(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. 7
C09B 62/00

(45) 공고일자 2003년05월09일
(11) 등록번호 10-0373997
(24) 등록일자 2003년02월14일

(21) 출원번호 10-1995-0017012
(22) 출원일자 1995년06월23일

(65) 공개번호 특1996-0001047
(43) 공개일자 1996년01월25일

(30) 우선권주장 P4422160.6 1994년06월24일 독일(DE)

(73) 특허권자 훽스트 악티엔게젤샤프트
독일 데-65926 프랑크프루트 암 마인

(72) 발명자 안드레아스파우.데.엘츠
독일연방공화국데-60431프랑크푸르트빌리브라흐트스트라세14

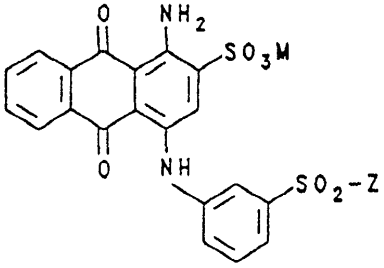
(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 주영식

(54) C.I.리액티브블루(ReactiveBlue)19의제조방법

요약

브로모아민산을 원소상 구리 및 인산염 완충액의 존재하에 3-(설페이토에틸설포닐)-아닐린과 반응시킴으로써 하기 일반식 (I)의 C. I. 리액티브 블루 19를 제조한다:



(I)

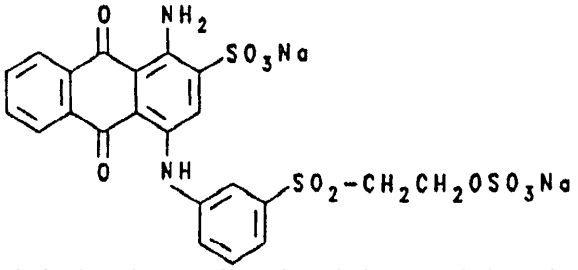
명세서

발명의 상세한 설명

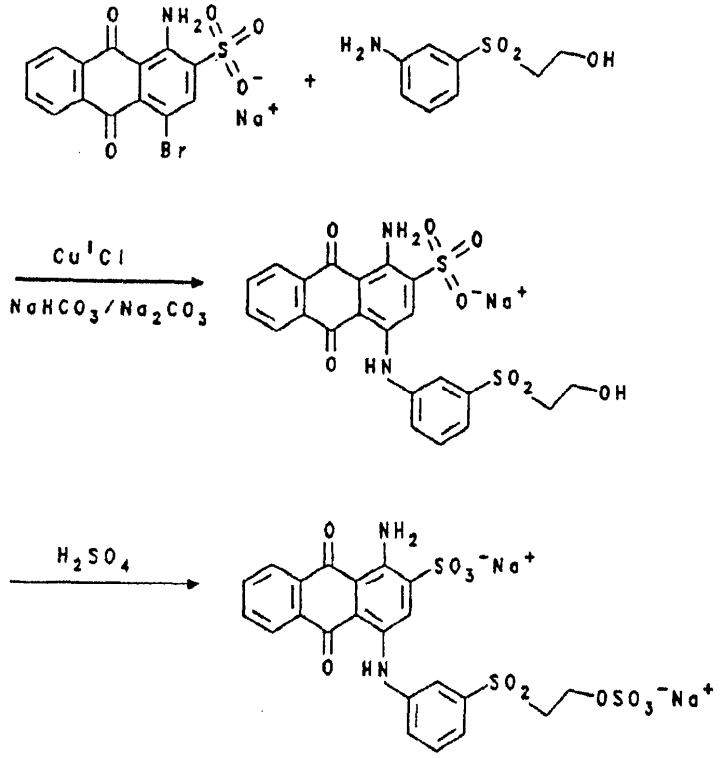
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반응성 염료의 분야에 관한 것이다. 독일연방공화국 특허원 제 965 902 호에 처음으로 언급된, 하기 일반식의 C. I. 리액티브 블루 19는 직물상에서 광택이 나는, 청색의 반응성 염색물을 제조하는 데 있어서 가장 중요한 반응성 염료 중 하나이다:

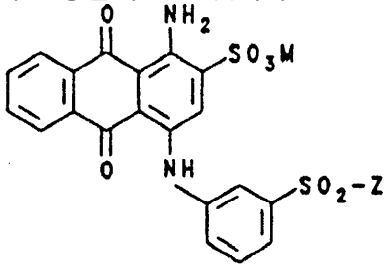


상기 염료의 중요성은 사용시의 높은 견뢰도 및 염색물의 높은 광택성에 근거한다.
문헌 중에 다양한 예로 기재되어 있는 합성 경로는, 원료 물질인 브로모아민산을 3-(하이드록시에틸설포닐)-아닐린과 축합 반응시키는 것이다. 이로부터 옥시설폰 블루라고 하는 색소 화합물을 얻으며, 이를 단리하고 더 비싸거나 덜 비싼 방법으로 정제한 후 이어서 황산으로 에스테르화해야 한다.
상기 합성의 경로는 하기와 같다:

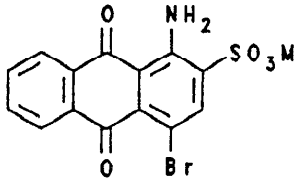


Cu Ⅰ Cl을 촉매로서 사용하고, 혼합물을 질소하에 두는지 또는 두지 않는지에 따라 소량의 구리 분말을 첨가한다. 많은 연구, 예를 들면 투옹(T. D. Tuong) 및 히다(M. Hida)의 문헌[Bull. Chem. Soc. 일본국, 43, 페이지 1763 (1970)]은 이러한 조건하의 활성 촉매가 Cu Ⅰ 화합물임을 나타내고 있다. 또한 일부 문헌[예컨대, CAS No. 70: 79158j 및 CAS 43 6193g]은 50% 이하의 수율을 보이는, $CuCO_3$ 와 같은 Cu Ⅱ 염을 언급하고 있다.
투옹 및 히다의 문헌 [J. C. S. Perkins Ⅱ, 페이지 676 (1974)]으로부터 반 응 속도가 pH 10 이하에서 상승함을 알 수 있었다. 상기 경우에서, 9 보다 큰 pH가에서 상이한 화학양론비로 분명히 사용되었기 때문에, 보다 많은 옥시아민산이 원치않는 부산물로서 형성되고, 따라서 목적하는 염료의 수율이 감소된다. 또한, Cu Ⅰ 염으로 촉매된 시스템에서 반응 속도는 보다 높은 pH가에서 감소된다.
브르바(Z. Vrba)의 문헌[Collect. Czech. Chem. Commun., 46(1) (1981)]은 사용된 탄산염의 양에 대한 반응 속도의 의존성을 밝혀냈다. 또한 동일한 문헌에서 상기 반응은 인산염을 사용했을 경우에도 똑같이 작용하지만, 아세트산의 경우는 그렇지 않음이 보고되었다. 이들 모든 반응은 졸링거(Zollinger)의 문헌[Color Chemistry, VCH Verlags-gesellschaft, 바인하임(Weinheim), 205-208(1991)]에 기술되어 있다.
언급된 모든 문헌에 옥시설폰 블루를 통한 경로가 기술되어 있으며, 유사한 촉매 시스템이 사용되고 있다. 중화인민공화국 특허 제 1034012 A 호는 또한 브롬아민산과 3-(설페이토에틸설포닐)-아닐린으로부터 C. I. 리액티브 블루 19의 직접 합성을 언급하고 있으나, 이 방법은 그 실험 과정으로 재현성있는 수율이 얻어지지 않았으며, 또한 조절하기에 어려웠다. 사용된 촉매에 대한 언급은 전혀 없다. 이에 바람직한 방법은 3-(하이드록시에틸메르캅토)-아닐린을 통해 행한다.
본 발명의 목적은 C. I. 리액티브 블루 19를 제조하는 데 있어서 선행 기술에 대해 언급된 불리한 점을 극복하는 개량된 제조 방법을 제공하는 것이었다.
촉매 시스템으로서 미분된 형태의, 즉 큰 표면적을 가진 원소상 구리와 완충 시스템으로서 인산염을 사용하고, 바람직하게는 pH 7 이하에서 반응을 수행하여 놀랍게도 상기 목적을 이루었다.
본 발명은, 하기 일반식 (Ⅱ)의 브롬아민산을 원소상 구리 및 인산염 완충액의 존재하에 하기 일반식 (Ⅲ)의 3-(설페이토에틸설포닐)-아닐린과 반응시키고 형성된 생성물을 단리하는 것을 포함하는, 하기 일반식 (Ⅰ)의 반응성 염료를

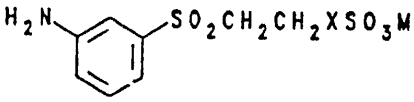
제조하는 방법에 관한 것이다:



(I)



(II)



(III)

상기 식에서,

Z는 일반식 $-CH_2CH_2-OSO_3M$, $-CH=CH_2$ 또는 $-CH_2CH_2-SSO_3M$의 기이고, 또한

M은 수소 또는 알칼리 금속, 바람직하게는 Li, Na 또는 K이고,

X는 O 또는 S이다.

본 발명에 따른 반응은 또한 촉매의 양, 완충액의 농도, pH, 온도 및 반응물의 농도에 의해 영향을 받음이 밝혀졌다. 일반식 (I)의 염료는 바람직하게는 그의 황산 에스테르 형태, 즉, Z가 $-CH_2CH_2OSO_3M$인 형태이다. 7 보다 큰 pH가에서는, 비닐 형태, 즉, Z가 $-CH=CH_2$ 인 염료가 주로 형성됨이 밝혀졌다. 따라서, 반응개시시 pH 7 이하, 특히 pH 6.0 내지 6.8이 바람직하다.

미분된 Cu^0가 반응을 촉매하여 황산 에스테르 형태 60% 이상 및 비닐 형태 20%가 형성됨이 밝혀졌다. 상기 구리는 구리 비드 또는 구리 충전물로서 통상적인 분말화된 형태로 첨가하거나, 또는 반응 전에 환원과 침전을 시켜 새로 제조하고, 적합하다면, 적당한 시약(예: 디메틸포름아미드 또는 EDTA)으로 활성화시킬 수 있다. 사용될 원소상 구리의 양은 브롬아민산을 기준으로 편의상 4 내지 16중량%, 바람직하게는 5 내지 8중량%이다. 다양한 지지 물질(예: 세라믹 또는 플라스틱)위에 또는 구리 와이어 가제로서 Cu^0를 사용하는 것 또한 가능한데, 이는 구리의 양이 예를 들어 4 내지 6중량%로 상당히 감소될 수 있음을 의미하고, 구리 망이 사용되는 경우에는 겨우 실제 소비량만을 결정하는 것이 가능하다.

NaH_2PO_4 및 Na_2HPO_4의 혼합물을 편의상 인산염 완충액으로서 사용하여 요구되는 범위의 pH를 얻는다. 브롬아민산을 기준으로 하여, 5 내지 15중량%의 인산염 농 도가 바람직하다. 염 대신에, 또한 인산을 사용하는 것이 가능한데, 이를 수산화나트륨 용액으로 중화시켜 특정 pH로 만든다. 인산염 완충액과 예를 들어, 옥살산나트륨의 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하다.

본 발명에 따른 방법을 수행하면, 필요한 주 생성물(황산 에스테르 형태)외에, 상기 염료의 비닐 형태 및, 부산물로서 4-H-1-아미노-2-설포-안트라퀴논 및 4-하이드록시-1-아미노-2-설포-안트라퀴논이 또한 형성된다. 특정한 조성물을 넓은 범위내에서 조절할 수가 있다. 즉, 반응 온도 및 구리의 양을 감소시키면, 부산물의 농도는 낮아지지만 반응 시간은 길어진다. 그러나, 길어진 반응 시간에 걸쳐 부득이 보다 많은 비닐 형태가 형성된다. 수득할 수 있는 황산 에스테르의 최대량은 70%이다. 일반식 (III)의 출발 화합물의 나머지를 또한 반응시키면, 황산 에스테르 염료의 일부가 추가로 비닐화된다. 필요한 생성물에 따라, 사용되는 화학양 및 온도로써 상기 시스템을 조절할 수 있다.

우수한 수율의 황산 에스테르를 얻기 위하여, 일반식 (II) 및 (III)의 반응물의 양의 비율은 1 : 1 내지 1 : 1.3, 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 1.1이어야 하고, 반응 온도는 60 내지 95℃, 바람직하게는 70 내지 90℃이어야 한다. 그 다음, 반응 시간은 5 내지 45분이다.

반응 용액을 후처리하는 데에 있어서, 혼합물을 여과 보조제(예: 규조토)를 첨가하여 여과하고, 이어서 그 투명 용액을 농축하고, 바람직하게는 분무 건조시켜 건조 상태로 만들고, 필요한 염료의 나트륨 염(M=Na)을 얻는다. 이 나트륨 염을 더 정제하려면, 예를 들어 약 1nm의 전형적인 기공 크기를 가지는 시중에서 구입할 수 있는 미소여과막과 같은 특별한 막(예: 셀룰로오스 아세테이트)을 사용하여 정제할 수 있다.

보다 순도가 높은, 특히 광택이 있는 품질의 염료를 얻기 위해서는, KCl을 첨가하여 염료를 염석시킬 수 있으나, 더욱 용해성이 낮은 칼륨염이 형성된다.

여과기상의 잔사를 다음 반응에 재사용할 수 있다. 이로써, 사용되는 인산염 완충액의 양이 상당히 감소될 수 있다. 사용되는 구리는 반응 도중 구리 염으로 산화되어 부분적으로 소비되고, 전기화학적 경로에 의해 용액으로부터 분리

될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 방법에 있어서, 반응에 주로 금속 형태(Cu ^{0})의 구리를 사용하는 것이 절대적으로 필요하지만, 소량(5중량% 이하)의 Cu ^{I} 염이 허용될 수 있다.

합성예

브롬아민산 0.1몰(71.8g, 53.2중량% 농도)을 용해된 3-(설페이토에틸설포닐) -아닐린(pH 6.3) 0.1몰(31.66g, 88.75중량% 농도)에 첨가하고 이 혼합물을 균질 분산액이 형성될 때까지 교반한다. 인산이수소나트륨 0.12몰, 인산수소이나트륨 0.2몰 및 구리 분말 6g을 첨가한다. 이 혼합물을 90℃까지 가열하고, 그 동안 pH는 5.6으로 떨어진다. 반응이 종료되었을 때, pH는 일정하게 유지된다. 단 15분 후에, 상기 반응은 종료되었다. ? 셀라이트를 첨가하고, 그 혼합물을 여과로써 정화한다. 그 다음, 여액을 분무 건조시키거나 KCl로 염석시킨다.

수율(브롬아민산을 기준으로): ~ 70%

순도(HPLC): 황산 에스테르 염료 60.71%

[여액] 비닐 염료 19.44%

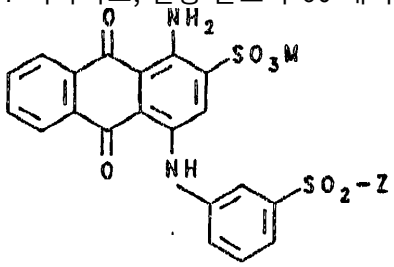
여과기상의 잔사를 재사용하면, 그 다음의 뱃치에서 완충액의 양 및 적합한 경우, 필요한 브롬아민산의 양이 줄어든다.

반응 혼합물이 적당한 농도를 가진다면, 가용성 성분들(에스테르 염료, 비닐 염료)을 여과해 낼 수 있다. 잔사는 브롬아민산과 구리는 물론 인산염을 포함한다. 추가의 반응이 일어나지 않도록 브롬아민산이 옥사민산으로 전환되지 않아야 한다. 추가의 구리 분말 및 3-(설페이토에틸설포닐)-아닐린을 첨가하여 잔사를 더 반응시킬 수 있다.

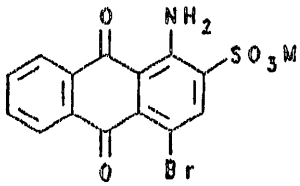
(57) 청구의 범위

청구항 1.

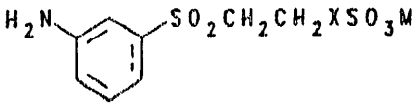
하기 일반식 (II)의 브롬아민산(bromamine aicd)을 원소상 구리 및 인산염 완충액의 존재하에 하기 일반식 (III)의 3-(설페이토에틸설포닐)-아닐린과 반응시키고, 형성된 생성물을 단리하는 것을 포함하며, 원소상 구리의 함량이 4 내지 16중량%이고, 인삼염 완충액의 농도가 브롬아민산을 기준으로 5 내지 15중량%이며, 반응 개시시 반응 매질의 pH가 7 이하이고, 반응 온도가 60 내지 95℃인 하기 일반식 (I)의 반응성 염료의 제조방법:



(I)



(II)



(III)

상기 식에서,

Z는 일반식 -CH $_{2}$CH $_{2}$-OSO $_{3}$M, -CH=CH $_{2}$ 또는 -CH $_{2}$CH $_{2}$-SSO $_{3}$M의 기이고,

M은 수소 또는 알칼리 금속이고,

X는 O 또는 S이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

Z가 일반식 -CH $_{2}$CH $_{2}$-OSO $_{3}$M이고,

M이 수소, 나트륨 또는 칼륨인 반응성 염료의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

반응 개시시 반응 매질의 pH가 6.0 내지 6.8인 반응성 염료의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

원소상 구리가 구리 비드 또는 구리 충전물로서 분말화된 형태로 첨가되거나 반응 전에 환원과 침전을 통해 새로 제조되는 반응성 염료의 제조방법.

청구항 5.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
원소상 구리의 함량이 5 내지 8중량%인 반응성 염료의 제조방법.

청구항 6.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
구리가 지지 물질 위에서 사용되거나 구리 와이어 가제로서 사용되는 반응성 염료의 제조방법.

청구항 7.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
NaH_2PO_4 및 Na_2HPO_4 의 혼합물이 인산염 완충액으로서 사용되는 반응성 염료의 제조방법.

청구항 8.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
인삼염 완충액이 인산과 수산화나트륨 용액을 첨가함으로써 제조되는 반응성 염료의 제조방법.

청구항 9.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
반응 온도가 70 내지 90℃인 반응성 염료의 제조방법.