

# **안료날염의 전망**

**김영석** 선임연구원  
(한국화학연구원 염료염색가공연구센터)



# 안료·날염의 전망

2004. 08. 20

김영석  
염료·염색·가공연구센터

*Dyestuff, Dyeing & Finishing Research Center*

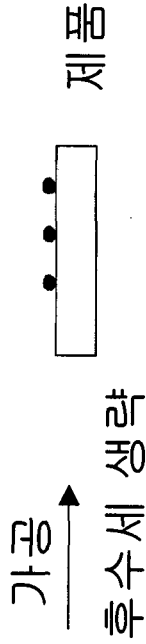


# 안료나염의 정의



색호  
(안료+binder+조제)

Binder작용



색상 : 다양한 색범위 표현  
 채도 : 염료보다 다소 낮음  
 촉감 : binder개선 향상  
 주용도: 점,극세선, color over-lapping(발염효과), 방염효과

## 염안료의 특성 비교

	염료	안료
환경성	폐수 발생 (미고착염료, 조제)	폐수 발생 거의 없음
	경제성	간편
품질	공 정	높다
	재현성	낮다
	시 간	짧다
	에너지	적다
	촉감/마찰 우수	고내광

## 역사적 배경

- 1960년 이전 : 극히 제한적으로 사용(롤러날염)
- 1960년대 : 급성장(로타리 스크린날염)
- 1970년대 : 환경, 화학약품, T/C편물(아동/유아복)
- 1980년대 : 시장 확대(T-셔츠, 의복날염, 부직포, 내장제)
- 1990년대 : 전성기, DTP(2%점유)

# 시장 동향

단위: 백만 US 달러

색소	1989	1994	1999	2004	2009
염료	5,567	6,375	7,040	8,725	11,105
유기안료	2,261	2,956	4,024	5,320	7,450
(%)	(28.9)	(31.7)	(36.4)	(38.7)	(40.2)

2002년 생산기술연구소 보고서

*Dyestuff, Dyeing & Finishing Research Center*



## 아로날염의 전망

- 스크린날염으로 효율성 극대  
(색호 준비, 후 수세, 속도, 불량률  
유지비, 에너지, 안료가격)
- 소비자 선호도 증가
- 환경
- DTP

미래염색산업

경 제 증  
환 경 신 속 대  
고 품질/기능화

지속적인 성장 예상



## 용수 소비량

Process	Water Consumption/Kg
Yarn & Fabric forming	Nil
Preperation	3 -23
Dyeing(침염,Jet dyeing)	24
Printing	3
Print afterwashing	13.2
Finishing	0.6

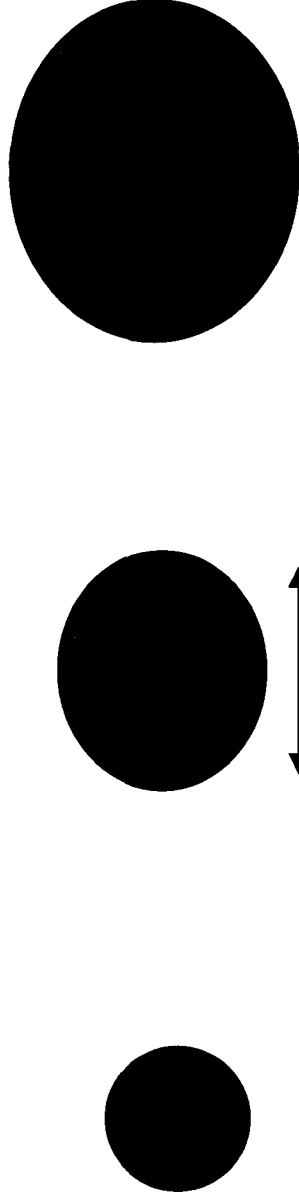
## 안료날염시 고려해야할 세 요소

1. 안료분산
2. Binder 및 가교제
3. Thickener

# 안료 분산

수 불용성 작은 미립자 :

HLB 값이 10 이상의 비이온 계면활성제 사용



색 세기 낮아짐 <math>< 0.03 - 0.5 \mu\text{m}</math> <math>< \text{dull or grey}</math>

## 종류

유기안료:

Red Pig. : Azo 계(내광, 드라이크리닝 다소불량)

Yell Pig. : Azo 계(주로 벤지딘 중간체화합물)

Blue Pig.: Cu Phthalocyanine 계

고견뢰도 밝은 색상(Red, Org, Violet) :

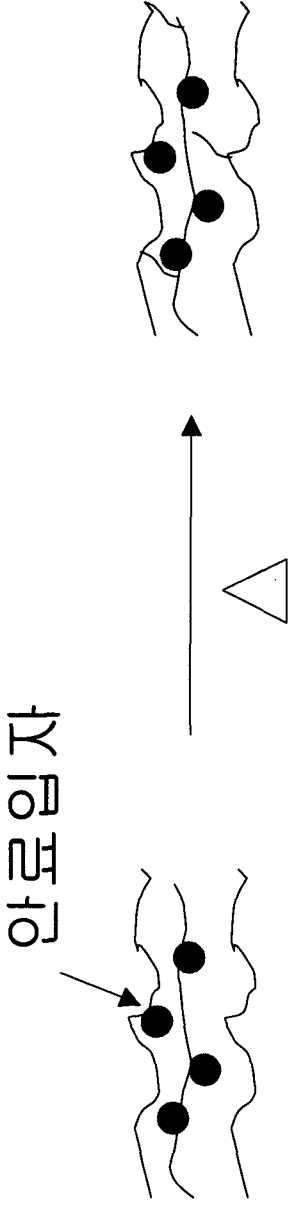
Naphthalene, perylenetetracarboxylic acid,  
AQ, Dioxazine, Quinacridone 계

무기안료 :

C, TiO<sub>2</sub>, Cu/Al(metallic bronze)

TiO<sub>2</sub> coating(진주광택), FeO(갈색)

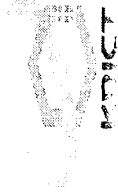
# Binder



직색 거대 고분자

3차원 그물막형성

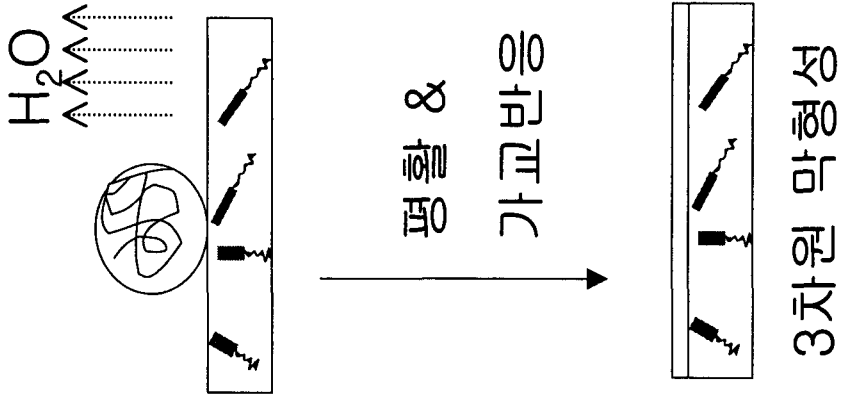
- 안료입자 안정성
- 섬유/안료에 대한 접착력
- 축감변화 최소화
- 물, 용매, 열, 일광에 대한 안정성
- 물성 개선



# 종류

	성질	종류
Acrylate	열가소성, 가교/마찰 약함,	MMA, EA, BA MMA+BA 기능성단분자와 copolymer
Buta- diene	매우 soft, 끈적임이 심함, 산화방지제	딱딱한 단분자와 copolymer
Vinyl acetate	접착력 우수, 저렴, 매우 뻑뻑 함. 알칼리 분해 변색	BA와 copolymer
Styrene	저렴, 접착력 증진용, UV황변, 산화방지제	BD(BA)와 copolymer
Acrylo- nitrile	촉감향상, 뻑뻑함없이 접착력 증진,	BD와 copolymer

# 수계분산 binder의 제조



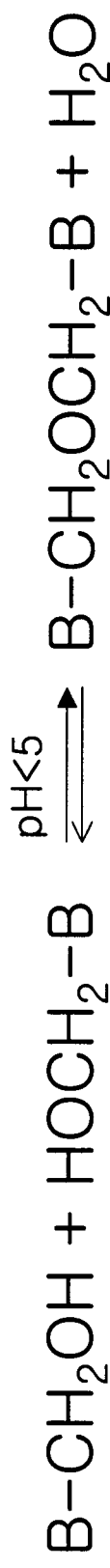
Monomers + 분산제    수계 분산 직쇄 고분자  
 in water            120-300nm  
                           40-45% in water

## 가교결합

: 섬유 표면막의 탄력성 접촉성을 증진시키기 위함

-Internal crosslinking:

binder 제조과정에서 반응기가 포함된 monomer를 첨가  
copolymerization 함





종류:

Carboxyl 기 : 산성상태, 높은 고착온도 필요, 황변

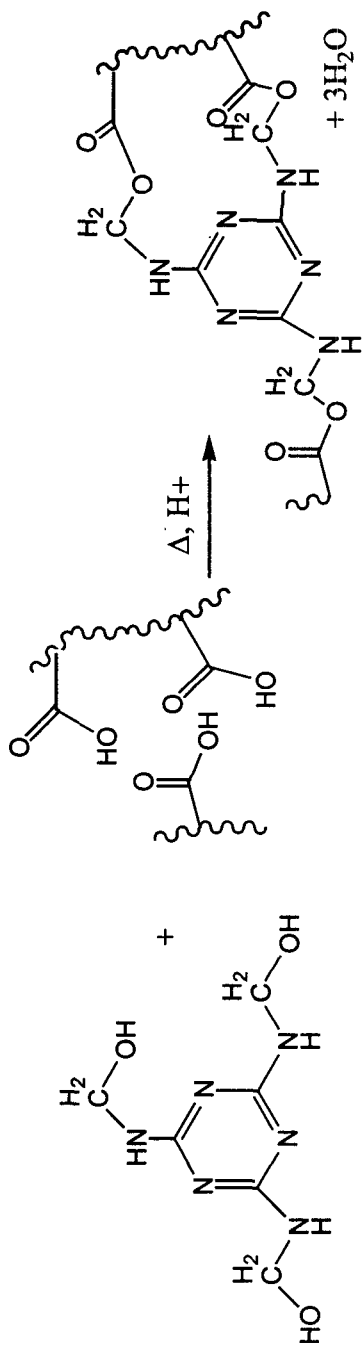


N-methylolamide 기 : 산성상태, 120°C, 약2%사용

고온에서는 포르말린 유출가능

기타 : Epoxy, chloromethyl, polyethyleneimine기  
알칼리 상태, 저장 안정성 약함, 독성

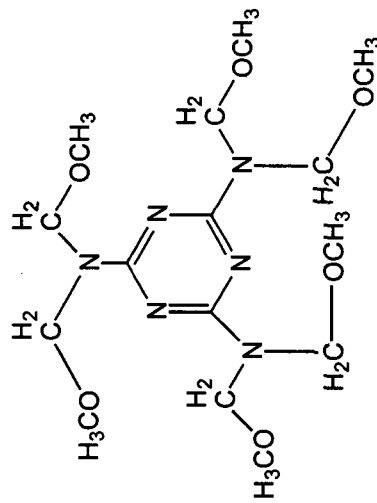
# -External crosslinking:



Trimethylol  
Melamine

Carboxylated  
Polymer

Methylene Ester  
Linkage

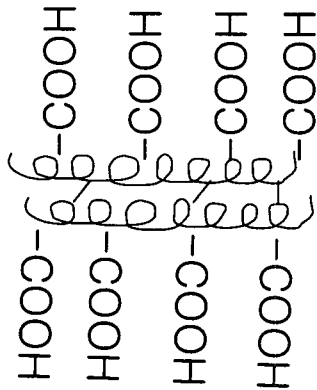


: Hexamethoxymethyl Melamine

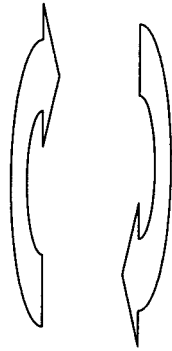
## Thickener

- Polysaccharide thickeners :  
starch, cellulose ether, alginates, Gum 등  
막(film) 부서지고 유동성이 좋지 않음
- Emulsion thickeners :  
70%hydrocarbon + 0.5-1% 계면활성제 + 물  
환경문제
- 합성고분자 thickeners :  
Polyanionic 물질(acrylic acid, maleic anhydride)

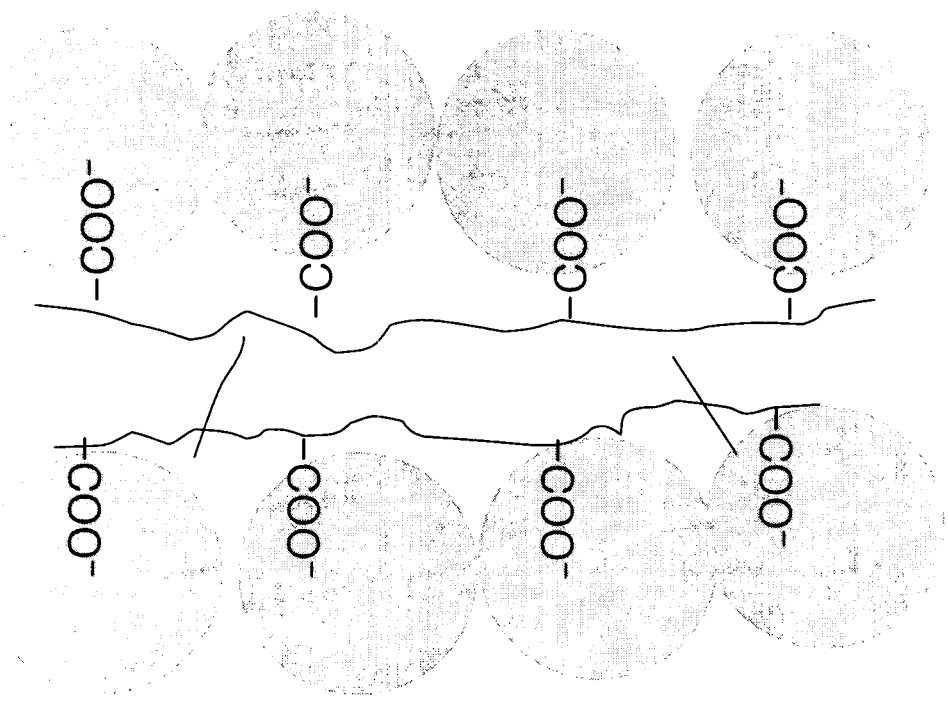
# 합성고분자 thickeners



Alkali(NH<sub>3</sub>)



Heating  
NH<sub>3</sub> ↑



- 수백배 팽창 at pH9-10
- Pseudoplastic flow
- MW : 450,000-4,000,000
- 전해질
- 잔류물

# 안료날염제품 물성에 미치는 영향

	안료	Binder	Thickener	보조제	섬유	기기	건열조건
촉감		○		○	○		
마찰		○		○			○
탁		○		○			○
용매	○	○		○			○
응	○	○					
영	○	○					
세밀도			○	○		○	
색수율	○	○		○			
침투성			○	○		○	
독성		○		○			

## 직류 아조계 적색안료의 개발

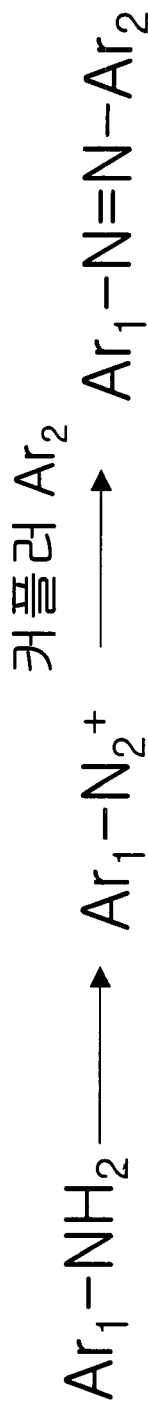
1. 배경
2. 합성
3. 물성시험 및 선별
4. 선별안료의 날염제품의 견뢰도 및 색범위

참여연구원 : 신승림, 신종일, 김순일, 성나영

# 1. 배경

범용 유기안료 (저가)	Azo, Azo lakes Phthalocyanine Blue, Phthalocyanine Green	Hoechst(Special azo) 대한 스위스 육성, 우성, 송원
고급 유기안료 (고가)	Quinacridone Dioxazine Anthraquinone Perylene Indanthrene	Ciba Specialty Dystar Clariant DIC(일본) Toyta Ink

## 2. 합성

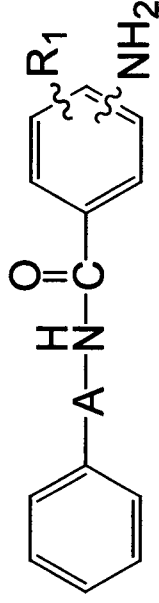


디아조체

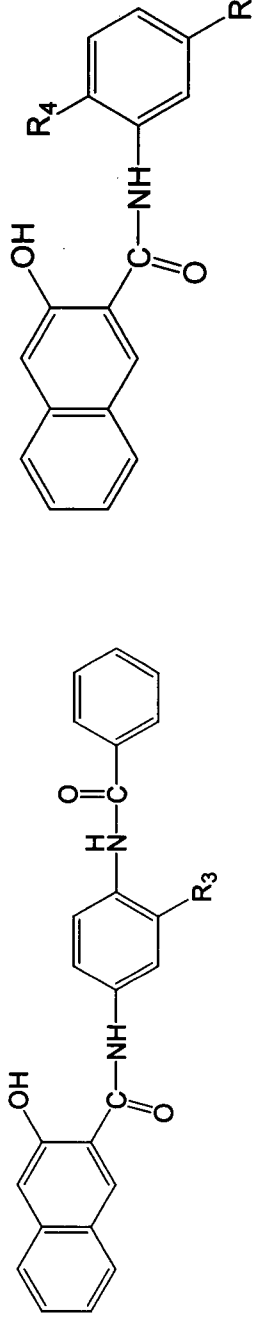
안료

디아조체: 3(4)-아미노-N-(1-벤질)벤즈이미드 유도체(9종)

신규물질

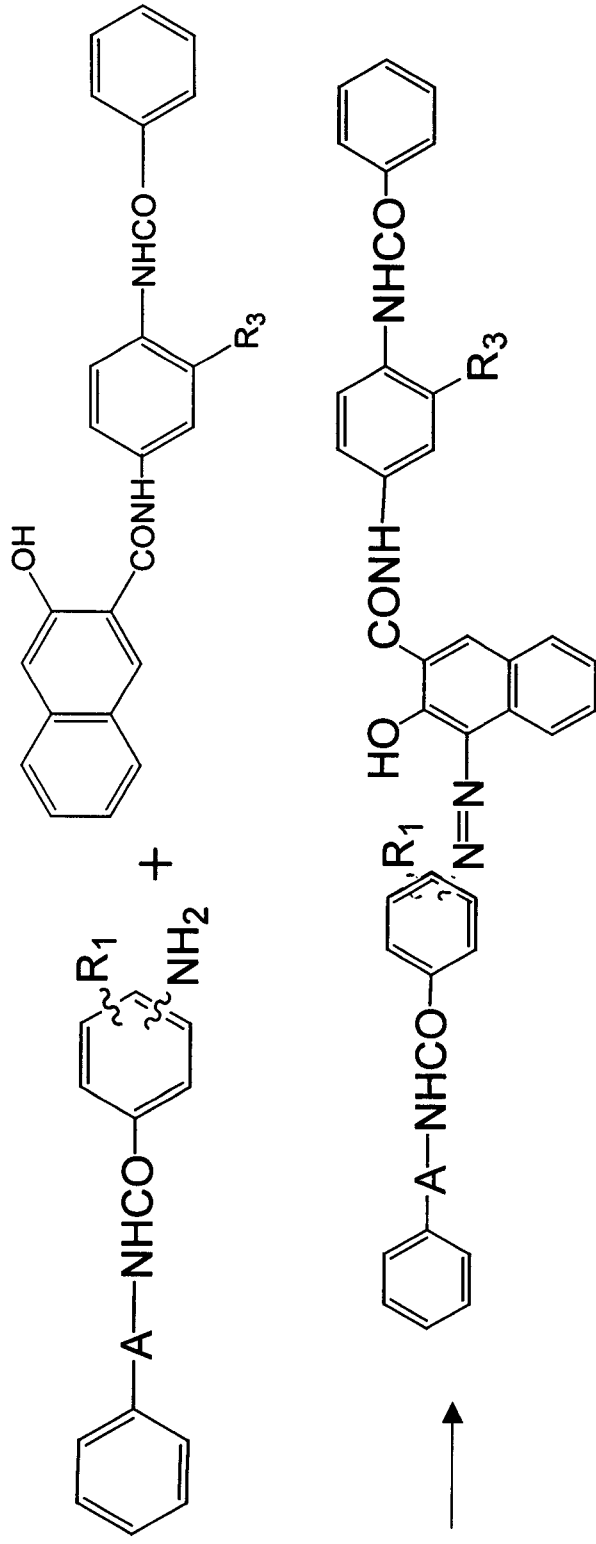


커플러: 2-하이드록시-3-나프토익산 유도체(12종)





# 아조 적색 안료의 구조(I)

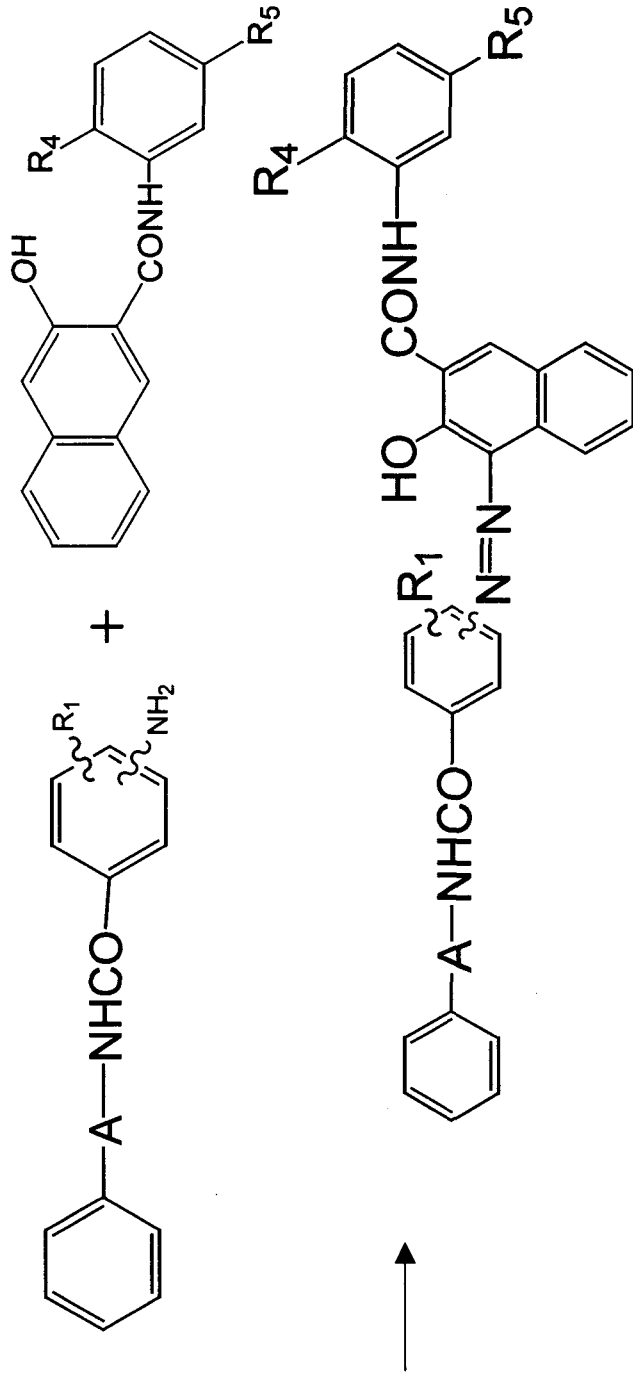


where  $A = CH_2, CH_2CH_2, CH(CH_3)$

$R_1 = 3 \text{ or } 4-, H, OCH_3$

$R_3 = H, CH_3$

# 아조 적색 안료의 구조(II)



where A = CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)

R<sub>1</sub> = 3 or 4-, H, OCH<sub>3</sub>

R<sub>4</sub> = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>

R<sub>5</sub> = H, NO<sub>2</sub>

### 3. 물성시험 및 선별

#### 물성시험 :

합성한 아조계 유기 적색안료 100여종을 각각  
내용제성, 내약품성, 날염제품의 견뢰도시험, 색상 등  
KS, JIS, ASTM 의 표준시험방법에 준해 실행함

#### 선별기준 :

내용제성 및 내약품성 3-4등급이상  
날염제품견뢰도 4등급이상(내광 6등급이상)  
색상: 밝은 색상, 색효율성이 높은 안료  
경제성 : 출발물질, 중간체합성 방법 및 수율 등



# 표1. 선별한 안료의 내용제성 및 내약품성

	Krict1	Krict2	Krict3	Krict4	Krict5	Krict6	Krict7
내용제성							
Water	5	5	5	5	5	5	5
Ethanol	5	4-5	5	4	4-5	5	4
MEK	4-5	3-4	4-5	3-4	5	4	3
Xylene	5	5	5	4	5	5	5
Diocylphthalate	5	3-4	5	4	5	5	5
Perchloroethylene	5	4-5	5	5	5	5	5
내약품성							
알칼리	5	5	5	5	5	4-5	5
산	5	5	5	5	5	5	5



표2. 선별한 안료의 분산안정성 및 색효율

	분산 안정성	$\Lambda_{\max}$	색효율(Θ/고용분)
Krict1	○	510	1.0
Krict2	○	525	0.8
Krict3	○	530	1.6
Krict4	○	525	1.0
Krict5	△	565	1.0
Krict6	△	520	1.0
Krict7	△	510	1.0
A 사	○	510	0.4
B 사	○	500	1.1
C 사	○	525	1.1



### 표3. 선별한 안료의 견뢰도

견뢰도	Krict1	Krict2	Krict3	Krict4	Krict5	Krict6	Krict7	A사	B사	C사
수 세탁	5(3)	5	5	4-5	5	5(3)	5(2)	5	5(4)	5(3)
마찰	4-5	4-5	4-5	4	3-4	3-4	4-5	5	5	4-5
드라이 크리닝	5	4	5	5	5	5	5	4	5	5
	5	5	5	3	5	4-5	4	5	3	5
열	1.5	5	5	3	5	3-4	5	4-5	4-5	4-5
	3.0	5	5	3	5	3-4	5	4-5	4-5	4-5
내광	7	>6	>7	>7	>7	>7	7	>7	>7	>7
	44 시간									

그림 1. 선별한 안료의 색상

	Krict 1	Krict 2	Krict 3	Krict 4	Krict 5	Krict 6	Krict 7	A사	B사	C사
3% 면										
Red	색상 : Krict1, 4, 7, B사, C사									
Margenta	색상 : Krict2, 3, 5, 6, A사									

그림 2. Kriact 2 안료의 색 범위

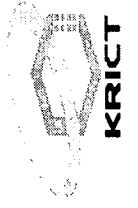
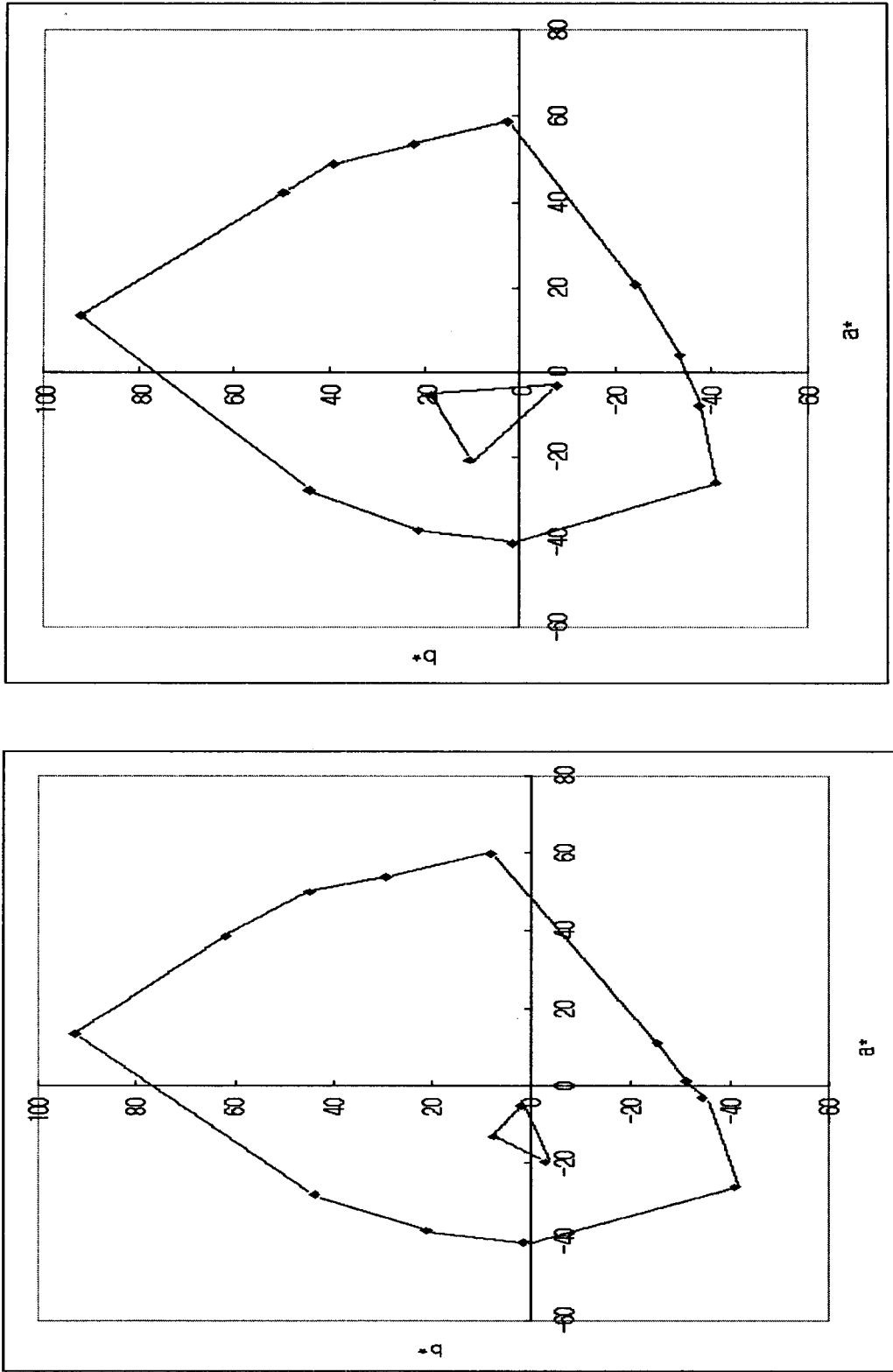




그림3. Kricit 3 안료의 색 범위

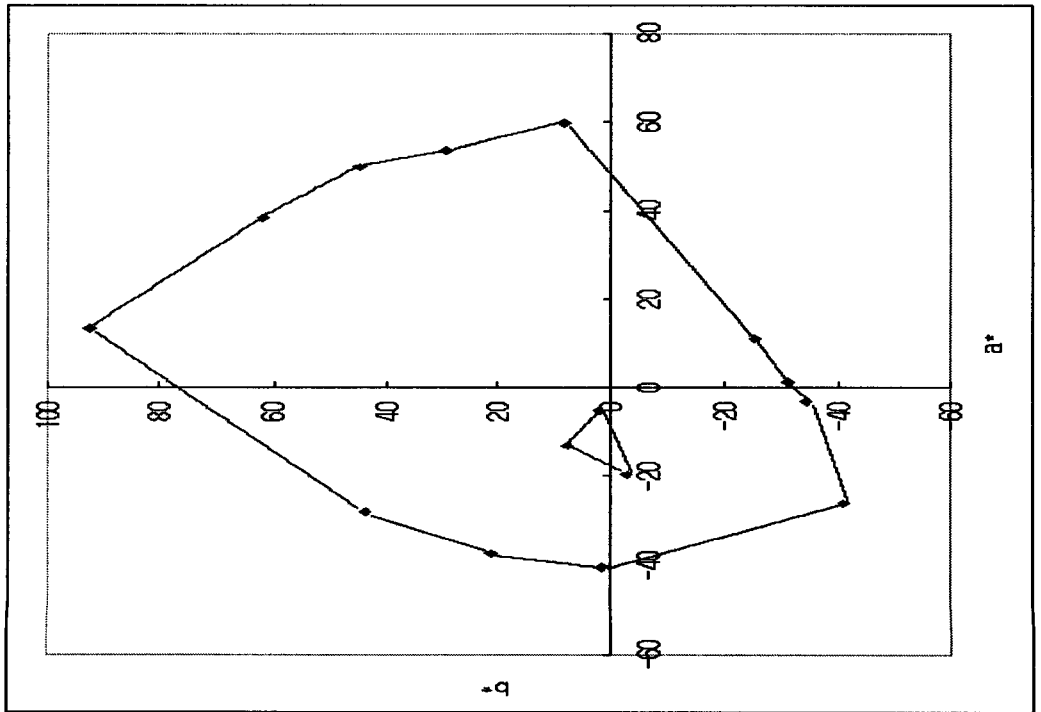
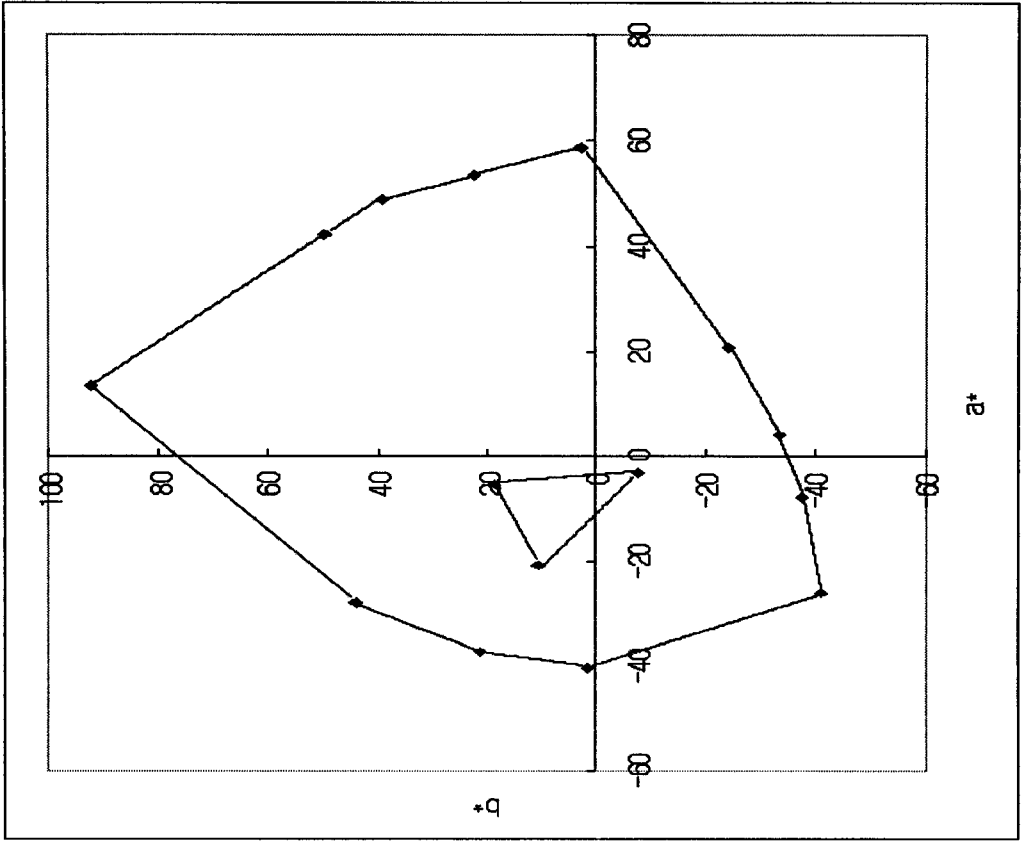
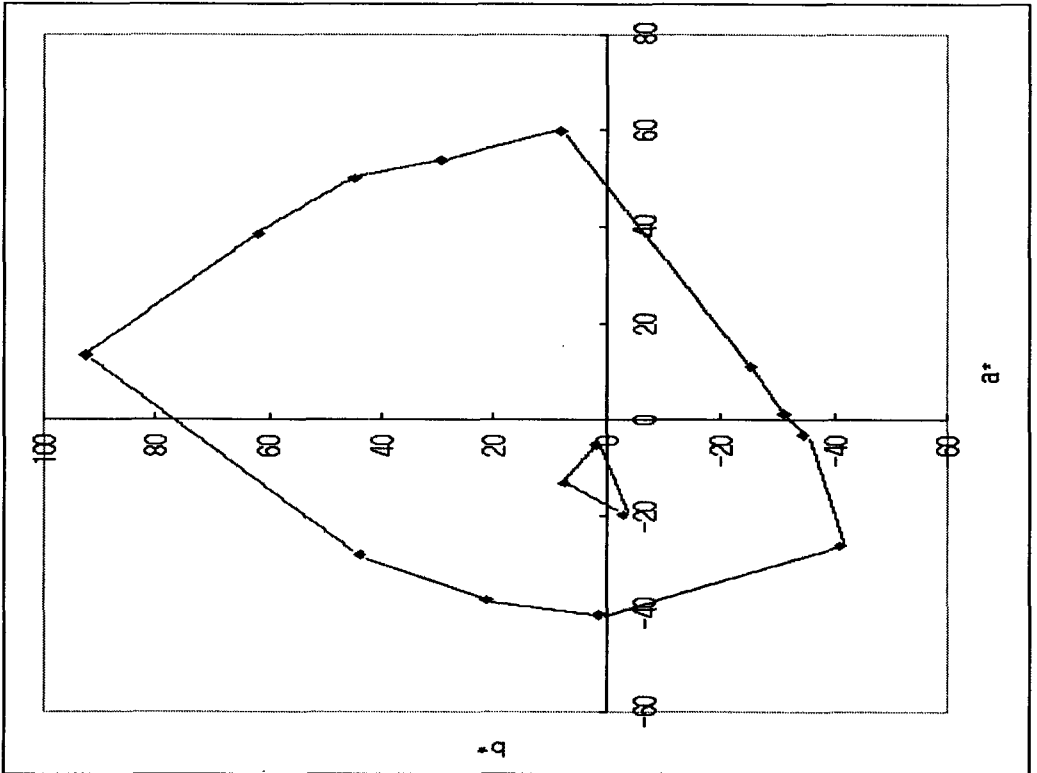
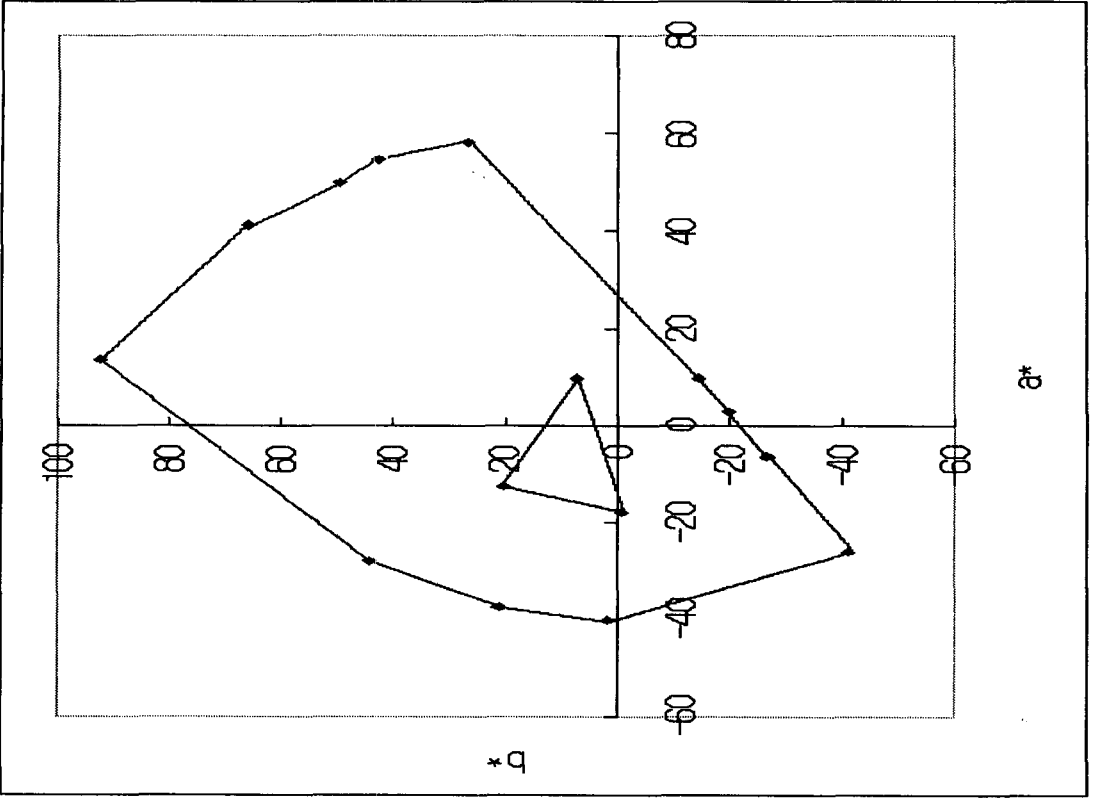


그림4. Kricit 4 안료의 색 범위



## 결론

1. 미래 염색기술중의 하나로써 지속  
적인 성장 예상
  - 환경성,
  - 경제성
  - 신속대응(소량다품종)
  - 고품질/기능화
2. DTP용 안료잉크 개발
3. 저렴한 고품질의 적색안료개발