불균일
수산화나트륨 17 중량%	20℃	흐리고, 균일	약간 크림형성
	80℃	흐리고, 균일	불균일
실시예 2b(4.52g AS/l)		즉시	1시간 후
수산화나트륨 7 중량%	20℃	흐리고, 균일	흐림
	80℃	흐리고, 균일	흐림
수산화나트륨 11.5 중량%	20℃	흐리고, 균일	흐림
	80℃	흐리고, 균일	흐림
수산화나트륨 17 중량%	20℃	흐리고, 균일	흐림
	80℃	흐리고, 균일	흐림
실시예 2c(4.52g AS/l)		즉시	1시간 후
수산화나트륨 7 중량%	20℃	맑음	맑음
	80℃	맑음	맑음
수산화나트륨 11.5 중량%	20℃	맑음	맑음
	80℃	맑음	맑음
수산화나트륨 17 중량%	20℃	맑음	맑음
	80℃	맑음	맑음
대조율 :			
음레산 슬포네이트 이칼륨염(4.52g AS/l)		즉시	1시간 후
수산화나트륨 7 중량%	20℃	맑음	맑음
	80℃	맑음	맑음
수산화나트륨 11.5 중량%	20℃	맑음	맑음
	80℃	맑음	맑음
수산화나트륨 17 중량%	20℃	맑음	맑음
	80℃	맑음	맑음
데칸올 x 2.9몰 에틸렌 옥시드(4.52g AS/l)		즉시	1시간 후
수산화나트륨 7 중량%	20℃	흐림	침전
	80℃	불균일	불균일
수산화나트륨 11.5 중량%	20℃	불균일	불균일
	80℃	불균일	불균일
수산화나트륨 17 중량%	20℃	불균일	불균일
	80℃	불균일	불균일
술포숙신산 디이소옥틸에스테트, 나트륨염(4.52g AS/l)		즉시	1시간 후
수산화나트륨 7 중량%	20℃	약간 크림형성	불균일
	80℃	흐림	불균일
수산화나트륨 11.5 중량%	20℃	불균일	불균일
	80℃	불균일	불균일
수산화나트륨 17 중량%	20℃	불균일	불균일
	80℃	불균일	불균일
이소트리데실알코올 x6몰 에틸렌 옥시드(4.52g AS/l)		즉시	1시간 후
수산화나트륨 7 중량%	20℃	불균일	불균일
	80℃	불균일	불균일
수산화나트륨 11.5 중량%	20℃	불균일	불균일
	80℃	불균일	불균일
수산화나트륨 17 중량%	20℃	불균일	불균일
	80℃	불균일	불균일

b) 알칼리 안정성이 즉시, 1시간 후 및 25시간 후 냉표백액 중에서 측정된다. 냉표백액의 조성은 3b)의 조성에 상응한다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

습식제(1액당 사용량 : 8.0g AS)	A액의 알칼리 안정성			B액의 알칼리 안정성		
	즉시	1시간 후	24시간 후	즉시	1시간 후	24시간 후
실시예 2a	+	+	+	+	+	+
실시예 2b	+	+	+	+	+	+
실시예 2c	+	+	+	+	+	+
대조용 :						
올레산 술포네이트, 이칼륨염	+	+	+	+	+	+
데칸올 x2.9몰 에틸렌옥시드	x	–	–	x	–	–
술포숙신산 디이소옥틸 에스테르, 나트륨염	x	–	–	–	–	–
이소트리데실 알코올 x6몰 에틸렌옥시드	x	–	–	–	–	–

B액이 A액보다 7배 더강함.

+=분리없음, 균일 : x=초기분리 : –=분리

(57) 청구의 범위

청구항 1

A) 술폰화된 불포화 C_{12}～$_{22}$ 지방산의 알칼리염, 암모늄염 및 아민염으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상 및 B) 하기 일반식에 상응하는 알콕시화 알킬알코올, 하기 일반식에 상응하는 알콕시화 알켄일 알코올.

$R(OC_nH_{2n})_xOH$

[식중, R은 직쇄 또는 측쇄 C_6～$_{22}$ 알킬 또는 알켄일 라디칼이고, n은 2～4의 정수이며, X는 2～10의 정수이다.] 알칼리 염의 형태로 알킬기 중에 탄소수 4내지 22를 함유하는 술포숙신산 모노 알킬에스테르 및 알칼리 염의 형태로 알킬기 중에 탄소수 4내지 22를 함유하는 술포숙신산 디알킬 에스테르로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 B에 대한 A의 중량비가 11 : 1 내지 1 : 11이 되도록 함유하는 혼합물로서, 알칼리성 표백액, 머세르화액, 알칼리성 비등 조제 및 탈지제제의 습식제, 호발공정에서의 습식제 또는 쉬트-형 직조용 염색 공정중 액흡수 중진을 위한 습식제로서 이 혼합물의 용도.

청구항 2

제 1 항에 있어서, B에 대한 A의 중량비가 8 : 2 내지 2 : 8인 용도.

청구항 3

제 1 또는 2항에 있어서, 술폰화된 불포화 C_{16}～$_{22}$지방산이 사용되는 용도.

청구항 4

제 1 또는 2항에 있어서, 상기 일반식중, R이 직쇄 또는 측쇄 C_8～$_{18}$ 알킬 라디칼이고, n은 2 또는 3이며, x는 2내지 6인 용도.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 혼합물이 알칼리성 표백액으로 사용되는 용도.

청구항 6

제 1 또는 5항에 있어서, 알칼리성 표백액이 리터당 10내지 100ml의 35중량% 과산화수소, 5내지 20g의 염기, 5내지 50ml의 안정제, 0.1내지 1.0g의 마그네슘염, 0.5내지 10g의 금속이온 봉쇄제 및 활성성분에 대해 1.0내지 30g의 A)와 B)의 혼합물을 함유하는 용도.