

염색 가공 기술에 대한 기술 동향

2002. 12

서홍석 (전문연구위원)

<목 차>

제 1 장 서 론	1
1. 염색 가공 기술의 개요	1
1.1 준비 공정의 요소 기술	2
1.2 염색 공정의 요소 기술	4
1.3 마무리 공정의 요소 기술	6
1.4 공통 기술	9
1.5 염색 가공의 기계 기술	10
2. 아크릴 섬유의 염색 가공	10
2.1 아크릴 섬유의 종류	10
2.2 아크릴 섬유의 특성	11
3. 폴리아미드 섬유	12
4. 폴리에스터 섬유	12
5. 양모	13
6. 초임계 이산화탄소를 이용한 염색 기술	14
제 2 장 국내외 기술 특허 동향	15
1. 기술 개발 동향	15
1.1 폴리에스테르	15
1.2 폴리아미드	16
1.3 아크릴 섬유	17
1.4 양모	17
1.5 셀룰로오스계 섬유	19
1.6 혼방 섬유	20
2. 초임계 이산화탄소를 이용한 염색 기술	20
3. 특허 기술 동향	22
3.1 기술 개발의 내용	22
3.2 섬유 소재별 특허 출원 동향	29

3.3 초임계 염색 기술	31
제 3 장 결 론	33

<표 차례>

<표 1-1> 아크릴사의 각 온도별 물성 변화	12
<표 2-1> 준비 공정 기술에 대한 특허 출원 건수	24
<표 2-2> 섬유 소재별 국내 특허 출원 동향	30
<표 2-3> 일본, 미국, 유럽의 섬유 소재별 특허 출원 건수	30

<그림 차례>

<그림 2-1> 준비 공정별 한국 공개 특허 출원 동향	23
<그림 2-2> 준비 공정별 일본 특허 출원 동향	23

제 1 장 서 론

염색 가공 기술은 섬유의 집속 형태에 큰 외관적 변화를 주지 않으면서 기능과 감성을 향상시키는 기술로서, 크게 준비 공정, 염색 공정, 마무리 공정으로 분류할 수 있다. 준비 공정은 염색 공정에 영향을 미치는 섬유상의 협잡물을 제거하는 등의 기술이며, 염색 공정은 섬유에 색채나 무늬를 착색하는 기술이다. 마무리 공정은 섬유에 각종 기계나 약품으로 가공을 하여 방수 또는 감촉 등의 기능이나 감성을 향상시키는 기술이다.

본 염색 가공 기술 동향에서는 준비 공정, 염색 공정, 마무리 공정 중에서 중요 기술에 대한 1992년부터 현재까지의 특허 출원 동향을 살펴보고, 섬유 소재별 형태 및 염색 가공에 대하여 국내 및 일본 특허, 미국 특허, 유럽 특허를 중심으로 알아본다. 또한, 최근 개발되고 있는 염색 가공 기술 중에서 중요하다고 생각되는 기술에 대하여 소개한다.

1. 염색 가공 기술의 개요

염색 가공이 담당하는 역할은 섬유의 집속 형태에 큰 외관의 변화를 주지 않는 한도 내에서 기능의 향상을 도모하는 것이다.

염색 가공의 기능 향상을 위해 염료, 약품을 부착하는 조작은 준비 공정, 염색 공정, 마무리 공정 등의 세 가지 공정으로 되어 있다.

준비 공정은 섬유에 물을 균일하게 흡착시켜, 염료나 약품을 균일하게 부착시키기 위한 준비 조작으로, 각종 협잡물의 제거와 치수 안정성의 확보가 주요 목적이다.

협잡물은 천연 섬유와 합성 섬유에 있어서 큰 차이가 있으며, 섬유가 본래 가지고 있는 제 1차 협잡물과 면, 실, 포백, 제품의 생산 공정에서 인공적으로 발생한 제 2차 협잡물이 존재하며, 이들 모두가 준비 공정에 있어서 제거 대상이 된다.

치수 안정성의 확보는 준비 공정에서 각종 처리에 의한 섬유의 치수 등의

변화 또는 형태 변화를 방지하고, 염색 공정이나 마무리 공정에서 변화가 일어나지 않도록 미리 예방 처리를 하는 것이다. 천연 섬유와 화학 섬유는 성질이 다르므로 각각의 섬유 특성에 적합한 처리를 하고 있다.

염색 공정에서는 대상으로 하는 섬유의 종류에 따라 사용되는 염료, 약품의 종류가 다르며, 새로운 섬유의 출현과 함께 이에 대응하는 염료, 약품이 개발되고 있다. 그러나, 최근 수십 년에 걸쳐 새로운 의류용 섬유 소재는 발명되지 않고 있으며, 복합화에 의해 다양화가 추구하고 있는 실정이다.

염색 공정이 끝나면 고객의 요구를 만족시키기 위해 각종 메이크업을 하는 마무리 공정이 행해지며, 외관 검사와 각종 품질 시험을 거쳐 고객에 발송되는 것이다.

마무리 공정에는 각종 약품(수지, 유연제, 기능제 등)이 사용되며, 각각의 목적에 따라 기능 향상을 수행하며, 이와 병행하여 외관 미화, 형태 유지 등을 목적으로 하는 소프트 가공, 기모, 광택 등의 기계적 처리가 일반적으로 수행되고 있다.

1.1 준비 공정의 요소 기술

준비 공정의 요소 기술을 정리하면 다음과 같다.

① 정련

면, 실 또는 포백에 부착되어 있는 제 1차 협잡물로서 천연 섬유의 유지나 왁스 류, 제 2차 협잡물로서 제사 공정 중의 기름 때를 알칼리, 계면활성제 등으로 제거하는 기술이다. 합성 섬유의 경우 제 1차 협잡물은 매우 적으며, 제 2차 협잡물의 제거가 주체가 된다.

② 표백

면, 실 포백 등 천연 섬유에 포함되어 있는 각종 색소 및 공정 중의 색소 오염을 산화제 등으로 제거하는 기술이다.

③ 포백의 호발

섬유 제조시에 부여된 호제(경사 사이징제)를 온수, 효소, 산화제 등으로 제거하는 기술이다.

④ 머서화

면, 실, 포백 등 면사를 가성 소다로 처리하여 염료 친화성을 향상시키고 광택을 양호하게 하는 기술이다. 포백의 경우 세탁시의 치수 안정성에도 효과가 있다.

⑤ 스케일 개질

면이나 실, 양모를 대상으로서 주로 염소계 처리제에 의해 스케일을 개질시켜 세탁 수축을 방지하는 기술이다.

⑥ 털 태우기

포백 등 단섬유 방적사를 사용하여 포백 표면의 보풀을 제거하는 기술로서 주로 가스 버너로 연소한다.

⑦ 릴렉스 처리

전 공정에서 섬유의 형태 변형을 바로잡는 기술로서 안정화, 권축 발현에 의한 벌키성 부여, 또는 강연사를 사용하는 직물의 주름 잡기 등에 필요하다.

⑧ 감량 가공

최근 합성 섬유 특히 폴리에스테르 장섬유 직물에 많이 이용되며, 가성 소다를 사용하여 단섬유 스케일에서 감량한 극세사를 얻는다. 새로운 합성 섬유에 많이 사용되는 기술이다.

⑨ 효소 처리

지금까지는 풀 빼기에 아밀라제가 많이 이용되었으나 셀룰라아제의 출현에 의해 섬유소 포백의 감량 가공이 주목받고 있다. 또한, 실크용 정련제로서 프로테아제가 이용되고 있다.

⑩ 축층

감촉이나 별키성을 부여하기 위해 펄트 수축을 일으켜서 조직을 치밀하게 하는 기술이다.

⑪ 플라즈마 처리

심색 효과와 염색성을 개선하기 위해 섬유 표면에 미세한 요철을 부여하는 기술이다.

⑫ 프리세트

치수 안정성을 확보하기 위한 공정으로, 섬유소 포백에서는 머서화가 유효하지만, 합성 섬유에서는 열처리에 의한 형태 안정이 일반적이다. 마무리 공정에 있어서도 같은 조작이 행해진다.

1.2 염색 공정의 요소 기술

1.2.1 침염

무지염이라고도 하며, 피염물을 균일한 색으로 염색하는 공정으로 회분 염색과 연속 염색이 있다.

(1) 회분 염색

면직물 및 면 혼방물을 제외한 대부분이 이 방법으로 염색되고 있다. 아주 일부에 확포상 가공이 있지만 로프상 가공이 주류로 되어 있다. 섬유 소재와 최적 염료를 채용하는 것이 염색 가공 기술의 요점이다. 백지의 봉제품을 그대로 염색하는 공정은 짧은 납기로 납입할 수 있기 때문에 최근 주목을 받고 있다. 니트 제품이 많고, 시장 직결 방식으로서 흥미가 크다. 또한, 환경 문제의 대두로 회분 염색에서 욕비의 감소와 이에 따른 포의 주행 안정 확보 등이 과제로 남아 있다.

(2) 연속 염색

면포 및 면혼포에 많이 이용되며, 대량 안정 생산 방식으로써 채용되어 왔다. 하지만, 최근의 플렉시블 생산에서는 경원시되고 있다.

(3) 스톤 워시(stone wash)

데님 제품을 봉제한 후 원형 세정기에 넣어 세정하여 착용감을 얻는 공정을 말한다. 이 때 소형의 경석을 넣어 포의 표면 마모를 촉진하기 때문에 스톤이라는 이름이 붙여졌다.

(4) 바이오 워시(bio wash)

스톤 워시와 같은 목적으로 하는 특수 세정으로서, 경석 대신에 섬유소 효소(셀룰라아제)를 투입하여 마모시킨다.

1.2.2 날염

(1) 스페이스 염색

토우상으로 늘어선 실 또는 슬라이버를 부분적으로 단속하여 염색하는 방법으로서, 방적 또는 연사 공정을 거쳐 얼룩 형태로 염색된 실을 얻을 수 있다.

(2) 날염

공업적 방법으로서의 형을 사용하는 날염이 일반적이다. 목적으로 하는 디자인을 색깔별로 구분하여 각각의 부분을 나눈 형을 작성하고, 이어서 한 가지 색상씩 인나함으로써 포백상에 목적으로 하는 디자인을 구성하는 공정을 말한다. 인나를 마친 포백은 발색 공정(열처리)을 거쳐 염료가 섬유에 결합되고, 이에 이어 수세 공정에 의해 포상의 풀 찌꺼기를 제거하여 날염 공정이 완성된다.

(3) 날염 준비

날염 공정(인나, 발색, 수세)에 앞선 공정으로서 형 날염을 준비하는 것이다. 목적으로 하는 디자인을 색깔별로 구분하여 색별 인나 부분을 필름에 드로잉하는 것이 트레이스이며, 이를 사용하여 감광성 수지막에 소부하여 인나

부분의 형을 작성하는 것이 형 조각이다. 최근에는 CAD, CAM 등이 도입됨으로써 근대화가 가장 많이 된 분야이다.

(4) 방염, 발염

백포 상에 비염색 물질을 인나한 후 무지염으로 전면 착색하는 것을 방염이라 한다. 우선 무지염으로 전면 착색한 후에, 염료 파괴제를 인나하는 방식을 발염이라 한다. 실용 면에서는 이들을 조합하거나 염료를 부분적으로 파괴한 후 착색하는 착색 발염 기법이 있다.

(5) 전사 날염

재래법과는 전혀 다른 방식이다. 먼저 종이에 염료를 인쇄하여 전사지를 작성하고, 이것을 백지의 포백과 겹쳐 가열된 롤로 압박하여 디자인을 포백에 전사한다. 폴리에스터/분산 염료계가 일반적이지만 최근 다른 염료도 등장하고 있다.

(6) 제트 프린트

날염 준비와 같이 CAD, CAM을 사용하여 디자인을 인식하고, 전기 신호에 의해 제트 노즐로부터 4 원색의 잉크를 발사하여 디자인을 형성하는 방식이다. 재래의 종이 인쇄와 같은 원리에 의하지만 섬유 인나에는 난점도 있어 앞으로 개발이 기대되는 부분이다.

1.3 마무리 공정의 요소 기술

이 공정은 주로 포백의 형태로 행해지지만, 제품에서 행하는 것도 있다.

① 표백

주로 선염 직물(니트)의 경우에 선표백사를 이용하는 대신에 마무리 공정에서 가볍게 전면을 표백하여 목적을 달성하는 방식이다. 당연히 선염사는 표백에 견디는 염료를 사용할 필요가 있다.

② 기모

직물 면의 보풀을 긁어내는 공정으로, 각종 표면 변화를 목적으로서 많은 기모 방식이 있다. 일반적으로는 건식이지만 최근에는 습식이 주목되고 있다.

③ 형태 안정

셀룰로오스계의 포백에 많이 이용되며, 열축합형 수지를 이용한 수지 가공에 의해 행해진다. 일반적으로는 수지와 촉매에 각종 조제를 병용하여 수용액으로서 부여하고, 열처리에 의해 중합 촉진하여 목적을 달성하지만, 열세트는 건식으로 행하며, 때로는 스팀 세트를 하는 경우도 있다.

④ 감촉 가공

최근 복합화 소재의 등장과 소프트화 경향이 진화됨으로써 물리적 방법으로 감촉 가공을 하는 설비가 많아지고 있다.

⑤ 표면 평활, 광택 가공

각종 칼렌더를 이용한 표면 가공의 역사는 길지만, 시대의 흐름에 따라 다양화되고 있다.

⑥ 발수, 방수

발수 및 방수 가공은 섬유 소재와 가공 약제(예를 들면 실리콘 수지, 불소 수지)의 조합에 의해 수행하는 경우가 많다.

⑦ 흡습, 흡수, 흡한

최근 쾌적성의 추구에 대해 응답하는 것으로, 섬유 소재와 약품을 조합으로써 수행하고 있다.

⑧ 대전 방지

합성 섬유, 특히 함유 수분율이 낮은 경우에 반드시 필요한 기술이다. 수많은 약제(예를 들면, 양이온계 고분자 화합물)가 개발되어 있다.

⑨ 미끄럼 방지

포백 사목의 미끄럼 방지는 실의 조직을 조정함으로써 완성할 수 있으며, 충전제로 가공하는 방법도 있지만 크게 기대할 수 없다.

⑩ 향균, 방취

특수 약제를 사용함으로써 목적을 달성하고 있는 가공 기술이다.

⑪ 방충, 방진드기

최근 아토피성 알레르기에 대한 방지 대책이 주목되고 있으며, 약제에 따라서는 부작용이 있으므로 검토를 필요로 한다.

⑫ 방염, 난연

섬유 소재의 선정과 가공제(예를 들면 할로젠 화합물)의 조합이 중요하며, 목적에 따라서는 소재 난연을 우선하는 것도 있다.

⑬ 전자파 차폐

각종 전자 기기의 발전과 함께 중요성이 증가하고 있는 기법이다. 특수한 기술이 필요한 기술이다.

⑭ 스폰징

양모를 주체로 하는 포백에서는 매우 중요한 공정이다. 봉제용 원포의 안정을 위한 기술이며 스티밍과 릴렉스 처리가 주요 기술이다.

⑮ 형태 안정, 발수성 부여

봉제 후의 형태 안정으로서는 수지 가공하지 않은 포백과 봉제한 제품을 기상 반응시키는 방식이 있다. 또한, 스프레이 방식에 의해 봉제품에 발수 가공제를 부여하는 방식이나 수지 가공용 약제를 부여하여 가열 처리하는 방법이 등장하고 있다.

⑯ 프리즈 가공

주로 신사용 바지나 부인용 스커트를 대상으로 하여 양모를 주체로 하는 포백에 특수 수지 가공이나 특수 약제로 처리하는 방식이 행해지고 있다.

1.4 공통 기술

① 열처리

준비, 마무리 공정에 있어서 열세트, 형태 안정, 주름 제거나 연속 염색, 날염 공정에 있어서 도료, 안료의 고착 및 마무리 공정에 있어서 약제의 반응 촉진 등을 위해 사용한다. 일반적으로는 습열(스티밍), 건열(열풍 처리, 서모줄베이킹)을 적용한다.

② 수세

준비, 염색/날염, 마무리 각 공정을 통하여 가공 제품에 존재하는 불필요하거나 악영향을 주는 물질, 약제를 제거하는 방법으로서 사용한다.

③ 건조

습윤 상태에서 행하는 각종 처리 후에 하는 것으로, 일반적으로는 열풍식 건조기가 사용되는 경우가 많다. 에너지 절약의 관점에서 개선이 많이 이루어지고 있는 공정이다.

④ 컬러 매칭

침염/날염 제품의 색채를 원하는 색채로 일치시키기 위해 사용하는 염료의 종류와 양을 특정하는 방식이다. 색채 물리에 기초한 컴퓨터 계산법(CCM)이 보급되어 있다.

⑤ 자동화 기술

컴퓨터, 센서의 발달에 따라서 자동 제어 기술이 적용되어, 미세한 제어가 가능해지고 있다.

1.5 염색 가공의 기계 기술

준비, 염색, 날염, 마무리 각 공정에 사용되는 염료와 약품이 다르며, 이에 사용되는 기계 설비도 다른 것을 사용할 필요가 있기 때문에 많은 종류의 기계 설비가 사용되고 있다.

또한, 대상으로 하는 섬유의 종류가 변경되면, 동일 목적이라고 해도 다른 기계 설비를 필요로 하는 경우가 일반적이며, 생산 설비의 선정에 있어서 가장 중요한 것은 섬유를 집속하는 형태이다. 대상으로 하는 소재가 면, 실, 포백, 봉제품에 따라서 각각 전혀 다른 설비를 사용할 필요가 있다. 또한, 같은 포백인 경우에도 직물과 니트, 장섬유와 단섬유에서는 다른 생산 설비를 필요로 하는 데, 이것은 주로 공정 중의 텐션 조정이나 주행 안정성의 난이도에 따른 것이다.

2. 아크릴 섬유의 염색 가공

아크릴 섬유 제품은 일반적으로 섬유의 제조-방적-(제포-염색 가공 또는 염색 가공-제포)-봉제라고 하는 프로세스를 거쳐 제품화된다. 이 공정 중에서 염색 가공은 비교적 이용자에 가깝고, 패션 트렌드 및 기능 부여의 요망에 중요한 공정이다. 이와 같은 성질상 다품종 소로트 생산이 요구된다. 아크릴 섬유는 가까운 장래에 대량 생산이 필요하다고는 생각되지 않으며, 환경, 에너지 문제가 대두되는 가운데 앞으로 폐수 처리, 염색 약제 등에 대한 배려가 필요하며, 염색 가공은 보다 한층 엄한 환경에 직면하게 되어 합리화가 필요할 것이다.

2.1 아크릴 섬유의 종류

아크릴 섬유는 주원료인 석유로부터 아크릴로니트릴을 합성하고, 공중합 원료(아세트산비닐, 아크릴산메틸, 염색성 개량제 등)를 공중합하여 고분자를 형성한 후 용제로 용해하여 방사한 섬유이다.

아크릴 섬유의 종류는 기본적으로 방사법 및 최종 형태에 따라 구분되며,

현재 생산되고 있는 것으로서, 크게는 습식 아크릴 단섬유, 건식 아크릴 단섬유, 아크릴 장섬유 세 가지로 구분한다. 중합법(수계 현탁 중합, 용액 중합), 방사 용제(무기 용제, 유기 용제), 공중합체 성분, 조성비, 방사법, 섬유 처리 온도의 열이력 등이 모두 다르며 물성, 염색성, 백도 등도 약간씩 다르기 때문에 아크릴 섬유라고 하는 하나의 형태로 총괄하면 혼란을 초래한다.

건식 아크릴 단섬유는 광택과 소프트감이 특징이며, 아크릴 장섬유는 실크조 광택과 감촉이 특징이다.

2.2 아크릴 섬유의 특성

아크릴은 열가소성 섬유로서 아크릴로니트릴($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)을 주원료로 하고 아세트산비닐, 염화비닐, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 등과 공중합한 것이다. 일반적으로는 산성기가 도입되어 있으며, 일부 염기성기를 도입한 것이 있다. 여기에서 아크릴로니트릴의 주성분 비율이 50% 이상인 것을 아크릴이라고 하며, 40~50%인 것을 아크릴계라고 구분하고 있다. 두 가지 모두 성능은 비슷하지만 아크릴계가 약간 무겁고, 연화점도 약간 낮다. 아크릴 섬유는 열수 중에서는 열과 물의 상호 작용으로 강도가 저하되고 영율도 저하된다. 그러므로, 이러한 성질에 맞는 염색을 선택할 필요가 있다. 한편, 아크릴 섬유는 다음과 같은 우수한 성질을 가지고 있다. <표 1-1>에 아크릴 섬유의 온도에 따른 특성 변화를 표시한다.

- (1) 양모보다 가볍고 벌키(bulky)하다.
- (2) 보온성이 우수하다.
- (3) 탄성 회복이 양호하며, 주름이 잘 가지 않는다.
- (4) 발색성과 견뢰도가 우수하다.
- (5) 내세탁성과 치수 안정성이 우수하다.
- (6) 내후성이 우수하며 열화되지 않는다.
- (7) 기능성 부여가 용이하다.
- (8) 내약품성, 항곰팡이성 및 방충성이 우수하다.
- (9) 열가소성이다.

<표 1-1> 아크릴사의 각 온도별 물성 변화

	온도(℃)	20	80	100	120	140
건	강도(g/d)	3.0	2.4	1.4	1.0	0.5
	신도(%)	35	47	88	142	258
	영률(kg/mm ²)	539	209	17	9	7
습	강도(g/d)	2.5	1.6	1.5	0.9	
	신도(%)	37	51	73	185	
	영률(kg/mm ²)	458	166	16	9	

3. 폴리아미드 섬유

폴리아미드 섬유에는 ϵ -아미노카프론산을 축중합함으로써 얻어지는 nylon-6와, 헥사메틸렌디아민과 아디프산의 중축합으로 얻어지는 nylon-66가 있다. nylon-6는 주로 유럽에서, nylon-66는 주로 미국에서 생산되고 있다.

나일론은 현재 스테이플로는 그다지 사용되지 않으며, 필라멘트가 주류로 되어 있다. 나일론은 폴리에스터와 마찬가지로 마모 저항이 크고, 열가소성이 있다는 특징을 가지고 있다. 영율은 다른 합성 섬유에 비해 매우 작으며 부드러운 감촉을 준다. 나일론은 알칼리에 강하고, 산에 대해서도 면의 100배 이상 저항력이 있다. 과산화 표백 처리는 강도 저하를 일으키므로 조건 선정이나 조제를 사용하는 데 있어서 주의를 필요로 한다.

나일론은 100℃까지는 건열 처리에 있어서 강도 변화가 없지만, 산소 존재 하에서는 연화점(약 180℃) 이하의 온도에서도 황변하거나 강도와 신도가 저하된다.

4. 폴리에스터 섬유

폴리에스터 섬유는 단량체 상호간의 결합 부분이 주로 에스테르 결합으로

되어있는 장 사슬상 합성 고분자로서, 현재 제조되고 있는 것은 에틸렌글리콜과 테레프탈산으로 이루어진 폴리에틸렌테레프탈레이트를 방사한 것이다. 현재 이들을 주성분으로 한 제전성 폴리에스터, 양이온 가염형 폴리에스터 등 개질 폴리에스터가 개발되고 있다.

폴리에스터는 위시앤드웨어성과 탄성 회복이 우수하며, 주름 방지성이 있다. 또한, 열가소성으로서 이들 특징을 살린 영구 프레스 가공품이 의류 분야에서 폴리에스터의 지위를 굳게 지키고 있다.

이와 같은 기능성과 함께 감촉면에서도 다른 합성 섬유와 비교하면 미끄러운 감이 적다.

내약품성에 있어서는 산에 강하며, 알칼리에는 약하고, 섬유 표면이 가수분해되어 강도 저하가 일어난다. 가수 분해성은 감촉 가공에 응용되는 경우도 있다.

폴리에스터는 열에 대해서는 나일론이나 아크릴보다 강하고, 황변도 잘 일어나지 않는다. 이것은 연화점이나 용융점이 높고, 질소를 함유하지 않기 때문이며, 고온 염색이나 서모졸 염색에 적당하다. 결점으로는 정전기 발생 및 오염되기 쉽고, 단섬유 사용시 필링이 발생하기 쉽지만 개질에 의해 상당히 개선되고 있다.

5. 양모

양모 섬유의 주성분은 탄소, 수소, 산소, 질소, 유황 등의 5 가지 원소로 된 케라틴으로서 약한 환원성을 가지고 있다. 양모 섬유의 외피는 각질 인편상 물질의 스케일로 구성되어 있으며, 섬유에 경도와 축축성을 부여하고 있다.

이 성질을 펠팅 등에 이용하는 반면 스케일의 제거가 양모 방축 가공의 하나의 방법으로 되어 있다.

약품에 대해서는 산에는 강하지만, 알칼리류에는 약하고, 열에 대해서는 비교적 약하고, 일반적으로 고온에서는 암모니아 가스가 발생하기 때문에 가공에 있어서 히트 세트는 160℃ 이하가 바람직하다.

이 외에 양모 섬유는 감촉, 주름 방지성, 흡습성, 보온성이 우수하다. 결점으로는 세탁하면 줄어들고, 젖으면 프리츠가 된다. 벌레에 약하지만 최근에

는 방축, 방충 가공 등에 의해 상당히 개선되고 있다.

6. 초임계 이산화탄소를 이용한 염색 기술

초임계 유체란 임계 온도(T_c)와 임계 압력(P_c)을 초월하는 영역에 있는 비응축성 고밀도 유체이다. 밀도는 액체에 가까우며, 점도는 작아서 기체에 가깝다. 확산 계수는 기체보다 작지만, 액체보다는 약 100배 이상 크다. 그리고, 초임계 유체는 액체와 같은 정도의 물질을 녹이는 힘을 갖는다. 초임계 유체 중에서는 초임계 이산화탄소가 가장 널리 이용되고 있다. 이산화탄소는 비교적 낮은 임계 온도와 임계 압력을 가지며, 불연성, 무취성, 화학적으로 비활성이면서 값이 싸기 때문에 추출 매체 및 반응 매체로서 자주 이용된다.

초임계 이산화탄소의 극성은 온도, 압력에 따라 변화되지만 대체적으로 낮아서 헥산 정도이다. 이 때문에 어느 정도 극성 및 분자량이 낮은 것을 잘 용해시키며, 염료 중에서는 분산 염료와 유용 염료가 초임계 이산화탄소 중에 잘 용해된다. 여기에서 물 대신에 초임계 이산화탄소를 이용하여 염색하는 것을 초임계 염색이라 한다. 이산화탄소에 의한 초임계 염색의 장점을 기술하면 다음과 같다.

① 착색 배수를 발생시키지 않는다

염색 후에 유체 중에 남은 염료는 압력을 내려서 유체의 용해력을 감소시키면 고체 분말로서 회수할 수 있으며, 염색에 사용된 이산화탄소는 회수하여 재 이용할 수 있다.

② 분산제가 필요 없다.

초임계 이산화탄소는 극성이 헥산 정도이므로, 소수성이 높은 분산 염료 등을 직접 용해한다.

③ 건조 공정이 필요 없다.

염색 후 이산화탄소가 기화한다.

제 2 장 국내외 기술 특허 동향

1. 기술 개발 동향

1.1. 폴리에스테르

PET 섬유의 염색성은 섬유의 비정질 영역의 배향성과 결정에 영향을 주며, 고융점에서 비교적 결정화도가 낮은 6km/min로 방사한 섬유가 자유 부피 메커니즘으로부터 가장 좋은 염색성을 나타낸다고 보고되고 있다. 또한, 피브릴간 void 구조와 염색성이 밀접한 관계를 가지고 있다고 연구되어 있다.

한편, PET-PTT 블렌드 섬유의 염색성을 포함하는 각종 성질에 대한 보고에 따르면 10%의 PTT 블렌드 섬유는 90℃에서 잘 염색되며, 100% PTT와 같은 정도의 염색성을 부여하며, 약 30% PTT를 블렌드한 섬유는 80~85℃에서 염색할 수 있고, 100% PTT 섬유보다 양호한 염색을 나타낸다고 보고되고 있다.

또한, 바이메탈 구조의 잠재 권축성 폴리에스테르사로서 보통의 폴리에스테르에 비하여 농염으로 선명성이 있는 폴리에스테르사도 개발되어 있다.

저온 플라즈마 처리, UV 레이저 조사, 효소 처리 등 폴리에스테르 섬유의 개질 가공에 대한 몇 가지 연구가 있다. 각각 저온 플라즈마법을 이용한 에스테르에 아크릴산 그래프트 및 UV 조사가 염색성에 미치는 영향을 보고하고 있다.

소재 염색성에 관해서는 많은 기술들이 개발되고 있다. 예를 들면, 97~105℃에서 발색성이 우수한 PTT, 100℃에서 농염을 부여하는 90 mol% 이상의 트리메틸렌테레프탈레이트 단위를 가진 공중합 PTT, 지방족 디카르복실산/이소프탈산을 공중합한 95℃ 이상에서 분산 염색이 가능한 공중합 PTT 섬유, 2-메틸 1,3-프로판디올을 사용하여 염색성을 개선한 공중합 PET 등이 개발되어 있다.

염색법으로는 분산 염료 혼합계에서 색의 민감성에 대하여 보통의 염색 조건으로부터 발생하는 색상과 그의 염색 변수에 10%의 변화를 주어 생기는

색상간의 색 차이로부터 민감성을 정량화하는 방법이 개발되어 있고, 폴리에스터 분산 염색의 환원 세정 공정에 있어서 약제를 사용함으로써 산성 조건 하에서 10~20분 처리하여 NaOH-Na₂S₂O₄계에 비하여 시간 단축, 절수 효과를 실현하고 있다.

또한, 수계 염욕 중의 분산 염료의 분산 상태와 섬유에 대한 염색성의 관계에 대하여, 염욕 중의 분산 염료의 용해도를 조사하여 용해도를 높이는 캡슐화 미립자 분산 염료를 사용하여 저온 고농도 염색의 가능성을 시사하고 있다. 소수성 섬유에 있어서는 내광성 향상제, 코팅 포에 있어서는 이염 방지 등에 관한 특허 출원도 보이고 있다.

날염에 대해서는 폴리에스터의 방발염, 탈염소화를 사용하는 산성 또는 알칼리성에 있어서 방발염의 처방, 조건에 대한 연구 보고가 있으며, 균염성에 있어서 산성 조건이 양호하다는 보고도 있다.

1.2 폴리아미드

나일론 소재의 염색성에 대하여 나일론 터프트 카펫의 양 사이드의 불균일성을 검토한 결과, 원인은 주로 명도, 색상, 파일의 방향, 파일의 경사, 전체 두께의 차이에 있으며, 이와 같은 결점에 대하여 염색 생산 공정이 가장 영향을 받으며, 건조, 섬모 또는 표면 처리에 의해 발생하는 것이라고 보고되어 있다.

특허에서는 다른 습도에 있어서 흡습율 차이가 특정 범위에 있는 나일론을 반응 염색하는 선명, 습윤 견뢰성이 우수한 나일론 염색, 염색에서 잔무늬를 부여하는 연신 공정에서 작성한 나일론 태세사 등에 관한 특허가 출원되어 있다.

나일론의 염색법을 보면, 카펫의 염욕의 자동분석 시스템에 관하여 염욕 샘플을 분광분석이 가능한 농도까지 희석할 필요가 있고, 시스템은 CPU로 제어되어 염료의 흡주곡선이 결정될 수 있고, 또한 현장염색을 모니터할 수 있다고 보고하고 있다.

또한, 나일론의 최적 염색 프로그램을 염료, 균염제의 사용량, 염색 개시 온도, 염료 흡수 속도, 최고 염색 온도에 있어서 염색 시간 등의 이론값으로부터 유도하고 시스템을 개발하고 있다.

또한, 나일론66의 1:2 금속 함유 염색물의 후처리로서 신탄 또는 신탄-양이온제 처리를 검토하고, 반복 세탁에 대한 견뢰도 향상이 보고되어 있다. 그리고, 나일론 66의 반응 염색물과 산성 염색물의 신탄-양이온제를 후처리한 염색물의 반복 세탁에 대한 염색 견뢰도를 비교하여 반응 염색물의 쪽이 적다는 연구 결과도 있다.

1.2.1 아라미드

p-아라미드 또는 m-아라미드를 제 4급 암모늄 화합물로 양이온화하거나 DMSO 수용액으로 처리하여 분산 염료로 캐리어 염색하는 방법이 개발되고, 아라미드의 전처리-염색법으로서 유화한 방법과 염색 조건이 개발되어 있다.

또한, m-아라미드(Nomex-455)-메틸렌블루-벤질알코올계를 120℃에서 캐리어 염색하고, 캐리어의 흡수는 섬유 내부뿐만 아니라 섬유 표면에서도 행하여야 하며, 캐리어와 조합할 때 물도 염료 흡수 속도를 증가시킨다고 보고되어 있다.

특허를 보면 염색전의 강도, 결정의 크기, 수분율을 특정한 염색 가능한 p-아라미드에 관한 출원이 보이고 있다.

1.3 아크릴 섬유

아크릴 섬유의 염색에 관한 연구는 적은 편이다. 권축 처리하여 얻은 백도가 낮은 아크릴사는 백도가 높은 실과 동일 조건에서 염색하면 심색으로 되지만 견뢰도는 변하지 않으며, 술폰산을 함유하는 아크릴 공중합체를 습식 방사하여 양이온 염료로 겔 염색하는 방법에 관한 출원 및 아크릴-양이온 염색물의 색 수정과 탈색에 관한 것 등이 있는 정도이다.

1.4 양모

건열, 과열/고압 증기 처리에 의한 양모의 농색화에 대하여, 열처리에 의해 제타 전위의 음전위가 한층 높아지며, 열처리 온도와 염색 속도가 동시에 증가하고, 포화 염착량도 증가한다. 특히, 밀링 염료에서는 증가율이 커진다는

것이 보고되어 있다.

양모를 극한까지 연신하여 세트한 이형 단면 양모-오프팁파인의 염색에 관하여, 소재의 특징인 광택과 부드러움을 돋보이게 하는 배려가 필요하며, 특히 톱염색과 사염에서는 채널링 대책이 필요하며, 여러 가지 주의할 점이 있다고 보고하고 있다.

또한, 단백질의 아미노산 잔기의 산화는 황변화, 암색화를 일으키고, 염료 흡수에 영향을 주며, 산화의 상황을 디히드로페닐알라닌의 형광 분석으로 검토하고 있다.

양모의 저온 플라즈마 처리에 의한 염색성에 대한 영향에 대하여, 양모를 공기 저온 플라즈마 처리한 후, 페닐아조나프탈렌계의 산성 염료로 염색하고, 염색물의 견뢰성을 검토한 결과에 따르면, 플라즈마 처리 양모는 노광의 초기 단계에서 광퇴색의 억제 효과가 있으며, 양모 스케일 사이의 구조 이완에 의해 염료의 확산 속도가 증가됨으로써 세탁 견뢰도는 미처리 물에 비하여 낮아지는 것으로 보고되어 있다.

또한, 울의 O_2 , N_2 , H_2/N_2 가스 저온 플라즈마 처리에서 가스의 성질에 따른 영향을 검토하고 펠트화, 수축, 염색성 등을 비교한 결과, 미처리에 비하여 저온 플라즈마 처리가 반염 시간을 크게 줄일 수 있으나, 평형 흡수율은 그다지 변하지 않는다고 하는 연구 결과도 있다. 또한, 저온 플라즈마 처리에 의한 큐티클 표면을 개질한 결과 습윤성과 염색성이 개선되며, 이것은 키토산을 적용함으로써 증감된다는 연구 결과도 있다.

수용성 에폭시 화합물 처리에 의한 울의 염색성 개선에 대해서는, 패드 드라이 스티밍법에 의한 레블링 염색과 밀링 염색에 대한 연구가 있으며, 울의 저온 염색이 가능하다고 밝히고 있다.

울의 염색법에 있어서 하나의 과제는 크롬 염색의 잔류 크롬 양이 문제이다. 전체 크롬 양을 줄이기 위하여 희토류염을 사용함으로써 배수중의 잔류 크롬을 감소시킬 수 있으며, 란탈륨 황산염과 중크롬산염 매염제를 1:1 전후의 비율로 사용할 때 가장 효과적이라는 연구도 있다. 그러나, 한편으로는 크롬 염색의 규제가 강화되고 있기 때문에 크롬 염료의 대체로서 울용 반응 염료가 검토되고 있다.

금속을 함유하지 않는 반응 염료에 의한 울 염색을 검토한 결과, 반응 농

색 염색을 105~110℃의 고온에서 균염제 및 붕초를 적절하게 사용함으로써 달성할 수 있으며, 반응 염색의 경우 흑색은 크롬 염색보다 색이 짙으며, 염소화 전처리나 심색 가공에 의해 크롬 염색과 동등한 흑색을 나타내는 것으로 보고되어 있다.

1.5 셀룰로오스계 섬유

효소 정련이 실용화됨에 따라서 염색성에 미치는 영향에 대한 몇 가지 연구 결과가 있다. 알칼리 펩티나아제 처리로 가성 소다에 의한 정련을 대체함으로써 폐수 부하를 줄이고, 준비 공정의 비용을 줄일 수 있다. 효소 정련과 가성 소다 정련을 비교하면 색 농도 차이는 없지만 효소법은 염료가 보다 용이하게 모관 네트워크에 분포되기 때문에 균일하게 염착시킬 수 있다. 또한, 셀룰라아제로 처리한 셀룰로오스 섬유의 염색성과 역학적 성질에 대하여 검토한 결과를 보면, 큐프라의 콩고 레드 염착에서 셀룰라아제 처리 초기에 염착 유효 체적이 감소됨에 따라서 겉보기 친화력이 저하되며, 일차층이 제거됨과 동시에 염착량이 증대한다.

한편, 셀룰로오스에 양이온기를 도입하면 음이온 염료의 친화성이 증대되어 염을 사용하지 않고 중성-약산성 조건에서 셀룰로오스의 반응 염색이 가능해지므로 양이온화 및 양이온화제에 대한 연구가 많이 있다. 예를 들면, polymer PL(ICI의 양이온성 아크릴 공중합체)을 패드 드라이법으로 셀룰로오스 포에 적용하고, 각종 반응 염료로 염색함으로써 염을 사용하지 않고 효율적으로 중성에서 염색할 수 있다는 연구가 있다.

양이온화 이외의 셀룰로오스 개질에 대해서는 NaIO_4 를 사용하여 셀룰로오스의 제 2, 제 3탄소의 OH기를 산화하여 알킬아미노 염료로 반응 염색하는 방법이 있으나, 반복 세탁에 의한 염료의 탈리와 섬유의 강도 저하가 약간 있다는 문제점이 있다.

특허를 보면 특정 공중합체의 미립자를 함유시킨 분산 염색이 가능한 셀룰로오스 섬유, 셀룰로오스 방사 원액에 특정 라텍스를 가하여 제조한 분산 염색이 가능한 인조 섬유, 에폭시 화합물-축매-다가 알코올을 가열 처리하는 음이온 염료로 염색할 수 있는 인조 섬유의 가공법, 제 4급 암모늄염-단백질계

양이온화제의 알칼리액에 침지하여 양이온화한 섬유의 염색법 등이 출원되어 있다.

1.6 혼방 섬유

폴리에스터-셀룰로오스 혼방에 대해서는 폴리에스터-셀룰로오스의 흡수 염색에 있어서 hydrosulfite-알칼리 세정을 대체할 수 있는 새로운 프로세스로서 산성에서 세정 효과가 있는 Cyclanon ECD를 적용한 연구가 있으며, 폴리에스터/셀룰로오스의 분산/반응 염색의 new select법이나 일욕 분산/VAT 염색에 대한 연구도 있다. 이 방법은 질수, 시간 단축, COD의 저감 등의 특징이 있으며, 2욕법 폴리에스터/셀룰로오스 염색이나 폴리에스터/아크릴 염색에 적용할 수 있는 기술도 개발되어 있다.

특허 출원 내용을 보면, 폴리에스터/울의 캐리어 염색에 천연 추출물인 리모넨을 사용하는 방법이 있고, 폴리에스터/울 혼방에 대하여 단일 염료를 사용하는 염색법 등이 있다. 이 방법에 의하면 골격에 COOH 작용기를 가진 아조 분산 염료로 캐리어 염색을 함으로써 균염성과 견뢰성이 양호해지며, 같은 색상으로 폴리에스터와 울을 염색할 수 있다. 이 외에 산성, 금속 함유, 크롬/분산 염료를 사용하는 폴리에스터/울 염색물의 색 수정과 탈색에 대한 연구 결과도 나와 있다.

2. 초임계 이산화탄소를 이용한 염색 기술

최근 초임계 이산화탄소를 이용하는 염색 방법에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 예를 들면 생분해성 폴리젯산 포백에 대하여 온도, 압력 등 초임계 염색 조건이 염색 농도에 미치는 영향에 대한 연구 결과가 있다. 연구 내용을 소개하면 분산 염료를 사용하여 여러 가지 온도, 압력에서 60분간 초임계 염색을 한 결과 100℃의 온도에서는 압력 14 MPa 이상에서 염착이 가능하고, 압력이 올라감에 따라 염색 농도는 높아지며, 압력 17 MPa 이상에서 중~농색물이 얻어진다는 연구 결과가 나와 있다.

또한, 초임계 이산화탄소 처리가 섬유 물성에 미치는 영향에 대하여 검토한 결과를 보면 압력을 23 MPa로 일정하게 하고 여러 가지 온도에서 60분간 초임계 이산화탄소 처리를 한 결과 수축율은 처리 온도에 비례하여 커지며, 처리 온도가 60℃를 넘으면 그 비율이 강해진다. 인장 강도, 파단시의 신율은 처리 온도가 90℃를 넘으면 크게 저하한다. 또한, 온도를 100℃로 일정하게 하고 여러 가지 압력에서 60분간 초임계 이산화탄소 처리를 한 결과, 수축율은 처리 압력에 비례하여 상승하며, 인장 강도와 파단 신율은 처리 압력이 20 MPa를 넘으면 크게 저하된다고 보고하고 있다.

이와 같은 연구 결과를 보면 초임계 이산화탄소를 사용하여 염색할 경우, 고온 고압 조건에서는 섬유의 미세 구조가 크게 변화하여, 섬유 물성이 저하된다는 사실을 알 수 있다.

한편, 폴리젯산의 초임계 염색에 있어서 수계에서 처리할 경우 발생하는 가수 분해에 의한 분자량 저하가 일어나지 않지만, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등과 비교하면 보다 낮은 온도와 압력에서도 초임계 이산화탄소 처리에 의해 미세 구조가 크게 변화되고, 섬유 물성이 저하된다. 폴리에틸렌테레프탈레이트의 경우 125℃, 25 MPa에서도 염색물의 물성 변화는 거의 없다.

원칙적으로 초임계 유체의 용해력은 온도 및 압력(밀도)에 비례하고, 염색 농도는 유체 중의 염료 용해도에 비례한다. 그러므로, 폴리젯산 섬유를 초임계 염색할 경우 섬유 물성을 손상시키지 않는 저온 저밀도 조건에서 용해되는 염료를 선택할 필요가 있다.

한편, 에탄올과 같은 엔트레이너를 첨가하면 저온 저압 조건에서 염색성이 향상되는 효과가 있지만, 동시에 섬유의 물성 변화를 촉진시키는 효과도 일어나므로 주의를 요한다. 천연 색소를 사용한 초임계 염색에서는 소수성이 높은 것을 선택하면 가능하며, 불소 작용기를 가진 분산 염료를 이용할 경우에는 검토가 필요하지만, 저온 저압 조건에서의 초임계 염색에 유효하다고 생각된다.

3. 특허 기술 동향

염색 가공 기술에 관한 한국 공개 특허, 일본 공개 특허, 미국 특허, 유럽 공개 특허를 1992년 1월부터 지금까지 출원된 내용을 조사하여 분석하였다. 염색 가공 기술은 대별하면 준비 공정 기술, 염색 공정 기술, 마무리 공정 기술로 분류할 수 있다. 준비 공정 기술에 대한 한국 공개 특허 출원 동향을 <그림 2-1>에, 일본 공개 특허 출원 동향을 <그림 2-2>에 나타낸다.

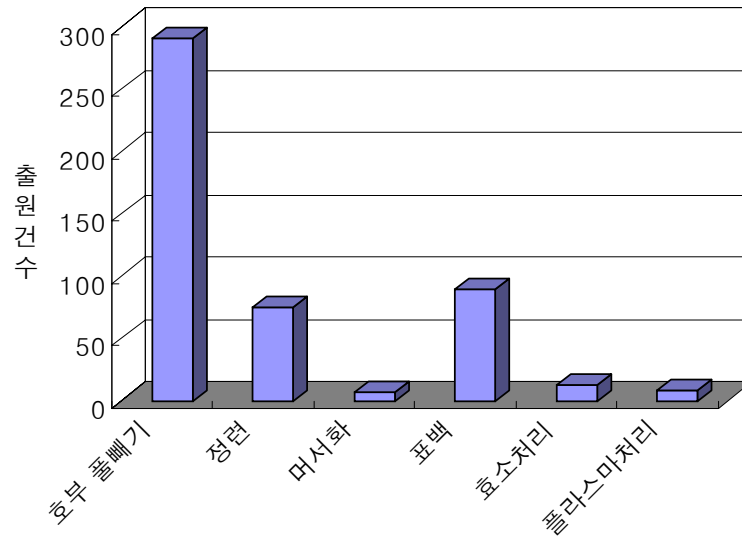
섬유 기술 개발은 1980년대 이후 극세 섬유, 이형 섬유 또는 복합 방사의 개발이나 새로운 설비의 개발 등 혁신적 기술이 개발됨으로써 염색 가공 기술 개발은 다양화되고 있다.

3.1 기술 개발의 내용

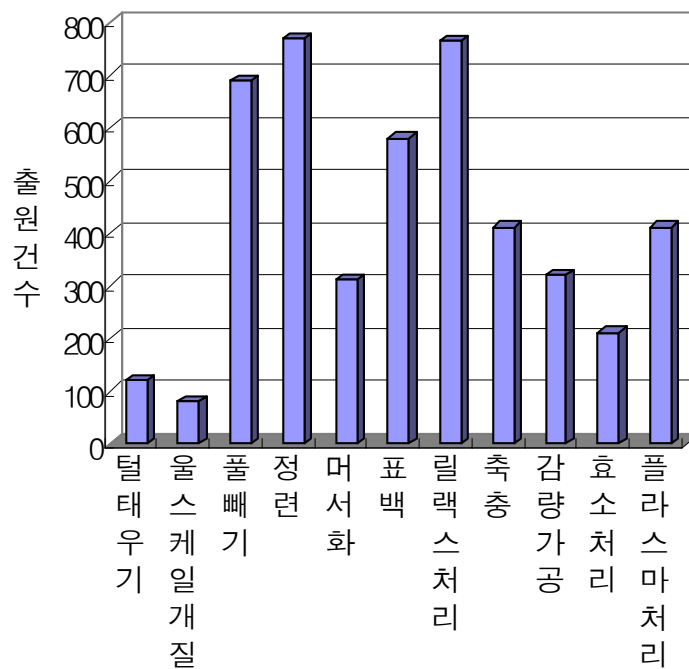
염색 가공 기술은 준비 공정, 염색, 날염 공정, 마무리 공정의 주요 3 공정 및 공통 기술의 4 가지 기술로 대별된다. 여기에서 공통 기술은 열처리, 수 세, 건조, 배수 처리, 자동화, 컬러 매칭의 기술이 있다. 이들 기술은 3 가지 주요 공정에 공통적 또는 전처리, 후처리로서 행해지는 것이다.

준비 공정 기술에 대한 한국과 일본의 특허 출원 건수 동향을 <표 2-1>에 표시한다. 출원 동향은 1992년 1월부터 현재까지 출원된 건수이며, 한국 공개 특허는 한국과학기술정보연구원이 보유하고 있는 KUPA를 대상으로 하였으며, 일본 공개 특허 역시 한국과학기술정보연구원이 보유하고 있는 JEPA 데이터 베이스를 대상으로 하였다.

<그림 2-1> 준비 공정별 한국 공개 특허 출원 동향



<그림 2-2> 준비 공정별 일본 특허 출원 동향



<표 2-1> 준비 공정 기술에 대한 특허 출원 건수

국가별 처리 방법	한국 공개 특허	일본 공개 특허
호부·호발	290	342
정련	75	미확인
표백	89	199
릴렉스 수축	5	18
머서화	7	19
효소 처리	13	85
플라스마 처리	8	96
계	487	759

* 한국과학기술정보연구원이 보유하고 있는 한국 공개 특허(KUPA)와 일본 공개 특허 공보(JEPA)를 사용하여 1992년 1월 이후 출원된 건수를 조사한 것임.

3.1.1 텔 태우기

텔 태우기에 대한 출원 건수는 그다지 많지 않지만 섬유별로 보면 셀룰로오스와 관련된 것이 많다. 단섬유사, 편직물의 표면에는 미세한 보풀이 있어 외관상 좋지 않으며, 필링의 원인이 된다.

열판, 가스 버너 등으로 보풀을 태워 제거하는 공정으로, 최근에는 내화 연와의 슬리트 내에서 가스를 연소시켜 발생한 고온 가스로 보풀을 태우는 방법이 일반적이다.

3.1.2 울 스케일 개질(방축 가공)

이 조작은 양모에 관련되는 조작이며, 출원 건수도 양모에 대한 것이 거의 전부이다. 양모는 물의 존재 하에서 기계적인 힘을 받으면 비가역적인 수축이 일어나 펠트화된다. 이 수축을 방지하기 위한 가공이 스케일 개질이며, 다음과 같은 방법이 있다.

- (1) 펠트의 원인이 되는 스케일의 선단을 산화제로 분해, 연화시킨다.
- (2) 스케일을 수지로 마스크한다.
- (3) 위의 두 가지 방법을 조합하여 사용한다.

- (4) 기타 방법으로는 산화 후 효소 처리 기술과 저온 플라즈마 처리 기술이 개발되어 있다.

3.1.3 풀 빼기

풀 빼기는 폴리에스터와 셀룰로오스에 관련된 출원이 많다. 제직 공정에서 경사에 부착된 풀은 표백, 염색 공정 등에서 처리액의 침투를 방해함과 동시에 잔류된 풀은 제품의 감촉을 악화시키므로, 정련에 앞서 제거할 필요가 있다. 제거 메커니즘은 호제의 팽윤과 저분자화에 의한 수용성화, 섬유로부터의 탈리, 재오염을 방지한다.

호제로서는 전분, 폴리비닐알코올, 아크릴 호제가 주류이며 효소, 산화제로 저분자화하여 제거한다. 효소에 의한 전분의 풀 빼기는 오래 전부터 사용되어 온 것으로 내열성 알파-아밀라아제 효소를 사용하는 고온 단시간 처리가 일반적이며, 효소 풀 빼기라고 부른다. 한편 과브롬산소다와 같은 과산염이나 과산화수소에 의해 폴리비닐알코올, 전분 등을 분해하는 방법이 산화 풀 빼기이다. 산화 풀 빼기는 조건을 선택하면 정련, 표백과 동시에 할 수도 있다. 연속 가공으로 풀 빼기를 하는 경우 풀 빼기 전후에 효율적인 연속 수세기가 함께 사용된다. 고온 처리용 고온실 등에 관한 출원도 있다.

3.1.4 정련

정련과 관련된 특허 출원 건수는 폴리에스테르와 셀룰로오스, 혼방에 많이 있다. 정련이란 염색 등의 가공을 균일하게 하기 위하여 섬유에 함유된 왁스와 회분 등의 불순물을 제거하는 공정이다.

이 결과 섬유 중에 가공제를 함유한 물이 침투하기 쉬워지며, 균일한 가공이 가능해진다. 또한 회분에 포함된 칼슘 등에 의해 염료의 발색이 방해되는 것을 방지하는 것으로 염색 가공에 있어서 중요한 공정의 하나이다.

면의 경우, 면에 함유된 회분과 왁스는 단순한 세정으로는 제거되지 않으며, 소다회, 가성 소다 등의 알칼리와 계면활성제를 부여하여 고온 처리해야 한다. 처리 방법으로는 회분식과 연속식이 있으며, 회분식은 압력부 중에서의 고온 장시간 처리가 오래 전부터 행해졌지만 과산화 표백이 발전됨에 따라 표백과의 상호 작용으로 비교적 단시간에 처리되고 있다. 약품과 함께 상

온 장시간 처리하는 콜드 배치(cold batch)도 있다. 연속식은 회분식에 비하여 부여하는 온도가 한정되기 때문에 고농도의 약품과 비교적 장시간의 증열이 요구된다. 이를 위한 기계 장치가 고안되어 있으며, 부여하는 온도를 높이기 위해 고압 스팀기도 사용되고 있다. 효소를 이용한 정련 방법에 관한 것도 출원되어 있다.

실크의 경우 생사에 포함되어 있는 다량의 세리신을 제거하는 것으로 실크의 독특한 감촉이 얻어진다. 이 방법에는 비누와 소다회가 사용되고 있다. 현장에서는 산 처리에 의해 칼슘을 제거한 후 정련하기도 한다. 효소에 의한 정련으로 프로테아제 효소를 사용하는 방법도 출원되어 있다.

양모의 경우 다량의 양지, 한질을 포함하기 때문에 방적에 앞서 온수, 비누 소다, 계면활성제 등으로 세정하여 제거한다.

3.1.5 머서화

머서화는 주로 셀룰로오스계 섬유에서 행하는 조작으로 셀룰로오스에 대한 출원 건수가 많다. 면 섬유에 고농도의 가성 알칼리를 첨가하여 세정, 제거함으로써 광택, 염색성, 치수 안정성이 향상되고 독특한 감촉이 얻어진다.

실에서의 머서화는 니트사를 중심으로 널리 행해지고 있으며, 회분식과 연속식이 있다. 포백에서는 클립 체인을 사용하여 폭 방향으로 텐션(tension)을 부여하는 체인 머서라이즈가 주체이며, 체인 리스의 알칼리 처리형도 있다.

사용되는 가성 알칼리로서는 가성 소다가 대부분이며, 최근 액체 암모니아가 각광을 받고 있다. 액체 암모니아에 의한 머서화는 가성 소다에 의한 것보다 높은 방추성, 치수 안정성, 소프트한 감촉이 얻어지기 때문에 면 제품의 형태 안정 가공에 중요한 역할을 담당하고 있다.

3.1.6 표백

표백 조작은 셀룰로오스계 섬유에 대한 출원이 많다. 섬유를 과산화수소, 아염소산 소다, 차아염소산 소다 등과 같은 산화계 표백제, hydrosulfite와 같은 환원 표백제로 처리하여 섬유 내의 색소를 분해하여 백도를 향상시키고, 외관을 좋게 함과 동시에 선명한 염색을 얻기 위한 조작이다.

섬유의 종류에 따라서는 표백제에 의해 취화, 황변되는 경우도 있으므로

적당한 표백제를 선택해야 한다.

표백 후 염색을 하는 경우 과산화수소 등이 잔류하면 안정한 염색이 불가능하기 때문에 산화제를 충분히 제거해야 한다. 이 용도로 카탈라아제와 같은 효소를 사용하는 방법도 있다.

3.1.7 릴렉스 처리

폴리에스터, 혼방, 셀룰로오스, 나일론에 대한 출원 건수가 많다. 편직물에서는 형성 과정에서의 비틀림을 염색 공정에 들어가기 전에 제거할 필요가 있다. 편직물은 릴렉스 처리에 의해 수축하여 희망하는 형태로 된다. 실의 상태에 있던 직물에서는 이 때 주름이 발생(릴렉스 처리)한다. 장 섬유 직물에서는 특히 중요한 공정의 하나이다. 또한, 새로운 합섬에서는 실의 단계에서 만들어진 수축이 다른 부분과 조합함으로써 종래의 편직물과는 다른 외관, 감촉 및 부가 가치를 높일 수 있다.

정련 전에 또는 정련과 동시에 행하지만, 회분식과 연속식이 있으며, 회분식은 로타리 드럼 워셔나 액류 염색기 등에 의한 방식이 있다. 연속법은 생산성은 높지만 효과 면에서는 문제가 있는 경우도 있다.

3.1.8 축충(縮充)

양모는 섬유 표면의 스케일 효과에 의해 습윤 상태에서 효과를 부여함으로써 이른바 펠팅을 일으키고, 밀도가 증가한다. 양모에서는 독특한 감촉을 나타내기 위해 중요한 공정이다.

3.1.9 감량 가공

폴리에스터와 혼방에 대한 출원 건수가 많다. 실크, 폴리에스터, 셀룰로오스 등을 알칼리 효소 등에 의해 처리하고, 원래의 중량의 수%에서 25% 정도를 감소시킴으로써 우아한 감촉, 광택, 외관 등을 얻을 수 있다.

동시에 강력한 감소도 일어나므로 효과를 올리기 위해서는 밸런스가 중요한 포인트이다. 이 가운데 알칼리 감량은 폴리에스터를 가성 알칼리로 처리하는 것으로, 감량 촉진제로서 제4급 암모늄염을 사용하는 방법이 출원되어 있다. 감량법으로는 회분식과 연속 감량이 있다.

(1) 실크

실크는 실크 섬유의 본체인 피브로인과 그것을 둘러싼 세리신으로 구성되어 있다. 세리신을 제거함으로써 실크 본래의 특성(우수한 감촉, 광택)을 낼 수 있다. 세리신을 제거하는 것은 정련이지만, 세리신 함유율이 20~25%로 높기 때문에 감량으로서도 작용한다. 실크가 다른 천연 섬유에서 볼 수 없는 우수한 특성을 나타내는 요인의 하나이다.

(2) 폴리에스터

폴리에스터 편직물을 알칼리 등으로 섬유의 일부를 용해 분해하고, 공격율을 크게 하여, 사조에 팽윤을 유지시킴으로써 유연성, 드레이프성, 벌키성 및 보다 미세한 촉감을 얻을 수 있다.

폴리에스터에 있어서 매우 중요한 공정으로, 이 가공은 실크의 가공에서 힌트를 얻은 것이다.

새로운 합섬은 실의 단계에서 만들어 넣은 특성이 다른 콘쥬게이트사를 릴렉스 처리, 감량 가공, 피브릴화 등의 공정을 조합한 가공법이 개발되고 있다.

(3) 셀룰로오스

셀룰라아제에 의해 셀룰로오스의 분자 사슬이 절단되고, 최종적으로 글루코오스로 되지만, 그 도중 과정의 수%의 감량을 이용한다.

(4) 양모

프로테아제에 의해 양모 단백질을 분해, 감량한다. 특수한 수단에 의해 외층의 스케일만 감량하는 방법이 행해지고 있으며, 탈 스케일의 수단으로서도 사용되고, 산화제와 병용하기도 한다.

3.1.10 효소 처리

셀룰로오스에 대한 출원 건수가 많다. 실크의 세리신을 프로테아제로 제거하는 감량이 시도되고 있다. 셀룰로오스계 섬유에서는 셀룰라아제에 의한 감량이 최근 널리 행해지고 있으며, 종래의 제품보다 소프트한 감촉을 얻고 있

다. 또한, 재생 섬유에 대하여 효소를 응용하는 기술 등 새로운 기술이 창출되고 있다.

셀룰라아제에 의한 감량은 셀룰라아제의 농도, 처리 시간 이외에 기계적인 마찰 효과가 감량과 피브릴화에 기여하는 것으로 알려져 있으며, 균일한 감량을 위한 기계 설비에 관한 특허 출원도 있다.

또한, 감량율을 조절하는 방법에 관한 출원도 있으며, 양모에서는 프로테아제, 산화 처리와 플라즈마 처리를 병용하는 방법도 출원되어 있다.

3.1.11 플라즈마 처리

폴리에스터에 대한 출원 건수가 특히 많다. 섬유의 표면에 미세한 요철을 부여하고, 심색 효과, 염색성의 개선을 도모하고 있다. 플라즈마 처리와 다른 처리를 병용하는 기술도 많다. 저온 플라즈마에 관한 출원이나 저온 플라즈마, 코로나 방전에 관한 출원도 보이고 있다.

3.2 섬유 소재별 특허 출원 동향

섬유 소재별로 본 염색 가공에 대한 국내 공개 특허 출원 건수를 <표 2-2>에 소개한다. 특허 출원 건수는 1992년 1월부터 현재까지 출원된 건수이며, 사용한 데이터 베이스는 한국과학기술정보연구원이 보유하고 있는 KUPA를 대상으로 하였다.

소재별로 보면 폴리에스터에 대한 염색과 관련된 특허 출원이 214건으로 가장 많으며, 그 뒤를 이어 폴리아미드, 셀룰로오스, 혼방, 울, 아크릴 순서로 되어 있으며, 연도별로 보면 1998년에 가장 많은 특허가 출원되었으며, 그 이후 감소되고 있는 추세를 나타내고 있다.

한편 <표 2-3>에 일본, 미국, 유럽의 소재별 특허 출원 동향을 나타낸다. 특허 출원 건수는 1992년부터 현재까지 출원된 건수이며, 사용한 데이터 베이스는 한국과학기술정보연구원이 보유하고 있는 JEPa, USPA, EUPA를 대상으로 하였다.

<표 2-2> 섬유 소재별 국내 특허 출원 동향

소재 년도	셀룰로오스	아크릴	폴리에스터	폴리아미드	울	혼방	계
1992	1	-	21	12	1	4	39
1993	5	-	23	18	3	1	50
1994	6	-	27	12	4	-	49
1995	3	-	17	10	3	2	35
1996	3	1	24	5	2	2	37
1997	4	-	24	11	2	2	43
1998	3	-	35	7	2	6	53
1999	7	-	19	14	2	3	45
2000	4	1	14	9	-	4	32
2001	-	-	6	3	-	1	10
2002	4	1	4	7	-	3	19
계	40	3	214	108	19	28	412

* 한국과학기술정보연구원이 보유하고 있는 한국 공개 특허 DB(KUPA) 중 1992년 1월1일 이후에 출원된 건수임.

<표 2-3> 일본, 미국, 유럽의 섬유 소재별 특허 출원 건수

소재 국가	일본	미국	유럽	계
셀룰로오스	449	128	163	740
아크릴	156	8	5	169
폴리에스터	965	79	66	1110
폴리아미드	326	114	60	500
울	168	107	119	394
혼방	87	22	21	130
계	2151	458	434	3043

* 한국과학기술정보연구원이 보유하고 있는 일본 공개 특허 DB(JEPA), 미국 특허 DB(USPA), 유럽 공개 특허 DB(EUPA) 중 1992년 이후에 출원된 건수임.

3.3 초임계 염색 기술

한편, 초임계 이산화탄소를 사용하는 섬유의 염색법에 대한 특허 출원 동향을 보면 국내 공개 특허에 2건, 일본 공개 특허에 2건, 미국 특허에 3건, 유럽 특허에 6건 출원되어 있다.

기술 내용을 보면 초임계 유체 이산화탄소 내에서 착색제로 소수성 직물 섬유를 염색시키는 방법으로 미국 노스캐롤라이나 주립 대학에서 출원하고 있으며, 초임계 이산화탄소 염욕을 사용하여 착색제로 소수성 방직 섬유를 염색하는 방법이 출원되어 있다.

국내 공개 특허를 보면 분산 염료에 의한 소수성 텍스타일 물질의 염색 방법으로 시바가이키 AG에서 출원한 것으로 소수성 텍스타일 물질을 분산 염료로 염색시킴에 있어서, 텍스타일 물질을 초임계(supercritical) 이산화탄소 중에서 아조 염료, 안트라퀴논 염료로 처리하는 방법이 출원되어 있다.

외국의 경우 폴리에스터, 아세테이트, 나일론 등에 대한 연구가 진행중이며, 최적 염색 조건, 염료 용해도, 분배 계수, 염색 메커니즘 등 각종 데이터가 축적되고 있다. 폴리프로필렌에 대해서는 일본의 복정 대학이, 방향족 폴리아미드 섬유(케블라)의 염색에 관해서는 도레와 듀퐁이 연구하고 있다.

한편, 천연 섬유의 염색 기술에 관해서는 여러 가지 검토가 되고 있지만, 아직 기술 확립에는 이르지 못하고 있다. 실크의 염색에 있어서는 스틸렌으로 그래프트 처리를 하는 것으로, 분산 염료에 의한 염색이 가능하다는 것이 보고되어 있다. 면이나 레이온 등 셀룰로오스계 섬유의 염색에 관해서는 섬유를 벤조일화함으로써 분산 염료에 의한 염색 가능성이 보고되어 있다. 그러나 소재의 개질에 의한 감촉의 변화가 문제이다.

소재의 개질이 아닌 폴리에틸렌글리콜로 전처리함으로써 염색성을 개선하는 연구도 수행되고 있으나, 소핑에 의해 염료의 탈락이 크다는 것이 문제점으로 지적되고 있다.

염색 장치의 스케일업에 대한 검토가 이루어지고 있으며, 예를 들면 유체의 분리, 순환 펌프의 기능, 용해 염료의 추출 등을 개선하는 방법 등이 검토되고 있다.

폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 아라미드 등의 이산화탄소 염색

에 대하여 이산화탄소에 대한 물질의 용해도나 염색 메커니즘을 포함하여 연구되고 있으며, 실험실용 이산화탄소 염색기를 개발, 이를 기초로 한 연구가 진행되고 있다.

제 3 장 결 론

염색 가공업이란 염료나 염색 조제를 사용하여 섬유 소재에 가공을 하여 기능이나 부가 가치를 높이는 공정이지만 현재 주류를 이루고 있는 것은 습식법이며, 염색 가공에 사용되는 약품이 모두 제품에 투입되는 것은 아니고 공정으로부터의 미이용물이나 폐기물이 발생되고 있다. 투입된 에너지로부터 폐에너지가 발생하는 것은 피할 수 없다. 특히 염색 공정에서 많이 사용되는 물에 폐기물이 많이 포함되어 큰 문제를 일으키고 있다. 최근 지구 규모의 환경 문제에 대한 관심이 높아지고 있는 가운데 초임계 염색이라고 하는 새로운 기술이 정립되어 가고 있다. 이 기술이 완성되면 염색 폐수 문제가 상당히 해결될 것으로 보인다. 초임계 염색 방법은 염료라고 하는 약제를 초임계 이산화탄소라고 하는 용매에 용해하여 고분자 재료에 주입하는 기술이다. 즉, 용매를 종래의 물로부터 초임계 이산화탄소로 치환하는 것으로 다음과 같은 가공상의 이점이 있다.

첫째, 물을 사용하지 않으므로 가수 분해 반응이 일어나지 않아, 가수 분해하기 쉬운 재료나 약품을 이용할 수 있고, 둘째, 산소가 존재하지 않으므로 산화가 일어나지 않아 산화하기 쉬운 재료와 약품을 이용할 수 있다. 셋째, 용해제를 사용하지 않으므로 소수성이 높은 약제를 이용할 수 있다. 초임계 이산화탄소의 극성은 헥산 정도이며, 이산화탄소는 독성이 없고, 처리 후 기화하여 재료 중에 잔류하지 않으므로 의류 가공에 응용이 가능하다. 넷째, 배수가 생기지 않으므로 환경 부하가 어느 정도 높은 약제를 사용할 수 있으며, 다섯째 이산화탄소가 고분자 재료 중에 용해하여 가소화 효과가 발생한다. 고분자 사슬이 저온에서 크게 운동하므로 열에 약한 재료나 약품을 이용할 수 있고, 난염색성 소재의 염색, 기능성 부여 가공이 가능할 것으로 보인다.

참고 문헌

1. 染色工業, 48(6), 276-295, 1999
2. 染色工業, 48(9), 426-445, 1999
3. 化學, 56(7), 66-67, 2001
4. 加工技術, 37(7), 11-19, 2002
5. 染色工業, 44(9), 406-425, 1995
6. 染色工業, 47(9), 412-431, 1998
7. 染色工業, 43(11), 551-571, 1994
8. 染色, 11(3), 125-130, 1993
9. 染色工業, 46(10), 480-486, 1997
10. 染色工業, 46(3), 114-121, 1997
11. 加工技術, 34(5), 294-296, 1999
12. 日本公開特許 1999-200,175
13. 日本公開特許 1999-293,520
14. 日本公開特許 1999-152,690