

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09B 69/10
//C09B23/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00815676. X

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1192065C

[22] 申请日 2000. 11. 16 [21] 申请号 00815676. X
[30] 优先权
[32] 1999. 11. 18 [33] CH [31] 19992102/1999
[86] 国际申请 PCT/IB2000/001674 2000. 11. 16
[87] 国际公布 WO2001/036543 英 2001. 5. 25
[85] 进入国家阶段日期 2002. 5. 14
[71] 专利权人 克莱里安特财务 (BVI) 有限公司
地址 英国英属维尔京群岛
[72] 发明人 J·盖维茨
审查员 屠 忻

[74] 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司
代理人 温宏艳 王其灏

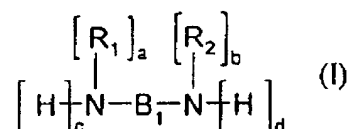
权利要求书 4 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 低聚次甲基染料
[57] 摘要

一种低聚次甲基染料化合物或其混合物, 其可如此获得: 第一步, 二胺与至少 2.5 当量含两个离去基团或能够 N-烷基化的基团的化合物进行反应, 在第二反应步骤中, 与芳族含氮杂环化合物或亲核化合物或其混合物进行反应, 在第三反应步骤中, 与醛进行反应, 最后在第四反应步骤中与无机或有机酸掺混; 其贮藏稳定的制品; 其在有机基材染色中的应用; 以及用此种染料染色的基材。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 化合物或其混合物, 其可如此获得: 在第一反应步骤中,
下式 (I) 的二胺



5 其中 R_1 和 R_2 独立地是取代或未取代的 C_{1-4} 烷基或取代的或未取代的苯基,

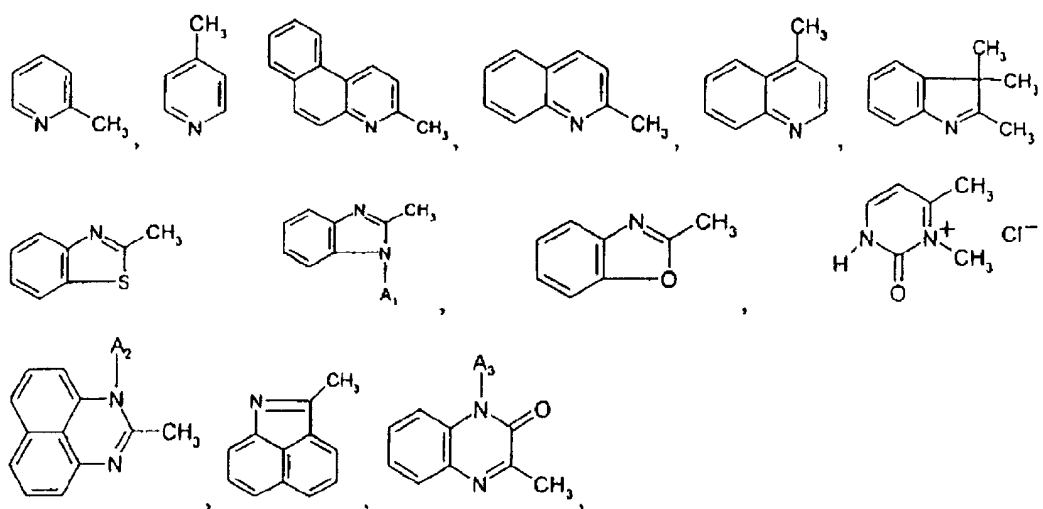
B_1 是 C_{2-10} 亚烷基, 其可任选被一个或多个选自 N、O 和 S 的原子间隔, 还可以被另外取代,

10 a、b、c 和 d 各自是 0、1 或 2, 服从以下条件, a+c 之和等于 2 且 b+d 之和等于 2,

在 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ 的温度下, 与至少 2.5 当量式 XB_2Y 的化合物进行反应, 其中

B_2 是 C_{1-10} 亚烷基, 其可任选被一个或多个选自 N、O 和 S 的原子间隔, 还可以被另外取代, 并且

15 X 和 Y 独立地是离去基团, 或者适合使 N 烷基化的基团, 并且在第二反应步骤中, 该反应溶液与多种化合物 D 进行反应, 其中 D 是下列化合物之一:



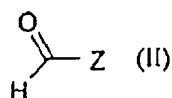
20 其中 A_1 、 A_2 和 A_3 独立地是 C_{1-4} 烷基、苄基、环己基、羟烷基或 C_{2-3} 链

烯基,且上面基团中的环可以是未取代的或者被卤素、氰基、C₁₋₄烷基、C₁₋₄羟烷基或C₁₋₄烷氧基取代,

或者D是选自OH⁻、N,N-二-C₁₋₄烷基胺或选自吗啉、哌嗪和哌啶的环状胺的亲核性化合物,

5 其中反应温度介于70~150℃,

在第三反应步骤中,该反应溶液与式(II)的化合物



或其混合物进行反应,

10 其中Z是苯基,其是未取代的或者被下述取代基取代:羟基、烷氧羰基、N-取代的或未取代的氨基甲酰基、烷基、烷氧基、氨基或取代的氨基、未取代的或被烷基-、烷氧基-、羟基-、羧基-或被取代的氨基取代的萘基、苯乙烯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、吡咯基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡唑基、噁唑基、噻唑基、三唑基、噁二唑基、噻二唑基、苯并咪唑基、吡唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、呋唑基、吩噻唑基或吩噁唑基,

反应温度介于70~150℃,

然后,在第四反应步骤中,将该反应溶液与有机或无机酸混合。

2.可按权利要求1制取的化合物或混合物,其特征在于,

20 R₁和R₂独立地是甲基或乙基,

B₁是C₂₋₆-亚烷基,其可任选被一个或多个选自N、O和S的原子间隔,还可以被另外取代,

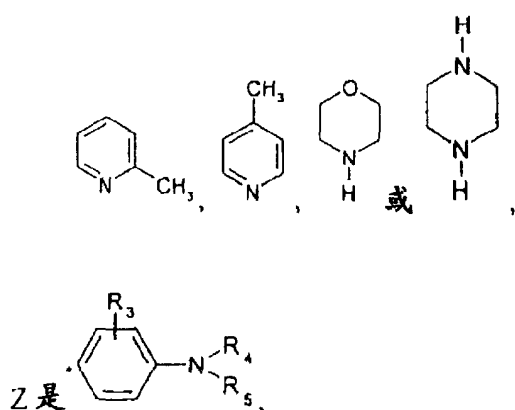
a和b独立地是0或1,

B₂是C₁₋₄亚烷基,其可任选被一个或多个选自N、O和S的原子间隔,还可以被另外取代,

25 X是卤素,

Y是环氧基,

D是



其中星号*表示键合在-CHO基团上的键,并且 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地是氢或 C_{1-4} -烷基,并且在第四反应步骤中使用盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙醇酸、柠檬酸、乳酸或葡糖酸。

- 5 3. 可按权利要求1~2中任何一项制取的化合物或其混合物,其特征在于,所述反应溶液与化合物D的混合物在第二反应步骤中进行反应。

4. 可按权利要求1~3中任何一项制取的化合物或其混合物,其特征在于,反应温度在第一反应步骤中是 $15\sim 40^{\circ}\text{C}$,在第二和第三反应步骤中是 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

5. 权利要求1~4中任何一项的化合物或其混合物以水溶性形式用于生产贮藏稳定的液态含水染料制品的应用。

6. 可按权利要求1~4中任何一项制取的化合物或其混合物用于有机基材的染色或印花的应用。

- 15 7. 权利要求6的应用,其特征在于,用纤维素、棉、角蛋白基材或皮革作为有机基材。

8. 权利要求7的用途,其特征在于,用纸或纸产品作为有机基材。

9. 权利要求8的用途,其特征在于,所述纸是木质纸。

10. 用可按权利要求1~4中任何一项制取的化合物或混合物染色或印花的有机基材。

11. 按权利要求10的有机基材,其特征在于,所述有机基材是纤维素、角蛋白基材或皮革。

12. 按权利要求11的有机基材,其特征在于,所述有机基材是纸或纸产品,或者韧皮纤维。

- 25 13. 按权利要求12的有机基材,其特征在于,所述纸是木质纸。

14. 按权利要求 12 的有机基材, 其特征在于, 所述韧皮纤维是大麻、亚麻、剑麻、黄麻、椰壳纤维或麦稻秸。

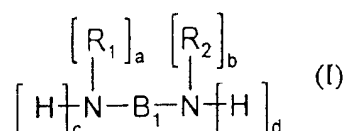
低聚次甲基染料

5 本发明包括一种化合物或其混合物，其可这样制取：第一步，二胺与至少 2.5 当量含两个离去基团或能够 N-烷基化的基团的化合物进行反应，

在第二反应步骤中，与芳族含氮杂环化合物或亲核化合物或其混合物进行反应，

10 在第三反应步骤中，与醛进行反应，
最后在第四反应步骤中与无机或有机酸掺混。

优选的化合物及其混合物可这样制取：在第一反应步骤中，
下列式 (I) 的二胺



15 其中 R_1 和 R_2 独立地是取代或未取代的 C_{1-4} 烷基或取代的或未取代的苯基，

B_1 是 C_{2-10} 亚烷基，任选地可间隔地包含一个或多个选自 N、O 和 S 的原子，优选 O，还可以是另外取代的，

20 a、b、c 和 d 各自是 0、1 或 2，服从以下条件，a+c 之和等于 2
且 b+d 之和等于 2，

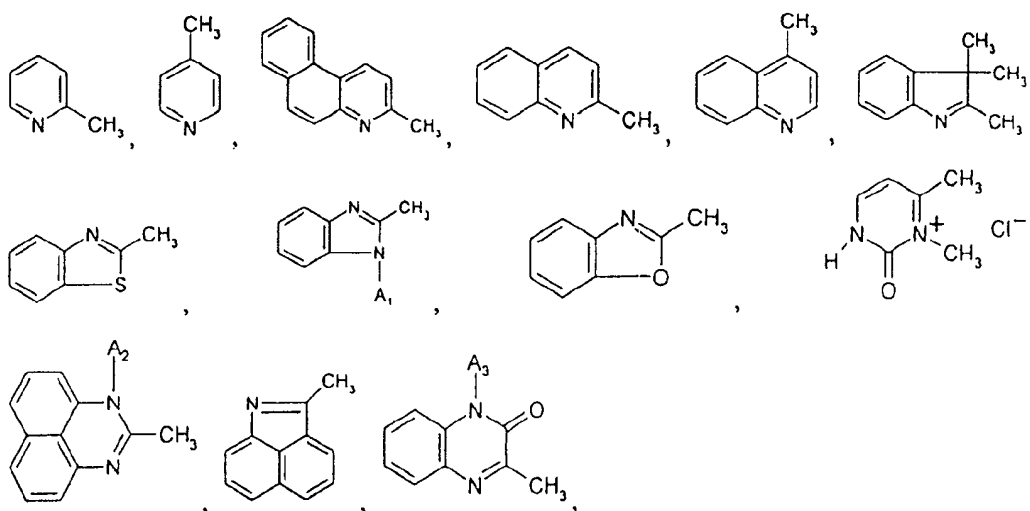
在 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ ，优选 $15 \sim 40^\circ\text{C}$ ，尤其优选 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 的温度，与至少 2.5 当量式 XB_2Y 的化合物进行反应，其中

B_2 是 C_{1-10} 亚烷基，任选地可间隔地包含一个或多个选自 N、O 和 S 的原子，优选 O，还可以是另外取代的，并且

25 X 和 Y 独立地是离去基团，优选卤素，尤其优选 Cl，或者适合使 N 烷基化的基团，例如环氧，并且

在第二反应步骤中，该反应溶液与化合物 D 或多种化合物 D 进行反应，

其中 D 是下列化合物之一：



其中 A_1 、 A_2 和 A_3 独立地是 C_{1-4} 烷基、苄基、环己基、羟烷基或 C_{2-3} 烯基，且上面基团的环可以是未取代的或者被卤素、氨基、 C_{1-4} 烷基、

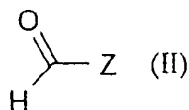
5 C₁₋₄ 羟烷基或 C₁₋₄ 烷氧基取代,

或者 D 是亲核化合物, 尤其是 OH^- 、N,N-二- C_{1-4} 烷基胺或选自吗啉、哌嗪和哌啶的环状胺,

其中反应温度介于 70~150℃, 优选 80~120℃, 尤其优选 90~110℃,

在第三反应步骤中，反应溶液与式(II)的化合物

10



或其混合物进行反应，

其中 Z 是苯基，其可以是未取代的或者被下列基团取代：羟基、烷氧羰基、N-取代的或未取代的氨基甲酰、烷基、烷氧基、氨基或取代的

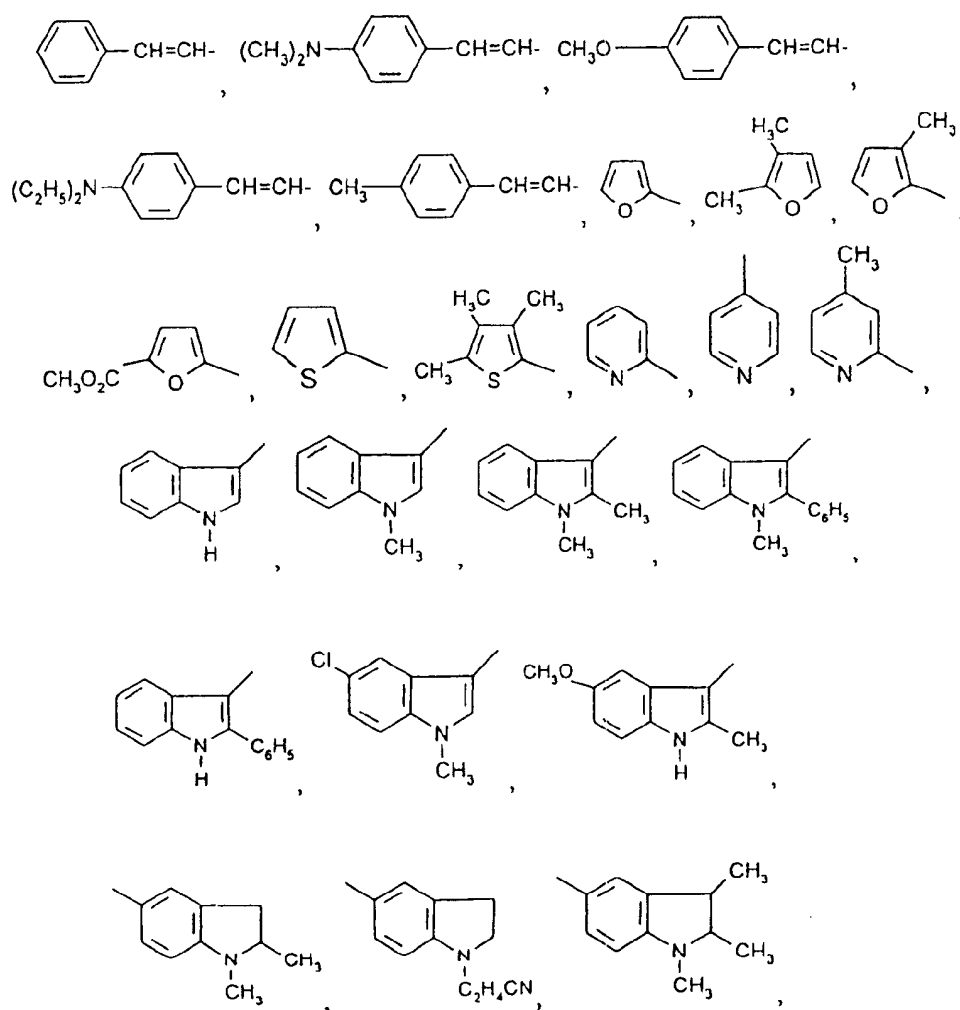
15. 氨基、未取代的或被烷基-、烷氧基-、羟基-、羧基-或(取代的氨基)-

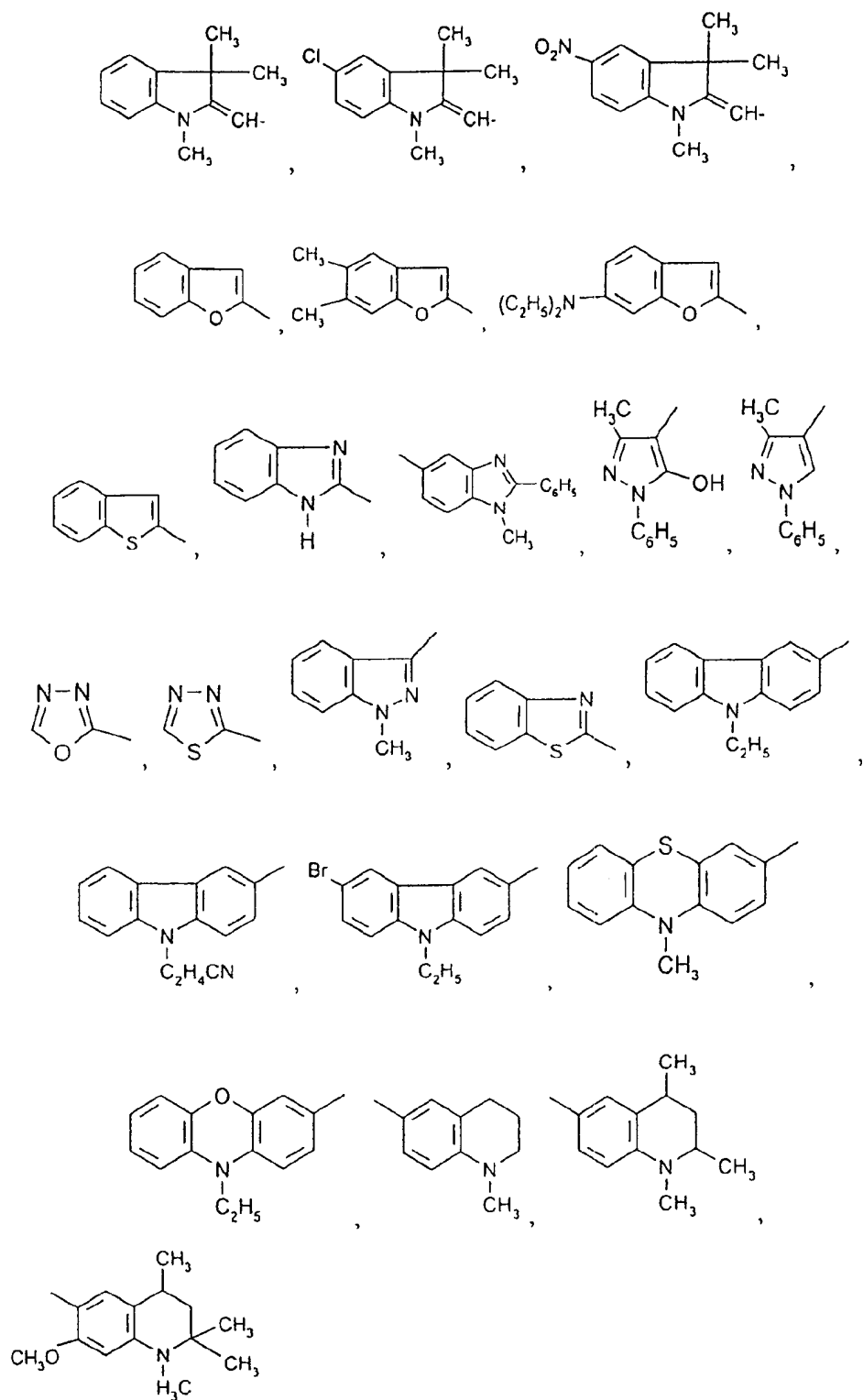
取代的萘基、苯乙烯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、吲哚基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡唑基、噁唑基、噻唑基、三唑基、噁二唑基、噻二唑基、苯并咪唑基、吲唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、卞唑基、吩噻嗪基或吩噁嗪基，尤其是甲氧羰基苯基、乙氧羰基苯基、羟苯基、

20 二羧苯基、氨基羧基苯基、二甲基氨基-羧基苯基、二乙基氨基羧基苯

- 基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、三羟基苯基、三甲氧基苯基、乙氧基苯基、丁氧基苯基、苯氧基-苯基、氨基苯基、甲基氨基苯基、乙基氨基苯基、苄基氨基苯基、丁基-氨基苯基、苯基氨基苯基、氰基乙基氨基苯基、二甲基氨基苯基、二甲基氨基甲基苯基、二甲基氨基甲氧基苯基、二甲基氨基羰基甲氧基苯基、二乙基氨基苯基、二乙基氨基甲基苯基、乙氧基二乙基氨基苯基、二丙基氨基-苯基、二正丁基氨基苯基、二苄基氨基苯基、二- β -氰基乙基氨基苯基、二- β -甲氧基乙基氨基苯基、N-甲基-N-乙基-氨基苯基、N-丁基-N-甲基氨基苯基、N-甲基-N-苄基氨基苯基、N-乙基-N-甲氧基苄基-氨基苯基、N-环己基-N-苄基氨基苯基、N- β -氰基乙基-N-苄基氨基-苯基、N- β -乙氧基乙基-N-苄基氨基苯基、N- β -甲氧基羰基乙基-N-苄基氨基苯基、二苄基氨基氨基苯基、二苄基氨基甲氧基苯基、二苄基氨基甲基苯基、N-甲基-N- β -氰基乙基氨基-苯基、N-乙基-N- β -氰基乙基氨基苯基、N-丙基-N- β -氰基乙基氨基苯基、N-丁基-N- β -氰基乙基氨基苯基、N-甲基-N- β -甲氧基羰基-乙基氨基-苯基、N-甲基-N- β -乙氧基羰基乙基氨基苯基、N-甲基-N- β -氨基甲酰基乙基氨基苯基、N-甲基-N- β -二甲基氨基甲酰基乙基氨基苯基、N-乙基-N- β -甲氧基羰基-乙基氨基苯基、N-乙基-N- β -乙氧基羰基乙基氨基-苯基、N-乙基-N- β -氨基甲酰基乙基氨基苯基、吡啶基苯基、吡咯烷基-苯基、吗啉基-苯基、硫代吗啉基苯基、哌嗪基苯基、N-甲基-哌嗪基苯基、N-苄基哌嗪基苯基、N-甲基-N-苯基氨基苯基、N-氰基乙基-N-苯基-氨基苯基、二苯基-氨基苯基、N-甲基-N-4-乙氧基-苯基氨基苯基、N-甲基-N-4-甲氧基苯基氨基苯基、N-甲基-N-4-甲基苯基氨基苯基、N-甲基-N-2-甲基苯基氨基苯基、N-甲基-N-氰基甲基氨基苯基、N-乙基-N-氰基甲基氨基苯基、N-苄基-N-氰基甲基氨基苯基、N- β -氰基乙基-N-氰基甲基氨基苯基、N-甲基-N- β -乙酰氧基乙基氨基苯基、N-乙基-N- β -乙酰氧基乙基氨基苯基、N-苄基-N- β -丙氧基氨基苯基、N-乙基-N- β -氧乙基氨基苯基、N-甲基-N- β -氧乙基氨基苯基、二甲基氨基-羟基苯基、二乙基氨基羟基苯基、二苄基-氨基羟基苯基、二甲基氨基乙酰氨基苯基、二乙基氨基-乙酰氨基苯基、N-乙基-N- β -二甲基-氨基乙基氨基苯基、N-甲基-N- β -二甲基氨基乙基氨基苯基、N-苄基-N- β -二甲基氨基乙基氨基苯基、N- β -氰基乙基-N- β -二甲基氨基乙基氨基苯基、N- β -甲氧基羰基乙基-N- β -二甲基

- 氨基乙基氨基苄基、N-β-氧乙基-N-对二甲基氨基乙基氨基苄基、N-β-甲氧基-乙基-N-β-二甲基氨基乙基氨基苄基、N-乙基-N-β-二乙基氨基乙基氨基苄基、N-乙基-N-β-二 enzy1 氨基乙基氨基苄基、N-乙基-N-β-哌啶基乙基氨基苄基、N-苄基-N-β-吗啉基乙基氨基苄基、N-乙基-N-β-三甲基铵乙基氨基苄基氯化物、N-甲基-N-β-三甲基铵乙基氨基苄基氯化物、N-甲基-N-β-二甲基苄基-铵乙基-氨基苄基氯化物、N-苄基-N-β-二甲基苄基铵乙基氨基苄基氯化物、N-乙基-N-β-吡啶鎓乙基氨基苄基氯化物、二甲基氨基萘基、二乙基氨基萘基、二苄基氨基萘基、甲基苄基甲基氨基萘基、乙氧基-苄基-甲基氨基萘基、羟基萘基、羟基甲氧基羰基萘基、甲氧基羰基甲氧基萘基，





反应温度介于 70~150℃, 优选 80~120℃, 尤其优选 90~110℃,
然后在第四反应步骤中, 反应液与有机或无机酸, 尤其是盐酸、

硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙醇酸、柠檬酸、乳酸和葡糖酸，优选甲酸或乙酸，进行掺混。

更优选的化合物或其混合物可在这样的条件下制取：

R_1 和 R_2 独立地是甲基或乙基，

- 5 B_1 是 C_{2-6} -亚烷基，其任选地可间隔地包含一个或更多个选自 N、O 和 S 的原子，优选 O，且可以是另外取代的，

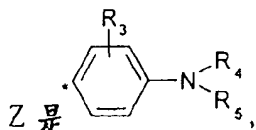
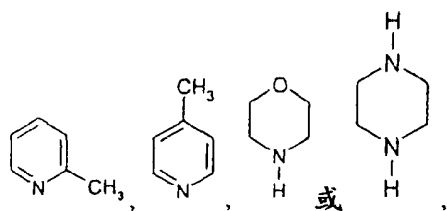
a 和 b 独立地是 0 或 1，

B_2 是 C_{1-4} 亚烷基，其任选地可间隔地包含一个或多个选自 N、O 和 S 的原子，优选 O，且可以是另外取代的，

- 10 X 是卤素，优选 Cl，

Y 是环氧，

D 是



- 15 其中星号*表示键合在-CHO基团上的键，并且 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地是氢或 C_{1-4} -烷基基团，优选 R_3 是氢或 $-CH_3$ 且 $R_4=R_5=-CH_3$ 或 $-CH_2CH_3$ 。

同样较优选的化合物或其混合物可在第二反应步骤中由反应溶液与化合物 D 的混合物起反应获得。

- 20 理想的是，该反应在极性溶剂中，尤其是在醇，如甲醇、乙醇或乙二醇中进行。

获得的新化合物可直接作为染料或者以水溶液形式，例如以浓缩稳定溶液形式，用于染所有种类纤维材料，纤维素、棉、角蛋白纤维，例如，毛或皮革，但尤其是纸或纸产品，特别是木质纸，所谓磨木浆，或者韧皮纤维如大麻、亚麻、剑麻、黄麻、椰壳纤维或麦稻秸。

- 25 本发明化合物特征在于水溶性极佳。

本发明染料还可与同类或其他染料类型的适当染料混合并用于上述材料的染色和印花。特别是，阳离子或碱性染料，例如次甲基或偶氮染料，均适合用来与本发明染料混合使用。

5 本发明还提供该发明化合物或其混合物用于生产一种贮藏稳定、液态含水染料制品的应用，该制品包含按本发明制备的化合物或其混合物和/或其盐。

本发明还提供按本发明制备的化合物或其混合物或者该贮藏稳定的液态含水染料制品用于有机基材，尤其是纤维素、棉、角蛋白基材，例如毛或皮革，尤其是纸或纸产品，特别是木纤维纸，所谓磨木浆，
10 或者韧皮纤维如大麻、亚麻、剑麻、黄麻、椰壳纤维或麦稻秸纤维的染色或印花的应用。

本发明还提供有机基材，尤其是纤维素、角蛋白基材，例如毛或皮革，尤其是纸或纸产品，特别是木纤维纸，所谓磨木浆，或者韧皮纤维如大麻、亚麻、剑麻、黄麻、椰壳纤维或麦稻秸纤维，它们已用
15 按本发明制备的化合物或其混合物或者本发明的一种贮藏稳定的液态含水染料制品进行了染色或印花。

下面的实施例用于举例说明本发明。在这些实施例中，份数是重量百分数，除非另行指出；温度按摄氏度给出。

实施例 1:

20 139 份(±)-2-氯甲基环氧乙烷(XB₂Y)在温和冷却的条件下逐步滴加到 58 份 1,6-二氨基己烷(I)在 300 份 1,2-丙二醇中的溶液中。加毕后，随后在 20~30℃搅拌混合物 3 h，此刻加入 93 份 4-甲基吡啶(D)。将溶液逐步加热到 90~100℃，并在此温度继续搅拌 3 h。随后，加入 25 份哌嗪(D)，并在 90~100℃再搅拌 30 min。继而，加入 116
25 份 4-二甲基氨基苯甲醛(II)，在约 100℃再搅拌 2 h。最后，用 450 份水与 310 份乙酸的混合物稀释该批产品。

用大约 28%浓度的该染料溶液将木质材料染成鲜艳橙色调，产生的废水污染极小。

重复实施例 1 制成另一些染料，它们在纸染色中获得的色调载于
30 下表中：

表 1: 实施例 2~26

实施例	(I)	XB ₂ Y	D	D	(II)	色调
2	1, 6-二氯基乙烷	(±) 2-氯甲基环 氧乙烷	4-甲基吡啶	吡啶	4-二乙基氨基苯甲醛	鲜艳红色
3	同上	同上	2-甲基吡啶	同上	同上	鲜艳红色
4	同上	同上	4-甲基吡啶	吗啉	同上	鲜艳红色
5	同上	同上	同上	吡啶	4-二乙基氨基-2-甲基苯甲醛	鲜艳泛蓝的红色
6	同上	同上	同上	吡咯烷	4-二甲基氨基苯甲醛	鲜艳泛黄的红色
7	1, 3-二氯基丙烷	同上	同上	吡啶	4-二乙基氨基苯甲醛	鲜艳红色
8	同上	同上	同上	同上	4-二甲基氨基苯甲醛	鲜艳橙色
9	同上	同上	2-甲基吡啶	同上	同上	鲜艳橙色
10	同上	同上	4-甲基吡啶	同上	N-甲基-N-β-氰基乙基-4-氨基苯甲醛	鲜艳红色
11	同上	同上	同上	同上	N-乙基-N-(2'-羟乙基)-4-氨基-2-甲 基-苯甲醛	鲜艳红色
12	1, 2-二氯基乙烷	同上	同上	同上	4-二甲基氨基苯甲醛	鲜艳橙色
13	同上	同上	同上	同上	4-二乙基氨基苯甲醛	鲜艳红色
14	1, 4-二氯基丁烷	同上	同上	同上	同上	鲜艳红色
15	同上	同上	同上	同上	4-二甲基氨基苯甲醛	鲜艳橙色
16	1, 5-二氯基戊烷	同上	同上	同上	同上	鲜艳橙色

实施例	(I)	XB,Y	D	D	(II)	色调
17	1,2-二氯基乙烷	(±)2-氯甲基-环 氧乙烷	2-甲基-喹啉	嘧啶	4-二乙基氯基苯甲醛	鲜艳紫色
18	同上	同上	同上	同上	4-二甲基氯基苯甲醛	鲜艳紫色
19	同上	同上	4-甲基-喹啉	同上	同上	鲜艳紫色
20	同上	同上	同上	同上	4-二乙基氯基苯甲醛	鲜艳紫色
21	1,4-双-(3-氯基- 丙氧基)-丁烷	同上	同上	同上	同上	鲜艳红色
22	1,3-二氯基丙烷	同上	2,3,3-三甲基-3H-吡啶	同上	同上	紫色
23	同上	同上	同上	同上	4-二甲基氯基苯甲醛	紫色
24	1,6-二氯基己烷	同上	4-甲基吡啶	同上	N-甲基-N-β-氯基乙基-4-氯基苯甲 醛	鲜艳橙色
25	同上	同上	同上	同上	3,3'-(4-甲酰基苯基氯基)-二丙腈	黄色
26	同上	同上	同上	同上	1,3,3-三甲基-2-亚甲基-α-醛	紫色

下面的实施例用于举例说明本发明。在这些实施例中，份数是重量百分数，除非另行指出；温度按摄氏度给出。

应用实施例 A

用荷兰式打浆机将 70 份化学漂白的亚硫酸盐软木纤维素和 30 份
5 化学漂白的亚硫酸盐桦木纤维素磨浆到 2000 份水中。将 0.2 份来自实施例 1 的染料淋洒到其中。经过 20 min 的混合时间之后，由该纸浆制成纸。如此获得的吸收纸具有泛黄的红色。废水无色。

应用实施例 B

将 0.5 份实施例 1 的染料溶液倒入到 100 份漂白的亚硫酸盐纤维
10 素与 2000 份水在荷兰式打浆机中磨成的浆料中。混合 15 min 后施加胶料。用该材料制成的纸具有泛黄的红色调。

应用实施例 C

未施胶吸水纸纸幅在 40~50℃ 下牵引通过组成如下的染料溶液：

0.5 份实施例 1 的染料
15 0.5 份淀粉和
99.0 份水

多余染料溶液由两个轧辊榨出。干纸幅具有泛黄的红色。

应用实施例 A~C 的方法也适合用其他实施例染料的染色。

应用实施例 D

20 15 kg 废纸(木质)、25 kg 漂白磨木浆和 10 kg 未漂白亚硫酸盐浆在碎浆机中打浆形成 3% 纸浆水悬浮体。将该纸浆悬浮体在染缸中稀释到 2%。然后，该悬浮体依次与 5% 高岭土和 1.25 kg 5% 实施例 1 染料的乙酸溶液（按全部干纤维计）在搅拌下进行混合。20 min 后，该浆在该混合槽中与 1%（完全按干纤维计）树脂胶料分散体进行掺混。将该
25 均匀的纸浆悬浮体用明矾调节到在纸机刚好网前箱上游的 pH 等于 5。

用纸机生产出 80 g/m² 带有机轧光的泛黄的红色袋子纸。

应用实施例 E

由 60% 磨木浆和 40% 未漂白亚硫酸盐浆组成的干浆料在荷兰式打浆机中与足量水一起打浆并磨碎到 40 SR 游离度，以便使干含量刚好高
30 于 2.5%，然后用水调节到干含量恰好等于 2.5%，用作高密度浆。

将 200 份该高密度浆与 5 份 0.25% 实施例 1 染料水溶液掺混，搅拌约 5 min，与 2% 树脂胶料和 4% 明矾（按干基计）掺混，再搅拌数分

钟直至均匀。将该材料用 500 份水稀释到 700 份(体积)并按已知方式在纸页成形器上滤水而制成纸页。该纸页具有深、泛黄的红色。

应用实施例 D 和 E 的方法也适合其他实施例染料的染色。