

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5726174号
(P5726174)

(45) 発行日 平成27年5月27日(2015.5.27)

(24) 登録日 平成27年4月10日(2015.4.10)

(51) Int.Cl.

F 1

C09B 29/42 (2006.01)

C09B 29/42

C L A A

D06P 1/39 (2006.01)

C09B 29/42

C S P

C09D 11/328 (2014.01)

D06P 1/39

C09D 11/328

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2012-510148 (P2012-510148)
 (86) (22) 出願日 平成22年5月8日(2010.5.8)
 (65) 公表番号 特表2012-526870 (P2012-526870A)
 (43) 公表日 平成24年11月1日(2012.11.1)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2010/002845
 (87) 國際公開番号 WO2010/130386
 (87) 國際公開日 平成22年11月18日(2010.11.18)
 審査請求日 平成25年5月7日(2013.5.7)
 (31) 優先権主張番号 09160247.4
 (32) 優先日 平成21年5月14日(2009.5.14)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁(EP)

(73) 特許権者 398056207
 クラリアント・ファイナンス・(ビーブイ
 アイ)・リミテッド
 イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、
 ロード・タウン、ウイックハムズ・ケイ、
 シトコ ビルディング(番地なし)
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

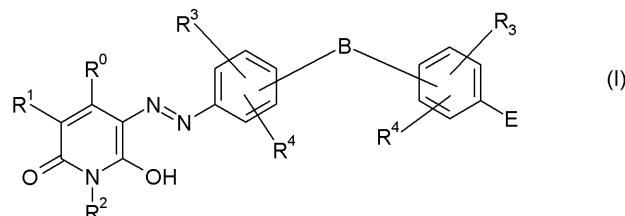
(54) 【発明の名称】酸性アゾ系染料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の一般式(I)、

【化 1】



10

(式中、

E は、NH₂ 又はOHを示し、R⁰ は、置換されたC₁ ~ C₄ アルキル基又は置換されていないC₁ ~ C₄ アルキル基を示し、R¹ は、H、置換されたC₁ ~ C₄ アルキル基又は置換されていないC₁ ~ C₄ アルキル基、スルホ基、-CO-NH₂、-CO-NH-(C₁ ~ C₄ アルキル)又はCNを示し、R² は、H、置換されたC₁ ~ C₄ アルキル基又は置換されていないC₁ ~ C₄ アルキル基を示し、R³ は、H、スルホ基、置換されたC₁ ~ C₄ アルキル基又は置換されていないC₁ ~ C₄

20

R^4 は、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を示し、

R^4 は、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換された $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を示し、

B は、式 - SO_2 - 、 - $NH-CO-NH$ - 又は - CR^5R^6 - を有する基（式中、

R^5 は、H、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基を示し、

R^6 は、H、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基、置換されていないアリール基又は置換されたアリール基を示すか、あるいは、 R^5 と R^6 とは一緒になって5員又は6員の環状脂肪族環を形成し、その際、この5員又は6員の環は $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されているか、又は5員又は6員の環はそれ以上置換されていない。）を示す。）

で表される化合物。

【請求項2】

前記式（I）の化合物が、少なくとも1つのアニオン性置換基を有し、その際、該少なくとも1つのアニオン性置換基は、カルボキシリ基及び/又はスルホ基から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

E が、 NH_2 又は OH を示し、

R^0 が、置換されていない $C_1 \sim C_2$ アルキル基を示し、

R^1 が、置換された $C_1 \sim C_2$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_2$ アルキル基、スルホ基、- $CO-NH_2$ 、- $CO-NH$ - ($C_1 \sim C_2$ アルキル基) 又は CN を示し、

R^2 が、置換された $C_1 \sim C_3$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_3$ アルキル基を示し、

R^3 が、H、スルホ基、置換されていない $C_1 \sim C_2$ アルキル基、置換されていない $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基を示し、

R^4 が、H、置換されていない $C_1 \sim C_2$ アルキル基、置換されていない $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基を示し、

B が、式 - SO_2 - 又は - CR^5R^6 - を有する基（式中、

R^5 が、H、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基を示し、

R^6 が、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基、置換されていないアリール基又は置換されたアリール基を示すか、あるいは、 R^5 と R^6 とは一緒になって5員又は6員の環状脂肪族環を形成し、その際、この5員又は6員の環が $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されているか、又は5員又は6員の環がそれ以上置換されていない。）を示す。）

ことを特徴とする、請求項2に記載の化合物。

【請求項4】

E が、 NH_2 又は OH を示し、

R^0 が、メチル基を示し、

R^1 が、- CH_2-SO_3H 、- $CONH_2$ 又は - CN を示し、

R^2 が、エチル基、- $CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_3$ 、- CH_2-CH_2-CO OH 、又は - $CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ を示し、

R^3 が、H、メチル基、メトキシ基又はスルホ基を示し、

R^4 が、H、メチル基又はメトキシ基を示し、

B が、式 - SO_2 - 又は - CR^5R^6 - を有する基（式中、

R^5 が、H、メチル基又はエチル基を示し、

R^6 が、置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換されたアリール基を示すか、あるいは、 R^5 と R^6 とは一緒になって6員の環状脂肪族環を形成し、その際、この6員の環

10

20

30

40

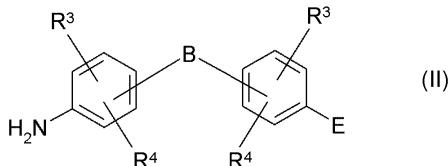
50

がそれ以上置換されていない。)を示す、ことを特徴とする、請求項3に記載の化合物。

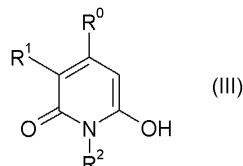
【請求項5】

次式(II)で表される複数の化合物におけるアミン官能基がジアゾ化され、そして全部で一当量のその次の式(III)の化合物に結合されることを特徴とする、請求項1に記載の式(I)の化合物の製造方法。

【化2】



【化3】



(式中、置換基R⁰、R¹、R²、R³、R⁴、B及びEはそれぞれ上記の請求項1～4のいずれか一つにおいて定義したとおりである。)

20

【請求項6】

有機基材を染色及び/又は印刷するための請求項1に記載の式(I)の化合物の使用。

【請求項7】

ウール、絹及び合成ポリアミドを染色及び/又は印刷するための請求項1に記載の式(I)の化合物の使用。

【請求項8】

インクジェット法の印刷インキを製造するための請求項1に記載の式(I)の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、新規な酸性染料、それらの製造方法、及び有機基材を染色するためのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

酸性染料は公知である。しかしながら、向上された特性を備えた酸性染料は依然として必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

40

【特許文献1】国際公開第2002/46318号パンフレット

【特許文献2】国際公開第99/51681号パンフレット

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Ullmann's Encyclopaedia der technischen Chemie, 4th Edition, 1982, Volume 22, pages 658-673

【非特許文献2】the book by M. Peter and H.K. Ruette, Grundlagen der Textilveredlung, 13th Edition, 1989, pages 535-556 and 566

50

- 5 7 4

【発明の概要】

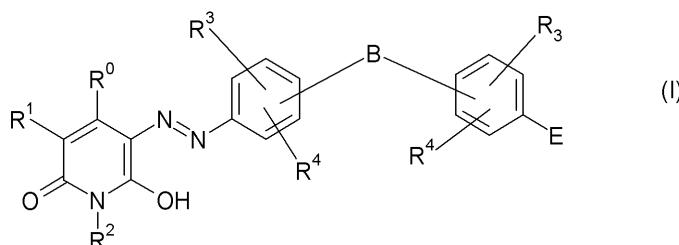
【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

本発明は、次の一般式(Ⅰ)で表される化合物を提供する。

【0 0 0 6】

【化 1】



10

【0 0 0 7】

(式中、

Eは、NH₂又はOHを示し、

R⁰は、置換されたC₁～C₄アルキル基又は置換されていないC₁～C₄アルキル基を示し、

R¹は、H、置換されたC₁～C₄アルキル基又は置換されていないC₁～C₄アルキル基、スルホ基、-CO-NH₂、-CO-NH-(C₁～C₄アルキル)又はCNを示し、

R²は、H、置換されたC₁～C₄アルキル基又は置換されていないC₁～C₄アルキル基を示し、

R³は、H、スルホ基、置換されたC₁～C₄アルキル基又は置換されていないC₁～C₄アルキル基、置換されたC₁～C₄アルコキシ基又は置換されていないC₁～C₄アルコキシ基を示し、

R⁴は、H、置換されたC₁～C₄アルキル基又は置換されていないC₁～C₄アルキル基、置換されたC₁～C₄アルコキシ基又は置換されていないC₁～C₄アルコキシ基を示し、

Bは、式-SO₂-、-NH-CO-NH-、-CR⁵R⁶-を有する基(式中、

R⁵は、H、置換されたC₁～C₉アルキル基又は置換されていないC₁～C₉アルキル基を示し、

R⁶は、H、置換されたC₁～C₉アルキル基又は置換されていないC₁～C₉アルキル基、置換されていないアリール基又は置換されたアリール基を示すか、あるいは、R⁵とR⁶とが一緒にになって5員又は6員の環状脂肪族環を形成し、その際、5員又は6員の環はC₁～C₄アルキル基で置換されているか、又は5員又は6員の環はそれ以上置換されていない。)を示す。)

【0 0 0 8】

好ましくは、R⁵とR⁶とを合わせた炭素原子の総計は、少なくとも4個の炭素原子、より好ましくは、R⁵とR⁶は一緒に少なくとも5個の炭素原子を有する。さらにより好ましくは、R⁵とR⁶とを合わせた炭素原子の総計は、5個又は6個又は7個又は8個又は9個の炭素原子である。

【0 0 0 9】

上記の式(Ⅰ)の好ましい化合物は、少なくとも1つのアニオン性置換基、好ましくは1つ、2つ又は3つのアニオン性置換基を有し、なかんずく、それらのうち2つがアニオン性置換基を有するものが特に好ましい。

【0 0 1 0】

上記の式(Ⅰ)の化合物中の少なくとも1つのアニオン性置換基は、R¹及び/又はR³のうちのいずれか一方に好ましく位置する。より好ましくは、少なくとも1つのアニオ

20

30

40

50

ン性置換基は置換基 R² のいずれか一方に位置する。これは、置換基のうちの一つに好ましく位置するこの置換基がアニオン性の基であるとことも意味し得る。

【0011】

好ましいアニオン性置換基は、カルボキシル基及び / 又はスルホ基であり、そしてスルホ基が特に好ましい。

【0012】

置換された C₁ ~ C₄ アルキル基の好ましい置換基は、次の置換基、 -OH、 -O(C₁ ~ C₄ - アルキル)、 -SO₃H、 -COOH、 -NH(C₁ ~ C₄ - アルキル) から選択される。置換された C₁ ~ C₄ アルキル基のより好ましい置換基は、次の置換基、 -OH、 -O(C₁ ~ C₄ - アルキル)、 -SO₃H、 -COOH、 -NH(C₁ ~ C₄ - アルキル) から選択される。アルキル基は分岐状又は直鎖状である。最も好ましいアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル(2-メチルブロピル)、ペンチル、イソペンチル(3-メチルブチル)、ヘキシリル、ヘプチル、オクチル、又はノニルである。10

【0013】

置換された C₁ ~ C₄ アルコキシ基の好ましい置換基は、次の置換基、 -OH、 -O(C₁ ~ C₄ - アルキル)、 -SO₃H、 -COOH、 -NH(C₁ ~ C₄ - アルキル) から選択される。アルコキシ基は分岐状又は直鎖状である。

【0014】

置換された C₁ ~ C₄ アリール基の好ましい置換基は、次の置換基、 -OH、 -O(C₁ ~ C₄ - アルキル)、 -SO₃H、 置換された C₁ ~ C₄ アルキル基、置換されていないアルキル基、置換された C₁ ~ C₄ アルコキシ基、及び置換されていない C₁ ~ C₄ アルコキシ基から選択される。20

【0015】

好ましい実施形態において、E は -NH₂ を示す。

【0016】

上記の一般式(I)の好ましい化合物において、

E は、 NH₂ 又は OH を示し、

R⁰ は、置換されていない C₁ ~ C₂ アルキル基を示し、

R¹ は、置換された C₁ ~ C₂ アルキル基又は置換されていない C₁ ~ C₂ アルキル基、スルホ基、 -CO-NH₂、 -CO-NH- (C₁ ~ C₂ アルキル基) 又は CN を示し、30

R² は、置換された C₁ ~ C₃ アルキル基又は置換されていない C₁ ~ C₃ アルキル基を示し、

R³ は、 H、スルホ基、置換されていない C₁ ~ C₂ アルキル基、置換されていない C₁ ~ C₂ アルコキシ基を示し、

R⁴ は、 H、置換されていない C₁ ~ C₂ アルキル基、置換されていない C₁ ~ C₂ アルコキシ基を示し、

B は、式 -SO₂-、 -CR⁵R⁶- を有する基(式中、

R⁵ は、 H、置換された C₁ ~ C₉ アルキル基又は置換されていない C₁ ~ C₉ アルキル基を示し、40

R⁶ は、置換された C₁ ~ C₉ アルキル基又は置換されていない C₁ ~ C₉ アルキル基、置換されていないアリール基又は置換されたアリール基を示すか、あるいは、R⁵ と R⁶ とが一緒にになって 5 員又は 6 員の環状脂肪族環を形成し、その際、5 員又は 6 員の環は C₁ ~ C₄ アルキル基で置換されているか、又は 5 員又は 6 員の環はそれ以上置換されていない。)を示す。)

【0017】

上記の一般式(I)のさらにより好ましい化合物において、

E は、 NH₂ 又は OH を示し、

R⁰ は、メチル基を示し、

R¹ は、 -CH₂-SO₃H、 -CONH₂ 又は -CN を示し、50

R²は、エチル基、-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₃、-CH₂-H₂-COO

H、又は-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃を示し、

R³は、H、メチル基、メトキシ基、又はスルホ基を示し、

R⁴は、H、メチル基又はメトキシ基を示し、

Bは、式-SO₂-又は-CR⁵R⁶-を有する基(式中、

R⁵は、H、メチル基又はエチル基を示し、

R⁶は、置換されていないC₁~C₄アルキル基、置換されていないアリール基又は置換されたアリール基を示すか、あるいは、R⁵とR⁶とは一緒にになって6員の環状脂肪族環を形成し、その際、6員の環はそれ以上置換されていない。)を示す。

【0018】

10

上記の一般式(I)の最も好ましい化合物において、

Eは、NH₂又はOHを示し、

R⁰は、メチル基を示し、

R¹は、-CH₂-SO₃H基、-CONH₂基又は-CN基、好ましくは-CH₂-SO₃H基を示し、

R²は、エチル基、-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₃、-CH₂-CH₂-CO

OH、又は-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃を、好ましくはエチル基を示し、

R³は、H、メチル基、メトキシ基又はスルホ基、好ましくはH、メチル基を示し、

R⁴は、H、メチル基又はメトキシ基、好ましくはHを示し、

Bは、式-SO₂-又は-CR⁵R⁶-を有する基(式中、

R⁵は、Hを示し、

R⁶は、置換されていないアリール基又は置換されたアリール基、好ましくは置換されていないアリール基を示し、その際、そのアリール基はフェニル基である。)を示す。

【0019】

20

本発明はまた、上記の式(I)で表される化合物の製造方法も提供する。その式(I)で表される本発明の化合物は、慣用的な条件下で慣用的な方法で製造できる。

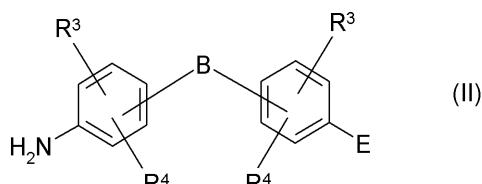
【0020】

30

これらの方針において、文献から知られる次の式(II)で表される複数の化合物の両方のアミン官能基又はアミン官能基は、慣習的にジアゾ化され、そして全部で一当量のその次の式(III)の化合物に結合される。

【0021】

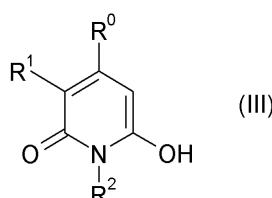
【化2】



【0022】

【化3】

40



【0023】

(式中、置換基はそれぞれ上記で定義したとおりである。)

【0024】

これらの方針において、上記の式(II)で表される特定の化合物を0~10%ある

50

いは好ましくは0～5まで冷却し、そしてニトロシル硫酸又は亜硝酸ナトリウムを添加することによってジアゾ化する。その後、そのジアゾ化されたか、又はビスジアゾ化されたジアミンを、上記の化合物(III)と、好ましくは水性溶液中で反応させる。

【0025】

上記の式(I)の染料は、従来の方法、適切であるならば、低減された圧力及び高められた温度下で、例えば、アルカリ金属塩で塩析し、ろ過し、そして乾燥させることによって反応媒体から単離できる。

【0026】

反応条件及び/又は単離条件に依存して、式(I)の染料は遊離酸として、塩として、又は、例えば、アルカリ金属イオン類、例えば、ナトリウムイオン、あるいはアンモニウムイオン又はアルキルアンモニウムカチオン、例えば、モノ-、ジ-又はトリメチル-又はエチル-アンモニウムカチオンから選択されるカチオンを1つ又は2つ以上含む塩又は混合塩として得ることができる。この染料は、遊離酸から慣用的技術で塩又は混合塩に、あるいは逆に、1つの塩から別の塩へ転化できる。所望に応じて、染料をろ過によって更に精製でき、その場合、望ましくない塩及び合成副生成物は粗製アニオン性染料から分離される。

10

【0027】

粗製染料溶液からの望ましくない塩及び合成副生成物の除去、及び水の部分除去は、圧力を付与することによる半透膜を用いて遂行され、それにより、その望ましくない塩及び合成副生成物を含まない染料を溶液として、そして必要であれば従来通り固体物として得ることができる。

20

【0028】

上記の式(I)の染料及びそれらの塩は、天然又は合成ポリアミドからなる繊維材料を黄色から緑がかった黄色の色合いに染色又は印刷するのに特に適している。式(I)の染料及びそれらの塩は、インクジェット印刷インキを製造するのに、そして天然又は合成ポリアミド又はセルロース(例えば、紙)からなる繊維材料を印刷するためのそれらのインクジェット印刷インキを用いるのに適している。

【0029】

それ故、本発明は、別の見地から、天然又は合成ポリアミドからなる繊維材料を染色及び/又は印刷するための式(I)の染料、それらの塩及び混合物の使用を提供する。更なる見地とは、インクジェット印刷インキの製造及び天然又は合成ポリアミドからなる繊維材料を印刷するためのそれらの使用である。

30

【0030】

染色は、それ自体公知の方法により遂行される。例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 4th Edition, 1982, Volume 22, pages 658-673(非特許文献1)、又はthe book by M. Peter and H.K. Ruette, Grundlagen der Textilveredlung, 13th Edition, 1989, pages 535-556 and 566-574(非特許文献2)に記載されている染色方法を参照されたい。好ましくは、吸尽過程中で温度30～140、より好ましくは80～120、最も好ましくは80～100の温度、及び3：1～40：1の範囲内の溶液比で染色される。

40

【0031】

染色される基材は、例えば、糸、織地、ループ状に編まれた編み地、又はカーペットの形態で提供できる。デリケートな基材、例えば、ラムウール、カシミア、アルパカ及びモヘアに対して、完全なやりかたで(fully fashioned)の染色が恒久的にさえ可能である。本発明の染料は、細デニールの繊維(マイクロファイバー)を染色するのに特に有用である。

【0032】

本発明による染料及びそれらの塩は、公知の酸性染料と高度に相溶性である。そのため

50

、式(Ⅰ)の染料、それらの塩又は混合物は、染色又は印刷工程中などで、単独で、又は組み合わせの色合いの染色又は印刷組成物中の一成分として、同じクラスのその他の酸性染料、すなわち、例えば、堅牢特性及び染浴から基材上への吸尽速度のような染色特性が同程度の特性を有する酸性染料と一緒に使用できる。本発明の染料は、適当な発色団を有するある種のその他の染料と一緒に特に使用できる。染料が、組み合わせの色合いの染色又は印刷組成物中に存在する割合は、得るべき色相に左右される。

【0033】

上述のような式(Ⅰ)の新規な染料は、天然及び合成のポリアミド、すなわち、ウール、絹及び全てのナイロン種を染色するのに非常に有用であり、それぞれの染色物について、高い堅牢レベル、特に良好な光堅牢性及び良好な湿潤堅牢性(洗濯、アルカリ性の汗)が得られる。式(Ⅰ)の染料及びそれらの塩は高い吸尽率を有する。式(Ⅰ)の染料及びそれらの塩のビルトアップ性能も同様に非常に良好である。同一の基材に対する色調のある染色物(on-tone dyeings)は優れた品質のものである。更に、全ての染色物は、人工光の下で一定の色相を有する。さらに、デカタイジング(decatining)及び沸騰に対する堅牢性も良好である。

【0034】

式(Ⅰ)の新規な染料の決定的な利点の一つは、それらが金属を含まず、かつ、非常に均染な染色物をもたらすということである。

【0035】

本発明による化合物は、単一の染料などとして、あるいはそれらの良好な相溶性の故に、例えば、一般的な堅牢性、吸尽値等に関連する同程度の染色特性を有する同じクラスの別の染料と共に、組み合わせ成分として使用できる。得られる組み合わせの色合いの染色物は、個別の染料を用いた場合と同様の堅牢性を有する。

【0036】

本発明の式(Ⅰ)の染料はまた、三原色の染色又は印刷における黄色成分としても使用できる。三原色の染色又は印刷は、例えば、連続法、吸尽法(exhaustion process)、気泡染色法、及びインクジェット法のような慣用的及び公知の染色法及び印刷法の全てを利用できる。

【0037】

本発明の方法で使用される三原色染料混合物中の個々の染料成分の組成は、所望する色相に依存する。茶色の色相は、例えば、黄色成分20~40重量%、本発明のオレンジ色又は赤色成分40~60重量%、及び青色成分10~20重量%を好ましく利用する。

【0038】

上述のような黄色成分は、式(Ⅰ)に一致する単一の成分、又は異なるオレンジ色の別個の成分の混合物を含むことができる。好ましくは、二成分及び三成分の組み合わせが与えられる。

【0039】

特に好ましい赤色及び/又は青色成分は、国際公開第2002/46318号パンフレット(特許文献1)又は国際公開第99/51681号パンフレット(特許文献2)にそれぞれ説明されている。

【0040】

本発明を示すために以下の実施例が更に提供される。別途指示しない限り、実施例における全ての部及び%は重量によるものであり、そして温度は摂氏の度で報告される。

【実施例】

【0041】

例1:

1,1'-ビス-(4-アミノフェニル)-2-エチル-ブタン26.8部(0.1モル)を、公知の方法に従って、0~5において、亜硝酸ナトリウム13.8部(0.2モル)でもって、水200部及び塩酸(約30%)60部中でテトラアゾ化する。水250部中に溶解した、次式、

10

20

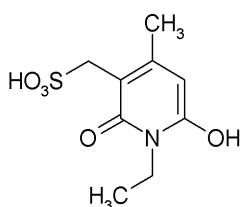
30

40

50

【0042】

【化4】



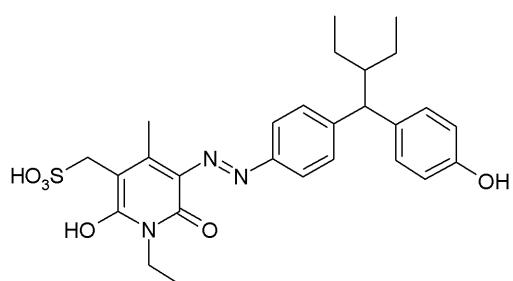
【0043】

で表される化合物24.7部(0.1モル)を、30分かけて氷冷のテトラアゾ化溶液に添加する。30%NaOH溶液の添加により、pHを3~4.5にすることで、次の式の染料が生じ、この染料は溶液である。 $\text{max} = 447\text{nm}$ 。

10

【0044】

【化5】



20

【0045】

この染料を、真空中で濃縮するか又はアセトン／アルコール中で析出させることによって単離することができる。しかしながら、その反応混合物は、生成物を単離せずに直接染色に使用できる。この染料は、水に対して驚くほど非常に高い溶解性を有し、非常に良好な堅牢特性を有する黄色染色物をもたらす。

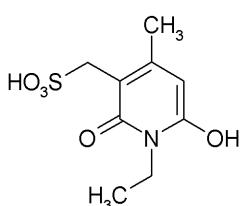
【0046】

例2： ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン27.4部(0.1モル)を、公知の方法に従って、0~5において、亜硝酸ナトリウム13.8部(0.2モル)でもって、水200部及び塩酸(約30%)60部中でテトラアゾ化する。水250部中に溶解した、次式。

30

【0047】

【化6】



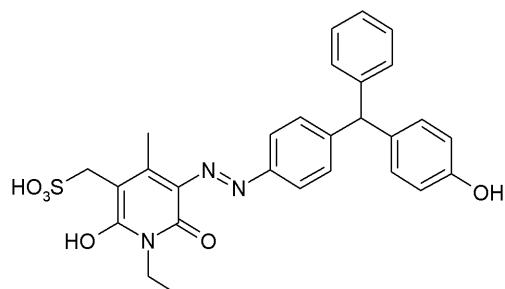
40

【0048】

で表される化合物24.7部(0.1モル)を、30分かけて氷冷のテトラアゾ化溶液に添加する。30%NaOH溶液の添加により、pHを3~4.5にすることで、次の式の染料が生じ、この染料は溶液である。 $\text{max} = 459\text{nm}$ 。

【0049】

【化7】



【0050】

10

この染料を、真空下で濃縮するか又はアセトン／アルコール中で析出させることによつて単離することができる。

【0051】

しかしながら、その反応混合物は、生成物を単離せずに直接染色に使用できる。

【0052】

この染料は、水中での非常に高い溶解性を有し、驚くほど非常に良好な堅牢特性を有する黄色染色物をもたらす。

【0053】

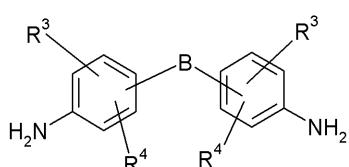
例3-20：

20

表1に示される以下の化合物は、例1又は例2に従つて次のジアミンをジアゾ成分として用いて合成され、そしてその次のカップリング成分と反応させた。

【0054】

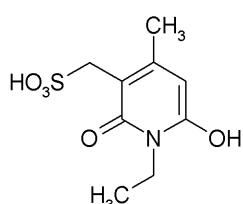
【化8】



【0055】

【化9】

30



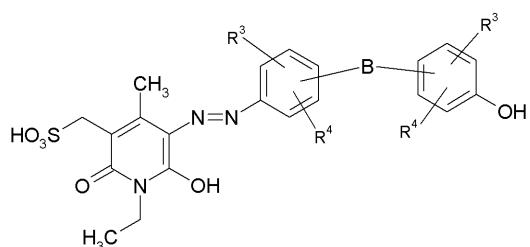
【0056】

その際、次の式で表される化合物が得られた。

【0057】

【化10】

40



【0058】

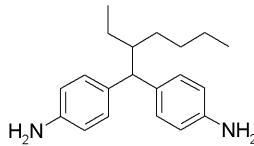
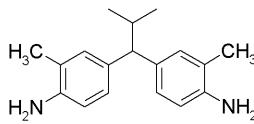
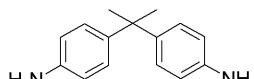
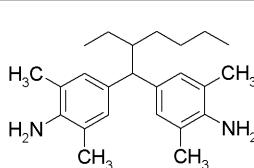
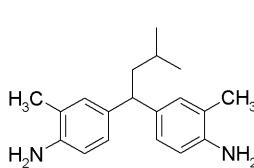
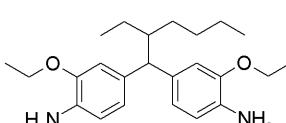
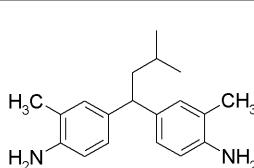
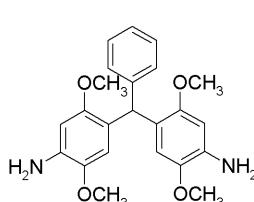
λmax（ラムダ最大）は、nm（ナノメートル；1%酢酸溶液中で測定）で示す。

【0059】

50

【表1】

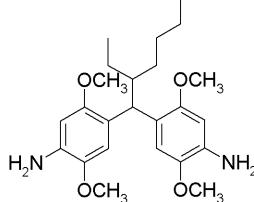
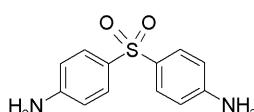
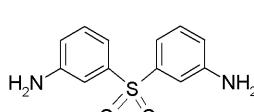
例	ジアミン	$\lambda_{\max} [\text{nm}]$
3		448
4		449
5		445
6		459
7		457
8		457
9		448

10		454
11		456
12		458
13		453
14		459
15		457
16		446
17		445

10

20

30

18		449	
19		449	10
20		452	

【0060】

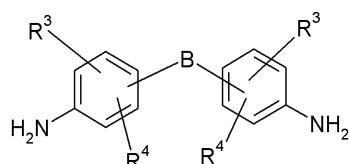
例21-26:

表2に示される以下の化合物は、例1又は例2に従って次のジアミンをジアゾ成分として用いて合成され、そしてその次のカップリング成分と反応させた。

20

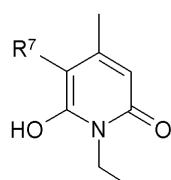
【0061】

【化11】



【0062】

【化12】



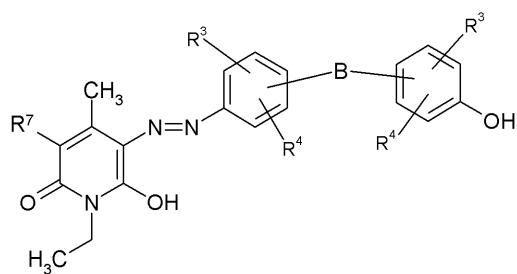
30

【0063】

その際、次の式で表される化合物が得られた。

【0064】

【化13】



40

【0065】

m_ax (ラムダ最大) は、nm (ナノメートル；1%酢酸溶液中で測定) で示す。

【0066】

【表2】

例	R ⁷	ジアミン	λ_{\max} [nm]
21	-CN		458
22	同上		453
23	-CONH ₂	同上	459
24	同上		457
25	-SO ₃ H	同上	457
26	同上		449

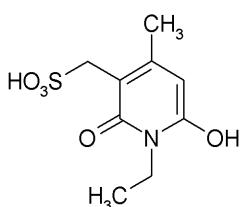
【0067】

例27:

4,4'-ジアミノジフェニルスルホン27.4部(0.1モル)を、公知の方法に従つて、0~5において、亜硝酸ナトリウム6.9部(0.1モル)でもって、水200部及び塩酸(約30%)60部中でジアゾ化する。水250部中に溶解した、次式、

【0068】

【化14】

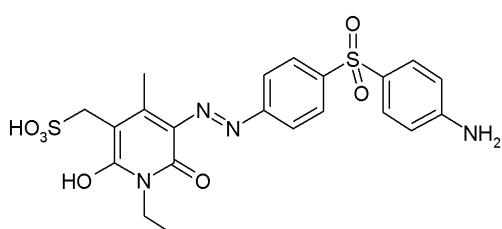


【0069】

で表される化合物24.7部(0.1モル)を、30分かけて氷冷のジアゾ化溶液に添加する。30%NaOH溶液の添加により、pHを3~4.5にすることで、次の式の染料が生じ、この染料は溶液である。 $\max = 462\text{nm}$ 。

【0070】

【化15】



【0071】

この染料を、真空中で濃縮するか又はアセトン/アルコール中に析出させることによって単離することができる。

【0072】

しかしながら、その反応混合物は、生成物を単離せずに直接染色に使用できる。

【0073】

この染料は、水中での非常に高い溶解性を有し、驚くほど非常に良好な堅牢特性を有す

10

20

30

40

50

る黄色染色物をもたらす。

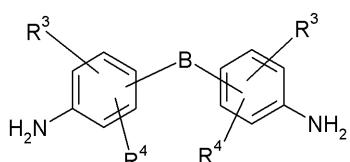
【0074】

例28-32：

表1に示される以下の化合物は、例27に従い次のジアミンをジアゾ成分として用いて合成され、そしてその次のカップリング成分と反応させた。

【0075】

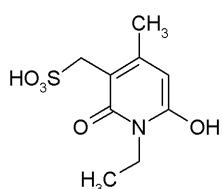
【化16】



10

【0076】

【化17】



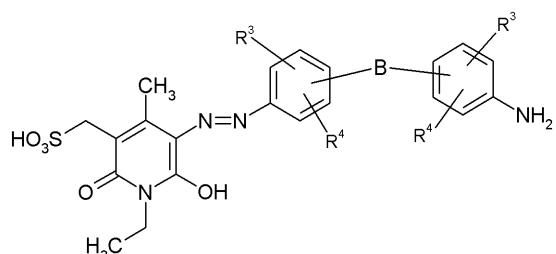
20

【0077】

その際、次の式で表される化合物が得られた。

【0078】

【化18】



30

【0079】

λ_{max} (ラムダ最大) は、 nm (ナノメートル； 1 % 酢酸溶液中で測定) で示す。

【0080】

【表3】

例	ジアミン	$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	
28		456	
29		447	10
30		441	
31		450	20
32		447	

【0081】

使用例A

水2000部、エトキシ化アミノプロピル脂肪酸アミドをベースとして、そして染料との親和性を有する弱いカチオン活性の均染剤1部、製造例1の染料0.25部を含み、そして40%酢酸1~2部でpH5に調整された40の染浴に、ナイロン-6生地100部を入れる。10分後、40のその染浴を98まで1/分の速度で加熱し、そしてその後45~60分間沸騰状態で放置する。その後、それを70まで15分間かけて冷却する。染色物を浴から取り除き、熱水で、次いで冷水ですすぎ、そして乾燥させる。その結果得られたのは、良好な光堅牢性及び湿潤堅牢性を有する黄色のポリアミド染色物である。

30

【0082】

使用例B

水2000部、エトキシ化アミノプロピル脂肪酸アミドをベースとし、そして染料との親和性を有する弱いカチオン活性の均染剤1部、製造例1の染料0.3部を含み、そして40%酢酸1~2部でpH5.5に調整された40の染浴に、ナイロン-6,6生地100部を入れる。10分後、40のその染浴を120まで1.5/分の速度で加熱し、そしてその後15~25分間この温度で放置する。その後、それを70まで25分間かけて冷却する。染色物を浴から取り除き、熱水で、次いで冷水ですすぎ、そして乾燥させる。その結果得られたのは、良好な均染度を有し、そして良好な光堅牢性及び湿潤堅牢性を有する黄色のポリアミド染色物である。

40

【0083】

使用例C

水4000部、硫酸化エトキシ化脂肪酸アミドをベースとし、そして染料との親和性を有する弱両性の均染剤1部、製造例1の染料0.4部を含み、そして40%酢酸1~2部

50

で pH 5 に調整された 40 の染浴に、ウール生地 100 部を入れる。10 分後、40 のその染浴を沸騰するまで 1 / 分の速度で加熱し、そしてその後 40 ~ 60 分間その沸騰状態で放置する。その後、それを 70 まで 20 分間かけて冷却する。染色物を浴から取り除き、熱水で、次いで冷水ですすぎ、そして乾燥させる。その結果得られたのは、良好な光堅牢性及び湿潤堅牢性を有する黄色のウール染色物である。

【0084】

使用例 D

織られたナイロン - 6 材料 100 部に、次からなる 50 溶液でパッドする (padding)。

40部の	製造例1の染料	10
100部の	尿素	
20部の	ブチルジグリコールをベースとする非イオン性可溶化剤	
15~20部の	酢酸(pHを4に調整するため)	
10部の	エトキシ化アミノプロピル脂肪酸アミドをベースとし、染料との親和性を有する弱いカチオン活性の均染剤	
810~815部の	水(パッド溶液を1000部に調整するため)	

かくして、浸漬された材料をロール状に巻き、そして飽和蒸気条件下で、85~98 で、蒸気チャンバー中でドウェル (dwell) せるよう、固定のために 3~6 時間放置する。この染色物を、次いで熱水で、そして冷水ですすぎ、そして乾燥させる。その結果得られたのは、部分的に (in the piece) 良好な均染度を有し、そして良好な光堅牢性及び湿潤堅牢性を有する黄色のナイロン染色物である。

【0085】

使用例 E

ナイロン - 6 からなり、そして合成のベース生地を有するテキスタイルカットパイルシート材料 (textile cut pile sheet material) を、100 部当たり次の成分を含む溶液でパッドする。

1部の	製造例1の染料	
4部の	市場から入手可能な、イナゴマメ粉エーテルをベースとする増粘剤	
2部の	高級アルキルフェノールの非イオン性エチレンオキシド付加物	
1部の	60%酢酸	30

その後、1000 部当たり次の成分を含むペーストで印刷する。

20部の	市場から入手可能なアルコキシリ化脂肪族アルキルアミン(生成物を置き換える)	
20部の	市場から入手可能な、イナゴマメ粉エーテルをベースとする増粘剤	

印刷物を 6 分間、飽和蒸気中 100 で固定し、すすぎ、そして乾燥させる。その結果得られたのは、黄色と白色のパターンを有する、均染に着色されたカバー材料である。

【0086】

使用例 F

クロム - なめしされ、そして人工的に再なめしされたシェーブモイスト銀面革 (chrome-tanned and synthetically retanned sheep moist grain leather) 100 部を、水 300 部及び製造例 1 の染料 2 部の浴中で 30 分間、55 で染める。亜硫酸化魚油の 60% エマルション 4 部の添加後、その革を 45 分間加脂剤で処理する (fatiaged)。その次に、8.5% ギ酸で酸性にし、そして 10 分間圧延する (milled) (浴中の最終的な pH 3.5 ~ 4.0)。次いでその革をすすぎ、絞らずに干して、そして普通に仕上げる。その結果得られたのが、良好な堅牢性を有する均染の透明オレンジの色合いに染められた革である。

【0087】

使用例 A ~ F はまた、染料 2 ~ 32 を用いて同様の結果で行うことができる。

【0088】

使用例 G

製造例 1 の染料 3 部を、脱イオン水 8 2 部及びジエチレングリコール 1 5 部中に 6 0 で溶解させる。室温に冷却することによって、紙又はポリアミド及びウールテキスタイルに対してインクジェット印刷に非常に高度に適したオレンジ色の印刷インキが得られる。

【 0 0 8 9 】

使用例 G はまた、染料 2 ~ 2 6 を用いて同様の結果で行うことができる。

【 0 0 9 0 】使用例 H

水 1 0 0 0 部、か焼されたグラウバー塩 8 0 部、ニトロベンゼン - 3 - スルホン酸ナトリウム 1 部及び製造例 1 の染料 1 部を含む染浴を 1 0 分間で 8 0 に加熱する。その次に 10 、シルケット系コットン (mercerized cotton) 1 0 0 部を加える。その後、8 0 で 5 分間染色を行い、それから 1 5 分間で 9 5 に加熱する。1 0 分間後、9 5 で炭酸ナトリウム 3 部を加え、次いで 2 0 分後に別の炭酸ナトリウム 7 部、そして 3 0 分後にまた別の炭酸ナトリウム 1 0 部を 9 5 で加える。染色を引き続き 9 5 で 6 0 分間継続する。それから染色された材料を染浴から取り除き、そして流れる脱イオン水で 3 分間すすぐ。その後、一回に沸騰した脱イオン水 5 0 0 0 部中で 1 0 分間、二回洗浄し、その後 6 0 で 3 分間、流れる脱イオン水中で、そして 1 分間冷たい水道水ですすぐ。乾燥により、良好な堅牢性を有する光沢のある黄色いコットン染色物が得られる。

【 0 0 9 1 】使用例 I

20

製造例 1 の染料 0 . 2 部を熱水 1 0 0 部中に溶解し、そしてその溶液を室温まで冷却する。この溶液を、化学的に漂白し、ホランダー (H o l l a n d e r) 中、水 2 0 0 0 部の中叩解した (b e a t e n) 亜硫酸パルプ 1 0 0 部に加える。1 5 分間混合した後、材料を樹脂のり (r e s i n s i z e) 及び硫酸アルミニウムでもって慣用的な方法でのり付けする。この材料から製造された紙は、良好な湿潤堅牢性を呈する黄色の色合いを有する。

【 0 0 9 2 】

使用例 H 及び I は、染料 2 ~ 3 2 を用いて同様の結果で行うこともできる。

フロントページの続き

(72)発明者 ヌッサー・ライナー

ドイツ連邦共和国、79395 ノイエンブルク、ヘルンレ、1

(72)発明者 ガイガー・ウルリヒ

ドイツ連邦共和国、79395 ノイエンブルク / ライン、トゥラストラーセ、5

(72)発明者 ハーゼマン・ルートヴィヒ

ドイツ連邦共和国、79379 ミュールハイム - ニーダーヴァイラー、ミューレンバッハヴェーク、4

審査官 爾見 武志

(56)参考文献 欧州特許出願公開第02078737 (EP, A1)

英国特許出願公告第01272043 (GB, A)

特開昭61-152767 (JP, A)

特開昭50-020083 (JP, A)

特開平06-041448 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 29/42

C09D 11/328

D06P 1/39

CA/REGISTRY(STN)