

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09B 45/14 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02820344.5

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1267506C

[22] 申请日 2002.10.14 [21] 申请号 02820344.5

[30] 优先权

[32] 2001.10.17 [33] GB [31] 0124838.4

[32] 2002. 7. 26 [33] GB [31] 0217320.1

[86] 国际申请 PCT/IB2002/004215 2002. 10. 14

[87] 国际公布 WO2003/033598 英 2003.4.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.14

[71] 专利权人 克莱里安特财务 (BVI) 有限公司

地址 英国英属维尔京群岛

[72] 发明人 J·贝伦格尔

审查员 陈 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司

代理人 郭广迅

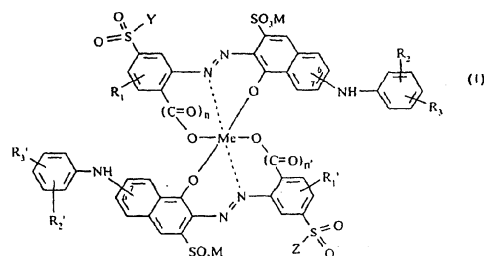
权利要求书 4 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

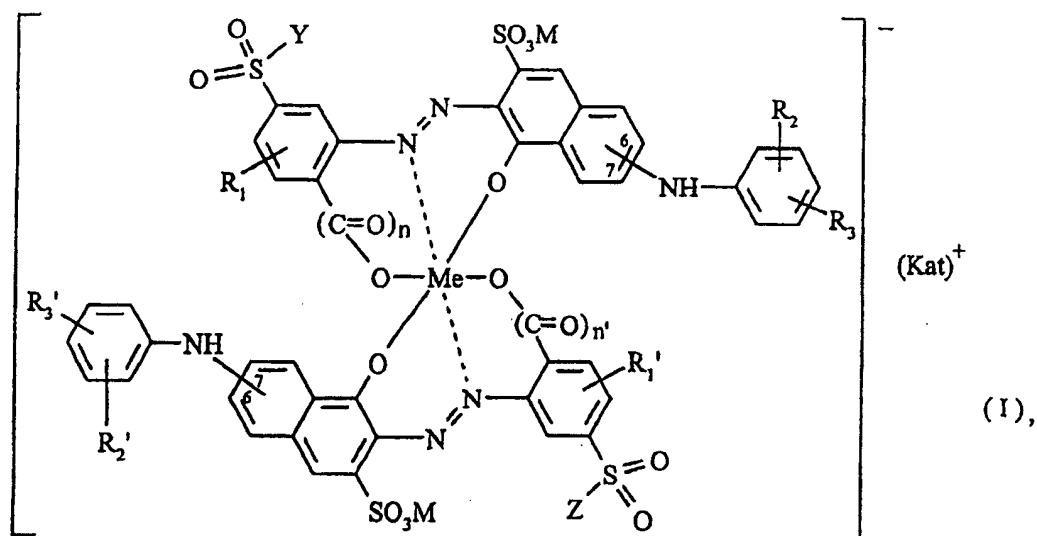
1:2 金属络合物染料、其组合物、其制备和用途

[57] 摘要

式(I)的1:2金属络合物染料、其混合物、其组合物、其制备和其作为阴离子染料用于以棕到红色调对基材,特别是皮革进行染色的用途,式(I)中符号 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 、 R_3' 、Y、Z、n、 n' 、Me、M和(Kat)⁺如权利要求书中的定义。



1. 一种式(I)的 1:2 金属络合物染料或其两种或多种的混合物,



5 式中:

R_1 表示 H、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{NH}(\text{C}_{1-2}\text{-烷基})$,

R_2 表示 H、未取代的 C_{1-4} 烷基、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$,

R_3 表示 H、未取代的 C_{1-4} 烷基、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$,

R'_1 表示 H、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{NH}(\text{C}_{1-2}\text{-烷基})$,

10 R'_2 表示 H、未取代的 C_{1-4} 烷基、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$,

R'_3 表示 H、未取代的 C_{1-4} 烷基、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$,

Y 表示 $-\text{OM}$ 或 $-\text{NR}_4\text{R}_5$,

Z 表示 $-\text{OM}$ 或 $-\text{NR}_4'\text{R}'_5$,

R_4 表示 H、 C_{1-4} 烷基、被选自如下的取代基取代或未取代的苯环: C_{1-2} 烷基、 $-\text{OH}$ 、 C_{1-2} 烷氧基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOM}_1$ 或 $-\text{SO}_3\text{M}$, 其中 M_1 代表氢或阳离子,

R'_4 表示 H、 C_{1-4} 烷基、被选自如下的取代基取代或未取代的苯环: C_{1-2} 烷基、 $-\text{OH}$ 、 C_{1-2} 烷氧基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOM}_1$ 或 $-\text{SO}_3\text{M}$, 其中 M_1 代表氢或阳离子,

20 R_5 表示 H、 C_{1-4} 烷基、被选自如下的取代基取代或未取代的苯环: C_{1-2} 烷基、 $-\text{OH}$ 、 C_{1-2} 烷氧基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOM}_1$ 或 $-\text{SO}_3\text{M}$, 其中 M_1 代表氢或阳离子,

$_2$ 烷基、-OH、 C_{1-2} 烷氧基、 $-NH_2$ 、-CN、 $-COOM_1$ 或 $-SO_3M$ ，其中 M_1 代表氢或阳离子，

R_5' 表示 H、 C_{1-4} 烷基、被选自如下的取代基取代或未取代的苯环： C_{1-2} 烷基、-OH、 C_{1-2} 烷氧基、 $-NH_2$ 、-CN、 $-COOM_1$ 或 $-SO_3M$ ，其中 M_1

5 代表氢或阳离子，

n 表示 0 或 1，

n' 表示 0 或 1，

M 表示氢或阳离子，

$(Kat)^+$ 表示抗衡离子，

10 Me 表示形成络合物的金属，

条件是如果 Y 和 Z 均代表 $-NH_2$ ，那么 Me 不代表 Cr 。

2. 权利要求 1 的 1:2 金属络合物染料或其两种或多种的混合物，
其中

R_1 代表氢或 $-NO_2$ ，

15 R_1' 代表氢或 $-NO_2$ ，

R_2 代表氢，

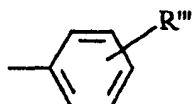
R_2' 代表氢，

R_3 代表氢、-OH 或 $-NO_2$ ，

R_3' 代表氢、-OH 或 $-NO_2$ ，

20 Y 代表 $-OM$ 或 $-NHR_4''$ ，

R_4'' 代表氢、甲基或下式的基团



(α'),

R''' 代表氢或 $-COOM_1$ ，其中 M_1 代表氢或碱金属阳离子，

Z 代表 $-NHR_4''$ 。

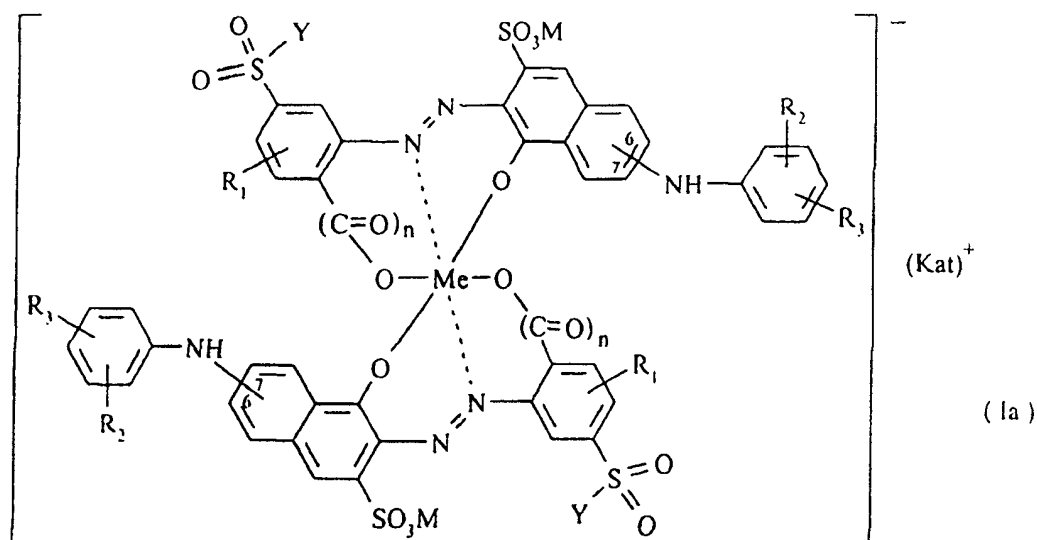
25 3. 权利要求 2 的 1:2 金属络合物染料或混合物，其中

Y 代表 $-OM$ 或 $-NH_2$ ，

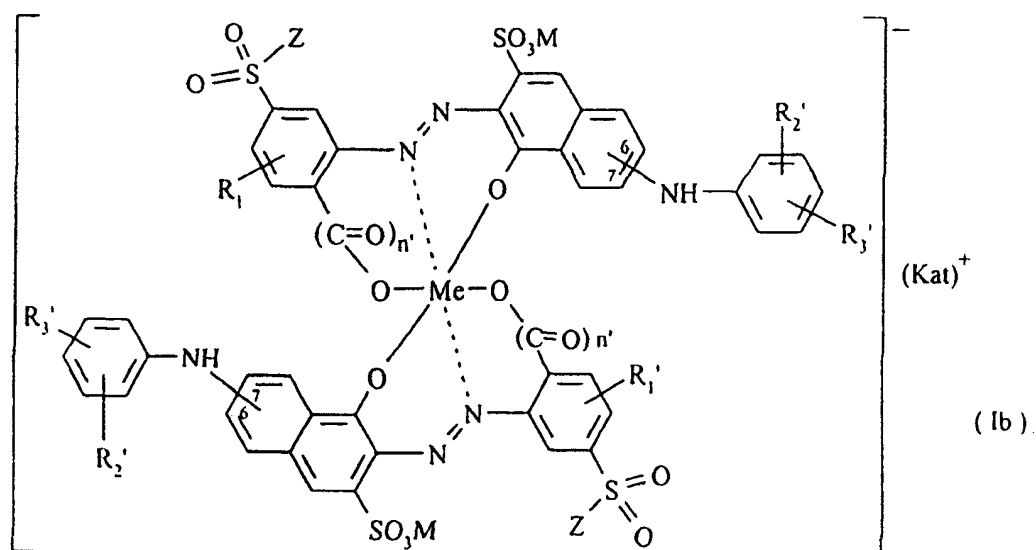
Z 代表基团 $-NHR_4''$ ，

并且如果 Y 代表 $-\text{NH}_2$ ，则 Z 中的 R_4'' 不代表氢。

4. 混合的 1:2 金属络合物，该络合物包括不对称的权利要求 1 的 1:2 金属络合物与下式的各对称的 1:2 金属络合物的混合物：



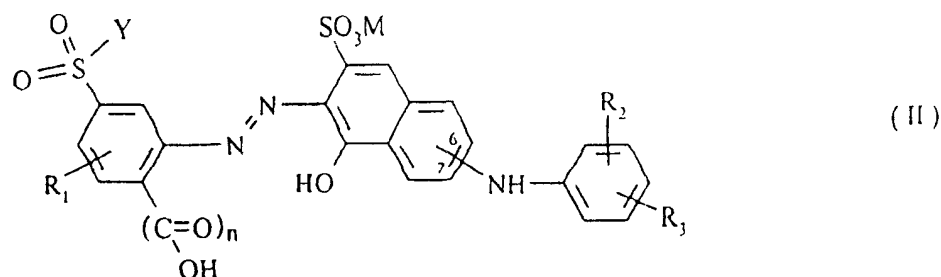
5 和



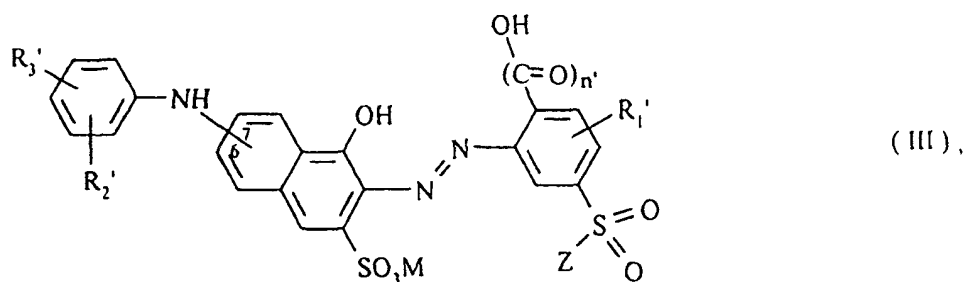
其中式(Ia)和(Ib)中的各基团如权利要求 1 中所定义。

5. 权利要求 1 的式(I)的 1:2 金属络合物的混合物，其中 Me 具有两种或多种不同的含意。

10 6. 一种制备权利要求 1 的 1:2 金属络合物或混合物的方法，其特征在于：至少一种下式的单偶氮化合物：



和至少一种下式的单偶氮化合物



其中当 n 或 n' 为 1 时, 羧基可任选为盐形式

5 与至少一种形成 1:2 络合物的金属化合物进行金属络合。

7. 权利要求 6 的制备方法, 用于制备权利要求 4 的混合 1:2 金属络合物, 其特征在于: 两种或多种不同的式(II)和(III)的单偶氮化合物的混合物与至少一种形成 1:2 络合物的金属化合物进行金属络合, 从而形成相应的式(I)的不对称 1:2 金属络合物与式(Ia)和式(Ib)的各对称

10 1:2 金属络合物的混合物。

8. 权利要求 6 的方法, 其中对于权利要求 5 的混合金属络合物的制备来说, 式(II)和(III)的各单偶氮化合物与两种或多种不同的成络合物的金属化合物进行金属络合, 从而形成相应的其中 Me 具有两种或多种不同含意的式(I)的 1:2 金属络合物的混合物。

15 9. 染料组合物, 该组合物包含至少一种权利要求 1 的式(I)染料。

10. 权利要求 1-5 中任一项的染料或混合物对可用阴离子染料染色的基材进行染色的用途, 所述染料或混合物任选为权利要求 9 的组合物的形式。

11. 权利要求 10 的用途, 该用途为用于皮革染色。

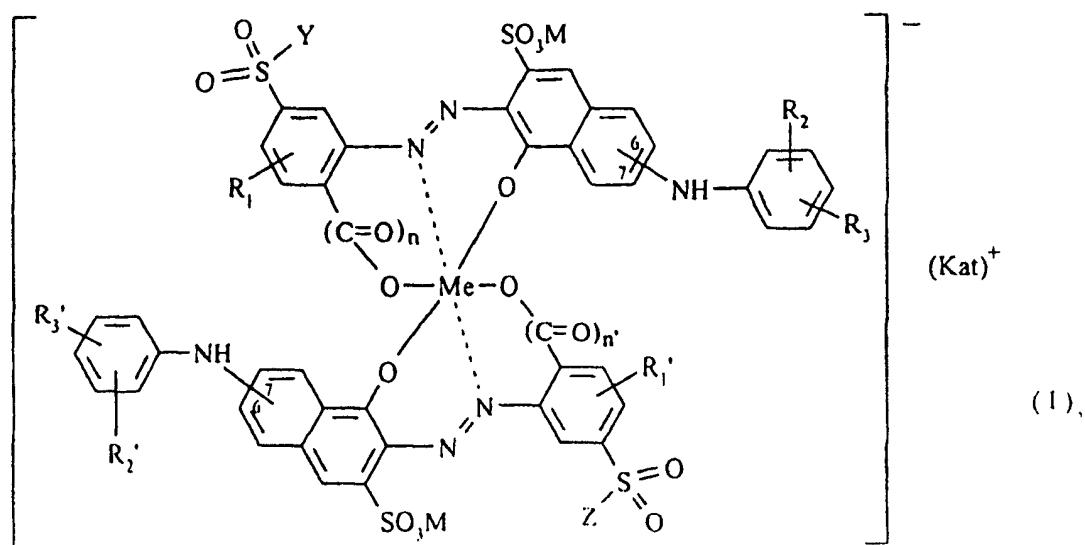
1:2 金属络合物染料、其组合物、其制备和用途

5 CS 239463 B1 描述了一种合成金属络合物的方法，其中 Cr、Co、Cu 或 Fe 的 EDTA 金属络合物被用作各种偶氮染料配位剂金属络合化的反应剂。在实施例 5 中描述了 Saturn Violet LRL 的合成，该合成用通过硫酸铜与乙二胺四乙酸四钠反应产生的 EDTA-Cu 络合物使单偶氮化合物 2-氨基苯酚-4-磺酰胺→苯基-I-酸的金属络合化进行，
10 并且在该文献的“化学文摘”(C.A. 108:114200)中指示出了这种单偶氮化合物的对称的 1:2 铬络合物。

现已发现如下面定义的特定单偶氮染料金属络合物具有令人惊异的作为阴离子染料的良好性能，特别是对于皮革和毛皮的染色。

15 本发明涉及 1:2 金属络合物染料和混和络合物、其组合物、其制备和其作为阴离子染料的用途，特别是用于皮革染色的用途。

因此本发明首先提供了一种下式的 1:2 金属络合物染料和两种或多种这种络合物的混合物



式中：

20 R_1 表示 H、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{NH}(\text{C}_{1-2}\text{-烷基})$ ，

R_2 表示H、取代的 C_{1-4} 烷基、未取代的 C_{1-4} 烷基、 $-NO_2$ 或 $-OH$,

R_3 表示H、取代的 C_{1-4} 烷基、未取代的 C_{1-4} 烷基、 $-NO_2$ 或 $-OH$,

R'_1 表示H、 $-NO_2$ 、 $-SO_3M$ 或 $-NH(C_{1-2}\text{-烷基})$,

R'_2 表示H、取代的 C_{1-4} 烷基、未取代的 C_{1-4} 烷基、 $-NO_2$ 或 $-OH$,

5 R'_3 表示H、取代的 C_{1-4} 烷基、未取代的 C_{1-4} 烷基、 $-NO_2$ 或 $-OH$,

Y 表示 $-OM$ 或 $-NR_4R_5$,

Z 表示 $-OM$ 或 $-NR'_4$ 或 $-NR'_5$,

R_4 表示H、 C_{1-4} 烷基、取代的芳环或未取代的芳环,

R'_4 表示H、 C_{1-4} 烷基、取代的芳环或未取代的芳环,

10 R_5 表示H、 C_{1-4} 烷基、取代的芳环或未取代的芳环,

R'_5 表示H、 C_{1-4} 烷基、取代的芳环或未取代的芳环,

n 表示0或1,

n' 表示0或1,

M 表示氢或阳离子,

15 $(Kat)^+$ 表示抗衡离子,

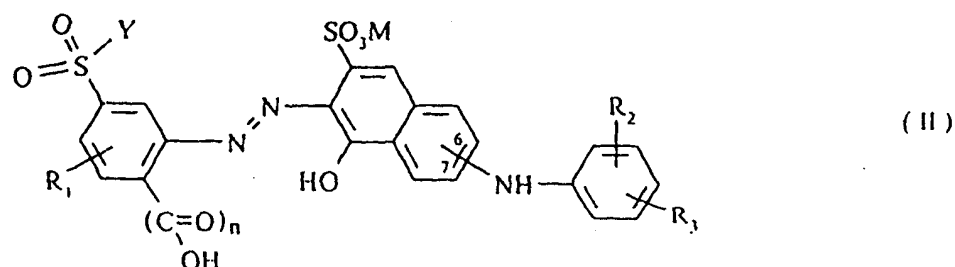
Me 表示形成络合物的金属,

条件是如果 Y 和 Z 均代表 $-NH_2$,那么 Me 不代表 Cr 。

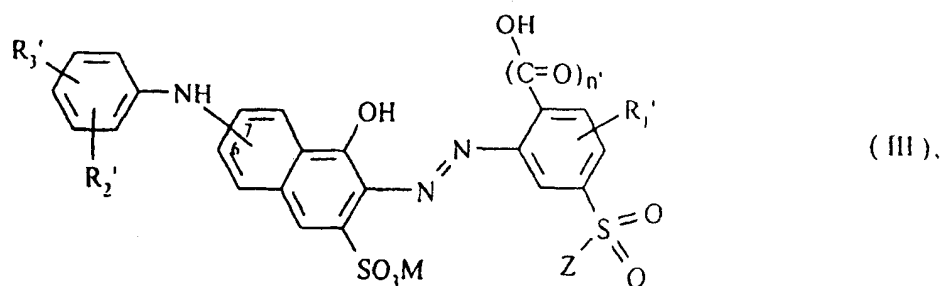
本发明的化合物可通过类似于已知方法的合成方法制备,即通过重氮化、偶合和金属络合反应和任选的其他需要的改性反应来制

20 备。

更具体地说,本发明的1:2金属络合物的制备方法的特征在于至少一种式(II)的单偶氮化合物:

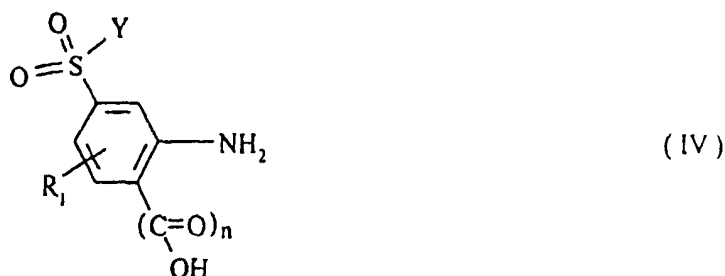


和至少一种式(III)的单偶氮化合物:

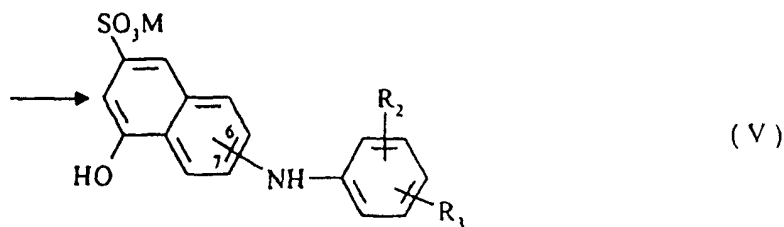


(式中当 n 或 n' 为 1 时, 羧基可任选为盐形式)与至少一种形成 1:2-络合物的金属化合物进行金属络合反应。

5 式(II)的化合物为已知化合物, 或者可用本身为人们所熟悉的常规方法通过式(IV)的胺的重氮化合物:

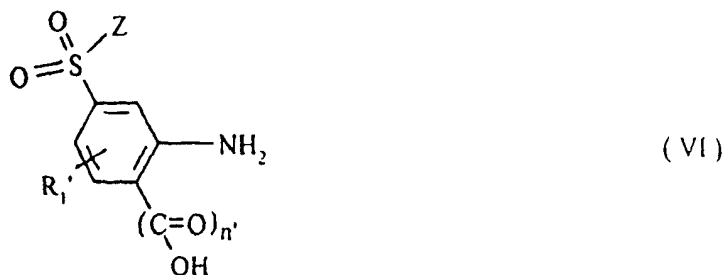


与式(V)的偶合组分:

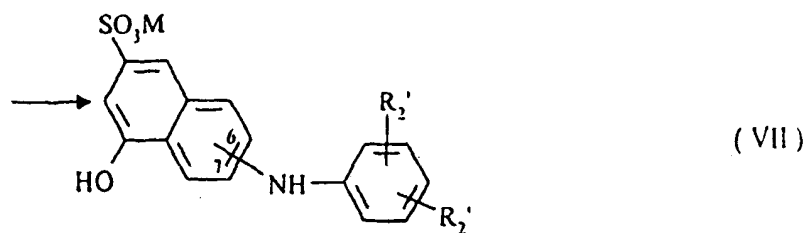


偶合来制备。

10 同样式(III)的化合物为已知化合物, 或者可用本身为人们所熟悉的常规方法通过式(VI)的胺的重氮化合物:



与式(VII)的偶合组分:



偶合来制备。

式(IV)和(VI)的胺的重氮化可在常规条件下进行，特别是用亚硝酸盐(优选亚硝酸钠)在酸性水介质(优选在盐酸的存在下)和低温如-5℃到+10℃，优选 0-5℃的温度下进行。

重氮化合物与各偶合组分的偶合反应也可以常规方式有利地在-5℃到+30℃，优选低于 25℃的温度下进行。重氮化合物分别与式(V)或(VII)化合物的偶合可在明显碱性的 pH 条件下进行，优选在 8-11.5，特别是 9.5-11.5 的 pH 下进行。

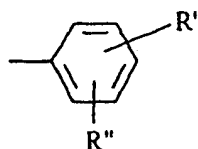
所述反应可在水介质中进行，也可在水/有机介质中进行，所述有机介质优选为可与水混溶的惰性溶剂(例如醇或二噁烷)但优选只在水介质中进行。

式(V)和(VII)的化合物为已知化合物或可通过已知方法由 γ-酸或 J-酸的芳基化来合成。

就烷基被取代的任何 R_2 、 R_3 、 R_2' 或 R_3' 的含意来说，所述取代基可选自在偶氮染料领域常用的已知取代基，例如选自 -OH、 C_{1-2} -烷氧基、 $-NH_2$ 、-CN、 $-COOM_1$ 和 $-SO_3M$ 。 M_1 代表氢或具有 M 含意中的一种含意。优选在 R_2 、 R_3 、 R_2' 或 R_3' 中的烷基为未取代烷基。

所述 C_{3-4} 烷基可以线性或支化。在 C_{1-4} 烷基中，优选低分子量烷基，特别是乙基，尤其是甲基。

如果 R_4 、 R_4' 、 R_5 或 R_5' 代表未取代或取代的芳环，那么该环优选为苯环，取代基可选自在偶氮染料领域常用的已知取代基，例如选自 C_{1-2} 烷基、-OH、 C_{1-2} -烷氧基、 $-NH_2$ 、-CN、 $-COOM_1$ 和 $-SO_3M$ ；优选这种任选取代的芳基为下式的基团：



(α),

式中:

R'代表氢、C₁₋₂烷基、-OH、C₁₋₂-烷氧基、-NH₂、-CN、-COOM₁和-SO₃M; 并且 R''代表氢或 C₁₋₂烷基。

5 R''优选代表氢。

R'优选代表氢或-COOM₁。

R₁ 优选在-(CO)_n-O-的邻位。优选 R₁ 代表氢或-NO₂, 更优选为氢。

R₁'优选在-(CO)_n-O-的邻位。优选 R₁'代表氢或-NO₂, 更优选为氢。

10 R₂ 和 R₃ 可以在苯环的任何适合位置, R₃ 优选在连接到萘基的-NH-桥的对位, 并且 R₂ 可以在任何其他适合的位置。优选至多 R₂ 和 R₃ 中的一个代表-OH。优选 R₃ 代表氢、-OH、或-NO₂, 更优选代表氢或-NO₂。R₂ 最优选代表氢。

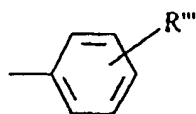
15 R₂'和 R₃'可以在苯环的任何适合位置, R₃'优选在连接到萘基的-NH-桥的对位, 并且 R₂'可以在任何其他适合的位置。优选至多 R₂'和 R₃'中的一个代表-OH。优选 R₃'代表氢、-OH 或-NO₂, 更优选代表氢或-NO₂。R₂'最优选代表氢。

R₄ 和 R₅ 可具有相同或不同的含意。R₄ 优选代表氢、C₁₋₂烷基或式(α)的基团。R₅ 优选代表氢或 C₁₋₂烷基, 更优选代表氢。

20 R₄'和 R₅'可具有相同或不同的含意。R₄'优选代表氢、C₁₋₂烷基或式(α)的基团。R₅'优选代表氢或 C₁₋₂烷基, 更优选代表氢。

优选 Y 和 Z 不都为 OM 或不都为 NH₂。

Y 优选代表-OM 或-NHR₄'', 并且 R₄''代表氢、甲基或下式的基团:



(α'),

25 式中 R'''代表氢或-COOM₁。

Z 优选代表 -NHR_4 ，更优选 $\text{-NHR}''$ ，其中 R_4'' 如上定义，并且如果所述分子包含两个式 $\text{-NHR}_4''$ 的基团，则两个 R_4'' 可具有相同或不同的含意。优选，如果 Y 和 Z 均为基团 $\text{-NHR}_4''$ ，则两个 R_4'' 中至多一个代表式 (α) 或 (α') 的基团；更优选两个 R_4'' 中的一个代表氢，另一个代表 C_{1-4} 烷基或式 (α) 的基团，最优选为甲基或式 (α') 的基团。特别优选 Y 代表 -OM 或 -NH_2 并且 Z 代表基团 $\text{-NHR}_4''$ ，其中如果 Y 代表 -NH_2 ，则 Z 中的 R_4'' 不代表氢。

在 M 代表阳离子时，其可以为在阴离子金属络合物染料中常用的阳离子，适合为非发色阳离子，特别是碱金属阳离子(特别是锂、钠和/或钾)或铵阳离子(例如未取代的铵或被 C_{1-2} 烷基和/或 C_{2-3} 羟烷基一取代、二取代或三取代的铵)，优选碱金属阳离子。本发明的金属络合物染料也可有利地为部分盐形式，即一些 M 为成盐阳离子，一些为氢(或水合氢离子)。 $(\text{Kat})^+$ 可以为在金属络合物染料合成中形成的任何阳离子，如上面所示的 M 阳离子，并因此也取决于 Me 以及也取决于络合物形成反应的条件(即 pH 和所用溶剂)，或者为通过离子交换导入的阳离子；以及如水合氢离子那样的游离酸形式。同样，根据络合物形成反应条件(即 pH 和所用的溶剂)， M_1 可为氢或金属络合物染料合成中形成的任何阳离子，或者为通过离子交换导入的阳离子，类似于上面对 M 的叙述。

下式的基团



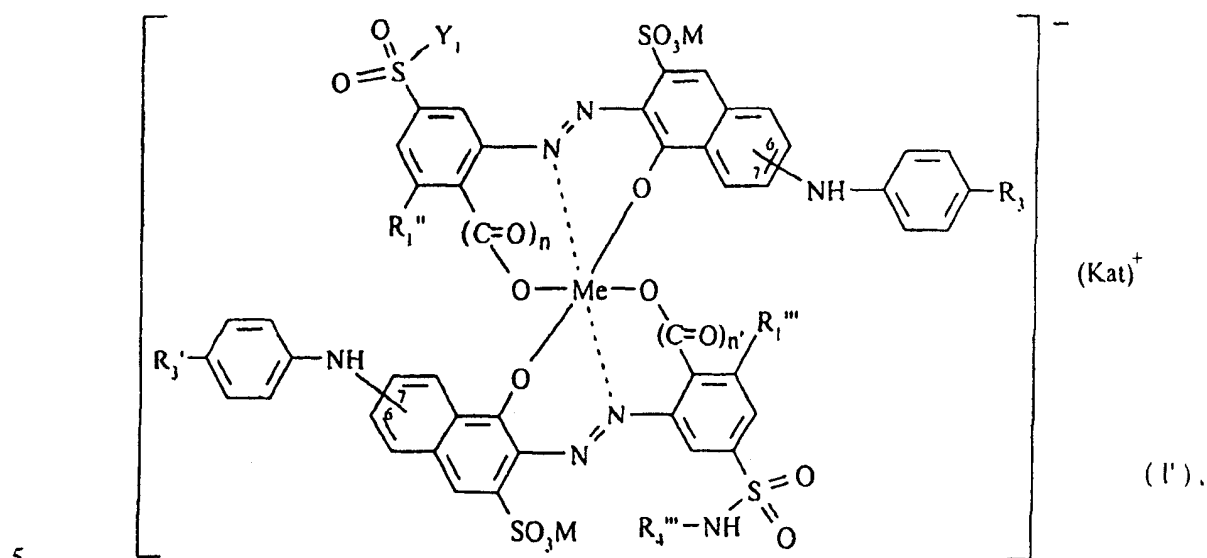
和



可连接到各萘环的 6-或 7-位，其中优选 6-位。

所述形成 1:2 络合物的金属 Me 可以是任何适合的金属, 即任何适合于 1:2 金属络合物形成的金属, 特别是铬、钴、铁、锰、钛、锆(也包括氧锆基)和/或铝, 其中优选铬、钴和铁, 特别是钴和/或铁。

本发明的优选的 1:2 金属络合物为下式的络合物:



其中

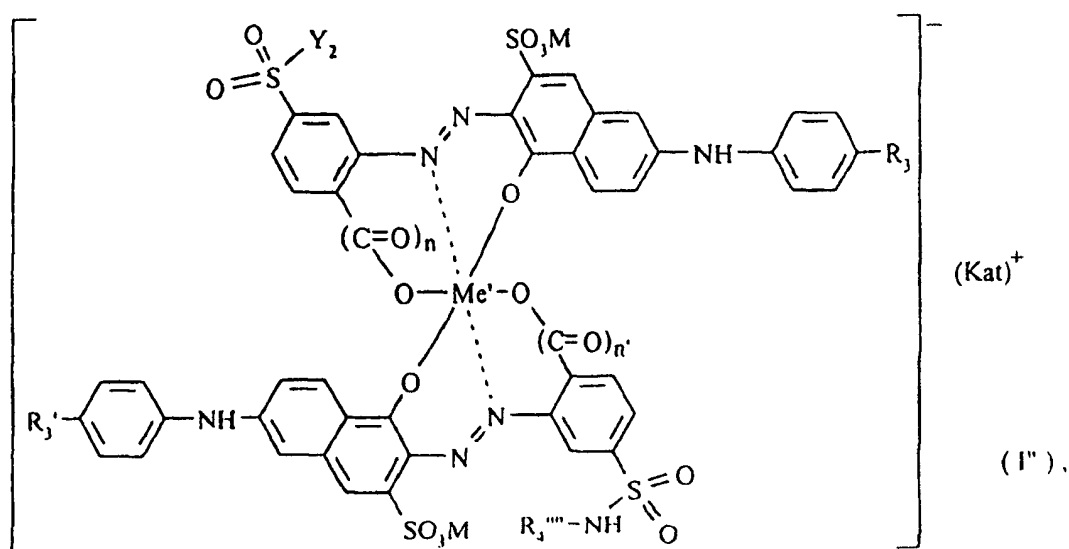
Y_1 代表 -OM 或 -NHR₄,

R_1'' 代表氢或 -NO₂,

R_1''' 代表氢或 -NO₂

10 并且 R_4''' 独立地选自 R_4 , 具有 R_4 的一个含意(R_4''' has independently from R_4 one of the significances of R_4), 条件是如果 Y_1 代表 -NH₂, 则 R_4''' 不代表氢, 并且如果 Y_1 代表 -NHR₄, 则 R_4''' 和 R_4 中至多一个代表式(α)的基团,

特别是下式的络合物:



式中:

Me'代表 Cr、Co 或 Fe,

Y_2 代表 -OM 或 -NHR₄''

- 5 并且 R₄'''独立地选自 R₄'', 具有 R₄''的一个含义, 条件是如果 Y₂ 代表 -NH₂, R₄'''不代表氢, 并且如果 Y₂ 代表 -NHR₄'', 则 R₄'''和 R₄''中至多一个代表式(α')的基团。

式(I)的金属络合物可通过分别将式(II)和(III)的化合物金属络合来合成。所述形成金属络合物的金属络合可以与已知的金属络合物形成反应类似的方法进行。

10

对于式(II)和(III)所示化合物的金属络合来说, 可使用常规适合形成络合物的金属化合物, 特别是盐, 如无机酸的乙酸盐或水溶性盐, 特别是三氯化铬、二氯化钴、二氯或三氯化铁、三氯化铬、二氯化锰、乙酸锰或硫酸锰、氯化铝、二氯化钛、四氯化锆或硫酸锆、氯氧化锆、硫酸钴或硝酸钴、硫酸亚铁或硫酸铁、硫酸铬、乙酸铬或乙酸钴、硫酸钾铬、硫酸铵铬(例如铬明矾), 并任选在加入还原剂如葡萄糖条件下, 也可使用铬酸钠或铬酸钾或重铬酸钠或重铬酸钾。

15

铬酸化(chromation)可直接进行到 1:2 铬络合物阶段或者 - 尤其是对于不对称 1:2 Cr 络合物的制备来说 - 逐渐越过 1:1 铬络合物阶段然后进一步络合到 1:2 铬络合物阶段。

20

铬酸化可在水介质中进行, 优选在 2-10 的 pH 和 95-130℃ 的温度下进行, 根据需要可在超计大气压下进行。任选所述反应可在加入有机溶剂情况下进行, 或者只在有机溶剂中进行。适合的有机溶剂优选能与水混溶, 具有 100℃ 以上的沸点, 并且能溶解偶氮染料和金属盐, 其例子有二醇、醚醇或酰胺(例如乙二醇、聚乙二醇、β-乙氧基乙醇、β-甲氧基乙醇、甲酰胺或二甲基甲酰胺)。对于不对称 1:2 铬络合物化合物的制备来说, 所述铬酸化可逐步进行, 首先合成一种配位剂的 1:1 铬络合物, 然后由其用第二种配位剂合成 1:2 络合物。所述 1:1 铬络合物可以常规方式进行, 例如在类似于 1:2 铬络合物的条件下进行, 但是优选在强酸性的 pH-值下进行, 最好在 <3 的 pH 下进行。但是例如通过将彼此不同的式(II)或(III)的络合物同时金属络合来合成 1:2 铬混合络合物也是有利的。

将式(II)和(III)的偶氮化合物金属络合成各自的铁络合物即 1:2 铁络合物可以常规方式进行, 适合于在水介质中进行, 最好在 3.5-7, 优选 4.5-6 的 pH 下加热进行。优选所述形成铁络合物的金属络合在 40℃ 到回流温度下进行, 优选在 50-100℃ 进行。

将式(II)和(III)的偶氮化合物金属络合成相应的 1:2-钴络合物可以常规的方式进行, 适合于在水介质中进行, 最好在 8-12, 优选 10-11 的 pH 下加热进行。优选所述钴络合物的金属络合在 40-90℃ 进行, 优选在 50-70℃ 进行。

当将二价形式的金属阳离子 Me^{2+} 的金属化合物用于形成络合物时, 可加入氧化剂如 H_2O_2 以优化氧化度为 3 的金属($=\text{Me}^{3+}$)的络合物形成反应的收率。

其它金属络合可以类似方式以适合的方式进行。

优选不对称结构的 1:2 金属络合物, 即其中式(II)和(III)所示配位剂的基团相互不同的式(I)化合物, 即其中 R_1 的位置和/或含意与 R_1' 之一不同和/或 R_2 的位置和/或含意与 R_2' 之一不同和/或 R_3 的位置和/或含意与 R_3' 之一不同和/或 n 的含意与 n' 之一不同和/或式(β)基团的

位置与式(β')基团之一不同。

按照本发明优选的特点，式(β)和(β')的基团和它们的位置是相同的，重氮成分的基团即式(IV)和(VI)的基团是不同的，优选 Y 不同于 Z，而 R_1 可具有与 R_1' 相同的含意和位置，n 可与 n' 相同。

- 5 优选的式(I')的络合物是其中 R_1'' 和 R_1''' 代表氢并且 Y_1 代表 -OM 或 -NH₂ 的络合物，并且优选的式(I'')的络合物是其中 Y_2 代表 -OM 或 -NH₂ 的络合物。

- 按照本发明的另一优选特征，通过金属络合两种或多种式(II)和(III)的不同单偶氮化合物的混合物制备了混合的 1:2 金属络合物，从而形成相应的式(I)不对称 1:2 金属络合物与各自对称的式(II)染料和式(III)染料的对称 1:2 金属络合物的统计混合物。在这种不对称和对称络合物的混合物中，存在的不对称络合物的比例可根据金属络合反应条件而不同，例如为整个金属络合物混合物的 20-80%(摩尔)，通常为 30-75%(摩尔)，大多为 40-70%(摩尔)。

- 15 根据本发明的再一优选特征，通过分别将式(II)和(III)的单偶氮化合物与两种或多种不同的成络合物金属金属络合来制备混合的金属络合物，从而形成其中 Me 具有两种或多种不同含意的式(I)的 1:2 金属络合物的相应统计混合物。这可通过使用两种或多种不同的成络合物金属化合物来实施，或者优选通过与两种或多种不同成络合物金属化合物即两种或多种成络合物金属 Me 的成络合物化合物进行连续分步金属络合来实施，其反应条件与如上所述各金属络合物形成反应的条件相同。

- 25 在这些混合的金属络合物的制备中称为成络合物金属的成络合物金属化合物的当量比率可大幅变化，即 <100% 完成全部 1:2 金属络合所需的化学计量或计算量如 2-98% 或甚至 40-95% 如 50% 的金属 Me_1 和其余的如 2-98% 或甚至 60-5% 如 50% 的一种或多种其它金属，特别是金属 Me_2 。对此， Me_1 优选为铬或钴， Me_2 优选为铝或铁，或如果 Me_1 为铬，则 Me_2 可为钴，或相反，如果 Me_1 为钴，则 Me_2 可为铬。

最优选 Me_1 为钴，并且 Me_2 为铁或铬。一当量的称为成络合物金属 Me 的成络合物金属化合物是一摩尔的成金属络合物化合物除以存在于成络合物金属化合物中的离子形式的金属原子 Me 的数目所得的值。完成 1:2 金属络合所需的成络合物金属化合物的计算量可与化学计
5 计量量稍有不同，这是由于包括相伴随的非成络合物副反应中所涉及到的一定比率，并且可根据所涉及的产物的种类和反应条件而不同。所需的计算量因此可例如比化学计量量过量约 0.5-15%，大多过量 1-12%。

例如，如果需要 50%(摩尔)1:2 Co 络合物和 50%(摩尔) Fe 络合
10 物的金属络合物混合物，则首先将 50%化学计量量或计算量的硫酸钴形式的钴(即 50%完成 1:2 钴络合物形成所需的钴量)在 8.0-12.0 的 pH 和 40-90℃的温度下加入。搅拌 1 小时后，用盐酸将 pH 降低到 4 最多 4.0-7.0，并加入 50%化学计量量或计算量的氯化铁形式的铁(即 50%完成 1:2 铁络合物形成所需的铁的量)，并且在 4.0-7.0 的 pH 和
15 50-90℃的温度下搅拌反应混合物 1 小时。

完成所需的偶合和金属络合反应后，可以常规方式从母液分离出所获得的染料或其混合物，例如可通过盐析或通过用强无机酸酸化或例如通过用适合的膜透析处理后蒸发来进行。如果需要，所述染料可在分离或透析后，与适合的常用共混剂共混，例如与碱金属
20 盐(碳酸钠、硫酸钠或氯化钠)共混，与非电解质共混剂(主要是脲和/或低聚糖如糊精)和/或与阴离子表面活性剂并特别是烃类磺酸盐或其他有机磺酸盐如磺化蓖麻油、磺基琥珀酸盐或木素磺酸盐共混。如果使用表面活性剂，那么表面活性剂与染料的重量比率最好在 5:95 到 40:60 的范围。如果需要，特别是如果如上所述那样所述组合物包
25 含阴离子表面活性剂，则可用水配制成浓缩的液体染料组合物，相对于组合物重量来说，优选具 10-70%并更优选 20-50%(重量)的干燥物质含量。

本发明的 1:2 金属络合物染料通过其溶解度和稳定性区分，甚至

在水溶液中也是如此。它们用作阴离子染料，适合对可用阴离子染料染色的基材进行染色。

任何可用阴离子染料染色的基材均适合作为可用本发明的金属络合物染色的基材；它们包括天然和再生的纤维素、聚氨酯、碱改性的5 高聚物(例如碱改性的聚丙烯)、天然或合成的聚酰胺或阳极化铝、但特别是皮革基材。染色的基材可以是任何常规形式，例如松散纤维、纤丝、纱、纺织或编织物品、无纺布、毛毡、半预制和预制的柔软物品和鞣过的皮革或毛皮。染料可以任何所需浓度使用，直到基材饱和。染色可通过适合于待染色基材的任何常规方法进行，10 例如通过尽染或浸渍法(如轧染或印染)来进行，优选在水介质中进行；对于合成基材来说，染料可任选混入到合成料中。纸可在制浆时染色或在纸张形成后染色。

但本发明的染料主要是用于皮革和毛皮的染色。

常规由水介质染色的任何种类的皮革均适合，特别是正面革(例如15 如来自绵羊、山羊或母牛的全粒面软革，和来自小牛或母牛的方格粒纹革)、绒面革(例如来自绵羊、山羊或小牛的绒面革和粗绒面革)、剖层绒面革(例如来自母牛和小牛皮)、鹿革或正绒面革；还有仿绵羊皮和毛(例如仿绵羊绒面革)。所述皮革可通过任何常规的鞣制方法鞣制，特别是植物、矿物、合成或混和鞣制(例如铬鞣、氧铬基鞣、铝20 鞣或半铬鞣)。如果需要，所述革也可复鞣；对于复鞣来说可使用任何常用于复鞣的鞣剂，例如矿物、植物或合成鞣剂[例如铬、氧铬基或铝衍生物、栎树、白坚木树、栗树或含羞草浸膏、芳族合成鞣剂、(甲基)丙烯酸化合物或密胺/二氰基二酰胺和/或脲/甲醛树脂的聚氨酯(共)聚物]。

25 所述皮革可具有各种厚度，因此，可能使用非常薄的皮革如书面革或手套革(全粒面软革)，中等厚度的皮革如鞋面革、服装革和手袋革，或厚皮革如鞋底革、家具革、皮箱革、皮带革和运动用皮革；也可使用仿绵羊皮和毛。鞣制后(特别是复鞣后)和染色前，皮革的 pH

最好设定为 4.0-8.0(皮革为“中性”革); 根据皮革的种类, 可选择最佳的 pH 范围, 例如对于正面革来说, 选择 4.0-6.0 范围的 pH 值, 对于绒面革和剖面绒面革以及非常薄的皮革来说, pH 在 4.5-8.0 的范围, 对于中等干燥绒面革和中等干燥剖面绒面革来说, pH 可在 5.0-8.0 的范围。对于皮革的 pH 值来说, 可使用常规的助剂进行调节; 对于酸性特征的鞣制革来说, pH 可通过加入适合的碱如氨、碳酸氢铵或弱酸的碱金属盐如甲酸钠、乙酸钠、碳酸氢钠、碳酸钠或亚硫酸氢钠进行调节, 其中优选甲酸钠和氨。碳酸钠和碳酸氢钠特别适合作为第二种碱用于精确调节皮革表面的 pH 值。如果需要, 矿物鞣制革还可例如用碱金属甲酸盐、草酸盐或多磷酸盐或例如用草酸钛/草酸钾遮蔽。

所述染色可以通过已知的方式进行, 适合于在水介质中以及在常规温度和 pH 条件下进行, 例如在 20-80℃、优选 25-70℃ 的温度下进行, 对于获得更深的渗透和对于仿绵羊皮和毛的染色来说, 优选在更温和的温度条件, 特别是 25-40℃ 的范围内进行。染料浴的 pH 值通常可以具有宽的范围; 主要从 pH9 到 pH3; 通常染色最好在较高的 pH 条件下开始, 在较低的 pH 条件下结束。优选所述染色在 pH 值 ≤ 4 的条件下进行, 特别是在 9-4 的 pH 下进行, 到染色步骤结束时, 优选将 pH 值降低(例如通过加入常用于革染色技术中的酸如乙酸或甲酸)到 4-3 之间。染料浓度可具宽范围, 如果需要, 可达到称为基材湿重的基材的饱和度, 例如最高到 5%。所述染色可以一级或多级如分两级来进行, 任选插入借助于常规阳离子助剂使基材电荷反转的步骤。如果需要, 染料可在染色助剂的存在下进行; 主要有常规的非离子或阴离子产物(特别是亲水性表面活性剂, 优选亲水性多糖衍生物, 聚氧乙烯化烷基酚、木素磺酸盐或含磺基的芳香化合物)。因为本发明的染料通过其奇好的耐酸牢度而区别其它染料, 所以在染色或后面步骤中, 染色步骤和染色均不会因为加入任何所需酸而受到损害(获得的染色物例如也适合作为酸性条件下后处理和整理的

基材)。

如果需要,可在染色处理前和/或后进行油脂鞣,特别是也在相同液体中进行。对于染色处理后的油脂鞣,最好在液体的 pH 降低到优选到 3-4 前加入油脂鞣剂。

- 5 对于油脂鞣(特别是乳液加油)步骤来说,可使用任何常规的天然动物、植物或矿物脂肪、脂油、蜡、树脂或树脂油或化学改性的动物或植物脂肪或油,具体包括牛油、鱼油、牛蹄油、橄榄油、蓖麻油、菜籽油、亚麻子油、木油、棉籽油、芝麻油、玉米油和日本蜡及其化学改性产物(例如水解、酯交换、氧化、氢化或磺化产物)、蜂蜡、中国蜡、巴西棕榈蜡、褐煤蜡、羊毛脂、松香、桦木焦油、紫胶、沸程在 300 到 370°C 间的矿物油(特别是所谓的“重烷基化物”)、软石蜡、中石蜡、硬石蜡、凡士林、地蜡和 C_{14-22} 脂肪酸的甲酯;以及合成革油脂鞣剂,包括酯,特别是多元酸(如磷酸)与任选氧乙烯化脂肪醇的酯。在上述的甲酯中,特别优选磺化产物和磷酸偏酯。对于油脂鞣剂的术语“磺化”,通常是指通过与亚硫酸盐或 SO_2 反应(=
- 10 “亚硫酸化”)导入磺基,也包括形成硫酸根合基(=“硫酸化”)和导入磺基。
- 15

如果需要,可在最终步骤施加常规的皮革软化剂,特别是阳离子皮革软化剂,特别是在用磺化脂肪液体鞣剂进行油脂鞣的时候。

- 20 然后可以常规方式进一步处理经处理的基材,例如清洗或洗涤、控水、干燥和固化。

本发明的另一实施方案是通过一种使用式(I)化合物或其混合物的方法染色的基材。

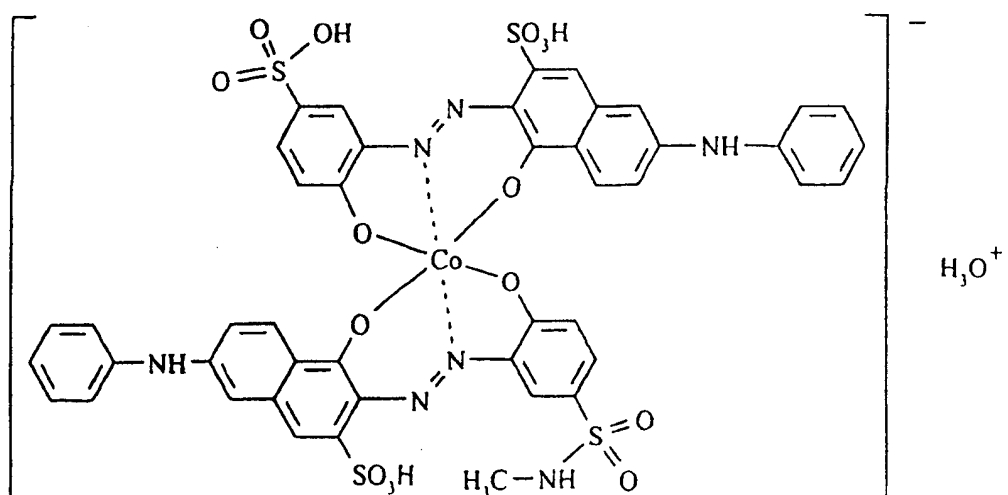
- 25 本发明的 1:2 金属络合物染料尤其是其碱金属盐形式容易溶于水;它们展现出奇好的耐酸牢度,并且以其在皮革上良好的积层、以及也可获得皮革良好渗透染色为特征。特别在皮革上的染色物具有优异的坚牢度性能,例如耐湿处理牢度、耐擦牢度和耐干洗牢度和上述所有耐酸性、耐光性和对 PVC 迁移的稳定性。它们可以获得

棕色到红色的色调，特别是红棕色到棕红色色调，尤其是枣红色调的非常均匀、浓烈和细腻的染色物，粒面和绒面均被非常均匀地染色。染浴的染料消耗也令人满意。本发明的 1:2 金属络合物染料也可与其它不同色调和类似着色特征的其它染料混合而得到染料混合物和相应组合色调的染色物，所述其它染料主要为单和/或双偶氮染料的 1:2 金属络合物，如公开于 US-A-5,602,237、US-A-5,008,379 和/或 DE-A-4407802 中的单和/或双偶氮染料。与这种可与本发明的染料混合的染料混合后，也可获得高收率和良好坚牢度的非常浓烈和正常的染色物。

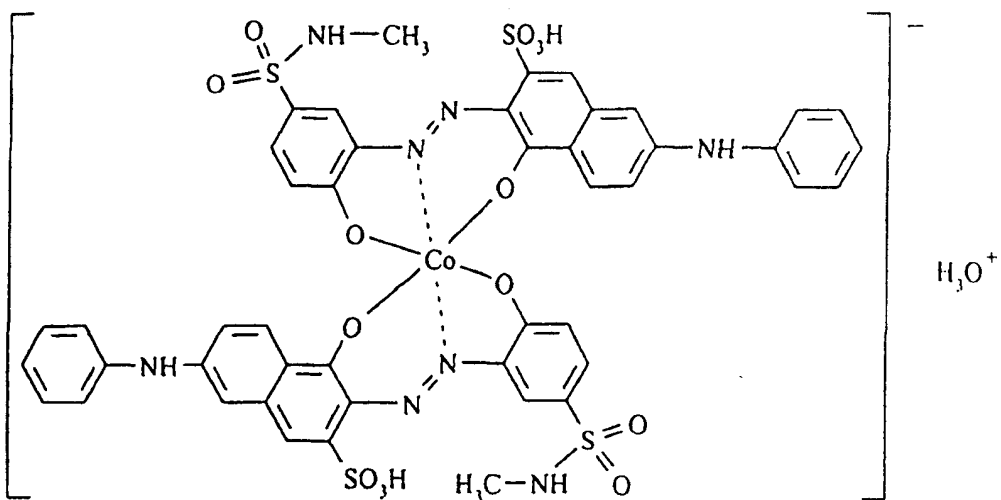
10 在下面的实施例中，除非另加指明，否则所有份和百分比均以重量计；温度以摄氏度表示，体积份与重量份相对如 ml 与 g。当指出化合物以常规方式重氮化时，是指如上所述的重氮化反应条件(即在盐酸存在下，在 0-5℃ 于酸性水介质中用亚硝酸钠进行重氮化)。本发明染料以外的合成实施例中所用的反应剂和在使用实施例中所用的组分均是可购置商品。

实施例 1

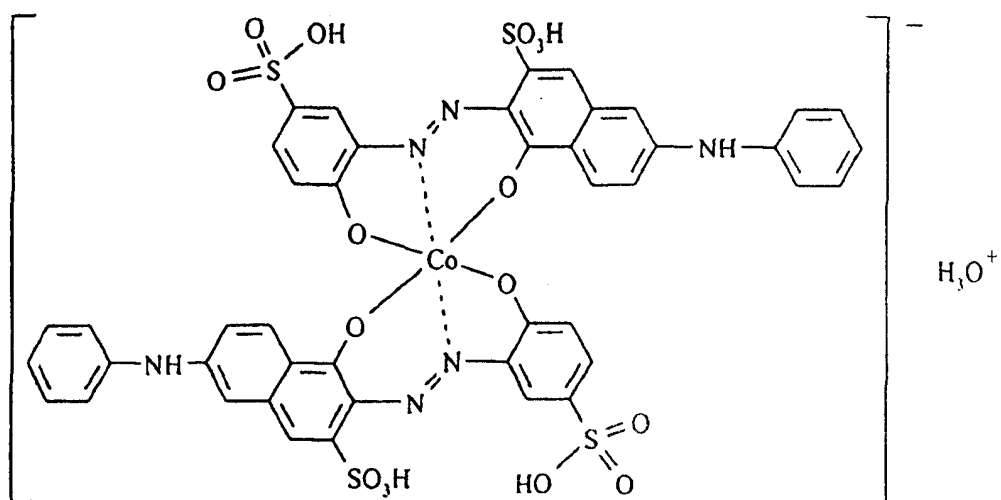
将 18.8 份 1-羟基-2-氨基-4-苯磺酸和 20.1 份 1-羟基-2-氨基-4-苯甲基磺酰胺以常规方式重氮化，并在 pH 10.0-11.0 (用 NaOH 调节)与溶解于 500 份水中的 73 份苯基-J-酸偶合。完成偶合后，将溶液加热到 60℃ 并加入 28 份七水合硫酸钴，加入 20 份 25% 氢氧化钠溶液将 pH 保持在 >10.0。在该温度下搅拌反应混合物直到钴合(cobaltation)反应完成。最后，将 Co-络合物染料盐析出、吸滤并干燥。获得 200 份以枣红色调染色皮革的粉末。所述染料为对称和不对称钴络合物的混合物，其中不对称络合物占大部分，并且为符合下式的游离酸形式：



所述对称络合物为下式的游离酸形式:



和

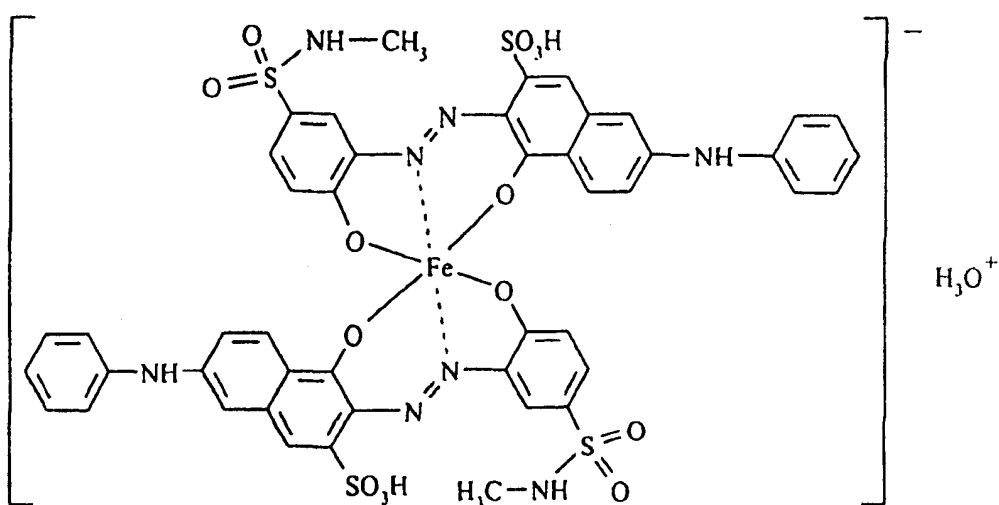
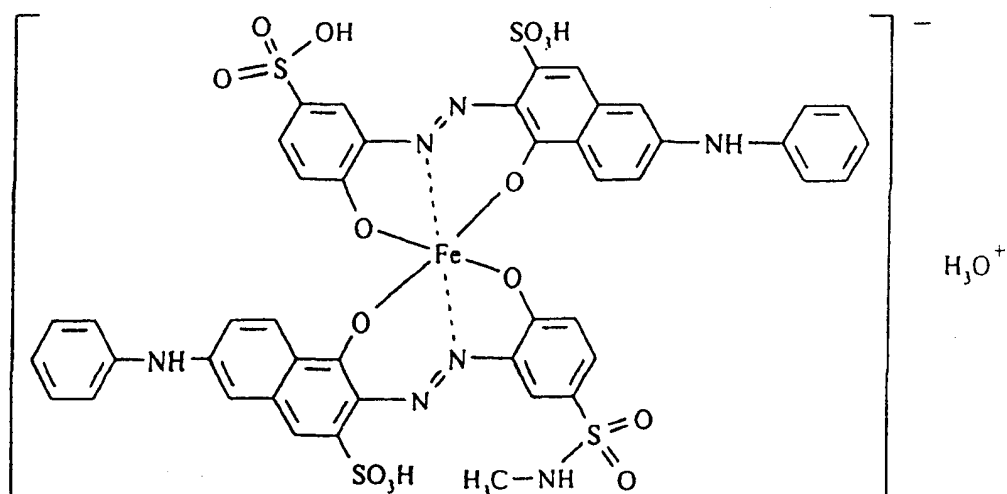


5

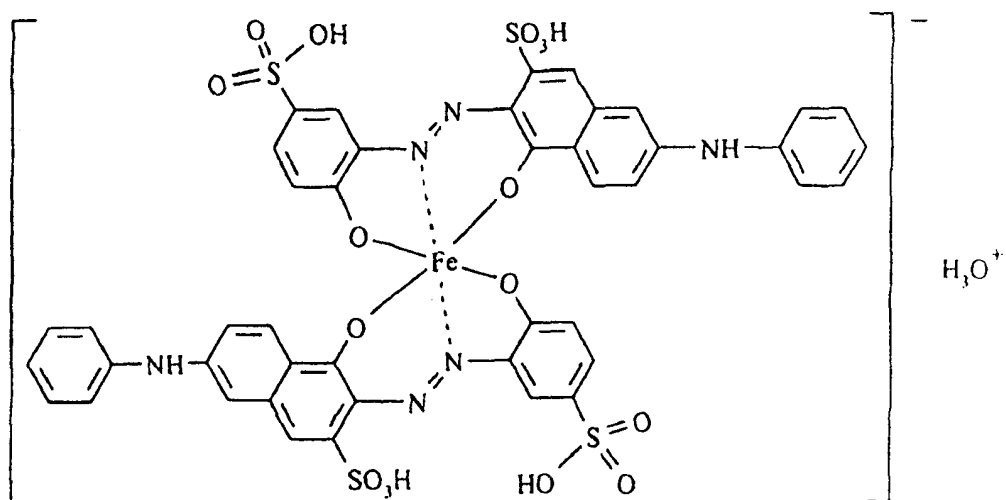
并且以钠盐形式得到。

实施例 2

重复实施例 1 中所述的步骤, 但是只使用 14 份而非 28 份七水合硫酸钴。钴合 1 小时后, 用 20 份盐酸将 pH 调节到 6.5-7.0, 加入 15 份六水合三氯化铁, 保持 pH 为 4.5-5.0 (如果需要则加入 25%NaOH 水溶液), 并将反应物搅拌 1 小时。最后, 将染料盐析出、吸滤并干燥。获得 200 份能以红棕色调染色皮革的深色粉末。所述染料为不对称和对称钴络合物的混合物, 其为与实施例 1 中所示式相应的游离酸形式, 以及不对称和对称铁络合物的混合物, 其为符合下式的游离酸形式:

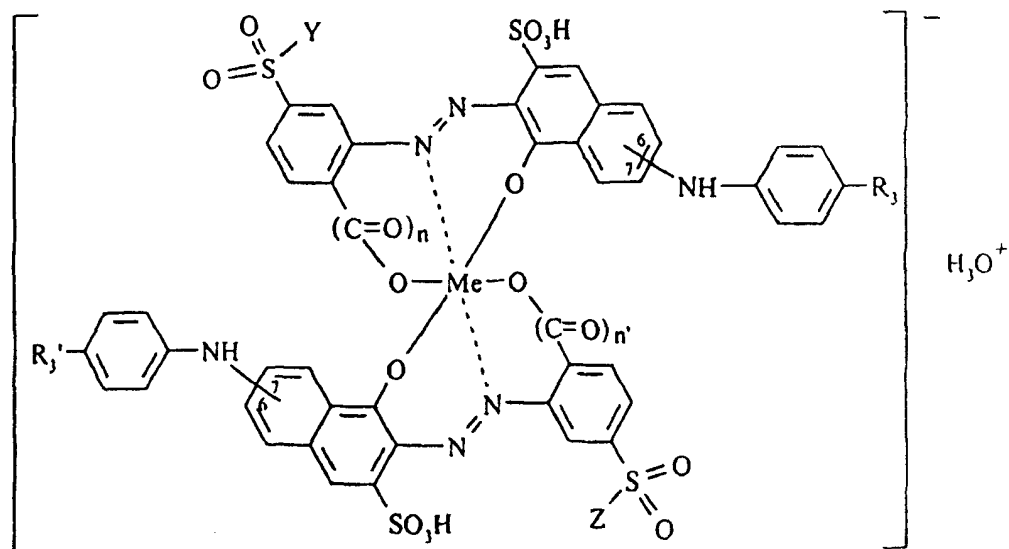


和



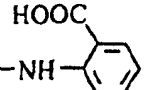
并以钠盐形式获得。

下表包含了上面的实施例 1 和 2 和以类似于实施例 1 和 2 中所述方法制备并符合下式的游离酸形式的本发明中其它染料(实施例 3-20)



在实施例 3、4、8、16 和 19 中的铬合反应用铬明矾(硫酸钾/铬)在 5.0-5.5 的 pH 下于 95-100℃ 下进行。

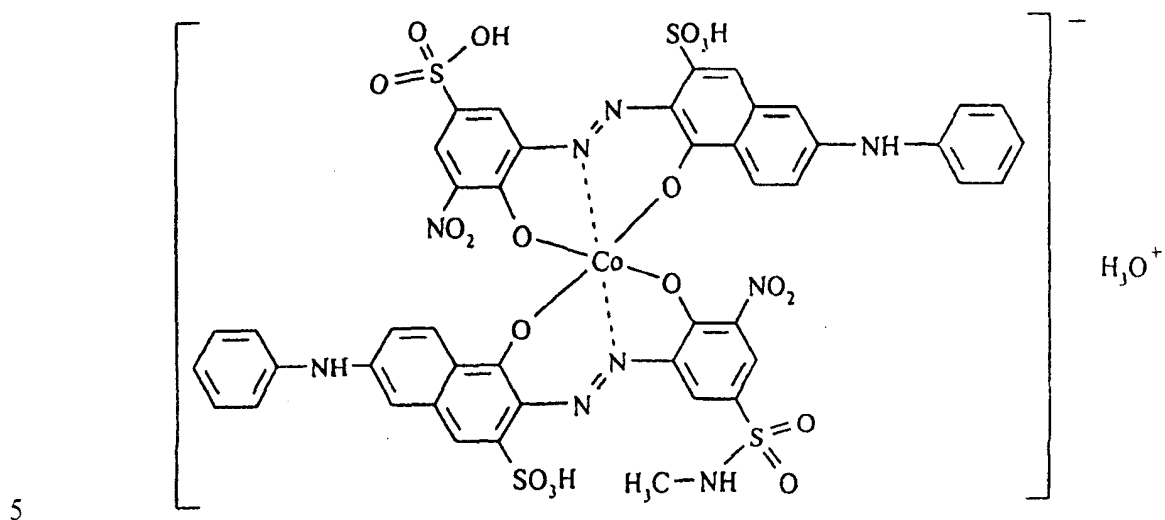
在表中的最后一列,指出了在皮革上染色的色调。

实施 例	Y	Z	n = n'	Me 和摩尔 比率	pos.	R _j = R _j '	皮革上的 色调
1	-OH	-NHCH ₃	0	Co	6	H	枣红
2	-OH.	-NHCH ₃	0	Co/Fe 50/50	6	H	红棕
3	-OH	-NHCH ₃	0	Cr	6	H	枣红
4	-OH.	-NHCH ₃	0	Co/Cr 50/50	6	H	红棕
5	-OH.	-NH ₂	0	Co	6	H	枣红
6	-OH.	-NH ₂	0	Fe	6	H	棕色
7	-OH.	-NH ₂	0	Co/Fe 50/50	6	H	红棕
8	-OH.	-NH ₂	0	Co/Cr 50/50	6	H	红棕
9	-OH.	-NH ₂	0	Co	7	H	枣红
10	-OH.	-NH ₂	0	Co	6	-NO ₂	枣红
11	-NH ₂	-NHCH ₃	0	Co	6	H	枣红
12	-NH ₂	-NHCH ₃	0	Fe	6	H	棕色
13	-OH	-NH- 	0	Co	6	H	枣红
14	-OH	 -NH-	0	Co	6	H	枣红
15	-OH	-NH ₂	0	Co/Fe 95/5	6	H	枣红
16	-OH	-NH ₂	0	Cr	6	H	棕色
17	-OH	-NH ₂	1	Co	6	H	棕色
18	-OH	-NH ₂	1	Co	6	-NO ₂	棕色
19	-OH	-NH ₂	1	Cr	6	H	棕色
20	-OH	-NH ₂	1	Co	6	-NO ₂	棕色

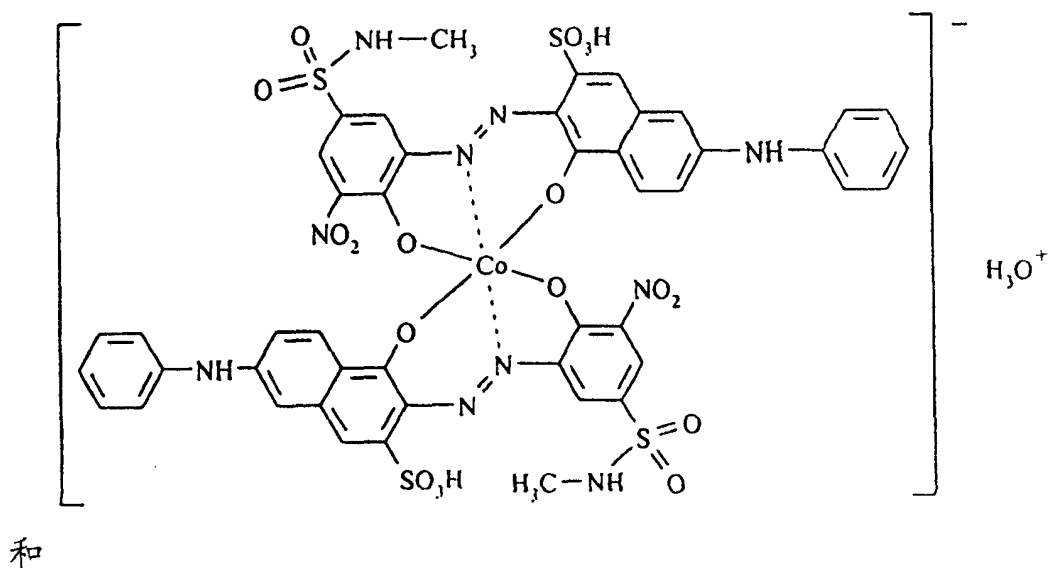
实施例 21

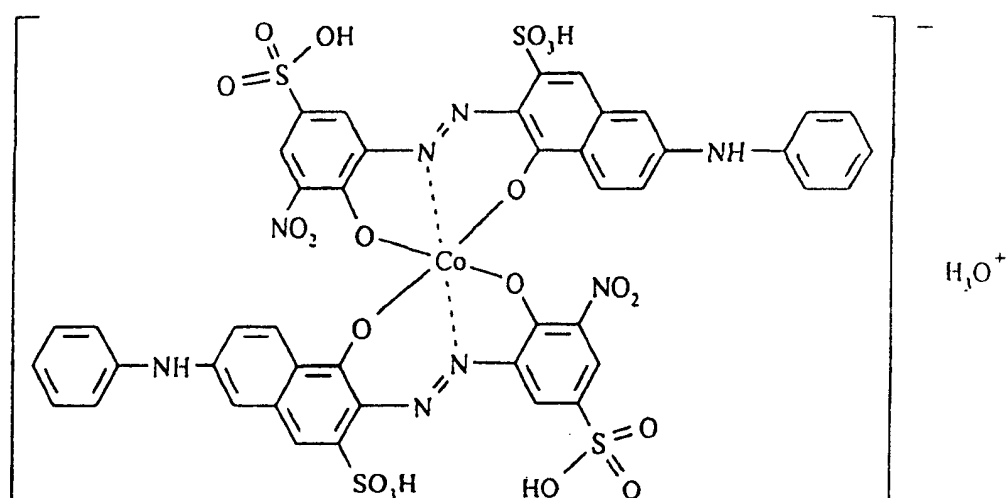
重复实施例 1 的步骤, 不同之处在于用等量的 1-羟基-2-氨基-6-

硝基-4-苯磺酸和 1-羟基-2-氨基-6-硝基-4-苯甲基磺酰胺代替 18.8 份 1-羟基-2-氨基-4-苯磺酸和 20.1 份 1-羟基-2-氨基-4-苯甲基磺酰胺。获得的染料为对称和不对称钴络合物的混合物，其中不对称络合物占大部分并且相应于下式的游离酸形式：



对称的络合物相应于下式的游离酸形式：





并且以钠盐形式获得。其以枣红色调染色皮革。

在上面实施例中，pH 用 NaOH 调节并且染料用氯化钠盐析出来，以钠盐形式获得染料。通过用 KCl 盐析，获得相应的混合的 Na/K 盐。
 5 通过使用相应的调节 pH 的碱(即 KOH 或 LiOH)盐析染料的不同盐，获得相应的 K 盐和 Li 盐形式的染料。通过加酸和用三乙醇胺或氨中和沉淀染料，获得相应的胺或铵盐。

应用实施例 A

- 10 将 100 份蓝湿小牛方格粒纹半张鞋面革在染色转鼓中用 250 份水和 0.8 份碳酸氢钠在 35℃ 中和 45 分钟。然后将皮革在 25℃ 用 1000 份水洗涤。5 分钟后，将皮革在 50℃ 用 250 份水和 0.8 份预先溶解于 80 份 50℃ 水中的按照实施例制备的金属络合物染料进行染色。20 分钟后，加入 4 份 80% 亚硫酸化鱼油的乳状液供油脂鞣并持续 45 分钟。
 15 然后将染浴用 0.5 份 85% 甲酸溶液酸化并鼓滚 20 分钟。最后，排出液体并且将皮革在 25℃ 用 1000 份水洗涤。将皮革以常规方式控水、干燥并固化。获得具优异坚牢度(特别是耐湿处理牢度、耐干洗牢度、耐酸牢度、耐光性和耐 PVC 迁移性)的均匀淡枣红色调的染色革。

20 应用实施例 B

将 100 份中度干燥的铬鞣绒面剖层革用 800 份 50℃ 水、2 份 25%

氨溶液和 0.5 份 10 摩尔环氧乙烷与 1 摩尔壬基苯酚的加合物回湿 90 分钟；将该浴排空并加入 600 份 50℃水、1 份 25%氨溶液和 1 份乳液加油剂(脂肪酸酯的乳状液)。10 分钟后，加入 4 份预先溶解于 400 份 50℃水中的按照实施例 1 制备的金属络合物染料，进行预染色。60 分钟后，加入 2 份 85%甲酸并继续鼓滚 20 分钟。然后加入 2 份通过用二亚乙基三胺的苯甲酸化产物的二甲基硫酸盐季铵化获得的产物的 20%溶液，并在 20 分钟后加入 2 份预先溶解于 200 份 50℃水中的与预染色所用相同的染料。继续鼓滚 40 分钟后，将染浴用另外的两个 1.5 份 85%甲酸溶液酸化，两次加入的时间间隔为 10 分钟。10 分钟后，排空染浴并将皮革按常规清洗、控水、干燥和固化。获得具优异坚牢度(特别是耐湿处理牢度、耐干洗牢度、耐酸牢度、耐光性和耐 PVC 迁移性)和渗透的均匀枣红色调的染色革。

应用实施例 C

将 100 份铬鞣小牛家具或车坐套用革在 50℃用 800 份水、2 份 25%氨溶液和 3 份 10 摩尔环氧乙烷与 1 摩尔壬基苯酚的加合物回湿 90 分钟。将该浴排空并将皮革用 400 份 40℃水、1.5 份 25%氨溶液、2 份乳液加油剂(脂肪酸酯的乳状液)和 1 份酚合成鞣剂(苯酚和硫酸的缩合产物)处理 15 分钟。加入 6 份预先溶解于 600 份 50℃水中的按照实施例 1 制备的金属络合物染料，继续鼓滚 60 分钟。然后间隔 10 分钟顺序两次加入 1.5 份 85%甲酸溶液酸化。10 分钟后，将皮革按常规清洗、控水、干燥和固化。获得具优异坚牢度(特别是耐湿处理牢度、耐干洗牢度、耐酸牢度、耐光性和耐 PVC 迁移性)的均匀浓枣红色调的染色革。

应用实施例 D

将 100 份铬鞣小牛家具或车坐套用革在 50℃用 800 份水、2 份 25%氨溶液和 3 份 10 摩尔环氧乙烷与 1 摩尔壬基苯酚的加合物回湿 90

分钟。将该浴排空并将皮革用 400 份 40℃ 水、1.5 份 25% 氨溶液、2 份乳液加油剂(脂肪酸酯的乳状液)和 1 份酚合成鞣剂(苯酚和硫酸的缩合产物)处理 15 分钟。用 4 份预先溶解于 400 份 50℃ 水中的按照实施例 1 制备的金属络合物染料进行预染。60 分钟后, 将浴用 1 份 85% 甲酸溶液酸化并在 10 分钟后, 加入 2 份通过用二亚乙基三胺的苯甲酸化产物的二甲基硫酸盐季铵化而获得的产物的 20% 溶液。20 分钟后将浴排空并将皮革在 50℃ 用 400 份水和 2 份预先溶解于 200 份 50℃ 水中的如前所述用于预染的相同染料染色 40 分钟。然后将浴用 1 份 85% 甲酸溶液酸化并在 20 分钟后, 将皮革按常规清洗、控水、干燥和固化。获得具优异坚牢度(特别是耐湿处理牢度、耐干洗牢度、耐酸牢度、耐光性和耐 PVC 迁移性)和完全渗透的均匀浓枣红色调的染色革。

应用实施例 E

将 100 份低亲和性铬/植物鞣制的小牛革在 50℃ 用 1000 份水和 0.2 份 10 摩尔环氧乙烷与 1 摩尔壬基酚的加合物回湿 90 分钟。然后将浴排空, 并将皮革在 50℃ 用 1000 份水和 4 份预先溶解于 400 份 50℃ 水中的实施例 1 获得的金属络合物染料进行染色。1 小时后, 将浴用 2 份 85% 甲酸溶液酸化并在 20 分钟后, 将皮革按常规清洗、控水、干燥和固化。获得具优异坚牢度(特别是耐湿处理牢度、耐干洗牢度、耐酸牢度、耐光性和耐 PVC 迁移性)的均匀枣红色调的染色革。

应用实施例 F

将 100 份半铬鞣绵羊革在 45℃ 用 1000 份水和 0.5 份两性蒙圈剂(含磺基的脂肪酸氨基酰胺)回湿 1 小时。将革用 800 份 50℃ 水和 6 份预先溶解于 600 份 50℃ 水中的实施例 1 中获得的金属络合物染料进行预染色。继续鼓滚直到染料透入革内。然后将浴用 1.5 份 85% 甲酸溶液酸化, 并在 20 分钟后加入 2 份通过用二亚乙基三胺的苯甲基化

产物的二甲基硫酸盐季铵化获得的产物的 20%溶液。20 分钟后, 将革用 6 份预先溶解于 600 份 50℃水中的用于预染的相同染料染色 40 分钟。然后将浴用 2 份 85%甲酸溶液酸化并在 30 分钟后按常规将革清洗、控水、干燥和固化。获得具优异坚牢度(特别是耐湿处理牢度、耐干洗牢度、耐酸牢度、耐光性和耐 PVC 迁移性)的均匀深枣红色调的染色革。

应用实施例 G

将 100 份用于家具和车坐套的铬鞣半硝小牛革用 300 份水和 0.5 份两性蒙圈剂(含磺基的脂肪酸氨基酰胺)在 35℃回湿 20 分钟。将浴排空, 将皮革用 150 份水、1 份酚合成鞣剂(苯酚和硫酸缩合产物的 65%溶液)和 3 份 40%二羟甲基二羟亚乙基脲溶液在 35℃复鞣。30 分钟后, 加入 1.5 份甲酸钠, 15 分钟后, 加入 5 份多肽基复鞣剂。持续鼓滚 30 分钟, 然后通过加入 1.5 份碳酸氢钠将浴的 pH 调节到 6。30 分钟后, 将革用 300 份 40℃水洗涤 10 分钟。然后加入 150 份 45℃水、1 份乳液加油剂(一种脂肪酸酯的乳状液)、1 份 25%氨溶液和 0.5 份酚合成鞣剂(苯酚和硫酸的缩合产物)。15 分钟后, 将革用 3 份预溶解于 300 份 50℃水中的实施例 1 中获得的金属络合物染料染色 90 分钟, 直到染料完全透入。加入 2 份脂肪酸酯的乳液、3 份酯化合成脂肪醇和乙氧基化脂肪醇的磷酸偏酯的混合物和 6 份亚硫酸化鱼油的乳液进行乳液加油, 60 分钟后, 加入 2 份水溶性蜜胺-甲醛缩合物进行固定。继续鼓滚 20 分钟, 然后以 10 分钟间隔, 两次加入 0.75 份用水 1:20(v/v)稀释的 85%甲酸溶液, 对染浴进行酸化。10 分钟后, 将革按常规清洗、控水、干燥和固化。获得具优异坚牢度(特别是耐湿处理牢度、耐干洗牢度、耐酸牢度、耐光性和耐 PVC 迁移性)的均匀枣红色调的染色革。

应用实施例 H

将 100 份绵羊全粒面软革用 200 份水和 0.5 份两性蒙圈剂(含磺基的脂肪酸氨基酰胺)在 40℃洗涤 20 分钟。将浴排空,加入 200 份 35℃水和 1.2 份甲酸钠并继续鼓滚 15 分钟。然后加入 4 份多肽基复鞣剂,并在 30 分钟后加入 0.6 份碳酸钠来将浴的 pH 调节到 5.8-6.0。40 分钟后,加入 4 份聚丙烯酸基复鞣剂并继续鼓滚 30 分钟;然后加入 2 份水溶性脲/甲醛缩合物并在 30 分钟后将浴排空。然后加入 150 份 40℃水、1 份 25%氨溶液和 2 份乳液加油剂(脂肪酸酯的乳液)。10 分钟后,将皮革用 3 份预先溶解于 300 份 50℃水中的实施例 1 获得的金属络合物染料染色 90 分钟。加入 2 份脂肪酸酯的乳液、6 份亚硫酸化鱼油的乳液和 3 份脂肪醇磷酸偏酯的水乳液进行乳液加油。继续鼓滚 60 分钟,然后将浴用 1.5 份 85%甲酸溶液酸化。30 分钟后,将浴排空并将革按常规清洗、控水、干燥和固化。获得具优异坚牢度(特别是耐湿处理牢度、耐干洗牢度、耐酸牢度、耐光性和耐 PVC 迁移性)的均匀枣红色调的染色革。

应用实施例 I

重复应用实施例 H,不同之处在乳液加油后和最终甲酸加入前将浴排空,加入 200 份 50℃水和 2 份表氯醇和二甲胺的水溶性聚合反应产物,继续鼓滚 30 分钟,然后加入 0.5 份 2-脂肪烷基咪唑啉,继续再鼓滚 20 分钟。然后将浴排空并将革按常规清洗、控水、干燥和固化。获得具优异坚牢度(特别是耐湿处理牢度、耐干洗牢度、耐酸牢度、耐光性和耐 PVC 迁移性)的均匀枣红色调的染色革。

与实施例 1 的枣红色染料类似,在上面 A 到 I 的各个应用实施例中实用实施例 2 到 21 的染料,也获得如表中所示的相应色调、深度和坚牢度的染色物。