

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
D06P 3/70(45) 공고일자 1984년09월24일  
(11) 공고번호 84-001405

(21) 출원번호	특1981-0002554
(22) 출원일자	1981년07월14일
(30) 우선권주장	P 3026948. 8 1980년07월16일 독일(DE)
(71) 출원인	헥스트 아크티엔 게젤젤샤프트 해인리히 벡커, 게른하르트 벡크 독일연방공화국 데 6230 프랑크푸르트 암마인 80 브뤼닝스트라세 45 헥스트 아크티엔 게젤젤샤프트 게른하르트 벡크 독일연방공화국 데 6230 프랑크푸르트 암마인 80 브뤼닝스트라세 45
(72) 발명자	맨트레드 항케 독일연방공화국 데-6233 켈해임(타우누스) 베링스트라세 13 레인하르트 모르 독일연방공화국 데-6050 오펜바흐/마인 로르스트라세 34 쿠르트 호프만 독일연방공화국 데-6078 네우-이센버그 암포즈 타우스 그라벤브뤼치 55
(74) 대리인	이병호

**심사관 : 유동일 (책자공보 제972호)****(54) 습식방사한 아크릴로니트릴 중합체로 이루어진 섬유재료를 겔 상태에서 염색하는 방법****요약**

내용 없음.

**영세서**

## [발명의 명칭]

습식방사한 아크릴로니트릴 중합체로 이루어진 섬유재료를 겔 상태에서 염색하는 방법

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 비수성(non-aqueous)방사용매를 제거한 후, 적당하게는 최종 연신공정 전에 섬유물질의 산성그룹에 대하여 염기성 거동을 나타내는 염료용액을 사용하여 통상의 습식방사 방법으로 제조한 섬유재료(예를들면, 산 개질중합체 또는 아크릴로니트릴의 공중합체로 이루어진 슬라이버 또는 필라멘트)를 제조공정 도중에 겔 상태에서 염색하는 방법에 관한 것이다.

습식방사한 아크릴섬유를 방사 및 연산공정의 일부분으로서 연속적으로 염색하는 각종 방법이 이미 문헌에 기술되어 있다. 따라서, 습식방사한 아크릴 필라멘트는 세정후, 연신 전후에 염색하여 팽윤되어 있으나 건조되지 않은 상태로 제공한다(프랑스 특허명세서 제980,700호, 일본국 특허명세서 제24,495호 및 미합중국 특허명세서 제3,113,827호), 기타의 특허공보(체코슬로바키아 특허명세서 제104,915호, 미합중국 특허명세서 제3,111,357호 및 영국 특허명세서 제391,957호)에는 습식방사한 아크릴 필라멘트를 연신공정 도중에 염색하면 염료의 흡착이 증가하며 필라멘트는 보다 연신이 잘 된다고 기술되어 있다. 특히, 염료를 직접 응고육에 가하면 아직껏 구조가 치밀하지 않게 형성된 섬유속으로 염료가 즉시 침투하기 때문에 습식방사한 아크릴섬유를 신속하게 염색할 수 있다(미합중국 특허명세서 제3,242,243호 및 체코슬로바키아 특허명세서 제95,939호). 이와같이 염육내에서 아크릴 섬유를 직접 사출하는 방법은 “네오크롬 염색(Neoochrome dyeing)”으로 문헌에 공지되어 있다 [Man-made Textiles, 1966, 8, P 58].

그러나, 염색을 행하는 동안에 염료의 농도를 일정하게 유지하는 것은 이러한 연속 겔 염색에서 큰 문제이다. 즉, 이것은 슬라이버 및/또는 필라멘트의 수분이 액내로 물을 연속적으로 받아들여서 염료용액의 농도를 감소시키기 때문이다. 이로 인하여 상기와 같은 방법으로 염색한 염색물의 외관은 불균일하게 된다.

습식방사한 아크릴섬유를 겔 상태에서 염색하기가 곤란한 점은 우수한 견뢰도 특성을 얻는데에 있다. 통상의 염기성 염료를 사용할 경우, 확산 공정의 결과로 급속 및 부분적으로 농염색을 이룬다 할지라도, 용매 또는 방사육액의 대부분이 방사물질에 존재하는 경우에는 이와 같은 방법으로 염색한 섬유 및 필라멘트는 연속적인 처리공정(예를들면, 스티밍, 세정)과 가공공정 및 연신공정에서 염료가 상당히 빠져나오는 경향을 나타낸다.

그러나, 상기와 같은 결과는 염색한 중합체에 대한 심색성의 손실을 의미하며, 게다가 염료는 없지

만 앙이온 또는 음이온 유연체를 함유하는 연신, 세정 및 후처리용이 염색의 초기상태로 있을 경우 필라멘트를 방사함에 따라 색상이 희미해지는 것을 의미한다. 이것은 상기에서 언급한 조건하에서 제조하는 동안 이들 염료에서 염료가 풍부하게 되는 경향이 있기 때문이다. 또한, 통상적으로 심하게 번져나오는 염료를 사용할 경우, 염색기가 상당히 오염되며, 염색조작을 다른 색상으로 바꿀 경우에는 특수한 문제가 된다.

상기에서 언급한 것을 기초로한 모든 염색공정에서 공지의 인자(factor)는 단지 4급그룹 하나 또는 단지 지방족 결합 1급, 2급, 또는 3급 아미노, 구아니디노 또는 하이드라지노 그룹 하나를 함유하는 염기성 염료의 사용이다.

따라서, 본 발명의 목적은 상기에서 언급한 걸 염색과 관련된 문제점을 해결하고, 기술한 결점을 제거하며, 또한 잔류염색에서 생기는 부적합한 고착특성을 개선하는데에 있다.

본 발명의 이러한 목적은 본 명세서의 서두에서 언급한 아크릴섬유의 걸염색에 대해 분자가 섬유물질의 산성 그룹에 대하여 염기성 작용을 나타내는 그룹을 하나 이상 함유하는 염료를 사용하여 달성할 수 있다.

사용할 수 있는 이들 염료는 개개 염색 또는 복합염색이든지간에 본 발명의 청구범위의 방법에서 사용할 수 있다. 이들은 통상의 방법으로 야기되는 결점이 더 이상 나타나지 않도록 중합체에서 급속 및 강한 고착으로 두드러진다. 섬유의 전체 단면이 균일하고 진하게 염색된 필라멘트는 단시간내에 생성된다.

본 발명의 명세서의 서두에서 염료의 특징으로서 기술한 그룹은 동일한 형태일 수 있으며, 또한 서로 상이할 수 있다. 선택한 염료분자중에서 섬유물질의 산성 그룹에 대하여 염기성 작용을 나타내는 이러한 유형의 그룹은 개별적으로 한개의 4급그룹 이상이거나, 또는 한개의 4급그룹이며, 또한 한개 또는 그 이상의 지방족 결합 1급, 2급, 또는 3급 아미노, 구아니디노, 아미디노 또는 하이드라지노 그룹이거나, 그 이상의 한개의 지방족 결합 1급, 2급 또는 3급 아미노, 구아니디노, 또는 하이드라지노 그룹이다.

이러한 유형의 염기성 염료는 이들 분자에서 4급그룹이 존재하여 본 발명의 방법에 적합한 것을 알 수 있으며, 염과 같은 구조의 화합물이며, 발색단 성분을 구성하며 염료 음이온  $X^{(-)}$ 에 비하여 분자량이 크고 주로 생성물이 용해되는 원인이 되는 염료 양이온  $F^{(+)}$ 로 이루어진다.

이러한 유형의 염기성 염료에 대해 적합한 4급그룹의 예는 암모늄그룹(예를들면, 임의로 치환할 수 있는 저급 알킬레디칼을 함유하는 트리알킬암모늄그룹, 임의로 치환된 저급 알킬레디칼을 함유하는 N,N-디알킬-N-아릴암모늄그룹, 임의로 치환된 저급 알킬그룹을 함유하는 N,N-디알킬-N-알킬암모늄그룹, 및 임의로 치환된 저급 알킬그룹을 함유하는 N-모노알킬-N-아릴암모늄그룹이며, 이 암모늄그룹은 직접 또는 헤테로원자 및/또는 브리지 맴버로서 작은 유기 그룹을 임의로 함유하는 지방족래디칼을 통해서든지간에 발색단계의 방향족부분(예를들면, 벤젠 또는 나프탈렌핵)에 결합하며, 동일한 부류에 속하는 다수의 치환제가 이들 암모늄그룹에서 동일한 질소원자에 존재하는 경우, 이들 치환체는 동일하거나, 또는 상이할 수 있다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 염료중에서 4급 그룹은 저급 디알킬하이드라조늄 그룹 및 바람직하게는 방향족 특성을 갖는 사이클로암모늄 래디칼, 특히 산소, 황 및 /또는 질소원자를 함유할 수도 있는 5원 또는 6원 양이온성 환이다.

이들 사이클로암모늄래디칼은 발색단계의 성분일 수 있거나 벤젠 또는 나프탈렌핵 등의 방향족, 카보사이클 래디칼에 직접 결합할 수 있으며, 또한 후자에 용해할 수 있다. 사이클로암모늄래디칼 및 이들 유도체의 예는 피리디늄, 피라졸륨, 이미다졸륨, 트리아졸륨, 태트라졸륨, 옥사졸륨, 티아졸륨, 이소티아졸륨, 옥스디아졸륨, 티아디아졸륨, 이소티아졸륨, 퀴놀리늄, 인돌륨, 인다졸륨, 벤즈이미다졸륨, 벤즈트리아졸륨, 벤즈이소티아졸륨, 벤즈티아졸륨, 아릴구아나졸륨 또는 벤즈옥사졸륨래디칼 등이며, 이들 래디칼에 대하여 헤테로사이클 구조에서 바람직하게는 임의로 치환된 저급 알킬래디칼로, 또는 알킬, 아릴 및/또는 사이클로알킬래디칼로 치환하는 것이 가능하며, 또한 방향족, 카보사이클 부위에서 상기에서 언급한 4급그룹, 또는 다른 염기성 및/또는 비이온성 그룹으로 치환하는 것이 가능하다. 이와 같은 염기성 그룹(4급 전하가 없음)의 예는 1급, 2급 또는 3급 아미노그룹, 하이드라지노그룹, 구아니디노그룹 또는 아미디노그룹이며, 또한 함질소 헤테로사이클(예를들면, 피리딘, 이미다졸, 모르폴린, 피페리딘 또는 피페라진환 등)이며, 비이온성 그룹의 예는 할로겐원자(예를들면, 염소 또는 브롬원자), 임의로 치환된 저급 알킬그룹, 저급 알콕시그룹, 설파모일 또는 카바모일그룹(여기서, 설파모일 또는 카바모일그룹은 저급 알킬, 페닐 및/또는 벤질로 치환된 것), 저급 카보알콕시그룹, 저급 알킬설포닐그룹 및 저급 알카노일아미노그룹, 벤조아미노그룹, 트리플루오로메틸그룹 및 시아노그룹이다.

본 명세서에서 사용하는 용어는 다음과 같은 의미를 나타낸다 : “저급”이란 용어는 본 명세서에 매우 상세하게 기술한 알킬, 알킬렌 또는 알콕시 래디칼이 C<sub>1-4</sub>로 이루어진 것을 의미하며, “치환된 알킬래디칼”이란 용어는 알킬이 하이드록실, 아세톡시, 저급 알콕시, 카보알콕시(예를들면, 카보메톡시 및 카보에톡시), 염소, 페닐 및 카바모일로 이루어진 그룹에 속하는 동일하거나 상이한 치환체 1 또는 2, 바람직하게는 1개로 치환되는 것을 의미하며, 페닐에 대하여 할로겐(예를들면, 염소, 브롬 또는 불소), 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로, 아세틸아미노, 설파모일 및/또는 카바모일로 치환할 수 있으며, 또한 이들 부위에 대해 저급 알킬, 페닐그룹 또는 벤질래디칼 일치환 또는 이치환하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 의미에서 치환된 알킬래디칼의 예는  $\beta$ -하이드록시에틸,  $\beta$ -시아노에틸,  $\beta$ -아세톡시에틸,  $\gamma$ -하이드록시프로필,  $\beta$ -메톡시에틸, 벤질 또는 펜에틸그룹이다. “아릴”이란 용어는 상기에서 언급한 바와 같이 4급, 염기성 또는 비이온성 그룹으로 치환할 수 있는 아릴 래디칼, 특히 페닐 또는 나프틸래디칼을 의미한다. 아릴래디칼에 바람직하게 존재할 수 있는 1 내지 3의 비이온성 치환체는 특히 할로겐(염소 또는 브롬), 저급 알킬(메틸 또는 에틸), 저급 알콕시(메톡시, 에톡시 또는 프로포시), 니트로, 저급 알킬설포닐 및 트리플루오로메틸이다. “알알

킬” 이란 용어는 상기에서 언급한 정의를 갖는 아릴래디칼로 치환한 저급 알킬래디칼을 의미하며, “알알킬”에서 아릴래디칼은 바람직하게 저급 알킬, 저급 알콕시 및 염소로 이루어진 그룹에 속하는 1 또는 2개의 치환체로 치환할 수 있는 페닐래디칼을 의미한다. “사이클로알킬”이란 용어는 C<sub>4-12</sub> 의 환을 갖는 사이클로알킬(예를들면, 사이클로펜틸 또는 사이클로헥실래디칼)을 의미하며, 또한 이것은 1 내지 3의 저급 알킬그룹(예를들면, 메틸그룹)으로 치환할 수 있는 것을 의미한다.

저급 알킬그룹(알킬래디칼)은 특히 메틸 및 에틸그룹이고, 저급 알콕시그룹은 메틸 및 에틸그룹이고, 저급 알콕시그룹은 특히 메톡시 및 에톡시그룹이며, 또한 알알킬래디칼은 특히 벤질 및 펜에틸그룹이다.

언급된 바람직한(4급) 암모늄그룹은 트리메틸암모늄그룹, 트리에틸암모늄그룹, 디에틸암모늄그룹, 벤질디메틸암모늄그룹 및 페닐디메틸암모늄그룹이다.

질소 원자에 알킬로 결합된, 치환된 저급 알킬그룹은 바람직하게 C<sub>1-4</sub> 를 가지며, 하이드록실, 저급 알콕시, 시아노, 페닐그룹으로 치환된 알킬그룹(예를 들면, β-하이드록시에틸, β-시아노에틸, β-메톡시에틸 또는 펜에틸그룹)이다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 4급성의 염기성 염료는 음이온 X<sup>(-)</sup>로서 바람직하게 강무기 또는 강유기산의 음이온 [예를 들면, 황산 또는 이(저급 알코설페이트)의 (저급알킬) 반에스테르, 염산, 인산, 과염소산, 사불화붕산, 티오시아닌산, 아세트산, 클로로아세트산, 개미산, 옥살산, 락트산, 프로피온산 또는 말레산의 음이온을 함유한다. 또한, 염료에 대하여 염화물로서 염화아연과 함께 이의 복염형태로 존재할 수 있다. 음이온의 성질은 음이온이 무색 음이온일 경우, 본 발명에서 사용하는 염료의 착색성에 대하여 중요하지 않다. 특히, 심색성이 매우 우수한 염색은 음이온이 소량인 염료로 이를 수 있다. 덧붙여서, 음이온은 생성된 염료염이 수용성인 음이온을 선택해야만 한다.

특히, X<sup>(-)</sup>는 동량의 황산염, 인산염, 옥살레이트 또는 테트라클로로진케이트 음이온이거나, 또는 염화물, 브롬화물, 사불화붕산염, 티오시아네이트, 아세테이트, 모노클로로아세테이트, 트리클로로아세테이트 또는 트리클로로진케이트 음이온이거나 또는 저급 알킬그룹을 함유하는 알코설페이트 음이온(예를들면, 메토설페이트, 에토설페이트 음이온)이다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 염료중에서 4급 염료 등은 양전하의 위치가 바뀌며, 상이한 메소머제한구조의 일반식으로 나타낼 수 있다.

청구범위의 방법은 4급그룹 뿐만 아니라 하나 또는 그 이상의 다른 염기성 그룹을 함유하는 우수한 성질의 염료를 사용할 경우 특히 본 발명에 바람직하다. 이러한 유형(4급 전하가 없음)의 강염기성 그룹의 예는 브리지엠버로서 해테로원자 및/또는 작은 유기그룹을 임의로 함유하는 지방족 래디칼을 통하여 염료발색단에 연결된 1급, 2급 또는 3급 아미노그룹이며, 또한 하이드라지노, 구아니디노 또는 아미디노그룹이다. 여기서 아미노그룹은 해테로사이클환의 일부(예를들면, 피리딘, 이마다졸, 모르폴린, 피페리딘 또는 피페라진환의 일부)를 형성할 수도 있다. 2급 아미노그룹은 바람직하게는 저급 모노알킬아미노그룹, 아릴아미노그룹 또는 알알킬아미노그룹(예를들면, 메틸아미노, 에틸아미노 또는 이소프로필아미노그룹 또는 페닐아미노그룹 또는 P-메틸페닐아미노그룹)이다. 3급 아미노그룹의 예는 디메틸아미노, 디에틸아미노, N-메틸아닐리노, N-에틸아닐리노 또는 N-벤질아미노그룹이다.

브리지엠버로서 상기에서 언급하였으며, 아미노 또는 암모늄그룹을 거쳐서 지방족래디칼에 의해 염료분자의 방향족환에 결합할 수 있는 해테로원자와 특히 작은 유기그룹의 예는 -O-, -NH-, -N(저급알킬)-, -C- 또는 -SO<sub>2</sub>- 그룹이며, 지방족쇄의 예는 -CH<sub>2</sub>- , -CH<sub>2</sub>- , -CH<sub>2</sub>- , -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-이다. 또한, 서로 상이한 그룹의 혼합그룹은 실시예에서 분명하다.

또한, 4급그룹을 함유하지 않으나 상기에서 언급한 유형의 지방족 중간원을 거쳐 염색발색단에 결합된 한개 이상의 강염기성그룹(4급 전하가 없음)을 함유할 수도 있는 염료는 신규의 염색방법에 사용할 수 있다.

본 발명에 따라 사용하며, 중합체에 강하고 급속하게 고착되는 염기성 염료는 광범위한 염료류에 속할 수 있으며, 특히 모노아조염료류, 디아조염료류, 메틴류, 아자메틴류 및 디아자메틴 염료류 및 나프탈락탐 염료류에 속할 수 있다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 염기성 모노아조염료 중에서 특히 언급된 것은 다음 일반식(1)의 염료이다.

(D<sup>(+)</sup>-N=N-K)X<sup>(-)</sup> 또는 2X<sup>(-)</sup>(K가 4급 그룹을 함유하는 경우.)

(1)

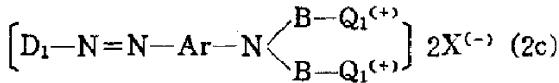
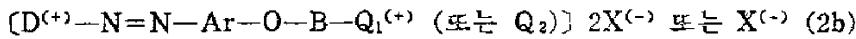
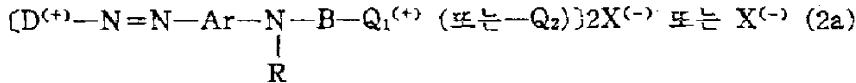
상기의 일반식에서

D<sup>(+)</sup>는 상기에서 언급한 4급 그룹중의 하나를 함유하는 방향족, 카보사이클 또는 해테로사이클 디아조 성분의 래디칼을 나타내며, 특히, 피라졸룸, 트리아졸룸, 티아졸룸, 티아디아졸룸, 인다졸룸, 벤즈트리아졸룸, 벤즈이미다졸룸, 벤즈티아졸룸 또는 벤즈이소티아졸룸래디칼을 나타내며, 또한 이것은 최초에 언급한 바와 같이 사이클암모늄그룹 및 이들에 임의로 용해되는 방향족, 카보사이클래디칼에 대하여 임의로 치환할 수 있으며, 또는 상기에서 언급한 바와 같이 특히 트리알킬암모늄 또는 디알킬하이드라조늄그룹 등의 브리지엠버를 거쳐서 연결되거나, 또는 직접 연결된 (4급)암모늄그룹을 갖는 방향족, 카보사이클 또는 해테로사이클래디칼이며, 이 방향족 래디칼은 특히 벤젠, 나프탈렌 및 벤즈티아졸래디칼이며,

K는 방향족, 카보사이클 또는 해테로사이클 커플링성분의 래디칼을 나타내며, 특히 이들중의 하나는 벤젠, 나프탈렌 또는 인돌계에 속하며, 바람직하게는 N,N-디알킬아미노벤젠, N,N-디알킬아미노나프탈렌, N-알킬-N-알알킬아미노벤젠, N-알킬-N-알알킬아미노나프탈렌, N,N-비스-(알알킬)-아미노벤젠,

N,N-비스-(알킬)-아미노나프탈렌, N-알킬-N-아릴아미노벤젠 및 N-알킬인돌계에 속하며, 이것은 커플링 성분 K의 방향족, 카보사이클래디칼에 대하여 저급 알카노일아미노, 벤조일아미노, 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로, 하이드록실, 아미노, 저급 알킬아미노, 저급 디알킬아미노, 염소 및 트리플루오로메틸로 구성된 그룹에 속하는 1,2 또는 3개의 치환체로 치환할 수 있다. 이들 커플링 성분 K의 래디칼은 방향족핵에 직접 연결되거나 또는 브리지 멤버(상기에서 언급한 것)를 거쳐 적어도 하나의 지방족연결 1급, 2급 또는 3급 아미노그룹 또는 (4급)암모늄그룹을 함유하며, 이것은 임의로 5원 또는 6원 방향족, 헤테로사이클(예를들면, 사이클암모늄래디칼)의 성분 또는 아미딘, 구아니딘 또는 하이드라진의 성분 또는 티우로늄래디칼의 성분일 수 있으며 이들, 염기성 래디칼은 치환체로서 저급 N-알킬아미노그룹(브리지 멤버)의 알킬래디칼을 거쳐 K의 방향족 핵에 바람직하게 연결되며, 제2의 저급 N-알킬아미노 그룹이 존재하는 경우, 알킬래디칼에서 염소, 하이드록실, 저급 알콕시, 아릴옥시, 시아노, 아실아미노(예를들면, 저급 알카노일아미노 또는 벤조일아미노), 또는 저급 알콕시그룹으로 치환할 수 있다. 또한, 등가의 음이온으로서  $X^{(-)}$ 는 상기에서 언급한 바와 동일한 의미이다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 염기성 모노아조염료 중에서 바람직한 것은 다음 일반식(2a), (2b) 및 (2c)의 염기성 모노아조염료이다.



상기의 일반식에서

$D^{(+)}$ 는 상기의 정의와 동일하며,

$D_1$ 는 특히 벤젠 또는 나프탈렌계에 속하며, 또한 상기에서 언급한 염기성 치환체(4급 전하가 없음) 및/또는 비이온성 치환체를 함유할 수 있는 방향족, 카보사이클 또는 헤테로사이클 디아조성분의 래디칼이며, 바람직하게는 저급 알킬, 저급 알콕시, 불소, 염소, 브롬, 저급 알카노일아미노, 벤조일아미노, 니트로, 시아노, 저급 알킬설포닐, 페닐설포닐, 트리플루오로메틸, 카바모일, 설파모일 또는 저급 알킬, 페닐 및/또는 벤질 및 저급 카보알콕시로 치환된 카바모일 또는 설파모일로 이루어진 그룹에 속하는 1 내지 3개의 치환체로 치환할 수 있는 폐닐 또는 나프탈렌래디칼이며,

Ar은 저급 알킬(예를들면, 메틸 또는 에틸), 저급 알콕시(예를들면, 메톡시 또는 에톡시), 할로겐(예를들면, 염소 또는 브롬), 니트로, 저급 알카노일아미노(예를들면, 아세틸아미노) 및 트리플루오로메틸로 이루어진 래디칼에 속하는 1 또는 2개의 치환체로 치환할 수 있는 P-페닐렌 또는 1,4-나프탈렌 래디칼이며,

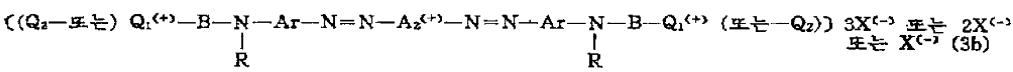
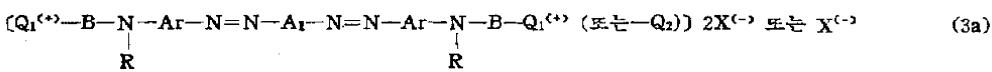
R은 수소원자 또는 임의로 치환된 저급 알킬래디칼, 알알킬래디칼 또는 사이클로알킬래디칼이며,

B는 2가 지방족 브리지멤버, 특히  $C_{1-6}$ , 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌 래디칼의  $C_{2-4}$ 의 알킬렌 래디칼, 또는 저급 알케닐래디칼(예를들면, 비닐렌래디칼)을 나타내며, 이것은 상기 형태의 알킬렌 브리지 멤버 B에 대하여 차례로 치환할 수 있거나, 또는  $-CO-$ ,  $-O-CO-$ , 펜옥시 또는  $-SO_2-$  등의 극히 작은 유기그룹을 거쳐서 아릴아미노그룹의 질소원자나  $Q_1^{(+)}$ , 또는  $Q_2$ 에 연결할 수 있으며,

$Q_1^{(+)}$ 는 (4급)암모늄그룹, 특히 저급 트리알킬암모늄, 저급 N,N-디알킬-N-아릴- 또는 N-알알킬암모늄 또는 저급 디알킬하이드라조그룹 또는 사이클로암모늄래디칼, 후자의 특수한 경우에는 상기에서 언급한 파리디늄 또는 이미다졸륨 래디칼에서 임의로 치환된 알킬래디칼이며,  $Q_2$ 는 5원 또는 6원 방향족, 헤테로사이클 치환체 또는 아미디노, 구아니디노, 또한 하이드라지노그룹일 수 있는 1급, 2급 또는 3급 아미노그룹이거나, 또는 바람직하게는 알킬래디칼에서 치환할 수 있는 디알킬아미노그룹이며,

$X^{(-)}$ 는 상기의 정의와 동일하다.

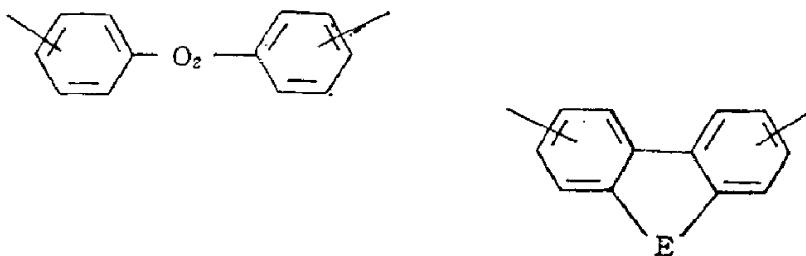
본 발명에 따라 사용할 수 있는 염기성 아조염료 중에서 특히 바람직한 것은 다음 일반식(3a) 및 (3b)의 염기성 아조염료이다.



상기의 일반식에서,

Ar, B, R,  $Q^{(+)}$ ,  $Q_2$  및  $X^{(-)}$ 는 상기의 일반식(1) 또는 (2)에 대하여 언급한 정의와 동일하며, 일반식(3)의 각각의 경우에 서로 동일하거나 상이하며,

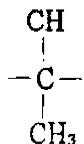
$A_1$ 는 방향족, 카보사이클의 래디칼 또는 방향족, 헤테로사이클테트라아조 성분, 특히 페닐렌래디칼, 나프탈렌래디칼 또는 디페닐렌래디칼 또는 다음 일반식의 래디칼종의 하나를 나타내며,



상기에서 언급한 멤버에서, 또한 이들 두 일반식에서 방향족핵에 대하여 저급 알킬(예를들면, 메틸), 저급 알콕시(예를들면, 메톡시), 및 염소로 이루어진 그룹에 속하는 치환체로, 바람직하게는 1 또는 2개의 치환체로 치환할 수 있으며,

$A_2^{(+)}$ 는 방향족, 카보사이클의 래디칼 또는 특히 5원 또는 6원 헤테로사이클환의 성분으로서 적어도 한개 이상의 (4급)암모늄그룹을 함유하는 방향족, 헤테로사이클테트라아조성분의 래디칼이며, 또한 헤테로사이클 및/또는 카보사이클부위는 임의로 치환되며,

$D_2$ 는 지방족 또는 방향족, 카보사이클 또는 방향족, 헤테로사이클브리지 멤버 또는  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}$  또는  $-\text{NH}-\text{CO}-$ 으로 이루어진 브리



지멤버, 또는 일반식  $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 의 래디칼 또는 사이클로헥실렌래디칼 또는 헤테로사이클래디칼, 예를들면, 다음 일반식'

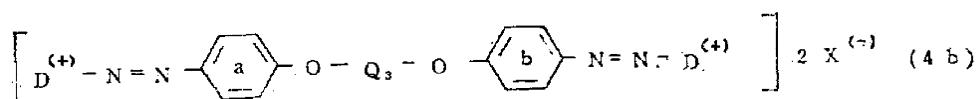
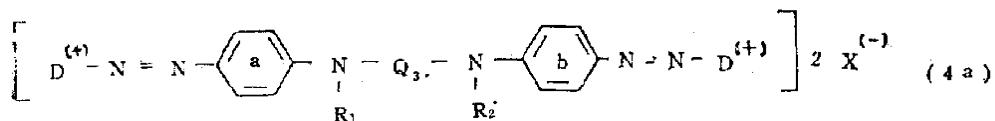


의 래디칼이지만, 바람직한 브리지 멤버의 일반식은  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}$  또는  $-\text{NH}-\text{CO}-$ 이며,

$E$ 는 일반식 $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NH}-$  또는  $-\text{SO}_2-$ 의 2가 브리지멤버를 나타낸다.

상기에 언급한 일반식(3a) 및 (3b)의 디아조염료에서 래디칼  $\text{Q}_2^{(+)}$  및  $\text{Q}_2^-$  둘다 또는 각각은 단지 브리지멤버  $B$ 를 통하거나 직접 아릴렌 래디칼  $\text{Ar}$ 에 연결되지만, 이러한 경우에 적합한 선택규칙은 일반식(3a)에서 존재할 수 있는 래디칼은  $\text{Ar}$ 에 직접 결합할 수 없으며 일반식(3a)과 일치하여 두 래디칼  $\text{Q}_2$ 가 직접  $\text{Ar}$ 에 결합되면 테트라아조 성분  $A_2$  래디칼은 하나 이상의 (4급)암모늄그룹을 함유해야 한다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 염기성 디아조염료중에서, 특히 바람직한 것은 다음 일반식(4a) 및 (4b)의 염기성 디아조염료이다.



상기의 일반식에서,

$\text{D}^{(+)}$ 는 동일하거나 상이하고, 각각은 상기의 정의와 동일하며,

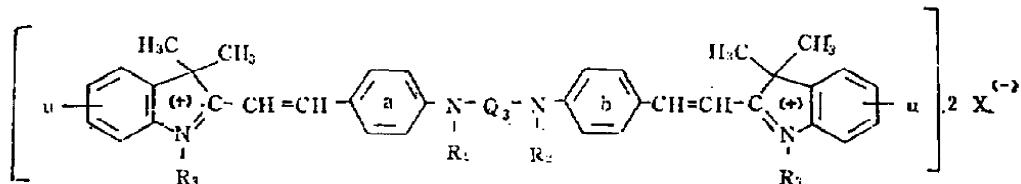
$\text{Q}_3$ 은 저급 알킬렌그룹(예를들면, 에틸렌 또는 프로필렌그룹), 저급 알킬렌옥시알킬그룹(예를들면, 에틸렌옥시에틸렌그룹), 또는 저급 알킬렌아미노알킬렌그룹(예를들면, 디에틸렌아미노그룹)이거나,

또는  $C_{2-8}$  을 가지며, 두개의 아미노그룹 또는 산소원자에 의해 차단된 알킬렌그룹(예를들면, 디옥시트리에틸렌)이거나, 또는 임의로 치환 또는 방향족, 카보사이클래디칼 [예를들면, 벤젠핵 또는 나프탈렌핵(예를들면, m-크실렌 또는 p-크실렌래디칼)]에 의해서, 또는  $-O-CO-$ ,  $N-(알킬)-$  또는  $-N-(페닐)-$ 에 의해서 차단될 수 있는 저급 알킬렌그룹이며,

$R_1$  및  $R_2$ 는 동일하거나 상이하고, 각각은 수소원자 또는 임의의 치환된 저급 알킬그룹을 나타내며, 두개의 질소원자 및 래디칼  $Q_3$ 와 함께 결합하여 헤테로사이클핵(예를들면, 피페라진핵)을 형성하며,

벤젠핵 a 및 b는 저급 알킬, 저급 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸 및 저급 알카노일아미노로 이루어진 그룹에 속하는 동일하거나 상이한 치환체 하나 또는 둘을 가질 수 있거나, 또는 핵 a 또는 b 둘다 융합된 벤젠핵과 함께 나프탈렌래디칼을 형성할 수 있으며,  $X^{(-)}$ 는 상기의 정의와 동일하다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 염기성 메틴염료 중에서 특별히 선택한 염료는 다음 일반식(5)의 메틴염료이다.



(5)

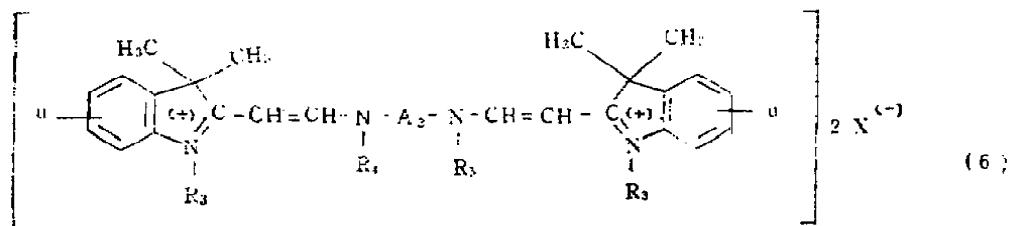
상기의 일반식에서

$R_1, R_2, R_3, X^{(-)}$  및 벤젠핵 a 및 b는 상기의 정의와 동일하며,

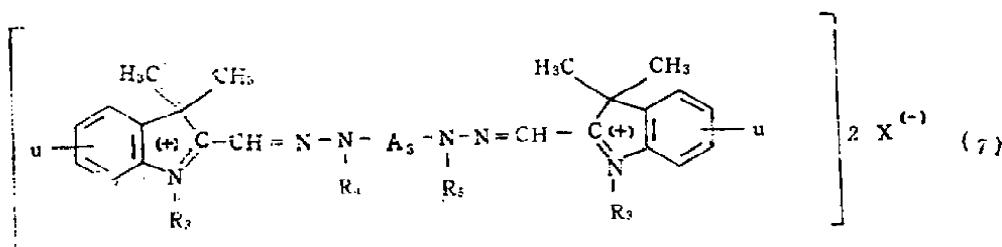
$R_3$ 은 임의로 치환된 저급 알킬래디칼 또는 알알킬 래디칼(예를들면, 벤질 또는 펜에틸래디칼)이며,

$U$ 는 동일하거나 상이하며, 각각은 수소원자, 할로겐원자(예를들면, 염소 또는 브롬원자), 저급 알킬그룹(예를들면, 메틸 또는 에틸그룹), 저급 알콕시그룹(예를들면, 메톡시 또는 에톡시그룹), 니트로그룹, 아릴옥시그룹(예를들면, 펜옥시그룹), 알알콕시그룹(예를들면, 벤질옥시 또는 펜에톡시그룹), 또는 저급 카보알콕시그룹(예를들면, 카보메톡시 또는 카보에톡시그룹)을 나타낸다.

본 발명에 따라 사용할 수 있으며, 특별히 선택한 염기성 염료는 다음 일반식(6)의 아자메틴염료와 다음 일반식(7)의 디아자메틴염료이다.



(6)



(7)

상기의 일반식에서

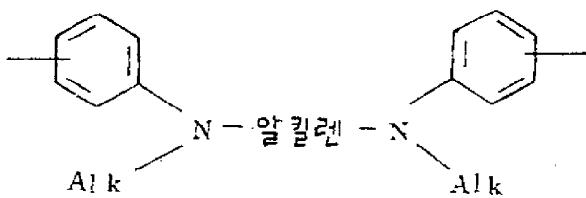
$R_3, U$  및  $X^{(-)}$ 는 상기의 정의와 동일하며,

$R_4$  및  $R_5$ 는 동일하거나 상이하고 각각은 수소원자, 임의로 치환된 저급 알킬그룹이며,

$R_3$ 은 방향족, 카보사이클 또는 헤테로사이클핵 하나 또는 그 이상으로 이루어질 수 있는 2가 래디칼이고 비방향족, 브리지멤버에 의해 서로 다른 것에 연결될 수도 있다.

2가 래디칼  $A_3$ 는 예를들면, 벤젠, 나프탈렌, 디페닐, 글리콜 디페닐 에테르, 디글리콜 디페닐 에테

른, 저급 디페닐알칸, 디페닐 에테르, 디페닐 설파이드, 디페닐 케톤, 아조벤젠 및 디페닐우레아의 2가 래디칼이며, 이들 래디칼중에서 벤젠핵의 각각에 대하여 1또는 2개의 치환체, 바람직하게는 저급 알킬, 저급 알콕시, 할로겐(예: 브롬 특히 염소), 카바모일 및 설파모일로 이루어진 그룹에 속하는 치환체로 치환할 수 있거나, 예를들면, 2-페닐벤즈이미다졸, 2-페닐벤즈티아졸, 2-페닐벤즈옥사졸 또는 디페닐 옥사디아졸의 2가 래디칼이며, 헤테로사이클환에 대하여 저급 알킬그룹으로 치환할 수 있거나, 또는 다음 일반식의 2가 래디칼이다.



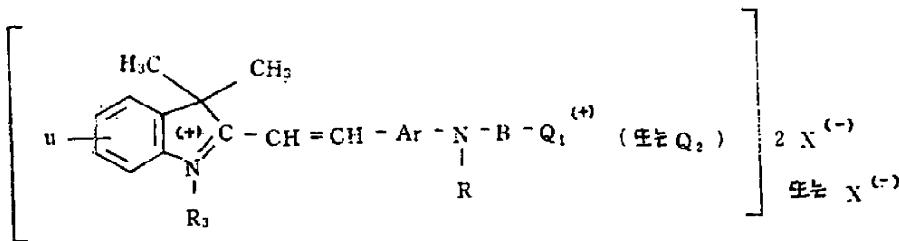
상기의 일반식에서,

Alk는 저급 알킬래디칼이며,

알킬렌은 직쇄 또는 측쇄의 알킬렌 브리지 멤버이다.

본 발명에 따르는 방법은 일반식(4a)의 비스 4급 염료, 특히 비스-4급 디아조염료(여기서  $D^{(+)}$ 는 동일하거나 상이하고 각각은 본 명세서에서 이미 언급한 트리아졸룸, 벤즈티아졸룸 또는 티아졸룸 래디칼이며,  $Q_3$ 는  $C_{2-4}$ 의 알킬렌 그룹이며,  $R_1$  및  $R_2$ 는 동일하거나 상이하고 각각은 임의로 치환된 저급 알킬그룹 또는 바람직하게는 수소원자이며, 벤젠핵 a와 b 및  $X^{(-)}$ 는 상기의 정의와 동일하다)와 일반식(5), (6) 및 (7)의 비스-4급 메틴, 아자메틴 및 디아자메틴염료(여기서,  $Q_3, R_1, R_2, a$ 와 b 및  $X^{(-)}$ 는 상기의 정의와 동일하며,  $A_3, R_3, R_4, R_5$  및 U는 일반식 (5), (6) 및 (7)에 대한 정의와 같다)를 사용하여 행하는 것이 유리하다.

또한, 본 발명에 따르는 방법은 다음 일반식(8)의 메틴 화합물을 사용하여 행할 수도 있다.

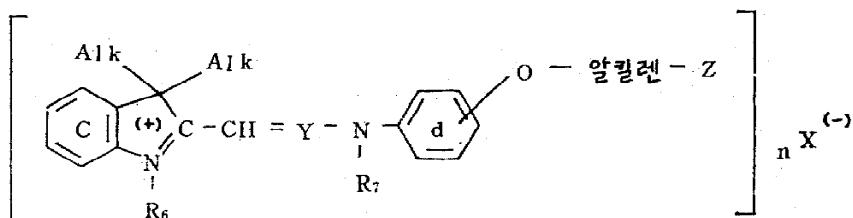


(8)

상기의 일반식에서,

$Ar, B, R, R_3, Q_1^{(+)}, Q_2, U$  및  $X^{(-)}$ 는 상기의 정의와 동일하다.

특히, 다음 일반식(9)의 아자메틴 및 디아자메틴 환합물을 본 발명에 따라 사용할 수 있는 염료이다.



(9)

상기의 일반식에서,

$R_6$ 은  $C_{1-4}$ 를 가지고, 카바모일그룹( $-CONH_2$ ),  $C_{1-4}$ 의 알카노일옥시그룹, 알킬래디칼중에  $C_{1-4}$ 의 카보알콕시그룹으로 치환할 수 있는 알킬그룹, 또는 하이드록실, 시아노 또는 페닐그룹이며,

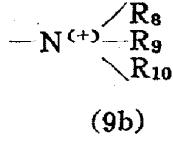
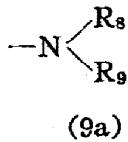
Alk는  $C_{1-4}$ 의 알킬래디칼이며, 이것은 두 그룹에 대해 서로 동일하거나 상이하며,

Y는 메틴래디칼(CH) 또는 질소원자이며,

$R_7$ 은 수소원자 또는  $C_{1-4}$ 를 가지며 카바모일그룹,  $C_{1-4}$ 의 알카노일옥시그룹, 알킬래디칼에  $C_{1-4}$ 의 카보알콕시그룹으로 치환할 수 있는 알킬그룹, 또는 하이드록실, 시아노 또는 페닐그룹이며,

알킬렌은 직쇄 또는 측쇄의  $C_{2-6}$ 알킬렌그룹이며,

Z는 다음 일반식(9a) 또는 (9b)의 그룹이며,



(여기서,

$R_8$ 은  $C_{1-4}$ 를 가지며 카바모일그룹,  $C_{1-4}$ 의 알카노일옥시그룹, 알킬래디칼중에  $C_{1-4}$ 의 카보알콕시 그룹으로 치환할 수 있는 알킬그룹, 또는 하이드록실, 시아노 또는 페닐그룹이며 ;  $R_9$ 는  $C_{1-4}$ 를 가지며, 카바모일그룹,  $C_{1-4}$ 의 알카노일옥시그룹, 알킬래디칼중에  $C_{1-4}$ 의 카보알콕시그룹으로 치환할 수 있는 알킬그룹, 또는 하이드록실, 시아노 또는 페닐그룹이거나, 또는  $R_9$ 는 염소,  $C_{1-4}$ 의 알킬,  $C_{1-4}$ 의 알콕시, 니트로, 알킬래디칼중에  $C_{1-4}$ 의 카보알콕시 및 카바모일로 이루어진 그룹에 속하는 치환체 1또는 2개로 치환할 수 있는 페닐래디칼이며 ;  $R_{10}$ 은 수소원자 또는  $C_{1-4}$ 를 가지며 카바모일그룹,  $C_{1-4}$ 의 알카노일옥시그룹, 알킬래디칼중에  $C_{1-4}$ 의 카보알콕시그룹으로 치환할 수 있는 알킬그룹, 또는 하이드록실, 시아노 또는 페닐그룹이며 ;  $R_8$  및  $R_9$ 는 질소원자와 함께 헤테로원자로서 질소, 산소 또는 황원자를 함유할 수 있는 5원, 6원 또는 7원 헤테로래디칼(예를들면, 피페리딘, 피페라진, 모르풀린, 피리дин 또는 파리미딘환)을 형성하거나,  $R_8$  및  $R_9$  또는  $R_8, R_9$  및  $R_{10}$ 은 양이온성 질소원자와 함께 헤테로원자로서 질소, 산소 또는 황원자를 함유하는 5원, 6원 또는 7원 헤테로사이클(예를들면, 피페리디늄, 모르풀리늄, 피페라지늄, 4-N-메틸피페라지늄 또는 피리디늄래디칼)을 형성하며,  $R_{10}$ 에 대하여 헤테로사이클래디칼의 일부 또는 수소원자 또는 상기의 알킬그룹중의 하나일 수 있다)

벤젠핵 c는 할로겐(예를들면, 염소 및 브롬), 니트로, 시아노, 살파모일,  $C_{1-4}$ 의 알킬,  $C_{1-4}$ 의 알콕시 및 알킬기중에  $C_{1-4}$ 의 카보알콕시로 이루어진 그룹에 속하는 치환체 1또는 2개, 바람직하게는 치환체 한개로 치환할 수 있으며,

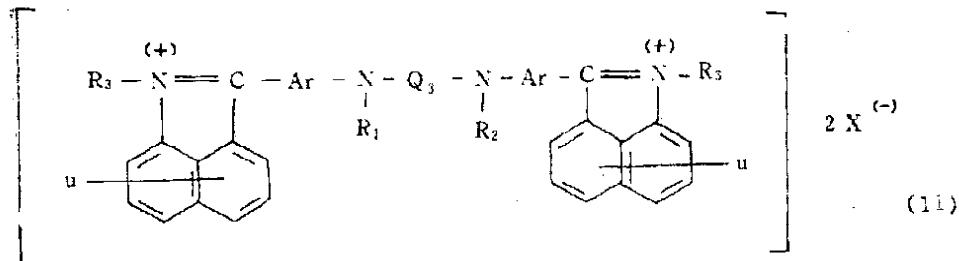
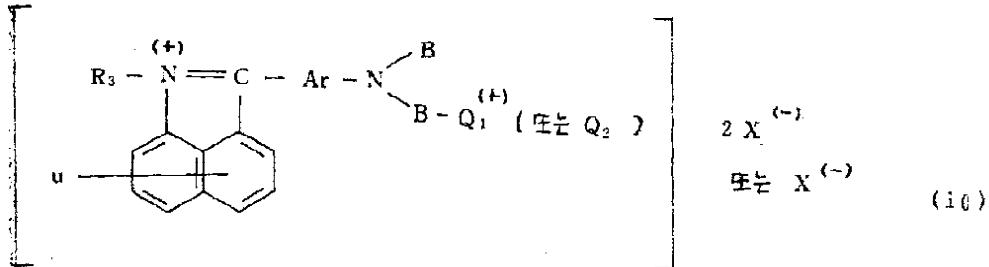
벤젠핵 d는 할로겐(예를들면, 염소), 니트로,  $C_{1-4}$ 의 알킬,  $C_{1-4}$ 의 알콕시 및 알킬기중에  $C_{1-4}$ 의 카보알콕시로 이루어진 치환체 1또는 2개, 바람직하게는 치환체 한개로 치환할 수 있으며,

m은 1또는 2의 정수이며 ;  $x^{(-)}$ 는 상기에서 언급한 정의에 상응하는 등가의 무색 음이온이다.

일반식에서  $R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$  및  $AIk$ , 또는 치환체 c와 d는 서로 동일하거나 상이한 의미를 가질 수 있다.  $R_{10}$ 은  $R_7$ 의 정의와 동일한 것이 바람직하다.

상기에서 언급한 알킬그룹은 메틸 및 에틸그룹이 바람직하고, 알콕시그룹은 메톡시 및 에톡시그룹이 바람직하며, 카보알콕시그룹은 카보메톡시와 카보에톡시그룹이 바람직하며, 또한 알카노일옥시그룹은 아세톡시그룹이 바람직하다.

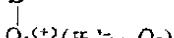
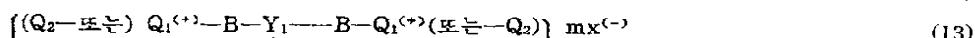
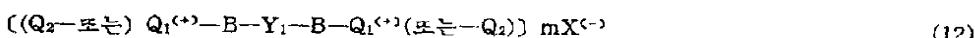
더우기, 청구범위의 방법에 대해서 고려하여 특별히 선택한 염료는 다음 일반식(10) 및 (11)에 상응하는 나프탈락탐 화합물로 이루어진 부류에 속하는 것들이다.



상기의 일반식에서,

$\text{Ar}, \text{B}, \text{Q}_1^{(+)}, \text{Q}_2, \text{Q}_3, \text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{U}$  및  $\text{X}^{(-)}$ 는 이들 치환체에 대한 정의와 동일하다.

최종적으로, 본 발명에 따라 사용할 수 있는 염료중에서 특히 바람직한 것은 다음 일반식(12)와 (13)의 화합물에서 유도한 염료이다.



상기의 일반식에서,  $\text{Y}_1$ 은 염색발색단, 예를들면, 염소 또는 페닐에 의해 임의로 치환된 구리프탈로시아닌, 안트라퀴논 유도체, 니트로 염료 또는 트리페닐메탄화합물을 기본으로 한 염료의 래디칼을 나타내며,  $\text{B}, \text{Q}_1^{(+)}, \text{Q}_2$  및  $\text{X}^{(-)}$ 는 상기에서 언급한 정의와 동일하며,  $\text{m}$ 은 0, 1, 2 또는 3의 정수이다.

본 발명의 주제는 산 개질 아크릴니트릴중합체로 이루어지며, 통상적인 습식방사로 제조한 슬라이버 또는 필라멘트 등의 섬유재료를 겔 상태에서 염색하는 방법이다. 이 경우에 있어서, 중합체의 5내지 150중량%, 바람직하게는 30 내지 120중량%의 수화(수분)상태에 있는 미연신, 부분연신, 또는 연신된 섬유 또는 필라멘트는 물에서 세정하여 방사용액의 제조에서 사용한 용매를 거의 완전하게

제거한다. 방사공정에 보충된 용매의 량은 예비처리를 행한 후 최대 5%이상을 초과하지 않아야 하며, 이것은 염색하려는 중합체에서 용매의 잔류량이 0내지 5%(중량)인 것을 의미한다. 이와 같은 방법으로 예비처리한 섬유재료를 건조시키지 않은채 10° 내지 100°C, 바람직하게는 20° 내지 90°C 와 pH2 내지 7, 바람직하게는 4 내지 5.5, 즉, 약간 산성인 상태에서 염액으로 처리한다. 염색시간은 1초 내지 10분이다. 일반적으로, 염색은 1내지 60초, 바람직하게는 3 내지 20초 동안 행한다. 지정한 염색시간은 방사물이 방사구를 빠져나와 연속응고 및 세정공정을 거친 후 통과하는 염액에서의 섬유의 잔류시간에 상응한다. 이러한 공정에 있어서, 아크릴로니트릴중합체와 염액은 통상적인 방법, 즉, 침지옥에서 패더등의 장치로 실시하는 방법으로 접촉시킬 수 있다. 염액을 가장 적합한 방법으로 이용하기 위해서는 섬유의 이동방향에 대하여 염액을 향류(countercurrent) 또는 횡류(crosscurrent)로 통과시키는 것이 유리하다.

본 발명에 따르는 염색과정에 있어서, 섬유물질중에 있는 등가의 각각의 산 그룹은 이 그룹에 대하여 염기성 작용을 나타내는 상응하는 양의 그룹과 결합하여 염과 유사한 결합을 형성한다.

본 발명에 따르는 방법에 있어서, 염색공정 전, 염색을 행하는 동안, 또는 바로 후에 섬유를 연신한다. 또한, 염색을 행한 후, 섬유를 음이온 또는 양이온 유연제로 후처리할 수 있다. 또한, 이와 같은 유연제로 후처리한 다음 증기 또는 열풍으로 처리할 수 있다.

일반적으로, pH조절제는 그렇다치고 특허청구한 방법을 행하기 위하여 그밖의 화학약품은 필요하지 않지만, 특수한 목적으로 부수적으로 사용할 수 있다.

전해질은 실제로 통상적인 아크릴로니트릴 겔염색에 많은 문제점을 야기하므로, 본 발명에 따르는 염료를 전해질 유리 상태에서 사용하는 경우에 유리하며, 즉, 대량의 증량제 없이 액상 제제의 형태로 이들을 사용하는 것이 특히 유리하다.

염록중에서의 염료의 농도는 사용하는 염료와 색상 및 소망하는 염색물의 심색도에 좌우되며, 이것은 저농도에서 염료의 포화용액까지 넓을 수 있다.

본 발명에 따르는 염색공정은 연속적으로 또는 비연속적으로 행할 수 있다. 염색도중에, 섬유재료는 연속적으로 통과하는 반면, 염록의 농도는 적합한 방법, 즉, 슬라이버에 흡수된 염료를 계속해서 대치하는 농도의 염료용액을 가하여 소망하는 값에서 일정하게 유지한다. 이와 같은 방법으로 염색한 슬라이버 또는 필라멘트는 실제로 통상적인 조건하에서 증기 또는 열풍으로 고착시킨 다음, 연신 및 후처리하고 필요한 경우, 수축하는 동안 건조시키고 권축을 부여한 다음, 상자안에 넣는다. 일광, 물, 땀 및 건조와 습윤마찰 및 크로스염색에 대한 견뢰도 등의 견뢰도 특성은 모든 경우에서 완전무결하다.

아크릴로니트릴 중합체 이외에도 본 청구범위의 방법에 따라 방사하는데에 사용할 수 있는 적합한 기질은 비닐화합물(예를들면, 비닐리덴 시아나이드, 염화비닐, 비닐 플루오라이드, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐피리딘, 비닐이미다졸, 비닐 피롤리돈, 비닐에탄올)과 아크릴로니트릴(예를들면, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴 에스테르, 메타크릴 에스테르, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드)과의 공중합체이며. 이들 공중합체는 아크릴로니트릴단위 적어도 50%중량. 바람직하게는 적어도 85중량%를 함유한다. 사용하는 아크릴로니트릴의 단독 중합체 또는 공중합체는 산성으로 개질되었으며, 이들은 적어도 산성그룹(예를들면, 설포 또는 살페이토그룹) 하나를 함유하며, 이들은 각 경우에 촉매를 사용하여 중합체쇄의 말단에 도입하거나, 또는 산성그룹(예를들면, 아크릴산, 이타콘산, 비닐설폰산, 스틸렌설폰산, 아릴설폰산, 메트아릴설폰산, 비닐옥시아렌설폰산, 알릴옥시아렌설폰산, 메트아릴옥시아렌설폰산 또는 아크릴로일옥시알콕시아렌설폰산 및 이의 알카리금속염)을 함유하는 코모노머의 형태로 공중합한다.

따라서, 사용한 염기성 염료를 결합할 수 있는 산성 그룹을 함유하는 어떠한 아크릴로니트릴 중합체도 본 발명에 따라 사용하는데에 적합하다. 이와 같은 산성그룹은 방사된 물질내에 중합체의 Kg당 10내지 150밀리당량, 바람직하게는 20 내지 80밀리당량의 양으로 존재한다.

상술한 아크릴로니트릴 중합체는 실제로 통상적인 어떠한 용매에서 방사할 수 있으며, 이것은 본 발명에 따르는 염료로 염색한 다음 행하게 된다. 상기에서 언급한 이와같은 무기 방사용매의 예는 염화칼슘, 염화아연 또는 티오시안산 나트륨용액이다.

또한, 질산은 아크릴로니트릴 중합체를 방사하기 위한 용매로서 적합하다.

게다가, 방사공정에 적합한 유기성 용매는 디메틸 포름아미드, 디메틸아세트아미드, 에틸렌 카보네이트,  $\beta$ -부티로락톤, 테트라메틸렌 설폰, 디메틸 설포사이트 등이다.

상기와 같은 경우에서 행한 습식방사공정에서 용해된 중합체는 물 약 30내지 70중량%, 바람직하게는 40내지 60중량%와 중합체를 용해시키기 위해 사용하는 용매를 함유하는 응고육에 방사한다. 응고육을 거친후, 방사된 필라멘트는 물 약 30내지 85중량%, 바람직하게는 40내지 85중량%를 거쳐 부가적으로 함유하는 연신육을 통과시킨 다음, 물 70중량%이상, 바람직하게는 80중량%이상, 또는 전체가 물로 이루어진 세정육을 통과시킨다. 본 명세서의 서두에 기술한 바와 같이, 본 청구범위의 방법에서 연신공정에 대하여 취한 측정은 염색공정 도중에 또는 이 이후의 공정에서 행할 수 있다.

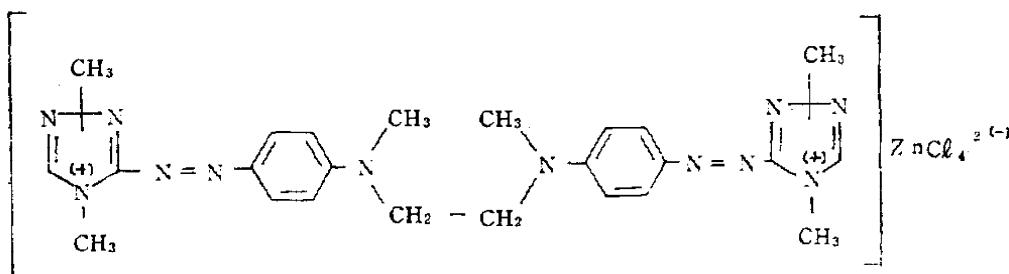
방사물의 경시(age)는 본 발명의 방법에 극히 중요하지 않다. 밀폐된 캔에 3개월 동안 저장한 것 방사한 토우 및 방사물은 염색공정이 끝난 후 동일한 색상 및 완전한 침투를 나타낸다.

다음의 실시예는 본 발명을 설명하는 역할을 한다. 달리 표현하지 않는 한, 이들 실시예에서 나타낸 부와 %는 중량부 및 중량%이다. 용량부는 킬로그램(Kg)에 대한 리터(litre)로서 중량부와 동일한 관계를 갖는다.

#### [실시예 1]

94%의 아크릴로니트릴, 5%의 메틸 아크릴레이트 및 1%의 나트륨 메트알릴설포네이트로 이루어진 아크릴로니트릴 공중합체를 디메틸포름아미드내에서 28%방사용액 형태로 구경이 80 $\mu$ m인 100구의 방사구, 50%의 디메틸포름아미드 및 50%의 물로 이루어진 50°C의 응고육을 사용하여 80°C에서 표준조건에 따라 습식방사한다(방사물질을 90내지 95°C에서 물로 세정하여 디메틸포름아미드를 제거한다).

습윤중량 20g에 해당하는 10g(건조중량)의 수득한 필라멘트물질을 미리 건조시키지 않고 아세트산을 사용하여 pH4.5로 조절하였으며 실온에서 250ml의 물에 다음 일반식의 비스-4급염료 0.01g을 함유하는 용액에 60초 동안 주입한다. 염액에서 방사물질의 지정한 체류시간이 경과한 후, 실제로 염록이 완전히 흡착된 것을 알 수 있다. 그후, 처리한 필라멘트를 70%의 물과 30%의 디메틸포름아미드로 이루어진 연신육중에서 1 : 1.5로 연신한다. 염색물을 냉수로 단시간 동안 세정한 후, 통상의 방법으로 건조시킨다. 견뢰도 특성, 특히 습식가공 처리와 일광에 대한 견뢰도가 우수하며, 청색을 띤 적색의 염색물이 수득된다.



## [실시예 2]

실시예 1에서 행한 염색공정에서 실시예 1에 기술한 염료 0.05g을 100mℓ의 물에 녹인 용액을 사용하고 염색시간은 10초로 하여 행한 결과, 견뢰도 특성이 우수한 농염색물을 수득하였다.

염색시간을 3초로 단축시킬 경우, 색상이 다소 약은 염색물이 수득되지만, 견뢰도 특성이 우수하며, 섬유단면 전체에 걸쳐 염료가 완전히 침투한 것을 나타낸다.

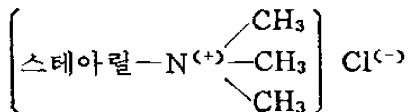
## [실시예 3]

실시예 1의 필라멘트물질을 실시예 2에서 사용한 염색용을 연속적으로 통과시키고 염색에서의 필라멘트의 침지시간은 3초로, 하류공기의 통과시간은 실온에서 2분으로 설정하여 염색물을 세정하고 후처리한 다음 건조시키면 실시예 2의 경우처럼 우수한 염색이 수득된다. 이 공정에서는 사용한 염료가 세정 및 후처리용에 거의 빠져나오지 않았다.

침지시간을 2초로 하고 그외는 동일한 조건으로 염색한 경우, 색상이 다소 약은 염색물이 수득되며, 침지시간을 10초로 한 경우는 진한 염색물이 된다.

## [실시예 4]

실시예 1에 기술한 염색공정에서 염색한 필라멘트물질을 세정한 다음, 이어서 실온에서 100mℓ의 물에 다음 일반식의 연화제 0.5g을 가한 용액중에서 30초 동안 이 물질을 처리하는데, 이 후처리에 있어서, 사용하는 후처리 욕중에 염료가 조금도 빠져나오지 않았다.



## [실시예 5]

실시예 1의 중합체를 사용하지만 이 경우에는 용매로서 디메틸아세트아미드를 사용하고 통상적인 습식 방사방법으로 방사하여 수득한 방사물질을 실시예 1에 기술한 염색방법에 따라 염색을 행하면 동일하게 우수한 결과가 얻어진다. 염료고착은 신속하고 완전하게 진행된다.

## [실시예 6]

실시예 1의 중합체를 사용하지만, 이 경우에는 용매로서 에틸렌 카보네이트를 사용하여 통상적인 습식방사방법으로 방사하여 수득한 방사물질을 실시예 1에 기술한 염색방법에 따라 염색을 행하면 동일하게 우수한 결과가 얻어진다. 염료고착은 신속하고 완전하게 진행된다.

## [실시예 7]

실시예 1의 중합체를 사용하지만, 이 경우에는 용매로서 디메틸 셀록사이드를 사용하여 통상적인 습식 방사방법으로 방사하여 수득한 방사물질을 실시예 1의 염색방법에 따라 염색을 행하면 우수한 결과가 얻어진다. 염료고착은 신속하고 완전하게 진행된다.

## [실시예 8]

실시예 1의 중합체를 사용하지만, 이 경우에는 용매로서 48%의 수성 티오시안산나트륨 용액을 사용하여 통상적인 습식 방사방법으로 방사하여 수득한 방사물질을 실시예 1의 염색방법에 따라 염색을 행하면 동일하게 우수한 결과가 얻어진다. 염료고착은 신속하고 완전하게 진행된다.

## [실시예 9]

실시예 1의 중합체를 사용하지만, 이 경우에는 용매로서 진한 질산을 사용하여 통상적인 습식방사방법으로 방사하여 수득한 방사물질을 실시예 1의 염색방법에 따라 염색을 행하면 동일하게 우수한 결과가 얻어진다.

## [실시예 10 내지 16]

실시예 1의 중합체 대신에 다음 조성의 중합체를 사용하여 상기의 방법으로 수득한 방사물질을 실시예 1의 염색방법에 따라 염색을 행하면 대단히 신속하고 견고한 염료고착을 이룰 수 있다.

실시예	중합체의 조성
10	94%의 아크릴로니트릴 4%의 메틸 아크릴레이트 2%의 Na메트알릴설포네이트
11	95%의 아크릴로니트릴 4.5%의 메틸 아크릴레이트 0.5%의 아크릴산
12	85%의 아크릴로니트릴 13%의 비닐 클로라이드 2%의 Na알릴설포네이트
13	85%의 아크릴로니트릴 14.5%의 비닐 아세테이트 0.5%의 Na비닐설포네이트
14	59%의 아크릴로니트릴 40%의 비닐리벤 클로라이드 1%의 Na메트알릴설포네이트
15	94%의 아크릴로니트릴 5%의 메틸 아크릴레이트 1%의 Na스틸렌-4-설포네이트
16	94%의 아크릴로니트릴 4%의 비닐 아세테이트 1%의 Na메트알릴설포네이트 1%의 Na이타코네이트

## [실시예 17]

실시예 1에 따라 제조한 필라멘트 대신에 이 경우에는 0.2부(중합체에 대해)의 시판품 이산화티탄 염소제(declustering agent)를 방사공정중에 첨가한 필라멘트를 사용하여 실시예 1의 방법에 따라 방사물질을 염색하는 경우, 우수한 염료고착화와 탁월한 견뢰성이 수득된다.

## [실시예 18 및 19]

60 또는 90°C에서 방사물질을 염색하고 그 이외에는 실시예 1에서와 동일한 조건하에 행하면, 필라멘트는 견뢰도 특성이 동일하게 우수하며 심색인 염색물을 수득한다.

## [실시예 20]

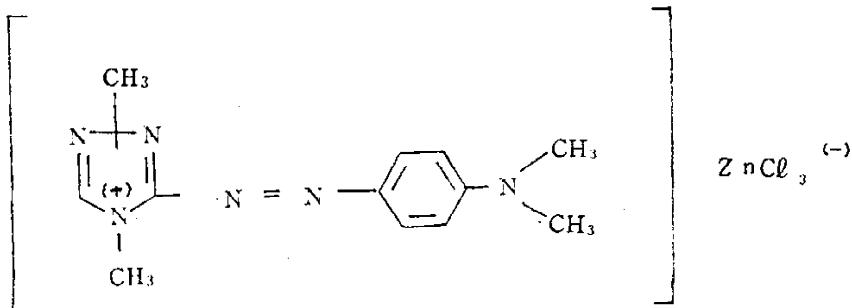
실시예 1에서 사용한 필라멘트물질 대신에 건조중량은 동일(10g)하지만 습윤중량이 25g물질인 중합체 조성물의 필라멘트물질(즉, 고도로 수화된 물질)을 사용하여 실시예 1의 염색방법에 따라 염색하면 방사물질상에 염료는 매우 우수하게 고착된다.

## [실시예 21]

실시예 1에 따라 제조한 필라멘트 물질의 경우에 방사물질의 습윤중량을 실온에서 부분 건조하여 15g으로 감소시키고 실시예 1에 기술한 조건하에 염색하면 염료의 고착이 강한 염색물을 수득한다.

## [실시예 22]

실시예 1에서 사용한 염료 대신에 다음 일반식의 통상적인 모노-4-급 염료를 염색에 사용하여 실시예 1의 방법에 따라 염색을 행하면 방사물질상에 대단히 불완전하게 염료가 고착된다(다시 말하면 대부분의 염료가 염액에 잔류함). 이 경우, 침지시간을 연장하여도 염료고착이 증가되지는 않는다.



이와 반대로, 동일한 필라멘트 물질을 실시예 1의 비스-4급 염료로 염색하는 경우, 정상적인 염색시간이 경과되면 염액중에 염료가 거의 잔류하지 않는다.

[실시예 23 및 24]

실시예 1에서 사용한 비스-4급 염료 0.01g 대신에 0.03g 또는 0.001g를 사용하여 실시예 1의 방법에 따라 방사물질을 염색하면 색상시험에서 심색이 상을하게 증가 또는 감소되며, 신속하고 견고한 염료고착이 이루어진다. 염색물의 견뢰성도 대단히 우수하다.

[실시예 25 및 26]

실시예 1의 방법을 행하는 과정에서 응고 공정후 방사용매로서 사용한 디메틸포름아미드의 잔여량이 염색공정에서 사용한 방사물질에서 2% 또는 5%가 되도록 간방사한 필라멘트물질을 세척하여 실시예 1의 방법에 따르면 염색을 하면 매우 강한 염료고착이 이루어진다.

[실시예 27 및 28]

실시예 1의 조건에서 pH 4.5대신에 pH 3 또는 6으로 하고 다른 조건들은 동일하게 하여 실시예 1의 방법에 따라 염색을 행하면, 실시예 1의 결과와 동일한 결과를 수득한다.

[실시예 29]

실시예 1의 방법에 따라 중합체의 습식방사를 행하지만, 수득한 필라멘트물질을 염색하기 전에 통상의 방법으로 1 : 1.5, 환원하면 50%로 연신하여 염색하면 실시예 1처럼 대단히 우수한 염료고착이 이루어진다.

[실시예 30]

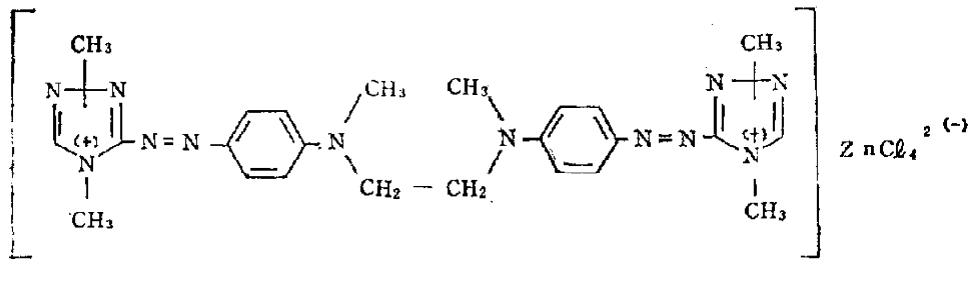
염색방법은 실시예 2에서와 같지만 필라멘트물질을 염액에 향류로 통과시키는데, 여기에서 사용하는 염육은 튜브형태이고 염육의 완전한 흡착을 이를 수 있다. 즉, 염료고착이 대단히 우수하기 때문에, 잔류에서 침지시간이 경과된 후 방출된 염료가 없다.

[실시예 31]

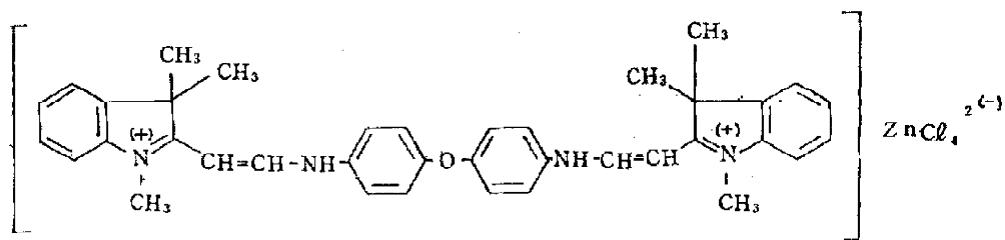
1 : 3의 비율로 필라멘트 물질을 계속 연신하여 실시예 3의 방법으로 염색하는 경우, 실시예 3에서 수득한 바와같은 우수한 결과를 얻게된다.

[실시예 32]

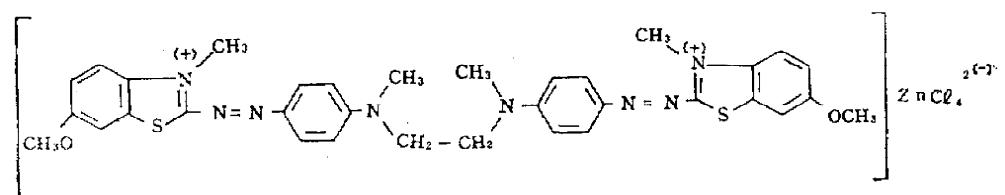
실시예 1의 방법에 따라 방사물질을 염색하는데, 여기에서는 다음 일반식 A의 염료 0.005g, B의 염료 0.003g 및 C의 염료 0.002g의 염료혼합물을 사용하여 염색하면 견뢰도 특성, 특히 일광, 세탁 및 알카리성땀에 대한 견뢰도 특성이 대단히 우수한 짙은 갈색의 염색물이 수득된다.



(A)



(B)



(C)

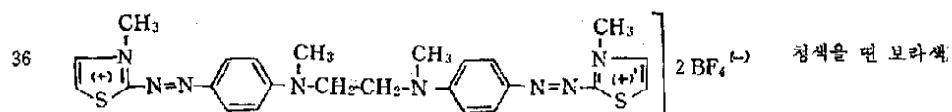
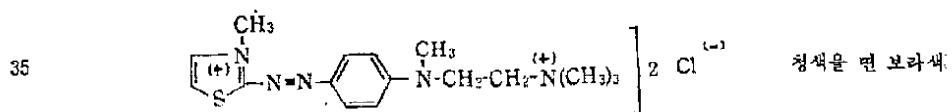
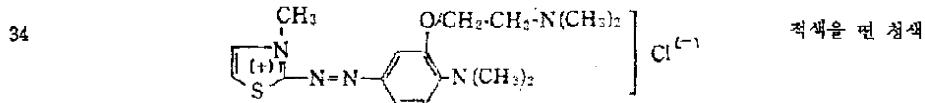
## [실시예 33]

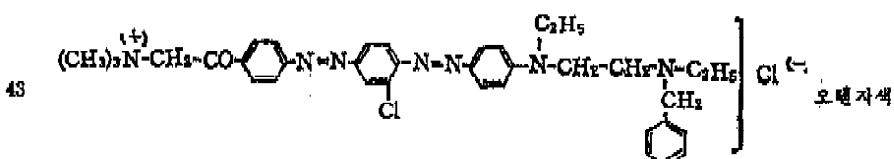
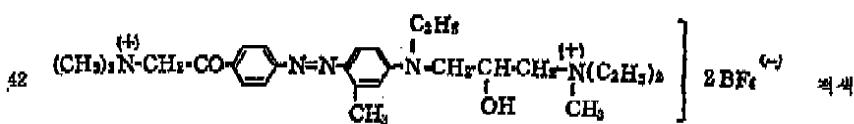
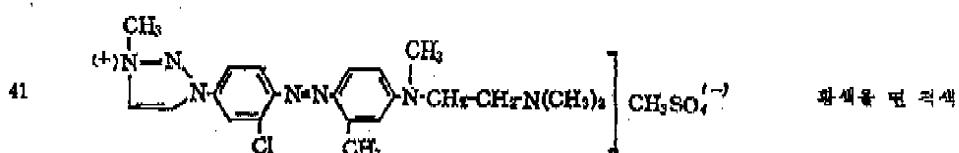
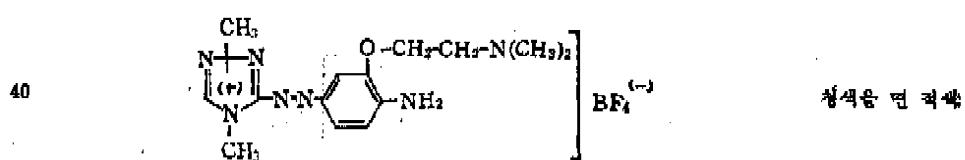
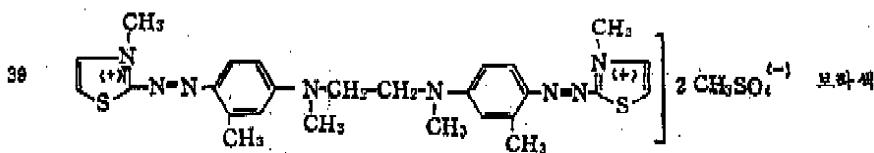
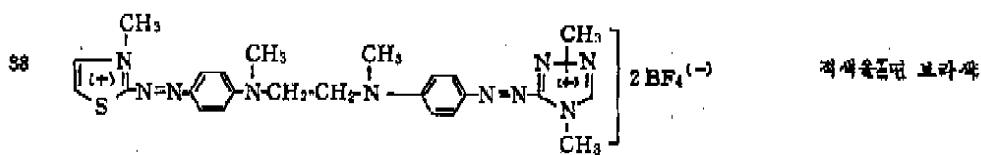
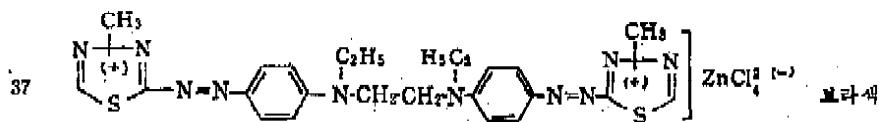
실시예 1의 방법에서 필라멘트 물질을 염색하고 물을 사용하여 세정한 후, 이어서 약 120°C에서 30분간 또는 115°C에서 10분간 상기 물질에 스팀처리를 행하면 매우 우수한 염색물이 수득된다.

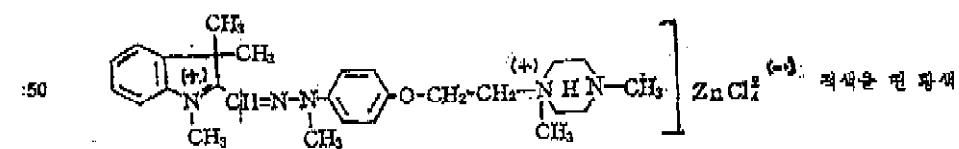
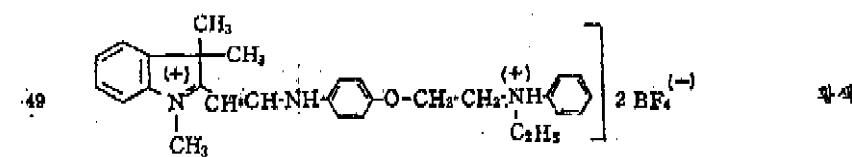
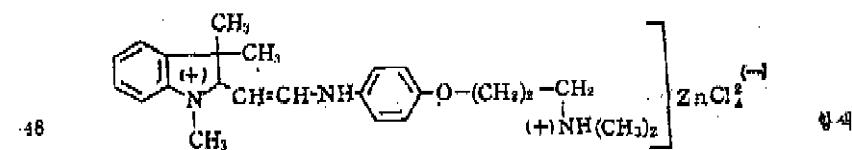
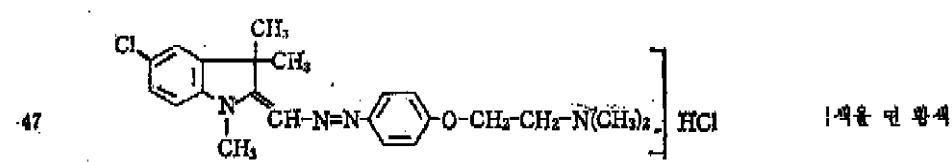
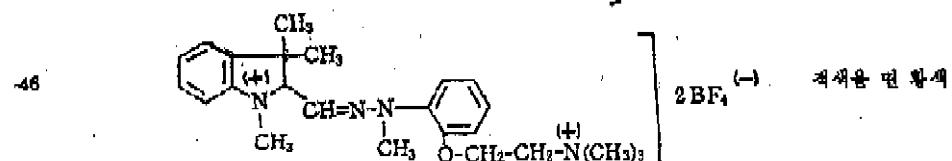
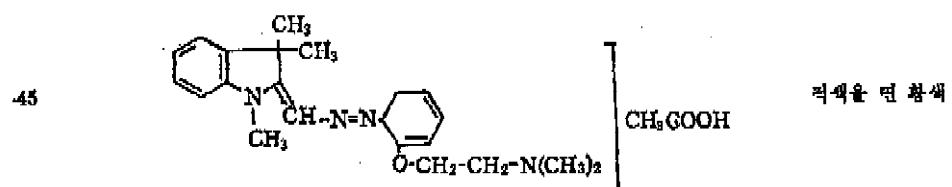
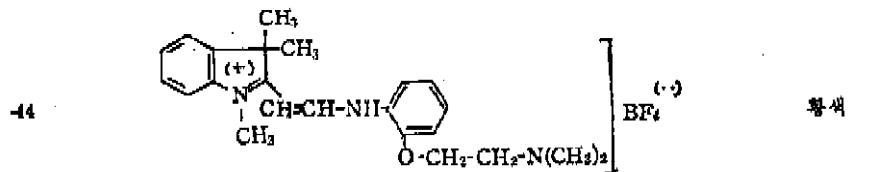
## [실시예의 표]

방사물질을 염색하는데 있어서 실시예 1에서 사용한 염료대신에 다음 일반식의 염료를 사용하고 그 이외는 실시예 1에서와 같은 조건하에 염색하면 대단히 우수한 염료고착, 즉 염욕의 우수한 흡착 및 매우 우수한 견뢰도가 수득된다.

실시예	일반식	색상
-----	-----	----

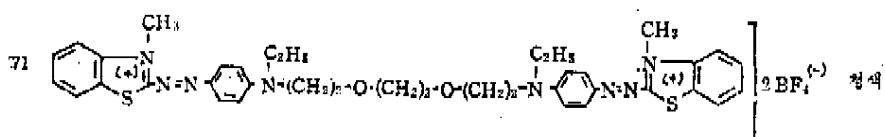
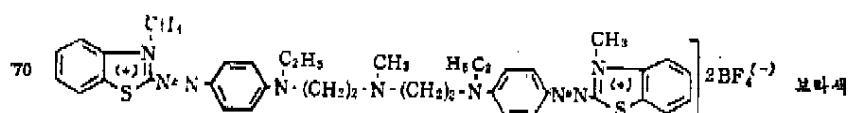
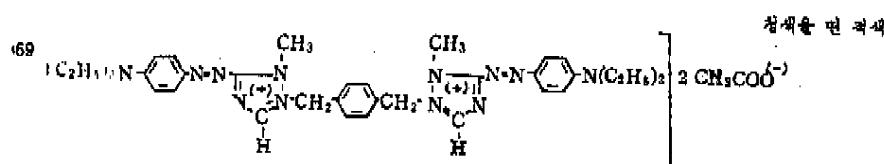
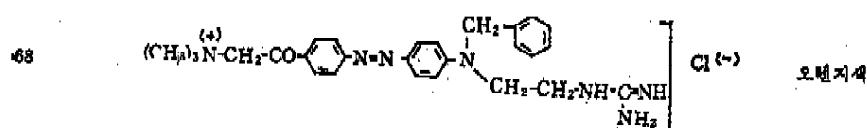
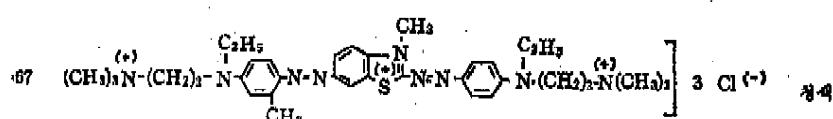
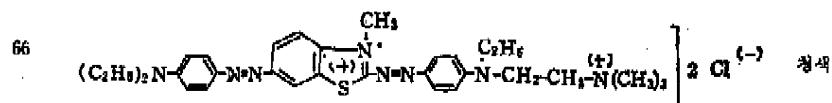
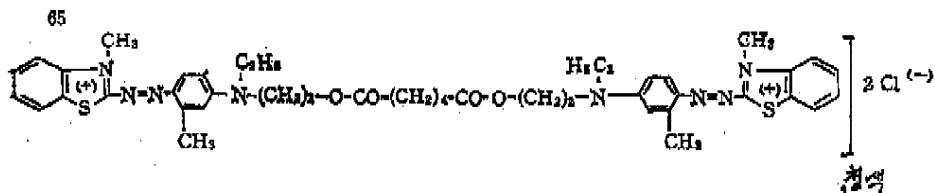


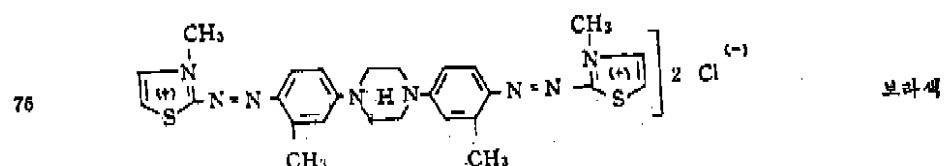
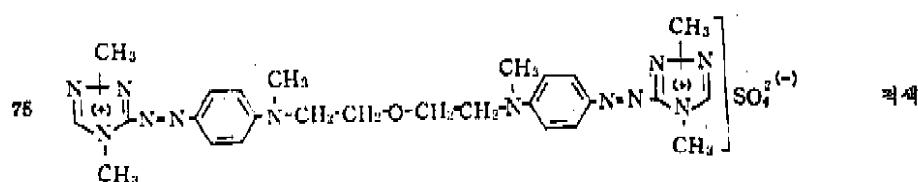
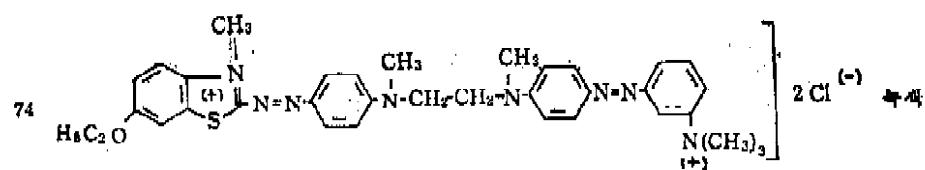
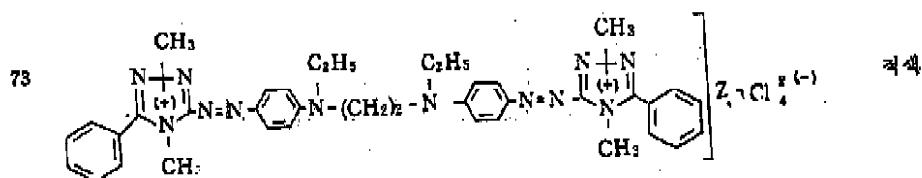
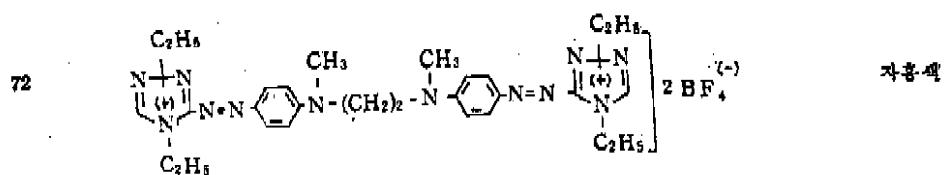


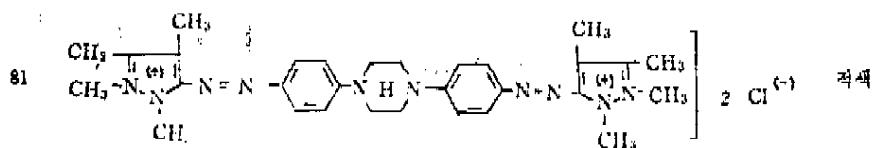
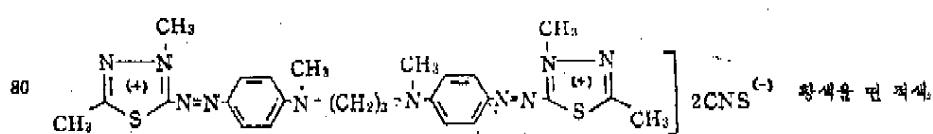
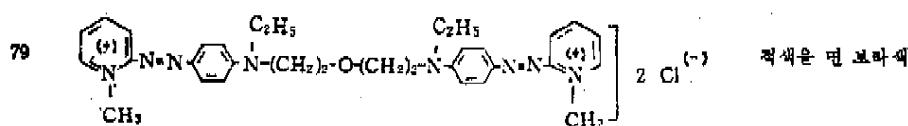
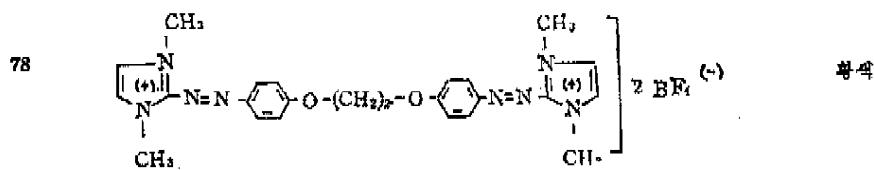
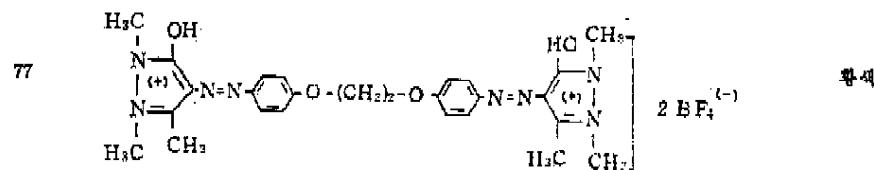


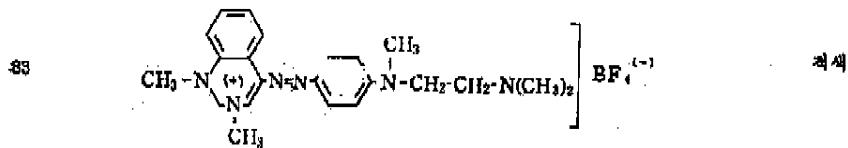
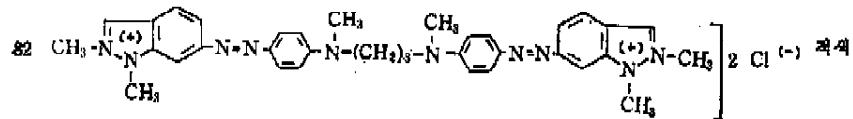
- 51 황색
- 52 황색
- 53 오렌지색
- 54 적색을 띠 청색
- 55 황색
- 56 자주색
- 57 적색

-58		정색
-59		적색
-60		정색
-61		보라색
-62		정색
-63		적색
-64		정색

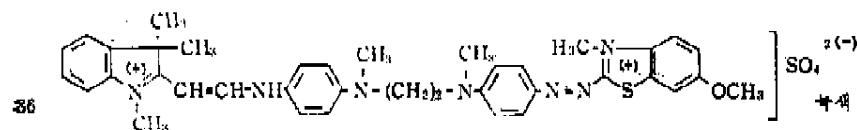
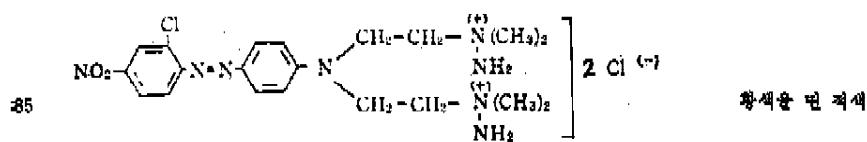
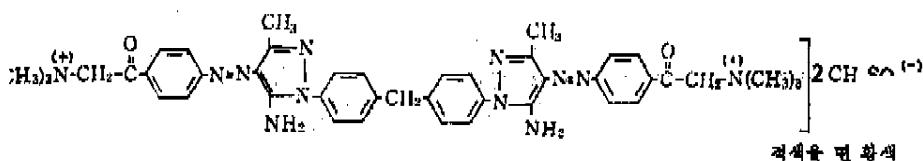


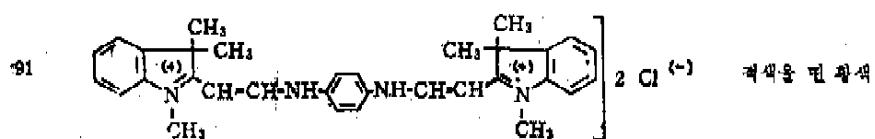
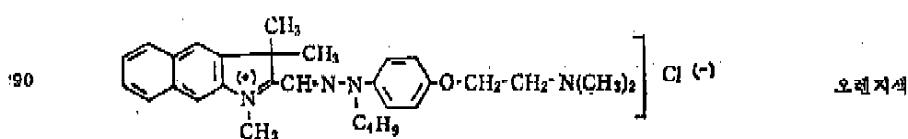
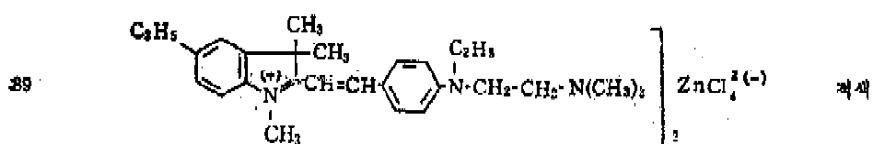
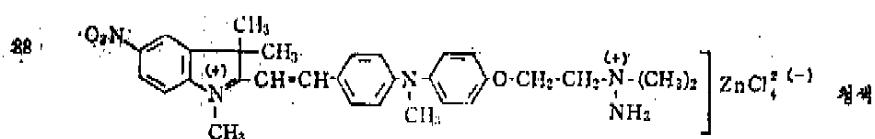
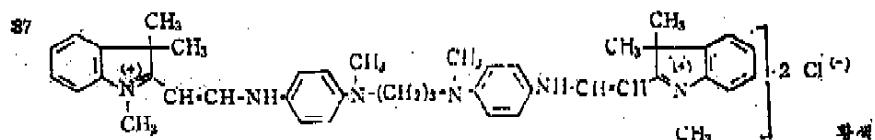


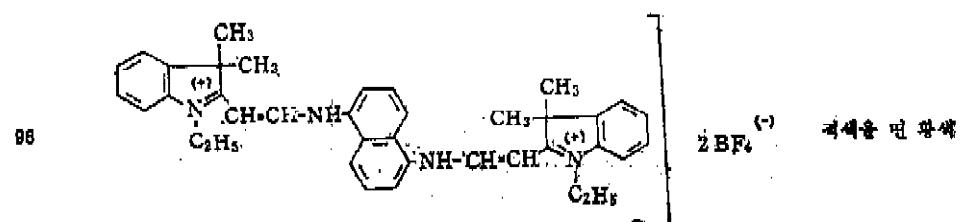
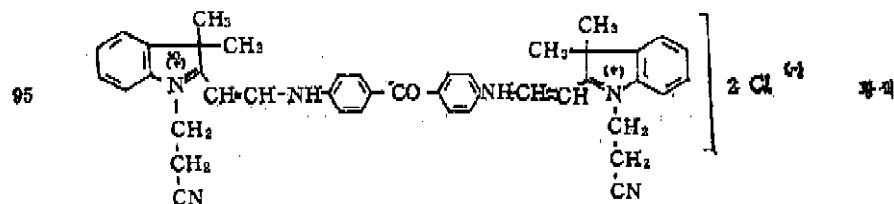
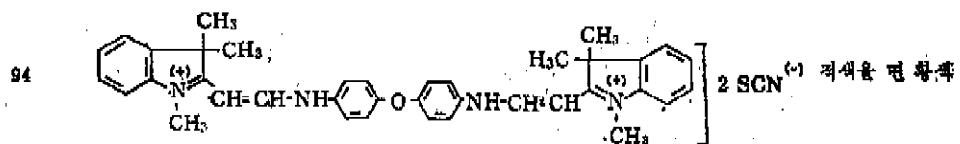
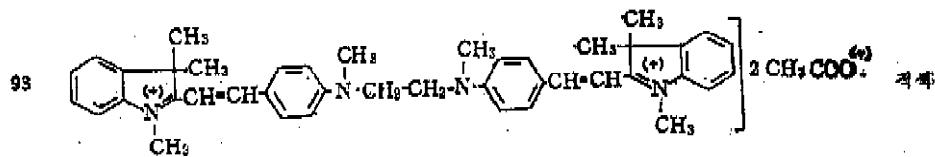
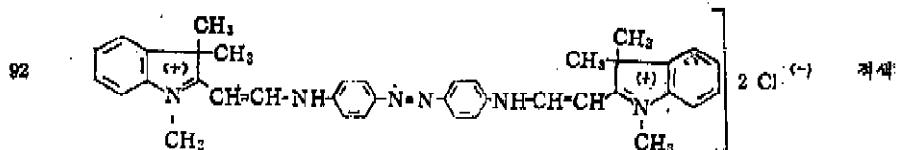


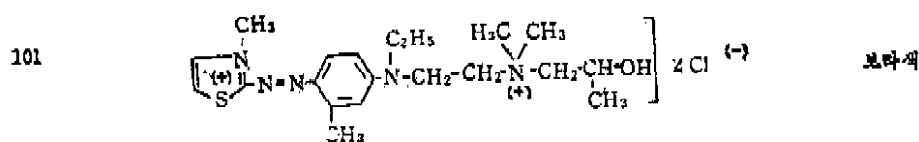
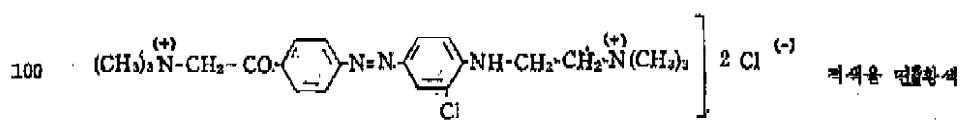
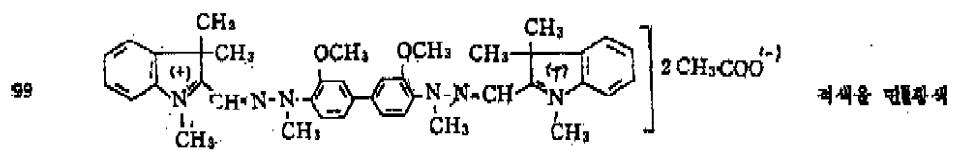
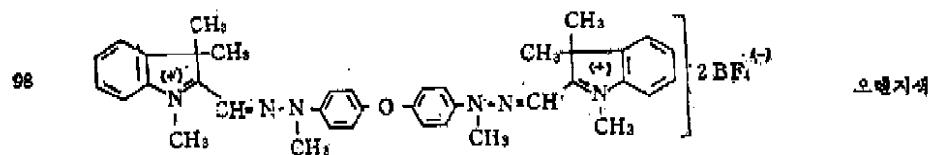
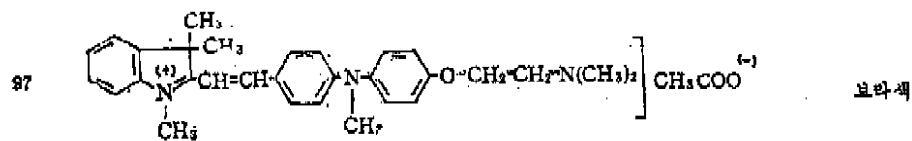


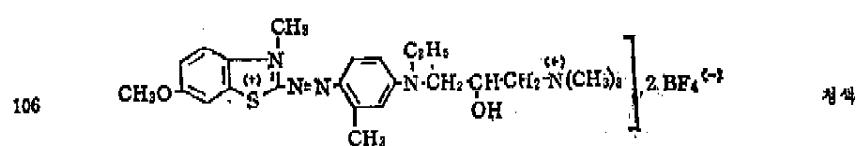
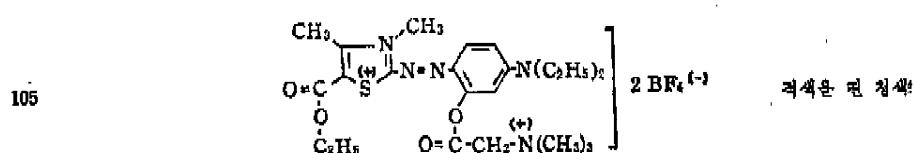
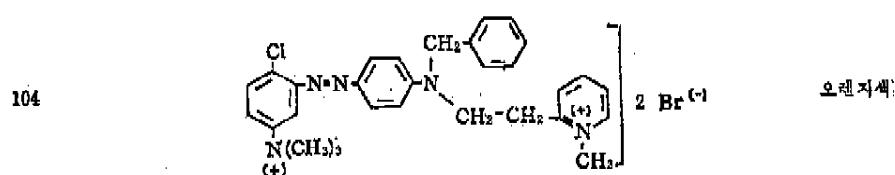
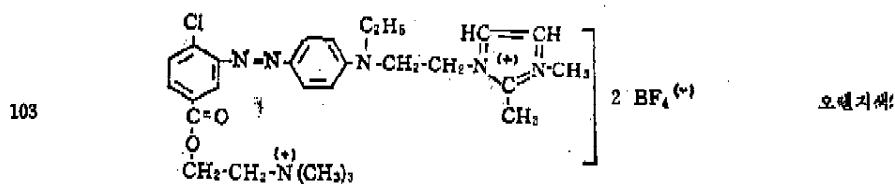
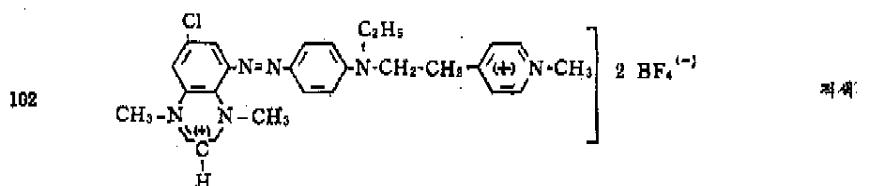
84

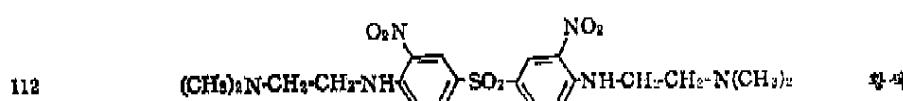
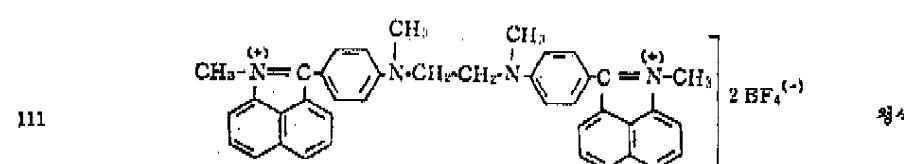
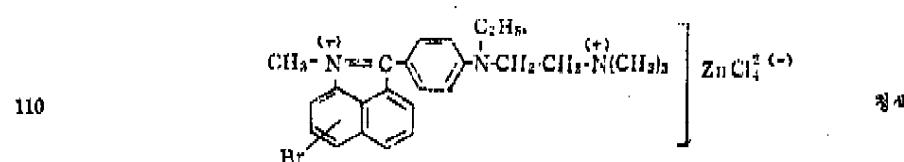
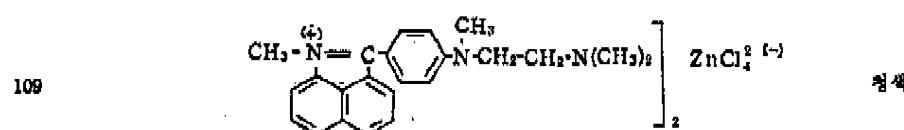
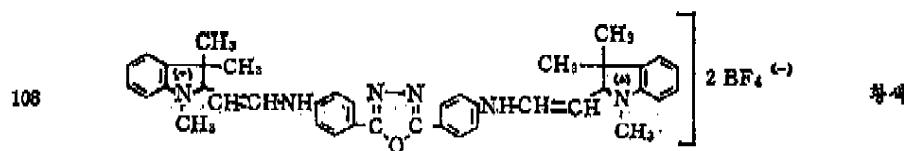
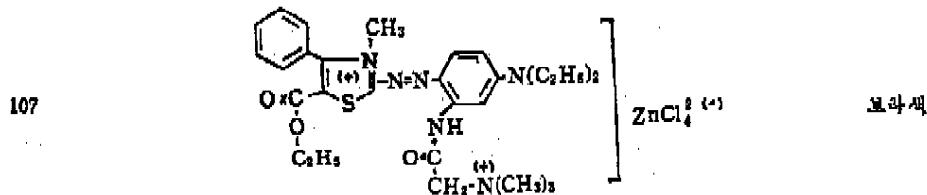












### (57) 청구의 범위

청구항 1

산 개질 중합체 또는 아크릴로니트릴의 공중합체로 이루어지며, 통상적인 습식방사방법으로 제조한 섬유재료를 염색하는 방법에 있어서, 섬유 형성단계에 이어서 연신 전 또는 연신하는 동안 또는 연신후에 비수성방사용매를 제거한 미염색 방사물을 팽윤된 걸 상태와 주로 수성 염색매체인 액체에서 염료와 섬유간의 산-염기작용에 의해 발생하는 염색조작을 이용하는 염료중에서 적어도 한 염료의 수용액으로, 바람직하게는 약산성 조건하에 저리육의 비등점 이하에서 염료가 고착될 정도의 충분한 침지시간 동안 처리하는 방법 중, 섬유물질의 산성 그룹에 대하여 염기성 거동을 나타내며, 상기의 염색조건하에 섬유에 침투하여 염을 형성할 수 있는 염기성 타입의 그룹을 하나 이상 발색단 부위에 함유하는 염료를 사용하여 개선한 염색방법.