

[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 02820244.9

[51] Int. Cl.

C09B 62/513 (2006.01)

C09B 62/01 (2006.01)

C09B 62/09 (2006.01)

C09B 62/51 (2006.01)

C09B 62/475 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1268690C

[22] 申请日 2002.10.4 [21] 申请号 02820244.9

[30] 优先权

[32] 2001.10.12 [33] EP [31] 01810994.2

[86] 国际申请 PCT/EP2002/011166 2002.10.4

[87] 国际公布 WO2003/033599 英 2003.4.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.12

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·茨卡斯 B·米勒

审查员 康 蕾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 郭广迅

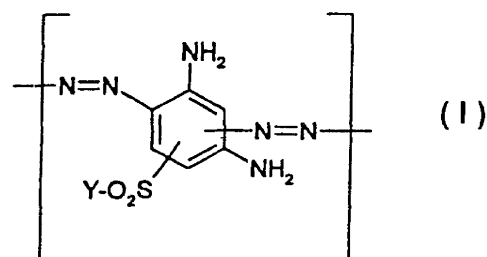
权利要求书 7 页 说明书 45 页

[54] 发明名称

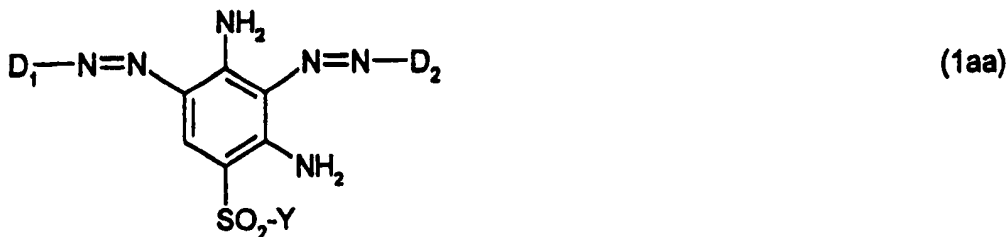
纤维-反应性偶氮染料及制备方法与用途

[57] 摘要

含至少一个式(1)结构单元的反应性染料,其中, Y 是乙烯基或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ 基, U 是碱性条件下可除去的基团。该反应性染料适于染色纤维素的或含酰胺基的纤维材料。



1. 下式的反应性染料



5

其中

Y 为乙烯基、 β -氯乙基或 β -硫酸根合乙基，D₁ 和 D₂ 互相独立地为式 (11) 或 (12) 所示的基团，

或

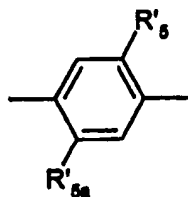


10

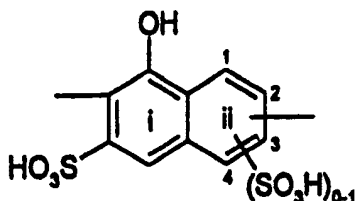
其中

(R₄)₀₋₃ 和 (R₁₃)₀₋₃ 各自独立地为 0-3 个相同或不同的取代基，选自卤素、C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、羧基和磺基，

K 为式 (13a) 或 (13b) 偶联组分的基团，



(13a) 或



(13b),

以及 Z 和 Z₁ 互相独立为式 (2a)、(2c)、(2d)、(2e) 或 (2f) 的基团

-SO₂-Y

(2a),

-CONR₂-(CH₂)_m-SO₂-Y

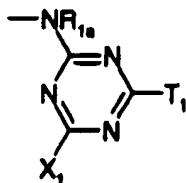
(2c),

-NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal

(2d),

-NH-CO-C(Hal)=CH₂

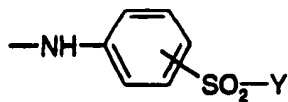
(2e) 或



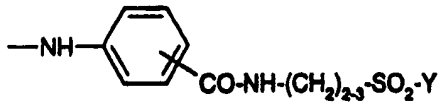
(2f)

- 5 其中 R_{1a} 和 R₂ 为氢,
Hal 为溴,
Y 如上定义,

- 10 T₁ 为 C₁-C₄ 烷氧基、C₁-C₄ 烷基硫基、羟基、氨基、N-—或 N, N-二-C₁-C₄ 烷基氨基- 其为未取代, 或在烷基部分可被羟基、硫酸根合或磺基取代-、吗啉代、或苯氨基或 N-C₁-C₄ 烷基-N-苯基氨基- 其可为未取代或在苯环部分上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代, 其中的烷基可为未取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代-、或为未取代或被 1-3 个磺基取代的萘氨基, 或是式 (3c') 或 (3d') 所示的纤维反应性基团



(3c') 或



(3d'),

且 Y 如上定义,

X₁ 为氯或氟,

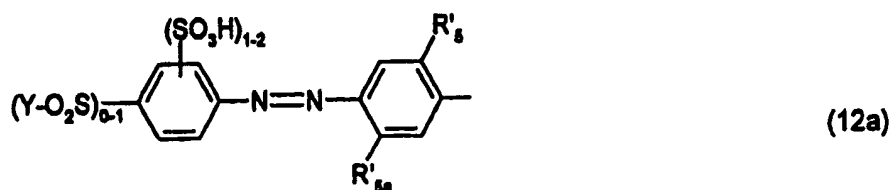
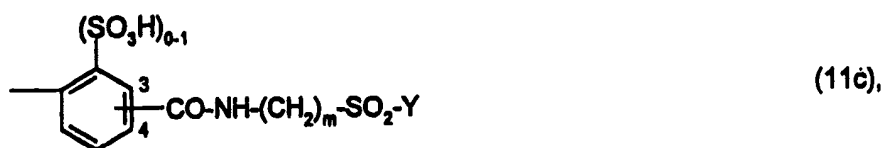
5 m 为 2 或 3,

R'₅ 为氢、磺基或 C₁-C₄ 烷氧基 - 可为未取代或在烷基部分被羟基或硫酸根合取代,

R'_{5a} 为氢、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、C₂-C₄ 烷酰基氨基、脲基或式 (2f) 基团, 其中基团 R_{1a}、T₁ 和 X₁ 如上定义。

10 2. 权利要求 1 的反应性染料, 其中

D₁ 和 D₂ 基团互相独立地为式 (11a)、(11b)、(11c)、(11d) 或 (12a) 所示的基团,



其中 R'_3 为氢、磺基或乙氧基 - 可为未取代或在烷基部分被羟基或硫酸根合取代,

R'_{3a} 为氢、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、乙酰氨基、丙酰氨基
5 或脲基,

$(R_{13})_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同的选自卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基和磺基的取代基,

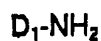
Y_1 为 $-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{Br}$ 或 $-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$ 基团,

Y 为乙烯基、 β -氯乙基或 β -硫酸根合乙基, 以及

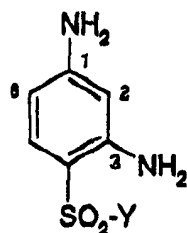
10 m 为 2 或 3.

3. 权利要求 1 或 2 的反应性染料, 其中 Y 为乙烯基或 β -硫酸根合乙基.

4. 制备权利要求 1 的反应性染料的方法, 该方法包括通过以任意顺序将式 (16a) 和 (16b) 的胺重氮化并与式 (15a) 的化合物进行偶
15 联, 使一摩尔当量的下述结构式的每种化合物互相反应,



(16a)



(15a) 和



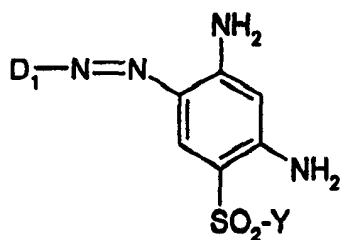
(16b)

其中 Y、D₁ 和 D₂ 如权利要求 1 中所定义。

5. 权利要求 1 的反应性染料在染色或印花含羟基或含氮的纤维材料中的用途。

6. 权利要求 5 的用途，其中纤维素纤维材料被染色或印花。

7. 式 (15b) 的反应性染料



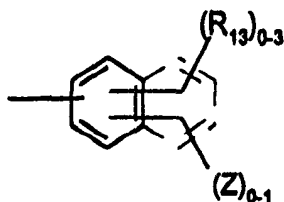
(15b)

10

其中

Y 为乙烯基、β-氯乙基或β-硫酸根合乙基，和

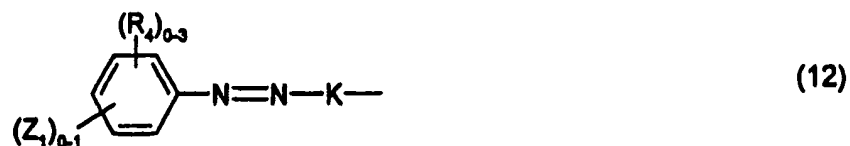
D₁ 为式 (11) 或 (12) 所示的基团，



(11)

15

或



其中

(R₄)₀₋₃ 和 (R₁₃)₀₋₃ 各自独立地为 0-3 个相同或不同的取代基, 选自卤素、C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、羧基和磺基,

5 K 为式 (13a) 或 (13b) 偶联组分的基团,



以及 Z 和 Z₁ 互相独立为式 (2a)、(2c)、(2d)、(2e) 或 (2f) 的基团

- SO₂-Y (2a),
- CONR₂-(CH₂)_m-SO₂-Y (2c),
- NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal (2d),
- NH-CO-C(Hal)=CH₂ (2e) 或



10 其中 R_{1a} 和 R₂ 为氢,

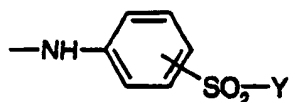
Hal 为溴,

Y 如上定义,

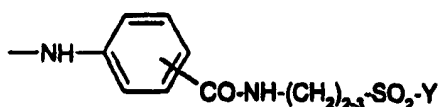
15 T₁ 为 C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄烷基硫基、羟基、氨基、N-—或 N, N-二-C₁-C₄烷基氨基-其为未取代, 或在烷基部分可被羟基、硫酸根合或磺基取代-、吗啉代、或苯氨基或 N-C₁-C₄烷基-N-苯基氨基-其

可为未取代或在苯环部分上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代，其中的烷基可为未取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代-、或为未取代或被1-3个磺基取代的萘氨基，或是式(3c')或(3d')所示的纤维反应性基团

5



(3c') 或



(3d'),

且 Y 如上定义，

X₁ 为氯或氟，

10

m 为 2 或 3，

R'₅ 为氢、磺基或 C₁-C₄ 烷氧基 - 可为未取代或在烷基部分被羟基或硫酸根合取代，

R'_{5a} 为氢、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、C₂-C₄ 烷酰基氨基、脲基或式(2f)基团，其中基团 R_{1a}、T₁ 和 X₁ 如上定义。

纤维-反应性偶氮染料及制备方法与用途

本发明涉及纤维-反应性染料 (fibre-reactive dye) 及其制备方法与其在染色或印花纺织纤维材料中的用途。

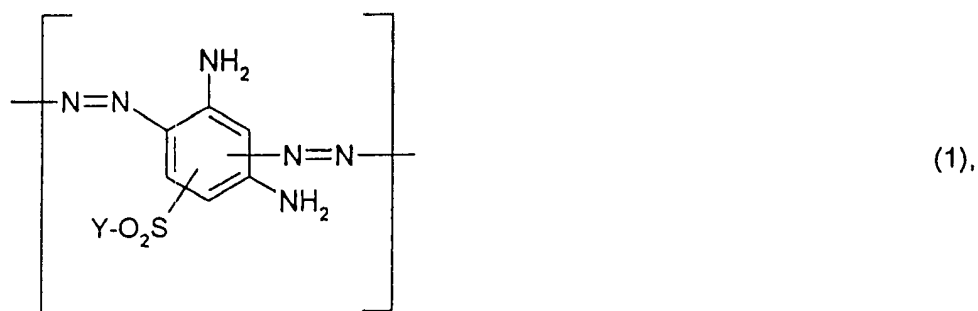
近来, 染色工艺使用反应性染料的实践已导致对染色工艺的质量和染色方法的有利性具有很高的需求。因此, 仍存在对于具有改善性质的新型反应性染料的需求, 特别关于它们的应用。

现今, 染色要求反应性染料具有足够的直接性 (substantivity), 同时易于洗去未固定的染料。它们还应该具有好的着色率和高反应性, 尤其是提供具有高固定程度的染色。已知的染料不满足所有性质中的这些要求。

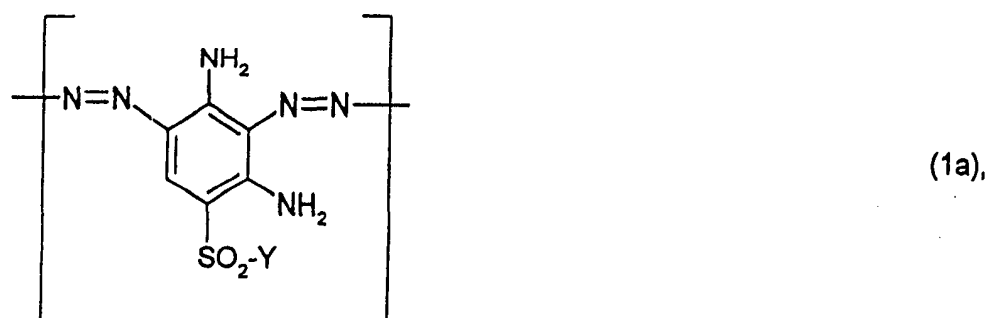
因此本发明是基于发现用于纤维材料的染色和印花 (printing) 的新型改进的反应性染料, 该染料具有高程度的上述性质。该新型染料尤其应该以高固定率和高纤维-染料结合稳定性著名; 其对于染料还应该可以不被固定于纤维以容易洗去。该染料还应该获得具有好的多方面的耐久性质的染色, 例如耐光性和耐湿性。

已证实下述定义的新型染料很大程度上解决了所提出的问题。

因此本发明涉及式 (1) 的反应性染料,



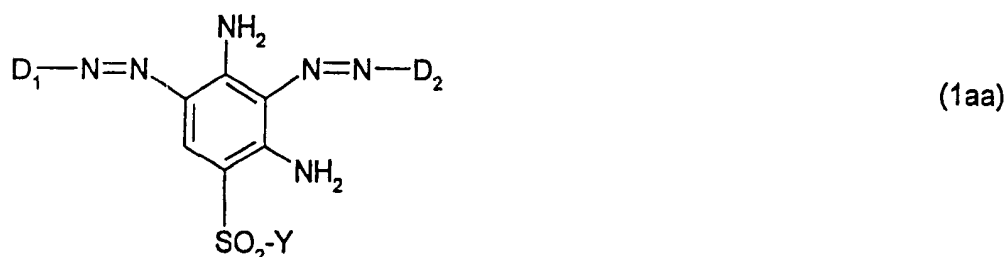
优选式 (1a) 的反应性染料,



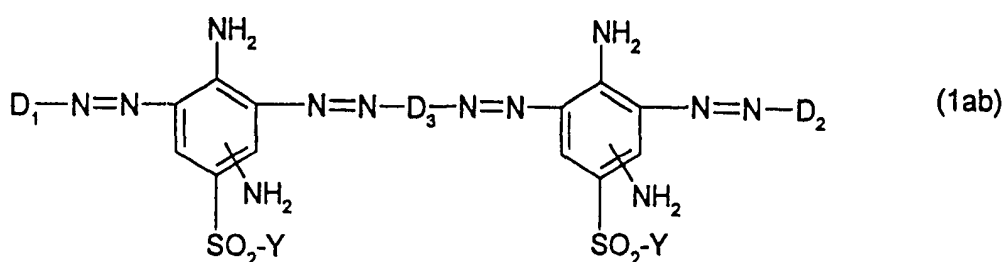
其中 Y 是乙烯基或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ 基, U 是碱性条件下可除去的基团。

本发明偶氮染料优选对应于式 (1aa) 或式 (1ab)

5



或



10 其中, D_1 和 D_2 彼此独立地为苯或萘系重氮 (diazo) 组分的基团, D_3 为芳族四偶氮 (tetraazo) 组分基团, 以及 Y 如上所定义。

合适的 D_1 和 D_2 基的取代基包括用于偶氮染料的一般取代基。可以提到下述例子: C_1-C_4 烷基, 可理解为甲基、乙基、正-或异-丙基和正-, 15 异-, 仲-或叔-丁基; C_1-C_4 烷氧基, 可理解为甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基和正-, 异-, 仲-或叔-丁氧基; 羟基- C_1-C_4 烷氧基; 苯氧基; C_2-C_6 烷酰基氨基, 可为未取代或烷基部分被羟基或 C_1-C_4 烷氧基, 例如

乙酰氨基、羟基乙酰氨基、甲氧基乙酰氨基或丙酰基氨基取代；苯甲酰基氨基，其可为未取代或其苯基部分被羟基、磺基、卤素、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代； C_1-C_6 烷氧基羰基氨基，其可为未取代或在烷基部分被羟基、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代；苯氧基羰基氨基，可为未取代或在苯基部分被羟基、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代；氨基； $N-C_1-C_4$ 烷基-或 N, N -二- C_1-C_4 烷基氨基，其可未取代或在烷基部分被羟基、 C_1-C_4 烷氧基、羧基、氰基、卤素、磺基、硫酸根合、苯基或磺苯基取代，例如甲氨基、乙氨基、 N, N -二甲基氨基、 N, N -二乙基氨基、 β -氰基乙氨基、 β -羟基乙氨基、 N, N -二- β -羟基乙氨基、 β -磺基乙氨基、 γ -磺基-正丙氨基、 β -硫酸根合乙氨基、 N -乙基- N -(3-磺基苄基)氨基或 N -(β -磺基乙基)- N -苄基氨基；环己基氨基； N -苯基氨基或 $N-C_1-C_4$ 烷基- N -苯基氨基，其可为未取代或在苯基部分被硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、羧基、卤素或磺基取代； C_1-C_4 烷氧基羰基，例如甲氧基或乙氧基羰基；三氟甲基；硝基；氰基；卤素，其通常理解为例如氟、溴或特别是氯；脲基；羟基；羧基；磺基；磺基甲基；氨基甲酰基；脲基；氨磺酰基； N -苯基氨磺酰基或 $N-C_1-C_4$ 烷基- N -苯基氨磺酰基，可为未取代或在苯基部分被磺基或羧基取代；以及甲磺酰基或乙磺酰基。

D_1 和 D_2 基的合适的取代基还包括纤维反应性基团。

纤维反应性基团可理解为那些可与纤维素的羟基、羊毛和丝中的氨基、羧基、羟基和巯基基团，以及与合成聚酰胺中的氨基和可能的羧基发生反应，生成共价化学键的基团。纤维反应性基团通常直接与染料基团键合或通过桥单元键合。合适的纤维反应性基团为，例如那些含有至少一个可从脂族、芳族或杂环基团上分离的取代基，或者上述基团中含有能与纤维材料反应的基团，例如乙烯基。

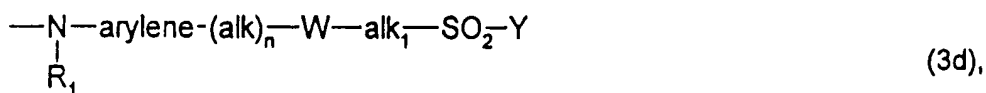
D_1 和 D_2 中含有的纤维反应性基团如对应于式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)或(2g)的



其中 Hal 为氯或溴;

X_1 为卤素、3-羧基吡啶-1-基或 3-氨基甲酰基吡啶-1-基;

T_1 分别具有 X_1 的含义, 或为非纤维反应性取代基, 或为式 (3a)、
5 (3b)、(3c)、(3d)、(3e) 或 (3f) 所示的纤维反应性基团,

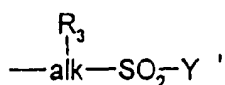




其中 R_1 、 R_{1a} 和 R_{1b} 互相独立地为氢或 C_1 - C_4 烷基，

R_2 为氢、或为未取代的或被羟基、磺基、硫酸根合、羧基或氰基取代的 C_1 - C_4 烷基，或为基团

5



R_3 为氢、羟基、磺基、硫酸根合、羧基、氰基、卤素、 C_1 - C_4 烷基羧基、 C_1 - C_4 烷酰基氧基、氨基甲酰基或 $\text{—SO}_2\text{—Y}$ 基团，

alk 和 alk_1 互相独立地为直链或支链 C_1 - C_6 链烯基，

10 亚芳基为亚苯基或亚萘基，其可为未取代或被磺基、羧基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或卤素取代，

Q 为 —O— 或 $\text{NR}_1\text{—}$ ，其中 R_1 如上定义，

W 为 $\text{—SO}_2\text{—NR}_2\text{—}$ 、 $\text{—CONR}_2\text{—}$ 或 $\text{—NR}_2\text{CO—}$ ，其中 R_2 如上定义，

Y 为乙烯基或 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—U}$ ，且 U 为碱性条件下可分离的基团，

15 Y_1 为 $\text{—CH(Ha1)—CH}_2\text{—Ha1}$ 或 —C(Ha1)=CH_2 ， Ha1 为氯或溴，以及

l 和 m 互相独立为 $1-6$ 的整数， n 为 0 或 1 ；以及

X_2 为卤素或 C_1 - C_4 烷基磺酰基；

X_3 为卤素或 C_1 - C_4 烷基；

T_2 为氢、氰基或卤素。

20 可在碱性条件下除去的基团 U 为，例如 —Cl 、 —Br 、 —F 、 $\text{—OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{—SSO}_3\text{H}$ 、 —OCO—CH_3 、 $\text{—OP(O)}_3\text{H}_2$ 、 $\text{—OCO—C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{—OSO}_2\text{—C}_1\text{—C}_4$ 烷基或 $\text{—OSO}_2\text{—N(C}_1\text{—C}_4\text{ 烷基)}_2$ 。 U 优选为式 —Cl 、 $\text{—OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{—SSO}_3\text{H}$ 、 —OCO—CH_3 、 $\text{—OCO—C}_6\text{H}_5$ 或 $\text{—OP(O)}_3\text{H}_2$ ，特别是 —Cl 或 $\text{—OSO}_3\text{H}$ ，特别优选 $\text{—OSO}_3\text{H}$ 。

因此合适的基团 Y 的例子为乙烯基、 β -溴-或 β -氯乙基、 β -乙酰基
25 乙基、 β -苯甲酰基乙基、 β -磷乙基、 β -硫酸根合乙基和 β -硫代硫酸根合乙基。 Y 优选为乙烯基、 β -氯乙基或 β -硫酸根合乙基，特别是乙烯基或 β -硫酸根合乙基。

R_{1a} 、 R_{1b} 和 R_{1c} 互相独立优选为氢、甲基或乙基，特别为氢。

R_2 优选为氢或 C_1-C_4 烷基，如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基，特别为氢、甲基或乙基， R_2 更特别为氢。

R_3 优选为氢。

5 1 和 m 互相独立优选为 2、3 或 4，特别优选 2 或 3。

更特别地 1 为 3， m 为 2。

非纤维反应性取代基 T_1 为例如下述基团：

羟基；

10 C_1-C_4 烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、正-，仲-，异-或叔-丁氧基，特别是甲氧基或乙氧基；上述的基团可是未取代的或在烷基部分被下列基团取代，例如 C_1-C_4 烷氧基、羟基、磺基或羧基； C_1-C_4 烷基硫基，例如甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基或正丁硫基；上述基团可是未取代或在烷基部分被例如 C_1-C_4 烷氧基、羟基、磺基或羧基取代；

15 氨基；

20 N -——或 N ， N -二- C_1-C_6 烷基氨基，优选 N -——或 N ， N -二- C_1-C_4 烷基氨基；提及的基团可以是未取代的、未间隔的或在烷基部分被氧间隔，或在烷基部分被如 C_2-C_4 烷酰基氨基、 C_1-C_4 烷氧基、羟基、磺基、硫酸根合、羧基、氰基、氨基甲酰基或氨基磺酰基取代；例子为 N -甲氨基、 N -乙氨基、 N -丙氨基、 N ， N -二甲基氨基和 N ， N -二乙基氨基、 N - β -羟乙基氨基、 N ， N -二- β -羟乙基氨基、 N -2-(β -羟基乙氧基)乙氨基、 N -2-[2-(β -羟基乙氧基)乙氧基]乙氨基、 N - β -硫酸根合乙氨基、 N - β -磺基乙氨基、 N -羧基甲氨基、 N - β -羧基乙氨基、 N - α ， β -二羧基乙氨基、 N - α ， γ -二羧基丙氨基和 N -乙基- N - β -羟基乙氨基或 N -甲基- N - β -羟基乙氨基；

25 C_5-C_7 环烷基氨基，例如环己基氨基，其包括未取代的基团以及在环烷基环上被例如 C_1-C_4 烷基，特别是甲基或羧基取代的基团；

30 苯氨基或 N - C_1-C_4 烷基- N -苯氨基，其包括未取代基团以及在苯环上被例如 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_2-C_4 烷酰基氨基、羧基、氨基甲酰基、磺基或卤素取代的基团，例如 2-，3-或 4-氯苯基氨基、2-，3-或 4-甲基苯基氨基、2-，3-或 4-甲氧基苯基氨基、2-，3-或 4-磺基苯基氨基、二磺基苯基氨基、或 2-，3-或 4-羧基苯基氨基；未取代或

萘环上被例如磺基, 优选被 1-3 个磺基取代的萘氨基, 例如 1-或 2-萘氨基、1-磺基-2-萘氨基、1, 5-二磺基-2-萘氨基或 4, 8-二磺基-2-萘氨基; 或未取代的或在苯基部分被例如 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、羧基、磺基或卤素取代的苄氨基。

- 5 非纤维反应性的 T_1 基团优选为 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫基、羟基、氨基、N-一-或 N, N-二 C_1-C_4 烷基氨基 (其在烷基部分可任意被羟基、硫酸根合或磺基取代), 吗啉代、苯氨基或 N- C_1-C_4 烷基-N-苯基氨基 (其可为未取代或苯环部分上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代, 其中的烷基可为未取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代), 或未取代或被 1-3 个磺基取代的萘氨基。

特别优选的非纤维反应性基团 T_1 为氨基、N-甲氨基、N-乙氨基、N- β -羟基乙基氨基、N-甲基-N- β -羟基乙基氨基、N-乙基-N- β -羟基乙基氨基、N, N-二- β -羟基乙基氨基、吗啉、2-, 3-或 4-羧基苯基氨基、2-, 3-或 4-磺基苯基氨基、或 N- C_1-C_4 烷基-N-苯基氨基。

- 15 X_1 优选为卤素, 例如氟、氯或溴, 特别优选氯或氟。

卤素 T_2 、 X_2 和 X_3 为例如氟、氯或溴, 特别为氯或氟。

X_2 作为 C_1-C_4 烷基磺酰基, 例如为乙磺酰基或甲磺酰基, 且特别是甲磺酰基。

- 20 X_3 作为 C_1-C_4 烷基, 例如为甲基、乙基、正-或异-丙基、正-, 异-或叔-丁基, 特别是甲基。

X_2 和 X_3 互相独立优选为氯或氟。

T_2 优选为氟基或氯。

Hal 优选为溴。

- 25 alk 和 alk₁ 互相独立为例如亚甲基、亚乙基、1, 3-亚丙基、1, 4-亚丁基、1, 5-亚戊基或 1, 6-亚己基或它们的支链异构体。

优选 alk 和 alk₁ 互相独立为 C_1-C_4 链烯基, 特别优选为亚乙基或亚丙基。

亚芳基优选为 1, 3-或 1, 4-亚苯基, 其为未取代或被例如磺基、甲基、甲氧基或羧基取代, 特别优选未取代的 1, 3-或 1, 4-亚苯基。

- 30 Q 优选为 -NH-或 -O-, 特别优选 -O-。

W 优选为式 -CONH-或 -NHCO-基团, 特别是式 -CONH-基团。

n 优选为 0。

式(3a) - (3f)的反应性基团优选为这样的基团, 其中: W 为式-CONH-基团, R_1 、 R_2 和 R_3 分别为氢, Q 为-O-或-NH-, alk 和 alk₁ 互相独立为亚乙基或亚丙基, 亚芳基为未取代或被甲基、甲氧基、羧基或磺基取代的亚苯基, Y 为乙烯基或β-硫酸根合乙基, Y₁ 为-CHBr-CH₂Br 或-CBr=CH₂, 且 n 为 0。

D₁ 和 D₂ 中含有的纤维反应性基团特别为式(2a)、(2c)、(2d)、(2e)或(2f)的基团, 其中 Y 为乙烯基、β-氯乙基或β-硫酸根合乙基, Hal 为溴, R_2 和 R_{1a} 为氢, m 为 2 或 3, X₁为卤素, T₁为 C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄烷基硫基、羟基、氨基、N-一-或 N, N-二-C₁-C₄烷基氨基(其可为未取代, 或在烷基部分被羟基、硫酸根合或磺基取代)、吗啉代、或苯氨基或 N-C₁-C₄烷基-N-苯基氨基(其可为未取代或在苯环部分上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代, 其中的烷基可为未取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代)、或未取代或被 1-3 个磺基取代的萘氨基、或式(3a')、(3b')、(3c')、(3d')或(3f')的纤维反应性基团,



特别是(3c')或(3d'), 其中

Y 如上定义, 以及

Y_1 为 $-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{Br}$ 或 $-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$ 基团。

在式(3a')和(3b')所示的基团中, Y 优选为 β -氯乙基。在式(3c')
5 和(3d')所示的基团中, Y 优选为乙烯基或 β -硫酸根合乙基。

本发明特别实施方案涉及的染料中, D_1 和 D_2 含有的基团如式(2h)所示,



10 其中,

R_{1a} 和 X_1 如上定义并优选, 以及

T_3 为式(4)或(5)所示的单偶氮氨基或重氮氨基基团



15 其中,

D 为苯或萘系的重氮基团,

M 为苯或萘系的中央组分的基团,

K 为苯、萘、吡唑啉酮、6-羟基吡啶-2-酮或乙酰乙酸芳基酰胺系
组分的偶联组分的基团,

20 R_1 如上定义并优选, 并且

u 为 0 或 1,

其中 D、M 和 K 可带有偶氮染料中常用的取代基。

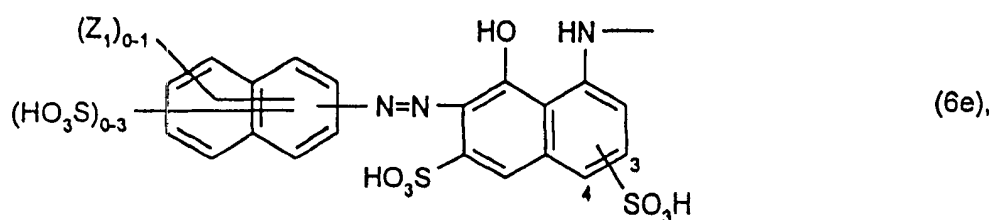
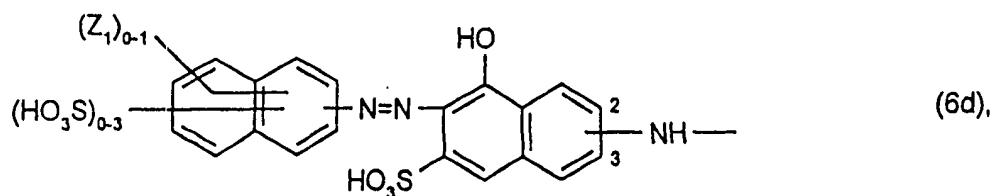
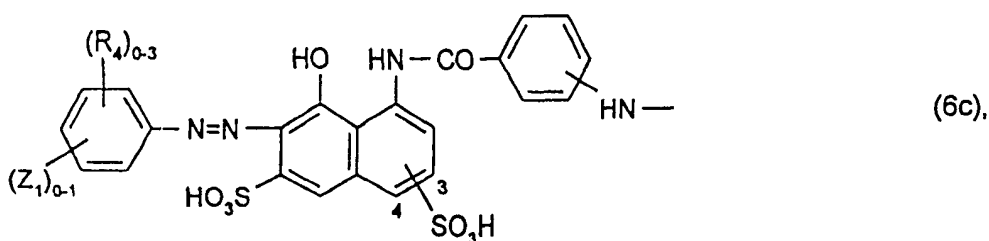
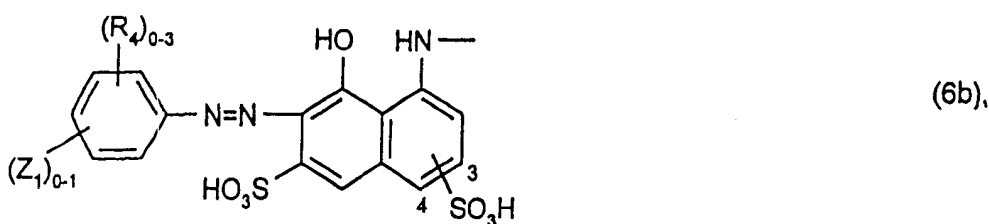
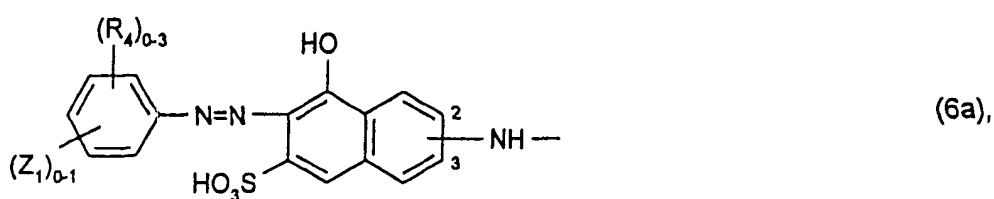
术语“偶氮染料中常用的取代基”指包括纤维反应性取代基和非
纤维反应性取代基, 例如为上面定义的 D_1 和 D_2 取代基。

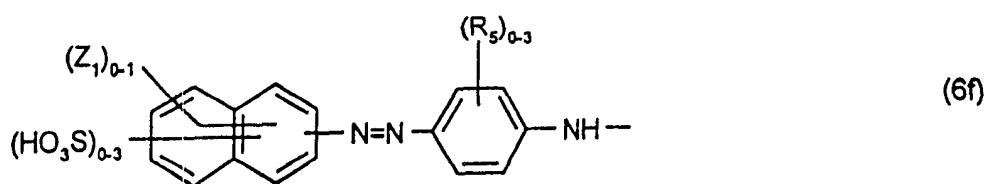
25 非纤维反应性的 T_3 中 D、M 和 K 的取代基特别为未取代或进一步被
羟基、磺基或硫酸根合取代的 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基或 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷氧基、卤素、羧基、
磺基、硝基、氰基、三氟甲基、氯磺酰基、氨基甲酰基、氨基、脲基、

羟基、磺甲基、C₂-C₄ 烷酰基氨基、未取代或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素或磺基在苯环上取代的苄酰基氨基，或未取代或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、羧基或磺基取代的苯基。

式(4)或(5)所示的单偶氮氨基或重氮氨基基团优选含有至少一个
5 磺基。

优选的单偶氮氨基或重氮氨基 T₃ 为式(6a)、(6b)、(6c)、(6d)、(6e)、(6f)、(6g)、(6h)、(6i)、(6j)、(6k)、(6l)、(6m)、(6n)、(6o)和(6p)所示的基团，

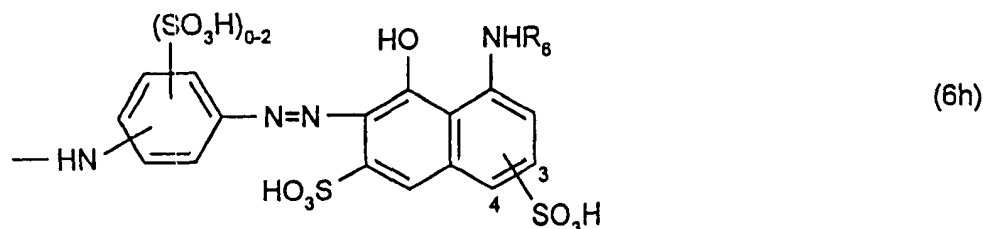
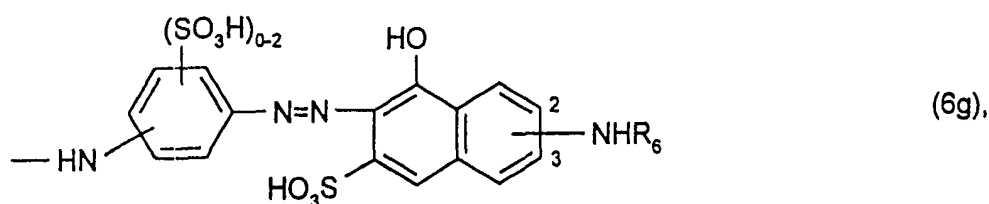




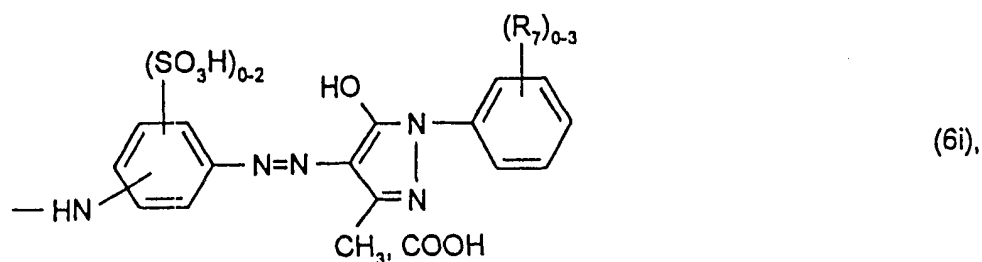
其中 $(R_4)_{0-3}$ 为 0-3 个相同或不同的取代基, 选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基。

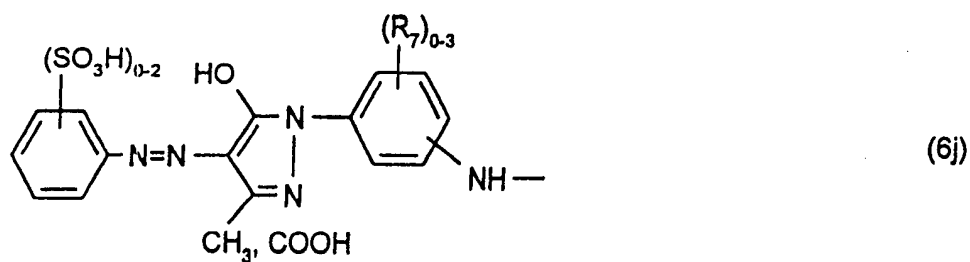
- 5 $(R_5)_{0-3}$ 为 0-3 个相同或不同的取代基, 选自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基 (可为未取代或被羟基、硫酸根合或 C_1-C_4 烷氧基取代)、氨基、 C_2-C_4 烷酰基氨基、脲基、羟基、羧基、磺甲基、 C_1-C_4 烷基磺酰基氨基和磺基, 并且 Z_1 为式 (2a)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f) 或 (2g) 所示的基团, 优选 (2a)、(2c)、(2d) 或 (2e), 特别是 (2a), 其中提及的基团如上定义并优选,

10

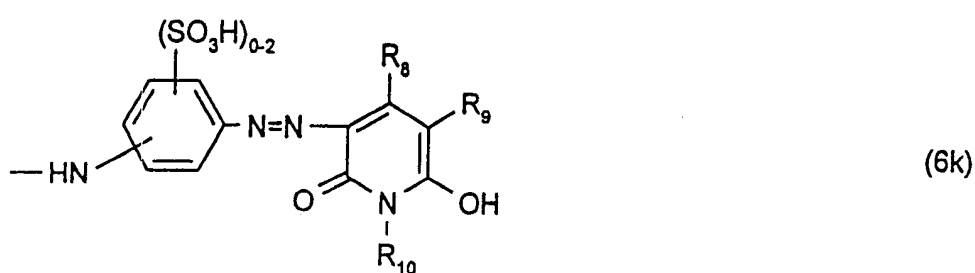


其中 R_6 为 C_2-C_4 烷酰基或苯甲酰基,



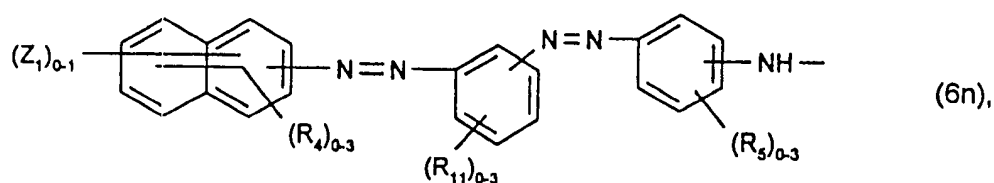
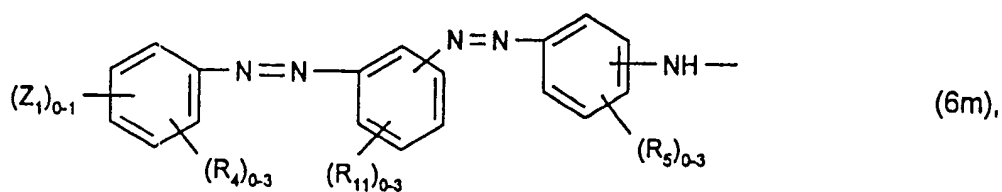
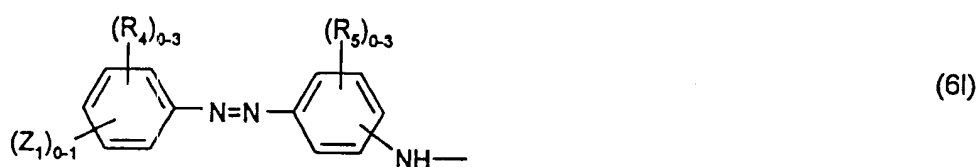


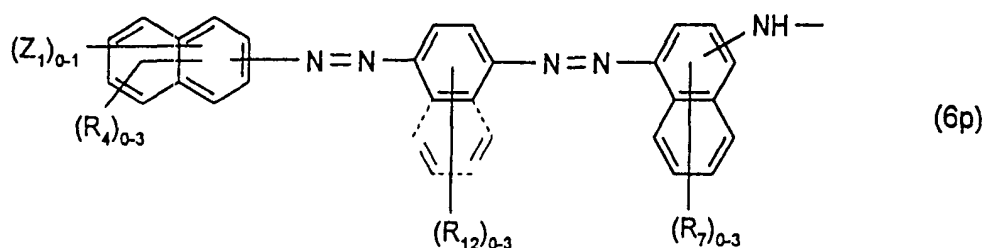
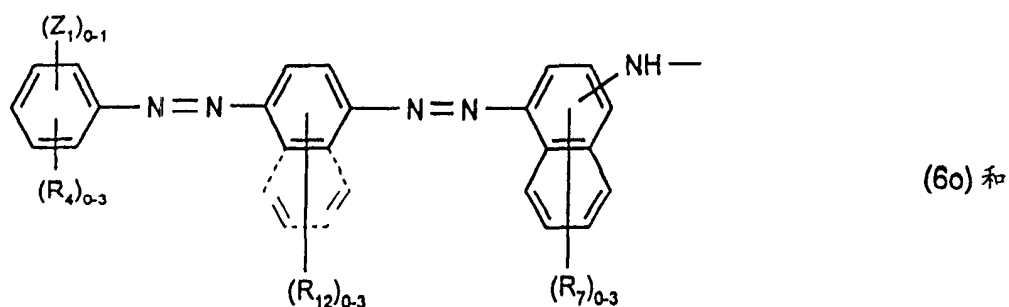
其中 $(R_7)_{0-3}$ 为 0-3 个相同或不同的取代基, 选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基。



5

其中 R_8 和 R_{10} 互相独立地为氢、 C_1-C_4 烷基或苯基, 且 R_9 为氢、氟基、氨基甲酰基或磺甲基,





其中

$(R_4)_{0-3}$ 、 $(R_5)_{0-3}$ 和 $(R_7)_{0-3}$ 在每种情况下均如上定义，

$(R_{11})_{0-3}$ 和 $(R_{12})_{0-3}$ 互相独立为 0-3 个相同或不同的取代基，选自

5 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基，且 Z_1 如上定义并优选。
式 (6a)、(6b)、(6c)、(6d)、(6e)、(6g) 和 (6h) 所示的基团中的
萘环的序号指明了可能的键合位置。

式 (6n) 和 (6p) 的重氮基团中 $(R_4)_{0-3}$ 优选为 0-3 个磺基。

特别优选的单偶氮或重氮的基团 T_3 为式 (6a)、(6b)、(6d)、(6e)、
10 (6f)、(6k) 或 (6m) 所示的基团，特别是 (6b)、(6k) 或 (6m) 所示的基团。

其中的 R_{1a} 、 X_1 和 T_3 如上定义并优选的式 (2h) 所示基团中，优选仅
含有 D_1 和 D_2 基团中的一个。

苯或萘系的取代或未取代重氮组分基团中， D_1 和 D_2 互相独立地为，
例如苯基或萘基，其可为未取代或被例如 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤
15 素、磺基、硝基、羧基，或式 (2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)
或 (2g)，特别是 (2a)、(2c)、(2d)、(2e) 或 (2f) 的纤维反应性基团取
代，其中上述纤维反应性基团如上定义并优选。

苯或萘系的取代或未取代重氮组分基团中， D_1 和 D_2 也互相独立地
也包括单偶氮基团，例如那些式 (7) 或 (8) 所示的基团，



优选式(8), 其中 D^* 为苯或萘系的重氮组分的基团, K^* 为苯、萘、吡唑啉酮、6-羟基吡啶-2-酮或乙酰乙酸芳基酰胺系的偶联组分的基团, 且 K^{**} 为苯或萘系的偶联(coupling)组分的基团, 其中 D^* 、 K^* 和 K^{**} 可带有偶氮染料中常用的取代基。

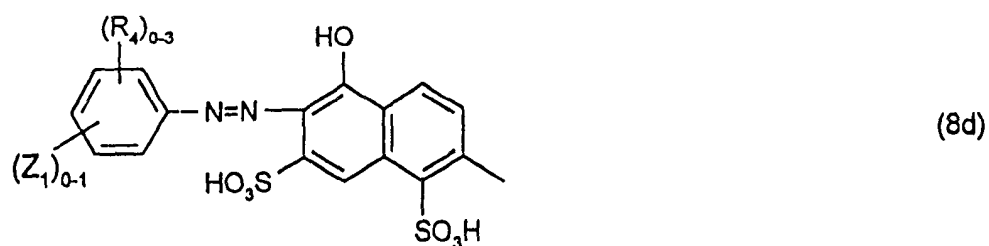
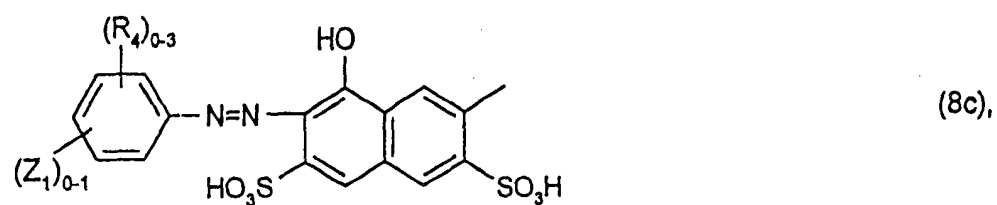
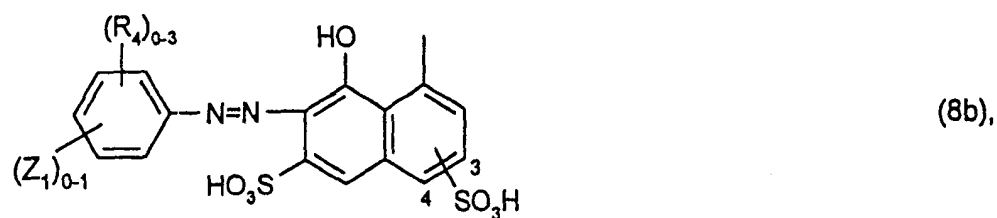
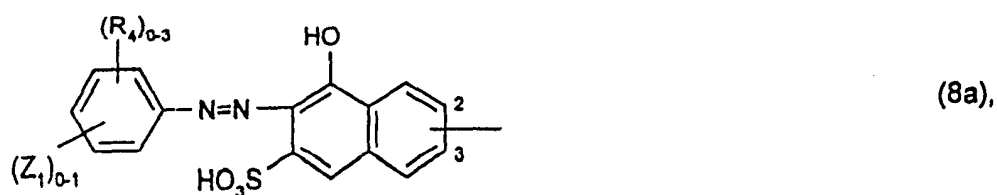
- 5 非纤维反应性的 D^* 、 K^* 和 K^{**} 取代基优选 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基, 其可为未取代的或进一步被羟基、 C_1-C_4 烷氧基、磺基或硫酸根合取代、卤素、羧基、磺基、硝基、氰基、三氟甲基、氯磺酰基、氨基甲酰基、氨基、脒基、羟基、磺甲基、 C_2-C_4 烷酰基氨基、 C_1-C_4 烷磺酰基氨基、苯甲酰基氨基(其为未取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素或磺基取代)或苯基(其为未取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、羧基或磺基取代)。
- 10

- 纤维反应性的 D^* 、 K^* 和 K^{**} 取代基优选式(2a)、(2c)、(2d)、(2e)或(2f)所示的基团, 特别是(2a)和(2f), 更特别是(2a), 其中上述基团如上定义并优选。在感兴趣的实施方案中, 优选式(2a)的基团作为纤维反应性取代基 D^* , 和式(2f)的基团作为纤维反应性取代基 K^{**} 。
- 15

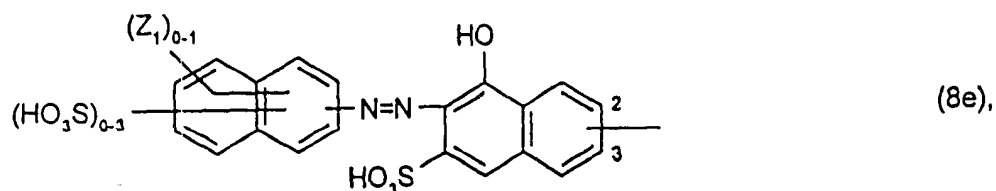
优选, D_1 和 D_2 之一包含式(7)或式(8)的单偶氮基团, 其中, D^* 、 K^* 和 K^{**} 如上定义并优选。

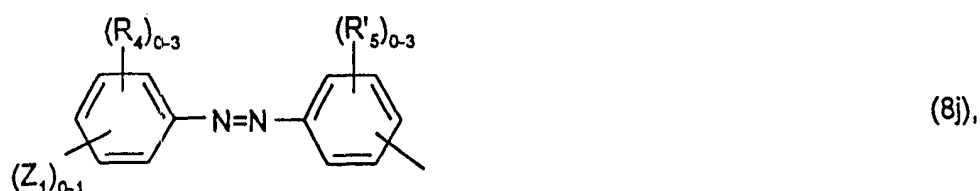
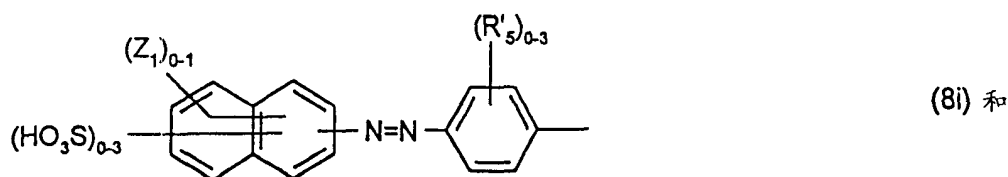
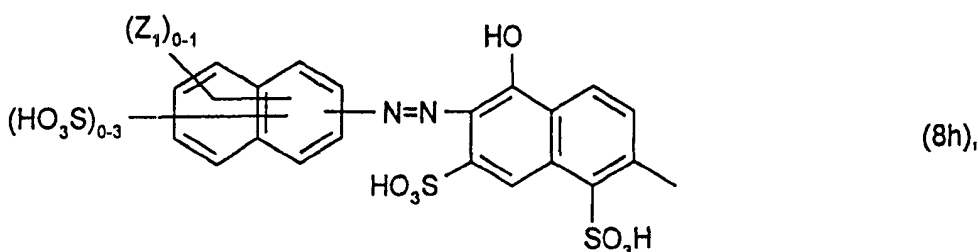
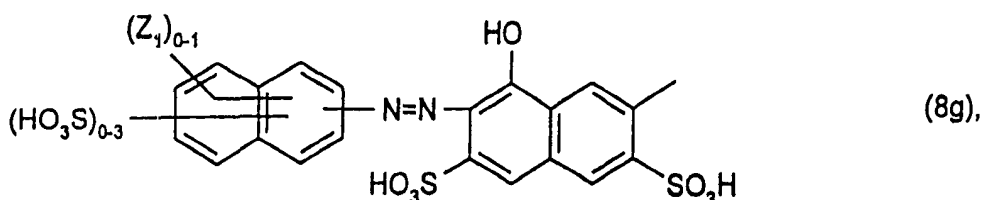
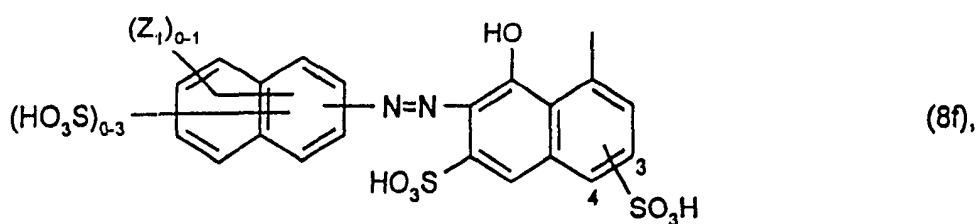
式(7)和(8)的单偶氮基团含有至少一个磺基。

- 优选式(8)中单偶氮 D_1 和 D_2 为式(8a)、(8b)、(8c)、(8d)、(8e)、(8f)、(8g)、(8h)、(8i)或(8j)所示的基团,
- 20



其中 $(R_4)_{0-3}$ 为 0-3 个相同或不同的取代基，选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基，且 Z_1 为式 (2a)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f) 或 (2g) 所示的纤维反应性基团，优选 (2a)、(2c)、(2d) 或 (2e)，特别是 (2a)，其中上述纤维反应性基团如上定义并优选，





其中 $(R_4)_{0-3}$ 如上定义, $(R'_5)_{0-3}$ 为 0-3 个相同或不同的取代基, 选自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、 C_1-C_4 烷基、未取代或被羟基、硫酸根合或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷氧基、氨基、 C_2-C_4 烷酰基氨基、脲基、羟基、羧基、磺甲基、 C_1-C_4 烷基磺酰基氨基、磺基和式 (2f) 的纤维反应性基团, 其中 R_{1a} 、 T_1 和 X_1 如上定义并优选, Z_1 如上定义并优选。

式 (8a)、(8b)、(8e) 和 (8f) 所示基团的萘环的序号指明了可能的键合位置。

本发明式 (1aa) 或 (1ab) 所示的染料中的基团 D_1 和 D_2 可以相同或不

同。

芳族四偶氮 (tetraazo) 组分 D_3 为例如亚苯基或亚萘基, 其可为未取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_2-C_4 烷酰基氨基、磺基、卤素或羧基取代, 或被式 (9) 所示的基团取代, 其中式 (9) 如上定义

5

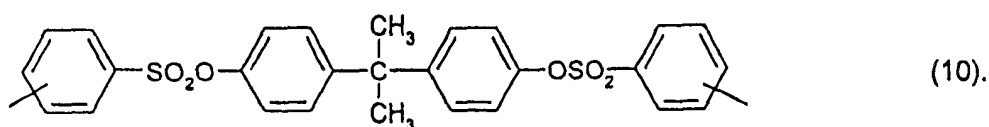


其中, 苯环 I 和 II 是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_2-C_4 烷酰基氨基、磺基、卤素或羧基取代, L 是直接的键或可插入 1、2 或 3 个氧原子的 C_2-C_{10} 亚烷基或 L 是式 $-CH=CH-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-SO_2-$ 、 $-NH-CO-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$ 的桥单元。

10

优选, 四偶氮组分 D_3 也可未取代的或被磺基取代。

芳族四偶氮组分 D_3 也可式 (10) 所示的基团,



15

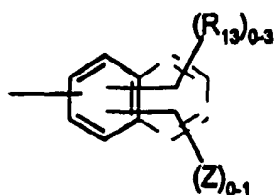
D_4 优选为被 1-3 个, 优选 2 个磺基, 式 (10) 基团或式 (9) 基团取代的亚萘基, 其中苯环 I 和 II 为未取代或被 1 或 2 个磺基取代, 且 L 为直接的键, C_2-C_4 链烯基或式 $-CH=CH-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-SO_2-$ 、 $-NH-CO-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$ 的桥单元。

20

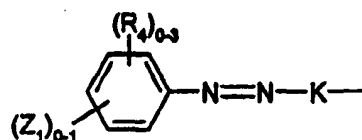
包含至少一个式 (1) 结构单元的本发明反应性染料中的 Y, 如上定义并优选。

在优选实施方案中, 式 (1) 反应性染料对应于式 (1aa)。

优选 D_1 和 D_2 基团互相独立为式 (11) 或 (12) 所示的基团,



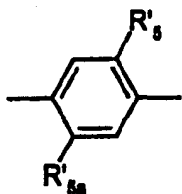
(11) 或



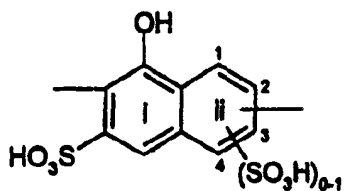
(12)

其中, $(R_4)_{0-3}$ 和 $(R_{13})_{0-3}$ 互相独立地为 0-3 个相同或不同的选自卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、羧基和磺基的取代基,
K 为式 (13a) 或 (13b) 所示的偶联组分的基团,

5



(13a) 或



(13b)

并且,

Z 和 Z_1 互相独立为式 (2a)、(2c)、(2d)、(2e) 或 (2f) 所示的基团,

其中

10

R_{1a} 和 R_2 为氢,

$Ha1$ 为溴,

Y 为乙烯基、 β -氯乙基或 β -硫酸根合乙基,

15

T_1 为 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫基、羟基、氨基、N-—-或 N, N-二- C_1-C_4 烷基氨基 (其可为未取代或在烷基部分被羟基、硫酸根合或磺基取代)、吗啉代、苯氨基或 N- C_1-C_4 烷基-N-苯氨基取代 (可为未取代或在苯环被磺基、羧基、乙酰基氨基、氯、甲基或甲氧基取代, 其中烷基为未取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代)、未取代或被 1-3 个磺

基取代的萘氨基，或式(3c')或(3d')所示的纤维反应性基团，且Y如上定义，

X_1 为氯或氟，

m 为2或3，

- 5 R'_5 为氢、磺基或 C_1-C_4 烷氧基(可为未取代或在烷基部分被羟基或硫酸根合取代)，以及

R'_{5a} 为氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_2-C_4 烷酰基氨基、脲基或式(2f)基团，其中基团 R_{1a} 、 T_1 和 X_1 如上定义。

- 10 C_1-C_4 烷基 R_4 、 R'_{5a} 和 R_{13} 互相独立地为例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或异丁基，优选为甲基或乙基，特别是甲基。

C_1-C_4 烷氧基 R_4 、 R'_5 、 R'_{5a} 和 R_{13} 互相独立地为例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基或异丁氧基，优选为甲氧基或乙氧基，特别是甲氧基。 R'_5 为未取代或在烷基部分被羟基或硫酸根合取代。

- 15 卤素 R_4 和 R_{13} 互相独立地为例如氟、氯或溴，优选氯或溴，特别是氯。

C_2-C_4 烷酰基氨基 R'_{5a} 为例如乙酰基氨基或丙酰基氨基，特别是乙酰基氨基。

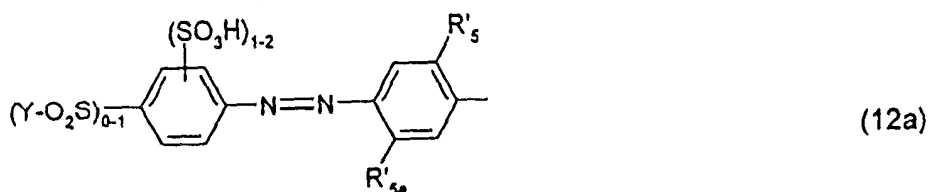
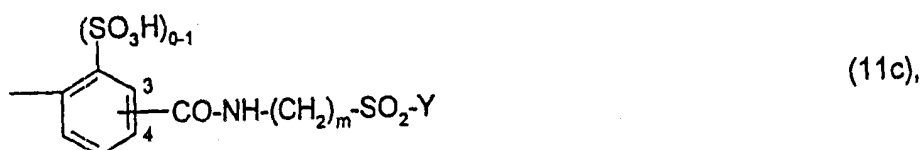
式(2f)的A基团 R'_{5a} 优选为其中 R_{1a} 为氢的基团。

- 20 T_1 为氨基，N—或N，N—二— C_1-C_4 烷基氨基(其为未取代或在烷基部分被羟基、硫酸根合或磺基取代)、吗啉代、苯氨基或N— C_1-C_4 烷基—N—苯氨基(其为未取代或苯环上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代，且其中的烷基为未取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代)或未取代或被1—3个磺基取代的萘氨基，以及

- 25 X_1 为氟或氯。

在式(13b)的偶联组分的基团中，环ii中的磺基优选在3或4位键合。如果环ii含有磺基，式(13b)的基团优选键合至环ii的1—、2—或3—位。如果在环ii中没有磺基存在，式(13b)的基团优选键合至环ii的2或3位。

- 30 特别优选基团 D_1 和 D_2 互相独立为式(11a)、(11b)、(11c)、(11d)或(12a)的基团，



其中,

R'_5 为氢、磺基或未取代或在烷基部分被羟基或硫酸根合取代的乙氧基,

5 R'_{5a} 为氢、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、乙酰基氨基、丙酰基氨基或脲基,

$(R_{13})_{0-2}$ 为 0-2 个相同或不同的选自卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基和磺基的取代基, 特别是甲基、甲氧基和磺基,

Y_1 为 $-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{Br}$ 或 $-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$ 基团,

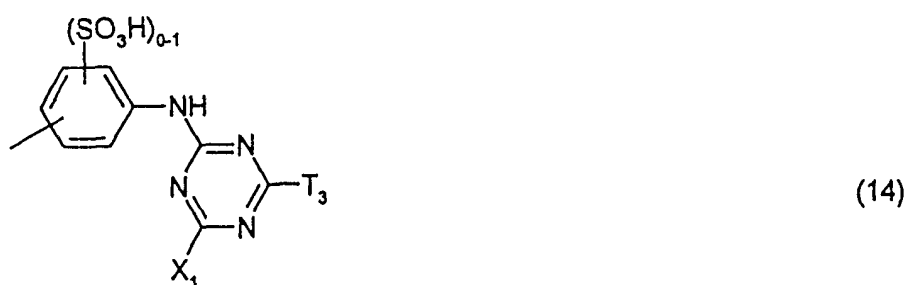
10 Y 为乙烯基、 β -氯乙基或 β -硫酸根合乙基, 特别是乙烯基或 β -硫酸根合乙基, 且

m 为 2 或 3, 特别是 2。

式 (11a)、(11c) 和 (11d) 所示的基团的序号指明了纤维反应性基团可能键合的位置。

每种情况下, 优选 D_1 和 D_2 互相独立为式 (11a)、(11b) 或 (12a) 的基团。

上述定义的本发明的特别实施方案中, 其中当 D_1 和 D_2 中含有式 (2h) 所示的基团时, D_1 和 D_2 之一优选为式 (14) 所示的基团,



其中,

X_1 为氯或氟, 特别是氯, 并且

T_3 为式 (6a)、(6b)、(6d)、(6e)、(6f)、(6k) 或 (6m) 所示的单偶氮或重氮基团, 其中基团 $(R_4)_{0-3}$ 、 $(R_5)_{0-3}$ 、 R_8 、 R_{10} 、 R_9 和 $(R_{11})_{0-3}$ 如上定义, 并且

Z_1 为式 (2a)、(2c')、(2d') 或 (2e') 的基团,

- | | |
|---|---------|
| $-\text{SO}_2-\text{Y}$ | (2a), |
| $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{SO}_2-\text{Y}$ | (2c'), |
| $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{Br}$ | (2d') 或 |
| $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$ | (2e'), |

优选 (2a), 其中 Y 为乙烯基、 β -氯乙基或 β -硫酸根合乙基, 特别是乙烯基或 β -硫酸根合乙基; 且基团

D_1 和 D_2 为式 (11a)、(11b)、(11c) 或 (11d) 的基团, 基团 $(R_{13})_{0-2}$ 、 Y 、 Y_1 和 m 如上定义并优选。

优选式 (1aa) 的那些反应性染料

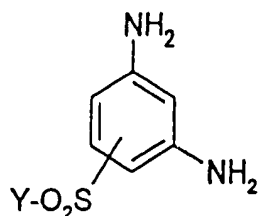
其中,

Y 是乙烯基, β -氯代乙基或 β -硫酸根合乙基, 和

D_1 和 D_2 互相独立为式 (11) 或 (12) 所示的基团, 其中 K 为式 (13a) 或 (13b) 偶联组分的基团, 和基团 $(R_4)_{0-3}$ 、 $(R_{13})_{0-3}$ 、 Z 、 Z_1 、 R'_5 和 R'_{5a} 如上定义, 并具有上述优选意义。

本发明还涉及制备本发明的反应性染料的方法, 该方法包括将一

个或多个重氮化的胺偶联在一起，或以任意序列偶联至含至少一个式(15)所示的结构单元的化合物上，



(15)

5 这样得到含至少一个式(1)所示的结构单元的反应性染料。

多于一个重氮化的胺是指，例如，2或3个重氮化的胺。

适于制备本发明的反应性染料的胺类为，例如苯或萘系的芳胺，其可被重氮化并可根据本身已知的方法偶联，例如，在 Venkataraman

10 “The Chemistry of Synthetic Dyes” 第1卷，210-214和409-441页，Academic Press，纽约，伦敦1952中所述。

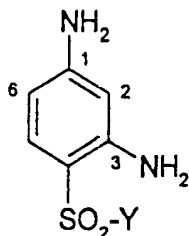
胺的重氮化是以常规方式进行，例如，使用亚硝酸盐，如碱金属亚硝酸盐—如亚硝酸钠—在无机酸介质中重氮化，例如在盐酸介质，温度为例如-5~40℃，优选-5~10℃，尤其是0~5℃。

15 式(15)的偶联组分的偶联，在酸性或中性至弱碱性 pH 中，例如 pH 为1-10，有利地3-7，优选4.5-6.5，且温度为例如-5~40℃，优选0~30℃时，按本身已知的方式进行。

本发明式(1aa)反应性染料是，例如通过将约1摩尔当量的下述式所示的每一种化合物相互反应进行制备的，

20 D_1-NH_2

(16a)



(15a) 和

D_2-NH_2

(16b)

其中各种物质如上定义并具有优选意义，通过重氮化式(16a)和(16b)的胺，并以任意次序偶联式(15a)的化合物。

该式(16a)和(16b)重氮化的化合物偶联式(15a)化合物的次序控制式(1aa)反应性染料中第二个氨基的位置。第一个重氮成分通常是偶联在式(15a)化合物的6位，第二个重氮成分在2位。

本发明还涉及式(15b)反应性染料



其中

10 D_1 为苯或萘系重氮组分的基团，和

Y 是乙烯基或 $-CH_2-CH_2-U$ 基， U 是碱性条件下可除去的基团。

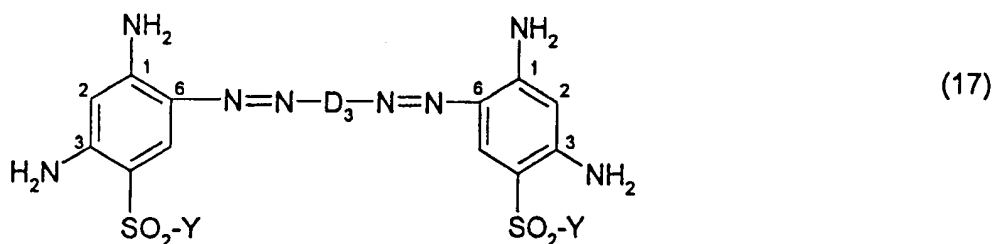
通过将约 1 摩尔当量的式(16a)化合物与约 1 摩尔当量的式(15a)化合物偶联得到式(15b)的反应性染料。

15 通过以下方法，可制备其中 $D_1=D_2$ 的式(1ab)的反应性染料，例如，首先约 1 摩尔当量的式(16c)的四偶氮化二胺



与约 2 摩尔当量的式(15a)化合物反应，得到式(17)化合物，

20

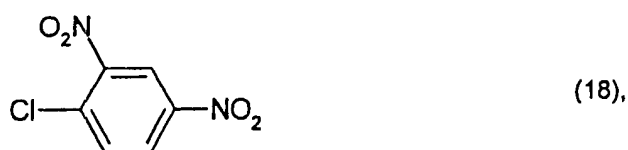


并将式(17)化合物与约 2 摩尔当量的式(16a)的重氮化胺反应，各种物质具有如上定义并具有优选意义。

采用上述方法，但是用等摩尔量的混合物，例如以摩尔比为例如 1:1 的两种式 (16a) 和 (16b) 的重氮化胺类代替一种式 (16a) 重氮化胺，则得到 $D_1 \neq D_2$ 的式 (1ab) 所示的反应性染料。通常这些染料是以混合物形式得到。

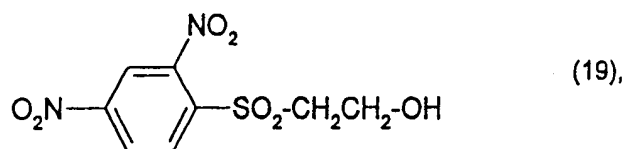
- 5 式 (15) 或 (15a) 和式 (16a)、(16b)、(16c) 所示的化合物是已知的，或可按本身已知的方法得到。

例如在 US-A-4 897 469 和 US-A-5 424 405 中描述的式 (15) 或 (15a) 化合物，并例如通过首先将本身已知的式 (18) 化合物



10

与 2-巯基乙醇反应，氧化得到的化合物以生成式 (19) 磺酰基化合物



- 15 引入合适的离去基团 U，并还原两个硝基以生成氨基。

已知式 (18) 化合物与 2-巯基乙醇的反应例如是在合适的溶剂中，在氯化钾存在下，在高温下，例如 50-100℃ 下进行。合适的溶剂是例如水、低级醇、二噁烷、甲苯、二甲苯、单-或二氯苯、N,N-二甲基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。

- 20 硫醚化合物生成砜的氧化作用可以通过各种方法进行，例如使用过氧化氢，添加或不添加合适的催化剂，例如钨化合物或钒化合物，或使用过乙酸、过锰酸钾或铬酸，或使用氯/氢氯酸，每种是在水溶液、含水有机或有机介质中。

- 25 根据本身已知的常规方法将羟基乙基磺酰基转化为合适的反应性基团，例如转化为硫酸根合乙基磺酰基、硫代硫酸根合乙基磺酰基、磷酸根合乙基磺酰基或乙烯基磺酰基。

根据本身已知的常规方式还原硝基基团，例如通过在乙醇、乙酸

乙酯、或四氢呋喃中在室温-约 40℃ 下, 使用 Pd/碳催化氢化, 或在水溶液中使用 Fe/氢氯酸或 Fe/乙酸。

本发明反应性染料以其自由酸或优选以其盐形式存在。合适的盐是例如碱金属、碱土金属或铵盐或有机胺的盐。可以提及的实例是钠盐、锂盐、钾盐或铵盐或单-、二-或三-乙醇胺盐。

本发明的反应性染料适用于大多数不同材料的染色和印花, 特别是含羟基或含氮的纤维材料。例子包括纸、丝、皮革、羊毛、聚酰胺纤维和聚氨酯, 特别是纤维素纤维材料的所有类型。这种纤维材料例如天然纤维素纤维, 如棉、亚麻布和麻类, 也可用于纤维素和再生纤维素。本发明的染料也适用于染色或印花在混合纤维中含有的含羟基的纤维, 例如棉和聚酯纤维或聚酰胺纤维的混合物。

因此, 本发明还涉及式 (1) 所示的化合物在用于染色或印花含羟基或含氮, 特别是含棉的纤维材料的用途。

本发明的反应性染料可用于纤维材料, 并以多种方式固定至纤维上, 特别是以染料的水溶液和印染浆形式。它们适用于排气法和轧染法染色; 且以低的染色温度下使用, 并在浸轧汽蒸染色法中仅需要较少的通入蒸汽的次数。固定度是很高的, 未固定的部分易于洗去, 在抽空度和固定度之间的差别非常小, 即浸渍损失非常低。本发明的反应性染料还适用于印花, 特别是棉上印花, 但也可用于含氮纤维, 例如羊毛、丝或含羊毛的混合纤维。

用本发明的反应性染料进行染色和印花, 在酸和碱范围内均具有良好的耐光性和良好的耐湿性, 如耐洗涤、水、海水、交染和汗液。并且得到是在纤维和表面上的染色。

下列实施例用于阐明本发明。如果未注明, 所述的温度为摄氏度, 份为重量份, 百分数值涉及重量%。以千克对应升时, 所以重量份与体积份关系相关。

实施例 1:

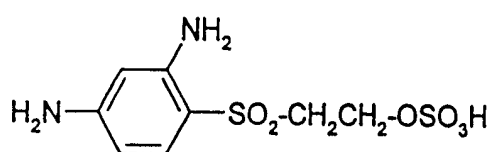
a) 将 217 份氟化钾加入 500 份 2, 4-二硝基-1-氯苯在 590 份 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 的溶液中, 反应混合物在室温下搅拌 5 小时。然后逐滴加入 350 份 2-巯基乙醇, 于是内部温度升至 60-65℃, 然后在该温度下搅拌约 15 小时。加入 34 份碳酸钾, 使各原料反应。最后, 将混合物冷却至室温, 过滤盐, 浓缩滤液。从水中排出油性粗产品,

于是分离出黄色结晶沉淀。吸滤后，洗涤并干燥，几乎定量得到具有高纯度的 2-[2,4-二硝基苯基磺烷基]乙醇。

b) 将 220 份 Oxone® 在 150 份水中的悬浮液加至 140 份 2-[2,4-二硝基苯基磺烷基]乙醇在 1100 份甲醇的溶液中，反应混合物回流约 1 小时，并且搅拌。然后加入 3.5 份溶解在少量水中的 heptamolybdate 铵，和 30 份 30% 过氧化氢，回流下搅拌，直至反应停止。反应完全后，加入饱和 disulfite 钠溶液直至不可检测出过氧化物；冷却混合物直至 0-5℃，过滤盐，浓缩滤液。吸滤结晶出的产品，洗涤并干燥。得到高收率的 2-[2,4-二硝基苯基磺酰基]乙醇。

c) 0-5℃ 下，将 105 份 2-[2,4-二硝基苯基磺酰基]乙醇缓慢加入 380 份硫酸单水化物中，在该温度下搅拌 14 小时。得到棕色溶液，缓慢加入冰和 20% 氯化钠溶液的混合物，形成黄色悬浮液。过滤沉淀，首先用 1000 份冷的 20% 氯化钠溶液洗涤，然后用 200 份冰水洗涤。干燥后得到高收率和高纯度的 2-[2,4-二硝基苯基磺酰基]乙基硫酸氢盐。

d) 80℃ 下，将 19 份乙酸加入到 180 份铁在 500 份水的悬浮液中，搅拌 5 分钟。然后冷却混合物至 60℃，并缓慢加入 150 份 2-[2,4-二硝基苯基磺酰基]乙基硫酸氢盐。30 分钟后，冷却反应混合物至 0-5℃，过滤掉不溶物质。浓缩滤液。干燥后，得到式 (101) 化合物。

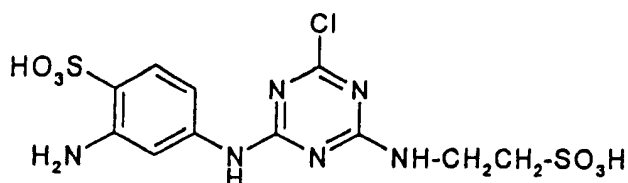


(101)

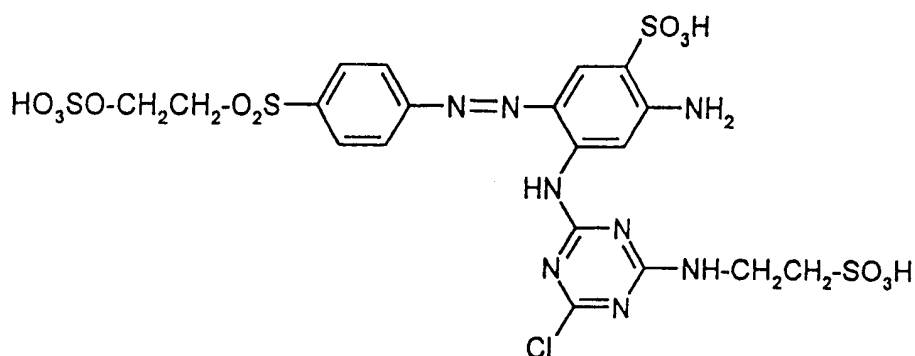
实施例 2:

a) 将 36.9 份氰尿酸氯搅拌加入 150 份冰/水和少量润湿剂中。0-2℃ 下，可以在 25.25 份牛磺酸在 50 份水的溶液中反应 40 分钟，通过逐滴加入 2N 氢氧化钠溶液在 pH 为 7-8 下进行浓缩。0-5℃ 和 pH 7-7.5 下进行搅拌，直至不可检测到氰尿酸氯。然后加入 39.48 份 1,3-苯二胺-4-磺酸在 100 份水中的中性溶液。在 5-20℃ 下进行浓缩，通过逐滴加入 2N 氢氧化钠溶液保持 pH 8-9。浓缩完成后，使用 KCl 对反应溶液进行盐处理，用浓 KCl 溶液过滤和洗涤。干燥后，得到

下式中间物

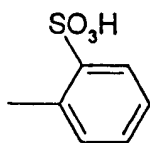


- b) 将 89.3 份 a) 化合物悬浮在 400 份水中。然后, 0-5℃下,
 5 10 分钟内以常规程序(参看下面实施例 5)重氮化的 41.4 份 2-(4-氨基-苯基磺酰基)乙基硫酸氢盐, 并使用 20% 碳酸钠溶液保持 pH 为 6-8.5。偶联完成后, 使用 KCl 沉淀出黄色染料, 过滤得到的悬浮液并在真空中干燥。得到下式单偶氮化合物



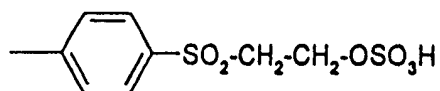
10

实施例 3: 将 17.3 份式 D_{10} -NH₂ 的胺(其中 D_{10} 为下式的基团),



- 加至 215 份水中, 并且很好搅拌。在 0℃, 将 25 份 4N 亚硝酸钠溶
 15 液加至得到的上述溶液中, 然后在 0-5℃, 慢慢滴加 20 份浓盐酸。在该温度下搅拌混合物 1 小时。

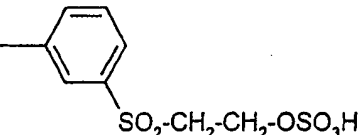
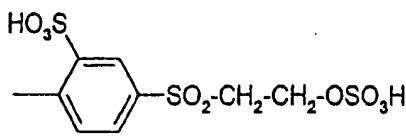
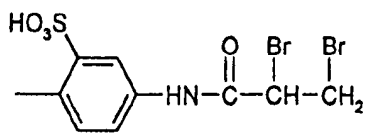
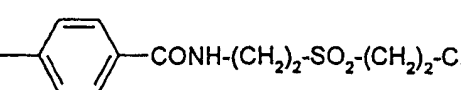
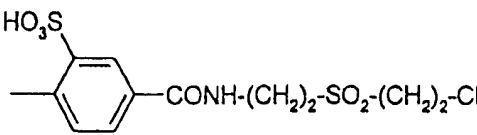
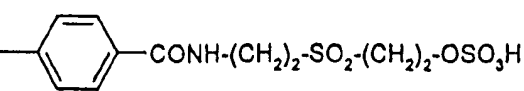
实施例 4: 将 56.2 份式 D_{11} -NH₂ 的胺(其中 D_{11} 为下式的基团),

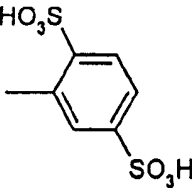
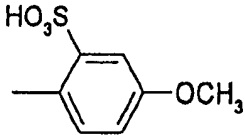
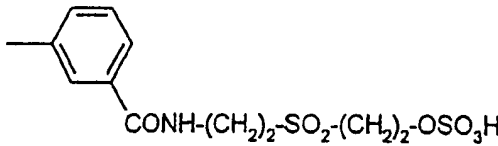
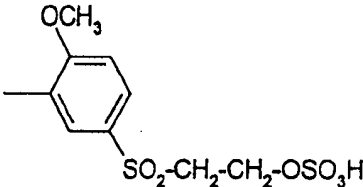
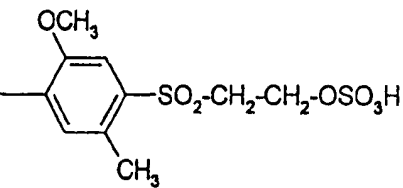
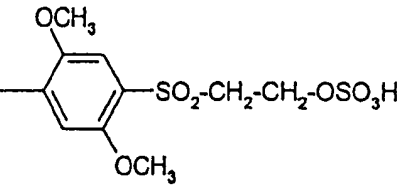
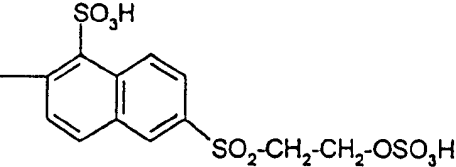


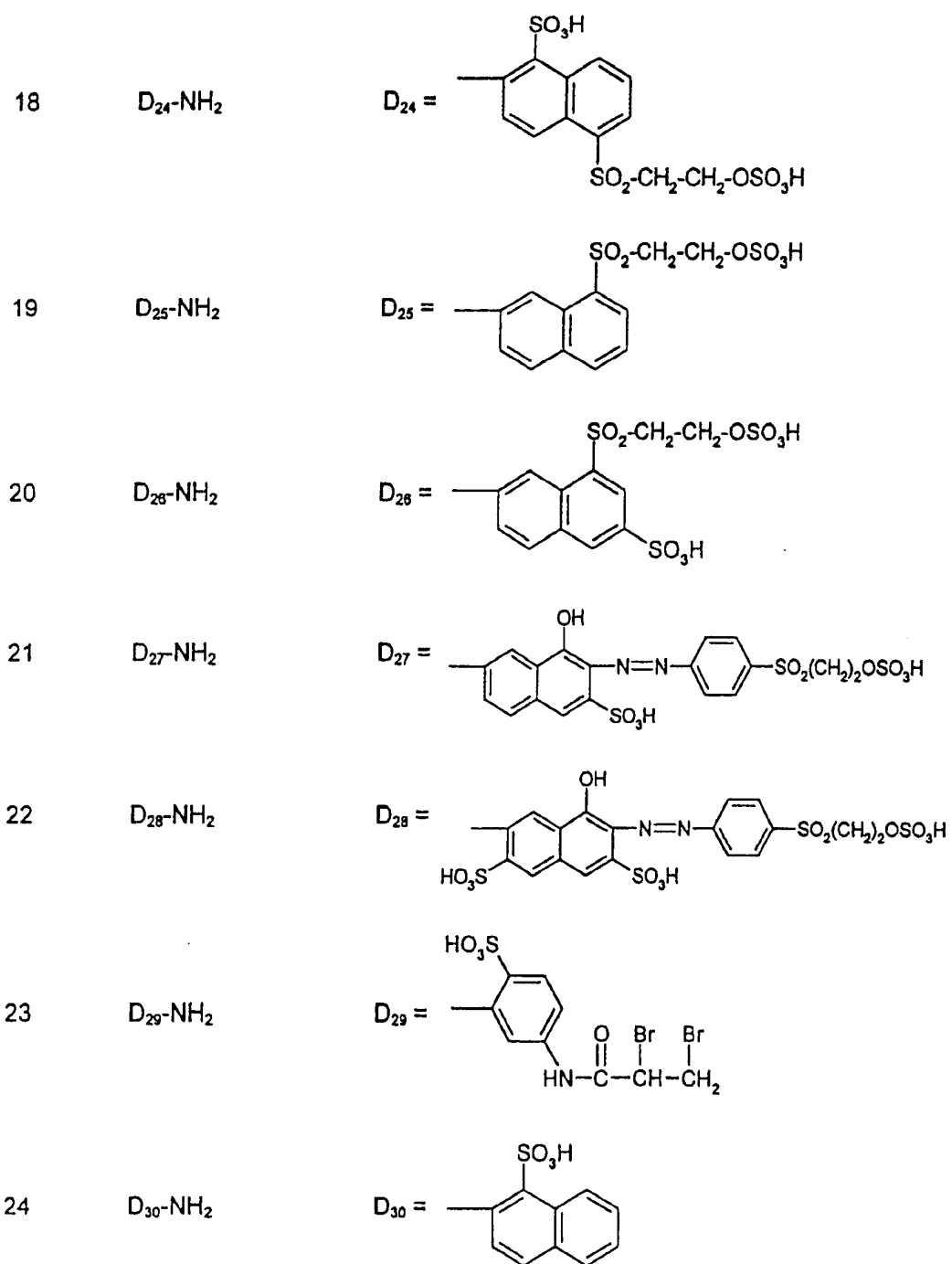
加至 220 份水中, 并且很好搅拌。在 10℃, 首先将 50 份 4N 亚硝酸钠溶液然后将 90 份 31% 萘磺酸溶液加至得到的上述溶液中。然后在 15-20℃ 下, 搅拌 3 小时。

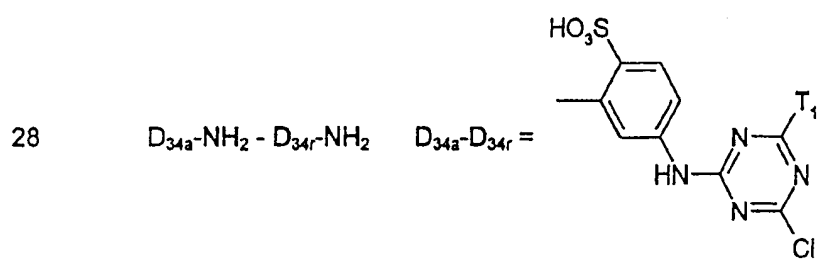
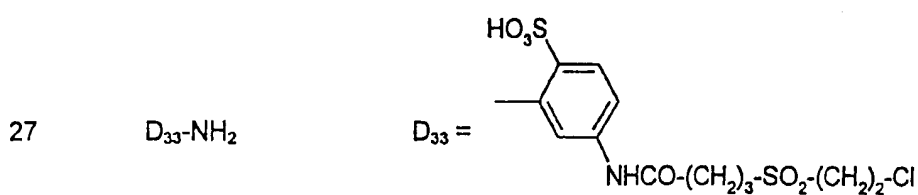
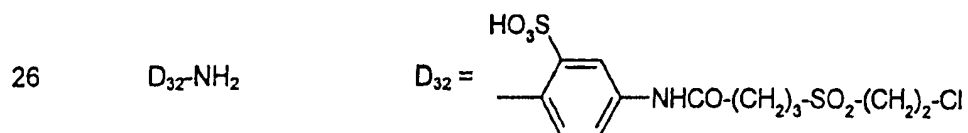
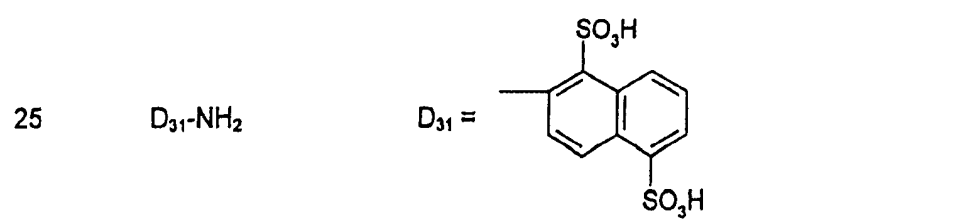
5 实施例 5-36: 按类似实施例 3 或 4 描述的步骤制备表 1 中所列的胺的重氮化合物, 采用等摩尔量的表 1 中所列式 $D_{xy}-NH_2$ 的胺代替实施例 3 或 4 中提及的式 $D_{10}-NH_2$ 或 $D_{11}-NH_2$ 的胺。

表1:

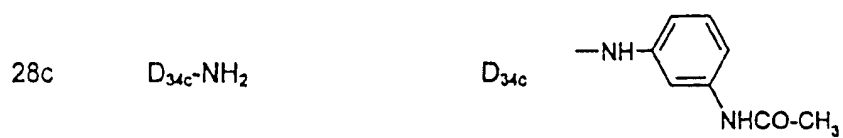
实施例	胺 $D_{xy}-NH_2$	D_{xy}
5	$D_{12}-NH_2$	$D_{12} = $ 
6	$D_{13}-NH_2$	$D_{13} = $ 
7	$D_{14}-NH_2$	$D_{14} = $ 
8	$D_{15}-NH_2$	$D_{15} = $ 
9	$D_{16}-NH_2$	$D_{16} = $ 
10	$D_{17}-NH_2$	$D_{17} = $ 

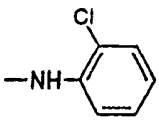
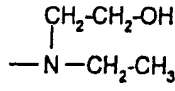
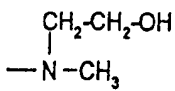
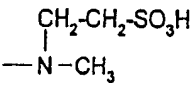
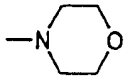
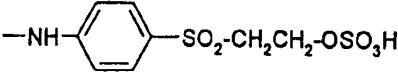
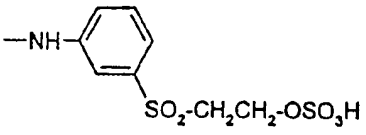
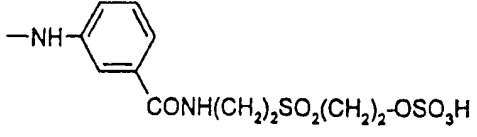
11	$D_{18}\text{-NH}_2$	$D_{18} = $ 
12	$D_{18a}\text{-NH}_2$	$D_{18a} = $ 
13	$D_{19}\text{-NH}_2$	$D_{19} = $ 
14	$D_{20}\text{-NH}_2$	$D_{20} = $ 
15	$D_{21}\text{-NH}_2$	$D_{21} = $ 
16	$D_{22}\text{-NH}_2$	$D_{22} = $ 
17	$D_{23}\text{-NH}_2$	$D_{23} = $ 

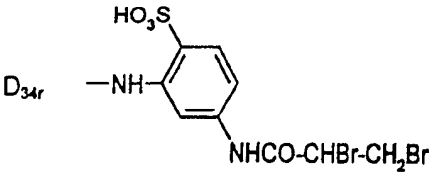
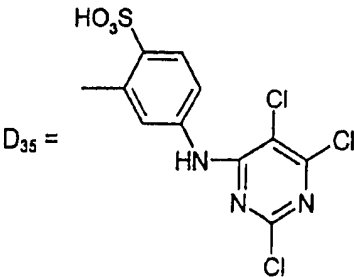
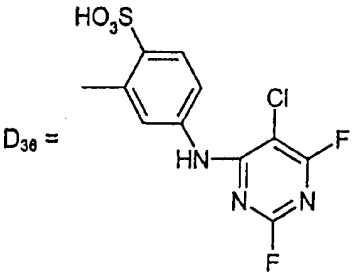
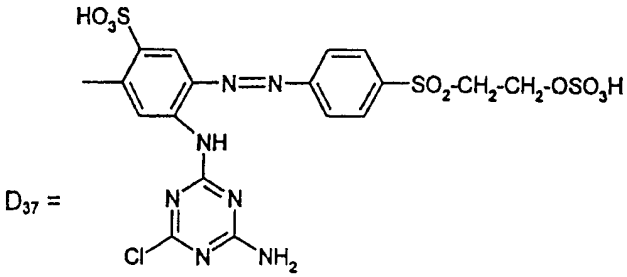
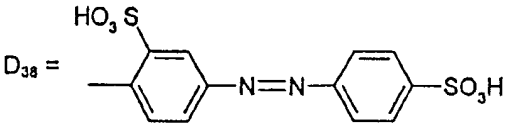
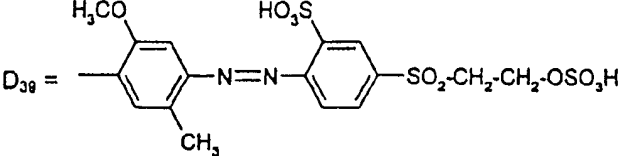


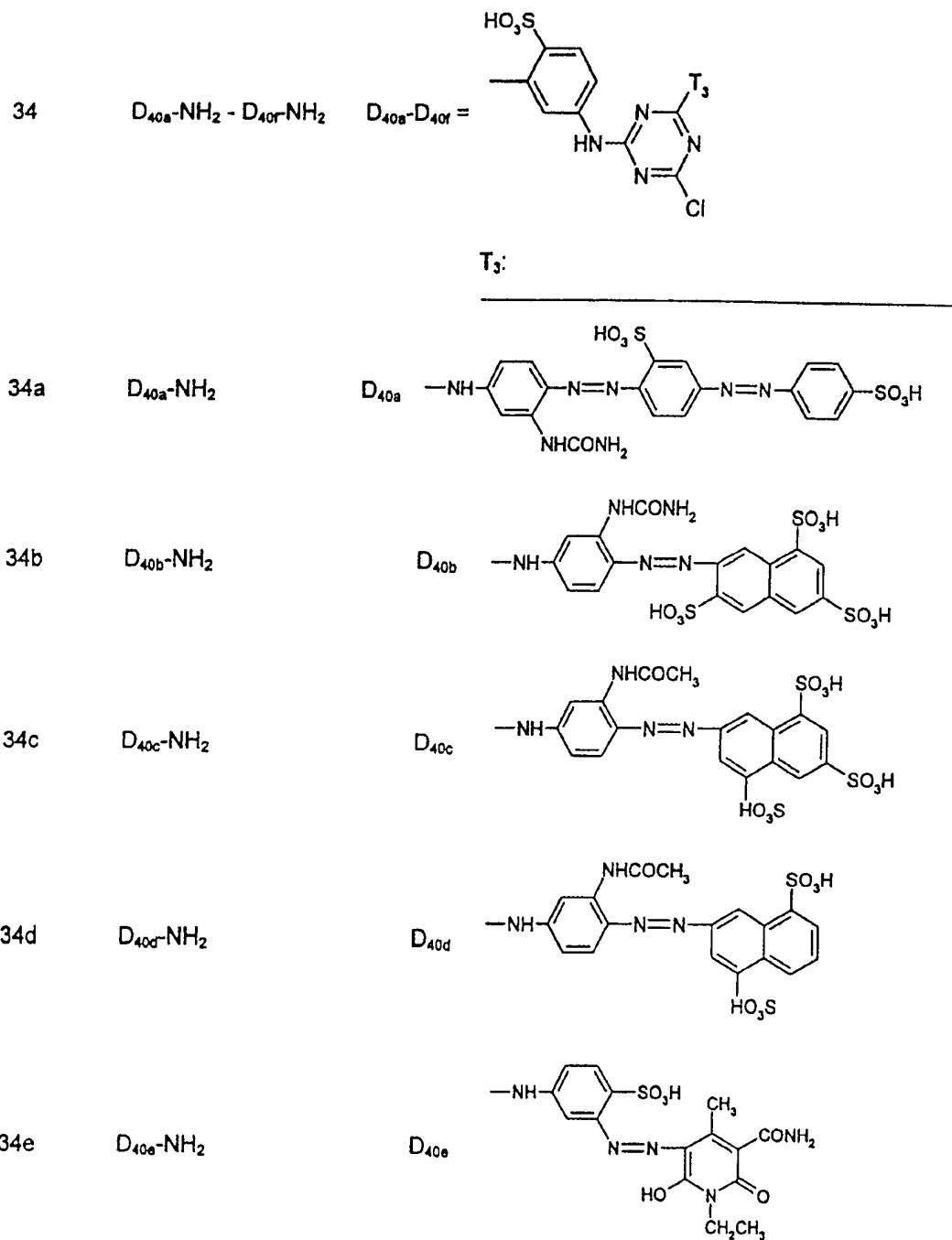


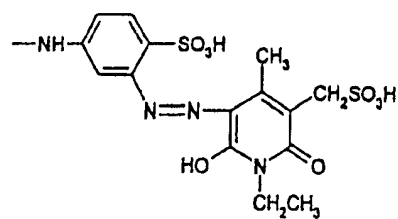
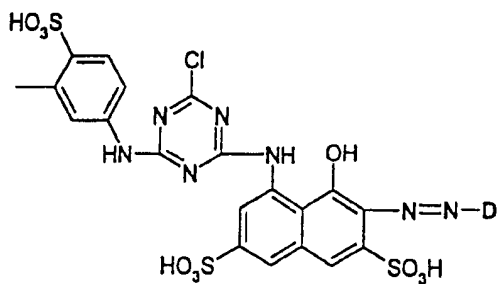
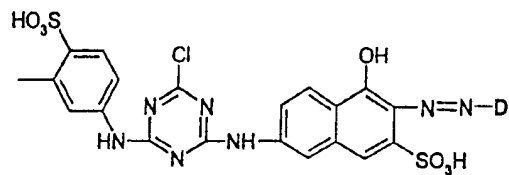
$T_1:$



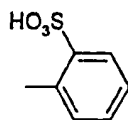
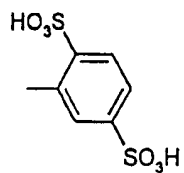
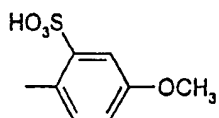
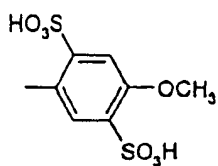
28d	$D_{34d}\text{-NH}_2$	D_{34d} 
28e	$D_{34e}\text{-NH}_2$	D_{34e} $\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
28f	$D_{34f}\text{-NH}_2$	D_{34f} $\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
28g	$D_{34g}\text{-NH}_2$	D_{34g} 
28h	$D_{34h}\text{-NH}_2$	D_{34h} 
28i	$D_{34i}\text{-NH}_2$	D_{34i} $\text{-NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-O}-(\text{CH}_2)_2\text{-OH}$
28j	$D_{34j}\text{-NH}_2$	D_{34j} $\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$
28k	$D_{34k}\text{-NH}_2$	D_{34k} 
28l	$D_{34l}\text{-NH}_2$	D_{34l} 
28m	$D_{34m}\text{-NH}_2$	D_{34m} $\text{-NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-SO}_2-(\text{CH}_2)_2\text{-Cl}$
28n	$D_{34n}\text{-NH}_2$	D_{34n} $\text{-NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-O}-(\text{CH}_2)_2\text{-SO}_2-(\text{CH}_2)_2\text{-Cl}$
28o	$D_{34o}\text{-NH}_2$	D_{34o} 
28p	$D_{34p}\text{-NH}_2$	D_{34p} 
28q	$D_{34q}\text{-NH}_2$	D_{34q} 

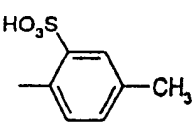
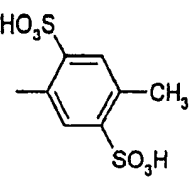
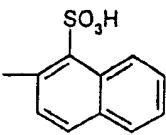
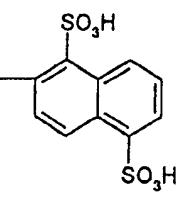
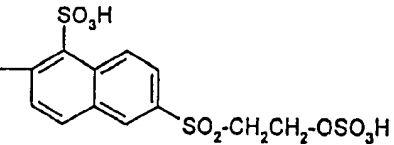
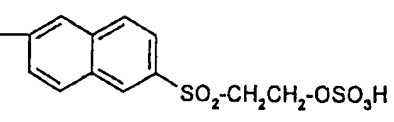
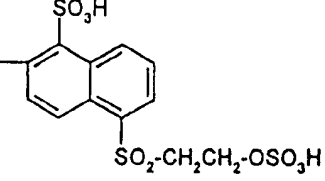
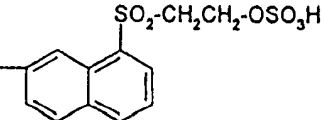
28r	$D_{34r}\text{-NH}_2$	
29	$D_{35}\text{-NH}_2$	
30	$D_{36}\text{-NH}_2$	
31	$D_{37}\text{-NH}_2$	
32	$D_{38}\text{-NH}_2$	
33	$D_{39}\text{-NH}_2$	

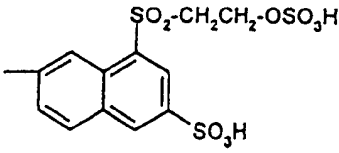
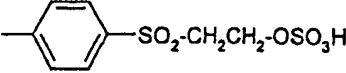
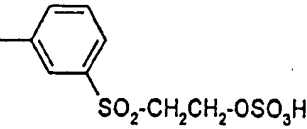
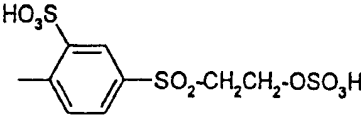
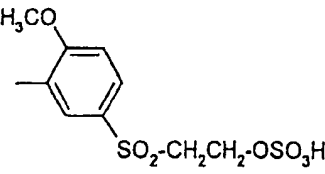
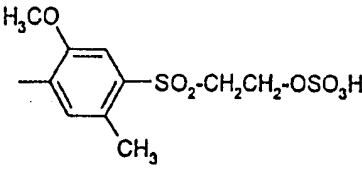
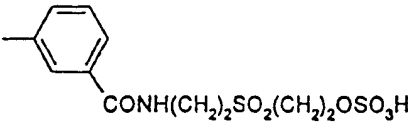
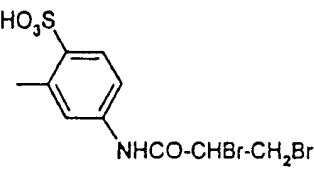
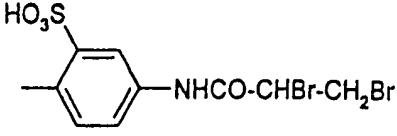


34f $D_{40r}\text{-NH}_2$ D_{40r} 35 $D_{41a}\text{-NH}_2 - D_{41u}\text{-NH}_2$ $D_{41a}\text{-}D_{41u} =$ 36 $D_{42a}\text{-NH}_2 - D_{42u}\text{-NH}_2$ $D_{42a}\text{-}D_{42u} =$ 

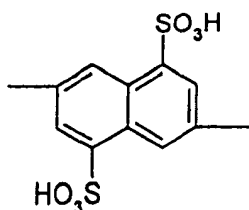
D:

35a/36a $D_{41a/42a}\text{-NH}_2$ $D_{41a/42a}$ 35b/36b $D_{41b/42b}\text{-NH}_2$ $D_{41b/42b}$ 35c/36c $D_{41c/42c}\text{-NH}_2$ $D_{41c/42c}$ 35d/36d $D_{41d/42d}\text{-NH}_2$ $D_{41d/42d}$ 

35e/36e	$D_{41e/42e}-NH_2$	$D_{41e/42e}$	
35f/36f	$D_{41f/42f}-NH_2$	$D_{41f/42f}$	
35g/36g	$D_{41g/42g}-NH_2$	$D_{41g/42g}$	
35h/36h	$D_{41h/42h}-NH_2$	$D_{41h/42h}$	
35i/36i	$D_{41i/42i}-NH_2$	$D_{41i/42i}$	
35j/36j	$D_{41j/42j}-NH_2$	$D_{41j/42j}$	
35k/36k	$D_{41k/42k}-NH_2$	$D_{41k/42k}$	
35l/36l	$D_{41l/42l}-NH_2$	$D_{41l/42l}$	

35m/36m	$D_{41m/42m}-NH_2$	$D_{41m/42m}$	
35n/36n	$D_{41n/42n}-NH_2$	$D_{41n/42n}$	
35o/36o	$D_{41o/42o}-NH_2$	$D_{41o/42o}$	
35p/36p	$D_{41p/42p}-NH_2$	$D_{41p/42p}$	
35q/36q	$D_{41q/42q}-NH_2$	$D_{41q/42q}$	
35r/36r	$D_{41r/42r}-NH_2$	$D_{41r/42r}$	
35s/36s	$D_{41s/42s}-NH_2$	$D_{41s/42s}$	
35t/36t	$D_{41t/42t}-NH_2$	$D_{41t/42t}$	
35u/36u	$D_{41u/42u}-NH_2$	$D_{41u/42u}$	

实施例 37: 在中性 pH 下, 将 16 份式 $NH_2-D_{43}-NH_2$ 的二胺 (其中 D_{43} 为下式的基团)



溶解在 160 份水中。在 0℃ 首先将 13 份浓盐酸，随后将 19.5 份 4N 亚硝酸钠溶液慢慢加入。当二胺反应得到相应四偶氮化合物时，加入氨基磺酸破坏过量的亚硝酸盐。

实施例 38-40: 按类似实施例 37 描述的步骤制备表 2 中所列的二胺的四偶氮化合物，用等摩尔量的表 2 中所列式 $H_2N-D_{xy}-NH_2$ 的二胺代替实施例 37 中提及的式 $NH_2-D_{43}-NH_2$ 的二胺。

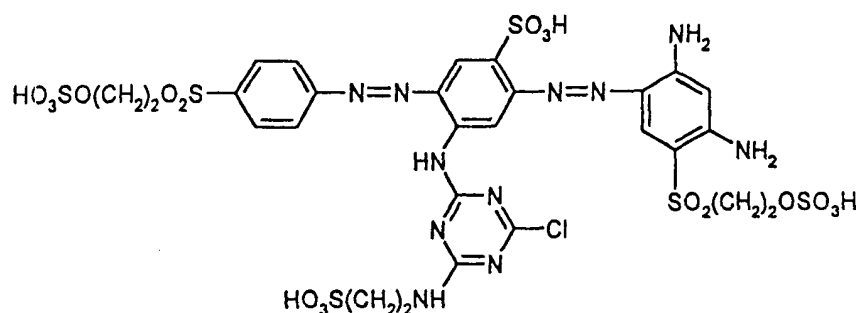
10 表 2:

实施例	二胺 $H_2N-D_{xy}-NH_2$	D_{xy}
38	$H_2N-D_{44}-NH_2$	$D_{44} = $
39	$H_2N-D_{45}-NH_2$	$D_{45} = $
40	$H_2N-D_{46}-NH_2$	$D_{46} = $

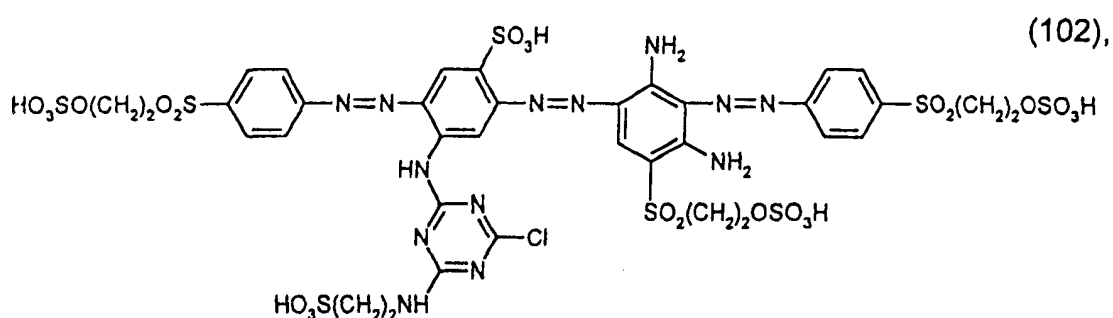
实施例 41:

15 a) 第一步偶联: 在 0-5℃, 采用常规方式将 123 份实施例 2b) 化合物溶解在 700 份水中, 并使用亚硝酸钠和 HCl 重氮化。在 30 分钟内, 在 2-5℃ 下将重氮悬浮液加到 39.5 份根据实施例 1 得到的式 (101) 化合物在 300 份水中的中性溶液中。在 4 小时内, 用 20% 碳酸钠溶液使 pH 值保持在 4.5-5.5。偶联完成后, 使用 KCl 沉淀染料并过滤得

到悬浮液。得到具有下述结构的棕色染料

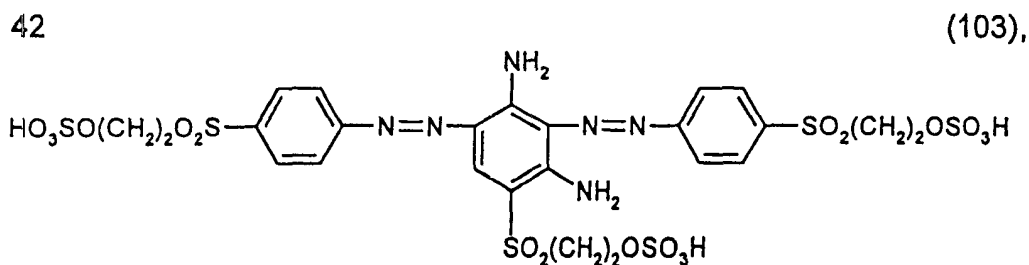


b) 第二步偶联：将 118.5 份根据 a) 得到的染料溶解到 400 份水中。然后，在 0-10℃，在 15 分钟内，加入根据实施例 4 重氮化的 32.3 份 D₁₁-NH₂ 胺。用 20% 碳酸钠溶液保持 pH 值为 5.5-7.0。偶联完成后，使用 KCl 沉淀并过滤。干燥后，得到式 (102) 染料



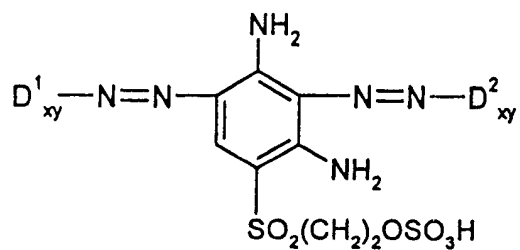
并以所有良好耐受性质将棉和羊毛染成棕色。

实施例 42：以实施例 41 描述的相似的方式，可以制备式 (103) 反应性染料



并以所有良好耐受性质将棉染成黄色。

实施例 43-145: 以实施例 41 描述的相似的方式, 可以由实施例 3-36 的重氮化合物制备下述通式的染料



- 5 其中在每种情况下, D^1_{xy} 和 D^2_{xy} 为表 3 中所列的基团, 且这些基团如实施例 3 和 4 及表 1 中所定义。该染料可按表 3 中所列的颜色以所有良好的耐受性质染色棉和羊毛。

表 3:

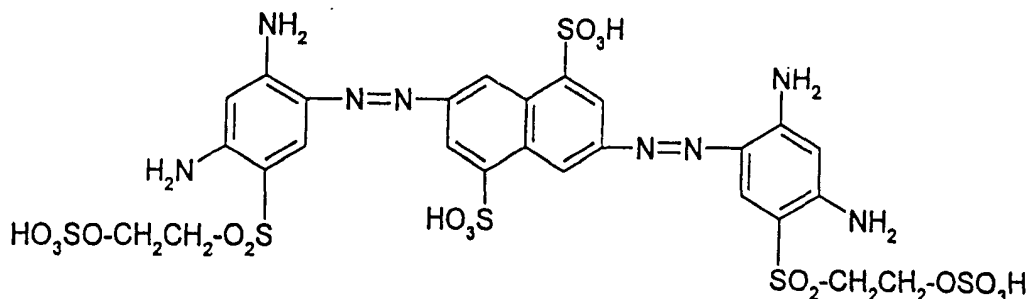
实施例	D_{xy}^1 第一步偶联	D_{xy}^2 第二步偶联	颜色
43	D_{10}	D_{12}	黄色
44	D_{13}	D_{11}	金黄色
45	D_{13}	D_{12}	黄色
46	D_{13}	D_{13}	橙色
47	D_{19}	D_{13}	黄色
48	D_{18}	D_{11}	橙色
49	D_{16}	D_{13}	橙色
50	D_{15}	D_{13}	黄色
51	D_{14}	D_{13}	橙色
52	D_{17}	D_{13}	橙色
53	D_{14}	D_{14}	橙色
54	D_{13}	D_{20}	金黄色
55	D_{13}	D_{21}	金黄色
56	D_{13}	D_{22}	金黄色
57	D_{23}	D_{23}	橙色
58	D_{23}	D_{11}	金黄色
59	D_{23}	D_{24}	橙色
60	D_{13}	D_{25}	橙色
61	D_{13}	D_{28}	金黄色
62	D_{13}	D_{27}	棕色
63	D_{11}	D_{28}	棕色
64	D_{29}	D_{13}	金黄色
65	D_{13}	D_{30}	橙色
66	D_{13}	D_{31}	橙色
67	D_{32}	D_{13}	黄色
68	D_{33}	D_{13}	黄色
69	D_{34a}	D_{11}	黄色
70	D_{34b}	D_{13}	橙色
71	D_{34c}	D_{11}	黄色
72	D_{34d}	D_{11}	黄色

73	D _{34e}	D ₁₁	黄色
74	D _{34f}	D ₁₁	黄色
75	D _{34g}	D ₁₁	黄色
76	D _{34h}	D ₁₁	黄色
77	D _{34i}	D ₁₁	黄色
78	D _{34j}	D ₁₁	黄色
79	D _{34k}	D ₁₁	黄色
80	D _{34l}	D ₁₁	黄色
81	D _{34m}	D ₁₁	黄色
82	D _{34n}	D ₁₁	黄色
83	D _{34o}	D ₁₁	黄色
84	D _{34p}	D ₁₁	黄色
85	D _{34q}	D ₁₁	黄色
86	D _{34r}	D ₁₁	黄色
87	D ₃₅	D ₁₁	黄色
88	D ₃₆	D ₁₁	黄色
89	D ₃₇	D ₃₈	深酒红色
90	D ₃₉	D ₁₁	棕色
91	D ₃₇	D ₁₇	棕色
92	D ₃₇	D ₁₂	棕色
93	D ₃₇	D ₁₉	棕色
94	D ₃₇	D ₁₃	棕色
95	D ₃₇	D ₂₃	棕色
96	D ₃₇	D ₁₁	棕色
97	D _{40a}	D ₁₁	棕橙色
98	D _{40b}	D ₁₁	金橙色
99	D _{40c}	D ₁₁	金橙色
100	D _{40d}	D ₁₁	金橙色
101	D _{40e}	D ₁₁	金黄色
102	D _{40f}	D ₁₁	金黄色
103	D _{41a}	D ₁₁	红色
104	D _{41b}	D ₁₁	红色
105	D _{41c}	D ₁₁	红色
106	D _{41d}	D ₁₁	红色

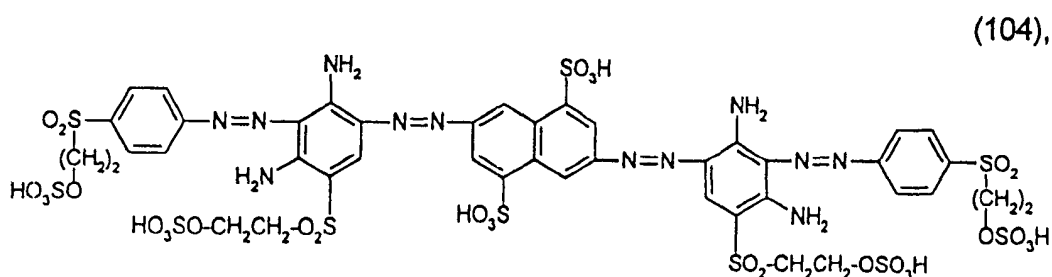
107	D _{41e}	D ₁₁	红色
108	D _{41f}	D ₁₁	红色
109	D _{41g}	D ₁₁	红色
110	D _{41h}	D ₁₁	红色
111	D _{41i}	D ₁₁	红色
112	D _{41j}	D ₁₁	红色
113	D _{41k}	D ₁₁	红色
114	D _{41l}	D ₁₁	红色
115	D _{41m}	D ₁₁	红色
116	D _{41n}	D ₁₁	红色
117	D _{41o}	D ₁₁	红色
118	D _{41p}	D ₁₁	红色
119	D _{41q}	D ₁₁	红色
120	D _{41r}	D ₁₁	红色
121	D _{41s}	D ₁₁	红色
122	D _{41t}	D ₁₁	红色
123	D _{41u}	D ₁₁	红色
124	D _{42a}	D ₁₁	橙色
125	D _{42b}	D ₁₁	橙色
126	D _{42c}	D ₁₁	橙色
127	D _{42d}	D ₁₁	橙色
128	D _{42e}	D ₁₁	橙色
129	D _{42f}	D ₁₁	橙色
130	D _{42g}	D ₁₁	橙色
131	D _{42h}	D ₁₁	橙色
132	D _{42i}	D ₁₁	橙色
133	D _{42j}	D ₁₁	橙色
134	D _{42k}	D ₁₁	橙色
135	D _{42l}	D ₁₁	橙色
136	D _{42m}	D ₁₁	橙色
137	D _{42n}	D ₁₁	橙色
138	D _{42o}	D ₁₁	橙色
139	D _{42p}	D ₁₁	橙色
140	D _{42q}	D ₁₁	橙色
141	D _{42r}	D ₁₁	橙色
142	D _{42s}	D ₁₁	橙色
143	D _{42t}	D ₁₁	橙色
144	D _{42u}	D ₁₁	橙色
145	D _{18a}	D ₁₃	橙色

实施例 146:

a) 第一步偶联: 在 30 分钟内, 在 2-5℃, 将实施例 37 得到的四偶氮化合物的酸悬浮液加入到 32.9 份根据实施例 1 得到的式 (101) 化合物在 300 份水中的中性溶液中。用 20% 碳酸钠溶液保持 pH 值为 4.5-5.5。偶联完成后, 得到下述化合物

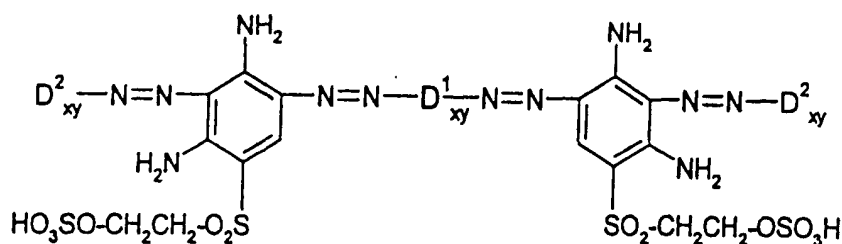


b) 第二步偶联: 在 15 分钟内, 将 31.3 份根据实施例 4 重氮化的 D₁₁-NH₂ 的胺加入到根据 a) 得到的悬浮液中。用 20% 碳酸钠溶液保持 pH 值为 5.5-7.0。偶联完成后, 使用 KCl 沉淀并过滤。干燥后, 得到式 (104) 的染料



并以所有良好耐受性质将棉和羊毛染成橙褐色。

实施例 147-150: 以实施例 146 描述的相似的方式, 可以由表 2 中描述的四偶氮化合物和实施例 6 中描述的重氮化合物制备下述通式的染料



其中在每种情况下， D^1_{xy} 和 D^2_{xy} 为表 4 中所列的基团，且这些基团如表 2 及实施例 6 中的定义。该染料可以表 4 中所列的颜色以所有良好的耐受性质染色棉和羊毛。

表 4:

5

实施例	D^1_{xy}	D^2_{xy}	颜色
	第一步偶联	第二步偶联	
147	D_{44}	D_{13}	棕橙色
148	D_{45}	D_{13}	棕橙色
149	D_{46}	D_{13}	棕橙色
150	D_{46}	D_{13}	棕橙色

染色规程 I

在 60℃，将 100 份棉纤维加至 1500 份含 45 克/升氯化钠和 2 份根据实施例 41 得到的反应性染料的染浴中。在 60℃，45 分钟后，加入 20 克/升煅烧的碳酸钠。在该温度下连续进行染色 45 分钟。然后，染色物质在沸腾的非离子洗涤剂中漂洗、浸渍四分之一小时，再进行漂洗、干燥。

染色也可在 80℃（代替 60℃）下进行。

染色规程 II

将 0.1 份根据实施例 41 得到的染料溶解在 200 份水中，加入 0.5 份硫酸钠，0.1 份均染助剂（基于高级脂肪胺和环氧乙烷的浓缩产物）和 0.5 份乙酸钠。然后用乙酸（80%）调节 pH 为 5.5。将染浴加热至 50℃10 分钟，并随后加入 10 份羊毛纤维。在约 50 分钟期间将染浴加热至 100℃，在该温度下染色 60 分钟。然后染浴冷却至 90℃，并取出被染色物质。羊毛纤维用温和冷水洗涤，随后旋转并干燥。

印花规程

将 3 份根据实施例 41 得到的染料以快速搅拌方式喷到 100 份含 50 份 5% 藻酸钠增稠剂、27.8 份水、20 份尿素、1 份间硝基苯磺酸钠和 1.2 份碳酸氢钠的 stock 增稠剂中。用得到用印染浆印花棉纤维，干燥，得到的印花材料在 102℃，饱和蒸汽中蒸 2 分钟。然后印花的纤维在沸腾的洗涤剂中漂洗、煮皂，再漂洗并干燥。