[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C08G 63/685
C08L101/00

# [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97198378.X

[43]公开日 1999年10月13日

[11]公开号 CN 1231680A

[22]申请日 97.9.30 [21]申请号 97198378.X
[30]优先权
[32]96.9.30 [33]US [31]60/027389
[32]97.8.7 [33]US [31]08/906643
[86]国际申请 PCT/US97/17100 97.9.30
[87]国际公布 WO98/14502 英 98.4.9
[85]进入国家阶段日期 99.3.30
[71]申请人 伊斯曼化学公司
地址 美国田纳西州
[72]发明人 M·A·韦弗 B·E·马克斯韦尔
G·F·罗德斯
老J·J·克鲁塔克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 周慧敏

权利要求书4页 说明书17页 附图页数0页

[54]发明名称 含有作为着色剂的共聚取代1,4－二(2,6－二烷基苯胺基)－9,10－蒽醌的聚酯

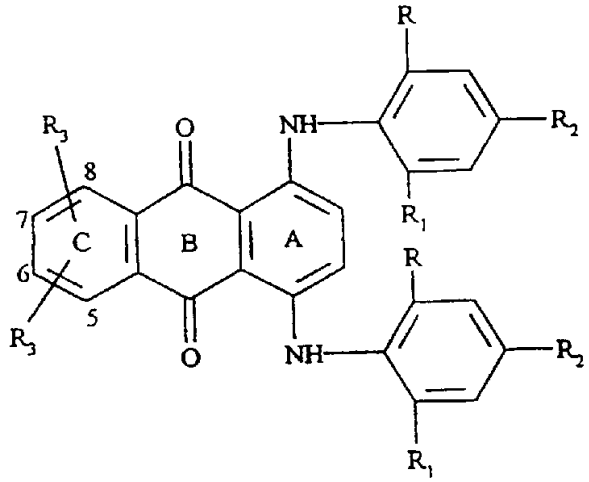
[57]摘要

一种包含至少一种线型热塑性聚酯前体与每百万份至少10重量份的至少一种1,4－二(2,6－二烷基苯胺基)－9,10－蒽醌着色剂线基的反应产物的有色聚酯共聚物。含有该共聚物并掺混了至少一种热塑性聚合物的组合物可以形成。所述共聚物可通过使至少一种热塑性聚酯前体与一种含有聚酯活性基团的1,4－二(2,6－二烷基苯胺基)－9,10－蒽醌反应制得。

ISSN1008-4274

# 权　利　要　求　书

1. 一种有色聚酯共聚物，该共聚物包含至少一种线型热塑性聚酯前体和每百万份至少 10 重量份的下式所示的至少一种 1,4 - 二（ 2,6 - 二烷基苯胺基） - 9,10 - 蒽醌着色剂的残基的反应产物：




式中：

R 和 $R_1$ 独立地是 $C_1$ - $C_6$ 烷基；

$R_2$ 基团独立地选自下列一组基团：氢、卤素、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、羟基、$C_1$ - $C_6$ 烷氧基、硫氰基或 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基；

$R_3$ 基团独立地选自下列一组基团：取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基、取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷磺酰基、取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷亚磺酰基、取代的或无取代的苯硫基、取代的或无取代的苯亚磺酰基 、取代的或无取代的苯磺酰基、 1,2,4 - 三唑 - 5 - 基，或取代的或无取代的杂芳硫基，其中至少 1 个 $R_3$ 含有至少 1 个能与该聚酯前体反应生成有色聚酯共聚物的聚酯活性基团。

2. 权利要求 1 的有色聚酯共聚物，该共聚物包含：

(a) 含有至少 80 % 摩尔选自下列一组的二酸的二酸残基：对苯二甲酸、间苯二甲酸、 1,4 - 环己烷二羧酸、 2,6 - 萘二羧酸或它们的混合物，

(b) 至少 80 % 摩尔选自下列一组的二醇的二醇残基： 乙二醇、二甘醇、新戊二醇、 1,4 - 丁二醇、 1,4 - 环己烷二甲醇或它们的混合物。

3. 权利要求 1 的有色聚酯共聚物，该共聚物在 25 ℃ 在重量比为 60/40 的苯酚/四氯乙烷中测定的对数比浓粘度为约 0.4 ~ 约 1.2 （ dl/g ）。

4. 权利要求2的有色聚酯共聚物，该共聚物在25℃在重量比为60/40的苯酚/四氯乙烷中测定的对数比浓粘度为约0.4～约1.2（dl/g）。

5. 权利要求1的有色聚酯共聚物，其中着色剂包含约0.1%～约30.0%（重量）的共聚物。

6. 权利要求1的有色聚酯共聚物，其中$R_3$基团包含聚酯活性基团。

7. 权利要求1的有色聚酯共聚物，其中$C_1$－$C_6$烷基、$C_1$－$C_6$烷氧基和$C_1$－$C_6$烷硫基含有1－4个碳原子。

8. 权利要求1的有色聚酯共聚物，其中卤素是氟、氯、溴或碘。

9. 权利要求1的有色聚酯共聚物，其中卤素是溴或氯。

10. 权利要求1的有色聚酯共聚物，其中$R_3$基团在C环的6位和7位。

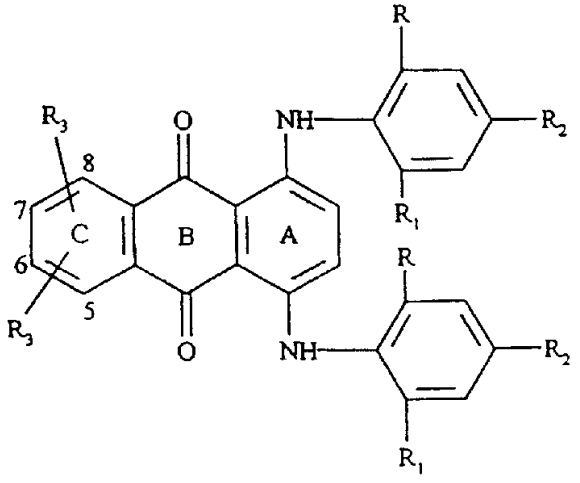
11. 权利要求1的有色聚酯共聚物，其中着色剂的含量为共聚物重量的约10ppm～约10,000ppm。

12. 权利要求1的有色聚酯共聚物，其中着色剂的含量为共聚物重量的约100ppm～约400ppm。

13. 权利要求1的有色聚酯共聚物，其中着色剂的含量为共聚物重量的约500ppm～约10,000ppm。

14. 权利要求1的有色聚酯共聚物，其形式为模制品、薄膜、纤维或片材。

15. 一种组合物，该组合物包含至少一种热塑性聚合物，并掺混了一种有色聚酯共聚物，该共聚物包含至少一种线型热塑性聚酯前体和每百万份至少10重量份的下式所示的至少一种1,4－二（2,6－二烷基苯胺基）－9,10－蒽醌着色剂的残基的反应产物：



式中:

R 和 $R_1$ 独立地是 $C_1$ - $C_6$ 烷基;

$R_2$ 基团独立地选自下列一组基团: 氢、卤素、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、羟基、$C_1$ - $C_6$ 烷氧基、硫氰基或 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基;

$R_3$ 基团独立地选自下列一组基团: 取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基、取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷磺酰基、取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷亚磺酰基、取代的或无取代的苯硫基、取代的或无取代的苯亚磺酰基、取代的或无取代的苯磺酰基、1,2,4 - 三唑 - 5 - 基, 或取代的或无取代的杂芳硫基, 其中至少 1 个 $R_3$ 含有至少 1 个能与该聚酯前体反应生成有色聚酯共聚物的聚酯活性基团。

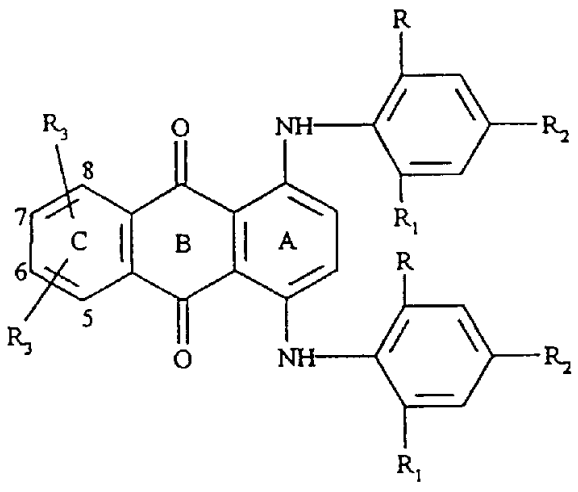
16. 权利要求 15 的组合物, 其中该热塑性聚合物包括聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚醚、聚苯乙烯、聚烯烃、丙烯酸类、乙烯基类、纤维素类、环氧类、酚醛类、聚胺、聚酰胺或这些的混合物。

17. 权利要求 15 的组合物, 其中该有色聚酯共聚物的含量为组合物重量的约 10ppm ~ 约 10 % 重量。

18. 权利要求 15 的组合物, 其中该组合物是通过熔体共混随后挤出而制成的、

19. 权利要求 15 的组合物, 其形式为模制品、薄膜、纤维或片材。

20. 一种制备有色聚酯共聚物的方法, 该方法包括使至少一种线型热塑性聚酯前体与每百万份至少 10 重量份下式的至少一种 1,4 - 二 ( 2,6 - 二烷基苯胺基 ) - 9,10 - 蒽醌着色剂的残基在形成聚酯的条件下进行反应, 生成一种有色聚酯共聚物:



式中:

R 和 $R_1$ 独立地是 $C_1$ - $C_6$ 烷基;

$R_2$ 基团独立地选自下列一组基团: 氢、卤素、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、羟基、$C_1$ - $C_6$ 烷氧基、硫氰基或 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基;

$R_3$ 基团独立地选自下列一组基团: 取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基、取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷磺酰基、取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷亚磺酰基、取代的或无取代的苯硫基、取代的或无取代的苯亚磺酰基、取代的或无取代的苯磺酰基、1,2,4 - 三唑 - 5 - 基, 或取代的或无取代的杂芳硫基, 其中至少 1 个 $R_3$ 含有至少 1 个能与该聚酯前体反应生成有色聚酯共聚物的聚酯活性基团。

# 说　明　书

## 含有作为着色剂的共聚取代 1,4 - 二（2,6 - 二烷基苯胺基）- 9,10 - 蒽醌的聚酯

### 相关申请

本申请以临时申请 60/027,389 为基础，并要求该申请的优先权。

### 发明背景

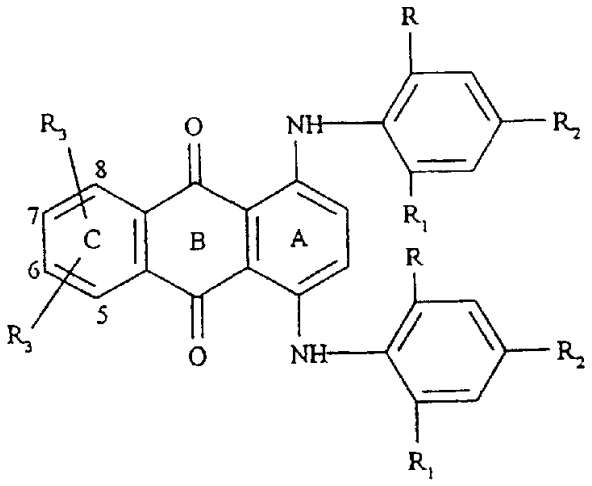
发明领域

本发明涉及有色聚酯共聚物化合物和组合物。本发明的绿蓝色至蓝绿色（青色）的有色聚酯含有共聚在其中的热稳定性着色剂，因此能提供着色剂不会升华、不会被提取、不会迁移，或渗出的有色化合物和组合物。共聚的着色剂具有足够的颜色特征（色调），而且对热、光、湿度和各种其它环境因素稳定。这类组合物特别可用作薄膜和纤维。

先有技术的描述

将染料加入到聚酯薄膜中作为造影剂的技术在本技术中是已知的。从蓝色至蓝绿色范围内的染料主要选自蒽醌类染料，因为这类染料的热稳定性好。染料通常在加工过程中加入到聚酯中，因此它对温度及聚酯加工过程中所遇到的化学环境必须是稳定的。蒽醌染料在美国专利 3,488,195 和 3,849,139 中有记载。这两篇专利并入本文作为参考。然而，在这些情况下，染料是与聚酯掺混的，而不是与聚酯共聚的。

将某些着色剂共聚到聚酯中的技术在本技术中也是已知的，如美国专利 4,403,092 和 5,372,864 所述。共聚的着色剂是非迁移性的，因此消除了染料升华和干扰薄膜的问题。这些专利中所述的制备可共聚着色剂的公开方法涉及在下面通式 I 的蒽醌的 A 环上的苯胺基取代基上引入含羟基的磺酰氨基基团：



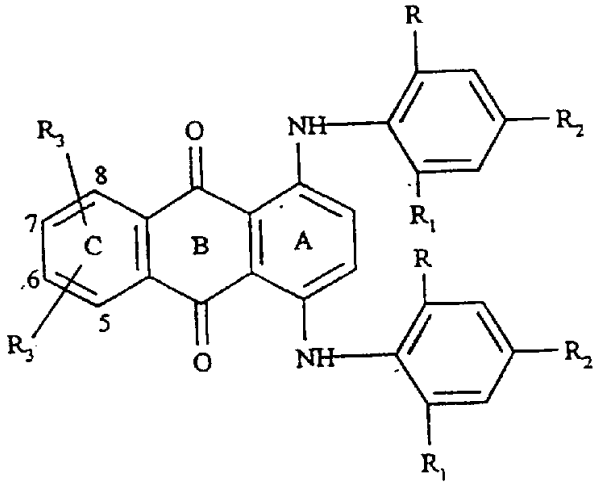
I

磺酰氨基基团的引入引起向蓝移，导致不适于本发明的微红色调的着色剂。当已知的可共聚的蓝色着色剂引入到纤维或薄膜中时，暴露于钨丝灯光下比暴露于阳光下时闪耀出比较红的颜色，这是不适合的。

现已发现，与美国专利 4,403,092 和 5,372,864 所公开的共聚蓝色蒽醌着色剂不同，本发明所用的着色剂能直接产生青色色调的聚酯，而不必与较多的红移染料如酞菁共混。本发明的有色聚酯共聚物组合物是经济的、环境和毒理学安全的，而且耐热、耐光、耐高湿及耐各种环境因素。于是与含有共聚蓝色染料的聚酯有关的许多公知问题都被本发明解决了。

## 发明概述

本发明提供一种有色聚酯共聚物，该共聚物包含至少一种线型热塑性聚酯前体和每百万份至少 10 重量份的下式所示的至少一种 1,4 - 二（2,6 - 二烷基苯胺基）- 9,10 - 蒽醌着色剂的残基的反应产物：



I

式中:

R 和 $R_1$ 独立地是 $C_1$ - $C_6$ 烷基;

$R_2$ 基团独立地是氢、卤素、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、羟基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、硫氰基或 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基;

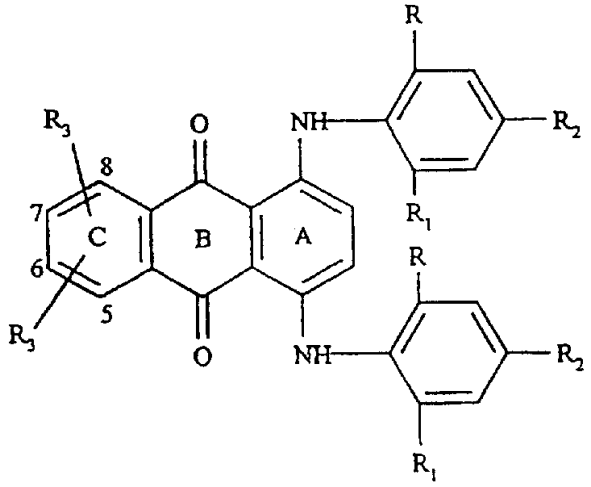
$R_3$ 基团独立地是取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基、取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷磺酰基、取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷亚磺酰基、取代的或无取代的苯硫基、取代的或无取代的苯亚磺酰基、取代的或无取代的苯磺酰基、1,2,4 - 三唑 - 5 - 基,或取代的或无取代的杂芳硫基,其中至少 1 个 $R_3$ 含有至少 1 个能与该聚酯前体反应生成有色聚酯共聚物的聚酯活性基团。

本发明也提供一种包含至少一种与上述有色聚酯共聚物掺混的热塑性聚合物的组合物。

本发明还提供一种制备有色聚酯共聚物的方法,该方法包括使至少一种线型热塑性聚酯前体与每百万份至少 10 重量份上述式 I 的至少一种 1,4 - 二( 2,6 - 二烷基苯胺基) - 9,10 - 蒽醌着色剂的残基在形成聚酯的条件下进行反应,生成一种有色聚酯共聚物。

## 优选具体方案详述

在实施本发明中,制备了一种有色聚酯共聚物,该共聚物包含一种线型聚酯前体和至少一种式 I 所示的 1,4 - 二( 2,6 - 二烷基苯胺基) - 9,10 - 蒽醌着色剂的反应产物:



I

式中:

R 和 $R_1$ 独立地是 $C_1$ - $C_6$ 烷基;

$R_2$ 基团独立地是氢、卤素、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、羟基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、硫氰基或 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基;

$R_3$ 基团独立地是取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基、取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷磺酰基、取代的或无取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷亚磺酰基、取代的或无取代的苯硫基、取代的或无取代的苯亚磺酰基、取代的或无取代的苯磺酰基、 1,2,4 - 三唑 - 5 - 基, 或取代的或无取代的杂芳硫基 其中至少 1 个 $R_3$ 含有至少 1 个能与该聚酯前体反应生成有色聚酯共聚物的聚酯活性基团。

在该优选的具体实施方案中, $C_1$ - $C_6$ 烷基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基和 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基中的烷基部分包含含有 1 ~ 6 个碳原子, 优选 1 ~ 4 个碳原子的直链或支链烷基基团。

优选的卤素非排他性地包括氟、氯、溴和碘, 最优选溴和氯。

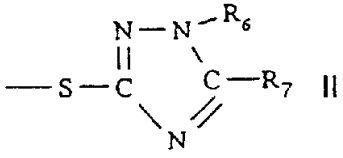
这里所称的聚酯活性基团是指能与至少 1 种在形成聚酯的条件下可制成聚酯的官能基反应的基团。优选的聚酯活性基团非排他性地包括羟基、羧基、甲酯基、乙酯基和乙酰氧基。当 $R_3$ 是 1,2,4 - 三唑 - 5 - 基硫基时, 该三唑环的 - NH - 部分在形成聚酯的条件下是活性的。

式 I 中的 2 个 $R_3$ 基团较好处于蒽醌结构的 C 环中的 6 和 7 位或 5 和 8 位, 最好在 6 和 7 位。 $R_3$ 是羟基取代的烷硫基的化合物可用作纺织染料, 它们概括地公开于美国专利 3,666,778 中, 该专利并入本文作为参考。

这里所称的取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷磺酰基、取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷硫基和取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷亚磺酰基等术语是指其中烷基部分被至少 1 个能通过酯化与醇或酯反应的聚酯活性基团 X 取代的那些基团，优选地，所述聚酯活性基团非排他性地包括羟基、羧基、氨基和 $C_1$ - $C_6$ 烷氨基或选自通式为 - $OCOR_4$、- $OCO_2R_4$、- $CO_2R_4$ 或 - $OCONHR_4$ 的任何基团的酯基，其中 $R_4$ 非排他性地包括 $C_1$ - $C_6$ 烷基，羟基 - $C_1$ - $C_6$ - 烷基、$C_3$ - $C_7$ - 环烷基和苯基；或 $R_3$ 可以带有通式为 - Y - $R_5$ - X 的取代基的 $C_1$ - $C_6$ 烷基基团，其中 Y 非排他性地包括 - O、- S，和 $SO_2$；$R_5$ 非排他性地包括直链或支链的 $C_1$ - $C_6$ 亚烷基和 1,2 - 、1,3 - 或 1,4 - 亚苯基，X 是如上所述的聚酯活性基团；含有活性基团 X 或上面定义的基团 - Y - $R_5$ - X 的 $R_3$ 的 $C_1$ - $C_6$ 烷基基团可以包含至少 1 个另外的取代基，该取代基非排他性地包括羟基、卤素、- $OCOR_4$、$C_1$ - $C_6$ - 烷氧基和 $C_1$ - $C_6$ - 烷硫基。

这里所称的术语取代的苯硫基、取代的苯亚磺酰基和取代的苯磺酰基是指其中的苯基含有至少 1 个包含活性基团 X 的基团的那些基团，包含活性基团 X 的基团非排他性地包括 - $OCOR_4$ 和 - $CO_2R_4$ 或通式为 - Y - $R_5$ - X 的基团，其中 $R_4$、Y、$R_5$ 和 X 的定义同前。含有活性基团 X 或上面定义的基团 - Y - $R_5$ - X 的苯基可以含有至少 1 个另外的取代基，该取代基非排他性地包括 $C_1$ - $C_6$ 烷基，$C_1$ - $C_6$ 烷氧基、卤素、羧基和 - $CO_2R_4$。

这里所称的术语杂芳硫基是指其中的杂芳基包括被羧基或 - $CO_2R_4$（式中 $R_4$ 的定义如上所述）取代的苯并噻唑 - 2 - 基、苯并噁唑 - 2 - 基、苯并咪唑 - 2 - 基、噻唑基 - 2 - 基或 1,3,4 - 噻二唑 - 2 - 基基团的那些基团；或者指下面式 II 所示的取代的三唑硫基基团：



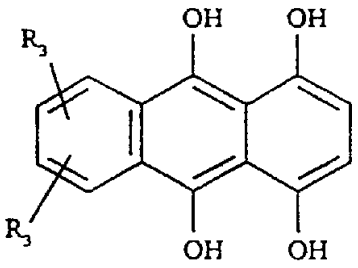
II

其中：

$R_6$ 代表氢或含有至少 1 个聚酯活性基团 X 的 $C_1$ - $C_6$ 烷基，其中 X 的定义如前所述；$R_7$ 代表 $C_1$ - $C_6$ 烷基或苯基。该杂芳硫基基团可以进

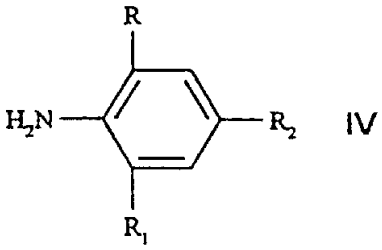
一步被上面所列的作为苯基的可能取代基的另一些基团所取代。

式 I 的蓝色蒽醌着色剂可通过使适当取代的式 III 的无色奎札因（1,4,9,10 - 四羟基蒽）化合物



III

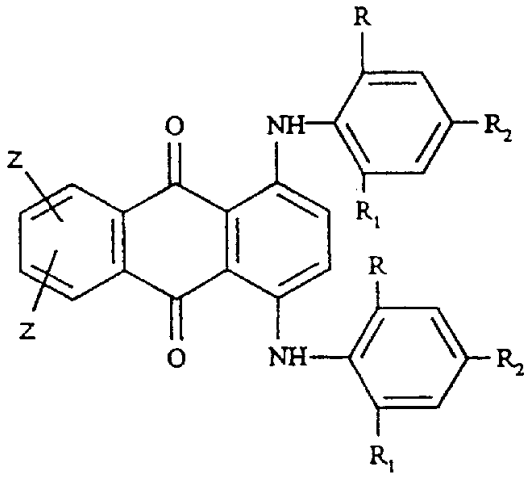
与式 IV 的 2,6 - 二烷基苯胺:



IV

较好在酸催化剂如硼酸存在下进行反应来制备，如美国专利 3,918,976 所述，该专利并入本文作为参考。

另一种方法是，式 I 的蓝色蒽醌着色剂可通过使式 V（式中 Z = 卤素）的二卤 - 1,4 - 二（2,6 - 二烷基苯胺基）- 9,10 - 蒽醌



V

与适当取代的 $C_1$ - $C_6$ 烷基硫醇、 $C_1$ - $C_6$ 烷基亚磺酸盐、苯硫酚、苯磺酸盐或杂芳基硫酚，在溶剂中在碱如 N,N - 二甲基甲酰胺、 N,N - 二甲基乙酰胺、 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮和二甲基亚砜的存在下进行反应来制备。

优选的聚酯非排他性地包括线型热塑性结晶或无定形聚酯，这些聚酯可用传统聚合技术从至少一种二醇和至少一和二羧酸制得。

在优选的具体实施方案中，该聚酯是模塑或纤维级的，其比浓对数粘度为约 0.4 ~ 约 1.2 （ dl/g ），这是在 25 ℃在 60/40 重量比的苯酚/四氯乙烷中测定的。这类聚酯更详细地公开在美国专利 5,372,864 中，该专利并入本文作为参考。所述聚酯的适合的二醇组分可以选自乙二醇、 1,4 - 环己烷二甲醇、 1,2 - 丙二醇、 1,3 - 丙二醇、 1,4 - 丁二醇、 2,2 - 二甲基 - 1,3 - 丙二醇、 1,6 - 己二醇、 1,2 - 环己二醇、 1,4 - 环己二醇、 1,2 - 环己烷二甲醇、 1,3 - 环己烷二甲醇、 Z,8 - 二（羟甲基）三环 - [5.2.1.0] - 癸烷，其中 Z 代表 3, 4,或 5；以及链中含有 1 个或多个氧原子的二醇，例如二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇等。一般而言，这些二醇含有 2 ~ 18 个，优选 2 ~ 8 个碳原子。环脂族二醇可以以其顺式或反式构型或这两种构型的混合物使用。所述线型聚酯的适合的酸组分（脂族、脂环族或芳族二羧酸）选自，例如，对苯二甲酸、间苯二甲酸、 1,4 - 环己烷二羧酸、 1,3 - 环己烷二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、 1,12 - 十二双酸、 2,6 - 萘二羧酸等。在聚合物制备中，通常较好是使用其官能酸衍生物，例如二羧酸的二甲酯、二乙酯或二丙酯。根据实际需要，也可以使用这些酸的酐或酰卤。优选的聚酯包含至少约 50 % 摩尔对苯二甲酸残基和至少约 50 % 摩尔乙二醇和/或 1,4 - 环己烷二甲醇残基。特别优选的聚酯是含有约 75 ~ 100 % 摩尔的对苯二甲酸和 75 ~ 100 % 乙二醇。该线型聚酯可按照本技术中熟知的形成聚酯的条件来制备。例如，可将一种或多种二羧酸，优选芳族二羧酸，或其成酯衍生物与一种或多种二醇的混合物在酯化和/或聚酯化催化剂的存在下，在约 150 ℃ ~ 约 300 ℃范围的温度下，以及在常压 ~ 约 0.2mm Hg 压力下加热。通常，二羧酸或其衍生物与二醇在常压下，在所规定的温度范围的低端进行酯化或酯交换。然后升高温度、降低压力进行缩聚反应，同时除去混合物中过量的二醇。

用于聚酯缩合的典型的催化剂或催化剂体系在本技术中是众所周知

的。例如，并入本文作为参考的美国专利 4,025,492 、 4,136,089 、4,176,224 、 4,238,593 和 4,208,572 中所公开的催化剂在这方面被认为是适合的。此外， R.E. Wilfong，在聚合物科学杂志（ Journal of Polymer Science ） 54， 385 （ 1961 ）中提出的典型催化剂在聚酯缩合反应中是有用的。聚酯缩合的优选温度范围是约 260 ℃ ~ 约 300 ℃。

聚酯制造过程中可共聚着色剂的优选加入量取决于该着色剂的固有着色力和该聚酯的最终用途。对于打算用于薄膜如包装用吹塑瓶的聚酯而言，该量范围通常为每百万份约 10 份（ ppm ）~ 约 10,000ppm ，优选约 10ppm ~ 约 1000ppm ，更优选约 100ppm ~ 约 750ppm ，最优选为约 100ppm ~ 约 400ppm 。对于聚酯纤维而言，常用的着色剂用量范围通常为约 500ppm ~ 约 10,000ppm 。在本发明的另一个具体实施方案中，一种聚酯色母粒可通过将通常占最终聚酯重量的约 0.1% ~ 约 30 % 范围的较高含量的着色剂进行共聚来制备。青色染料可以和品红或黄色染料组合，以分别产生蓝色或绿色，从而可以产生宽范围的颜色。

当着色剂以高的水平加入时，较好的是，该共聚着色剂只含有 2 个聚酯活性基团，以避免在缩聚反应过程中聚合物发生交联。在加入量低时，如低于约 1,000ppm 时，着色剂可以只含有 1 个或 2 个以上活性基团，而不会影响该线型聚酯所要求的性能。

这些聚酯色母粒可以通过熔体共混随后挤出的方法与热塑性塑料，尤其聚酯共混，以赋予所需的颜色水平。如此制备的有色热塑性塑料组合物可用作厚的和薄的塑料膜、挤出涂料和层压层、塑料板材、模制塑料制品和纤维。有用的热塑性聚合物非排他性地包括各种聚酯、聚碳酸酯、聚醚、聚苯乙烯、聚烯烃、丙烯酸类、乙烯基类、纤维素类、环氧类、酚醛类、聚胺类、聚酰胺类，以及它们的混合物。与热塑性聚合物共混的共混物中有色聚酯的用量可以容易地由本技术中的技术人员确定。当与热塑性聚合物共混制成热塑性塑料组合物时，有色聚酯共聚物的用量范围可为该热塑性组合物重量的约 10ppm ~ 约 10 %（重量），优选约 100ppm ~ 约 5 %（重量）。

下列非限制性制备例如实施例说明了实施本发明的方法。

制备 1

6,7 - 二氯 - 1,4,9,10 - 四羟基蒽[6,7 - 二氯无色奎札因]（表 1 中化合物 1 ）的制备:

将 10 克（ 32.35mmol ） 6,7 - 二氯 - 1,4 - 二羟基蒽醌与足量的 $NH_4OH$ 一起磨碎制成膏状物。然后将其转移到 1 个 500ml 的园底（ RB ）烧瓶中，用额外的 $NH_4OH$ 制成 0.13 ~ 0.16M 的反应混合物。在搅拌下用约 1.5 小时的时间分批加入 6.72 克（ 38.60mmol ）亚硫酸氢钠。加完后立即将混合物置于蒸汽浴上慢慢加热到 55 ℃，然后在 55 ℃加热约 1.5 小时。冷却至室温后，将混合物过滤，用水洗涤 2 次，在漏斗上抽吸一短时间使之干燥。再将产物放入 55 - 65 ℃的真空烘箱中干燥一夜。FDMS 分析表明为一种起始材料和产物的混合物。该混合物用于制备表 1 中的化合物 2 。

制备 2

1,4 - 二（ 2,6 - 二乙基苯胺基） - 6,7 - 二氯 - 9,10 - 蒽醌（表 1 中化合物 2 ）的制备:

在 300ml 园底烧瓶中加入: 8.68 克（ 27.90mmol )表 1 的化合物 1 、30ml 冰醋酸、 4.99 克（ 80.71mmol ）硼酸和 25ml （ 151.77mmol ） 2,6 - 二乙基苯胺。在搅拌下将该混合物加热回流 3 小时，然后蒸出反应产生的水和乙酸，烧瓶中留下糊状物。过滤分离所生成的产物，将其溶于沸腾乙醇中，然后分批加入 5.00 克（ 32.49mmol ）过硼酸钠。将混合物冷却，然后过滤。（分离收率 = 50 % ）。 FDMS 分析表明大部分离子在 570 处。 UV - Vis 光谱给出在二氯甲烷中的最大吸收值: 638nm（ ε = 19.633 ）， 592nm （ ε = 17.319 ）。

制备 3

1,4 - 二（ 2,6 - 二乙基苯胺基） - 6,7 - 二（ 2 - 羟基乙硫基） - 9,10 - 蒽醌（表 1 中化合物 3 ）的制备:

在 25ml 园底烧瓶中加入表 1 中化合物 2 的等分试样（ 0.5 克，0.87mmol ）。再往其中加入 0.17 克 2 - 巯基乙醇（ 2.18mmol ）、 0.52g 碳酸钾（ 3.76mmol ）和 5ml 二甲基甲酰胺（ DMF ）。将混合物加热至 100 ℃，保持 4 小时。将该热混合物倒入到 100ml $H_2O$ 中，用 10 % HCl 溶液酸化，然后过滤。分离收率 = 75 % 。 FDMS 分析表明大部分离子在 654 处。 UV - Vis 光谱给出在二氯甲烷中的最大吸收值 = 641nm（ ε = 18.052 ）， 594nm （ ε = 16,073 ）。

制备 4

6,7 - 二（ 2 - 羧基苯硫基） - 1,4 - 二（ 2,6 - 二乙基苯胺基） - 9,10 - 蒽醌（表 1 中化合物 4 ）的制备:

在 25ml 园底烧瓶中加入表 1 中化合物 2 的等分试样（ 0.5g ，0.87mmol ）。再往其中加入 0.34 克硫代水杨酸（ 2.21mmol ）、 0.52g 碳酸钾（ 3.76mmol ）和 5ml DMF 。混合物在 100 ℃加热 18 小时。将该热混合物倒入到 100ml $H_2O$ 中，用 10 % HCl 溶液酸化，然后过滤。分离收率 = 45 %。 FDMS 分析表明大部分离子在 806 处。 UV - Vis 光谱给出在二氯甲烷中的最大吸收值 = 649nm （ ε = 4.100 ）， 602nm （ ε = 4,005 ）。

制备 5

1,4 - 二（ 2,6 - 二乙基苯胺基） - 6,7 - 二（ 1,2,4 - 三唑 - 3 - 基硫基） - 9,10 - 蒽醌（表 1 中化合物 5 ）的制备:

在 25ml 烧瓶中将 0.50g （ 0.87mmol ）表 1 中的化合物 2 、 1.00g （ 7.24mmol ）碳酸钾和 0.40g （ 3.95mmol ） 3 - 巯基 - 1,2,4 - 三唑混合在 10ml DMF 中。在搅拌下将该混合物加热至 100 ℃保持约 6 小时。混合物冷却至约 40 ℃后倒入到大量过量的水中。加入 10 % 盐酸，使水显酸性，然后过滤。所得固体物经干燥后得到化合物 5 。 FDMS 分析表明在 700 处有单一离子。 UV - Vis 光谱给出在二氯甲烷中的最大吸收值 = 650nm （ ε = 14.354 ）， 603nm （ ε = 13.108 ）。

制备 6

1,4 - 二（ 2,6 - 二乙基苯胺基） - 6,7 - 二（ 2 - 羟基乙基亚砜） - 9,10 - 蒽醌（表 1 中化合物 6 ）的制备:

将 0.1g 化合物 3 的等分试样与乙酸（ 3.0ml ）和 30 % 过氧化氢（ 0.5g ）混合在一起，然后将该反应混合物在约 95 ℃加热 15 分钟。在冷却后的反应混合物中加入水。由此生成的粘性固体物依次用水和甲醇进行倾析洗涤。在空气中干燥后得到 0.1g 固体青色染料。 FDMS 分析表明二亚砜（ 6 ）的大部分离子在 686 处，少数离子在 702 处（ 1 个亚砜和 1 个砜），和在 718 处（二砜）。

实例 1

将下列物料加入到 500ml 园底烧瓶中:

190.70g（ 0.75mole ）二－（ 2 －羟基乙基）对苯二甲酸酯

0.0288g（ 200ppm ）制备了的着色剂

0.0072g 钛，源于钛酸乙酰基－三异丙基酯的正丁醇溶液。

该烧瓶用氮气冲洗后浸入到 215 ℃的 Belmont 金属浴中。在约 20 分钟时间内将温度升至 285 ℃，瓶中固体物一旦熔化就开始搅拌。然后在大约 15 分钟内逐步将压力降至 1.0 托。在搅拌下在 1.0 托使缩聚反应继续进行 40 分钟。然后用氮气将烧瓶内压力升至常压，并从金属浴中取出烧瓶。

聚合物从烧瓶中取出后置于 Wiley 磨机中研磨使之能通过 3mm 筛网。这样制得的青色聚合物在该共聚着色剂中的含量约为 200ppm 。用一个直径为 2 英寸的园形模具在 285 ℃和 4500 磅活塞推力（ 4 英寸冲头）在 Pasadena 压力机公司制造的压力机中将一部分（ 2.0g ）上述聚合物颗粒模压成约 25 密耳厚的薄膜。将带有该压膜的模具放入水中骤冷，以便使该膜保持无定形，并具有所需的青色调。

实例 2

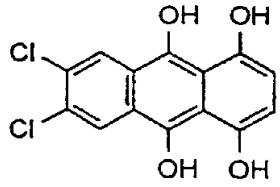
重复实例 1 的程序，用 0.0288g（ 200ppm ）制备 4 的着色剂制造聚酯聚合物颗粒，取其中一部分按实例 1 的方法进行模压制成青色薄膜。

实例 3

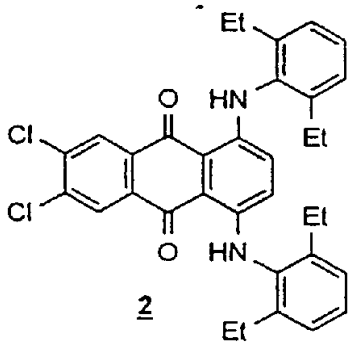
重复实例 1 的程序，用 0.0288g（ 200ppm ）制备 5 的着色剂制造聚酯聚合物颗粒，取其中一部分按实例 1 所述方法进模压制成青色色薄膜。当在钨丝灯光下观察时与直接阳光相比，该薄膜的色调稍微绿些。

本聚酯聚合物也可从所希望的二羧酸/二醇或二羧酸酯/二醇和聚酯活性着色剂按已知方法制备。着色剂可以在酯化/酯交换步骤之前或之后加入。

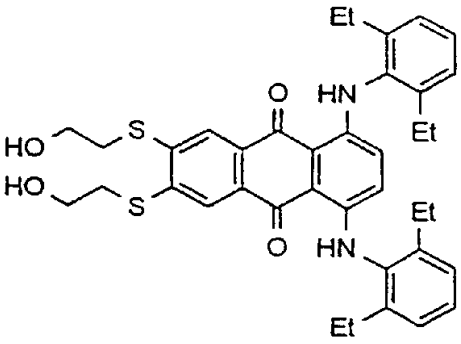
表 1



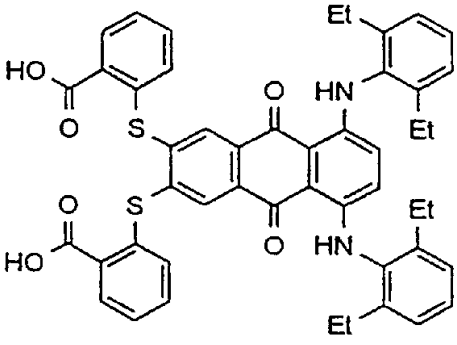
1



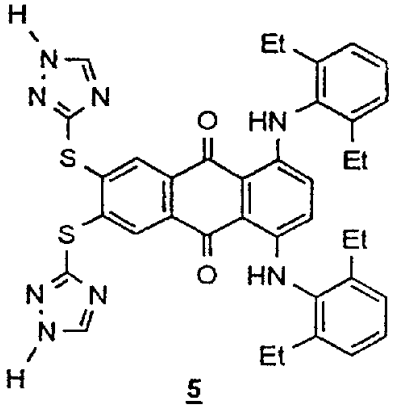
2



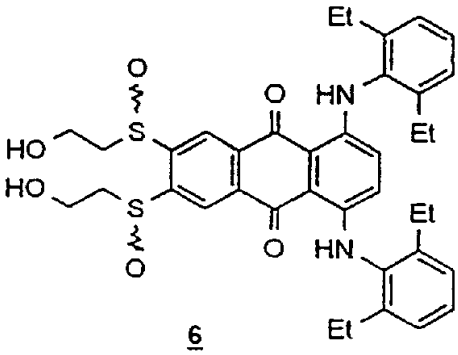
3



4



5



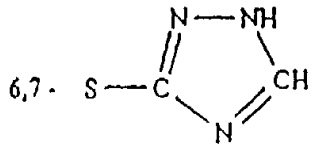
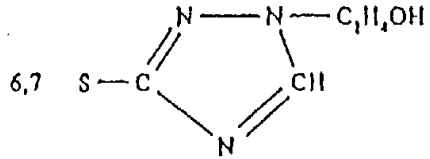
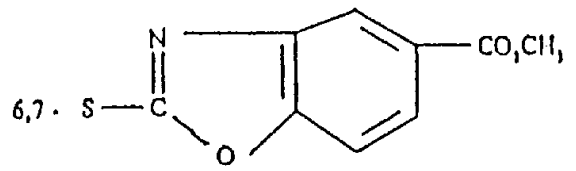
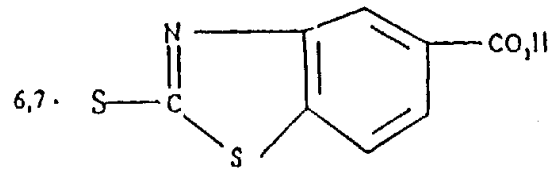
6

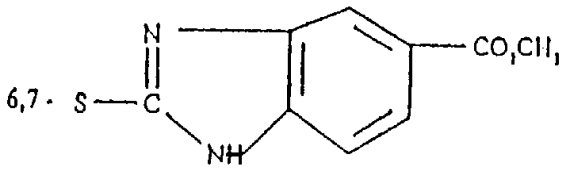
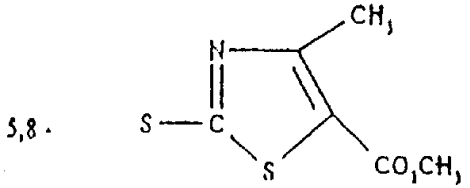
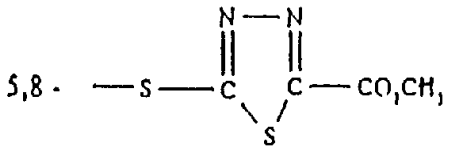
可用于实施本发明的其它着色剂的例子列于表 2，这些着色剂相应于通式 I。

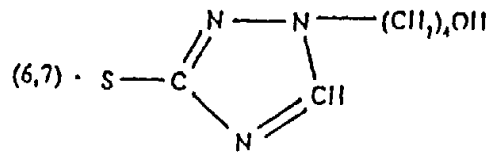
表 2

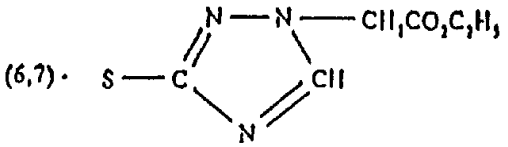
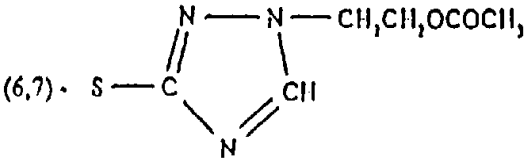
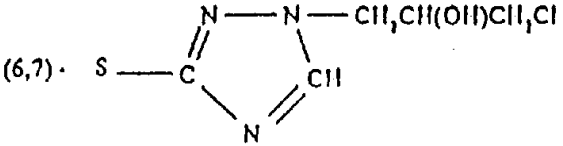
取代的 1,4 - 二（2,6 - 二烷基苯胺基）蒽醌

| 着色剂序号 | R | $R_1$ | $R_2$ | 在 C 环中的位置 - $R_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 7 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SCH_2CH_2OCOCH_3$ |
| 8 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SCH_2C(CH_3)_2CH_2OH$ |
| 9 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - S $CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ |
| 10 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SO_2(CH_2)_4OH$ |
| 11 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (5,8) - $SCH_2CH_2OH$ |
| 12 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (5,8) - S-$C_6H_4$-4-$CO_2H$ |
| 13 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | 6,7 - S-$C_6H_4$-4-$CO_2CH_3$ |
| 14 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | 5,8 - $S(CH_2)_4CO_2CH_3$ |
| 15 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | 5,8 - $SO_2C_6H_4$-4-$CO_2CH_3$ |

| 着色剂序号 | R | $R_1$ | $R_2$ | 在C环中的位置 - $R_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 16 | $C_2H_5$ | $CH_3$ | H |  |
| 17 | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ |  |
| 18 | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 6,7 - $SCH_2CH_2OH$ |
| 19 | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ |  |
| 20 | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ |  |

| 着色剂序号 | R | $R_1$ | $R_2$ | 在C环中的位置 - $R_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 21 | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ |  |
| 22 | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ |  |
| 23 | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ |  |
| 24 | $CH_3$ | $CH_3$ | OH | 6,7 - $SCH_2CH_2OCO_2C_2H_5$ |
| 25 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | Br | 6,7 - $SCH_2CH_2OCONHC_2H_5$ |
| 26 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | Cl | 6,7 - $SCH_2CH(OH)CH_2Cl$ |
| 27 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | $OCH_3$ | 6,7 - $SCH_2CH(OH)CH_2OH$ |
| 28 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | $SC_6H_{13}$-n | 6,7 - $SCH_2C_6H_4$-4-$CO_2CH_3$ |
| 29 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | SCN | 5,8 - $SCH_2CH_2OC_6H_4$-4-$OC_2H_5$ |

| 着色剂序号 | R | $R_1$ | $R_2$ | 在C环中的位置 - $R_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 30 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | $OC_4H_9$-n | 6,7 - $SO_2(CH_2)_6OCOCH_3$ |
| 31 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SC_6H_3$-3,5-di$CO_2H$ |
| 32 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SO_2C_6H_3$-3,5-di$CO_2CH_3$ |
| 33 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - S-$C_6H_3$-2-$CO_2H$-4-$CH_3$ |
| 34 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SC_6H_3$-2-Cl-4-$CO_2H$ |
| 35 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SC_6H_4$-4-$OC_2H_4OH$ |
| 36 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SC_6H_4$-4-S-$CH_2CH_2OH$ |
| 37 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SC_6H_4$-4-$SO_2C_2H_4OH$ |
| 38 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SO_2C_2H_4OC_2H_4OH$ |
| 39 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SCH_2CH_2SCH_2CH_2OCOCH_3$ |
| 40 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $S(CH_2)_4O(CH_2)_4OH$ |
| 41 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SO_2(CH_2)_4O(CH_2)_4OH$ |
| 42 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SO_2CH_2C(CH_3)_2CH_2OH$ |
| 43 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H |  |

| 着色剂序号 | R | $R_1$ | $R_2$ | 在C环中的位置 - $R_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 44 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H |  |
| 45 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H |  |
| 46 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H |  |
| 47 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SC_6H_4$-4-$CH_2CO_2CH_3$ |
| 48 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SC_6H_4$-4-$OCH_2CO_2CH_3$ |
| 49 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SC_6H_4$-4-$SCH_2CO_2CH_3$ |
| 50 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | (6,7) - $SO_2C_6H_4$-4-$OCH_2CO_2H$ |
| 51 | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | 6,7 - $SC_6H_4$-4-$OCOCH_3$ |