

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C09B 62/08
D06P 1/38

(45) 공고일자 1994년06월24일
(11) 공고번호 특 1994-0005833

(21) 출원번호	특 1986-0002109	(65) 공개번호	특 1986-0007337
(22) 출원일자	1986년03월21일	(43) 공개일자	1986년10월10일
(71) 출원인	헵스트 아크티엔게젤샤프트 하인리히 벡커, 베른하르트 벡크 독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 브뤼닝스트라세 45		

(72) 발명자 마르코스 세갈
독일연방공화국 데-6238 호프하임 암 타우누스 베를리너 스트라세 10
미카엘 쿤츠
독일연방공화국 데-6238 호프하임 암 타우누스 라 플라타넨베크
(74) 대리인 이병호

심사관 : 연무식 (특자공보 제3669호)

(54) 수용성 모노아조 및 디아조 화합물의 제조방법

요약

내용 없음.

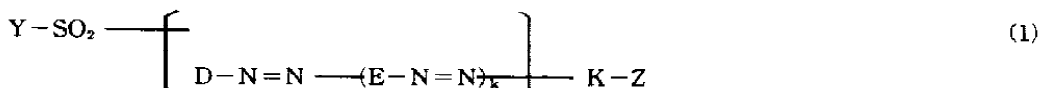
명세서

[발명의 명칭]

수용성 모노아조 및 디아조 화합물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

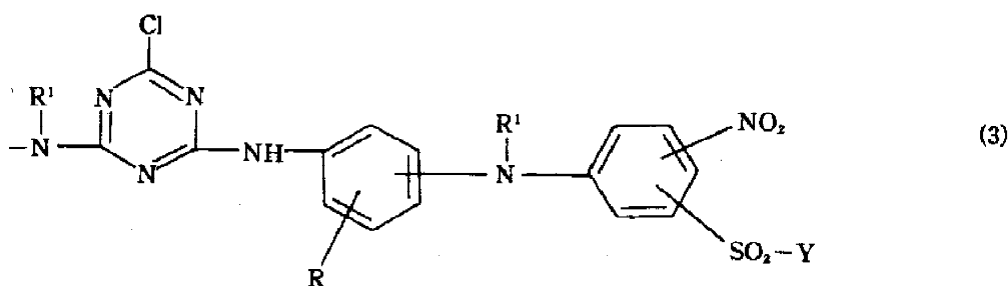
본 발명은 하기 일반식(1)의 신규의 수용성 아조 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.



상기식에서 k는 0 또는 1이고, -SO₂-Y기는 D의 방향족핵 또는 E의 방향족핵이나 D상의 치환체중 벤젠핵의 탄소원자에 결합되고, D는 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬(예를들어, 메틸 및 에틸), 탄소수 1 내지 4의 알콕시(예를들어, 메톡시 및 에톡시), 카복실, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노(바람직하게는, 예를들어 아세틸아미노), 임의 치환된 벤조일아미노(특히, 벤조일아미노 및 설포벤조일아미노), 페닐아미노, 설포페닐아미노, 카바모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 카바모일, 설파모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 설파모일, N-페닐설파모일, N-페닐-N-(C₁-C₄-알킬)-설파모일, 시아노, 니트로, 염소, 브롬, 불소, 트리플루오로메틸, 하이드록실 및 설포중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐라디칼이거나, D는 바람직하게는 설포, 카복실, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노(바람직하게는, 예를들어 아세틸아미노), 임의 치환된 벤조일아미노(특히, 벤조일아미노 및 설포벤조일아미노), 염소, 하이드록실 및 니트로중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 치환체로 치환될 수 있는 나프틸 라디칼이거나, D는 언급된 -SO₂-Y기로 치환될 수 있고 또한, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬(예를들어, 메틸 및 에틸), 탄소수 1 내지 4의 알콕시(예를들어 메톡시 및 에톡시), 카복실, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노(바람직하게는, 예를들어, 아세틸아미노), 임의 치환된 벤조일아미노(특히, 벤조일아미노 및 설포벤조일아미노), 페닐아미노, 설포페닐아미노, 카바모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 카바모일, 설파모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 설파모일, N-페닐설파모일, N-페닐-N-(C₁-C₄-알킬)-설파모일, 시아노, 니트로, 염소, 브롬, 불소, 트리플루오로메틸, 하이드록실 및 설포중에서 선택된 1개 또는 2개의 치환체로 추가로 치환될 수 있는 페닐라디칼이거나, D는 언급된 -SO₂-Y기로 치환될 수 있고 또한, 설포, 카복실, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노(바람직하게는, 예를들어 아세틸아미노), 임의 치환된 벤조일아미노(특히 벤조일아미노 및 설포벤조일아미노), 염소, 하이드록실 및 니트로중에서 선택된 1개 또는 2개의 치환체로 추가로 치환될 수 있는 나프틸라디칼이고, E는 화합물(1)의 합성에서 먼저 결합 성분으로서 작용한 다음 이어서 디아조 성분으로서 작용하는 결합(coupling) 가능하고 디아조화 가능한 화합물의 라디칼이며 ; 2개의 탄소수 1 내지 4의 알킬, 2개의 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 2개의 염소, 1개의 브롬, 1개의 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노(바람직하게는, 예를들어 아세틸아미노), 1개의 벤조일아미노, 2개의 설포, 1개의 카복실, 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬

잔기를 갖는 1개의 N, N-디알킬아미노(예를들어, 디메틸아미노 및 디에틸아미노), 1개의 우레이도, 1개의 페닐우레이도 및 탄소수 1 내지 4의 1개의 알킬설포닐아미노중에서 선택된 1개 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐렌 라디칼(바람직하게는 1, 4-페닐렌 라디칼)을 나타내거나 ; 1 또는 2개의 설포기로 치환되거나, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기(예를들어, 아세틸아미노기) 또는 벤조일아미노기 또는 언급된 $-SO_2-Y$ 기로 치환되거나, 1 또는 2개의 설포기와 언급된 $-SO_2-Y$ 기로 치환될 수 있는 나프틸렌 라디칼(예를들어, 1,4-나프탈렌

라디칼)을 나타내거나 ; 언급된 $-SO_2-Y$ 기와 1 또는 2개의 설포기 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 탄소수 2내지 5의 알킬 아미노기 또는 벤조일아미노기로 치환될 수 있는 나프탈렌 라디칼(예를들어, 1,4-나프탈렌 라디칼)을 나타내거나 ; 언급된 라디칼 0도 또한 결합된 아조기에 대해 오르토 위치에 결합된 아미노기, 탄소수 1 내지 4의 알킬아미노기 또는 임의로 치환(치환체는 예를들어, 염소, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 설포 및/또는 카복실이다)된 페닐아미노기 또는 하이드록실기를 가지며, 1 또는 2개의 설포기, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기 또는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기(예를들어, 아세틸아미노기)로 추가로 치환될 수 있거나, 1 또는 2개의 설포기 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로 또는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기(예를들어, 아세틸아미노기)로 추가로 치환될 수 있는 나프틸렌 라디칼을 나타내고, K는 2-위치에 아조기가 결합된 1-하이드록시-나프탈렌 라디칼이거나, 1-위치에 아조기가 결합된 2-하이드록시 나프틸렌 라디칼(이들 모두는 1 또는 2개의 설포기로 치환되거나 탄소수 2 내지 5의 임의 치환된 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기로 치환되거나 1 또는 2개의 설포기 및 탄소수 2 내지 5의 임의 치환된 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기로 치환될 수 있다)이거나, K는 1 또는 2개의 설포기로 치환될 수 있거나 바람직하게는 치환되거나, 1 또는 2개의 설포기 및 임의로 일치환 또는 이치환된 아미노기[여기에서 아미노기의 치환체는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 하이드록시알킬, 탄소수 2 내지 5의 카복시-알킬, 탄소수 1 내지 4의 설포알킬, 탄소수 1 내지 4의 설페이트알킬, 탄소수 2 내지 5의 시아노알킬, 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬 잔기를 갖는 카브알콕시알킬, 탄소수 1 내지 4의 알킬잔기를 갖는 페닐알킬(이것의 페닐잔기는 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 염소, 설포 및/또는 카복실로 치환될 수 있다), 페닐 및 치환된 페닐(이 페닐의 치환체는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 염소, 카복실 및/또는 설포이다) 중에서 선택된 것이다]로 치환될 수 있는 나프탈렌 라디칼이거나, K는 2-위치에 아조기가 결합된 1-아미노-나프탈렌 라디칼이거나, 1-위치에 아조기가 결합된 2-아미노 나프탈렌 라디칼(이들 2개의 아미노나프탈렌 라디칼은 1 또는 2개의 설포기로 치환되거나, 5-, 6-, 7- 또는 8-위치에서 하이드록실기로 치환되거나 이 하이드록실기 및 1 또는 2개의 설포기로 치환될 수 있거나 심지어 치환되는 것이 바람직하다)이거나, K는 2개의 탄소수 1 내지 4의 알킬, 2개의 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 2개의 염소, 1개의 브롬, 1개의 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노(바람직하게는, 아세틸아미노), 1개의 벤조일아미노, 1개의 설포, 1개의 카복실, 1개의 우레이도, 1개의 페닐우레이도, 1개의 탄소수 1 내지 4의 알킬설포닐아미노, 1개의 아미노 및 1개의 단일치환 또는 이치환된 아미노[아미노의 치환체는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 하이드록시알킬, 탄소수 2 내지 5의 카복시알킬, 탄소수 1 내지 4의 설포알킬, 탄소수 1 내지 4의 설페이트알킬, 탄소수 2 내지 5의 시아노알킬, 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬잔기를 갖는 카브알콕시알킬, 탄소수 1 내지 4의 알킬 잔기를 갖는 페닐알킬(이것의 페닐라디칼은 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 염소, 카복실 및/또는 설포로 치환될 수 있다), 페닐 및 치환된 페닐(이 페닐의 치환체는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 염소, 카복실 및/또는 설포이다) 중에서 선택된 것이다][예를들어, 탄소수 1 내지 4의 알킬아미노(예를들어, 메틸아미노 및 에틸아미노) 및 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬잔기를 갖는 N, N-디알킬아미노(예를들어, 디메틸아미노 및 디에틸아미노)] 중에서 선택된 1 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐렌 라디칼(예를들어, 1,3- 또는 1,4-페닐렌 라디칼)이고, Y는 비닐기 또는 β -티오설페이트 에틸기, β -포스페이트 에틸기, β -클로로 에틸기 또는 바람직하게는 β -설페이트 에틸기이고, Z는 일반식(3)의 라디칼이다.

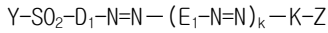


[여기서, R¹은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 임의 치환된 알킬기이며, 두개의 R¹은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, R은 수소원자 또는 설포기이고 Y는 상기 정의된 바와 같으며 두개의 Y는 서로 동일하거나 상이할 수 있다].

유럽 공개 특허원 공고 번호 제0,094,055A호 및 일본국 공개 특허원 공고 번호 제(소)57-42986호, (소)58-46,185호 및 (소)58-46,186호에는 비닐설포닐 계열로부터 선택된 섬유-반응성 라디칼 및 추가로 모노-클로로트리아지닐 계열로부터 선택된 섬유-반응성 라디칼을 갖는 섬유-반응성 아조염료가 기술되어 있다. 그러나, 기술된 염료는 특정 단점, 예를들어 불충분한 습윤 일광견뢰도 및 땀 일광견뢰도를 갖는다.

본 발명에 의해 상기 결점을 보완한 신규의 가치있는 수용성 아조 화합물이 제조되게 되었다.

일반식(1) 화합물중에서 하기 일반식(2)의 화합물이 바람직하다.



(2)

상기식에서 D_1 은 탄소수 1 내지 4의 알킬(예를들어, 메틸 및 에틸), 탄소수 1 내지 4의 알콕시(예를들어, 메톡시 및 에톡시), 카복실, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의

알카노일아미노(바람직하게는, 예를들어 아세틸아미노), 임의 치환된 벤조일아미노(특히, 벤조일아미노 및 설포벤조일아미노), 페닐아미노, 설포페닐-아미노, 카바모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 카바모일, 설파모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 설파모일, N-페닐설파모일, N-페닐-N-(C_1-C_4 -알킬)-설파모일, 시아노, 니트로, 염소, 브롬, 불소, 트리-플루오로메틸, 하이드록실 및 설포중에서 선택된 1 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐렌 라디칼이거나, D_1 은 설포, 카복실, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노(바람직하게는, 예를들어 아세틸아미노), 임의 치환된 벤조일아미노(특히, 벤조일아미노 및 설포벤조일아미노), 염소, 하이드록실 및 니트로중에서 선택된 1 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 나프탈렌 라디칼이고, E_1 는 화합물(1)의 합성에서 먼저 결합성분으로서 작용한 다음 이

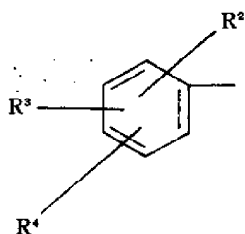
어서 디아조 성분으로서 작용하는 결합가능하며 디아조화 가능한 화합물의 라디칼이며 ; 2개의 탄소수 1 내지 4의 알킬, 2개의 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 2개의 염소, 1개의 브롬, 1개의 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노(바람직하게는, 예를들어 아세틸아미노), 1개의 벤조일아미노, 2개의 설포, 1개의 카복실, 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬잔기를 갖는 1개의 N, N-디알킬아미노(예를들어, 디메틸아미노 및 디에틸아미노), 1개의 우레이도, 1개의 페닐우레이도 및 탄소수 1 내지 4의 1개의 알킬설포닐아미노 중에서 선택된 1개 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐렌 라디칼, 바람직하게는 1, 4-페닐렌 라디칼을 나타내거나 ; 1 또는 2개의 설포기로 치환되거나 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기(예를들어, 아세틸아미노기) 또는 벤조일아미노기로 치환되거나, 1개 또는 2개의 설포기 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기로 치환될 수 있는 나프탈렌 라디칼, 예를들어, 1,4-나프탈렌 라디칼을 나타내거나 ; 언급된 라디칼 D_1 이 또한 결합된 아조기에 대해 오르토위치에 결합된 아미노기, 탄소수 1 내지 4의 알킬아미노기 또는 임의로 치환(치환체는 예를들어, 염소, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 설포 및/또는 카복실이다)된 페닐아미노기 또는 하이드록실기를 가지며, 추가의 치환체로 치환되지 않거나 1 또는 2개의 설포기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 임의 치환된 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기(예를들어, 아세틸아미노), 또는 벤조일아미노기로 추가로 치환되거나 1 또는 2개의 설포기 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 임의 치환된 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기(예를들어, 아세틸아미노기) 또는 벤조일아미노기로 추가로 치환된 나프탈렌 라디칼을 나타내고, K, Y, Z 및 k는 일반식 (1)에서 정의된 바와 같다.

본 명세서 이전 및 이후에서 기술한 설포기는 일반식 $-SO_3M$ (여기서, M은 수소원자 또는 알칼리 금속(예를들어, 나트륨, 칼륨, 또는 리튬), 또는 등가의 알칼리 토금속(예를들어, 칼슘)이거나, 바람직하게는 수소원자 및 특히 알칼리 금속이다)의 기를 나타내고, 또한 카복실기는 일반식 $-COOM$ 의 기, 포스페이트기는 일반식 $-OP(O)_2M$ 의 기, 티오-설페이트 기는 일반식 $-S-SO_3M$ 의 기 및 설페이트 기는 일반식 $-OSO_3M$ 의 기를 각각 나타내며 M은 각 경우에서 상기 정의된 바와 같다.

본 발명의 아조 화합물은 이의 유리산 형태 및 바람직하게는 이의 염 형태, 특히 중성염 형태로 존재할 수 있으며 ; 특히 언급되는 염은 알칼리 금속염이다. 하이드록시- 및/또는 카복시아미드-함유 섬유재를 염색 및 프린트에 이용하는 경우 신규의 화합물은 언급된 염 형태인 것이 바람직하다.

치환된 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기에서 치환체는 예를들어, 염소, 브롬, 설페이트, 카복실 및 하이드록실이다. 치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기는 예를들어 아세틸아미노, 하이드록실, 설페이트, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 설포 및 카복실중에서 선택된 1 또는 2개, 바람직하게는 1개의 치환체로 치환된 것이다.

바람직하게는, R^1 은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기(예를들어, 특히 메틸 또는 에틸기)이다. Z는 일반식 $-NH-Z^2$ 의 기가 바람직하며 이후에 정의된다. 바람직하게는, D는 모노설포- 또는 디설포페닐이거나 모노설포-, 디설포- 또는 트리설포나프틸 라디칼이거나 하기 일반식(4)의 벤젠 라디칼이다.



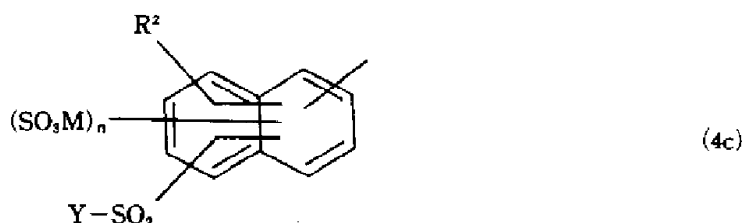
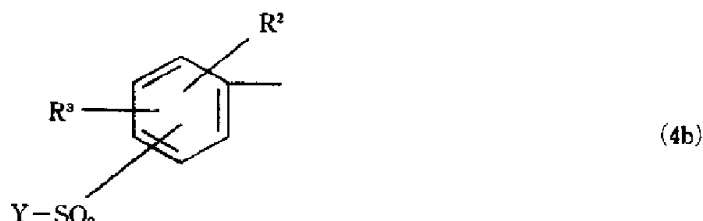
(4)

상기식에서, R^2 는 브롬원자, 니트로기 또는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기(예를들어, 아세틸아미노기)를 나타내지만, 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기(예를들어, 메틸기 및 특히 에틸기), 탄소수 1 내지 4의 알콕시기(예를들어, 에톡시기 및 특히 메톡시기), 염소원자 또는 카복실기를 나타내고, R^3 는 브롬원자 또는 하이드록실기이지만, 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기(예를들어, 메틸기 및 특히 에틸기), 탄소수 1 내지 4의 알콕시기(예를들어, 에톡시기 및 특히 메톡시기), 염소원자 또는 설포기이며, R^4 는 수소원자 또는 바람직하게는 설포기를 나타

낸다.

그러나, 특히 바람직한 라디칼 D는 언급된 $-SO_2-Y$ 기로 치환되고 또한, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 염소, 카복실 및 설포중에서 선택된 1 또는 2개의 치환체로 추가로 치환될 수 있는 페닐 라디칼이다. 바람직하게는, D는 또한 언급된 $-SO_2-Y$ 기로 치환되고 1 또는 2개의 설포기로 더 치환될 수 있는 나프틸 라디칼이다. k가 1을 나타내는 경우, E는 2-위치에 D-N=N-아조 라디칼이 결합되며 1 또는 2개의 설포기로 치환된 1-하이드록시나프탈렌 라디칼이거나 ; 아미노기, 탄소수 1 내지 4의 알킬아미노기, 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기(예를들어, 아세틸아미노기), 메틸, 에틸, 카복실, 설포 또는 우레이도기나 염소원자로 치환될 수 있거나, 언급된 치환체중 하나 및 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설포기나 염소원자로 치환될 수 있는 1-4페닐렌 라디칼이거나 ; 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기 및/또는 1 또는 2개의 설포기로 치환될 수 있는 1, 4-나프탈렌 라디칼인 것이 바람직하다.

바람직하게는, D는 또한 특히 하기 일반식(4b), (4c) 및 (4d) 라디칼이다.

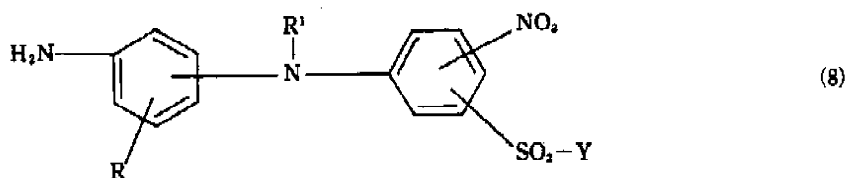
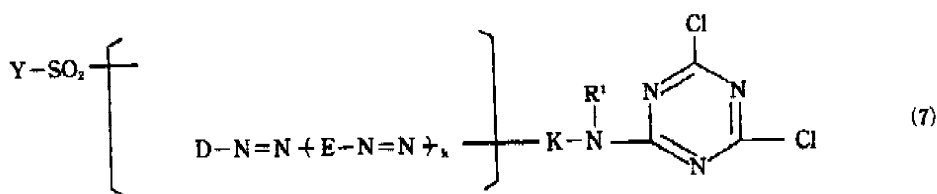
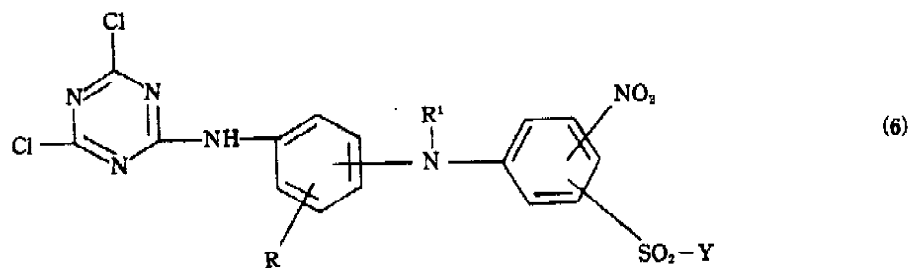
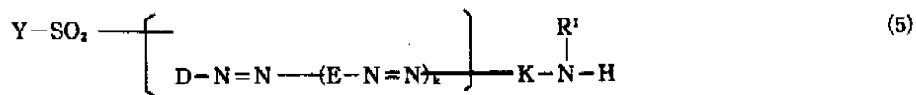


상기식에서, R^2 , R^3 , M 및 Y는 상기 정의된 바와 같고 n은 1 및 2를 나타내며, 일반식(4d)에서 지수 n은 1이 바람직하다.

상기 치환체 R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

본 발명에 따라, 일반식(1)의 아조 화합물은 하기 방법으로 제조할 수 있다 :

하기 일반식(5)의 화합물(이것은 상응하는 성분들을 디아조화시키고 결합(coupling)시키는 완전히 통상적이며 공지된 방법으로 제조할 수 있다)을, 1몰의 염화수소를 제거하면서, 하기 일반식(6)의 디클로로트리아진 화합물과 반응시키거나, 하기 일반식(7)의 화합물[이것은 화합물(5)를 2, 4, 6-트리클로로-s-트리아진(염화시아누르산)과 반응시켜 완전히 통상의 방법으로 제조할 수 있다]을, 1몰의 염화수소를 제거하면서, 하기 일반식(8)의 아미노디페닐-아민 화합물과 반응시킨다.

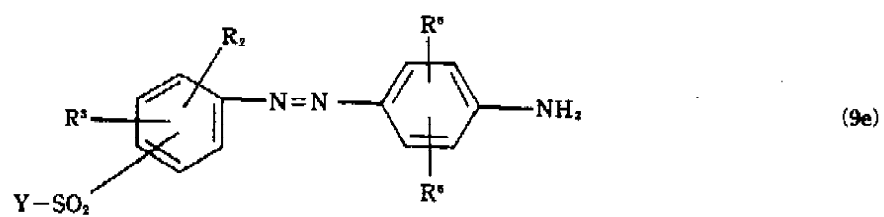
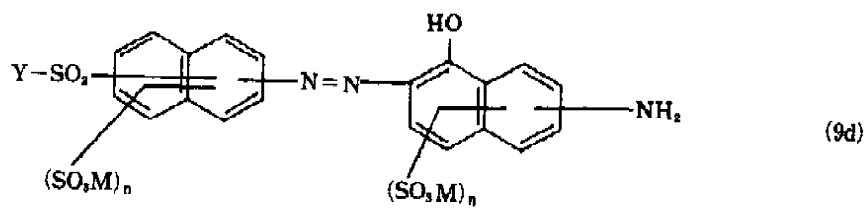
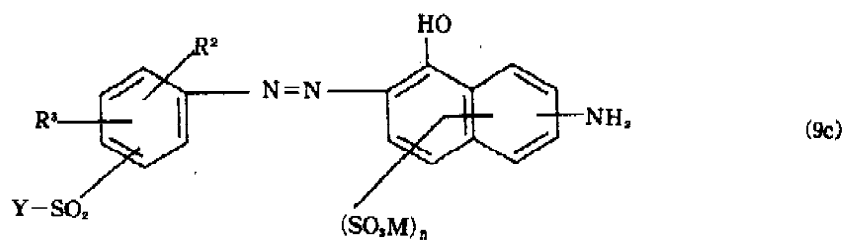
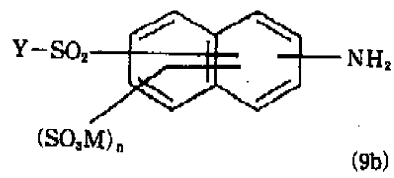
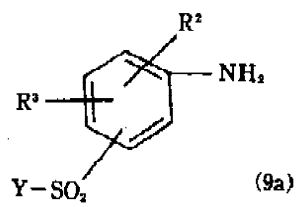


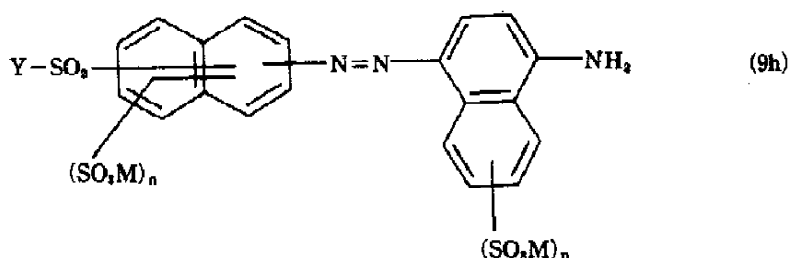
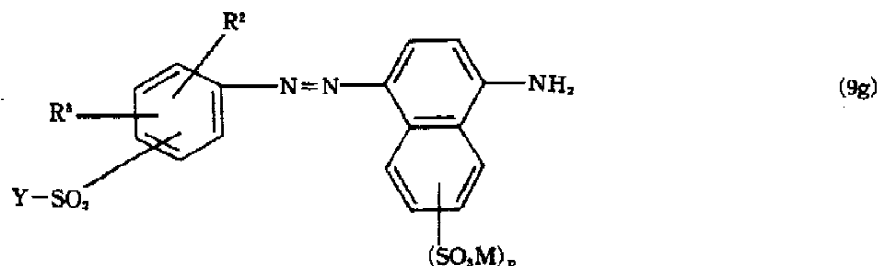
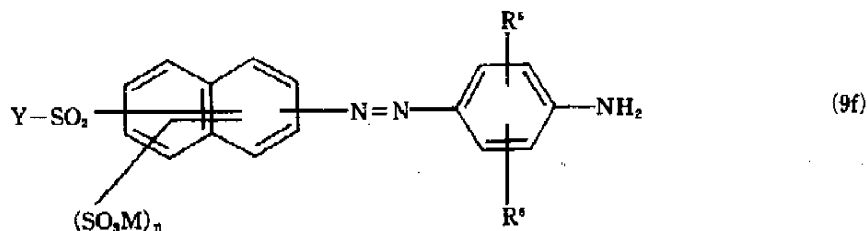
상기식에서, D, E, K, Y, k, R¹ 및 R은 상기 정의된 바와 같다.

일반식(5) 화합물과 일반식(6) 화합물을 반응시키는, 본 발명 방법중 한 반응은 수성 유기 매질중에서 수행할 수 있으며 ; 수용액중에서 수행하는 것이 바람직하다. 반응 온도는 통상 0 내지 50℃, 바람직하게는 25 내지 45℃, 특히 35 내지 40℃이다. 통상적으로, pH 값은 4 내지 8, 바람직하게는 5 내지 7로 유지시킨다.

일반식(5)의 아미노 아조 화합물과 염화시아누르산을 축합반응시켜 출발 화합물(7)을 제조하는 반응은 통상적으로 -10℃ 내지 +20℃, 바람직하게는 5 내지 10℃의 온도에서 및 4 내지 6의 pH값에서 수성의 중성 내지 산성 용액중에서 수행한다. 본 발명에 따른, 일반식(7)의 디클로로트리아진-아조 화합물과 일반식(8)의 아미노디페닐아민 화합물과의 축합반응은 통상 0 내지 50℃, 바람직하게는 10 내지 40℃의 온도에서, 바람직하게는 3 내지 7, 특히 6 내지 6.5의 pH값에서 유기 수용액, 바람직하게는 수성의 중성 내지 산성 용액 중에서, 바람직하게는 반응배치로부터 미리 제조된 화합물(7)을 더 분리시키지 않고 통상 연속적으로 수행한다.

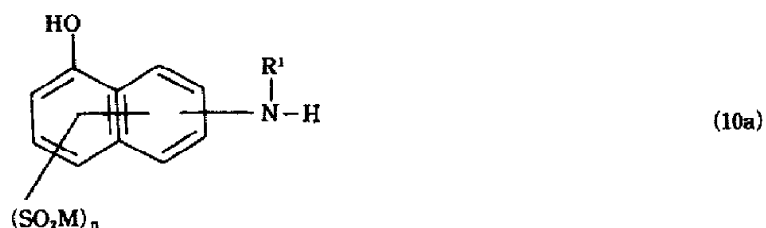
일반식(5) 또는 (7)의 출발 화합물을 제조하기 위해 사용하는 일반식 Y-SO₂-D-NH₂ 및 Y-SO₂-D-N=N-E₁-NH₂의 디아조 성분은 예를들어 하기 일반식(9a) 내지 (9h)의 화합물이다.

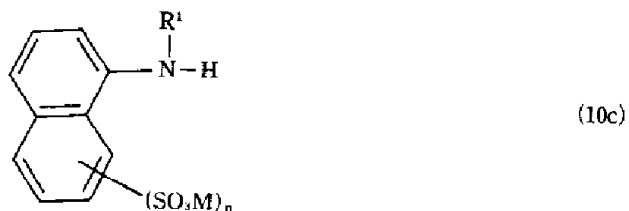
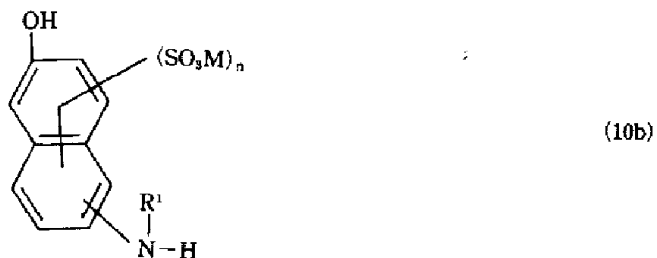




상기식에서, M, R², R³ 및 Y는 상기 정의된 바와 같으며, n은 1 또는 2를 나타내고, p는 0, 1 또는 2이고, R⁵는 수소원자, 설포기, 탄소수 1 내지 4의 알킬기(예를들어, 에틸기 및 특히 메틸기), 탄소수 1 내지 4의 알콕시기(예를들어, 에톡시기 및 특히 메톡시기), 염소원자 또는 브롬원자이고, R⁶는 수소원자, 설포기, 탄소수 1 내지 4의 알킬기(예를들어, 에틸기 및 특히 메틸기), 탄소수 1 내지 4의 알콕시기(예를들어, 에톡시기 및 특히 메톡시기), 염소원자, 브롬원자, 알카노일아미노기(예를들어, 아세틸-아미노기), 아미노기, 탄소수 1 내지 4의 알킬아미노기, 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬잔기를 갖는 디알킬아미노기, 우레이도기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬설포닐아미노기를 나타내며, 일반식(9c) 및 (9d)에서 디아조화 가능 아미노기는 1-나프톨 라디칼의 5-, 6- 또는 7-위치에 결합된다.

일반식(5) 및 (7)의 출발물질을 제조하는 데에 사용할 수 있는 일반식 H-K-NHR¹ (여기에서, K 및 R¹은 상기에서 정의한 바와 같다)의 결합성분은 예를들어 일반식(10a), (10b) 및 (10c)의 화합물이다.

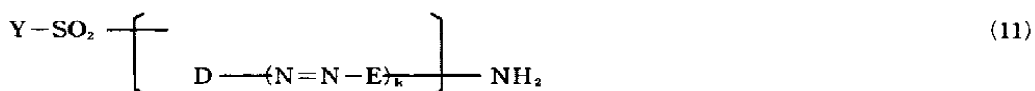




상기식에서, M, R¹ 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.

일반식(9)에 상응하는 전술한 디아조성분 및 일반식(10)의 결합성분을 염화시아누르산 라디칼 및 일반식(8)의 아미노디페닐아민 라디칼과 결합시키거나, 일반식(7)의 디클로로트리아지닐-아미노디페닐아민 라디칼과 결합시키면, 일반식(2)의 바람직한 모노아조 및 디아조 화합물이 수득된다.

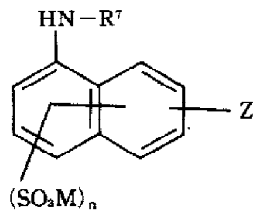
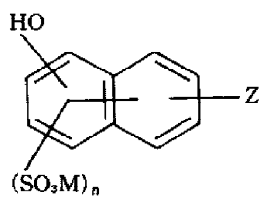
또한, 몇몇 경우에 있어서, 일반식(1)의 신규한 아조 화합물은 일반식(11)의 아민의 디아조늄 화합물을 일반식 H-K-Z(여기에서, K 및 Z는 상기에서 정의한 바와 같다)의 결합가능한 화합물과 결합시킴으로써 본 발명에 따라 제조할 수 있다.

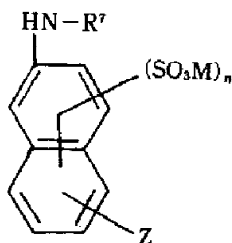


상기식에서, Y, D, E 및 k는 일반식(1)에 정의한 바와 같다.

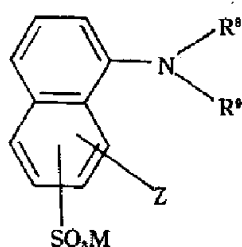
이때, 선결조건은 이 분야의 숙련가에게 잘 알려진 바와 같이, 아실아미노라디칼로서의 섬유반응성 그룹 Z는 결합(coupling)을 방해하는 결합성분 H-K-Z의 한 위치에 결합되지 않는 것이다. 예를들어, 1-위치에서 Z로 치환된 나프탈렌설폰산이 아니다.

일반식 H-K-Z의 적절한 결합성분은 예를들어 일반식(12a) 내지 (12e)의 화합물이다.

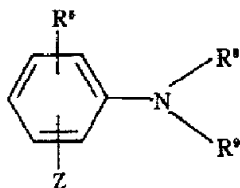




(12c)



(12d)



(12e)

상기식에서, M, Z, R⁵ 및 n은 상기식에서 정의한 바와 같고 ; R⁷은 수소원자 또는 C₁ 내지 C₄의 알킬 그룹이거나, 염소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 설포 및/또는 카복실로 치환될 수 있는 페닐라디칼 이고 ; R⁶은 수소원자이거나, 하이드록실, 카복실, 설포, 설페이트, 카보메톡시 또는 카브메톡시 그룹으로 치환될 수 있는 C₁ 내지 C₄의 알킬 그룹이고 ; R⁹은 수소원자이거나, 하이드록실, 시아노, 카복실, 설포, 설페이트, 카보메톡시 또는 카보메톡시 그룹으로 치환될 수 있는 C₁ 내지 C₄의 알킬 그룹 이거나, 또는 페닐라디칼이거나, 또는 C₁ 내지 C₄의 알킬, C₁ 내지 C₄의 알콕시, 염소 및/또는 설포로 치환될 수 있는 페닐라디칼이며 ; 라디칼 Z는 아미노그룹-NR⁸R⁹에 대하여 메타위치에서 일반식(12e)에 결합되는 것이 바람직하다.

일반식(12)의 출발 화합물은 일반식(12)에서 잔기 Z 대신에 아미노그룹이 존재하는 아미노나프탈렌 및 아닐린 화합물을 염화시아누르산 및 일반식(8)이 아미노디페닐아민 화합물과 함께 사용하여 완전히 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를들어, 일반식 H-K-NHR¹의 화합물을 수성 유기 용매, 바람직하게는 온도가 10 내지 20℃이고 pH값이 6 내지 6.5인 수성용매중에서 일반식(6)의 디클로로트리아지닐아미노디페닐아민 화합물과 반응시켜 일반식 H-K-Z의 화합물을 합성한다.

상기에서 언급한 아미노 화합물과 염화시아누르산과의 축합반응 또는 디클로로트리아지닐아미노 화합물과 아미노화합물과의 축합반응을 수성유기용매중에서 수행할 경우, 문제의 유기용매는 아세톤, 디옥산 및 디메틸포름아미드가 바람직하다.

출발 화합물로서 사용되는 일반식(8)의 아미노디페닐아민 화합물의 하나는 그의 β-하이드록시에틸 설포닐 전구체 형태로 공지되어 있다[참조 : 독일연방공화국 특허원 제1,179,317호의 실시예 5]. 기타의 일반식(8)의 아미노디페닐아민 화합물은 상응하는 이성체 아실아미노아닐린 및(β-하이드록시 에틸설포닐)-니트로클로로벤젠 화합물을 사용하여 β-하이드록시에틸설포닐 전구체를 거쳐 유사한 방법으로 쉽게 제조할 수 있다. 예를들어, 1,4-페닐렌디아민을 50 내지 70℃의 메탄올 용액중에서 2-클로로-5-니트로-페닐 β-하이드록시에틸설포닐과 수시간동안 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시키고, 이어서 빙수를 가하면, 결정형태의 4-아미노-2'-(β-하이드록시에틸설포닐)-5'-니트로디페닐아민이 반응용액으로부터 고수율로 분리수득된다.

일반식(8)의 섬유반응성 출발 화합물은 비닐설포닐계의 섬유반응성그룹을 합성하는데에 통상적인 방법을 이용하여 상기의 β-하이드록시에틸설포닐 치환된 아미노디페닐아민 출발 화합물로부터 합성할 수 있다. 이들 화합물은 먼저 공지의 방법과 유사한 방법으로 황산화제와 반응시킴으로써 이들 화합물의 설페이트 유도체로 전환시키는 것이 바람직하다. 황산화제는 예를들어, 96 내지 100% 황산 또는 SO₃ 함유 황산이거나, 유기용매(예 : 피리딘 또는 N-메틸피롤리돈)중의 클로로설포산이다. 이와 유사한 유형의 황산화반응은 공지되어 있다[참조예 : 독일연방공화국 특허원 제1,179,317호, 영국특허원 제1,540,566호 및 유럽특허원 공보 제0,036,383호]. β-하이드록시에틸설포닐 출발 화합물을 Y가 β-설페이트 에틸그룹인 상응하는 일반식(8)의 화합물로 황산화시키는 반응은 10 내지 30℃의 100% 황산중에서 수행하는 것이 바람직하다. 이로부터, 수용성 및 황산가용성 설페이트 화합물은 황산용액을 빙수에 가한후에 분리시킬 수 있다.

동일한 방법으로 통상의 적절한 인산화제(예 : 인산, 다중인산 또는 오염화인)와 반응시킴으로써 Y가 β-포스페이트 에틸그룹인 일반식(8)의 화합물을 제조할 수 있다.

일반식(8)의 β-설페이트 에틸설포닐 화합물을 수용액중에서, 알칼리와 반응시킴으로써, 예를들어, 설페이트 화합물의 용액을 온도가 약 40 내지 60℃이고 pH값이 8 내지 10인 알칼리 수용액중에서 단 시간동안 처리함으로써[일반식(8)에서, Y가 비닐그룹] 상응하는 비닐설포닐 화합물을 제조할 수 있

다.

이들 일반식(8)의 비닐설폰닐 화합물을 알칼리금속 티오설파이트와 반응시킴으로써, 예를들어, 일반식(8)의 비닐설폰닐 화합물을 30 내지 80℃의 약산 수용액중에서, 유리하게는 과량(예 : 21 내지 40% 과량)의 나트륨티오설파이트와 반응시킴으로써 상응하는 β -티오설파이트 에틸설폰닐 화합물을 제조할수 있다.

일반식(8)의 아미노디페닐아민 출발 화합물은 예를들어, 1-니트로-2-(4'-아미노-페닐아미노)-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-니트로-4-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-니트로-2-(3'-아미노페닐아미노)-5-(β -설파이트-에틸설폰닐)-벤젠, 1-니트로-2-(4'-아미노-3'-설포페닐아미노)-5-(β -설파이트 에틸-설폰닐)-벤젠, 및 1-니트로-2-(4'-아미노-2'-설포페닐아미노)-5-(β -설파이트 에틸-설폰닐)-벤젠이다.

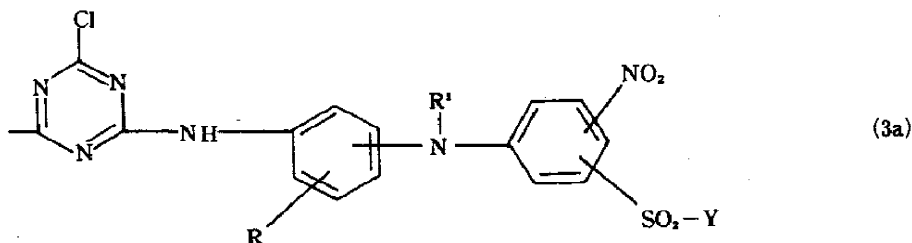
본 발명에 따른 화합물을 합성하는데에 디아조성분으로서 사용할 수 있는 일반식 D-NH₂ 및 Y-SO₂-D₁-NH₂의 방향족 아민은 예를들어, 1-아미노벤젠-2-설폰산, 1-아미노벤젠-3- 및 -4-설폰산, 2-아미노-4-설포벤조산, 2-아미노-5-설포벤조산, 4-아미노-2-설포벤조산, 4-아미노톨루엔-2- 및 -3-설폰산, 2-아미노톨루엔-4- 및 -5-설폰산, 2-아미노-톨루엔-4-카복실산, 안트라닐산, 4-아미노벤조산, 2-아미노아니솔-4- 및 -5-설폰산, 4-아미노벤조산, 2-아미노아니솔-4- 및 -5-설폰산, 4-아미노아니솔-2- 및 -3-설폰산, 3-클로로-2-아미노-3-톨루엔-5-설폰산, 4-클로로-2-아미노톨루엔-5-설폰산, 5-클로로-2-아미노톨루엔-3- 및 -4-설폰산, 6-클로로-2-아미노톨루엔-4-설폰산, 6-클로로-3-아미노톨루엔-4-설폰산, 1-아미노벤젠-2,5-디설폰산, 1-아미노벤젠-2, 4- 및 -3, 5-디설폰산, 2-아미노톨루엔-3, 5-디설폰산, 2-아미노톨루엔-4, 5- 및 -4, 6-디설폰산, 4-아미노톨루엔-2, 5-디설폰산, 2-아미노나프탈렌-1설폰산, 2-아미노-나프탈렌-5- 및 -6-설폰산, 2-아미노나프탈렌-7- 및 -8-설폰산, 1-아미노나프탈렌-2, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- 및 -8-설폰산, 2-아미노-나프탈렌-4, 8-디설폰산, 2-아미노나프탈렌-6, 8-디설폰산, 2-아미노나프탈렌-1, 5- 및 1, 7-디설폰산, 2-아미노나프탈렌-5, 7-, -3, 6-, -3, 7- 및 -4, 7-디설폰산, 1-아미노-나프탈렌-2, 4-, -2, 5-, -3, 6-, -3, 7-, -3, 8-, -4, 6-, -4, 7-, -4, 8-, -5, 7- 및 -6, 8-디설폰산, 2-아미노나프탈렌-3, 6, 8-트리설폰산, 2-아미노-나프탈렌-4, 6, 8- 및 -1, 5, 7-트리설폰산, 1-아미노나프탈렌-2, 4, 7-트리설폰산, 1-아미노-나프탈렌-2, 4, 8-, -3, 5, 7-, -3, 6, 8- 및 4, 6, 8-트리설폰산, 특히, 1-아미노-4-(β -설파이트-에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-3-(β -설파이트-에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-2-메톡시-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-2-하이드록시-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-2-하이드록시-4-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-2-메틸-4-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-2-메톡시-5-메틸-4-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-2, 5-디메톡시-4-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-2-메틸-5-메톡시-4-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 2-클로로-1-아미노-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 2-설포-1-아미노-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 2-카복시-1-아미노-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-4-클로로-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-2-브로모-4-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-2-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤젠, 1-아미노-4-[3'-(β -설파이트 에틸설폰닐)-벤조일아미노]-벤젠, 2-아미노-1-설포-6-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 2-아미노-6-설포-8-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-6-설포-4-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-7-설포-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-4-설포-6-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-4-설포-7-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 2-아미노-1-설포-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 2-아미노-8-설포-6-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-4-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-6-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-7-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-2-메톡시-6-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 2-아미노-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 2-아미노-6-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 2-아미노-7-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 2-아미노-6-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 및 상응하는 β -티오설파이트 에틸설폰닐, β -포스페이트 에틸설폰닐, β -클로로 에틸설폰닐 및 비닐설폰닐 유도체이다.

본 발명에 따른 디스아조 화합물을 제조하는 데에 사용할 수 있는 일반식 H-E-NH₂ 또는 H-E₁-(SO₂-Y)-NH₂의 화합물은 예를들어, 아nil린, 3-메틸아nil린, 3-클로로아nil린, 2,5-디메틸아nil린, 2, 5-디메톡시아nil린, 3-메톡시아nil린, 3-메틸-6-메톡시아nil린, 3-아미노페닐우레아, 3-아세틸아미노-6-메틸-아nil린, 2-아미노-4-아세틸아미노벤젠-1-설폰산, 1, 3-디아미노벤젠, 1, 3-디아미노-4-메틸- 또는 -메톡시벤젠, 1, 3-디아미노-벤젠-4-설폰산, 1-아미노나프탈렌, 1-아미노-나프탈렌-6- 또는 -7-설폰산, 3-아세틸아미노-아nil린, 2-아미노-8-나프톨-6-설폰산, 2-아미노-8-나프톨-4, 6-디설폰산, 2-아미노-5-나프톨-7-설폰산, 3-아미노-5-나프톨-7-설폰산, 1-아미노-5-나프톨-7-설폰산, 1-아미노나프탈렌-8-설폰산, 2-메틸아nil린, 2-메톡시아nil린, 3-벤조일아미노아nil린, 2, 3-디메틸아nil린, 3, 5-디메틸아nil린, 1-아미노-2-메톡시-5-아세틸-아미노벤젠, 또한, 1-아미노-7-설포-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-6-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-7-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 1-아미노-2-메톡시-6-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 2-아미노-5-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 2-아미노-6-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 2-아미노-7-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 및 2-아미노-8-(β -설파이트 에틸설폰닐)-나프탈렌, 및 상응하는 β -티오설파이트 에틸설폰닐, β -포스페이트-에틸설폰닐, β -클로로 에틸설폰닐 및 비닐설폰닐 유도체이다.

또한, 일반식 H-K-NHR¹의 출발 화합물은 예를들어, 아nil린, 3-메틸아nil린, 3-클로로아nil린, 2, 5-디메틸아nil린, 2, 5-디메톡시-아nil린, 3-메톡시아nil린, 3-메틸-6-메톡시아nil린, 3-아미노페닐우레아, 3-아세틸아미노-6-메틸-아nil린, 2-아미노-4-아세틸아미노벤젠-1-설폰산, 1, 3-디아미노벤젠, 1, 3-디아미노-4-메틸- 또는 -메톡시벤젠, 1, 3-디아미노벤젠-4-설폰산, 1-아미노나프탈렌, 1-아미노나프탈렌-6- 또는 -7-설폰산, 3-아세틸아미노아nil린, 2-아미노-8-나프톨-6-설폰산, 2-아미노-8-나프톨-4, 6-디설폰산, 2-아미노-5-나프톨-7-설폰산, 3-아미노-5-나프톨-7-설폰산, 1-아미노-5-나프톨-7-설폰

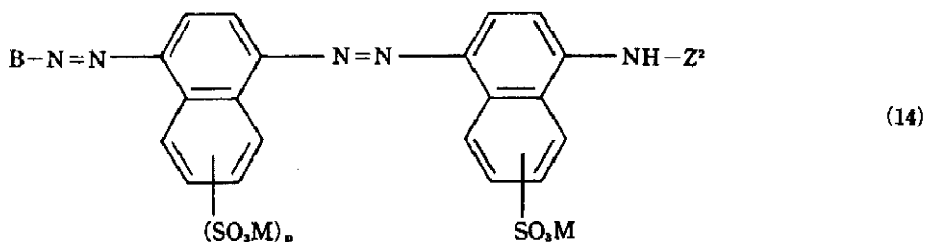
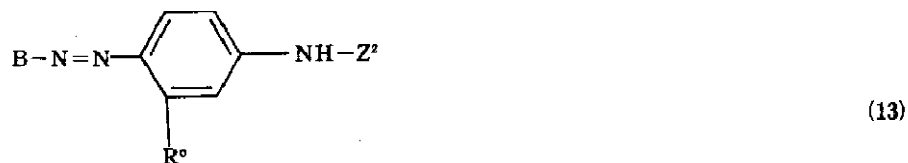
폰산, 1-아미노나프탈렌-8-설폰산, 1-아미노-8-나프톨-3, 6-디설폰산, 1-아미노-8-나프톨-4, 6-디설폰산, 2-메틸아닐린, 2-메톡시아닐린, 3-벤조일아미노-아닐린, 2, 3-디메틸아닐린, 3, 5-디메틸아닐린, 1-아미노-2-메톡시-5-아세틸아미노벤젠, 3-아미노-N, N-디메틸아닐린, 3-아미노-N, N-디에틸아닐린, 3-아미노-N, N-디-(β -설포에틸)-아닐린, 3-아미노-N-메틸-N-(β -설포에틸)-아닐린, N-메틸아닐린, 3-클로로-N-메틸아닐린, N-(β -시아노에틸)-아닐린, 및 N-에틸아닐린이다.

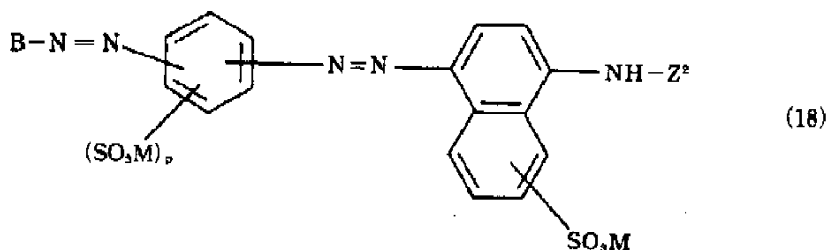
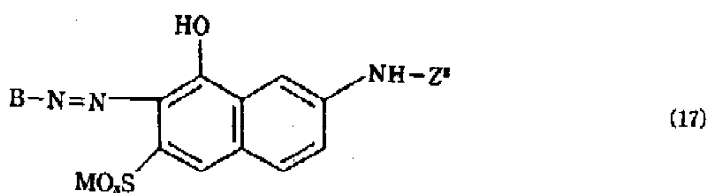
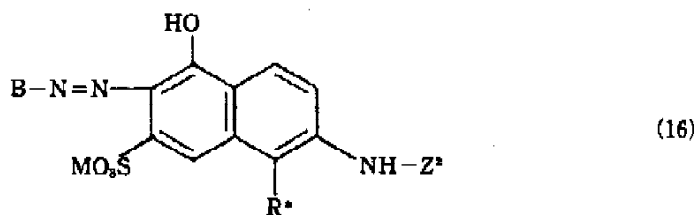
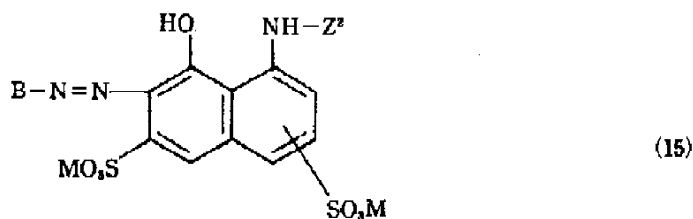
본 발명에 따라 일반식(1)의 아조 화합물을 제조하는데에 사용할 수 있는 일반식 H-K-Z의 결합성분은 아미노 또는 메틸아미노그룹에 일반식(3a)의 섬유반응성 라디칼 Z^1 이 결합된 아미노나프톨설폰산으로서, 예를들면 1-아미노-3, 6-디설포-8-나프톨, 1-아미노-4, 6-디설포-8-나프톨, 2-아미노-3, 6-디설포-8-나프톨, 3-아미노-6-설포-8-나프톨, 3-아미노-4, 6-디설포-8-나프톨, 3-메틸아미노-6-설포-8-나프톨, 1-아미노-7-설포-5-나프톨, 2-아미노-6-설포-8-나프톨, 1-아미노-4-설포-8-나프톨, 2-메틸아미노-6-설포-8-나프톨, 2-아미노-5-나프톨-7-설폰산, 1-아미노-2, 4-디설포-8-나프톨이다.



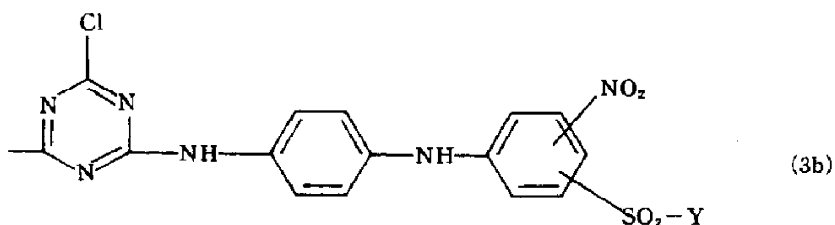
상기식에서 R, R^1 및 Y는 상기에서 정의한 바와 같다.

본 발명에 따라 일반식(1)의 아조 화합물 중에서 하기 일반식(13), (14), (15), (16), (17) 및 (18)의 화합물이 특히 중요하다.





상기식에서, M은 상기에서 정의한 바와 같고 ; Z²는 일반식



(여기에서, Y는 상기에서 정의한 바와 같고 ; 기 -SO₂-Y 및 니트로는 각각에 대하여 메타위치에서 벤젠핵에 결합되지만, 단 양자가 아미노기에 대하여 오르토위치에 동시에 존재할 수 없다)의 라디칼이고 ; B는 상기에서 정의한 일반식(4b), (4c) 또는 (4d)의 라디칼이고 ; p는 0, 1 또는 2이고 ; R¹은 수소원자 또는 설포기이고 ; R⁰는 수소원자, 염소 또는 브롬원자, 아미노기, C₂ 내지 C₅의 알카노일아미노기(예 : 아세틸아미노기), 설포, 카복실, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 우레이도 기이다.

이들 화합물에 있어서, 잔기 Y가 β-설페이트 에틸기인 화합물이 특히 바람직하다. 일반식(13)의 화합물중에서 R⁰이 아미노기, 아세틸아미노, 설포, 메톡시, 메틸 또는 우레이도기인 화합물이 특히 중요하다. 일반식(15)의 화합물중에서 잔기 B의 설포기가 아조기에 대하여 오르토위치에서 벤젠 또는 나프탈렌핵에 결합된 화합물이 특히 바람직하다. 일반식(14)의 화합물에 있어서, p는 1 또는 2가 바람직하다.

본 발명에 따라 제조된 일반식(1)의 화합물은 일반적으로 공지된 방법으로 합성용액으로부터 침전 및 분리시킬 수 있다. 예를들어, 전해질(예 : 염화나트륨 또는 염화칼륨)을 사용하여 반응매질로부터 침전시키거나 반응용액을 증발시켜(예를들어, 분무건조시켜) 수행할 수 있으며, 이때, 반응용액에 완충물질을 가할 수 있다.

본 발명에 따라 일반식(1)의 화합물은 섬유반응특성 및 매우 우수한 염료특성을 지닌다. 따라서, 이들 화합물은 하이드록시 함유- 및/또는 카복시아미드함유-물질을 염색(날염을 포함)하는데에 사용한다. 또한, 본 발명에 따른 화합물의 합성에서 수득한 용액을 염색공정에서 경우에 따라 완충물질을

가한 후에, 경우에 따라서는 농축시킨 후에 액체 조성물로서 직접 사용할 수 있다.

따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 일반식(1)의 화합물을 하이드록시 함유- 및/또는 카복시아미드 함유-물질의 착색(날염을 포함)에 사용하는 용도, 즉, 일반식(1)의 화합물을 이들 기질에 사용하는 공정에 관한 것이다. 예를들어, 폴리아미드 필름의 매스착색(mass coloration)이 이에 포함된다. 물질은 섬유재료의 형태, 특히 방직섬유의 형태(예 : 사, 권취 패키지 및 직물)로 처리하는 것이 바람직하다. 이때, 공지된 처리 방법과 유사하게 처리할 수 있다.

하이드록시 함유물질은 천연 또는 합성물질로서, 예를들어, 셀룰로오즈 섬유재료 또는 그들의 재생품 및 폴리비닐알콜이다. 셀룰로오즈 섬유재료는 면이 바람직하지만, 기타의 식물성 섬유(예 : 아마, 대마, 황마 및 저마섬유)도 포함되고 ; 재생 셀룰로오즈 섬유는 예를들어, 비스코스 레이온 스테이플 및 비스-코스 레이온 필라멘트이다.

카복시아미드 함유물질은 예를들어, 합성 또는 천연의 폴리아미드 및 폴리에테르이며, 이들은 특히 섬유 형태(예 : 모 및 기타의 동물의 털, 견, 가죽, 나일론 66, 나일론 6, 나일론 11 및 나일론 4)이다.

본 발명에 따른 일반식(1)의 화합물은 본 발명에 따라, 수용성 염료, 특히 섬유 반응성 염료의 사용을 위하여 공지된 기술을 이용하여 상기에서 언급한 기질, 특히 상기에서 언급한 섬유재료상에 사용하여 고착시킬 수 있다. 예를들어, 용해된 형태의 일반식(1)의 아조 화합물을 기질상에 가하거나 기질내부에 주입시킨 다음, 경우에 따라 열을 가하고/거나, 경우에 따라 알칼리성 시약을 가하여 화합물을 기질상 또는 기질내부에 고착시킨다. 이러한 염색 및 고착방법은 다수가 문헌에 기술되어 있다.

따라서, 일반식(1)의 화합물은 산 결합제 및 필요시 중성염(예 : 염화나트륨 또는 황산나트륨)을 사용하여 장액(long liquor)으로부터 흡착방법에 의하여 탈색 및 색채부착이 우수한 셀룰로오즈 염색물을 제조한다. 염색은 수성 욕중에서 40 내지 150℃에서, 필요시 가압하에 130℃ 이하에서 및 필요시 통상적인 염료 보조제의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다. 가능한 공정은 재료를 욕에 도입하고 욕온도를 목적한 염색 온도까지 점차로 올려서 이 온도에서 염색 공정을 완결하는 것이다. 또한, 필요시 실질적인 염색온도가 될 때까지 염료의 흡착을 촉진하는 중성염을 욕에 가할 수도 있다.

마찬가지로, 패딩 공정은 발색 및 색채부착이 우수한 셀룰로오즈 염색물을 제조하며, 통상적인 고착 선택은 실온 또는 승온(예를들면, 약 60℃ 이하)의 증기열 또는 건열에서 일시정지시킨다.

또한, 예를들면, 본 발명의 화합물 및 중탄산나트륨 또는 일부 기타 산 결합제를 함유하는 날염호로 날염한 후, 100 내지 130℃에서 증열처리하는 1단계공정으로, 또는, 예를들면, 본 발명의 화합물을 함유하는 중성 또는 약산성 날염호로 날염한 후, 날염물을 뜨거운 알칼리 및 전해액을 함유하는 욕에 통과시키거나 또는 알칼리성 전해액을 함유하는 패딩액으로 오버패딩시킨 후, 오버패딩된 물을 일시정지시키거나 증열 처리하거나 또는 건열처리하는 2단계공정으로 수행할 수 있는, 셀룰로오즈 섬유의 통상적인 날염방법으로 명백한 외형 및 투명한 백색 바탕을 갖는 질긴 날염물을 수득한다. 여러가지 고착 조건은 날염의 결과에 오직 조금만 영향을 준다. 염색 및 날염에 있어서, 본 발명의 화합물로 수득한 고착도는 매우 높다.

통상적인 열고착 공정에서 건열에 의한 고착은 120 내지 200℃에서 뜨거운 공기를 사용한다. 증기를 사용하여 고착시킬 경우, 101 내지 103℃의 통상적인 증기외에 또한 160℃ 이하의 고압증기 및 과압 증기를 사용할 수도 있다.

일반식(1)의 화합물을 셀룰로오즈 섬유상에 고착시키는 산 결합제는, 예를들면, 유기 또는 무기산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수용성 염기성 염 또는 가열하면 알칼리를 유리시키는 화합물이다. 산 결합제는 특히, 알칼리금속 수산화물 및 약 내지 중 유기 또는 무기산의 알칼리 금속염, 바람직하게는 이의 나트륨 및 칼륨 화합물이다. 이러한 산 결합제는, 예를들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 탄산칼륨, 포름산나트륨, 인산이수소나트륨, 인산수소이소나트륨, 아세트산삼염화나트륨, 몰유리 및 인산삼나트륨이다.

본 발명의 화합물(염료)을 필요시 가열하에 산 결합제로 처리함으로써, 본 발명의 화합물은 셀룰로오즈 섬유에 화학적으로 결합되며 ; 특히, 미고착 염료부분은 냉수중에서 용해도가 높기 때문에 쉽게 세척되므로 세척하여 미고착 염료부분을 제거함으로써 통상적인 후처리한 후 셀룰로오즈 염색물은 우수한 습윤견뢰성을 나타낸다.

셀룰로오즈 물질상에 본 발명의 화합물(염료)로 제조한 염색 및 날염물은 착색력이 크고, 일광견뢰도가 우수하며, 과불산염의 존재하에서도 습윤 견뢰도(예를들면, 60 내지 95℃에서 세탁견뢰도가 매우 우수함)가 매우 우수하고, 산 및 알칼리 축융, 이색염색 및 땀 견뢰도, 산 및 알칼리성 땀 견뢰도, 내증기성, 알칼리, 산, 물 및 해수견뢰도 및 주름견뢰도, 열압견뢰도 및 마찰견뢰도가 우수하다. 또한, 상기 염색 및 날염물은 아세트산을 함유하는 염색물질을 젖은 상태로 저장할 경우, 산 퇴색에 대한 내성이 매우 우수하다.

중류수 또는 수도물로 습윤된 셀룰로오즈 섬유재료의 염색 및 날염물의 우수한 습광 견뢰성 및 이의 알칼리성 땀 일광견뢰도가 특히 주목할만하다. 이 점에서, 놀랍게도 본 발명의 염료는 서두에 언급한 공지의 구조적으로 가장 필적되는 섬유-반응성 염료(이는 마찬가지로, 반응성 그룹으로서 모노클로로트리아지닐 라디칼 및 비닐-설포닐류의 섬유-반응성 그룹을 함유한다)보다 우수하다.

폴리에테르 섬유, 또는 천연 또는 합성 폴리아미드상에 염색시키는 것은 통상적으로 산성 매질로부터 수행한다. 따라서 예를들면, 욕에 아세트산 및/또는 황산암모늄, 아세트산 나트륨 및/또는 아세트산 암모늄을 가하여 목적한 pH값을 얻을 수 있다. 허용되는 균염성을 얻기 위하여, 예를들면, 염화시아누르산과 3배물량의 아미노벤젠설포산 및/또는 아미노나프탈렌설포산의 반응생성물 또는 예를들면 스테아릴아민과 산화 에틸렌의 반응 생성물을 근거로한 통상적인 균염 보조제를 가하는 것이

바람직하다. 일반적으로, 염색되는 물질을 약 40℃에서 욕에 넣고 잠시동안 교반시킨 후, 염욕을 목 적한 약산, 바람직하게는 약 아세트산 pH값으로 조정하고, 60 내지 98℃에서 실질적인 염색을 수행 한다. 그러나, 또한 염색은(가압하에) 비등온도 또는 120℃ 이하의 온도에서 수행할 수도 있다.

양모의 염색공정은, 특히 높은 심도의 색상을 수득하고자 할 경우, 일반식(1)의 섬유-반응성 화합물 을 pH값의 조절하에(바람직하게는 먼저 pH 약 3.5 내지 5.5의 산성 염욕으로부터 시작하여 염색 말 기에 pH값을 중성 및 필요시 pH 8.5 이하의 약알칼리성으로 변화시킨다) 흡착공정에 넣어 일반식 (1)의 염료와 섬유간의 완전한 반응성 결합을 생기게함으로써 통상적인 공지의 방법으로 수행한다. 동시에 반응성으로 결합되지 않은 염료부분은 분해된다.

또한, 본 발명의 가공방법은 기타 천연폴리아미드 또는 합성폴리아미드 및 우레판으로 제조된 섬유 재료의 염색물을 제조하는 데에 사용할 수 있다. 염색은 60 내지 100℃에서 수행하지만, 또한 106℃ 이하에서 밀봉 염색 장치중에서 수행할 수도 있다. 일반식(1)의 화합물은 매우 쉽게 물에 용해되므 로, 이는 또한 통상적인 연속 염색공정으로 사용할 수도 있다. 일반식(1)의 본 발명의 화합물의 착 색력은 매우 높다. 일반식(1)의 화합물은, 특히 양모의 반응성 염색에서 섬유재료상에 강한 견뢰염 색을 제조한다. 100 내지 106℃의 염색온도를 사용하면, 욕의 흡착이 높은 것으로 밝혀졌다.

일반식(1)의 본 발명의 화합물로 수득할 수 있는 염색물을 사용하면 염색된 물질의 다른 통상적인 암모니아성 후처리를 하지 않을 수 있다. 구조적으로 유사한 공지의 염료와 비교하여, 놀랍게도 본 발명의 화합물은 훌륭한 색상이 깊은 색채로 유지되는 매우 우수한 색채 부착력을 갖는다. 또한, 본 발명의 화합물은 놀랍게도, 섬유를 균일하게 염색시키는 다른 섬유-반응성 양모 염료와 양립할 수 있다. 또한, 상이한 산지의 양모 섬유로 제조된 물질은 본 발명의 화합물로 균일하게 염색될 수 있 다. 균염성을 개선시키기 위하여, 필요시 통상적인 균염 보조제(예 : N-메틸타우린)를 가할 수 있다.

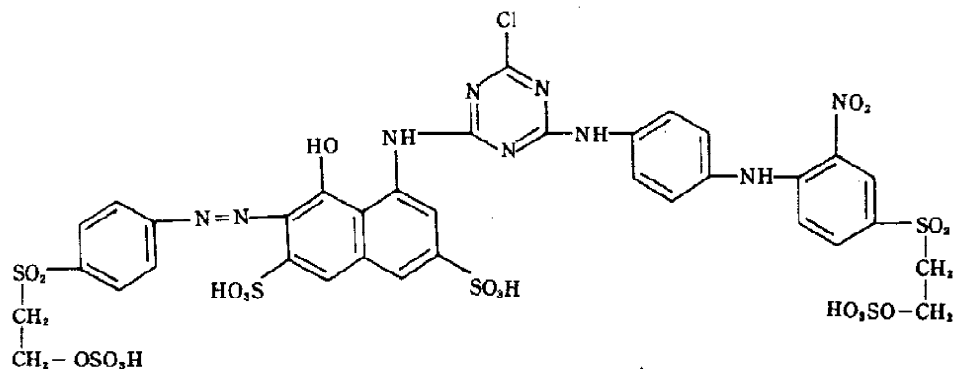
하기 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명한다. 부 및 %는 달리 정의되지 않는한 중량 기준이다. 중 량부는 kg이 l 에 관계 있듯이 용적부와 관계있다.

실시예에서 화학식으로 기술되는 화합물은 유리산의 형태를 나타내며 ; 이는 일반적으로 이의 나트 른 또는 칼륨염 형태로 제조 및 분리되어 이의 염형태로 염색시키는 데에 사용한다. 또한, 하기 실 시예, 특히 표에 기재된 실시예에 언급된 유리산 형태의 출발화합물 및 성분은 그 자체로 또는 이의 염 형태(바람직하게는, 나트륨 또는 칼륨염 같은 알칼리 금속염)로 합성에 사용할 수 있다.

[실시예 1]

아닐린 4-β-설페이트에틸설포 56부를 통상의 방법으로 빙수 500부 및 진한수성염산 45부의 혼합물 중에서 5N 아질산나트륨 수용액 40용적부로 디아조화시킨다. 디아조늄염 용액을 pH 5.5 내지 6.0에 서 결합 성분의 용액에 서서히 가해 주는데 결합성분의 용액을 다음과 같이 제조한다 : pH가 4.5 내 지 5.0이고 온도가 5 내지 10℃인, 물 600부중의 1-아미노-3, 6-디설포-8-나프톨 62부의 용액에 한 번에 소량씩 염화시아누르산 36부를 교반하면서 가한다 ; pH는 탄산수소나트륨으로 2.0을 유지한다. 배치(batch)의 교반은 5 내지 10℃의 온도 및 pH 2에서 4시간동안 추가로 계속한다. 교반은 결합이 완결될 때까지 pH 5.5 내지 6에서 추가로 2시간동안 계속한다. 이어서 1-니트로-2-(4'-아미노페닐아 미노)-5-(β-설페이트에틸설포닐벤젠 84부를 가하고, pH 5.5 내지 6 및 반응온도는 25℃로 유지하고 이 조건하에서 교반을 약 8시간동안 추가로 계속한다.

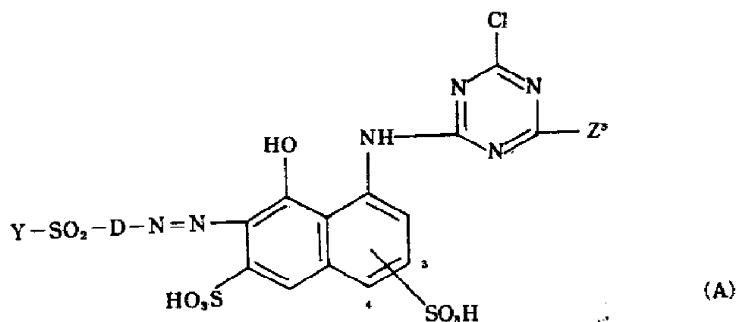
본 발명의 화합물은 통상의 방법으로 분리시킨다. 수득된 생성물은 하기 일반식의 나트륨염을 함유 하는 적색 전해질-함유 분말이며 매우 양호한 섬유-반응성 염색성질을 가진다.



이 생성물은 수용액중에서는 515nm에서 흡수 피이크를 가지며 산업적으로 통상적인 적용 및 고착방 법에 의해, 예를 들면 알칼리성 수용액으로부터 통상적인 흡착 또는 패딩방법에 의하여 면(cotton) 에 대해 매우 양호한 견뢰성, 특히 매우 양호한 세탁 견뢰성을 가지게 하는 강한 황색을 띤 적색 염 료를 제공한다.

[실시예 2 내지 15]

하기 표의 실시에는 하기 일반식(A)의 본 발명에 따른 아조 화합물을 더욱 기술한 것이다.



상기식에서, D는 디아조성분중 방향족 아민 Y-SO₂-D-NH₂의 라디칼에 상응하고 Z³는 본 명세서에서 언급된 일반식(8)의 아미노-니트로-디페닐아민의 아미노라디칼에 상응한다.

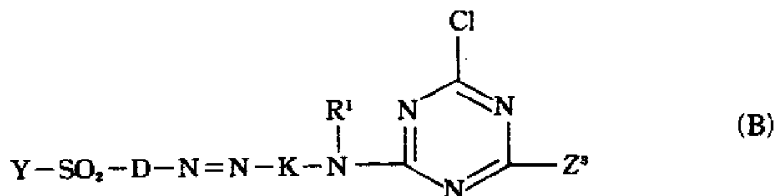
이들은, 예를 들면, 상기 실시예 1과 유사하게, 본 발명에 따른 방법으로, 방향족 아민의 디아조늄 화합물, 아미노 나프톨설폰산, 염화시아누르산 및 일반식(8)에 적합한 아미노-니트로디페닐아민 화합물 H-Z³과 같이, 이 일반식에서 볼 수 있는 성분으로부터 제조될 수 있다. 이들은 매우 양호한 섬유-반응성 염료 성질을 가지며, 특히 셀룰로오즈 섬유물질과 같이, 본 명세서에서 언급한 물질상에, 본 분야에서 통상적인 적용방법, 바람직하게는 섬유-반응성 염료에 대해 통상적인 적용 및 고착방법에 의해, 예를 들어 실시예 1에 표시된 견뢰성과 같은 양호한 견뢰성을 가지게 하며, 각각의 표 실시예에서 명시된 면상의 색조로, 강한 염색 및 날염을 제공한다.

일반식(A)에 적합한 아조 화합물

실시예	방향족 아민 Y-SO ₂ -D-NH ₂	설폰기의 위치	일반식(8)에 적합한 아미노-디페닐아민 H-Z ³	색
2	3-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	3-	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이트에틸설포닐)-벤젠	적색
3	2-메톡시-5-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	3-	위와 같음	적색
4	2,5-디메톡시-4-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	3-	위와 같음	적색
5	2-카복시-5-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	3-	위와 같음	적색
6	2-설포-5-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	3-	위와 같음	적색
7	2-브로모-4-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	3-	위와 같음	적색
8	1-설포-6-(β-설페이트에틸설포닐)-2-아미노-나프탈린	3-	위와 같음	적색
9	4-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	4-	위와 같음	적색
10	2-설포-5-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	4-	위와 같음	적색
11	4-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	3-	위와 같음	적색
12	2-설포-5-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	3-	1-니트로-4-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이트에틸설포닐)-벤젠	적색
13	3-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	3-	위와 같음	적색
14	위와 같음	4-	위와 같음	적색
15	4-(β-설페이트에틸설포닐)-아닐린	4-	위와 같음	적색

[실시예 16 내지 21]

하기 표 실시에는 디아조성분의 방향족 아민 Y-SO₂-D-NH₂, 결합성분의 라디칼-K-NHR¹ 및 본 명세서에서 언급된 일반식(8)의 아미노니트로디페닐아민의 아미노라디칼 Z³에 의하여 하기 일반식(B)에 적합한 본 발명에 따른 추가의 아조 화합물을 기술하는 것이다.



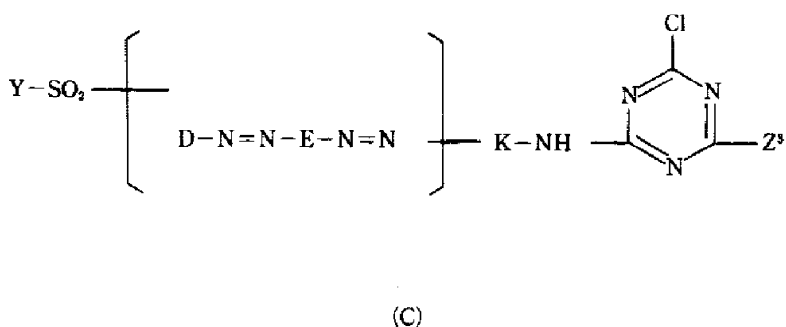
이들은 상기 실시예들중 하나와 유사하게, 본 발명에 따른 방법으로, 방향족 아민의 디아조늄 화합물, 결합성분, 염화시아누르산 및 본 명세서에서 언급된 일반식(8)에 적합한 아미노-니트로-디페닐 아민 화합물 $H-Z^3$ 과 같이, 일반식에서 볼 수 있는 성분으로부터 제조될 수 있다. 이들은 매우 양호한 섬유-반응성 염료성질을 가지며, 특히 셀룰로오즈 섬유물질과 같이, 본 명세서에서 언급된 물질상에, 본 분야에서 통상적인 적용방법, 바람직하게는 섬유-반응성 염료에 대해 통상적인 적용 및 고착방법에 의해, 예를 들면 실시예 1에 표시된 견뢰성과 같은 양호한 견뢰성을 가지게 하며, 각각의 표 실시예에서 명시된 면상의 색조로, 강한 염색 및 날염을 제공한다.

일반식(B)에 적합한 아조 화합물

실시예	방향족 아민 $Y-SO_2-D-NH_2$	결합성분, $H-K-NHR$	일반식(8)에 적합한 아미노-니트로-디페닐 아민 $H-Z^3$	색
16	5-(β -설페이트에틸설포닐)-2-설포-아닐린	2-아미노-5-나프톨-1-설폰산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐-메틸아미노)-5-(β -설페이트에틸설포닐)-벤젠	오렌지색
17	4-(β -설페이트에틸설포닐)-아닐린	2-아미노-5-나프톨-1,7-디설폰산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐-아미노)-5-(β -설페이트에틸설포닐)-벤젠	오렌지색
18	위와 같음	3-우레이도-아닐린	위와 같음	황금빛 황색
19	4-(β -설페이트에틸설포닐)-아닐린	위와 같음	1-니트로-4-(3'-아미노페닐-아미노)-5-(β -설페이트에틸설포닐)-벤젠	황금빛 황색
20	위와 같음	위와 같음	1-니트로-2-(4'-아미노페닐-메틸아미노)-5-(β -설페이트에틸설포닐)-벤젠	황금빛 황색
21	위와 같음	1-나프틸아민-6-설폰산	위와 같음	적색

[실시예 22 내지 46]

하기 표 실시예는 아조성분으로 작용하는 일반식 $Y-SO_2-[D-N=N-E]-NH_2$ 의 디아조화될 수 있는 아미노 아조화합물, 결합성분 $H-K-NH_2$ 및 본 명세서에서 언급된 일반식(8)의 아미노니트로디페닐아민의 아미노라디칼 Z^3 에 의한, 일반식(C)에 적합한 본 발명에 따른 추가의 아조화합물을 기술하는 것이다.



이들은, 예를 들면 상기 실시예와 유사하게, 본 발명에 따른 방법으로, 방향족 아미노 아조화합물의 디아조늄 화합물, 결합성분, 염화시아누르산 및 일반식(8)에 적합한 아미노-니트로-디페닐아민 화합물 $H-Z^3$ 과 같은 일반식에서 볼 수 있는 성분으로부터 제조될 수 있다.

이들은 매우 양호한 섬유-반응성 염료 성질을 가지며, 특히 셀룰로오즈 섬유물질과 같이, 본 명세서에서 언급된 물질상에, 본 분야에서 통상적인 적용방법, 바람직하게는 섬유-반응성 염료에 대해 통상적인 적용 및 고착방법에 의해, 예를 들어 실시예 1에서 표시된 견뢰성과 같은 양호한 견뢰성을 가지게 하며, 각각의 표 실시예에서 명시된 면상의 색조로, 강한 염색 및 날염을 제공한다.

일반식(C)에 적합한 아조 화합물

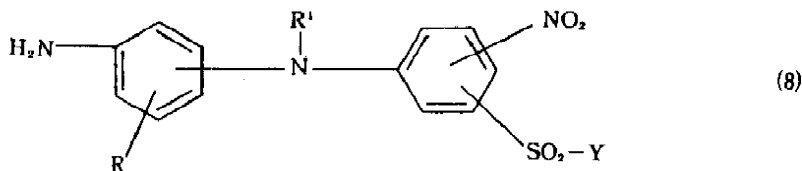
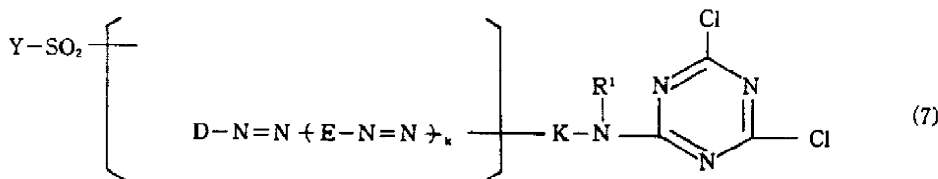
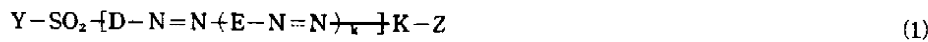
실시예	아미노 디소아조 화합물 $Y-SO_2-D-N=N-E-NH_2$	결합성분, $H-K-NH_2$	일반식(8)에 적합한 아미노-디페닐아민 $H-Z^a$	색
22	4-(3'-β-설페이로에틸설포닐-페닐-아조)-6-설포-1-아미노나프탈렌	1-나프틸아민-8-설포산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이로에틸설포닐)-벤젠	갈색
23	위와 같음	1-나프틸아민-6-설포산	위와 같음	갈색
24	위와 같음	위와 같음	1-니트로-4-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이로에틸설포닐)-벤젠	갈색
25	4-(4'-β-설페이로에틸설포닐-페닐-아조)-6-설포-1-아미노나프탈렌	1-나프틸아민-8-설포산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이로에틸설포닐)-벤젠	갈색
26	4-(2'-메톡시-5'-β-설페이로에틸설포닐-페닐-아조)-6-설포-1-아미노나프탈렌	1-나프틸아민-8-설포산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이로에틸설포닐)-벤젠	갈색
27	4-(2'-메톡시-5'-β-설페이로에틸설포닐-페닐-아조)-6-설포-1-아미노나프탈렌	1-나프틸아민-6-설포산	1-니트로-4-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이로에틸설포닐)-벤젠	갈색
28	4-(2'-카복시-5'-β-설페이로에틸설포닐-페닐-아조)-6-설포-1-아미노나프탈렌	3-아미노-페닐-우레아	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이로에틸설포닐)-벤젠	갈색
29	4-(6'-설포-8'-β-설페이트에틸설포닐-나프틸-1'-아조)-6-설포-1-아미노나프탈렌	1-나프틸아민-8-설포산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이로에틸설포닐)-벤젠	적갈색
30	위와 같음	3-메틸-아닐린	위와 같음	갈색
31	4-(2'-설포-4'-β-설페이트에틸설포닐-페닐-아조)-2-메틸-5-메톡시-아닐린	3-아미노-페닐-우레아	위와 같음	연한갈색
32	4-(2'-설포-4'-β-설페이트에틸설포닐-페닐-아조)-2-메틸-5-메톡시-아닐린	1-나프틸아민-8-설포산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이로에틸설포닐)-벤젠	연한갈색
33	4-(2'-메톡시-5'-메틸-4'-β-설페이트에틸설포닐-페닐-아조)-6-설포-1-나프틸아민	위와 같음	위와 같음	갈색
34	위와 같음	3-아미노-페닐-우레아	위와 같음	연한갈색
35	4-(2',5'-디메톡시-4'-β-설페이로에틸설포닐-페닐-아조)-6-설포-1-나프틸아민	1-나프틸아민-7-설포산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이로에틸설포닐)-벤젠	갈색
36	4-(2',5'-디메톡시-4'-β-설페이로에틸설포닐-페닐-아조)-6-설포-1-나프틸아민	1-나프틸아민-8-설포산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이로에틸설포닐)-벤젠	갈색
37	위와 같음	2,5-디설포-아닐린	위와 같음	연한갈색

38	4-(4',8'-디설폰-나프틸-2'-아조)-6-β-설페이트에틸설폰닐-1-아미노-나프탈렌	1-나프틸아민-8-설폰산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이트에틸설폰닐)-벤젠	적갈색
39	위와 같음	3-메틸아닐린	위와 같음	갈색
40	위와 같음	3-아미노-페닐-우레아	위와 같음	갈색
41	4-(4',8'-디설폰-나프틸-2'-아조)-6-β-설페이트에틸설폰닐-1-아미노나프탈렌	3-아미노-페닐-우레아	1-니트로-4-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이트에틸설폰닐)-벤젠	갈색
42	위와 같음	3-메틸-아닐린	위와 같음	갈색
43	4-(2',5'-디설폰-페닐-아조)-6-β-설페이트에틸설폰닐-1-아미노나프탈렌	1-나프탈렌-8-설폰산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이트에틸설폰닐)-벤젠	갈색
44	위와 같음	3-아미노-페닐-우레아	위와 같음	연한갈색
45	위와 같음	3-메틸-아닐린	1-니트로-4-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이트에틸설폰닐)-벤젠	연한갈색
46	4-(2'-카복시-5'-β-설페이트에틸설폰닐페닐-아조)-6-설폰-1-아미노나프탈렌	1-나프틸아민-8-설폰산	1-니트로-2-(4'-아미노페닐아미노)-5-(β-설페이트에틸설폰닐)-벤젠	갈색

(57) 청구의 범위

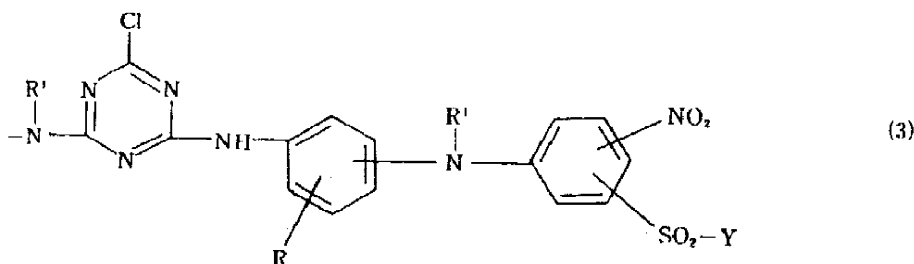
청구항 1

하기 일반식(7) 화합물을 1몰의 염화수소를 제거하면서 하기 일반식(8)의 아미노디페닐아민 화합물과 반응시킴을 포함하며, 일반식(1)의 수용성 아조 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서, k는 0 또는 1이고, -SO₂-Y기는 D의 방향족 핵 또는 E의 방향족 핵이나 D상의 치환체중 벤젠핵의 탄소원자에 결합되고, D는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 카복실, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일-아미노, 임의 치환된 벤조일아미노, 페닐아미노, 설폰페닐아미노, 카바모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일 치환 또는 이치환된 카바모일, 설파모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 설파모일, N-페닐 설파모일, N-페닐-N-(C₁-C₄-알킬)-설파모일, 시아노, 니트로, 염소, 브롬, 불소, 트리플루오로메틸, 하이드록실 및 설폰 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐 라디칼이거나, D는 설폰, 카복실, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노, 임의 치환된 벤조일아미노, 염소, 하이드록실 및 니트로 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 치환체로 치환될 수 있는 나프틸 라디칼이거나, D는 -SO₂-Y기로 치환되고, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 카복실, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노, 임의 치환된 벤조일아미노, 페닐아미노, 설폰페닐아미노, 카바모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 카바모일, 설파모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 설파모일, N-페닐설파모일, N-페닐-N-(C₁-C₄-알킬)-설파모일, 시아노, 니트로, 염소, 브롬, 불소, 트리플루오로메틸, 하이드록실 및 설폰 중에서 선택된 1개 또는 2개의 치환체로 추가로 치환될 수 있는 페닐 라디칼이거나 ; D는 -SO₂-Y기로 치환되며, 설폰, 카복실, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일 아미노, 임의 치환된 벤조일아미노, 염소, 하이드록실 및 니트로 중에서 선택된 1개 또는 2개의 치환체로 추가로 치환될 수 있는 나프틸 라디칼이고 ; E는 화합물(1)의 합성에서 먼저 결합(coupling)성분으로서 작용한 다음, 이어서 디아조 성분으로서 작용하는 결합 가능하고 디아조화 가

능한 화합물의 라디칼이며 ; 2개의 탄소수 1 내지 4의 알킬, 2개의 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 2개의 염소, 1개의 브롬, 1개의 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노, 1개의 벤조일아미노, 2개의 설포, 1개의 카복실, 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬 잔기를 갖는 1개의 N, N-디알킬아미노, 1개의 우레이도, 1개의 페닐우레이도 및 탄소수 1 내지 4의 1개의 알킬설포닐아미노 중에서 선택된 1개 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐렌 라디칼을 나타내거나 ; 1 또는 2개의 설포기로 치환될 수 있거나 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기 또는 $-SO_2-Y$ 기로 치환될 수 있거나, $-SO_2-Y$ 기와 1 또는 2개의 설포기 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기로 치환될 수 있는 나프틸렌 라디칼을 나타내거나 ; 라디칼 D와 결합된 아조기에 대해 오르토 위치에 아미노기, 탄소수 1 내지 4의 알킬아미노기 또는 임의 치환된 페닐아미노기 또는 하이드록실기가 결합되며, 추가로 1 또는 2개의 설포기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기 또는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기로 치환될 수 있거나, 추가로 1 또는 2개의 설포기 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기 또는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기로 치환될 수 있는 나프틸렌 라디칼을 나타내고, K는 2-위치에 아조기가 결합된 1-하이드록시나프틸렌 라디칼이거나, 1-위치에 아조기가 결합된 2-하이드록시-나프틸렌 라디칼(이들 모두는 1 또는 2개의 설포기로 치환되거나 탄소수 2 내지 5의 임의 치환된 알카노일 아미노기 또는 벤조일 아미노기로 치환되거나 1 또는 2개의 설포기 및 탄소수 2 내지 5의 임의 치환된 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기로 치환될 수 있다)이거나, K는 1 또는 2개의 설포기로 치환되거나, 1 또는 2개의 설포기 및 임의로 단일치환 또는 이치환된 아미노기[이 아미노기의 치환체는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 하이드록시알킬, 탄소수 2 내지 5의 카복시알킬, 탄소수 1 내지 4의 설포알킬, 탄소수 1 내지 4의 설페이트알킬, 탄소수 2 내지 5의 시아노알킬, 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬 잔기를 갖는 카브알콕시알킬, 탄소수 1 내지 4의 알킬 잔기를 갖는 페닐알킬(페닐 잔기는 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 염소, 설포 및/또는 카복실로 치환될 수 있다), 페닐 및 치환된 페닐(이 페닐의 치환체는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 염소, 카복실 및/또는 설포이다)중에서 선택된 것이다]로 치환될 수 있는 나프틸렌 라디칼이거나, K는 2-위치에 아조기가 결합된 1-아미노나프틸렌 라디칼이거나, 1-위치에 아조기가 결합된 2-아미노나프틸렌 라디칼(이들 2개의 아미노나프틸렌 라디칼은 1 또는 2개의 설포기로 치환되거나, 5-, 6-, 7- 또는 8-위치에서 하이드록실기로 치환되거나 이 하이드록실기 및 1 또는 2개의 설포기로 치환될 수 있다)이거나, K는 2개의 탄소수 1 내지 4의 알킬, 2개의 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 2개의 염소, 1개의 브롬, 1개의 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노, 1개의 벤조일아미노, 1개의 설포, 1개의 카복실, 1개의 우레이도, 1개의 페닐우레이도, 1개의 탄소수 1 내지 4의 알킬설포닐아미노, 1개의 아미노 및 1개의 단일치환 또는 이치환된 아미노[이의 치환체는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 하이드록시알킬, 탄소수 2 내지 5의 카복시알킬, 탄소수 1 내지 4의 설포알킬, 탄소수 1 내지 4의 설페이트알킬, 탄소수 2 내지 5의 시아노알킬, 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬 잔기를 갖는 카브알콕시알킬, 탄소수 1 내지 4의 알킬 잔기를 갖는 페닐알킬(이것의 페닐라디칼은 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 염소, 카복실 및/또는 설포로 치환될 수 있다), 페닐 및 치환된 페닐(이 페닐의 치환체는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 염소, 카복실 및/또는 설포이다)중에서 선택된 것이다]중에서 선택된 1 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐렌 라디칼이고, Y는 비닐기 또는 β -티오설페이트에틸기, β -포스페이트에틸기, β -클로로에틸기 또는 β -설페이트에틸기이고, Z는 일반식(3)의 라디칼이다.



[여기서, R^1 은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 임의 치환된 알킬기이며, 두개의 R^1 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, R은 수소원자 또는 설포기이고 Y는 상기 정의된 바와 같으며 두개의 Y는 서로 동일하거나 상이할 수 있다].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 화합물(1)이 하기 일반식(2) 화합물인 방법.



상기식에서, D_1 은 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 카복실, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노, 임의 치환된 벤조일아미노, 페닐아미노, 설포페닐아미노, 카바모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 카바모일, 설파모일, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 단일치환 또는 이치환된 설파모일, N-페닐설파모일, N-페닐-N-(C_1-C_4 -알킬)-설파모일, 시아노, 니트로, 염소, 브롬, 불소, 트리플루오로메틸, 하이드록실 및 설포중에서 선택된 1 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐렌 라디칼이거나, D_1 은 설포, 카복실, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노, 임의 치환된 벤조일아미노, 염소, 하이드록실 및 니트로 중에서 선택된 1 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 나프탈렌 라디칼이고, E_1 은 화합물(1)의 합성에서 먼저 결합 성분으로서 작용한 다음 이어서 디아조 성분으로서 작용하는 결합 가능하고 디아조화 가능한 화합물의 라디칼이며 ; 2개의 탄소수 1 내지 4의 알킬, 2개의 탄소수 1 내지 4의 알

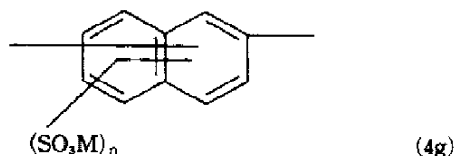
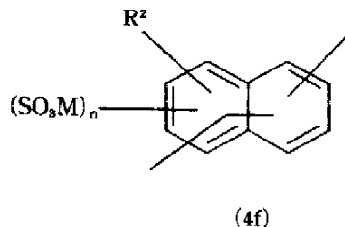
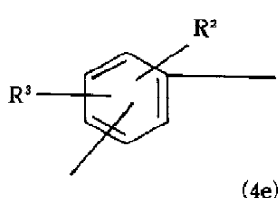
콕시, 2개의 염소, 1개의 브롬, 1개의 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노, 1개의 벤조일아미노, 2개의 설포, 1개의 카복실, 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬잔기를 갖는 1개의 N, N-디알킬아미노, 1개의 우레이도, 1개의 페닐우레이도 및 탄소수 1 내지 4의 1개의 알킬설포닐아미노 중에서 선택된 1개 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐렌 라디칼을 나타내거나 ; 1 또는 2개의 설포기로 치환되거나 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기로 치환되거나 1개 또는 2개의 설포기 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기로 치환될 수 있는 나프탈렌 라디칼을 나타내거나 ; 라디칼 D₁과 결합된 아조기에 대해 오르토 위치에 아미노기, 탄소수 1 내지 4의 알킬아미노기 또는 임의 치환된 페닐아미노기 또는 하이드록실기가 결합되며 추가로 1 또는 2개의 설포기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 임의 치환된 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기로 치환되거나 추가로 1 또는 2개의 설포기 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 니트로기, 임의 치환된 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기로 치환될 수 있는 나프탈렌 라디칼을 나타내고, K, Y, Z 및 k는 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

청구항 3

제 2 항에 있어서, D₁이 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 염소, 카복실 및 설포 중에서 선택된 1 또는 2개의 치환체로 치환될 수 있는 페닐렌 라디칼이거나, 1 또는 2개의 설포기로 치환될 수 있는 나프탈렌 라디칼인 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, D₁이 하기 일반식(4e), (4f) 또는 (4g)의 라디칼인 방법.



상기식에서, R²는 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 염소원자 또는 카복실기이고, R³는 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 염소원자 또는 설포기이고, M은 수소원자 또는 알칼리 금속을 나타내며, n은 1 또는 2를 나타낸다.

청구항 5

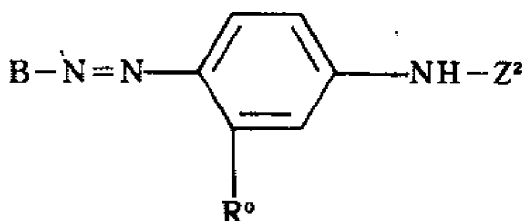
제 2 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, k는 1을 나타내며, E는 2-위치에 아조 라디칼이 결합되며 1 또는 2개의 설포기로 치환된 1-하이드록시나프탈렌 라디칼이거나 ; 아미노기, 탄소수 1 내지 4의 알킬아미노기, 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기, 메틸, 에틸, 카복실, 설포 또는 우레이도 또는 염소원자로 치환되거나, 이들 치환체와 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 또는 설포기나 염소원자로 치환될 수 있는 1, 4-페닐 라디칼이거나 ; 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기 또는 벤조일아미노기 및 /또는 1 또는 2개의 설포기로 치환될 수 있는 1, 4-나프탈렌 라디칼인 방법.

청구항 6

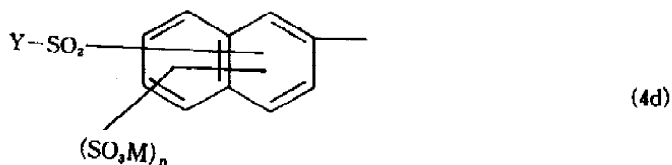
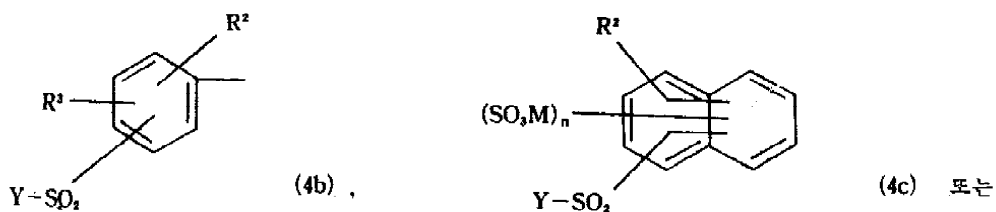
제 1 항 내지 제 4 항 중의 어느 한 항에 있어서, R¹이 수소원자이거나 메틸 또는 에틸기인 방법.

청구항 7

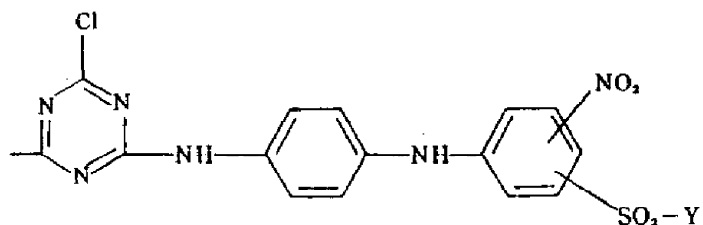
제 1 항에 있어서, 화합물(1)이 하기 일반식의 화합물인 방법.



상기식에서, B는 일반식



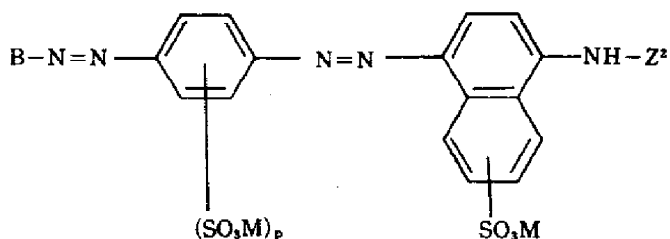
[여기서, R^1 는 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 염소원자 또는 카복실기이고, R^2 는 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 염소원자 또는 설포기이며, Y, M 및 n은 제 1 항에서 정의된 바와 같다]의 라디칼이고, R^3 은 수소원자, 염소 또는 브롬원자, 아미노기, 탄소수 2 내지 5의 알카노일아미노기, 설포, 카복실, 메틸, 에틸, 메톡시, 또는 우레이도기이고, Z^2 는 일반식(3b)



[여기서, Y는 제 1 항에서 정의된 바와 같으며, $-SO_2-Y$ 기와 니트로기는 서로 메타-위치로 벤젠핵에 결합되지만, 이들 모두가 아미노기에 대해 동시에 오르토-위치로 결합되지는 않는다]의 라디칼이다.

청구항 8

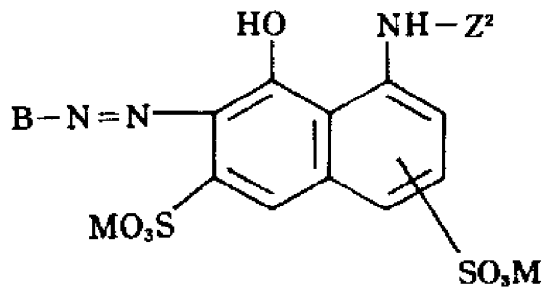
제 1 항에 있어서, 화합물(1)이 하기 일반식의 화합물인 방법.



상기식에서, B 및 Z^2 는 제 7 항에서 정의된 바와 같고, M은 수소원자 또는 알칼리 금속을 나타내며, p는 0, 1 또는 2이다.

청구항 9

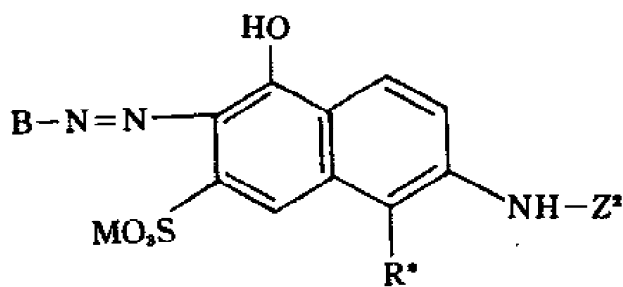
제 1 항에 있어서, 화합물(1)이 하기 일반식의 화합물인 방법.



상기식에서, B 및 Z^2 는 제 7 항에서 정의된 바와 같으며, M은 수소원자 또는 알칼리 금속을 나타낸다.

청구항 10

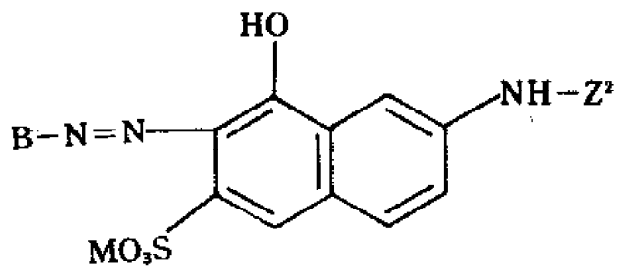
제 1 항에 있어서, 화합물(1)이 하기 일반식의 화합물인 방법.



상기식에서, B 및 Z^2 는 제 7 항에서 정의된 바와 같고, M은 수소원자 또는 알칼리 금속을 나타내며, R^* 는 수소원자 또는 설포기이다.

청구항 11

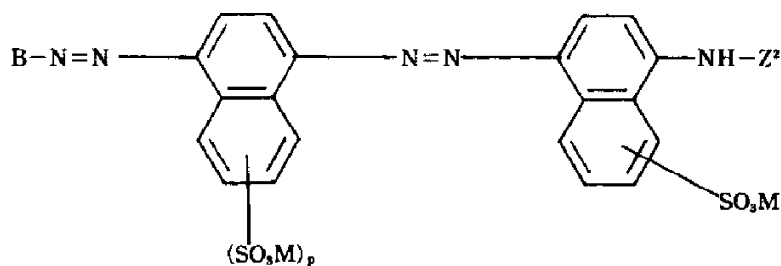
제 1 항에 있어서, 화합물(1)이 하기 일반식의 화합물인 방법.



상기식에서, B 및 Z^2 는 제 7 항에서 정의된 바와 같으며, M은 수소원자 또는 알칼리 금속을 나타낸다.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 화합물(1)이 하기 일반식의 화합물인 방법.

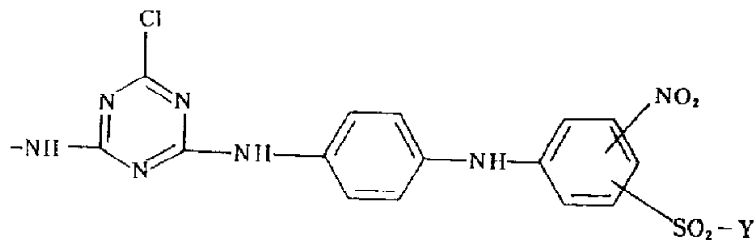


상기식에서, B 및 Z^2 는 제 7 항에서 정의된 바와 같고, M은 수소원자 또는 알칼리 금속을 나타내며,

p는 0, 1 또는 2이다.

청구항 13

제 1 항에 있어서, Z가 하기 일반식(3b)의 라디칼인 방법.



(3b)

상기식에서, Y는 제 7 항에서 정의된 바와 같으며, $-SO_2-Y$ 기와 니트로기는 서로 메타-위치로 벤젠 핵에 결합되지만, 이들 모두가 아미노기에 대해 동시에 오르토-위치로 결합되지는 않는다.

청구항 14

제 1 항 내지 제 4 항 및 제 7 항 내지 제 13항 중의 어느 한 항에 있어서, Y가 비닐기 또는 β -설페이트에틸기를 나타내는 방법.