

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09B 29/036 (2006.01)

C09B 29/09 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804649.8

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289607C

[22] 申请日 2002.1.29 [21] 申请号 02804649.8

[30] 优先权

[32] 2001. 2. 7 [33] EP [31] 01810128.7

[86] 国际申请 PCT/EP2002/000903 2002.1.29

[87] 国际公布 WO2002/074864 英 2002.9.26

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.6

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·克莱门特 J·-C·威廉

A·阿奎恩特 U·劳克

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 罗才希

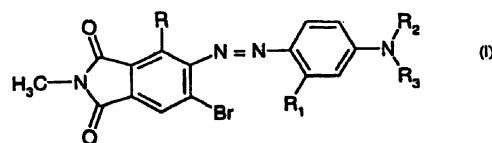
权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

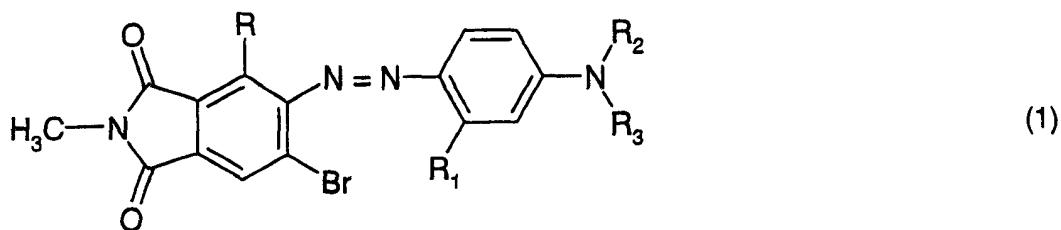
苯邻二甲酰亚胺基偶氮染料、其制备方法及其用途

[57] 摘要

本发明涉及式(1)的染料, 其中 R 是氢或溴, R₁是氢、甲基或 -NHCO - C₁ - C₄烷基, R₂是被 C₁ - C₄烷氧基取代的 C₁ - C₄烷基, 和 R₃独立于 R₂具有 R₂的含义, 涉及其制备方法和涉及其在染色或印刷半合成或特别是合成的疏水纤维材料、特别是纺织材料中的用途。



1. 式(1)的染料:

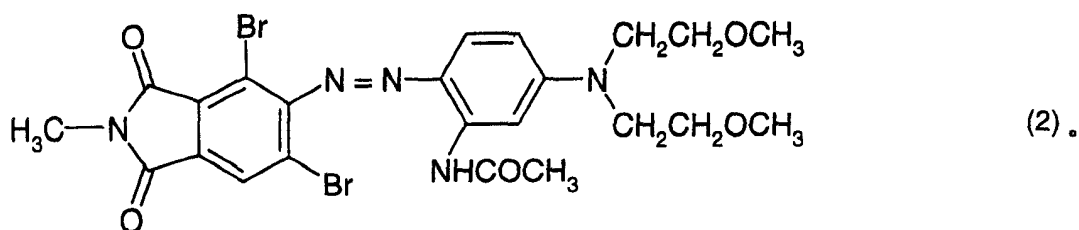


其中 R 是氢或溴, R_1 是氢、甲基或 $\text{-NHCO-C}_1\text{-C}_4$ 烷基, R_2 和 R_3 独立地是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基。

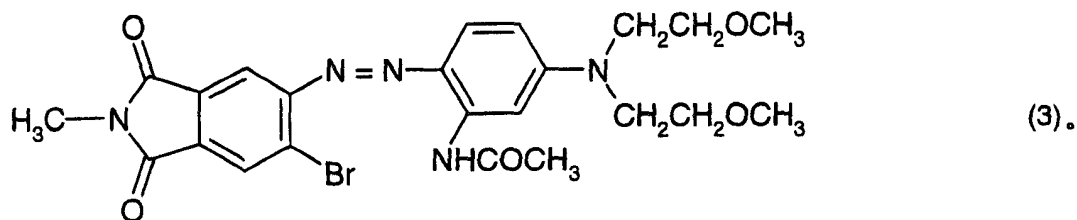
2. 根据权利要求 1 的染料, 其中 R_1 是 $\text{-NHCO-C}_1\text{-C}_4$ 烷基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的染料, 其中 R_2 和 R_3 具有相同的含义, 并是基团 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_3$ 。

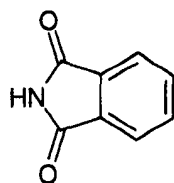
4. 下式的权利要求 1 的染料:



5. 下式的权利要求 1 的染料:

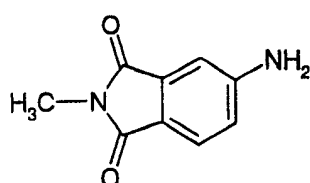


6. 一种制备权利要求 1 的式(1)染料的方法, 其中, 在酸范围内将下式的苯邻二甲酰亚胺硝化,



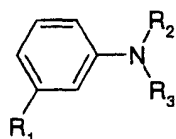
(50)

然后将所得的硝基化合物烷基化，并通过还原处理转化成下式的中间体：



(51),

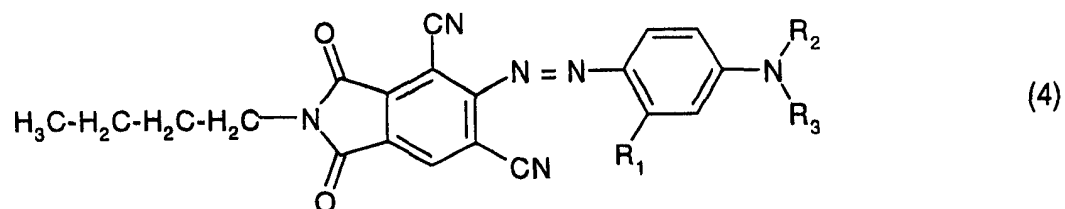
式(51)的中间体在酸介质中被单-或二-卤化，所得的化合物然后被重氮化并偶合至下式的化合物：



(52)

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 如式(1)中所定义。

7. 一种含有至少一种权利要求1的式(1)偶氮染料和至少一种下式的偶氮染料的染料混合物，



(4)

其中 R_1 是氢、甲基或 $-NHCO-C_1-C_4$ 烷基, R_2 和 R_3 独立地是 C_1-C_4 烷基, 对于烷基链, 可以从 C_2 向上任选地被氧原子间隔。

8. 一种染色或印刷半合成或合成的疏水纤维材料的方法, 其中将权利要求 1 的式 (1) 染料或权利要求 7 的染料混合物施用于所述材料上或引入到这些材料中。

9. 权利要求 1 的式 (1) 染料在染色或印刷半合成和合成的疏水纤维材料中的用途。

10. 通过权利要求 8 的方法染色或印刷的半合成或合成的疏水纤维材料。

苯邻二甲酰亚胺基偶氮染料、其制备方法及其用途

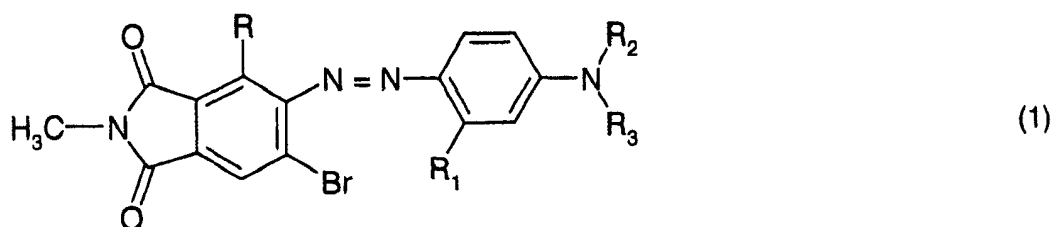
本发明涉及具有 N-甲基苯邻二甲酰亚胺-重氮基组分和苯胺偶合组分的分散染料，涉及这些染料的制备方法和它们在染色或印刷半合成和特别是合成的疏水纤维材料，特别是纺织材料中的用途。

具有 N-烷基苯邻二甲酰亚胺-重氮基组分和苯胺偶合组分的分散偶氮染料已经公知很长时间了，并用于染色疏水纤维材料。但是，已经发现使用目前已知染料获得的染色品或印刷品并不能在所有情况下都满足目前的要求，特别是在耐洗涤性和耐汗性方面。所以需要特别具有良好耐洗涤性的新染料。

现在已经令人惊奇地发现，根据本发明的染料在相当大的程度上满足上述标准。

本发明因此涉及分散染料，它能得到具有高度耐洗涤性和耐汗性的染色，并另外在尽染法和热溶法和在纺织品印刷中都具有良好的结构特性。这些染料还适合于放电印刷。

本发明的染料对应于下式：



其中

R 是氢或溴，

R₁ 是氢、甲基或-NHCO-C₁-C₄烷基，

R₂ 是 C₁-C₄烷氧基取代的 C₁-C₄烷基，和

R₃ 独立于 R₂ 具有 R₂ 的任何含义。

R₁ 优选是-NHCO-C₁-C₄烷基。

在基团-NHCO-C₁-C₄烷基中的 C₁-C₄烷基是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基，特别是甲基。

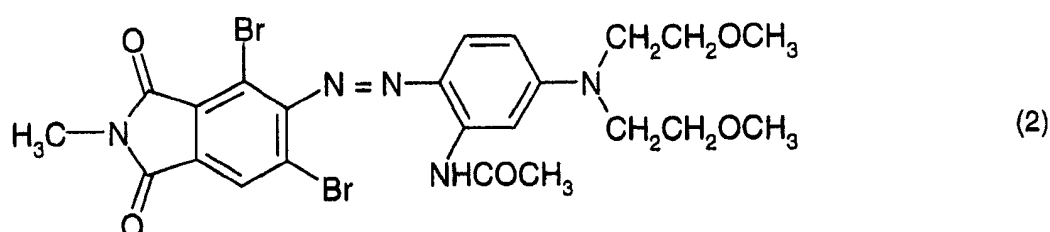
作为 C_1-C_4 烷基, R_2 和 R_3 各自独立地是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

R_2 和 R_3 优选具有相同的含义。

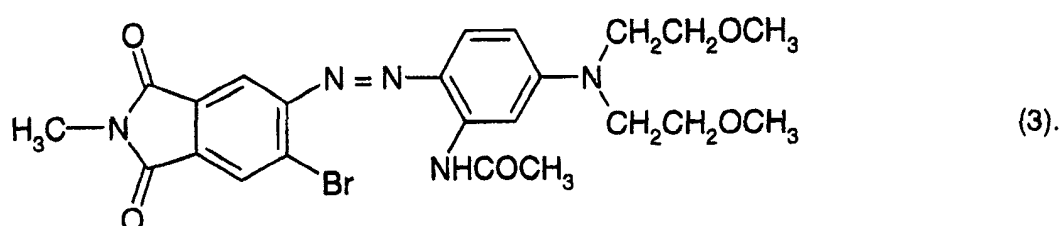
R_2 和 R_3 特别是乙基。

作为 R_2 和 R_3 中 C_1-C_4 烷基的取代基, C_1-C_4 烷氧基是例如甲氧基、乙氧基或丙氧基, 特别是甲氧基。

特别优选下式的染料:



和

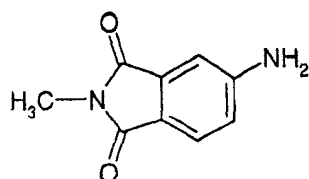


本发明还涉及本发明的式 (1) 染料的制备方法。

所述染料例如通过下述方法制备, 在酸范围内将下式的苯邻二甲酰亚胺硝化,

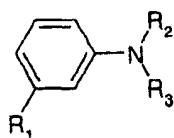


例如 J. Willey & Sons, Organic Synthesis, Collective Volume 2 中的 459 页所示 (Annual Volumes X-XIX 的修订版), 然后将所得的硝基化合物烷基化, 例如按照 Journal of Organic Chemistry 32 (1967) 的 1923 页第 3 段所述的方法, 和例如在 Bull. Soc. Chim. de France 1957 的 569 页所述的还原处理后, 转化成下式的中间体:



(51).

使用常规公知的方法，式（51）的中间体被单-或二-卤化，所得的化合物然后在酸性介质中被重氮化并偶合至下式的化合物：



(52)

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 具有上面给出的含义和优选含义。

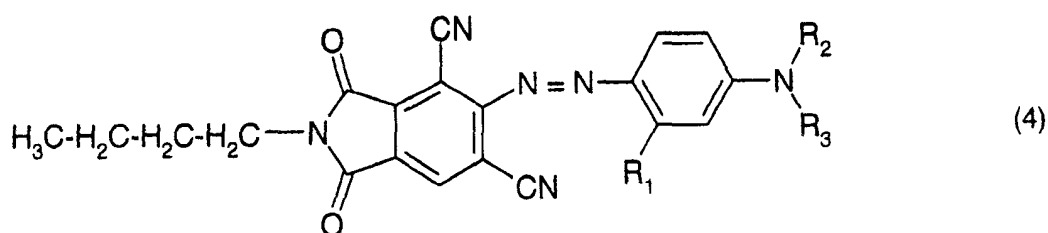
卤化例如通过使式（51）的化合物首先与乙酸钠在乙酸中反应、然后与溴在相同的介质中反应形成相应的单-或二-溴化合物来进行。

式（51）化合物的重氮化类似地按照本身已知的方式进行，例如与亚硝酸钠在酸性，例如含盐酸或含硫酸的含水介质中进行。但是，重氮化反应也可以使用其它重氮化试剂例如亚硝酰基硫酸。在重氮化过程中，在反应介质中可以存在额外的酸，例如磷酸、硫酸、乙酸、丙酸、盐酸或这些酸的混合物，例如丙酸和乙酸的混合物。重氮化反应有利地在 -10°C 至 30°C 的温度，例如 -10°C 至室温的温度下进行。

重氮化的式（51）化合物与式（52）的偶合组分之间的偶合反应类似地按照已知的方式进行，例如在酸性、含水或含水有机介质中，有利地在 -10°C 至 30°C 的温度，特别是低于 10°C 的温度下进行。所用的酸的例子是盐酸、乙酸、丙酸、硫酸和磷酸。

式（51）的重氮基组分和式（52）的偶合组分是已知的，或可以按照本身已知的方法制备。

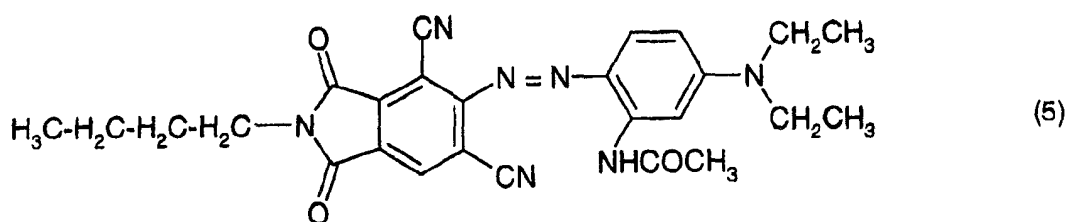
本发明还涉及含有至少一种式（1）偶氮染料和至少一种式（4）偶氮染料的染料混合物，



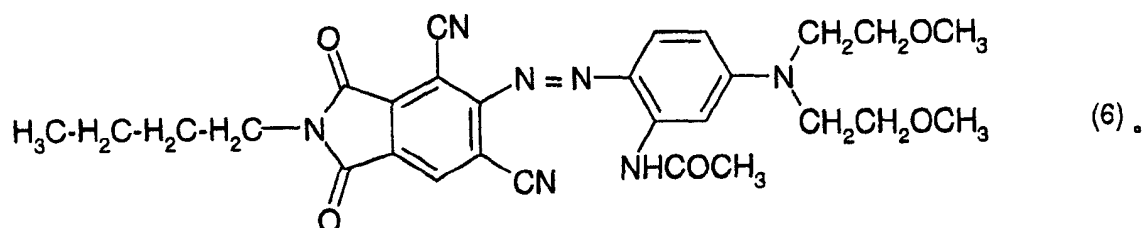
其中

R_1 是氢、甲基或 $-NHCO-C_1-C_4$ 烷基, R_2 是 C_1-C_4 烷基, 对于烷基链, 可以从 C_2 向上任选地被氧原子间隔, R_3 独立于 R_2 具有 R_2 的含义。

优选含有至少一种式 (1) 偶氮染料和式 (5) 和 (6) 偶氮染料的染料混合物,



和



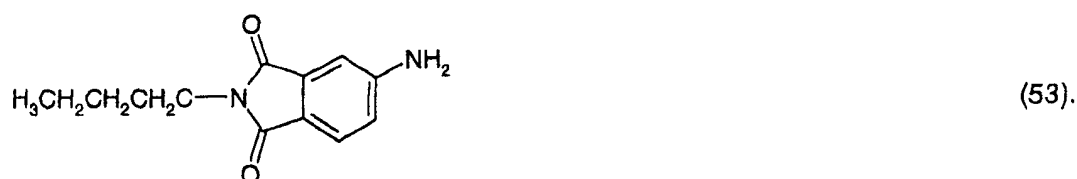
特别优选含有式 (2)、(5) 和 (6) 的偶氮染料的染料混合物。

式 (1)、(5) 和 (6) 的偶氮染料类似地使用常规方法从已知的化合物制备。

根据本发明使用的式 (4) 的偶氮染料例如通过下述方法制备, 在酸范围内将下式的苯邻二甲酰亚胺硝化,



例如 Organic Synthesis, Collective Volume 2 中的 459 页所示 (Annual Volumes X-XIX 的修订版), J. Willey & Sons, 然后将所得的硝基化合物烷基化, 例如按照 Journal of Organic Chemistry 32(1967) 的 1923 页第 3 段所述, 和例如在 Bull. Soc. Chim. de France 1957 的 569 页所述的后还原处理后, 转化成下式的中间体:



使用常规已知的方法, 式 (53) 的中间体被二卤化, 所得的化合物然后在酸介质中重氮化并偶合至下式的化合物:



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 具有上面给出的含义和优选含义。

形成最终染料的反应通过使用本身已知的方法用氰基基团替换两个溴原子来进行, 例如使用 CuCN 或 CuCN 和碱金属氰化物在溶剂中的混合物, 溶剂例如是二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、环丁砷或吡啶。

卤化反应例如通过使式 (53) 的化合物首先与乙酸钠在乙酸中反应, 然后与溴在相同的介质中反应形成相应的二溴化合物来进行。

式 (53) 化合物的重氮化类似地按照本身已知的方式进行, 例如与亚硝酸钠在酸性、例如含盐酸或含硫酸的含水介质中进行。但是, 重氮化也可以使用其它重氮化试剂例如用亚硝酰基硫酸进行。在重氮化过程中, 在反应介质中可以存在额外的酸, 例如磷酸、硫酸、乙酸、丙酸、盐酸或这些酸的混合物, 例如丙酸和乙酸的混合物。重氮化有利地在 -10°C 至 30°C 的温度, 例如 -10°C 至室温的温度下进行。

式 (53) 的重氮化化合物与式 (54) 的偶合组分之间的偶合反应类似地按照已知的方式进行, 例如在酸性、含水或含水有机介质中,

有利地在 -10°C 至 30°C 的温度，特别是低于 10°C 的温度下进行。所用的酸的例子是盐酸、乙酸、丙酸、硫酸和磷酸。

式(53)的重氮基组分和式(54)的偶合组分是公知的，或者可以按照本身已知的方法制备。

本发明的含有上述偶氮染料的偶氮混合物可以例如通过简单地将各染料混合来制备，例如通过将式(2)、(5)和(6)的偶氮染料混合。

在本发明混合物中各染料的量可以在宽范围内变化，例如从30-55重量份、特别是34-50重量份的式(1)偶氮染料到45-70重量份，特别是50-66重量份的式(4)偶氮染料，以100重量份的本发明染料混合物为基础计。

本发明的染料混合物优选含有34-50%重量的式(2)偶氮染料、25-33%重量的式(5)偶氮染料和25-33%重量的式(6)偶氮染料，以100%重量的本发明染料混合物为基础计。

本发明的染料和染料混合物可以用于染色和印刷半合成的和特别是合成的疏水纤维材料，特别是纺织材料。由含有这些半合成或合成疏水纤维材料的共混物组成的纺织材料还可以使用本发明的染料或染料混合物染色或印刷。

可以考虑的半合成纤维材料特别是 $2\frac{1}{2}$ -乙酸纤维素和三乙酸纤维素。

合成疏水性纤维材料特别包括线型芳族聚酯，例如对苯二甲酸与二醇、特别是乙二醇形成的那些，或者对苯二甲酸与1,4-双(羟甲基)环己烷的缩合产物；聚碳酸酯，例如 α , α -二甲基-4,4-二羟基-二苯基甲烷和光气形成的那些，以及基于聚氯乙烯和基于聚酰胺的纤维。

本发明的染料和染料混合物向纤维材料的应用可以按照已知的染色方法来进行。例如，聚酯纤维材料在尽染法(exhaust process)中由含水分散体在常规阴离子和非离子性分散剂和非必要的常规溶胀剂(载体)存在下于 $80-140^{\circ}\text{C}$ 的温度下染色。 $2\frac{1}{2}$ -乙酸纤维素优选在 $65-85^{\circ}\text{C}$ 的温度下染色，三乙酸纤维素在 $65-115^{\circ}\text{C}$ 的温度下染色。

本发明的染料和染料混合物将不会染色在染料浴中同时存在的羊毛和棉织物，或仅仅轻微染色这些材料(很好的保护性)，使得它们还可以令人满意地用于聚酯/羊毛和聚酯/纤维素纤维共混织物中的染

色。

本发明的染料和染料混合物适合用于根据热溶法、在尽染法中染色和用于印刷方法。

在这些方法中，所述纤维材料可以是各种工艺形式，例如纤维、纱或非织造、织造或针织织物的形式。

有利地是在使用之前将本发明的染料和染料混合物转化成染料制剂。为此，研磨染料以使其粒度平均为 0.1-10 微米。研磨可以在分散剂存在下进行。例如，干燥的染料与分散剂一起研磨，或者与分散剂在糊状下一起捏合，然后进行真空干燥或进行雾化。在加入水之后，所得的制剂可以用于制备印刷糊料和染料浴。

对于印刷，将使用常规的增稠剂，例如改性或未改性的天然产物，例如藻酸盐、糊精、阿拉伯胶、刺梧桐结晶胶、刺槐豆胶、黄蓍胶、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、淀粉、或合成产物，例如聚丙烯酰胺类、聚丙烯酸或其共聚物，或聚乙烯醇类。

本发明的染料和染料混合物赋予所述材料，特别是聚酯材料以非常好的耐用性的水平色相，例如特别是耐光性、耐热固化性、耐打褶性、耐氯性和耐湿性，例如耐水性、耐汗性和耐洗涤性；完成的染色品另外的特征在于良好的耐摩擦性。特别应该强调所得染色品的良好的耐汗性和特别是耐洗涤性。

本发明的染料和染料混合物还可以令人满意地用于制备与其它染料一起的混合色调。

此外，本发明的染料和染料混合物还非常适合从超临界 CO₂ 染色疏水纤维材料。

本发明涉及本发明的染料和染料混合物的上述用途以及用于染色或印刷半合成或合成疏水纤维材料、特别是纺织材料的方法，该方法将本发明的染料施用于所述材料上或引入到这些材料中。所述疏水纤维材料优选是聚酯纺织材料。其它可以用本发明方法处理的基材和优选的工艺条件可以在关于本发明染料用途的详细描述中找到。

本发明还涉及通过所述方法染色或印刷的疏水纤维材料，优选聚酯纺织材料。

本发明的染料另外适合于现代复印方法，例如热转印。

下面的实施例用于说明本发明。其中的份数是重量份，百分比是

重量百分比, 除非另有说明。温度以摄氏度给出。重量份和体积份之间的关系与克和立方厘米之间的关系相同。

实施例 1:

将 26.25g 冰醋酸引入实验室反应设备中, 并在 3 分钟内将 1.67g 的下式化合物于室温引入,

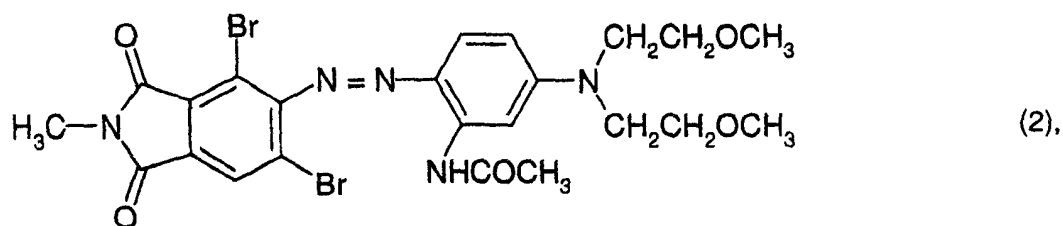


所得的浅绿色悬浮液搅拌 5 分钟, 然后在 7 分钟内加入 0.54g 的 98%硫酸; 继续搅拌 10 分钟。然后, 在 20 分钟内, 于 15-20℃冷却, 将 1.86g 的 40%亚硝酰基硫酸滴加入反应混合物中, 继续在该温度下搅拌 1 小时。在完成反应后, 于 0-5℃在 10 分钟内将该混合物滴加入由 6.30g 冰醋酸、0.58g 的 32%盐酸、11.00g 的冰水和 5.00g 的 31.1% 的下式化合物的水溶液组成的混合物中,



并搅拌 120 分钟。然后在 10 分钟内, 滴加入 15.00g 的冰水; 所得的红色悬浮液进行抽滤, 用去离子水洗涤并干燥。

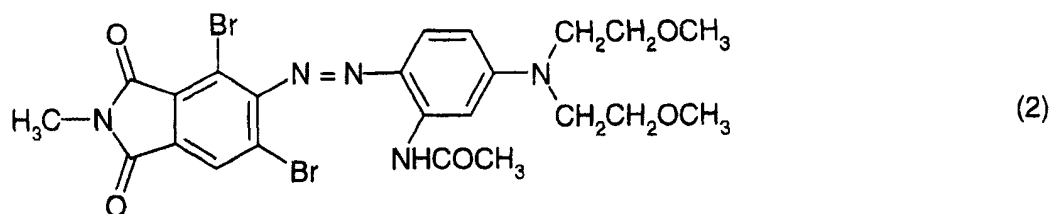
得到 2.10g 的下式的染料,



该染料用于将聚酯染成红褐色。

实施例 2:

将 1 重量份的下式的染料



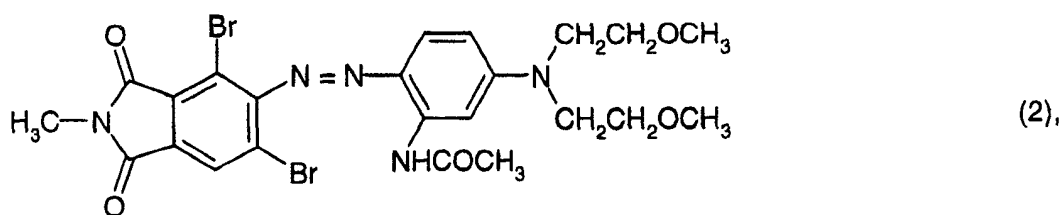
与 17 重量份的水和 2 重量份的可商购的二萘基甲烷二磺酸酯型的分散剂在砂磨机中一起研磨，转化成 5% 的水分散体。

使用该配料，在织造的聚酯织物上通过高温尽染法于 130℃ 生产 1% 的染色品（基于染料和基材），并进行还原清洁。以此方式获得的红褐色染色品具有非常好的耐用性，特别是优异的耐洗涤性。

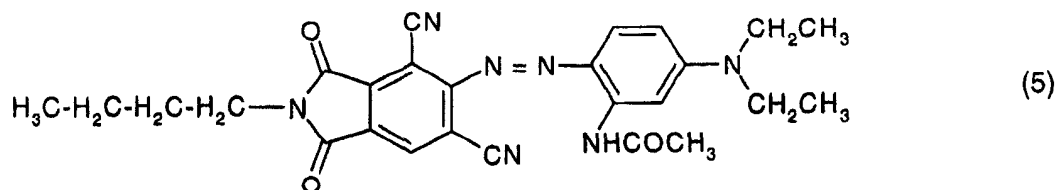
当在热溶法（10 克/升的染料，液体吸收 50%，固化温度 210℃）中染色织造聚酯织物时，获得了同样好的耐性。

实施例 3:

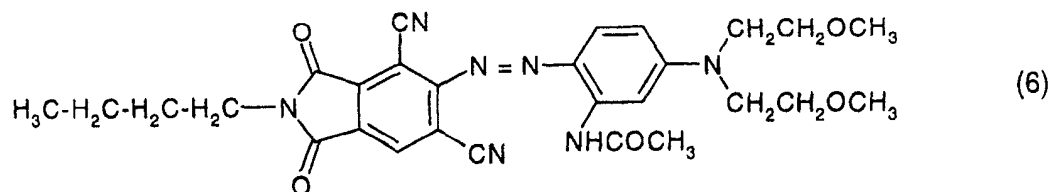
将含有 0.42 重量份的下式染料、



0.29 重量份的下式染料、



和 0.29 重量份的下式染料



的 1 重量份染料混合物与 17 重量份的水和 2 重量份的可商购的二萘基甲烷二磺酸酯型的分散剂在砂磨机中一起研磨，转化成 5% 的水分散体。

使用该配料，在织造的聚酯织物上通过高温尽染法于 130℃ 生产 1% 的染色品（基于染料和基材），并进行还原清洁。以此方式获得的棕黑色染色品具有非常好的耐用性，特别是优异的耐洗涤性。

当在热溶法（10 克/升的染料，液体吸收 50%，固化温度 210℃）中染色织造聚酯织物时，获得了同样好的耐性。