



차세대염료의 기술개발 동향

최재홍, 강민주, 장지은

경북대학교 염색공학과

1. 서 론

최근 세계적으로 산업의 첨단화와 더불어 관련기술의 융합이 급속도로 진행되고 있다. 또한 환경보존 차원에서 환경규제 및 기준이 엄격해짐에 따라 염료 업계는 합성 공정부터 최종 제품까지 물, 유기용매 및 각종 화학약품 등의 사용량을 줄여 최종적으로 폐수 및 고형 폐기물의 발생량이 적은 제품 개발에 방향을 맞추고 있다.

Figure 1에 나와 있듯이, 차세대 염료가 갖추어야 할 조건들이 다양해지고 산업이 발전할수록 더욱 우수하고 새로운 기능을 보유한 염료의 개발을 요구하고 있다.

90년대 이후 중국의 대량생산에 따른 섬유용 염료 시장의 공급과잉에 의하여 지속적인 가격 인하가 염료업계의 채산성을 대폭 저하시켰으며, 따라서 신규 화합물의 연구개발에 소요되는 비용이 상품화시 얻게 되는 수익성을 초과하게 되었다. 이러한 이유로 유럽, 일본의 major 염료 업체들의 통합과 연구인력 감축 등이 일어났다. 하지만, 섬유소재의 첨단화가 빠른 속도로 진행되고 있으며 이에 따른 새로운 염색가공 needs 및 염료의 우수한 견뢰도를 시급히 요구하고 있으며, 소득수준 향상으로 소비자들의 고기능성 제품에 대한 소비가 크게 신장할 것으로 예측되고 있다. 의류용 소재 뿐만 아니라 산업용 섬유, 전자정보용 소재 분야 등에서 새로운 기능을 가진 염료에 대한 중요도는 어느 때 보

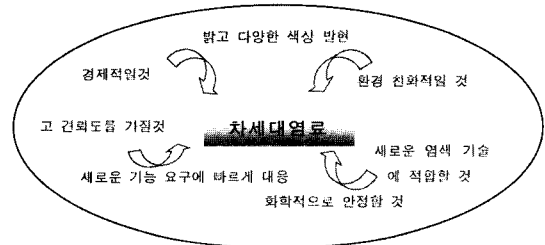


Figure 1. 차세대 염료가 갖추어야 할 조건.

다 부각되고 있으며, 우리나라 정부차원에서도 부품소재산업의 집중적인 육성을 강력하게 추구하고 있는 상황에서 차세대 염료개발의 새로운 전기를 맞이하고 있다.

새로운 차별화 섬유개발 동향, 고견뢰도 및 친환경 염료 개발, 고기능성 염료 및 전자·정보소재용 염료 개발 등을 중심으로 최근 상업화되었거나 기술개발이 성공적으로 이루어진 사례를 중심으로 기술개발동향을 정리하였다.

2. 섬유개발 현황

2.1. 섬유생산 현황

1997년~2002년 세계 섬유 생산현황을 다음 Table 1에 정리하였다[1]. 뚜렷한 추세로서 천연섬유의 생산량이 감소하는 반면 합성섬유의 생산량은 꾸준히 증가하고 있는 것이 향후 섬유용 염료개발의 주요 방향으로 활용될 것이다.

우리나라의 섬유용 염료 중에서 분산염료 및 반

Table 1. 주요 섬유 세계 생산 현황 (단위: 1,000 tons)

	All fibers	Total	MMF		Cotton	Wool	Silk
			Synthetic	Cellulosic			
1997	46,274	24,939	22,653	2,286	19,846	1,414	75
1998	45,424	25,397	23,143	2,254	19,551	1,400	77
1999	46,587	26,241	24,146	2,095	19,887	1,376	83
2000	48,509	27,893	25,661	2,233	19,173	1,357	86
2001	50,561	27,645	25,578	2,067	21,518	1,316	82
2002	49,856	29,280	27,157	2,123	19,190	1,304	82
02/01(%)	-1.4	5.9	+6.2	+2.7	-10.8	-0.9	0.0

Table 2. 반응성염료의 선진국/한국/중국 경쟁력 비교

구 분	선진기업	한 국			중 국		
		현재	2005	2010	현재	2005	2010
가격경쟁력	100	105	100	100	115	110	105
종합품질	100	85	90	95	55	80	85
경쟁력	기본물성	100	90	95	100	55	80
	재현성	100	93	98	100	60	85
제조 경쟁력	100	97	100	100	75	90	95
서비스 경쟁력	100	93	95	98	40	70	80

Table 3. 한·중 분산염료 연구개발 및 생산기술 비교

구 분	선진국	한 국			중 국		
		현재	2005	2010	현재	2005	2010
연구개발기술	100	85	93	98	77	88	95
생산기술	100	92.5	93.8	95.3	89.1	91.4	94.8

Table 4. 한·중 반응성염료 연구개발 및 생산기술 동향

구 분	선진국	한 국			중 국		
		현재	2005	2010	현재	2005	2010
연구개발기술	100	83	95	99	65	89	97
생산기술	100	96.8	98.0	98.6	80.8	89.6	92.3

응성 염료가 차지하는 비중이 80% 이상이므로 유럽, 일본 선진국 및 중국과의 경쟁력 비교가 필요하다.

2010년 반응성 염료 및 분산염료의 품질 및 제조 경쟁력은 여전히 중국보다 한국이 우위에 있으나, 연구개발 및 생산 기술 모두 중국이 한국과 대등해질 것으로 예상되고 있는데[2], 즉 우리나라의 연구 개발 및 생산기술 개발의 강화가 시급히 필요하다는 판단이다.

2.2. 일본 섬유개발 최신 동향

1980년대부터 일본 신탐섬 개발의 본격화로 고기능성 섬유의 개발이 촉진되었다. 이런 동향은 우

리나라 염색가공 및 섬유 개발에도 큰 영향을 미쳐 현재의 국내 신탐섬 섬유의 개발방향을 여전히 제시하고 있다. 일본은 무엇보다 지구환경과 관련된 각종 규제 및 그와 관련된 인식변화, 고감성, 고기능성에 대한 소비자의 요구의 다양화에 발맞춰 차별화 신제품을 속속 출시하고 있다.

일본의 섬유평가 기술협의회와 섬유제품 신기능평가 협의회(JAFET)는 2001년 4월 도쿄 국제포럼에서 항공가공 섬유제품 시험방법의 ISO(국제 표준 화기구) 규격화를 위한 제 1회 국제회의를 개최하였으며, 2004년 봄에는 일본의 제안을 원안으로 한 기능성 소재의 국제규격이 정립될 것으로 보인다 [3]. 최근 일본 섬유업체가 추구하는 목표는 다음

그림과 같으며, 주요 섬유업체별 신제품을 정리하면 다음과 같다.



2.2.1. 환경친화성 섬유기술

일부 업체를 중심으로 환경 관련 신제품을 개발하였으나, 가격면에서 아직 실용화가 미흡한 실정이다. 주요 기술은 폐기물의 재사용과 회수, 천연 물질을 사용한 섬유, 친환경성 화학물 사용과 에너지 절약 등이다. 현재 출시된 환경 관련 섬유기술로는, Teijin사의 폴리에스터 제품의 재생 기술이 있고, 그리고 광발색 섬유인 Morphotex의 생산을 시작하였는데 이 섬유는 나일론 단섬유 내부에 굴절률이 다른 나일론과 폴리에스터를 겹침으로써 적색, 청색, 자색, 녹색 등이 발색되어 화학염료를 사용하지 않는 환경 대응 소재로 각광 받고 있다[4].

가네보는 폐기물의 환경오염에 포커스를 맞추어 2003년초 옥수수의 당분을 원료로 하는 인지오(Ingio)를 출시하였다. 이 PLA 섬유는 환경친화성 뿐만 아니라 내구성도 폴리에스터와 유사할 정도로 우수한 특성을 가진다. Kurabo가 개발한 대두섬유는 대두 찌꺼기에서 추출한 글로블린에서 섬유를 제조하는데 이 섬유는 흡습, 통기성이 좋고 보온성도 우수하여 에콜로지 소재로 관심이 높다[5]. 염색은 반응성 염료 및 산성 염료가 가능하나 반응성 염료의 염착률이 산성 염료보다 우수하다. 특히 이관능형 반응성 염료가 상대적으로 양호한 염색 결과를 보인다.

플라즈마 가공은 1872년에 처음 개발되었으며, 전 처리를 할 경우 호재의 대부분이 제거되고 정련이 필요 없게 되어 수질오염이 적게 되며 섬유 표면에 균일한 요철로 빛의 산란 또는 소광 효과를 주어 염색물의 심색성을 부여하는 장점이 있어 친환경 기술로 관심이 고조되고 있다. 또한 Toyobo사에서는 석유계 세정제의 사용량을 줄이기 위해서 수계 세

Table 5. 가네보의 미용관련 섬유기술

베르베리	향성분을 섬유에 부착시켜 피하지방 감소효과
나비 UV	자외선 차단 효과
베르민 C	비타민 C를 섬유에 부여하여 미백과 노화억제
Nano Dew	비타민 E를 섬유에 부여하여 높은 보습성과 주름개선 효과

정 가능한 복합소재를 개발, 시판하였다[6].

2.2.2. 고감성 섬유

Toyobo는 ‘바이오 사운드’ 라는 독특한 개념을 섬유에 적용시켜 자연에서 발생하는 반복적인 전기류를 섬유에 접목해 쾌적감을 느낄 수 있게 하였고, 가네보는 음이온을 발생하는 천연 특수 세라믹과 허브에서 추출한 미네랄을 섬유에 고착시켜 산림욕의 효과를 볼 수 있게 하였다. 특히 사내 화장품기술과 접목하여 미용관련 섬유기술을 다량 보유하고 있는데 그 종류는 Table 5와 같다.

건강소재로서 가장 보편화 되어 있는 것이 항균 섬유인데, 도레이는 포도상 구균이나 O-157에 대해서 뛰어난 항균성을 보이는 ‘막스 팩’을 출시하였으며 은이나 키토산 함유된 제품도 현재 상업화되어 있다. 방취소재는 인간에게서 발생하는 땀냄새나 발냄새 등 박테리아의 활동으로 나오는 악취를 제거하는 기능을 가진 제품과 더 나아가서 주택 내 장재 등 생활에서 나올 수 있는 휘발성 화학물질을 흡착하여 더욱 쾌적하게 만드는 기능을 가진 제품 등 다양하게 출시되어 있다.

2.2.3. 기능성 섬유

Table 6. 도레이의 스포츠용 섬유

다미자크스	투습, 방수성이 우수하며 특히 내구성이 좋아 등산, 수상스포츠용으로 사용
엔트란트	투습, 방수성이 우수해 스키 웨어, 텐트용으로 사용
필드 센서	땀의 흡수, 확산, 발산력이 우수해 골프웨어용으로 사용
트레이닝 론	탄력성이 우수
How	보습기능으로 쾌적감이 우수

Table 7. Teijin의 기능성 섬유

새 빗 은	울과 같은 터치와 탄력
Calculo	흡한성, 속건성과 경량
사모 구성	태양빛을 흡수해 열에너지로 전환하고 축열 기능
레크세	고탄성과 soft-touch성을 지닌 저배향 원사
세후레임	리사이클이 가능한 할로겐을 포함하지 않은 방염 섬유

최근 스포츠·레저산업의 발달로 흡한·속건 및 투습·방수 기능을 가진 소재가 활발히 출시되고 있다.

도레이의 스포츠용 섬유는 Table 6과 같다.

Unitika는 극세사의 단면을 개질하여 합기율을 증대시킨 보온성 제품을 출시하였다. 그리고 스포츠 웨어나 inner 웨어시장을 위해 나일론에 흡수 polymer를 코팅한 '하이그라'를 출시하였다. 일침방은 면을 이용한 다양한 섬유 제품이 개발하였는데, 최근 면과 합성섬유의 장점을 배합시킨 '콜피레'를 개발하였는데 이는 특수 테프론을 섬유내부에 넣고 외층에 셀룰로오스를 고밀도로 첨가함으로써 촉감이 소프트하고 easy-care성도 겸비한 제품이다.

Teijin사는 기능별로 다양한 섬유가 시판되었는데 그 종류는 Table 7과 같다.

富士紡績은 발열 섬유인 'Eco Warm'을 출시하였다. 'Eco Warm'은 피부에서 방출되는 수증기 등의 수분을 흡수하여 발열하는 가공과 섬유에 흡습·발열효과가 있는 친수기를 결합시킨 가공이 접목되었으며 세탁 내구성이 우수해 스키 등 보온성이 요구되는 스포츠 웨어에 적합하다. 토요보는 고강도 섬유인 '다이니마'를 출시하였다. '다이니마'는 경량소재이면서 강도가 뛰어나다. 또한 열을 가해도 유해물질을 발생하지 않는 특성을 가진다. 형상 기억성이 있는 '미리클 케어'를 출시하여 세탁과 관리에 편리성을 주었다. 가네보는 초미립자 상태의 산화 티탄을 섬유에 고착시켜 빛에 의해 오염물을 분해시키는 '산아르파'를 출시하였다. 이 제품은 악취 제거, 항균성 등이 우수하다.

Table 8. 효성의 기능성 섬유

MIPAN/Aqua-F (나일론)	변형된 W자 형상의 단면구조로 모세관 현상으로 인한 빠른 확산과 건조효과
MIPAN/Magic silver (나일론)	섬유 내부에 은 성분을 함유하여 제균과 소취, 체온유지 작용
Firex (polyester)	영구적인 난연성 섬유
EDP (polyester)	폴리에스터 중합물의 개질로 상압과 농색발현 가능 섬유
PSCY (polyester)	Soft-touch성의 신축성 원사
Creora/ H-100F (spandex)	자외선 하에서 형광이 발현, 염색공정 불량여부 조기파악 가능

Table 9. 휴비스의 기능성 섬유

	차별화 제품	최신 제품
감성복합 섬유	초극세사-ISL, Megalon, Linaceo	Ceno, REM, ISL-C, Celesto
신축성 섬유	S/S - SSY, Fisto	S/S- Esse, Fise (PTT)
흡한·속건	Coolever	
제전/도전/전자파 차폐	Nospa (제전사)	
건강섬유	Microwave	
경량/축열/보온		HHY(중공섬유)
기타	· Zeroxy-난연성 · LMF-열융착성	

2.3. 국내 섬유 개발 동향

국내 섬유 업계는 일본의 최신 기술을 모방, 개량하는 단계를 지나서 일부 기술 수준은 일본을 능가하는 큰 발전을 하고 있다. 국내 섬유개발은 항균, 방취, 흡한(속건 등) 고 기능성에 중점을 두고 있다.

효성의 주요 차별화 섬유는 Table 8과 같다[8].

Huvis의 기능성 섬유는 Table 9와 같다.

Kolon은 차별화된 해도형 초극세사의 제조기술을 바탕으로 다양한 기능성을 부여하고 있다. 항균성을 지닌 Rojel-BS, 선명한 염색성을 보이는 Rojel-HD가 대표적이다. 또한 다공성을 부여한 흡한·속건 기능의 Aspiron(나일론)과 Coolon(polyester)가 출시되어 있고, 투습·방수성이 우수한 Aquaphile 및 항균성이 첨가된 Ecopola 등이 시판 중에 있다.

Table 10. 고 고착률 반응성 염료

업체명	제품명	연도	반응기	고착률
Sumitomo	Sumifix HF (7품목)	98~99년		85% 이상
Clariant	Drimarene HF (10품목)	00년~	DFP+VS	80~96%
DyStar	Procion XL (6품목)	99~02년	MCT	80% 이상
Ciba	Cibacron FN (8품목)	97~99년	MCT/VS/MFT	80%

3. 차세대 염료 개발 동향

3.1. 반응성 염료

전체 섬유 소비량의 40% 이상이 셀룰로스에 섬유이다[1]. 셀룰로스에 섬유에 이용되는 염료는 직접염료, 반응성 염료, 배트염료 등이 있으나 견뢰도나 색상의 밝기 등의 이유로 반응성 염료가 주로 사용되고 있다. 그러나 반응성 염료는 염착률이 60~90% 수준으로 다량의 염료가 염색폐수에 유입되며 또한 염색시 과량의 염을 사용하기 때문에 섬유용 염료 중에서 환경오염을 가장 많이 유발하는 염료이다. 따라서, 90년대 이후 유럽 및 일본의 major 염료업체들을 중심으로 이러한 반응성 염료의 문제점을 해결하기 위한 친환경 신규 반응성 염료의 연구개발이 집중적으로 이루어져 많은 신제품들이 출시되었다. 하지만, 국내 염색업체에는 높은 가격의 신제품 사용이 매우 제한적으로 이루어지고 있으나 환경규제가 엄격해지는 국내 상황을 감안할 때, 향후 친환경 반응성 염료의 국내 도입이 본격화될 것으로 예상된다.

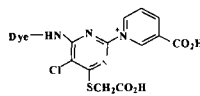
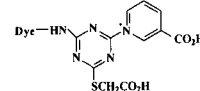
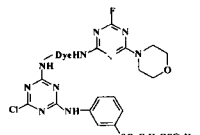
3.1.1. 환경친화형 신규 반응성 염료

1) 고 고착률 염료

반응성 염료는 알칼리 가수분해에 민감하여 가수분해된 미반응 염료를 제거하는데 시간이 많이 소요될뿐 아니라 미염착된 염료에 의한 염색 폐수 다량 발생으로 환경 오염에 주 원인이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 새로운 반응기를 도입하거나 색소구조를 변형시켜 염착률을 90% 수준으로 향상시킨 이관능형 반응성 염료들이 90년대 후반이후 출시되고 있다[9,10].

최근 출시된 고 고착률 염료 신제품을 Table 10

Table 11. 특허사례

출원 업체	연도	기술 내용
Procter & Gamble	99년 [11]	 고착율:99%
		 고착율:95%
Bayer	95년 [12]	 3-Functional groups

에 정리하였다. 염색온도는 Procion XL 90 °C, Sumifix HF 70~80 °C, Drimarene HF 60 °C, Cibacron FN 50~60 °C이다. 기타 Levafix CA (6품목)도 고착률이 개선된 제품이다. 염색 현장의 기계, 원단 및 기타 작업 조건에 따라 고착률은 상이하나, 종래의 범용 반응성 염료와 비교할 때 고착률의 대폭 개선이 실현된 것으로 평가되고 있다.

하지만 현재의 고착률 수준도 다른 염료에 비하여 여전히 염료의 폐수유입량이 과다하므로 고착률을 더욱 개선하는 새로운 반응성 염료 개발은 염료업체들의 향후 연구방향 중에서 가장 중요한 테마로 인식되고 있다.

상업화된 반응성 염료 뿐만 아니라 뛰어난 고착률을 특징으로 한 특허들이 다수 보고되고 있다. Table 11은 95% 이상의 높은 고착률을 특징으로 하는 특허 사례이다.

2) Law salt 반응성 염료

셀룰로스에 섬유의 반응성 염료 염색시 셀룰로스 표면의 (-)charge와 반응성 염료의 (-)charge로 인한 반발력으로 친화성이 저하된다. 친화성을 높이

기 위해 다량의 염을 사용하여 섬유 표면의 반발력을 줄여 직접성을 향상시키는데 이때 사용되는 염이 전량 폐수에 유입되어 박테리아의 성장을 방해하고, 부유물의 침전 속도를 떨어뜨린다. 기존의 염 사용량의 1/3 미만을 사용하여 염색이 가능하도록 개발한 Cibacron LS, Remazol EF, Levafix OS system이 이에 해당한다.

또한 염 사용량의 감소로 인한 균염성 저하 개선을 위한 연구와 염료 친화력을 높이는 연구가 이루어져 현재 시판중인 law salt 염료의 단점을 보완하는 염료의 출시가 이루어져야 할 것이다.

3) 기타 반응성 염료 신제품

전술한 친환경 제품 뿐만 아니라 염색 효율을 증대시키는 다양한 신제품들이 개발되고 있다. 먼저 DyStar는 최초의 형광 반응성염료인 Remazol Fluorescent Yellow FL을 개발하여[13] 새로운 염색색상이 가능해졌으며, Remazol RGB series(6 품목)는 중·농색용의 경제성을 갖춘 염료로서 기존 염료들을 최적으로 배합하여 개발된 염료이다. 또 다른 연구 사례로, Remazol Carbon RGB는 색 강도가 커서 적은 양으로 Jet black 색상을 발현할 수 있는 염료이다[14]. 울용 반응성 염료인 Realan series (13품목)는 금속을 함유하지 않는 DFCEP/VS 반응기의 이중 이관능형 염료이다. Ciba는 고농도의 고온염색형 (80~90 °C) 염료 Cibacron H(11품목)을 상품화하였고, 고 고착률 염료로서 Cibacron Orange C-RN을 최근 출시했다.

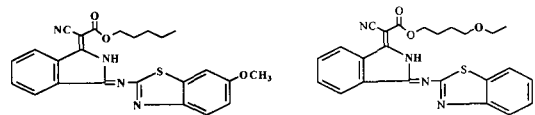
3.2. 분산염료

3.2.1. 고일광견뢰도 염료

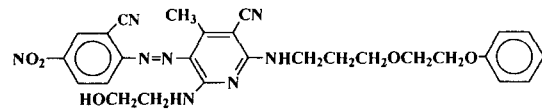
지금까지 의류용으로 주로 사용되어 온 폴리에스터는 해도형 초극세사의 상업화가 진행되면서 비의류 산자용으로의 용도 확대가 급속도로 이루어지고 있다. 자동차 시트 및 인테리어 내장용 섬유를 중심으로 기존의 분산 염료의 일광견뢰도 보다 더욱 우수한 일광견뢰도를 가진 분산염료 개발이 요구되

Table 12. 고일광견뢰도 염료

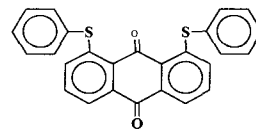
업체명	상품명
Ciba	Teratop Orange HL
DyStar	Dianix Orange AM-SLR
	Dianix Yellow AM-SLR



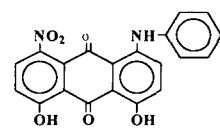
고 일광견뢰도 신규 분산염료



C. I. Disperse Red 279



C. I. Solvent Yellow 163



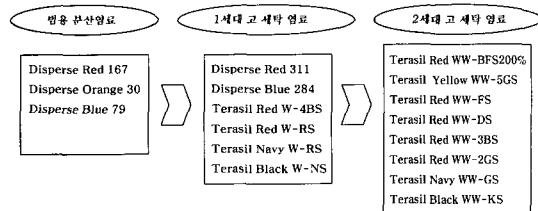
C. I. Disperse Blue 62

고 있다. 자동차 시트용 고일광견뢰도를 가진 차세대 염료로서 Ciba의 Teratop Orange HL, DyStar의 Dianix Orange AM-SLR 및 Dianix Yellow AM-SLR 등이 최근 출시되었다.

기타 고 일광견뢰도 염료로서 C. I. Solvent Yellow 163, C. I. Disperse Red 279, C. I. Disperse Blue 62 등이 세계적으로 많이 사용되고 있으나, 자동차 업계의 일광견뢰도에 대한 규격이 계속 강화되고 있는 추세에 대응하기 위하여 개선된 일광견뢰도를 가진 새로운 화학구조의 신규 분산염료 연구가 시급히 요구되고 있다.

3.2.2. 고세탁견뢰도 분산염료

80년대 이후 스포츠, 레저용 의류의 선호도 증가, 초극세사 소재의 의류 보편화, 교직물 증가 등의 시장 변화로 인하여 분산염료의 세탁견뢰도가 섬유제품의 품질을 좌우하게 되었다. 또한 세탁견뢰도의 국제적 시험규격이 점점 까다로워짐에 따라 고습윤 견뢰도, 고세탁견뢰도 등의 우수한 견뢰도를 가진



염료 개발이 지속적으로 이루어지고 있으며 향후 보다 개선된 염료 연구가 계속될 것으로 예상된다. 90년대 초반까지 주로 Red 167, Orange 30, Blue 79 등과 같은 범용 분산염료가 사용되었으나, 영국 ICI가 Alkali clearable 분산염료 시리즈를 (Dispersol XF series) 상품화하면서 스포츠웨어를 중심으로 이러한 염료의 적용이 확대되었고, 이 후 Benzodifuranone계 분산염료인 Dispersol SF series의 개발로 특히 Red 색상의 세탁견뢰도의 많은 개선을 가져왔다. 90년대 후반에 Ciba 및 Clariant는 스포츠웨어 시장을 위한 고세탁견뢰도 염료인 Terasil W-series 및 Foron S-WF series를 출시하였다. 하지만 Wine, rubine 및 navy와 같은 농색에서 이러한 염료를 사용하여도 세탁견뢰도가 만족스럽지 못하며, 또한 현장 염색시 염욕 pH 변화에 대한 안정성이 낮고 일부 염료인 경우 환원분해가 쉽게 일어나는 등 색상 재현성이 떨어지는 문제가 있었다. 이러한 단점을 개선하기 위해 2003년 Ciba에서 Terasil WW-series를 출시하였는데 특히 신규 화학구조를 가진 benzodifuranone 및 phthalimide azo계 염료로서 세탁견뢰도의 개선이 기대되고 있다.

1세대 고세탁견뢰도 염료의 단점을 보완한 차세대 염료로 각광 받고 있는 WW series의 특성은 다음과 같다[15,16,17].

- phthalimide azo계 염료임 (단, Terasil Red WW-

BFS 200%는 benzodifuranone계 염료임)

- 가혹한 세탁견뢰도 시험규격에 부합 : AATCC 2A, ISO 60 °C, M&S C4A
- 폴리에스터/면 혼방 직물에 적합함
- pH 변화에 민감하지 않고 환원에 저항성이 있어 염색재현성이 좋음

3.3. 산성염료

산성염료는 금속을 함유한 합금속 산성염료와 금속을 함유하지 않는 미금속 산성염료로 크게 나눌 수 있다. 합금속 산성 염료는 주로 1:1 금속 착염형과 1:2 금속 착염형으로 생산이 되고 있으며, 합금속 산성 염료의 경우 이온결합, 비극성 반데르 발스 결합력 외에 폴리아미드 섬유에 아미노기 및 카르복시기와 금속원자의 배위결합도 기여하기 때문에 일반적으로 미금속 산성염료보다 습윤 견뢰도가 높다. 하지만 최근 환경 규제가 강화되고 인체 친화적인 제품을 요구함에 따라서 금속을 함유하지 않으면서 습윤 및 일광견뢰도가 우수한 염료를 선호하고 있다.

주요 업체별 산성염료 신제품 출시 사례는 Table 13과 같다[18]. Ciba의 Eriofast 염료는, 폴리아미드와 공유결합을 형성하며 염색이 되는 반응성 염료로서, 중농색용의 밝은 색상이 특징적이다. 염색온도는 100 °C이며, 일반적인 산성염료 염색시 보다 산성조건인 pH=3을 유지해야 우수한 균염성을 얻을 수가 있다[19].

3.4. Ink-jet printing 및 inks

90년대 들어와서 전자산업의 눈부신 발전은 OA 용 ink-jet의 성공적인 상업화에 이어 textile용 ink-

Table 13. 산성염료 신제품

업체	상품명	염료 특징
Ciba	Eriofast	반응형 산성 염료, 고 세탁/일광견뢰도, 밝은 색상 발현
M.Dohmen	Dorasyn XL	미금속 산성 염료
Clariant	Nylosan Blue S-R Nylosan Red S-B Nylosan Yellow S-L	후 고착처리가 필요 없는 미금속 산성염료, 에너지 절감 및 염색 시간 감소, 우수한 세탁견뢰도

jet printing 기술개발이 상용화 단계에 이르러 현장 규모용 ink-jet printer가 Piezo 방식 위주로 출시되어 일본, 미국 및 유럽을 중심으로 시장이 성장하고 있다. 2005년까지 textile ink-jet printer의 세계 시장 연평균 성장률은 약 40%로 예상되고 있다[20]. 전 세계 섬유염색가공 물량의 약 15%가 printing 방법으로 생산되고 있고, 특히 printing 공장의 염료폐수는 염료 및 조제 등 화학물질의 함유 농도가 가장 높아서 환경오염이 매우 심각하다. 이러한 폐수 발생을 근본적으로 없앨 수 있는 새로운 printing법이 textile ink-jet printing이다. ink-jet printing의 주요 소재는, 면, 폴리에스터 및 실크 등인데, 현재 면 및 실크 소재는 반응성 염료 잉크를 사용하며, 폴리에스터 소재는 분산염료 잉크를 사용한다. 산성 염료형 잉크는 다른 염료 대비 개발시점이 늦어서 2000년 이후에야 각 OEM별로 신제품이 출시되고 있어서 향후 실크, 나일론 등을 중심으로 사용이 확대될 것으로 예상된다.

반응성염료 및 산성염료는 수용성으로, 잉크 제조시 염료에 함유된 불순물 및 무기염 등을 membrane을 이용하여 제거한 다음 head type에 맞춰 최종 formulation 하는 반면, 불용성인 분산염료는 먼저 물에 분산이 가능하도록 미세입자화 공정이 필요하다. 이때, ink-jet nozzle이 요구하는 염료의 평균입도는 300 nm 미만으로 종래의 침염용 분산염료보다 미세입자화가 필수적이다. 또한 최종 formulation 시 불용성 염료분자의 입체적, 전기적 안정화를 통하여 침전발생 문제를 방지하는 기술이 잉크의 가장 중요한 품질중 하나이다. 최근 나노 기술을 적용하여 분산염료의 나노 size 미세입자화 신기술 연구가 진행되고 있다.

하지만, textile ink-jet printing이 기존의 rotary printing 시장을 대체하기 위해서는 다음과 같은 3가지 barrier가 조기에 해결되어야 한다. 첫째, printing speed가 현재보다 10배 이상 증대(200 m²/hr 이상) 되어야 하며, 둘째 system의 reliability(재현성, 안정성, 섬유 상용성 등)의 확보, 마지막으로 경제성과 우수

Table 14. TDP 특허 보유 업체 현황

업체명	Patent 수	비고
Canon	66	Inks
Zeneca	29	반응성/분산염료형 Inks
Toray	28	-
Kanebo	19	-
Ciba	15	'99년 이후 집중
Mitsubishi Chem	13	Inks
Sumitomo/Taoka Chem	11	-
Konica	6	분산염료형 Inks
Nippon Kayaku	5	-
BASF	6	-
Clariant	2	-
Seiren	5	-
기타	14	-

한 물성을 가진 염료 및 잉크의 개발 등이다[21~24].

잉크의 물성이 전체 생산공정의 효율성을 결정지을 수가 있는데, 현재는 printer OEM별로 독자적인 상품명으로 잉크를 판매를 하고 있으나 대부분이 염료 전문업체와 공동개발 license하에서 각 printer의 특성에 맞추어 잉크의 물성을 최적화 시킨 제품들이다. 염료 type별 특성을 살펴보기로 한다.

3.4.1. 분산 염료 및 잉크

불용성 염료입자의 나노입자화가 매우 중요하며, 액상 안정성을 확보하기 위해 최적의 안정제의 발굴도 중요한 요소기술이다. 특히 종래의 printing용 염료와 농도를 비교하면 ink-jet용 잉크의 농도가 10~30%로 매우 낮다. 고속 printing에 대비하여 현재 잉크보다 3배 이상의 고농도 잉크를 제조하기 위한 기술이 시급한데 이때 액상 안정성 확보가 가장 어려운 기술로 예상된다. 또한 모니터에서 디자인한 RGB 색상의 완벽한 재현을 위하여 최소 12색의 기본 색상이 요구된다. 현재의 CMYK와 더불어 다른 색상(green, orange, blue, red 등)의 염료 및 잉크개발이 상품화되고 있다.

3.4.2. 반응성 염료 및 잉크

ink-jet용 염료로서 주요 요구물성은 low salt content(chloride, sulfate, iron, calcium 등), high

Table 15. 상품화된 산성염료 잉크

업체명	상품명
Ciba	LANASET (Yellow SI-100, Red SI-200, Red SI-300, Blue SI-400, Turquoise SI-500, Grey SI-600, Black SI-700)
Mimaki	SPC-0268 (Yellow, Light Magenta, Light Cyan, Magenta, Cyan, Blue, Grey, Black)

purity (no insoluble), high surface tension, high tinctorial strength and brilliancy 등이다. Reactive Yellow 37, Reactive Red 180, Reactive Red 23 등이 1세대 염료로 많이 사용되어 왔으며, textile용 잉크에는 보다 용해도가 높은 반응성 염료가 선호되고 있다.

3.4.3. 산성 염료 및 잉크

3원색 (yellow, magenta, cyan) 염료로서 C. I. Acid Yellow 23, Red 52, Blue 9 등이 있으며, 현재 실크소재의 ink-jet printing에 반응성 염료 잉크를 사용하고 있지만, 염색성 및 견뢰도 문제를 개선하기 위하여 주요 OEM들은 최근에 산성 염료 잉크를 상품화하여 silk printing에 사용되고 있다. 반응성 염료 잉크와 비교할 때 색상이 어둡고 색상 범위가 좁아서 향후 산성염료 잉크 색상의 밝기 및 다양화 등을 개선한 신제품이 지속적으로 출시될 것으로 예상된다.

3.4.4. UV Curable ink-jet printing

종래의 ink-jet printing 방식은 적용되는 잉크가 물 혹은 유기용제를 용매로 사용하기 때문에 작업 현장의 휘발성 용제가 인체에 손상을 가져오며 또한 후공정으로 건조공정이 필수적이다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근에 상업화된 UV curable printing 방법이 차세대 기술로 각광받고 있다. 환경친화적이며, rigid 소재에 적용이 가능하고 건조 공정이 불필요하며 물견뢰도가 탁월한 장점을 가지고 있다. UV curable inks의 mechanism은 다음의 Figure 2와 같다[25].

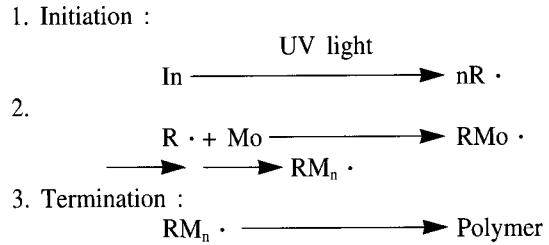


Figure 2. UV curable ink의 mechanism.

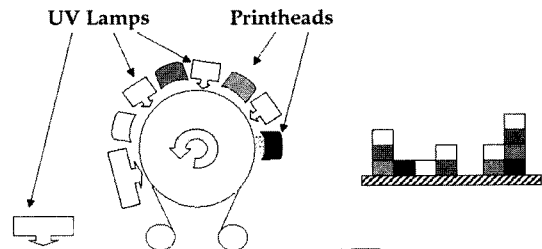


Figure 3. UV curable ink-jet printer 기본 원리.

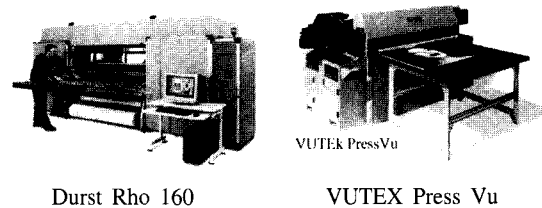


Figure 4. 상품화된 UV curable ink-jet printer.

이러한 새로운 printing 방식에서 요구하는 염료 및 잉크의 가장 중요한 물성은 UV에 대한 탁월한 내구성 및 다량 사용되는 불용성 고체성분의 뛰어난 분산 안정성 등인데, 향후 이 분야의 심도 있는 연구가 요망된다.

3.4.5. Organic Light Emitting Printing(OLEP)

ink-jet printing 방식을 섬유 printing에 적용하는 용도 외에도 전자산업에 응용하고자 하는 새로운 연구가 세계적으로 많이 진행되고 있다. 대표적 사례로서 PCB 기판, TFT-LCD 모니터에 사용되는 color filter, PDP 모니터용 등이 있는데 PCB 기판 및 OLEP 용 ink-jet printer[26]는 최근에 상업화가 되어 기존의 printing(에칭) 방식을 대체하는 기술개발이 이루어

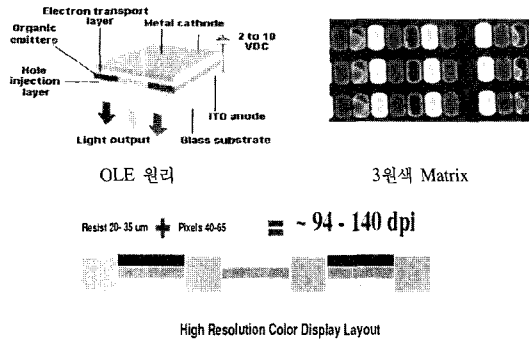


Figure 5. OLEP 원리.

어지고 있다.

OLEP에서 ink-jet printing을 사용하면 전체 생산 공정의 효율성(시간, 수율)이 대폭 개선될 뿐만 아니라, 화질을 결정짓는 pixels resolution이 뛰어나 차세대 방식으로 기대되고 있다. 하지만 현재 디스플레이 산업에서 사용중인 염료 및 안료의 색상이나 내구성이 만족스럽지 못하므로 이러한 문제점을 해결할 수 있는 염료개발이 필요하다.

3.5. 기타 염료

상업적으로 수요는 높지 않지만, 셀룰로오스계 섬유에 사용되는 배트 염료, 황화 염료 등도 친환경적이고 경제적인 개발 방향에 맞추어 연구가 진행되고 있다.

먼저 DyStar에서 전기 화학 염색 기술에 적합한 염료 Indanthren Blue E-BC를 출시하였다. 전기 화학 염색은 배트 염료나 황화염료의 환원, 산화를 시키기 위해 화학약품을 쓰는 것을 대체하여 전기 화학적으로 환원, 산화시켜 경제적이고 친환경적인 효과를 창출하는 염색법이다. Indanthren Blue E-BC의 특징은 다음과 같다[27].

- 전기 화학염색 기술에 최적화된 염료임.
- 염색후 염액 재회수 가능
- 염색 폐수가 거의 없음
- 견뢰도가 우수함

3.6. 나노 기술과의 접목

6T 기술을 융합하고자 하는 학계 및 산업계의 추세가 본격화되면서 의류 및 산업용 섬유 분야도 나노기술과의 접목을 시도하여 첨단산업으로의 전환을 모색하고 있다. 원사, 직물, 염·안료 산업에서 새로운 나노기술을 적용한 신제품의 출시가 가시화되고 있으며 이러한 나노 기술의 접목은 섬유 및 염·안료의 새로운 기능을 발현시켜 고부가가치 창출이 기대되고 있다.

먼저, 꿈의 섬유라 불리는 polypropylene 섬유의 염색성을 개선시킨 연구사례가 이에 해당한다. quaternary ammonium salt를 변형시켜 만든 nanoclay를 PP 표면에 분산시켜 분산염료 및 산성염료와의 염색이 가능하도록 염색 site를 만드는 기술이다[28,29].

마이크로 캡슐화 기술도 나노기술을 기반으로 한다. 마이크로 캡슐은 내부에 활성 물질인 incipient와 이를 보호하기 위한 excipient로 구성된 복합체로 외부의 자극에 민감한 활성물질을 보호한다. 따라서, drug delivery system(DDS), 향수, 농약 등의 방출조절 및 그 외에도 다양한 용도로 널리 응용되고 있다. 염색가공분야도 마이크로 캡슐화 기술을 접목하여 기능성 부여 및 활성 물질의 안정화를 통해 고부가가치 제품을 개발하는 연구가 많이 진행되고 있다.

분산염료를 마이크로 캡슐화하여 염색 및 프린팅에 이용하면 새로운 패턴 및 디자인을 만들 수 있다. 이때 기존의 solid color를 탈피하여 새로운 speckle 효과가 발현된다[30]. 또한, 기존의 leveling agent를 사용한 양모 염색 대신, phospholipid vesicle안에 산

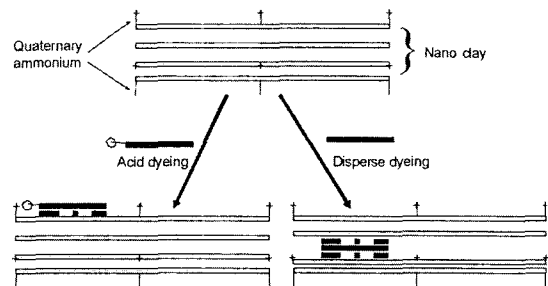


Figure 6.

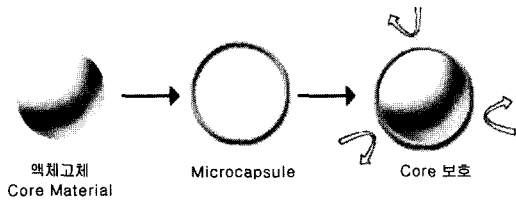


Figure 7.

성염료를 캡슐화하여 염색하는 방법이 있다. 이는 85~90 °C의 낮은 온도에서 염색이 가능하여 에너지 절감 효과가 있고, 양모의 손상이 적어 양모의 품질을 높일 수 있으며, 또한 COD를 감소시키는 장점이 있다. 그러나 leveling이 나쁘고 염착성이 좋지 않은 결점이 있어 향후 문제점 보완을 위한 연구가 필요하다[30]. 섬유가공 분야에서는 마이크로 캡슐화를 이용한 가공제품이 상품화되고 있다. 은을 나노 입자화하여 마이크로 캡슐의 외벽에 함침함으로써 항균력을 오래 유지시킬 수 있도록 한 silver master가 개발되었다[30]. 또한 방향물질이나 방충 물질, 비타민 등을 마이크로 캡슐로 섬유에 코팅하여 기능성을 부여하는 제품들도 출시되고 있다. 향후 마이크로 캡슐화 기술이 섬유 및 염료산업에 폭 넓게 도입되어 새로운 기능성을 가진 고부가가치 제품들이 개발될 것이다.

3.7. 기능성 염료 및 색소

functional dyes라는 개념은 염료가 섬유염색 용

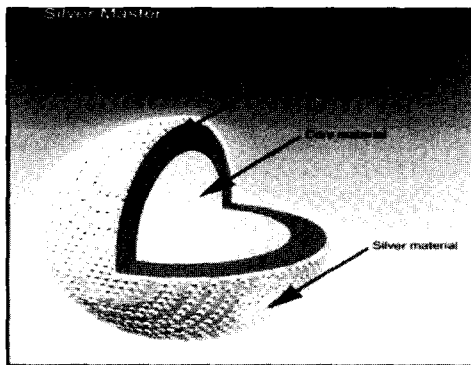


Figure 8. Microcapsule 내부 구조.

으로 주로 사용되었던 기존 시장을 탈피하여 비 섬유소재의 새로운 기능을 부여하기 위하여 새롭게 설계된 다양한 색소가 개발되면서 지금까지 많은 연구가 이루어지고 있다. 최근 섬유 뿐만 아니라 비 섬유용 용도로 상업화 되고 있는 기술들을 살펴볼 도록 한다.

3.7.1. 열 변색 염료

섬유 및 플라스틱용 열변색 염료(thermochromic dye)는 온도 변화에 따라 무색에서 다양한 색상까지 변하는 특성을 가진다[31,32]. 이 물질들은 외부 환경에 매우 민감하므로 microcapsule 상태로 제조하여 안정한 상태로 유지한다. 주요 용도는 보안을 목적으로 한 jean의류, UV light에 의하여 색상이 변하는 비치웨어 및 타월, 보관 온도를 표시해주는 식품이나 의약품 등이 있으나, 미래에는 풍요로운 생활을 추구하는 소비자들을 위한 다양한 용도개발 및 각 용도에 적합한 개선된 기능을 가진 새로운 색소의 개발이 활발하게 진행될 것으로 예상된다.

3.7.2. Phosphorescence 안료

빛을 받아 excitation 상태가 끝난 다음에도 일정 시간동안 빛을 계속 방출하는 안료인데, 광원이 없어짐과 동시에 빛의 방출이 종료되는 fluorescent system과 상이한 특성을 가진다. 즉, 빛의 absorbing, 빛에

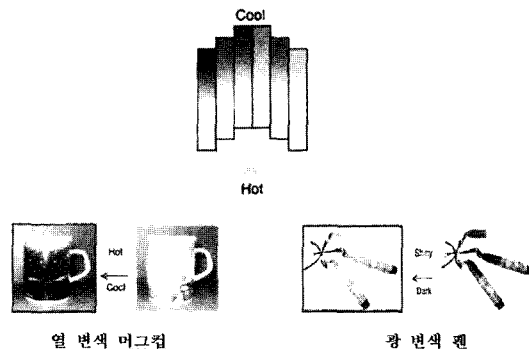


Figure 9. 열 변색 제품.

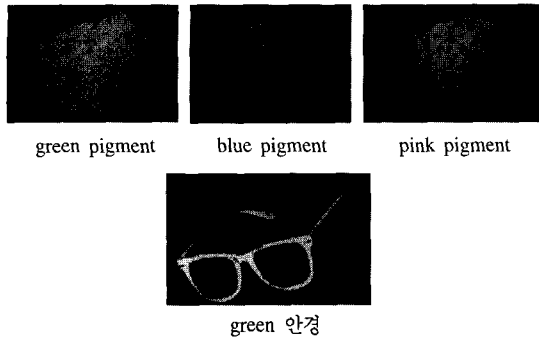


Figure 10. Phosphorescence 안료.

너지 storing, 가시광의 emitting 단계를 거친다 [31,33]. 현재 상업화 된 안료는 blue, green, yellow, pink, orange 등 다양하며 방출되는 빛은 yellowish green이 가장 대표적이다.

주요 용도는, 먼저 시계에 적용되어 어둠 속에서 약 20분 정도 빛을 방출하는 기능을 가지게 되며, 최근에는 방출시간이 20시간까지 늘어난 차세대 안료가 개발되고 있다[31]. 발광색상은 green, violet, blue, yellow 등이 가능하다. 또한, 야간에 안전을 지켜주는 safety wears, furnishings 및 기타 패션소재에도 적용되고 있다.

3.7.3. 광 변색 염료(Photochromics)

카멜레온 섬유는 광변색 염료를 microcapsule 상태로 섬유에 사용함으로써 빛에 의하여 색상이 변하는 특성을 가진다[34].

3.7.4. Sense

섬유에 사용하여 섬유내부의 수분 함량에 따라 색상이 변하는 wet sense, 섬유내부의 알카리성 정도에 따라 색상이 변하는 pH sense 등이 지속적으로 상품화되고 있으며 다양한 용도 개발이 활발히 이루어지고 있다.

3.7.5. 위조 방지용 인쇄 잉크

지폐나 어음 등을 복사 혹은 스캔을 할 경우 염료의 색이 변하여 위조를 방지할 수 있는 새로운 개

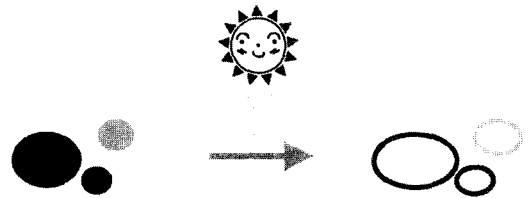


Figure 11. 광변색 원리.

념의 잉크가 개발되었다. 이는 열변색 염료가 복사, 스캔시 발생하는 열에 의하여 변색을 하는 원리를 이용하였으며, 또한 ink-jet printing에 적용하여 일정시간 경과 후 색상이 없어지는 잉크 개발도 성공하였다.

3.7.6. Wearable computer

1980년 wearable computer에 대한 prototype이 처음 제정된 이후 전자기술과 섬유기술의 융합이 계속되어 오고 있다. 건축, 의약, 군사용, 개인 정보단말기, 스마트 섬유 등 응용분야는 무궁무진하여 인류의 미래 생활을 새롭게 변혁시킬 것으로 예상되고 있다. 단순히 입는 목적의 종래의 의복과는 다르게, 이들 제품들은 새로운 기능과 보다 뛰어난 내구성 등을 요구함으로써, 현재의 기초 소재 개발단계를 지나면 향후 고기능을 가진 신규 염료 및 염색 가공에 대한 연구가 본격적으로 진행될 것이다.

3.7.7. 기타 전자정보 재료용 염료

염료의 자기 발광 특성을 이용하는 신규 유기



Wearable computer 사례[34]



Fabric keyboard[34]



Organza ribbon(wired nylon)[34]

Figure 12. Wearable computer.

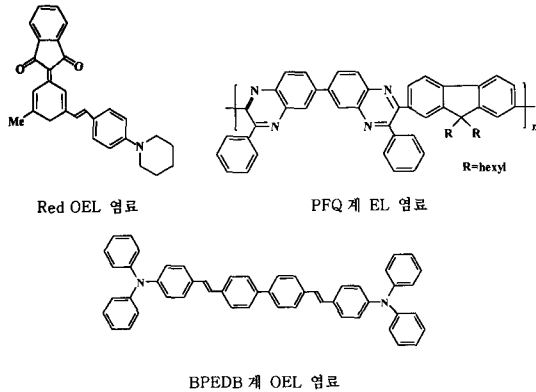


Figure 13. 전자정보 재료용 염료.

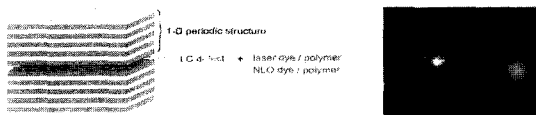


Figure 14. Self-organized nano-scale 액정.

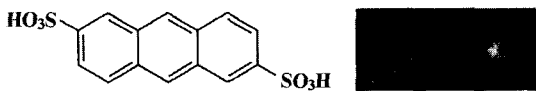


Figure 15. Anthracene계 형광 염료.

electroluminescent(EL) 물질의 개발이 활발히 이루어지고 있는데 최근 보고된 몇가지 신규 화합물은 다음과 같다[35,36,37].

기타 디스플레이용 염료로는, PDP의 휘도를 개선하기 위하여 각 RGB 3원색의 tailing 현상을 개선하는 NIR 염료 개발이 중요하게 진행되고 있으며, LCD용 color filter에 사용되는 3원색 안료가 polymer 적용시 내구성을 확보할 수 있는 새로운 안료의 연구도 대단히 중요한 과제이다.

액정물질로서 self-organized nano-scale 구조를 가진 새로운 화합물과 laser 염료 혹은 NLO 염료를 device로 차세대 액정에 대한 연구가 진행 중이다. 이러한 신규 화합물은 차세대 편광판에도 적용이 유망하다[38].

나노 화학물질 분자간의 비공유결합, 즉 수소결합, Van der Waals 등을 이용하여 마치 block을 만

들듯이 새로운 기능을 발현할 수 있다. 예를 들어, anthracene계 나노 분자의 배향을 제어하여 형광을 조절하는 연구결과도 보고되어 있다[39].

4. 결 언

환경오염 산업으로 치부시 되어온 염료산업이 고부가가치 제품을 갈구하는 섬유산업 및 새롭게 성장하는 전자·정보산업의 눈부신 발전에 따라 이러한 첨단 분야의 새로운 기능이나 품질을 결정짓는 핵심 부품소재로서 새로운 역할을 부여 받고 있다. 관련 업계의 연구능력을 집결하여 유럽 및 일본의 major 업체들과 대등한 기술력을 확보할 수 있도록 모든 역량을 모아야 할 중요한 시점이다. 특히 NT, BT, IT 등과의 기술융합은 세계적인 추세로서, 우리나라의 관련 산·학·연이 공동연구 및 사업화를 활성화시켜 섬유산업의 큰 도약을 이루도록 해야 하겠다.

참고문헌

1. Asian Textile Business, March, p.11, 2003.
2. “염색비전”, 한국섬유산업신문사, Vol. 22, p.45, 2003.
3. 고재운, “섬유토피스”, 텍스비전 21 연구회, p.108, 2003.
4. 텍스토피아 섬유정보, 한국섬유개발연구원, Vol. 49, p.25, 2003.
5. 텍스토피아 섬유정보, 한국섬유개발연구원, Vol. 48, p.26, 2003.
6. R. Zhao, L. C. Wadsworth, D. Zhang, and C. Sun, “AATCC Review”, February, p.21, 2003.
7. “섬유개발연구”, 한국섬유개발연구원, 3/4, p.25, 2002.
8. 기능성섬유소재 & 산업용섬유소재 개발, Proceeding, 2003.
9. J. A. Taylor, *Rev. Prog. Coloration*, **30**, p.93(2000).
10. I. Holme, “International Dyer”, January, p.7, 2003.
11. Procter and Gamble, WO 51686, 1999.
12. Bayer, USP, 5459244(1995).
13. *ITB International Textile Bulletin*, **2**, p.76(2003).
14. “International Dyer”, August, p.7, 2003.
15. I. Holme, “International Dyer”, September, p.6, 2002.
16. P. Galafassi, “International Dyer”, September, p.11, 2003.
17. I. Holme, “International Dyer”, September, p.6, 2003.
18. H. P. Stakelbeck, “International Dyer”, March, p.27, 2003.
19. Ciba 기술자료 ERIOFAS, 2003.
20. I. T. Strategies, Worldwide Digital Printing Market Report,

- 2001.
21. W. C. Tincher, "AATCC Review", July, p.4, 2003.
 22. D. Clark, "AATCC Review", January, p.14, 2003.
 23. J. Barton, "International Dyer", October, p.13, 2002.
 24. U. Hees, *ITB International Textile Bulletin*, 2, 64(2003).
 25. R. Baker, "Piezo Printhead Developments", IMI 1st UV Ink Jet Symposium, Scottsdale, Feb., 2003.
 26. M. K. Torrey, "Manufacturing OLEP Displays with Piezo Ink Jet", DPP 2003, Amsterdam, 2003.
 27. "International Dyer", September, p.4, 2003.
 28. Q. Fan, S. C. Ugbolue, A. R. Wilson, and Y. S. Dar, "AATCC Review", June, p.25, 2003.
 29. G. Mani, Q. Fan, S. C. Ugbolue, and I. M. Eiff, "AATCC Review", January, p.22, 2003.
 30. I. Holme, "International Dyer", August, p.9, 2003.
 31. A. Lee, "International Dyer", June, p.11, 2003.
 32. Polychrom 기술자료
 33. Way2glo 기술자료
 34. 조길수, "Wearable Computer의 실용화를 위한 의복소재와 디자인", The 3rd Wearable Computer Workshop, 2001.
 35. D. U. Kim, International Meeting on Information Display 2003, Daegu, p.914, 2003.
 36. S. H. Jung, D. Y. Kim, and H. N. Cho, International Meeting on Information Display 2003, Daegu, p.937, 2003.
 37. H. J. Seo, International Meeting on Information Display 2003, Daegu, p.955, 2003.
 38. Handai Frontier Research Center 연구 Report, Osaka, p.3, 2003.
 39. Handai Frontier Research Center 연구 Report, Osaka, p.20, 2003.

약 력



최 재 홍

1982. 2. 서울대학교 공업화학과(학사)
 1982. 3-1991. 8. (주) LG화학 중앙연구소
 선임연구원
 1991. 9-1995. 8. 영국 Leeds 대학(박사)
 1995. 9-2002. 2. (주) LG화학 염료연구소
 책임연구원
 2002. 3-현재. 경북대학교 염색공학과 교수



강 민 주

1998. 2. 경북대학교 염색공학과 졸(학사)
 2003. 3-현재. 경북대학교 염색공학과
 석사 과정



장 지 은

1998. 2 경북대학교 염색공학과 졸(학사)
 2003. 3-현재. 경북대학교 염색공학과
 석사 과정