

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0056931 (43) 공개일자 2009년06월03일
<p>(51) Int. Cl. <i>C09B 31/047</i> (2006.01) <i>C09B 35/025</i> (2006.01) <i>C09B 35/04</i> (2006.01) <i>C09D 11/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7027376 (22) 출원일자 2008년11월07일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2008년11월07일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/053142 국제출원일자 2007년04월02일 (87) 국제공개번호 WO 2007/115960 국제공개일자 2007년10월18일 (30) 우선권주장 06112381.6 2006년04월07일 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 누쎬르 라이너 독일 79395 노이엔부르크 호에른레 1</p> <p>(74) 대리인 김창세</p>

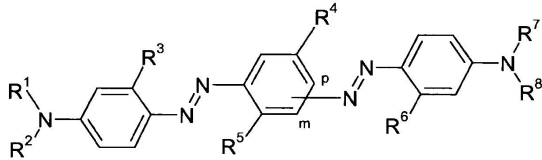
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 산 요요

(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 I의 화합물, 이의 제조 방법, 및 유기 기재를 염색 및/또는 프린팅하기 위한 이의 용도에 관한 것이다:

화학식 I

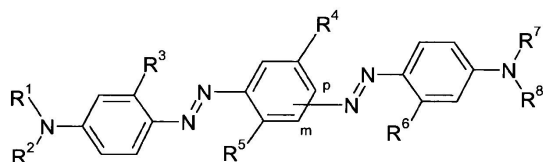


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 화합물, 또는 하나 이상의 음이온성 치환기를 갖는 하기 화학식 I의 화합물:

화학식 I



상기 식에서,

R^1 및 R^8 은 독립적으로, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 또는 치환된 분지형 C_{3-6} 알킬이고,

R^2 및 R^7 은 독립적으로, 치환 또는 비치환된 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 $-(CH_2)_n$ -아릴(여기서, $n = 1, 2, 3$ 또는 4이다)이고,

R^3 및 R^6 은 독립적으로, 수소, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알콕시, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알콕시, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알콕시, 치환된 분지형 C_{3-6} 알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬기를 갖는 $-NHCO-(C_{1-6}$ 알킬), 치환 또는 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬기를 갖는 $-NHCO-(C_{3-6}$ 알킬), 또는 $-NHCONH_2$ 이고,

R^4 및 R^5 은 독립적으로, 수소, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 또는 할로젠이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

R^1 및 R^8 은 독립적으로, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 또는 치환된 분지형 C_{3-6} 알킬이고,

R^2 및 R^7 은 독립적으로, 치환 또는 비치환된 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 $-(CH_2)_n$ -아릴(여기서, $n = 1, 2, 3$ 또는 4이다)이고,

R^3 및 R^6 은 독립적으로, 수소, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알콕시, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알콕시, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알콕시, 또는 치환된 분지형 C_{3-6} 알콕시이고,

R^4 및 R^5 은 독립적으로, 수소, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 또는 할로젠인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물이 1, 2 또는 3개의 설포기를 갖는 것을 특징으로 하는 화합물.

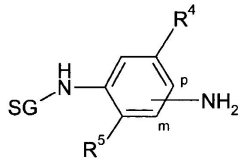
청구항 4

하기 화학식 II의 화합물을 디아조화시키고, 1 당량의 하기 화학식 III의 화합물과 커플링시키고, 보호기 SG를 제거한 후, 생성된 하기 화학식 IV의 아민을 디아조화시키고, 1 당량의 화학식 V의 화합물과 커플링시키거나, 또는

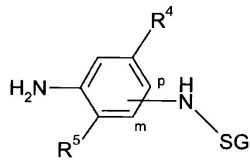
하기 화학식 II'의 화합물을 디아조화시키고, 1 당량의 하기 화학식 V의 화합물과 커플링시키고, 보호기 SG를 제거한 후, 생성된 하기 화학식 IV'의 아민을 디아조화시키고, 1 당량의 화학식 III의 화합물과 커플링시키는 것을 특징으로 하는,

제 1 항에 따른 화학식 I의 화합물의 제조 방법:

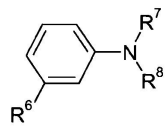
화학식 II



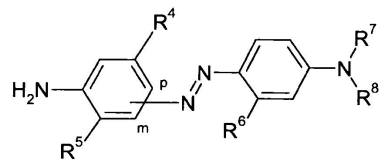
화학식 II'



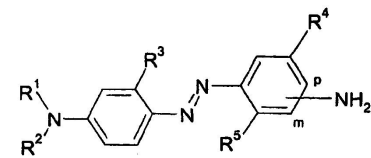
화학식 III



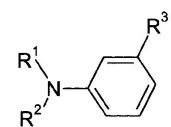
화학식 IV



화학식 IV'



화학식 V



상기 식에서,
SG는 보호기이고,

상기 각 치환기들은 상기 정의된 바와 같다.

청구항 5

유기 기재를 염색 및/또는 프린팅하기 위한, 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물의 용도.

청구항 6

울, 실크 및 합성 폴리아미드를 염색 및/또는 프린팅하기 위한, 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물의 용도.

청구항 7

잉크젯 공정용 프린팅 잉크를 제조하기 위한, 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물의 용도.

명세서

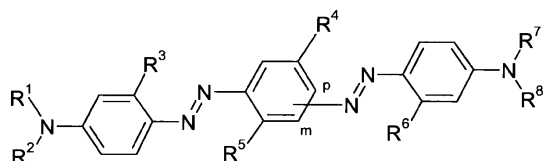
기술분야

<1> 본 발명은 신규한 산 염료, 이의 제조 방법, 및 유기 기재를 염색하기 위한 이의 용도에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

<2> 본 발명은 하기 화학식 I의 화합물, 또는 하나 이상의 음이온성 치환기를 갖는 하기 화학식 I의 화합물을 제공한다:

화학식 I



<3>

<4> 상기 식에서,

<5> R^1 및 R^8 은 독립적으로, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 또는 치환된 분지형 C_{3-6} 알킬이고,

<6> R^2 및 R^7 은 독립적으로, 치환 또는 비치환된 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 $-(CH_2)_n$ -아릴(여기서, $n = 1, 2, 3$ 또는 4이다)이고,

<7> R^3 및 R^6 은 독립적으로, 수소, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알콕시, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알콕시, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알콕시, 치환된 분지형 C_{3-6} 알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬기를 갖는 $-NHCO-(C_{1-6}$ 알킬), 치환 또는 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬기를 갖는 $-NHCO-(C_{3-6}$ 알킬), 또는 $-NHCONH_2$ 이고,

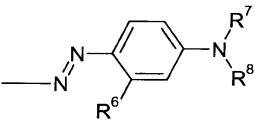
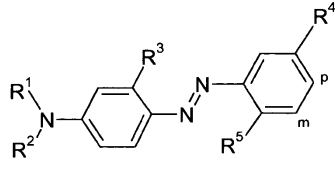
<8> R^4 및 R^5 은 독립적으로, 수소, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 또는 할로젠이다.

<9> 바람직한 화학식 I의 화합물은,

<10> R^1 및 R^8 이 독립적으로, 비치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 비치환된 분지형 C_{3-6} 알킬, 치환된 비분지형 C_{1-6} 알킬, 또는

치환된 분지형 C₃₋₆알킬이고,

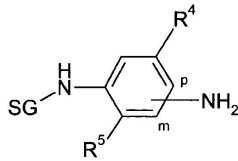
- <11> R² 및 R⁷이 독립적으로, 치환 또는 비치환된 아틸, 또는 치환 또는 비치환된 -(CH₂)_n-아틸(여기서, n = 1, 2, 3 또는 4이다)이고,
- <12> R³ 및 R⁶이 독립적으로, 수소, 비치환된 비분지형 C₁₋₆알킬, 비치환된 분지형 C₃₋₆알킬, 치환된 비분지형 C₁₋₆알킬, 치환된 분지형 C₃₋₆알킬, 비치환된 비분지형 C₁₋₆알콕시, 비치환된 분지형 C₃₋₆알콕시, 치환된 비분지형 C₁₋₆알콕시, 또는 치환된 분지형 C₃₋₆알콕시이고,
- <13> R⁴ 및 R⁵가 독립적으로, 수소, 비치환된 비분지형 C₁₋₆알킬, 비치환된 분지형 C₃₋₆알킬, 치환된 비분지형 C₁₋₆알킬, 치환된 분지형 C₃₋₆알킬, 또는 할로젠인, 화합물이다.
- <14> 바람직한 화학식 I의 화합물은 하나 이상의 음이온성 치환기, 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 음이온성 치환기를 갖고, 2개의 음이온성 치환기를 갖는 것이 특히 매우 바람직하다.
- <15> 화학식 I의 화합물 중의 하나 이상의 음이온성 치환기는 바람직하게는 치환기 R¹, R², R⁷ 및/또는 R⁸ 중 하나에 위치되고, 보다 바람직하게는 치환기 R² 및/또는 R⁷ 중 하나에 위치된다.
- <16> 바람직한 음이온성 치환기는 카복실 및/또는 설포기이고, 설포기가 특히 바람직하다.
- <17> 바람직한 화학식 I의 화합물은 바람직하게는 1, 2 또는 3개, 보다 바람직하게는 2개의 설포기를 갖는다. 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 설포기는 라디칼 R¹, R², R⁷ 및/또는 R⁸ 상의 추가 치환기 또는 치환기이고, 보다 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 설포기는 치환기 R² 및/또는 R⁷ 중 하나에 위치된다.
- <18> 아틸기는 바람직하게는 치환된 페닐, 치환된 나프틸, 비치환된 페닐, 비치환된 나프틸, 치환 또는 비치환된 -(CH₂)_n-페닐, 또는 치환 또는 비치환된 -(CH₂)_n-나프틸(여기서, n=1, 2, 3 또는 4이다)이다. n이 1 또는 2인 것이 바람직하다.
- <19> 또한, R² 및 R⁷이 비치환된 -CH₂-페닐기 또는 치환된 -CH₂-페닐기인 화학식 I의 화합물이 특히 매우 바람직하다. 바람직한 -CH₂-페닐기는 치환된 -CH₂-페닐기이고, 바람직하게는 니트로기 및/또는 설포기에 의해 치환되며, 여기서 설포기는 치환된 -CH₂-페닐기에 대한 치환기로서 특히 매우 바람직하다.
- <20> 상기 -CH₂-페닐기에서의 이러한 치환기는 바람직하게는 페닐 잔기에 위치된다. 보다 바람직하게는, 상기 -CH₂-페닐기에서의 이들 치환기는 메타- 또는 파라-위치에서 페닐 잔기에 위치하고, 메타-위치가 파라-위치보다 더욱 바람직하다.
- <21> 분지형 C₃₋₆알킬기 또는 비분지형 C₁₋₆알킬기 및 비분지형 C₁₋₆알콕시기 또는 분지형 C₃₋₆알콕시기는 하이드록시기 또는 사이아노기로 추가로 치환될 수 있다. 바람직하게는 상기 알킬기 및/또는 알콕시기가 추가로 치환되지 않는다.
- <22> 바람직한 화학식 I의 화합물에서, 바람직한 알킬기 및 바람직한 알콕시기는 메틸, 에틸, 프로필, 메톡시 및 에톡시기이다. 메틸, 에틸 및 메톡시기가 특히 매우 바람직하다.
- <23> 치환된 아틸기는 니트로 또는 설포기로 바람직하게 치환된다. 아틸기 상의 치환기로서 설포기가 특히 바람직하다.

- <24> 바람직한 화학식 I의 화합물에서, 라디칼  는 라디칼  의 m 또는 p 위치에 결합되고, p 위치가 보다 바람직하다.

<25> 또한 본 발명은 화학식 I의 화합물의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 화학식 I의 화합물은 통상의 조건 하에 통상적인 공정으로 제조될 수 있다.

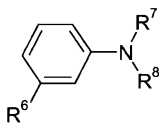
<26> 이 제조 방법에서, 문헌에 공지되어 있는 하기 화학식 II의 화합물을 통상적으로 디아조화시키고, 1 당량의 하기 화학식 III의 화합물과 커플링시키고, 보호기 SG를 (가수분해에 의해) 제거한 후, 하기 화학식 IV의 아민을 통상적으로 디아조화시키고, 1 당량의 화학식 V의 화합물과 커플링시킨다:

화학식 II



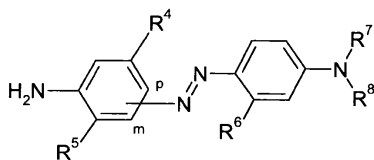
<27>

화학식 III



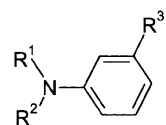
<28>

화학식 IV



<29>

화학식 V



<30>

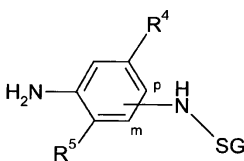
<31> 상기 식에서,

<32> SG는 보호기, 예컨대 아세틸이고,

<33> 다른 치환기들은 각각 상기 정의된 바와 같다.

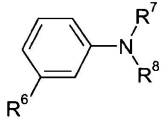
<34> 유사한 방식으로, 먼저 하기 화학식 II'의 화합물을 통상적으로 디아조화시키고, 1 당량의 하기 화학식 V의 화합물과 커플링시키고, 보호기 SG를 (가수분해에 의해) 제거한 후, 하기 화학식 IV'의 아민을 통상적으로 디아조화시키고, 1 당량의 화학식 III의 화합물과 커플링시키는 방법으로 진행시킬 수 있다:

<35> [화학식 II']



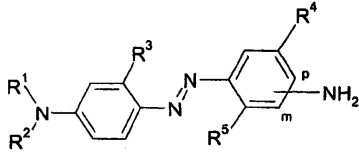
<36>

<37> 화학식 III



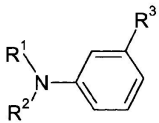
<38>

<39> [화학식 IV']



<40>

<41> 화학식 V



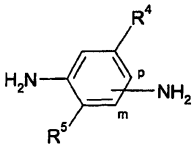
<42>

<43> 상기 식에서,

<44> 상기 치환기들은 각각 상기 정의된 바와 같다.

<45> 원칙적으로, 하기 화학식 II"의 화합물의 두 아민 작용기 모두를 비스-디아조화한 후, 2당량의 화학식 III 또는 V의 화합물과 커플링시키거나, 화학식 III 및 V의 화합물의 혼합물과 커플링시킬 수 있다. 다양한 가능한 화합물들의 통계학적 혼합물이 그러한 반응 절차, 즉 다이아민(II")이 비스-디아조화된 후 화학식 III 및 V의 화합물들의 혼합물과 반응하는 반응 절차를 초래할 것임은 당업자에게 자명하다:

<46> [화학식 II']



<47>

<48> 이 절차에서는, 특정 아민을 0 내지 10℃, 또는 바람직하게는 0 내지 5℃로 냉각시키고, 니트로실 황산을 첨가하여 디아조화시킨다. 이후, 상기 디아조화된 아민을 필요한 화학식 III 또는 V와, 바람직하게는 수용액 중에서 반응시킬 수 있다.

<49> 화학식 I의 염료는 통상적 공정에 의해, 예컨대 알칼리 금속 염으로 염색하고, 여과하고, 적절하게는 감압 하에 승온에서 건조함에 의해 반응 매질로부터 분리될 수 있다.

<50> 상기 반응 및/또는 분리 조건에 따라, 화학식 I의 염료는 유리 산으로서, 또는 예컨대 알칼리 금속 이온(예: 소듐 이온), 및 암모늄 이온 또는 알킬암모늄 양이온(예: 모노-, 다이- 또는 트라이메틸- 또는 -에틸암모늄 양이온)으로부터 선택된 하나 이상의 양이온을 함유하는 염 또는 혼합 염으로서 수득될 수 있다. 상기 염료는 통상적인 기법에 의해 유리 산으로부터 염 또는 혼합 염으로, 또는 그 역으로, 또는 하나의 염 형태로부터 다른 염 형태로 전환될 수 있다. 필요한 경우, 상기 염료는, 조절 음이온성 염료로부터 원치 않는 염 및 합성 부산물을 분리하는 정용여과에 의해 추가로 정제될 수 있다.

<51> 조절 염료 용액으로부터의 원치 않는 염 및 합성 부산물의 제거 및 물의 부분적 제거는 반투과막을 통해 압력을 가하여 수행되며, 이로써 상기 염료는 원치 않는 염 및 합성 부산물을 함유하지 않는 용액으로서 수득되고, 필요한 경우 통상적인 방식으로 고체 바디(solid body)로서 수득된다.

<52> 화학식 I의 염료 및 이의 염은 천연 또는 합성 폴리아미드로 이루어진 섬유성 재료를 적색 내지 자색 색조(shade)로 염색 또는 프린팅하기에 특히 적합하다. 화학식 I의 염료 및 이의 염은 잉크젯 프린팅 잉크 제조, 및 상기 잉크젯 프린팅 잉크를 사용하여 천연 또는 합성 폴리아미드 또는 셀룰로스로 이루어진 섬유성 재료(예: 종이)를 프린팅하는 것에 적합하다.

- <53> 따라서, 다른 양태에서 본 발명은 천연 또는 합성 폴리아미드로 이루어진 섬유성 재료를 염색 및/또는 프린팅하기 위한, 화학식 I의 화합물 및 이의 염 및 혼합물의 염료로서의 용도를 제공한다. 다른 양태는 잉크젯 프린팅 잉크의 제조, 및 천연 또는 합성 폴리아미드로 이루어진 섬유성 재료를 프린팅하기 위한 상기 잉크젯 프린팅 잉크의 용도이다.
- <54> 염색은 공지의 공정, 예컨대 문헌[Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, 4th Edition, 1982, Volume 22, pages 658-673] 또는 문헌[M. Peter and H. K. Rouette, Grundlagen der Textilveredlung, 13th Edition, 1989, pages 535-556 and 566-574]에 기재된 염색 공정에 의해 실시된다. 30 내지 140℃의 온도, 보다 바람직하게는 80 내지 120℃의 온도, 가장 바람직하게는 80 내지 100℃의 온도에서 3:1 내지 40:1의 범위의 리퀴(liquor) 비에서 흡진 공정(exhaust process)으로 염색하는 것이 바람직하다.
- <55> 염색되는 기재는 예컨대 얀, 제직 패브릭(woven fabric), 루프-형성 니트 패브릭 또는 카펫이 형태로 존재할 수 있다. 예컨대 양모, 캐시미어, 알파카 및 모헤어(mohair)와 같은 섬세한 기재 상에서는 심지어는 영구적인 풀패션(fully fashioned) 염색이 가능하다. 본 발명의 염료는 미세-데니어 섬유(마이크로섬유) 염색에 특히 유용하다.
- <56> 본 발명에 따른 염료 및 이의 염은 공지의 산 염료와의 상용성이 매우 높다. 따라서, 화학식 I의 염료, 이의 염 또는 혼합물은 염색 또는 프린팅 공정에서 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 달리, 동일한 부류의 다른 산 염료, 즉 동등한 염색 성질, 예컨대 견뢰도 및 염색조로부터 기재로의 흡진율(exhaustion rate)을 갖는 산 염료와 함께 복합색조 염색 또는 프린팅 조성물에서의 성분으로서 사용될 수 있다. 특히 본 발명의 염료는 적합한 발색단을 갖는 특징의 다른 염료와 함께 사용될 수 있다. 상기 염료가 복합색조 염색 또는 프린팅 조성물에 존재하는 경우, 상기 염료의 비는 수득하고자 하는 색조(hue)에 의해 결정된다.
- <57> 전술된 화학식 I의 신규 염료는, 높은 견뢰도 수준, 특히 우수한 광 견뢰도 및 우수한 습윤 견뢰도(세탁, 알칼리성 발한(perspiration))를 갖는 염색물이 수득되는 천연 및 합성 폴리아미드, 즉 울, 실크 및 모든 나일론 유형을 염색하는데 매우 유용하다. 화학식 I의 염료 및 이의 염은 높은 흡진율을 갖는다. 유사하게 화학식 I의 염료 및 이의 염은 축적(build up) 능력이 매우 우수하다. 규명된 기재 상에서의 온-톤(on-tone) 염색은 현저한 품질을 제공한다. 또한, 모든 염색물은 인공 광(artificial light) 하에 일정한 색조를 갖는다. 또한, 디케이팅(decating) 및 비등에 대한 견뢰도도 우수하다.
- <58> 상기 신규 염료의 하나의 결정적인 장점은 상기 염료가 금속을 함유하지 않고, 매우 균일한 염색물을 제공하는 것이다.
- <59> 본 발명에 따른 화합물은 개별적 염료로서 사용되거나, 또는 이의 우수한 상용성에 기인하여, 동등한 염색 성질, 예컨대 일반 견뢰도, 흡진 등과 관련된 성질을 갖는 동일한 부류의 다른 염료와의 조합 성분으로서 사용될 수 있다. 수득된 복합색조 염색물은 개별적 염료를 사용한 염색물과 유사한 견뢰도를 갖는다.
- <60> 또한 본 발명의 화학식 I의 염료는 3색(trichromatic) 염색 또는 프린팅에서 적색 성분으로서 사용될 수 있다. 3색 염색 또는 프린팅은 모든 통상적 및 공지의 염색 및 프린팅 공정, 예컨대 연속식 공정, 흡진 공정, 포움(foam) 염색 공정 및 잉크젯 공정을 이용할 수 있다.
- <61> 본 발명의 공정에서 사용되는 3색 염료 혼합물에서의 개별적 염료 성분들의 조성은 목적하는 색조에 좌우된다. 예컨대 갈색 색조는 바람직하게는 55 내지 65 중량%의 황색 성분, 20 내지 30 중량%의 본 발명의 적색 성분 및 10 내지 20 중량%의 청색 성분을 사용한다.
- <62> 전술된 황색 성분은 단일 성분으로 구성될 수 있거나, 화학식 I에 따르는 여러 가지 개별적 적색 성분들의 혼합물로 구성될 수 있다. 2성분 및 3성분 조합물이 바람직하다.
- <63> 특히 바람직한 청색 및/또는 황색 성분들이 W02002/46318호에 기재되어 있다.
- <64> 다음의 실시예에서, 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 하고, 온도는 섭씨로서 기록된다.

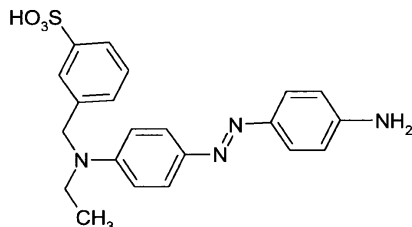
실시예

- <65> 제조예 1
- <66> 4-아미노아세틸아닐라이드 15.0 부를 얼음 50 부 및 약 30% 염산 25 체적부의 혼합물에 도입하고, 약 30분 동안 교반하였다. 이후에 0 내지 5℃에서 40% 소듐 나이트라이트 용액 17.3 체적부를 30분 내에 적가하였다. 얼음

을 첨가하여 첨가하는 동안 온도를 0 내지 5℃에서 유지하였다. 디아조화가 종결된 후, 과량의 소듐 나이트라이트를 아미노설폰산으로 불활성화시켰다.

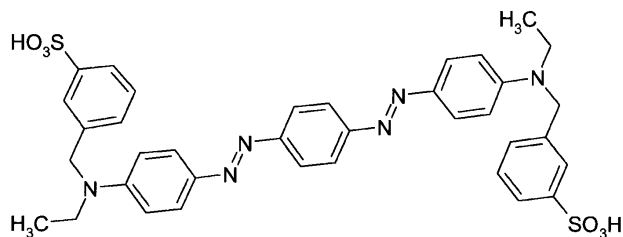
<67> 3-[(에틸페닐아미노)메틸]벤젠설폰산 29.1 부를 물 200 부에 현탁시켰다. 상기 현탁액을 소듐 카보네이트로 pH 7 내지 7.5로 조정하였다. 이후 강하게 교반하면서 상기 디아조 현탁액을 30분 동안 첨가하였다. 첨가 동안, 소듐 카보네이트 용액을 계량하여 첨가함에 의해 pH를 약 7로 유지하였다.

<68> 상기 커플링 반응이 종결된 후, 약 30% 소듐 하이드록사이드 수용액 50 체적부를 첨가하고, 상기 반응 혼합물을 90 내지 100℃로 가열하였다. 상기 반응을 박막 크로마토그래피로 모니터링하였다. 약 24시간 후, 탈아세틸화가 종결되었다. 생성된 하기 화학식의 아미노아조 화합물을 여과해냈다:



<69>

<70> 물 200 부 중의 3-[(에틸페닐아미노)메틸]벤젠설폰산 29.1 부의 현탁액을 소듐 카보네이트를 사용하여 pH 7 내지 7.5로 조정하였다. 이 현탁액을, 0 내지 5℃에서 아미노아조 화합물 41.0 부 및 40% 소듐 나이트라이트 용액 17.3 체적부로부터 통상적인 방식으로 제조된 디아조늄 염 용액과 혼합하였다. 상기 커플링이 종결된 후, 생성된 하기 화학식의 염료를 소듐 클로라이드로 염색하고, 여과하고, 감압 하에 50℃에서 건조시켰다:

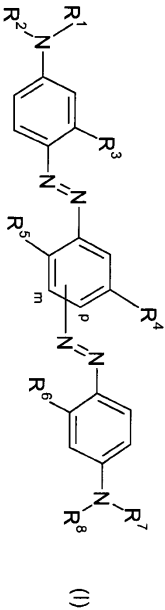


<71>

<72> 울 및 특히 폴리아미드 섬유 상에서, 상기 염료는 매우 우수한 광 및 습윤 견뢰도(람다(최대)(λ_{max})=529 nm)를 갖는 적색 염색물을 생성한다.

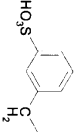
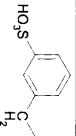
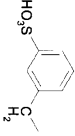
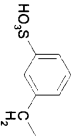
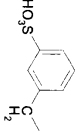
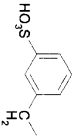
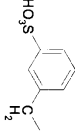
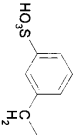
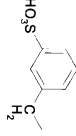
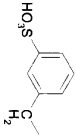
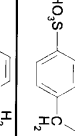
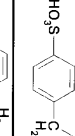
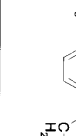
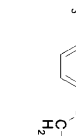
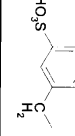
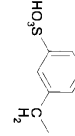
<73> 실시예 2 내지 26

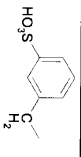
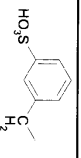
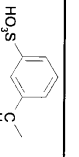
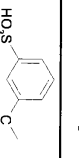
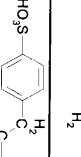
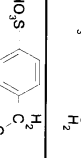
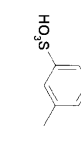
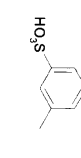
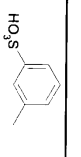
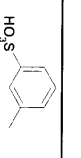
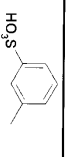
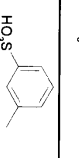
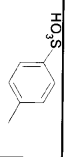
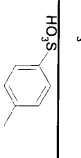
<74> 다음의 표는 상응하는 출발 물질을 사용하여 실시예 1에 기재된 방법과 유사하게 제조될 수 있는 염료를 포함한다. 이들 염료는 폴리아미드 섬유 및 울 상에서 매우 우수한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 적색 염색물을 제공한다(Me는 메틸이고, Et는 에틸이고, OMe는 메톡시이고, Pr은 프로필 라디칼이다. 하기 표의 가장 우측 컬럼에 해당 물질의 람다(최대)(λ_{max})가 기재되어 있다).

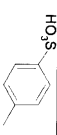
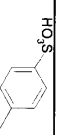
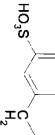
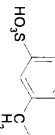
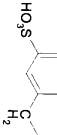
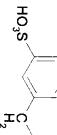
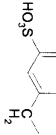
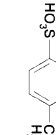


실시예	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	위치	λ _{max} [nm]
2	Et		Me	Me	Me	Me	Et		p	537
3	Et.		H	Me	Me	H	Et		p	529
4	Et		Me	H	H	Me	Et		p	540
5	Et		Me	H	H	H	Et		p	535
6	Et		Me.	Me	Me	H	Et		p	539

표 1

7	Et		Me	Me	H	Me	Et		p	536
8	Et		H	Me	H	H	Et		p	534
9	Et		H	H	H	H	Et		m	526
10	Et		Me	H	H	Me	Et		m	532
11	Me		Me	Me	Me	Me	Me		p	539
12	Et		Me	Me	Me	Me	Et		p	536
13	Et		Me	Me	Me	Me	Et		p	533
14	Pr		Me	Me	Me	H.	Pr		p	531

15	Et		H	Cl	Cl	H	Et		p	570
16	Et		Me	Cl	Cl	Me	Et		p	568
17	Et		Me	Cl	Cl	Me	Et		p	565
18	Me		Me	Me	Me	Me	Me		p	535
19	Et		Me	Me	Me	Me	Et		p	539
20	Et		H	H	H	H	Et		p	531
21	Et		H	H	H	H	Et		p	538
22	Et		Me	Me	Me	Me	Et		p	530

23	Et		Me	H	H	Me	Et		m	536
24	Et		OMe	H	H	OMe	Et		p	547
25	Et		OMe	Me	Me	OMe	Et		p	543
26	Et		Me	Me	Me	Me	Et		p	543

<78>

<79>

사용 실시예 A

<80>

물 2000 부, 에톡실화된 아미노프로필 지방산 아마이드에 기초하고 염료에 대한 친화도를 갖는 약 양이온-활성 레벨링제(levelling agent) 1 부, 및 제조예 1의 염료 0.25 부로 이루어지며 1 내지 2 부의 40% 아세트산으로 pH 5로 조정된 40℃의 염색조에 나일론-6 패브릭 100 부를 넣는다. 40℃에서 10분 후에, 상기 염색조를 1분당 1℃의 속도로 98℃까지 가열한 후 그 비등을 45 내지 60분 동안 유지한다. 이후 15분에 걸쳐 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색조로부터 염색물을 꺼내어, 고온 수로 세척한 후, 냉수로 세척하고, 건조시킨다. 수득된 결과물은 우수한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 적색 폴리아미드 염색물이다.

<81>

사용 실시예 B

<82>

물 2000 부, 에톡실화된 아미노프로필 지방산 아마이드에 기초하고 염료에 대한 친화도를 갖는 약 양이온-활성 레벨링제 1 부, 및 제조예 1의 염료 0.3 부로 이루어지며 1 내지 2 부의 40% 아세트산으로 pH 5.5로 조정된 40℃의 염색조에 나일론-6 패브릭 100 부를 넣는다. 40℃에서 10분 후에, 상기 염색조를 1분당 1.5℃의 속도로 120℃까지 가열한 후 이 온도를 15 내지 25분 동안 유지한다. 이후 25분에 걸쳐 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색조로부터 염색물을 꺼내어, 고온 수로 세척한 후, 냉수로 세척하고, 건조시킨다. 수득된 결과물은 우수한 균일성(levelness)과 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 적색 폴리아미드 염색물이다.

<83>

사용 실시예 C

<84> 물 4000 부, 황산화 에톡실화된 지방산 아마이드에 기초하고 염료에 대한 친화도를 갖는 약 양쪽성(amphoteric) 레벨링제 1 부, 및 제조예 1의 염료 0.4 부로 이루어지며 1 내지 2 부의 40% 아세트산으로 pH 5로 조정된 40℃의 염색조에 올 패브릭 100 부를 넣는다. 40℃에서 10분 후에, 상기 염색조를 1분당 1℃의 속도로 가열한 후 40 내지 60분 동안 상기 비등을 유지한다. 이후 20분에 걸쳐 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색조로부터 염색물을 꺼내어, 고온 수로 세척한 후, 냉수로 세척하고, 건조시킨다. 수득된 결과물은 우수한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 적색 올 염색물이다.

<85> 사용 실시예 D

<86> 제직 나일론-6 재료 100 부를 하기와 같이 구성된 50℃ 리퀴로 패딩시킨다:

<87> 제조예 1의 염료 40 부,

<88> 우레아 100 부,

<89> 부틸다이글라이콜계 비이온성 가용화제 20 부,

<90> 아세트산 15 내지 20 부(pH 4로 조정하기 위함),

<91> 에톡실화된 아미노프로필 지방산 아마이드에 기초하고 염료에 대한 친화도가 있는 약 양이온-활성 레벨링제 10 부, 및

<92> 물 810 내지 815 부(1000 부의 패딩 리퀴로 제조하기 위함).

<93> 이와 같이 함침된 재료를 감아 올리고, 85 내지 98℃에서 3 내지 6시간 동안 포화 스팀 조건 하에 스티밍 챔버에 넣어 드웰(dwell)시켜 염착시킨다. 이후 염색물을 고온 수 및 냉수로 세척하고, 건조시킨다. 수득된 결과물은 단편(piece)에서 우수한 균일성을 갖고 우수한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 적색 나일론 염색물이다.

<94> 사용 실시예 E

<95> 나일론-6으로 구성되고 합성 베이스 패브릭을 갖는 텍스타일 컷 파일 시이트(textile cut pile sheet) 재료를 리퀴 1000 부 당 하기 성분들을 함유하는 리퀴로 패딩시켰다:

<96> 제조예 1의 염료 1 부,

<97> 상업적으로 입수가 가능한 캐롭 분말(carob flour) 에터계 증점제 4 부,

<98> 고급 알킬페놀의 비이온성 에틸렌 옥사이드 부가물 2 부, 및

<99> 60% 아세트산 1 부.

<100> 이후 1000 부 당 하기 성분들을 함유하는 페이스트로 프린팅한다:

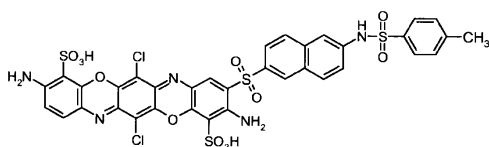
<101> 상업적으로 입수가 가능한 알콕실화된 지방산 알킬아민(대체 제품) 20 부, 및

<102> 상업적으로 입수가 가능한 캐롭 분말 에터계 증점제 20 부.

<103> 상기 날염물을 100℃에서 포화 스팀에서 6분 동안 염착시키고, 세척한 후, 건조시킨다. 수득된 결과물은 적색 및 백색 패턴을 갖는 균일-착색된 커버 재료이다.

<104> 사용 실시예 F

<105> 물 2000 부, 에톡실화된 아미노프로필 지방산 아마이드에 기초하고 염료에 대한 친화도를 갖는 약 양이온-활성 레벨링제 1 부, 제조예 1의 염료 0.2 부, 상업적으로 입수가 가능한 C.I. 에시드 옐로우(Acid Yellow) 236(닐로산 옐로우(Nylosan Yellow) F-L) 제제 1.5 부 및 특허 출원 W099/51681호 또는 EP1066340 B1호의 제조예 46의 하기 청색 염료 0.5 부로 이루어지며, 1 내지 2 부의 40% 아세트산으로 pH 5로 조정된 40℃의 염색조에 제직 나일론-6,6 패브릭 100 부를 넣는다:



<106>

- <107> (특허 출원 W099/51681호 또는 EP1066340 B1호의 제조예 46의 청색 염료)
- <108> 40℃에서 10분 후에, 상기 염색조를 1분당 1℃의 속도로 98℃로 가열한 후 45 내지 60분 동안 상기 비등을 유지한다. 이후 15분에 걸쳐 70℃로 냉각시킨다. 상기 염색조로부터 염색물을 꺼내어, 고온 수로 세척한 후, 냉수로 세척하고, 건조시킨다. 수득된 결과물은 우수한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 균일한 회색 폴리아미드 염색물이다.
- <109> 사용 실시예 G
- <110> 크롬-태닝(chrome-tanned)되고 합성적으로 재태닝된 셰이브-습윤(shave-moist) 그레이н 가죽 100 부를, 55℃에서 물 300 부 및 제조예 1의 염료 2 부의 염색조에서 30분 동안 염색시켰다. 아황산화 어유(sulphited fish oil)의 60% 에멀전 4 부를 첨가한 후에, 상기 가죽을 45분 동안 팻리쳐처리한다(fatliquored). 이후 8.5% 포름산으로 산성화시키고, 10분 동안 밀링시킨다(상기 조에서의 최종 pH는 3.5 내지 4.0임). 이후 가죽을 세척하고, 드립 건조시키고, 통상적으로 마무리처리한다. 수득된 결과물은 우수한 견뢰도를 갖고 균일하고 선명한 적색 색조로 염색된 가죽이다.
- <111> 또한 염료 2 내지 26을 사용하여 상기 사용 실시예 A 내지 G를 실시하여 유사한 결과를 수득할 수 있다.
- <112> 사용 실시예 H
- <113> 제조예 3의 염료 3 부를 60℃에서 탈염수 82 부 및 다이에틸렌 글라이콜 15 부에 용해시켰다. 실온으로 냉각시켜, 종이 또는 폴리아미드 및 울 텍스타일 상에 잉크젯 프린팅하기에 매우 적합한 적색 프린팅 잉크를 수득한다.
- <114> 또한 염료 1 또는 2 및 4 내지 26을 사용하여 사용 실시예 H를 실시하여 유사한 결과를 수득할 수 있다.
- <115> 사용 실시예 I
- <116> 물 1000 부, 하소된 글라우버(Glauber) 염 80 부, 소듐 니트로벤젠-3-설포네이트 1 부 및 실시예 79의 염료 1 부로 구성된 염색조를 10분 동안 80℃로 가열한다. 이후, 머서가공된(mercerized) 면 100 부를 첨가한다. 이후 80℃에서 5분 동안 염색한 후, 15분 동안 95℃로 가열한다. 95℃에서 10분 후, 소듐 카보네이트 3 부를 첨가한 다음, 20분 후 추가 7 부의 소듐 카보네이트를 첨가하고, 95℃에서 30분 후 소듐 카보네이트 10 부를 추가로 첨가한다. 상기 염색은 95℃에서 60분 동안 연속적으로 지속한다. 이후 염색된 재료를 염색조로부터 꺼내고, 3분 동안 흐르는 탈염수에서 세척한다. 이후 한번에 5000 부의 끓는 탈염수에서 10분 동안 2회 세척한 후, 흐르는 탈염수에서 60℃에서 3분 동안 세척하고, 1분 동안 냉 수돗물로 세척한다. 상기 염색에 의해 우수한 견뢰도를 갖는 밝은 적색 면 염색물이 수득되었다.
- <117> 사용 실시예 J
- <118> 제조예 1의 염료 0.2 부를 100 부의 고온 수에 용해시키고, 상기 용액을 실온으로 냉각시킨다. 이 용액을, 홀랜더(Hollander)에서 2000 부의 물에서 비팅(beat)된 화학적으로 표백된 셀파이트 펄프 100 부에 첨가한다. 15분 동안 혼합시킨 후, 상기 스테프(stuff)를 통상적인 방식으로 수지 사이징제 및 알루미눔 셀페이트로 사이징한다. 상기 스테프로부터 제조된 종이는 우수한 습윤 견뢰도를 갖는 적색 색조를 갖는다.
- <119> 또한 염료 2 내지 26을 사용하여 상기 사용 실시예 I 및 J를 실시하여 유사한 결과를 수득할 수 있다.