



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0028919
(43) 공개일자 2012년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 29/42 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
D06P 3/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7029860
(22) 출원일자(국제) 2010년05월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년12월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/002845
(87) 국제공개번호 WO 2010/130386
국제공개일자 2010년11월18일
(30) 우선권주장
09160247.4 2009년05월14일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드
브리티시 베진 아일랜즈 토르톨라 로드 타운 페오
박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩
(72) 발명자
누써 라이너
독일 79395 노이엔부르크 회른레 1
가이거 올리히
독일 79395 노이엔부르크/라인 툴라슈트라쎄 5
하제만 루드비히
독일 79379 뮐하임-니더바일러 뮐렌바흐백 4
(74) 대리인
장훈

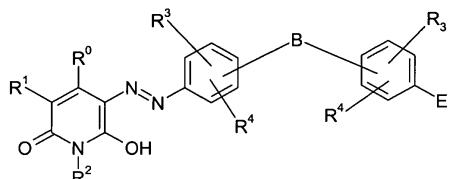
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 산성 아조 염료

(57) 요 약

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

화학식 I



상기 화학식 I에서,

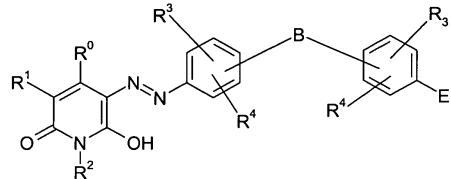
치환체들은 특허청구범위에 명시된 바와 같은 의미를 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 화합물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

E는 NH₂ 또는 OH이고,

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

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,

R²는 H, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹이고,

R³은 H, 설포 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹이고,

R⁴는 H, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹이고,

B는 화학식 -SO₂- , -NH-CO-NH- 또는 -CR⁵R⁶-의 그룹이고, 여기서,

R⁵는 H, 치환된 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹이고,

R⁶은 H, 치환된 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 치환되지 않은 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이거나,

R⁵와 R⁶은 함께, 5원 또는 6원의 사이클로지방족 환을 형성하고, 여기서 상기 5원 또는 6원의 환은 C₁ 내지 C₄ 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 NH₂ 또는 OH이고,

R⁰이 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹이고,

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

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, 설포 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 $-CR^5R^6-$ 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 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$ 이고,

R^3 이 H, 메틸, 메톡시 또는 설포 그룹이고,

R^4 가 H, 메틸 또는 메톡시 그룹이고,

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

R^5 가 H, 메틸 또는 에틸 그룹이고,

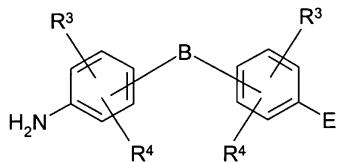
R^6 이 치환되지 않은 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이거나,

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

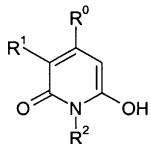
청구항 5

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.

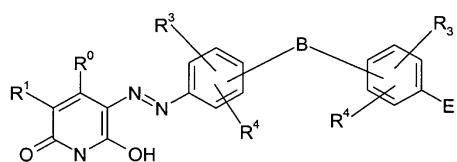
청구항 8

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]
- [0006] 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 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹이고,
- [0011] R^3 은 H, 설포 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹이고,
- [0012] R^4 는 H, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹이고,
- [0013] B는 화학식 $-SO_2^-$, $-NH-CO-NH-$ 또는 $-CR^5R^6-$ 의 그룹이고, 여기서,
- [0014] R^5 는 H, 치환된 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹이고,
- [0015] R^6 은 H, 치환된 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₉ 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 C₁ 내지 C₄ 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 설포 그룹이고, 설포 그룹이 특히 바람직하다.
- [0021] 상기 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹의 바람직한 치환체는 하기 치환체들, 즉, $-OH$, $-O(C_1 \text{ 내지 } C_4\text{-알킬})$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1 \text{ 내지 } C_4\text{-알킬})$ 로부터 선택된다. 상기 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹의 더욱 바람직한 치환체는 하기 치환체들, 즉, $-OH$, $-O(C_1 \text{ 내지 } C_4\text{-알킬})$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1 \text{ 내지 } C_4\text{-알킬})$ 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 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹의 바람직한 치환체는 하기 치환체들, 즉, $-OH$, $-O(C_1 \text{ 내지 } C_4\text{-알킬})$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1 \text{ 내지 } C_4\text{-알킬})$ 로부터 선택된다. 상기 알콕시 그룹은 분지형 또는 선형이다.
- [0023] 상기 치환된 아릴 그룹의 바람직한 치환체는 하기 치환체들, 즉, $-OH$, $-O(C_1 \text{ 내지 } C_4\text{-알킬})$, $-SO_3H$, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹, 치환되지 않은 알킬 그룹, 치환된 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹 및 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 알콕시 그룹으로부터 선택된다.
- [0024] 바람직한 양태에서, E는 $-NH_2$ 이다.
- [0025] 화학식 I의 바람직한 화합물에서,
- [0026] E는 NH₂ 또는 OH이고,
- [0027] R^0 은 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹이고,

- [0028] R^1 은 치환된 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹, 설포 그룹, -CO-NH₂, -CO-NH-(C₁ 내지 C₂ 알킬) 또는 CN이이고,
- [0029] R^2 는 치환된 C₁ 내지 C₃ 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₃ 알킬 그룹이고,
- [0030] R^3 은 H, 설포 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알콕시 그룹이고,
- [0031] R^4 는 H, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂ 알콕시 그룹이고,
- [0032] B는 화학식 $-SO_2-$ 또는 $-CR^5R^6-$ 의 그룹이고, 여기서,
- [0033] R^5 는 H, 치환된 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 또는 치환되지 않은 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹이고,
- [0034] R^6 은 치환된 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹, 치환되지 않은 C₁ 내지 C₉ 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 C₁ 내지 C₄ 알킬 그룹에 의해 치환되거나, 상기 5원 또는 6원의 환은 추가로 치환되지 않는다.
- [0036] 화학식 I의 특히 더 바람직한 화합물에서,
- [0037] E는 NH₂ 또는 OH이이고,
- [0038] R^0 은 메틸 그룹이고,
- [0039] R^1 은 $-CH_2-SO_3H$, $-CONH_2$ 또는 $-CN$ 이고,
- [0040] R^2 는 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,
- [0041] R^3 은 H, 메틸, 메톡시 또는 설포 그룹이고,
- [0042] R^4 는 H, 메틸 또는 메톡시 그룹이고,
- [0043] B는 화학식 $-SO_2-$ 또는 $-CR^5R^6-$ 의 그룹이고, 여기서,
- [0044] R^5 는 H, 메틸 또는 에틸 그룹이고,
- [0045] R^6 은 치환되지 않은 C₁ 내지 C₄ 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 NH₂ 또는 OH이이고,
- [0049] R^0 은 메틸 그룹이고,
- [0050] R^1 은 $-CH_2-SO_3H$, $-CONH_2$ 또는 $-CN$, 바람직하게는 $-CH_2-SO_3H$ 그룹이고,
- [0051] R^2 는 에틸 그룹, $-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_3$, $-CH_2-CH_2-COOH$ 또는 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, 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] 이를 방법에서는, 문헌으로부터 공지되어 있는 화학식 II의 화합물의 아민 작용기를 또는 아민 작용기를 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] 이를 방법에서는, 화학식 II의 특정 화합물을 0 내지 10°C 또는 바람직하게는 0 내지 5°C로 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 이를 잉크젯 프린팅 잉크를 사용하여 천연 또는 합성 폴리아미드 또는 셀룰로오스로 이루어진 섬유 재료(예: 종이)를 프린팅하기에 적합하다.

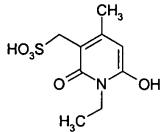
- [0070] 따라서, 또 다른 측면으로부터 본 발명은 천연 또는 합성 폴리아미드로 이루어진 섬유 재료를 염색 및/또는 프린팅하기 위한 화학식 I의 염료, 이의 염 및 혼합물의 용도를 제공한다. 추가 측면은 잉크젯 프린팅 잉크의 제조방법, 및 천연 또는 합성 폴리아미드로 이루어진 섬유 재료를 프린팅하기 위한 이의 용도이다.
- [0071] 염색은 자체 공지된 방법, 예를 들면 문헌[참조: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, 1982, Volume 22, pages 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°C, 더욱 바람직하게는 80 내지 120°C, 가장 바람직하게는 80 내지 100°C의 온도에서 3:1 내지 40:1 범위의 액비로 염색하는 것이 바람직하다.
- [0072] 염색될 기질은, 예를 들면, 얀(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 섬도 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 빌한)가 우수한 염색물이 수득된다. 화학식 I의 염료 및 이의 염은 높은 염착율을 갖는다. 화학식 I의 염료 및 이의 염의 빌드업(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. 2월 및 3월 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

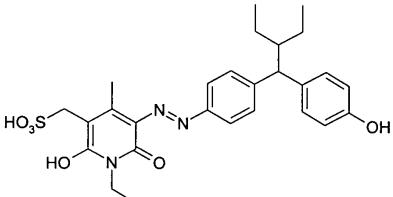
- [0081] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시하기 위해 기재된다. 이들 실시예에서, 달리 명시되지 않는다면, 모든 부 및 모든 백분율은 중량 또는 용적 기준이고, 주어진 온도는 섭씨도 단위이다.
- [0082] 실시예 1:

[0083] 1,1-비스-(4-아미노페닐)-2-에틸-부탄 26.8부(0.1mol)를 공지된 방법에 따라 0 내지 5°C에서 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



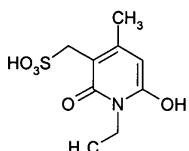
[0086] 의 염료를 수득하고, 상기 염료는 용액 중에 존재한다. $\lambda_{\max} = 447\text{nm}$.

[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.

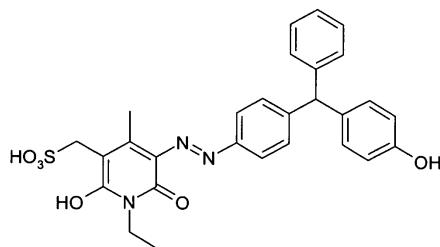
[0088] 실시예 2:

[0089] 비스-(4-아미노페닐)-페닐메탄 27.4부(0.1mol)를 공지된 방법에 따라 0 내지 5°C에서 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. $\lambda_{\max} = 459\text{nm}$.

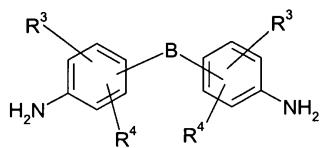
[0093] 상기 염료를 진공 농축시키거나 아세톤/알코올 중에 침전시킴으로써 분리할 수 있다.

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

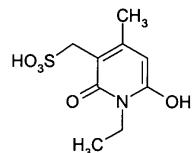
[0095] 상기 염료는 매우 높은 수용해성을 가지며, 놀랍게도 매우 양호한 견뢰도 특성을 갖는 황색 염색물을 제공한다.

[0096] 실시예 3 내지 20:

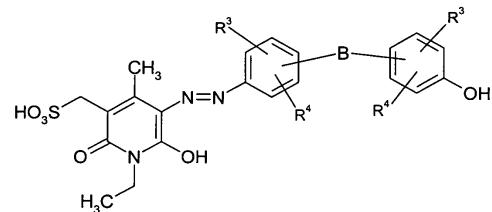
[0097] 표 1에 나타낸 하기 화합물들은 실시예 1 또는 2에 따라 디아조 성분으로서 화학식



[0098] 의 디아민을 사용하고, 이를 화학식



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



[0100]

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

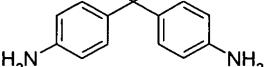
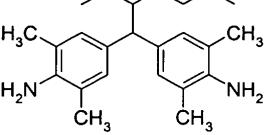
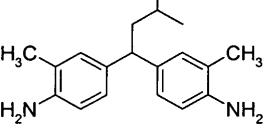
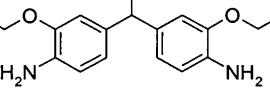
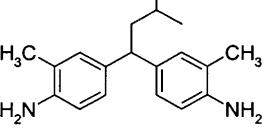
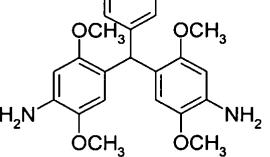
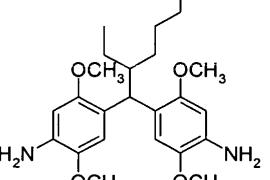
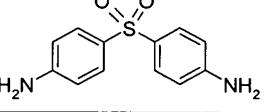
표 1

설시 예	디아민	λ_{\max} [nm]
3		448

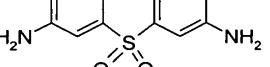
[0102]

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

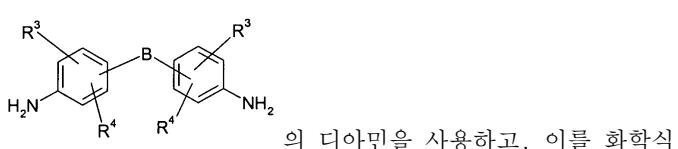
[0104]

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

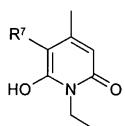
[0105]

[0106] 실시예 21 내지 26:

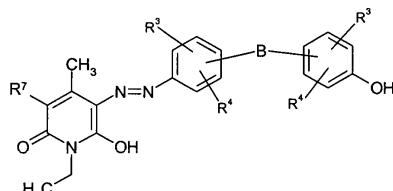
[0107] 표 2에 나타낸 하기 화합물들은 실시예 1 또는 2에 따라 디아조 성분으로서 화학식



[0108]



[0109] 의 커플링 성분과 반응시켜 합성하였으며, 하기 화학식의 화합물이 수득되었다:



[0110]

[0111] λ_{\max} (람다_{max})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

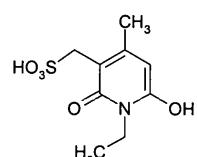
[0112]

[0113] 실시예 27:

[0114] 4,4'-디아미노-디페닐설폰 27.4부(0.1mol)를 공지된 방법에 따라 0 내지 5°C에서 물 200부와 염산(약 30%) 60부 중에서 아질산나트륨 6.9부(0.1mol)로 디아조화한다.

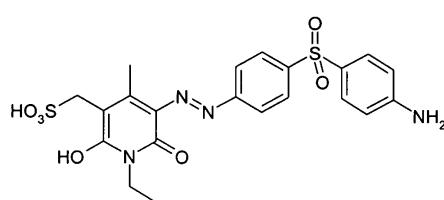
[0115]

화학식



[0116]

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



[0117]

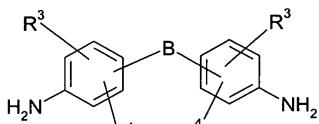
의 염료를 수득하고, 상기 염료는 용액 중에 존재한다. $\lambda_{\max} =$

462nm.

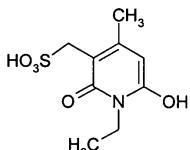
- [0118] 상기 염료를 진공 농축시키거나 아세톤/알코올 중에 침전시킴으로써 분리할 수 있다.
- [0119] 그러나, 생성물을 분리시키지 않고서 반응 혼합물을 염색에 직접 사용할 수 있다.
- [0120] 상기 염료는 매우 높은 수용해성을 가지며, 놀랍게도 매우 양호한 견뢰도 특성을 갖는 황색 염색물을 제공한다.

[0121] 실시예 28 내지 32:

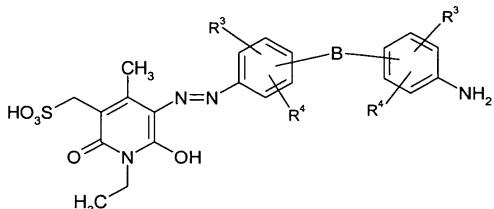
[0122] 표 3에 나타낸 하기 화합물들은 실시예 27에 따라 디아조 성분으로서 화학식



[0123] 의 디아민을 사용하고, 이를 화학식



[0124] 의 커플링 성분과 반응시켜 합성하였으며, 하기 화학식의 화합물이 수득되었다:



[0125]

[0126] λ_{\max} (람다_{max})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 아미드를 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°C의 염욕에 나일론-6 직물 100부를 도입한다. 40°C에서 10분 후, 상기 염욕을 분당 1°C의 속도로 98°C로 가열한 다음, 45 내지 60분간 비등 상태로 방치시킨다. 이후, 이를 15분에 걸쳐 70°C로 냉각시킨다. 상기 염색물을 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 아미드를 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°C의 염욕에 나일론-6,6 직물 100부를 도입한다. 40°C에서 10분 후, 상기 염욕을 분당 1.5°C의 속도로 120°C로 가열한 다음, 이 온도에서 15 내지 25분간 방치시킨다. 이후, 이를 25분에 걸쳐 70°C로 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 아미드를 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°C의 염욕에 모직물 100부를 도입한다. 40°C에서 10분 후, 상기 염욕을 분당 1°C의 속도로 비등 가열한 다음, 40 내지 60분간 비등 상태에서 방치시킨다. 이후, 이를 20분에 걸쳐 70°C로 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] 제작된 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 아미드를 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°C 액으로 패딩시킨다.

[0143] 이와 같이 험침된 재료를 권취하고 3 내지 6시간 동안 85 내지 98°C에서 포화 스텀 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] 캐럽분(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] 캐럽분 에테르 기재의 시판 증점제 20부.
 [0154] 상기 프린트물을 100°C에서 포화 스텀으로 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 쉐이브-모이스트 그레인 가죽(shave-moist grain leather) 100부를 55°C에서 물 300부 및 제조 실시예 1의 염료 2부의 욕 중에서 30분간 염색시킨다. 아황산화 어유의 60% 에멀젼 4부를 첨가한 후, 상기 가죽을 45분간 지방액처리한다(fatliquored). 이후, 8.5% 포름산으로 산성화하고 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°C에서 탈염수 82부 및 디에틸렌 글리콜 15부에 용해시킨다. 실온으로 냉각시켜, 종이 또는 폴리아미드 및 모 텍스타일에 대한 잉크젯 프린팅에 매우 적합한 주황색 프린팅 잉크를 수득한다.
- [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°C로 가열한다. 이후, 머서가공 면(mercerized cotton) 100부를 첨가한다. 이어서, 이를 80°C에서 5분간 염색한 다음, 15분에 걸쳐 95°C로 가열한다. 95°C에서 10분 후, 탄산나트륨 3부를 첨가한 다음, 20분 후 탄산나트륨 7부를 추가로 첨가하고, 30분 후 95°C에서 탄산나트륨 10부를 다시 첨가한다. 이후, 95°C에서 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°C에서 3분간 세정하고, 차가운 수돗물로 1분간 세정한다. 건조시킨 후, 양호한 견뢰도를 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 홀란더(Hollander)에서 물 2000부 중에서 비팅(beating)된 화학적으로 표백된 설피아이트 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.