

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4008579号

(P4008579)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl.

F I

D O 6 P 3/66 (2006.01)

D O 6 P 3/66 B

C O 9 B 62/513 (2006.01)

C O 9 B 62/513

D O 6 P 1/384 (2006.01)

D O 6 P 1/384

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-172482
 (22) 出願日 平成10年6月19日(1998.6.19)
 (65) 公開番号 特開平11-12958
 (43) 公開日 平成11年1月19日(1999.1.19)
 審査請求日 平成17年6月3日(2005.6.3)
 (31) 優先権主張番号 1997 1529/97
 (32) 優先日 平成9年6月24日(1997.6.24)
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)
 (31) 優先権主張番号 1997 2486/97
 (32) 優先日 平成9年10月27日(1997.10.27)
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(73) 特許権者 396023948
 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
 Ciba Specialty Chemicals 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 100072279
 弁理士 渡邊 睦雄
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (74) 代理人 100108590
 弁理士 佐伯 とも子

最終頁に続く

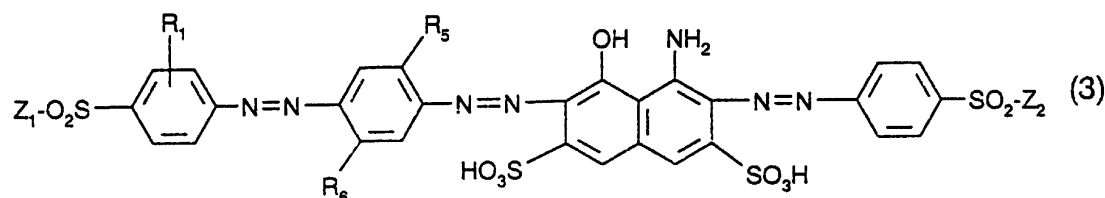
(54) 【発明の名称】 セルロース系繊維材料を染色または捺染する方法ならびに新規な反応性染料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(3):

【化3】

(式中、R₁は水素またはスルホであり、R₅は、非置換であるか、アルキル部分がスルファトによって置換されているC₁~C₄アルコキシであり、R₆はC₁~C₄アルキルであり、Z₁およびZ₂は、それぞれ互いに独立して、ビニルまたは基：-CH₂-CH₂-Uであり、Uは基：-OSO₃Hである)

で示される少なくとも1種の反応性染料を含むことを特徴とする、セルロース系繊維材料を染色または捺染する方法。

【請求項 2】

R_1 が水素である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

吸尽法またはパジング染色法によってセルロース系繊維材料を染色することを含む、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

パジング染色法によってセルロース系繊維材料を染色することを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

吸尽法により、20 ~ 105、好ましくは 40 ~ 80 の温度で、1 : 2 ~ 1 : 60、好ましくは 1 : 5 ~ 1 : 20 の液比で、セルロース系繊維材料を染色することを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

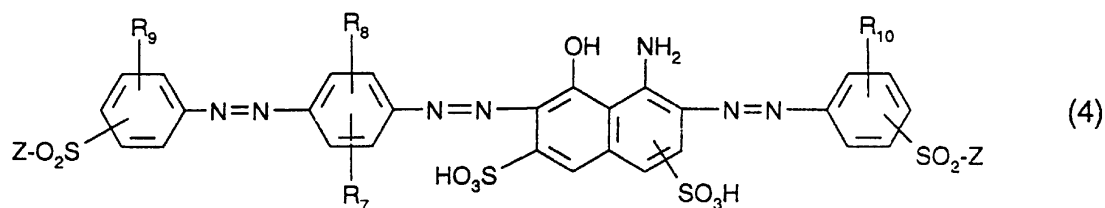
【請求項 6】

セルロース系繊維材料が綿である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

式 (4) :

【化 5】



20

(式中、 R_7 、 R_9 および R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたはハロゲンであり、

R_8 は、ヒドロキシ置換またはスルファト置換 $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、

Zは、ビニル、-スルファトエチル、-クロロエチルまたは-アセトキシエチルである)

で示される反応性染料。

30

【請求項 8】

式 (4) の染料を調製する方法であって、まず、式 (9) :

【化 2 7】



40

の化合物をジアゾ化し、それを、式 (10) :

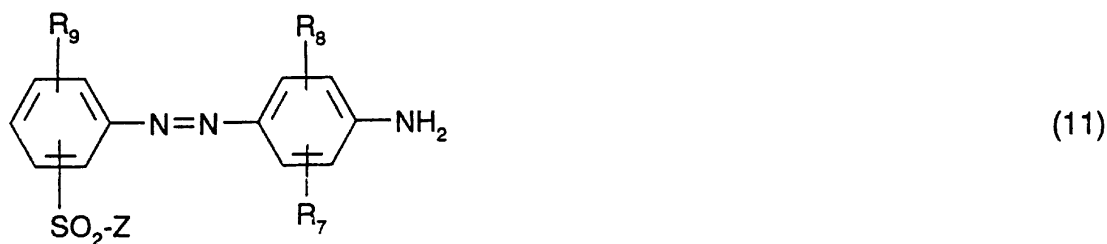
【化 2 8】



50

の化合物に酸性カップリングしたのち、式(11)：

【化29】



10

(上記式中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および Z は、請求項7で定義した意味を有する)の化合物をジアゾ化し、そうして得られたジアゾニウム化合物を、アルカリ性媒体中、先に製造したモノアゾ化合物とカップリングすることを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロース系繊維材料を反応性染料で染色または捺染する方法ならびに新規な反応性染料に関する。

【0002】

【従来の技術】

反応性染料を用いる染色および捺染の実施が、近年、染色および捺染の品質ならびに染色および捺染方法の経済性に対して課されるより厳しい要求を生み出した。この理由のため、塗布ならびに得られる染色および捺染に関して改善された性質を有する新規な方法がなお求められる。

【0003】

今日の染色および捺染は、反応性染料が、十分な直接性を有すると同時に、固着されない染料に関して良好な洗い落とし性を有する方法を要求する。加えて、染色および捺染は、良好な着色収率および高い固着度を有しなければならない。既知の方法は、これらの要件をすべての点で満足させるわけではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、その目的として、繊維材料を染色し、捺染するための、上記品質を高い程度に有する新規な改良された方法を提供する。本新規な方法は、特に、反応性染料の優れた固着収率および秀逸な繊維-染料結合安定性によって際立ち、また、固着されない染料が容易に洗い落とされる。これらの方法はまた、良好な万能の堅ろう性、たとえば耐光堅ろう性および濡れ堅ろう性を有する染色および捺染を製造する。

【0005】

以下さらに詳細に定義する方法により、この目的が実質的に達成されることが判明した。

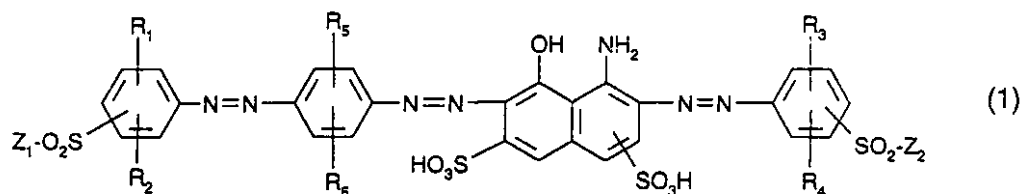
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、次式(1)で示される少なくとも1種の反応性染料を使用することを含む、セルロース系繊維材料を染色または捺染する方法に関する。

【0007】

【化6】



50

【 0 0 0 8 】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ互いに独立して、水素、ハロゲン、スルホ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、
 R_5 および R_6 は、それぞれ互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイドまたは非置換であるか、アルキル部分がヒドロキシル、スルファトもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシによって置換されている $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、
 Z_1 および Z_2 は、それぞれ互いに独立して、ビニルまたは基： $-CH_2-CH_2-U$ であり、
 U は脱離基である。

10

【 0 0 0 9 】

式(1)の反応性染料のスルホ基は、一般に、遊離酸($-SO_3H$)の形態ならびに塩の形態、たとえばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩または有機アミン塩、たとえばナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩または2種以上の異なるカチオンの混合塩、たとえば Na/Li 、 Na/NH_4 または $Na/Li/NH_4$ の混合塩として存在することができる。

【 0 0 1 0 】

$C_1 \sim C_4$ アルキルと定義される R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルまたはイソブチルであることができ、好ましくはメチルである。

20

【 0 0 1 1 】

$C_1 \sim C_4$ アルコキシと定義される R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、たとえば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシまたはイソブトキシであることができ、好ましくはメトキシである。 $C_1 \sim C_4$ アルコキシと定義される R_5 および R_6 は、非置換であってもよいし、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、たとえばメトキシもしくはエトキシ、ヒドロキシまたは好ましくはスルファトによって置換されていてもよい。上述したような基の典型的な例は、 $-O-CH_2CH_2-OH$ および $-O-CH_2CH_2-OSO_3H$ である。

【 0 0 1 2 】

$C_2 \sim C_4$ アルカノイル-アミノと定義される R_5 および R_6 は、好ましくはアセチルアミノまたはプロピオニルアミノであり、より好ましくはアセチルアミノである。

30

【 0 0 1 3 】

ハロゲンと定義される R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、好適にはフルオロ、クロロまたはブロモである。クロロが好ましい。

【 0 0 1 4 】

基： $-CH_2-CH_2-U$ と定義される Z_1 および Z_2 は、脱離基 U 、たとえば $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-SSO_3H$ 、 $-OCO-CH_3$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-OCO-C_6H_5$ 、 $-OSO_2-C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $-OSO_2-N(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_2$ であることができる。 U は、好ましくは式： $-Cl$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-SSO_3H$ 、 $-OCO-CH_3$ 、 $-OCO-C_6H_5$ または $-OPO_3H_2$ の基であり、より好ましくは式： $-Cl$ 、 $-OSO_3H$ または $-OCO-CH_3$ の基であり、特に好ましくは式： $-Cl$ または $-OSO_3H$ の基である。 U は、非常に特に好ましくは式： $-OSO_3H$ の基である。

40

【 0 0 1 5 】

Z_1 および Z_2 は、それぞれ互いに独立して、好ましくはビニル、 $-$ クロロエチル、 $-$ スルファトエチル、 $-$ チオスルファトエチル、 $-$ アセトキシエチルまたは $-$ ホスファトエチルであり、特に好ましくはビニルまたは特に $-$ スルファトエチルである。 Z_1 と Z_2 とは、異なるものでも同じものでもよく、好ましくは同一である。

【 0 0 1 6 】

上記式(1)の反応性染料の式： $-SO_2-Z_1$ および $-SO_2-Z_2$ の基は、好ましくは、アゾ橋に対してパラ位置に結合されている。

【 0 0 1 7 】

50

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ互いに独立して、好ましくは水素、スルホまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、より好ましくは水素またはスルホである。特に重要な R_1 の意味はスルホである。

【0018】

特に好ましくは、 R_1 は水素またはスルホであり、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素である。非常に特に好ましくは、 R_1 はスルホであり、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素である。

【0019】

R_5 および R_6 は、それぞれ互いに独立して、好ましくはハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイドまたは非置換であるか、アルキル部分がヒドロキシル、スルファトもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシによって置換されている $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは、非置換であるか、アルキル部分がヒドロキシル、スルファトもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシによって置換されている $C_1 \sim C_4$ アルコキシである。

10

【0020】

R_5 および R_6 は、特に好ましくは、それぞれ互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは非置換であるか、アルキル部分がスルファトによって置換されている $C_1 \sim C_4$ アルコキシである。

【0021】

R_5 は、好ましくは、非置換であるか、アルキル部分がスルファトによって置換されている $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、より好ましくはメトキシまたは式： $-O-CH_2CH_2-O$ SO_3H の基である。

20

【0022】

R_6 は、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、特にメチルである。

【0023】

好ましい式(1)の反応性染料は、

R_1 が水素またはスルホであり、 R_2 、 R_3 および R_4 が水素であり、

R_5 が、非置換であるか、アルキル部分がスルファト置換されている $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、

R_6 が $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 Z_1 および Z_2 が、それぞれ互いに独立して、ビニルまたは好ましくは基： $-CH_2-CH_2-U$ であり、 U が式： $-OSO_3H$ の基である反応性染料である。

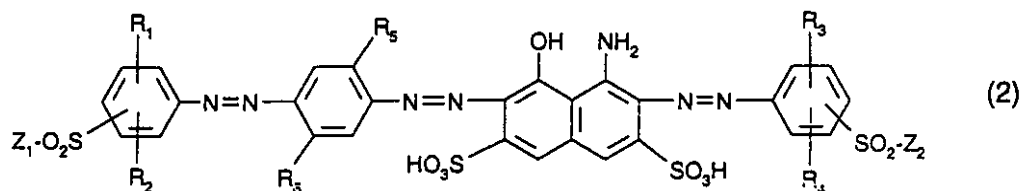
30

【0024】

特に好ましい式(1)の反応性染料は、次式(2)の反応性染料である。

【0025】

【化7】



40

【0026】

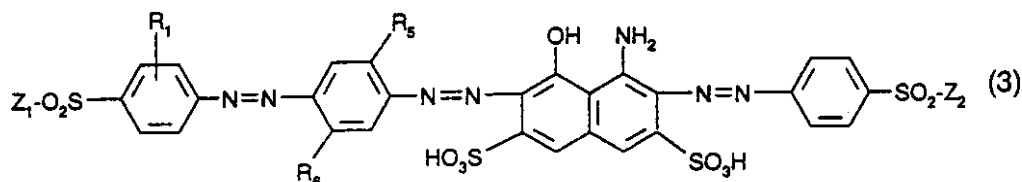
式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 Z_1 および Z_2 は、上記の意味および好ましい意味を有する。

【0027】

非常に特に好ましい式(1)の反応性染料は、次式(3)の反応性染料である。

【0028】

【化8】



【 0 0 2 9 】

式中、 R_1 、 R_5 、 R_6 、 Z_1 および Z_2 は、上記の意味および好ましい意味を有する。これに関連して、 R_1 は、好ましくは水素またはスルホであり、 R_5 は、非置換であるか、アルキル部分がスルファト置換されている $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、 R_6 は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 Z_1 および Z_2 は、それぞれ互いに独立して、ビニルまたは好ましくは基： $-CH_2-CH_2-U$ であり、 U は式： $-OSO_3H$ の基である。 R_5 は、好ましくはメトキシまたは基： $-O-CH_2CH_2-OSO_3H$ であり、 R_6 はメチルである。

【 0 0 3 0 】

本発明の方法は、あらゆる種類のセルロース系繊維材料を染色し、捺染するのに適している。そのようなセルロース系繊維材料の例は、天然セルロース繊維、たとえば綿、リネンおよび大麻ならびにセルロースおよび再生セルロースである。本新規な方法はまた、ブレンド、たとえば綿とポリエステル繊維とのブレンドまたは綿とポリアミド繊維とのブレンド中に存在するセルロース系繊維を染色または捺染するのに適している。本新規な方法は、綿を染色または捺染するのに特に適している。

【 0 0 3 1 】

従来の染色または捺染方法を本新規な方法に用いることができる。水および染料を含有することに加え、染液または捺染ペーストは、さらなる助剤、たとえば湿潤剤、消泡剤、均染剤または繊維材料の性質に影響する薬剤、たとえば柔軟剤、防炎加工剤もしくは汚れ、水および油の忌避剤ならびに硬水軟化剤および天然または合成増粘剤、たとえばアルギネートおよびセルロースエーテル類を含有することができる。

【 0 0 3 2 】

本新規な方法では、染液中の反応性染料の量を、所望の着色力に依存して変えることができる。染色する品物を基準として0.01～10重量%、好ましくは0.01～6重量%の量が普通は有利であることが見いだされた。

【 0 0 3 3 】

染色、特に吸尽(exhaust)法による染色または好ましくはパジング(pad)染色法による染色が本新規な方法に好ましい。

【 0 0 3 4 】

吸尽法による染色は普通、水性媒体中、通常は1:2～1:60、好ましくは1:5～1:20の液比で、20～105、特に40～90、好ましくは40～80の温度で実施する。

【 0 0 3 5 】

パジング染色法による染色は普通、品物を染料水溶液および、必要ならば、染料塩水で含浸することによって実施する。ここでの含浸(pick-up)率は、染色する繊維材料の重量を基準として、たとえば20～150%であり、特に40～120%であり、好ましくは50～100%である。適当ならば、染液がすでに固着アルカリを含有するか、含浸の繊維材料を固着アルカリで処理する。適当なアルカリ金属は、たとえば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ホウ砂、水性アンモニア、トリクロロ酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウムまたはケイ酸ナトリウムと炭酸ナトリウム水溶液との混合物である。水酸化アルカリおよび/または炭酸アルカリ、特に水酸化ナトリウムおよび/または炭酸ナトリウムが好ましい。

【 0 0 3 6 】

固着は、たとえば、熱の作用により、たとえば含浸した繊維材料を、好ましくは飽和蒸気中、たとえば100～120の温度で蒸熱することによって実施することができる。い

10

20

30

40

50

わゆる低温パッドバッチ (cold pad-batch) 法によると、染料をアルカリとともにパッドに適用したのち、室温で数時間、たとえば 3 ~ 40 時間貯蔵することによって固着させる。固着後、必要ならば分散剤を加えながら染色または捺染を徹底的にすすぐ。

【0037】

本新規な方法によって得られる染色および捺染は、良好な固着および良好な均一さによって際立つ。固着度は高く、非固着されない染料は容易に洗い落とすことができ、吸尽度と固着度との差が小さい。すなわち、ソープ損失が小さい。この方法によって得られる染色および捺染は、優れた着色力および高い繊維 - 染料結合安定性、良好な耐光堅ろう性ならびに優れた湿潤堅ろう性、たとえば洗濯、水、海水、クロス染めおよび発汗に対する堅ろう性ならびにひだ付け、アイロン掛けおよび摩擦に対する良好な堅ろう性を有する。

10

【0038】

もう一つの態様において、本発明は、上記式 (1) の少なくとも 1 種の反応性染料 5 ~ 50 重量%を含む濃縮水性配合物に関する。上述の意味および好ましい意味が式 (1) の反応性染料に当てはまる。

【0039】

本新規な水性配合物は、式 (1) の少なくとも 1 種の反応性染料を好ましくは 5 ~ 40 重量%、より好ましくは 10 ~ 40 重量%、もっとも好ましくは 10 ~ 30 重量%含む。

【0040】

配合物は、好ましくは 3 ~ 8、より好ましくは 3 ~ 7、もっとも好ましくは 4 ~ 7 の pH に調節する。pH は、緩衝剤により、たとえばポリリン酸塩またはリン酸水素 / 二水素緩衝剤の添加によって調節する。挙げるべき他の緩衝剤は、酢酸ナトリウムまたは酢酸カリウム、シュウ酸ナトリウムまたはシュウ酸カリウムおよびホウ酸ナトリウムならびにそれらの混合物である。

20

【0041】

加えて、配合物は、染料の水溶性を改善する成分、たとえば - カプロラクタムまたは N - メチルピロリドンを含むことができる。これらの成分は通常、配合物の総重量を基準として 0.1 ~ 30 重量%の量で使用される。

【0042】

配合物はまた、それらの性質を改善する助剤、たとえば界面活性剤、抑泡剤、凍結防止剤または制カビ剤および / もしくは制菌剤を含むことができる。これらの助剤は通常、少量、たとえば約 1 ~ 10 g/l の量で含まれる。

30

【0043】

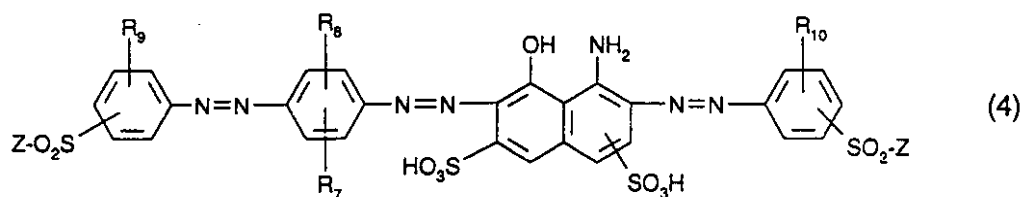
本発明の配合物は、長期にわたり貯蔵安定性であり、低粘度であり、特に、上述した染色方法に使用することができる。

【0044】

本発明はまた、次式 (4) の反応性染料に関する。

【0045】

【化 9】



40

【0046】

式中、R₇、R₉およびR₁₀は、それぞれ互いに独立して、水素、C₁ ~ C₄アルキル、C₁ ~ C₄アルコキシまたはハロゲンであり、

R₈は、ヒドロキシ置換またはスルファト置換C₁ ~ C₄アルコキシであり、

Zは、ビニル、-スルファトエチル、-クロロエチルまたは-アセトキシエチルで

50

ある。

【 0 0 4 7 】

R₇、R₉およびR₁₀は、それぞれ互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、たとえばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、C₁～C₄アルコキシ、たとえばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシまたはハロゲン、たとえばフルオロ、ブロモもしくは好ましくはクロロである。R₇は、好ましくはC₁～C₄アルキルであり、特にメチルであり、R₉およびR₁₀は、好ましくはそれぞれ水素である。

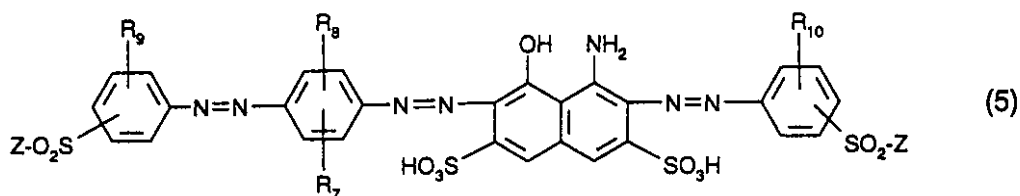
【 0 0 4 8 】

また、本発明の好ましい染料は、次式(5)の染料である。

【 0 0 4 9 】

10

【 化 1 0 】



【 0 0 5 0 】

式中、R₇、R₈、R₉、R₁₀およびZは、式(4)に関して定義した意味および好ましい意味を有する。

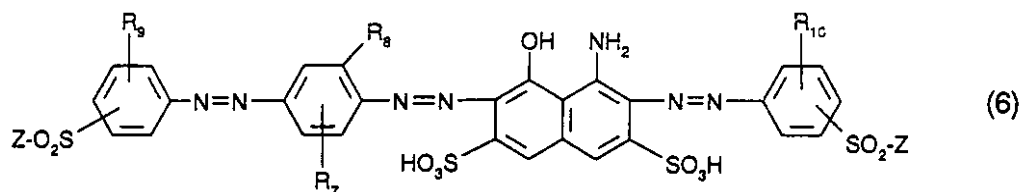
20

【 0 0 5 1 】

本発明の特に好ましい染料は、次式(6)の染料である。

【 0 0 5 2 】

【 化 1 1 】



30

【 0 0 5 3 】

式中、R₇、R₈、R₉、R₁₀およびZは、式(4)に関して定義した意味および好ましい意味を有する。

【 0 0 5 4 】

非常に特に好ましい染料は、R₉およびR₁₀が水素である式(4)、(5)および(6)の染料である。

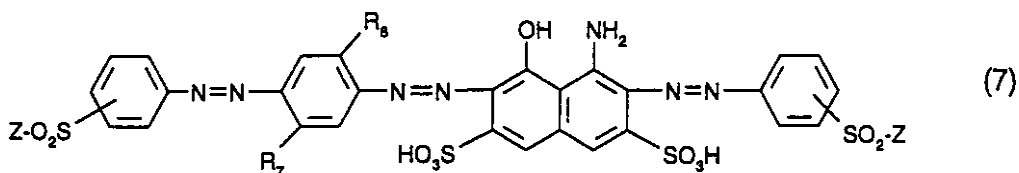
【 0 0 5 5 】

重要な染料は、次式(7)の染料である。

【 0 0 5 6 】

40

【 化 1 2 】



【 0 0 5 7 】

式中、R₇は、C₁～C₄アルキル、特にメチルであり、R₈は、ヒドロキシ置換またはスルファト置換C₁～C₄アルコキシ、特に -スルファトエトキシであり、Zは、ビニル、

50

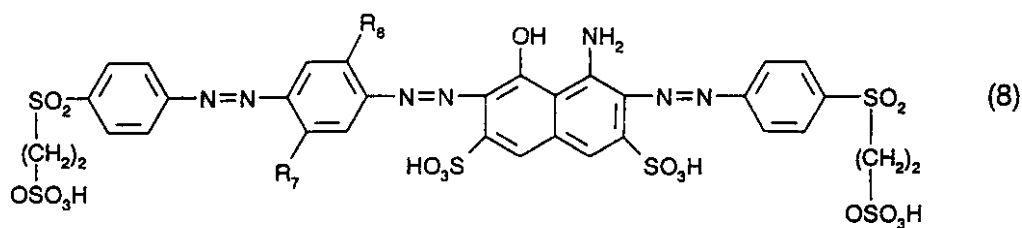
- クロロエチルまたは - スルファトエチルである。

【 0 0 5 8 】

特に重要な染料は、次式 (8) の染料である。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 6 0 】

式中、 R_7 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、特にメチルであり、 R_8 は、スルファト置換 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、好ましくは - スルファトエトキシである。

【 0 0 6 1 】

非常に特に重要な染料は、 R_7 がメチルであり、 R_8 が - スルファトエトキシである式 (8) の染料である。

【 0 0 6 2 】

本発明はまた、式 (4) の染料を調製する方法であって、まず、式 (9) :

【 0 0 6 3 】

【 化 1 4 】



30

【 0 0 6 4 】

の化合物をジアゾ化し、それを、式 (1 0) :

【 0 0 6 5 】

【 化 1 5 】



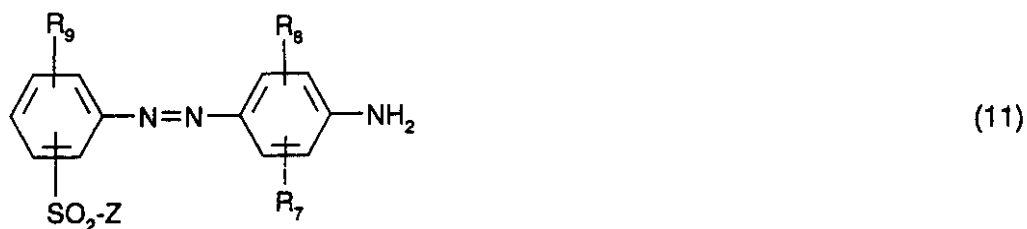
40

【 0 0 6 6 】

の化合物に酸性カップリングしたのち、式 (1 1) :

【 0 0 6 7 】

【 化 1 6 】



【 0 0 6 8 】

の化合物をジアゾ化し、そうして得られたジアゾニウム化合物を、アルカリ性媒体中、先に製造したモノアゾ化合物とカップリングすることを含む方法に関する（上記式中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および Z は、式（４）に関して定義した意味を有する）。 10

【 0 0 6 9 】

式（９）、（１０）および（１１）の化合物は、そのものは既知であるか、既知の化合物と同様にして調製することができる。

【 0 0 7 0 】

式（１１）の化合物は、式（１２）：

【 0 0 7 1 】

【 化 1 7 】



【 0 0 7 2 】

の化合物をジアゾ化し、そうして得られたジアゾニウム化合物を、式（１３）：

【 0 0 7 3 】

【 化 1 8 】



【 0 0 7 4 】

の化合物とカップリングすることによって得られる。式（１２）および（１３）中、 R_7 、 R_8 、 R_9 および Z は、式（４）に関して定義した意味を有する。

【 0 0 7 5 】

式（９）および（１２）の典型的な例は、４ - (- スルファトエチルスルホニル) アニリンである。式（１０）の化合物の典型的な例は、 H 酸および K 酸である。式（１３）の化合物の代表例は、２ - (- ヒドロキシエトキシ) - ５ - メチルアニリンおよび２ - (- スルファトエトキシ) - ５ - メチルアニリンである。

【 0 0 7 6 】

ジアゾ成分またはジアゾ化性アミノ基を含有する中間体のジアゾ化は通常、鉍酸水溶液中、低温で、硝酸の作用によって実施する。カップリング成分へのカップリングは、強酸性、中性から弱アルカリ性の pH 値で実施する。

【 0 0 7 7 】

式（１）の上記反応性染料は、式（４）の反応性染料の調製方法と同様にして得ることが 50

できる。

【 0 0 7 8 】

式 (4) の反応性染料はまた、上記繊維材料を染色または捺染するために、互いどうしの混合物または他の反応性染料もしくは非反応性染料、たとえば酸性染料もしくは分散染料との混合物で使用する事ができる。

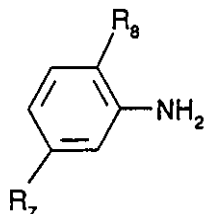
【 0 0 7 9 】

本発明は、そのもう一つの態様で、 R_8 がスルファトアルコキシ、特に - スルファトエトキシである式 (1 3) の中間体に関する。好ましい中間体は、次式 (1 4) の中間体である。

【 0 0 8 0 】

10

【 化 1 9 】



(14)

【 0 0 8 1 】

式中、 R_7 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、特にメチルであり、 R_8 は、スルファトアルコキシ、特に - スルファトエトキシである。

20

【 0 0 8 2 】

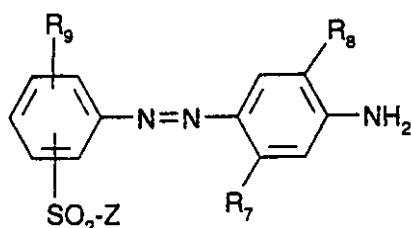
本発明はまた、 R_7 、 R_8 、 R_9 および Z が、式 (4) に関して定義した意味および好ましい意味を有する式 (1 1) の中間体に関する。

【 0 0 8 3 】

好ましい中間体は、次式 (1 5) の中間体である。

【 0 0 8 4 】

【 化 2 0 】



(15)

30

【 0 0 8 5 】

式中、 R_7 、 R_8 、 R_9 および Z は、所与の意味および好ましい意味を有する。式 (1 5) の R_9 は好ましくは水素である。基：- SO_2 - Z は、好ましくは、アゾ基に対してパラ位置に結合している。

【 0 0 8 6 】

40

式 (4) の新規な反応性染料のスルホ基は、一般に、遊離酸 (- SO_3H) の形態ならびに塩の形態、たとえばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩もしくはアンモニウム塩または有機アミン塩、たとえばナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩もしくはアンモニウム塩、トリエタノールアミン塩または2種以上の異なるカチオンの混合塩、たとえば Na / Li 、 Na / NH_4 もしくは $Na / Li / NH_4$ の混合塩として存在することができる。

【 0 0 8 7 】

式 (4) の反応性染料は、非常に広い範囲の材料、たとえば絹、皮革、羊毛、ポリアミド繊維およびポリウレタン類、特にすべての種類のセルロース系繊維材料を染色および捺染するのに適している。このような繊維材料には、たとえば、天然セルロース繊維、たとえば綿、リネンおよび大麻ならびにセルロースおよび再生セルロース、たとえばビスコース

50

およびモーダル (modal) 繊維ならびにそれらの綿とのブレンドがある。式 (4) の反応性染料はまた、ブレンド、たとえば綿とポリアミド繊維または特にポリエステル繊維とのブレンド中に存在するヒドロキシ基含有繊維を染色または捺染するのに適している。

【0088】

本新規な反応性染料は、異なる方法で、好ましくは染料水溶液および捺染ペーストの形態で繊維材料に適用し、固着させることができる。本新規な反応性染料は、吸尽法およびパジング染色法による染色に適している。式 (4) の反応性染料は、上述した新規な染色もしくは捺染法ならびに新規な濃縮水性配合物に特に適している。

【0089】

式 (4) の反応性染料は、高い反応性、良好な固着および優れた固着によって際立つ。したがって、これらの染料は、吸尽法により、低い染色温度で適用することができ、パジング蒸熱法で使用する場合には短い蒸熱時間しか要らない。固着度は高く、非固着させない染料は容易に洗い落とすことができる。吸尽度と固着度との差は顕著に小さい。すなわち、ソープ損失が非常に小さい。式 (4) の反応性染料はまた、特に綿に捺染するのに特に適しており、また、室素含有繊維、たとえば羊毛、絹または羊毛もしくは絹を含むブレンドを捺染するのに特に適している。

【0090】

式 (4) の新規な反応性染料によって得られる染色および捺染は、酸性範囲およびアルカリ性範囲の両方で優れた着色力および優れた繊維 - 染料結合安定性を有し、また、良好な耐光堅ろう性ならびに優れた湿潤堅ろう性、たとえば洗濯、水、海水、クロス染めおよび発汗に対する堅ろう性ならびにひだ付け、アイロン掛けおよび摩擦に対する良好な堅ろう性を有する。

【0091】

以下の実施例によって本発明を例示する。別記しない限り、温度は摂氏度であり、部および%は重量基準である。容量部に対する重量部の比率は、リットルに対するキログラムの比率と同様である。

【0092】

【実施例】

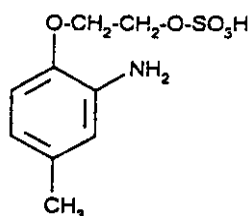
実施例 1

第一の発色団成分の調製

硫酸 (100%) 588.5 部を容器に入れ、温度が 30 を超えないよう、2 - (ヒドロキシエトキシ) - 5 - メチルアニリン 167.2 部を加えた。この混合物を 30 で 4 時間攪拌したのち、氷 / 水の混合物にゆっくりと加えると、遊離酸の形態で式 (100) に対応する化合物が得られた。

【0093】

【化 21】



(100)

【0094】

4 - (- スルファトエチルスルホニル) アニリン 120 部を水 225 部中でスラリーにしたのち、30% NaOH 溶液 52.5 部で溶解した。この溶液を氷 450 部に加え、32% 塩酸 103 部を注加した。続いて、亜硝酸ナトリウム溶液 (4N) 104 部を 0 ~ 5 で 30 分間かけて滴下し、混合物を 15 分間攪拌した。こうして得られたジアゾ懸濁液を、次のようにして、式 (100) の化合物にカップリングした。

【0095】

10

20

30

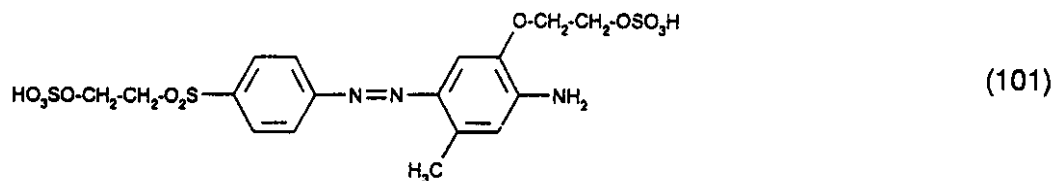
40

50

式(100)の化合物99.0部を水500部とでスラリーにした。その間、30%NaOH溶液でpHを5に調節し、温度を0~5に維持した。ジアゾ懸濁液を加え、NaOH(2N)でpHを5に調節すると、遊離酸の形態で次式に対応する染料が良好な収率で得られた。

【0096】

【化22】



10

【0097】

式(101)の染料をカリウム塩として単離した。

【0098】

第二の発色団成分の調製

4-(4-スルファトエチルスルホニル)アニリン15部を水75部中でスラリーにしたのち、30%NaOH溶液6.7部で溶解した。この溶液を氷30部に加え、32%塩酸14部を注加した。続いて、亜硝酸ナトリウム溶液(4N)13.2部を10で45分間かけて滴下し、15分間攪拌した。こうして得られたジアゾ懸濁液を、次のようにして

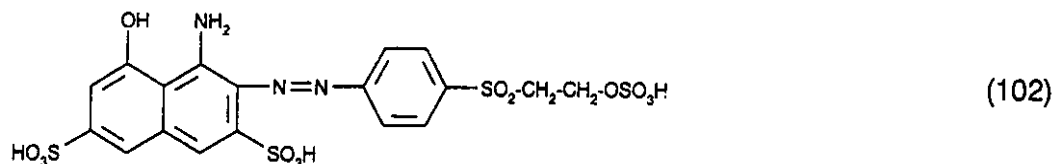
20

【0099】

H酸16.0部を水55部中でスラリーにし、10分間かけてジアゾ懸濁液に加えた。この混合物を10~15で3時間攪拌すると、遊離酸の形態で式(102)に対応する染料のモノアゾ懸濁液が得られた。

【0100】

【化23】



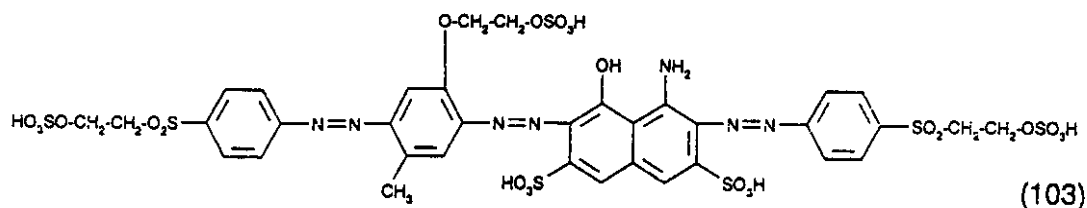
30

【0101】

2種の発色団成分(101)および(102)からの次式(103)の染料の調製

【0102】

【化24】



40

【0103】

式(101)の化合物28.3部を水200部中でスラリーにしたのち、32%塩酸11部を注加し、30に加熱した。続いて、亜硝酸ナトリウム溶液(4N)13.2部を30で45分間かけて加えた。NaOH(2N)でpHを7.5に調節しながら、式(102)の染料のモノアゾ懸濁液をこのジアゾ懸濁液に加えた。混合物を数時間攪拌したのち、生成物を逆浸透によって脱塩し、凍結乾燥させると、遊離酸の形態で式(103)に対

50

応し、綿をオリーブ緑の色合いに染める染料が得られた（最大吸収波長 λ_{\max} : 628 nm）。

【0104】

実施例 2

第一の発色団成分の調製

2 - スルホ - 4 - (- スルファトエチルスルホニル) アニリン 41 部を水 80 部および氷 50 部中でスラリーにしたのち、32%塩酸 25 部を約 15 でこのスラリーに加えた。続いて、28%亜硝酸ナトリウム溶液 29 部を約 25 で 40 分間かけて滴下し、反応混合物を攪拌した。

【0105】

こうして得られたジアゾ懸濁液を、次のようにして、3 - アミノ - 4 - メトキシトルエンにカップリングした。

【0106】

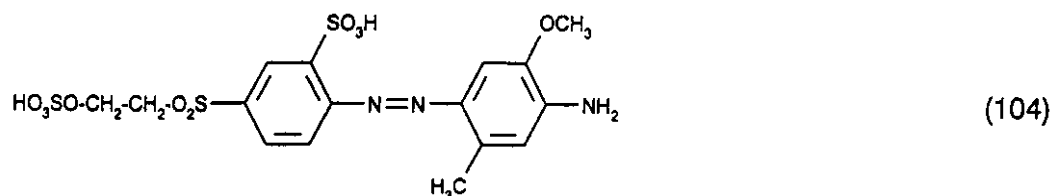
3 - アミノ - 4 - メトキシトルエン 15 部を水 100 部中でスラリーにし、この混合物を pH4 に調節した。

【0107】

上記のようにして得たジアゾ懸濁液を加え、NaOH (2N) で pH を 4 に調節すると、遊離酸の形態で次式に対応する染料が得られた。

【0108】

【化 25】



【0109】

式 (104) の染料をカリウム塩として単離した。

【0110】

第二の発色団成分の調製

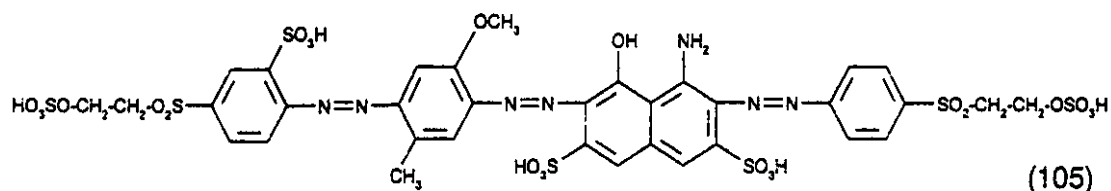
実施例 1 に記載のようにして、式 (102) の染料の調製を実施した。

【0111】

次式 (105) の染料の調製

【0112】

【化 26】



【0113】

式 (104) の化合物 26 部を水 300 部中でスラリーにし、28%亜硝酸ナトリウム溶液 13 部を 20 で加え、32%塩酸 10 部を 1 時間かけてこの混合物に加え、攪拌した。

【0114】

氷の添加によって式 (102) の染料のモノアゾ懸濁液の温度を 0 に調節し、リン酸水素二ナトリウムおよび NaOH (30%) の溶液の添加によって pH を 7.5 に調節した。

上記pHを一定に維持しながら、上記のようにして得られたジアゾ懸濁液を1時間かけてこの混合物に加え、pH7.5で攪拌を数時間継続した。その後、生成物を逆浸透によって脱塩し、凍結乾燥させると、遊離酸の形態で式(105)に対応し、綿をオリーブ緑の色合いに染める染料が得られた(最大吸収波長 λ_{\max} : 666 nm)。

【0115】

染色教示I

実施例1で得られた反応性染料2部を水400部に溶解した。この溶液に対し、塩化ナトリウム53g/lを含有する溶液1,500部を加えた。綿布100部を40℃でこの染浴に入れ、45分後、水酸化ナトリウム16g/lおよび焼成炭酸ナトリウム20gを含有する溶液100部を加えた。そして、染色した品物をすすぎ、非イオン系洗浄剤を用いて沸騰状態で15分間ソーピングし、再度すすぎ、乾燥させた。

10

【0116】

染色教示II

実施例2で得られた反応性染料1部を水400部に溶解した。この溶液に対し、塩化ナトリウム30g/lを含有する溶液600部を加えた。綿布100部を60℃でこの染浴に入れ、45分後、焼成炭酸ナトリウム10g/lを加えた。染色を60℃でさらに45分間継続したのち、染色した品物をすすぎ、非イオン系洗浄剤を用いて沸騰状態で15分間ソーピングし、再度すすぎ、乾燥させた。

【0117】

染色教示III

実施例2で得られた反応性染料5部を水50部に溶解した。この溶液に対し、水酸化ナトリウム(36ボーメ度)15ml/lおよびケイ酸ナトリウム(38ボーメ度)70ml/lを含有する溶液50部を加えた。このようにして得られた溶液で綿布をパッド染色してその重量を70%増大させたのち、ロールに巻き取った。この状態で綿布を室温で10時間貯蔵した。そして、染色した布をすすぎ、非イオン系洗浄剤を用いて沸騰状態で15分間ソーピングし、再度すすぎ、乾燥させた。

20

【0118】

染色教示IV

実施例2で得られた反応性染料5部を、m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部、塩化ナトリウム6部および炭酸ナトリウム1部とともに水100部に溶解した。このようにして得られた溶液で綿布を含浸してその重量を75%増大させた。次に、染色を100~102℃で90秒間蒸熱したのち、染色した布をすすぎ、非イオン系洗浄剤の0.3%沸騰溶液を用いて15分間ソーピングし、再度すすぎ、乾燥させた。

30

【0119】

染色教示V

実施例2で得られた反応性染料5部をm-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部とともに水100部に溶解した。このようにして得られた溶液で綿布を含浸してその重量を75%増大させたのち、乾燥させた。この布を、水酸化ナトリウム(36ボーメ度)15ml/lおよび塩化ナトリウム250g/lを含有する25℃の溶液で含浸したのち、布を、その重量増が75%になるまで摘んだ。次に、染色を100~102℃で60秒間蒸熱し、すすぎ、非イオン系洗浄剤の0.3%沸騰溶液を用いて15分間ソーピングし、再度すすぎ、乾燥させた。

40

【0120】

捺染教示

実施例1で得られた反応性染料3部を、高速で攪拌しながら、5%アルギン酸ナトリウム50部、水27.8部、尿素20部、m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム1部および炭酸水素ナトリウム1.2部を含有する増粘素材100部中に分散させた。こうして得られた捺染ペーストで綿布を捺染した。それによって得られた捺染布を乾燥させたのち、飽和蒸気中102℃で2分間蒸熱した。次に、捺染布をすすぎ、必要ならば沸騰状態でソーピングし、再度すすぎ、続いて乾燥させた。

50

フロントページの続き

- (72)発明者 エドモン ルールマン
フランス国 6 8 3 0 0 サン - ルイ リュ デュ ブッシュヴィラー 1
- (72)発明者 アタナシオス ツィカス
スイス国 4 1 3 3 プラッテルン ウンタラー リューチェッテンヴェーク 3 6
- (72)発明者 ヘルベルト クリエル
ドイツ連邦共和国 7 9 5 8 8 エフリンゲン - キルヒェン バーンホーフシュトラッセ 3 2 /
1

審査官 太田 千香子

- (56)参考文献 特開昭 6 3 - 3 0 9 5 6 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C09B 62/513

D06P 1/384

D06P 3/66

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)