

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
C09B 62/503

(45) 공고일자 2005년06월16일
(11) 등록번호 10-0491293
(24) 등록일자 2005년05월16일

(21) 출원번호 10-1997-0046026
(22) 출원일자 1997년09월05일

(65) 공개번호 10-1998-0024394
(43) 공개일자 1998년07월06일

(30) 우선권주장 19635999.6 1996년09월05일 독일(DE)

(73) 특허권자 다이스타 텍스틸파르벤 게엠베하 운트 컴파니 도이칠란트 카게
독일 테-60318 프랑크푸르트 암 마인

(72) 발명자 슈마허 크리스티안
독일 65779 켈크하임 호르나우어 스트라세 41

루스 베르너 휴베르트
독일 65439 플뢰르샤임 빈게르트스트라세 8아

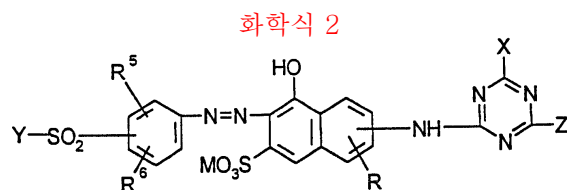
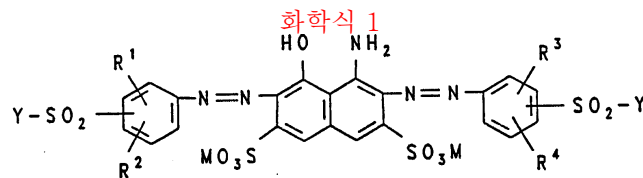
(74) 대리인 김창세
장성구

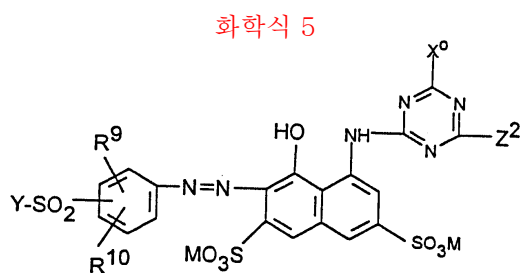
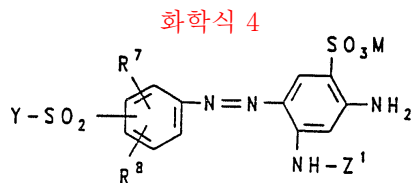
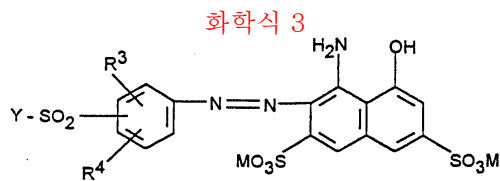
심사관 : 이동욱

(54) 섬유-반응성아조염료의염료혼합물및하이드록시및/또는카르복사미드기를함유하는섬유물질을염색하기위한이들의용도

요약

본 발명은 셀룰로즈 섬유물질, 양모 및 합성 폴리아미드 섬유와 같은 하이드록시 및/또는 카르복사미드기를 함유한 섬유 물질상에서 날염물을 비롯한 흑색 염색물이 수득되는 섬유-반응성 아조 염료의 혼합물에 관한 것이다. 이들 염료 혼합물은 하기 화학식 (1) 및 (2)중 하나 이상의 염료 및 적합한 경우 하기 화학식 (3), (4) 및 (5)중 하나 이상의 염료를 포함한다:





상기 식에서,

M은 수소 또는 알칼리금속이고,

R¹, R³ 및 R⁵ 치환기는 각각 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설포이고,

R², R⁴ 및 R⁶ 내지 R¹⁰은 각각 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고,

Y는 각각 독립적으로 비닐, β-클로로에틸, β-티오설파이토에틸 또는 β-설파이토에틸이고,

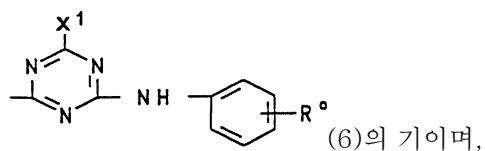
R은 수소 또는 설포이고,

X는 염소 또는 하이드록시이고,

X⁰는 염소, 플루오르 또는 하이드록시이고,

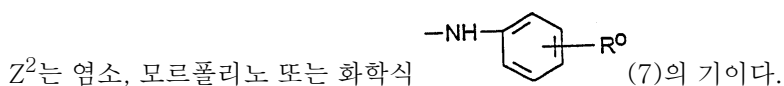
Z는 염소 또는 하이드록시이고,

Z¹은 2 내지 5개의 탄소원자를 가지는 알카노일, 벤조일, 2,4-디클로로-1,3,5-트리아진-6-일 또는 화학식



X¹은 염소, 플루오르 또는 시아노아미노이고,

R⁰은 설포, 카르복시 또는 화학식 -SO₂-Y기이고,



명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 섬유-반응성 염료의 기술 분야에 관한 것이다.

최신 반응성 염료에 의해 염료의 범위를 확장하거나 보완하려는 노력에 있어서 여러 측면에서 난관에 봉착하고 있으며, 이들 난관은 극복될 수 없거나 또는 단지 개별 염료성분에 의해 불충분한 정도로만 극복될 수 있다. 금속 착체없이 진한 흑색 염료의 합성이 특히 중요하다. 잘 알려진 흑색 반응성 염료는 색지수기호 C.I. 리액티브 블랙(C.I. Reactive Black) 5, 즉 2가 커플링 성분으로서 3,6-디설폰-1-아미노-8-나프톨 및 두 개의 디아조 성분으로서 4-(β-설페이트에틸설폰닐)아닐린을 가진 디스아조 염료이다. 그러나, 상기 염료의 색조는 흐린 네이비 블루에 가깝다. 상기 염료로 진한 흑색 염색물을 수득하기 위해서는 소량의 오렌지색 또는 적색 염료, 보다 바람직하게는 황색 및 적색 염료를 혼합하여야 한다(색을 조정해야 한다). 또한 조건 등색(matamerism) 문제(인공조명하에서의 다른 색조)도 이들 배합으로 야기될 수 있다.

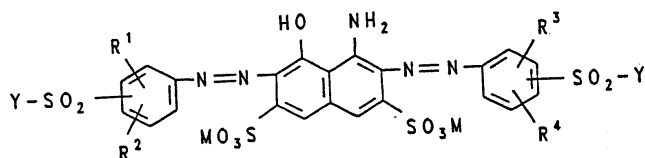
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

셀룰로즈 섬유물질상에서 진한 흑색 염색물을 제조하기에 적당한 염료 혼합물은 이미 일본 공개 특허 공보 제 90-073870호, 제 90-202956호 및 제 91-64372호, 및 한국 특허 제 91/2676호, 제 91/6386호 및 제 91/8343호에서 공지되어 있다. 그러나, 이들 공지된 염료 혼합물은 사용면에서 일부 결점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 바람직하지 않은 청색 빛깔의 염색물이 만들어지며; 특히 세척의 용이성, 습식-적층에 대한 견뢰도 및 탈색성에서 개선이 필요하다. 또한 이들 염료 혼합물의 고농도 수용액의 저장 안정성도 불만족스럽다.

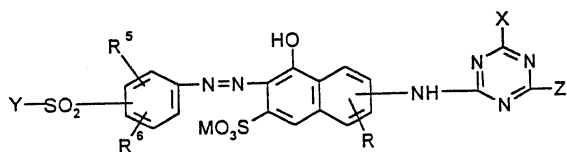
발명의 구성 및 작용

본 발명에서, 상기 언급된 측면에서 유리하고 청색-염색물이 아닌 진한 흑색 염료 혼합물을 찾아냈고, 상기 혼합물은 화학식 (1)에 상응하는 하나 이상, 예컨대 2, 3 또는 4종의 디스아조 염료 및 화학식 (2)에 상응하는 하나 이상, 예컨대 2, 3 또는 4종의 모노아조 염료를 포함하며; 이때 상기 혼합물은 염료 혼합물의 하기 염료 (1) 및 (2)의 총량을 기준으로 하여, 상기 화학식 (2)의 염료 또는 염료들을 약 3몰% 이상, 바람직하게는 약 5몰% 이상 포함한다.

화학식 1



화학식 2



상기 식에서,

M은 수소, 또는 리튬, 나트륨 및 칼륨과 같은 알칼리금속이고;

R¹은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설폰, 바람직하게는 메톡시 또는 수소, 특히 수소이고;

R²은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시, 바람직하게는 수소이고;

R³은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설폰, 바람직하게는 메톡시 또는 수소, 특히 수소이고;

R⁴은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시, 바람직하게는 수소이고;

R⁵은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설폰, 바람직하게는 메톡시 또는 수소, 특히 수소이고;

R⁶은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시, 바람직하게는 수소이고;

Y는 각각 서로 독립적으로 비닐, β-클로로에틸, β-티오설페이토에틸 또는 β-설페이토에틸이고;

R은 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 3- 또는 4-위치에 있고 수소 또는 설포이고;

X는 염소 또는 하이드록시, 바람직하게는 하이드록시이고;

Z는 염소 또는 하이드록시, 바람직하게는 하이드록시이고;

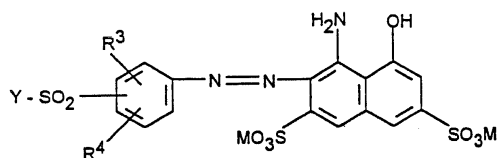
화학식 2의 트리아지닐아미노기는 R이 수소인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 2- 또는 3-위치에 결합하고, R이 4-설포인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 1- 또는 3-위치에 결합하고, R이 3-설포인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 1-위치에 결합하고;

X 및 Z가 염소인 경우에 상기 혼합물은 X 또는 Z가 하이드록시인 화학식 (2)의 다른 염료를 하나 이상 반드시 포함한다.

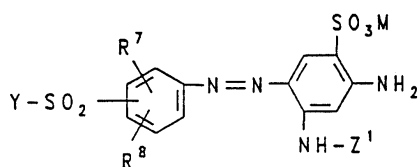
언급되는 본 발명의 바람직한 혼합물은 R이 수소이고 트리아지닐아미노기가 6-설포-8-하이드록시-나프탈렌 라디칼의 3-위치에 결합하는 화학식 (2)의 염료와의 혼합물이다.

화학식 (1) 및 (2)의 염료의 본 발명에 따른 염료 혼합물은 본 발명에 의해 임의적으로 화학식 (3)의 하나 또는 2종의 모노아조 염료, 하나 이상(예: 2 또는 3종)의 화학식 (4)의 모노아조 염료, 하나 이상(예: 2 또는 3종)의 화학식 (5)의 모노아조 염료를 추가로 함유할 수 있다:

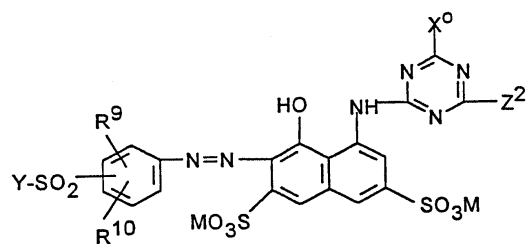
화학식 3



화학식 4



화학식 5



상기 식에서,

R³, R⁴, M 및 Y는 상기 언급된 의미중 하나를 갖고;

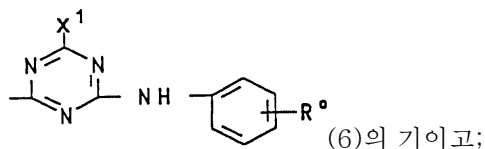
R⁷은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시, 바람직하게는 메톡시 또는 수소, 특히 수소이고;

R⁸은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시, 바람직하게는 수소이고;

R⁹은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시, 바람직하게는 메톡시 또는 수소, 특히 수소이고;

R¹⁰은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시, 바람직하게는 수소이고;

Z^1 은 2 내지 5개의 탄소원자를 갖는 알카노일(예: 프로피오닐 및 아세틸), 또는 벤조일 또는 2,4-디클로로-1,3,5-트리아진-6-일이거나, 또는 화학식

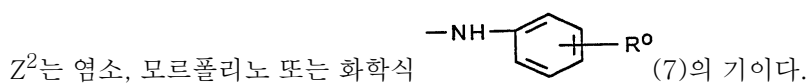


X^1 은 염소, 플루오르 또는 시아노아미노이고;

R^0 은 설포, 카르복시 또는 화학식 $-SO_2-Y$ 기이고;

Z^1 은 바람직하게는 아세틸 또는 화학식 (6)의 기이고;

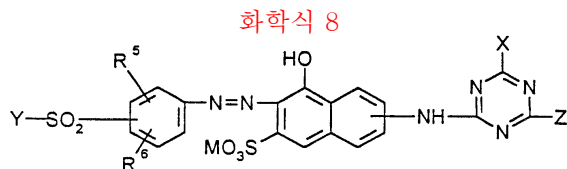
X^0 은 염소, 플루오르 또는 하이드록시이고;



상기 언급된 화학식 및 하기 제시될 화학식에서, 화학식내에서 상이하거나 동일하게 칭해지는 화학식의 개별적인 구성원은 그들 의미의 범주에서 서로 같은 의미나 또는 서로 다른 의미를 가질 수 있다.

설포기는 화학식 $-SO_3M$ 기이고, 카르복시기는 화학식 $-COOM$ 기이고, 설페이트기는 화학식 $-OSO_3M$ 기이며, 티오설페이트기는 화학식 $-S-SO_3M$ 기이다. 이때, 상기 모든 경우에서 M은 상기 언급된 의미를 갖는다.

화학식 (2)의 바람직한 염료는 화학식 (8)에 상응하는 염료이다:



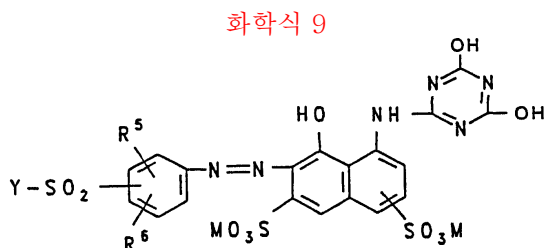
상기 식에서,

M, Y, R^5 , R^6 , X 및 Z는 상기 언급된 특히 바람직한 의미를 가지고,

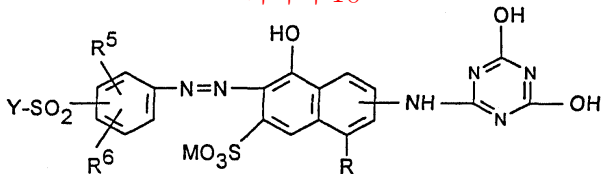
트리아지닐아미노기는 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 2-위치, 또는 바람직하게는 3-위치에 결합한다.

X 및 Z이 하이드록시인 화학식 (2)의 염료는 신규하고 본 발명은 또한 이들에 관한 것이다.

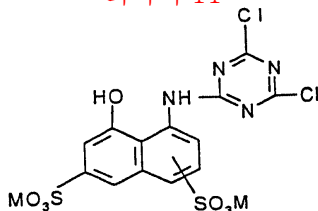
40 내지 80°C 및 10 내지 13의 pH에서 수성 매질중에서 하이드록시 이온을 하기 화학식 (11) 또는 (12)의 화합물에 작용시키거나, 또는 70 내지 100°C 및 2 내지 5의 pH에서 가수분해시킴으로써 본 발명에 따라 이들 신규한 하기 화학식 (9) 및 (10)의 화합물을 제조할 수 있다:



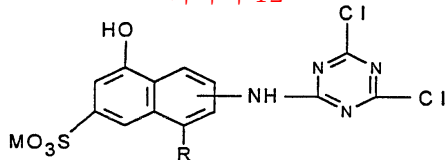
화학식 10



화학식 11



화학식 12



상기 식에서,

M, Y, R⁵ 및 R⁶은 상기 언급된 의미를 갖고,

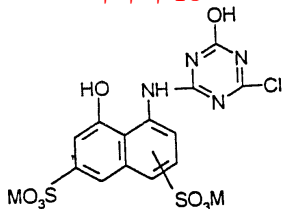
화학식 (9)의 -SO₃M기는 메타-위치 또는 파라-위치에서 트리아지닐아미노기와 결합하고,

화학식 (10)의 트리아지닐아미노기는 R이 수소인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 2- 또는 3-위치에 결합하고, R이 설포인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 3-위치에 결합하며;

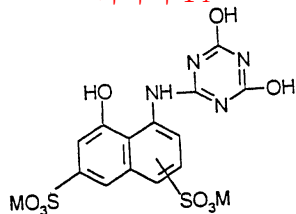
화학식 (12)의 디클로로-트리아지닐아미노기는 R이 수소인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 2- 또는 3-위치에 결합하고, R이 설포인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 3-위치에 결합한다.

이어, 생성된 하기 화학식 (14) 또는 (16)의 화합물 또는 하기 화학식 (13)과 (14)의 화합물의 혼합물 또는 하기 화학식 (15)와 (16)의 화합물의 혼합물의 용액을 pH 5 내지 7로 만들고, 5 내지 35℃ 및 4 내지 7의 pH에서 통상적인 방식으로 화학식 (13) 및 (14)의 화합물 또는 화학식 (15) 및 (16)의 화합물을 하기 화학식 (17)의 아미노 화합물의 디아조늄 염과 커플링시킨다:

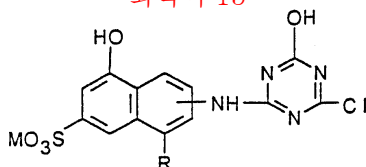
화학식 13



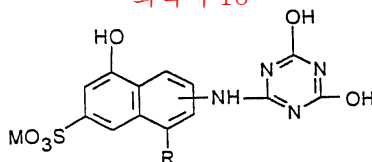
화학식 14



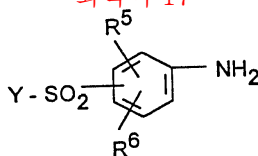
화학식 15



화학식 16



화학식 17



상기 식에서,

M, Y, R⁵ 및 R⁶은 상기 언급된 의미를 가지고,

화학식 (15) 및 (16)에서, 하이드록시-클로로-트리아지닐아미노 또는 디하이드록시-트리아지닐아미노기는 R이 수소인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 2- 또는 3-위치에 결합하고, R이 설포인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 3-위치에 결합한다.

화학식 (13) 및 (14) 또는 화학식 (15) 및 (16)의 중간생성물은 알칼리 범위에서의 가수분해반응에서 약 70:30 내지 0:100의 혼합물 몰비로 수득된다. 혼합물 비는 가수분해 조건, 디하이드록시-트리아지닐아미노 화합물의 비율이 상당히 증가하는지의 여부 또는 이들 화합물이 완전히 형성되는지의 여부에 따라 달라지며, 반응온도(바람직하게는 60 및 80℃)의 증가, 또한 pH(바람직하게는 pH 12 내지 13)의 증가에 따라 달라진다.

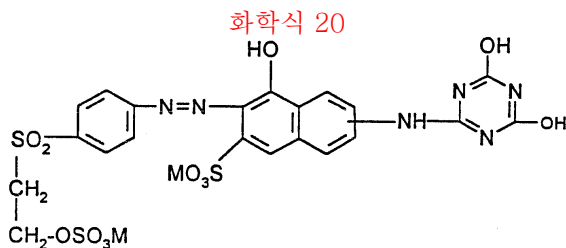
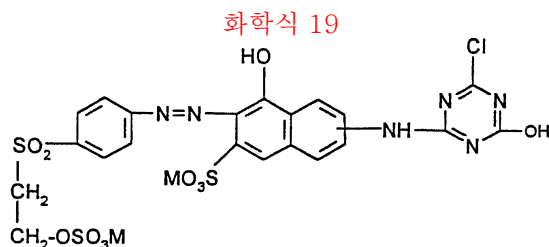
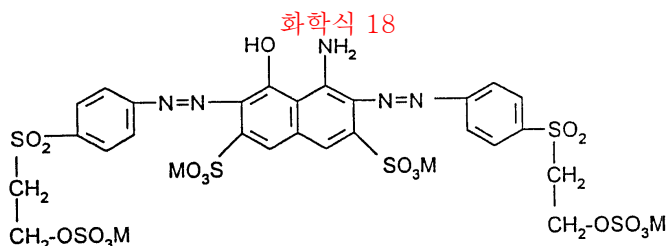
화학식 (1) 내지 (5)에 상응하는 다른 염료는 예를 들면 독일 특허 제 960 534호 및 제 965 902호, 미국 특허 제 4 257 770호 및 유럽 특허 제 0 032 187호, 제 0 094 055호, 제 0 073 481호 및 제 0 061 151호로부터 일반적으로 공지되어 있거나, 또는 그들중 하나 또는 다른 것이 아직까지 문헌에 상세히 기술되어있지 않은 경우에는 상기 문헌에 기술된 방법과 유사한 방법으로 제조될 수 있다.

Y-SO₂-기는 아조기 또는 아미노기에 대해 바람직하게는 메타-위치에서, 특히 바람직하게는 파라-위치에서 벤젠 라디칼에 결합한다. Y-SO₂-기는 바람직하게는 비닐설포닐이고, 특히 바람직하게는 β-설포에이트에틸설포닐이다.

화학식 (1) 및 (2)의 아조 염료는 97:3 내지 60:40, 바람직하게는 90:10 내지 65:35, 특히 85:15 내지 68:32의 혼합물 몰비로 본 발명에 따른 혼합물에 존재한다. 본 발명에 따른 이들 염료 혼합물이 또한 화학식 (3), (4) 또는 (5)의 염료 또는 이들 염료의 혼합물을 포함하는 경우, 상기 혼합물은 염료 (1) 및 (2)의 총량을 기준으로하여 약 8몰%의 화학식 (3)의 염료, 각각 염료 (1) 및 (2)의 총량을 기준으로하여 약 35몰%의 화학식 (4)의 염료 및 약 15몰%의 화학식 (5)의 염료를 포함한다.

본 발명에 따른 염료 혼합물이, X가 염소 또는 하이드록시이고 Z가 염소 또는 하이드록시인 화학식 (2)에 상응하는 둘 이상의 염료를 포함하는 경우에, X 및 Z가 둘다 염소인 염료(들) 또는 X가 염소이고 Z가 하이드록시인 염료(들) 및 X 및 Z가 둘다 하이드록시인 염료(들)는 바람직하게는 서로 20:60:20 내지 0:0:100, 바람직하게는 10:20:70 내지 0:5:95의 혼합물 몰비로 존재한다.

특히 바람직한 혼합물은 화학식 (18), (19) 및 (20)의 염료의 혼합물이고, 이때 염료 (18):(19):(20)의 혼합물 몰비는 97:0:3 내지 60:8:32이다.



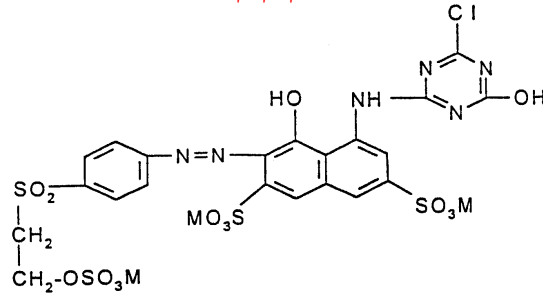
상기 식에서,

M은 상기 언급된 의미를 가지고,

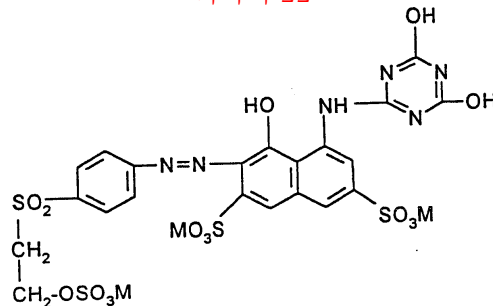
화학식 (19) 및 (20)에서 트리아지닐아미노기는 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 2-위치, 또는 바람직하게는 3-위치에 결합한다.

더욱 바람직한 혼합물은 화학식 (18), (19), (20), (21) 및 (22)의 염료의 혼합물이며, 이때 염료 (18):(19):(20):(21):(22)의 혼합물 몰비는 97:0:3:0:3 내지 60:5:25:3:7이다.

화학식 21



화학식 22



상기 식에서, M은 상기 언급된 의미를 갖는다.

또한 염료 (18):(21):(22)의 혼합물 몰비가 97:3:0 내지 60:8:32인 염료 (18)과 염료 (21) 및 (22)의 혼합물도 바람직하다.

화학식 (1) 내지 (5)에서 디아조 성분의 라디칼 및 화학식 (6) 및 (7)에서 화학식 R⁰-페닐 라디칼은, 예를 들어, 3-(β-설페이트에틸설포닐)페닐, 4-(β-설페이트에틸설포닐)페닐, 2-메틸-5-메톡시-4-(β-설페이트에틸설포닐)페닐, 2-메톡시-5-(β-설페이트에틸설포닐)페닐 및 2,5-디메톡시-4-(β-설페이트에틸설포닐)페닐 및 이들의 비닐설포닐, β-클로로에틸설포닐 및 β-티오설페이트에틸설포닐 유도체, 및 3-설포페닐 및 4-설포페닐이고, 이들중에서 바람직하게는 2-메톡시-5-(β-설페이트에틸설포닐)페닐, 2,5-디메톡시-4-(β-설페이트에틸설포닐)페닐, 특히 3-(β-설페이트에틸설포닐)페닐 및 4-(β-설페이트에틸설포닐)페닐 또는 3-설포페닐이다.

특히 발색단(chromophore)이 동일한 경우에, 화학식 (1) 내지 (5)의 염료는 Y의 의미내에서 다른 섬유-반응성 -SO₂-Y기를 가질 수 있다. 특히, 염료 혼합물은 섬유-반응성 -SO₂-Y기가 한편으로는 비닐설포닐기이고 다른 한편으로는 β-클로로에틸설포닐 또는 β-티오설페이트에틸설포닐 또는 바람직하게는 β-설페이트에틸설포닐기인 동일한 발색단을 갖는 염료를 포함할 수 있다. 염료 혼합물이 비닐설포닐 염료 형태의 특정 염료 성분을 포함하는 경우, 특정 비닐설포닐 염료 대 특정 β-클로로- 또는 β-티오설페이트- 또는 β-설페이트에틸설포닐염료의 비율은 특정 염료 발색단을 기준으로 바람직하게는 약 10몰% 이하이다.

본원에서는, 비닐설포닐 염료 대 β-설페이트에틸설포닐염료의 몰비가 2:98 내지 10:90인 염료 혼합물이 바람직하다.

본 발명에 따른 염료 혼합물은 고체 또는 액체(용해된) 형태의 제제로 존재할 수 있다. 고체형태에서, 일반적으로 염료 혼합물은 수용성, 특히 섬유-반응성 염료에 통상적인 전해질 염(예: 염화나트륨, 염화칼륨 및 황산나트륨)을 함유할 수 있고, 추가로 시판중인 염료에 통상적인 보조제, 예컨대 수용액의 pH를 3 내지 7로 만들 수 있는 완충 성분(예: 아세트산나트륨, 붕산나트륨, 중탄산나트륨, 인산 이수소나트륨 및 인산 수소 이나트륨), 소량의 건조제 또는 용해도를 개선시키는 약품을 함유할 수 있거나, 또는 염료 혼합물이 액체, 수용액(날염 페이스트에서 통상적으로 사용하는 증점제를 함유함)으로 존재하면, 건조제를 제외한 상기 언급된 성분을 용해시켜 함유할 수 있고 이들 제제의 저장 안전성을 확립시키는 성분, 예컨대 곰팡이-방지제를 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 염료 혼합물은 일반적으로 전해질 염을 포함하고 염료 분말 또는 제제를 기준으로 하여 20 내지 70중량%의 총 염료 함량을 갖는 염료 분말 또는 과립(이후, 이 과립은 "분말/분말화된"이라는 용어에 포함됨)으로서 존재한다. 이들 염료 분말/제제는 염료 분말을 기준으로 하여 5중량% 이하의 총량으로 상기 언급된 완충성분을 추가로 포함한다. 본 발명에 따른 염료 혼합물이 수용액으로 존재하면, 이들 수용액중 총 염료 함량은 약 50중량% 이하(예: 5 내지 40중량%)이고, 이들 수용액중 전해질 염 함량은 바람직하게는 수용액을 기준으로하여 10중량% 미만이며; 상기 수용액(액체 제제)은 일반적으로 5중량% 이하, 바람직하게는 2중량% 이하의 상기 언급된 완충성분을 포함할 수 있다. 수성 제제 및 분말 제제는 통상적인 보조제를 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 염료 혼합물은 통상적인 방식으로, 따라서 개별 염료 또는 이러한 염료 2 또는 3종의 혼합물을 다른 개별 염료와 염료 분말 또는 수용액 형태로 기계적으로 혼합함으로써 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 염료 혼합물이 개별 염료

의 기계적 혼합으로 제조되는 경우, 필요한 표준화제(standardizing agent), 분진제거제 또는 염색시에 통상적이고 본 명세서에 사용되는 염료 제제에 통상적인 다른 보조제를 혼합하는 동안 첨가한다. 개별 성분(개별 염료)의 염료 수용액 또는, 적절한 경우 둘 이상의 개별 성분을 이미 포함하는 염료 용액을 출발물질로서 사용한다면, 염료 용액의 양 및 그의 염료 농도를 고려하면서 단순히 혼합시켜 목적하는 염료 혼합물을 수성 형태(액체 제제)로 수득하게 된다. 상기 개별 성분의 염료 수용액 또는 상기 개별 성분의 혼합물은 개별 성분의 합성으로 수득하거나, 또는, 합성이 가능하다면, 개별 염료의 혼합물의 합성으로 수득할 수 있다. 본 발명에 따른 염료 혼합물을 포함하고 따라서 개별 염료 용액(합성 용액)의 혼합에 의해 수득되는 수용액을 적절한 경우 여과, 농축 및/또는 완충제 또는 다른 보조제의 첨가 후에 액체 제제로서 직접 염색에 사용할 수 있다. 이들 액체 제제 중 염료 함량은 일반적으로 10 내지 50중량%, 바람직하게는 15 내지 40중량%이다. 본 발명에 따른 목적하는 조성 및 배합의 분말화된 또는 과립화된 염료 혼합물은 예컨대 필요하면 유동상에서의 분무건조에 의해 이로부터 수득될 수 있다.

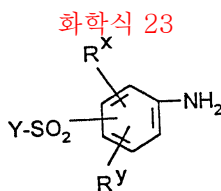
그러나, 목적하는 염료 혼합물 비 및 색조(color shade hue)를 확립하기 위해서는, 본 발명에 따른 염료 혼합물을 포함하는 본 발명의 염료 수용액을, 혼합물의 색조가 상기 성분(상기 염료 용액)을 첨가하는 동안 ATR 탐침(probe)으로 조절되도록 하는 방식으로, 본 발명에 따른 하나의 염료 수용액과 특히 유리하게 혼합할 수 있다. UV/VIS 스펙트럼에 의한 다성분 분석이 이에 사용된다. 출발 수용액에 함유되어 있는 개별 성분(개별 염료)의 정확한 양 및 염료 농도를 이러한 수단에 의해 먼저 결정하고, 상기 성분을 ATR 탐침에 의한 조절 방법으로 조절하면서 필요한 양만큼 서로 혼합한다. 이러한 절차는 포토다이오드 분광계(본문에서, EP-A-O 385 587참조), 또는 후속적인 다성분 분석이 뒷따르는 고속-스캐닝 그레이팅 분광계(fast-scanning grating spectrometer)에 의한 UV/VIS 스펙트럼의 기록을 근거로 하며, 이를 개별 성분으로 수학적 분석을 하면서 순수한 개별 염료 또는 이들 염료의 혼합물 또는 이들의 수용액으로 눈금교정한 후, 용액 중 염료의 양 및 농도에 대한 정확한 데이터가 제공된다. 어느 시점에서나 모니터를 통하여 당시의 염료함량이 관독될 수 있다. 측정 계기의 높은 분별력에 의해 염료를 서로 정확하게 구별하는 역할을 하는 최소 흡수 쇼울더(shoulder)까지도 기록할 수 있다.

측정을 개시하기 전에 일련의 염료의 눈금교정 값을 측정하는 것이 적절한 것으로 밝혀졌다. 따라서, 눈금교정 측정은 개별 성분 및 몇몇 성분의 혼합물을 포함할 수 있다. 염료에 따라 별도로 정확한 농도가 컴퓨터 프로그램에 입력된다. 캘리브레이션(calibration) 용액의 농도범위는 측정범위를 포함해야 한다. 이러한 데이터에 의해, 나중에 염료성분을 결정하는데 필요한 눈금교정된 매트릭스(matrix)가 산출된다. 본원에 사용되는 다성분 분석은 하기 수학적 알고리즘(algorithm)을 사용하는 염료 혼합물의 정량분석을 의미한다: 부분 최소자승법 형태 1(PLS-1), 부분적 최소자승법 2(PLS-2) - 최소자승법, 주성분 회귀분석(PCR) 및 고전적 최소자승법(CLS) 또는 역최소자승법(ILS)의 방법. 상기 최소자승법(PLS) 및 주성분 회귀분석법(PCR)의 방법은 예를 들면 문헌[할랜드(D. Haaland) 및 토마스(E. V. Thomas), Anal. Chem. 1988, 60, 1193, Anal. Chem. 1988, 60, 1202 및 Anal. Chem. 1990, 62, 1091 및 워싱턴주 98195 시애틀 소재의 워싱턴대학 화학부 젤라디(P. Geladi) 및 코왈레우스키(B. Kowalewski), A. Tutorial, Laboratory for Chemometrics and Center for Process Analytical Chemistry]에 기재되어 있다. 이들 수학적 디자인의 목적은 미공지된 혼합물의 함량을 결정할 수 있는 수학적 방정식을 얻는데 있다. PLS 알고리즘의 원리는 수득가능한 스펙트럼을 요소로서 기술된 일련의 수학적 스펙트럼으로 분석하는 것이다. 상기 절차의 상세한 설명은 언급한 문헌에 기술되어 있다.

개별 염료용액은 공급 및 배출을 통한 유동-통과 셀(flow-through cell)을 통해 펌핑된다. 셀의 직경은 0.01cm 까지 줄일 수 있어서 고도로 농축된 용액도 측정할 수 있다. 셀은 다이오드 라인분광계 또는 고속-스캐닝 그레이팅 분광계인 UV/VIS 분광계에 존재한다. 개별 성분(개별 염료)의 염료용액은 분광법으로 직접 측정될 수 있다. 중간 처리 단계없이 바로 분석가능한 염료 혼합물의 경우, ATR 측정법(감쇠 전반사(attenuated total reflection))을 사용할 수 있다. 상기 측정기술에서, 이 목적에 적합한 석영 또는 알칼리금속 유리 막대 또는 광-전송 장치를 측정될 용액에 침지시키고, 결정과 액체 사이의 계면에서 측정한다. 상기 목적에 통상적으로 이용되는 샘플은 5 내지 150g/l의 염료 농도를 갖는다. ATR 탐침은 유리 섬유 도광기(light conductor)를 경유하여 분광계와 연결된다. 도광기의 길이는 VIS범위에서의 측정을 위해 1000m까지일 수 있으며, 이로 인해 분광계는 측정소의 중앙에 설치될 수 있다. 따라서, 폭발 방지 플랜트에서는 추가적인 예방책은 필요하지 않다.

혼합물의 특정 염료 함량 및 특정 염료 조성을 갖는 염료 혼합물의 본 발명에 따른 수용액을 배합할 수 있도록 하려면, 표적 혼합물을 측정하고 그의 색 좌표 및 조성 백분율을 측정해야 한다. 개별 성분들을 배합 또는 칭량하는 동안, 이들 데이터는 표적 매개변수로서 제공되어 이들로부터 색 차이 및 개별 농도가 계산되고 그래프상에 플롯팅된다. 따라서, 본 발명에 따른 혼합물의 이미 도입된 염료, 예를 들어 화학식 (1)의 염료에 상응하는 양적인 면에서의 주성분에 이 혼합물의 성분으로서 요구되는 염료를 첨가하는 것은 표적 농도 및 표적 색조에 도달할 때까지만 수행된다.

다르게는, 염료의 기본이 되는 커플링성분의 출발물질 혼합물로서 화학식 (23)의 상응하는 아민의 디아조늄염을 사용할 수 있다:



상기 식에서,

Y는 상기 언급된 의미중 하나를 가지고,

R^x는 R¹의 의미중 하나를 가지고,

R^y 는 R^2 의 의미중 하나를 갖는다.

0 내지 35℃ 및 4 내지 7의 pH에서 통상적인 방식으로 디아조 성분과 커플링시킨다. 본 발명에 따른 염료 (1) 내지 (5)(여기에서, 라디칼 R^1 , R^3 , R^5 및 R^9 는 R^x 의 의미와 동일하고, R^2 , R^4 , R^6 , R^8 및 R^{10} 은 R^y 의 의미와 동일하다)의 혼합물은 이러한 방식으로 수득된다.

본 발명에 따른 염료 혼합물은 섬유-반응성 염료 분야에서 많은 예로 기술된 도포 및 고착 공정에 의해 하이드록시 및/또는 카르복사미드기를 함유하는 섬유물질에서 양호한 색 완성, 양호한 탈색성 및 특히 염색된 물질에서 미고착된 염료부분의 세척시 양호한 용이성을 갖는 진한 흑색 염색물을 생산한다.

그러므로, 본 발명은 또한 하이드록시 및/또는 카르복사미드기를 함유한 섬유물질을 염색(날염 포함)시키기 위한 본 발명에 따른 염료 혼합물의 용도, 및 본 발명에 따른 용해된 형태의 염료 혼합물을 기재(substrate)에 도포하고 알칼리 작용을 가진 약품의 작용 또는 열 또는 이 두가지 방법 모두에 의해 염료를 섬유에 고착시킴으로써 상기 염료 혼합물을 사용하여 상기 섬유물질을 염색하는 방법에 관한 것이다.

하이드록시기-함유 물질은 하이드록시기-함유 천연 또는 합성물질(예: 종이 형태의 셀룰로즈 섬유물질), 또는 이들의 재생품, 및 폴리비닐 알콜이다. 셀룰로즈 섬유물질은 바람직하게는 면, 또는 아마, 대마, 황마 및 라메이(ramey) 섬유와 같은 다른 식물섬유이고; 재생된 셀룰로즈 섬유는 비스코스 스테이플 및 필라멘트 비스코스이다.

카르복사미드기-함유 물질은 특히 섬유 형태의 합성 및 천연 폴리아미드 및 폴리우레탄, 예를 들면 양모 및 다른 동물의 털, 비단, 가죽, 폴리아미드-6,6, 폴리아미드-6, 폴리아미드-11 및 폴리아미드-4이다.

본 발명에 따른 염료 혼합물은 섬유-반응성 염료의 공지된 사용기법에 따라 섬유물질의 염색 및 날염을 위한 일반적으로 공지된 방법에 의해 사용된다. 본 발명에 따른 염료 혼합물의 염료는 매우 양호한 상호 결합성을 보여주고 있기 때문에 본 발명에 따른 염료 혼합물은 흡진(exhaust) 염색 공정에 유리하게 사용되고 또한 통상적 패드-염색 공정(예: 단시간 패드-회분식 공정 및 연속식 공정)에 사용될 수 있다. 따라서, 40 내지 105℃, 적절한 경우 130℃ 이하에서 가압하에, 적절한 경우 통상적인 염색 보조제의 존재하에, 알칼리 작용을 갖는 약품 및 적절한 경우 염화나트륨 또는 황산나트륨과 같은 중성염을 사용하여, 다량의 액체로부터 흡진 공정에 의해 예컨대 셀룰로즈 섬유상에 탁월한 색 완성 및 동일한 색조와 함께 매우 양호한 색을 갖는 염색물이 수득된다. 그 다음, 상기 물질을 따뜻한 욕(bath)에 도입하고, 이를 목적하는 염색온도로 점진적으로 가열하고 이 온도에서 염색과정을 완결하는 절차가 이어질 수 있다. 필요한 경우, 염료의 흡진을 가속화하는 중성염을 실제 염색온도에 도달할때에만 욕에 첨가할 수 있다.

패드-염색 공정에서는, 적절한 경우 염을 함유하는 염료 수용액으로 제품을 함침시키고, 알칼리 처리 후 또는 알칼리의 존재하에 적절한 경우 IR 조사, 고온 공기 또는 고온 증기와 같은 열의 작용으로 염료를 고착시키며, 이 절차는 연속적으로 수행될 수 있다. 소위 단시간 저온 패드-회분식 공정에서는, 염료를 알칼리와 함께 패더(padder)에 의해 직물에 적용한 후, 상온 또는 약간 상승된 온도에서 수시간 동안 저장함으로써 고착시킨다.

양호한 윤곽 상태 및 뚜렷한 백색 배경을 갖는 질은 날염물은, 예를 들어 중탄산나트륨 또는 다른 산-결합제 및 착색제를 포함하는 날염 페이스트로 날염한 후, 후속적으로 100 내지 103℃에서 증기 처리하는 단일 단계(phase)로, 또는 착색제를 포함하는 중성 또는 약산 날염 페이스트로 날염시킨 후, 날염된 제품을 고온 전해질-함유 알칼리 욕에 통과시키거나 또는 알칼리성 전해질-함유 패딩 액체로 오버패딩(overpadding)시켜 후속적으로 고착시키되, 후속해서 이 처리된 물질을 회분 페이스트로 처리하거나, 후속적으로 증기처리하거나, 또는 후속적으로 건열처리하는 2단계로 수행할 수 있다. 날염물의 외관은 변하는 고착조건과는 거의 무관하다. 본 발명에 따른 염료 혼합물의 고착도는 염색 및 날염에서 매우 높다. 통상적 열고착 공정에 의해 건열로 고착시킬 경우에는 120 내지 200℃의 고온 공기를 사용한다. 101 내지 103℃의 통상적인 증기외에, 초가열된 증기 및 160℃ 이하의 가압된 증기도 사용할 수 있다.

고착시킨 후에, 적절한 경우 통상적 보조제 및 아세트산과 같은 알칼리-결합제를 첨가한 냉수 및 열수로 염색물 및 날염물을 완전히 세정한다. 이러한 염색공정은 일반 기술문헌 및 특허문헌에 많은 예들로 기술되어있다.

알칼리 작용을 갖고 염료를 셀룰로즈 섬유에 고착시키는 약품은 예를 들어 무기산 또는 유기산의 알칼리금속 및 알칼리토금속의 수용성 염기성 염, 및 열의 작용하에서 알칼리를 방출하는 화합물이다. 통상적으로, 알칼리금속 수산화물 및 약하거나 약간 강한 무기산 또는 유기산의 알칼리금속염을 언급할 수 있으며, 바람직하게 알칼리금속 화합물은 나트륨 및 칼륨 화합물을 의미한다. 이와같은 산-결합제는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 탄산칼륨, 포름산나트륨, 인산이수소나트륨 및 인산수소이나트륨이다.

본 발명에 따른 염료 혼합물중의 염료를 적절한 경우 가열하에 알칼리 작용을 갖는 약품으로 처리함으로써 염료를 셀룰로즈 섬유에 화학적으로 결합시키며; 특히, 셀룰로즈상의 염료는 세정하여 미고착된 염료 부분을 제거함으로써 통상적으로 후처리한 다음 탁월한 습윤-건뢰도 특성을 나타내는데, 이는 특히 미고착된 염료부분이 냉수에서의 높은 용해성으로 인해 쉽게 세척되기 때문이다.

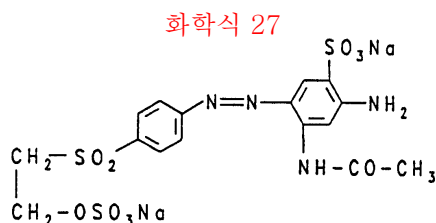
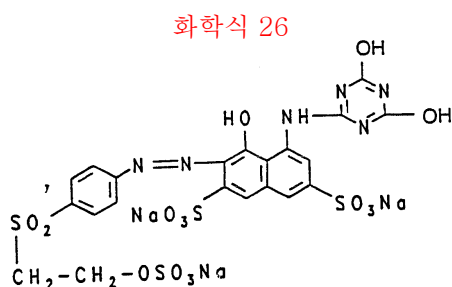
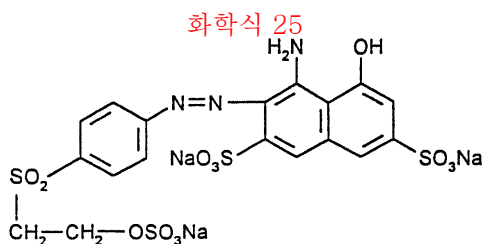
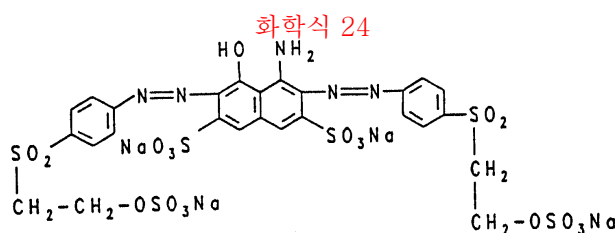
폴리우레탄 및 폴리아미드 섬유상의 염색은 통상 산성매질로부터 수행된다. 그러므로, 목적하는 pH를 수득하기 위해 예를 들어, 아세트산 및/또는 황산암모늄 및/또는 아세트산 및 아세트산암모늄 또는 아세트산나트륨을 염색욕에 첨가할 수 있다. 사용가능한 염색 균일성을 획득하기 위하여, 3배 물량의 아미노벤젠설폰산 또는 아미노나프탈렌설폰산과 염화시아누르의 반응생성물, 또는 에틸렌 옥사이드와 스테아릴아민과의 반응생성물을 기재로 하는 화합물 같은 통상적인 균염제(leveling auxiliary)를 첨가하는 것이 권장된다. 일반적으로, 염색될 물질을 약 40℃의 욕에 도입하고 잠시동안 진탕시키고 이어 염색욕의 pH를 목적하는 약산 pH, 바람직하게는 약아세트산의 pH로 조정하고, pH 및 염색은 실제로 60 내지 98℃에서 수행한다. 하지만, 염색은 또한 비점 또는 120℃ 이하에서(가압하에서) 수행될 수 있다.

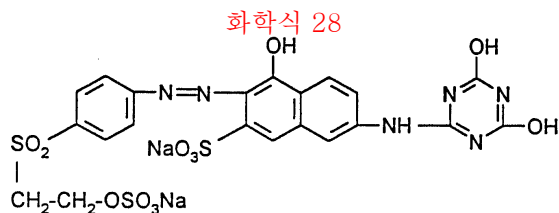
하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제공된다. 달리 언급되지 않는한, 부는 중량부이고 백분율 데이터는 중량%이다. 중량부는 용적부에 대해 kg/l에서와 동일한 비를 갖는다.

실시예에서, 염료의 화학식은 유리산의 형태로 나타내고; 양은 산의 형태에 관한 것이다. 그러나, 일반적으로 염료는 전해질 염(예컨대, 염화나트륨 또는 황산나트륨)을 포함하는 알칼리금속염 분말로서 수용성 염료로 존재하는 형태로 사용된다. 기술된 양은 예를 든 것이며 다른 색조의 가능한 배합을 제한하지 않는다.

실시예 1

하기 화학식 (24)의 네이비-블루-염색 디스아조 염료 14부(14.12mmol) 및 하기 화학식 (25)의 적색-염색 모노아조 염료 1부(1.48mmol)를 포함하는, 합성으로 수득할 수 있는 수용액 같은 수용액 50부; 하기 화학식 (26)의 적색 모노아조 염료 2부(2.80mmol)를 포함하는, 합성으로 수득할 수 있는 수용액 같은 수용액 10부; 하기 화학식 (27)의 황금색을 띄는 황색-염색 모노아조 염료 2.15부(3.8mmol)를 포함하는, 합성으로 수득할 수 있는 수용액 같은 수용액 15부; 및 하기 화학식 (28)의 오렌지색-염색 염료 2.5부(3.64mmol)를 포함하는, 합성으로 수득할 수 있는 수용액 같은 수용액 25부(이들 용액은 염화나트륨 같은 전해질 염, 또는 예컨대 완충제 및 계면 활성제 성분 같은 통상적인 보조제도 포함할 수 있다)를 서로 혼합한다:





본 발명에 따른 생성된 수성 염료 혼합물은 염색하는데 직접 사용되거나, 또는 분무건조 및, 적합하다면, 과립화(granulation)하여 고체형태로 전환될 수 있고, 비교착된 염료부분의 용이한 세척성 및 진한 흑색에서의 습식-적층에 대한 양호한 견뢰도를 갖는 염색물 및 날염물을 생성시키며, 이는 섬유-반응성 염료 분야에서 통상적인 도포 및 고착공정에 의해서 일광과 박명사이에서 예컨대 셀룰로즈 섬유물질상에서의 색조 변화를 일으키지 않는다.

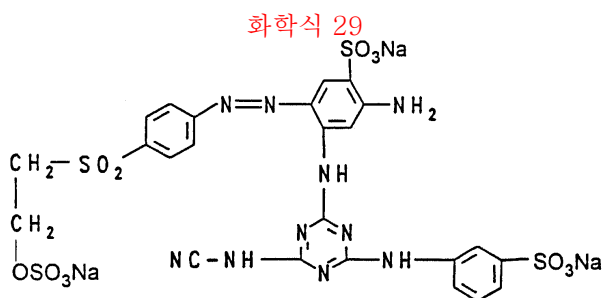
실시예 2

화학식 (24)의 네이비-블루-염색 디스아조 염료 14부 및 화학식 (25)의 적색-염색 모노아조 염료 1부를 포함하는, 합성으로 수득할 수 있는 수용액 같은 수용액 50부; 화학식 (26)의 적색 모노아조 염료 4부를 포함하는 합성으로 수득할 수 있는 수용액 같은 수용액 10부; 및 화학식 (27)의 황금색을 띠는 황색-염색 모노아조 염료 4.83부를 포함하는, 합성으로 수득할 수 있는 수용액 같은 수용액(이들 수용액은 염화나트륨 같은 전해질 염, 또는 예컨대 완충제 및 계면 활성제 성분 같은 통상적인 보조제를 포함하거나 포함할 수 있다) 33.8부를, 상세한 설명부에 설명된 분석시스템 및 염료 용액을 침량하는 최종 조절펌프에 의해 서로 혼합한다. 여기에 사용되는 표적 매개 변수는 통상적 방법으로 집계되고 색채학자에 의해 목적하는 염료 혼합물로 정의된 본 발명에 따른 염료 혼합물의 색상 부위 및 개별 염료 농도이다. 염료 (26) 및 (27)을 염료 (24) 및 (25)의 염료용액에 첨가하는 동안에 일시적으로 존재하는 혼합물의 색상 차이 및 개별 염료의 농도가 모니터상에 수시로 기록된다. 표적 데이터에 도달되면, 염료용액의 첨가를 멈춘다.

본 발명에 따른 생성된 수성 염료 혼합물은 직접 염색에 사용될 수 있거나, 또는 분무건조 및, 적합하다면, 과립화에 의해 고체형태로 전환될 수 있다. 이들은 비교착된 염료부분의 용이한 세척성 및 진한 흑색에서의 양호한 습식-적층 견뢰도를 갖는 염색물 및 날염물을 생성시키며, 이는 섬유-반응성 염료분야에서 통상적인 도포 및 고착공정에 의해 일광과 박명사이에서 예컨대 셀룰로즈 섬유물질상에서의 색조 변화를 일으키지 않는다.

실시예 3

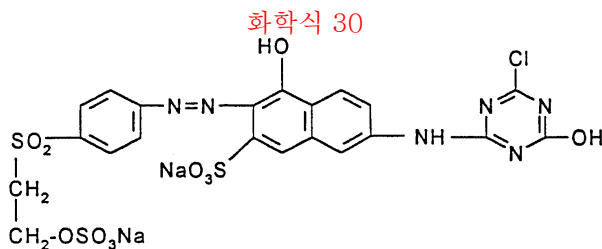
실시예 1 또는 2의 절차를 따르되, 화학식 (24)의 염료 14부 및 화학식 (25)의 염료 1부를 포함하는 수용액 50부, 화학식 (26)의 염료 2부의 수용액 10부, 화학식 (28)의 염료 0.7부를 포함하는 수용액 5부 및 하기 화학식 (29)의 염료 6.9부를 포함하는 수용액 35부를 사용한다:



본 발명에 따른 생성된 수성 염료 혼합물을 직접 염색에 사용될 수 있거나, 또는 분무건조 및, 적합하다면, 과립화하여 고체형태로 전환될 수 있다. 이들은 비교착된 염료부분의 용이한 세척성 및 진한 흑색에서의 습식-적층에 대한 양호한 견뢰도를 갖는 염색물 및 날염물을 생성시키며, 이는 섬유-반응성 염료 분야에 통상적인 도포 및 고착공정에 의해서 일광과 박명사이에서 셀룰로즈 섬유 물질상에서의 색조 변화를 일으키지 않는다.

실시예 4

실시예 1 또는 2의 지시에 따라, 상기 언급된 일반식 (24)의 디스아조 염료 30부 및 상기 언급된 일반식 (25)의 모노아조 염료 1부를 포함하는 수용액 100부, 및 하기 화학식 (30)의 염료 1부 및 실시예 1에서 언급된 화학식 (28)의 염료 5.5부를 포함하는 수용액 25부를 서로 혼합하고, 적절한 경우 통상적 보조제를 첨가한 후에 상기 혼합물을 액체 또는 고체(분말 또는 과립화된) 염색제제로 전환시킨다:



본 발명에 따른 염료 혼합물은 섬유-반응성 염료에 통상적인 도포 및 사용 방법에 의해 양호한 견뢰도 특성(예: 세척 견뢰도)을 갖는 진한 흑색 색조로 셀룰로즈 섬유를 염색시킨다.

실시예 5

실시예 1 또는 2의 지시에 따라, 상기 언급된 일반식 (24)의 디아조 염료 30부 및 상기 언급된 일반식 (25)의 모노아조 염료 0.3부를 포함하는 수용액 100부, 및 상기 언급된 일반식 (28)의 염료의 0.3부 및 상기 언급된 일반식 (30)의 염료 5.7부를 포함하는 수용액 25부를 서로 혼합하고, 적절한 경우 통상적인 보조제를 첨가한 후 상기 혼합물을 액체 또는 고체(분말 또는 과립화된) 염색제제로 전환시킨다.

본 발명에 따른 이 염료 혼합물은 섬유-반응성 염료에 통상적인 도포 및 사용 방법에 의해 양호한 세척 견뢰도를 갖는 진한 흑색 색조로 예컨대 셀룰로즈 섬유를 염색시킨다.

실시예 6

상기 언급된 일반식 (24)의 디아조 염료 30부 및 상기 언급된 일반식 (25)의 모노아조 염료 1.6부를 포함하는 수용액 100부, 및 상기 언급된 일반식 (28)의 염료 3.2부 및 상기 언급된 일반식 (30)의 염료 1.6부를 포함하는 수용액 25부를 서로 혼합하고, 적합하다면, 통상적인 염색 보조제 및/또는 완충성분을 첨가한다.

본 발명에 따른 생성된 수성 염료 혼합물은 직접 염색에 사용될 수 있거나, 또는 분무건조 또는 과립화하여 고체형태로 전환될 수 있다. 이들은 섬유-반응성 염료 분야에 통상적인 도포 및 고착 공정에 의해 예컨대 셀룰로즈 섬유 물질상에 비교작된 염료부분의 용이한 세척성 및 양호한 세척 견뢰도를 갖는 진한 흑색의 염색물 및 날염물을 생성시킨다.

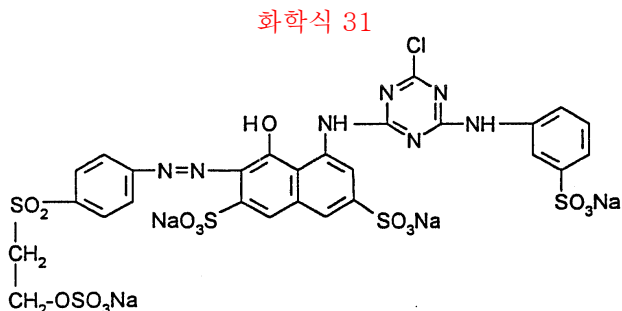
실시예 7

상기 언급된 일반식 (24)의 디아조 염료 30부 및 상기 언급된 일반식 (25)의 모노아조 염료 1부를 포함하는 수용액 100부, 및 상기 언급된 일반식 (26)의 염료 1.5부를 포함하는 수용액 10부 및 상기 언급된 일반식 (28)의 염료 3.5부를 포함하는 수용액 20부(이들 용액은 염화나트륨 같은 전해질염 또는 완충제 및 계면활성제 성분 같은 통상적인 보조제도 포함할 수 있다)를 서로 혼합한다.

본 발명에 따른 생성된 수성 염료 혼합물은 직접 염색에 사용될 수 있거나, 또는 분무건조 및, 적합하다면, 과립화하여 고체형태로 전환될 수 있다. 이들은 섬유-반응성 염료 분야에 통상적인 도포 및 고착 공정에 의해 예컨대 셀룰로즈 섬유 물질상에 비교작된 염료부분의 용이한 세척성 및 습식-적층에 대한 양호한 견뢰도를 갖는 진한 흑색의 염색물 및 날염물을 생성시킨다.

실시예 8

상기 언급된 화학식 (24)의 디아조 염료의 전해질 염-함유 50% 염료분말 60부, 상기 언급된 화학식 (25)의 모노아조 염료의 전해질 염-함유 50% 염료분말 4부, 상기 언급된 화학식 (28)의 염료의 전해질 염-함유 50% 염료분말 14부 및 하기 화학식 (31)의 염료의 전해질 염-함유 50% 염료분말 10부를 서로 혼합한다:



본 발명에 따른 생성된 수성 염료 혼합물은 섬유-반응성 염료 분야에 통상적인 도포 및 고착 공정에 의해 예컨대 셀룰로즈 섬유물질상에 비교착된 염료부분의 용이한 세척성 및 습식-적층에 대한 양호한 견뢰도를 갖는 진한 흑색의 염색물 및 날염물을 생성시킨다.

실시예 9

상기 화학식 (24)의 디스아조 염료 30부 및 상기 화학식 (25)의 모노아조 염료의 0.3부를 포함하는 수용액 100부, 및 상기 화학식 (28)의 모노아조 염료의 0.3부 및 상기 화학식 (30)의 모노아조 염료 5.7부를 포함하는 수용액 60부(이들 용액은 염화나트륨 같은 전해질염 또는 예컨대 완충제 및 계면활성제 성분 같은 통상적인 보조제를 포함할 수 있다)를 서로 혼합한다. 생성된 염료용액은 23%의 총염료함량을 가진다. 이를 가압투과에 의해 25%의 염료함량을 농축시키고 통상적 염색공정에서 염색액 및 염색욕의 제조를 위해 액체제제로서 직접 사용할 수 있다.

실시예 10

상기 화학식 (24)의 디스아조 염료 30부 및 상기 화학식 (25)의 모노아조 염료 0.3부를 포함하는 수용액 100부, 상기 화학식 (28)의 모노아조 염료 0.3부 및 상기 화학식 (30)의 모노아조 염료 5.7부를 포함하는 수용액 60부, 및 상기 화학식 (31)의 모노아조 염료 1.8부 및 나프탈렌설폰산과 포름알데히드의 축합생성물 3부를 포함하는 수용액의 18부(이들 용액은 염화나트륨과 같은 전해질염 또는 완충제 성분 같은 통상적인 보조제도 포함할 수 있다)를 서로 혼합한다. 생성된 염료용액은 21%의 총염료함량을 가진다. 이들은 통상적인 염색공정에서 염색액 및 염색욕의 제조를 위해 액체 제제로서 직접 사용될 수 있다.

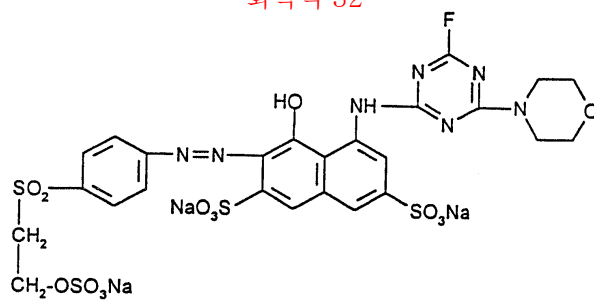
실시예 11 내지 28

하기 표에 나타난 실시예는 통상적인 염색 및 날염 공정에서 예컨대 셀룰로즈 섬유물질상에 진한 흑색 염색물을 수득할 수 있는 본 발명에 따른 다른 염료 혼합물을 기재하고 있다. 개별 염료의 백분율 데이터는 총염료함량을 기준으로 한다(단, 숫자로 표시한 개별 염료는 이미 상기 실시예에서 언급되어 있거나 또는 하기 표뒤에 그의 화학식이 기재되어 있다). 이들 혼합물은, 수용성 염료의 경우에 통상적인 것처럼, 염료-함유제품의 총중량을 기준으로하여 대개 30 내지 60중량%의 전해질염(예: 염화나트륨 및 황산나트륨)을 포함하는 염료 혼합물로서 존재하며; 이러한 제제는 완충제 성분 및 다른 통상적 보조제(예: 염색보조제)를 포함할 수 있다. 표에 나타난 실시예에 기재된 염료 혼합물은 또한 수용액(액체제제)으로서 존재할 수 있고, 이 액체제제중 총 염료 함량은 대개 10 내지 50%이다.

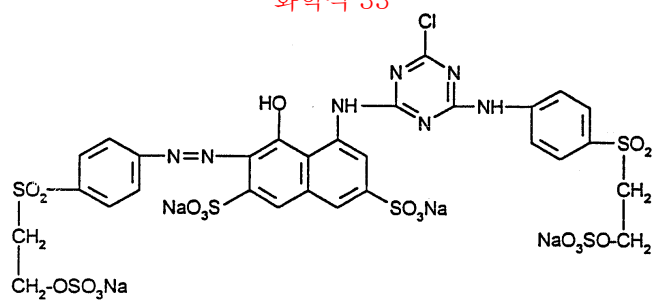
표 1.

실시예	본 발명에 따른 염료 혼합물
	염료의 백분율 + 염료(...)의 백분율 +
11	82.4%(24), 4.1%(25), 4.1%(26), 6.3%(28), 3.0%(30)
12	79.4%(24), 4.75%(25), 15.85%(34)
13	79.55%(24), 4.25%(25), 2.4%(26), 13.8%(34)
14	80.2%(24), 4.3%(25), 8.3%(28), 7.2%(34)
15	78.95%(24), 5.25%(25), 6.3%(28), 9.5%(34)
16	74.5%(24), 3.7%(25), 16.1%(28), 5.7%(31)
17	77.5%(24), 2.05%(25), 15.0%(28), 5.45%(31)
18	77.15%(24), 4.1%(25), 2.05%(26), 13.35%(28), 0.25%(30), 3.1%(27)
19	78.35%(24), 3.65%(25), 2.35%(26), 13.3%(28), 0.5%(30), 1.85%(27)
20	75.2%(24), 4.25%(25), 14.8%(28), 0.25%(30), 2.0%(31), 3.5%(29)
21	75.35%(24), 4.55%(25), 14.6%(28), 0.5%(30), 2.25%(31), 2.75%(29)
22	77.75%(24), 4.15%(25), 15.0%(28), 3.1%(32)
23	77.5%(24), 4.15%(25), 15.0%(28), 3.35%(33)
24	81.1%(24), 4.3%(25), 8.9%(28), 4.05%(30), 1.65%(37)
25	80.0%(24), 4.25%(25), 11.2%(28), 3.45%(30), 1.1%(37)
26	81.4%(24), 4.35%(25), 11.95%(28), 1.62%(30), 0.68%(37)
27	77.1%(24), 4.1%(25), 15.7%(35), 3.1%(32)
28	78.75%(24), 4.2%(25), 14.45%(36), 2.6%(33)

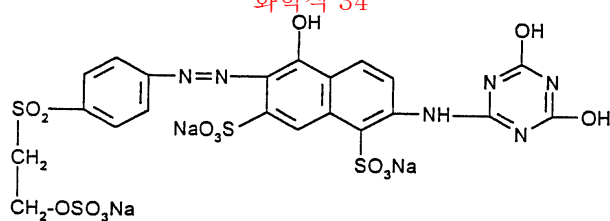
화학식 32



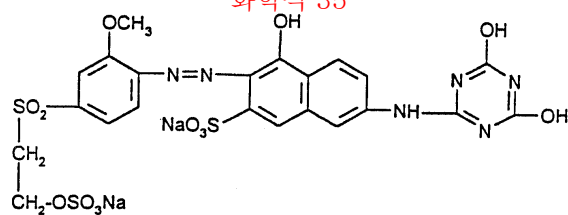
화학식 33



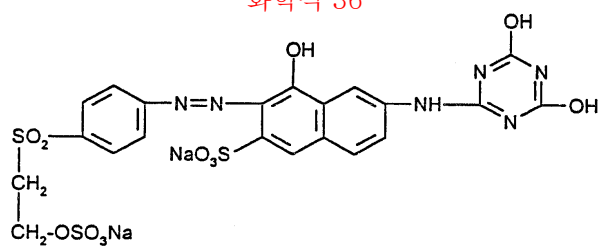
화학식 34

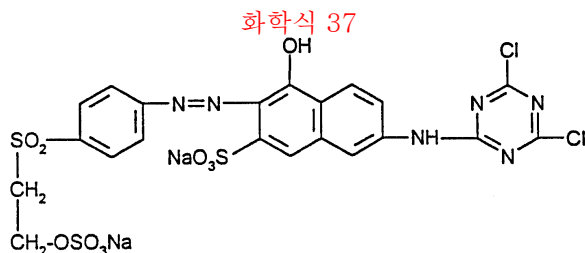


화학식 35



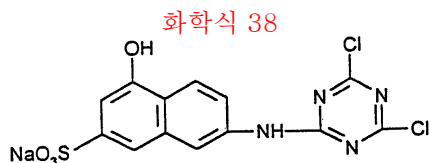
화학식 36





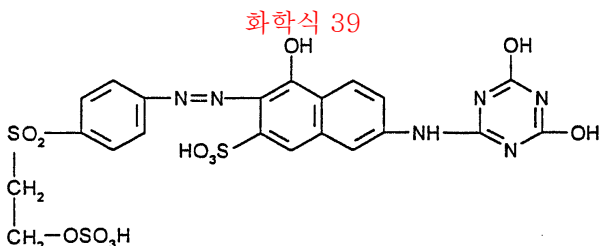
실시예 A

3-아미노-8-하이드록시-나프탈렌-6-설폰산과 염화시아누르의 반응에 의해 통상적 방법으로 수득할 수 있는 하기 화학식 (38)의 공지된 화합물 0.1몰을 물 100부중에서 pH 3.5에서 95℃로 잠시 가열한다:



반응혼합물을 냉각한 후에, 형성된 3-(2',4'-디하이드록시-1',3',5'-트리아진-6'-일)-아미노-6-설폰-8-나프톨이 결정질 생성물로서 침전되어 나온다. 이를 흡입 여거 및 단리한다.

상기 화합물 0.07몰을 물 200부에 용해시키고, 통상적 방법으로 제조된 4-(β-설페이트에틸설폰일)-아닐린으로부터의 디아조늄염 0.075몰의 용액을 상기 용액에 첨가한다. 10 내지 15℃ 및 pH 6에서 커플링 반응을 수행하여 하기 일반식 (39)(유리산의 형태로 도식된)의 본 발명에 따른 아조 염료를 수득한다:

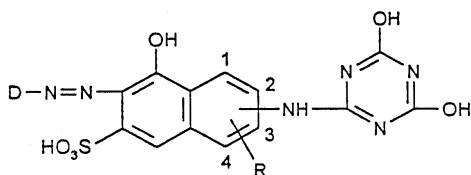


이를 분무건조에 의해 합성용액에서 단리시킨다. 이는 물중 나트륨염으로서 측정할 때 가시범위 496nm에서 최대흡광도를 가지고, 상기 기재된 섬유물질(예: 면)을 양호한 견뢰도 특성을 갖는 높은 색강도의 오렌지색 색조로 염색시킨다. 예를 들어, 이를 사용하여 수득할 수 있는 염색물은 쉽게 표백된다.

실시예 B 내지 F

하기 표의 실시예는 하기 화학식 (24)에 상응하는 본 발명에 따른 다른 아조 염료를 그의 성분으로 표시한 것이다:

화학식 24



화학식 (24)에서 볼 수 있는 출발 화합물(디아조 성분 D-NH₂, 염화시아누르 및 아미노-설폰나프톨 화합물)로부터 본 발명에 따라, 예컨대 상기 실시예 A와 유사하게 이들을 제조할 수 있다. 이들 아조염료는 매우 양호한 섬유-반응성 염료 특성을 가지고 상기 설명에서 언급된 섬유물질, 예컨대 셀룰로즈 물질(이 경우에는 면)을 양호한 견뢰도 특성을 갖는 높은 색강도의 표의 실시예에 언급된 색조로 염색시킨다. 하기 표에서 칼럼("색조")의 괄호는 가시범위에서의 λ_{max}-값(그의 알칼리금속염의 수용액에서 측정된)을 나타낸다.

표 2.

실시예	화학식 (24)의 염료			색조
	라디칼 D	트리아지닐아미노의 위치	라디칼 R의 위치 및 종류	
B	4-(β-설페이토-에틸설포닐)-페닐	1-위치	3-설포	적색(521)
C	상동	상동	4-설포	적색
D	2-메톡시-5-설포-4-(β-설페이토에틸설포닐)-페닐	3-위치	수소	붉은 오렌지색(510)
E	4-(β-설페이토-에틸설포닐)-페닐	3-위치	4-설포	오렌지색(496)
F	상동	2-위치	수소	오렌지색(501)

발명의 효과

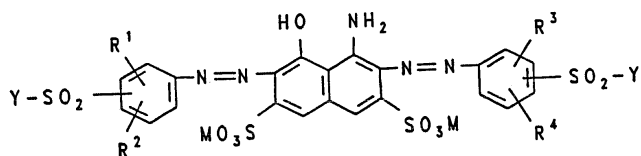
본 발명에 따라, 미고착된 염료 부분의 세척의 용이성, 습식-적층에 대한 견뢰도 및 탈색성이 개선된, 진한 흑색의 염색물을 획득할 수 있는 염료 혼합물이 수득된다.

(57) 청구의 범위

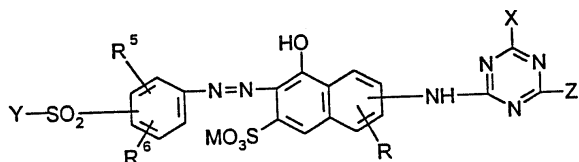
청구항 1.

하기 화학식 (1)에 상응하는 하나 이상의 디스아조 염료 및 하기 화학식 (2)에 상응하는 하나 이상의 모노아조 염료를 함유하며, 화학식 (2)의 하나 이상의 모노아조 염료의 양이 염료 혼합물중 염료 (1) 및 (2)의 총량을 기준으로 하여 3몰% 이상인 염료 혼합물:

화학식 1



화학식 2



상기 식에서,

M은 수소 또는 알칼리금속이고;

R¹은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설포이고;

R²은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고;

R³은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설포이고;

R⁴은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고;

R⁵은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설포이고;

R⁶은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고;

Y는 각각 서로 독립적으로 비닐, β-클로로에틸, β-티오설페이토에틸 또는 β-설페이토에틸이고;

R은 6-설폰-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 3- 또는 4-위치에 있고, 수소 또는 설포이고;

X는 염소 또는 하이드록시이고;

Z는 염소 또는 하이드록시이고;

화학식 (2)의 트리아지닐아미노기는 R이 수소인 경우 6-설폰-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 2- 또는 3-위치에 결합하고, R이 4-설포인 경우 6-설폰-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 1- 또는 3-위치에 결합하고, R이 3-설포인 경우 6-설폰-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 1-위치에 결합하고;

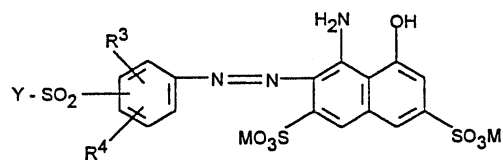
X 및 Z가 둘다 염소인 경우, 상기 혼합물은 X 또는 Z가 하이드록시인 하나 이상의 화학식 (2)의 다른 염료를 반드시 포함한다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (3)의 하나 또는 2종의 모노아조 염료를 추가로 포함하는 염료 혼합물:

화학식 3



상기 식에서,

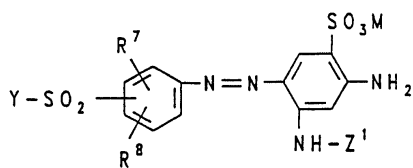
R³, R⁴, Y 및 M은 제 1 항에서의 의미를 갖는다.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하기 화학식 (4)의 하나 또는 2종의 모노아조 염료를 추가로 포함하는 염료 혼합물:

화학식 4



상기 식에서,

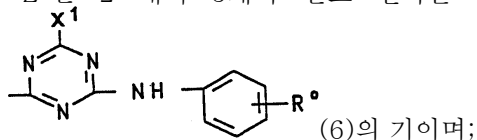
M은 수소 또는 알칼리금속이고;

Y는 비닐, β-클로로에틸, β-티오설페이토에틸 또는 β-설페이토에틸이고;

R⁷은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고;

R⁸은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고;

Z^1 은 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알카노일, 벤조일, 2,4-디클로로-1,3,5-트리아진-6-일 또는 화학식



X^1 은 염소, 플루오르 또는 시아노아미노이고;

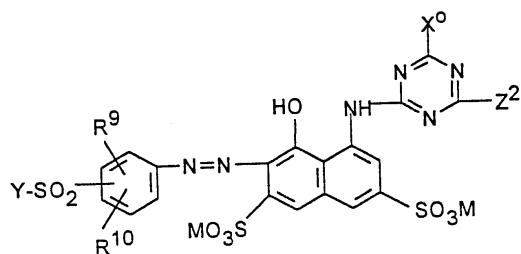
R^0 은 설포, 카르복시 또는 화학식 $-SO_2-Y$ 이다.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하기 화학식 (5)의 염료를 추가로 포함하는 염료 혼합물:

화학식 5



상기 식에서,

M은 수소 또는 알칼리금속이고;

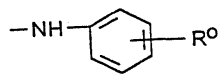
R^9 는 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고;

R^{10} 은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고;

Y는 비닐, β -클로로에틸, β -티오설페이트에틸 또는 β -설페이트에틸이고;

X^0 은 염소, 플루오르 또는 하이드록시이고;

Z^2 는 염소, 모르폴리노 또는 하기 화학식 (7)의 기이며,



R^0 은 상기 언급된 의미중 하나를 가진다.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

R^1 , R^3 , R^5 , R^7 및 R^9 가 서로 독립적으로 각각 수소 또는 메톡시이고, R^2 , R^4 , R^6 , R^8 및 R^{10} 이 각각 수소인 염료 혼합물.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

화학식 (1) 및 (2)의 염료가 97:3 내지 60:40의 혼합물 몰비로 혼합물에 존재하는 염료 혼합물.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

화학식 (1) 및 (2)의 염료가 90:10 내지 65:35의 혼합물 몰비로 혼합물에 존재하는 염료 혼합물.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

Y가 각각 서로 독립적으로 비닐 또는 β -설페이토에틸인 염료 혼합물.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

화학식 (2)의 염료에서 X 및 Z가 둘다 하이드록시인 염료 혼합물.

청구항 10.

염료분말 또는 수용액의 형태로, 개별 염료 또는 이들 개별 염료 2 또는 3종의 혼합물을 다른 개별 염료와 서로 혼합하는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 염료 혼합물의 제조방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

혼합물의 색조가 상기 성분의 첨가시 ATR 탐침으로 조절되는 방식으로, 개별 염료의 수용액 또는, 적합하다면, 개별 염료 2 또는 3종의 수용액을 서로 혼합하는, 염료 혼합물의 수용액의 제조방법.

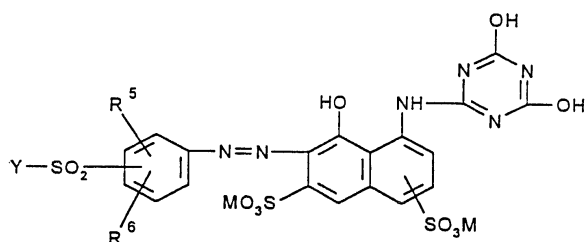
청구항 12.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 염료 혼합물을 염료로서 사용하여 염료 또는 염료의 혼합물을 용해된 형태로 섬유 물질에 도포하고, 상기 염료(들)를 가열 및/또는 알칼리 작용을 지닌 약품에 의해 고착시키는, 하이드록시 및/또는 카르복사미드기를 함유한 섬유물질을 염색시키는 방법.

청구항 13.

하기 화학식 (9)에 상응하는 아조 화합물:

화학식 9



상기 식에서,

M은 수소 또는 알칼리금속이고;

R⁵는 수소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설포이고;

R⁶은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고;

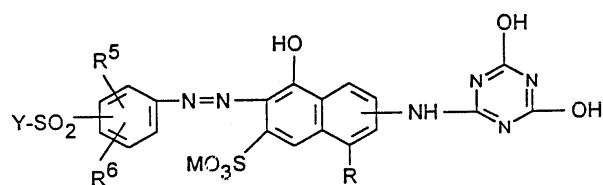
Y는 비닐, β-클로로에틸, β-티오설페이토에틸 또는 β-설페이토에틸이고;

SO₃M기는 트리아지닐아미노기에 대해 메타- 또는 파라-위치에 결합한다.

청구항 14.

하기 화학식 (10)에 상응하는 아조 화합물:

화학식 10



상기 식에서,

M은 수소 또는 알칼리금속이고;

R은 수소 또는 설포이고;

R⁵는 수소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설포이고;

R⁶은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고;

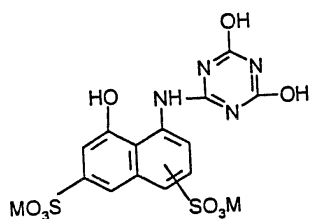
Y는 비닐, β-클로로에틸, β-티오설페이토에틸 또는 β-설페이토에틸이고;

트리아지닐아미노기는 R이 수소인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 2- 또는 3-위치에 결합하고, R이 설포인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-7-일 라디칼의 3-위치에 결합한다.

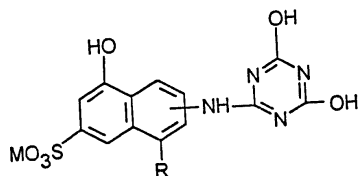
청구항 15.

5 내지 35℃ 및 4 내지 7의 pH에서 하기 화학식 (14) 또는 (16)의 화합물을 하기 화학식 (17)의 아미노 화합물의 디아조 염염과 커플링시키는 것을 포함하는, 제 13 항 또는 제 14 항에 따른 화학식 (9) 또는 (10)의 화합물의 제조방법:

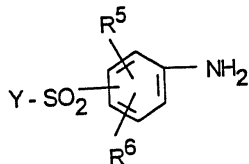
화학식 14



화학식 16



화학식 17



상기 식에서,

M은 상기 언급된 의미를 가지고,

화학식 (16)에서 디하이드록시-트리아지닐아미노기는 R이 수소인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-2-일 라디칼의 2- 또는 3-위치에 결합하고, R이 설포인 경우 6-설포-8-하이드록시-나프트-2-일 라디칼의 3-위치에 결합하며;

Y, R⁵ 및 R⁶은 제 11 항에서 언급된 의미를 가진다.

청구항 16.

제 13 항 또는 제 14 항에 따른 아조 화합물을 염료로서 사용하여, 염료를 용해된 형태로 섬유 물질에 도포하고, 상기 염료(들)를 가열 및/또는 알칼리 작용을 지닌 약품에 의해 상기 물질에 고착시키는, 하이드록시 및/또는 카르복사미드기를 함유한 섬유물질을 염색하는 방법.