

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C09B 69/10

// D21H21/28



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95195148.3

[43]公开日 1997年8月27日

[11] 公开号 CN 1158141A

[22]申请日 95.8.4

[30]优先权

[32]94.8.19 [33]DE[31]P4429549.9

[86]国际申请 PCT/EP95/03111 95.8.4

[87]国际公布 WO96/06139 德 96.2.29

[85]进入国家阶段日期 97.3.19

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 G·R·施罗德 U·梅尔 U·巴斯  
J·P·迪克斯

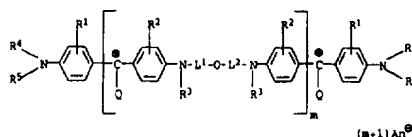
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标  
事务所  
代理人 黄泽雄

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 低聚的三芳基甲烷染料

[57]摘要

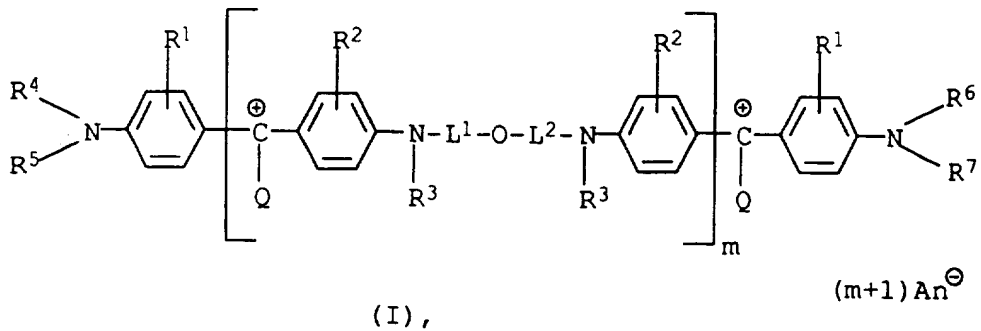
式 I 所示的一些三芳基甲烷以及它们的应用，用于聚合材料的染色和印花。在式 I 中：m 表示 1 至 100，L<sup>1</sup> 和 L<sup>2</sup> 表示 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 表示氢、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基或卤素，R<sup>3</sup> 表示氢或必要时被取代了的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 表示氢、必要时被取代了的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基或必要时被取代了的苯基，Q 表示芳基基团，A<sub>n</sub><sup>⊖</sup> 表示一个当量的阴离子。



(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

## 1、式 I 所示的三芳基甲烷



在式 I 中：

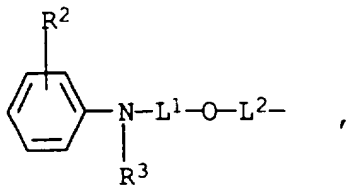
m 表示 1 至 100，

L<sup>1</sup> 和 L<sup>2</sup> 互相独立地各表示 C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>—亚烷基，

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 互相独立地各表示氢、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>—烷基、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>—烷氧基或卤素，

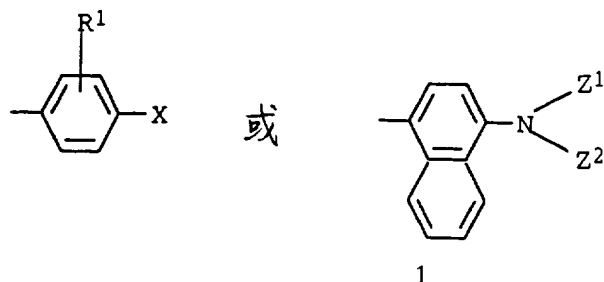
R<sup>3</sup> 各表示氢或 C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>—烷基，该烷基必要时是被羟基、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>—烷氧基、卤素或氟基取代了的，

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 互相独立地，各表示氢、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>—烷基，该烷基必要时是被羟基、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>—烷氧基、卤素或氟基取代了的，必要时各表示被取代了的苯基或下式所示的基团：



在此基团中：L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 各具有上述意义，

Q 表示下式所示的基团



在此基团中：

$R^1$  具有上述意义，

X 代表氢、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基或  $-NZ^1Z^2$  所示的基团，

$Z^1$  和  $Z^2$  互相独立地各代表氢或  $C_1-C_4$ -烷基、该烷基必要时是被羟基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、卤素或氟基取代了的，或者必要时各代表被取代了的苯基，

$A_n^\ominus$  表示一个当量的阴离子。

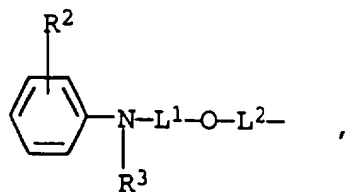
2、按权利要求 1 所述的三芳基甲烷，其特征在于： $m$  表示 2 至 30 的数。

3、按权利要求 1 所述的三芳基甲烷，其特征在于： $L^1$  和  $L^2$  互相独立地各表示  $C_2$ -或  $C_3$ -亚烷基。

4、按权利要求 1 所述的三芳基甲烷，其特征在于： $R^1$  和  $R^2$  互相独立地各表示氢或  $C_1-C_4$ -烷基。

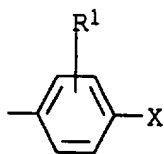
5、按权利要求 1 所述的三芳基甲烷，其特征在于： $R^3$  各表示  $C_1-C_2$ -烷基。

6、按权利要求 1 所述的三芳基甲烷，其特征在于： $R^4$  和  $R^6$  互相独立地各表示  $C_1-C_4$ -烷基， $R^5$  和  $R^7$  互相独立地各表示  $C_1-C_4$ -烷基，该烷基必要时是被羟基或氟基取代了的，或者各表示下式基团



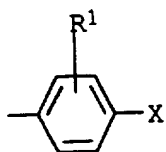
在此基团中： $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各具有在权利要求 1 中所述的意义。

7、按权利要求 1 所述的三芳基甲烷，其特征在于： $Q$  表示下式基团



在此基团中： $R^1$  和 X 各具有在权利要求 1 中所述的意义。

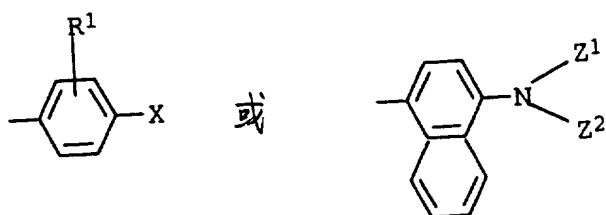
8、按权利要求 1 所述的三芳基甲烷，其特征在于：Q 表示下式所示的基团



在此基团中： $R^1$  代表氢或  $C_1-C_4$ -烷基，X 代表氢或式  $-NZ^1Z^2$  的基团，其中  $Z^1$  和  $Z^2$  互相独立地各表示  $C_1-C_4$ -烷基，该烷基必要时是被羟基或氟基取代了的。

9、按权利要求 1 所述的三芳基甲烷的应用，用于聚合材料的染色和印花。





在此基团中：

$R^1$  具有上述意义，

$X$  代表氢、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基或式  $-NZ^1Z^2$  所示的基团，

$Z^1$  和  $Z^2$  互相独立，各代表氢或  $C_1-C_4$ -烷基、该烷基必要时是被羟基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、卤素或氰基取代了的，或者必要时各代表被取代了的苯基，

$A_n^\ominus$  表示阴离子的一个当量。

从 EP-A-31 070 中已知一些低聚的三芳基甲烷染料，这些三芳基甲烷染料是通过亚烷基桥键连结的。可是事实已证明，那儿提到的染料还有在其应用技术性能上的一些缺点。

本发明的任务是，提供一些新的低聚三芳基甲烷染料。这些新染料用有利的方法应适合于聚合材料的染色或印花，尤其适合于纸料的染色或印花，而且应该是容易获得的。

现已发现了一开头就详细说明了的式 I 所示三芳基甲烷。

在上述式 I 中出现的烷基基团或亚烷基基团不仅可能是直链的而且可能是分支的。

如果在上述式 I 中出现被取代了的烷基基团，那么这些烷基基团通常具有 1 至 3 个取代基。

如果在上述式 I 中出现被取代了的苯基基团，则作为取代基可考例如  $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基或卤素。这些苯环通常具有 1 至 3 个取代基。

$L^1$  基团正和  $L^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及  $Q$  一样，可能彼此

各相同或不同。

$L^1$  和  $L^2$  例如有  $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ 、 $(CH_2)_4$ 、 $CH(CH_3)CH_2$  或  $CH(CH_3)CH(CH_3)$

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ 、 $Z^1$  和  $Z^2$  这些基团例如有甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $Z^1$  和  $Z^2$  这些基团还例如可为 2-羟乙基、2-或 3-羟丙基、2-或 4-羟丁基、2-甲氧乙基、2-或 3-甲氧丙基、2-或 4-甲氧丁基、2-乙氧乙基、2-或 3-乙氧丙基、2-或 4-乙氧丁基、氟代甲基、氯代甲基、二氟代甲基、二氯代甲基、三氟代甲基、三氯代甲基、2-氟代乙基、2-氯代乙基、2-或 3-氟代丙基、2-或 3-氯代丙基、2-或 4-氟代丁基、2-或 4-氯代丁基、氟甲基、2-氟乙基、2-或 3-氟丙基、或者 2-或 4-氟丁基。

$R^1$ 、 $R^2$  和  $X$  这些基团还有例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基或仲丁氧基。

$R^1$  和  $R^2$  这些基团还例如为氟、氯或溴。

$R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $Z^1$  和  $Z^2$  这些基团还例如为苯基、2-、3-或 4-甲苯基、2,4-二甲苯基、2-、3-或 4-乙苯基、2-、3-或 4-甲氧苯基、2,4-二甲氧苯基、2-、3-或 4-氯苯基或 2,4-二氯苯基。

从它们产生  $A_n^\ominus$  的一些适宜的阴离子例如有：氟根、氯根、溴根、碘根、高氯酸根、硫酸氢根、硫酸根、氨基硫酸根、硝酸根、磷酸二氢根、磷酸根、碳酸氢根、碳酸根、甲氧硫酸根、乙氧硫酸根、氰酸根、硫氰酸根、四氟代锌酸根、硼酸根、四氟代硼酸根、乙酸根、氰基乙酸根、羟基乙酸根、氨基乙酸根、甲基氨基乙酸根、一氟代乙酸根、二氟代乙酸根或三氟代乙酸根、2-氟代丙酸根、2-羟基丙酸根、乙醇酸根、硫代乙醇酸根、硫代乙酸根、苯氧基乙酸根、三甲基乙酸根、戊酸根、棕榈酸根、油酸根、丙烯酸根、草酸根、丙二酸根、巴豆酸根、琥珀酸根、柠檬酸根、亚甲基双硫代乙醇酸根、亚乙基双亚氨基乙酸根、次氨基三乙酸根、富马酸根、马来酸根、苯甲酸根、甲基苯甲酸根、氯苯甲酸根、二氯苯甲酸根、羟苯甲酸根、氨基苯甲酸根、邻苯二甲酸根、对苯二甲酸根、吡啶基乙酸根、氯苯磺酸根、苯磺酸根、甲苯磺酸根、联苯

磺酸根或氯甲苯磺酸根。

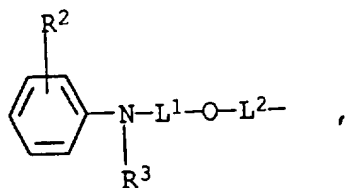
优选的是其中  $m$  表示 2 至 30 的式 I 的三芳基甲烷。

此外, 优选的是其中  $L^1$  和  $L^2$  互相独立地各表示  $C_2$ —或  $C_3$ —亚烷基的式 I 的三芳基甲烷。

此外, 优选的是其中的  $R^1$  和  $R^2$  互相独立地各表示氢或  $C_1$ — $C_4$ —烷基的式 I 的三芳基甲烷。

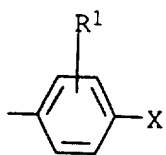
此外, 优选的是其中  $R^3$  各表示  $C_1$ — $C_2$ —烷基的式 I 的三芳基甲烷。

此外, 优选的是其中  $R^4$  和  $R^6$  互相独立地各表示  $C_1$ — $C_4$ —烷基、 $R^5$  和  $R^6$  互相独立地各表示必要时被羟基或氟基取代了的  $C_1$ — $C_4$ —烷基或表示下式所示基团的式 I 的三芳基甲烷,



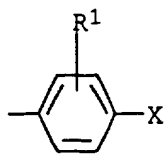
式中,  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各具有上述意义。

此外, 优选的是其中  $Q$  表示下式基团的式 I 三芳基甲烷,



式中  $R^1$  和  $X$  各具有上述意义。

特别优选的是其中  $Q$  表示下式基团的式 I 三芳基甲烷,

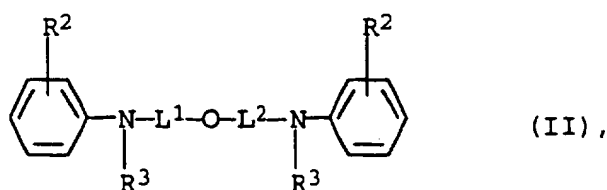


式中  $R^1$  代表氢或  $C_1$ — $C_4$ —烷基,  $X$  代表氢或式  $-NZ^1Z^2$  基, 其中  $Z^1$  和  $Z^2$  互相独立地各为  $C_1$ — $C_4$ —烷基, 该  $C_1$ — $C_4$ —烷基必要时是被

羟基或氰基取代了的。

本发明式 I 的这些染料可按制备三芳基甲烷时使用的本来已知方法获得。

例如可使式 II 的一种双苯胺首先和甲醛进行反应,接着和一种式 III 化合物进行反应,



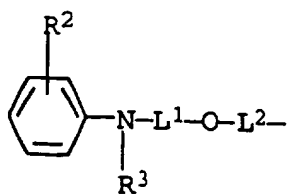
在式(II)中,  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各具有上述意义,



在式(III)中:Q 具有上述意义,其条件是,化合物 Q—H 具有一个— $NZ^1Z^2$  基。

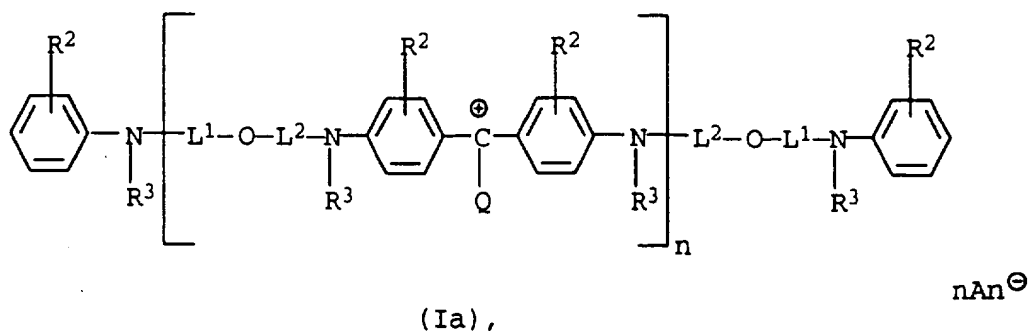
在这种情况下,偶联的苯胺 II 作为链终止分子起作用。

按此方法,得到如下的式 I 三芳基甲烷,式 I 中  $R^5$  和  $R^7$  各表示一个下式基团



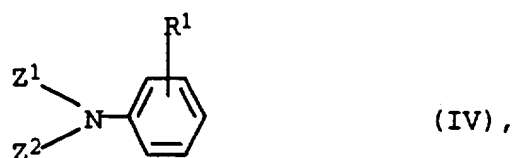
式中,  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各具有上述意义。

也可用式 Ia 来表征这样一些三芳基甲烷,



在式 I a 中： $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $Q$  和  $A_n^\ominus$  各具有上述意义， $n$  表示 2 至 101，最好表示 3 至 21。

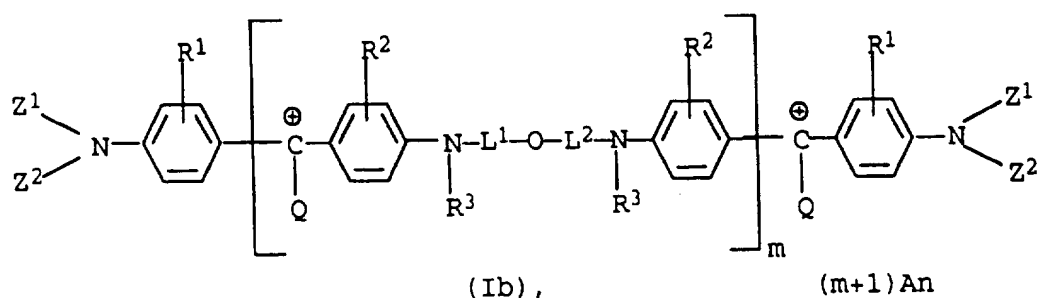
但也可在其它的链终止分子存在下进行此反应。这样一些链终止分子例如有式 IV 的苯胺



式 IV 中： $R^1$ 、 $Z^1$  和  $Z^2$  各具有上述意义。

在这种情况下，可采取这样的措施：首先使偶联的苯胺 II 同时与式 IV 的苯胺和甲醛进行反应，接着在氧化条件下与式 III 的苯胺进行反应。

按此方法得到式 I b 所示的三芳基甲烷

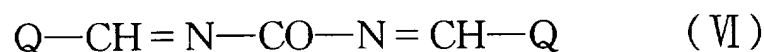


在式 I b 中， $m$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $Q$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$  和  $A_n^\ominus$  各具有上述意义。

但也可由式 V 所示的醛和尿素制备式 VI 所示的双亚苄基尿素



式中  $Q$  各具有上述意义



式中  $Q$  各具有上述意义

并使这些双亚苄基尿素与二聚的苯胺 II 和必要时随后与式 IV 的一种苯胺进行反应。为了使这种产生的无色化合物转化成染料形式，然后还在氧化条件下进行一次处理。

可单独、彼此混合和与其它阳离子化合物或阴离子化合物一起以其溶液形式或者以粉末或颗粒形式使用式 I 的这些本发明的三芳

基甲烷。

这些三芳基甲烷很适合于聚合材料的染色或印花,尤其适合于纸料的染色或印花,但也适合于纤维素、棉、皮革、韧皮纤维、大麻、亚麻、剑麻、黄麻、椰壳纤维或稻草的染色或印花。

在制备含有式 I 的新三芳基甲烷的染料制剂时,应强调使用例如聚丙烯酸、聚丙烯酸衍生物、聚乙烯胺、聚乙烯酰胺、聚乙烯乙酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚硅氧烷这样一聚合物或者使用这些各自单体的共聚物。也可使用哌嗪、环氧乙烷或环氧丙烷这些化合物的低聚物或者使用这些低聚物的衍生物。N—烷基化的吡咯烷酮或 N—(2—羟乙基)吡咯烷酮也很重要。

最好可在生产大量染色的、涂胶和不涂胶的纸张时使用这些三芳基甲烷。按照浸染法同样可使用这些三芳基甲烷使纸张染色。

纸张、皮革或纤维素的染色按本来已知的方法进行。

这些新染料或者它们的制剂实际上完全不污染或只少量污染生产纸张时产生的废水,这对保持水域不受污染特别有利。在对不含木质的纸浆染色时,这也特别有效。如果把这些新染料染到纸上,它们是高度直染和无大理石纹的,而且显然对 pH 值不敏感。在纸上染色的特点是耐晒牢度好。经过较长时间曝晒之后,同色深浅色调发生变化。此外,本发明的这些染料的溶解度高。

显示耐漂白性良好的这些染色纸是耐润湿的,不仅对水、而且同样对牛奶、肥皂水、氯化钠溶液、果汁或加糖的矿泉水都是稳定的,并且由于具有良好的耐酒精性,对含酒精的饮料也是稳定的。

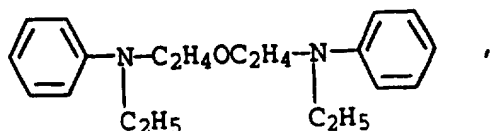
用这些新的染料也可把聚丙烯腈纤维织物或者把被阴离子基团改性的聚酰胺纤维织物或聚酯纤维织物进行染色、打底或印花。此外,这些新的染料还适合于墨水喷射方法以及适合于制备圆珠笔油墨或染液。

以下这些实施例用于更详细说明本发明。

#### 实施例 1

在一个带蒸馏头的搅拌烧瓶中把 2805 克(17 摩尔)N—乙基—N—(2—羟乙基)苯胺和 25 克 50 重量%的次磷酸( $H_3PO_2$ )混合,在

氮气保护下加热到 200 至 300℃。在 6 小时内蒸馏出 193 克水/苯胺的两相混合物。使烧瓶中的混合物冷却到 80℃，然后在减压下在 2.5 小时内再次加热到 210℃。到达最终真空度为 < 1 毫米水银柱。在此情况下，收集到 37 克馏出物，该馏出物由未反应的原料组成。不用另作提纯就可把作为下式所示的剩余残留物

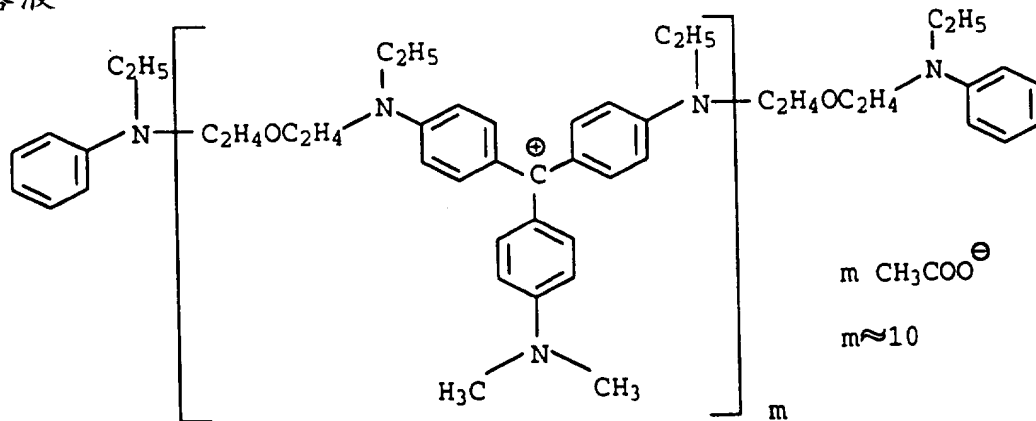


用于染料合成或者首先也可进行中间分离。

产量: 2576 克。

### 实施例 2

把实施例 1 中制成的 31.2 克 (0.1 摩尔) 化合物在 100 克醋酸中与 7.0 克 (0.07 摩尔) 甲醛水溶液 (30 重量%) 一起于室温下搅拌过夜。向此溶液中加入 8.4 克 (0.07 摩尔) N,N-二甲基苯胺, 加热到 43 至 44℃。到达此温度之后, 加入 1.0 克氯醌和 1.0 克二苯并四氮杂 [14]—轮稀的铁络合物。在强烈搅拌下, 用一支气体量管将 1.5 升氧气 (理论量: 1.57 升) 输入此反应混合物中。在此情况下, 保持温度在 43 至 44℃。过滤之后, 得到下式所示的染料的约 16 重量% 的溶液



用相似的方法得到以下表 1 中列举的化合物:

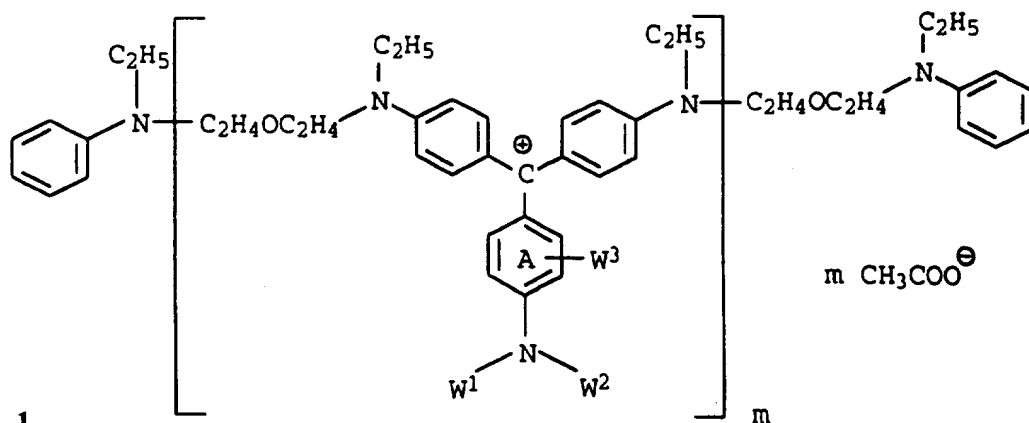
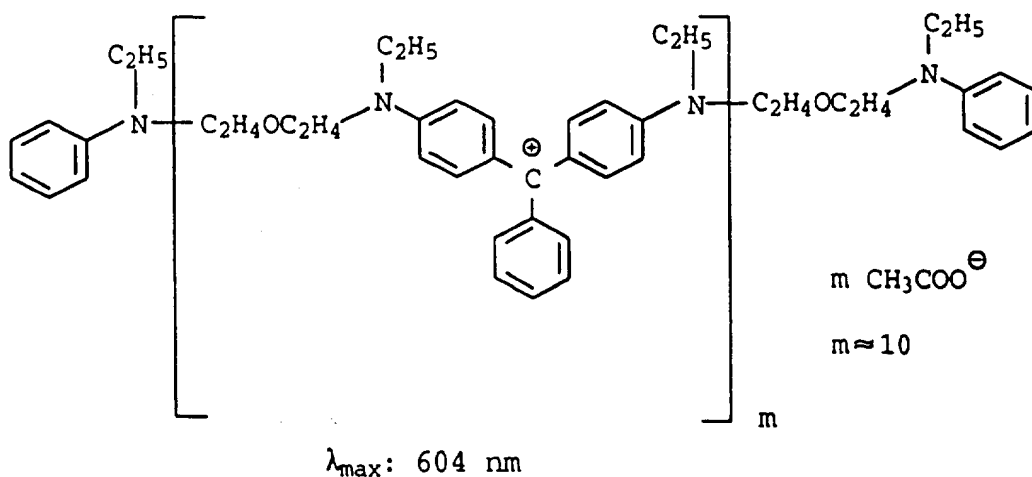


表 1

实施例号	W <sup>1</sup>	W <sup>2</sup>	W <sup>3</sup>	m	环 A	$\lambda_{\max}$ 于乙醇中	染料溶液含量 [重量%]
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	约 10	非稠环的	589	20
4	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	" 10	非稠环的	584	21
5	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-CH <sub>3</sub>	" 10	非稠环的	588	21
6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	" 10	非稠环的	591	20
7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	" 10	非稠环的	592	20
8	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	" 10	苯并稠环的	594	20

### 实施例 9

把 31.8 克(0.3 摩尔)苯甲醛和 9.0 克(0.15 摩尔)尿素于 25℃ 溶解在 200 毫升醋酸中,在 25℃ 下保持 1 小时。接着加入 43.0 克(0.14 摩尔)在实施例 1 中所述的化合物,在 60℃ 加热 1 小时。再次加入 43.0 克(0.14 摩尔)在实施例 1 中所述的化合物之后,加热到 90℃,然后冷却到 40℃,如实施例 2 中所述,用 3.1 升氧气进行氧化,得到如下化学结构式:



所示染料的可与水混合的 40 重量%的调节液体。

用相似的方法得到以下表 2 中列举的染料：

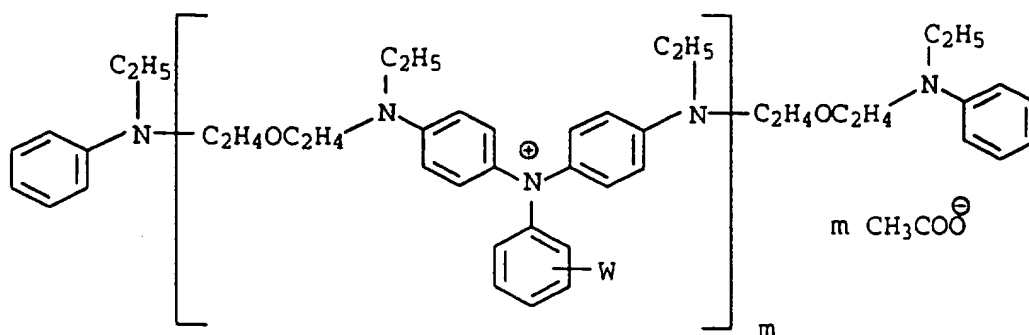
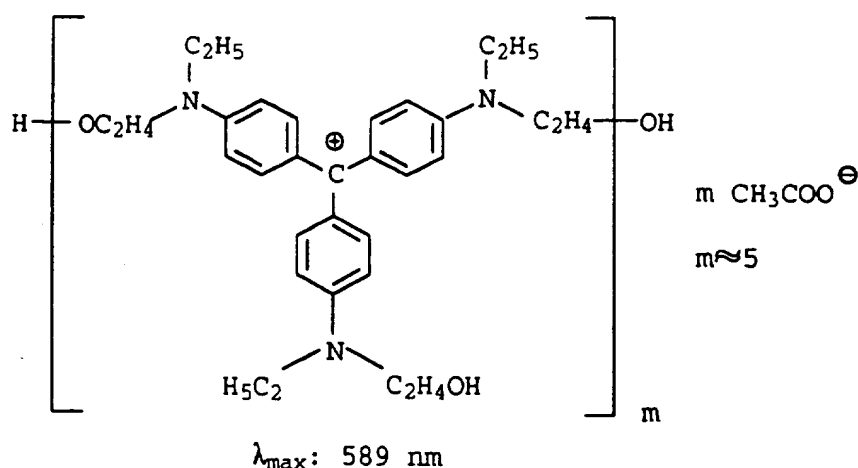


表 2

实施例号	W	m	染料溶液含量 [重量%]
10	2-Cl	约 10	40
11	2-CH <sub>3</sub>	约 10	40
12	4-CH <sub>3</sub>	约 10	40

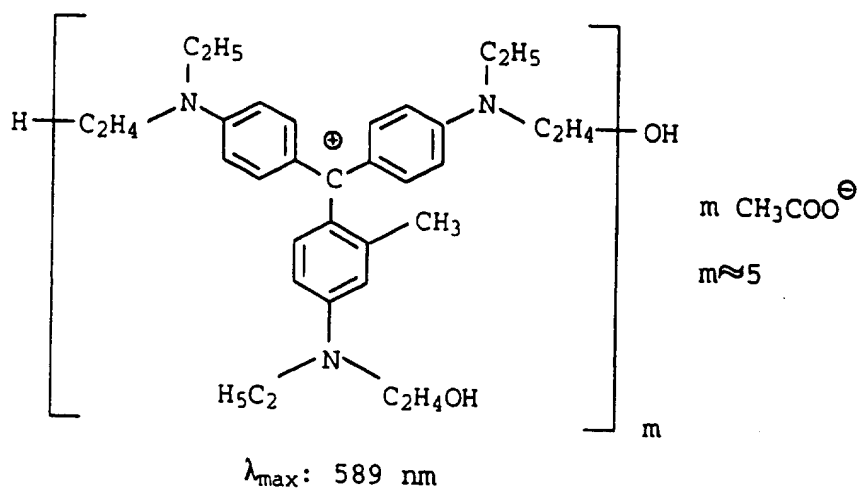
### 实施例 13

把 701 克 (2.23 摩尔) 在实施例 1 中所述的化合物和 105.1 克 (0.64 摩尔) N—乙基—N—(2—羟乙基) 苯胺溶解在 2000 克醋酸中, 加热到 60℃。然后在 30 分钟内滴入 200 克 (2 摩尔) 30 重量% 的甲醛水溶液, 接着在 60℃ 搅拌 60 分钟。然后冷却到 45℃, 加入 330 克 (2 摩尔) N—乙基—N—(2—羟乙基) 苯胺并加热到 43 至 44℃。到达此温度之后, 加入 20 克 (0.08 摩尔) 氯醌和 20 克二苯并四氮杂[14] 轮稀的铁络合物。这时在强烈搅拌下, 借助于一根导气管用 7 小时时间将空气 (200 升/小时) 导入这个反应烧瓶中。与此同时保持温度在 43 至 44℃。得到 3000 克 30 重量% 的染料溶液, 此染料的化学结构式如下:



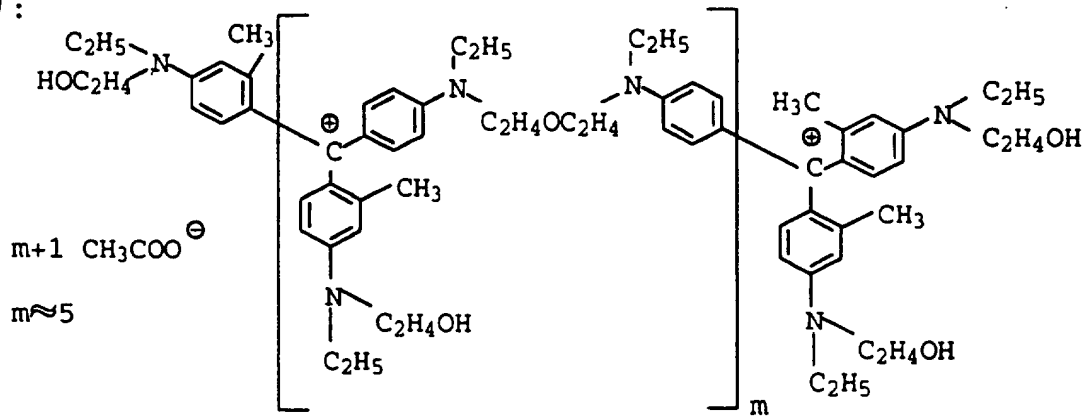
### 实施例 14

把 701 克 (2.23 摩尔) 在实施例 1 中所述的化合物和 70.1 克 (0.425 摩尔) N—乙基—N—(2—羟乙基) 苯胺溶解在 2000 克醋酸中, 加热到 60℃。然后在 30 分钟内计量加入 200 克 30 重量% 的甲醛水溶液。在 60℃ 下搅拌 60 分钟, 然后冷却到 45℃。将 358.5 克 (2 摩尔) N—乙基—N—(2—羟乙基)—3—甲基苯胺加到此溶液中, 加热到 43 至 44℃。到达此温度之后, 加入 20 克 (0.08 摩尔) 氯醌和 20 克二苯并四氮杂 [14] 轮稀的铁络合物。这时, 在强烈搅拌下通过一根导气管用 7 小时时间将空气 (200 升/小时) 导入此反应烧瓶中。与此同时, 保持温度在 43 至 44℃。冷却和过滤之后, 得到 3000 克约 33 重量% 的染料溶液, 此染料的化学结构式为:



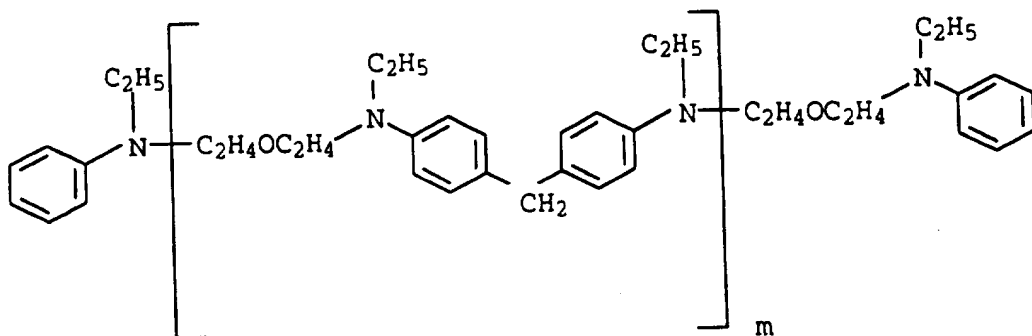
### 实施例 15

把 52.5 克 (0.167 摩尔) 在实施例 1 中所述的化合物和 5.25 克 (0.03 摩尔) N—乙基—N—(2—羟乙基)—3—甲基苯胺溶解在 150 克醋酸中, 加热到 60℃。然后在 30 分钟内计量加入 15 克 (0.15 摩尔) 30 重量% 的甲醛水溶液, 在 60℃ 下搅拌 60 分钟。然后冷却到 45℃。将 26.9 克 (0.15 摩尔) N—乙基—N—(2—羟乙基)—3—甲基苯胺加到此溶液中, 加热到 43 至 44℃。达到此温度之后, 加入 1.5 克 (0.08 摩尔) 氯醌和 1.5 克二苯并四氮杂[14]环稀的铁络合物。在强烈搅拌下, 在约 2 小时内借助于一根气体量管将 3.4 升氧气 (理论量: 3.36 升) 输入此反应混合物中。与此同时保持温度在 43 至 44℃。过滤之后, 得到约 33 重量% 的染料溶液, 此染料的化学结构式为:



### 实施例 16

链长度  $m$  是为低聚的二苯基甲烷化合物规定的, 低聚的二苯基甲烷化合物的化学结构式如下:



这种低聚的二苯基甲烷化合物按如下方法制备：

把 31.2 克(0.1 摩尔)在实施例 1 中所述的化合物和 10.0 克 30 重量%的甲醛水溶液在 100 毫升水中、在室温下搅拌过夜。将此反应混合物溶解在水中，用三氯甲烷进行萃取。将有机相进行干燥和浓缩。

按蒸汽压渗透压力测定法测定的分子量约为 4500，这相当于链长度约为 14。