 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0028919 (43) 공개일자 2012년03월23일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09B 29/42</i> (2006.01) <i>C09D 11/00</i> (2006.01) <i>D06P 3/14</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7029860</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년05월08일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년12월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/002845</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/130386 국제공개일자 2010년11월18일</p> <p>(30) 우선권주장 09160247.4 2009년05월14일 유럽특허청(EPO)(EP)</p>	<p>(71) 출원인 클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드 브리티시 버진 아일랜드 토르톨라 로드 타운 피오 박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩</p> <p>(72) 발명자 누쎌 라이너 독일 79395 노이엔부르크 회른레 1 가이거 울리히 독일 79395 노이엔부르크/라인 툴라슈트라쎄 5 하제만 루드비히 독일 79379 뮐하임-니더바일러 뮐렌바흐백 4</p> <p>(74) 대리인 장훈</p>

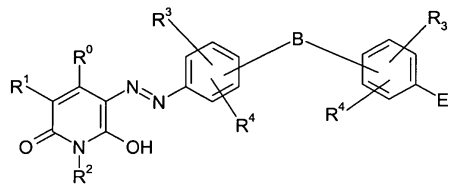
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 산성 아조 염료

(57) 요약

화학식 I의 산 염료, 이의 제조방법, 및 유기 기질을 염색하기 위한 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

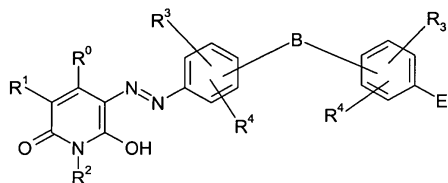
치환체들은 특허청구범위에 명시된 바와 같은 의미를 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 화합물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

E는 NH_2 또는 OH이고,

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

R^1 은 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 설포 그룹, $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{C}_1$ 내지 C_4 알킬) 또는 CN이고,

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

R^3 은 H, 설포 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 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 그룹이고,

R^4 은 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 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 그룹이고,

B는 화학식 $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 또는 $-\text{CR}^5\text{R}^6-$ 의 그룹이고, 여기서,

R^5 은 H, 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고,

R^6 은 H, 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이거나,

R^5 와 R^6 은 함께, 5원 또는 6원의 사이클로지방족 환을 형성하고, 여기서 상기 5원 또는 6원의 환은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹에 의해 치환되거나, 상기 5원 또는 6원의 환은 추가로 치환되지 않는다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물이 하나 이상의 음이온성 치환체를 포함함을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 3

제2항에 있어서,

E가 NH_2 또는 OH이고,

R^0 이 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹이고,

R^1 이 치환된 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 설폰 그룹, $-CO-NH_2$, $-CO-NH-(C_1$ 내지 C_2 알킬) 또는 CN이고,

R^2 가 치환된 C_1 내지 C_3 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_3 알킬 그룹이고,

R^3 이 H, 설폰 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹이고,

R^4 가 H, 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹이고,

B가 화학식 $-SO_2-$ 또는 $-CR^{5,6}-$ 의 그룹이고, 여기서,

R^5 가 H, 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고,

R^6 이 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이거나,

R^5 와 R^6 이 함께, 5원 또는 6원의 사이클로지방족 환을 형성하고, 여기서 상기 5원 또는 6원의 환은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹에 의해 치환되거나, 상기 5원 또는 6원의 환은 추가로 치환되지 않음을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 4

제3항에 있어서,

E가 NH_2 또는 OH 이고,

R^0 이 메틸 그룹이고,

R^1 이 $-CH_2-SO_3H$, $-CONH_2$ 또는 $-CN$ 이고,

R^2 가 에틸 그룹, $-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_3$, $-CH_2-CH_2-COOH$ 또는 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 이고,

R^3 이 H, 메틸, 메톡시 또는 설폰 그룹이고,

R^4 가 H, 메틸 또는 메톡시 그룹이고,

B가 화학식 $-SO_2-$ 또는 $-CR^{5,6}-$ 의 그룹이고, 여기서,

R^5 가 H, 메틸 또는 에틸 그룹이고,

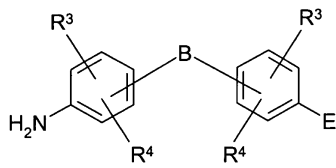
R^6 이 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이거나,

R^5 와 R^6 이 함께, 6원의 사이클로지방족 환을 형성하고, 여기서 상기 6원의 환은 추가로 치환되지 않음을 특징으로 하는, 화합물.

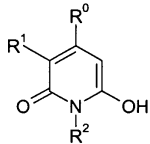
청구항 5

화학식 II의 화합물의 아민 작용기를 디아조화하고 총 1당량의 화학식 III의 화합물에 커플링시킴을 특징으로 하는, 제1항에 따른 화학식 I의 화합물의 제조방법.

화학식 II



화학식 III



상기 화학식 II 및 III에서,
치환체들은 각각 상기 정의된 바와 같다.

청구항 6

유기 기질을 염색 및/또는 프린팅하기 위한 제1항에 따른 화학식 I의 화합물의 용도.

청구항 7

모, 실크 및 합성 폴리아미드를 염색 및/또는 프린팅하기 위한, 제1항에 따른 화학식 I의 화합물의 용도.

청구항 8

잉크젯 공정을 위한 프린팅 잉크를 제조하기 위한, 제1항에 따른 화학식 I의 화합물의 용도.

명세서

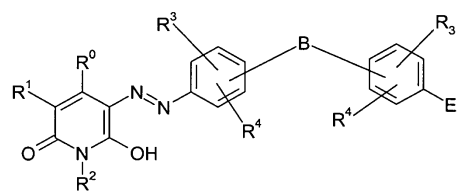
발명의 내용

[0001] 본 발명은 신규한 산 염료, 이의 제조방법, 및 유기 기질을 염색하기 위한 이의 용도에 관한 것이다.

[0002] 산 염료는 공지되어 있다. 그러나, 개선된 특성을 갖는 산 염료가 여전히 요구되고 있다.

[0003] 본 발명은 화학식 I의 화합물을 제공한다.

[0004] 화학식 I



[0005]

상기 화학식 I에서,

[0007] E는 NH₂ 또는 OH이고,

[0008] R⁰은 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹이고,

[0009] R¹은 H, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 설포 그룹, -CO-NH₂, -CO-NH-(C₁ 내지 C₄ 알킬) 또는 CN이고,

- [0010] R^2 는 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹이고,
- [0011] R^3 은 H, 설폰 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 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 그룹이고,
- [0012] R^4 는 H, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 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 그룹이고,
- [0013] B는 화학식 $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$ 또는 $-CR^5R^6-$ 의 그룹이고, 여기서,
- [0014] R^5 는 H, 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고,
- [0015] R^6 은 H, 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이거나,
- [0016] R^5 와 R^6 은 함께, 5원 또는 6원의 사이클로지방족 환을 형성하고, 여기서 상기 5원 또는 6원의 환은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹에 의해 치환되거나, 상기 5원 또는 6원의 환은 추가로 치환되지 않는다.
- [0017] 바람직하게는, R^5 와 R^6 의 탄소 원자의 총합은 4 이상이며, 더욱 바람직하게는 R^5 와 R^6 은 함께 5개 이상의 탄소 원자를 갖는다. 특히 더 바람직하게는, R^5 와 R^6 의 탄소 원자의 총합은 5, 6, 7, 8 또는 9이다.
- [0018] 화학식 I의 바람직한 화합물은 하나 이상의 음이온성 치환체, 바람직하게는 1개, 2개 또는 3개의 음이온성 치환체를 갖고, 이 중 2개의 음이온성 치환체가 매우 특히 바람직하다.
- [0019] 화학식 I의 화합물에서 상기 하나 이상의 음이온성 치환체는 바람직하게는 치환체 R^1 및/또는 R^3 중의 하나에 위치하고, 더욱 바람직하게는, 상기 하나 이상의 음이온성 치환체는 치환체 R^2 중의 하나에 위치한다. 상기 치환체 중 하나에 바람직하게 위치한다는 것은 이 치환체가 음이온성 그룹인 것을 의미할 수도 있다.
- [0020] 바람직한 음이온성 치환체는 카복실 및/또는 설폰 그룹이고, 설폰 그룹이 특히 바람직하다.
- [0021] 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 바람직한 치환체는 하기 치환체들, 즉, $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬)로부터 선택된다. 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹의 더욱 바람직한 치환체는 하기 치환체들, 즉, $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬)로부터 선택된다. 상기 알킬 그룹은 분지형 또는 선형이다. 가장 바람직한 알킬 그룹은 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, 이소-부틸 (2-메틸프로필), 펜틸, 이소-펜틸 (3-메틸부틸), 헥실, 헵틸, 옥틸 또는 노닐이다.
- [0022] 상기 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹의 바람직한 치환체는 하기 치환체들, 즉, $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ 내지 C_4 -알킬)로부터 선택된다. 상기 알콕시 그룹은 분지형 또는 선형이다.
- [0023] 상기 치환된 아릴 그룹의 바람직한 치환체는 하기 치환체들, 즉, $-OH$, $-O(C_1$ 내지 C_4 -알킬), $-SO_3H$, 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환되지 않은 알킬 그룹, 치환된 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 및 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹으로부터 선택된다.
- [0024] 바람직한 양태에서, E는 $-NH_2$ 이다.
- [0025] 화학식 I의 바람직한 화합물에서,
- [0026] E는 NH_2 또는 OH 이고,
- [0027] R^0 은 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹이고,

- [0028] R^1 은 치환된 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 설폰 그룹, $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-(C_1 \text{ 내지 } C_2 \text{ 알킬})$ 또는 CN 이고,
- [0029] R^2 은 치환된 C_1 내지 C_3 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_3 알킬 그룹이고,
- [0030] R^3 은 H, 설폰 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹이고,
- [0031] R^4 은 H, 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹이고,
- [0032] B는 화학식 $-\text{SO}_2-$ 또는 $-\text{CR}^5\text{R}^6-$ 의 그룹이고, 여기서,
- [0033] R^5 은 H, 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹이고,
- [0034] R^6 은 치환된 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 C_1 내지 C_9 알킬 그룹, 치환되지 않은 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이거나,
- [0035] R^5 와 R^6 은 함께, 5원 또는 6원의 사이클로지방족 환을 형성하고, 여기서 상기 5원 또는 6원의 환은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹에 의해 치환되거나, 상기 5원 또는 6원의 환은 추가로 치환되지 않는다.
- [0036] 화학식 I의 특히 더 바람직한 화합물에서,
- [0037] E는 NH_2 또는 OH 이고,
- [0038] R^0 은 메틸 그룹이고,
- [0039] R^1 은 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CONH}_2$ 또는 $-\text{CN}$ 이고,
- [0040] 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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 이고,
- [0041] R^3 은 H, 메틸, 메톡시 또는 설폰 그룹이고,
- [0042] R^4 은 H, 메틸 또는 메톡시 그룹이고,
- [0043] B는 화학식 $-\text{SO}_2-$ 또는 $-\text{CR}^5\text{R}^6-$ 의 그룹이고, 여기서,
- [0044] R^5 은 H, 메틸 또는 에틸 그룹이고,
- [0045] R^6 은 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 치환되지 않은 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이거나,
- [0046] R^5 와 R^6 은 함께, 6원의 사이클로지방족 환을 형성하고, 여기서 상기 6원의 환은 추가로 치환되지 않는다.
- [0047] 화학식 I의 가장 바람직한 화합물에서,
- [0048] E는 NH_2 또는 OH 이고,
- [0049] R^0 은 메틸 그룹이고,
- [0050] R^1 은 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CONH}_2$ 또는 $-\text{CN}$, 바람직하게는 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 그룹이고,
- [0051] 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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 바람직하게는 에틸 그룹이고,

[0052] R^3 은 H, 메틸, 메톡시 또는 설포 그룹, 바람직하게는 H 또는 메틸이고,

[0053] R^4 는 H, 메틸 또는 메톡시 그룹, 바람직하게는 H이고,

[0054] B는 화학식 $-SO_2-$ 또는 $-CR^5R^6-$ 의 그룹이고, 여기서,

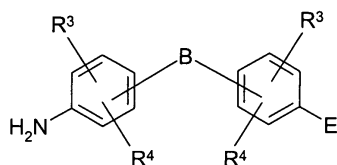
[0055] R^5 는 H이고,

[0056] R^6 은 치환되지 않은 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹, 바람직하게는 치환되지 않은 아릴 그룹이고, 여기서 상기 아릴 그룹은 페닐 그룹이다.

[0057] 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물의 제조방법도 제공한다. 본 발명의 화학식 I의 화합물은 통상의 방법으로 통상의 조건하에 제조될 수 있다.

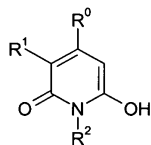
[0058] 이들 방법에서는, 문헌으로부터 공지되어 있는 화학식 II의 화합물의 아민 작용기를 또는 아민 작용기들 둘 다를 통상적으로 디아조화하고, 이를 총 1당량의 화학식 III의 화합물에 커플링시킨다.

[0059] 화학식 II



[0060]

[0061] 화학식 III



[0062]

[0063] 상기 화학식 II 및 III에서,

[0064] 치환체들은 각각 상기 정의된 바와 같다.

[0065] 이들 방법에서는, 화학식 II의 특정 화합물을 0 내지 10℃ 또는 바람직하게는 0 내지 5℃로 냉각시키고, 니트로 실황산 또는 아질산나트륨을 첨가함으로써 디아조화한다. 이후, 디아조화되거나 비스-디아조화된 디아민을 바람직하게는 수성 용액 중에서 화학식 III의 화합물과 반응시킨다.

[0066] 화학식 I의 염료는 통상적인 방법에 의해, 예를 들면, 알칼리 금속 염으로 염 석출하고, 여과한 다음, 필요에 따라, 감압하에 승온에서 건조시킴으로써 반응 매질로부터 분리될 수 있다.

[0067] 반응 및/또는 분리 조건에 따라, 화학식 I의 염료는 유리 산으로서, 염으로서, 또는 예를 들면 알칼리 금속 이온(예: 나트륨 이온), 암모늄 이온 또는 알킬암모늄 양이온(예: 모노-, 디- 또는 트리메틸- 또는 -에틸암모늄 양이온)으로부터 선택된 하나 이상의 양이온을 함유하는 혼합 염으로서 수득될 수 있다. 상기 염료는 통상의 기술에 의해 유리 산으로부터 염으로 또는 혼합 염으로 또는 그 반대로 전환되거나, 하나의 염 형태로부터 또 다른 염 형태로 전환될 수 있다. 필요한 경우, 상기 염료는 정용여과에 의해 추가로 정제될 수 있으며, 이 경우 원치않는 염 및 합성 부산물이 미정제 음이온성 염료로부터 분리된다.

[0068] 원치않는 염 및 합성 부산물의 제거와 상기 미정제 염료 용액으로부터 물의 부분적 제거는 압력을 인가함으로써 반투막에 의해 수행되며, 이에 의해 상기 염료는 원치않는 염 및 합성 부산물 없이 용액으로서 수득되고, 필요한 경우, 통상적인 방식으로 고형체로서 수득된다.

[0069] 화학식 I의 염료 및 이의 염은 천연 또는 합성 폴리아미드로 이루어진 섬유 재료를 황색 내지 녹색빛이 도는 황색 색상으로 염색 또는 프린팅하기에 특히 적합하다. 화학식 I의 염료 및 이의 염은 잉크젯 프린팅 잉크를 제조하고 이들 잉크젯 프린팅 잉크를 사용하여 천연 또는 합성 폴리아미드 또는 셀룰로오스로 이루어진 섬유 재료(예: 종이)를 프린팅하기에 적합하다.

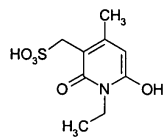
- [0070] 따라서, 또 다른 측면으로부터 본 발명은 천연 또는 합성 폴리아미드로 이루어진 섬유 재료를 염색 및/또는 프린팅하기 위한 화학식 I의 염료, 이의 염 및 혼합물의 용도를 제공한다. 추가 측면은 잉크젯 프린팅 잉크의 제조방법, 및 천연 또는 합성 폴리아미드로 이루어진 섬유 재료를 프린팅하기 위한 이의 용도이다.
- [0071] 염색은 자체 공지된 방법, 예를 들면 문헌[참조: Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, 4th Edition, 1982, Volume 22, pages 658-673 or the book by M. Peter and H.K. Rouette, Grundlagen der Textilveredlung, 13th Edition, 1989, pages 535-556 and 566-574]에 기술된 염색 방법에 따라 수행한다. 염착 공정(exhaust process)으로 30 내지 140℃, 더욱 바람직하게는 80 내지 120℃, 가장 바람직하게는 80 내지 100℃의 온도에서 3:1 내지 40:1 범위의 액비로 염색하는 것이 바람직하다.
- [0072] 염색될 기질은, 예를 들면, 양(yarn), 직물, 루프 형성 편직물 또는 카페트 형태로 존재할 수 있다. 정교한 직물, 예를 들면, 양모, 캐시미어, 알파카 및 모헤어(mohair)에 대해 심지어 영구적으로 풀 패션 염색(fully fashioned dyeing)이 가능하다. 본 발명의 염료는 미세 점도 섬유(마이크로섬유)를 염색하는 데 특히 유용하다.
- [0073] 본 발명에 따른 염료 및 이의 염은 공지된 산 염료와의 상용성이 높다. 따라서, 화학식 I의 염료, 이의 염 또는 혼합물은 염색 또는 프린팅 공정에서 단독으로 사용될 수 있거나, 동일 부류의 기타 산 염료와 함께, 즉 필적하는 염색 특성(예: 견뢰도 특성 및 염욕으로부터 기질로의 염착율)을 갖는 산 염료와 함께 배합 색상 염색 또는 프린팅 조성물(combination shade dyeing or printing composition) 중의 한 성분으로서 사용될 수 있다. 본 발명의 염료는, 특히, 적합한 발색단을 갖는 특정 기타 염료와 함께 사용될 수 있다. 상기 염료가 배합 색상 염색 또는 프린팅 조성물에 존재하는 비율은 수득되는 색조(hue)에 의해 좌우된다.
- [0074] 상술한 바와 같은 화학식 I의 신규한 염료는 천연 및 합성 폴리아미드, 즉 모, 실크 및 모든 나일론 형태를 염색시키는 데 매우 유용하며, 상기 각각에 대해 견뢰도 수준이 높은, 특히 광 견뢰도가 우수하고 습윤 견뢰도(세탁, 알칼리성 발한)가 우수한 염색물이 수득된다. 화학식 I의 염료 및 이의 염은 높은 염착율을 갖는다. 화학식 I의 염료 및 이의 염의 빌드 업(build up) 성능도 마찬가지로 매우 우수하다. 상기 기질에 대한 온-톤(on-tone) 염색물은 품질이 탁월하다. 또한, 모든 염색물은 인공광하에 일정한 색조를 갖는다. 추가로, 디캐팅(decating) 및 비등에 대한 견뢰도가 우수하다.
- [0075] 상기 신규한 염료의 한 가지 결정적 이점은 이들이 금속을 함유하지 않으며 매우 균일한 염색물을 제공한다는 것이다.
- [0076] 본 발명에 따른 화합물들은 개별 염료 등으로서 사용될 수 있거나, 이들의 우수한 상용성으로 인해, 예를 들면, 일반적인 견뢰도 및 염착값 등에 관해 필적하는 염색 특성을 갖는 동일 부류의 기타 염료들과 함께 배합 성분(combination element)으로서 사용될 수 있다. 수득된 배합 색상 염색물은 개별 염료를 갖는 염색물과 유사한 견뢰도를 갖는다.
- [0077] 본 발명의 화학식 I의 염료는 또한 삼색 염색 또는 프린팅시 황색 성분으로서 사용될 수 있다. 삼색 염색 또는 프린팅은 모든 통상의 공지된 염색 및 프린팅 공정, 예를 들면, 연속식 공정, 염착 공정, 거품(foam) 염색 공정 및 잉크-젯 공정을 사용할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 방법에서 사용되는 삼색 염료 혼합물에서 개별 염료 성분들의 조성은 목적하는 색조에 따라 달라진다. 예컨대, 갈색 색조는 바람직하게는 20 내지 40중량%의 황색 성분, 40 내지 60중량%의 본 발명의 주황색 또는 적색 성분 및 10 내지 20중량%의 청색 성분을 사용한다.
- [0079] 상술한 바와 같은 황색 성분은 단일 성분으로 이루어질 수 있거나, 화학식 I에 상응하는 상이한 주황색 개별 성분들의 혼합물로 이루어질 수 있다. 2원 및 3원 배합물이 바람직하다.
- [0080] 특히 바람직한 적색 및/또는 청색 성분들은 각각 WO 제2002/46318호 또는 WO 제99/51681호에 기재되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

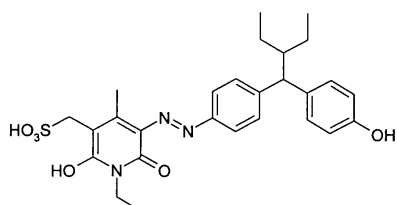
- [0081] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시하기 위해 기재된다. 이들 실시예에서, 달리 명시되지 않는다면, 모든 부 및 모든 백분율은 중량 또는 용적 기준이고, 주어진 온도는 섭씨도 단위이다.
- [0082] 실시예 1:

[0083] 1,1-비스-(4-아미노페닐)-2-에틸-부탄 26.8부(0.1mol)를 공지된 방법에 따라 0 내지 5℃에서 물 200부와 염산 (약 30%) 60부 중에서 아질산나트륨 13.8부(0.2mol)로 테트라아조화한다.

[0084] 화학식



[0085] 의 화합물 24.7부(0.1mol)를 물 250부에 용해시키고, 상기 빙냉 테트라아조화 용액에 30분에 걸쳐 첨가한다. 30% NaOH 용액을 첨가함으로써 pH를 3 내지 4.5가 되도록 하여 화학식



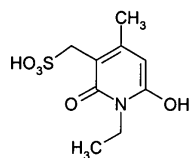
[0086] 의 염료를 수득하고, 상기 염료는 용액 중에 존재한다. $\lambda_{\max} = 447\text{nm}$.

[0087] 상기 염료를 진공 농축시키거나 아세톤/알코올 중에 침전시킴으로써 분리할 수 있다. 그러나, 생성물을 분리시키지 않고서 반응 혼합물을 염색에 직접 사용할 수 있다. 상기 염료는 놀랍게도 매우 높은 수용해성을 가지며, 매우 양호한 견뢰도 특성을 갖는 황색 염색물을 제공한다.

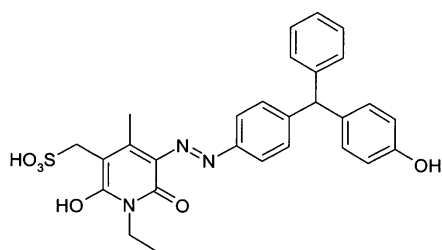
[0088] 실시예 2:

[0089] 비스-(4-아미노페닐)-페닐메탄 27.4부(0.1mol)를 공지된 방법에 따라 0 내지 5℃에서 물 200부와 염산(약 30%) 60부 중에서 아질산나트륨 13.8부(0.2mol)로 테트라아조화한다.

[0090] 화학식



[0091] 의 화합물 24.7부(0.1mol)를 물 250부에 용해시키고, 상기 빙냉 테트라아조화 용액에 30분에 걸쳐 첨가한다. 30% NaOH 용액을 첨가함으로써 pH를 3 내지 4.5가 되도록 하여 화학식



[0092] 의 염료를 수득하고, 상기 염료는 용액 중에 존재한다. $\lambda_{\max} = 459\text{nm}$.

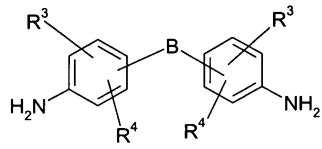
[0093] 상기 염료를 진공 농축시키거나 아세톤/알코올 중에 침전시킴으로써 분리할 수 있다.

[0094] 그러나, 생성물을 분리시키지 않고서 반응 혼합물을 염색에 직접 사용할 수 있다.

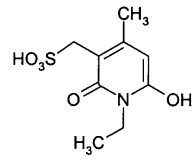
[0095] 상기 염료는 매우 높은 수용해성을 가지며, 놀랍게도 매우 양호한 견뢰도 특성을 갖는 황색 염색물을 제공한다.

[0096] 실시예 3 내지 20:

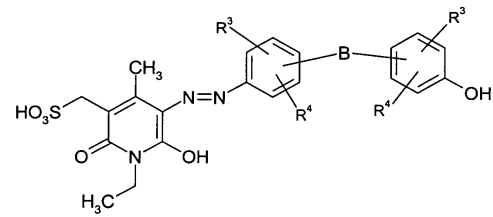
[0097] 표 1에 나타난 하기 화합물들은 실시예 1 또는 2에 따라 디아조 성분으로서 화학식



[0098] 의 디아민을 사용하고, 이를 화학식



[0099] 의 커플링 성분과 반응시켜 합성하였으며, 하기 화학식의 화합물이 수득되었다:



[0100]

[0101] λ_{\max} (람다max)는 nm(나노미터; 1% 아세트산 용액 중에서 측정됨)로 나타낸다.

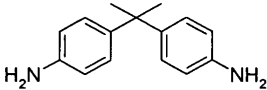
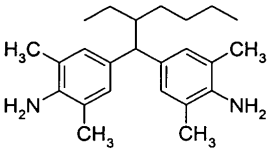
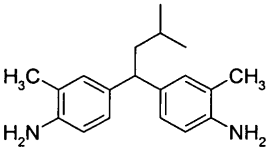
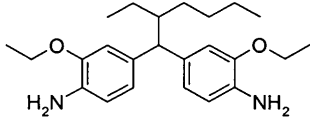
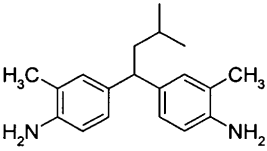
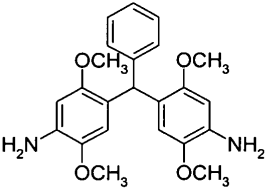
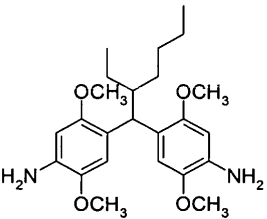
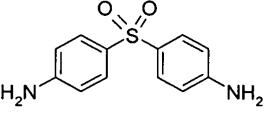
표 1

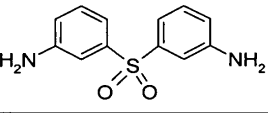
실시예	디아민	λ_{\max} [nm]
3		448

[0102]

4		449
5		445
6		459
7		457
8		457
9		448
10		454
11		456

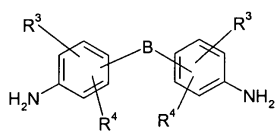
[0103]

12		458
13		453
14		459
15		457
16		446
17		445
18		449
19		449

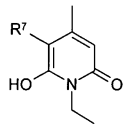
20		452
----	---	-----

실시예 21 내지 26:

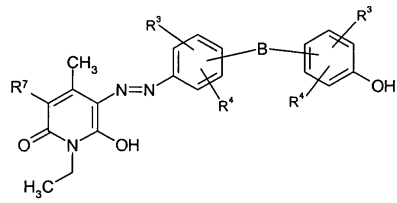
표 2에 나타낸 하기 화합물들은 실시예 1 또는 2에 따라 디아조 성분으로서 화학식



의 디아민을 사용하고, 이를 화학식



의 커플링 성분과 반응시켜 합성하였으며, 하기 화학식의 화합물이 수득되었다:



λ_{\max} (람다max)는 nm(나노미터; 1% 아세트산 용액 중에서 측정됨)로 나타낸다.

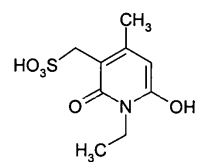
표 2

실시예	R ⁷	디아민	λ_{\max} [nm]
21	-CN		458
22	Dto.		453
23	-CONH ₂	Dto.	459
24	Dto.		457
25	-SO ₃ H	Dto.	457
26	Dto.		449

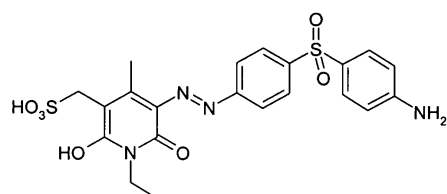
실시예 27:

4,4'-디아미노-디페닐설폰 27.4부(0.1mol)를 공지된 방법에 따라 0 내지 5℃에서 물 200부와 염산(약 30%) 60부 중에서 아질산나트륨 6.9부(0.1mol)로 디아조화한다.

화학식



의 화합물 24.7부(0.1mol)를 물 250부에 용해시키고, 상기 빙냉 디아조화 용액에 30분에 걸쳐 첨가한다. 30% NaOH 용액을 첨가함으로써 pH를 3 내지 4.5가 되도록 하여 화학식

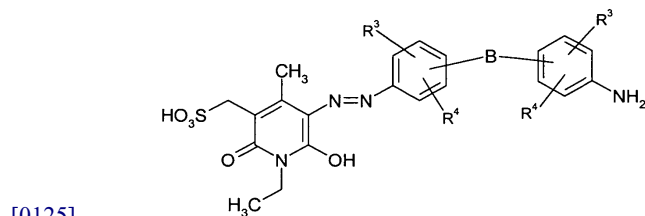
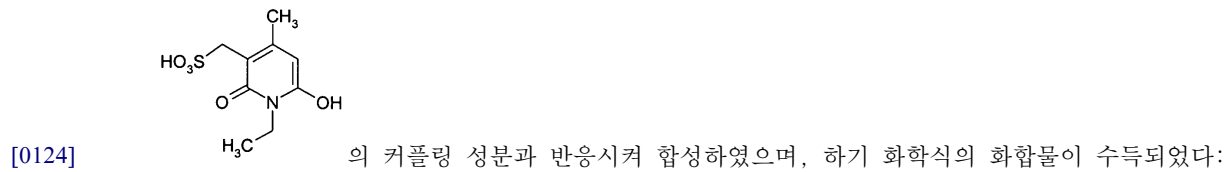
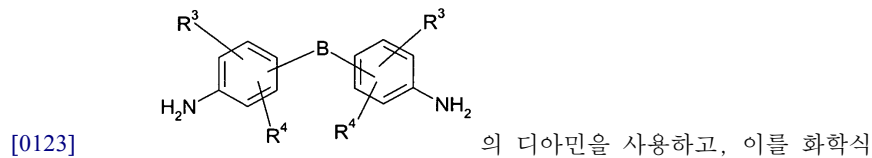


의 염료를 수득하고, 상기 염료는 용액 중에 존재한다. λ_{\max} = 462nm.

- [0118] 상기 염료를 진공 농축시키거나 아세톤/알코올 중에 침전시킴으로써 분리할 수 있다.
- [0119] 그러나, 생성물을 분리시키지 않고서 반응 혼합물을 염색에 직접 사용할 수 있다.
- [0120] 상기 염료는 매우 높은 수용해성을 가지며, 놀랍게도 매우 양호한 견뢰도 특성을 갖는 황색 염색물을 제공한다.

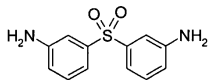
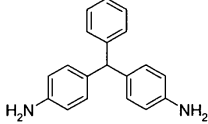
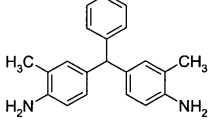
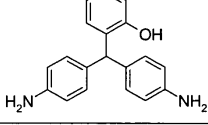
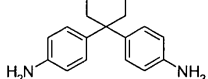
[0121] 실시예 28 내지 32:

[0122] 표 3에 나타낸 하기 화합물들은 실시예 27에 따라 디아조 성분으로서 화학식



[0126] λ_{\max} (람다max)는 nm(나노미터; 1% 아세트산 용액 중에서 측정됨)로 나타낸다.

표 3

실시예	디아민	λ_{\max} [nm]
28		456
29		447
30		441
31		450
32		447

- [0127]
- [0128] 사용 실시예 A

- [0129] 물 2000부, 에톡실화 아미노프로필 지방산 아마이드를 기반으로 하고 염료에 대한 친화성을 갖는 약한 양이온 활성 균염제 1부, 제조 실시예 1의 염료 0.25부로 이루어지고 40% 아세트산 1 내지 2부를 사용하여 pH 5로 조절된 40℃의 염욕에 나일론-6 직물 100부를 도입한다. 40℃에서 10분 후, 상기 염욕을 분당 1℃의 속도로 98℃로 가열한 다음, 45 내지 60분간 비등 상태로 방치시킨다. 이후, 이를 15분에 걸쳐 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색 물을 상기 욕으로부터 제거하고, 고온수로 세정한 후, 냉수로 세정하고, 건조시킨다. 수득된 결과물은 양호한 광 견뢰도 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 폴리아미드 염색물이다.
- [0130] 사용 실시예 B
- [0131] 물 2000부, 에톡실화 아미노프로필 지방산 아마이드를 기반으로 하고 염료에 대한 친화성을 갖는 약한 양이온 활성 균염제 1부, 제조 실시예 1의 염료 0.3부로 이루어지고 40% 아세트산 1 내지 2부를 사용하여 pH 5.5로 조절된 40℃의 염욕에 나일론-6,6 직물 100부를 도입한다. 40℃에서 10분 후, 상기 염욕을 분당 1.5℃의 속도로 120℃로 가열한 다음, 이 온도에서 15 내지 25분간 방치시킨다. 이후, 이를 25분에 걸쳐 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색물을 상기 욕으로부터 제거하고, 고온수로 세정한 후, 냉수로 세정하고, 건조시킨다. 수득된 결과물은 양호한 균염도 및 양호한 광 견뢰도 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 폴리아미드 염색물이다.
- [0132] 사용 실시예 C
- [0133] 물 4000부, 설페이트화 에톡실화 지방산 아마이드를 기반으로 하고 염료에 대한 친화성을 갖는 약한 양쪽성 균염제 1부, 제조 실시예 1의 염료 0.4부로 이루어지고 40% 아세트산 1 내지 2부를 사용하여 pH 5로 조절된 40℃의 염욕에 모직물 100부를 도입한다. 40℃에서 10분 후, 상기 염욕을 분당 1℃의 속도로 비등 가열한 다음, 40 내지 60분간 비등 상태에서 방치시킨다. 이후, 이를 20분에 걸쳐 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색물을 상기 욕으로부터 제거하고, 고온수로 세정한 후, 냉수로 세정하고, 건조시킨다. 수득된 결과물은 양호한 광 견뢰도 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 모 염색물이다.
- [0134] 사용 실시예 D
- [0135] 제직된 나일론-6 재료 100부를,
- [0136] 제조 실시예 1의 염료 40부,
- [0137] 우레아 100부,
- [0138] 부틸디글리콜 기재의 비이온성 가용화제 20부,
- [0139] (pH를 4로 조절하기 위한) 아세트산 15 내지 20부,
- [0140] 에톡실화 아미노프로필 지방산 아마이드를 기반으로 하고 염료에 대한 친화성을 갖는 약한 양이온 활성 균염제 10부 및
- [0141] (1000부의 패딩액(padding liquor)을 구성하기 위한) 물 810 내지 815부
- [0142] 로 이루어진 50℃ 액으로 패딩시킨다.
- [0143] 이와 같이 함침된 재료를 권취하고 3 내지 6시간 동안 85 내지 98℃에서 포화 스팀 조건하에 스티밍 챔버(steaming chamber)에 두어 고정시킨다. 이어서, 상기 염색물을 고온수 및 냉수로 세정하고 건조시킨다. 수득된 결과물은 해당 피스(piece) 내에서 양호한 균염도 및 양호한 광 견뢰도 및 습윤 견뢰도를 갖는 황색 나일론 염색물이다.
- [0144] 사용 실시예 E
- [0145] 나일론-6으로 구성되고 합성 기재 직물을 갖는 텍스타일 절단 파일 시트 재료(textile cut pile sheet material)를, 1000부당,
- [0146] 제조 실시예 1의 염료 1부,

- [0147] 캐롭분(carob flour) 에테르 기재의 시판 증점제 4부,
- [0148] 고급 알킬페놀의 비이온성 에틸렌 옥사이드 부가물 2부 및
- [0149] 60% 아세트산 1부
- [0150] 를 함유하는 액으로 패딩시킨다.
- [0151] 이후, 1000부당 하기 성분들을 함유하는 페이스트로 프린팅한다:
- [0152] 시판의 알콕실화 지방 알킬아민(변위 생성물(displace product)) 20부 및
- [0153] 캐롭분 에테르 기재의 시판 증점제 20부.
- [0154] 상기 프린트물을 100℃에서 포화 스팀으로 6분간 고정시키고, 세정하고, 건조시킨다. 수득된 결과물은 황색 및 백색 패턴을 갖는 균일한 색상의 커버 재료이다.
- [0155] 사용 실시예 F
- [0156] 크롬 태닝(tanned)되고 합성 리태닝(retanned)된 셰이브-모이스트 그레인 가죽(shave-moist grain leather) 100부를 55℃에서 물 300부 및 제조 실시예 1의 염료 2부의 욕 중에서 30분간 염색시킨다. 아황산화 어유의 60% 에멀전 4부를 첨가한 후, 상기 가죽을 45분간 지방액처리한다(fatliquored). 이후, 8.5% 포름산으로 산성 화하고 10분간 밀링한다(욕 중의 최종 pH: 3.5 내지 4.0). 이후, 상기 가죽을 세정하고, 널어서 건조시키고, 통상적으로 후처리한다. 수득된 결과물은 양호한 견뢰도를 갖는 균일하고 선명한 주황색으로 염색된 가죽이다.
- [0157] 사용 실시예 A 내지 F는 또한 제조 실시예 2 내지 32의 염료로 수행하여 유사한 결과를 수득할 수 있다.
- [0158] 사용 실시예 G
- [0159] 제조 실시예 1의 염료 3부를 60℃에서 탈염수 82부 및 디에틸렌 글리콜 15부에 용해시킨다. 실온으로 냉각시켜, 종이 또는 폴리아미드 및 모 텍스타일에 대한 잉크젯 프린팅에 매우 적합한 주황색 프린팅 잉크를 수 득한다.
- [0160] 사용 실시예 G는 또한 제조 실시예 2 내지 26의 염료로 수행하여 유사한 결과를 수득할 수 있다.
- [0161] 사용 실시예 H
- [0162] 물 1000부, 하소된 글라우버 염(Glauber salt) 80부, 나트륨 니트로벤젠-3-설포네이트 1부 및 실시예 1의 염료 1부로 이루어진 염욕을 10분에 걸쳐 80℃로 가열한다. 이후, 머서가공 면(mercerized cotton) 100부를 첨가한 다. 이어서, 이를 80℃에서 5분간 염색한 다음, 15분에 걸쳐 95℃로 가열한다. 95℃에서 10분 후, 탄산나트륨 3부를 첨가한 다음, 20분 후 탄산나트륨 7부를 추가로 첨가하고, 30분 후 95℃에서 탄산나트륨 10부를 다시 첨 가한다. 이후, 95℃에서 60분간 계속 염색시킨다. 이어서, 상기 염색된 재료를 상기 염욕으로부터 제거하고 흐르는 탈염수 중에서 3분간 세정한다. 이어서, 비등 탈염수 5000부 중에서 한번에 10분간 2회 세척한 다음, 흐르는 탈염수 중에서 60℃에서 3분간 세정하고, 차가운 수돗물로 1분간 세정한다. 건조시킨 후, 양호한 견뢰 도를 갖는 밝은 황색의 면 염색물이 수득된다.
- [0163] 사용 실시예 I
- [0164] 제조 실시예 1의 염료 0.2부를 고온수 100부에 용해시키고, 상기 용액을 실온으로 냉각시킨다. 상기 용액을 홀 란더(Hollander)에서 물 2000부 중에서 비팅(beating)된 화학적으로 표백된 셀파이트 펄프 100부에 첨가한다. 15분간 혼합한 후, 상기 물질을 통상의 방식으로 수지 사이즈제(resin size) 및 황산알루미늄으로 사이징한다. 상기 물질로부터 제조된 종이는 양호한 습윤 견뢰도를 갖는 황색의 색상을 갖는다.
- [0165] 사용 실시예 H 및 I는 또한 제조 실시예 2 내지 32의 염료로 수행하여 유사한 결과를 수득할 수 있다.