

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 75124601

※ 申請日期： 75.7.6

※IPC 分類： C09B 67/85, 67/09, 67/24,

一、發明名稱：(中文/英文)

D06P 1/38

反應性染料，其製備方法及其用途

Reactive dyes, a process for their preparation and their use

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

汽巴特用化學品控股公司

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 漢斯-培特·威特林 / WITTLIN, HANS-PETER

2. 沛卓 庫菲爾 / QUERFELD, PETRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4057 巴賽爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / Switzerland

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 裘格 盧恩根 / ROENTGEN, GEORG

2. 卓格納 裘基克 / DJOKIC, DRAGANA

3. 賴斯羅 費凱堤 / FEKETE, LASZLO

國 籍：(中文/英文)

1. 德 國 / Germany

2. 加拿大 / Canada

3. 瑞 士 / Switzerland

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：
歐洲專利；2005.07.08；05106239.6

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

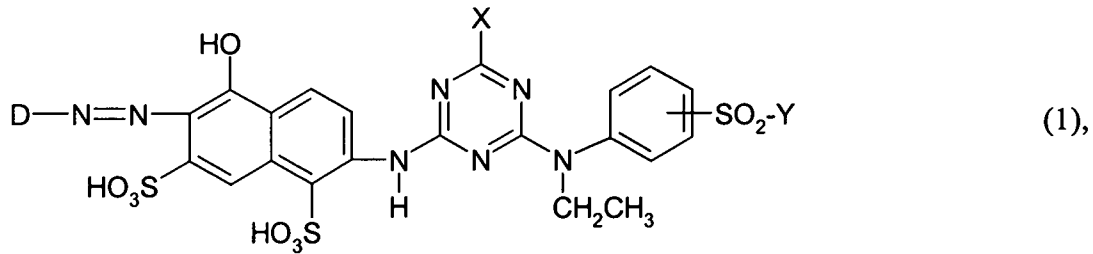
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

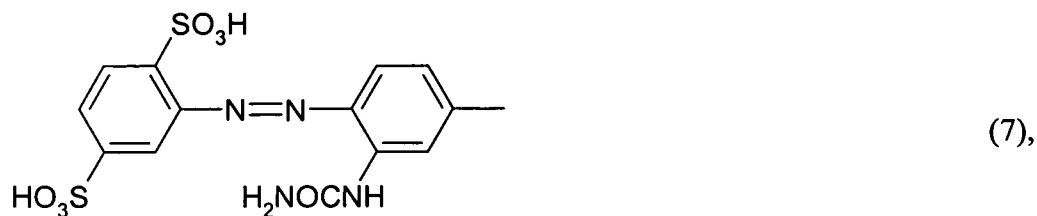
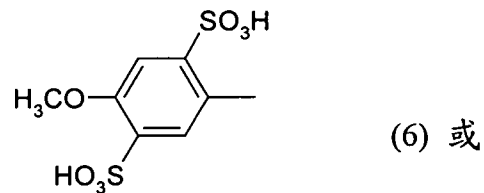
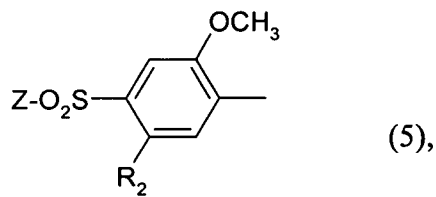
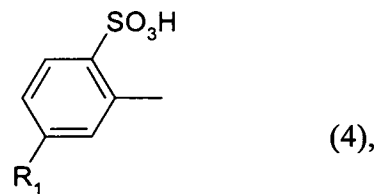
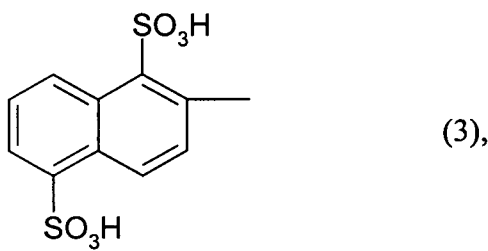
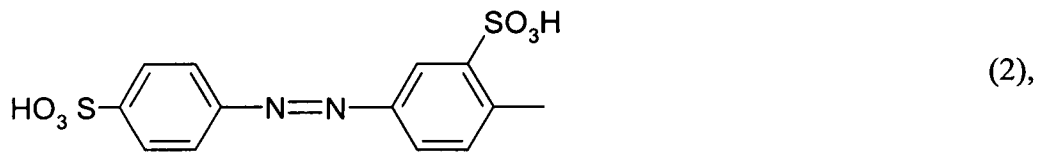
所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

下式的反應性染料尤其適合用於將棉染色，且產生具有良好全面堅牢度性質的染色物，



其中 D 為下式的基團：



R₁ 為氫、乙醯基、磺基、 α,β -二溴丙醯胺基、 α -溴丙烯醯胺基、 β -氯乙基磺醯基丁醯胺基、 β -硫酸基乙基磺醯基丁醯胺基或乙烯基磺醯基丁醯胺基；

R₂ 為 甲 基 或 甲 氧 基 ；

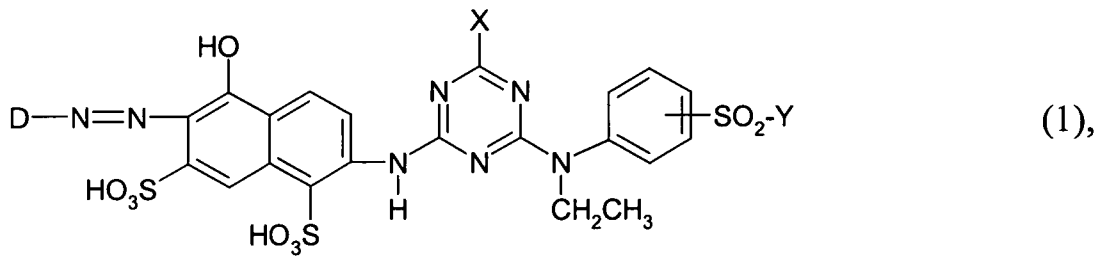
X 為 鹵 素 ；

Y 為 乙 烯 基 或 β-硫 酸 基 乙 基 ；

Z 為 羥 基 、 乙 烯 基 或 β-硫 酸 基 乙 基 。

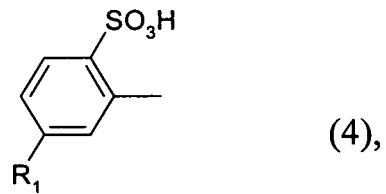
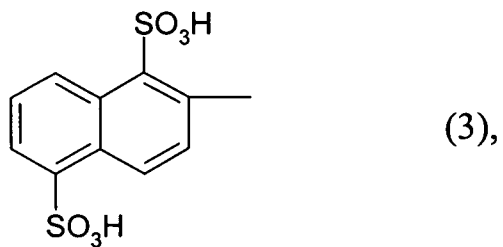
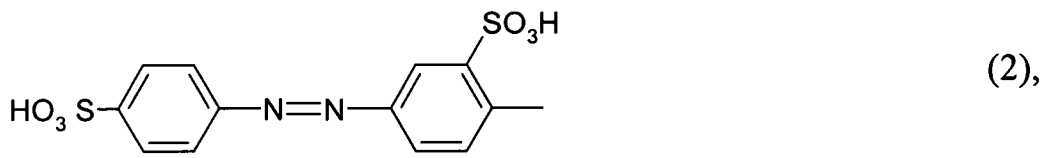
六、英文發明摘要：

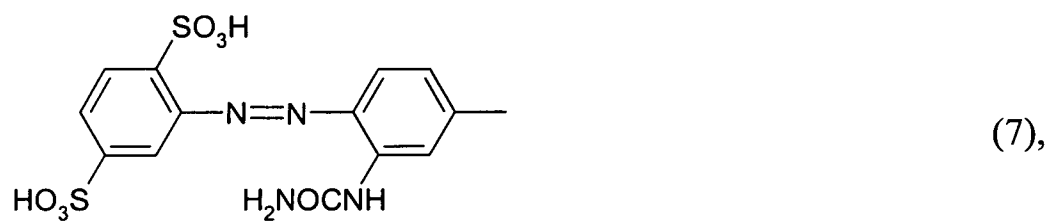
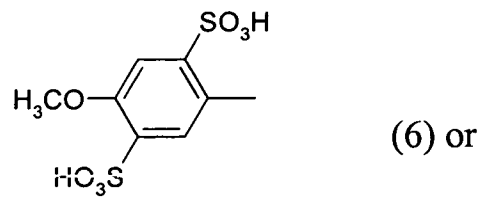
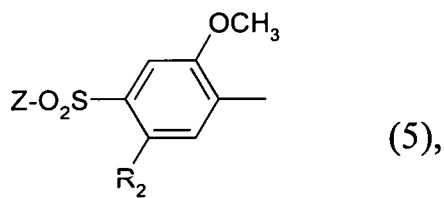
Reactive dyes of formula



wherein

D is a radical of formula





R_1 is hydrogen, acetyl, sulfo, α,β -dibromopropionylamino, α -bromoacryloylamino, β -chloroethylsulfonylbutyrylamino, β -sulfatoethylsulfonylbutyrylamino or vinylsulfonylbutyrylamino,

R_2 is methyl or methoxy,

X is halogen,

Y is vinyl or β -sulfatoethyl and

Z is hydroxy, vinyl or β -sulfatoethyl,

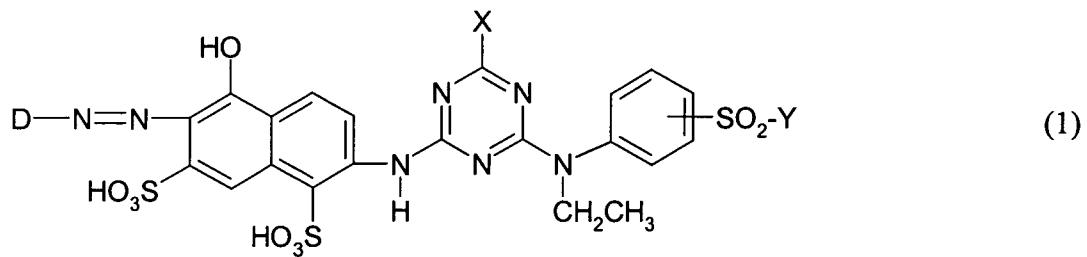
are suitable especially for dyeing cotton and yield dyeings having good all-round fastness properties.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎的反應性染料，其製備方法，以及其在紡織纖維材料之染色或印刷上的用途。

【先前技術】

使用反應性染料來染色之實施，最近已導致在染色物的品質及染色方法的經濟效率上更高的需求。結果，對於具有改進性質的新穎反應性染料持續有需求，尤其是關於它們的應用方面。

今日的染色要求具有足夠親和性且同時具有未固著染料的良好洗去簡易性的反應性染料。另外，它們應該顯示良好的得色率(colour yield)及高反應性，其目標特別是提供具有高固著度的染色物。已知的染料並未滿足所有性質的要求。

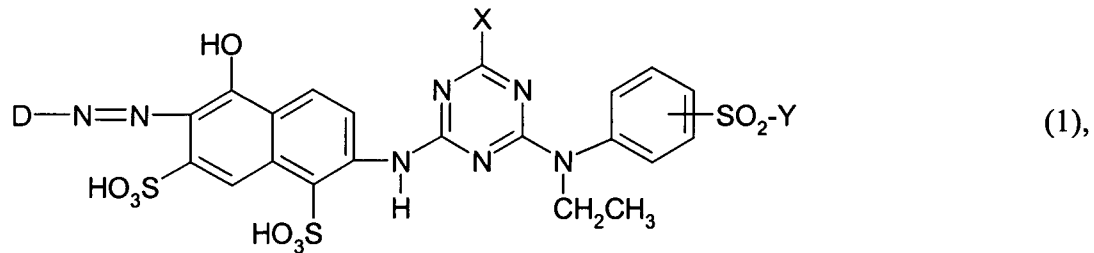
敘述於先前技術中的染料，例如來自 US 4,841,031、US 4,937,326 及 JP 61-272,269 的染料，仍然具有某些關於所需求性質的缺點。

引起本發明的問題因此是要就纖維材料的染色及印刷尋找改進的反應性染料，其具有前述品質至高水準。該新穎染料應尤其是藉著高固著率及高纖維-染料結合穩定性等性質而有所區別，另外，未固著於纖維上的染料應可被輕易地洗去。該染料亦應產出具有良好全面堅牢度性質的染色物，例如耐光及耐濕潤的堅牢度。

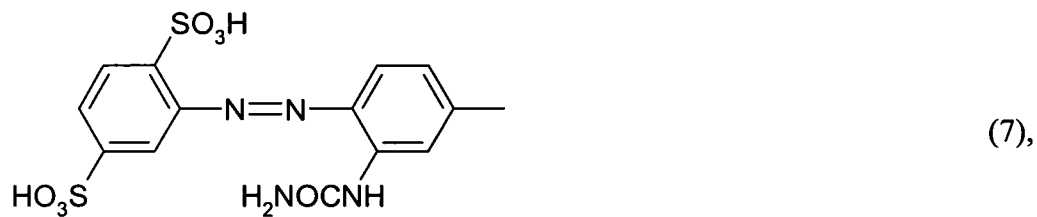
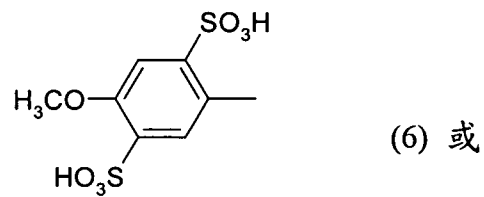
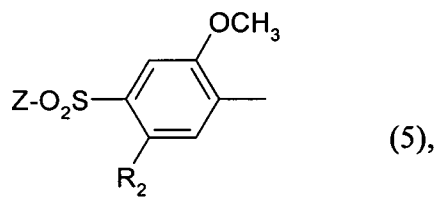
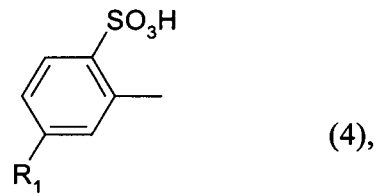
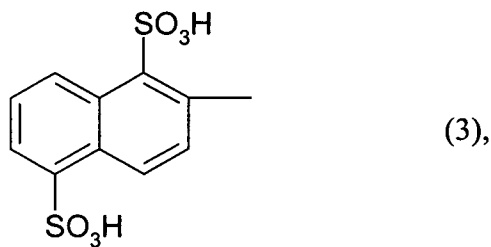
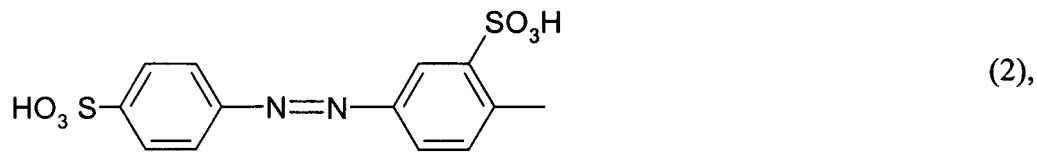
已發現所提出的問題大部分藉由下文中定義的染料解決。

【發明內容】

本發明因此係關於下式的反應性染料：



其中 D 為下式的基團：



R₁ 為氫、乙醯基、磺基、α,β-二溴丙醯胺基、α-溴丙烯醯胺基、β-氯乙基磺醯基丁醯胺基、β-硫酸基乙基磺醯基丁

醯胺基或乙烯基磺醯基丁醯胺基；

R_2 為甲基或甲氧基；為鹵素；

Y 為乙烯基或 β -硫酸基乙基；以及

Z 為羥基、乙烯基或 β -硫酸基乙基。

R_1 較佳為氫、乙醯基、 α, β -二溴丙醯胺基、 α -溴丙烯醯胺基、 β -氯乙基磺醯基丁醯胺基或乙烯基磺醯基丁醯胺基。

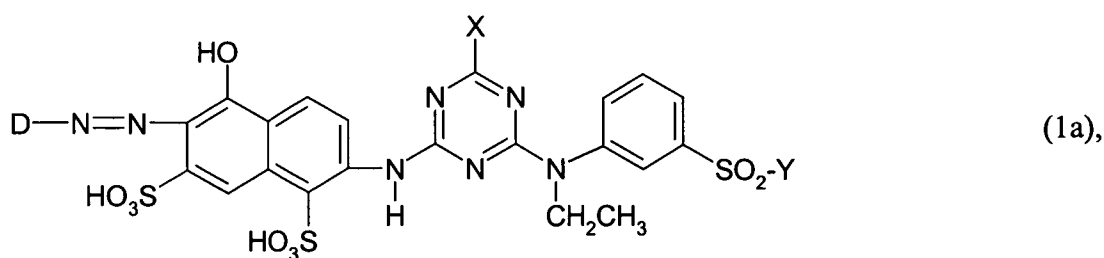
R_1 尤其較佳為氫。

D 較佳為式(2)、(3)或(4)的基團。

D 尤其較佳為式(2)的基團。

關於 X ，可考慮例如氟、氯或溴，較佳氟或氯，且尤其為氯。

式(1)的染料較佳為下式的染料：



其中 D 、 X 及 Y 各具有如上給予的定義及較佳意義。

本發明亦關於一種用於製備根據本發明之反應性染料的方法，其中

(i)使下式的化合物

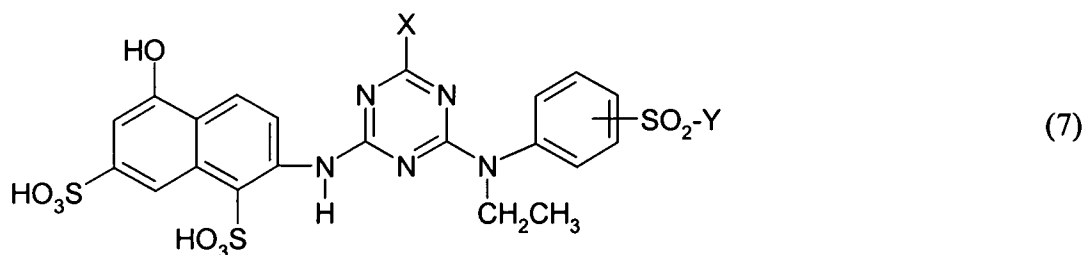


和下式的化合物



以任何順序與三聚氰鹵反應，以及

(ii)將所得之下式化合物

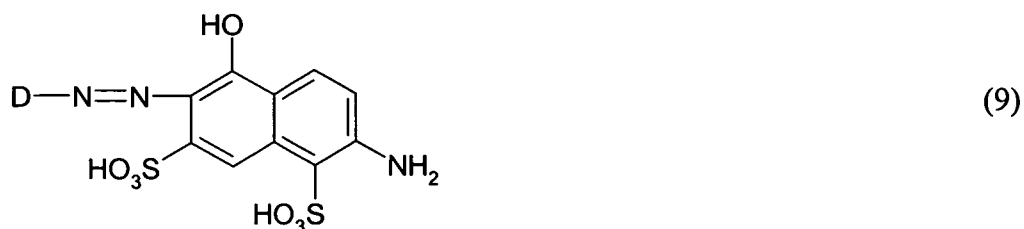


與下式的胺偶合：

D-NH₂

其中 D、X 及 Y 各具有如上給予的定義及較佳意義。

由於上記方法步驟(i)可以不同的順序實施，故兩種不同的方法變形是可能的。因此，例如：使大約一莫耳當量之式(6)化合物與大約一莫耳當量之三聚氰鹵反應，然後將所得的產物與大約一莫耳當量之式(5)化合物縮合。在一較佳的方法變形中，係使大約一莫耳當量之式(5)化合物與大約一莫耳當量之三聚氰鹵反應，然後將所得的縮合產物與大約一莫耳當量之式(6)化合物縮合。代替式(5)的化合物，亦有可能使用下式其偶合產物：



在此例中則省略方法步驟(ii)。式(9)之化合物可藉式(8)胺類之重氮化反應以及將該重氮鹽偶合至式(5)化合物而得到。

適合的式(6)化合物較佳為下式的化合物：



適合之三聚氰鹵係例如為三聚氰氯或三聚氰氟，尤其是三聚氰氣。

舉例來說，個別的縮合反應係根據本身已知的方法實施，通常係在水溶液中，在例如從 0 到 50°C，尤其是從 0 到 30°C 的溫度，以及在例如從 2 到 10，尤其是從 2 到 6 的 pH 值下進行。

式(8)胺類的重氮化反應係以慣常的方式實施，例如在例如從 -5 到 40°C 且較佳從 0 到 25°C 的溫度下，於例如鹽酸介質的磺酸介質中使用亞硝酸鹽，例如鹼金屬亞硝酸鹽，如亞硝酸鈉。

與式(5)或(7)偶合成分的偶合，係在酸性或中性到弱鹼性的 pH 值下，例如在從 1 到 10 的 pH 值且有利地在從 3 到 7 的 pH 值下，以及在例如從 -5 到 40°C 的溫度且較佳從 0 到 35°C 下，以本身已知的方式實施。

另外，可選擇性地使最終產物經受轉換反應。舉例來說，這樣的轉換反應為藉由使用稀氫氧化鈉溶液處理，使存在於 Y 中的可乙基化反應基團至其乙基形式之轉

換，例如 β -硫酸基乙基磺醯基至乙烯磺醯基的轉換。這樣的反應為本身已知的。

式(5)、(6)及(8)的化合物為已知者，或可以類似於已知化合物的方式製備。

根據本發明之式(1)反應性染料係呈自由酸形式，或較佳呈其鹽類的形式。可考慮的鹽類例如為鹼金屬、鹼土金屬及銨鹽，以及有機胺的鹽類。可提及鈉、鋰、鉀和銨鹽，以及單、雙及三乙醇胺鹽作為範例。

根據本發明之式(1)化合物係適合作為用於染色及印花極廣泛種類材料的染料，例如含羥基或含氮的纖維材料。可舉出的含氮纖維材料之實例為蠶絲、皮革、羊毛、聚醯胺纖維及聚胺甲酸酯。根據本發明之反應性染料尤其適合用於染色及印花各種含有纖維素的纖維材料。這類含有纖維素的纖維材料例如為天然的纖維素纖維，例如棉、亞麻及大麻，以及纖維素與再生的纖維素，較佳為棉。根據本發明之反應性染料亦適合用於染色或印花纖維素的混紡纖維，例如棉與聚醯胺纖維的混合物，或尤其為棉/聚酯混紡纖維。

【實施方式】

根據本發明之反應性染料可以多種方式被施用於纖維材料且固著於纖維上，尤其是以染料水溶液及染料印花漿的形式。它們適合用於浸染法(exhaust method)及依照壓染法的染色兩者，據此貨品被選擇性含鹽的染料水溶液浸

潤，且在用鹼處理之後或者在鹼存在下，使染料固著，當適合時，藉熱作用或藉由在室溫下儲存數小時進行。在固著之後，將染色物或印花物徹底地以冷及熱水沖洗，且選擇性地可伴隨具有分散作用且促進未固著染料擴散之藥劑的添加。

根據本發明之反應性染料係藉高反應性、良好的固著能力及非常好的染深性能(build-up behavior)而有所區別。它們因此可根據浸染法在低染色溫度下使用，且在壓蒸法(pad-steam method)中僅需要短暫的汽蒸時間。固著度高且未固著的染料可輕易地被洗去，浸染度與固著度之間的差別係顯著地小，那就是說皂洗損耗(soaping loss)是非常低的。根據本發明之染料亦尤其適合用於印花，更特別是在棉上，但亦同樣適合用於印花含氮纖維，例如羊毛或絲，或者包含羊毛或絲的混紡織物。

使用根據本發明之反應性染料所製成的染色物及印花物，在酸性及鹼性範圍兩者中都具有高的色澤強度及高的纖維-染料結合穩定性，且進一步具有良好的對光堅牢度性與非常好的對濕堅牢度，例如對洗滌、對水、對海水、對交互染色及對汗的堅牢度，以及對氣、對打褶、對熱壓及對摩擦的良好堅牢度。

根據本發明之反應性染料亦適合作為用於記錄系統的著色劑。這類記錄系統例如為商業上可得之用於紙或紡織品印花的噴墨印花機，或者是書寫設備，例如自來水筆或鋼珠筆，且尤其是噴墨印花機。為了那個目的，首先使根

據本發明之反應性染料成為適合用於記錄系統使用的形式。一適合的形式例如為水性墨水，其包含根據本發明之反應性染料作為著色劑。該墨水可藉由在需要量的水中將常用於噴墨印花中的個別成分混合在一起而以慣常的方式製備。

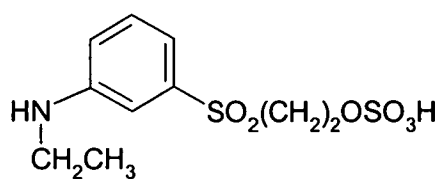
除了紙或塑膠薄膜外，可考慮用於噴墨印花的受質包括例如上述含羥基或含氮的纖維材料，尤其是含有纖維素的纖維材料。該纖維材料係較佳為紡織纖維材料。

接下來的實施例係用來例示本發明。除非另有指示，溫度係以攝氏溫度給予，「份」係指重量份，且「百分率」係關於重量百分率。重量百分率係以公斤對公升的比例而相關於體積份。

實施例 1

(a) 將 94.5 份的三聚氰氯在 750 份的冰-水混合物中伴隨著潤濕劑及 0.5 份磷酸氫二鈉的添加劇烈地攪拌，然後將混合物藉使用 32% 鹽酸而調整到 pH 2.5。接著添加 160 份 2-胺基-5-萘酚-1,7-二磺酸於 600 份水的中性溶液，使反應混合物的溫度維持在 0 到 2°C 且 pH 值係在 2.5。接著使用氫氧化鈉溶液(30%)將反應混合物的 pH 提高到 4。

(b) 將 162 份下式化合物

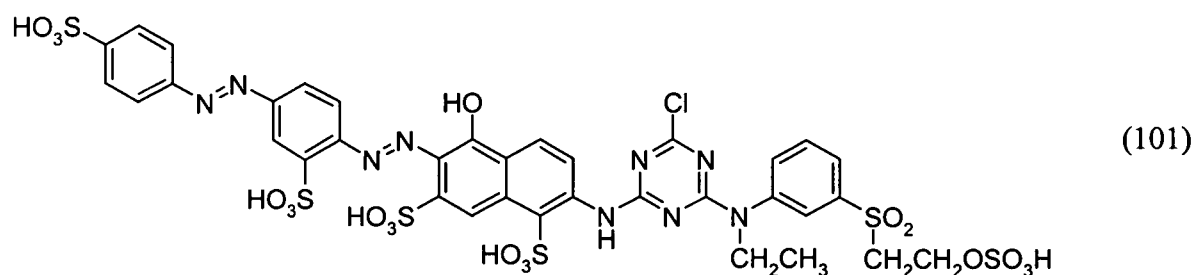


於 800 份水中之中性溶液在攝氏 8 度下加至根據 (a) 得到的

反應混合物中，且藉碳酸鈉溶液(20%)的添加而使 pH 維持在大約 4.5。在添加之後，將反應混合物加熱到 30°C 且攪拌整夜。

(c)將 179 份的 4-胺基偶氮苯-3,4'-二磺酸攪拌至 750 份水中，然後將 170 份的冰及 139.2 份的 32% 鹽酸添加到混合物中。接著將 113 體積份的 4N 亞硝酸鈉溶液逐滴添加到混合物中，接著進行攪拌一段短暫的時間以使反應完全。過量的亞硝酸鈉則使用胺磺酸消耗。

(d)將根據(c)所得到的重氮鹽懸浮液計量至根據(b)得到的反應混合物中，其 pH 係藉添加碳酸鈉溶液(20%)調整到 7，且使反應混合物的溫度維持在 16°C，而 pH 則藉碳酸鈉溶液(20%)的添加而維持在 7。接著使用鹽酸將 pH 值調整到 6.3，將得到的反應混合物過濾至澄清、藉透析除去鹽類，以及濃縮。獲得 780 份的化合物，其係呈自由酸形式，符合下式：

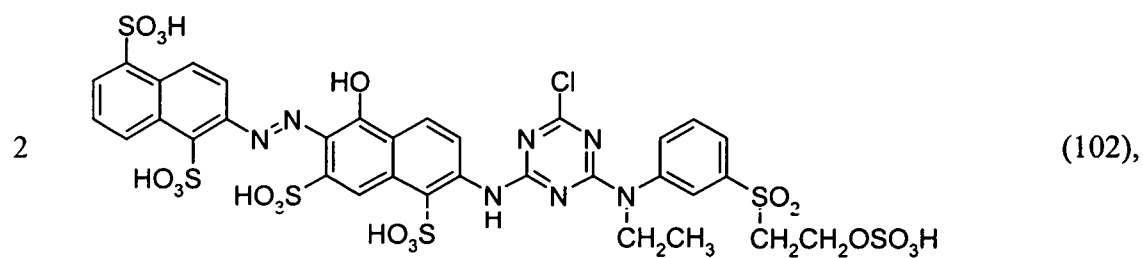


(λ_{\max} : 508 nm)

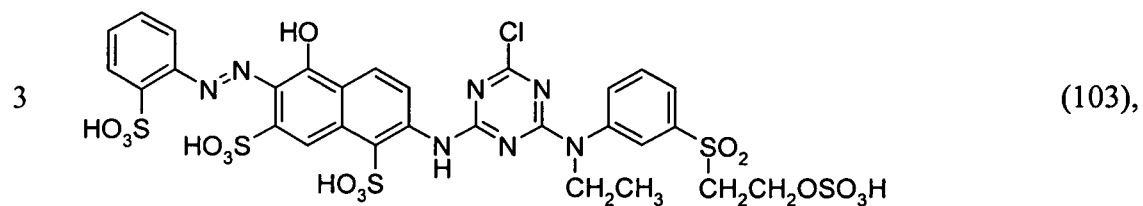
且其將棉染成具有良好全面堅牢度的紅色調。

實施例 2 至 11：

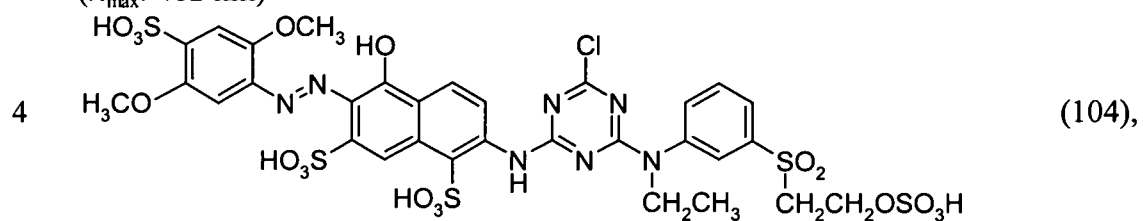
如下所指的染料可以類似敘述於實施例 1 中的方式得到，其將棉染成具有良好全面堅牢度的紅色調。



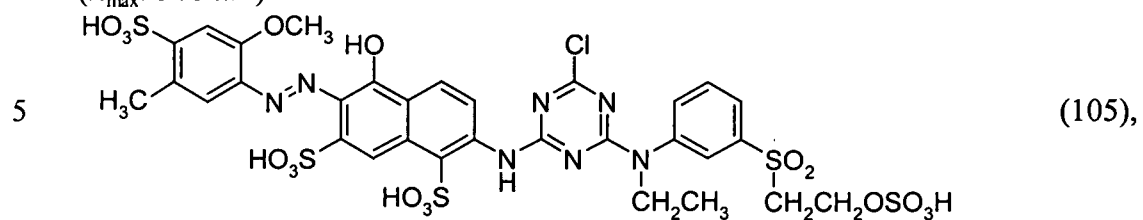
(λ_{\max} : 486 nm)



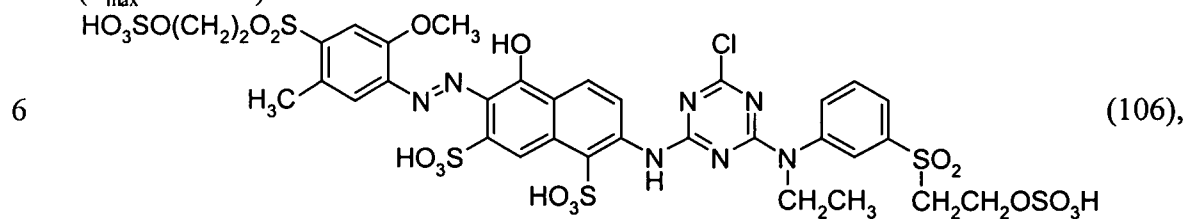
(λ_{\max} : 482 nm)



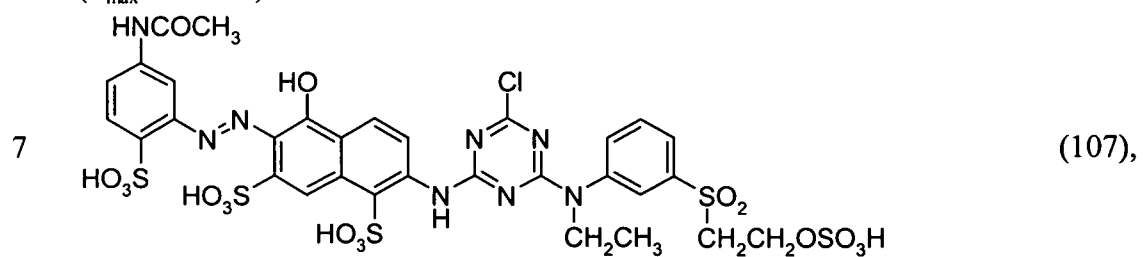
(λ_{\max} : 520 nm)



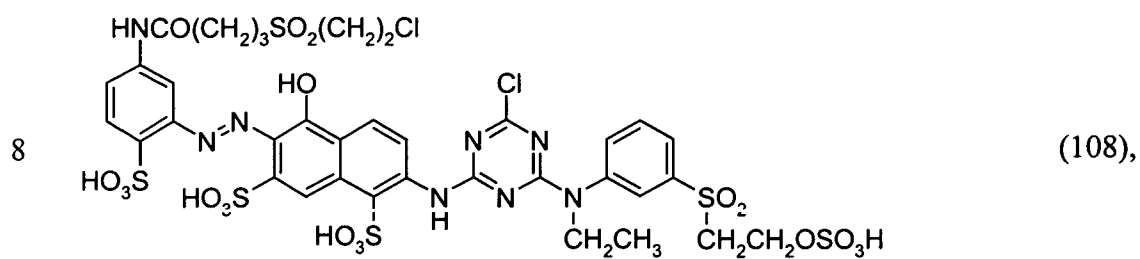
(λ_{\max} : 512 nm)



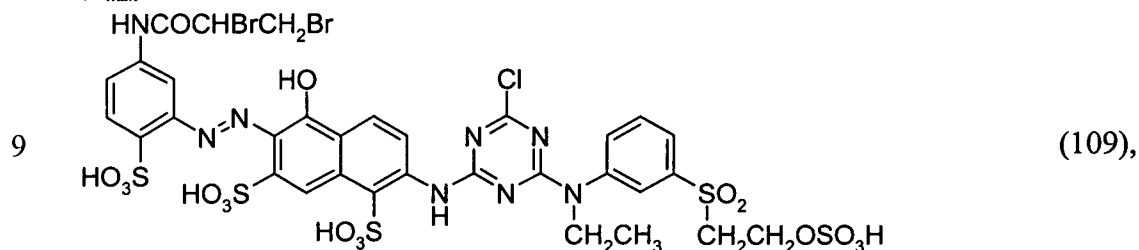
(λ_{\max} : 502 nm)



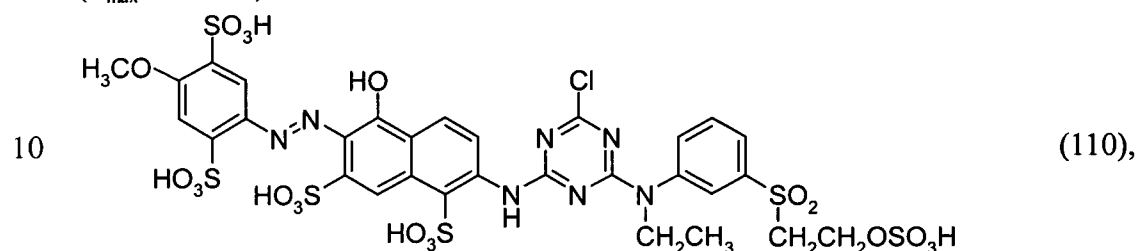
(λ_{\max} : 484 nm)



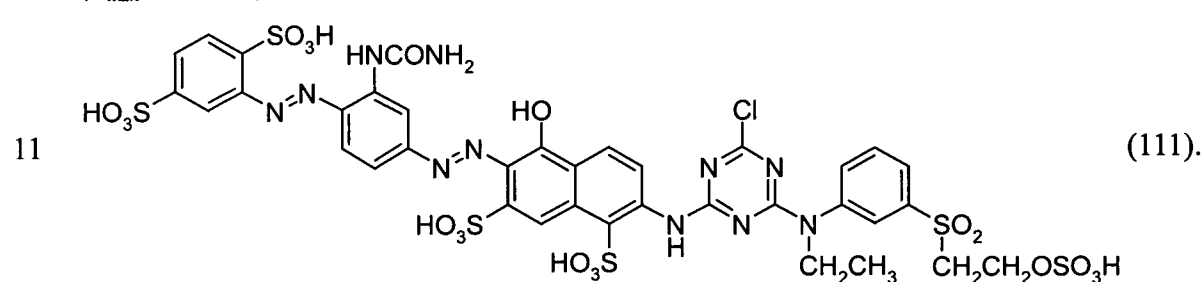
(λ_{\max} : 482 nm)



(λ_{\max} : 482 nm)



(λ_{\max} : 498 nm)



(λ_{\max} : 530 nm)

染色程序 I

將 100 份的棉織物在 60°C 下導入 1500 份含有 45 克/公升的氯化鈉及 2 份根據實施例 1 得到的反應性染料的染料浴中。在 60°C 下 45 分鐘後，添加 20 克/公升的無水碳酸鈉。染色在該溫度下持續另 45 分鐘。接著將染色後的物品沖洗、在沸水中以非離子清潔劑皂洗一刻鐘、再一次沖洗，以及乾燥。

作為上述程序的替代選擇，染色可取代 60°C 而在 80°C

下實施。

染色程序 II

將 0.1 份根據實施例 1 的染料溶解於 200 份的水中，然後添加 0.5 份硫酸鈉、0.1 份的均染助劑(以高級脂肪胺與環氧乙烷的縮合產物為基礎)以及 0.5 份的醋酸鈉。接著使用醋酸(80%)將 pH 調整到 5.5。將染料浴在 50°C 下加熱 10 分鐘，然後添加 10 份的羊毛織物。加熱接著於大約 50 分鐘期間進行到 100°C 的溫度，染色在該溫度下進行 60 分鐘，此後讓染料浴冷卻到 90°C，接著移出染色後的物品。將該羊毛織物以熱及冷水清洗，然後旋轉及乾燥。

印花程序

將 3 份根據實施例 1 得到的染料伴隨著快速的攪拌噴灑到 100 份包含 50 份 5%海藻酸鈉稠化劑、27.8 份水、20 份尿素、1 份鄰硝基苯磺酸鈉及 1.2 份碳酸氫鈉的儲備稠化劑中。使用由此得到的印花漿來印花棉織物，將得到的印花材料乾燥，並在 102°C 下於飽和蒸汽中汽蒸 2 分鐘。接著將印花後的織物沖洗，如果需要的話在沸水中皂洗並再次清洗，隨後乾燥。

【圖式簡單說明】

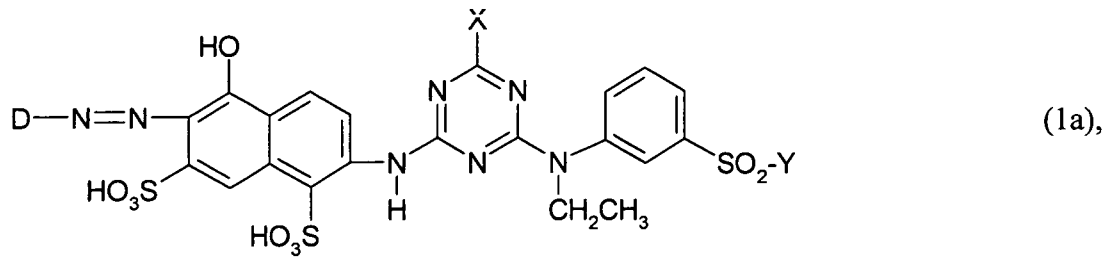
無

【主要元件符號說明】

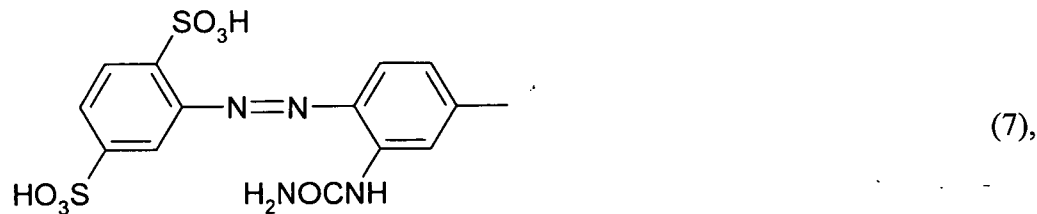
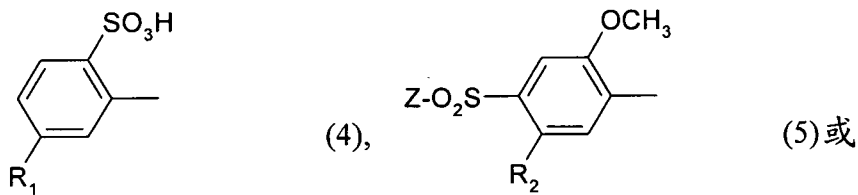
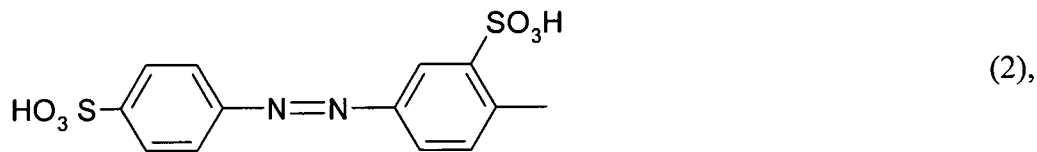
無

十、申請專利範圍：

1. 一種下式的反應性染料，



其中 D 為下式的基團：



R_1 為 α, β -二溴丙醯胺基或 β -氯乙基磺醯基丁醯胺基；

R_2 為甲基或甲氧基；

X 為鹵素；

Y 為乙烯基或 β -硫酸基乙基；以及

Z 為羥基、乙烯基或 β -硫酸基乙基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之反應性染料，其中 D 為式 (2) 或 (4) 的基團。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之反應性染料，其中 D

為式(2)的基團。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之反應性染料，其中 X 為氯。

5.一種用於製備根據申請專利範圍第 1 項之反應性染料的方法，其中

(i)使下式的化合物

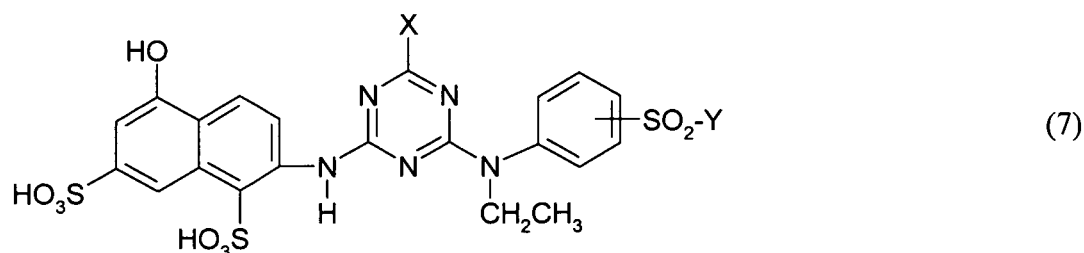


和下式的化合物



以任何順序與三聚氰鹵反應，以及

(ii)將所得之下式化合物



與下式的胺偶合：

D-NH₂

其中 D、X、Y 各如申請專利範圍第 1 項中所定義者。

6.一種根據申請專利範圍第 1 至 4 項任一項的反應性染料或根據申請專利範圍第 5 項之方法所製備的反應性染料

的用途，其係用於含羥基或含氮纖維材料的染色或印花。

7.根據申請專利範圍第6項之用途，其中係將含有纖維素的纖維材料染色或印花。

十一、圖式：

無