



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0031504
(43) 공개일자 2011년03월28일

(51) Int. Cl.

C09B 35/03 (2006.01) *C09B 35/30* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7004071

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월16일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년02월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/059128

(87) 국제공개번호 WO 2010/010032

국제공개일자 2010년01월28일

(30) 우선권주장

08160945.5 2008년07월23일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드

브리티시 버진 아일랜드 토르톨라 로드 타운 피오
박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩

(72) 발명자

가이저 올리히

독일 79395 노이엔부르크/라인 툴라슈트라쎄 5

하제만 루드비히

독일 79379 뮐하임-니테르바일러 뮐렌바흐백 4

누제르 라이너

독일 79395 노이엔부르크 회른레 1

(74) 대리인

장훈

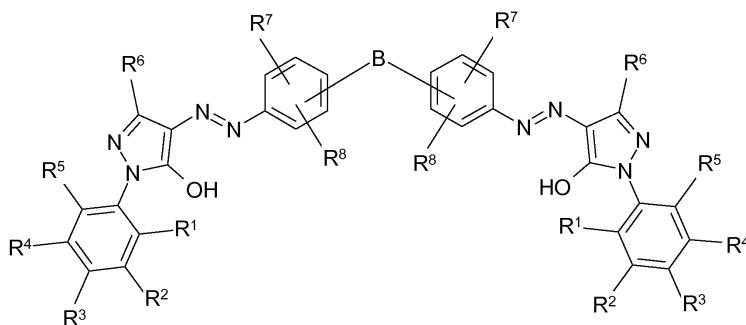
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 산 염료

(57) 요약

본 발명은 화학식 I의 산 염료, 이의 제조방법 및 유기 기재를 염색하기 위한 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

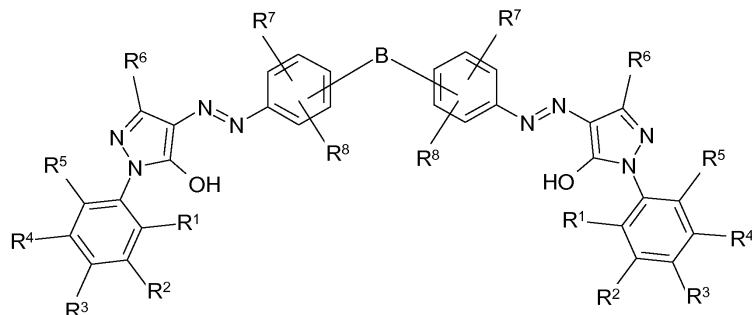
치환체들은 특허청구범위에서 지시된 바와 같은 의미를 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 화합물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R^1 은 H, 설폰 그룹 또는 할로젠이고,

R^2 는 H 또는 설폰 그룹이고,

R^3 은 H, 설폰 그룹 또는 할로젠이고,

R^4 는 H, 설폰 그룹 또는 할로젠이고,

R^5 는 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 할로젠이고,

R^6 은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 카복시 그룹 또는 카보 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹이고,

R^7 은 H, 설폰 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹이고,

R^8 은 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹이고,

B는 화학식 $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$, $-CR^9R^{10}-$ 의 그룹이고, 여기서,

R^9 는 H, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고, 이때 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬)로부터 선택되고,

R^{10} 은 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고, 이때 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬) 또는 치환된 아릴 그룹으로부터 선택되거나, R^{10} 은, R^7 이 H가 아닌 경우, 치환되지 않은 아릴 그룹이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물이 하나 이상의 음이온성 치환체를 가짐을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 3

제2항에 있어서,

R^1 이 염소이고,

R^2 가 H 또는 설포 그룹이고,

R^3 이 H 또는 설포 그룹이고,

R^4 가 설포 그룹 또는 염소이고,

R^5 가 H, 메틸 또는 염소이고,

R^6 이 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, $-COOCH_3$ 또는 $-COOCH_2CH_3$ 이고,

R^7 이 H, 설포 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹이고,

R^8 이 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹이고,

B가 화학식 $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$, $-CR^9R^{10}-$ 의 그룹이고, 여기서,

R^9 가 H, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 바람직하게는 H 또는 $-CH_3$ 이고,

R^{10} 이 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고, 이때 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬), 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환된 아틸 그룹으로부터 선택되거나, R^{10} 은, R^7 이 H가 아닌 경우, 치환되지 않은 아틸 그룹임을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 4

제3항에 있어서,

R^1 이 염소이고,

R^2 가 H 또는 설포 그룹이고,

R^3 이 H 또는 설포 그룹이고,

R^4 가 설포 그룹 또는 염소이고,

R^5 가 H이고,

R^6 이 메틸 또는 에틸 그룹, $-COOCH_3$ 또는 $-COOCH_2CH_3$ 이고,

R^7 이 H, 설포 그룹, 치환된 C_1 내지 C_2 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹이고,

R^8 이 H, 치환된 C_1 내지 C_2 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹이고,

B가 화학식 $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$, $-CR^9R^{10}-$ 의 그룹이고, 여기서,

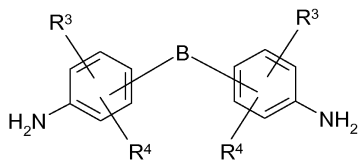
R^9 가 H, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 바람직하게는 H 또는 $-CH_3$ 이고,

R^{10} 이 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고, 이때 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬), 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환된 아틸 그룹으로부터 선택되거나, R^{10} 은, R^7 이 H가 아닌 경우, 치환되지 않은 아틸 그룹임을 특징으로 하는, 화합물.

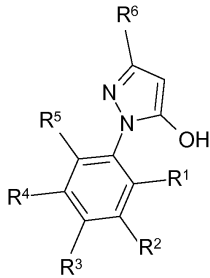
청구항 5

화학식 II의 화합물의 두 아민 작용기를 디아조화시키고, 총 2당량의 화학식 III의 화합물에 커플링시킴을 특징으로 하는, 제1항에 따르는 화학식 I의 화합물의 제조방법.

화학식 II



화학식 III



상기 화학식 II 및 III에서,

치환체들은 각각 위에서 정의한 바와 같다.

청구항 6

유기 기재를 염색 및/또는 날염하기 위한, 제1항에 따르는 화학식 I의 화합물의 용도.

청구항 7

양모, 실크 및 합성 폴리아미드를 염색 및/또는 날염하기 위한, 제1항에 따르는 화학식 I의 화합물의 용도.

청구항 8

잉크젯 공정용 날염 잉크를 제조하기 위한, 제1항에 따르는 화학식 I의 화합물의 용도.

명세서

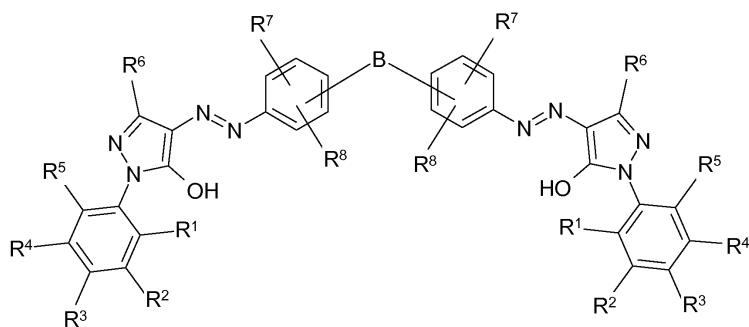
발명의 내용

[0001] 본 발명은 신규한 산 염료, 이의 제조방법 및 유기 기재를 염색하기 위한 이의 용도에 관한 것이다.

[0002] 산 염료는 공지되어 있으며, 가교 구성원(bridging member)을 갖는 염료도 또한 공지되어 있다. 그러나, 향상된 특성들을 갖는 산 염료가 여전히 요구되고 있다.

[0003] 본 발명에 따라, 화학식 I의 화합물이 제공된다.

[0004] 화학식 I



[0005]

[0006] 상기 화학식 I에서,

[0007] R^1 은 H, 설포 그룹 또는 할로젠이고,

[0008] R^2 는 H 또는 설포 그룹이고,

[0009] R^3 은 H, 설포 그룹 또는 할로젠이고,

[0010] R^4 는 H, 설포 그룹 또는 할로젠이고,

[0011] R^5 는 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 할로젠이고,

[0012] R^6 은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 카복시 그룹 또는 카보 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹이고,

[0013] R^7 은 H, 설포 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹이고,

[0014] R^8 은 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹이고,

[0015] B는 화학식 $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$, $-CR^9R^{10}-$ 의 그룹이고, 여기서,

[0016] R^9 는 H, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고, 이때 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬)로부터 선택되고,

[0017] R^{10} 은 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고, 이때 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬) 또는 치환된 아릴 그룹으로부터 선택되거나, R^{10} 은, R^7 이 H가 아닌 경우, 치환되지 않은 아릴 그룹이다.

[0018] 바람직하게는, R^9 및 R^{10} 의 탄소 원자의 합은 함께 4 이상이고, 보다 바람직하게는 R^5 및 R^6 은 함께 5개 이상의 탄소 원자를 갖는다. 보다 더 바람직하게는, R^5 및 R^6 의 탄소 원자의 합은 함께 5 또는 6 또는 7 또는 8 또는 9 이다.

[0019] 바람직한 화학식 I의 화합물은 하나 이상의 음이온성 치환체, 바람직하게는 1 또는 2 또는 3개의 음이온성 치환체를 포함하고, 이 중 2개의 음이온성 치환체가 매우 특히 바람직하다. 바람직하게는, 상기 하나 이상의 음이온성 치환체는 치환체 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 또는 R^5 의 일부이거나, 상기 하나 이상의 음이온성 치환체는 R^1 , R^2 , R^3 , R^4

또는 R^5 로부터 선택된다. 이는, 바람직하게는 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 또는 R^{10} 이 $-SO_3H$ 가 아니고, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 또는 R^{10} 이 임의의 $-SO_3H$ 그룹을 포함하지 않는다는 것을 의미한다. 화학식 I의 매우 바람직한 화합물에서, R^6 은 메틸 그룹이다.

[0020] 화학식 I의 화합물에서 하나 이상의 음이온성 치환체는 바람직하게는 치환체 R^1 및/또는 R^3 중의 하나에 위치하고, 보다 바람직하게는 상기 하나 이상의 음이온성 치환체는 치환체 R^2 중의 하나에 위치된다.

[0021] 바람직한 음이온성 치환체는 카복실 및/또는 설포 그룹이고, 설포 그룹이 특히 바람직하다.

[0022] 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 바람직한 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬)로부터 선택된다. 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 보다 바람직한 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬)로부터 선택된다. 상기 알킬 그룹은 분지되거나 선형이다. 가장 바람직한 알킬 그룹은 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, 이소-부틸(2-메틸프로필), 펜틸, 이소-펜틸(3-메틸부틸), 헥실, 헵틸, 옥틸 또는 노닐이다.

[0023] 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹의 바람직한 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬)로부터 선택된다. 상기 알콕시 그룹은 분지되거나 선형이다.

[0024] 치환된 아릴 그룹의 바람직한 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환되지 않은 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 및 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹으로부터 선택된다. 바람직한 아릴 그룹은 페닐 그룹이다. 바람직하게는, 상기 아릴 그룹은 추가로 치환되지 않거나 메틸 그룹에 의해 치환된다.

[0025] 화학식 I의 바람직한 화합물에서,

[0026] R^1 은 염소이고,

[0027] R^2 는 H 또는 설포 그룹이고,

[0028] R^3 은 H 또는 설포 그룹이고,

[0029] R^4 는 설포 그룹 또는 염소이고,

[0030] R^5 는 H, 메틸 또는 염소이고,

[0031] R^6 은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, $-COOCH_3$ 또는 $-COOCH_2CH_3$ 이고,

[0032] R^7 은 H, 설포 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹이고,

[0033] R^8 은 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹이고,

[0034] B는 화학식 $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$, $-CR^9R^{10}-$ 의 그룹이고, 여기서,

[0035] R^9 는 H, 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 바람직하게는 H 또는 $-CH_3$ 이고,

[0036] R^{10} 은 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고, 이때 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬), 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환된 아릴 그룹으로부터 선택되거나, R^{10} 은, R^7 이 H가 아닌 경우, 치환되지 않은 아릴 그룹이다.

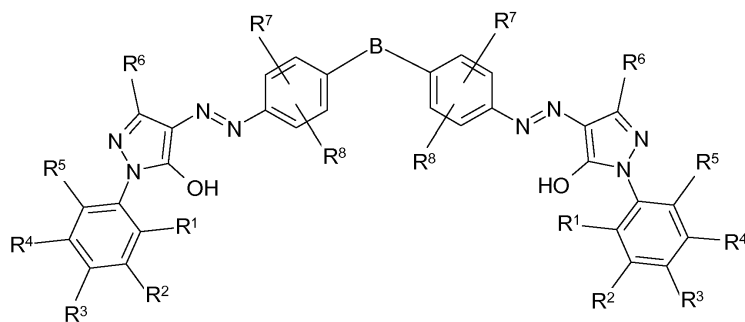
- [0037] 화학식 I의 보다 더 바람직한 화합물에서,
- [0038] R^1 은 염소이고,
- [0039] R^2 는 H 또는 설폰 그룹이고,
- [0040] R^3 은 H 또는 설폰 그룹이고,
- [0041] R^4 는 설폰 그룹 또는 염소이고,
- [0042] R^5 는 H이고,
- [0043] R^6 은 메틸 또는 에틸 그룹, $-COOCH_3$ 또는 $-COOCH_2CH_3$ 이고,
- [0044] R^7 은 H, 설폰 그룹, 치환된 C_1 내지 C_2 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹이고,
- [0045] R^8 은 H, 치환된 C_1 내지 C_2 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹이고,
- [0046] B는 화학식 $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$, $-CR^9R^{10}-$ 의 그룹이고, 여기서,
- [0047] R^9 는 H, 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 바람직하게는 H 또는 $-CH_3$ 이고,
- [0048] R^{10} 은 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고, 이때 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬), 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환된 아릴 그룹으로부터 선택되거나, R^{10} 은, R^7 이 H가 아닌 경우, 치환되지 않은 아릴 그룹이다.
- [0049] 화학식 I의 가장 바람직한 양태에서,
- [0050] R^1 은 염소이고,
- [0051] R^2 는 H이고,
- [0052] R^3 은 H 또는 설폰 그룹이고,
- [0053] R^4 는 설폰 그룹 또는 염소이고,
- [0054] R^5 는 H이고,
- [0055] R^6 은 메틸 그룹이고,
- [0056] R^7 은 H, 설폰 그룹, 치환된 C_1 내지 C_2 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹이고,
- [0057] R^8 은 H, 치환된 C_1 내지 C_2 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹이고,
- [0058] B는 화학식 $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$, $-CR^9R^{10}-$ 의 그룹이고, 이 중 $-CR^9R^{10}-$ 은 바람직한 가교 구성원이고, 여기서,
- [0059] R^9 는 H이고,

[0060] R^{10} 은 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고, 이때 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 치환체는 치환체 $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬), 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환된 아릴 그룹으로부터 선택되거나, R^{10} 은, R^7 이 H가 아닌 경우, 치환되지 않은 아릴 그룹이다.

[0061] 바람직한 그룹 R^{10} 은 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 바람직하게는 $-CH_3$, $-(CH_2CH(CH_3)_2)$, $-(CH(CH_2CH_3)_2)$ 또는 $-C(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_3)-$ 또는 치환되지 않은 페닐 그룹이거나, R^{10} 은 치환된 페닐, 바람직하게는 파라-톨릴 그룹이다. 바람직한 그룹 R^9 는 H이다.

[0062] 바람직하게는, 화학식 I의 화합물은 화학식 I'를 갖는다.

[0063] 화학식 I'



[0064]

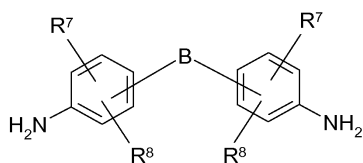
[0065] 상기 화학식 I'에서,

[0066] 치환체들은 상기 지시된 바와 같은 의미를 갖는다.

[0067] 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 화학식 I의 화합물은 통상적인 조건하에 통상적인 방법으로 제조될 수 있다.

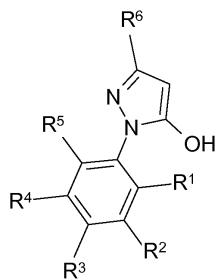
[0068] 이러한 방법에서, 문헌으로부터 공지된 화학식 II의 화합물의 아민 작용기들은 둘 다 통상적으로 디아조화하고, 총 2당량의 화학식 III의 화합물에 커플링시킨다.

[0069] 화학식 II



[0070]

[0071] 화학식 III



[0072]

[0073] 상기 화학식 II 및 III에서,

[0074] 치환체들은 각각 위에서 정의한 바와 같다.

[0075] 이러한 방법에서, 상기 특정한 디아민은 0 내지 10℃로 또는 바람직하게는 0 내지 5℃로 냉각시키고, 니트로실

황산 또는 아질산나트륨을 첨가하여 디아조화시킨다. 이후, 비스-디아조화 디아민을 바람직하게는 수용액 중에서 화학식 III의 화합물과 반응시킨다.

- [0076] 화학식 I의 염료는 통상적인 방법으로, 예를 들어, 경우에 따라, 감압하에 승온에서, 알칼리 금속 염에 의한 염석(salting), 여과 또는 건조에 의해 반응 매질로부터 분리할 수 있다.
- [0077] 반응 및/또는 분리 조건에 따라서, 화학식 I의 염료는 유리 산으로서, 염으로서, 또는 알칼리 금속 이온, 예를 들어 나트륨 이온, 또는 암모늄 이온 또는 알킬암모늄 양이온, 예를 들어 모노-, 디- 및 트리메틸- 또는 -에틸 암모늄 양이온으로부터 선택된 하나 이상의 양이온을 함유하는 혼합 염으로서 수득될 수 있다. 상기 염료는 통상적인 기술에 의해 유리 산으로부터 염 또는 혼합 염으로, 또는 염 또는 혼합 염으로부터 유리 산으로, 또는 하나의 염 형태로부터 다른 염 형태로 전환시킬 수 있다. 필요한 경우, 상기 염료는 투석여과(diafiltration)에 의해 추가로 정제할 수 있고, 이러한 경우 원치않는 염 및 합성 부산물은 조악한 음이온성 염료로부터 분리된다.
- [0078] 원치않는 염 및 합성 부산물의 제거, 및 조악한 염료 용액으로부터의 물의 부분적인 제거는 압력을 인가함으로써 반투막에 의해 수행하고, 이에 의해 상기 염료는 통상적인 방식으로 원치않는 염 및 합성 부산물 없이 용액으로서 및 필요한 경우 고체 바디로서 수득된다.
- [0079] 화학식 I의 염료 및 이의 염은 천연 또는 합성 폴리아마이드로 이루어진 섬유상 물질을 황색 내지 녹색 색조(shade)로 염색하거나 날염시키기에 특히 적합하다. 화학식 I의 염료 및 이의 염은 잉크젯 날염 잉크의 제조에 적합하고, 천연 또는 합성 폴리아마이드 또는 셀룰로스(예: 종이)로 이루어진 섬유상 물질을 날염시키는데 이러한 잉크젯 날염 잉크를 사용하는데 적합하다.
- [0080] 따라서, 본 발명은 다른 측면으로부터 천연 또는 합성 폴리아마이드로 이루어지는 섬유상 물질을 염색 및/또는 날염시키기 위한 화학식 I의 염료, 이의 염 및 혼합물의 용도를 제공한다. 추가의 측면은 잉크젯 날염 잉크의 제조, 및 천연 또는 합성 폴리아마이드로 이루어진 섬유상 물질을 날염시키기 위한 이의 용도이다.
- [0081] 염색은, 예를 들어, 문헌[참조: Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, 4th Edition, 1982, Volume 22, pages 658-673] 또는 문헌[참조: M. Peter and H.K. Rouette, Grundlagen der Textilveredlung, 13th Edition, 1989, pages 535-556 and 566-574]에 기술된 염색 방법을 참고하여 공지된 방법에 따라 수행된다. 바람직하게는, 30 내지 140℃, 더욱 바람직하게는 80 내지 120℃, 가장 바람직하게는 80 내지 100℃의 온도 및 3:1 내지 40:1의 액 비에서 염착법(exhaust process)으로 염색하는 것이 바람직하다.
- [0082] 염색될 기재는, 예를 들어, 얀(yarn), 직물, 루프(loop)-형성 편직물 또는 카페트의 형태로 존재할 수 있다. 완전히 완성된 염색물은 섬세한 기재, 예를 들어, 램스울, 캐시미어, 알파카 및 모헤어 상에서 심지어 영구적일 수 있다. 본 발명의 염료는 미세-데니어 섬유(초극세사)를 염색하는데 특히 유용하다.
- [0083] 본 발명에 따르는 염료 및 이의 염은 공지된 산 염료와 매우 상용성이다. 따라서, 화학식 I의 염료, 이의 염 또는 혼합물은 염색 또는 날염 공정에서 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 그밖에 동일한 부류의 다른 산 염료와 함께, 즉, 예를 들어 염 욕으로부터 기재상으로의 염착률 및 견뢰도 특성과 같은 필적할 만한 염색 특성을 갖는 산 염료와 함께, 배합 색조 염색 또는 날염 조성물내의 성분으로서 사용될 수 있다. 특히 본 발명의 염료는 적합한 발색단을 갖는 다른 특정 염료들과 함께 사용될 수 있다. 배합 색조 염색 또는 날염 조성물 중에 존재하는 염료의 비는 수득되는 색상(hue)에 의해 지시된다.
- [0084] 상기 언급한 바와 같은 신규한 화학식 I의 염료는 천연 및 합성 폴리아미드, 즉 양모, 실크 및 모든 나일론 타입을 염색하는데 매우 유용하여, 이러한 각각의 기재 상에서 높은 견뢰도 수준, 특히 양호한 광 견뢰도 및 양호한 습윤 견뢰도(세척, 알칼리성 발한)를 갖는 염색물이 수득된다. 화학식 I의 염료 및 이의 염은 높은 염착률을 갖는다. 화학식 I의 염료 및 이의 염의 빌드업(build up)능력 또한 매우 양호하다. 확인된 기재상의 온-톤(on-tone) 염색물은 현저한 품질을 갖는다. 또한, 모든 염색물은 인공광 하에서 일정한 색상을 갖는다. 또한, 디케팅(decating) 및 비등(boiling)에 대한 견뢰도가 양호하다.
- [0085] 신규한 염료의 한 가지 결정적인 이점은 이들이 금속을 함유하지 않고 매우 균일한 염색물을 제공한다는 것이다.
- [0086] 본 발명에 따르는 화합물은 개별 염료로서 사용되거나, 또는 그 밖에 이의 양호한 상용성에 기인하여, 예를 들어 일반적인 견뢰도, 염착 값 등에 관해 필적할 만한 염색 특성을 갖는 동일한 부류의 다른 염료들과의 배합 성분으로서 사용될 수 있다. 수득된 배합 색조 염색물은 개별 염료를 사용한 염색물과 유사한 견뢰도를 갖는다.

[0087] 본 발명의 화학식 I의 염료는 또한 삼색 염색 또는 날염에서 황색 성분으로서 사용될 수 있다. 삼색 염색 또는 날염은 모든 통상적이고 공지된 염색 및 날염 방법, 예를 들어, 연속 방법, 염착 방법, 거품 염색 방법 및 잉크젯 방법을 사용할 수 있다.

[0088] 본 발명의 방법에 사용된 삼색 염료 혼합물내의 개별 염료 성분들의 조성은 목적하는 색상에 좌우된다. 갈색 색상은, 예를 들어, 바람직하게는 20 내지 40중량%의 본 발명의 황색 성분, 40 내지 60중량%의 본 발명의 오렌지색 또는 적색 성분, 및 10 내지 20중량%의 청색 성분을 사용한다.

[0089] 상기한 바와 같은 황색 성분은 단일 성분으로, 또는 화학식 I의 상이한 오렌지색 개별 성분들의 혼합물로 이루어질 수 있다. 이중 및 삼중 조합물이 바람직하다.

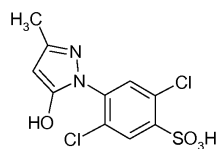
[0090] 특히 바람직한 적색 및/또는 청색 성분은 국제공개공보 제W02002/46318호 또는 제W099/51681호에 각각 기술되어 있다.

[0091] 하기 실시예에서 부 및 백분율은 중량 단위이고 온도는 섭씨도로 기록한다.

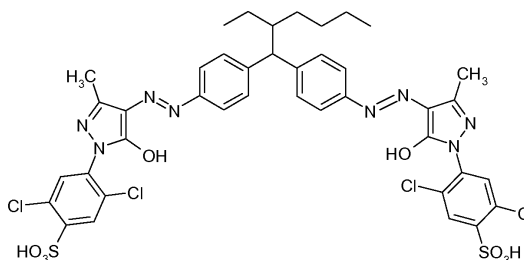
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

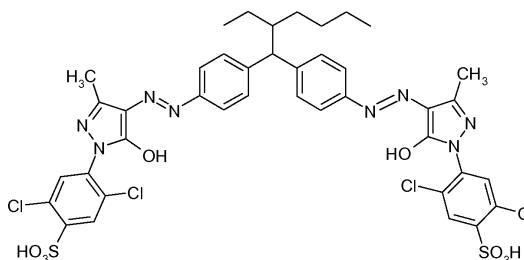
[0092] 실시예 1

[0093] 1,1-비스-(4-아미노페닐)-2-에틸-헥산 29.6부(0.1mol)를 0 내지 5℃에서 물 200부 및 염산(약 30%) 60부 중의 아질산나트륨 13.8부(0.2mol)를 사용하여 공지된 방법에 따라 테트라조화한다. 물 350부에 용해된 화학식



의 화합물 64.6부(0.2mol)를 상기 빙냉 테트라조화 용액에 30분 동안 첨가한다. 30% NaOH

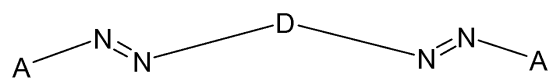


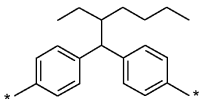
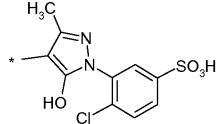
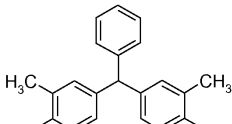
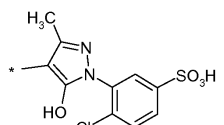
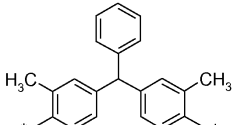
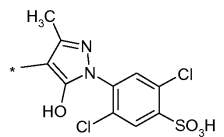
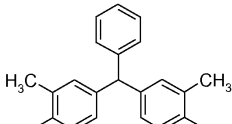
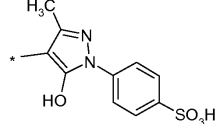
용액을 첨가하여 pH를 5 내지 5.5로 하여 화학식  의 염료를 수득한다. 상기 염료를 염화나트륨으로 염색하여 분리시키고, 여과 제거하고, 감압하에 50℃에서 건조시킨다. 이는 양모, 특히 폴리아미드 섬유를 황색 색조로 염색하고, 이는 매우 양호한 광 및 습윤 견뢰도 특성을 나타낸다(람다(max)($\lambda_{\max}$) = 460nm).

[0094] 실시예 2 내지 46

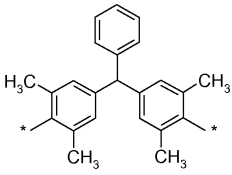
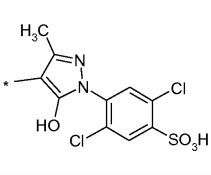
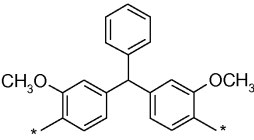
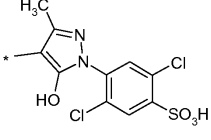
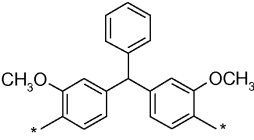
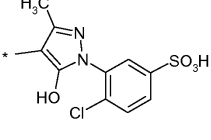
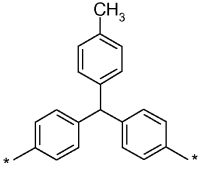
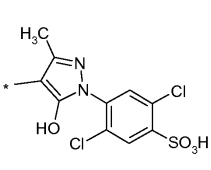
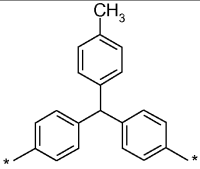
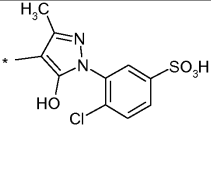
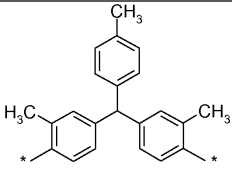
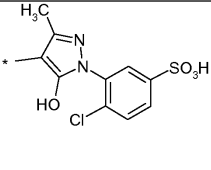
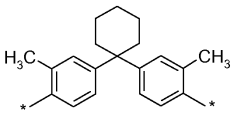
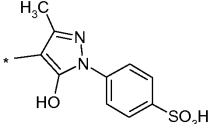
[0095] 이하 표 1은 상응하는 출발 물질을 사용함으로써 실시예 1에 기술된 방법과 유사하게 제조할 수 있는 염료를 함유한다. 이들 염료는 폴리아미드 직물 및 양모 상에서 매우 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 염색물을 제공한다. $\lambda_{\max}$ (람다 max)는 nm(나노미터; 1% 아세트산 용액 중에서 측정됨)로 지시된다.

표 1

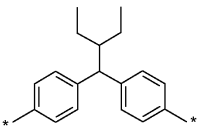
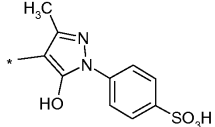
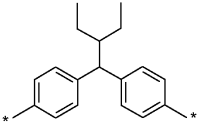
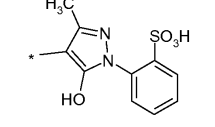
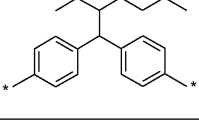
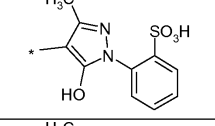
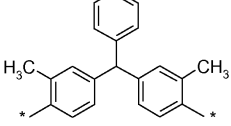
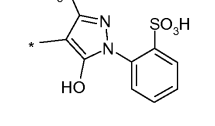
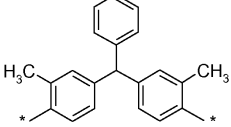
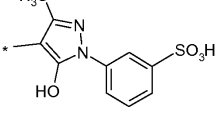
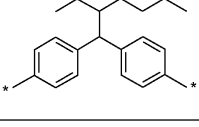
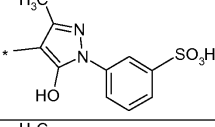
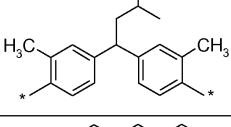
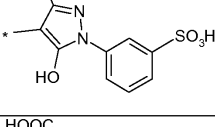
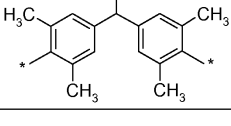
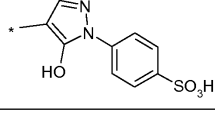


실시예	D	A	$\lambda_{\max}$ [nm]
2			463
3			468
4			466
5			467

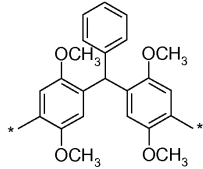
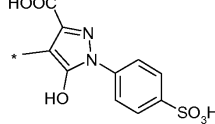
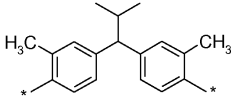
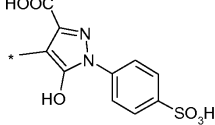
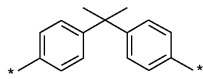
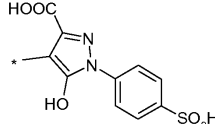
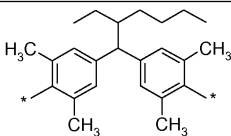
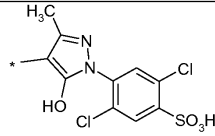
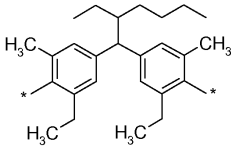
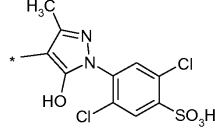
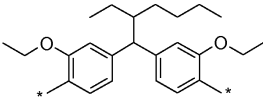
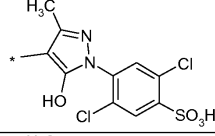
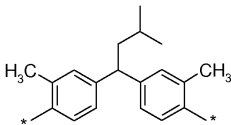
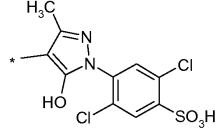
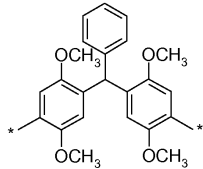
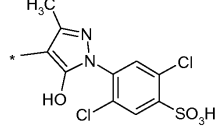
[0096]

6			470
7			476
8			475
9			472
10			472
11			473
12			465

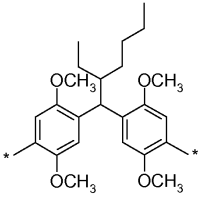
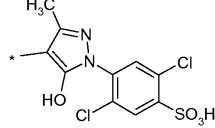
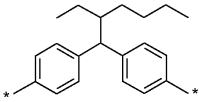
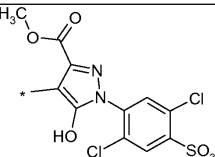
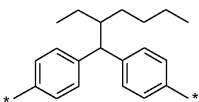
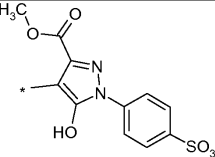
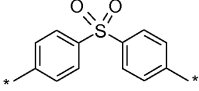
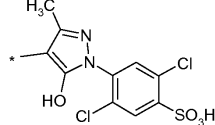
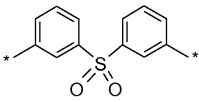
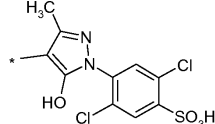
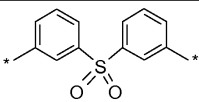
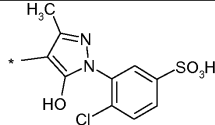
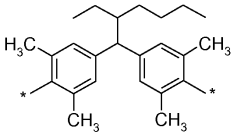
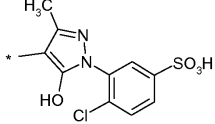
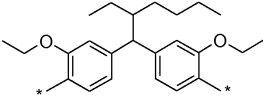
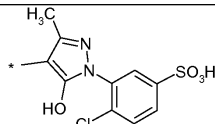
[0097]

13			461
14			461
15			463
16			472
17			471
18			465
19			468
20			469

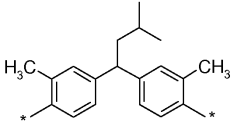
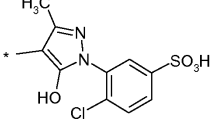
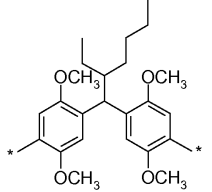
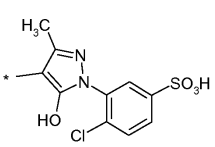
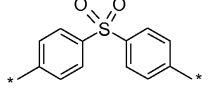
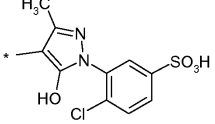
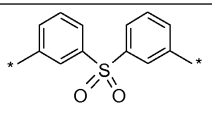
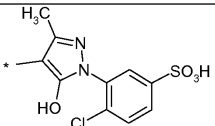
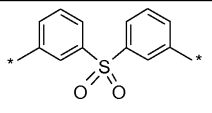
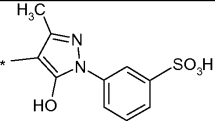
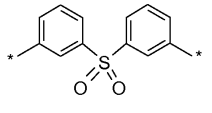
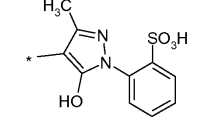
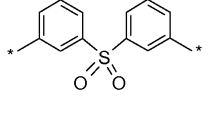
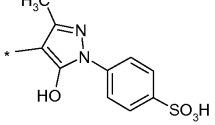
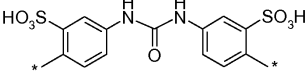
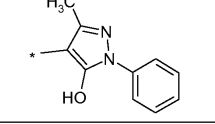
[0098]

21			477
22			463
23			459
24			473
25			473
26			478
27			471
28			479

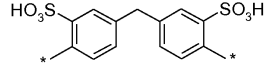
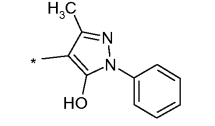
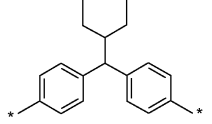
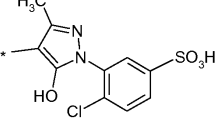
[0099]

29			476
30			467
31			465
32			470
33			465
34			466
35			460
36			471

[0100]

37			458
38			473
39			471
40			464
41			465
42			464
43			465
44			457

[0101]

45			460
46			

[0102]

[0103]

사용 실시예 A

[0104]

40℃에서 물 2000부, 에톡시화 아미노프로필 지방산 아마이드를 기본으로 하고 염료에 대한 친화도를 갖는 약한 양이온 활성 균염제 1부, 제조예 1의 염료 0.25부로 이루어지고, 40% 아세트산 1 내지 2부에 의해 pH 5로 조정된 염욕(dyebath)에 나일론-6 직물 100부를 도입한다. 40℃에서 10분 후, 상기 염욕을 1℃/분의 속도로 98℃로 가열한 다음, 45 내지 60분 동안 비등 정치시킨다. 이 후, 이를 15분 동안 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색물을 상기 욕으로부터 제거하고, 열수에 이어 냉수로 세정하고 건조시킨다. 수득된 결과는 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 포함하는 황색 폴리아미드 염색물이다.

[0105]

사용 실시예 B

[0106]

40℃에서 물 2000부, 에톡시화 아미노프로필 지방산 아마이드를 기본으로 하고 염료에 대한 친화도를 갖는 약한

양이온 활성 균염제 1부, 제조예 1의 염료 0.3부로 이루어지고, 40% 아세트산 1 내지 2부에 의해 pH 5.5로 조정된 염욕에 나일론-6,6 직물 100부를 도입한다. 40℃에서 10분 후, 상기 염욕을 1.5℃/분의 속도로 120℃로 가열한 다음, 15 내지 25분 동안 이 온도에서 정치시킨다. 이후, 이를 25분 동안 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색물을 상기 욕으로부터 제거하고, 열수에 이어 냉수로 세정하고 건조시킨다. 수득된 결과는 양호한 균염성(levelness)과 함께 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 폴리아미드 염색물이다.

[0107] 사용 실시예 C

[0108] 40℃에서 물 4000부, 황산화된 에톡시화 아미노프로필 지방산 아미드를 기본으로 하고 염료에 대한 친화도를 갖는 약한 양쪽성 균염제 1부, 제조예 1의 염료 0.4부로 이루어지고, 40% 아세트산 1 내지 2부에 의해 pH 5로 조정된 염욕에 양모 직물 100부를 도입한다. 40℃에서 10분 후, 상기 염욕을 1℃/분의 속도로 비등 가열한 다음, 40 내지 60분 동안 비등 정치시킨다. 이후, 이를 20분 동안 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색물을 상기 욕으로부터 제거하고, 열수에 이어 냉수로 세정하고 건조시킨다. 수득된 결과는 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 포함하는 황색 양모 염색물이다.

[0109] 사용 실시예 D

[0110] 직조된 나일론-6 물질 100부를

[0111] 제조예 1의 염료 40부,

[0112] 우레아 100부,

[0113] 부틸디글리콜을 기본으로 하는 비이온성 가용화제 20부,

[0114] 아세트산(pH를 4로 조정하기 위해) 15 내지 20부,

[0115] 에톡시화 아미노프로필 지방산 아미드를 기본으로 하고 염료에 대한 친화도를 갖는 약한 양이온 활성 균염제 10부 및

[0116] 물(패딩액 1000부를 구성하기 위해) 810 내지 815부

[0117] 로 이루어진 50℃ 액으로 패딩한다. 이렇게 함침된 물질을 물업하고, 고정시키기 위해 3 내지 6시간 동안 85 내지 98℃에서 포화된 스팀 조건하에 스팀 챔버에서 휴지 정치시킨다. 이어서, 상기 염색물을 열수 및 냉수로 세정한 다음 건조시킨다. 수득된 결과는 양호한 조각 균염성(levelness in the piece)과 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 나일론 염색물이다.

[0118] 사용 실시예 E

[0119] 나일론-6으로 구성되고 합성 기재 직물을 갖는 텍스타일 컷 파일 시트 물질(textile cut pile sheet)을 1000부당

[0120] 제조예 1의 염료 1부,

[0121] 캐롭 가루(carob flour) 에테르를 기본으로 하는 시판되는 증점제 4부,

[0122] 고급 알킬 페놀의 비이온성 에틸렌 옥사이드 부가물 2부,

[0123] 60% 아세트산 1부

[0124] 를 함유하는 액으로 패딩시킨다. 이후, 1000부당

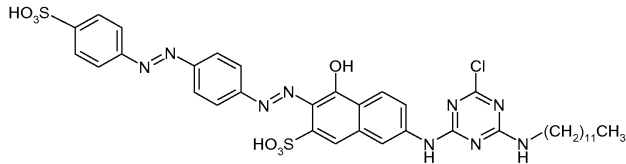
[0125] 시판되는 알콕실화 지방 알킬아민(치환 생성물) 20부 및

[0126] 캐롭 가루 에테르를 기본으로 하는 시판되는 증점제 20부

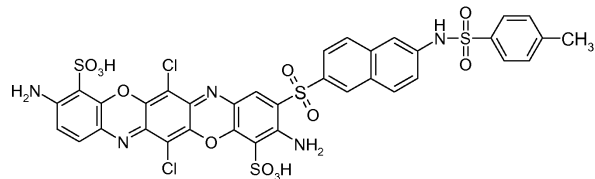
[0127] 를 함유하는 페이스트로 날염시킨다. 상기 날염물을 6분 동안 100℃에서 포화된 스팀 중에서 고정시키고, 세정하고 건조시킨다. 수득된 결과는 황색 및 백색 패턴을 갖는 균일한 착색 커버 물질이다.

[0128] 사용 실시예 F

[0129] 40℃에서 물 2000부, 에톡시화 아미노프로필 지방산 아미드를 기본으로 하고 염료에 대한 친화도를 갖는 약한 양이온 활성 균염제 1부, 실시예 1의 염료 1.5부, 특허 출원 제WO 2002/46318호의 제조예 8의 화학식



의 적색 염료 0.2부 및 특허 출원 제WO 99/51681호와



제EP 1066340 B1호의 제조예 46의 화학식

의 청색 염료

0.5부로 이루어지고 40% 아세트산 1 내지 2부에 의해 pH 5로 조정된 염욕에 직조된 나일론-6,6 100부를 도입한다. 40℃에서 10분 후, 상기 염욕을 1℃/분의 속도로 98℃로 가열한 다음, 45 내지 60분 동안 비등 정치시킨다. 이후, 이를 15분 동안 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색물을 상기 욕으로부터 제거하고, 열수에 이어 냉수로 세정하고 건조시킨다. 수득된 결과는 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 균일한 회색 폴리아미드 염색물이다.

[0130] 사용 실시예 G

[0131] 크롬 태닝되고 합성적으로 재태닝된 셰이브-습윤 그레인 가죽(shave-moist grain leather) 100부를 30분 동안 55℃에서 물 300부 및 제조예 1의 염료 2부로 이루어진 욕 중에서 염색한다. 아황산나트륨의 60% 에멀전 4부를 첨가한 후, 상기 가죽을 45분 동안 가지화(fatliquoring)한다. 이어서, 8.5% 포름산으로 산성화하고, 10분 동안 밀링한다(욕 중의 최종 pH 3.5 내지 4.0). 이어서, 가죽을 세정하고, 드립 건조시키고, 통상적으로 마무리한다. 수득된 결과는 양호한 견뢰도와 함께 균일한 투명한 오렌지 색상으로 염색된 가죽이다.

[0132] 사용 실시예 A 내지 G는 또한 염료 2 내지 46을 사용하여 유사한 결과로 수행될 수 있다.

[0133] 사용 실시예 H

[0134] 제조예 3의 염료 3부를 60℃에서 탈염수 82부와 디에틸렌 글리콜 15부에 용해시킨다. 실온으로 냉각시켜 오렌지색 잉쇄 잉크를 수득하며, 이는 종이 또는 폴리아미드 및 양모 텍스타일 상의 잉크 젯 날염용으로 매우 특히 적합하다.

[0135] 사용 실시예 H는 또한 염료 1 또는 2 및 4 내지 46을 사용하여 유사한 결과로 수행될 수 있다.

[0136] 사용 실시예 I

[0137] 물 1000부, 하소된 글라우버 염 80부, 나트륨 니트로벤젠-3-설포네이트 1부 및 실시예 1의 염료 1부로 이루어진 염욕을 10분 동안 80℃로 가열한다. 이어서, 머서화 면 100부를 첨가한다. 이어서, 80℃에서 5분 동안 염색한 다음, 15분 동안 95℃로 가열한다. 95℃에서 10분 후, 탄산나트륨 3부를 첨가한 다음, 95℃에서 20분 후 추가의 탄산나트륨 7부를 첨가하고 30분 후 또 다른 탄산나트륨 10부를 첨가한다. 이어서, 95℃에서 60분 동안 계속 염색한다. 이어서, 상기 염색된 물질을 염욕으로부터 제거하고, 3분 동안 작동(running) 탈염수로 세정한다. 이어서, 10분 동안 한번에 비등성 탈염수 5000부로 2회 세척한 다음, 60℃에서 3분 동안 작동 탈염수로 세정하고, 1분 동안 차가운 수돗물로 세정한다. 건조시키면, 견뢰도가 양호한 선명한 황색 면 염색물을 제공한다.

[0138] 사용 실시예 J

[0139] 제조예 1의 염료 0.2부를 열수 100부에 용해시키고, 상기 용액을 실온으로 냉각시킨다. 이 용액을 홀랜더(Hollander)에서 물 2000부 중에서 밟아 다져진(beaten) 화학적으로 표백된 셀파이트 펄프 100부에 첨가한다. 15분 동안 섞은 후, 상기 물질을 수지 사이즈 및 황산알루미늄을 사용하여 통상적인 방식으로 사이즈화한다. 상기 물질로부터 제조된 종이는 양호한 습윤 견뢰도와 함께 황색 색조를 갖는다.

[0140] 사용 실시예 I 및 J는 또한 염료 2 내지 46을 사용하여 유사한 결과로 수행될 수 있다.

[0141]