



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월25일
 (11) 등록번호 10-0806532
 (24) 등록일자 2008년02월18일

(51) Int. Cl.

D06P 1/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-7000148
 (22) 출원일자 2003년01월06일
 심사청구일자 2006년06월28일
 번역문제출일자 2003년01월06일
 (65) 공개번호 10-2003-0014423
 (43) 공개일자 2003년02월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2001/007362
 국제출원일자 2001년06월28일
 (87) 국제공개번호 WO 2002/04741
 국제공개일자 2002년01월17일

(30) 우선권주장
 00810594.2 2000년07월07일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

유럽공개특허공보 제755,985호(1997.1.29) 1부.

전체 청구항 수 : 총 15 항

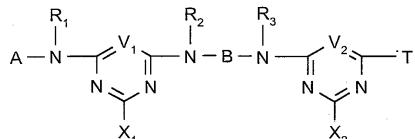
심사관 : 이원재

(54) 추가의 고착 공정 단계가 없는 셀룰로즈 섬유 재료의 날염방법

(57) 요약

본 발명은 셀룰로즈 섬유 재료를 화학식 1의 반응성 염료와 접촉시키고 날염된 섬유 재료의 고착화가 추가의 고착 공정 단계 없이 수행됨을 특징으로 하는, 셀룰로즈 섬유 재료의 날염방법에 관한 것이다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

A는 모노아조, 폴리아조, 금속 치환합물 아조, 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 포르마진 또는 디옥사진 발색단 라디칼이고,

R₁, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 수소 또는 비치환되거나 치환된 C-C₄알킬이고,

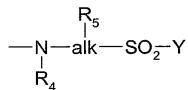
X₁과 X₂는 할로겐이고,

B는 유기 브릿지원(bridging member)이고,

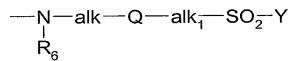
T는 하기 화학식 2a 내지 화학식 2f의 반응성 라디칼이고,

V₁과 V₂는 서로 독립적으로 N, C-H, C-Cl 또는 C-F이다.

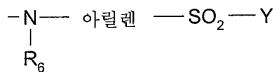
화학식 2a



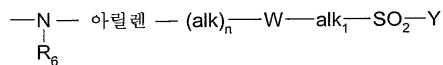
화학식 2b



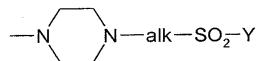
화학식 2c



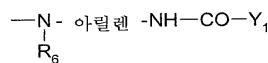
화학식 2d



화학식 2e



화학식 2f



위의 화학식 2a 내지 화학식 2f에서,

R_4 는 수소, 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이토, 카복시 또는 시아노에 의해 치환된 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬, 또는 라디칼 $\text{---alk---SO}_2\text{---Y}$ (여기서, R_5 는 다음에 정의된 바와 같다)이고,

R_5 는 수소, 하이드록시, 설포, 설페이토, 카복시, 시아노, 할로겐, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알콕시카보닐, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알카노일옥시, 카바모일 또는 $\text{-SO}_2\text{---Y}$ 그룹이고,

R_6 은 수소 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬이고,

alk 와 alk_1 은 서로 독립적으로 직쇄 또는 측쇄 C-C_6 알킬렌이고,

아릴렌은 비치환되거나 설포, 카복시, 하이드록시, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알콕시 또는 할로에 의해 치환된 페닐렌 또는 나프틸렌 라디칼이고,

Y 는 비닐 또는 라디칼 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-U}^\bullet$ 이고, 여기서, U 는 이탈 그룹이고,

Y_1 은 그룹 $-\text{CH}(\text{Hal})\text{-CH}_2\text{(Hal)}$ 또는 $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ 이고, 여기서, Hal 은 염소 또는 브롬이고,

W 는 그룹 $\text{-SO}_2\text{-NR}_6-$, -CONR_6- 또는 $\text{-NR}_6\text{CO}-$ 이고, 여기서, R_6 은 위에서 정의된 바와 같고,

Q 는 라디칼 $-0-$ 또는 $-\text{NR}_6-$ 이고, 여기서, R_6 은 위에서 정의된 바와 같고,

n 은 0 또는 1이다.

수득된 날염물은 선명한 색조 및 다방면에 걸친 양호한 특성을 특징으로 한다.

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에쿠아도르, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 터키

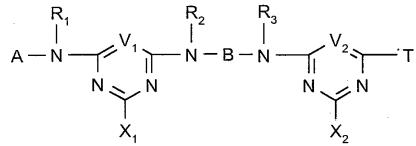
OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

셀룰로즈 섬유 재료를 화학식 1의 반응성 염료와 접촉시키고 날염된 섬유 재료의 고착화가 추가의 고착 공정 단계 없이 수행됨을 특징으로 하는, 셀룰로즈 섬유 재료의 날염방법.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

A는 모노아조, 폴리아조, 금속 착화합물 아조, 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 포르마잔 또는 디옥사진 발색단 라디칼이고,

R₁, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 수소 또는 비치환되거나 치환된 C-C₄알킬이고,

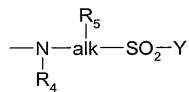
X₁과 X₂는 할로겐이고,

B는 유기 브릿지원(bridging member)이고,

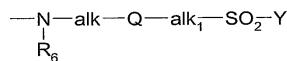
T는 하기 화학식 2a 내지 화학식 2f의 반응성 라디칼이고,

V₁과 V₂는 서로 독립적으로 N, C-H, C-Cl 또는 C-F이다.

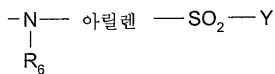
화학식 2a



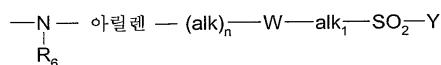
화학식 2b



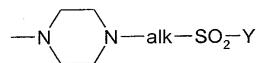
화학식 2c



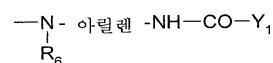
화학식 2d



화학식 2e



화학식 2f



위의 화학식 2a 내지 화학식 2f에서,

R_4 는 수소, 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이토, 카복시 또는 시아노에 의해 치환된 C_1-C_4 알킬, 또는 라디

칼 $\overset{R_5}{\underset{\text{alk}}{\text{—}}} \text{—} \text{SO}_2^- \text{Y}$ 이고,

R_5 는 수소, 하이드록시, 설포, 설페이토, 카복시, 시아노, 할로겐, C_1-C_4 알콕시카보닐, C_1-C_4 알카노일옥시, 카바모일 또는 $-\text{SO}_2\text{Y}$ 그룹이고,

R_6 은 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고,

alk와 alk_1 은 서로 독립적으로 직쇄 또는 측쇄 $\text{C}-\text{C}_6$ 알킬렌이고,

아릴렌은 비치환되거나 설포, 카복시, 하이드록시, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 할로에 의해 치환된 페닐렌 또는 나프틸렌 라디칼이고,

Y 는 비닐 또는 라디칼 $-\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—U}$ 이고, 여기서, U 는 이탈 그룹이고,

Y_1 은 그룹 $-\text{CH}(\text{Hal})\text{—CH}_2(\text{Hal})$ 또는 $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ 이고, 여기서, Hal 은 염소 또는 브롬이고,

W 는 그룹 $-\text{SO}_2\text{NR}_6^-$, $-\text{CONR}_6^-$ 또는 $-\text{NR}_6\text{COO}^-$ 이고,

Q 는 라디칼 $-0-$ 또는 $-\text{NR}_6-$ 이고,

n 은 0 또는 1의 수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R_1 이 수소 또는 C_1-C_4 알킬인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R_2 와 R_3 이 서로 독립적으로 수소이거나, 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이토, 시아노 또는 카복시에 의해 치환된 C_1-C_4 알킬인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, B 가 1개, 2개 또는 3개의 $-0-$ 구성원에 의해 차단될 수 있고 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이토, 시아노 또는 카복시에 의해 치환된 C_2-C_{12} 알킬렌이거나, 비치환되거나 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, C_2-C_4 알카노일아미노, 설포, 할로겐 또는 카복시에 의해 치환된 페닐렌인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, B 가 1개, 2개 또는 3개의 $-0-$ 구성원에 의해 차단될 수 있고 비치환되거나 하이드록시 또는 설페이토에 의해 치환된 C_1-C_{12} 알킬렌인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, B 가 화학식 $-\text{CH}_2\text{—CH}(\text{R}_7)\text{—}$ 의 라디칼이고, 여기서, R_7 이 C_1-C_4 알킬인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 라디칼 $\overset{R_2}{\underset{\text{N}}{\text{—}}} \text{B} \overset{R_3}{\underset{\text{N}}{\text{—}}} \text{—}$ 의 화학식 $-\text{NH}\text{—}(\text{CH}_2)_{2-3}\text{N}\overset{(\text{CH}_2)_2\text{—OH}}{\underset{|}{\text{—}}}$ 의 라디칼인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, X_1 과 X_2 가 서로 독립적으로 염소 또는 불소인 방법.

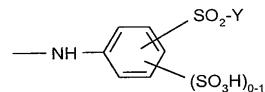
청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 라디칼 X_1 과 X_2 중의 하나가 불소이고 다른 하나가 염소이거나, X_1 과 X_2 가 둘 다 불소인 방법.

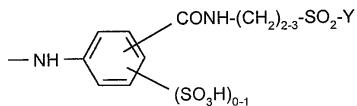
청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, T가 화학식 2c' 또는 화학식 2d'의 그룹인 방법.

화학식 2c'



화학식 2d'



위의 화학식 2c' 및 화학식 2d'에서,

Y는 비닐, β -클로로에틸 또는 β -설페이토에틸이다.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, V_1 과 V_2 가 N인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 날염 후, 섬유 재료를 180°C 이하의 온도에서 건조시키는 방법.

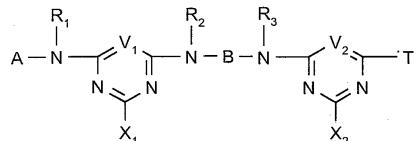
청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 날염 후, 섬유 재료를 125 내지 150°C에서 30 내지 120초 동안 건조시키는 방법.

청구항 14

화학식 1의 반응성 염료.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

A는 모노아조, 폴리아조, 금속 착화합물 아조, 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 포르마잔 또는 디옥사진 발색단 라디칼이고,

R_1 은 수소 또는 비치환되거나 치환된 C-C₄알킬이고,

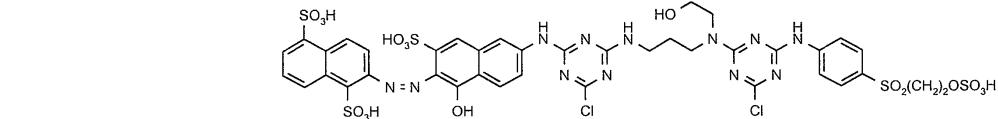
R_2 및 R_3 은 서로 독립적으로 수소이고,

X₁과 X₂는 할로겐이고,

B는 -CH₂-CHR₇- 또는 -CHR₇-CH₂-O]고, 여기서 R₇은 C₁₋₄ 알킬이고,

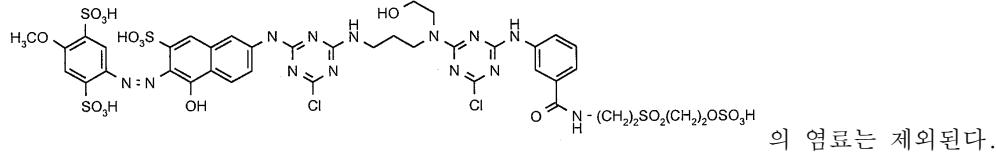
T는 하기 화학식 2a 내지 화학식 2f의 반응성 라디칼이고,

V₁과 V₂는 서로 독립적으로 N, C-H, C-Cl 또는 C-F이고,



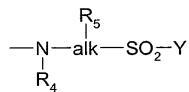
단, 화학식

및 화학식

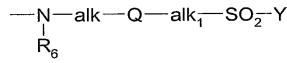


의 염료는 제외된다.

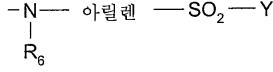
화학식 2a



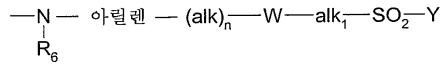
화학식 2b



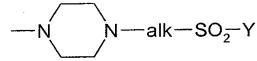
화학식 2c



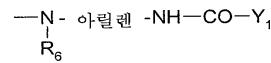
화학식 2d



화학식 2e



화학식 2f



위의 화학식 2a 내지 화학식 2f에서,

R₄는 수소, 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이토, 카복시 또는 시아노에 의해 치환된 C₁-C₄알킬, 또는 라디-

칼 R₅ - alk - SO₂ - Y₁이고,

R₆는 수소, 하이드록시, 설포, 설페이토, 카복시, 시아노, 할로겐, C₁-C₄알콕시카보닐, C₁-C₄알카노일옥시, 카바모일 또는 -SO₂-Y₁ 그룹이고,

R_6 은 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고,

alk와 alk_1 은 서로 독립적으로 직쇄 또는 측쇄 $C-C_6$ 알킬렌이고,

아릴렌은 비치환되거나 설포, 카복시, 하이드록시, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 할로에 의해 치환된 페닐렌 또는 나프틸렌 라디칼이고,

Y는 비닐 또는 라디칼 $-CH_2-CH_2-U$ 이고, 여기서, U는 이탈 그룹이고,

Y_1 은 그룹 $-CH(Hal)-CH_2(Hal)$ 또는 $-C(Hal)=CH_2$ 이고, 여기서, Hal은 염소 또는 브롬이고,

W는 그룹 $-SO_2-NR_6-$, $-CONR_6-$ 또는 $-NR_6CO-$ 이고,

Q는 라디칼 $-O-$ 또는 $-NR_6-$ 이고,

n은 0 또는 1이다.

청구항 15

제14항에 따르는 화학식 1의 반응성 염료를 포함하는 날염 페이스트.

명세서

<1>

본 발명은 날염된 섬유 재료를 증기처리하는 등의 별도의 고착 공정이 불필요한, 셀룰로즈 섬유 재료의 간략화된 날염방법에 관한 것이다. 본 방법은 3개 이상의 섬유 반응성 그룹에 의해 구별되는 특정의 반응성 염료(이 때, 당해 섬유 반응성 그룹 중의 2개 이상은 할로트리아지닐 라디칼이고, 하나 이상은 특히 비닐설포닐형이다)를 사용함으로써 간략화된다. 또한, 본 발명은 신규한 반응성 염료에 관한 것이다.

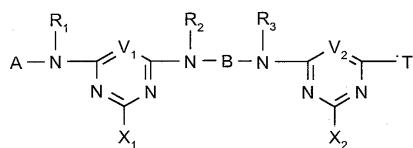
<2>

셀룰로즈 섬유 재료의 날염방법은 오랫동안 알려져 왔다. 일군의 반응성 염료는 색상 견뢰도와 관련하여 증가되는 어떠한 요구에 직면하더라도 성공적이었다. 반응성 염료를 사용한 셀룰로즈 섬유에 대한 날염 공정에서는, 섬유의 하이드록시 그룹에 염료를 결합시키는 데 특히 안정한 공유 결합이 사용된다. 섬유로의 반응성 염료의 결합(고착)은 알칼리성 매질 중에서 수행되며, 날염된 섬유 재료를 별도의 고착 공정에서 처리할 필요가 있는데, 이는 통상적으로 비교적 고온에서 포화 증기(증기처리)로 수행되어 염료의 균일하고 최적의 고착화를 수득한다. 현재 알려진 방법에 있어, 이러한 처리법은 필요한 고착 열 및 증기를 생성시키는 추가의 장치를 필요로 한다. 따라서, 염료를 고착시키는 추가의 공정 단계를 수행할 필요 없이 균일하고 최적의 고착화가, 예를 들어, 날염된 섬유 재료를 염색시킬 때 직접 달성되는, 산업적 규모로 사용 가능한 간략화된 날염방법이 필요하다. 이러한 간략화된 방법의 이점은, 염료를 고착시키는 추가의 공정 단계를 생략하여 추가의 고착 장치를 없앨 수 있기 때문에, 특히 시간 및 비용과 관련한 지출이 현행 통상의 날염방법의 경우보다 현격히 낮다는 것이다.

<3>

따라서, 본 발명은 셀룰로즈 섬유 재료를 화학식 1의 반응성 염료와 접촉시키고 날염된 섬유 재료의 고착화가 추가의 고착 공정 단계 없이 수행됨을 특징으로 하는, 셀룰로즈 섬유 재료의 날염방법에 관한 것이다.

화학식 1



<4>

위의 화학식 1에서,

<5>

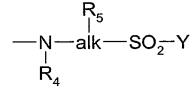
A는 모노아조, 폴리아조, 금속 칙화합물 아조, 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 포르마잔 또는 디옥사진 발색단 라디칼이고,

<6>

R_1 , R_2 및 R_3 은 서로 독립적으로 수소 또는 비치환되거나 치환된 $C-C_4$ 알킬이고,

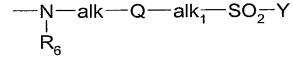
- <8> X_1 과 X_2 는 할로겐이고,
- <9> B는 유기 브릿지원(bridging member)이고,
- <10> T는 하기 화학식 2a 내지 화학식 2f의 반응성 라디칼이고,
- <11> V_1 과 V_2 는 서로 독립적으로 N, C-H, C-Cl 또는 C-F이다.

화학식 2a



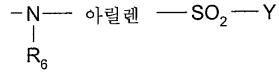
<12>

화학식 2b



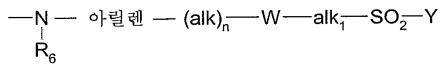
<13>

화학식 2c



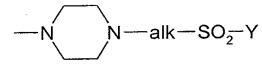
<14>

화학식 2d



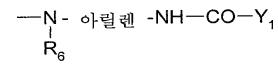
<15>

화학식 2e



<16>

화학식 2f

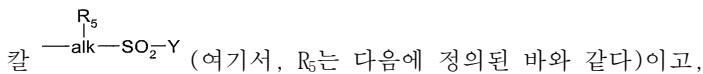


<17>

<18> 위의 화학식 2a 내지 화학식 2f에서,

<19>

R_4 는 수소, 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이토, 카복시 또는 시아노에 의해 치환된 C_1-C_4 알킬, 또는 라디



<20>

R_5 는 수소, 하이드록시, 설포, 설페이토, 카복시, 시아노, 할로겐, C_1-C_4 알콕시카보닐, C_1-C_4 알카노일옥시, 카바모일 또는 $-SO_2-Y$ 그룹이고,

<21>

R_6 은 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고,

<22>

alk와 alk_1 은 서로 독립적으로 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_6 알킬렌이고,

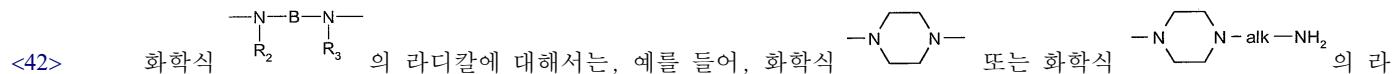
<23>

아릴렌은 비치환되거나 설포, 카복시, 하이드록시, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 할로에 의해 치환된 페닐렌 또는 나프탈렌 라디칼이고,

<24>

Y는 비닐 또는 라디칼 $-CH_2-CH_2-U$ 이고, 여기서, U는 이탈 그룹이고,

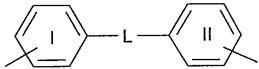
- <25> Y_1 은 그룹 $-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2(\text{Hal})$ 또는 $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ 이고, 여기서, Hal 은 염소 또는 브롬이고,
- <26> W 는 그룹 $-\text{SO}_2-\text{NR}_6^-$, $-\text{CONR}_6^-$ 또는 $-\text{NR}_6\text{CO}-$ 이고, 여기서, R_6 은 위에서 정의된 바와 같고,
- <27> Q 는 라디칼 $-O-$ 또는 $-\text{NR}_6-$ 이고, 여기서, R_6 은 위에서 정의된 바와 같고,
- <28> n 은 0 또는 1이다.
- <29> 본 발명의 명세서에서, "추가의 고착 공정 단계"란, 비교적 고온하에 별도의 고착 장치로 날염한 후 및 날염한 직후 건조한 후의 섬유 재료 처리를 의미하며, 본 단계는 통상 포화 증기의 존재하에 수행된다(증기화).
- <30> 본 발명에 따르면, 섬유 재료상으로의 염료의 고착은 섬유 재료를 날염시키고 또한 건조시킨 직후에 이미 달성되며, 이는 어떻게든 수행되어야 한다.
- <31> 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 산업상 대규모로 수행된다.
- <32> 화학식 1의 반응성 염료에서의 알킬 라디칼로서, 라디칼 R_1 , R_2 및 R_3 은 직쇄 또는 측쇄이다. 알킬 라디칼은, 예를 들어, 하이드록시, 설포, 설페이이토, 시아노 또는 카복시에 의해 추가로 치환될 수 있다. 그 예로는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 2급-부틸 및 3급-부틸 라디칼과, 하이드록시, 설포, 설페이이토, 시아노 또는 카복시에 의해 치환된 상응하는 라디칼을 언급할 수 있다. 바람직한 치환기는 하이드록시, 설포 또는 설페이이토, 특히 하이드록시 또는 셀페이이토이고, 바람직하게는 하이드록시이다.
- <33> 바람직하게는, R_4 은 수소 또는 C_1-C_4 알킬, 특히 수소이다.
- <34> R_2 와 R_3 은 바람직하게는 서로 독립적으로 수소이거나, 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이이토, 시아노 또는 카복시에 의해 치환된 C_1-C_4 알킬이다. 흥미있는 한 가지 양태에 따르면, 라디칼 R_2 및 R_3 중의 하나는 하이드록시, 설포, 설페이이토, 시아노 또는 카복시, 특히 하이드록시에 의해 치환된 C_1-C_4 알킬이고, 라디칼 R_2 및 R_3 중의 다른 하나는 수소 또는 C_1-C_4 알킬, 특히 수소이다.
- <35> 특히 바람직하게는, R_6 과 R_3 은 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4 알킬, 특히 수소이다.
- <36> X_1 과 X_2 는, 예를 들면, 염소, 불소 또는 브롬이다.
- <37> X_1 과 X_2 는 바람직하게는 서로 독립적으로 염소 또는 불소이다. 특히 바람직하게는, 라디칼 X_1 과 X_2 중의 하나는 불소이고 다른 하나는 염소이거나, X_1 과 X_2 는 둘 다 불소이다. 보다 특히, 라디칼 X_1 과 X_2 중의 하나는 불소이고 다른 하나는 염소이다.
- <38> V_1 과 V_2 는 바람직하게는 N이다.
- <39> 유기 브릿지원 B는, 예를 들어, 지방족, 지환족, 방향족 또는 아르지방족의 브릿지원일 수 있다.
- <40> 지방족 브릿지원으로서, B는, 예를 들면, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 및 특히 $-O-$ 그룹으로부터 선택된 1개, 2개 또는 3개의 구성원에 의해 차단될 수 있고 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이이토, 시아노 또는 카복시에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄 C_2-C_{12} 알킬렌 라디칼, 특히 C_2-C_6 알킬렌 라디칼이다. 하이드록시, 설포 또는 설페이이토, 특히 하이드록시 또는 설페이이토는 B에 대해 언급된 알킬렌 라디칼의 치환기로서 바람직하다.
- <41> B에 대한 지방족 브릿지원으로서, 또한 예를 들어, C_5-C_9 사이클로알킬렌 라디칼, 특히 사이클로헥실렌 라디칼이 고려된다. 상기 사이클로알킬렌 라디칼은 비치환되거나 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, C_2-C_4 알카노일아미노, 설포, 할로겐 또는 카복시, 특히 C_1-C_4 알킬에 의해 치환될 수 있다. B에 대한 지방족 브릿지원으로는, 비치환되거나 C_1-C_4 알킬, 특히 메틸에 의해 사이클로헥실렌 환에서 치환된, 메틸렌사이클로헥실렌, 에틸렌사이클로헥실렌 및 메틸렌사이클로헥실렌메틸렌 라디칼을 들 수 있다.



디칼(여기서, alk는 C₁-C₄알킬렌, 예를 들어, 에틸렌이다)이 고려된다.

<43> 방향족 브릿지원으로서, B는, 예를 들면, 비치환되거나 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일아미노, 설포, 할로 또는 카복시에 의해 치환된, C₁-C₆알킬렌페닐렌(예: 메틸렌페닐렌), C₁-C₄알킬렌페닐렌-C₁-C₄알킬렌(예: 메틸렌페닐렌메틸렌)이거나, 페닐렌 또는 화학식 3의 라디칼이다.

화학식 3



<44>

위의 화학식 3에서,

<46> 벤젠환 I 및 II는 비치환되거나 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일아미노, 설포, 할로겐 또는 카복시에 의해 치환되고,

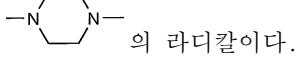
<47> L은 직접 결합이거나, 1개, 2개 또는 3개의 산소원자에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₁₀알킬렌 라디칼, 또는 화학식 -CH=CH-, -N=N-, -NH-, -CO-, -NH-CO-, -NH-SO₂-, -NH-CO-NH-, -O-, -S- 또는 -SO₂-의 브릿지원이다.

<48> 방향족 브릿지원으로서, B는 바람직하게는 상기된 바와 같이 치환될 수 있는 페닐렌이다. 바람직하게는, B에 대해 언급된 방향족 브릿지원은 비치환되거나 설포 치환된다.

<49> 방향족 브릿지원 B의 예로는, 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 4-메틸-1,3-페닐렌, 4-설포-1,3-페닐렌, 3-설포-1,4-페닐렌, 3,6-디설포-1,4-페닐렌, 4,6-디설포-1,3-페닐렌, 3,7-디설포-1,5-나프틸렌, 4,8-디설포-2,6-나프틸렌, 2,2'-디설포-4,4'-디페닐렌, 4,4'-페닐렌우레아-2,2'-디설포산 및 2,2'-디설포-4,4'-스틸베닐렌이 있다.

<50> B는 바람직하게는 -NH-, -N(CH₃)- 및 -O- 그룹으로부터 선택된 1개, 2개 또는 3개의 구성원에 의해 차단될 수 있으며 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이이토, 시아노 또는 카복시에 의해 치환된 C₂-C₁₂알킬렌 라디칼; 비치환되거나 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일, 설포, 할로 또는 카복시에 의해 치환된 C₅-C₉사이클로알킬렌

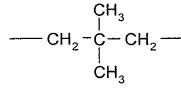
라디칼, C₁-C₆알킬렌페닐렌 라디칼 또는 페닐렌 라디칼이거나, 화학식 $\begin{array}{c} \text{---N---B---N---} \\ | \quad \quad | \\ \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \end{array}$ 의 라디칼은 화학식



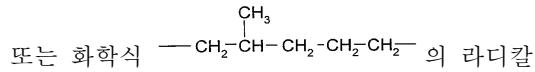
의 라디칼이다.

<51> B는 특히 1개, 2개 또는 3개의 -O- 구성원에 의해 차단될 수 있고 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이이토, 시아노 또는 카복시에 의해 치환된 C₂-C₁₂알킬렌 라디칼이거나, 비치환되거나 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일아미노, 설포, 할로겐 또는 카복시에 의해 치환된 페닐렌 라디칼이다.

<52> B는 보다 특히 C₂-C₁₂알킬렌 라디칼, 특히 C₂-C₆알킬렌 라디칼, 예를 들어, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,2-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,3-부틸렌, 1,5-펜틸렌, 3,5-펜틸렌, 1,6-헥실렌, 2,5-헥실렌, 4,6-헥실렌이거나, 1개, 2개 또는 3개의 -O- 구성원에 의해 차단될 수 있고 비치환되거나 하이드록시 또는 설페이이토에 의해 치환되거나 바



람직하게는 -O-에 의해 차단되지 않는, 화학식



또는 화학식

<53> 특히 중요하게는, 브릿지원 B는 화학식 -CH₂-CH(R₇)-의 화합물(여기서, R₇은 C₁-C₄알킬, 특히 메틸이다), 특히 1,2-프로필렌이다.

<54> 또한, 라디칼 $\begin{array}{c} \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{---N---B---N---} \end{array}$ 로서 화학식 $\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2\text{-OH} \\ | \\ \text{---NH---}(\text{CH}_2)_{2-3}\text{---N---} \end{array}$ 의 라디칼이 특히 중요하다.

<55> Y가 라디칼 -CH₂-CH₂-U인 경우, 이탈 그룹 U는, 예를 들어, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, OPO₃H₂,

$-OCO-C_6H_5$, $OSO_2-C_1-C_4$ 알킬 또는 $-OSO_2-N(C_1-C_4)$ 알킬 $_2$ 일 수 있다. 바람직하게는, U는 화학식 $-C_1$, $-OSO_3H$, $-SSO_3H$, $-OCO-CH_3$, $-OCO-C_6H_5$ 또는 $-OP_3H_2$, 특히 $-C_1$ 또는 $-OSO_3H$, 보다 특히 $-OSO_3H$ 이다.

<56> Y는 바람직하게는 비닐, β -클로로에틸, β -설페이토에틸, β -티오설페이토에틸, β -아세톡시에틸, β -페녹시에틸 또는 β -포스페이토에틸, 특히 β -설페이토에틸 또는 비닐이다.

<57> Hal은 바람직하게는 브롬이다.

<58> alk와 alk₁은 서로 독립적으로 예를 들어, 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,5-펜틸렌, 1,6-헥실렌 또는 이의 측쇄 이성질체이다. alk와 alk₁은 서로 독립적으로 바람직하게는 C₁-C₄알킬렌 라디칼, 특히 에틸렌 또는 프로필렌 라디칼이다.

<59> 바람직한 아릴렌은 비치환되거나 설포, 메틸, 메톡시 또는 카복시에 의해 치환된 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌 라디칼, 특히 비치환된 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌 라디칼이다.

R₅

<60> R₄는 바람직하게는 수소, C₁-C₄알킬 또는 화학식 $\text{---}alk-SO_2-Y$ 의 라디칼(여기서, R₅, Y 및 alk는 각각 상기된 정의 및 바람직한 의미를 갖는다)이다. R는 특히 수소, 메틸 또는 에틸, 보다 특히 수소이다.

<61> R₅는 바람직하게는 수소이다.

<62> R₆은 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸, 특히 수소이다.

<63> 변수 Q는 바람직하게는 $-NH-$ 또는 $-O-$, 특히 $-O-$ 이다.

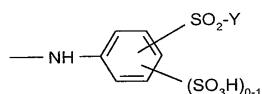
<64> W는 바람직하게는 화학식 $-CONH-$ 또는 $-NHCO-$, 특히 화학식 $-CONH-$ 의 그룹이다.

<65> 변수 n은 바람직하게는 0이다.

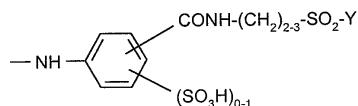
<66> 화학식 2a 내지 화학식 2f의 바람직한 반응성 라디칼 T는, R₄, R₅ 및 R₆이 각각 수소이고 Q가 라디칼 $-NH-$ 또는 $-O-$ 이고 W가 그룹 $-CONH-$ 이고 alk와 alk₁이 서로 독립적으로 에틸렌 또는 프로필렌이고 아릴렌이 비치환되거나 메틸, 메톡시, 카복시 또는 설포에 의해 치환된 페닐렌이고 Y가 비닐, β -클로로에틸 또는 β -설페이토에틸, 특히 비닐 또는 β -설페이토에틸이고 Y₁이 $-CHBr-CH_2Br$ 또는 $-CBr=CH_2$ 이고 n이 0인 라디칼이며, 화학식 2c 및 화학식 2d의 라디칼이 특히 바람직하다.

<67> T는 보다 특히 화학식 2c' 또는 화학식 2d'의 그룹, 특히 화학식 2c'의 그룹이다.

<68> [화학식 2c']



<69> [화학식 2d']

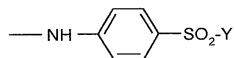


<70> 위의 화학식 2c' 및 화학식 2d'에서,

Y는 상기된 의미 및 바람직한 의미를 갖는다.

<72> 특히 중요한 반응성 라디칼 T는 화학식 2c''의 라디칼이다.

<73> [화학식 2c]



<74> 위의 화학식 2c"에서,

<75> Y는 비닐 또는 β-설페이토에틸이다.

<76> A가 모노아조, 폴리아조 또는 금속 치환합물 아조 발색단의 라디칼인 경우, 특히 화학식 4 또는 화학식 5의 모노아조 또는 디스아조의 발색단 라디칼이 고려된다.

화학식 4

<77> D-N=N-(M-N=N)_u-K-

화학식 5

<78> -D-N=N-(M-N=N)_u-K

<79> 위의 화학식 4 및 화학식 5에서,

<80> D는 벤젠 또는 나프탈렌 계열의 디아조 성분의 라디칼이고,

<81> M은 벤젠 또는 나프탈렌 계열의 중심 성분의 라디칼이고,

<82> K는 벤젠, 나프탈렌, 피라졸론, 6-하이드록시피리드-2-온 또는 아세토아세트산 아릴아미드 계열의 커플링 성분의 라디칼이고,

<83> u는 0 또는 1이고,

<84> D, M 및 K는 아조 염료에 대해 통상의 치환기, 예를 들어, 각각 비치환되거나 하이드록시, 설포 또는 설페이토에 의해 추가로 치환된 C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시; 할로겐, 카복시, 설포, 니트로, 시아노, 트리플루오로메틸, 설파모일, 카바모일, 아미노, 우레이도, 하이드록시, 카복시, 설포메틸, C₂-C₄알카노일아미노; 비치환되거나 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 할로겐 또는 설포에 의해 페닐 환에서 치환된 벤조일아미노; 비치환되거나 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 할로겐, 카복시 또는 설포에 의해 치환된 페닐; 및 센유 반응성 라디칼을 함유할 수 있다.

<85> 또한, 화학식 4 및 화학식 5의 염료 라디칼로부터 유도된 금속 치환합물이 고려되며, 이러한 염료 라디칼은 특히 벤젠 또는 나프탈렌 계열의 1:1 구리 치환합물 아조 염료 또는 1:2 크롬 치환합물 아조 염료의 라디칼로서, 이때 구리 또는 크롬 원자는 존재할 경우, 아조 브릿지의 양쪽의 오르то 위치 중의 금속성 그룹에 결합된다.

<86> 화학식 4 또는 화학식 5의 발색단 라디칼이 반응성 라디칼을 함유할 경우, 반응성 라디칼은, 예를 들어, 화학식 6a 내지 화학식 6g의 라디칼일 수 있다.

화학식 6a

<87> -SO₂-Y

화학식 6b

<88> -CONH-(CH₂)_m-SO₂-Y

화학식 6c

<89> -CONH-(CH₂)₁-O-(CH₂)_m-SO₂-Y

화학식 6d

<90> -(O)_p-(CH₂)_q-CONH-(CH₂)_m-SO₂-Y

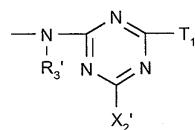
화학식 6e

<91> -NH-CO-CH(Hal)-CH₂(Hal)

화학식 6f

<92> -NH-CO-C(Hal)=CH₂

화학식 6g



<93>

<94> 위의 화학식 6a 내지 화학식 6g에서,

<95> Y와 Hal은 각각 상기된 의미 및 바람직한 의미를 갖고,

<96> T_1 은 독립적으로 T 에 대해 상기된 의미 및 바람직한 의미를 갖고,

<97> X_2' 는 독립적으로 X_2 에 대해 상기된 의미 및 바람직한 의미를 갖고,

<98> R_3' 는 독립적으로 R_6 에 대해 상기된 의미 및 바람직한 의미를 갖고.

<99> p 는 0 또는 1이고.

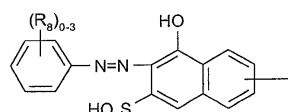
<100> 1, m 및 q 는 서로 독립적으로 1 내지 6의 정수이고, 바람직하게는 p 는 0이고, 1과 m 은 서로 독립적으로 2 또는 3이고, q 는 1, 2, 3 또는 4이다.

<101> 화학식 4 또는 화학식 5의 발색단 라디칼이 반응성 라디칼을 함유할 경우, 반응성 라디칼은 바람직하게는 화학식 6a 또는 화학식 6g에 상응한다.

<102> 바람직하게는, 화학식 4 또는 화학식 5의 별색단 라디칼은 반응성 라디칼을 함유하지 않는다.

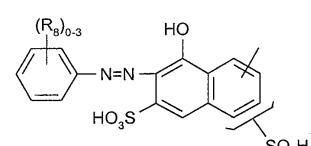
<103> 모노아조 또는 디스아조 빨색단 A의 특히 바람직한 라디칼은 다음과 같다.

화학식 7a



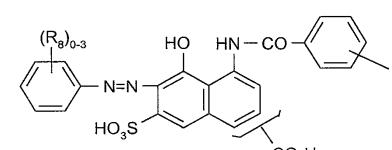
104

화학식 7h



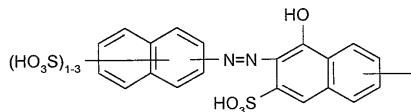
105

화학식 7c



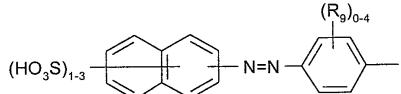
106

화학식 7d



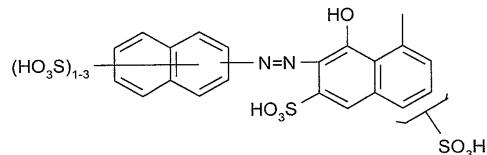
<107>

화학식 7e



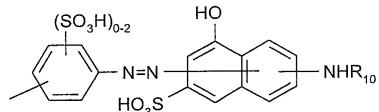
<108>

화학식 7f



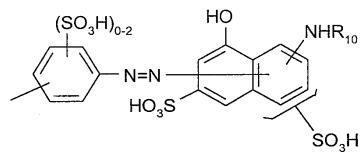
<109>

화학식 7g



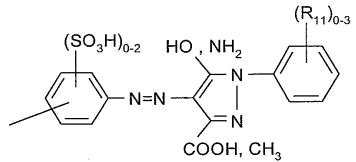
<110>

화학식 7h



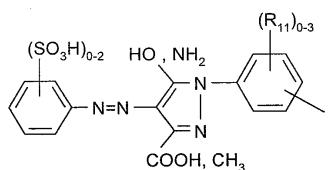
<111>

화학식 7i



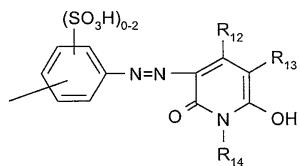
<112>

화학식 7j



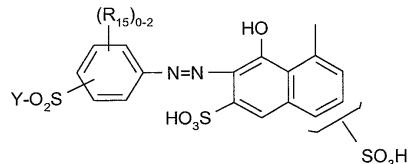
<113>

화학식 7k



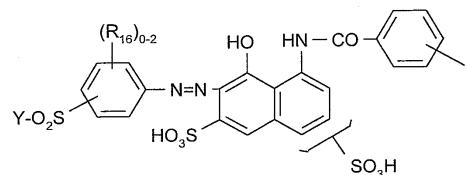
<114>

화학식 7l



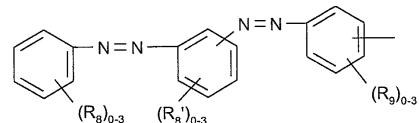
<115>

화학식 7m



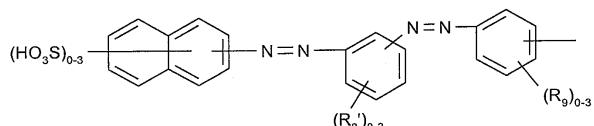
<116>

화학식 7n



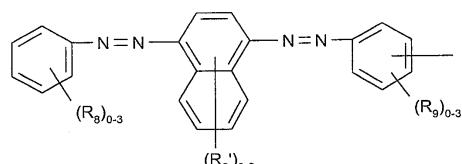
<117>

화학식 7o



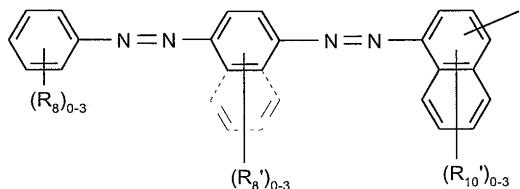
<118>

화학식 7p



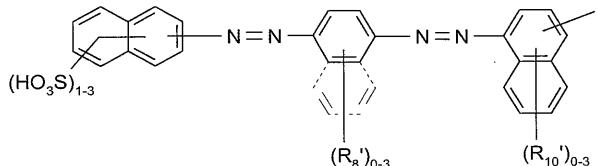
<119>

화학식 7q



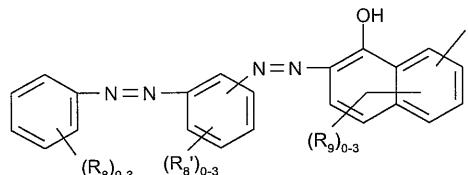
<120>

화학식 7r



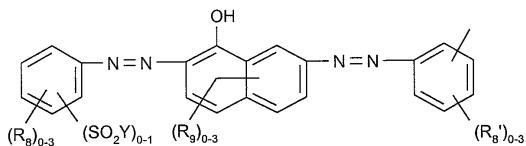
<121>

화학식 7s



<122>

화학식 7t



<123>

<124> 위의 화학식 7a 내지 화학식 7t에서,

<125> $(R_8)_{0-3}$ 은 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐, 카복시 및 설포로부터 선택된 0 내지 3개의 동일하거나 상이한 치환기를 나타내고,

<126> $(R_9)_{0-4}$ 는 할로겐, 니트로, 시아노, 트리플루오로메틸, 설파모일, 카바모일, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 아미노, 아세틸아미노, 우레이도, 하이드록시, 카복시, 설포메틸 및 설포로부터 선택된 0 내지 4개의 동일하거나 상이한 치환기를 나타내고,

<127> R_{10} 은 수소, C_1-C_4 알카노일, 벤조일 또는 상기 화학식 6g의 할로트리아지닐 라디칼이고,

<128> $(R_{11})_{0-3}$ 은 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐, 카복시 및 설포로부터 선택된 0 내지 3개의 동일하거나 상이한 치환기를 나타내고,

<129> R_{12} 와 R_{14} 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬 또는 폐닐이고,

<130> R_{13} 은 수소, 시아노, 카바모일 또는 설포메틸이고,

<131> $(R_{15})_{0-2}$ 는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐, 카복시 및 설포로부터 선택된 0 내지 2개의 동일하거나 상이한 치환

기를 나타내고,

<132> Y는 상기된 바와 같고,

<133> $(R_{16})_{0-2}$ 는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐, 카복시 및 설포로부터 선택된 0 내지 2개의 동일하거나 상이한 치환기를 나타내고,

<134> $(R_8')_{0-3}$ 은 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 아세틸아미노, 할로겐, 카복시, 설포, C_1-C_4 하이드록시알콕시 및 C_1-C_4 설페이토알콕시로부터 선택된 0 내지 3개의 동일하거나 상이한 치환기를 나타내고,

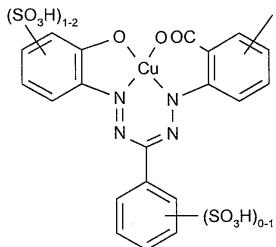
<135> $(R_9)_{0-3}$ 은 할로겐, 니트로, 시아노, 트리플루오로메틸, 설파모일, 카바모일, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 아미노, 아세틸아미노, 우레이도, 하이드록시, 카복시, 설포메틸 및 설포로부터 선택된 0 내지 3개의 동일하거나 상이한 치환기를 나타내고,

<136> $(R_{10}')_{0-3}$ 은 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐, 카복시 및 설포로부터 선택된 0 내지 3개의 동일하거나 상이한 치환기를 나타낸다.

<137> 화학식 7a 내지 화학식 7s의 라디칼은 페닐 또는 나프틸 환 중에 추가의 치환기로서 화학식 $-SO_2Y$ 의 라디칼(여기서, Y는 상기된 바와 같다)을 또한 함유할 수 있다. 바람직하게는, 화학식 $-SO_2Y$ 의 라디칼을 함유하지 않는다.

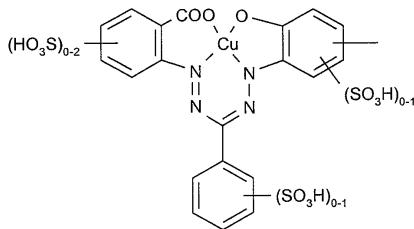
<138> 포르마잔 염료 A의 라디칼은 바람직하게는 화학식 8a 또는 화학식 8b의 염료 라디칼이다.

화학식 8a



<139>

화학식 8b



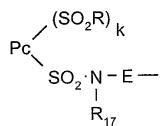
<140>

<141> 위의 화학식 8a 및 화학식 8b에서,

<142> 벤젠 핵은 임의의 치환기를 추가로 함유하지 않거나, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬설포닐, 할로겐 또는 카복시에 의해 추가로 치환된다.

<143> 프탈로시아닌 염료의 라디칼로서, A는 바람직하게는 화학식 9의 라디칼이다.

화학식 9



<144>

<145> 위의 화학식 9에서,

<146> P_c는 금속 프탈로시아닌의 라디칼, 특히 구리 또는 니켈 프탈로시아닌의 라디칼이고, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌의 라디칼이고,

<147> R은 -OH 및/또는 -NR₁₈R₁₉(여기서, R₁₈과 R₁₉는 서로 독립적으로 수소이거나, 비치환되거나 하이드록시 또는 설포에 의해 치환된 C₁-C₄알킬이거나, 바람직하게는 수소이다)이고,

<148> R₁₇은 수소 또는 C₁-C₄알킬이고,

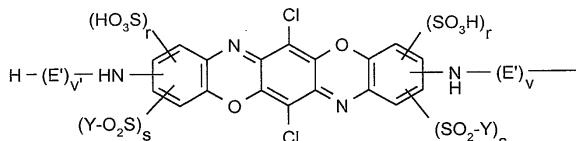
<149> E는 비치환되거나 C₁-C₄알킬, 할로겐, 카복시 또는 설포에 의해 치환된 페닐렌 라디칼이거나, C₂-C₆알킬렌 라디칼이고,

<150> k는 1 내지 3이고,

<151> E는 바람직하게는 비치환되거나 C₁-C₄알킬, 할로겐, 카복시 또는 설포에 의해 치환된 페닐렌 라디칼이다.

<152> 디옥사진 염료의 라디칼로서, A는, 예를 들어, 화학식 10의 라디칼이다.

화학식 10



<153>

위의 화학식 10에서,

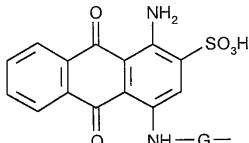
<155> E'는 비치환되거나 C₁-C₄알킬, 할로겐, 카복시 또는 설포에 의해 치환된 페닐렌 라디칼, 또는 C₂-C₆알킬렌 라디칼이고, 바람직하게는 C₁-C₄알킬렌, 또는 비치환되거나 설포에 의해 치환된 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌이고,

<156> r, s, v 및 v'는 서로 독립적으로 0 또는 1이고, 바람직하게는 r은 1이고, s는 0이고, v는 1이고, v'는 0 또는 1이고,

<157> Y는 상기된 바와 같다.

<158> 안트라퀴논 염료의 라디칼로서, A는 바람직하게는 화학식 11의 라디칼이다.

화학식 11



<159>

위의 화학식 11에서,

<161> G는 비치환되거나 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 할로겐, 카복시 또는 설포에 의해 치환된 페닐렌 라디칼이거나, 각각 바람직하게는 2개 이상의 설포 그룹을 함유하는 사이클로헥실렌, 페닐렌메틸렌 또는 C₂-C₆알킬렌 라디칼이고, 바람직하게는 비치환되거나 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 할로겐, 카복시 또는 설포에 의해 치환된 페닐렌 라디칼이다.

<162> A는 특히 상기된 화학식 7a, 화학식 7b, 화학식 7d, 화학식 7e, 화학식 7f, 화학식 7k, 화학식 7o, 화학식 7q 또는 화학식 7t의 모노아조 또는 디스아조 발색단 라디칼, 상기된 화학식 8b의 포르마잔 라디칼, 또는 상기된 화학식 11의 안트라퀴논 라디칼이다.

<163> 변수에 대한 상기 정의에서, C₁-C₄알킬은 일반적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, 2-급-부틸 또는 3-급-부틸이다. C₁-C₄알콕시는 일반적으로 메톡시, 에톡시, n-프로포록시, 이소-프로포록시, n-부톡시,

이소-부톡시, 2급-부톡시 또는 3급-부톡시이다. 할로겐은 일반적으로, 예를 들어, 불소, 염소 또는 브롬이다. C₁-C₄알콕시카보닐의 예는 메톡시카보닐 및 에톡시카보닐이다. C₁-C₄알카노일의 예는 아세틸, 프로피오닐 및 부티릴이다. C₂-C₄알카노일아미노의 예는 아세틸아미노 및 프로피오닐아미노이다. C₁-C₄하이드록시알콕시의 예는 하이드록시메톡시, β-하이드록시에톡시, β-하이드록시프로포록시 및 γ-하이드록시프로포록시이다. C₁-C₄설페이토알콕시의 예는설페이토메톡시, β-설페이토에톡시, β-설페이토프로포록시 및 γ-설페이토프로포록시이다.

<164> 화학식 1의 반응성 염료는 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상, 특히 2 내지 8개의 설포 그룹을 함유하는데, 당해 그룹은 각각 이의 유리산 형태 또는 바람직하게는 이의 염 형태이다. 염으로서, 예를 들면, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 암모늄 염, 유기 아민의 염과 이들의 혼합물이 고려된다. 예로서, 나트륨, 리튬, 칼륨 및 암모늄 염; 모노-, 디- 또는 트리-에탄올아민의 염, 및 Na/Li 및 Na/Li/NH 혼합된 염을 언급할 수 있다.

<165> 화학식 1의 반응성 염료는, 예를 들어, 미국 특허원 제5,989,297호에 기재되어 있는 바와 같은 공지된 방식으로, 예를 들어, 다음과 같이 수득될 수 있다.

<166> 화학식 12의 아미노 화합물, 화학식 13의 디아민, 화학식 14의 화합물, 화학식 15a 및 화학식 15b의 화합물을 임의의 순서로 서로 반응시킨다.

화학식 12

A-NH-R₁

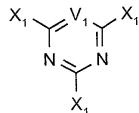
화학식 13

R₂-HN-B-NH-R₃

화학식 14

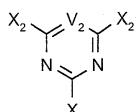
T-H

화학식 15a



<170>

화학식 15b



<171>

<172> 위의 화학식 12 내지 화학식 15b에서,

<173> B, A, R₁, R₂, R₃, T, V₁, V₂, X₁ 및 X₂는 각각 상기된 바와 같다.

<174> 한 가지 변형 공정은 화학식 12 및 화학식 14의 화합물들 중의 하나를 먼저 화학식 15a 또는 화학식 15b의 화합물과 축합시키고, 축합 생성물을 화학식 13의 디아민과 축합시키고, 수득된 반응 생성물을 화학식 15a 또는 화학식 15b의 화합물과 미리 축합시킨 화학식 12 또는 화학식 14의 다른 화합물과 반응시킨다.

<175> 화학식 12, 화학식 13, 화학식 14, 화학식 15a 및 화학식 15b의 화합물들 사이의 축합 반응은 일반적으로, 예를 들어, 0 내지 50°C의 온도 및, 예를 들어, pH 4 내지 10의 수용액 속에서 통상적으로 공지된 공정과 유사하게 수행된다. 화학식 15a 및 화학식 15b의 혜테로사이클릭 할로겐 화합물 뿐만 아니라, 화학식 12, 화학식 13 및 화학식 14의 화합물은 공지되어 있거나, 공지된 화합물에 유사하게 제조될 수 있다.

<176> 최종 생성물은 또한 임의로 전환 반응에 적용될 수 있다. 이러한 전환 반응은, 예를 들면, T 중에 존재하는 비닐화 가능한 반응성 그룹을 묽은 수산화나트륨 용액으로 처리하여 이의 비닐 형으로 전환시키는 것, 예를 들어,

β -설페이토에틸설포닐 또는 β -클로로에틸설포닐 그룹을 비닐설포닐 라디칼로 전환시키는 것이다. 이러한 반응은 자체로 공지되어 있다.

<177> 본 발명에 따른 방법에서는, 예를 들어, 중점제에 의해 중점시켜 목적한 조도로 조정된 수용액인 페이스트가 날염에 사용된다.

<178> 중점제로는, 반응성 날염에 적합한 통상의 천연 중점제 또는 합성 중점제, 예를 들어, 알기네이트 중점제, 전분에테르 또는 로커스트콩 분말 에테르, 셀룰로즈 유도체, 예를 들어, 메틸셀룰로즈, 에틸셀룰로즈, 하이드록시에틸셀룰로즈, 메틸하이드록시에틸셀룰로즈, 하이드록시프로필 셀룰로즈, 하이드록시프로필 메틸셀룰로즈, 카복시메틸셀룰로즈, 카복시에틸셀룰로즈 또는 시아노에틸셀룰로즈 등의 셀룰로즈 에테르, 또는 셀룰로즈 에스테르, 예를 들어, 아세틸셀룰로즈가 사용될 수 있다. 바람직하게는 나트륨 알기네이트의 날염 페이스트를 단독으로 또는 개질 셀룰로즈, 특히 바람직하게는 20 내지 25중량%의 카복시메틸셀룰로즈와 혼합하여 사용한다.

<179> 날염 페이스트 중의 중점제의 양은 목적한 점도에 따라 광범위할 수 있다. 바람직하게는, 날염 페이스트 중에 존재하는 중점제의 양은 날염 페이스트 1kg당 5 내지 100g, 특히 10 내지 80g, 보다 특히 10 내지 60g이다.

<180> 날염 페이스트의 점도는 통상적으로 1000 내지 20000mPa s이다. 바람직하게는, 점도가 2500 내지 15000mPa s, 특히 4000 내지 6000mPa s인 날염 페이스트가 사용된다.

<181> 날염 페이스트는 반응성 염료를 고착시키기 위한 고착용 알칼리를 포함할 수 있다. 알칼리 반응을 갖는 화합물로는, 예를 들어, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 인산이나트륨, 인산삼나트륨, 아세트산나트륨, 프로피온산나트륨, 탄산수소나트륨, 봉사, 수성 암모니아 또는 알칼리 공여체, 예를 들어, 나트륨 클로로아세테이트 또는 나트륨 포르메이트가 사용된다. 또한, 고착용 알칼리로서 수 유리(water glass)와 25% 탄산나트륨 수용액과의 혼합물을 사용할 수 있다. 고착용 알칼리를 포함하는 첨가제의 pH 값은 통상적으로 7.5 내지 13.2, 바람직하게는 8.5 내지 12.5이다. 날염 페이스트의 제조를 위해, 고착용 알칼리의 양은, 즉 날염 페이스트의 pH 값이 통상적으로 알칼리 범위, 바람직하게는 7.5 내지 12로 되도록 선택된다.

<182> 고착용 알칼리를 포함하지 않는 날염 페이스트는, 섬유 재료를 먼저 알칼리 또는 알칼리 공여체 없이 날염 페이스트로 날염시키고, 날염된 섬유 재료를 건조시킨 다음, 고착용 알칼리를 포함하는 임의로 중점된 수성액으로 처리하는, 소위 2상 날염 방법에 따라 적용될 수 있다. 또는, 날염될 섬유 재료를 먼저 알칼리 수성액으로 처리한 다음, 처리되고 임의로 건조된 섬유 재료를 알칼리 또는 알칼리 공여체를 포함하지 않는 날염 페이스트로 날염시킨다.

<183> 날염 페이스트는 또한 반응성 염료 및 중점제 외에, 통상의 첨가제, 예를 들어, 보존제, 포획제, 유화제, 수 불용성 용매, 산화제, 환원 억제제, 소포제 또는 탈기제를 추가로 포함할 수 있다.

<184> 보존제로는 특히 포름알데히드 제공제(예: 파라포름알데히드 및 트리옥산), 특히 수성, 예를 들어, 30 내지 40 중량% 포름알데히드 용액이, 포획제로는, 예를 들어, 니트릴로트리아세트산 나트륨염, 에틸렌디아민테트라아세트산 나트륨 염, 특히 나트륨 폴리메타포스페이트, 보다 특히 나트륨 헥사메타포스페이트가, 유화제로는 특히 알킬렌 옥사이드 및 지방 알코올의 부가물, 보다 특히 올레일 알코올 및 에틸렌 옥사이드의 부가물이, 수 불용성 용매로는 고비등 포화 탄화수소, 특히 비등 범위가 약 160 내지 210°C인 파라핀(소위, 백유)이, 산화제로는, 예를 들어, 방향족 니트로 화합물, 특히 알킬렌 옥사이드 부가물 형태로 임의로 존재하는 방향족 모노- 또는 디-니트로-카복실산 또는 -설폰산, 특히 니트로벤젠설폰산이 고려된다.

<185> 환원 억제제로는, 예를 들어, 방향족 니트로 화합물, 특히 임의로 알킬렌 옥사이드 형태의 방향족 모노- 또는 디-니트로-카복실산 또는 -설폰산의 염, 특히 니트로-벤젠설폰산의 알칼리 금속염, 예를 들어, 4-니트로벤젠설폰산 나트륨 염이 고려된다. 환원 억제제는 바람직하게는, 최종 날염 페이스트의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 4중량%, 특히 0.8 내지 2중량%의 양으로 사용된다.

<186> 탈기제로는, 날염 페이스트의 유동성에 악영향을 미치지 않는 한, 시판 중인 임의의 탈기제가 사용될 수 있다. 양호한 소포성을 생각하면, 통상의 실리콘유를 일반적으로 0 내지 5중량% 함유하는, 저실리콘유 또는 실리콘유 비함유 탈기제가 바람직하다. 활성 물질로서 고급 알코올(예: 2-에틸-n-헥산을 또는 2-헥실데칸을) 또는 이와 고비등 탄화수소 혼합물과의 혼합물을 포함하며 실리콘유를 위에서 지시된 양으로 포함하는 탈기제가 특히 흥미롭다. 날염 페이스트는 탈기제를, 최종 날염 페이스트의 총 중량을 기준으로 하여, 예를 들어, 0 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1중량%의 양으로 포함한다.

<187> 날염 페이스트는 추가의 첨가제로서, 예를 들어, 우레아, ε -카프로락탐, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 티

오디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 아세틴(글리콜 모노-, 디- 및 트리-아세테이트의 혼합물) 또는 디시안디아미드 등의 가용화제를 포함할 수 있다.

<188> 섬유 재료의 날염시, 날염 페이스트는 섬유 재료 전체 표면에 걸쳐 또는 일부에 직접 적용되며, 이때 사용되는 날염기는 유리하게는 통상의 구조의 날염기, 예를 들어, 그라비어 날염기, 회전식 스크린 날염기 및 평면 스크린 날염기이다. 본 발명에 따른 방법은 특히 유리하게는 스크린 날염에 사용된다.

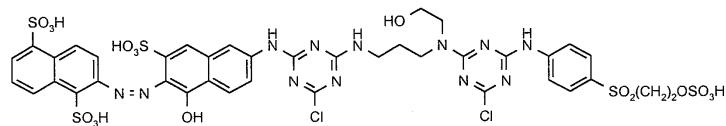
<189> 셀룰로즈 섬유 재료로는, 전적으로 또는 부분적으로 셀룰로즈로 이루어진 물질이 고려된다. 그 예로는, 코튼, 린넨 및 대마 등의 천연 섬유 재료; 비스코즈, 폴리노식 및 구리암모늄 실크 등의 재생 섬유 재료; 코튼/폴리에스테르 물질 등의 셀룰로즈 혼방물이 있다. 주로, 이러한 섬유의 직물, 편직물 또는 이러한 섬유의 웹이 사용된다.

<190> 섬유 재료는 유리하게는 날염 공정 후에 바람직하게는 180°C 이하, 특히 125 내지 150°C의 온도에서 건조된다. 고착 공정 단계는 통상적으로 연속하여 수행되어 날염을 완료하여 염료를 고착시키며, 예를 들어, 날염 및 건조된 섬유 재료의 증기화는 본 발명에 따른 방법에는 필요하지 않다. 날염 공정 이후에, 섬유 재료를 125 내지 150°C, 특히 140 내지 150°C에서 바람직하게는 30 내지 120초 동안 건조시킨다.

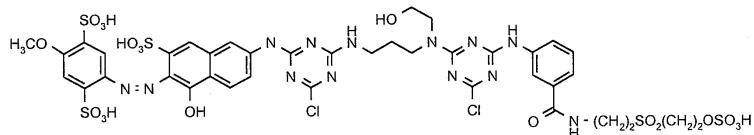
<191> 날염 및 건조된 섬유 재료는 통상의 방식으로 세척되어 고착되지 않은 염료를 제거한다. 이를 위해, 섬유 재료를, 예를 들어, 40°C 내지 비점에서, 물로 처리하며, 여기에 비누 또는 합성 세제를 임의로 추가할 수 있다.

<192> 본 발명의 방법에 따라 수득 가능한 셀룰로즈 섬유 재료상의 날염물은, 예를 들어, 산성 및 알칼리 범위 둘 다에서의, 특히 산성 범위에서의 높은 섬유-염료 결합 안정성, 양호한 광 견뢰도, 양호한 습식 견뢰도(예: 세척, 물, 해수, 교차 염색 및 땀에 대한 견뢰도), 염소에 대한 양호한 견뢰도, 문지름에 대한 견뢰도, 다크질에 대한 견뢰도 및 주름처리에 대한 견뢰도 등 높은 섬유-염료 결합 안정성을 갖는 등 다방면에서 양호한 특성을 가지며, 특히 뚜렷한 윤곽선, 높은 착색 강도 및 선명한 색조를 특징으로 한다. 고착 정도는 높으며, 고착되지 않은 염료는 즉시 세척될 수 있다, 즉 비누 손실이 매우 적다.

<193> 화학식 1의 반응성 염료 중 일부는 신규하다. 따라서, 본 발명은 또한 화학식



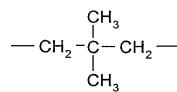
및 화학식



의 염료를 제외한, 상기된 화학식 1의 반응성 염료{이 때, B는 -NH-, -N(CH₃)- 및 -O- 그룹으로부터 선택된 1개, 2개 또는 3개의 구성원에 의해 차단될 수 있고 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이토, 시아노 또는 카복시에 의해 치환된 C₂-C₁₂알킬렌이고, A, R₁, R₂, R₃, X₁, X₂, T, V₁ 및 V₂는 상기된 의미 및 바람직한 의미를 갖는다}에 관한 것이다.

<194> 본 발명에 따른 반응성 염료에서 브릿지원 B로는, 1개, 2개 또는 3개의 -O- 구성원에 의해 차단될 수 있고 비치환되거나 하이드록시, 설포, 설페이토, 시아노 또는 카복시에 의해 치환된 C₂-C₁₂알킬렌 라디칼이 바람직하다.

<195> 본 발명에 따른 반응성 염료에서 브릿지원 B로는, 1개, 2개 또는 3개의 -O- 구성원에 의해 차단될 수 있고 비치환되거나 하이드록시 또는 설페이토에 의해 치환되나 바람직하게는 -O-에 의해 차단되지 않는, C₂-C₁₂알킬렌 라디칼, 특히 C₂-C₆알킬렌 라디칼, 예를 들어, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,2-프로필렌, 1,4-부틸렌,



1,3-부틸렌, 1,5-펜틸렌, 3,5-펜틸렌, 1,6-헥실렌, 2,5-헥실렌, 4,6-헥실렌 또는 화학식 또는

화학식 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$ 의 라디칼이 바람직하다.

<196> 본 발명에 따른 반응성 염료에서 브릿지원 B로는, 화학식 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R}_7)\text{-}$ 또는 $-(\text{R}_7)\text{CH-CH}_2\text{-}$ 의 브릿지원(여기서, R_7 은 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 특히 메틸이다)이 보다 특히 바람직하고, 1,2-프로필렌이 매우 특히 바람직하다.

<197> 신규한 반응성 염료는 공지된 방식으로, 예를 들어, 상기된 공정에 따라 수득될 수 있다.

<198> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 화학식 1의 반응성 염료를 포함하는 날염 페이스트에 관한 것이다. 날염 페이스트는 또한, 본 발명에 따른 반응성 염료, 물 및 중점에 이외에, 추가의 첨가제, 예를 들어, 상기 첨가제를 포함할 수 있다. 중점제로는, 상기된 중점제 등이 고려된다.

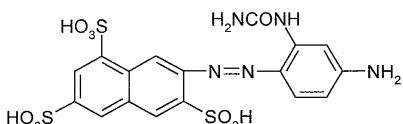
<199> 다음 실시예는 본 발명을 예시하기 위함이다. 달리 지시되지 않는 한, 온도는 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 부는 중량부이며, %는 중량%이다. 중량부는 ℓ 에 대한 kg의 비율로 용적부에 관한 것이다.

<200> 제조 실시예 1 내지 제조 실시예 94

<201> 실시예 1

<202> a) 수산화나트륨을 첨가하면서, 4-(β -설페이토에틸설포닐)아닐린 25.3부를 pH 5에서 물 200부 속에 용해시킨다. 당해 용액을 나트륨 트리폴리포스페이트 0.5부로 완충시키고, 열음 150부를 가한다. 트리폴루오로트리아진 12.2부를 5 내지 10분 동안 교반과 동시에 혼합물 속에 적가하고, 그 동안 수산화나트륨 수용액을 가하여 pH를 5.5에서 유지시키고, 온도를 0 내지 2°C 에서 유지시킨다. 혼탁액 420부를 수득한다.

<203> b) 트리클로로트리아진 9.7부를 습윤화제를 첨가하면서, 0°C 에서 열음/물 혼합물 속에 분산시킨다. 1시간

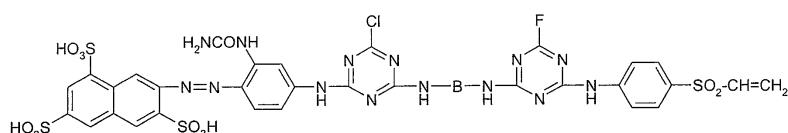


동안, 물 200부 중 화학식

의 아미노아조 화합물 27.3부의 중성 용액을

수득한 용액에 0 내지 2°C 및 pH 4.5에서 적가하고, 5°C 에서 1시간 동안 추가로 교반시킨다. 수득한 용액에, 진한 염산 12.5부로 중화시킨 물 100부 중 1,2-프로필렌-디아민 4.8부 용액을 pH 5.5에서 20분 동안 적가한다. 이어서, 35 내지 45°C 및 pH 5.5에서 몇 시간 동안 교반시킨다.

<204> c) b)에 따라 수득된 혼탁액을 pH 7.5 내지 8로 조정하고, 이를 a)에 따라 수득된 혼탁액에 pH 7.5에서 30분 동안 가한다. 반응물을 1시간 동안 충분히 반응시켜 반응을 완료시킨다. 이어서, 수득한 반응 혼합물의 pH를 10.5로 조정하고, 30분 동안 교반시킨다. 투석에 의해 반응 용액으로부터 무기 염을 제거하고 증발 농축시켜



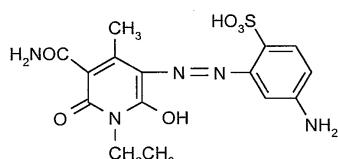
화학식

(101)에 상응하는 유리 산

형태의 염료(여기서, B는 화학식 $\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$ 의 라디칼이다)를 86.5부 수득한다. 당해 염료는 다방면으로 특성이 양호한 셀룰로즈상의 날염물을 황색 색조로 수득한다.

<205> 실시예 2

<206> a) 습윤화제 및 인산수소이나트륨 5부를 첨가하면서, 시아누르산 클로라이드 11부를 물 50부 중에서 약 0°C 의



온도하에 교반시킨다. 물 400부 중의 화학식

의 아미노아조 화합물 40부의

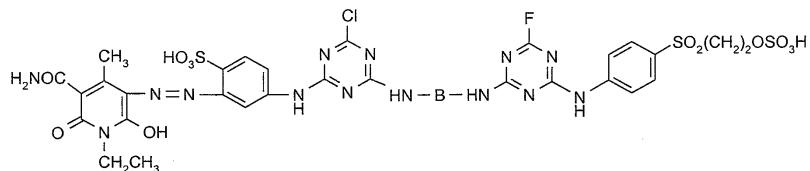
중성 용액을 적가하고, 그 동안 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 pH 값을 4.5에서 유지시킨다. 축합을 완료시킨 후, 시아누르산 클로라이드 및 아미노아조 화합물의 제1 축합 생성물을 수득한다.

<207> b) 시아누르산 플루오라이드 14부를 0 내지 2°C 의 온도하에 물 170부 중의 4-(β -설페이토에틸설포닐)아닐린 26부 및 인산수소이나트륨 5부의 중성 용액에 적가하고, 수산화나트륨 수용액을 가하여 pH 값을 일정하게 유지시

킨다. 물 30부 중의 1,2-디아미노프로판 7.4부의 중성 용액을 시아누르산 플루오라이드 및 4-(β -설페이토에틸설포닐)아닐린의 축합 생성물의 수득 용액에 적가하여 pH 값이 6을 초과하지 않도록 한다. 수산화나트륨 수용액을 가하여 축합을 완료시킬 때까지 pH 값을 유지시키고, 반응 말단으로 갈수록 반응 용액을 40°C로 가열시킨다.

<208>

c) a)에 따라 수득된 반응 혼합물을 b)에 따라 수득된 반응 혼합물에 가하고, pH 값을 8.5로 증가시키며, 이때 수산화나트륨 수용액을 가하여 축합이 완료될 때까지 이를 유지시킨다. 투석에 의해 반응 용액으로부터 무기 염을 제거하고 중발 농축시켜 화학식



(102)에 상응하는 유리 산 형태의

염료(여기서, B는 화학식 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\end{array}$ 의 라디칼이다)를 수득한다. 당해 염료는 다방면으로 특성이 양호한 밝은 셀룰로즈상의 날염물을 황색 색조로 수득한다.

<209>

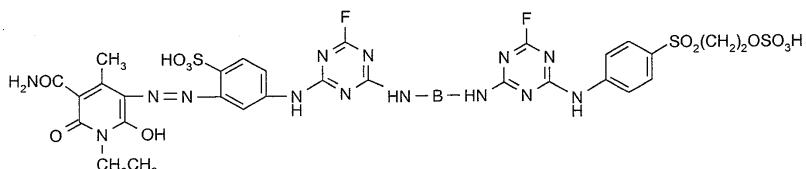
실시예 3

<210>

a) 시아누르산 플루오라이드 14부를 물 400부 중, 실시예 2의 a)에서 구체화된 아미노아조 화합물 40부 및 인산 수소이나트륨 5부의 중성 용액에 0 내지 2°C의 온도하에 적가하고, 수산화나트륨 수용액을 가하여 pH 값을 일정하게 유지시킨다. 축합이 완료될 때, 시아누르산 플루오라이드 및 아미노아조 화합물의 제1 축합 생성물이 수득된다.

<211>

b) a)에 따라 수득된 반응 혼합물을 실시예 2의 b)에 따라 수득된 반응 혼합물 속에 가하고, pH를 8.5로 증가시키며, 이때 수산화나트륨 수용액을 가하여 축합이 완료될 때까지 이를 유지시킨다. 투석에 의해 반응 용액으로부터 무기 염을 제거하고 중발 농축시켜 화학식



(103)에 상응하는 유리 산 형태

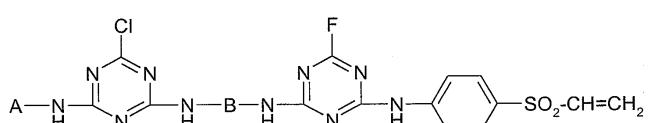
의 염료(여기서, B는 화학식 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\end{array}$ 의 라디칼이다)를 수득한다. 당해 염료는 다방면으로 특성이 양호한 셀룰로즈상의 날염물을 밝은 황색 색조로 수득한다.

<212>

실시예 4 내지 실시예 28

<213>

실시예 1 내지 실시예 3에 기재된 공정 중의 하나에 유사하게 진행시켜, 화학식



의 반응성 염료(여기서, A와 B는 각각 표 1a 내지 표 1e에 정의되어 있다)를 수득할 수 있다. 당해 염료는 다방면으로 특성이 양호한 셀룰로즈상의 날염물을 지시된 색조로 제공한다.

표 1a

실시예	A	B	색조
4		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\end{array}$	황색
5		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\end{array}$	황색

<214>

표 1b

6		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\end{array}$	황색
7		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\end{array}$	적색
8		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\end{array}$	진홍색
9		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\end{array}$	적색
10		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\end{array}$	적색
11		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\end{array}$	황색

<215>

표 1c

12			갈색
13			황색
14			적색
15			오렌지색
16			오렌지색
17			진홍색
18			오렌지색

표 1d

19			오렌지색
20			감색
21			감색
22			감색
23			청색
24			진홍색
25			진홍색

<217>

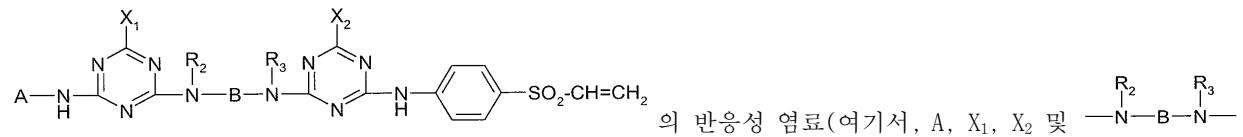
표 1e

26			청색
27			청색
28			회색 1:2 Cr 촉화합물

<218>

<219> 실시예 29 내지 실시예 33

<220> 실시예 1 내지 실시예 3에 기재된 공정 중의 하나에 유사하게 진행시켜, 화학식



는 각각 표 2에 정의되어 있다)를 수득할 수 있다. 당해 염료는 다방면으로 특성이 양호한 셀룰로즈상의 날염물을 지시된 색조로 제공한다.

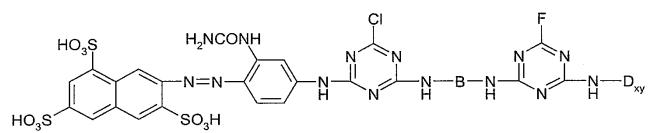
표 2

실시예	A	X ₁ /X ₂	$\text{---N}^{\text{R}_2}\text{---B---N}^{\text{R}_3}\text{---}$	색조
29		F/F	$\text{---N}^{\text{H}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---N}^{\text{H}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	청색
30		Cl/F	$\text{---N}^{\text{H}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---N}^{\text{H}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	오렌지색
31		Cl/F	$\text{---N}^{\text{H}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---N}^{\text{H}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	황색
32		F/F	$\text{---N}^{\text{H}}\text{---CH}^{\text{CH}_3}\text{---CH}_2\text{---N}^{\text{H}}$	청색
33		Cl/Cl	$\text{---N}^{\text{H}}\text{---CH}^{\text{CH}_3}\text{---CH}_2\text{---N}^{\text{H}}$	황색

<221>

<222> 실시예 34 내지 실시예 60

<223> 4-(β-설파이토에틸설포닐)아닐린 25.3부 대신에 표 3a 내지 표 3d에 기재된 화학식 D_{xy}-NH₂의 아민중 하나를 동물량 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 공정에 유사하게 진행시켜, 화학식



의 반응성 염료(여기서, B는 화학식 $\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---CH}_2\text{---}$ 의 라

디칼이고, D_{xy} 는 각각의 경우 표 3a 내지 표 3d에 기재된 라디칼로서 정의된다)를 수득한다. 당해 염료는 다방 면으로 특성이 양호한 셀룰로즈상의 날염물을 황색 색조로 제공한다.

표 3a

실시예	아민	D_{xy}
	$D_{xy}\text{-NH}_2$	
34	$D_{10}\text{-NH}_2$	$D_{10} = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$
35	$D_{11}\text{-NH}_2$	$D_{11} = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$
36	$D_{12}\text{-NH}_2$	$D_{12} = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---HN---C(=O)---CH---CH}_2\text{Br}$

표 3b

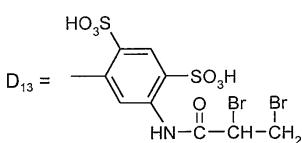
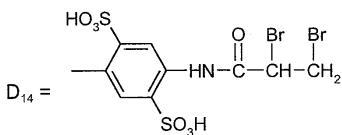
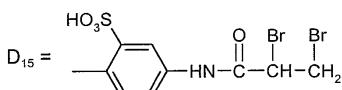
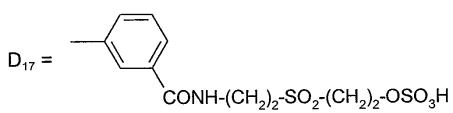
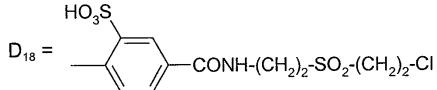
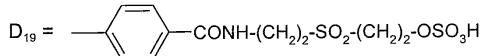
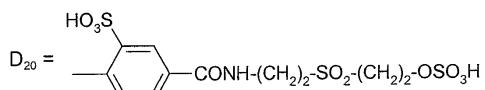
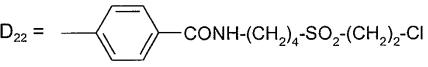
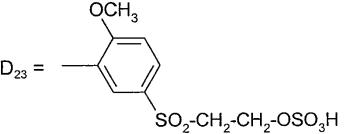
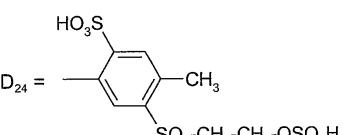
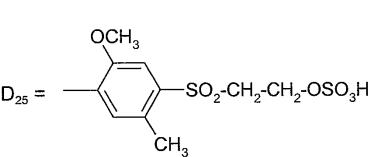
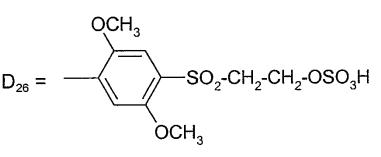
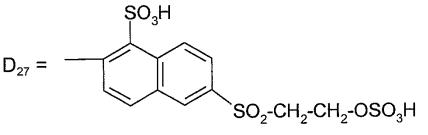
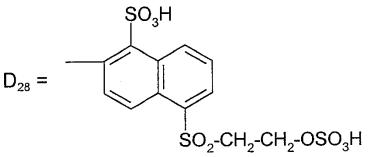
37	D ₁₃ -NH ₂	$D_{13} =$ 
38	D ₁₄ -NH ₂	$D_{14} =$ 
39	D ₁₅ -NH ₂	$D_{15} =$ 
40	D ₁₆ -NH ₂	$D_{16} =$ 
41	D ₁₇ -NH ₂	$D_{17} =$ 
42	D ₁₈ -NH ₂	$D_{18} =$ 
43	D ₁₉ -NH ₂	$D_{19} =$ 
44	D ₂₀ -NH ₂	$D_{20} =$ 
45	D ₂₁ -NH ₂	$D_{21} =$ 

표 3c

46	$D_{22}-NH_2$	$D_{22} =$ 
47	$D_{23}-NH_2$	$D_{23} =$ 
48	$D_{24}-NH_2$	$D_{24} =$ 
49	$D_{25}-NH_2$	$D_{25} =$ 
50	$D_{26}-NH_2$	$D_{26} =$ 
51	$D_{27}-NH_2$	$D_{27} =$ 
52	$D_{28}-NH_2$	$D_{28} =$ 

<226>

표 3d

53	$D_{29}-NH_2$	$D_{29} =$
54	$D_{30}-NH_2$	$D_{30} =$
55	$D_{31}-NH_2$	$D_{31} =$
56	$D_{32}-NH_2$	$D_{32} =$
57	$D_{33}-NH_2$	$D_{33} =$
58	$D_{34}-NH_2$	$D_{34} = -NH-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-Cl$
59	$D_{35}-NH_2$	$D_{35} = -NH-(CH_2)_3-SO_2-(CH_2)_2-Cl$
60	$D_{36}-NH_2$	$D_{36} = -NH-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-Cl$

<227>

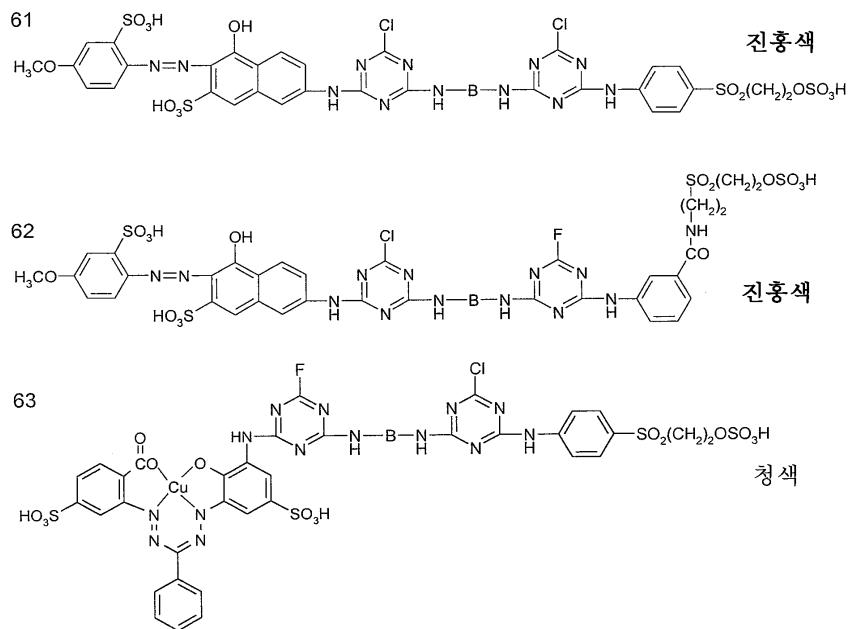
<228>

실시예 61 내지 실시예 63

<229>

실시예 1 내지 실시예 3에 기재된 공정 중의 하나에 유사하게 진행시켜, 하기 화학식의 반응성 염료(여기서, B

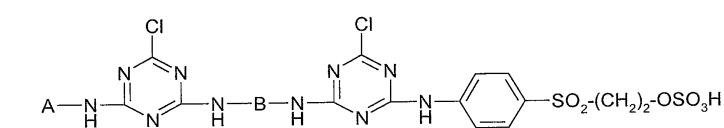
는 화학식 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH-CH_2- \end{array}$ 의 라디칼이다)를 수득할 수 있다. 당해 염료는 다방면으로 특성이 양호한 셀룰로즈상의 날염물을 지시된 색조로 제공한다.



<230>

<231> 실시예 64 내지 실시예 94

<232> 실시예 1 내지 실시예 3에 기재된 공정에 유사하게 진행시켜, 화학식



의 반응성 염료(여기서, A와 B는 각각 표 4a 내지 표 4e에 정의되어 있다)를 수득할 수 있다. 당해 염료는 다방면으로 특성이 양호한 셀룰로즈상의 날염물을 지시된 색조로 제공한다.

표 4a

실시예	A	B	색조
64			황색
65			황색
66			황색
67			황색
68			오렌지색
69			적색

<233>

표 4b

70			황색
71			황색
72			오렌지색
73			오렌지색
74			오렌지색
75			진홍색
76			진홍색

표 4c

77			적색
78			적색
79			적색
80			적색
81			적색
82			갈색
83			검색

표 4d

84			감색
85			감색
86			청색
87	 1:2 Cr 조화합물		회색
88			청록색
89			청색

표 4e

90			황색
91			황색
92			오렌지색
93		$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	적색
94		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	황색

<237>

<238> 방법 실시예 95 내지 방법 실시예 98

<239> 실시예 95

<240> 머서 가공된 새틴 직물(mercerized sateen fabric)을 날염 페이스트 1kg당 실시예 1로부터의 염료 30g, 우레아 100g, 탄산나트륨 20g, 시판 중인 알기네이트 증점제[라미텍스(Lamitex) M5 6%] 500g 및 소포제[라이오프린트(Lyoprint) AP] 3g을 함유하는 날염 페이스트로 날염시킨다.

<241> 날염물을 150°C에서 120초 동안 건조시킨 다음, 냉수로 세정하고, 끓는 물로 세척하여 다시 냉수로 세정하고, 건조시킨다. 다방면으로 특성이 양호한 황색 날염물이 수득된다.

<242> 실시예 96

<243> 우레아를 두 배로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 95에 지시된 바와 같이 진행시켜, 다방면으로 특성이 양호한 황색 날염물을 수득한다.

<244> 실시예 1로부터의 염료 30g 대신에 실시예 2 내지 실시예 94에서의 염료를 동량으로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 95 또는 실시예 96에 지시된 바와 같이 진행시켜, 다방면으로 특성이 양호한 날염물을 상응하는 제조 실시예 각각에 지시된 색조로 수득한다.

<245> 실시예 97

<246> 부식처리된 비스코즈 직물을 날염 페이스트 1kg당 실시예 1로부터의 염료 30g, 우레아 100g, 탄산나트륨 20g, 시판 중인 알기네이트 증점제(라미텍스 M5 6%) 500g 및 소포제(라이오프린트 AP) 3g을 함유하는 날염 페이스트로 날염시킨다. 날염물을 150°C에서 120초 동안 건조시킨 다음, 냉수로 세정하고, 끓는 물로 세척하여 다시 냉

수로 세정하고, 건조시킨다. 다방면으로 특성이 양호한 황색 날염물이 수득된다.

<247> 실시예 98

우레아를 두 배로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 97에 지시된 바와 같이 진행시켜, 다방면으로 특성이 양호한 황색 날염물을 수득한다.

<249> 실시예 1로부터의 염료 30g 대신에 실시예 2 내지 실시예 94에서의 염료를 동량으로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 97 또는 실시예 98에 지시된 바와 같이 진행시켜, 다방면으로 특성이 양호한 날염물을 상용하는 제조 실시예 각각에 지시된 색조로 수득한다.