



등록특허 10-2027611



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월01일

(11) 등록번호 10-2027611

(24) 등록일자 2019년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*D01F 1/10* (2006.01) *C08J 3/20* (2006.01)

*C08K 7/02* (2006.01) *D01F 1/06* (2006.01)

*D01F 6/04* (2006.01) *D06P 3/79* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7022680

(22) 출원일자(국제) 2013년02월15일

심사청구일자 2018년02월01일

(85) 번역문제출일자 2014년08월13일

(65) 공개번호 10-2014-0125379

(43) 공개일자 2014년10월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/053040

(87) 국제공개번호 WO 2013/120983

국제공개일자 2013년08월22일

(30) 우선권주장

12155820.9 2012년02월16일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090083903 A\*

WO2009076990 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.

네덜란드 앤엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1

(72) 발명자

헨센 지오반니 조셉 아이다

네덜란드 앤엘-6100 아아 에흐트 피오 박스 4

베르다스돈크 폐토

네덜란드 앤엘-6100 아아 에흐트 피오 박스 4

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 초고분자량 폴리에틸렌 물품의 착색을 향상시키는 방법, 착색된 물품 및 이 물품을 함유하는 제품

### (57) 요 약

a) UHMWPE, 착색제 및 색상 향상제를 제공하는 단계, b) UHMWPE를 성형된 물품으로 성형시키는 단계, c) 성형 단계 전 또는 성형 단계 동안 UHMWPE에 색상 향상제를 첨가하는 단계, 및 d) 성형 단계 전, 성형 단계 동안 또는 성형 단계 후 UHMWPE에 착색제를 첨가하는 단계를 포함하되, 상기 색상 향상제가 색상 향상제의 부재하에 측정된 성형된 물품의 경도보다 더 높은 경도를 갖는 물질인, 착색된 성형된 UHMWPE 물품의 색상 강도를 향상시키는 방법.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 염료 또는 안료인 착색제 및 색상 향상제를 제공하는 단계,
- b) UHMWPE를 성형된 UHMWPE 물품으로 성형시키는 단계,
- c) 성형 단계 전 또는 성형 단계 동안 UHMWPE에 색상 향상제를 첨가하는 단계, 및
- d) 성형 단계 전, 성형 단계 동안 또는 성형 단계 후 UHMWPE에 착색제를 첨가하는 단계

를 포함하되, 상기 색상 향상제가 색상 향상제의 부재하에 측정된 성형된 물품의 경도보다 더 높은 경도를 갖는 물질이고, 상기 색상 향상제를 생성시키는 데 사용되는 물질이 2.5 이상의 모스 경도(Moh's hardness)를 갖는, 착색된 성형된 UHMWPE 물품의 색상 강도를 향상시키는 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 성형 단계 b)를 젤 방사 공정에 의해 수행하는 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 착색제를 성형 단계 후 착색제 포함 용액에 의해 공정에 첨가하는 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 색상 향상제의 직경이  $25 \mu\text{m}$  이하인 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 성형된 물품이 색상 향상제 0.1 내지 20부피%를 포함하는 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 색상 향상제의 적어도 일부가 3 이상의 종횡비를 갖는 경질 섬유인 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 색상 향상제가 유리로부터 생성되는 방법.

#### 청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 경질 섬유가 방사 섬유인 방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 성형된 물품이 섬유이고, 상기 섬유의 역가가 15dtex 이하인 방법.

### 청구항 10

제 1 항에 있어서,  
상기 착색제가 분산 염료인 방법.

### 청구항 11

제 1 항에 있어서,  
상기 착색제가 2000g/몰 이하의 분자량을 갖는 방법.

### 청구항 12

제 1 항에 있어서,  
상기 착색제가 아조 염료, 퀴노프탈론 염료 및 안트라퀴논 염료로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항중 어느 한 항의 방법에 의해 수득가능한, 향상된 색상 강도를 갖는 착색된 성형된 UHMWPE 물품.

### 청구항 14

제 13 항에 따른 착색된 성형된 UHMWPE 물품을 포함하는 제품.

### 청구항 15

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 착색된 성형된 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 물품의 색상 강도를 향상시키는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 착색된 성형된 UHMWPE의 색상 강도를 향상시키는 방법은 EP 0873445로부터 공지되어 있다. EP 0873445는 400kg/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌으로 실질적으로 이루어진 고도로 배향된 섬유를 포함하는 착색된 UHMWPE 양을 기재한다. EP 0873445의 섬유는, 초임계 이산화탄소에 용해된 분산 염료에 의해 초임계 용매 조건하에 섬유를 처리함으로써 제조된다. 초임계 조건하에서의 상기 처리는 헵탄과 같은 비-초임계 용매에 용해된 염료를 사용한 처리에 비해 더 높은 색상 강도 및 더 높은 균일성을 갖는 섬유를 생성시켰다.

[0003] 그럼에도 불구하고, EP 0873445에 기재된 방법에 의해 수득된 양의 색상 강도는 추가로 최적화될 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 최적화된 색상을 갖는 착색된 성형된 UHMWPE 물품의 제조 방법을 제공하는 것이다. 구체적으로, 본 발명의 목적은 개선된 색상 강도를 갖는 착색된 성형된 UHMWPE 물품을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 세척 동안 우수한 색상 견뢰도를 갖는 착색된 성형된 UHMWPE 물품을 제공하는 것이다.

## 과제의 해결 수단

[0005] 이러한 목적은 a) UHMWPE, 착색제 및 색상 향상제를 제공하는 단계, b) UHMWPE를 성형된 물품으로 성형시키는 단계, c) 성형 단계 전 또는 성형 단계 동안 UHMWPE에 색상 향상제를 첨가하는 단계, 및 d) 성형 단계 전, 성형 단계 동안 또는 성형 단계 후에 UHMWPE에 착색제를 첨가하는 단계를 포함하되, 상기 색상 향상제가 색상 향상제의 부재하에 측정된 성형된 물품의 경도보다 더 높은 경도를 갖는 물질을 포함하는 본 발명에 따른 방법에 의해 달성된다.

### 발명의 효과

[0006] 놀랍게도, 본 발명의 방법이 향상된 색상 강도를 갖는 착색된 성형된 물품을 생성시키는 것으로 밝혀졌다. 또한, 착색된 성형된 물품은 세척 동안 최적화된 색상 견뢰도를 가질 수 있는 것으로 밝혀졌다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 발명의 중요한 양태는 UHMWPE 물품이 본 발명에 따른 색상 향상제를 추가로 포함하는 경우 성형된 UHMWPE 물품의 색상 강도를 증가시킬 수 있다는 발견이다. 본 발명에서 색상 향상제는 우수한 색상 견뢰도를 바람직하게 제공하면서 착색된 물품의 색상 강도를 향상시키는 첨가제로 이해된다. 상기 첨가제는 색상 향상제의 부재하에 측정된 성형된 물품의 경도보다 더 높은 경도를 갖는 물질로 제조되는 입자를 포함한다. 색상 강도를 부여하는 물질은 유기 또는 무기일 수 있다. 바람직하게는, 상기 물질은 무기 물질이다. 본 발명에서 무기 물질이란 공유 결합 탄소 원자를 실질적으로 함유하지 않고 따라서 탄화수소, 특히 중합체 물질과 같은 임의의 유기 물질을 배제하는 물질로 이해된다. 구체적으로, 무기 물질은 금속, 금속 산화물, 점토, 실리카, 실리케이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 화합물을 가리키지만, 카바이드, 카본에이트, 사이아나이드뿐만 아니라 다이아몬드, 흑연, 그래핀, 폴리렌 및 탄소 나노튜브와 같은 탄소의 동소체도 포함한다. 무기 색상 향상제의 사용은 성형된 물품의 기계적 특성에 부정적으로 영향을 끼치지 않으면서 물품에 최적화된 색상 강도를 제공한다. 바람직하게는, 무기 물질은 유리, 광물 또는 금속이거나 또는 탄소 섬유이다.

[0008] 바람직하게는, 색상 향상제를 생성시키는데 사용되는 물질은 2.5 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상, 가장 바람직하게는 6 이상의 모스 경도(Moh's hardness)를 갖는다. 유용한 물질은 금속, 금속 옥사이드(예: 산화알루미늄), 금속 카바이드(예: 탄화텅스텐), 금속 나이트라이드, 금속 설파이드, 금속 실리케이트, 금속 실리사이드, 금속 설페이트, 금속 포스페이트 및 금속 보라이드를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 다른 예는 이산화규소 및 탄화규소를 포함한다. 다른 세라믹 물질 및 상기 물질의 조합도 사용할 수 있다.

[0009] 색상 향상제의 입자 크기, 입자 크기 분포, 입자 직경 및 입자의 양은 성형된 물품의 기계적 특성을 보유하면서 색상 강도를 최적화하는데 중요한 매개변수이다. 색상 향상제의 미립자 형태를 사용할 수 있으며, 분말 형태가 통상 적합하다. 실질적인 구형 형상의 입자에 있어서, 평균 입자 크기는 평균 입자 직경과 실질적으로 동일하다. 실질적으로 길쭉한 형상(예컨대, 침(needle) 또는 섬유)의 입자에 있어서, 입자 크기는 입자의 장축을 따르는 길이 치수를 일컬을 수 있는 한편, 평균 입자 직경 또는 간단히 직경은 상기 길쭉한 형상의 길이 방향에 수직인 단면의 평균 직경을 말한다.

[0010] 적절한 입자 크기 및 직경의 선택은 가공 및 성형된 물품 치수에 따라 달라진다. 방사 공정에 의해 생성되는 성형된 물품의 경우, 입자는 방사구금 구멍을 통해 용이하게 통과하기에 충분히 작아야 한다. 입자 크기 및 직경은 섬유 인장 특성의 인지 가능한 열화를 피하기에 충분히 작게 선택될 수 있다. 입자 크기 및 직경은 대수(log) 정규 분포를 가질 수 있다.

[0011] 바람직한 실시양태에서, 색상 향상제의 직경은  $25\text{ }\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는  $20\text{ }\mu\text{m}$  이하, 더욱더 바람직하게는  $15\text{ }\mu\text{m}$  이하이다. 더 작은 직경을 갖는 색상 향상제는 더 균질한 성형된 물품을 생성시킬 수 있고, 특히 압출에 의해 제조되는 경우 성형된 물품에서 표면 결함을 더 적게 야기할 수 있다.

[0012] 다른 바람직한 실시양태에서, 색상 향상제의 직경은  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  이상, 더욱더 바람직하게는  $1\text{ }\mu\text{m}$  이다. 더 큰 직경을 갖는 색상 향상제는 본 발명의 방법에서 최적화된 성형 단계를 야기할 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 적합한 성형된 물품은 색상 향상제 0.1 내지 20부피%, 바람직하게는 1 내지 10부피%, 더욱더 바람직하게는 2 내지 7부피%를 함유할 수 있다.

- [0014] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 색상 향상제중 적어도 일부는 3 이상의 종횡비를 갖는 경질 섬유이고, 더욱 바람직하게는 색상 향상제는 3 이상의 종횡비를 갖는 경질 섬유로 실질적으로 구성된다. 경질 섬유란 본원에서 경질 정화제(finer)의 부재하에 측정된 성형된 물품의 경도보다 더 높은 경도를 갖는 섬유로서 이해된다.
- [0015] 더욱 바람직한 실시양태에서, 경질 섬유의 종횡비는 6 이상, 더욱 바람직하게는 10 이상이다. 이는 이러한 성형된 물품을 포함하는 제품이 우수한 색상 강도를 나타낼 뿐만 아니라 증가된 컷트 저항성(cut resistance)을 제공할 수 있기 때문이다.
- [0016] 경질 섬유의 종횡비는 경질 섬유의 길이와 직경 사이의 비이다. 경질 섬유의 직경 및 종횡비는 SEM 도면을 사용함으로써 용이하게 결정될 수 있다. 직경의 경우, 경질 섬유 자체의 SEM 도면을 만들고 표면 위에 펼친 다음, 무작위적으로 선택된 100개의 위치에서 직경을 측정하고, 이렇게 수득된 100개의 값의 산술 평균을 계산할 수 있다. 종횡비의 경우, 본 발명에 따른 성형된 물품중 경질 섬유의 SEM 도면을 제작하고, 성형된 물품의 표면 또는 그 바로 아래에서 나타나는 경질 섬유의 길이를 측정할 수 있다. 바람직하게는, 후방 산란 전자를 사용하여 SEM 도면을 제작함으로써, 경질 섬유와 성형된 물품의 표면 사이에 더욱 우수한 콘트라스트를 제공한다.
- [0017] 적합한 경질 섬유의 우수한 예는 유리, 광물 또는 금속으로부터 제조되거나, 또는 탄소 섬유이다.
- [0018] 바람직하게는, 경질 섬유는 방사 섬유이다. 이러한 섬유의 이점은 섬유의 직경이 보다 일정한 값을 갖거나 또는 적어도 특정 범위 내에 있는 것이다. 이 때문에, 본 발명에 따른 성형된 물품의 특성, 예를 들어 기계적 특성이 퍼지지 않거나 매우 제한되게 퍼진다. 이는 비교적 다양한 색상 향상제가 본 발명에 따른 성형된 물품에 사용될 때 더욱 그러하다.
- [0019] 이러한 방사 경질 섬유의 우수한 예는 당 업자에게 널리 공지되어 있는 회전 기법에 의해 방사된 얇은 유리 또는 광물 섬유이다.
- [0020] 훨씬 더 얇은 길이의 경질 섬유로 후속 밀링로서 경질 섬유를 생성시킬 수 있다. 상기 밀링 공정은 경질 섬유의 적어도 일부의 종횡비를 감소시킬 수 있다. 다르게는, 예를 들어 제트 방사(jet spinning)에 의해 불연속 필라멘트를 생성시킬 수 있으며, 임의적으로는 후속 밀링시키고 본 발명의 방법에 사용할 수 있다. 성형된 물품의 제조 공정동안 경질 섬유의 종횡비를 감소시킬 수 있다.
- [0021] 한 실시양태에서는, 탄소 섬유를 경질 섬유로서 사용한다. 가장 바람직하게는, 3 내지  $10\text{ }\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 4 내지  $6\text{ }\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 탄소 섬유를 사용한다. 탄소 섬유를 함유하는 성형된 물품은 개선된 전기 전도율을 나타내어 정전기의 방전을 가능케 한다.
- [0022] 바람직하게는, 본 발명에 따른 성형된 물품중 경질 섬유는  $20\text{ }\mu\text{m}$  이하, 더욱 바람직하게는  $15\text{ }\mu\text{m}$  이하, 가장 바람직하게는  $10\text{ }\mu\text{m}$  이하의 평균 직경을 갖는다. 성형된 물품의 더 낮은 직경의 경우, 더 낮은 직경을 또한 갖는 경질 섬유가 선호된다.
- [0023] 성형된 물품은 특히 섬유, 모노필라멘트, 멀티필라멘트 얀, 스테이플 섬유 얀, 테이프, 스트립 및 필름을 포함한다. 성형된 물품은 바람직하게는 섬유이다.
- [0024] 바람직한 실시양태에서, 성형된 물품은 15dtex 이하, 바람직하게는 12dtex 이하, 가장 바람직하게는 10dtex 이하의 선형 밀도를 갖는 섬유이다. 이는, 이러한 섬유로 제조된 물품이 우수한 색상 강도를 나타낼 뿐만 아니라 또한 매우 가요성이어서 물품을 입는 사람에게 높은 수준의 편안함을 제공하기 때문이다. 역가로도 불리는 선형 밀도는 물질 10m의 중량(mg)을 결정함으로써 측정되고 dtex(g/10km) 또는 테니어(den, g/9km)로 편리하게 표현된다.
- [0025] 초고분자량 폴리에틸렌은 선형 또는 분지형일 수 있으나, 바람직하게는 선형 폴리에틸렌을 사용한다. 본원에서 선형 폴리에틸렌은 탄소 원자 100개당 1개 미만의 측쇄, 바람직하게는 탄소 원자 300개당 1개 미만의 측쇄를 갖는 폴리에틸렌을 의미하고, 측쇄 또는 분지는 통상 10개 이상의 탄소 원자를 함유하는 것으로 이해된다. 폴리에틸렌 또는 UHMWPE 샘플의 측쇄는 NMR 측정에 기초한 보정 곡선을 사용하여  $1375\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수율을 정량함으로써 2mm 두께의 압축 성형된 필름 상에서 FTIR에 의해 결정된다(예컨대 EP 0 269 151에서와 같이). 선형 폴리에틸렌은 그와 공중합될 수 있는 하나 이상의 다른 알켄, 예를 들어 프로펜, 뷰텐, 펜텐, 4-메틸펜텐, 옥텟을 5 몰% 이하로 추가로 함유할 수 있다. 선형 폴리에틸렌은 4d1/g 이상, 더욱 바람직하게는 8d1/g 이상, 가장 바람직하게는 10d1/g 이상의 고유 점도(IV, 135°C에서 테갈린중 용액에서 결정됨)를 갖는 높은 몰 질량의 폴리에틸렌이다. 고유 점도는 Mn 및 Mw와 같은 실제 몰 질량 매개변수보다 더욱 용이하게 결정될 수 있는 분자량의 척

도이다. 고분자량은 400,000g/몰 이상의 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 의미한다.

[0026] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 착색된 성형된 UHMWPE 물품은 UHMWPE, 색상 향상제 및 착색제로 본질적으로 구성된다.

[0027] 본 발명의 또한 바람직한 실시양태에서, 착색된 성형된 UHMWPE 물품은 고도로 배향된 UHMWPE를 포함한다. 본 발명에서, 고도로 배향된 이란 성형된 물품이 인발되어 UHMWPE 중합체 쇄가 인발 방향과 실질적으로 평행하게 이어지도록 함을 의미한다. 배향도(F)는 바람직하게는 0.90 이상, 더욱 바람직하게는 0.95 이상이다. 배향도는 수학식  $F = (90^\circ - H^\circ) / 290^\circ$  에 의해 정의될 수 있는데, 여기에서  $H^\circ$ 는 적도상의 가장 강한 반사의 데바이(Debye) 고리를 따르는 산란 강도의 높이의 절반에서의 폭이다. 고도로 배향된 UHMWPE를 포함하는 성형된 물품은 배향 방향에서 1.2GPa 이상의 인장 강도 및 40GPa 이상의 인장 모듈러스를 가질 수 있다. 바람직하게는, 착색된 성형된 물품은 색상 향상제를 포함하는 고도로 배향된 UHMWPE 섬유이다. 색상 향상제를 포함하는 고도로 배향된 UHMWPE 섬유는 1.2GPa 이상의 인장 강도 및 40GPa 이상의 인장 모듈러스를 가질 수 있다.

[0028] 바람직하게는, 본 발명의 방법의 성형 단계 b)는 예를 들어 EP 0205960 A, EP 0213208 A1, US 4413110, GB 2042414 A, EP 0200547 B1, EP 0472114 B1, WO 01/73173 A1 및 문헌[Advanced Fiber Spinning Technology, 나카지마(T. Nakajima) 편집, Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 1-855-73182-7] 및 이 문헌에 인용된 참조문헌에 기재된 것과 같은 겔 방사 공정이다. 겔 방사는 적어도 방사 용매중 초고분자량 폴리에틸렌의 용액으로부터 하나 이상의 필라멘트를 방사하는 단계; 수득된 필라멘트를 냉각시켜 겔 필라멘트를 형성시키는 단계; 겔 필라멘트로부터 방사 용매를 적어도 부분적으로 제거하는 단계; 및 방사 용매를 제거하기 전, 제거하는 동안 또는 제거한 후 하나 이상의 인발 단계에서 필라멘트를 인발하는 단계를 포함하는 것으로 이해된다.

[0029] 본 발명에 적합한 착색제는 염료 또는 안료일 수 있으나, 염료를 사용하여 가장 우수한 결과를 수득하였다. 염료는 반응성 염료로도 불리는 통상적인 이온성 염료, 즉 산 또는 염기성 염료, 및 분산 염료일 수 있다. 산 염료는 하나 이상의 산성기(예를 들어,  $-SO_3H$ ) 또는 그의 염(예컨대,  $-SO_3Na$ )을 함유한다. 산 염료의 통상적인 구조 유형은 모노아조 및 안트라퀴논 염료이다. 염기성 염료는 염기성 기(예를 들어,  $-N(CH_3)_2$ ) 또는 그의 염(예를 들어,  $-NH(CH_3)_2Cl$ )을 함유한다.

[0030] 바람직하게는, 본 발명에 사용되는 착색제는 분산 염료이다. 분산 염료는 바람직하게는 비-이온성이고, 물에 불용성일 수 있다. 이들을 용매에 용이하게 용해 또는 분산시켜 염색 욕을 수득할 수 있다. 이러한 염료는 예를 들어 EP 0732439에 추가로 기재되어 있다.

[0031] 본 발명에 적합한 이온성 염료 및 분산 염료의 추가적인 예는 본원에 참고로 인용된 미국 섬유 화학 협회의 간행물인 문헌["Dyes and Pigments by Color Index and Generic Names", Textile Chemist and Colorist, 24 (7), 1992]에 나열되어 있다.

[0032] 바람직하게는, 본 발명에 사용되는 착색제는 2000g/몰 이하의 분자량을 갖는다. 한편, 더 높은 분자량에서는 통상적인 용매, 특히 물중 분산성이 열화될 수 있다. 반면, 착색제에 대한 성형된 물품의 친화력은 더 낮아질 수 있다. 200g/몰 미만의 분자량을 갖는 착색제는 성형된 물품에 의해 용이하게 흡수되지만, 또한 성형된 물품으로부터 비교적 용이하게 제거될 수 있다. 예를 들어 성형된 물품에 이러한 착색제를 화학적으로 고정시킴으로써 이 문제를 해결할 수 있다. 이러한 고정 보조제는 당 업자에게 공지되어 있다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에 사용되는 착색제의 분자량은 200g/몰 이상이다.

[0033] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 특히 바람직한 착색제는 아조 염료, 퀴노프탈론 염료 및 안트라퀴논 염료이다.

[0034] 본 발명의 방법은 a) UHMWPE, 착색제 및 색상 향상제를 제공하는 단계, b) UHMWPE를 성형된 물품으로 성형시키는 단계, c) 성형 단계 전 또는 성형 단계 동안 UHMWPE에 색상 향상제를 첨가하는 단계, 및 d) 성형 단계 전, 성형 단계 동안 또는 성형 단계 후 UHMWPE에 착색제를 첨가하는 단계를 포함한다.

[0035] 단계 d)에 따라, 본 발명의 방법의 상이한 단계에서 착색제를 도입할 수 있다.

[0036] 성형 단계 전 또는 성형 단계 동안 UHMWPE에 착색제를 첨가함으로써, 착색제가 방법의 성형 단계 동안 존재하는 것으로 이해된다. 성형 단계 전 또는 성형 단계 동안 착색제를 첨가하는 것은 착색제가 착색된 성형된 UHMWPE 물품 전체에 균일하게 분포될 수 있다는 이점을 가질 수 있다.

[0037] 바람직한 실시양태에서는, UHMWPE 또는 색상 향상제를 방법에 제공하기 전에 착색제를 UHMWPE 또는 색상 향상제에 첨가한다. 이러한 방법은 착색제를 성형된 UHMWPE 물품에 첨가하는 추가적인 취급 단계를 포함으로써 착색

된 성형된 UHMWPE 물품의 전체적으로 간단화된 제조 방법의 이점을 가질 수 있다.

[0038] 다른 바람직한 실시양태에서는, 착색제를 성형 단계 후에 UHMWPE에 첨가한다. 즉, UHMWPE 및 색상 향상제를 포함하는 성형된 물품을 착색제와 접촉시킨다. 성형된 물품을 착색제와 접촉시키는 것은 방법의 성형 단계와 착색 단계를 분리시켜, 본 발명의 방법의 융통성을 증가시키는 이점을 가질 수 있다. 이는 상기 방법을 덜 교란시키면서, 본 발명의 방법에 따라 제조되는 다양한 착색된 성형된 UHMWPE 물품을 제조할 수 있는 이점을 야기할 수 있다. 예를 들어, 성형 단계를 연속적인 공정 단계에서 수행할 수 있는 한편, 착색 단계를 회분식으로 수행할 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 성형된 UHMWPE 물품의 착색 방법은 또한 상기 성형된 물품을 포함하는 제품의 염색 공정, 예를 들어 섬유를 포함하는 직물의 염색을 포함한다.

[0040] 바람직한 실시양태에서는, 착색제 포함 용액 또는 분산액, 더욱 바람직하게는 착색제 포함 용액에 의해, 착색제를 성형 단계 후에 공정에 첨가한다. 이러한 경우, 상기 용액 또는 분산액을 갖는 용기(염료 욕으로도 불림) 내에 물품을 침지시킴으로써, 성형된 UHMWPE 물품에 착색제를 용이하게 첨가할 수 있다. 다르게는, 그러나 한정하지 않으면서, 착색제의 용액 또는 분산액을 성형된 UHMWPE 물품 상에 분무할 수 있거나, 또는 캐스케이딩 롤(cascading roll) 기법을 이용함으로써 UHMWPE 물품에 첨가할 수 있다. 성형된 UHMWPE 물품을 하나 이상의 착색제 및/또는 착색 기법에 의해 여러번 착색시킬 수 있다.

[0041] 성형된 UHMWPE 물품을 착색제와 접촉시키기 전에, 성형된 물품을 세척할 수 있다. 성형된 물품의 세척은 물품 표면으로부터 불순물을 제거할 수 있고 성형된 물품을 착색 공정을 위해 준비할 수 있다. 성형된 물품의 세척은 하나 이상의 세제 또는 다른 첨가제를 임의적으로 포함하는 고온 또는 저온의 적합한 용매, 예를 들어 물을 사용하여 수행할 수 있다. 세척 공정은 하나보다 많은 세척 단계를 포함할 수 있고, 바람직하게는 적합한 용매, 예컨대 물을 사용한 하나 이상의 세정 단계로 완결된다.

[0042] 임의적으로는, 성형된 UHMWPE 물품을 착색제와 접촉시키기 전에 건조시킬 수 있다.

[0043] 본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 성형된 UHMWPE 물품을 착색제를 포함하는 수성 염료 욕에 침지시킴으로써 성형된 물품을 착색제와 접촉시킨다. 수성 염료 욕은 약 2 내지 11의 pH 값을 가질 수 있음으로써, 산 염료용 욕의 pH는 약 2.5 내지 6.5일 수 있고, 염기성 염료용 욕의 pH는 약 8.5 내지 10.5일 수 있으며, 분산 염료용 욕의 pH는 약 4.5 내지 6.5일 수 있다. 유기 또는 무기 산 및 염기뿐만 아니라 당 업계에 통상적으로 공지되어 있는 완충제 시스템과 같은 다양한 화합물을 사용하여 pH를 조정할 수 있다. 계면활성제, 전형적으로는 비-이온성 계면활성제를 사용하여 염료 욕에서 착색제의 분산을 보조할 수 있다. 염료 욕을 진탕시켜 착색 공정을 최적화할 수 있다.

[0044] 임의적으로, 염료 욕은 다른 성분을 추가로 포함하는데, 이들은 염료 보조제, 예를 들어 유니바딘(Univadine) PB, UV 안정화제, 가교결합제, 하나 이상의 추가적인 착색제를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0045] 요구되는 구성성분을 실온의 물에 연속적으로 첨가함으로써 염료 욕을 제조할 수 있다. 바람직하게는, 염료를 욕에 첨가하기 전에 적합한 산 또는 염기로 pH를 조정한다. 사용 전에, 염료 욕을 가열할 수 있다.

[0046] 바람직하게는, 염료 욕에서의 착색 공정을 30 내지 130°C에서 수행한다. 30°C 미만에서는, 성형된 UHMWPE 물품으로의 착색제의 이동이 너무 느릴 수 있다. 130°C보다 높은 온도에서는, 성형된 UHMWPE 물품에서 과도한 수축 및 강도 상실이 일어난다. 바람직하게는, 착색되어야 하는 성형된 물품은 착색 공정 동안 팽팽한데, 그러지 않으면 성형된 물품의 강도 상실이 일어나기 때문이다.

[0047] 염료 욕에서의 착색 시간은 착색 강도가 가능한 한 높도록 선택된다. 일반적으로는, 30분의 착색 시간 후, 특히 60분 후에는 색상 강도의 인지가능한 추가적인 개선이 얻어지지 않는다.

[0048] 임의적으로, 본 발명의 방법은 착색된 성형된 물품을 세척함을 추가로 포함한다. 착색된 성형된 물품의 세척은 물품 표면으로부터 불순물 및 과도한 염료를 제거할 수 있다. 하나 이상의 세제 또는 다른 첨가제를 임의적으로 포함하는 고온 또는 저온의 적합한 용매, 예를 들어 물을 사용하여 착색된 성형된 물품의 세척을 수행할 수 있다. 세척은 하나보다 많은 단계를 포함할 수 있고, 바람직하게는 적합한 용매, 예컨대 물을 사용한 하나 이상의 세정 단계로 완결된다.

[0049] 표준 장치를 사용하여 방법의 기재된 단계중 하나 이상을 수행할 수 있다. 2축 압출기를 바람직하게 사용하여 적어도 성형 단계 b)의 일부를 수행한다. 2축 압출기의 사용은 안정한 성형 공정뿐만 아니라 성형된 UHMWPE 물

품종의 UHMWPE, 색상 향상제 및 성형 공정 전에 첨가되는 경우 착색제의 균질한 조성의 이점을 제공할 수 있다.

[0050] 임의적으로, 성형된 UHMWPE 물품, 바람직하게는 섬유는 착색 전에 기계적 작업을 거치는 경우 더 높은 색상 강도를 수득한다. 기계적 작업은 구체적으로 분력이 섬유의 방향에 수직으로 섬유 상에 작용하도록 하는 방식으로 섬유를 굴곡 부하에 노출시킴을 의미한다. 본 발명의 방법의 또 더 우수한 실시양태에서는, 따라서 성형된 물품을 염색되기 전에 굴곡 부하에 노출시킨다. 거의 예외 없이, 굴곡 부하가 또한 예를 들어 타슬란화, 크립핑(crimping), 꼬기(twisting), 더블링(doubling), 직조, 편직 또는 편조에 의한 성형된 물품의 가공시 발생되기 때문에, 성형된 물품이 물품 내로 흔입된 후에 착색되는 경우에도 전술한 이점이 수득된다.

[0051] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있는 향상된 색상 강도를 갖는 착색된 성형된 UHMWPE 물품에 관한 것이다.

[0052] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 착색된 성형된 UHMWPE 물품을 포함하는 제품에 관한 것이고, 바람직하게는 본 발명은 착색된 성형된 UHMWPE 물품을 포함하는 직물에 관한 것이다.

[0053] 본 발명의 성형된 물품을 함유하는 제품은 낚싯줄 및 낚시 그물, 접지망, 하역망 및 커튼, 연설, 치실, 테니스 라켓 줄, 캔버스, 텐트 캔버스, 부직포, 띠, 가압 용기, 호스, 엠비리컬 케이블(umbilical cable); 전기, 광섬유 및 신호 케이블; 자동차 설비, 건물 구조재; 컷트 저항성 및 방검(stab resistant) 및 절개 저항성 물품; 보호용 장갑, 복합 스포츠 장비, 스키, 헬멧, 카약, 카누, 자전거 및 배 선체 및 스파(spar), 스피커 콘, 고성능 전기 절연재, 레이돔, 세일(sail) 및 토목용 섬유(geotextile)로 이루어진 군으로부터 선택되는 제품일 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0054] 본 발명에 따른 착색된 성형된 물품을 가공함으로써, 본 발명에 따른 성형된 물품을 포함하는 직물 또는 제품을 수득할 수 있다. 다르게는, 성형된 물품을 포함하는 직물 또는 물품을 염색함으로써, 성형된 물품을 포함하는 직물 또는 제품을 수득할 수 있다.

[0055] 성형된 UHMWPE 물품에 존재하는 착색제의 양은 성형된 물품의 중량을 기준으로 통상 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 2중량%이다. 공정 동안, 바람직하게는 최종 제품에서 목적으로 하는 양보다 다소 더 많은 양의 착색제를 첨가한다. 이렇게 더 많은 양을 사용하여 UHMWPE 가공 동안의 염료 상실을 보충하거나 또는 염색 공정 동안 정량적이지 않은 염료 꽉업(pickup)을 보충한다.

[0056] 이제, 하기 실시예 및 대조용 실험에 의해 본 발명을 추가로 설명하지만, 본 발명을 하기 실시예로 한정하지는 않는다.

#### 시험 절차

[0058] 제로 농도까지 상이한 농도에서 측정된 점도를 외삽함으로써, 데칼린 중에서 135°C에서 16시간의 용해 시간 및 2g/1 용액의 산화방지제로서 DBPC를 사용하여 ASTM-D1601/2004에 따라 고유 점도(IV)를 결정한다. IV와  $M_w$  사이에 몇 가지 실험적인 관계가 있으나, 이러한 관계는 몰 질량 분포에 크게 의존한다. 수학식  $M_w = 5.37 \times 10^4 [IV]^{1.37}$  (EP 0504954 A1 참조)에 기초하여, 4.5d1/g의 IV는 약 422kg/몰의  $M_w$ 에 상응한다.

[0059] 데이터 분광분석계로 색상 강도 측정을 수행하여, 직물의 반사율(R)을 결정하고 반사율 측정치를 사용하여 K/S 계수로 표현되는 편직물의 염료 농도를 평가하였다. 사용된 상이한 염료에 대하여, 특정 파장[블루 시바셋(Blue Cibacet) EL-B 590nm, 터콰즈 시바셋(Turquoise Cibacet) G 610nm, 블랙 시바셋(Black Cibacet) EL-FGL 590nm]에서 측정을 수행하였다. 쿠벨카 링크(Kubelka Munck) 방정식  $K/S = (1-R)^2/2R$ 의 변형된 형태에 반사율 판독치(R)를 대체시켜 K/S 값으로서 보고하였다([트로트맨(E.R. Trotman), "Dying and Chemical Technology of Textile Fibers", p 643, 제4판, 1970, Charles Griffin & Company Ltd., 영국 런던]).

[0060] 표준 EN ISO 105-C10, EN ISO 105-X12 및 EN ISO 105-X05에 따라 염색된 직물 상에서 색상 견교도 측정을 수행하였다.

#### 대조용 실험 A, B 및 C

[0062] 다이니마(Dyneema, 등록상표) 440-SK65를 평직 13개이지 시마 세이끼(Shima Seiki) 편직기 상에서 싱글 저지(single jersey) 구조로  $260\text{g}/\text{m}^2$ 의 면 밀도를 갖는 직물로 편직하였다. 직물을 1g/l 인바딘(Invadine) DA[垣초 맨(Huntsman)] 및 1g/l 탄산나트륨으로 70°C에서 20분간 연속적으로 세척한 다음, 70°C의 온수 및 15°C의 냉수

로 세정하였다.

[0063] 이어서, 세척 및 세정된 직물을 대해 각각 블루 시바셋 EL-B(직물 A), 터콰즈 시바셋 G(직물 B) 및 블랙 시바셋 EL-FGL(직물 C)로 착색 공정을 수행하였다.

[0064] 25°C에서 물에 염료 보조제 유니바딘 PB를 첨가함으로써 염료 욕을 제조하였다. 아세트산을 사용하여 pH를 5.5로 설정하였다. 5분 후, 개별 염료를 용액에 첨가하였다. 보조제 및 염료의 양은 각각 건조 직물 기준으로 2중량%였다. 세정된 직물을 염료 욕(직물 100g에 대해 약 1리터)에 침지시키고, 염료 욕 온도를 110°C로 높인 다음, 일정한 온도에서 60분간 유지시켰다. 욕을 60°C로 냉각시킨 후 액체를 따라 버렸다. 염색된 직물을 온수(70°C) 및 냉수(15°C)로 연속적으로 세정하였다. 이렇게 수득된 직물을 주위 조건에서 24시간동안 공기 건조시켰다.

[0065] 다이니마 440-SK65의 수득된 염색된 직물을 표 1에 보고된 바와 같이 색상 강도에 대해 평가하였다.

#### 대조용 실험 D

[0067] 직물에 대해 EP 0873445 B1에 기재된 바와 같이 초임계 CO<sub>2</sub> 조건하에 염색 공정을 수행한 것을 제외하고는 대조용 실험 A를 반복하였다. 여기에서는, 세척 및 세정된 직물을 24시간동안 공기 건조시킨 후 오토클레이브에 넣었다. 건조 직물에 기초하여 2중량%의 블루 시바셋 EL-B를 오토클레이브에 넣고 이산화탄소로 펴지시킨 다음 2°C/분의 속도로 120°C까지 가열하였다. 작동 온도에 도달한 후, 교반하면서 또한 작동 온도를 유지하면서 오토클레이브를 이산화탄소로 25MPa까지 가압하였다. 압력 및 온도를 60분의 염색 시간동안 유지하였다. 염색 시간 후, 압력을 1MPa/분의 속도로 해제하면서 오토클레이브를 실온으로 냉각시켰다. 염색된 직물을 온수(70°C) 및 냉수(15°C)로 연속적으로 세정하고 실온에서 24시간동안 공기 건조시켰다. 다이니마 440-SK65의 수득된 염색된 직물을 표 1에 보고된 바와 같이 색상 강도에 대해 평가하였다.

#### 실시예 1, 2 및 3

[0069] 상품명 RB215-록설(Roxul)(상표) 1000으로 시판되고 5.5 μm의 광물 섬유 평균 직경을 갖는 광물 섬유 5중량% 및 27.0d1/g의 IV를 갖는 UHMWPE 95중량%로 이루어진 건조 블렌드로부터, 겔-방사 기법에 의해, 직물을 편직하는데 사용되는 양을 제조한 것을 제외하고는 대조용 실험 A, B 및 C와 동일한 실험을 수행하였다. 여기에서는, 건조 블렌드를 9중량%의 농도로 데칼린과 혼합하였다. 이렇게 수득된 슬러리를 25mm의 스크류 직경을 갖고 기어 펌프가 설치된 2축 압출기에 공급하였다. 용액을 이러한 방식으로 180°C까지 가열하였다. 64개의 구멍(각각의 구멍은 1mm의 직경을 가짐)을 갖는 방사구금을 통해 용액을 평평하였다. 이렇게 수득된 필라멘트를 총 80의 개수를 갖도록 인발하고 고온 공기 오븐에서 건조시켰다. 건조 후, 필라멘트를 상기 직물로 추가로 가공하였다. 대조용 실험 A, B 및 C의 염색 공정에 의해 3개의 염색된 직물을 제조하여 직물 1(블루 시바셋 EL-B), 직물 2(터콰즈 시바셋 G) 및 직물 3(블랙 시바셋 EL-FGL)을 생성시켰다. 직물 1, 2 및 3을 대조용 실험과 동일한 시험 조건에 가하였다. 결과는 표 1에 보고된다. 직물 1을 EN ISO 105에 따른 색상 견뢰도 시험에 추가로 가하였다. 결과는 표 2에 보고된다.

#### 실시예 4

[0071] 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 직물을 사용하여 대조용 실험 D에 따른 초임계 CO<sub>2</sub> 염색 공정을 반복하였다. 결과는 또한 표 1에 보고된다.

**표 1**

대조용 실험/실시예	색상 강도(K/S 계수)
대조용 실험 A	2.1
대조용 실험 B	1.1
대조용 실험 C	1.7
대조용 실험 D	1.0
실시예 1	6.1
실시예 2	2.4
실시예 3	5.3
실시예 4	2.3

## 표 2

[0073]

작물 1의 색상 견료도	수준	표준
세척	4-5	EN ISO 105-C10
염색	4-5	EN ISO 105-X12
건식 마찰	5	EN ISO 105-X12
습식 마찰	4-5	EN ISO 105-X12
메탄올	4-5	EN ISO 105-X12
DMF	4-5	EN ISO 105-X12
유기 용매(드라이 클리닝)	1-2	EN ISO 105-X05