

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3630440号
(P3630440)

(45) 発行日 平成17年3月16日(2005.3.16)

(24) 登録日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 9 B 62/085

C O 9 B 62/085

C

D O 6 P 1/382

D O 6 P 1/382

D O 6 P 3/10

D O 6 P 3/10

D O 6 P 3/66

D O 6 P 3/66

B

請求項の数 3 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平5-131019

(22) 出願日 平成5年5月10日(1993.5.10)

(65) 公開番号 特開平6-41454

(43) 公開日 平成6年2月15日(1994.2.15)

審査請求日 平成12年4月6日(2000.4.6)

(31) 優先権主張番号 P4215485.5

(32) 優先日 平成4年5月11日(1992.5.11)

(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 591063187

バイエル アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (

番地なし)
D-51368 Leverkusen,
Germany

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

(72) 発明者 ホルスト・イエガー

ドイツ連邦共和国デー5090レーフエル
クーゼン・カール・ルンプフーシュトラ
ーセ37

最終頁に続く

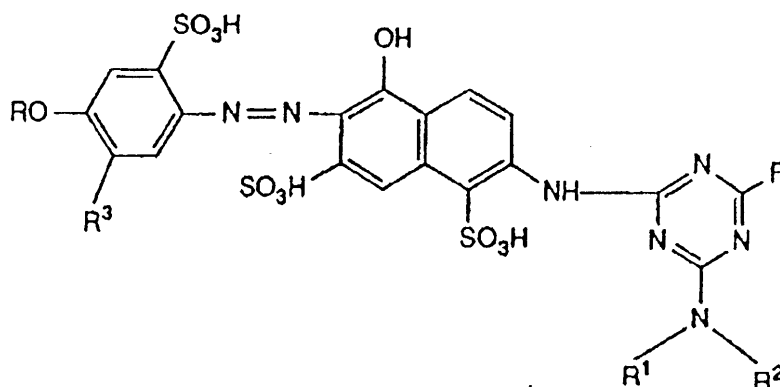
(54) 【発明の名称】 新規な反応性染料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遊離酸の形態で、式

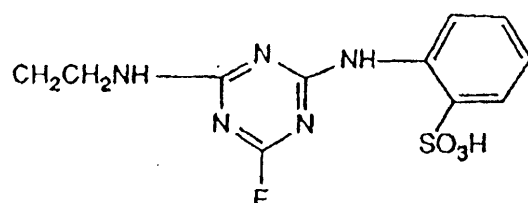
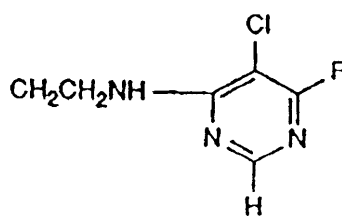
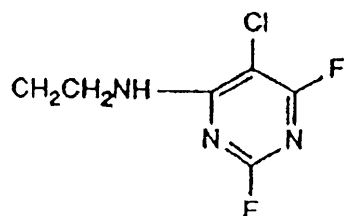
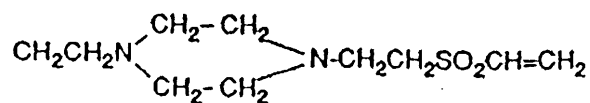
【化1】



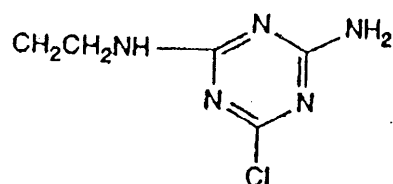
ここで

RはCH₃またはC₂H₅であり、R¹は水素もしくはCH₃、C₂H₅、CH₂CH₂OH、CH₂CH₂OCH₃、CH₂CH₂O
C₂H₅、CH₂CH₂OCH₂CH₂OH、CH₂SO₃H、CH₂CH₂SO₃H、CH₂、CH

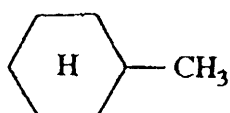
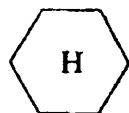
OSO_3H 、 CH_2COOH 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、
 【化 2】



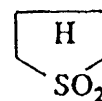
および
 【化 3】



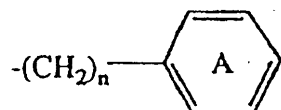
から選ばれる脂肪族基、
 【化 4】



および



から選ばれる環状脂肪族基、または
 【化 5】



ここで $n = 1 \sim 4$ であり、基 A は Cl 、 NO_2 、 COOH 、 SO_3H 、 CH_3 、 OCH_3 、 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ または $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ によ

10

20

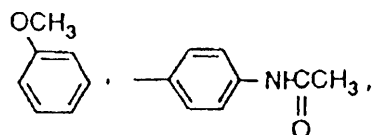
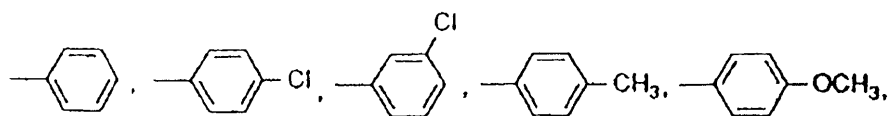
30

40

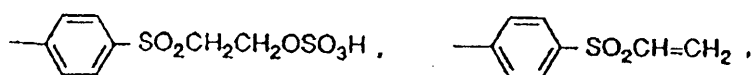
50

り置換され得る、の基から選ばれる芳香脂肪族基であり、
 R^2 は R^1 で述べた基もしくは3-アミノスルホラン、2-アミノチアゾールおよび6-アミノ-2-エチルスルホニルベンゾチアゾールから選ばれるヘテロアリール基、または

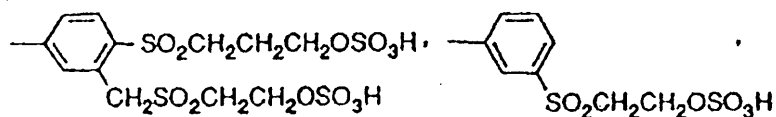
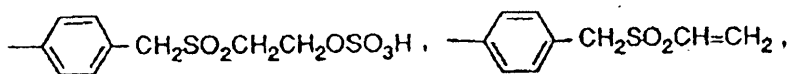
【化 6】



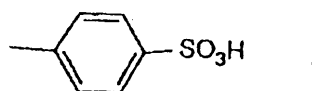
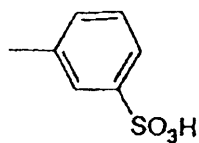
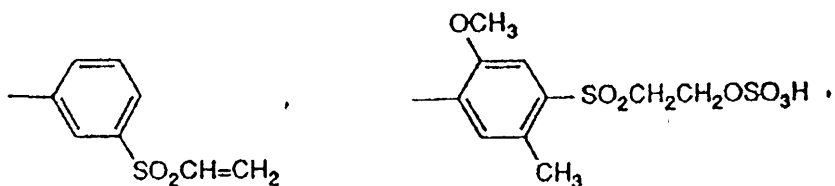
10



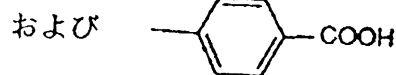
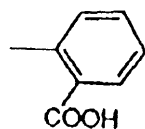
20



30



40

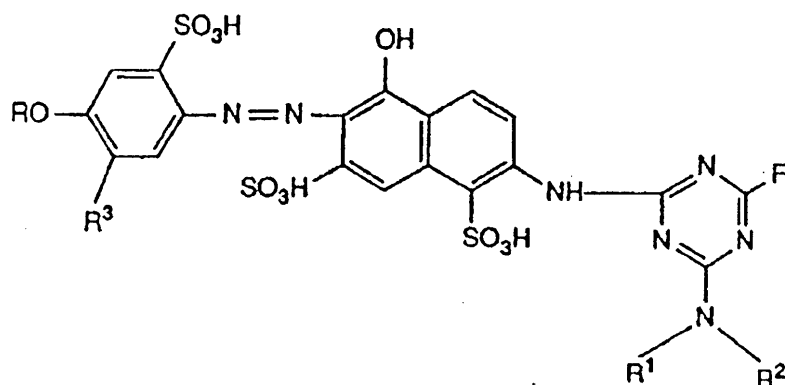


い基 R^1 および R^2 は環を形成できる、
 R^3 は H または SO_3H である、
 に対応する反応性染料。

【請求項 2】

式 (I)

【化 7】



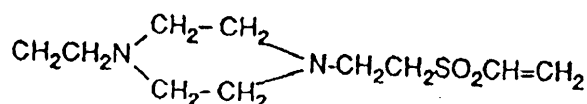
10

ここで

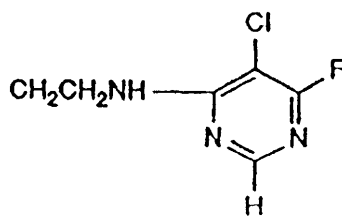
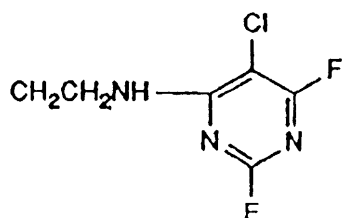
R は CH_3 または C_2H_5 であり、

R^1 は水素もしくは CH_3 、 C_2H_5 、 CH_2CH_2OH 、 $CH_2CH_2OCH_3$ 、 $CH_2CH_2OC_2H_5$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 、 CH_2SO_3H 、 $CH_2CH_2SO_3H$ 、 CH_2 、 CH_2OSO_3H 、 CH_2COOH 、 CH_2CH_2COOH 、 $CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH_2SO_2CH_2CH_2Cl$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH_2SO_2CH=CH_2$ 、 $CH_2CH_2NHCOCH_2CH_2COOH$ 、 $CH_2CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ 、 $CH_2CH_2CH_2SO_2CH=CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2Cl$ 、

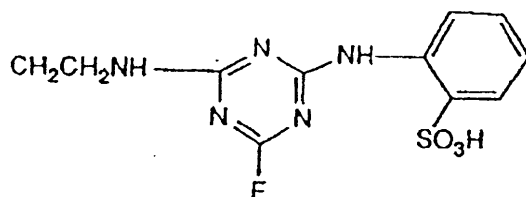
【化 8】



30

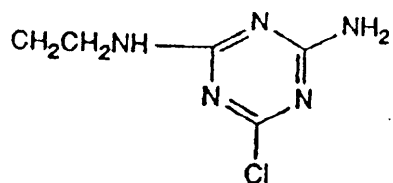


40



および

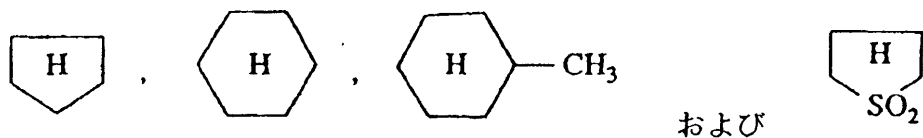
【化 9】



から選ばれる脂肪族基、

【化 10】

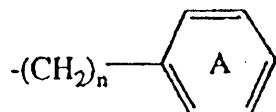
10



から選ばれる環状脂肪族基、または

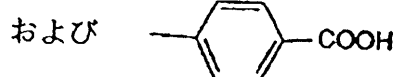
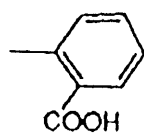
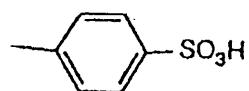
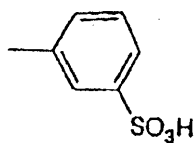
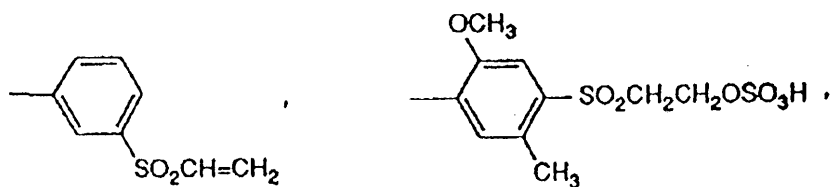
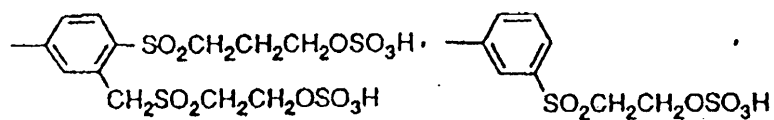
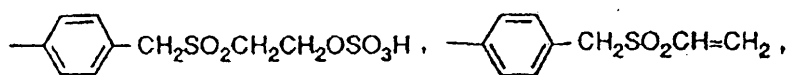
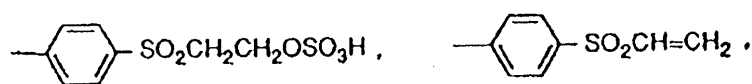
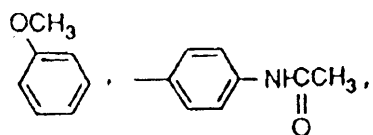
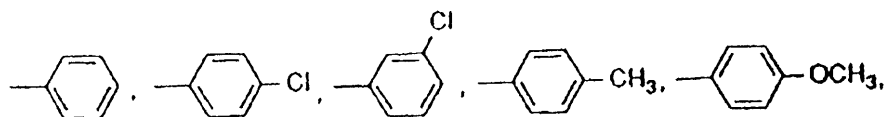
【化 11】

20



ここで $n = 1 \sim 4$ であり、基 A は Cl 、 NO_2 、 COOH 、 SO_3H 、 CH_3 、 OCH_3 、 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ または $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ により置換され得る、の基から選ばれる芳香脂肪族基であり、
 R^2 は R^1 で述べた基もしくは 3-アミノスルホラン、2-アミノチアゾールおよび 6-アミノ-2-エチルスルホニルベンゾチアゾールから選ばれるヘテロアリール基、または

【化 1 2】



10

20

30

40

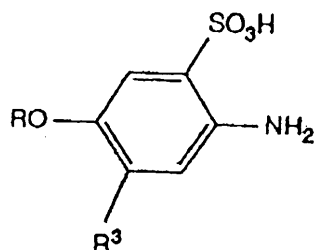
50

から選ばれるフェニル基であり、ここでさらに 1 個のヘテロ原子を随時包含していてもよい基 R^1 および R^2 は環を形成できる、

R^3 は H または SO_3H である、

の化合物の製造方法であって、まず 2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-1,7-ジスルホン酸をトリフルオロトリアジンと pH 範囲 2~6 および温度 -5 乃至 +20 ° で縮合反応させてジフルオロトリアジン化合物を生成し、続いてさらに 1 個のフッ素原子をアミン基 NR^1R^2 で置換し最後に、得られたモノフルオロ化合物を式

【化 1 3】



10

のアミンのジアゾ化合物とカップリングさせることを特徴とする方法。

【請求項 3】

特許請求の範囲第 1 項記載の反応性染料を使用することを特徴とするヒドロキシルまたはアミド基含有物質の反応性染料による染色または印刷の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は新規な反応性染料類、その製造方法および用途に関する。

【0002】

発色団としてナフタレンスルホン酸のアゾ化合物を含有する反応性染料類は EP-A-299,315、DE-A-1,644,208 および JP-A-61171,770 から既に公知である。

【0003】

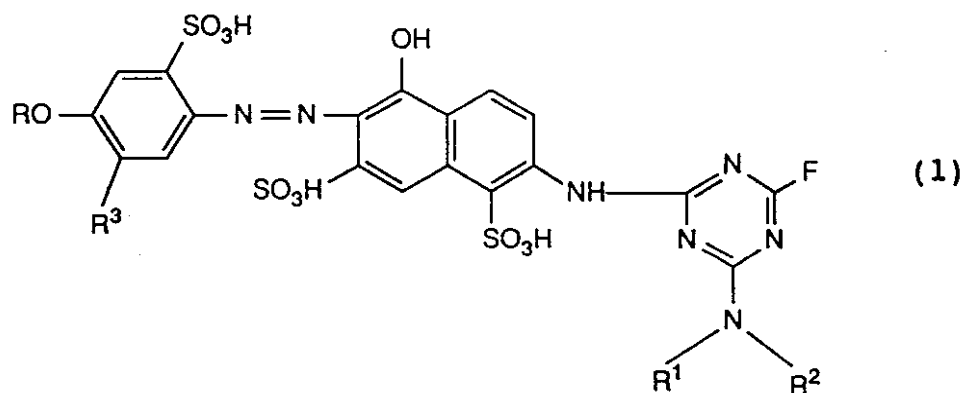
本発明は遊離酸の形態で、

式

30

【0004】

【化 3】



(1)

40

【0005】

ここで

R は CH_3 または C_2H_5 であり、

R^1 は水素もしくは脂肪族、環状脂肪族または芳香脂肪族基であり、

R^2 は R^1 で述べた基もしくはヘテロアリール基またはフェニル基であり、ここでさらに 1 個のヘテロ原子を随時包含していてもよい基 R^1 および R^2 は環を形成することができる、

50

R^3 はHまたは SO_3H である、
 に対応する反応性染料類に関する。

【0006】

R^2 および R^1 の環形成のためのさらなるヘテロ原子は好ましくはO、NH、 NCH_3 、 $NCOCH_3$ 、 $N-C_2H_4SO_2CH=CH_2$ 、S、SOおよび SO_2 である。

【0007】

好ましいヘテロアリール基 R^2 および R^1 は3-アミノスルホラン、2-アミノチアゾールおよび6-アミノ-2-エチルスルホニルベンゾチアゾールである。

【0008】

好ましい実施においては、 $-NR^1R^2$ は脂肪族アミンの基、または R^1 および R^2 が共通のN原子と共にそこで環を形成している複素環式アミンの基を表す。 10

【0009】

置換基の例は以下のものである：

OH、Cl、F、COOH、 SO_3H 、 OSO_3H 、 $SO_2CH=CH_2$ 、CN、 $SO_2CH_2CH_2Cl$ 、 $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ および NR^*Z 、ここでZは、複素環式反応性基特にモノクロールおよびモノフルオロトリアジンから成る基、もしくはフルオロピリミジンから成る基の1つを表す。

【0010】

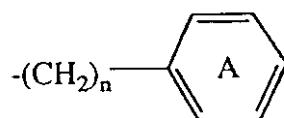
環状脂肪族基 R^1 は特に5または6員のシクロアルキル基である。

【0011】

芳香脂肪族基 R^1 は特に
 式

【0012】

【化4】



【0013】

ここで

$n = 1 \sim 4$ であり、基AはたとえばCl、 NO_2 、COOH、 SO_3H 、 CH_3 、 OCH_3 、 $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ または $SO_2CH=CH_2$ 、 $CH_2SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ により置換され得る、
 の基である。 30

【0014】

フェニル基 R^2 の置換基の例は以下のものである：

OCH_3 、 OC_2H_5 、 OCH_2CH_2OH 、 CH_3 、 C_2H_5 、 $-CH(CH_3)_2$ 、F、Cl、Br、COOH、 SO_3H 、 NO_2 、 $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ 、 $SO_2CH=CH_2$ 、 $CH_2SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ 、 $CH_2SO_2CH=CH_2$ および NHZ 。 40

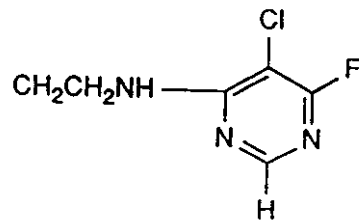
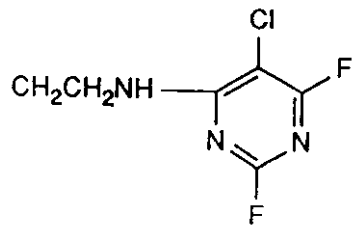
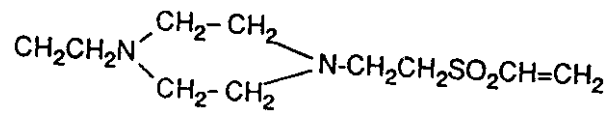
【0015】

以下の例を R^1 または R^2 = 脂肪族基に対して具体的に挙げることができる：

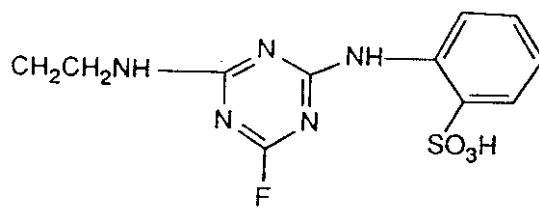
CH_3 、 C_2H_5 、 CH_2CH_2OH 、 $CH_2CH_2OCH_3$ 、 $CH_2CH_2OC_2H_5$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 、 CH_2SO_3H 、 $CH_2CH_2SO_3H$ 、 CH_2 、 CH_2OSO_3H 、 CH_2COOH 、 CH_2CH_2COOH 、 $CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH_2SO_2CH_2CH_2Cl$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH_2SO_2CH=CH_2$ 、 $CH_2CH_2NHCOCH_2CH_2COOH$ 、 $CH_2CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ 、 $CH_2CH_2CH_2SO_2CH=CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2Cl$ 、

【0016】

【化5】

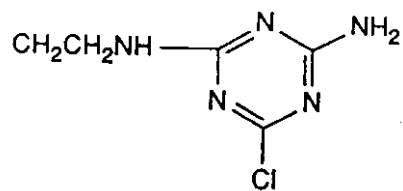


10



20

および

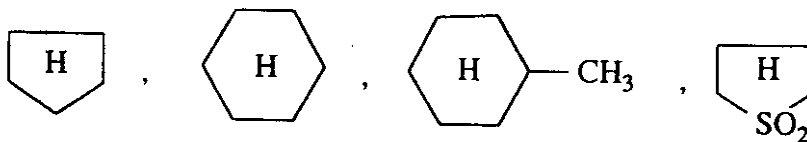


【0017】

環状脂肪族基 R^1 および R^2 の例は以下のものである：

【0018】

【化6】



【0019】

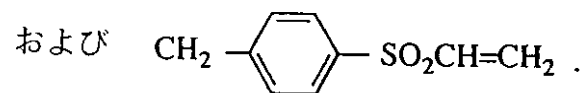
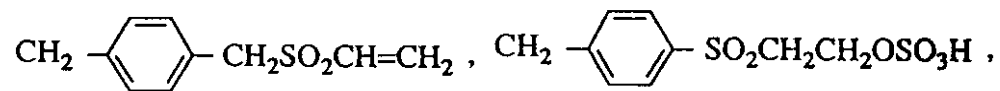
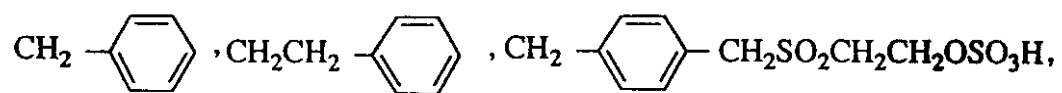
芳香脂肪族基 R^1 はたとえば

【0020】

【化7】

30

40



【 0 0 2 1 】

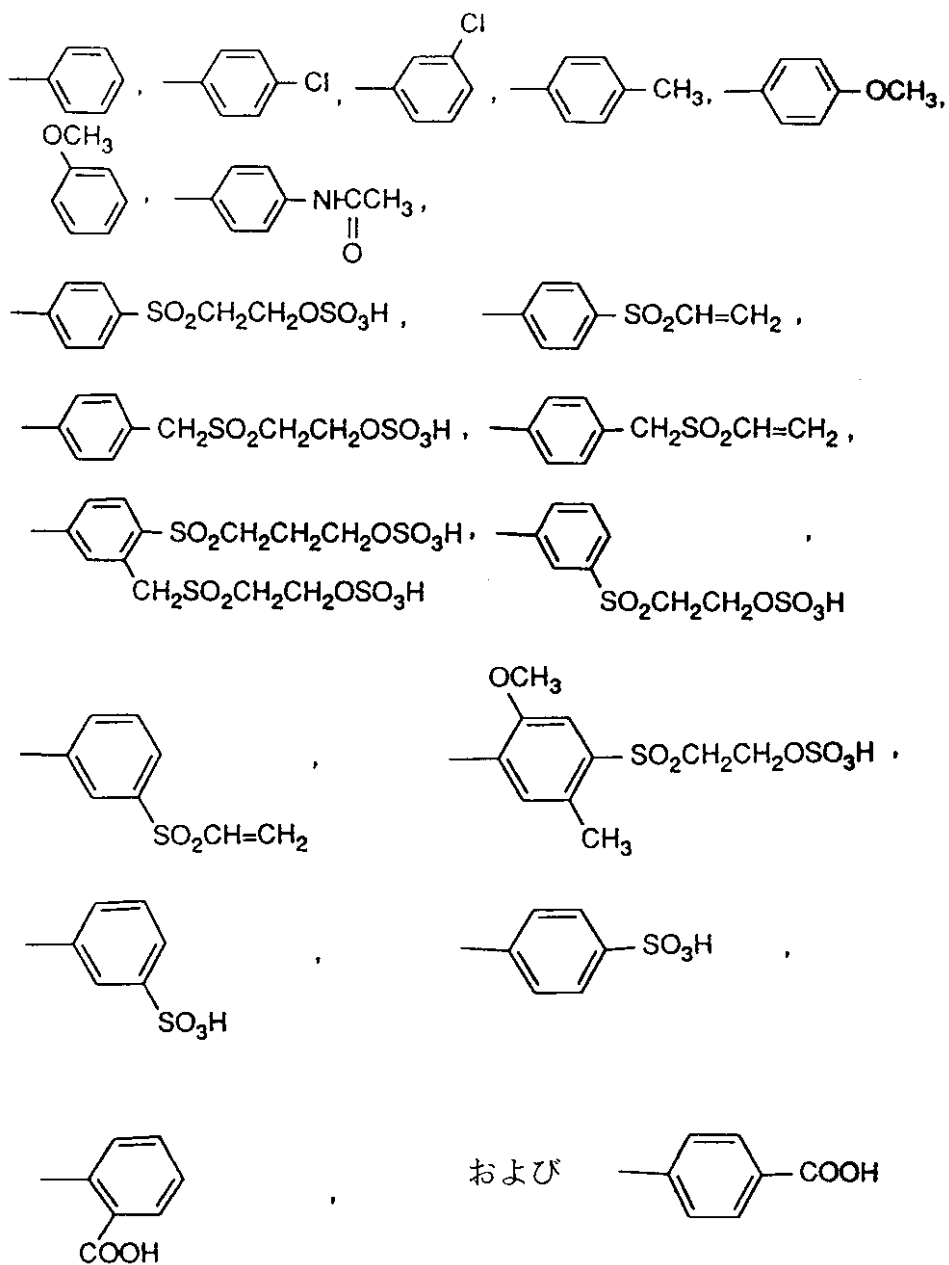
である。

【 0 0 2 2 】

以下の基群をフェニル基 R^2 の例として挙げることができる：

【 0 0 2 3 】

【 化 8 】

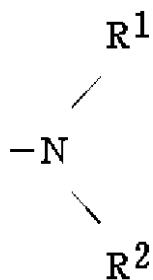


【 0 0 2 4 】

環狀基

【 0 0 2 5 】

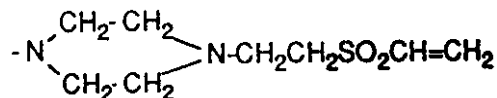
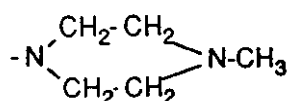
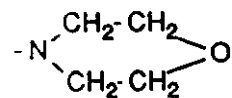
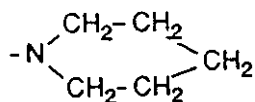
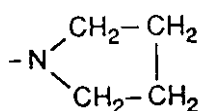
【化 9】



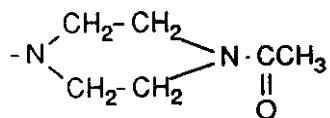
の例は以下のものである：

【 0 0 2 6 】

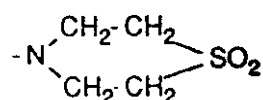
【化 1 0】



10



および



【0027】

式(I)との関係において好ましい化合物類は R^3 が水素を表す化合物類である。

20

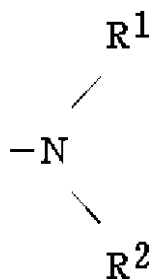
【0028】

さらに好ましい化合物類は R^1 および R^2 が相互に独立して水素を表すか、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 COOH 、 OSO_3H 、 SO_3H 、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH=CH}_2$ 、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ または $\text{SO}_2\text{CH=CH}_2$ により置換され得る $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキルを表す化合物である；さらに好ましい実施において R^1 は、水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキルを表し、 R^2 は Cl 、 OCH_3 、 CH_3 、 SO_3H 、 NO_2 、 COOH 、 CN 、 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{SO}_2\text{CH=CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ または $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH=CH}_2$ により置換され得るフェニル基を表す；さらに好ましい実施において

30

【0029】

【化11】

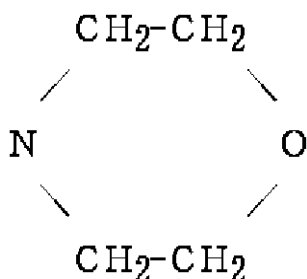


40

は環状アミンの基、
特に

【0030】

【化12】



を表す。

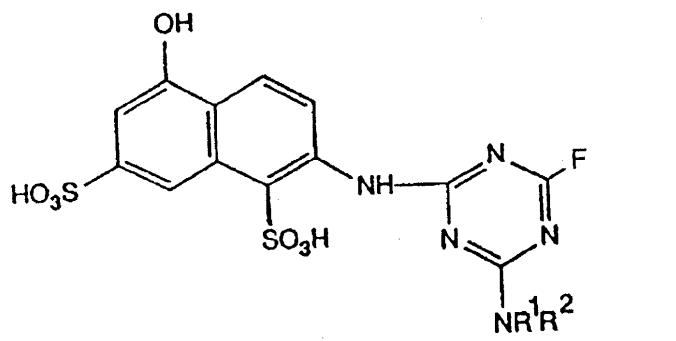
【0031】

本発明はさらに式（I）の染料類の製造方法に関するものであり、本方法は2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-1,7-ジスルホン酸をまずトリフルオロトリアジンとpH範囲2～6特に3～5、および温度-5乃至+20℃特に0℃～5℃で、適当ならば緩衝剤の存在下で縮合させてジフルオロトリアジン化合物を生成し、続いてさらに1個のフッ素原子をアミノ基NR¹R²で置換し、最後に

式

【0032】

【化13】



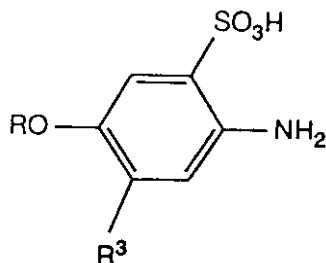
【0033】

で表される得られたモノフルオロ化合物を

式

【0034】

【化14】



【0035】

のアミンのジアゾ化合物と中性範囲内でカップリングさせることを特徴とする。可能な緩衝剤は特にフッ化物類またはリン酸塩類のアルカリ金属塩類である。

【0036】

式（I）の反応性染料は単離し、使用可能な乾式染色調合物に加工することができる。単離は好ましくは可能最低温度で塩析またはろ過により行われる。適当ならばろ過された染料は、緩衝剤混合物たとえばモノ-またはリン酸ジナトリウムを加えることにより乾燥できる；乾燥は過剰高温でない温度および減圧下で行われる。ある場合には本発明による乾

10

20

30

40

50

燥調合物は直接、即ち染料の中間単離なしに製造された全混合物を噴霧乾燥により製造することができる。

【0037】

本新規な染料類は、ヒドロキシルおよびアミド基含有の物質特にセルロース物質の染色および印刷に適している。本染料類は高反応性および定着の高度性により際立っている。さらに本染料により達成されるセルロース物質への染色または印刷は、繊維／染料結合の高安定性により、および酸化剤たとえば過酸化剤または塩素含有の洗浄剤に対する顕著な安定性により際立っている。染色または印刷中にほんのわずかに生じた加水分解生成物の洗浄の容易さは極めてすぐれている。本染料類は良好な湿潤堅ろう度特性を有する。

【0038】

表示した式は遊離酸のものである。塩類特にアルカリ金属塩類たとえばナトリウム、カリウムまたはリチウム塩が一般に製造中に得られる。

【0039】

実施例中に言及した重量は遊離酸に関連するものである。実施例中に示したカラーコード番号は色指数色相指示表（指示番号）に関連するものである。

【0040】

【実施例】

実施例 1

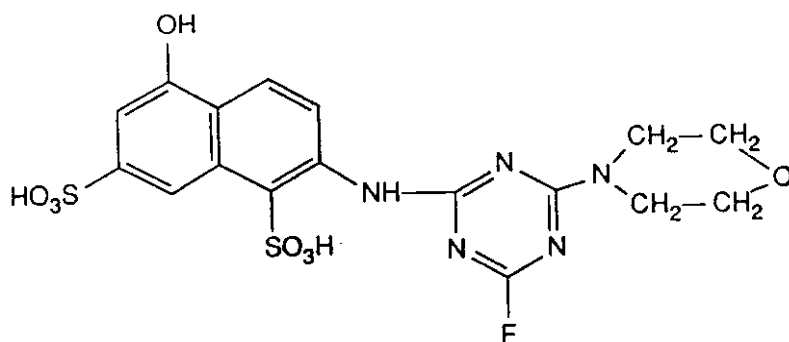
2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-1,7-ジスルホン酸 31.9 g を水 400 ml 中に溶解させ中性溶液を生成した。次に氷 300 g を加え、15% 強度の炭酸ナトリウム溶液で pH 4.0 ~ 4.5 を維持しながらトリフルオロトリアジン 8.8 ml を流入させた。続いて該混合物を 5 分間攪拌し、次にモルホリン 8.7 g を加え、15% の炭酸ナトリウム溶液で pH 7.5 ~ 8 を維持した。10℃で10分後に反応を終了した。

【0041】

式

【0042】

【化15】



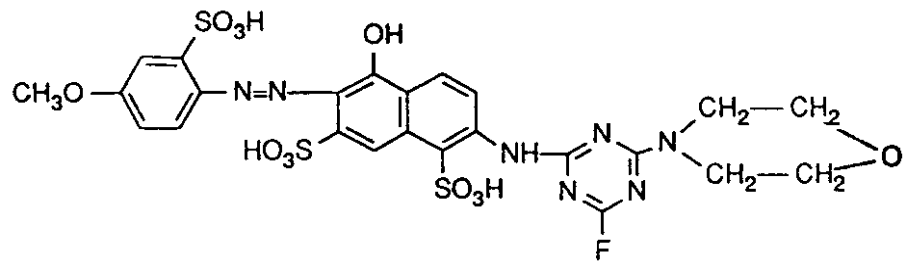
【0043】

の反応生成物は部分的に沈殿していた。1-アミノ-4-メトキシベンゼン-2-スルホン酸 20.3 g の直接ジアゾ化による通常経路で得られたジアゾ化合物を、この懸濁液に 5 ~ 10℃で、炭酸水素ナトリウムにふり入れて pH 7.0 ~ 7.5 を同時に維持しながら加えた。カップリング終了後に、

式

【0044】

【化16】



【 0 0 4 5 】

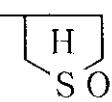
の染料を塩折し、吸引ろ過、乾燥し、摩砕した。赤色の染料粉末は水に溶解し易く、反応 10
性染料には通常の方法により木綿を鮮明な真紅色（カラーコード番号 6）に染色した。

【 0 0 4 6 】

モルホリンの代りに以下に挙げたアミンの当量を用いた場合、実施例 1 で述べたと同様に
木綿を鮮明な真紅色に染色する有効な染料がさらに得られた。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

実施例	アミン	
2	メチルアミン	
3	エチルアミン	
4	ジメチルアミン	
5	ジエチルアミン	
6	イソプロピルアミン	
7	アミノ酢酸	10
8	タウリン	
9	N-メチルタウリン	
10	メチルアミノ酢酸	
11	β -スルファトエチルアミン	
12	β -スルファトエチル- β -アミノエチル-スルホン	
13	β -スルファトエチル- γ -アミノプロピル-スルホン	
14	β -メトキシエチルアミン	20
15	β -アミノプロピオン酸	
16	メチルアミノメタンスルホン酸	
17	エチルアミノメタンスルホン酸	
18	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	
19	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
20	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	
21	N-メチルベンジルアミン	30
22	1-(β -アミノエチル)-4-(β -スルファトエチルスルホ ニル)-ベンゼン	
23	H_2N 	
24	シクロヘキシルアミン	
25	エタノールアミン	40
26	N-メチルエタノールアミン	
27	ジエタノールアミン	
28	3-メトキシプロピルアミン	

【0048】

実施例 29

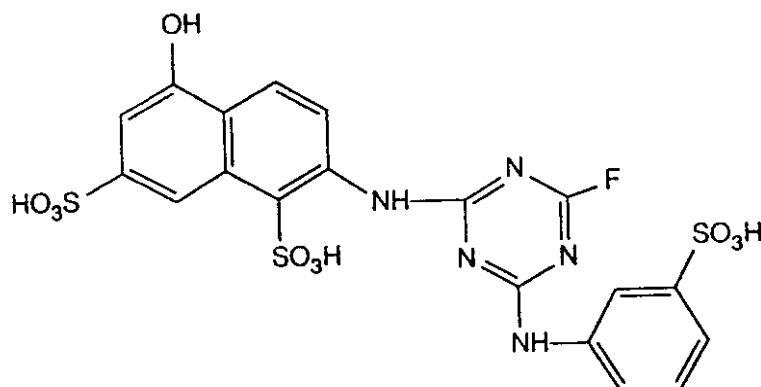
2-アミノ-5-ヒドロキシ-ナフタレン-1,7-ジスルホン酸 31.9 g を水 400 ml 中に溶解させ中性溶液を生成した。次に氷 300 g を加え、15% 強度の炭酸ナトリウム溶液で pH 4.0 ~ 4.5 を維持しながらトリフルオロトリアジン 8.8 ml を流入

させた。続いて該混合物を5分間攪拌し、m-スルファニル酸17.3gの中性溶液を次に加え、pH5.0～5.5を15%強度の炭酸ナトリウム溶液で維持した。アシル化中温度は15～20°まで上昇が許容された。1-アミノ-4-メトキシベンゼン-2-スルホン酸20.3gのジアゾ化による通常経路で得られたジアゾ化合物を

式

【0049】

【化17】



10

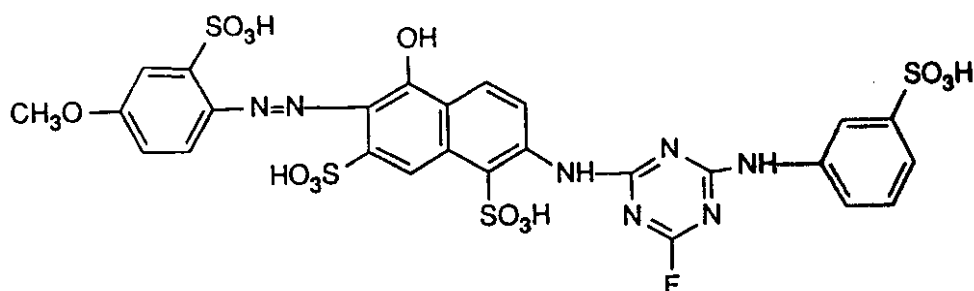
【0050】

の反応生成物の得られた溶液に5～10°で、炭酸水素ナトリウムにふり入れて同時にpH7.0～7.5を維持しながら加えた。カップリングが終了した際に

式

【0051】

【化18】



30

【0052】

の染料を塩折し、吸引ろ過、乾燥し、摩砕した。赤色の染料粉末は水に溶解し易く、反応性染料には通常の方法により木綿を鮮明な真紅色（カラーコード番号6）に染色した。

【0053】

m-スルファニル酸の代りに以下に挙げたアミンの当量を用いた場合、実施例29で述べたと同様に木綿を鮮明な真紅色に染色する有効な染料がさらに得られた。

【0054】

【表2】

実施例	アミン
30	アニリン
31	N-エチルアニリン
32	N-メチルアニリン
33	4-クロロアニリン
34	3-クロロアニリン
35	2-クロロアニリン
36	o-トルイジン
37	p-トルイジン

40

50

- 38 p-スルファニル酸
 39 o-アニジン
 40 p-アニジン
 41 4-β-スルファトエチルスルホニルアニリン
 42 3-β-スルファトエチルスルホニルアニリン
 43 β-スルファトエチル-4-アミノベンジルスルホン
 44 3-アミノ安息香酸
 45 4-アミノ安息香酸
 46 1-アミノ-4-メチル-3-β-スルファトエチルスルホニルベンゼン
 47 1-アミノ-4-ビニルスルホニルベンゼン
 48 1-アミノ-3-ビニルスルホニルベンゼン

10

実施例 49

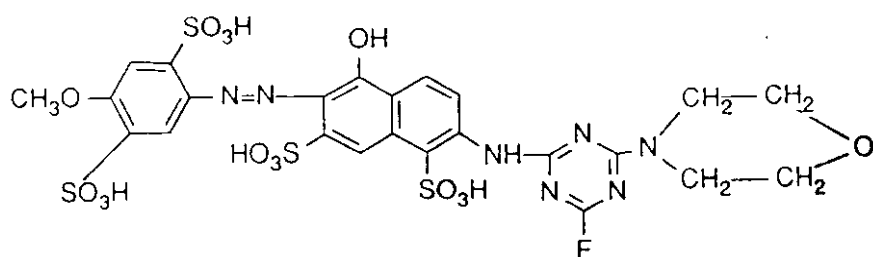
2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-1,7-ジスルホン酸 31.9 g をトリフルオロトリアジンと、次にモルホリンと実施例 1 に述べた様に縮合反応させた。1-アミノ-4-メトキシベンゼン 2,5-ジスルホン酸 28.3 g の直接ジアゾ化による通常経路で得られたジアゾ化合物を、モノフルオロトリアジニル化合物の得られた懸濁液に 5~10 ° で、炭酸水素ナトリウムにふり入れて pH を同時に 7.0~7.5 に維持しながら加えた。カップリングが終了した際に

式

【0055】

20

【化19】



【0056】

30

の染料を塩折し、吸引ろ過、乾燥し、摩砕した。赤色の染料粉末は水に溶解し易く、木綿を赤味を帯びたブリリアントオレンジ（カラーコード番号 5）に染色した。

【0057】

方法は本実施例に記したと同様だがモルホリンの代りに実施例 2~28 または 29~48 に述べたアミンの当量を用い、前に述べた芳香族アミンのためのジフルオロトリアジン化合物との縮合の間 pH 5.0~5.5 を維持した場合、木綿を真紅色（カラーコード番号 6）に染色する反応性染料が同様に得られる結果となった。

【0058】

実施例 50

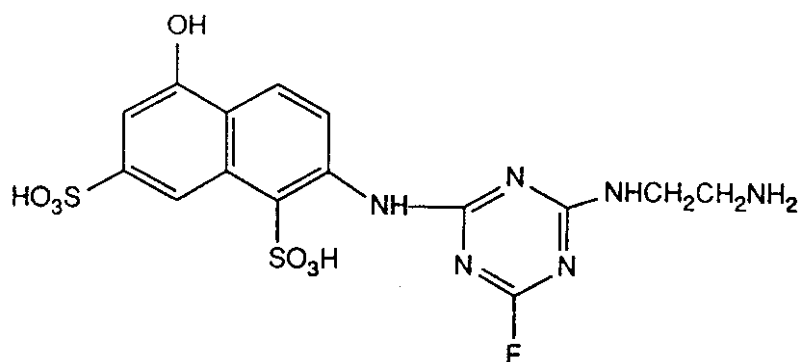
2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-1,7-ジスルホン酸 31.9 g を実施例 1 に述べた様にトリフルオロトリアジンと縮合反応させた。エチレンジアミン 5.0 g を、得られたジフルオロトリアジン化合物の溶液に 0 ° で pH 5.5~6.5 を維持しながら加えた。2乃至3時間後に縮合を終了した。2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸 30.3 g による通常経路で得られたジアゾ化合物を

40

式

【0059】

【化20】



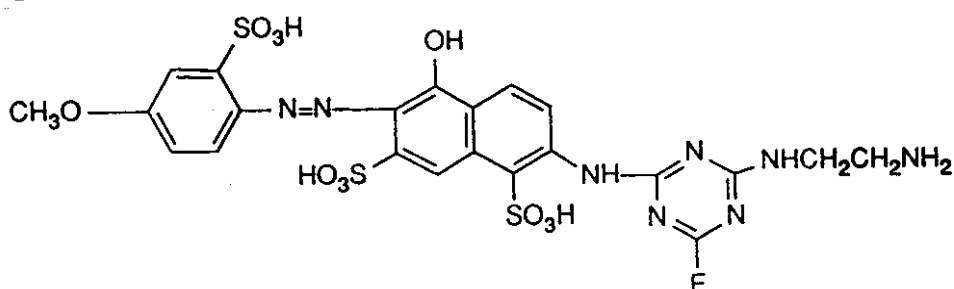
10

【0060】

の大部分懸濁液として存在する反応生成物に、同時に pH を炭酸水素ナトリウムにふり入れて 7.0 ~ 7.5 に維持しながら加えた。カップリングが終了した際に式

【0061】

【化21】



20

【0062】

のわずかに可溶の生成物として沈殿した染料を吸引ろ過し、水 1 l 中で再度攪拌した。希薄水酸化ナトリウム溶液で pH 7.5 ~ 8.0 を維持しながら 2, 4, 6-トリフルオロ-5-クロロピリミジン 16.9 g を 0 ~ 5 ° で滴下して加えた。縮合反応の最中染料は溶解した。縮合が終了した際に（薄層クロマトグラム）染料を塩析、吸引ろ過、乾燥し、摩砕した。赤色の粉末は水に溶解し易く、木綿を鮮明な真紅色（カラーコード番号 6）に染色した。

30

【0063】

木綿を真紅色に染色する有効な反応性染料はさらに、2, 4, 6-トリフルオロ-5-クロロピリミジンの代りに下に挙げた反応性成分の当量を用い、縮合反応を記載範囲の温度で実施した場合、本実施例に記した様に得られる。

【0064】

【表3】

実施例	反 応 成 分	温度℃
5 1	4, 6-ジフルオロ-5-クロロピリミジン	1 0-1 5°
5 2	2, 4-ジクロロ-6-アミノトリアジン	2 5-3 0°
5 3	2, 4-ジクロロ-6-(2-スルホフェニル アミノ)-トリアジン	2 5-3 0°
5 4	2, 4-ジクロロ-6-(2-スルホフェニル アミノ)-トリアジン	0-5°
5 5	2, 4-ジフルオロ-6-(2-クロロ-5- スルホフェニルアミノ)-トリアジン	0-5°
5 6	2, 4-ジフルオロ-6-アミノトリアジン	0-5°

10

【 0 0 6 5 】

【表 4】

20

物理的データ

実施例	λ マックス
1	502
2	502
3	502
4	502
5	502
6	502
7	502
12	502
13	502
18	502
19	502
20	502
22	502
29	503
30	503
31	503
32	503
33	503
34	503
35	503
36	503
37	503
40	503
41	503
42	503

10

20

30

40

【0066】

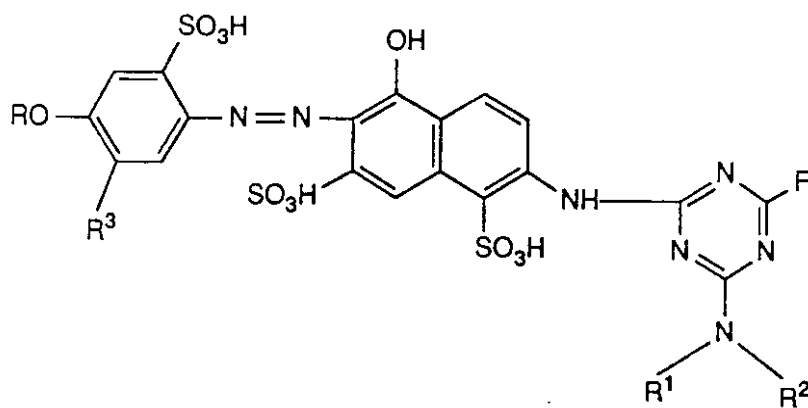
本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0067】

1. 遊離酸の形態で、式

【0068】

【化22】



10

【0069】

ここで

RはCH₃またはC₂H₅であり、

R¹は水素もしくは脂肪族、環状脂肪族または芳香脂肪族基であり、

R²はR¹で述べた基もしくはヘテロアリール基またはフェニル基であり、ここでさらに1個のヘテロ原子を随時包含していてもよい基R¹およびR²は環を形成できる、

R³はHまたはSO₃Hである、

に対応する反応性染料。

20

【0070】

2. RがCH₃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の反応性染料。

【0071】

3. R¹およびR²が相互に独立して水素を表すか、もしくはOCH₃、OC₂H₅、COOH、OSO₃H、SO₃H、OCH₂CH₂SO₂CH₂CH₂OSO₃H、OCH₂CH₂SO₂CH=CH₂、OCH₂CH₂SO₂CH₂CH₂Cl、SO₂CH₂CH₂OSO₃HまたはSO₂CH=CH₂で置換され得るC₁～C₄-アルキルを表すことを特徴とする、特許請求の範囲前出項の少なくとも1項記載の反応性染料。

【0072】

4. R¹は水素またはC₁～C₄-アルキルを表し、R²はCl、OCH₃、CH₃、SO₃H、NO₂、COOH、CN、SO₂CH₂CH₂OSO₃H、SO₂CH=CH₂、CH₂SO₂CH₂CH₂OSO₃HまたはCH₂SO₂CH=CH₂で置換され得るフェニル基を表すことを特徴とする、特許請求の範囲前出項の少なくとも1項記載の反応性染料。

30

【0073】

5. さらに1つのヘテロ原子を随時包含していてもよいR¹およびR²が環を形成することを特徴とする、特許請求の範囲前出項の少なくとも1項記載の反応性染料。

【0074】

6. 置換基R¹およびR²の少なくとも1個がビニルスルホン反応性基を含有することを特徴とする、特許請求の範囲前出項の少なくとも1項記載の反応性染料。

40

【0075】

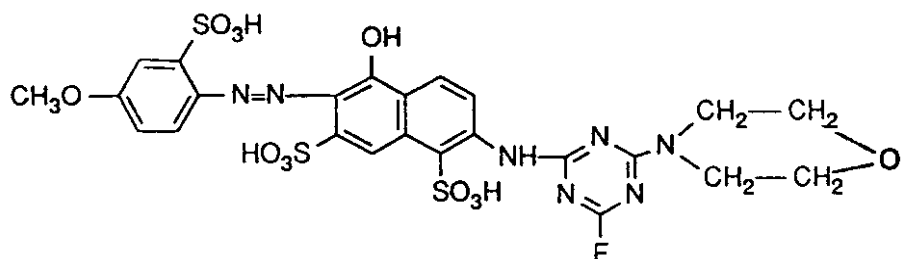
7. R¹が複素環式反応性基を含有することを特徴とする、特許請求の範囲前出項の少なくとも1項記載の反応性染料。

【0076】

8. 式

【0077】

【化23】



【0078】

で表される特許請求の範囲第1項記載の反応性染料。

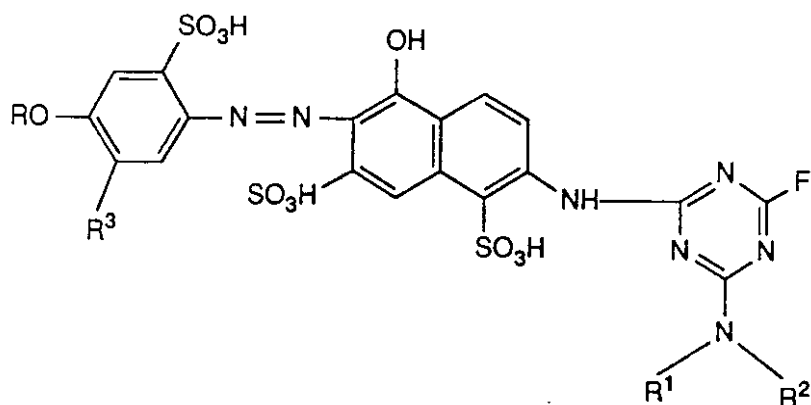
10

【0079】

9. 式(I)

【0080】

【化24】



20

【0081】

ここで

RはCH₃またはC₂H₅であり、

R¹は水素もしくは脂肪族、環状脂肪族または芳香脂肪族基であり、

30

R²はR¹で述べた基もしくはヘテロアリール基またはフェニル基であり、ここでさらに1個のヘテロ原子を随時包含していてもよい基R¹およびR²は環を形成できる、

R³はHまたはSO₃Hである、

の化合物の製造方法であって、

まず2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-1,7-ジスルホン酸をトリフルオロトリアジンとpH範囲2~6および温度-5乃至+20°で縮合反応させてジフルオロトリアジン化合物を生成し、続いてさらに1個のフッ素原子をアミン基NR¹R²で置換し最後に、得られたモノフルオロ化合物を式中のアミンのジアゾ化合物とカップリングさせることを特徴とする方法。

【0082】

40

10. 特許請求の範囲第1項記載の反応性染料を使用することを特徴とするヒドロキシルまたはアミド基含有物質の反応性染料による染色または印刷の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 クラウス・ブンダーリツヒ
ドイツ連邦共和国デー５０９０レーフェルクーゼン・カールールンプフーシュトラーク２１

審査官 穴吹 智子

(56)参考文献 特開平０３－１８８１６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－１０４９２３（ＪＰ，Ａ）
スイス国特許発明第００６３６８９５（ＣＨ，Ａ５）
特開昭５５－０３６２８７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２０２６６７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２９５２８６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷，ＤＢ名)

C09B 62/085

CA(STN)

CAOLD(STN)

REGISTRY(STN)