



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월04일  
(11) 등록번호 10-1017849  
(24) 등록일자 2011년02월21일

(51) Int. Cl.

C09B 29/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7014835  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년03월13일  
심사청구일자 2008년03월12일  
(85) 번역문제출일자 2004년09월20일  
(65) 공개번호 10-2004-0097192  
(43) 공개일자 2004년11월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/002614  
(87) 국제공개번호 WO 2003/080737  
국제공개일자 2003년10월02일

(30) 우선권주장  
02405224.3 2002년03월22일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌  
JP소화47012585 A  
JP소화50124942 A  
GB1377505 A

전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자

시바 홀딩 인크

스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자

드라이어로메오

스위스 체하-4232 페렌 슈타이넨빌 200

라오크우르스

스위스 체하-8047 취리히 알프레드-슈트레벨백 15

(74) 대리인

이범래, 장훈

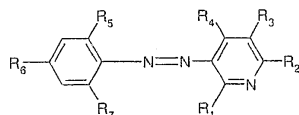
심사관 : 조호정

(54) 아조 염료

(57) 요약

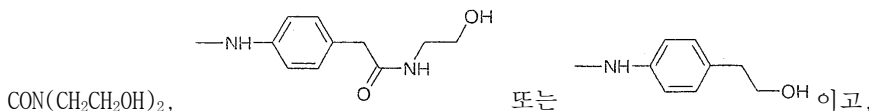
본 발명은 화학식 I의 아조 염료, 이의 제조방법 및 매쓰-착색된 플라스틱 또는 중합체성 유색 입자의 제조 방법에서의 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 I



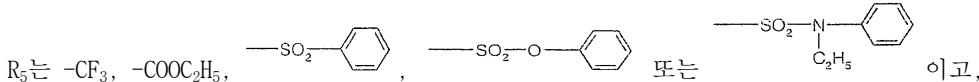
상기 화학식에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 서로 독립적으로 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH, -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH, -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH, -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH, -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-



R<sub>3</sub>은 -CN 또는 -CONH<sub>2</sub>이고,

R<sub>4</sub>는 메틸 또는 트리플루오로메틸이고,



R<sub>6</sub>은 수소 또는 염소이며,

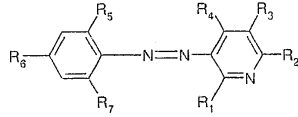
R<sub>7</sub>은 수소, 염소, 브롬 또는 -NO<sub>2</sub>이다.

## 특허청구의 범위

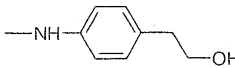
### 청구항 1

화학식 I의 아조 염료.

화학식 I

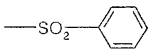
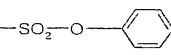
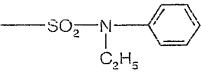


상기 화학식에서,

$R_1$  및  $R_2$ 는 각각 서로 독립적으로  $-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-\text{OH}$  또는  이고,

$R_3$ 은  $-\text{CN}$ 이고,

$R_4$ 는 메틸이고,

$R_5$ 는 ,  또는  이고,

$R_6$ 은 수소 또는 염소이며,

$R_7$ 은 수소이다.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

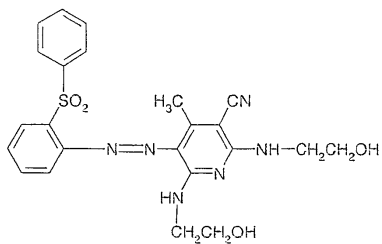
### 청구항 4

삭제

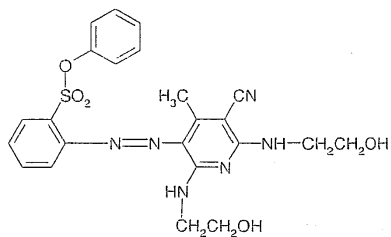
### 청구항 5

화학식 Ia, Ib 또는 Ic의 아조 염료.

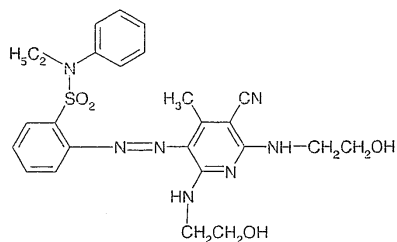
화학식 Ia



화학식 Ib



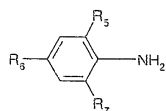
화학식 Ic



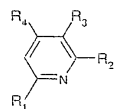
## 청구항 6

화학식 II의 화합물을 통상의 방법에 따라 디아조화시킨 후, 디아조화된 화합물을 화학식 III의 커플링 성분과 커플링시킴을 포함하여, 제1항에 따르는 화학식 I의 아조 염료를 제조하는 방법.

화학식 II



화학식 III



상기 화학식에서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub> 은 제1항에 정의한 바와 같다.

## 청구항 7

고분자량 유기 물질과 제1항에 따르는 화학식 I의 아조 염료 하나 이상의 착색 유효량을 혼합함을 포함하여, 매쓰-착색된(mass-coloured) 플라스틱을 제조하는 방법.

## 청구항 8

삭제

## 청구항 9

삭제

## 청구항 10

제7항에 따르는 방법에 따라 착색된 플라스틱.

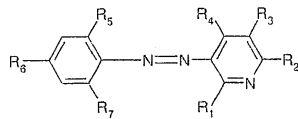
## 청구항 11

삭제

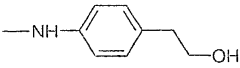
## 명세서

- [0001] 본 발명은 신규한 아조 염료, 이의 제조방법 및 매쓰-착색된(mass-coloured) 플라스틱 또는 중합체성 유색 입자의 제조방법, 반합성 또는 합성의 소수성 섬유물질의 착색 또는 염염 방법에서의 이의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 플라스틱을 매쓰-착색하기 위한 염료가 공지되어 있다. 예를 들면, 미국 특허 제5 367 039호에는 비닐 단량체와 공중합될 수 있고, 따라서 착색된 비닐 중합체의 제조에 적합한 (메트)아크릴로일 그룹을 갖는 1,4,5,8-사치환된 안트라퀴논이 기술되어 있다.
- [0003] 하지만, 지금까지 사용된 염료는 광(光)견뢰도 및 특히, 열안정성의 관점에서 최고의 필요 조건을 충족시키지 못한다. 따라서 높은 착색 강도를 갖고 광견뢰도, 특히 고온의 광견뢰도를 나타내는 착색을 산출하고, 우수한 다방면의 견뢰도를 갖는 신규한 열안정성 염료가 요망되었다.
- [0004] 미국 특허 제3 998 802호는 배출 방법에 따라 합성 폴리아미드 및 폴리에스테르를 착색시키는 데 적합하며 가열경화 및 광에 대한 우수한 견뢰도에 의해 특징지워지는 2,6-디아미노피리딘계 아조 염료를 개시한다.
- [0005] 놀랍게도, 본원에 이르러 특정 2,6-디아미노피리딘계 아조 염료가 합성 중합체를 매쓰-착색시키는 데 적합하고, 높은 착색 강도를 가지며 광견뢰도, 특히 고온의 광견뢰도를 나타내는 착색을 산출하며, 우수한 다방면의 견뢰도를 갖는다는 것이 밝혀졌다.
- [0006] 본 발명은 화학식 I의 아조 염료에 관한 것이다.

## 화학식 I



- [0007]
- [0008] 상기 화학식에서,
- [0009]  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 서로 독립적으로  $-NH-(CH_2CH_2)-OH$ ,  $-NH-CH_2-CHOH-CH_2-OH$ ,  $-NH-(CH_2CH_2)-S-(CH_2CH_2)-OH$ ,  $-NH-(CH_2CH_2)-NH-(CH_2CH_2)-OH$ ,  $-NH-(CH_2CH_2)-NH_2$ ,  $-NH-CH_2-CHOH-CH_2-NH_2$ ,  $-NH-CH_2-CON(CH_2CH_2OH)_2$ ,  $-NH-CH_2CH_2-$
- $CON(CH_2CH_2OH)_2$ , 또는  $-NH-$  (where the  $-NH-$  is part of a chain:  $-NH-CH_2-CH_2-C(=O)-NH-CH_2-CH_2-OH$ ) 이고,
- [0010]  $R_3$ 은  $-CN$  또는  $-CONH_2$ 이고,
- [0011]  $R_4$ 는 메틸 또는 트리플루오로메틸이고,
- [0012]  $R_5$ 는  $-CF_3$ ,  $-COOC_2H_5$ ,  $-SO_2-$  (where the  $-SO_2-$  is part of a chain:  $-SO_2-CH_2-CH_2-$ ), 또는  $-SO_2-$  (where the  $-SO_2-$  is part of a chain:  $-SO_2-CH_2-CH_2-$ ) 이고,
- [0013]  $R_6$ 은 수소 또는 염소이며,
- [0014]  $R_7$ 은 수소, 염소, 브롬 또는  $-NO_2$ 이다.
- [0015] 치환체  $R_1$  및  $R_2$ 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는,  $R_1$  및  $R_2$ 는 동일하다.
- [0016]  $R_3$ 이  $-CN$ 이고  $R_4$ 가 메틸인 화학식 I의 아조 염료가 바람직하다.

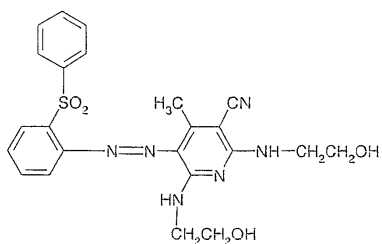
[0017]  $R_1$  및  $R_2$ 가  $-NH-(CH_2CH_2)-OH$  또는  인 화학식 I의 아조 염료 또한 바람직하다.

[0018] 추가로  $R_7$ 이 수소인 화학식 I의 아조 염료가 바람직하다.

[0019] 화학식 I에서,  $R_6$ 는 바람직하게는 수소이다.

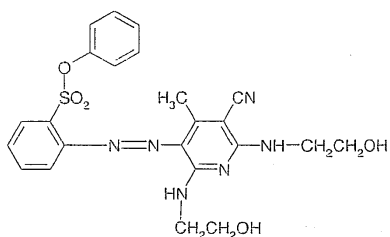
[0020] 특히 바람직한 화학식 I의 아조 염료는 화학식 Ia, Ib, Ic 및 Id의 화합물이다.

### 화학식 Ia



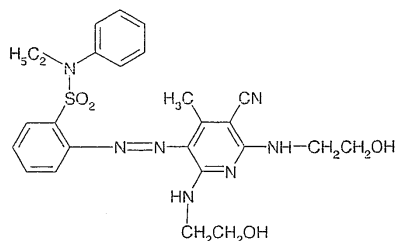
[0021]

### 화학식 Ib



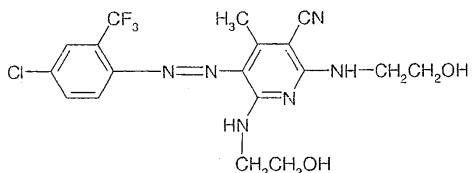
[0022]

### 화학식 Ic



[0023]

### 화학식 Id

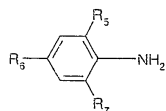


[0024]

[0025] 화학식 I의 화합물은 공지된 방법, 예를 들면, 방향족 아민의 디아조화 및 후속적 커플링 반응에 의해 제조될 수 있다.

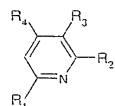
[0026] 본 발명은 또한 화학식 II의 화합물을 통상의 방법에 따라 디아조화시킨 후 이같이 디아조화된 화합물을 화학식 III의 커플링 성분과 커플링시킴을 포함하여, 화학식 I의 아조 염료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

## 화학식 II



[0027]

## 화학식 III



[0028]

[0029] 상기 화학식에서,

[0030]  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  및  $R_7$  은 위에 정의한 바와 같다.

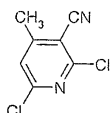
[0031] 화학식 II의 화합물의 디아조화는 공지된 방법으로, 예를 들면, 수성 산성 매질(예를 들면, 수성 염산 매질 또는 수성 황산 매질)에서 질산나트륨을 사용하여 수행한다. 그러나, 디아조화는 또한 다른 디아조화제, 예를 들면, 니트로실황산을 사용하여 수행할 수 있다. 부가 산, 예를 들면, 인산, 황산, 아세트산, 프로피온산, 염산 또는 이러한 산의 혼합물(예를 들면, 프로피온산 및 아세트산의 혼합물)이 디아조화 공정 중 반응 매질 내에 존재할 수 있다.  $-10$  내지  $+30^{\circ}\text{C}$ , 예를 들면,  $0^{\circ}\text{C}$  내지 실온에서 디아조화를 수행하는 것이 유리하다.

[0032] 화학식 III의 커플링 성분 에 대한 화학식 II의 디아조화된 화합물의 커플링은 마찬가지로 공지된 방법으로, 예를 들면, 수성 산성 매질 또는 수성 유기 매질에서, 유리하게는  $-10$  내지  $30^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 특히  $10^{\circ}\text{C}$  이하에서 수행한다. 사용된 산은 예를 들면, 염산, 아세트산, 프로피온산, 황산 또는 인산일 수 있다.

[0033] 화학식 II의 화합물이 공지되어 있거나 자체 공지된 방법으로 제조될 수 있다.

[0034] 화학식 III의 커플링 성분 또한 마찬가지로 공지되어 있거나 자체 공지된 방법, 예를 들면, 화학식 IV의 2,6-디클로로피리딘 유도체와 적합한 아민을 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

## 화학식 IV



[0035]

[0036] 본 발명은 또한 하나 이상의 화학식 I의 아조 염료의 착색 유효량과 고분자량 유기 물질을 혼합함을 포함하여, 매쓰-착색된 플라스틱 또는 중합체성 유색 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0037] 화학식 I의 아조 염료를 사용한 고분자량 유기 물질의 착색은 예를 들면, 상기 염료와 상기 물질을 혼합하기 위한 롤 밀(roll mill), 혼합 기구 또는 분쇄 기구를 사용하여 수행하며, 이에 따라 당해 염료가 고분자량 물질 중에 용해되거나 고루 분포된다. 이어서, 염료와 혼합된 고분자량 유기 물질을 예를 들면, 캘린더링, 압축 성형, 압출, 피복, 방사, 주입 또는 사출 성형과 같은 자체 공지된 방법으로 가공하고, 그 결과로서 이의 최종 형태로 착색된 물질이 수득된다. 염료의 혼합은 또한 실제 가공 단계 직전에, 예를 들면, 고체, 예를 들면, 분쇄물, 염료 및 과립화되거나 분쇄된 고분자량 유기 물질 및, 필요에 따라, 또한 부가제와 같은 기타 성분을 직접적으로 압출기의 흡입구 영역으로 동시 연속 공급하여, 본 성분들을 가공 직전에 혼합함으로써 수행할 수 있다. 그러나, 일반적으로, 고분자량 유기 물질에 본 염료를 미리 혼합시키는 것이 바람직한데, 이는 보다 균일한 착색 기질이 수득될 수 있기 때문이다.

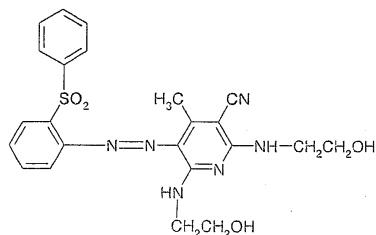
[0038] 비경질형 물품을 제조하거나 이들의 취성을 감소시키기 위해, 성형 전에 이른바 가소제를 고분자량 화합물에 혼입시키는 것이 흔히 바람직하다. 가소제로서, 예를 들면, 인산, 프탈산 또는 세박산의 에스테르를 사용할 수 있다. 본 발명에 따르는 방법에서, 착색제의 혼입 전 또는 후에 가소제를 중합체에 혼입시킬 수 있다. 상이한 색조를 수득하기 위해, 고분자량 유기 물질에 화학식 I의 아조 염료 외에, 또한 목적하는 양의 다른 안료 또는 다른 착색제를 임의로는 추가의 첨가제(예를 들면, 충전제 또는 건조제)와 함께 첨가하는 것 또한 가능하다.

- [0039] 특히 섬유 형태의 열가소성 플라스틱을 착색시키는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라 착색될 수 있는 바람직한 고분자량 유기 물질은 2.5 이상의 유전상수를 갖는 매우 일반적인 중합체, 특히, 폴리에스테르, 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 또는 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(ABS)이다. 폴리에스테르 및 폴리아미드가 특히 바람직하다. 테레프탈산 및 글리콜, 특히 에틸렌 글리콜의 중축합에 의해 수득될 수 있는 선형 방향족 폴리에스테르, 또는 테레프탈산 및 1,4-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산의 축합 생성물, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT); 또한 폴리카보네이트, 예를 들면,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-4,4-디하이드록시-디페닐메탄 및 포스겐으로부터 수득된 폴리카보네이트, 또는 염화폴리비닐계 중합체 및 또한 폴리아미드계 중합체, 예를 들면, 폴리아미드 6 또는 폴리아미드 6.6이 보다 특히 바람직하다.
- [0040] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물이 4개 이상의 활성 H 원자(NH 및 OH 그룹, 각각)를 함유하기 때문에, 본 염료를 단량체와 혼합하고 이를 공단량체의 형태로 중합체 골격내로 직접적으로 혼입시킬 수 있으며, 단, 상기 단량체는 NH, OH 또는 SH 그룹의 활성 수소 원자와 반응하는 반응성 그룹을 함유한다. 이러한 단량체의 예는, 에폭사이드(에폭시 수지), 이소시아네이트(폴리우레탄) 및 카복실산 클로라이드(폴리아미드, 폴리에스테르)를 포함한다.
- [0041] 따라서 본 발명은 또한 하나 이상의 NH- 또는 OH-반응성 그룹을 함유하며 중합, 중첨가 또는 중축합 반응을 할 수 있는 하나 이상의 단량체를 포함하는 혼합물을 화학식 I의 화합물 하나 이상과 반응하도록 유발함을 포함하여, 매쓰-착색된 플라스틱 또는 중합체성 유색 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0042] 본 발명은 또한 매쓰-착색된 플라스틱 또는 중합체성 유색 입자의 제조에 있어 화학식 I의 화합물의 용도 및 화학식 I의 화합물을 사용하여 착색시킨 플라스틱 및 중합체성 유색 입자에 관한 것이다.
- [0043] 본 발명에 따르는 염료는 상기한 물질, 특히 폴리에스테르 물질에 사용시 우수한 견뢰도, 특히 매우 우수한 고온의 광견뢰도를 갖는 높은 착색 강도의 균염 색조(level colour shades)를 부여한다.
- [0044] 본 발명에 따르는 염료는 또한 다른 염료와 함께 용이하게 사용되어 혼합 색조를 생성할 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따르는 염료는 추가로 임의의 종류의 피복 적용을 위해 사용될 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따르는 화학식 I의 아조 염료는 추가로 액정 표시(LCD) 또는 전하 배합 장치(CCD)용, 특히 400 내지 700nm 범위내의 가시광선에 대한 색상 필터 제조에서 착색제로서 적합하다.
- [0047] 적합한 기질, 예를 들면 무정형 규소에 대한 적색, 청색 및 녹색 착색제의 연속 적용에 의한 색상 필터의 제조가 제GB-A 2 182 165호에 기술되어 있다. 색상 필터는 예를 들면, 본 발명에 따르는 아조 염료를 포함하는 잉크, 특히 날염 잉크를 사용하여 피복시킬 수 있거나, 예를 들면, 본 발명에 따르는 아조 염료와 화학적, 열적 또는 광분해적으로 구성가능한 고분자량 물질을 혼합함으로써 제조할 수 있다. 추가의 제조는 예를 들면, LCD와 같은 기질에 적용한 후, 광-구조화 및 현상에 의해, 제EP-A 654 711호에서와 유사하게 수행할 수 있다. 색상 필터의 제조를 기술한 기타 문헌은 문헌[참조: 제US-A 5 624 467호, Displays 14/2, 115(1993)] 및 제WO 98/45756호를 포함한다.
- [0048] 본 발명에 따르는 아조 염료를 사용하여 액정 표시(LCD)용으로 제조된 색상 필터는 색점의 고 투과성에 의해 구별된다.
- [0049] 본 발명은 또한 색상 필터의 제조에서의 본 발명에 따르는 아조 염료의 착색제로서의 용도에 관한 것이다.
- [0050] 다음의 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공한다.

## 실시예

- [0051] I. 제조 실시예
- [0052] I.1 화학식 Ia의 화합물

[0053] 화학식 1a



[0054]

[0055] A. 2,6-비스(2-하이드록시에틸아미노)-3-시아노-4-메틸피리딘의 합성

[0056] 에탄올아민 1075ml을 실온(RT)에서 평저 플라스크로 도입한다. 분말 깔대기를 사용하여, 2,6-디클로로-3-시아노-4-메틸피리딘 472.3g을 30분 동안 도입한다. 발열 반응을 수욕을 사용하여 냉각시킨다. 생성물을 신속하게 용해시킴에 따라, 발열 반응이 진정된다. 30분 후 내부 온도는 30℃이고, 추가로 에탄올아민 100ml을 첨가한다. 본 용액을 수욕으로 냉각시키는 동안, 추가로 10분 동안 교반하고, 이어서 내부 온도 115℃로 가열한다. 20분 후, 내부 온도가 135℃에 이르면, 수욕을 사용하여 플라스크를 다시 냉각시킨다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 두고 이어서 115℃에서 추가로 4시간 동안 교반한다. 빙욕으로 냉각시키는 동안, 반응 용액을 연속적으로 1N 염산 5리터에 붓고, 잠시 후, 침전물이 형성된다. 1N 염산 1리터를 첨가하고 담갈색 현탁액을 2시간 동안 교반한다(내부 온도는 실온으로 상승된다). 당해 침전물을 여과하여 제거하고, 1N 염산 1리터 및 물 10리터로 세척하고 이어서 진공 건조 챔버(chamber)에서 50℃에서 2일 동안 건조시킨다.

[0057] 수율: 551.8g(93.4%)

[0058] B. 2-아미노디페닐설폰을 사용한 디아조화

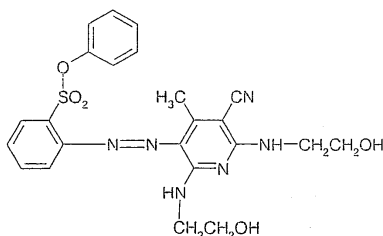
[0059] 2-아미노디페닐설폰 14.7g을 빙초산 160ml에 현탁시킨다. 이어서 32% 염산 18g을 첨가하고, 15 내지 18℃에서 4N 아질산나트륨 15.3ml 용액을 적가한다. 15 내지 18℃에서 1시간 동안 교반한 후, 10% 설파산을 첨가하여 과량의 아질산염을 분해한다.

[0060] 2,6-비스(2-하이드록시에틸아미노)-3-시아노-4-메틸피리딘 14.5g을 물 250ml에 도입한다. 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올 5 방울 및 32% 염산 10g을 적가한 후, 상기 용액을 15℃로 냉각시킨다. 얼음 50g, 2-아미노디페닐설폰의 디아조늄 염 용액 및 물 100ml을 이어서 첨가한다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 이어서 추가로 물 200ml을 첨가한다. 침전물을 여과하여 제거하고, 세척 및 건조시킨다.

[0061] 수율: 29.1g(100%)

[0062] 1.2 화학식 1b의 화합물

[0063] 화학식 1b



[0064]

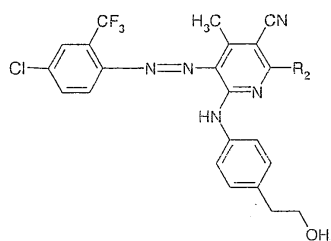
[0065] 2-아미노벤젠설폰산 페닐 에스테르 7.5g을 빙초산 80ml에 용해시킨다. 이어서, 15 내지 20℃에서 32% 염산 8g, 4N 아질산나트륨 용액 7.6ml을 적가한다. 15 내지 20℃에서 1시간 동안 교반한 후, 과량의 아질산염을 10% 설파산을 첨가하여 제거한다.

[0066] 2,6-비스(2-하이드록시에틸아미노)-3-시아노-4-메틸피리딘 7.1g을 물 100ml에 도입한다. 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올 2 방울 및 32% 염산 5g을 적가한 후, 상기 용액을 15℃로 냉각시킨다. 이어서 15 내지 20℃에서 2-아미노디페닐설폰산 페닐 에스테르의 디아조늄 용액을 첨가한다. 현탁액을 냉각시키지 않고 1시간 동안 교반하고, 이어서 추가로 물 50ml을 첨가한다. 침전물을 여과하여 제거하고, 세척 및 건조시킨다.

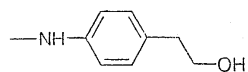
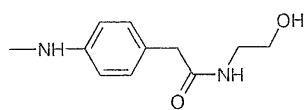




표 1

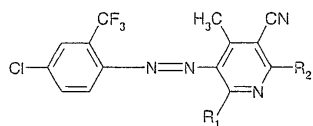


$R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

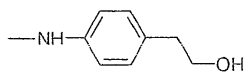
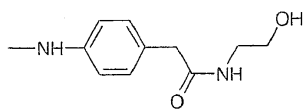


[0079]

표 2

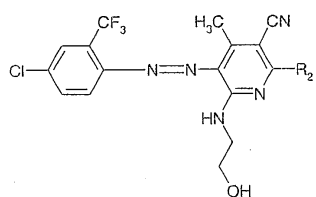


$R_1 = R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

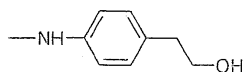
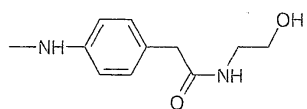


[0080]

표 3

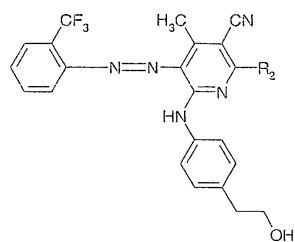


$R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

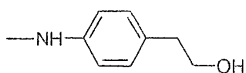
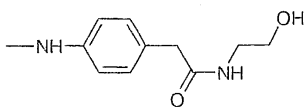


[0081]

표 4

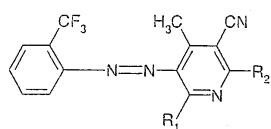


$R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

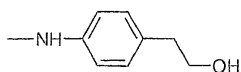
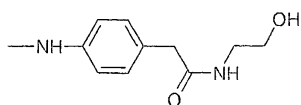


[0082]

표 5

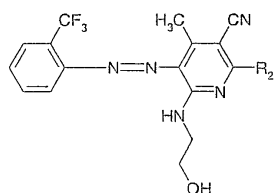


$R_1 = R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

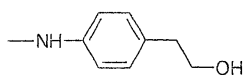
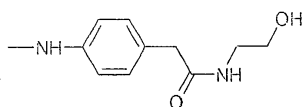


[0083]

표 6

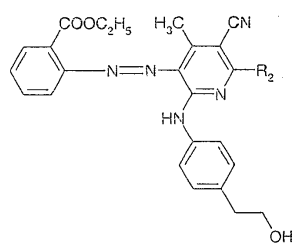


$R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,



[0084]

표 7



$R_2 = -NH-(CH_2CH_2)-OH,$

$-NH-CH_2-CHOH-CH_2-OH,$

$-NH-(CH_2CH_2)-S-(CH_2CH_2)-OH,$

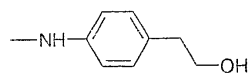
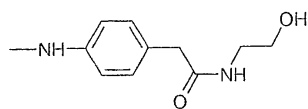
$-NH-(CH_2CH_2)-NH-(CH_2CH_2)-OH,$

$-NH-(CH_2CH_2)-NH_2,$

$-NH-CH_2-CHOH-CH_2-NH_2,$

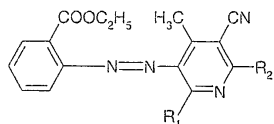
$-NH-CH_2-CON(CH_2CH_2OH)_2,$

$-NH-CH_2CH_2-CON(CH_2CH_2OH)_2,$



[0085]

표 8



$R_1 = R_2 = -NH-(CH_2CH_2)-OH,$

$-NH-CH_2-CHOH-CH_2-OH,$

$-NH-(CH_2CH_2)-S-(CH_2CH_2)-OH,$

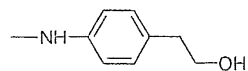
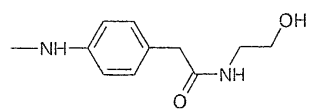
$-NH-(CH_2CH_2)-NH-(CH_2CH_2)-OH,$

$-NH-(CH_2CH_2)-NH_2,$

$-NH-CH_2-CHOH-CH_2-NH_2,$

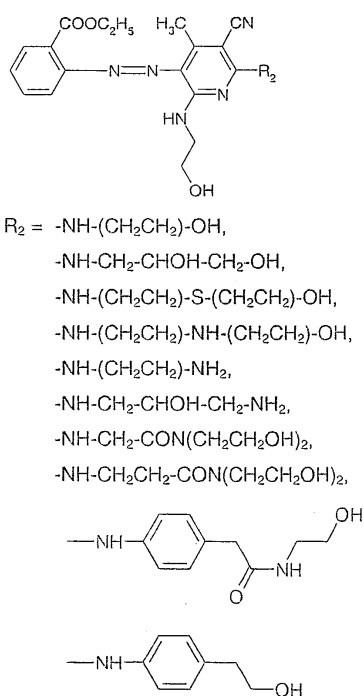
$-NH-CH_2-CON(CH_2CH_2OH)_2,$

$-NH-CH_2CH_2-CON(CH_2CH_2OH)_2,$



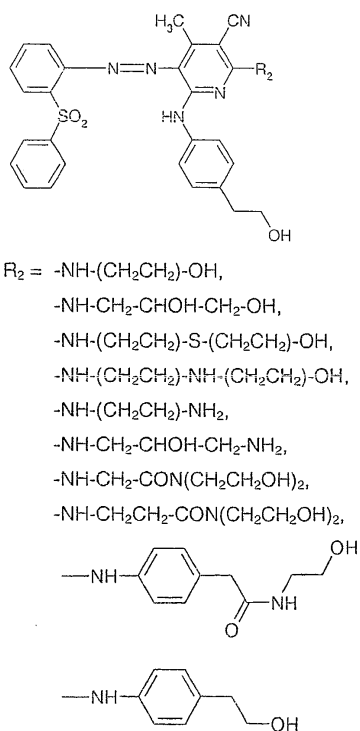
[0086]

표 9



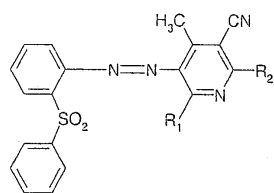
[0087]

표 10

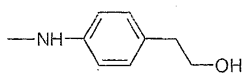
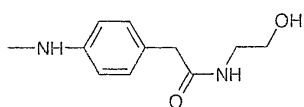


[0088]

표 11

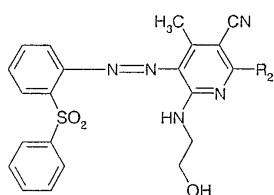


$R_1 = R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

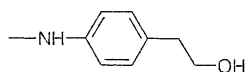
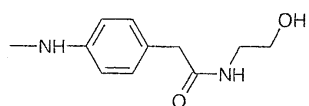


[0089]

표 12

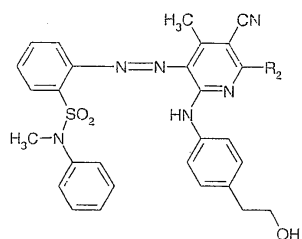


$R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

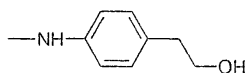
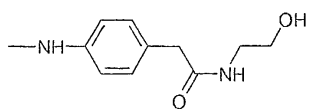


[0090]

표 13

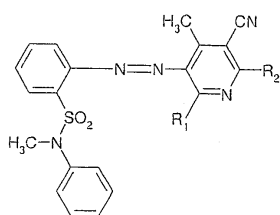


$R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

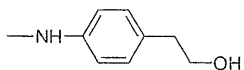
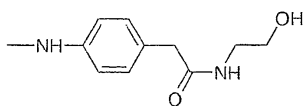


[0091]

표 14



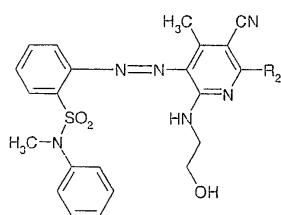
$R_1 = R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,



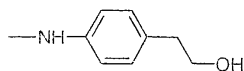
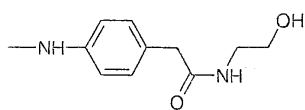
[0092]



표 15

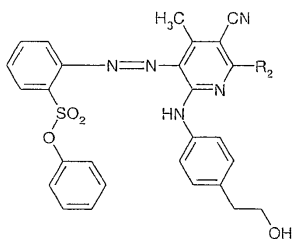


$R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

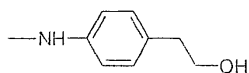
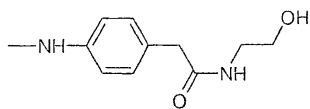


[0093]

표 16

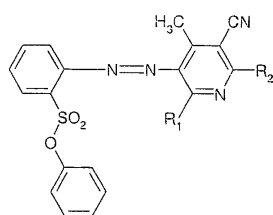


$R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

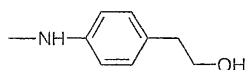
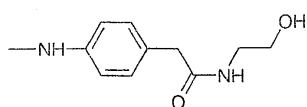


[0094]

표 17

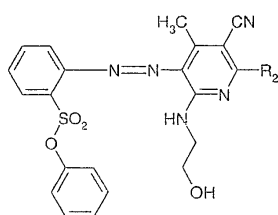


$R_1 = R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

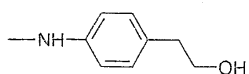
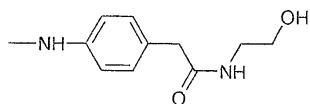


[0095]

표 18



$R_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,



[0096]