

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09B 1/58

C08K 5/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01821212.3

[43] 公开日 2004 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 1483062A

[22] 申请日 2001.12.13 [21] 申请号 01821212.3

[30] 优先权

[32] 2000.12.22 [33] CH [31] 2508/2000

[32] 2001.2.13 [33] CH [31] 247/2001

[86] 国际申请 PCT/EP01/14692 2001.12.13

[87] 国际公布 WO02/051941 英 2002.7.4

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.23

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 P·苏特 P·埃斯利曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

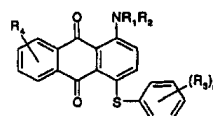
代理人 温宏艳 马崇德

权利要求书 5 页 说明书 11 页

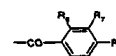
[54] 发明名称 蒽醌染料及其制备和应用

[57] 摘要

本发明提供一种通式(I)的蒽醌染料,其中 R₁是氢,R₂是氢或 CO-C₂~C₆烷基部分,其中 C₂~C₆烷基部分可取代上羧基,或者是(II)其中 R₆是氢,C₁~C₄烷基、羟基、羧基或卤素,R₇是氢、C₁~C₄烷基或卤素并且 R₈是氢或 C₂~C₃烷基或者当 R₄是卤素时,R₈可以是甲基或卤素,R₃是氢或卤素,R₄是氢或卤素,以及 n 是 0、1 或 2,条件是,R₃、R₄、R₆、R₇和 R₈不同时全部是氢;其制备方法及其用于疏水纤维材料的染色或印花或用于制备着色塑料或聚合物彩色颗粒的应用。

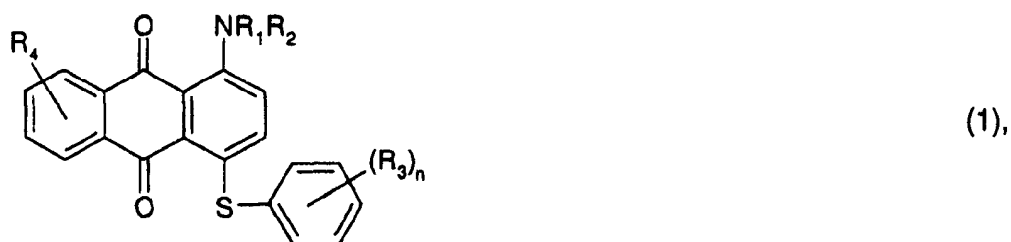


(I)



(II)

1. 一种下列通式的蒽醌染料



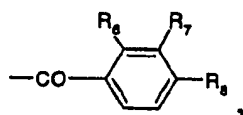
5

其中

 R_1 是氢,

R_2 是氢或 $-CO-C_2 \sim C_6$ 烷基, 其中 $C_2 \sim C_6$ 烷基部分可取代上羧基, 或者是

10



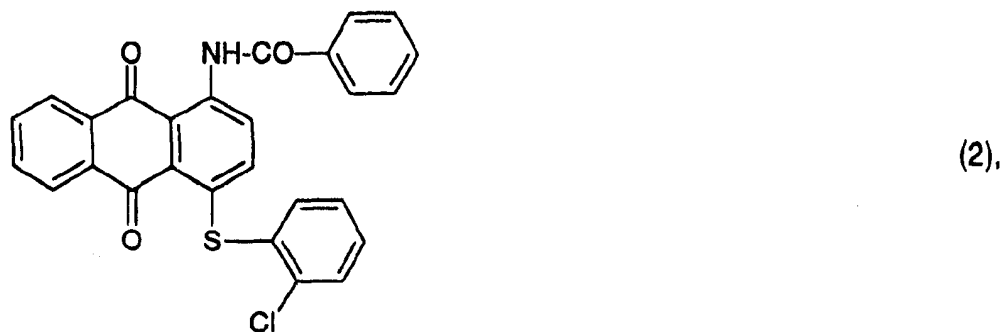
其中 R_6 是氢, $C_1 \sim C_4$ 烷基、羟基、羧基或卤素, R_7 是氢、 $C_1 \sim C_4$ 烷基或卤素并且

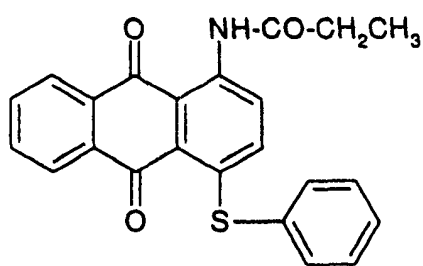
- 15 R_8 是氢或 $C_2 \sim C_3$ 烷基或者当 R_4 是卤素时, R_8 可以是甲基或卤素,
 R_3 是氢或卤素,
 R_4 是氢或卤素, 以及
 n 是 0、1 或 2,

条件是, R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 和 R_8 不同时全部是氢。

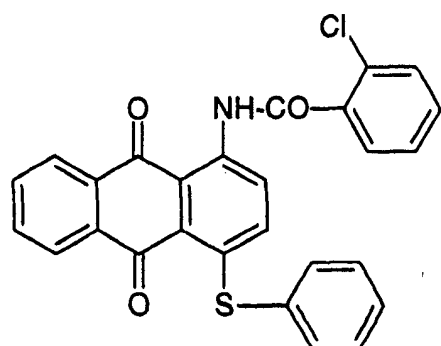
20

2. 权利要求 1 的蒽醌染料, 具有下列结构式

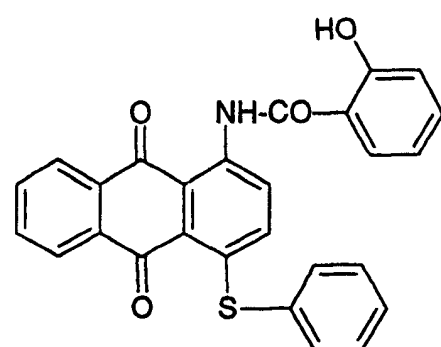




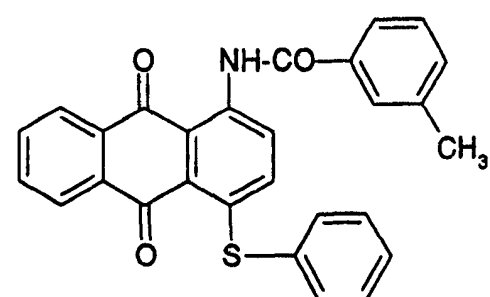
(3),



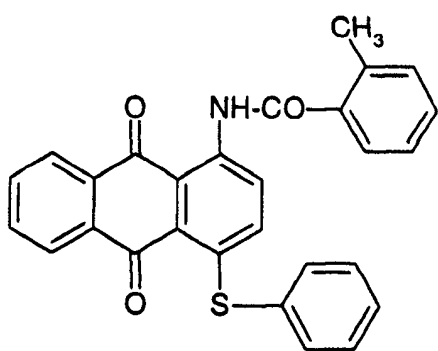
(4),



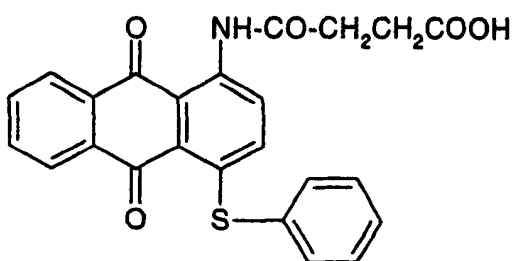
(5),



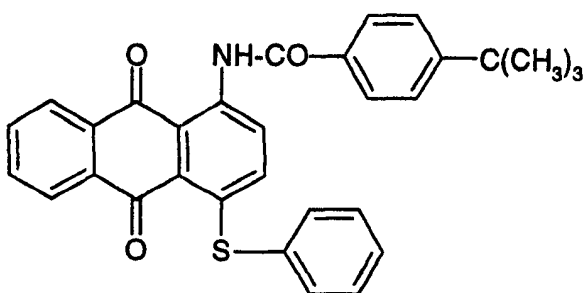
(6),



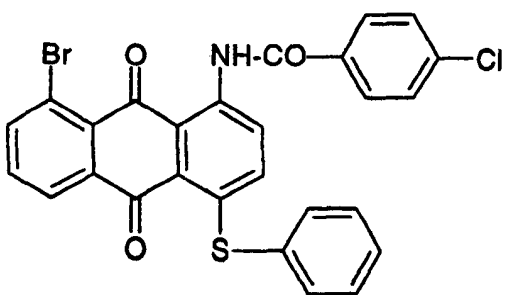
(7),



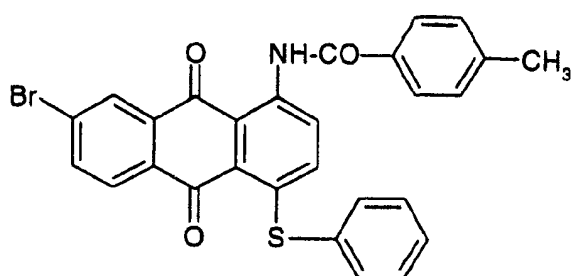
(8),



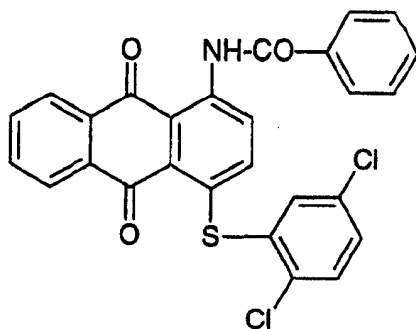
(9),



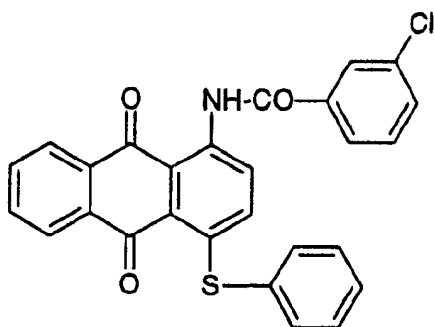
(10),



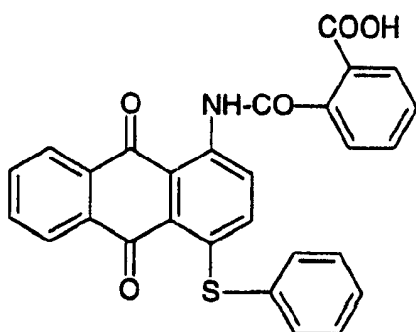
(11),



(12),

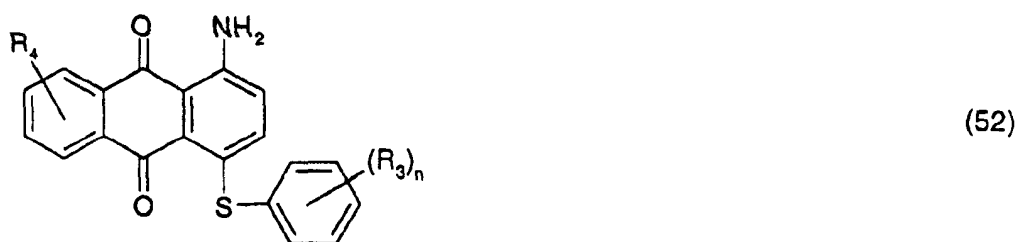


(13) 和



(14) 。

3. 一种制备权利要求 1 的通式(1)染料的方法, 其特征在于, 它
5 包含使通式



其中 R_3 、 R_4 和 n 各自按照通式 (1) 项下的定义，的化合物与通式

5



其中 R_6 、 R_7 和 R_8 各自按照通式 (1) 项下的定义，的化合物之间进行反应。

4. 一种染料混合物，它包含二或更多种结构上不同的权利要求 1
10 的通式 (1) 蒽醌染料。

5. 权利要求 1 的通式 (1) 染料或者权利要求 4 的染料混合物用于制造的天然聚合物或合成疏水纤维材料的染色或印花的应用。

6. 用权利要求 1 的通式 (1) 染料或权利要求 4 的染料混合物染色或印花的制造的天然聚合物或合成疏水纤维材料。

15 7. 一种制备着色塑料或聚合物彩色颗粒的方法，其特征在于，它包含在这些材料中结合进一种或多种通式 (1) 的蒽醌染料。

8. 权利要求 1 的通式 (1) 蒽醌染料或权利要求 4 的染料混合物用于制备着色塑料或聚合物彩色颗粒的应用。

20 9. 按照权利要求 8 用权利要求 1 的通式 (1) 蒽醌染料或权利要求 4 的染料混合物着色的塑料或聚合物彩色颗粒。

蒽醌染料及其制备和应用

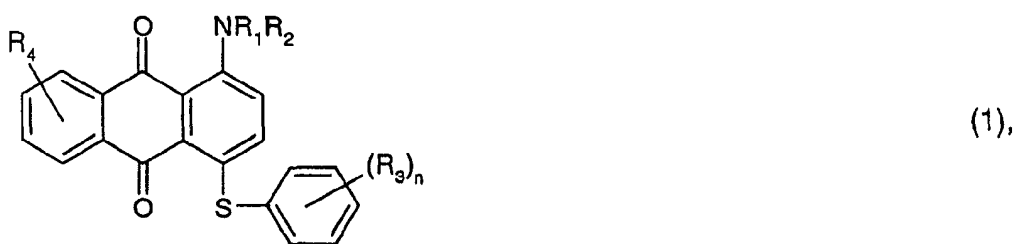
技术领域

5 本发明涉及一种蒽醌染料、其制备以及其用于制造天然聚合物或合成疏水纤维材料的染色或印花以及用于制备着色塑料或聚合物彩色颗粒的应用。

蒽醌染料及其在制造天然聚合物或合成疏水纤维材料的染色中的应用是已知的。也知道蒽醌染料在合成材料(塑料)本体的着色中的应用。然而, 现已查明, 此类染料不总能充分满足最高要求, 尤其在
10 热光牢度、热稳定性和/或色强度等方面。因此, 目前需要一种能产生热光牢度、热稳定性和强烈染色或印花效果并具有良好的牢度的新型染料。

现已令人惊奇地发现, 本发明染料实质上满足了上面指出的标准。
15 准。

据此, 本发明提供一种下列通式的蒽醌染料



20 其中

R_1 是氢,

R_2 是氢或 $-CO-C_2 \sim C_6$ 烷基, 其中 $C_2 \sim C_6$ 烷基部分可取代上羧基, 或者是



25

其中 R_6 是氢, $C_1 \sim C_4$ 烷基、羟基、羧基或卤素, R_7 是氢、 $C_1 \sim C_4$ 烷基或

卤素并且

R_8 是氢或 $C_2 \sim C_3$ 烷基或者当 R_4 是卤素时, R_8 可以是甲基或卤素,

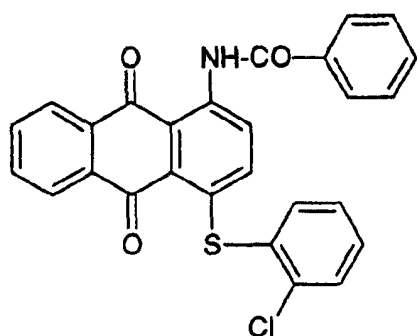
R_3 是氢或卤素,

R_4 是氢或卤素, 以及

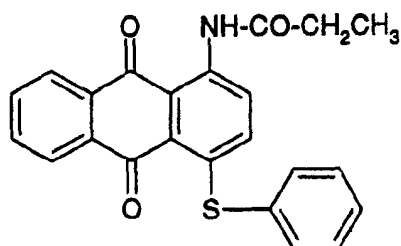
5 n 是 0、1 或 2,

条件是, R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 和 R_8 不同时全部是氢。

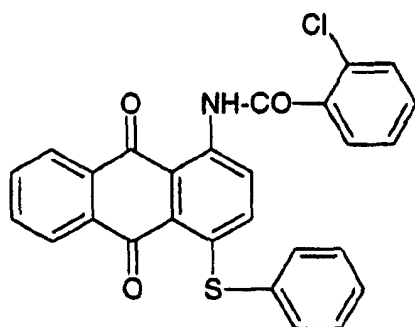
优选的通式 (1) 的染料是下列结构式的染料



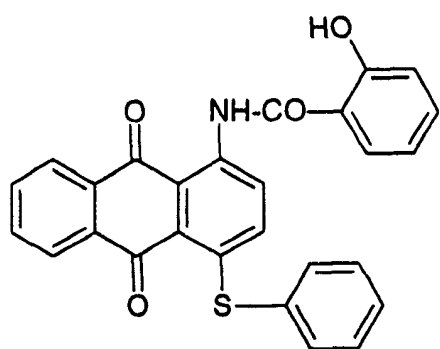
(2)



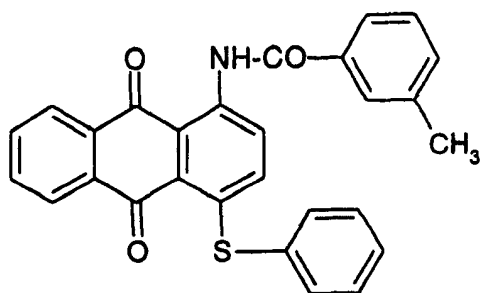
(3)



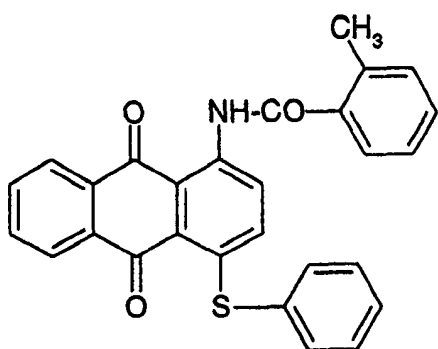
(4)



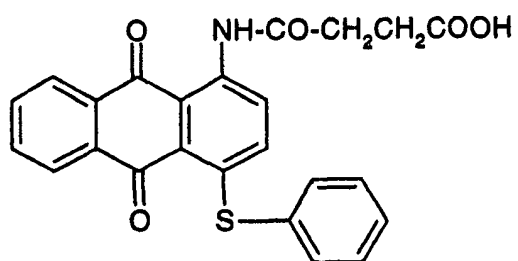
(5)



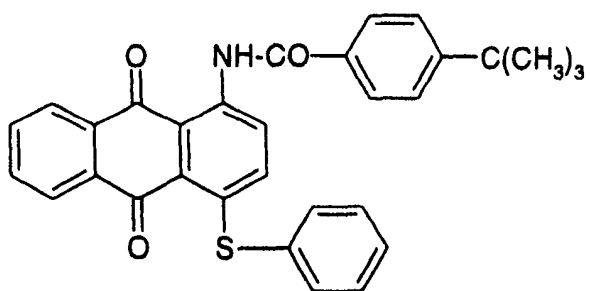
(6)



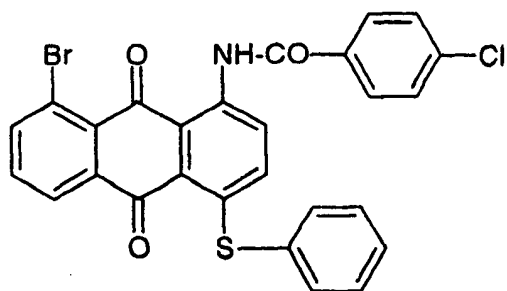
(7)



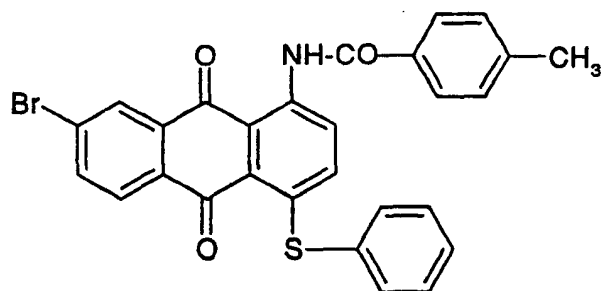
(8)



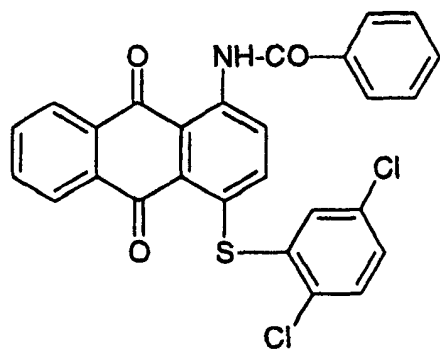
(9)



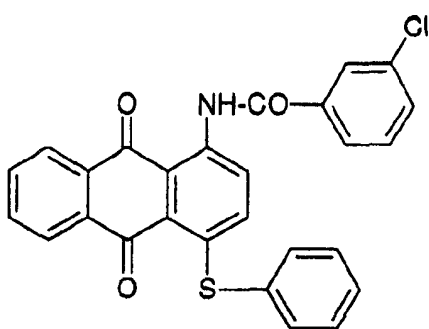
(10)



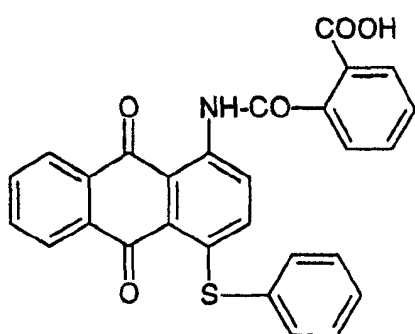
(11)



(12),



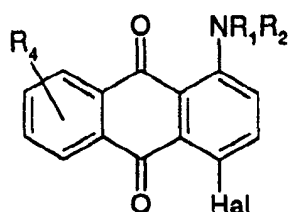
(13) 和



(14)。

本发明还涉及一种制备本发明通式(1)蒽醌染料的方法。

- 5 本发明蒽醌染料可按照类似于已知化合物那样，例如，按照已知方法来制取，通过通式



(50)

10 其中

R_1 、 R_2 和 R_4 各自按照通式(1)项下的定义并且 Hal 是卤素，优选氯，的化合物与通式

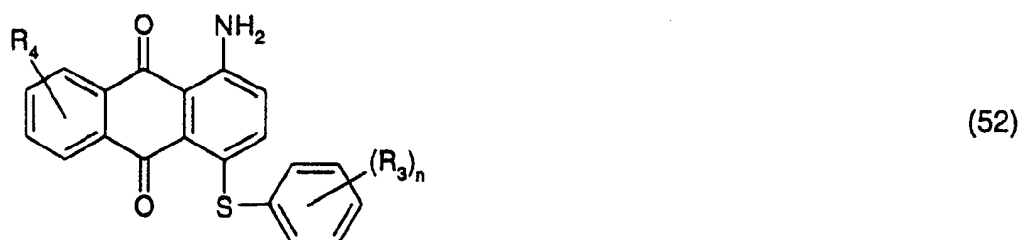


(51)

15

其中

R_3 和 n 各自按照通式 (1) 项下的定义, 的化合物之间的反应, 或者通过通式



5

其中 R_3 、 R_4 和 n 各自按照通式 (1) 项下的定义, 的化合物与通式



10

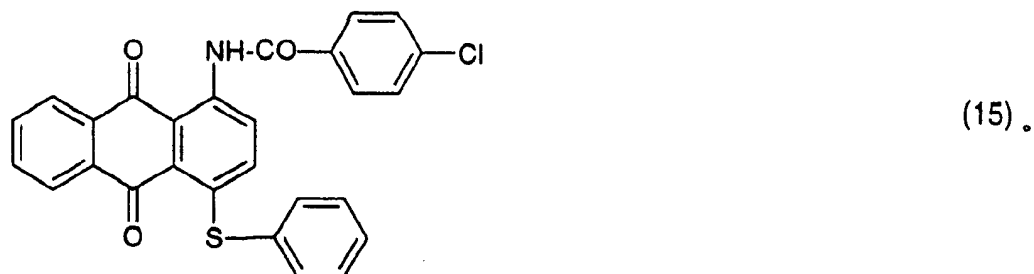
其中 R_6 、 R_7 和 R_8 各自按照通式 (1) 项下的定义, 的化合物之间的反应。

通式 (50) ~ (53) 的化合物是已知的或者可按照一般公知的方法制取。

15 本发明还提供一种染料混合物, 它包含二或更多种结构上不同的通式 (1) 蒽醌染料。

优选包含两种结构上不同的通式 (1) 蒽醌染料的染料混合物。

尤其优选包含结构式 (4) 和 (13) 的蒽醌染料与结构式



20

的染料的染料混合物。

结构式(15)的染料是已知的并且可按照一般公知的方法制取。

本发明染料混合物中各个染料的含量可在宽范围内变化,例如介于 95:5~5:95 重量份,尤其是 70:30~30:70 重量份,特别是 55:45~45:55 重量份各个染料,在包含两种本发明通式(1)蒽醌染料的染料混合物中。

重要的染料混合物包含 30~40 wt%结构式(4)蒽醌染料、30~40 wt%结构式(13)蒽醌染料和 30~40 wt%结构式(15)蒽醌染料,基于 100wt%染料混合物。

特别重要的染料混合物包含按重量比 1:1:1 的结构式(4)、(13)和(15)的蒽醌染料。

包含二或更多种结构上不同的通式(1)蒽醌染料的染料混合物可通过,例如,将二或更多种上面描述的蒽醌染料,例如结构式(4)与(13)或(4)、(13)与(15)的蒽醌染料简单地混合来制备。

本发明染料或染料混合物可用于制造的天然聚合物,尤其是合成疏水纤维材料,尤其是纺织材料的染色和印花。由包含此类制造的天然聚合物或合成疏水纺织材料的混纺织物构成的纺织材料同样也可采用本发明染料或染料混合物染色或印花。

有用的制造的天然聚合物纺织材料尤其是乙酸纤维素和三乙酸纤维素。

合成疏水纺织材料尤其是线型芳族聚酯,例如,由对苯二甲酸与二醇,特别是乙二醇生成的聚酯或者对苯二甲酸和 1,4-双(羟甲基)环己烷的缩合产物;聚碳酸酯,例如由 α,α -二甲基-4,4-二羟基二苯基甲烷和光气生成的那些;或者基于聚氯乙烯或聚酰胺的纤维。

本发明染料或染料混合物可按照已知染色方法施加到纺织材料上。例如,聚酯纤维可由水悬浮体在惯用阴离子或非离子分散剂,用或者不用惯用载体,在 80~140℃的温度进行尽染。乙酸纤维素优选在约 65~85℃之间染色,三乙酸纤维素在最高 115℃进行染色。

本发明染料或染料混合物对相邻的毛和棉的染色仅极轻微,如果上色的话,就是说表现出非常好的毛和棉的防染,因此它们还可以很好地效果用于聚酯-毛和聚酯-纤维素混纺织物的染色。

本发明的染料或染料混合物对于按热溶胶、尽染和连续方法的染色以及印花方法有用。尽染法是优选的。浴比视设备、被染物和补加

形式而定。然而，浴比可在宽范围内选择，例如介于 4:1~100:1，但优选介于 6:1~25:1。

所提到的纺织材料可以各种各样形式存在，例如，作为纤维、纱线或纤网或者作为机织或成圈针织织物。

5 有利的是，使用前将本发明染料或染料混合物转化为染料制剂。为此，染料经研磨，以便使其颗粒尺寸平均介于 0.1~10 μm 。研磨可在分散剂存在下实施。例如，干燥的染料与分散剂一起研磨或者与分散剂的浆料形式捏合，然后在减压下干燥或通过喷雾干燥达到干燥的目的。如此制取的制剂于是可通过加水来制备印花色浆和染浴。

10 印花使用惯用增稠剂，例如，改性或非改性天然产物，例如，海藻酸盐、印染胶、阿拉伯胶、结晶树胶、角豆树豆粉、龙须胶、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、淀粉或合成产物如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸或其共聚物或者聚乙烯醇。

本发明染料或染料混合物提供给上面提到的材料，尤其是聚酯材料，一种具有极佳使用牢度的均匀色泽，例如，尤其是良好光牢度，尤其是非常好的热光牢度，耐干热定型和褶裥牢度、氯牢度和湿牢度，例如耐水、汗和洗涤牢度；其染色效果还可用良好揉搓牢度和热稳定性来表征。

20 本发明染料或染料混合物用于与其他染料一起产生组合色泽也非常有用。更具体地说，本发明染料可在三色染色或印花技术中作为适当组分。

上面提到的本发明染料或染料混合物的应用仅构成本发明以下主题的一部分，本发明的主题包括制造的天然聚合物或合成疏水纤维材料，尤其是纺织材料的染色或印花方法，包括：将本发明染料或染料混合物施加到上面提到的材料上或者将它们结合到其中。上面提到的疏水纤维材料优选是纺织聚酯材料。其他可用于按本发明方法处理的被染物乃至优选的工艺条件可在上面有关本发明染料或染料混合物应用的较具体描述中找到。

30 本发明还提供一种制备着色塑料或聚合物彩色颗粒的方法，其特征在于，它包括高分子量有机材料与染色技术有效数量的至少一种通式(1)蒽醌染料彼此掺混。

高分子量有机物质用通式(1)的蒽醌染料进行染色，例如采用辊筒

磨或混合或研磨设备将此种蒽醌染料混入到这些被染物中，从而使蒽醌染料溶解或精细分散在分子量材料中。随后，高分子量有机材料连同掺混在其中的蒽醌染料按常规方式加工，例如，通过压延、压塑、挤塑、喷涂、纺丝、浇铸或注塑，从而赋予着色材料其最终形状。蒽醌染料的掺混也可直接在实际加工步骤之前实施，例如通过将粉末状蒽醌染料和粒状或粉末状高分子量有机材料，以及任选的附加物质如添加剂同时直接计量加入到挤塑机进口区内，在该区内，混入刚好发生在加工之前。然而，一般地，优选预先将蒽醌染料混入到高分子量有机材料中，因为可获得较均一的着色被染物。

- 10 通常要求在成形前在分子量化合物中结合进增塑剂，以便生产一种非刚性模塑件或者降低其脆性。有用的增塑剂的例子是磷酸酯、邻苯二甲酸酯或癸二酸酯。在本发明方法中，增塑剂可在着色剂结合进去之前或之后结合到聚合物中。很可能，为了达到不同色泽的目的，在分子量有机物质中不仅加入通式(1)蒽醌染料而且还加入任何要求数量的其他蒽醌染料或其他着色剂，任选地连同其他添加剂，例如填料或干燥剂。

- 尤其优选热塑性材料以纤维形式染色。优选用于按本发明着色的高分子量有机物质是介电常数大于或等于 2.5 的非常普通的聚合物，尤其是聚酯、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯/丙烯腈(SAN)或丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)。特别优选聚酯和聚酰胺。更特别优选可通过对苯二甲酸与二醇，特别是乙二醇，缩聚制取的线性芳族聚酯或者对苯二甲酸和 1,4-双(羟甲基)环己烷的缩合产物，例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBTP)；聚碳酸酯，例如由 α , α -二甲基-4,4'-二羟基二苯基甲烷和光气生成的聚碳酸酯；或者基于聚氯乙烯或聚酰胺，例如，尼龙 6 或尼龙 66 的聚合物。

本发明还提供染色或印花的疏水纤维材料，优选聚酯纺织材料，还有采用上面提到的方法提供的本体着色的塑料。

- 30 本发明染料或染料混合物也可用于现代记录工艺，例如热转移印花。

下面的实施例用于说明本发明。份数和百分数指重量而言，除非另行说明。温度以摄氏度为单位。重量份与体积份的关系如同克与立

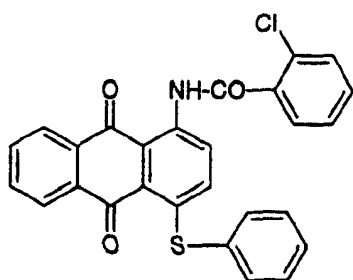
方厘米的关系。

制备例 1:

13.3 重量份 1-氨基-4-苯硫基蒽醌悬浮在 70 重量份硝基苯中。获得的紫色悬浮体与 8.2 重量份 2-氯苯甲酰氯掺混，并加热到 150℃。

- 5 相当数量气体在 90℃ 开始放出。反应混合物在 150℃ 维持 30 min，然后冷却至 70℃。在 70℃，小心地滴加 70 重量份甲醇，然后混合物冷却至 40℃。悬浮体随后进行过滤并以甲醇洗涤，最后干燥。

这样便获得 16.7 重量份下列通式的化合物



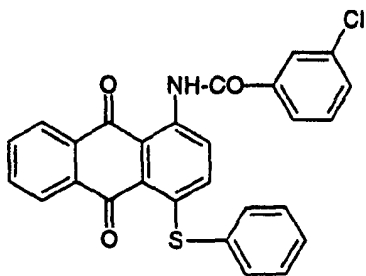
(4),

10

它使聚酯染成耐光照坚牢的红色。

制备例 2:

- 15 重复实例 1，只是 8.2 重量份 2-氯苯甲酰氯换成 8.2 重量份 3-氯苯甲酰氯。这样便获得 16.7 重量份下列结构式的化合物



(13),

它同样也使聚酯染成耐光照坚牢的红色。

20 着色实例 1:

1 g 制备实例 1 中描述的蒽醌染料与 17 g 水和 2 g 市售二萘基甲烷二磺酸盐分散剂一起进行砂磨机研磨，于是转化为 5%水分散体。该配制物被用来在 130℃，高温尽染过程中在聚酯上制备 1%染色 owf (=

按织物重量), 并随后进行还原清洗。如此获得的红染色效果具有非常好的使用牢度, 尤其是优异的光牢度。

着色实例 2:

1200.00 g 聚酯切片 (PET Amite D04-300 DSM) 在 130℃ 预干燥 4 h, 随后与 0.24 g 结构式 (4) 的颜料染料在辊筒粉碎机上在 60 rpm 条件下混炼 15 分钟直至均匀。均匀混合物在包括 6 个加热区、最高温度 275℃ 的双螺杆 25 mm 挤塑机 (Collin 出品, D-85560 Ebersberg) 中挤出, 用水骤冷, 在 Turb Etuve TE25 切粒机 (MAPAG 公司出品, CH-3001 Bern) 上切粒, 随后在 130℃ 干燥 4 h。这样便获得具有非常好综合牢度, 尤其是非常好的光 and 热光牢度的聚酯切片。

着色实例 3:

1200.00 g 聚酯切片 (PET Amite D04-300 DSM) 在 130℃ 预干燥 4 h, 随后与
0.24 g 染料混合物, 它包含
0.08 g 结构式 (4) 的颜料染料,
0.08 g 结构式 (13) 的颜料染料和,
0.08 g 结构式 (15) 的颜料染料,

在辊筒粉碎机上在 60 rpm 条件下混炼 15 分钟直至均匀。均匀混合物在包括 6 个加热区、最高温度 275℃ 的双螺杆 25 mm 挤塑机 (Collin 出品, D-85560 Ebersberg) 中挤出, 用水骤冷, 在 Turb Etuve TE25 切粒机 (MAPAG 公司出品, CH-3001 Bern) 上切粒, 随后在 130℃ 干燥 4 h。这样便获得具有非常好综合牢度, 尤其是非常好的光 and 热光牢度的聚酯切片。