[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09B 29/08
D06P 1/18
D06P 3/54

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95101944.9

[45]授权公告日 2001 年 8 月 15 日

[11]授权公告号 CN 1069670C

[22]申请日 1995.2.10 [24]颁证日 2001.3.29
[21]申请号 95101944.9
[30]优先权
[32]1994.2.11 [33]CH [31]413/1994
[73]专利权人 希巴特殊化学控股公司
地址 瑞士巴塞尔
[72]发明人 P·赫齐格 R·德赖尔
[56]参考文献
US4324719 1982. 4.13 C09B29/03
审查员 王守彦

[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 李 瑛

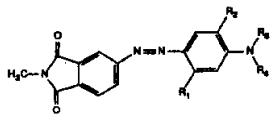
权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 苯邻二甲酰亚胺基偶氮染料,它们的制备方法及其应用

[57]摘要

式(1)的分散偶氮染料,式中 R_1,R_2,R_3和 R_4的 定义详见说明书。

式(1)的新的分散偶氮染料特别适合于聚酯织物材料的染色。

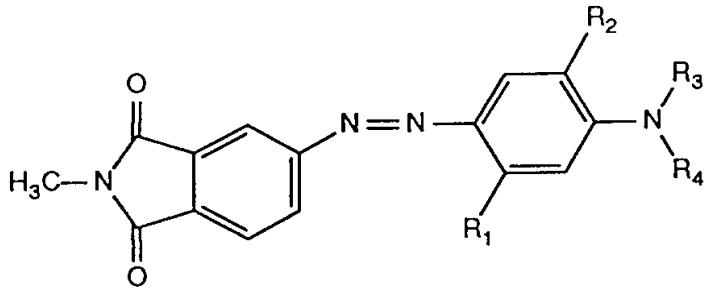


(I)

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 式（1）的分散偶氮染料



(1)

其中

R_1是氢，C_1－C_2烷基、卤素、NH－CO－R_5或O－SO_2－R_6；R_2是氢、卤素、C_1－C_4烷基或未被取代的C_1－C_8烷氧基；R_3是未被取代的C_1－C_8烷基或是被羟基、氰基、乙烯基、苯基、卤素、－X－苯基或－X－C_1－C_8烷基取代的C_1－C_8烷基，而－X－C_1－C_8烷基可被卤素或氰基取代，－X－苯基可以被C_1－C_4烷基，C_1－C_4烷氧基或卤素取代；

R_4是氢或，与R_3独立地、具有R_3的含义；

R_5是未被取代的C_1－C_3烷基或是被卤素、苯基、氰基或C_1－C_3烷氧基取代的C_1－C_3烷基；

R_6是未被取代的C_1－C_4烷基或是被卤素、氰基或苯基取代的C_1－C_4烷基，而苯基又可以是未被取代的或被C_1－C_4烷基、C_1－C_4烷氧基或卤素取代的；

Y是式－O－、－S－或－SO_2－的连接基团；和

X 是式 $-O-$、$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$、$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$、$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O$ 或 $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ $NH-$ 的连接基团。

2. 根据权利要求 1 的分散偶氮染料，其中 R_1 是氢、甲基或 $NH-CO-R_5'$，R_5'是 C_1-C_3 烷基或是被氯或氰基取代的 C_1-C_3 烷基。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的分散偶氮染料，其中 R_2 是氢、氯、甲基或甲氧基。

4. 根据权利要求 1 的分散偶氮染料，其中 R_3 是未被取代的 C_1-C_4 烷基或是被羟基、卤素、氰基、苯基或 $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_1-C_8$ 烷基取代的 C_1-C_4 烷基，而 $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_1-C_8$ 烷基本身是被氯取代的。

5. 根据权利要求 1 的分散偶氮染料，其中 R_4 是氢或未被取代的 C_1-C_4 烷基或是被羟基、氯、氰基、$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_1-C_8$ 烷基或苯基取代的 C_1-C_4 烷基。

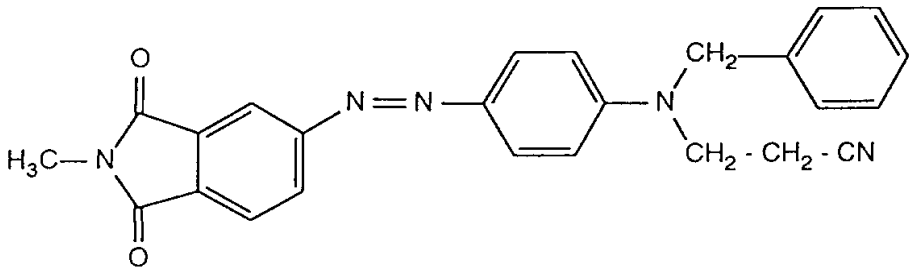
6. 根据权利要求 1 的分散偶氮染料，其中 R_3 是甲基、乙基或被氰基或苯基取代的 C_1-C_4 烷基。

7. 根据权利要求 1 的分散偶氮染料，其中 R_4 是甲基、乙基或被氰基或苯基取代的 C_1-C_4 烷基。

8. 根据权利要求 1 的分散偶氮染料，共中 R_1 是氢、甲基、氯、$NH-CO-CH_3$、$NH-CO-CH_2-CH_3$、$NH-CO-CH_2-CH_2Cl$、$O-SO_2-CH_3$ 或 $O-SO_2-C_6H_5$；R_2 是氢、甲基、甲氧

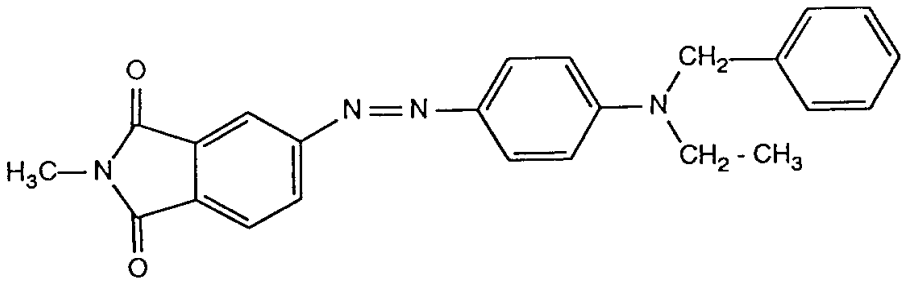
基或氯；R_3 是甲基、乙基、丙基、CH_2-CH_2-CN，CH_2-CH_2-OH，CH_2-CH_2Cl，$CH_2-C_6H_5$，$CH_2-CH(OH)-CH_3$、$CH_2-OH=CH_2$，$CH_2-CH(OH)-CH_2Cl$，$CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$，$CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2Cl$，$CH_2-\underset{\displaystyle O-COCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ 或 $CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl$；$R_4$ 是氢、乙基、丙基、CH_2-CH_2-CN，CH_2-CH_2-OH，$CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$，或 $CH_2-C_6H_5$。

9. 根据权利要求 1 的下式的分散偶氮染料



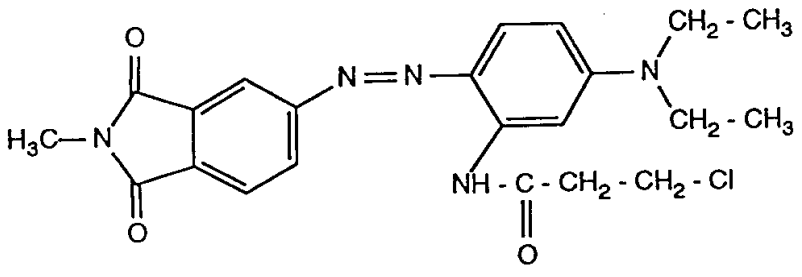
(2).

10. 根据权利要求 1 的下式的分散偶氮染料



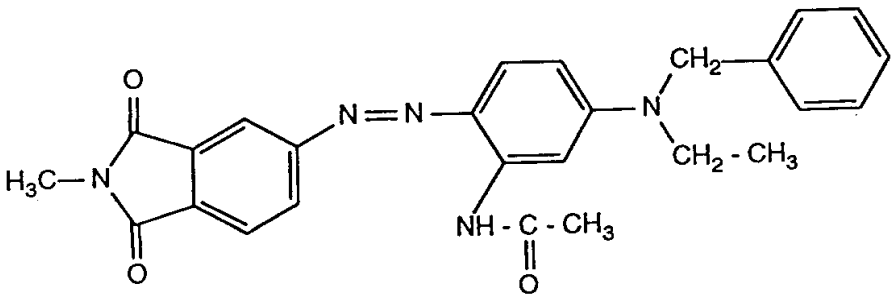
(3).

11. 根据权利要求 1 的下式的分散偶氮染料



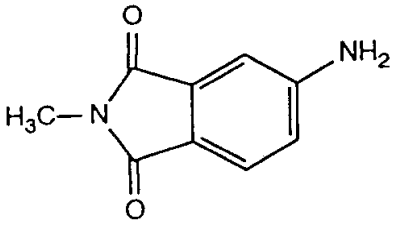
(4).

12. 根据权利要求 1 的下式的分散偶氮染料



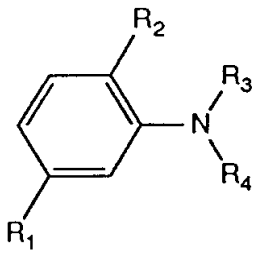
(5).

13. 根据权利要求 1 的式（1）的分散偶氮染料的制备方法，该方法包括将下式的苯邻二甲酰亚胺重氮化



(6)

并将如此制得的重氮化合物与下式的偶联组分进行偶联



(7),

其中

R_1、R_2、R_3和R_4是如在权利要求 1 中所定义的。

14. 根据权利要求 1 的分散偶氮染料对于半合成或合成的疏水性纤维材料的染色或印花的应用。

15. 根据权利要求 14 的对于聚酯织物材料的染色或印花的应用。

说　明　书

苯邻二甲酰亚胺基偶氮染料，它们的制备方法及其应用

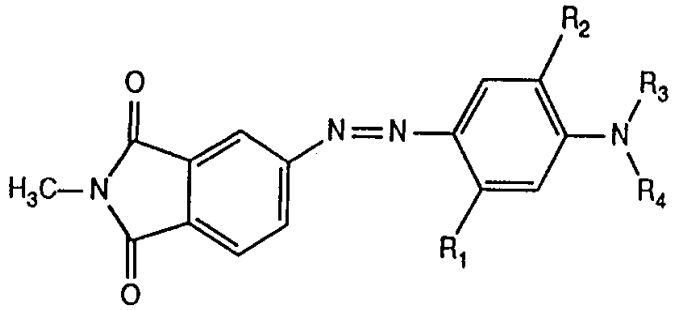
本发明涉及含有 *N*—甲基苯邻二甲酰亚胺重氮组分和苯胺偶联组分的分散偶氮染料，还涉及所述染料的制备方法以及它们对于织物，特别是聚酯，染色的应用。

某些含有 *N*—烷基苯邻二甲酰亚胺组分和苯胺偶联组分的分散偶氮染料是已知的。但是，这些染料不能在每个方面都满足普遍要求，例如，对于热泳移，光和洗涤的坚牢度。

本发明的目的是提供满足普遍要求的分散偶氮染料。

令人惊奇的是，式(1)的新的分散偶氮染料满足上述的要求。

新的分散偶氮染料具有下式结构



(1)

其中

R_1 是氢，C_1-C_2 烷基、卤素、$NH-CO-R_5$ 或 $O-SO_2-R_6$；R_2 是氢、卤素、C_1-C_4 烷基，未被取代的 C_1-C_8 烷氧基或是被卤素、氰基、苯基、$-Y-C_1-C_8$ 烷基或 $-Y-$ 苯基取代的 C_1-C_8 烷氧基；

R_3 是未被取代的 C_1-C_8 烷基或是被羟基、氰基、乙烯基、苯基、卤素、$-X-$ 苯基或 $-X-C_1-C_8$ 烷基取代的 C_1-C_8 烷基，而 $-X-C_1-C_8$ 烷基可以被卤素或氰基取代，$-X-$ 苯基可以被 C_1-C_4 烷基，C_1-C_4 烷氧基或卤素取代；

R_4 是氢或，与 R_3 独立地、具有 R_3 的含义，R_3 和 R_4 与连接的氮原子一起，也可以是一个杂环基团；

R_5 是未被取代的 C_1-C_3 烷基或是被卤素、苯基、氰基或 C_1-C_3 烷氧基取代的 C_1-C_3 烷基

R_6 是未被取代的 C_1-C_4 烷基或是被卤素、氰基或苯基取代的 C_1-C_4 烷基，而苯基又是未被取代的或被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基或卤素取代的；

Y 是式 $-O-$、$-S-$ 或 $-SO_2-$ 的连接基团；和

X 是式 $-O-$、$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$、$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$、$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O$ 或 $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH$

—的连接基团。

定义为未被取代的烷基的 R_1、R_2、R_3、R_5 或 R_6 可以是直链或从

C_3 支化的支链。适当的烷基代表性地是(与碳原子数相一致)甲基、乙基、正—或异丙基、正—、异—、仲—或叔—丁基、直链或支化的戊基、己基、庚基或辛基。

含有 1—4 个碳原子的烷基是优选的,甲基或乙基是最好的。

当 R_2 是被卤素、氰基、苯基、$-Y-C_1-C_8$ 烷基或 $-Y-$ 苯基取代的 C_1-C_8 烷基时,所述的 C_1-C_8 烷氧基、与 $-Y-C_1-C_8$ 烷基一样,可以是直链或从 C_3 支化的,适当的烷基代表性地是甲基、乙基、正—或异丙基、正—、异—、仲—或叔—丁基、直链或支化的戊基、己基、庚基或辛基;适当的烷氧基代表性地是甲氧基、乙氧基、直链或支化的丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基。

当 R_3 或 R_4 是被羟基、氰基、乙烯基、苯基、卤素、$-X-C_1-C_8$ 烷基或 $-X-$ 苯基取代的 C_1-C_8 烷基时,所述的 C_1-C_8 烷基,与 $-X-C_1-C_8$ 烷基一样,可以是直链或从 C_3 支化的。适当的烷基是如上所列出的那些基团。

R_3 和 R_4 优选的是被羟基、氰或 $-X-C_1-C_4$ 烷基基团(其中 X 是式 $-O-$、$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$、$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$ 或 $-C-\overset{\overset{O}{\|}}{O}-$ 的连接基团取代的 C_1-C_4 烷基。特别优选的连接基团 X 是式 $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ 或 $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$ 的基团。

R_3 和 R_4,与连接的氮原子一起,也可以是杂环基,代表性地是

吡咯烷并、哌啶子基、吗啉代或哌嗪并。

当 R_5 是被卤素、氰基、苯基或 C_1—C_3 烷氧基取代的 C_1—C_3 烷基时，所述的 C_1—C_3 烷基，与 C_1—C_3 烷氧基相似，也可以是直链或从 C_3 支化的。适当的烷基是如上所列出的那些基团。

当 R_6 是被卤素、氰基或苯基取代的 C_1—C_4 烷基时，所述的 C_1—C_4 烷基可以是直链或从 C_3 支化的。适当的烷基是如上所列出的那些基团。

卤素代表性地是氟、溴或优选的氯。

R_2、R_3、R_4、R_5 和 R_6 可以带有一个或几个上面所列出的取代基。

取代的 R_2 的说明性实例是氯代乙氧基、氰基乙氧基或 2—乙氧基乙氧基。

取代的 R_3 和 R_4 的说明性实例是羟基乙基、羟基丙基、氯乙基、2—羟基—3—氯丙基、烯丙基、氰基乙基、氯乙基碳酰氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基丙基、甲氧基羰基乙基、乙氧基羰基乙基、乙酰氧基乙基、丙酰氧基乙基、甲氧基碳酰氧基乙基、乙氧基碳酰氧 基乙基、丁基氨基碳酰氧基乙基或氯乙基氨基碳酰氧基乙基。

取代的 R_5 的说明性实例是氯乙基、氰乙基苄基或甲氧基乙基。

取代的 R_6 的说明性实例是氯乙基、氰乙基或苄基。

特别适宜的新染料是式(1)的那些染料，其中 R_1 是氢、甲基或 $NH—CO—R_5'$，而 R_5' 是未被取代的 C_1—C_3 烷基或被氯或氰基取代的 C_1—C_3 烷基；

或 R_2 是氢、氯、甲基或甲氧基；

或 R_3 是未被取代的 C_1-C_4 烷基或是被羟基、氯、氰基、苯基或 $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_1-C_8$ 烷基取代的 C_1-C_4 烷基，而 $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_1-C_8$ 烷基又是被氯取代的；

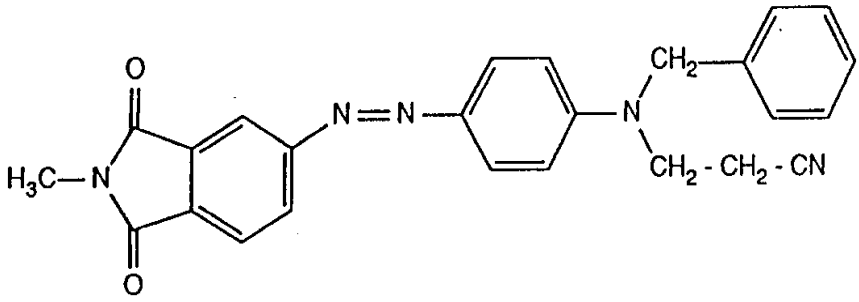
或 R_4 是氢或未被取代的 C_1-C_4 烷基或是被羟基、氯、氰基、$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_1-C_8$ 烷基或苯基取代的 C_1-C_4 烷基。

其它特别适宜的新的染料是式(1)的那些染料，其中 R_1 是氢、甲基、氯、$NH-CO-CH_3$、$NH-CO-CH_2-CH_3$、$NH-CO-CH_2-CH_2Cl$、$O-SO_2-CH_3$ 或 $O-SO_2-C_6H_5$；R_2 是氢、甲基、甲氧基或氯；R_3 是甲基、乙基、丙基、CH_2-CH_2-CN，CH_2-CH_2-OH，CH_2-CH_2Cl，$CH_2-C_6H_5$，$CH_2-CH(OH)-CH_3$、$CH_2-OH=CH_2$，$CH_2-CH(OH)-CH_2Cl$，$CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$，$CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2Cl$，$CH_2-\underset{\underset{O-COCH_3}{|}}{CH}-CH_3$ 或 $CH_2-\underset{\underset{O-COCH_3}{|}}{CH}-CH_2Cl$；和 R_4 是氢、乙基、丙基、CH_2-CH_2-CN，CH_2-CH_2-OH，$CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$，或 $CH_2-C_6H_5$。

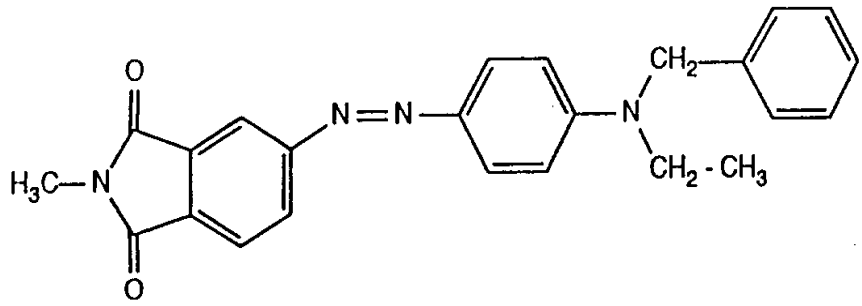
R_3 最优选的是甲基、乙基或是被氰基或苯基取代的 C_1-C_4 烷基。

R_4 最优选的是甲基、乙基或是被氰基或苯基取代的 C_1-C_4 烷基。

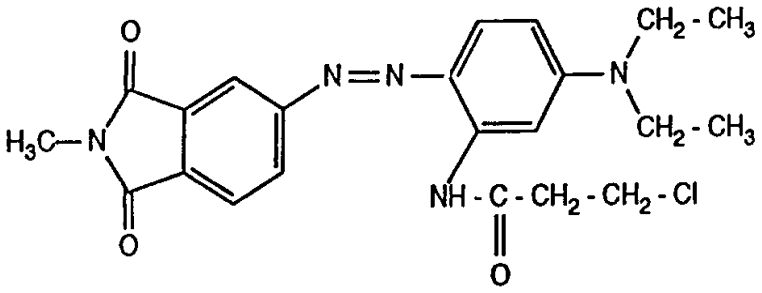
本发明的特别优选的实施方案涉及下式的偶氮染料。



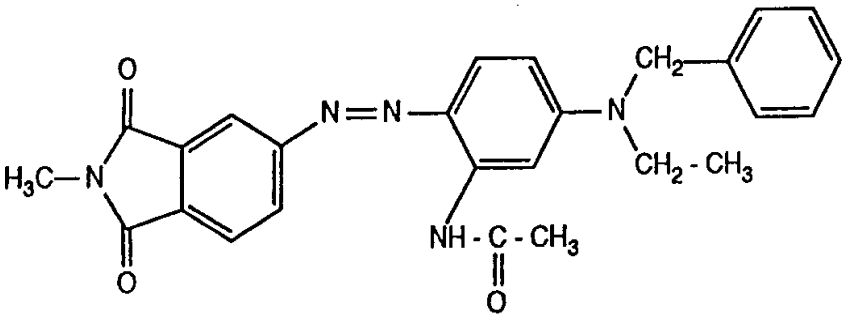
(2),



(3),



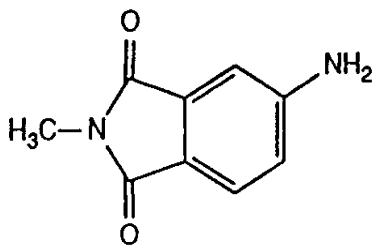
(4) 和



(5).

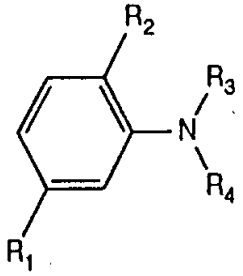
本发明进一步涉及新染料的制备方法。

该方法包括将式(6)的苯邻二甲酰亚胺重氮化



(6)

和将如此制得的重氮化合物与式(7)的偶联成分进行偶联



(7),

其中 R_1、R_2、R_3 和 R_4 如在式(1)中所定义的。

式(6)和式(7)的化合物是已知的或能用本身是已知的方法来制备，重氮化反应和偶联反应能按通常的方法进行。

式(1)的染料，其中 R_1、R_2 或 R_3 是式—亚烷基—X—烷基的基团，也可如下制备：首先制备含有这些基团(代表性地含有羟基烷基)的前体的染料，然后将此前体转化成式—亚烷基—X—烷基。

式(1)的新的化合物能够用作半合成的，特别是合成的疏水性纤维材料，尤其是织物的染色和印花的染料。含有这样的半合成或合成的疏水性织物的混纺织物也可用这些新的化合物进行染色和印花。

半合成织物特别是指二代乙酸盐和三乙酸纤维素。

合成的疏水性织物主要含有线性芳香聚酯类，代表性地是对苯二甲酸和二醇类，尤其是乙二醇的聚酯或对苯二甲酸和1，4—二

(羟甲基)环己烷的缩合物;还包括聚碳酸酯类,代表性地是α,α—二甲基—4,4′—二羟基—二苯基甲烷和光气的聚碳酸酯;也包括以聚氟乙烯和聚酰胺为基体的纤维。

新的化合物施用在织物上可用已知的染色方法来进行。代表性地、聚酯纤维材料在常规的阴离子或非离子分散剂和如果需要,常规载体存在下用水分散液于80—140℃的温度范围下以尽染法进行染色。纤维素二代乙酸盐优选在大约65—85℃的温度范围下染色,而三乙酸纤维素的染色温度范围可高达115℃。

新的染料对于同时存在于染色浴中的羊毛和棉不进行染色,或只是最低限度地进行染色良好防染,因而它们也很适于染色聚酯羊毛和聚酯/纤维素混纺纤维。

新的染料适合于热溶染色法、尽染法和印花法。

织物材料可以不同的形式存在,例如,纤维、长丝或无纺织物、纺织织物或编织织物。

在新的染料使用前将其转化成染料组合物是有用的。为此,将染料研磨成平均粒度为0.1—10微米。可以在分散剂存在下进行研磨。代表性地,干燥的染料与分散剂一起研磨或将干燥的染料与分散剂一起揉合成糊状物,然后真空干燥或喷雾干燥。加入水后,这样制得的组合物能被用来制备印花浆和染色浴。

通常的增稠剂被用于印花,代表性地改性的或非改性的天然产物如藻酸盐、*British*树脂、阿拉伯树胶、结晶树胶、角豆树胶、西黄著

胶、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、淀粉或合成产物，例如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸或它们的共聚物或聚乙烯醇。

新的染料可从深浅一致的黄色到紫色对上列材料，特别是聚酯材料进行染色，其使用坚牢度性能极好，尤其是对光、热固化、对折、氯处理和湿处理的坚牢度良好，例如对水出汗和洗涤的坚牢度。着色物对摩擦也具有极好的坚牢度，这样获得的着色物对热泳移的良好坚牢度也是显著的。

此外，这些新染料非常适于与其它染料一起产生结合色。很容易理解这些新染料彼此间的混合物也可以使用。

本发明涉及式(1)的新的偶氮化合物的上述应用以及对半合成或合成的疏水性纤维材料，特别是纺织材料，和染色或印花方法，该方法包括 将 一种或几种式(1) 的化合物施用于或掺混于所述的材料中。这种疏水性纤维材料优选地是 纺织聚酯材料。可以用新方法处理的其它底物以及优选的工艺条件在上面详细叙述新的化合物的应用中已经讨论过。

本 发明也涉及用所述方法进行染色或印染花的疏水性纤维材料，优选的是聚酯纺织材料。

式(1)的新染料也适用于现代记录方法，如热转移印花。

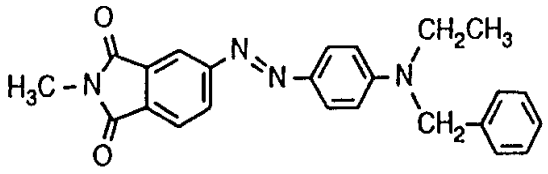
下列实施例旨在进一步说明本发明。除非特别说明，份数和百分数均按重量计。

实施例 1

在20℃以下将30份98%硫酸滴加到80份含有1份(体积)丙酸和5份(体积)乙酸的酸混合物中。在15℃以下向该溶液中滴加17.4份40%的亚硝基硫酸。将此溶液冷却至0—5℃,然后在30分钟内向该溶液中加入8.8份4—氨基—*N*—甲基苯邻二甲酰亚胺。然后向该溶液中进一步加入50份含有1份(体积)丙酸和5份(体积)乙酸的酸混合物,在0—5℃将反应混合物搅拌2小时。当重氮反应完全时,加入1份尿素并将此批量产物进一步搅拌15分钟。

将10.5份偶联组分*N*—乙基—*N*—苄基苯胺溶于50份含有1份(体积)丙酸和5份(体积)乙酸的酸混合物中。向该溶液中加入30份冰以降低温度。

将重氮化混合物转移至该溶液中。搅拌30分钟后,用30% *NaOH* 将 *pH* 调节到1,进一步搅拌60分钟后将 *pH* 调节到4.5。然后用水将偶氮染料完全沉淀出来,过滤分离,用水洗并干燥,得到20份下式的偶氮染料。

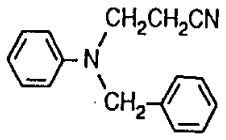
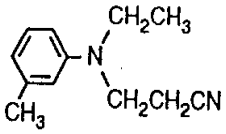
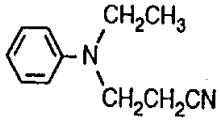
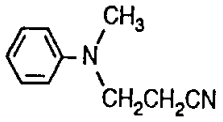
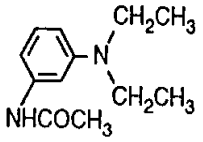
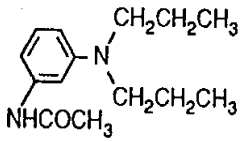
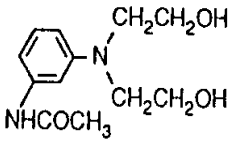
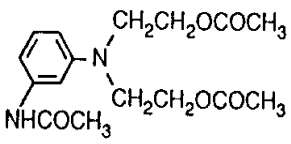


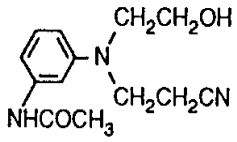
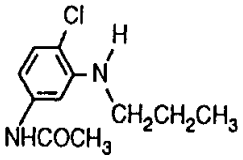
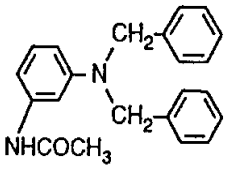
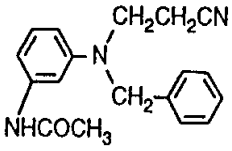
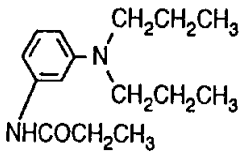
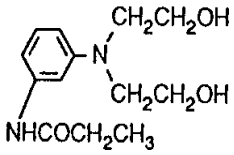
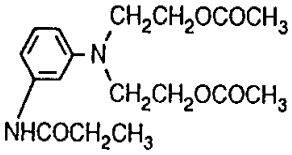
该偶氮染料将聚酯染色成亮橙色。

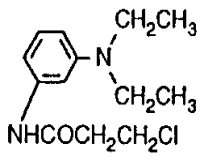
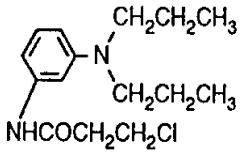
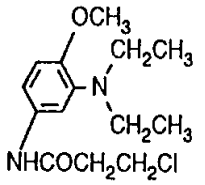
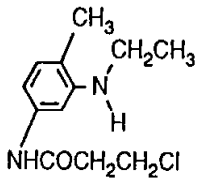
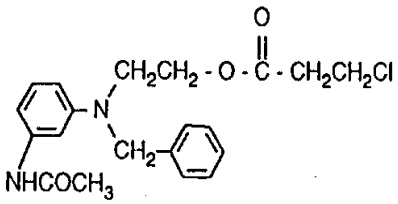
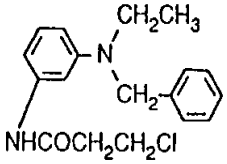
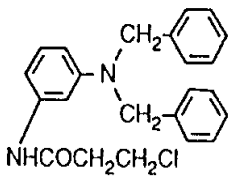
通过将染料淤浆于热的乙醇中和然后冷却,过滤并用乙醇洗涤染料可以将染料进一步纯化。

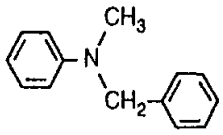
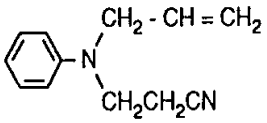
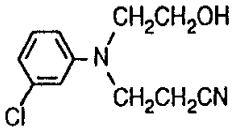
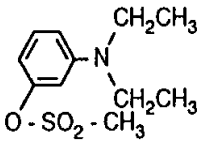
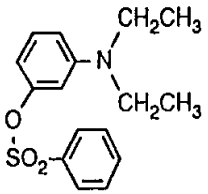
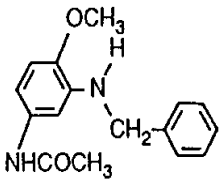
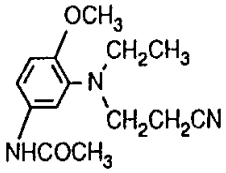
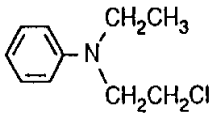
通常与上述方法一致，表1中所列出的偶联组分能被用来替代*N*—乙基—*N*—苄基苯胺。

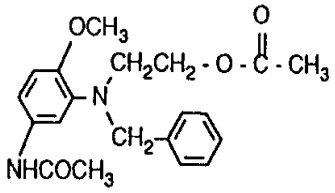
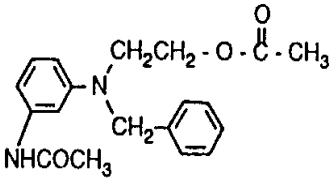
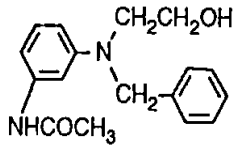
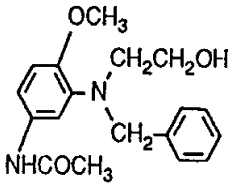
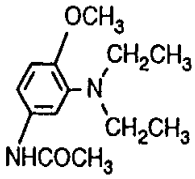
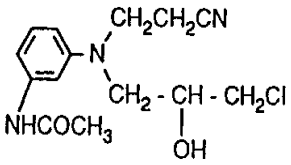
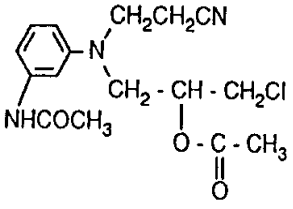
表 1

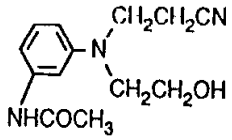
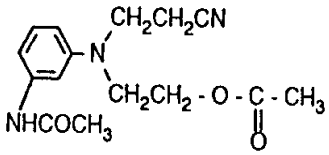
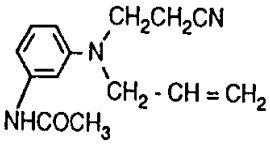
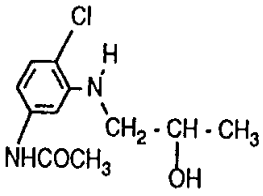
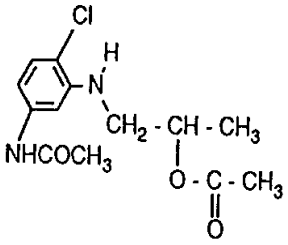
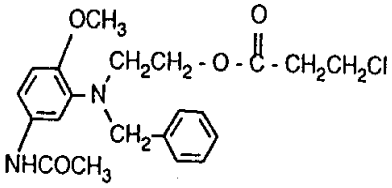
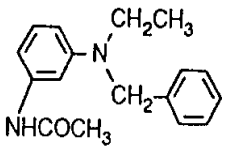
实施例	偶联组分	色泽
2		亮橙
3		亮橙
4		亮橙
5		亮橙
6		鲜红
7		鲜红
8		红
9		橙

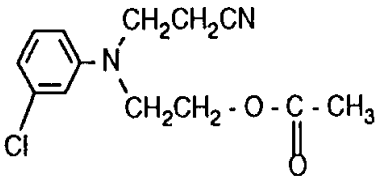
10		橙
11		亮橙
12		橙
13		橙
14		鲜红
15		红
16		橙

17		鲜红
18		鲜红
19		深红
20		鲜红
21		橙
22		鲜红
23		橙

24		亮橙
25		亮橙
26		亮橙
27		橙
28		亮橙
29		亮橙
30		红
31		橙

32		红
33		橙
34		鲜红
35		红
36		深红
37		橙
38		橙

39		橙
40		橙
41		橙
42		橙
43		橙
44		红
45		鲜红

46  亮橙

实施例 47

将 1 克实施例 1 中所述的染料与 17 克水和 2 克商业上可得到的二萘甲烷二磺酸盐型分散剂一起在砂磨中研磨并转化成 5%的水分散液。用该组合物于 130℃下以高温尽染法在聚酯织物上制成 1%着色物(按颜料和底物计),然后对该着色物进行还原性洗净残色的处理。如此获得的红色着色物具有非常好的使用坚牢度性能,特别是,对热泳移的坚牢度极好。

当聚酯织物用这种染料以热溶染色法(10 克/升染料、液体摄取 50%,固定温度 210℃)染色时可以获得同样良好的坚牢度性能。

为了测试它对热泳移的坚牢度,染色的织物用二硬脂酰二亚乙基三胺型纺织品软化剂进行修整,然后加热 40 秒钟至 165℃。然后将测试样品对摩擦和洗涤(60℃)的坚牢度。