

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C09B 29/42

(11) 공개번호 특1997-0015675
(43) 공개일자 1997년04월28일

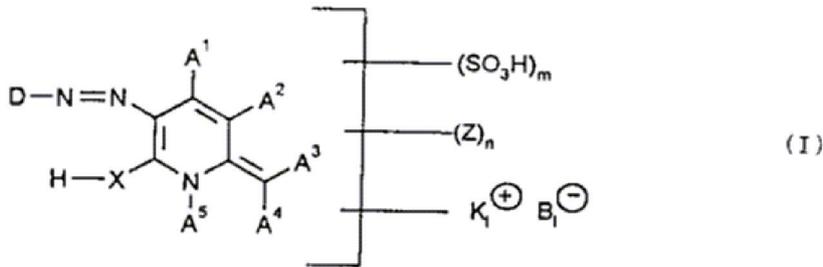
(21) 출원번호	특1996-0041864
(22) 출원일자	1996년09월24일
(30) 우선권주장	19535501.6 1995년09월25일 독일(DE)
(71) 출원인	바이엘 약테엔게젤샤프트 크누트 샤우에르데, 클라우스 로이터 독일연방공화국 데 51368 레버쿠센 바이엘베르크
(72) 발명자	라이너 함프레흐트 독일연방공화국 데 51519 오덴탈 임 케르베리히 25
(74) 대리인	장수길, 김성택

심사청구 : 없음

(54) 피리돈-메티드 아조 염료

요약

본 발명은 소수성 합성 섬유 물질, 및 그의 천연 섬유 물질과의 혼합물을 염색 및 날염하기 위한 하기 화학식(1)의 염료에 관한 것이다.



상기 식에서, D는 카르보- 또는 헤테로시클릭 디아조 성분의 라디칼이고, X는 O, NH, NT, NCOT, NCCH₂T 또는 NSO₂T을 나타내고, 그 밖의 치환기는 명세서내에 정의된 의미이고, m, n 및 1이 0인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 화학식(1)의 분산성 염료는 폴리에스테르에서 광선에 대한 우수한 견뢰성, 고염색 농도 및 고친화성을 가지며, 폴리에스테르를 광택성 색조로 염색시킨다.

명세서

[발명의 명칭]

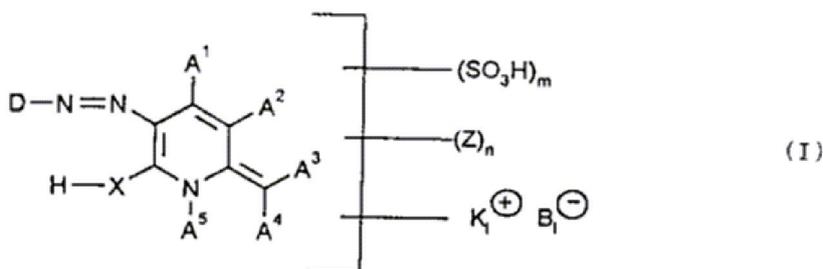
피리돈-메티드 아조 염료

본 내용은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유리 산의 형태인 하기 화학식(1)의 화합물 또는 그의 호변 이성질체.



상기 식에서, D는 카르보- 또는 헤테로시클릭 디아조 성분의 라디칼이고, A¹ 및 A²는 서로 독립적으로 H 또는 피리돈에 전형적인 치환기를 나타내고, A³ 및 A⁴는 서로 독립적으로 전자 흡인 라디칼을 나타내거나, 그들이 결합되어 있는 C원자와 함께 시클릭 메틸렌-활성 화합물을 형성하고, A⁵는 H 또는 식 T, -OT¹, -NH₂, -NHT, -NT₂, -NHCOT, -N=CH-T, -N=CT₂ 또는 NHSO₂T(여기서, T¹은 알킬, 시클로알킬 또는 아르알킬을 나타내고, T는 T¹을 나타내거나, T² 내지 T⁵의 의미를 나타낼 수 있고, T²는 알케닐이고, T³는 알킬닐이고, T⁴는 아릴이고, T⁵는 헤테아릴이다)이거나, A¹ 및 A² 및 (또는) A² 및 A³ 및 (또는) A⁴ 및 A⁵는 그들 사이의 원자들과 함께 불포화되고 임의로 치환된 5- 또는 6-원 카르보- 또는 헤테로시클릭 라디칼을 형성하고, 단, 고리가 A³ 및 A⁴의 2개의 라디칼 중 하나가 포함되어 형성되는 경우, 포함되지 않은 다른 라디칼은 전자 흡인 라디칼을 나타내고, X는 O, NH, NT, NCOT, NCO₂T 또는 NSO₂T을 나타내고, K⁺는 -NH₃⁺, -NHT₂⁺, NH₂T⁺, -NT₃⁺ 또는 시클로암모늄 이온이고, B⁻는 음이온이고, Z는 섬유 반응성 라디칼이고, l은 0 내지 2를 나타내고, m은 0 내지 2를 나타내고, n은 0 내지 8을 나타내고, p는 6을 나타낸다.

청구항 2

제 1항에 있어서, A¹ 및 A²가 서로 독립적으로 H 또는 식 T, -COH, -CO-T, -CO₂T, -CN, -CONH₂, -CONHT, -CONT₂, CF₃, -NH₂, -NHT, -NT₂, -NH-COT-, -NT-COT, -NHSO₂T, -NTSO₂T, -NO₂, -NO, -SO₂T, -OH, -OT, -OCOT, -OCO₂T, -OSO₂T, -Cl, Br 또는 l의 라디칼(여기서, T는 제 1항에 정의된 바와 같다)을 나타내는 화합물.

청구항 3

제 1항에 있어서, l이 1 또는 2이고, n이 0이고, m이 1미만, 바람직하게는 0인 화합물.

청구항 4

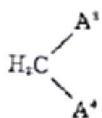
제 1항에 있어서, l, m 및 n이 0인 화합물.

청구항 5

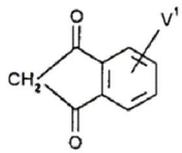
제 1항에 있어서, l이 0이고, m 및 (또는) n이 0이 아닌 화합물.

청구항 6

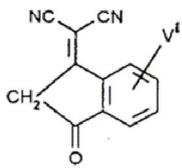
제 1항에 있어서, A³ 및 A⁴가 서로 독립적으로 -CN, -CO₂T, -CONH₂, -CONHT, -CONT₂, CF₃, -CHO, -COT, -SO₂T, -SO₃T⁴, -SO₃T⁵, -SO₂NH₂, -SO₂NHT, -SO₂NT₂, -SOT, -CH=NH-, -CH=NT, -CT=NH, -CT=NT, $\begin{matrix} -C = NT \\ | \\ OT \end{matrix}$, -CO-CO₂T, -NO₂, -NO, T⁴ 또는 T⁵를 나타내거나, A³ 및 A⁴는 그들이 결합되어 있는 C 원자와 함께 화학식(Iia) 내지 (Iiv)의 시클릭 칠렌 활성 화합물(이와 같은 라디칼은 하기 화학식(II)의 형태로 나타내어진다)을 나타내고, A¹, A², A⁵, D 및 X는 상기한 의미와 동일한 화합물.



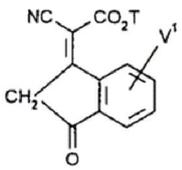
(II)



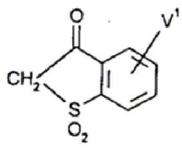
(IIa)



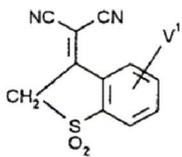
(IIb)



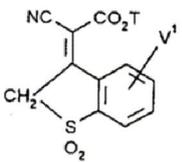
(IIc)



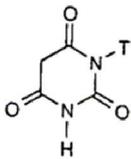
(II d)



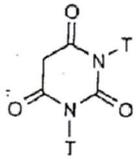
(IIe)



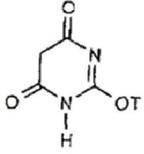
(II f)



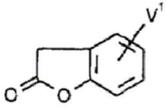
(II g)



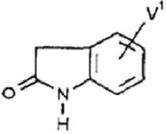
(Ih)



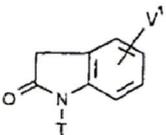
(Ii)



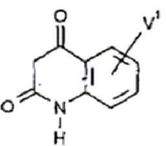
(Ij)



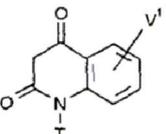
(Ik)



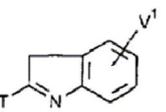
(Il)



(Im)



(In)



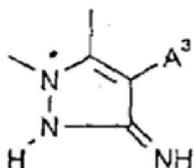
(Io)



(상기 식에서, V^{-1} 은 H 또는 치환기, 특히 Cl, Br, CH_3 , $-CO_2T^1$, $-CN$, $-NO_2$, $-CF_3$ 또는 $-SO_2T^1$ 을 나타낸다.)

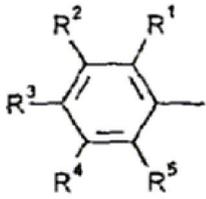
청구항 7

제 4항에 있어서, A^1 은 H, T, $-COH$, $-COT$, $-CO_2T$, $-CN$, $-CONH_2$, $-CONHT$, $CONH_2$, $-CF_3$, $-OH$ 또는 할로겐, 특히 Cl, Br 및 I를 나타내고, A^2 는 H, T, $-COH$, $-COT$, $-CN$, CO_2T , $-CONH_2$, $CONT$, $-CONT_2$, $-CF_3$, $-NO_2$, $-NO$, Cl, Br 또는 I를 나타내고, A^3 및 A^4 는 서로 독립적으로 $-CN$, $-CO_2T$, $-CONH_2$, $CONHT$, $-CONT^2$, $-CF_3$, $-CHO$, $-COT$, $-SO_2T^4$, $-SO_3T^5$, SO_3T^5 , SO_2NH_2 , SO_2NHT , SO_2NT_2 , $-SOT$, $-CH=NH$, $-CH=NT$, $-CT=NH$, $-CT=NT$, $-CO-CO_2T$, $-NO_2$, $-NO$, T^4 또는 T^5 를 나타내고, 단, A^3 및 A^4 는 바람직하게는 동시에 T^4 및 (또는) T^5 를 나타내지 않거나, A^2 및 A^3 는 그들 사이의 C원자와 함께 임의로 R^1 으로 치환된 융합된 인텐 고리의 라디칼을 형성하거나, A^3 및 A^4 는 그들이 결합되어 있는 C 원자와 함께 화학식 (Iia) 내지 (Iiv)의 카르복시클릭 또는 헤테로시클릭 라디칼을 형성하고, A^5 는 H, T^1 , T^2 , T^3 , T^4 , $-NH_2$, $-NHT$, $-NT^2$, $-NHCOT$, $-NHCOT$, $NHSO_2T$ 또는 $-N=CT^2$ 를 나타내거나, A^4 및 A^5 는 그들 사이의 피리돈 고리의 원자와 함께 하기식의 융합 고리를 형성하며,

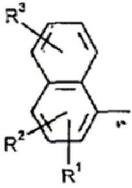


(상기 식에서, *로 표시된 N원자는 피리돈 질소에 상응한다)

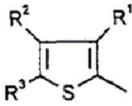
T¹은 -OH, -C₁-C₁₀-알콕시, -O[(CH₂)₂₋₁₀-O]₁₋₆-알킬, 특히 C₁-C₁₀-알콕시-C₂-C₅-알콕시, -C₂-C₅-알콕시-C₂-C₅-알콕시-C₂-C₅-알콕시 또는 -O-(CH₂-CH₂O)₁₋₆-알킬, -OCOT, -OSO₂T, -O-(CH₂-CH₂O)₁₋₆-COT, -COT, -SO₂T, -CO₂T, -CN, -CO₂H, CONT₂, CF₃, Cl, Br 및 I로 구성된 군으로부터 선택된 1이상의 치환체로 임의로 치환된 C₁-C₁₀알킬, C₅-C₇-시클로알킬 또는 C₆-C₁₀-아릴-C₁-C₆-알킬을 나타내고, T² 및 T³는 서로 독립적으로 OH, -C₁-C₆-알콕시, OCOT, -OCO₂H, -CO₂T, -CO₂H, -CN, Cl, Br 및 I로 구성된 군으로부터 선택된 1이상의 치환기로 임의로 치환된 C₂-C₁₀-알케닐 또는 알키닐을 나타내고 T⁴는 -C₁-C₁₀-알콕시, -(O-C₂-C₁₀-알킬렌)₀₋₁-O-(C₂-C₅-알킬렌)₁₋₆-O-(C₂-C₅-알킬), 특히 C₁-C₁₀-알콕시-C₂-C₅-알콕시, C₁-C₅-알콕시-C₂-C₅-알콕시-C₂-C₅-알콕시, -OCOH, -OCOT, -OSO₂T, -COH, -COT, -SO₂T, -CO₂T, -CN, -CF₃, -CCl₃, -NO₂, -NO, -CO₂H, -CONH₂, -CONHT, -CONT₂, -SO₂NT₂, 임의로 -OH, -CN, -CO₂-C₁-C₆-알킬, Cl, Br 또는 I로 치환된 -C₁-C₁₀-알킬, 임의로 -OH, -CN, -CO₂-C₁-C₆-알킬, Cl, Br 또는 I로 치환된 -C₂-C₁₀-알케닐 및 임의로 C₁-C₁₀-알콕시, -OH, -OCO₂H, -OCOT, Cl, Br 또는 I로 치환된 -C₂-C₁₀-알키닐과 같은 1이상의 치환기로 임의로 치환된 페닐을 나타내고, T⁵는 페닐에 대한 치환기로서 상기한 바와 같은 1 내지 3개의 치환기로 임의로 치환된 티오펜, 푸란, 피롤, 1,2-이소티아졸, 1,3-티아졸, 피라졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 이미다졸, 트리아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 옥사진, 벤조티아졸, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 인돌, 쿠마론, 티오나프텐 또는 테트라졸을 나타내고, X는 O, -NCOT, -NCO₂T 또는 -NSO₂T를 나타내고, D는 하기 화학식 (IIIa) 내지 (IIIu)의 라디칼을 나타내는 화합물.



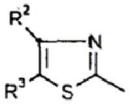
(IIa)



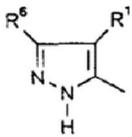
(IIb)



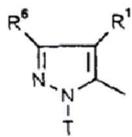
(IIc)



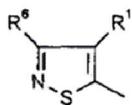
(IId)



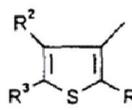
(IIe)



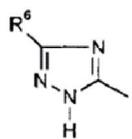
(IIf)



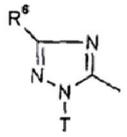
(IIg)



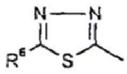
(IIh)



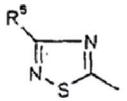
(IIi)



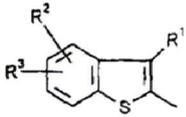
(III j)



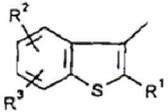
(III k)



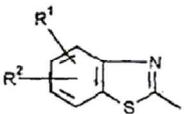
(III l)



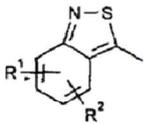
(III m)



(III n)



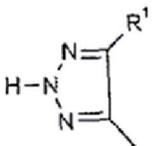
(III o)



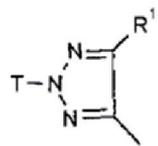
(III p)



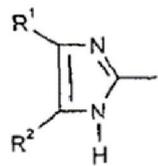
(III q)



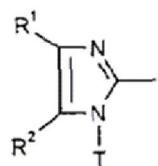
(III r)



(III s)

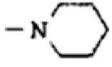
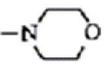


(III t)



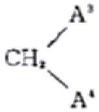
(III u)

(상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶는 서로 독립적으로 H, T, F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -CH=O, COT, -CO₂T¹, -CONH₂, -CONHT, CONT₂, CF₃, -SO₂NH₂, -SO₂NHT, -SO₂NT₂, -SOT, SO₂, T, -SO₃T, -OT, -OH, -OCOT,

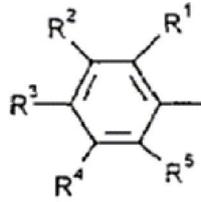
OCO₂T, -OSO₂T, -NH₂, -NHT, -NT₂, , , -NHCNH, -NHCOT, -NHSO₂T 또는 -COCO₂T를 나타내고, R³는 추가로 -N=N-T⁴ 또는 -N=N-T⁵를 나타낼 수 있고, R⁶는 추가로 ST를 나타낼 수 있다).

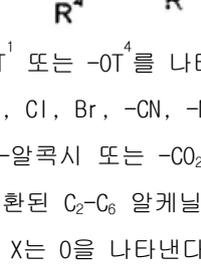
청구항 8

제 4항에 있어서, A¹은 H, T¹ 또는 CF₃를 나타내고, A²는 H, -CN 또는 -CO₂T¹을 나타내고, A³는 -CN 또는 -CO₂T¹을 나타내고, A⁴는 A³를 나타내거나, A³ 및 A⁴는 그들이 결합되어 있는 C 원자와 함께 화학식(IIa) 또는 (IId)의 시클릭 메틸렌 활성 화합물을 형성하고, 시클릭 메틸렌 활성 화합물의 라디칼은 식



(II)



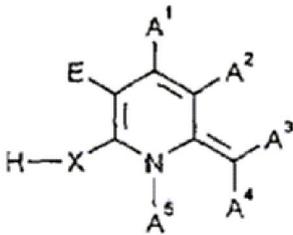
의 형태로 나타내고, A⁵는 H, T¹ 또는 T²이거나, D는 식 의 라디칼(여기서, R¹ 및 R⁵는 서로 독립적으로 H, Cl, Br, -CN, -NO₂, -CO₂T¹, -T¹, -OT¹ 또는 -OT⁴를 나타내고, R² 및 R⁴는 서로 독립적으로 H, Cl, Br, -NO₂, T¹ 또는 -OT¹을 나타내고, R³는 H, Cl, Br, -CN, -NO₂, T², -CO₂T¹ 또는 -OT¹을 나타내고, T¹은 임의로 -C₁-C₆-알콕시, -C₁-C₄-알콕시-C₂-C₅-알콕시 또는 -CO₂T¹으로 치환된 C₁-C₆-알킬 또는 C₁-C₄-T⁴를 나타내고, T^α는 임의로 Cl 및 (또는) Br 치환된 C₂-C₆ 알케닐을 나타내고, T⁴은 임의로 Cl, Br, -NO₂ 및 (또는) -CO₂T¹으로 치환된 페닐을 나타내고, X는 O를 나타낸다)을 나타내는 화합물.

청구항 9

하기 화학식(IV)의 아민을 디아조화시키고, 디아조화 생성물을 하기 화학식(V)의 커플링 성분과 커플링 시킴을 특징으로 하는, 제 1항에 따른 화합물의 제조 방법.

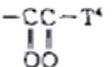


(IV)



(V)

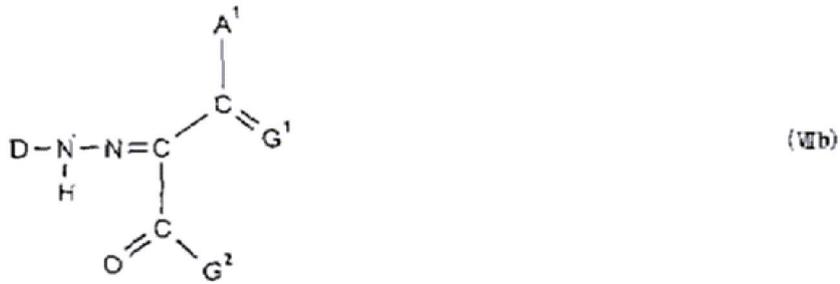
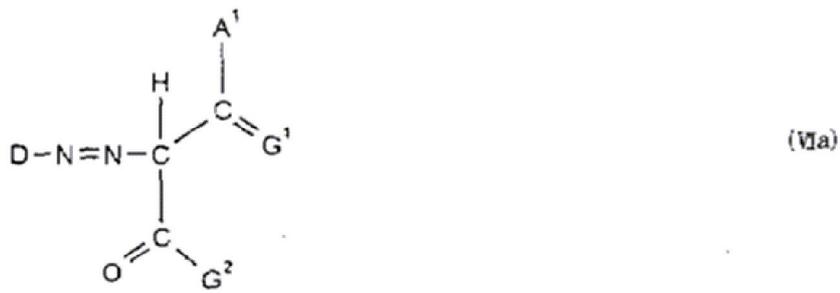
상기 식에서, A¹ 내지 A⁵, D 및 X는 제 1항에 정의된 바와 같고, E는 예를 들면, -H, -CO₂H, CH₂OH, -

CH₂OH, -SO₃H, -CH=O, -COT, , -CONH₂ 또는 -CONHT와 같은 친전자성 치환에 의해 치환될 수 있는 치환기를 나타낸다.

청구항 10

하기 화학식(VIIa) 및 (VIIb)의 호변 이성질체로 존재할 수 있는 화학식(VII)의 화합물을 하기 화학식(VIII)의 엔아민과 축합 반응시킴을 특징으로 하는, 화학식(I) (식중, X는 O이다)의 염료 제조 방

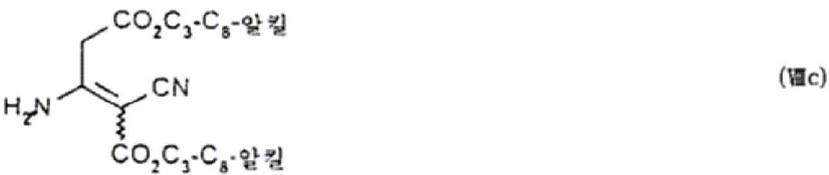
면.



상기 식에서, G¹은 O, NH 또는 NT, 바람직하게는 O를 나타내고, G²는 -OT, NH₂ 또는 -NHT, 바람직하게는 OT¹을 나타내고, D 및 A¹ 내지 A⁵는 상기 정의한 바와 같다.

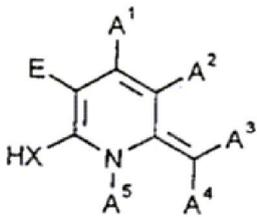
청구항 11

하기 화학식(VIIIa) 내지 (VIIIc)의 엔아민.



청구항 12

하기 화학식 (V)의 화합물.



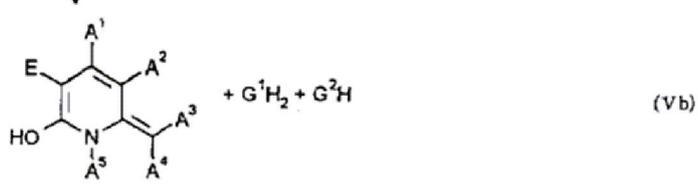
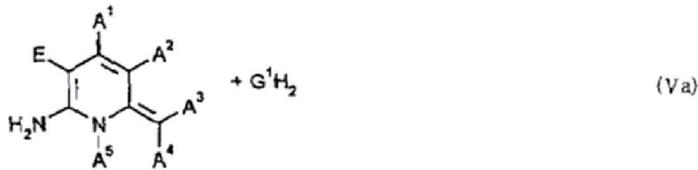
(V)

상기 식에서, E 및 X는 상기 제 1항에 정의된 바와같고, A¹ 및 A²는 서로 독립적으로 H 또는 식 T, -COH, -CO-T, -CO₂T, -CN, -CONH₂, -CONHT, -CONT₂, -CF₃, -NO₂, -NO, -SO₂T, -OH, -OT, -OCOT, -OCO₂T, -OSO₂T, Cl, Br, 또는 I의 라디칼을 나타내고(여기서 T는 T¹, T², T³, T⁴ 또는 T⁵의 의미를 나타낼 수 있고, T¹은 알킬, 시클로알킬 또는 아르알킬이고, T²는 알케닐이고, T³는 알키닐이고, T⁴는 아릴이고, T⁵는 헤테아릴이다), A³ 및 A⁴는 서로 독립적으로 전자 흡인 라디칼을 나타내거나, 그들이 결합되어 있는 C원자와 함께 시클릭 메틸렌-활성 화합을 형성하고, A⁵는 H 또는 식 T, -OT¹, -NH₂, -NHT, -NT₂, -NHCOH, -NHCOT, -N=CH-T, -N-CT₂ 또는 NHSO₂T의 라디칼을 나타내거나, A¹ 및 A² 또는 A² 및 A³는 그들 사이의 원자들과 함께 불포화되고 임의로 치환된 5- 또는 6-원 카르보- 또는 헤테로시클릭 라디칼을 형성하고, 이때 A³ 또는 A⁴ 라디칼 중 하나가 포함되어 고리를 형성하는 경우, 다른 라디칼은 전자 흡인 라디칼을 나타내고, A¹ 내지 A⁵의 라디칼은 임의로 1 이상의 SO₃H, COOH 또는 K⁺ 및 B⁻기(여기서, K⁺ 및 B⁻는 상기한 바와 같다)를 포함한다.

청구항 13

하기 호학식(IXa) 또는 (IXb)의 아세트산 유도체를 하기 화학식(VIII)의 엔아민과 반응시킴을 특징으로

하는, 화합물 (Va) 또는 (Vb) 형태의 화학식(V) (식중, X가 0 또는 NH이다)의 화합물의 제조 방법.

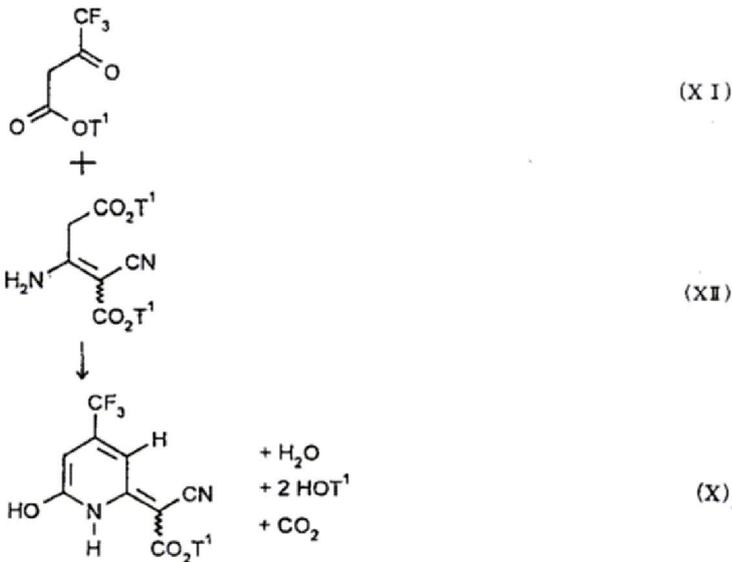


상기 식에서, A¹ 내지 A⁵ 및 X는 제 1항에 정의된 바와 같고, E는 친전자성 치환에 의해 치환될 수 있는 치환기를 나타내고, G¹은 0, NH 또는 NT를 나타내고, G²는 OT, NH₂ 또는 NHT(여기서, T는 제 1항에 정의된 바와 같다)를 나타낸다.

청구항 14

하기 화학식(XI)의 트리플루오로아세트산 에스테르를 하기 화학식(XII)의 이량체성 시아노아세트산 에스

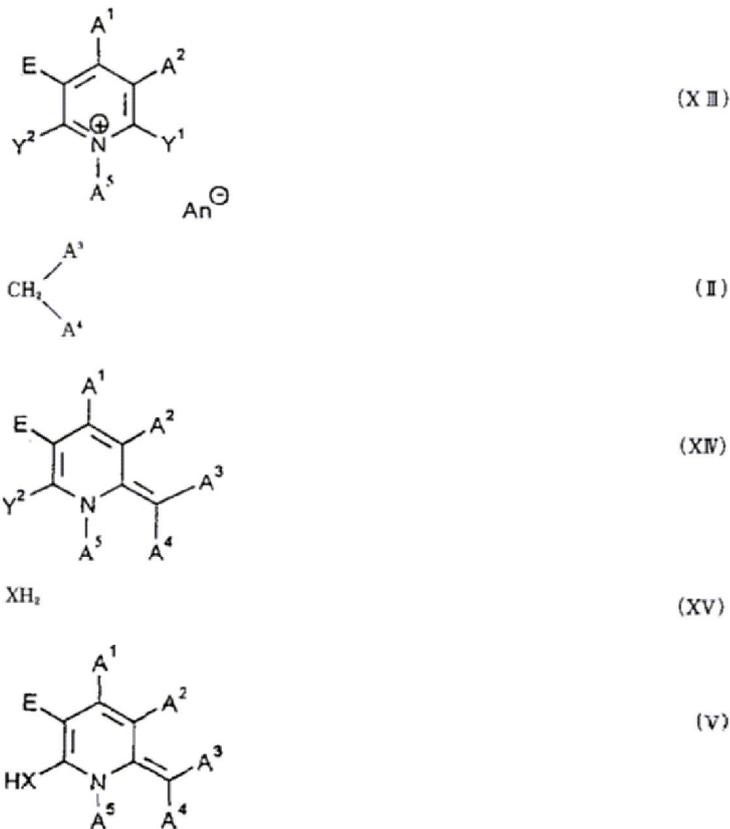
테르와 축합 반응시킴을 특징으로 하는, 화학식(V) (하기 화학식(X)에 상응한다)의 화합물의 제조 방법.



상기 식에서 T¹은 제 1항에 정의된 바와 같다.

청구항 15

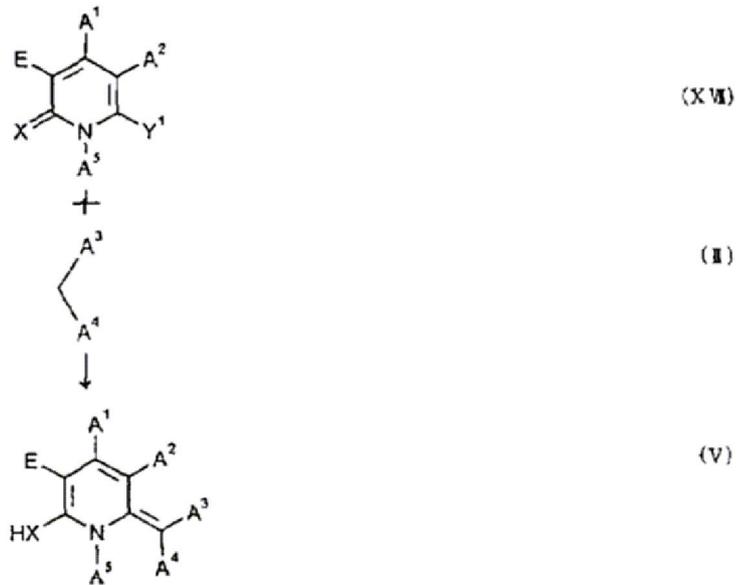
하기 화학식(XIII)의 피리디늄 염을 하기 화학식(II)의 화합물과 반응시켜 하기 화학식(XIV)의 화합물을 수득하고, 이들을 하기 화학식(XV)의 화합물과 반응시켜 하기 화학식(V)의 화합물을 수득함을 특징으로 하는, 화학식 (V)의 화합물의 제조 방법.



상기 식에서 A¹ 및 A²는 제 1항에 정의된 바와 같고, A³ 및 A⁴는 상기한 가장 광범위한 의미를 갖고, E는 친전자성 치환에 의해 치환될 수 있는 치환기를 나타내고, An⁻는 예를 들면, B⁻에 대하여 정의된 의미를 나타낼 수 있고, 특히 Cl⁻, Br⁻, I⁻, T¹OSO₃⁻ 또는 TSO₃⁻를 나타내는 음이온이고, A⁵는 T¹, T² 또는 T³를 나타내고, Y¹ 및 Y²는 서로 독립적으로 F, Cl, Br, I, -OSO₂T, -OT, -ST 또는 SO₂T와 같은 이탈기를 나타내고, X는 O, NH, NT¹, NCO₂T 또는 NSO₂T를 나타낸다.

청구항 16

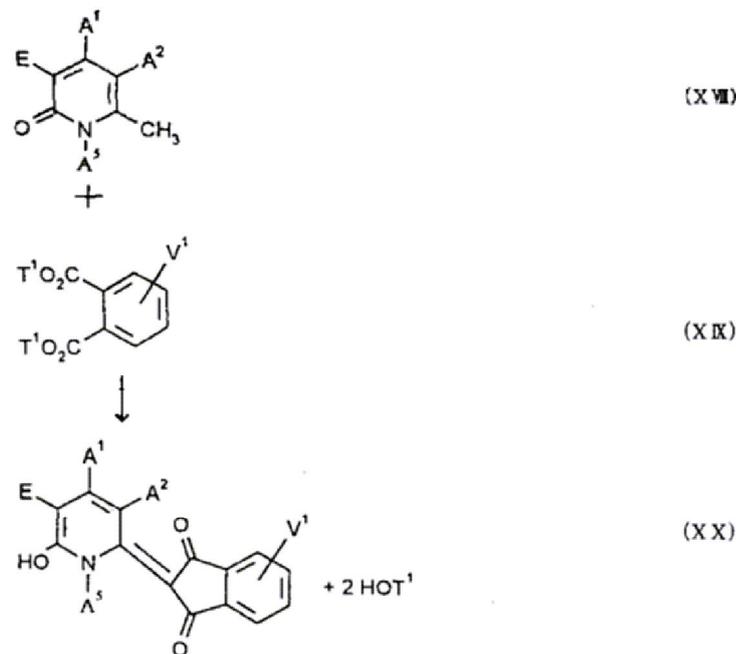
하기 화학식(XVII)의 피리딘 유도체를 하기 화학식(II)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하는, 하기 화학식(V)의 커플링 성분의 제조 방법.



상기 식에서, X는 O이고, A¹ 내지 A⁴는 제 1항에서 정의된 의미이고, A⁵는 T를 나타내고, E는 친전자성 치환에 의해 치환될 수 있는 치환기를 나타낸다.

청구항 17

하기 화학식(XVIII)의 2-메틸피리돈을 염기 존재하에 하기 화학식(XIX)의 프탈산 에스테르와 반응시킴을 특징으로 하는, 하기 화학식(XX)에 상응하는 화학식(V)의 화합물의 제조 방법.



상기 식에서, A¹, A², E, T¹ 및 V¹은 제 8항에 정의된 바와 같고, A⁵는 T¹, T² 또는 T³를 나타낸다.

청구항 18

셀룰로오스 섬유, 면, 울, 실크, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르 또는 폴리올레핀과 같은 천연 또는 합성 물질의 염색 및 날염을 위한 제 1항에 따른 염료의 용도.

청구항 19

소수성 합성 섬유 물질, 및 그의 천연 섬유 물질과의 혼합물의 염색 및 날염을 위한 제 4항에 따른 염료의 용도.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.