



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101107325 B

(45) 授权公告日 2010.06.23

(21) 申请号 200680002836.9

(22) 申请日 2006.01.11

(30) 优先权数据

05100388.7 2005.01.21 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.07.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/050141 2006.01.11

(87) PCT申请的公布数据

W02006/077189 EN 2006.07.27

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 H·劳滕巴克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 刘维升 李连涛

(56) 对比文件

JP 特开 2002-121431 A, 2002.04.23, 说明书第 [0005] 到 [0008] 段.

US 6120561 A, 2000.09.19, 实施例 1-2.

US 4111649, 1978.09.05, 实施例 10-13.

JP 昭 58-174461 A, 1983.10.13, 说明书第 3 页第 3 栏到第 5 页第 2 栏.

JP 平 3-769 A, 1991.01.07, 说明书第 2 页第 2 栏.

US 5366543 A, 1994.11.22, 说明书第 1 页第 1 栏第 49 行到第 2 栏第 46 行.

JP 昭 58-176277 A, 1983.10.15, 说明书第 3 页第 3 栏到第 5 页第 1 栏.

US 2775582, 1956.12.25, 实施例 1-4.

US 2583519, 1952.01.22, 实施例 1.

JP 特开平 10-195320 A, 1998.07.28, 说明书第 [0005] 到 [0012] 段.

审查员 吴宏霞

(51) Int. Cl.

C09B 29/30 (2006.01)

C09B 31/08 (2006.01)

C09B 31/22 (2006.01)

C09B 33/048 (2006.01)

C09B 33/22 (2006.01)

C09B 33/28 (2006.01)

D21H 21/28 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 9 页

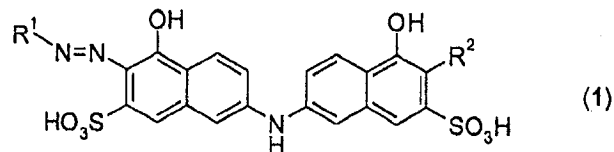
(54) 发明名称

6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物

(57) 摘要

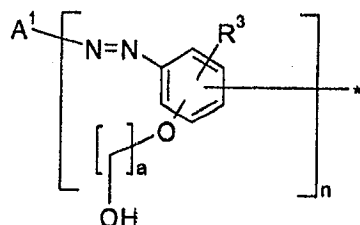
本发明提供了 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物,它们作为染料的应用,其染色的纸以及包含它们的配方。

1. 下式 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物



其中

R^1 代表



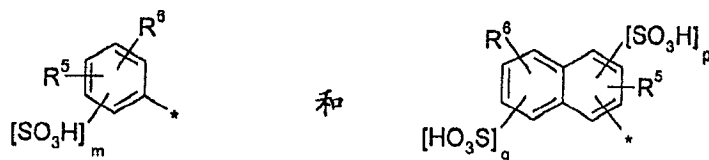
其中

a 是 1-4,

n 是 0 或 1,

R^3 代表氢或 C_{1-4} -烷基,

如果 n 为 1, A^1 选自如下的基团:

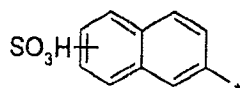


其中

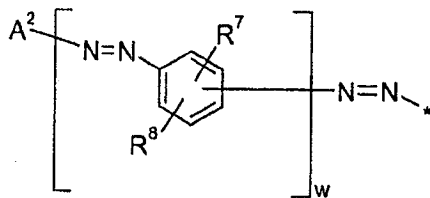
m , p 和 q 是相同的或不同的, 其是 0, 1 或 2,

R^5 和 R^6 是相同或不同的, 代表氢、羟基或硝基,

如果 n 是 0, A^1 是



R^2 代表 H 或

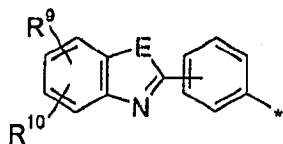


其中

w 是 0 或 1,

R^7 和 R^8 是相同或不同的, 代表氢、 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基, 其中 C_{1-4} -烷氧基可被羟基取代,

A^2 或者代表 A^1 , 或者代表

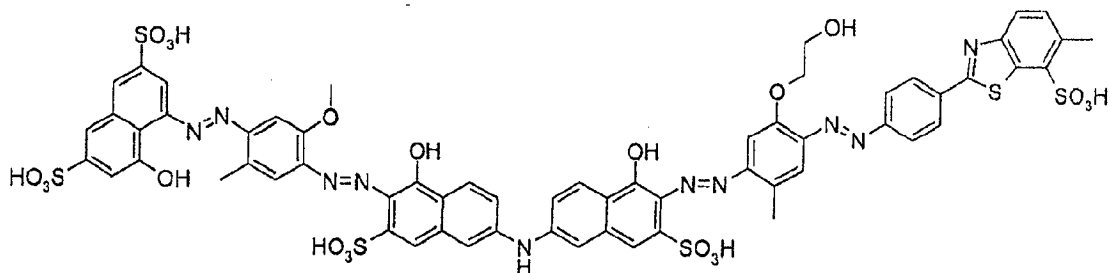


其中

R^9 和 R^{10} 是相同或不同的,代表氢、 C_{1-4} -烷基或磺基,

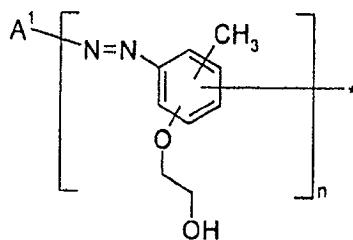
E 代表硫;

或下式的 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物



2. 根据权利要求 1 所述式 16-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物,其中

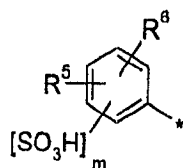
R^1 代表



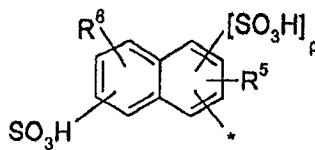
其中

n 是 0 或 1,

如果 n 是 1, A^1 选自以下的基团



和



其中

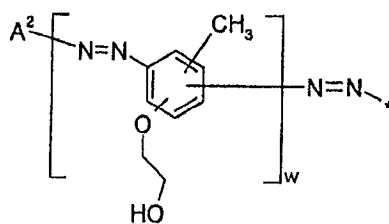
m 是 1 或 2,

p 是 0 或 1,

R^5 是氢或硝基,

R^6 是氢或羟基,

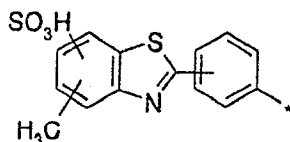
R^2 代表 H 或



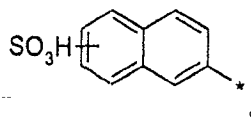
其中

w 是 0 或 1,

A² 或者代表 A¹, 或者是以下基团



3. 根据权利要求 1 所述式 16- 偶氮 -5,5'-二羟基 -7,7'-二磺基 -2,2'-二萘胺衍生物, 其中, n 是 0, R¹ 和 R² 都是



4. 根据权利要求 1 所述的 6- 偶氮 -5,5'-二羟基 -7,7'-二磺基 -2,2'-二萘胺衍生物在天然的或合成材料染色中的应用。

5. 根据权利要求 1 所述的 6- 偶氮 -5,5'-二羟基 -7,7'-二磺基 -2,2'-二萘胺衍生物在染色纸中的应用。

6. 由权利要求 1 所述的 6- 偶氮 -5,5'-二羟基 -7,7'-二磺基 -2,2'-二萘胺衍生物所染色的纸。

7. 一种含水组合物, 其包含权利要求 1 所述的 6- 偶氮 -5,5'-二羟基 -7,7'-二磺基 -2,2'-二萘胺衍生物。

8. 一种固体组合物, 其包含权利要求 1 所述的 6- 偶氮 -5,5'-二羟基 -7,7'-二磺基 -2,2'-二萘胺衍生物。

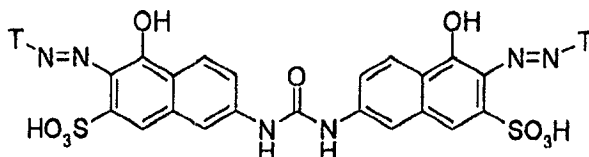
6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物

[0001] 本发明涉及 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物、其作为染料的应用,染色的纸张和包含它们的配方 (formulations)。

[0002] 已知的染料是具有两个 7-氨基-3-偶氮-4-羟基-2-萘磺酸单元的化合物。

[0003] 例如, DE 196 15 260 A1 公开了染料的分子式

[0004]

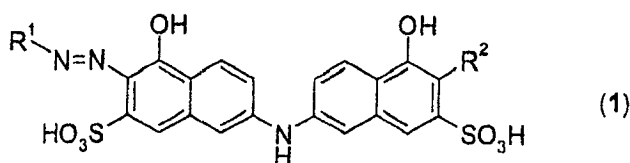


[0005] 其中两个 7-氨基-3-偶氮-4-羟基-2-萘磺酸单元是由脲基团连接的。

[0006] 本发明的目的是提供具有两个 7-氨基-3-偶氮-4-羟基-2-萘磺酸单元的新型染料,该染料能够用于染色天然或合成的材料,特别地可用于纸张。此染料显示了很好的色强度、光亮度以及直染性 (substantivity)。

[0007] 本发明 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物具有下述分子式

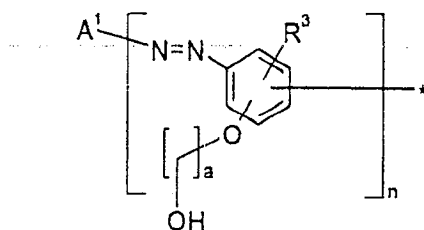
[0008]



[0009] 其中

[0010] R¹ 代表

[0011]



[0012] 其中

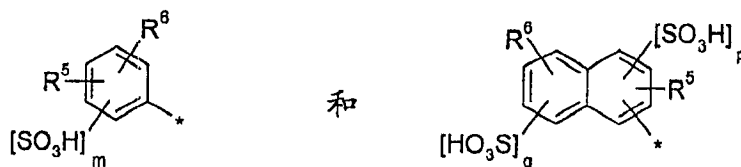
[0013] a 是 1-4,

[0014] n 是 0 或 1,

[0015] R³ 代表氢, C₁₋₄-烷基, C₃₋₆-环烷基, 芳烷基, 苯基, C₁₋₄-烷氧基, 磺基, 羟基, 硝基, 卤素, C₁₋₄-烷羰基, 羧基, 氨基甲酰基, C₁₋₄-烷氧基羰基, C₁₋₄-烷氨基羰基, 氰基, 氨基, 脲基或者 NHCOC₁₋₄-烷基, 其中 C₁₋₄-烷基和 C₁₋₄-烷氧基可被羟基或 C₁₋₄-烷氧基所取代, 苯基可被 C₁₋₄-烷基, C₁₋₄-烷氧基, 磺基, 羟基, 硝基, 卤素或羧基取代, 和

[0016] 如果 n 为 1, A¹ 选自包含了以下的基团:

[0017]



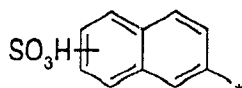
[0018] 其中

[0019] m, p 和 q 是相同的或不同的, 它们是 0, 1 或 2,

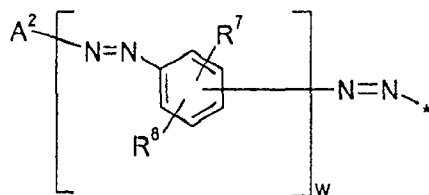
[0020] R^5 和 R^6 是相同或不同的, 代表氢, C_{1-4} -烷基, C_{3-6} -环烷基, 芳烷基, 苯基, C_{1-4} -烷氧基, 磺基, 羟基, 硝基, 卤素, C_{1-4} -烷羰基, 羧基, 氨基甲酰基, C_{1-4} -烷氧基羰基, C_{1-4} -烷氨基羰基, 氰基, 氨基, 脲基或者 $NHCOC_{1-4}$ -烷基, 其中 C_{1-4} -烷基和 C_{1-4} -烷氧基可被羟基或 C_{1-4} -烷氧基所取代, 苯基可被 C_{1-4} -烷基, C_{1-4} -烷氧基, 磺基, 羟基, 硝基, 卤素或羧基取代, 和

[0021] 如果 n 是 0, A^1 是

[0022]

[0023] R^2 代表 H 或

[0024]



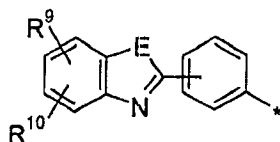
[0025] 其中

[0026] w 是 0 或 1,

[0027] R^7 和 R^8 是相同或不同的, 代表氢, C_{1-4} -烷基, C_{3-6} -环烷基, 芳烷基, 苯基, C_{1-4} -烷氧基, 磺基, 羟基, 硝基, 卤素, C_{1-4} -烷羰基, 羧基, 氨基甲酰基, C_{1-4} -烷氧基羰基, C_{1-4} -烷氨基羰基, 氰基, 氨基, 脲基或者 $NHCOC_{1-4}$ -烷基, 其中 C_{1-4} -烷基和 C_{1-4} -烷氧基可被羟基或 C_{1-4} -烷氧基所取代, 苯基可被 C_{1-4} -烷基, C_{1-4} -烷氧基, 磺基, 羟基, 硝基, 卤素或羧基取代, 和

[0028] A^2 或者代表 A^1 , A^1 具有本发明 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物 1 所示含义, 或者代表

[0029]



[0030] 其中

[0031] R^9 和 R^{10} 是相同或不同的, 代表氢、 C_{1-4} -烷基, C_{1-4} -烷氧基, 磺基、羟基、硝基或羧基,

[0032] E 代表硫或 NH。

[0033] C_{1-4} -烷基是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 仲丁基, 叔丁基, 异丁基。 C_{1-4} -烷氧基是甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 丁氧基, 仲丁氧基, 叔丁氧基或异丁氧基。 C_{3-6} -环烷基

是环丙基,环丁基,环戊基或环己基。芳烷基是苄基或 2- 苄乙基。 C_{1-4} - 烷氧基是甲氧基,乙氧基,丙氧基,异丙氧基,丁氧基,仲丁氧基,叔丁氧基或异丁氧基。卤素可以是氟,溴,氯或碘。

[0034] 优选:

[0035] R^3 优选代表氢, C_{1-4} - 烷基, C_{1-4} - 烷氧基,磺基,羟基,硝基或羧基,其中 C_{1-4} - 烷基和 C_{1-4} - 烷氧基可被羟基取代。

[0036] 更优选 R^3 代表 C_{1-4} - 烷基,例如,甲基。

[0037] R^5 和 R^6 是相同的或不同的,代表氢, C_{1-4} - 烷基, C_{1-4} - 烷氧基,羟基,硝基或羧基,其中 C_{1-4} - 烷基和 C_{1-4} - 烷氧基可被羟基取代。

[0038] 更优选, R^5 和 R^6 是相同的或不同的,代表氢, C_{1-4} - 烷基,硝基或羟基。

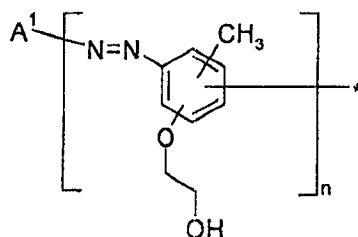
[0039] R^7 和 R^8 是相同的或不同的,代表氢, C_{1-4} - 烷基, C_{1-4} - 烷氧基,羟基,硝基或羧基,其中 C_{1-4} - 烷基和 C_{1-4} - 烷氧基可被羟基取代。

[0040] 更优选, R^7 代表 C_{1-4} - 烷基,它也可被羟基取代, R^8 是 C_{1-4} - 烷基。

[0041] 甚至更优选是:分子式为 1 的 6- 偶氮 -7- 氨基 -4- 羟基 -2- 二萘磺酸衍生物,其中

[0042] R^1 代表

[0043]

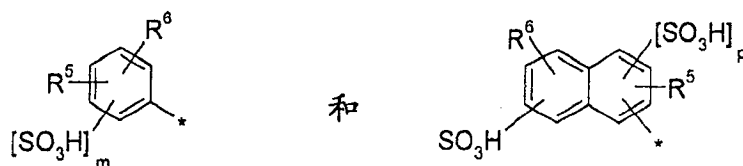


[0044] 其中

[0045] n 是 0 或 1,

[0046] 如果 n 是 1, A^1 选自以下基团

[0047]



[0048] 其中

[0049] m 是 1 或 2,

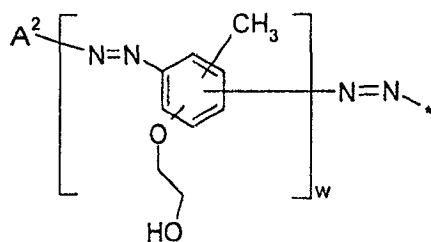
[0050] p 是 0 或 1,

[0051] R^5 是氢,甲基或硝基,

[0052] R^6 是氢或羟基,

[0053] R^2 代表 H 或

[0054]

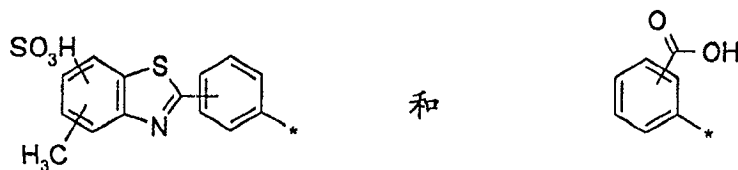


[0055] 其中

[0056] w 是 0 或 1,

[0057] A^2 或者代表上面所述的 A^1 , 或者选自以下基团

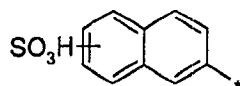
[0058]



[0059] 最优选的是: 分子式为 1 的 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物, 其中

[0060] n 是 0 以及 R^1 和 R^2 都为

[0061]



[0062] 本发明的另一部分是 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物 1 作为染料在染色天然或者合成的材料, 例如纸, 纤维素, 聚酰胺, 皮革或玻璃纤维中的应用。优选, 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物 1 用于染色纸张。

[0063] 用 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物 1 染色的纸也是本发明的一部分。

[0064] 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物 1 能够以含水或固态配方应用于材料, 优选是纸。

[0065] 包含 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物 1 的含水和固态配方也是本发明一部分。

[0066] 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物 1 的固态配方是粉末状或颗粒状材料, 其中包括助剂。作为助剂的实例, 增溶剂例如尿素, 扩充剂例如糊精, 芒硝或氯化钠, 螯合剂例如磷酸四钠, 以及分散剂和防尘剂。

[0067] 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物 1 的含水配方也包含助剂。用于含水配方的助剂的例子如增溶剂例如 ϵ -己内酰胺或尿素, 有机溶剂例如乙二醇、聚乙二醇或聚丙二醇、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、乙酰胺、链烷醇胺或聚乙二醇胺。此外用于含水配方的助剂还有黏度改性剂、防沫剂或分散剂。

[0068] 优选, 含水配方是基于溶液的重量计, 重量百分比为 5% 到 30% 的 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物 1 的水溶液。这些浓缩的液体也包含低量的无机盐, 其可通过已知方法获得, 例如反渗透。

[0069] 6-偶氮-5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺衍生物 1 是染料, 它可显示

极好的色强度、亮度和直染性。

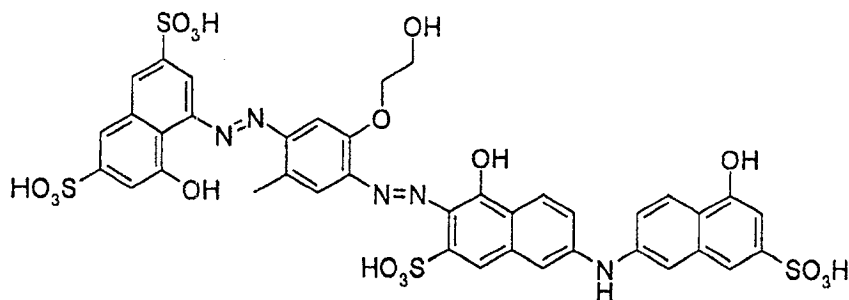
[0070] 基于 $-O-[(CH)_2]_a-OH$ 基团, 化合物是低致癌物。

实施例

[0071] 实施例 1

[0072] 制备

[0073]



[0074] 在室温下取 75.8mL 46% (w/v) 的亚硝酸钠加入到 123g 49.7% (w/w) 的 4-[(4-氨基-5-羟基乙氧基-邻-甲苯基)偶氮]-5-羟基萘-2,7-二磺酸于 600mL 淡化水的悬浮液中。所得溶液被冷却到 10℃, 然后于 90 分钟内添加到 195.5mL 浓盐酸的 200mL 淡化水溶液中。反应混合物于室温下继续搅拌 60 分钟。加入氨基磺酸去掉过量的亚硝酸盐。

[0075] 在室温下, 于 90 分钟内将所得溶液加入到 92g 91.24% (w/w) 的 5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺于 300mL 淡化水的悬浮液中, 在 pH 值为 9.0 的情况下。反应混合物在室温下搅拌过夜。

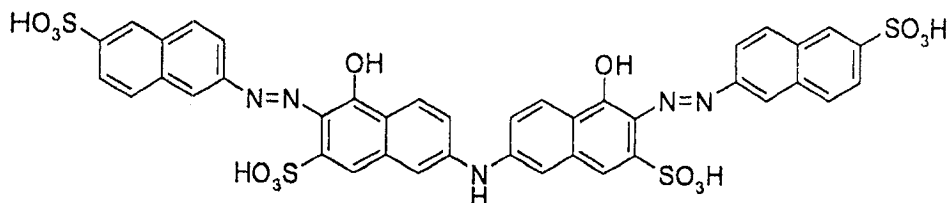
[0076] 167mL 50% (w/v) 的氢氧化钠添加到溶液中。反应混合物加热到 90℃ 反应 2 小时。之后混合物冷却到室温, 调节 pH 值到 7.3。在室温下加入异丙醇 600mL。过滤所得沉淀物并在 80℃ 真空下干燥, 得产物 152g, 产率 69%。

[0077] 4-[(4-氨基-5-羟基乙氧基-邻-甲苯基)偶氮]-5-羟基萘-2,7-二磺酸的制备类似于实施例 3。

[0078] 实施例 2

[0079] 制备

[0080]



[0081] 取 24.49mL 浓盐酸加入到 23.5g 95% 的 6-氨基-2-萘磺酸于 140mL 盐水的悬浮液中, 在 10℃ 下, 15.16mL 46% (w/v) 的亚硝酸钠于 20 分钟内被加入。混合物用 50mL 盐水稀释并继续搅拌 30 分钟。

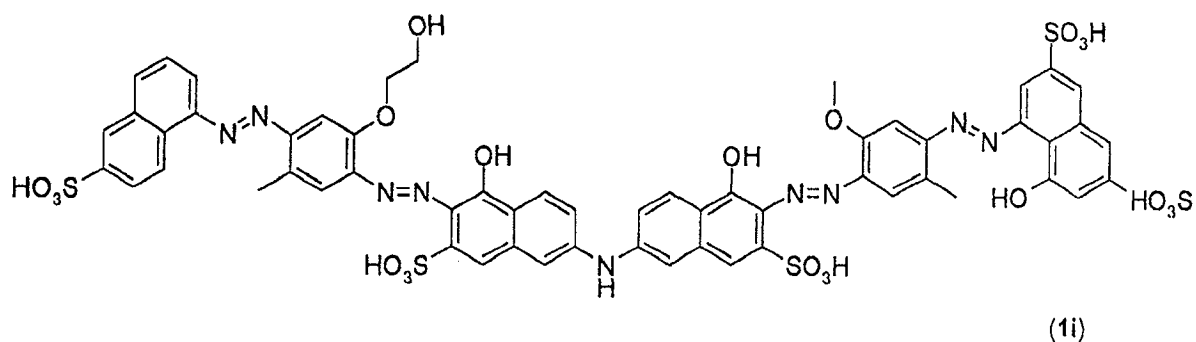
[0082] 在 10℃, 于 90 分钟内所得溶液被添加到 25.29g 91.24% (w/w) 的 5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺的淡化水 (250mL) 的悬浮液中, 在 pH 值 8.2 情况下。反应混合物被加热到室温。加入 500mL 异丙醇并搅拌 15 分钟。过滤并将沉淀干燥, 得产物

37.88g。

[0083] 实施例 3

[0084] 制备

[0085]

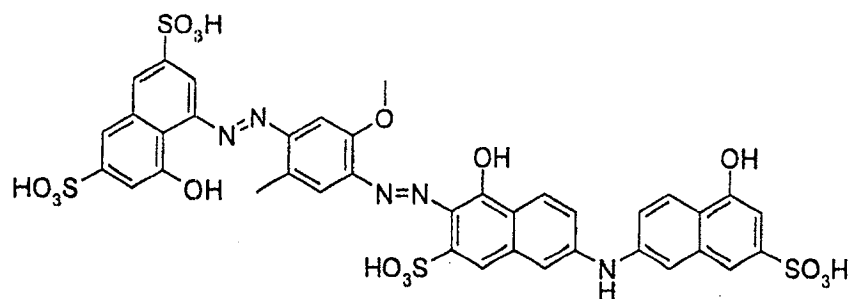


[0086] 室温下取 24.49mL 浓盐酸加入到 97.2% 的 1-氨基-6-萘磺酸 (11.41g) 于盐水 (60ml) 的悬浮液中, 46% (w/v) 的亚硝酸钠 (7.58mL) 在 10℃ 30 分钟内被添加。加入氨基磺酸去除过量的亚硝酸盐, pH 值调整到 2.1。2-(2'-羟乙氧基)-5-甲基苯胺 (8.6g) 在 50ml 淡化水中的溶液 pH 值为 1.8, 将其在 10 分钟内加入到所得溶液中。

[0087] 混合物的 pH 值慢慢升至 5。混合物被过滤, 滤液用 46% (w/v) 的亚硝酸钠 (7.58mL) 处理, 然后被加到浓盐酸 (24.49mL) 的 50mL 淡化水溶液中。混合物继续搅拌 1 小时, 过量的亚硝酸盐通过加入氨基磺酸去掉。

[0088] 此溶液在室温下, 50 分钟内被加到下面化合物在 100ml 的 pH 为 8 的淡化水溶液中,

[0089]



[0090] 混合物在室温下搅拌 1 小时后, 加入 500mL 异丙醇。该混合物被过滤, 沉淀物烘干得产物 48.89g。

[0091] 上面化合物的制备如下所示:

[0092] 室温下取 46% (w/v) 亚硝酸钠 (75.8mL) 加入到 49.7% (w/w) 4-[(4-氨基-5-甲氧基-邻-甲苯基)偶氮]-5-羟基萘-2,7-二磺酸 (611.27g) 的 600mL 淡化水溶液中。所得溶液被冷却到 10℃, 于 90 分钟内被加到 195.5mL 浓盐酸于 200mL 的淡化水溶液中。反应混合物在室温下继续搅拌 60 分钟。过量的亚硝酸盐通过加入氨基磺酸去掉。

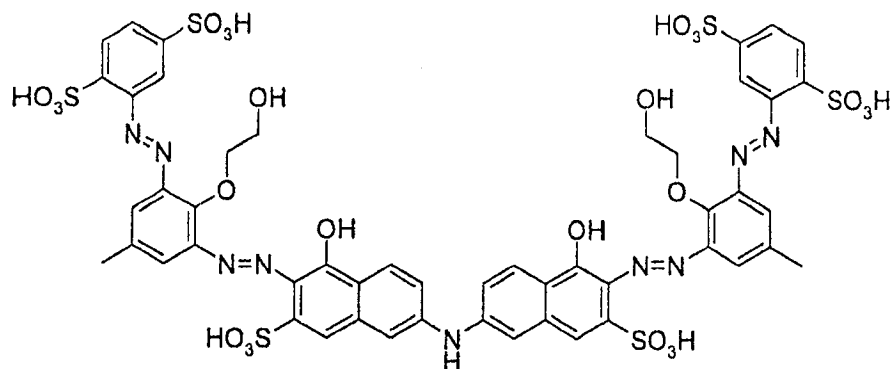
[0093] 室温 pH 为 9 下取所得溶液于 90 分钟内添加到 5,5'-二羟基-7,7'-二磺基-2,2'-二萘胺 (91.24% (w/w), 252.89g) 的淡化水 (300mL) 的悬浮液中。反应混合物于室温下搅拌一夜。

[0094] 取 NaOH(50% (w/v), 167mL) 加入此溶液, 反应混合物在 90℃ 加热 2 小时。然后混合物冷却到室温, pH 调整到 7.3, 在室温下加入异丙醇 (600mL)。所得沉淀过滤, 真空下 80℃ 烘干, 得产物 400.2g。

[0095] 用类似方法制备:

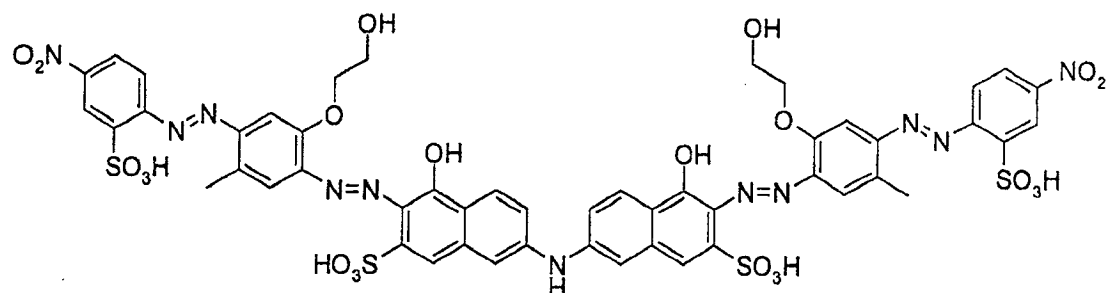
[0096] 实施例 4

[0097]



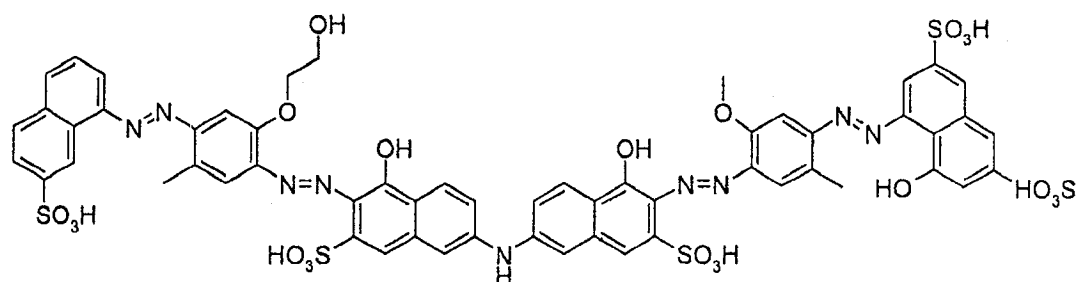
[0098] 实施例 5

[0099]



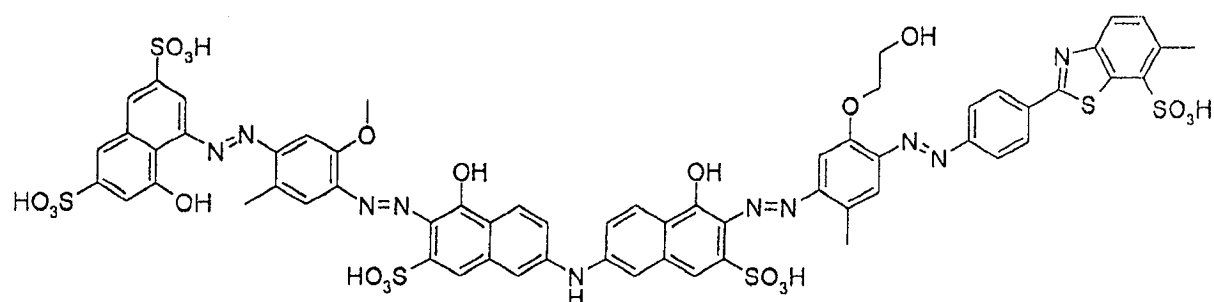
[0100] 实施例 6

[0101]



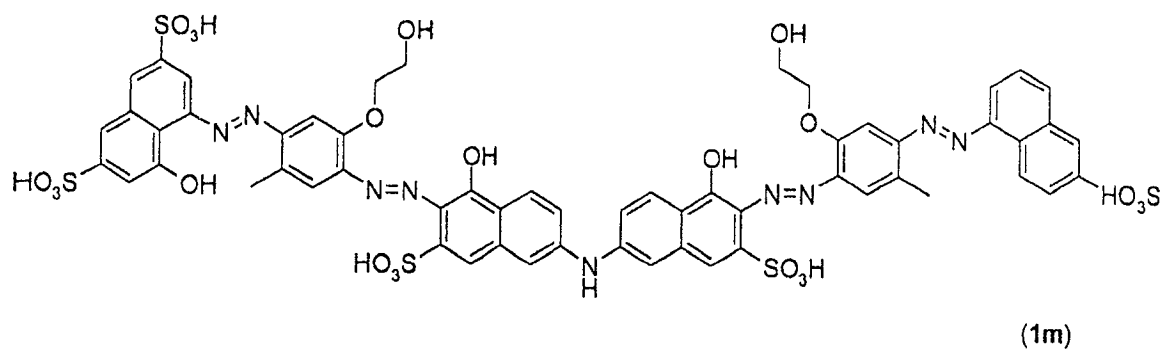
[0102] 实施例 7

[0103]



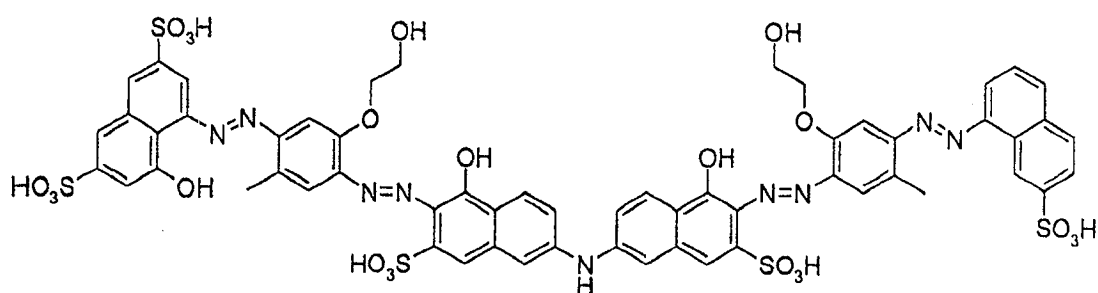
[0104] 实施例 8

[0105]



[0106] 实施例 9

[0107]

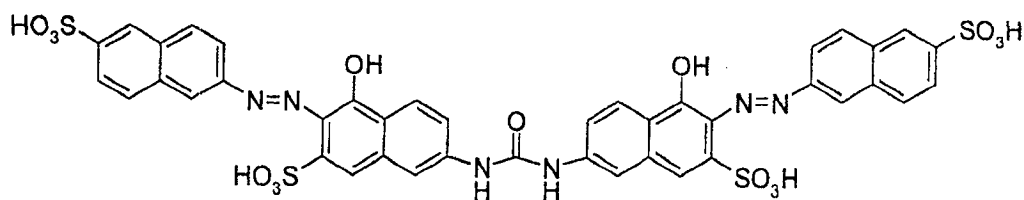


[0108] 应用实施例：

[0109] 在规定时间内（例如 15 分钟），纸浆与染料在标准的应用条件下进行搅拌。如果必要，固定剂如 Tinofix WSP 会被添加。通过纸页成型器，纸浆将被制成手抄纸并且随后烘干。调整染料的剂量，使之达到规定的色深度，例如（参照深度）RD 0.2。

[0110] 如果对于可比较的脲基桥联染料（urea bridge dye），

[0111]



[0112] 使用 0.3% 的干燥的染料。对于双-J- 酸化合物，只需 0.24% 就可达到此深度。

[0113] 竭染率 (degree of exhaustion) 由内部方法测定。

[0114] 根据评估兰色标度的 ISO 105 B02 标准，耐光度 (light fastness) 通过耐光度器评价。

[0115] 通过 Helios CFU 测定色强度，色强度为参照深度 (RD) 0.2。

[0116] CIE 实验室整理并测量出染料的竭染率。

[0117] 结果见表 1

[0118]

实施例	竭染率%	耐光度	C 值 (亮度)	色彩
2	96	1	41.7	342
3	92	2-3	22.6	262
4	91	1+	27	273
5	93	-2	28.8	282
6	94	-4	23.2	259
7	87	-3	19.1	271
8	96	2-3	24.6	278
9	96	-3	25.1	272

[0119] 表格显示使用实施例 2 得到最好的亮度。