

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09B 67/22
C09B 62/04 C09B 62/09



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00816782.6

[43] 公开日 2004 年 6 月 16 日

[11] 公开号 CN 1505666A

[22] 申请日 2000.12.21 [21] 申请号 00816782.6
[30] 优先权
[32] 1999.12.22 [33] DE [31] 19962228.0
[86] 国际申请 PCT/EP2000/013128 2000.12.21
[87] 国际公布 WO2001/046321 德 2001.6.28
[85] 进入国家阶段日期 2002.6.6
[71] 申请人 德意志戴斯达纺织品及染料两合公司
地址 德国法兰克福
[72] 发明人 C·布兰楠 M·派特施

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 郭建新

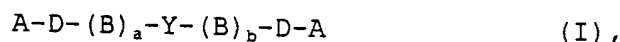
权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 活性染料混合物
[57] 摘要

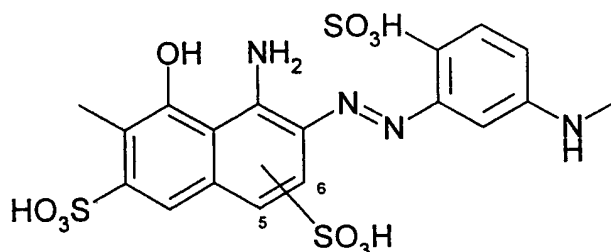
公开了一种染料混合物，包括两种或多种式 I 的化合物： $A-D-(B)_a-Y-(B)_b-D-A(I)$ ，其中 A、D、B 和 Y 各自如说明书部分所定义。与相应的单独的化合物相比，该混合物提供了改进的水平度和色强度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

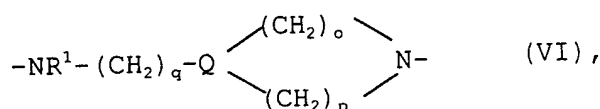
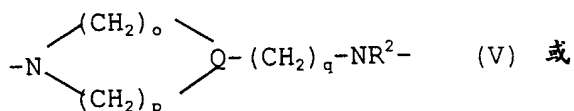
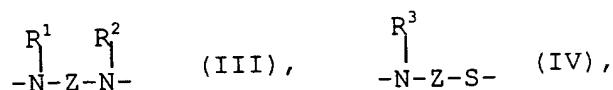
1. 一种染料混合物，包括两种或多种式(I)的化合物：



其中，D是下式的生色团：



其中萘核上的第二磺酸基在 5 或 6 位, 优选在 6 位, 每个 A 自由基是通过偶氮基连接到 D 的生色基团, 桥联基团 Y 是式 III、IV、V 或 VI 的自由基:



Z 是

- C₂-C₁₄亚烷基, 它任选包括 1、2 或 3 个 NR⁴或 O 杂原子, 并且它任选被 1 个或 2 个羟基或羧基取代, R⁴是 H 或 C₁-C₄烷基,

- 包括至少 1 个 C₃-C₇ 亚环烷基 (任选被 1 个或 2 个 C₁-C₄ 烷基取代) 的 C₁-C₁₄ 亚烷基、亚苯基 (任选被 1 个或 2 个 C₁-C₄ 烷基和/或 SO₃H 基团取代) 和/或具有 1 个或 2 个氮杂原子的非芳香 5 元或 6 元杂环基团, 或

- C₃-C₇ 亚环烷基,

其中，当下标 a 或 b 中的一个为 0 而另一个为 1 时，Y 也可以是一个化学键，

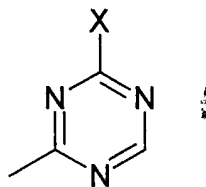
o 和 p 独立地为 1、2 或 3,

Q 为 N 或 CH,

q 为 0-10, 前提是当 Q 为 N 时, q 不能为 0 或 1,

R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自 H、 C_{1-4} 烷基、羟基- C_{1-4} 烷基和氨基- C_{1-4} 烷基,

B 为



其中,

X 为氯或任选取代的吡啶鎓,

或包括至少一种式 I 的化合物和至少一种式 Ia 的化合物:



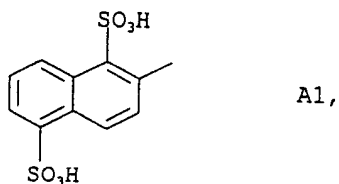
其中, A 、 D 、 B 和 Y 各自的定义如上,

其中式 I 和式 Ia 的化合物也可以以盐的形式包括在混合物中。

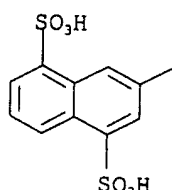
2. 根据权利要求 1 的染料混合物, 其中所述化合物包括不同的 A 基团。

3. 根据权利要求 1 或 2 的染料混合物, 其中所述化合物包括不同的 Y 基团。

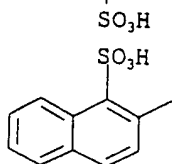
4. 根据权利要求 1-3 的任意一项的染料混合物, 其中生色的 A 基团选自:



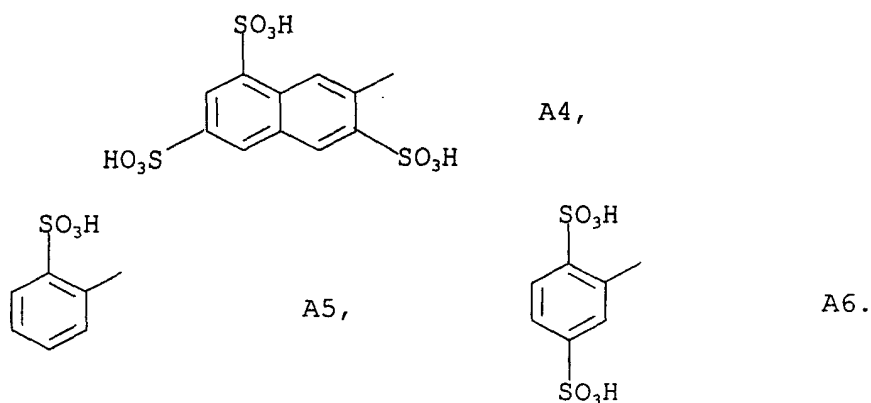
A1,



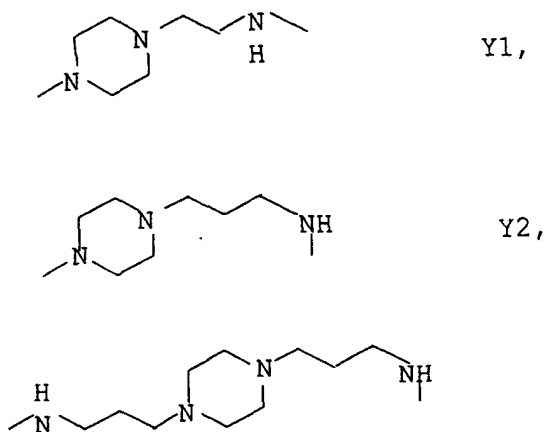
A2,



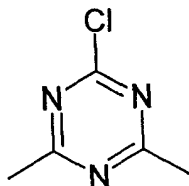
A3,



5. 根据权利要求 1-4 的任意一项的染料混合物，其中桥联基团 Y 选自下组化合物：



6. 根据权利要求 1-5 的任意一项的染料混合物，其中 B 是



7. 一种着色剂，包括权利要求 1-6 的任意一项的染料混合物和常规的添加剂。

8. 一种将基材染色的方法，该方法包括在 7 以上的 pH 值下，将权利要求 1-6 的任意一项的染料混合物或权利要求 7 的着色剂施加到基材上。

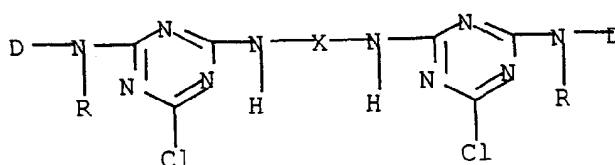
活性染料混合物

技术领域

本发明涉及活性染料混合物,该混合物使染色具有改善的水平度和色强度。

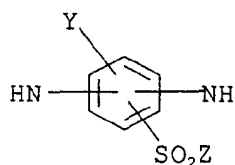
背景技术

GB-A-1283771 和 EP-A-0 625 551 公开了下式的活性染料:



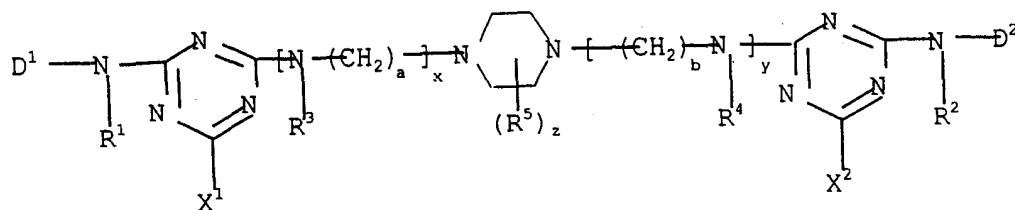
其中, D 是生色团 (在 GB-A-1283771 中, 该生色团是带有至少三个磺酸基的萘基偶氮亚苯基或萘基偶氮萘, 而在 EP-A-0 625 551 中, 其是很宽范围的生色团), R 是氢或任选取代的 C_{1-4} 烷基, X 是桥联基团 (在 GB-A-1283771 中, 该桥联基团为基于亚苯基、亚联苯基或萘的芳香基团, 而在 EP-A-0 625 551 中, 它是脂肪族桥联基团), NH-X-NH 基团在相邻的三嗪中心间形成桥联基团。该染料具有好的耐光性。

JP-A-62 172 062 公开了其中生色团由如下基团连接的染料:



其中, Y 为氢、卤素或烷基, Z 为反应性基团, 即 $CH=CH_2$ 或 $CH_2CH_2OSO_3H$ 。

英国专利申请 97 158 30.7 描述了其中桥联基团含有氨基萘啶的染料。该染料具有如下通式:



其中，

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地为H或任选取代的烷基，

X^1 和 X^2 独立地为离去基团或原子，

x 和 y 独立地为0或1，前提是至少一个为1，

a 和 b 独立地为2~5，

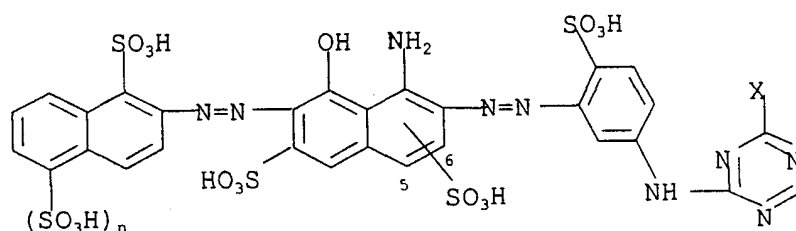
z 为0或1~4，并且

当 x 和 y 都为1时， $a > b$ ，

该 R^5 或每个 R^5 独立地为烷基，并且

D^1 和 D^2 独立地为单偶氮或多偶氮生色团或其金属化衍生物。

GB 98 16 780.2 公开了式 D^1 -Y- D^2 的染料，其中 D^1 和 D^2 独立地为下式的生色团：



其中， X 是氟、氯或任选取代的吡啶鎓，

n 为0或1，

Y为



Z 是脂肪或芳香 C_{5-12} 环烷基、或由连接到一起的环状二价碳基中的至少两个构成、或者是 C_{1-15} 的亚烷基链或 C_{2-15} 的亚烯基链，

R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 C_{1-4} 烷基、羟基- C_{1-4} 烷基或氨基- C_{1-4} 烷基，并且可以形成环状结构。

GB 98 16 780.2 所述结构式的染料在耐光性、聚集和与其它染料的相容性方面是有优势的,并且可用于对各种类型的基材染色,特别适合染纤维素材料。没有公开在所述化学式范围内的多种不同化合物的混合物的应用,也没有公开在同一个染料分子内存在不同的生色团的情况。

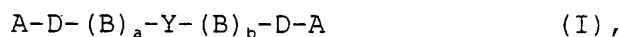
发明内容

本发明的一个目的是提供染料,该染料特别可以提供均匀的染色,该染色具有优异的色强度,并且容易进行,没有对工艺变量的敏感性。

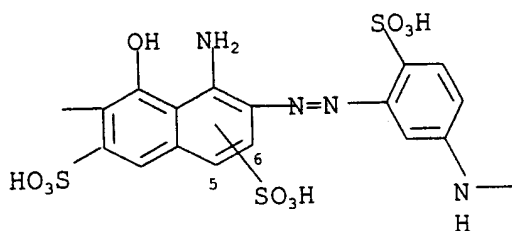
本发明的另一个目的是提供制备这类染料的方法和使用这类染料的染色工艺。

本发明人已惊奇地发现,式(I)的染料混合物比相应的单个化合物有优势,特别是可以获得具有改进的水平度和色强度的染色。

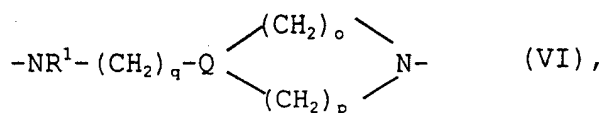
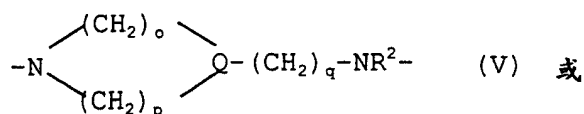
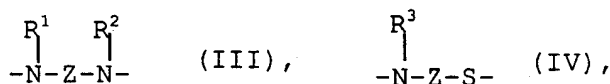
因此,本发明提供一种染料混合物,包括A和/或Y不同的两种或多种式(I)的化合物:



其中,D是下式的生色团:



其中萘核上的第二磺酸基在5或6位,优选在6位,每个A自由基是通过偶氮基连接到D的生色基团,桥联基团Y是式III、IV、V或VI的自由基:



Z 是

C_2-C_{14} 亚烷基, 它任选包括 1、2 或 3 个 NR^4 或 O 杂原子, 并且其它任选被 1 个或 2 个羟基或羧基取代, R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基,

包括至少 1 个 C_3-C_7 亚环烷基(任选被 1 个或 2 个 C_1-C_4 烷基取代)的 C_1-C_{14} 亚烷基、亚苯基(任选被 1 个或 2 个 C_1-C_4 烷基和/或 SO_3H 基团取代)和/或具有 1 个或 2 个氮杂原子的非芳香 5 元或 6 元杂环基团, 或

C_3-C_7 亚环烷基,

其中, 当下标 a 或 b 中的一个为 0 而另一个为 1 时, Y 也可以是一个化学键,

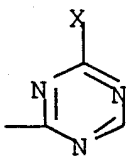
o 和 p 独立地为 1、2 或 3,

Q 为 N 或 CH,

q 为 0-10, 前提是当 Q 为 N 时, q 不能为 0 或 1,

R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自 H、 C_{1-4} 烷基、羟基- C_{1-4} 烷基和氨基- C_{1-4} 烷基,

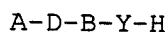
B 为



其中,

X 为氯或任选取代的吡啶鎓,

或包括至少一种式 I 的化合物和至少一种式 Ia 的化合物:



(Ia),

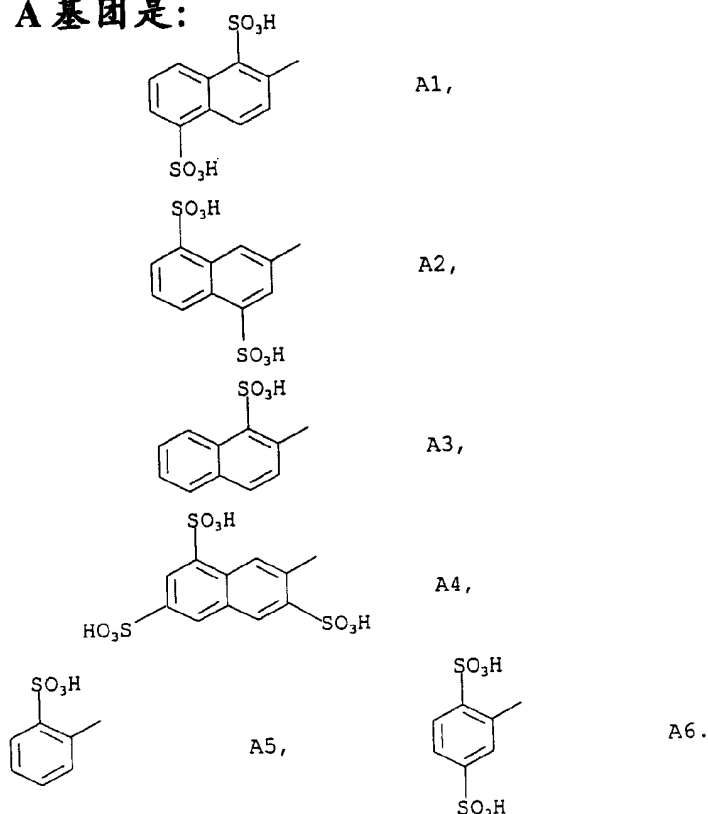
其中, A、D、B 和 Y 各自的定义如上,

其中式 I 和式 Ia 的化合物也可以以盐的形式包括在混合物中。

在式 (I) 的化合物中, A 可以是衍生自任选包括至少一个磺酸和/或羧基取代基的可重氮化的芳香氨基化合物的生色基团。氨基化合物优选是苯胺、邻氨基苯磺酸、间氨基苯磺酸、对氨基苯磺酸、2-氨基苯-1,4-二磺酸、2-氨基苯-1,5-二磺酸、2-氨基-5-甲基苯-1-磺酸、2-氨基-5-甲氧基苯-1-磺酸、2-氨基苯甲酸、3-氯-4-氨基苯-1-磺酸、被至少一个下列基

团取代的 α -和 β -萘胺：磺酸基、羧酸基、卤素、烷基（特别是 C_{1-4} 烷基）、酰氨基（特别是 C_{2-5} 酰氨基）、氰基和氨基烷基（特别是氨基- C_{1-4} 烷基），例如 2-氨基萘-1-磺酸、2-氨基萘-4,8-二磺酸和 2-氨基萘-3,6,8-三磺酸。

特别优选的 A 基团是：



通过重氮化胺的氨基，并使重氮盐产物与基团 D 的羟基萘胺偶联，制备所述的染料。

取代的吡啶鎓 X 优选为 3-羧基、3-氨基甲酰基和 4-羧基。优选 X 是 Cl。

亚烷基 Z 可以是直链的或支化的。优选相应的 C_2-C_{10} 或 C_1-C_{10} 亚烷基，特别优选相应的 C_2-C_8 或 C_1-C_8 亚烷基。

R^1 、 R^2 和 R^3 优选地并独立地选自 H、 C_{1-4} 烷基和羟乙基。

其中 Z 为任选被至少一个羟基或羧基取代的 C_{2-10} 亚烷基链的 Y 的实例是：

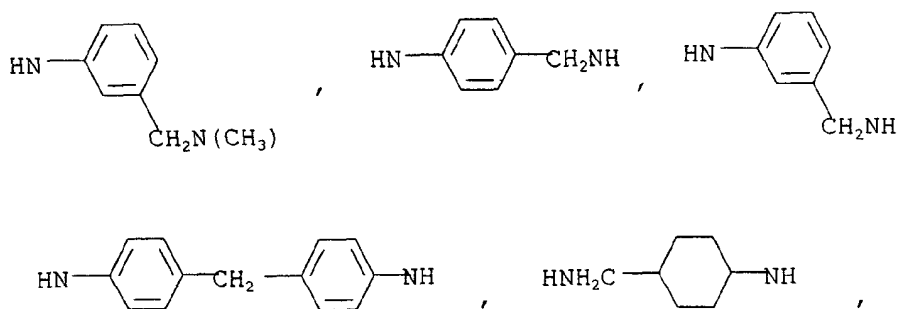
HNC₂H₄NH, HNC₃H₆NH, HNC₄H₈NH, HNC₅H₁₀NH, HNC₆H₁₂NH; HNC₈H₁₆NH; HNC₂H₄N(CH₃), HNC₃H₆N(CH₃), HNC₂H₄N(C₂H₄OH), HNC₂H₄N(C₃H₆OH), HNC₃H₆N(C₂H₅OH), HNC₂H₄N(C₂H₅), HNC₂H₄N(n-C₃H₇), HNC₃H₆N(C₂H₅), HNC₃H₆N(n-C₃H₇), (H₃C)NC₂H₄N(CH₃), (H₃C)NC₃H₆N(CH₃), (H₃C)NC₂H₄N(C₂H₅), HNC₂H₄NH[CH(CH₃)₂], (H₅C₂)NC₂H₄N(C₂H₅), HNC₂H₄NH[CH(CH₃)(C₂H₅)], HNC₂H₄N(n-C₄H₉), HNC₂H₄N[CH₂CH(CH₃)(OH)], HNCH(CH₃CH₂NH, HNC(CH₃)₂CH₂NH, HNCH₂CH(OH)CH₂NH, HNCH₂C(CH₃)₂CH₂NH, HNCH(C₂H₅)CH₂NH, HNCH₂CH(CH₃)C₃H₆NH, HNCH₂CH(CH₃)N[CH(CH₃)₂], HNC₂H₄S 和 HNCH(CO₂H)CH₂S.

其中 Z 为 C₂₋₁₀ 亚烷基链的特别优选的 Y 的实例是:

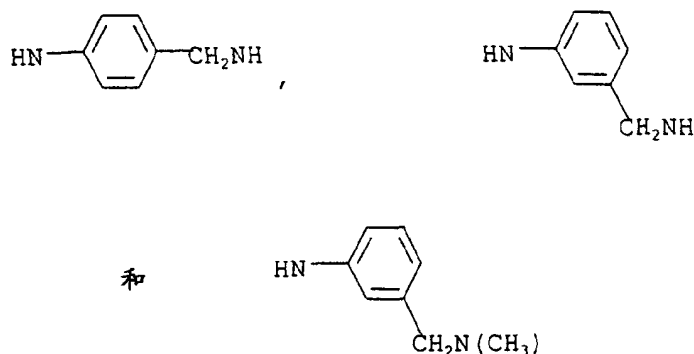
NHC₂H₄NH, NHC₃H₆NH, NHCH(CH₃)CH₂NH, NHC₂H₄N(CH₃), NHC₃H₆N(CH₃), NHCH₂CH(OH)CH₂NH, NHC₂H₄N(C₂H₄OH), NHC(CH₃)₂CH₂NH, NHC₃H₆N(C₂H₄OH), NHC₂H₄S, NHC₂H₄N(C₂H₅), N(CH₃)C₂H₄N(CH₃), NHC₃H₆N(C₃H₇), N(C₂H₄OH)C₂H₄N(C₂H₄OH), HNCH(CO₂H)CH₂S, N[CH(CH₃)₂]CH(CH₃CH₂)NH, HNC₆H₁₂NH, HNC₃H₆N(CH₃)C₃H₆NH, HNC₂H₄OC₂H₄NH 和 HNC₂H₄OC₂H₄OC₂H₄NH.

当 Y 含有一个或多个杂原子时, 它们与 Y 上的 N 原子或 S 原子及它们彼此之间至少隔两个碳原子。其中 Z 为还含有杂原子的 C₂₋₁₀ 亚烷基链的 Y 的实例是: HNC₃H₆N(CH₃)C₃H₆NH, HNC₂H₄OC₂H₄OC₂H₄NH 和 HNC₂H₄OC₂H₄NH.

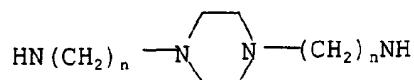
Z 的亚烷基链还可以含有 C₃-C₇ 环烷基或苯基。其中 Z 是这样的链的 Y 的实例是:



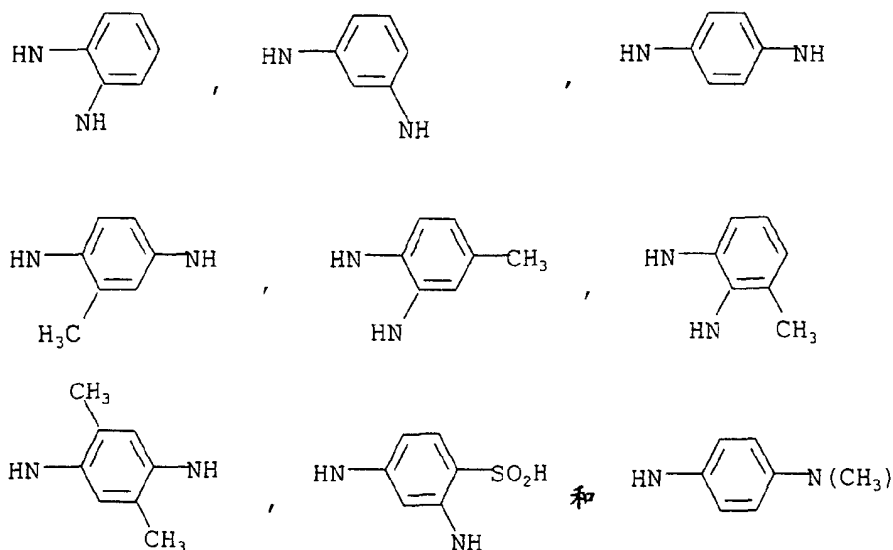
其中, n 为 2 或 3。在这些基团中, 特别优选:



当 Z 是包括带有一个或两个 N 杂原子的非芳香杂环基的 C₁-C₁₄ 亚烷基时，它优选是 1,4-哌嗪基，1,4-哌啶基或 1,3-吡咯烷基。含有这样的基团的 Y 的实例是：



其中 Z 是亚苯基的 Y 的实例是:



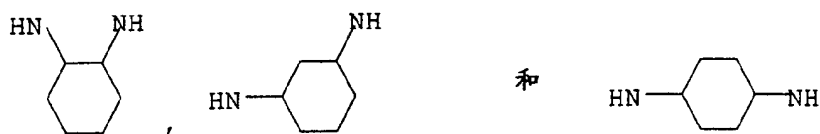
或其組合，例如



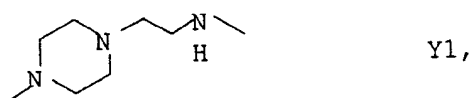
当 Y 是式 V 或 VI 的自由基时, 它优选是 V 或 VI 的这样的自由基,

其中 o 和 p 都是 2, Q 是 N, 并且 p 为 2, 3 或 4, 或者其中 o 为 2, p 为 1, Q 为 CH, 并且 q 为 0, 1, 2 或 3。

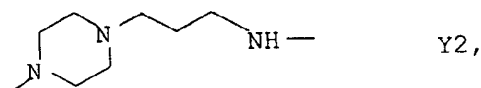
C_3 - C_7 亚环烷基 Z 优选是亚环戊基或亚环己基。其中 Z 是 C_3 - C_7 亚环烷基的 Y 的实例是:



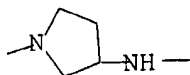
特别优选的 Z 基团是:



Y1,



Y2,

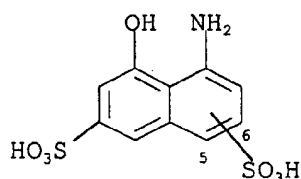


Y 通过至少一个三嗪基团 B 连接到生色团 D 上。但是, Y 也可以是一个化学键, 这样 D 基团可通过三嗪基团连接。

在本发明的染料混合物中的组分的混合比例不重要, 可以在很宽的范围内变化。通常使组分中的生色基团 A 占 1~99mol%, 优选占 5~95mol%。不同的 Y 基团的摩尔比为 99:1~1:99, 优选为 95:5~5:95。一般地, 所述混合物包括一种主要组分, 该组分优选占 60~95mol%。

一般地, 所使用的混合物中的一种组分将占混合物总重量的 70~98%重量, 优选 80~95%重量。这样其它组分将占 2~30%重量, 优选占 5~20%重量。

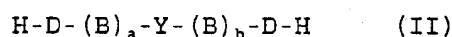
式 I 化合物通过下列步骤制备: 重氮化 4-乙酰基氨基-2-氨基苯磺酸, 并在酸性条件下 (pH 值 2) 与下式的羰基萘偶合:



随后重氮化式 A-NH₂ 的胺，随后在中性条件下 (pH 值 7) 与羟基萘胺偶合。然后脱去偶氮键间位的氨基上的乙酰基保护基，得到双偶氮染料。该双偶氮染料可以以常规的方式与需要的三嗪反应，并且得到的化合物通过与 H-Y-H 反应而连接在一起。这种连接也可以在生色团上单向、直接地实现，即在桥联基团 Y 的一侧可以不存在 B 基团。

本发明的染料混合物可以通过直接合成或通过单个染料的物理混合来制备。本发明的直接合成工艺包括下列步骤：

- 重氮化至少两种不同的生色胺 A-NH₂ 的混合物，和
- 将得到的重氮盐化合物与一种式 II 的化合物偶合，



或与因不同的 Y 基团而有差别的至少两种式 II 化合物的混合物偶合，其中 A、D、B、Y、a 和 b 各自的定义如上。

第一个变例 (与一种式 II 的化合物偶合) 提供了因 A 自由基而有差异的三种化合物的混合物。第二个变例提供了因 A 和/或 Y 自由基而有差异的至少六种化合物的混合物。

用于制备物理混合物的各个染料按常规的方式合成，即通过分别重氮化至少两种不同的胺 A-NH₂，并分别将得到的重氮盐化合物与式 II 的化合物偶合。

直接合成染料混合物的另一种本发明方法包括下列步骤：

重氮化胺 A-NH₂，

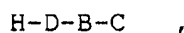
将得到的重氮盐化合物与至少两种因 Y 基团而不同的式 II 化合物的混合物偶合，

其中 A、D、B、Y、a 和 b 各自的定义如上。这提供了因 Y 基团而不同的至少两种化合物的混合物。

上述直接合成的一种替代方法包括下列步骤：

- 重氮化胺 $A-NH_2$,

将得到的重氮盐化合物与至少一种下式化合物偶合:



其中 C 是一个可分离的基团,

- 将得到的式 $A-D-B-C$ 化合物与至少两种化合物 $H-Y-H$ 的混合物反应, 其中 A、D、B 和 Y 各自的定义如上。

在各种情况下, 所述反应必须反映出各个部分需要的混合比。需要指出的是, 由于可能出现异构体, 所以应给某一部分的分数可能会在多个结构之间再分。

式 I 的活性染料还可以采用不同于上述选择的顺序来制备。例如, 可以使 A、D-B 和 Y 各组分或各组分混合物进行反应。

是否使用所有起始组分的混合物来进行直接合成, 中间体合成至何程度以及采取何顺序, 或者是否以纯物质的形式来分别制备需要的染料组分然后进行物理混合, 主要根据要得到哪种活性染料混合物而定。当需要大的变化时, 从组分 A、D-B 和 Y 的混合物出发一般是有利的, 其中 A 和 Y 都可以是多种不同的化合物。当需要较小的变化时, 先制备纯的化合物, 然后将它们物理混合, 可能比进行直接合成更有利。

式 (I) 的染料也可以以其盐的形式存在, 特别是以其碱金属盐, 例如钾、钠、锂或混合钠/锂盐的形式存在, 而不是以游离酸的形式存在。

本发明的染料可用于基材如纺织材料和纸的染色和印刷, 特别是喷墨印刷。它们通常以着色剂的形式使用, 该着色剂包括染料混合物, 还含或不含常规的添加剂, 例如润湿剂、分散剂、螯合剂、酸、碱、溶剂等。

染色工艺以常规的方式进行, 通常 pH 值大于 7, 优选 pH 值为 7.1~13, 更优选 pH 值为 10~12。通过在酸结合剂的存在下进行染色工艺可以得到大于 7 的 pH 值。优选的酸结合剂是碱金属的碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物、硅酸盐及其混合物, 例如碳酸氢钠、碳酸钠、硅酸钠、氢氧化钠及相应的钾盐。染料聚集性能优异, 并非常有效地固定在基材

上。

所述基材可以是例如纺织材料、皮革、纸、毛发或薄膜，优选是含有氨基或羟基的天然或合成纺织材料，例如诸如毛织品、丝、尼龙和改性聚丙烯腈纤维之类的纺织材料。特别优选纤维素纺织材料，尤其是棉、粘胶和再生纤维素，例如 Tencel。为了染色，例如通过热染色、研光染色或印刷，在 pH 值 7 以上将所述染料施加到纺织材料上。所述纺织材料获得明亮的色彩并具有好的耐光性和耐洗稳定性。

使用中性或略微碱性的染浴来染含有氨基的纺织材料，例如毛织品和尼龙纺织材料。该染色工艺可以在恒定或基本上恒定的 pH 值下进行，但是如果需要，在染色工艺中染浴的 pH 值也可以变化。

本发明的混合的活性染料可以以液体或固体的形式存在，例如以颗粒或粉末形式存在。

本发明的染料混合物具有下列令人惊讶的优点：

- a) 好的色牢度；
- b) 好的染色进程，特别是在 90°C 的染色温度下；
- c) 非常高的染色力；
- d) 对染色条件变化，特别是对温度变化的高稳定性；
- e) 好的洗脱性 (good washoff)；
- f) 好的固色性；
- g) 好的水溶解性；和
- h) 与其它染料的高相容性。

特别令人惊讶的是，所述染料混合物可以改善得色量 and 水平度。

具体实施方案

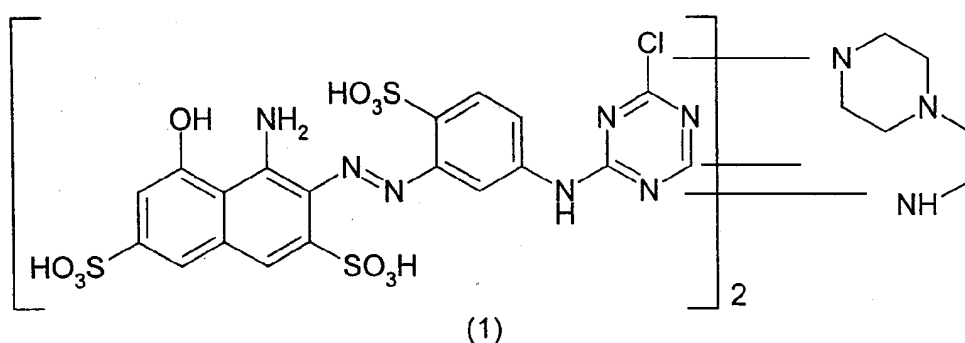
现在参考实施例描述本发明的优选实施方案。所述实施例仅是用来举例说明，而不是以任何方式对本发明进行限制。

实施例 1

方法 A：直接合成

将 2-氨基萘-1,5-二磺酸 (A1) (0.0785mol) 和 2-氨基萘-4,8-二磺

酸 (A2) (0.0088mol) 在 330ml 冰水中的水溶液, 用 HCl 和亚硝酸钠 (约 0.09mol), 在小于 1 的 pH 值下, 于 5~10°C, 重氮化 1 小时。用氨基磺酸分解过量的亚硝酸盐, 将得到的重氮化合物溶液在 5~10°C, 在搅拌下加入到化合物 (1) (0.083mol) 的水溶液中。使用碳酸钠将 pH 值调节到 6.5~7, 温度升高到室温, 进行偶联反应, 反应过夜。在 40°C 干燥整个液体, 得到最终产物 (表中的实施例 1), 其 $I_{\text{最大}}$ 为约 615nm, 可以将棉染成海军绿色调, 在色彩强度、耐光性和水平度对工艺变化不敏感方面具有优异的性能。



方法 B: 物理混合

将在上述合成中只使用 2-氨基萘-1,5-二磺酸和 2-氨基萘-4,8-二磺酸得到的各染料组分, 以需要的摩尔比 (在此例中分别为 90% 和 10%) 溶解在水中。搅拌使该溶液均匀, 然后在 40°C 干燥, 得到产物, 其 $I_{\text{最大}}$ 为约 615nm, 可以将棉染成海军绿色调, 在色彩强度、耐光性和水平度对工艺变化不敏感方面具有优异的性能。

实施例 2-8 和 13

方法 A 和 B

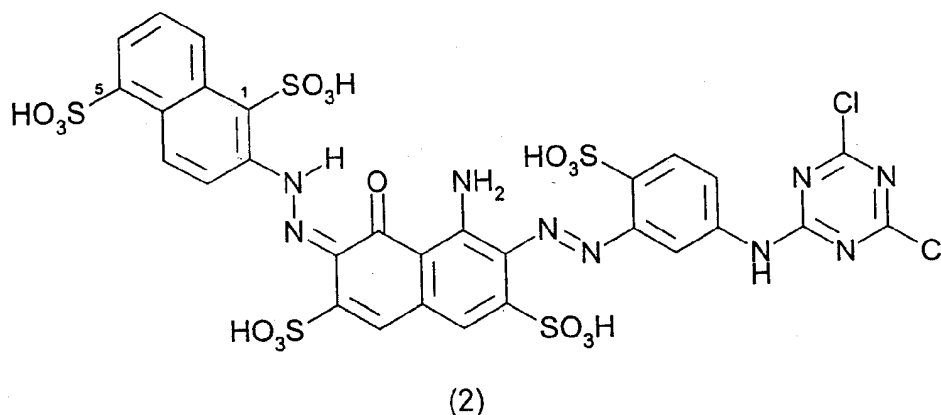
改变实施例 1 中存在量较小的偶氮化合物的种类和/或相对的量。这些实施例报告于表 1。主要的和次要的组分是可互换的。

实施例 9

方法 A: 直接合成

向 0.05mol 化合物 (2) 在 750ml 水中的溶液中, 在 pH 值为 4 时,

加入在 20ml 水中含有 0.0228mol N-(2-氨基乙基)哌嗪(Y1)和 0.0012mol N-(3-氨基丙基)哌嗪(Y2)的混合物的溶液。pH 值升至 8~9, 用氢氧化钠溶液(2.5N)将 pH 值维持在 9~9.5; 温度为 10~15°C。反应溶液在室温下搅拌过夜。在 40°C 干燥整个液体, 得到最终产物(表中的实施例 9), 其 $I_{\text{最大}}$ 为约 615nm, 可以将棉染成海军绿色调, 在色彩强度、耐光性和水平度对工艺变化不敏感方面具有优异的性能。



方法 B: 物理混合

将在上述合成中只使用 N-(2-氨基乙基)哌嗪和 N-(3-氨基丙基)哌嗪得到的各染料组分, 以需要的摩尔比(在此例中分别为 95%和 5%)溶解在水中。搅拌使该溶液均匀, 然后在 40°C 干燥, 得到产物, 其 $I_{\text{最大}}$ 为约 615nm, 可以将棉染成海军绿色调, 在色彩强度、耐光性和水平度对工艺变化不敏感方面具有优异的性能。

实施例 10 和 14

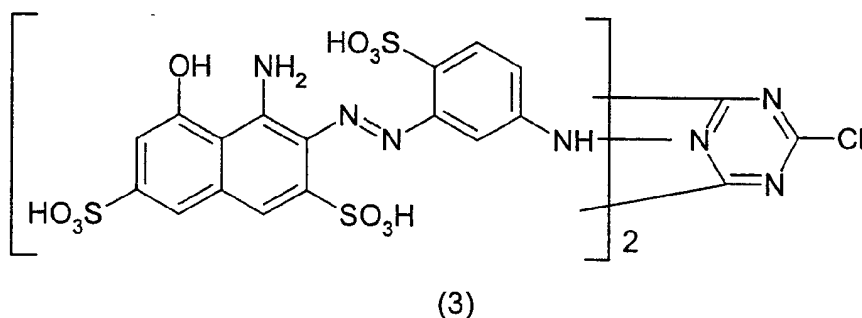
方法 A 和 B

改变实施例 9 中存在量较小的桥联胺的种类和/或相对的量。主要的和次要的组分可互换。

实施例 11

方法 A: 直接合成

重复实施例 1, 只是将所述的重氮组分加入到以适当的 mol%量混合的化合物(1)和(3)的混合物中。



方法 B: 物理混合

直接合成各个组分，即所述重氮组分分别与化合物 (1) 和 (3) 偶联，然后将得到的化合物以合适的摩尔比物理混合。

实施例 12

方法 A: 直接合成

重复实施例 9，只是省略掉以较小量存在的桥联胺 (Y2)，并且以主要量存在的桥联胺的相对 mol% 量相对于二氯代三嗪 (2) 来说得到提高；例如 0.05mol 的化合物 (2) 与 0.026mol N-(2-氨基乙基) 哌嗪混合，桥联胺的相对过量确保了不完全二聚并同时形成单加成产物。

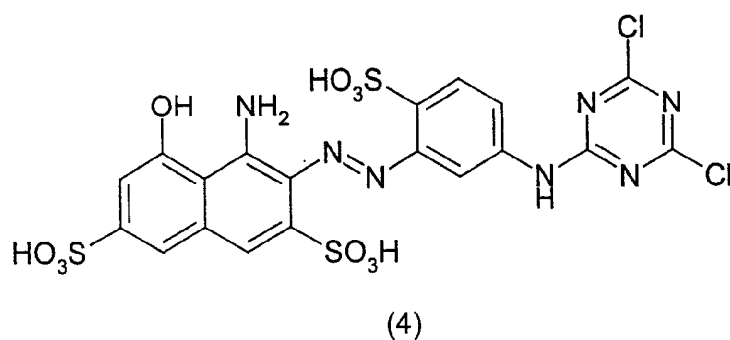
方法 B: 物理混合

分别合成各个组分，同时保持胺与化合物 (2) 的摩尔比。各组分以合适的比例物理混合。

实施例 15

方法 A: 直接合成

如实施例 11，由化合物 (3) 和通过化合物 (4) 与所指出的摩尔比的 N-(2-氨基乙基)-哌嗪 (Y1) 和 N-(3-氨基丙基) 哌嗪 (Y2) 二聚得到的混合产物的混合物，与 2-氨基萘-1,5-二磺酸 (A1) 的重氮盐化合物偶联反应来进行合成。



方法 B: 物理混合

制备各个组分，并以适当的摩尔比将其彼此物理混合。

实施例 16

方法 A: 直接合成

用摩尔比为 90:10 的 N-(2-氨基乙基)哌嗪和 N-(3-氨基丙基)哌嗪的混合物使化合物 (4) 二聚，然后如上所述，与摩尔比为 90:10 的 2-氨基萘-1,5-二磺酸和 2-氨基萘-4,8-二磺酸的重氮盐化合物的混合物进行偶联反应。或者，化合物 (4) 可首先与重氮盐化合物的混合物进行偶联，然后用胺混合物二聚。

方法 B: 物理混合

分别合成各个组分，并以适当的摩尔比物理混合。

表 1: 实施例表

实施例	重氮化合物 A (mol%)	桥联化合物 Y (mol%)
1	90% A1 + 10% A2	100% Y1
2	90% A1 + 10% A3	100% Y1
3	90% A1 + 10% A4	100% Y1
4	90% A1 + 10% A5	100% Y1
5	90% A1 + 10% A6	100% Y1
6	95% A1 + 5% A2	100% Y1
7	95% A1 + 5% A4	100% Y1
8	95% A1 + 5% A6	100% Y1
9	100% A1	95% Y1 + 5% Y2
10	100% A1	95% Y1 + 5% Y3
11	100% A1	90% Y1 + 10% Y = 化学键
12	100% A1	100% Y1
13	90% A1 + 5% A2 + 5% A3	90% Y1 + 5% Y2 + 5% Y3
14	100% A1	90% Y1 + 5% Y2 + 5% Y3
15	100% A1	90% Y1 + 5% Y2 + 5% Y = 化学键
16	90% A1 + 10% A2	90% Y1 + 5% Y2

