

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-525208
(P2004-525208A)

(43) 公表日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

C09B 62/51

C07D 213/85

C07D 277/82

F 1

C09B 62/51

C07D 213/85

C07D 277/82

テーマコード(参考)

4 C033

4 C055

4 H056

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2002-558434 (P2002-558434)	(71) 出願人	591004043 コリア リサーチ インスティチュート オブ ケミカル テクノロジー KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY 大韓民国 テジョン ヨウスンギ ヤン ードン100
(86) (22) 出願日	平成14年1月16日 (2002.1.16)	(74) 代理人	100072051 弁理士 杉村 興作
(85) 翻訳文提出日	平成15年7月17日 (2003.7.17)	(72) 発明者	オーチャード 大韓民国 テジョン 305-340 ユ スンク ドリヨン-ドン 383-23
(86) 國際出願番号	PCT/KR2002/000069		
(87) 國際公開番号	W02002/057370		
(87) 國際公開日	平成14年7月25日 (2002.7.25)		
(31) 優先権主張番号	2001/2733		
(32) 優先日	平成13年1月17日 (2001.1.17)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	2001/3009		
(32) 優先日	平成13年1月18日 (2001.1.18)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	2001/4026		
(32) 優先日	平成13年1月29日 (2001.1.29)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

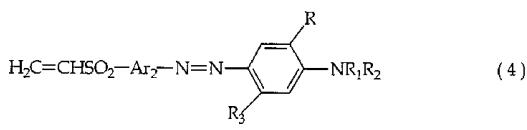
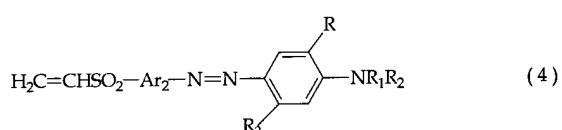
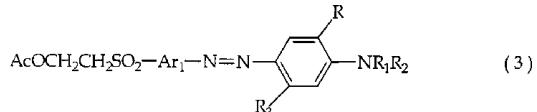
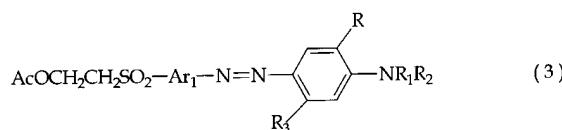
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アセトキシエチルスルホンまたはビニルスルホン基を有する分散反応性染料及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、次式(3)と(4)で表される水不溶性分散反応性染料に関するものである。

【化1】



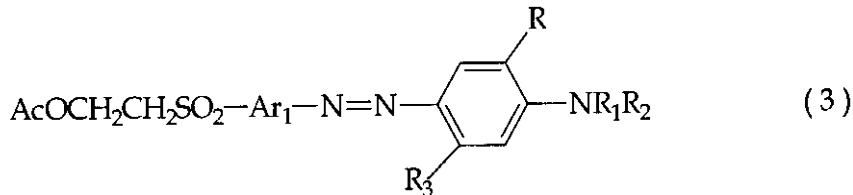
式中、 Ar_1 及び Ar_2 は、アリールまたはベンゾチアゾール基を示し、 R 、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式 3 で表される分散反応性染料

【化 1】



10

(式中、R、R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示し、Ar₁ は、アリールまたはベンゾチアゾール基を示す)。

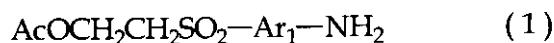
【請求項 2】

次式 3 で表される分散反応性染料の製造方法であって、

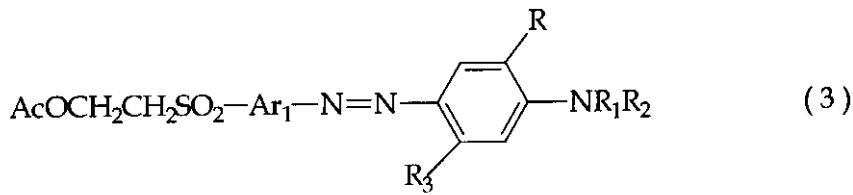
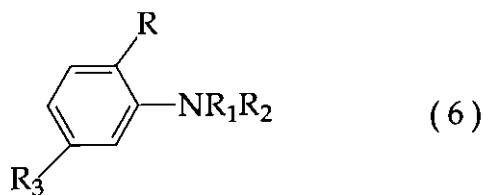
(a) 次式 1 で表される化合物をジアゾ化して、

(b) 次式 6 の化合物とカップリングして式 3 の染料を製造する方法

【化 2】



20



30

(式中、R、R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示し、Ar₁ は、アリールまたはベンゾチアゾール基を示す)。

【請求項 3】

次式 3 b で表される分散反応性染料の製造方法であって、

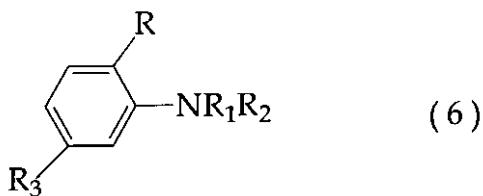
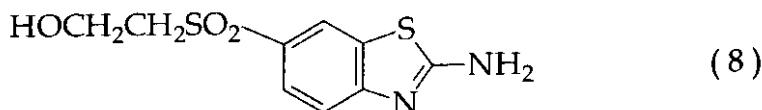
(a) 次式 8 の 2 - アミノ - 5 - (- ヒドロキシエチルスルホン) ベンゾチアゾールをジアゾ化して、

(b) 次式 6 の化合物とカップリングして式 9 の化合物を製造した後、

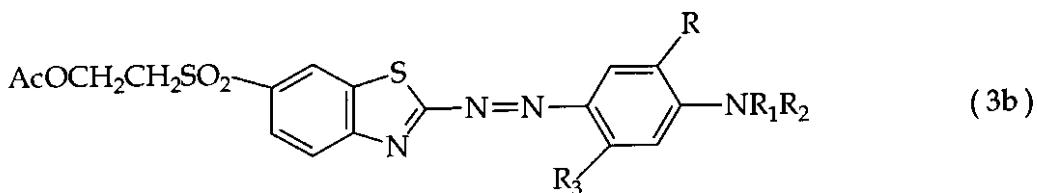
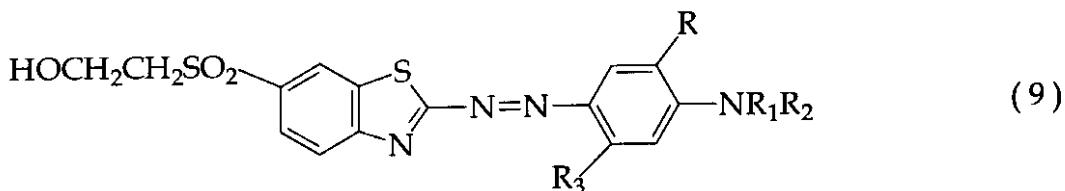
(c) 式 9 の化合物を無水酢酸でアセチル化し、式 3 b の化合物を製造する方法

40

【化3】



10



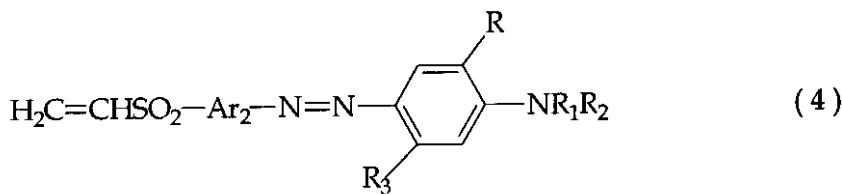
20

(式中、R、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示す)。

【請求項4】

次式4で表される分散反応性染料

【化4】



30

(式中、AとBは、夫々水素、アルキルまたはアルコキシ基を示し、R、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示し、Ar₂は、アリールまたはベンゾチアゾール基を示す)。

【請求項5】

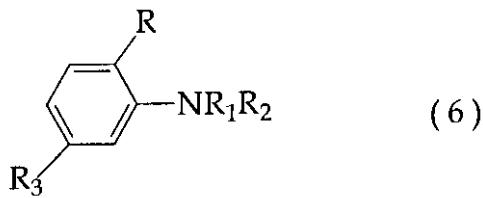
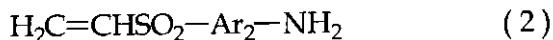
次式4で表される分散反応性染料の製造方法であって、

(a) 次式2の化合物をジアゾ化して、

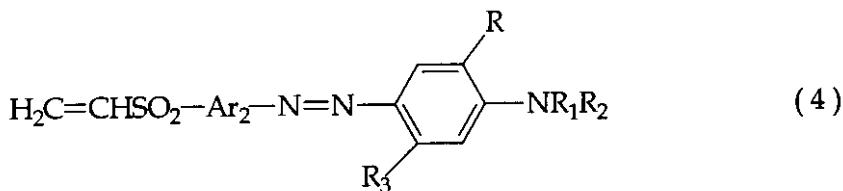
40

(b) 次式6の化合物とカップリングして式4の化合物を製造する方法

【化5】



10



20

(式中、AとBは、夫々水素、アルキルまたはアルコキシ基を示し、R、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示し、Ar₂は、アリールまたはベンゾチアゾール基を示す)。

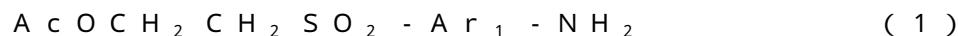
【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

(発明の属する技術分野)

本発明は、新しい分散反応性染料及びその製造方法に関するものであって、さらに詳細には、次式(1)と(2)で表されるアセトキシエチルスルホンまたはビニルスルホン反応基を有する分散反応性染料に関するものである。

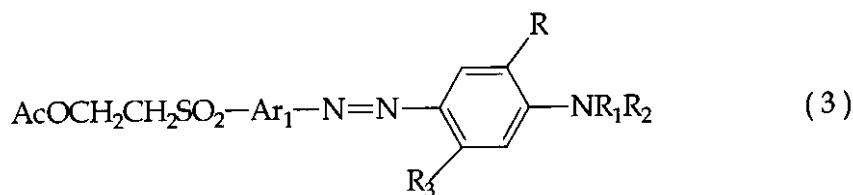


式中、Ar₁とAr₂は、アリールまたはベンゾチアゾールを示す。

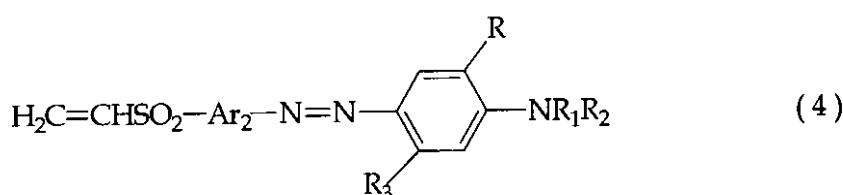
【0002】

本発明によれば、次式(3)と(4)で表される水不溶性分散反応性染料が提供される。

【化6】



30



40

式中、Ar₁及びAr₂は、アリールまたはベンゾチアゾール基を示し、R、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示す。

【0003】

(従来の技術)

50

一般に、羊毛、絹、ナイロン、ポリウレタン繊維の染色においては、酸性染料、重金属を含む含金属染料及び反応性染料等の水溶性染料が用いられる。酸性染料と含金属染料の大部分はアゾ染料であって、これらはアゾ結合が還元的に開裂される結果、発癌性の芳香族アミンを放出することができる。また、アゾ染料は、人体中で酵素還元によって代謝的に開裂しうることが報告されている。

【0004】

1995年、ドイツの有害物質に関する法が20種の有害な芳香族アミンをかかげ、開裂可能な該アミン系の染料で染色された織物及び物品の輸入及び販売を禁止している。また、重金属を含む金属錯体染料も、環境保存に対する関心が高まるにつれて規制がだんだん強化されている。既存の酸性染料と含金属染料は、水溶性であるため、染色廃水は高濃度の残留染料を含んでいる。また、これらの染料は、洗濯堅牢度が低い。既存の反応性染料は、繊維と染料との共有結合の形成により高い洗濯堅牢度を示す。しかしながら、反応性染料での染色を、アルカリ条件で行う場合、羊毛、絹繊維に損傷を与える可能性がある。

10

【0005】

1960年に、ICI (Imperial Chemical Industries Ltd.)社によりプロシニル(Procinyl)染料として水不溶性の分散反応性染料が紹介された。現在、何種類かの染料が市販され、また、研究が続けられている。

20

【0006】

(発明の概要)

本発明は、繊維と共有結合を形成するための反応性基を有し、発癌性で有害なアミン又は重金属を含まない水不溶性の分散反応性染料を提供することにその目的がある。

【0007】

本発明者らは、高い輝度及び耐性、特に洗濯堅牢度を有する、水不溶性の分散反応性染料を合成するために研究を続けた結果、アセトキシエチルスルホンまたはビニルスルホン反応基を有する水不溶性分散反応性染料を合成することにより本発明を完成した。

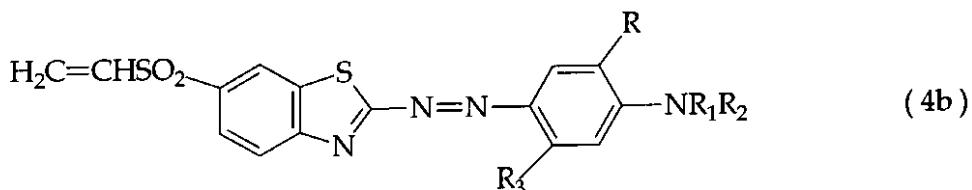
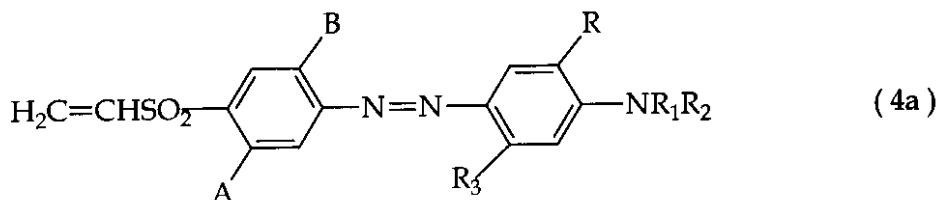
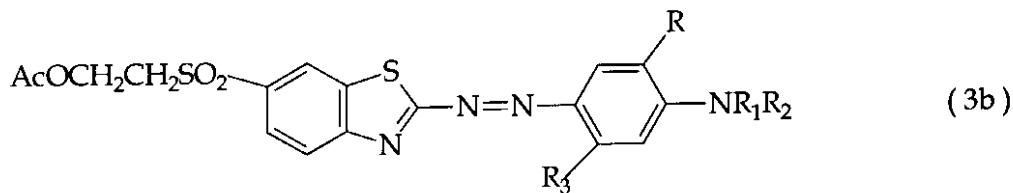
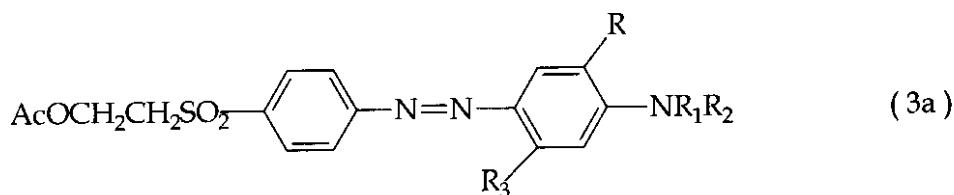
【0008】

(発明の詳細な説明)

本発明は、次式(3a)、(3b)、(4a)、(4b)で表され、-アセトキシエチルスルホンまたはビニルスルホン基等の反応基が結合した水不溶性分散反応性染料を提供する。

30

【化7】



10

20

30

40

式中、A、Bは水素、アルキルまたはアルコキシ基を示し、R、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示す。

【0009】

本発明の一様相に従って、毛、絹、ナイロン、ポリウレタン及び混紡織物の染色に好適な水不溶性分散反応性染料の製造方法が提供される。

【0010】

本発明による -アセトキシエチルスルホンまたはビニルスルホン反応基を有する分散反応性染料の製造方法は、(a)下記式5、7、10及び11で表される4-アミノフェニル- -アセトキシエチルスルホン、2-アミノ-5-(-アセトキシエチルスルホン)ベンゾチアゾール、2,5-置換されたアミノフェニル-4-ビニルスルホン又は2-アミノ-5-ビニルスルホンベンゾチアゾール化合物の各々をジアゾ化して、(b)酸性溶液状態に維持した式6で表されるカップラー(coupler)とカップリング反応させる。

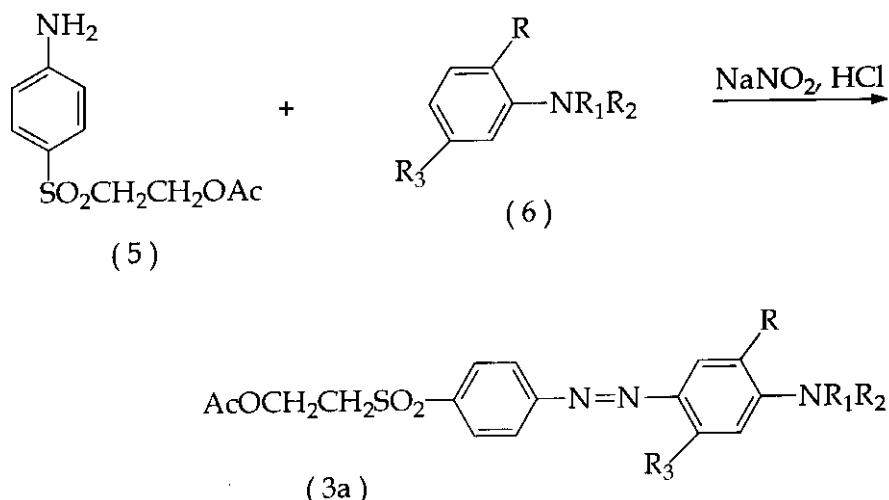
【0011】

このような各々の製造方法は、反応式1、2、3、5及び6で詳細に示される。

【0012】

【化8】

反応式1



反応式 1 中、R、R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示す。

【0013】

上記反応式 1 に従って、式 3 a で表される分散反応性染料の製造方法をさらに詳細に説明する。

【0014】

式 5 で表される 4 - アミノフェニル - - - アセトキシエチルスルホン化合物をジアゾ化する。この際、ジアゾ化方法は通常の方法であって、例えば 0 ~ 5 で 4 - アミノフェニル - - - アセトキシエチルスルホンを水に分散させて、濃い塩酸と NaNO₂ とを添加してジアゾ化反応を行う。そして、酸性状態に維持したカップラーを 5 以下に維持させておくが、これはジアゾ化合物のカップリング反応を 0 ~ 5 で行うためである。

【0015】

その後、前記ジアゾ化溶液にカップリング溶液を 0 ~ 5 で加え攪拌した後、アルカリ溶液を加えて反応溶液を中性化し、好ましくは pH を 6.5 程度にした後、濾過して最終生成物を得る。

【0016】

原料物質として使用した、前記式 5 で表される 4 - アミノフェニル - - - アセトキシエチルスルホン化合物は、4 - アセトアミノフェニル - - - ヒドロキシエチルスルホンを塩化水素の含まれた酢酸と反応させる簡単な方法により製造する（大韓民国特許第 198829 号）。

【0017】

次式 3 b で表される 2 - アミノ - 5 - (- アセトキシエチルスルホン) ベンゾチアゾールを有する分散反応性染料の製造方法を、下記反応式 2 にさらに詳細に示す。

【0018】

【化9】

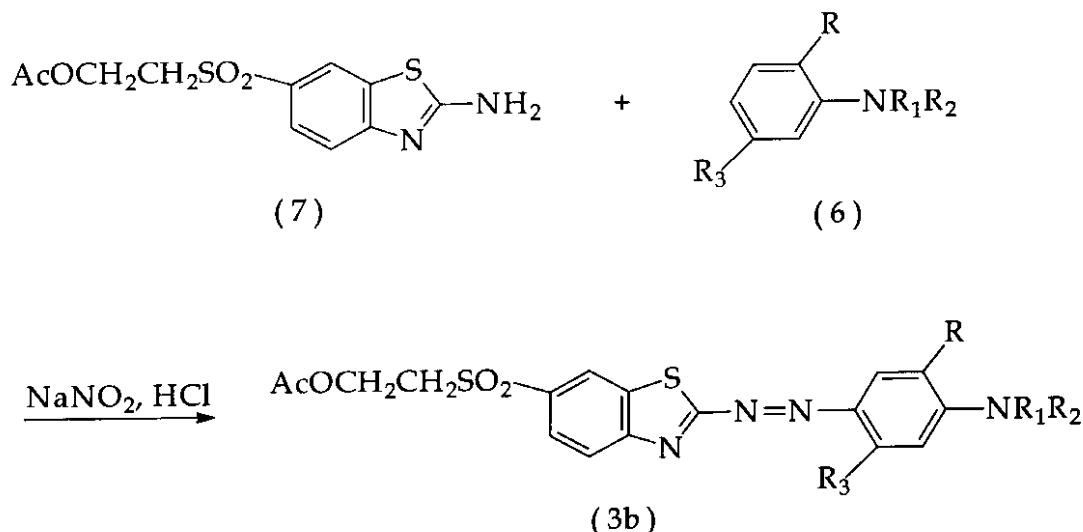
反応式 2

10

20

30

40



前記反応式 2 中、 R 、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、 それぞれ独立して、 水素、 アルキル、 アルコキシ、 シアノアルキル又はアミノアセチル基を示す。

【 0 0 1 9 】

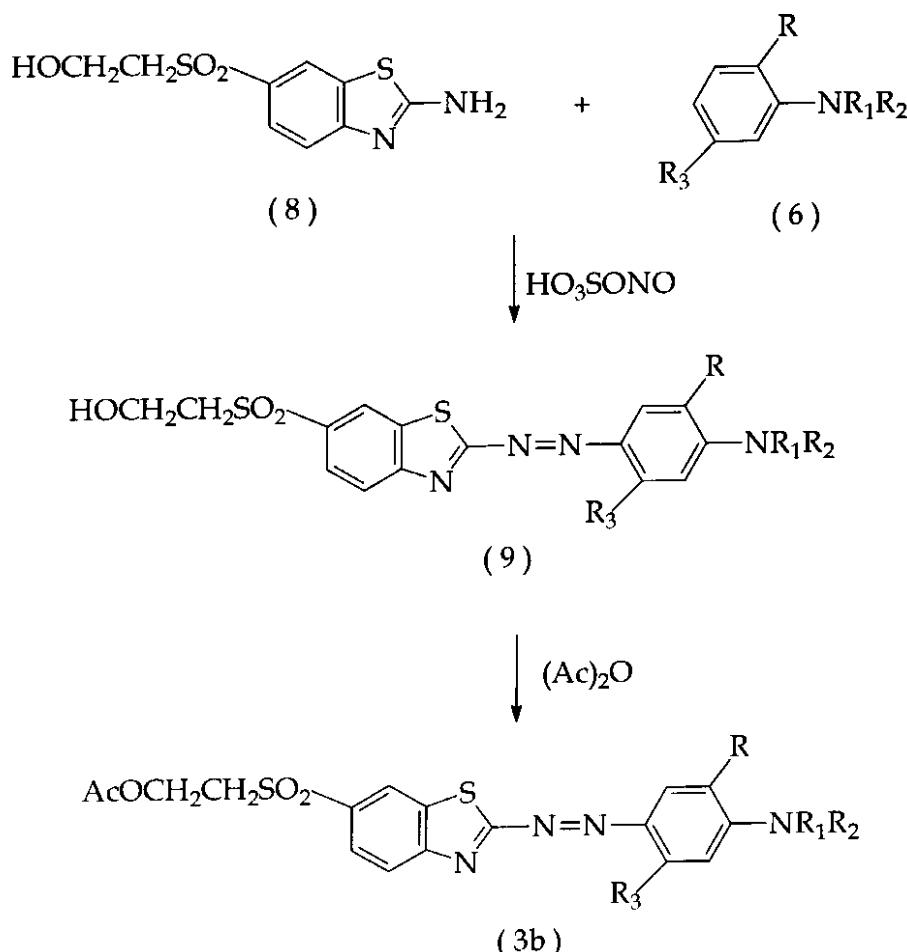
本発明による式 3 b の分散反応性染料は、 使用された原料物質によりその製造方法を異にすることができる。

【 0 0 2 0 】

前記反応式 2 は、 式 7 の 2 - アミノ - 5 - (- アセトキシエチルスルホン) ベンゾチアゾール化合物を原料物質として使用する方法であり、 一方、 下記反応式 3 は、 式 8 の 2 - アミノ - 5 - (- ヒドロキシエチルスルホン) ベンゾチアゾールを原料物質として使用する方法である。

【 0 0 2 1 】

反応式 3



前記反応式 3 中、R、R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示す。

【0022】

前記反応式 2 による製造方法をさらに詳細に説明する。

【0023】

式 7 の 2 - アミノ - 5 - (- アセトキシエチルスルホン) ベンゾチアゾール化合物を酢酸 : プロピオン酸 (6 : 1) 混合物に 5 ~ 10 度で分散させてニトロシル硫酸 (HO₃SONO) でジアゾ化反応を行う。そして、前記混合物を使用した式 6 のカップラーの溶液を 5 ~ 10 度に冷却し、次に、該カップラー溶液を前記ジアゾ化化合物溶液にゆっくり加え、カップリング反応を行う。該カップリング溶液を攪拌した後、NaOAc を加えて反応物の pH を 5 にした後、濾過で単離して多様な色相の分散反応性染料を製造する。

【0024】

下記反応式 4 のように、原料の式 7 で表される 2 - アミノ - 5 - (- アセトキシエチルスルホン) ベンゾチアゾールは、式 5 の 4 - アミノフェニル - - - アセトキシエチルスルホンを KSCN 及び Br₂ と共に酢酸中で反応させて製造する。

【0025】

【化10】

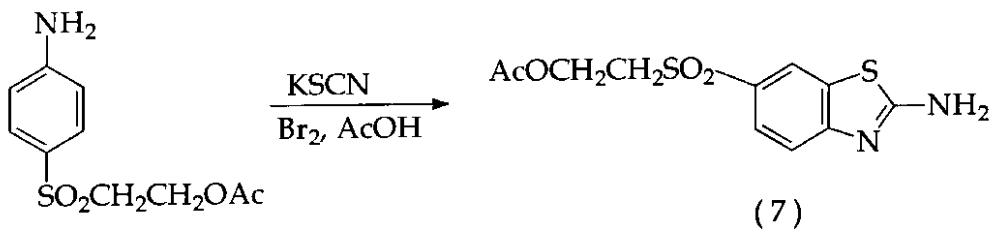
反応式 4

10

20

30

40



(5)

【0026】

前記式3bの分散反応性染料を製造するための他の方法を、前記反応式3に示す。

10

【0027】

式3bの分散反応性染料を得るために、(a)式8で表される2-アミノ-5-(2-ヒドロキシエチルスルホン)ベンゾチアゾールをジアゾ化して、(b)酸性溶液状態に維持された式6のカップラーと共に5~10℃でカップリングして、(c)式9で表される化合物を、無水酢酸を使用して80~90℃で反応させる。

【0028】

前記反応で式9の化合物は、分離して完全乾燥してから無水酢酸と反応させなければならない。

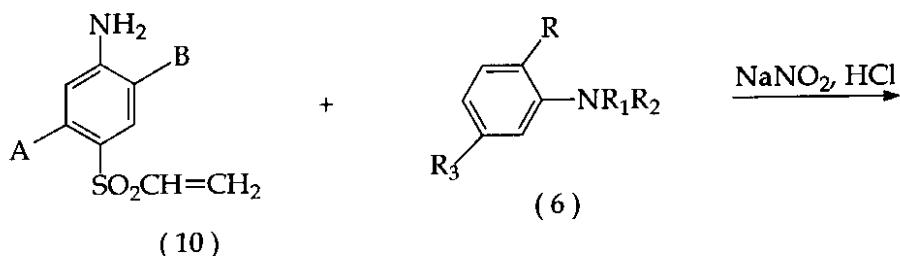
【0029】

以下、式4aで表される分散反応性染料の製造方法を、反応式5に従ってさらに詳細に示す。

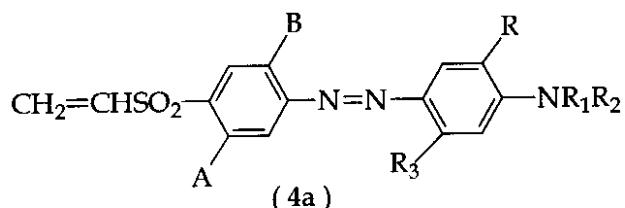
20

【0030】

【化11】

反応式5

30

前記反応式5中、A、Bは水素、アルキルまたはアルコキシを示し、R、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアルキル基を示す。

40

【0031】

式10で表される2,5-置換されたアミノフェニル-4-ビニルスルホン化合物をジアゾ化する。この際、ジアゾ化方法は、通常の方法であって、例えば0~5℃で2,5-置換されたアミノフェニル-4-ビニルスルホンを水に分散させて、濃い塩酸とNaNO₂を添加してジアゾ化反応を行う。そして、他の反応容器で水と濃い塩酸を使用して調製した式6のカップラーの溶液を5℃以下に冷却しておく。その後、前記で調製したジアゾ化溶液にカップリング溶液を0~5℃で加えカップリング反応させる。カップリング溶液をしばらく攪拌した後、塩基を加えて反応溶液のpHを6.5程度にする。生成したビニルスルホン反応基を有する分散反応性染料を濾過して分離する。

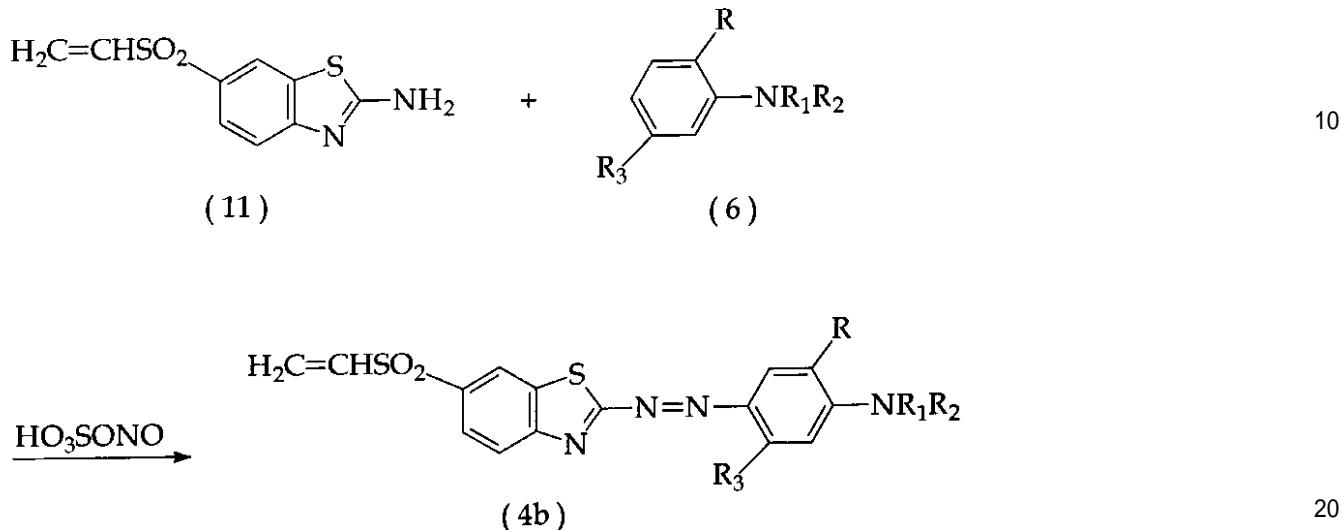
50

【0032】

式4bで表される2-アミノ-5-ビニルスルホン-ベンゾチアゾールを有する分散反応性染料の製造方法を、下記反応式6で詳細に示す。

【0033】

【化12】

反応式6

前記反応式6中、R、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルコキシ、シアノアルキル又はアミノアセチル基を示す。

【0034】

前記反応式6の製造方法をさらに詳細に説明する。

【0035】

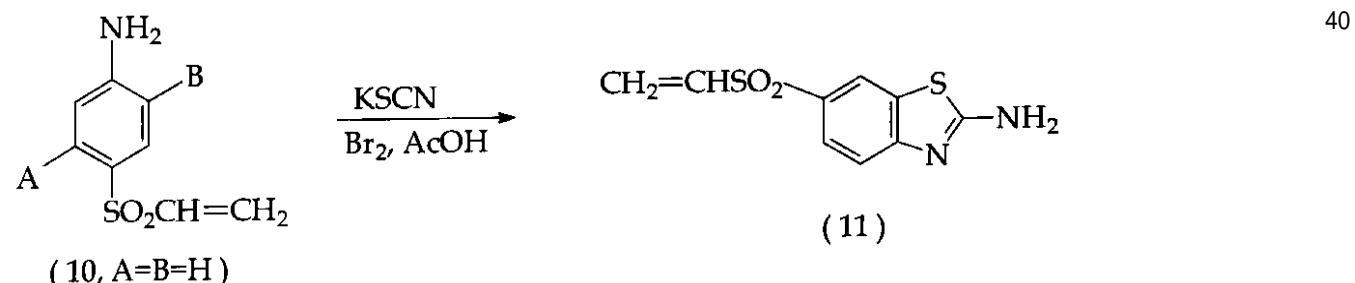
式11の2-アミノ-5-ビニルスルホンベンゾチアゾールを酢酸：プロピオン酸(6:1)混合物に5~10℃で分散させて、ニトロシル硫酸(HO₃SONO)でジアゾ化反応を行う。そして、前記混合物を使用した式6のカップラーの溶液を5~10℃に冷却し、次に、カップラー溶液をジアゾ化溶液に徐々に添加してジアゾ化反応を行う。カップリング溶液を攪拌しNaOAcを加えて反応物のpHを5にした後、濾過で単離して多様な色相の分散反応性染料を製造する。

【0036】

反応式7に示すように、原料の式11の2-アミノ-5-ビニルスルホンベンゾチアゾールを、式10(A, B = H)のアミノフェニル-4-ビニルスルホンをKSCN及びBr₂と反応させて製造する。

【0037】

【化13】

反応式7

【0038】

本発明の分散反応性染料は、毛、絹、ナイロン、ポリウレタン及び混紡織物などを染色する場合の有用な染料である。これらは、広範囲の色をカバーし、優秀な堅牢度と優れた色

相を有し、特に纖維と染料との共有結合により洗濯堅牢度に優れた染色物を得ることができる。

【0039】

以下、実施例を通じて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

【0040】

反応基を有する化合物の例

【0041】

実施例1：4-アミノフェニル-4-アセトキシエチルスルホン(5)の製造

ゴム風船を有するコンデンサを具えた100mlの反応器に、酢酸(60g, 1mol)と水(1.8g, 0.1mol)の混合物を入れて反応溶液の温度を15℃に維持しながら塩化水素ガス(5.5g, 0.15mol)を1.5乃至2時間かけて徐々に反応溶液に注入する。反応混合物に4-アセトアミノフェニル-4-ヒドロキシエチルスルホン(24.3g, 0.1mol)を加えて1時間70~75℃で加熱した後、9時間攪拌する。反応物を室温に冷却した後、濾過して酢酸(5ml)で2回洗浄する。濾過された固体を乾燥した後、氷(10g)と水(25ml)の混合物に分散させて、15%Na₂CO₃水溶液により中和し結晶を濾過する。集めた生成物を水(5ml)で3回洗浄して乾燥し、前記式5で表される白色の4-アミノフェニル-4-アセトキシエチルスルホンを得た(収率=84.8%、純度=97.5%)。

¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) : 1.83(3H, s), 3.42(2H, t), 4.30(2H, t), 6.79(2H, d), 7.56(2H, d)

【0042】

実施例2：2-アミノ-5-(4-アセトキシエチルスルホン)ベンゾチアゾール(7)の製造

4-アミノフェニル-4-アセトキシエチルスルホン(7.3g, 0.03mol)を酢酸(40ml)に分散させた溶液に、20~25℃でKSCN(6.6g, 0.068mol)を加えて30分間攪拌した。酢酸(10ml)に溶解したプロム(2ml, 0.039mol)溶液を10~15℃で1時間にかけて徐々に入れた。この反応溶液を35~40℃に昇温して、この温度で20時間攪拌し、室温に冷却した。反応物を濾過した後、残留物を85℃の水(200ml)中で攪拌し、そのまま濾過した。

【0043】

高温濾過後、濾液を室温に冷却して4N NaOH水溶液によりpHが5程度になるように中和した。沈澱した生成物を濾過して、水で洗浄し、浅い黄色の純粋な式7で表される2-アミノ-5-(4-アセトキシエチルスルホン)ベンゾチアゾールを得た(収率=60%)。

¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) : 1.72(3H, s), 3.57(2H, t), 4.34(2H, t), 7.36(2H, br s), 7.54(1H, d), 7.76(1H, d), 8.22(1H, d)

【0044】

実施例3：アミノフェニル-4-ビニルスルホン(10, A, B=H)の製造

4-アミノフェニル-4-スルファトエチルスルホン(sulfatoethylsulphonate)(57.6g, 0.2mol)を水(390ml)に0~5℃で分散させた。その間、4N NaOH水溶液(100ml)を加えて反応物のpHを8~9に維持し、反応物を徐々に昇温して室温で2時間攪拌した。反応混合物を、濾過して水で洗浄した。単離した生成物を乾燥して、式10(A, B=H)で表されるアミノフェニル-4-ビニルスルホンを得た(収率=81%)。

¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) : 5.95(1H, d), 6.19(1H, d), 5.37(2H, br s), 6.80(2H, d), 6.83(1H, d of d), 7.55(2H, d)

10

20

40

50

【0045】

実施例4：2,5-ジメトキシアミノフェニル-4-ビニルスルホン(10, A, B = OCH₃)の製造

2,5-ジメトキシアミノフェニル-4-スルファトエチルスルホン(sulfatoethylsulfone)(13.6g, 0.04mol)を水(75ml)に加えた溶液を、4N NaOH(12ml)でpHを8~9程度に合わせて、反応物を徐々に昇温して70~75にした。4N NaOH水溶液で反応物のpHが8~9程度を維持するようしながら、70~75で2時間攪拌した。反応物を室温に冷却して生成した結晶を濾過した後、水で洗浄した。単離した生成物を乾燥し、式10(A, B = OCH₃)で表される2,5-ジメトキシアミノフェニル-4-ビニルスルホンを得た(収率 = 94.7%)。 10

¹H NMR(300MHz, Acetone-d₆) : 3.79(3H, s), 3.82(3H, s), 5.37(2H, br s), 5.93(1H, d), 6.20(1H, d), 6.50(1H, s), 6.93(1H, d of d), 7.17(1H, s)

【0046】

実施例5：2-メトキシ-5-メチルアミノフェニル-4-ビニルスルホン(10, A = CH₃, B = OCH₃)の製造

2-メトキシ-5-メチルアミノフェニル-4-スルファトエチルスルホン(13.0g, 0.04mol)を水(65ml)に加えた溶液を、4N NaOH(17ml)でpHを10程度に合わせて、反応物を徐々に昇温して65~70にした。 20

【0047】

反応物を65~70で1.5時間攪拌した後、室温に冷却した。沈澱した生成物を濾過で単離した後、水で洗浄し、化学式10(A = CH₃, B = OCH₃)で表される2-メトキシ-5-メチルアミノフェニル-4-ビニルスルホンを得た(収率 = 90.3%)。

¹H NMR(300MHz, Acetone-d₆) : 2.35(3H, s), 3.85(3H, s), 5.26(2H, br s), 6.00(1H, d), 6.19(1H, d), 6.62(1H, s), 6.76(1H, d of d), 7.30(1H, s)

【0048】

実施例6：2-アミノ-5-ビニルスルホンベンゾチアゾール(11)の製造

アミノフェニル-4-ビニルスルホン(36.6g, 0.02mol)を酢酸(250ml)に分散させた溶液に20~25でKSCN(43g, 0.44mol)を加えて30分間攪拌した。酢酸(50ml)に溶解したプロム(11.3ml, 0.22mol)溶液を10~15で1時間かけて徐々に加えた。反応溶液を35~40に昇温して、この温度で20時間攪拌した後、反応物を室温に冷却した。反応混合物を濾過した。濾液に水(800ml)を加えた後、8N NaOH水溶液により反応物のpHが5程度になるように中和した。沈澱した生成物を濾過して、水で洗浄し、浅い黄色の純粋な式11の2-アミノ-5-ビニルスルホンベンゾチアゾールを得た(収率 = 94.5%)。 30

¹H NMR(300MHz, Acetone-d₆) : 5.95(1H, d), 6.20(1H, d), 6.79(1H, d of d), 7.39(2H, br s), 7.41(1H, d), 7.60(1H, d of d), 8.06(1H, d)

【0049】

染料の例

【0050】

実施例1

4-アミノフェニル-アセトキシエチルスルホン(7.4g, 0.03mol)を水(100ml)に分散させた分散液に、3N NaNO₂(10.5ml, 0.032mol)を加えた後、0~5に維持した。氷(30g)及び35%塩酸(6.5ml, 50

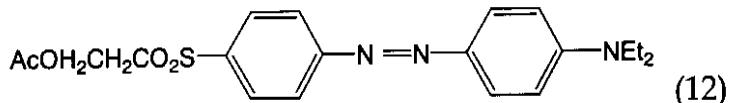
0.075 mol) を加え 0 ~ 5 ℃ で 1 時間攪拌してジアゾ化を完了した。スルファミック酸 (sulfamic acid) を加えて過量の亜硝酸を除去した。

【0051】

一方、別の反応溶液で、N,N-ジエチルアニリン (5.0 g, 0.033 mol) を水 (100 ml) に加え、0 ~ 5 ℃ に維持した後、35% 塩酸 (10 ml, 0.115 mol) を加えた。これを前記ジアゾ液に 0 ~ 5 ℃ で徐々に添加して 1 時間攪拌した。反応溶液に 15% Na₂CO₃ 水溶液を加えて反応溶液の pH を 6.5 程度に維持した。沈澱した染料を、濾過で回収して、次式 12 で表されるオレンジ色の分散反応性染料を得た (収率 = 88.5%, max = 459 nm, λ = 38,100)。

【0052】

【化14】



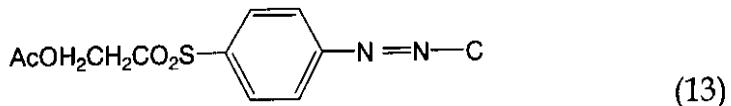
【0053】

実施例 2 ~ 7

前記実施例 1 と同様な方法により適切なカップラー (C, 0.033 mol) を使用して、次の表 1 に示す例を実施し、次式 13 で表される分散反応性染料を得た。

【0054】

【化15】



【0055】

【表1】

実施例	カップラー(C)	ϵ	λ_{\max} (nm)	収率 g (%)
				10
2		37,400	463	10.3 (82.4)
3		40,800	486	13.2 (95.6)
4		33,500	510	13.1 (89.1)
5		27,000	447	11.1 (83.5)
6		27,500	490	13.1 (89.7)
7		31,600	510	13.8 (88.5)

20

20

30

【0056】

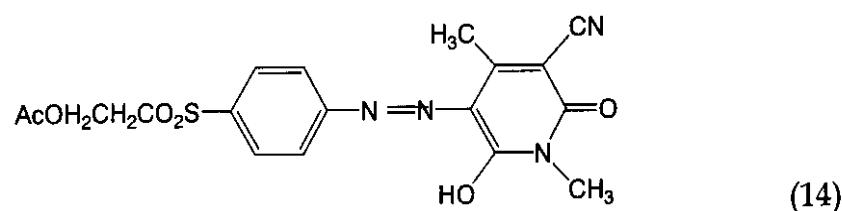
実施例8

前記実施例1と同様な方法により4-アミノフェニル- - -アセトキシエチルスルホン(7.4g, 0.03mol)を使用してジアゾ体を製造した。1,4-ジメチル-2,6-ジオキソ-1,2,3,6-テトラヒドロ-ピリジン-3-カルボニトリル(5.04g, 0.031mol)を0.4N NaOH溶液(80ml)に溶解して0~5に維持した。これを前記で得られたジアゾ液に0~5で徐々に添加して1時間攪拌してカップリングを完了させた。反応溶液に15% Na₂CO₃水溶液をゆっくり加えて反応溶液をpH 6.5程度に維持した。沈澱した生成物を、濾過で回収して、次の式14で表される黄色の分散反応性染料を得た(収率=93.6%, λ_{\max} =420nm, =49,000)。

40

【0057】

【化16】



50

【0058】

実施例9

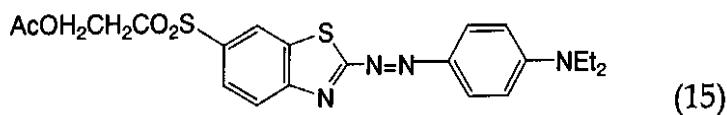
酢酸：プロピオン酸（6:1）混合物（40ml）に2-アミノ-5-（-アセトキシエチルスルホン）ベンゾチアゾール（6.0g、0.02mol）を徐々に加えた混合物に、42% HO_3SONO （4.4ml、0.023mol）を5~10で30分程度にかけて徐々に加えた後、5~10で1時間攪拌しジアゾ化を完了して、ウレアを加えて過量の亜硝酸を除去した。

【0059】

一方、N,N-ジエチルアニリン（3.3g、0.022mol）を酢酸：プロピオン酸（6:1）混合物（33ml）に溶解して、これを5~10に維持した後、前記で得られたジアゾ液に徐々に添加して1時間攪拌した。反応溶液に酢酸ナトリウム（13.3g）を入れてpHを5に調節し、30分間攪拌した。その後、反応物を氷水（50ml）に加えてしばらく攪拌し濾過及び乾燥して、次式15で表される紫色の分散反応性染料を得た（収率=98.9%，max=527nm, =25,800）。

【0060】

【化17】



10

20

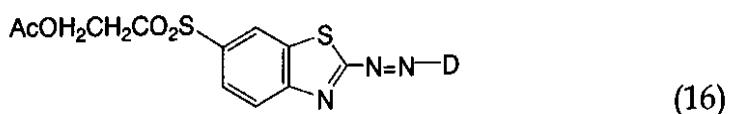
【0061】

実施例10~16

前記実施例9と同様な方法により、適切なカップラー（D、0.022mol）を用いて、次の表2に示す例を実施して、次式16で表される分散反応性染料を得た。

【0062】

【化18】



30

【0063】

【表2】

実施例	カップラー(D)	ϵ	λ_{\max} (nm)	収率 g (%)
10		23,400	536	8.0 (84.4)
11		41,200	542	9.0 (87.1)
12		22,800	585	6.7 (61.2)
13		27,200	530	8.5 (84.8)
14		31,800	549	8.9 (81.8)
15		26,800	495	10.0 (99.0)
16		32,700	506	10.3 (98.3)

10

20

30

40

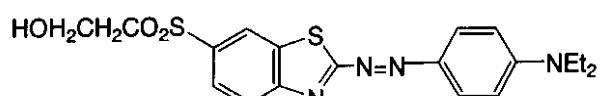
【0064】

実施例 17

2-アミノ-5-(-アセトキシエチルスルホン)ベンゾチアゾールの代りに2-アミノ-5-(-ヒドロキシエチルスルホン)ベンゾチアゾール(5.2 g, 0.02 mol)を使用し、カップラーとして、N,N-ジエチルアニリン(3.3 g, 0.022 mol)を使用して、前記実施例9と同様な方法によりカップリングして、次式17で表される化合物を得た。これを乾燥した後、1 gを取り無水酢酸(3.6 ml)に入れて85~90度で1.5時間加熱した後、室温に冷却して、氷水(80 g)に徐々に入れて1時間攪拌した。生成した固体生成物を濾過で分離し、次式18で表される化合物を得た(収率=100%)。

【0065】

【化19】

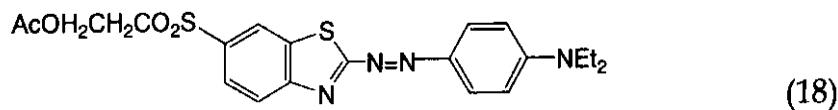


(17)

【0066】

50

【化20】



【0067】

実施例18

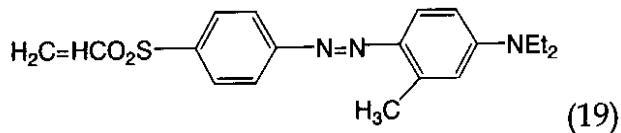
アミノフェニル-4-ビニルスルホン(3.66 g, 0.02 mol)を水(80 ml)に分散させた溶液に、3N NaNO₂(7 ml, 0.021 mol)を加え混合物を0~5℃に維持した。氷(30 g)及び35%塩酸(4.4 ml, 0.051 mol)を加え0~5℃で1時間攪拌してジアゾ化を完了させ、スルファミック酸(sulfamic acid)を加えて過量の亜硝酸を除去した。 10

【0068】

一方、別の反応器で、N,N-ジエチル-m-トルイジン(3.6 g, 0.022 mol)を水(65 ml)に加えた溶液を0~5℃に維持した後、35%塩酸(6.5 ml, 0.075 mol)を加えた。これを前記得られたジアゾ液に0~5℃で徐々に添加し1時間攪拌した。反応溶液に15% Na₂CO₃水溶液を加え反応溶液をpH 6.5程度に維持した。沈澱した染料を濾過で集め、次式19で表される分散反応性染料を得た(収率=95.2%, max = 467 nm, λ = 34,500)。 20

【0069】

【化21】



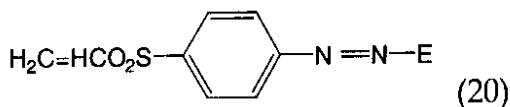
【0070】

実施例19~20

前記実施例18と同様な方法により、適切なカップラー(E, 0.022 mol)を使用して、次の表3に示した例を実施して、次式20で表される分散反応性染料を得た。 30

【0071】

【化22】



【0072】

【表3】

実施例	カップラー(E)	ϵ	λ_{\max} (nm)	収率 g (%)	
				19	20
19		40,600	488	7.2 (90.0)	
20		36,300	511	8.5 (98.8)	10

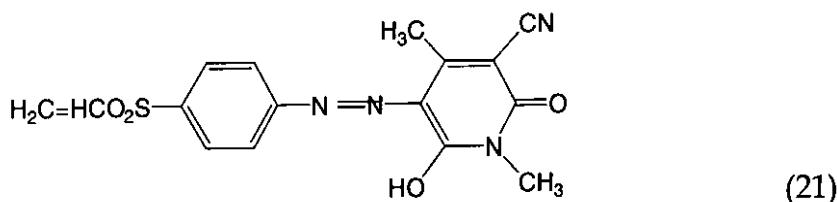
【0073】

実施例 21

アミノフェニル - 4 - ビニルスルホン (3.66 g, 0.02 mol) を、前記実施例 18 と同様な方法によりジアゾ化した。1,4-ジメチル - 2,6-ジオキソ - 1,2,3,6-テトラヒドロ - ピリジン - 3 - カルボニトリル (3.41 g, 0.021 mol) を 0.4 N NaOH 溶液 (80 ml) に溶解して 0 ~ 5 に維持した。これを前記得られたジアゾ液に 0 ~ 5 で徐々に添加して 1 時間攪拌し、カップリング反応を完了させた。次に、反応溶液に 15% Na₂CO₃ 水溶液を加えて反応溶液を pH 6.5 程度にした。沈澱した生成物を濾過で回収して、次式 21 で表される黄色の分散反応性染料を得た (収率 = 94.4%, $\lambda_{\max} = 421$ nm, $\epsilon = 50,400$)。

【0074】

【化 23】



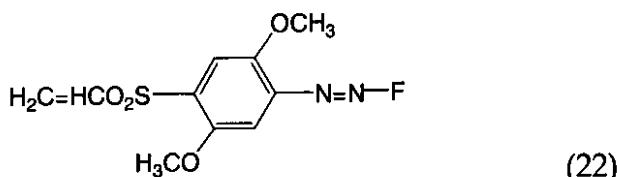
【0075】

実施例 22 ~ 26

前記実施例 18 と同様な方法により、2,5-ジメトキシアミノフェニル - 4 - ビニルスルホン (4.86 g, 0.02 mol) をジアゾ体として使用し、適切なカップラー (F, 0.022 mol) を使用して、次の表 4 に示す例を実施して、次式 22 で表される分散反応性染料を得た。

【0076】

【化 24】



【0077】

【表 4】

実施例	カップラー(F)	ϵ	λ_{\max} (nm)	吸率 g (%)	
				10	20
22		29,400	471	7.3 (90.5)	
23		32,400	479	8.0 (95.9)	
24		46,300	505	9.1 (98.9)	
25		36,700	530	8.3 (84.7)	
26		33,500	508	9.5 (97.5)	

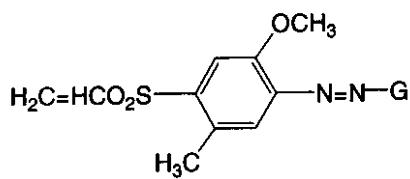
【0078】

実施例 27 ~ 31

前記実施例 18 と同様な方法により、2-メトキシ-5-メチルアミノフェニル-4-ビニルスルホン (4.6 g、0.02 mol) をジアゾ体として使用し、適切なカップラー (G、0.022 mol) を使用して、次の表 5 に示す例を実施して、次式 23 で表される分散反応性染料を得た。

【0079】

【化 25】



(23)

【0080】

【表 5】

30

40

実施例	カップラー(G)	ε	λ_{\max} (nm)	収率 g (%)	
				10	20
27		28,700	457	6.4 (82.7)	
28		30,600	465	7.7 (96.0)	
29		42,900	496	8.5 (95.7)	
30		31,800	521	6.9 (66.2)	
31		28,100	500	8.6 (91.3)	

【0081】

実施例32

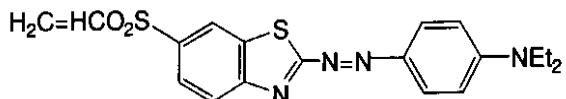
酢酸：プロピオン酸(6:1)混合物(40ml)に、2-アミノ-5-ビニルスルホンベンゾチアゾール(4.8g、0.02mol)を加えた混合物を、42%HO₃SO NO(4.4ml、0.023mol)に5~10で30分程度にかけて徐々に加えた後、5~10で1時間攪拌してジアゾ化を完了し、ウレアを加えて過量の亜硝酸を除去した。

【0082】

一方、N,N-ジエチルアニリン(3.3g、0.022mol)を酢酸：プロピオン酸(6:1)混合物(33ml)に溶解して、これを5~10に維持した後、前記得られたジアゾ液に徐々に添加して5~10で1時間攪拌した。反応溶液に酢酸ナトリウム(13.3g)を加えて反応混合物のpHを5に調節し、30分間攪拌した。その後、反応物を氷水(50ml)に加えてしばらく攪拌し、濾過及び乾燥して、次式24で表される紫色の固体分散反応性染料を得た(収率=74%，max=524nm，=26,000)。

【0083】

【化26】



(24)

10

20

30

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
25 July 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/057370 A1

(51) International Patent Classification: C09B 62/51

Hana Appl., Shinsung-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-345

(21) International Application Number: PCT/KR02/00069

(KR), KIM, Tae Kyung [KR/KR]; 135-903 Hanbit

(22) International Filing Date: 16 January 2002 (16.01.2002)

Apt., Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-755 (KR).

(25) Filing Language: English

KIM, Sun Il [KR/KR]; 106-1705 Subimaeul Apt.,

(26) Publication Language: English

Beop-dong, Daeduk-ku, Daejeon 305-060 (KR). SHIN, Jong Il [KR/KR]; 119-1304 Hanbit Apt., Uheun-dong,

(30) Priority Data: 2001/2733 17 January 2001 (17.01.2001) KR

Yusung-ku, Daejeon 305-755 (KR).

2001/3009 18 January 2001 (18.01.2001) KR

2001/4026 29 January 2001 (29.01.2001) KR

(74) Agent: HUH, Sang Hoon; 13th fl. Hycecheon Building,

831 Yeoksam-dong, Gangnam-ku, Seoul 135-792 (KR).

(71) Applicant (for all designated States except US): KOREA

(81) Designated States (national): CN, JP, US.

RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY [KR/KR]; 100 Lang-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-343 (KR).

(84) Designated States (regional): European patent (AU, BE,

CH, CX, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

NL, PT, SE, TR).

(72) Inventors: and

Published:

(75) Inventors/Applicants (for US only): OH, Seo Wha [KR/KR]; 383-23 Doryong-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-340 (KR). SHIN, Seung Rim [KR/KR]; 109-601

with international search report

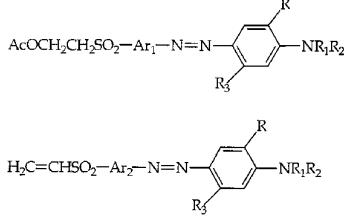
— entirely in electronic form (except for this front page) and

available upon request from the International Bureau

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: DISPERS-REACTIVE DYES CONTAINING ACETOXYMETHYLSULFONE OR VINYL SULFONE AND THEIR PROCESS

WO 02/057370 A1



(3)

(4)

(57) Abstract: The present invention relates to water insoluble disperse-reactive dyes expressed by the formula (3) and (4) and to their preparation, (3) (4) wherein each of Ar₁ and Ar₂ represents aryl or benzothiazole group, and each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminooacyl group.

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

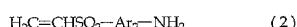
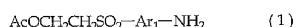
**DISPERSE-REACTIVE DYES CONTAINING ACETOXYETHYLSULFONE
OR VINYLSULFONE AND THEIR PROCESS**

BACKGROUND OF THE INVENTION

5 **Field of the Invention**

The invention relates to new disperse-reactive dyes and to their preparation. More specifically, the present invention relates to the disperse-reactive dyes with acetoxyethylsulfone and vinylsulfone as reactive groups represented by the formula (1) and (2),

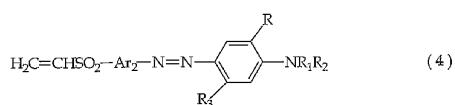
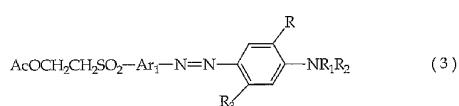
10



Wherein each of Ar_1 and Ar_2 is aryl or benzothiazole.

15

According to the invention, there are provided water insoluble disperse-reactive dyes expressed by the formula (3) and (4).



20 wherein each of Ar_1 and Ar_2 represents aryl or benzothiazole group, and each of R , R_1 , R_2 , and R_3 independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group.

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

Description of the Related Art

For dyeing of wool, silk, nylon and polyurethane, there have been generally employed water-soluble dyes such as acid dyes, metal complex dyes and reactive dyes. The largest number of acid and metal complex dyes are 5 constituted azo dyes, which are capable of releasing some carcinogenic aromatic amines as a result of the reductive cleavage of azo bonds. It has been also reported that azo dyes can be metabolically cleaved by enzymatic reduction in the human organs.

In 1995, the German law on harmful substances listed 20 hazardous 10 aromatic amines, and prohibited the import as well as selling of textiles and goods dyed with dyestuff based on cleavable those amines. Recently, the environmental protection are becoming important concern, therefore the use of metal complex dyes including heavy metals has been strictly regulated. The conventional acid and metal complex dyes have high water solubility, and they 15 cause dyeing wastewater containing a high concentration of residual dyes. And also those dyes give poor washing fastness. The conventional reactive dyes exhibit very good washing fastness by forming a covalent bond between fiber and dye. However the dyeing with reactive dyes is carried out under alkali condition, it may cause degradation of wool or silk fiber.

20 In 1960, the water-insoluble disperse-reactive dyes were introduced by ICI(Imperial Chemical Industries Ltd.) as Procinyl dyestuff.

In present several disperse-reactive dyes are commercially available and the research is continuously progressing.

25 **SUMMARY OF THE INVENTION**

An object of this invention is to provide water-insoluble disperse-reactive dyes which have reactive group to form covalent bond with fibers, and do not include carcinogenic harmful amines or heavy metals.

As a result of continuous studies in order to prepare water-insoluble 30 disperse-reactive dyes of high brilliance and fastness, especially washing

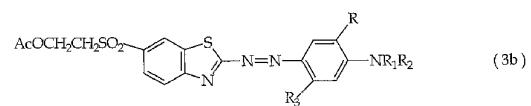
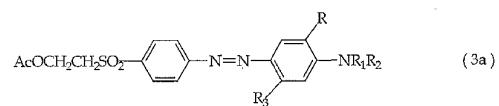
WO 02/057370

PCT/KR02/00069

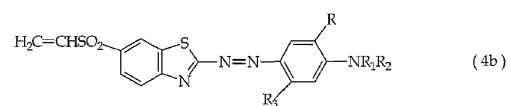
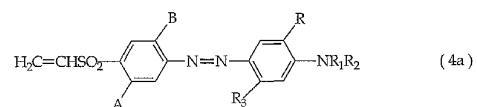
fastness, the inventors completed this invention by synthesizing water-insoluble disperse-reactive dyes having β -acetoxyethylsulfone and vinylsulfone as reactive group.

5 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

This invention provides water-insoluble disperse-reactive dyes represented by the general formula (3a), (3b), (4a) and (4b), which is combined with reactive groups such as β -acetoxyethylsulfone or vinylsulfone group,



10



15 wherein each of A and B represents hydrogen, alkyl or alkoxy group, and each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group.

In accordance with one aspect of the present invention, there is provided a process for the production of water-insoluble disperse-reactive dyes

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

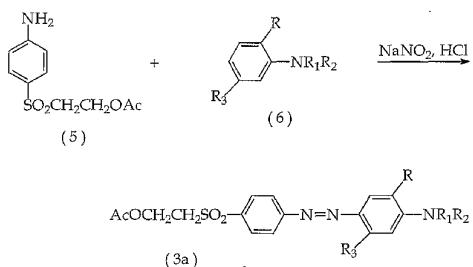
which are suitable for the dyeing of wool, silk, nylon, polyurethane and mixed-fibers.

According to this invention, the disperse-reactive dyes having β -acetoxyethylsulfone or vinylsulfone group are prepared as follows;

5 (a) diazotizing each of 4-aminophenyl- β -acetoxyethylsulfone, 2-amino-5-(β -acetoxyethylsulfone)benzothiazole, 2, 5-substituted-aminophenyl-4-vinylsulfone or 2-amino-5-vinylsulfonebenzothiazole expressed by the following formula 5, 7, 10 and 11; and

10 (b) coupling with the coupler of formula 6 keeping in acidic condition. The individual preparation methods are described more in detail as shown in Scheme 1, 2, 3, 5 and 6.

Scheme 1



15 wherein each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group.

According to the above Scheme 1, the preparation method of disperse-reactive dye expressed by the formula 3a is explained in more detail.

20 4-Aminophenyl- β -acetoxyethylsulfone of formula 5 is diazotized. A generally available diazotization method is adapted, which means that after dispersing the 4-aminophenyl- β -acetoxyethylsulfone in water at 0-5 °C and the diazotization reaction is carried with the addition of concentrated

WO 02/057370

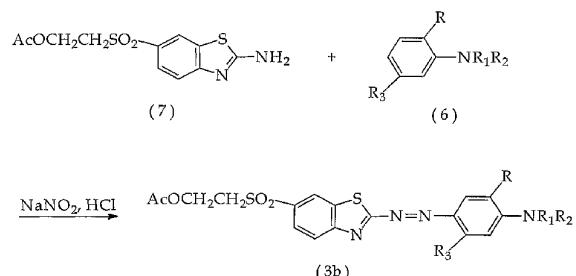
PCT/KR02/00069

hydrochloric acid and NaNO₂. And the coupler solution under acidic condition is cooled down below 5 °C to carry out the coupling reaction with the diazotized compound at 0-5 °C. And then the prepared coupler solution is slowly added to the diazotized solution at 0-5 °C, stirred, neutralized with 5 alkali solution, preferably to the pH 6.5 and filtered to obtain a final product.

As a raw material, 4-aminophenyl- β -acetoxymethylsulfone compound presented by the formula 5 is synthesized by the simple reaction of 4-acetaminophenyl- β -hydroxyethylsulfone with a mixture of hydrogen chloride and acetic acid(Korea Patent No 198829).

10 The preparation method of the disperse-reactive dyes having 2-amino-5-(β -acetoxymethylsulfone)benzothiazole of formula 3b is expressed in more detail the following Scheme 2,

Scheme 2



15 wherein each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group.

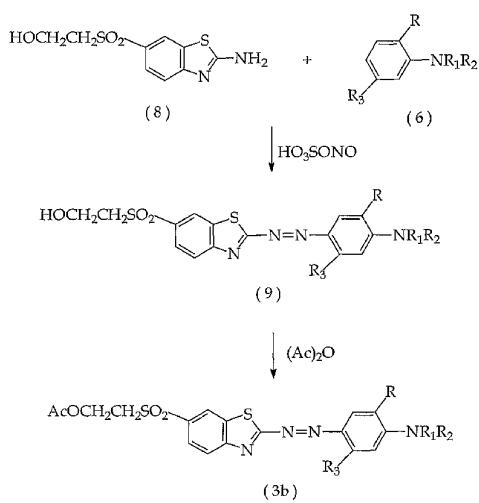
According to the present invention, the disperse-reactive dyes of 20 formula 3b may be prepared in various preparing methods, which is differentiated by starting material used.

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

The above Scheme 2 represents 2-amino-5-(β -acetoxyethylsulfone)benzothiazole of formula 7 is used as a starting material, on the other hand 2-amino-5-(β -hydroxyethylsulfone)benzothiazole of formula 8 can also be used as a starting material as shown in the following Scheme 3,

5

Scheme 3

wherein each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group.

10

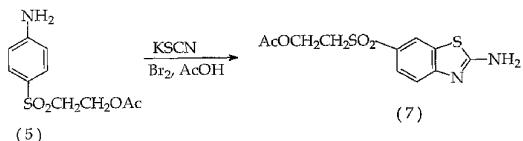
The preparation method of the Scheme 2 is described in more detail. 2-Amino-5-(β -acetoxyethylsulfone)benzothiazole of formula 7 is dispersed at 5-10 °C in acid mixture (6 parts acetic acid : 1 part propionic acid) with nitrosylsulfuric acid to carry out diazotization. The solution of coupler of

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

formula 6 in acid mixture is cooled down at 5-10 °C, and then this solution is slowly added to the diazotized solution to carry out the coupling reaction. The coupling solution is stirred, adjusted to pH 5 with NaOAc and isolated by filtration to get disperse-reactive dyes having a wide range of colors.

5 As shown in the following Scheme 4, the 2-amino-5-(β -acetoxyethylsulfone)benzothiazole as a raw material of the formula 7 is prepared by reacting 4-aminophenyl- β -acetoxyethylsulfone of formula 5 with KSCN and Br₂ in acetic acid.

10 **Scheme 4**

15 Another method to prepare the disperse-reactive dye of formula 3b is presented in the above Scheme 3. To obtain the dyestuff of formula 3b, the disperse-reactive dyes synthesized by :

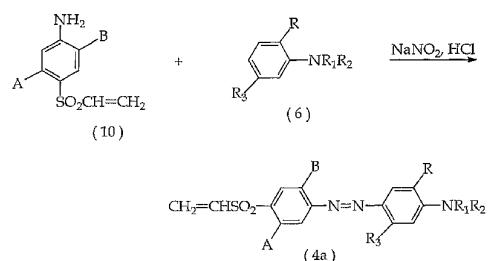
- (a) diazotizing 2-amino-5-(β -hydroxyethylsulfone)benzothiazole of formula 8;
- (b) coupling with the couplers of formula 6 keeping in acidic condition at 5-10 °C; and
- 20 (c) reacting with acetic anhydride of the compound of formula 9 at 80-90 °C.

In this reaction, the compound of formula 9 should be separated and dried before it is reacted with acetic anhydride.

25 Hereunder, the process for synthesizing a disperse-reactive dye presented by the formula 4a is described more in detail as shown in Scheme 5.

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

Scheme 5

wherein each of A and B is a hydrogen, alkyl or alkoxy group, and each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or 5 aminoacetyl group.

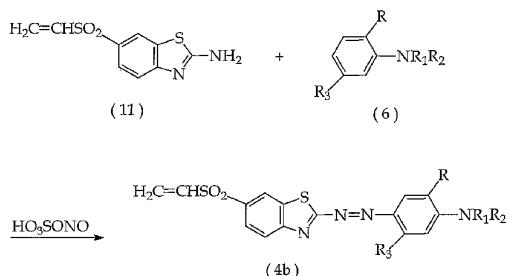
2, 5-Substituted-aminophenyl-4-vinylsulfone of formula 10 is diazotized. The diazotization is accomplished by commonly available method, for example, 2, 5-substituted-aminophenyl-4-vinylsulfone is dispersed in water at 0-5 °C, and the diazotization is carried out with adding of concentrated hydrochloric acid 10 and NaNO₂. In another vessel, the solution of coupler of formula 6 prepared by using concentrated hydrochloric acid and water is cooled down below 5 °C, which is slowly added to the above prepared diazotized solution at 0-5 °C to carry out the coupling reaction. This coupling solution is stirred for a while and neutralized by using alkali solution up to pH 6.5. The final 15 disperse-reactive dye products having vinylsulfone reactive group is isolated by filtration.

The preparation method of the disperse-reactive dyes having 2-amino-5-vinylsulfone-benzothiazole of formula 4b is expressed in more detail the following formula Scheme 6,

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

Scheme 6



wherein each of R, R₁, R₂ and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group.

5

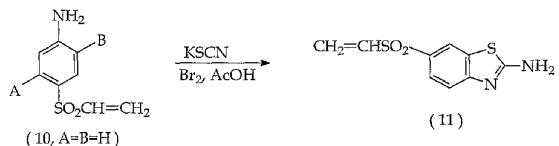
The preparation method of the Scheme 6 is described in more detail. 2-amino-5-vinylsulfone-benzothiazole of formula 11 is dispersed at 5-10 °C in acid mixture (6 parts acetic acid : 1 part propionic acid) with nitrosylsulfuric acid to carry out diazotization. The solution of coupler of formula 6 in acid mixture is cooled down at 5-10 °C, and then this solution is slowly added to the diazotized solution to carry out the coupling reaction. The coupling solution is stirred, adjusted to pH 5 with NaOAc and isolated by filtration to get disperse-reactive dyes having a wide range of colors.

The 2-amino-5-vinylsulfone-benzothiazole as a raw material of the formula 11 is prepared by reacting aminophenyl-4-vinylsulfone of formula 10(A, B =H) with KSCN and Br₂ as shown in Scheme 7.

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

Scheme 7



The disperse-reactive dyes of the present invention are valuable dyestuff in case of dyeing to wool, silk, nylon, polyurethane and mixed-fibers. They cover a wide range of colors with excellent brightness and good fastness, especially washing fastness by the covalent bonds to form between dye and fiber.

10 The following specific examples are intended to be illustrative of the invention and should not be construed as limiting the scope of the invention as defined by appended claims.

EXAMPLES OF THE COMPOUNDS CONTAINING REACTIVE GROUPS

Example 1. Preparation of 4-aminophenyl- β -acetoxyethylsulfone(5)

15 To 100 ml flask equipped with condenser with a balloon was added a
 mixture of acetic acid (60 g, 1 mol) and water(1.8 g, 0.1 mol), and then HCl gas
 (5.5 g, 0.15 mol) was slowly added to the reaction solution for 1.5-2 hours at 15
 °C. Thereafter 4-acetaminophenyl- β -hydroxyethylsulfone(24.3 g, 0.1 mol) was
 added to the reaction mixture and slowly heated to 70-75 °C for 1 hour and
 20 stirred 9 hours. And then the reaction mixture was cooled down to room
 temperature, filtered and washed with acetic acid(5 ml) twice. After drying
 the isolated product, it was dispersed in a mixture of ice(10 g) and water(25 ml)
 and neutralized with 15% Na₂CO₃ aqueous solution. The collected product
 was washed with water(5 ml) three times and dried to obtain
 25 4-aminophenyl- β -acetoxymethylsulfone of formula 5 as a white solid (Yield =
 84.8%, purity = 97.5%).

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) : 1.83(3H, s), 3.42(2H, t), 4.30(2H, t), 6.79(2H, d), 7.56(2H, d)

5 **Example 2. Preparation of 2-amino-5-(β -acetoxyethylsulfone)benzothiazole(7)**

To a dispersed solution of 4-aminophenyl- β -acetoxyethyl- sulfone(7.3 g, 0.0 3mol) in acetic acid(40 ml) was added KSCN(6.6 g, 0.068 mol) at 20-25 °C and this mixture was stirred for 30 minutes. Bromine(2 ml, 0.039 mol) in acetic acid(10 ml) was added dropwise over 1 hour at 10-15 °C. Thereafter the 10 reaction mixture was heated to 35-40 °C, stirred for 20 hours, and cooled down to room temperature. The reaction mixture was filtered and the residue was stirred in water(200 ml) at 85 °C. After hot filtration, the filtrate was cooled down to room temperature and neutralized with 4N NaOH aqueous solution to pH 5. The precipitated product was filtered and washed with water to give 15 pale yellow colored product 2-amino-5-(β -acetoxyethylsulfone)benzothiazole of formula 7 (Yield = 60%).

¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) : 1.72(3H, s), 3.57(2H, t), 4.34(2H, t), 7.36(2H, br s), 7.54(1H, d), 7.76(1H, d), 8.22(1H, d)

20 **Example 3. Preparation of aminophenyl-4-vinylsulfone (10, A, B = H)**

The solution of 4-aminophenyl- β -sulfatoethylsulfone (57.6 g, 0.20 mol) was dispersed in water(390 ml) at 0-5 °C. In the meanwhile, the pH of the reaction mixture was maintained between 8 and 9 by the addition of 4N NaOH aqueous solution (100 ml) and stirred for 2 hours at room temperature. The 25 reaction mixture was filtered and washed with water. The isolated product was dried to give aminophenyl-4-vinylsulfone of formula 10 (A, B = H) (Yield = 81%).

¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) : 5.95(1H, d), 6.19(1H, d), 5.37(2H, br s) 6.80(2H, d), 6.83(1H, d of d), 7.55(2H, d)

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

**Example 4. Preparation of 2, 5-dimethoxyaminophenyl-4-vinylsulfone
(10, A, B = OCH₃)**

The solution of 2, 5-dimethoxyaminophenyl-4- β -sulfatoethylsulfone(13.6 g, 0.04 mol) in water(75 ml) was adjusted to pH 8-9 with 4N NaOH(12 ml) and heated slowly to 70-75 °C. The pH of the reaction mixture was maintained between 8 and 9 by the addition of 4N NaOH aqueous solution, and stirred for 2 hours at 70-75 °C. The reaction mixture was cooled down to room temperature, filtered and washed with water. The isolated product was dried to give 2, 5-dimethoxyamino- phenyl-4- vinylsulfone of formula 10 (A, B = OCH₃) (Yield = 94.7%).

¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) : 3.79(3H, s), 3.82(3H, s), 5.37(2H, br s), 5.93(1H, d), 6.20(1H, d), 6.50(1H, s), 6.93(1H, d of d), 7.17(1H, s)

**Example 5. Preparation of 2-methoxy-5-methylaminophenyl-4-vinylsulfone
(10, A = CH₃, B = OCH₃)**

The solution of 2-methoxy-5-methylaminophenyl-4- β -sulfatoethylsulfone (13.0 g, 0.04 mol) in water(65 ml) was adjusted to pH 10 with 4N NaOH (17 ml) and slowly heated to 65-70 °C. The reaction mixture was stirred for 1.5 hours at 65-70 °C, and then cooled down to room temperature. The precipitated product was isolated by filtration and washed with water to obtain 2-methoxy-5-methylamino phenyl-4-vinyl- sulfone of formula 10 (A = CH₃, B = OCH₃) (Yield = 90.3%).

¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) : 2.35(3H, s), 3.85(3H, s), 5.26(2H, br s), 6.00(1H, d), 6.19(1H, d), 6.62(1H, s), 6.76(1H, d of d), 7.30(1H, s)

25

Example 6. Preparation of 2-amino-5-vinylsulfone-benzothiazole (11)

To a dispersed solution of aminophenyl-4-vinylsulfone(36.6 g, 0.20 mol) in acetic acid (250 ml) was added KSCN(43 g, 0.44 mol) at 20-25 °C and this mixture was stirred for 30 minutes. Bromine(11.3 ml, 0.22 mol) in acetic acid(50 ml) was added dropwise over 1 hour at 10-15 °C. Thereafter the

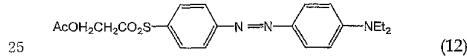
WO 02/057370

PCT/KR02/00069

reaction mixture was heated to 35-40 °C, stirred for 20 hours and cooled down to room temperature. The reaction mixture was filtered. Thereafter the filtrate was diluted with water(800 ml) and neutralized with 8N NaOH aqueous solution to pH 5. The precipitated product was filtered and washed with 5 water to give pale yellow colored product 2-amino-5-vinylsulfone-benzothiazole of formula 11 (Yield = 94.5%).
¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) : 5.95(1H, d), 6.20(1H, d), 6.79(1H, d of d), 7.39(2H, br s), 7.41(1H, d), 7.60(1H, d of d), 8.06(1H, d)

10 **EXAMPLES OF THE DYES****Example 1**

To a dispersed solution of 4-aminophenyl- β -acetoxyethyl- sulfone(7.4 g, 0.03 mol) in water(100 ml) was added 3N NaNO₂(10.5 ml, 0.032 mol), and the mixture was maintained at 0-5 °C. Ice(30 g) and 35% HCl(6.5 ml, 0.075 mol) 15 were added, and stirred for 1 hour at 0-5 °C to complete diazotization. The excess nitrous acid was destroyed by the addition of sulfamic acid. N, N-Diethylaniline(5.0 g, 0.033 mol) in water(100 ml) was maintained at the temperature 0-5 °C and added 35% HCl(10 ml, 0.115 mol) at a separate reactor. The ensuring solution was slowly added to the diazotized solution at 0-5 °C. 20 The mixture was stirred for 1 hour and adjusted to pH 6.5 with 15% Na₂CO₃ solution. The precipitated dye was collected by filtration and obtained orange colored disperse-reactive dye of formula 12 (Yield = 88.5%, λ_{max} = 459nm, ϵ = 38,100).

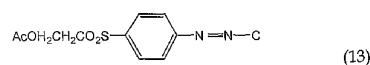
**Example 2-7**

The examples in the following Table 1 were carried out in the manner of Example 1 using the appropriate coupler(C, 0.033 mol) to obtain

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

disperse-reactive dyes of formula 13.

5 **Table 1**

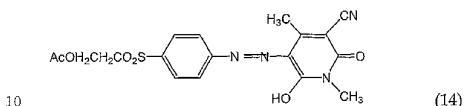
Example No.	Coupler(C)	ϵ	λ_{\max} (nm)	Yield g(%)
2		37,400	463	10.3 (82.4)
3		40,800	486	13.2 (95.6)
4		33,500	510	13.1 (89.1)
5		27,000	447	11.1 (83.5)
6		27,500	490	13.1 (89.7)
7		31,600	510	13.8 (88.5)

Example 84-Aminophenyl- β -acetoxyethylsulfone(7.4 g, 0.03 mol) was diazotized

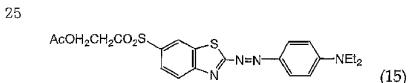
WO 02/057370

PCT/KR02/00069

by the same method of example 1. 1, 4-dimethyl-2, 6-dioxo- 1, 2, 3, 6-tetrahydro-pyridine-3-carbonitrile(5.04 g, 0.031 mol) was dissolved in 0.4N NaOH solution (80 ml) and maintained at the temperature 0-5 °C. The ensuing solution was slowly added to the diazotized solution at a temperature 5 0-5 °C and stirred for 1 hour to complete coupling. And then 15% Na₂CO₃ solution was slowly added to adjust the pH of the mixture to 6.5. The precipitated product was collected by filtration and obtained yellow colored disperse-reactive dye of formula 14 (Yield = 93.6%, λ_{\max} = 420nm, ε = 49,000).

**Example 9**

To a mixture of 2-amino-5-(β -acetoxyethylsulfone)benzo-thiazole(6.0 g, 0.02 mol) in acid mixture(40 ml, 6 parts acetic : 1 part propionic acid) was 15 added dropwise 42% HO₃SONO(4.4 ml, 0.023 mol) over 30 minutes at temperature 5-10 °C. This reaction mixture was stirred for 1 hour at 5-10 °C to complete diazotization. Excess nitrous acid was destroyed by the addition of urea. A solution of *N,N*-diethylaniline(3.3 g, 0.022 mol) in acid mixture(33 ml) was maintained at 5-10 °C, which was added slowly to the diazotized solution 20 and then stirred for 1 hour. Sodium acetate(13.3 g) was added and stirred for 30 minutes to adjust the pH 5 of the reaction mixture. And then the reaction mixture was poured into ice-cold water(50 ml), stirred for a while, filtered and dried. The violet colored disperse-reactive dye was obtained as shown in formula 15 (Yield = 98.9%, λ_{\max} = 527nm, ε = 25,800).



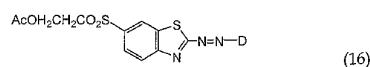
WO 02/057370

PCT/KR02/00069

Example 10-16

The examples in the following Table 2 were carried out in the manner of example 9 using the appropriate coupler(D, 0.022 mol) to obtain disperse-reactive dyes of formula 16.

5

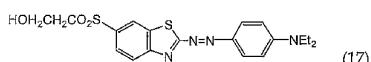
**Table 2**

Example No.	Coupler(D)	ϵ	λ_{\max} (nm)	Yield g(%)
10		23,400	536	8.0 (84.4)
11		41,200	542	9.0 (87.1)
12		22,800	585	6.7 (61.2)
13		27,200	530	8.5 (84.8)
14		31,800	549	8.9 (81.8)
15		26,800	495	10.0 (99.0)
16		32,700	506	10.3 (98.3)

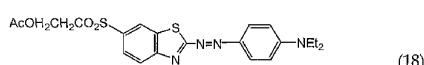
Example 17

This reaction was carried out in the manner of example 9 using 2-amino-5-(β -hydroxyethylsulfone)benzothiazole(5.2 g, 0.02 mol) instead of 5 2-amino-5-(β -acetoxyethylsulfone)benzothiazole, with *N,N*-diethyl-aniline (3.3 g, 0.022 mol) as a coupler to give the dye of formula 17.

The dried compound (1 g) of formula 17 in acetic anhydride (3.6 ml) was heated to 85-90 °C for 1.5 hours. Thereafter, this reaction mixture was cooled down to room temperature, poured into ice-cold water 80 g, and stirred for 1 10 hour. The produced solid product was isolated by filtration to give dye of formula 18 (Yield = 100%).



15

**Example 18**

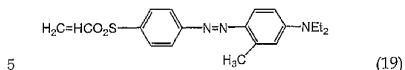
To a dispersed solution of aminophenyl-4-vinylsulfone(3.66 g, 0.02 mol) 20 in water(80 ml) was added 3N NaNO₂(7 ml, 0.021 mol) and the mixture was maintained at 0-5 °C. Ice(30 g) and 35% HCl(4.4 ml, 0.051 mol) were added and stirred for 1 hour at 0-5 °C to complete diazotization. Excess nitrous acid was destroyed by the addition of sulfamic acid. A solution of *N,N*-diethyl-*m*-toluidine(3.6 g, 0.022 mol) in water(65 ml) was maintained at the 25 temperature 0-5 °C and added 35% HCl(6.5 ml, 0.075 mol) at a separate reactor.

The ensuing solution was slowly added to the diazotized solution at 0-5 °C. The mixture was stirred for 1 hour and the pH of the solution was

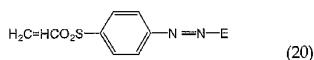
WO 02/057370

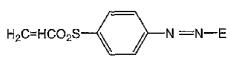
PCT/KR02/00069

adjusted to 6.5 with 15% Na_2CO_3 solution. The precipitated dye was collected by filtration and obtained red colored disperse-reactive dye of formula 19 (Yield = 95.2%, $\lambda_{\text{max}} = 467\text{nm}$, $\epsilon = 34,500$).

**Example 19-20**

The examples in the following Table 3 were carried out in the manner of example 18 using the appropriate coupler (E, 0.022 mol) to obtain 10 disperse-reactive dyes of formula 20.

**Table 3**

				
Example No.	Coupler(E)	ϵ	$\lambda_{\text{max}}\text{ (nm)}$	Yield g(%)
19	 H ₃ COCHN	40,600	488	7.2 (90.0)
20	 H ₃ COCHN	36,300	511	8.5 (98.8)

15

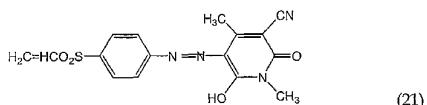
Example 21

Aminophenyl-4-vinylsulfone(3.66 g, 0.02 mol) was diazotized by the same method of example 18. 1, 4-Dimethyl-2, 6-dioxo- 1, 2, 3, 6-

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

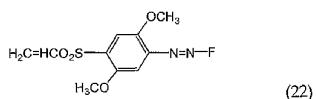
tetrahydro-pyridine-3-carbonitrile(3.41 g, 0.021 mol) was dissolved in 0.4N NaOH solution (80 ml) and maintained at the temperature 0-5 °C. The ensuring solution was slowly added to the diazotized solution at a temperature 0-5 °C and stirred for 1 hour to complete coupling reaction. And then 15% Na₂CO₃ solution was slowly added to adjust the pH of the mixture to 6.5. The precipitated product was collected by filtration and obtained yellow colored disperse-reactive dye of formula 21 (Yield = 94.4%, λ_{max} = 421nm, ε = 50,400).



10

Example 22-26

The examples in the following Table 4 are carried out in the manner of example 18 using 2, 5-dimethoxyaminophenyl-4-vinylsulfone (4.86 g, 0.02 mol) as diazo compound with the appropriate coupler(F, 0.022 mol) to obtain 15 disperse-reactive dyes of formula 22.



20

25

19

Table 4

Example No.	Coupler(F)	ϵ	λ_{\max} (nm)	Yield g(%)
22		29,400	471	7.3 (90.5)
23		32,400	479	8.0 (95.9)
24		46,300	505	9.1 (98.9)
25		36,700	530	8.3 (84.7)
26		33,500	508	9.5 (97.5)

Example 27-31

The examples in the following Table 5 are carried out in the manner of example 18 using 2-methoxy-5-methylaminophenyl-4-vinyl- sulfone(4.6 g, 0.02 mol) as diazo compound with the appropriate coupler (G, 0.022 mol) to obtain disperse-reactive dyes of formula 23.

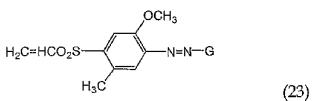
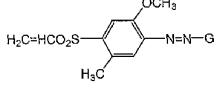
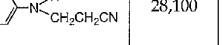


Table 5

Example No.	Coupler(G)	ε	λ_{\max} (nm)	Yield g(%)	
				Yield g(%)	
27		28,700	457	6.4 (82.7)	
28		30,600	465	7.7 (96.0)	
29		42,900	496	8.5 (95.7)	
30		31,800	521	6.9 (66.2)	
31		28,100	500	8.6 (91.3)	

Example 32

To a mixture of 2-amino-5-vinylsulfone-benzothiazole(4.8 g, 0.02 mol) in acid mixture(40 ml, 6 parts acetic : 1 part propionic acid) was added dropwise 42% HO₃SONO(4.4 ml, 0.023 mol) over 30 minutes at temperature 5-10 °C. This reaction mixture was stirred for 1 hour at 5-10 °C to complete diazotization. Excess nitrous acid was destroyed by the addition of urea. A solution of N, N-diethylaniline(3.3 g, 0.022 mol) in acid mixture(33 ml) was maintained at 5-10 °C, which was added slowly to the diazotized solution and then stirred for 1 hour. Sodium acetate(13.3 g) was added and stirred for 30 minutes to adjust

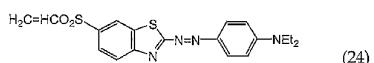
WO 02/057370

PCT/KR02/00069

the pH 5 of the reaction mixture. And then the reaction mixture was poured into ice-cold water(50 ml), stirred for a while, filtered and dried.

The violet colored disperse-reactive dye was obtained as shown in formula 24
(Yield = 74%, $\lambda_{\text{max}} = 524\text{nm}$, $\varepsilon = 26,000$).

5



10

15

22

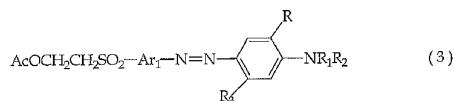
WO 02/057370

PCT/KR02/00069

CLAIMS

What is claimed is:

- 5 1. A disperse-reactive dye represented by the following formula 3,

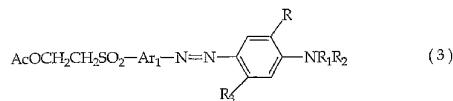
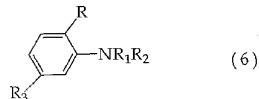
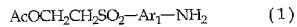


wherein each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group; and Ar₁ represents aryl or benzothiazole group.

10

2. A process for preparing disperse-reactive dyes represented by the formula 3, which comprises the steps of :

- 15 (a) diazotizing of formula 1; and
 (b) coupling with a compound having the general formula 6 to obtain of formula 3,



- 20 wherein each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group; and Ar₁ represents aryl or

WO 02/057370

PCT/KR02/00069

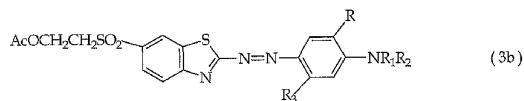
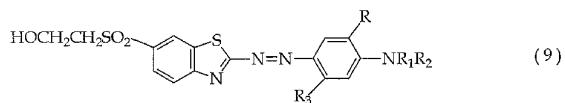
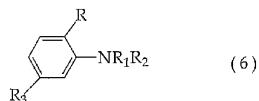
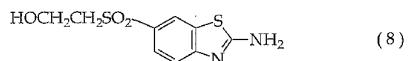
benzothiazole group.

3. A process for preparing disperse-reactive dyes represented by the formula 3b, which comprises the steps of:

5 (a) diazotizing 2-amino-5-(β -hydroxyethylsulfone)benzothiazole of formula 8;

(b) coupling with a compound having the general formula 6 to obtain of formula 9; and

10 (c) acetylation of formula 9 with acetic anhydride to obtain of formula 3b,

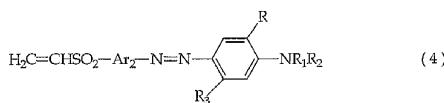


15 wherein each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group.

4. A disperse-reactive dye represented by the following formula 4,

WO 02/057370

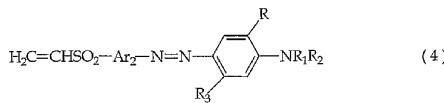
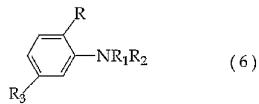
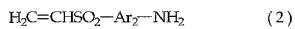
PCT/KR02/00069



wherein each of A and B represents hydrogen, alkyl or alkoxy group, and each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group, and Ar₂ represents aryl or benzothiazole group.

5. A process for preparing disperse-reactive dyes represented by the formula 4, which comprises the steps of :

- 10 (a) diazotizing of formula 2; and
 (b) coupling with a compound having the general formula 6 to obtain of formula 4,



- 15 wherein each of A and B represents hydrogen, alkyl or alkoxy group, and each of R, R₁, R₂, and R₃ independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, cyanoalkyl or aminoacetyl group, and Ar₂ represents aryl or benzothiazole group.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR 02/00069
CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC ⁷ : C09B 62/51		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC ⁷ : C09B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
Registry (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0033527 A2 (AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA S.P.A.) 12 August 1981 (12.08.81) page 4, lines 1-17, page 5, lines 8-19, page 7, formula (XIII), page 7, lines 29 - page 8, line 20.	1,2
X	US 4652634 A (MISCHKE et al.) 24 March 1987 (24.03.87) column 1, line 22 - column 2, line 57, column 3, lines 3-31.	1-5
X	US 4134887 A (FUCHS et al.) 16 January 1979 (16.01.79) claims, column 1, line 42 - column 2, line 8.	1,2,4,5

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<small>* Special categories of cited documents: „A“ document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance „E“ earlier application or patent but published on or after the international filing date „L“ document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) „O“ document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other event „P“ document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </small>		
Date of the actual completion of the international search 12 March 2002 (12.03.2002)	Date of mailing of the international search report 19 April 2002 (19.04.2002)	
Name and mailing address of the ISA/AT Austrian Patent Office Kohlmarkt 8-10; A-1014 Vienna Facsimile No. 1/53424/535	Authorized officer HAUSWIRTH Telephone No. 1/53424/136	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	
International application No. PCT/KR 02/00069	
Remarks:	
In claims 1, 2, and 3 the symbol "Ac" of formula (3) is not defined ! "AcO ⁻ " therefore may be "acetoxy" as described in the application as well as the general term "acyloxy", i.e. any monoester group.	
In claims 4 and 5 formula (4) does not exhibit A and B. Thus the statements "wherein each of A and B represents hydrogen, alkyl or alkoxy group" (see page 25, lines 2 and 15) should be deleted.	
The words "the compound" should be inserted: in claim 2, line (a): diazotizing the compound of .. in claim 3, line (c): acetylation..to obtain the compound of.. in claim 5, line (a): diazotizing the compound of..	
Form PCT/ISA/210 (extra sheet) (July 1998)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/KR 02/00069-0

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP A 033527			none	
US A 4134887		16-01-1979	AU A1 74352/74	29-04-1976
			BR A1 821193	17-04-1978
			CA A1 1038377	12-09-1978
			CH A 586739	15-04-1977
			DE A1 2351970	15-05-1975
			DE B2 2351970	17-05-1977
			DE C3 2351970	06-10-1977
			FR A1 2248391	16-05-1975
			FR B1 2248391	24-11-1978
			GB A 1458474	15-12-1976
			IN A 143191	15-10-1977
			IT A 1022897	20-04-1978
			JP A2 50067840	06-06-1975
			JP B4 58055987	13-12-1983
			US A 4066638	03-01-1976
US A 4652634		24-03-1987	BR A 0127152	27-03-1982
			BR A 0107193	27-07-1982
			CS P 224632	16-01-1984
			DE C0 3164603	09-08-1984
			DE C0 31693949	29-03-1985
			EP A2 51807	19-05-1982
			EP A2 51808	19-05-1982
			EP A3 51807	19-01-1983
			EP A3 51808	19-01-1983
			EP B1 51808	04-07-1984
			EP B1 51807	13-07-1985
			IN A 586477	10-08-1985
			JP A2 57111359	10-07-1982
			JP A2 57115460	17-07-1982
			JP B4 3022425	26-03-1991
			JP B4 3022426	26-03-1991
			KR B1 8802248	20-10-1988
			KR B1 8802250	20-10-1988
			US A 4430259	07-02-1984
			DE A1 3113001	09-06-1982
			DE A1 3139657	16-06-1982

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),CN,JP,US

(72)発明者 シン スンリム

大韓民国 テジョン 305-345 ユスン-ク シンスン-ドン ハナ アパートメント 1
09-601

(72)発明者 キム テキュン

大韓民国 テジョン 305-755 ユスン-ク ウヘウン-ドン ハンビト アパートメント
135-903

(72)発明者 キム スンイル

大韓民国 テジョン 306-060 デドウク-ク ベオプ-ドン スンビマウル アパートメ
ント 106-1705

(72)発明者 シン ジヨンイル

大韓民国 テジョン 305-755 ユスン-ク ウヘウン-ドン ハンビト アパートメント
119-1304

F ターム(参考) 4C033 AE13 AE18

4C055 AA04 BA03 BA42 CA03 CA54 CA59 CB17 DA06 FA01 FA31

FA37

4H056 JA02 JA05 JB03 JC06