



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

(45) 공고일자 2013년12월10일  
 (11) 등록번호 10-1340125  
 (24) 등록일자 2013년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09B 35/037* (2006.01) *C09B 35/04* (2006.01)  
*C09D 11/00* (2006.01) *D06P 1/06* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-7031387  
 (22) 출원일자(국제) 2007년06월21일  
 심사청구일자 2012년06월14일  
 (85) 번역문제출일자 2008년12월24일  
 (65) 공개번호 10-2009-0021185  
 (43) 공개일자 2009년02월27일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/056175  
 (87) 국제공개번호 WO 2008/000679  
 국제공개일자 2008년01월03일  
 (30) 우선권주장  
 06116014.9 2006년06월25일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 EP0719837 A  
 US4323498 A  
 US4217102 A

(73) 특허권자  
**클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드**  
 브리티시 버진 아일랜드 토르톨라 로드 타운 피오  
 박스 662 워크햄스 케이 시트코 빌딩  
 (72) 발명자  
**누썬 라이너**  
 독일 79395 노이엔부르크 회른레 1  
 (74) 대리인  
**제일특허법인**

전체 청구항 수 : 총 8 항

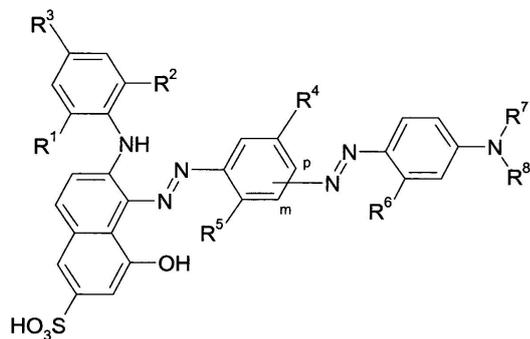
심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 **산 염료**

**(57) 요약**

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

화학식 I

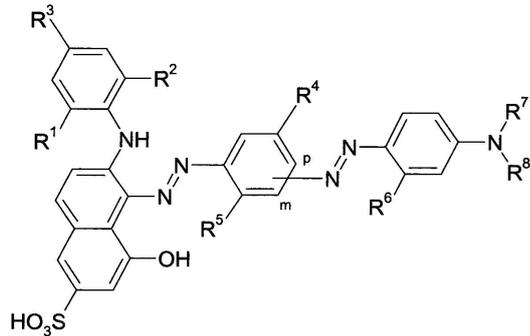


**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 I의 화합물:

화학식 I



상기 식에서,

$R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬이고;

$R^3$ 은 수소, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬이고;

$R^4$  및  $R^5$ 는 독립적으로 수소, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 또는 할로겐이고;

$R^6$ 은 수소, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알콕시, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알콕시, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알콕시, 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알콕시, 할로겐, 치환되거나 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬 기를 갖는  $-NHCO-(C_{1-6}$ 알킬), 치환되거나 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬 기를 갖는  $-NHCO-(C_{3-6}$ 알킬), 또는  $-NHCONH_2$ 이고;

$R^7$  및  $R^8$ 은 독립적으로 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 아릴, 또는  $-(CH_2)_n$ -아릴이고;

n은 1, 2, 3 또는 4이다.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

$R^1$  및  $R^2$ 가 독립적으로 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬이고;

$R^3$ 이 수소, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬이고;

$R^4$  및  $R^5$ 가 독립적으로 수소, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형

C<sub>1-6</sub>알킬, 치환된 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 또는 할로젠이고;

R<sup>6</sup>이 수소, 치환되지 않은 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 치환되지 않은 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 치환된 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 또는 치환된 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬이고;

R<sup>7</sup>이 치환되지 않은 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 치환되지 않은 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 치환된 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 또는 치환된 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬이고;

R<sup>8</sup>이 아릴 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-아릴이고;

n이 1, 2, 3 또는 4인

화합물.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하나 이상의 음이온성 치환기를 갖는 화합물.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

1, 2 또는 3개의 실포 기를 갖는 화합물.

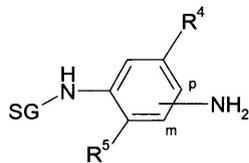
**청구항 5**

하기 화학식 II의 화합물의 아민 작용기를 디아조화하고, 1당량의 하기 화학식 III의 화합물에 커플링시키고, 보호기인 SG를 제거한 후, 생성된 하기 화학식 IV의 아민을 디아조화하고, 산성 pH에서 1당량의 하기 화학식 V의 화합물에 커플링시키는 단계; 또는

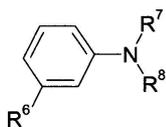
하기 화학식 IIa의 화합물을 디아조화하고, 산성 pH에서 1당량의 화학식 V의 화합물에 커플링시키고, 보호기인 SG를 제거한 후, 하기 화학식 IVa의 아민을 디아조화하고, 1당량의 화학식 III의 화합물에 커플링시키는 단계

를 포함하는, 제 1 항에 따른 화학식 I의 화합물의 제조 방법:

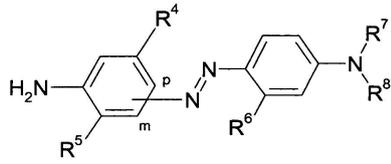
화학식 II



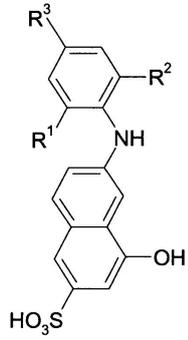
화학식 III



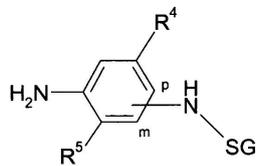
화학식 IV



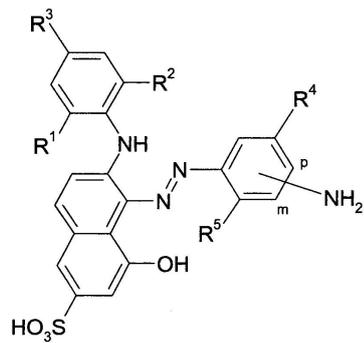
화학식 V



화학식 IIa



화학식 IVa



상기 식에서,

SG는 보호기이고;

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  및 n은 제 1 항에 정의된 바와 같다.

**청구항 6**

제 1 항에 따른 화학식 I의 화합물을 사용하는, 유기 기재의 염색 또는 인쇄 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 따른 화학식 I의 화합물을 사용하는, 모직, 견직 또는 합성 폴리아미드의 염색 또는 인쇄 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 따른 화학식 I의 화합물을 사용하는, 잉크젯 공정용 인쇄 잉크의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 산 염료, 이의 제조 방법, 및 유기 기재를 염색하기 위한 이의 용도에 관한 것이다.

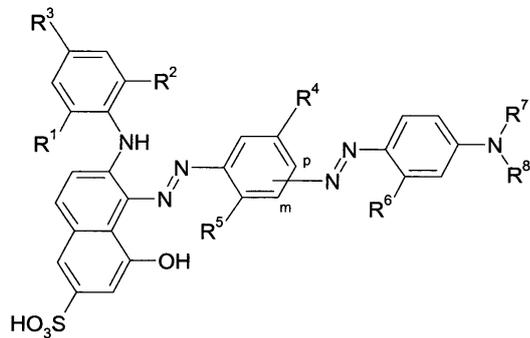
배경기술

[0002] 산 염료는, 예를 들어, 유럽특허출원공개 제EP719837A2호에 공지되어 있다. 그러나, 개선된 특성을 갖는 산 염료에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 상세한 설명

[0003] 본 발명은 하기 화학식 I의 화합물을 제공한다:

화학식 I



- [0004]
- [0005] 상기 식에서,
- [0006] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 치환되지 않은 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 치환되지 않은 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 치환된 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 또는 치환된 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬이고;
- [0007] R<sup>3</sup>은 수소, 치환되지 않은 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 치환되지 않은 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 치환된 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 또는 치환된 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬이고;
- [0008] R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 독립적으로 수소, 치환되지 않은 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 치환되지 않은 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 치환된 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 치환된 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 또는 할로젠이고;
- [0009] R<sup>6</sup>은 수소, 치환되지 않은 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 치환되지 않은 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 치환된 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 치환된 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 치환되지 않은 비분지형 C<sub>1-6</sub>알콕시, 치환되지 않은 분지형 C<sub>3-6</sub>알콕시, 치환된 비분지형 C<sub>1-6</sub>알콕시, 치환된 분지형 C<sub>3-6</sub>알콕시, 할로젠, 치환되거나 치환되지 않은 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬 기를 갖는 -NHCO-(C<sub>1-6</sub>알킬), 치환되거나 치환되지 않은 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬 기를 갖는 -NHCO-(C<sub>3-6</sub>알킬), 또는 -NHCONH<sub>2</sub>이고;
- [0010] R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 독립적으로 치환되지 않은 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 치환되지 않은 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 치환된 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬, 치환된 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬, 아틸, 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-아틸이고;
- [0011] n은 1, 2, 3 또는 4이다.

- [0012]  $R^1$  및  $R^2$ 가 독립적으로 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬이고;  $R^3$ 이 수소, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬이고;  $R^4$  및  $R^5$ 가 독립적으로 수소, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 또는 할로겐이고;  $R^6$ 이 수소, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알콕시, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알콕시, 또는 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알콕시이고;  $R^7$ 이 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬이고;  $R^8$ 이 아릴 또는  $-(CH_2)_n$ -아릴이고;  $n$ 이 1, 2, 3 또는 4인 화학식 I의 화합물이 바람직하다.
- [0013] 바람직한 화학식 I의 화합물은 하나 이상의 음이온성 치환기, 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 음이온성 치환기, 매우 특히 바람직하게는 2개의 음이온성 치환기를 갖는다.
- [0014] 바람직한 음이온성 치환기는 카복실 및/또는 설포 기이고, 설포 기가 특히 바람직하다.
- [0015] 화학식 I의 바람직한 화합물은 바람직하게는 1, 2 또는 3개, 더욱 바람직하게는 2개의 설포 기를 갖는다. 바람직하게는, 1, 2 또는 3개의 설포 기는 바람직하게는 추가의 치환기이거나, 또는 라디칼  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및/또는  $R^8$ 상의 치환기이다.  $R^8$  라디칼이 설포 기를 갖는 것이 가장 바람직하다.
- [0016] 아릴은 바람직하게는 치환된 페닐, 치환된 나프틸, 치환되지 않은 페닐, 또는 치환되지 않은 나프틸이다.
- [0017] 바람직하게는,  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알콕시, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알콕시, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알콕시, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알콕시이다. 가장 바람직하게는,  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 메틸, 에틸 또는 이소프로필이다.
- [0018] 바람직하게는,  $R^3$ 은 수소, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알콕시, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알콕시, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알콕시, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알콕시이다. 가장 바람직하게는,  $R^3$ 은 수소, 메틸, 에틸 또는 이소프로필이고, 특히  $R^3$ 은 수소 또는 메틸이다.
- [0019] 바람직하게는,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 독립적으로 수소, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알킬, 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-6}$ 알콕시, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-6}$ 알콕시, 치환된 비분지형  $C_{1-6}$ 알콕시, 또는 치환된 분지형  $C_{3-6}$ 알콕시이다. 가장 바람직하게는,  $R^4$  및  $R^5$ 는 각각 수소 또는 메틸이다.
- [0020]  $R^7$ 이 치환되지 않은 비분지형  $C_{1-4}$ 알킬, 치환되지 않은 분지형  $C_{3-4}$ 알킬, 치환된 비분지형  $C_{1-4}$ 알킬, 또는 치환된 분지형  $C_{3-4}$ 알킬, 특히 수소, 메틸 또는 에틸, 매우 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸인 화학식 I의 화합물이 또한 매우 특히 바람직하다.  $R^8$ 이 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 치환되거나 치환되지 않은 나프틸, 치환되거나 치환되지 않은  $-(CH_2)_n$ -페닐, 치환되거나 치환되지 않은  $-(CH_2)_n$ -나프틸(이때,  $n$ 은 1, 2, 3 또는 4이다), 매우 특히 바람직하게는  $-CH_2$ -페닐렌 기인 화학식 I의 화합물이 또한 매우 특히 바람직하다. 바람직한  $-CH_2$ -페닐렌 기는 바람직하게는 나이트로 기 및/또는 설포 기에 의해 치환되고, 설포 기가 바람직한  $-CH_2$ -페닐렌 기의 치

환기로서 매우 특히 바람직하다.

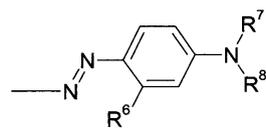
[0021] 분지형 C<sub>3-6</sub>알킬 기 또는 비분지형 C<sub>1-6</sub>알킬 기, 및 비분지형 C<sub>1-6</sub>알콕시 기 또는 분지형 C<sub>3-6</sub>알콕시 기는 하이드록시 기 또는 사이아노 기로 더욱 치환될 수 있다. 바람직하게는, 알킬 기 및/또는 알콕시 기는 추가로 치환되지 않는다.

[0022] 바람직한 화학식 I의 화합물에서, 바람직한 알킬 기 및 바람직한 알콕시 기는 메틸, 에틸, 프로필, 메톡시 및 에톡시 기이다. 메틸 및 에틸 기가 매우 특히 바람직하다.

[0023] 치환된 아릴 기는 바람직하게는 나이트로 또는 설포 기에 의해 치환된다. 아릴 기상의 치환기로서 설포 기가 특히 바람직하다.

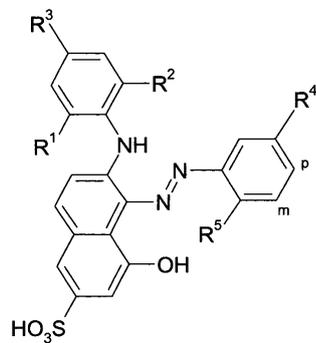
[0024] 화학식 I의 화합물에서, 하기 화학식 Ia의 라디칼은 바람직하게는 m(메타) 또는 p(파라) 위치로 하기 화학식 Iaa의 라디칼에 부착된다. 매우 특히 바람직한 화학식 I의 화합물에서, 화학식 Ia의 라디칼은 화학식 Iaa의 라디칼에 p(파라) 위치로 부착된다:

**화학식 Ia**



[0025]

**화학식 Iaa**

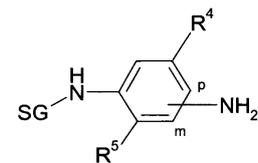


[0026]

[0027] 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 화학식 I의 화합물은 통상적인 방법으로 통상적인 조건하에 제조될 수 있다.

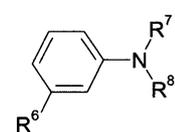
[0028] 이러한 방법에서, 문헌에 공지된 하기 화학식 II의 화합물을 통상적으로 다이아조화하고, 1당량의 하기 화학식 III의 화합물에 커플링시키고, 보호기인 SG를 (가수분해에 의해) 제거한 후, 하기 화학식 IV의 아민을 통상적으로 다이아조화하고, 산성 pH에서 1당량의 하기 화학식 V의 화합물에 커플링시킨다:

**화학식 II**



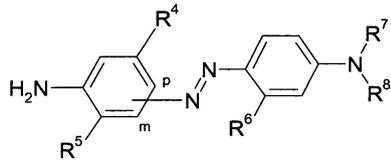
[0029]

**화학식 III**



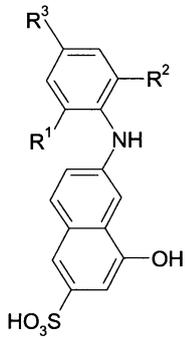
[0030]

**화학식 IV**



[0031]

**화학식 V**



[0032]

[0033]

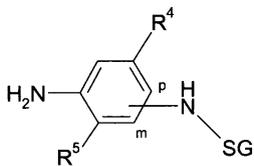
[0034]

[0035]

[0036]

상기 식에서,  
 SG는 보호기, 예컨대, 아세틸이고;  
 다른 치환기들은 각각 상기 정의된 바와 같다.  
 유사하게, 먼저, 하기 화학식 IIa의 화합물을 통상적으로 다이아조화하고, 산성 pH에서 1당량의 하기 화학식 V의 화합물에 커플링시키고, 보호기인 SG를 (가수분해에 의해) 제거한 후, 하기 화학식 IVa의 아민을 통상적으로 다이아조화하고, 1당량의 하기 화학식 III의 화합물에 커플링시키는 단계를 포함하는 방법으로 제조하는 것이 가능하다:

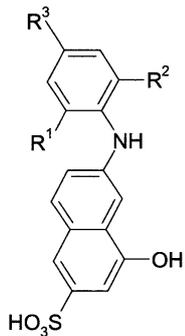
**화학식 IIa**



[0037]

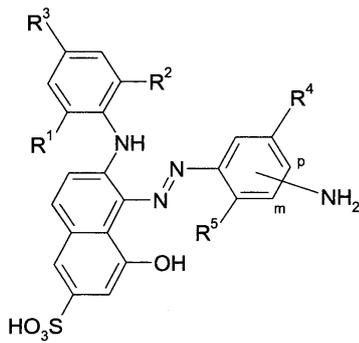
[0038]

화학식 V



[0039]

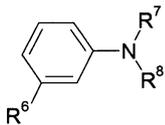
화학식 IVa



[0040]

[0041]

화학식 III



[0042]

[0043]

상기 식에서,

[0044]

치환기들은 각각 상기 정의된 바와 같다.

[0045]

화학식 I의 염료는 통상적인 방법, 예를 들어, 필요한 경우 감압 및 승온하에서, 알칼리 금속 염을 사용하는 염색, 여과 및 건조에 의해 반응 매질로부터 분리될 수 있다.

[0046]

반응 및/또는 분리 조건에 따라서, 화학식 I의 염료는 알칼리 금속 이온, 예를 들어, 나트륨 이온, 및 암모늄 이온 및 알킬암모늄 양이온, 예를 들어 모노-, 다이- 및 트라이메틸- 및 -에틸암모늄 양이온으로부터 선택된 하나 이상의 양이온을 함유하는 혼합 염, 염, 또는 유리 산으로서 수득될 수 있다. 염료는 통상적인 기술에 의해 유리 산으로부터 염 또는 혼합 염으로, 또는 역으로, 또는 하나의 염 형태로부터 다른 염 형태로 전환될 수 있다. 필요한 경우, 염료는 정용여과에 의해 더욱 정제될 수 있고, 이러한 경우 원치않는 염 및 합성 부산물은 조절 음이온성 염료로부터 분리된다.

[0047]

원치않는 염 및 합성 부산물의 제거, 및 조절 염료 용액으로부터의 물의 부분적인 제거는, 압력을 적용하여 통상적인 방식으로 원치않는 염 및 합성 부산물 없이, 용액, 및 필요한 경우 고체로서 염료를 수득함으로써, 반투막에 의해 수행될 수 있다.

[0048]

화학식 I의 염료 및 이의 염은 황색 내지 자색 색조인 천연 또는 합성 폴리아마이드로 구성된 섬유 물질을 염색 또는 인쇄하기에 특히 적합하다. 화학식 I의 염료 및 이의 염은 잉크젯 인쇄 잉크의 제조, 및 천연 또는 합성 폴리아마이드 또는 셀룰로스(예를 들어, 종이)로 구성된 섬유 물질을 인쇄하기 위한, 이러한 잉크젯 인쇄 잉크의 용도에 적합하다.

[0049]

따라서, 본 발명은 다른 양상으로서 천연 또는 합성 폴리아마이드로 구성된 섬유 물질을 염색 및/또는 인쇄를 위한 화학식 I의 염료, 이의 염 및 혼합물의 용도를 제공한다. 추가의 양상은 잉크젯 인쇄 잉크의 제조, 및 천연 또는 합성 폴리아마이드로 구성된 섬유 물질을 인쇄하기 위한 이의 용도이다.

[0050]

염색은, 예를 들어, 문헌[Ullmanns Encyclopadie 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 기술된 염색 방법을 참고하여, 공지된 방법에 따라 수행된다. 바람직하게는 30 내지 140°C, 더욱 바람직하게는 80 내지 120°C, 가장 바람직하게는 80 내지 100°C의 온도 및 3:1 내지 40:1의 염액 비에서의 염착법에 의한 염색이 바람직하다.

[0051]

염색될 기체는, 예를 들어, 실, 직포, 편환-형성식 편직물 또는 카페트의 형태로 존재할 수 있다. 완전히 형성된 염색물은 섬세한 기체, 예를 들어, 램스울, 캐시미어, 알파카 및 모헤어상에 심지어 영구적으로 존재할 수 있다. 본 발명의 염료는 미세-데니어 섬유(극세섬유)를 염색하는데 특히 유용하다.

[0052]

본 발명에 따른 염료 및 이의 염은 공지된 산 염료와 고도로 상용성이다. 따라서, 화학식 I의 염료, 이의 염

또는 혼합물은 염색 또는 인쇄 방법에 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 그밖에 다른 동일한 부류의 산 염료, 즉, 예를 들어 염 욕으로부터 기재상으로의 염착률 및 견뢰도 특성과 같은 상당한 염색 특성을 갖는 산 염료와 함께, 조합 색조 염색 또는 인쇄 조성물내의 성분으로서 사용될 수 있다. 본 발명의 염료는 특히 적합한 발색 단을 갖는 다른 특정 염료와 함께 사용될 수 있다. 조합 색조 염색 또는 인쇄 조성물내에 존재하는 염료의 비는 수득되는 색상에 의해 지시된다.

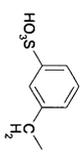
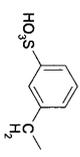
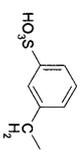
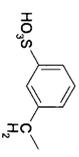
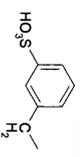
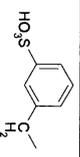
- [0053] 상기 언급한 바와 같은 신규한 화학식 I의 염료는 천연 및 합성 폴리아마이드, 즉 모직, 견직 및 모든 나일론 유형에 매우 유용하여, 이러한 각각의 기재상에 높은 견뢰도 수준, 특히 양호한 광 견뢰도 및 양호한 습윤 견뢰도(세척, 알칼리성 발한)를 갖는 염색물이 수득된다. 화학식 I의 염료 및 이의 염은 높은 염착률을 갖는다. 화학식 I의 염료 및 이의 염의 색채적 능력이 또한 매우 양호하다. 확인된 기재상의 온-톤(on-tone) 염색물은 현저한 품질을 갖는다. 또한, 모든 염색물은 인공 광하에서 일정한 색상을 갖는다. 또한, 데커팅(decating) 및 정련(boiling)에 대한 견뢰도가 양호하다.
- [0054] 신규한 염료의 하나의 결정적인 이점은 금속이 존재하지 않고 매우 균일한 염색물을 제공한다는 것이다.
- [0055] 본 발명에 따른 화합물은 개별 염료, 또는 그밖에 이의 양호한 상용성에 기인하여, 예를 들어 일반적인 견뢰도, 염착 값 등에 관한 상당한 염색 특성을 갖는 동일한 부류의 다른 염료와 함께 조합 구성요소로서 사용될 수 있다. 제조된 조합 색조 염색물은 개별 염료를 사용한 염색물과 유사한 견뢰도를 갖는다.
- [0056] 본 발명의 화학식 I의 염료는 또한 삼색 염색 또는 인쇄에서 적색 성분으로서 사용될 수 있다. 삼색 염색 또는 인쇄는 모든 통상적이고 공지된 염색 및 인쇄 공정, 예를 들어, 연속 공정, 염착 공정, 발포 염색 공정 및 잉크젯 공정을 이용할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 방법에 사용된 삼색 염료 혼합물내의 개별 염료 성분의 조성은 목적 색상에 따라 변한다. 갈색 색상은, 예를 들어, 바람직하게는 20 내지 40중량%의 황색 성분, 40 내지 60중량%의 본 발명의 주황색 또는 적색 성분, 및 10 내지 20중량%의 청색 성분을 이용한다.
- [0058] 상기한 바와 같은 황색 성분은 단일 성분, 또는 화학식 I에 따른 상이한 주황색 개별 성분의 혼합물로 구성될 수 있다. 이중 및 삼중 조합물이 바람직하다.
- [0059] 특히 바람직한 적색 및/또는 황색 성분은 국제특허출원공개 제W02002/46318호에 기술되어 있다.
- [0060] 하기 실시예에서, 부 및 백분율은 중량 단위이고, 온도는 °C로 보고된다.

**실시예**

- [0061] **실시예 1**
- [0062] 15.0부의 4-아미노아세트아닐라이드를 50부의 얼음 및 25부피부의 약 30% 염산의 혼합물에 도입하고, 약 30분 동안 교반하였다. 이어서, 0 내지 5°C에서 17.3부피부의 40% 아질산 나트륨 용액을 30분 이내에 적가하였다. 얼음을 첨가함으로써, 첨가하는 동안 온도를 0 내지 5°C로 유지하였다. 다이아조화가 종결된 후, 과량의 아질산 나트륨을 아미노설포산으로 제거하였다.
- [0063] 29.1부의 3-[(에틸페닐아미노)메틸]벤젠설포산을 200부의 물중에 현탁시켰다. 탄산 나트륨을 사용하여 현탁액을 pH 7 내지 7.5로 조정하였다. 이어서, 다이아조 현탁액을 격렬하게 교반하면서 30분에 걸쳐 첨가하였다. 첨가하는 동안, 탄산 나트륨 용액을 칭량하여 첨가함으로써, pH를 약 7로 유지하였다.
- [0064] 커플링 반응이 종결된 후, 50부피부의 약 30% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하고, 반응 혼합물을 90 내지 100°C 까지 가열하였다. 박막 크로마토그래피를 사용하여 반응을 모니터하였다. 약 24시간 후, 탈아세틸화를 종결하였다. 생성된 하기 화학식 1의 화합물을 여과하였다:



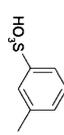
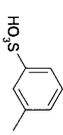
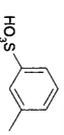
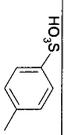
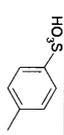
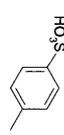
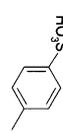
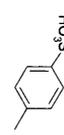
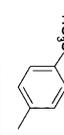
표 1

순서에	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	위치	$\lambda_{max}$
2	Me	Me	H	H	H	Me	Et		p	592
3	Me	Me	H	H	H	Me	Et		m	585
4	Me	Me	H	Me	Me	Me	Et		p	596
5	Me	Me	H	Me	Me	H	Et		p	594
6	Me	Me	H	Me	H	Me	Et		p	591
7	Me	Et	H	H	H	Me	Et		p	593

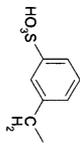
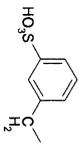
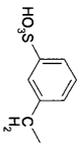
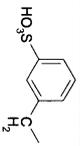
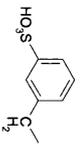
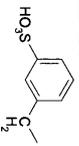
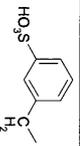
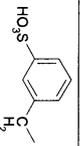
[0072]

8	Me	Et	H	Me	H	H	Et		p	592
9	Me	Et	H	Me	Me	Me	Et		p	594
10	Me	Et	H	H	H	Me	Et		p	588
11	Me	Et	H	Me	Me	Me	Et		p	597
12	Me	Et	H	Me	Me	Me	Et		p	593
13	Me	Et	H	H	H	Me	Et		p	592
14	Me	Et	H	Me	Me	Me	Et		p	597
15	Me	Et	H	Me	Me	Me	Me		p	596

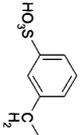
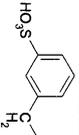
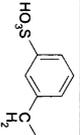
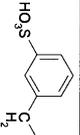
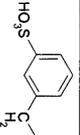
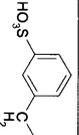
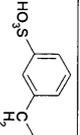
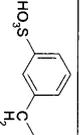
[0073]

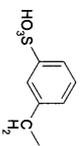
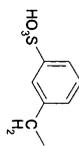
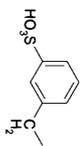
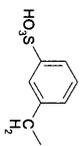
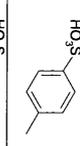
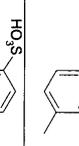
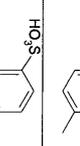
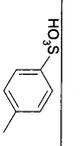
16	Me	Me	H	H	H	Me	Et		p	589
17	Me	Me	H	Me	Me	Me	Et		p	592
18	Me	Me	H	Me	Me	H	Et		p	595
19	Me	Et	H	H	H	H	Et		m	587
20	Me	Et	H	H	H	H	Et		p	588
21	Me	Et	H	Me	Me	H	Et		p	591
22	Me	Et	H	Me	Me	H	Et		p	592
23	Me	Et	H	Cl	Cl	H	Et		p	599
24	Me	Et	H	Cl	Cl	Me	Et		p	601

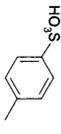
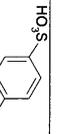
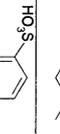
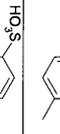
[0074]

25	Et	Et	H	Cl	Me	Me	Et		p	594
26	Et	Et	H	H	H	Me	Et		p	589
27	Et	Et	H	H	H	Me	Et		p	591
28	Et	Et	H	H	H	Me	Et		m	587
29	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Et		p	596
30	Me	Me	Me	Me	Me	H	Et		p	594
31	Me	Me	Me	H	H	Me	Et		p	588
32	Me	Me	Me	H	H	Me	Et		p	590

[0075]

33	Me	i-Pr	H	H	H	Me	Et		p	589
34	Me	i-Pr	H	H	H	H	Et		p	588
35	Me	i-Pr	H	Me	Me	H	Et		p	593
36	Me	i-Pr	H	H	Me	H	Et		p	591
37	Me	i-Pr	H	Me	H	H	Et		p	592
38	Me	i-Pr	H	Me	H	H	n-Pr		p	596
39	Me	i-Pr	H	H	H	H	Me		p	589
40	i-Pr	i-Pr	H	H	H	H	Et		p	587

41	i-Pr	i-Pr	H	H	H	H	Me	Et		p	586
42	i-Pr	i-Pr	H	H	H	H	H	Et		m	589
43	i-Pr	i-Pr	H	H	Me	H	H	Et		p	592
44	i-Pr	i-Pr	H	Me	Me	Me	Me	Et		p	595
45	i-Pr	i-Pr	H	Me	Me	Me	Me	Et		p	594
46	i-Pr	i-Pr	H	H	H	Me	Me	Et		p	590
47	i-Pr	i-Pr	H	Me	Me	Me	H	Et		p	592
48	Et	Et	H	Me	Me	Me	Me	Et		p	593
49	Et	Et	H	H	H	Me	Me	Et		p	588

50	Et	Et	H	Me	Me	H	Et		p	S91
51	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Et		p	S90
52	Me	Me	Me	H	H	Me	Et		p	S89
53	Me	Me	Me	H	H	H	Et		m	S86

[0078]

[0079]

**사용예 A**

[0080]

물 2000부, 에톡실화 아미노프로필 지방산 아마이드를 기제로 하고, 염료에 대한 친화성을 갖는 약한 양이온-활성 균염화제 1부, 및 실시예 1의 염료 0.25부로 구성되고, 1 내지 2부의 40% 아세트산을 사용하여 pH 5로 조정된 40℃의 염 욕에 100부의 나일론-6 직물을 도입하였다. 40℃에서 10분 후, 염 욕을 분 당 1℃의 속도로 98℃까지 가열한 후, 비등점에서 45 내지 60분 동안 방치하였다. 이어서, 15분에 걸쳐 70℃까지 냉각하였다. 염색물을 욕으로부터 제거하고, 열수 및 이어서 냉수로 세정하고, 건조하였다. 수득된 생성물은 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 청색 폴리아마이드 염색물이었다.

[0081]

**사용예 B**

[0082]

물 2000부, 에톡실화 아미노프로필 지방산 아마이드를 기제로 하고, 염료에 대한 친화성을 갖는 약한 양이온-활성 균염화제 1부, 및 실시예 1의 염료 0.3부로 구성되고, 1 내지 2부의 40% 아세트산을 사용하여 pH 5.5로 조정된 40℃의 염 욕에 100부의 나일론-6,6 직물을 도입하였다. 40℃에서 10분 후, 염 욕을 분 당 1.5℃의 속도로 120℃까지 가열한 후, 이러한 온도에서 15 내지 25분 동안 방치하였다. 이어서, 25분에 걸쳐 70℃까지 냉각하였다. 염색물을 염 욕으로부터 제거하고, 열수 및 이어서 냉수로 세정하고, 건조하였다. 수득된 생성물은 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 청색 폴리아마이드 염색물이었다.

[0083]

**사용예 C**

[0084]

물 4000부, 황화 에톡실화 지방산 아마이드를 기제로 하고, 염료에 대한 친화성을 갖는 약한 양쪽이온성 균염화제 1부, 및 실시예 1의 염료 0.4부로 구성되고, 1 내지 2부의 40% 아세트산을 사용하여 pH 5로 조정된 40℃의 염 욕에 100부의 모직물을 도입하였다. 40℃에서 10분 후, 염 욕을 분 당 1℃의 속도로 비등점까지 가열한 후,

비등점에서 40 내지 60분 동안 방치하였다. 이어서, 20분에 걸쳐 70℃까지 냉각하였다. 염색물을 욕으로부터 제거하고, 열수 및 이어서 냉수로 세정하고, 건조하였다. 수득된 생성물은 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 청색 모직 염색물이었다.

[0085] **사용예 D**

[0086] 직조된 나일론-6 물질 100부를 실시예 1의 염료 40부, 요소 100부, 부틸다이글리콜을 기제로 하는 비이온성 가용화제 20부, 아세트산(pH 4로 조정됨) 15 내지 20부, 에톡실화 아미노프로필 지방산 아마이드를 기제로 하고 염료에 대한 친화성을 갖는 약한 양이온-활성 균염화제 10부, 및 물 810 내지 815부(패딩(padding) 염액이 100부가 되도록 하는 양)로 구성된 50℃ 염액을 사용하여 패딩하였다.

[0087] 이렇게 함침된 물질을 롤 업(roll up)하고, 고착을 위해 85 내지 98℃에서 3 내지 6시간 동안 포화 증기 조건하의 증열 챔버에 머무르도록 방치하였다. 이어서, 염색물을 열수 및 냉수로 세정하고, 건조하였다. 수득된 생성물은 조각내에서의 양호한 균염도, 및 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 청색 나일론 염색물이었다.

[0088] **사용예 E**

[0089] 나일론-6으로 구성되고, 합성 기재 직물을 갖는 직물 컷 파일 시트 물질을 1000부 당 1부의 실시예 1의 염료, 4부의 캐리브 분 에터를 기제로 하는 시판중인 증점제, 2부의 고급 알킬페놀의 비이온성 에틸렌 산화물 부가물, 및 1부의 60% 아세트산을 함유하는 염액을 사용하여 패딩하였다.

[0090] 이어서, 1000부 당 20부의 시판중인 알콕실화 지방 알킬아민(대체 생성물), 및 20부의 캐리브 분 에터를 기제로 하는 시판중인 증점제를 함유하는 페이스트를 사용하여 인쇄하였다.

[0091] 인쇄물을 100℃의 포화 증기에서 6분 동안 고착시키고, 세정하고, 건조하였다. 수득된 생성물은 청색 및 백색 패턴을 갖는 균일하게 착색된 커버 물질이었다.

[0092] **사용예 F**

[0093] 물 2000부, 에톡실화 아미노프로필 지방산 아마이드를 기제로 하고, 염료에 대한 친화성을 갖는 약한 양이온-활성 균염화제 1부, 및 국제특허출원공개 제W02002/46318호의 실시예 8의 염료 0.2부, 시판중인 제제인 C.I. 액시드 옐로우(Acid Yellow) 236(나일로산 옐로우(Nylosan Yellow) F-L) 1.5부, 및 본원의 실시예 1의 청색 염료 0.5부로 구성되고, 1 내지 2부의 40% 아세트산을 사용하여 pH 5로 조정된 40℃의 염 욕에 직조된 나일론-6,6 직물 100부를 도입하였다. 40℃에서 10분 후, 염 욕을 분 당 1℃의 속도로 98℃까지 가열한 후, 비등점에서 45 내지 60분 동안 방치하였다. 이어서, 15분에 걸쳐 70℃까지 냉각하였다. 염색물을 욕으로부터 제거하고, 열수 및 이어서 냉수로 세정하고, 건조하였다. 수득된 생성물은 양호한 광 및 습윤 견뢰도를 갖는 균일한 회색 폴리 아마이드 염색물이었다.

[0094] **사용예 G**

[0095] 크롬-태닝(chrome-tanning)되고 합성적으로 리태닝(retanning)된 셰이브-모이스트 그레인 레더(shave-moist grain leather) 100부를 물 300부 및 실시예 1의 염료 2부의 55℃의 욕에서 30분 동안 염색하였다. 셀파이트하어유의 60% 에멀전 4부를 첨가한 후, 레더를 45분 동안 가지하였다. 이어서, 8.5% 폼산을 사용하여 산성화하고, 10분 동안 밀링(milling)하였다(욕내의 최종 pH는 3.5 내지 4.0). 이어서, 레더를 세정하고, 침지 건조하고, 통상적으로 마감처리하였다. 수득된 생성물은 양호한 견뢰도를 갖는 균일하고 선명한 청색으로 염색된 레더이었다.

[0096] 사용예 A 내지 G는 또한 실시예 2 내지 53의 염료를 사용하여 유사한 결과를 갖도록 수행될 수 있다.

[0097] **사용예 H**

[0098] 실시예 3의 염료 3부를 60℃에서 탈염수 82부 및 다이에틸렌 글리콜 15부중에 용해시켰다. 실온으로 냉각하여, 종이, 폴리아마이드 및 모직 방직물상에 잉크젯 인쇄하기에 매우 고도로 적합한 청색 인쇄 잉크를 수득하였다.

[0099] 사용예 H는 또한 실시예 1, 2 및 4 내지 53의 염료를 사용하여 유사한 결과를 갖도록 수행될 수 있다.

[0100] **사용예 I**

[0101] 물 1000부, 하소된 글라우버(Glauber) 염 80부, 나트륨 나이트로벤젠-3-설포네이트 1부, 및 실시예 79로부터의 염료 1부로 구성된 염 욕을 10분에 걸쳐 80℃까지 가열하였다. 이어서, 머서화된 면 100부를 첨가하였다. 이어서, 80℃에서 5분 동안 염색한 후, 15분에 걸쳐 95℃까지 가열하였다. 95℃에서 10분 후, 3부의 탄산 나트륨

을 첨가하고, 95℃에서 20분 후에 추가로 7부의 탄산 나트륨, 및 30분 후에 또 다른 10부의 탄산 나트륨을 첨가하였다. 이어서, 95℃에서 60분 동안 염색을 계속하였다. 이어서, 염색된 물질을 염 욕으로부터 제거하고, 흐르는 탈염수에 3분 동안 세정하였다. 이어서, 한 번에 5000부의 비등하는 탈염수로 10분 동안 2회 세척한 후, 60℃에서 3분 동안 흐르는 탈염수로 세정하고, 1분 동안 차가운 수돗물로 세정하였다. 건조하여 양호한 견뢰도를 갖는 선명한 청색 면 염색물을 수득하였다.

[0102] **사용예 J**

[0103] 실시예 1의 염료 0.2부를 열수 100부에 용해시키고, 용액을 실온으로 냉각하였다. 이러한 용액을 홀랜더(Hollander)에서 물 2000부중에서 되게 휘저은 화학적으로 표백된 설과이트 펄프 100부에 첨가하였다. 15분 동안 섞은 후, 물질을 통상적인 방식으로 수지 사이즈 및 황산 알루미늄을 사용하여 사이징하였다. 이러한 물질로부터 생성된 종이는 양호한 습윤 견뢰도를 갖는 청색 색조를 가졌다.

[0104] 사용예 I 및 J는 또한 실시예 2 내지 53의 염료를 사용하여 유사한 결과를 갖도록 수행될 수 있다.