(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0090474
(43) 공개일자 2008년10월08일

(51) Int. Cl.
*C09B 67/22* (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7018450
(22) 출원일자 2008년07월25일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년07월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/050560
국제출원일자 2007년01월19일
(87) 국제공개번호 WO 2007/085572
국제공개일자 2007년08월02일
(30) 우선권주장
10 2006 003 621.2 2006년01월26일 독일(DE)

(71) 출원인
**다이스타 텍스틸파르벤 게엠베하 운트 콤파니 도이칠란트 카게**
독일 65926 프랑크푸르트 암 마인 게베우데 베 598 인두스트리파르크 획스트
(72) 발명자
**길 안드레아스**
독일 65527 니데른하우젠 오라닌슈트라쎄 82
(74) 대리인
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 10 항

# (54) 섬유 반응성 염료의 혼합물, 이의 제조방법 및 용도

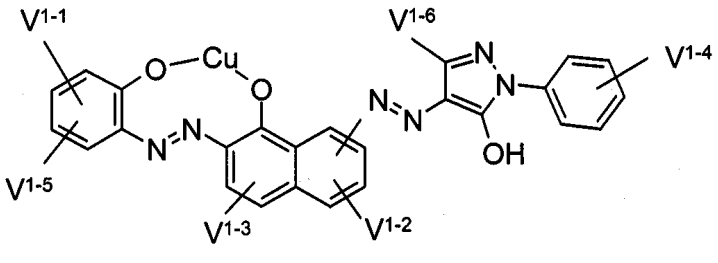
## (57) 요 약

본발명은 식 중 다양한 치환기는 제 1 항에 주어진, 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 일반식 (II) 또는 일반식 (III) 또는 일반식 (IV) 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료 혼합물, 이의 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

## *특허청구의 범위*

### 청구항 1

하기 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 하기 일반식 (II) 또는 하기 일반식 (III) 또는 하기 일반식 (IV) 중 하나 이상을 포함하는 염료 혼합물:




(I)

[여기에서

$V^{1-1}$ 은 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고;

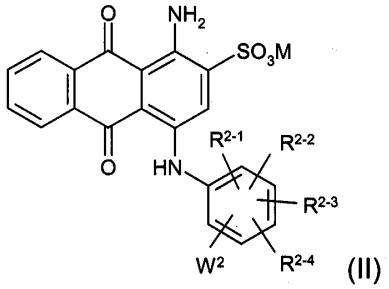
$V^{1-2}$ 및 $V^{1-3}$ 은 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타내고;

$V^{1-4}$ 는 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고;

$V^{1-5}$ 는 수소, $(C_1-C_4)$-알킬, $(C_1-C_4)$-알콕시, $-SO_3M$, 브롬 또는 염소를 나타내고;

$V^{1-6}$ 은 수소, $(C_1-C_6)$-알킬, -COOM -COO-$(C_1-C_4)$-알킬을 나타내며;

M 은 수소, 알칼리 금속, 암모늄 또는 알칼리 토금속 이온의 동등체를 나타낸다];




(II)

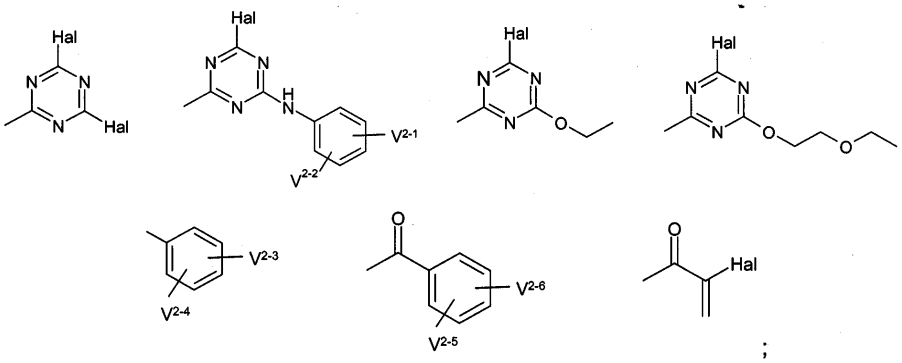
[여기에서

$R^{2-1}$ 내지 $R^{2-4}$ 는 독립적으로 수소, $-SO_3M$, $(C_1-C_4)$-알킬 또는 $-COOR^{2-5}$ 를 나타내고;

$W^2$ 는 $-NR^{2-6}D^2$ 를 나타내고;

$R^{2-5}$ 및 $R^{2-6}$ 은 독립적으로 수소 또는 $(C_1-C_4)$-알킬을 나타내고;

$D^2$ 는 하기 기 중 하나를 나타내고:



;

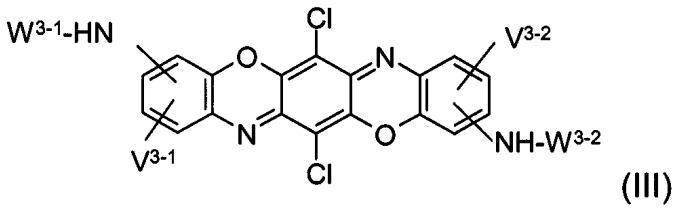
$V^{2-1}$ 및 $V^{2-2}$ 은 독립적으로 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고;

$V^{2-3}$ 및 $V^{2-5}$ 는 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고;

$V^{2-4}$ 및 $V^{2-6}$ 은 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타내고; 및

Hal 은 할로겐을 나타내고;

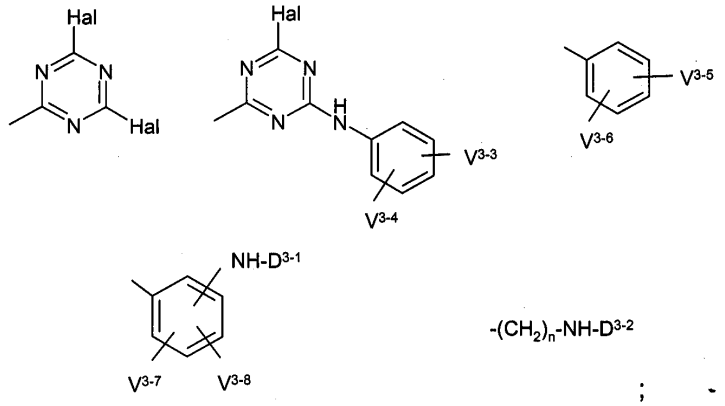
및 M 은 상기 정의된 바와 같다];



(III)

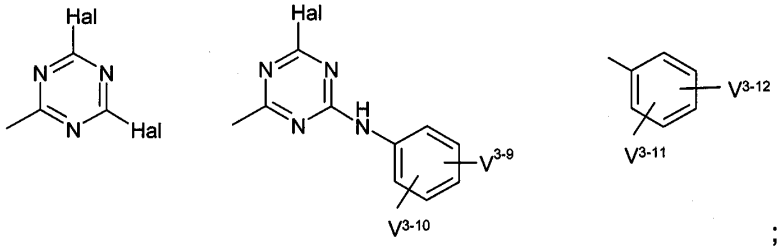
[여기에서

$W^{3-1}$ 및 $W^{3-2}$ 는 독립적으로 $-SO_3M$ 으로 치환된 수소, $(C_1-C_4)$-알킬, $(C_1-C_4)$-알킬을 나타내거나 또는 하기 기 중 하나를 나타내고:



;

$D^{3-1}$ 및 $D^{3-2}$ 는 독립적으로 하기 기 중 하나를 나타내고:



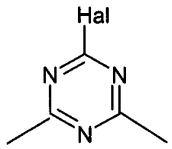

;

$V^{3-1}$ 및 $V^{3-12}$ 는 독립적으로 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고; 및

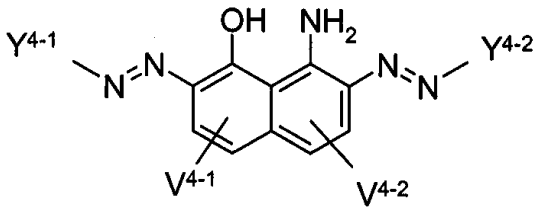
n 은 1, 2, 3 또는 4 이고;

및 M 및 Hal 은 각각 상기 정의된 바와 같으며;

$V^{3-1}$ 내지 $V^{3-12}$ 가 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타낼 때 일반식 (III) 의 염료는 하기 화학식의 구조 성분을 하나 이상 함유한다:



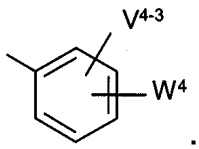

[식 중, Hal 은 상기 정의된 바와 같다]];




(IV)

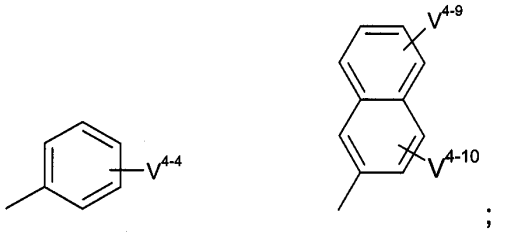
[여기에서

$Y^{4-1}$ 는 하기 화학식의 기를 나타내고:




;

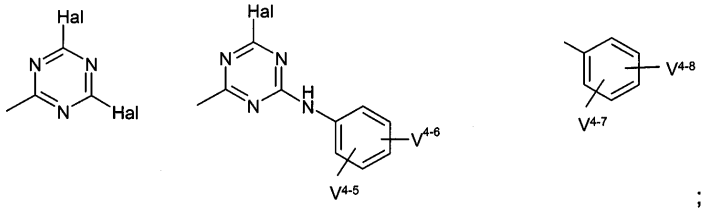
$Y^{4-2}$ 는 $Y^{4-1}$ 와 동일한 의미를 갖거나 또는 하기 기 중 하나를 나타내고:



;

$W^4$ 는 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 비닐 술폰 또는 에틸 술폰 또는 $-NR^{4-1}D^4$ 를 나타내고;

$D^4$ 는 하기 기 중 하나를 나타내고:



;

$V^{4-1}$ 내지 $V^{4-4}$ 및 $V^{4-9}$ 내지 $V^{4-10}$ 은 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타내고;

$R^{4-1}$ 는 수소 메틸 또는 에틸을 나타내고;

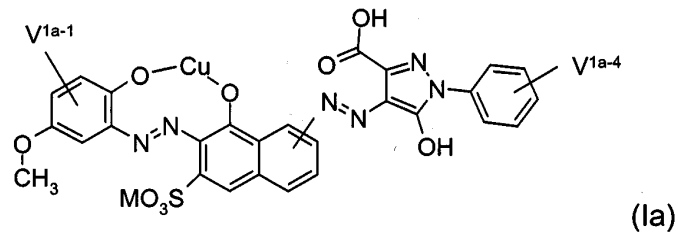
$V^{4-5}$ 내지 $V^{4-7}$ 은 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고; 및

$V^{4-8}$ 은 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고;

및 M 은 상기 정의된 바와 같다].

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 하기 일반식 (Ia) 의 염료 및 추가로 일반식 (II), (III) 또는 (IV) 의 염료를 하나 이상 포함하는 염료 혼합물:



(Ia)

[여기에서

$V^{1a-1}$ 는 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

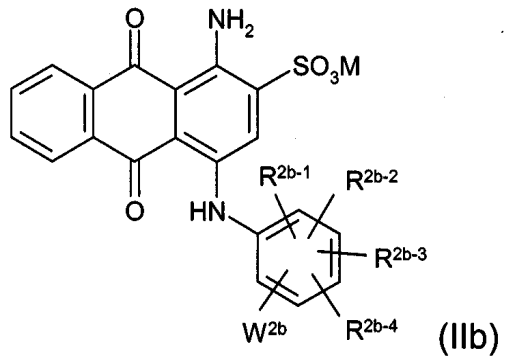
$V^{1a-4}$ 는 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고; 및

M 은 수소, 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다].

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 하기 일반식 (IIb) 의 염료 하나 이상을 포함하는

염료 혼합물:




(IIb)

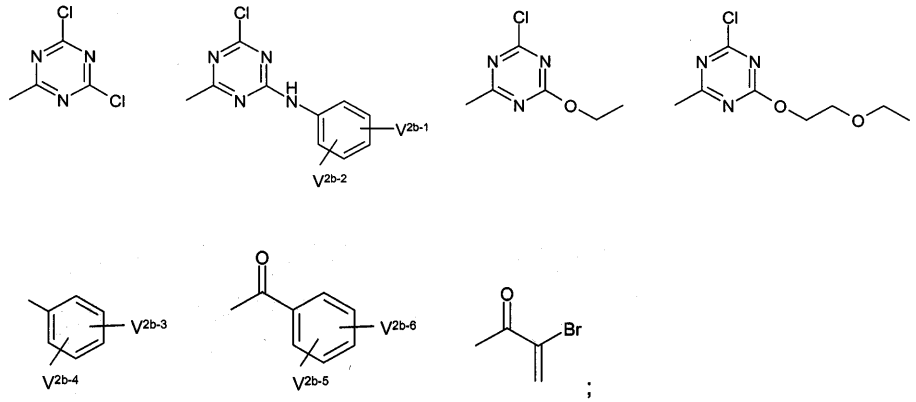
[여기에서

$R^{2b-1}$ 내지 $R^{2b-4}$ 는 독립적으로 수소, $-SO_3M$, 메틸 또는 $-COOR^{2b-5}$ 를 나타내고;

$W^{2b}$ 는 $NR^{2b-6}D^{2b}$ 를 나타내고;

$R^{2b-5}$ 및 $R^{2b-6}$ 는 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고;

$D^{2b}$ 는 하기 기 중 하나를 나타내고:




;

$V^{2b-1}$ 및 $V^{2b-2}$ 는 독립적으로 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

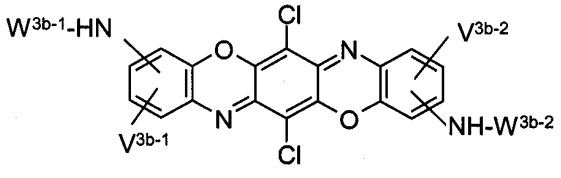
$V^{2b-3}$ 및 $V^{2b-5}$ 는 독립적으로 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

$V^{2b-4}$ 및 $V^{2b-6}$ 은 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타내고; 및

M 은 수소, 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다].

**청구항 4**

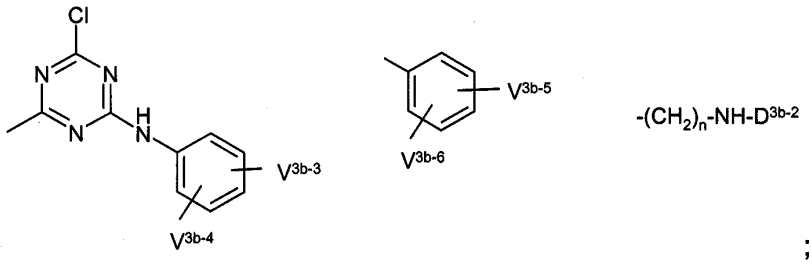
제 1 항에 있어서, 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 하기 일반식 (IIIb) 의 염료를 하나 이상 포함하는 염료 혼합물:




(IIIb)

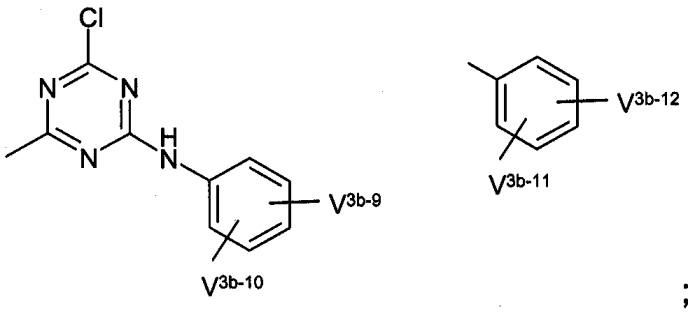
[여기에서

$W^{3b-1}$ 및 $W^{3b-2}$ 는 독립적으로 수소, $(C_1-C_4)$-알킬, $-SO_3M$ 으로 치환된 $(C_1-C_4)$-알킬을 나타내거나 또는 하기 기 중 하나를 나타내고:




;

$D^{3b-2}$ 는 독립적으로 하기 구조식의 기 중 하나를 나타내고:




;

$V^{3b-1}$ 내지 $V^{3b-5}$ 및 $V^{3b-9}$ 내지 $V^{3b-11}$ 은 독립적으로 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

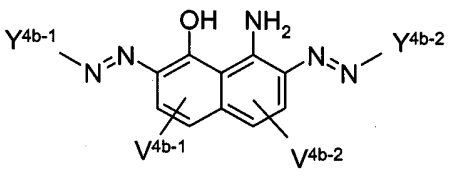
$V^{3b-6}$ 및 $V^{3b-12}$ 은 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

n 은 1, 2, 3 또는 4 이고; 및

M 은 수소, 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다].

**청구항 5**

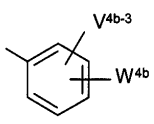
제 1 항에 있어서, 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 하기 일반식 (IVb) 의 염료를 하나 이상 포함하는 염료 혼합물:




(IVb)

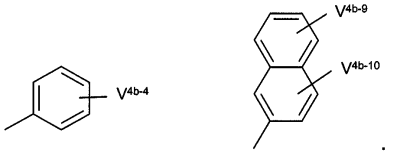
[식 중,

$Y^{4b-1}$ 은 하기 화학식의 기를 나타낸다:




;

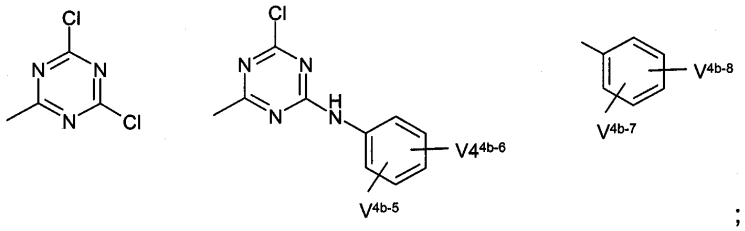
$Y^{4b-2}$ 은 $Y^{4b-1}$ 와 동일한 의미를 갖거나 또는 하기 기 중 하나를 나타낸다:




;

$W^{4b}$ 는 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰, 클로로술폰 또는 $NR^{4b-4}D^{4b}$ 를 나타내고;

$D^{4b}$ 는 하기 화학식의 기를 나타내고:




;

여기에서,

$V^{4b-1}$ 내지 $V^{4b-3}$ 및 $V^{4b-9}$ 내지 $V^{4b-10}$ 은 독립적으로 수소 또는 $SO_3M$ 을 나타내고;

$V^{4b-5}$ 내지 $V^{4b-7}$ 은 독립적으로 수소, $SO_3M$, 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

$V^{4b-8}$ 은 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

$R^{4b-4}$ 는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내며; 및

M 은 수소, 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다].

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식 (Ia) 의 염료 하나 이상 및 추가로 일반식 (IIb) 또는 일반식 (IIIb) 또는 일반식 (IVb) 의 염료를 하나 이상 포함하는 염료 혼합물.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 90 중량% 내지 10 중량% 양의 일반식 (I) 의 염료 및 10 중량% 내지 90 중량% 양의 일반식 (II) 또는 (III) 또는 (IV) 의 염료를 포함하는 염료 혼합물.

**청구항 8**

일반식 (I) 및 (II), (III) 또는 (IV) 의 각 염료를 함께 기계적으로 혼합하는 것에 의한, 제 1 항 내지 제 7 항 중 하나 이상에 청구된 염료 혼합물의 제조 방법.

**청구항 9**

히드록실- 및/또는 카르복스아미도-함유 물질을 염색하거나 또는 날염하기 위한, 제 1 항 내지 제 7 항 중 하나 이상에 청구된 염료 혼합물의 용도.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 7 항 중 하나 이상에 청구된 염료 혼합물을 포함하는, 디지털 날염을 위한 수성 잉크.

## *명 세 서*

## 기 술 분 야

<1> 본 발명은 반응성 염료 분야에 관한 것이고 히드록실 또는 아미드기를 함유하는 섬유 물질을 염색하고 날염하는 데 유용한 염료 혼합물에 관한 것이다.

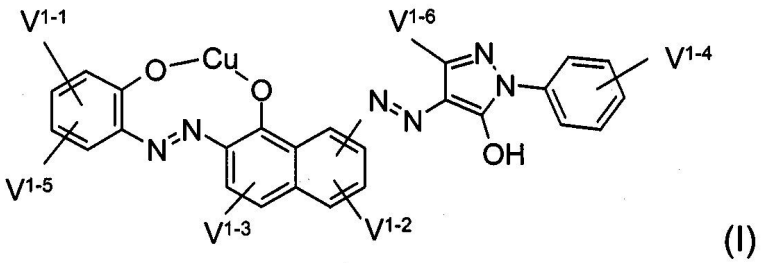
## 배 경 기 술

<2> 예시로 언급될 수 있는 EP 1 275 700 A2 호 및 DE 10 2004 028 919 A1 호 문헌에 히드록실- 또는 아미드-함유 섬유 물질을 염색하고 날염하기 위한 수많은 반응성 염료 및 반응성 염료 혼합물이 기재되어 있다. 그러나, 이러한 통상적인 염색은 특히 딥블랙 및 네이비 쉐이드(shade)에서, 염색물 및 날염물의 견뢰성과 관련하여 최근의 높은 기대에 부응하기에는 부족하다.

<3> 그래서 본 발명은 염색이 EP 1 275 700 A2 호 및 DE 10 2004 028 919 A1 호에 기재된 염료 혼합물에 대해 명백하게 매우 우수한 견뢰성을 갖는, 특히 염소 견뢰도가 주목할 만한 염료 혼합물을 제공한다. 본 발명의 혼합물은 추가로 혼합물 내 개별 염료와 비교하여 향상된 축적성을 나타낸다.

## 발명의 상세한 설명

<4> 본 발명의 염료 혼합물은 하기 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 하기 일반식 (II) 또는 하기 일반식 (III) 또는 하기 일반식 (IV) 중 하나 이상을 포함한다:




(I)

<5>

<6> [여기에서

<7> $V^{1-1}$ 은 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고;

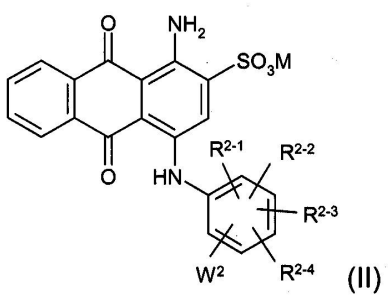
<8> $V^{1-2}$ 및 $V^{1-3}$ 은 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타내고;

<9> $V^{1-4}$ 는 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고;

<10> $V^{1-5}$ 는 수소, $(C_1-C_4)$-알킬, $(C_1-C_4)$-알콕시, $-SO_3M$, 브롬 또는 염소를 나타내고;

<11> $V^{1-6}$ 은 수소, $(C_1-C_6)$-알킬, -COOM -COO-$(C_1-C_4)$-알킬을 나타내며;

<12> M 은 수소, 알칼리 금속, 암모늄 또는 알칼리 토금속 이온의 동등체를 나타낸다];




(II)

<13>

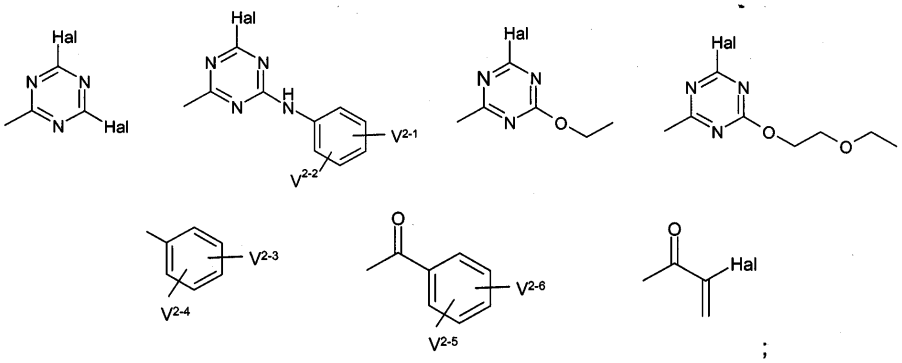
<14> [여기에서

<15> $R^{2-1}$ 내지 $R^{2-4}$ 는 독립적으로 수소, $-SO_3M$, $(C_1-C_4)$-알킬 또는 $-COOR^{2-5}$ 를 나타내고;

<16> $W^2$ 는 $-NR^{2-6}D^2$ 를 나타내고;

<17> $R^{2-5}$ 및 $R^{2-6}$ 은 독립적으로 수소 또는 $(C_1-C_4)$-알킬을 나타내고;

<18> $D^2$ 는 하기 기 중 하나를 나타내고:




;

<19>

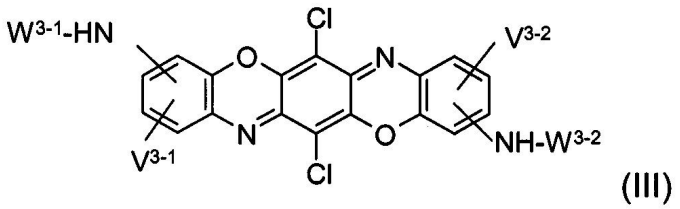
<20> $V^{2-1}$ 및 $V^{2-2}$ 은 독립적으로 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고;

<21> $V^{2-3}$ 및 $V^{2-5}$ 는 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고;

<22> $V^{2-4}$ 및 $V^{2-6}$ 은 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타내고; 및

<23> Hal 은 할로겐을 나타내고;

<24> 및 M 은 상기 정의된 바와 같다];

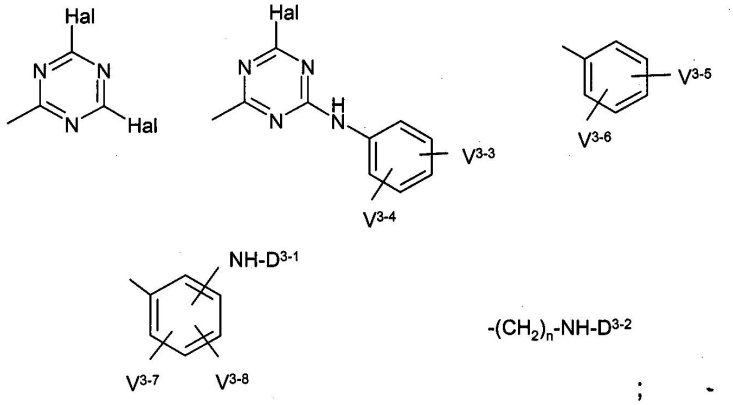



(III)

<25>

<26> [여기에서

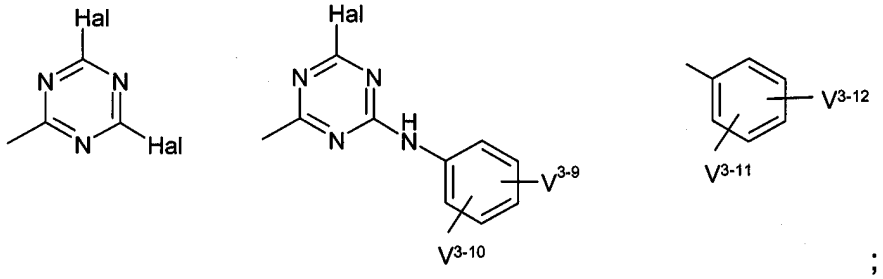
<27> $W^{3-1}$ 및 $W^{3-2}$ 는 독립적으로 $-SO_3M$ 으로 치환된 수소, $(C_1-C_4)$-알킬, $(C_1-C_4)$-알킬을 나타내거나 또는 하기 기 중 하나를 나타내고:




;

<28>

<29> $D^{3-1}$ 및 $D^{3-2}$ 는 독립적으로 하기 기 중 하나를 나타내고:




;

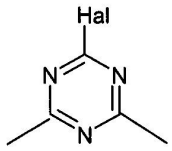
<30>

<31> $V^{3-1}$ 및 $V^{3-12}$ 는 독립적으로 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고; 및

<32> n 은 1, 2, 3 또는 4 이고;

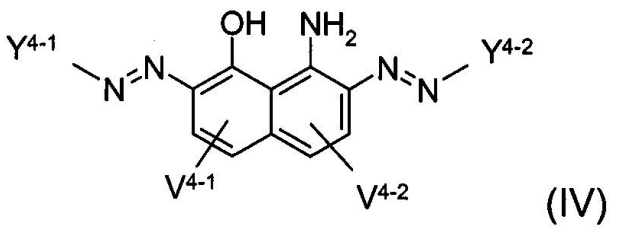
<33> 및 M 및 Hal 은 각각 상기 정의된 바와 같으며;

<34> $V^{3-1}$ 내지 $V^{3-12}$ 가 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타낼 때 일반식 (III) 의 염료는 하기 화학식의 구조 성분을 하나 이상 함유한다:




<35>

<36> [식 중, Hal 은 상기 정의된 바와 같다]];

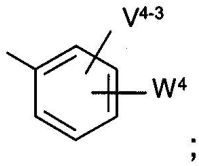



(IV)

<37>

<38> [여기에서

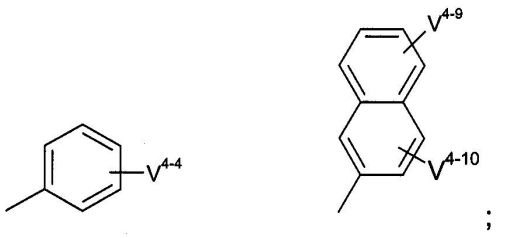
<39> $Y^{4-1}$ 는 하기 화학식의 기를 나타내고:




;

<40>

<41> $Y^{4-2}$ 는 $Y^{4-1}$ 와 동일한 의미를 갖거나 또는 하기 기 중 하나를 나타내고:

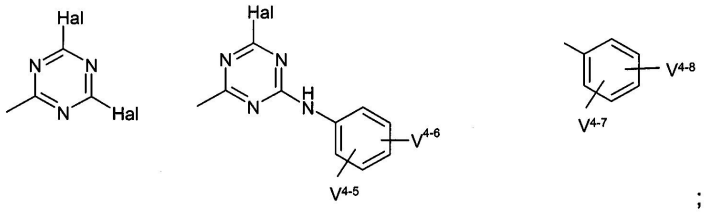



;

<42>

<43> $W^4$ 는 독립적으로 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 비닐 술폰 또는 에틸 술폰 또는 $-NR^{4-1}D^4$ 를 나타내고;

<44> $D^4$ 는 하기 기 중 하나를 나타내고:




;

<45>

<46> $V^{4-1}$ 내지 $V^{4-4}$ 및 $V^{4-9}$ 내지 $V^{4-10}$ 은 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타내고;

<47> $R^{4-1}$ 는 수소 메틸 또는 에틸을 나타내고;

<48> $V^{4-5}$ 내지 $V^{4-7}$ 은 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고; 및

<49> $V^{4-8}$ 은 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내고;

<50> 및 M 은 상기 정의된 바와 같다].

<51> $(C_1-C_4)$-알킬 및 $(C_1-C_6)$-알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고 그들은 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸 또는 sec-부틸을 나타낸다. $(C_1-C_6)$-알킬기는 또한 예를 들어 펜틸 또는 헥실일 수 있다. 바람직하게는 $(C_1-C_4)$-알킬 및 $(C_1-C_6)$-알킬기는 메틸 및 에틸이다.

<52> 동일한 논리가 $(C_1-C_6)$-알콕시기에 적용되어, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 또는 i-프로폭시일 수 있고, 메톡시가 특히 바람직하다.

<53> 에틸 술폰의 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체의 예는 염소, $-OSO_3M$, $-S-SO_3M$, $-OPO_3M_2$, $-SO_3M$-치환된 벤조일옥시 및 $(C_2-C_5)$-알카노일옥시, 예를 들어 아세틸옥시이고, 여기에서 M 은 상기 정의된 바이다. 바람직하게는 에틸 술폰의 β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체는 염소 및 $-OSO_3M$ 이고, 특히 $-OSO_3M$ 이다.

<54> M 알칼리 금속은 특히 나트륨, 칼륨 및 리튬이다. 동등체가 M 을 나타낼 수 있는 알칼리 토금속은 특히 칼

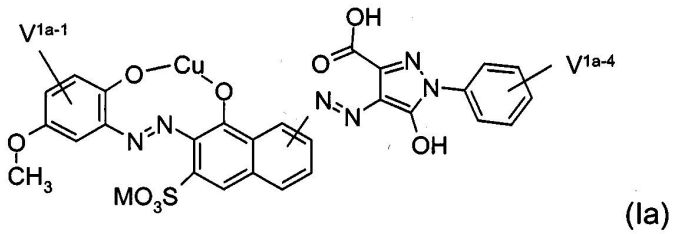
슘 및 마그네슘이다. M 은 바람직하게는 수소, 나트륨 및 칼륨을 나타낸다.

<55> 할로겐은 특히, 불소, 염소 및 브롬을 나타낸다.

<56> 일반식 (I) 내지 (IV) 의 염료에서, β 위치에서 알칼리로 제거가능한 치환체로 치환된 비닐 술폰 또는 에틸 술폰을 나타내는 치환체는 개별 염료가 다른면에서는 동일하다하여도 양쪽 의미를 갖는다. 보다 구체적으로 이러한 치환체는 비닐 술폰 및 β-술파토에틸 술폰의 의미를 갖을 수 있다. 이러한 경우, 비닐술포닐기를 갖는 개별 염료의 분율은 구체적인 전체 염료 양을 기준으로, 약 30 몰% 이하일 수 있다.

<57> 본 발명의 염료 혼합물은 일반식 (I) 의 하나 이상의 염료뿐 아니라, 추가로 일반식 (II) 및 (III) 또는 (II) 및 (IV) 또는 (III) 및 (IV) 의 염료를 포함할 수 있다. 추가로, 일반식 (I) 의 하나 이상의 염료뿐 아니라, 그들은 추가의 일반식 (II), (III) 및 (IV) 의 염료를 포함할 수 있다.

<58> 본 발명의 바람직한 염료 혼합물은 하기 일반식 (Ia) 및 추가로 일반식 (II), (III) 또는 (IV) 의 염료를 하나 이상 포함하는 염료를 포함한다:




(Ia)

<59>

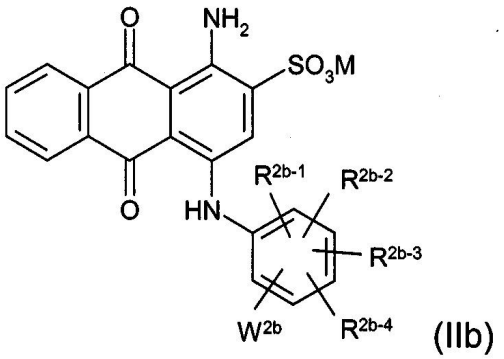
<60> [여기에서

<61> $V^{1a-1}$ 는 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

<62> $V^{1a-4}$ 는 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고; 및

<63> M 은 수소, 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다].

<64> 본 발명의 바람직한 염료 혼합물은 추가로 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 하기 일반식 (IIb) 의 염료 하나 이상을 포함하는 것을 포함하다:




(IIb)

<65>

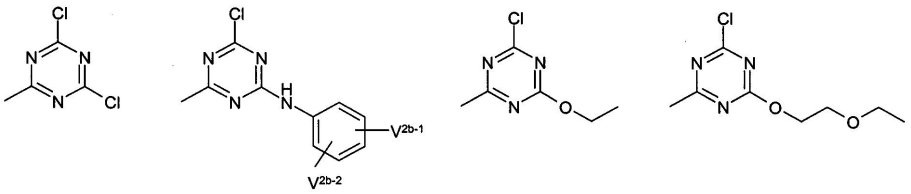
<66> [여기에서

<67> $R^{2b-1}$ 내지 $R^{2b-4}$ 는 독립적으로 수소, $-SO_3M$, 메틸 또는 $-COOR^{2b-5}$ 를 나타내고;

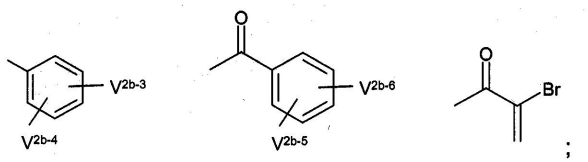
<68> $W^{2b}$ 는 $NR^{2b-6}D^{2b}$ 를 나타내고;

<69> $R^{2b-5}$ 및 $R^{2b-6}$ 는 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고;

<70> $D^{2b}$ 는 하기 기 중 하나를 나타내고:



<71>



;

<72>

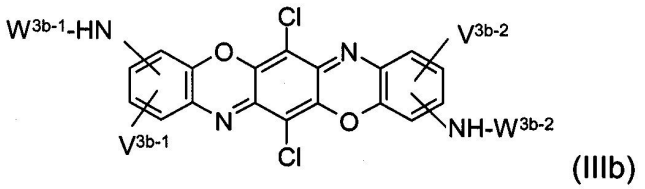
<73> $V^{2b-1}$ 및 $V^{2b-2}$ 는 독립적으로 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

<74> $V^{2b-3}$ 및 $V^{2b-5}$ 는 독립적으로 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

<75> $V^{2b-4}$ 및 $V^{2b-6}$ 은 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타내고; 및

<76> M 은 수소, 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다].

<77> 본 발명의 바람직한 염료 혼합물은 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 하기 일반식 (IIIb) 의 염료를 하나 이상 포함하는 것을 포함한다:

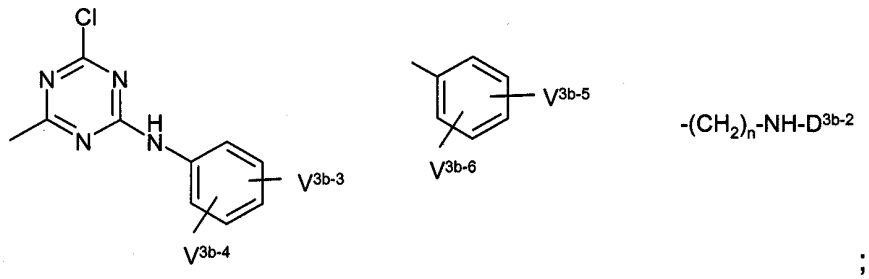


(IIIb)

<78>

<79> [여기에서

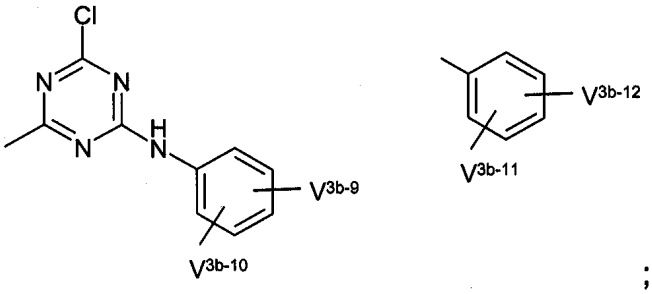
<80> $W^{3b-1}$ 및 $W^{3b-2}$ 는 독립적으로 수소, $(C_1-C_4)$-알킬, $-SO_3M$ 으로 치환된 $(C_1-C_4)$-알킬을 나타내거나 또는 하기 기 중 하나를 나타내고:



;

<81>

<82> $D^{3b-2}$ 는 독립적으로 하기 구조식의 기 중 하나를 나타내고:







;

<83>

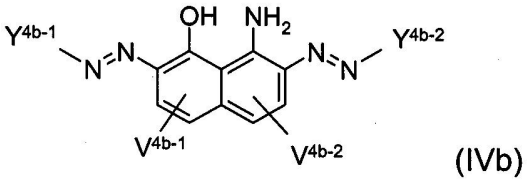
<84> $V^{3b-1}$ 내지 $V^{3b-5}$ 및 $V^{3b-9}$ 내지 $V^{3b-11}$ 은 독립적으로 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

<85> $V^{3b-6}$ 및 $V^{3b-12}$ 은 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

<86> n 은 1, 2, 3 또는 4 이고; 및

<87> M 은 수소, 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다].

<88> 마지막으로, 본 발명의 바람직한 염료 혼합물은 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 하기 일반식 (IVb) 의 염료를 하나 이상 포함하는 것을 포함한다:

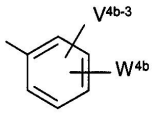



(IVb)

<89>

<90> [여기에서

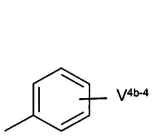
<91> $Y^{4b-1}$ 은 하기 화학식의 기를 나타낸다:

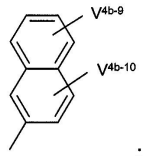



;

<92>

<93> $Y^{4b-2}$ 은 $Y^{4b-1}$ 와 동일한 의미를 갖거나 또는 하기 기 중 하나를 나타낸다:



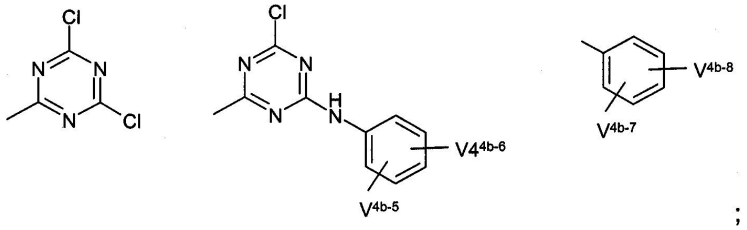




;

<94>

<95> $W^{4b}$ 는 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰, 클로로술폰 또는 $NR^{4b-4}D^{4b}$ 를 나타내고;

<96> $D^{4b}$ 는 하기 화학식의 기를 나타내고:




;

<97>

<98> 여기에서,

<99> $V^{4b-1}$ 내지 $V^{4b-3}$ 및 $V^{4b-9}$ 내지 $V^{4b-10}$ 은 독립적으로 수소 또는 $SO_3M$ 을 나타내고;

<100> $V^{4b-5}$ 내지 $V^{4b-7}$ 은 독립적으로 수소, $SO_3M$, 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

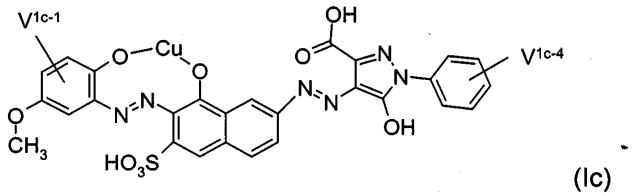
<101> $V^{4b-8}$ 은 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 클로로에틸 술폰을 나타내고;

<102> $R^{4b-4}$ 는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내며; 및

<103> M 은 수소, 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다].

<104> 본 발명의 특히 바람직한 염료 혼합물은 일반식 (Ia) 의 염료 하나 이상 및 추가로 일반식 (IIb) 또는 일반식 (IIIb) 또는 일반식 (IVb) 의 염료 하나 이상을 포함하는 것이다.

<105> 특히 바람직하게는 일반식 (Ic) 의 염료를 포함하는 본 발명의 염료 혼합물 및 추가로 일반식 (II), (III) 또는 (IV) 의 염료 하나 이상이 또한 주어진다:




(Ic)

<106>

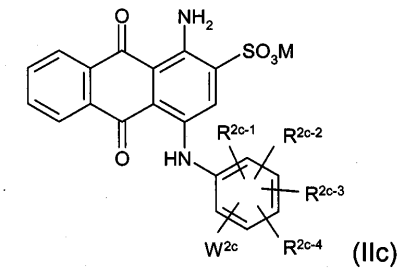
<107> [식 중,

<108> $V^{1c-1}$ 은 비닐 술폰 또는 술파토에틸 술폰을 나타내고;

<109> $V^{1c-4}$ 는 $-SO_3M$ 을 나타내며

<110> M 은 수소 또는 나트륨을 나타낸다].

<111> 본 발명의 특히 바람직한 염료 혼합물은 또한 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 일반식 (IIc) 의 염료 하나 이상을 포함하는 것을 포함한다:




(IIc)

<112>

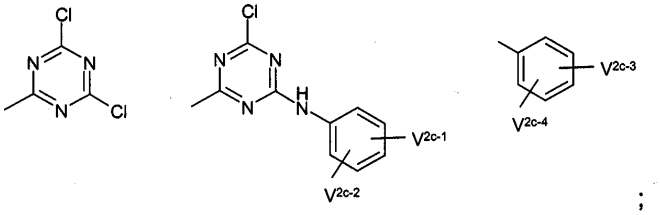
<113> [여기에서,

<114> $R^{2c-1}$ 내지 $R^{2c-3}$ 은 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내고;

<115> $R^{2c-4}$ 는 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타내고;

<116> $W^{2c}$ 는 $-NHD^{2c}$ 를 나타내고;

<117> $D^{2c}$ 는 하기 기 중 하나를 나타내고:




;

<118>

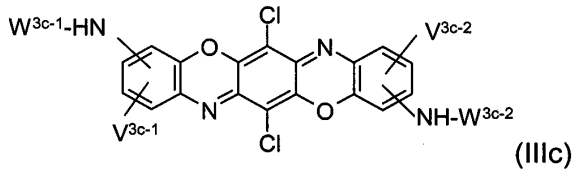
<119> $V^{2c-1}$ 및 $V^{2c-3}$ 은 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 을 나타내고;

<120> $V^{2c-2}$ 는 수소, 비닐 술폰 또는 술파토에틸 술폰을 나타내고;

<121> $V^{2c-4}$ 는 비닐 술폰 또는 술파토에틸 술폰을 나타내고; 및

<122> M 은 수소 또는 나트륨을 나타낸다].

<123> 본 발명의 특히 바람직한 염료 혼합물은 추가로 일반식 (I) 의 하나 이상의 염료 및 추가로 일반식 (IIIc) 의 하나 이상의 염료를 포함하는 것을 포함한다:

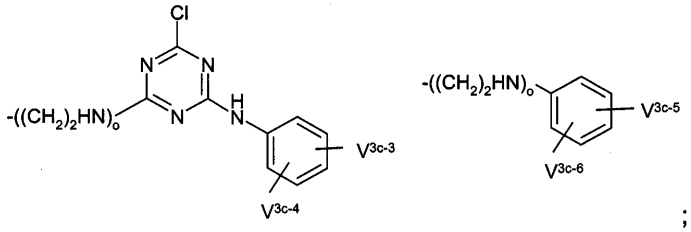



(IIIc)

<124>

<125> [여기에서

<126> $W^{3c-1}$ 및 $W^{3c-2}$ 는 독립적으로 $(CH_2)_2-OSO_3M$ 또는 하기 기 중 하나를 나타내고:




;

<127>

<128> $V^{3c-1}$ 내지 $V^{3c-4}$ 는 독립적으로 수소, $SO_3M$, 비닐 술폰 또는 술파토에틸 술폰을 나타내고;

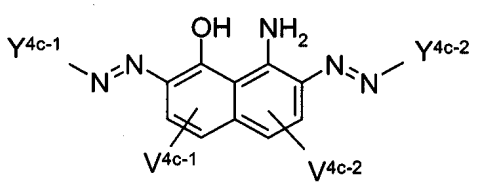
<129> $V^{3c-5}$ 는 비닐 술폰 또는 술파토에틸 술폰을 나타내고;

<130> $V^{3c-6}$ 는 수소 또는 $SO_3M$ 을 나타내고;

<131> o 는 0 또는 1 을 나타내고; 및

<132> M 은 수소 또는 나트륨을 나타낸다].

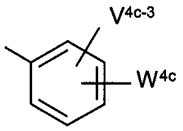
<133> 마지막으로, 본 발명의 특히 바람직한 염료 혼합물은 추가로 일반식 (I) 의 염료 하나 이상 및 추가로 일반식 (IVc) 염료 하나 이상을 포함하는 것을 포함한다:




(IVc)

<134>

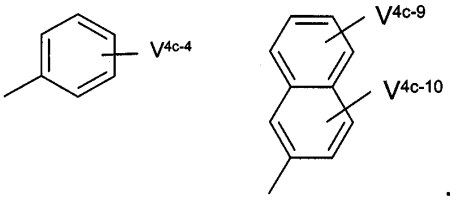
<135> [$Y^{4c-1}$ 은 하기 화학식의 기를 나타낸다:




;

<136>

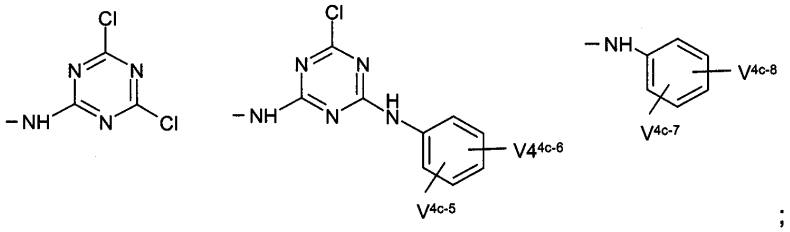
<137> $Y^{4c-2}$ 는 $Y^{4c-1}$ 과 동일한 의미를 갖거나 또는 하기 기 중 하나를 나타낸다:




;

<138>

<139> $W^{4c}$ 는 비닐 술폰, 술파토에틸 술폰 또는 하기 기 중 하나를 나타내고;




;

<140>

<141> $V^{4c-1}$ 내지 $V^{4c-3}$ 은 $-SO_3M$ 을 나타내고;

<142> $V^{4c-5}$ 내지 $V^{4c-7}$ 은 독립적으로 수소, $-SO_3M$, 비닐 술폰 또는 술파토에틸 술폰을 나타내고;

<143> $V^{4c-8}$ 은 비닐 술폰 또는 술파토에틸 술폰을 나타내고;

<144> $V^{4c-4}$, $V^{4c-9}$ 및 $V^{4c-10}$ 은 독립적으로 수소 또는 $-SO_3M$ 를 나타내고; 및

<145> M 은 수소 또는 나트륨을 나타낸다].

<146> 본 발명의 매우 특히 바람직한 염료 혼합물은 일반식 (Ic) 의 하나 이상의 염료 및 추가로 일반식 (IIc) 또는 일반식 (IIIc) 또는 일반식 (IVc) 의 하나 이상의 염료를 포함하는 것이다.

<147> 본 발명의 염료 혼합물은 넓은 범위에서 다양할 수 있는 중량비로, 일반식 (I) 및 (II) 및/또는 (III) 및/또는 (IV) 의 염료를 포함한다. 전형적으로, 일반식 (I) 의 염료는 90 중량% 내지 10 중량% 로 존재하고 일반식 (II) 및/또는 (III) 및/또는 (IV) 의 염료는 10 중량% 내지 90 중량% 의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 일반식 (I) 의 염료는 80 중량% 내지 20 중량% 로 존재하고 일반식 (II) 및/또는 (III) 및/또는 (IV) 의 염료는 20 중량% 내지 80 중량% 의 양으로 존재한다. 보다 바람직하게는, 일반식 (I) 의 염료는 65 중량% 내지 35

중량% 로 존재하고 일반식 (II) 및/또는 (III) 및/또는 (IV) 의 염료는 35 중량% 내지 65 중량% 의 양으로 존재한다. 동일한 논리가 일반식 (Ia), (IIb), (IIc), (IIIb), (IIIc), (IVb) 또는 (IVc) 의 염료를 포함하는 본 발명의 염료 혼합물에 적용된다.

<148> 본 발명의 염료 혼합물은 일반식 (I) 및 (II), (III) 또는 (IV) 염료의 분말 또는 과립 형태 또는 합성된 상태 그대로의 용액 형태이든, 또는 일반식 (I) 및 (II), (III) 또는 (IV) 염료의 수용액의 형태이든, 통상적인 방법, 예를 들어 일반식 (I) 및 (II), (III) 또는 (IV) 의 개별 염료를 함께 기계적으로 혼합하는 것에 의해 수득할 수 있다. 언급된 염료 용액은 추가로 일반적인 보조제를 포함할 수 있다.

<149> 일반식 (I) 및 (II), (III) 또는 (IV) 염료는 개별 물질로 공지되어 있고 그 제조방법은 문헌에 기재되어 있으며, 또한 당업자에게 공지되어 있다. 이는 개별 물질로 시판되거나 또는 통상적인 방법으로 제조가능하다.

<150> 본 발명의 염료 혼합물은 고체 또는 액체 (용해) 형태의 제제로 존재할 수 있다.

<151> 고체 형태인 경우, 필요한 범위까지, 통상적으로 수용성인 경우 전해질 및 특히 섬유-반응성 염료, 예를 들어 염화나트륨, 염화칼륨 및 황산나트륨을 함유하고, 추가로 시판 염료 중의 통상적인 보조제, 예를 들어 수용액에서 3 내지 7 로 pH 를 고정할 수 있는 완충 물질, 예를 들어 아세트산나트륨, 시트르산나트륨, 보론산나트륨, 중탄산나트륨, 인산이수소나트륨 및 인산수소이나트륨, 또한 염색 보조제, 방진제 및 소량의 건조제를 함유할 수 있고; 액체, 수용액(날염 페이스트(pastes)에서의 정형화된 증점제 농도를 포함) 중에 존재할 때는, 예를 들어 균 예방제와 같이 상기 제제의 긴 수명을 보장하는 물질을 또한 함유할 수 있다.

<152> 본 발명의 염료 혼합물은 추가로 섬유-반응성 염료를 임의의 목적하는 양으로 함유할 수 있다. 예를 들어, 5 중량% 이하의 양으로 염료 혼합물을 쉐이딩(shading) 하는데 사용되는 염료를 함유할 수 있다. 이러한 추가의 염료는 통상적인 혼합으로 가해지거나 그렇지 않으면, 추가 염료의 하나 이상의 전구체가 일반식 (I) 및/또는 (II) 및/또는 (III) 및/또는 (IV) 염료의 하나 이상의 전구체와 동일한 경우 동일한 반응 배치(batch) 에서 본 발명의 염료 혼합물 합성과 함께 화학적으로 합성되어 염료 혼합물에 도입될 수 있다.

<153> 본 발명은 또한 히드록실- 및/또는 카르복스아미도- 함유 물질을 염색 또는 날염하는 본 발명 염료 혼합물의 용도, 또는 염료 혼합물을 물질에 적용하여 열 및/또는 알칼리제에 의해 물질에 고착시키는, 히드록실- 및/또는 카르복스아미도- 함유 물질을 염색 또는 날염하는 방법, 본 발명의 염료 혼합물의 이용방법을 제공한다. 수득된 염색물 및 날염물은 네이비 내지 블랙이다.

<154> 히드록실-함유 물질은 천연 또는 합성 기원일 수 있다. 예로는 셀룰로오스 섬유 물질, 바람직하게는 면, 린넨, 삼베, 황마 및 모시, 재생 셀룰로오스 섬유 예를 들어 바람직하게는 스테이플 비스코스 (staple viscose) 및 필라멘트 비스코스 (filament viscose), 화학적으로 변형된 셀룰로오스 섬유, 예를 들어 아민화된 셀룰로오스 섬유, 및 또한 폴리비닐 알콜이 있다.

<155> 카르복스아미도-함유 물질은 예를 들어 합성 및 천연 폴리아미드 및 폴리우레탄, 예를 들어 울 및 기타 동물 헤어, 실크, 가죽, 나일론-6,6, 나일론-6, 나일론-11 및 나일론-4 이다.

<156> 언급된 히드록실- 및/또는 카르복스아미도-함유 물질은 다양한 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어 시트같은 형태, 예를 들어 종이 및 가죽, 필름 형태, 예를 들어 나일론 필름, 또는 예를 들어 폴리아미드 및 폴리우레탄로 이루어진 벌크 매스(bulk mass) 형태, 특히 섬유 형태, 예를 들어 셀룰로오스 섬유 형태로 존재할 수 있다.
섬유는 직물 섬유, 예를 들어 직포 또는 사의 형태 또는 타래 또는 권선형 패키지(wound package)의 형태가 바람직하다.

<157> 본 발명의 염료 혼합물은 수용성 염료, 특히 섬유-반응성 염료에 대해 공지된 적용 기법에 의해 언급한 물질, 특히 언급한 섬유 물질에 적용되어 고착될 수 있다. 예를 들어, 셀룰로오스 섬유 상에서 예를 들어 5:1 내지 100:1, 바람직하게는 6:1 내지 30:1 의 염료액품 비 중, 긴 염료액 및 또한 짧은 염료액으로부터, 다양한 산-결합제 및 선택적으로 필요하다면 염화나트륨 또는 황산나트륨 등의 천연 염을 사용하여, 흡진법에 의해 매우 우수한 색 수율을 갖는 염색물을 제조한다. 바람직하게는 40 내지 105℃, 선택적으로는 초대기압 압력 하 130℃ 이하 온도의 수성 욕으로부터, 바람직하게는 30 내지 95℃, 특히 45 내지 65℃ 에서, 통상적인 염색 보조제의 존재 또는 부재 하에 적용시킨다.

<158> 가능한 한 가지 과정은 물질을 따뜻한 욕으로 도입하고 목적하는 염색 온도까지 상기 욕을 점차 가열하여 염색 공정을 상기 온도에서 완결시키는 것이다. 또한, 실제 염색 온도에 도달한 후에 염료의 흡진을 촉진하는 천연 염을 필요한 경우에만 상기 욕에 첨가할 수 있다.

<159> 또한, 패딩(padding) 공정은 셀룰로오스 섬유 상에서 우수한 색 수율 및 매우 우수한 축적성을 제공하며, 염료를 실온 또는 약 60 ℃ 이하의 승온에서 회분처리(batching) 에 의해 통상적인 방법으로, 또는 스팀처리 또는 건식가열에 의한 예를 들어 패드-드라이-패드 스팀(pad-dry-pad steam) 공정의 연속 방법으로 고착시킨다.

<160> 유사하게, 예를 들어 중탄산나트륨 또는 몇몇 다른 산-결합제를 함유하는 날염 페이스트로 날염하고, 계속해서 100 내지 103 ℃ 에서 스팀처리함으로써 단일 공정으로 수행되거나, 중성 또는 약산 날염 염료로 날염하고 계속해서 고착시키고, 날염된 물질을 고온 전해질-함유 알칼리성 욕에 통과시키거나, 알칼리성 전해질-함유 패딩 염료액으로 오버패딩(overpadding) 하고 계속해서 알칼리성-오버패딩된 물질을 회분처리하거나 스팀처리 또는 건식가열함으로써 2 공정으로 수행될 수 있는, 셀룰로오스 섬유의 통상적인 날염 공정은 윤곽이 매우 뚜렷하고 선명한 백색 배경을 갖는 진한 날염물을 생성한다. 날염물의 외관은 고착 조건의 변화에 의해 크게 영향을 받지 않는다.

<161> 통상적인 열고착 공정에 따라 건식가열에 의해 고착시키는 경우 120 내지 200 ℃ 의 고온 공기를 사용한다. 101 내지 103 ℃ 의 통상의 스팀 이외에, 160 ℃ 이하 온도의 초가열된 스팀 및 고압 스팀을 사용할 수도 있다.

<162> 셀룰로오스 섬유 상에 본 발명의 염료 혼합물의 염료를 고착시키는 산-결합제로는, 예를 들어 무기산 또는 유기산, 또는 열을 가했을 때 알칼리 금속을 유리시키는 화합물의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 수용성 염기성 염, 및 또한 알칼리 금속 실리케이트를 들 수 있다. 매질인 무기산 또는 유기산에 약한 알칼리 금속 하이드록시드 및 알칼리 금속 염이 특히 적합하고, 바람직한 알칼리 금속 화합물은 나트륨 및 칼륨 화합물이다. 이러한 산-결합제로는, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 탄산칼륨, 포름산나트륨, 인산이수소나트륨, 인산수소이나트륨, 삼염화아세트산나트륨, 인산삼나트륨 또는 규산소다 또는 이들의 혼합물, 예를 들어 수성 수산화나트륨 용액과 규산소다의 혼합물을 포함한다.

<163> 본 발명의 염료 혼합물은 염색 또는 날염에 의해 셀룰로오스 섬유 물질에 적용된 경우, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물이 전혀 없거나 극소량 존재 시 에도 수행될 수 있는, 두드러지는 색상 강도로 주목할 만하다. 이러한 특수한 경우 예를 들어, 쉐이드의 옅은 심도를 위해서는 전해질 염이 전혀 요구되지 않고, 쉐이드의 중간정도의 심도를 위해서는 전해질 염이 5 g/l 이하로 요구되며, 진한 쉐이드를 위해서는 전해질 염이 10 g/l 이하로 요구된다.

<164> 본 발명의 옅은 쉐이드 심도는 염색 기질에 기초하여 염료 2 중량% 사용과 관련되고, 쉐이드의 중간 심도는 염색 기질에 기초하여 염료 2 내지 4 중량% 사용과 관련되며, 진한 쉐이드는 염색 기질에 기초하여 염료 4 내지 10 중량% 사용과 관련된다.

<165> 본 발명의 염료 혼합물로부터 수득되는 염색물 및 날염물은 밝은 색상을 갖고, 특히 셀룰로오스 섬유 상의 염색물 및 날염물은 우수한 광 견뢰성 및 매우 우수한 습윤 견뢰성, 예를 들어 세탁, 밀링(milling), 물, 해수, 교차염색(crossdyeing) 및 산성 및 알칼리성 발한 견뢰성, 또한 플리팅(pleating), 고온압착 및 마찰에 대한 우수한 견뢰성을 갖는다. 염소 견뢰성이 특히 매우 양호하다.

<166> 게다가, 본발명의 염료 혼합물은 또한 울의 섬유-반응성 염색에 사용될 수 있다. 또한 비펠트 또는 저펠트 마무리 가공된 (예를 들어, H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 제3판 (1972), 제295-299면, 특히 헤르코세트(Hercosett) 공정 (제298면)에 의한 마감처리; J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93-99, 및 1975, 33-44 참조) 울을 포함한다. 울을 염색하는 공정은 본원에서는 산성 매질로부터 종래의 방식으로 수행된다. 예를 들어, 아세트산 및/또는 암모늄 술페이트 또는 아세트산 및 암모늄 아세테이트 또는 나트륨 아세테이트를 염욕에 첨가하여 목적하는 pH 를 수득할 수 있다. 허용가능한 균염성을 달성하기 위해, 예를 들어 염화시아누르산과 3 배 몰량의 아미노벤젠술폰산 및/또는 아미노나프탈렌술폰산의 반응 생성물을 기초로 하거나, 또는 스테아릴아민과 에틸렌 산화물의 반응 생성물을 기초로 한, 통상적인 균염화제를 첨가하는 것이 적당하다. 예를 들어, pH 조절 하에 초기에 약 3.5 내지 5.5 의 pH 를 갖는 산성 염욕에서부터, 이어서 염색 시간이 종료될 때까지 pH 를 pH 8.5 이하의 중성 및 선택적으로는 약알칼리성 범위로 이동시켜, 특히 매우 진한 염색물에 있어서 본 발명의 염료 혼합물이 염료와 섬유 사이에 완전한 반응성 결합을 생성시키도록 바람직하게는 본 발명의 염료 혼합물에 흡진 공정을 실시한다. 동시에, 반응성 결합하지 않은 염료 부분을 제거한다.

<167> 또한, 본원에 기술된 과정을 다른 천연 폴리아미드 또는 합성 폴리아미드 및 폴리우레탄으로 구성된 섬유 물질상에 염색물을 제조하는데 적용한다. 일반적으로, 염색되는 물질을 약 40 ℃ 온도의 욕으로 도입하여 일정

기간 교반시키고, 상기 염욕을 목적하는 약산성, 바람직하게는 약아세트산으로 pH 조절하여, 60 내지 98 ℃ 의 온도에서 실제 염색을 수행한다. 그러나, 염색을 비등 온도 또는 106 ℃ 이하의 온도의 밀봉된 염색 장치에서 수행할 수도 있다.

<168> 또한, 본 발명의 염료 혼합물의 수 용해성은 매우 우수하므로 통상적인 연속 염색 공정으로 유리하게 사용될 수 있다.

<169> 본 발명의 염료 혼합물은 디지털 날염 공정, 특히 디지털 직물 날염에 사용할 수 있다. 이러한 본 발명의 염료 혼합물을 위해 잉크에서의 배합이 필요하다. 본 발명의 염료 혼합물을 포함하는 디지털 날염을 위한 수성 잉크는 유사하게 본 발명의 대상 물질의 일부를 형성한다.

<170> 본 발명의 잉크는 본 발명의 염료 혼합물을 잉크의 총중량을 기초로, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 50 중량% 의 범위로, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량% 의 범위로, 가장 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량% 의 범위의 양으로 포함한다. 본 발명의 염료 혼합물뿐 아니라, 잉크는 바람직하다면 디지털 날염에 사용되는 추가의 반응성 염료를 함유할 수 있다.

<171> 연속 플로우 공정에서 사용되는 본 발명의 잉크를 위해 , 전해질의 추가로 0.5 내지 25 mS/m 의 전도도가 정착될 수 있다. 유용한 전해질은 예를 들어 질산리튬 및 질산칼륨을 포함한다. 본 발명의 잉크는 유기용매를 총중량 1-50% 및 바람직하게는 5-30 중량% 로 포함할 수 있다. 적절한 유기용매는 예를 들어 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, tert-부탄올, 펜틸 알콜, 폴리히드릭 알콜 예를 들어: 1,2-에탄디올, 1,2,3-프로판트리올, 부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2-프로판디올, 2,3-프로판디올, 펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 헥산디올, D,L-1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,2,6-헥산트리올, 1,2-옥탄디올, 폴리알킬렌 글리콜, 예를 들어: 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 1 내지 8 알킬렌기를 갖는 알킬렌 글리콜, 예를 들어: 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 티오글리콜, 티오디글리콜, 부틸트리글리콜, 헥실렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리히드릭 알킬의 저알킬 에테르, 예를 들어: 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노헥실 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 이소프로필 에테르, 폴리알킬렌 글리콜 에테르, 예를 들어: 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 글리세롤 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 트리데실 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 노닐페닐 에테르, 아민, 예를 들어: 메틸아민, 에틸아민, 트리에틸아민, 디에틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 디부틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-아세틸에탄올아민, N-포밀에탄올아민, 에틸렌디아민, 우레아 유도체, 예를 들어: 우레아, 티오우레아, N-메틸우레아, N, N'-엡실론 디메틸우레아, 에틸렌우레아, 1,1,3,3-테트라메틸우레아, 아미드, 예를 들어: 디메틸포름아미드, 디메틸아세타미드, 아세타미드, 케톤 또는 케토 알콜, 예를 들어: 아세톤, 디아세톤 알콜, 시클릭 에테르, 예를 들어: 테트라히드로퓨란, 트리메틸롤에탄, 트리메틸롤프로판, 2-부톡시에탄올, 벤질 알콜, 2-부톡시에탄올, 감마 부티로락톤, 엡실론-카프로락탐, 추가로 술포란, 디메틸술포란, 메틸술포란, 2,4-디메틸술포란, 디메틸 술폰, 부타디엔 술폰, 디메틸 술폭시드, 디부틸 술폭시드, N-시클로헥실피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 2-피롤리돈, 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리돈, 1-(3-히드록시프로필)-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리논, 1,3-디메틸-2-이미다졸리논, 1,3-비스메톡시메틸이미다졸리딘, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)에탄올, 2-(2-부톡시에톡시)에탄올, 2-(2-프로폭시에톡시)에탄올, 피리딘, 피페리딘, 부티로락톤, 트리메틸프로판, 1,2-디메톡시프로판, 디옥산 에틸 아세테이트, 에틸렌디아민테트라아세테이트 에틸 펜틸 에테르, 1,2-디메톡시프로판 및 트리메틸프로판이다.

<172> 본 발명의 잉크는 추가로 통상적인 첨가제, 예를 들어 20 내지 50 ℃ 의 온도 범위에서 1.5 내지 40.0 mPas 범위의 점도로 고정시키는 점도조절제를 포함할 수 있다. 바람직한 잉크는 1.5 내지 20 mPas 의 점도 및 특히 바람직한 잉크는 1.5 내지 15 mPas 의 점도를 갖는다.

<173> 유용한 점도조절제는 레올로지 첨가제 (rheological additives), 예를 들어: 폴리비닐카프로락탐, 폴리비닐피롤리돈 및 그들의 공중합체 폴리에테르폴리올, 회합 증점제, 폴리우레아, 폴리우레탄, 알긴산나트륨, 변형된 갈락토만난(galactomannans), 폴리에테르우레아, 폴리우레탄, 비이온성 셀룰로오스 에테르를 포함한다.

<174> 본 발명의 잉크의 추가 첨가제로, 필요에 따라 사용되는 (열 또는 압전(piezo) 기술) 공정의 기능으로 채용될

수 있는, 표면 장력을 20 내지 65 mN/m 로 고정하는 표면-활성 물질을 포함할 수 있다. 유용한 표면-활성 물질은 예를 들어: 모든 계면 활성제, 바람직하게는 비이온성 계면활성제 부틸디글리콜, 1,2-헥산디올을 포함한다.

<175> 본 발명의 잉크는 추가로 통상적인 첨가제, 예를 들어 잉크 총중량에 기초하여 0.01 내지 1 중량% 의 양으로 진균 및 박테리아 성장을 막는 물질을 포함할 수있다.

<176> 잉크는 물에 성분들을 혼합하는 통상적인 방법으로 제조될 수 있다.

<177> 본 발명의 잉크는 특히 실크, 가죽, 울, 폴리아미드 섬유 및 폴리우레탄, 및 특히 임의의 종류의 셀룰로오스 섬유와 같은, 다양한 전처리 물질을 날염하기 위한 잉크젯 날염 공정에 유용하다.

<178> 날염 잉크가 이미 활성 염료를 위한 모든 고착 화학물질 및 증점제를 함유하는, 통상적인 직물 날염과 대조적으로, 디지털 또는 잉크젯 날염에서 보조제는 별도의 전처리 단계에서 직물 기질에 적용되어야 한다.

<179> 직물 기질, 예를 들어 셀룰로오스 및 재생 셀룰로오스 섬유 및 또한 실크 및 울의 전처리는 날염에 앞서 수성 알칼리 염료액으로 행한다. 활성 염료를 고착시키기 위해서, 알칼리, 예를 들어 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 아세테이트나트륨, 인산삼나트륨, 규산나트륨, 나트륨 수산화물, 알칼리 제공자 예를 들어, 클로로아세테이트나트륨, 포름산나트륨, 물지향 물질 (hydrotropic substances) 예를 들어, 우레아, 환원 방지제, 예를 들어 니트로벤젠술폰산나트륨, 및 또한 날염 잉크가 적용될 때, 모티브(motives)의 흐름을 방지하기 위한 증점제, 예를 들어 알긴산나트륨, 변형된 폴리아크릴레이트 또는 고에테르화된 갈락토만난이 필요하다.

<180> 이러한 전처리제는 적절한 도포구, 예를 들어 2- 또는 3-롤 패드를 사용하여, 무접점 스프레이 기술 (contactless spraying technologies), 폼 적용에 의해 또는 적절하게 적용된 잉크젯 기술을 사용하여, 한정된 양으로 직물 기질에 균일하게 적용하고, 이어 건조시킨다.

<181> 날염 이후, 직물 섬유 물질을 120 내지 150 ℃ 에서 건조시키고 이어서 고착시킨다.

<182> 활성 염료로 준비한 잉크젯 날염의 고착은 실온에서 또는 포화증기, 과열 수증기, 더운 공기, 전자파, 적외선, 레이져 또는 전자빔 또는 기타 적절한 에너지 이동 기술로 달성할 수 있다.

<183> 1- 및 2-상 고착 공정 사이에는 차이가 있다. 1-상 고착에서, 필수 고착 화학물질은 이미 직물 기질 위에 있다. 2-상 고착에서 상기 전처리는 불필요하다. 고착은 중간 건조 없이, 단지 잉크젯 날염에 이어지고, 고착 공정에 앞서 적용되는 알칼리만을 필요로 한다. 우레아 또는 증점제와 같은 추가의 첨가제는 필요하지 않다.

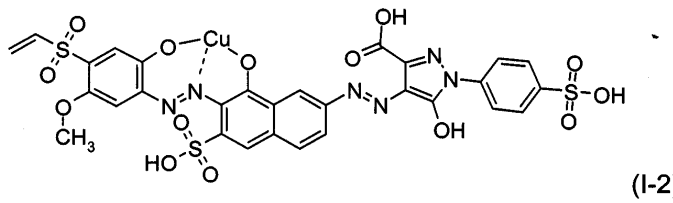
<184> 양호한 견뢰성, 우수한 광택 및 선명한 백색 배경을 위해서는 날염 후처리에 이어지는 고착이 꼭 필요하다.

<185> 본 발명의 잉크로 제조되는 날염은 특히 셀룰로오스 섬유 물질 상에서 산성 영역뿐 아니라 염기 영역에서도, 높은 색 강도 및 높은 섬유-염료 결합 안정성을 갖고 또한 우수한 광 견뢰성 및 매우 우수한 습윤 견뢰성, 예를 들어 세탁, 물, 해수, 교차염색 및 발한 견뢰성, 또한 플리팅, 고온압착 및 마찰에 대한 우수한 견뢰성을 갖는다.

<186> 이후의 실시예는 본 발명의 설명을 돕는다. 부 및 퍼센트는 달리 언급하지 않으면 중량을 기준으로 한다. 부피부와 중량부의 관계는 킬로그램과 리터의 관계와 같다. 실시예에 기재된 화합물은 일반적으로 염의 형태, 바람직하게는 나트륨 또는 칼륨 염으로 제조 및 단리되고 염의 형태로 염색에 사용되기 때문에, 구조식에서 나트륨 염의 형태로 표시된다. 이후 실시예에 기재된 출발 화합물은 자유산 또는 또한 염의 형태, 바람직하게는 알칼리 금속염, 예를 들어 나트륨 또는 칼륨염으로 사용될 수 있고, 즉 M 은 상기 정의된 바와 같다.

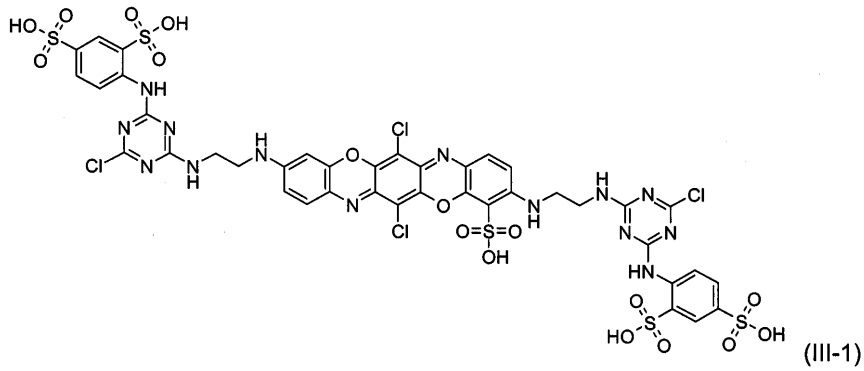
## *실 시 예*

<187> 화학식 (I-2) 의 염료 100 부를 함유하는 합성된 상태 그대로의 수용액 800 부 및 화학식 (III-1) 의 염료 98.4 부를 함유하는 합성된 상태 그대로의 수용액 1000 부를 함께 혼합하였다.



(I-2)

<188>



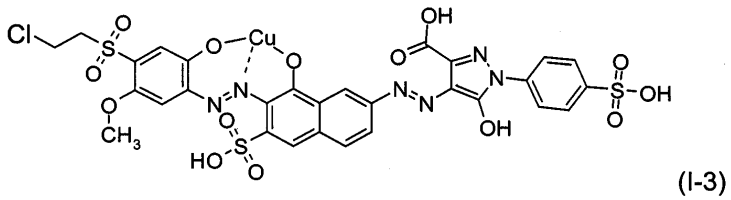
(III-1)

<189>

<190> 혼합 용액을 통상적인 방법, 예를 들어 스프레이 건조로 처리하여 염료 (I-2) 및 염료 (III-1) 의 몰 혼합비가 60:40 인 염료 혼합물을 단리하였다. 혼합물은 각 염료 합성으로부터 전해질 염, 예를 들어 염화나트륨 및 황산나트륨을 함유하고, 매우 우수한 염색성을 보였다. 상기 혼합물 95 부 및 적-염색 섬유-활성 쉐이딩 성분의 5 부는 예를 들어 천연 및 합성 섬유 물질, 예를 들어 울 또는 나일론-6,6 상에서, 섬유-활성 염색을 위한 통상적인 염색 공정 중 양호한 광 견뢰성을 갖는, 짙고 기복없는 네이비 염색을 제공한다.

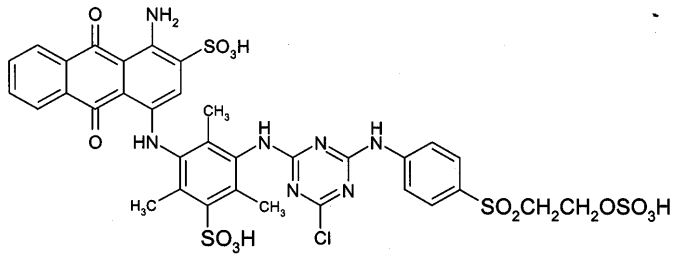
<191> 실시예 2

<192> 화학식 (I-3) 의 염료 70 부를 함유하는 수용액 500 부 및 화학식 (II-3) 의 염료 70 부를 함유하는 수용액 500 부를 함께 혼합하였다.



(I-3)

<193>



(II-3)

<194>

<195> 혼합 용액을 통상적인 방법, 예를 들어 스프레이 건조로 처리하여 염료 (I-3) 및 염료 (II-3) 의 몰 혼합비가 52:48 인 염료 혼합물을 단리하였다. 혼합물은 각 염료 합성으로부터 전해질 염, 예를 들어 염화나트륨 및 황산나트륨을 함유하고, 매우 우수한 염색성을 보였다. 상기 혼합물은 예를 들어 셀룰로오스의 섬유 물질, 예를 들어 면, 또는 재생 셀룰로오스 섬유 상에서, 섬유-활성 염색을 위한 통상적인 흡진 염색 공정 중 짙고 기복없는 쥐색이 도는 청색 염색을 제공한다.

<196> 실시예 3 내지 17

<197> 하기 실시예는 매우 양호한 적응성을 갖고 명세서에 언급된 물질, 특히 셀룰로오스 섬유 물질 상에, 당업계에 통상적인 염색 및 날염 방법에 의해, 바람직하게는 섬유-활성 염료 업계에서의 통상적인 적용 및 고착 방법에

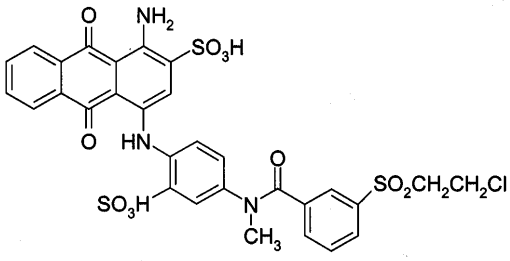
의해, 양호한 견뢰성 및 양호한 축적성을 갖는 진한 청색빛이 도는 회색 염색 및 날염을 제공하는, 본 발명과 관련된 추가의 염료 혼합물을 기재한다.

<198> 적-염색 섬유-활성 성분과 조합된 상기 혼합물은 추가로 천연 및 합성 폴리아미드 물질, 예를 들어 울 또는 나일론-6,6 상에서, 섬유-활성 염료를 위한 통상적인 염색 방법 중, 양호한 광 견뢰성을 갖는 짙고 기복없는 네이비 염색을 제공한다.

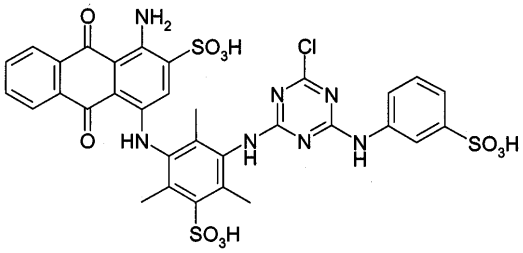
*표 1*

| 실시예 | 화학식(I) 의 염료 | 화학식 (II), (III) 또는 (IV) 의 염료 | 염료 (I): 염료 (II), (III) 또는 (IV) 의 몰비 |
|---|---|---|---|
| 3 | 화학식 (I-1) | 화학식 (II-4) | 52 : 48 |
| 4 | 화학식 (I-2) | 화학식 (II-5) | 50 : 50 |
| 5 | 화학식 (I-3) | 화학식 (II-6) | 49 : 51 |
| 6 | 화학식 (I-1) | 화학식 (II-7) | 50 : 50 |
| 7 | 화학식 (I-1) | 화학식 (II-8) | 47 : 53 |
| 8 | 화학식 (I-2) | 화학식 (II-9) | 52 : 48 |
| 9 | 화학식 (I-3) | 화학식 (III-2) | 50 : 50 |
| 10 | 화학식 (I-1) | 화학식 (III-2) | 62 : 38 |
| 11 | 화학식 (I-2) | 화학식 (III-2) | 70 : 30 |
| 12 | 화학식 (I-3) | 화학식 (VI-1) | 40 : 60 |
| 13 | 화학식 (I-1) | 화학식 (VI-1) | 52 : 48 |
| 14 | 화학식 (I-2) | 화학식 (VI-1) | 65 : 35 |
| 15 | 화학식 (I-3) | 화학식 (VI-2) | 47 : 53 |
| 16 | 화학식 (I-1) | 화학식 (VI-2) | 36 : 64 |
| 17 | 화학식 (I-2) | 화학식 (VI-2) | 54 : 46 |

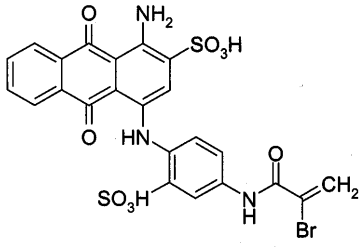
<199>



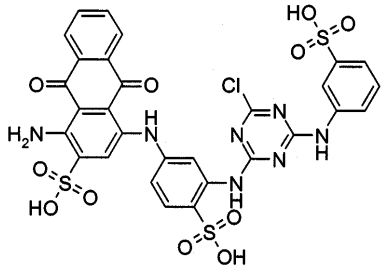
(II-4)



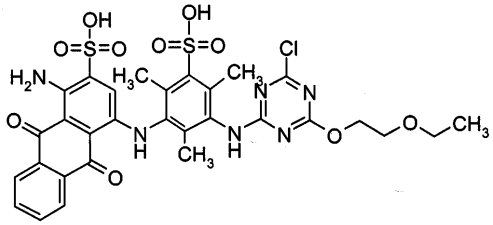
(II-5)



(II-6)

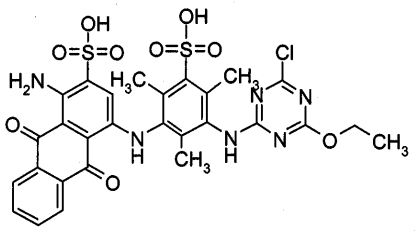


(II-7)

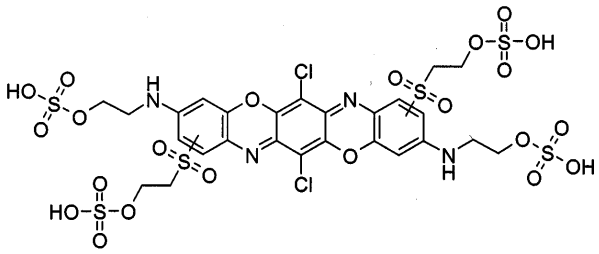


(II-8)

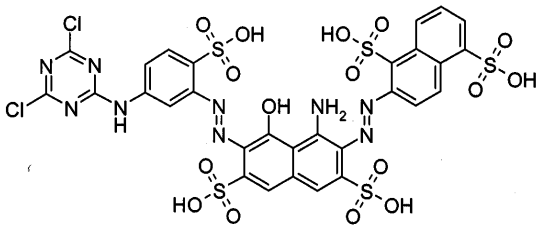
<200>



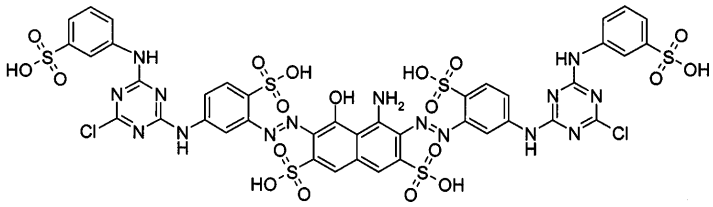
(II-9)



(III-2)



(VI-1)



(VI-2)

<201>

<202> 실시예 18

<203> 실크 가공 처리한 면을 포함하는 직물을 35 g/l 의 무수 탄산나트륨, 50 g/l 의 우레아 및 150 g/l 의 저점도 알긴산나트륨 용액(6%) 을 함유하는 염료액으로 패딩하고 이어서 건조시켰다. 웨트 픽업 (wet pick-up) 이 70% 였다. 전처리한 직물은 실시예 1 의 염료 혼합물 8 %, 20 % 의 1,2 -프로판디올, 0.01 % 의 메르갈 K9N(Mergal K9N) 및 71.99 % 의 물을 함유하는 수성 잉크로 요구 적출형(버블젯) 잉크젯 프린트 헤드를 사용하여 날염하였다. 날염을 완전히 건조시켰다. 102 ℃ 에서 8 분간 포화증기로 고착을 달성하였다. 이어서, 95 ℃ 에서 열수로 습윤 견뢰성을 갖는 날염을 따뜻하게 헹구어내고 이어서 건조하여 우수한 서비스 견뢰성(service fastnesses)을 갖는 잿빛이 도는 청색 날염을 수득하였다.

<204> 실시예 19

<205> 실크 가공 처리한 면을 포함하는 직물을 35 g/l 의 무수 탄산나트륨, 100 g/l 의 우레아 및 150 g/l 의 저점도 알긴산나트륨 용액(6%)을 함유하는 염료액으로 패딩하고 이어서 건조시켰다. 웨트 픽업 (wet pick-up) 이 70% 였다. 따라서, 전처리한 직물은 실시예 2 에 따른 염료 혼합물 8 %, 15 % 의 N-메틸피롤리돈, 0.01 % 의 메르갈 K9N 및 76.99 % 의 물을 함유하는 수성 잉크로 요구 적출형(버블젯) 잉크젯 프린트 헤드를 사용하여 날염하였다. 날염을 완전히 건조시켰다. 102 ℃ 에서 8 분간 포화증기로 고착을 달성하였다. 이어서, 95 ℃ 에서 열수로 습윤 견뢰성을 갖는 날염을 따뜻하게 헹구어내고 이어서 건조하여 우수한 서비스 견뢰성(service fastnesses)을 갖는 잿빛이 도는 청색 날염을 수득하였다.