

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C07C 107/04

C09B 62/513

C06P 1/384

(45) 공고일자 1988년 10월 22일

(11) 공고번호 특 1988-0002292

(21) 출원번호

특 1982-0001527

(65) 공개번호

특 1983-0010054

(22) 출원일자

1982년 04월 07일

(43) 공개일자

1983년 12월 24일

(30) 우선권주장

3313885.3 1981년 04월 07일 독일(DE)

(71) 출원인

헥스트 아크티엔 개젤샤프트 헤인리히 벡커, 베른하프트 벡크

독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 브뤼닝스트라세 45

(72) 발명자

에른스트 호이에르

독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 엠텁베그 3  
루돌프 파스

독일연방공화국 데-6233 켈해임(타우누스)메멜스트라세 28

(74) 대리인

이병호

심사관 : 김영우 (책자공보 제1474호)(54) 디스아조 화합물의 제조방법**요약**

내용 없음.

**영세서**

[발명의 명칭]

디스아조 화합물의 제조방법

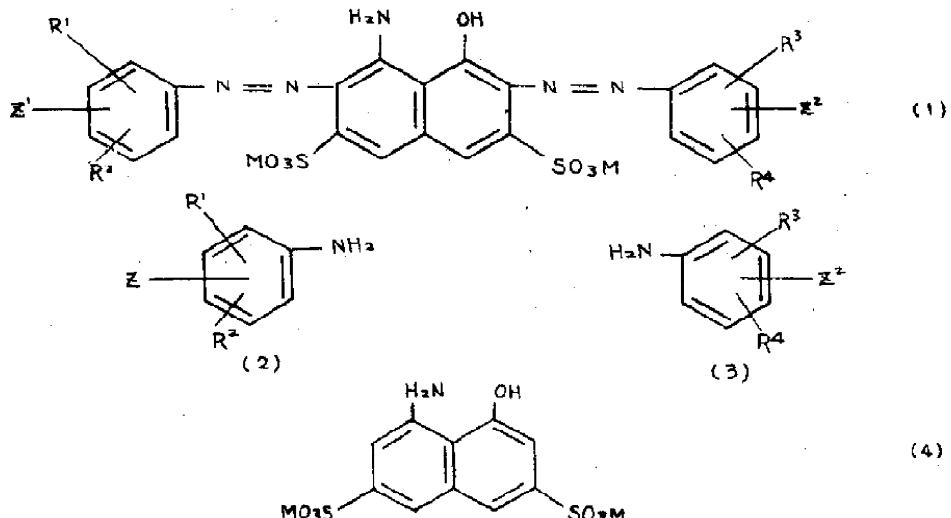
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 디스아조 염료의 제조방법에 관한 것이다.

종래 선행 문헌에는 두개의 디아조 성분과 2가 커플링 성분으로 이루어진 디스아조 화합물이 기술되어 있는데, 여기에서 2가 커플링 성분은 1-아미노-8-하이드록시-3, 6-디설폰산이며 하나 또는 두개의 디아조 성분은 섬유 반응성기로서  $\beta$ -살파토에틸설포닐기 또는 비닐설포닐기를 함유하고 있다. 이들 디스아조 화합물은 1-아미노-8-하이드록시-3, 6-디설폰산의 양쪽에 디아조 성분으로서 두개의 방향족 아민을 커플링시킴으로써 제조되는데, 여기에서 최소한 하나의 디아조성분은 상술한 섬유 반응성기를 포함하며, 또한 제조방법은 이들 디아조성분의 제1성분을 비교적 강산성 범위에서 커플링성 분과 커플링시킨 다음 얻어진 모노아조 화합물을 제2 디아조성분의 첨가하여 약산 내지 약알칼리성 범위에서 제2디아조성분과 커플링시켜서 디스아조 화합물을 제공하는 것이다. 이들 모든 경우에 커플링은 연속단계로 수행된다. 이러한 두 단계의 커플링에서 제1 아조가교는 제1커플링 단계에서 커플링 성분의 아미노기에 대하여 오르토-위치에 도입되며, 그후 제2 아조기는 커플링 성분의 하이드록시기에 대하여 오르토-위치에서 이러한 모노아조 화합물에 도입된다. 이러한 디스아조 화합물을 제조하는 2단계 커플링은 독일연방공화국 공개공보 제 1,644, 198호, 독일연방공화국 특허명세서 제960, 534호 및 일본국 특허공보 제43-15,299호 및 동 제47-14,348호에 기술되어 있다.

특정한 구조를 가지며 매우 우수한 기술적 특성과 매우 우수한 견뢰도를 갖는 상술의 디스아조 화합물은, 이들특징의 디스아조 화합물의 제조시에 출발화합물로서 사용되는 두개의 디아조 성분의 디아조늄염 및 출발화합물로서 사용되는 2가 커플링 성분을 서로 단계적으로 사용하여 반응시키는 것이 아니라, 혼합물중에 서로 커플링시키는 경우에도, 마찬가지로 얻어진다는 놀라운 사실이 밝여졌다.

따라서, 본 발명은 다음 일반식(2)와 (3)의 두개의 디아조화 방향족 아민의 혼합물을 다음 일반식 (4)의 커플링 성분과 먼저 강산성 범위에서 반응시킨 다음, 약산성 내지 약알칼리성 범위에서 반응시킴을 포함하는 다음 일반식(1)의 디스아조 화합물의 제조방법에 관한 것이다.



상기식에서,  $R^1$ 은 수소원자, 염소 또는 브롬원자 또는 설포닐기이며,  $R^2$ 는 수소원자 또는 염소 또는 브롬원자이며,  $R^3$ 은 수소원자, 에틸기 및 바람직하게는 메틸기와 같은 탄소수 1 내지 4를 갖는 알킬기, 또는 에톡시기 및 바람직하게는 메톡시기와 같은 탄소수 1 내지 4를 갖는 알콕시기이며,  $R^4$ 는 에톡시기 및 바람직하게는 메톡시기와 같은 탄소수 1 내지 4를 갖는 알콕시기이며,  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 각각 아조기에 대하여 메타-또는 파라-위치의 벤젠핵에 결합되며, 수소원자,  $\beta$ -티오설파토에틸설포닐기(MOI 후술하는 의미를 갖는- $\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}\text{SO}_3\text{M}$ 의 일반식에 해당함), 비닐설포닐기 또는  $\beta$ -설파토에틸설포닐기(MOI 후술하는 의미를 갖는- $\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3\text{M}$ 의 일반식에 해당함)를 나타내며,  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 또한 서로 같거나 다르며, 단 이 경우 이들은 동시에 둘다 수소원자를 나타내지 않으며, M은 수소원자 또는 등가의 금속, 바람직하게는 알칼리금속 또는 알칼리 토금속, 예를 들어 특히 나트륨, 칼륨 또는 칼슘을 나타내며  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  및 M은 서로 같거나 다르며 또한  $Z^1$  및  $Z^2$ 와 같거나 다르다. 이 반응은 출발화합물의 거의 동물량으로 수행된다.

약알칼리성 범위에서 수행되는 반응단계는  $\beta$ -설파토에틸설포닐 또는  $\beta$ -티오설파토에틸설포닐기의 부분은 비닐설포깅로 전환될 수 있다.

예를 들면, 일반식(2)와 (3)의 디아조화아민의 혼합물은 두개의 방향족 아민을 각각 통상의 방법으로 디아조화시킨 다음, 두개의 디아조늄염을 서로 커플링 성분과 혼합시키거나, 두개의 방향족 아민의 혼합물을 함께 디아조화시킨 다음 이들 디아조늄염의 혼합물을 커플링 성분과 결합시킴으로써 제조된다.

처음에 수행되는 강산성, 바람직하게는 수성매질중에서의 반응은 pH 0 내지 3의 범위, 바람직하게는 0.5에서 2.5의 범위에서 수행한다. 커플링 온도는 0°C 내지 30°C의 범위에서 선택할 수 있으며, 5 내지 25°C 범위가 바람직하다. 이어서, 커플링은 약산성 내지 약알칼리성 범위에서 계속되는데 4 내지 8의 pH 범위가 선택될 수 있다. 반응은 바람직하게는 4.5 내지 7의 pH 값에 수행한다. 또한 반응온도는 0 내지 30°C 범위에서 선택할 수 있지만, 커플링온도는 5° 내지 25°C에서 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법은 예를 들면 다음과 같이 수행할 수 있다. 일반식(2) 및 (3)의 두개의 방향족 아민의 디아조늄염의 수용액 또는 혼탁액을 일반식(4)의 커플링 성분의 수용액 또는 혼탁액과, 필요하면 강산, 바람직하게는 염산을 이용하여 pH 범위를 바람직하게는 0 내지 3으로 하여 혼합한다. 혼합물을 4 내지 12 시간과 같은 수시간 동안 0 내지 30°C, 바람직하게는 5 내지 25°C의 온도에서 교반하며 약산성 내지 약알칼리성의 pH 범위는 산결합체에 의해 성취되고 pH 4.5 내지 7이 바람직하게 선택된다. 교반을 2 내지 6시간 동안 0 내지 30°C, 바람직하게는 5 내지 25°C의 온도에서 이러한 pH 범위내에서 계속하여 일반식(1)과 상응하는 형성된 디스아조 화합물을 통상의 방법으로 분리시킨다.

커플링 반응동안 pH 범위를 약산성 내지 약알칼리성으로 고정시키는데 사용되는 산결합제는 카본산, 초산, 봉산, 육살산과 같은 약 유기산 또는 약 무기산의 알칼리토금속염 또는 알칼리금속염 또는 인산의 산성 또는 염기성염인데, 알칼리금속염 및 알칼리토금속염은 바람직하게는 나트륨염, 칼륨염 및 칼슘염이다. 강산성 pH 범위를 중화하는데 특히 적합한 산결합제는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 초산나트륨, 봉산나트륨, 특히 유리하게는 탄산수소 나트륨이다.

합성 배치로부터 본 발명에 의하여 제조된 화합물의 염화나트륨 또는 염화칼륨과 같은 전해질을 이용하여 반응매질로 부터 디스아조 화합물을 침전하거나 분무 건조하여 반응용액 자체를 증발시키는 것이 일반적으로 알려진 방법으로 수행된다. 그러나, 필요시 농축하고/하거나 완충제를 가한 후에 직접 액체제제로서 합성 배치를 사용할 수 있다.

일반식(1)의 본 발명에 따라 제조된 디스아조 화합물은 매우 우수한 성유-반응성 및 기술적 특성을 가지며 하이드록시 및/ 또는 카본아미드 그룹을 함유하는 성유물질상에 공지된 응용법 및 매우 우수한 견뢰도 특성을 갖는 적감색, 녹흑색, 적흑색 및 흑색 염색물 및 날영물을 고착시키는 방법과 유사하게 고착되는 염료이다. 이러한 견뢰도 특성은 일광견뢰도, 세탁견뢰도, 땀견뢰도, 산알칼리 견뢰도, 및 크로스염색, 해수 및 물에 대한 견뢰도가 특히 우수하다.

본 발명에 따라 제조된 디스아조 화합물은 칼라 빌드-업(color build-up)이 우수하며 여러가지 응용 공정에 의한 고착도로 또한 우수하다. 히드록시기를 함유하며 본 발명에 따라 제조되는 화합물에 의하여 유리하게 염색할 수 있는 섬유물질은 면과 같은 셀룰로오즈 섬유물질이다. 카본 아미드기를 함유하는 섬유물질은, 특히 양모, 견 및 폴리아미드 6 또는 폴리아미드 6,6 으로 부터 제조되는 합성 폴리아미드 섬유이다.

본 발명에 따른 방법에 의하여 제조되는 디스아조 화합물은 산성 pH 범위에서 일반식(2)의 방향족 아민의 디아조늄염 화합물을 가하고 약산성 내지 약알칼리성 범위에서 일반식(3)의 방향족 아민의 디아조늄염 화합물을 가하여 일반식(4)의 커플링 성분과 두개의 디아조 성분을 단계적으로 커플링시키는 것에 의해서 지금까지 통상적으로 알려진 합성방법에 의하여 합성된 일반식(1)의 상응하는 디스아조 화합물과 구조적으로 동일하다. 따라서, 본 발명에 따라 제조된 디스아조 화합물은 염료특성은 단계적 커플링의 통상 알려진 공정에 의하여 제조되어 왔던 일반식(1)의 디스아조 화합물과 동일하다.

본 발명의 공정에 의하여 단일디스아조 혼합물이 얻어진다는 것은 놀랄만 하다. 이 결과는 예측할 수 없는 것이며 반대로 두개의 디아조 성분과 커플링 성분과의 혼합물을 사용하면 디스아조 화합물의 혼합물 즉, 4개의 디스아조 화합물의 혼합물이 만들어질 것으로 예측된다. 그중에서 하나는 일반식(1)의 화합물이고 또 하나는 일반식(3)의 디아조 성분이 아미노기에 대하여 0-위치에 커플링되고, 일반식(2)의 디아조 성분이 수산기에 대하여 0-위치에 커플링된 대칭 이성체이며 두개 디스아조 화합물은 두개의 각각의 디아조성분이 동일한 것인데 즉 그중의 하나는 디아조성분이 일반식(2)의 화합물이고 또 다른 하나는 일반식(3)의 화합물이다.

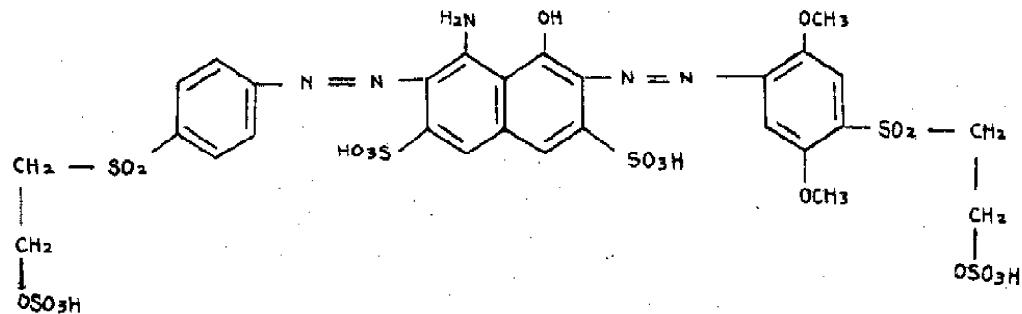
본 발명의 방법은 일반식(1)의 화합물을 한 용기내에 제조할 수 있는 점에서 통상적인 공정 보다 장점이 있다. 두개의 방향족 아민이 함께 디아조화될 수 있으며, 같은 용기에서 커플링될 수 있다. 디스아조 화합물을 제조하는 데 필요한 장치와 시간은 놀라울 정도로 축소되고 이 결과는 산업적 이익이 큰 것이다.

본 발명의 방법은 바람직하게는 일반식(1)의 디스아조 화합물을 제조하는데 사용되는데, 여기에서 R<sup>1</sup>은 염소 또는 브롬원자 또는 살포기이고, R<sup>2</sup>는 수소원자이며 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 동일하며 메톡시 또는 에톡시기를 의미하고 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 동일하거나 다를 수 있고 β-티오설파토에틸설포닐기, β-설파에틸설포닐기 또는 비닐설포닐기로서 이중 두개가 β-설파토에틸설포닐기인 것이 바람직하며 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 아조기에 대하여 파라위치에 결합하는 것이 바람직하다. 일반식(1)의 화합물의 제조는, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 모두가 수소원자를 나타내고 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 동일하며 에톡시기를, 바람직하게는 메톡시기를 나타내고 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 위에 언급한 바람직한 의미를 가지며, 특히 두개가 동일한 의미를 가지고 β-설파에틸설포닐기를 나타내며, 바람직하게는 아조기에 대하여 파라위치에 결합된 것이 바람직하다.

다음의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다. 달리 언급이 없는 한 퍼센트는 중량%이며 부는 중량부이다. 용적부와 중량부의 관계는 리터와 킬로그램의 관계와 같다.

#### [실시예 1]

70.25 중량부의 4-β-설파토에틸설포닐-아닐린 및 85.25 중량부의 4-β-설파에틸설포닐-2,5-디메톡시-아닐린을 675 중량부의 물에 가하고 혼합 pH를 20 내지 22°C에서 1시간동안 중탄산수소나트륨으로 5.3 내지 6.0으로 조정한다. 아닐린을 이 시간 동안 용해시킨다. 107.5 용적부의 31% 농도의 염산 및 475 중량부의 얼음을 가하여 콩고레드의 산성용액으로 만들고 온도를 0 내지 5°C로 조정한다. 65.5 용적부의 40% 농도의 아질산나트륨 수용액에 의한 디아조화 반응을 이 온도에서 수행하고 약간 과량의 질산을 0.5 중량부의 아미도설플산으로 중화시킨다. 77.8 중량부의 1-아미노산-8=하이드록시-나프탈렌-3,6-디설플산을 가하고 배치(batch)를 4 내지 8°C의 온도 및 pH 1 내지 2의 범위에서 4 내지 5시간 동안 교반시킨다. 이 반응시간 후, 66.7 중량부의 중탄산나트륨을 90분간 가하여 배치의 pH를 6으로 상승시키고, 디스아조 화합물의 형성을 완결시키기 위하여 약 4 내지 5시간 동안 계속 교반시킨다. 이를 분리시키기 위하여, 합성 용액을 분무 건조한다. 249 중량부의 하기 구조식의 디스아조 화합물의 나트륨염을 함유하는 흑색의 전해질을 포함하는(염화나트륨)분말을 얻는다.



이 화합물은 섬유반응성 염료특성을 가지며 섬유-반응성 염료에 대해 통상적으로 알려진 응용법 및 고착방법에 의해 매우 우수한 고착도 특성을 갖는 녹흑색 염색물이 상술한 물질, 특히 셀룰로오즈 섬유 물질상에 고착되고, 이들중 몇몇은 실시예에 언급되어 있다.

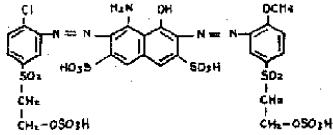
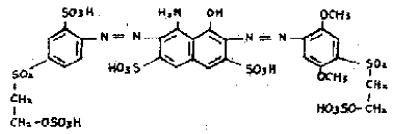
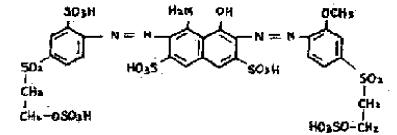
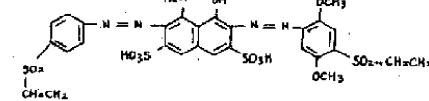
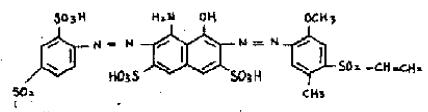
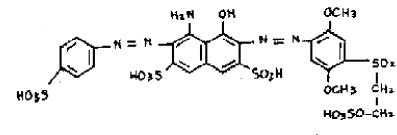
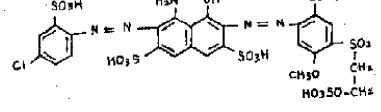
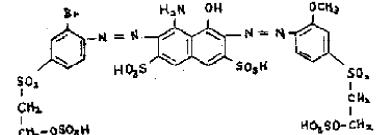
#### [실시예 2 내지 21]

아래 표의 실시예 2에서 21은 일반식(1)에 상응하는 디스아조 화합물을 기술하고 있는데 일반식(2) 및 (3)의 상응하는 디아조화 아민의 혼합물을 실시예 1의 방법과 유사하게 2가 커플링 성분으로서

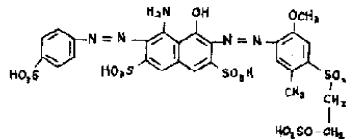
1-아미노-8-하이드록시-3,6-디설폰산과 반응시킴으로서 본 발명의 방법에 따라 단일 화합물을 제조하는 것이 가능하다.

화합물(1)이 표에 유리산 형태의 구조식으로 표시되어 있으며 실시예 1의 방법에 따라 이의 나트륨 염 형태로 얻는다. 이것들은 표의 각각의 실시예에 표시된 색조로 셀룰로오스 성유물질을 염색하는 매우 우수한 기술적 특성과 우수한 견고성을 갖는 반응성 염료이다.

실시 예	일반적 (2)의 아민	일반적 (3)의 아민	일반적 (1)의 버스아노 화합물	색상
2	2-보로모-4- $\beta$ -신 파토에틸-설포닐아닐린	2,5-디-에-독-시-4- $\beta$ -신-파토 에틸설포닐아닐린		황-노-색
3	상동	2-에톡시-3-에-독-4- $\beta$ - 신-파토에틸설포닐아닐린		후-녹-색
4	3-클로-4- $\beta$ -신-파토 에틸설포닐아닐린	2-에톡시-4- $\beta$ - 신-파토에틸설포닐아닐린		후-녹-색
5	4- $\beta$ -설파토에틸-선포닐 아닐린	2-에-독-시-4- $\beta$ - 신-파토에틸설포닐 아닐린		황-색
6	4- $\beta$ -설파토에틸 설포닐 아닐린	2-에-독-시-5- $\beta$ - 신-파토에틸설포닐 아닐린		황-색
7	2-보로모-4- $\beta$ -신-파토 에틸설포닐아닐린	상동		황-색
8	상동	4-에-독-시-3- $\beta$ - 신-파토에틸설포닐 아닐린		초-색
9	2,6-디클로로-4- $\beta$ - 신-파토에틸설포닐 아닐린	2-에-독-시-5- $\beta$ - 신-파토에틸설포닐 아닐린		후-녹-색
10	2,6-디보로모-4- $\beta$ - 신-파토에틸설포닐 아닐린	2-에-독-시-5- $\beta$ - 신-파토에틸설포닐 아닐린		흑-색

11	2-클로로-5- $\beta$ -실파토 에틸설포닐 아닐린	상동		축색
12	4- $\beta$ -실파토에틸설포닐 아닐린-2-실콘산	2,5-디메톡시-4- $\beta$ -실 파토에틸설포닐 아닐린		담색
13	상동	2-메톡시-4- $\beta$ -실파토 에틸설포닐 아닐린		담색
14	4-비닐설포닐 아닐린	2,5-디메톡시-4-비닐 설포닐 아닐린		축축색
15	4-비닐설포닐 아닐린 -2-실콘산	2-메톡시-5-메틸-4- 비닐-실콘닐 아닐린		담색
16	아닐린-4-실콘산	2,5-디메톡시-4- $\beta$ -설피 트제일설포닐 아닐린		축축색
17	4-클로로 아닐린-2- 실콘산	상동		축축색
18	2-클로로-4- $\beta$ -실파토 에틸설포닐 아닐린	2-메톡시-4- $\beta$ -실파토 에틸설포닐 아닐린		축색

19 아닐린 4-설포산

2-메이독시-5-메틸-4- $\beta$ -  
-설파토에틸설포닐  
아닐린

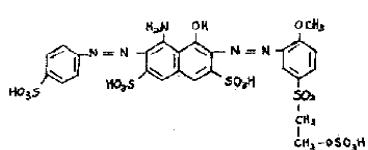
남색

20 아닐린-2-설포산

2,5-디메톡시-4- $\beta$ -  
-설파토에틸설포닐  
아닐린

남색

21 아닐린 4-설포산

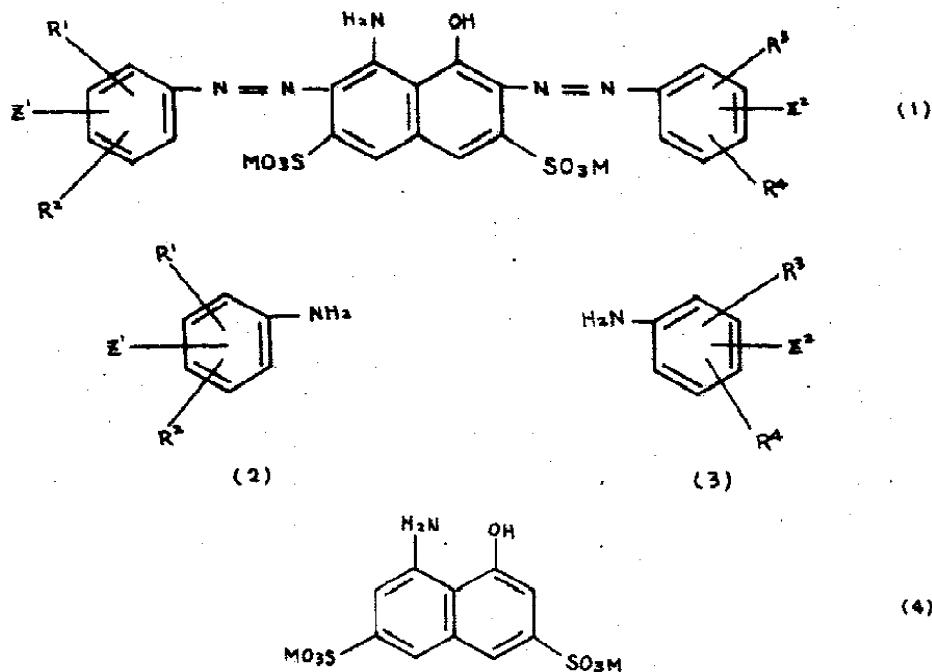
2-메톡시-5- $\beta$ -설파토  
에틸설포닐 아닐린

남색

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

하기 일반식(2)와 (3)의 두개의 디아조화 방향족 아민의 혼합물을 하기 일반식(4)의 커플링 성분과 먼저 강산성 범위에서 반응시킨 다음 약산성 내지 약알칼리성 범위에서 반응시킴을 포함하는 하기 일반식(1)의 디스아조 화합물의 제조방법.



상기식에서,  $R^1$ 은 수소원자, 염소 또는 브롬원자 또는 설포기이며,  $R^2$ 는 수소원자 또는 염소 또는 브롬원자이며,  $R^3$ 은 수소원자, 탄소수 1 내지 4를 갖는 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 4를 갖는 알콕시기이며,  $R^4$ 는 탄소수 1 내지 4를 갖는 알콕시기이며,  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 각각 아조기에 대하여 메타-또는파라-위치의 벤젠핵에 결합되며, 각기 수소원자,  $\beta$ -티오설파토에틸설포닐기, 비닐설포닐기 또는  $\beta$ -설파토에틸설포닐기를 나타내며,  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 또한 서로 같거나 다를 수 있으며, 단 이경우 이들은 동시에 둘다 수소원자를 나타내지 않으며, M은 수소원자 또는 등가의 금속을 나타내며,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  및 M은 서로 같거나 다르며 또한  $Z^1$  및  $Z^2$ 와 서로 같거나 다르다

## 청구항 2

제1항에 있어서, 일반식(1), (2), (3) 및 (4)에서  $R^1$ 은 염소 또는 브롬원자 또는 설포기이며,  $R^2$ 는 수소원자이고  $R^3$  및  $R^4$ 는 동일한 의미를 가지며, 각각 메톡시기 또는 에톡시기이며,  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 또한 서로 같거나 다르며, 각각  $\beta$ -티오설파토에틸설포닐기,  $\beta$ -설파토에틸설포닐기 또는 비닐설포닐기

이며, M은 수소원자 또는 등가의 금속을 나타내는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 일반식(1), (2), (3) 및 (4)에서  $R^1$  및  $R^2$ 은 둘다 수소원자이고,  $R^3$  및  $R^4$ 은 같은 의미를 가지며, 각각 메톡시기 또는 에톡시기이며,  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 서로 같거나 다르며, 각각  $\beta$ -티오설파토에틸설포닐기, 또는  $\beta$ -설파토에틸설포닐기 또는 비닐설포닐기이며, M은 수소원자 또는 등가의 금속을 나타내는 방법.

### 청구항 4

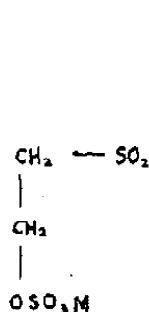
제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서,  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 같은 의미를 가지며, 각각  $\beta$ -설파토에틸포닐기를 나타내는 방법.

### 청구항 5

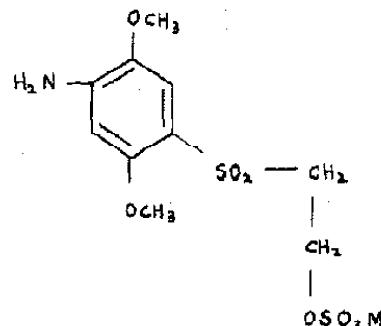
제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서,  $Z^1$  및  $Z^2$ 가 아조기에 대하여 파라-위치에 각각 결합되는 방법.

### 청구항 6

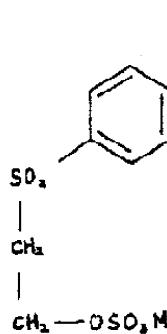
제1항에 있어서, 하기 일반식 (5) 및 (6)의 두개의 디아조화 방향족 아민의 혼합물을 제1항에서 정의된 일반식(4)의 화합물과 커플링시켜 하기 일반식(7)의 화합물을 얻는 방법.



(5)



(6)



(7)



상기식에서, M은 수소원자 또는 등가의 금속을 나타낸다.

### 청구항 7

제1항, 제2항, 제3항 또는 제6항에 있어서, M이 나트륨이거나 칼륨을 나타내는 방법.

### 청구항 8

제4항에 있어서,  $Z^1$  및  $Z^2$ 가 아조기에 대하여 파라-위치에 각각 결합되는 방법.

### 청구항 9

제5항에 있어서, M이 나트륨이거나 칼륨을 나타내는 방법.

### 청구항 10

제8항에 있어서, M이 나트륨이거나 칼륨을 나타내는 방법.