

## 異種二官能形 반응성 Blue 염료의 개발

김운태 · 박제영 · 김병무 · 남원우\* · 손병청\*\*

대광화학공업(주)  
\*이화여자대학교 화학과  
\*\*홍익대학교 화학공학과

### Development of Reactive Blue Dyestuffs with Bi-functional Reactivity

Kim, Woon-Tai · Park, Jae-Young · Kim, Byoung-Moo  
Nam, Won-Woo\* · Sohn, Byoung-Chung\*\*

*Dae Kwang chem, Ind. Co., LTD., In Cheon 405-310, Korea*  
*\*Dept. of Chemistry, E-wha woman University*  
*\*\*Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University*

(Received July, 28, 1996)

#### ABSTRACT

Diazotization of STA synthesized by the indirect diazotization method. The effect of catalyst and agitation (rpm) about STA and H-acid reaction were examined and the optimum conditions were investigated experimentally. The yields and characteristics of 1<sup>st</sup> coupling and diazotization synthesis were identified by HPLC and FT-IR analysis.

1<sup>st</sup> condensation of CNC and mPDSA were synthesized at 5°C and pH=6.5. The conditions of alkaly coupling of H-acid were synthesized at 5°C and pH=8. The condensation of products was identified by U. V. analysis.

From this results, It was obtained to reactive dyestuffs of bi-funtional reactivity with high fastness and high adsorption.

#### I. 서 론

섬유중에 관능기와 화학반응을 하여 섬유와 공유결합에 의하여 염착한 염료를 반응성 염료라 하고, 현재 목면, 레이온, 마 등의 Cellulose계 섬유와 양모, 면, Nylon, 합성 polyamide 등의 섬유를 대상으로 하여 반응성 염료가 공업화되고 있다.<sup>1)</sup>

이 중에서도 Cellulose용 반응성 염료가 대부분을 차지하고 있다.<sup>2)</sup>

이중(異種) 2 관능형 반응성 염료는 염료 모체에 상호 보완적인 2 관능형의 조합에 의한 반응기를 도입하

여 염료의 안정성을 증가시키고, 특히 고착률 향상 및 견뢰도 향상의 특성을 부여한다.<sup>3)</sup>

본 연구에서는 반응성 염료가 가지는 장점인 용해성, 알칼리용 안정성, 염색시 섬유와의 친화력, 세정성, 안정성, 농염색, 색상의 선명성 등의 기능 특성을 부여하나, 일반적인 반응 조건하에서는 Coupling 수득률이 25% 이하로서 낮아 염료 모체로서 도입하기에는 난공정인 Sulfo Tobia's acid (STA)와 2-Naphthylamine-8-hydroxy-3, 6-disulfonic acid (H-acid)의 acid Coupling을 유도하여, 촉매의 효과, 교반영향, pH 영향, 특성 등을 조사하여 최적의 반응조건을 유도하고자 한다.<sup>4)</sup>

염료 모체와 반응기와의 가교 중간체는 meta phenylene diamine-4-sulfonic acid (mPDSA)를 사용하였고, 반응기는 상호보완 특성을 갖는 cyanuric chloride(CNC)와 4-sulfatoethylester Sulfone aniline(p-base)을 사용하여 합성하였다.<sup>5)</sup>

여기에서 얻어진 異種 2 관능형 염료를 ICI의 상품인 mono triazine계와 염색 특성을 비교하였다.<sup>6)</sup>

## II. 실험방법

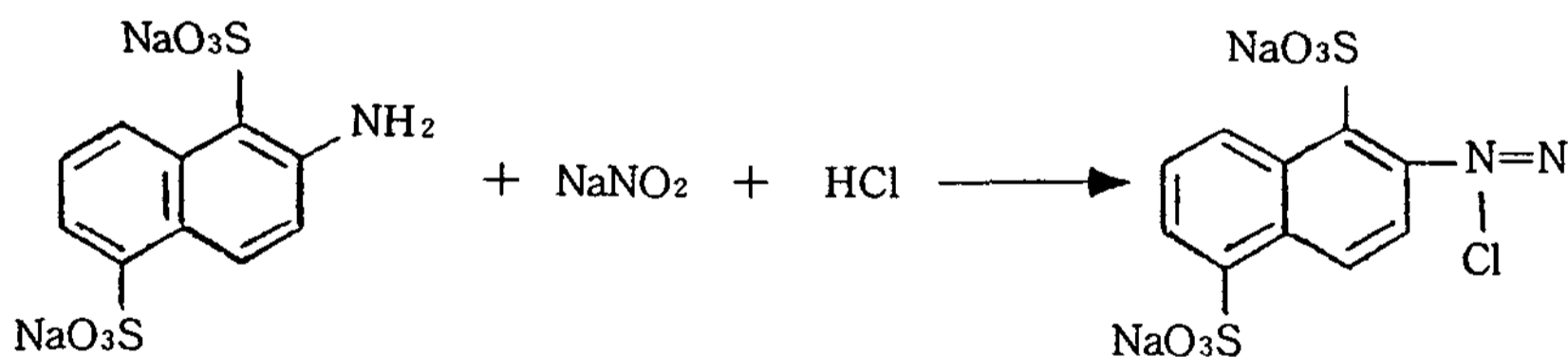
### 1. 시 약

본 연구에 사용된 STA는 Bayer사 98% 제품을 사용하였고, H-acid, CNC는 wako pure chemical사 99% 제품을 사용하였다. P-base는 Fluka chemical사 98% 제품을 사용하였다.

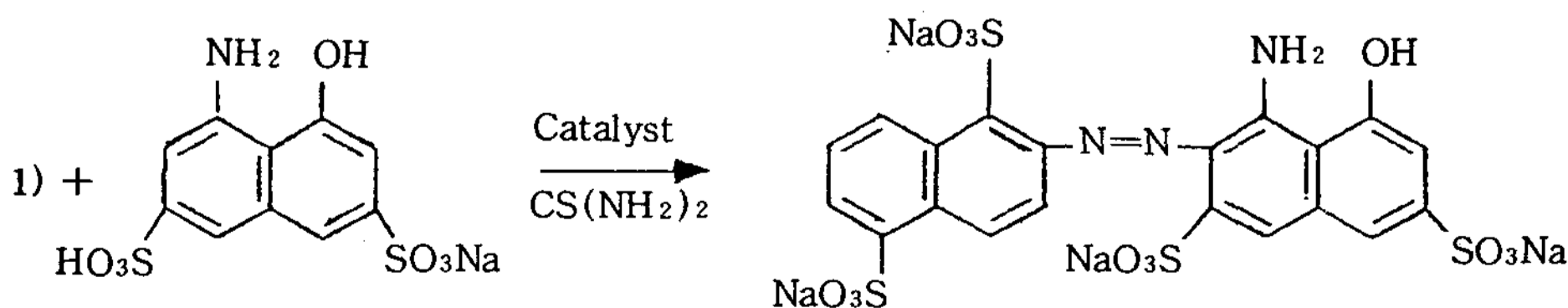
(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS, CH<sub>3</sub>COONa, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCO<sub>2</sub>, HCl, Sodium Dodecyl sulfate(SDS), KCl은 Junsei chemical사 1급 시약을 사용하였다.

### 2. 분석기기

STA diazo화 반응 수득물은 HPLC waters 510을 사용 분석하였고, 분석조건은 Column : Bondapac C18, Flowrate : 1mL/min, Mobilephase : CH<sub>3</sub>OH (30)KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(70), Detector : U. V. 250nm, Diazo화 반응 구조 확인은 FT-IR bomem Model MB-100을 사용하여 KBr법으로 분석하였다.



Scheme 1. The structure of STA diazotization.



Scheme 2. The structure of H-acid coupling.

H-acid의 acid Coupling 진행공정 및 수득물은 HPLC waters 510을 사용 분석하였다.

mPDSA와 CNC의 1차 condensation 진행공정은 3% HCl의 전개액에 paper chromatography에 전개시켜 PNA diazo 물을 spray 하여 check 하였다.

H-acid의 Alkaly Coupling 반응 공정은 TLC로 분석하였고, 이동상은 Ethyl acetate : 10, isobutanol : 20, water : 30, n-propanol : 40을 사용하였다.

P-base와의 2차 condensation 및 완결반응은 TLC로 분석하였고, 완제품의 농도는 UV HEWLET PACKARD VECTRA Ec를 사용 분석하였다. 모든 진행 공정의 pH check는 HANA 8520 pH meter를 사용하였다.

### 3. 합성 및 기타 공정

#### 1) STA Diazotization

60mL의 물에 STA 16.4g(0.054 mole)를 3.1g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 pH=6.5에서 완전용해한다. Ice bath하여 3.8g NaNO<sub>2</sub> 30w/v% 용해하여 가한다. Ice bath하여 3°C에서 16mL HCl(35% 공업용) 가한다. 30분 교반한다.

20mL 물에 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 3.6g 용해하여 가한다.

Scheme 1과 같은 구조를 형성한다.

#### 2) H-acid acid Coupling

60mL 물에 H-acid 18.4g(0.054 mole)을 3.1g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 pH=6.3에서 완전용해한다. Ice bath하여 5

°C에서 120rpm 이상의 교반속도 유지하면서 1시간에 dropping 한다.

40mL 물에 Sodium acetate 용해하여 2시간에 pH=3.0 조절한 후에 5°C, pH=3.0 유지하면서 2시간 교반한다.

Scheme 2의 구조를 형성한다.

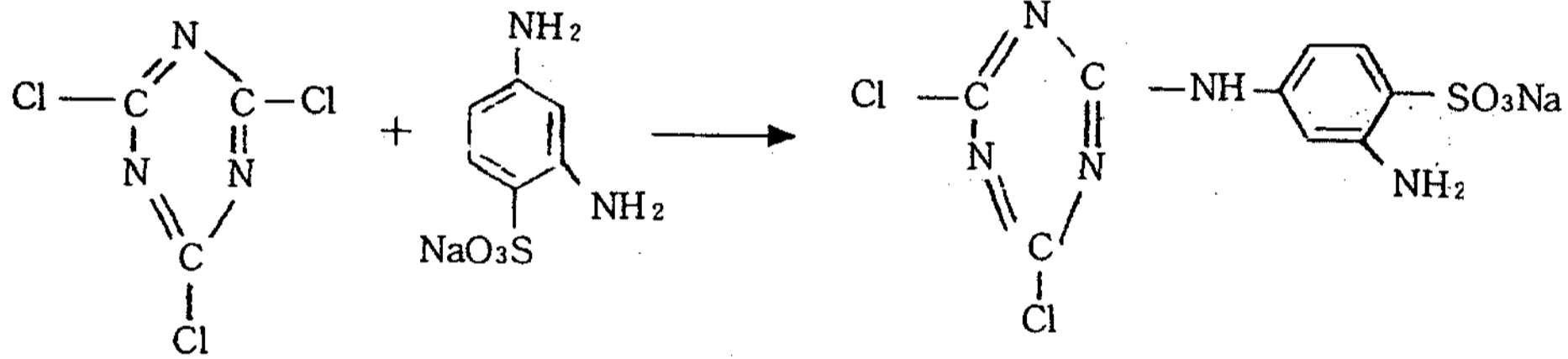
3) 1차 Condensation

50mL 물에 1g SDS 가한다. Ice bath 하여 5°C에서 CNC 10g(0.0537mole)을 SDS 용액에 투입하여 30분간 분산한다.

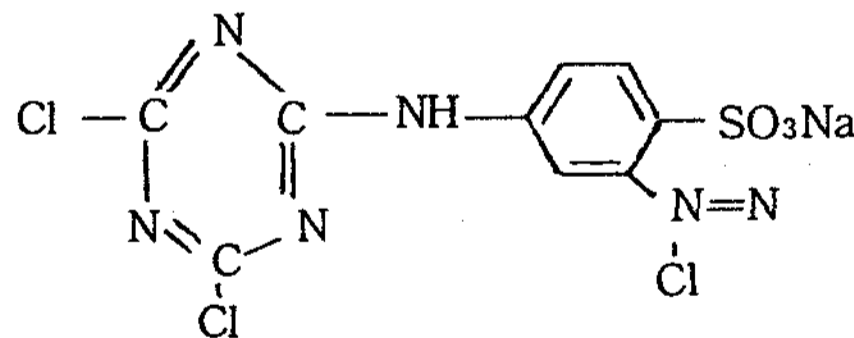
50mL 물에 mPDSA 10.1g(0.054mole)을 3.5g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 pH=7.0에서 완용한다. Ice bath하여 5°C에서 CNC 분산액에 40분 동안에 dropping 한다.<sup>7)</sup>

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10w/v% 60mL dropping 하여 1시간 동안 pH=6.5 유지한다.

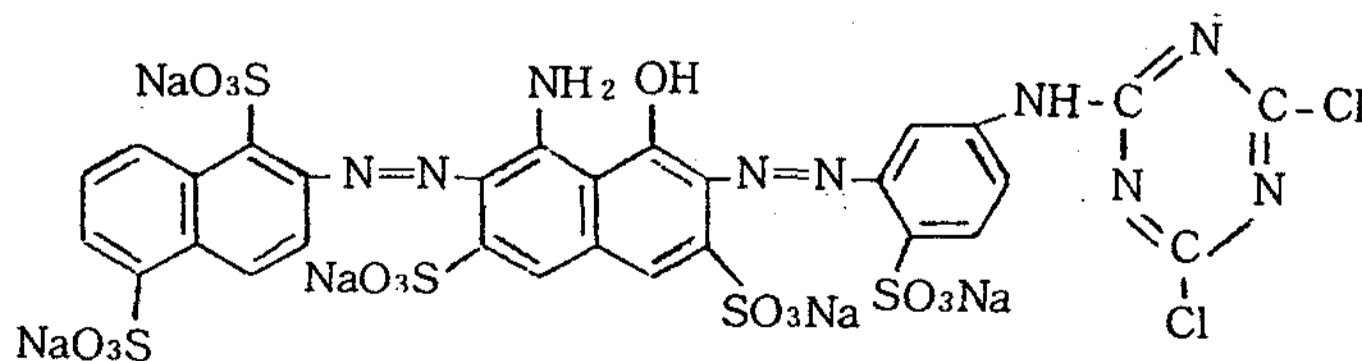
Scheme 3의 구조를 형성한다.



Scheme 3. The structure of condensation.



Scheme 4. The structure of condensation diazotization.



Scheme 5. The structure of alkaly coupling.

4) 2차 diazotization

1차 condensation 완료액에 3.7g NaNO<sub>2</sub> 가한다.

13.6mL HCl(35% 공업용) 일시에 가한다. 5°C에서 1시간 교반한다.<sup>8)</sup>

Scheme 4의 구조를 형성한다.

5) H-acid alkali coupling

2)+4) 반응액을 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10w/v% 100mL 2시간에 dropping 하여 pH=7.0 조절한 후에 5°C, pH=7.0 유지하면서 1시간 교반한다.

Scheme 5의 구조를 갖는다.

6) 2차 condensation

50mL 물에 P-base 15.2g pH=6.5에서 용해하여 가한다. 40°C, pH=6.5에서 2시간 교반하여 반응 완료한다.<sup>9)</sup>

Scheme 6의 구조를 갖는다.

7) Salting out

전체 액량에 KCl 18w/v% 가하여 입자상태 양호 하면 filtration 하여 wet cake을 60°C에서 건조한다.

8) 염색공정(2% 염색)

염욕은 1:15을 기준으로 한다.

20mL 물에 염료 0.5g을 용해한다. 염욕 16mL를 취 하여 면 2g을 넣어 교반한다. 40°C에서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.5g 씩 10분 간격으로 분할 첨가한다. 30분간에 60°C 승온 후에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.5g 가한다. 20분 후에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.5g 가한 후에 45분 Levelling 시간 유지한다.

20mL 물 95°C에 염색포 넣은 후에 교반하면서 Soaping 제 2mL 가한 후에 수세한다.

III. 결과 및 고찰

1. STA Diazotization

STA diazo화의 HPLC 분석결과 Fig. 1에서와 같

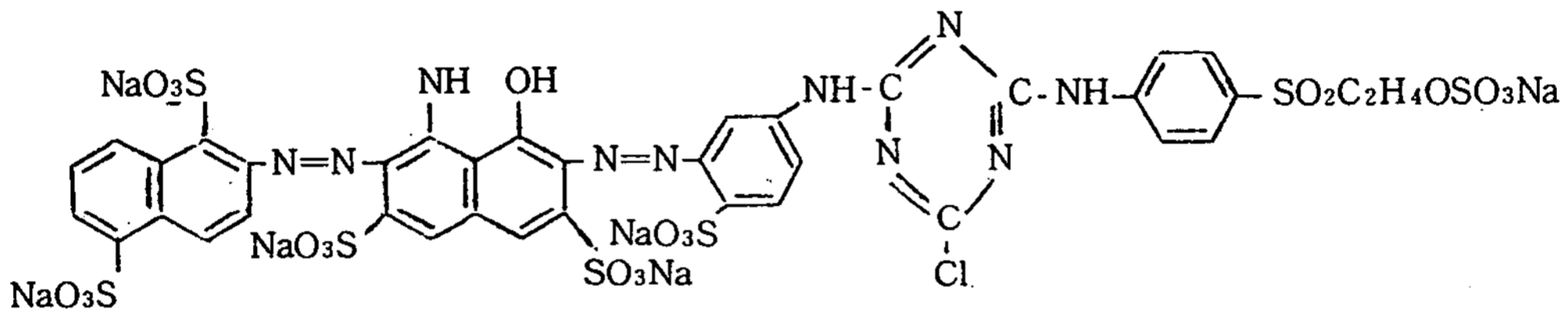
이 R. T.(Retention Time) 3.66에서 3.5%의 STA 미 diazo 화물이 나타나고, R. T. 4.03에서 96.4%의 정반응 면적비를 나타내어 양호한 결과를 얻었다. Diazonium(-N=N-) 구조확인을 위하여 FT-IR 분석결과 Fig. 2에서와 같이 2,280cm<sup>-1</sup>에서 확인되었다.

2. H-acid, acid coupling

Acid coupling은 pH=3.0 이하에서 일어나며, pH=3.0-4.0 이상에서는 alkali coupling이 일어난다.

Coupling 반응의 HPLC Fig. 3의 분석결과 R. T. 2.0에서 3.1%의 미반응 중간체가 나타나고 있으며, R. T. 2.52에서 반응촉매제로 사용된 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS가 8.67%를 나타낸다.

R. T. 2.95에서 부반응물 5.23%를 나타내고, R. T. 3.27에서 계속 반응중인 H-acid 6.56%를 나타낸다.



Scheme 6. The structure of bi-functional dyestuffs.

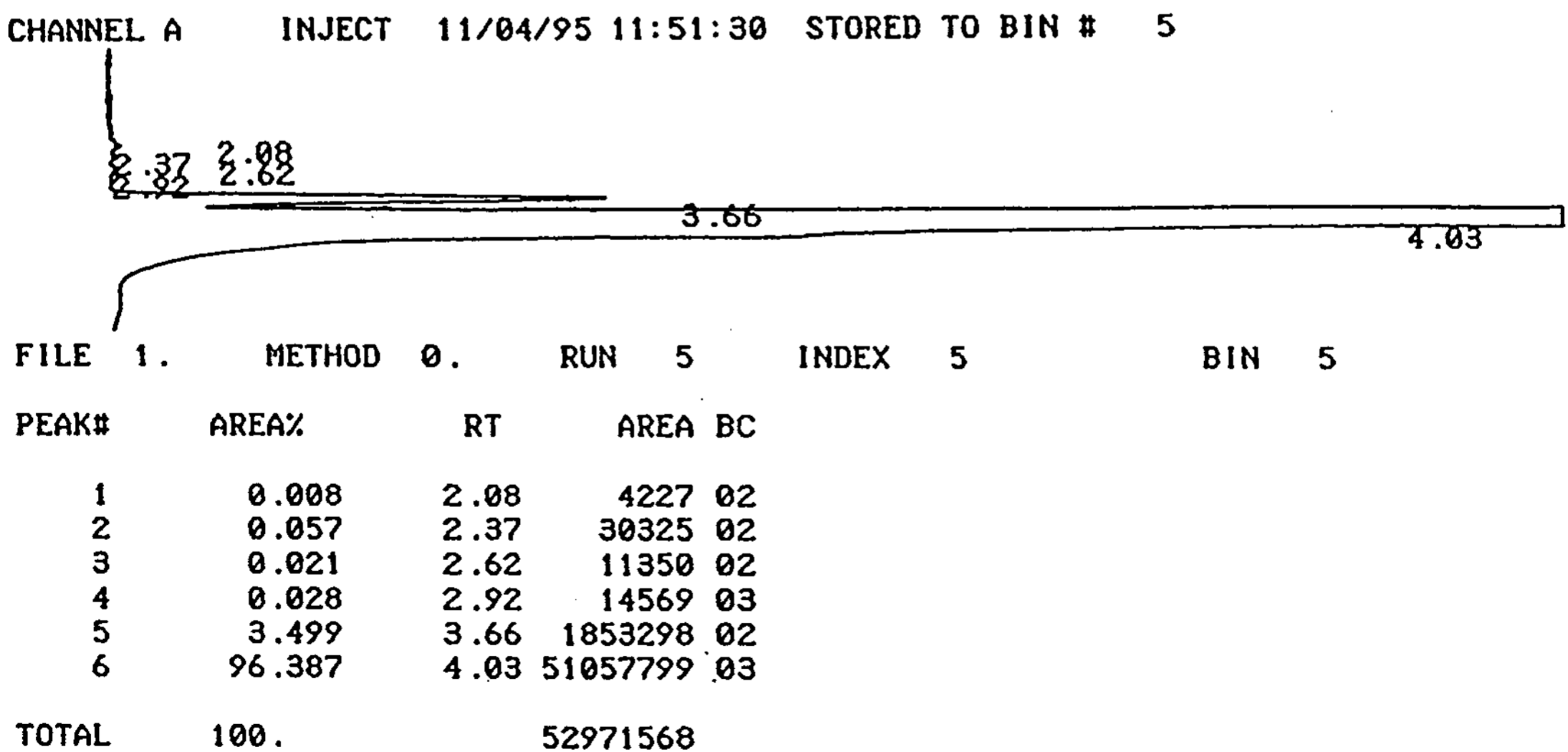


Fig. 1. HPLC spectra of the STA diazotization.

Date : October 19, 1995  
Time : 9hr -28min -27sec

STA DIAZO SAMPLE. TRANSMITTANCE  
Res : 4.00cm-1 #Scans : 1

BOMEN  
MICHELSON SERIES  
DESCRIPTION

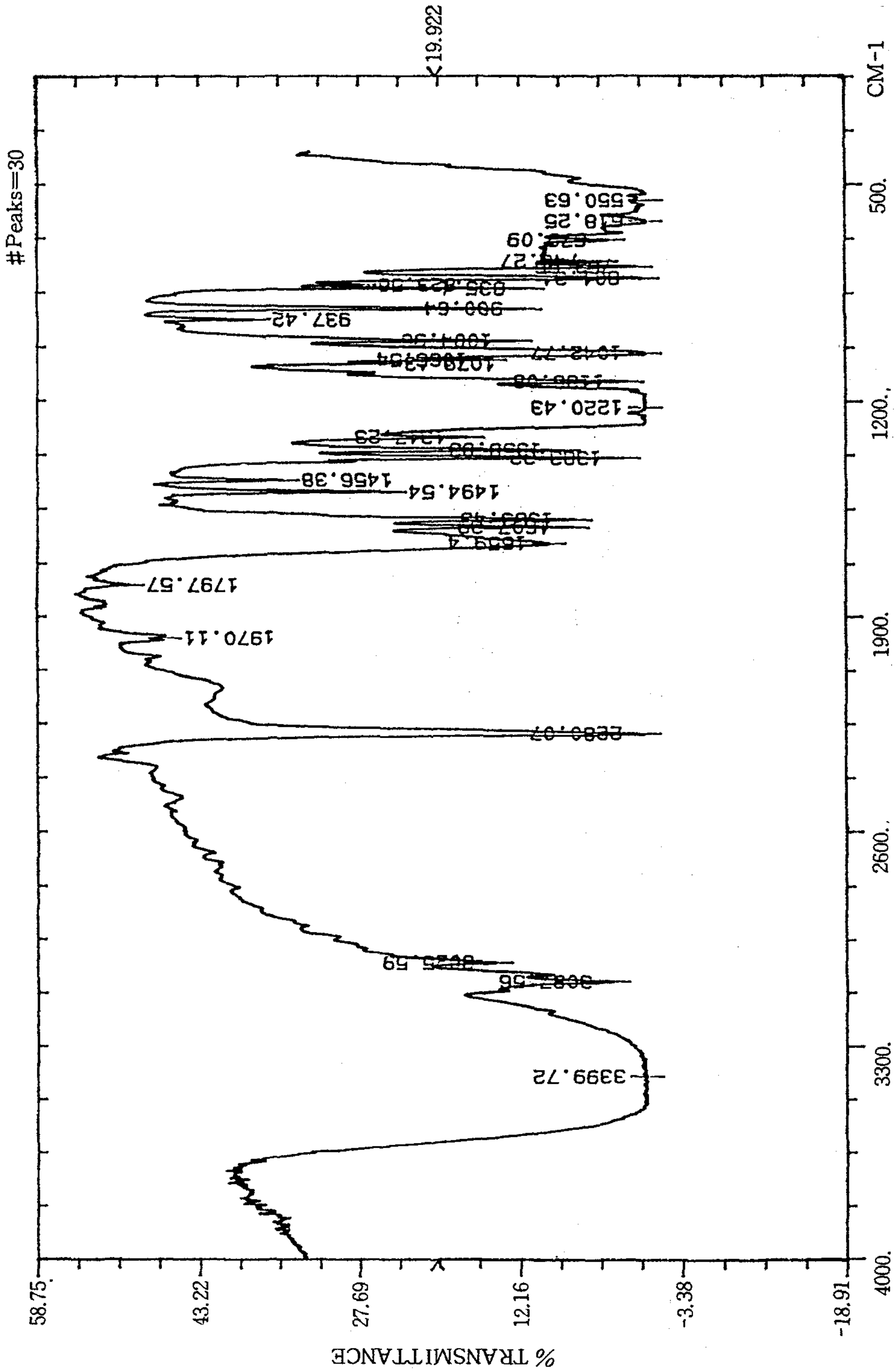


Fig. 2. FT-IR spectra of the STA diazotization.

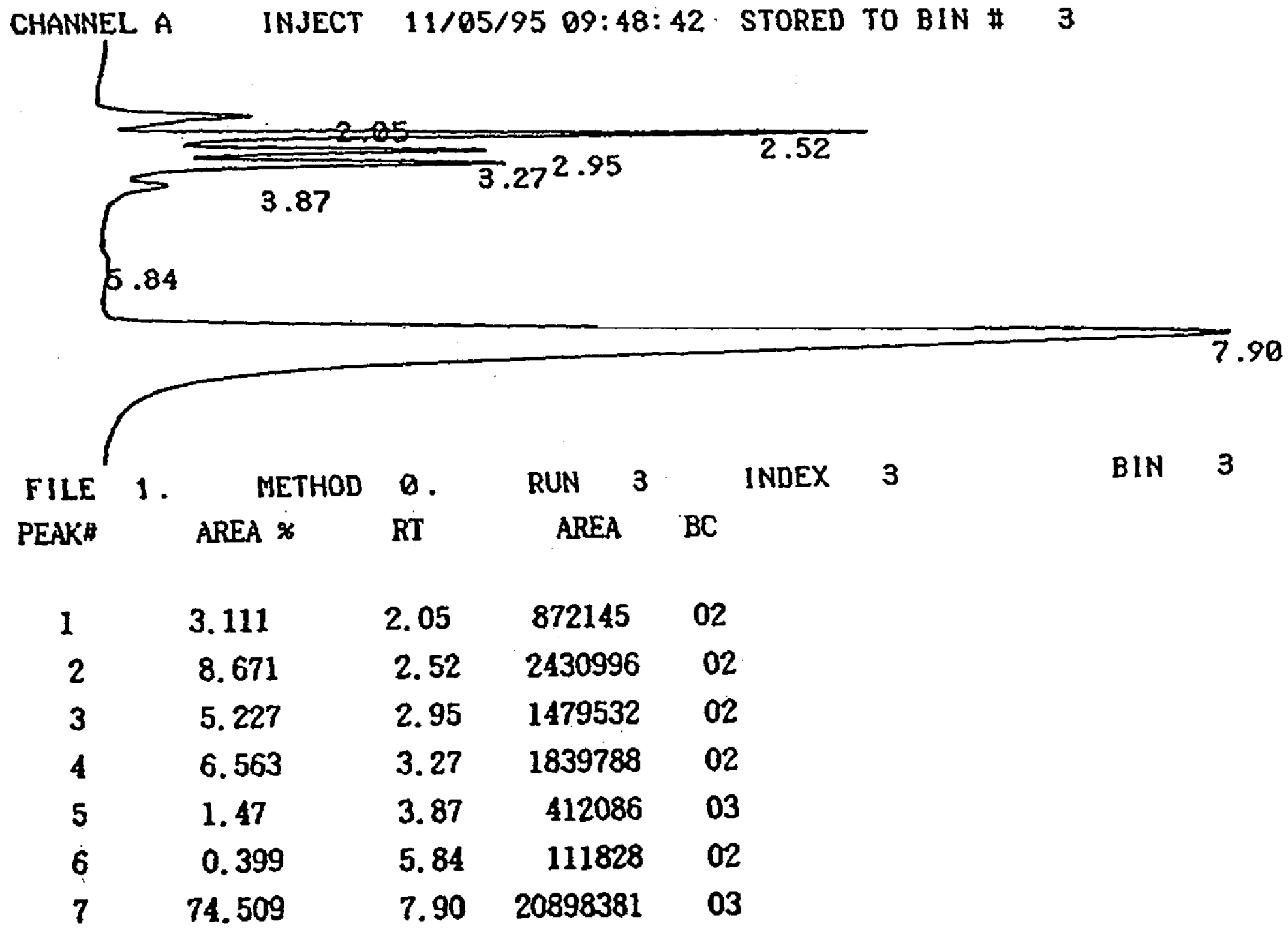


Fig. 3. HPLC spectra STA and H-acid acid coupling.

R. T. 3.87에서 반응진행중인 STA diazo물의 잔량 1.47%를 나타낸다.

R. T. 7.9에서 정반응의 면적비는 74.51%로 반응완료 시점에서는 77% 정도로 예상되어 양호한 결과를 얻었다.

R. T. 8.5에서 alkali coupling된 부반응물이 나타나, 본 HPLC 분석에서 나타나지 않아, coupling 중화시에 완충염으로의 제어가 효과적이었음을 볼 수 있다.

본 공정에서 acid coupling이 핵심공정이며, 부반응을 억제하며, 정반응으로 유도하기 위해서는 촉매 사용을 필요로 한다.

또한 alkali coupling 억제를 위하여 sodium acetate 완충염을 사용하여 중화를 실시하였다.

Fig. 4에서 촉매 및 사용효과를 나타내었는데 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS의 효과가 가장 큼을 볼 수 있다. Coupling 공정의 변수는 pH, 온도, 농도 등도 영향을 주나 교반의 속도가 커다란 영향을 주었다. Fig. 5의 결과와 같이 120rpm 이상의 정도가 최적의 Coupling 수득률을 나

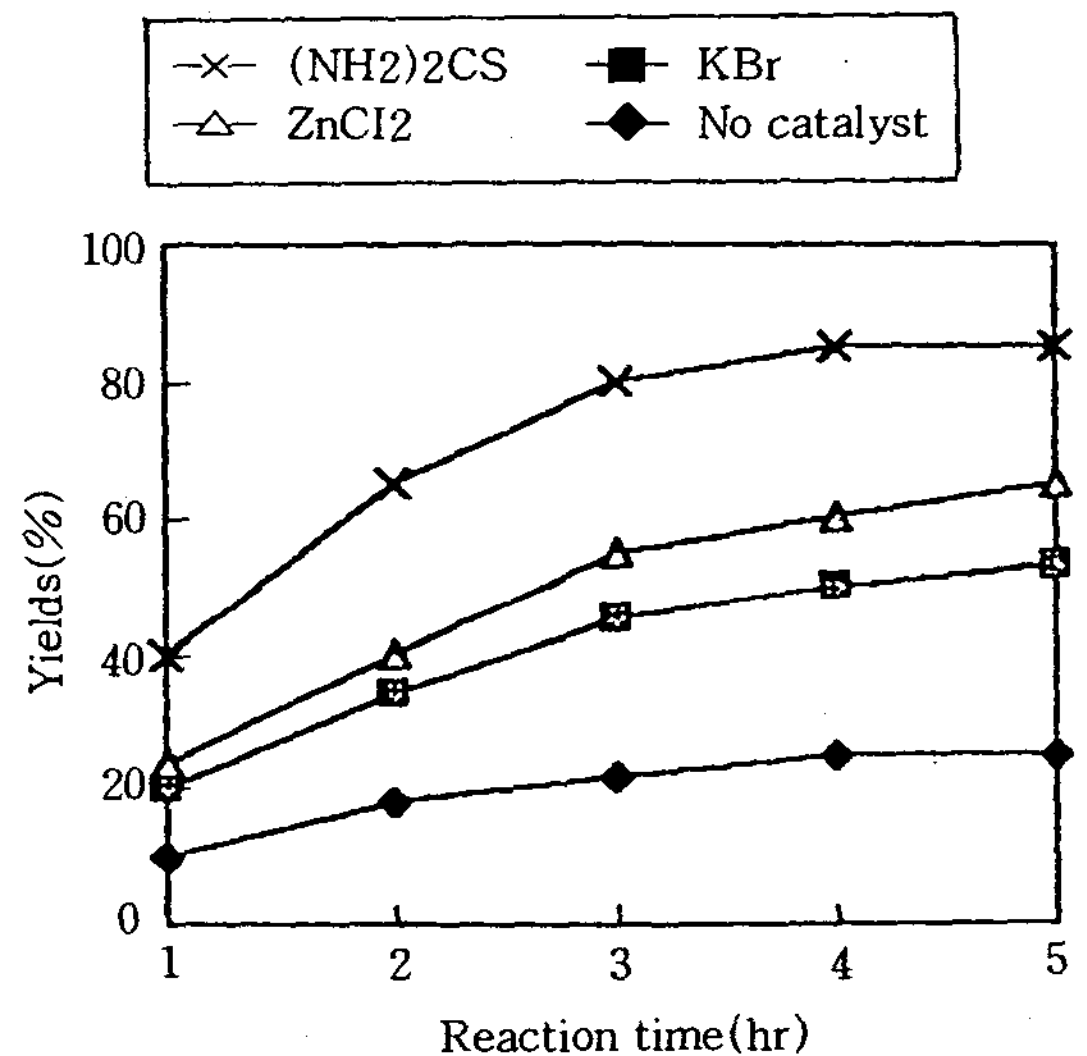


Fig. 4. Effect of catalysts on the coupling of STA and H-acid.

타냄을 볼 수 있다.

Fig. 6에서 Coupling의 수득율에 따른 염료 농도를

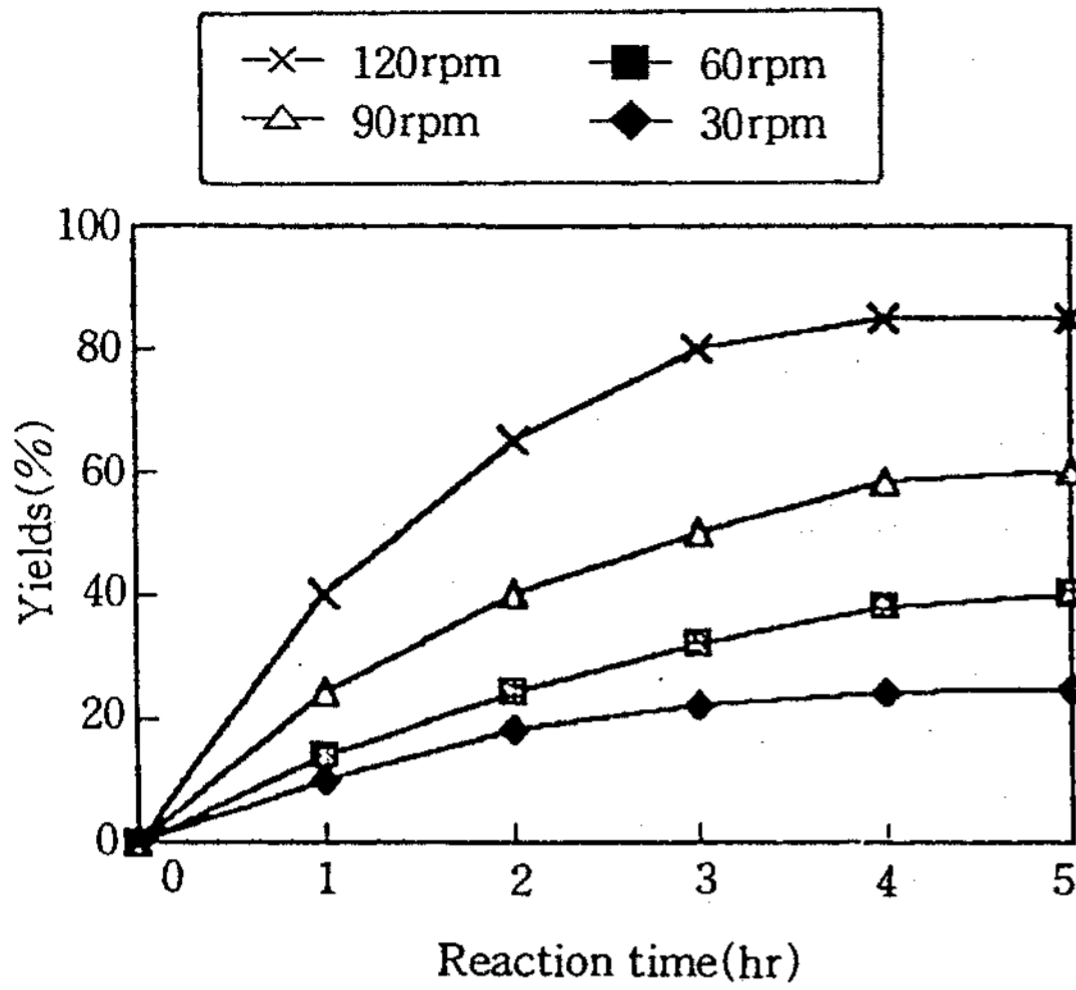


Fig. 5. Effect of agitation speed on the coupling of STA and H-acid.

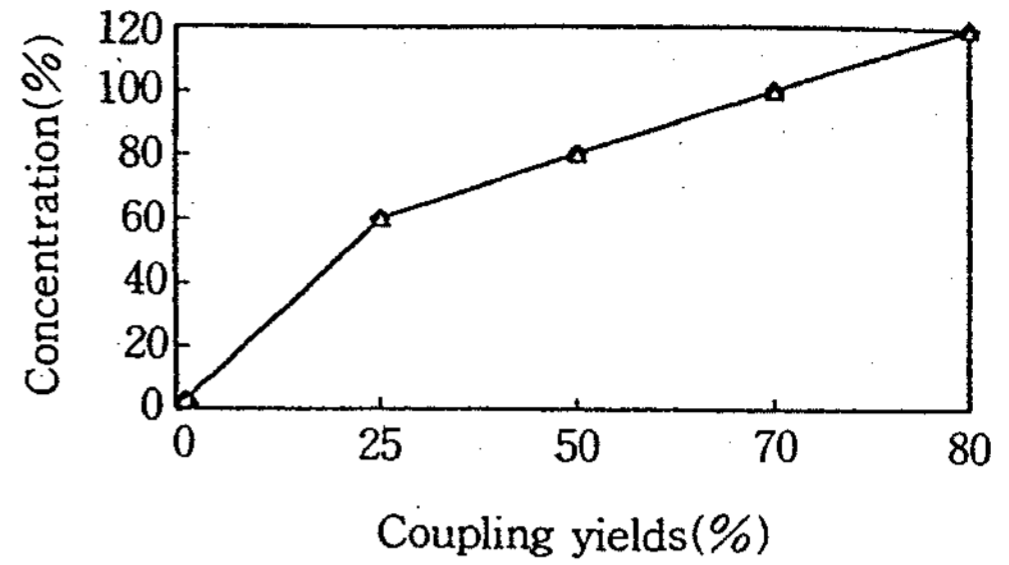


Fig. 6. Effect of coupling yields of STA and H-acid on the concentration of products.

나타내었는데, 70% 이상의 수득률을 보여야 염료의 제품화가 가능함을 볼 수 있다.

3. 기타 합성공정

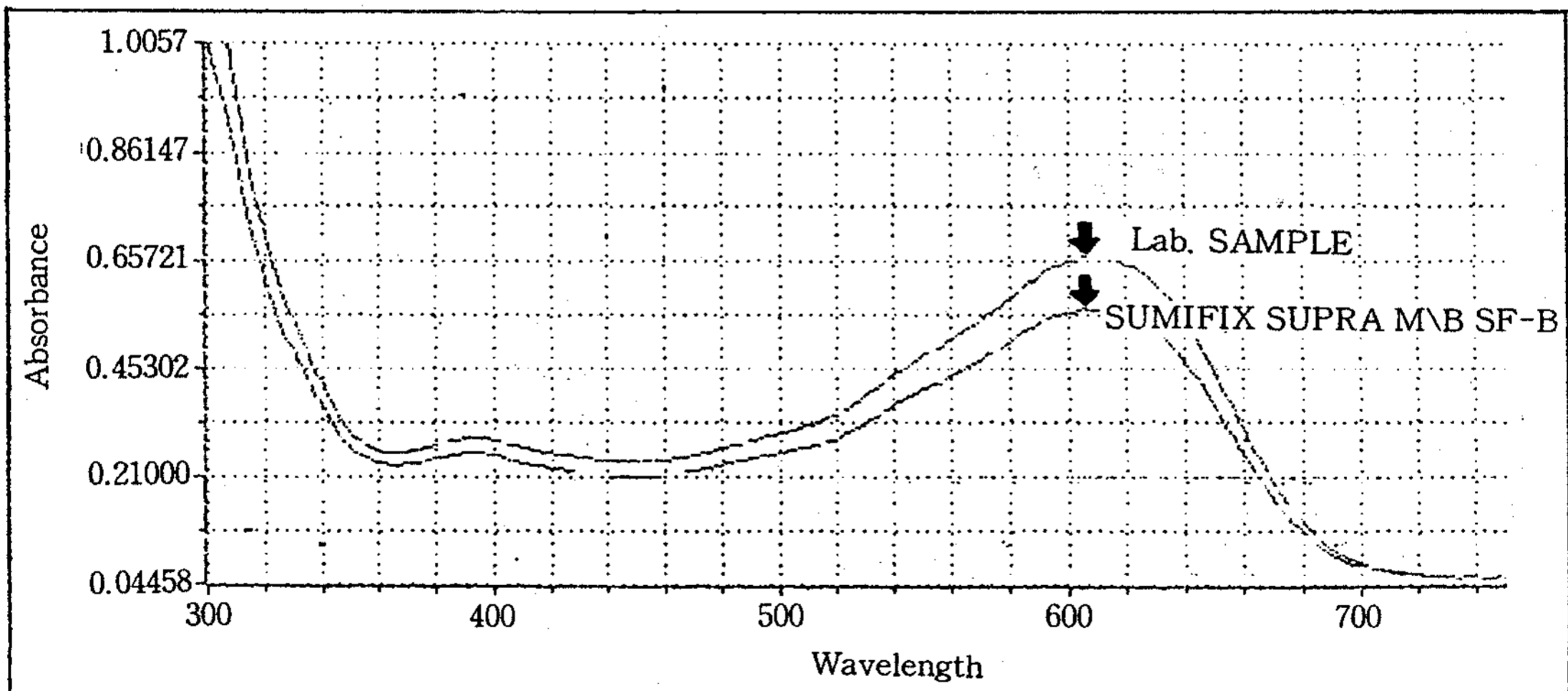
CNC와 mPDSA 1차 축합공정은 5°C, pH=6.5에

--- → WAVELENGTH SCAN REPORT ← ---

Date : 03-18-1996  
 Time : 15:44:54  
 Operator : DAE KWANG CHEM.

Sample Name : FIX NAVY BLUE  
 Solvent Name : WATER  
 Concentration : 100.0000  
 Unite : %

Function : Absorbance  
 Wavelength Range : 300 to 750 nanometers.  
 Integration Time : 1 seconds  
 Std Deviation : OFF



Annotated Wavelengths :

- 1 : Wavelength=606 Result=0.568542
- 2 : Wavelength=606 Result=0.664748

Fig. 7. U. V. spectra of the bi-functional dyestuffs.

서 최적의 축합반응이 진행되었고, paper chromatograph 분석에서  $R_f=0.65$ 에서 주생성물이 나타났다.

분산제는 음이온성인 SDS를 사용하였다.

축합물의 diazo화는 역diazo 반응을 유도하였다.<sup>10)</sup> H-acid의 alkali coupling은 pH=7.0에서 순조롭게 반응이 진행되었다. TLC 분석결과  $R_f=0.7$ 에서 주생성물이 나타났다.

2차 축합공정은 40°C, pH=6.5에서 최적의 반응이 진행되었다. 석출공정은 KCl을 사용하여 염료 입자상태를 양호하게 석출하여 filtration 공정을 진행하였다. 여과한 염료 cake을 60°C에서 건조하여 얻은 Sample을 Fig. 7에서 Sumitomo사 Supra Navy blue SF-B와 U. V. 농도 비교결과 116.9%로 양호한 결과를 얻었다.

#### 4. 염색결과

mono-functional type인 ICI Navy blue H-ER과 비교 염색결과 흡진율은 92% 정도로 유사하였다.

견뢰도에서는 제조 Sample이 Light, Washing 등 4~5급 이상으로 제반 견뢰도에서 높은 수준을 나타내었다. 초기 염착에서는 Fig. 8에서와 같이 ICI Sample이 급격하게 높아 불균염을 초래하였으나, 본 Sample은 완만한 초기 염착을 유지하여 균일한 염색이 이루어졌다.<sup>11)</sup>

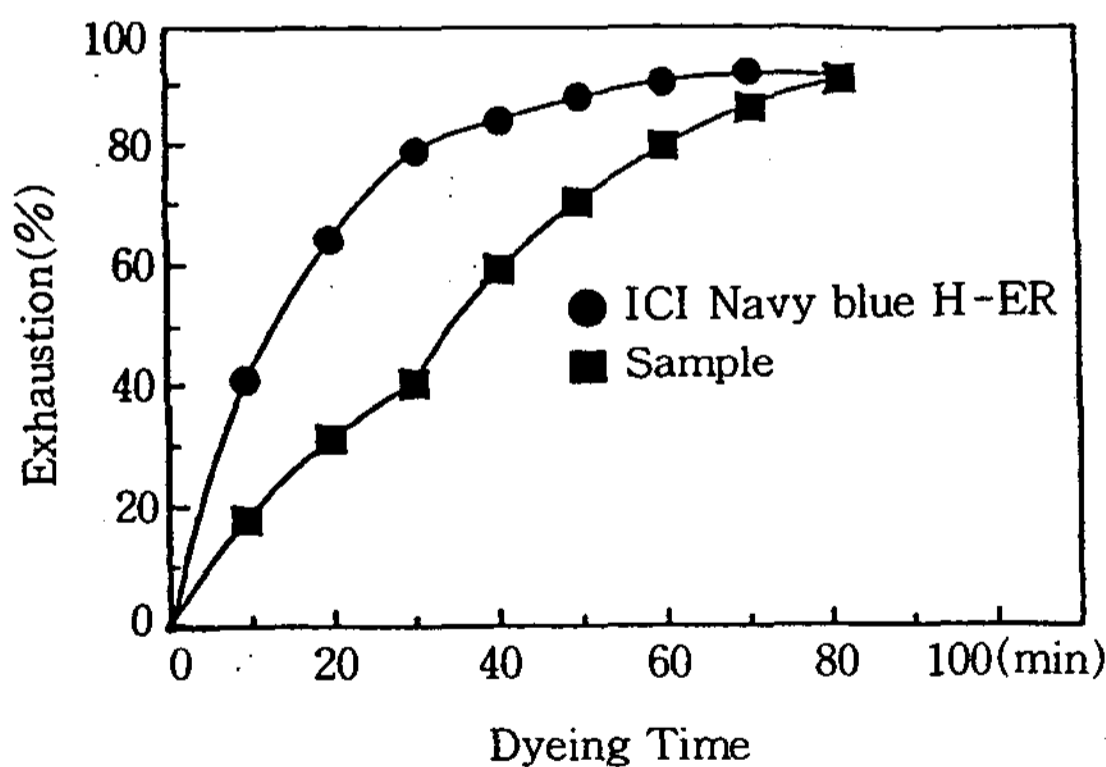


Fig. 8. Exhaustion curves of the dyeing(2%).

## IV. 결 론

1. CNC와 P-base간의 상호 보완적이고, 섬유와 친화력이 큰 異種 2 관능형의 반응기를 도입하여 합성하였다.
2. STA diazo화는 역 diazo법에 의해서 합성하였다.
3. STA와 H-acid의 acid의 Coupling은  $(NH_2)_2$  CS의 촉매를 사용하여 rpm 120에서 최적의 수득률 증진 효과를 얻었다.
4. 3)항의 수득률 증진 효과를 유도하여 120%의 고농도 염료 Sample을 제조하였다.
5. Mono-functional type에 비교하여 일광 견뢰도 등 제반 물성에서 1~2급 정도의 견뢰성을 나타내었고, 완만한 흡진 특성을 유지하여 염색 공정에서 많은 장점을 나타내었다.

## 문 헌

1. D. W. Ramsay, *J. Soc. Dyers & Colourists*, 97, 102(1981).
2. H. U. Von der Eltz, *Textile Praxis*, 37, 1,312 (1982).
3. S. Fujioka, *Dyes & Pigments*, 3, 281(1982).
4. J. W. Wegmann, *Textile Praxis*, 20, 1,056 (1959).
5. D. A. Shirley, C. F. Cheng, *J. Organomet. Chem.* 20, 251(1969).
6. C. F. Cross, E. J. Bevan, *Research on Cellulose*, 1, 34(1985).
7. A. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. 6.(1970).
8. British Patent 790386(1958).
9. U. S. Patent 4560745(1985).
10. Japan Patent 6356908(1988).
11. Sumner, *J. S. D. C.* 76, 672(1960).