

## 국외 염료 개발 동향

김 삼 수

### 1. 서 론

1999년 일본 염료업계는 저품경제의 붕괴와 아시아 여러 나라의 경제위기에 의한 세계경제의 침체에 더하여 혹독한 일본 섬유산업의 불황으로 심각한 상황이 계속되었다. 기본적으로는 일본 내의 염색가공량의 감소와 수출 면에서는 엔고(高)에 따른 경쟁력 저하가 큰 영향을 미쳤다. Table 1에 1999년 일본 국내의 염료 부속별 수급 실적을 나타내었다[1]. 1999년의 총생산량은 전년도에 비해 89.6% 수준인 56,045 톤으로서, 1975년의 석유위기 이래 최대의 침체에 빠져있다. 과거 경기가 가장 좋았던 1991년의 77,114 톤에 비하면 72.7% 수준이다. 총출하량, 일본 내의 출하량 및 수출량은 전년도에 비해 각각 90.5%, 93.6% 및 85.7% 정도이며, 특히 수출에서 엔고의 영향에 의한 감소가 눈에 띈다.

한편, 수입도 일본 염색가공의 감소 영향을 받아 전년대비 94.4%인 25,104톤이었다. 총출하량으로부터 수출량을 빼고 수입량을 더한 국내수요량은 61,477톤으로 이는 전년대비 93.9% 수준이다. 그러나 아시아 지역으로부터 수입된 것이 10,440톤이고, 이 중에는 일본의 염료 업체가 반제품(농도, 색상 등을 조정하지 않은 것)을 수입하여, 그것을 조정하여 출하한 것도 많아서, 이 경우에는 수입과 출하의 양쪽에 모두 계산해 넣었기 때문에 실제보다는 많게 나타나 있다고 볼 수 있다. 출하금액을 보면, 1999년은 711억엔으로서 전년대비 86.4%이고, 출하량의 침체와 성장성이 크게 감소되어 호황을 이루었던 1991년도의 1154

억엔에 비하면 61.6% 수준이다.

부속별로 보면, 생산량, 출하량 및 금액면에서 전년도에 비해 상향된 것으로는 염료로는 직접염료, 산성 염료, 염기성 염료, 형광증백제 등 비교적 오래 전부터 있어왔던 것들이다. 그러나 최근 일본 염료공업의 성장에 크게 공헌해 왔던 분산 염료와 반응성 염료는 전년도와 비교하여 20% 이상 감소하였다. 이러한 두가지 큰 부속염료를 과거의 호황기 때의 출하금액과 비교하면, 분산 염료는 92년의 49.3%, 반응성 염료는 90년의 60.2% 수준으로 이들 염료의 경쟁력 감소가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 1999년부터 생산, 출하량이 감소된 황화 염료, 산성매염 염료, 나프톨 염료에 대해서는 일본의 통산성이나, 대장성 등에서도 단독으로 이들 염료의 통계치를 발표하지 않고 기타 염료에 포함시켜 발표하고 있다.

### 2. 업계 동향

1998년의 섬유용 염료 업계는 아시아 지역의 경제위기와 유럽 메이커의 아시아 지역으로의 신 설비 가동 개시 등으로 경쟁이 한층 격화되었으며, 유럽 메이커의 염료사업은 일제히 적자수준이 되었다고 볼 수 있다[2]. Chemical Week지에 따르면, 세계 섬유용 염료 시장은 전년도 대비 약 15% 감소하여 50억 달러내지 55억 달러정도가 되었다[3,4]. 이러한 가운데 염료 메이커 각사의 비중은 Dystar 15%, Ciba SC 13%, BASF 10%, Clariant 8%, Yorkshire(C&K 포함) 5%, 일본 전체회사 9%, 기타 아시아 지역 40%(대기업 21%,

**Table 1.** 1999년도 일본의 염료의 부속별 수급 실적 (단위: ton)

| 종 류   | 생산량              | 출 하              |                  |                  | 수출량              | 수입량              | 국내투입량             |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
|       |                  | 수 량              | 국 내              | 금 액              |                  |                  |                   |
| 직접염료  | 5,559<br>(102.5) | 5,743<br>(104.8) | 5,34<br>2(102.9) | 4,160<br>(101.9) | 401<br>(140.7)   | 4,338<br>(99.2)  | 9,680<br>(101.2)  |
| 환원염료  | 1,370<br>(78.5)  | 2,010<br>(86.7)  | 94<br>(-)        | 5,338<br>(92.4)  | 1,916<br>(73.9)  | 965<br>(96.4)    | 1,059<br>(146.1)  |
| 반응염료  | 14,238<br>(83.7) | 13,870<br>(82.4) | 7,963<br>(88.4)  | 15,540<br>(72.3) | 5,907<br>(75.5)  | 2,205<br>(110.7) | 10,168<br>(92.4)  |
| 산성염료  | 1,460<br>(104.3) | 1,453<br>(105.6) | 1,063<br>(112.6) | 4,604<br>(102.3) | 390<br>(90.3)    | 2,271<br>(95.9)  | 3,334<br>(100.7)  |
| 염기성염료 | 3,472<br>(112.5) | 3,296<br>(107.2) | 2,140<br>(98.8)  | 4,891<br>(101.3) | 1,156<br>(127.0) | 979<br>(103.8)   | 3,119<br>(100.4)  |
| 분산염료  | 14,271<br>(77.2) | 15,450<br>(82.4) | 7,795<br>(82.4)  | 17,363<br>(76.7) | 7,655<br>(82.4)  | 5,111<br>(67.1)  | 12,906<br>(75.6)  |
| 형광증백제 | 8,241<br>(100.4) | 8,533<br>(101.7) | 7,791<br>(102.0) | 5,097<br>(102.5) | 742<br>(98.8)    | 7,048<br>(119.6) | 14,829<br>(109.7) |
| 기타 염료 | 3,998<br>(102.6) | 4,524<br>(97.3)  | 3,146<br>(82.0)  | 8,774<br>(97.4)  | 1,378<br>(169.5) | 1,526<br>(84.0)  | 4,672<br>(82.7)   |
| 합 계   | 56,045<br>(89.6) | 57,992<br>(90.5) | 36,463<br>(93.6) | 71,135<br>(86.4) | 21,529<br>(85.7) | 25,014<br>(94.4) | 61,477<br>(93.9)  |

주1: 기타 염료에는 황화염료, 나프톨염료, 산성매염염료 및 기타 염료 포함.  
 주2: 합계에는 유기용제 용액 염료를 포함.  
 주3: ( ) 내에는 전년대비 (%)

**Table 2.** 일본의 염료출하금액의 염료부속별 추이 (단위: 백만원)

| 종 류   | 92년     | 93년    | 94년    | 95년    | 96년    | 97년    | 98년    | 99년    |
|-------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 직접염료  | 5,458   | 4,984  | 5,181  | 4,990  | 4,463  | 4,394  | 4,084  | 4,160  |
| 환원염료  | 6,246   | 4,974  | 4,161  | 4,817  | 4,466  | 4,751  | 5,778  | 5,338  |
| 반응염료  | 25,328  | 20,889 | 22,248 | 19,086 | 18,435 | 20,592 | 21,494 | 15,540 |
| 산성염료  | 7,100   | 6,780  | 6,418  | 6,040  | 5,670  | 5,264  | 4,499  | 4,604  |
| 염기성염료 | 6,688   | 5,676  | 5,285  | 4,953  | 5,165  | 5,102  | 4,827  | 4,891  |
| 분산염료  | 35,206  | 32,131 | 32,827 | 28,359 | 28,899 | 27,393 | 22,629 | 17,363 |
| 형광증백제 | 6,264   | 5,747  | 5,852  | 5,711  | 5,479  | 5,540  | 4,973  | 5,097  |
| 기타염료  | 13,940  | 11,941 | 11,383 | 9,885  | 9,863  | 10,661 | 9,007  | 8,774  |
| 합 계   | 112,167 | 98,948 | 99,118 | 89,473 | 87,691 | 89,327 | 82,300 | 71,135 |

주1: 기타염료에는 황화염료, 나프톨염료, 산성매염염료 및 기타 염료 포함.  
 주2: 합계에는 유기용제 용해 염료를 포함.

중소 19%)로 추정되고 있다. 또한 부속 염료별로는, 분산염료 26.3%, 반응 염료 23.6%, 산성염료 18.6%, 직접염료 7.7%, 염기성염료 7.1%, 기타(환원염료, 황화염료, 나프톨염료 등) 16.8%이다. 1999년의 염료시장은 상당히 침체되어 45억

달러정도로 축소된 것을 볼 수 있다[5].

세계 염료 업계에서는 99년도에도 큰 재편성이 결단되어 구 독일의 거대 염료회사였던 IG Farben을 연상할 만큼 거대화되었다. 즉, BASF는 섬유용 염료 사업을 본사로부터 분리하여, Dystar와

통합하는 것을 1999년 11월에 결정하였다[6]. 합병비율은 Dystar/BASF 67/33으로 합병 후에는 Bayer, Hoechst, BASF가 각각 균등하게 1/3 씩 주식을 보유하는 것으로 하였다. 합병 시기에 대해서는 각사의 승인과 유럽연합의 승인을 얻은 2000년 4월을 예정하여 추진하였다. 새로운 회사의 회사명은 Dystar로서 연간 매출액은 20억 독일 마르크(DM)(98년의 매출은 각각 16억 DM, 8.6억 DM) 종업원 수는 4,700명(각각 3,200명, 1,500명)으로 세계시장에서 차지하는 비중은 27.3%이다. 여기에 더해서 Dystar, BASF 및 이들 관련 회사가 세계 여러 곳에 소유하고 있는 염료생산 공장의 재편성이 이루어지고 있다. 또한, 연간 매출 목표의 20억 DM은 95년도에 Bayer와 Hoechst로부터 Dystar가 발족할 때의 매출목표[7]와 완전히 일치하며, 이 5년간에 대기업 4개 회사(Bayer, Hoechst, BASF, Zeneca)의 섬유용 염료의 매출목표가 5년전의 2개 회사의 매출수준 밖에 되지 않는 것을 보면 선진 염료 메이커들의 염료시장이 얼마나 축소되었는가를 여실히 나타내고 있다.

Compton & Knowles(C&K)사는 1996년에 Uniroyal을 매수하고, 1999년도에는 Witco 사와 합병하여 C&K Witco가 되면서 다각화를 시도하고 있지만, 11월부터는 채산성이 좋지 않아 염료사업(연간 매출 1.5 달러)을 87.5백만 달러에 영국의 Yorkshire에 매각하였다. 따라서 C&K Witco의 염료 생산 3개 공장(미국 Lowell, 벨기에 Tartre, 프랑스 Oissel) 외에도 Charlotte의 염료사업 본사와 Gibraltar의 연구소등의 많은 자산이 Yorkshire의 소유가 되었다. 그래서 Yorkshire는 연간 매출 2.75억 달러의 염료 및 염색조제 전문업체로서 세계의 섬유용 염료의 5% 비중을 점유하게 되었다[8].

염료업계의 재편성에 대해서는 이상에서 언급한 바와 같이 변화되고 있다고 볼 수 있으며, 다음은 각 염료 업체들의 동향을 소개하고자 한다. Dystar는 Hoechst의 미국 Conventry 공장(반응성 염료 생산 능력 9000톤/년)을 매수했다[9]. 이 공장에서는 반응성 염료를 합성하여 Dystar의

Mt.Holly(구 Hoechst) 공장에 반응성 염료 liquid 용 wet cake를 공급하고 있다. 또 그전부터 일본의 Mitsubishi化學 黒崎공장에 분산염료의 합성을 위탁 생산하였으나 1999년 8월에 위탁생산을 종료하고, 이후부터는 마무리만 위탁하는 것으로 하고 있다[10]. 판매 면에서는 1월부터 분산염료의 품목재편성을 실시하고 있다[11]. 이 가운데 구 Bayer의 Resolin 브랜드를 폐지하고 모두 구三菱化成의 Dianix와 통합하였다. 또 약 200개에 걸친 판매품목 중에서 전세계를 대상으로 판매하는 품목(약100품목)과 그 외 일본국내의 local 판매품목으로 구분하였다. 또 아시아 지역에서 Dianix로 위조품이 대량으로 출하되고 있었기 때문에 그 대응을 위한 광고를 대대적으로 실시하였다[12]. BASF는 Zeneca의 영국 Ellesmere port에 있는 인디고 공장(2000톤/년)을 염료사업 매수 차원에서 1996년에 취득하였지만, 인디고가 세계적으로 공급 과잉됨에 따라 이 생산라인을 폐쇄하였다[13]. 이와 같이 인디고의 생산은 선진국에서는 BASF(Ludwigshafen)와 미국의 Buffalo Chemical 뿐이었다. 또 미국에서는 125년의 역사를 갖고 있는 Rennselear 공장이 2000년 말부터 폐쇄되었다[14]. Ciba SC는 인도의 IDI로부터 매수한 Mahachai 공장에서 반응성 염료를 중심으로 매수한 후 그 생산능력을 1,500 톤/년으로부터 3,000톤/년으로 증강시켰지만, 2002년도에는 5,000~6,000톤/년으로 증강할 계획이다[15]. 또, 이 공장에서는 VS계 Black B 등의 일반품의 생산이 이루어지고 있다. 개발과 관련해서는 미국의 잉크 젯 프린트 기계메이커인 Encard와 공동으로 잉크 젯용 분산염료와 반응성 염료의 잉크를 개발하고 있다[16]. 또 인터넷으로부터 염료의 주문을 직접 받는 시스템을 개발하여 실시 중에 있다[17]. Clariant는 스위스 Muttentz 공장의 염료생산설비의 일부분을 2년 내로 다른 화학품의 생산이 가능하도록 생산설비의 전환을 시도하고 있다[18]. Yorkshire는 자사에서는 거의 생산하고 있지 않는 반응성 염료의 아웃소싱을 검토하고 있지만, 4월부터 이탈리아를 제외한 유럽, 중동, 아프리카에서 日本化薬의 반응성 염료를 판매할

목표로 추진하고 있다[19]. 日本化薬과 無錫八達 염료의 J/V 공장 생산능력은 분산 염료 1,000톤/년, 반응 염료 및 산성 염료 등의 수용성 염료의 생산능력이 500톤/년으로서 日本化薬의 염료 생산량 중에서 15%를 점유하게 되었다. 향후 생산능력을 3,000 톤/년으로 인상할 계획을 하고 있다[20]. 이 회사의 염료사업은 통틀어서 매출액이 250억엔으로 되어있지만, 현재 140억엔으로 축소 조정되면서, 합리화를 위해 東京공장의 염료부분과 福山공장을 2000년 6월부터 회사를 나누는 것으로 하고 있다[21]. 1997년 7월에 설립된 三井 BASF사는 염료의 기술, 정보 및 판매망을 융합한 새로운 체제를 소개하고 있다[22]. 이외에도 Sumitomo상사가 벨기에의 염료 판매 비즈니스를 네델란드의 Triade사에 매각했다[23]. 그리고 미국의 염료배합, 판매회사인 Rite Industries가 도산하였다[24].

### 3. 염료전반

21세기에 접어들면서 SDC의 Review of Progress in Coloration에서는 20세기의 진보와 21세기로의 전망에 대해서 특집을 게재한 바 있다. 그 중에서 NCSU의 H. S. Freeman 교수 등은 “환경문제에 대한 요구, 규제가 신제품 개발의 원동력이다”라는 생각으로 우선 합금속염료에 대해서, EPA는 Cr, Co, Cu 등을 함유하는 염료를 규제하는 방향으로 추진됨으로써 Fe 착염으로 전환하고 있다[25]. 또 반응성 염료에 대한 발전으로는 고친화성이면서 염을 가급적 적게 사용하면서도 동시에 세정이 쉬운 염료, 미고착 염료를 위한 고착제, 반응성 향상을 위한 전처리제 등의 개발, 염료와 마무리 가공효과를 가질 수 있는 작용기를 동일분자내에 포함시키는 것, 색소모체에 반응기와 아미노기를 도입해서 모든 소재에 염색 가능하도록 하는 염료 등을 제안하고 있다. 이외에도 효소의 이용이나 초임계 이산화탄소를 매체로 하는 염색에 대해서 언급하고 있다. Leeds 대학의 D. M. Lewis 교수도 “환경문제에 대한 요구, 규제가 염료 및 염색공업에서 기술혁신의 원

동력이 된다”라는 주제의 글을 게재하고 특히, “반응성 염료에 의한 염색에서 다량의 염이 필요하지만 고착률이 낮아 폐수의 착색에 큰 문제가 있다”라는 인식하에 다관능형반응성 염료의 개발, 섬유의 개질(캐티온화, 반응기의 도입 등), 염색 폐수의 회수법 등을 제안하고 특히, 질소를 함유하지 않는 새로운 발색계나 동(銅) phthalocyanine을 대체할 수 있는 선명한 청색 색소의 필요성에 대해 기술하였다[26]. J. Park와 J. Shore는 20세기의 염료와 섬유개발의 역사를 꽤 상세하게 정리하여 발표하였다[27]. P. Scheibli에 의하면 Ciba SC사는 신제품 개발에 적극적이어서 EU에 신규화학물질로 등록된 염료의 1/3은 Ciba SC사의 신제품이라고 지적하며, 이러한 개발품의 등록에 요구되는 비용만 해도 연간 2.5백만 스위스 프랑에 달한다고 하였다[28]. 각사의 신제품들도 「환경친화」라는 키워드를 내세우고 가공기술 등에서 각사의 분산염료와 반응성 염료를 중심으로 많은 신제품을 소개하고 있다[29]. 염료의 안전과 환경에 관한 것으로서는, 최근 에코라벨 등에서 문제로 지적되고 있는 염료의 알레르기성에 대해서 K. L. Hatch 등은 과거에 발표된 많은 문헌을 조사하고 각종 염료의 알레르기성에 관한 데이터를 정리하였다[30]. 이외에도 아조염료 중에 발암성 아민의 분석에 관한 보고도 있다[31]. 염색폐수 중의 염료의 생분해성에 대해서는 A. J. Greaves 등의 간단한 총설이 있다[32]. 이외에도 전반적인 사항으로는 형광이 있는 유색 염료에 관한 총설이나 중국의 염료생산에 관한 보고도 발표되어있다[33,34].

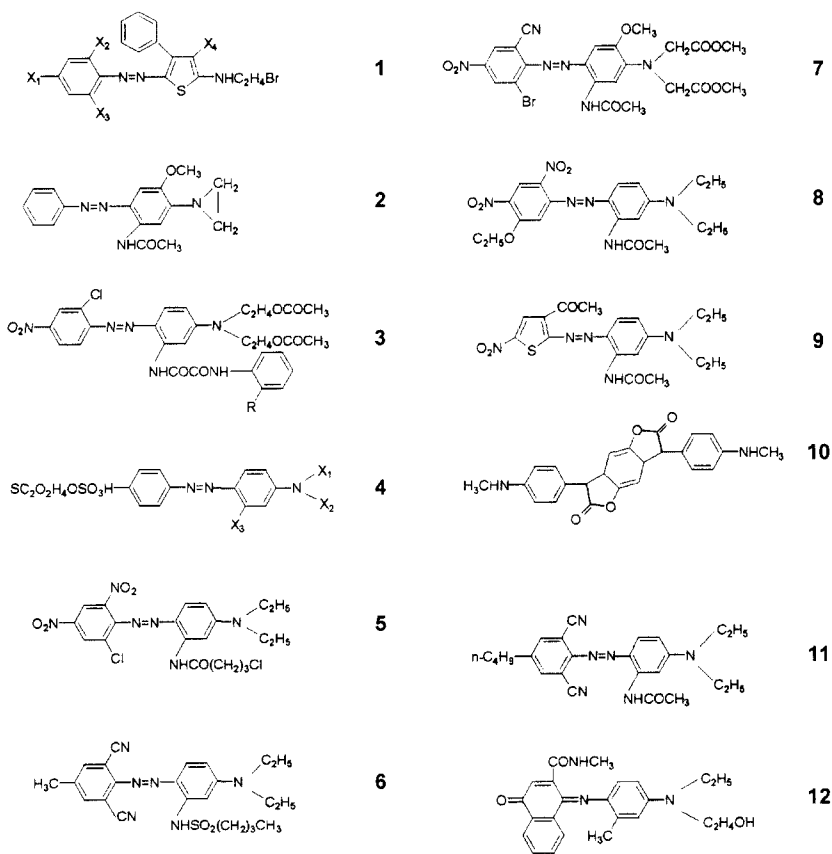
### 4. 분산염료

아조계 분산 염료 중에서 색상의 선명도, color value 및 발염성(拔染性) 등의 특징을 갖고 있는 복소환 아조계 염료에 대해 A. D. Towns의 상세한 총설이 있으며[35], 인용문헌도 많이 있다. J. H. Choi 등은 이 중에서 복소환을 디아조 성분으로 갖는 nitrothiopene azo계나 thiazole azo계의 각종 분산염료를 합성하고 그 색상과 견뢰도를

평가하였다[36]. 한편 thiopene환을 커플링 성분으로도 사용하게 함으로써, G. Hallas 등은 1과 같은 구조의 분산염료를 합성하였다. 치환기의 다양한 연구로부터 황색-적색-청색(청록)까지 넓은 색상을 얻을 수 있었지만 내광견뢰도가 충분하지 못한 것으로 알려져 있다[37]. K. H. Sunwoo 등은 N 말단이 에틸렌 이민환을 형성하고 있는 아조계 염료 2를 합성하였지만, N,N-dihydroxy ethyl기를 갖고 있는 아조계 염료에 비해 분자흡광계수가 낮고 색상도 천색경향이 있다고 보고하였다[38]. H. S. Freeman은 C.I. Disperse Red 167에 광안정제로서 수산 anilide를 결합한 염료 3은 자동차용 시트에 맞는 내광견뢰도를 갖는 수준이 되었다고 보고하였다[39]. W. S. Lee 등은 분산제가 필요없는 분산 염료를 개발하기 위해 일시적인 수용성을 부여하기 위해 sulphate eth-

ylene sulphone기를 도입시킨 분산염료 4를 합성하였다. 이 염료는 pH 5-6에서는 vinyl sulphone 기로 되어 물에 불용이 되고 폴리에스테르 섬유에 염착이 된다[40]. 톨스타인 공업대학의 V. Rossbach 등은 기존의 분산 염료나 인디고 등에 sulphonyl amide기를 도입시킨 염료를 합성하고, 이 염료를 이용해서 SFD(초임계 이산화탄소를 매체로 하는 염색)를 할 경우 폴리에스테르, 나일론, 폴리프로필렌 섬유 및 양모 등에 공유결합이 일어난다고 보고하였다[41]. 그리고, 폴리에스테르/셀룰로오스 혼방섬유의 날염과 연속염색용으로 흥미가 있는 반응기를 가진 분산 염료에 대한 총설이 있는데, 이 중에서 三菱化成이 개발한 monofluoro triazine기를 가진 분산 염료에 대한 염색처방이 소개되고 있다[42].

1999년에 공개된 분산 염료에 관한 일본 특허



(신규물질, 결정형, 조성물, 제법)는 20건으로 매년 감소되고 있는 추세이며, 이중 신규물질에 관한 특허는 겨우 6건 정도에 불과하다. 그리고 이 가운데 5건은 아조계에 대한 것으로 기존제품의 치환기를 약간 변경시킨 정도이다. 감색염료 5는 기존의 C.I. Disperse Violet 93:1에 비해 pH 의존성, 승화 및 세탁견뢰도가 양호하고[43], 적색염료 6은 마찰, 내알칼리 견뢰도가 우수하다[44]. 커플링 성분으로 에스테르 결합이 있는 청색염료 7은 thermomigration이 적어 세탁 및 땀 견뢰도가 우수하다[45]. 디아조 성분으로는 alkoxy기가 있는 자색의 8은 습윤견뢰도가 우수하다[46]. 기존의 C.I. Disperse Green 8의 치환기를 변경시킨 thiophene 아조계의 청록색 염료인 9는 내광성과 pH 안정성에 특징이 있다[47]. 이 외에도 benzodifuranone계로 일본특허(特開平 2-151663)를 분할시킨 10과 같은 구조의 염료도 있다[48].

염색 중에서 안정한 염료 결정에 관한 특허로서는 azo benzene계[49], thiophene azo계[50,51] 및 반응형 분산 염료[52] 등이 보고되고 있다. 조성물에 관한 특허로서는 균염성, 빌드업성의 향상을 목적으로 한 것이 많다. 기본구조가 같고 치환기가 다른 조합으로서는 benzodifuranone계의 적색[53]과 thiophene azo계의 청색[54,55]이 있다. 또 C.I. Disperse Orange 30의 염색성을 개량시킨 것으로서 C.I. Disperse Orange 61 및 이것과 유사한 아조계 염료를 조합시킨 오렌지색도 있다[56]. 한편, 기본구조가 다른 조합으로는 thiophene azo계와 styrol계로부터 만들어진 선명한 청색[57,58], benzene azo계가 주체로 된 신태염 염색 삼원색[59], 적색으로 benzodifuranone계와 anthraquinone계의 배합품을 조합시킨 신태염 염색 삼원색[60] 등이 있다. 이 밖에도 황색으로, quinophthalone계와 pyridone azo계의 여러 가지의 특징을 갖는 조성물이나[61], C.I. Disperse Yellow 42와 C.I. Disperse Yellow 64로 만들어진 자동차 시트용에 적합한 내광성과 빌드업성이 우수한 조성물로 알려져 있다[62]. 이외에도 분산 염료의 잉크 젯용 잉크에 관한 것으로서는 분산 염료, styrene acryl산 copolymer, ethyleneoxide

propyleneoxide copolymer, 분산제 등으로 만들어진 잉크[63]가 있고, 또 물에 난용성의 분산 염료를 유기용제로 용해한 뒤 분산제를 함유하는 수중에 적하시키면서 emulsion으로 만들고 다시, 유기용제를 제거하여 내수성이 좋은 잉크를 만든 특허가 있다[64]. 이것에 대한 구체적인 예로서는 11과 같은 염료가 있다[65]. 한편, 전사날염용으로 농색 표현이 쉽고 마찰 견뢰도가 좋은 naphthol계 염료 12가 있다[66].

### 5. 반응성 염료

1998년 영국 Leeds 대학 주최로 Color Science Symposium 98이 개최되었다. 이 강연이 끝나고 99년에 요지를 출판하였는데, 그 중에서 D. M. Lewis는 반응성 염료의 연구개발에 관해 자세한 총설을 정리하여 발표하였다[67]. 또, 영국 SDC는 과거 Zeneca의 A.H.M. Renfrew에 의해 완성된 "Reactive Dyes for Textile Fibers"를 출판하였다[68]. 반응성 염료에 관한 주된 연구과제는 주로 고착률과 세척성의 향상에 초점이 맞추어져 있지만, 사실 이 두가지는 상반된 특성을 갖고 있어서, 각각의 입장에서 연구가 이루어지고 있다고 볼 수 있다.

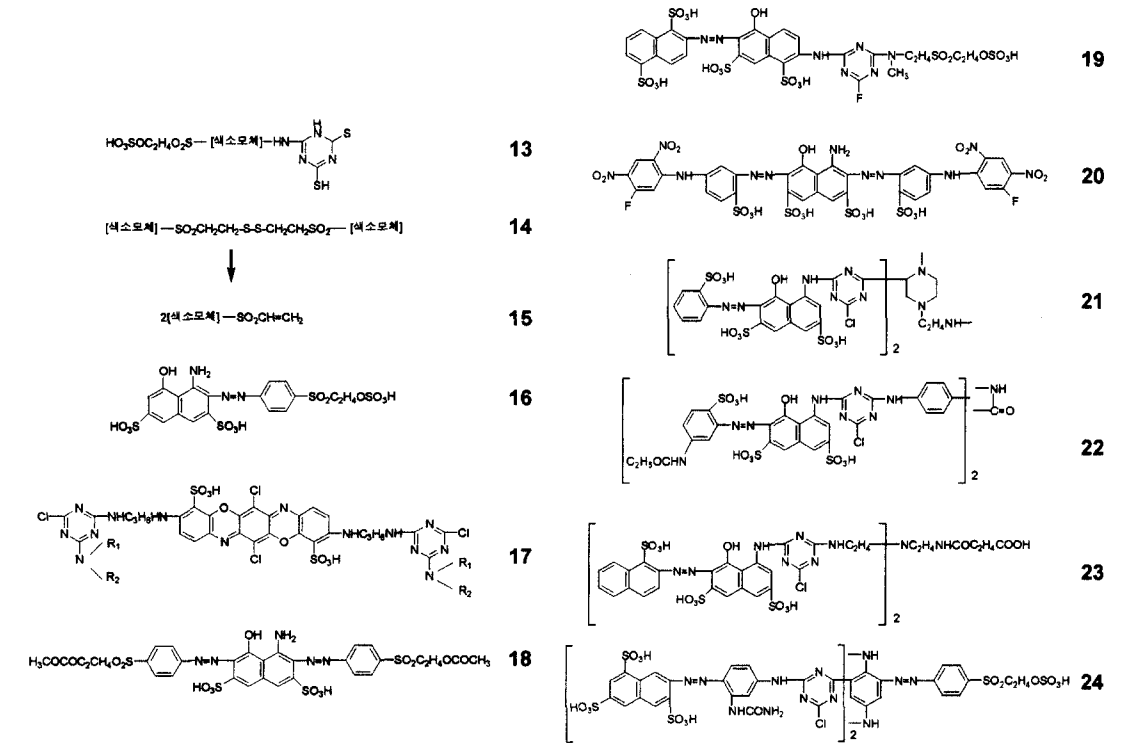
Renfrew는 100% 고착을 목적으로 sulphate ethylsulphone기와 dimethyl triazinyl기를 갖는 염료 13을 합성하고 염색성을 검토하였다. 그 결과, 이 염료는 흡진법에서는 많은 염색 얼룩이 발생하지만, cold pad batch법에서는 거의 100% 고착된다고 보고하였다. 이것은 섬유와 염료가 공유결합에 의해 고착되기보다는 오히려 염료가 섬유 상에서 중합됨으로써 탈락되지 않는다고 여겨지고 있다[69]. 또, Lewis도 반응성 염료의 고착율을 향상시키기 위해 2분자의 색소모체를 SS로 결합시켜 친화성이 높은 14와 같은 구조를 합성하고, 이것으로부터 면섬유를 염색한 후 알칼리를 첨가하여 두 분자의 vinylsulphone기를 갖는 반응성 염료 15를 만들어 섬유와 반응시켰다. 이 염료는 염색 중에 알칼리를 첨가할 때 염을 50 g/l 정도 첨가할 필요가 있으며, 염을 첨가하더라

도 일시적으로 면에 흡착된 염료가 탈락되는 문제가 있다[70]. J. Szadowski 등은 저염 염색용의 반응성 염료로서 benzimidazolone기를 갖는 반응성 염료를 제안하였다. 이 염료는 benzimidazolone기의 어느 곳에 2분자가 수소결합함에 의해 ring이 형성되고 분자가 크게 됨으로써 친화성이 우수하여 저염염색이 가능하다. 따라서 이 염료는 이러한 기를 가지지 않는 염료에 비하면 저염에서 흡진율이 향상되지만, 염이 많으면 염액 내 상당한 염료의 응집현상이 일어난다고 볼 수도 있다[71].

한편, J. Gruetze는 반응성 염료의 세척성을 개선하기 위한 시도로서, 반응기를 갖는 커플링 성분 16을 미리 하지시키고, 여기에 디아조화시킨 산을 커플링하여 청색의 염색물을 얻을 수 있었다. 이 커플링 성분과, 디아조 성분 모두가 분자량이 작기 때문에 염색 후 미반응물의 세정성은 매우 우수하다고 한다[72]. Kraska 등은 triphenodioxazine 계인 17에 대해, 치환기 효과를 검토

하여,  $R_1=H$ ,  $R_2=CH_2CH_2SO_3Na$ 의 경우가 가장 흡진율이 우수하지만, 땀견뢰도의 변퇴색이 약간 크게 된다고 하였다[73]. M. Gorenssek는 MCT계 및 MFT계의 시판 반응성 염료로 염색한 면을 pH 10, 12조건에서 60, 85, 98 °C로 온도를 바꾸어 안정성을 조사하였다. 그 결과 pH 10, 온도 98 °C에서는 안정하지만, pH 12, 온도 98 °C에서는 MCT기가 2개 혹은 MFT기가 2개로 된 반응성 염료라 하더라도 염색물은 가수분해를 받기 쉽다는 것을 확인하였다[74]. P. Aranyosi 등은 1998년도에 이어 H산 azo계 및 J산 azo계의 VS/MCT계 이중이관능형 반응성 염료의 광퇴색기구를 연구하고, 수용액 중에서 이들 염료의 광분해는 일차반응으로 진행되며, 그 분해속도는 용존산소량의 증가에 따라 빨라지는 것을 확인하였다[75].

환경문제와 관련한 양모의 염색에서 크롬 염료를 대체할 수 있는 양모섬유용의 반응성 염료에 대한 소개가 많이 있다. K. Hannemann 등은 크롬 염료나 금속매염 산성 염료의 문제점, 반응성

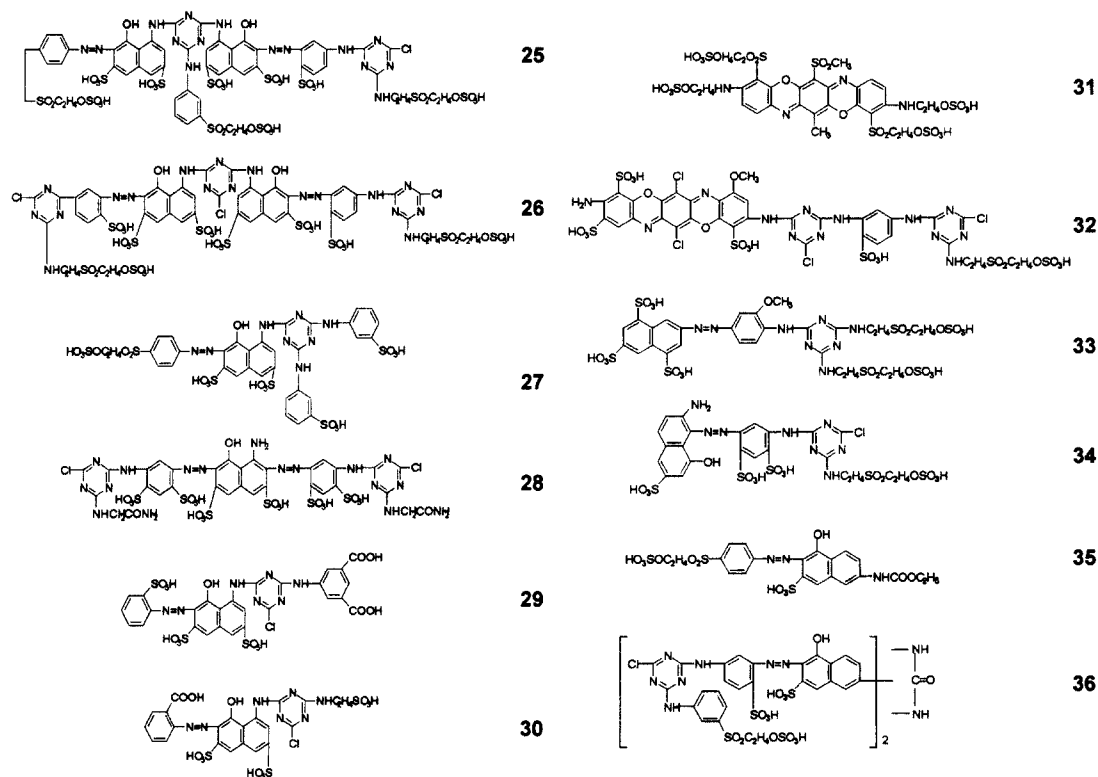


염료에 의한 양모에 미치는 영향, 견뢰도 등에 대한 개괄적인 내용을 설명하였고, Lanazol CE 염료를 소개하였다[76]. Georgia 공과대학의 X. Li는 잉크 젯용 염료로서 잉크를 직물에 분사하여 고착시킨 후 세정을 생략하는 것을 목적으로 dichlorotriazine계 반응성 염료에 대해 하나의 활성염소를 acrylamide기로 치환시켜 열처리를 통해 중합이 가능한 염료를 개발하였다. 이 염료에 의한 잉크의 농도는 아직 불충분하지만, 열처리 후에 세정공정을 거치지 않더라도 마찰 등의 견뢰도가 만족할 만한 수준이라고 보고하였다[77].

반응성 염료에 관한 일본내의 공개 및 공표된 특허(신규물질, 결정형, 조성물, 제법)는 37건으로 이러한 실적은 전년도에 비하면 감소되고 있는 추세이다. 이들 대부분은 특허 목적으로 개발된 것으로 흡진염색에서는 고착률의 향상은 있지만 새로운 반응기의 합성 등에 관한 것은 없는 실정이다. 색소모체/반응기의 조합에 의해서 신규염료

라고 여겨지는 것은 14건이 있고, 이 중에는 반응기를 약간 변형시킨 것과 연결기 등 제2치환기를 새로 도입한 것도 있다. 그리고, 색소모체의 특징으로서는 dioxazine 계가 많다. 우선, 반응기 주변에는, vinylsulphone(VS)의 전구체인 황산 ester 대신에 초산 ester를 사용한 18[78-80], 지방족계로서 치환기(methyl)를 도입한 19[81], 많은 전자흡인성기로 치환시킨 벤젠계 반응기를 가진 20[82]이 있다. 다음으로 색소모체를 2개 갖고 있는 반응성 염료 중에서 연결기에 특징이 있는 것으로서는 N-aminoethyl piperazine을 사용한 21[83], 산 amide 결합을 사용한 22[84], tri(aminoethyl) amine을 사용한 23[85], 연결기에 특별히 별도의 diazo 성분을 커플링한 24[86] 등이 있다.

19와 24는 이중이관능형 반응성 염료이지만, 이외에도 방향족의 VS 반응기를 2개, 지방족의 VS 반응기를 1개, MCT 반응기를 1개씩 조합시킨 25[87], 지방족 VS 반응기 2개와 MCT 반응기 3

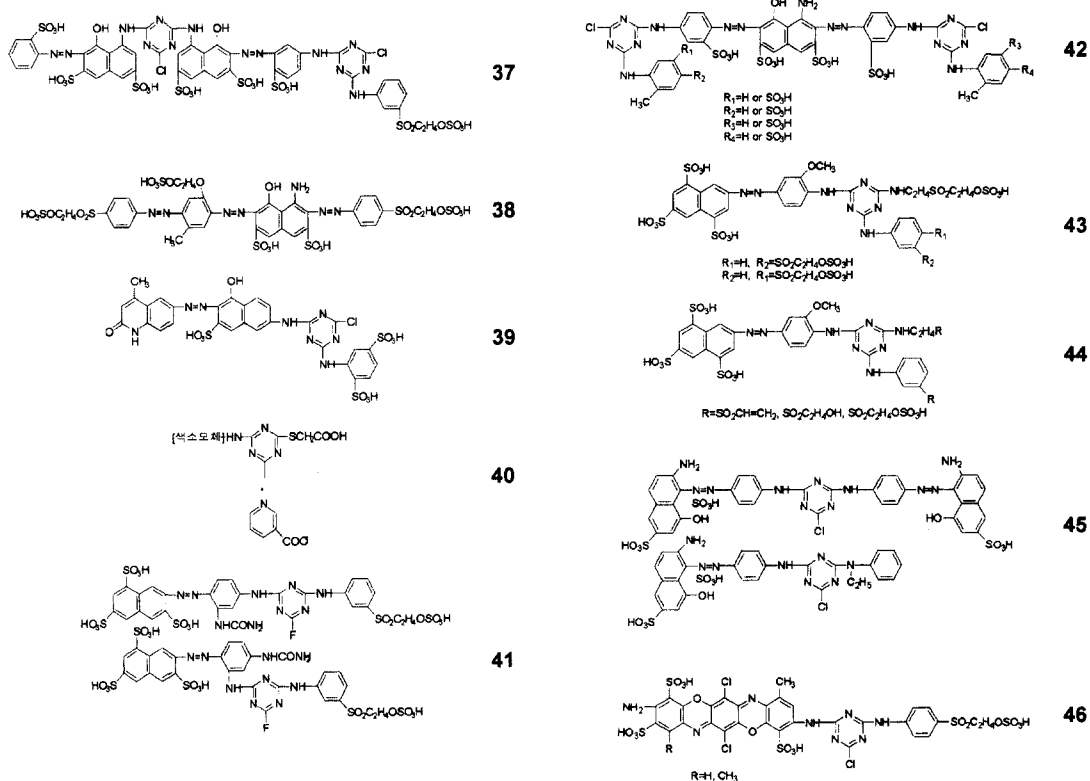


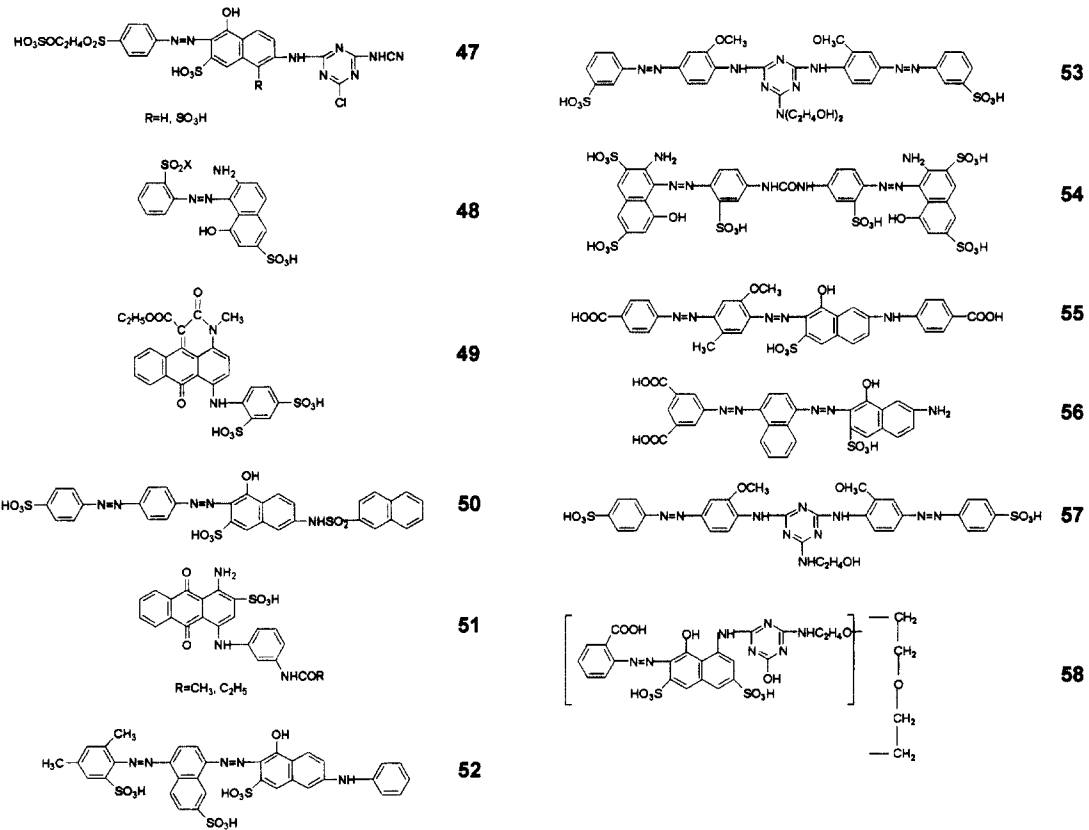


개를 조합시킨 26[88]이 있다. 트리아진계에서 치환기에 특징이 있는 것으로는, chlorotriazine의 2개의 염소를 methanyl 산으로 치환한 27[89], 말단에 산 amide를 가지고 있는 28[90], 5-aminoisophthal산에서 치환한 29[91], taurine산에서 치환시킨 30[92] 등이 있으며, 29와 30의 구조는 ink jet용이다. 한편, 색소모체에 주로 특징이 있는 염료로는, 통상적으로 염료구조 속에 있는 triphenodioxazine계로 6, 13 위치에 염소를 methyl 및 methylsulphone기로 치환함으로써 AOX가 없도록 한 선명한 청색의 31[93]과 이 색소 모체를 사용하면서 반응기를 달리한 것[94,95]이 있다. 이밖에도 triphenodioxazine계로써 내광성과 내염소성이 우수한 비대칭형인 32[96]와 그와 유사한 구조[97]도 있다. 아조계로서는 열이나 알칼리에 대해 안정한 황색의 33[98],  $\gamma$ 산 아조계 적색인 34[99], J산 아조계로서 urethane기를 가진 오렌지색 35[100]가 있다. 한 분자 중에 발색계를 2개 가진

것으로서는 carbonyl J산계의 오렌지색의 36[101]과, 2개의 발색계를 triazine으로 연결시킨 37[102], trisazo계에서 세정성이 우수한 보라색의 38[103], quinoline 아조계에서 저염염색에 적합한 황색의 39[104]가 있다. 이 외에도 95% 이상의 고착률을 갖는 반응성 염료에 대한 특허도 있다[105]. 구체적으로는 40과 같은 dichlorotriazine계 반응성 염료내의 2개의 활성염소를 thioglycol산과 nicotinic acid로 치환시킨 것[106] 등의 2건의 특허가 출원되어 있다[107,108].

조성물에 관한 특허로서는 다성분의 염료로부터 만들어진 것이 대부분인데 이들은 주로 빌드업성과 고착률의 향상을 겨냥한 것이 많다. 아조계에서 커플링 위치가 다른 이종의 이성체 염료로부터 된 조성물로는 41[109]이 있고, 이 밖에도 1건이 있다[110]. 트리아진계 반응성 염료에서 sulphone 산기의 위치가 다른 4종의 이성체로부터 된 42[111]가 있으며, 염료 38의 색소모체에 치환기





위치를 달리한 이성체 조합이 있다[112]. 반응기의 치환위치를 다르게 조합시킨 것으로는 43[113]이 있다. VS계 반응성 염료에서 VS 및 이 전구체의 sulphatoethylsulphone 등과 같이 반응기 부분이 다른 것을 조합시킨 조성물로는 많은 출원이 있으며, 한 예가 44이다[114-118]. 이외에도 색소모체 1개 또는 2개를 조합시킨 조성물 45[119], VS/MCT 이종이관능형으로 색소모체가 약간 다른 것을 조합한 46[120] 등, 반응기의 위치를 달리한 것 [121]과, 유사한 색소모체를 조합시킨 47[122] 등이 있다. C.I. Reactive Black 5는 반응성 염료중에서 가장 수요가 많은 염료이지만, 이것 단독으로는 bluish black에는 부적합하기 때문에, 그동안 bluish black을 목적으로 한 조성물이 많이 검토되어 3건의 출원이 발표되었다[123-125]. 이 밖에 동색계에서 발색계가 다른 것을 조합한 것 [126], Ni-PC계 반응성 염료 주체로 조합한 것

[127], 삼원색을 조합한 것[128] 등의 조성물에 관한 특허 출원이 발표되고 있다. 이상은 염료종류 별로 조합한 조성물에 관한 것이지만 이외에도 기존의 반응성 염료를 잉크 젯용 잉크로 사용하기 위한 조성물[129-132], 용해도를 향상시키기 위한 조성물[133], dust가 없도록 한 조성물[134] 등의 출원도 있다. 제법에 관한 것으로는, trifluoropyridine과 amine기를 가진 색소모체와의 축합 반응을 위해 trimethyl(n-octyl) ammonium chloride와 같은 상간 이종촉매를 사용하여 고순도와 고효율을 얻을 수 있는 특허가 있다[135].

### 6. 기타 종류의 염료

분산염료, 반응성 염료에 비해 기타 종류의 염료에 관한 보문과 특허는 많이 발표되고 있지는 않으며, 이 중에서 잉크 젯용 색소 및 잉크화에

관한 것이 대부분이다.

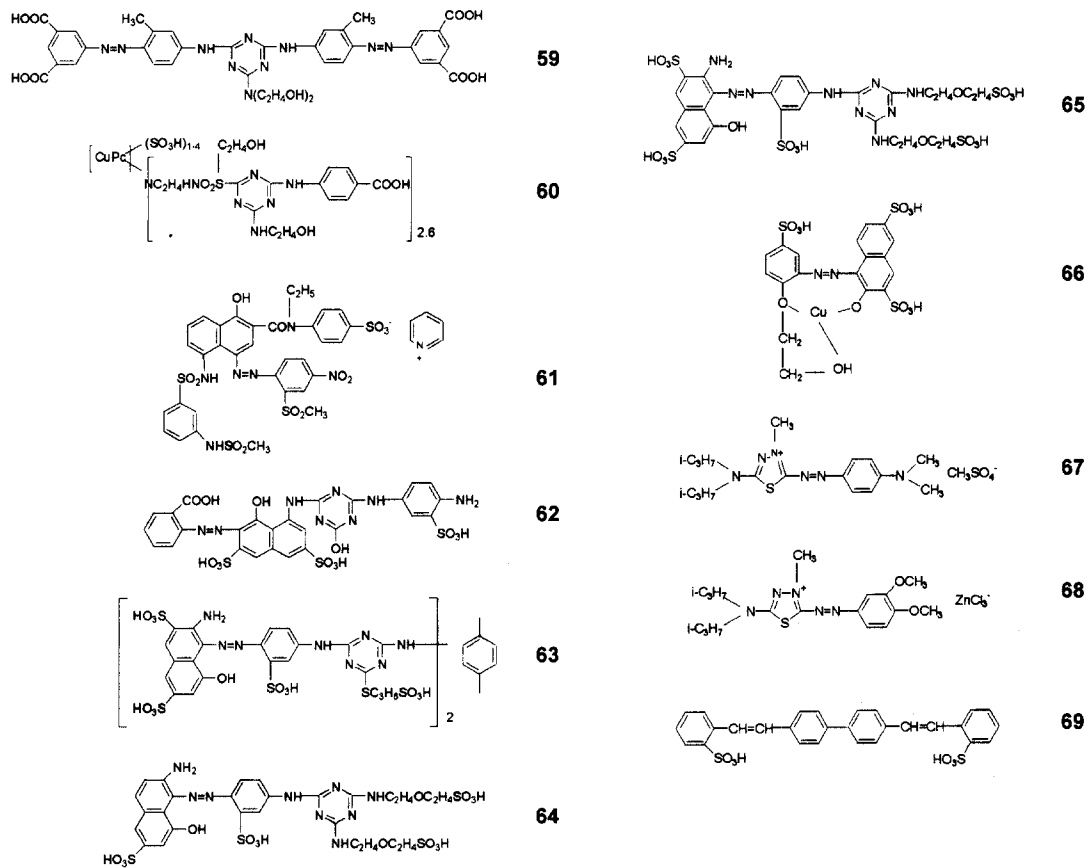
6.1. 산성염료

K. Blus는 디아조 성분의 ortho 위치에 여러 가지 sulphone amide기를 갖고있는  $\gamma$ 산 아조계 염료 48를 합성하여, 나일론과 양모섬유에 대한 염색성과 견뢰도를 평가하였다. 치환기의 종류에 따라 염색성이 상당히 변화되지만 내광견뢰도는 모든 섬유에 대해 우수하다[136]. 또한, 독일의 발암성 아민 규제에 따라 기존 염료 중 사용할 수 없게 된 염료에 대한 대체품의 연구도 검토되고있다. 구체적으로는 제 1 커플링 성분인 p-클레시딘, o-anisidine, o-toluidine,  $\alpha$ -naphthylamine 대신에 aniline, m-acetylaminoaniline, 2,5-dimethoxyaniline을 사용하고 있기 때문에, 이들로 만들어진 산성 염료의 염색성과 견뢰도는 우

수하다[137]. 산성 염료에 관한 특허로는 양모용으로 포르말린 변색이 적은 anthrapyridone계의 적색 염료 49[138], nylon용으로서 내광 및 습윤 견뢰도가 우수한 황색미가 있는 적색염료 50[139], nylon용 삼원색인 청색염료로 두 가지의 성분인 51[140] 및 이 염료의 triethanolamine 염이나  $\epsilon$ -caprolactam 등을 함유하는 액상 품에 관한 것[141] 등도 출원되어있다.

6.2. 직접염료(잉크 젯용 염료)

직접염료에 관한 보문으로서 S. Zhang 등은 benzidine의 C.I. Direct Black 38을 대체할 수 있는 것으로 4,4'-diaminodiphenylsulphonamide를 사용한 직접염료를 합성하고 염색결과를 평가한 결과, Black 38보다 내광 및 세탁견뢰도가 우수하였다[142]. J. Szadowski 등은 phosgene



계 직접염료를 합성할 때 diisocyanate 화합물을 사용하여 두가지의 요소결합을 갖는 직접염료를 합성하였으며 이 염료의 염색성과 견뢰도를 평가한 결과 종래의 phosgene 직접염료와 동등하다고 보고하였다[143]. 직접염료에 관한 특허로는 우선 과거부터 사용되고 있는 종이필프나 셀룰로오스 섬유를 대상으로 한 염료로서, C.I. Direct Violet 51의 제 1 커플링 성분을 p-클레시딘대신에 1,7-클레우 산으로 대체한 자색 52[144], 종이용 황색염료인 53의 안정한 액상품 [145,146],  $\gamma$  disulfone 산을 coupling 성분으로 하는 phosgene계 염료 54 등이 있다. 잉크젯용 염료로는 우선 흑색용으로 감색인 55[147]가 있으며, 이것을 기존의 황색직접염료로 배합하여 흑색을 얻을 수 있다[148]. 또 종래부터 있었던 56에 57을 배합하여 흑색으로 만든 특허도 있다 [149]. 컬러잉크용으로는 삼원색의 magenta색 58, yellow색 59, cyanine색 60을 사용하는 특허가 있다[150]. 특히 magenta색 58의 색소에 기존의 xantine계 산성염료, 예를 들면 C.I. Acid Red 50과 51 등을 배합한 잉크도 출원되어 있고[151], 이외에도 61의 제법에 관한 것[152], 내광 및 내수성이 좋은 62[153] 등이 있다. magenta색으로는 이 밖에도 외국특허로  $\gamma$  disulphone산,  $\gamma$ 산 등을 커플링 성분으로 하는 63[154], 64[155], 65[156] 등이 있다. 한편, 금속착염형으로는 동을 포함하는 내광성이 좋은 66과 같은 구조가 있다[157].

### 6.3. 환원염료

1897년 indigo의 합성이 공업적으로 이루어지게 된 이래 100여년이 경과되었지만, H. Schmidt는 이 기간동안에 있었던 indigo의 발전 역사를 정리하여 발표하였다[158]. Y. C. Chao 등은 anthraquinone의  $\alpha$  위치에 1-2개의 benzoylamino기를 가지는 비교적 분자량이 작은 49종의 환원염료를 합성하여, 이것을 사용하여 면(환원법), PET 섬유(분산계), PET 섬유/면을 2단법으로 염색했다. 염료에 따라서는 PET/면에서 동색성이 좋은 것도 있으며, 내광견뢰도는 실용상 큰 문제

가 없을 정도의 내구성을 갖고 있다[159].

### 6.4. 캐티온 염료

캐티온 염료에 관한 보문은 특히 그 수가 적은데, 특허로는 청색인 67과 음이온 활성제로 된 조성물이 있으며, 이것은 PET 섬유 오염이 적은 다른 anion계 염료와의 상용성이 좋은 67[160]과 동일한 thiodiazoyl계의 diazo 성분으로 된 적색의 68은 잉크젯용 또는 데이터 저장매체용으로 유용하다[161].

### 6.5. 형광증백제

형광증백제에 관한 보문도 찾아보기 어렵는데, 특허로는 CI FB 220(40623)의 액상품에 관한 것 [162]과 CI FB 351(482200) 69의 결정형과 액상품에 관한 것[163], 또한 69의 sulphone산기의 위치를 달리한 이성체(ortho/para, ortho/meta)로 이루어진 혼합물[164] 등이 있다.

## 7. 맺음말

이상에 적은 내용은 1999년도에 간행된 잡지, 신문, 일본 공개특허, 공표특허 및 일부 외국특허를 중심으로 「염료개발동향」을 요약하였다. 염료공업이 성숙화됨에 따라 연구개발의 테마도 중점화되고있으나, 현재로서는 반응성 염료와 잉크젯용 색소로 좁혀지고 있다고 볼 수 있다. 또한, 염료에 관한 보문과, 특허는 염색과 깊이 관련되어 있는 경우가 많지만, 여기서는 「염색」과의 중복을 피하기 위하여 염료에 중점을 두어 정리하였다.

이 내용의 원본은 일본 「染色工業」 Vol. 48, No. 8, pp.380-396의 “Annual Review 1999”를 정리한 것임을 밝혀둡니다.

## 참고문헌

1. 通産省, 大藏省統計 化成品工業協會集計.
2. Anon, *Chemical Week*, Aug. 20, 11(1999).
3. A. Scott, *Chemical Week*, Nov. 17, 7(1999).

4. K. Walsh, *Chemical Week*, Dec. 8, 18(1999).
5. P. L. Short, *Chemical & Engineering News*, Jan. 10, 21(2000).
6. Anon, *Chemical Week*, Nov. 17, 7(1999).
7. Anon, *Chemical Week*, Jul 5-12, 12(1995).
8. Anon, *Chemical Week*, Dec. 8, 18(1999).
9. Anon, *Chemical Week*, May 26, 40(1999).
10. 染織經濟新聞, 9月 8日 (1999).
11. Anon, *International Dyer*, Feb, 6(1999).
12. Anon, *European Chemical News*, Oct 3-10, 4(1999).
13. Anon, *European Chemical News*, May 9-16, 6(1999).
14. Anon, *Chemical Marketing Reporter*, Jun. 28, 1(1999).
15. Anon, *Chemical Week*, Sept. 8, 45(1999).
16. Anon, *European Chemical News*, Jan. 17-24, 32(1999).
17. Ciba SC; Home Page, Aug. 23, 1999.
18. Anon, *European Chemical News*, Sept. 19-26, 5(1999).
19. Anon, *International Dyer*, May, 10(1999).
20. 化學工業日報, 8月 23日 (1999).
21. 化學工業日報, 12月 20日 (1999).
22. 三井BASF 染料, 加工技術, 34(5), (1999).
23. Anon, *European Chemical News*, Aug. 15, 8(1999).
24. 染織經濟新聞, 1月 5日 (2000).
25. H. S. Freeman, *Rev. Prog. in Coloration*, 29, 8(1999).
26. D. M. Lewis, *Rev. Prog. in Coloration*, 29, 23(1999).
27. J. Park and J. Shore, *J. Soc. Dyers Colour.*, 115, 157, 207, 255, 298(1999).
28. P. Scheibli, *Melliand Textilber.*, 80, 294(1999).
29. 纖維染料部, 加工技術, 34, 96(1999).
30. K. L. Fatch et al., *Textile Chem. Col. & Am. Dyest. Rep.*, 1(2), 57(1999).
31. S. Borros et al., *Dyes & Pigments*, 43, 189(1999).
32. A. J. Greaves et al., *J. Soc. Dyers Colour.*, 115, 363(1999).
33. J. Mama, *Advances in Colour Science and Technology*, 2(3), 162(1999).
34. 福島, 加工技術, 34, 396 (1999).
35. A. D. Towns, *Dyes & Pigments*, 42, 3 (1999).
36. J. H. Choi et al., *J. Soc. Dyers Colour.*, 115, 32 (1999).
37. G. Hallas, *Dyes & Pigments*, 40, 119 (1999).
38. K. H. Sunwoo et al., *Dyes & Pigments*, 41, 19(1999).
39. H. S. Freeman, *Dyes & Pigments*, 42, 53(1999).
40. W. S. Lee, *J. Soc. Dyers Colour.*, 115, 370(1999).
41. I. Holme, *Dyer*, May 27(1999).
42. Niwa et al., *Advances in Colour Science and Technology*, 2(3), 177(1999).
43. Dystar-Japan, 特開平 11-12482.
44. Dystar-Japan, 特開平 11-501059.
45. Ciba SC, 特開平 11-71530.
46. BASF, 特開平 11-92681.
47. BASF, 特開平 11-509572.
48. Zeneca, 特開平 11-166126.
49. DyStar, 特開平 11-509561.
50. 住友化學, 特開平 11-181318.
51. 住友化學, 特開平 11-181319.
52. Dystar-Japan, 特開平 11-130977.
53. BASF, 特開平 11-509571.
54. 住友化學, 特開平 11-181312.
55. 住友化學, 特開平 11-181315.
56. Dystar-Japan, 特開平 11-302555.
57. 住友化學, 特開平 11-21465.
58. 住友化學, 特開平 11-29716.
59. 住友化學, 特開平 11-158402.
60. 住友化學, 特開平 11-158403.
61. Dystar-Japan, 特開平 11-269402.
62. 紀和化學, 特開平 11-349843.
63. Ciba SC, 特開平 11-279958.
64. 三井化學, 特開平 11-131000.
65. 三井化學, 特開平 11-166146.
66. 大日本印刷, 特開平 11-80577.
67. D. M. Lewis, *Colour Science*, 98, 21(1999).
68. A. Hunter and M. Renfrew, "Reactive Dyes for Textile Fibers", Society of Dyers & Colourists, 1999.
69. A. H. M. Renfrew, *J. Soc. Dyers Colour.*, 115, 286(1999).
70. D. M. Lewis, *AATCC Internat. Conf. and Exhibit.*, 549(1999).
71. J. Szadowski et al., *J. Soc. Dyers Colour.*, 115, 374(1999).
72. J. Gruetze, *Proceeding of IFATCC*, 109(1999).
73. Kraska et al., *Dyes & Pigments*, 43, 1(1999).
74. M. Gorenssek, *Dyes & Pigments*, 40, 225(1999).
75. P. Aranyosi et al., *Dyes & Pigments*, 43, 173(1999).
76. K. Hannemann et al., *Dyer*, Apr. 22(1999).

77. X. Li *et al.*, *Textile Chem. Col. & Am. Dyest. Rep.*, **1**(3), 43(1999).
78. Korea Research Institute of Chemical Technology, WO 99 48983.
79. Korea Research Institute of Chemical Technology, WO 99 48984.
80. Korea Research Institute of Chemical Technology, WO 99 48986.
81. DyStar, 特開平 11-349838.
82. BASF, WO 99 27019.
83. BASF, WO 99 05224.
84. Ciba SC, 特開平 11-71533.
85. BASF, DE19747866.
86. BASF, WO 99 05223.
87. 住友化學, 特開平 11-222562.
88. 住友化學, 特開平 11-228856.
89. DyStar, DE 19743099.
90. BASF, WO 99 25772.
91. 日本化藥, 特開平 11-158396.
92. 日本化藥, 特開平 11-293136.
93. DyStar, DE 19739983.
94. DyStar, DE 19748356.
95. DyStar, DE 19748357.
96. 住友化學, 特開平 11-349837.
97. 住友化學, GB 2332681.
98. 住友化學, 特開平 11-217513.
99. BASF, DE 19810906.
100. Korea Research Institute of Chemical Technology, WO 99 48985.
101. 住友化學, 特開平 11-35839.
102. 住友化學, 特開平 11-43623.
103. Ciba SC, 特開平 11-12958.
104. DyStar, 特開平 11-43622.
105. Procter & Gamble, WO 99 51683.
106. Procter & Gamble, WO 99 51684.
107. Procter & Gamble, WO 99 51687.
108. Procter & Gamble, WO 99 51688.
109. DyStar, 特開平 11-293137.
110. 住友化學, 特開平 11-323170.
111. Zeneca, 特開平 11-511494.
112. Ciba SC, US 5964900.
113. 住友化學, 特開平 11-199793.
114. 住友化學, 特開平 11-209643.
115. 住友化學, 特開平 11-323169.
116. 住友化學, 特開平 11-217515.
117. 住友化學, 特開平 11-310729.
118. 住友化學, 特開平 11-323168.
119. Ciba SC, US 5958086.
120. 住友化學, 特開平 11-172133.
121. 住友化學, 特開平 11-199792.
122. DyStar, US 5931976.
123. DyStar, 特開平 11-43624.
124. 住友化學, 特開平 11-335576.
125. DyStar, US 5931974.
126. 住友化學, 特開平 11-71534.
127. Ciba SC, 特開平 11-263922.
128. 住友化學, 特開平 11-199794.
129. Ciba SC, 特開平 11-12957.
130. Ciba SC, 特開平 11-12958.
131. Ciba SC, 特開平 11-12962.
132. 日本化藥, 特開平 11-58944.
133. 住友化學, 特開平 11-172140.
134. 日本化藥, 特開平 11-60981.
135. DyStar, 特開平 11-228855.
136. K. Blus, *Dyes & Pigments*, **41**, 149(1999).
137. K. Blus, *Dyes & Pigments*, **43**, 183(1999).
138. 日本化藥, 特開平 11-29714.
139. Everlight USA, 特開平 11-60978.
140. Ciba SC, 特開平 11-241033.
141. Ciba SC, 特開平 11-256060.
142. S. Zhang *et al.*, *Dyes & Pigments*, **43**, 167(1999).
143. J. Szadowski *et al.*, *Dyes & Pigments*, **43**, 193(1999).
144. Bayer, 特開平 11-43617.
145. 日本化藥, 特開平 11-106673.
146. 日本化藥, 特開平 11-106674.
147. Bayer, 特開平 11-116833.
148. 三菱化學, 特開平 11-12514.
149. Rico, 特開平 11-12517.
150. 三菱化學, 特開平 11-29729.
151. 三菱化學, 特開平 11-29730.
152. 富士, 特開平 11-130969.
153. 日本化藥, 特開平 11-279469.
154. Zeneca, GB 2331757.
155. Zeneca, WO 99 31182.
156. Zeneca, WO 99 29782.
157. Konica, 特開平 11-61015.
158. H. Schmidt, *Melliand Textilber.*, **78**, 418(1999).
159. Y. C. Chao *et al.*, *Dyes & Pigments*, **40**, 59(1999).
160. 日本化藥, 特開平 11-106675.
161. Bayer, 特開平 11-228852.
162. 日本化藥, 特開平 11-148025.
163. Ciba SC, 特開平 11-158410.
164. Ciba SC, 特開平 11-158398.