[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09B 45/26
C09B 67/22
D06P 3/24

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95120876.4

[45]授权公告日 2001 年 6 月 20 日

[11]授权公告号 CN 1067417C

[22]申请日 1995.12.20 [24]颁证日 2001.2.3
[21]申请号 95120876.4
[30]优先权
[32]1994.12.21 [33]CH [31]3853/1994
[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 U·莱曼 M·夫里克
[56]参考文献
US3756771A 1973. 9. 4 C09B45/26
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 段承恩

权利要求书 5 页 说明书 42 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 包含 1：2 铬配合物染料的染料混合物和 1：2 铬配合物染料

[57]摘要

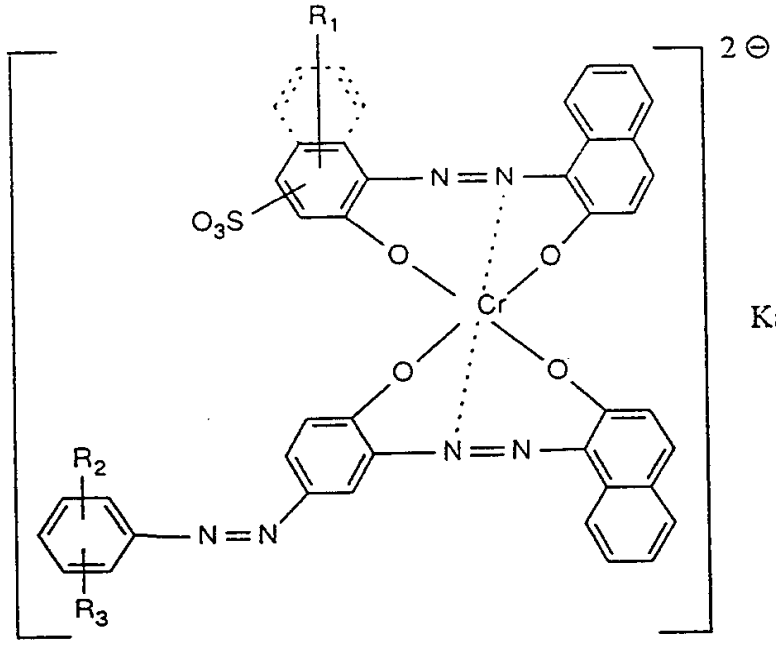
本发明涉及一种新型的包含 1：2 铬配合物染料的染料混合物并涉及新型的 1：2 铬配合物染料，它们的制备方法和它们用来将纤维材料或皮革染色或印染 的用途。

ISSN1008-4274

00·07·20

权 利 要 求 书

1.一种染料混合物，它含有至少一种结构式（1）的1：2铬配合物：



Ka (1),

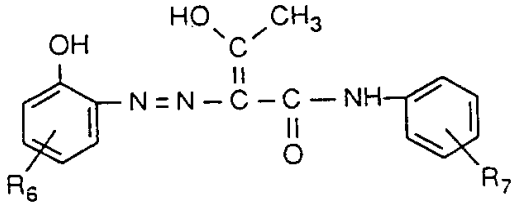
其中 R_1 是氢或硝基，

Ka 是阳离子和

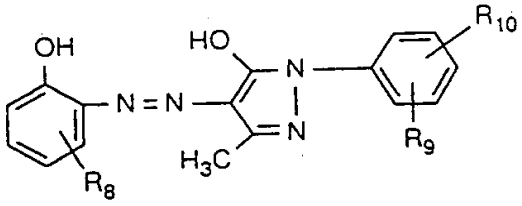
R_2 是氢、C_1－C_4烷基或 C_1－C_4烷氧基和 R_3 是 C_2－C_4羟烷氧基、羧基、氨基甲酰基、氨磺酰基或键接在3－或4－位的 C_1－C_4烷氧基，

和同时还含有至少一种从两种相同的或两种不同的、选自结构式（2）、（3）和（4）的所表示的那些化合物的偶氮化合物得到的1：2铬或1：2钴配合物：

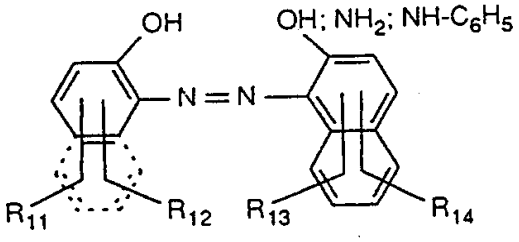
00.07.20



(2),



(3),

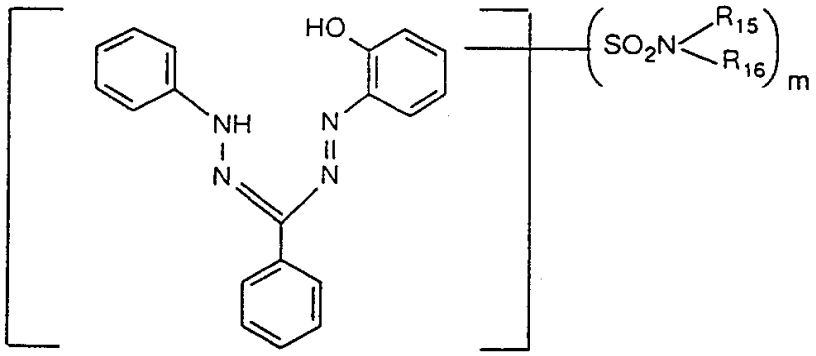


(4),

其中

R_6，R_7，R_8，R_9，R_{10}，R_{11}，R_{12}，R_{13}和R_{14}相互独立地是氢，C_1－C_4烷基，C_1－C_4烷氧基，C_2－C_4链烷酰氨基，卤原子，磺基，羟基，硝基或氨磺酰基，或者N－（C_1－C_4烷基）－氨磺酰基，它可以是未取代的或进一步在烷基部分由羟基或C_1－C_4烷氧基取代，

或者同时还含有至少一种结构式（5）的甲臜化合物的1：2钴配合物：



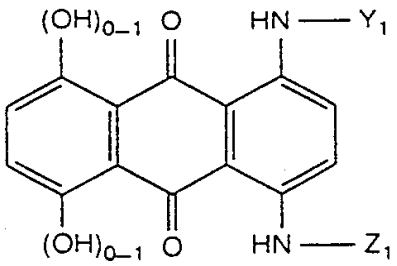
(5),

其中

R_{15}和R_{16}相互独立地是氢或C_1-C_4烷基，它是未取代的或由羟基或C_1-C_4烷氧基取代，m是数字1，2或3，

以及结构式（5）化合物的苯基不再含取代基或者进一步被C_1-C_4烷基，C_1-C_4烷氧基，C_2-C_4链烷酰氨基，C_1-C_4烷基磺酰基，C_1-C_4羟烷基磺酰基，卤原子，磺基，羟基，羧基或硝基所取代，

或者同时还含有至少一种结构式（6）的蒽醌染料：



(6),

其中，Y_1是

C_1-C_4烷基，

苯基，它可以是未取代的或者由C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、卤原子或磺基取代，

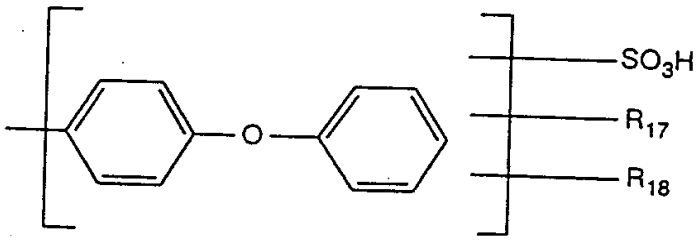
苯基－C_1-C_8烷基，其中苯基不再含取代基或者由C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、卤原子、磺基、苯甲酰氨基甲基、氯乙酰氨基甲基或丙烯酰氨基甲基取代，

环己基，它可以是未取代的或由C_1-C_4烷基或磺基苄基取代，

1，2，3，4－四氢萘基，它被磺基取代，

Z_1与以上Y_1定义一样，或者是以下结构式的基团：

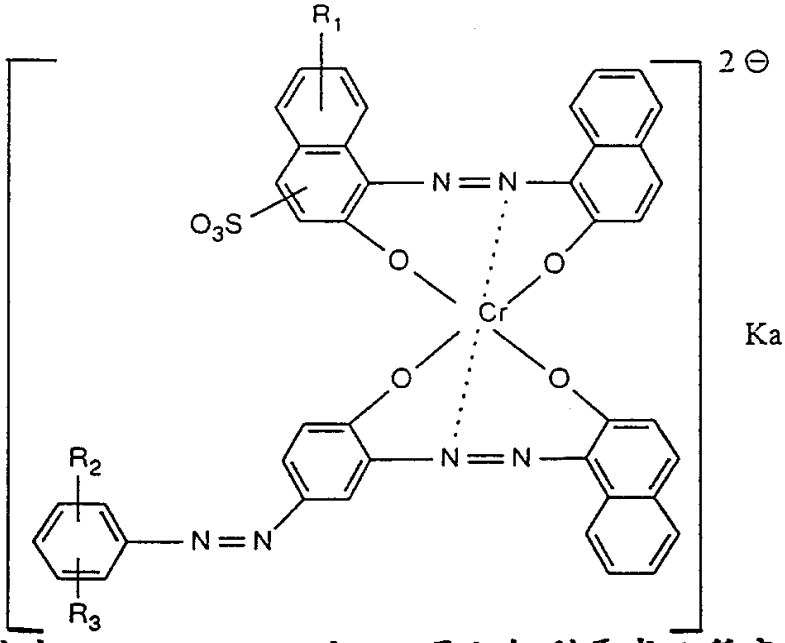
00.07.20



其中

R_{17}是氢，C_1－C_4烷基，C_1－C_4烷氧基或卤原子和R_{18}是氯乙酰氨基甲基或丙烯酰氨基甲基.

2.根据权利要求1的染料混合物，它含有作为结构式（1）的1：2铬配合物染料的、一种具有以下结构式的染料:



(7),

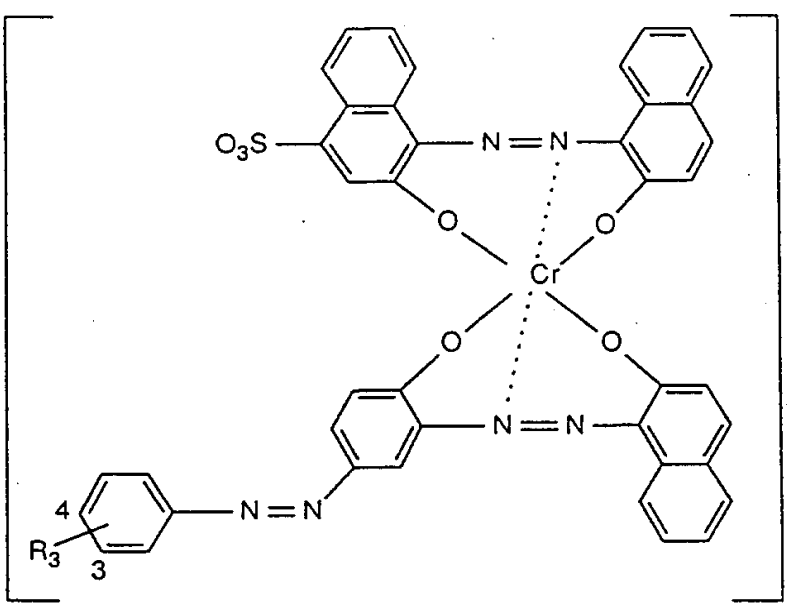
其中R_1，R_2，R_3和Ka是如权利要求1所定义.

3.根据权利要求1或2的染料混合物，其中R_2是氢和R_3是键接在4－位的C_1－C_4烷氧基.

4.根据权利要求1的染料混合物，其中R_1是氢.

5.根据权利要求1的染料混合物，它含有作为结构式（1）的1：2铬配合物染料的、一种具以下结构式的染料:

00.07.20



(8),

其中 R_3 是键接于所指定的 3 - 位或 4 - 位的 C_1 - C_4 烷氧基和 Ka 是阳离子.

6. 根据权利要求 1 的染料混合物，其中 Ka 是碱金属，碱土金属，铵，链烷醇铵或烷基铵阳离子。

7. 根据权利要求 1 的染料混合物，它含有至少一种从选自结构式（2），（3）和（4）的这些化合物的两种相同的或两种不同的偶氮化合物得到的 1:2 铬配合物染料或 1:2 钴配合物染料.

8. 权利要求 1 中记载的染料混合物的用途，用于染色或印染含羟基或含氮的皮革或纤维材料.

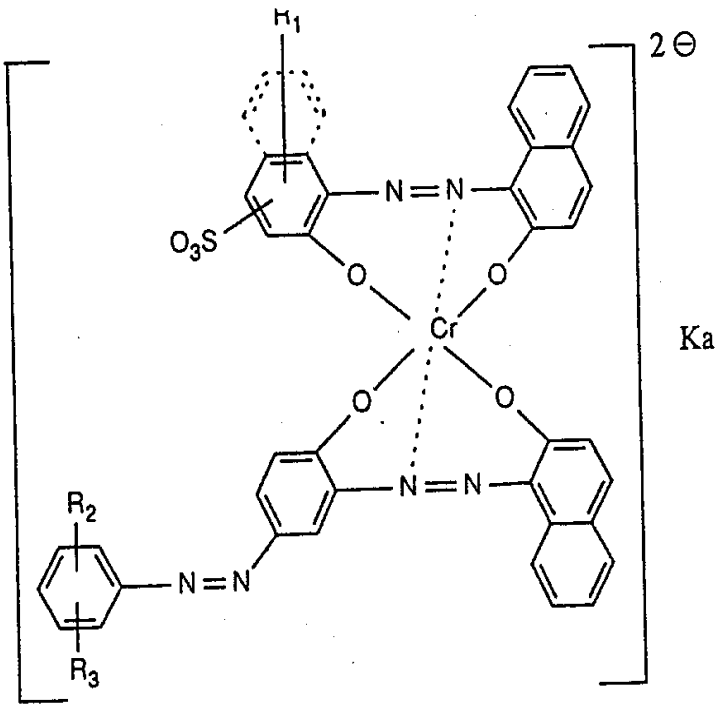
9. 根据权利要求 8 的用途，其中所说的纤维材料是天然或合成聚酰胺纤维材料.

说　明　书

包含1：2铬配合物染料的染料混合物和1：2铬配合物染料

本发明涉及一种新型的包含1：2铬配合物染料的染料混合物并涉及新型的1：2铬配合物染料，它们的制备方法和它们用来将纤维材料或皮革染色或印染的用途。

本发明涉及染料混合物，它含有至少一种结构式(1)的1：2铬配合物：



(1),

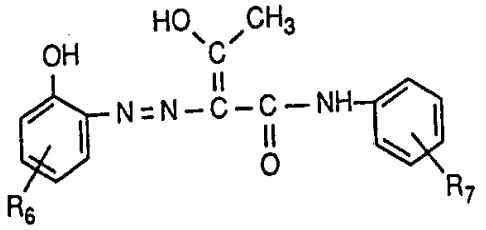
其中 R_1 是氢或硝基，

Ka 是阳离子和

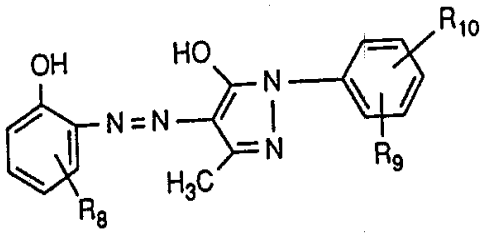
R_2 和 R_3 相互独立地是氢，C_1-C_4 烷基，C_1-C_4 烷氧基，C_2-C_4 羟基烷氧基，磺基，羧基或结构式为 $-SO_2N(R_4)R_5$ 或 $-CON(R_4)R_5$ 的基团，其中

R_4 和 R_5 相互独立地是氢或取代的或未取代的 C_1-C_4 烷基或苯基，

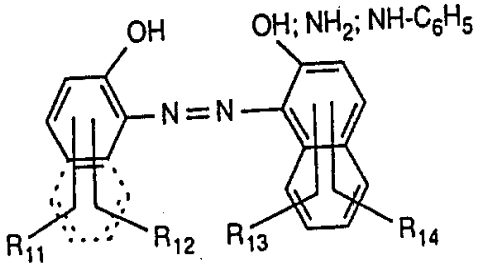
和同时 还含有至少一种从两种相同的或两种不同的、选自结构式(2)、(3)和(4)的所表示的那些化合物的偶氮化合物得到的 1：2 铬或 1：2 钴配合物：



(2),



(3),

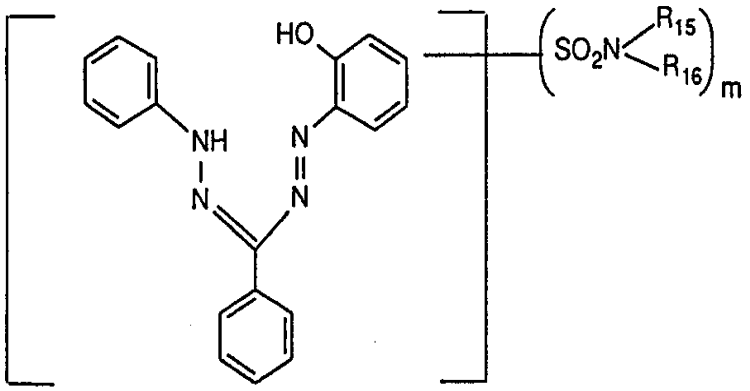


(4),

其中

$R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ 和 R_{14} 相互独立地是氢，C_1-C_4 烷基，C_1-C_4 烷氧基，C_2-C_4 链烷酰氨基，卤原子，磺基，羟基，硝基或氨磺酰基，或者 $N-C_1-C_4$ 烷基—氨磺酰基，它可以是未取代的或进一步在烷基部分由羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代，

或者同时还含有至少一种结构式(5)的甲臜化合物的 1：2 钴配合物：



(5),

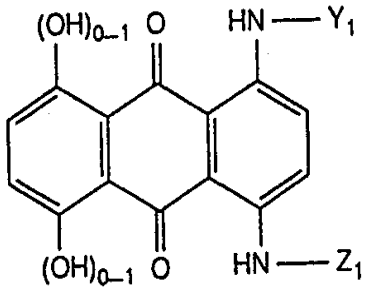
其中

R_{15} 和 R_{16} 相互独立地是氢或 C_1-C_4 烷基，它是未取代的或由

羟基或 C_1—C_4 烷氧基取代，m 是数字 1，2 或 3，以及

结构式(5)化合物的苯基不再含取代基或者被 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，C_2—C_4链烷酰氨基，C_1—C_4 烷基磺酰基，C_1—C_4 羟烷基磺酰基，卤原子，磺基，羟基，羧基或硝基所取代，

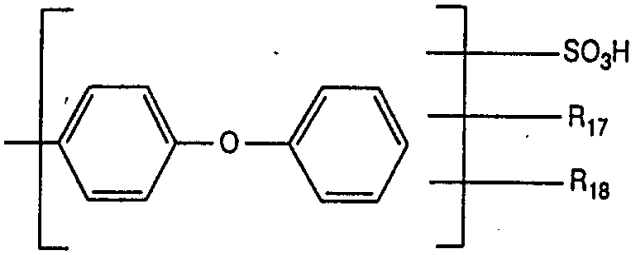
或者同时还含有至少一种结构式(6)的蒽醌染料：



(6),

其中

Y_1 是 C_1—C_4 烷基；苯基，它可以是未取代的或者由 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，卤原子或磺基；苯基—C_1—C_3 烷基，其中苯基不再含取代基或者由 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，卤原子，磺基，苯甲酰氨基甲基，氯乙酰氨基甲基或丙烯酰氨基甲基；环己基，它可以是未取代的或由 C_1—C_4 烷基或磺基苄基；或 1，2，3，4—四氢萘基，它被磺基取代，以及 Z_1 是与以上 Y_1 的定义一样，或者是以下结构式的基团：



其中

R_{17} 是氢，C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基或卤原子和 R_{18} 是氟乙酰氨基甲基或丙烯酰氨基甲基。

C_1—C_4 烷基 R_2、R_3、R_4 和 R_5 相互独立地是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基，尤其甲基。C_1—C_4 烷基 R_4 和 R_5 可以被取代，例如被羟基或 C_1—C_4 烷氧基取代。

C_1—C_4 烷氧基 R_2 和 R_3 相互独立地是甲氧基，乙氧基，丙氧基，异丙氧基，丁氧基，仲丁氧基，异丁氧基或叔丁氧基，尤其甲氧基或乙氧基，优选甲氧基。

C_2—C_4 羟烷氧基 R_2 和 R_3 例如是 β—羟基乙氧基。

苯基 R_4 和 R_5 可以是未取代的或取代的。这类取代基的例子是 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，C_2—C_4 链烷酰氨基，卤原子，磺基，羟基，羧基，硝基，尤其 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，C_2—C_4 链烷酰氨基或卤原子。

R_1 优选是氢。

R_4 和 R_5 优选是氢或 C_1—C_4 烷基，尤其氢。

优选 R_2 和 R_3 相互独立地是氢，C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基或磺基。优选地，R_2 是氢，C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基和 R_3 是 C_1—C_4 烷氧基或磺基。特别优选地，R_2 是氢和 R_3 是 C_1—C_4 烷氧基。

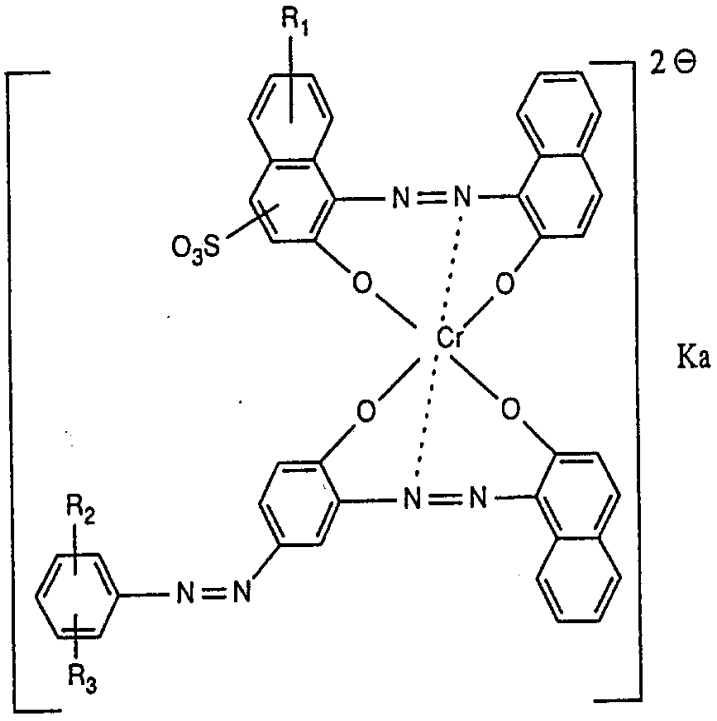
在一个令人感兴趣的实施方案中。R—2 是氢或 C_1—C_4 烷基，

尤其氢或甲基。

在另一个令人感兴趣的实施方案中。R_3 是羧基，氨基甲酰基或 C_2—C_4 羟烷氧基，尤其氨基甲酰基或 C_2—C_4 羟烷氧基，和优选 C_2—C_4 羟烷氧基。作为 C_2—C_4 羟烷氧基 R_3，β—羟乙氧基是特别令人感兴趣的。

R_3 基优选键接在相对于偶氮桥的 4—位上。

特别令人感兴趣的结构式(1)的 1：2 铬配合物染料是具有以下结构式的那些染料：



(7),

其中

R_1,R_2,R_3 和 Ka 如以上所定义和所优选。

优选的结构式(1)的 1：2 铬配合物染料，尤其结构式(7)的那些染料，是这样一些染料：

其中，R_2 是氢，C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基，

R_3 是羧基，氨基磺酰基，氨基甲酰基或 C_2—C_4 羟烷氧基和

R_1 如上所定义和所优选。

尤其，R_2 是氢或 C_1—C_4 烷基和 R_3 是 C_2—C_4 羟烷氧基。对于 R_1 来说，氢是最好的。

尤为优选的结构式(1)的 1：2 铬配合物染料，尤其结构式(7)的那些染料，是这样一些染料：

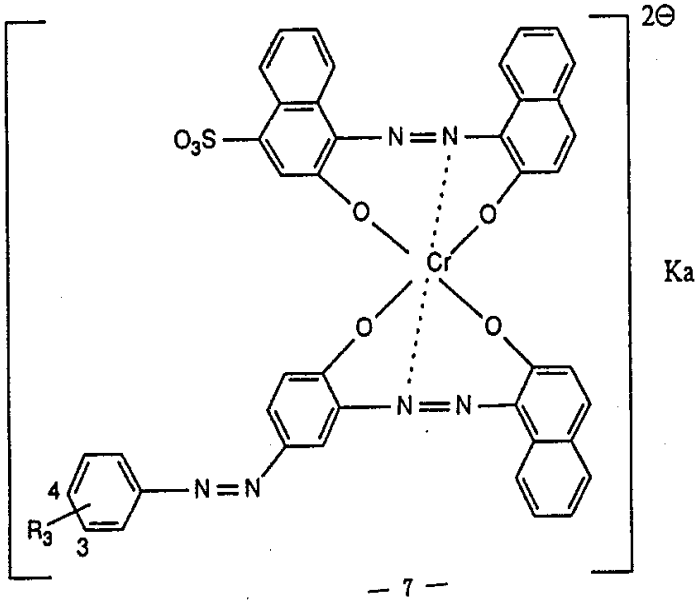
其中 R_2 是氢，C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基，

R_3 是键接于 3—或 4—位的 C_1—C_4 烷氧基和

R_1 如上所定义和所优选。

尤其是 R_2 是氢。对于 R_1 来说，氢是最好的。基团 R_3 优选在 4—位键接于偶氮桥。

特别重要的 1：2 铬配合物染料是具有下式的那些染料：



(8),

其中

R_3 是键接于所选定的 3—位或 4—位的 C_1—C_4 烷氧基和 $K\alpha$ 是阳离子。

该基团 R_3 优选是甲氧基或乙氧基，优选甲氧基。优选地，基团 R_3 键接于所选定的 4—位。

阳离子 $K\alpha$ 例如是碱金属，碱土金属，铵，链烷醇铵或烷基铵阳离子。一般来说，应理解 $K\alpha$ 是指相对于带负电的 1：2 铬配合物染料的相反离子，且 $K\alpha$ 也可以是一个以上的阳离子，例如在单价阳离子的情况下。优选的链烷醇铵或烷基铵盐是含有 1—4 个 C_1—C_4 烷基或链烷酰基的那些铵盐。相应阳离子的例子是钠、锂或铵阳离子，或单、二或三乙醇铵阳离子。钠、锂或铵阳离子是最好的。

C_1—C_4 烷基 R_6—R_{17}，Y_1 和 Z_1 以及结构式(5)的甲腈化合物的相对应取代基，相互独地是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基，尤其甲基。C_1—C_4 烷基 R_{15} 和 R_{15} 可被羟基或 C_1—C_4 烷氧基，例如甲氧基或乙氧基所取代。

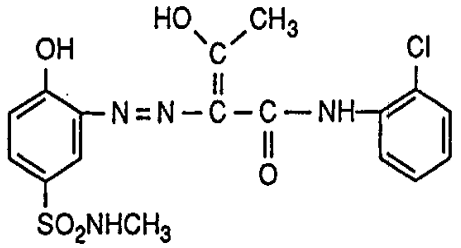
C_1—C_4 烷氧基 R_6—R_{14}，R_{17} 和 R_{18} 以及结构式(5)的甲腈化合

物的相对应取代基，相互独立地是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基，尤其甲氧基。

C_2—C_4链烷酰氨基R_6—R_{14}和结构式(5)的甲 化合物的相对应取代基，相互独立地(例如)是乙酰氨基或丙酰氨基，尤其乙酰氨基。

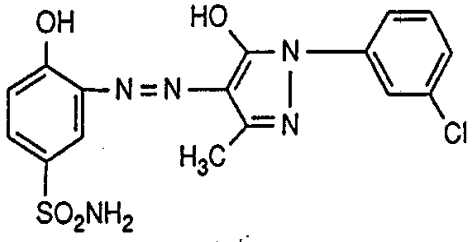
卤原子R_6—R_{14}，R_{17}和R_{18}以及结构式(5)的甲腙化合物的相对应取代基，相互独立地(例如)是氟、氯或溴，尤其氯。

由两种相同的或两种不同的、选自结构式(2)、(3)和(4)所表示的那些化合物的偶氮化合物得到的1：2铬或1：2钴配合物染料特别是下述这些化合物：



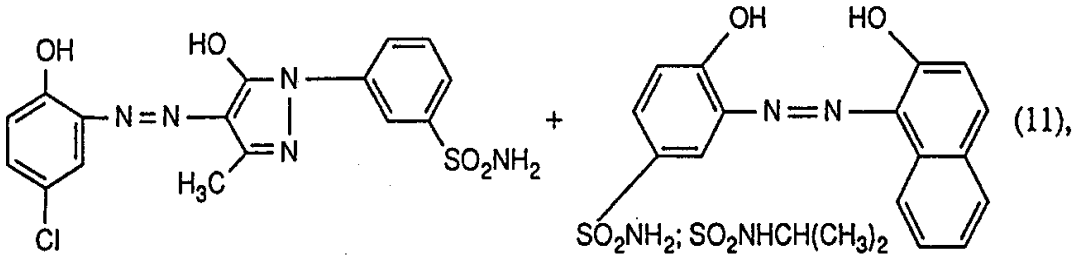
(9),

1:2 钴配合物



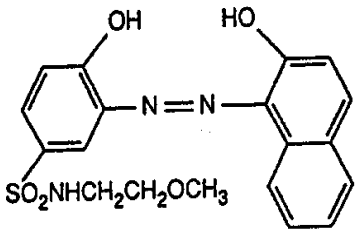
(10),

1:2 钴配合物



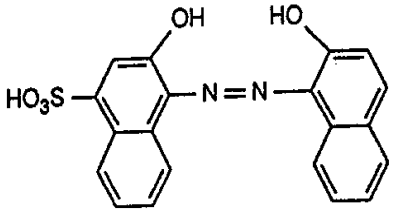
(11),

1:2 钴配合物

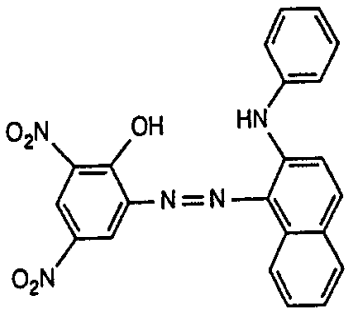


(12),

1:2 钴配合物

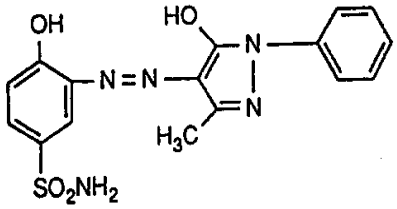


+



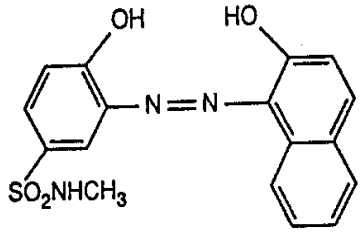
(13),

1:2 铬配合物



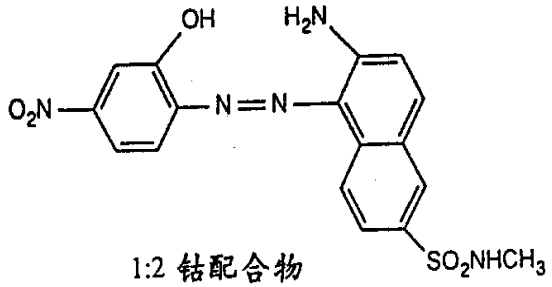
(14),

1:2 铬配合物



(15)

1:2 钴配合物



(16).

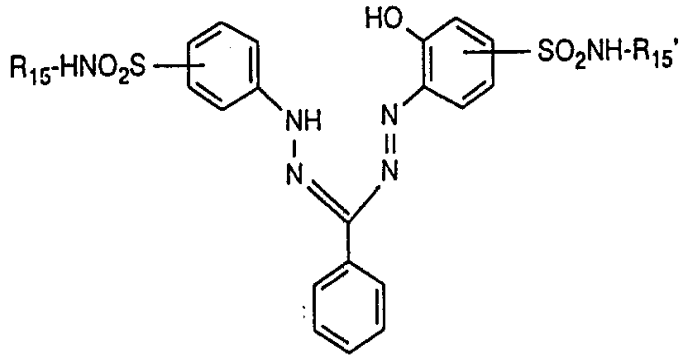
1:2 钴配合物

结构式(9)、(10)、(11)、(12)和(16)的1：2钴配合物和结构式(13)的1：2铬配合物是最好的。

R_{15} 和 R_{16} 特别优选是氢或 C_1—C_4 烷基，该烷基是未取代的或内羟基取代。尤其 R_{15} 和 R_{16} 中的一个是氢。R_{15} 和 R_{16} 尤为优选地、相互独立地是氢或 C_1—C_4 烷基，尤其氢或甲基。

对于 m 来说，它是数字1或2，尤其数字2是优选的。

特别优选的结构式(5)的甲臜化合物是具有以下结构式的那些化合物：



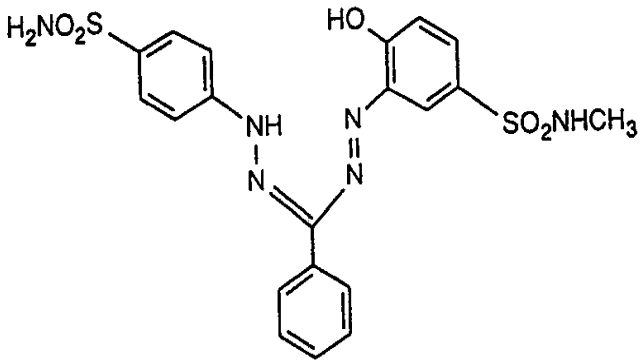
(17),

其中

R_{15} 和 R_{15}'相互独立地是氢或 C_1—C_4 烷基和该苯基不再含有取代基或可以与以上结构式(5)中所定义的一样被取代。

优选地，结构式(17)的化合物的苯基不再含取代基。

结构式(5)的甲臜化合物尤为优选地是具有以下结构式的化合物：



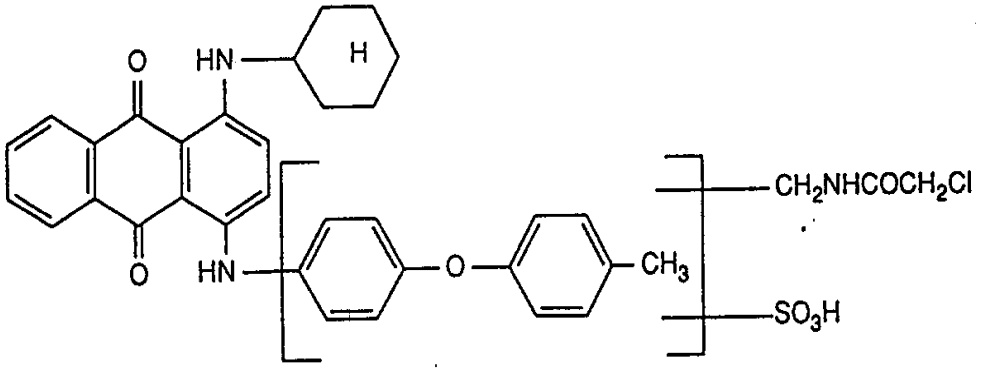
(18),

其中

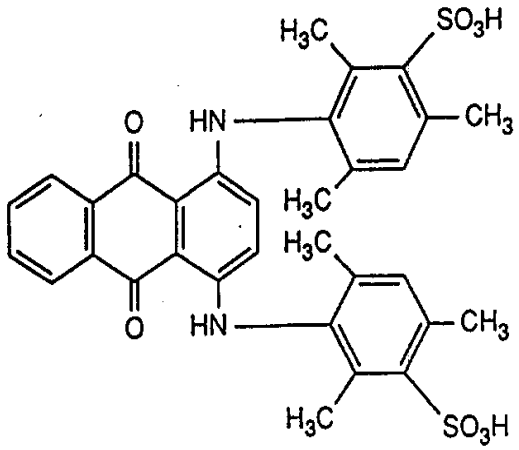
该苯基不再含有取代基或可地与以上关于结构式(5)化合物中所定义的一样被取代。

优选的是，结构式(18)的化合物的苯基不再含有取代基。

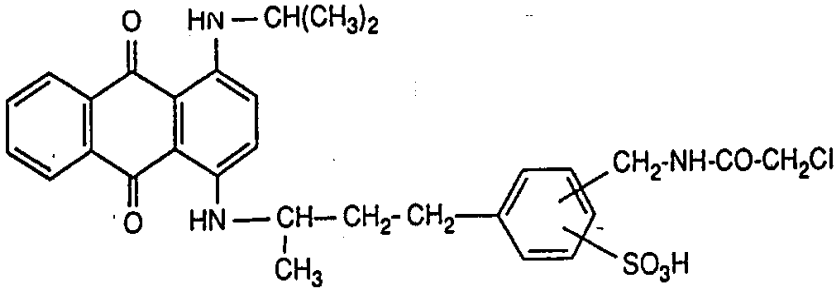
特别优选的结构式(6) 的蒽醌染料是具有以下结构式的蒽醌染料：



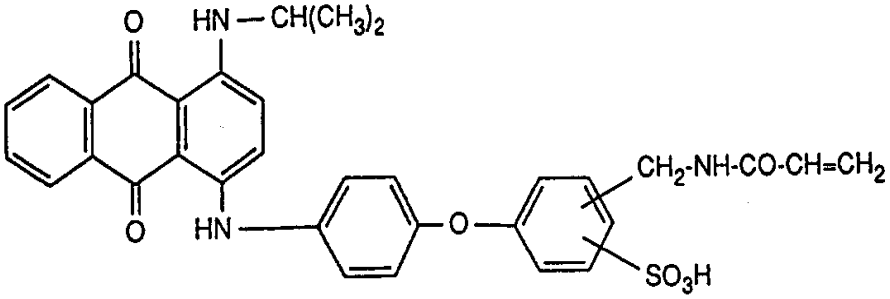
(19),



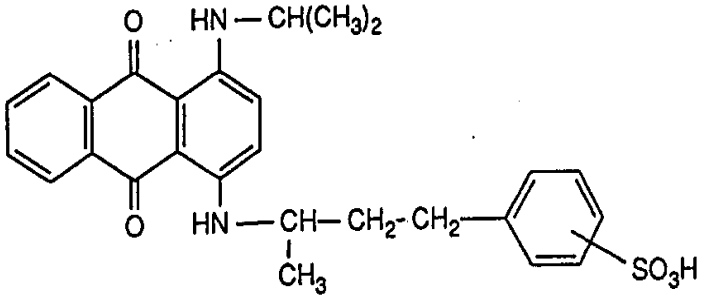
(20),



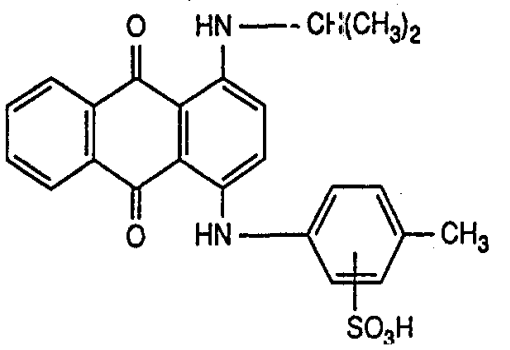
(21),



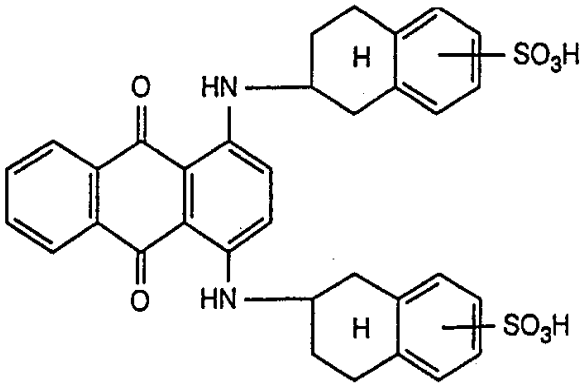
(22),



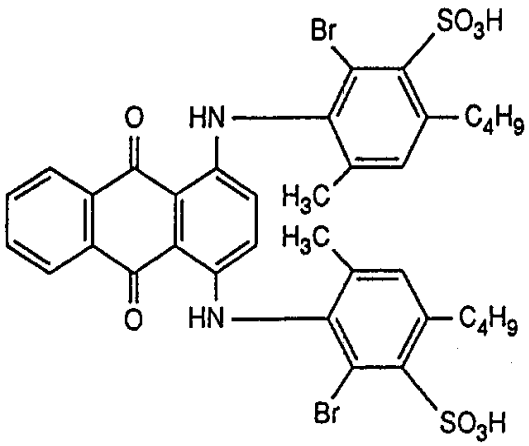
(23),



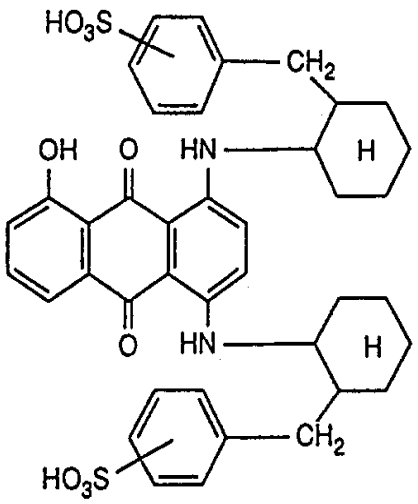
(24),



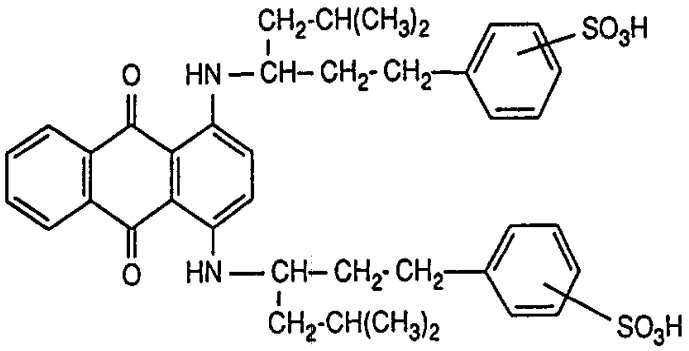
(25),



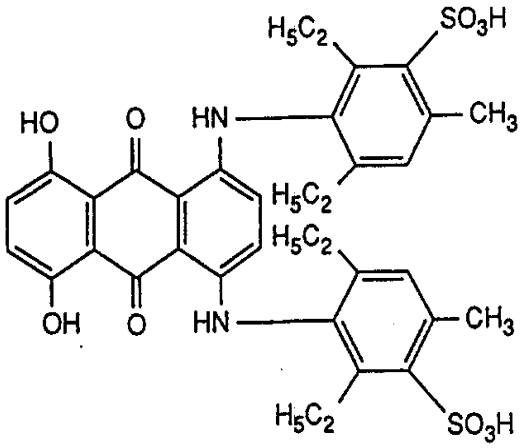
(26),



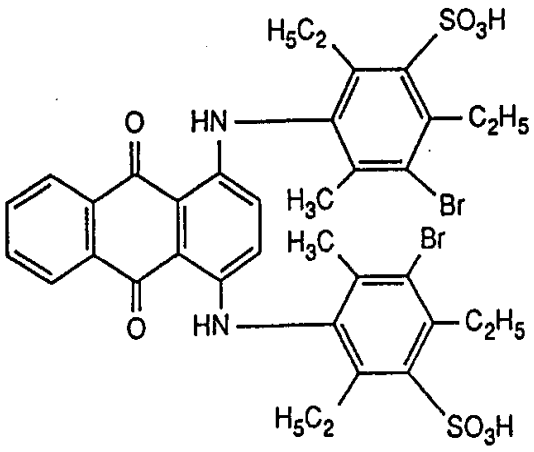
(27),



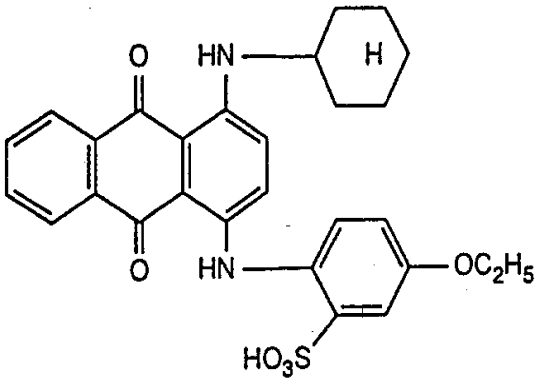
(28),



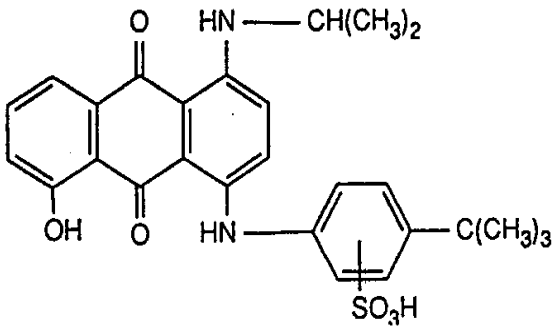
(29),



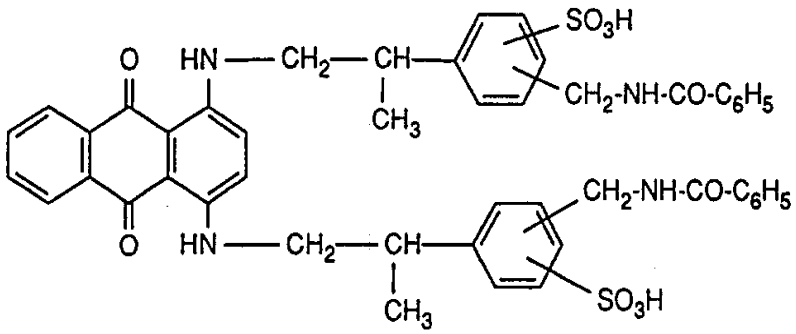
(30),



(31),



(32),



(33).

结构式(31)的蒽醌染料是最好的。

在根据本发明的染料混合物中所包含的结构式(1)的1：2铬配合物染料具有以上所给出的定义和优选条件。

除了结构式(1)的1：2铬配合物染料之外，还含有至少一种结构式9—16和18—33中的染料的染料混合物是特别优选的。除了结构式(1)的1：2铬配合物染料之外，还含有至少一种结构式(9)、(10)、(11)、(12)、(13)和(16)中的染料的染料混合物尤为优选。除了结构式(1)的1：2铬配合物染料之外，还含有结构式(31)的染料的染料混合物也是特别优选的。

根据本发明的染料混合物优选含有至少一种结构式(1)的1：2铬配合物染料，同时还含有至少一种从两种相同的或两种不同的、选自结构式(2)、(3)和(4)的那些化合物的偶氮化合物得到的1：2铬或1：2钴配合物染料，尤其同时还含有至少一种结构式(9)、(10)、(11)、(12)、(13)和(16)的染料。这些染料混合物另外含有作为其它组分的结构式(5)的甲臜染料和/或结构式(6)的蒽醌染料。所提到的这些组分是如上所定义和所优选。

结构式(1)的1：2铬配合物染料还适合于天然或合成聚酰胺纤维材料的三色染色或印染工艺。除了结构式(1)的1：2铬配合物染料之外，结构式(5)的甲臜化合物的1：2钴配合物染料也可用于这一工艺。优选使用的黄色或桔红色染色组分是结构式(9)或(10)的染料，以及结构式(11)或(12)的染料优选用作红色染料色组分。这里，结构式(1)的1：2铬配合物染料和结构式(5)的甲臜化合物是如上所定义和所优选。

根据本发明的染料混合物例如可通过混合各染料而制得。这一混合工艺例如可在合适的磨(例如是球磨(*bead mill*)和装针销的盘式磨(*pinned disc mill*)中及在捏合机或混合器中进行。

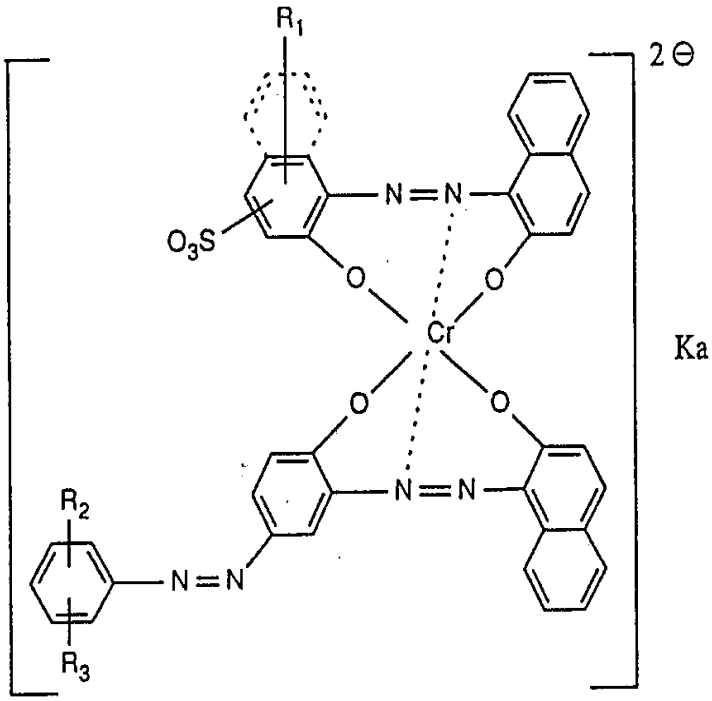
染料混合物还可通过,例如将含水染料混合物喷雾干燥来制备。

染料混合物优选含有5—95*wt*%的,尤其10—90*wt*%的,和优选20—80*wt*%的1:2铬配合物,以混合物的染料的总量为基础。

如果它们含有磺基,各染料在本发明染料混合物中的存在形式为其游离磺酸形式或优选作为它们的盐形式,例如碱金属、碱土金属或铵的盐类,或作为有机胺的盐形式。例子是钠、锂或铵盐或三乙醇胺的盐。带负电荷的金属配合物染料的相反离子例如是上述盐的阳离子。

染料混合物通常包含其它添加剂,例如氯化钠或糊精。

本发明还涉及具有以下结构式的新型的1:2铬配合物。



Ka (1a),

其中

R_1 是氢或硝基，

Ka 阳离子，

R_2 是氢，C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基和

R_3 是 C_1—C_4 烷氧基，C_2—C_4 羟烷氧基，磺基，羧基，氨磺酰基或氨基甲酰基，前提是：如果 R_2 是氢，R_3 不是磺基或键接于 2—位的 C_1—C_4 烷氧基或键接于 4—位的甲氧基。

R_1 优选是的氢。

优选的结构式(1a)的 1：2 铬配合物染料是这样一些染料：其中 R_2 是氢，C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基和 R_3 是羧基，氨磺酰基，氨基甲酰基或 C_2—C_4 羟烷氧基。该 R_2 优选是氢或 C_1—C_4 烷基，尤其氢或甲基。该 R_3 优选是羧基，氨基甲酰基或 C_2—C_4 羟烷氧基，尤其氨基甲酰基或 C_2—C_4 羟烷氧基，和优选 C_2—C_4 羟烷氧基。该 R_3 特别优选 β—羟基乙氧基。

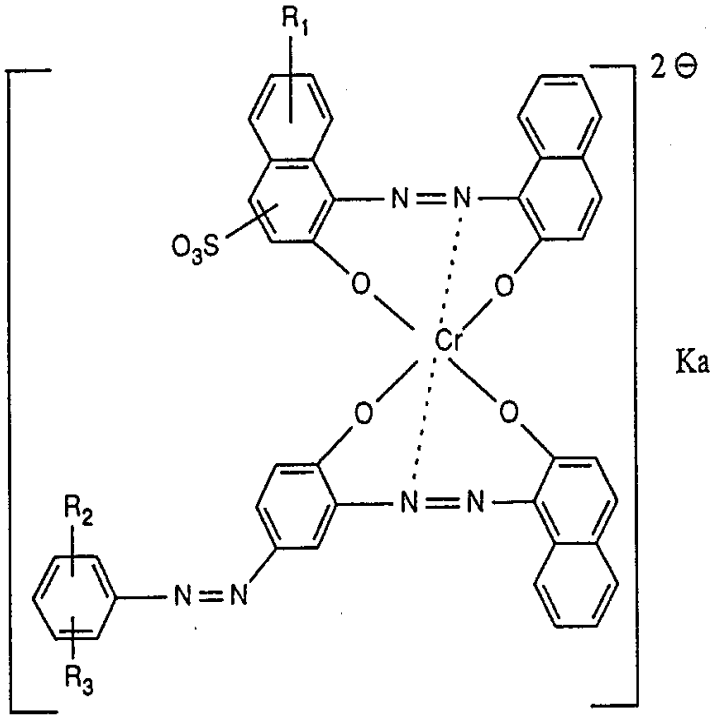
其它优选的结构式(1a)的 1：2 铬配合物染料是这样一些染料：其中 R_3 是键接于 3—位的 C_1—C_4 烷氧基和 R_2 是氢，C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基。

该基团 R_3 优选是甲氧基或乙氧基，尤其甲氧基。该基团 R_2 优选是氢或 C_1—C_4 烷氧基，尤其氢或甲氧基和优选氢。

其它较好的结构式(1a)的1：2铬配合物染料是这样一些材料：其中 R_3 是键接于4—位的 C_2—C_4 烷氧基，尤其乙氧基和 R_2 是氢。

特别优选的结构式(1a)的1：2铬配合物染料是这样一染料：其中 R_2 是 C_1—C_4 烷基或尤其是 C_1—C_4 烷氧基和 R_3 是磺基。

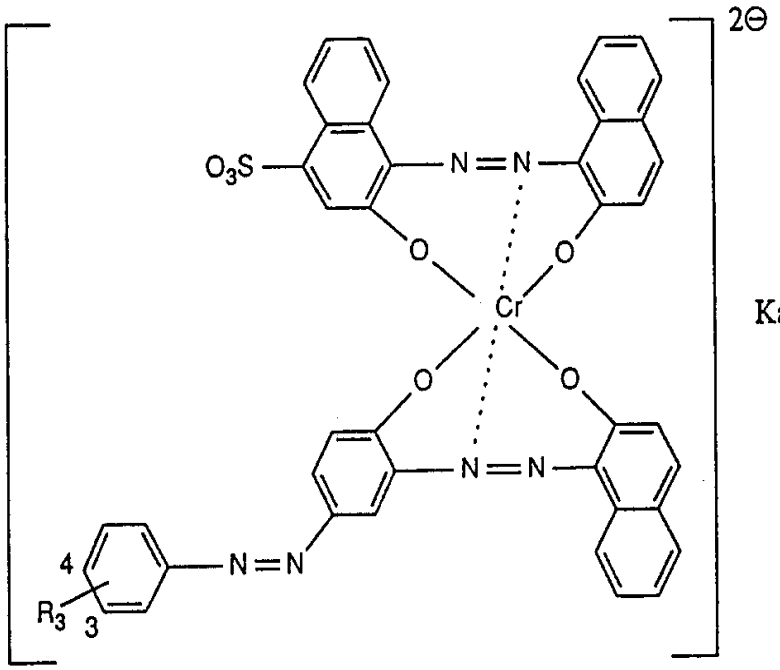
特别有价值的1：2配合物染料是具有以下结构式的那些染料：



(7a),

其中 R_1，R_2，R_3 和 Ka 是如上所定义和所优选。

特别重要的 1：2 铬配合物染料是其有以下结构式的那些染料：



(8a),

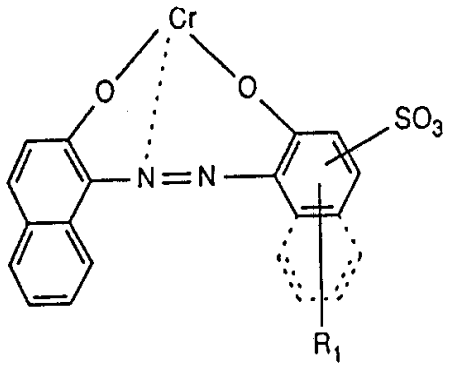
其中

R_3 是键接于所指定的 3—位的 C_1—C_4 烷氧基或键接于所指定的 4—位的 C_2—C_4 烷氧基，尤其乙氧基和 Ka 是阳离子。键接于 3—位的基因 R_3 尤其是甲氧基或乙氧基，优选甲氧基。

阳离子 Ka 例如是以上所列举的那些。

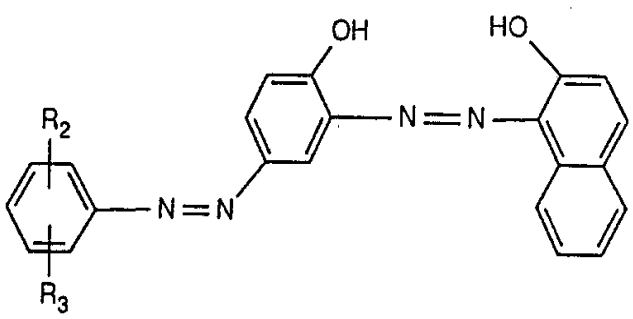
本发明还涉及制备结构式(1a)的 1：2 铬配合物染料的方法，

它包括让以下结构式的1：1铬配位化合物：



(34)

与以下结构式的偶氮化合物进行反应：



(35)

其中 R_1，R_2 和 R_3 是与以上结构式(1α)中的定义一样。

结构式(34)的1：1铬配位化合物与结构式(35)的偶氮化合物的反应例如是在含水介质中，在(例如)40—130℃之间、尤其70—100℃之间的温度下，在 pH(例如)8—14、尤其在 pH10—13下进行的。在能中和无机酸的试剂或碱性试剂存在下进行该反应是十分有利的，例如在碱金属碳酸盐，碱金属乙酸盐或碱金属氢氧化物存在下，碱金属优选钠。

结构式(34)和(35)的化合物是已知的或者能够通过类似于已知的方法获得。

根据常规的铬鞣方法(*chroming processes*)能得到结构式(34)的1：1铬配位化合物，其中，该反应是(例如)在含水介质中，在加压(如果合适的话)下，在(例如)90—130℃之间的温度下用铬盐来进行。铬盐例如是乙酸铬(*III*)、硝酸铬(*III*)、氯化铬(*III*)、水杨酸铬(*III*)，或尤其是硫酸铬(*III*)。

结构式(35)的化合物可通过常规的重氮化和偶合反应来获得。重氮化反应通常在无机酸水溶液中，在低温下(例如0—20℃)由硝酸的作用来进行的，偶合反应最好在碱性*pH*值，例如在*pH*8—12下进行。

结构式(1)的1：2铬配合物染料可以通过类似于制备结构式(1*a*)的1：2铬配合物染料时所描述的方法来获得。

从选自结构式(2)、(3)和(4)的那些化合物的两种相同的或两种不同的偶氮化合物得到的1：2铬或1：2钴配合物染料，结构式(5)的甲臜化合物和结构式(6)的蒽醌染料均是已知的，或者能够通过类似于已知的方法获得。

结构式(5)的甲臜化合物1：2钴配合物染料能按本身已知的方式制得，例如通过用钴盐将结构式(5)的无金属化合物金属化。

例如在含水介质(它具有碱性*pH*，例如*pH*7.5—12，优选8—12)中，在40—100℃之间和尤其40—60℃之间的温度下可进行金属化。适宜的钴盐例如是乙酸盐，硝酸盐，氯化物或尤其是硫酸盐。

例如按照与在*GB*—*A*—716，753，*GB*—*A*—719，274，*GB*—*A*—745，641和*GB*—*A*—851，861中所叙述的方法，能够获得选自

结构式(2)、(3)和(4)的这些化合物的两种相同的或两种不同的偶氮化合物的1：2铬或1：2钴配合物染料。

例如按照与在GB—A—903,590,GB—A—945,806,GB—A—2,009,214和US—A—3,491,125中所叙述的方法，能得到结构式(6)的蒽醌染料。

本发明还涉及用根据本发明的结构式(1)的1：2铬配合物染料和根据本发明的染料混合物将含羟基或含氮的皮革或纤维材料染色或印染的方法。

纤维材料优选是天然聚酰胺纤维材料，例如丝，或尤其羊毛，或者合成聚酰胺纤维材料，例如聚酰胺6或聚酰胺6,6，或含羊毛或聚酰胺的混纺织物。这里，合成聚酰胺是最合适的。

上述纤维材料可以是各种各样的加工形式，例如为纤维，纱，织物或针织物，尤其地毯形式。

可在常规的染色或印染装置中进行染色或印染。染色液或印染浆可含有其它添加剂，例如润湿剂，消泡剂，匀染剂或影响纺织材料的性能的试剂，例如软化剂，提供阻燃涂饰层的添加剂，抗土、抗水和抗油的试剂，以及水软化剂和天然或合成增稠剂，例如藻酸盐或纤维素醚类。

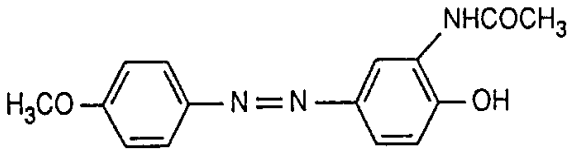
根据本发明的结构式(1a)的1：2铬配合物染料和根据本发明的染料混合物能够获得均匀的染色品，它具有良好的综合性能，尤其具有良好的耐磨度、耐湿处理牢度、耐湿磨度、耐光度和耐高温光照射的牢度。根据本发明的结构式(1a)的1：2铬配合物染料和根据本发明的染料混合物还突出表现在毒性和良好亲合性方面的理想性能。

在下面的实施例中，份数按重量计。温度是摄氏温度。重量份数与体积份数的关系就象克与立方厘米的关系。

制备实施例 1

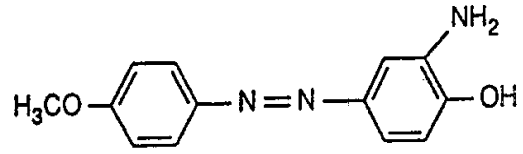
a)在 40—50℃之间的温度下将 12.32 份对—氨基苯甲醚搅拌在 200 份水和 30 份盐酸(32%)的混合物中。然后将反应混合物冷却至 0—5℃之间的温度，通过添加 25.9 份的 4*N* 的硝酸钠水溶液在 30 分钟内进行重氮化。

为了制备偶合组合的溶液，将 15.88 份的 2—乙酰氨基苯酚溶于 100 份冰—水和 12 份氢氧化钠水溶液(30%)的混合物中。溶液然后冷却至—5—0℃。在添加 24 份氯化钠之后，按以上所述得到的重氮组分的溶液在 0℃下经大约 90 分钟注入到所得到的偶合组分的溶液中，通过添加氢氧化钠水溶液将 *pH* 值保持在 10。混合物随后在冰浴中搅拌过夜，过滤出沉淀的产物并用氯化钠水溶液洗涤。得到一种浆状物，它包含以下结构式的化合物：



(101)

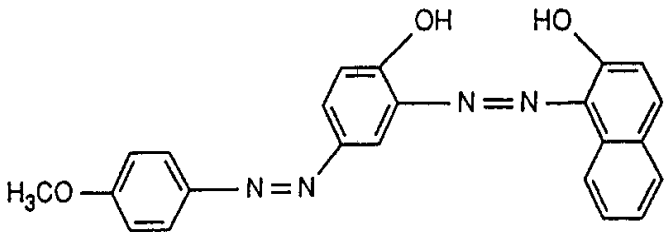
(*b*)84.6 份的按以下 *a*)所描述的那样得到的且包含结构式(101)的化合物的浆状物搅拌在 250 份的 2*N* 氢氧化钠水溶液中并在回流下水解 4 小时。所得溶液然后冷至 15—20℃之间的温度，用盐酸(16%)调节 *pH* 至 7，并放置过夜。过滤出所沉淀的产物，并用氯化钠水溶液洗涤。得到一种浆状物，它包括以下结构式的化合物：



(102)

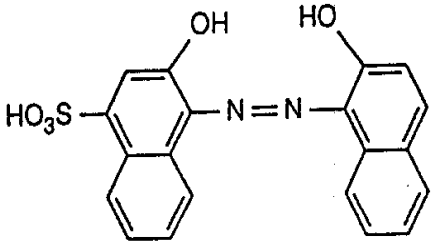
(c) 102.3 份的按以上 b)所描述的那样获得的且包含结构式(102)的化合物 的浆状物在室温和 *pH* 约 12 下搅拌在 150 份水和 18.3 份氢氧化钠水溶液(15%)的混合物中，然后在搅拌的同时添加 25 份 4*N* 亚硝酸钠溶液 。然后将所得溶液经 2 小时加入到 50 份冰—水和 35 份盐酸(32%) 的混合物中，温度保持在 0—5℃。混合物随后在这一温度下搅拌 1 小时，然后用氨基磺酸破坏多余的亚硝酸根。然后过滤出所得产物并用氯化钠水溶液洗涤。如此得到的浆状物被悬浮在 200 份水中。

为制备偶合组分的溶液，在 60℃下将 13.6 份 β—萘酚溶于 250 份水，14 份氢氧化钠水溶液(30%)和 10.28 份碳酸钠的混合物中。混合物然后冷却至 15℃，接着将按以上所述得到的重氮组分的悬浮液在 15℃下经 5—10 分钟加入到所制得的偶合组分的溶液中。混合物随后在室温和 *pH*12 下搅拌过夜，然后在升温至 85℃后，过滤出所沉淀的产物，用氯化钠水溶液洗涤并在 50℃下真空干燥。得到具有以下结构式的化合物：



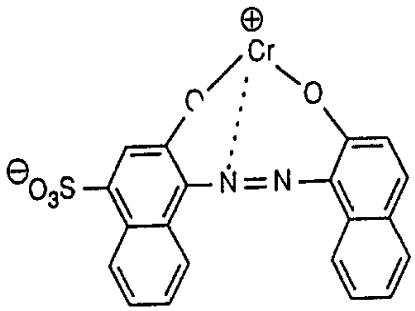
(103)

(*d*)将 39.4 份具有以下结构式的化合物：



(104)

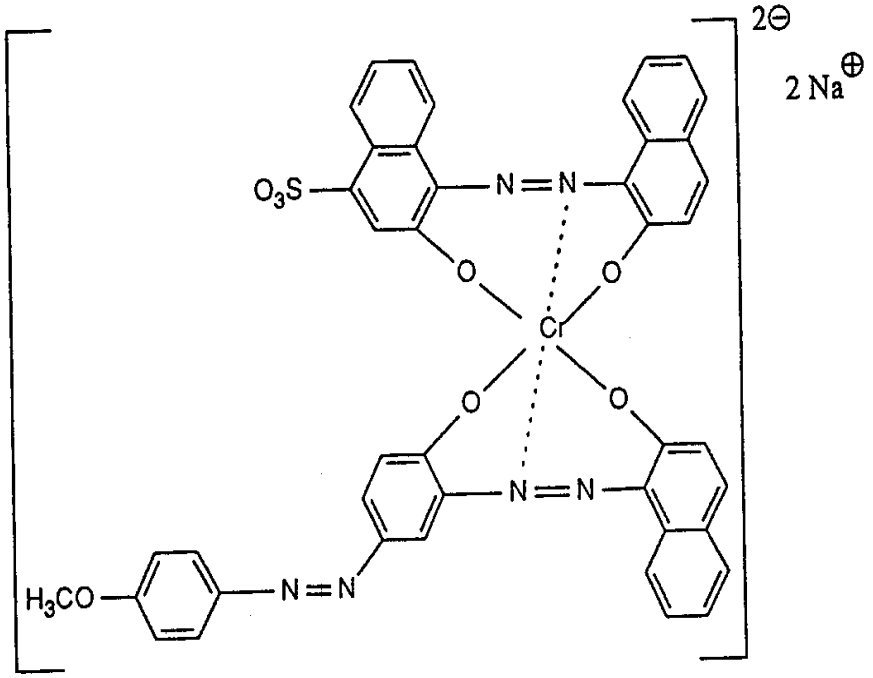
悬浮于 500 份水，13.7 份甲酸和 6.24 份乙酸铬(*III*)的混合物中，然后，混合物在高压釜中在 100—105℃之间的温度下加热 20 小时。冷却室温后，过滤出所沉淀的产物，用水洗涤并在 50℃下真空干燥。得到具有以下结构式的 1：1 铬化合物。



(105)

(*e*) 4 份结构式(103)的化合物在 85℃和 *pH*11 下搅拌在 100 份水和 0.5 份氢氧化钠水溶液(15%)的混合物中。然后，将 4.43 份结构式(105)的 1：1 铬配位化合物经 30 分钟的时间引入所得到的悬浮液中，通过添加氢氧化钠水溶液(30%)将 *pH* 值保持在 11。

在加入 0.4 份碳酸钠和 450 份水之后，温度升高至 95℃，反应混合物搅拌 1 小时。然后添加氯化钠并将温度降至 90℃。过滤后，用氯化钠水溶液洗涤，在 50℃下真空干燥，得到具有以下结构式的染料

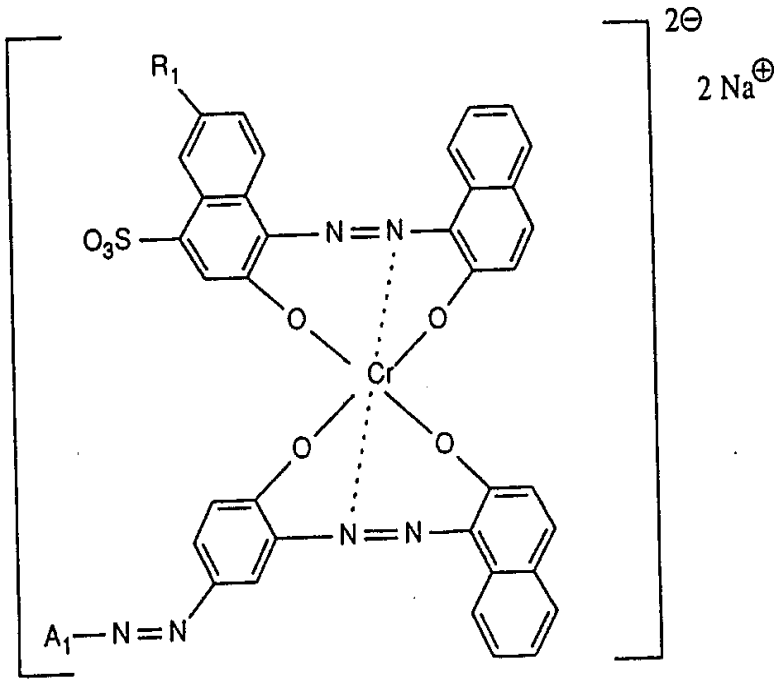


(106)

用结构式(106)的染料将羊毛和合成聚酰胺纤维材料染成黑色。

实施例 1—16：

根据与制备实施例1中所讲述的方式相类似的方式能够得到具有以下结构式的1：2铬配合物染料：



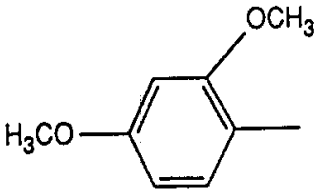
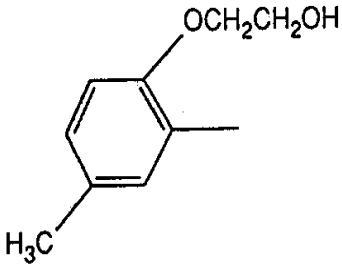
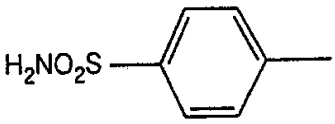
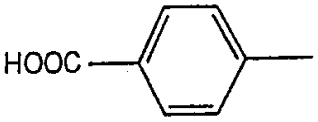
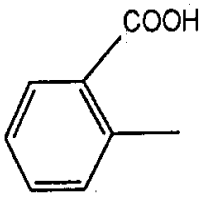
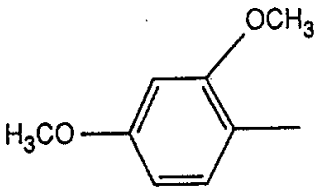
(107)

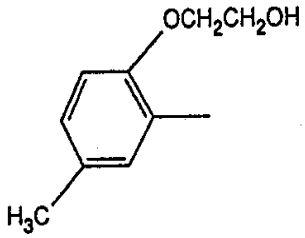
其中

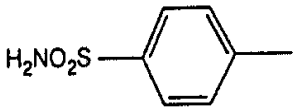
A_1 和 R_1 如下表1的2和3栏中所定义。

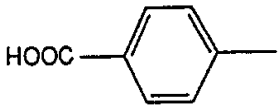
用该染料将羊毛和合成聚酰胺纤维材料染成黑色。

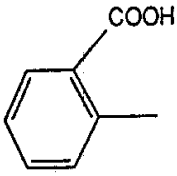
表1

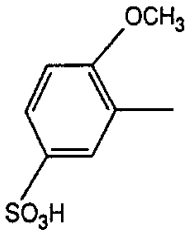
Ex.	A_1	R_1
1		-H
2		-H
3		-H
4		-H
5		-H
6		$-NO_2$

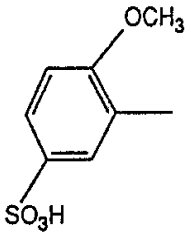
7  $-NO_2$

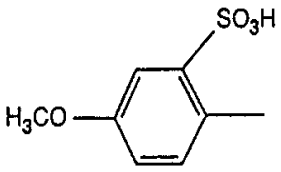
8  $-NO_2$

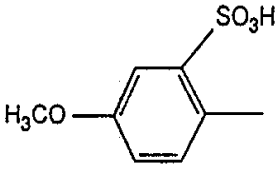
9  $-NO_2$

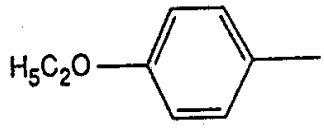
10  $-NO_2$

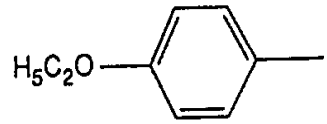
11  $-NO_2$

12  $-H$

13  $-NO_2$

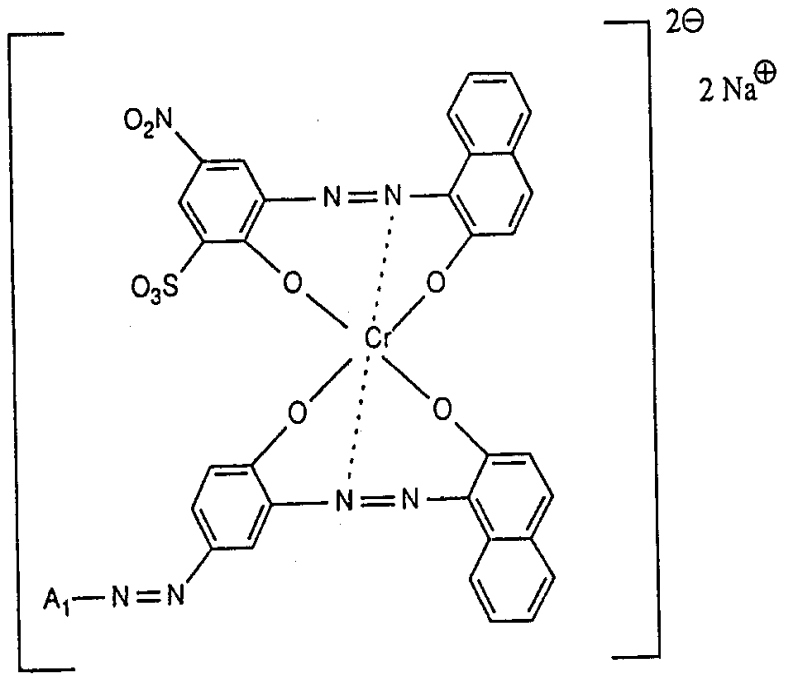
14  $-H$

15  -H

16  $-NO_2$

实施例 17—24

根据与制备实施例 1 中所讲述的方式相类似的方式能得到具有以下结构式的 1：2 铬配合物染料：



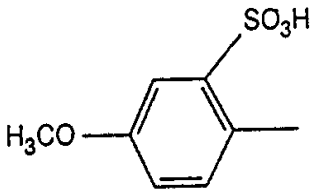
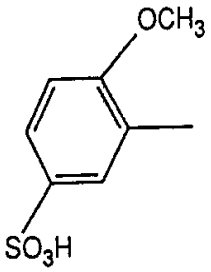
(108)

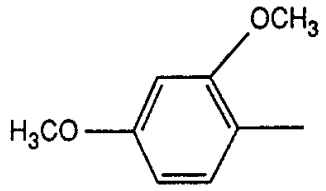
其中

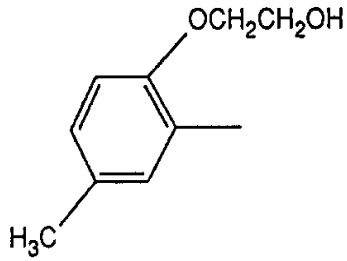
A_1 如下表 2 的 2 栏中所定义。

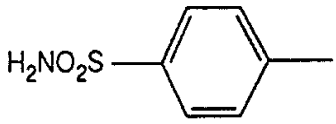
用该染料将羊毛和合成聚酰胺纤维材料染成黑色。

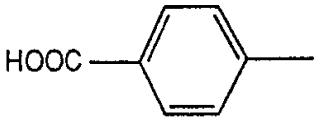
表 2

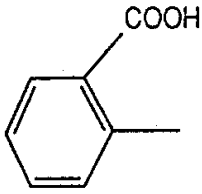
Ex.	A_1
17	
18	

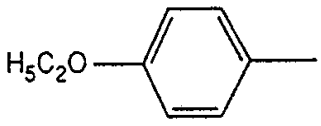
19 

20 

21 

22 

23 

24 

染色实施例1：

将10份聚酰胺6,6织物放在200份包含1.32%(以纤维材料的重量为基础)的实施例15的1：2铬配合物染料的染色液中染色，用乙酸和乙酸钠调*pH*值至6。染浴经45分钟升温至98℃，在96—98℃下保持60分钟，然后经15分钟冷却至70℃。然后取出染色织物，漂洗并按普通方式干燥。得到染成黑色的织物。

染色实施例2—21：

重复染色实施例1中所述操作过程，但使用下表3的2栏中所给出的染料或染料混合物，用量在表中给出，而不是1.32%的实施例15的1：2铬配合物染料。得到已染成3栏中所注明颜色的聚酰胺6,6织物。所说染料的数量以纤维的重量为基础来表示。

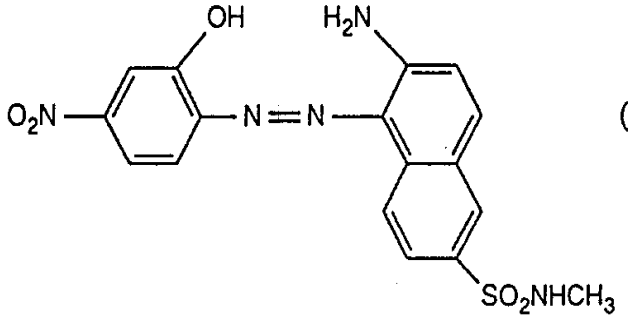
表3

实施例	染料或染料混合物	色泽
2	1.3%的根据实施例11的1：2铬配合物染料	黑色
3	1.2%的根据实施例2的1：2铬配合物染料	黑色

4　染料混合物：　　灰色

—0.6%的根据制备实施例1的1：2铬配合物染料，和

—0.14%的具有以下结构式(109)的化合物的对称1：2钴配合物染料



(109).

5　染料混合物：　　灰色

—0.6%的根据实施例15的1：2铬配合物染料，和

—0.12%的结构式(109)的化合物对称1：2钴配合物染料

6　染料混合物：　　灰色

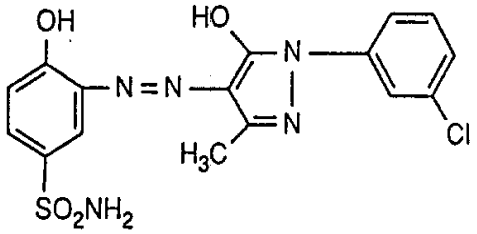
—0.5%的根据实施例2的1：2铬配合物染料

—0.12%的结构式(109)的化合物的对称1：2钴配合物染料

7　染料混合物：　　米色

—0.11%的根据制备实施例1的1：2铬配合物染料

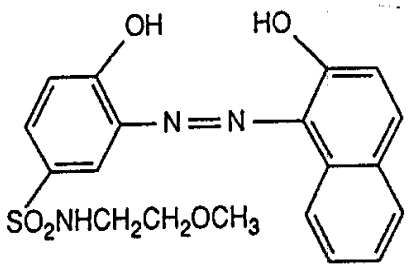
—0.4%的具有以下结构式(110)的化合物的对称1：2钴配合物染料



(110) and

和

—0.024%的具有以下结构式(111)的化合物的对称1：2钴配合物染料



(111).

8 染料混合物： 米色

—0.11%的根据制备实施例15的1：2铬配合物染料，和

—0.4%的结构式(110)的化合物的对称1：2钴配合物染料

和

—0.024%的结构式(111)的化合物的对称1：2钴配合物染料

9 染料混合物： 米色

—0.11%的根据实施例2的1：2铬配合物染料，和

—0.4%的结构式(110)的化合物对称1：2钴配合物染料

和

—0.024%的结构式(111)的化合物的对称1：2钴配合物染料

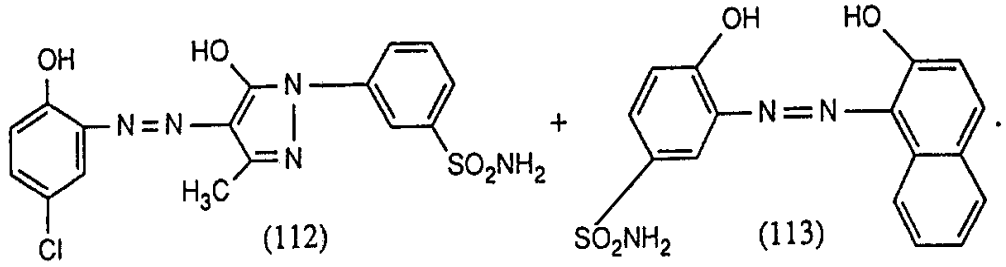
10 染料混合物： 棕色

—0.31%的根据制备实施例1的1：2铬配合物染料，和

—0.53%的结构式(110)的化合物的对称1：2钴配合物染料

和

—0.11%的以下两结构式(112)和(113)的化合物的不对称1：2钴配合物染料



11 染料混合物： 棕色

—0.31%的根据实施例15的1：2铬配合物染料，和

—0.53%的结构式(110)的化合物的对称1：2钴配合物染料和

—0.11%的结构式(112)和(113)的化合物的不对称1：2钴配合物染料

12 染料混合物： 棕色

—0.31%的根据实施例2的1：2铬配合物染料，和

—0.53%的结构式(110)的化合物的对称1：2钴配合物染料和

—0.11%的结构式(112)和(113)的化合物不对称1：2钴配合物染料

13 染料混合物： 灰色

—0.34%的根据制备实施例1的1：2铬配合物染料，和

—0.26%的结构式(110)的化合物的对称1：2钴配合物染料，和

—0.065%的结构式(111)的化合物的对称1：2钴配合物染

料，和

—0.074%的结构式(109)的化合物的对称1：2钴配合物染料

14 染料混合物： 灰色

—0.34%的根据实施例15的1：2铬配合物染料，和

—0.26%的结构式(110)的化合物的对称1：2钴配合物染料，和

—0.065%的结构式(111)的化合物的对称1：2钴配合物染料，和

—0.074%的结构式(109)的化合物的对称1：2钴配合物染料

15 染料混合物： 灰色

—0.34%的根据实施例2的1：2铬配合物染料，和

—0.26%的结构式(110)的化合物的对称1：2钴配合物染料，和

—0.065%的结构式(111)的化合物的对称1：2钴配合物染料，和

—0.074%的结构式(109)的化合物的对称1：2钴配合物染料

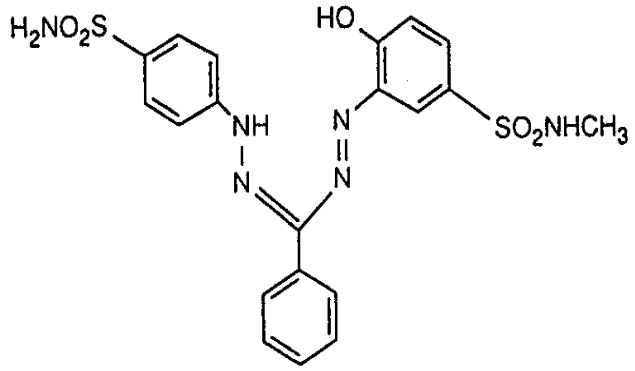
16 染料混合物： 灰色

—0.09%的根据制备实施例1的1：2铬配合物染料，和

—0.06%的结构式(110)的化合物的对称1：2钴配合物染料，和

—0.07%的结构式(111)的化合物的对称1：2钴配合物染料，和

—0.28%的以下结构式(114)的化合物的称1：2钴配合物染料



(114).

17 染料混合物： 灰色

—0.09%的根据实施例15的1：2铬配合物染料，和

—0.06%的结构式(110)的化合物的对称1：2钴配合物染料，和

—0.07%的结构式(111)的化合物的对称1：2钴配合物染料，和

—0.28%的以下结构式(114)的化合物的对称1：2钴配合物染料

18 染料混合物： 灰色

—0.09%的根据实施例2的1：2铬配合物染料，和

—0.06%的结构式(110)的化合物对称1：2钴配合物染料，和

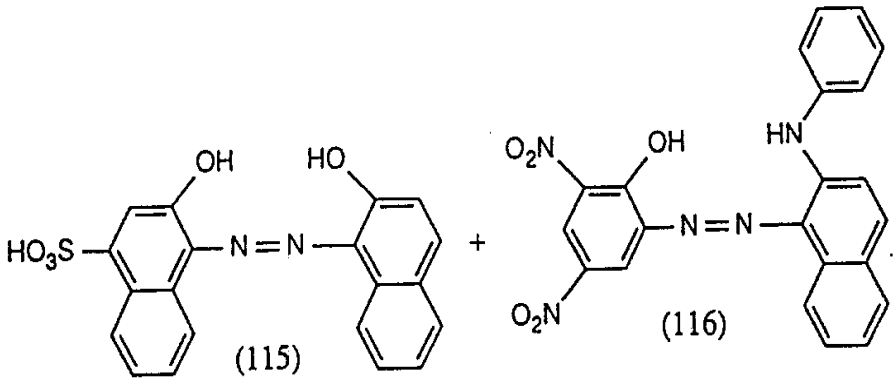
—0.07%的结构式(111)的化合物的对称1：2钴配合物染料，和

—0.28的以下结构式(114)的化合物的对称1：2钴配合物染料

19 染料混合物： 灰色

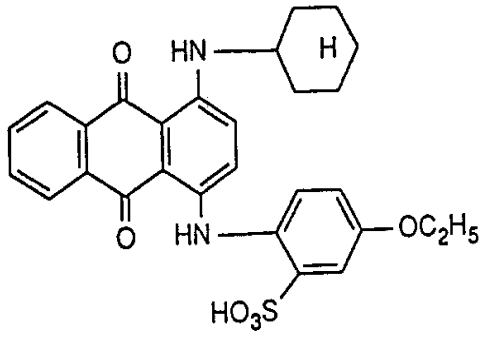
—0.215%的根据制备实施例1的1：2铬配合物染料，和

—0.25%的以下两结构式(115)和(116)的化合物的不对称1：2钴配合物染料，



和

—0.035%的以下结构式(117)的蒽醌染料



(117).

20 染料混合物：灰色

—0.215%的根据实施例15的1：2铬配合物染料，和

—0.25%的结构式(115)和(116)的化合物的不对称1：2钴配合物染料，

和

—0.035%的结构式(117)的蒽醌染料

21 染料混合物： 灰色

—0.215%的根据实施例2的1：2铬配合物染料，和

—0.25%的结构式(115)和(116)的化合物的不对称1：2钴配合物染料，

和

—0.035%的结构式(117)的蒽醌染料