

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>6</sup> C09B 43/00		(45) 공고일자	2005년09월09일
		(11) 등록번호	10-0429692
		(24) 등록일자	2004년04월20일
(21) 출원번호	10-1996-0068084	(65) 공개번호	10-1997-0042850
(22) 출원일자	1996년12월19일	(43) 공개일자	1997년07월26일

(30) 우선권주장 03 670/95 1995년12월22일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.  
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 회헤너 알프레드  
스위스 4312 마그덴 랑백 1

프릭 롤랑  
프랑스 68480 뒤르망나쉬 뤼 드 라 장다르메리

케저 아돌프  
스위스 4103 보트밍겐 슈피츠악커슈트라쎄 118

(74) 대리인 이병호

심사관 : 이동욱

### (54) 염료수용액,이의제조방법및이를사용하는제지염색방법

#### 요약

청구의 범위 제1항에서 기술한 조성의 염료 수용액은 우수한 저장 안정성이 특징이며, 제지(paper)를 적색조로 염색시키는데 적합하다.

#### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 적색 디스아조 염료의 염료 수용액, 이의 제조방법 및 제지(paper) 염색을 위한 이의 용도에 관한 것이다.

특히 분말 형태의 염료에 대한 수용액의 장점 때문에, 농축된 염료 수용액의 용도는 최근 몇 년 동안 그 중요성이 증가하고 있다. 용액을 사용함으로써, 분진 형성과 관련된 문제점들을 피할 수 있고, 시간 소비 및 물 속에서 염료 분말을 용해시

키기 어려운 점들로부터 사용자의 부담을 덜어준다. 이외에 농축된 용액의 용도는 제지 연속 염색법의 발전에 따라서 증가되고 있는데, 이는 제지 연속 염색법에서 용액을 직접 홀렌더(hollander)로 도입하거나 제지 공정에서 임의의 다른 적합한 지점에서 첨가할 수 있는 장점이 있기 때문이다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

일부 염료, 예를 들면, 하기의 화학식 1로 정의되는 염료의 경우, 저장하는 동안 특히 실온 미만의 온도에서 농축된 염료 중에 침전물이 발생하고 이러한 침전물은 전혀 다시 용해되지 않거나 작업상에서 추가의 비용을 들여야만 용해시킬 수 있기 때문에, 농축된 염료 용액의 제형은 곤란한 문제를 제기한다. 이외에, 시판되는 형태의 적합한 농축된 용액은 염욕 제조를 위해서 희석시켰을 때 침전물이 없는 약 1 내지 3중량%의 염료를 포함하는 투명한 용액이어야 하고, 이는 또한 가장 넓은 범위의 pH 영역에 적용되어야만 한다.

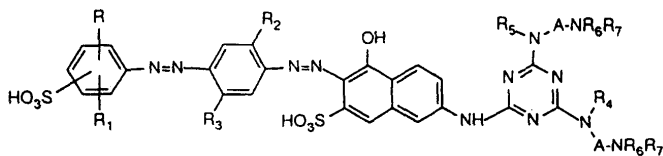
본 발명은 하기의 화학식 1의 염료의 적합한 농축된 용액을 제공하기 위한 목적에 기초한다. 하기에 기술하는 염료 용액은 부과되는 필요조건들을 훌륭하게 충족시키는 것으로 밝혀지고 있다.

## 발명의 구성 및 작용

그러므로 본 발명은, 용액의 중량을 기준으로 하여, 5중량% 이상의 화학식 1의 적색 염료(a), 포름산 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬카복실산(b), 가용화제(C), 물(d) 및, 필요한 경우, 추가의 첨가제(e)를 포함하는 농축된 염료 수용액(A), 또는

용액의 중량을 기준으로 하여, 5중량% 이상의 화학식 1의 적색 염료(a), 포름산 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬카복실산(b), 물(C) 및, 필요한 경우, 추가의 첨가제(d)를 포함하고, 가용화제를 포함하지 않고, 용액의 전체 중량을 기준으로 하여 0.1중량% 미만의 알칼리 금속 할라이드를 포함하는 조건하의 농축된 염료 수용액(B)에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R 및 R<sub>1</sub>은 서로 독립적으로 각각 수소, Cl, 메틸 또는 메톡시이고,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 각각 수소, 메틸 또는 메톡시이며,

R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 서로 독립적으로 각각 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이고,

A는 산소에 의해서 방해될 수 있는, 측쇄화되지 않거나 측쇄화된 알킬렌 라디칼이며,

R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 서로 독립적으로 각각 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬이거나, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 이들에 결합되어 있는 N원자와 함께, 추가의 헤테로원자를 함유할 수 있는, 치환되거나 치환되지 않은 5-, 6- 또는 7-원 환을 형성한다.

본 발명은 바람직하게는 그룹(A)의 염료 용액에 관한 것이다.

화학식 1의 염료에서, R 및 R<sub>1</sub>은 바람직하게는 각각 H, 메틸 또는 메톡시이며, H가 특히 바람직하다.

$R_2$  및  $R_3$ 은 각각 수소인 경우가 바람직하다.

$R_4$  및  $R_5$ 는 바람직하게는 각각 메틸이거나 특히는 수소이다.

라디칼 A는 특히 알킬렌쇄가 직쇄 또는 측쇄이거나 브릿지 원, 예를 들면, -O-에 의해서 방해될 수 있거나 알킬렌쇄가 예를 들면, OH에 의해서 치환되는  $C_2-C_6$  알킬렌 라디칼이다.

A는 바람직하게는  $-(CH_2)_n-$ 의 라디칼이며, 여기서 n은 2 내지 6의 정수이다.

특히 적합한 라디칼 A는 에틸렌, n-프로필렌, 이소-프로필렌 또는 n-부틸렌이다. 이들 중에서, n-프로필렌이 특히 바람직하다.

$R_6$  및  $R_7$ 은 서로 독립적으로 각각 선형 또는 측쇄형의 치환되지 않은  $C_1-C_6$  알킬, 또는, 예를 들면, OH 또는  $C_1-C_4$  알콕시에 의해서 치환되는  $C_1-C_6$  알킬이다. 알킬쇄는 또한 예를 들면, -O-에 의해서 방해될 수 있다.

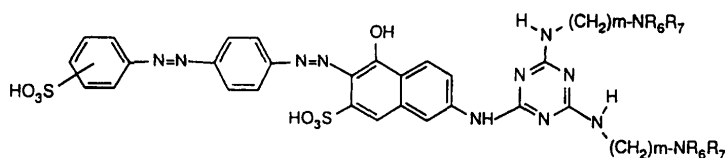
바람직하게는  $R_6$  및  $R_7$ 은 서로 독립적으로 각각 치환되지 않은  $C_1-C_4$  알킬이고, 특히 바람직한 경우는  $R_6$  및  $R_7$ 이 동일하고 각각 메틸 또는 에틸인 경우이다.

이에 결합된 N원자와 함께  $R_6$  및  $R_7$ 의 5, 6 또는 7원 환은 특히 피롤리돈, 피페리딘, 모르폴린 또는 피페라진 환이다. 피페라진 라디칼은 알킬렌쇄에 결합되지 않은 N원자 상에서, 예를 들면, 알킬에 의해서 치환될 수 있다.

화학식 1의 염료에서, 설포 그룹은 바람직하게는 아조 그룹에 대해서 메타 위치 또는 특히, 파라 위치에 위치하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따르는 바람직한 농축된 용액은 화학식 2의 염료를 포함한다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

m은 2, 4 또는 특히는 3이며,

$R_6$  및  $R_7$ 은 각각  $C_1-C_2$  알킬이다.

염료의 농도는 폭넓은 제한 범위 내에서 다양할 수 있으며, 농축된 용액의 중량을 기준으로 5중량% 이상, 바람직하게는 6 내지 15중량%, 특히 바람직하게는 8 내지 10중량%이다.

알킬카복실산은, 예를 들면, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 또는 발레르산이다. 프로피온산 및 특히 아세트산이 바람직하다.

적합한 가용화제는 예를 들면,  $C_1-C_4$  알킬카복실산의 알칼리 금속염 또는 암모늄 염(1) 그룹, 저분자량 산 아마이드(2) 그룹, 저분자량 락탐 또는 락톤(3) 그룹, 알칸올아민, 또는 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 알칸올아민과의 그룹(B)의 본 발명에 따르는 농축된 수용액은 가용화제를 포함하지 않으므로 단지 미량의 알칼리 금속 할라이드만을 포함할 수 있는데, 이는 그렇지 않은 경우에는, 점도가 높은 용액 또는 저장 안정성이 부적합한 용액이 수득되기 때문이다. 그러

나, 일반적으로 알칼리성 pH에서 염화 시아누르산과 반응하는 아민의 반응에 의해서 수행되는 화학식 1의 염료의 합성 결과에 따라서, 염료 용액은 일반적으로 상당한 양의 알칼리 금속 할라이드를 포함하며, 이에 따라 적합한 방법에 의해 용액의 전체 중량을 기준으로 0.1중량% 미만인 알칼리 금속 할라이드 함량으로 조절되어야 한다.

이는 자체 공지된 방법, 예를 들면, 역삼투, 한외여과 또는 투석에 의해서 이루어진다. 이러한 탈염 방법은 예를 들면, EP-A 제0 059 782호에 공지되어 있다. 이러한 방법에 사용되는 막은 예를 들면, EP-A 제0 061 424호에 공지되어 있다.

상기 탈염 방법의 조건은 용액의 전체 중량을 기준으로, 알칼리 금속 할라이드를 0.1중량% 미만, 바람직하게는 0.07중량% 미만으로 포함하는 염료 용액이 수득되도록 선택한다.

본원에서 알칼리 금속 할라이드는 리튬, 나트륨 또는 칼륨의 불소화물, 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물을 의미하는 것으로 이해된다.

본 발명에 따르는 그룹(B)의 농축된 수용액은, 예를 들면, 염료를 제조하는 동안에 수득한 염료 용액을 여과하고, 탈염한 다음, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬카복실산 및, 필요한 경우, 추가의 첨가제를 교반하면서 첨가하고, 최종적으로 물을 사용하여 목적하는 농도로 조정하여서 제조할 수 있다.

본 발명에 따르는 농축된 염료 수용액은 60 내지 -20℃의 저장 온도에서 몇 주 동안 안정하며, 호제 및/또는 충전제를 사용하거나 사용하지 않으면서 광견뢰도가 높은 유익한 적색조를 나타내는 제지 염색에 적합하다.

염료 용액은 연질 목재 또는 경질 목재 아황산염 및/또는 황산염 셀룰로즈, 쇄목 펄프 또는 이와 셀룰로즈의 혼합물 등의 다양한 원료의, 표백하거나 표백하지 않은 셀룰로즈로부터 출발하여 제지 산업, 특히, 사이징하거나 사이징하지 않은 등급의 펄프 염색 및 제지의 표면 염색에서 실질적인 염료에 대한 모든 통상적인 방법에 의해서 사용될 수 있다.

화학식 1과 2의 염료는, 예를 들면, JP-A 제075 924호에 공지되어 있거나 상기 문헌에 기술된 제조방법과 유사하게 수득할 수 있다.

하기의 실시예에서, 부는 중량부이며 온도는 섭씨온도이다.

실시예 1:

빙초산 120부를 50분 동안 교반하면서 하기 화학식의 염료 96부를 포함하는 수용액 780부에 적가한다. 요소 120부를 10분 동안 교반하면서 생성된 묽은 액상 염료 용액이 수득된다.

상기 용액은 침전을 발생시키지 않으면서 목적하는 바대로 물로 희석할 수 있다. 상기 염료 용액을 2% 함유하는 염액은 실온에서 몇일 동안 저장하여도 안정하다.

실시예 3:

빙초산 120부를 40분 동안 교반하면서 실시예 1의 염료 96부를 포함하는 수용액 780부에 적가한다. 프로필렌 옥사이드 3몰과 트리에탄올아민 1몰의 반응 생성물 84부를 10분 동안 교반하면서 생성된 묽은 액상 용액에 첨가하고, 혼합물을 추가로 20분 동안 교반한다. 물 240부를 첨가한 후, 혼합물을 추가로 30분 동안 교반한다.

실온 및 4℃, -20℃ 및 60℃에서 몇 개월 동안 저장하여도 안정한 묽은 액상 염료 용액이 수득된다.

상기 용액은 침전을 발생시키지 않으면서 목적하는 바대로 물로 희석할 수 있다. 상기 염료 용액을 2% 함유하는 염액은 실온에서 몇일 동안 저장하여도 안정하다.

실시예 4

48% 아세트산 1부를 실시예 1의 염료 0.32부를 포함하는 수용액 2.6부에 적가한다. 나트륨 아세테이트 0.1부를 생성된 묽은 액상 용액에 첨가한다. 물 0.3 부를 첨가한 후, 혼합물을 격렬하게 섞는다.

실온 및 4℃, -20℃ 및 60℃에서 몇 개월 동안 저장하여도 안정한 묽은 액상 염료 용액이 수득된다.

상기 용액은 침전을 발생시키지 않으면서 목적하는 바대로 물로 희석할 수 있다. 상기 염료 용액을 2% 함유하는 염액은 실온에서 몇일 동안 저장하여도 안정하다.

실시예 5:

40% 프로피온산 1부를 실시예 1의 염료 0.32부를 포함하는 수용액 2.6부에 적가한다. 요소 0.3부를 생성된 묽은 액상 용액에 첨가한다. 물 0.1부를 첨가한 후, 혼합물을 격렬하게 섞는다.

실온 및 4℃, -20℃ 및 60℃에서 몇 개월 동안 저장하여도 안정한 묽은 액상 염료 용액이 수득된다.

상기 용액은 침전을 발생시키지 않으면서 목적하는 바대로 물로 희석할 수 있다. 상기 염료 용액을 2% 함유하는 염액은 실온에서 몇일 동안 저장하여도 안정하다.

실시예 6:

실시예 1에서 기술한 염료 256부, NaCl 40부 및 디에틸아미노프로필아민 26부를 포함하는 pH 9.7의 수용액 2662부를 40% NaOH를 첨가하여서 PH 12로 만든 후, 이어서 하기의 조건하에서 실험용 역삼투 단위에서 탈염시킨다. MPT 30(MPS) 막(폴리에틸렌이민), 약 50℃, 공급속도 12ℓ /분, 25bar, 초기 유속 1425ℓ /m<sup>2</sup>d. 6시간 후, 20.75%의 염료와 0.04%의 NaCl을 포함하는 용액 1234부를 수득한다. 용액은 더 이상의 디에틸아미노프로필아민을 함유하지 않는다. pH가 3.7이고 염료 함량이 10%가 되도록 빙초산을 적가하고 물을 첨가한다.

실온 및 4℃, -20℃ 및 60℃에서 몇 개월 동안 저장하여도 안정한 묽은 액상 염료 용액이 수득된다.

상기 용액은 침전을 발생시키지 않으면서 목적하는 바대로 물로 희석할 수 있다. 상기 염료 용액을 2% 함유하는 염액은 실온에서 몇일 동안 저장하여도 안정하다.

실시예 7:

화학적으로 표백한 아황산염 셀룰로즈(연질 목재로부터 수득) 70부와 화학적으로 표백한 아황산염 셀룰로즈(자작나무 목재로부터 수득) 30부를 홀렌더에서 물 2000부로 고해(叩解)시킨다. 실시예 1에서 기술한 염료 용액 2.5부를 상기 펄프에 첨가한다. 20분 동안 혼합한 후, 제지를 상기 펄프로부터 제조한다. 본 방법으로 수득한 흡수성 제지는 적색이다. 염색물은 높은 광견뢰도를 나타낸다. 폐수는 실제로 무색이다.

실시예 8:

실시예 6의 염료 용액 3.0부를 물 100부에 용해시키고, 용액을 화학적으로 표백된 아황산염 셀룰로즈 100부에 첨가하고, 이를 홀렌더에서 물 2000부로 고해시킨다. 15분 동안 철저히 혼합한 후, 펄프를 로진 호제와 알루미늄 셀페이트로 통상적인 방법으로 사이징한다. 상기 펄프로부터 제조된 제지는 습윤견뢰도와 광견뢰도가 우수하며 적색조를 나타낸다.

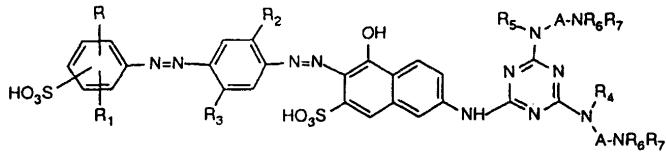
## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

용액의 중량을 기준으로 하여, 5중량% 이상의 화학식 1의 적색 염료(a), 포름산 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬카복실산(b), 가용화제(c), 물(d) 및, 필요한 경우, 추가의 첨가제(e)를 포함(A)하거나,

가용화제를 포함하지 않으며, 용액의 전체 중량을 기준으로 하여, 0.1중량% 미만의 알칼리 금속 할라이드를 포함하는 조건하에, 용액의 중량을 기준으로 하여, 5중량% 이상의 화학식 1의 적색 염료(a), 포름산 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬카복실산(b), 물(c) 및, 필요한 경우, 추가의 첨가제(d)를 포함(B)하는 농축된 염료 수용액.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R 및 R<sub>1</sub>은 서로 독립적으로 각각 수소, Cl, 메틸 또는 메톡시이고,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 각각 수소, 메틸 또는 메톡시이며,

R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 서로 독립적으로 각각 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이고,

A는 산소에 의해서 방해될 수 있는, 측쇄화되지 않거나 측쇄화된 알킬렌 라디칼이며,

R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 서로 독립적으로 각각 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬이거나, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 이들에 결합되어 있는 N원자와 함께, 추가의 헤테로원자를 함유할 수 있는, 치환되거나 치환되지 않은 5, 6 또는 7원 환을 형성한다.

청구항 2.

염료를 제조하는 동안에 수득한 염료 현탁액을 여과하고, 필요한 경우, 탈염(脫鹽)한 다음, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬카복실산, 가용화제 및, 필요한 경우, 추가의 첨가제를 교반하면서 첨가하고, 물을 사용하여 목적하는 농도로 조절함을 포함하여, 제1항에 따르는 화학식 1의 농축된 염료 수용액을 제조하는 방법.

청구항 3.

제1항에 따르는 농축된 염료 수용액을 사용함을 특징으로 하는 제지 염색 방법.