[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1089283A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93121107.7

[51]Int.Cl[5]

C09B 62/09

[43]公开日 1994 年 7 月 13 日

[22]申请日 93.11.24

[30]优先权

[32]92.11.25[33]DE[31]P4239519.4

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 A·V·D·艾尔茨

W·H·鲁斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄革生

D06P 1/382

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 水溶性双偶氮化合物及其制备以及其作为染料的应用

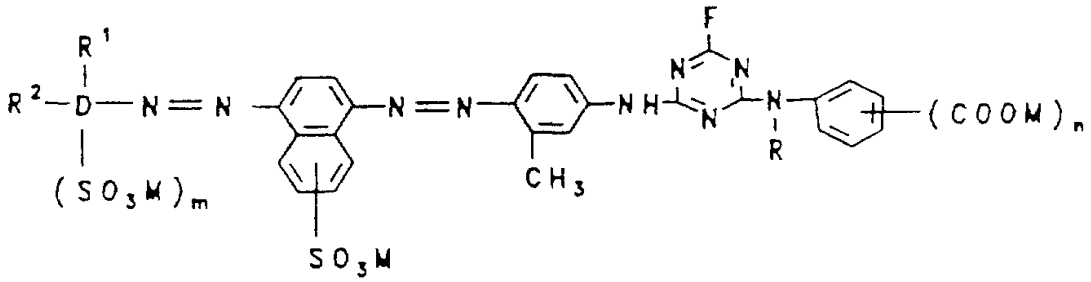
[57]摘要

本发明公开了结构式（1）的双偶氮化合物（其结构式如说明书中所示），式中，D 是苯基或萘基，R^1 是氢、低级烷基、低级烷氧基、羧基、卤素、低级烷酰氨基或苯甲酰氨基，R^2 是氢或低级烷基，M 是氢或一种成盐金属，m 是 1、2 或 3，n 是 1 或 2，R 是氢或低级烷基。

该化合物（1）具有纤维反应性性质，可作为染料用于含氨基和/或羟基材料特别是纤维材料，如羊毛、丝和合成聚酰胺以及纤维素纤维材料，如棉质品的染色和印染；所得产品为牢固的深红棕色染色物或印染物。

权 利 要 求 书

1. 一种结构式(1)的双偶氮化合物



(1)

式中，

D 是苯基或萘基；

R^1 是氢、C_{1-4} 的烷基、C_{1-4} 的烷氧基、羧基、卤素、C_{2-5} 的烷酰氨基或苯甲酰氨基；

R^2 是氢或 C_{1-4} 的烷基，

M 是氢或碱金属，或另一种成盐金属；

m 是 1、2 或 3；

n 是 1 或 2，当 n 为 1 时，$-COOM$ 基团与 $-(NR)-$ 基呈间位或邻位连接在苯环上；

R 是氢或 C_{1-4} 的烷基；萘中间成分上的 $-SO_3M$ 基团连接在该 1,4—萘基团的 6、7 或 8 位上。

2. 根据权利要求 1 的双偶氮化合物，其中 R 是氢。

3. 根据权利要求 1 或 2 的双偶氮化合物，其中 n 是 1。

4. 根据权利要求1—3中至少一项的双偶氮化合物，其中 ***D*** 是苯基，R^1是氢、甲基、甲氧基、羧基、氯、溴、乙酰氨基或苯甲酰氨基，R^2是氢或甲基，且 ***m*** 是1或2。

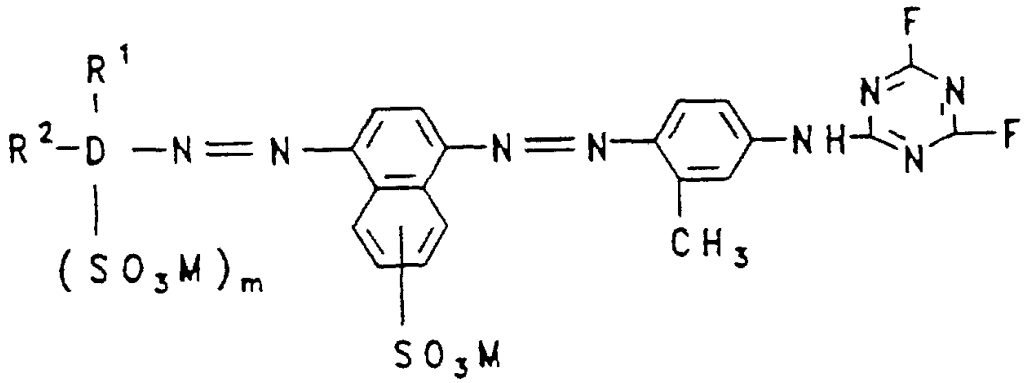
5. 根据权利要求1—3中至少一项的双偶氮化合物，其中 ***D*** 是2—萘基，R^1 和 R^2各为氢，且 ***m*** 是2或3。

6. 根据权利要求1—3中至少一项的双偶氮化合物，其中 ***D*** 是苯基，且 R^1 和 R^2各为氢。

7. 根据权利要求6中的双偶氮化合物，其中 ***m*** 是2。

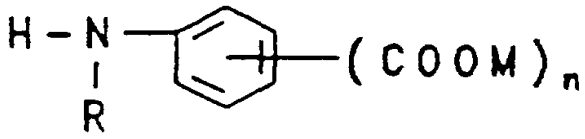
8. 根据权利要求1—7中至少一项的双偶氮化合物，其中 ***n*** 是1和—***COOM*** 基团与—***N(R)***—基呈邻位连接在苯环上。

9. 一种根据权利要求1的制备双偶氮化合物的方法，包括将结构式(3)的二氟三嗪基氨基双偶氮化合物与结构式(4)的化合物反应



(3)

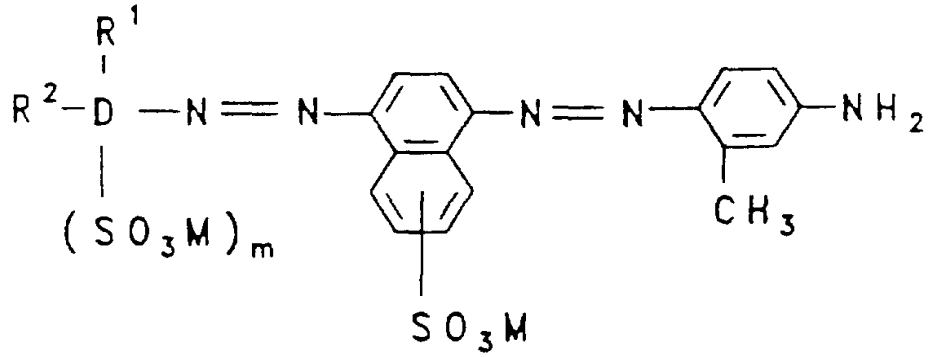
式中，D、R^1、R^2、M 和 m 各自的定义与权利要求 1 的相同，



(4)

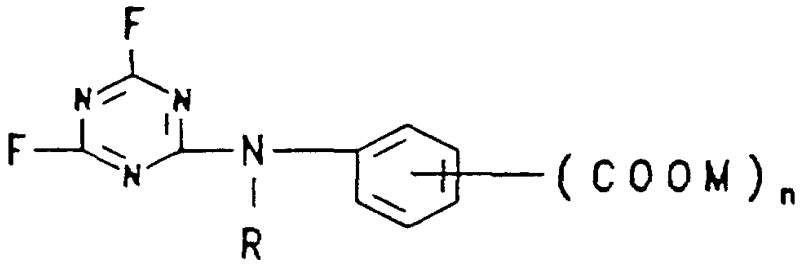
式中，R、M 和 n 各自的定义与权利要求 1 的相同，

或将结构式(2)的化合物与结构式(5)的化合物反应



(2)

式中，D、R^1、R^2、M 和 m 各自的定义与权利要求 1 的相同，



(5)

式中，R、M 和 n 各自的定义同上。

10. 根据权利要求1—8中至少一项的染料或根据权利要求9制备的染料应用于含羟基和/或羧酰氨基纤维材料特别是纤维材料的染色和印染。

11. 一种用于含羟基和/或羧酰氨基纤维材料，优选纤维材料的染色和印染方法，采用将染料涂布在该材料上并用加热或借助碱，或加热并借助碱将其固定在该材料上，包括使用根据权利要求1—8中至少一项所定义的染料或根据权利要求9制备的染料。

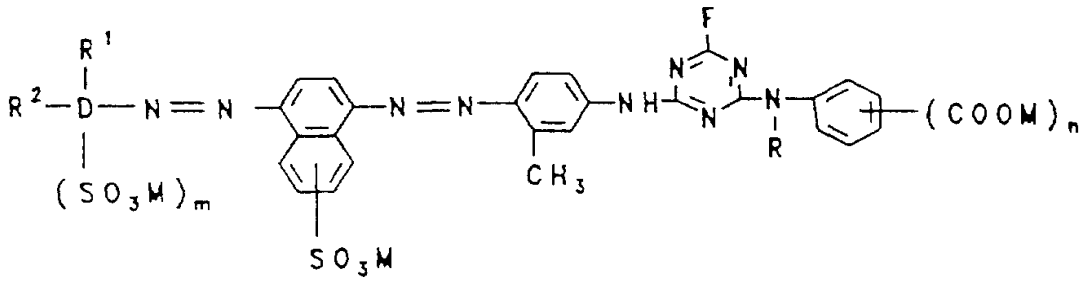
说　　明　　书

水溶性双偶氮化合物及其制备以及其作为染料的应用

本发明涉及纤维反应性染料的领域。

美国专利 4,329,282 和 4,798,887 和英国专利 1,102,204 公开了苯基偶氮萘基偶氮苯基氨基和苯基偶氮萘基偶氮萘基氨基化合物，其氨基上连接一纤维反应性卤代三嗪基团，当其用作染料时，能产生棕色色调的染色物。更具体而言，上述美国专利 4,329,282 的实施例 47 的表中公开了一种双偶氮化合物，该化合物含有作为取代基连接到氟代三嗪基团上的 4—羧基苯氨基基团；但是，该双偶氮化合物的染色性能很差。

因此，本发明提供了以下结构式(1) 所定义的新型双偶氮化合物，该化合物具有很好的染色性能和改进的涂布性能，在含羟基和/或羧酰氨基纤维材料上染成的染色物，具有牢度高和未固定的染料部分非常易于洗去的性能。



(1)

结构式(1)中：

D 是苯基或萘基，优选的萘基是2—萘基，

R^1 是氢、C_{1-4} 的烷基如乙基特别是甲基、C_{1-4} 的烷氧基如乙氧基特别是甲氧基、羧基、卤素如氯、溴和氟、C_{2-5} 的烷酰氨基如乙酰氨基、丙酰氨基或苯甲酰氨基，优选氢，

R^2 是氢或 C_{1-4} 的烷基如乙基特别是甲基，优选氢；

M 是氢或碱金属，如钠、钾和锂、或另一种成盐金属，

m 是1、2或3，优选2或3，

n 是1或2，优选1，当 n 为1时，$-COOM$ 基团与$-(NR)-$基呈间位或优选呈邻位连接在苯环上，

R 是氢或 C_{1-4} 的烷基如甲基或乙基，优选氢；

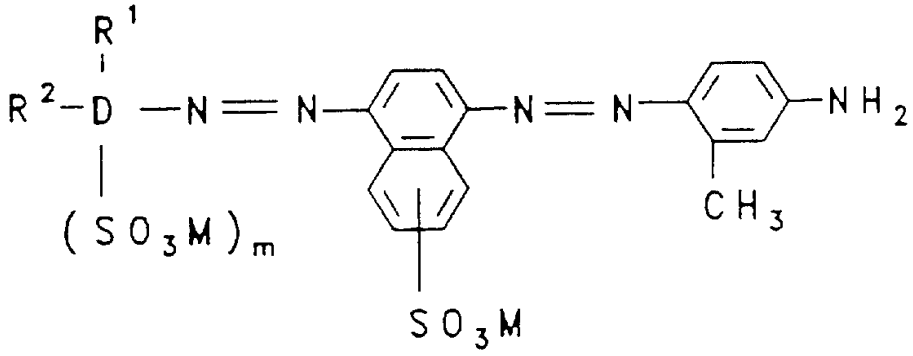
萘中间成分上的 SO_3M 基团连接在该1,4—萘基团的6,7或8位上，优选连接在6或7位上。

优选的结构式(1)的化合物是其中的 D 为2—萘基，R^1 和 R^2 各为氢，m 是2或3，而且，其中的 n 是1，$-COOM$ 基团与$-N(R)-$基呈邻位连接在苯环上。当 D 为苯基时，R^1 和 R^2具有上述定义的意义，优选的 m 是1，更优选为2，而优选的 R^1 是氢、甲基、甲氧基、羧基、氯、溴、乙酰氨基或苯甲酰氨基，优选的 R^2 是氢或甲基，特别优选的 R^1 和 R^2 是氢。

术语磺基和羧基不仅包括其酸形而且也包括其盐形。因此，磺基是符合式$-SO_3M$的基团，而羧基是符合式$-COOM$的基团，其

中，*M* 的定义同上。

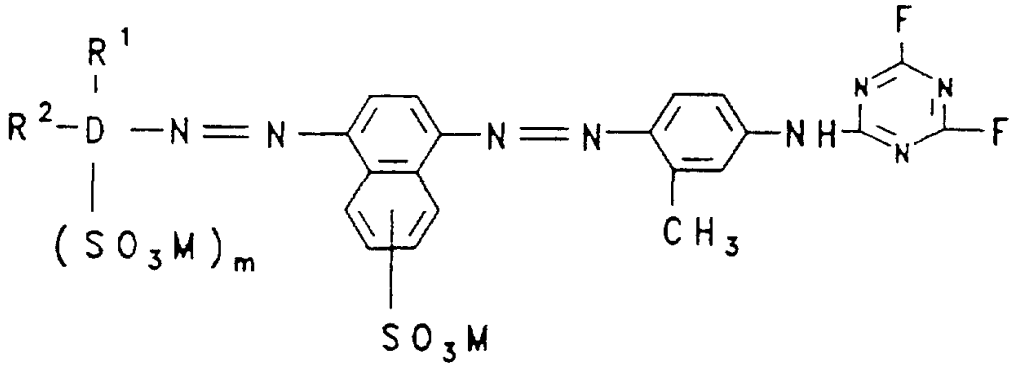
本发明还涉及制备本发明的双偶氮化合物的一些方法。这些方法包括将结构式(2)的氨基双偶氮化合物与氰尿酰氟(2,4,6—三氟—1,3,5—三嗪)反应



(2)

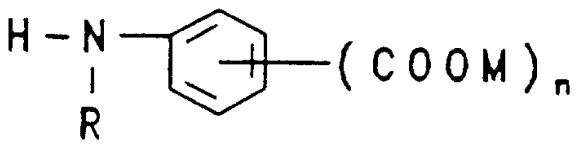
式中，*D*、R^1、R^2、*M* 和 *m* 各自的定义同上，

所生成的结构式(3)的二氟三嗪基氨基双偶氮化合物与结构式(4)的化合物反应



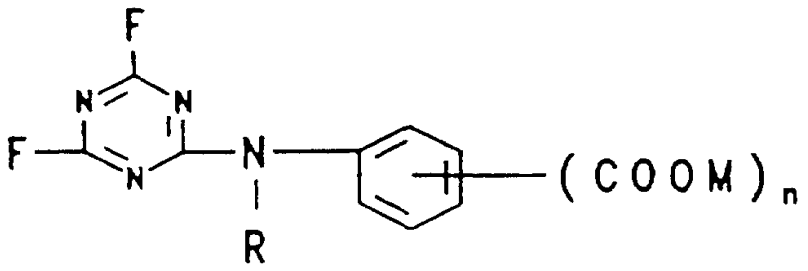
(3)

式中，*D*、R^1、R^2、*M* 和 *m* 各自的定义同上，



(4)

式中，***R***、***M*** 和 ***n*** 各自的定义同上，或将结构式(2)的化合物与结构式(5)的化合物反应



(5)

式中，***R***、***M*** 和 ***n*** 各自的定义同上。

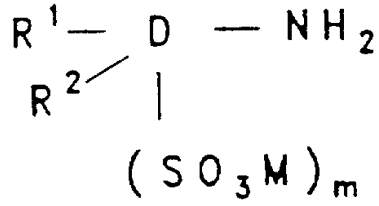
本发明方法的变型(即利用结构式(2)的化合物与氰尿酰氟反应，然后再与结构式(4)的的化合物反应）可以在水介质或水—有机介质中进行；优选在水溶液或悬浮液中进行。如果采用水— 有机反应介质，则有机溶剂部分对反应物应是呈惰性的溶剂，例如丙酮、二甲基甲酰胺、二噁烷或二甲亚砜。结构式(2)的氨基双偶氮化合物与氰尿酰氟的反应通常是在温度—10—＋30℃(优选＋5—＋15 ℃）、***pH***6—8(优选 ***pH***4—6)的条件下进行的。

其后，结构式(3)的二氟三嗪基氨基双偶氮化合物与结构式(4)化合物的反应通常优选在不从先前制备的化合物(3)的批料中分离的情况下进行，温度为 5—20℃(优选 5—10℃)、优选 ***pH***5—8(更优选 ***pH***6—7.5)。

本发明利用结构式(2)的化合物与结构式(5)化合物的反应同样可以在水—有机介质中进行；优选在水介质中进行。通常，该反应是在温度为—5—＋20℃，特别是 0—10℃和 ***pH*** 为 6—9，特别

是 6.5—7.5 的条件下进行的。

结构式(2)的起始化合物是按常规的方法，将其相应的起始化合物重氮化和偶合而制备的，例如将 6—、7—或 8—磺基—1 氨基萘与结构式(6)芳族胺的双偶氮化合物偶合



(6)

式中，R^1、R^2、D、M 和 m 各自的定义同上

然后，将所得的氨基单偶氮化合物重氮化，并与 3—甲基苯胺偶合。

结构式(5)的起始化合物可按如下方法制备：将氰尿酰氟与结构式(4)的化合物在水—有机介质(其中的有机溶剂部分与上述规定的相同)中反应或在添加等摩尔氟化钠的水介质中，于温度为 0—10℃，*pH* 为 0—1 的条件下反应，或在 *pH* 为 5—7.5，不产生反混的流动体系中反应。

结构式(6)的起始化合物包括 2—磺基—4—甲氧苯胺、2—磺基— 4—乙氧苯胺、2,5—二磺基—4—甲氧苯胺、2,5—二磺基—4—乙氧苯胺、2,5—二磺基苯胺、2,6—二甲基—3,5—二磺基苯胺、4,8—二磺基—2— 氨基萘、1,5—二磺基—2—氨基萘、6,8—二磺基—2—氨基萘、3,6,8—三磺基—2—氨基萘和 4,6,8—三磺基—2

—氨基萘。

根据本发明制备的结构式(1)的双偶氮化合物可用通常已知的方法从合成溶液中分离出来，例如用电解质如氯化钠或氯化钾从反应介质中沉淀，或例如采用喷雾干燥法(在此情况下，可将缓冲物质加入合成溶液中)将反应溶液蒸发。

根据本发明的结构式(1)的双偶氮化合物(以下称为化合物(1))具有纤维反应性染料性质。因此，这类染料可用于含羟基和/或羧酰氨基纤维材料的染色(包括印染)。类似地，化合物(1)的合成溶液可添加或不添加缓冲物质，可以浓缩或不浓缩，即可直接用作液体染料。

因此，本发明也提供根据本发明的化合物(1)在含羟基和/或羧酰氨基纤维材料上染色(包括印染)的应用，即用化合物(1)作为染料在这类基材上染色的方法。优选采用的是织物纤维形式的材料，例如纱线、卷装或织物。

含羟基的材料可来源于天然的或合成的，例如纤维素纤维材料和其再生产品或聚乙烯醇类。优选的纤维素纤维材料是棉质品，然而也可以是其它的植物纤维，诸如亚麻、大麻、黄麻以及苎麻纤维；其它再生纤维素纤维如短纤维粘胶液和长纤维粘胶液。

含羧酰氨基材料的实例是例如呈纤维状的合成和天然的聚酰胺和聚氨酯，如羊毛、其它动物的毛发、丝、皮革、尼龙—6.6、尼龙—6、尼龙—11以及尼龙—4。

化合物(1)可以按照本发明提供的用于水溶性染料特别是纤维反应性染料的已知技术涂布和固定在所述的基材上，例如将溶解形式的化合物(1)涂布在基材上或基材内，并利用加热或碱性试剂或两者兼有的作用将其固定在基材上或基材内。这些染色和固定的方法不仅在商业文献，而且在专利文献(例如本文开头引用的文件)中均有大量的报道。

化合物(1)不仅可在含羧酰氨基材料(特别是羊毛)上而且也可以在含羟基的材料(特别是纤维素纤维材料)上产生棕色的特别是红棕色的染色物和印染物，这些产品具有得色量高、颜色染深性能好，而且极少因温度和碱而影响其质量。由于其具有特殊的红棕色色调，因而特别有利于在三原色印染中使用。采用本发明的化合物(1)所得的染色物和印染物具有很好的牢度性能，例如好的耐光和耐湿牢度性能，如好的干耐光牢度性能，而且，用自来水或酸或碱性汗渍溶液浸湿的染色材料也具有好的湿耐光牢度性能，在60—95℃，甚至在过硼酸盐存在下，仍具有耐酸和碱缩绒、耐交染和耐汗渍牢度性能、好的耐碱、酸、水和海水牢度性能和好的耐含氯水和耐次氯酸盐的牢度性能以及耐褶裥、耐热压和耐摩擦的牢度。

即使没有其它染色材料常用的氨后处理，在含羧酰氨基材料(特别是羊毛)的染色物和印染物上仍具有特别好的耐光、耐洗和湿耐光牢度性能。类似地，不同来源的羊毛纤维组成的材料可用本发明的偶氮化合物均匀地染色，不过，在需要时，也可以添加常用的

匀染助剂*N*—甲基牛磺酸以提高匀染力。

以下实施例将对本发明作进一步说明。除非另有说明，文中所述份数和百分数均按重量计。重量份数与体积份数相似，如公斤对应升。

实施例中以结构式描述的化合物均以游离酸的形式表示；通常，这些化合物是以其碱金属盐的形式制备和分离的，并以其盐的形式用于染色。类似地，实施例中所述游离酸形式的起始化合物和成分也照样或以其盐的形式应用于合成，优选采用碱金属盐。

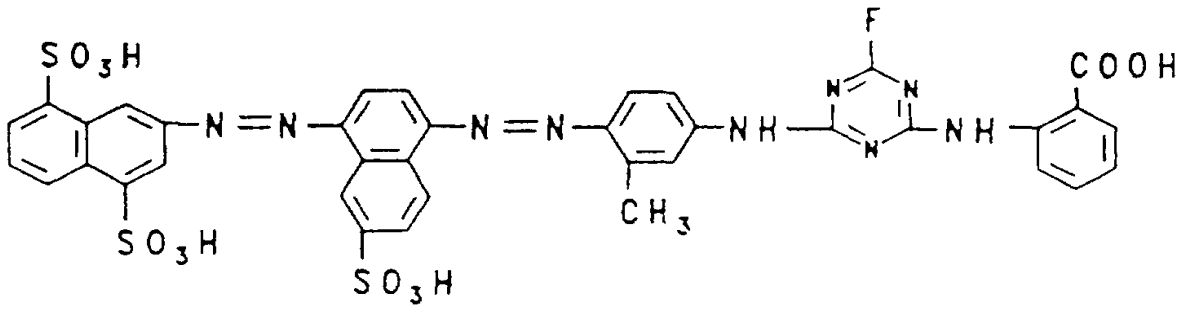
本说明中发表的可见吸收光谱的极大值（λ_{max} 值）是在碱金属盐的水溶液中测定的。

实施例 1

在1000份硫酸水溶液中添加浓度为40%的硝酸钠水溶液，用常规的方法将303份2—氨基萘—4,8—二磺酸重氮化。然后，加入223份1—氨基萘—6—磺酸，在*pH*为4～5、温度10—15℃的条件下进行偶合反应。随后，用硫酸将该批料的*pH*调整为低于2，并按相同的方法用硝酸钠对其重氮化（在每次重氮化反应之后，采取常规的方法用氨基硫酸破坏过量的硝酸），加入108份含于100份浓度为33%盐酸水溶液中的3—甲基苯胺溶液，用碳酸钠将*pH*调整为3.5～4，在该*pH*范围和约20℃的温度下进行偶合反应，然后，将*pH*调整到7，并将该批料冷却至5℃，保持*pH*为6～7和温度为0—10℃之间，徐徐加入135份氰尿酰氟。此后，加入139

份氨茴酸，在温度为5—10℃，*pH* 为6～7.5下进行第二次缩合反应。

所得的合成批料用20份硅藻土并进行过滤的方法使其澄清。如下列结构式的新型双偶氮化合物(以游离酸的形式表示)



(λ_{max} = 443 nm)

用蒸发或喷雾干燥该滤液或用氯化钠盐析使其以碱金属盐(钠盐)的形式分离出来。

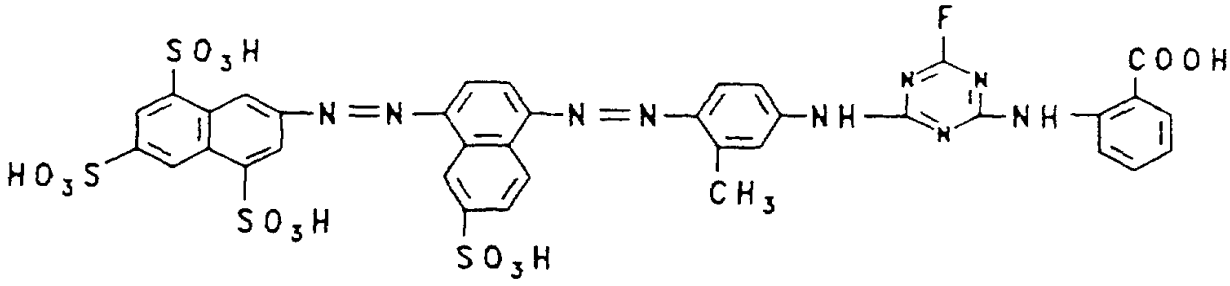
该双偶氮化合物具有非常好的染色性能，当采用本技术领域常用的方法，涂布和固定在上述材料特别是纤维素纤维材料如棉织物上时，可以产生深红棕色的染色物或印染物，该印染物具有好的牢度，特别是好的耐光和耐次氯酸盐牢度性能。

实施例 2

为了制备本发明的双偶氮化合物，首先根据实施例1的方法制备氨基双偶氮的起始化合物：将383份2—氨基萘—4,6,8—三磺酸的双偶氮盐与223份1—氨基萘—6—磺酸进行偶合，其后，将所得的氨基单偶氮化合物重氮化，并与108份3—甲基苯胺偶

合。然后，将含氨基双偶氮化合物的反应批料在温度为0—5℃，*pH* 为7(用碳酸钠保持)的条件下与下述物质的反应产物混合：135份氰尿酰氟、139份氨茴酸、84份氟化钠和100份浓度为33%的盐酸水溶液。该批料在温度约为20℃，*pH* 保持在7的条件下搅拌约60分钟，然后，用20份硅藻土并进行过滤的方法使其澄清。

所得的如下列结构式的新型双偶氮化合物(以游离酸的形式表示)



(λ_{max} = 444 nm)

按常规的方法，用氯化钠盐析或喷雾干燥该滤液使其以碱金属盐(钠盐)的形式分离而出。

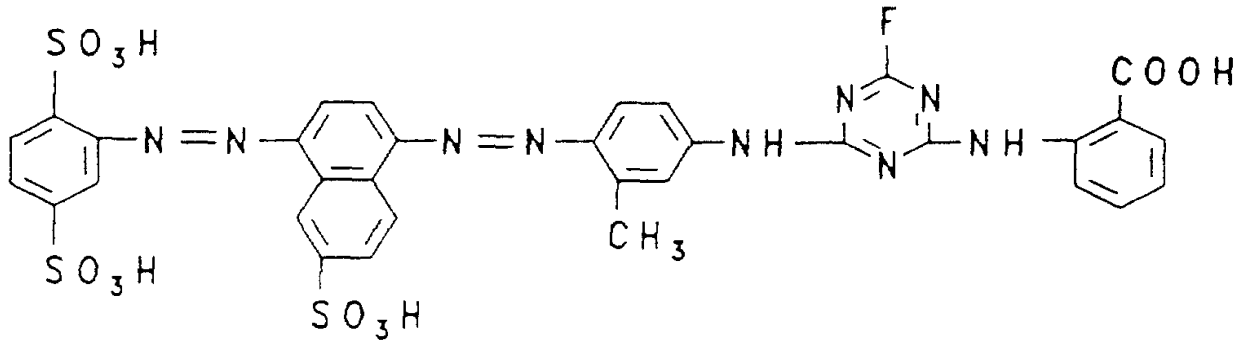
本发明的双偶氮化合物具有非常好的纤维反应性染料的性能，当采用本技术领域常用的方法，涂布和固定在上述材料特别是纤维素纤维材料上时，可以产生深红棕色的染色物或印染物，该印染物具有好的牢度，特别是好的耐光和耐次氯酸盐的牢度性能。

实施例 3

采用常规的方法，将253份苯胺—2,5—二磺酸在1000份稀

释的硫酸水溶液中重氮化；然后，加入 223 份 1—氨基萘—6—磺酸，在 ***pH*** 为 4—5，温度为 10—15℃的条件下进行偶合反应。其后，将所得的氨基偶氮化合物直接进行重氮化，过量的硝酸盐用氨基硫酸破坏。加入 108 份 3—甲基苯胺和 100 份浓度为 33%的盐酸组成的溶液，用碳酸钠将 ***pH*** 调整为 3.5—4，在约 20℃的温度下进行偶合反应。然后，将批料在温度为 0℃，***pH*** 低于 1 的条件下与下述物质的反应产物混合：135 份氰尿酰氟、139 份氨茴酸和 84 份氟化钠；该批料在温度约为 20℃，保持 ***pH*** 的条件下搅拌 1 小时。

所得的如下列结构式的新型双偶氮染料溶液（以游离酸的形式表示）



(λ_{max} = 438 nm)

然后，用 20 份硅藻土并进行过滤的方法使其澄清。用氯化钠盐析或喷雾干燥滤液，使该染料从滤液中分离。该新型双偶氮染料具有好的染色性能，可以产生例如牢度好的深红棕色染色物或印染物。