

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
D06M 13/358

(45) 공고일자 2005년09월08일
(11) 등록번호 10-0499209
(24) 등록일자 2005년06월24일

(21) 출원번호 10-1997-0034067
(22) 출원일자 1997년07월21일

(65) 공개번호 10-1998-0009640
(43) 공개일자 1998년04월30일

(30) 우선권주장 9615354.9 1996년07월22일 영국(GB)

(73) 특허권자 클라리언트 파이낸스 (비브이아이) 리미티드
브리티시 버진 아일랜드 토르톨라 로드 타운 피오 박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩

(72) 발명자 헬러 위르그
스위스 체하-4104 오베빌 로젠베그 6

뮌헨 장-뤽
프랑스 에프-68170 릭스하임 뮌헨 데 상글리에르 12제

(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 신훈식

(54) 직물처리용수성분산액및이들의용도

요약

본 발명은 본원의 특허청구범위 제 1 항에서 정의되는 바와 같은 일반식 (I), (II) 또는 (III)의 UV 흡수 화합물중 하나이상
을 포함하는 수성 분산액, 이 분산액으로 직물을 처리하는 방법 및 이렇게 처리되어 광 견뢰도가 향상되고 유해한 UV 조사
로부터 착용자를 보호하는 특성이 개선된 직물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 처리된 직물의 광 견뢰도를 개선하기 위해 UV 흡수 화합물의 특정한 군에서 선택된 하나이상의 UV 흡수 화합
물을 포함하는 수성 분산액으로 직물을 처리하는 방법, 화합물의 수성 분산액 및 직물 처리용 UV 흡수 화합물의 용도 및
이 군의 일부인 다수의 신규한 UV 흡수 화합물에 관한 것이다.

처리된 식물의 광 견뢰도를 개선시키기위해 특정한 UV 흡수 화합물의 수성 분산액으로 식물을 처리하는 것은 공지되어 있다. 본 발명의 목적은 또한 처리된 식물의 광 견뢰도를 개선하기위해 식물에 처리하기 적합한 UV 흡수 화합물의 수성 분산액을 제공하는 것이다. 본 발명에 따른 수성 분산액은 이전에는 수성 분산액의 형태로 개시되지 않았다. 또한 본 발명에 사용하기에 적합한 다수의 화합물은 이전에는 공지되어있지 않았다.

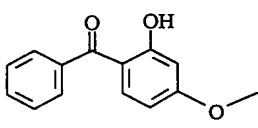
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

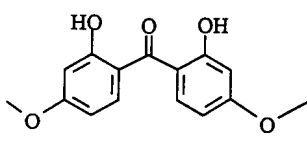
따라서, 본 발명은 하기 일반식 (I), (II) 또는 (III)의 UV 흡수 화합물중 하나이상을 포함하는 수성 분산액을 제공한다:

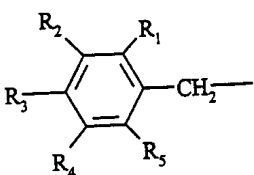
[화학식 1]

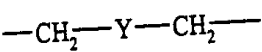
[화학식 2]

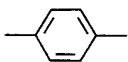
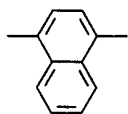
[화학식 3]

상기 식들중, 일반식 (I) 및 (II)에서의 A는  이고,

일반식 (III)에서의 A는  이고,

B는  이고,

C는  이고,

Y는 직접적인 결합, 치환된 C₁₋₄알킬렌 기,  또는  이고,

R₁ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, C₁₋₄ 알킬(이때, 알킬은 선택적으로 치환됨), 아릴, 헤테로사이클릴이거나 또는 서로 인접한 R₁ 내지 R₅중 임의의 2개는 함께 고리의 일부를 형성하되, 단 R₁ 내지 R₅중 수소는 4개 미만이다.

바람직한 화합물은 일반식 (I) 또는 (II)이다. 가장 바람직한 화합물은 Y가 하이드록시 기로 치환된 C₁₋₄알킬렌 기 또는 페닐렌인 일반식 (II)의 화합물이다.

본 발명의 다른 양태에서는, 식물이 상기 정의된 바와 같은 일반식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물중 하나이상을 포함하는 수성 분산액으로 처리되고, 장기 또는 단기 욕, 흡진(exhaust) 또는 슬롭-패딩(slop-padding) 염색 공정 또는 날염 공정 전, 동안 또는 후에 수성 분산액으로 처리함을 특징으로 하는 식물의 광 견뢰도를 개선시키는 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 처리된 식물의 광 견뢰도를 개선시키기 위한 식물 처리용의 본 발명의 수성 분산액의 용도를 제공한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 방법에 따른 처리에 적합한 직물은 섬유, 실 또는 이들로 제조된 제품의 형태인 직물이고, 이는 예를 들면 부직물 또는 편직물일 수 있다. 직물은 임의의 완전-합성 또는 반-합성 또는 천연 물질, 합성 또는 천연 물질의 혼합물 또는 합성 물질과 천연 물질의 혼합물, 예를 들면 폴리에스테르-면 혼합물일 수 있다. 본 발명의 분산액은 폴리에스테르 직물의 처리에 이용되는 경우, 특히 우수한 결과를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 직물, 즉, 본 발명의 수성 분산액으로 처리된 직물은 자동차용 실내장식품으로서 사용하기에 특히 적합하다. 본 발명의 수성 분산액 및 방법에서 사용되는 화합물의 높은 승화 건뢰도 때문에, 직사 광선하에서 방치되는 자동차 내부에서 흔히 경험하게되는 고온하에서의 화합물의 승화는 일어나지 않거나, 오직 소량으로만 발생하고, 즉 화합물은 승화에 안정한 것으로 개시될 수 있다. 승화 안정성은 열-중력계 분석으로 도시될 수 있다. 승화에 안정한 화합물은 승화되지 않거나, 매우 낮은 정도만 승화하고, 따라서, 승화하는 화합물의 경우 발생하는 자동차 창문의 안개 서림이 나타나지 않으므로, 이 승화 안정성은 자동차 산업에서 중요한 잇점을 갖는다.

본 발명의 수성 분산액은 장기 또는 단기 욕, 흡진 또는 슬롭-패딩 염색 공정 또는 날염 공정 전, 동안 또는 후에 처리되는 직물에 도포된다. 본 발명의 공정에서 사용되는 장기 또는 단기 욕, 흡진 또는 슬롭-패딩 염색 공정 또는 날염 공정은 모두 종래의 공정이다.

UV 흡수 화합물을 직물에 고정시키는 것은 열-고정법과 같은 종래의 방식과 유사하게 수행된다. 고정은 예를 들면 흡진 염색과 같은 염색 공정동안 수행될 수 있거나, 종래의 가열 단계를 이용하여 염색 또는 날염 공정후에 수행될 수 있다. 고정이 수행되는 전형적인 온도는 약 1분동안 약 180℃이다. 안전벨트의 경우, 고정 온도는 약 6 내지 8분동안 약 210℃이다.

본 발명의 수성 분산액이 염색 공정동안 존재한다면, 염료 욕에 첨가되는 경우가 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 양태에 따르면, 직물이 상기 정의된 바와 같은 일반식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물중 하나 이상을 포함하는 수성 분산액으로 처리되고, 수성 분산액을 이용한 처리가 염색 공정동안 수행되는 것이 특징인 직물의 광 건뢰도를 개선시키는 방법이 제공된다.

본 발명의 수성 분산액에 사용되는 화합물은 모두 높은 수준의 승화 건뢰도를 나타낸다. 이 성질은 화합물의 성질에 역효과를 미치지않고 열-고정법을 이용하여 화합물이 고정되므로 특히 중요하다. 또한 본 발명의 수성 분산액에 사용되는 화합물은 매우 우수한 흡진을 나타내고, 따라서, 흡진, 슬롭 또는 패딩 염색 방법에 따라 직물을 처리하기에 특히 적합하다.

일반식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물은 수성 분산액을 형성할 수 있는 다른 UV 흡수 화합물과 혼합되어 사용될 수 있다. 본 발명의 다른 양태에 따르면, 일반식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물중 하나 이상 및 또한 수-분산성 UV 흡수제를 포함하는 수성 분산액이 제공된다. 바람직하게는 이런 UV 흡수제는 승화 건뢰성이 있고, o-하이드록시페닐벤조트리아졸, o-하이드록시페닐트리아진 및 벤족사진-4-온의 군에서 선택된다.

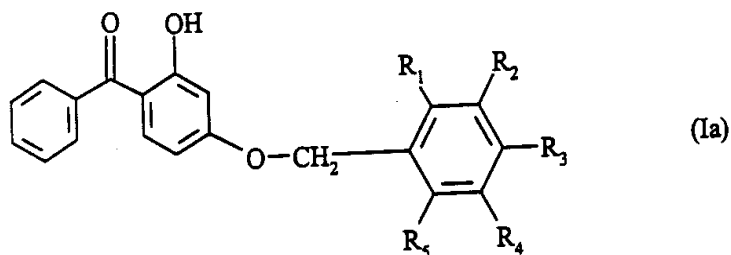
본 발명의 화합물은 처리되는 직물의 건조 중량을 기준으로 일반적으로 0.05 내지 5.0%, 바람직하게는 0.1 내지 3.5%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 3.0%의 양으로 사용된다.

본 발명의 수성 분산액으로 처리되는 직물 또한 본 발명의 한 양태이다. 상기 개시된 바와 같이 승화 안정성을 나타내는 UV 흡수제로 처리된 잇점을 갖고, 따라서, 자동차 실내 장식 산업에 특히 이로운 점에 추가하여, 이런 직물은 또한 UV 흡수 화합물을 포함하는 잇점을 제공하고, 따라서 의류의 제조에 사용하기에 적합하다. 본 발명의 직물을 이용하여 제조된 의류는 태양으로부터의 유해한 UV 조사로부터 착용자를 보호한다. 따라서, 본 발명의 또다른 양태에서는, 본 발명에 따른 직물로부터 제조된 의류를 제공하여 태양으로부터의 유해한 UV 조사로부터 착용자를 더욱 개선되게 보호하는 방법을 제공한다.

본 발명에 사용되는 화합물은 하기 실시예에서 개시된 바와 같이 제조될 수 있다. 하기 실시예에서, 실시예 6(화학식 I.1), 실시예 8(화학식 I.2) 및 실시예 9(화학식 I.3)는 새로운 화합물이다.

따라서, 본 발명은 또한 하기 일반식(Ia)의 화합물을 더욱 제공한다:

화학식 4



상기 식에서,

R_1 내지 R_5 는 일반식 (I)에 대해 상기 정의된 바와 같은 의미를 갖는다.

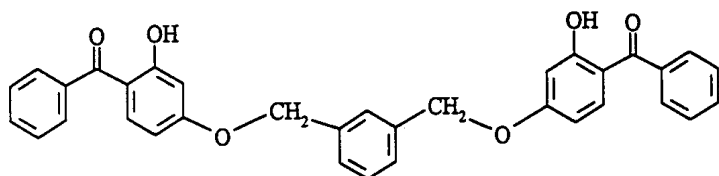
본 발명의 또다른 목적은 매스중의 중합체를 안정화시키기위한 일반식 (I), (II) 및 (III)의 화합물의 용도이다.

하기 실시예에서 온도는 섭씨이다.

실시예 1

42.8g의 2,4-디하이드록시벤조펜온 및 17.5g의 α, α' -디클로로-m-크실렌을 250ml의 에탄올중에 용해시킨다. 투명한 황색 용액에 20ml의 30% 가성 소다 용액을 첨가한다. 용액을 비등점까지 가열하고 24시간동안 환류시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨후 여과한다. 생성물을 찬 에탄올로 2회 세척한 후 물로 세척하고 감압하 70℃에서 건조시켜 42.2g(이론치의 79%)의 황색 분말을 수득하고, 이는 클로로벤젠으로부터 재결정된 후에, 175 내지 178℃의 융점을 갖고 미세분석은 $C_{34}H_{26}O_6$ 에 상응한다.

실시예 1의 화합물은 하기 일반식을 갖는다:



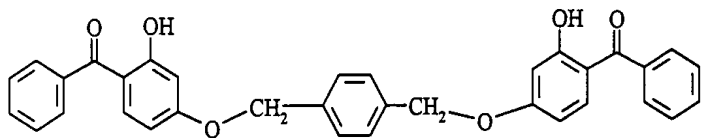
디클로로메탄 용액에서의 최대 흡광: $288\text{nm}/\epsilon = 44 \cdot 10^3$; $326\text{nm}/\epsilon = 28 \cdot 10^3$

실시예 2 내지 5

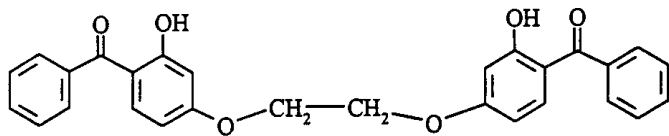
α, α' -디클로로-m-크실렌을 하기 화합물로 치환하여 유사하게 하기 생성물을 형성한다:

			융점	$\lambda_{\text{max}}/\epsilon$
실시예 2	17.5g	α, α' -디클로로-p-크실렌	217-218℃	
실시예 3	18.8g	1,2-디브로모에탄	215-216℃	$288/42 \cdot 10^3$ $328/28 \cdot 10^3$
실시예 4	12.9g	1,3-디클로로-2-프로판올	152-153℃	$288/42 \cdot 10^3$ $326/27 \cdot 10^3$
실시예 5	22.5g	1,4-디클로로메틸-나프탈렌	140-148℃	

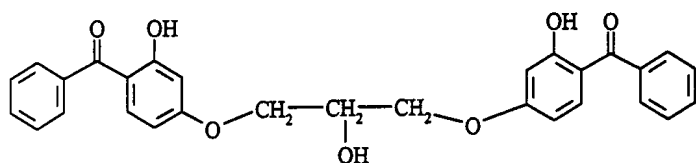
실시예 2의 화합물은 하기 일반식을 갖는다:



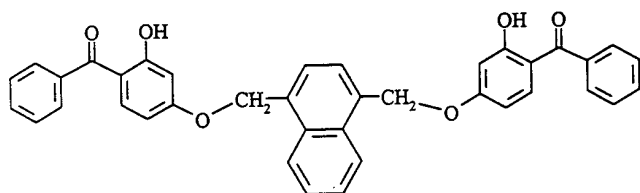
실시예 3의 화합물은 하기 일반식을 갖는다:



실시예 4의 화합물은 하기 일반식을 갖는다:



실시예 5의 화합물은 하기 일반식을 갖는다:

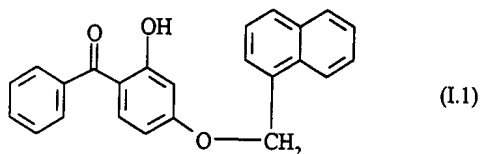


실시예 6

42.8g의 2,4-디하이드록시벤조펜온 및 30.1g의 α -클로로메틸-나프탈렌을 250ml의 에탄올중에 용해시킨다. 20ml의 30% 가성 소다 용액을 첨가한 다음, 투명한 황색 용액을 24시간동안 환류 가열한다. 혼합물을 5℃로 냉각시킨다. 침전물을 여과하고 찬 에탄올로 세척한후 물로 세척하고 진공중에서 60℃에서 건조시켜 56.2g(이론치의 79%)의 황색 생성물을 수득하고, 이는 이소프로필알콜로부터 재결정한 후에 115 내지 120℃의 융점을 갖고, 미세분석은 $C_{24}H_{18}O_3$ 에 상응한다.

디클로로메탄 용액중에서의 최대 흡광: 290nm/ $\epsilon = 31 \cdot 10^3$; 326/ $\epsilon = 16 \cdot 10^3$

실시예 6의 화합물은 하기 일반식을 갖는다:

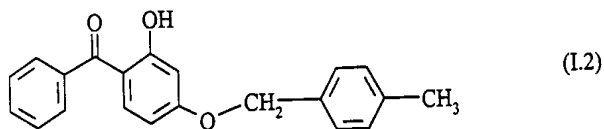


실시예 7 내지 9

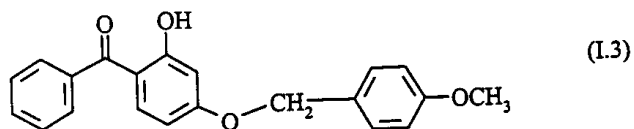
α -클로로메틸-나프탈렌을 하기 화합물로 치환하여 유사하게 하기 생성물을 제조할 수 있다:

			용점	λ_{\max}/ϵ
실시예 7	48.7g	클로로벤질-옥사졸리딘	186-188℃	
실시예 8	37.0g	α -브로모-p-크실렌	140-142℃	288/23 · 10 ³ 326/15 · 10 ³
실시예 9	31.3g	4-메톡시-벤질클로라이드	129-130℃	288/24 · 10 ³ 326/15 · 10 ³

실시예 8 화합물은 하기 일반식을 갖는다:



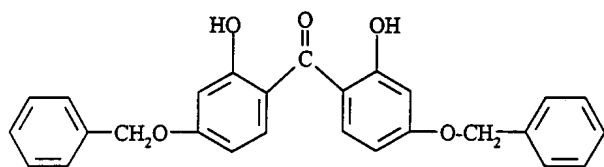
실시예 9의 화합물은 하기 일반식을 갖는다:



실시예 10

2,2'-디하이드록시-4,4'-디벤질옥시벤조펜온의 합성

12.3부의 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조펜온을 150부의 무수 에탄올중에 용해시킨다. 7부의 탄산 칼륨 및 17.1부의 벤질 브로마이드를 첨가한 후에 혼합물을 하룻밤동안 환류가열한다. 실온으로 냉각시킨후에 결정을 여과하고 300부의 에탄올로 세척하고 건조시킨다. 실시예 10의 화합물은 하기 일반식을 갖는다:



수율: 19.8부(이론치의 92.5%)

용점: 140 내지 142℃

UV 자료; 288nm = 14000 l/mole.cm

354nm = 19700 l/mole.cm

실시예 11 및 11a

분산액 준비물의 제조

적합한 분산 기구중에서 실시예 4의 화합물 5부를 2부의 올레일알콜/에틸렌 옥사이드 분산제, 93부의 물 및 150부의 유리 진주의 존재하에서 3시간동안 분쇄한다. 이는 5 미크론 미만의 평균 입자 크기를 갖는 입자를 생성한다. 여과하여 입자를 유리 진주로부터 분리시킬 수 있다.

적합한 분산 기구중에서 20부의 실시예 4의 화합물을 12부의 설폰화된 디톨릴에테르의 포름알데히드 축합 생성물, 1.6부의 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드 계의 삼원블록 공중합체, 0.8부의 나트륨 디이소옥틸설포숙시네이트, 0.2부의 시판되는 살충제, 65.2부의 물 및 150부의 유리 진주의 존재하에서 3시간동안 분쇄한다. 이는 5 마이크론 미만의 평균 입자 크기를 갖는 입자를 생성한다. 여과하여 입자를 유리 진주로부터 분리시키고, 분산액의 pH를 인산을 이용하여 6.5로 조절한다. 이 분산액은 0℃ 및 50℃에서 1달동안 안정하게 저장된다.

실시예 12

광-안정화 염색 수행

50부의 (테수이세(Tersuisse)) 폴리에스테르-트리코트 물질을 0.8부의 C.I. 디스퍼스(Disperse) 옐로우 42, 0.135부의 C.I. 디스퍼스 레드 202, 0.315부의 C.I. 디스퍼스 레드 86, 5.0부의 상기 실시예 11의 분산액 및 2.0부의 암모늄 설페이트를 함유하는 HT-염료 기구중의 1000부의 염욕에 첨가한다.

욕의 pH를 4.5로 고정시킨다. 물질을 60℃에서 5분간 처리한후 온도를 약 30분동안 130℃로 증가시키고, 60분동안 염색한다. 60℃로 냉각시킨후, 염색된 물질을 욕에서 회수하고 나트륨 하이드로설파이트의 알칼리 용액을 이용한 종래의 방법으로 세척하고 세정하고, 온수로 세척하고, 아세트산으로 중화시키고, 원심분리시키고, 남아있는 습기를 공기 건조시켜 제거한다.

실시예 13

광-안정화 염색의 수행

1:10의 비율의 제품 대 액체, 11°d의 독일 경도를 갖는 물, 및 0.19%의 C.I. 디스퍼스 옐로우 86, 0.185%의 C.I. 디스퍼스 옐로우 42, 0.122%의 C.I. 디스퍼스 레드 91, 0.05%의 C.I. 디스퍼스 블루 56, 0.44%의 C.I. 디스퍼스 블루 77 및 3.5%의 상기 실시예 11의 분산액을 함유하는 염욕을 이용하여 상기 실시예 12를 반복한다.

실시예 14

매스중에서 UV 안정화제로 안정화된 폴리에스테르 섬유에 광 안정성

섬유 등급, 반무광의 폴리에스테르(0.5% TiO_2)를 이용하여 시험한다. 중합체를 안정화제와 함께 균질 용융시킨후 154dtex 섬유(28 필라멘트)로 방적한다. 가공 온도는 275 내지 285℃이다.

제조된 섬유는 147℃에서 3.8:1의 비율로 연신된다. 섬유를 카드 보드 시료 홀더상에 감고 DIN 53 387-E에 따른 조건 하에서 아틀라스(Atlas) 기후계로 가속 기후 시험에 노출시킨다.

중합체의 분해는 황화(b^* 로 표현됨, CIELAB 좌표; 값이 높을수록 황화가 증가되었음을 나타낸다)의 전개에 의해 모니터링된다. 700시간동안 가속 기후에 노출된 후, 0.5%의 벤조트리아졸 UV 흡수제 티누빈 234(이 중합체에서 사용되는 통상적인 제품)를 함유한 PET 섬유의 b^* 가 5.2인데 비하여, 0.5%의 실시예 4에 따른 화합물로 안정화된 PET 섬유의 b^* 는 4.6이다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 상기 일반식 (I), (II) 또는 (III)의 UV 흡수 화합물중 하나이상을 포함하는 수성 분산액, 이 분산액으로 직물을 처리하는 방법 및 이렇게 처리되어 광 견뢰도가 향상되고 유해한 UV 조사로부터 착용자를 보호하는 개선된 직물이 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 정의된 일반식 (I), (II) 및 (III)의 UV 흡수 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 수성 분산액:

화학식 1

A-B (I)

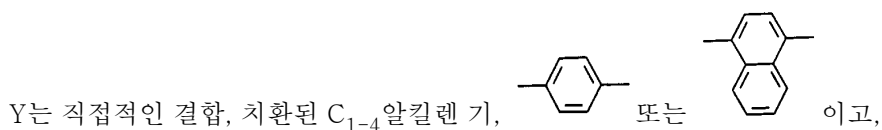
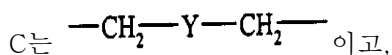
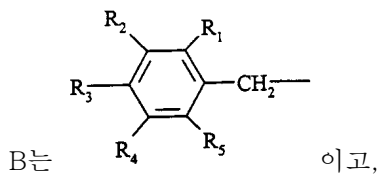
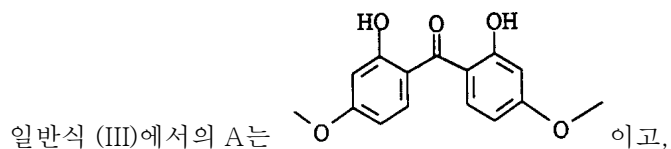
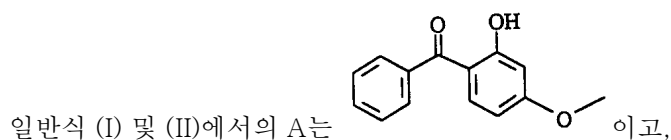
화학식 2

A-C-A (II)

화학식 3

B-A-B (III)

상기 식들중,



R₁ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, C₁₋₄ 알킬(이때, 알킬은 선택적으로 치환됨), 아릴 및 헤테로사이클릴로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 서로 인접한 R₁ 내지 R₅중 임의의 2개는 함께 고리의 일부를 형성하고, 단 R₁ 내지 R₅중 수소는 4개 미만이다.

청구항 2.

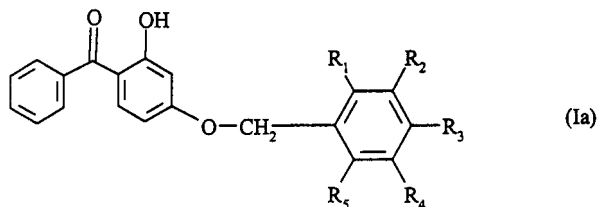
제 1 항에 있어서,

수-분산성 UV 흡수제를 더 포함하는 수성 분산액.

청구항 3.

하기 일반식 (Ia)의 화합물:

화학식 4



상기 식에서,

R_1 내지 R_5 는 제 1 항에서 정의된 바와 같은 의미를 갖는다.

청구항 4.

장기 또는 단기 욕, 흡진(exhaust) 또는 슬롭-패딩(slop-padding) 염색 공정 또는 날염 공정의 전, 동안 또는 후에, 제 1 항에 기재된 일반식 (I), (II) 및 (III)의 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 수성 분산액으로 처리함을 특징으로하는 직물의 광 견뢰도를 개선시키는 방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

일반식 (I), (II) 및 (III)의 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이 처리되는 직물의 건조중량을 기준으로 0.05 내지 5.0%의 양으로 사용되는 방법.

청구항 6.

제 4 항 또는 제 5 항의 방법에 따라 처리되는 직물.

청구항 7.

제 6 항에 따른 직물로 제조된 것을 특징으로 하는, 태양으로부터의 유해한 UV 조사에 대해 착용자를 보호하기 위한 의류.

청구항 8.

제 5 항에 있어서,

일반식 (I), (II) 및 (III)의 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이 처리되는 직물의 건조중량을 기준으로 0.1 내지 3.5%의 양으로 사용되는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

일반식 (I), (II) 및 (III)의 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이 처리되는 직물의 건조중량을 기준으로 0.2 내지 3.0%의 양으로 사용되는 방법.