



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월18일  
(11) 등록번호 10-0847236  
(24) 등록일자 2008년07월14일

(51) Int. Cl.

C09B 29/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7009903  
(22) 출원일자 2003년07월25일  
심사청구일자 2007년01월17일  
번역문제출일자 2003년07월25일  
(65) 공개번호 10-2003-0072390  
(43) 공개일자 2003년09월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/000513  
국제출원일자 2002년01월18일  
(87) 국제공개번호 WO 2002/59216  
국제공개일자 2002년08월01일

(30) 우선권주장

01810079.2 2001년01월26일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP53134828 A\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

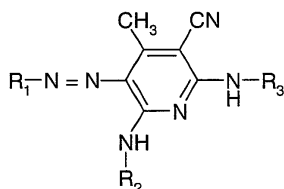
심사관 : 정두한

(54) 아조 염료, 염료 혼합물, 이들의 제조방법 및 이들을 사용한 소수성 섬유 재료의 염색 또는 날염 방법

(57) 요약

본 발명은 화학식 1의 아조 염료, 2개 이상의 구조적으로 상이한 화학식 1의 아조 염료를 포함하는 혼합물 및, 반합성 또는 합성 소수성 섬유 재료의 염색이나 날염에 있어서 이들 아조 염료 및 염료 혼합물의 용도에 관한 것이다.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub>은 벤젠, 나프탈렌, 디페닐, 아조벤젠, 티오펜, 벤조티아졸, 벤즈이소티아졸, 티아디아졸, 인다졸, 벤조트리아졸, 피라졸, 안트라퀴논, 나프톨산 이미드, 크로몬, 프탈이미드 또는 디페닐렌 옥사이드 계열의 디아조 성분 라디칼이며,

R<sub>2</sub>는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며,

R<sub>3</sub>는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이고,

단, 치환체 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중의 하나는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이며, 다른 하나는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며, 치환된 아르알킬 라디칼로서 2-하이드록시-2-페닐에틸은 제외된다.

(56) 선행기술조사문헌

JP 53134828

US 4276045

US 4210583

US 5602238

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

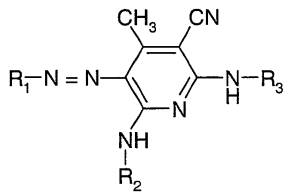
---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

화학식 1의 아조 염료.

화학식 1



상기 화학식 1에서

R<sub>1</sub>은 벤젠 계열의 디아조 성분 라디칼이며,

R<sub>2</sub>는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며,

R<sub>3</sub>는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이고,

단, 치환체 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중의 하나는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이며, 다른 하나는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며, 치환된 아르알킬 라디칼로서 2-하이드록시-2-페닐에틸은 제외된다.

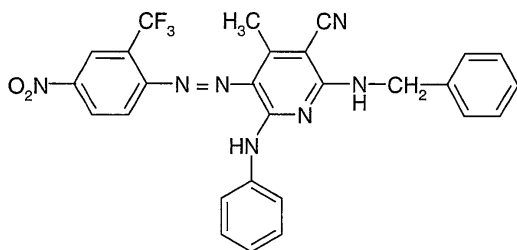
### 청구항 2

제1항에 따르는 화학식 1의 2개 이상의 구조적으로 상이한 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물.

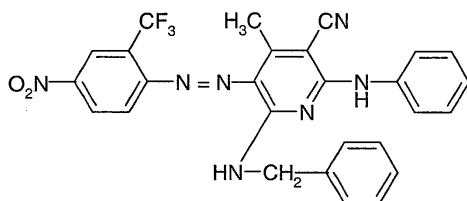
### 청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 2의 아조 염료와 화학식 3의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물.

화학식 2



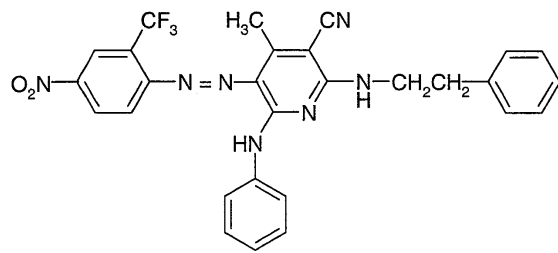
화학식 3



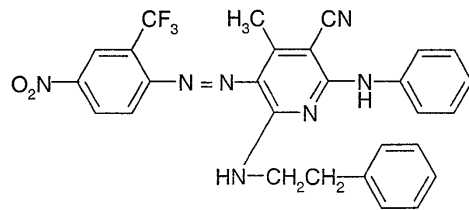
### 청구항 4

제2항에 있어서, 화학식 4의 아조 염료와 화학식 5의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물.

화학식 4



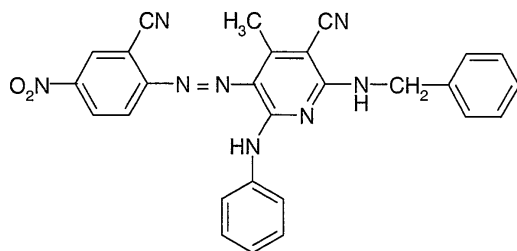
화학식 5



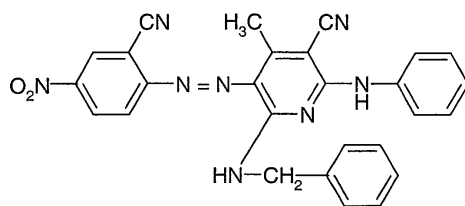
청구항 5

제2항에 있어서, 화학식 6의 아조 염료와 화학식 7의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물.

화학식 6



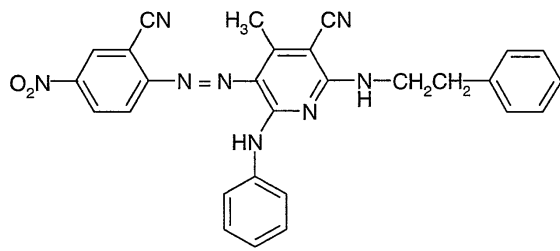
화학식 7



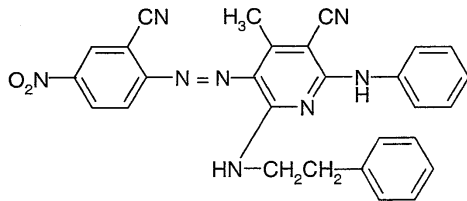
청구항 6

제2항에 있어서, 화학식 8의 아조 염료와 화학식 9의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물.

화학식 8



화학식 9



청구항 7

제1항에 따르는 화학식 1의 4개의 구조적으로 상이한 염료를 포함하는 염료 혼합물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

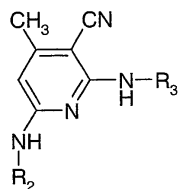
청구항 10

화학식 50의 화합물을 디아조화시킨 다음, 화학식 51의 커플링 성분에 커플링시키는, 제1항에 따르는 화학식 1의 아조 염료의 제조방법.

화학식 50



화학식 51



상기 화학식 50 및 51에서,

$R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 는 제1항에서 화학식 1에 대해 정의된 바와 같다.

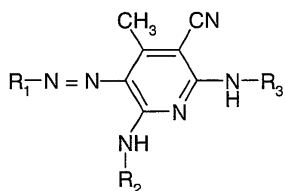
청구항 11

제1항에 따른 화학식 1의 아조 염료 또는 제2항에 따른 염료 혼합물을 반합성 또는 합성 소수성 섬유 재료에 적용시키거나 상기 재료에 혼입시키는, 반합성 또는 합성 소수성 섬유 재료의 염색 또는 날염 방법.

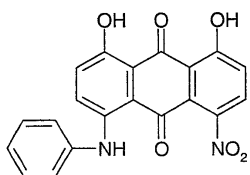
## 청구항 12

화학식 1의 하나 이상의 적색 염색 아조 염료, 화학식 10, 11, 12 및 13의 청색 염색 염료로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 청색 염색 염료 및, 화학식 14, 15, 16, 17 및 18의 황색 염색 염료로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 황색 염색 염료를 포함하는 삼색 혼합물.

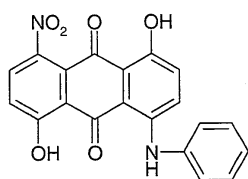
화학식 1



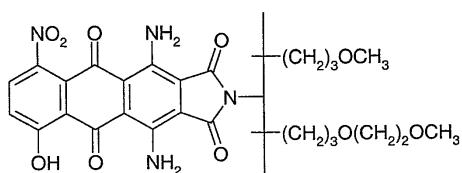
화학식 10



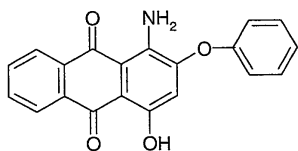
화학식 11



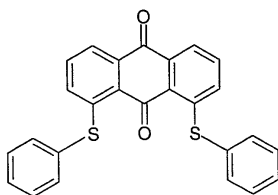
화학식 12



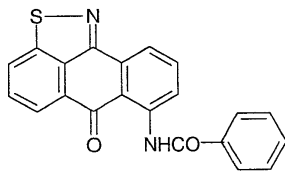
화학식 13



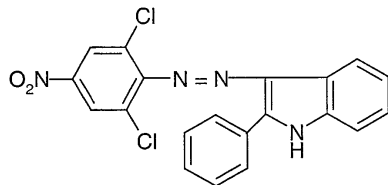
화학식 14



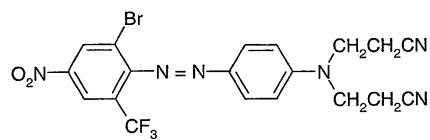
화학식 15



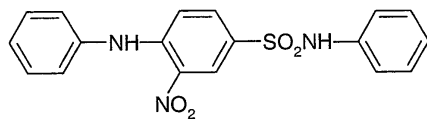
화학식 16



화학식 17



화학식 18



상기 화학식에서,

R<sub>1</sub>은 벤젠, 나프탈렌, 디페닐, 아조벤젠, 티오펜, 벤조티아졸, 벤즈이소티아졸, 티아디아졸, 인다졸, 벤조트리아졸, 피라졸, 안트라퀴논, 나프톨산 이미드, 크로몬, 프탈이미드 또는 디페닐렌 옥사이드 계열의 디아조 성분 라디칼이며,

R<sub>2</sub>는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며,

R<sub>3</sub>는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이고,

단, 치환체 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중의 하나는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이며, 다른 하나는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며, 치환된 아르알킬 라디칼로서 2-하이드록시-2-페닐에틸은 제외된다.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

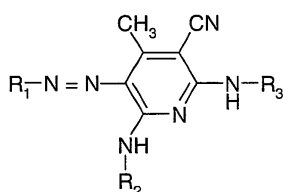
삭제

**명세서**

## 발명의 상세한 설명

- <1> 본 발명은 아조 염료, 이의 제조방법 및 반합성 또는 합성 소수성 섬유 재료의 염색이나 날염에서의 이의 용도에 관한 것이다.
- <2> 아조 염료 및 반합성 또는 합성 소수성 섬유 재료의 염색에서의 이의 용도는 공지되어 있다. 그러나, 이러한 염료는 최고의 요구조건들, 특히 고온 광 견뢰도 및/또는 색 강도에 관해서 항상 완전하게 만족시키는 것이 아님이 판명되었다. 따라서, 고온 광 견뢰도를 가지며, 착색이 강하고 알칼리에 안정적인 염색물이나 날염물을 수득하고, 양호한 다방면의 특성을 나타내는 새로운 염료에 대한 수요가 있게 되었다.
- <3> 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 본 발명에 따르는 아조 염료가 상당한 정도로 위의 조건들을 만족시킨다는 것이 밝혀졌다.
- <4> 따라서, 본 발명은 화학식 1의 아조 염료에 관한 것이다.

## 화학식 1

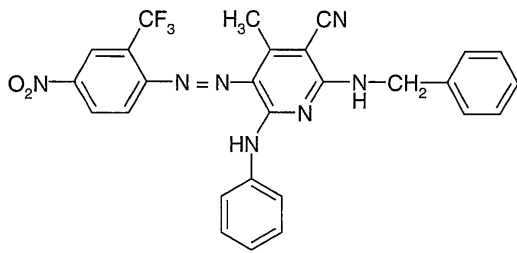


- <5>
- <6> 상기 화학식 1에서,
- <7> R<sub>1</sub>은 벤젠, 나프탈렌, 디페닐, 아조벤젠, 티오펜, 벤조티아졸, 벤즈이소티아졸, 티아디아졸, 인다졸, 벤조트리아졸, 피라졸, 안트라퀴논, 나프톨산 이미드, 크로몬, 프탈이미드 또는 디페닐렌 옥사이드 계열의 디아조 성분 라디칼이며,
- <8> R<sub>2</sub>는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며,
- <9> R<sub>3</sub>은 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이고,
- <10> 단, 치환체 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중의 하나는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이며, 다른 하나는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며, 치환된 아르알킬 라디칼로서 2-하이드록시-2-페닐에틸은 제외된다.
- <11> 치환체 R<sub>1</sub> 중에서, 벤젠, 나프탈렌 및 티오펜 계열의 디아조 성분 라디칼이 바람직하다.
- <12> R<sub>1</sub>으로서 특히 바람직한 것은 벤젠 계열의 디아조 성분 라디칼이다.
- <13> R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>이 언급하는 아릴 라디칼은 일치환 또는 다치환되거나, 특히, 예를 들면, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시 또는 할로젠에 의해 일치환 내지 삼치환된다.
- <14> 바람직하게는, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>이 언급하는 아릴 라디칼은 치환되지 않거나 메틸, 메톡시, 염소 또는 불소에 의해 치환된다.
- <15> R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>이 언급하는 아릴 라디칼은 특히 오르토 위치에서 더욱 특히는, 아미노 그룹의 메타 위치에서 메틸에 의해 치환된다.
- <16> R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 라디칼은 매우 특별히는 치환되지 않는다.
- <17> R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>의 바람직한 아릴 라디칼은 페닐이다.
- <18> R<sub>2</sub> 및/또는 R<sub>3</sub>의 치환체로서의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬은, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2-급-부틸 또는 3-급-부틸일 수 있다.
- <19> R<sub>2</sub> 및/또는 R<sub>3</sub>의 치환체로서의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시는, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로톡시 또는 부톡시이다.



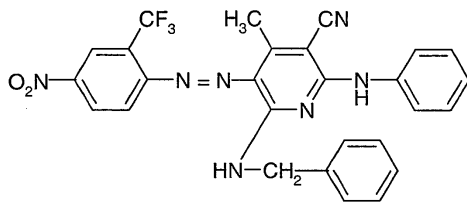
- <20>  $R_2$  및  $R_3$ 의 바람직한 아르알킬 라디칼은 페닐- $C_1-C_4$ 알킬, 특히 2-페닐에틸 또는 벤질이다.
- <21> 페닐- $C_1-C_4$ 알킬에서의 페닐 라디칼 자체는 상기의 "아릴 라디칼"의 치환체들에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있다.
- <22> 바람직하게는, 페닐- $C_1-C_4$ 알킬에서의 페닐 라디칼은 자체적으로 치환체를 수반하지 않는다.
- <23>  $R_2$  및/또는  $R_3$ 의 치환체로서의 할로젠은 브롬, 불소 또는 특히 염소이다.
- <24> 다음 화학식 2 내지 9의 아조 염료가 중요하다.

**화학식 2**



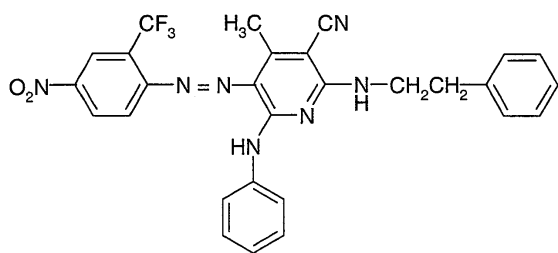
<25>

**화학식 3**



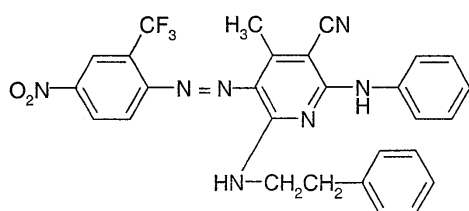
<26>

**화학식 4**



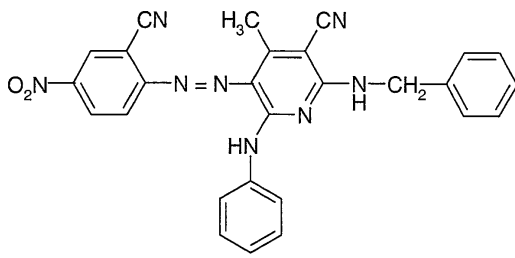
<27>

**화학식 5**



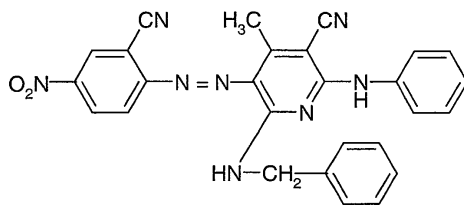
<28>

화학식 6



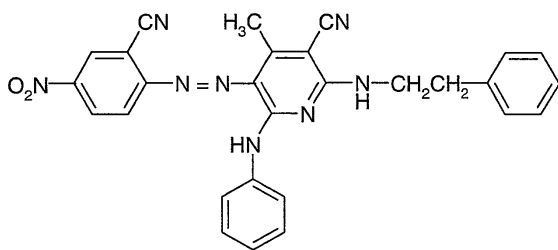
<29>

화학식 7



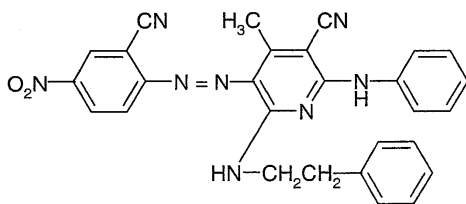
<30>

화학식 8



<31>

화학식 9



<32>

<33> 본 발명은 또한 2개 이상의 구조적으로 상이한 화학식 1의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물에 관한 것이다.

<34> 2개의 구조적으로 상이한 화학식 1의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물이 바람직하다.

<35> 화학식 2의 아조 염료와 화학식 3의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물, 화학식 4의 아조 염료와 화학식 5의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물, 화학식 6의 아조 염료와 화학식 7의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물, 그리고 화학식 8의 아조 염료와 화학식 9의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물이 특히 바람직하다.

<36> 본 발명에 따른 염료 혼합물에서 각각의 염료의 양은 본 발명에 따른 2개의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물에서 각각의 염료의, 예를 들면, 95:5 내지 5:95중량부, 특히 70:30 내지 30:70중량부, 더욱 특히는 55:45 내지 45:55중량부의 넓은 범위 내에서 가변적일 수 있다.

<37> 다음의 구조적으로 상이한 화학식 1의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물이 매우 특별하게 바람직하다:

<38> A. 화학식 2의 아조 염료, 화학식 3의 아조 염료, 화학식 4의 아조 염료 및 화학식 5의 아조 염료 및

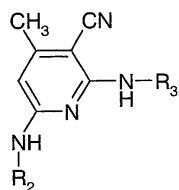
- <39> B. 화학식 6의 아조 염료, 화학식 7의 아조 염료, 화학식 8의 아조 염료 및 화학식 9의 아조 염료.
- <40> 염료 혼합물 A에서의 아조 염료의 양은 넓은 범위내에서 마찬가지로 가변적일 수 있으며, 화학식 2의 아조 염료와 화학식 3의 아조 염료의 합계와 화학식 4의 아조 염료와 화학식 5의 아조 염료의 합계가 95:5 내지 5:95, 특히 70:30 내지 30:70, 더욱 특히 55:45 내지 45:55의 중량비 내에서 가변적인 염료 혼합물이 바람직하며, 본 발명에 따른 2개의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물에 대한 상기의 정의 및 바람직한 중량비는 화학식 2의 아조 염료와 화학식 3의 아조 염료, 그리고 화학식 4의 아조 염료와 화학식 5의 아조 염료의 비율에도 적용된다.
- <41> 염료 혼합물 B에서의 아조 염료의 양은 넓은 범위내에서 마찬가지로 가변적일 수 있으며, 화학식 6의 아조 염료와 화학식 7의 아조 염료의 합계와 화학식 8의 아조 염료와 화학식 9의 아조 염료의 합계가 95:5 내지 5:95, 특히 70:30 내지 30:70, 더욱 특히는 55:45 내지 45:55의 중량비 내에서 가변적인 염료 혼합물이 바람직하며, 본 발명에 따른 2개의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물에 대한 상기의 정의 및 바람직한 중량비는 화학식 6의 아조 염료와 화학식 7의 아조 염료, 그리고 화학식 8의 아조 염료와 화학식 9의 아조 염료의 비율에도 적용된다.
- <42> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 화학식 1의 아조 염료의 제조방법에 관한 것이다.
- <43> 예를 들면, 상기 염료는 화학식 50의 화합물을 종래의 방법에 따라 디아조화시킨 다음, 화학식 51의 커플링 성분과 커플링시켜 제조한다.

### 화학식 50



<44>

### 화학식 51



<45>

<46> 상기 화학식 50 내지 51에서,

$R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 는 화학식 1에 대하여 상기 정의한 바와 같다.

화학식 50의 화합물의 디아조화는 자체로 공지된 방법으로, 예를 들면, 산성의, 예를 들면, 염산이나 황산을 함유하는 수성 매질에서 아질산나트륨으로 수행한다. 그러나, 디아조화는 다른 디아조화제, 예를 들면, 니트로실 황산을 사용하여 수행될 수 있다. 디아조화에서, 추가적인 산, 예를 들어, 인산, 황산, 아세트산, 프로피온산 또는 염산, 또는 이들 산의 혼합물, 예를 들면, 프로피온산과 아세트산의 혼합물이 반응 매질에 존재할 수 있다. 디아조화는 -10 내지 30℃의 온도에서, 예를 들면, -10℃ 내지 상온에서 유리하게 수행된다.

<47> 화학식 50의 디아조화된 화합물을 화학식 51의 커플링 성분과 커플링시키는 것은 마찬가지로 공지된 방법, 예를 들면, 산성의 수성 또는 수성 유기 매질에서, 유리하게는 -10 내지 30℃의 온도에서, 특히 10℃ 이하의 온도에서 수행된다. 사용되는 산의 예로는, 염산, 아세트산, 프로피온산, 황산 및 인산이 있다.

<48> 화학식 50의 화합물들은 공지되어 있거나 자체로 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 화학식 51의 커플링 성분도 또한 공지되어 있거나, 자체로 공지된 방법으로 제조될 수 있다.

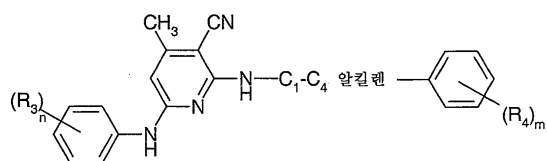
<49> 두개의 구조적으로 상이한 화학식 1의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물은, 예를 들면, 화학식 50의 화합물을 종래의 방법에 의하여 디아조화한 후, 화학식 51a 및 51b의 화합물을 포함하는 커플링 성분 혼합물에 커플링시켜 제조한다.

<50> 화학식 50



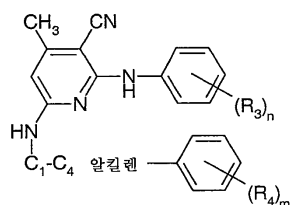
<51>

### 화학식 51a



<52>

### 화학식 51b



<53>

<54>

상기 화학식 50, 51a 및 51b에서,

<55>

$R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 은 화학식 1에 대하여 상기 정의한 바와 같으며,

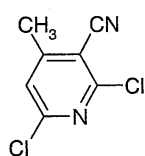
$R_4$ 는  $R_3$ 과 독립적으로  $R_3$ 의 경우와 같은 의미를 가지며,

$n$  및  $m$ 은 1, 2 또는 3이다.

<56>

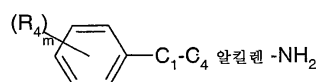
상기 커플링 성분 혼합물은, 예를 들면, 화학식 52의 화합물을 먼저 화학식 53의 화합물과 반응시킨 후, 화학식 54의 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다.

### 화학식 52



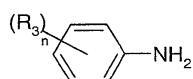
<57>

### 화학식 53



<58>

### 화학식 54



<59>

<60>

상기 화학식 52 내지 54에서,

<61>

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $n$  및  $m$ 은 상기 정의한 바와 같다.

<62>

수득되는 커플링 성분 혼합물로부터, 후속적인 크로마토그래피 분리에 의해 화학식 51 또는 화학식 51a 및 51b의 개개의 커플링 성분(들)을 수득할 수 있다.

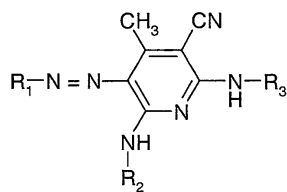
<63>

4개의 구조적으로 상이한 화학식 1의 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물은, 예를 들면, 상기 기술한 2개의 2개 성분 염료 혼합물, 예를 들면, 화학식 2 및 3의 아조 염료를 포함하는 혼합물 및 화학식 4 및 5의 아조 염료를

포함하는 혼합물을 간단히 혼합하여 제조할 수 있다.

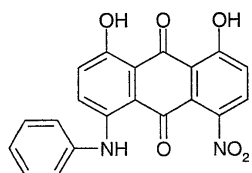
- <64> 본 발명에 따르면 아조 염료 및 염료 혼합물은 반합성 및, 특히 합성 소수성 섬유 재료, 더욱 특히 식물 재료를 염색하고 날염하는데 사용할 수 있다. 이러한 반합성 및/또는 합성 소수성 식물 재료를 함유하는 혼방물로 이루어진 식물 재료도 마찬가지로 본 발명에 따르는 아조 염료나 염료 혼합물을 사용하여 염색하거나 날염할 수 있다.
- <65> 고려되는 반합성 식물 재료는 특히 셀룰로스 2급 아세테이트 및 셀룰로스 트리아세테이트이다.
- <66> 합성 소수성 식물 재료는 특히 선형 방향족 폴리에스테르, 예를 들면, 테레프탈산과 글리콜, 특히 에틸렌 글리콜과의 폴리에스테르, 또는 테레프탈산과 1,4-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산의 축합물, 폴리카보네이트, 예를 들면,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-4,4-디하이드록시-디페닐메탄 및 포스겐의 폴리카보네이트, 및 염화폴리비닐과 폴리아미드계 섬유로 구성된다.
- <67> 본 발명에 따른 아조 염료 및 염료 혼합물을 식물 재료에 적용하는 것은 공지된 염색방법에 따라 실행된다. 예를 들면, 폴리에스테르 섬유 재료는 종래의 음이온성 또는 비이온성 분산제 및, 임의로 종래의 팽윤제(담체)의 존재하에, 80℃ 내지 140℃의 온도에서 수성 분산액으로부터의 흡착 방법(exhaust process)으로 염색된다. 셀룰로스 2급 아세테이트는 바람직하게는 약 65℃ 내지 85℃에서, 셀룰로스 트리아세테이트는 115℃ 이하의 온도에서 염색된다.
- <68> 본 발명에 따른 아조 염료 및 염료 혼합물은 염욕에 동시에 존재하는 양모 및 면직을 착색하지는 않거나, 이러한 재료들을 단지 약간 착색시켜(매우 양호하게 보유) 이들이 폴리에스테르/양모 및 폴리에스테르/셀룰로스 섬유 혼방 직물을 염색하는데도 만족스럽게 사용될 수 있도록 한다.
- <69> 본 발명에 따른 아조 염료 및 염료 혼합물은 써머솔(thermosol) 방법에 의해 흡착 및 연속적인 방법에서의 염색 및 날염 방법에 적합하다. 흡착 방법이 바람직하다. 액체의 비율은 장치의 성질, 기질(substrate) 및 메이크업(make-up)의 형태에 의존한다. 그러나, 이는 넓은 범위, 예를 들면, 1:4 내지 1:100에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 1:6 내지 1:25에서 선택된다.
- <70> 상기 식물 재료는 다양한 가공 형태, 예를 들어, 섬유, 실 또는 부직포의 형태; 식물 또는 편직물의 형태일 수 있다.
- <71> 본 발명에 따르는 아조 염료 및 염료 혼합물을 사용하기 전에 염료 제제로 전환시키는 것이 유리하다. 이 목적을 위하여, 아조 염료는 이의 입자 크기가 평균 0.1 내지 10 $\mu$ m이도록 연마시킨다. 연마는 분산제의 존재하에서 수행될 수 있다. 예를 들면, 건조된 아조 염료를 분산제와 함께 연마하거나, 분산제와 함께 페이스트 형태로 혼련시킨 후 진공에서 또는 분무화에 의해 건조시킨다. 이렇게 수득한 제제는 물을 가한 후 날염 페이스트 및 염욕을 제조하기 위해 사용할 수 있다.
- <72> 날염을 하기 위해, 종래의 증점제, 예를 들면, 변성되거나 변성되지 않은 천연 생성물, 예를 들면, 알기네이트, 브리티쉬 검, 아라비아 검, 크리스탈 검, 로커스트 빈 플라워, 트라가칸트, 카르복시메틸셀룰로스, 하이드록시 에틸셀룰로스, 전분 또는 합성 생성물, 예를 들면, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산 또는 이들의 공중합체 또는 폴리비닐알코올이 사용된다.
- <73> 본 발명에 따른 아조 염료 및 염료 혼합물은 상기의 재료, 특히 폴리에스테르 재료에 매우 양호한 사용상의 견뢰도, 예를 들면, 특히 양호한 광 견뢰도, 더욱 특히 매우 양호한 고온 광 견뢰도, 열고착, 폴리팅, 염소 및 습기, 예를 들면, 물, 땀 및 세척에 대한 견뢰도를 갖는 균질한 색조를 부여하고, 완성된 염색물은 또한 양호한 마찰 견뢰도를 특징으로 한다.
- <74> 본 발명에 따른 아조 염료 및 염료 혼합물은 또한 다른 염료와 함께 혼합된 색조의 제조에 만족하게 사용될 수 있다.
- <75> 본 발명에 따른 아조 염료 및 염료 혼합물은 삼색 염색이나 날염 기법에 있어서 특히 적합한 성분으로 사용될 수 있다.
- <76> 반합성 또는 합성의 소수성 섬유 재료의 삼색 염색 과정에서, 화학식 1의 하나 이상의 적색 염색 아조 염료가 임의로 추가의 적색 염료, 예를 들면, C. I. Disperse Red 086, C. I. Disperse Red 279, Dianix Rot HF-LS(Dystar) 또는 Palanil Rot FFB(BASF)와 함께 사용되며, 화학식 10, 11, 12 및/또는 13 중의 하나 이상의 청색 염료, 그리고 화학식 14, 15, 16, 17 및/또는 18 중의 하나 이상의 황색 염색 염료가 사용된다.

<77> 화학식 1



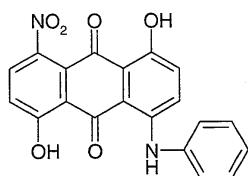
<78>

화학식 10



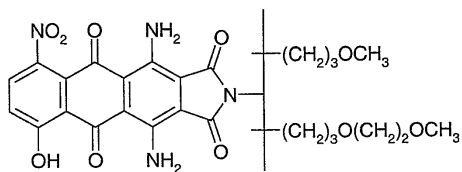
<79>

화학식 11



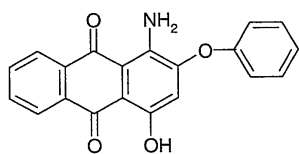
<80>

화학식 12



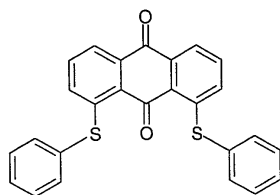
<81>

화학식 13



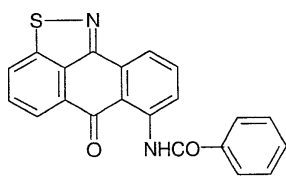
<82>

화학식 14



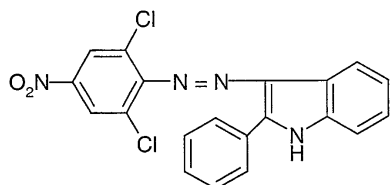
<83>

화학식 15



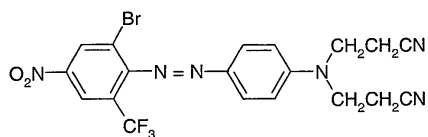
<84>

화학식 16



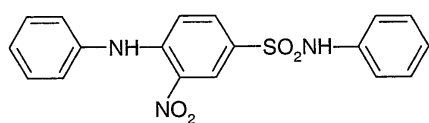
<85>

화학식 17



<86>

화학식 18



<87>

<88>

상기 화학식에서,

<89>

R<sub>1</sub>은 벤젠, 나프탈렌, 디페닐, 아조벤젠, 티오펜, 벤조티아졸, 벤즈이소티아졸, 티아디아졸, 인다졸, 벤조트리아졸, 피라졸, 안트라퀴논, 나프톨산 이미드, 크로몬, 프탈이미드 또는 디페닐렌 옥사이드 계열의 디아조 성분 라디칼이며,

<90>

R<sub>2</sub>는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며,

<91>

R<sub>3</sub>은 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며,

단, 치환체 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중의 하나는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이며, 다른 하나는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며, 치환된 아르알킬 라디칼로서 2-하이드록시-2-페닐에틸은 제외된다.

<92>

화학식 10 내지 18의 염료들은 공지되어 있거나 자체로 공지된 방법에 따라서 공지된 화합물과 유사하게 제조될 수 있다.

<93>

상기 정의 및 바람직함은 또한 화학식 1의 적색-염색 아조 염료에도 적용된다.

<94>

삼색 염색은 적합하게 선택된 황색 또는 오렌지색 염색 염료, 적색 염색 염료 및 청색 염색 염료의 첨가 색소 혼합이며, 가시 색소 스펙트럼의 바람직한 색조는 염료 성분의 상대적인 비율을 적절하게 선택함으로써 달성할 수 있다.

<95>

본 발명에 따른 삼색 방법의 바람직한 실시 양태에서, 화학식 2, 3, 4 및 5의 적색 염색 아조 염료를 포함하는 염료 혼합물은 화학식 10 및 11의 청색 염색 염료 및 화학식 12의 황색 염색 염료와 함께 사용된다.

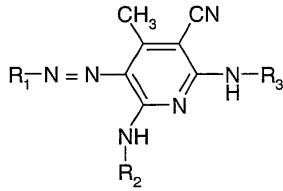
<96>

본 발명에 따른 삼색 방법의 추가적인 바람직한 실시양태에서, 화학식 6, 7, 8 및 9의 적색 염색 아조 염료를

포함하는 염료 혼합물은 화학식 10 및 11의 청색 염색 염료 및 화학식 12의 황색 염색 염료와 함께 사용된다.

<97> 본 발명은 또한 화학식 1의 하나 이상의 적색 염색 아조 염료, 화학식 10 내지 13 중의 하나 이상의 청색 염색 염료 및 화학식 14 내지 18 중의 하나 이상의 황색 염색 염료를 포함하는 삼색 혼합물에 관한 것이다.

<98> 화학식 1



<99>

<100> 상기 화학식 1에서,

<101> R<sub>1</sub>은 벤젠, 나프탈렌, 디페닐, 아조벤젠, 티오펜, 벤조티아졸, 벤즈이소티아졸, 티아디아졸, 인다졸, 벤조트리아졸, 피라졸, 안트라퀴논, 나프톨산 이미드, 크로몬, 프탈이미드 또는 디페닐렌 옥사이드 계열의 디아조 성분 라디칼이며,

<102> R<sub>2</sub>는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며,

<103> R<sub>3</sub>는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며,

단, 치환체 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중의 하나는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이며, 다른 하나는 치환되지 않거나 치환된 아르알킬 라디칼이며, 치환된 아르알킬 라디칼로서 2-하이드록시-2-페닐에틸은 제외된다.

<104> 상기 정의 및 바람직함은 화학식 1의 적색-염색 아조 염료에도 적용된다.

<105> 본 발명에 따르는 아조 염료 및 염료 혼합물은 또한 초임계 CO<sub>2</sub>로부터 소수성 식물 재료를 염색하는 데 매우 적합하다.

<106> 본 발명은 본 발명에 따른 아조 염료 및 염색 혼합물의 상기 용도 및 반합성 또는 합성 소수성 섬유 재료, 특히 식물 재료를 염색하거나 날염하는 방법에 관한 것이며, 이 방법은 본 발명에 따른 아조 염료 또는 염료 혼합물을 상기 재료에 적용하거나, 이들은 상기 재료에 혼입시키는 것을 포함한다. 상기 소수성 섬유 재료는 바람직하게는 식물 폴리에스테르 재료이다. 본 발명에 따른 방법에 의해 처리할 수 있는 추가의 기질 및 바람직한 가공 조건은 본 발명에 따른 아조 염료 및 염료 혼합물의 용도에 대한 상기의 상세한 기술에서 찾을 수 있다. 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 염색되거나 날염되는 소수성 섬유 재료, 특히 폴리에스테르 식물 재료에 관한 것이다.

<107> 본 발명에 따른 아조 염료 및 염료 혼합물은 또한 현대적인 재생산 방법, 예를 들면, 열전사 날염에 적합하다.

<108> 다음의 실시예들은 본 발명을 예시하는 역할을 한다. 실시예에서, 달리 언급하지 않는 한, 부는 중량부이며, 퍼센트는 중량%이다. 온도는 섭씨로 표현된다. 중량부와 용적부의 관계는 g과 cm<sup>3</sup> 사이의 관계와 같다.

<109> 실시예 1:

<110> A. 실험실 반응 장치에서, 20 내지 30℃의 온도에서 교반 및 냉각시키면서, 2-아미노-5-니트로벤조니트릴 27.80g을 97% 황산 40.00g에 도입하고 30분 동안 교반한다. 이어서, 97% 황산 10.00g을 생성된 현탁액에 추가적으로 교반시키면서 첨가하고, 반응 매스를 추가적으로 30분간 교반시키고 약 5 내지 15℃로 냉각시킨다. 다음에, 40% 니트로실황산 47.70g을 적가시키고 생성되는 용액을 10 내지 20℃에서 2시간 동안 교반시킨다.

<111> B. 실험실 반응 장치에서, 2,6-디클로로-3-시아노-4-메틸피리딘 76.00g을 트리에틸아민 250.00ml 내에 현탁시키고, 현탁액을 50 내지 55℃로 가열한다. 그 온도에서 펜에틸아민 49.00g을 적가시키고, 혼합물을 60℃에서 12시간 동안 교반시킨다. 다음에, 온도를 약 80 내지 90℃로 증가시키고, 트리에틸아민을 약 10시간동안 증류에 의해 분리해낸다. 다음에, 아닐린 100.00ml를 생성되는 용액에 적가시키고, 그 용액을 150℃에서 12시간 동안 교반시킨다. 다음에, 4N HCl 450.00ml를 첨가하고, 반응 매스를 얼음 150.00g에 부은 후, 약 3.5시간 동안 교



반시키고, 흡인 여과시키고 물 6.00 l 로 세척하여 건조시킨다.

<112>

C. 실험실 반응 장치내에서, B.에서 제조된 커플링 성분 혼합물 63.30g을 2N HCl 250.00ml와 물 200.00ml의 혼합물에 도입시킨다. 수득되는 현탁액을 1시간 동안 교반시킨 후, 흡인 여과시키고, 물로 세척한 후 수득되는 여과 케이크를 80% 아세트산 200.00ml에 도입시킨다. 에틸 알코올 100.00ml를 수득되는 현탁액에 첨가시키고; 혼합물을 약 0℃에서 냉각시키고, A.에서 제조된 디아조 용액을 30분에 걸쳐 8℃ 미만의 온도에서 적가시킨다.

<113>

수득되는 매우 점성이 있는 반응 매스를 물 150.00ml로 희석시키고, 3시간 동안 5 내지 10℃에서 교반시킨다.

<114>

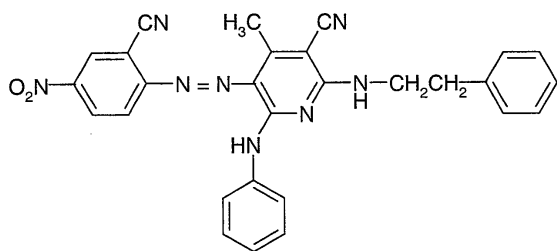
다음에, 침전된 반응 생성물을 흡인 여과시키고 물로 세척시키고 건조시킨다.

<115>

화학식 8 및 9의 아조 염료로 이루어지는 염료 혼합물 76.60g을 수득하여, 폴리에스테르를 붉은 색조로 염색시킨다.

<116>

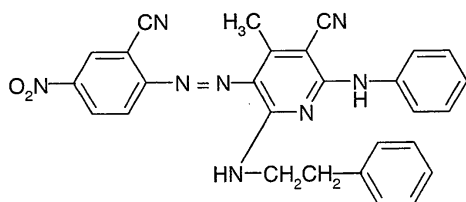
화학식 8



<117>

<118>

화학식 9



<119>

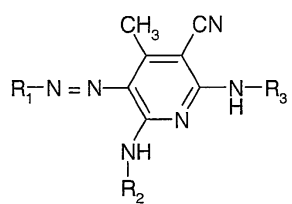
<120>

필요한 경우, 화학식 8의 아조 염료와 화학식 9의 아조 염료를 각각 후속되는 크로마토그래피 분리에 의해 분리시킬 수 있다.

<121>

실시에 1과 유사하게, 표 1a 및 1b 및 2a 및 2b에 열거된 아조 염료를 제조하여 마찬가지로 오렌지색의 폴리에스테르를 적색-보라색 색조로 염색시킬 수 있다.

표 1a



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>

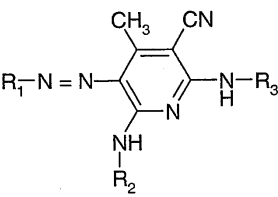
<122>

표 1b

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>

<123>

표 2a



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>

<124>

표 2b

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>

실시예 2:

1:20의 액체 비율을 이용하여, 폴리에스테르 섬유 100g을 실온에서 화학식 2, 3, 4 및 5의 아조 염료를 1:1:1:1의 비율로 함유하는 염료 혼합물 0.07g, 화학식 10 및 11의 염료를 1:1의 비율로 함유하는 염료 혼합물 0.058g, 화학식 12의 염료 0.57g, 황산암모늄 1g/l 및 시판되는 균염제 0.5g/l를 함유하는, 80%의 포름산으로 pH 4.5 내지 5로 조정된 액체에 침지시킨다. 다음에, 이 액체를 처음에는 60℃로 3℃/분의 가열 속도로 가열시킨 후, 2℃/분의 가열 속도로 130℃로 가열시킨다. 130℃에서 60분 동안 염색시킨다. 다음에, 이 액체를 40℃로 냉각시키고, 염색된 폴리에스테르 섬유를 물로 세척하고 20분간 70 내지 80℃에서 30% 수산화나트륨 용액 5ml/l, 85% 나트륨 디티오나이트 용액 및 시판되는 세제 1g/l를 함유하는 욕에서 환원적으로 세정한다. 이어서, 완성된 염색물을 물로 세척한 후 건조시킨다.

양호한 다방면의 특성을 갖는, 특히 뛰어난 고온 광 견뢰도를 갖는, 강하게 착색된 보라색 염색물을 수득한다.