(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월23일
(11) 등록번호 10-1147633
(24) 등록일자 2012년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/04 (2006.01) *D06M 13/224* (2006.01)
C08K 5/092 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7025364
(22) 출원일자(국제) 2005년04월25일
심사청구일자 2010년04월23일
(85) 번역문제출일자 2006년12월01일
(65) 공개번호 10-2007-0007381
(43) 공개일자 2007년01월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/051828
(87) 국제공개번호 WO 2005/106107
국제공개일자 2005년11월10일
(30) 우선권주장
04101888.8 2004년05월03일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2003004759 A1*
KR1020020027272 A*
JP소화60017183 A
JP평성02251675 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
훈츠만 어드밴스트 머티리얼스(스위처랜드) 게엠베하
스위스 체하-4057 바젤 클리벡슈트라쎄 200
(72) 발명자
페터 한스-외르크
스위스 체하-4057 바젤 밴델가쎄 6
브링크만 클라우디우스
독일 79540 뢰라흐 프리돌린-엔겔-슈트라쎄 72
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드 염색용 산 공여체**

(57) 요 약

(A) 2 내지 20개의 하이드록실 그룹을 함유하는 폴리하이드록시 화합물의 C_1-C_2 카복실산 에스테르 및 (B) pK_a 값이 6 내지 8인 N-헤테로사이클릭 화합물을 포함하는 보조제 조성물은 저장 안정성이고 폴리아미드를 염색하는데 있어 산 공여체로서 적합하다.

특허청구의 범위

청구항 1

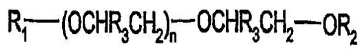
(A) 2 내지 20개의 하이드록실 그룹을 함유하는 폴리하이드록시 화합물의 C_1-C_2카복실산 에스테르 20 내지 95 중량%;

(B) pK_a 값이 6 내지 8인 N-헤테로사이클릭 화합물 0.2 내지 10중량% 및

(C) 화학식 1의 글리콜 또는 글리콜 에테르 0 내지 70중량%로 이루어지고,

각각의 경우 성분 (A), (B) 및 (C)의 합이 100중량%인, 보조제(adjuvant) 조성물.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2는 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이고, 단 라디칼 R_1 및 R_2 중의 적어도 하나는 수소이고,

R_3은 수소 또는 메틸이고,

n은 0 내지 8이다.

청구항 2

청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 성분 A가 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜의 C_1-C_2카복실산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜의 C_1-C_2카복실산 에스테르, 글리세롤의 C_1-C_2카복실산 에스테르, 글리세롤/에틸렌 옥사이드 부가 생성물 또는 글리세롤/프로필렌 옥사이드 부가 생성물의 C_1-C_2카복실산 에스테르, 글루코스의 C_1-C_2카복실산 에스테르, 또는 글루코스/에틸렌 옥사이드 부가 생성물 또는 글루코스/프로필렌 옥사이드 부가 생성물의 C_1-C_2카복실산 에스테르인, 보조제 조성물.

청구항 3

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 성분 A가, C_1-C_2카복실산과, 에틸렌 글리콜, 2 내지 4개의 에틸렌 그룹을 함유하는 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 2 내지 4개의 프로필렌 그룹을 함유하는 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 2 내지 6개의 에틸렌 그룹을 함유하는 글리세롤/에틸렌 옥사이드 부가 생성물 또는 2 내지 6개의 프로필렌 그룹을 함유하는 글리세롤/프로필렌 옥사이드 부가 생성물의 반응 생성물인, 보조제 조성물.

청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 성분 A가, 2 내지 20개의 하이드록실 그룹을 함유하는 폴리하이드록시 화합물의 포름산 에스테르, 클로로아세트산 에스테르, 하이드록시아세트산 에스테르 또는 옥살산 에스테르인, 보조제 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 A가, 에틸렌 글리콜 모노포르메이트, 에틸렌 글리콜 디포르메이트, 디에틸렌 글리콜 모노포르메이트, 디에틸렌 글리콜 디포르메이트, 에틸렌 글리콜 모노(클로로아세테이트), 에틸렌 글리콜 디(클로로아세테이트), 디에틸렌 글리콜 모노(클로로아세테이트), 디에틸렌 글리콜 디(클로로아세테이트), 에틸렌 글리콜 모노(하이드록시아세테이트), 에틸렌 글리콜 디(하이드록시아세테이트), 디에틸렌 글리콜 모노(하이드록시아세테이트), 디에틸렌 글리콜 디(하이드록시아세테이트), 에틸렌 글리콜 모노(옥살레이트), 에틸렌 글리

콜 디(옥살레이트), 디에틸렌 글리콜 모노(옥살레이트) 또는 디에틸렌 글리콜 디(옥살레이트)인, 보조제 조성물.

청구항 6

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 성분 B가 모르폴린, 이미다졸, 피리딘, 퀴놀린 또는 이소퀴놀린 화합물인, 보조제 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 성분 B가 이미다졸 또는 2,4-루티딘인, 보조제 조성물.

청구항 8

청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 500:1 내지 4:1의 중량비의 성분 A와 성분 B로 이루어진, 보조제 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 성분 C가 R_1 및 R_2가 수소이고 n이 0 내지 2인 화학식 1의 글리콜인, 보조제 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 성분 C가 디프로필렌 글리콜인, 보조제 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

처리 용액 (processing liquor)이 제1항에 따르는 조성물을 포함하는 것인, 텍스타일 처리 공정에서의 pH 조절 방법.

청구항 14

청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제13항에 있어서, 상기 텍스타일-처리 공정이 염색 방법인, 텍스타일 처리 공정에서의 pH 조절 방법.

청구항 15

염색되지 않은 텍스타일 섬유 재료를 하나 이상의 염료 및 제1항에 따르는 조성물을 포함하는 수성 흡진 염색 용액과 20 내지 40℃에서 pH 6 내지 9에서 접촉시킨 다음, 90 내지 150℃로 승온시키고, 이때 pH가 4 내지 7로 저하되는, 천연 또는 합성 텍스타일 섬유의 염색 방법.

명 세 서

[0001] 본 발명은 C_1-C_2카복실산 에스테르 및 N-헤테로사이클릭 화합물을 포함하는 보조제 조성물 및 텍스타일 처리 공정에서 pH를 조절하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 텍스타일의 염색에서, 소위 산 공여체는 흔히 염색 용액에 가하고, 이를 염색 공정 동안 가수분해하고, 그렇게 함으로써 산을 방출시켜 pH의 느린 감소를 유도한다. 이는 보다 느리고 보다 균일한 염료의 흡진(exhaustion) 및 그 결과로서, 우수한 염색 균염성을 입증한다. 독일 특허 제34 17 780호에서는 폴리에틸렌

글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜의 포름산 에스테르가 적합한 산 공여체로서 권장된다. 그러나, 이들 포르메이트는 가수분해에 매우 민감하고 심지어 저장 동안 특정 정도로 분해된다.

[0003] 따라서, 본 발명의 과제는 고도의 저장 안정성을 갖는 산 공여체의 균질한 무수 액체 배합물을 제조하는 것이다.

[0004] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 특정의 카복실산 에스테르 배합물의 가수분해되는 경향을 N-헤테로사이클릭 화합물을 첨가함으로써 상당히 감소시킬 수 있음이 밝혀졌다. N-헤테로사이클은 무수 배합물에 아무 문제없이 균질하게 도입될 수 있어, 승온에서도 우수한 저장 안정성을 나타낸다.

[0005] 따라서, 본 발명은

[0006] (A) 2 내지 20개의 하이드록실 그룹을 함유하는 폴리하이드록시 화합물의 C_1-C_2 카복실산 에스테르 및

[0007] (B) pK_a 값이 6 내지 8인 N-헤테로사이클릭 화합물을 포함하는 보조제 조성물에 관한 것이다.

[0008] 텍스타일 처리 공정에서 pH 조절 특성을 갖는 산 공여체로서의 글리콜의 포름산 에스테르의 용도는, 예를 들어, 미국 특허 제4,568,351호에 공지되어 있다.

[0009] C_1-C_2카복실산 에스테르 제조용으로 적합한 폴리하이드록시 화합물은, 예를 들어, 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 및 글루코스 및 또한 이들 화합물의 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 부가 생성물이다.

[0010] 성분 A에 따르는 C_1-C_2카복실산 에스테르는 공지되어 있거나, 공지된 방법에 따라, 예를 들어, 적합한 폴리하이드록시 화합물과 C_1-C_2카복실산 또는 적합한 카복실산 유도체를 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0011] 완전 에스테르화 화합물 및 또한 부분 에스테르화 화합물 모두 성분 A로서 적합하다. 완전 에스테르화 폴리하이드록시 화합물과 부분 에스테르화 폴리하이드록시 화합물의 혼합물도 또한 가능하다. 성분 A가 디카복실산(예: 옥살산)의 에스테르일 경우, 이는 모노에스테르 또는 디에스테르 형태 또는 모노에스테르와 디에스테르의 혼합물 형태일 수 있다. 디카복실산 디에스테르가 바람직하다.

[0012] C_1-C_2카복실산 에스테르 제조용으로 적합한 C_1-C_2카복실산은, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 클로로아세트산, 브로모아세트산, 하이드록시아세트산 및 옥살산이다.

[0013] 성분 A로서, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜의 C_1-C_2카복실산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜의 C_1-C_2카복실산 에스테르, 글리세롤의 C_1-C_2카복실산 에스테르, 글리세롤/에틸렌 옥사이드 부가 생성물 또는 글리세롤/프로필렌 옥사이드 부가 생성물의 C_1-C_2카복실산 에스테르, 글루코스의 C_1-C_2카복실산 에스테르, 또는 글루코스/에틸렌 옥사이드 부가 생성물 또는 글루코스/프로필렌 옥사이드 부가 생성물의 C_1-C_2카복실산 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다.

[0014] 성분 A로서, C_1-C_2카복실산과 에틸렌 글리콜, 2 내지 4개의 에틸렌 그룹을 함유하는 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 2 내지 4개의 프로필렌 그룹을 함유하는 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 2 내지 6개의 에틸렌 그룹을 함유하는 글리세롤/에틸렌 옥사이드 부가 생성물 또는 2 내지 6개의 프로필렌 그룹을 함유하는 글리세롤/프로필렌 옥사이드 부가 생성물의 반응 생성물이 특히 바람직하다.

[0015] 성분 A로서, 2 내지 20개의 하이드록실 그룹을 함유하는 폴리하이드록시 화합물의 포름산 에스테르, 클로로아세트산 에스테르, 하이드록시아세트산 에스테르 또는 옥살산 에스테르도 또한 바람직하다.

[0016] 특히 바람직한 산 공여체는 에틸렌 글리콜 모노포르메이트, 에틸렌 글리콜 디포르메이트, 디에틸렌 글리콜 모노포르메이트, 디에틸렌 글리콜 디포르메이트, 에틸렌 글리콜 모노(클로로아세테이트), 에틸렌 글리콜 디(클로로아세테이트), 디에틸렌 글리콜 모노(클로로아세테이트), 디에틸렌 글리콜 디(클로로아세테이트), 에틸렌 글리콜 모노(하이드록시아세테이트), 에틸렌 글리콜 디(하이드록시아세테이트), 디에틸렌 글리콜 모노(하이드록시아세테이트), 디에틸렌 글리콜 디(하이드록시아세테이트), 에틸렌 글리콜 모노(옥살레이트), 에틸렌 글리콜 디(옥살레이트), 디에틸렌 글리콜 모노(옥살레이트) 또는 디에틸렌 글리콜 디(옥살레이트)이다.

[0017] 성분 B로서, 원칙적으로 pK_a가 6 내지 8인 임의의 N-헤테로사이클릭 화합물이 적합하다. 이러한 화합물은 피롤리딘, 피롤, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 피리딘, 퀴놀린 또는 이소퀴놀린으로

부터 유도될 수 있다.

[0018] 바람직한 성분 B는 모르폴린 화합물, 이미다졸 화합물, 피리딘 화합물, 퀴놀린 화합물 또는 이소퀴놀린 화합물이다.

[0019] 적합한 성분 B의 예에는 이미다졸, 히스티딘, 2-메틸벤즈이미다졸, 2-아미노피리딘, 2,4-디메틸피리딘 (2,4-루티딘), 2,4,6-트리메틸피리딘, 1-아미노이소퀴놀린 및 4-메틸모르폴린이 있다.

[0020] 본 발명에 따르는 조성물 중의 성분 B로서, 이미다졸 및 2,4-루티딘이 특히 바람직하다.

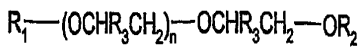
[0021] 본 발명에 따르는 조성물 중의 성분 A와 B의 비는 광범위한 범위내에서 가변적이다.

[0022] 성분 A 대 B의 중량비는 바람직하게는 500:1 내지 4:1, 특히 100:1 내지 10:1, 매우 특히 60:1 내지 20:1이다.

[0023] 산도를 조정하기 위해, 유기 용매, 유리하게는 글리콜 또는 글리콜 에테르를 또한 본 발명에 따르는 조성물에 첨가할 수 있다.

[0024] 따라서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 성분 A 및 B 및, 또한 (C) 화학식 1의 글리콜 또는 글리콜 에테르를 포함하는 조성물에 관한 것이기도 하다.

화학식 1

[0025] 

[0026] 상기 화학식 1에서,

[0027] R_1 및 R_2는 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이고, 단 라디칼 R_1 및 R_2 중의 적어도 하나는 수소이고,

[0028] R_3은 수소 또는 메틸이고,

[0029] n은 0 내지 8이다.

[0030] 화학식 1의 화합물은 공지되어 있고 다수가 시판되고 있다. 이의 예로는 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르가 있다.

[0031] 본 발명에 따르는 바람직한 조성물은 성분 C로서, R_1 및 R_2가 수소이고 n이 0 내지 2인 화학식 1의 글리콜을 포함한다.

[0032] 성분 C로서, 디에틸렌 글리콜, 특히 디프로필렌 글리콜이 특히 바람직하다.

[0033] 본 발명에 따르는 조성물 중의 성분 A, B 및 C의 상대량은 광범위한 범위내에서 가변적이다.

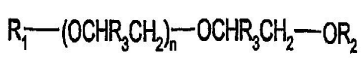
[0034] (A) 2 내지 20개의 하이드록실 그룹을 함유하는 폴리하이드록시 화합물의 C_1-C_2카복실산 에스테르 20 내지 95중량%, 바람직하게는 30 내지 90중량%, 특히 50 내지 80중량%;

[0035] (B) pK_a 값이 6 내지 8인 N-헤테로사이클릭 화합물 0.2 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%, 특히 1 내지 3중량% 및

[0036] (C) 화학식 1의 글리콜 또는 글리콜 에테르 0 내지 70중량%, 바람직하게는 10 내지 60중량%, 특히 20 내지 45중량%를 포함하고,

[0037] 성분 (A), (B) 및 (C)의 합이 100중량%인 조성물이 바람직하다.

[0038] 화학식 1

[0039] 

[0040] 상기 화학식 1에서,

[0041] R_1 및 R_2는 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이고, 단 라디칼 R_1 및 R_2 중의 적어도 하나는 수소이고,

[0042] R_3은 수소 또는 메틸이고,

[0043] n은 0 내지 8이다.

[0044] 본 발명에 따르는 보조제는, 성분 A, B 및, 경우에 따라, C 이외에, 추가의 통상의 첨가제, 예를 들어, 분산제, 습윤제 및 소포제를 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명은 또한 텍스타일 처리 공정에서 pH를 조절하는 방법에 관한 것이기도 하고, 이때 처리 용액은 상기 정의된 바와 같은 보조제 조성물을 포함한다.

[0046] 본 발명에 의해 이해되는 텍스타일 처리 공정은 가장 광범위한 의미로, 염색, 날염 및 증백 방법, 텍스타일의 표백, 텍스타일의 가공, 울의 염소화 및 pH가 방법 상에 영향을 미치는 임의의 방법이지만, 특히 염색 방법이다.

[0047] 본 발명에 따르는 방법에 적합한 텍스타일 기질은 특히 산 조건하에 가공되고, 처리되거나 염색되는 것들, 예를 들어, 셀룰로스 2½-아세테이트, 디아세테이트 또는 트리아세테이트, 개질된 폴리프로필렌, 폴리에스테르 또는 폴리아크릴로니트릴 및, 특히 천연 폴리아미드 또는 합성 폴리아미드이다.

[0048] 적합한 폴리아미드 섬유 재료는 천연 폴리아미드 섬유 재료, 예를 들어, 울 또는 실크, 및 합성 폴리아미드 섬유 재료, 예를 들어, 폴리아미드-6 또는 폴리아미드-6.6, 및 섬유 블렌드, 예를 들어, 울/셀룰로스 또는 폴리아미드/셀룰로스 섬유 블렌드, 폴리아미드/울 섬유 블렌드 또는 폴리아미드/엘라스탄 섬유 블렌드를 포함한다. 당해 섬유 재료는 바람직하게는 합성 폴리아미드 섬유 재료이다.

[0049] 텍스타일 재료는 임의 형태로, 예를 들어, 섬유, 사, 직포 또는 편직물 형태로 사용될 수 있다.

[0050] 본 발명에 따르는 보조제 조성물에 의한 섬유 재료의 처리는 바람직하게는 흡진 공정(exhaust process)으로 수행되고, 이때 용액 비는 광범위한 범위내에서 선택될 수 있고, 예를 들어, 1:3 내지 1:100, 바람직하게는 1:4 내지 1:50, 특히 1:5 내지 1:20이다.

[0051] 일반적으로, 우수한 결과는 본 발명에 따르는 보조제 조성물이 0.1 내지 10g/ℓ, 바람직하게는 0.2 내지 6g/ℓ의 양으로 사용될 경우 수득된다.

[0052] 특별한 장치는 필요하지 않다. 예를 들어, 통상의 염색 장치, 예를 들어, 개방 욕, 윈치 벡(winch becks), 지그 또는 패들, 제트 또는 순환 장치가 사용될 수 있다.

[0053] 과정은, 예를 들어, 20 내지 130℃, 바람직하게는 50 내지 120℃, 특히 바람직하게는 60 내지 100℃의 온도에서 유리하게 수행된다. 처리 시간은, 예를 들어, 10 내지 90분, 바람직하게는 15 내지 60분일 수 있다.

[0054] 본 발명의 바람직한 양태는 천연 또는 합성 텍스타일 섬유의 염색 방법을 포함하고, 여기서 염색되지 않은 텍스타일 섬유 재료를 하나 이상의 염료 및 제1항에 따르는 조성물을 포함하는 수성 흡진 염색 용액과 20 내지 40℃에서 pH 6 내지 9에서 접촉시킨 다음, 90 내지 150℃로 승온시키고, 이때 pH가 4 내지 7로 저하된다.

[0055] 당해 용액은, 본 발명에 따르는 보조제 이외에, 추가의 통상의 첨가제, 예를 들어, 전해질, 예를 들어, 염화나트륨 또는 황산나트륨, 분산제, 습윤제 및 소포제를 포함할 수 있다.

[0056] 염색은 바람직하게는 음이온성 염료, 예를 들어, 문헌[참조: Colour Index, 3rd edition (1971)]에 기재된 임의의 통상의 음이온성 염료를 사용하여 수행된다.

[0057] 음이온성 염료의 예에는 설포 그룹 함유 모노아조, 폴리아조, 금속 착물 아조, 안트라퀴논, 프탈로시아닌 및 포르마잔 염료가 포함된다.

[0058] 섬유 재료를 염색하는데 사용되는 음이온성 염료는 이들의 유리 설폰산 형태 또는 이들의 염 형태일 수 있다.

[0059] 섬유 재료를 염색하는데 사용되는 염료는 추가의 첨가제, 예를 들어, 염화나트륨 또는 덱스트린을 포함할 수 있다.

[0060] 섬유 재료의 염색은 통상의 염색 또는 날염 방법, 예를 들어, 패딩 또는 흡진 공정에 따라서 수행될 수 있다. 염색 용액 또는 날염 페이스트는, 물 및 염료 이외에, 추가의 첨가제, 예를 들어, 습윤제, 소포제, 균염제 또는 텍스타일 재료의 특성에 영향을 미치는 제제, 예를 들어, 연화제, 난연제, 또는 발오제, 발수제 및 발유제, 및 수-연화제 및 천연 또는 합성 증점제, 예를 들어, 알기네이트 및 셀룰로스 에테르를 포함할 수 있

다.

[0061] 염욕에 사용되는 염료량은 필요한 색조의 농도에 따라 광범위한 범위내에서 가변적이고, 일반적으로, 염색될 재료를 기준으로 하여, 0.01 내지 15중량%, 특히 0.01 내지 10중량%의 양이 유리한 것으로 판명되었다.

[0062] 음이온성 염료 또는 반응성 염료에 의한 염색은 pH 1 내지 8, 특히 2 내지 7에서 수행되는 것이 바람직하다. 용액 비는 광범위한 범위내에서 선택될 수 있고, 예를 들어, 1:3 내지 1:50, 바람직하게는 1:5 내지 1:30이다. 염색은 바람직하게는 50 내지 130℃, 특히 80 내지 120℃에서 수행된다.

[0063] 본 발명의 방법에 따라서, 폴리아미드 섬유 재료에 대한 염료, 예를 들어, 음이온성 염료 또는 반응성 염료의 염색물이 수득되고, 이 염색물은 고도의 균염성을 특징으로 한다.

[0064] 하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

[0065] 실시예 1: 저장 안정성

[0066] 보조제 조성물은 에틸렌 글리콜 디포르메이트 60중량부, 이미다졸 1.5중량부 및 디프로필렌 글리콜 38.5중량부를 혼합하여 제조한다(배합물 1). 농축된 생성물을 수주 동안 저장하고, pH를 측정하기 위해 각각 탈이온수 중의 1% 용액을 제조한다. 시판되는 산 공여체의 1% 용액을 비교용으로 사용한다. 측정된 pH 값은 표 1에 제시하였다.

표 1

[0067]

저장	pH 값 배합물 1	pH 값 참조 생성물
0 주	7.0	5.3
1 주	6.6	5.0
4 주	6.6	4.7
8 주	6.7	4.5
12주	6.4	4.4

[0068] 실시예 2: 음이온성 염료를 사용하는 폴리아미드의 염색

[0069] 폴리아미드 직물(PA 6.6) 5g을 1% 에리오패스트(Eriofast®) 레드 3B[제조원: 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)] 및 배합물 1(본 발명) 또는 참조 생성물(비교용) 1g/ℓ를 포함하는 용액 50g에 실온에서 침지시킨다. 이어서, 당해 용액을 2℃/분의 가열 속도로 98℃로 가열한다. 98℃에서 60분 후, 당해 용액을 3℃/분으로 60℃로 냉각시킨다. 염색 공정 동안 측정된 pH 값을 표 2에 제시하였다.

표 2

[0070]

온도	pH 값 배합물 1	pH 값 참조 생성물
20°C	6.85	6.75
50°C	6.2	5.7
60°C	6.05	5.45
70°C	5.7	4.9
80°C	5.15	4.45
90°C	4.65	4.25
98°C	4.4	4.15

[0071] 배합물 1에 의한 염색물은 향상된 균염성 및 보다 균일한 직물 외관을 특징으로 한다.

[0072] 실시예 3: 음이온성 염료를 사용하는 폴리아미드의 삼색 염색

[0073] 폴리아미드 직물(PA 6.6) 5g을 0.8% 에리오닐(Erionyl®) 옐로우 A-R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.4% 에리오닐 레드 A-2BF(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.6% 에리오닐 블루 A-R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및 2% 유니바딘(Univadine®) MC new(균염제, 제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및, 경우에 따라, 0.5g/

ℓ, 1.0g/ℓ 또는 4.0g/ℓ의 배합물 1을 포함하는 용액 50g에 50℃에서 침지시킨다. 이어서, 당해 용액을 2℃/분의 가열 속도로 98℃로 가열한다. 98℃에서 60분 후, 당해 용액을 3℃/분으로 50℃로 냉각시킨다. 염색 공정 동안 측정된 pH 값을 표 3에 제시하였다.

표 3

온도	pH 값 배합물 1 0.5g	pH 값 배합물 1 1.0g	pH 값 배합물 1 4.0g
50°C	7.2	7.0	6.5
50°C에서 10분	6.7	6.5	6.0
60°C	6.4	6.2	5.2
70°C	6.2	5.8	5.1
80°C	6.0	5.6	4.6
90°C	5.7	5.0	4.2
98°C	5.2	4.5	3.9
98°C에서 30분	4.8	4.2	3.4
98°C에서 60분	4.6	4.0	3.1
50°C	4.9	4.3	3.5

[0074]

[0075] 이렇게 수득된 갈색 염색물은 향상된 균염성 및 보다 균일한 직물 외관을 특징으로 한다.

[0076] 실시예 4: 음이온성 염료를 사용하는 폴리아미드의 삼색 염색

[0077] 폴리아미드 직물(PA 6.6) 5g을 0.4% 에리오닐 옐로우 A-R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.6% 에리오닐 레드 A-2BF(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.8% 에리오닐 블루 A-R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및 2% 유니바딘 MC new(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및, 경우에 따라, 0.5g/ℓ, 1.0g/ℓ 또는 2.0g/ℓ의 배합물 1을 포함하는 용액 50g에 50℃에서 침지시킨다. 이어서, 당해 용액을 2℃/분의 가열 속도로 98℃로 가열한다. 98℃에서 60분 후, 당해 용액을 3℃/분으로 50℃로 냉각시킨다. 이렇게 수득된 자주색 염색물은 향상된 균염성 및 보다 균일한 직물 외관을 특징으로 한다.

[0078] 실시예 5: 음이온성 염료를 사용하는 폴리아미드의 삼색 염색

[0079] 폴리아미드 직물(PA 6.6) 5g을 0.73% 에리오패스트 옐로우 R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.43% 에리오패스트 레드 2B(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.76% 에리오패스트 블루 3R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및 2% 유니바딘 MC new(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.5g/ℓ의 시바텍스(Cibatex®) AD-40(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및, 경우에 따라, 디에틸렌 글리콜 비스클로로아세테이트 45중량부, 2,4-루티딘 2.5중량부 및 디프로필렌 글리콜 52.5중량부로 이루어진 1.0g/ℓ, 2.0g/ℓ 또는 4.0g/ℓ의 배합물을 포함하는 용액 50g에 40℃에서 침지시킨다. 이어서, 당해 용액을 2℃/분의 가열 속도로 98℃로 가열한다. 98℃에서 60분 후, 당해 용액을 3℃/분으로 40℃로 냉각시킨다. 이렇게 수득된 자주색 염색물은 향상된 균염성 및 보다 균일한 직물 외관을 특징으로 하고, 이는 염색 동안 보다 균일한 pH 진행에 기인한다.

[0080] 실시예 6: 음이온성 염료를 사용하는 폴리아미드의 삼색 염색

[0081] 폴리아미드 직물(PA 6.6) 5g을 0.73% 에리오패스트 옐로우 R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.43% 에리오패스트 레드 2B(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.76% 에리오패스트 블루 3R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및 2% 유니바딘 MC new(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.5g/ℓ의 Cibatex® AD-40(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및, 경우에 따라, 에틸렌 글리콜 디(하이드록시아세테이트) 45중량부, 2,4-루티딘 2.5중량부 및 디프로필렌 글리콜 52.5중량부로 이루어진 1.0g/ℓ, 2.0g/ℓ 또는 4.0g/ℓ의 배합물을 포함하는 용액 50g에 40℃에서 침지시킨다. 이어서, 당해 용액을 2℃/분의 가열 속도로 98℃로 가열한다. 98℃에서 60분 후, 당해 용액을 3℃/분으로 40℃로 냉각시킨다. 이렇게 수득된 자주색 염색물은 향상된 균염성 및 보다 균일한 직물 외관을 특징으로 하고, 이는 염색 동안 보다 균일한 pH 진행에 기인한다.

[0082] 실시예 7: 음이온성 염료를 사용하는 폴리아미드의 삼색 염색

[0083] 폴리아미드 직물(PA 6.6) 5g을 0.73% 에리오패스트 옐로우 R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.43% 에리오패스트 레드 2B(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.76% 에리오패스트 블루 3R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및 2% 유니바딘 MC new(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.5g/ℓ의 Cibatex® AD-40(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및, 경우에 따라, 에틸렌 글리콜 비스옥살레이트 45중량부, 2,4-루티딘 2.5중량부 및 디프로필렌 글리콜 52.5중량부로 이루어진 1.0g/ℓ, 2.0g/ℓ 또는 4.0g/ℓ의 배합물을 포함하는 용액 50g에 40℃에서 침지시킨다. 이어서, 당해 용액을 2℃/분의 가열 속도로 98℃로 가열한다. 98℃에서 60분 후, 당해 용액을 3℃/분으로 40℃로 냉각시킨다. 이렇게 수득된 자주색 염색물은 향상된 균염성 및 보다 균일한 직물 외관을 특징으로 하고, 이는 염색 동안 보다 균일한 pH 진행에 기인한다.

[0084] 실시예 8: 음이온성 염료를 사용하는 폴리아미드의 삼색 염색

[0085] 폴리아미드 직물(PA 6.6) 5g을 0.73% 에리오패스트 옐로우 R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.43% 에리오패스트 레드 2B(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.76% 에리오패스트 블루 3R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및 2% 유니바딘 MC new(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.5g/ℓ의 Cibatex® AD-40(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및, 경우에 따라, 0.5g/ℓ또는 4.0g/ℓ의 배합물 1을 포함하는 용액 50g에 40℃에서 침지시킨다. 이어서, 당해 용액을 2℃/분의 가열 속도로 98℃로 가열한다. 98℃에서 60분 후, 당해 용액을 3℃/분으로 70℃로 냉각시킨 다음, 1g/ℓ의 Na_2CO_3를 가하여 알칼리성으로 만든다. 염색 공정 동안 측정된 pH 값을 표 4에 제시하였다.

표 4

온도	pH 값 배합물 1 0.5g	pH 값 배합물 1 4.0g
40°C	7.4	6.6
40°C 에서 10분	7.1	6.3
50°C	7.0	5.9
60°C	6.6	5.5
70°C	6.3	5.0
80°C	6.0	4.8
90°C	5.9	4.2
98°C	5.6	4.0
98°C 에서 30분	5.0	3.6
98°C 에서 60분	4.9	3.2
70°C	4.9	3.1
1g 첨가 / Na_2CO_3 1ℓ 70°C 에서 10분	10.6	10.0

[0086]

[0087] 이렇게 수득된 갈색 염색물은 향상된 균염성 및 보다 균일한 직물 외관을 특징으로 한다.

[0088] 실시예 9: 금속 착물 염료를 사용하는 폴리아미드의 삼색 염색

[0089] 폴리아미드 직물(PA 6.6) 5g을 0.6% 라나셋(Lanaset®) 옐로우 2R(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.6% 라나셋 레드 G(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.4% 라나셋 그레이 G(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및 2% 유니바딘 MC new(균염제, 제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및, 경우에 따라, 0.5g/ℓ, 1.0g/ℓ또는 4.0g/ℓ의 배합물 1을 포함하는 용액에 50℃에서 침지시킨다. 이어서, 당해 용액을 2℃/분의 가열 속도로 98℃로 가열한다. 98℃에서 60분 후, 당해 용액을 3℃/분으로 50℃로 냉각시킨다. 염색 공정 동안 측정된 pH 값을 표 5에 제시하였다.

표 5

온도	pH 값 배합물 1 0.5g	pH 값 배합물 1 1.0g	pH 값 배합물 1 4.0g
50°C	7.1	7.1	6.4
50°C에서 10분	6.6	6.5	5.9
60°C	6.3	6.1	5.4
70°C	6.1	5.9	5.1
80°C	5.9	5.5	4.6
90°C	5.5	5.0	4.2
98°C	5.1	4.6	3.9
98°C에서 30분	4.6	4.1	3.3
98°C에서 60분	4.7	3.9	3.0
50°C	4.9	4.2	3.5

[0090]

[0091] 이렇게 수득된 베이지색 염색물은 향상된 균염성 및 보다 균일한 직물 외관을 특징으로 한다.

[0092] 실시예 10: 금속 착물 염료를 사용하는 폴리아미드의 삼색 염색

[0093] 폴리아미드 직물(PA 6.6) 5g을 0.028% 이르갈란(Irgalan®) 옐로우 3RL 250%(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.049% 이르갈란 그레이 GLN(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.029% 이르갈란 블루 3GL 200%(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.021% 이르갈란 보르듀스(Bordeaux) EL 200%(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.019% 이르갈란 옐로우 GRL 200%(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및 2% 유니바딘 MC new(균염제, 제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및, 경우에 따라, 0.5g/ℓ의 배합물 1을 포함하는 용액 50g에 40℃에서 침지시킨다. 이어서, 당해 용액을 2℃/분의 가열 속도로 98℃로 가열한다. 염색 공정 동안 측정된 pH 값을 표 6에 제시하였다.

표 6

온도	pH 값 배합물 1 0.5g
40°C	7.4
40°C에서 10분	7.0
50°C	6.9
60°C	6.7
70°C	6.5
80°C	6.1
90°C	5.7
98°C	5.5
98°C에서 30분	5.0
98°C에서 60분	4.8

[0094]

[0095] 이렇게 수득된 베이지색 염색물은 향상된 균염성 및 보다 균일한 직물 외관을 특징으로 한다.

[0096] 실시예 11: 음이온성 염료를 사용하는 울의 삼색 염색

[0097] 각종 양모 직물을 울을 염색하는데 통상적인 방법을 사용하여 아히바(Ahiba) 실험실용 염색 장치 중에서 염색시킨다. 당해 공정에서, 10g의 루스 울(loose wool)을 0.45% 라나솔(Lanasol) 옐로우 4G(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.60% 라나솔 레드 6G(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 0.45% 라나솔 블루 3G(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스) 및 0.5g/ℓ 시바플로우(Cibaflow®) CIR(습윤제, 제조원: 시바 스페셜티 케미칼스), 1.0% 알베갈(Albegal®)(양쪽성 계면활성제, 제조원: 바이엘(Bayer)), 5.0% 글라우버염(Glauber's salt) 및, 경우에 따라, 1.0g/ℓ 또는 4.0g/ℓ의 배합물 1을 포함하는 용액 400ml로 처리한다. 염색 공정 동안 측정된 pH 값을 표 7a 내지 7c에 제시하였다.

표 7a

기질: 오스트랄 루스 울(Austral loose wool)
(티피 울(tippy wool))

온도	pH값 배합물 1 1.0g	pH값 배합물 1 4.0g
50°C	6.5	5.5
60°C	6.4	5.3
70°C	5.8	4.8
80°C	5.4	4.5
90°C	5.0	4.2
98°C	4.8	3.9
98°C에서 30분	4.4	3.6
98°C에서 60분	4.4	3.4
70°C	5.0	4.0
40°C	4.9	4.0

[0098]

표 7b

기질: 염소화 울 직물(Basolan DC)

온도	pH값 배합물 1 1.0g	pH값 배합물 1 4.0g
50°C	6.3	5.4
60°C	6.1	5.3
70°C	5.6	4.8
80°C	5.1	4.5
90°C	4.8	4.1
98°C	4.5	3.8
98°C에서 30분	4.3	3.5
98°C에서 60분	4.2	3.3
70°C	4.8	4.0
40°C	4.8	4.0

[0099]

표 7c

기질: 허코세트 모사(Hercosett wool yarn)

온도	pH값 배합물 1 1.0g	pH값 배합물 1 4.0g
50°C	6.4	5.8
60°C	6.3	5.5
70°C	5.9	4.9
80°C	5.5	4.5
90°C	5.1	4.1
98°C	4.8	3.9
98°C에서 30분	4.4	3.5
98°C에서 60분	4.3	3.3
70°C	5.0	4.0
40°C	4.9	4.0

[0100]

[0101] 이렇게 수득된 갈색 염색물은 실질적으로 우수한 톤인톤(tone-in-tone) 부착, 향상된 균염성 및 보다 낮은 스키터리니스(skitteriness)(균염성 부족)를 특징으로 한다.