

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4589726号
(P4589726)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C09B 29/09 (2006.01)

C09B 29/09

C S P B

C09B 29/036 (2006.01)

C09B 29/036

D06P 3/54 (2006.01)

D06P 3/54

Z

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-550922 (P2004-550922)
 (86) (22) 出願日 平成15年11月4日 (2003.11.4)
 (65) 公表番号 特表2006-505662 (P2006-505662A)
 (43) 公表日 平成18年2月16日 (2006.2.16)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2003/012282
 (87) 國際公開番号 WO2004/044058
 (87) 國際公開日 平成16年5月27日 (2004.5.27)
 審査請求日 平成18年10月23日 (2006.10.23)
 (31) 優先権主張番号 02405967.7
 (32) 優先日 平成14年11月11日 (2002.11.11)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテッド
 Ciba Holding Inc.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (72) 発明者 クレマン, アントワーヌ
 スイス国、ツェーハー-4058 バーゼル、ローフェンブルガーシュトラーセ 2
 /5

最終頁に続く

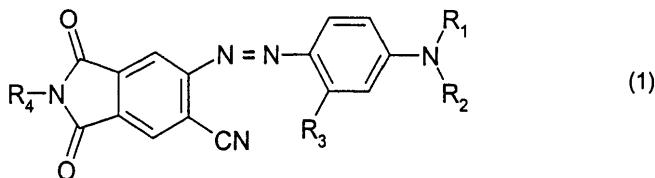
(54) 【発明の名称】フタルイミジルーアゾ染料、その調製方法及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式

【化 1】



(式中、R₁は、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル又は2-(2-エトキシエトキシ)エチルであり、

R₂は、非置換であるか、1個以上のヒドロキシ基、ハロゲン原子、C₁~C₄アルコキシ基、C₂~C₈アルコキシアルコキシ基、C₁~C₄アルキル-COO基又はC₁~C₄アルキル-O-COO基によって置換されているC₁~C₆アルキルであり、

R₃は、メチル、ヒドロキシ、ハロゲン、-NH-SO₂-R₅又は-NH-CO-R₆であり、R₅は、メチル又はエチルであり、R₆は、メチル、エチル、メトキシメチル又は2-メトキシエチルであり、

R₄は、エチル又はn-プロピルである)
 の染料。

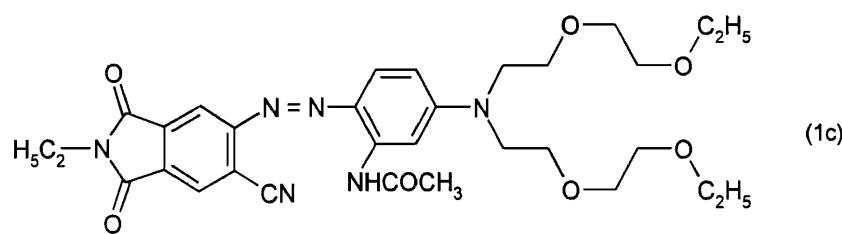
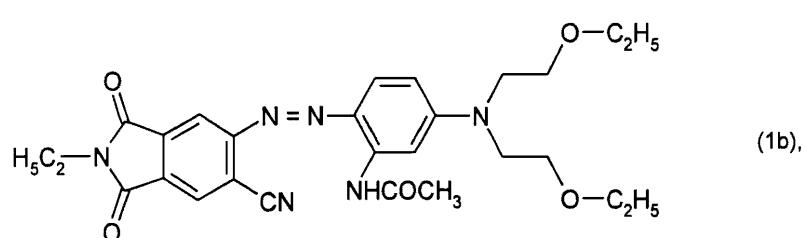
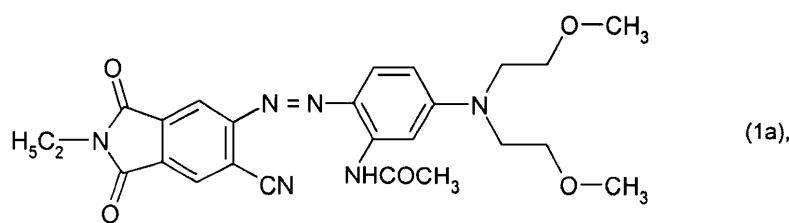
10

20

【請求項 2】

式 (1a)、(1b) 又は (1c)

【化 2】

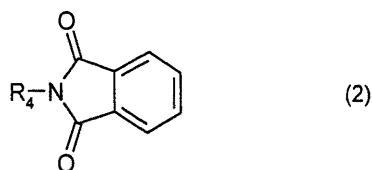


の、請求項 1 記載の染料。

【請求項 3】

請求項 1 記載の式 (1) の染料の調製方法であって、式

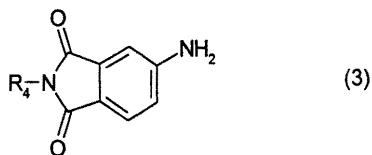
【化 3】



(式中、R4は、請求項 1 で定義したとおりである)

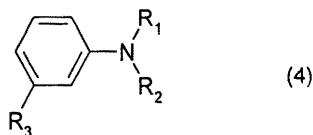
のフタルイミドを酸性範囲でニトロ化し、次いで、得られたニトロ化合物をアルキル化し、還元処理によって式

【化 4】



の中間体に転換し、式 (3) の中間体を酸性媒体中で一ハロゲン化し、次いで、ジアゾ化し、式 (4)

【化5】



(式中、R₁、R₂及びR₃は、請求項1で定義したとおりである)
の化合物にカップリングし、次いで、ハロゲン置換基をシアノによって置換する方法。

【請求項4】

半合成又は合成疎水性繊維材料を浸染又は捺染する方法であって、請求項1記載の式(10
1)の染料を前記材料に適用する、又は前記材料に配合する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、N-アルキル-フタルイミドジアゾ成分及びアニリンカップリング成分を有する分散染料、そのような染料の調製方法ならびに半合成及び特に合成疎水性繊維材料、とりわけ織物の浸染又は捺染におけるその使用に関する。

【0002】

N-アルキル-フタルイミドジアゾ成分及びアニリンカップリング成分を有するアゾ分散染料は長らく公知であり、疎水性繊維材料の浸染に使用されている。しかし、現在公知の染料で得られる浸染又は捺染は、特に洗濯及び発汗に対する堅ろう性に関して、すべての場合で今日の要求を満たすとはいえないことが示されている。したがって、洗濯に対して特に良好な堅ろう性を示す新規な染料が要望されている。

20

【0003】

驚くことに今、本発明の染料が上記規準をかなりの程度に満たすということがわかった。

【0004】

したがって、本発明は、洗濯及び発汗に対する高い堅ろう性を有し、さらには、吸尽及びサーモゾル法ならびに捺染のいずれにおいても良好な付着性を有する浸染を生じさせる分散染料に関する。この染料はまた、抜染にも適している。

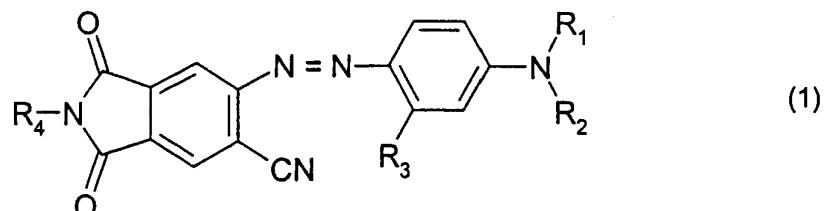
30

【0005】

本発明の染料は、式

【0006】

【化6】



40

【0007】

(式中、R₁は、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル又は2-(2-エトキシエトキシ)エチルであり、

R₂は、非置換であるか、1個以上のヒドロキシ基、ハロゲン原子、C₁~C₄アルコキシ基、C₂~C₈アルコキシアルコキシ基、C₁~C₄アルキル-COO基又はC₁~C₄アルキル-OOC基によって置換されているC₁~C₆アルキルであり、

R₃は、メチル、ヒドロキシ、ハロゲン、-NH-SO₂-R₅又は-NH-CO-R₆であり、R₅は、メチル又はエチルであり、R₆は、メチル、エチル、メトキシメチル又は2-メトキシエチルであり、

50

R₄は、エチル又はn-プロピルである)に対応する。

【0008】

R₂としてのC₁~C₆アルキルは、たとえば、メチル、エチル、n-プロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル又はn-ヘキシルであることができる。

【0009】

R₃としてのハロゲンは、フッ素、臭素又は好ましくは塩素である。

【0010】

R₁とR₂は、好ましくは同一の意味を有する。

10

【0011】

R₁は、好ましくは2-メトキシエチルである。

【0012】

R₃は、好ましくは-NH-CO-R₆である。

【0013】

R₆は、好ましくはメチルである。

【0014】

R₄は、好ましくはエチルである。

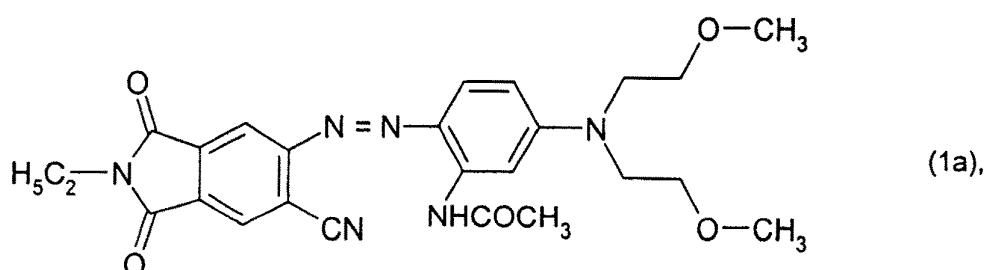
【0015】

特に好ましいものは、式(1a)、(1b)及び(1c)の染料である。

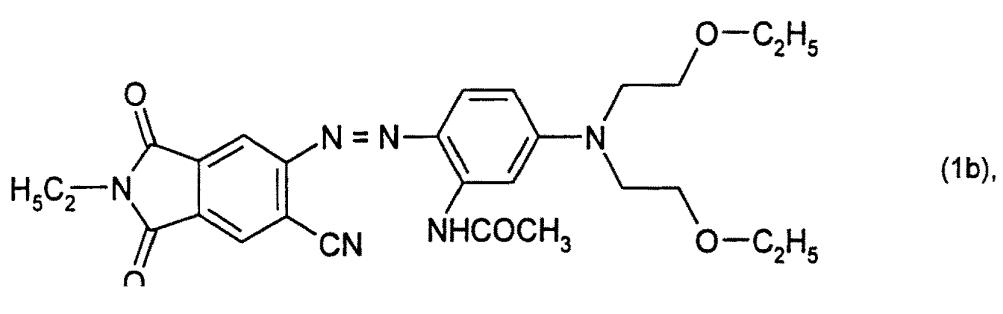
20

【0016】

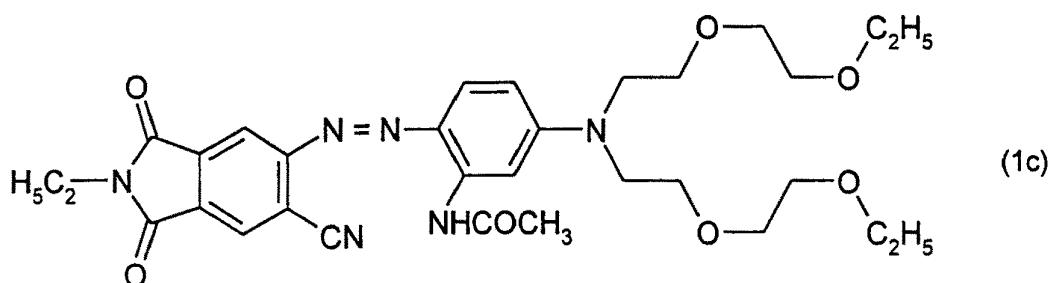
【化7】



30



40



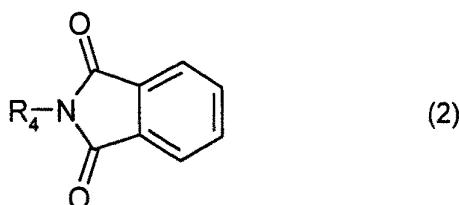
【0017】

本発明はまた、式(I)の染料の調製方法であって、式

50

【0018】

【化8】



【0019】

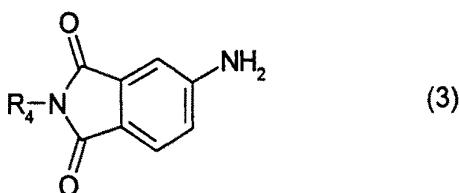
10

(式中、R₄は、先に定義したとおりである)

のフタルイミドを、たとえばOrganic Synthesis, Collective Volume 2 (a Revised Edition of Annual Volumes X-XIX), John Wiley & Sonsの459頁に記載されているように、酸性範囲でニトロ化し、次いで、得られたニトロ化合物を、たとえばJournal of Organic Chemistry 32 (1967)の1923頁第三段落に示されている方法にしたがってアルキル化し、たとえばBull. Soc. Chim. de France 1957の569頁に記載されている還元処理によって式

【0020】

【化9】



【0021】

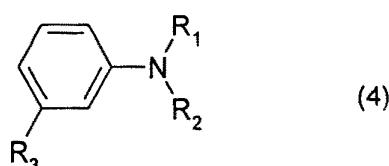
20

の中間体に転換し、式(3)の中間体を、酸性媒体中、一般に公知の方法にしたがって一ハロゲン化し、次いで、ジアゾ化し、式(4)

【0022】

【化10】

30



【0023】

(式中、R₁、R₂及びR₃は先に定義したとおりである)

の化合物にカップリングし、次いで、ハロゲン置換基をシアノによって置換する方法に関する。

【0024】

40

ハロゲン化は、たとえば、式(3)の化合物を、まず酢酸中で酢酸ナトリウムと反応させ、次に同じ媒体中で臭素と反応させて、対応する一臭素化合物を形成することによって実施される。

【0025】

また、ジアゾ化は、その他の公知の方法で、酸性の、たとえば塩酸含有又は硫酸含有水性媒体中、たとえば亜硝酸ナトリウムを用いて実施される。しかし、ジアゾ化はまた、他のジアゾ化剤、たとえばニトロシル硫酸を使用して実施することもできる。ジアゾ化においては、さらなる酸、たとえばリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸もしくは塩酸又はそのような酸の混合物、たとえばプロピオン酸と酢酸との混合物が反応媒体中に存在してもよい。ジアゾ化は、有利には、-10～30、たとえば-10ないし室温で実施される

50

。

【0026】

ジアゾ化化合物の式(4)のカップリング成分へのカップリングも同じく、公知の方法で、たとえば酸性の、水性又は水性有機媒体中、有利には-10~30、特に10未満の温度で実施される。使用される酸の例は、塩酸、酢酸、プロピオン酸、硫酸及びリン酸である。

【0027】

最終染料の反応は、そのものは公知の方法にしたがって、溶媒、たとえばジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、スルホラン又はピリジン中、たとえばCuCN又はCuCNとアルカリ金属シアン化物との混合物を使用する、一ハロゲン化合物におけるシアノ置換によって実施される。

10

【0028】

ジアゾ成分及び式(4)のカップリング成分は、公知であるか、そのもの公知の方法で調製することができる。

【0029】

本発明はまた、少なくとも二つの構造的に異なる式(1)のアゾ染料を含む染料混合物に関する。

【0030】

二つの構造的に異なる式(1)のアゾ染料を含む染料混合物が好ましい。

【0031】

少なくとも二つの構造的に異なる式(1)のアゾ染料を含む本発明の染料混合物は、たとえば、個々の染料を混合するだけで調製することができる。

20

【0032】

本発明の染料混合物中の個々の染料の量は、広い範囲で、たとえば本発明の二つのアゾ染料を含む染料混合物中では個々の染料95:5~5:95重量部、特に70:30~30:70重量部、とりわけ55:45~45:55重量部で異なることができる。

【0033】

本発明の染料及び染料混合物は、半合成及び特に合成疎水性纖維材料、とりわけ織物の浸染又は捺染に使用することができる。同じく、そのような半合成又は合成疎水性纖維材料を含有するブレンドで構成された織物もまた、本発明の染料又は染料混合物を使用して浸染又は捺染することができる。

30

【0034】

適当な半合成纖維材料は、特にセルロース2^{1/2}アセテート及びセルローストリアセテートである。

【0035】

合成疎水性纖維材料は、特に、直鎖状芳香族ポリエステル、たとえば、テレフタル酸とグリコール類、特にエチレングリコールとのポリエステルもしくはテレフタル酸と1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンとの縮合物、ポリカーボネート、たとえば,-ジメチル-4,4-ジヒドロキシ-ジフェニルメタンとホスゲンとのポリカーボネート又はポリ塩化ビニル及びポリアミドに基づく纖維からなる。

40

【0036】

纖維材料への本発明の染料及び染料混合物の適用は公知の浸染法にしたがって実施される。たとえば、ポリエステル纖維材料は、通常のアニオン又は非イオン分散剤及び場合によっては通常の膨潤剤(キャリヤ)の存在下で、80~140の温度で、水性分散系から吸尽法で浸染される。セルロース2^{1/2}アセテートは、好ましくは65~85で浸染され、セルローストリアセテートは、好ましくは65~115で浸染される。

【0037】

本発明の染料及び染料混合物は、染浴中に同時に存在する羊毛及び綿を着色しないか、ごくわずかにしか着色せず(非常に良好な防染性)、そのため、ポリエステル/羊毛及びポリエステル/セルロース纖維混紡布の浸染でも満足に使用することができる。

50

【0038】

本発明の染料及び染料混合物は、サーモゾル法、吸尽法及び捺染法による浸染に適している。

【0039】

前記繊維材料は、多様な加工形態、たとえば繊維、糸もしく不織布の形態、織布の形態又はメリヤス生地の形態にあることができる。

【0040】

本発明の染料又は染料混合物は、使用前に染料調製物に転換することが有利である。このためには、染料を、その粒度が平均0.1~10ミクロンになるよう粉碎する。粉碎は、分散剤の存在下で実施することができる。たとえば、乾燥させた染料を、分散剤とともに粉碎するか、分散剤とともに混練してペースト形態にしたのち、真空中又は噴霧によって乾燥させる。こうして得られた調製物は、水を加えたのち、捺染のり及び染浴を調製するために使用することができる。

10

【0041】

捺染の場合、通例の増粘剤、たとえば改質又は非改質天然物質、たとえばアルギン酸塩、デキストリン(British gum)、アラビアガム、クリスタルガム、ローカストビーン粉、トラガカント、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デンブン又は合成物質、たとえばポリアクリルアミド、ポリアクリル酸もしくはそれらのコポリマー又はポリビニルアルコールが使用される。

【0042】

20

本発明の染料及び染料混合物は、前述の材料、特にポリエステル材料に対し、非常に良好な使用時堅ろう性、たとえば特に、良好な耐光堅ろう性、耐熱固着堅ろう性、耐プリーツ加工堅ろう性、耐塩素堅ろう性及び耐濡れ堅ろう性、たとえば水、発汗及び洗濯に対する堅ろう性を有するむらのない色合いを付与する。完成した浸染はまた、非常に良好な耐摩擦堅ろう性によって際立つ。特に言及すべきは、得られる浸染の、発汗及び特に洗濯に対する良好な堅ろう性である。

【0043】

また、本発明の染料及び染料混合物は、他の染料とともに混合色の調製で満足に使用することができる。

【0044】

30

加えて、本発明の染料及び染料混合物は、超臨界CO₂からの疎水性繊維材料の浸染にも非常に適している。

【0045】

本発明はまた、本発明の染料及び染料混合物の上述の使用ならびに半合成又は合成疎水性繊維材料、特に織物を浸染又は捺染する方法であって、本発明の染料を前述の材料に適用する、又は前述の材料に配合することを含む方法に関する。前述の疎水性繊維材料は、特にポリエステル織物である。本発明の方法によって処理することができるさらなる基材及び好ましい加工条件は、先に記した、本発明の染料の使用のより詳細な説明で見られる。

【0046】

40

本発明はまた、前述の方法によって浸染又は捺染されている疎水性繊維材料、特にポリエステル織物に関する。本発明の染料はまた、最新の記録処理、たとえば熱転写印刷にも適している。

【0047】

以下の実施例によって本発明を例示する。実施例中、断りない限り、部は重量部であり、%は重量%である。温度は摂氏度で記す。重量部と容量部との関係は、グラムと立方センチメートルとの関係と同じである。

【0048】

I. 調製例

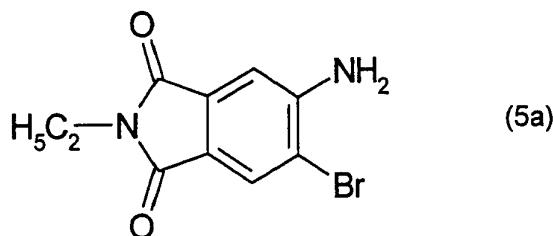
実施例 I . 1

50

96%硫酸5.5mlを実験用反応装置に入れた。氷水1.3mlを、攪拌しながら、氷浴で冷却しながら滴下した。次いで、25の内部温度で、式

【0049】

【化11】



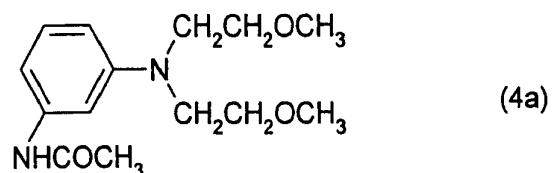
10

【0050】

の化合物2.7gを導入した。こうして得られた懸濁液を10分間攪拌した。次いで、40%ニトロシル硫酸1.85mlを、10分かけて、その間18~20に冷却しながら滴下し、攪拌をその温度で2時間実施した。氷水60ml中の32%塩酸1mlを250ml実験用反応装置に導入した。式(4a)

【0051】

【化12】



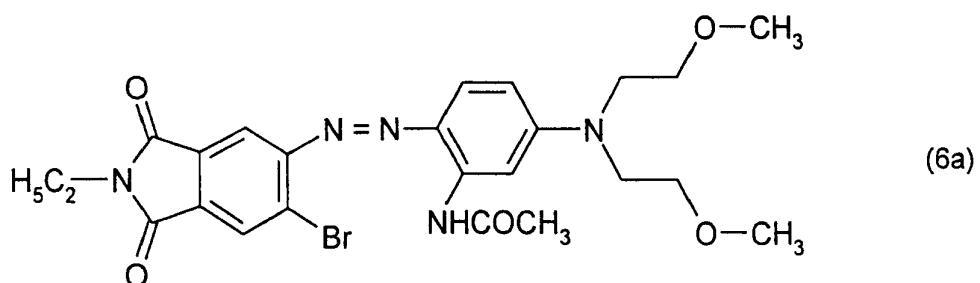
20

【0052】

の化合物の48%水溶液6.5gを酢酸2.5mlで希釈した溶液を攪拌しながら加えた。次いで、ジアゾニウム塩の溶液を10分かけて加え、同時に、内部温度が0~5になるよう氷約50gを導入した。こうして得られた赤色懸濁液を0~5で1時間攪拌し、吸引ろ別し、脱イオン水で洗浄し、乾燥させた。式

【0053】

【化13】



30

【0054】

の化合物4.8g(理論収量の88%)が得られた。

融点: 175~178

外観: 黄色を帯びた褐赤色

【0055】

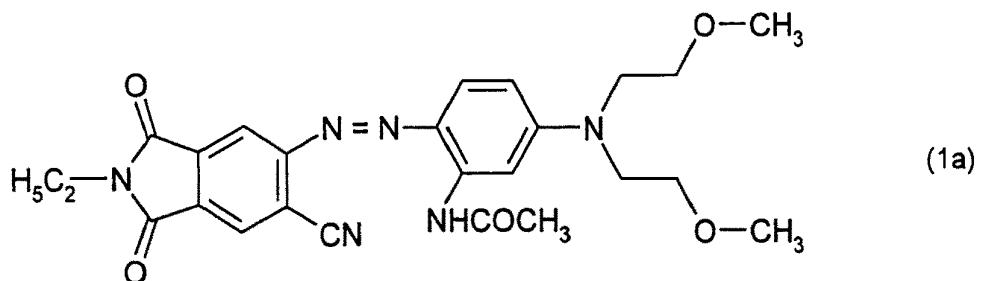
B.式(6a)の化合物2.23g及びジメチルスルホキシド1.0mlを100ml実験用反応装置に入れ、室温で10分間攪拌した。次いで、シアノ化ナトリウム0.17g及びシアノ化銅(I)0.30gを導入し、その混合物を室温で10分間攪拌した。次いで、温度を70~75に上げた。反応混合物をその温度で2時間攪拌した。60に冷まし、水5mlを滴下したのち、懸濁液を吸引ろ別し、温水(50)で洗浄し、乾燥させた。式

【0056】

40

50

【化14】



10

【0057】

のアゾ染料 1.8 g (理論収量の 73 %) が得られた。

融点 : 200 ~ 203

外観 : 紫

【0058】

半合成又は合成疎水性纖維材料の浸染に同様に適した以下の染料を実施例 I. 1 と同様にして調製した (表 1)。

【0059】

【化15】

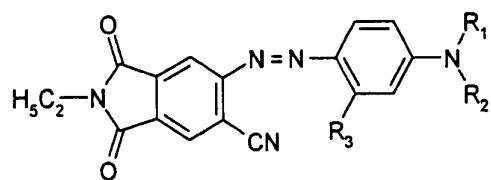


表1:

| R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|---|---|--------------------------------------|
| -CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | -CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | -CH ₃ |
| " | -C ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOCH ₃ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-C ₂ H ₅ | " |
| " | ベンジル | " |
| " | -C ₂ H ₅ | -NH-CO-CH ₃ |
| " | -CH ₂ CH ₂ CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOCH ₃ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-C ₂ H ₅ | " |
| " | ベンジル | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | -NH-CO-C ₂ H ₅ |
| " | -C ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ CH ₃ | " |

10

20

30

40

| R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|----------------|---|--------------------------------------|
| " | -CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOCH ₃ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-C ₂ H ₅ | " |
| " | ベンジル | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | -NH-SO ₂ -CH ₃ |
| " | -C ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOCH ₃ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-C ₂ H ₅ | " |
| " | ベンジル | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | -NH-SO ₂ -CH ₃ |
| " | -C ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOCH ₃ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |

10

20

30

40

| R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|----------------|---|---|
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-C ₂ H ₅ | " |
| " | ベンジル | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | -NH-CO-CH ₂ OCH ₃ |
| " | -C ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOCH ₃ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-C ₂ H ₅ | " |
| " | ベンジル | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | -OH |
| " | -C ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOCH ₃ | " |
| " | -CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-CH ₃ | " |
| " | -CH ₂ CH ₂ O-CO-C ₂ H ₅ | " |
| " | ベンジル | " |

10

20

30

40

【0060】

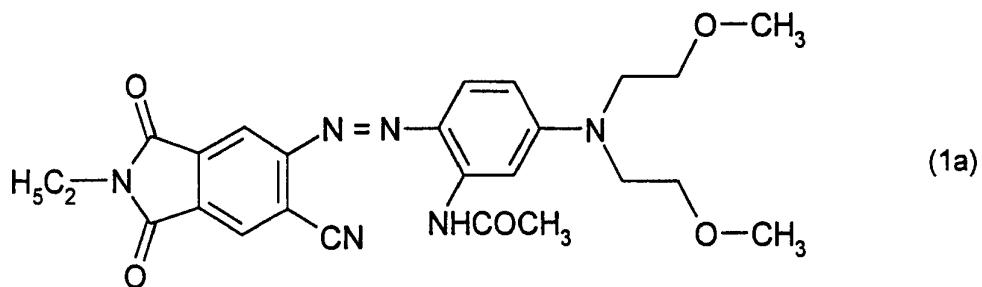
II. 應用例

実施例II. 1

式

【0061】

【化16】



【0062】

10

の染料1重量部を水17重量部及び市販のジナフチルメタンジスルホネート系分散剤2重量部とともにサンドミル中で粉碎し、5%水性分散液に転換した。その調合物を使用して、130°での高温吸尽法によってポリエステル布に1%浸染（染料及び基材に基づく）を生成し、還元洗浄した。こうして得られた紫色の浸染は、非常に良好な使用時堅ろう性、特に洗濯に対する優れた堅ろう性を有するものであった。ポリエステル布をサーモゾル法（染料10g/l、洗液吸収率50%、固着温度210°）によって浸染した場合でも同じ良好な堅ろう性が達成された。

フロントページの続き

(72)発明者 アルキント, アルフォンス
スイス国、ツェーハー - 4058 バーゼル、イム・ランクホフ 6

(72)発明者 ラウク, ウルス
スイス国、ツェーハー - 8047 チューリッヒ、アルフレート-シュトレーベルヴェーク 15

審査官 上村 直子

(56)参考文献 国際公開第02/074864 (WO, A1)
米国特許第03980634 (US, A)
特表2002-534551 (JP, A)
特開平04-216871 (JP, A)
国際公開第02/068539 (WO, A1)
特開平07-228791 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 29/09
C09B 29/036
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)