



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

D01F 6/46 (2006.01)

D01F 1/06 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0004054

(43) 공개일자 2007년01월05일

(21) 출원번호 10-2006-7022050

(22) 출원일자 2006년10월24일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년10월24일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/051612

(87) 국제공개번호 WO 2005/103345

국제출원일자 2005년04월13일

국제공개일자 2005년11월03일

(30) 우선권주장 60/564,831 2004년04월23일 미국(US)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141

(72) 발명자 레기오, 앤드루, 조셉
미국 11010 뉴욕 프랭클린 스퀘어 렉싱턴 애비뉴 41
맥나마라, 존, 제임스
미국 94803 캘리포니아 엘 소브란트 탄뎀 레인 5461
파켓트, 장-로흐
스위스 체하-4303 카이저옥스트 비드하그베크 37
실즈, 폴
미국 07675 뉴저지 리버베일 몬트뷰 플레이스 636
제다, 알레산드로
스위스 체하-4056 바젤 프리덴스가세

(74) 대리인 백덕열

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 염색성 폴리올레핀 섬유 및 직물

(57) 요약

폴리올레핀 섬유 및 필라멘트, 그리고 이들로부터 제조된 직물은 염색성 첨가제의 조합을 통해 염색될 수 있다. 염색성 첨가제 조합물은 폴리아미드, 코폴리아미드 및 폴리에테르폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물과 적어도 하나의 에틸렌 비닐 아세테이트를 포함한다. 염색된 폴리올레핀 섬유 및 직물은, 자외선 광안정화제들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물과, 가려진 아민 광안정화제들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 안정화제의 조합물의 사용을 통해 광안정화될 수 있다. 자외선 광안정화제는 이를테면 히드록시페닐벤조트리아졸 또는 트리스-아릴-s-트리아진이다. 가려진 아민 광안정화제는 이를테면 고분자 이를테면 1,000 g/몰 이상이다. 염료의 예는 안트라퀴논 블루 염료, 안트라퀴논 레드 염료, 디아조 레드 염료 또는 니트로 옐로우 염료이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 성분으로 이루어진 용융 블렌드를 포함하고 적어도 하나의 분산 염료를 더 포함하는 염색된 광안정성 폴리올레핀 섬유 또는 필라멘트:

- i) 폴리올레핀 기재;
- ii) 폴리아미드, 코폴리아미드 및 폴리에테르폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염색성 첨가제 화합물; 및 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염색성 첨가제 화합물의 조합물 유효량; 및
- iii) 자외선 흡수제들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제 화합물; 및 가려진 아민 광안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제 화합물의 조합물 유효량.

청구항 2.

제 1항에 따른 폴리올레핀 섬유 또는 필라멘트를 포함하는 직조 또는 부직 직물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 코폴리아미드들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염색성 첨가제를 포함하는 섬유 또는 필라멘트.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 염색성 첨가제가 폴리올레핀 중량 기준으로 약 0.1 내지 약 15 중량%의 양으로 존재하는 섬유 또는 필라멘트.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 폴리아미드, 코폴리아미드 및 폴리에테르폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제 대 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체의 중량비가 약 1:9 내지 약 9:1인 섬유 또는 필라멘트.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 자외선 흡수제가 히드록시페닐벤조트리아졸 및 트리스-아릴-s-트리아진으로 이루어진 군으로부터 선택되는 섬유 또는 필라멘트.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 자외선 흡수제와 가려진 아민 광안정화제가 폴리올레핀의 중량 기준으로 총 약 0.05 내지 약 5 중량%의 양으로 존재하는 섬유 또는 필라멘트.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 자외선 흡수제 대 가려진 아민 광안정화제의 중량비가 약 1:9 내지 약 9:1인 섬유 또는 필라멘트.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 염료가 안트라퀴논 블루 염료, 안트라퀴논 레드 염료, 디아조 레드 염료 및 니트로 옐로우 염료로 이루어진 군으로부터 선택되는 섬유 또는 필라멘트.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 첨가제를 더 포함하는 섬유 또는 필라멘트.

청구항 11.

제 10항에 있어서, 추가 첨가제로서 페놀성 산화방지제 및/또는 가공 안정화제를 더 포함하는 섬유 또는 필라멘트.

청구항 12.

하기 성분을 포함하는 조성물을 용융 혼합하고, 상기 용융 혼합물을 적어도 하나의 분산 염료로 처리하는 것을 포함하는 염색된 광안정성 폴리올레핀 섬유 또는 필라멘트의 제조방법:

- i) 폴리올레핀 기재;
- ii) 폴리아미드, 코폴리아미드 및 폴리에테르폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염색성 첨가제 화합물; 및 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염색성 첨가제 화합물의 조합물 유효량;
- iii) 자외선 흡수제들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제 화합물; 및 가려진 아민 광안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물의 조합물 유효량.

명세서

기술분야

본 발명은 우수한 염색성 및 광견뢰도를 나타내는 올레핀 중합체 섬유 및 직물에 관한 것이다. 섬유는 의류, 카페트, 의자 커버, 일회용 의료 의복, 기저귀 등에 유용하다.

폴리올레핀, 이를테면 폴리프로필렌은 많은 유리한 물리적 특성을 갖는다. 그러나, 그의 고유 염색성은 매우 나쁘다. 빛에 안정한 염색성 폴리올레핀 조성물, 특히 폴리프로필렌 섬유는 오랜 염원이었다.

대부분, 섬유 형태의 착색된 폴리프로필렌은 고체 안료를 첨가함으로써 얻어진다. 불행하게도, 고체 안료를 함유하는 섬유는 염색된 섬유만큼 좋지 않다. 또한, 그들의 수가 제한되어 있기 때문에, 안료는 염료에 비해서 선택의 폭이 매우 좁다. 마찬가지로, 안료를 사용하면 폴리프로필렌으로부터 제조된 의류 제품에 적용될 수 있는 패턴을 제한한다. 어떤 안료는 또한 폴리프로필렌 섬유의 연신성과 체중 특성에 영향을 미친다. 폴리에틸렌과 같은 기타 폴리올레핀은 유사한 단점을 갖는다. 염색성 폴리올레핀 조성물, 이를테면 폴리프로필렌 섬유의 필요성이 계속 제기되고 있다. 특히 염색성, 광안정성 폴리올레핀의 필요성이 있다.

배경기술

미국 특허 제 5,140,065호에서는 블록 폴리에테르폴리아미드, 블록 폴리에테르에스테르폴리아미드, 무정형 코폴리아미드 및 변형된 코폴리올레핀을 포함하는 안료-상화성(compatible) 열가소성 성형 조성물에 대해서 기재하고 있다.

미국 특허 제 6,054,215호에서는 염색성 폴리프로필렌 섬유에 대해서 기재하고 있다.

미국 특허 제 5,130,069호에서는 특정 중합체 첨가제를 포함하는 염색성 폴리프로필렌 섬유에 대해서 기재하고 있다.

WO-A-97/47684에서는 아이소탁틱 폴리프로필렌, 코폴리아미드, 및 EVA 공중합체를 포함하는 분산 염료에 대한 친화성을 나타내는 폴리프로필렌 조성물에 대해서 기재하고 있다.

발명의 상세한 설명

놀랍게도, 폴리아미드/에틸렌 비닐 아세테이트 염색성 첨가제 블렌드, 적어도 하나의 자외선 흡수제, 및 적어도 하나의 가려진 아민 광안정화제를 포함하는 폴리올레핀 조성물은 효과적으로 염색되고 광안정성이 있다는 사실이 밝혀졌다.

본 발명은 하기 성분으로 이루어진 용융 블렌드를 포함하고 적어도 하나의 분산 염료를 더 포함하는 염색된 광안정성 폴리올레핀 섬유 또는 필라멘트에 관한 것이다:

i) 폴리올레핀 기재;

ii) 폴리아미드, 코폴리아미드 및 폴리에테르폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염색성 첨가제 화합물; 및 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염색성 첨가제 화합물의 조합물 유효량; 및

iii) 자외선 흡수제들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제 화합물; 및 가려진 아민 광안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제 화합물의 조합물 유효량.

본 발명은 또한 하기 성분을 포함하는 조성물을 용융 혼합하고, 상기 용융 혼합물을 적어도 하나의 분산 염료로 처리하는 것을 포함하는 염색된 광안정성 폴리올레핀 섬유 또는 필라멘트의 제조방법에 관한 것이다:

i) 폴리올레핀 기재;

ii) 폴리아미드, 코폴리아미드 및 폴리에테르폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염색성 첨가제 화합물; 및 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염색성 첨가제 화합물의 조합물 유효량;

iii) 자외선 흡수제들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제 화합물; 및 가려진 아민 광안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제 화합물의 조합물 유효량.

폴리올레핀 기재의 예는 다음과 같다:

1. 모노올레핀 및 디올레핀의 중합체, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리-4-메틸펜트-1-엔, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔, 뿐만 아니라 시클로올레핀(예컨대, 시클로펜텐 또는 노르보르넨)의 중합체, 폴리에틸렌 (선택적으로 가교될 수 있음), 예컨대 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고밀도 및 고분자량 폴리에틸렌(HDPE-HMW), 고밀도 및 초고분자량 폴리에틸렌(HDPE-UHMW), 중간밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), (VLDPE) 및 (ULDPE).

폴리올레핀 즉, 앞 단락에서 예시된 모노올레핀의 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 다양하게, 특히 하기 방법에 의해 제조될 수 있다:

i) 라디칼 중합 반응(통상적으로는 고압하 및 고온에서)

ii) 통상적으로는 주기율표의 IVb, Vb, VIb 또는 VIII족 금속 1이상을 포함하는 촉매를 사용하는 촉매 중합반응. 이들 금속은 일반적으로 1이상의 리간드, 예컨대 π - 또는 σ -배위될 수 있는 산화물, 할로겐화물, 알코올레이트, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알켄일 및/또는 아릴을 가진다. 이들 금속 착물은 유리 형태이거나 기질 상에, 전형적으로 활성화된 염화 마그네슘, 염화티탄(III), 알루미늄 또는 산화 실리콘 상에 고정될 수 있다. 이들 촉매는 중합반응 매질에서 가용성 또는 불용성일 수 있다. 이들 촉매는 그 자체로 중합반응에서 사용되거나 추가의 활성제, 전형적으로 금속 알킬, 금속 수소화물, 금속 알킬 할로겐화물, 금속 알킬 산화물 또는 금속 알킬옥산이 사용될 수 있으며, 이때 금속은 주기율표 Ia, IIa 및/또는 IIIa 족의 원소이다. 활성제는 추가의 에스테르, 에테르, 아민 또는 실릴 에테르기를 사용하여 편리하게 개질될 수 있다. 상기 촉매 시스템을 일반적으로 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ(DuPont), 메탈로센 또는 단자리 촉매(SSC)라고 칭한다.

2. 1)에서 언급된 중합체의 혼합물, 예컨대 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌의 혼합물, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, PP/HDPE, PP/LDPE) 및 다양한 유형의 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, LDPE/HDPE).

3. 모노올레핀 및 디올레핀 서로간 또는 다른 비닐 단위체와의 공중합체, 예컨대 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 이들과 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)의 혼합물, 프로필렌/부트-1-엔 공중합체, 프로필렌/이소부틸렌 공중합체, 에틸렌/부트-1-엔 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜텐 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/비닐시클로헥센 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이들의 염(이오노머) 뿐만 아니라 에틸렌과 프로필렌 및 디엔(예컨대, 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴-노르보르넨)의 삼중합체; 및 이같은 공중합체 간 그리고 이같은 공중합체와 상기 1)에서 언급한 중합체의 혼합물 예컨대, 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), LDPE/에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 및 교대의 또는 랜덤 폴리알킬렌/일산화탄소 공중합체 및 다른 중합체(예컨대, 폴리아미드)와 이들의 혼합물.

본 발명의 폴리올레핀은, 이를테면 폴리프로필렌 동중 중합체 및 공중합체, 그리고 폴리에틸렌 동중중합체 및 공중합체이다. 예를 들면, 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 폴리프로필렌 랜덤 및 임팩트 공중합체이다.

올레핀 중합체의 블렌드나 혼합물을 이용하는 것이 본 발명의 범위 내에 있다.

본 발명의 염색성 첨가제는 폴리아미드, 코폴리아미드 및 폴리에테르폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물과 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물의 조합물이다. 특히 관심있는 코폴리아미드이다.

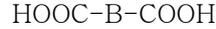
폴리아미드 및 코폴리아미드는 WO-A-97/47684 및 미국특허 제 5,130,069호에 기재되어 있다. 이러한 폴리아미드 및 코폴리아미드는 이를테면 결정도가 낮다.

폴리아미드는 아미노 및 카르복시산기 사이에 적어도 2개의 탄소 원자를 갖는 모노아미노-모노카르복시산 또는 그 락탐, 아미노기와 디카르복시산의 사이에 적어도 2개의 탄소 원자를 함유하는 디아민의 사실상 동몰량, 또는 상기 모노아미노카르복시산 또는 그의 락탐을 디아민과 디카르복시산의 사실상 동몰비와 중합함으로써 제조된 것들이다. 여기서 "사실상 동몰비"란 용어는 생성된 폴리아미드의 점도를 안정화하기 위한 공지 기술에 포함되는 엄격한 동몰비와 그로부터 약간 벗어난 값을 모두 포함하는 의미이다. 디카르복시산은 그의 관능성 유도체의 형태, 이를테면 에스테르 또는 산 클로라이드의 형태로 사용될 수 있다.

폴리아미드를 제조하는 데 유용한 상기 모노아미노-모노카르복시산 또는 그의 락탐의 예는 아미노 및 카르복시산기의 사이에 2~16의 탄소 원자를 갖고, 상기 탄소 원자는 락탐의 경우에 -CO-NH-기를 갖는 고리를 형성하는 화합물들을 포함한다. 아미노카르복시산과 락탐의 특수한 예로서는 ϵ -아미노카프로산, 부티로락탐, 피발로락탐, ϵ -카프로락탐, 카프릴락탐, 에난토락탐, 운데카노락탐, 도데카노락탐 및 3- 및 4-아미노벤조산을 들 수 있다.

폴리아미드를 제조하는 데 적합한 디아민은 직쇄 및 측쇄 알킬, 아릴 및 알크아릴 디아민이다. 대표적인 디아민은 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민(중중 바람직함), 트리메틸헥사메틸렌디아민, m-페닐렌디아민 및 m-크실일렌디아민이다.

디카르복시산은 다음 화학식으로 나타내질 수 있다:



상기 식에서, B는 적어도 2개의 탄소 원자를 갖는 2가 지방족 또는 방향족기이다.

지방족 산의 예는 세바스산, 옥타데칸디오산, 수베르산, 글루타르산, 피멜산 및 아디프산이다.

결정형 및 무정형 폴리아미드 모두가 이용될 수 있는데, 결정형은 그 내용매성 때문에 종종 바람직하다. 폴리아미드나 나일론의 통상적인 예로는, 이글테면, 폴리아미드-6 (폴리카프로락탐), 6,6 (폴리헥사메틸렌 아디프아미드), 11, 12, 4,6, 6,10 및 6,12 뿐만아니라 테레프탈산 및/또는 이소프탈산 및 트리메틸헥사메틸렌디아민으로부터의 폴리아미드; 아디프산 및 m-크실일렌디아민으로부터의 폴리아미드; 아디프산, 아젤라산 및 2,2-비스(p-아미노페닐)-프로판 또는 2,2-비스-(p-아미노시클로헥실)프로판으로부터의 폴리아미드, 그리고 테레프탈산 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄으로부터의 폴리아미드가 있다. 2 이상의 상기 폴리아미드나 그 예비중합체의 혼합물 및/또는 공중합체는 각각 본 발명의 범위 내에 있다. 바람직한 폴리아미드는 폴리아미드-6, 4,6, 6,6, 6,9, 6,10, 6,12, 11 및 12이고, 가장 바람직하게는 폴리아미드-6,6이다.

폴리아미드는 분자량 조절제의 존재 하에서 폴리아미드 형성 성분을 개환 중합 또는 중축합함으로써 얻어질 수 있다. 분자량 조절제로서는 탄소 원자 4~20을 갖는 디카르복시산이 통상적으로 사용되고, 특히 지방족 디카르복시산, 이글테면 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸 디카르복시산 및 도데칸 디카르복시산; 방향족 디카르복시산, 이글테면 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 나프탈렌 디카르복시산 및 3-설포이소프탈산 알칼리 금속염; 및 지환족 디카르복시산, 이글테면 1,4-시클로헥산 디카르복시산, 디시클로헥실-4,4'-디카르복시산이 사용된다. 이들 카르복시산의 할로게노 또는 설포실 유도체도 또한 사용된다. 이들 화합물의 예로는 지방족 디카르복시산 및 방향족 디카르복시산, 더욱 바람직하게는 아디프산, 세바스산, 테레프탈산, 이소프탈산 및 3-설포-이소프탈산 알칼리금속염이 있다.

코폴리아미드는 상기 폴리아미드의 중축합 생성물로 이루어져 있다.

코폴리아미드 성분은 적절한 단량체 혼합물, 바람직하게는 상당한 부분, 예를 들면 약 10 중량% 이상, 바람직하게는 약 20~약 40 중량%의 단위를 갖고 탄소 원자 8~12, 바람직하게는 12를 갖고, 선형 지방족 사슬의 중요한 양의 이온기를 갖지 않는 단량체 혼합물을 중축합 함으로써 얻어진다. 이들 코폴리아미드는 시중에서 구입할 수 있다. 본 발명의 조성물에 대한 성분으로서 적합한 통상적인 코폴리아미드는 예를 들면, 단량체 혼합물 PA6/PA6,6/PA12과 중량비 40:20:40 또는 40:40:20의 조성물과의 중축합 생성물인 나일론 형태의 폴리아미드(PA)이다.

예를 들면, 코폴리아미드는 탄소수 6~12의 락탐 및 탄소수 6~12의 아미노카르본산, 및 탄소수 4~12의 디아민과 탄소수 6~36의 디프라이머리 카본산의 동몰량으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 2개의 화합물의 중축합 생성물을 포함한다.

예를 들면, 코폴리아미드는 탄소수 6~12의 락탐 또는 아미노카르본산(예, 선형 및 지방족) 1 이상의 약 20~약 90 중량%, 및 탄소수 4~12의 디아민과 탄소수 6~36의 디프라이머리 카본산의 동몰량의 코폴리아미드 기준으로 약 80~약 10 중량%의 중축합 생성물을 포함한다.

예를 들면, 코폴리아미드 기준으로 코폴리아미드 중 락탐 또는 아미노카르본산의 양은 약 20~약 60 중량%이다.

예를 들면, 코폴리아미드는 코폴리아미드의 중량 기준으로 적어도 2개의 시클로락탐 또는 적어도 2개의 아미노카르본산 약 20~약 90 중량%와, 디아민 및 디카르본산의 동몰량의 약 80~약 10 중량%의 중축합 생성물을 포함한다.

예를 들면, 코폴리아미드는 적어도 하나의 락탐 또는 아미노카르본산 약 20~약 90 중량%와 피페라진 및 탄소원자 6~36의 디카르본산 동몰량의 약 80~약 10 중량%의 중축합 생성물을 포함한다.

코폴리아미드 성분 중 디아민은 디프라이머리 아민 또는 디세컨더리 아민, 예를 들면 피페라진이다.

코폴리아미드 성분은 이블테면 락탐 또는 카르본산 성분의 양이 공중합체 기준으로 약 20%~약 60 중량%이고, 적어도 2개의 시클로락탐 또는 선형 지방족 아미노카르본산의 혼합물을 포함하는 코폴리아미드로 이루어져 있다.

예를 들면, 본 코폴리아미드에서, 락탐 또는 카르본산 성분은 코폴리아미드 기준으로 약 15%~약 60%의 11-아미노운데카노산 및/또는 12-아미노도데카노산을 함유한다.

예를 들면, 본 코폴리아미드 성분은 피페라진 기를 함유한다.

코폴리아미드 성분은 바람직하게는 DIN 53727 (m-크레졸; c=0, 25g/50 mL; Ubbelohde 점도계; capillary II; 25°C)에 따라 측정된 상대점도 η_{rel} 1.4~1.9를 갖는다.

각 폴리아미드 세그먼트가 지시된 형태나 랜덤 형태로 존재할 수 있는 코폴리아미드의 분자량 분포는 염색성에 중대한 영향을 미치지 않을 뿐만 아니라 배합물의 가공성에도 비교적 영향을 적게 미친다.

적당한 코폴리아미드는 시중에서 구입할 수 있다.

본 코폴리아미드는 미국 특허 제 5,130,069호에 기재되어 있다.

본 폴리에테르폴리아미드는 폴리에테르디아민, 디카르복시산, 이합체 산 및 락탐, 예를 들면 카프로락탐의 중축합으로부터 형성된 생성물이다. 폴리에테르폴리아미드는 예를 들면 블록 공중합체이다. 예를 들면, 본 폴리에테르폴리아미드는 카프로락탐, 이합체 산 및 폴리에테르디아민, 이블테면 Jeffamine D-2000의 중축합으로부터 형성된다.

본 폴리에테르폴리아미드는 예를 들면 미국특허 5,140,065 및 4,356,300에 기재되어 있다.

본 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체는 이블테면 ISO 1133에 따라 측정할 때 190°C의 온도 및 21.2 N (2.16 kg)의 압력에서 약 3~약 8 g/10 분의 MFR(용융 흐름 속도)값, DIN 53455에 따라 측정할 때 밀도 약 0.93~약 0.96 g/cm³, 및 DIN 53460에 따라 측정할 때 VICAT 점 약 35~약 65°C를 갖는다.

적당한 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 공중합체는 EVA의 중량 기준으로 약 18%~약 33%의 비닐 아세테이트, 약 27%~약 29%의 비닐 아세테이트를 포함하고, 및/또는 상기한 바와 같이 MFR 값 약 5~약 8 g/10 분을 갖는다.

본 발명의 조성물에서 염색성 첨가제 대 폴리올레핀 성분의 중량비는 약 0.1:99.9~약 40:60이다. 수 많은 경우에, 염색성 첨가제는 폴리올레핀 성분의 중량 기준으로 약 0.1%~약 15 중량%, 예를 들면 약 0.5%~약 10 중량%의 양으로 존재한다. 예를 들면, 염색성 첨가제는 폴리올레핀의 중량 기준으로 약 7%~약 9%, 또는 약 8 중량%의 양으로 존재한다.

폴리아미드, 코폴리아미드 및 폴리에테르폴리아미드로 이루어진 균으로부터 선택된 첨가제 대 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체의 중량비는 약 1:9 내지 약 9:1, 예를 들면 약 1:7 내지 약 7:1, 약 1:5 내지 약 5:1, 또는 약 1:3 내지 약 3:1이다.

본 발명의 자외선 흡수제(UVAs)는 히드록시페닐벤조트리아졸, 벤조페논, α -시아노아크릴레이트, 옥사닐리드, 트리스-아릴-s-트리아진, 신나메이트, 말로네이트, 벤조에이트 및 살리실레이트로 이루어진 균으로부터 선택된다.

예를 들면, 본 발명의 UVAs는 히드록시페닐-벤조트리아졸, 벤조페논 및 트리스-아릴-s-트리아진으로 이루어진 균으로부터 선택된다.

예를 들면, 본 발명의 UVAs는 히드록시페닐-벤조트리아졸 및 트리스-아릴-s-트리아진으로 이루어진 균으로부터 선택된다.

본 발명의 히드록시페닐벤조트리아졸 UV 흡수제는 예를 들면 다음 미국특허에 기재되어 있다: 3,004,896; 3,055,896; 3,072,585; 3,074,910; 3,189,615; 3,218,332; 3,230,194; 4,127,586; 4,226,763; 4,275,004; 4,278,589; 4,315,848; 4,347,180; 4,383,863; 4,675,352; 4,681,905, 4,853,471; 5,268,450; 5,278,314; 5,280,124; 5,319,091; 5,410,071; 5,436,349; 5,516,914; 5,554,760; 5,563,242; 5,574,166; 5,607,987 및 5,977,219.

본 발명의 트리스-아릴-s-트리아진 UV 흡수제는 예를 들면 다음과 같은 미국특허에 기재되어 있다: 3,843,371; 4,619,956; 4,740,542; 5,096,489; 5,106,891; 5,298,067; 5,300,414; 5,354,794; 5,461,151; 5,476,937; 5,489,503; 5,543,518; 5,556,973; 5,597,854; 5,681,955; 5,726,309; 5,736,597; 5,942,626; 5,959,008; 5,998,116; 6,013,704; 6,060,543; 6,242,598 및 6,255,483.

본 발명에 유용한 UV 흡수제의 예로는 다음과 같은 것들이 있다:

4-옥틸옥시-2-히드록시벤조페논,

4-메톡시-2-히드록시벤조페논,

2-(2-히드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸,

2-(2-히드록시-5-삼차-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸,

2-(2-히드록시-3,5-디-삼차-아밀페닐)-2H-벤조트리아졸,

옥틸 3-(벤조트리아졸-2-일)-5-삼차-부틸-4-히드록시히드로신나메이트,

2-(2-히드록시-3,5-디-삼차-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸,

2-(2-히드록시-5-삼차-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸,

5-클로로-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸,

5-클로로-2-(2-히드록시-3-삼차-부틸-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸,

2-(2-히드록시-3-sec-부틸-5-삼차-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸,

2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-2H-벤조트리아졸,

2-(2-히드록시-3-도데실-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸,

2-[2-히드록시-3,5-디(a,a-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸,

2-[2-히드록시-3-(a,a-디메틸벤질)-5-삼차-옥틸페닐]-2H-벤조트리아졸,

2-{2-히드록시-3-삼차-부틸-5-[2-(Ω -히드록시-옥타(에틸렌옥시)카르보닐)에틸]페닐}-2H-벤조트리아졸,

2-{2-히드록시-3-삼차-부틸-5-[2-(옥틸옥시)카르보닐)에틸]페닐}-2H-벤조트리아졸,

2-에틸헥실 p-메톡시신나메이트,

4-메톡시-2,2'-디히드록시벤조페논,

4,4'-디메톡시-2,2'-디히드록시벤조페논,

2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-s-트리아진,

2,4-디페닐-6-(2-히드록시-4-헥실옥시페닐)-s-트리아진,

2,4-비스(2,4-디메틸-페닐)-6-[2-히드록시-4-(3-do-/트리-데실옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]-s-트리아진,

2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-[2-히드록시-4-(3-do-/트리-데실옥시-2-히드록시프로폭시)-5- α -쿠밀-페닐]-s-트리아진, 및

2,4,6-트리스(2,4-디히드록시페닐)-s-트리아진과 옥틸 α -할로아세테이트의 반응 생성물.

예를 들면, 본 발명에서 유용한 UV 흡수제는 다음과 같은 것들이 있다:

4-옥틸옥시-2-히드록시벤조페논,

4-메톡시-2-히드록시벤조페논,

2-(2-히드록시-5-삼차-옥틸페닐-2H-벤조트리아졸,

2-[2-히드록시-3-(α,α -디메틸벤질)-5-삼차-옥틸페닐]-2H-벤조트리아졸,

5-클로로-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸,

2-(2-히드록시-3-삼차-부틸-5-[2-(Ω -히드록시-옥타(에틸렌옥시)카르보닐)에틸]페닐)-2H-벤조트리아졸,

2-(2-히드록시-3-삼차-부틸-5-[2-(옥틸옥시)카르보닐)에틸]페닐)-2H-벤조트리아졸,

2,4-디페닐-6-(2-히드록시-4-헥실옥시페닐)-s-트리아진,

2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-[2-히드록시-4-(3-도-/트리-데실옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]-s-트리아진 또는

2,4,6-트리스(2,4-디히드록시페닐)-s-트리아진과 옥틸 α -할로아세테이트의 반응 생성물.

예를 들면, 본 UVAs는 5-클로로-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차-부틸페닐)-2H-벤조-트리아졸 또는 2,4-디페닐-6-(2-히드록시-4-헥실옥시페닐)-s-트리아진이다.

가려진 아민 광안정화제(HALS)는 알콕시 또는 시클로알콕시 잔기에 의해 N-원자에 치환된 가려진 아민; 히드록시기로 더 치환된 알콕시에 의해 N-원자에 치환된 가려진 아민; 및 N-원자가 수소, 알킬, 아실 등에 의해 치환된 공지된 가려진 아민으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

가려진 아민 광안정화제는 이를테면 미국특허 5,204,473, 5,980,783, 6,046,304, 6,297,299, 5,844,026 및 6,271,377 에 기재되어 있다.

알콕시는 탄소수 25 이하의 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 이를테면 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, 펜틸옥시, 이소펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 데실옥시, 테트라데실옥시, 헥사데실옥시 또는 옥타데실옥시이다. 본 발명의 알콕시는 탄소 원자 1~12, 이를테면 1~8, 바람직하게는 1~6을 가질 수 있다.

시클로알콕시의 예는 C₅-C₁₂시클로알콕시, 이를테면 시클로펜틸옥시 또는 시클로헥실옥시이다.

알킬은 탄소수 25 이하의 직쇄 또는 직쇄 라디칼, 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, 삼차-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-di메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸-헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, do데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 아이코실 또는 도코실이다.

알콕시 또는 시클로알콕시 잔기에 의해 N-원자에 치환된 가려진 아민은 공지되어 있다. 이들은 미국특허 5,204,473에 상세히 기재되어 있으며, 이 특허는 본 명세서에서 참고로 하고 있다.

본 발명에서 유용한 알콕시, 시클로알콕시 또는 벤질옥시 잔기에 의해 N-원자에 치환된 가려진 아민은 다음과 같은 것들이 있다:

비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트;

비스(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트;

1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-옥타데실아미노피페리딘;

2,4-비스[(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-(2-히드록시에틸-아미노-s-트리아진);

비스(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 아디페이트;

4,4'-헥사메틸렌비스-(아미노-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 및 2-클로로-4,6-비스(디부틸-아미노)-s-트리아진으로 엔드-캡핑된(end-capped) 2,4-디클로로-6-[(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진의 축합 생성물인 올리고머 화합물;

4,4'-헥사메틸렌비스-(아미노-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)) 및 2-클로로-4,6-비스(디-부틸아미노)-s-트리아진으로 엔드-캡핑된 2,4-디클로로-6-[(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진의 축합 생성물인 올리고머 화합물;

4,4'-헥사메틸렌비스-(아미노-(1-프로필옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)) 및 2-클로로-4,6-비스(디부틸-아미노)-s-트리아진으로 엔드-캡핑된 2,4-디클로로-6-[(1-프로필옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진의 축합 생성물인 올리고머 화합물(상응하는 N-H 가려진 아민의 n-프로폭시 유도체);

4,4'-헥사메틸렌비스-(아미노-(1-아세틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)) 및 2-클로로-4,6-비스(디-부틸아미노)-s-트리아진으로 엔드-캡핑된 2,4-디클로로-6-[(1-아세틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진의 축합 생성물인 올리고머 화합물;

1-메톡시-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;

1-옥틸옥시-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;

1-시클로헥실옥시-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;

1-메톡시-4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;

1-옥틸옥시-4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;

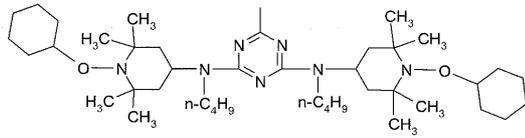
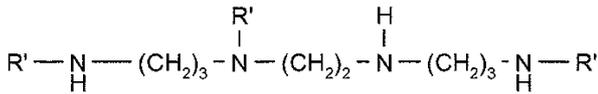
1-시클로헥실옥시-4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;

비스(1-헵틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트;

비스(1-노닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트;

비스(1-도데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트;

N,N',N'',N'''-테트라키스[(4,6-비스(부틸-1-옥틸옥시-2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)-아미노-s-트리아진-2-일)]-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸; 및



상기 식에서, R'는 이다.

이러한 특정 히드로카르빌옥시-가려진 아민 안정화제, CAS # 191680-81-6는 미국특허 5,844,026에 기재되어 있다.

히드록시-치환 알콕시기에 의해 N-원자에 치환된 가려진 아민은 미국특허 6,271,377에 기재되어 있다.

본 발명에서 유용한 히드록시-치환 알콕시 잔기에 의해 N-원자에 치환된 가려진 아민은 다음과 같은 것들이 있다:

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;

비스(1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트;

비스(1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아디페이트;

비스(1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)숙시네이트;

비스(1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)글루타레이트; 및

2,4-비스{N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-N-부틸아미노}-6-(2-히드록시에틸아미노)-s-트리아진.

본 발명에서 유용한 공지된 가려진 아민은 다음과 같은 것들이 있다:

4,4'-헥사메틸렌비스-(아미노-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘))과 2-클로로-4,6-비스(디부틸아미노)-s-트리아진으로 엔드-캡핑된 2,4-디클로로-6-[(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진의 축합 생성물인 올리고머 화합물;

비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트;

2,4-디클로로-6-삼차-옥틸아미노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 축합 생성물;

1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 축합 생성물;

4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)과 1,2-디브로모에탄의 축합 생성물;

비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트와, 2,4-디클로로-6-삼차-옥틸아미노-s-트리아진 및 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라-메틸피페리딘)의 축합 생성물과의 혼합물;

1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시-피페리딘과 숙신산의 축합 생성물, 그리고 2,4-디클로로-6-삼차-옥틸-아미노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 축합 생성물의 혼합물;

- 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일) 세바케이트;
- 디(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일) (3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)부틸말로네이트;
- 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;
- 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;
- 트리스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 니트릴로트리아세테이트;
- 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트;
- 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트;
- 2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌-비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 축합 생성물;
- 2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌-비스(아미노-(1-메틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘))의 축합 생성물;
- N,N',N'',N'''-테트라키스[(4,6-비스(부틸-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)-아미노-s-트리아진-2-일)-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸];
- 옥타메틸렌 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-카르복실레이트);
- N-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-n-도데실숙신이미드;
- N-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일-n-도데실숙신이미드;
- N-1-아세틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-n-도데실숙신이미드;
- 4-C₁₅-C₁₇알카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘;
- 2,4-디클로로-6-시클로헥실아미노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 축합 생성물;
- 1,5-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,5-디아자-4-옥소프로판;
- 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 아크릴레이트의 공중합체;
- N-옥타데실말레이미드, 스티렌 및 N-(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)말레이미드의 공중합체;
- 1,3,5-트리스[3-(2,2,6,6-피페리딘-4-일-아미노)-2-히드록시-프로필]이소시아누레이트;
- N-[2-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)옥살아미드-1-일]말레이미드로부터 유도된 단위를 갖는 올레핀 공중합체;
- 2,2,4,4-테트라메틸-7-옥사-3,20-디아자-21-옥소-디스피로[5,1,11,2]헨아이코산;
- C₁₂-C₁₄알킬 3-(2,2,4,4-테트라메틸-7-옥사-3,20-디아자-21-옥소-디스피로-[5,1,11,2]헨아이코산-20-일)프로피오네이트;

에피클로로히드린과 2,2,4,4-테트라메틸-7-옥사-3,20-디아자-21-옥소-디스피로-[5,1,11,2]헨아이코산의 반응 생성물;

1,3-디(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 2,4-디트리데실 부탄테트라카르복실레이트;

1,3-디(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일) 2,4-디트리데실 부탄테트라카르복실레이트;

3,9-비스(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]-운데칸, 테트라메틸 1,2,3,4-부탄테트라-카르복실레이트 및 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시-피페리딘의 축합 생성물;

3,9-비스(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]-운데칸, 테트라메틸 1,2,3,4-부탄테트라-카르복실레이트 및 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-히드록시-피페리딘의 축합 생성물;

1,4-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-2,2-디메틸-1,4-디아자-4-옥소프로판;

4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 테트라메틸올아세틸렌디아우레아의 반응 생성물;

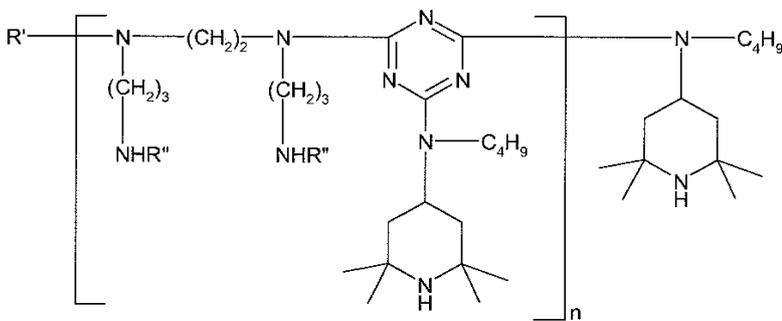
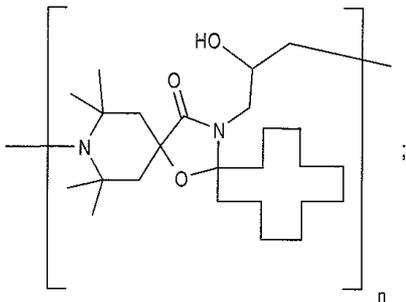
1,6-헥사메틸렌비스[N-포르밀-N-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아민];

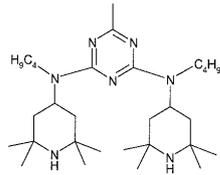
N-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)말레이미드 및 C₂₀-C₂₄- α -올레핀의 공중합체;

프로필[3-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-옥시)프로필-메틸-실옥사산];

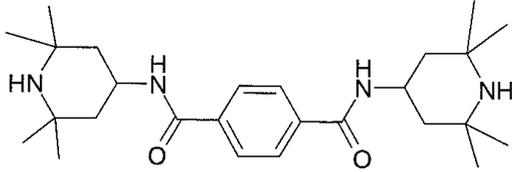
2,4-디클로로-6-[N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-아미노]-s-트리아진과 1,10-디아미노-4,7-디아자데칸의 축합 생성물;

도데실 3-(2,2,4,4-테트라메틸-7-옥사-3,20-디아자-21-옥소-디스피로-[5,1,11,2]헨아이코산-20-일)프로피오네이트;



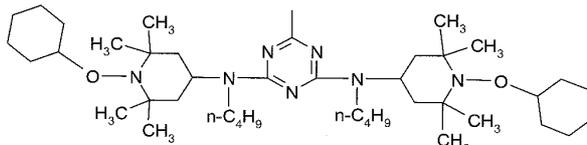
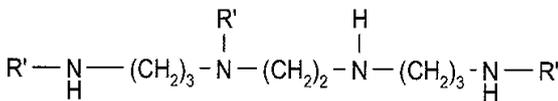


(상기 식에서, R'는 R" 또는 H이고; R"는



예를 들면, 본 발명에서 유용한 가려진 아민은 다음과 같은 것들이 있다:

4,4'-헥사메틸렌비스-(아미노-(1-프로필옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘))과 2-클로로-4,6-비스(디부틸-아미노)-s-트리아진으로 엔드-캡핑된 2,4-디클로로-6-[(1-프로필옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진의 축합 생성물인 올리고머 화합물(CAS# 247243-62-5);



(상기 식에서, R'는

4,4'-헥사메틸렌비스-(아미노-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)) 및 2-클로로-4,6-비스(디부틸아미노)-s-트리아진으로 엔드-캡핑된 2,4-디클로로-6-[(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진의 축합 생성물인 올리고머 화합물;

비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트;

2,4-디클로로-6-삼차-옥틸아미노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 축합 생성물;

1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 축합 생성물;

비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트와, 그리고 2,4-디클로로-6-삼차-옥틸-아미노-s-트리아진 및 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라-메틸피페리딘)의 축합 생성물과의 혼합물;

1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시-피페리딘 및 숙신산의 축합 생성물과, 그리고 2,4-디클로로-6-삼차-옥틸-아미노-s-트리아진 및 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 축합 생성물과의 혼합물;

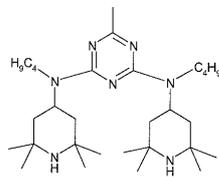
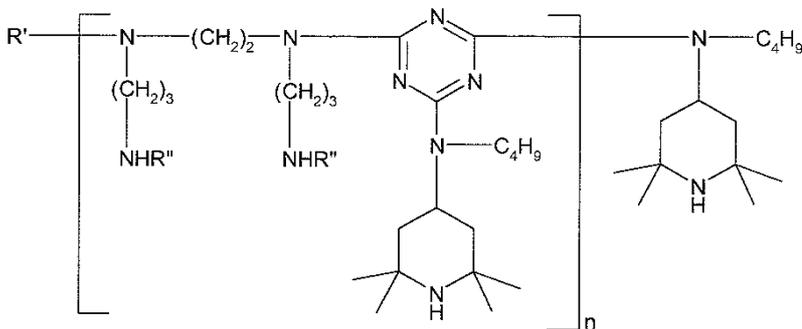
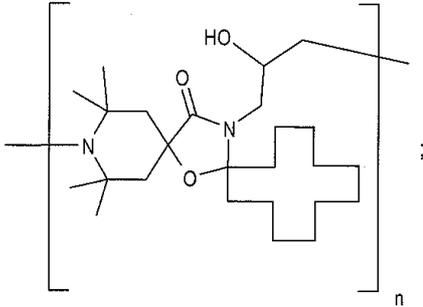
비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)세바케이트;

디(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)부틸말로네이트;

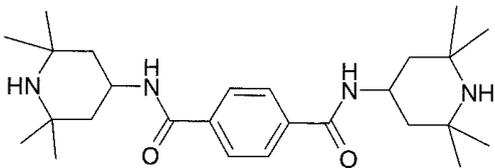
2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌-비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 축합 생성물;

2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌-비스(아미노-(1-메틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘))의 축합 생성물;

N,N',N'',N'''-테트라키스[(4,6-비스(부틸-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)-아미노-s-트리아진-2-일)-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸];

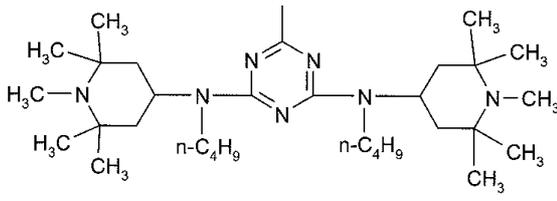
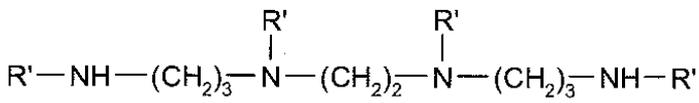
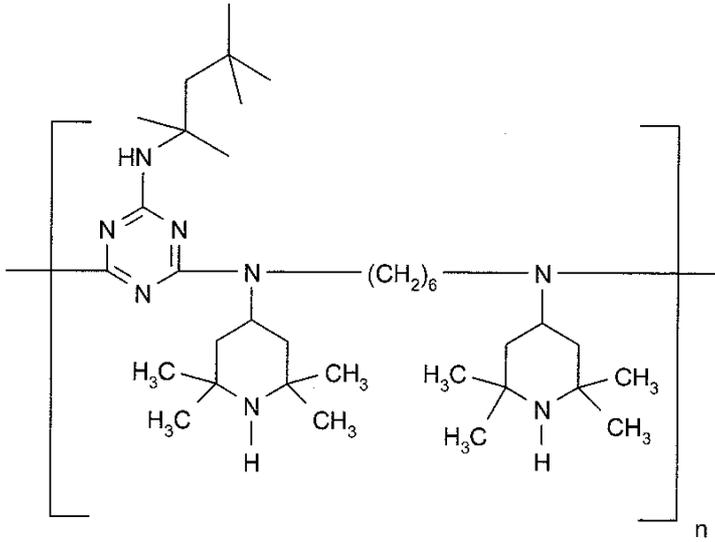


(상기 식에서, R'는 R'' 또는 H이고; R''는 임); 및

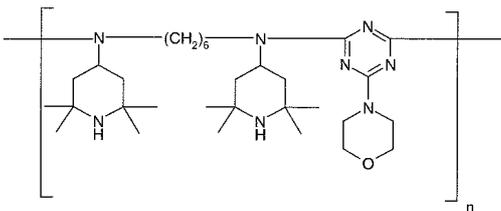
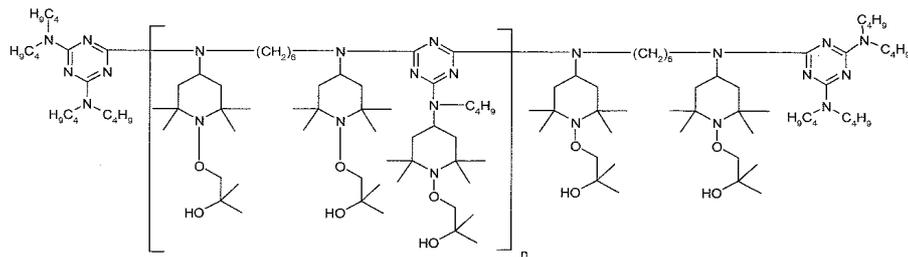
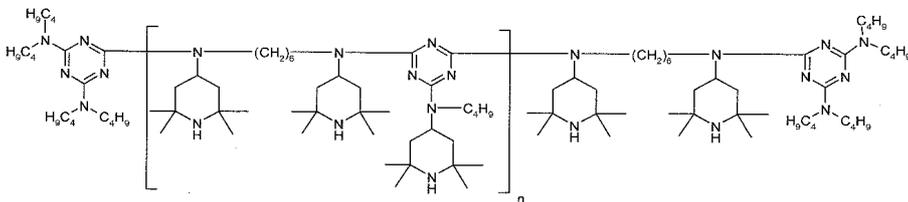


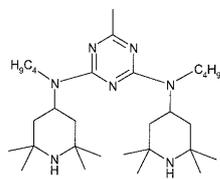
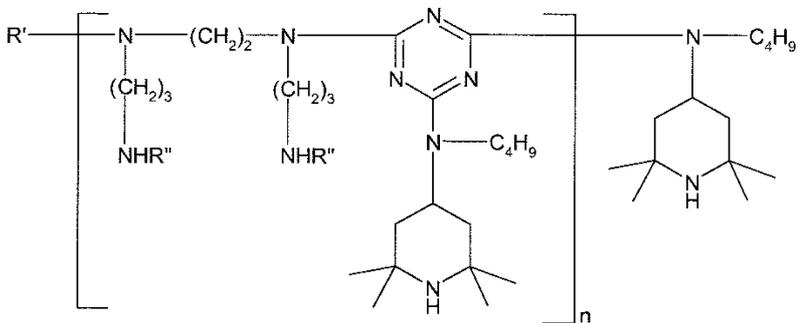
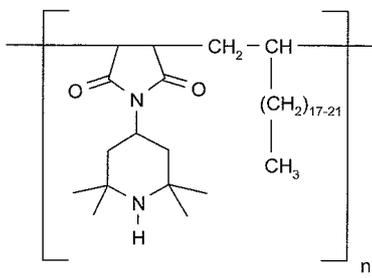
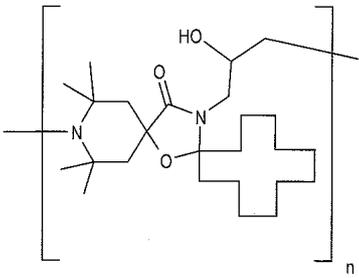
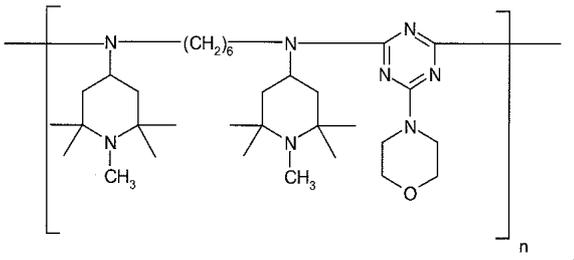
본 발명의 올리고머 가려진 아민 및 "중축합" 생성물 가려진 아민은 약 1,000 g/몰보다 큰 분자량을 갖는다. 특정 비-올리고머 가려진 아민은 또한 1,000 g/몰 이상의 분자량을 갖는다. 이들 고분자량의 가려진 아민이 특히 유리하다.

예를 들면, 본 발명의 가려진 아민은 다음으로 이루어진 군으로부터 선택된다:

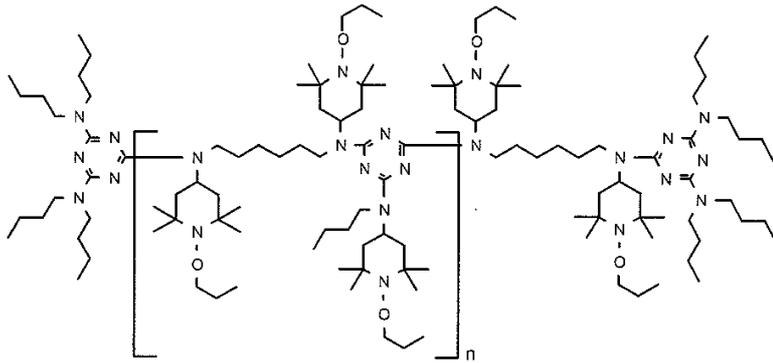
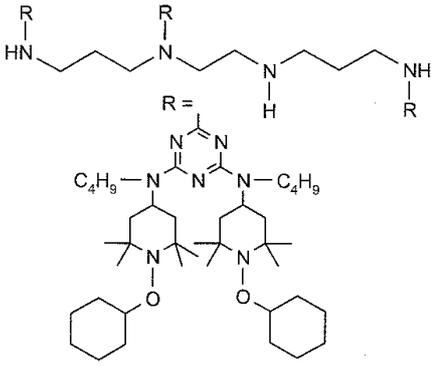


(상기 식에서 R'는 임),

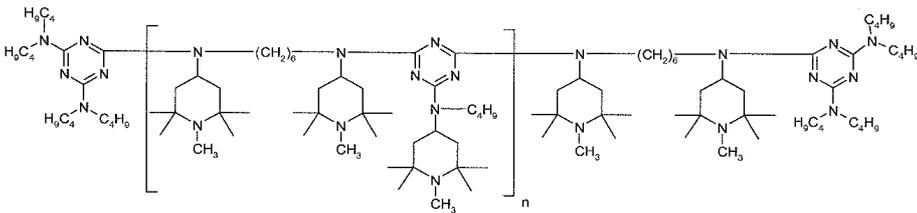




(상기 식에서, R'는 R'' 또는 H이고; R''는  임),

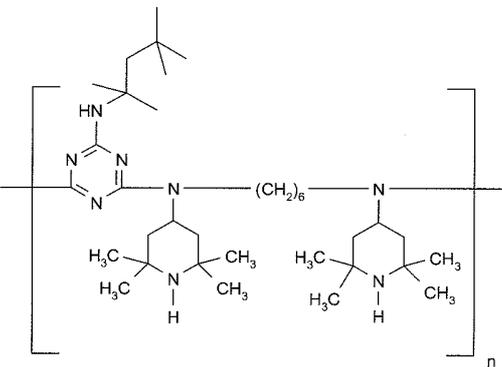


및

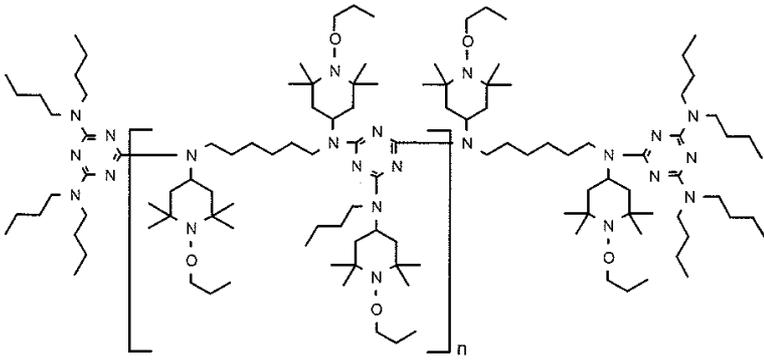


상기 식에서, n은 입체적으로 가려진 올리고머 아민의 총 분자량이 약 1,000 g/몰 이상이 되는 수이다.

특히 관심있는 것은 다음으로 이루어진 군으로부터 선택된 가려진 광안정화제이다:



N,N',N'',N'''-테트라키스[(4,6-비스(부틸-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)-아미노-s-트리아진-2-일)-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸 및



상기 식에서, n은 입체적으로 가려진 올리고머 아민의 총 분자량이 약 1,000 g/몰 이상이 되는 수이다.

이들 화합물의 대부분은 상기한 것에 해당하며, 여기서 가려진 아민은 올리고머 또는 중축합 생성물로서 기재되어 있다.

본 발명의 UVAs 및 가려진 아민 안정화제는 총 폴리올레핀의 중량 기준으로 약 0.05~약 5 중량%, 이를테면 약 0.1~약 1%, 또는 특히 약 0.2%~약0.5%의 양으로 존재한다.

UVAs 대 가려진 아민의 중량비는 약 1:9 내지 약 9:1, 이를테면 약 1:7 내지 약 7:1, 약 1:5 내지 약 5:1, 또는 약 1:3 내지 약 3:1이다.

염색성 첨가제 또는 안정화 첨가제와 관련한 "유효량"이란 용어는 소망의 염색 및 광안정성 효과를 가져오는 양을 의미한다.

본 명세서에서 "섬유" 또는 "필라멘트"란 폭에 대한 길이의 비가 크고 단면적이 적은 가요성, 합성, 외견상 동종체를 의미한다. 이들 섬유는 직접 프로필(profile) 압출, 및 슬릿 또는 섬유(fibrillated) 테이프를 포함한 공지 방법중 어느 것에 의해 제조될 수 있다. 그러나 이들에 한정되지 않는다. 그러므로, 본 발명의 조성물은 염색성 직조 및 부직 폴리올레핀 섬유를 포함한 염색성 섬유의 제조에 유용할 것으로 예상된다.

본 조성물은 섬유 또는 필라멘트를 형성하기 위한 용융 압출법에 의해 제조된다. 야안(yarn) 또는 스테이플 섬유에 대한 연속적 필라멘트 방사와 같은 공지 기술과 스펠본드(spunbond) 제조 및 용융취입 제조와 같은 부직 공정에 따라서, 섬유 또는 필라멘트는 용융 중합체를 작은 오리피스를 통해 압출함으로써 형성된다. 일반적으로, 이와 같이 형성된 섬유나 필라멘트는 연신되어 분자 배향을 유발하고 결정성에 영향을 미치므로, 직경이 감소하고 물리적 성질이 개선된다. 스펠본딩 및 용융취입과 같은 부직 공정에서, 섬유나 필라멘트는 이동식 플랫폼 컨베이어와 같은 기공(foraminous) 표면에 직접 퇴적된 후, 열적, 기계적 또는 화학적 접합법을 포함한 여러 방법중 어느 하나에 의해 적어도 부분적으로 결합되지만, 위 접합법에 한정되지 않는다. 본 분야의 숙련자라면 원하는 특성을 갖는 복합 직물을 제조하기 위한 여러 방법으로부터 직물이나 방법들을 조합할 수 있다. 이러한 예들은 SMS로서 가장 잘 알려진 라미네이트 직물을 제조하기 위해서 스펠본드 및 용융취입을 조합하는 데, 이는 스펠본드 직물의 2 외층과 용융 직물의 내층을 나타내는 의미이다. 부가적으로 이들 방법중 하나 또는 모두가 부직 스테이플 카딩 공정으로부터 얻어지는 접합 직물이나 스테이플 섬유 카딩 공정과의 어떠한 배열로도 조합될 수 있다. 이러한 라미네이트 직물에서, 층들은 일반적으로 상기 수단들 중 하나에 의해 적어도 부분적으로 결합된다.

본 발명은 또한 성분들중 하나가 본 발명에 따른 폴리올레핀인 용융 압출된 2 성분 섬유에 이용될 수 있다.

폴리올레핀의 부직 직물은, 섬유나 필라멘트가 임의의 배열로 분포되는 매트르를 포함하거나 카드형 섬유 구조를 가질 수 있다. 직물은 직물로 만들어질 물품의 최종 용도에 따라, 하이드로엔탱글먼트(hydroentanglement)나 스펠-레이스(spun-lace) 기술을 포함한 수많은 공지 방법 중 어느 하나에 의해, 또는 공기 도입 또는 용융-취입 필라멘트, 배트(batt) 연신, 스티치본딩(stitchbonding) 등에 의해 형성될 수 있다.

스핀본드 필라멘트 크기는 약1.0~약3.2 데니어이다. 용융-취입 섬유는 통상 15 마이크론 미만의 섬유 직경을 갖고, 서브미크론 수준까지 내려가는 5 마이크론 미만이다. 복잡한 구조의 웹은 광범위한 기준 중량으로 가공될 수 있다. 섬유의 크기는 최종 용도에 따라 달라진다. 예를 들면, 더 무거운 섬유는 의류 등을 제조하는 데 사용된 섬유와는 달리 카페트 이면체로 종종 이용된다. 본 발명의 섬유는 이를 테면 약1~약1500 데니어로 될 수 있다.

통상 약210℃~약240℃의 온도에서 압출되는 열가소성 폴리프로필렌 섬유는, 주로 비 다공성이고 염료에 끌리거나 접합할 수 있는 연속 분자 사슬로 이루어져 있기 때문에, 상기 섬유는 본래 소수성이다. 그 결과, 비처리 폴리프로필렌 직물은 개방된 기공 구조를 가지고 있을 지라도 염료의 이용을 어렵게 하는 경향이 있다.

본 발명에 따라서, 염색성 첨가제 및 광안정화제 첨가제는 용융물 내의 폴리프로필렌과 같은 열가소성 폴리올레핀에 혼입된 후, 폴리올레핀과 함께 섬유와 필라멘트의 형태로 압출되고, 이 섬유와 필라멘트는 급냉된 후, 감쇄(attenuated)된 다음, 후속 또는 동반하는 가공 단계에서 직물로 형성된다.

염색성 첨가제 및 광안정화제 첨가제는 용융 압출되어야 하는 중합체 펠릿과 함께 혼합될 수 있다. 공정을 개선시키기 위해서, 첨가제는 탈크와 같은 소량의 무기 분말 및 기타 통상의 안정화제를 함유할 수 있는 낮은 MFR 폴리프로필렌으로 예비 배합 또는 혼합될 수 있다.

폴리올레핀에 첨가제를 혼합하는 것은 롤-밀링, 벤부리형 혼합기에서의 혼합 또는 압출기 배럴에서의 혼합 등과 같은 공지 기술에 의해 상기 첨가제를 용융 중합체에 혼합함으로써 이루어진다. 열 이력(승온에서 유지되는 시간)은 중합체 전체에 대한 약품의 균일한 분산을 이루도록 비가열 중합체 입자와 첨가제를 혼합함으로써 단축될 수 있고, 그에 따라 용융 온도에서 강한 혼합에 필요한 시간을 줄일 수 있다.

편리하게는, 첨가제는 어떤 경우에 필요해 질 수 있는 어떤 다른 첨가제와 함께 거의 동시에 또는 연속적으로 첨가될 수 있다. 첨가제는 기타 첨가제와 함께 예비혼합될 수 있고, 그 블렌드는 다시 중합체에 첨가될 수 있다. 어떤 경우에, 기타 첨가제를 더 쉽거나 균일하게 폴리올레핀에 분산 또는 용해되는 것을 돕는 추가적인 장점을 가질 수 있을 것으로 예상된다. 배치-배치(batch-to-batch) 공정시 품질을 더 쉽게 조절하기 위해서, 최종 원하는 배합물을 얻기 위해서 중합체의 추가량에 후속적으로 혼합되는 중합체/첨가제 블렌드의 농축된 마스터배치를 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 마스터배치나 순수한(neat) 첨가제는 중합체가 용융되어 있는 동안 그리고 중합반응 용기나 트레인을 떠난 후에 새롭게 제조된 중합체에 투입될 수 있고, 용융된 중합체가 고체로 되기까지 냉각되거나 더 가공되기 전에 서로 블렌드된다.

본 발명에 따른 폴리올레핀 섬유나 필라멘트에 염색성 첨가제를 혼입하면, 이들의 천연적인 소수성 물질의 염색성이 개선된 것으로 관찰된다. 이러한 개선은 섬유나 필라멘트 및 그들로부터 제조된 직물이 에이징이나 취급시에 염색성을 잃지 않을 정도로 영구적이다. 개선된 염색성은 장기간 걸쳐서라도 기능이 손실되지 않고 반복된 세척에도 안정하다.

본 발명의 목적은 부직 직물, 이를 테면 폴리프로필렌 직물을 제공하는 데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 종래의 방직 공정에서 위빙(weaving) 또는 니팅(knitting)을 위한 스레드(threads)나 야안을 제공하는 데 있다.

본 발명의 조성물은 스테이플 섬유, 연속 필라멘트 야안, 직조된 필라멘트 야안, 리본 재료, 섬유 리본, 필름, 부직물, 부직 및 니트 직물, 누빈 펠트, 직조 및 솔로 장식된 카페트, 직물 의류, 가구 및 자동차 내장용 직물, 직조된 산업용 직물, 일회용 기저귀에 사용되는 부직 흡수물, 일회용 의료 의류를 포함하는 부직 의류, 필터 매체, 합성지 등에 유용하다.

본 발명의 첨가제는, 부직 직물의 성질, 예를 들면 기준 중량, 섬유 직경, 섬유의 접합 형태 및 정도, 상술한 바와 같은 SMS 구조와 같은 복합 구조물의 영향 및 상승작용 효과에 영향을 미치는 기타 요인과 무관하게 효과적이다.

본 발명은 단일 성분 섬유에 제한되지 않는다. 폴리올레핀 2성분 섬유, 특히 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 사이드-바이-사이드 또는 시스(sheath)-코어 섬유는 어느 한 형태의 단일 성분 섬유와 동일한 실용적인 장점을 나타낼 것으로 예상된다.

본 발명의 섬유 및 필라멘트로부터 제조된 염색성 직물은 직물 의류(겉옷 및 속옷); 카페트; 가구 및 자동차 내장용 직물; 기저귀, 위생 패드, 요실금 패드, 습식 및 건식 걸레, 권취 드레싱, 얼지름 방지 및 의료용 흡수 패드에 사용되는 부직 흡수물; 일회용 의료용 의류를 포함하는 부직 의류; 펠트; 압축 시트; 게오-텍스타일(geo-textile); 필터(바이폴라); 봉투를 포함한 포장 재료, 및 합성 종이를 포함한다.

본 발명의 직물은 감마선 약 0.5~약 10 메가라드에 노출함으로써 멸균될 수 있다. 감마선에 의한 멸균은 병원 의복 등에 이용된다.

본 폴리올레핀 섬유, 필라멘트 및 직물에는 또한 산화방지제, 가공 보조제 및 기타 첨가제와 같은 적절한 첨가제를 혼입 또는 이용할 수 있다.

예를 들면, 본 발명의 조성물은 임의로 약 0.01~약 10중량%, 바람직하기로는 약 0.025~약 5중량%, 특히 바람직하기로는 약 0.1~약 3중량%의 추가 첨가제, 이를테면 하기 열거한 여러 공지된 안정화제 공동첨가제 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다.

산화방지제

1. 알킬화 모노페놀, 예를들어 2,6-디-삼차-부틸-4-메틸페놀, 2-삼차-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-삼차-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-삼차-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-삼차-부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디-시클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α -메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리-시클로헥실페놀, 2,6-디-삼차-부틸-4-메톡시메틸페놀, 직쇄 또는 측쇄에서 분지된 노닐페놀, 예컨대 2,6-디-노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-운데스-1'-일)-페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-헵타데스-1'-일)-페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데스-1'-일)-페놀 및 이들의 혼합물.

2. 알킬티오메틸페놀, 예를들어 2,4-디-옥틸티오메틸-6-삼차-부틸페놀, 2,4-디-옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디-옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디-도데실티오메틸-4-노닐페놀.

3. 히드로퀴논 및 알킬화 히드로퀴논, 예컨대 2,6-디-삼차-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-삼차-부틸-히드로퀴논, 2,5-디-삼차-아밀히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-삼차-부틸히드로퀴논, 2,5-디-삼차-부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐)아디페이트.

4. 토코페롤, α -토코페롤, β -토코페롤, γ -토코페롤, δ -토코페롤 및 이들의 혼합물(비타민 E).

5. 히드록시화 티오디페닐 에테르, 예를들어 2,2'-티오비스(6-삼차-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-삼차-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-삼차-부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-이차-아밀페놀), 4,4'-비스(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)디술퍼드.

6. 알킬리덴비스페놀, 예를들어 2,2'-메틸렌비스(6-삼차-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-삼차-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α -메틸시클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-삼차-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-삼차-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-삼차-부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α,α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-삼차-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-삼차-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-삼차-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-삼차-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-삼차-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-삼차-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-3-n-도데실머캅토부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-삼차-부틸-4'-히드록시페닐)부티레이트], 비스(3-삼차-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)디시클로펜타디엔, 비스[2-(3'-삼차-부틸-2'-히드록시-5'-메틸벤질)-6-삼차-부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스(3,5-디메틸-2-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스(5-삼차-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실머캅토부탄, 1,1,5,5-테트라(5-삼차-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)펜탄.

7. 벤질 화합물, 예를들어 3,5,3',5'-테트라-삼차-부틸-4,4'-디히드록시디벤질 에테르, 옥타데실-4-히드록시-3,5-디메틸벤질머캅토아세테이트, 트리데실-4-히드록시-3,5-디-삼차-부틸벤질머캅토아세테이트, 트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)아민, 1,3,5-트리-(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 디-(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)설파이드, 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질-머캅토-아세트산 이소옥틸 에스테르, 비스(4-삼차-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)디티올 테레프탈레이트, 1,3,5-트리스-(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스-(4-삼차-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질-인산 디옥타데실 에스테르 및 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질-인산 모노에틸 에스테르, 칼슘염.

8. 히드록시벤질화 말로네이트, 예를 들어 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-삼차-부틸-2-히드록시벤질)말로네이트, 디-옥타데실-2-(3-삼차-부틸-4-히드록시-5-메틸벤질)말로네이트, 디-도데실머캅토에틸-2,2-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트, 비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2,2-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트.

9. 방향족 히드록시벤질 화합물, 예를들어 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)페놀.

10. 트리아진 화합물, 예를들어 2,4-비스(옥틸머캅토)-6-(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-삼차-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)헥사히드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디시클로헥실-4-히드록시벤질)이소시아누레이트.

11. 벤질포스포네이트, 예컨대 디메틸-2,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질 포스포네이트, 디에틸-3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-삼차-부틸-4-히드록시-3-메틸벤질 포스포네이트, 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질-포스포산 모노에틸 에스테르의 칼슘 염.

12. 아실아미노페놀, 예컨대 4-히드록시라우르아닐리드, 4-히드록시스테아르아닐리드, 2,4-비스-옥틸머캅토-6-(3,5-삼차-부틸-4-히드록시아닐리노)-s-트리아진 및 옥틸 N-(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐)카르바메이트.

13. 1가 또는 다가 알코올과 β -(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, 이소옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

14. 1가 또는 다가 알코올과 β -(5-삼차-부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산의 에스테르, 예를들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, 이소옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

15. 1가 또는 다가 알코올과 β -(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르, 예를들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, 이소옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

16. 1가 또는 다가 알코올과 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐아세트산의 에스테르, 예를들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, 이소옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

17. β -(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산의 아미드, 예를들어 N,N'-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)트리메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라지드, N,N'-비스[2-(3-[3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐]프로피오닐옥시)에틸]옥사미드(Naugard[®]XL-1, Uniroyal 사제).

18. 아스코르브산 (비타민 C)

19. 아민성 산화방지제, 예컨대 N,N'-디이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-2차-부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스-(1,4-디메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헵틸)-p-페닐

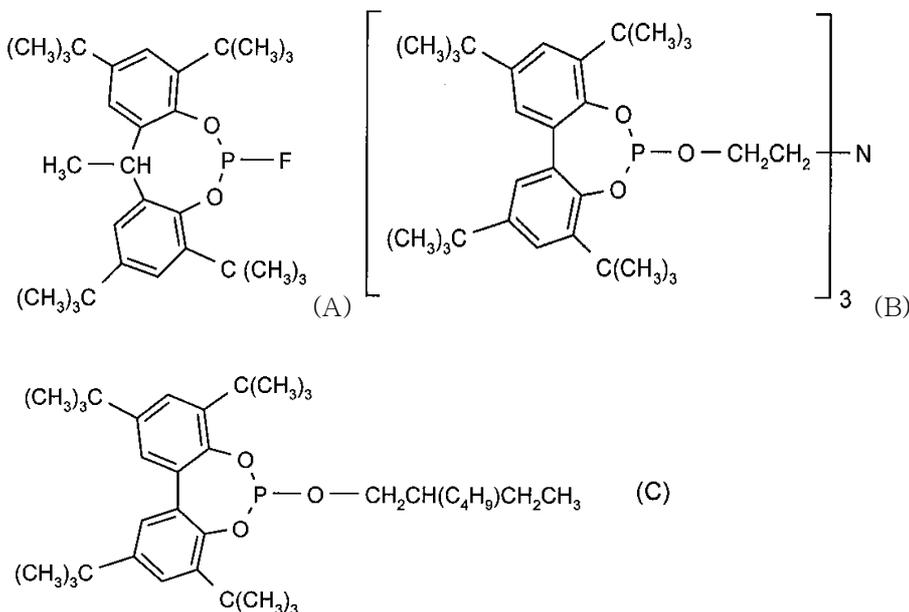
렌디아민, N,N'-디시클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸-부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-시클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔술폰파오일)디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-2-차-부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로폭시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예컨대 p,p'-디-3차-옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부틸아미노페놀, 4-노난오일아미노페놀, 4-도데칸오일아미노페놀, 4-옥타데칸오일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-3차-부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,2-비스[(2-메틸-페닐)아미노]에탄, 1,2-비스-(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아니드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, 3차-옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 3차-부틸/3차-옥틸디페닐아민의 혼합물, 모노 및 디알킬화 노닐디페닐아민, 모노- 및 디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 3차-부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디히드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 모노- 및 디알킬화 삼차부틸/삼차옥틸 페노티아진의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 삼차 옥틸 페노티아진의 혼합물, N-알릴페노티아진, N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-디아미노부트-2-엔.

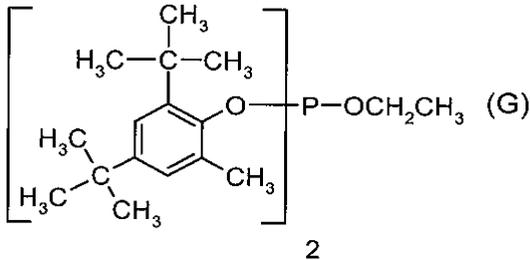
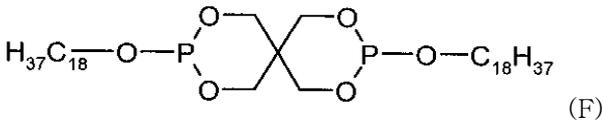
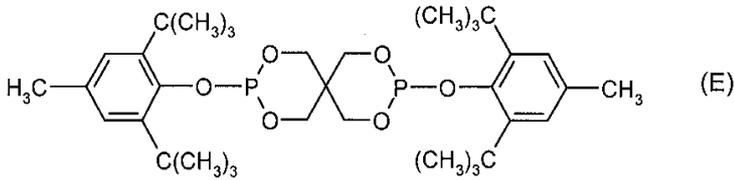
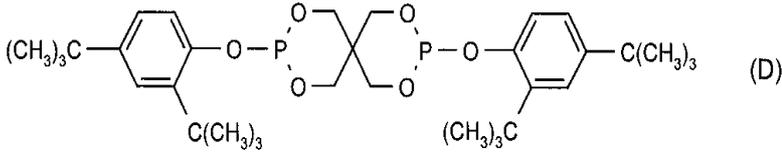
금속 탈활성화제, 예를들어 N,N'-디페닐옥사미드, N-살리실알-N'-살리실로일히드라진, N,N'-비스(살리실로일)히드라진, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리덴)옥살릴 디히드라지드, 옥사닐리드, 이소프탈로일 디히드라지드, 세바코일 비스페닐히드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디히드라지드, N,N'-비스(살리실로일)옥살릴 디히드라지드, N,N'-비스(살리실로일)티오프로피오닐 디히드라지드.

포스파이트 및 포스포나이트, 예를들어 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-삼차부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스-삼차부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-삼차부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-삼차부틸-12H-디벤조[d,f]-[1,3,2]-디옥사포스페핀, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-삼차부틸-12-메틸-디벤조[d,g]-[1,3,2]-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 2,2',2''-니트릴로[트리에틸트리스(3,3',5,5'-테트라-3차-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-3차-부틸-1,11'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트.

다음 포스파이트가 특히 바람직하다:

트리스(2,4-디-3차-부틸페닐)포스파이트(Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), 트리스(노닐페닐)포스파이트,





히드록실아민. 예컨대 N,N-디벤질히드록실아민, N,N-디에틸히드록실아민, N,N-디옥틸히드록실아민, N,N-디라우릴히드록실아민, N,N-디테트라데실히드록실아민, N,N-디헥사데실히드록실아민, N,N-디옥타데실히드록실아민, N-헥사데실-N-옥타데실히드록실아민, N-헵타데실-N-옥타데실히드록실아민, 수소화된 동물기름 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬히드록실아민.

니트론. 예컨대 N-벤질- α -페닐-니트론, N-에틸- α -메틸-니트론, N-옥틸- α -헵틸-니트론, N-라우릴- α -운데실-니트론, N-테트라데실- α -트리데실-니트론, N-헥사데실- α -펜타데실-니트론, N-옥타데실- α -헵타데실-니트론, N-헥사데실- α -헵타데실-니트론, N-옥타데실- α -펜타데실-니트론, N-헵타데실- α -헵타데실-니트론, N-옥타데실- α -헥사데실-니트론, 수소화된 동물기름 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬히드록실아민으로부터 유도된 니트론.

아민 옥사이드. 예컨대 미국특허 5,844,029 및 5,880,191에 기재된 아민 옥사이드 유도체, 디데실 메틸 아민 옥사이드, 트리데실 아민 옥사이드, 트리도데실 아민 옥사이드 및 트리헥사데실 아민 옥사이드.

벤조푸라논 및 인돌리논. U.S.4 325 863호, U.S.4 338 244호, U.S.5 175 312호, U.S.5 216 052호, U.S.5 252 643호, DE-A-4 316 611호, DE-A-4 316 622호, DE-A-4 316 876호, EP-A-0 589 839호, EP-A-0 591 102호, EP-A-1 291 384호 또는 3-[4-(2-아세톡시에톡시)페닐]-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 5,7-디-삼차부틸-3-[4-(2-스테아로일옥시에톡시)페닐]벤조푸란-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-삼차부틸-3-(4-[2-히드록시에톡시]-페닐)벤조푸란-2-온], 5,7-디-삼차부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸란-2-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-피발로일옥시페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온.

티오상승제. 예컨대 디라우릴 티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴 티오디프로피오네이트.

과산화물-제거제. 예를들어 β -티오디프로피온산의 에스테르, 예컨대 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤조이미다졸 또는 2-머캅토벤조이미다졸의 아연 염, 아연 디부틸디티오카르바메이트, 디옥타데실 디술폰드, 펜타에리트리톨 테트라키스(β -도데실머캅토)프로피오네이트.

폴리아미드 안정화제, 예를들어 요오드화물 및/또는 인 화합물과의 구리 염 및 2가 망간 염.

염기성 공안정화제, 예를들어 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리금속 및 알칼리토금속 염, 예컨대 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 베헨산마그네슘, 스테아르산마그네슘, 리시놀레산나트륨, 팔미트산칼슘, 피로카테콜산안티몬 또는 피로카테콜산아연.

핵 생성제, 예를들어 활석과 같은 무기 물질, 이산화 티탄 또는 산화 마그네슘과 같은 금속 산화물, 알칼리 토금속의 인산염, 탄산염 또는 술페이트; 모노- 또는 폴리카르복시산과 같은 유기 화합물 및 그의 염, 예컨대 4-삼차부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 숙신산 나트륨 또는 벤조산 나트륨; 이온성 공중합체(이오노머)와 같은 중합성 화합물.

충전제 및 강화제, 예를들어 탄산칼슘, 실리케이트, 유리 섬유, 유리 벌브, 석면, 활석, 카울린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연, 나무 가루 및 기타 천연 생성물, 합성 섬유의 가루 또는 섬유.

분산제, 예를들어 폴리에틸렌 옥사이드 왁스 또는 미네랄 유.

다른 첨가제, 예컨대 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 유동 보조제, 촉매, 유동조절제, 광학 광택제(brighteners), 미끄럼제, 가교제, 가교 부스터(boosters), 할로겐 제거제, 매연 억제제, 난연제, 대전방지제, 치환 및 비치환 비스벤질리덴 소르비톨과 같은 청정제(clarifiers), 2,2'-p-페닐렌-비스(3,1-벤조옥사진-4-온)과 같은 벤조옥사진은 UV 흡수제, Cyasorb[®] 3638(CAS# 18600-59-4) 및 발포제.

추가 첨가제로서 특히 관심있는 것은 페놀성 산화방지제(상기 리스트의 1-17번) 및/또는 가공 안정화제, 이룰테면 포스포이트, 포스포나이트 및/또는 벤조푸란온이다.

예를 들면, 본 기술에서 통상적으로 사용된 첨가제는 본 발명의 염색성 섬유에 선택적으로 혼입될 수 있다. 이러한 물질의 대표적인 예로는 모노글리세라이드, 이룰테면 글리세롤 모노스테아레이트와 같은 친수성 조절제(modifier), 선형 알킬 포스페이트의 칼륨 또는 나트륨염과 같이 친수성기가 붙은 긴 사슬 탄화수소 또는 이들의 조합이 있다. 친수성 기는 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트, 포스포네이트 뿐만아니라 4차 암모늄염 및 폴리에테르기가 있다. 또한, 염색하는 동안 팽윤제 뿐만 아니라 습윤제, 염료 상용화제(compatibilizer) 및 여러 검과 같은 혼탁제가 사용될 수 있다. 폴리오레핀 섬유는 옥외 카페트와 같이 옥외용으로 종종 사용될 수 있기 때문에, 자외선 안정화제가 유리하게 첨가될 수 있다. 또한, 산화방지제가 조성물에 첨가될 수 있다.

또한, 본 발명의 조성물은 폴리오레핀계 직물 섬유 또는 부직 매트와 세탁성을 개선시킬 것으로 예상된다. 비극성 폴리오레핀은 그들의 소수성 때문에 먼지를 유지시키는 경향이 있다. 본 발명의 염색성 첨가제는 세제로 하여금 직물이나 매트릭스를 용이하게 투과시켜 세제가 먼지와 오일을 떼어내고 세척해낼 것으로 예상된다.

또한, 본 발명의 염색성 첨가제를 폴리오레핀에 도입하면 폴리오레핀 직물과 부직물의 흡수성 및 위커빌리티(wickability)를 증가시킬 것으로 예상된다. 한 예는 아기 기저귀에 있는 용융 취입된, 부직 흡수제이다. 극성 염색성 첨가제를 폴리오레핀에 혼입함으로써 부직 필라멘트의 표면을 더 친수성으로 만들면 기저귀의 수분 흡수성을 크게 증가시킬 것으로 예상된다.

염색성 첨가제를 혼입하면 섬유, 직물 및 기타 물품의 내마모성을 증가시킬 것으로 예상된다. 내마모성은 형성된 섬유의 연신에 중요하다. 통상적으로, 연신 장치의 금속 표면과 섬유 간의 마찰을 감소시키기 위해서 싸이징을 한다.

본 발명에 따라 제조된 폴리오레핀 직조 및 부직 섬유 및 직물은 또한 예상외의 인쇄성을 나타낸다. 이들 고유의 소수성으로 인해, 폴리오레핀 섬유와 직물은 인쇄성, 즉 표준 인쇄 기술에 대한 문제를 나타낼 수 있다. 본 발명의 조성물은 이들 문제를 해결할 수 있다.

종래의 방법은 본 발명의 섬유를 염색시키는 데 이용될 수 있다. 예를 들면, 섬유는 종래의 염료 및 분산 염료 기술을 이용하여 염료 욕(dye bath)에서 염색될 수 있다. 일반적으로, 염료는 염료 용액의 형태로 이용되므로, 이룰테면 염료 용액을 함유하는 홈통(trough)을 통해서 섬유를 침지시키거나, 염료 용액을 섬유에 분무시키거나 또는 캐스케이딩(cascading)을

기술을 사용함으로써 쉽게 이용될 수 있다. 일반적으로, 염료 용액은 인쇄 페이스트 형태로 존재할 수 있으며, 이로부터 롤러 인쇄 또는 스크린 인쇄에 의해 염색이 일반적으로 이루어진다. 섬유는 하나 또는 그 이상의 염색 기술을 이용하여 여러 번 염색될 수 있다.

수성 염료 욕은 산 염료에 대해 통상적으로 약2~약11, 일반적으로 약2~약6의 pH를 갖는다. 필요한 경우, 하기와 같은 여러 화합물을 사용함으로써 pH를 조절할 수 있다: 포름산, 아세트산, 술폰산, 구연산, 인산, 질산, 황산, 모노나트륨 인산염, 테트라나트륨 인산염, 트리나트륨 인산염, 암모늄 수산화물, 나트륨 수산화물, 및 이들의 조합물. 계면 활성제는 염료 욕에 약한 수용성 분산 염료를 분산하는 데 도움을 주기 위해 사용될 수 있다. 일반적으로, 비이온성 계면 활성제는 이러한 목적으로 이용될 수 있다. 염색 공정 동안, 염료 욕은 염색비를 촉진시키기 위해 교반될 수 있다. 염색 단계는 여러 온도에서 실시될 수 있으며, 일반적으로 온도가 높을수록 염색 속도를 촉진시킬 수 있다.

본 기술에서 알려진 또 다른 기술은 베추리 제트 장치를 사용함으로써 이동하는 직물에 염료의 고온 염색 및 충돌(impingement)을 허용하는 제트 염색 기술이다. 캐리어는 100°C 이하와 대기압에서 염색을 더 빠르게 할 수 있다. 캐리어는 통상적으로 물에 유화될 수 있고 섬유에 대한 친화성이 있는 유기 화합물이다. 이러한 캐리어의 대표적인 예로는 디페닐 및 메틸 나프탈렌과 같은 방향족 탄화수소, 페닐페놀과 같은 페놀, 디클로로- 및 트리클로로-벤젠과 같은 염소화 탄화수소, 및 메틸 살리실레이트, 부틸 벤조에이트, 디에틸프탈레이트와 같은 방향족 에스테르, 그리고 벤즈알데히드가 있다. 캐리어는 일반적으로 염색 후에 제거된다.

염색 후에 상기 첨가제와 함께 염료 혼합물을 사용하므로, 염료가 섬유에 침투하여 고정되도록 하기 위해서 승온의 넓은 범위에서 섬유를 건조 가열할 수 있다. 염료 고정 단계는 오븐 같은 곳에서 섬유를 건조 가열하는 것을 포함한다. 온도는 조성물 섬유의 용융 온도나 유리 전이 온도까지 변할 수 있다. 일반적으로, 건조 온도를 더 높이면 건조 시간이 더 짧아진다. 일반적으로, 가열 시간은 약1분~약10분이다. 그 후 잔류 염료는 섬유로부터 제거될 수 있다.

분산 염료 혼합물은 여러 방법으로 폴리프로필렌 섬유에 이용될 수 있다. 염료 혼합물은 여러 공지 기술을 이용하여 섬유로부터 형성된 야안의 길이를 따라 단속적으로 사용되어 원하는 효과를 얻을 수 있다. 섬유를 염색하는 데 적합한 방법은 "니트-데크니트(knit-deknit)" 염색 기술이다. 이 방법에 따라, 섬유들을 야안으로 만들고 다시 니팅하여 튜브 구조로 만든다. 염료 혼합물을 니트 튜빙(knit tubing)에 단속적으로 이용한다. 염색 후에, 튜빙은 나타나지 않고 야안은 단속적인 형태를 가진다. 대안적인 인쇄 방법에 따라서, 섬유를 먼저 야안으로 형성하고, 이 야안을 직조하여 직물로 만들고 카페트로 터프팅(tuft)한다. 종래의 편평한 스크린 인쇄 장치는 염료 혼합물을 직물이나 카페트에 적용하는 데 사용될 수 있다.

연속적인 염색은 직물이나 카페트가 초기 염료 침투를 달성하는 데 충분한 길이의 염료 용액을 연속적으로 통과하는 염색 범위에서 실시된다. 약간의 분산 염료는 본 분야에서 공지된 방법에 의해 가열 및 부분 진공 하에 중합체 섬유 속으로 승화되어 들어갈 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 폴리올레핀 조성물은 염료를 폴리올레핀에 확산 또는 분사시키기 위해 충분한 가열과 함께 가압 하에 열전사 인쇄에 의해 분산 염료로 인쇄될 수 있다. 블록, 편평한 스크린 및 열전사 회분식 공정, 및 흡패인 롤러와 회전 스크린 인쇄 연속 공정이 이용될 수 있다. 서로 다른 염료 용액은 직물이 제트를 통과하여 패턴을 형성함에 따라 본 발명의 조성물로 이루어진 직물이나 카페트에 프로그램된 순서로 제트-분무될 수 있다. 염료 용액은 카페트에 확산 오버 염색된 패턴을 제공하기 위해서 하부를 통과하는 염색된 카페트에 떨어지도록 방울 형태로 계속 및 분쇄되거나 절단된다. 나일론, 폴리에스테르 및 폴리올레핀 등과 같은 수 개의 서로 다른 섬유로 이루어진 스타일-형성된 카페트를 염색할 때 폴리올레핀의 경쟁력 있는(competitive) 염색이 유용하다. 서로 다른 스타일링 효과는 존재하는 섬유의 각 형태에 shade(색조) 깊이를 조절함으로써 얻어질 수 있다. 존재하는 섬유에 따라 달라지는 산, 분산 및 예비 금속화 염료 또는 이들의 조합물이 스타일링 효과를 얻기 위해서 이용될 수 있다. 염색성 조성물 내의 반응 생성물 및/또는 염색성 첨가제의 양을 조절함으로써 트위드(tweed) 효과를 얻을 수 있다. 인쇄 염색, 스페이스 염색 및 연속 염색은 이러한 야안으로 제조된 직물로 실시될 수 있다.

시중에서 얻을 수 있는 수많은 염료가 있다. 염료는 이용 방법에 따라 그리고 어떤 때는 "the Society of Dyers and Colorists"에 의한 화학 구성에 따라 분류된다. 여러 분산 염료들은 "the American Association of Textile Chemists and Colorists"에서 발행한 "Textile Chemist and Colorist, July 1992, vol. 24, No.7"에 언급한 "Dyes and Pigments by Color Index and Generic Names" 목록에서 알아낼 수 있다.

염료는 종이, 플라스틱 또는 직물 재료와 같은 여러가지 기재(substrate)의 착색을 위해 사용된 견고하게 착색된 물질이다. 염료는 물리적 흡수, 염이나 금속-착물 형성 또는 화학 공유 결합의 형성에 의해 이들 기재에 보유된다고 믿어진다. 염료를 기재에 이용하기 위해 사용된 방법은 기재와 염료의 종류에 따라 크게 달라진다. 염료가 안료와 구별되는 것은 화학

적 구성보다는 이용방법에 의한 것이다. 이용하는 과정에서, 염료는 용해나 기화에 의해 그 결정 구조를 잃게된다. 결정 구조는 어떤 경우에 염색 공정의 후 단계동안 회복될 수 있다. 한편, 안료는 전체적인 이용 과정을 통해 그 결정이나 미립자 형태를 보유한다.

그러므로, 여러 가지 성질을 갖는 수많은 염료는 염색시킬 물질의 다양성 때문에 필요하다. 세계적인 추세로, 수천 개의 서로 다른 염료들은 상업적인 중요성을 달성한 것으로 믿어진다. 일반적으로, 염료들은 2가지 방법으로 여러 그룹들로 분류된다. 한 가지 분류 방법은 염료가 분자의 색상 제공 단위나 발색단에 따라 분류되는 화학적 구성에 의한 것이다. 두 번째 분류 방법은 염료의 최종 용도의 이용 분류에 따른 것이다. 색상 지수(CI)에 사용된 이중 분류 시스템은 염료-제조 및 염료-사용 분야를 통해서 국제적으로 허용된다. 이 시스템에서, 각 화합물에 대한 CI 수로 화학적 분류에 따라 그리고 각 염료에 대한 CI 명으로 용도 분류에 따라 염료들을 분류한다. 일반적으로, 분산 염료는 수성 분산액으로부터 친수성 섬유를 염색하는 데 통상적으로 사용된 수-불용성 비이온성 염료이다. 분산 염료는 폴리에스테르, 나일론 및 아세테이트 섬유에 사용되어 왔다.

바람직하게는, 본 발명에 다른 염료는 안트라퀴논 블루 염료, 안트라퀴논 레드 염료, 디아조 레드 염료 또는 니트로 옐로우 염료이다. 예를 들면, 본 발명의 염료는 안트라퀴논 블루 염료, 안트라퀴논 레드 염료 또는 니트로 옐로우 염료이다.

예를 들면, 본 발명의 염료는 안트라퀴논 염료이다.

예를 들면, 본 발명의 염료는 다음과 같은 것들이 있다: Blue BLF (CI 60766, CI Disperse Blue 120, CI Disperse Blue 77), Blue GLF (CI 60767, CI Disperse Blue 27), Blue BGE-01-200 (CI 61104, CI 668210, CI Disperse Blue 60, CI Disperse Blue 99), Blue R200 (CI 63265), Blue 3RL-02 (CI 63285), Red FBN (CI Disperse Red 60), Red CB (CI 26765), Yellow GWL (CI 10338, CI Disperse Yellow 37, CI Disperse Yellow 42), Yellow CR (CI 40001, CI Direct Yellow 6) or Yellow HLG (CI 58840).

수 많은 스핀 마무리제(finish)를 연신 전에 섬유에 이용할 수 있다. 이러한 마무리제는 물 계통일 수 있다. 스핀 마무리제는 본 기술에서 잘 알려진 바와 같이 음이온성 또는 비이온성일 수 있다. 또한 본 기술에서 잘 알려진 바와 같이 기계적 크림핑(crimping) 또는 형성(forming)을 통해 직물화 하는 것처럼 염색 전에 섬유를 마무리 처리할 수 있다.

본 발명에 따른 안정화제 시스템은 기타 공지된 폴리올레핀 염색성 첨가제에 유효할 수 있다고 이해된다. 예를 들면, 본 발명의 염색성 첨가제 혼합물은 미국특허 제 6,679,754호에 따른 폴리에테르에스테르 아미드, 폴리에스테르, 폴리에테르아민, 말레산 무수물로 그래프트된 폴리프로필렌, 이들 중합체의 하이퍼브랜치 또는 덴드리머 버전, 및 극성 측쇄를 갖는 폴리프로필렌으로 치환될 수 있다.

실시예

이하의 실시예는 본 발명을 더욱 자세하게 설명한다. 이들은 어떠한 의미로도 본 발명을 제한하지 않는다. 모든 부와 백분율은 별도 지시가 없는 한 중량 기준이다.

본 실시예에서 사용된 첨가제는 다음과 같다:

UVAs:

HPT: 2,4-디페닐-6-(2-히드록시-4-헥실옥시페닐)-s-트리아진

BZT: 5-클로로-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸

HALS:

NH: 2,4-디클로로-6-삼차-옥틸아미노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 축합 생성물인 올리고머 화합물

NMe: N,N',N'',N'''-테트라키스[(4,6-비스(부틸-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)-아미노-s-트리아진-2-일)-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸

NORP: 4,4'-헥사메틸렌비스-(아미노-(1-프로필옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘)) 및 2-클로로-4,6-비스(디부틸아미노)-s-트리아진으로 엔드-캡핑된 2,4-디클로로-6-[(1-프로필옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진의 축합 생성물인 올리고머 화합물.

염색성 첨가제:

코폴리아미드와 에틸렌 비닐 아세테이트의 혼합물

실시에 1: 폴리프로필렌 섬유 염색성 및 광안정성

폴리프로필렌 섬유의 제조: 섬유 등급 폴리프로필렌, Montell PROFAX 6301(RTM), 안정화제 첨가제 및 염색성 첨가제를 총 1,000g의 배치를 기준으로 표명한다. 이들 성분을 플라스틱 백에 넣고 텀블 혼합한다. 이 혼합물을 41개 구멍의 둥근 스핀너렛(spinneret)을 갖는 "HILLS LAB FIBER EXTRUDER"에 공급한다. 압출기의 온도 특징은 190, 204, 218, 232°C이다. 750 psi의 일정한 압력이 피드백 루프(feed back loop)를 통하여 스크류 속도를 제어한다. 공급, 연신 및 이완 롤은 65, 86 및 86°C이고, 120, 600 및 575 rpm 속도로 회전한다. 연신율은 5:1 (600rpm/120rpm)이다. 섬유는 공급 롤 바로 전에 6% 수성 섬유 완료 용액과 접촉한다. 섬유 완료 용액은 Goulston Industries사로부터 얻은 LUROL PP4521이다. 라인의 마지막에 LEESONA 와인더는 섬유를 스펀(spool)에 수집한다. 필라멘트당 최종 데니어는 10이다. 야안에 대한 전체 데니어는 410 (41 필라멘트 x 10 데니어)이다. 수집된 섬유를 스펀로부터 제거하고 LAWSON HEMPHILL FAK 샘플러 편물기(knitter)를 이용하여 양말을 짠다. 10 g 샘플을 양말로부터 절단한다.

염색 공정:

a) 염료 용액 제조: 1,000 g의 염료를 1,000 g의 증류수에 용해시켜 분산 염료의 용액을 제조한다. 이들 용액은 염료 마스터 용액으로 작용할 것이다. 분산 염료의 경우, 물을 49~71°C로 가열한 다음 염료를 물에 부가한다.

b) 염료 보조 용액 제조: 완충액(황산 암모늄 1.25 g/L), 균염제(leveler)(Ciba Tinegal® ALS 0.625 g/L), 윤활제(Cibafluid® LA 1.875 g/L), 및 소포제(Cibaflow® SF 0.125 g/L)를 함유하는 염료 보조제 용액을 제조하였다. 10% (w/w) 농도의 아세트산을 사용하여 pH를 4.5~5.5로 조정한다. 이것은 마스터 염료 보조 용액이다.

c) 폴리프로필렌 섬유 염색: ROACHES 프로그램 염색욕을 다음 조건, 즉 2°C/분의 비율로 30°C에서 125°C로 온도상승시키고 125°C에서 60분간 유지시킨 다음, 분당 5.5°C의 최대 냉각비율로 냉각시킨다.

0.4% 염료 OWF(On the Weight of Fiber)를 얻기 위해서, 40 g의 염료 마스터 용액, 160 g의 보조 마스터 용액, 앞에서 제조한 10 g의 폴리프로필렌 양말을 ROACHES 강철 250 cc 실린더에 부가한다. 그러므로, 액체 비는 20-1이다. 이 실린더를 밀봉하고, 염료 욕에 넣고 주기/실린더 회전을 개시한다. 염료 주기가 완료된 후, 양말을 실린더로부터 제거한다. 상기 양말을 수돗물로 행군다. 과량의 물을 원심분리에 의해 양말로로부터 제거하고 강제 공기 대류 오븐 중 100°C에서 15분간 건조한다.

d) 감량 가공(Reduction clearance): 섬유에 고정되지 않은 느슨한 염료를 제거하기 위해 양말을 감량 가공한다. 이것은 염색된 폴리프로필렌 양말 10g을 30°C에서 10분 동안 다음을 포함하는 용액 200 cc로 처리함으로써 실시한다: 3 cc/L 40% NaOH w/v, 1 g/L 수소아황산 나트륨 및 1 g/L. 감량 가공 후 양말을 행구고 상기 기재한 바와 같이 건조한다.

e) 광견뢰도를 평가하기 위한 장치 및 방법; 색 변화, K/S, 크록견뢰도 및 내세척성을 평가하기 위한 상세 조건:

처리 완료된 양말을 2번 접고 데이터컬러 분광광도계(Datacolor Spectrophotometer) SF600상에서 최소 반사율의 파장에서 K/S 값을 측정한다. 장치 조건은 다음과 같다: CIE 랩, D65 조명, 10도 관찰, 포함된 분광 성분(SCD), 작은 면적 시야 (small area view: SAV), 스캐닝 파장 = 400~700 nm이다. K/S 값이 더 높을수록 셰이드의 깊이가 더 향상됨을 나타낸다. K/S 값은 최소 반사율에서 K = 흡수, S = 산란, R = 반사치일 때 다음 식으로 계산된다:

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

샘플을 ASTM G26에 따라 아틀라스 Ci65A 크세논 아크 웨더로미터에서 노화시험한다. 웨더로미터(건조) 조건은 다음과 같다: 블랙 패널 온도 = 63°C, 조사 = 0.35 W/m², 습윤 벌브 디프레션 = 14°C, 콘디쇼닝 물 = 38°C, 주기 = 연속적인 광, 필터 = 보로실리케이트.

노화 전후의 색 변화는 델타E(DE)이다. DE는 L, a 및 b값으로부터 산출하며, 이 값은 하기 방정식을 이용하여 반사치로부터 CIE 계로부터 얻는다:

$$[(\text{델타 } L)^2 + (\text{델타 } a)^2 + (\text{델타 } b)^2]^{1/2} = \text{델타 } E \text{ (DE)}$$

다음 샘플을 제조한다. 모든 샘플은 염색성 첨가제 혼합물 8 중량%를 함유한다.

Control Blue A:

염료: 0.4 OWF Blue R200

안정화제 없음

Control Red A:

염료: 0.4 OWF Red FBN

안정화제 없음

Control Yellow A:

염료: 0.4 WOF Yellow CR

안정화제 없음

Control Blue B:

염료: 1.0 OWF Blue R200

안정화제 없음

Control Red B:

염료: 1.0 OWF Red FBN

안정화제 없음

Control Yellow B:

염료: 1.0 OWF Yellow CR

안정화제 없음

A) 염료: 0.4 OWF Blue R200

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.17% NORP

B) 염료: 0.4 OWF Blue R200

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.18% NH, 0.12% BZT

C) 염료: 0.4 OWF Red FBN

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.17% NORP

D) 염료: 0.4 OWF Red FBN

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.18% NH, 0.12% BZT

E) 염료: 0.4 OWF Yellow CR

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.17% NORP

F) 염료: 0.4 OWF Yellow CR

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.17% NMe

G) 염료: 1.0 OWF Blue R200

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.17% NORP

H) 염료: 1.0 OWF Blue R200

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.17% NMe

J) 염료: 1.0 OWF Red FBN

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.17% NORP

K) 염료: 1.0 OWF Red FBN

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.12% BZT

L) 염료: 1.0 OWF Yellow CR

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.17% NORP

M) 염료: 1.0 OWF Yellow CR

안정화 첨가제: 0.12% HPT, 0.17% NMe

그 결과를 다음 표에 나타낸다. 청색 염색 샘플의 K/S는 630 nm에서, 적색 염색 샘플은 520 nm에서, 그리고 황색 염색 샘플은 450 nm에서 각각 측정된다.

샘플 K/S DE@ 240 시간

Control Blue A 10.1 35.0

A 10.9 11.5

B 11.6 13.2

Control Red A 10.8 38.6

C 10.1 8.7

D 10.7 7.4

Control Yellow A 14.7 24.6

E 15.0 15.1

F 14.5 17.0

Control Blue B 15.4 25.5

G 15.5 9.9

H 17.5 9.1

Control Red B 17.8 21.9

J 19.2 13.1

K 19.5 15.0

Control Yellow B 15.5 31.1

L 18.4 17.8

M 16.5 16.9

본 발명의 배합물은 우수한 염색성과 광견뢰도를 나타낸다.

광견뢰도는 이를테면 ASTM G26에 따라 측정할 때, 240 시간의 DE 값 약 20 미만을 갖는 것으로 측정된다. 예를 들면 본 DE는 ASTM G26에 따라 측정할 때 240 시간에서 약 15 미만이다.