

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.

C09B 62/09 (2006.01)

(45) 공고일자

2006년03월22일

(11) 등록번호

10-0533181

(24) 등록일자

2005년11월28일

(21) 출원번호

10-1998-0012197

(65) 공개번호

10-1998-0081141

(22) 출원일자

1998년04월07일

(43) 공개일자

1998년11월25일

(30) 우선권주장

806/97

1997년04월07일

스위스(CH)

(73) 특허권자

시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.  
 스위스 체하-4057 바젤 클라이맥스트라쎄 141

(72) 발명자

레만 우르스  
 스위스 4057 바젤 운데러 라인베크 50  
  
 다이츠 롤프  
 독일 79639 그렌차흐-빌렌 회른레 28

라이헤르트 한스  
 독일 79618 라인펠덴 블라우엔슈트라쎄 14

치카스 아타나시오스  
 스위스 4133 프라텔른 운트 뤼체텐베크 36

(74) 대리인

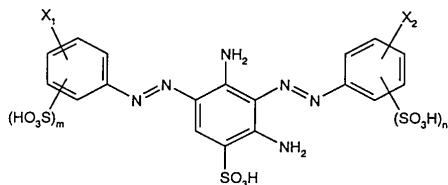
김영관  
 이병호  
 홍동오

심사관 : 이동욱

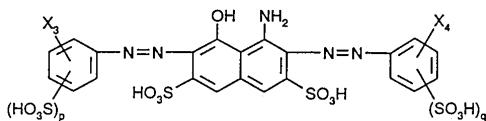
(54) 반응성 염료혼합물 및 이를 사용하여 염색 또는 날염하는 방법

**요약**

화학식 1의 반응성 염료 하나 이상 및 화학식 2의 반응성 염료 하나 이상을 포함하는 염료 혼합물은 질소 함유 또는 하이드록실 그룹 함유 섬유 소재에 대해 양호한 견뢰도 특성을 갖는 염색물을 제공한다.

**화학식 1**

## 화학식 2



## 명세서

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

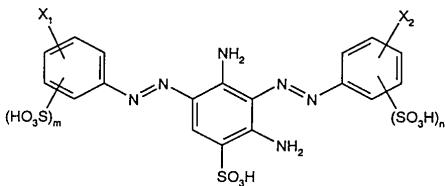
## 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 특히 질소 함유 또는 하이드록실 그룹 함유 섬유 소재의 염색 또는 날염에 적합하여, 염색물 또는 날염물에 양호한 포괄적인 견뢰도 특성들을 부여하는 반응성 염료의 혼합물에 관한 것이다.

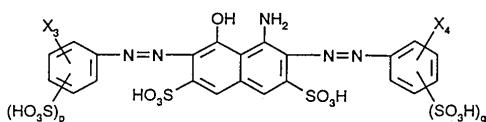
## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 하기 화학식 1의 반응성 염료 하나 이상 및 화학식 2의 반응성 염료 하나 이상을 포함하는 염료 혼합물에 관한 것이다.

## [화학식 1]



## [화학식 2]



상기식에서,

m 및 n은 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p 및 q는 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이며,

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 각각 서로 독립적으로 화학식 3a, 3b, 3c 또는 3d의 라디칼이며,

단, 당해 염료 혼합물은 실질적인 양의 화학식 4의 반응성 염료를 함유하지 않거나,

당해 염료 혼합물이 화학식 4a의 반응성 염료를 함유하는 경우, 화학식 1의 염료 대 화학식 4a의 염료의 중량비는 2:1을 초과한다.

## [화학식 3a]

$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$

[화학식 3b]

$-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

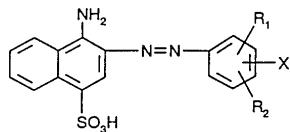
[화학식 3c]

$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2\text{Hal}$

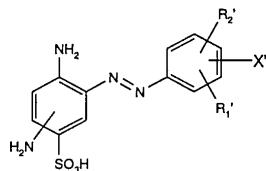
[화학식 3d]

$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$

[화학식 4]



[화학식 4a]



상기식에서,

U는 이탈 그룹이고,

Hal은 할로겐이고,

$\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 수소, 메틸 또는 메톡시이고,

X는 화학식 3a 또는 3b의 라디칼이고,

$\text{R}_1'$  및  $\text{R}_2'$ 는 수소, 메틸 또는 메톡시이며,

$\text{X}'$ 는 화학식 3a 또는 3b의 라디칼이다.

### 발명의 구성 및 작용

이탈 그룹 U는, 예를 들어,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OCO}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OSO}_2-\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬 또는  $-\text{OSO}_2-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4)$  알킬 $_2$ 가 적합하다. U는 바람직하게는 화학식  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OCO}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5$  또는  $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 의 그룹, 보다 바람직하게는  $-\text{Cl}$  또는  $-\text{OSO}_3\text{H}$ , 특히 바람직하게는  $-\text{OSO}_3\text{H}$ 이다.

Hal은 바람직하게는 클로로 또는 브로모이다. 브로모가 가장 바람직하다.

m 및 n은 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이다. m과 n의 합은 특히 바람직하게는 0 또는 1이다. m 및 n은 매우 특히 바람직하게는 0이다.

p 및 q는 바람직하게는 0이다.

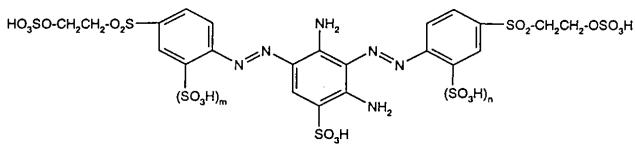
$X_1$  및  $X_2$ 는 바람직하게는 각각 서로 독립적으로 화학식 3a 또는 3c의 라디칼이다. 특히 바람직하게는, 라디칼  $X_1$  및  $X_2$ 는 중의 하나 이상은 화학식 3a의 라디칼이다.  $X_1$  및  $X_2$ 는 매우 특히 바람직하게는 화학식 3a의 라디칼이다. U는 이 경우에 바람직하게는 라디칼  $-OSO_3H$ 이다. 이때 m과 n의 합은 바람직하게는 0 또는 1이다. m 및 n은 가장 바람직하게는 0이다.

$X_3$  및  $X_4$ 는 바람직하게는 각각 서로 독립적으로 화학식 3a 또는 3c의 라디칼이다.  $X_3$  및  $X_4$ 는 특히 바람직하게는 화학식 3a의 라디칼이다. U는 이 경우에 바람직하게는 라디칼  $-OSO_3H$ 이고, 이때 p 및 q는 바람직하게는 0이다.

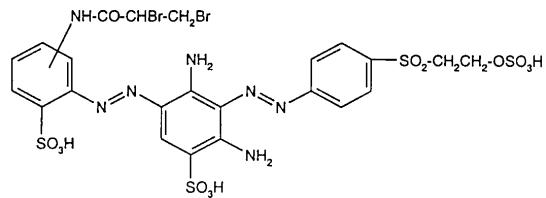
바람직한 염료 혼합물은,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  및  $X_4$ 가 화학식 3a 또는 3c의 라디칼이고, U가 라디칼  $-OSO_3H$ 이고, m과 n의 합이 0 또는 1인 혼합물이다. 이 경우에 Hal은 바람직하게는 브로모이다.

화학식 1의 바람직한 반응성 염료는 화학식 5, 6 및 7의 염료, 특히 화학식 5 또는 6의 염료, 보다 바람직하게는 화학식 5의 염료이다.

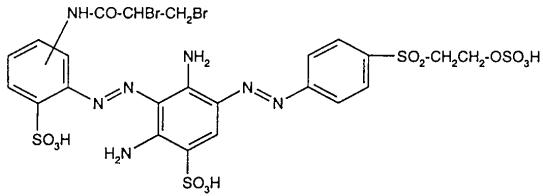
[화학식 5]



[화학식 6]



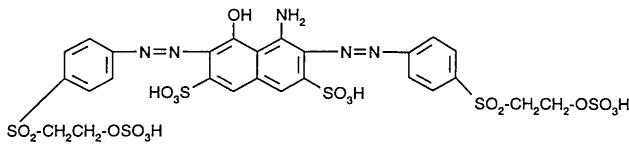
[화학식 7]



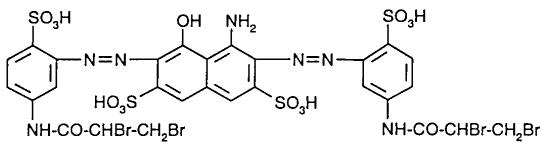
m 및 n은 상기한 의미 및 바람직한 의미를 갖는다. m과 n의 합은 바람직하게는 0 또는 1이다.

화학식 2의 바람직한 반응성 염료는 화학식 8 및 9의 염료, 특히 화학식 8의 염료이다.

[화학식 8]



[화학식 9]



특히 바람직한 염료 혼합물은 화학식 5, 6 및 7의 하나 이상의 반응성 염료와 함께 화학식 8 및 9의 하나 이상의 반응성 염료를 포함하는 것이다. 이때 m과 n의 합은 바람직하게는 0 또는 1이다. m 및 n은 가장 바람직하게는 0이다.

매우 특히 바람직한 염료 혼합물은 화학식 5의 하나 이상의 반응성 염료와 함께 화학식 8의 하나 이상의 반응성 염료를 포함하는 것이다. 이때 m과 n의 합은 바람직하게는 0 또는 1이다. m 및 n은 바람직하게는 0이다.

흥미로운 염료 혼합물은 또한 화학식 6 또는 7, 특히 화학식 6의 반응성 염료 하나 이상과 함께 화학식 8의 반응성 염료 하나 이상을 포함하는 것이다.

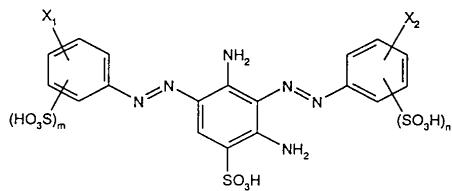
상기 반응성 염료 이외에, 신규한 염료 혼합물은 기타 염료, 특히 쇼이딩(shading)을 위한 기타 염료를 포함할 수 있다.

화학식 4의 반응성 염료의 실질적인 양은, 예를 들어 염료 혼합물의 전체 중량을 기준으로 5중량% 이상의 양으로 이해될 수 있다. 신규한 염료 혼합물은 바람직하게는 화학식 4의 반응성 염료를 실질적인 양을 함유하지 않으며, 특히 바람직하게는 염료 혼합물은 화학식 4의 반응성 염료를 함유하지 않는다.

화학식 1의 염료 대 화학식 4a의 염료의 중량비는 바람직하게는 3:1 이상, 보다 바람직하게는 4:1 이상이며, 특히 바람직한 중량비는 6:1 이상이다. 바람직하게는, 중량비는 10:1 이상, 보다 바람직하게는 중량비는 20:1 이상, 특히 바람직하게는 중량비는 40:1 이상이다.

본 발명은 또한 화학식 1a의 반응성 염료에 관한 것이다.

[화학식 1a]



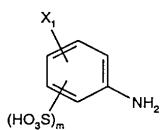
상기식에서,

m, n, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 화학식 1에서 위에서 정의한 바와 같고, 라디칼 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub> 중의 하나는 화학식 3a, 3b, 3c 또는 3d의 라디칼이고, 다른 하나는 화학식 3c 또는 3d의 라디칼이다.

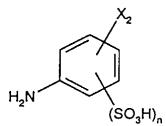
이와 관련하여, m, n, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 상기한 바람직한 의미를 갖는다. 화학식 1a의 반응성 염료는 화학식 1의 반응성 염료에 대해 상기한 바람직한 의미를 갖는다.

이의 또 다른 양태에서, 본 발명은 화학식 1a의 반응성 염료의 제조 방법에 관한 것으로, 이는 화학식 10a 및 10b의 화합물을 디아조화(diazotization)시키고, 이렇게 수득한 디아조늄 화합물을 임의의 순서에 따라 화학식 11의 커플링 성분과 커플링시키는 것을 포함한다.

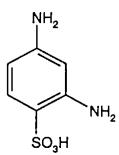
[화학식 10a]



[화학식 10b]



[화학식 11]



디아조화는 자체 공지된 방법으로, 예를 들어, 수성 염산 매질 중의 아질산 나트륨을 사용하여 수행할 수 있다. 커플링은 또한 공지된 방법, 예를 들어, 0 내지 30°C의 온도에서, 예를 들어, 3 내지 6의 pH에서 수행할 수 있다.

화학식 2의 반응성 염료는 공지되어 있거나, 공지된 방법과 일반적으로 유사하게 수득할 수 있다. 화학식 1의 반응성 염료는 화학식 1a의 반응성 염료의 제조를 위한 방법과 일반적으로 유사하게 수득할 수 있다.

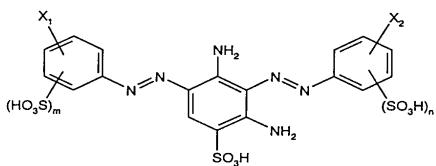
화학식 1, 2 및 1a의 반응성 염료는 유리 설폰산 또는 바람직하게는 이의 염의 형태, 예를 들어, 나트륨, 리튬, 칼륨 또는 암모늄 염으로서, 또는 유기 아민의 염으로서, 예를 들어, 트리에탄올 암모늄 염으로 수득되는 설포 그룹을 포함한다. 화학식 1, 2 및 1a의 반응성 염료 및 또한 이의 염료 혼합물은 추가적인 부가물, 예를 들어, 염화나트륨 또는 텍스트린을 포함할 수 있다.

화학식 1 및 2의 염료는 전형적으로 1:99 내지 99:1, 바람직하게는 5:95 내지 95:5, 및 특히 바람직하게는 10:90 내지 90:10의 중량비로 염료 혼합물내에 존재한다.

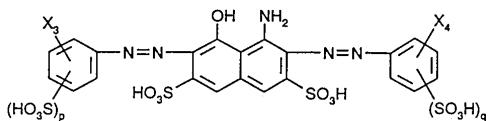
본 발명의 염료 혼합물은, 예를 들어, 개별적인 염료들을 혼합함으로써 제조할 수 있다. 이러한 혼합 방법은 예를 들어, 적합한 분쇄기(mill), 예를 들어 볼 분쇄기(ball mill) 또는 핀 분쇄기(pin mill) 및 또한 혼련기(kneader) 또는 혼합기(mixer)에서 수행된다.

본 발명의 또 다른 목적은 천연 또는 합성 폴리아미드 섬유 소재의 염색 또는 날염 방법이며, 이는 화학식 1의 반응성 염료 하나 이상을 화학식 2의 반응성 염료 하나 이상과 함께 포함하는 염료 혼합물을 사용하는 것을 포함한다.

화학식 1



화학식 2



상기식에서,

m 및 n은 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p 및 q는 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 각각 서로 독립적으로 화학식 3a, 3b, 3c 또는 3d의 서로 다른 라디칼이다.

화학식 3a

-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U

화학식 3b

-SO<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>

화학식 3c

-NH-CO-CH(Hal)-CH<sub>2</sub>Hal

화학식 3d

-NH-CO-C(Hal)=CH<sub>2</sub>

상기식에서,

U는 이탈 그룹이고,

Hal은 할로겐이다.

본 발명은 또한 화학식 1a의 신규한 반응성 염료 혼합물 또는 신규한 반응성 염료를 사용한 하이드록시 그룹 함유 또는 질소 함유 센유 소재의 염색 또는 날염방법에 관한 것이다.

적합한 센유 소재에는, 예를 들어, 목화, 아마, 황마 또는 대마와 같은 천연 셀룰로오스성 센유 뿐만 아니라, 셀룰로오스 또는 재생 셀룰로오스와 같은 개질 셀룰로오스성 센유가 있다. 신규한 염료 혼합물 또는 염료는 견직물 또는 양모와 같은 천연 폴리아미드 센유 소재, 폴리아미드 6 또는 폴리아미드 6.6과 같은 합성 폴리아미드 센유 소재 또는 양모 및 합성 폴리아미드의 혼방물을 염색 또는 날염하는데 특히 적합하다. 신규한 염료 혼합물 또는 염료는 천연 폴리아미드 센유 소재, 특히 양모 또는 염소화되거나 기계 세탁이 되도록 처리된 양모의 염색 또는 날염에 특히 적합하다.

인용된 직물 센유 소재는 예를 들어, 센유, 사, 루스 스톡(loose stock), 직물 또는 편직물 형태인 매우 광범위한 표현 형태로 존재할 수 있다.

신규한 염료 혼합물 또는 염료는 통상적인 염색 및 날염 방법에 적합하며, 다른 방식으로, 바람직하게는 수성 염료액 및 날염 페이스트의 형태로 센유 소재에 적용되어 고착시킬 수 있다. 신규한 반응성 염료는 흡착염법 및 패드 염법 모두에 적합하며, 이들 방법에서 직물을 염을 함유할 수 있는 수성 염색액으로 함침시키고, 열을 적용하거나 적용하지 않은 상태에서

알칼리 처리 후 또는 알칼리의 존재하에 염료를 고정시킨다. 신규한 염료 혼합물 또는 염료는 또한 소위 냉각 패드-배치 방법에 적합하며, 이는 염료를 패드상에서 알칼리와 함께 적용시키고, 후속적으로 실온에서 수 시간 동안 저장함으로써 염료를 고착시키는 것을 포함한다.

천연 및 합성 폴리아미드 섬유 소재, 특히 양모의 염색은 바람직하게는 흡착염법으로 pH 약 3 내지 7, 바람직하게는 3 내지 5 및 70 내지 120°C, 바람직하게는 90 내지 105°C의 온도에서 수행된다.

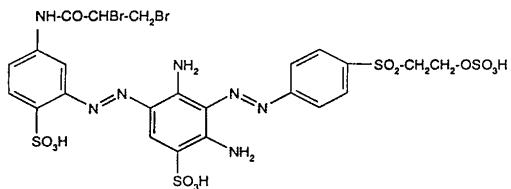
물 및 화학식 1 및 2 또는 화학식 1a의 염료 이외에, 염료액 또는 날염 페이스트는 추가적인 보조제, 예를 들어 자체 공기 된 쉐이딩 염료, 염, 완충 물질, 습윤제, 소포제, 균염제 또는 직물 소재의 특성에 영향을 미치는 제제, 예를 들어 유연제, 방염 부가제 또는 먼지, 물 및 기름 방지제(repellent)뿐만 아니라, 물 유연제 및 천연 또는 합성 증점제, 예를 들어 알긴산염류 및 셀룰로오스 에테르를 함유할 수 있다.

본 발명의 염료 혼합물 또는 염료는 균질한 염색물 및 날염물이 다방면의 양호한 견뢰도 특성, 특히 세척, 마찰, 습윤 처리, 습윤 마찰 및 일광에 대한 견뢰도를 갖게 한다. 신규한 염료 혼합물 또는 염료는 또한 균일한 착색 증강, 뛰어난 친화도 및 높은 고착도에 의해 구별된다. 본 발명의 염료 혼합물 또는 염료를 사용하는 경우, 소위 고착제를 사용하는 염색물과 날염물에 대한 통상적인 후처리는 또한 시대에 뒤떨어진 것이 된다.

하기 실시예에서, 부는 중량부이고, 온도는 섭씨로 주어진다. 중량부 및 용적부 사이의 관계는 그램 및 입방 센티미터 사이의 관계와 동일하다.

물 25부 중의 1,3-페닐렌디아민-4-설폰산 3.95부로 이루어진 염산 혼탁액에, 물 90부 중의 디아조화된 5-(2,3-디브로모프로페온아미도)-아닐린-2-설폰산 8.70부의 혼탁액을 빙냉시키면서 30분에 걸쳐 충전시킨다. 5°C에서 2시간 뒤, 온도를 15°C로 승온시키고, 반응 혼합물을 상기 온도에서 15시간 동안 교반한다. 온도를 0 내지 5°C로 냉각시킨 후, 물 50부 중의 디아조화된 2-(4-아미노페닐설포닐)-에틸 하이드로겐설페이트 5.95부의 염산 혼탁액을 30분간 부가한다. 이후, 30% 수산화나트륨 수용액을 사용하여 pH를 4.5로 조절한다. 결합이 완결된 후, 염화나트륨을 부가하여 염료를 침전시키고, 여과를 통해 분리하여 건조시키면, 하기 화학식 101의 화합물에 상응하는 유리 산 형태의 염료를 수득하게 된다.

## [화학식 101]

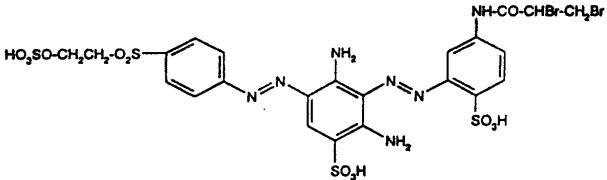
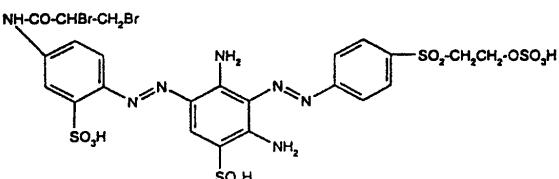
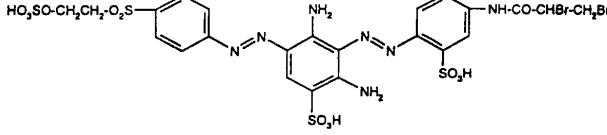


화학식 101의 염료는 양모, 합성 폴리아미드 또는 폴리에스터를 오렌지 색조로 염색시킨다.

### 실시예 2 내지 8:

실시예 1의 지시와 일반적으로 유사하게 표 1의 2번째란에서 목록화된 염료들을 유리 산의 형태로 수득하는 것은 가능하다. 표 1에 목록화된 염료들은 양모, 합성 폴리아미드 또는 폴리에스터를 오렌지 색조로 염색시킨다.

[豆 1a]

실시예	염료
2	화학식 102 
3	화학식 103 
4	화학식 104 

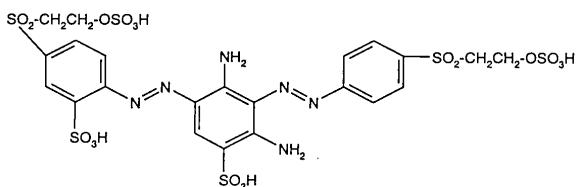
[표 1b]

	화학식 105
5	
	화학식 106
6	
	화학식 107
7	
	화학식 108
8	

실시예 9:

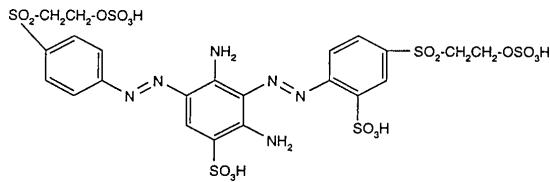
물 16부 중의 1,3-페닐렌-디아민-4-설폰산 2.82부로 이루어진 염산 혼탁액에 물 36부 중의 디아조화된 4-아미노-3-설포-(2-설파토에틸)페닐설폰 5.58부를 빙냉시키면서 0 내지 5°C에서 1시간에 걸쳐 충전시킨다. 결합이 완결된 후, 물 35부 중의 디아조화된 2-(4-아미노페닐설포닐)에틸 하이드로겐설페이트 4.22부를 0 내지 5°C에서 1시간 동안 부가한다. 빙냉시키면서, pH를 30% 수산화나트륨 수용액 약 6부를 부가함으로써 천천히 4.5로 조정한다. 이후, 혼합물을 0 내지 5°C에서 1시간 동안 교반한다. 이후, 반응 혼합물을 분무 건조시키면, 화학식 109의 화합물에 상응하는 유리 산 형태의 염료를 수득하게 된다.

## [화학식 109]



화학식 109의 염료는 양모, 합성 폴리아미드 또는 목화를 오렌지 색조로 염색시킨다.

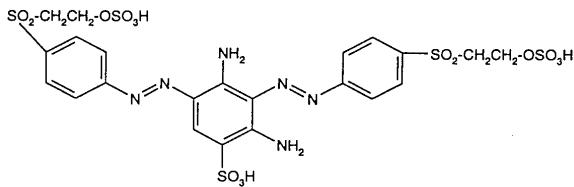
실시예 9의 지시와 일반적으로 유사하게, 하기 화학식의 염료를 유리 산 형태로 수득할 수 있으며, 이는 양모, 합성 폴리아미드 또는 목화를 오렌지 색조로 염색시킨다.



실시예 10:

1,3-페닐렌디아민-4-설폰산 3.8부를 pH 7에서 30% 수산화나트륨 수용액 2.8부를 부가하면서 용해시킨다. 열음 20분 및 아세트산나트륨 3부를 부가한 후, 물 100부 중의 디아조화된 2-(4-아미노페닐설포닐)에틸 하이드로젠헬페이트 12부로 구성되는 차가운 염산 혼탁액을 격렬하게 교반하면서 부가한다. pH는 30% 수산화나트륨 수용액을 사용하여 4로 유지시키며, 디아조 혼탁액의 부가가 완결된 후 4.5로 상승시킨다. 커플링이 완결된 후, 반응 혼합물을 분무 건조시키면, 화학식 110의 화합물에 상응하는 유리 산 형태의 염료를 수득하게 된다.

[화학식 110]



화학식 110의 염료는 양모, 합성 폴리아미드 또는 목화를 오렌지 색조로 염색시킨다.

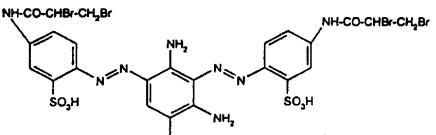
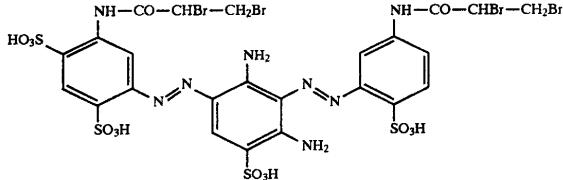
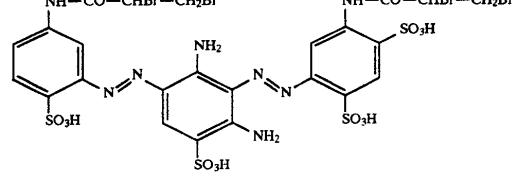
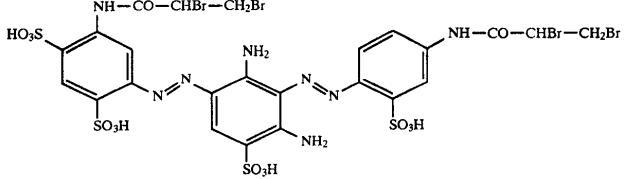
제조 실시예 11 내지 22:

실시예 10의 지시에 일반적으로 유사하게, 하기 표 2, 두 번째 란에서 목록화된 유리산 형태의 염료를 수득할 수 있다. 표 2에서 목록화된 염료들은 양모, 합성 폴리아미드 또는 목화를 오렌지 색조로 염색시킨다.

[표 2a]

실시 예	염료
11	화학식 111 
12	화학식 112 
13	화학식 113 

[ 표 2b ]

14	<p>화학식 114</p> 
15	<p>화학식 115</p> 
16	<p>화학식 116</p> 
17	<p>화학식 117</p> 

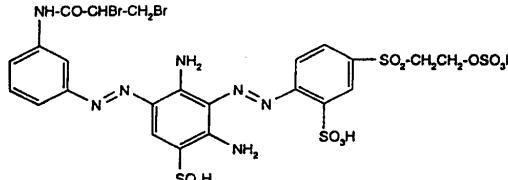
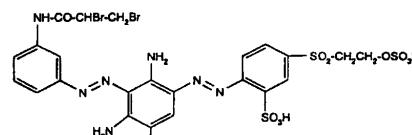
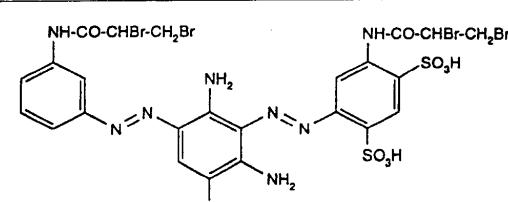
[표 2c]

18	화학식 118	
19	화학식 119	
20	화학식 120	
21	화학식 121	
22	화학식 122	

실시예 23 내지 32:

실시예 10의 지시에 일반적으로 유사하게, 표 3, 두 번째 판에 목록화된 염료를 유리 산의 형태로 수득하는 것이 가능하다. 표 3에 목록화된 염료들은 양모, 합성 폴리아미드 또는 폴리에스터를 오렌지 색조로 염색시킨다.

[표 3a]

실시 예	염료
23	
24	
25	

[표 3b]

26	
27	
28	
29	

[ 표 3c ]

30	
31	
32	

#### 염색 실시예 1:

모직물 10g을 하기 염료액를 사용하여 실험실 염색 장치로 염색한다:

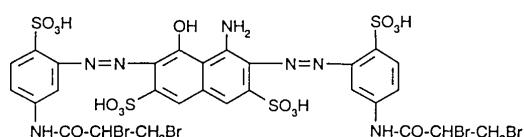
아세트산 나트륨 0.2g,

80% 아세트산 0.5g,

상업적으로 구입 가능한 균염제(Albegal B<sup>®</sup>) 0.2g,

화학식 123의 청색 염료 0.36g

[화학식 123]



화학식 101의 오렌지색 염료 0.04g 및

물 200ml.

염료액의 pH는 4.5이다. 직물 소재는 40°C에서 5분간 염료액으로 처리하고, 분당 1°의 가열 비율로 비등 온도(98°C)까지 가열하고, 상기 온도에서 90분간 건조시킨다. 이 염료액을 80°C로 냉각시키고, 염색물을 세정하고, 일반적인 방법으로 마무리한다. 이는 섬유 및 표면 흑색 균염물에 뛰어난 견뢰도 특성을 부여한다.

#### 염색 실시예 2 내지 10:

염색 실시예 1의 방법을 반복하되, 화학식 123의 청색 염료 0.36g 및 화학식 101의 오렌지색 염료 0.04g을 하기한 표 4, 두 번째 란에 목록화된 염료 혼합물 또는 염료를 기술된 양으로 교체하여 수행하면, 유사한 뛰어난 견뢰도 특성을 갖는 섬유 및 표면 균염물을 생성시킨다. 염색 실시예 2 내지 8의 경우에 있어서, 흑색 염색물이 수득되며, 염색 실시예 9 내지 10의 경우에 있어서, 오렌지색 염색물을 수득한다.

[표 4a]

실시예	염료 혼합물 또는 염료
2	<p>화학식 123의 청색 염료 0.36g,      화학식 101의 오렌지색 염료 0.04g 및      화학식 124의 적색 염료 0.02g      화학식 124</p> <p></p>
3	<p>화학식 125의 청색 염료 0.27g 및      화학식 125</p> <p></p> <p>화학식 101의 오렌지색 염료 0.026g.</p>
4	<p>화학식 125의 청색 염료 0.27g,      화학식 101의 오렌지색 염료 0.026g 및      화학식 124의 적색 염료 0.016g.</p>

[표 4b]

5	화학식 125의 청색 염료 0.27g, 화학식 110의 오렌지색 염료 0.028g.
6	화학식 125의 청색 염료 0.27g, 화학식 110의 오렌지색 염료 0.026g 및 화학식 124의 적색 염료 0.017g.
7	화학식 125의 청색 염료 0.27g 및 화학식 102의 오렌지색 염료 0.026g.
8	화학식 125의 청색 염료 0.27g, 화학식 102의 오렌지색 염료 0.026g 및 화학식 124의 적색 염료 0.017g.
9	화학식 101의 오렌지색 염료 0.083g.
10	화학식 102의 오렌지색 염료 0.081g.

염색 실시예 11:

표면 표준 세정을 위해 헤르코세트 방법(hercoiset process)에 의해 마무리된 양모 트리코(tricot) 10g을 하기 염료액을 사용하여 실험실 염색 장치에서 염색한다:

아세트산 나트륨 0.2g

80% 아세트산 0.5g

글라우버(Glauber) 염 0.5g

상업적으로 구입 가능한 균염제(Albegal B<sup>®</sup>) 0.2g

화학식 123의 청색 염료 0.36g

화학식 101의 오렌지 염료 0.04g 및

물 200ml.

염료액의 pH는 4.7이다. 직물 소재를 40°C에서 5분간 염료액 중에서 처리한 후, 분당 1°의 가열 비율로 60°C까지 가열하고, 동일한 온도에서 20분간 유지시킨다. 이후, 염료액을 분당 1°의 가열 비율로 비점(98°C)까지 가열하고, 염색은 동일한 온도에서 90분간 수행한다. 직물 소재를 냉각시킨 후, 80°C 및 pH 8.3에서 탄산수소나트륨 5g/l를 포함하는 신선한 염료액에서 20분간 처리한다. 이후, 염색된 소재를 통상적인 방법, 섬유 소재의 중량을 기준으로, 1% 포름산으로 세정하고, 산성화시키기 위해 최종 세정 욕에 부가한다. 뛰어난 견뢰도 특성을 갖는 섬유 및 표면 흑색 염색물을 수득한다.

일반적으로 유사하게, 화학식 123의 청색 염료 0.36g 및 화학식 101의 오렌지색 염료 0.04g으로 구성되는 염료 혼합물을 염색 실시예 2 내지 8 중 하나 또는 염색 실시예 9 또는 10에 따르는 염료 혼합물로 교체할 수 있다.

염색 실시예 12:

루스 양모(loose wool) 10g을 하기 염료액을 사용하여 실험실 염색 장치안에서 염색한다:

아세트산나트륨 0.4g,

80% 아세트산 1.0g,

상업적으로 구입 가능한 균염제(Albegal B<sup>®</sup>) 0.4g,

화학식 123의 청색 염료 0.36g,

화학식 101의 오렌지색 염료 0.04g 및

물 800ml.

염료액의 pH는 4.7이다. 소재를 40°C에서 5분간 염료액에서 처리하고, 분당 1°의 가열 비율로 비점(98°C)까지 가열하고, 동일한 온도에서 90분간 염색한다. 염료액을 80°C까지 냉각시킨 후, 염색물을 세정하고, 일반적으로 방법으로 마무리한다. 뛰어난 견뢰도 특성을 갖는 섬유 및 표면 흑색 균염물을 수득한다.

일반적으로 유사하게, 화학식 123의 청색 염료 0.36g 및 화학식 101의 오렌지 염료 0.04g으로 구성되는 염료 혼합물을 염색 실시예 2 내지 8 중 하나 또는 염색 실시예 9 또는 10에 따르는 염료 혼합물로 교체할 수 있다.

#### 염색 실시예 13:

치즈 모양의 우스티드 방적사(worsted spun yarn) 1kg을 하기와 같이 구성되는 염료액을 사용하여 순환 장치 안에서 40°C에서 10분간 예비 처리된다:

물 9ℓ,

아세트산암모늄 9g,

80% 아세트산 37ml

비이온성 습윤제(Albegal FFA<sup>®</sup>) 9g 및

상업적으로 구입 가능한 균염제(Albegal B<sup>®</sup>) 20g.

염료액의 pH는 4.65이다.

화학식 123의 청색 염료 36g 및 화학식 101의 오렌지색 염료 4g을 포함하는 용액을 부가한 후, 직물을 40°C에서 5분간 염료액에서 처리하고 난 후, 분당 1°C의 가열 비율로 70°C까지 가열하고, 동일한 온도에서 15분간 유지시킨다. 이후, 염료액을 분당 1°C로 비점(98°C)까지 가열하고, 동일한 온도에서 염색을 90분간 수행한다. 직물 소재를 냉각한 후, 35% 암모니아를 사용하여 pH를 8.5로 조절한 신선한 염료액에서 80°C에서 20분간 처리한다. 이후, 염색된 소재는 일반적으로 섬유 소재의 중량을 기준으로, 1% 포름산으로 세정하고, 산성화시키기 위해 최종 세정조에 부가한다. 뛰어난 견뢰도 특성을 가진 섬유 및 표면 흑색 균염물을 수득한다.

#### 염색 실시예 14:

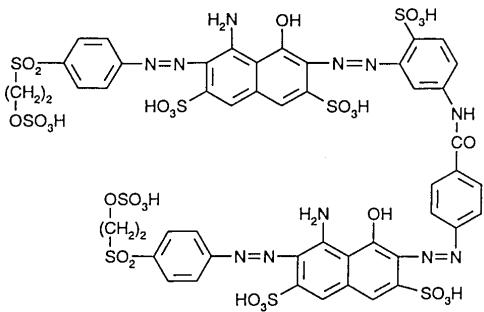
염색 실시예 13의 방법을 반복하되, 직물 소재를 기준으로, 4중량%의 염료액에 상업적으로 구입 가능한 양모 보호제(Irgasol HTW<sup>®</sup>)를 추가적으로 부가하고, 105°C에서 염색하고, 염색 시간을 45분으로 단축함으로써, 뛰어난 견뢰도 특성을 갖는 섬유 및 표면 흑색 균염물을 또한 수득한다.

염색 실시예 15:

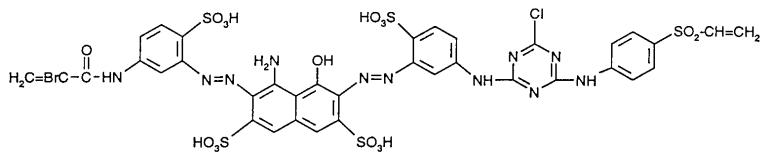
면직물 100부를 60°C에서, 물 1000부 중의 화학식 125의 염료 5.1부, 화학식 109의 염료 0.9부 및 염화나트륨 60부를 포함하는, 염욕(dye bath)에 넣는다. 60°C에서 45분 후, 하소된(calcined) 나트륨 화합물 20부를 부가한다. 염욕의 온도는 60°C에서 추가로 45분간 유지한다. 이후, 염색된 직물을 세정하고, 통상적인 방법으로 건조시킨다.

염색 실시예 16:

면직물 100부를 30°C에서 물 1000부 중의 화학식 125의 염료 1.2부, 화학식 110의 염료 1.2부, 하기 화학식의 염료 3.6부 및 염화나트륨 30부를 포함하는 염액에 넣는다. 염욕의 온도는 30분 동안 90°C까지 상승시키고, 추가로 45분간 동일한 온도에서 유지시킨다. 온도는 약 15분 동안 70°C로 낮춘 후, 하소된 나트륨 화합물을 부가하고, 염욕의 온도를 70°C에서 추가적으로 45분간 유지시킨다. 이후, 염색된 직물을 세정하고, 통상적인 방법으로 건조시킨다.

염색 실시예 17:

면직물 100부를 물 1000부 중의 화학식 125의 염료 2.7부, 화학식 110의 염료 0.9부, 하기 화학식의 염료 2.4부 및 염화나트륨 90부를 포함하는 염욕에 30분간 넣어둔다. 염욕의 온도는 20분간 유지시킨 후, 40분 동안 80°C까지 승온시킨다. 후속적으로, 하소된 나트륨 화합물 20부를 부가하고, 염욕의 온도를 80°C에서 추가적으로 45분간 유지시킨다. 이후, 염색된 직물을 세정하고, 통상적인 방법으로 건조시킨다.

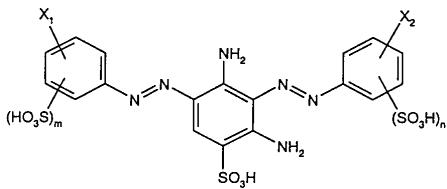
**발명의 효과**

본 발명의 염료 혼합물 또는 염료는 균질한 염색물 및 날염물이 다방면의 양호한 견뢰도 특성, 특히 세척, 마찰, 물 처리, 물 마찰 및 일광에 대한 견뢰도를 갖는다. 본 발명의 염료 혼합물 또는 염료는 또한 균일한 착색 증강, 뛰어난 친화도 및 높은 고착도를 갖는다. 본 발명의 염료 혼합물 또는 염료를 사용하는 경우, 소위 고착제를 사용하는 염색물과 날염물에 대한 통상적인 후처리가 불필요하다.

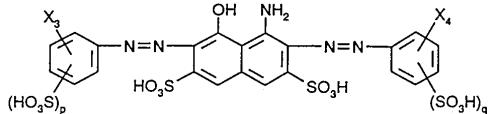
**(57) 청구의 범위****청구항 1.**

화학식 1의 반응성 염료 하나 이상을 화학식 2의 반응성 염료 하나 이상과 함께 포함하는 염료 혼합물.

화학식 1



화학식 2



상기식에서,

m 및 n은 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

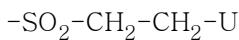
p 및 q는 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이며,

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 각각 서로 독립적으로 화학식 3a, 3b, 3c 또는 3d의 라디칼이며,

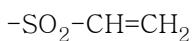
단, 당해 염료 혼합물은 실질적인 양의 화학식 4의 반응성 염료를 함유하지 않거나,

당해 염료 혼합물이 화학식 4a의 반응성 염료를 함유하는 경우, 화학식 1의 염료 대 화학식 4a의 염료의 중량비는 2:1을 초과한다.

화학식 3a



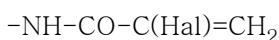
화학식 3b



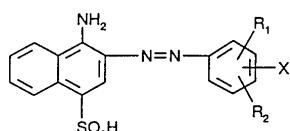
화학식 3c



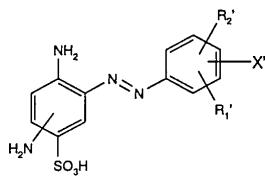
화학식 3d



화학식 4



화학식 4a



상기식에서,

U는  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OCO-CH}_3$ ,  $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{OCO-C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OSO}_2-\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬 또는  $-\text{OSO}_2-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{ 알킬})_2$ 이고,

Hal은 할로겐이고,

$\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 수소, 메틸 또는 메톡시이고,

X는 화학식 3a 또는 3b의 라디칼이고,

$\text{R}_1'$  및  $\text{R}_2'$ 는 수소, 메틸 또는 메톡시이며,

X'은 화학식 3a 또는 3b의 라디칼이다.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, Hal이 클로로 또는 브로모인 염료 혼합물.

## 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, Hal이 브로모인 염료 혼합물.

## 청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, U가  $-\text{Cl}$  또는  $-\text{OSO}_3\text{H}$ 인 염료 혼합물.

## 청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서,  $\text{X}_1$  및  $\text{X}_2$ 가 각각 서로 독립적으로 화학식 3a 또는 3c의 라디칼인 염료 혼합물.

## 청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서,  $\text{X}_3$  및  $\text{X}_4$ 가 각각 서로 독립적으로 화학식 3a 또는 3c의 라디칼인 염료 혼합물.

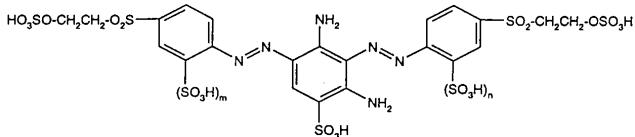
## 청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  및  $X_4$ 가 화학식 3a 또는 3c의 라디칼이고, U가 라디칼  $-\text{OSO}_3\text{H}$ 이며, m과 n의 합이 0 또는 1인 염료 혼합물.

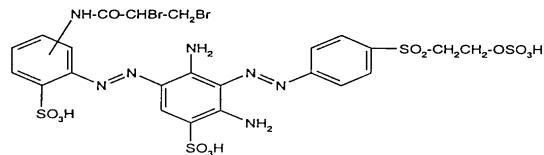
### 청구항 8.

제1항에 있어서, 화학식 5, 6 및 7의 반응성 염료 하나 이상을 화학식 8 및 9의 반응성 염료 하나 이상과 함께 포함하는 염료 혼합물.

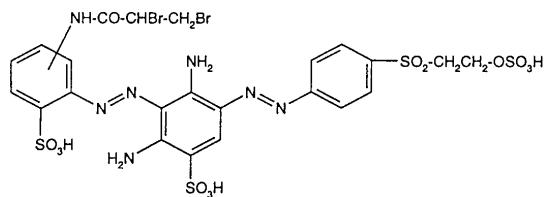
#### 화학식 5



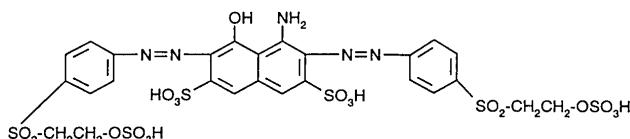
#### 화학식 6



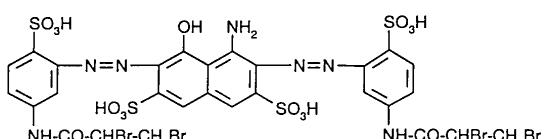
#### 화학식 7



#### 화학식 8



#### 화학식 9



상기 식에서,

m과 n의 합은 0 또는 1이다.

### 청구항 9.

제8항에 있어서, 화학식 5의 반응성 염료를 화학식 8의 반응성 염료와 함께 포함하는 염료 혼합물.

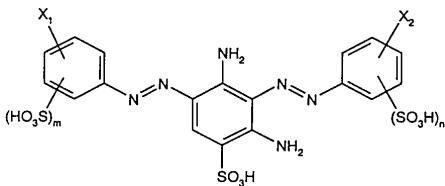
### 청구항 10.

제1항에 있어서, 염료 혼합물이 화학식 4a의 반응성 염료를 함유하는 경우, 화학식 1의 염료 대 화학식 4a의 염료의 중량비가 4:1을 초과하는 염료 혼합물.

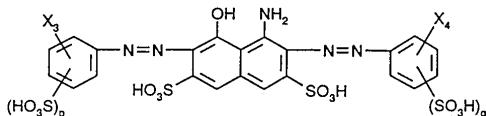
### 청구항 11.

화학식 1의 반응성 염료 하나 이상을 화학식 2의 반응성 염료 하나 이상과 함께 포함하는 염료 혼합물을 사용함을 포함하는, 천연 또는 합성 폴리아미드 섬유 소재의 염색 또는 날염방법.

화학식 1



화학식 2



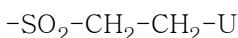
상기식에서,

m 및 n은 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

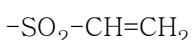
p 및 q는 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이며,

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 각각 서로 독립적으로 화학식 3a, 3b, 3c 또는 3d의 라디칼이다:

화학식 3a



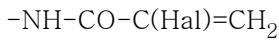
화학식 3b



화학식 3c



화학식 3d



상기식에서,

U는  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OCO}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OSO}_2-\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬 또는  $-\text{OSO}_2-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬) $_2$ 이고,

Hal은 할로겐이다.

## 청구항 12.

제1항에 따르는 염료 혼합물을 사용함을 포함하는, 하이드록실 그룹 함유 또는 질소 함유 센유 소재의 염색 또는 날염방법.

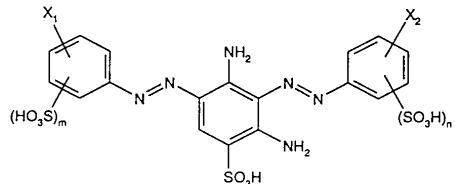
## 청구항 13.

제12항에 있어서, 셀룰로오스성 센유 소재의 염색 또는 날염방법.

## 청구항 14.

화학식 1a의 반응성 염료.

화학식 1a



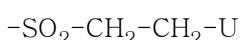
상기식에서,

m 및 n은 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

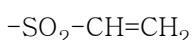
라디칼  $\text{X}_1$  및  $\text{X}_2$  중 하나는 화학식 3a, 3b, 3c 또는 3d의 라디칼이며,

라디칼  $\text{X}_1$  및  $\text{X}_2$  중 다른 하나는 화학식 3c 또는 3d의 라디칼이다:

화학식 3a



화학식 3b



화학식 3c

-NH-CO-CH(Hal)-CH<sub>2</sub>Hal

화학식 3d

-NH-CO-C(Hal)=CH<sub>2</sub>

상기식에서,

U는 -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 -OSO<sub>2</sub>-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬)<sub>2</sub>이고,

Hal은 할로겐이다.