

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09B 62/25

D06P 3/66



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00803542.3

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1175055C

[22] 申请日 2000.2.17 [21] 申请号 00803542.3

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 19 [33] GB [31] 9903683.2

[86] 国际申请 PCT/IB2000/000169 2000.2.17

[87] 国际公布 WO2000/049092 英 2000.8.24

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.8

[71] 专利权人 克拉瑞特金融(BVI)有限公司

地址 英属维尔京群岛

[72] 发明人 马库斯·吉斯莱

审查员 王守彦

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

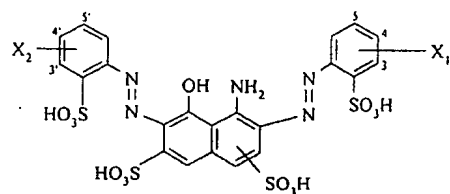
代理人 刘激扬

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 纤维反应性双偶氮染料

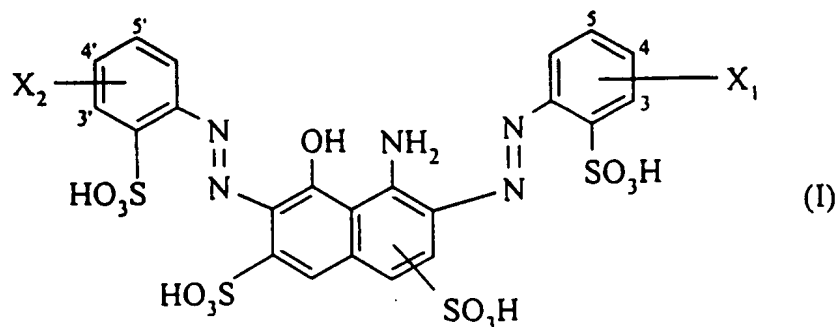
[57] 摘要

本发明涉及按照式(I)的化合物及其盐, 或这些化合物或盐的混合物。在含羟基及含氮有机基质的染色或印刷中, 这些化合物被用作纤维反应性染料。

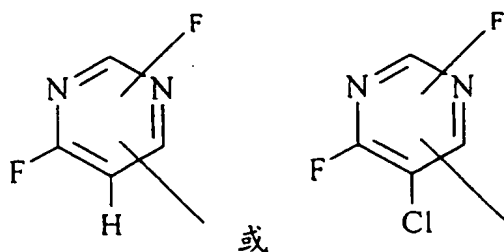


ISSN 1008-4274

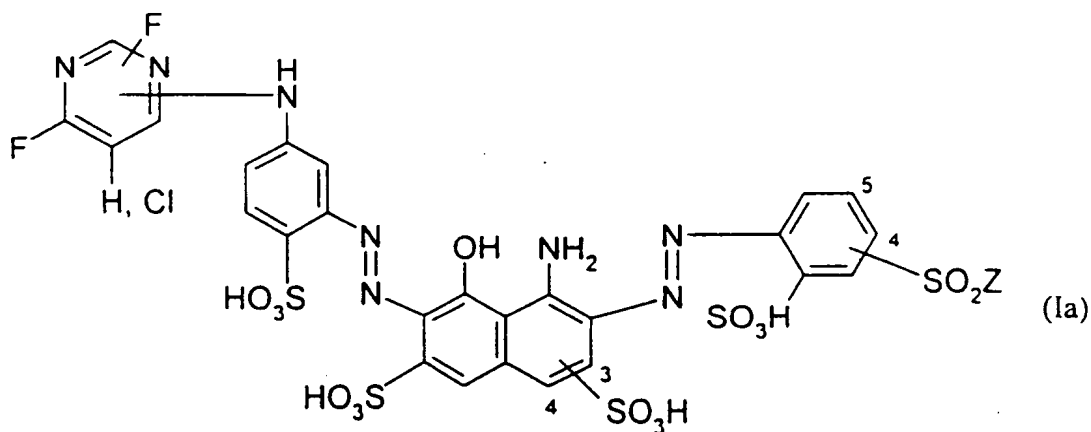
1. 如式(I)的化合物或其盐, 或如式(I)的化合物与其盐的混合物,



其中, X_1 是 $-\text{SO}_2\text{Z}$, X_2 是 $-\text{NRQ}$, Z 是基团 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$, 其中 Y 是在碱性条件下可以被分离的基团, 每个 R 可任意是氢, C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 羟烷基, 且 Q 是

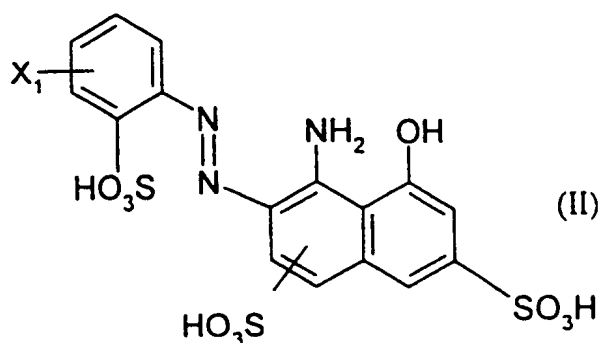


2. 如权利要求 1 所述的相应于下式(Ia)的化合物或其盐,

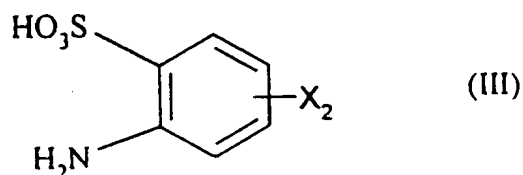


其中, Z 与权利要求 1 中的定义相同。

3.一种用于制备如权利要求1的式(I)的化合物或其混合物的方法, 其特征在于将式(II)的化合物



与式(III)的重氮胺偶合



其中, X_1 是基团 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 且 X_2 是 $-\text{NRQ}$, 并且具有基团 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ 的化合物可以任意转化为具有基团 $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物, Z 、 R 、 Q 、 Y 与权利要求1中的定义相同。

4.一种用于制备印刷油墨的方法, 该方法包括使用权利要求1所述的染料或染料混合物。

5.一种含羟基或含氮有机基质的染色或印刷方法, 其中使用按照权利要求1的式(I)的化合物、它们的盐或其混合物进行染色或印刷。

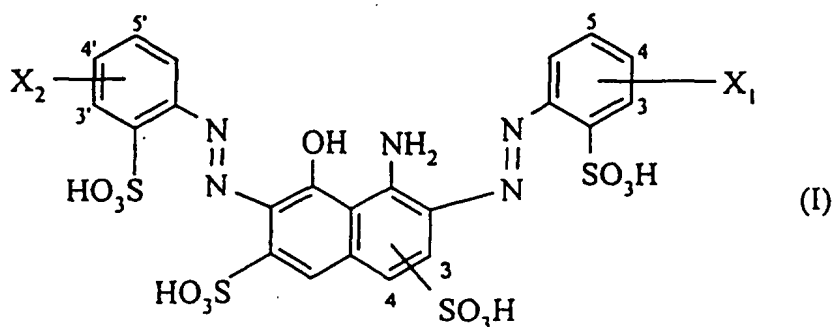
6.用权利要求1定义的化合物、它们的盐或其混合物进行染色或印刷的含羟基或含氮有机基质。

7.如权利要求6所述的有机基质, 所述有机基质为包括棉纱的纺织材料。

纤维反应性双偶氮染料

本发明涉及纤维反应性双偶氮化合物和其生产方法。这些化合物适于在任何常规的染色或印刷过程中作为纤维反应性染料。

更特别的是，本发明提供式(I)



的化合物及其盐类，或这些化合物或盐的混合物，其中

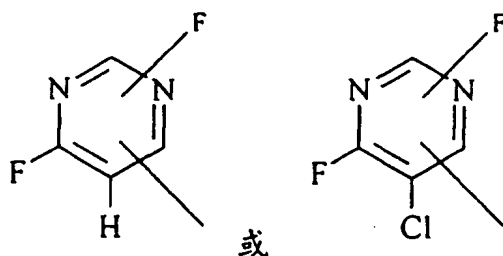
X_1 是 $-\text{SO}_2\text{Z}$ ，

X_2 是 $-\text{NRQ}$ ，

Z 是基团 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ ，其中 Y 是在碱性条件下可以被分离的基团，

R 是氢， C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 羟烷基

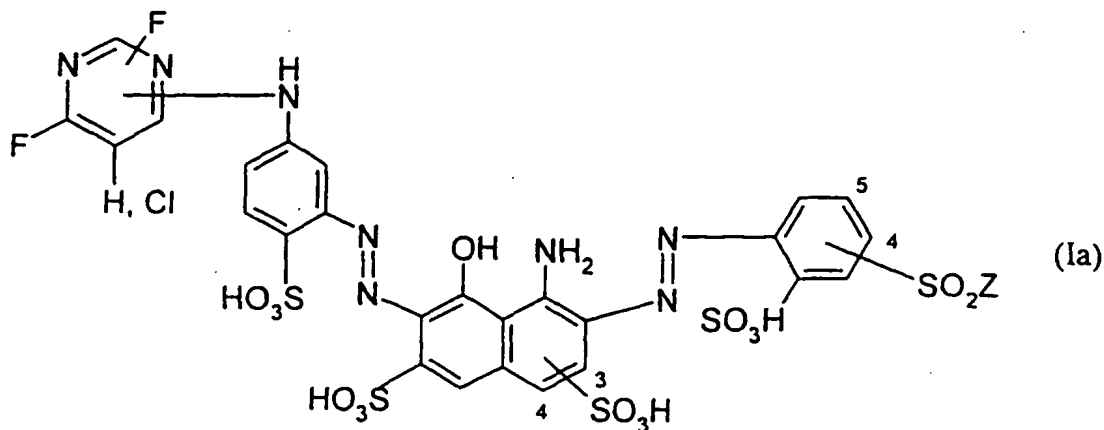
Q 是



Y 优选是 $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{Cl}$ 和 $-\text{SSO}_3\text{H}$, 特别优选 $-\text{OSO}_3\text{H}$.

R 优选是氢.

式(I)的化合物更优选与式(Ia)相应的



化合物及其盐类。

优选 $-\text{SO}_3\text{H}$ 在 3 位。

优选 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 在 4 位。

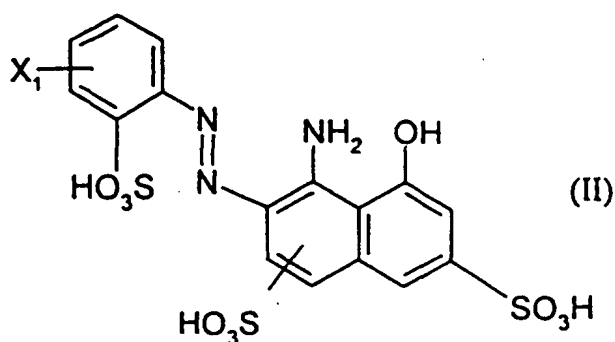
当式(I)的化合物是以盐的形式存在时,对与磺基和任意羧基相连的阳离子的要求是不苛刻的,且阳离子可以是在纤维反应性染料领域中常用的使得相应的盐是水溶性的那些非发色阳离子中的任何一种。这些阳离子可以是碱金属阳离子和未取代的和取代的铵阳离子,例如,锂离子,钠离子,钾离子,铵离子,单,二和三乙醇铵离子。

优选的阳离子是碱金属阳离子和铵离子,更优选钠离子和钾离子。

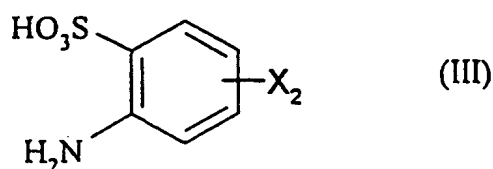
在式(I)的化合物中,磺基的阳离子可以相同或不同,例如它们也可以是上述阳离子的混合物,是指式(I)的化合物可以是以混合盐的形式存在。

本发明进一步提供了式(I)的化合物或其混合物的制备方

法，其特征在于将式(II)的化合物



与式(III)的重氮胺偶合



其中， X_1 是基团 $-\text{SO}_2\text{Z}$ ，且 X_2 是 $-\text{NRQ}$ ，并且具有基团 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ 的化合物可以任意转化为具有基团 $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物。

式(II)的化合物是通过适当的胺与 1-氨基-8-羟基萘二磺酸的重氮化和偶合得到的。

含有 $-\text{NRQ}$ 的式(III)的化合物是通过适当的原料与 2,4,6-三氟-或 5-氟-2,4,6-三氟嘧啶的缩合得到的。

氨基化合物与 2,4,6-三氟嘧啶或 5-氟-2,4,6-三氟嘧啶的缩合反应是以其公知的方法，优选在 $0^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$ ，更优选在 $10^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$ 和 pH 值约 5 - 7 的条件下进行。

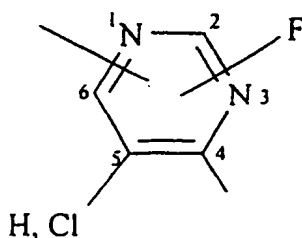
按照常规的方法进行重氮化和偶合反应；优选在 $5^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}$ 进行偶合，在 pH 值为 0 - 4 的酸性介质中，首先偶合成式(II)的化合物，在 pH 值为 4 - 9 的弱酸性至弱碱性反应介质中，再偶合

成式(I)的化合物。

可以按照公知的方法分离式(I)的化合物,例如,通过常规的碱金属盐的盐析,过滤和可选择地在真空和在稍高温的条件下干燥。

根据反应条件和分离条件,所得到的式(I)的化合物以游离酸或优选以盐的形式或甚至以混合盐的形式存在,例如含有一种或多种上述阳离子。也可以从游离酸转化为盐或盐的混合物的形式,或相反,或用常规方法将一种盐转化成另一种盐的形式。

应该注意到,作为按照下式具有不固定氟取代基的嘧啶基的任意基团 Q 可以以两种异构体的形式存在,其中不固定的氟取代基连在 2 位或 6 位上。



通常,虽然优选使用这种混合物是由于不需要对所用的单一异构体分离,但是通过常用的方法可以迅速得到想要的单一异构体。

式(I)的化合物和其混合物作为适用于染色或印刷的含有羧基或氮的有机基质的纤维反应性染料。优选基质是皮革和包括天然或合成聚酰胺的纤维材料,特别是天然或再生纤维素如棉纱、粘胶纤维、溶细胞(lyocell)纤维和人造棉纱。最优选的基质是包括棉纱的纺织材料。

按照纤维反应性染料领域中的公知常规方法进行染色和印

刷。对于式(I)的化合物,优选在 30℃ - 100℃,特别优选在 40℃ - 80℃ 的温度范围内使用浸染法,因此,所用的溶液与物品的比率相应地为 6:1 - 30:1,和更优选的 10:1 - 20:1。

本发明的化合物与公知的纤维反应性染料具有良好的可混性;可以将它们单独使用或与适当的相同种类的纤维反应性染料组合使用,适当的相同种类的纤维反应性染料具有相似的染色性质如通常的耐褪色性和从染色浴到纤维上的染尽度。用该组合混合物得到的染色物具有良好的耐褪色性,并且和用单一染料得到的那些染色物相差不大。

当用作染料时,式(I)的化合物具有良好的染尽度和固色率。此外,任何非固定化合物均易从基质上洗脱。由式(I)的化合物得到的染色品和印刷品表现出良好的耐晒性和良好的耐湿性如耐洗性、耐水性、耐海水性和耐汗性。它们也表现出良好的耐氧化剂性质,氧化剂如氯水、氯氯化物漂白剂,过氧化物漂白剂和含有过硼酸盐的洗涤剂。

该新染料也可以用于制备适用于喷墨印刷法的印刷油墨。

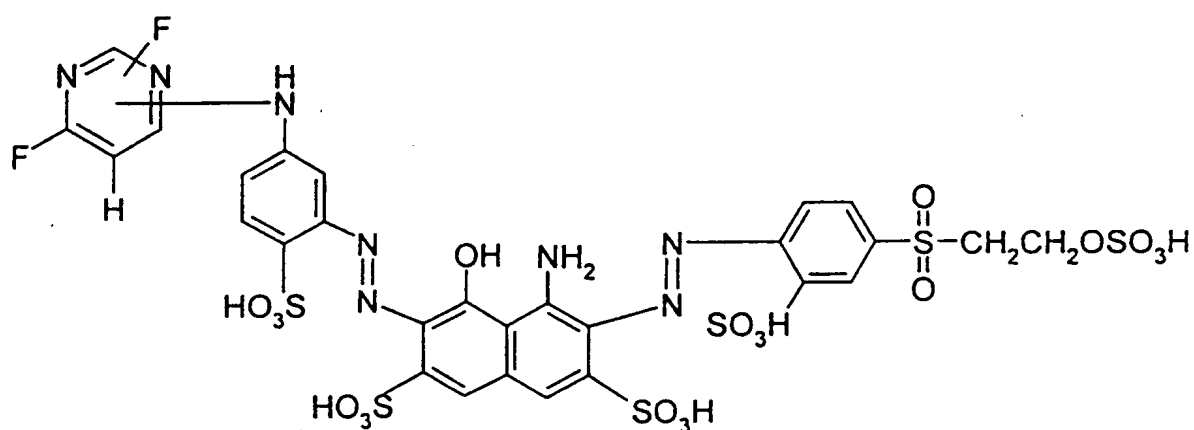
将用下列实施例说明本发明。在实施例中,除非特别指明,份和百分含量均用重量表示,并且所有给定的温度均指摄氏度。

实施例 1

在搅拌条件下,将 497 份 2-氨基-5-(2'-硫酸根合乙基磺酰基)苯磺酸放进 1500 份水中,并且通过加入约 600 份冰将紫色悬浮液冷却到约 0℃ - 5℃。在该温度下滴加约 190 份 40% 的亚硝酸钠溶液,并且同时将 319 份 1-氨基-8-羟基萘-3,6-二磺酸悬浮在

1000 份水中。将该悬浮液与第一种重氮悬浮液混合并且通过加入约 1250 份 15% 碳酸钠溶液使 pH 值升高到 3-4。

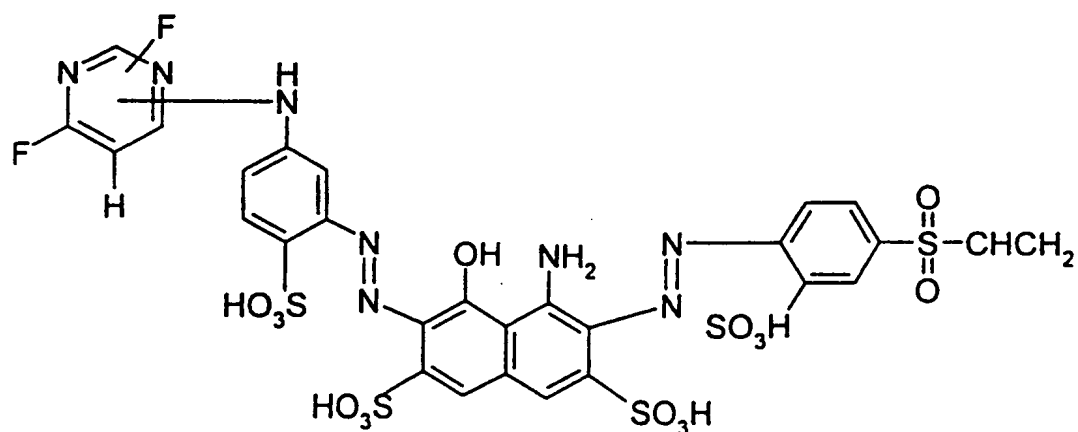
单独地,将由 2,4-二氨基苯磺酸和 2,4,6-三氟嘧啶得到的 332 份缩合产物重氮化,并且将该第二种重氮悬浮液加入到单偶氮染料悬浮液中。通过加入约 75 份 15% 的碳酸钠溶液进一步将 pH 值升高到 6-8, 并且将得到的溶液喷雾干燥。得到约 2000 份可将纤维素纤维染为深海军蓝色的含有蓝黑色盐的粉末。该染料用下式表示



并且该染色物具有极好的耐褪色性,因此即便是深染物,非固定染料也很容易被洗掉。

实施例 2

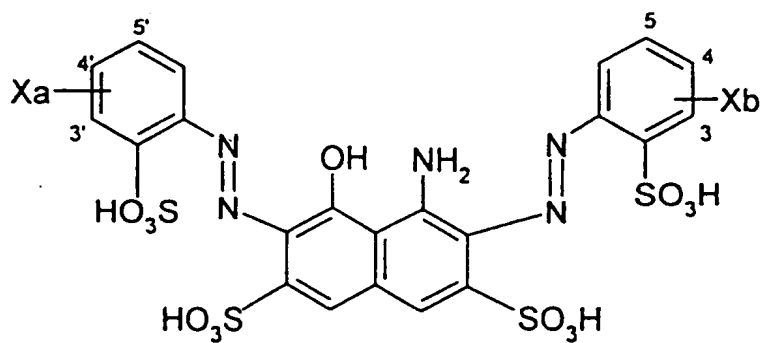
如果将在实施例 1 中得到的染料溶液在 pH 值为 10 的条件下用 400 份 10% 的氢氧化钠处理,得到用下式表示的它的乙烯基磺酸形式的染料。



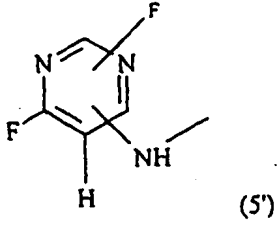
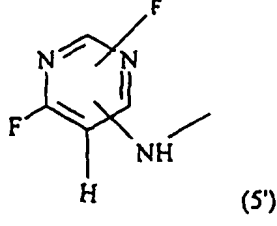
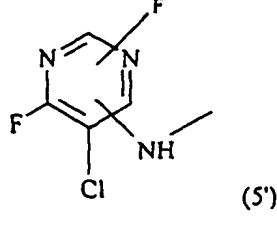
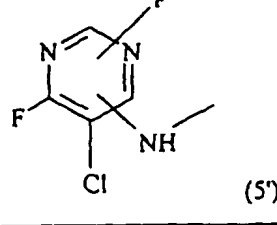
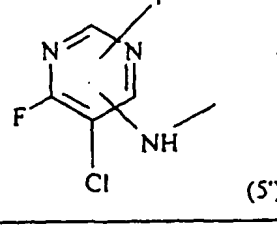
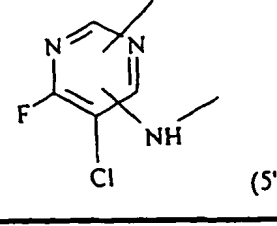
用盐酸将该溶液中和并喷雾干燥该溶液后，得到约 2100 份可将纤维素纤维染为深海军蓝色的含有蓝黑色盐的粉末。耐褪色性和被洗掉的能力与在实施例 1 中得到的染色物一致。

当使用类似方法用不相同的胺重氮化时，偶合反应的顺序是随意变化的，可以得到在表 1 中所列举的染料。

表 1



实施例 3 - 8

实施例号	Xa (位置)	Xb (位置)
3	 (5')	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)
4	 (5')	-SO ₂ CH=CH ₂ (4)
5	 (5')	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)
6	 (5')	-SO ₂ CH=CH ₂ (4)
7	 (5')	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (5)
8	 (5')	-SO ₂ CH=CH ₂ (5)

应用实施例 A

将 0.3 份实施例 1 的染料溶解在 100 份的软化水中并加入 3 克芒硝(煅烧过的)。将染色浴加热到 50℃, 然后加入 10 份棉织物(漂白过的)。在 50℃的条件下 30 分钟后, 将 0.4 份碳酸钠(煅烧过的)加入到浴中。在加入碳酸钠的过程中温度保持在 50℃。接着将染色浴加热到 60℃, 并且在 60℃进一步染色 1 小时。

然后用流动的冷水漂洗染色织物 3 分钟, 然后用流动的热水再漂洗 3 分钟。在 500 份含有 0.25 份马赛皂的软化水中, 在煮沸的条件下洗涤染色物 15 分钟。用流动的热水漂洗(3 分钟)和离心后, 在约 70℃的干燥橱中将染色物干燥。得到的海军蓝棉染色物表现出良好的耐褪色性, 特别高的耐湿性, 以及对于氧化的影响的稳定性。

应用实施例 B

在含有 100 份软化水和 3 克芒硝(煅烧过的)的染色浴中加入 10 份棉织物(漂白过的)。在 10 分钟之内将浴加热到 50℃, 并且加入 0.5 份实施例 1 的染料。在 50℃的条件下 30 分钟后, 加入 1 份碳酸钠(煅烧过的)。然后将染色浴加热到 60℃并在 60℃继续染色 45 分钟。

按照应用实施例 A 的方法, 用流动的冷水漂洗染色织物, 然后用热水漂洗, 并在煮沸的条件下洗涤。漂洗和干燥后, 得到海军蓝棉染色物, 它具有与应用实施例 A 中同样好的耐褪色性。

同样地, 按照应用实施例 A 或 B 中描述的方法, 将实施例 2-8 的染料或所列举染料的混合物用于染棉。由此得到的棉染色物是海军蓝色并表现出良好的耐褪色性。

应用实施例 C

按照常规的印刷方法,将一种包括下列成分的印刷浆料施用于棉织物。

40 份实施例 1 的染料

100 份尿素

350 份水

500 份 4% 藻酸钠增稠剂和

10 份碳酸氢钠

总共 1000 份

将印刷过的织物干燥并固定在 102℃ -104℃ 的蒸汽中 4 - 8 分钟。在冷水中洗涤和然后在热水中漂洗,在煮沸的条件下(按照应用实施例 A 中描述的方法)洗涤,并干燥。通常得到具有良好的耐褪色性的海军蓝印刷品。

同样地,按照应用实施例 C 中给出的方法,将实施例 2 - 8 的染料或所列举染料的混合物用于印刷棉织物。得到的所有印刷品均是海军蓝色,并表现出良好的耐褪色性。

应用实施例 D

在搅拌条件下,在 25℃,将 2.5 份实施例 1 中得到的染料溶解在 20 份二甘醇和 77.5 份水的混合物中,得到适用于喷墨印刷的印刷油墨。

实施例 2 - 8 的染料或实施例 1 - 8 的染料混合物均可按照类似于应用实施例 D 中描述的方法使用。