



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101495578 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 12

(21) 申请号 200780028636. 5

D21H 21/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 07. 25

C09D 11/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

06118116. 0 2006. 07. 28 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/057652 2007. 07. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02008/012322 EN 2008. 01. 31

(73) 专利权人 克莱里安特财务 (BVI) 有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉岛

(72) 发明人 L·哈泽曼 F·勒尔

M·奥伯霍策尔 H·谢内

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司
72001

代理人 刘冬 韦欣华

(56) 对比文件

GB 2173210 A, 1986. 10. 08,

GB 2166752 A, 1986. 05. 14,

US 5352334 A, 1994. 10. 04,

US 5037964, 1991. 08. 06,

US 5037964, 1991. 08. 06,

审查员 吴宏霞

(51) Int. Cl.

C09B 35/031 (2006. 01)

C09B 35/21 (2006. 01)

C09B 67/22 (2006. 01)

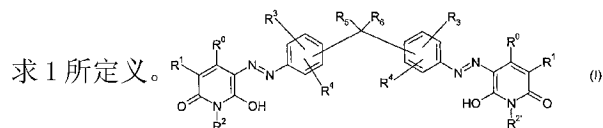
权利要求书3页 说明书32页

(54) 发明名称

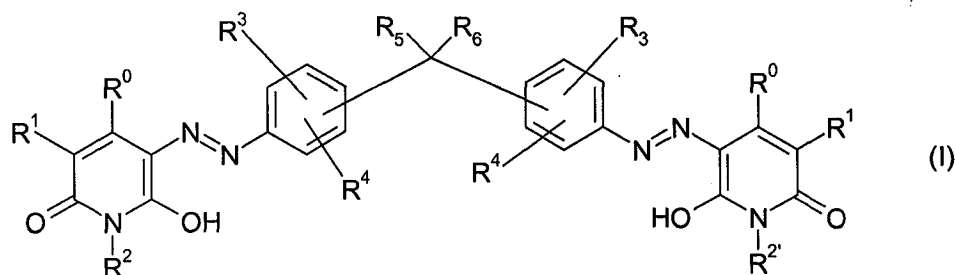
碱性双偶氮化合物

(57) 摘要

本发明涉及式 (I) 的碱性双偶氮化合物、其生产、其作为染料的用途以及使用所述的染料染色的材料, 所述化合物中所有的取代基如权利要求 1 所定义。



1. 式 (I) 化合物



其特征在于,

R^0 表示被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,

R^1 表示 H 、 $N(R^{7'} R^{7''})$ 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基、或 CN ,

R^2 或 $R^{2'}$ 表示 H 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基、或具有 $-(CR^8R^{8'})-(CR^9R^{9'})_m-(CR^{10}R^{10'})_n-(CR^{11}R^{11'})_o-NR^{12}R^{12'}$ 的结构式的基团,其中 m 、 n 和 o 代表 1 或 0,而 R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 、 $R^{10'}$ 、 R^{11} 或 $R^{11'}$ 独立表示 H 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基;而 R^{12} 或 $R^{12'}$ 独立表示 H 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,

R^3 表示 H 、被取代的 C_1-C_4 的烷基或未被取代的 C_1-C_4 的烷基、被取代的 C_1-C_4 烷氧基或未被取代的 C_1-C_4 烷氧基

R^4 表示 H 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基、被取代的 C_1-C_4 烷氧基或未被取代的 C_1-C_4 烷氧基,

R^5 表示 H 、被取代的 C_1-C_9 烷基或未被取代的 C_1-C_9 烷基,

R^6 表示被取代的 C_1-C_9 烷基或未被取代的 C_1-C_9 烷基、未被取代的芳基或被取代的芳基,其中所述芳基选自苯基或萘基,所述取代基选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 $-COOH$ 和 $-OH$,

其中 R^5 和 R^6 的碳原子总和至少为 4 个碳原子,

$R^{7'}$ 或 $R^{7''}$ 独立表示被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基、或 $R^{7'}$ 和 $R^{7''}$ 与氮原子一起形成五元或六元芳族基或者五元或六元环脂族基,其中所述五元或六元环被 C_1-C_4 烷基取代,或所述五元或六元环未被进一步取代;

其中:

上述 C_1-C_4 烷基以及 C_1-C_4 烷氧基的取代基选自 C_1-C_4 烷基、 $-COOH$ 和 $-OH$;

上述 C_1-C_9 烷基的取代基选自 $-COOH$ 和 $-OH$ 。

2. 权利要求 1 的化合物,其特征在于,

R^0 表示被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,

R^1 表示 $N(R^{7'} R^{7''})$ 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,

R^2 或 $R^{2'}$ 具有 $-(CR^8R^{8'})-(CR^9R^{9'})_m-(CR^{10}R^{10'})_n-(CR^{11}R^{11'})_o-NR^{12}R^{12'}$ 的结构式的基团,其中 m 、 n 和 o 代表 1 或 0,而 R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 、 $R^{10'}$ 、 R^{11} 或 $R^{11'}$ 独立表示 H 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基;而 R^{12} 或 $R^{12'}$ 独立表示 H 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,

R^3 表示 H 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基、被取代的 C_1-C_4 烷氧基或未被取代的 C_1-C_4 烷氧基,

R^4 表示 H 、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基,

R^5 表示 H、被取代的 C_1-C_9 烷基或未被取代的 C_1-C_9 烷基,

R^6 表示被取代的 C_1-C_9 烷基或未被取代的 C_1-C_9 烷基、未被取代的芳基或被取代的芳基,其中所述芳基选自苯基或萘基,所述取代基选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 $-COOH$ 和 $-OH$,

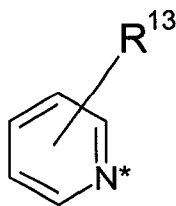
R^7 或 $R^{7'}$ 与氮原子一起形成的五元或六元芳族基,其中所述五元或六元环被 C_1-C_4 烷基取代,或所述五元或六元环未被进一步取代;

其中:

上述 C_1-C_4 烷基以及 C_1-C_4 烷氧基的取代基选自 C_1-C_4 烷基、 $-COOH$ 和 $-OH$;

上述 C_1-C_9 烷基的取代基选自 $-COOH$ 和 $-OH$ 。

3. 权利要求 2 的化合物,其特征在于, R^1 表示



其中 * 表示与分子其余部分连接的位点,并且其中

R^{13} 表示 H、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基;

其中:

上述 C_1-C_4 烷基的取代基选自 C_1-C_4 烷基、 $-COOH$ 和 $-OH$ 。

4. 权利要求 3 的化合物,其特征在于,

R^2 和 $R^{2'}$ 表示具有 $-(CR^8R^8')-(CR^9R^9')-(CR^{10}R^{10'})-NR^{12}R^{12'}$ 的结构式的基团,

其中

R^8 、 R^8' 、 R^9 、 R^9' 、 R^{10} 或 $R^{10'}$ 独立表示 H、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基;

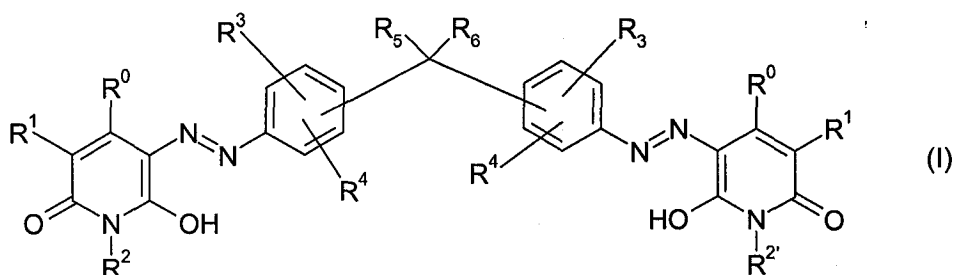
并且

R^{12} 和 $R^{12'}$ 独立表示 H、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基;

其中:

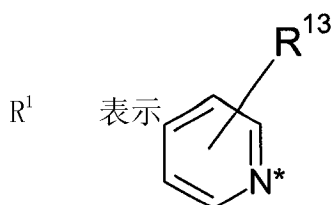
上述 C_1-C_4 烷基的取代基选自 C_1-C_4 烷基、 $-COOH$ 和 $-OH$ 。

5. 式 (I) 化合物



其特征在于,

R^0 表示被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,



其中 * 表示与分子其余部分连接的位点, 并且其中

R^{13} 表示被取代的 C_1-C_4 烷氧基或未被取代的 C_1-C_4 烷氧基;

R^2 或 $R^{2'}$ 具有 $-(CR^8R^{8'})-(CR^9R^{9'})_m-(CR^{10}R^{10'})_n-(CR^{11}R^{11'})_o-NR^{12}R^{12'}$ 的结构式的基团, 其中 m 、 n 和 o 代表 1 或 0, 而 R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 、 $R^{10'}$ 、 R^{11} 或 $R^{11'}$ 独立表示 H、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基; 而 R^{12} 或 $R^{12'}$ 独立表示 H、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,

R^3 表示 H、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基、被取代的 C_1-C_4 烷氧基或未被取代的 C_1-C_4 烷氧基,

R^4 表示 H、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基,

R^5 表示 H、被取代的 C_1-C_9 烷基或未被取代的 C_1-C_9 烷基,

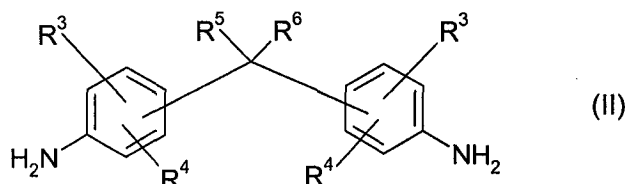
R^6 表示被取代的 C_1-C_9 烷基或未被取代的 C_1-C_9 烷基、未被取代的芳基或被取代的芳基, 其中所述芳基选自苯基或萘基, 所述取代基选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 $-COOH$ 和 $-OH$,

其中:

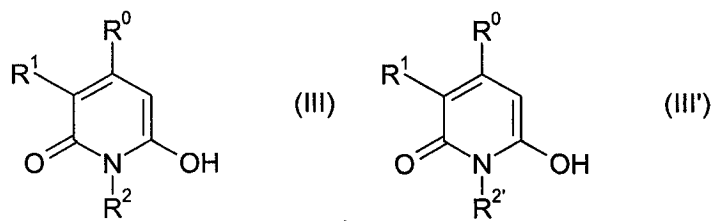
上述 C_1-C_4 烷基以及 C_1-C_4 烷氧基的取代基选自 C_1-C_4 烷基、 $-COOH$ 和 $-OH$;

上述 C_1-C_9 烷基的取代基选自 $-COOH$ 和 $-OH$ 。

6. 一种用于生产权利要求 1、2、3、4 或 5 的化合物的方法, 其特征在于, 将具有如下结构式的式 (II) 二胺的双重氮盐:



与 1 当量式 (III) 化合物和 1 当量式 (III') 化合物反应,



其中, R^0 、 R^1 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如上文所定义。

7. 一种权利要求 1、2、3、4 或 5 的式 (I) 化合物或其混合物的用于制备可阳离子染色材料的染色和印刷的液体染色制剂或制备喷墨墨汁的用途。

8. 包含权利要求 1、2、3、4 或 5 的式 (I) 化合物或其混合物的液体染料制剂或喷墨墨汁。

9. 可阳离子染色材料, 所述材料被权利要求 1、2、3、4 或 5 的式 (I) 化合物或其混合物染色或印刷。

碱性双偶氮化合物

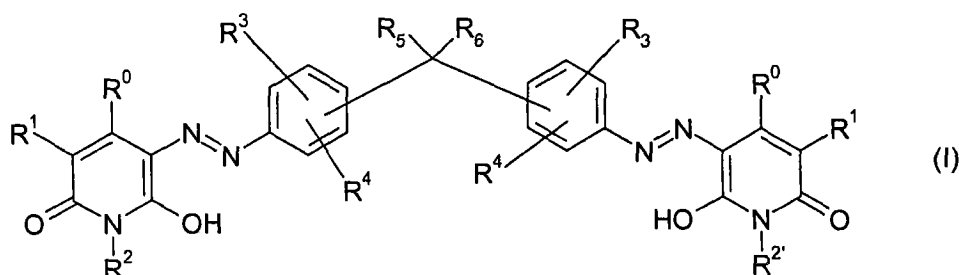
[0001] 本发明涉及碱性双偶氮化合物及其盐、以及这些化合物的混合物,所述化合物可为内盐、外盐形式。它们适于用作染料。

[0002] GB1296857 或 GB2173210 公开不含硫酸基团的碱性无金属或金属化的双偶氮吡啶酮染料,其可用于纸、纺织品和皮革的染色。

[0003] 但是,仍然有需要生产性质经改良的染料。令人惊讶地发现本申请的如式(I)所示的染料具有那些所期待的性质。

[0004] 本发明提供式(I)化合物

[0005]



[0006] R^0 表示被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,

[0007] R^1 表示 H、 $N(R^{7'} R^{7''})$ 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基、或 CN,

[0008] R^2 或 $R^{2'}$ 表示 H、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基、或具有 $-(CR^8R^8')-(CR^9R^9')_m-(CR^{10}R^{10'})_n-(CR^{11}R^{11'})_o-NR^{12}R^{12'}$ 的结构式的基团,其中 m、n 和 o 代表 1 或 0,而 R^8 、 R^8' 、 R^9 、 R^9' 、 R^{10} 、 $R^{10'}$ 、 R^{11} 或 $R^{11'}$ 独立表示 H、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基;而 R^{12} 或 $R^{12'}$ 独立表示 H、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,

[0009] R^3 表示 H、被取代的 C_1-C_4 的烷基或未被取代的 C_1-C_4 的烷基、被取代的 C_1-C_4 烷氧基或未被取代的 C_1-C_4 烷氧基,

[0010] R^4 表示 H、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基、被取代的 C_1-C_4 烷氧基或未被取代的 C_1-C_4 烷氧基,

[0011] R^5 表示 H、被取代的 C_1-C_9 烷基或未被取代的 C_1-C_9 烷基,

[0012] R^6 表示被取代的 C_1-C_9 烷基或未被取代的 C_1-C_9 烷基、未被取代的芳基或被取代的芳基,

[0013] $R^{7'}$ 或 $R^{7''}$ 独立表示被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基、或 $R^{7'}$ 和 $R^{7''}$ 与氮原子一起形成五元或六元芳族基或者五元或六元环脂族基,其中所述五元或六元环被 C_1-C_4 烷基取代,或所述五元或六元环未被进一步取代。

[0014] 优选 R^5 和 R^6 的碳原子总和至少为 4 个碳原子,更优选 R^5 和 R^6 一起具有至少 5 个碳原子。进一步优选 R^5 和 R^6 的碳原子总和为 5、6、7、8、或 9 个碳原子。所述取代基 R^6 优选表示 H。

[0015] 在优选的式(I)化合物中,

[0016] R^0 表示被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,

[0017] R^1 表示 $N(R^{7'} R^{7''})$ 、被取代的 C_1-C_4 烷基或未被取代的 C_1-C_4 烷基,

[0018] R^2 或 $R^{2'}$ 表示具有 $-(CR^8R^{8'})-(CR^9R^{9'})_m-(CR^{10}R^{10'})_n-(CR^{11}R^{11'})_o-NR^{12}R^{12'}$ 的结构式的基团,其中 m 、 n 和 o 代表 1 或 0,而 R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 、 $R^{10'}$ 、 R^{11} 或 $R^{11'}$ 独立表示 H、被取代的 C_1 - C_4 烷基或未被取代的 C_1 - C_4 烷基;而 R^{12} 或 $R^{12'}$ 独立表示 H、被取代的 C_1 - C_4 烷基或未被取代的 C_1 - C_4 烷基,

[0019] R^3 表示 H、被取代的 C_1 - C_4 烷基或未被取代的 C_1 - C_4 烷基、被取代的 C_1 - C_4 烷氧基或未被取代的 C_1 - C_4 烷氧基,

[0020] R^4 表示 H、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基,

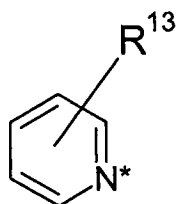
[0021] R^5 表示 H、被取代的 C_1 - C_9 烷基或未被取代的 C_1 - C_9 烷基,

[0022] R^6 表示被取代的 C_1 - C_9 烷基或未被取代的 C_1 - C_9 烷基、未被取代的芳基或被取代的芳基,

[0023] $R^{7'}$ 或 $R^{7''}$ 与氮原子一起形成的五元或六元芳族基,其中所述五元或六元环被 C_1 - C_4 烷基取代,或所述五元或六元环未被进一步取代。

[0024] 优选 R^1 表示

[0025]



[0026] 其中 * 表示与分子其余部分连接的位点,而 R^{13} 表示 H、被取代的 C_1 - C_4 烷基或未被取代的 C_1 - C_4 烷基、被取代的 C_1 - C_4 烷氧基或未被取代的 C_1 - C_4 烷氧基。优选的 R^{13} 表示 H 或甲基。优选的 R^{13} 连接在氮的对位。优选取代基连接在氮原子的对位。

[0027] 优选 R^2 或 $R^{2'}$ 表示具有 $-(CR^8R^{8'})-(CR^9R^{9'})-(CR^{10}R^{10'})-NR^{12}R^{12'}$ 的结构式的基团。其中 R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 或 $R^{10'}$ 独立表示 H、被取代的 C_1 - C_4 烷基或未被取代的 C_1 - C_4 烷基;而 R^{12} 和 $R^{12'}$ 独立表示 H、被取代的 C_1 - C_4 烷基或未被取代的 C_1 - C_4 烷基,并且更优选 R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 或 $R^{10'}$ 独立表示 H,而 R^{12} 或 $R^{12'}$ 各自独立表示 H、甲基或乙基,更优选甲基。在非常优选的化合物中 R^2 和 $R^{2'}$ 的意义与此相同。

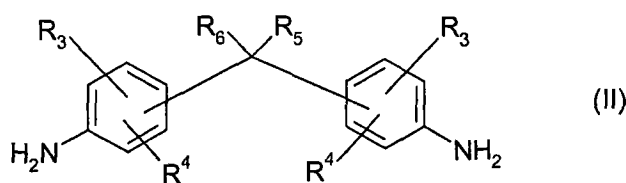
[0028] 芳基表示苯基或萘基,优选苯基;被取代的芳基表示被 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基取代的芳基。

[0029] 通常烷基或烷氧基优选 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基; C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基可进一步被 C_{1-4} 烷基、 $-COOH$ 、 $-OH$ 取代。优选烷基为甲基或乙基。优选烷基或烷氧基的取代基为羟基。当 $R^{8'}$ 、 $R^{8''}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{9''}$ 被烷基取代时,优选的取代基为羟基。优选烷氧基为甲氧基或乙氧基。所述烷基和烷氧基为支链或直链。

[0030] 然而,更优选用于 R^5 和 R^6 的烷基或烷氧基表示被取代的 C_1 - C_9 烷基或未被取代的 C_1 - C_9 烷基,且为支链或直链,并且所述 C_1 - C_9 烷基的取代基可选自 $-COOH$ 、 $-OH$ 。最优选烷基为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、辛基、或壬基。

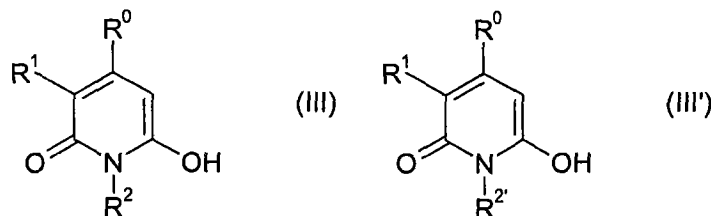
[0031] 本发明进而提供制备式 (I) 化合物的方法,该方法包括将式 (II) 二胺的双重氮盐 (bis-diazonium salt)

[0032]



[0033] 与 1 当量式 (III) 化合物和 1 当量式 (III') 化合物反应,

[0034]



[0035] 其中 R^0 、 R^1 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 基团如上文所定义。

[0036] 重氮化和偶合可按照常规方法实现。偶合反应利于在水性反应介质中,在 0-60℃、优选 0-40℃、更优选 0-10℃、进一步优选 0-5℃ 的温度范围下,并且在 pH 2-9、优选 pH 3-6 的 pH 范围内进行。所有温度为摄氏度。

[0037] 由此得到的包含式 (I) 化合物的反应混合物可通过超滤脱盐而转化为稳定的液体制剂,其具有改善的长期稳定性。

[0038] 由此得到的式 (I) 化合物可通过已知方法分离。

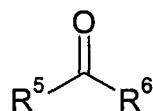
[0039] 含有游离碱性基团的式 (I) 化合物可通过与任何无机或有机酸而被完全或部分转化为水溶性的盐,例如与乳酸、乙酸、或甲酸反应,或与盐酸、或硫酸反应。

[0040] 所述式 (I) 化合物还可通过应用无机或有机酸的混合物更进一步转化为含有不同盐的游离碱性基团的式 (I) 化合物,例如选自乳酸、乙酸、甲酸、盐酸和硫酸中两种以上的酸的混合物。因此,经乳酸或盐酸处理的含有游离碱性基团的式 (I) 化合物可由混合的具有氯阴离子和乳酸阴离子的盐组成,或经乙酸或盐酸处理的含有游离碱性基团的式 (I) 化合物可由具有氯阴离子和乙酸阴离子的混合盐组成。

[0041] 起始化合物,即式 (II) 胺和式 (III) 化合物,均为已知或可根据已知方法使用可获得的起始物料制备。适当的方法描述于例如 DE399149、DE505475、DE1220863、DE1793020 (GB1129306)、DE3226889、DE4014847。

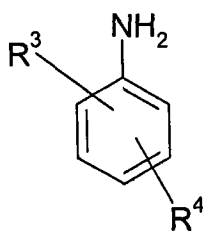
[0042] 然而,式 (II) 的新型胺可根据 DE399149、DE505475、DE1220863、DE1793020 (GB1129306)、DE3226889、DE4014847 的方法制备,因而更精确而言,该方法起始于下式的醛(当 R^5 为 H,而 R^6 不为 H 时)或下式的酮(当 R^5 和 R^6 均不为 H 时),

[0043]



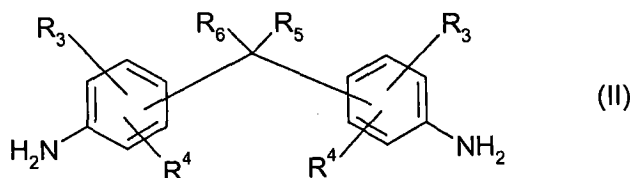
[0044] 通过在酸性条件下于提高的温度和压力下,与 2 当量的下式的芳胺反应

[0045]



[0046] 形成式 (III) 二胺

[0047]



[0048] 将反应混合物在闭合的高压釜中于 120℃ -250℃, 优选 140℃ -200℃, 更优选 140℃ -150℃ 加热。将所述反应混合物于此温度保持 3-8 小时, 优选 4-5 小时。温度的提高导致此闭合高压釜内压力的提高。或者, 所述合成可在大气压及 200-250℃ 的提高了的温度下向氨基化合物 - 盐酸化物的熔化物中加入酮类化合物进行。

[0049] 酸加成盐形式或季铵盐形式的本发明化合物可用于染色可阳离子染色材料, 例如丙烯腈均聚物或混合聚合物、酸改性的聚酯或聚酰胺; 羊毛; 皮革, 包括低亲和性的经植鞣的皮革; 棉; 韧皮纤维例如大麻、亚麻、剑麻、黄麻、椰壳纤维和麦杆; 含玻璃纤维的玻璃或玻璃制品; 和含纤维素的底材, 例如纸和棉。它们还可以按照已知方法用于印刷含上述物质的纤维、丝、和纺织品。印刷可通过将待印刷材料浸渍于含一种或多种本发明化合物的合适的印刷剂来进行。所使用的印刷剂根据待印刷材料的不同而不同。选择合适的市售印刷剂或生产合适的印刷剂对本领域技术人员而言是常规工作。或者, 本发明化合物可用于根据常规的方法制备适于例如喷射印花的墨汁。

[0050] 更优选将染料用于纸的染色和印刷, 例如施胶或未施胶的纸、不含木质或含木质的纸、或纸制品 (例如纸板)。它们可用于连续的原液染色、施胶机染色、常规的浸渍或表面着色工艺。纸的染色和印刷采用已知的方法进行。

[0051] 染色制品和印刷制品, 尤其是在纸上获得的那些显示出良好的不褪色性。

[0052] 尤其当所生产的经染色或印刷的纸或纸制品为中或深色调 (shade) 时, 其污水值 (waste water value) 非常良好。

[0053] 式 (I) 化合物可被转化为染色制品。可将其以众所周知的方式转化为稳定的液体、优选水溶液的染色制剂, 或固体 (颗粒或粉末形式) 的染色制剂。有利地适合的液体染色制品可通过如下方法制备: 将染料溶解于适当溶剂或适当溶剂的混合物中, 诸如无机酸或有机酸, 例如盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、乳酸、乙醇酸、柠檬酸和甲磺酸。而且, 甲酰胺、二甲基酰胺、脲、乙二醇及其醚、糊精、或硼酸与山梨醇的加成产物可与水一起使用, 任选添加辅助剂, 例如稳定剂。这种制品可以按照例如 FR1572030 (US4023924) 中所述的方法而制得。

[0054] 式 (I) 化合物 (以其相应的盐形式) 具有良好的溶解性, 尤其是在冷水中。因其高直接性, 本发明化合物基本上被定量消耗, 而且显示出良好的增深能力 (build-up power)。它们可以被直接加到原料中, 即以或干粉或颗粒的形式加入而不需预先溶解, 而不

减少亮度或给色量 (yield of color)。它们还可用于软水中而不损失给色量。它们在应用于纸上时不形成色斑,在纸上无双面染色倾向,而且在几乎对充填剂或 pH 变化不敏感。它们可在很宽的 pH 范围内 (即 pH 3-10 的范围内) 进行操作。当生产施胶或未施胶的纸时,废水基本无色。从环境的角度出发,该性质极其重要,与其他类似的已知染料相比,显示出显著的改进。施胶纸的染色与相应的未施胶的纸的染色相比,未显示任何强度的减少。

[0055] 使用本发明化合物生产的纸染色制品或印刷制品清晰、鲜艳并且具有良好的不褪色性。在光线下暴露长时间后,染料的色调以同色深浅 (tone in tone) 褪色。它们显示出非常良好的湿不褪色性质,对水、奶、果汁、甜味矿泉水、开胃水 (tonic water)、肥皂、和氯化钠溶液、尿液等不褪色。而且,它们具有良好的醇不褪色性。与显示其它相似性质的已知染料相比,湿不褪色性得到改进。它们未显示出双面性 (two-sidedness) 的倾向。

[0056] 使用本发明化合物染色和印刷的纸能被氧化或还原漂白,此特征对于废纸和旧纸制品的再循环很重要。

[0057] 本发明化合物还可将含木浆的纸进行染色,此时可获得具有良好不褪色性的均染制品。而且,它们还可用于根据已知的方法生产涂布纸。涂布时,优选采用合适的填充剂,例如高岭土,从而得到单面涂布纸。

[0058] 本发明的化合物还适于与其它的染料、例如其它阳离子或阴离子染料联合染色。当本发明化合物作为染料与其它市售染料混合使用时,其相容性可以根据常规方法测定。由此得到的染料具有良好的不褪色性。

[0059] 本发明进一步提供本发明化合物在对任何上述底材的染色和印刷方面的用途。

[0060] 本发明还提供经本发明化合物染色或印刷的底材。此底材可选自任何上述底材。优选底材为含纤维素的底材,例如棉或纸或纸制品。

[0061] 本发明的染料制剂还能用于木材的染色和着色。木材可为物品的形式,例如碗、碟、玩具、以及坚硬的条板和横梁,还可为刨花、木片或木板的形式。对于建筑物的部分,同样可使用本发明的染料制剂处理,家具亦如此。本发明的液体染料制剂能用于均衡木制品和镶面的色差,还能够用于完全地改变木制品和镶面的颜色。本发明的液体染料制剂能够作为水性染料 (在此情况下,水为主要溶剂)、作为醇-水型染料 (即溶剂为醇和水的混合物)、或作为含有有机溶剂的染料 (约 30-95% 的有机溶剂,该染料也可用水稀释) 应用。

[0062] 以下实施例进一步例示本发明。在实施例中,除非另作相反说明,所有份和百分比均为重量份或体积份,而且所给出的温度是摄氏度。

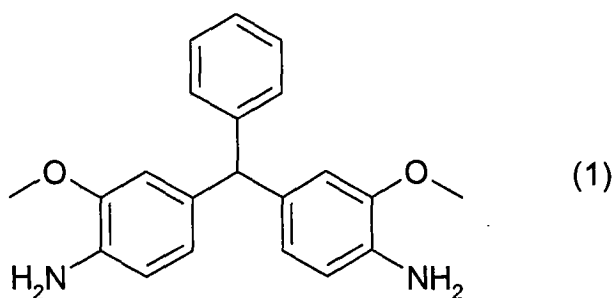
[0063] 本发明现将通过下面的实施例进行说明,其中所有的份为重量份而且所有的温度为摄氏度。

[0064] 实施例 1: (方法 A)

[0065] 将 106g 苯甲醛、400g 邻-甲氧基苯胺、450g 盐酸 (约 30%) 和 800ml 水在高压釜中于 140°C 加热 6 小时。

[0066] 将反应混合物倾倒在 1Kg 冰和 500g 30% 的氢氧化钠溶液中。将有机层分离,并将过量的邻-甲氧基苯胺用甲苯分离。从甲苯中重结晶得到残留物,并用冷乙醇洗涤滤饼。得到式 (1) 化合物; 收率: 41%。

[0067]



[0068] 双-(3-甲氧基-4-氨基苯基)-甲苯

[0069] 实施例 2:(方法 B)

[0070] 将 780g (6mol) 苯胺盐酸盐在氮气中、于 220℃ 熔融于 1,5-1 反应容器中,并在搅拌下于 4 小时内缓慢加入 100g (1mol) 2-乙基丁醛。

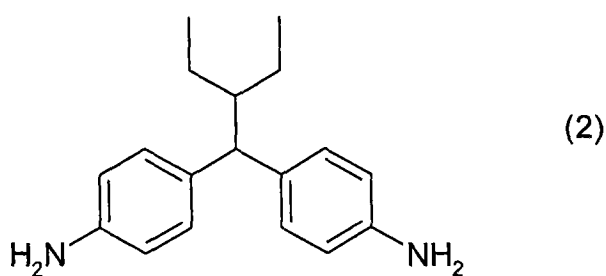
[0071] 由于回流,熔化物的温度由初始的约 200℃ 降到 185℃。

[0072] 将温度于 185℃ 保持 1 小时,将热的熔化物倾倒入 1.6Kg 冰和 1.05Kg 30% 的氢氧化钠溶液的混合物中。

[0073] 将有机层分离,并用去离子水洗涤至无盐。将过量的苯胺通过水蒸气蒸馏提取。

[0074] 从甲苯中重结晶得到残留物,约 180g,并将滤饼用冷乙醇洗涤。得到式 (2) 化合物;收率:48%。

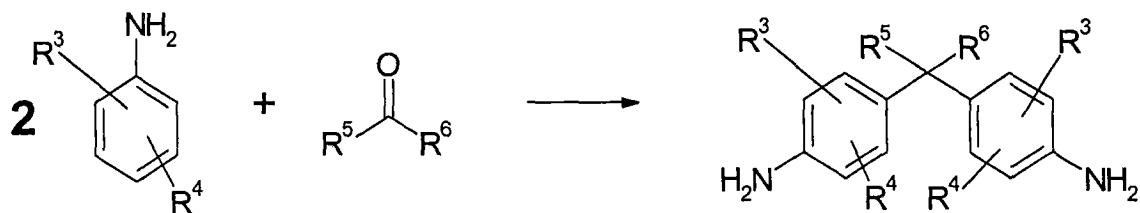
[0075]



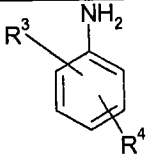
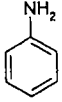
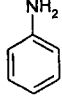
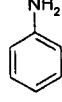
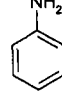
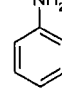
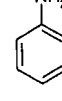
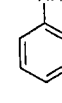
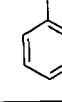
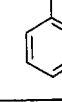
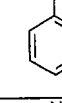
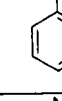
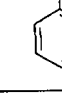
[0076] 1,1-双-(4-氨基苯基)-2-乙基-丁烷

[0077] 表 1:由醛开始合成二胺

[0078]



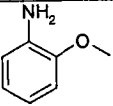
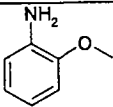
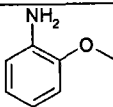
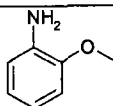
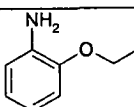
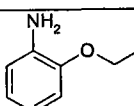
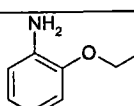
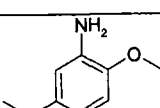
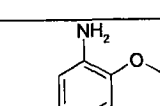
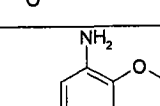
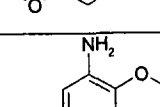
[0079]

编号		R^5	R^6
3		H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
4		H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
5		H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
6		H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
7		H	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
8		H	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
9		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
10		H	$(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
11		H	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
12		H	$(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$
13		H	$\text{CH}_2\text{-Ph}$
14		H	Ph

[0080]

15		H	4- Ph-CH ₃
16		H	4- Ph-CH(CH ₃) ₂
17		H	4- Ph-t-Bu
18		H	4- Ph-OCH ₃
19		H	4- Ph-OCH ₂ CH ₃
20		H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
21		H	CH(CH ₂ CH ₃) ₂
22		H	苯基
23		H	4- Ph-CH ₃
24		H	4- Ph-OCH ₃
25		H	CH(CH ₂ CH ₃) ₂
26		H	苯基
27		H	4- Ph-CH ₃
28		H	4- Ph-OCH ₃

[0081]

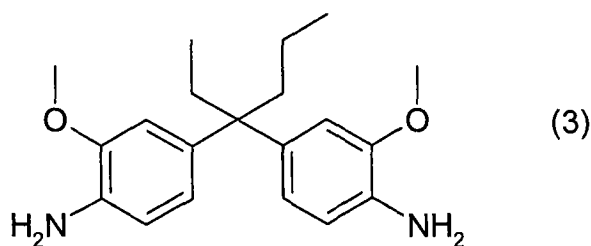
29		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
30		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
31		H	4- Ph-CH ₃
32		H	4- Ph-OCH ₃
33		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
34		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
35		H	苯基
36		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
37		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
38		H	苯基
39		H	4- Ph-OCH ₃

[0082] 实施例 40: (方法 A)

[0083] 将 101g 乙基 - 丙基酮、500g 邻 - 甲氧基苯胺、500g 盐酸 (约 30%) 和 1000ml 水在高压釜中于 140°C 加热 6 小时。

[0084] 将反应混和物倾倒在 1Kg 冰和 600g 30% 的氢氧化钠溶液中。将有机层分离, 而将过量的邻 - 甲氧基苯胺用甲苯提取。从甲苯中重结晶得到残留物, 并且将滤饼用冷乙醇洗涤。得到式 (3) 化合物; 收率: 33%。

[0085]



[0086] 3,3-双-(3-甲氧基-4-氨基苯基)-己烷

[0087] 实施例 41:(方法 B)

[0088] 将 780g (6mol) 苯胺盐酸盐在氮气中、于 220℃ 熔融于 1-1 反应容器中,并在搅拌下、于 3-4 小时内缓慢加入 86g (1mol) 3-戊酮。

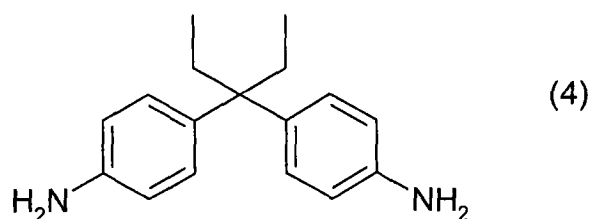
[0089] 由于回流,熔化物的温度由初始的约 200℃ 降到 185℃。

[0090] 将温度于 185℃ 保持 1 小时,将热的熔化物倾泻到 1.6Kg 冰和 1.05Kg 30% 的氢氧化钠溶液的混合物中。

[0091] 将有机层分离,并用去离子水洗涤至无盐。将过量的苯胺通过水蒸气蒸馏提取。

[0092] 从甲苯中重结晶得到残留物,约 160g,而且将滤饼用冷乙醇洗涤。得到式 (4) 化合物;收率:52%。

[0093]



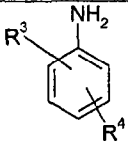
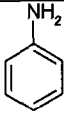
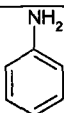
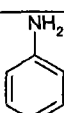
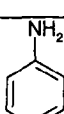
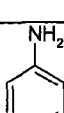
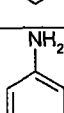
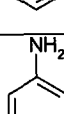
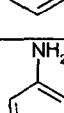
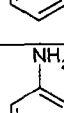
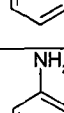
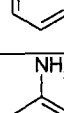
[0094] 3,3-双-(4-氨基苯基)-戊烷

[0095] 表 2:由酮开始合成二胺

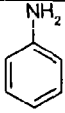
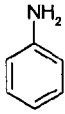
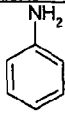
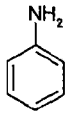
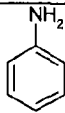
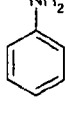
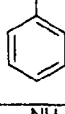
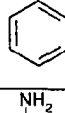
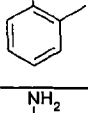
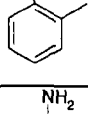
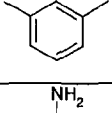
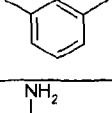
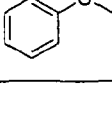
[0096]



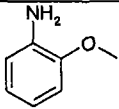
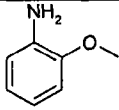
[0097]

编号		R^5	R^6
42		CH_3	$CH_2CH_2CH_3$
43		CH_3	$CH(CH_3)_2$
44		CH_3	$CH_2CH_2CH_2CH_3$
45		CH_3	$CH_2CH(CH_3)_2$
46		CH_3	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
47		CH_3	$CH_2CH_2CH(CH_3)_2$
48		CH_3	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
49		CH_3	CH_2Ph
50		CH_3	CH_2CH_2Ph
51		CH_2CH_3	$CH_2CH_2CH_3$
52		CH_2CH_3	$CH_2CH_2CH_2CH_3$

[0098]

53		CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
54		CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
55		CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
56		CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
57		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
58		$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
59		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
60		$\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)_2$	$\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)_2$
61		CH_2CH_3	CH_2CH_3
62		CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
63		CH_2CH_3	CH_2CH_3
64		CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
65		CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

[0099]

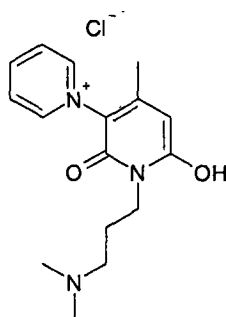
66		CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
67		CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃

[0100] 实施例 68:

[0101] 根据已知的方法,将 26.8 份 (0.1mol) 1,1-双-(4-氨基苯基)-2-乙基-丁烷(桥接实施例 2)与 13.8 份 (0.2mol) 亚硝酸钠于 0-5℃在 200 份水和 60 份盐酸(约 30%)中双偶氮化。

[0102] 将溶解于 250 份水中的 64.4 份 (0.2mol) 下式化合物

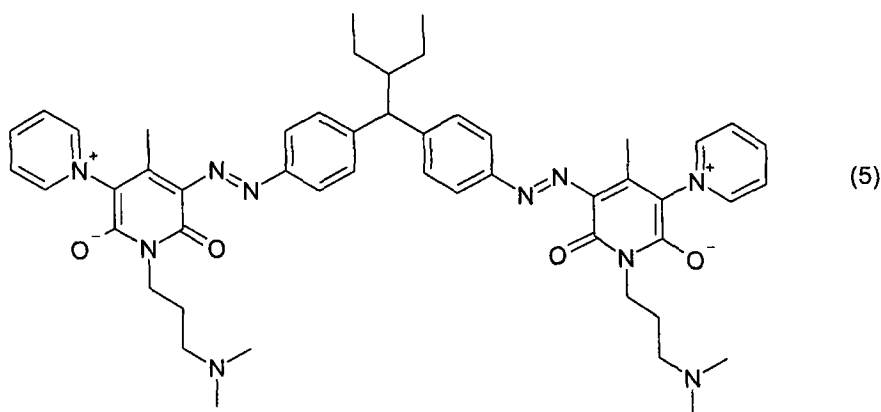
[0103]



[0104] 经 30 分钟加入到冰镇的偶氮化溶液中。通过添加 30%的氢氧化钠溶液将 pH 值调至 3-4.5,生成式 (5) 的染料,且此染料在溶液中。

[0105] $\lambda_{\max} = 459\text{nm}$ 。

[0106]



[0107] 所述染料能通过真空浓缩分离或通过丙酮/乙醇中沉淀而分离。

[0108] 然而,所述反应混合物能直接用于染色而无需将产物分离。

[0109] 式 (5) 的染料在水中令人惊讶地具有非常高的溶解性,并且所产生的黄色印刷制品具有非常良好的不褪色性。

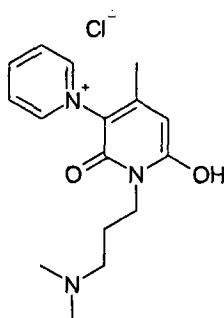
[0110] 实施例 69:

[0111] 根据已知的方法,将 33.4 份 (0.1mol) 双-(3-甲氧基-4-氨基苯基)-苯基甲烷(桥接实施例 1)与 13.8 份 (0.2mol) 亚硝酸钠于 0-5℃在 200 份水和 60 份盐酸(约 30%)

中双偶氮化。

[0112] 将溶解于 250 份水中的 64.4 份 (0.2mol) 下式化合物

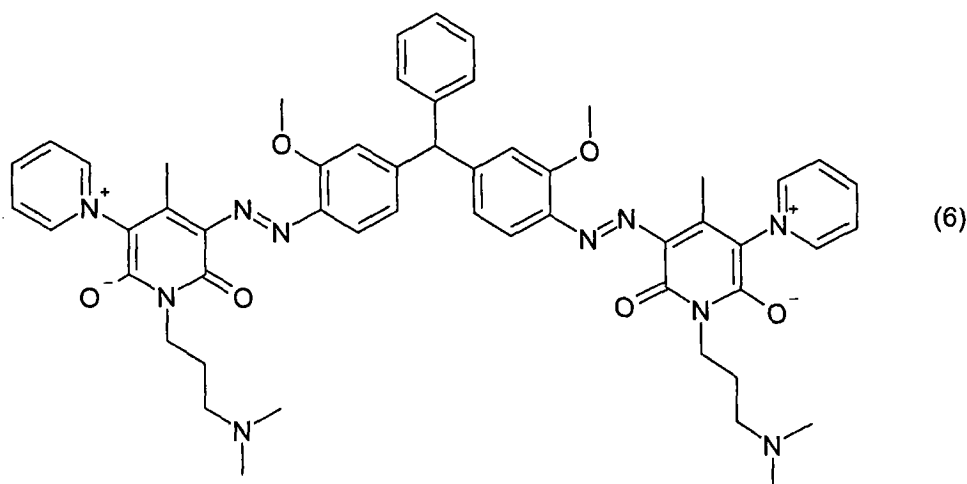
[0113]



[0114] 经 30 分钟加入到冰镇的偶氮化溶液中。通过添加 30% 的氢氧化钠溶液将 pH 值调至 3-4.5, 生成式 (6) 的染料, 且此染料在溶液中。

[0115] $\lambda_{\max} = 475\text{nm}$ 。

[0116]



[0117] 所述染料能通过真空浓缩分离或通过丙酮 / 乙醇中沉淀分离。

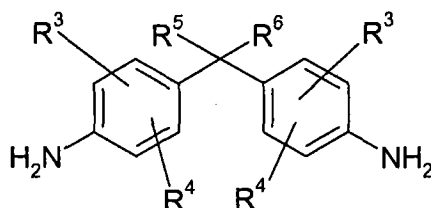
[0118] 然而, 所述反应混合物能直接用于染色而无需将产物分离。

[0119] 式 (6) 的染料在水中有非常高的溶解性, 并且所产生的黄色印刷制品具有令人惊讶地非常良好的不褪色性质。

[0120] 表 3 : 使用表 1 中二胺的染料合成

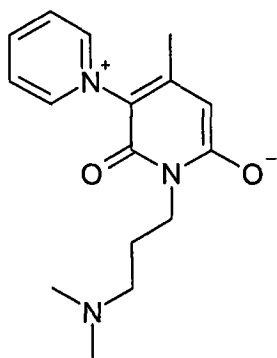
[0121] 根据实施例 68 或 69 使用二胺重氮组分

[0122]



[0123] 与偶联组分

[0124]



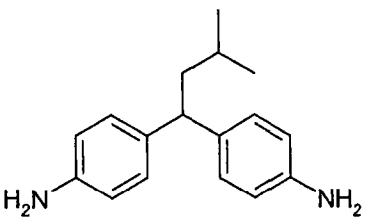
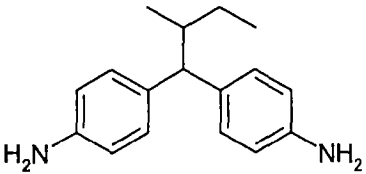
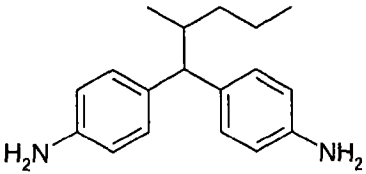
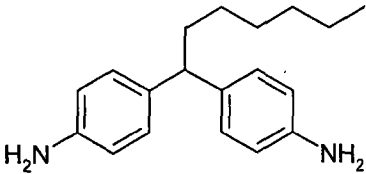
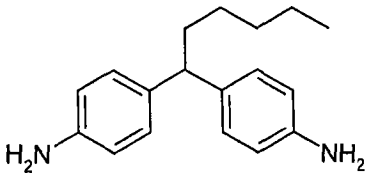
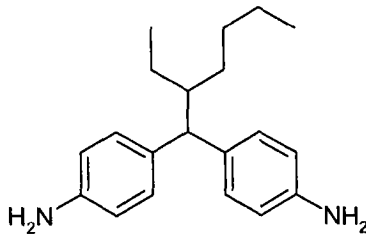
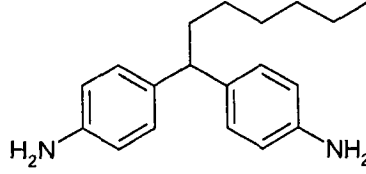
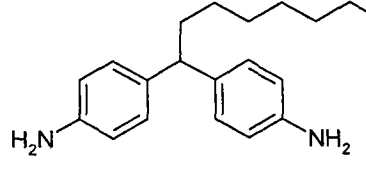
[0125] 反应合成在表 3a 中显示的下列化合物。

[0126] $\lambda_{\max}$ 以 nm(纳米, 在 1% 乙酸溶液中测量) 表示。

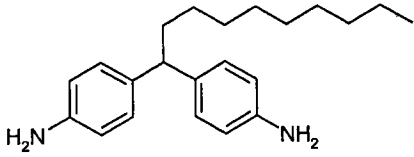
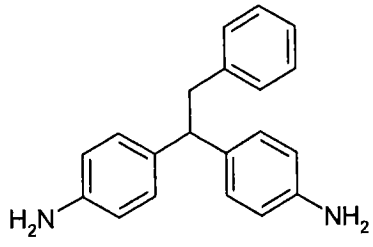
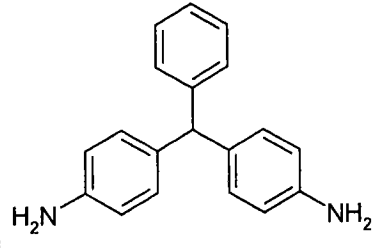
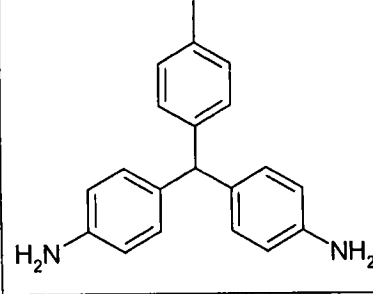
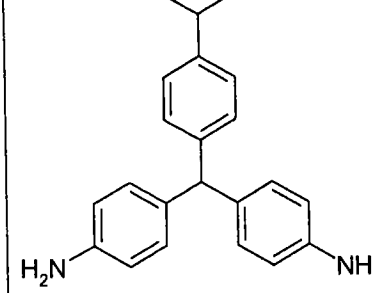
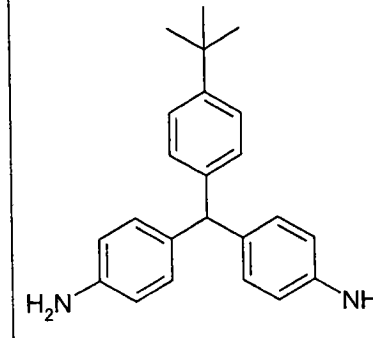
[0127]

染料 编号	二胺	桥连基 编号	$\lambda_{\max}$
70	<chem>Nc1ccc(cc1)C(c2ccc(N)cc2)CC</chem>	3	445

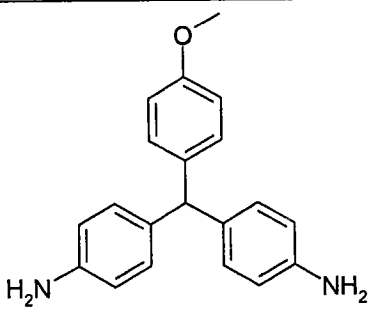
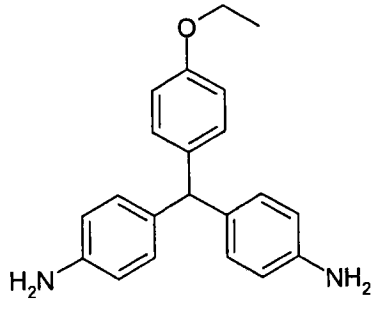
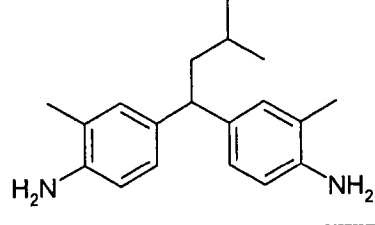
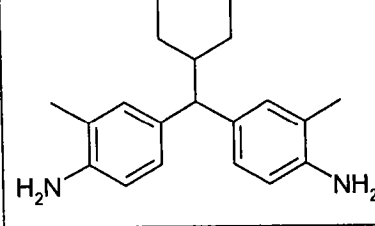
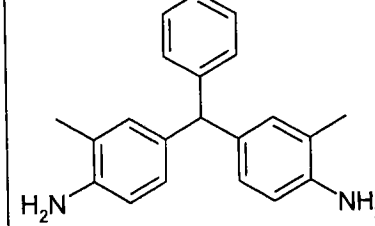
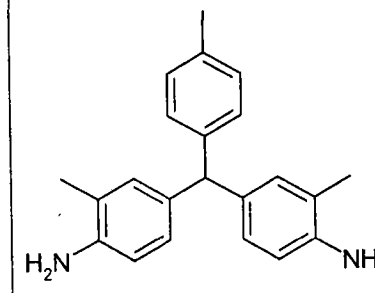
[0128]

71		4	447
72		5	450
73		6	448
74		7	449
75		8	446
76		9	452
77		10	449
78		11	449

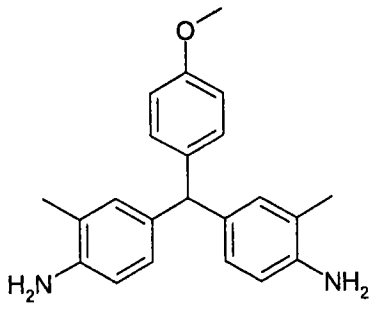
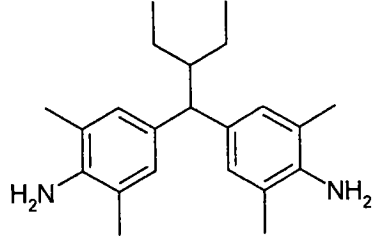
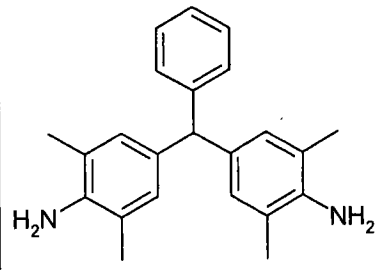
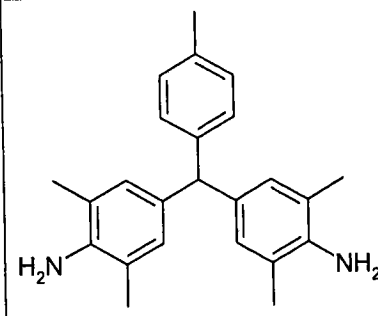
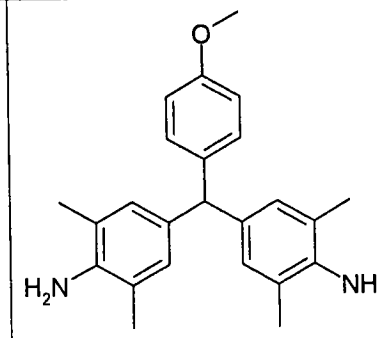
[0129]

79		12	451
80		13	451
81		14	448
82		15	458
83		16	454
84		17	456

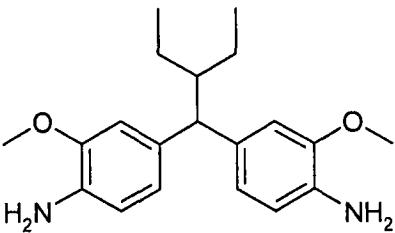
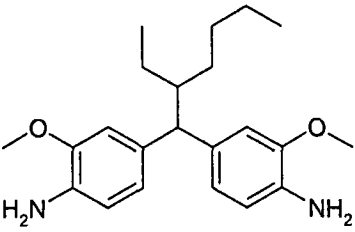
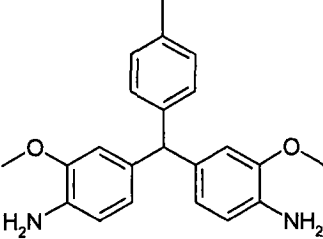
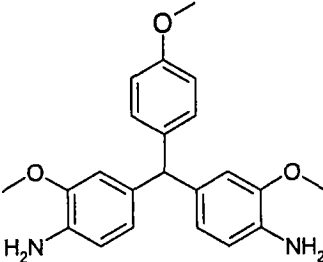
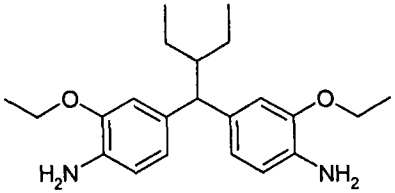
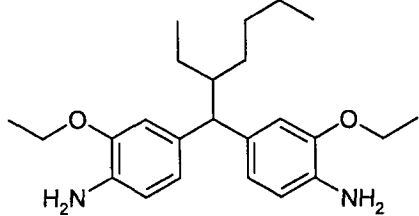
[0130]

85		18	449
86		19	453
87		20	458
88		21	456
89		22	459
90		23	455

[0131]

91		24	458
92		25	444
93		26	445
94		27	446
95		28	445

[0132]

96		29	476
97		30	475
98		31	472
99		32	474
100		33	485
101		34	479

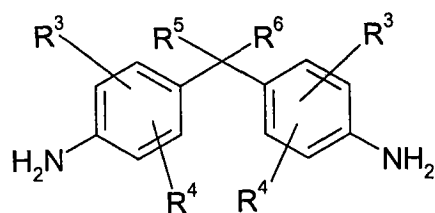
[0133]

102		35	480
103		36	500
104		37	501
105		38	498

[0134] 表 4 :使用表 1 中二胺的染料合成

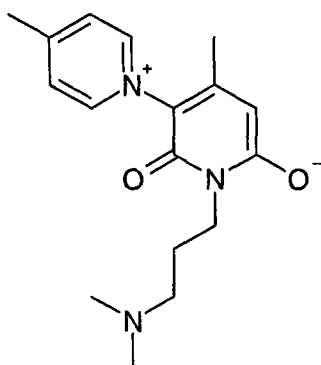
[0135] 根据实施例 68 或 69 使用二胺重氮组分

[0136]



[0137] 与偶联组分

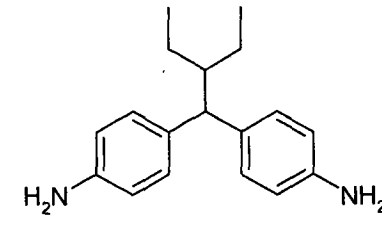
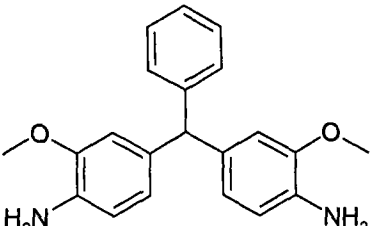
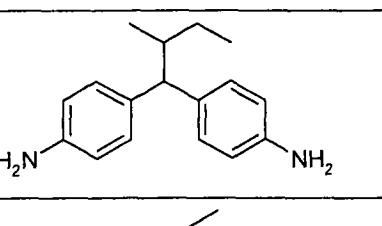
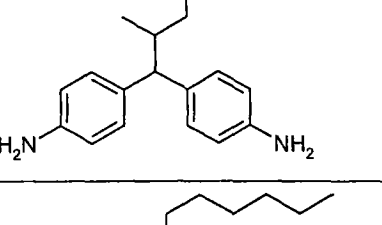
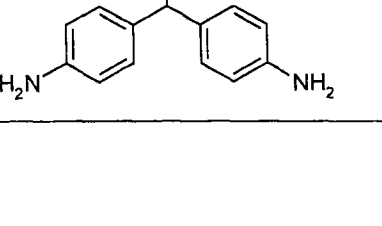
[0138]



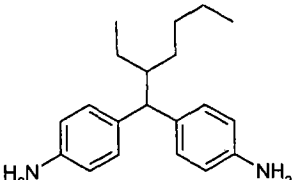
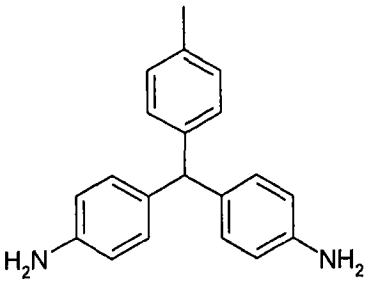
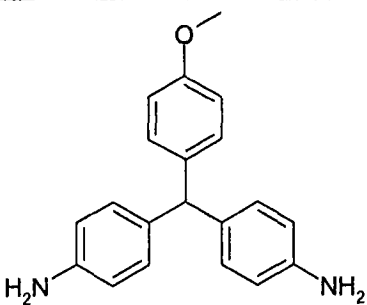
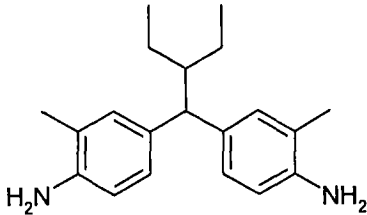
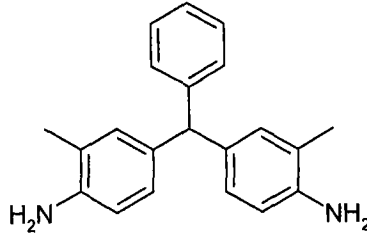
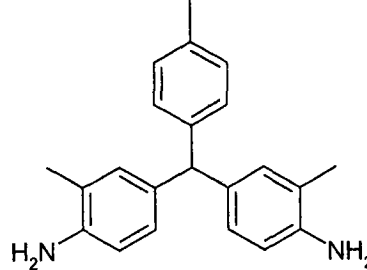
[0139] 反应合成在表 4 中显示的下列化合物。

[0140] $\lambda_{\max}$ 以 nm(纳米, 在 1% 乙酸溶液中测量) 表示。

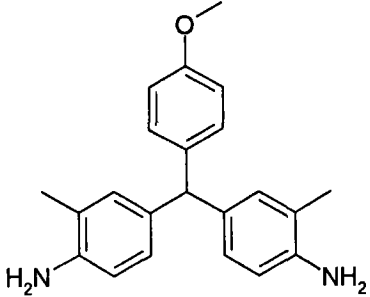
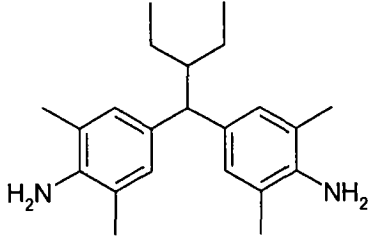
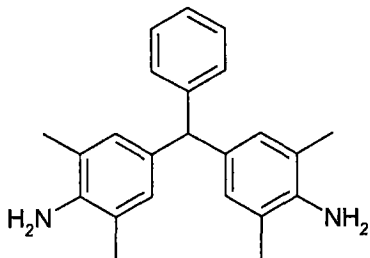
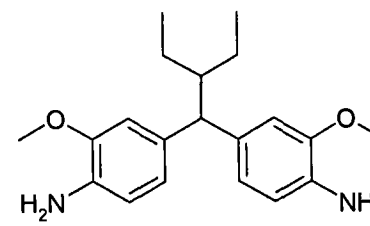
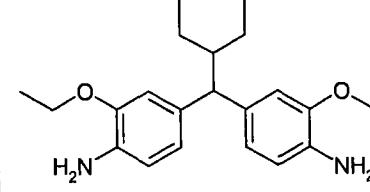
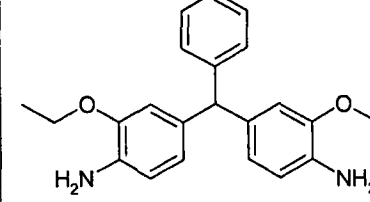
[0141]

染料 编号	二胺	桥连基 编号	$\lambda_{\max}$
106	 <chem>CC(C)C(C1=CC=C(N)C=C1)C2=CC=C(N)C=C2</chem>	2	457
107	 <chem>COc1ccc(cc1C(C2=CC=C(N)C=C2)C3=CC=C(N)C=C3)N</chem>	1	472
108	 <chem>CC(C)C(C1=CC=C(N)C=C1)C2=CC=C(N)C=C2</chem>	5	446
109	 <chem>CC(C)C(C1=CC=C(N)C=C1)C2=CC=C(N)C=C2</chem>	6	447
110	 <chem>CCCCC(C1=CC=C(N)C=C1)C2=CC=C(N)C=C2</chem>	7	446

[0142]

111		9	449
112		15	452
113		18	450
114		21	458
115		22	459
116		23	461

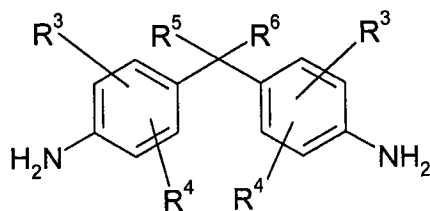
[0143]

117		24	460
118		25	443
119		26	442
120		29	475
121		33	476
122		35	472

[0144] 表 5 :使用表 2 中二胺的染料合成

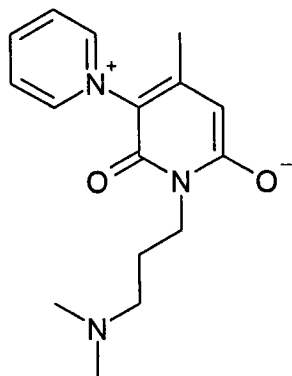
[0145] 根据实施例 68 或 69 使用二胺重氮组分

[0146]



[0147] 与偶联组分

[0148]



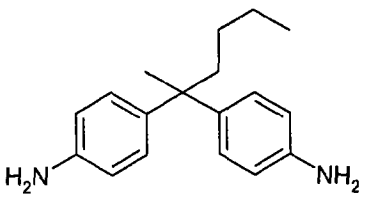
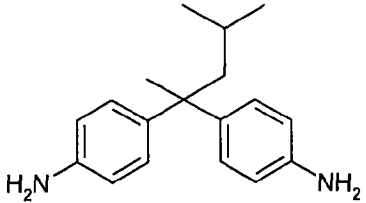
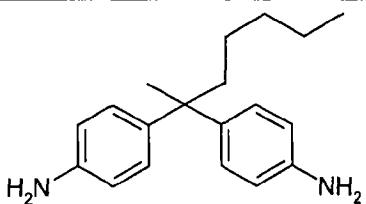
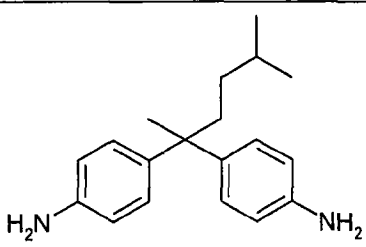
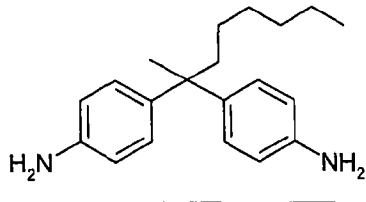
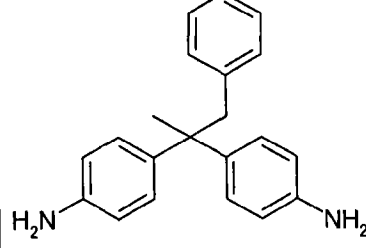
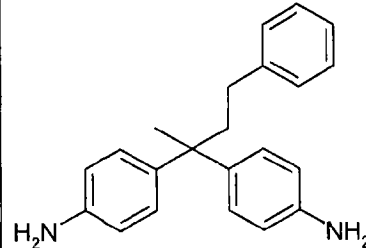
[0149] 反应合成在表 5 中显示的下列化合物。

[0150] $\lambda_{\max}$ 以 nm(纳米, 在 1% 乙酸溶液中测量) 表示。

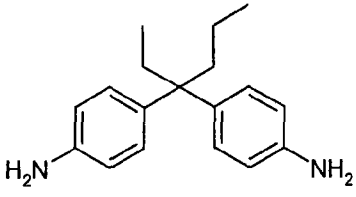
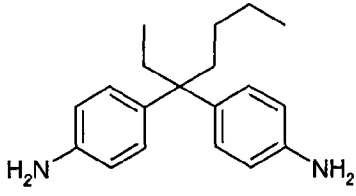
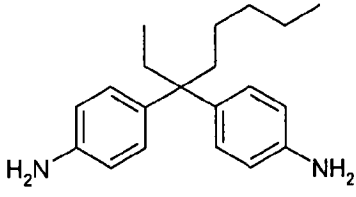
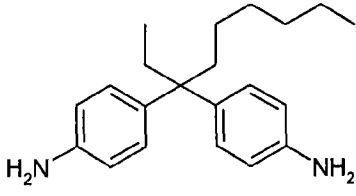
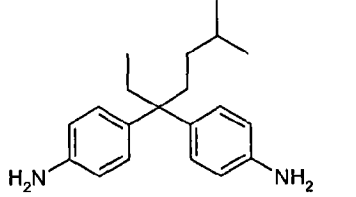
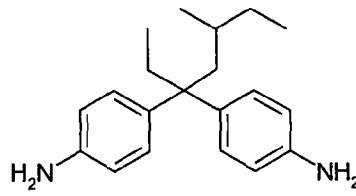
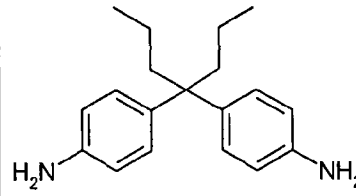
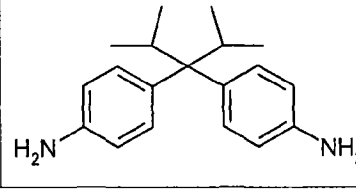
[0151]

染料 编号	二胺	桥连基 编号	$\lambda_{\max}$
123		41	459
124		42	450
125		43	448

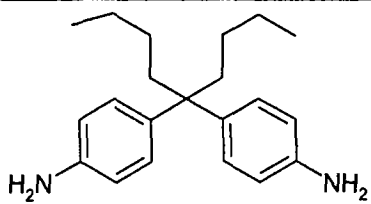
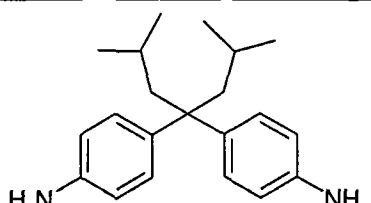
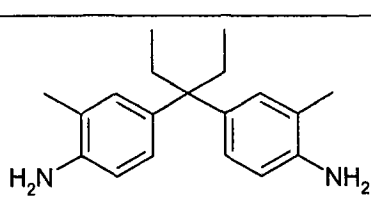
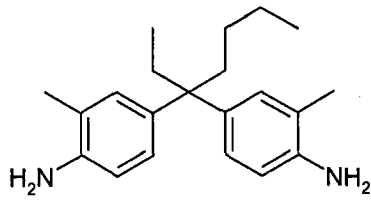
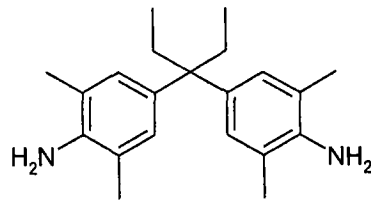
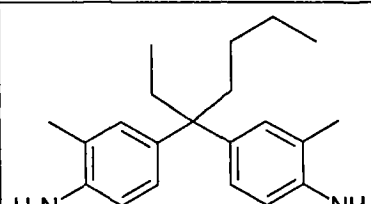
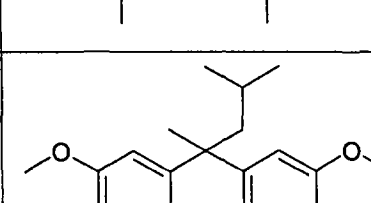
[0152]

126		44	441
127		45	443
128		46	447
129		47	444
130		48	445
131		49	445
132		50	446

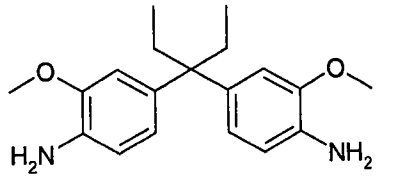
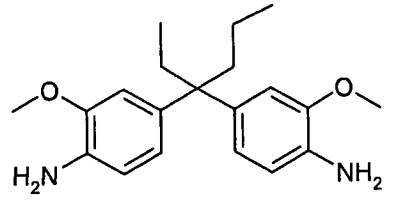
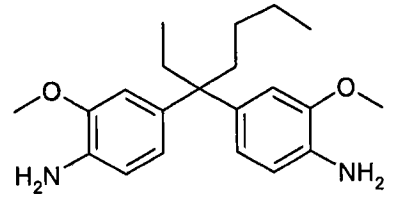
[0153]

133		51	440
134		52	440
135		53	439
136		54	438
137		55	434
138		56	440
139		57	443
140		58	441

[0154]

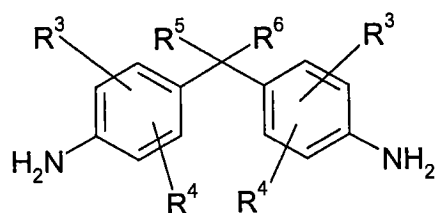
141		59	439
142		60	442
143		61	453
144		62	452
145		63	454
146		64	452
147		65	473

[0155]

148		66	475
149		40	472
150		67	475

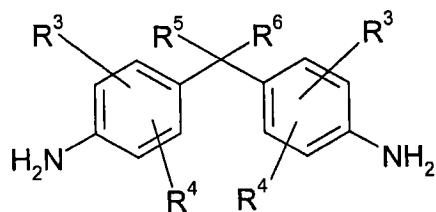
[0156] 表 6 :使用表 2 中二胺的染料合成

[0157]



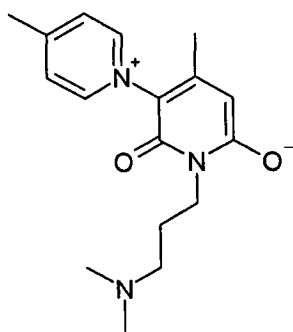
[0158] 根据实施例 68 或 69 使用二胺重基组分

[0159]



[0160] 与偶联组分

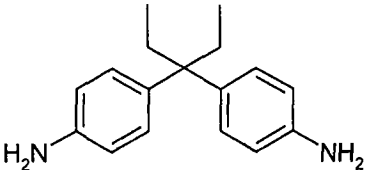
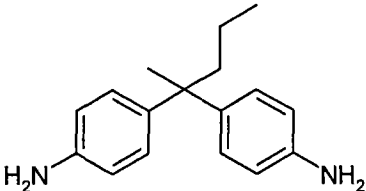
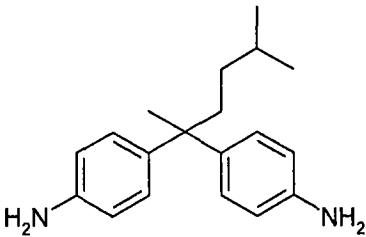
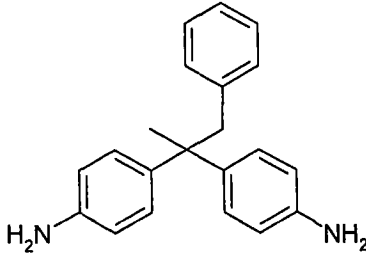
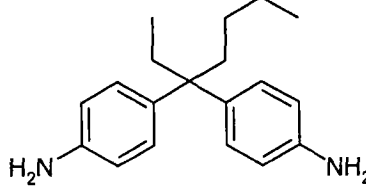
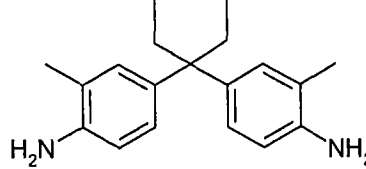
[0161]



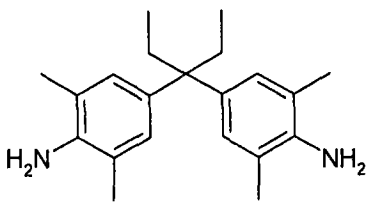
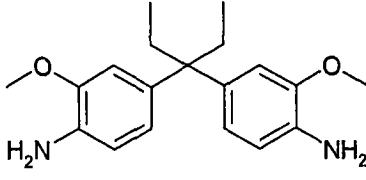
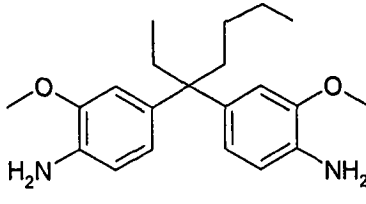
[0162] 反应合成在表 6 中显示的下列化合物。

[0163] $\lambda_{\max}$ 以 nm(纳米, 在 1% 乙酸溶液中测量) 表示。

[0164]

染料 编号	二胺	桥连基 编号	λ max
151		41	446
152		42	441
153		47	446
154		49	445
155		52	441
156		61	460

[0165]

157		63	455
158		66	472
159		67	475

[0166] 应用实施例 A

[0167] 将 70 份化学漂白的得自松木的亚硫酸盐纤维素和 30 份化学漂白的得自桦木的纤维素在荷兰式打浆机中于 2000 份水中打浆。将 0.2 份实施例 68 的染料喷洒在该纸浆中。在混合 10 分钟后,从该纸浆生产纸。通过此方式得到的吸水纸被染为黄色。废水无色。

[0168] 应用实施例 B

[0169] 将 0.2 份实施例 68 的染料粉末溶解于 100 份热水中并冷却至室温。将所述溶液加入到 100 份化学漂白的亚硫酸盐纤维素中,所述纤维素已在荷兰式打浆机中用 2000 份水研磨。充分搅拌 15 分钟后,将树脂胶料和硫酸铝加入其中。用该方法生产的纸具有黄色色调并且显示出完美的光泽和湿不褪色性。

[0170] 应用实施例 C

[0171] 将未施胶纸的吸水性部分 (absorbent length of unsized paper) 于 40-50℃在具有如下组成的染料溶液中牵拉 (draw) :

[0172] 0.3 份 实施例 68 的染料

[0173] 0.5 份 淀粉和

[0174] 99.0 份 水。

[0175] 将过量的染料溶液通过两个滚筒挤出。干燥的纸的部分被染为黄色色调。

[0176] 实施例 69-159 的染料还可通过与应用实施例 A-C 类似的方法用于染色。所得的纸染色制品显示良好的不褪色性。

[0177] 应用实施例 D

[0178] 将 0.2 份酸加成盐形式的实施例 68 的染料于 40℃溶解在 4000 份去离子水中。加入 100 份预湿的棉纺织品,并将水浴经 30 分钟加热到沸点,并且维持在沸点 1 小时。将任何在染色中蒸发的水分持续地补充。将被染色的底材从水浴中移出,在冲洗和干燥后得到具有良好的光泽和湿不褪色性的黄色染色制品。染料被基本全部耗用到纤维上,且废水几乎无色。

[0179] 使用类似于应用实施例 D 所描述的方法,实施例 69-159 的染料可用于棉织品的染

色。

[0180] 应用实施例 E

[0181] 将 100 份新鲜的经鞣制并中和的铬鞣革与由 250 份 55℃ 的水和 0.5 份酸加成盐形式的实施例 68 的染料组成的液体加入容器中搅拌 30 分钟;然后在同样的水浴中用 2 份基于磺化鲸鱼油的阴离子脂肪液处理 30 分钟。然后,将皮革干燥并按照常规方法加工,得到被均匀染色为黄色色调的皮革。

[0182] 使用类似于应用实施例 E 所描述的方法,实施例 69-159 的染料可用于皮革的染色。

[0183] 更进一步,经植鞣的低亲和力的皮革可采用已知的方法使用本文所描述的染料染色。

[0184] 应用实施例 F

[0185] 将水加入置于荷兰式打浆机中的由 60% (重量比) 机械木浆和 40% (重量比) 未漂白的亚硫酸盐纤维素组成的干燥浆粕中,然后将该浆料打浆以获得略微超过 2.5% 且具有 40° SR 的打浆度 (肖伯尔-瑞格勒打浆度 degrees Schopper-Riegler) 的打浆度的固体含量。然后通过添加水将该浆料精确调节至 2.5% 的高密度固体含量。将 5 份实施例 68 的染料的 2.5% 水溶液加入 200 份上述所获得的浆料中。将混合物搅拌 5 分钟,再依次加入 2% (重量比) 树脂胶料和 4% (重量比) 的明矾 (以干重计),随后再搅拌数分钟直至均匀。将所得的浆粕用 500 份的水稀释至 700 份的体积,并随后用于通过在纸页成型器上抽吸生产纸页 (paper sheet)。所获得的纸页为黄色。

[0186] 使用类似于应用实施例 F 所描述的方法,可使用任一种实施例 69-159 的染料替代实施例 68 的染料。在所有情况下,废纸显示非常低的残留染料浓度。

[0187] 应用实施例 G

[0188] 将水加入到由 50% (重量比) 化学漂白的得自松木的亚硫酸盐纤维素和 50% (重量比) 化学漂白的得自桦木的亚硫酸盐纤维素组成的置于打浆机中干燥浆粕中,并研磨该浆料直至研磨度 (degree of grinding) 达到 35° SR。然后,通过添加水将该浆料调节至 2.5% 的高密度固体含量,并将该混悬液的 pH 调节至 7。将 10 份实施例 68 的染料的 0.5% 水溶液加入 200 份上述的浆料中,并将混合物搅拌 5 分钟。将所得的浆粕用 500 份水稀释,并随后用于通过在纸页成型器上抽吸生产纸页。所获得的纸页为黄色。

[0189] 使用类似于应用实施例 G 所描述的方法,可使用由任一种实施例 69-159 的染料组成的混合物。在所有情况下,所获得的纸页为黄色。

[0190] 应用实施例 H

[0191] 将 12.6 份实施例 68 的染料于室温滴加入 20.0 份二乙二醇和 67.4 份去离子水的经搅拌的混合物中。所获得的墨汁显示出良好的光泽和湿不褪色性质。使用类似于应用实施例 H 所描述的方法,可使用任一种实施例 69-159 的染料。

[0192] 应用实施例 I

[0193] 将挪威云杉挂瓦条和山毛榉材挂瓦条锯为 5cm 长的木片,并将一片所述挪威云杉的挂瓦条和一片山毛榉材的挂瓦条浸渍于实施例 68 的反应溶液的稀释溶液 (30 重量份水和 1 重量份反应溶液,因此未分离染料)。干燥后,得到淡黄色的挂瓦条片。使用类似于应用实施例 I 所描述的方法,可使用任一种实施例 69-159 的染料。