

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09B 62/20 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815638.2

[45] 授权公告日 2006年5月10日

[11] 授权公告号 CN 1255482C

[22] 申请日 2002.10.7 [21] 申请号 02815638.2

[30] 优先权

[32] 2001.10.8 [33] CH [31] 20011854/01

[86] 国际申请 PCT/IB2002/004100 2002.10.7

[87] 国际公布 WO2003/031520 英 2003.4.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.9

[71] 专利权人 克莱里安特财务(BVI)有限公司

地址 英国英属维尔京群岛

[72] 发明人 M·吉斯勒

审查员 曲在丹

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 杨九昌

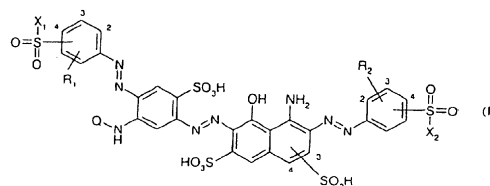
权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

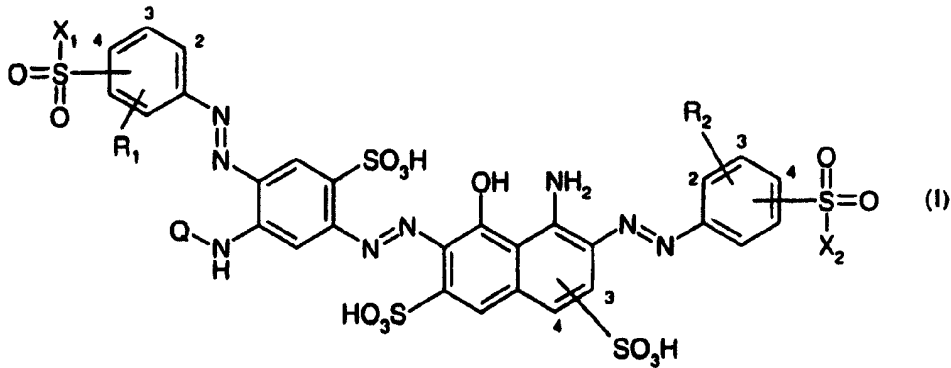
有机化合物

[57] 摘要

纤维活性的带有卤化嘧啶活性部分的通式(I)的三偶氮化合物, 其中每个取代基的定义与权利要求相同, 以及相关的合成、该化合物在染色或印花含羟基或含氮有机基材方面的应用、该化合物作为喷墨印刷油墨组分的应用, 以及已染色或印花的基材。



## 1、通式 (I) 的化合物以及它们的盐及其混合物，



其中

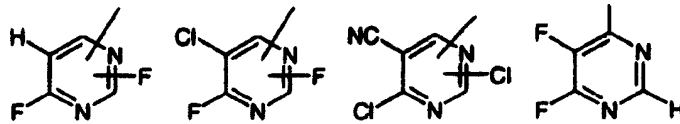
5  $X_1$  和  $X_2$  独立地是  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ ，其中  $\text{Y}$  独立地是  $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$  或  $-\text{SSO}_3\text{H}$ ，

$R_1$  和  $R_2$  独立地是  $\text{H}$  或  $-\text{SO}_3\text{H}$ ，和

$\text{Q}$  为卤代嘧啶活性基。

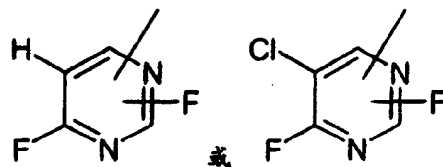
10 2、根据权利要求 1 的化合物以及它们的盐及其混合物，其特征在于  $X_1$  和  $X_2$  各自为  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ ，其中每个  $\text{Y}$  独立地为  $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$  或  $-\text{SSO}_3\text{H}$ ，和

$\text{Q}$  为以下卤代嘧啶活性基之一：

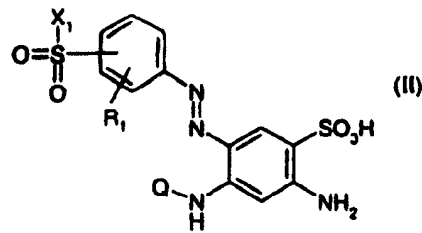


15 3、根据权利要求 1 的化合物以及它们的盐及其混合物，其特征在于  $X_1$  和  $X_2$  各自为  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ，和

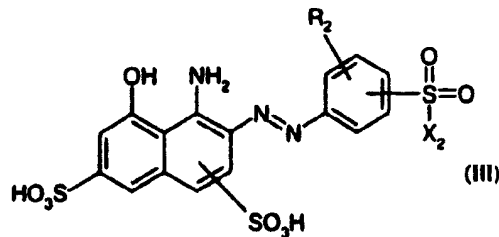
$\text{Q}$  代表以下嘧啶活性基：



4、制备通式 (I) 的化合物的方法，其特征在于使通式 (II) 的化合物，其中各取代基与权利要求 1 中的定义相同，



重氮化并与通式 (III) 的化合物偶合，其中各取代基与权利要求 1 中的定义相同，



- 5 5、权利要求 1 的通式 (I) 的化合物、它们的混合物及其盐在染色或印花含羟基或含氮的有机基材中的应用。
- 6、权利要求 5 的通式 (I) 的化合物、它们的混合物及其盐的应用，其用于染色或印花皮革和含有天然或合成聚酰胺或特别是天然或再生纤维素的纤维材料，例如棉、长纤维粘胶或短纤维粘胶。
- 10 7、根据权利要求 5 的通式 (I) 的化合物、它们的混合物及其盐的应用，其用于染色或印花包含棉的纺织品材料。
- 8、通式 (I) 的化合物、它们的混合物及其盐作为喷墨印刷墨组分的应用。
- 9、用权利要求 1 的通式 (I) 的化合物及其混合物及其盐染色或印花的基材。
- 15 10、根据权利要求 9 的染色或印花的基材，其特征在于所述基材是纤维素、聚酰胺和动物纤维。
- 11、根据权利要求 9 的染色或印花的基材，其特征在于所述基材是棉。
- 20 12、用权利要求 8 的喷墨印刷油墨印刷的基材，其特征在于所述基材是纸张。
- 13、用权利要求 8 的喷墨印刷油墨印刷的基材，其特征在于所述基材是进行过预处理的含有纤维素、聚酰胺或动物纤维的基材。

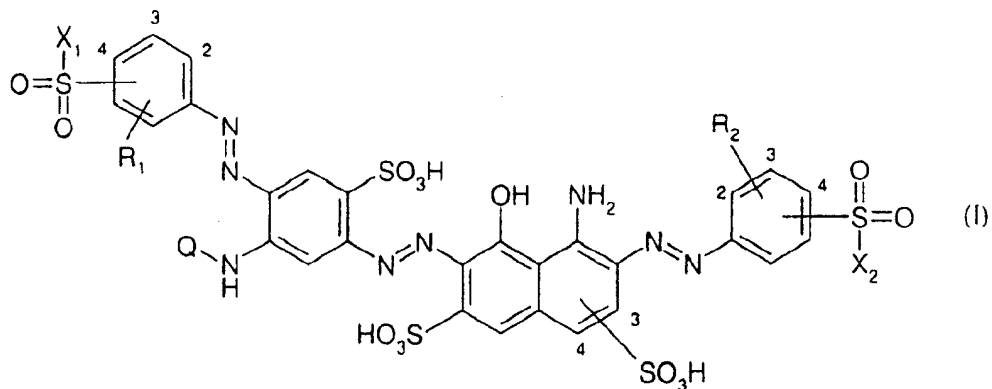
## 有机化合物

5 本发明涉及带有卤代嘧啶活性部分的新颖的纤维活性的三偶氮化合物，还涉及有关的合成，涉及这种化合物在染色或印花含羟基或含氮的有机基材方面的应用，涉及这种化合物作为喷墨印刷油墨组分的应用，还涉及已染色或印花的基材。

10 尽管这种类型活性基已在 DE 1644204 (US 3669951)、DE 2114158 (US 4065446) 和 EP 526792 (US 5436324) 中公开，但其中某些在实际应用中仍存在问题。

此外，含有其他活性基和各种发色团的活性染料已经在 EP-A 45278 和 EP-A 65479，以及在德国专利公开 2817780 中公开。这些染料仍需改进。

15 本发明涉及新颖的纤维活性的通式 (I) 的三偶氮染料和它们的盐及其混合物



其中

$X_1$  和  $X_2$  独立地是  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ ，其中 Y 为碱可除去的基团，

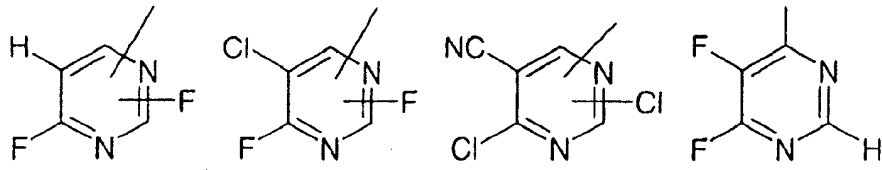
20  $R_1$  和  $R_2$  独立地是 H 或  $-\text{SO}_3\text{H}$ ，和

Q 为卤代嘧啶活性基团。

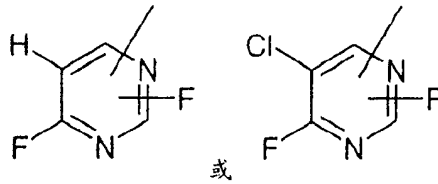
在通式 (I) 的优选化合物中，

$X_1$  和  $X_2$  各自为  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ ，其中每个 Y 独立地为  $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$  或  $-\text{SSO}_3\text{H}$ ，和

25 Q 为以下卤代嘧啶活性基之一：



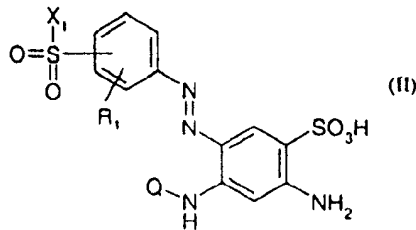
在通式 (I) 的特别优选的化合物中,  
 $X_1$  和  $X_2$  各自为  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ , 和  
 $Q$  代表以下嘧啶活性基:



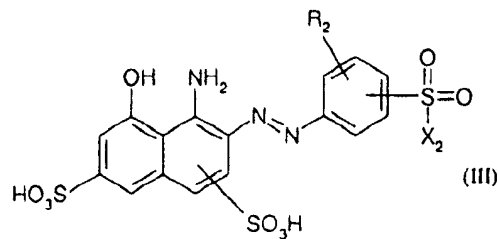
5

可用的盐包括特别是碱金属或碱土金属盐。

本发明另一个方面是通式 (I) 的化合物的合成, 其中通式 (II)  
 的化合物



10 在公知的条件下重氮化, 并在已知条件下与通式 (III) 的化合物  
 偶合。



15 通式 (I) 的化合物、它们的盐及其混合物是活性染料。它们可用  
 于对含羟基或含氮的有机基材染色或印花, 并可用于喷墨印刷油墨  
 中, 以印刷纸张和任选预处理过的基材。

优选的基材包括皮革和含有天然或合成聚酰胺或特别是天然或再

生纤维素的纤维材料，例如棉、长纤维粘胶或短纤维粘胶。

最优选的基材是包含棉的纺织材料。

5 通式(I)的化合物可通过活性染料常用的所有染色或印花方法，用于染色溶液或印浆中。优先选择通过浸染法染色，其中采用30-80℃，优选的50-60℃的温度区间。

本发明的化合物可用作单一染料，或借助它们良好的相容性，用作与具有相当的染色性能的同类或其他类的其他活性染料的结合成分，例如考虑到总坚牢度、吸尽提浸值等。所得的拼色染色与用单一染料染色的坚牢度一致。

10 通式(I)的化合物获得了良好的吸尽提浸值和固色值。未固着的染料部分很容易洗掉。所得的染色和印花表现出良好的湿牢度性能，例如耐冲洗、耐水、耐海水和耐出汗性，并对氧化影响，例如对于氯化的水、次氯酸盐漂白、过氧化物漂白液以及含有过硼酸盐的洗涤剂具有良好的稳定性。

15 因此本发明还提供对含羟基的或含氮的有机基材染色或印花的方法，其中染色或印花用以上定义的化合物、它们的盐或其混合物进行。

本发明还进一步提供已通过上述染色或印花方法染色或印花的含羟基的或含氮的有机基材。

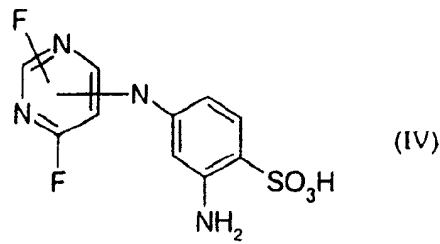
20 本发明还进一步提供已用这种化合物染色或印花的基材，特别是纤维素、聚酰胺和动物纤维，优选棉。

本发明同样提供了用含有这种化合物、它们的盐或混合物的喷墨印刷油墨印刷的纸张和任选进行过预处理的含有纤维素、聚酰胺或动物纤维的基材。

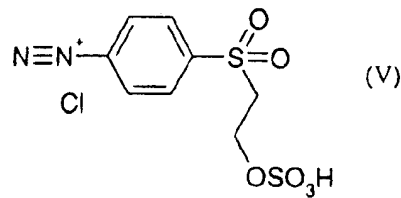
25 以下实施例说明本发明。除非另有说明，份为重量份，温度指摄氏度。

#### 实施例 1

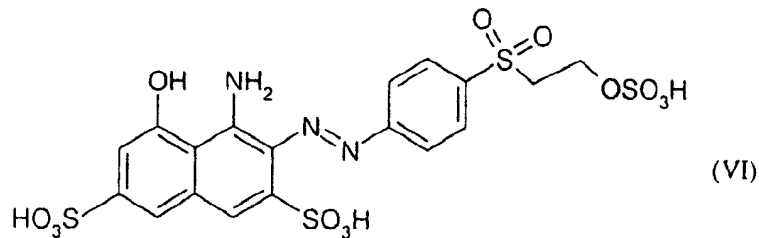
根据 EP 526792 制备 332 份 2,4-二氨基苯磺酸与 2,4,6-三氟嘧啶的缩合产物(通式(IV))。



5 将 281 份 4-氨基苯基 2'-硫酸根合乙基砷悬浮在 600 份水与 300 份冰的混合物中，与 250 份 30% 的盐酸混和，并在 0-5℃ 下用 250 份 4N 亚硝酸钠溶液重氮化。这样提供约 2300 份含有 329 份通式 (V) 的重氮盐的重氮物悬浮液。

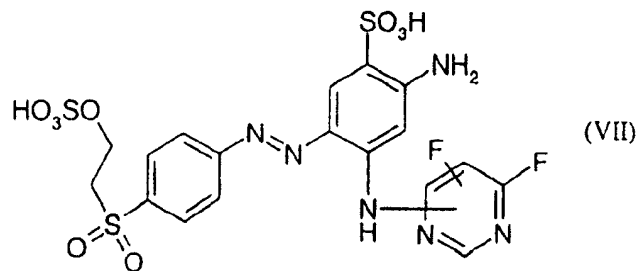


同时，将 319 份 1-氨基-8-羟基萘-3,6-二磺酸(H 酸)悬浮在 1000 份水中。将 H 酸悬浮液加入重氮物悬浮液中。最后加入约 750 份约 15% 的碳酸钠溶液，将 pH 值升高到 5-6。



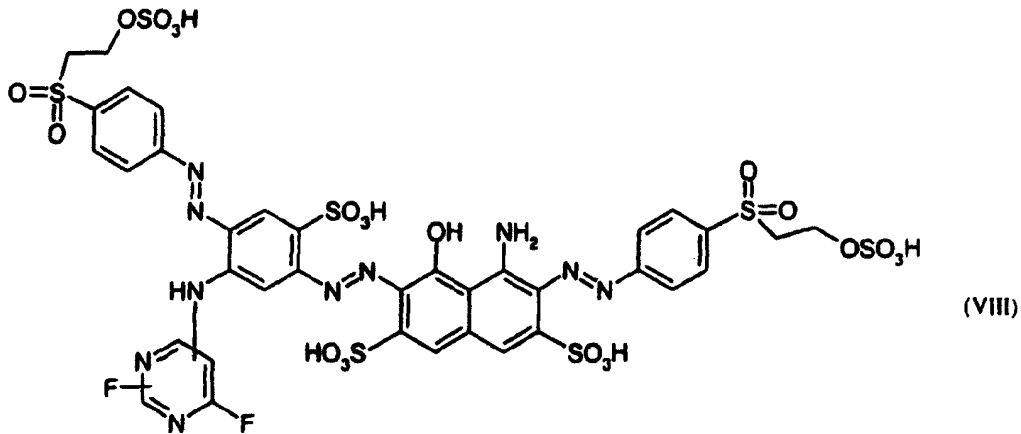
10

将另外的 281 份 4-氨基苯基 2'-硫酸根合乙基砷重氮化，并以重氮物悬浮液形式加入通式 (IV) 的反应混合物中。同时计量加入约 750 份约 15% 的碳酸钠溶液，使 pH 值保持 3-4。



将所得通式(VII)的单偶氮染料的悬浮液与240份30%盐酸混和,冷却到0℃,并用240份4N亚硝酸钠溶液重氮化。将这样制备的重氮物悬浮液加入通式(VI)的单偶氮染料的溶液中。在加入重氮物期间,反应混合物的pH值保持在7-7.5。

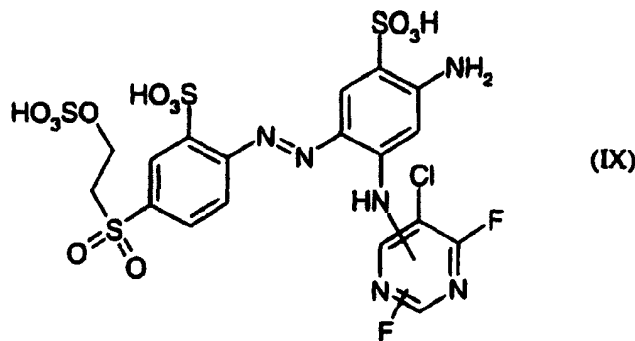
- 5 将溶液澄清并喷雾干燥,得到约2500份墨绿色含盐粉末,该粉末将纤维素染成深蓝绿色调。该染料符合以下通式(VIII):



该染色即使在深色调下也具优异的坚牢性和杰出的未固着染料洗去性。

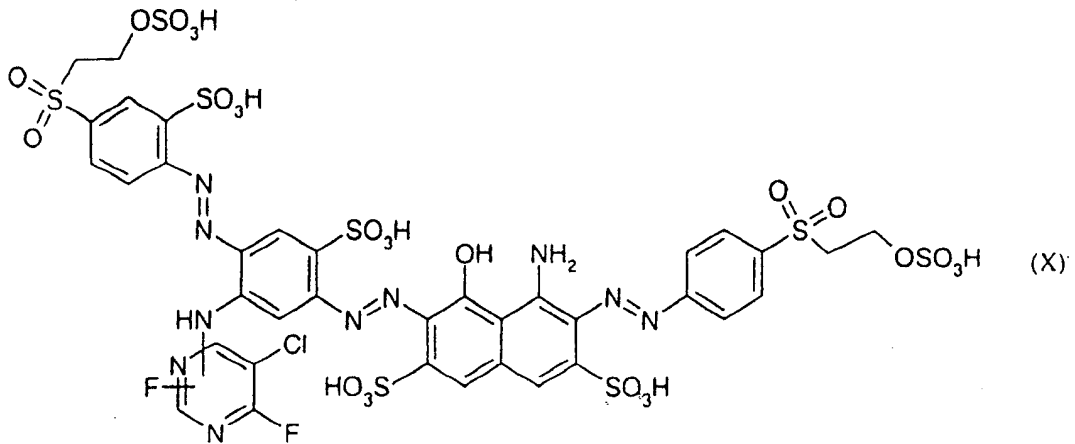
10 实施例2

重复实施例1,不同的是用694份通式(IX)的单偶氮染料代替通式(VII)的一偶氮染料

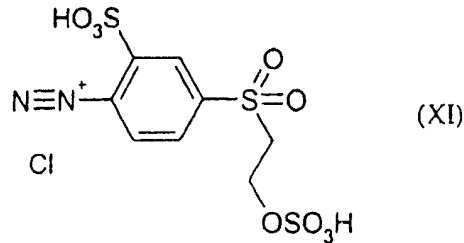


- 15 这样提供约2600份墨绿色含盐粉末,该粉末将纤维素染成深蓝绿色调。该染料符合以下通式(X):

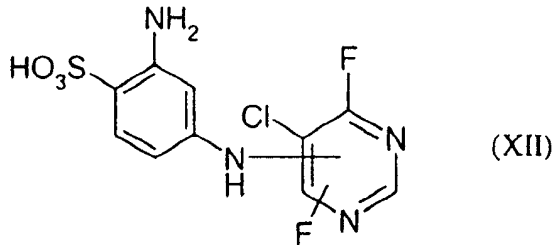




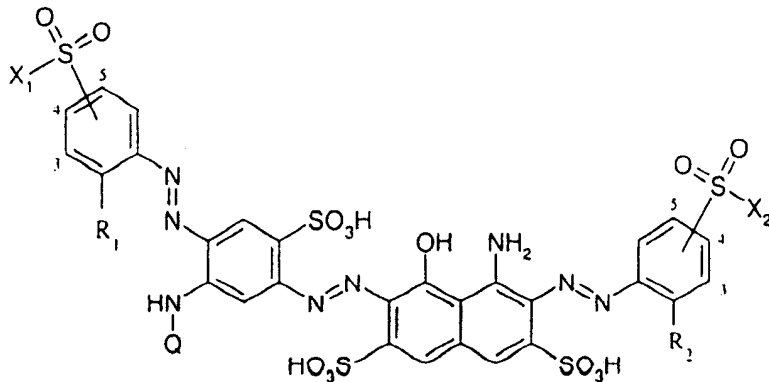
通式 (IX) 的单偶氮染料通过将通式 (XI) 的重氮盐 (由 361 份 2-氨基-5-(2'-硫酸根合乙基)磺酰基苯磺酸制备) 的悬浮液



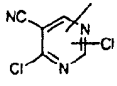
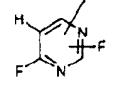
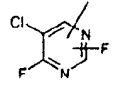
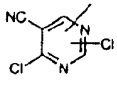
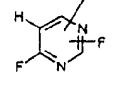
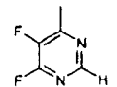
5 与由 2,4-二氨基苯磺酸和 5-氯-2,4,6-三氟嘧啶形成的 367 份通式 (XII) 的缩合产物偶合形成。



剩下的实施例 3-15 可用与实施例 1 和 2 类似的方法合成。



表

实施例	X <sub>1</sub>	SO <sub>2</sub> X <sub>1</sub> 的位置	R <sub>1</sub>	Q	R <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> X <sub>2</sub> 的位置
3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4	H		H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4
4	-CH=CH <sub>2</sub>	4	SO <sub>3</sub> H		H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4
5	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4	SO <sub>3</sub> H	do.	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	3
6	-CH=CH <sub>2</sub>	4	SO <sub>3</sub> H	do.	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	3
7	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4	H		H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4
8	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4	SO <sub>3</sub> H		H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4
9	-CH=CH <sub>2</sub>	4	SO <sub>3</sub> H		SO <sub>3</sub> H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4
10	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4	SO <sub>3</sub> H	do.	SO <sub>3</sub> H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4
11	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	5	SO <sub>3</sub> H	do.	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4
12	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	5	SO <sub>3</sub> H	do.	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	3
13	-CH=CH <sub>2</sub>	5	SO <sub>3</sub> H		H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4
14	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4	H	do.	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4
15	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4	SO <sub>3</sub> H	do.	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4

### 应用方案 A

在 60℃ 的 300 份软化水中的含有 0.3 份实施例 1 的染料和 15 份芒硝 (煨烧) 的染色浴中放入 10 份棉织物 (已漂白)。在 60℃ 下放  
5 30 分钟后, 以 0.2、0.6、1.2 份, 最后是 4 份的量每隔 10 分钟加入共 6 份的碳酸钠 (煨烧), 而温度保持 60℃。然后在 60℃ 下继续染色 1 小时。随后在流动的冷水中洗涤染色材料, 然后在流动热水中洗涤 3 分钟。在 0.25 份马赛皂存在下, 在 500 份软化水中在沸腾状态下用 15 分钟洗净染色。在流水中洗涤 (3 分钟热水) 后, 将织物离心甩干, 并在烘箱中在约 70℃ 下干燥。这样提供具有良好坚牢性的, 尤其是表现出良好的光泽和湿牢性并对氧化影响稳定的绿色染色棉。  
10

### 应用方案 B

在 300 份软化水中含有 10 份芒硝（煨烧）的染色浴中放入 10 份棉材料（已漂白）。加入 0.5 份实施例 1 的染料前，在 10 分钟内将溶液加热到 60℃。在 40℃ 下再放置 30 分钟后，加入 3 份碳酸钠（煨烧），  
5 然后在 60℃ 下再继续染色 45 分钟。用流动冷水和热水先后洗涤染色材料，然后类似于方案 A 在沸腾状态下洗净染色。洗涤并干燥后留下具有方案 A 提到的性能的绿色染色棉。

实施例 2 到 15 的染料或实施例 1 到 15 的染料混合物也可类似方案 A 和 B 用于染色。所得染色具有良好的坚牢性。

### 10 应用方案 C

将由以下组成的印浆用常规印花方法印染到棉质材料上。

40 份实施例 1 的染料

100 份脲

350 份水

15 500 份 4% 的藻酸钠增稠剂

10 份碳酸氢钠

-

共 1000 份

将印刷的材料在 102 - 104℃ 下熏蒸 4 - 8 分钟，然后用冷、热水  
20 洗涤。随后将固着棉质材料在沸腾状态下洗净（类似于方案 A）并干燥。所得蓝绿色印染品表现出良好的总坚牢性。

实施例 2 到 15 的染料或实施例 1 到 15 的染料混合物也可类似方案 C 用于印花棉布。在所有情况下都得到具有良好坚牢性能的蓝绿色印花品。

### 25 应用方案 D

将 2.5 份实施例 1 的染料搅拌溶解在 20 份二甘醇与 77.5 份水在 25℃ 下的混合物中。该溶液可直接用作印刷油墨，用喷墨印刷装置进行印刷。实施例 2 到 15 的物质或含有实施例 1 到 15 的物质的染料混合物也可类似于方案 D 使用。