[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09B 45/08 (2006.01)
C09B 45/12 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480034417.4

[43] 公开日 2006 年 12 月 20 日

[11] 公开号 CN 1882660A

[22] 申请日 2004.9.23
[21] 申请号 200480034417.4
[30] 优先权
[32] 2003.9.23 [33] US [31] 60/504,984
[86] 国际申请 PCT/US2004/031209 2004.9.23
[87] 国际公布 WO2005/030875 英 2005.4.7
[85] 进入国家阶段日期 2006.5.22
[71] 申请人 联合色料制造公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72] 发明人 迈克尔·J.·史密斯

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 程大军 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 14 页

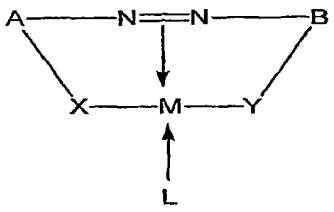
[54] 发明名称

有机溶剂可溶的金属络合物偶氮染料

[57] 摘要

本发明涉及有机溶剂可溶的染料。具体而言，本发明涉及含有螯合金属原子的有机溶剂可溶的金属络合物偶氮染料。

1. 一种染料组合物，其包含由下式所表示的染料：



其中A和B是通过一个或多个偶氮和hydroazo基团键合的一个或多个芳族部分；M是2^+氧化态的金属原子；L是一个或多个水溶性的脂族伯胺和/或脂族仲胺；X和Y独立地是一个或多个氧和/或氮。

2. 权利要求1的染料组合物，其中所述芳族部分选自以下组中：碳环的和杂环的部分。

3. 权利要求1的染料组合物，其中所述染料组合物在有机溶剂中是可溶的。

4. 权利要求1的染料组合物，其中所述染料组合物包含非离子的铜络合的偶氮染料。

5. 权利要求1的染料组合物，其中所述染料组合物包含非离子的镍络合的偶氮染料。

6. 权利要求3的染料组合物，其中所述有机溶剂选自以下组中：脂族烃和低级醇。

7. 权利要求1的染料组合物，其中一个或多个A或B进一步被含有约7至约24个碳原子的烃链所取代。

8. 权利要求1的染料组合物，其进一步包含一个或多个含有至少6个碳原子的烃链。

9. 权利要求1的染料组合物，其中一个或多个A或B进一步被选自以下组中的基团取代：卤素、硝基、烷酯基、芳基偶氮基、氨磺酰基及取代的氨磺酰基。

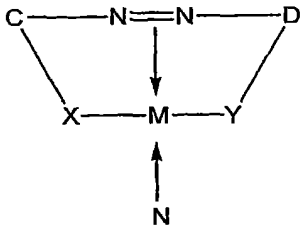
10. 权利要求1的染料组合物，其中L是亲水的。

11. 权利要求1的染料组合物，其中L是憎水的。

12. 权利要求1的染料组合物，其中L选自以下组中：二-、三-和四-乙二醇胺、羟基乙氧基丙胺、亚乙基胺、二乙醇胺、乙二醇胺和更多乙氧基化的同系物、羟烷氧基丙胺、N,N-二甲基、二乙基氨基丙胺和N,N,N,N-四甲基乙二胺。

13. 权利要求1的染料组合物，其中一个或多个X和Y是氮，而氮进一步被烷基或芳基取代。

14. 一种染料组合物，其包含由下式所表示的染料：



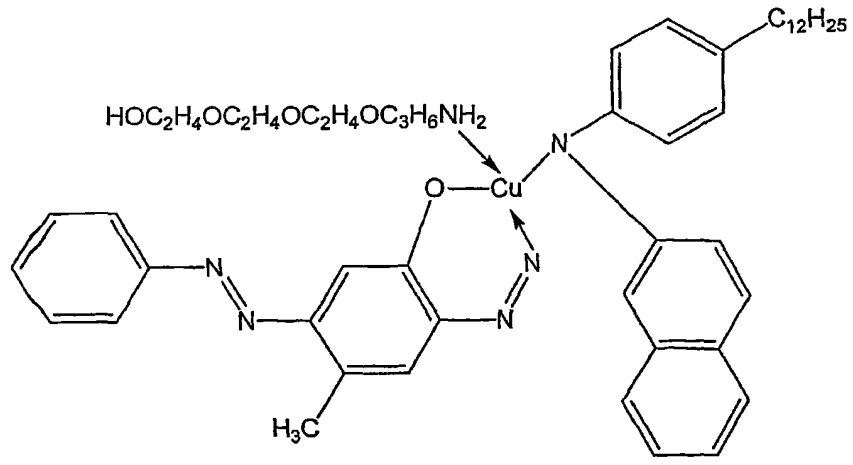
. 其中C和D是通过一个或多个偶氮和hydroazo基团键合的一个或多个芳族部分，其中一个或多个C和D被亲水链取代；M是2^+氧化态的金属原子；N是一个或多个不溶于水的脂族伯胺和/或脂族仲胺；而X和Y独立地是一个或多个氧和/或氮。

15. 权利要求14的染料组合物，其中所述亲水链衍生自水溶性的脂族伯胺或脂族仲胺，或衍生自脂族胺和环氧乙烷的缩合产物。

16. 权利要求14的染料组合物，其中一个或多个C和D可以进一步包含选自以下组中的其它取代基：卤素、硝基、烷酯基、芳基偶氮基、氨磺酰基及取代的氨磺酰基。

17. 权利要求14的染料组合物，其中N包含约7至约18个碳原子。

18. 一种染料组合物，其包含由下式所表示的染料：



19. 权利要求18的染料组合物，其进一步包含约10%至约80%的相容的溶剂。

20. 权利要求19的染料组合物，其中所述溶剂选自以下组中：正丙醇、2-丁酮、甲苯、苯酚乙二醇醚、苯甲醇和醋酸乙酯。

有机溶剂可溶的金属络合物偶氮染料

相关申请的交叉引用

本发明涉及并要求2003年9月23日提交的申请号60/504,984的早期申请日权益及优先权，通过引用而将全部阐述的结合在此。

技术领域

本发明涉及有机溶剂可溶的染料。具体而言，本发明涉及含有螯合的铜或镍原子的有机溶剂可溶的金属络合物偶氮染料。

背景技术

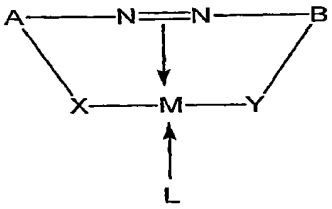
金属络合物偶氮化合物被用来作为有机溶剂可溶的染料已经很多年了。由American Association of Textile Chemists和Society of Dyers and Colourists (UK)合著出版的一项对"颜色指数"列表的调查显示，除了一个例外以外，所有的染料都是铬及较次要的钴和铁的螯合物。唯一的例外似乎是非离子铜络合物C.I. Solvent Black 49。作为这些上述金属处于3^+氧化态的结果，该染料发色团是伴随着衍生自碱金属之一如钠，或者更常见为有机取代铵离子的阳离子的阴离子。由于其离子特性，这些染料大部分在低级醇、二元醇醚、酮和酯及类似材料中具有有限的溶解性，而通常在芳族甚至更多的脂族烃中没有显著的溶解性。这些染料也常具有通常在弱极性有机溶剂中进一步限制其溶解性的磺酸基团。本发明中的染料是非离子的，并且不含磺酸基团。

因此，本发明实施方案的一些但不必是全部的优点在于提供一种不含磺酸基团的染料，该染料在有机溶剂中具有显著宽广的溶解性，并且可在有或没有传统化学分散剂的帮助下转化为稳定的水分散体。

在后面的说明书中部分地阐述了本发明各种实施方案的额外优点，并且在一定程度上，说明书和/或本发明实践中的所述优点对本领域技术人员来说是显而易见的。

发明内容

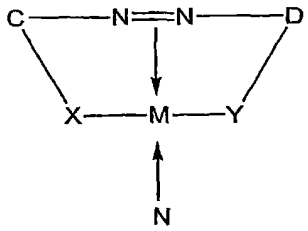
本发明的一个实施方案是一种包含由下式所表示染料的染料组合物：



其中A和B通过一个或多个偶氮和hydroazo基团键合的一个或多个芳族部分；M是2^+氧化态的金属原子；L是一个或多个水溶性的脂族伯胺和/或脂族仲胺；X和Y独立地是一个或多个氧和/或氮。所述芳族部分可以选自以下组中：碳环和杂环部分。所述染料组合物可溶解在有机溶剂中。该染料组合物可以包含离子的或非离子的金属络合的偶氮染料，所述金属可以选自但不限于铜和/或镍。有机溶剂可以选自但不限于以下组中：脂族的烃和低级醇。

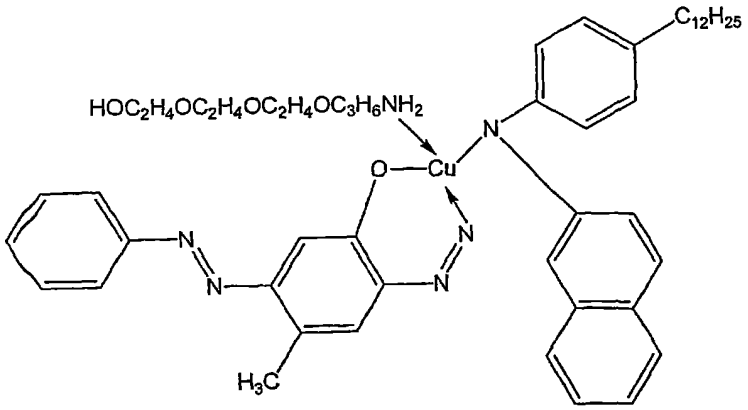
一个或多个A或B可以进一步被含有约7至约24个碳原子的烃链取代，或者可以进一步包含一个或多个含有至少6个碳原子的烃链。一个或多个A或B可以进一步被选自以下组中的基团取代：卤素、硝基、烷酯基、芳基偶氮基、氨磺酰基及取代的氨磺酰基。L可以是亲水的或憎水的。L可以选自以下组中：二-、三-和四-乙二醇胺、羟乙氧基丙胺、亚乙基胺、二乙醇胺、乙二醇胺和更多乙氧基化的同系物、羟烷氧基丙胺、N,N-二甲基、二乙基氨基丙胺和N,N,N,N-四甲基乙二胺。一个或多个X和Y可以是氮，所述氮可以进一步被烷基或芳基取代。

本发明的另一个实施方案是一种包含由下式所表示染料的染料组合物：



其中C和D是通过一个或多个偶氮和hydroazo基团键合的一个或多个芳族部分，并且其中一个或多个C和D被亲水链取代；M是2^+氧化态的金属原子；N是一个或多个不溶于水的脂族伯胺和/或脂族仲胺；X和Y独立地是一个或多个氧和/或氮。该亲水链可以衍生自水溶性的脂族伯胺或脂族仲胺，或衍生自脂族胺和环氧乙烷的缩合产物。一个或多个C和D可以进一步包含选自以下组中、但不限于此的其它取代基：卤素、硝基、烷酯基、芳基偶氮基、氨磺酰基及取代的氨磺酰基。N可以包含约7至18个碳原子。

本发明的另一个实施方案是一种由下式所表示的染料组合物：



该染料组合物可以包含约10%至约80%的相容的溶剂。所述溶剂可以选自以下组中：正丙醇、2-丁酮、甲苯、苯酚乙二醇醚(phenol glycol ether)、苯甲醇和醋酸乙酯，但又不限于此。

本发明的另一个实施方案是一种包含铜或镍络合的偶氮化合物、具有非离子表面活性剂的一般特性的染料组合物。即该分子的一部分具有共价键合的憎水的或亲油的包含至少7个碳原子的烷基链，而同一分子的另一部分具有亲水的或憎油的取代基。

具体实施方式

本发明提供了一种有机溶剂可溶的非离子的铜或镍络合的偶氮染料，其具有更宽范围的溶剂溶解性和相容性。在一些实施方案中，取决于单个的化学组成，本发明染料具有非常宽广范围的从脂族烃到低级醇的溶剂溶解性。在另一些实施方案中，所述染料与大多数有机溶剂中在多种比例下都是可混溶的，并且在它们被例如加入墨水中时，极抗结晶或固体沉积物的形成。本发明染料的实施方案在它们未溶剂化的状态下是粘性液体或焦油状的，在通常情况下不便于操作。预期通常会以在适当溶剂中的稳定可流动的浓缩物提供该染料。所述溶剂可以部分地、或甚至全部被分散剂或表面活性剂或其它适宜的材料所取代，以便该染料可以被转变为稳定的水分散体。

本发明染料实施方案的范围宽广的溶解特征是由于通过向分子中引入含7至20个、在一些实施方案中为12个碳原子的憎水烃链而将其设计为像非离子表面活性剂的结果。可以存在两个或多个烃链，其中之一可以含有至少6个碳原子。

本发明的实施方案也包含亲水部分，该亲水部分可以由伯或仲脂族氨基醇提供。就工业有机化学品的方便获取而言，所述分子的该部分可以通过作用为铜或镍原子配体的胺官能而连接在所述结构的剩余部分。在一些实施方案中，优选的配体是二-、三-、和四-乙二醇胺、羟基乙氧基丙胺或亚乙基胺，或其它任何适合的胺。然而，其中所述分子的亲水部分是部分有机偶氮结构，而憎水官能是由作为铜原子配体的脂族胺所提供的相反的结构也是有效的。

本发明实施方案的染料的结构可以用符号表示为：

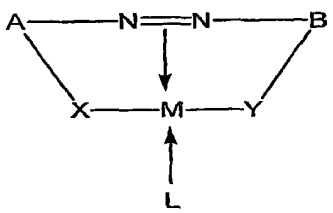


图1

其中A和B是键合了通过传统的偶氮合成步骤获得的偶氮或联亚氨基(hydrazo)的芳族部分。紧邻偶氮键的A和B都带有X和Y原子，该X和Y原子共价键合在2^+氧化态的金属原子M上。在本发明另外的实施方案中，所述金属可以是铜或镍，但不限于此。另外，偶氮键的氮原子之一作用为金属原子的电子给体。在又另一个实施方案中，所述原子X和Y可以是氧或氮。在后面的情况下，所述氮原子可以进一步被烃基或芳基所取代，或成为杂环结构的一部分。

在又另一个实施方案中，A或B的至少一种被含有7至24、在一些实例中约12个碳原子的烃链所取代。碳原子的总数可以存在于一个或多个组分中。A和B也都可以具有不给所述分子带来显著水溶性的其它取代基，如卤素、硝基、烷酯基、氨磺酰基或取代的氨磺酰基。另一种取代基可以是芳基偶氮基，它可以涉及或不涉及其它铜或镍原子的螯合。

L是水溶性的脂族伯胺或脂族仲胺，其中氮原子宜作用为上述金属原子的配体。适宜的化合物包括二乙醇胺、乙二醇胺和更多乙氧基化的同系物，及羟烷氧基丙胺和亚乙基二胺。

其它有用的配体包括N,N-二甲基或二乙基氨基丙胺和N,N,N,N-四甲基乙二胺。在某些情况下，具体应用中的憎水亲水平衡可以表示具体使用的胺配体。

本发明可选的实施方案说明如下：

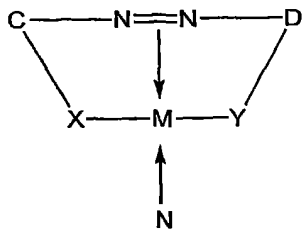


图2

其中C和D是键合了通过传统的偶氮合成步骤获得的偶氮或联亚氨基的芳族部分。紧邻偶氮键的C和D都具有X和Y原子，该X和Y原子共价键合在2^+氧化态的金属原子M上。在一些实施方案中，所述金

属可以是铜或镍，但不限于此。另外，偶氮键的氮原子之一作用为金属原子的电子配体。所述原子X和Y可以是氧或氮，但不限于此。在后面的情况中，所述氮原子可以进一步被烃基或芳基基团所取代，或成为杂环结构的一部分。

C或D的至少之一被衍生自于完全水溶性的脂族伯胺或脂族仲胺、或衍生自脂族胺和环氧乙烷的缩合产物的亲水链取代。C和D也都可以具有不给所述分子带来显著水溶性的其它取代基，如卤素、硝基、烷酯基、氨磺酰基或取代的氨磺酰基。另一种取代基可以是芳基偶氮基团，其可以涉及或不涉及其它金属原子的螯合。

N是不溶于水的脂族伯胺或脂族仲胺，其中氮原子作用为铜或镍原子的配体。适宜的化合物包括具有7或更多个碳原子、在某些实施方案中12至18个碳原子的脂族胺。在某些情况下，具体应用中的憎水亲水平衡可以表示具体使用的胺配体。

以下实施例起到的是举例说明、但不限制本发明范围的作用：

实施例1

向15g亚硝酸钠在60ml水中的溶液中加入28g工业级(0.2摩尔)4-硝基苯胺并搅拌，直到得到均匀的浆液。然后在约5分钟内将所述浆液加入已通过加入冰而冷却至-5℃的32%的60g盐酸中。额外的冰被提供配体系，以防止在浆液加入期间温度升至高于5℃。然后将混合物搅拌约15分钟，直到其变得尽可能清澈。此时，在仍保持其温度低于5℃的同时加入小量的过滤助剂，以过滤4-硝基苯氯化重氮。然后将过滤的溶液转移到搅拌的烧杯或烧瓶中，并用氨基磺酸使任何剩余的亚硝酸盐离子减少。下一步，在15分钟内通过滴加漏斗加入溶解在200ml水和25g 32%的盐酸中的32g 2,5-二甲氧基苯胺。偶氮偶合立即开始，形成了粘稠的棕色悬浮体。在加入2,5-二甲氧基苯胺溶液的末期，加入足量的30%醋酸钠的水溶液，以升高并稳定pH在3。经重氮

反应至碱性H酸的消失的检测，通过加入冰而保持在5-10℃的偶合快速地进行。

此时将另外25g 32%的盐酸加入所述的氨基偶氮染料的浆液中，接着缓慢加入15g溶解在60ml水中的亚硝酸钠，其间可以使温度上升至20-25℃。在亚硝酸盐加入后搅拌混合物30分钟以完成重氮化处理，其后通过加入小量的氨基磺酸使任何剩余的亚硝酸盐离子减少。

接下来，制备含0.2摩尔3-羟基-4'-十二烷基二苯胺的二甲苯溶液，并加入所述重氮化合物中。所述重氮化合物迅速从水相转移到有机相中，其中偶氮偶合基本上是即刻的。当所有棕色偶氮化合物从水相消失后，通过加入氢氧化钠溶液将体系的pH升高至约5，并将体系加热至80℃。然后停止搅拌，使混合物分层为两相。丢弃下面的水相，将上面的有机相转移至配置有蒸馏装置的加热的搅拌烧瓶中。向所述烧瓶中加入碱性碳酸铜形式的0.2g铜原子，接着加入0.22g摩尔的二乙醇胺。然后将烧瓶的内容物加热至140℃，并将生成的任何水蒸馏出。用薄层色谱法("TLC")监测cuprification过程，其间观察到了中间暗紫色染料向其兰黑色铜络合物的转化。

反应结束后，冷却并过滤反应混合物。然后可以将过滤的染料冷却，并通过加入二甲苯而将其校准至色强度(standardized to color strength)，或可以将其置入干净的烧瓶中，并在真空下加热至140℃，从而将所有的二甲苯除掉。测量粘稠的焦油状干燥染料的最终重量，其后可以将其稀释在乙醇、正丙醇、甲基乙基酮、醋酸乙酯或甲苯溶剂中至60%或甚至70%的溶液，但溶剂不限于此。可以发现所有的浓缩物都耐结晶，即使在-25℃下长期储存后。将这些浓缩物的一种用相同的溶剂稀释至5%的溶液，然后涂覆到白色的粘合纸上，干燥后留下具有优异色老度的浓烈的兰黑色薄膜，其即使是在长期的浸没后也不会渗入水中。

实施例2

向环绕有冰浴的5升烧瓶中加入300g冰和50g水。搅动混合物并加入96%的硫酸130g，接着加入100g苯胺，形成了硫酸苯胺的白色分散体。然后通过加入冰将混合物冷却至-5℃，并通过加入40%的亚硝酸钠水溶液190g在3℃以下使混合物重氮化。搅拌混合物，直到所有硫酸苯胺白色微粒都溶解成为清澈的溶液。在搅动大致5分钟后，通过加入小量的氨基磺酸将未反应的亚硝酸盐离子除掉。向所述重氮化合物中加入2-甲氧基-5-甲基苯胺140g，同时使温度升高至5-10℃。在15分钟搅拌后，加入足量的30%的醋酸钠水溶液，以升高反应的pH至3.5：反应在10-12℃下搅拌4小时，使偶氮偶合基本完成。下一步，加入600g二甲苯，接着加入110g浓硫酸。几分钟搅拌后，通过加入40%的亚硝酸钠溶液200g而在20-25℃下将氨基偶氮化合物重氮化。保持对亚硝酸盐的阳性测试10分钟，然后用氨基磺酸除掉亚硝酸盐。

所述的重氮化合物将会是均匀的棕色溶液，其中大多数二甲苯被乳化了。向所述重氮中加入偶氮偶合当量为1.1摩尔的80%的2-(4'-十二烷基苯基)氨基萘溶液。所述重氮化合物迅速从水相转移到上面的有机相中，形成了深兰紫色的染料。向所述溶液中加入28%的氨水溶液30g，接着加入50%的氢氧化钠溶液约350g，以升高体系的pH值至7.5。此时加热体系至80℃，当搅拌停止时使反应混合物分离成两相。取出并丢弃下面的水相。向染料相中加入氢氧化铜(cupric hydrate)形式的铜原子1g，接着加入2-乙基己酸40g和二甘醇-3-氨基丙基醚200g。如实施例1中在搅拌下加热混合物。用TLC监测cuprification过程。反应结束后，过滤染料并用二甲苯校准颜色，得到约1800g的产品。另外可以在真空下将二甲苯汽提出来，并可以用但不限于用正丙醇、2-丁酮、醋酸乙酯和苯氧基乙醇替代二甲苯，形成冷冻稳定的流体浓缩物。当用溶剂稀释并在纸上干燥后，所述染料产生的是淡紫黑色的薄膜，具有吖嗪染料Nigrosine的怀旧式的阴影。

实施例3

重复实施例2的合成，除了165g二甘醇-3-氨基丙基醚被220g 1-丙胺-3,3'-[氧代双(2,1-ethanedyloxy)]bis替代以外。所得到的染料具有与实施例2非常相似的性质，除了在阴影中显著地更蓝。

实施例4

重复实施例2的合成，除了二甘醇-3-氨基丙基醚被100g三亚乙基四胺替代以外。同样，最终的染料是相似的，但在阴影中比实施例1的更蓝。

实施例5

将52g 3-氨基次苄基三氟与50g 2-甲基-2-丁醇混合，并加入200 ml的水，接着加入38g 96%的硫酸。将混合物冰冻至5℃，并通过加入55g 40%的亚硝酸钠溶液使混合物重氮化。当溶液变清澈后，用氨基磺酸使剩余的亚硝酸减少。然后将该重氮化合物加入38g的2-氨基对甲酚中，所述氨基对甲酚已被溶于100g 2-甲基-2-丁醇与100g含0.3当量萘磺酸水溶液的混合物中，所述混合物中各自添加有1g丙烯酸和甲基丙烯酸丁酯以作为自由基抑制剂。偶合在5-10℃下快速进行，通过加入足够的醋酸钠溶液以升高pH至2.5来完成偶合。当偶氮偶合完成后，向反应中加入150g甲苯和55g 32%的盐酸。此时加入40%的亚硝酸钠溶液60g以使氨基偶氮化合物重氮化。当该反应完成后，向该体系中加入通过缩合0.3当量的3-氨基酚和溶解为甲苯中80%的溶液的0.6当量的2-乙基己基缩水甘油醚而制备的0.3当量的组合物。偶合迅速地进行，形成了品红色的重氮染料。此时加入氨水将偶合调整至pH 9，并将其加热至60℃。此时加入0.3摩尔当量的氯化镍与足量的氨至体系中，以阻止pH下降到低于8.0。经TLC确定，基本上立刻形成了金属络合物。此时向体系中加入2-乙基hexoxy丙胺，几分钟后停止搅动，

使染料层分离成上面的相。然后在真空下干燥染料至110℃，得到含正丙醇的700g的总重量。产物为具有非常好的色老度和溶剂相容性的紫黑。

实施例6

将47.2g 98%活性的4-硝基-2-氨基酚溶解在含75ml 36%盐酸的150ml的冷水中。此时将溶液过滤，以除去小量的不溶物，然后将其冷冻至0℃。通过加入55g 40%的亚硝酸钠水溶液在0-10℃使溶液重氮化，这导致重氮化合物以其醌diazide构型沉淀。在用氨基磺酸破坏掉剩余的亚硝酸后，小心地将50%的碳酸钾溶液加入，以升高体系的pH至6.0。此时加入溶解在100ml水中的间苯二酚(间-二羟基苯或1,3-二羟基苯；分子式C6H6O2)溶液34g。然后另加入碳酸钾溶液将混合物的pH调节至8.0。偶合反应非常快，单偶氮化合物开始溶解在水中，通过加入65g 45%的氢氧化钾溶液使耦合结束。向该溶液中加入通过80g对十二烷基苯胺在150g二甲苯存在下重氮化而制备的重氮化合物。随着双偶氮偶合的进行，生成的染料乳化进二甲苯相中。当偶合完成后，加入0.3摩尔当量的醋酸铜，使pH下降至4.5。当TLC指示金属化完成后，加热体系至80℃并使其分离。将上面的有机染料相转移至干燥的烧瓶中，并加入25g二乙二醇胺(2-(2-氨基乙氧基)乙醇)。在真空下除去产生的水与有机溶剂至℃。用正丙醇将染料稀释至总计400g，并过滤。产物是具有良好的色老度的亮棕色染料。

实施例7

将工业级4,4'-二氨基苯甲酰苯胺(23g)悬浮在200ml搅拌的冷水中。接下来加入32%的盐酸50g。开始时胺溶解，然后部分结晶为其二氢氯化物。随后加入冰将混合物冷却至0-5℃，加入40%的亚硝酸钠溶液35g使二胺双偶氮化，同时通过加入冰使温度保持在低于10℃。

短暂搅拌后，得到了双偶氮化合物的清澈溶液。用小量的氨基磺酸使任何剩余的亚硝酸盐减少，其后加入按照实施例1中制备的含0.1摩尔2,5-二甲氧基苯胺的溶液。偶氮偶合进行较快，在这些条件下双偶氮化的4,4'-二氨基苯甲酰苯胺上只有一个重氮基团是活性的。当偶合完成后，将形成的氨基偶氮重氮化合物加入溶解在150ml水中的27.5g对十二烷基苯酚的溶液和15g 45%氢氧化钾水溶液中。根据需要加入额外的碱，以保持偶合pH在11-12。反应完成后，加入200g二甲苯，接着加入盐酸以使pH下降至5。染料相从水中分离，大部分水被除掉并被150ml干净的水替换。接下来加入30g盐酸，接着加入冰以调节温度至20-25℃。此时，加入40%的亚硝酸钠溶液19g以使所述氨基双偶氮化合物重氮化。当剩余的亚硝酸盐用氨基磺酸减少后，重氮化在约30分钟后完成，其后加入含0.1摩尔的2-(4'-十二烷基苯)氨基萘的二甲苯溶液。偶合反应快速进行，形成了暗绿-蓝色的染料，将染料分离并与0.1g摩尔的氢氧化铜及53g的2-氨基乙氧基乙醇一同置入烧瓶中。如实施例2中，反应进行并生成了墨绿色铜化的叠氮染料。该染料在大多数有机溶剂中都有优异的溶解性，并具有良好的光牢度及耐水性。

实施例8

将50g 90%活性的4,4-二氨基二苯胺硫酸盐溶解在150ml冷水和50ml 32%的盐酸中。将溶液冷冻至5℃，并在此温度下通过加入40%的亚硝酸钠溶液55g进行双偶氮化。当得到清澈的浅黄色溶液后，用氨基磺酸使剩余的亚硝酸减少。向此重氮化合物中加入预先制备的溶解在15g 70%的硝酸和50ml水的混合物中的25g 2,5-二甲氧基苯胺溶液，然后再将其冷却至5℃。搅拌偶合反应，直到在水相中不再能检测到双偶氮二苯胺。此时向反应中加入溶解在200ml甲苯中的0.15摩尔当量的基本上单庚酸化的2-萘酚。滴加50%的氢氧化钠溶液，直到pH达到11，这使双偶氮偶合得以完成。然后用盐酸将系统的pH调整

到7，其后加入75ml的盐酸，并将温度调整到20℃。此时在20-25℃下加入30g 40%的亚硝酸钠溶液，它使得侧挂的氨基快速地被重氮化。此时加入另外0.15摩尔当量的庚酸化的β-萘酚，pH上升至4.5，产生了深蓝黑色的叠氮染料，该叠氮染料分离到上面的有机相中。将叠氮染料分离并置入反应烧瓶中。此时加入50g碱性碳酸铜，接着加入10g 2-乙基己酸和60g 3-氨基丙基二甘醇。将混合物加热至130℃，同时将水和溶剂蒸出体系。通过TLC监测cuprification，其间有机染料被转变为墨绿色化合物。在反应末期，在真空下将所有挥发至110℃的原料汽提出，用等重量的甲苯稀释烧瓶的内容物。产物在MEK基喷墨墨水5%溶液中产生浓烈的黑色阴影。由墨水得到的印刷物具有优异的色老度和完美的耐水性。

实施例9

用前面详细描述的技术，将通过缩合氨基丙氧基乙氧基乙氧基乙醇与N-对乙酰氨基苯磺酰氯、接着水解乙酰基而得到的4-氨基-N-(3'-丙氧基乙氧基乙氧基乙醇)苯氨磺酰0.2摩尔重氮化，并将偶氮化合物偶合至相当量的2,5-二甲氧基苯胺。然后使新形成的氨基偶氮化合物重氮化，并偶合至2-(3'-丙基吗啉代)氨基萘。在稍微碱性的条件下将得到的紫罗兰色双偶氮染料萃取至甲苯和正丁醇的混合物中。在从水相中分离出来后，用双2-乙基己基胺作为配体使所述化合物转化为其1:1的铜络合物。最终的染料产品是微红的藏青色染料，其具有良好的有机溶剂溶解性和相对容易在水中的分散性，以形成稳定的微乳液。将其稀释并涂到纸上后，其干燥得到完全耐渗透水的蓝黑色薄膜。

实施例10

用实施例6中详细描述的棕色染料的5%的溶液染色小片的轻橡木。干燥后所述木材看起来像古董橡木。所述木材在Q Panel色老度

检测机上中的暴露使得所述样品图案变得比在延期暴露后的褪色颜色更深。

实施例11

简单的永久性标记笔墨水通过混合实施例2中合成的20g未金属化的双偶氮染料与10g 50%的正丙醇溶液UNIREZ® 7019 (UNIREZ®是Union-Camp Corporation的注册商标)、接着是70g正丙醇来配制。然后用完成的cuprified染料制得相似的墨水。将两种墨水装填到单个的永久标性记笔中，所述标记笔用来在白色的粘合纸上画相邻的平行线。干燥后，根据American Association of Textile Chemists and Colorists中的方法16的准则，将纸暴露在Q板式氙弧光灯光牢度测试机上。未金属化的染料很快开始褪色，并且在蓝色木质尺度(scale)上所符合的色老度为2。对比的铜络合物染料仅仅在非常长的暴露期后才开始褪色，并且色老度定级为7-8。

实施例12

基于溶剂苯氧基乙醇的圆珠笔墨水被配制成含20%的实施例8中合成的染料。将所述墨水装填到圆珠笔墨盒中，并放置在书写机上。购买两种非常普通品牌的圆珠笔，同样将其放置在所述机器中，所述机器设定为写下平行的书写标记。将写出的样品暴露在Q板色老度测试机中，其显示购买的笔中的墨水非常不耐光，因为该墨水是基于非常普通的C. I. Solvent Black 46。相反，从实施例8中制得的染料所制作的墨水显示没有亮度(intensity)的损失，即使在其它笔中的墨水已经光褪色至无色。在另一个试验中，用实施例8的染料替换其10%的主要基于C. I. Solvent Black 46的墨水染料。进一步进行书写和暴露。即使C. l. Solvent Black 46已褪色至无色，书写出的内容仍然保持容易辨认，原因在于铜络合物染料的存在。

实施例13

将实施例2中制备的未溶剂化的染料(10g)与4g 轻植物油及6g非离子表面活性剂TRITON® X100(TRITON®是Dow Corporation的注册商标)混合。将得到的混合物缓慢加入分散器/混合器中的200ml轻微搅拌的水中。短暂的混合后，得到了均匀的黑色分散体。将所述分散体的样品涂覆到棕色的牛皮纸、板上，这些通常被用于包装货物。形成了浓烈的黑色着色，其具有优异的耐水性。

实施例14

由实施例2中合成的染料制备出正丙醇基的工业包装喷墨墨水。将此墨水与由C. I. Solvent Blacks 29和48制得的、被称为本领域中“基准”产品的相似墨水进行比较。含有竞争性染料的墨水的耐光褪色性明显比含实施例2中染料的要差。

在前述的说明书中已经阐释了本发明的众多特征和优点，以及结构和功能的细节。在所附的权利要求中指出了新奇的特征。但是，本公开内容仅是出于举例说明的目的，在本发明原理下，可以详细地对其中所附权利要求所表述术语的宽广含义的全部内容进行变动。