

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96117063

※申請日期：96.5.14

※IPC 分類：C09B 67/24, 2006.1/39, 2006.11/02

一、發明名稱：(中文/英文)

酸染料

ACID DYES

● 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瑞士商克來里恩國際公司

CLARIANT INTERNATIONAL LTD.

代表人：(中文/英文)

1. 約克 赫曼

HERRMANN, JORG

● 2. 克利斯汀 瑪騰柏格

MATTENBERGER, CHRISTINE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士慕坦茲市路陶斯街61號

ROTHAUSSTRASSE 61, CH-4132 MUTTENZ 1, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 SWITZERLAND

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 瑞內 努瑟

NUSSER, RAINER

2. 烏斯 戴威勒

DAETWYLER, URS

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY

2. 瑞士 SWITZERLAND

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2006年05月16日；06114058.8

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

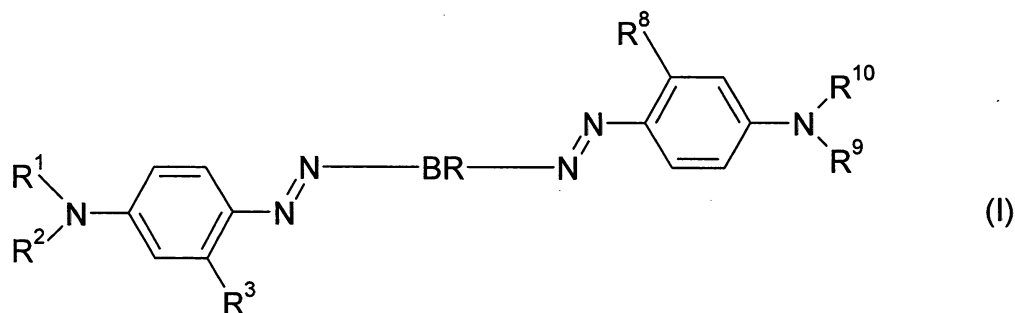
本發明係關於新穎酸染料、其製備方法及其用於染色有機基材之用途。

【先前技術】

酸染料已為人們習知且亦已習知具有橋接成員之染料。然而，業內仍需要具有經改良性質之酸染料。

【發明內容】

本發明提供通式(I)之化合物



其中

R^1 、 R^2 、 R^9 及 R^{10} 皆獨立為未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基、或芳基、或 $-(CH_2)_p$ -芳基，其中 $p=1$ 、 2 、 3 或 4 ，

R^3 及 R^8 為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基或經取代無支鏈

C_{1-6} 烷氧基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基、或鹵素、或具有經取代或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基之 $-NHCO-(C_{1-6} \text{ 烷基})$ 、或具有經取代或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基之 $-NHCO-(C_{3-6} \text{ 烷基})$ 、或 $-NHCONH_2$ ，

BR

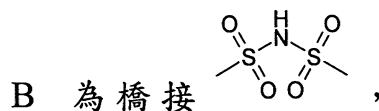
係式 $-A-B-A-$ 之橋接基團，其中

A 為經取代苯基或經取代萘基或未經取代苯基或未經取代萘基，且

B 為橋接 $-[(CR^6R^7)-(CR^{6'}R^{7'})_m-(CR^{6''}R^{7''})_n-(CR^{6'''}R^{7'''})_o]-$ ，其中 m 、 n 及 o 具有 1 或 0 之意義，且 R^6 、 R^7 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{6'''}$ 及 $R^{7'''}$ 皆獨立為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基、經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基、經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基、未經取代或經取代苯基或 R^6 與 R^7 一起或 $R^{6'}$ 與 $R^{7'}$ 一起或 $R^{6''}$ 與 $R^{7''}$ 一起或 $R^{6'''}$ 與 $R^{7'''}$ 一起形成一個五或六員脂肪族環，或

B 為橋接砜，或 B 為橋接磺醯胺或

B 為橋接甲醯胺或



且式(I)化合物具有1、2或3個磺酸基。

【實施方式】

在較佳之通式(I)化合物中，

R^1 及 R^9 皆為未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基，

R^2 及 R^{10} 皆為芳基、或 $-(CH_2)_p$ -芳基，其中 $p = 1、2、3$ 或 4 ，

R^3 及 R^8 為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基，

BR 係式-A-B-A-之橋接基團，其中

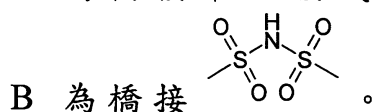
A 為經取代苯基或經取代萘基或未經取代苯基或未經取代萘基，且

B 為橋接 $-[(CR^6R^7)-(CR^{6'}R^{7'})_m-(CR^{6''}R^{7''})_n-(CR^{6'''}R^{7'''})_o]-$ ，其中 $m、n$ 及 o 具有1或0之意義，且 $R^6、R^7、R^{6'}、R^{7'}、R^{6''}、R^{7''}、R^{6'''}及R^{7'''}$ 皆獨立為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基、經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基、經取

代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基、未經取代或經取代苯基或 R^6 與 R^7 一起或 $R^{6'}$ 與 $R^{7'}$ 一起或 $R^{6''}$ 與 $R^{7''}$ 一起或 $R^{6'''}$ 與 $R^{7'''}$ 一起形成一個五或六員脂肪族環，或

B 為橋接砜，或 B 為橋接磺醯胺或

B 為橋接甲磺胺或



較佳地，1、2或3個磺酸基較佳係基團 R^1 、 R^2 、 R^9 及 R^{10} 上之取代基或其他取代基。若基團 R^1 、 R^2 、 R^9 及 R^{10} 中存在芳基部分，則較佳該等1、2或3個磺酸基連接至基團 R^1 、 R^2 、 R^9 及 R^{10} 之芳基部分。更佳地，該等1、2或3個磺酸基位於基團 R^2 及/或 R^{10} 上。在較佳之式(I)化合物中，該橋成員BR中無陰離子取代基。

該等較佳之式(I)化合物具有2個磺酸基。

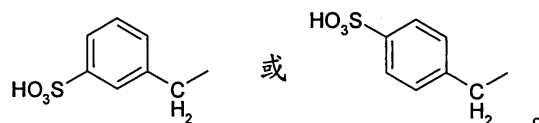
芳基較佳為經取代苯基或經取代萘基或未經取代苯基或未經取代萘基。該等經取代芳基較佳經硝基或磺酸基取代。尤其較佳者係磺酸基作為該等芳基上之取代基。

極為較佳者進一步係其中 R^2 及/或 R^{10} 為經取代或未經取代 $-(CH_2)_p$ -苯基或經取代或未經取代 $-(CH_2)_p$ -萘基(其中 $p=1$ 、2、3或4，較佳 p 為1或2)且其中極為較佳者為 $-CH_2$ -苯基之式(I)化合物。

該等較佳 $-CH_2$ -苯基較佳經硝基及/或磺酸基取代，極為

較佳者係磺酸基作為該較佳-CH₂-苯基之取代基。

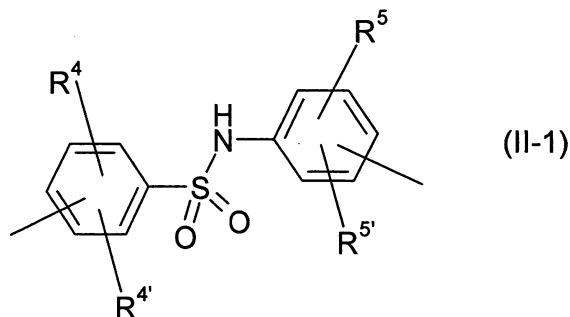
尤其較佳之-CH₂-苯基具有以下式



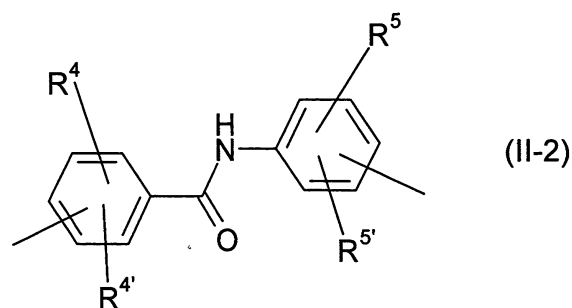
該等具支鏈C₃₋₆烷基或無支鏈C₁₋₆烷基及該等無支鏈C₁₋₆烷氧基或具支鏈C₃₋₆烷氧基可進一步經羥基或氰基取代。較佳地，該等烷基及/或烷氧基未經進一步取代。

在較佳之式(I)化合物中，該等較佳烷基及較佳烷氧基係甲基、乙基、丙基、甲氧基及乙氧基。極為較佳者係甲基、乙基及甲氧基。

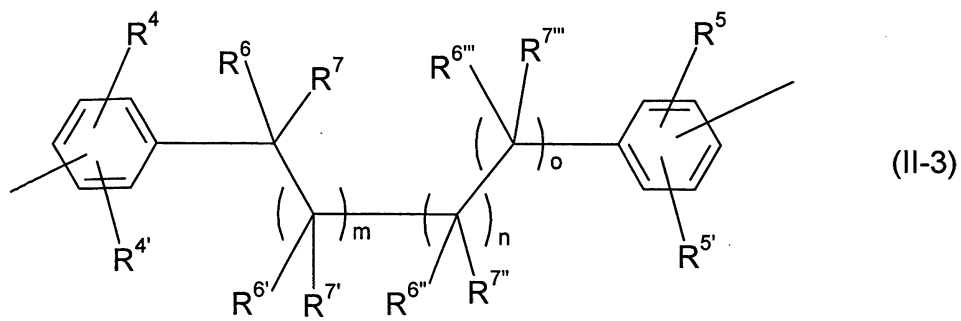
在較佳之式(I)化合物中，該等尤其較佳橋具有結構(II-1)或(II-2)或(II-3)或(II-4)或(II-5)：



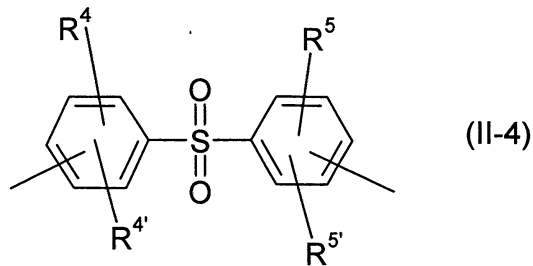
或



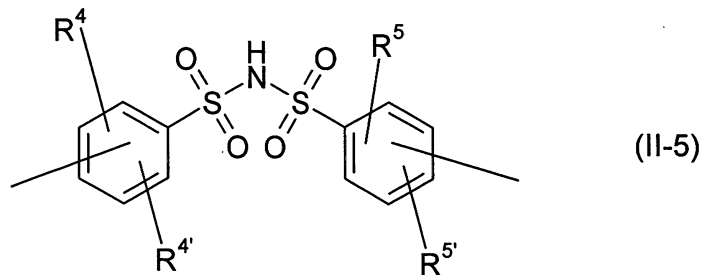
或



或



或



其中

 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 及 $R^{5'}$

皆獨立為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基、或鹵素或具有經取代或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基之 $-NHCO-(C_{1-6}$ 烷基)、或具有經取代或未經取代具支

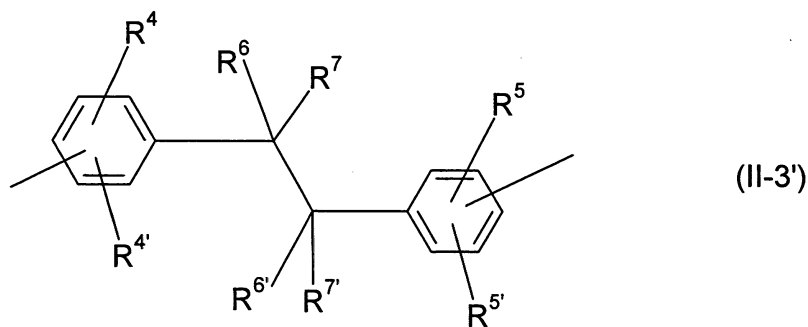
鏈 C_{3-6} 烷基之 $-NHCO-(C_{3-6} \text{ 烷基})$ 、
或 $-NHCONH_2$ ，

R^6 、 R^7 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、

$R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{6'''}$ 及 $R^{7'''}$ 皆獨立為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基、未經取代或經取代苯基，或 R^6 與 R^7 一起或 $R^{6'}$ 與 $R^{7'}$ 一起或 $R^{6''}$ 與 $R^{7''}$ 一起或 $R^{6'''}$ 與 $R^{7'''}$ 一起形成一個五或六員脂肪族環，或

m 、 n 及 o 具有1或0之意義。

根據橋結構(II-1)或(II-2)或(II-3)或(II-4)，橋結構(II-3)係較佳橋BR。在較佳結構(II-3)中， m 為1， n 及 o 各自為0且具有以下結構(II-3')



其中 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 $R^{6'}$ 及 $R^{7'}$ 皆具有上述意義。

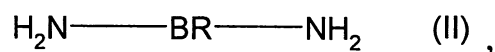
較佳地， $R^{4'}$ 與 $R^{5'}$ 皆為氫且 R^4 及 R^5 皆獨立為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基、或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基或經取代無支鏈

C₁₋₆ 烷氧基或經取代具支鏈 C₃₋₆ 烷氧基。最佳地，R^{4'}、R^{5'}、R⁴及R⁵各自皆為氫。

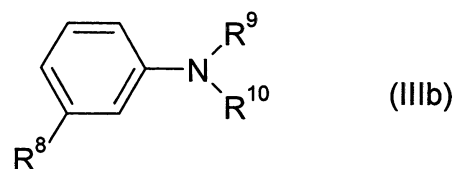
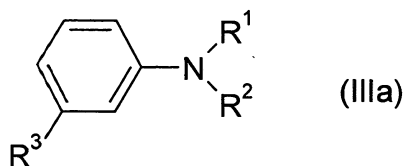
較佳地，R⁶、R⁷、R^{6'}、R^{7'}、R^{6''}、R^{7''}、R^{6'''}及R^{7'''}皆獨立為氫或甲基或乙基或苯基。最佳地，R⁶、R⁷、R^{6'}及R^{7'}各自為氫(且m為1，n及o各自為0)。

本發明亦提供一種製備式(I)化合物之方法。本發明之式(I)化合物可於常用條件下以常用方法製備。

在該等方法中，將自文獻中習知之下式(II)化合物的兩個胺官能團



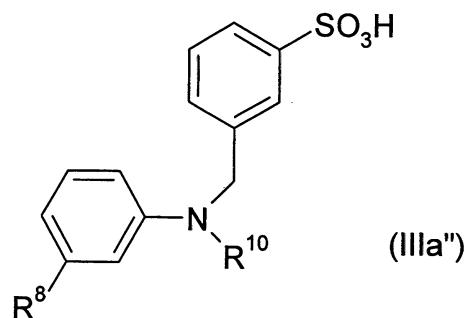
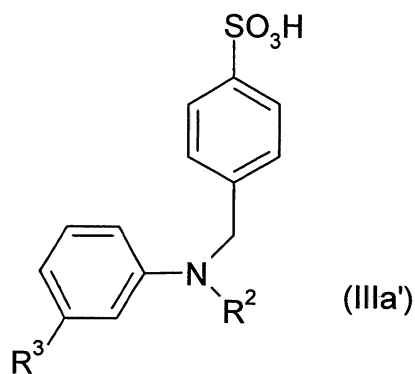
方便地重氮化並全部偶合至2當量式(IIIa)化合物及式(IIIb)化合物



其中該等取代基各自皆如以上所定義且式(IIIa)化合物與式(IIIb)化合物之和係2當量。

熟悉該項技術者應清楚，在此一反應程序中將獲得不同可能化合物之統計混合物，其中該二胺(II)係經雙重氮化且然後與式(IIIa)與(IIIb)化合物之混合物反應。此外，在組份(IIIa)及/或(IIIb)中之一包含位置同分異構體之情況下，熟悉該項技術者應清楚，此同樣將獲得額外不同可能化合物之統計混合物。例如，式(IIIa)化合物可由化合物(IIIa')與(IIIa'')組成，例如15重量%式(IIIa')化合物與85重

量 % 式 (IIIa") 化合物



在該等方法中，將該具體二胺冷卻至 0-10°C 或較佳至 0-5°C 並藉由添加亞硝基硫酸或亞硝酸鈉重氮化。然後，使該雙重氮化二胺與化合物 (IIIa) 或與化合物 (IIIb)、較佳在水溶液中反應。

式 (I) 染料可藉由已知方法從反應介質中分離出來，例如藉由用鹼金屬鹽鹽析、過濾及乾燥，若適宜在降低壓力及高溫下乾燥。

視反應及/或分離條件而定，式 (I) 染料可以游離酸、鹽或作為含有 (例如) 一或多種選自鹼金屬離子 (例如鈉離子)、或銨離子或烷基銨陽離子 (例如單-、二-、或三甲基-或-乙基銨陽離子) 之陽離子的混合鹽存在。該染料可藉由傳統方法由游離酸轉化成鹽或混合鹽，或者反之，或由一種鹽轉化為另一種鹽。該染料可視需要藉由濾析進一步純化，在此情況下可將不期望的鹽及合成副產物自粗製陰離子染料中分離出去。

自粗製染料溶液中去除不期望鹽及合成副產物及部分去除水係借助半透膜藉由施加壓力來實施，藉此以常用方式獲得無不期望鹽及合成副產物之呈溶液形式且當需要時呈

固體形式之染料。

式(I)染料及其鹽尤其適用於將由天然或合成聚醯胺構成之纖維材料染色或印刷成黃色至紫色色調。式(I)染料及其鹽代適用於生產噴墨印刷油墨且使用該等噴墨印刷油墨對由天然或合成聚醯胺或纖維素構成之纖維材料(例如紙)進行印刷。

因此，本發明之另一態樣提供以式(I)染料、其鹽及混合物於對由天然或合成聚醯胺構成之纖維材料進行染色及/或印刷上之用途。另一態樣係製造噴墨印刷油墨之方法及其於對由天然或合成聚醯胺構成之纖維材料進行印刷上之用途。

染色係根據習知方法實施，參見例如Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie(第4版，1982年，第22卷，第658-673頁)或M. Peter及H.K. Rouette之書Grundlagen der Textilveredlung(第13版，1989年，第535-556及566-574頁)中所述之染色方法。在浸染製程中溫度較佳為30至140℃，更佳為80至120℃且最佳溫度為80至100℃，且液體比介於3:1至40:1之間。

欲染色基材可為例如紗線、機織物、成圈針織物或地毯形式。甚至可能持久地於嬌嫩之基材上實施造型染色，該等基材實例係羔羊毛、喀什米爾羊毛、羊駝毛及馬海毛(mohair)。本發明染料尤其用於細丹尼爾(denier)纖維(微纖維)之染色。

本發明之染料及其鹽與習知酸性染料高度相容。因此，

式(I)染料、其鹽或混合物可於印刷或染色製程中單獨使用，或者作為一種拼色組合染色或印刷組合物中之一組份，與其它相同類型酸性染料(亦即與具對等染色性質，例如牢度性及自染浴至基材上之上染率之酸性染料)一起使用。本發明之染料尤其可與某些具有合適發色團之其他染料一起使用。在拼色組合染色或印刷組合物中所存在染料之比例取決於欲獲得之色調。

如上所述式(I)之新型染料極適用於天然及合成聚醯胺(即羊毛、絲、及所有耐綸類型)之染色，其中於任一種上之染色皆具有高牢度，尤其具有良好耐光牢度及良好耐濕牢度(洗滌、鹼性汗漬)。式(I)之染料及其鹽具有高上染率。式(I)之染料及其鹽之提升能力同樣極為良好。突出品質係於確定基材上色光一致之染色。此外，在人造光下，所有染色皆具有固定的色調。而且，在蒸煮條件下之牢度良好。

該等新型染料一個突出優點為其不含金屬且提供極高水平之染色。

本發明之化合物可用作單一染料，或者，因其具有良好的相容性，可作為組合成份與其它具有相當染色性質(例如就常規牢度、上染率值等而言)之同類染料一起使用。所獲得之拼色組合染色具有與該單一染料染色類似之牢度。

本發明之式(I)染料亦可用作三原色染色或印刷中之紅色組份。三原色染色或印刷可利用所有常規及習知染色或印

刷製程，例如連續製程、浸染製程、泡沫染色製程以及噴墨製程。

本發明方法中所用三原色染料混合物中單一染料組份之成份取決於期望之色調。舉例而言，褐色色調較佳使用20-40重量%的黃色組份、40-60重量%的本發明橙色或紅色組份及10-20重量%的藍色組份。

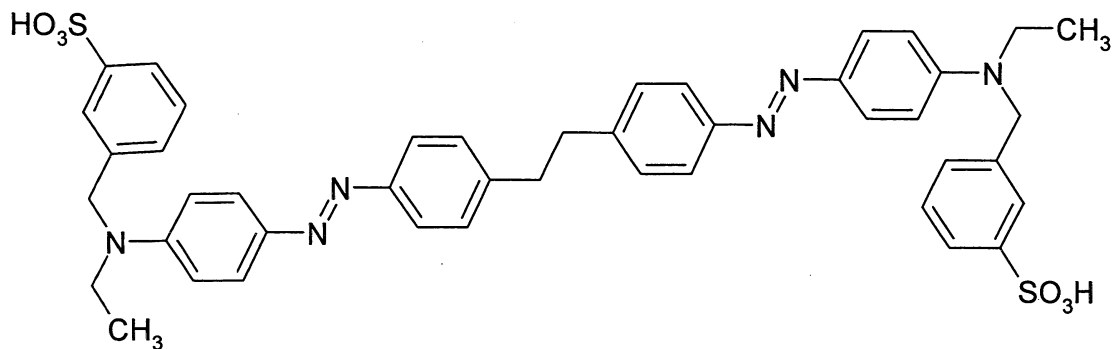
如上所述橙色組份可由單一組份組成，或由符合式(I)之不同橙色個別組份之混合物組成。較佳者係雙重及三重組合。

尤其較佳之藍色及/或黃色組份闡述於WO 2002/46318中。

在以下實例中，份數及百分比皆以重量計且溫度以攝氏度報告。

製備實例1

將29.1份3-[(乙基苯基胺基)甲基]苯磺酸懸浮於200份水中並藉由添加少量pH為7-7.5的氫氧化鈉溶液(約30%強度)使其溶解。然後將此溶液與雙重氮鹽溶液混合，該雙重氮鹽溶液係以常用方式自43.0份1,2-(4,4'-二胺基聯苯基)乙烷與50份(以體積計)4 N亞硝酸鈉溶液於0-5°C下製得。藉由計量添加15%碳酸鈉溶液將pH保持在7.0-7.5。偶合結束後，將所得下式之染料



利用氯化鈉鹽析、濾出並於 50°C 下在降低壓力下乾燥。
在羊毛且具體而言在聚醯胺纖維上，其產生具有極好耐光牢度及耐濕牢度之橙色染色 ($\lambda(\text{最大值})$ (λ_{max}) = 482 nm)。

實例 2-28

下表 I 及 II 包含可藉由類似於實例 1 中所闡述之方法使用相應起始原料製備之染料。該等染料在聚醯胺纖維及羊毛上提供具有極好耐光牢度及耐濕牢度之橙色染色。

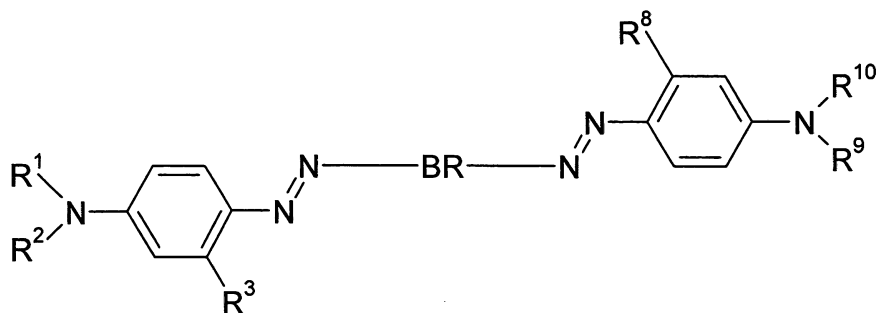
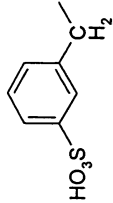
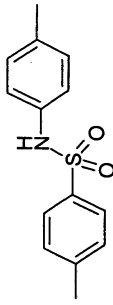
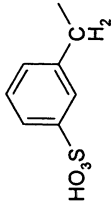
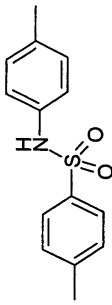
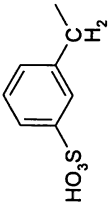
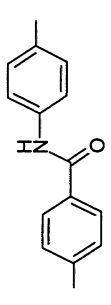
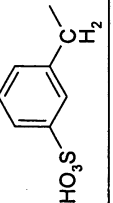
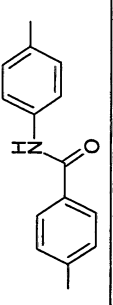
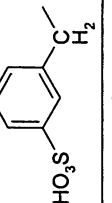
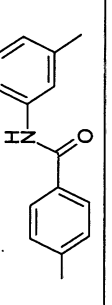
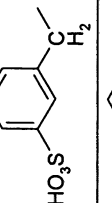
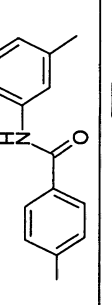
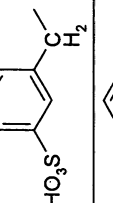
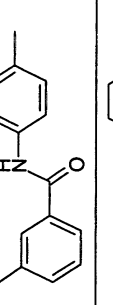
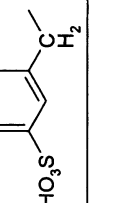
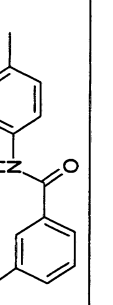
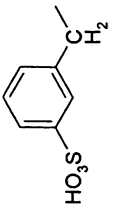
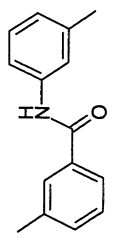
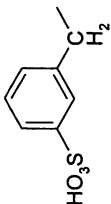
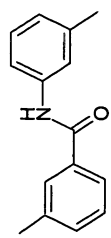
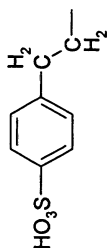
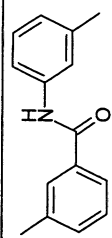
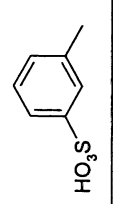
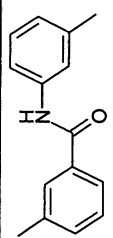
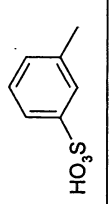
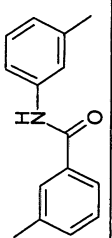
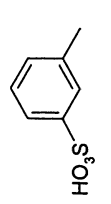
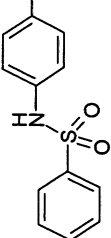
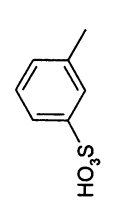
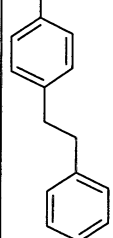
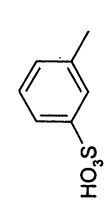
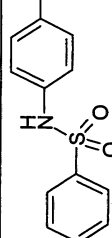
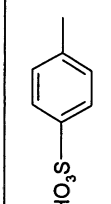
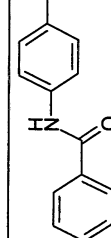


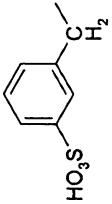
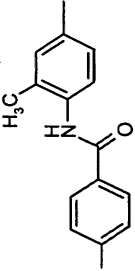
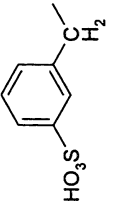
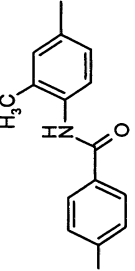
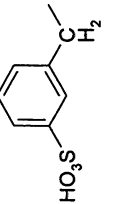
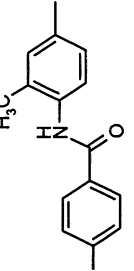
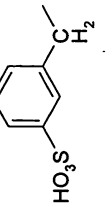
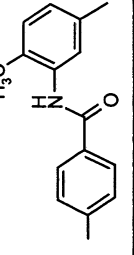
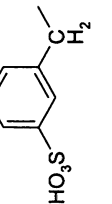
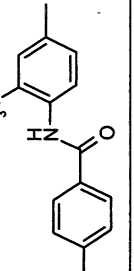
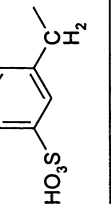
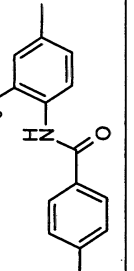
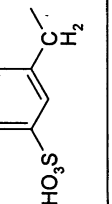
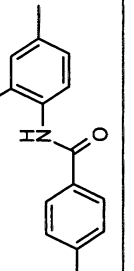
表 I

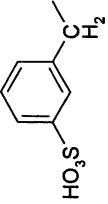
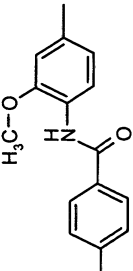
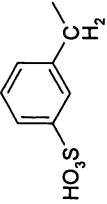
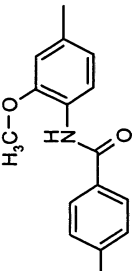
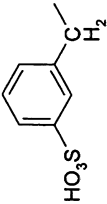
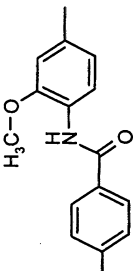
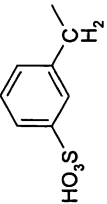
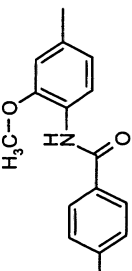
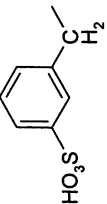
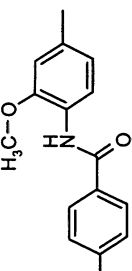
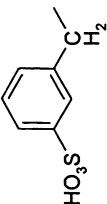
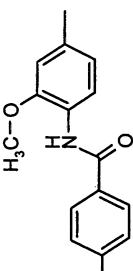
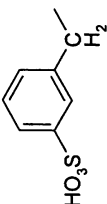
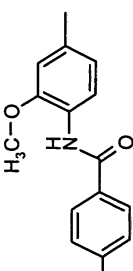
實例	R ¹ 及R ⁹	R ² 及R ¹⁰	R ³ 及R ⁸	BR	λ _{max} [nm]
2	Et		Me		469
3	Et		H		467
4	Et		Me		488
5	Et		H		485
6	Et		dto.		465
7	Et		Me		470
8	Et		dto.		466
9	Et		H		462

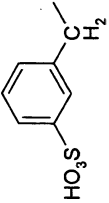
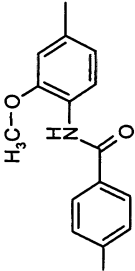
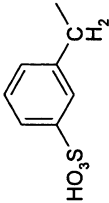
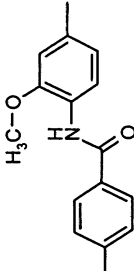
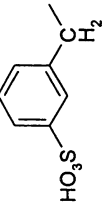
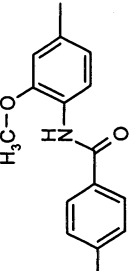
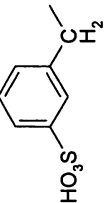
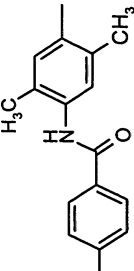
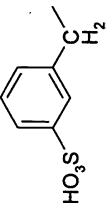
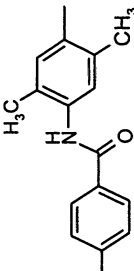
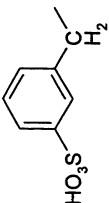
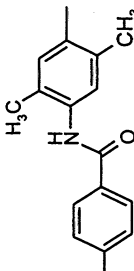
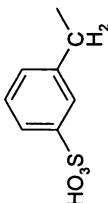
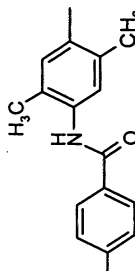
10	Et		Me		458
11	Et		H		455
12	Et		dto.		457
13	Et		Me		460
14	Et		dto.		462
15	Et		dto.		472
16	Et		dto.		483
17	Et		H		475
18	n-Pr		Me		490

19	Et		H		495
20	i-Pr		dto.		487
21	n-Bu		Me		489
22	n-Pr		dto.		478
23	n-Pr		H		485
24	n-Pr		dto.		483
25	Me		dto.		489
26	Me		Me		495
27	n-Bu		H		492

28	n-Bu		dto.		491
29	n-Bu		Me		494
30	n-Bu		dto.		480
31	Me		dto.		483
32	Me		dto.		467
33	Me		H		485
34	Et		H		487
35	n-Pr		H		487

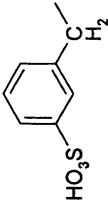
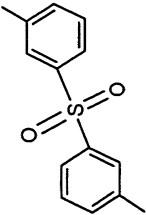
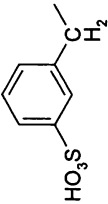
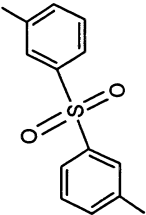
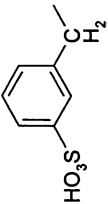
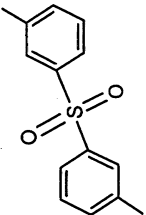
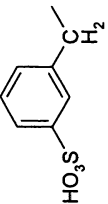
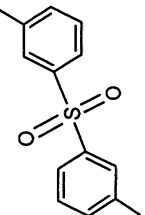
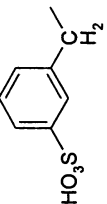
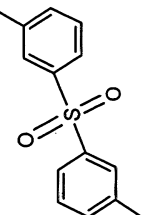
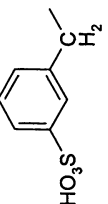
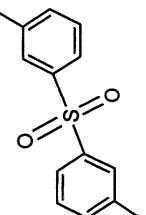
36	i-Pr		H		488
37	n-Bu		H		490
38	Me		Me		489
39	Et		Me		486
40	n-Pr		Me		488
41	i-Pr		Me		487
42	n-Bu		Me		491

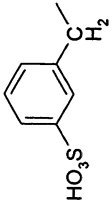
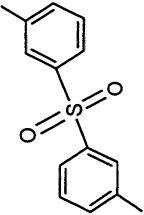
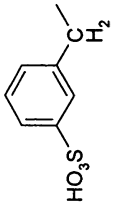
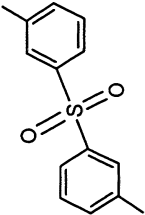
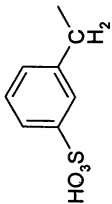
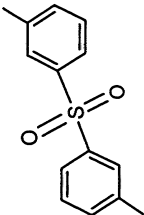
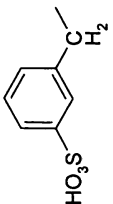
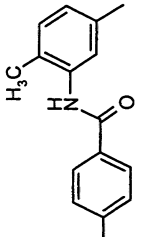
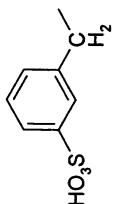
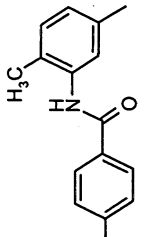
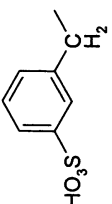
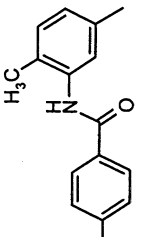
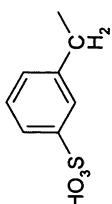
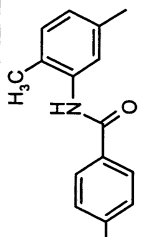
43	Me		H		510
44	Et		H		511
45	n-Pr		H		512
46	i-Pr		H		512
47	n-Bu		H		514
48	Me		Me		512
49	Et		Me		514

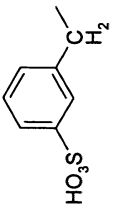
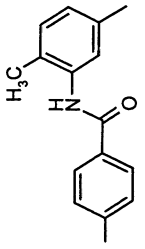
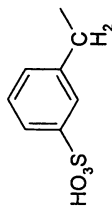
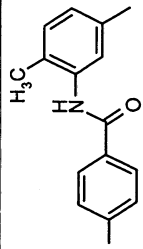
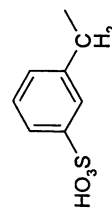
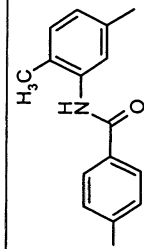
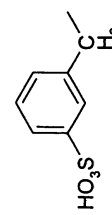
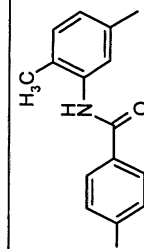
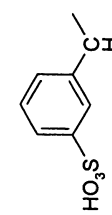
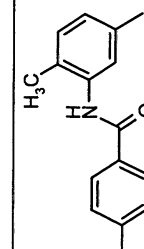
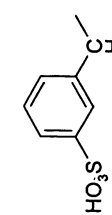
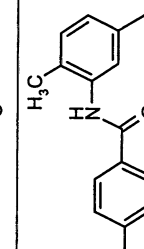
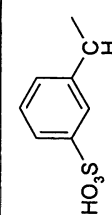
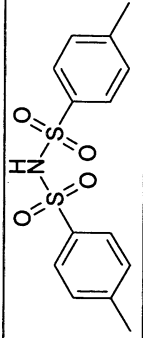
50	n-Pr		Me		516
51	i-Pr		Me		515
52	n-Bu		Me		517
53	Me		H		520
54	Et		H		523
55	n-Pr		H		524
56	i-Pr		H		524

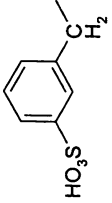
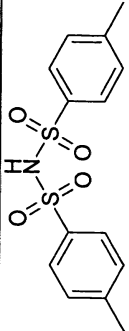
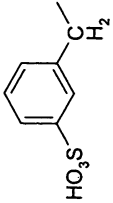
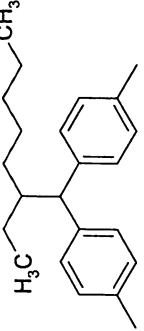
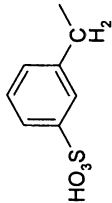
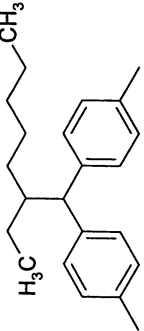
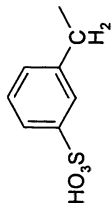
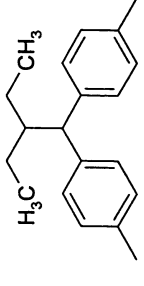
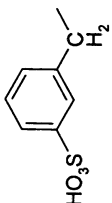
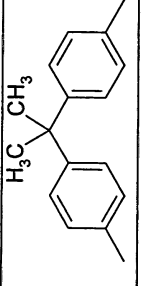
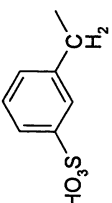
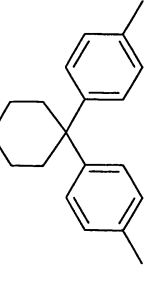
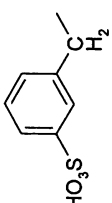
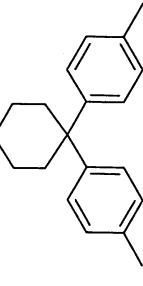
57	n-Bu		H		526
58	Me		Me		524
59	Et		Me		525
60	n-Pr		Me		527
61	i-Pr		Me		527
62	n-Bu		Me		528
63	Me		H		515
64	Et		H		517

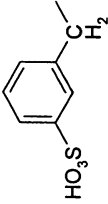
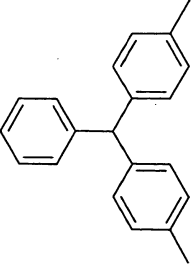
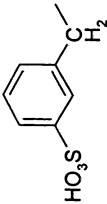
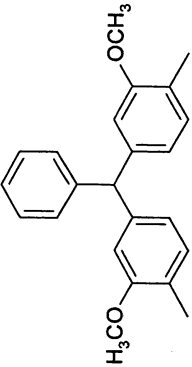
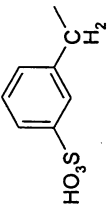
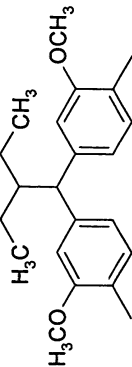
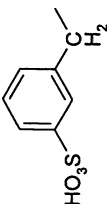
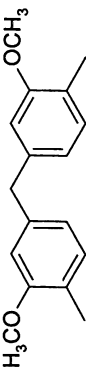
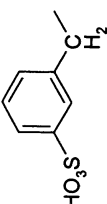
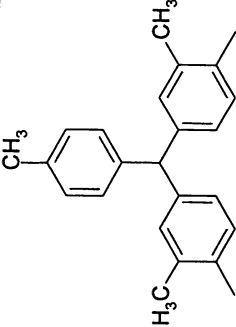
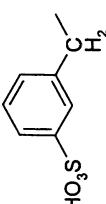
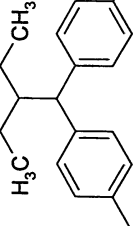
65	n-Pr		H		519
66	i-Pr		H		520
67	n-Bu		H		520
68	Me		Me		518
69	Et		Me		519
70	n-Pr		Me		519
71	i-Pr		Me		522
72	n-Bu		Me		526
73	Me		H		488

74	Et		H		486
75	n-Pr		H		489
76	i-Pr		H		487
77	n-Bu		H		489
78	Me		Me		485
79	Et		Me		486

80	n-Pr		Me		487
81	i-Pr		Me		487
82	n-Bu		Me		489
83	Me		H		505
84	Et		H		507
85	n-Pr		H		509
86	i-Pr		H		509

87	n-Bu		H		511
88	Me		Me		508
89	Et		Me		508
90	n-Pr		Me		510
91	i-Pr		Me		509
92	n-Bu		Me		512
93	Et		Me		493

94	Et		H		490
95	Et		H		483
96	Et		Me		485
97	Et		H		482
98	Et		H		482
99	Et		H		484
100	Et		Me		486

101	Et		H		480
102	Et		Me		523
103	Et		Me		525
104	Et		Me		520
105	Et		Me		522
106	Et		Me		487

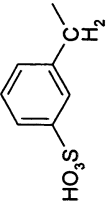
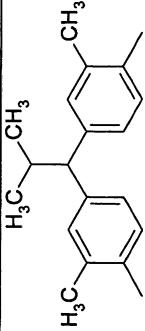
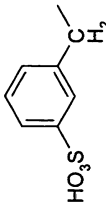
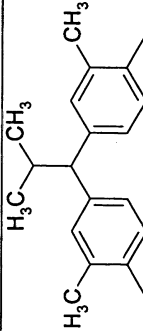
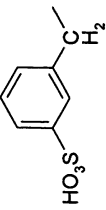
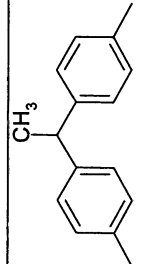
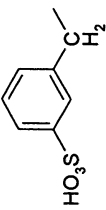
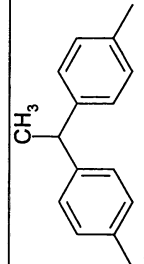
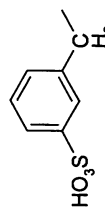
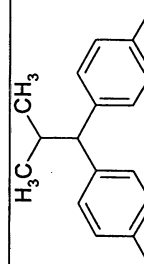
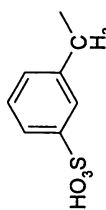
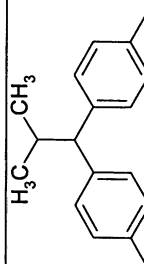
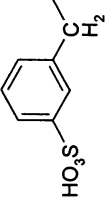
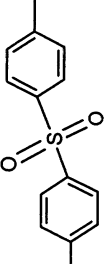
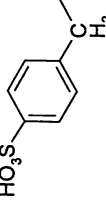
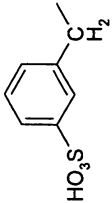
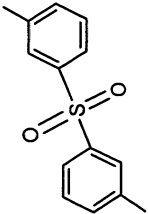
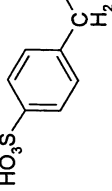
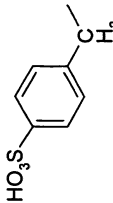
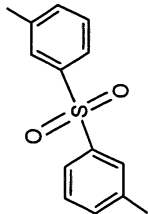
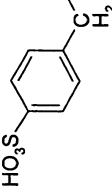
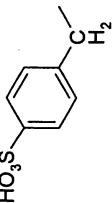
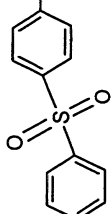
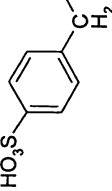
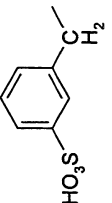
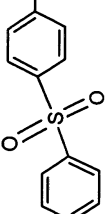
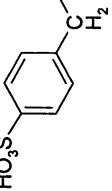
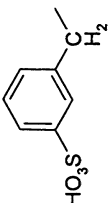
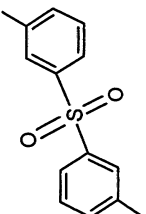
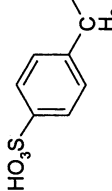
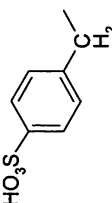
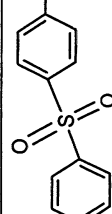
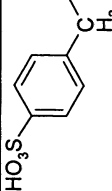
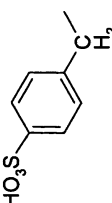
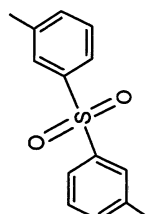
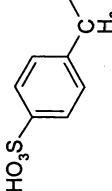
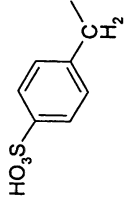
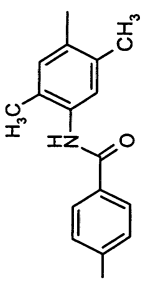
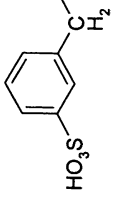
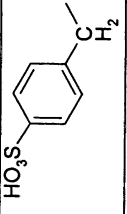
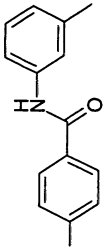
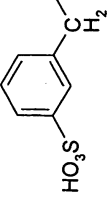
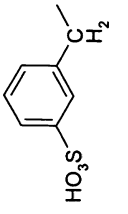
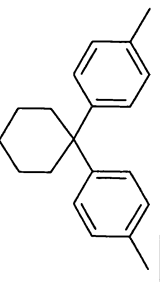
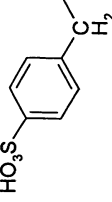
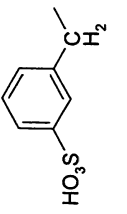
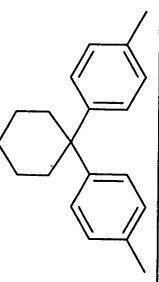
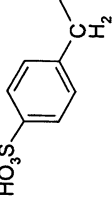
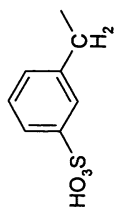
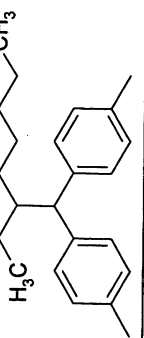
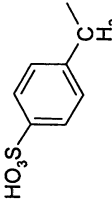
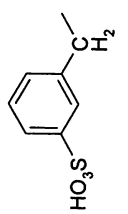
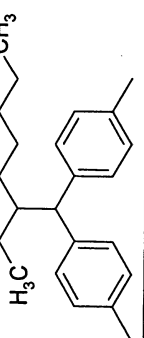
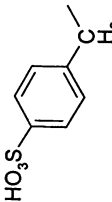
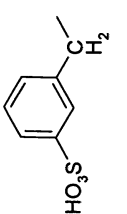
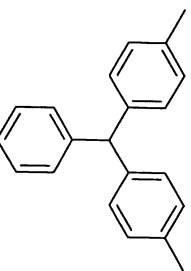
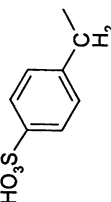
107	Et		Me		524
108	Et		H		520
109	Et		H		483
110	Et		Me		485
111	Et		Me		486
112	Et		H		483

表 II

實例	R ¹	R ²	R ³	BR	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	λ _{max} [nm]
113	Et		Me			Me		519

114	Et		Me		Me	Et		487
115	Et		Me		Me	Et		489
117	Et		Me		Me	Et		522
118	Et		H		H	Et		520
119	Et		H		H	Et		490
120	Et		H		H	Et		523
121	Et		H		H	Et		493

122	Et		Me		Me		Me	Et		Et	485
123	Et		Me		Me		Me	Et		Et	483
124	Et		Me		Me		Me	Et		Et	496
125	Et		Me		Me		Me	Et		Et	496
126	Et		H		H		H	Et		Et	494
127	Et		H		H		H	Et		Et	494
128	Et		Me		Me		Me	Et		Et	528
129	n-Pr		Me		Me		Me	n-Pr		n-Pr	530

130	Et		Me		Me	Et		528
131	Et		Me		Me	Et		489
132	Et		Me		Me	Et		486
133	Et		H		H	Et		484
134	Et		H		H	Et		483
135	Et		Me		Me	Et		485
136	Et		H		H	Et		480

137	Et		Me		Me	Et		523
138	Et					Et		488
139	Et		Me		Me	Et		520
140	Et		Me		Me	Et		494

應用實例 A

染浴溫度為40℃，其由2000份水、1份弱陽離子活性勻染劑(其係以乙氧基化胺基丙基脂肪酸鹽胺為主且其對染料具有親和力)、0.25份製備實例1之染料組成並用1-2份40%乙酸調節pH值至5，向其中加入100份耐綸-6織物。於40℃下保持10分鐘後，將該染浴以1℃/分鐘之速率加熱至98℃並然後使其於沸騰狀態下保持45-60分鐘。隨後使其在15分鐘內冷卻至70℃。自該染浴取出染色，用熱水且然後用冷水沖洗並乾燥。最終得到具有良好耐光牢度及耐濕牢度之橙色聚鹽胺染色。

應用實例 B

染浴溫度為40℃，其由2000份水、1份弱陽離子活性勻染劑(其係以乙氧基化胺基丙基脂肪酸鹽胺為主且其對染料具有親和力)、0.3份製備實例1之染料組成並用1-2份40%乙酸調節pH值至5.5，向其中加入100份耐綸-6,6織物。於40℃下保持10分鐘後，將該染浴以1.5℃/分鐘之速率加熱至120℃並將其於此溫度下保持15-25分鐘。隨後將其在25分鐘內冷卻至70℃。自該染浴中取出染色，用熱水且然後用冷水沖洗並乾燥。最終得到具有良好均染性並具有良好的耐光牢度及耐濕牢度之橙色聚鹽胺染色。

應用實例 C

染浴溫度為40℃，其由4000份水、1份弱兩性勻染劑(其係以硫酸化乙氧基化脂肪酸鹽胺為主且其對染料具有親和力)、0.4份製備實例1之染料組成並用1-2份40%乙酸調節

pH值至5，向其中加入100份羊毛織物。於40℃下保持10分鐘後，將該染浴以1℃/分鐘的速率加熱至沸騰並然後於沸騰狀態下保持40-60分鐘。隨後將其於20分鐘內冷卻至70℃。自該染浴取出染色，用熱水且然後用冷水沖洗並乾燥。最終得到具有良好耐光牢度及耐濕牢度之橙色羊毛染色。

應用實例D

將100份機織耐綸-6材料用由以下成份組成的50℃染液軋染：

40	份	製備實例1之染料，
100	份	尿素，
20	份	非離子增溶劑(以丁二醇為主)，
15-20	份	乙酸(以調節pH值至4)，
10	份	弱陽離子活性勻染劑(其係以乙氧基化胺基丙基脂肪酸鹽胺為主且其對染料具有親和力)，及

810-815 份 水(以補足軋染液至1000份)。

將如此浸染之材料卷起並使其於85-98℃飽和蒸汽條件下在蒸汽室中保持3-6小時實施固色。然後將該染色用熱水及冷水沖洗並乾燥。最終得到橙色耐綸染色，其於整個物件中具有良好均染性及良好耐光牢度及耐濕牢度。

應用實例E

由耐綸-6構成且具有合成基織物的紡織割絨片狀材料用每1000份含如下組份的染液軋染：

- 1 份製備實例1之染料
- 4 份市售增稠劑(以角豆莢粉醚為主)
- 2 份高碳烷基酚之非離子環氧乙烷加成物
- 1 份60%乙酸。

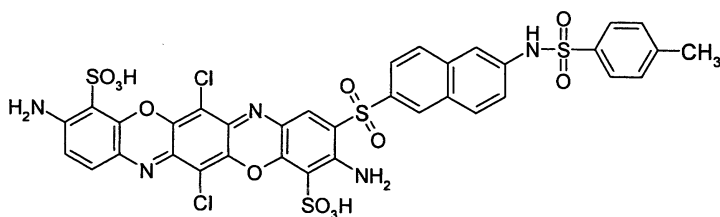
然後，用每1000份含如下組份的漿料印刷：

- 20 份市售烷氧基化脂肪烷基胺(替換產品)
- 20 份市售增稠劑(以角豆莢粉醚為主)。

將印刷於100℃飽和蒸汽中固定6分鐘，沖洗並乾燥。最終得到有橙色及白色圖案之均勻著色覆蓋材料。

應用實例F

染浴溫度為40℃，其由2000份水、1份弱陽離子活性勻染劑(其係以乙氧基化胺胺丙基脂肪酸鹽胺為主且對染料具有親和力)、0.2份實例1之染料、1.5份市售C.I.酸性黃236製劑(Nylosan Yellow F-L)及0.5份專利申請案WO 99/51681及EP 1066340 B1製備實例46之藍色染料組成：



專利申請案WO 99/51681及EP 1066340 B1之製備實例46，

將其用1-2份40%乙酸調節pH值至5，向其中加入100份機織耐綸-6,6織物。於40℃下保持10分鐘後，染浴以1℃/分鐘之速率加熱至98℃並於沸騰狀態下保持45-60分鐘。

隨後將其在15分鐘內冷卻至70℃。自該染浴取出染色，用熱水且然後用冷水沖洗並乾燥。最終得到具有良好耐光牢度及耐濕牢度之均勻灰色聚醯胺染色。

應用實例G

於55℃下將100份鉻鞣及以合成方式重鞣之刮毛-濕潤粒面皮革在300份水及2份製備實例1染料之溶液中染色30分鐘。添加4份60%亞硫酸化魚油之乳液後，將該皮革加脂45分鐘。然後將其用8.5%甲酸酸化並研磨10分鐘(該溶液之最終pH值為3.5-4.0)。然後將該皮革沖洗、滴乾並按常規修整。最終得到以均勻且清晰橙色調染色並具有良好牢度之皮革。

用染料2至140實施應用實例A-G亦可得到類似結果。

應用實例H

於60℃下將3份製備實例3之染料溶於82份脫礦質水及15份二乙二醇中。將其冷卻至室溫獲得橙色印刷油墨，其極適於在紙或聚醯胺及羊毛織物上噴墨印刷。

用染料1或2及4至140實施應用實例H亦可得到類似結果。

應用實例I

將由1000份水、80份經煨燒芒硝、1份硝基苯-3-磺酸鈉及1份實例79之染料組成之染浴在10分鐘內加熱至80℃。然後，添加100份絲光棉。隨後於80℃下染色5分鐘並然後在15分鐘內加熱至95℃。於95℃下10分鐘後，添加3份碳酸鈉，於95℃下20分鐘後再添加7份碳酸鈉且30分鐘後再

額外添加10份碳酸鈉。隨後於95℃下持續染色60分鐘。然後將經染色材料自該染浴中取出並在流動脫礦質水中沖洗3分鐘。隨後洗滌兩次，每次皆在5000份沸騰脫礦質水中洗滌10分鐘，且隨後在60℃之流動脫礦質水中沖洗3分鐘並用冷自來水沖洗1分鐘。乾燥後獲得具有良好耐牢度之亮橙色棉花染色。

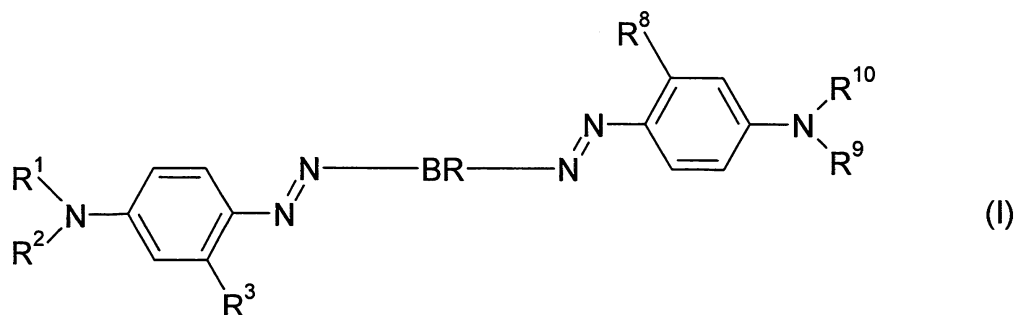
應用實例J

將0.2份製備實例1之染料溶於100份熱水中並將該溶液冷卻至室溫。將此溶液添加於100份在2000份水中在打漿機中打漿之化學漂白亞硫酸鹽漿中。混合15分鐘後，以常用方式用樹脂膠及硫酸鋁對原料上膠。由此原料製得之紙具有良好耐濕牢度之橙色色調。

用染料1至140實施應用實例I及J可獲得類似結果。

五、中文發明摘要：

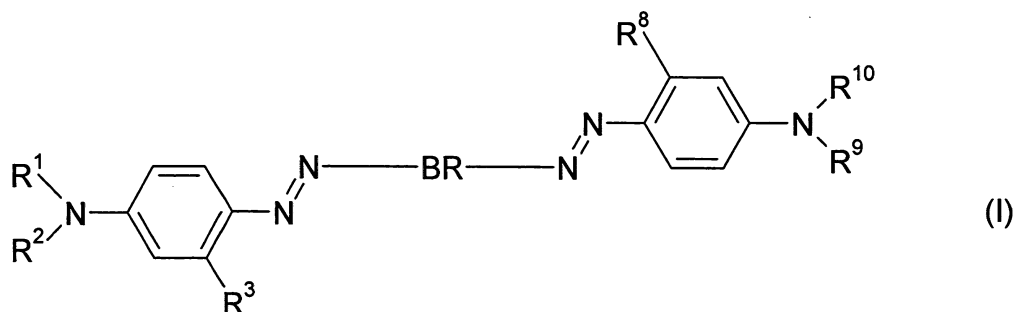
本發明提供一種通式(I)之化合物



其製備方法及其用於染色及/或印刷有機基材之用途。

六、英文發明摘要：

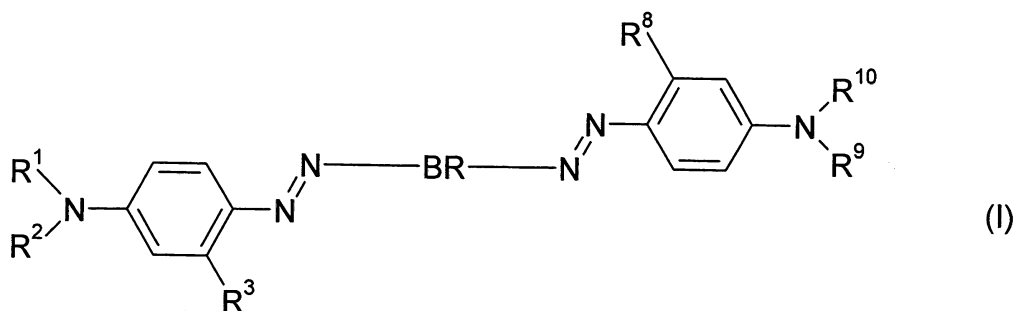
Compounds of the general formula (I)



a process for their preparation and their use for dyeing and/or printing organic substrates.

十、申請專利範圍：

1. 一種通式(I)之化合物



其中

R^1 、 R^2 、 R^9 及 R^{10} 獨立為未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基、或芳基、或 $-(CH_2)_p$ -芳基，其中 $p=1$ 、 2 、 3 或 4 ，

R^3 及 R^8 為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基、或鹵素、或具有經取代或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基之 $-NHCO-(C_{1-6}$ 烷基)、或具有經取代或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基之 $-NHCO-(C_{3-6}$ 烷基)、或 $-NHCONH_2$ ，

BR

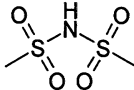
係式-A-B-A-之橋接基團，其中

A 為經取代苯基或經取代萘基或未經取代苯基或未經取代萘基，且

B 為橋接 $-(\text{CR}^6\text{R}^7) - (\text{CR}^{6'}\text{R}^{7'})_m - (\text{CR}^{6''}\text{R}^{7''})_n - (\text{CR}^{6'''}\text{R}^{7'''})_o-$ ，其中 m 、 n 及 o 具有 1 或 0 之意義，且 R^6 、 R^7 、 $\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 、 $\text{R}^{6''}$ 、 $\text{R}^{7''}$ 、 $\text{R}^{6'''}$ 及 $\text{R}^{7'''}$ 獨立為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基、經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基、經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基、未經取代或經取代苯基或 R^6 與 R^7 一起或 $\text{R}^{6'}$ 與 $\text{R}^{7'}$ 一起或 $\text{R}^{6''}$ 與 $\text{R}^{7''}$ 一起或 $\text{R}^{6'''}$ 與 $\text{R}^{7'''}$ 一起形成一個五或六員脂肪族環，或

B 為橋接磺，或 B 為橋接磺醯胺或

B 為橋接甲醯胺，或

B 為橋接  且

式(I)化合物具有 1 或 2 或 3 個磺酸基。

2. 如請求項 1 之化合物，其特徵在於

R^1 及 R^9 為未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代

具支鏈 C_{3-6} 烷基，

R^2 及 R^{10} 為芳基、或 $-(CH_2)_p$ -芳基，其中 $p=1、2、3$ 或 4 ，

R^3 及 R^8 為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基，

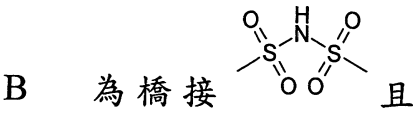
BR 係式 -A-B-A- 之橋接基團，其中

A 為經取代苯基或經取代萘基或未經取代苯基或未經取代萘基，且

B 為橋接 $-(CR^6R^7) - (CR^{6'}R^{7'})_m - (CR^{6''}R^{7''})_n - (CR^{6'''}R^{7'''})_o-$ ，其中 $m、n$ 及 o 具有 1 或 0 之意義，且 $R^6、R^7、R^{6'}、R^{7'}、R^{6''}、R^{7''}、R^{6'''}及R^{7'''}$ 獨立為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基、經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基、經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基、未經取代或經取代苯基或 R^6 與 R^7 一起或 $R^{6'}$ 與 $R^{7'}$ 一起或 $R^{6''}$ 與 $R^{7''}$ 一起或 $R^{6'''}$ 與 $R^{7'''}$ 一起形成一個五或六員脂肪族環，或

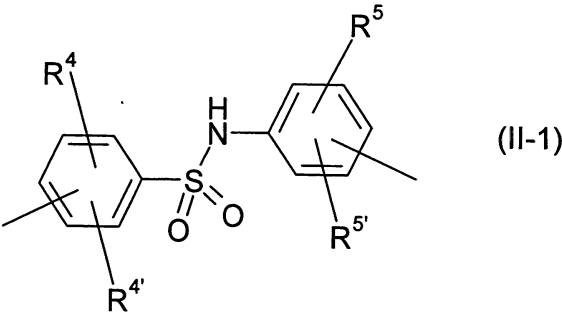
B 為橋接砜，或 B 為橋接磺醯胺或

B 為橋接甲醯胺，或

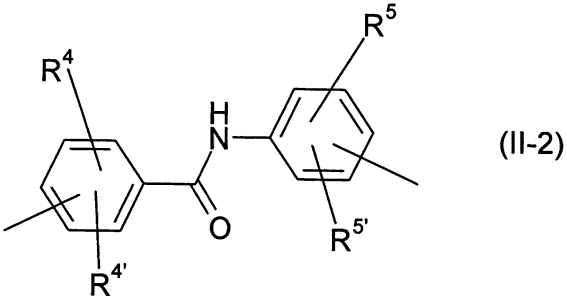


式(I)化合物具有1或2或3個磺酸基。

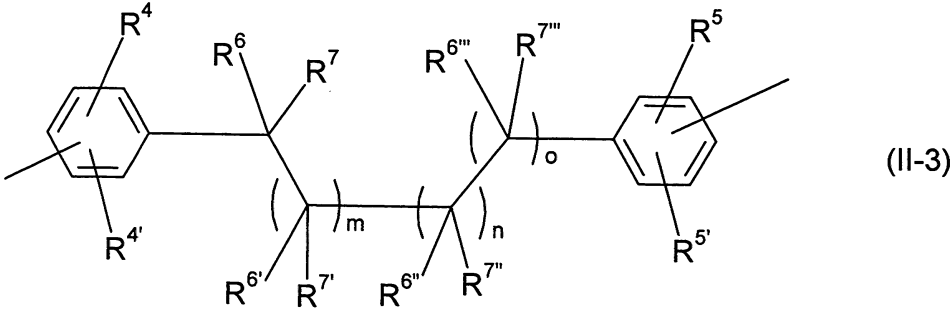
3. 如請求項1或2之化合物，其特徵在於式(I)化合物具有2個磺酸基。
4. 如請求項1或2之化合物，其特徵在於式(I)化合物之橋接基團BR具有結構(II-1)或(II-2)或(II-3)或(II-4)或(II-5)：



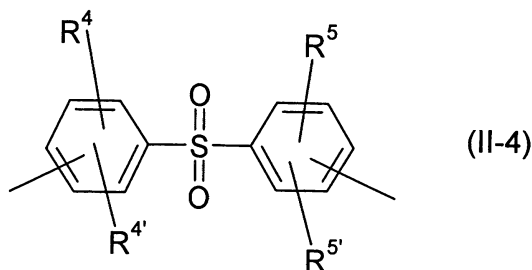
或



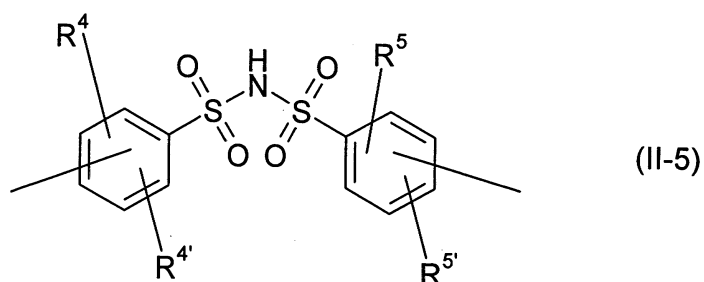
或



或



或



其中

R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 及 $R^{5'}$

獨立為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基或經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基或經取代具支鏈 C_{3-6} 烷氧基、或鹵素或具有經取代或未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷基之 $-NHCO-(C_{1-6} \text{ 烷基})$ 、或具有經取代或未經取代具支鏈 C_{3-6} 烷基之 $-NHCO-(C_{3-6} \text{ 烷基})$ 、或 $-NHCONH_2$ ，

R^6 、 R^7 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、

$R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{6'''}$ 及 $R^{7'''}$

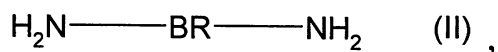
獨立為氫、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷

基、未經取代無支鏈 C_{1-6} 烷氧基、
未經取代或經取代苯基、或 R^6 與
 R^7 一起或 $R^{6'}$ 與 $R^{7'}$ 一起或 $R^{6''}$ 與 $R^{7''}$
一起或 $R^{6'''}$ 與 $R^{7'''}$ 一起形成一個五
或六員脂肪族環，或

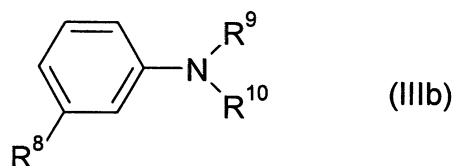
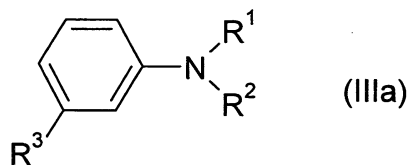
m 、 n 及 o

具有1或0之意義。

5. 一種製備如請求項1之式(I)化合物之方法，其特徵在於將下式(II)化合物的兩個胺官能團



重氮化並偶合至共2當量下式(IIIa)化合物及下式(IIIb)化合物上



其中該等取代基各自如上文所定義。

6. 一種以如請求項1之式(I)化合物於染色及/或印刷有機基材上之用途。
7. 一種以如請求項1之式(I)化合物於染色及/或印刷羊毛、絲及合成聚醯胺上之用途。
8. 一種以如請求項1之式(I)化合物於製備噴墨方法用之印刷油墨上之用途。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

