

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410077027.7

[51] Int. Cl.

C09B 62/25 (2006.01)

C09B 67/24 (2006.01)

D06P 1/382 (2006.01)

D06P 3/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100365073C

[22] 申请日 2004.9.9

[21] 申请号 200410077027.7

[30] 优先权

[32] 2003.9.12 [33] GB [31] 0321437.6

[73] 专利权人 德意志戴斯达纺织品及染料两合公司

地址 联邦德国法兰克福

[72] 发明人 维尔纳·鲁斯

瓦伦·詹姆斯·埃伯纳泽

安托尼·劳伦斯

[56] 参考文献

GB - A - 2331757 1999.6.2

WO - A1 - 9921922 1999.5.6

GB - A - 854432 1960.11.16

US - B1 - 6319290 2001.11.20

审查员 姚 云

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 杨 青

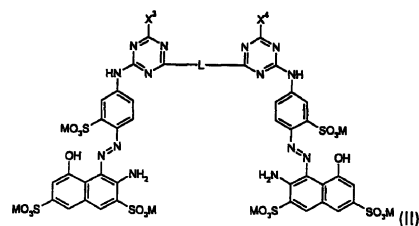
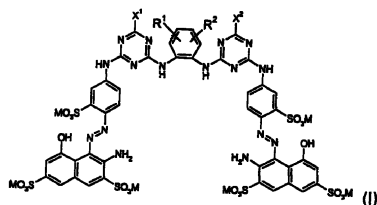
权利要求书 4 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

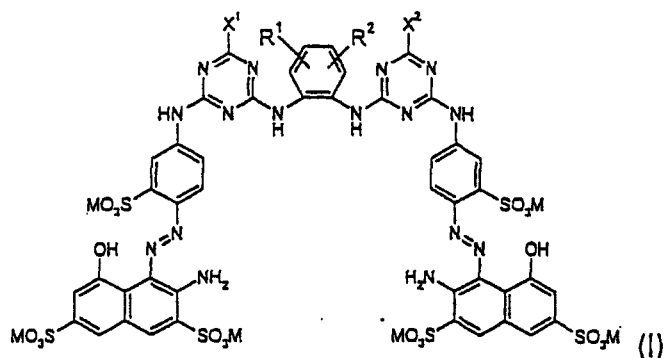
高耐光牢度的活性红色染料

[57] 摘要

本发明涉及式(I)染料,其中R¹为H或(C₁-C₄)-烷基;R²为H或(C₁-C₄)-烷基;X¹和X²各自独立地为不稳定的原子或基团;以及M为H、碱金属、铵离子或当量的碱土金属,其中不包括R¹和R²为H的化合物;涉及式(I)染料与式(II)染料的混合物,其中X³和X⁴各自独立地为不稳定的原子或基团;L为有机连接基团;以及M为^H、碱金属、铵离子、或当量的碱土金属;涉及所述染料和所述染料混合物的制备方法以及所述染料和所述染料混合物在对含羟基和/或含甲酰胺基的纤维材料染色和印花中的应用。



1. 式 (I) 染料,



其中,

R^1 为 H 或 (C_1-C_4) -烷基;

R^2 为 H 或 (C_1-C_4) -烷基;

X^1 和 X^2 各自独立地为卤素; 和

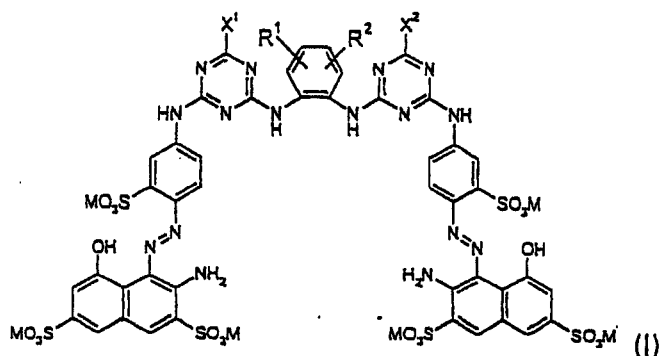
M 为 H、碱金属、铵离子或当量的碱土金属,

其中不包括 R^1 和 R^2 为 H 的化合物。

2. 权利要求 1 的染料, 其中 R^1 为 H、 R^2 为甲基或 R^1 和 R^2 都为甲基, X^1 和 X^2 都为氯, 以及 M 为 H、钠或钾。

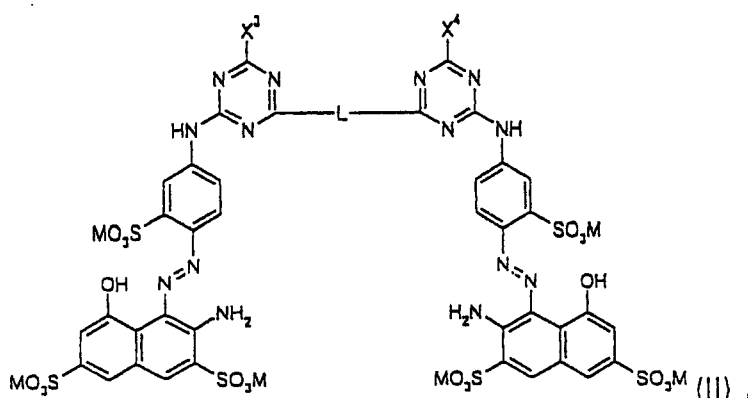
3. 一种染料混合物, 其包括:

(a) 一种或多种式 (I) 染料



式(I)中的 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 和 M 同权利要求 1 中的定义; 和

(b) 一种或多种式 (II) 染料



其中,

X^3 和 X^4 各自独立地为卤素;

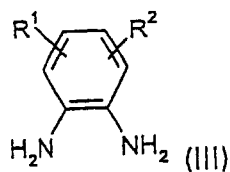
L 衍生自氨基乙基哌嗪、哌嗪、2-甲基哌嗪、乙二胺、N-甲基乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、丙二胺、N-甲基丙二胺、N,N'-二甲基丙二胺、2-甲基丙二胺、2,2-二甲基丙二胺、1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、1,4-苯二胺或 2-氨基乙硫醇; 和 M 为 H、碱金属、铵离子、或当量的碱土金属。

4. 权利要求 3 的染料混合物, 其中在式 (II) 染料中, X^3 和 X^4 都为氯, L 衍生自氨基乙基哌嗪或乙二胺, 以及 M 为 H、钠或钾。

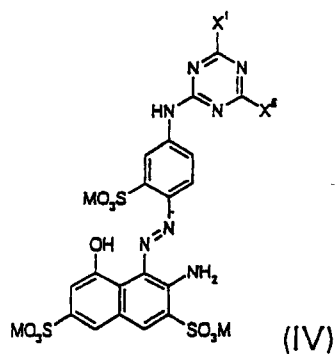
5. 权利要求 3 到 4 中任一项的染料混合物, 其中所述染料混合物以染料 (I) 和 (II) 的重量计包含 50 到 95 重量%的一种或多种式 (I) 染料和 5 到 50 重量%的一种或多种式 (II) 染料。

6. 权利要求 3 到 4 中任一项的染料混合物, 其中所述染料混合物以染料 (I) 和 (II) 的重量计包含 70 到 95 重量%的一种或多种式 (I) 染料和 5 到 30 重量%的一种或多种式 (II) 染料。

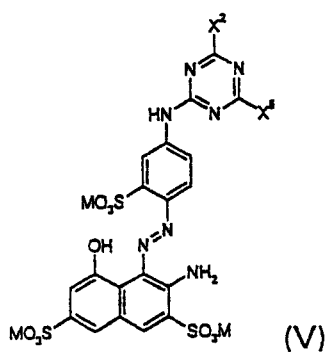
7. 权利要求 1 的式 I 染料的制备方法, 其中通过使式 (III) 邻苯二胺与式 (IV) 化合物以及与式 (V) 化合物反应制备所述染料,



其中 R^1 和 R^2 同权利要求 1 中的定义，



其中 X^1 和 M 同权利要求 1 中的定义， X^5 为氯，

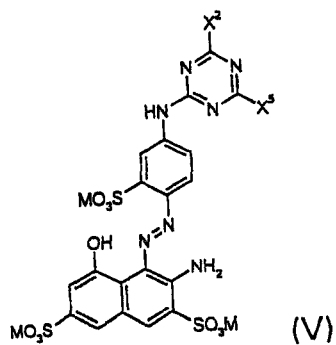
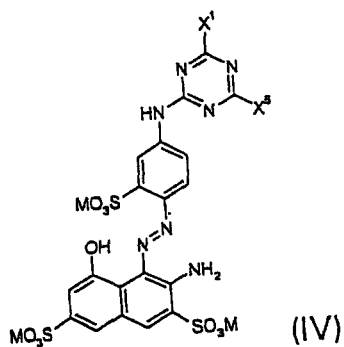
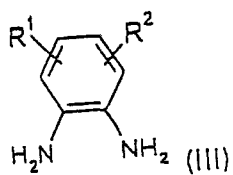


其中 X^2 和 M 同权利要求 1 中的定义， X^5 如上定义。

8. 权利要求 3 的染料混合物的制备方法，其中

a) 通过以所需比例将固体形式或水溶液形式的式 (I) 和 (II) 的各染料机械混和制备所述染料混合物，或

b) 使用式 (III)、(IV)、(V) 的化合物



和式 H-L-H 化合物的适当混合物通过常规缩合反应合成制备所述染料混合物，其中式 (III)、(IV)、(V) 的化合物同权利要求 7 中的定义，L 同权利要求 3 中的定义。

9. 对含羟基和/或含甲酰胺基的纤维材料染色和印花的方法，其中使用了权利要求 1 或 2 的式 (I) 染料或权利要求 3 到 6 中任一项的染料混合物。

高耐光牢度的活性红色染料

技术领域

本发明涉及纤维活性染料领域。

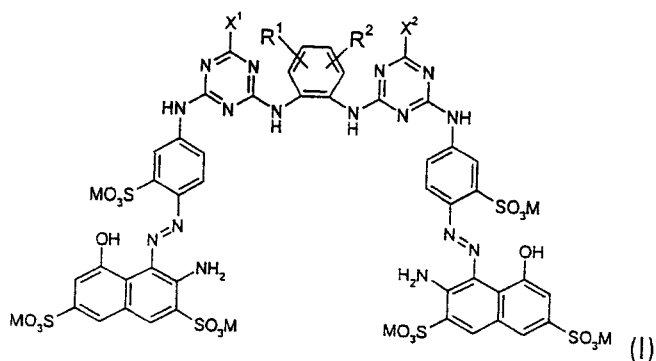
背景技术

包含通过苯二胺连接单元连接生色团的染料从文献已知并且在例如 GB-A 2,331,757 中有所描述。

发明内容

本发明的发明人惊讶地发现使用苯环被取代的邻苯二胺型连接单元连接两个生色团时得到的染料特别适合纤维素或其它亲核性纤维在浸染条件下的高热染色 (70-95℃)。这些染料表现出高耐光牢度、高耐汗渍耐光牢度、良好的染着性和在盐溶液中的良好溶解性。例如，它们的染着性和在盐溶液中的溶解性令人惊讶地比 GB-A2,331,757 中表 1 的染料 5 高。

本发明要求保护式 (I) 染料，



其中，

R^1 为 H 或 (C_1-C_4) -烷基；

R^2 为 H 或 (C_1-C_4) -烷基；

X^1 和 X^2 各自独立地为不稳定的原子或基团；和
 M 为 H、碱金属、铵离子或当量的碱土金属，
 其中不包括 R^1 和 R^2 为 H 的化合物。

R^1 和 R^2 可为直链或支链的，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基。优选地， R^1 为 H 和 R^2 为甲基，或 R^1 和 R^2 都为甲基。

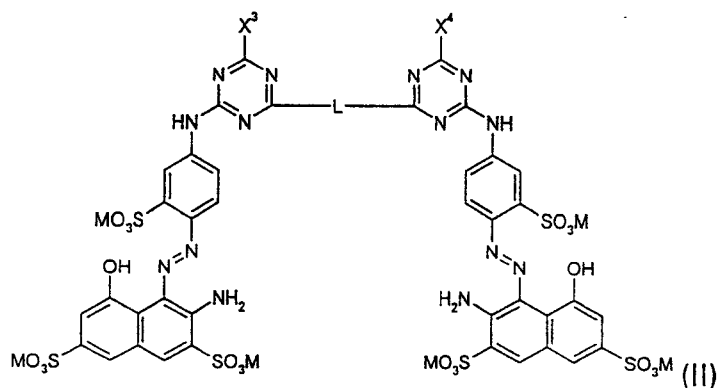
X^1 和 X^2 独立地优选为卤素，如氟、氯和溴，特别优选氯。

M 优选为 H、钠或钾。

在式 (I) 的优选染料中， R^1 为 H、 R^2 为甲基或 R^1 和 R^2 都为甲基， X^1 和 X^2 都为氯，以及 M 为 H、钠或钾。

本发明另外要求保护染料混合物，其包括：

- (a) 一种或多种式 (I) 染料，和
- (b) 一种或多种式 (II) 染料



其中，

X^3 和 X^4 各自独立地为不稳定的原子或基团；
 L 为有机连接基团；和
 M 同以上定义。

X^3 和 X^4 独立地优选为卤素，如氟、氯和溴，特别优选氯。

L 优选衍生自氨基乙基哌嗪、哌嗪、2-甲基哌嗪、乙二胺、N-甲基乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、丙二胺 (propylenediamine)、N-甲基丙二胺、N,N'-二甲基丙二胺、2-甲基丙二胺、2,2-二甲基丙二胺、1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、1,4-苯二胺或 2-氨基乙硫醇。

在式 (II) 的优选染料中, X^3 和 X^4 都为氯, L 衍生自氨基乙基哌嗪或乙二胺, 以及 M 为 H、钠或钾。

本发明的染料混合物以染料 (I) 和 (II) 的重量计优选包含 50-95 重量%的一种或多种式 (I) 染料和 5-50 重量%的一种或多种式 (II) 染料。

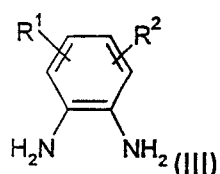
本发明的染料混合物以染料 (I) 和 (II) 的重量计特别优选包含 70-95 重量%的一种或多种式 (I) 染料和 5-30 重量%的一种或多种式 (II) 染料。

本发明的染料和染料混合物可作为固体或液体 (溶解) 形式的制剂存在。在固体形式中, 它们通常包含水溶性制剂特别是纤维活性染料中常用的电解质盐, 如氯化钠、氯化钾和硫酸钠; 和市售染料中常用的助剂, 如能够使水溶液的 pH 值为 3 到 7 的缓冲物质, 如乙酸钠、硼酸钠、碳酸氢钠、柠檬酸钠磷酸二氢钠和磷酸氢二钠; 少量的干燥剂; 或如果它们以液体、水溶液形式 (包括常用于印花浆中的增稠剂) 存在, 还含有确保这些制剂性能的物质如防霉剂。

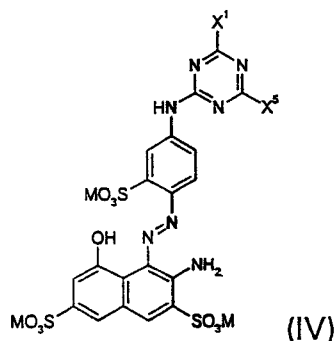
通常, 本发明的染料和染料混合物作为染料粉末存在, 其以染料粉末或制剂计包含 10 到 80 重量%的强度标准化无色稀电解质盐, 如上所提及的那些。这些染料粉末可另外包含以染料粉末计最多为 10% 的前述缓冲物质。如果本发明的染料和染料混合物以水溶液形式存在, 则这些水溶液的总染料含量最多约为 50 重量%, 例如约 5 到 50

重量%，这些水溶液的电解质盐含量以水溶液计将优选低于 10 重量%。水溶液（液体制剂）可包括的前述缓冲物质的量通常最多为 10 重量%，如 0.1 到 10 重量%，优选最多为 4 重量%，特别是 2 到 4 重量%。

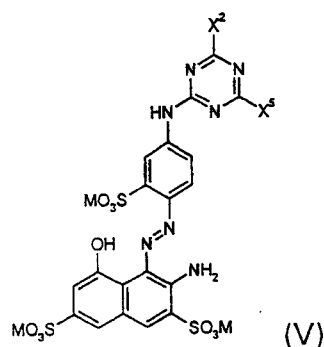
式 I 染料可通过例如式 (III) 邻苯二胺与式 (IV) 化合物以及与式 V 的化合物反应制备，



其中 R^1 和 R^2 同以上的定义，



其中 X^1 和 M 同以上定义， X^5 为能够与胺反应的不稳定原子或基团，优选为氯，



其中 X^2 、 X^5 和 M 同以上的定义。

通常，一摩尔的式 III 的化合物与一摩尔的式 IV 的化合物以及¹与一摩尔的式 V 的化合物以本领域技术人员已知的方式反应。 X^1 和 X^2 通常相同，在这种情况下，一摩尔的式 III 的化合物与两摩尔的式 IV

或 V 的化合物反应。

式 III、IV 和 V 的化合物为已知的，或可容易地由本领域技术人员通过本身已知的方法制备。

式 (II) 染料为已知的并在例如 GB 2,331,757 中描述。它们可按照引用文献中的描述制备或以类似于以上给出的用于制备式 (I) 染料的方法制备。

本发明的染料混合物可以以常规方式获得，例如以所需比例将固体形式或水溶液形式的式 (I) 和 (II) 的各染料机械混和得到。可选择地，它们可通过使用式 (III)、(IV)、(V) 和式 H-L-H (其中 L 同以上定义) 化合物的适当混合物以本领域技术人员熟知的方式和所需比例以常规的缩合反应合成获得。

因此，例如，4 摩尔的式 (IV) 化合物与 1 摩尔的式 (III) 的化合物及 1 摩尔的式 H-L-H 的化合物的反应得到本发明的混合物，为 1 摩尔的式 (I) 染料和 1 摩尔的式 (II) 染料。优选以一锅法进行该反应。

本发明的染料和染料混合物适用于通过纤维活性染料领域中数次描述的施用和固色方法对含羟基和/或含甲酰胺基的纤维材料染色和印花。他们提供特别明亮、特别浓的和经济的色调。当这些染料用于浸染纤维素质时，它们特别能够表现出优异的性能，包括染着性、水溶性、耐光牢度、洗净性及对工艺变量的坚固性。它们还与设计用于高温 (80-100℃) 施用于纤维素织物的类似染料完全相容，并从而使用短的施用时间产生可高度重现的施用方法。

因此，本发明还提供本发明的染料和染料混合物在对含羟基和/或含甲酰胺基的纤维材料染色和印花中的应用，以及提供分别使用本

发明的染料和染料混合物对这些材料染色和印花的方法。通常，染料和染料混合物以溶解形式被施用于底物上并通过碱或加热作用或两者共同作用使其固着在纤维上。

含羟基的材料为天然的和合成的含羟基材料，如包括纸形式的纤维素纤维材料，或其再生产品及聚乙烯醇。纤维素纤维材料优选为棉，但也可为其天然植物纤维，如亚麻、大麻、黄麻和苧麻纤维。再生纤维素纤维材料为例如粘胶短丝和粘胶长丝。

含甲酰胺基的材料为如合成的或天然的聚酰胺和聚氨基甲酸酯，特别是纤维形式，如羊毛和其它动物毛发、丝、皮革、尼龙-6,6、尼龙-6、尼龙-11、和尼龙-4。

通常通过已知的通过纤维活性染料施用技术对纤维材料染色和印花的方法施用本发明的染料和染料混合物。本发明的染料和染料混合物与设计用于高温（80-100℃）施用的类似染料高度相容，并可有利地用于浸染方法中。

类似地，纤维素纤维的常规印花技术，其可以以单一阶段进行，如通过用包含碳酸氢钠或某些其它酸结合试剂及颜料的印花浆印花，并随后在适当的温度下汽蒸；或以两个阶段进行，如通过包含颜料的中性或弱酸性印花浆印花，并随后使经过印花的材料通过含电解质的热碱浴，或用含碱性电解质的轧染液过轧染（overpadding）并随后使该经过处理的材料打卷或随后汽蒸或随后干热处理进行固色，产生具有轮廓分明以及清晰的白色底色的浓印花。改变固色条件只对印花结果产生很少的影响。不仅在染色中，而且在印花中，使用本发明的染料或染料混合物获得的固色程度都非常高。在使用常规热固色方法的干热固色中使用的热空气具有 120 到 220℃ 的温度。除使用 101 到 103℃ 的常规蒸汽之外，还可能使用最高 160℃ 的过热蒸汽和高压蒸汽。

本发明的染料和染料混合物可另外用于生产可对上述底物如织物特别是纤维素织物以及纸进行印花的油墨。这种油墨可用于所有技术，如常规印花、喷墨印花或气泡式喷墨印花（这些印刷技术的信息参见：Text. Chem. Color, 19 卷（8），232 页及以后和 23 卷 27 页及以后）。

用于将染料固着在纤维素纤维上的酸结合试剂例如水可溶性的无机酸或有机酸的碱金属和碱土金属的碱式盐以及受热时释放碱的化合物。特别适合的是碱金属氢氧化物和弱到中等酸性的无机酸或有机酸的碱金属盐，优选的碱金属化合物为钠和钾化合物。这些酸结合试剂为如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、甲酸钠、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠。

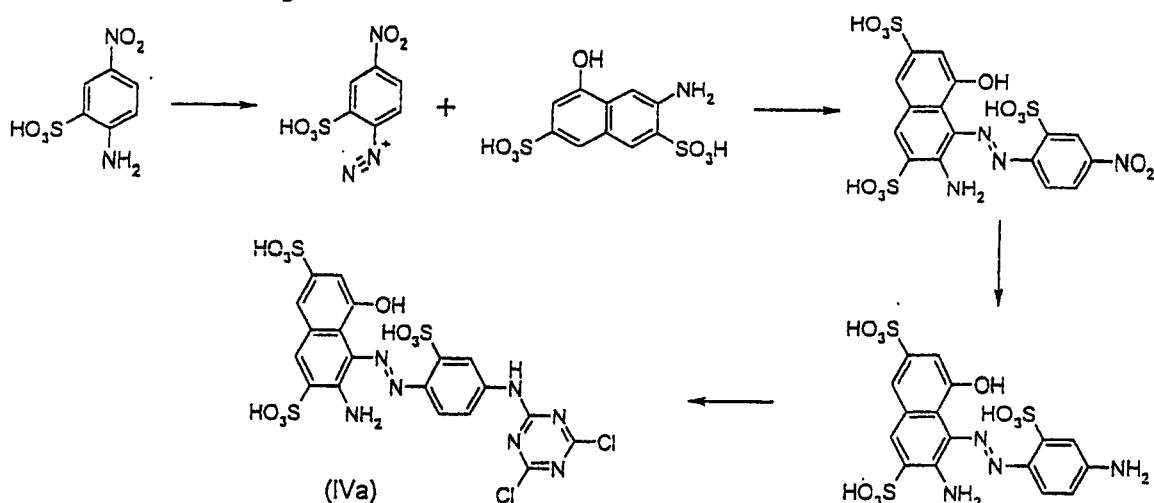
在加热或不加热条件下用酸结合试剂处理本发明的染料和染料化合物使所述染料与纤维素纤维化学结合。特别是纤维素上的染色，在进行常规漂洗以除去未固着染料部分的后处理之后，所述染色表现出优异的性质。

聚氨基甲酸酯和聚酰胺纤维的染色通常在酸性介质中进行。染浴可包含如乙酸和/或硫酸铵和/或乙酸和乙酸铵或乙酸钠以使其达到期望的 pH 值。为得到可接受的匀染性的染色，期望加入常规的匀染助剂，如基于氰尿酸氯与三倍摩尔量的氨基苯磺酸或氨基萘磺酸的反应产物或基于如硬脂胺与环氧乙烷的反应产物。通常把待染色材料加入到约 40℃ 温度下的染浴中并在其中搅拌一段时间，然后调节染浴到期望的弱酸性 pH 值，优选用乙酸，并在 60 到 98℃ 的温度下进行实际染色。然而，染色也可在沸腾或最高为 120℃ 的温度下进行（在超级大气压下）。

具体实施方式

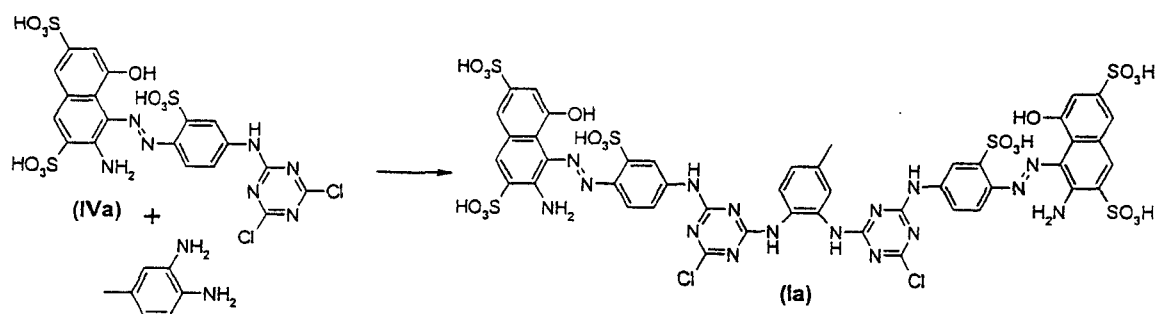
实施例 1

a) 二氯三嗪基染料基共用中间体 (IVa) 的合成



在 pH 值 < 1.0 下把 2-氨基-5-硝基苯磺酸 (26.2g, 82% 强度, 0.100mol) 悬浮在水 (500ml) 中。加入冰 (350g), 然后在 2 分钟内加入亚硝酸钠 (6.9g, 0.100mol) 在水 (400ml) 中的溶液, 保持 pH 值 < 1.2。反应搅拌 15 分钟, 通过加入氨基磺酸 (0.1g) 猝灭过量的亚硝酸盐, 然后加入 2-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸 (44.6g, 0.090mol), 调节 pH 值并在 pH 值为 3.0 的条件下保持 2 小时。调节反应混合物的 pH 值为 9.0 并加热到 40℃。加入 Na₂S (26.0g, 60% 强度, 0.200mol), 反应搅拌 15 分钟后, 调节 pH 值为 1.0 并加入 NaCl (10% w/v, 110g)。得到的悬浮液搅拌 30 分钟并通过过滤收集固体。固体用 NaCl 溶液 (20% w/v, 500ml) 洗, 并通过在 pH 值为 7.0 的条件下搅拌 1 小时使其溶解于水 (600ml) 中。反应混合物剧烈搅拌并加入固体氰尿酸氯 (11.99g, 0.065mol) 和控制 pH 值为 3.7-4.0 维持 60 分钟, 然后在 pH 值为 7.5 条件下维持 60 分钟。HPLC 分析表明溶解物质 (IVa) 为单一组分。

b) 染料 (Ia) 的合成



向中间体 (IVa) (0.062mol) 的溶液中加入 4-甲基-1,2-苯二胺 (3.60g, 0.03mol), 混合物在 pH 值为 7.0 条件下搅拌 16 小时, 然后加热到 50℃, 在 pH 值为 7.0 条件下维持 2 小时。通过 HPLC 判断反应完成。将溶液干燥得到紫色固体 (75.3g, 63% 收率)。分析数据与所需产物 (Ia) 相同; UV: $\lambda_{\max} = 525.5\text{nm}$, $\varepsilon_{\max} = 51000$ 。

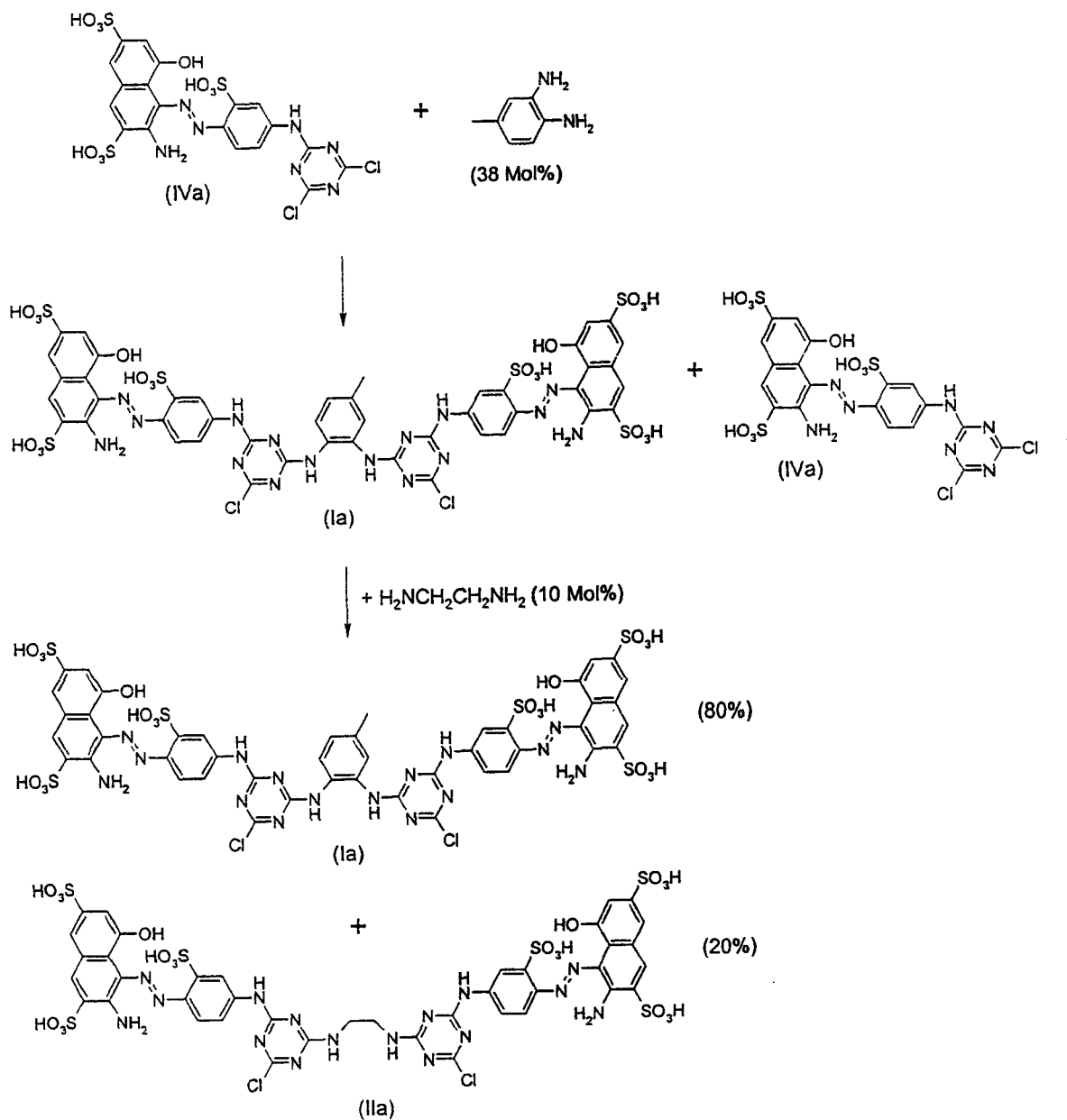
c) 染料 (Ia) 与 GB-A 2,331,757 的表 1 中染料 5 (以下称为染料 5) 的比较

在 50℃ 制备染料 (Ia) 和染料 (5) 的 9% w/v 溶液, 并加入盐生成 90g/L 的盐溶液。30 分钟后, 4.2% 的染料 (Ia) 保留在溶液中, 而只有 2.8% 的染料 (5) 保留在溶液中。因此, 在 50℃ 条件下, 染料 (Ia) 比染料 (5) 更易溶于 90g/L 的盐中。这一因素对于在高盐浓度下进行染色是至关重要的, 更好的盐溶解性可避免浸染浴在纤维上形成浸染不均匀的问题。

比较棉上的染着深度表明, 染料 (Ia) 比染料 (5) 有 25% 的改善。因此令人惊讶地是染料 (Ia) 比染料 (5) 更有效地使棉染色。

实施例 2

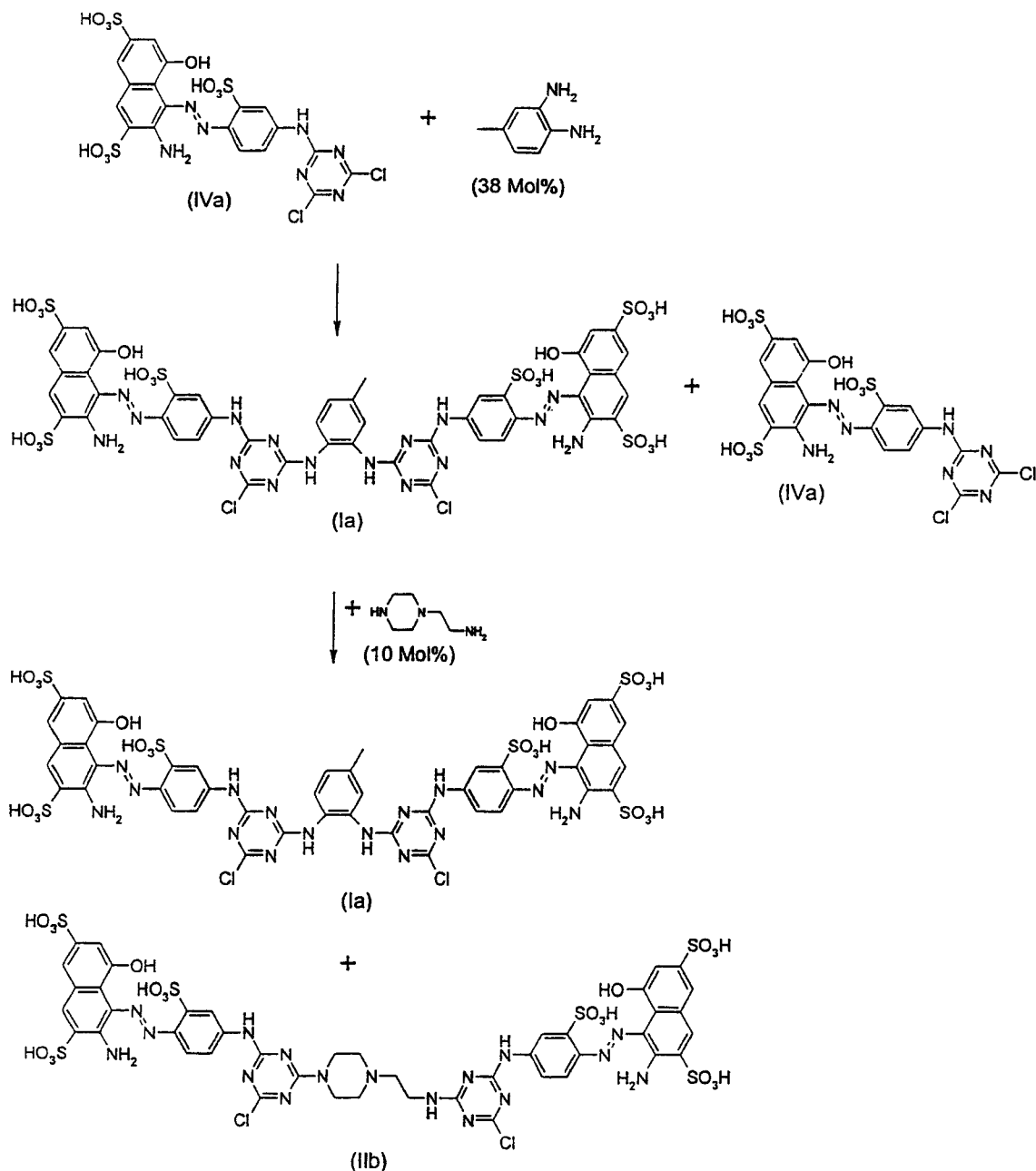
染料 (Ia) 和染料 (IIa) 为 80:20 的混合物的一锅法合成



向中间体 (IVa) (0.010mol) 的溶液中加入 4-甲基-1,2-苯二胺 (0.46g, 0.0038mol), 混合物在 pH 值为 7.0 条件下搅拌 16 小时, 然后加入乙二胺 (0.06g, 0.001mol), 反应在 pH 值为 10.0 条件下搅拌 1 小时, 然后加热到 45℃ 维持 1 小时。通过 HPLC 判断反应完成。溶液进行透析以除去过量的盐, 然后蒸发至干得到紫色固体 (10.0g, 100% 收率)。UV: $\lambda_{\max} = 525.5\text{nm}$, $\epsilon_{\max} = 51000$ 。

实施例 3

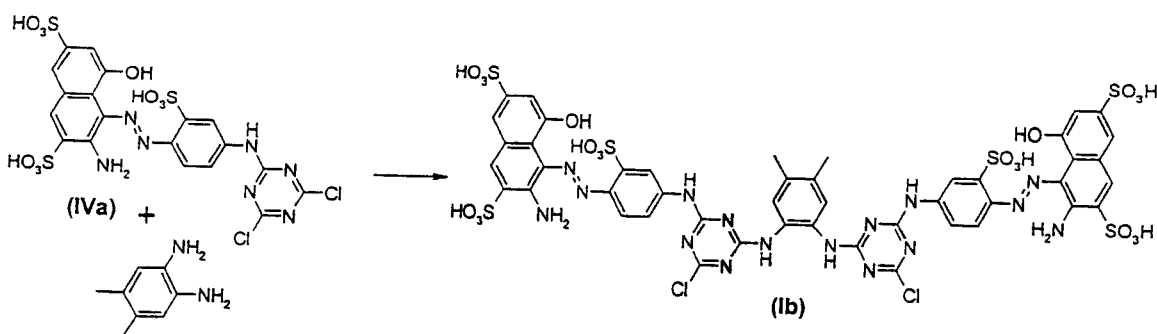
染料 (Ia) 和染料 (IIb) 为一锅法合成



向中间体 (IVa) (0.010mol) 的溶液中加入 4-甲基-1,2-苯二胺 (0.46g, 0.0038mol), 混合物在 pH 值为 7.0 条件下搅拌 16 小时, 然后加入氨基乙基哌嗪 (0.06g, 0.001mol), 反应在 pH 值为 10.0 条件下搅拌 1 小时, 然后加热到 45℃ 维持 1 小时。通过 HPLC 判断反应完成。溶液进行透析以除去过量的盐, 然后蒸发至干得到紫色固体 (7.9g, 82% 收率)。UV: $\lambda_{\max} = 525.5\text{nm}$, $\epsilon_{\max} = 51000$ 。

实施例 4

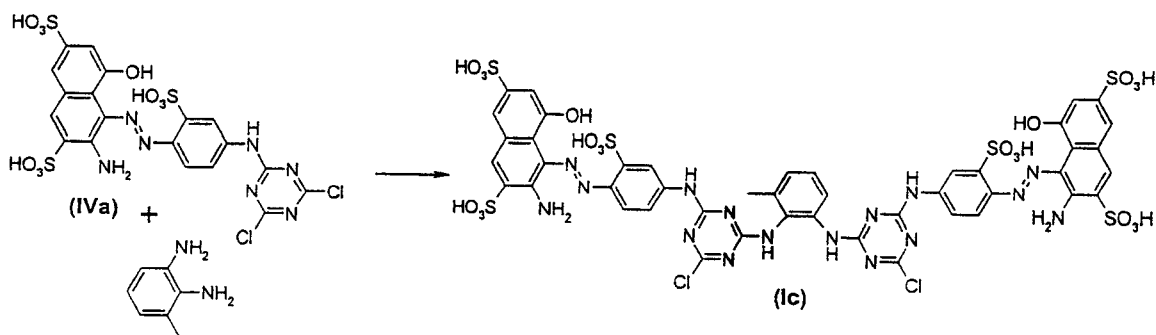
染料 (Ib) 的合成



向中间体 (IVa) (0.007mol) 的溶液中加入 4,5-二甲基-1,2-苯二胺 (0.39g, 0.0032mol), 混合物在 pH 值为 7.0 条件下搅拌 16 小时, 然后加热到 50℃, 在 pH 值为 7.0 条件下维持 1 小时。通过 HPLC 判断反应完成。加入乙醇以沉淀出紫色固体 (4.8g, 81% 收率)。分析数据与所需产物 (Ib) 相同; UV: $\lambda_{\max}=525.5\text{nm}$, $\varepsilon_{\max}=51000$ 。

实施例 5

染料 (Ic) 的合成



向中间体 (IVa) (0.007mol) 的溶液中加入 2,3-二氨基甲苯 (0.35g, 0.0032mol), 混合物在 pH 值为 7.0 和 50℃ 条件下搅拌 6 小时, 另外分批加入中间体 (IVa) (0.0007mol), 并使反应在相同的条件下继续进行, 直到通过 HPLC 观察没有单缩合物 (来自中间体 (IVa) 与 2,3-二氨基甲苯之间的单缩合)。HPLC 表明最终产物包含 10% 的水解产物。加入乙醇以沉淀出紫色固体 (4.5g, 76% 收率)。分析数据与所需产物相同; UV: $\lambda_{\max}=525.5\text{nm}$, $\varepsilon_{\max}=51000$ 。