

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09B 29/36 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804191.7

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1234775C

[22] 申请日 2002.1.18 [21] 申请号 02804191.7

[30] 优先权

[32] 2001.1.26 [33] EP [31] 01810081.8

[86] 国际申请 PCT/EP2002/000510 2002.1.18

[87] 国际公布 WO2002/059215 英 2002.8.1

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.28

[71] 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 A·安德雷奥利

U·劳克 A·茨卡斯

审查员 朱 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 郭广迅

权利要求书 3 页 说明书 21 页

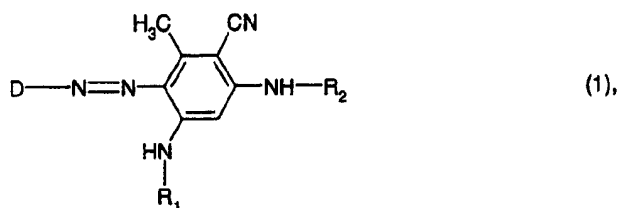
[54] 发明名称

偶氮染料,它们的制备方法及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种通式偶氮染料,其中 D 是一种苯、萘、联苯、噻吩、苯并噻唑、苯并异噻唑、噻重氮、吡唑、苯并三唑、吡唑、蒽醌、萘二甲酰亚胺、苯并-γ-吡喃酮、邻苯二甲酰亚胺或二苯并呋喃系的重氮组分的基团, R₁ 是一种未取代的或取代的芳基, R₂ 是一种未取代的或取代的芳基,除了式(1a)和(1b)的化合物以外,本发明还涉及它们的制备方法与它们在生产纺前染色塑料或聚合物着色颗粒过程中以及在半合成或合成疏水纤维素原料的染色或印花中的应用。

1. 一种通式如下的偶氮染料



- 5 其中, D 是 2-三氟甲基苯基或 2-三氟甲基-4-硝基苯基, R_1 是甲基取代的苯基, 且 R_2 是甲基取代的苯基。

2. 一种制备根据权利要求 1, 具有通式 (1) 的偶氮染料的方法, 其中, 将通式化合物



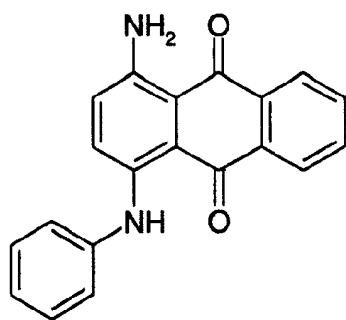
- 10 进行重氮化, 然后偶合至一具有下列通式的偶合组分上



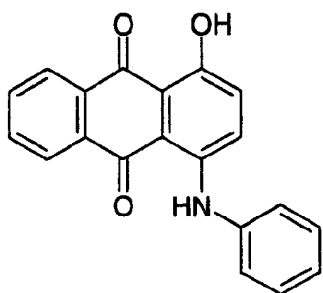
其中 D 是 2-三氟甲基苯基或 2-三氟甲基-4-硝基苯基, R_1 是甲基取代的苯基, 且 R_2 是甲基取代的苯基。

- 15 3. 一种制备聚合物着色颗粒的方法, 包括将一种选自聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯/丙烯腈和丙烯腈/丁二烯/苯乙烯的聚合物和着色有效量的至少一种具有权利要求 1 的通式 (1) 的偶氮染料混合在一起。

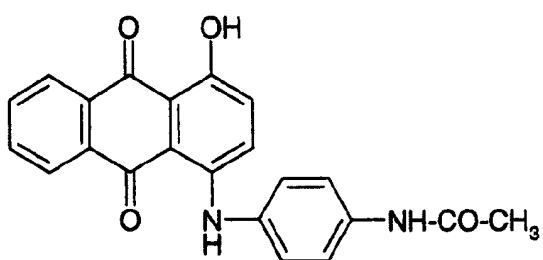
4. 一种对聚合物着色颗粒进行三色纺前着色的方法, 其中将
20 至少一种根据权利要求 1, 具有通式 (1) 的偶氮染料,
至少一种具有下列分子式的染蓝色染料



(5),

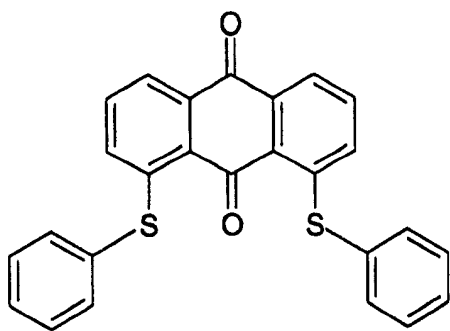


(6) 和

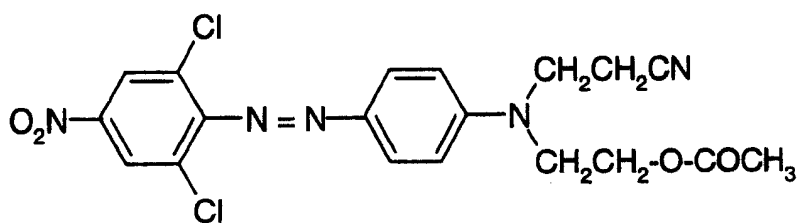


(7)

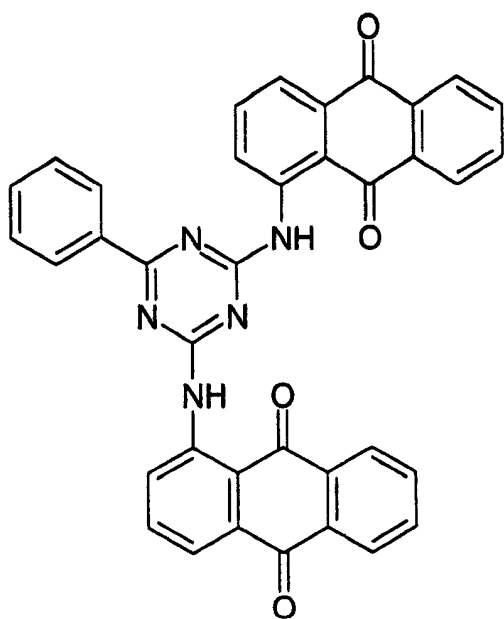
5 和至少一种具有下列分子式的染黄色染料



(8),



(9) 和



(10)

混合进聚合物着色颗粒中。

偶氮染料，它们的制备方法及其应用

技术领域

- 5 本发明涉及新型偶氮染料，它们的制备方法与它们在生产纺前染色塑料或聚合物着色颗粒过程中以及在半合成或合成疏水纤维材料的染色或印花中的应用。

背景技术

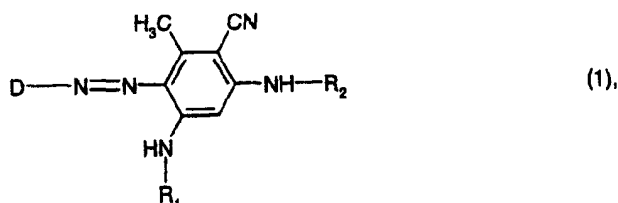
- 染料，特别是蒽醌系染料，因其在塑料的纺前染色中的应用而为人们所熟知。然而，事实表明，迄今使用的染料经常不能完全满足更高的要求，无论其高温耐晒性方面，还是，特别地，其着色强度方面。

因此，就需要能够产生耐晒染色，尤其是高温耐晒染色和具有高着色强度以及良好的综合特性的新型热稳定染料。

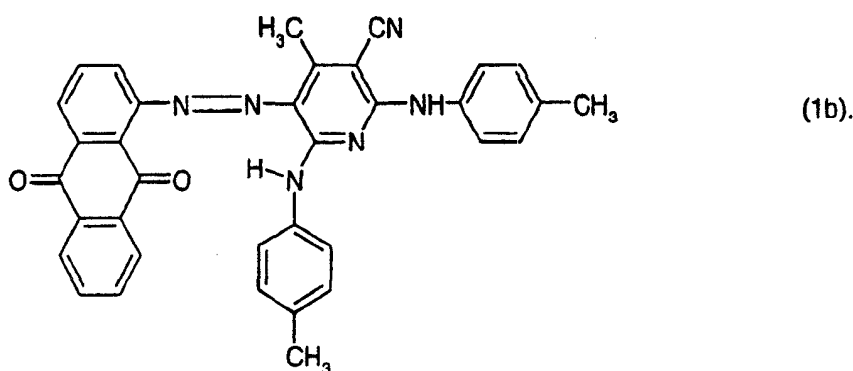
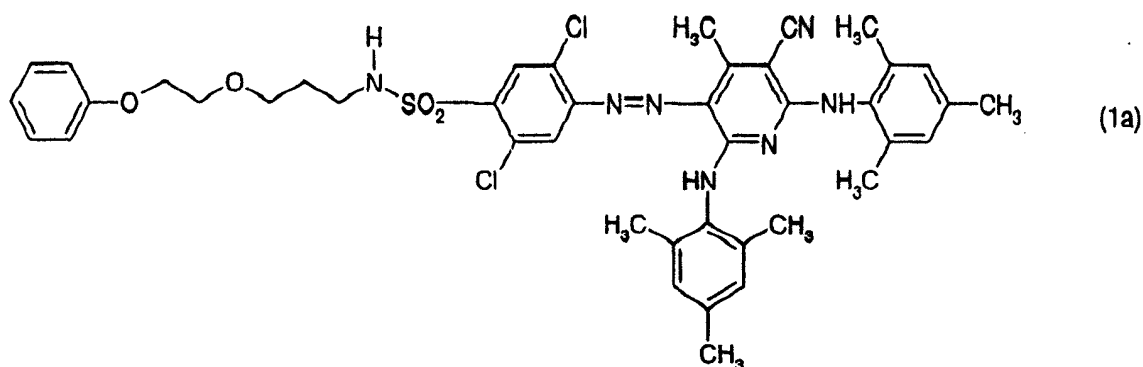
- 15 现在已经发现本发明的偶氮染料，令人吃惊地在很大程度上能够满足上述标准。

发明内容

因此，本发明涉及一种具有通式(1)的偶氮染料，



- 20 其中D是一种苯、萘、联苯、噻吩、苯并噻唑、苯并异噻唑、噻重氮、吡唑、苯并三唑、吡唑、蒽醌、萘二甲酸酰亚胺、苯并-γ-吡喃酮、邻苯二甲酰亚胺或二苯并呋喃系的重氮组分的基团，R₁是一种未取代的或取代的芳基，R₂是一种未取代的或取代的芳基，除了式(1a)和(1b)的化合物以外，



取代基 R_1 和 R_2 可以相互不同，或，优选地，相同。

就基团 D 而言，苯、萘和噻吩系重氮组分的基团为优选。

5 特别优选的 D 是苯系重氮组分的基团。

由 R_1 和 R_2 所表示的芳基可以用，例如， $C_1 \sim C_4$ 烷基、 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基、卤素或基团 $-NH-CO-R$ 取代，其中，R 是氨基、 $C_1 \sim C_4$ 烷基，或未取代的或被 $C_1 \sim C_4$ 烷基、 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基或卤素取代的苯基。

优选地，由 R_1 和 R_2 所表示的芳基被甲基、甲氧基或氯取代。

10 特别地，由 R_1 和 R_2 所表示的芳基被甲基在氨基的邻位-、对位-和，更特别地，在间位-取代。

作为 $C_1 \sim C_4$ 烷基的 R 是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

15 作为 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基的 R 是，例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基。

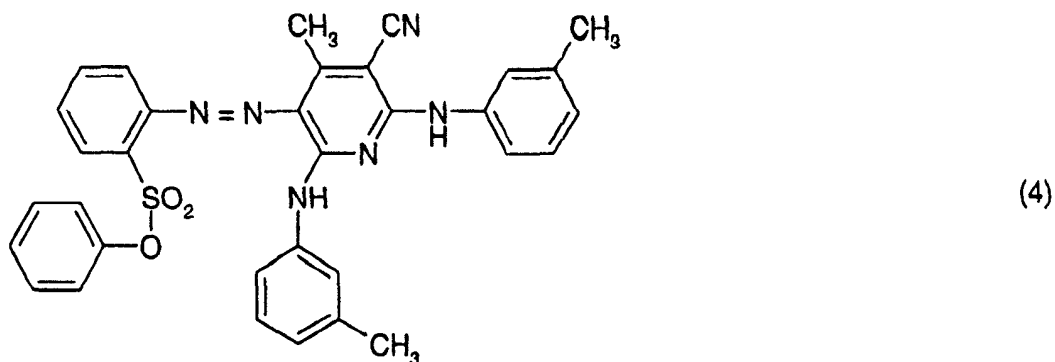
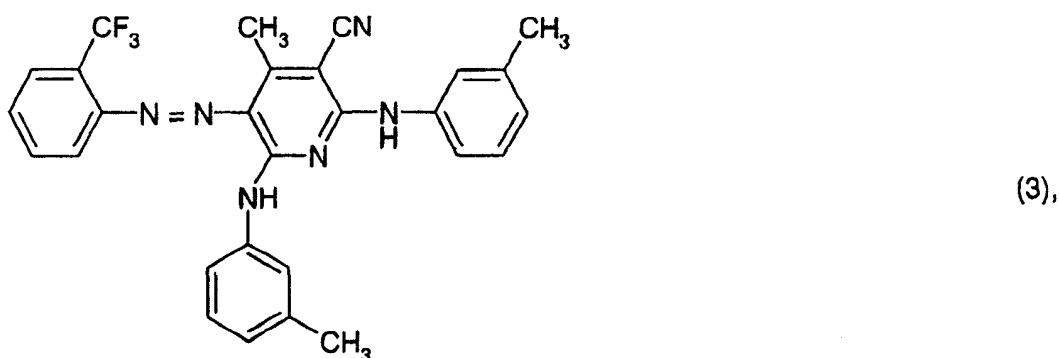
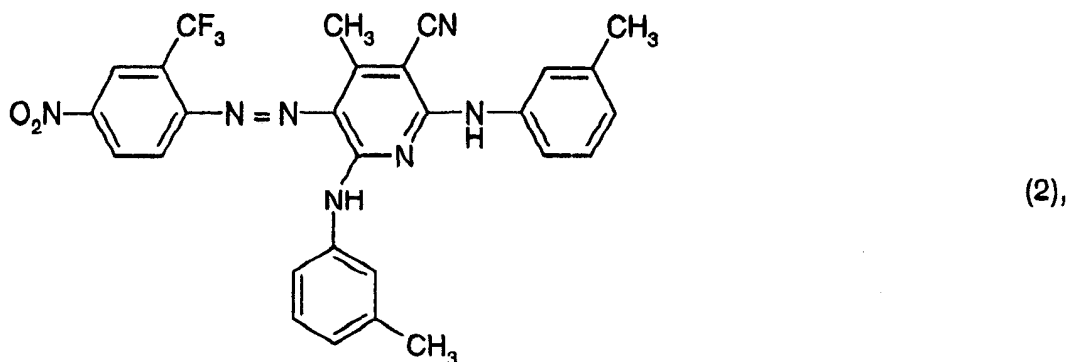
作为卤素的 R 是溴、氟和，尤其是氯。

作为 R_1 和/或 R_2 和/或苯基中 R 的取代基的 $C_1 \sim C_4$ 烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

作为 R_1 和/或 R_2 和/或苯基中 R 的取代基的 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基是,例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基。

作为 R_1 和/或 R_2 和/或苯基中 R 的取代基的卤素是溴、氯和,尤其是氟。

5 具有下列通式的偶氮染料是重要的:



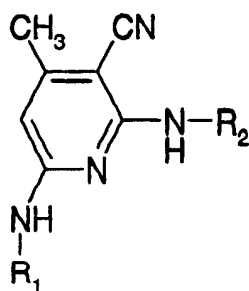
10 本发明还涉及制备根据本发明中,具有通式(1)的偶氮染料的方法。

例如,用如下的方法来制备这些染料:

将通式化合物



用一种传统方法进行重氮化，然后偶合至一具有下列通式的偶合组分上



(51),

5

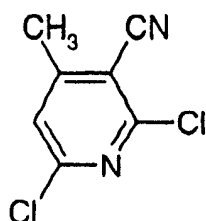
D、 R_1 和 R_2 如上述通式 (1) 中所定义。

具有通式 (50) 的化合物的重氮化用一种本身为人们所熟知的方法来进行，例如，在一酸性，例如，含盐酸或含硫酸的水性介质中，用亚硝酸钠进行重氮化。不过，重氮化也可以使用其它的重氮化试剂，例如，使用亚硝基硫酸来进行。在重氮化过程中，在反应介质中也可以存在其它的酸，例如，磷酸、硫酸、醋酸、丙酸或盐酸或这些酸的混合物，例如丙酸和醋酸的混合物。有利地，重氮化作用在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间的温度范围内进行，例如，在 $-10^{\circ}\text{C} \sim$ 室温之间。

将重氮化的通式 (50) 化合物偶合至具有通式 (51) 的偶合组分上同样以为人们所熟知的方法进行，例如，在一酸性的、含水或水性有机介质中，有利地，在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间的温度范围内，特别地，在低于 10°C 下进行。所使用的酸的例子有，盐酸、醋酸、丙酸、硫酸和磷酸。

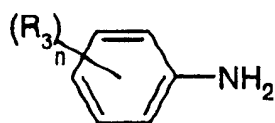
具有通式 (50) 的化合物为人们所熟知，或用本身为人们所熟知的方法来制备。

具有通式 (51) 的偶合组分为人们所熟知，或用本身为人们所熟知的方法来制备，例如，通过将具有下列通式的化合物



(52)

与具有下列通式的化合物



(53),

反应来制备，其中 R_3 是氢、 $C_1 \sim C_4$ 烷基、 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基或卤素， n 为 0、1、2 或 3， $(R_3)_n$ 表示 n 个相同的或不同的取代基 R_3 。

具有通式 (52) 和 (53) 的化合物为人们所熟知，或用本身为人们所熟知的方法来制备。

本发明还涉及一种制备纺前染色塑料或聚合物着色颗粒的方法，包括将一种高分子量有机原料和一定量能够有效着色的至少一种具有通式 (1) 的偶氮染料混合在一起。

用具有通式 (1) 的偶氮染料对高分子量有机物质进行着色，例如，通过使用轧制机、混合装置或研磨装置将这种染料混合进那些基质中，结果，这种染料被溶解或细微地分散在高分子量原料中。然后使用本身为人们所熟知的工艺，例如，压延、压塑、挤出、涂布、纺丝、铸塑或注塑的方法，来加工含有掺合染料的高分子量有机原料，借此，着色原料获得其最终形态。染料的掺合也可以在实际操作步骤之前，立刻通过连续地将一固体染料（例如，以粉末状的形态），以及同时，将一粒状的或粉状的高分子量有机原料，和任选地其它成分，例如，添加剂，直接进料至一挤出机的进料区，在这里，于即将加工之前进行混合。然而，一般情况下，优选地，预先将染料混合进入高分子量有机原料中，因为这样，基质可以得到更进一步的着色。

为了产生非刚性模塑件或降低它们的脆性，理想地，在成型之前，将所谓的增塑剂引入至高分子量化合物中。可以作为增塑剂使用的例子有磷酸酯、邻苯二甲酸酯或癸酸酯。在根据本发明的方法中，可以在引入着色剂之前或之后，将增塑剂引入至聚合物中。同样，为了获得不同的色调，除了通式 (1) 的偶氮染料外，可以将任何适当量的其它颜料或其它着色剂，任选地，还有其它添加剂，例如，填料或干燥剂加入到高分子量有机原料中。

热塑性塑料的优选着色已经给出，特别是以纤维的形式。根据本

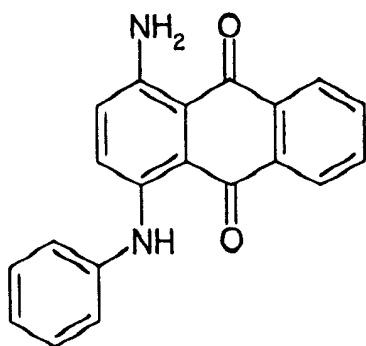
- 发明的被着色的优选高分子量有机原料是介电常数 ≥ 2.5 的非常普通的聚合物，特别是聚酯、聚碳酸酯（PC）、聚苯乙烯（PS）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯/丙烯腈（SAN）和丙烯腈/丁二烯/苯乙烯（ABS）。特别优选的为聚酯和聚酰胺。非常
- 5 特别优选的为线性芳香聚酯，它们可以通过缩聚对苯二甲酸和二醇，尤其是乙二醇来获得，或对苯二甲酸和1,4-二（羟基甲基）环己烷的缩合产物，例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）或聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBTP）；以及聚碳酸酯，例如，那些从 α, α -二甲基-4,4-二羟基-二苯基甲烷和光气得到的聚酯，或基于聚氯乙烯和聚酰胺，例如，
- 10 聚酰胺-6或聚酰胺-6.6的聚合物。

同时，本发明还涉及一种对塑料或聚合物着色颗粒进行三色着色的方法，其中将

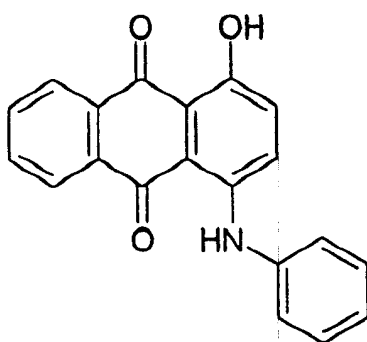
至少一种具有通式（1）的染红色偶氮染料，

至少一种具有下列分子式的染蓝色染料

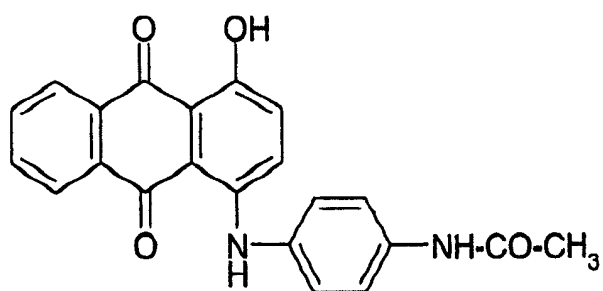
15



(5).

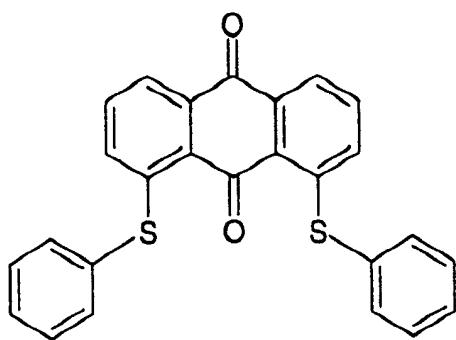


(6) 和

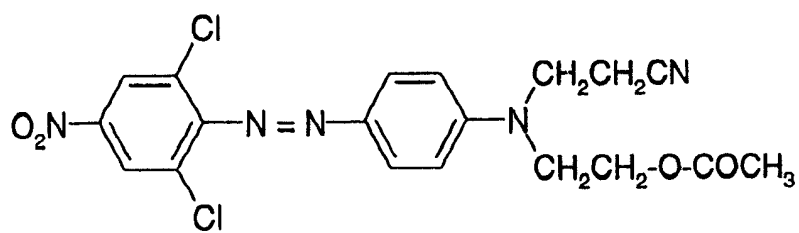


(7)

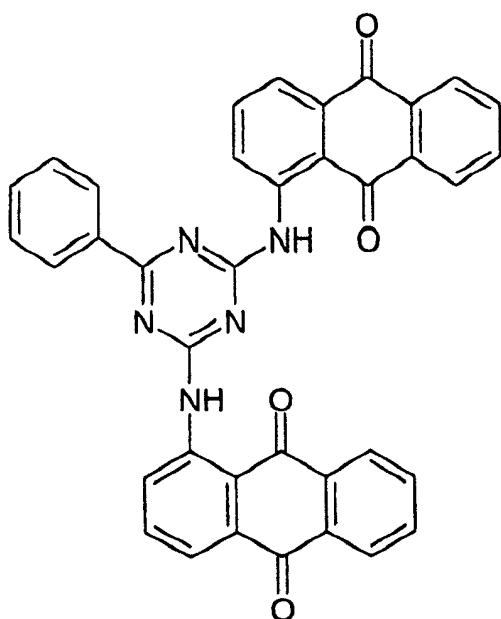
和至少一种具有下列分子式的染黄色染料



(8),



(9) 和



(10)

混合进塑料或聚合物着色颗粒中。

具有分子式(5)~(10)的染料为人们所熟知,或依据本身为人们所熟知的制备已知化合物的方法来类似地制备。

上述的定义与优选范围与具有通式(1)的红色偶氮染料中相同。

- 5 三色染色是加色混合适当选择的染黄色或染橙色、染红色和染蓝色染料,使用这种方法,通过适当选择染料组分的相对比例,就可以得到任何所期望的可见光谱色调。

- 10 在一优选的根据本发明的三色法实施例中,具有通式(1)的染红色偶氮染料与具有分子式(5)的染蓝色染料或具有分子式(7)的染蓝色染料和具有分子式(8)的染黄色染料一起使用。

根据本发明的偶氮染料使上述的原料,特别是使得聚酯原料,具有着色强、良好使用牢度特性的均一色调,尤其是具有非常良好的高温耐晒性。

- 15 根据本发明的偶氮染料也可以应用于半合成的和,特别地,合成的疏水纤维材料,更特别地,纺织原料的染色和印花。由含有这些半合成和/或合成疏水纺织原料的混合物组成的纺织原料同样也可以使用根据本发明的偶氮染料进行染色或印花。

特别地,可以考虑的半合成纺织原料为二乙酸纤维素和三乙酸纤维素。

- 20 特别地,合成的疏水纺织原料由线性芳香聚酯,例如,那些对苯二甲酸和二醇,特别是乙二醇,或对苯二甲酸和1,4-二(羟基甲基)环己烷的缩合产物;或聚碳酸酯,例如,那些从 α,α -二甲基-4,4-二羟基-二苯基甲烷和光气得到的聚酯,和基于聚氯乙烯和聚酰胺的纤维。

- 25 根据本发明的偶氮染料应用于纺织原料依据熟知的着色方法进行。例如,聚酯纤维材料,在传统阴离子或非离子分散剂和,任选地,传统膨润剂(载体)存在的条件下,在80℃~140℃的温度下,在一水分散体的排气过程中被染色。优选地,二乙酸纤维素在大约65℃~85℃下,三乙酸纤维素在高达115℃的温度下进行染色。

- 30 根据本发明的偶氮染料,不会对在染色浴中同时存在的羊毛和棉花进行染色,或者只是对这些原料轻微地染色(非常良好的驻留),因此,它们也可以令人满意地用于聚酯/羊毛和聚酯/纤维素纤维混合

物织物的染色。

根据本发明的偶氮染料适合于根据热溶法、排气法和连续法，以及印花法染色。优选的为排气法。浴比依据装置和基质的特性，以及补偿的形式而定。也可以在一个宽的范围内，例如，1:4~1:100，优选地，在1:6~1:25之间选择。

所述的纺织原料可以有各种不同的加工形式，例如，以纤维、纱线或非织造物、织物或针织物的形式。

有利地，在使用之前，将根据本发明的偶氮染料转换成一种染料预制品。为了达到这一目的，将偶氮染料进行研磨，使得其平均粒径在0.1微米~10微米之间。研磨可以在分散剂存在的条件下进行。例如，用一分散剂研磨干燥的偶氮染料，或用一分散剂将其捏制成糊状，然后进行真空干燥或雾化。这样制备得到的预制品，在加入水以后，可以用来制备印花糊状物和染色浴。

对于印花，可以使用传统的增稠剂，例如，改性的或未改性的天然产物，例如，藻酸盐、糊精、阿拉伯胶、刺槐豆胶、特拉加康斯胶树、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、淀粉；或合成产物，例如，聚丙烯酰胺、聚丙烯酸或它们的共聚物，或聚乙烯醇。根据本发明的偶氮染料使上文提到的原料，特别是聚酯原料具有使用牢度特性良好的均一色调，例如，特别地，良好的耐光性，更特别地，非常良好的高温耐晒性、耐热固牢度、耐褶牢度、耐氯牢度和耐湿牢度，例如，耐水度、耐汗度和耐洗度；成品染色也由于其良好的耐磨度而显得突出。

根据本发明的偶氮染料，也可以与其他染料一起令人满意地用来制备混合色调。

本发明还涉及上述半合成或合成疏水纤维材料的染色或印花方法。

下面的实施例起说明本发明的作用。在实施例中，除非另有说明，份数按重量份数计算，百分率按重量百分率计算。温度为摄氏度。按重量计算的份数和按体积计算的份数之间的关系与克和立方厘米之间的关系相同。

具体实施方式

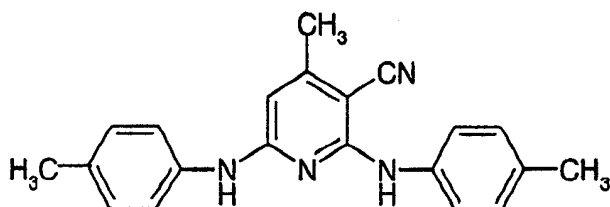
实施例 1:

A. 将 136.70g 在 50℃ 熔融的对甲苯胺, 55.70g 的碳酸钠和 47.70g

的 2,6-二氯-3-氰基-甲基吡啶加入至一实验反应装置中,并在 50℃ ~ 55℃ 下搅拌 2h, 然后加热至 150℃, 并在此温度下保持 40h. 再将反应物料加热至 170℃, 在此温度下搅拌大约 8h, 然后冷却至 80℃.

5 当反应物料完成反应后,加入 250.00ml 的乙醇和 250.00ml 的水, 将混合物搅拌 5min, 然后静置. 形成两相以后, 分离并弃除上层的水/对甲苯胺/乙醇相. 将 500ml 1 摩尔/升的盐酸加入至下层相中, 并将混合物搅拌 2h; 过滤出得到的结晶反应产物, 然后用 500.00ml 1 摩尔/升的盐酸和 1000.00ml 的去离子水洗涤至中性, 最后在 60℃ 下真空干燥 48h.

10 得到 74.00g 具有下列分子式的中间体.



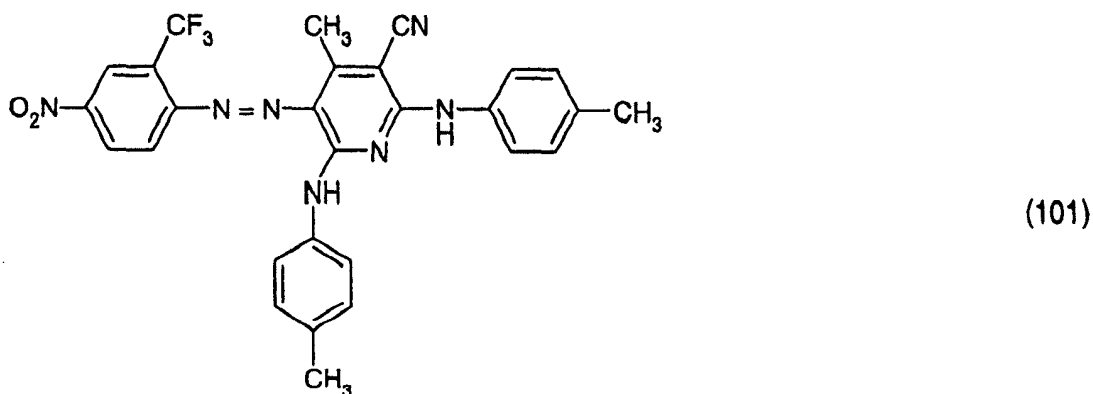
(100)

B. 将 10.00ml 冰醋酸加入至一实验反应装置中, 在搅拌的情况下, 加入 2.10g 2-氨基-5-硝基-三氟甲苯, 将混合液搅拌 5min. 在 15 30℃ 下, 将 0.60ml 96% 的硫酸滴加入合成溶液中; 将混合液再搅拌 10min, 然后, 在 6min 之内, 将 1.85ml 40% 的亚硝基硫酸滴加入反应装置中. 在 20℃ ~ 23℃ 下, 将溶液搅拌 1h.

C. 将 120.00ml 冰醋酸加入至一实验反应装置中, 在搅拌的情况下, 加入 3.6g 在 A 步骤中制备的具有分子式 (100) 的中间体. 将合 20 成悬浮液加热至 35℃ ~ 40℃; 然后加入 2.00ml 32% 的盐酸和 20.00ml 的水, 最后将溶液冷却至 5℃.

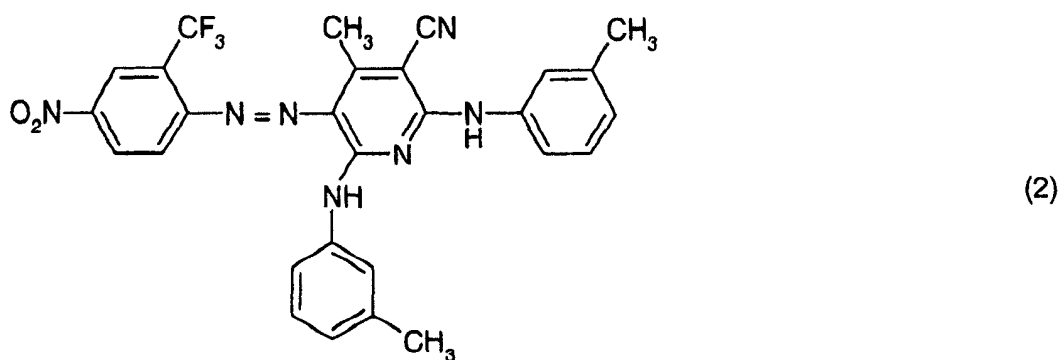
在 0℃ ~ 5℃ 下, 于 20min 之内, 将在步骤 B 中制备的重氮溶液滴加入合成溶液中, 并在 0℃ ~ 5℃ 下搅拌 1h. 然后将溶液加热至室温, 25 并搅拌 1h. 将合成悬浮液抽吸过滤, 用水洗涤至 pH 5, 然后再用乙醇和丙酮洗涤, 最后干燥.

得到 4.70g 具有下列分子式的偶氮染料, 它可以将聚酯染色为红色调.



实施例 2:

在 130 °C 下, 将 1200.00g 聚酯颗粒 (PET Arnite D04-300, DSM)
 5 预干燥 4h, 然后, 在一“辊架”混合装置中, 在 60 转/分钟的条件
 下, 将其均一地与 0.24g 具有下列分子式的红色偶氮染料混合 15min.



在 275 °C 的最大温度下, 将此均一混合物在一带有 6 个加热区域的
 10 挤出机 (Collin 销售, 型号为 D-85560 Ebersberg, 25mm 双螺杆) 中
 进行挤出, 用水冷却后, 在一造粒机 (Scheer, Stuttgart 销售, 型
 号为 SGS 50 ET) 上造粒, 然后在 130 °C 下干燥 4h.

得到的中性红色聚酯颗粒具有良好的综合特性, 特别是非常良好的耐晒性和高温耐晒特性.

15

实施例 3:

在 75 °C 下, 将 1200.00g 聚酯颗粒 (PET Arnite D04-300, DSM)
 预干燥 4h, 然后, 在一“辊架”混合装置中, 在 60 转/分钟的条件

将其均一地与 0.036g 含有 30% 具有分子式 (2) 的偶氮染料和 70% 具有分子式 (5) 的染料的染料混合物混合 15min.

在 220℃ 的最大温度下, 将此均一混合物在一带有 6 个加热区域的挤出机 (Collin 销售, 型号为 D-85560 Ebersberg, 25mm 双螺杆) 中进行挤出, 用水冷却后, 在一造粒机 (Scheer, Stuttgart 销售, 型号为 SGS 50 ET) 上造粒, 然后在 75℃ 下干燥 4h.

得到的紫色聚酯颗粒具有良好的综合特性, 特别是非常良好的耐晒性和高温耐晒特性.

10 实施例 4:

在 75℃ 下, 将 1200.00g 聚酯颗粒 (PET Arnite D04-300, DSM) 预干燥 4h, 然后, 在一“辊架”混合装置中, 在 60 转/分钟条件下, 将其均一地与 0.006g 具有分子式 (2) 的偶氮染料, 0.012g 具有分子式 (7) 的染料和 0.012g 具有分子式 (8) 的染料混合 15min.

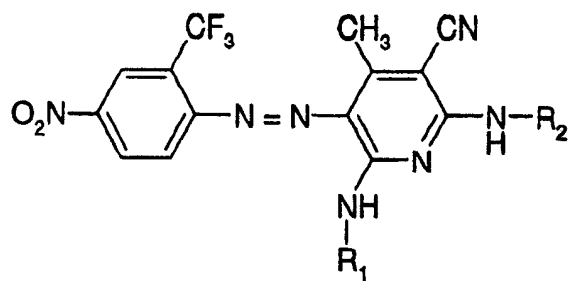
15 在 220℃ 的最大温度下, 将此均一混合物在一带有 6 个加热区域的挤出机 (Collin 销售, 型号为 D-85560 Ebersberg, 25mm 双螺杆) 中进行挤出, 用水冷却后, 在一造粒机 (Scheer, Stuttgart 销售, 型号为 SGS 50 ET) 上造粒, 然后在 75℃ 下干燥 4h.

得到的灰色聚酯颗粒具有良好的综合特性, 特别是非常良好的耐晒性和高温耐晒特性.

实施例 5:

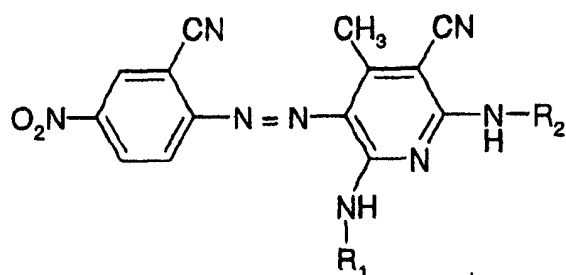
类似于实施例 1, 同样也可以制备列在表 1~10 中的偶氮染料, 它们同样也可以将聚酯染色为红色调:

表 1:



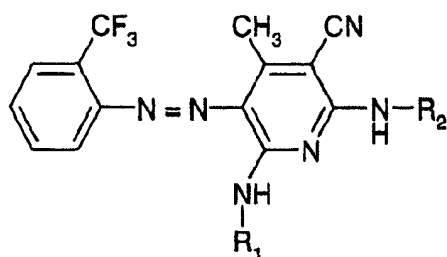
R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

表 2:



R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

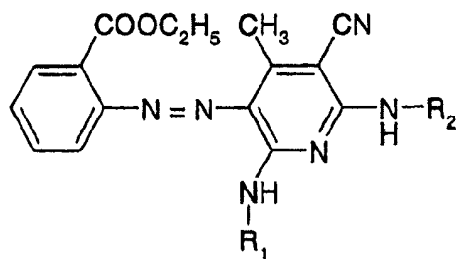
表 3:



R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

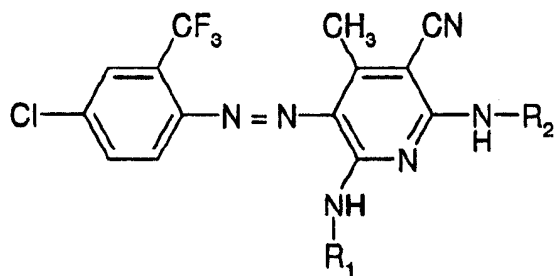
表 4:

5



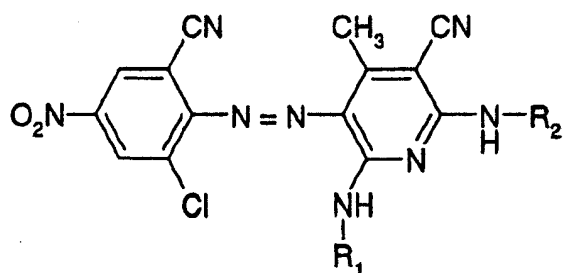
R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

表 5:



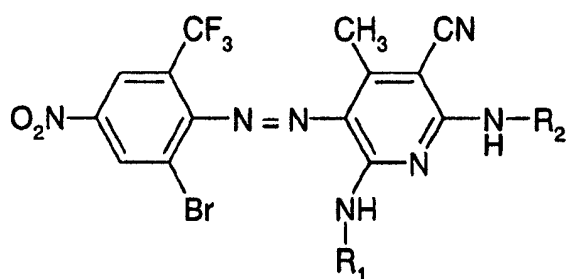
R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

表 6:



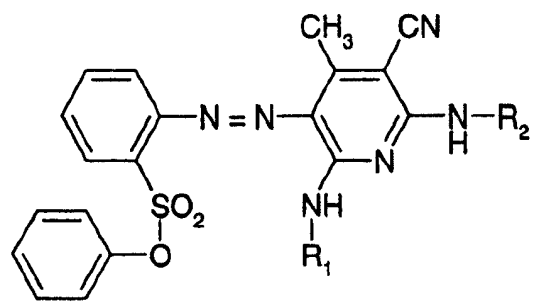
R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

表 7:



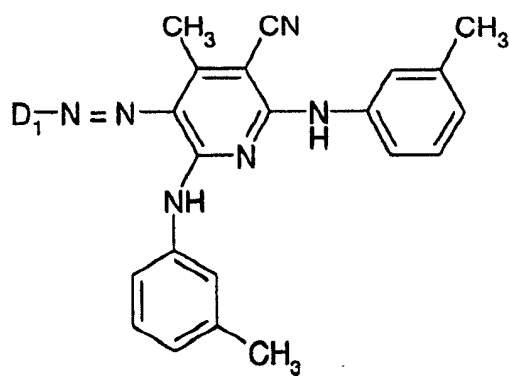
R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

表 8:

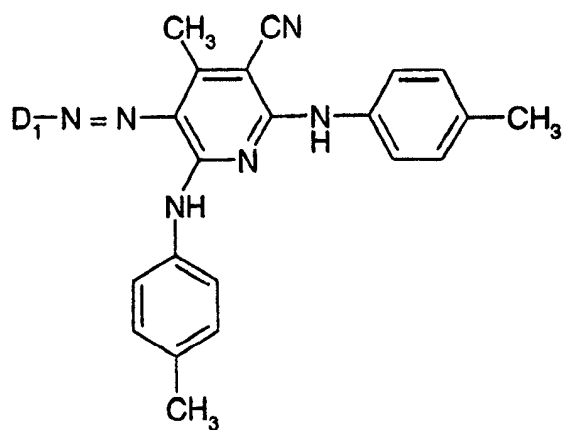


R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

表 9:



D ₁	D ₁

表 10:

D ₁	D ₁