



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0091013
(43) 공개일자 2014년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 35/378 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7013706
(22) 출원일자(국제) 2012년10월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년05월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/004373
(87) 국제공개번호 WO 2013/056839
국제공개일자 2013년04월25일
(30) 우선권주장
11008493.6 2011년10월22일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
클라리언트 인터내셔널 리미티드
스위스 체하-4132 무텐츠 1 로타우스슈트라쎄 61
(72) 발명자
누쎌 라이너
독일 79395 노이엔부르크 회른레 1
하제만 루트비히
독일 79379 뮐하임-니더바일러 뮐렌바흐백 4
(74) 대리인
손영태

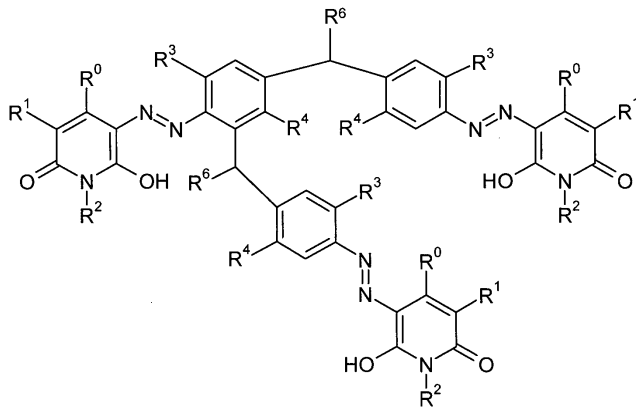
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 피리돈을 기본으로 하는 트리스아조 산 염료

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 음이온성 치환체를 포함하는 화학식 I의 신규한 산 염료에 관한 것이다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R⁰은 치환된 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬을 나타내고, R¹은 H, C₁ 내지 C₄ 알킬, 설포, C₁ 내지 C₄ 알킬렌-설포, -CO-NH₂, -CO-NH-(C₁ 내지 C₄ 알킬) 또는 CN을 나타내고, R²는 H, C₁ 내지 C₄ 알킬을 나타내고, R³은 H, 설포, C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, C₁ 내지 C₄ 알콕시를 나타내고, R⁴는 H, C₁ 내지 C₄ 알킬, C₁ 내지 C₄ 알콕시를 나타내고, R⁶은 치환된 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 치환되지 않은 아릴 그룹 또는 치환된 아릴 그룹을 나타낸다.

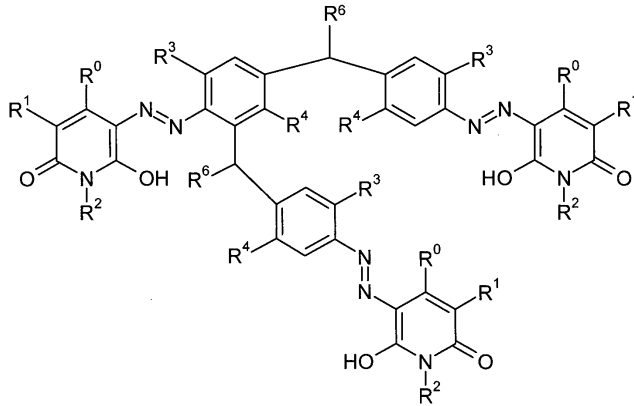
상기 신규한 산 염료는 폴리아미드의 염색 및 인쇄에 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 화합물로서, 적어도 하나의 음이온성 치환체를 포함하는 화학식 I의 화합물.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R^0 은 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹을 나타내고,

R^1 은 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 설포 그룹, C_1 내지 C_4 알킬렌-설포 그룹, $-CO-NH_2$, $-CO-NH-(C_1$ 내지 C_4 알킬) 또는 CN을 나타내고,

R^2 은 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹을 나타내고,

R^3 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 그룹을 나타내고,

R^4 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 그룹을 나타내고,

R^6 은 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 아릴 그룹 또는 치환된 아릴 그룹을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 1개 또는 2개 또는 3개의 음이온성 치환체를 포함하는, 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 적어도 하나의 음이온성 치환체가 설포 그룹인, 화합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 하나 이상의 항에 있어서,

R^0 은 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹을 나타내고,

R^1 은 치환된 C_1 내지 C_2 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 설포 그룹, C_1 내지 C_2 알킬렌 설포

포 그룹, $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{C}_1 \text{ 내지 } \text{C}_2 \text{ 알킬})$ 또는 CN을 나타내고,

R^2 는 치환된 C_1 내지 C_3 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_3 알킬 그룹을 나타내고;

R^3 은 H, 설포 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹을 나타내고,

R^4 는 H, 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹을 나타내고,

R^6 은 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 C_6 - C_{10} 아릴 그룹, 또는 1 내지 3개의 C_1 내지 C_6 알킬 그룹으로 치환된 C_6 - C_{10} 아릴 그룹을 나타내는, 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 하나 이상의 항에 있어서,

R^0 은 메틸 그룹을 나타내고,

R^1 은 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CONH}_2$ 또는 $-\text{CN}$ 을 나타내고,

R^2 은 에틸 그룹, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 을 나타내고,

R^3 은 H, 메틸, 메톡시 또는 설포 그룹을 나타내고,

R^4 는 H, 메틸 또는 메톡시 그룹을 나타내고,

R^6 은 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 페닐로 치환되거나 $(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-알킬})_{1-3}$ 페닐로 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 페닐 그룹, 또는 1 내지 3개의 C_1 내지 C_4 알킬 그룹으로 치환된 페닐 그룹을 나타내는, 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 하나 이상의 항에 있어서,

R^0 은 메틸 그룹을 나타내고,

R^1 은 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 그룹을 나타내고,

R^2 는 에틸 그룹을 나타내고,

R^3 은 H, 메틸, 메톡시를 나타내고,

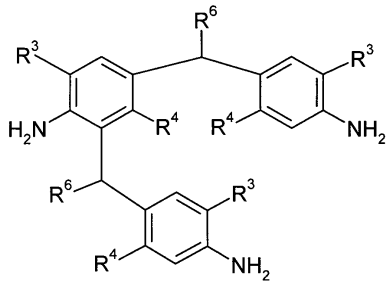
R^4 는 H를 나타내고,

R^6 은 치환되지 않은 C_4 - C_9 알킬 그룹, 페닐 그룹으로 치환된 C_1 - C_4 알킬 그룹, C_1 - C_4 -알킬페닐로 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환되지 않은 페닐 그룹, 또는 C_1 - C_4 알킬 그룹으로 치환된 페닐 그룹을 나타내는, 화합물.

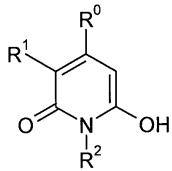
청구항 7

화학식 II의 트리아민의 트리스-디아조늄 염을 화학식 III의 화합물 3당량과 반응시킴을 포함하는, 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 화학식 I의 화합물의 제조 방법.

화학식 II



화학식 III



위의 화학식 II 및 III에서,

R^0 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^6 은 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 정의된 바와 같다.

청구항 8

천연 또는 합성 폴리아미드를 함유하거나 이것으로 이루어진 섬유체를 염색 또는 인쇄하기 위한, 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 화합물의 용도.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 폴리아미드가 울, 실크, 또는 나일론인, 용도.

청구항 10

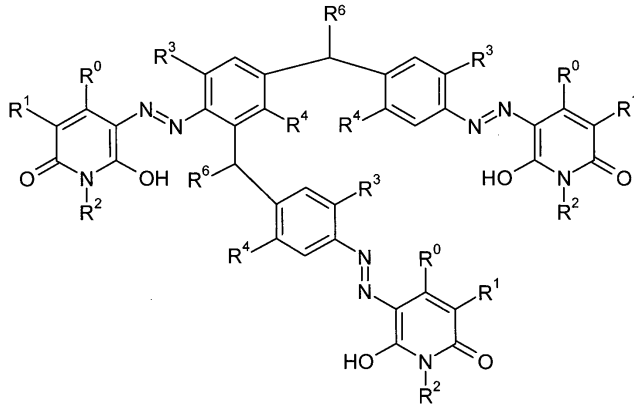
제8항 또는 제9항에 있어서, 삼원색 염색 또는 인쇄 공정에서의 황색 성분으로서의 용도.

명세서

발명의 내용

- [0001] 본 발명은, 신규한 산 염료(acid dye), 이의 제조 방법, 및 유기 기재(organic substrate)의 염색을 위한 이의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 산 염료는 공지되어 있으며 브릿징 구성원(bridging member)들을 갖는 염료 또한 공지되어 있다. 그러나, 개선된 성질들을 갖는 산 염료에 대한 필요성은 여전히 존재한다.
- [0003] 본 발명에 따라 하기 화학식 I의 화합물이 제공되며, 하기 화학식 I의 화합물은 적어도 하나의 음이온성 치환체를 포함한다.

[0004] 화학식 I



[0005]

[0006] 위의 화학식 I에서,

[0007] R⁰은 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹을 나타내고,

[0008] R¹은 H, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 설포 그룹, C₁ 내지 C₄ 알킬렌-설포 그룹, -CO-NH₂, -CO-NH-(C₁ 내지 C₄ 알킬) 또는 CN을 나타내고,

[0009] R²은 H, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹을 나타내고,

[0010] R³은 H, 설포 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹을 나타내고,

[0011] R⁴은 H, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹을 나타내고,

[0012] R⁶은 치환된 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 치환되지 않은 아릴 그룹 또는 치환된 아릴 그룹을 나타낸다.

[0013] 바람직한 화학식 I의 화합물은 1개 또는 2개 또는 3개의 음이온성 치환체를 포함하며, 이 중에서 3개의 음이온성 치환체가 특히 바람직하다.

[0014] 상기 화학식 I의 화합물의 상기 적어도 하나의 음이온성 치환체는 치환체 R¹ 및/또는 R³ 중의 하나에 우선적으로 위치하며, 더욱 바람직하게는 상기 적어도 하나의 음이온성 치환체는 치환체 R¹들 중의 하나에 위치한다. 상기 치환체들 중의 하나에 우선적으로 위치하는 것은, 당해 치환체가 상기 음이온성 그룹임을 의미할 수도 있다.

[0015] 바람직한 음이온성 치환체는 카복실 및/또는 설포 그룹이며, 설포 그룹이 특히 바람직하다.

[0016] 상기 치환된 알킬 그룹의 바람직한 치환체는 다음의 치환체들 -OH, -O(C₁ 내지 C₄ 알킬), -SO₃H, -COOH, 페닐, -NH(C₁ 내지 C₄ 알킬)로부터 선택된다. 탄소수 3 이상의 알킬 그룹은 분지형이거나 직쇄형이다. 가장 바람직한 알킬 그룹은 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, 이소-부틸(2-메틸프로필), 펜틸, 이소-펜틸(3-메틸부틸), 헥실, 헵틸, 옥틸 또는 노닐이다.

[0017] 상기 치환된 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹의 바람직한 치환체는 다음의 치환체들 -OH, -O(C₁ 내지 C₄ 알킬), -SO₃H, -COOH, -NH(C₁ 내지 C₄ 알킬)로부터 선택된다. 탄소수 3 이상의 알콕시 그룹은 분지형이거나 직쇄형이다. 가장 바람직한 알콕시 그룹은 메톡시 및 에톡시이다.

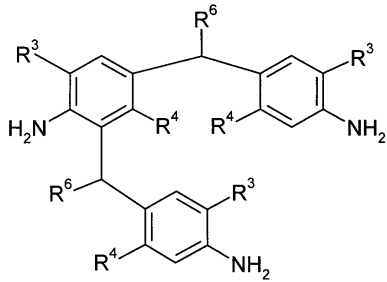
[0018] 상기 치환된 아릴 그룹의 바람직한 치환체는 다음의 치환체들 -OH, -O(C₁ 내지 C₄ 알킬), -SO₃H, 치환된 C₁ 내지

C₄ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹 및 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹으로부터 선택되며, 상기 알킬 및 알콕시 그룹의 가능한 치환체는 위에서 정의된 바와 같다.

- [0019] 바람직한 화학식 I의 화합물에서
- [0020] R⁰은 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹을 나타내고,
- [0021] R¹은 치환된 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹, 설포 그룹, C₁ 내지 C₂ 알킬렌 설포 그룹, -CO-NH₂, -CO-NH-(C₁ 내지 C₂ 알킬) 또는 CN을 나타내고,
- [0022] R²는 치환된 C₁ 내지 C₃ 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₃ 알킬 그룹을 나타내고, 상기 치환된 C₁ 내지 C₃ 알킬 그룹의 바람직한 치환체는 NH-C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알킬렌-COOH 및 -O-C₁-C₆-알킬이고;
- [0023] R³은 H, 설포 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알콕시 그룹을 나타내고,
- [0024] R⁴는 H, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알콕시 그룹을 나타내고,
- [0025] R⁶은 치환된 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₆-C₁₀ 아릴 그룹, 또는 1 내지 3개의 C₁ 내지 C₆ 알킬 그룹으로 치환된 C₆-C₁₀ 아릴 그룹을 나타낸다.
- [0026] 더욱 바람직한 화학식 I의 화합물에서
- [0027] R⁰은 메틸 그룹을 나타내고,
- [0028] R¹은 -CH₂-SO₃H, -CONH₂ 또는 -CN을 나타내고,
- [0029] R²는 에틸 그룹, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, 또는 -CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃을 나타내고;
- [0030] R³은 H, 메틸, 메톡시 또는 설포 그룹을 나타내고;
- [0031] R⁴는 H, 메틸 또는 메톡시 그룹을 나타내고;
- [0032] R⁶은 치환되지 않은 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 페닐로 치환되거나 (C₁-C₄-알킬)₁₋₃ 페닐로 치환된 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 치환되지 않은 페닐 그룹, 또는 1 내지 3개의 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹으로 치환된 페닐 그룹을 나타낸다.
- [0033] 가장 바람직한 화학식 I의 화합물에서
- [0034] R⁰은 메틸 그룹을 나타내고,
- [0035] R¹은 -CH₂-SO₃H 그룹을 나타내고,
- [0036] R²는 에틸 그룹을 나타내고,
- [0037] R³은 H, 메틸, 메톡시를 나타내고,
- [0038] R⁴는 H를 나타내고,
- [0039] R⁶은 치환되지 않은 C₄-C₉ 알킬 그룹, 페닐 그룹, 예를 들면, 벤질로 치환된 C₁-C₄ 알킬 그룹, C₁-C₄-알킬페닐로 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환되지 않은 페닐 그룹, 또는 C₁-C₄ 알킬 그룹으로 치환된 페닐 그룹을 나타낸다.
- [0040] 추가로 본 발명은, 화학식 II의 트리아민의 트리스-디아조늄 염을 화학식 III의 화합물 3당량과 반응시킴을 포

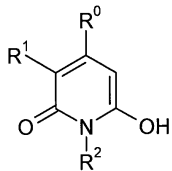
함하는, 화학식 I의 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0041] 화학식 II



[0042]

[0043] 화학식 III



[0044]

[0045] 위의 화학식 II 및 III에서,

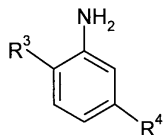
[0046] R⁰, R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁶은 위에 정의된 바와 같다.

[0047] 디아조화 및 커플링은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다. 상기 커플링 반응은 유리하게는 수성 반응 매질 중에서 약 0 내지 60℃, 바람직하게는 0 내지 40℃, 더욱 바람직하게는 0 내지 10℃, 더욱 더 바람직하게는 0 내지 5℃의 온도 범위 및 2 내지 9, 바람직하게는 pH 3 내지 6의 pH 범위에서 수행된다. 모든 온도는 섭씨 온도로 제공된다.

[0048] 이에 따라 수득된 화학식 I의 화합물을 포함하는 반응 혼합물은, 탈염에 의해, 예를 들면, 한외여과에 의해, 개선된 장기간 안정성을 갖는 안정한 액체 제형으로 전환될 수 있다.

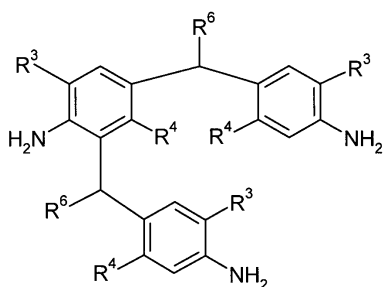
[0049] 출발 화합물들, 즉 화학식 II의 아민 및 화학식 III의 피리돈은 공지되어 있거나, 공지된 방법에 따라 입수 가능한 출발 물질들로부터 제조될 수 있다.

[0050] 화학식 II에 따르는 아민은, DE-4014847에 기재된 방법에 따라, 화학식 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^6$ 의 알데히드 2당량으로부터



출발하여, 화학식 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^6$ 의 방향족 아민 3당량과 승온 및 승압에서 산성 조건하에 반응시켜 화학식 II의 트리아민을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0051] 화학식 II



[0052]

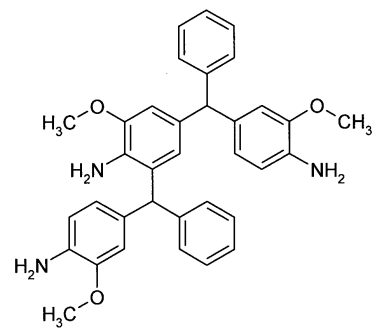
- [0053] 유리하게는, 상기 알데히드와 상기 방향족 아민의 상기 반응 혼합물은 밀폐된 오토클레이브 내에서 120 내지 250℃, 바람직하게는 140 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 140 내지 150℃에서 가열되고, 상기 반응 혼합물은 해당 온도에서 3 내지 8시간 동안, 바람직하게는 4 내지 5시간 동안 유지된다. 상기 승온은, 당해 밀폐된 오토클레이브 내의 승압을 초래한다. 또는, 상기 합성은, 상기 알데히드를 200 내지 250℃의 온도에서 그리고 대기압에서 첨가하여, 상기 아미노 화합물-염산염의 용융물 중에서 수행될 수 있다.
- [0054] 화학식 I의 염료는, 적절한 경우, 감압 및 승온하에, 통상의 공정들에 의해, 예를 들면, 알칼리 금속 염에 의한 염색, 여과 및 건조에 의해 상기 반응 매질로부터 분리될 수 있다.
- [0055] 상기 반응 및/또는 분리 조건들에 따라, 화학식 I의 염료는 자유 산으로서, 염으로서, 또는 예를 들면 알칼리 금속 이온들(예를 들면 나트륨 이온) 또는 암모늄 이온 또는 알킬암모늄 양이온(예를 들면 모노-, 디- 또는 트리메틸- 또는 -에틸암모늄 양이온)으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 함유하는 혼합된 염으로서 수득될 수 있다. 상기 염료는 통상의 기술들에 의해 자유 산으로부터 염으로 또는 혼합된 염으로 전환되거나, 염 또는 혼합된 염으로부터 자유 산으로 전환되거나, 하나의 염 형태로부터 또 다른 염 형태로 전환될 수 있다. 목적하는 경우, 상기 염료는 정용여과(diafiltration)에 의해 추가로 정제될 수 있으며, 이 경우, 원치 않는 염들 및 합성 부산물들이 조악한 음이온성 염료로부터 분리된다.
- [0056] 상기 조악한 염료 용액으로부터 원치 않는 염들 및 합성 부산물들을 제거하고 물을 부분적으로 제거하는 것은, 유리하게는, 압력을 인가함으로써 반투막에 의해 수행되며, 이에 따라, 원치 않는 염들 및 합성 부산물들이 없는 염료가 통상의 방식으로 용액으로서 또는 필요한 경우 고형체로서 수득된다.
- [0057] 화학식 I의 염료 및 이의 염은 천연 또는 합성 폴리아미드를 함유하거나 이것으로 이루어진 섬유체를 황색 내지 녹색을 띤 황색 색조로 염색 또는 인쇄하는 데에 특히 적합하다. 또한 화학식 I의 염료 및 이의 염은 잉크젯 인쇄 잉크의 제조에 적합하고, 이들 잉크젯 인쇄 잉크를 사용하여 천연 또는 합성 폴리아미드 또는 셀룰로스(예를 들면 종이)를 함유하거나 이것으로 이루어진 섬유체를 인쇄하는 데에 적합하다.
- [0058] 따라서 본 발명은, 천연 또는 합성 폴리아미드를 함유하거나 이것으로 이루어진 섬유체를 염색 및/또는 인쇄하기 위한 화학식 I의 염료, 이의 염 및 화학식 I의 염료들의 혼합물의 용도를 제공한다. 추가의 측면은, 잉크젯 인쇄 잉크의 제조, 및 천연 또는 합성 폴리아미드를 함유하거나 이것으로 이루어진 섬유체의 인쇄를 위한 이의 용도이다.
- [0059] 염색은 공지된 공정들에 따라 수행될 수 있다. 약 30 내지 140℃, 더욱 바람직하게는 80 내지 120℃, 가장 바람직하게는 80 내지 100℃의 온도에서 그리고 약 3:1 내지 40:1 범위의 액 비(liquor ratio)에서 염착 공정으로 염색하는 것이 바람직하다.
- [0060] 염색되는 기재는 예를 들면 양, 직물, 루프-형성식(loop-formingly) 편직물 또는 카페트의 형태로 존재할 수 있다. 완전히 생성된 염색물은 램스울, 캐시미어, 알파카 및 모헤어와 같은 섬세한 기재들 상에 더욱 영구적으로 가능하다. 본 발명의 염료는 미세 데니어 섬유(마이크로섬유)의 염색에 특히 적합하다.
- [0061] 본 발명에 따른 염료 및 이의 염은 공지된 산 염료들과 매우 상용성이다. 따라서, 화학식 I의 염료, 이의 염 또는 이들의 혼합물은 염색 또는 인쇄 공정에서 단독으로 사용될 수 있거나, 조합 색조(combination shade) 염색 또는 인쇄 조성물 중의 성분으로서 동일한 등급의 다른 산 염료들과 함께, 즉 예를 들면 견뢰도 특성 및 염욕(dyebath)으로부터 기재 상으로의 염착율과 같은 유사한 염색 특성들을 보유한 산 염료들과 함께 사용될 수 있다. 특히 본 발명의 염료들은 적합한 발색단을 갖는 다른 염료들과 함께 사용될 수 있다. 조합 색조 염색 또는 인쇄 조성물 중에 상기 염료가 존재하는 비율은, 수득되는 색상(hue)에 의해 지정된다.
- [0062] 화학식 I의 신규한 염료는, 위에 언급한 바와 같이, 천연 및 합성 폴리아미드, 즉, 울, 실크 및 모든 나일론 타입의 염색에 매우 유용하며, 이에 따라, 높은 견뢰도 수준, 특히 우수한 광 견뢰도 및 우수한 습윤 견뢰도(물, 알칼리성 땀)를 갖는 염색물이 수득된다. 화학식 I의 염료 및 이의 염은 높은 염착율을 갖는다. 화학식 I의 염료 및 이의 염이 빌드업(build up)하는 능력은 마찬가지로 매우 우수하다. 감별된 기재 상에서의 온-톤(on-tone) 염색물은 탁월한 품질을 갖는다. 또한 모든 염색물은 인공 광 하에서 일정한 색상을 갖는다. 또한, 데커팅(decating) 및 보일링(boiling)에 대한 견뢰도가 우수하다.
- [0063] 상기 신규한 염료의 한 가지 결정적인 이점은, 이것이 금속이 없고 매우 균일한 염색물을 제공한다는 점이다.
- [0064] 또한, 화학식 I의 본 발명의 염료는 삼원색 염색 또는 인쇄에서 황색 성분으로서 사용될 수 있다. 삼원색 염색 또는 인쇄는 모든 통상의 공지된 염색 및 인쇄 공정들, 예를 들면 연속 공정, 염착 공정, 포움(foam) 염색 공정

및 잉크젯 공정을 활용할 수 있다.

- [0065] 삼원색 염료 혼합물 중의 개별적인 염료 성분들의 조성은 목적하는 색상에 좌우된다. 갈색 색상은, 예를 들면, 바람직하게는 본 발명의 황색 성분 20 내지 40중량%, 오렌지색 또는 적색 성분 40 내지 60중량% 및 청색 성분 10 내지 20중량%를 활용한다.
- [0066] 황색 성분은, 위에 기재된 바와 같이, 단일 성분으로 또는 화학식 I에 따르는 상이한 황색의 개별 성분들의 혼합물로 이루어질 수 있다. 바람직하게는 2개 또는 3개의 조합물이 제공된다.
- [0067] 특히 바람직한 적색 및/또는 청색 성분들은 각각 W0-2002/46318 또는 W0-99/51681에 기재되어 있다.

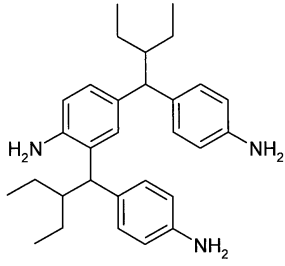
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0068] 별도의 언급이 없는 한, 아래의 실시예들에서 모든 부 및 모든 퍼센티지는 중량 기준이며 온도는 섭씨 온도이다.
- [0069] 실시예 1: (방법 A)
- [0070] 벤즈알데히드 127.2g(1.2mol), o-아니시딘 221.4g(1.8mol), 수성 염산(30%) 345g 및 물 400ml를 오토클레이브 내에서 140℃에서 6시간 동안 가열하였다.
- [0071] 상기 반응 혼합물을 얼음 1kg 및 물 중의 수산화나트륨 용액(30%) 400g에 부었다. 유기 층을 분리하고 잔류하는 o-아니시딘을 톨루엔으로 분리하였다. 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화시키고 상기 프레스 케이크(press cake)를 차가운 에탄올로 세척하였다.
- [0072] 화학식 1의 화합물을 수득하였다:
- [0073] 화학식 1



- [0074]
- [0075] 실시예 2: (방법 B)
- [0076] 아닐린 하이드로클로라이드 233.1g(1.8mol)을 질소하에 220℃에서 1ℓ 반응 용기 내에서 용융시키고, 여기에 2-에틸부티르알데히드 120g(1.2mol)을 4시간의 기간에 걸쳐 교반하에 천천히 첨가하였다.
- [0077] 환류로 인해, 상기 용융물의 온도는 최초에 약 200℃로부터 185℃로 저하되었다. 상기 온도는 1시간 동안 185℃에서 유지되었고 상기 뜨거운 용융물은 얼음 1.6kg과 수산화나트륨 용액(30%) 1.05kg의 혼합물 상에 부었다. 유기 층을 분리하고 탈염수에 의해 세척하여 염을 제거하였다.
- [0078] 톨루엔으로부터 재결정화시키고 상기 프레스 케이크를 차가운 에탄올로 세척하였다.
- [0079] 화학식 2의 화합물을 수득하였다:

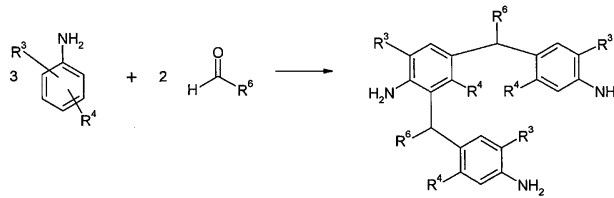
[0080] 화학식 2



[0081]











표 1

알데히드를 사용하여 출발하는, 방법 A에 따른 용액 중에서의 또는 방법 B에 따른 용융물로서의 아민의 합성



번호		R ⁶
3		CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
4		CH ₂ CH(CH ₃) ₂
5		CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
6		CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃
7		(CH ₂) ₅ CH ₃
8		(CH ₂) ₄ CH ₃
9		CH(CH ₂ CH ₃)(CH ₂) ₃ CH ₃
10		(CH ₂) ₆ CH ₃
11		(CH ₂) ₇ CH ₃
12		(CH ₂) ₈ CH ₃

[0082]

13		CH ₂ -Ph
14		Ph
15		4- Ph-CH ₃
16		4- Ph-CH(CH ₃) ₂
17		4- Ph-t-Bu
18		CH ₂ CH(CH ₃) ₂
19		CH(CH ₂ CH ₃) ₂
20		페닐
21		CH(CH ₂ CH ₃) ₂
22		CH(CH ₂ CH ₃)(CH ₂) ₃ CH ₃

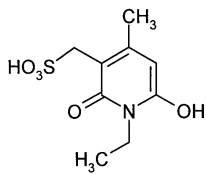
[0083]

[0084]

실시예 23:

[0085]

0 내지 5℃에서 물 200부와 수성 염산(30%) 90부 중에서, 실시예 2의 아민(2) 44.4부(0.1mol)를 아질산나트륨 20.7부(0.3mol)로 트리스-디아조화시켰다(tris-diazotised).



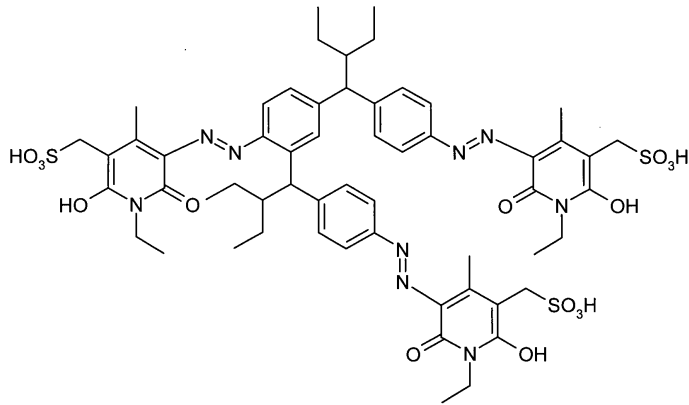
[0086]

화학식 5의 화합물 74.1부(0.3mol)를 물 350부에 용해시키고 30분에 걸쳐 빙냉된 트리스-디아조화된 용액에 첨가하였다. 30% NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 3 내지 4.5로 조정하여, 화학식 5의 염료를 수득하였으며 상기 염료는 용액 중에 존재하였다.

[0087]

$\lambda_{max} = 448nm$.

[0088] 화학식 5



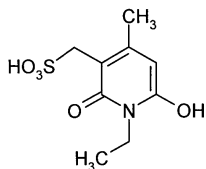
[0089]

[0090] 상기 염료는 진공하의 농축에 의해 또는 아세톤/에탄올 중에서의 침강에 의해 단리될 수 있다.

[0091] 상기 반응 혼합물은 상기 생성물의 단리 없이 염색을 위해 직접 사용될 수 있다. 화학식 5의 염료는 놀랍게도 매우 높은 수 용해도를 가지며, 화학식 5의 염료는 매우 우수한 견뢰도 특성들을 갖는 황색 염색물을 제공한다.

[0092] 실시예 24:

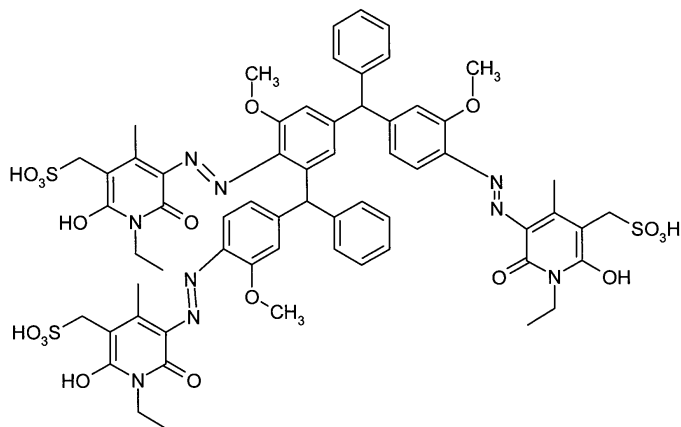
[0093] 0 내지 5°C에서 물 200부와 수성 염산(30%) 90부 중에서, 실시예 1의 아민(1) 54.6부(0.1mol)를 아질산나트륨 20.7부(0.3mol)로 디아조화시켰다.



[0094] 화학식 6의 화합물 74.1부(0.3mol)를 물 350부에 용해시키고 30분에 걸쳐 빙냉된 트리스-디아조화된 용액에 첨가하였다. 30% NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 3 내지 4.5로 조정하여, 화학식 6의 염료를 수득하였으며 상기 염료는 용액 중에 존재하였다.

[0095] $\lambda_{max} = 479nm.$

[0096] 화학식 6

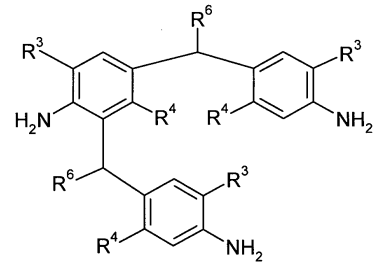


[0097]

[0098] 상기 염료는 진공하의 농축에 의해 또는 아세톤/에탄올 중에서의 침강에 의해 단리될 수 있다.

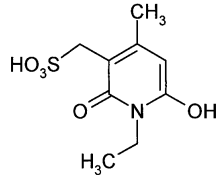
[0099] 상기 반응 혼합물은 상기 생성물의 단리 없이 염색을 위해 직접 사용될 수 있다.

[0100] 화학식 6의 염료는 매우 높은 수 용해도를 가지며, 화학식 6의 염료는 놀랍도록 매우 우수한 견뢰도 특성들을 갖는 황색 염색물을 제공한다.



의 아

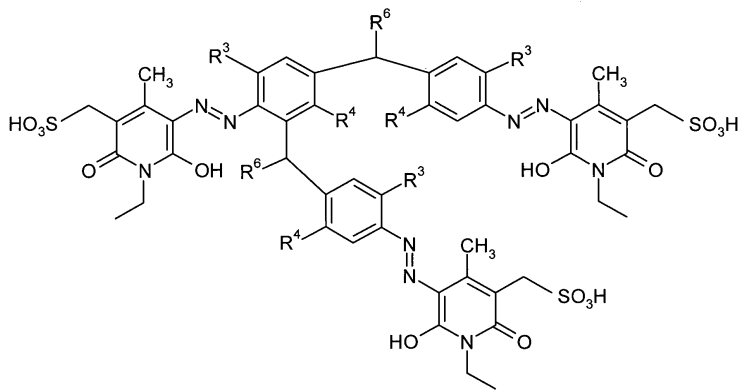
[0101] 표 2에 나타낸 아래의 화합물들은, 실시예 23 또는 24에 따라, 화학식



민을 디아조 성분로서 사용하고 화학식

의 커플링 성분과 반응시켜 합성되었으며, 여기서,

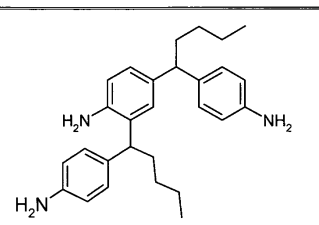
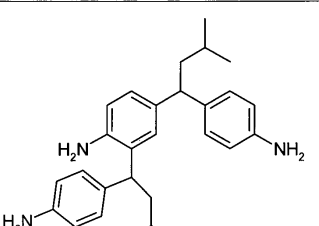
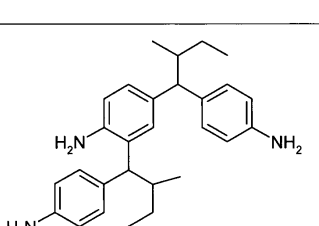
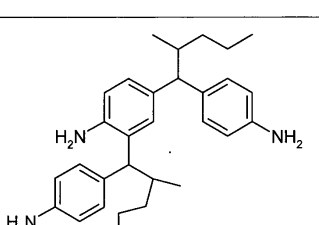
다음의 화학식의 화합물이 수득되었다:



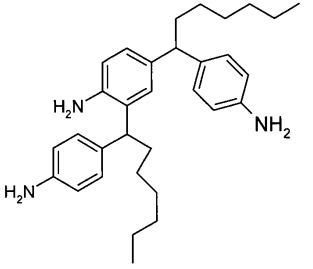
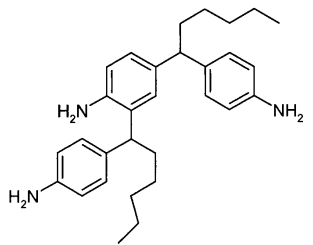
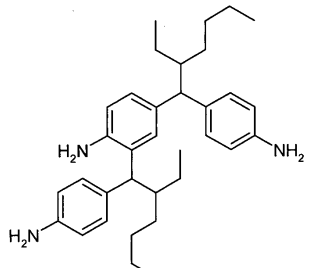
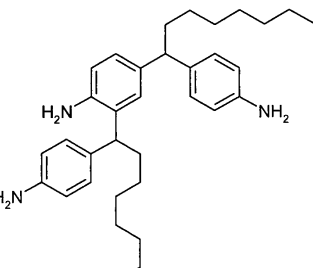
[0102]

표 2

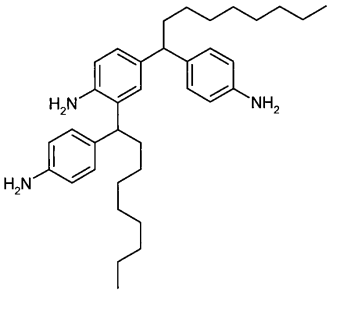
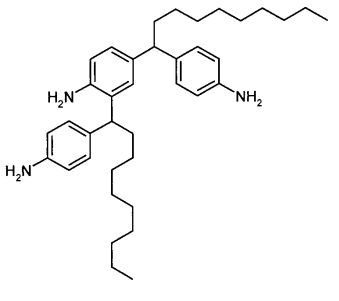
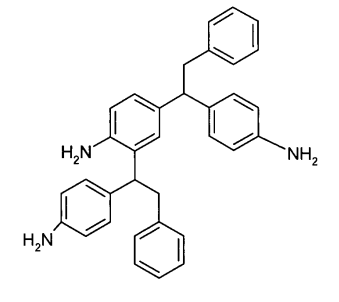
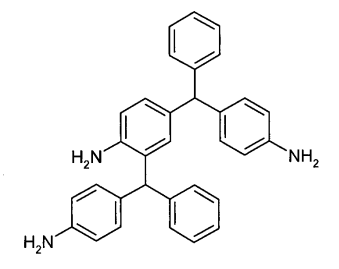
표 1로부터의 아민을 사용한 염료들의 합성
 $\lambda_{max}(\lambda_{max})$ 는 nm(나노미터: 물 중의 1% 아세트산 용액에서 측정되었다)로 표기되었다.

염료 번호	트리아민	하기 실시예 번호의 R ⁶	λ_{max}
25		3	430
26		4	435
27		5	439
28		6	438

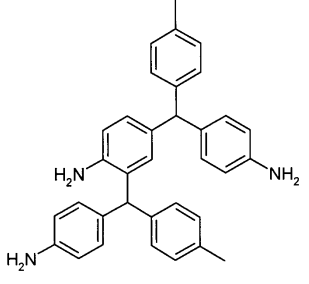
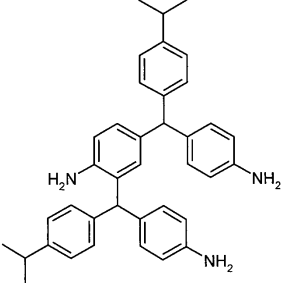
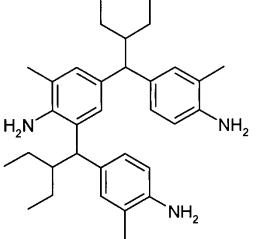
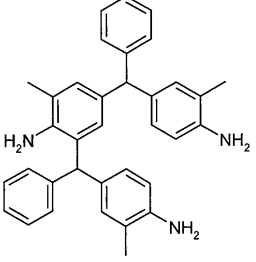
[0103]

29		7	437
30		8	436
31		9	439
32		10	434

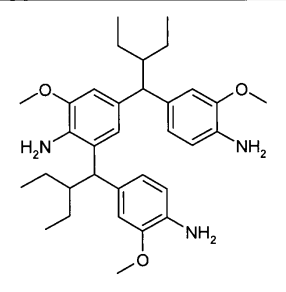
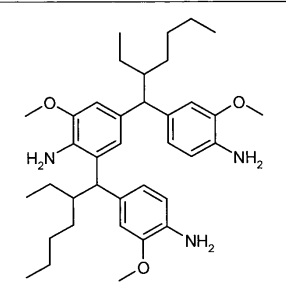
[0104]

33		11	438
34		12	440
35		13	434
36		14	436

[0105]

37		15	434
38		16	439
39		19	441
40		20	448

[0106]

41		21	471
42		22	466

[0107]

[0108]

사용 실시예 A

[0109]

40℃에서, 물 2000부, 약하게 양이온 활성인 균염제(이는 에톡시화된 아미노프로필 지방산 아미드를 기본으로 하고 이는 염료에 대한 친화도를 갖는다) 1부, 실시예 23의 염료 0.25부로 이루어지고 40% 아세트산 1 내지 2부에 의해 pH 5로 조정된 염욕(dyebath)을, 나일론-6 패브릭 100부와 함께 도입하였다. 40℃에서 10분 후에, 상기 염욕을 1℃/분의 속도로 98℃로 가열하고 이어서 45 내지 60분 동안 비등되도록 둔다. 이후에 이를 15분에 걸쳐 70℃로 냉각시킨다. 염색물을 상기 염욕으로부터 제거하고, 열수로 세정하고 이어서 냉수로 세정하고 건조시킨다. 수득된 생성물은 우수한 광 견뢰도 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 폴리아미드 염색물이다.

[0110]

사용 실시예 B

[0111]

40℃에서, 물 2000부, 약하게 양이온 활성인 균염제(이는 에톡시화된 아미노프로필 지방산 아미드를 기본으로 하고 이는 염료에 대한 친화도를 갖는다) 1부, 실시예 23의 염료 0.3부로 이루어지고 40% 아세트산 1 내지 2부에 의해 pH 5.5로 조정된 염욕을, 나일론-6,6 패브릭 100부와 함께 도입하였다. 40℃에서 10분 후에, 상기 염욕을 1.5℃/분의 속도로 120℃로 가열하고 이어서 해당 온도에서 15 내지 25분 동안 비등되도록 둔다. 이후에 이를 25분에 걸쳐 70℃로 냉각시킨다. 염색물을 상기 염욕으로부터 제거하고, 열수로 세정하고 이어서 냉수로 세정하고 건조시킨다. 수득된 생성물은 우수한 균염도를 갖고 우수한 광 견뢰도 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 폴리아미드 염색물이다.

[0112]

사용 실시예 C

[0113]

40℃에서, 물 4000부, 약하게 양쪽성인 균염제(이는 설페이트화된 에톡시화된 지방산 아미드를 기본으로 하고 이는 염료에 대한 친화도를 갖는다) 1부, 실시예 23의 염료 0.4부로 이루어지고 40% 아세트산 1 내지 2부에 의해 pH 5로 조정된 염욕을, 울 패브릭 100부와 함께 도입하였다. 40℃에서 10분 후에, 상기 염욕을 1℃/분의 속도로 가열하여 비등시키고 이어서 40 내지 60분 동안 비등되도록 둔다. 이후에 이를 20분에 걸쳐 70℃로 냉각시킨다. 염색물을 상기 염욕으로부터 제거하고, 열수로 세정하고 이어서 냉수로 세정하고 건조시킨다. 수득된 생성물은 우수한 광 견뢰도 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 울 염색물이다.

[0114]

사용 실시예 D

[0115]

직조된 나일론-6 재료 100부를

[0116]

실시예 23의 염료

40부,

[0117]

우레아

100부,

[0118]

부틸디글리콜을 기본으로 하는 비이온성 가용화제

20부,

[0119]

아세트산(pH 4로 조정하기 위한)

15 내지 20부,

- [0120] 에톡시화된 아미노프로필 지방산 아마이드를 기본으로 하고 염료에 대한 친화도를 갖는 약하게 양이온 활성인 균 염제 10부,
- [0121] 및
- [0122] 물(패딩액(padding liquor)을 1000부로 하기 위한) 810 내지 815부
- [0123] 로 이루어진 50℃ 액으로 패딩(padding)시킨다.
- [0124] 이에 따라 함침된 상기 재료를 롤 업(roll up)하고, 정착시키시 위해, 포화 증기 조건하에 85 내지 98℃에서 3 내지 6시간 동안 스티밍 챔버(steaming chamber) 내에 둔다. 이어서 염색물을 열수로 세정하고 이어서 냉수로 세정하고 건조시킨다. 수득된 생성물은 상기 시편(piece)에서 우수한 균염도를 갖고 우수한 광 견뢰도 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 나일론 염색물이다.
- [0125] 사용 실시예 E
- [0126] 나일론-6으로 이루어지고 합성 베이스 패브릭을 갖는 직물 컷 파일(cut pile) 시트 재료를, 1000부당
- [0127] 실시예 23의 염료 1부,
- [0128] 캐롭 분말 에테르(carob flour ether)를 기본으로 하는 시판용 증점제 4부,
- [0129] 고급 알킬페놀의 비이온성 에틸렌 옥사이드 부가물 2부,
- [0130] 60% 아세트산 1부
- [0131] 를 함유하는 액으로 패딩시킨다.
- [0132] 이어서, 1000부당 다음의 성분들:
- [0133] 시판중인 알콕시화된 지방산 알킬아민 20부
- [0134] 캐롭 분말 에테르를 기본으로 하는 시판용 증점제 20부
- [0135] 를 함유하는 페이스트로 인쇄한다.
- [0136] 상기 인쇄물을 100℃에서 포화 증기 중에서 6분 동안 정착시키고, 세정하고 건조시킨다. 수득된 생성물은 황색 및 백색 패턴을 갖는 균일-염색된(level-coloured) 커버 재료이다.
- [0137] 사용 실시예 A 내지 E는 염료 24 내지 42를 사용하여 수행되며 유사한 결과물을 얻는다.
- [0138] 사용 실시예 F
- [0139] 실시예 23의 염료 3부를 60℃에서 탈염수 82부 및 디에틸렌 글리콜 15부에 용융시킨다. 실온으로 냉각시켜 오렌지색 인쇄 잉크를 제공하며, 이는 종이 또는 폴리아미드 및 울 직물 상에서의 잉크젯 인쇄에 매우 고도로 적합하다.
- [0140] 사용 실시예 F는 염료 24 내지 42를 사용하여 수행되며 유사한 결과물을 얻는다.
- [0141] 사용 실시예 G
- [0142] 물 1000부, 하소된 글라우버 염 80부, 나트륨 니트로벤젠-3-설포네이트 1부 및 실시예 23으로부터의 염료 1부로 이루어진 염욕을 10분 동안 80℃로 가열한다. 이어서, 머서리화가공된 코튼(mercerized cotton) 100부를 첨가한다. 이어서 80℃에서 5분 동안 염색하고 이어서 15분 동안 95℃로 가열한다. 95℃에서 10분 후에, 탄산나트륨 3부를 첨가하고, 20분 후에 탄산나트륨 7부를 추가로 첨가하고 95℃에서 30분 후에 또 다른 탄산나트륨 10부를 첨가한다. 후속적으로 95℃에서 60분 동안 염색을 계속한다. 이어서 염색된 재료를 상기 염욕으로부터 제거하고 흐르는 탈염수에서 3분 동안 세정한다. 이어서, 1회당, 비등하는 탈염수 5000부 중에서 10분 동안 세척하는 것을 2회 수행하고, 60℃에서 3분 동안 흐르는 탈염수에서 후속 세정하고, 1분 동안 차가운 수돗물로 세정한다. 건조시켜, 우수한 견뢰도를 갖는 광택있는 황색 코튼 염색물을 제공한다.
- [0143] 사용 실시예 H
- [0144] 실시예 23의 염료 0.2부를 열수 100부에 용해시키고 상기 용액을 실온으로 냉각시킨다. 당해 용액을, 홀랜더(Hollander) 중에서 물 2000부 중에서 비팅(beatng)된, 화학적 표백된 아황산염 펄프 100부에 첨가한다. 혼합한지 15분이 지난 후에 상기 염료를 통상의 방식으로 수지 사이즈(resin size) 및 황산암모늄으로 사이징

(sizing)한다. 당해 염료로부터 제조된 종이는 우수한 습윤 견뢰도를 갖는 황색 색조이다.

[0145] 사용 실시예 G 및 H는 염료 24 내지 42를 사용하여 수행되며 유사한 결과물을 얻는다.