(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09B 29/00

(45) 공고일자 1999년03월30일
(11) 등록번호 특0172953
(24) 등록일자 1998년10월27일

(21) 출원번호	특1991-010637	(65) 공개번호	특1992-000879
(22) 출원일자	1991년06월26일	(43) 공개일자	1992년01월29일

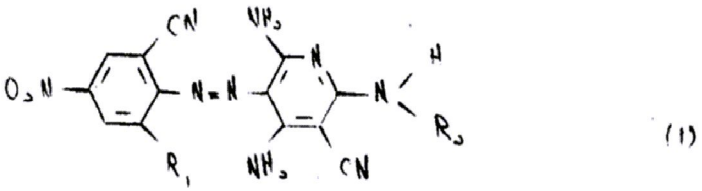
(30) 우선권주장 2134/90-5 1990년06월27일 스위스(CH)
(73) 특허권자 시바-가이기 에이지 베르너 발데그
스위스연방 4002 바슬 클리벡스트라세 141
(72) 발명자 비스바나탄 라마나탄
스위스연방 4056 바슬 프리덴스가세 24
안젤로 델라 카자
스위스연방 4125 리헨 게르스텐벡 66
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 김동규

(54) 커플링 성분으로서 2-알킬아미노-3-시아노-4,6-디아미노피리딘을 사용하여 제조한 아조 염료

요약

폴리에스테르 섬유 재료를 광견뢰도가 매우 우수한 적색으로 염색시키는데 적절한 일반식(1)의 염료.



(1)

상기식에서,

R_1은 수소, 할로겐 또는 CF_3이고,

R_2는 치환되거나 비치환된 알킬이며,

단, R_1이 수소인 경우, R_2는 에톡시카보닐에틸이어서는 안된다.

명세서

[발명의 명칭]

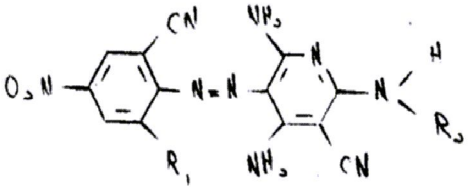
커플링 성분으로서 2-알킬아미노-3-시아노-4,6-디아미노피리딘을 사용하여 제조한 아조 염료

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 분산염료, 이의 제조방법 및 직물염색에 있어서 이의 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 염료는 일반식(1)의 화합물이다.

화학식 1



(1)

상기식에서,

R_1은 수소, 할로겐 또는 CF_3이고,

R_2는 치환되거나 비치환된 알킬이고,

단, R_1이 수소인 경우에는 R_2는 에톡시카보닐에틸이 아니어야 한다.

일반적으로, 할로겐은 불소, 브롬 또는 요오드, 특히 염소이다.

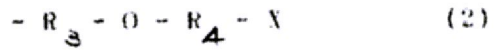
본 발명에 따라서, 알킬 라디칼은 일반적으로 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이다. 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, i-부틸, 3급 부틸, 아밀, 3급 아밀(1,1-디메틸프로필), 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 헥실, 1-메틸펜틸, 네오펜틸, 1-, 2- 또는 3-메틸헥실, 헵틸, n-옥틸, 3급 옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 이소노닐, 데실, 도데실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 및 이의 상응하는 이성체이다. 알킬 라디칼은 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소원자, 특히 3 내지 8개의 탄소원자를 포함한다.

이러한 알킬 라디칼은 예를들면, 하이드록실, 알콕시, 페녹시, 할로겐, 시아노 또는 페닐에 의해 치환될 수 있고, 이러한 치환체 속의 알킬 및 페닐 그룹은, 예를들면, 하이드록실, 알콕시 또는 페녹시에 의해 치환될 수도 있다.

치환된 알킬 그룹의 예는 메톡시에틸, 에톡시에틸, 메톡시프로필, 에톡시프로필, 부톡시프로필, 2-에틸헥스옥시프로필, 하이드록시에톡시에틸, 하이드록시에톡시프로필, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시프로필, 부톡시에톡시에틸, 부톡시에톡시프로필, 페녹시에톡시에틸, 페톡시에톡시프로필, 클로로에톡시에틸, 시아노에톡시프로필, 벤질 또는 펜에틸이다.

R_2는 바람직하게는 비치환된 C_1-C_8알킬 또는 일반식(2)의 라디칼이다.

화학식 2



(2)

상기식에서,

R_3는 C_2-C_4알킬렌이고,

R_4는 C_2-C_8알킬렌이며,

X는 H, -OH, -O-페닐 또는 -O-C_1-C_8알킬이다.

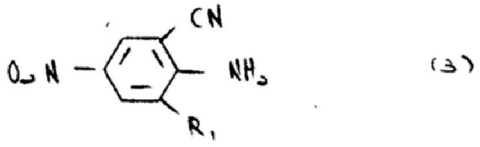
R_1은 바람직하게는 할로겐, 특히 염소 또는 CF_3이다.

본 발명에 따르는 일반식(1)의 특히 바람직한 염료에 있어서, R_4은 염소 또는 CF_3이고, R_2는 비치환된 C_1-C_8알킬 또는 일반식(2)[여기서, R_3,R_4 및 X는 상기 일반식(2)에서 정의된 바와 같다]의 라디칼이다.

이들 중에서, R_1은 염소이고, R_2는 일반식 $-R_3-O-R_4-X$(2)[여기서, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 에틸렌 또는 1,3-프로필렌이고, X는 메톡시, 에톡시 또는 페녹시이다]의 라디칼인 일반식(1)의 염료가 특히 바람직하다.

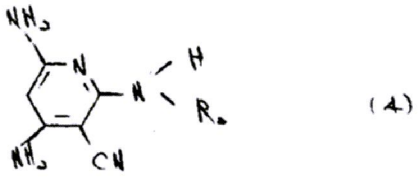
본 발명에 따르는 염료는, 예를들면, 일반식(3)의 아민을 디아조화 반응시킨 다음, 생성물을 일반식(4)의 커플링 성분을 사용하여 커플링시킴으로써 그 자체로 공지된 방법으로 제조한다.

화학식 3



(3)

화학식 4



(4)

상기식에서, R_1 및 R_2는 일반식(1)에서 정의한 바와 같다.

일반식(3) 및 (4)의 화합물은 공지되어 있거나 그 자체로 공지된 방법으로 제조할 수 있고, 디아조화 및 커플링 반응은 통상적인 방법으로 수행한다.

또한, 시아노(-CN)대신에 할로겐을 포함하는 일반식(3)의 화합물을 디아조화시키고 생성물을 일반식(4)의 커플링 성분을 사용하여 커플링시킨 다음, 통상적인 방법으로 할로겐을 시아노로 교환시킬 수 있다.

본 발명에 따르는 일반식(1)의 화합물은 반합성 및 특히 합성 소수성 섬유재료, 특히 직물의 염색 및 날염용 염료로서 사용할 수 있다. 당해 형태의 반합성 또는 합성 소수성 섬유재료를 포함하는 블렌드 섬유로 제조한 직물은 본 발명에 따르는 화합물을 사용하여 염색하거나 날염할 수 있다.

적절한 반합성 섬유재료는 특히 셀룰로오스2½-아세테이트 및 셀룰로오스 트리아세테이트이다.

합성 소수성 직물은 특히, 예를들면, 테레프탈산과 글리콜[특히, 에틸렌 글리콜]로부터 제조한 선형 방향족 폴리에스테르 또는 테레프탈산과 1,4-비스(하이드록시메틸) 사이클로헥산의 축합 생성물, 폴리카보네이트의 축합 생성물[예; α,α-디메틸-4,4'-디하이드록시디페닐메탄과 포스겐의 축합 생성물], 및 폴리비닐 클로라이드 및 폴리아미드계 섬유를 함유한다.

본 발명에 따르는 화합물은 공지된 염색법으로 섬유재료에 가한다. 예를들면, 폴리에스테르 섬유 재료는 80 내지 140℃에서 통상적인 음이온성 또는 비이온성 분산제, 경우에 따라, 통상적인 팽윤재(캐리어)의 존재하에 수성 분산액으로부터 흡착법을 사용하여 염색한다. 2급 셀룰로오스 아세테이트는 바람직하게는 약 65 내지 85℃에서 염색하고 셀룰로오스 트리아세테이트는 115℃이하의 온도에서 염색한다.

신규한 염료는 염욕(매우 양호한 저장소)속에 존재할 수도 있는 특정한 모 및 면을 오염시키지 않거나 약간만 오염시켜서 폴리에스테르/양모 및 폴리에스테르/셀룰로오스 섬유 혼방 직물을 염색하는데 쉽게 사용할 수도 있다.

본 발명에 따르는 염료는 써모졸 공정(Thermosol process) 및 흡착법에 의한 염색 및 날염 공정에 적절하다.

언급한 직물은, 예를들면, 섬유, 필라멘트, 부직포, 직포 또는 편포로서는 광범위한 가공 형태로 존재할 수 있다.

본 발명에 따르는 염료는 사용하기 전에 염료 제제로 전환시키는 것이 이득하다. 이러한 목적으로, 염료는 평균 입자크기가 0.1 내지 10μ이 되도록 분쇄시킨다. 분쇄는 분산제의 존재하에 수행한다. 예를들면, 건조 염료는 분산제와 함께 연마시키거나 분산제와 함께 페이스트 형태로 혼련시킨 다음, 진공 건조 또는 분무건조시킨다. 이렇게 수득한 제제는 물을 가한 후에 날염 페이스트 및 염욕 제조에 사용할 수 있다.

날염시키는 경우에, 예를들면, 개질 또는 비개질된 천연 생성물[예; 알기네이트, 덱스트린(British gum), 아라비아 고무, 결정성 고무, 캐롭 씨드 플로어(Carob seed flour), 트래거캔스 고무, 카복시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스 및 전분] 또는 합성 생성물[예; 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산 또는 이의 공중합체 또는 폴리비닐 알콜]등의 통상적인 호제가 사용된다.

본 발명에 따르는 염료는 언급한 물질, 특히 폴리에스테르 재료 상에 양호한 광견뢰도, 건조 열경화 견뢰도, 주름, 염소 및 습윤(예; 물) 견뢰도, 발한 및 세탁 견뢰도 등의 착용 견뢰도가 우수한, 균일한 적황색 또는 적색 색조를 발현시키고, 또한 마찰 견뢰도가 매우 우수한 것이 특징이다. 특히, 고광택을

지닌 염료의 매우 양호한 광견뢰도를 언급할 수 있다.

본 발명에 따르는 염료는 또한 기타의 염료와 함께 또는 삼색 염색(Trichromatic dyeing)용의 적절한 황색 및 청색 염료와 함께 혼합 색조를 수득하는데 쉽게 사용할 수 있다. 물론, 본 발명에 따르는 염료를 서로 혼합해서 사용할 수도 있다.

상승된 온도에서도 광견뢰도가 매우 양호하기 때문에, 본 발명에 따르는 염료는 자동차 시트 커버용 폴리에스테르 직물의 염색에 매우 적절하다.

또한, 본 발명에 따르는 일반식(1)의 아조 화합물의 상기한 용도는 본 발명에 따르는 하나 이상의 일반식(1)의 화합물을 언급한 물질에 가하거나 이의 내부에 혼입시키는 단계로 구성된 반합성 또는 합성 소수성 섬유 재료, 특히 직물의 염색 또는 날염 공정으로서 본 발명에 의해 제공된다. 언급한 소수성 섬유 재료는 폴리에스테르 직물이 바람직하다. 본 발명에 따르는 방법으로 처리시킬 수 있는 추가의 기질 및 바람직한 공정 조건은 상기한 본 발명에 따르는 화합물의 용도의 상세한 설명하에서 발견할 수 있다.

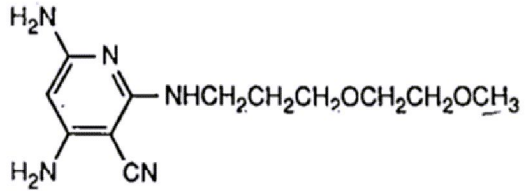
또한, 본 발명은 언급한 공정에 의해 염색 또는 날염시킨, 소수성 섬유재료, 바람직하게는 폴리에스테르 직물에 관한 것이다.

다음의 실시예는 본 발명에 한정하지 않고 보다 상세하게 설명한다. 부와 퍼센트는 달리 언급하지 않는 한 중량에 대한 것이다.

[실시예 1]

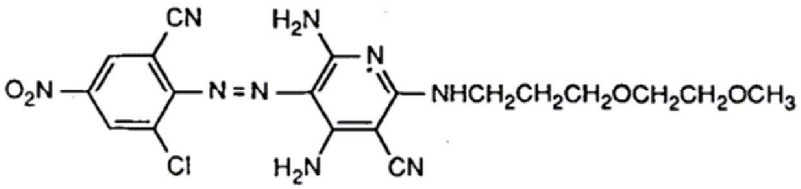
A) 10.65부의 2-브로모-3-시아노-4,6-디아미노피리딘, 28부의 에탄올 및 20부의 3-(2-메톡시에톡시)프로필아민을 110℃의 오토클레이브 속에서 24시간 동안 가열시킨다. 하기 일반식의 화합물을 포함하는 반응용액을 커플링시키는데 사용한다.

화학식 5



B) 7.5부의 아질산나트륨을 5 내지 10℃의 황산 140부속에 용해시킨다. 이후에, 19.7부의 2-클로로-6-시아노-4-니트로 아닐린을 교반시키고 혼합물을 10 내지 15℃에서 2시간 또는 교반시킨다. 용액을 600부의 빙수 속에 쏟아 붓는다. 과량의 아질산은 설팜산을 사용하여 제거시킨다. 이렇게 수득한 디아조용액을 158부의 에탄올 속의 26.5부의 2-메톡시에톡시프로필아미노-3-시아노-4,6-디아미노피리딘 용액에 가한다. 커플링 시킨 후에, 하기 일반식의 염료를 여과시키고, 수세하여 건조시킨다. 당해 염료는 폴리에스테르 섬유를 견뢰도 특성이 우수한, 특히 광견뢰도가 매우 양호한 밝은 적색으로 염색시킨다.

화학식 6



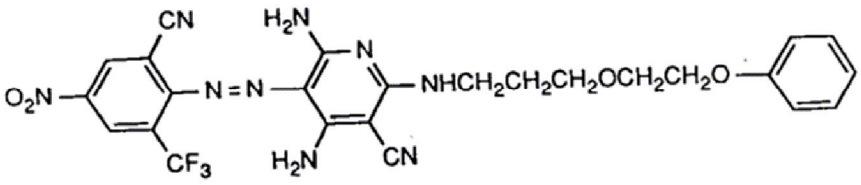
[실시예 2]

7.5부의 아질산나트륨을 5 내지 10℃에서 140부의 황산에 용해시킨다. 28.5부의 2-브로모-4-니트로-6-트리플루오로 메틸아닐린을 수득한 용액 속으로 가하여 교반시킨 다음, 혼합물을 10 내지 15℃에서 2시간 또는 교반시킨다. 용액을 600부의 빙수 속에 쏟아 붓은 다음, 과량의 아질산을 설팜산을 사용하여 제거시킨다. 이렇게 수득한 디아조용액을 240부의 에탄올 속의 32.7부의 2-페톡시에톡시프로필아미노-3-시아노-4,6-디아미노피리딘 용액에 가한다. 커플링을 완결시킨 후에, 염료를 여과시키고, 수세 및 건조한다.

5.8부의 시안화구리(I)를 100부의 피리딘 속에서 수득한 31.5부의 브로모 염료에 가한 다음, 혼합물을 100℃에서 5시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후에, 염료는 물을 사용하여 침전시키고, 흡인 여과시킨 다음

묽은 염산과 물을 사용하여 세척하여 하기 일반식의 염료를 수득한다.

화학식 7

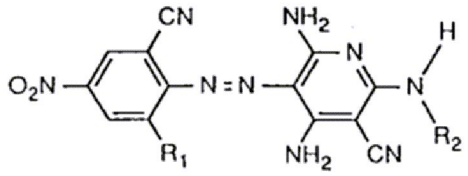


당해 염료는 폴리에스테르 섬유를 견뢰도 특성이 우수한 밝은 적색으로 염색시킨다.

[실시예 3 내지 32]

실시예 1 및 2에 기술된 바와 유사하게, 다음 표에 기술된 염료를 수득한다. 당해 염료는 폴리에스테르 섬유를 최종 컬럼에 나타낸 색조에 염색시킨다.

화학식 8



[표 1]

실시예	R_1	R_2	폴리에스테르 상의 색조
3	H	$-(CH_2)_5CH_3$	적황색
4	H	$-(CH_2)_3O(CH_2)_2O-C_6H_5$	적황색
5	H	$-(CH_2)_3O(CH_2)_2OCH_3$	적황색
6	H	$-(CH_2)_3O(CH_2)_2OC_4H_9$	적황색
7	H	$-(CH_2)_3OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$	적황색
8	Cl	$-(CH_2)_3OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$	적색
9	Cl	$-(CH_2)_3OCH_3$	적색
10	Cl	$-(CH_2)_3OCH(CH_3)_2$	적색
11	Cl	$-(CH_2)_3O(CH_2)_2OC_2H_5$	적색
12	Cl	$-(CH_2)_3O(CH_2)_2OC_4H_9$	적색
13	Cl	$-(CH_2)_3O(CH_2)_2O-C_6H_5$	적색
14	Cl	$(CH_2)_5CH_3$	적색
15	Cl	$-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$	적색
16	Cl	$-(CH_2)_3O(CH_2)_3CH_3$	적색
17	Cl	$-C_2H_4OC_2H_5$	적색
18	Cl	$-C_2H_4OCH_3$	적색
19	Cl	$-C_2H_4OC_2H_4OH$	적색
20	Br	$-(CH_2)_3O(CH_2)_2OCH_3$	적색
21	Br	$-(CH_2)_3O(CH_2)_2O-C_6H_5$	적색
22	Br	$-(CH_2)_3OCH_3$	적색

[표 1a]

23	CF_3	$-(CH_2)_2CH_3$	적색
24	CF_3	$-(CH_2)_3CH_3$	적색
25	CF_3	$-(CH_2)_5CH_3$	적색
26	CF_3	$-(CH_2)_3O(CH_2)_2OCH_3$	적색
27	CF_3	$-(CH_2)_3O(CH_2)_2OC_2H_5$	적색
28	CF_3	$-(CH_2)_3OCH_3$	적색
29	CF_3	$-(CH_2)_3OCH_2CHC_4H_9$ (C2H5)	적색
30	CF_3	$-(CH_2)_3OCH(CH_3)_2$	적색
31	CF_3	$-C_2H_4OC_2H_4OH$	적색
32	CF_3	$-CH_2CHC_4H_9$ (C_2H_5)	적색

[실시예 33]

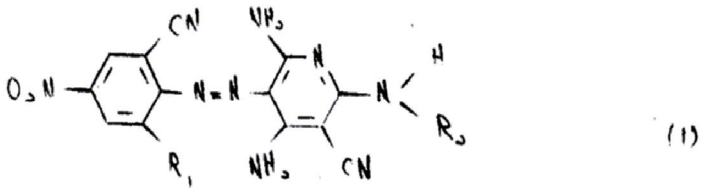
실시예 1에 나타낸 1g의 염료는 17g의 물 및 샌드밀(Sandmill) 속의 디나프틸메탄디설포네이트 형의 2g의 통상적인 분산제와 함께 분쇄시킨 다음 5% 수성 분산액으로 전환시킨다.

당해 제형을 사용하여 130℃에서 HT흡착법을 사용하여 폴리에스테르 직물 상에서 1% (안료와 기질에 대하여)염색시킨 다음, 염색시킨 직물을 환원 절단시킨다. 이렇게 수득한 적색 염색물은 착용 견뢰도 특성이 매우 양호하며 특히 광견뢰도가 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식(1)의 염료.



(1)

상기식에서, R_1은 수소, 할로겐 또는 CF_3이고, R_2는 치환되거나 비치환된 알킬이고, 단, R_1이 수소인 경우, R_2는 에톡시카보닐에틸이어서는 안된다.

청구항 2

제1항에 있어서, R_1이 할로겐 또는 CF_3인 염료.

청구항 3

제1항에 있어서, R_2가 비치환된 알킬이거나, 하이드록실, 알콕시, 페녹시, 할로겐, 시아노 또는 페닐에 의해 치환된 알킬[여기서, 이러한 치환체 중의 알킬 및 페닐 그룹은 비치환되거나 하이드록실, 알콕시 또는 페녹시에 의해 치환된다]인 염료.

청구항 4

제3항에 있어서, R_2가 비치환된 C_1-C_8알킬이거나 일반식(2)의 라디칼인 염료.

$$-R_3-O-R_4-X \qquad (2)$$

상기식에서, R_3는 C_2-C_4알킬렌이고, R_4는 C_2-C_8알킬렌이며, X는 H, -OH, -O-페닐 또는 -O-C_1-C_8알킬이다.

청구항 5

제2항 또는 제4항에 있어서, R_1이 염소 또는 CF_3이고, R_2가 비치환된 C_1-C_8알킬이거나 일반식(2)의 라디칼[여기서, R_3, R_4 및 X는 제4항에서 정의된 바와 같다]인 염료.

청구항 6

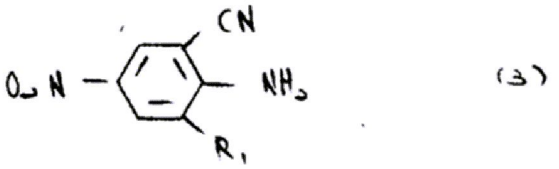
제5항에 있어서, R_1이 염소이고 R_2가 일반식(2)의 라디칼인 염료.

$$-R_3-O-R_4-X \qquad (2)$$

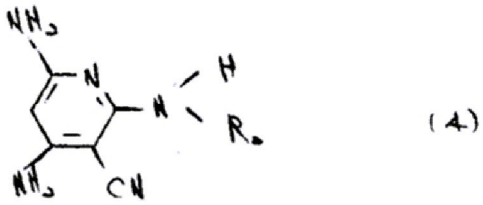
상기식에서, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 에틸렌 또는 1,3-프로필렌이고, X는 메톡시, 에톡시 또는 페녹시이다.

청구항 7

일반식(3)의 아민을 디아조화시킨 다음, 생성물을 일반식(4)의 커플링 성분과 커플링시킴을 특징으로 하는, 제1항에 따르는 일반식(1)의 염료의 제조방법.



(3)



(4)

상기식에서, R_1 및 R_2는 제1에서 정의한 바와 같다.

청구항 8

제1항에서 정의한 하나 이상의 화합물을 반합성 또는 합성 소수성 섬유재료에 기하거나 내부에 혼입시킴을 특징으로 하는, 반합성 또는 합성 소수성 섬유 재료의 염색 또는 날염 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 소수성 섬유재료 폴리에스테르 섬유로 이루어진 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 따라 염색 또는 날염시킨 섬유재료.

청구항 11

제9항에 있어서, 소수성 섬유재료가 직물인 방법.