고견뢰도의 신규 Bright Neutral Blue Disperse Dyes 합성 및 Polyester 염색 특성

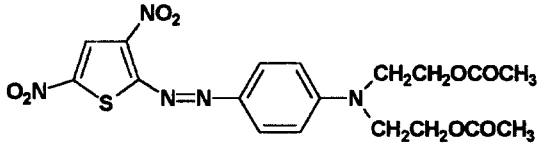
LG화학 기술연구원 최재홍, Andrew Towns
홍성의, 공영선, 이의재

1. Introduction

70년대 후반 ICI (현 Zeneca)가 최초로 상품화한 이후, Aminothiophene을 Diazo Components로 사용한 Blue monoazo disperse dyes가 다음과 같은 특성 때문에 Polyester, Microfiber polyester 및 혼방섬유 염색에 대단히 중요하게 사용되어 왔다.

- Bright shades in the neutral to greenish blue region
- High color strength
- Alkali clearability & High wet-fastness

가장 대표적인 Thiophene계 Dye로서 Neutral blue dye 1은 Polyester 염색시 뛰어난 Washfastness를 나타내며, 특히 Alkali Clearability가 우수하여 종래의 Reduction Clearing 공정 대신 Mild한 Alkali 처리만으로도 원하는 견뢰도를 얻을 수가 있다.



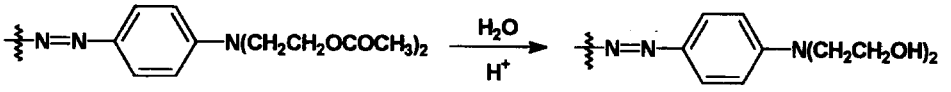
1

하지만 Dye 1의 단점으로 High Cost 및 낮은 염색 재현성 (pH 안정성)이 지적되어 왔으나 현재까지 상기 문제점을 해결한 Dye가 상품화되지 않고 있다. LG화학은 Neutral blue shade의 개선된 염색물성을 가진 신규 Dye 개발을 다음과 같은 연구방향으로 추진하였다.

- Dye 1의 Bright neutral blue shade를 가지고, 뛰어난 pH 안정성을 나타내는 신규 Blue dye design 및 합성
- 합성공정이 까다롭고 제조 Cost가 높은 Diazo component인 2-Amino-3,5-dinitrothiophene (ADNT)를 대체할 Economic diazo component 합성 및 이를 사용한 Blue Dyes의 염색특성 연구

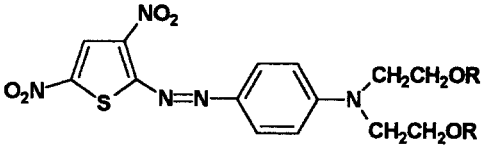
2. Discussion

Dye 1의 취약점인 pH 안정성 문제는 주로 아래와 같은 Deacetylation에 기인한다.



Dye 1 Hydrolyzed dye

Polyester 염색조건인 pH 4~5를 중심으로 pH 안정성을 개선하기 위하여 Dye 1의 Acetyl group 대신 다른 치환기를 도입한 Dye 2를 개발하였다.

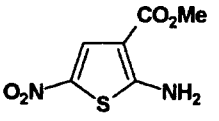


2

Dye 2의 장점은, Dye 1의 pH 안정성 4~5 보다 훨씬 안정한 염색 pH 3~6에서도 색상변화가 없고 따라서 염색현장에서의 색상 재현성이 현저하게 좋아지는 것이다. Dye 2는, High washfastness의 대표적 분산염료인 Dye 1의 문제점을 해결하는 제품으로 신규 Dye로서 등록 후 상품화 예정이다.

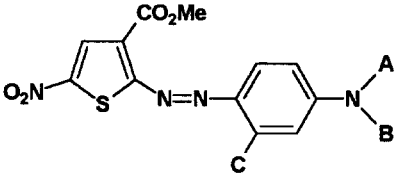
Neutral blue 혹은 Greenish blue shades의 Monoazo dyes는 2-Amino-5-nitrothiazole, 2-Amino-5-nitrobenzoisothiazole 등의 Diazo components로 제조할 수 있으나, Brightness, Color strength 및 제반 염색 물성 측면에서 ADNT를 사용한 Dyes 보다 만족스럽지 못하다. 하지만, ADNT는 제조시 합성조건이 까다롭고 반응수율이 낮아 경제적 측면에서 단점을 가진다. 본 연구에서는 ADNT가 아닌 다른 2-Aminothiophene diazo component를 사용하여 Blue monoazo dyes를 합성하고 이들의 염색특성을 고찰하였다.

본 연구에서 사용된 2-Amino-3-methoxycarbonyl-5-nitrothiophene(3) diazo component를 출발물질로 하여 합성 수율 80~91%로 원하는 Blue shade의 Azo dyes(4)를 합성하였다. (Table 1 참조)



3

Table 1. Absorption maxima of some dyes(4) derived from 2-Amino-3-methoxycarbonyl-5-nitrothiophene (3)



4

Dye	Substitution			Absorption maximum (nm)	
	A	B	C	DMF	Toluene
1	-	-	-	631	583
4a	Et	Et	Me	631	588
4b	C_2H_4OAc	C_2H_4OAc	NHAc	602	577
4c	$C_2H_4CO_2Me$	$C_2H_4CO_2Me$	NHAc	605	583
4d	Et	$n\text{-}C_5H_{11}$	Me	633	590
4e	$CH_2CH{=}CH_2$	$CH_2CH{=}CH_2$	Me	612	573
4f	Et	CH_2Ph	Me	619	579

이들 Dyes 중 Dye 4a는 Dye 1과 유사한 Neutral blue shade를 가지며 Brightness는 우수하다. Dyes 4의 Washfastness를 Table 20에 정리하였다.

Table 2. Washfastness of some dyes 4 on polyester (AATCC, 61-1989 3A)

Dye	Staining (no heat setting)				Staining (180℃/30sec)			
	Nylon	Diacetate	Polyester	Silk	Nylon	Diacetate	Polyester	Silk
1	5	5	5	5	4-5	4	5	5
4a	5	5	5	5	3-4	4-5	5	5
4b	-	-	-	-	3	3-4	4	3
4c	-	-	-	-	3	3-4	4	3

Dyes 4는 전반적으로 Dye 1 대비 Thermomigration성이 떨어지나 Dye 4a는 거의 대등한 염색특성을 보인다.

3. Conclusions

Dye 1의 구조변형을 통하여 pH에 따른 염색 재현성이 우수한 신규 Blue Dye 2가 개발되었다. 이 염료는 기존의 Dye 1이 가진 Bright color 및 High washfastness와 대등한 물성을 나타내므로 Highfast Blue 염색 적용성이 뛰어난 신규 Dye이다.

Dye 1보다 경제성 있는 신규 Neutral Blue Dyes 4는 염색 Cost 측면에서 Dye 1을 대체할 수 있는 가능성이 발견되었고 추가 구조 변형을 통하여 보다 우수한 염색 물성의 신규 Dye 개발이 필요하다.