	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0105475 (43) 공개일자 2014년09월01일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09B 33/06 (2006.01) C09B 67/00 (2006.01) D06P 1/06 (2006.01) D06P 3/06 (2006.01) D06P 3/24 (2006.01) D06P 3/32 (2006.01)		(71) 출원인 훈츠만 어드밴스트 머티리얼스(스위처랜드) 게엠베하 스위스 체하-4057 바젤 클리벡슈트라쎄 200
(21) 출원번호 10-2014-7016439	(72) 발명자 뮐러 알렉산더 독일 79576 바일 암 라인 펠트가르텐슈트라쎄 7 힐데브란트 라이너 독일 79539 뢰라흐 뮐링거슈트라쎄 60 달레-노가레 시로 스위스 체하-4052 바젤 렌벡 95	
(22) 출원일자(국제) 2012년11월26일 심사청구일자 없음	(74) 대리인 장훈	
(85) 번역문제출일자 2014년06월17일		
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/073572		
(87) 국제공개번호 WO 2013/087400 국제공개일자 2013년06월20일		
(30) 우선권주장 11193426.1 2011년12월14일 유럽특허청(EPO)(EP)		

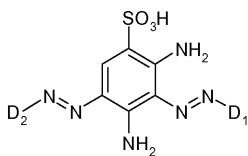
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 아조 염료들

(57) 요약

본 발명은, 화학식 1의 염료들, 이들 염료들을 함유하는 2색성 및 3색성 혼합물들, 및 하이드록실 그룹-함유 또는 질소-함유 섬유 재료들을 염색 또는 날염하기 위한 이들 염료들의 용도에 관한 것이다.

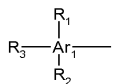
화학식 1



상기 화학식 1에서,

D₁ 및 D₂는 각각, 화학식 2의 라디칼을 나타낸다:

화학식 2



상기 화학식 2에서,

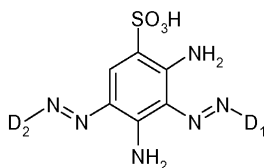
Ar₁은 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 방향족 화합물의 4가 라디칼을 나타내고, R₁, R₂ 및 R₃은 각각 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 할로젠, -OH, -CN, -NO₂, -CF₃, -SO₃H, -NHCOR₄, -COOR₅, -CONR₆R₇, -SO₂NR₈R₉, -NR₁₀SO₂R₁₁, -SO₂R₁₃⁻ 또는 -ZCH₂CH₂Q이고, 여기서, Z는 -O-, -SO₂-, -NR₁₂-, -CONH- 또는 -NHCO-이고, Q는 -OH, C₁-C₁₂알킬, -SO₂R₁₃⁻, -NHR₁₄-, -OCH₂CH₂OH, -SO₂CH₂CH₂OH 또는 -NHCH₂CH₂OH를 나타내고, R₄는 C₁-C₁₂알킬이고, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄는 각각 서로 독립적으로, 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고, R₁₁은 C₁-C₁₂알킬이고, 단, 잔기 D₁ 및 D₂ 중 적어도 하나는, R₃이 -COOR₅, -SO₂NR₈R₉, -SO₂R₁₃⁻ 또는 -ZCH₂CH₂Q인, 화학식 2의 라디칼이다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1의 염료.

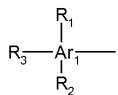
화학식 1



상기 화학식 1에서,

D_1 및 D_2 는, 서로 독립적으로 각각 화학식 2의 라디칼을 나타낸다.

화학식 2



상기 화학식 2에서,

Ar_1 은 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 방향족 화합물의 4가 라디칼을 나타내고,

R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, 할로젠, $-OH$, $-CN$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SO_3H$, $-NHCOR_4$, $-COOR_5$, $-CONR_6R_7$, $-SO_2NR_8R_9$, $-NR_{10}SO_2R_{11}$, $-SO_2R_{13}$ 또는 $-ZCH_2CH_2Q$ 이고, 여기서,

Z 는 $-O-$, $-SO_2-$, $-NR_{12}-$, $-CONH-$ 또는 $-NHCO-$ 이고,

Q 는 $-OH$, C_1 - C_{12} 알킬, $-SO_2R_{13}$, $-NHR_{14}$, $-OCH_2CH_2OH$, $-SO_2CH_2CH_2OH$ 또는 $-NHCH_2CH_2OH$ 를 나타내고,

R_4 는 C_1 - C_{12} 알킬이고,

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{12} , R_{13} 및 R_{14} 는 각각 서로 독립적으로, 수소 또는 C_1 - C_{12} 알킬이고,

R_{11} 은 C_1 - C_{12} 알킬이고,

단, 잔기 D_1 및 D_2 중 적어도 하나는, R_3 이 $-COOR_5$, $-SO_2NR_8R_9$, $-SO_2R_{13}$ 또는 $-ZCH_2CH_2Q$ 인, 화학식 2의 라디칼이다.

청구항 2

제1항에 있어서, Ar_1 이 벤젠의 4가 라디칼을 나타내는, 화학식 1의 염료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R_1 및 R_2 가 각각 서로 독립적으로, 수소, 메틸 또는 메톡시인, 화학식 1의 염료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 이 $-COOCH_3$ 또는 $-COOC_2H_5$ 인, 화학식 1의 염료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 이 $-ZCH_2CH_2Q$ 이고, 여기서, Z 및 Q 는 제1항에 정의된 바와 같은,

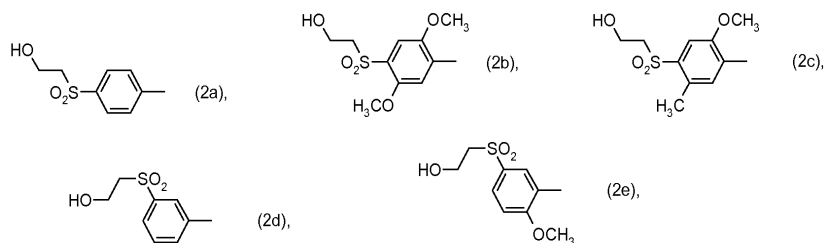
화학식 1의 염료.

청구항 6

제1항에 있어서, 잔기 D_1 및 D_2 중 하나가, R_3 이 $-ZCH_2CH_2Q$ (여기서, Z 및 Q는 제1항에 정의된 바와 같다)인 화학식 2의 라디칼을 나타내고, 다른 하나가, R_3 이 $-COOCH_3$ 또는 $-COOC_2H_5$ 인 화학식 2의 라디칼인, 화학식 1의 염료.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 잔기 D_1 및 D_2 중 하나가 화학식 2a 내지 2e의 라디칼인, 화학식 1의 염료.



청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 잔기 D_1 및 D_2 중 하나가 화학식 2p 또는 2q의 라디칼을 나타내는, 화학식 1의 염료.



청구항 9

제1항에 따른 화학식 1의 염료의 제조방법으로서,

제1 단계에서, 화학식 D_1-NH_2 (여기서, D_1 는 제1항에 정의된 바와 같다)의 디아조 성분을 디아조화한 후, 2,4-디아미노벤젠설폰산에 커플링시키고, 이렇게 하여 수득한 중간체를, 제2 단계에서, 화학식 D_2-NH_2 (여기서, D_2 는 제1항에 정의된 바와 같다)의 디아조 성분의 디아조화에 의해 제조된 디아조늄 염과 반응시키는, 제1항에 따른 화학식 1의 염료의 제조방법.

청구항 10

적어도 하나의 제1항에 정의된 바와 같은 화학식 1의 황색, 주황색 또는 갈색 염료, 및 C.I. Acid Red 1, C.I. Acid Red 2, C.I. Acid Red 042, C.I. Acid Red 257, C.I. Acid Red 266, C.I. Acid Red 336, C.I. Acid Red 337, C.I. Acid Red 361 및 C.I. Acid Red 426으로부터 선택되는 적어도 하나의 적색 염료를 포함하는, 2색성 또는 3색성 염료 혼합물.

청구항 11

적어도 하나의 제1항에 정의된 바와 같은 화학식 1의 황색, 주황색 또는 갈색 염료, 및 C.I. Acid Blue 040, C.I. Acid Blue 061, C.I. Acid Blue 062, C.I. Acid Blue 072, C.I. Acid Blue 258, C.I. Acid Blue 277, C.I. Acid Blue 277:1, C.I. Acid Blue 324, C.I. Acid Blue 340 및 C.I. Acid Blue 343, C.I. Acid Blue 040 으로부터 선택되는 적어도 하나의 청색 염료를 포함하는, 2색성 또는 3색성 염료 혼합물.

청구항 12

하이드록실 그룹-함유 또는 질소-함유 섬유 재료들을 염색 또는 날염하기 위한, 제1항에 따른 화학식 1의 화합물의 용도.

청구항 13

제12항에 있어서, 천연 또는 합성 폴리아미드-섬유 섬유 재료들을 염색 또는 날염하기 위한 용도.

명세서

기술분야

본 발명은, 신규한 아조 염료들, 이들의 제조방법 및 텍스타일 섬유 재료들의 염색 또는 날염에 있어서의 이들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

요즘의 염색은, 충분한 직접성(substantivity)을 갖는 동시에, 염착되지 않은 염료의 양호한 세척 제거 용이성을 갖는 염료들을 필요로 한다. 이러한 염료들은 또한 양호한 색 수율(colour yield) 및 높은 반응성을 가져야 하며, 특히 염착도가 높은 염색물을 제공하는 것이 과제이다.

2색성 및 3색성 염료 혼합물들은 천연 또는 합성 폴리아미드(PA) 섬유를 위한 염색 또는 날염 공정에서 빈번하게 사용된다.

2색성 및 3색성 염색 또는 날염은, 특히, 공정에 사용되는 염제(dyestuff)들의 양호한 상용성을 필요로 한다. 또한, 염료들은, 비용 효율적이면서도, 균등한 색 빌드-업(colour build-up), 양호한 흡진 성질(exhaustion property)들, 심지어 상이한 농도에서의 양호한 색조 항상성 및 양호한 견뢰도 특성들에 의해 특징지어져야 한다.

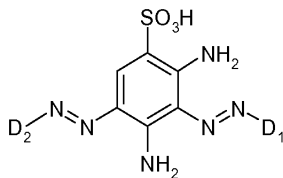
이러한 요구들을 만족시키고, 다수의 적색 및 청색 염료들과 배합되어 폴리아미드 섬유의 염색 또는 날염을 위한 실현 가능한 2색성 또는 3색성 혼합물들을 제공할 수 있는, 특히 황색 염료들에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

상기 제기된 과제는 하기에 정의된 신규한 염료들에 의해 대부분 해결되는 것으로 밝혀졌으며, 상기 염료들이 합성 폴리아미드 섬유 재료들을 염색하는 데 사용되는 경우에 특히 그러하다.

따라서, 본 발명은, 화학식 1의 염료에 관한 것이다.

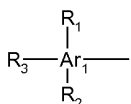
화학식 1



상기 화학식 1에서,

잔기 D₁ 및 D₂는 각각, 화학식 2의 라디칼을 나타낸다.

화학식 2

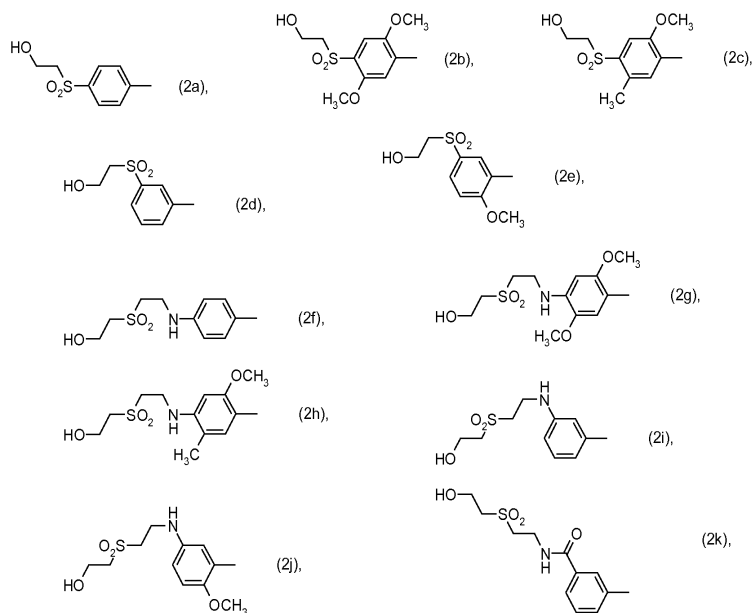


상기 화학식 2에서,

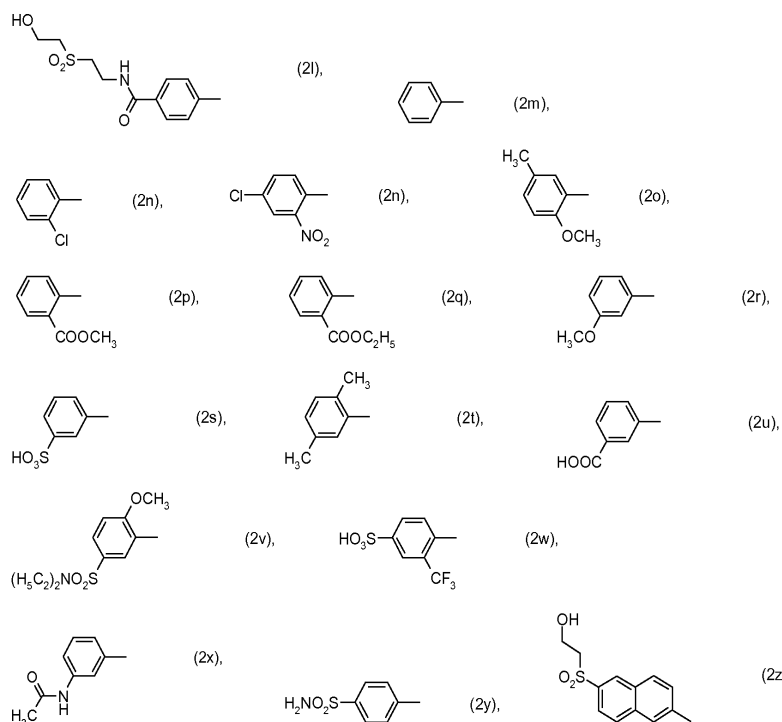
Ar₁은 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 방향족 화합물의 4가 라디칼을 나타내고,

- [0016] R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, 할로젠, $-OH$, $-CN$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SO_3H$, $-NHCOR_4$, $-COOR_5$, $-CONR_6R_7$, $-SO_2NR_8R_9$, $-NR_{10}SO_2R_{11}$ 또는 $-ZCH_2CH_2Q$ 이고, 여기서,
- [0017] Z 는 $-O-$, $-SO_2-$, $-NR_{12}-$, $-CONH-$ 또는 $-NHCO-$ 이고,
- [0018] Q 는 $-OH$, C_1 - C_{12} 알킬, $-SO_2R_{13}-$, $-NHR_{14}-$, $-OCH_2CH_2OH$, $-SO_2CH_2CH_2OH$ 또는 $-NHCH_2CH_2OH$ 를 나타내고,
- [0019] R_4 는 C_1 - C_{12} 알킬이고,
- [0020] R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{12} , R_{13} 및 R_{14} 는 각각 서로 독립적으로, 수소 또는 C_1 - C_{12} 알킬이고,
- [0021] R_{11} 은 C_1 - C_{12} 알킬이다.
- [0022] 잔기 D_1 및 D_2 는 동일할 수 있거나, 화학식 2의 상이한 라디칼들을 나타낼 수 있다.
- [0023] 라디칼 R_1 내지 R_{14} 중 어느 것이 C_1 - C_{12} 알킬인 경우, 그 라디칼 또는 그 라디칼들은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. C_1 - C_{12} 알킬 그룹의 예는 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, n -펜틸, 네오펜틸, n -헥실, n -헵틸, n -옥틸, 이소옥틸, n -데실 및 n -도데실이다.
- [0024] 라디칼 R_1 내지 R_3 으로서의 C_1 - C_{12} 알콕시 그룹의 예는, 메톡시, 에톡시, n -프로폭시, 이소프로폭시, n -부톡시, 이소부톡시, 2급-부톡시, 3급-부톡시, n -펜틸옥시, 네오펜틸옥시, n -헥실옥시, n -헵틸옥시, n -옥틸옥시, 이소옥틸옥시, n -데실옥시, n -운데실옥시 및 n -도데실옥시이다.
- [0025] 적합한 할로젠 치환체는 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 특히 염소 및 브롬이다.
- [0026] 4가 라디칼 Ar_1 은, 6개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 카보사이클릭 방향족 화합물, 예를 들어, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 또는 페난트렌으로부터 유도될 수 있다.
- [0027] 또한, 4가 라디칼 Ar_1 은, 바람직하게는 4개 또는 5개의 탄소 원자 및 O, S 및 N 그룹으로부터의 1개 또는 2개의 헤테로원자를 갖는 헤테로사이클릭 방향족 화합물, 예를 들어, 피롤, 푸란, 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 인돌, 푸린 또는 퀴논으로부터 유도될 수 있다.
- [0028] 바람직하게는, Ar_1 은 벤젠의 4가 라디칼을 나타낸다.
- [0029] 화학식 1의 바람직한 염료들은, R_1 및 R_2 가 각각 서로 독립적으로, 수소, 메틸 또는 메톡시인, 화학식 2의 라디칼을 함유한다.
- [0030] 화학식 1의 추가의 바람직한 염료들은, R_3 이 $-COOCH_3$ 또는 $-COOC_2H_5$ 인, 화학식 2의 라디칼을 함유한다.
- [0031] 추가로, R_3 이 $-ZCH_2CH_2Q$ (여기서, Z 및 Q 는 상기 정의된 바와 같다)인, 화학식 2의 라디칼을 함유하는 화학식 1의 염료들도 바람직하다.
- [0032] 잔기 D_1 및 D_2 중 하나는, R_3 이 $-ZCH_2CH_2Q$ (여기서, Z 및 Q 는 상기 정의된 바와 같다)인 화학식 2의 라디칼을 나타내고, 다른 하나는, R_3 이 $-COOCH_3$ 또는 $-COOC_2H_5$ 인 화학식 2의 라디칼인, 화학식 1의 염료들이 특히 바람직하다.

[0033] 화학식 2의 적합한 라디칼들은, 예를 들어, 화학식 2a 내지 2z의 라디칼들이다.



[0034]



[0035]

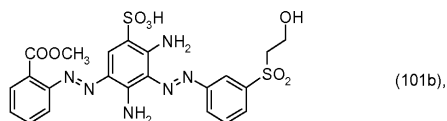
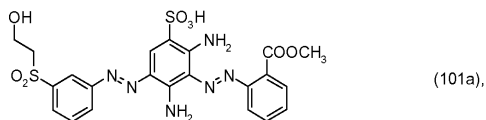
[0036] 화학식 2의 바람직한 라디칼들은 화학식 2a, 2b, 2c, 2d 및 2e의 라디칼들이다.

[0037] 화학식 2의 추가의 바람직한 라디칼들은 화학식 2p 및 2q의 라디칼들이다.

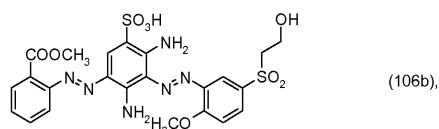
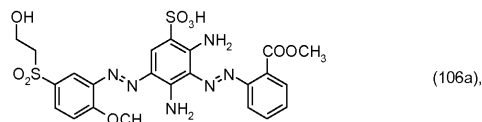


[0038]

[0039] 화학식 101a, 101b, 106a 및 106b의 염료들이 특히 바람직하다.



[0040]



[0041]

[0042] 본 발명의 측면들 중 하나에서, 본 발명은 또한, 상기 정의된 바와 같은 화학식 1의 염료의 제조방법에 관한 것으로서, 여기서, 제1 단계에서, 화학식 D₁-NH₂(여기서, D₁은 상기 정의된 바와 같다)의 디아조 성분을 디아조화한 후, 2,4-디아미노벤젠설폰산에 커플링시키고, 이렇게 하여 수득한 중간체를, 제2 단계에서, 화학식 D₂-NH₂(여기서, D₂는 상기 정의된 바와 같다)의 디아조 성분의 디아조화에 의해 제조된 디아조늄 염과 반응시킨다.

[0043] 아미노 화합물 D₁-NH₂ 및 D₂-NH₂는 공지되어 있으며, 일부는 시판된다.

[0044] 디아조화 반응들은 자체 공지된 방법으로 수행되는데, 예를 들어, 산성의, 예를 들어, 염산-함유 또는 황산-함유 수성 매질 중에서 아질산나트륨으로 수행된다. 그러나, 디아조화는 또한 다른 디아조화제, 예를 들어, 니트로실황산을 사용하여 수행할 수 있다. 디아조화에서, 반응 매질에 추가의 산, 예를 들어, 인산, 황산, 아세트산, 프로피온산 또는 염산 또는 이러한 산들의 혼합물, 예를 들어, 프로피온산과 아세트산의 혼합물이 존재할 수 있다. 디아조화는 유리하게는 -10 내지 30°C, 예를 들어, 0°C 내지 실온의 온도에서 수행된다.

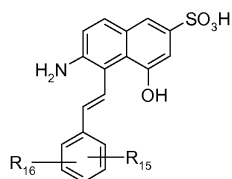
[0045] 디아조화된 아민 D₁-NH₂ 및 D₂-NH₂의 커플링 성분에 대한 커플링도 공지된 방식으로 수행되는데, 예를 들어, 산성의 수성 또는 수성-유기 매질 중에서, 유리하게는 -10 내지 30°C, 특히 15°C 미만의 온도에서 수행된다. 사용되는 산의 예는 염산, 아세트산, 프로피온산, 황산 및 인산이다.

[0046] 화학식 1의 염료들은 편리하게는 추가의 황색 또는 주황색 산 염료들, 예를 들어, C.I. Acid Yellow 17, C.I. Acid Yellow 199, C.I. Acid Yellow 219, C.I. Acid Yellow 230, C.I. Acid Yellow 246, C.I. Acid Yellow 256, C.I. Acid Orange 156, C.I. Acid Orange 169 및 C.I. Acid Orange 182와 배합하여 사용될 수 있다.

[0047] 본 발명은 추가로, 적어도 하나의 상기 정의된 바와 같은 화학식 1의 황색, 주황색 또는 갈색 염료를, 임의로 추가의 황색 염제들 및

[0048] C.I. Acid Red 1, C.I. Acid Red 2 및 화학식 3:

[0049] 화학식 3



[0050]

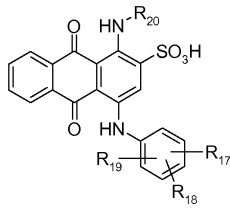
[0051] (상기 화학식 3에서, R₁₅ 및 R₁₆은 각각 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 아세틸아미노, 프로피오닐아미노, 할로젠, 트리플루오로메틸, 페닐설폰, 페닐설폰옥시, 페닐아미노설폰, 2,4-디메틸페닐아미노

설폰닐 또는 사이클로헥실메틸아미노설폰닐이다)

[0052] 의 염료로부터 선택되는 적어도 하나의 적색 염료, 및/또는

[0053] C.I. Acid Blue 061 및 화학식 4:

[0054] 화학식 4



[0055]

[0056] (상기 화학식 4에서, R₁₇, R₁₈ 및 R₁₉는 각각 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 아세틸아미노, 프로피오닐아미노, 설폰 또는 2-하이드록시에틸아미노설폰닐이고, R₂₀은 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이다)

[0057] 의 염료로부터 선택되는 적어도 하나의 청색 염료와 배합하여 포함하는, 2색성 또는 3색성 염료 혼합물들을 제공한다.

[0058] 본 발명에 따른 2색성 또는 3색성 염료 혼합물들에 사용될 수 있는 적합한 적색 염료들은, 예를 들어, C.I. Acid Red 1, C.I. Acid Red 2, C.I. Acid Red 042, C.I. Acid Red 257, C.I. Acid Red 266, C.I. Acid Red 336, C.I. Acid Red 337, C.I. Acid Red 361 및 C.I. Acid Red 426이다.

[0059] 본 발명에 따른 2색성 또는 3색성 염료 혼합물들에 사용될 수 있는 적합한 청색 염료들은, 예를 들어, C.I. Acid Blue 040, C.I. Acid Blue 061, C.I. Acid Blue 062, C.I. Acid Blue 072, C.I. Acid Blue 258, C.I. Acid Blue 277, C.I. Acid Blue 277:1, C.I. Acid Blue 324, C.I. Acid Blue 340 및 C.I. Acid Blue 343이다.

[0060] 본 발명에 따른 염료들 및 염료 혼합물들은 질소-함유 또는 하이드록실-그룹-함유 섬유 재료들, 종이 또는 가죽, 예를 들어, 셀룰로스, 실크 및 특히 울 또는 합성 폴리아미드의 텍스타일 섬유 재료들을 염색 또는 날염하는 데 적합하다.

[0061] 천연 또는 합성 폴리아미드 섬유 재료들, 특히 합성 폴리아미드 섬유 재료들의 염색 또는 날염에 바람직하다.

[0062] 본 발명에 따른 방법 및 화학식 1의 염료들은 통상적인 염색 또는 날염 공정들에 따라 사용될 수 있다. 물 및 염료들을 포함하는 것 이외에도, 염색액 또는 날염 페이스트는, 추가의 첨가제들, 예를 들어, 습윤제, 소포제, 균염제, 또는 텍스타일 재료의 성질들에 영향을 미치는 제제, 예를 들어, 유연제, 내화성 가공용 첨가제 또는 방오제, 방수제 및 방유제 및 또한 연수제 및 특히 천연 또는 합성 증점제, 예를 들어, 알긴산염 및 셀룰로스 에테르를 포함할 수 있다.

[0063] 염욕 또는 날염 페이스트에 사용되는 개별 염료들의 양은, 원하는 색 심도에 따라 넓은 범위 내에서 다양할 수 있으며; 염색하고자 하는 제품 및 날염 페이스트를 기준으로 하여, 0.01 내지 15중량%, 특히 0.1 내지 10중량%의 양이 유리한 것으로 입증되었다.

[0064] 날염 방법들, 예를 들어, 변위 날염(displacement printing) 또는 스페이스 염색(space dyeing)은 카펫 패브릭의 경우에 중요하다.

[0065] 특히 흡진 방법에 따라 수행되는 염색이 바람직하며, 카펫 염색의 경우, 이것은 또한 연속 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0066] 합성 폴리아미드 섬유는 바람직하게는 2 내지 7, 특히 2.5 내지 5.5, 더욱 특히 2.5 내지 4의 pH 값에서 염색된다. 액비는 넓은 범위 내에서, 예를 들어, 1:5 내지 1:50. 바람직하게는 1:5 내지 1:30로부터 선택될 수 있다. 염색은 바람직하게는 80 내지 130℃, 특히 85 내지 120℃의 온도에서 수행된다.

[0067] 염색된 합성 폴리아미드 섬유의 습식-견뢰도 특성들을 증진시키기 위해, 예를 들어, 7 내지 12, 특히 7 내지 9의 pH 값, 및 예를 들어, 30 내지 100℃, 특히 50 내지 80℃의 온도에서 후처리를 수행하여, 임의의 염착되지 않은 염료를 제거할 수 있다. 강한 색채의 경우, 예를 들어, 특히 섬유 블렌드 상의 매우 진한 색의 염색의 경우, 염착되지 않은 염료는 유리하게는 알칼리 후처리 욕에 환원제, 예를 들어, 하이드로설파이트, 예를 들어,

나트륨 하이드로설파이트를 첨가함으로써, 환원적으로 제거될 수 있다. 섬유 재료에 염착된 염료는 상기 처리에 의해 침습되지 않는다. 유리하게는, 첨가되는 환원제의 양은, 예를 들어, 후처리 욕의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 6중량%, 특히 0.5 내지 5중량%이다.

[0068] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공된다. 실시예에서, 달리 명시되지 않는 한, 부는 중량부이고, 퍼센트는 중량%이다. 온도는 섭씨도(°C)로 주어진다. 중량부와 용적부의 상관관계는 그램(g)과 세제곱 센티미터(cm³)의 상관관계와 동일하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0069] I. 제조 실시예

[0070] 실시예 1.1

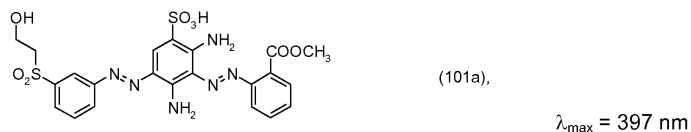
[0071] A. 1차 커플링:

[0072] 건조 3-(2-하이드록시에틸설포닐)아닐린 20.1g(0.10mol)을 실온(RT)에서 교반하에 25% 아세트산에 현탁시킨다. 이렇게 하여 수득된 베이지색 현탁액을 30°C로 가열하고, 여기에 32% 염산 10ml를 첨가한다. 수득된 투명 용액을 2°C로 냉각시킨 후, 4N NaNO₂ 용액 2.5ml를 첨가한다. 상기 혼합물을 2 내지 5°C에서 20분 동안 교반한 후, 상기 투명 용액을 5분 내에 2,4-디아미노벤젠설포산 16.0g의 수용액에 적가한다. 30분 내에 30% NaOH를 첨가하여 pH를 0.4로 증가시키고, 온도를 55°C로 상승시킨다. 실온으로 냉각시킨 후, 32% 염산을 첨가하여 pH를 0.4로 조절한다. 이어서, 상기 혼합물을 16°C로 냉각시키고, 베이지색 고체가 침전될 때, 이것을 여과하여 분리시킨다.

[0073] B. 2차 커플링:

[0074] 2-아미노벤조산 메틸에스테르 16.0g(0.10mol) 및 32% HCl 38ml를 물 250ml에 첨가한다. 수득된 현탁액을 2°C로 냉각시킨 후, 4N-NaNO₂ 용액 2.5ml를 첨가한다. 0 내지 5°C에서 5분 동안 교반한 후, 설파산 0.9g을 첨가하여 과량의 아질산염을 소실시킨다. 이렇게 하여 수득된 용액을, 30% NaOH를 첨가하여 pH를 5.0으로 유지시키면서, 단계 A에서 제조된 모노아조 화합물의 수용액에 10°C에서 10분 내에 적가한다. 상기 용액을 밤새 교반하고, 수득된 현탁액을 흡인 여과기를 통해 여과하고, 건조시킨 후, 화학식 101a의 구조의 주황색 염료를 수득한다.

[0075] 화학식 101a

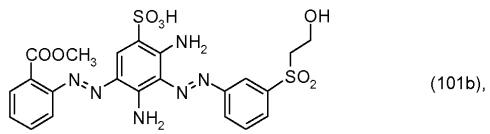


(λ_{\max} = 최대 흡수 파장)

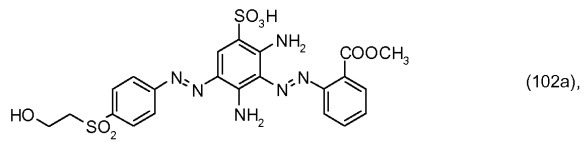
[0076]

[0077] 화학식 101a의 화합물은 양호한 전반적 견뢰도 특성들을 가지면서 주황색 색조로 PA를 염색한다.

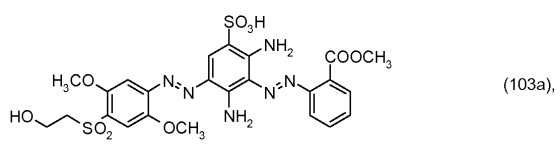
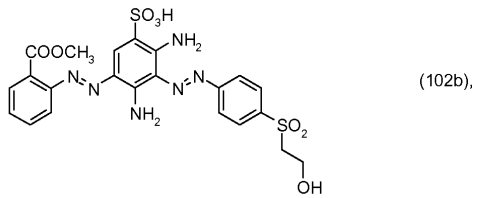
[0078] 실시예 1.2 내지 1.93: 일반적으로 실시예 1.1에 기술된 절차에 따라 하기 염료들을 제조할 수 있으며, 이들은 양호한 전반적 견뢰도 특성들을 가지면서 PA를 염색한다.



$\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$

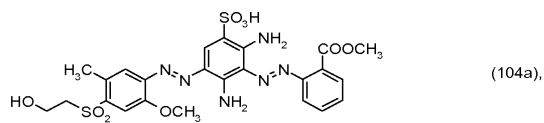
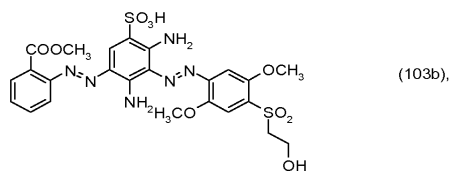


$\lambda_{\text{max}} = 401 \text{ nm}$

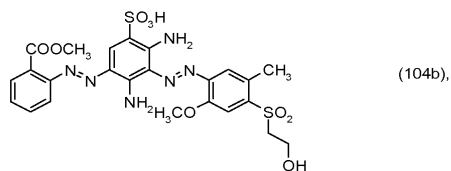


$\lambda_{\text{max}} = 461 \text{ nm}$

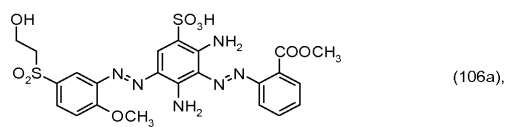
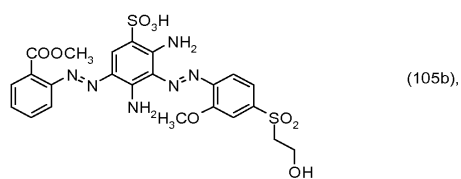
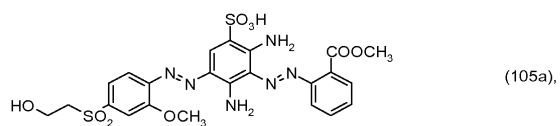
[0079]



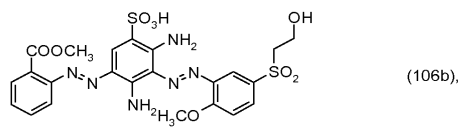
$\lambda_{\text{max}} = 414 \text{ nm}$



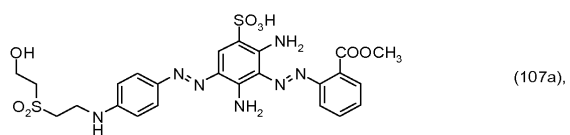
$\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$



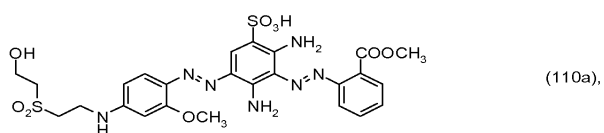
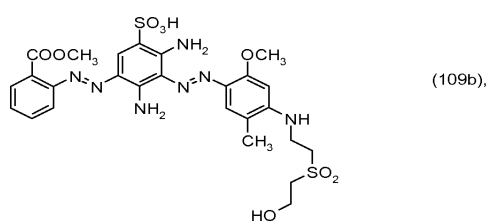
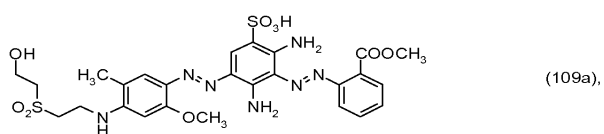
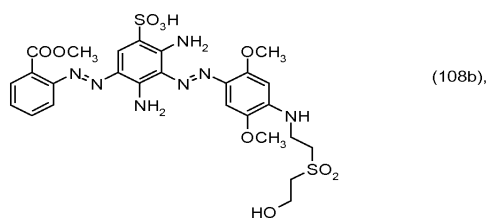
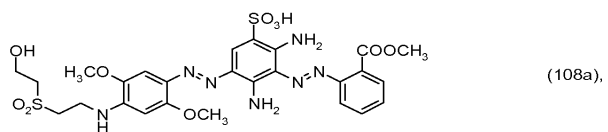
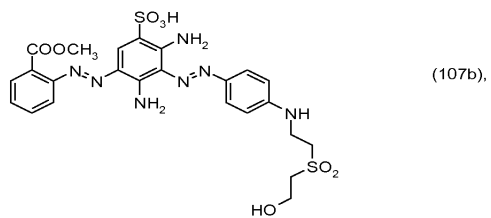
$\lambda_{\text{max}} = 399 \text{ nm}$



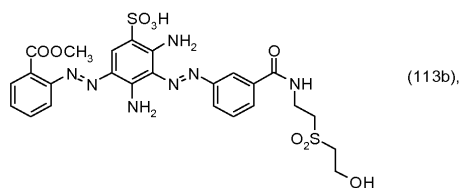
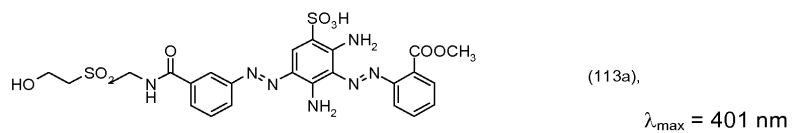
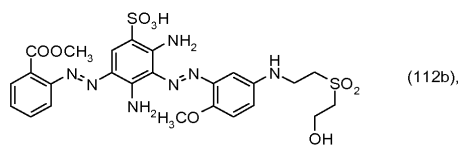
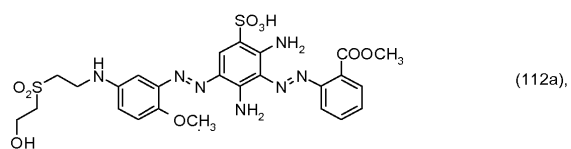
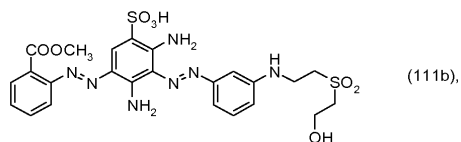
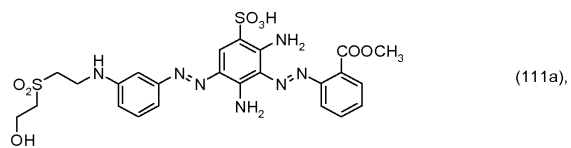
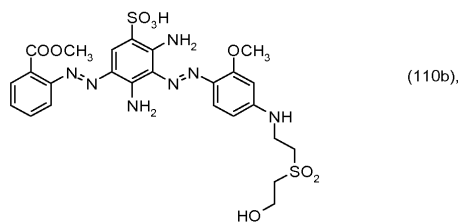
$\lambda_{\text{max}} = 408 \text{ nm}$



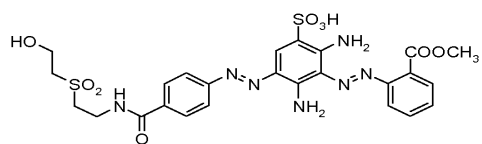
[0080]



[0081]

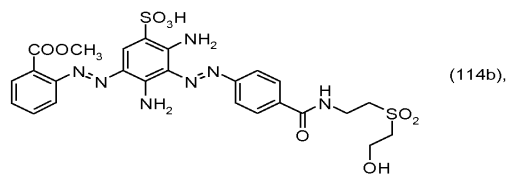


[0082]

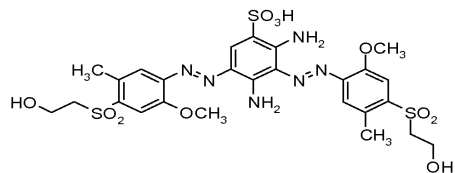


(114a),

$\lambda_{\max} = 401 \text{ nm}$

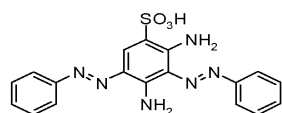


(114b),

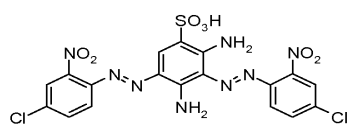


(115),

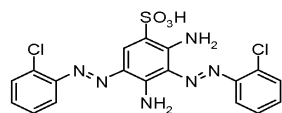
$\lambda_{\max} = 497 \text{ nm}$



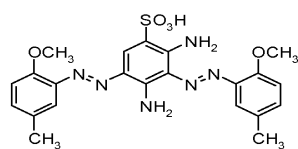
(116),



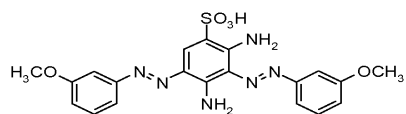
(117),



(118),

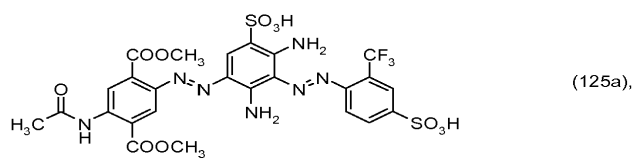
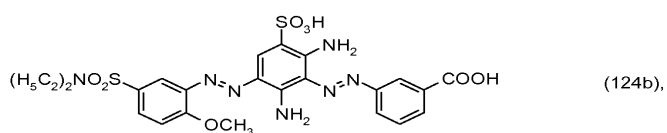
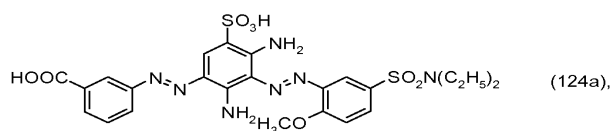
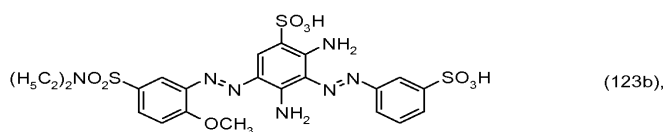
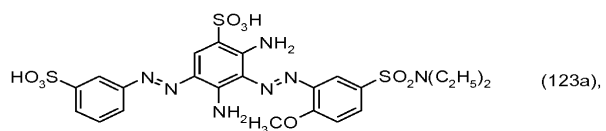
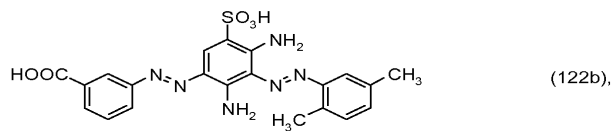
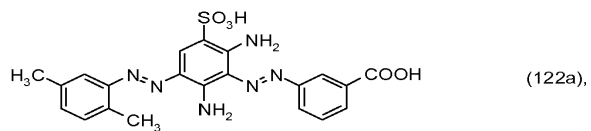
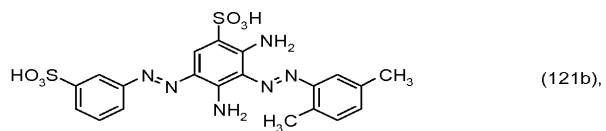
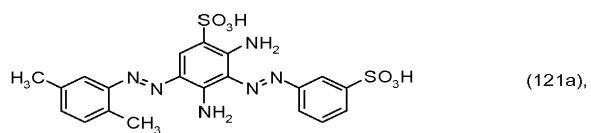


(119),

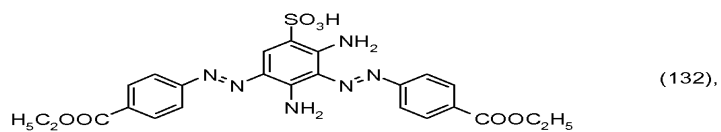
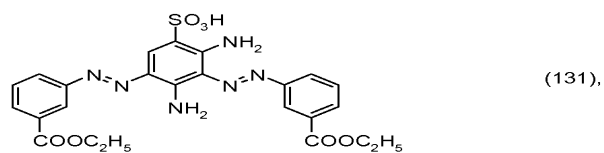
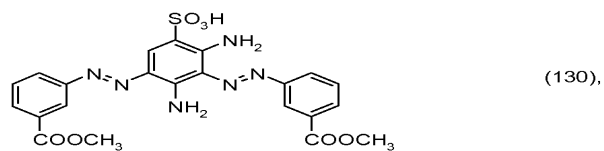
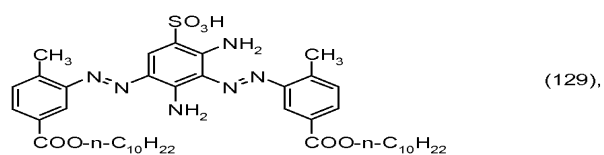
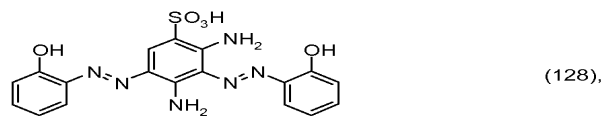
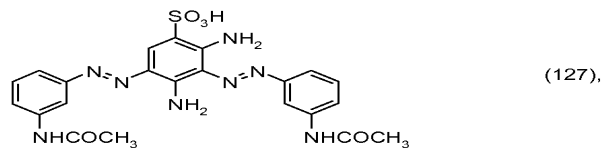
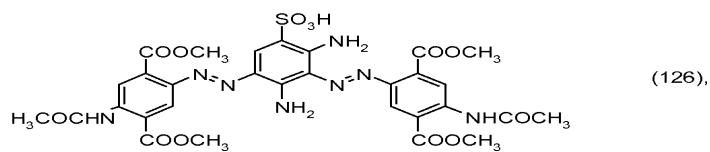
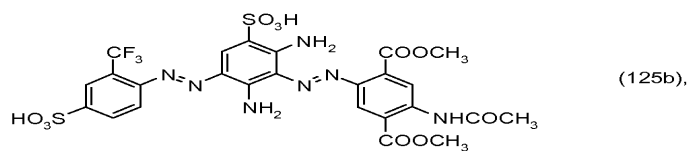


(120),

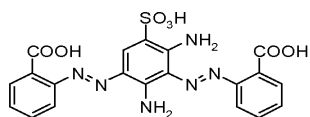
[0083]



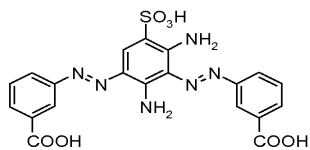
[0084]



[0085]

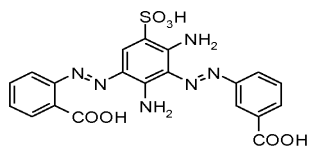


(133),

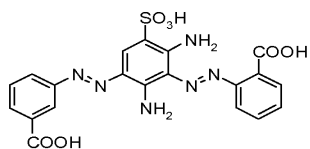


(134),

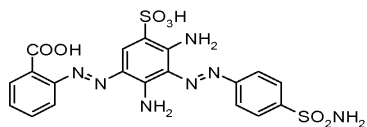
$\lambda_{\max} = 393 \text{ nm}$



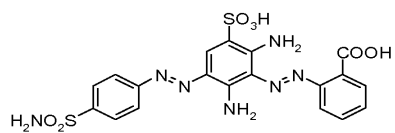
(135a),



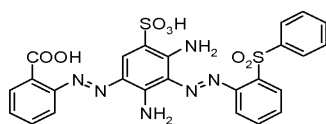
(135b),



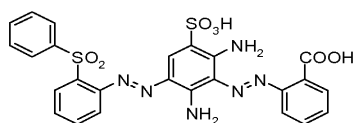
(136a),



(136b),

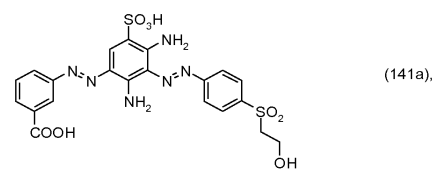
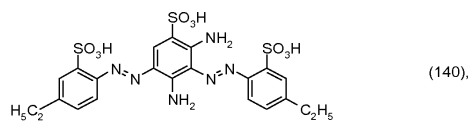
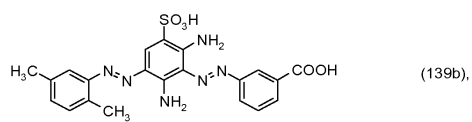
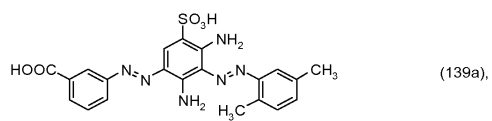
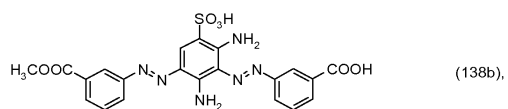
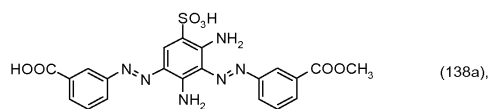


(137a),

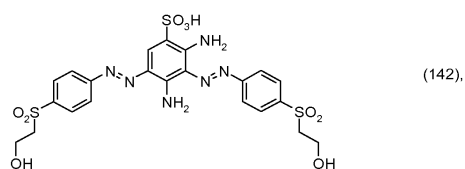
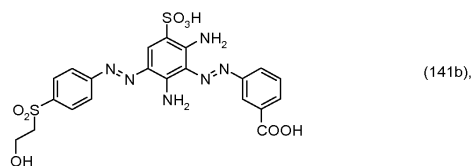


(137b),

[0086]

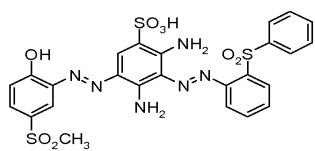


$\lambda_{\max} = 398 \text{ nm}$

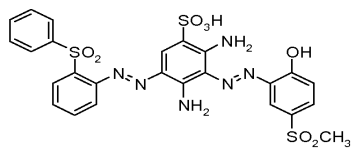


$\lambda_{\max} = 407 \text{ nm}$

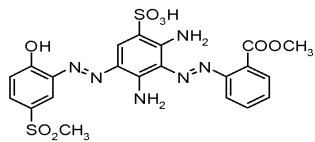
[0087]



(143a),

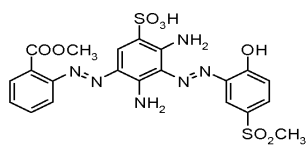


(143b),

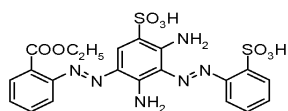


(144a),

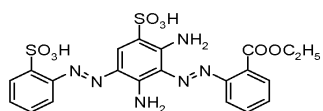
$\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$



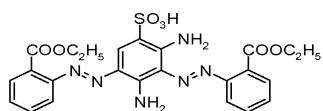
(144b),



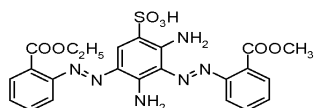
(145a),



(145b),



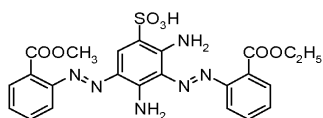
(146),



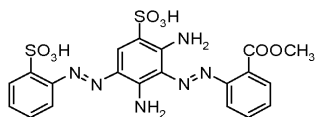
(147a),

$\lambda_{\max} = 482 \text{ nm}$

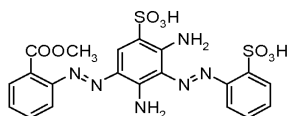
[0088]



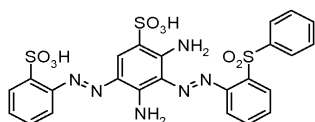
(147b),



(148a),

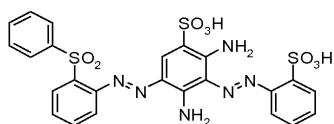


(148b),

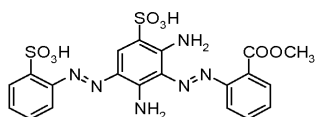


(149a),

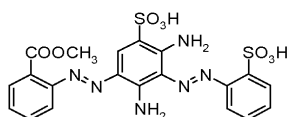
$\lambda_{\max} = 407 \text{ nm}$



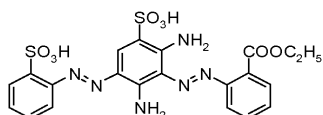
(149b),



(150a),

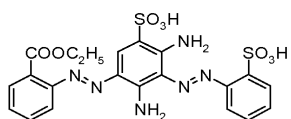


(150b),



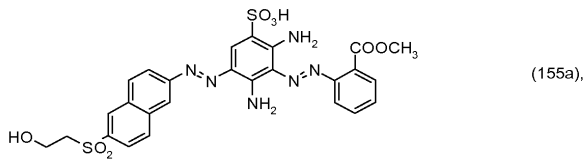
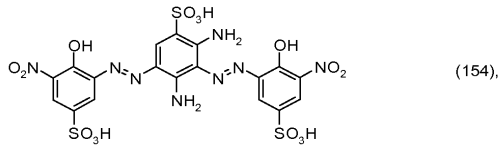
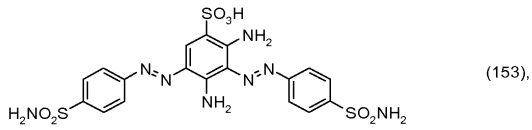
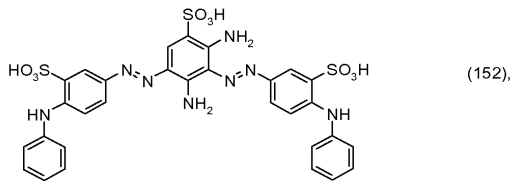
(151a),

$\lambda_{\max} = 398 \text{ nm}$

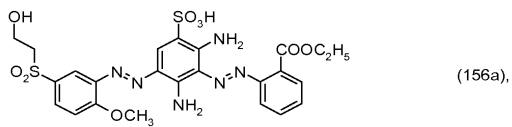
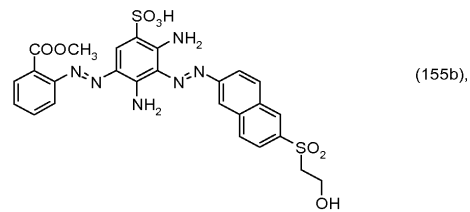


(151b),

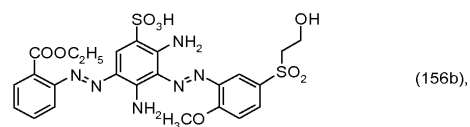
[0089]



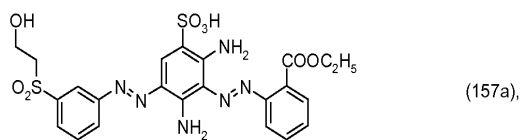
$\lambda_{\max} = 402 \text{ nm}$



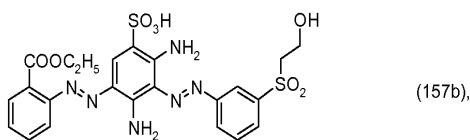
$\lambda_{\max} = 414 \text{ nm}$



$\lambda_{\max} = 454 \text{ nm}$



$\lambda_{\max} = 404 \text{ nm}$



$\lambda_{\max} = 394 \text{ nm}$

[0090]

[0091]

[0092]

II. 적용 실시예

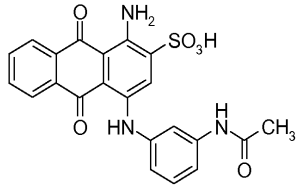
[0093]

II. 상용성 시험

[0094]

폴리아미드-6,6 섬유 재료(1g Helanca 저지(jersey), 5-4112/13)의 10개의 표본을, 화학식 401의 청색 염제와 함께, 각각 화학식 101a 또는 106a의 주황색 염제를 함유하는 수성 액 중에서 염색한다.

[0095] 화학식 401



[0096]

[0097] 화학식 101a, 106a 및 401의 염제들은 ½ SD 오렌지 및 ½ SD 블루의 색 강도를 달성하기에 충분한 양으로 적용된다.

[0098] 상기 액을 80% 아세트산을 사용하여 pH 3으로 조절하고, 40분에 걸쳐 비등시키고, 비등 온도로 유지시킨다. 3분마다 상기 액으로부터 하나의 표본을 꺼내어, 차가운 탈이온수(3분), 70℃의 탈이온수(3분) 및 다시 차가운 탈이온수(3분)로 세정하고, 건조시킨다. 그런 다음, 표본들을 목표 색조(target nuance)와 비교한다. 화학식 101a 및 106a의 염료들의 흡진율은 화학식 401의 염료의 흡진율과 동등하다. 이러한 결과들은 화학식 101a 및 106a의 주황색 염제들과 화학식 401의 청색 염제와의 양호한 상용성을 명백하게 나타낸다.

[0099] 실시예 II.1:

[0100] PA 6,6 카펫 패브릭의 샘플들을, 화학식 101a 또는 106a의 염료들 중 하나를 1%로 함유하는 염욕에서 고온 흡진 공정으로 98℃에서 염색한다. 수득된 염색물들은 승화, 세척 및 발한에 대해 ≥ 4의 견뢰도 값들을 나타낸다.