[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1138606A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96107369.1

[51]Int.Cl[6]

C09B 62/008

[43]公开日 1996 年 12 月 25 日

[22]申请日 96.3.30

[30]优先权

[32]95.3.30 [33]DE[31]19511691.7

[71]申请人 BASF公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 M·帕施 H·基尔伯格

A·扎姆波尼

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 带有得自氨基萘磺酸系的成色组分的活性偶氮染料

[57]摘要

本发明描述通式如下的活性染料。

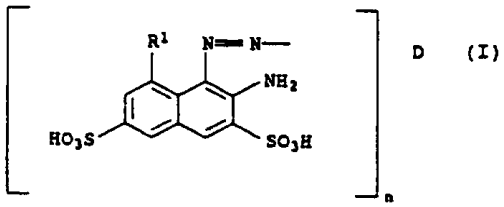
式中:

n 是 1 或 2,

R^1 是氢或羟基，而

D 是重氮化或双偶氮化组分，在每种情况下带有至少一个通式 SO_2-y 结合基，式中 y 是乙烯基或取代乙基，

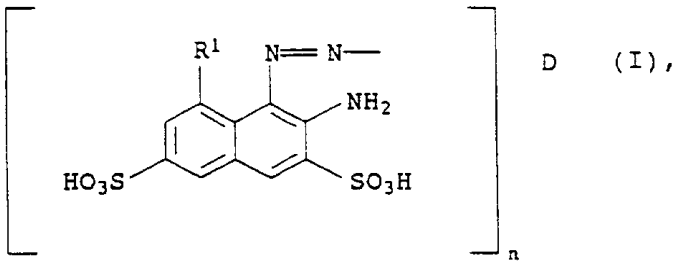
以及它们在染色或印刷含有羟基或氮原子的有机基材方面的应用。



D (I)

权 利 要 求 书

*1.*一种通式Ⅰ的活性染料：



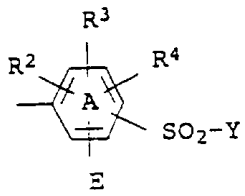
D (I),

式中

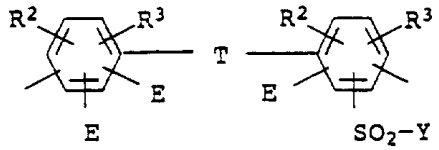
n 是 *1* 或 *2*,

R^1 是氢或羟基，以及

D，当 *n* 是 *1* 时是如下通式的基



或者，当 *n* 是 *2* 时，是下列通式的基：



式中环 A 可以是苯并稠合的，R^2、R^3 和 R^4 每一个彼此独立地是氢、C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、卤素或羟磺酰基，E 是氢、杂环结合基或来自脂系的结合基，y 是乙烯基或通式 C_2H_4-Q 基，其中 Q 是在碱性条件下消除的基，而 T 是连结基，

其条件是，当 n 是 1 时，R^1 是羟基，而 R^2、R^3 和 R^4 每一个均是氢，而 E 既不是氢也不是通式 SO_2-y、W^1-SO_2-y 或 $CONX$-W^1-SO_2-y 的基，其中 y 在每种情况下具有上述意义，而 W^1 在每种情况下是 C_1-C_4 链烯基，和 X 是氢或 C_1-C_4 烷基。

2.如权利要求 1 中所要求的活性染料，式中 R^1 是羟基。

3.如权利要求 1 中所要求的活性染料，式中 R^2、R^3 和 R^4 每一个是氢。

4.如权利要求 1 中所要求的活性染料，其中当 n 是 2 时，T 是式 CO 或 SO_2 基。

5.如权利要求 1 中所要求的活性染料，其中 n 是 1。

6.如权利要求 1 中所要求的活性染料，其中 E 是氢或通式 SO_2-y 基，式中 y 具有权利要求 1 所规定的意

义。

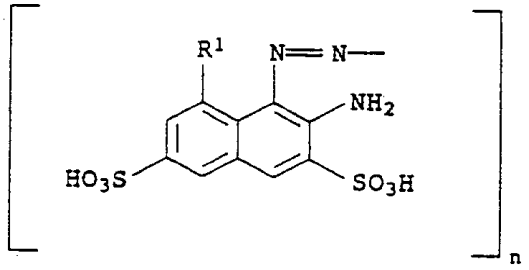
7.如权利要求 1 中所要求的活性染料，其中通式 SO_2-y 基在偶氮基的邻位上。

8.如权利要求 1 所要求的活性染料在染色与印刷含有羟基或氮原子的基材方面的用途。

说　明　书

带有得自氨基萘磺酸系的成色组分的活性偶氮染料

本发明涉及通式（Ⅰ）的新颖活性染料



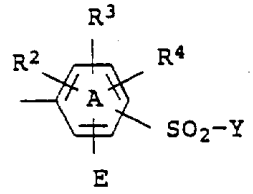
D　(I),

式中

n 是 1 或 2

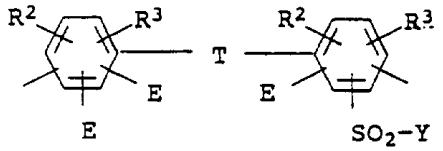
R^1 是氢或羟基，以及

D，当 n 是 1 时是通式



的基，

或，当 n 是 2 时是通式



的基，

这里环 A 可以是苯骈稠合的，R^2、R^3 和 R^4 每一个彼此独立地是氢、C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤素或羟磺酰基，E 是氢、杂环结合基，或得自脂

族系列的结合基，y是乙烯基或C_2H_4-Q基，式中Q是在碱性条件能被消除的基团，以及T是连结基，

其条件是，当n是1时，R^1是羟基，R^2、R^3及R^4的每一个是氢，E既不是氢也不是通式为SO_2-y、W^1-SO_2-y或$CONX-W^1-SO_2-y$基，式中y在每种情况下均具有上述意义，并且W^1在每种情况下是C_1—C_4链烯基和X是氢或C_1—C_4烷基；本发明也涉及它们在含羟基或含氮原子基材染色或印刷方面的应用。

*EP—A—637615*公开了具有与通式Ⅰ（$n=1$，$R^1=$羟基）相似结构的染料。但是，其中所述的染料在重氮组分的取代型式方面是不同的。

早期德国专利申请*P44 34989.0*，除了别的以外，特别涉及带有得自*3*-羟基磺酰基萘系的成色组分的活性染料，此*3*-羟基磺酰基萘系在环的*7*位中有取代氨基，而且还可再有羟基和磺基。

本发明的一个目的，是提供一种由苯基-或萘基的偶氮萘染料衍生所得的新颖活性染料。其意义在于此新颖染料的使用性能方面是卓越的。

我们发现，这一目的被开头所定义的通式Ⅰ活性染料达到了。

通式Ⅰ的新颖活性染料在每种情况下均指游离酸形式。当然，它们的盐也被本专利权利要求书所包括。

合适的阳离子来自金属离子或铵离子。金属离子具

体是锂、钠或钾离子。对本发明的目的来说，铵离子指的是未取代的和已取代的铵阳离子，取代的铵离子的例子是一烷基一、二烷基一、三烷基一、四烷基一或苄基三烷基铵阳离子，或从含氮的5元或6元饱和杂环衍生出的阳离子，例如吡啶鎓、哌啶鎓，吗啉鎓或哌嗪鎓阳离子，或它们的N-单烷基一或N，N一二烷基一取代产物。与此相关的是，烷基通常指直链或支化的C_1—C_{20}烷基，它们可被羟基取代和/或被醚官能度中的氧原子所间断。

存在于本申请中的所有烷基和链烯基可以是直链的或支化的。

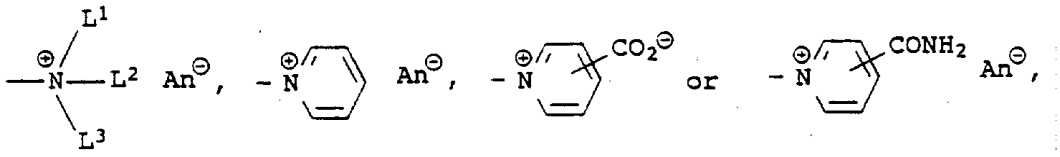
当取代烷基存在于本申请中时，因此它们含1或2个取代基。

当取代亚苯基存在于本申请中时，除非另有指出者外，可能的合适取代基是例如C_1—C_4烷基、C_1—C_4烷氧基、卤素、羟磺酰基、氨磺酰基、或C_1—C_4的一或二烷基氨磺酰基。因此，它们含1至3个、优选1或2个的取代基。

R^2、R^3和R^4的例子是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基或仲丁氧基。

基Q是在碱性条件下能消除的基团。这类基团的例子是氯、溴、C_1—C_4烷基磺酰基、苯基磺酰基、

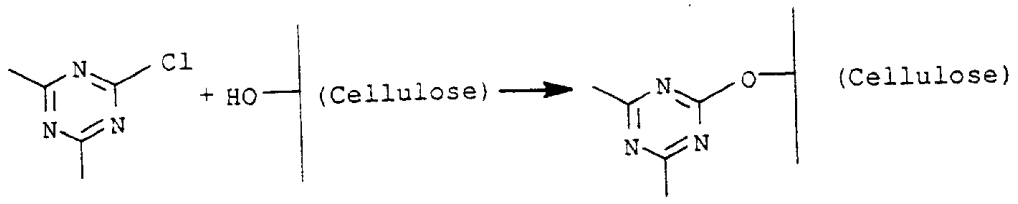
OSO_3H、SSO_3H、$OP(O)(OH)_2$、C_1—C_4烷基磺酰氧基、取代的或未取代的苯基磺酰氧基、C_1—C_4链烷酰氧基、C_1—C_4二烷基氨基或下列通的基团：



式中 L^1、L^2 和 L^3 彼此独立地是 C_1—C_4 烷基或苄基，而 An 在每种情况下是一价的阴离子。与此相关的合适阴离子的例子是氟、氯、溴、碘、一一、二一或三氯乙酸根、甲烷磺酸根、苯磺酸根、或者 2—或 4—甲基苯磺酸根。

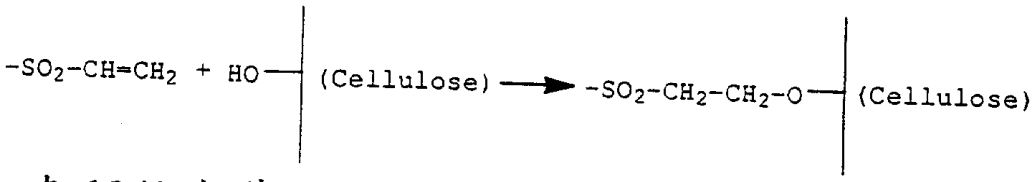
分子中的基 E 可以相同或不同。结合基 E 是那些通过置换反应或加成反应与被处理基材上的羟基或含氮基团反应的基团。此外，C_2H_4—Q 在碱性反应条件下反应而生成乙烯基。

就结合基与基材中的有关基团，例如纤维素上的羟基的置换反应而言，意指在结合基中的离去基或原子（例如氟或氯）被纤维素的羟基所置换，如下图所示：



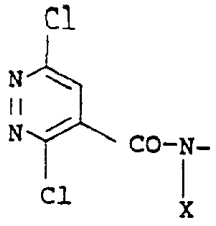
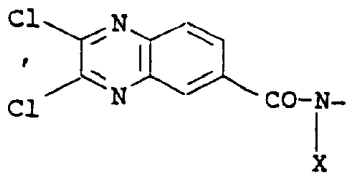
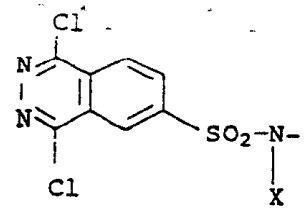
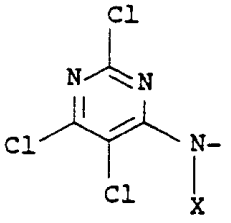
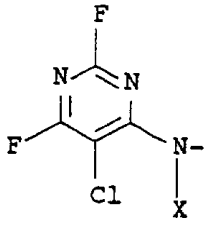
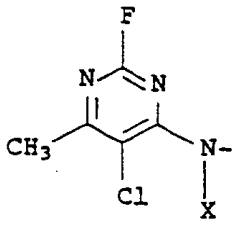
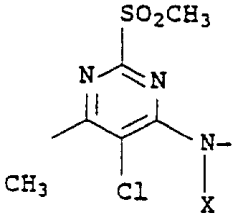
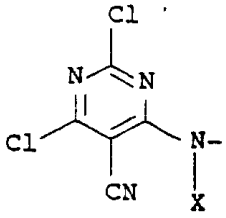
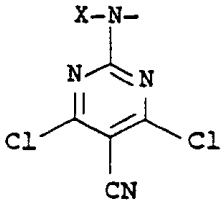
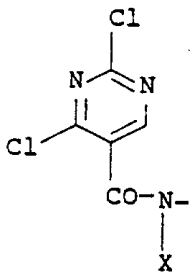
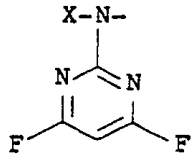
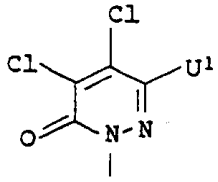
就结合基与基材中的有关基团例如纤维素上的羟基

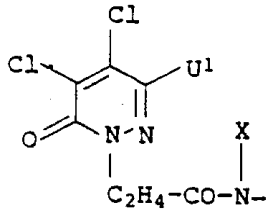
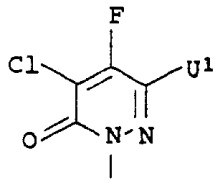
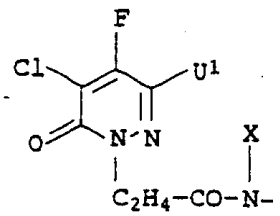
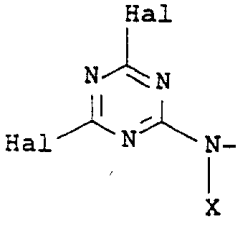
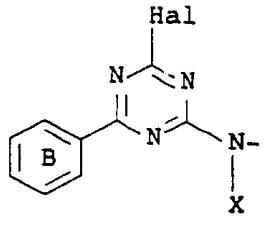
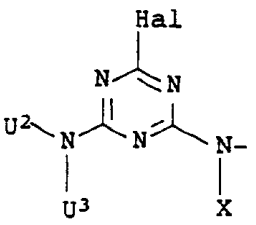
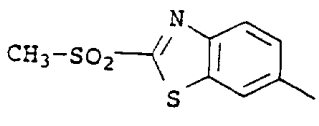
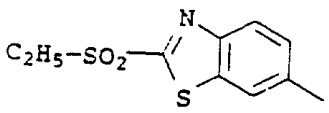
的加成反应而言，意指将纤维素的羟基加到结合基上，如下图所示：



杂环结合基 *E* 的例子是 *1*，*3*，*5*—三嗪、喹喔啉、*2*，*3*—二氮杂萘、嘧啶或哒嗪的卤取代基，或者是 *2*—烷基磺酰苯并噻唑基。

下列杂环基可作为例子提及：

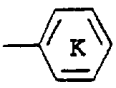







or


式中

X 是氢或 C_1—C_4 烷基，

Hal 是氟或氯，

U^1 是氢或硝基，以及

U^2 和 U^3 每一个彼此独立地是氢、C_1—C_4 烷基〔此烷基是未取代的或被羟基、卤素、氰基、羟磺酰基或通式—SO_2–y（式中 y 具有上述意义）的基取代的，而且在每种情况下可以被醚官能度中的 1 个或 2 个氧原子，亚氨基或 C_1—C_4 烷基亚氨基隔断〕。或者 U^2 和 U^3（用氮原子把它们联到一起）是吡咯烷基、哌啶基、吗啉基、哌嗪基或 N–（C_1—C_4 烷基）哌嗪基，或者 U^2 也是通式  的基式中环 B 和环 K 的每一个可被羟磺酰基取代一次或两次，而且还可以是苯并稠合的，而且环 K 可独立地被下列基团取代一次或二次：氯、硝基、C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、氰基、羧基、乙酰氨基、羟磺酰甲基或者通式 CH_2– SO_2– y、SO_2– y、NH– CO– y 或 NU^2–CO–NU^2–Z–SO_2–y 的基（式中 y 和 U^2 每个均具有上述意义），而 Z 是 C_2–C_6 链烯基，此链烯基是未被取代的或被羟基、氯、氰基、羧基、C_1–C_4–烷氧基羰基、C_1–C_4 链烷酰氧基或硫酸根合所取代的，而且在每种情况下可被醚官能度中的氧原子或亚氨基或–C_1–C_4 烷亚胺基隔断。

来自脂族系的结合基的例子是丙烯酰基，一一，二一

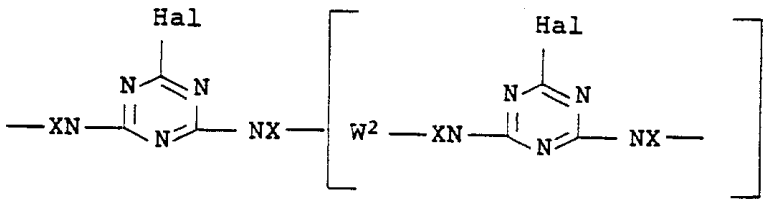
或三－氯丙烯酰基，一－，二－或三－溴丙烯酰基，$-CO-CCl=CH-COOH$，$-CO-CH=CCl-COOH$，2－氯丙酰基，1，2－二氯丙酰基，1，2－二溴丙酰基，3－苯基磺酰丙酰基，3－甲基磺酰丙酰基，2－硫酸根合乙氨磺酰基，2－氯－2，3，3，－三氟环丁基羰基，2，2，3，3－四氟环丁基羰基，2，2，3，3－四氟环丁基磺酰基，2－(2，2，3，3－四氟环丁基）丙烯酰基，1－或2－烷基或芳基磺酰基丙烯酰基，例如1－或2－甲基磺酰丙酰基，或者通式 SO_2-y，W^1-SO_2-y，$CONX-W^2-SO_2-y$ 或 $NXCONX-W^2-SO_2-y$ 的基（式中 X 和 y 每个均具有上述意义，W^1 是 C_1-C_4－链烯基，而 W^2 是 C_1-C_4 链烯基或是未取代的或已取代的亚苯基)。

W^1 和 W^2 基的例子是 CH_2，$(CH_2)_2$，$(CH_2)_3$，$(CH_2)_4$，$CH(CH_3)CH_2$ 或 $CH(CH_3)CH(CH_3)$

W^2 基的另一些例子是1，2－，1，3－或1，4－亚苯基，

通式Ⅰ中的 T 是连结基。合适的连结基符合例如

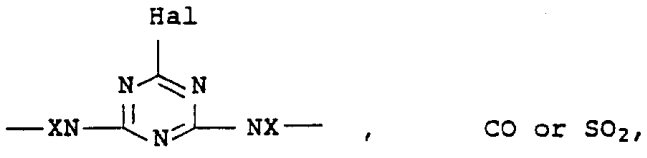
通式



$-NX-Z-NX-$，$-NX-CO-NX$，CO or SO_2，

式中 P 是 0 或 1，卤素，W^2、X 和 y 每一个具有上述意义。

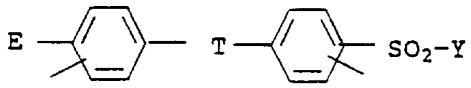
应该特别提到的连结基是下列通式的基：



卤素，

而 CO 或 SO_2 应予强调。

为 n 是 2 时，D 优选符合通式



式中 E、y 和 T 每个均具有上述意义。

通式Ⅰ的更优选的活性染料是 R^1 为羟基的那些活性染料。

通式Ⅰ的更优选的活性染料是 R^2、R^3 和 R^4 每一个均为氢的那些活性染料。

通式Ⅰ的更优选的活性染料是 E 为氢、来自 1，3，5-三嗪系的结合基或通式的 SO_2-y（式中 y 具有上述意义）基的那些活性染料。

通式Ⅰ的更优选的活性染料是当 $n=2$ 时 T 为式 CO 或 SO_2 基的那些活性染料。

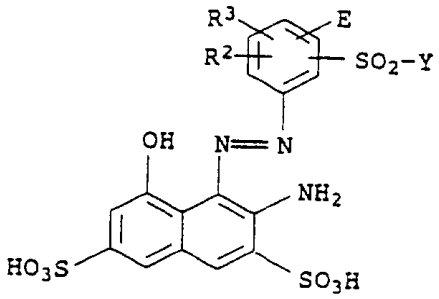
通式Ⅰ的更优选的活性染料是 n 为 1 的那些的活性染料。

通式Ⅰ的更优选的活性染料是其中环 A 不是苯并稠合的那些活性染料。

通式Ⅰ的特别优选的活性染料是其中 E 为氢或通式 SO_2-y（式中的 y 具有上述意义）的基的那些活性染料。

通式Ⅰ的更特别优选的活性染料是其中通式 SO_2-y 的基是在偶氮基邻位上的那些活性染料。

更特别优选的活性染料是通式Ⅰa 的那些活性染料：



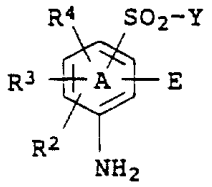
(Ia),

式中 R^2 和 R^3 每一个彼此独立地为氢或羟磺酰基，而 E 和 y 具有上述意义。

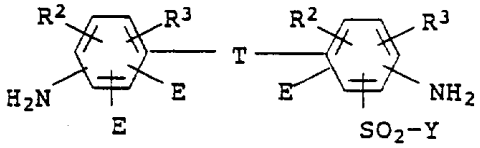
特别使人感兴趣的活性染料是通式Ⅰa 中的 E 是氢或通式 SO_2-y 的基（氢是特别重要的），而且 R^2 和 R^3 每一个均为羟磺酰基的那些活性染料。

通式Ⅰ的新颖活性染料可用常用方法制得。

例如，通式Ⅱa 或Ⅱb 的苯胺类

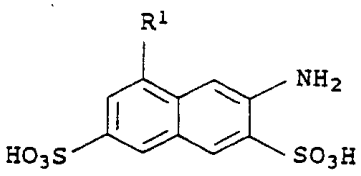


(IIa)



(IIb)，

（式中环 *A*、R^2、R^3、R^4、*E*、*y* 和 *T* 的每一个均具有上述意义）可用常用方法进行重氮化或四氮化，并与通式Ⅲ的氨基萘进行偶合。



(III)，

式中 R^1 在每种情况下均其有上述意义。通式Ⅱ*b* 的苯胺类可以用常用方法例如在早期德国专利申请 *P195 08311.3* 中所述方法来制得。

通式Ⅰ的新颖活性染料有利地适用于含羟基或含氮原子的有机基材的染色与印刷。这类基材的例子是皮革和占优势地含有天然或合成聚酰胺或者天然或再生纤维

素的纤维材料。此新颖染料优选适用于基于羊毛或特别是棉花的纺织材料的染色与印刷。得到红色色调的染色物。

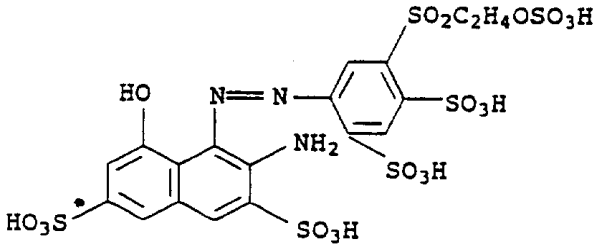
特别是在纤维素基基材上的染色物具有高密度颜色，而且具有很高的固色率，并显示很好的光牢度及优异的湿牢度例如对洗涤、氯漂白、过氧化物漂白、碱类、海水或汗的牢度。

下列实施例用于详细解释本发明。

实施例 *1*

在 *100ml* 冰水中，将 *33.1g* 3-（2-硫酸根合乙基磺酰基）苯胺-4，6-二磺酸进行搅拌，加入 *10ml 10N* 盐酸，在此同时在 *0-5℃* 进行搅拌，通加逐滴加入 *15ml 23%* 重量的亚硝酸钠水溶液以进行重氮化。在 *0-5℃* 搅拌 *2* 小时后，通过加入氨基磺酸使少量过量的亚硝酸分解，并将重氮盐溶液维持在 *0-5℃* 直到偶合为止。

在 *100ml* 冰水中对 *16.9g* 的 *1*-羟基-7-氨基萘-3，6-二磺酸进行搅拌。将重氮盐溶液逐滴加至此溶液中，而同时用醋酸钠维持 *pH* 在 *2.5-3*。在此反应完成后，将混合物加热至室温，然后用碳酸氢钠把 *pH* 调至 *4.5-5*。此后加入 *50g* 氯化钠至此溶液中，此后将此溶液搅拌 *4* 小时，把已形成的沉淀滤出并干燥，得到 *24.6g* 如下通式的染料：

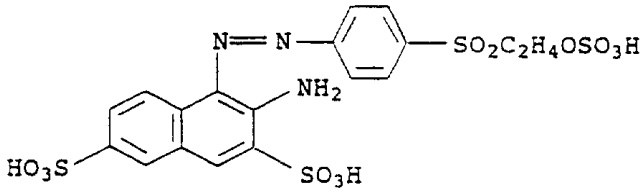


在水中）：536 nm

实施例 2

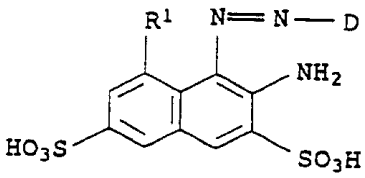
在 100ml 冰水中，对 15.5g 的 3-（2-硫酸根合乙基磺酰基）苯胺进行搅拌，加入 10ml 10N 盐酸，在此同时于 0-5℃下进行搅拌，通过逐滴加入 15ml 23%重量亚硝酸钠水溶液进行重氮化作用。在 0-5℃搅拌 2 小时后，加入氨基磺酸将少量过量亚硝酸分解掉，并将重氮盐溶液维持在 0-5℃直到偶合。

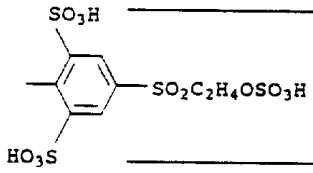
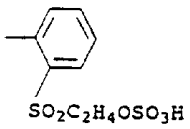
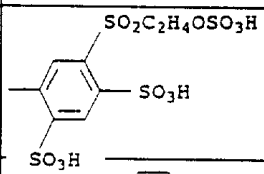
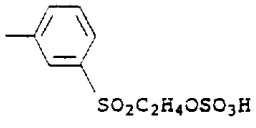
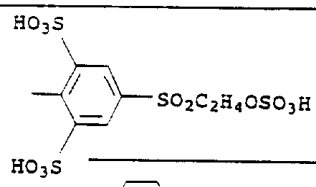
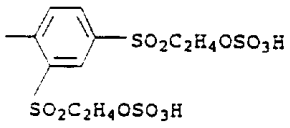
在 100ml 冰水中对 27.6g2-氨基萘-3，6-二磺酸进行搅拌。将重氮盐溶液滴加至此溶液中而同时用碳酸钠水溶液将 pH 保持在 2.5-3。反应结束后，将混合物加热至室温，然后用碳酸氢钠将 pH 调整至 4.5-5。然后往此溶液中加入 25g 氯化钠，再将此溶液搅拌 4 小时。把所生成的沉淀滤出并干燥，得到 24.2g 如下通式的染料：



λ_{max}（在水中）：466 nm

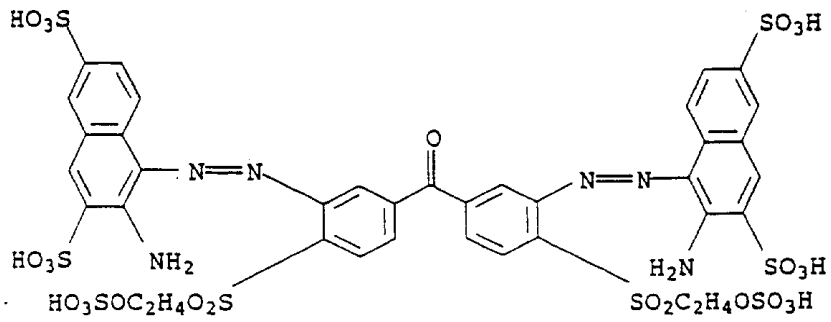
以相似方法得到下表所列的染料：



实施例序号	R^1	D	λ max（在水中）[nm]
3	OH		480
4	H		474
5	H		496
6	H		452
7	H		456
8	H		510

实施例 9

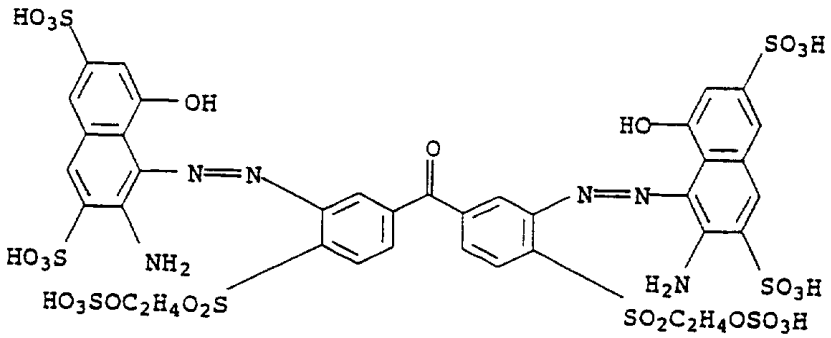
在 200ml 冰水中，对 30.2g 3，3′－二氨基－4，4′－双（2－硫酸根合乙基磺酰基）二苯甲酮进行搅拌，加入 30ml 10N 盐酸和 100ml 冰醋酸，而同时在 0－5℃进行搅拌，用 31ml 23%重量的亚硝酸钠水溶液进行四氮化作用。在 0－5℃搅拌 3 小时后，加入氨基磺酸将稍过量的游离亚硝酸分解掉。加入 57.5g2－氨基萘磺酸－3，6－二磺酸，并用碳酸钠将 pH 保持在 3－3.5，反应完成后，将混合物加热至室温，并用碳酸钠将 pH 调整至 5－5.5。往此溶液中加入 50g 氯化钠，然后将此溶液搅拌 4 小时。把红色沉淀滤出并干燥，以得到如下通式的染料：



λ_{max} (in water): 494 nm

实施例 10

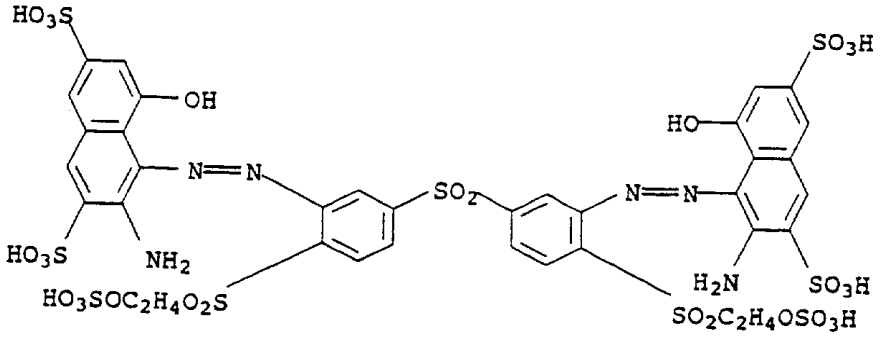
制法与实施例 9 相似，但使用等当量的 2－氨基－8－羟基萘－3，6－二磺酸，得到如下通式的染料：



λ_{max} (in water): 532 nm

实施例 11

制法与实施 9 相似，但把羰基化合物换成相应的磺酰基化合物作为双偶氮化组分，并用实施例 10 中提到的萘衍生物作为偶合组分，得到如下通式的染料：



λ_{max} (in water): 536 nm