



中华人民共和国国家知识产权局

STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

专利说明书



STENT SPECIFICATION

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09B 45/16

C25D 11/24



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99805395.3

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1139640C

[22] 申请日 1999.8.12 [21] 申请号 99805395.3

[30] 优先权

[32] 1998. 8. 14 [33] EP [31] 98810778.5

[86] 国际申请 PCT/IB99/01427 1999.8.12

[87] 国际公布 WO00/09615 英 2000.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.24

[71] 专利权人 克拉瑞特金融(BVI)有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉岛罗德城

[72] 发明人 克劳斯·克特

审查员 王守彦

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

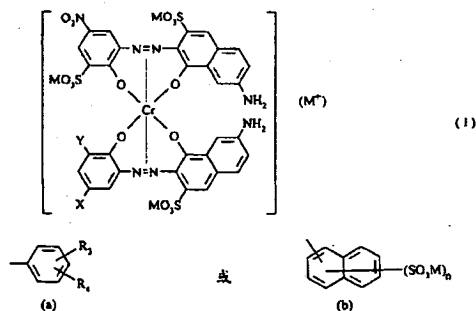
代理人 刘激扬

权利要求书 3 页 说明书 17 页

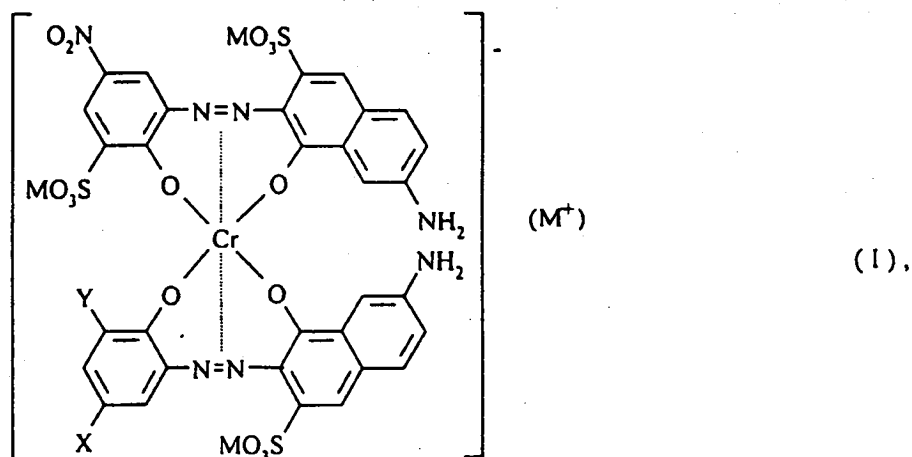
[54] 发明名称 1:2 铬配合物染料和其制备方法及其用途

[57] 摘要

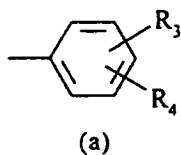
本发明公开了下式的不对称的 1:2 铬配合物染料, 其中 X 为 $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 或氯, Y 为氢、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或氯, R_1 为氢、 C_{1-6} -烷基、 C_{2-3} -羟基烷基或下式的基团: R_2 为氢、 C_{1-6} -烷基或 C_{2-3} -羟基烷基, 或者, R_1 和 R_2 与和其相连的氮原子一起形成 5-或 6-元饱和杂环, R_3 为氢、 C_{1-2} -烷基、氯、 $-\text{COOM}$ 或 SO_3M , R_4 为氢、 C_{1-2} -烷基、 C_{1-2} -烷氧基、氯或 SO_3M , n 为 0-3, M 在每种情形下均为氢或不发色的阳离子, 和 M^+ 为氢或不发色的阳离子, 这种染料可用于对在铝或铝合金上人工产生的氧化物层进行染色, 在其上, 它们产生高给色量和色调再现性的灰色。



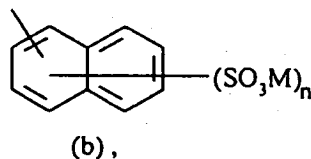
1. 下式的不对称的 1:2 铬配合物染料,



其中

X 为 $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 或氯,Y 为氢、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或氯, R_1 为氢、 C_{1-6} -烷基、 C_{2-3} -羟基烷基或下式的基团:

或

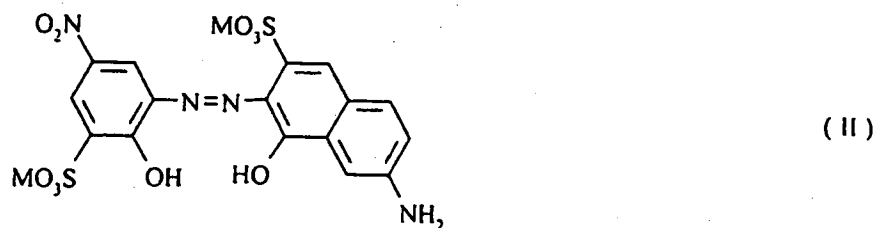
 R_2 为氢、 C_{1-6} -烷基或 C_{2-3} -羟基烷基,或者, R_1 和 R_2 与和其相连的氮原子一起形成 5-或 6-元饱和杂环, R_3 为氢、 C_{1-2} -烷基、氯、 $-\text{COOM}$ 或 SO_3M , R_4 为氢、 C_{1-2} -烷基、 C_{1-2} -烷氧基、氯或 SO_3M ,

n 为 0-3,

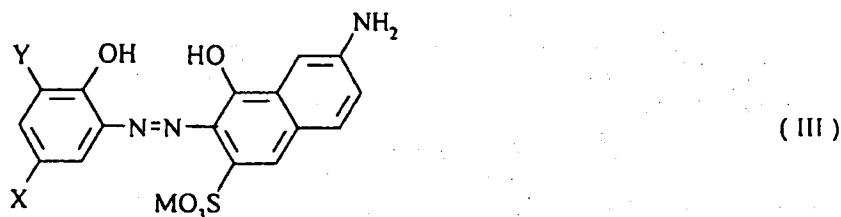
M 在每种情形下均为氢或不发色的阳离子, 和

M^+ 为氢或不发色的阳离子。

2. 权利要求 1 的不对称 1:2 金属配合物染料的生产方法, 其特征在于, 使式(II)的单偶氮化合物的 1:1 铬配合物



与式(III)的可金属化的化合物反应



其中, X、Y 和 M 为如权利要求 1 所定义的基团,

或者使式(III)的单偶氮化合物的 1:1 铬配合物与式(II)的可金属化的化合物反应。

3. 根据权利要求 2 的方法可获得的不对称的 1:2 铬配合物染料。

4. 根据权利要求 1 或 3 的至少一种不对称 1:2 铬配合物染料的染料组合物。

5. 根据权利要求 4 的染料组合物, 其包含权利要求 1 或 3 的式(I)的不对称 1:2 铬配合物染料和选择性的一种掺混剂和/或其它添加剂。

6. 根据权利要求 4 或 5 的染料组合物, 其为浓的水溶液或

式(I)的不对称 1:2 铬配合物染料的干颗粒,以纯染料计,包含<5%的无机盐。

7. 如权利要求 1 或 3 所述的不对称 1:2 铬配合物染料的用途,用于对铝或铝合金上的人工产生的氧化物层进行染色。

8. 如权利要求 4-6 中任一项所述的染料组合物的用途,用于对铝或铝合金上的人工产生的氧化物层进行染色。

9. 根据权利要求 7 或 8 的用途,用于通过重复使用同一染色浴,并选择性地用式(I)相同的染料进行增强,以对阳极化的铝和/或阳极化的铝合金进行染色。

10. 根据权利要求 9 的用途,其特征在于,在用式(I)的染料染色后,对多孔的染色后的氧化物层进行密封。

11. 根据权利要求 7-10 任一项的方法染色的氧化物层。

1:2 铬配合物染料和其制备方法及用途

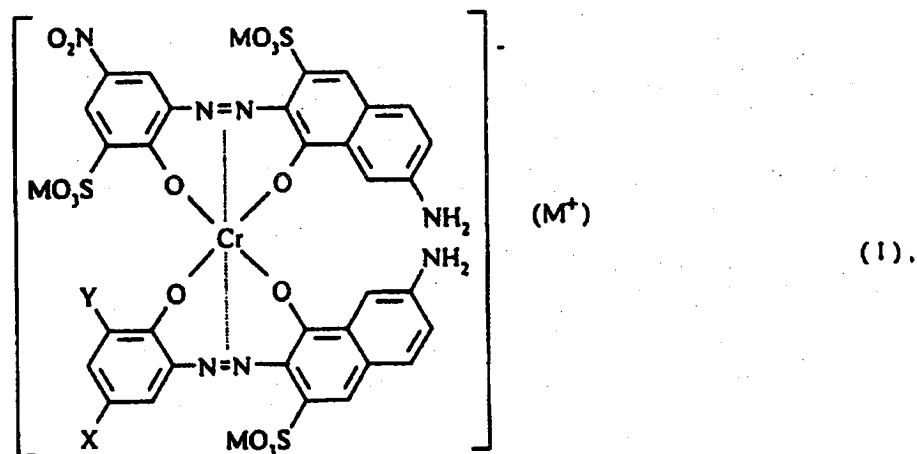
具有保护性氧化物层,特别是具有通过阳极化法的电化学过程产生的氧化物层的铝和铝合金结构、制品及部件,目前已大量用于工程 and 建筑结构中,例如,用来作为建筑物的构造和/或装饰性材料以及作为私人或公共运输的工具,或用于实用或艺术目的。改善这种结构、制品和部件的美学吸引力的最常规方式是在其上涂以颜色或涂以氧化物层。人们所希望的是,带色的涂层应尽可能长久地保持其原有颜色,因而,其应对环境影响具有非常高的耐受性,特别是能够耐受阳光的照射。为了适应周围环境,例如其它结构组件的颜色,例如其颜色为白至灰甚至黑;或创造与其它部分形成对比的颜色,加强或发光的颜色;或者效仿金属自身的颜色,通常希望在这种金属氧化物层上涂以灰色。但是,产生一种真实的中性灰色非常困难,特别是对于各种染色场合,具有高色调恒定性更是如此。例如,当黑色染料(如 GB-A-2268183 或 JP-A-55-97429 所述)以稀释方式使用时,不希望出现的黑色染料的副色调,如绿、红或蓝色会变得明显起来,从而所产生的灰色是非中性的。人们一直试图产生一种真实的中性灰色,例如作为纺织品染料。然而,在上述氧化物层上进行染色及对染色的坚牢度要求以及对染料的浴持久性的要求均更高,部分也会与那些所涉及的纺织品存在显著的差异,从而,适用于上述基质并具有适宜的色调恒定性和浴持久性的,具有耐受性的中性灰仍然还不能满足市场的需要。

令人惊奇地发现,以下定义的不对称 1:2 铬配合物染料非常

适宜用作灰色染料，具有用于所述氧化物层，特别是用于阳极化的铝及阳极化的铝合金非常中性的灰色色调，并且，这种染料的另一个显著特点是它们具有令人惊奇的非常高的坚牢度和浴耐久性。

本发明涉及如下定义的不对称的 1:2 铬配合物染料，它们的生产方法及用途，特别是用于对在铝或铝合金上人工(主要电流)产生的氧化物层进行染色，本发明还涉及包含这些染料的组合物。

一方面，本发明提供了不对称的 1:2 铬配合物，如下式：

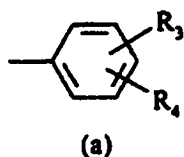


其中

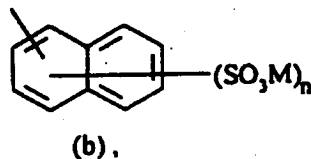
X 为 $-\text{SO}_3\text{M}$ ， $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 或氯，

Y 为氢、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或氯，

R_1 为氢、 C_{1-6} -烷基、 C_{2-3} -羟基烷基或下式的基团：



或



R_2 为氢、 C_{1-6} -烷基或 C_{2-3} -羟基烷基，

或者， R_1 和 R_2 与和其相连的氮原子一起形成 5-或 6-元饱和杂环，

R_3 为氢、 C_{1-2} -烷基、氯、 $-\text{COOM}$ 或 SO_3M ，

R_4 为氢、 C_{1-2} -烷基、 C_{1-2} -烷氧基、氯或 SO_3M ，

n 为 0~3，

M 在每种情形下均为氢或不发色的阳离子，

M^+ 为氢或不发色的阳离子。

式(I)中的烷基如果包含三个或多个碳原子时可为直链烷基，也可以为支链烷基，或者，如果它们包含六个碳原子时，也可为环烷基。其中，优选低分子的烷基，特别是乙基，尤其是甲基。

在式(a)的基团中，各取代基可位于苯基上的任何所需的位置；如果 R_3 代表磺基- SO_3M ，则该基团优选位于间位或对位；如果 R_3 表示羧基- COOM ，则该基团优选位于邻位或对位；如果 R_3 表示烷基或氯和/或如果 R_4 为烷基、烷氧基或氯，则这些取代基可位于所有可能位置的任何位置上，优选至少在苯基的至少两个邻位位置中的一个不被取代。 R_3 特别优选为氢或- COOM 。 R_4 特别优选氢。

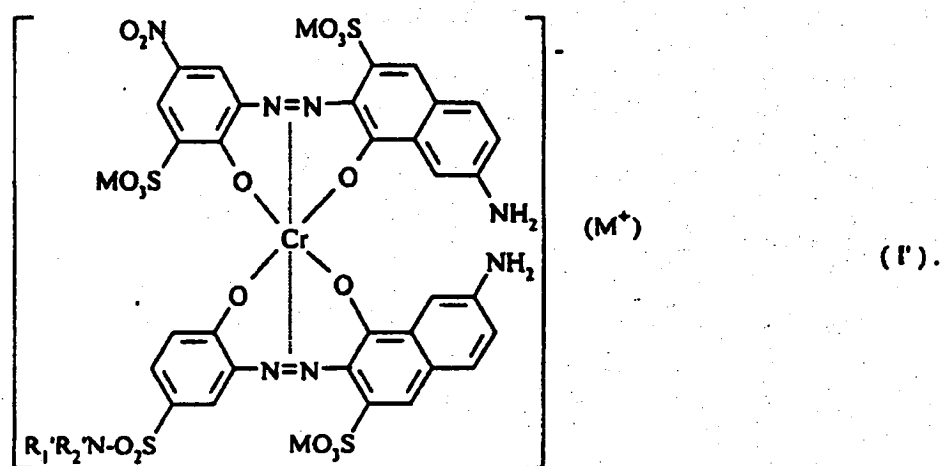
在磺基取代的萘基(b)上的游离键可任意地位于 α 位或 β 位，优选 α 位。对于 $n = 1$ 至 3 来说，在式(b)中的 n 个磺基可位于 n 个任意可选位置，优选与 N 键邻位不被取代。特别可提及的 α -萘基及下述式(b)的萘磺酸基：2-萘基-4,6,8-三磺酸、1-萘基-3,6-二磺酸、1-萘基-3,7-二磺酸、1-萘基-4,6-二磺酸、1-萘基-4,7-二磺酸、2-萘基-4,8-二磺酸、2-萘基-5,7-二磺酸、2-萘基-6,8-二磺酸、1-萘基-3-, -4-, -5-, -6-或-7-磺酸和 2-萘基-5-或-6-磺酸。其中，优选 $n = 1$ 的那些，特别是，1-萘基-4-或-5-磺酸。

Y 优选氢、氯、或 $-\text{SO}_3\text{M}$ ，更优选氢。X 优选 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 。当 X 和 Y 之一为氯时，则另一个优选为磺基。当 X 表示 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 时，Y 优选氢。R₁ 优选为 R₁'，即，氢、C₁₋₂-烷基或式(a)的基团，特别优选氢、苯基或羧基苯基。R₂ 优选为 R₂'，即氢或 C₁₋₂-烷基，优选氢。X 特别优选 $-\text{SO}_2\text{NR}_1'\text{R}_2'$ 。

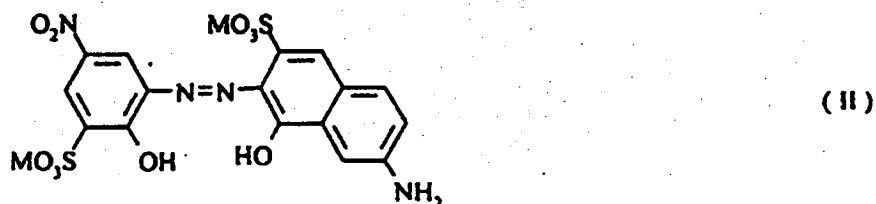
磺酸和羧酸基团可为游离酸形式，或者优选为不发色阳离子盐的形式。

M 和 M⁺ 分别表示氢或不发色的阳离子。作为离子的氢以水合氢离子存在。适宜的不发色阳离子的实例为碱金属阳离子，铵阳离子和碱土金属阳离子。所提及的碱土金属阳离子可由钙和镁制得。铵阳离子可为未取代的铵或低分子量胺的铵离子，主要是单、二或三-C₁₋₂-烷基-和/或-β-羟基-C₂₋₃-烷基-铵，如单、二或三-异丙醇铵，单、二或三乙醇胺和 N-甲基-N-乙醇胺。适宜的碱金属阳离子为常规的阳离子如，锂、钠和/或钾离子。其中，优选碱金属阳离子和铵离子。在本发明的一个实施方案中，符合 M 和 M⁺ 中的一部分表示氢，而其余则表示碱金属阳离子和/或铵阳离子。

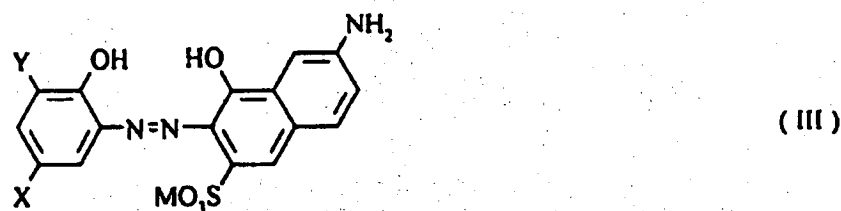
优选的式(I)的不对称 1:2 铬配合物染料符合下式：



式(I)的 1:2 铬配合物染料可以由类似的本领域技术人员公知的铬化(chromation)反应产生。具体而言,生产式 1:2 的铬配合物染料的方法的特征在于,使式(II)的单偶氮化合物的 1:1 铬配合物



与式(III)的可金属化的化合物反应

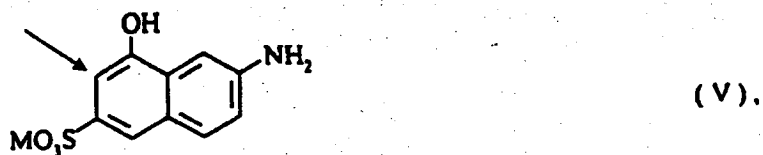


或者使式(III)的单偶氮化合物的 1:1 铬配合物与式(II)的可金属化的化合物反应。

式(II)和式(III)的化合物均是已知化合物,可采用与公知方法类似的方法生产,特别是通过使 2-氨基-1-羟基苯-4-硝基-6-磺酸的偶氮化合物或下式(IV)的胺



偶合至下式(V)的偶合组份即γ-酸或其盐上



2-氨基-1-羟基苯-4-硝基-6-磺酸或式(IV)化合物的偶氮化反应可以本领域公知的方式进行；特别是采用亚硝酸钠，在酸性介质(优选 pH 值为 1-3)及低温下进行，优选温度范围为 -5 至 +15 °C。偶氮化合物在式(V)偶合组份上的偶合反应可以本领域公知的方式进行，优选在 -5 °C 至 +30 °C 下进行，更优选在低于 25 °C 下进行，首选在 0-10 °C 下进行，所述过程严格地在碱性条件下进行，优选 pH 值范围为 8-12，更优选 9-11。所述的反应可在含水介质中进行，或者在水/有机介质中进行，在此情形下，有机介质优选与水混溶的惰性溶剂(如醇或二噁烷)。

为使式(II)或(III)的化合物与铬作用形成相应的 1:1 铬配合物，可采用常规用于制备铬配合物的适宜的铬化合物，例如氢氧化铬或低分子量羧酸或无机酸的水溶性盐，特别是三氯化铬、三氯化铬、硫酸铬、甲酸铬、乙酸铬、硫酸铬钾、硫酸铬铵(如钾铬矾)，可选择性地加入还原剂，例如葡萄糖，以及铬酸或重铬酸钠或钾。

1:1 铬配合物的铬化反应可在含水介质中进行，优选在明显酸性的 pH 值范围内进行，优选 pH 值 < 3，所述反应在 95-130 °C 下进行，如果需要，在加压下进行。如果需要，该反应可加入有机溶剂，甚至仅在有机溶剂中进行。适宜的有机溶剂优选那些与水混溶且沸点大于 100 °C 以及偶氮染料和其金属盐可溶于其中的有机溶剂，如二醇、醚醇或酰胺类(例如，乙二醇、聚乙二醇、 β -甲氧基乙醇、 β -乙氧基乙醇、甲酰胺或二甲基甲酰胺)。pH 值根据常规设定为酸性，例如采用无机酸(主要是盐酸、硫酸或磷酸)和/或低分子量的脂族羧酸(例如具有 1-4 个碳原子，如甲酸或乙酸)，在此情形下，该方法的特殊实施方案包含使用复合酸，例如脂族二元酸、脂族 α -或 β -羟基羧酸或芳族邻羟基羧酸(例如具

有 2-8 个碳原子, 如草酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸、苹果酸、乙醇酸, 未取代的水杨酸或甲基取代的水杨酸)作为不稳定螯合剂。

1:2 铬配合物优选在 pH 值为 3-10 下制备, 优选 pH 值为 4-9。

在必需的偶氮化反应、偶合反应、铬化反应完成而形成 1:1 铬配合物, 并且配合形成不对称的 1:2 铬配合物, 以及如果需要, 在成盐反应或离子交换以引入阳离子 M 或 M^+ 后, 所获得的染料或染料混合物可从母液中通过公知的常规方式分离出来, 例如通过盐化或用强无机酸进行酸化并过滤, 或者例如通过对染料溶液进行膜过滤(或者对不对称的染料溶液过滤, 或者也可对过滤的染料的溶液过滤), 并且, 如果需要对染料溶液进行干燥(例如, 通过喷雾干燥), 选择性地通过膜过滤脱盐。本发明的染料组合物可以包含一种掺混剂和/或其它添加剂, 例如, 如果需要, 染料可与公知的常规掺混剂混合, 例如非电解质型掺混剂; 在干燥之前或之后(如喷雾干燥), 通过膜过滤法进行脱盐的染料如果需要, 可与非电解质型掺混剂混合(主要是脲和/或寡糖, 例如糊精)。如果需要, 染料可与阴离子表面活性剂混合, 特别是烃磺酸盐或其它有机磺酸盐, 如磺酸化的蓖麻油、磺基琥珀酸盐或木素磺酸盐。当采用表面活性剂时, 表面活性剂与纯染料的重量比优选为 2:98-10:90。对于液体制剂而言, 优选以脱盐形式且不加入掺混剂的染料可以制成浓溶液, 其中, 染料含量优选为 5-35wt%, 优选 10-25wt%, 以产品重量计。可选择性地加入能控制微生物有害作用的添加剂(例如, 能够杀死微生物的试剂, 即杀虫剂或杀微生物剂, 或者能够抑制它们生长的试剂, 即主要是抑制细菌剂、抑制真菌剂和/或抑制酵母添加剂), 例如, 其浓度为 0.001-1wt%, 以总液体制剂重量计。

本发明的染料组合物, 可以为浓的水溶液或式(I)的不对称 1:2 铬配合物染料的干颗粒, 以纯染料计, 包含<5%的无机盐。

式(I)的染料,特别是其盐形式,尤其是碱金属盐和/或铵盐在水中的溶解性均很高,在贮藏及运输过程中,以其干形式或甚至其浓缩溶液形式均是非常稳定的。它们被用作阴离子染料,特别是用于对铝或铝合金上的人工产生的氧化物层进行染色。

适宜的铝合金主要包括那些铝占优势的合金,特别是铝与镁、硅、锌和/或铜形成的合金,例如,Al/Mg, Al/Si, Al/Mg/Si, Al/Zn/Mg, Al/Cu/Mg 和 Al/Zn/Mg/Cu,优选那些铝含量至少为90wt%的合金;镁含量优选 $\leq 6\text{wt}\%$;硅含量优选 $\leq 6\text{wt}\%$;锌含量优选 $\leq 10\text{wt}\%$;铜含量优选 $\leq 2\text{wt}\%$,更优选 $\leq 0.2\text{wt}\%$ 。

在金属铝或铝合金上形成的氧化物层可通过化学氧化法或优选通过阳极氧化电化学法产生。用于钝化的铝或铝合金的阳极氧化法及多孔层的形成均按照已知的方法进行,采用直流电和/或交流电,并采用适用于每种情形的电解质浴,例如加入硫酸、草酸、铬酸、柠檬酸,或草酸与铬酸,或硫酸与草酸的组合。这种阳极化技术是本领域中公知的,其具体实例为DS法(直流电;硫酸),DSX法(直流电;硫酸+草酸),DX法(直流电;草酸),DX法,加铬酸,AX法(交流电;草酸),AX-DX法(草酸;首先交流电,然后直流电),AS法(交流电;硫酸)和铬酸法(直流电;铬酸)。电压范围例如为5-80伏,优选8-50伏;温度范围例如为5-50 $^{\circ}\text{C}$;阳极中的电流密度例如为 $0.3\text{A}/\text{dm}^2$,优选 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$,电流密度 $\leq 2\text{A}/\text{dm}^2$ 通常适宜产生多孔氧化物层;在较高电压和电流密度下,如100-150伏 $\geq 2\text{A}/\text{dm}^2$,特别是 $2\text{A}/\text{dm}^2$,以及在温度高于80 $^{\circ}\text{C}$ 时,例如根据采用草酸的“Ematal”法在钛盐和锆盐存在下可产生特别硬且细孔的氧化物层。为了生产随后直接用式(I)的染料进行吸附染色的氧化物层,按照优选的也是公知常规采用的方法,电压范围为12-20伏;在此情形下的电流密度优选为 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 。这些阳极化技术在现有技术中属于公知技术,在下述技术文献中有详细的描述:例如, Ullmann's “Enzyklopädie der

Technischen Chemie”，第四版，12卷，196-198页，或者 Sandoz brochures “Sanodal®” (Sandoz AG, Basle, 瑞士，公开号 9083.00.89) 或 “Ratgeber für das Adsorptive Färben von Anodisiertem Aluminium” (Sandoz, 公开号 9122.00.80)。多孔氧化物层的厚度优选 2-35 μm ，更优选 2-25 μm 。式(I)的染料也适用于薄的氧化物层，例如那些 $\leq 10\mu\text{m}$ 的氧化物层，并且用于印刷那些阳极化染色的氧化物层。在用式(I)的染料染色后，可以对多孔的染色后的氧化物层进行密封。如果阳极化的铝或阳极化的铝合金在进行染色前被贮藏较短的一段时间(如 1 星期或更短)，则优选在染色前，例如通过用非还原性含水无机酸如硫酸或硝酸进行处理，以使基质润湿和/或活化。

为采用式(I)的染料对氧化物层进行染色，可以采用常规采用的染色方法，特别是吸附法，其中，可将染料溶液涂敷层氧化物表面上，例如通过喷涂或辊涂(取决于基质的形状)，或者通过印刷，或者优选将欲染色的部件浸入染色浴。一方面，在本发明的染色方法中，阳极化的金属制品可在阳极化处理和漂洗后，在进行阳极化的同一容器中由染色浴进行处理，或者，另一方面，被染色的制品可在进行了阳极化处理和漂洗后从容器中取出，并在另一个容器中直接进行染色或者在干燥并选择性地贮藏一段后再进行染色；如果制品进行中间贮藏，则建议在染色前进行活化(例如，通过用硫酸或硝酸进行简单处理进行)。基于上述考虑，需要指出的是，如果要进行中间贮藏的话，优选贮藏有限的较短的时间，例如低于 1 星期，优选 ≤ 2 天。按照常规采用的和优选的方法，染色过程直接在阳极化及随后的漂洗后进行。

染色过程必须准确地低于液体的沸点温度下进行，优选温度范围为 15-80 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选 20-75 $^{\circ}\text{C}$ ，特别优选 20-60 $^{\circ}\text{C}$ 。

染色溶液的 pH 值例如为酸性或弱碱性范围，例如 pH 值为

3-8, 优选采用弱酸性至近中性条件, 具体 pH 值为 4-6。染料浓度和染色持续时间可因基质及所需颜色效果的不同而有很大的差异。适宜的染料浓度例如为 0.01-20g/l, 优选 0.1-10g/l, 特别是 0.2-2g/l。染色时间例如为 20 秒至 1 小时, 优选 5-40 分钟, 在染料浓度、pH 值和温度在优选范围内, 在染色时间为 5-30 分钟即可在氧化物层上获得厚度为 5-25 μ m 的非常细且强的染色。由于根据本发明采用的染料在水中的溶解性很好, 也有可能使用它们制备储液或任何所需浓度的增强型母液, 以根据需要设置或校正正在染色浴中染料的浓度至所需水平。由于它们具有高的浴持久性和色调恒定性, 即使在由同一染色浴中进行多次染色后, 最佳的色光再现性仍是可能的。本发明的一个特征在于, 通过重复使用同一染色浴, 并选择性地用式(I)相同的染料进行增强, 以对阳极化的铝和/或阳极化的铝合金进行染色。

在密封之前, 染色的基质优选用水进行漂洗。密封过程采用常规公知的方法, 选择性地借助于适宜的添加剂。密封过程例如可分一步或两步进行; 如果以两步进行时, 第一步优选用水进行处理(例如, 70-90 $^{\circ}$ C 的热水)。在第二步(在后密封或主密封步骤中)或一步法中, 密封过程可通过例如用去离子水煮沸(例如, 在温度 $\geq 95^{\circ}$ C, pH 值为 5.5-6, 处理时间为 30-60 分钟)或者可以采用蒸气处理, 例如, 在 4-6 巴的超大气压下进行。按照另一个过程, 密封可在例如 pH 值 4.5-8 下进行, 借助于金属盐或氧化物(例如乙酸镍或乙酸钴)或也采用铬酸盐, 该过程可分为一步或两步过程。这种采用金属化合物(例如乙酸镍)进行的密封使得特别有效地抑制染料渗色。另一种方法借助于有机密封剂进行, 例如采用有机膦酸盐和二膦酸盐或水溶性(环)脂族多元羧酸或芳族邻羟基羧酸(例如, 在 DE-A-3327191 中有述), 其中, 例如采用 pH 值 4.5-8。密封剂的使用浓度可以非常低: 例如, 浓度为 0.001-2g/l, 优选 0.002-0.1g/l。密封温度可根据所使用的助剂及

所选择的方法而改变；例如，温度范围为 20-100 °C，对于热密封来说，温度范围为 60-100 °C，优选 80-100 °C，而对于冷密封来说，温度范围为 20-30 °C，其中，镍盐或钴盐可与碱金属氟化物如 NaF 组合使用，特别是对于冷却密封来说，例如在 20-30 °C 下进行。如果需要，染色并密封的铝氧化物层或铝合金氧化物层随后可采用例如蜡、树脂、油、石蜡或塑料涂敷，只要这种涂层是透明的。

为了设置染色浴和密封溶液中的 pH 值，可采用常规公知的添加剂，例如，硫酸、乙酸、氨、氢氧化钠或碳酸钠，和/或乙酸钠。如果需要，选择性地或独立地，可使用防污添加剂和/或表面活性剂(例如润湿剂)，特别是阴离子表面活性剂，如 C₉₋₁₄-烷磺酸盐，单或二烷基苯磺酸盐，其中，烷基包含 4-18 个碳原子，甲醛与苯磺酸的低聚缩合产物。

本发明的染料具有非常中性的精细的灰色色调，其可通过 CIELAB 颜色空间坐标来确定；例如，在浓度相应与于最大吸收处 0.6cm⁻¹ 吸收值的溶液中，其 CIELAB 颜色值优选在光亮度 L*50-70，优选 56-64，色度 C*≤10，优选 0-8，更优选 0-7，特别是 0-5.5。本发明的染料也具有优异的染色浴持久性。采用式 (I) 的染料所获得的颜色具有非常细致、近中性、丰富的灰色色调，并且，它们还表现出很高的给色量及色调的再现性，以及具有很高的耐受性，特别是耐晒色牢度(包括耐湿性和耐气候性)。

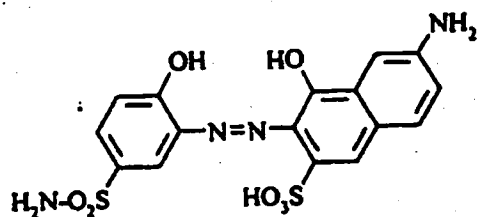
在下述实施例中，份数是指重量份数，百分数指重量百分数；温度为摄氏温度。颜色空间坐标和 λ_{max} 值(最大光吸收值)在稀氢氧化钠水溶液中进行测量。颜色空间坐标以 CIELAB 单位(光亮度=L*，色度 C*，色调=h)在相应于 0.6 cm⁻¹ 的最大吸收值处的浓度给出。λ_{max} 值为黄色区域(λ_{max.1})和蓝色区域(λ_{max.2})的最大吸收值。

实施例 1**1a.) 生产 1:1 铬配合物染料**

将 24.2g(0.05mol)的单偶氮染料(由二偶氮化的 2-氨基-4-硝基苯酚-6-磺酸和 2-氨基-8-羟基萘-6-磺酸制得)悬浮于 300g 水中。用盐酸将 pH 值设置在 2.2, 加入 2g 的水杨酸和 0.05mol 硫酸铬(III)形式的铬。将反应混合物加热至沸, 并在用氢氧化钠溶液保持 pH 值为 2.2 下沸腾 24 小时。在这一时段结束后, 起始的染料已完全消失。1:1 铬配合物染料通过过滤、水清洗和干燥而分离合成。该混合物分别是单偶氮染料/水合物和单偶氮染料/水杨酸/水合物的铬合物。

1b.) 由 2-氨基-1-羟基苯-4-磺酰胺和 2-氨基-8-羟基萘-6-磺酸生产单偶氮染料

将 9.4g(0.05mol)的 2-氨基-1-羟基苯-4-磺酰胺搅拌下加入 30ml 水和 10ml 的 30% 盐酸中。在冷却下, 将 3.5g(0.05mol)亚硝酸钠溶于 10ml 水中, 并滴加于其中, 并继续搅拌 1 小时, 然后, 用少量的氨基磺酸破坏仍存在的亚硝酸钠。将 2-氨基-8-羟基萘-6-磺酸 11.95g(0.05mol)溶解于 40ml 水和 5ml 氢氧化钠中。在用冰冷却下, 滴加上述偶氮盐悬浮液, 同时用 1 氢氧化钠溶液保持 pH 值在 8-9。滤出沉淀出来的染料, 用水洗涤, 干燥。以游离酸的形式, 其与下式相符合:



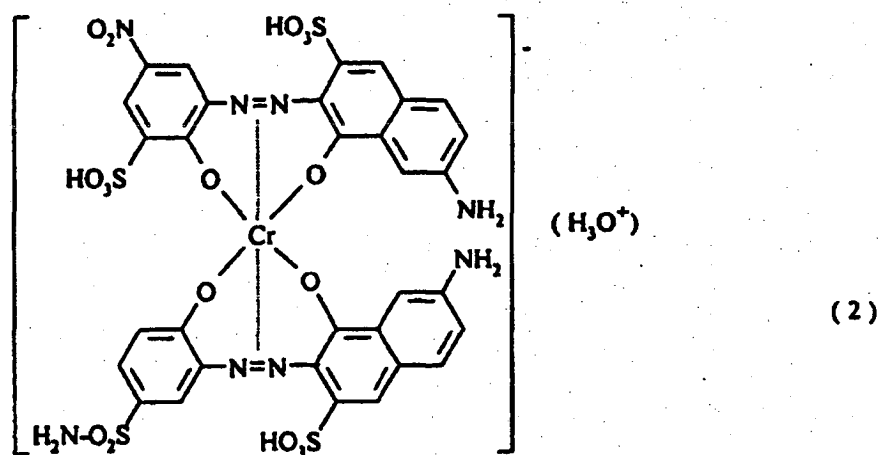
(1).

1c.) 制备溶液中的不对称 1:2 铬配合物染料:

将 26.7g(0.05mol)的 1:1 铬配合物染料(1a.)和 21.9g 的单偶氮染料(1b.)悬浮于 300ml 水中。用氢氧化钠溶液将 pH 值设置在 8, 将混合物加热至 90°C。在 90°C 下加热 2 小时后, 已无原料剩下。

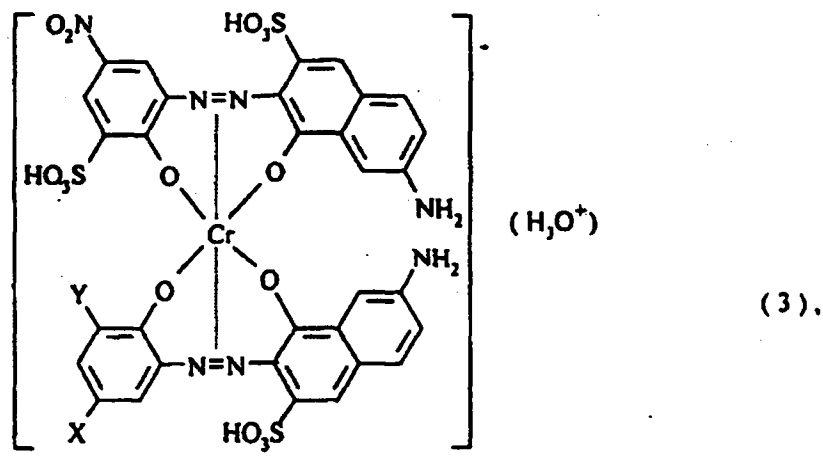
1d.) 分离合成的不对称 1:2 铬配合物染料:

用氯化钾沉淀出染料, 过滤, 干燥。游离酸的形式, 其与下式相符合:



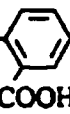
并以钠/钾盐获得。其以中性的灰色色光对阳极化的铝进行染色。光亮度(L*): 60.5 ; 色度(C*): 4.2 ; 色调(h): 37.2°;
 $\lambda_{\max 1}=489.4\text{nm}$; $\lambda_{\max 2}=578.4\text{nm}$.

在下表中列出的游离酸形式的染料与下式(3)相符:



是采用与实施例 1 所述方法类似的方法生产的，并与实施例 1 类似以其钠/钾盐形式获得，并在阳极化的铝上给出灰色颜色。

表 1(实施例 2-7)

实施例号	X	Y	L*	C*	h	λ_{max1}	λ_{max2}
2	-SO ₃ H	H	59,7	4,6	13,5 °	490,3nm	577nm
3	-SO ₃ H	-SO ₃ H	59,7	3,1	355,6 °	494,3nm	581,8nm
4	-SO ₂ NH- 	H	60,0	3,9	42,6 °	487nm	578,4nm
5	-SO ₂ NH- 	H	60,4	3,9	53,5 °	484,1nm	578,4nm
6	Cl	-SO ₃ H	60,5	6,0	296,2 °	503,6nm	578,3nm
7	-SO ₃ H	Cl	60,4	3,4	38,9 °	489,5nm	580,4nm

通过使用用于中和的相应的碱和用于沉淀的相应的盐，实施例 1-7 的染料也可以其铵和/或锂盐形式获得。通过酸化，例如用硫酸酸化，过滤和用三乙醇胺对酸化的染料进行中和，染料也可以相应的胺盐形式获得。

染料溶液 1(非常低盐含量的浓染料溶液生产)

在如实施例 1a.)-1c.)所述过程后，将反应溶液调节至 pH 值为 7，并通过膜在 40-50 °C 及 20-30 巴的压力下进行渗析。采用的渗析因子为 2-3，获得几乎无盐的溶液。然后，将该溶液在相同的渗析条件下浓缩。获得一种贮藏稳定的、盐含量非常低的浓溶液，其包含 20% 的纯染料和 <1% 的无机盐。其以灰色色光对铝氧化物层进行染色。

染料溶液 2-7

操作过程如用于染料溶液 1 所述，其区别在于用实施例 2-7 的 1:2 铬配合物染料所产生的反应溶液代替实施例 1 的 1:2 铬配合物染料所产生的反应溶液。

应用实施例 A

在 18-20 °C 下，以电压 15-17 伏，电流密度为 1.5A/dm^2 的直流电，在包含硫酸和硫酸铝且硫酸浓度为 17-22% 并包含 0.5-1.5% 铝离子的水溶液中，对脱脂且去氧化的纯铝片工件进行阳极化氧化。形成层厚度为 12-15 μm 的氧化物层。在用水漂洗后，在 20-25 °C 下将铝片工件在包含 1000 份去离子水和 0.5 份实施例 1 生产的 1:2 铬配合物染料以及 pH 值为 5.5-5.7(由乙酸和乙酸钠设置)的染色浴中染色 20 分钟。将染色后的工件用水漂洗，然后在

98-100℃的去离子水中密封40分钟。为了防止在密封期间形成破坏性沉积物，可向用来进行密封的去离子水中加入防污剂。获得高给色量的染成灰色的工件，其具有优异的色调恒定性和再现性，甚至在重复的浴耗尽后，也具有耐晒色牢度(光亮度=7-8)和耐气候性。

应用实施例 B

重复应用实施例 A 所述的过程，只是密封过程采用于 1000 份水中包含 3 份乙酸镍及 0.5 份萘磺酸与甲苯的低聚缩合产物的溶液。获得高给色量的灰色颜色，并具有优良的耐晒色牢度和耐气候性。

应用实施例 C

重复应用实施例 A 所述的过程，只是染色过程在 60℃ 下进行 15 分钟而非 20-25℃ 下进行 20 分钟。获得高给色量的灰色颜色和色调再现性，并具有优良的耐晒色牢度和耐气候性。

应用实施例 D

重复应用实施例 A 所述的过程，只是阳极化过程进行 55 分钟而非 20 分钟，给出的氧化物层的厚度为 20-25 μm 。获得高给色量的深(“无烟煤”)灰色颜色和色调再现性，并具有优良的耐晒色牢度(耐晒色牢度 ≥ 10)和耐气候性。

应用实施例 E

将 10 份的实施例 1 的染料溶解于 500 份水中，并搅拌加入由 400 份水与 100 份甲基纤维素(具有的平均聚合物和取代度为

1.5)组成的粘稠溶液中。将所成的印刷油墨筛印于干燥、氧化的铝片上,所述铝片是这样获得的:在 18-20 °C 下,以电压 15-17 伏,电流密度为 1.5A/dm^2 的直流电,在包含硫酸和硫酸铝且硫酸浓度为 17-22%并包含 0.5-1.5%铝离子的水溶液中,对 Al/Mg/Si 0.5 型的铝合金进行阳极化 30 分钟获得的。印刷片浸入沸水中 40-50 分钟,并用冷水充分漂洗。上述过程产生了一种在阳极化的合金的自身颜色的无色金属基底上,形成深灰色图案。

应用实施例 F

重复应用实施例 E 所述的过程,只是密封过程采用于 1000 份水中包含 3 份乙酸镍及 0.5 份蒸磺酸与甲苯的低聚缩合产物的溶液。

与实施例 1 类似,采用实施例 2-7 的染料于应用实施例 A、B、C、D、E 和 F 中。在每种情形下均获得了具有优异的色调恒定性和再现性,甚至在重复的浴耗尽后也如此的灰色染色件或印刷件。

耐晒色牢度按照 ISO 标准测定,例如按照 ISO 标准 2135-1984,将每一个样品在 Atlas Weather-O-meter 65 WRC 中以标准光进行干曝光,曝光循环为 200 小时,所述设备备有氙弧光灯;或者按照 ISO 标准 105 B02(USA),将每一个样品在 Atlas Weather-O-meter Ci 35 A 中以标准光进行干曝光,曝光循环为 100 小时,所述设备备有氙弧光灯;对曝光的样品进行比较,对蓝色等级的耐晒色牢度评为 6(相应于对灰色等级评为约 3),或者直接将蓝色等级评为 6。