

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09B 29/16 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01140729.8

[45] 授权公告日 2008年7月9日

[11] 授权公告号 CN 100400602C

[22] 申请日 2001.9.21 [21] 申请号 01140729.8

[30] 优先权

[32] 2000.9.23 [33] DE [31] 10047234.6

[73] 专利权人 德意志戴斯达纺织品及染料两合公司

地址 联邦德国法兰克福

[72] 发明人 A·恩格尔

[56] 参考文献

DE614405C 1935.6.7

US1824686A 1931.9.22

US1893244A 1933.1.3

US2785158A 1957.3.12

审查员 旭 昀

[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 吴亦华

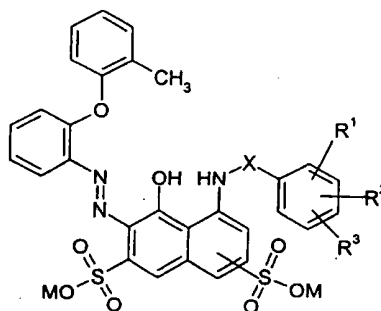
权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

水溶性单偶氮染料、其制备和用途

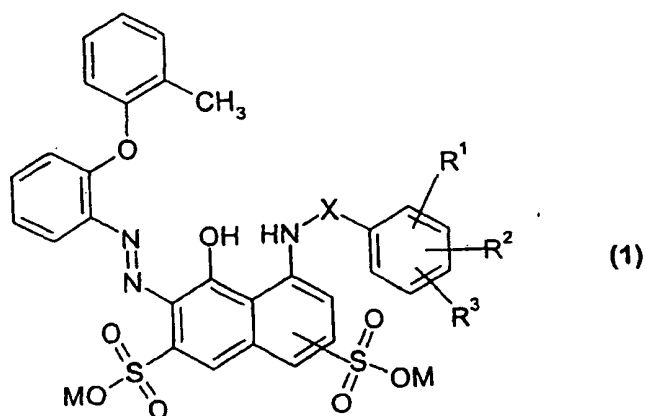
[57] 摘要

一种式(1)的染料、其制备方法及其用于染色和印染含甲酰氨基材料的用途: 其中 M 是氢、铵、碱金属或等当量的碱土金属; X 是磺酰基或 -COCH<sub>2</sub>O-; R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>相互独立地为氢, 卤素, 例如氟、氯或溴, 未取代或被氯或羟基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基, 例如 2-氯乙氧基或 2-羟基乙氧基, 和磺基在相对于 NH 基的 3 或 4 位。



(1)

## 1、一种式(1)的染料:



其中

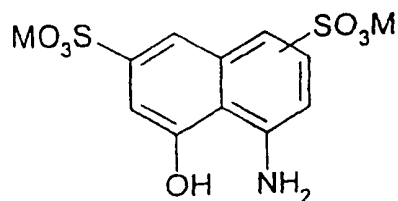
M 是氢、铵、碱金属或等当量的碱土金属;

X 是  $-\text{COCH}_2\text{O}-$ ;

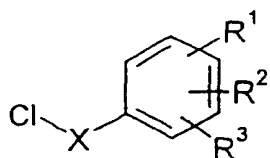
$R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  相互独立地为氢, 卤素, 未取代或被氯或羟基取代的  $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基, 未取代或被氯或羟基取代的  $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷氧基, 和磺基在相对于 NH 基的 3 或 4 位上。

2、权利要求 1 的染料, 其中  $R^1$  和  $R^2$  为氢或氯, 和  $R^3$  为氢。

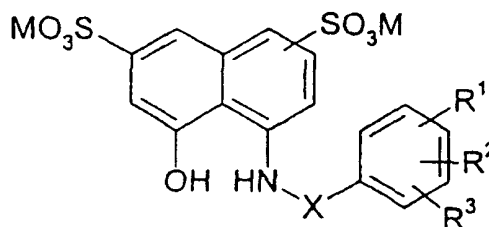
3、权利要求 1 或 2 的染料的制备方法, 从式(3)的化合物开始, 并使其与式(4)的酰基氯缩合, 得到式(5)的偶合组分,



(3)

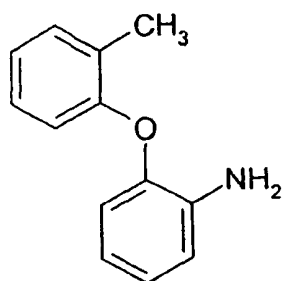


(4)



(5)

其中 M、X、 $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  如权利要求 1 或 2 所定义,



(6)

将式(6)的胺重氮化,并将该产物偶合到式(5)的偶合组分上。

4、权利要求1或2的染料用于染色和印染含甲酰氨基的材料的使用。

5、一种染色和印染含甲酰氨基的材料的方法,该方法包括,在pH为3-7和温度为70-110℃下,把权利要求1或2的染料以溶解形式施用到该材料上。

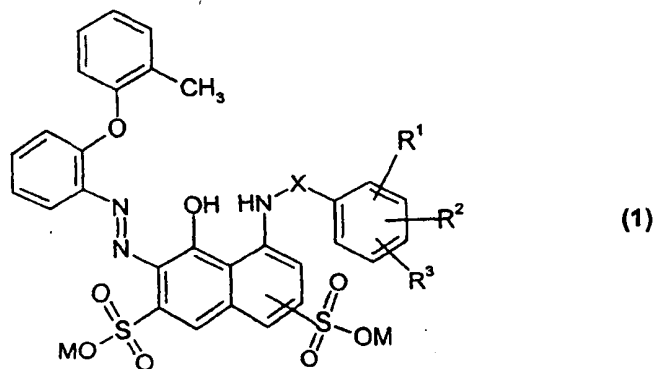
## 水溶性单偶氮染料、其制备和用途

本发明涉及新颖的水溶性单偶氮染料、其制备方法和用于染色和印染含甲酰氨基的材料，尤其是含甲酰氨基的纤维材料的用途。

专利 DE-B 728 485, DE-B 731677, DE-B 731 770 和 GB 483442 中描述了用于天然和合成的含甲酰氨基纤维材料，例如毛、丝或聚酰胺纤维如尼龙 6 或尼龙 66 的单偶氮染料。但是，这些染料具有一定的性能缺陷，例如耐湿牢度和耐汗渍牢度以及耐光牢度都不能令人满意。

对于本发明，已经发现式 (I) 的染料意想不到地具有更好的耐湿牢度和耐汗渍牢度以及耐光牢度。

因此本发明提供式 (1) 的染料：



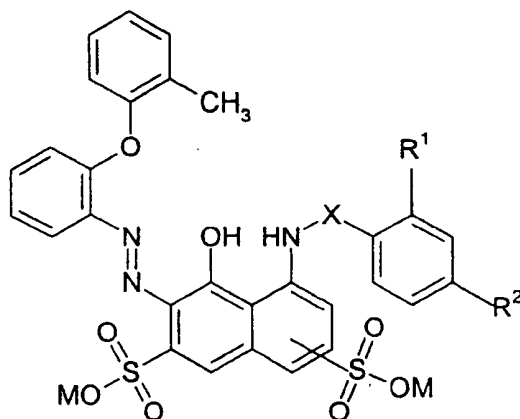
其中

X 是磺酰基或  $-\text{COCH}_2\text{O}-$ ;

M 是氢、铵、碱金属或等当量的碱土金属;

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  相互独立地为氢，卤素，例如氟、氯或溴，未取代或被氯或羟基取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基，例如 2-氯乙基或 2-羟基乙基，未取代或被氯或羟基取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷氧基，例如 2-氯乙氧基或 2-羟基乙氧基，和磺基在相对于 NH 基的 3 或 4 位。

本发明染料的优选实施方案是式 (2) 的染料：



(2)

其中

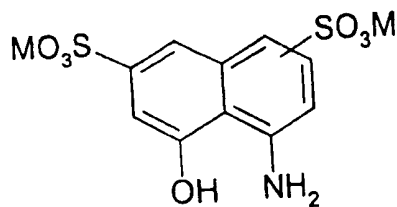
M 是氢、铵、碱金属或等当量的碱土金属；

X 是磺酰基或 $-\text{COCH}_2\text{O}-$ 和  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相互独立地为氢、氯或  $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基，和磺基在相对于 NH 基的 3 或 4 位。

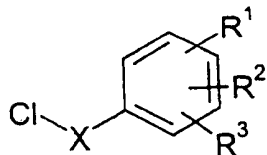
本发明染料特别的优选实施方案是 X 为 $-\text{COCH}_2\text{O}-$ 和  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相互独立地为氢或氯的式 (2) 染料；也可以是 X 为磺酰基和  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  为氢或甲基的式 (2) 染料，在每一种情况下磺基都在相对于 NH 基的 3 或 4 位。

本发明的染料可以通过常规方法制备，例如，按此目的所需要的比例，以本领域技术人员熟知的方式通过常规的重氮化和偶合反应制备。

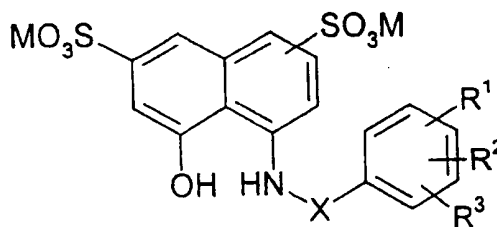
例如，制备式 (5) 的偶合组份可以从式 (3) 的化合物开始，使其与式 (4) 的酰基氯缩合：



(3)

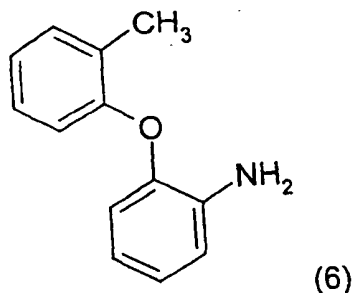


(4)



(5)

其中 M、X、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  同上述定义。



通过将式(6)的胺重氮化,并将该产物偶合到式(5)的偶合组分上,可得到式(1)的染料。

可以借助通常用于水溶性化合物的常规方法把本发明的式(1)化合物从含水合成溶液或悬浮液中沉淀并分离出来,例如用电解质如氯化钠或氯化钾使其从反应介质中沉淀出来,或者将反应溶液或悬浮液蒸发浓缩,例如通过喷雾干燥。

本发明的染料可以以固体或液体制剂的形式存在。它们通常包括水溶性染料中惯用的电解质盐,例如氯化钠、氯化钾、和硫酸钠,它们还可以包括惯用于酸性染料的离子标准化剂,例如萘磺酸-甲醛缩合物,或者惯用于酸性染料的非离子标准化剂,例如糊精,和惯用于商品染料的助剂。

通常本发明的染料为粉末或颗粒形式,以染料粉末或制品计,染料含量为10-90%重量,优选为30-80%重量。

本发明的染料具有有价值的性能。它们可以通过常规方法用于含甲酰氨基材料的染色或印染,所述材料的例子是合成和天然聚酰胺和聚氨酯,尤其是纤维形式的,例如羊毛和其它动物的毛发、丝、尼龙6,6和尼龙6、尼龙11,片状材料例如皮革或膜如聚酰胺的膜,或者块状物例如聚酰胺和聚氨酯。

优选使用纤维形式的材料,尤其是纺织纤维,例如机织织物或卷或绕成一定型式的纱。本发明的染料在该材料上产生红色染色,该染色具有高亮度和均染性,也具有良好的全面坚牢度,例如耐湿牢度和耐汗渍牢度,以及非常好的耐光牢度。

因此,本发明也提供了本发明的染料用于染色或印染这些材料的用途,以及用本发明的染料作为着色剂以常规方法对此类材料染色或

印染的方法。

本发明的染料可以用水溶性染料领域熟知的施用技术施用并固着到上述基质上，尤其是上述纤维材料上。

例如，可以以大浴比用浸染法由它们得到具有非常好的坚牢度的染色。染色优选在水浴中进行，温度为 70-110℃ 下，如果需要温度可以高达 130℃，并加压，如果需要可以存在常规染色助剂。一种可能的方法是把材料引入温浴中，缓慢将该浴加热到所需要的染色温度，并在该温度下完成染色过程。

另外，对进行不毡合性或低毡合性整理（例如参看 H. Rath, 纺织化学教科书 (Lehrbuch der Textilchemie), Springer-Verlag, 第 3 版 (1972), 第 295-299 页，尤其是用 Hercosett 方法进行的整理 (第 298 页); J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93-99, 和 1975, 33-44) 过的羊毛的染色具有非常好的坚牢性。

这里对羊毛的染色可以在酸性介质中以常规方法进行。例如，为了得到所需要的 pH，可以将醋酸和 / 或硫酸铵或者醋酸和醋酸铵或醋酸钠加入到染浴中。为了得到具有可接受的均染性的染色，可以适当地加入常规的均染助剂，例如基于烷芳基胺或磺化的烷基胺与环氧乙烷的反应产物的均染助剂。例如，本发明的染料优选最初在酸性染浴中经浸染过程。

这里所述的方法也可以用于对由其它天然聚酰胺组成的纤维材料和由合成的聚酰胺组成的纤维材料进行染色。

通常，将要染色的材料引入温度约 40℃ 的染浴中，在其中搅拌一段时间，然后把染浴调节到所需要的弱酸性 - 优选，弱醋酸性 - pH 值，实际染色在 70-110℃ 下进行。优选在沸腾温度下，或者在封闭的染色设备中，在高达 106℃ 下进行染色。

由于本发明染料的水溶性非常好，因此它们也可以有效地用于常规的连续染色方法。而且，本发明的染料很容易与其它染料结合。

当本发明的染料用于印染含甲酰氨基材料例如羊毛、丝、尼龙 6, 6 和尼龙 6 时，由该染料按常规方法得到的印花浆可以借助已知技术施

用并固着，例如用 102℃ 的饱和蒸汽，该印花浆尤其还包括：增溶剂，例如基于脂肪醇乙氧基化物的增溶剂，和增稠剂，例如基于半乳甘露聚糖衍生物的增稠剂。

下面通过实施例说明本发明。除非另有说明，百分数均以重量计。

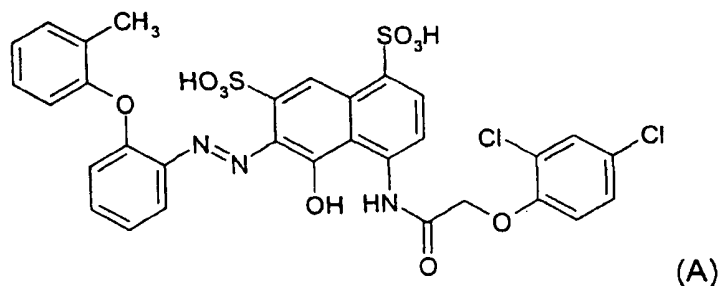
### 实施例 1

#### 重氮化：

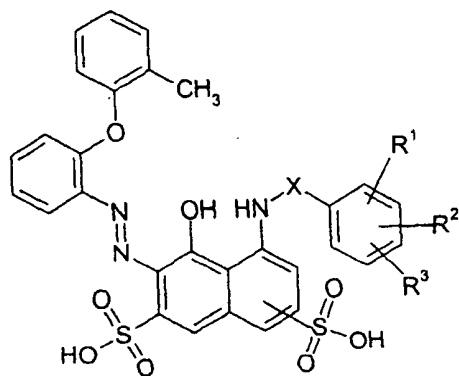
把 200.6g 2-邻-甲苯氧基苯胺(99.2%)溶解在 900ml 水和 280ml 30% 的盐酸中。加入 1000g 冰之后有部分胺的盐酸盐沉淀。在 0-5℃ 下，于 30 分钟内，滴加 231ml 亚硝酸钠溶液(300g/l)，并将该混合物搅拌 1 小时。加入少量氨基磺酸溶液破坏过量的亚硝酸盐。

#### 偶合：

把 991g 1-(N-2,4-二氯苯氧基乙酰基)氨基-8-羟基萘-4,6-二磺酸(55%)在 5500ml 水中搅拌。用约 5ml 氢氧化钠溶液(400g/l)将 pH 值调节至 7。加入 27.5g 碳酸氢钠之后，在 30 分钟内泵送重氮溶液，在此过程中通过滴加 190ml 氢氧化钠溶液(400g/l)使 pH 保持在 8.5-9。加入 696g 氯化钠之后，把该混合物在室温下搅拌 3 小时。过滤分离染料，在 50℃ 下真空干燥后，得到 932g 干染料(A)，它可以将羊毛染成亮红色。



如果用常规的偶合组分(5)代替实施例 1 中所述的偶合组分，得到下表中所列的染料，它们把羊毛和尼龙染成亮红色：



实施例	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	-SO <sub>3</sub> H 的位置
2	-COCH <sub>2</sub> O-	2-Cl	4-Cl	H	3
3	-COCH <sub>2</sub> O-	2-Cl	H	H	4
4	-COCH <sub>2</sub> O-	2-Cl	H	H	3
5	-COCH <sub>2</sub> O-	H	H	H	4
6	-COCH <sub>2</sub> O-	H	H	H	3
7	-COCH <sub>2</sub> O-	H	4-CH <sub>3</sub>	H	4
8	-COCH <sub>2</sub> O-	H	4-CH <sub>3</sub>	H	3
9	-COCH <sub>2</sub> O-	H	4-OCH <sub>3</sub>	H	4
10	-COCH <sub>2</sub> O-	H	4-OCH <sub>3</sub>	H	3
11	-SO <sub>2</sub> -	H	H	H	4
12	-SO <sub>2</sub> -	H	H	H	3
13	-SO <sub>2</sub> -	H	4-CH <sub>3</sub>	H	4
14	-SO <sub>2</sub> -	H	4-CH <sub>3</sub>	H	3