(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C09B 62/08
C09B 62/24

(45) 공고일자 2000년09월15일
(11) 등록번호 10-0266049
(24) 등록일자 2000년06월20일

(21) 출원번호 10-1994-0012497
(22) 출원일자 1994년06월03일
(65) 공개번호 특1995-0000809
(43) 공개일자 1995년01월03일

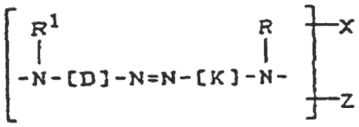
(30) 우선권주장 P43 18 620.3 1993년06월04일 독일(DE)
(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트 빌프리더 하이더
독일 데-51368 레버쿠센
(72) 발명자 콘라트부츠
독일연방공화국58300벳터아운트젠슈트라쎄8
엑크하르트보크
독일연방공화국51515켜르텐쾰르너슈트라쎄360
만프레트홉페
독일연방공화국51515켜르텐암메르베크23
볼프람레트디그
독일연방공화국51373레버쿠젠발터-플랙스-슈트라쎄22
(74) 대리인 이병호

심사관 : 조희원

(54) 반응성염료및이의제조방법

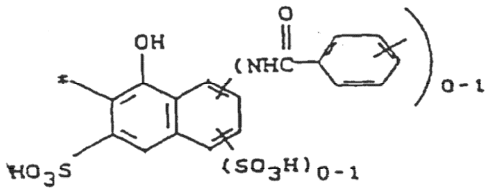
요약

본 발명은 일반식(I)의 삼작용성 반응성 염료, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.



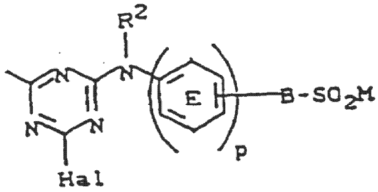
(I)

상기식에서, D는 벤젠 또는 나프탈렌 계열의 디아조 성분의 라디칼이고, K는 구조식(II)의 커플링 성분의 라디칼



(II)

[여기서, 아조 그룹은 구조식(II)의 라디칼과 *로 나타낸 결합을 통해 서로 결합한다]이고, X는 일반식(III)의 라디칼이고,



(III)

Z는 X와는 상이한 헤테로사이클릭 섬유 반응성 라디칼이며, 다른 치환체는 명세서에서의 정의와 같다.

명세서

[발명의 명칭]

반응성 염료 및 이의 제조방법

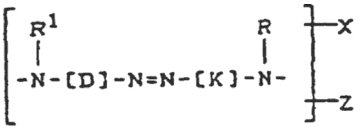
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규한 삼관능성 반응성 염료, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

반응성 염료는 이미 다수의 문헌으로부터 공지되어 있다[참조: DE-A-30 19 960(US-A-4 515 598), DE-A-19 22 940, EP-A-132 223(US-A-37 18 641), EP-A-167 490, EP-A-133 843(US-A-4 746 732, US-A-4 935 501, 및 US-A-4 996 304), EP-A-40 806 및 EP-A-307 817(US-A-4 649 193)].

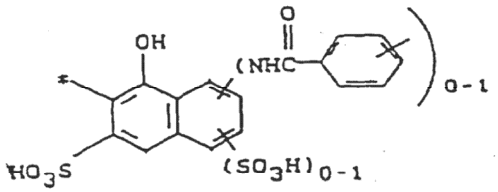
본발명은 개선된 반응성 염료를 제공하고자 하는 목적에 토대로 두고 있다.

본 발명은 다음 일반식(I)의 반응성 염료에 관한 것이다.



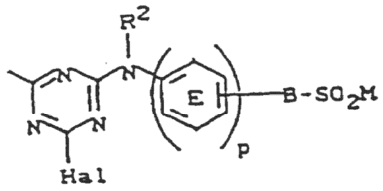
(I)

상기식에서, D는 벤젠 또는 나프탈렌 계열의 디아조 성분의 라디칼이고, K는 구조식(II)



(II)

의 커플링 성분의 라디칼이고, 당해 라디칼은 *로 나타낸 결합을 통해 아조 그룹과 결합되며, X는 일반식(III)



(III)

의 라디칼 [여기서, 벤젠 환 E는 임의로 바람직하게는 Cl, Br, SO_3H, COOH, C_1-C_4-알킬 및 C_1-C_4- 알콕시에 의해 추가로 치환되고, R^2는 H 또는 C_1-C_4 알킬이거나, 예를 들어, C_1-C_4알킬, SO_3H, COOH, C_1-C_4알콕시, Cl 또는 Br에 의해 임의로 치환된 페닐이며, Hal은 할로겐, 특히 F 또는 Cl이고, p는 0 또는 1 이며, B는 $-(CH_2)_m-$(여기서, m은 1 내지 6의 수이다) 또는 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$이고, M은 $CH=CH_2$ 또는 CH_2CH_2-V(여기서, V는 OH 또는 알칼리 조건하에서 분해될 수 있는 라디칼, 예를 들어, OSO_3H, SSO_3H, $OCOCH_3$, OPO_3H_2, OSO_2OH_3, SCN, $NHSO_2CH_3$, Cl, Br, F, $OCOC_6H_5$, $OSO_2-C_6H_4$, $[N(CH_3)_3]^{\oplus}$ 음이온$^{\ominus}$(여기서, 음이온은, 예를들어, Cl^-, HSO_4, HCO_3 등이다)이거나, 임의로 치환된 피리디늄 라디칼(피리디늄 라디칼상의 치환체는, 특히, 임의로 치환된 C_1-C_4-알킬, COOH, SO_3H, CH 또는 카복스아미드이다)이다)이다]이고, Z는 X와는 상이한 헤테로사이클릭 섬유 반응성 라디칼이며, R 및 R^1은 서로 독립적으로 H, 또는, 예를 들어, 할로겐, OH, COOH, SO_3H 또는 OSO_3H와 같은 치환체에 의해 임의로 치환된 C_1-C_6-알킬이다.

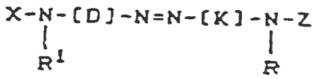
적합한 섬유 반응성 라디칼 Z, 다시 말해서, 공유 결합을 형성하기 위해 염색 조건하에서 섬유의 OH 또는 NH 그룹과 반응하는 것들은, 바람직하게는 5원 또는 6원 방향족 헤테로사이클릭 환에 또는 모노아진, 디아진 또는 트리아진 환, 특히 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 티아진, 옥사진 또는 비대칭성 또는 대칭성 트리아진 환에, 또는 하나 이상의 융합된 방향족 카보사이클릭 환, 예를 들어, 퀴놀린, 프탈라진, 신놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 아크리딘, 페나진 또는 펜안트리딘환 시스템을 함유하는 환 시스템에 결합된 하나 이상의 반응성 치환체를 포함하고 추가의 발색단에 결합되지 않은 것들이다.

헤테로사이클릭 라디칼상의 반응성 치환체로 언급할 수 있는 예로는 할로겐 (Cl, Br 또는 F); 하이드라지늄, 피리디늄, 피콜리늄, 카복시피리디늄 및 설포늄을 포함하는 암모늄; 설포닐, 아지도(N_3), 티오시아네이토, 티올 에테르, 옥시에테르, 설핀산 및 설폰산이 있다.

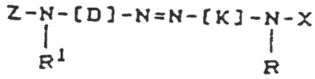
Z로서, 특히 예를 들어 다음의 라디칼을 언급할 수 있다: 2,4-디플루오로트리아진-6-일, 2,4-디클로로트리아진-6-일 및 모노할로게노-대칭성-트리아지닐 라디칼, 특히 알킬, 아릴, 아미노, 모노알킬아미노, 디알킬아미노, 아르알킬아미노, 아릴아미노, 모르폴리노, 피페리디노, 피롤리디노, 피페라지노, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오 또는 아릴티오에 의해 치환된 모노클로로- 및 모노플루오로트리아지닐 라디칼(여기서, 알킬은 바람직하게는 임의로 치환된 C_1-C_4-알킬을 나타내고, 아르알킬은 바람직하게는 임의로 치환된 페닐-C_1-C_4-알킬이며, 아릴은 바람직하게는 임의로 치환된 페닐 또는 나프틸을 나타내고, 알킬에 대한 바람직한 치환체는, 할로겐, 하이드록실, 시아노, 디알킬아미노, 모르폴리노, C_1-C_4-알콕시, 카복실, 설포 또는 설페이토이고 페닐 및 나프틸에 대한 바람직한 치환체는 설포, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, 카복실, 할로겐, 아실아미노, 하이드록실 및 아미노이다). 추가로 더 언급할 수 있는 라디칼은 2-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-메틸아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-에틸아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-이소프로필아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-디메틸아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-디에틸아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-β-메톡시-에틸아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-β-하이드록시에틸아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-디-β-하이드록시에틸아미노)-4-플루오로트리아진-6-일, (2-카복시메틸

아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-디-(카복시메틸아미노)-4-플루오로트리아진-6-일, 2-설포메틸-메틸아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-β-시아노에틸아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-벤질아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-β-페닐에틸아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-벤질메틸아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(4'-설포벤질)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-사이클로헥실아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(o-, m- 또는 p-메틸페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(o-, m- p-설포페닐)아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(2',5'-디설포페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(o-, m- 또는 p-클로로페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(o-, m- 또는 p-메톡시페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(2'-메틸-4'-설포페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(2'-메틸-5'-설포페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(2'- 클로로-4'-설포페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(2'-클로로-5'-설포페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(2'-메톡시-4'-설포페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(o-, m- 또는 p-카복시페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(2',4'-디설포페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(3',5'-디설포페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(2'-카복시-4'-설포페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(2'-카복시-5'-설포페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(6'-설포나프트-2'-일)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(4',8'-디설포나프트-2'-일)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(6',8'-디설포나프트-2'-일)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(N-메틸-N-페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(N-에틸-N-페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(N-β-하이드록시에틸-N-페닐)-아미노4-플루오로트리아진-6-일, 2-(N-이소프로필-N-페닐)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-모르폴리노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-피페리디노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(4',6',8-트리설포나프트-2'-일)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(3', 6',8-트리설포나프트-2'-일)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(3',6'-디설포나프트-1'-일)-아미노-4-플루오로트리아진-6-일, N-메틸-N-(2,4-디클로로트리아진-6-일)-카바밀, N-메틸-N-(2-메틸아미노-4-클로로트리아진-6-일)-카바밀, N-메틸-N-(2-메틸아미노-4-클로로트리아진-6-일)-카바밀, N-메틸- 또는 N-에틸-N-(2,4-디클로트리아진-6-일)-아미노아세틸, 2-메톡시-4-플루오로트리아진-6-일, 2-에톡시-4-플루오로트리아진-6-일, 2-페녹시-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(o-, m- 또는 p-설포페녹시)-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(o-, m- 또는 p-메틸 또는-메톡시-페녹시)-4-플루오로트리아진-6-일, 2-β-하이드록시에틸머캅토-4-플루오로트리아진-6-일, 2 -페닐머캅토-4-플루오로트리아진-6-일, 2-(4'-메틸페닐)-머캅토--4-플루오로트리아진-6-일, 2-(2',4'-디니트로페닐)-머캅토-4-플루오로트리아진-6-일, 2-메틸-4-플루오로트리아진-6-일, 2-페닐-4-플루오로트리아진-6-일 및 상응하는 4-클로로- 및 4-브로모-트리아지닐 라디칼, 및 할로겐을 3급 염기, 예를 들어, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디메틸-β-하이드록시에틸아민, 트리에탄올아민, N,N-트리메틸하이드라진, 피리딘, α-, β- 또는 γ-피콜린, 니코틴산 또는 이소니코틴산, 설피네이트, 특히 벤젠설핀산 또는 아황산수소; 디- 또는 트리할로게노피리미디닐 라디칼, 예를 들어, 2,4-디클로로피리미딘-6-일, 2,4,5-트리클로로피리미딘-6-일, 4,5-디클로로피리미딘-6-일, 2,4-디플루오로피리미딘-6-일, 4,5-디플루오로-피리미딘-6-일, 4-플루오로-5-클로로피리미딘-6-일 또는 2,4-디플루오로-5-클로로피리미디닐, 및 2,3-디클로로퀴녹살린-5-카보닐 및 2,3-디클로로퀴녹살린-6-카보닐로 대체시켜 수득 가능한 상응하는 라디칼이다.

일반식(I)의 반응성 염료는 일반식(Ia) 및 일반식(Ib)의 두 가지 형태가 가능하다.

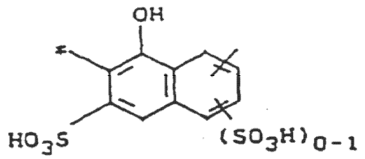


(Ia)

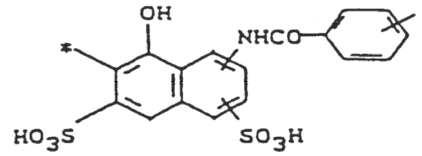


(Ib)

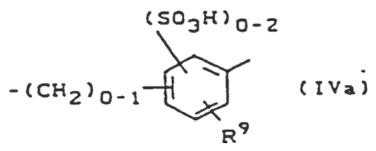
바람직한 일반식(I)의 반응성 염료는 K가 구조식(IIa) 또는 구조식(IIb)의 커플링 성분의 2가 라디칼을 나타내고, D가 일반식(IVa), 구조식(IVb), 일반식 (IVc) 또는 일반식(IVb)의 디아조 성분의 라디칼을 나타내며, 구조식(IIa) 또는 구조식(IIb)의 라디칼은 *로 나타낸 결합을 통해 아조 그룹과 결합되는 염료이다.



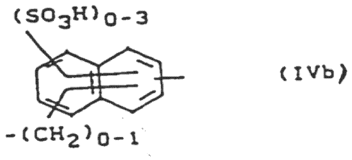
(IIa)



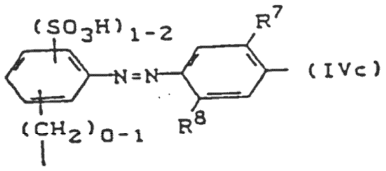
(IIb)



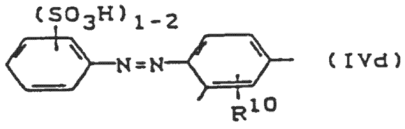
(IVa)



(IVb)



(IVc)

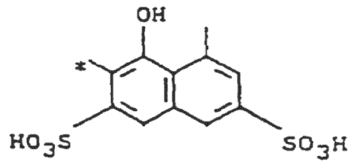


(IVd)

상기식에서, R^7은 H, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, OH 또는 SO_3H이고, R^8은 H, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, 아실아미노, 특히 C_1-C_4-알킬카보닐아미노, C_1-C_4-알킬설포닐아미노 또는 아미노카보닐아미노이며, R^9 및 R^{10}은 서로 독립적으로 H, CH_3, C_2H_5 또는 OCH_3이다.

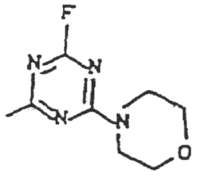
또한, 바람직한 반응성 염료는 일반식(Ia)의 화합물이다.

상기식에서, K는 구조식(IIc)



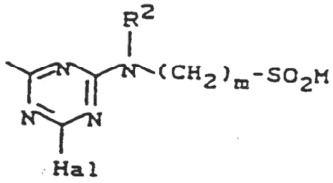
(IIc)

의 라디칼이고, 당해 라디칼은 *로 나타낸 결합을 통해 아조 그룹과 결합되며, R은 수소이고, Z는 구조



식 의 라디칼이며, D, R^1 및 X는 위에서 정의한 바와 같다.

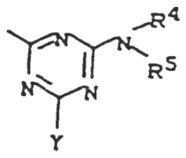
다른 바람직한 양태에서, 일반식(I)의 바람직한 염료는 X가 일반식(IIIa)의 라디칼인 염료이다.



(IIIa)

상기식에서, R^2은 H이거나, 바람직하게는 CH_3, C_2H_5 또는 SO_3H에 의해 임의로 치환된 페닐, 특히 치환되지 않은 페닐이고, m은 2 또는 3이며, Hal은 F 또는 Cl이고, M은 $CH=CH_2$ 또는 CH_2CH_2V(여기서, V는 Cl 또는 OSO_3H이다)이다.

또한, 바람직한 본 발명에 따르는 반응성 염료는 Z가 섬유 반응성 불소 함유 피리미딘-6-일 라디칼 또는 일반식(V)의 라디칼을 나타내는 일반식(I) 또는 일반식(Ia) 및 일반식(Ib)의 염료이다:

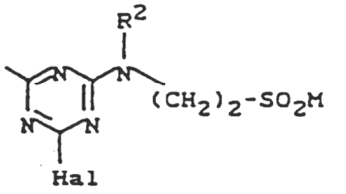


(V)

상기식에서, R^4 및 R^5는 서로 독립적으로 H이거나, 각각, 예를 들어, 할로겐, 시아노, C_1-C_4-알콕시, 하이드록실, 페닐, 카복실, 설포 또는 설페이토와 같은 치환체에 의해 임의로 치환된 C_1-C_4-알킬 및 C_5-C_6-사이클로알킬, 예를 들어, 벤질, 펜에틸 또는 사이클로헥실이거나, 할로겐, 니트로, 시아노, 트리플루오로메틸, 설파모일, 카바모일, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-알카노일아미노, 벤조일아미노, 우레이도,

하이드록실, 카복실, 설포메틸 또는 설포와 같은 치환체에 의해 임의로 치환된 C_6-C_{10}-아릴, 특히 페닐 또는 나프틸이거나, R^4 및 R^5는 아미노 질소원자와 함께 모르폴리노, 피페리디노 또는 피페라지노 라디칼을 형성하며, Y는 Cl, F 또는, 예를 들어, COOH 또는 SO_3H에 의해 임의로 치환된 피리디늄라디칼이다.

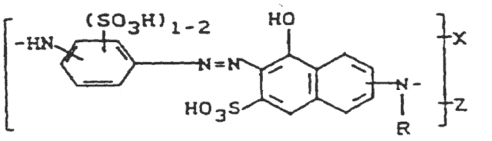
일반식(I)의 특히 바람직한 반응성 염료는 X가 일반식(IIIb)의 라디칼이고, D, K, Z, R 및 R^1이 위에서 정의한 바와 같은 염료이다.



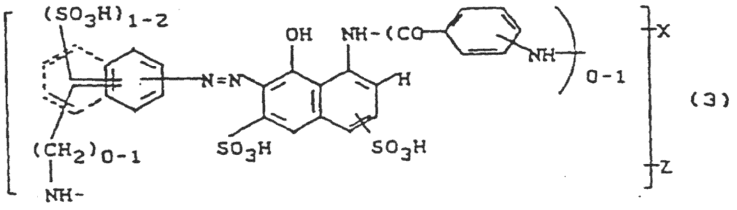
(IIIb)

상기식에서, R^2는 페닐이고, Hal은 F 또는 Cl이며, M은 $CH=CH_2$ 또는 $CH_2CH_2OSO_3H$이다.

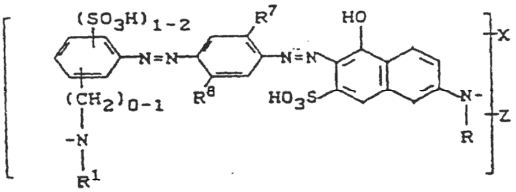
일반식(2) 내지 일반식(12)의 반응성 염료가 특히 바람직하다:



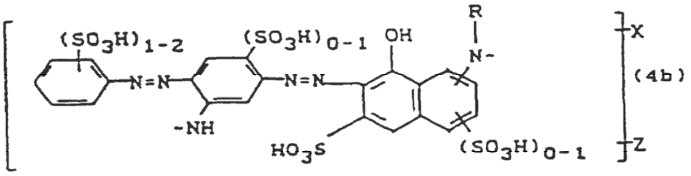
(2)



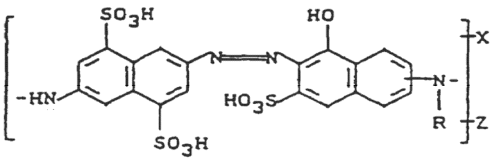
(3)



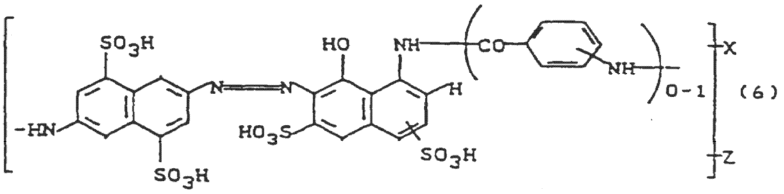
(4a)



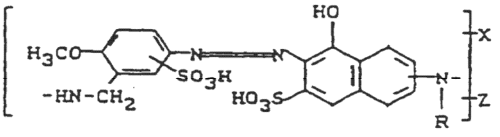
(4b)



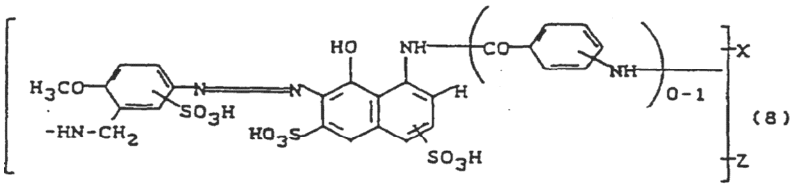
(5)



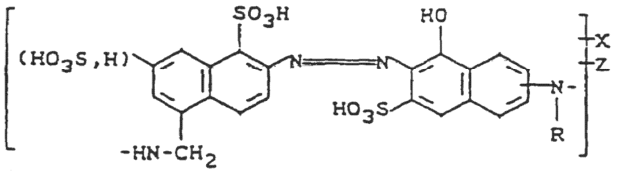
(6)



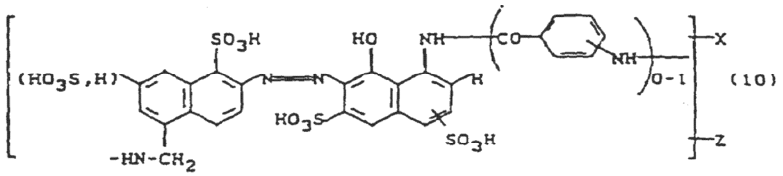
(7)



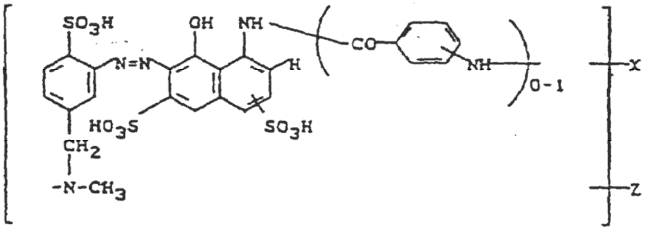
(8)



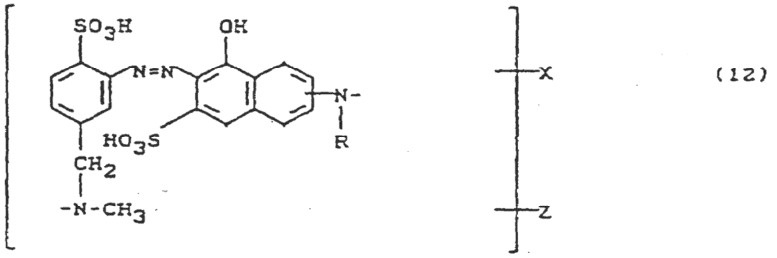
(9)



(10)



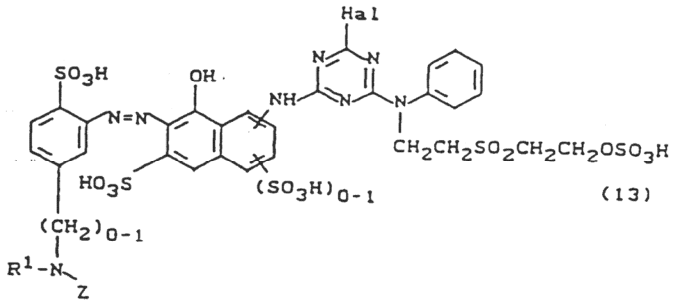
(11)



(12)

상기식에서, R은 H, CH_3 또는 에틸이고, R^1, R^7, R^8, X 및 Z는 위에서 정의한 바와 같다.

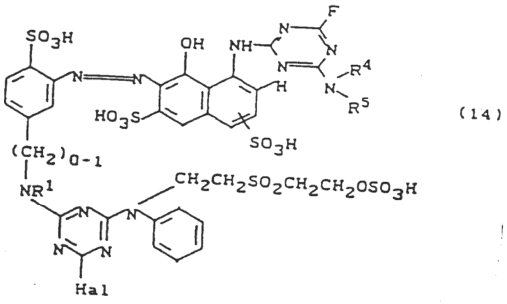
특히 바람직한 반응성 염료는 다음 일반식(13)의 염료이다.



(13)

상기식에서, Z는 섬유 반응성 피리미디닐 라디칼이고, R^1는 H, CH_3 또는 C_2H_5이며, Hal은 F 또는 Cl를 나타낸다.

그러나, 특히 바람직한 반응성 염료는 무엇보다도 일반식(14)의 염료이다.

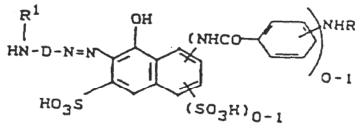


(14)

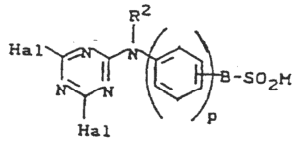
상기식에서, Hal은 Cl 또는 F이고, R^1은 H, CH_3 또는 C_2H_5이며, R^4 및 R^5는 위에서 정의한 바와 같다.

특히 바람직한 반응성 염료는, 무엇보다도, Z가 $-NR_4R_5$[여기서 $-NR_4R_5$는 바람직하게;는 $-NH_2$, 모르폴리노, N-β-하이드록시에틸아미노, N,N-디-β- 하이드록시에틸아미노, β-설포에틸아미노, 페닐아미노(이는 페닐 핵이 염소, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 아세틸아미노, 하이드록실, 카복실, 설포메틸 또는 설포에 의해 임의로 치환된다), N-C_1-C_4-알킬-페닐아미노(이는 페닐 핵이 염소, 메틸 또는 에틸에 의해 임의로 치환된다), N-(설포-C_{1-4}-알킬)-페닐아미노(이는 페닐 핵이 염소, 메틸 또는 에틸에 의해 임의로 치환된다), N-(하이드록시-C_1-C_4-알킬)-페닐아미노 또는 설포나프틸아미노를 나타낸다]에 의해 치환된 플루오로-s-트리아진 라디칼인 일반식(2) 내지 일반식(14)의 반응성 염료이다.

본 발명은 또한 일반식(VI)의 염료를, 목적하는 순서로, 각각의 경우 1몰량의 일반식(VII) 및 일반식(VIII)의 반응성 성분과 반응시키거나, 일반식 R^1-NH-D-NH_2 및 일반식 H-K-NHR의 상응하는 염료 전구체(여기서, R^1, D, K 및 R은 위에서 정의한 바와 같다)를 각각의 경우 1몰량의 일반식(VII) 또는 일반식(VIII)의 반응성 성분과 반응시키고, 생성물을 디아조화 반응 및 커플링, 및 필요할 경우, 추가의 전환반응으로 일반식(I)의 반응성 염료로 전환시킴을 특징으로 하여, 일반식(I)의 반응성 염료를 제조하는 방법에 관한 것이다.



(VI)



(VII)

(VIII)

상기식에서, D, R, R^1, R^2, Hal, B, p, M 및 Z는 위에서 정의한 바와 같다.

바람직한 아조 염료를 제조함에 있어서, 디아조 성분과 커플링 성분은 둘다 두 개의 아미노 그룹, 즉 -N(R)H와 $-N(R^1)H$를 함유하며, 필요에 따라, 아실화 가능한 아미노 그룹을 추가로 갖는다. 필요할 경우, 상응하는 아세틸아미노 또는 니트로 화합물이 사용되는데, 아세틸아미노 또는 니트로 그룹은, 할로게노트리아진, 할로게노피리미딘 등을 사용한 축합반응 전에 가수분해시키거나 환원시킴으로써 NH_2그룹으로 전환시킨다. 반응성 라디칼 X 및 Z는 아실화 가능한 아미노 그룹을 함유하는 염료 또는 염료 전구체와 섬유 반응성 할로겐화된 아실화제와의 축합에 의해 도입된다.

상기 언급한 개별적 공정 단계가 상이한 순서로 수행될 수 있기 때문에, 여러가지 변형된 방법이 가능하다. 일반적으로, 반응은 연속적으로 단계별로 수행하며, 개개의 반응 성분간의 단순 반응의 순서는 유리하게는 특정 조건에 따라 결정된다.

할로게노트리아진 또는 할로게노피리미딘 라디칼의 가수분해 등이 특정한 예비조건하에서 발생하므로, 아세틸아미노 그룹을 함유하는 중간체 생성물은, 아미노디플루오로트리아진 또는 트리플루오로트리아진 등과 축합시키기 전에, 가수분해시켜 아세틸 그룹을 제거해야 한다. 가능한 추가의 전환 반응은, 예를 들어, 디할로게노트리아지닐 라디칼과 아민과의 후속 반응이다. 아민 HNR_4R_5, 2,4,6-트리할로게노-s-트리아진 및 디아미노벤젠설폰산으로부터의 2차 축합 생성물의 제조시 편의상 첫번째로 수행되는 반응(트리할로게노트리아진과 아민 또는 디아미노벤젠설폰산과의 반응)은 경우에 따라 다양하며, 무엇보다도 참여하는 아미노 화합물의 용해도 및 아실화되는 아미노 그룹의 염기도에 따라 결정된다. 가장 중요한 변형된 방법은 양태 실시예에 나타낸다.

모노아조 또는 폴리아조 염료(I) 제조용으로 적합한 출발 화합물은, 예를 들어, 다음과 같다:

[디아조 성분(R^1-NH-D-NH_2)]

1,3-디아미노벤젠, 1,4-디아미노벤젠, 1,3-디아미노-4-메틸벤젠, 1,3-디아미노-4-에틸벤젠, 1,3-디아미

노-4-메톡시벤젠, 1,3-디아미노-4-에톡시벤젠, 1,4-디아미노-2-메틸벤젠, 1,4-디아미노-2-메톡시벤젠, 1,4-디아미노-2-에톡시벤젠, 1,4-디아미노-2,5-디메틸벤젠, 1,4-디아미노-2,5-디에틸벤젠, 1,4-디아미노-2-메틸-5-메톡시벤젠, 1,4-디아미노-2,5-디메톡시벤젠, 1,4-디아미노-2,5-디에톡시벤젠, 2,6-디아미노-나프탈렌, 1,3-디아미노-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-디아미노-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 1,3-디아미노-4-니트로벤젠, 4,4'-디아미노스틸벤, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,6-디아미노나프탈렌-4,8-디설폰산, 1,4-디아미노벤젠-2-설폰산, 1,4-디아미노벤젠-2,5-디설폰산, 1,4-디아미노벤젠-2,6-디설폰산, 1,3-디아미노벤젠-4-설폰산, 1,3-디아미노벤젠-4,6-디설폰산, 1,4-디아미노-2-메틸벤젠-5-설폰산, 1,5-디아미노-6-메틸벤젠-3-설폰산, 1,3-디아미노-6-메틸벤젠-4-설폰산, 3-(3'- 또는 4'-아미노벤조일아미노)-1-아미노벤젠-6-설폰산, 1-(4-'-아미노벤조일아미노)-4-아미노벤젠-2,5-디설폰산, 1,4-디아미노벤젠-2-카복실산, 1,3-디아미노벤젠-4-카복실산, 1,2-디아미노벤젠-4-카복실산, 1,3-디아미노벤젠-5-카복실산, 1,4-디아미노-2-메틸벤젠, 4,4'-디아미노디페닐옥사이드, 4,4'-디아미노디페닐우레아-2,2'-디설폰산, 4,4'-디아미노디페닐옥시에탄-2,2'-디설폰산, 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디설폰산, 4,4-디아미노디페닐에탄-2,2'-디설폰산, 2-아미노-5-아미노메틸나프탈렌-1-설폰산, 2-아미노-5-아미노메틸나프탈렌-1,7-디설폰산, 1-아미노-4-메톡시-5-아미노메틸벤젠-6-설폰산, 1-아미노-3-(N-메틸)-아미노메틸벤젠-6-설폰산, 1-아미노-4-(N-메틸)-아미노메틸벤젠-3-설폰산, 1-아미노-4-아미노메틸벤젠-3-설폰산, 1,3-디아미노벤젠-4-(아조페닐-4'-설폰산), 1,3-디아미노벤젠-4-(아조페닐-2',4'-디설폰산), 1,3-디아미노벤젠-6-설폰산-4-(아조페닐-4'-설폰산) 및 1,3-디아미노벤젠-6-설폰산-4-(아조페닐-3',6'-디설폰산).

제조 공정의 설명에서 기술한 바와 같이, 가수분해에 의해 다시 아세틸 그룹이 제거되게 되는 아미노아세틸아미노 화합물이 디아민 대신에 디아조 성분으로서 사용된다면, 상술한 디아조 성분의 모노아세틸화합물, 예를 들어, 1-아세틸아미노 -3-아미노벤젠-4-설폰산 또는 1-아세틸아미노-4-아미노벤젠-3-설폰산이 가능하다.

[커플링 성분(H-K-NRH)]

1-아미노-8-하이드록시나프탈렌-6-설폰산, 1-아미노-8-하이드록시나프탈렌-2,4-디설폰산, 2-하이드록시-3-아미노나프탈렌-5,7-디설폰산, 1-아미노-8-하이드록시-나프탈렌-2,4,6-트리설폰산, 1-하이드록시-8-아세틸아미노나프탈렌-3-설폰산, 2-아미노-5-하이드록시-나프탈렌-7-설폰산, 2-메틸- 또는 2-에틸아미노-5-하이드록시나프탈렌-7-설폰산, 2-(N-아세틸-N-메틸아미노)-5-하이드록시나프탈렌-7-설폰산, 2-아세틸아미노-5-하이드록시나프탈렌-7-설폰산, 2-아미노-5-하이드록시-나프탈렌-1,7-디설폰산, 2-아미노-8-하이드록시나프탈렌-6-설폰산, 2-메틸- 또는 2-에틸아미노-8-하이드록시나프탈렌-6-설폰산, 2-(N-아세틸-N-메틸아미노)-8-하이드록시나프탈렌-6-설폰산, 2-아세틸아미노-8-하이드록시나프탈렌-6-설폰산, 2-아미노-8-하이드록시나프탈렌-3,6-디설폰산, 2-아세틸아미노-8-하이드록시나프탈렌-3,6-디설폰산, 1-아미노-5-하이드록시나프탈렌-7-설폰산, 1-아미노-8-하이드록시나프탈렌-3,6 - 또는 -4,6-디설폰산, 1-아세틸아미노-8-하이드록시-나프탈렌-3,6- 또는 -4,6-디설폰산, 1-(4'-아미노벤조일아미노)-8-하이드록시나프탈ㄹ렌-3,6- 또는 -4,6-디설폰산, 1-(4'-니트로벤조일아미노)-8-하이드록시나프탈렌-3,6- 또는 -4,6-디설폰산, 1-(3'-아미노벤조일아미노)-8-하이드록시나프탈렌-3,6- 또는 -4,6-디설폰산, 1-(3'-니트로벤조일아미노)-8-하이드록시나프탈렌-3,6- 또는 4,6-디설폰산 및 1-아미노-8-하이드록시나프탈렌-4-설폰산.

디아조 성분의 디아조화 반응 또는 디아조화 가능한 아미노 그룹을 함유하는 중간체 생성물의 디아조화 반응은 일반적으로 저온의 무기산 수용액 속에서 질산의 작용으로 수행한다. 커플링 성분에 대한 커플링은 약산성, 중성 내지 약알칼리성의 pH에서 수행한다.

반응성 성분과 디아조 성분 및 커플링 성분과의 축합 반응과, 아민 또는 아실화 가능한 모노아조 또는 디아조 중간체 생성물과의 축합 반응 또는 아미노 그룹을 함유하는 염료와의 축합반응은 바람직하게는 수용액 또는 현탁액 속에서 저온 및 약산성, 중성 내지 약알칼리성 pH에서 수행한다. 축합 반응동안 방출되는 할로겐화수소는 유리하게는 수성 알칼리 금속 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염을 연속적으로 가하여 중화시킨다.

상기 언급한 일반식은 유리산의 일반식을 나타낸 것이다. 염, 특히 알칼리 금속 염, 예를 들어, 나트륨, 칼륨 또는 리튬 염은 일반적으로 제조도중에 수득된다. 분리 조건에 따라서 피리딘으로 4급화시켜 형성된 전하는 카운터 이온, 예를 들어, 클로라이드, 플루오라이드 또는 설페이트에 의해 보충되거나, 염료가 설포 또는 카복실 그룹과 함께 내부 염을 형성한다. 염료는 또한 농축액으로서도 사용될 수 있다.

일반식(I)의 반응성 염료는 하이드록실 또는 아미드 그룹을 함유하는 천연 또는 합성 재료, 예를 들어, 실크, 피혁, 양모 또는 합성 폴리아미드 섬유재료, 그 중에서도 특히 섬유성 구조를 갖는 셀룰로스 함유 섬유재료, 예를 들어, 아마, 셀룰로스, 재생 셀룰로스 및 특히 면의 염색 및 날염에 적합하다. 이들은 흡착 방법 및 통상적인 패드 염색 방버버에 의한 염색 모두에 적합한데, 당해 방법에서는 제품을, 필요에 따라, 염을 함유할 수도 있는 염료 수용액으로 함침시키며, 이는 알칼리를 사용한 처리 또는 알칼리의 존재하의 처리 후에, 염료를, 필요에 따라, 열 작용하에 고착시킨다.

일반식(I)의 반응성 염료는 반응성이 높고 고착 능력이 탁월함을 특징으로 한다. 염료는 삼관능성이기 때문에, 오랫 동안 담가도 고착 수율이 높다. 이들은 비교적 염색 온도와는 무관한 착색력을 특징으로 하며, 이에 따라 저온 내지 보통의 염색 온도에서 흡착 방법에 사용할 수 있다. 패드-스팀 방법에서, 이들 염료를 사용하면 스팀 처리 시간이 짧다. 이 염료들은 광 견뢰도와 습윤 견뢰도가 양호하고 색상 농도가 양호한 염색물을 생성시킨다.

일정한 조건하에 수행한 염색을 다음 실시예에 기술한다. 달리 언급하지 않는 한, %는 중량%이고 부는 중량부를 나타낸다. 실시예에서 사용된 약어는 다음의 의미를 갖는다:

Ph=페닐, Et=에틸, Me=메틸.

[염색 지침1]

염료 2부를 물 100ml에 용해시킨다. 당해 용액을 냉수 1900부에 가하고, 염화나트륨 60부를 가한 다음,

염 욕에 면직물 100부를 가한다.

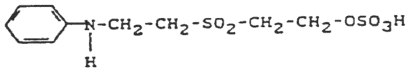
온도를 50℃까지 상승시키고, 하소시킨 소다 40부를 가한 다음, 30분 후에 염화나트륨 60부를 추가로 가한다. 30분간 온도를 50℃로 유지시키고, 염색물을 세정한 다음, 15분 동안 0.3% 농도의 철 비함유 세제의 비등 용액 속에서 비누로 세탁하고, 세정한 다음, 건조시킨다.

[염색 지침 2]

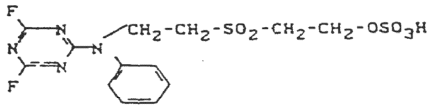
반응성 염료 4부를 물 50부에 용해시킨다. ℓ당 수산화나트륨 5g과 하소시킨 소다 10g을 함유하는 용액 50부를 가한다. 생성된 용액에 면직물을 넣어 이의 중량의 70%까지 증가되도록 한 후, 롤에 감는다. 이렇게 한 면직물을 3 내지 12시 동안 실온에 유지시켜 둔다. 그후 염색물을 세정하고, 비이온성 세제와 함께 15분 동안 비등 온도에서 비누로 세탁한 다음, 다시 세정하고 건조시킨다.

[실시예 1]

A) 구조식(A-1)의 화합물 0.15mol을 물 100부와 얼음 100부 속에서 교반하고 중성 조건하에 용해시킨다. 0℃ 및 pH 4 내지 4.5에서 10분 동안 2,4,6-트리플루오로-1,3,5-트리아진 0.165mol을 적가한다. 구조식(A-2)의 축합 생성물의 농축 수용액(용액 A) 약 250부를 수득한다.

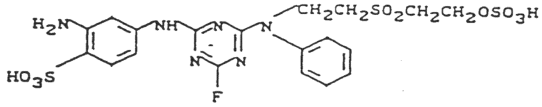


(A-1)



(A-2)

B) 2,4-디아미노벤젠설폰산 0.13mol을 물 150ml에 현탁시키고 pH 7 내지 8의 소다 용액에 용해시킨다. 당해 용액을 pH 6 내지 6.5의 상기 농축액(용액A)에 적가하고, 이 동안에 온도를 15 내지 18℃로 증가시킨다. 구조식(B-1)의 축합 생성물의 농축 수용액(용액 B) 약 450부를 수득한다.

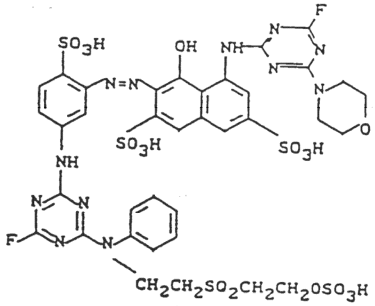


(B-1)

C) 1-아미노-8-하이드록시나프탈렌-3,6-디설폰산 0.15mol을 pH 6.5의 물 250ml에 용해시키고 당해 용액을 얼음 250g으로 0℃로 냉각시킨다. 2,4,6-트리플루오로-1,3,5-트리아진(시아누르산 플루오라이드) 0.16mol을 가하고 Na_2CO_3 용액을 사용하여 pH를 3.5 내지 4로 유지시킨다. 5분 후, 모르폴린 0.15mol을 가하고 소다 용액을 사용하여 pH를 7로 한다. 이 동안에 온도를 약 10℃로 증가시킨다.

D) B)로부터의 농축물(용액 B)을 0℃ 및 pH 3 내지 3.5에서 디아조화시키고, 디아조화된 생성물을 커플링 성분 C)의 용액에 가한다. 소다 용액을 사용하여 pH를 6 내지 7로 만든다.

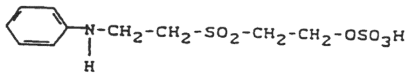
커플링이 종료되면, 염료를 염색시키고, 분리시킨 다음, 건조시키고 연마시킨다. 이로써 수득된 다음 구조식의 염료는 면을 밝은 적색으로 염색시킨다.



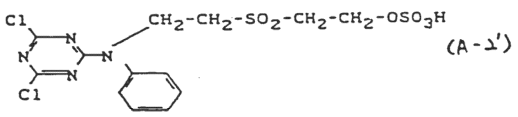
λ_{max} = 514 및 533 nm (H_2O)

[실시예 2]

A) 구조식(A-1)의 화합물 0.15mol을 물 150부와 얼음 150부 속에서 교반하고 중성 조건하에 용해시킨다. 0℃ 및 pH 5 내지 5.5에서 10분 동안 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 0.155mol을 적가한다. 일반식(A-2')의 축합 생성물의 수용액 약 350부를 수득한다.



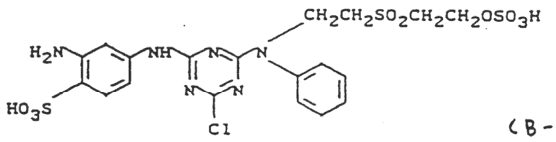
(A-1)



(A-2')

B) 당해 농축액에 2,4-디아미노벤젠설폰산 0.13mol의 중성 용액을 적가하고 소다 용액을 사용하여 pH를

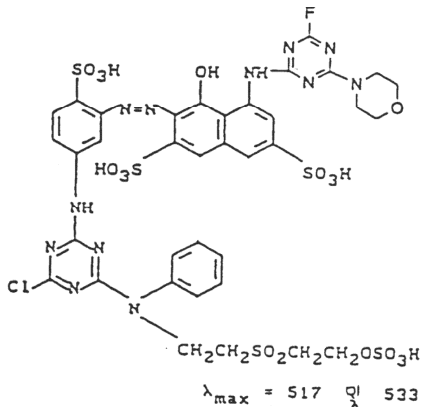
6.5 내지 7.0으로 고정시킨다. 일반식(B-1')의 디아조성분이 수득된다.



(B-1')

당해 디아조 성분을 0℃ 및 pH 3 내지 3.5에서 디아조화시키고, 디아조화된 생성물을 실시예 1C로부터의 커플링 성분의 용액에 가한 다음, 소다 용액을 사용하여 pH를 6 내지 7로 유지시킨다.

커플링이 종료되면, 15% NaCl을 사용하여 염료를 염석시키고, 분리시킨 다음, 건조시킨다. 면을 밝은 적색으로 염색시키는 다음 구조식의 염 함유 염료 141g을 분말로서 수득한다.

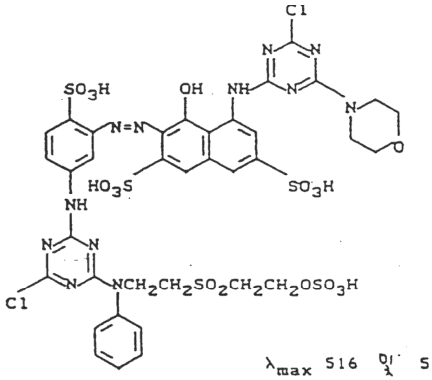


λ_{max} = 517 및 533 nm (H_2O)

[실시예 3]

A) 1-아미노-8-하이드록시나프탈렌-3,6-디설폰산 0.15mol을 pH 6.5의 물 250ml에 용해시키고, 당해 용액을 얼음 200g으로 0 내지 5℃로 냉각시킨다. 당해 용액을 물 50ml와 얼음 50g 속의 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진(시아누르산 클로라이드) 0.16mol의 현탁액에 가하고 $NaHCO_3$ 용액을 사용하여 pH를 3.5 내지 4로 유지시킨다. 그후 모르폴린 0.15mol을 가하고 소다 용액을 사용하여 pH를 7로 만든다.

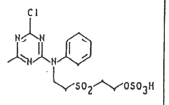
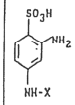
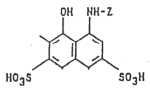
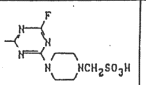
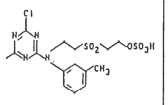
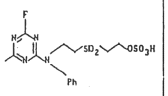
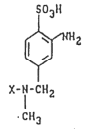
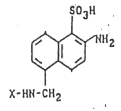
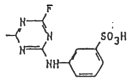
B) 실시예 2B로부터의 축합 생성물의 직접 디아조화로 제조한 용액 0.14mol을 가하고 pH 7 내지 7.5에서 커플링을 수행한다. 염석시킨 후, 분리시키고 건조시켜 면을 밝은 적색으로 염색시키는 다음 구조식의 염 함유 염료를 분말로서 수득한다.

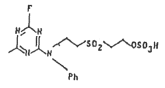
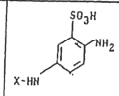
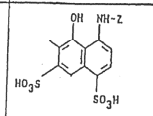
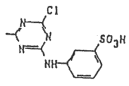
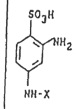
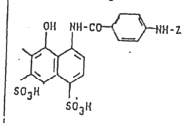
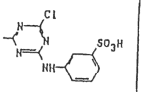
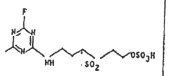
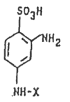
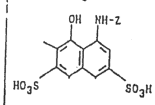
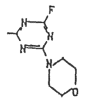
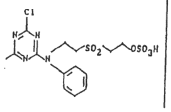
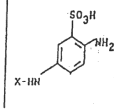
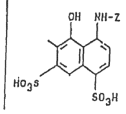
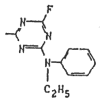


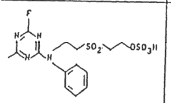
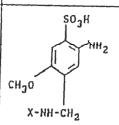
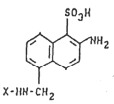
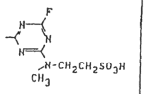
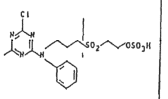
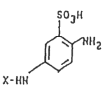
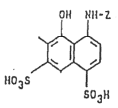
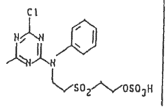
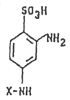
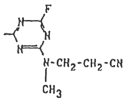
λ_{max} 516 및 535 nm (H_2O)

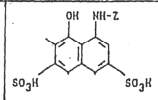
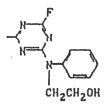
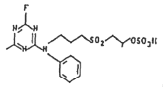
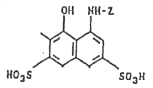
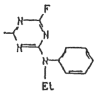
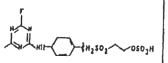
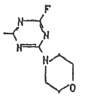
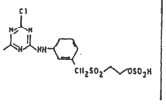
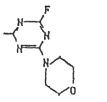
다음의 실시예 4 내지 45의 염료를, 나열한 디아조 및 커플링 성분과 아민을 사용하여 유사한 방법으로

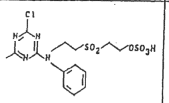
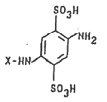
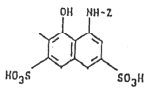
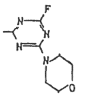
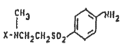
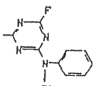
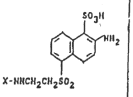
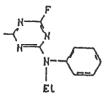
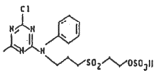
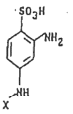
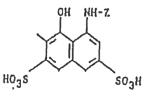
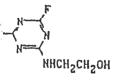
제조할 수 있다.

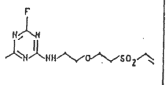
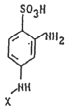
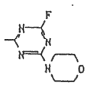
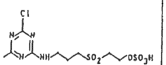
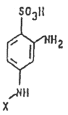
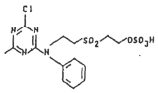
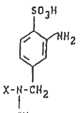
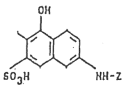
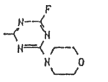
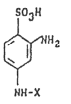
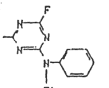
X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				4
		〃		5
		〃	〃	6
〃		〃		7

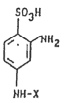
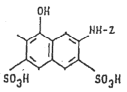
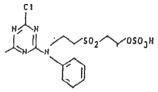
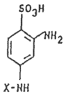
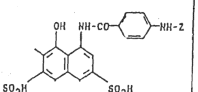
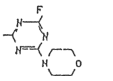
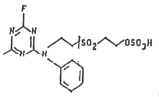
X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				8
〃				9
				10
				11

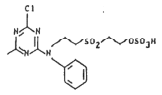
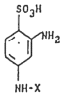
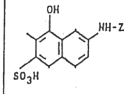
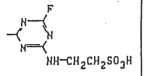
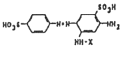
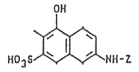
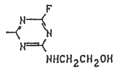
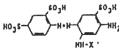
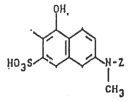
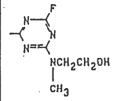
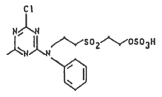
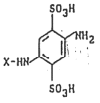
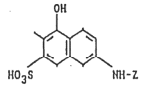
X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
		〃		12
〃		〃		13
				14
		〃		15

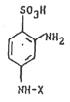
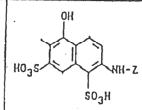
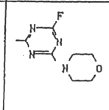
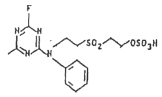
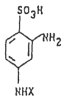
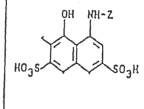
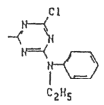
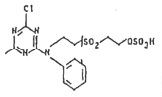
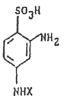
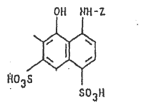
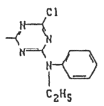
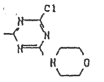
X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
"	"			16
				17
	"	"		18
	"	"		19

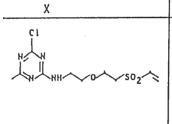
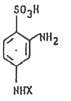
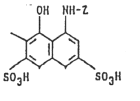
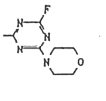
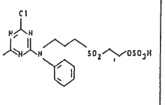
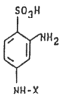
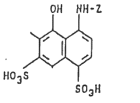
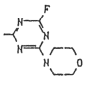
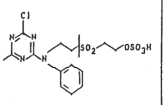
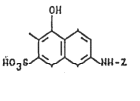
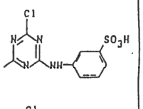
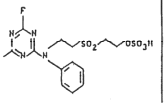
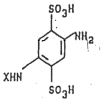
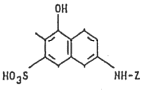
X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				20
"		"		21
"		"		22
				23

X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
		"		24
		"	"	25
				26
"		"		27

X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
"			"	28
				29
		"		30
"				31

X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				32
"				33
"				34
				35

X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
"				36
				37
				38
"	"	"		39

X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				40
				41
	"			42
				43

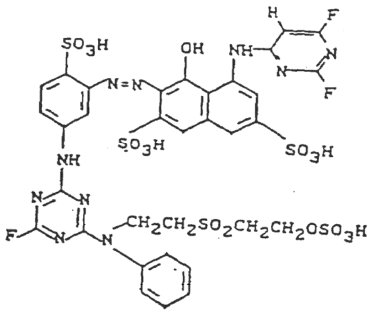
X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				44
				45

[실시예 46]

1-아미노-8-하이드록시나프탈렌-3,6-디설폰산 0.2mol을 pH 8 내지 9의 수산화나트륨 용액과 함께 물 450ml에 용해시킨 다음, 2,4,6-트리플루오로피리미딘 0.22mol을 가한다. 축합 반응은 35 내지 40℃의 온도에서 수행하며 소다 용액을 사용하여 pH를 4.0 내지 5.0으로 유지시킨다.

생성물이 실시예 1B의 디아조늄 염과 커플링되면, 염석시키고, 분리시킨 다음, 건조시켜 면을 적색으로

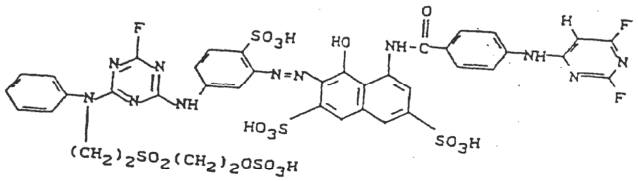
염색시키는 다음 구조식의 염료를 수득한다.



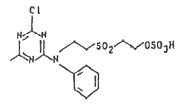
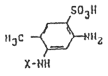
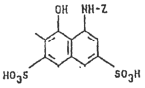
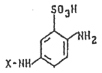
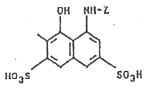
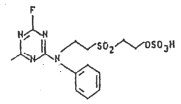
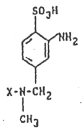
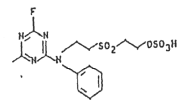
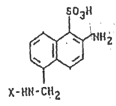
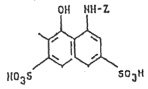
[실시예 47]

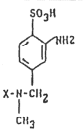
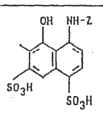
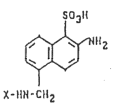
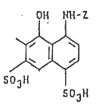
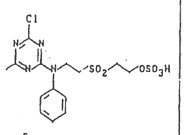
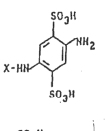
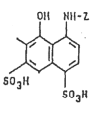
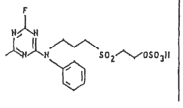
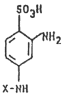
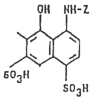
8-(4'-아미노벤조일아미노)-1-나프톨-3,6-디설폰산 0.2mol을 pH 7의 소다 용액(20g/100ml)과 함께 물 800ml에 용해시킨다. 10% 농도의 HCL 용액을 사용하여 pH를 4.5로 만든다. 2,4,6-트리플루오로피리미딘 0.2mol을 가하고, 혼합물을 30℃로 가열한다. 소다 용액(20g/100ml)을 사용하여 pH를 4.5 내지 6으로 유지시킨다. 4시간 후에 반응이 종결된다.

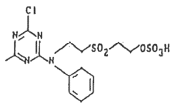
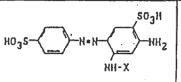
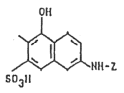
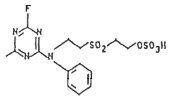
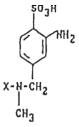
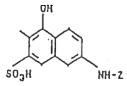
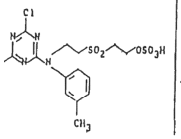
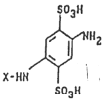
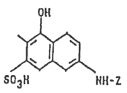
이제, 실시예 1로부터의 디아조늄 염 0.2mol을 가하고 동시에 소다 용액(20g/100ml)을 적가하여 pH를 7.5 내지 8로 유지시킨다. 커플링이 종료되면, 생성물을 NaCl로 염석시키고, 분리시킨 다음, 건조시킨다. 다음 구조식의 염료는 면을 적색으로 염색시킨다.

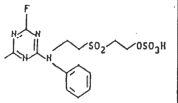
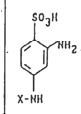
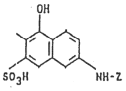
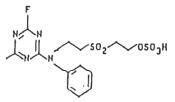
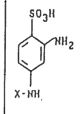
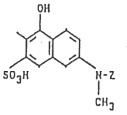
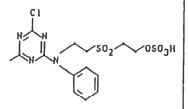
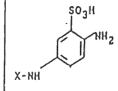
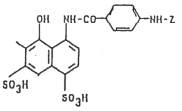
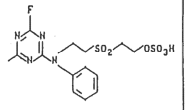
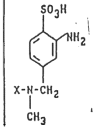
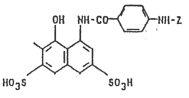


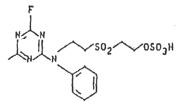
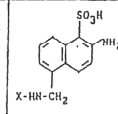
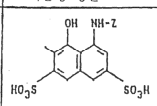
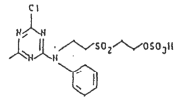
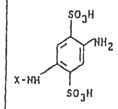
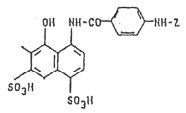
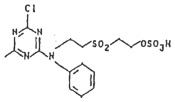
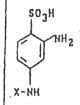
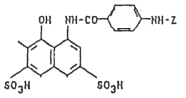
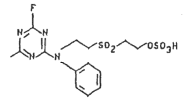
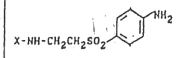
상응하는 중간체 생성물이 사용된다면, 실시예 48 내지 77을 각각 실시예 46 또는 47에서 기술한 바와 같이 제조할 수 있다.

X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				48
"				49
		"	"	50
				51

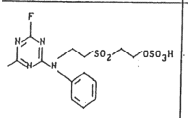
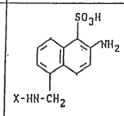
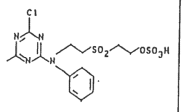
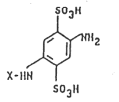
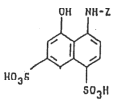
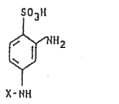
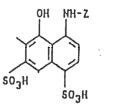
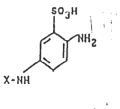
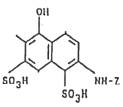
X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
"				52
"				53
				54
				55

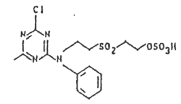
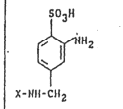
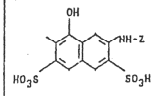
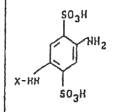
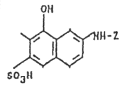
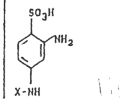
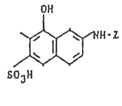
X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
			"	56
				57
				58

X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				59
				60
				61
			"	62

X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				63
				64
				65
				66

X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				67
		"	"	68
				69
				70

X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
		"	"	71
				72
"				73
"				74

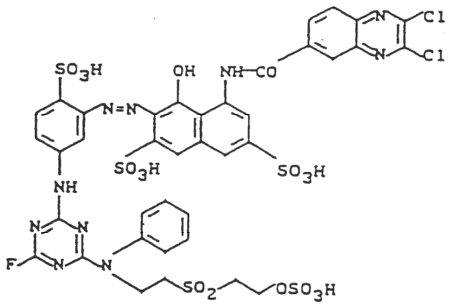
X	디아조 성분	커플링 성분	Z	실시예
				75
"				76
"			"	77

[실시예 78]

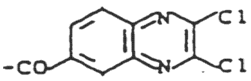
1-아미노-8-하이드록시나프탈렌-3,6-디설폰산 0.2mol을 pH 6.5의 수산화나트륨과 함께 물 650ml에 용해시키고, 당해 용액을 35℃로 가열한다. 당해 용액에 2,3-디클로로퀴녹살린-6-카보닐 클로라이드 0.21mol을 가하고, 소다 용액을 사용하여 pH를 6 내지 7로 만든 다음, 35℃에서 약 6시간 동안 축합 반응을 수행한다.

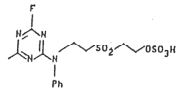
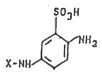
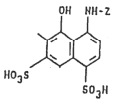
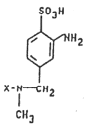
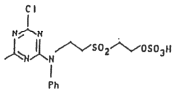
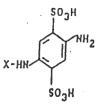
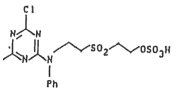
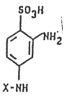
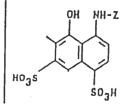
실시예 1과 유사하게, 실시예 1B로부터의 화합물을 디아조화시키고 디아조화된 생성물을 상기 커플링 용액과 반응시킨다.

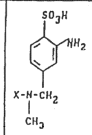
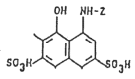
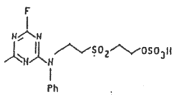
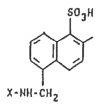
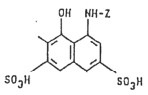
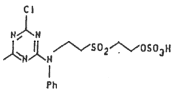
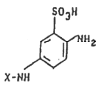
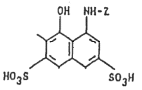
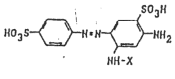
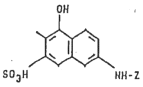
염료를 염석시키고, 분리시킨 다음, 건조시키고 연마시킨다. 당해 염료의 구조식은 다음과 같고, 당해 염료는 면을 적색으로 염색시킨다.

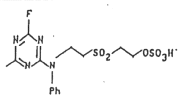
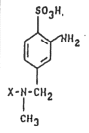
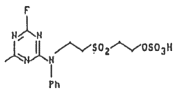
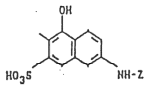
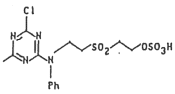
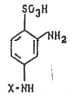
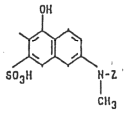


실싱예 79 내지 89의 염료를, 나열한 디아조 및 커플링 성분을 사용하여 상기한 바와 같이 제조할 수 있

다. 여기서 Z는  이고 X는 각각의 경우에 제시된 의미와 같다.

X	디아조 성분	커플링 성분	실시예
			79
"		"	80
		"	81
			82

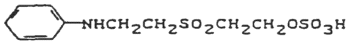
X	디아조 성분	커플링 성분	실시예
"			83
			84
			85
"			86

X	디아조 성분	커플링 성분	실시예
		"	87
			88
			89

[실시예 90]

a) 구조식(A-1)의 화합물 0.3mol을 물 300부와 얼음 200부 속에서 교반한다.

중탄산나트륨을 가하여 pH를 6 내지 7로 만든다.

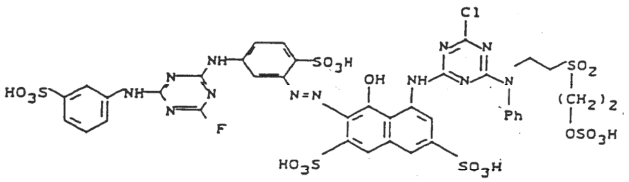
 (A-1)

당해 용액을 시아누르산 클로라이드 0.3mol, 물 150부 및 얼음 100g의 현탁액에 가하고, 소다 용액(농도 20%)을 사용하여 pH를 5 내지 6으로 유지시킨다. 얼음을 나누어 가하여 온도를 0 내지 1℃로 유지시킨다. 2시간 후, 반응을 종료시키고 축합 생성물을 완전히 침전시킨다.

당해 현탁액을 물 500ml속의 1-아미노-8-하이드록시-3,6-나프탈렌디설폰산 0.2mol의 용액[수산화리튬 용액(농도 10%)을 사용하여 pH를 5.5 내지 6으로 만든다]에 가한다. 당해 혼합물을 40° 로 가열하고 소다 용액(농도 20%)을 가하여 pH를 4.5로 일정하게 유지시킨다. 2시간 동안 교반시킨 후 반응을 종료시킨다.

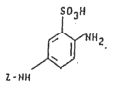
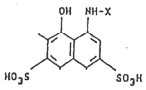
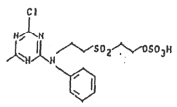
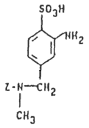
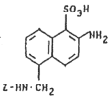
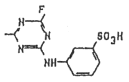
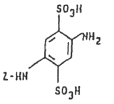
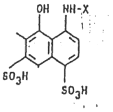
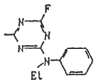
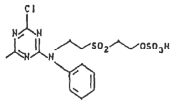
b) 3-아미노벤젠설폰산 0.2mol을 pH 7에서 수산화리튬과 함께 물 280ml에 용해시키고 얼음 250g을 가한다. 그 후, 시아누르산 플루오라이드 0.21mol을 가하고, 소다 용액을 사용하여 pH를 약 4로 유지시킨다.

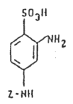
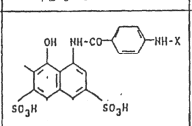
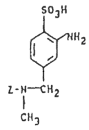
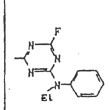
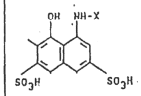
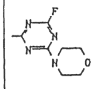
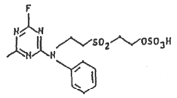
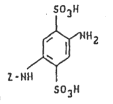
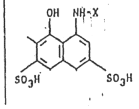
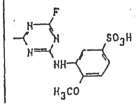
이렇게 형성된 현탁액에 2,4-디아미노벤젠설폰산의 중성 용액을 가하고 pH를 7 내지 7.5로 상승시킨다. 반응 온도를 20℃로 증가시키고 혼합물을 약 1시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 0℃로 냉각시키고 pH 2 내지 2.2의 HCl과 아질산나트륨 용액을 사용하여 디아조화를 수행한다. 아미도설폰산으로 과량의 아질산염을 분해하고 생성물을 pH 5 내지 6 및 10 내지 15℃의 온도에서 상기 축합 용액 a)와 커플링시킨다. 이를 염석시키고, 분리시킨 다음, 건조시켜 면을 적색으로 염색시키는 다음 구조식의 염료를 수득한다.

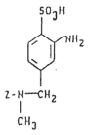
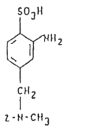
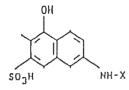
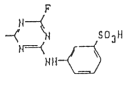
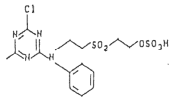
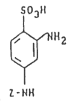
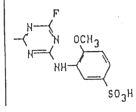


실시예 91 내지 102의 염료를, 나열한 디아조 및 커플링 성분을 사용하여 유사한 방법으로 제조할 수 있다.

그러나, 일부의 경우, X 함유 아조 발색단을 먼저 합성한 후 반응성 성분(Z)에 축합시키는 것이 보다 유리하다.

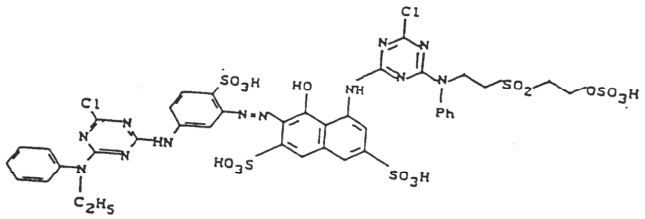
실시예	디아조 성분	커플링 성분	Z	X
91				
92		"	"	"
93		"		"
94				

실시예	디아조 성분	커플링 성분	Z	X
95			"	"
96		"		"
97				
98				"

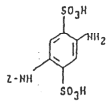
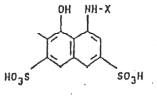
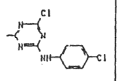
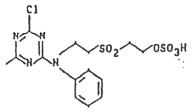
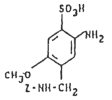
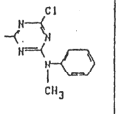
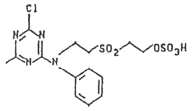
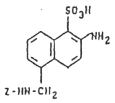
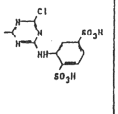
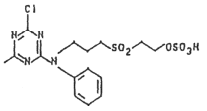
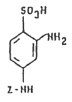
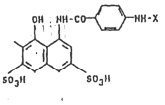
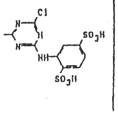
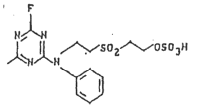
실시예	디아조 성분	커플링 성분	Z	X
99		"	"	"
100				
101		"	"	"
102		"		"

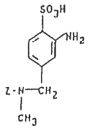
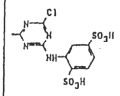
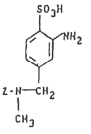
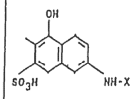
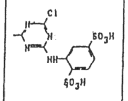
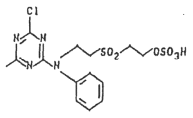
[실시예 103]

N-에틸아닐린 0.22mol을 pH 7의 물 200ml에 용해시킨다. 얼음 200g을 가하고 시아누르산 클로라이드 0.24mol을 뿌린다.소다 용액(20g/100ml)을 사용하여 pH를 6 내지 7로 유지시킨다. 0℃에서 약 1시간 후, 축합 반응을 종료시킨다. 농축 수산화나트륨 용액을 가하여 2,4-디아미노벤젠설폰산 0.2mol을 물 250ml에 용해시키고 당해 용액을 축합 첫 단계에 가한다. 소다 용액(20g/100ml)을 사용하여 pH를 6 내지 7로 유지시킨다. 당해 혼합물을 25 내지 35℃로 가열한다. 축합이 종료되면, 혼합물을 0℃로 냉각시킨다. 30% 농도의 염산 56ml를 가한다. 아질산나트륨 용액 47ml (30g/100ml)를 적가하고, 당해 혼합물을 0℃에서 1시간 동안 교반한다. 아미도설폰산으로 아질산나트륨을 분해시키고 이로써 수득된 디아조화된 생성물을 실시예 90으로부터의 커플링 성분에 가한다. 소다 용액(20g/100ml)을 사용하여 pH를 7 내지 8로 유지시킨다. 온도는 10 내지 15℃이다. 커플링이 종료되면, NaCl로 생성물을 염석시키고, 분리시킨 다음, 건조시킨다. 생성된 염료는 다음 구조식에 상응하고 면을 적색으로 염색시킨다.



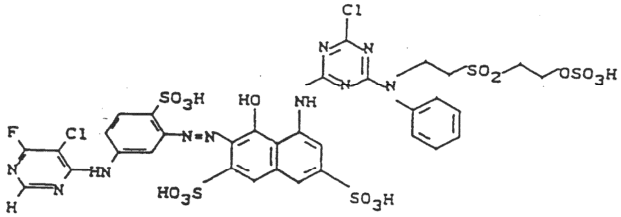
실시예 104 내지 109의 염료를, 상응하는 디아조 및 커플링 성분과 아민을 사용하여 유사하게 제조할 수 있다. 그러나, 일부의 경우, 합성 순서의 말기에 시아누르산 클로라이드와 아민의 축합반응을 수행하는 것이 보다 유리하다.

실시예	디아조 성분	커플링 성분	Z	X
104				
105		"		
106		"		
107				

실시예	디아조 성분	커플링 성분	Z	X
108		"		"
109				

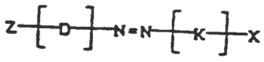
[실시예 110]

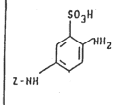
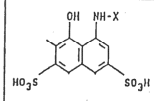
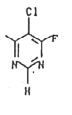
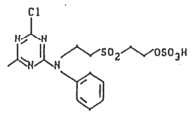
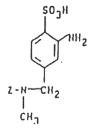
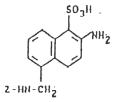
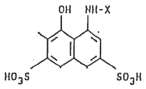
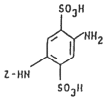
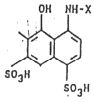
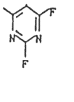
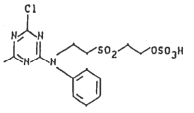
6-플루오로-5-클로로-4-(3'-아미노-4'-설포페닐)-아미노-피리미딘(2,4-디아미노벤젠설폰산과 4,6-디플루오로-5-클로로피리미딘으로부터 제조) 0.2mol을 물에 현탁시키고 30% 농도의 염산 65ml와 얼음 300g을 가한다. 그 후, 30% 농도의 아질산나트륨 용액 46ml를 가하고 당해 혼합물을 0℃에서 1시간 동안 교반한다. 과량의 아질산나트륨을 아미도 설폰산으로 분해시키고 이로써 수득되는 디아조화 생성물을 실시예 90으로부터의 커플링 성분의 용액에 가한다. 소다 용액(20g/100ml)을 사용하여 pH를 7 내지 8로 유지시킨다. 온도는 10 내지 15℃이다. 커플링이 종료되면, 생성물을 NaCl로 염석시키고, 분리시킨 다음, 건조시킨다. 생성된 염료는 다음 구조식에 상응하고 면을 적색으로 염색시킨다.

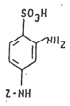
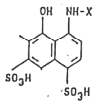
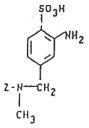
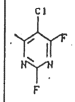
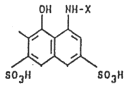
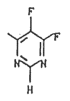
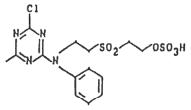
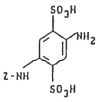
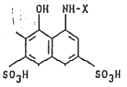
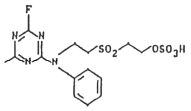


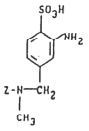
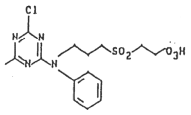
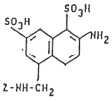
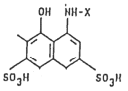
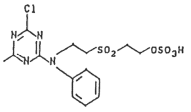
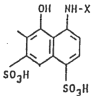
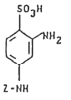
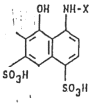
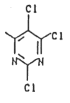
λ_{max} = 514 nm, 534 nm

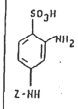
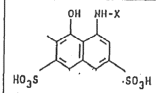
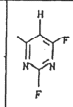
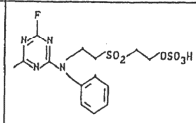
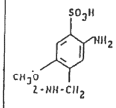
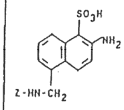
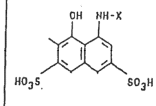
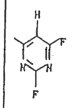
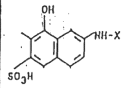
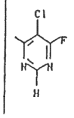
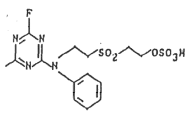
다음 일반식의 실시예 111 내지 128의 염료를, 상응하는 디아조 및 커플링 성분과 아민을 사용하여 유사하게 제조할 수 있다.

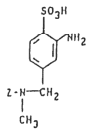
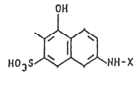
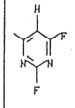
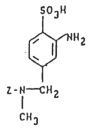


실시예	디아조 성분	커플링 성분	Z	X
111				
112		"		"
113			"	"
114				

실시예	디아조 성분	커플링 성분	Z	X
115			"	"
116		"		"
117				
118				

실시예	디아조 성분	커플링 성분	Z	X
119		"	"	
120				
121				"
122				"

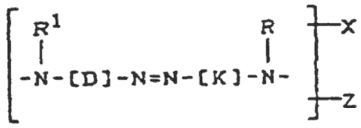
실시예	디아조 성분	커플링 성분	Z	X
123				
124		"	"	"
125				"
126				

실시예	디아조 성분	커플링 성분	Z	X
127				"
128				

(57) 청구의 범위

청구항 1

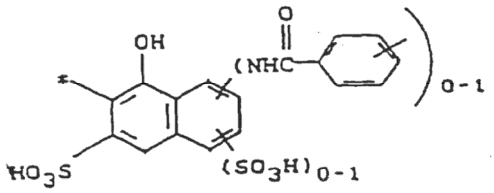
일반식(I)의 반응성 염료.



(I)

상기식에서, D는 벤젠 또는 나프탈렌 계열의 디아조 성분의 라디칼이고,

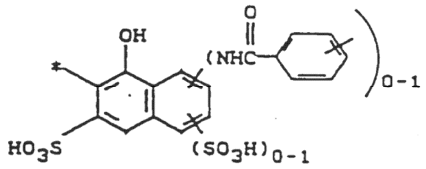
K는 구조식(II)



(II)

의 커플링 성분의 라디칼이고, 당해 라디칼은 *로 나탄낸 결합을 통해 아조 그룹과 결합되며,

X는 일반식(III)

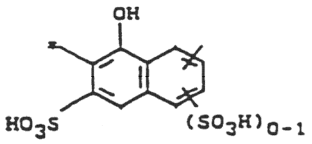


(II)

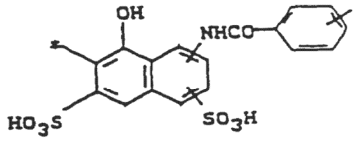
의 라디칼[여기서, 벤젠 환 E는 치환되지 않거나 추가로 치환되고, R^2는 치환되지 않거나 치환된 페닐이며, Hal은 할로겐이고, p는 0 또는 1이며, B는 $-(CH_2)_m-$(여기서, m은 1 내지 6의 수이다) 또는 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$이고, M은 $CH=CH_2$ 또는 CH_2-CH_2-V(여기서, V는 OH 또는 알칼리 조건하에서 분해될 수 있는 라디칼이다)이다]이고, Z는 X와는 상이한 헤테로사이클릭 섬유 반응성 라디칼이며, R 및 R^1은 서로 독립적으로 H 또는 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_6-알킬이다.

청구항 2

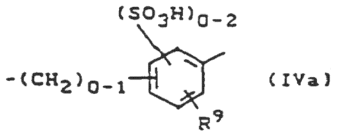
제1항에 있어서, K가 구조식(IIa) 또는 구조식(IIb)의 커플링 성분의 2가 라디칼을 나타내고, D가 일반식(IVa), 구조식(IVb), 일반식(IVc) 또는 일반식(IVd)의 디아조 성분의 라디칼을 나타내며, 구조식(IIa) 또는 구조식(IIb)의 라디칼은 *로 나타낸 결합을 통해 아조 그룹과 서로 결합됨을 특징으로 하는 반응성 염료.



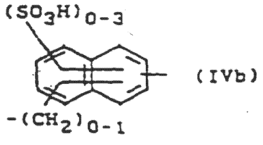
(IIa)



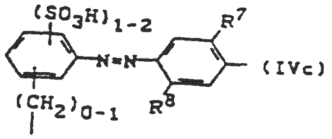
(IIb)



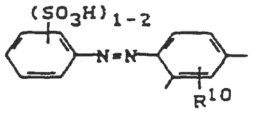
(IVa)



(IVb)



(IVc)

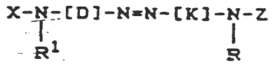


(IVd)

상기식에서, R^7은 H, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, OH 또는 SO_3H이고, R^8은 H, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시 또는 아실아미노이며, R^9 및 R^{10}은 서로 독립적으로 H, CH_3, C_2H_5 또는 OCH_3이다.

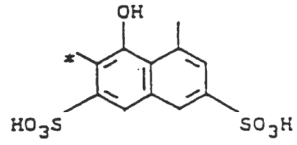
청구항 3

제1항에 있어서, 일반식(Ia)의 반응성 염료.



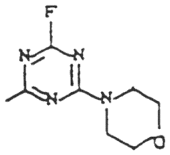
(Ia)

상기식에서, K는 구조식(IIc)



(IIc)

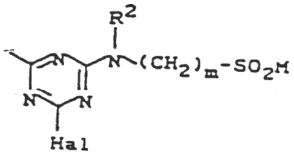
의 라디칼이고, 당해 라디칼은, *로 나타낸 결합을 통해 아조 그룹과 결합되며, R은 수소이고, Z는 구조



식 의 라디칼이며, D, R^1 및 X는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

제1항에 있어서, X가 일반식(IIIa)의 라디칼임을 특징으로 하는 반응성 염료.

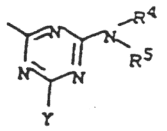


(IIIa)

상기식에서, R^2은 치환되지 않거나 치환된 페닐이고, m은 2 또는 3이며, Hal 은 F 또는 Cl이고, M은 $CH=CH_2$ 또는 CH_2CH_2V(여기서, V는 Cl 또는 OSO_3H이다)이다.

청구항 5

제1항에 있어서, Z가 섬유 반응성 불소 함유 피리미딘-6-일 라디칼 또는 일반식(V)의 라디칼인 반응성 염료.



(V)

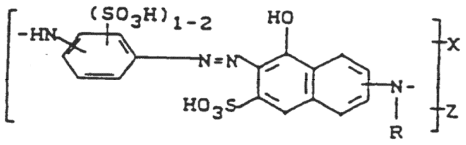
상기식에서, Y는 Cl, F 또는 치환되지 않거나 치환된 피리디늄 라디칼이고, R^4 및 R^5는 서로 독립적으로 H, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_4-알킬, C_6-C_{10}-아릴 또는 C_5-C_6-사이클로알킬이거나, 아민 질소원자와 함께 모르폴리노, 피페리디노 또는 피페라지노 환의 라디칼을 형성한다.

청구항 6

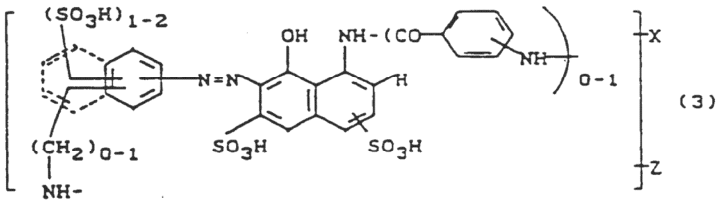
제4항에 있어서, m이 2이고, M이 $CH=CH_2$ 또는 $CH_2CH_2OSO_3H$이며, R^2가 페닐인 반응성 염료.

청구항 7

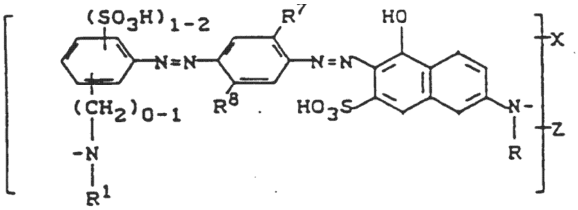
제1항에 있어서, 일반식(2) 내지 일반식(12)의 반응성 염료.



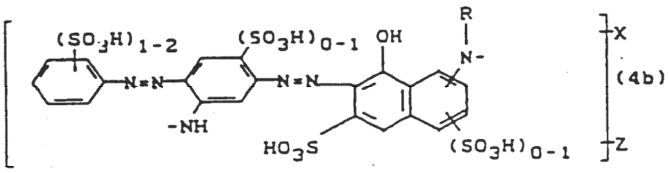
(2)



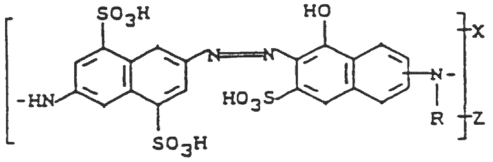
(3)



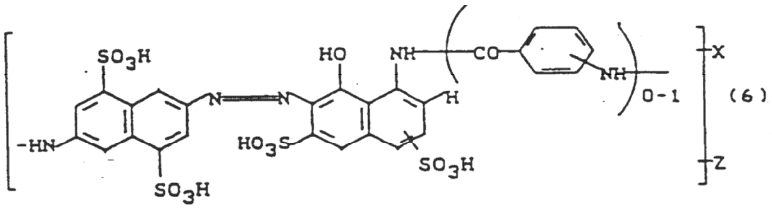
(4a)



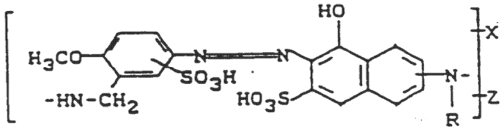
(4b)



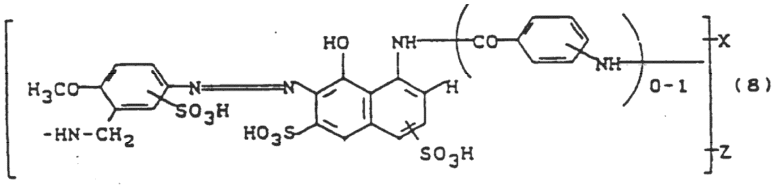
(5)



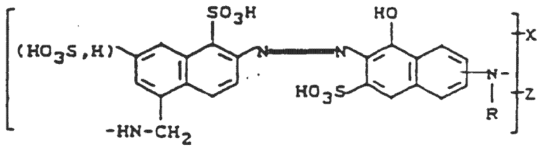
(6)



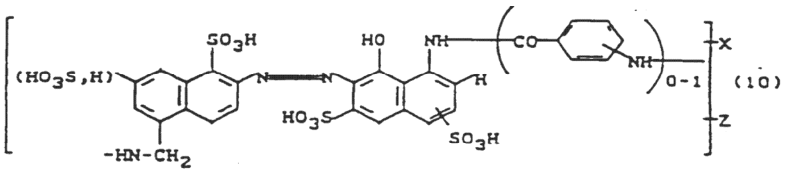
(7)



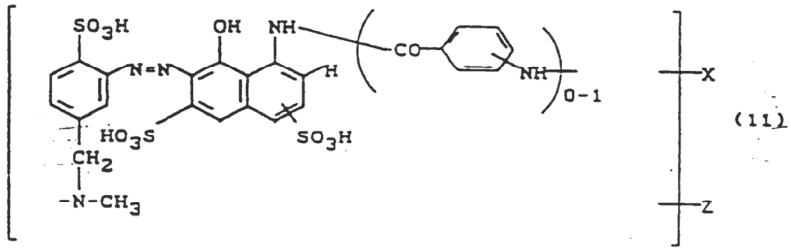
(8)



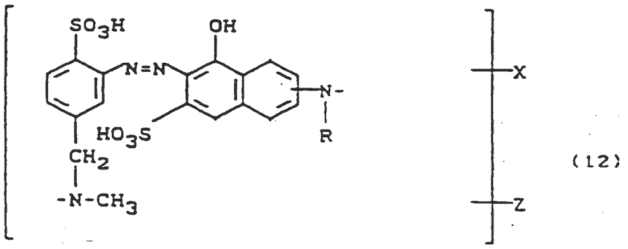
(9)



(10)



(11)

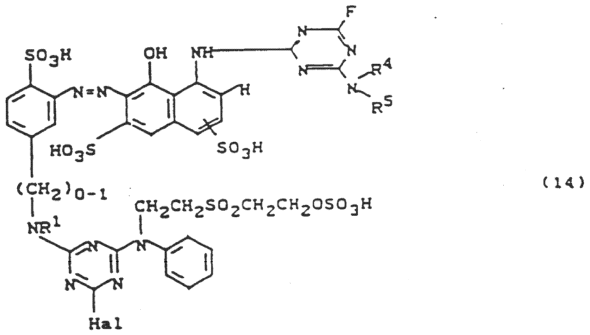


(12)

상기식에서, R은 H, CH_3 또는 C_2H_5이고, R^7은 H, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, OH 또는 SO_3H이며, R^8은 H, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시 또는 아실아미노이며, X 및 Z는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 8

제1항에 있어서, 일반식(14)의 반응성 염료.

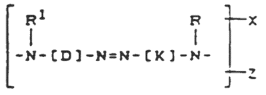


(14)

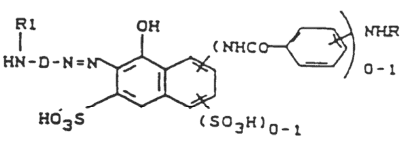
상기식에서, Hal은 Cl 또는 F이고, R^1은 H, CH_3 또는 C_2H_5이며, R^4 및 R^5는 제4항에서 정의한 바와 같다.

청구항 9

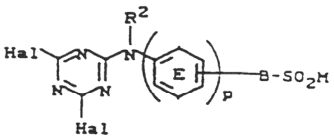
일반식(VI)의 염료를, 목적하는 순서로, 각각의 경우 1몰 당량의 일반식 (VII) 및 일반식(VIII)의 반응성 성분과 반응시키거나, 일반식 R^1-NH-D-NH_2 및 H-K-NHR의 상응하는 염료 전구체(여기서, R^1, K, D 및 R은 제1항에서 정의한 바와 같다)를 각각의 경우 1몰 당량의 일반식(VII) 또는 일반식(VIII)의 반응성 성분과 반응시키고, 생성물을 디아조화 반응과 커플링, 및 필요할 경우 추가의 전환반응으로 일반식(I)의 반응성 염료로 전환시킴을 특징으로 하여, 제1항에 따르는 일반식(I)의 반응성 염료를 제조하는 방법.



(I)



(VI)



(VII)

Z-Hal (VIII)

상기식에서, Z,X,D,K,R,R^1,R^2,Hal, E,p,B 및 M은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 10

제1항에 따르는 반응성 염료를 사용함을 특징으로 하여, 하이드록실 그룹 또는 아미드 그룹을 함유하는 천연 또는 합성 재료를 염색 및 날염하는 방법.

청구항 11

제1항에 따르는 일반식(I)의 염료로 염색되거나 날염된 직물.