

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C09B 67/22

C09B 62/503

D06P 1/38

(45) 공고일자 1999년 10월 15일

(11) 등록번호 10-0226525

(24) 등록일자 1999년 07월 28일

(21) 출원번호 10-1992-0013546

(22) 출원일자 1992년 07월 29일

(65) 공개번호 특 1993-0004409

(43) 공개일자 1993년 03월 22일

(30) 우선권주장 91-217950 1991년 08월 02일 일본(JP)

(73) 특허권자 스미또모 가가꾸 고오교오 가부시끼가이샤 고사이 아끼오

일본국 오사카후 오사카시 주오구 기따하마 4쪽메 5-33

(72) 발명자 후지이미와고

일본국 시이다마켓 이루마시 오아자가 미후지사와 424-8 NTT 3-401

하라다나오끼

일본국 오오사카후 이바라기시 구와따죠 2-1 3-315

하시즈메슈헤이

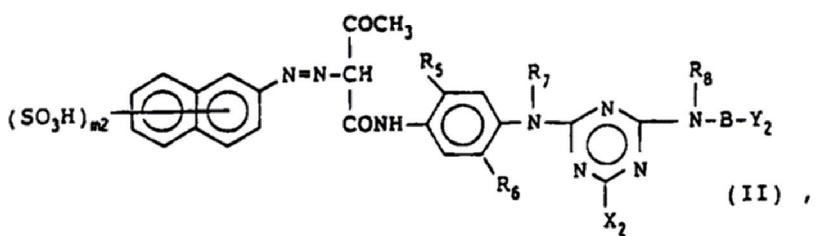
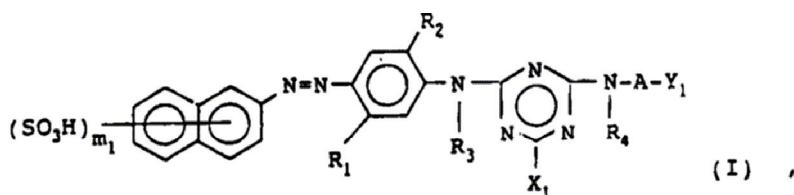
일본국 오오사카후 오오사카시 미야코지마구 도모부찌죠 1-4-3-705

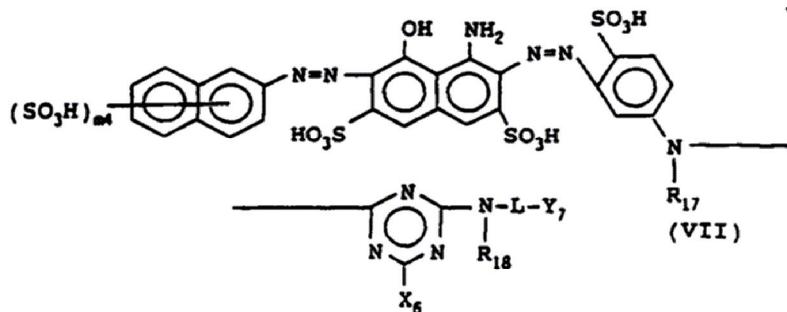
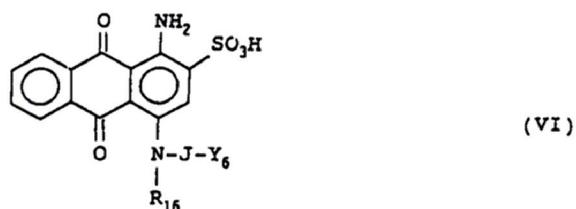
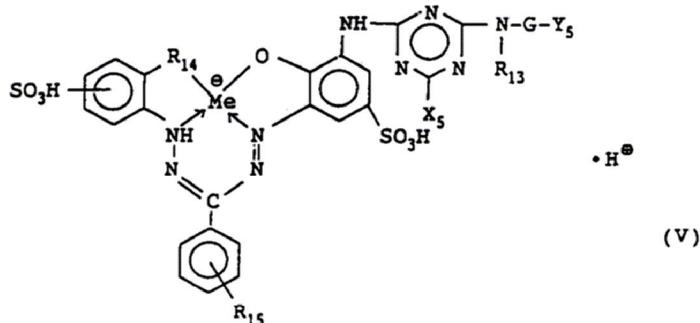
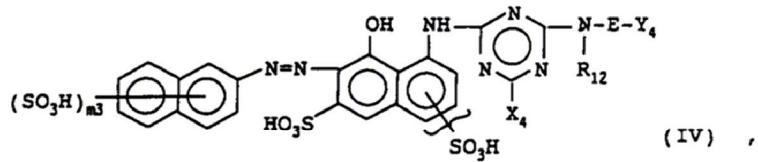
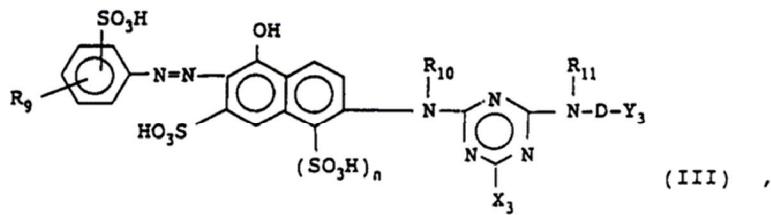
(74) 대리인 송재현, 한규환

심사관 : 이하연**(54) 섬유반응 염료조성물 및 이 조성물을 이용한 섬유재료의 염색 또는 날염방법****요약**

본 발명은 셀룰로스계 섬유재료 또는 이 섬유 재료를 함유하는 재료를 우수한 빌드업성 및 재현성이 균일하게 염색 또는 날염할 수 있고, 여러 견뢰성이 우수한 염색물 또는 날염물을 얻을 수 있는 섬유반응 염료 조성물을 제공한다.

본 발명은 섬유 조성물이 일반식(I) 및 (II)로 표시되는 반응염료 그룹으로부터 선택된 적어도 1종의 황색염료, 일반식(III) 및 (IV)로 표시되는 반응염료 그룹으로부터 선택된 적어도 1종의 적색염료 및 일반식(V) 내지 (VII)로 표시되는 반응염료 그룹으로부터 선택된 적어도 1종의 청색염료 각각을 함유하는 조성물이라면, 유리산 형의 다음 일반식(I) 내지 (VII)로 각각 표시되는 반응염료 그룹으로부터 선택된 적어도 5종의 반응염료로 이루어진 섬유반응염료 조성물에 대한 것이다.





상기식에서, R_1 및 R_2 는 각각 수소, 알킬, 우레이도 등이고, R_5 및 R_6 는 각각 수소, 설포 등이고, R_3 ,



R_4 , R_7 내지 R_{13} 및 R_{15} 내지 R_{18} 은 각각 수소, 알킬 등이고, R_{14} 는 $-O-$ 또는 $-CO-$ 이고, A , B , D , E , G , J 및 L 은 각각 페닐렌등이고, X_1 내지 X_6 은 각각 할로겐이고, Y_1 내지 Y_7 은 각각 $-SO_2CH=CH_2$ 또는 $-SO_2C_2H_4Z$ (여기에서, Z 는 알카리 작용에 의해 분리 할 수 있는 그룹임)이고, m_1 내지 m_4 는 각각 1 내지 3의 정수이고, 그리고 n 은 0 또는 10이다.

명세서

[발명의 명칭]

섬유반응염료 조성물 및 이 조성물을 이용한 섬유재료의 염색 또는 날염방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 섬유반응 염료 조성물 및 이 조성물을 이용한 섬유재료의 염색 또는 날염방법에 관한 것이다.

섬유반응 염료는 이들의 우수한 염료특성 때문에 섬유재료, 특히 셀룰로스계 섬유재료의 염색에 광범위하게 사용된다. 섬유반응 염료를 사용하여 섬유재료의 염색에 있어서, 황색, 적색 및 청색 반응염료를 삼원색으로서 사용하여 이들을 적절하게 혼합하여 염색 또는 날염을 수행하는 방법이 유용한 것으로 알려져 있다. 삼원색으로서 사용되는 반응염료에 있어서, 각각의 염료는 빌드업성, 균형성 및 염색의 재현성이 우수하고, 삼원색의 염료는 염착속도가 같고, 염색온도 의존성이 균일하고, 그리고 상용성이 양호하고; 그리고 삼원색의 염료는 광견뢰도, 땀-광견뢰도, 세탁견뢰도 및 염소화수 견뢰도를 포함하는 여러 견뢰성면에서 우수하고, 이를 견뢰도는 동일 수준인 것이 요구된다.

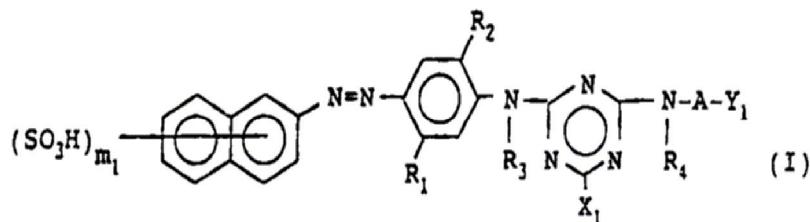
특히, 균형성 및 염색의 재현성에 대해 최근의 섬유재료의 종류 및 형태의 다양화, 공장의 자동화 및 염색시간 단축에 근거한 조작의 간략화하는 경향과 함께 균형성 및 염색의 재현성면에서 더욱 향상된 반응 염료가 강력하게 요구되고 있다.

삼원색의 각각의 염료에 대한 빌드업성이 서로 상이할 경우나 각각의 염료를 독립적으로 염색에 사용한 염색성이 염색을 위해 적절하게 혼합한 염료를 사용하는 것과 상이한 경우, 최근에 광범위하게 사용되는 컴퓨터 칼라 메칭 시스템에 의한 색의 조합은 거의 달성할 수 없다.

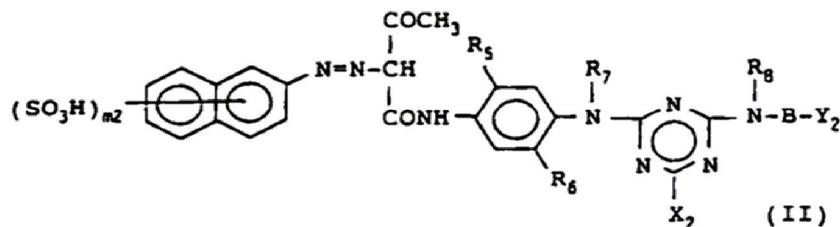
이들 삼원색 염료의 염착속도와 염색온도 의존성이 각각 상이할 경우에는 염색도중에 불균일 염색이 발생하는 불량한 균등성의 문제와 염색 룻트간에 색상 차이가 발생하는 염색의 불량한 재현성 문제가 발생한다. 삼원색의 각 염료에 대한 견뢰도가 동일수준이 아닐 경우에는, 광견뢰도, 땀-광 견뢰도, 세탁견뢰도 및 염소화수 견뢰도의 모든 테스트에서 현저한 변색이 관찰되고, 양호한 염색물을 거의 얻을 수 없다.

본 발명자들은 삼원색을 사용하여 반응염료의 염색 및 날염에서의 반응 염료의 여러 문제점을 해결할 목적으로 광범위한 연구를 실시한 결과 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명은 염료조성물이 일반식(I) 및 (II)로 표시되는 반응염료의 그룹으로부터 선택된 적어도 1종의 황색 반응염료, 일반식(III) 및 (IV)로 표시되는 반응염료의 그룹으로부터 선택된 적어도 1종의 적색 반응염료 및 일반식(V)내지(VII)로 표시되는 반응염료의 그룹으로부터 선택된 적어도 1종의 청색 반응염료를 함유하는, 편의상 유리산 형의 다음 일반식(I) 내지(VII)로 표시되는 반응염료의 그룹으로부터 선택된 적어도 5종의 반응염료를 함유한다면 편의상 유리산 형의 다음 일반식(I) 내지(VII)로 표시되는 반응염료의 그룹으로부터 선택된 적어도 5종의 반응염료를 함유하는 섬유반응염료 조성을 섬유반응염료 조성을 및 반응염료 조성을 사용하여 섬유재료를 염색 또는 날염하는 방법을 제공한다.

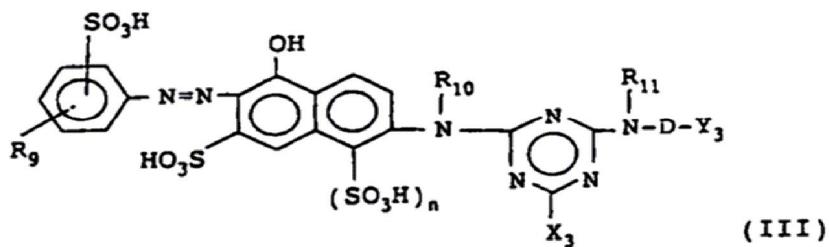


상기식에서, m_1 은 1내지 3의 정수이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아실아미노 또는 우레이도이고, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 비치환되거나 치환된 알킬이고, A는 비치환되거나 치환된 페닐렌 또는 나프탈렌이고, X_1 은 할로겐이고, 그리고 Y_1 은 $-SO_2 CH=CH_2$ 또는 $-SO_2 CH_2CH_2 Z_1$ (여기에서, Z_1 은 알카리 작용에 의해 분리 할 수 있는 그룹임)이다.

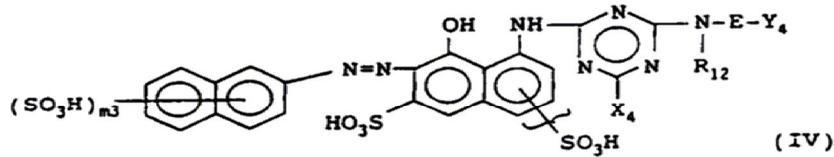


상기식에서, m_2 은 1내지 3의 정수이고, R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 설포, 알킬 또는 알콕시이고, R_7 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소 또는 비치환되거나 치환된 알킬이고, B는 비치환되거나 치환된 페닐렌 또는 나프탈렌이고, X_2 는 할로겐이고, 그리고 Y_2 는 $-SO_2 CH=CH_2$ 또는 $-SO_2 CH_2CH_2 Z_2$ (여기에서, Z_2 는 알

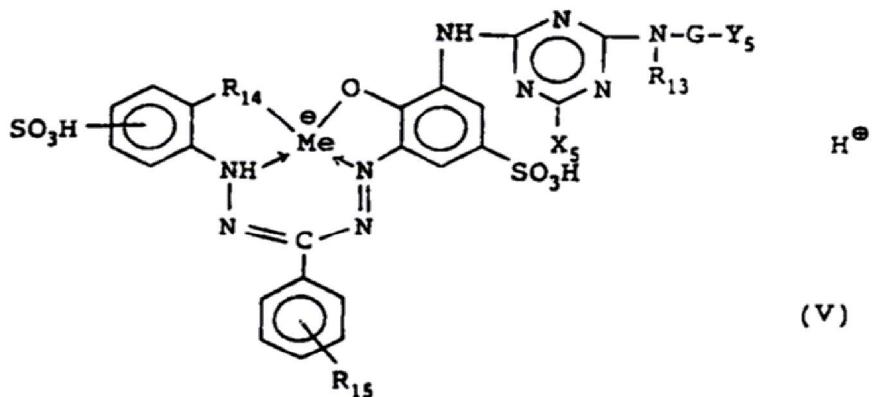
카리 작용에 의해 분리 할 수 있는 그룹임)이다.



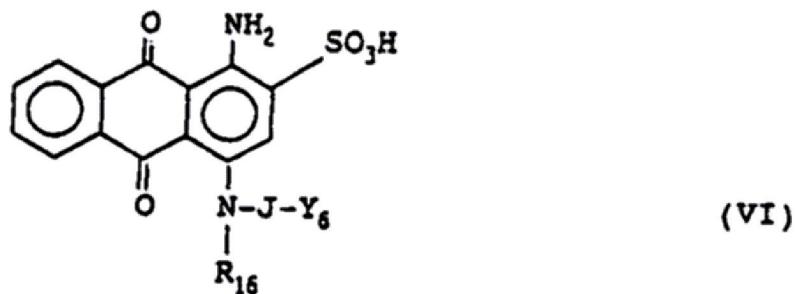
상기식에서, n 은 0 또는 1이고, R_9 은 수소, 알킬 또는 알콕시이고, R_{10} 및 R_{11} 은 각각 독립적으로 수소 또는 비치환되거나 치환된 알킬이고, D는 비치환되거나 치환된 페닐렌 또는 나프탈렌이고, X_3 는 할로겐이고, 그리고 Y_3 는 $-SO_2 CH=CH_2$ 또는 $-SO_2 CH_2CH_2 Z_3$ (여기에서, Z_3 은 알카리 작용에 의해 분리 할 수 있는 그룹임)이다.



상기식에서, m_3 는 1 내지 3의 정수이고, R_{12} 는 수소 또는 비치환되거나 치환된 알킬이고, E는 비치환되거나 치환된 페닐렌 또는 나프탈렌이고, X_4 는 할로겐이고, 그리고 Y_4 는 $-SO_2 CH=CH_2$ 또는 $-SO_2 CH_2CH_2 Z_4$ (여기에서, Z_4 는 알카리 작용에 의해 분리 할 수 있는 그룹임)이다.

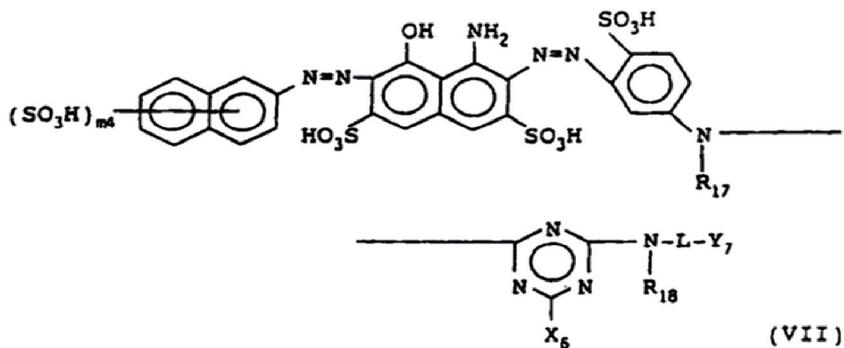


상기식에서, R_{13} 은 수소 또는 비치환되거나 치환된 알킬이고, R_{14} 는 $-O-$ 또는 [스캔]이고, R_{15} 는 수소, 메틸, 에틸, 니트로, 솔포 또는 염소이고, G는 비치환되거나 치환된 페닐렌 또는 나프탈렌이고, Me는 원자 번호 27내지 29의 금속이온이고, X_5 는 할로겐이고, 그리고 Y_5 는 $-SO_2 CH=CH_2$ 또는 $-SO_2 CH_2CH_2 Z_5$ (여기에서, Z_5 는 알카리 작용에 의해 분리 할 수 있는 그룹임)이다.



상기식에서, R_{16} 은 수소 또는 비치환되거나 치환된 알킬이고, J는 비치환되거나 치환된 페닐렌 또는 나프탈렌이고, 그리고 Y_6 는 $-SO_2 CH=CH_2$ 또는 $-SO_2 CH_2CH_2 Z_6$ (여기에서, Z_6 은 알카리 작용에 의해 분리 할 수 있

는 그룹임)이다.

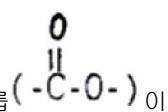


상기식에서, m_4 는 1내지 3의 정수이고, R_{17} 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소 또는 비치환되거나 치환된 알킬이고, L 은 비치환되거나 치환된 페닐렌 또는 나프탈렌이고, X_6 는 할로겐이고, 그리고 Y_7 는 $-SO_2CH=CH_2$ 또는 $-SO_2CH_2CH_2Z_7$ (여기에서, Z_7 은 알카리 작용에 의해 분리 할 수 있는 그룹임)이다.

상기 일반식(I), (II), (III), (IV), (V), (VI) 및 (VII)에서, R_1 , R_2 , R_5 및 R_6 로 표시되는 알킬그룹 및 알콕시 그룹은, 예를 들면 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 등의 $C_1 \sim C_4$ 알킬그룹 또는 $C_1 \sim C_4$ 알콕시그룹이 바람직하다. 이들중 메틸그룹 및 메톡시그룹이 특히 바람직하다. R_1 및 R_2 로 표시되는 아실아미노그룹의 예를 들면 아세틸아미노, 프로피온일아미노등을 포함한다. R_1 및 R_2 중 하나가 수소이고, 다른 하나가 우레이도 그룹인 것이 특히 바람직하다.

R_5 및 R_6 에 대해서, 이들 중 하나가 설포그룹인 것이 바람직하다.

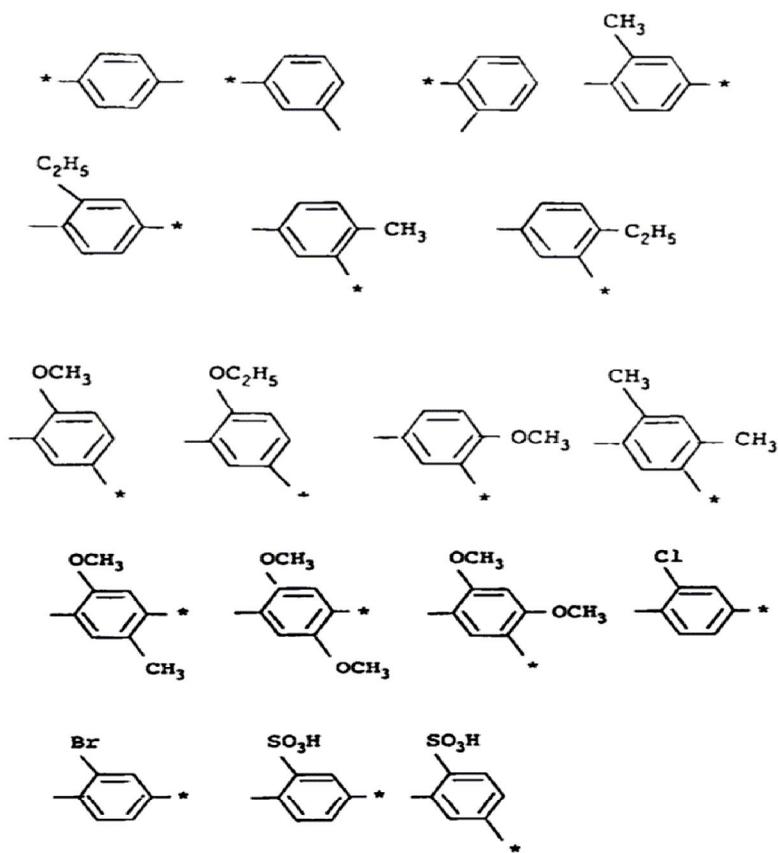
R_3 , R_4 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{17} 및 R_{18} 의 예를 들면 수소원자 그리고 메틸, 애틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, 이소부틸, 2차-부틸, 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 3-히드록시프로필, 2-히드록시부틸, 3-히드록시부틸, 4-히드록시부틸, 2,3-디히드록시부틸, 3,4-디히드록시부틸, 시아노메틸, 2-시아노에틸, 3-시아노프로필, 메톡시메틸, 에톡시메틸, 2-메톡시에틸, 2-에톡시에틸, 3-메톡시프로필, 3-에톡시프로필, 2-히드록시-3-메톡시프로필, 클로로메틸, 브로모메틸, 2-클로로에틸, 2-브로모에틸, 3-클로로프로필, 3-브로모프로필, 4-클로로부틸, 4-브로모부틸, 카르복시메틸, 2-카르복시에틸, 3-카르복시프로필, 4-카르복시부틸, 1,2-디카르복시에틸, 카바모일메틸, 2-카바모일에틸, 3-카바모일프로필, 4-카바모일부틸, 메톡시카르보닐메틸, 에톡시카르보닐메틸, 2-메톡시카르보닐에틸, 2-에톡시-카르보닐에틸, 3-메톡시카르보닐프로필, 3-에톡시카르보닐프로필, 4-메톡시카르보닐부틸, 4-에톡시카르보닐부틸, 메틸카르보닐옥시메틸, 2-메틸카르보닐옥시에틸, 2-에틸카르보닐옥시에틸, 3-메틸카르보닐옥시프로필, 3-에틸카르보닐옥시프로필, 4-에틸카르보닐부틸, 설포메틸, 2-설포에틸, 3-설포프로필, 4-설포부틸, 설파모일메틸, 2-설파모일에틸, 3-설파모일프로필, 4-설파모일부틸등과 같은 히드록시, 시아노, $C_1 \sim C_4$ 알콕시, 카르복시, 카바모일, $C_1 \sim C_4$ 알콕시카바모일, $C_1 \sim C_4$ 알킬 카르보닐옥시, 설포, 설파모일 또는 할로겐으로 바치환되거나 치환된 $C_1 \sim C_4$ 알킬그룹이다. 이들중 수소원자, 메틸그룹 및 애틸그룹이 특히 바람직하다. R_9 로 표시되는 알킬그룹 및 알콕시그룹은 예를 들면 $C_1 \sim C_4$ 알콕시그룹이고, 이들중 메틸그룹, 애



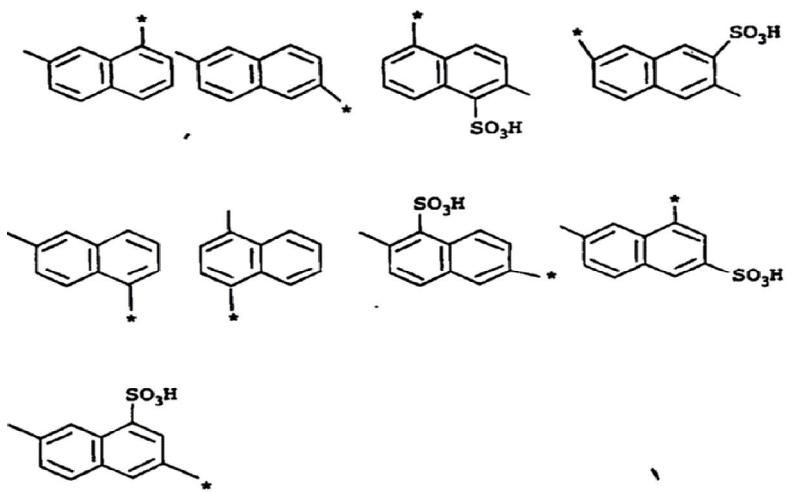
틸그룹, 메톡시그룹 및 에톡시그룹이 바람직하다. R_{14} 로서는 카르보닐옥시그룹이 특히 바람직하다. R_{15} 로서는 수소원자가 특히 바람직하다. R_{16} 으로서는 수소원자가 특히 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기 일반식(I), (II), (III), (IV), (V), (VI) 및 (VIII)에서 A, B, D, E, G, J 및 L로 표시되는 바치환되거나 치환된 페닐렌 그룹은 예를 들면 $C_1 \sim C_4$ 알킬, 바람직하기는 메틸 및 애틸, 메톡시 및 에톡시와 같은 $C_1 \sim C_4$ 알콕시, 염소 및 브롬과 같은 할로겐 그리고 설포로 구성된 그룹으로부터 선택된 치환체로 각각 독립적으로 단- 또는 이-치환되거나 바치환된 페닐렌 그룹이 바람직하다.

그룹들의 예는 다음과 같다.



상기식에서, 별표로 표시된 결합은 $-Y_1$, $-Y_2$, $-Y_3$, $-Y_4$, $-Y_5$, $-Y_6$, 또는 $-Y_7$ 에 연결하는 결합을 나타낸다. 나프탈렌 그룹은 하나의 설포그룹이 비치환되거나 치환될 수 있다. 이들 그룹중의 하나의 예는 다음과 같다 :



상기식에서, 별표로 표시된 결합은 $-Y_1$, $-Y_2$, $-Y_3$, $-Y_4$, $-Y_5$, $-Y_6$, 또는 $-Y_7$ 에 연결하는 결합을 나타낸다.

상기 일반식(V)에서 Me로 표시되는 원자번호 27내지 29의 금속이온은 구리이온이 바람직하다.

알카리의 작용에 의해 분리할 수 있는, Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_5 , Z_6 또는 Z_7 로 표시되는 그룹의 예를 들면, 황산에스테르 그룹, 티오향산 에스테르 그룹, 인산 에스테르 그룹, 아세트산 에스테르 그룹, 할로겐 원소등을 포함한다.

본 발명에서 언급된 알킬그룹 및 알콕시 그룹은 달리 언급하지 않는 한 각각 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬 및 알콕시 그룹을 의미한다.

일반식(I)의 반응염료는 일본특허 공보 제56-15481호에,

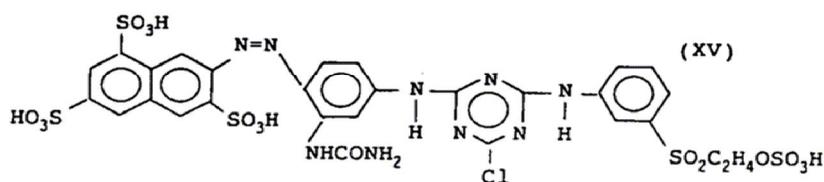
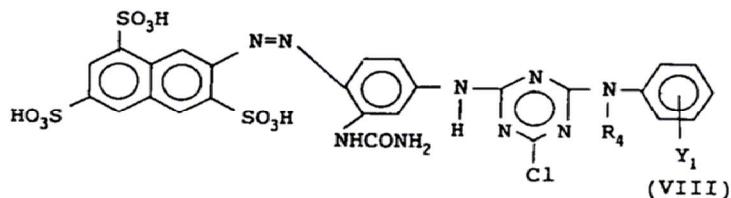
일반식(II)의 반응염료는 일본특허 공보 제61-155469호에,

일반식(III)의 반응염료는 일본특허 공보 제50-178호에,

일반식(IV)의 반응염료는 일본특허 공보 제57-89679호에,
 일반식(V)의 반응염료는 일본특허 공보 제59-15451호에,
 일반식(VI)의 반응염료는 일본특허 공보 제26-1989호에,
 일반식(VII)의 반응염료는 일본특허 공보 제56-128380호에,

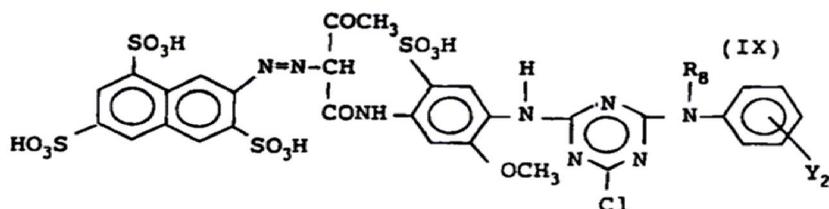
각각 이미 공지되어 있다. 이들 특허 명세서에 기술된 방법에 따라 각각의 반응염료를 제조할 수 있다.

본 발명에 사용된 일반식(I)로 표시되는 반응염료는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 유리산 형의 다음 일반식(VIII)로 표시되는 반응염료가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 유리산 형의 다음 일반식(XV)로 표시되는 반응염료이다.

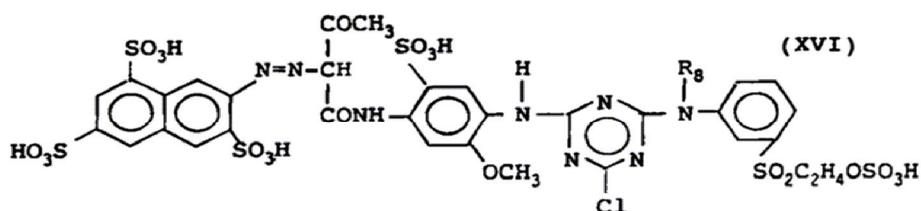


상기식에서, R_4 및 Y_1 은 상기에 정의된 바와 같다.

본 발명에 사용된 일반식(II)로 표시되는 반응염료는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 유리산 형의 다음 일반식(IX)로 표시되는 반응염료가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 유리산 형의 다음 일반식(XVI)로 표시되는 반응염료이다.



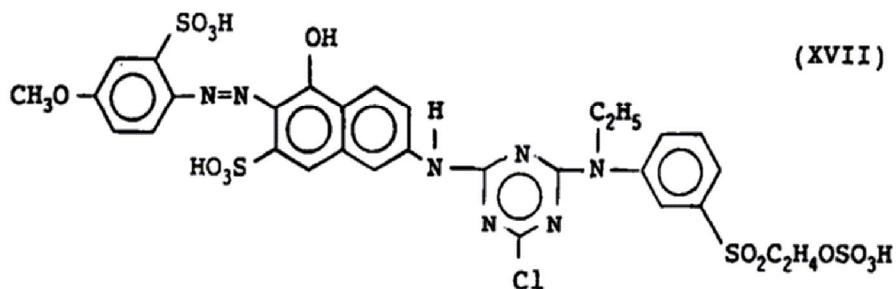
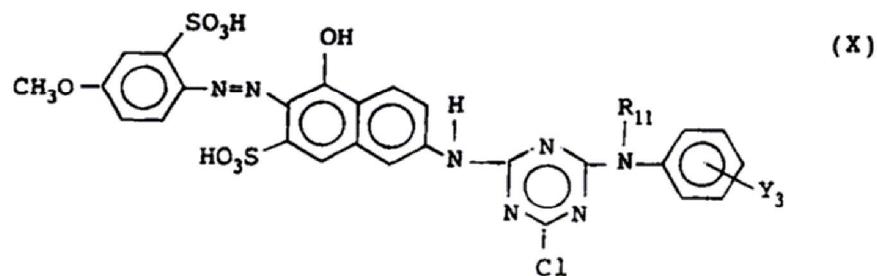
상기식에서, R_8 및 Y_2 는 상기에 정의된 바와 같다.



상기식에서, R_8 는 상기에 정의된 바와 같고, 수소원자, 메틸그룹 또는 에틸그룹이 바람직하다.

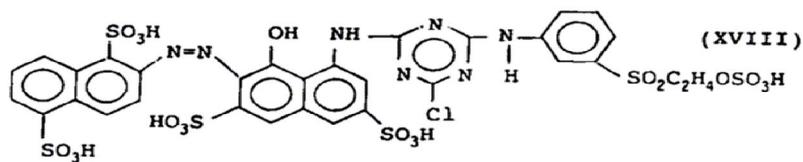
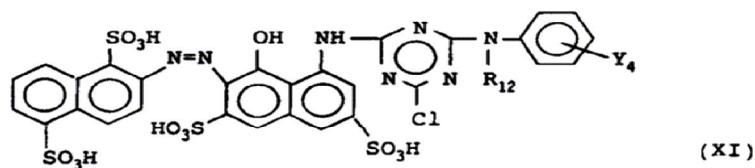
일반적으로(III)으로 표시되는 반응염료는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 유리산 형의 다음 일반식(X)로 표시되는 반응염료가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 유리산 형의 다음 일반식(XVII)로 표시되는 반

응용료이다.



상기식에서, R_{11} 및 Y_3 는 상기에 정의된 바와 같다.

일반식(IV)로 표시되는 반응염료는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 유리산 형의 다음 일반식(XI)로 표시되는 반응염료가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 유리산 형의 다음 일반식(XVIII)로 표시되는 반응염료이다.



상기식에서, R_{12} 및 Y_4 는 상기에 정의된 바와 같다.

일반식(V)로 표시되는 반응염료가 특별히 한정되는 것은 아니지만, 유리산 형의 다음 일반식(XII)로 표시되는 반응염료가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 유리산 형의 다음 일반식(XIX)로 표시되는 반응염료