

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94102010.X

[51]Int.Cl⁵

C09B 67/36

[43]公开日 1994 年 12 月 21 日

[22]申请日 94.2.17

[30]优先权

[32]93.2.17 [33]DE[31]P4304744.0

[71]申请人 BASF公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 A·兰格 U·纳尔 W·西伯
V·沃尔特[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 齐曾度

D06P 1/18

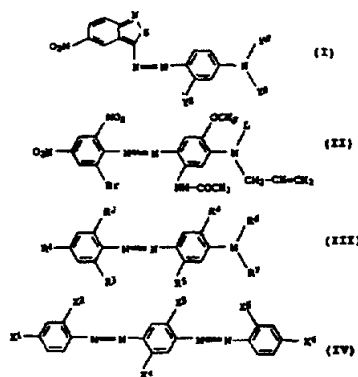
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 海军蓝至黑色色彩的偶氮染料混合物

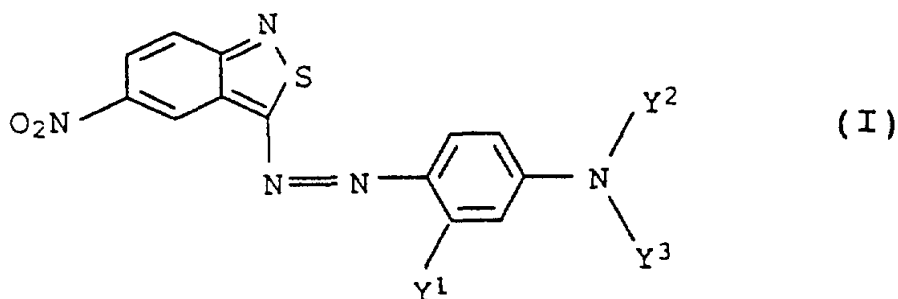
[57]摘要

含有以下染料的染料混合物: 式(I)的一种或多种偶氮染料; 式(II)的偶氮染料; 若需要, 还有式(III)或(IV)的一种偶氮染料, 式(I、II、III、IV)中各取代基定义见说明书。还有含有该染料混合物的染料组合物, 以及该染料混合物用于含聚酯纺织品染色或印染的用途。



一种染料混合物, 基于染料总重该混合物含有:

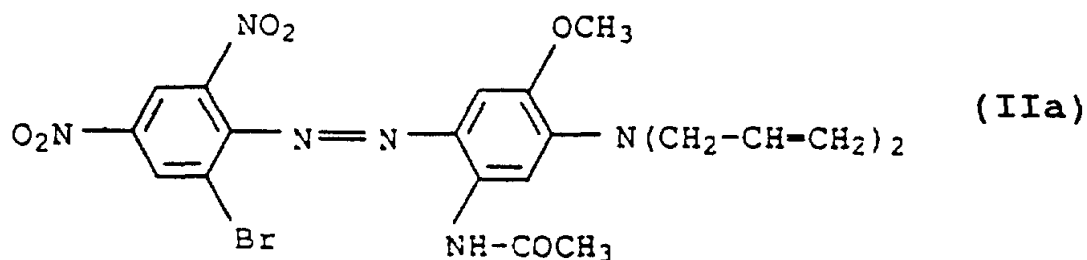
(a) 10-90% (重量) 式 (I) 的一种或多种偶氮染料



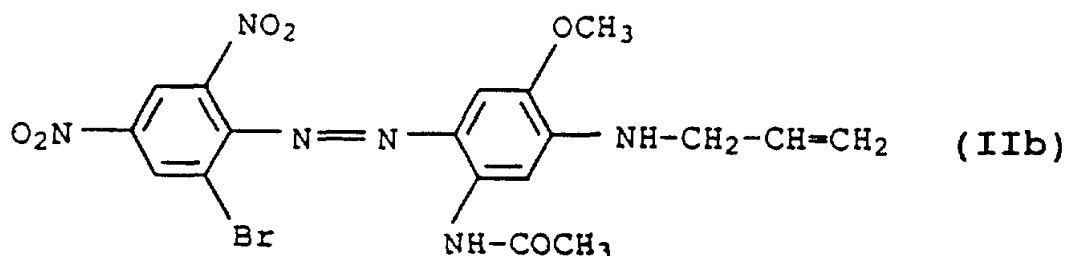
式中: Y^1 是 H、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_3-C_4 链烯酰基氨基或 C_1-C_8 烷酰基氨基, 其为未取代或由卤素、氰基、羟基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 烷酰氧基所取代,

Y^2 和 Y^3 各自是 H 或 C_1-C_6 烷基, 其为未取代或由羟基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷酰氧基或 C_1-C_4 烷氧羰基所取代,

(b) 10-90% (重量) 式 (II a) 的偶氮染料

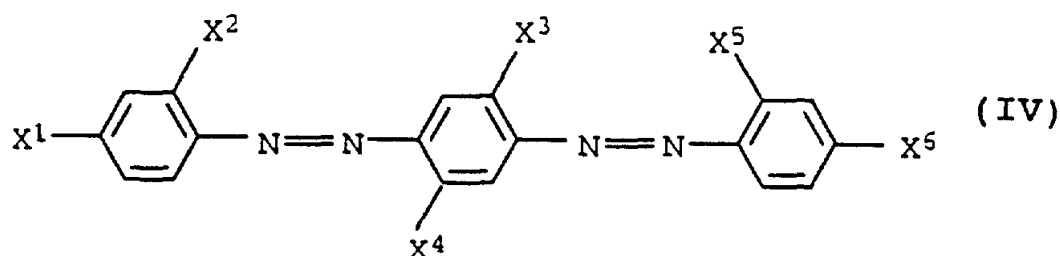
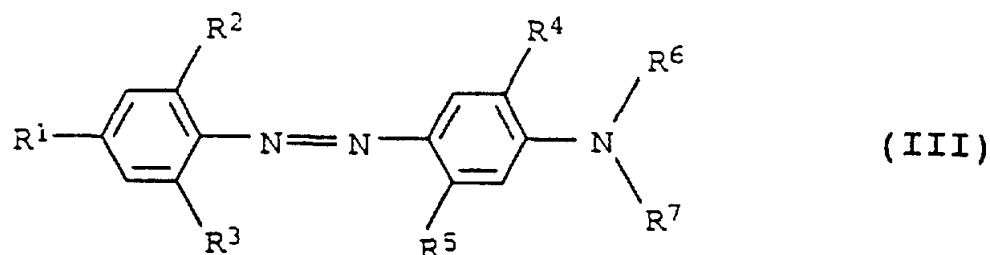


并且, 若需要, 含有式 (II b) 的染料



按染料(II a)和(II b)重量计,染料(II a)占 50-100% (重量),
染料(II b)占 0-50% (重量),

(c) 0-70% (重量) 式(III)或(IV)的一种或多种偶氮染料



式中: R^1 是硝基或 C_1-C_4 烷磺酰基, 其为未取代或由羟基取代, R^2 和 R^3 各自是 H、Cl 或 Br,

R^4 和 R^5 各自是 H 或 Cl,

R^6 和 R^7 各自是 H、苯基或 C_1-C_4 烷基, 其为未取代或由羟基、苯氧基、2-氰基乙基、乙酰氧基、苯氧基乙酰氧基、苯甲酰氧基、甲氧羰氧基、或苯基氨基羰氧基所取代, 或者若 R^2 和 R^3 各自是 H 或 Cl, R^6 和 R^7 各自还可以是 C_1-C_4 氰基烷基,

X^1 是 H、羟基、甲氧基、乙酰氨基或硝基,

X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 各自是 H、甲基或甲氧基,

X^6 是羟基、2-羟基乙氧基、甲酰基或甲氧羰氨基,

其前提是, (a)、(b)、(c) 项中所述染料量的总和为 100% (重量)。

2. 权利要求 1 的染料混合物, 其含有按式(III)或(IV)的至少一

种偶氮染料, 其中

R^1 是硝基,

R^2 和 R^3 各自是 H 或 Cl,

R^4 是 H、Cl 或甲基,

R^5 是 H,

R^6 和 R^7 各自是 H、苯基或 $C_1 - C_4$ 烷基, 或各自是取代的乙基, 取代基是羟基、苯氧基、2-氰基乙氧基、乙酰氧基、苯氧基乙酰氧基、苯甲酰氧基、甲氧羰氧基、苯氨基羰氧基、氰基, X^1 至 X^6 的定义同权利要求 1。

3. 权利要求 1 的染料混合物, 其含有按式 (I) 的至少一种偶氮染料, 其中 Y^1 是 H 或甲基。

4. 一种染料组合物, 按该组合物为基准, 含有 15 - 60% (重量) 的权利要求 1 的染料混合物, 40 - 85% (重量) 的一种分散剂。

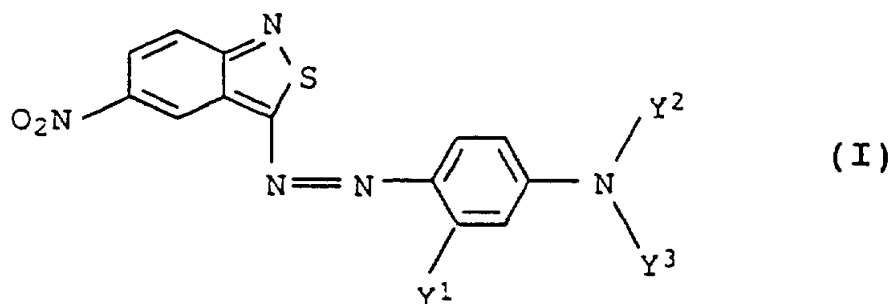
5. 权利要求 1 的染料混合物的用途, 用于含聚酯纺织品的染色或印染。

6. 权利要求 1 的染料混合物的用途, 用于聚酯/羊毛混纺纺织品的染色或印染。

海军蓝至黑色色彩的偶氮染料混合物

本发明涉及新的染料混合物, 基于染料总重该混合物含有:

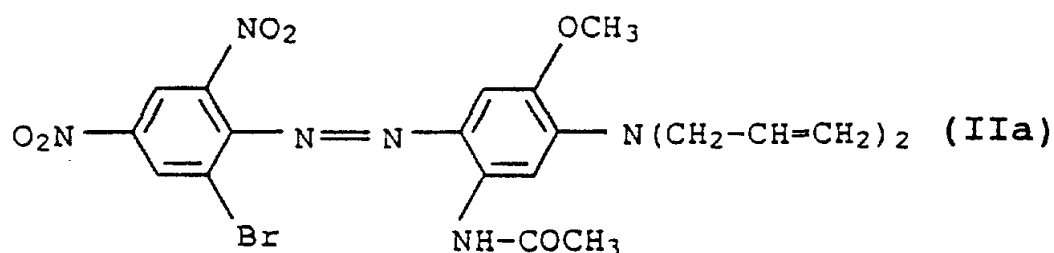
(a) 10-90% (重量) 式 (I) 的一种或多种偶氮染料



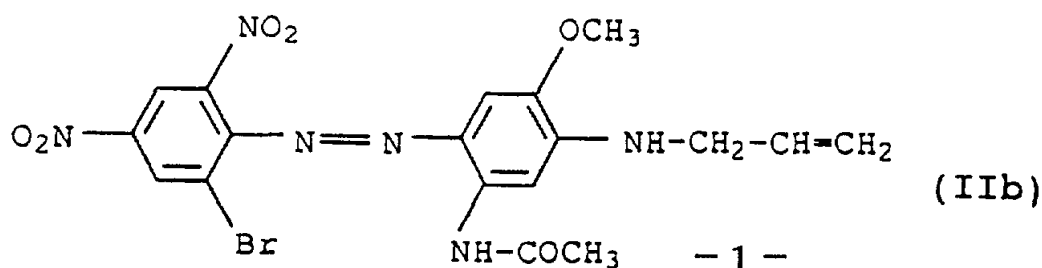
式中: Y^1 是 H、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_3-C_4 链烯酰基氨基或 C_1-C_6 烷酰基氨基, 其为未取代或由卤素、氰基、羟基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 烷酰氧基所取代,

Y^2 和 Y^3 各自是 H 或 C_1-C_6 烷基, 其为未取代或由羟基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷酰氧基或 C_1-C_4 烷氧羰基所取代,

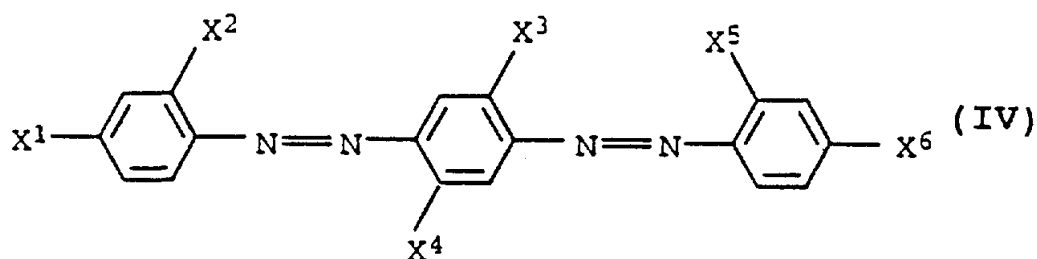
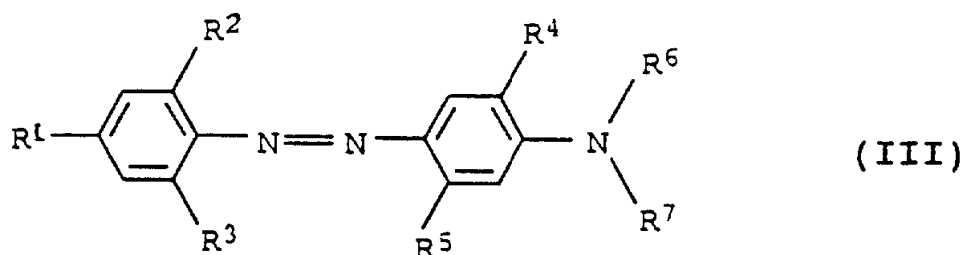
(b) 10-90% (重量) 式 (II a) 的偶氮染料



并且, 若需要, 含有式 (II b) 的染料



按染料(II a)和(II b)重量计,染料(II a)占 50-100% (重量),
染料(II b)占 0-50% (重量),
(c) 0-70% (重量) 式(III)或(IV)的一种或多种偶氮染料



式中: R^1 是硝基或 C_1-C_4 烷磺酰基, 其为未取代或由羟基取代, R^2 和 R^3 各自是 H、Cl 或 Br,

R^4 和 R^5 各自是 H 或 Cl,

R^6 和 R^7 各自是 H、苯基或 C_1-C_4 烷基, 其为未取代或由羟基、苯氧基、2-氰基乙基、乙酰氧基、苯氧基乙酰氧基、苯甲酰氧基、甲氧羰氧基、或苯基氨基羰氧基所取代, 或者若 R^2 和 R^3 各自是 H 或 Cl, R^6 和 R^7 各自还可以是 C_1-C_4 氰基烷基,

X^1 是 H、羟基、甲氧基、乙酰氨基或硝基,

X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 各自是 H、甲基或甲氧基,

X^6 是羟基、2-羟基乙氧基、甲酰基或甲氧羰氨基,

其前提是, (a)、(b)、(c) 项中所述染料量的总和为 100% (重量); 还

涉及含有该新型染料混合物的染料配方组合物以及应用该新型染料混合物为含聚酯织物进行染色或印染。

JP-A-26060/1985 和 US-A-4405330 披露了染料混合物, 其含有上述式 (II a) 的染料。然而, 业已发现, 此等染料混合物在使用中仍有缺陷。

本发明目的在于提供含有式 (II a) 染料的新型染料混合物。使用这混合物时可提供海军蓝至黑色色彩, 并具有优良性能特性。

业已发现, 由本文开端所列的染料混合物可达上述目的。

在式 I、IV、III 中出现的全部烷基和链烯基可以是直链或支链的。

若烷基上带有取代基, 作为一般规律, 其为单取代或二取代的。

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 例如是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、叔戊基、己基或甲基戊基。

Y^1 还可以是, 例如乙酰基氨基、丙酰基氨基、丁酰基氨基、异丁酰基氨基、2-乙基己酰基氨基、甲氧基乙酰氨基、乙氧基乙酰氨基、2-或 3-甲氧基丙酰氨基、氯代乙酰氨基、氰基乙酰氨基、羟基乙酰氨基、乙酰氧基乙酰氨基、丙烯酰氨基、甲基丙烯酰氨基。

Y^2 和 Y^3 各自还可以是, 例如 2-羟基乙基、2-或 3-羟基丙基、2-或 4-羟基丁基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-或 3-甲氧基丙基、2-或 3-乙氧基丙基、2-或 4-甲氧基丁基、2-或 4-乙氧基丁基、2-乙酰氧基乙基、2-或 3-乙酰氧基丙基、2-甲氧羰基乙基、2-乙氧羰基乙基、2-丙氧羰基乙基、2-异丙氧羰基乙基、2-丁氧羰基乙基、2-或 3-甲氧羰基丙基、2-或 3-乙氧羰基丙基、2-或 4-甲氧羰基丁基、2-或 4-乙氧羰基丁基。

R^1 例如是甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基、异丙基磺酰基、丁基磺酰基、2-羟乙基磺酰基。

R^6 和 R^7 各自例如是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、2-羟基乙基、2-或 3-羟基丙基、2-或 4-羟基丁基、2-苯氧基乙基、2-或 3-苯氧丙基、2-(2-氰乙氧基)乙基、2-乙酰氧乙基、

2-苯氧基乙酰氧乙基、2-苯甲酰氧乙基、2-甲氧基乙基、2-苯基氨基羰氧乙基、2-氰乙基。

优选的染料混合物含有式(Ⅲ)或(Ⅳ)的至少一种偶氮染料,并且其中:

R^1 是硝基,

R^2 和 R^3 各自是H或Cl,

R^4 是H、Cl或甲基,

R^5 是H,

R^6 和 R^7 各自是H、苯基、 C_1-C_4 烷基,或者是取代的乙基,取代基是羟基,苯氧基、2-氰基乙氧基、乙酰氧基、苯氧基乙酰氧基、苄氧基、甲氧羰基氧基、苯氨基羰氧基、氰基,

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 各具有前述定义。

值得提出的是含有式(Ⅲ)或(Ⅳ)的至少一个种偶氮染料的混合物,这两类偶氮染料具有如下表所示的取代情况。

式III的染料

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
a)	NO ₂	H	H	H	H	H	H
b)	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	NCC ₂ H ₄
c)	NO ₂	H	H	H	H	C ₂ H ₅	NCC ₂ H ₄
d)	NO ₂	H	H	H	H	C ₄ H ₉	NCC ₂ H ₄
e)	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃ COOC ₂ H ₄	NCC ₂ H ₄
f)	NO ₂	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H
g)	NO ₂	H	H	CH ₃	H	HOC ₂ H ₄	H
h)	NO ₂	Cl	Cl	H	H	CH ₃	HOC ₂ H ₄
i)	NO ₂	Cl	Cl	H	H	HOC ₂ H ₄	HOC ₂ H ₄
j)	NO ₂	Cl	Cl	H	H	HOC ₂ H ₄	C ₂ H ₅
k)	NO ₂	Cl	Cl	H	H	CH ₃ COOC ₂ H ₄	NCC ₂ H ₄
l)	NO ₂	H	H	H	H	C ₆ H ₅ NHCOOC ₂ H ₄	NCC ₂ H ₄
m)	NO ₂	H	H	H	H	C ₆ H ₅ OCCH ₂ COOC ₂ H ₄	NCC ₂ H ₄
n)	NO ₂	H	H	Cl	H	H	HOC ₂ H ₄ OH
o)	NO ₂	H	H	Cl	H	CH ₃ COOC ₂ H ₄	CH ₃ COOC ₂ H ₄
p)	NO ₂	Cl	Cl	H	H	HOC ₂ H ₄	NCC ₂ H ₄
q)	NO ₂	Cl	Cl	H	H	C ₆ H ₅ OCOC ₂ H ₄	NCC ₂ H ₄
r)	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃ COOC ₂ H ₄	CH ₃ COOC ₂ H ₄

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
s)	NO ₂	Cl	Cl	Cl	H	H	NCC ₂ H ₄
t)	NO ₂	Cl	Cl	H	H	CH ₃ OCOOC ₂ H ₄	CH ₃ OCOOC ₂ H ₄
u)	NO ₂	Cl	Cl	H	H	CH ₃ COOC ₂ H ₄	CH ₃ COOC ₂ H ₄
v)	NO ₂	H	H	H	H	NCC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄	NCC ₂ H ₄
w)	NO ₂	H	H	H	H	C ₆ H ₅ OCOC ₂ H ₄	NCC ₂ H ₄
x)	NO ₂	Cl	Cl	Cl	H	C ₆ H ₅ OC ₂ H ₄	NCC ₂ H ₄
y)	HOC ₂ H ₄ SO ₂	Cl	Cl	H	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

式 IV 的染料

	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	X ⁶
a)	NO ₂	H	H	H	H	HO
b)	NO ₂	H	CH ₃ O	H	H	HO
c)	NO ₂	H	CH ₃ O	CH ₃	H	HO
d)	H	H	CH ₃ O	CH ₃ O	H	HO
e)	HO	H	CH ₃	H	H	CHO
f)	HO	H	CH ₃	CH ₃ O	H	HOC ₂ H ₄ O
g)	HO	CH ₃	H	H	CH ₃	HO
h)	H	H	CH ₃ O	CH ₃	H	HO
i)	HO	H	CH ₃	H	H	CH ₃ OCONH
j)	CH ₃ O	H	H	CH ₃	H	HO

	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	X ⁶
k)	CH ₃ CONH	H	H	CH ₃	H	HO
l)	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	OC ₂ H ₄ O

特别值得提出的是含有式 III d、III k、IV b 中至少一种偶氮染料的混合物。

这样的染料混合物具有优点：含有 70 - 90% (重量) 式 II a 的染料和 10 - 30% (重量) 式 II b 染料，上述百分率以 II a 和 II b 染料的重量为基准。

这样的染料混合物具有特别高的着色力：含有按式 I 其中 Y^1 是 H 或甲基的一种或多种染料。

其他具有特别高着色力的染料混合物是：含有按式 I 其中 Y^2 和 Y^3 各自是 $C_1 - C_4$ 烷基并且是未取代或由羟基或 $C_1 - C_4$ 烷氧羰基取代的染料。

具有黑色色彩的染料混合物含有：(a) 15 - 60% (重量) 按式 I 的至少一种偶氮染料；(b) 15 - 60% (重量) 按式 II a，若需要包括按 II b，的偶氮染料；(c) 35 - 65% (重量) 按式 III 或 IV 的至少一种偶氮染料，其中的百分率是以染料总重为基准，其前提是，(a)、(b)、(c) 所述染料的总和为 100% (重量)。

具有海军蓝色彩的染料混合物含有：(a) 17 - 80% (重量) 按式 I 的至少一种偶氮染料；(b) 17 - 18% (重量) 式 II a 的偶氮染料；(c) 3 - 20% (重量) 按式 III 或 IV 的至少一种偶氮染料，其中百分率是以染料总重为基准，其前提是，(a)、(b)、(c) 所述染料的总和为 100% (重量)。

式 I、II a、II b、III、IV、的染料均为已知，例如，见之于 US - A - 398 1883，DE - A - 3112427，EP - A - 64221，或见于 Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, vol. III, pp 444 - 7，也可由此处所述方法得到。

此新型染料混合物由常规方法制备，例如按所述重量比将各组分混合。若需要，可以加入其他组分，如分散剂例如木素磺酸盐或甲醛与芳族化合物反应产物的磺化产物，或其他助剂。还可能把由各组分分配成的染料组合物或现成的染料组合物与纯染料混合到一起。

因此，本发明还涉及这样染料组合物，按组合物计含有 15 - 60% (重量) 本文开端所述的染料混合物，以及 40 - 85% (重量) 的一种分散剂。

此种新型染料组合物适于含聚酯纺织品的染色或印染。按本发明，所说纺织品包括纤维、针织织物或织造织物，可以是聚酯料，或聚酯与棉、羊毛或乙酸纤维素或三乙酸纤维素的混纺品，值得提出的是聚酯/羊毛混纺物，得到海军蓝至黑色色彩。染色和印染方法均为已知。在实施例中记有详情。

此种新型染料混合物提供深的染成色并具有中性夜色色调 (neutral night shade)。它们还具有优等生产性质。

由下实施例阐明本发明。

对聚酯的染色方法：

向 200ml 染液中于 50°C 加入 10g 聚酯织物，染液中含有 X% (重量，以聚酯织物为基准) 的染料 pH 已用乙酸调至 4.5。于 50°C 处理 5 分钟，其后将染液温度用 30 分钟升温至 130°C，于此温度保持 60 分钟，然后以 20 分钟冷却至 60°C。

然后，将已染的聚酯进行还原清洗，于 65°C 于 200ml 浴液中处理 15 分钟，该浴液含 5ml/升 32% (重量) 浓度的氢氧化钠溶液，3g/升连二亚硫酸钠，1g/升蓖麻油环氧乙烷加合产物 (1 摩尔对 48 摩尔)。最后，将织物洗涤，用稀乙酸中和，再洗涤，干燥。

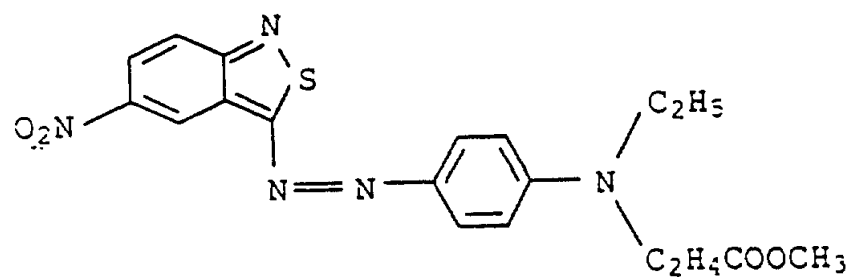
对聚酯/羊毛混纺物的染色方法：

按上述的类似染色步骤，不同之处是所述加热温度不高于 120°C，此温度保持时间为 30 分钟。(为保护羊毛，可加入甲苯或甲醛给体)。

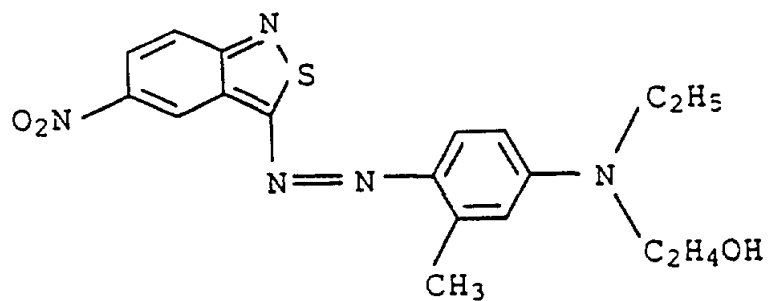
上述的染料组合物含 40% (重量) 的染料混合物和 60% (重量) 以木素磺酸盐为基础的分散剂，各百分率均以组合物为基准。

所用染料混合物的组成示于下表，使用以下的染料：

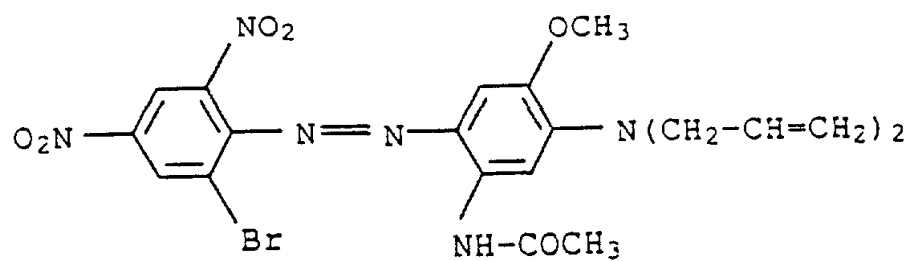
染料1



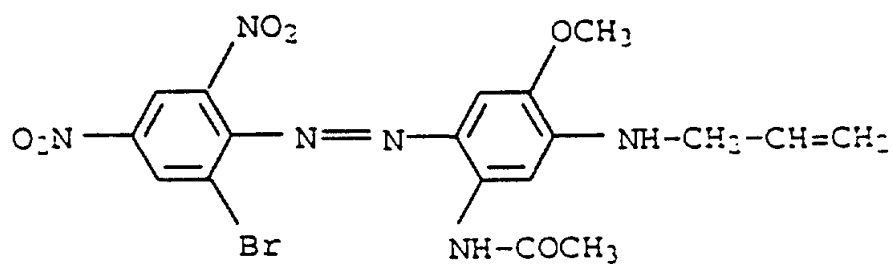
染料2



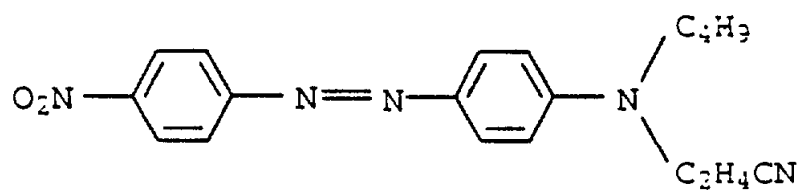
染料3



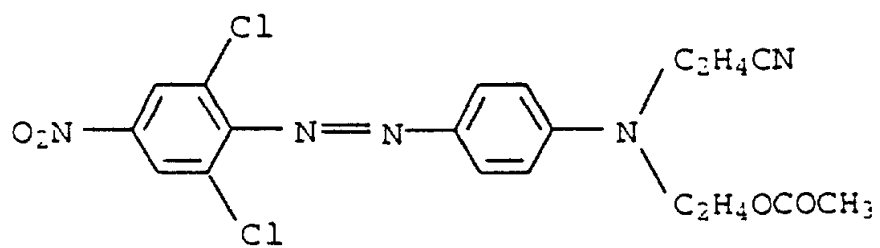
染料4



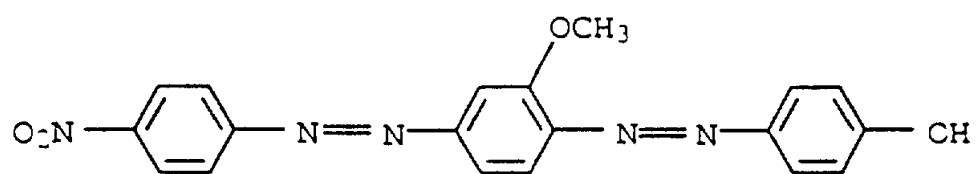
染料5



染料6



染料7



实例号	染料编号							染料组合物中 X 量(%, 重量)
	1	2	3	4	5	6	7	
	%, 重量, 以染料混合物为基准							
1	19	0	33	0	48	0	0	2.8
2	0	20	34	0	46	0	0	2.9
3	10	10	33	0	47	0	0	2.7
4	19	0	28	5	48	0	0	2.5
5	0	20	25	9	46	0	0	3.0
6	20	0	25	0	0	55	0	2.9
7	0	24	21	0	0	55	0	2.7
8	30	0	28	0	0	0	42	2.6
9	0	32	28	0	0	0	40	2.5
10	38	0	53	0	10	0	0	1.7
11	0	36	54	0	9	0	0	1.6
12	18	20	53	0	9	0	0	1.6
13	38	0	45	8	10	0	0	1.5
14	0	36	40	14	9	0	0	1.9
15	49	0	40	0	0	11	0	1.8
16	0	55	34	0	0	11	0	1.8
17	40	0	52	0	0	0	8	1.9
18	0	44	48	0	0	0	8	1.9

对于聚酯织物和聚酯/羊毛 (55: 45, 重量比) 混纺织物, 都染成深黑色 (实例 1 - 9) 和染成深海军蓝色 (实例 10 - 18)。