(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3957339号
(P3957339)
(45)発行日　平成19年8月15日(2007.8.15)　(24)登録日　平成19年5月18日(2007.5.18)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C09B 62/04 | (2006.01) | C09B | 62/04 | A |
| C07D 498/04 | (2006.01) | C07D | 498/04 | 111 |
| C09B 62/465 | (2006.01) | C09B | 62/465 | |
| C09B 62/503 | (2006.01) | C09B | 62/503 | A |
| C09B 67/22 | (2006.01) | C09B | 67/22 | F |

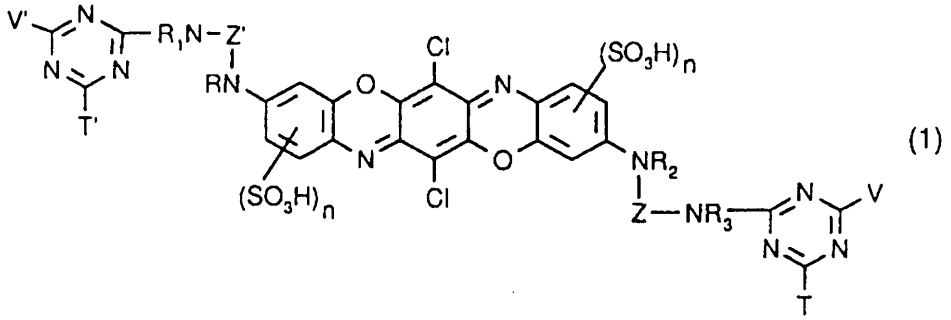
請求項の数 12　(全 31 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-96390
(22)出願日　平成8年4月18日(1996.4.18)
(65)公開番号　特開平8-295813
(43)公開日　平成8年11月12日(1996.11.12)
審査請求日　平成15年4月16日(2003.4.16)
(31)優先権主張番号　01175/95-5
(32)優先日　平成7年4月25日(1995.4.25)
(33)優先権主張国　スイス(CH)

(73)特許権者　396023948
チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド
Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｈｏｌｄｉｎｇ　Ｉｎｃ．
スイス国，４０５７　バーゼル，クリベツクシュトラーセ　１４１
(74)代理人　100078662
弁理士　津国　肇
(74)代理人　100072279
弁理士　渡邊　睦雄
(74)代理人　100075225
弁理士　篠田　文雄
(74)代理人　100108590
弁理士　佐伯　とも子
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジオキサジン系反応性染料、その製造法及びその用途

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（１）：
【化１】

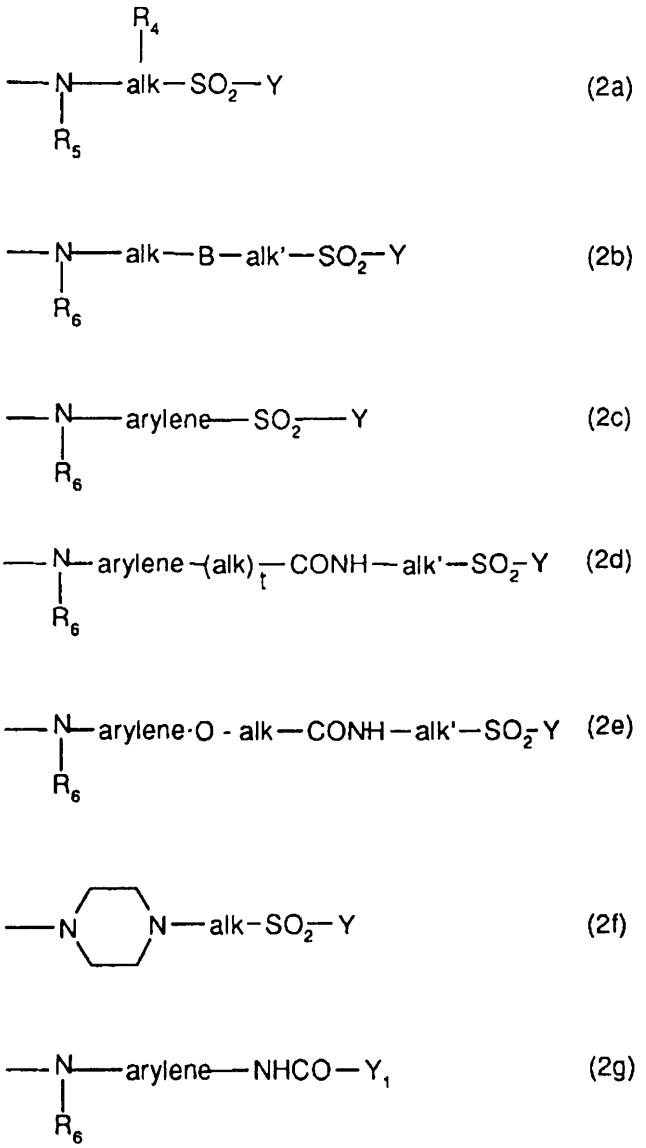


(1)

〔式中、Ｒ、$R_1$、$R_2$及び$R_3$は、それぞれ、互いに独立に、水素、又は置換若しくは非置換$C_1$～$C_6$アルキルであり、
Ｚ及びＺ’は、それぞれ、互いに独立に、分岐の$C_3$～$C_6$アルキレンであり、
Ｔ及びＴ’は、同一であり、それぞれ、フッ素又は塩素であり、
Ｖ及びＶ’は、それぞれ、互いに独立に、アミノ、非置換若しくはスルホー、スルファトー、ヒドロキシルー、カルボキシルー若しくはフェニルー置換の、Ｎ－$C_1$～$C_4$アル

キルアミノ若しくはN，N－ジ－$C_1$ ～$C_4$ アルキルアミノ、シクロヘキシルアミノ、又は非置換若しくは$C_1$ ～$C_4$ アルキル－、$C_1$ ～$C_4$ アルコキシ－、アミノ－、$C_2$ ～$C_4$ アルカノイルアミノ－、カルボキシル－、スルホ－若しくはハロゲン－置換の、フェニルアミノ若しくはナフチルアミノ、又はN－$C_1$ ～$C_4$ アルキル－N－フェニルアミノ（これは、非置換であるか、又はアルキル部分がスルホ、スルファト、ヒドロキシル、カルボキシル若しくはフェニルで置換されており、及び／又はフェニル部分が$C_1$ ～$C_4$ アルキル、$C_1$ ～$C_4$ アルコキシ、アミノ、$C_2$ ～$C_4$ アルカノイルアミノ、カルボキシル、スルホ若しくはハロゲンで置換されている）、又はモルホリノ、又は式（２ａ）～（２ｇ）：

【化２】




（式中、$R_4$ は、水素、ヒドロキシル、スルホ、スルファト、カルボキシル、シアノ、ハロゲン、$C_1$ ～$C_4$ アルコキシカルボニル、カルバモイル又は基：－$SO_2$ －Ｙであり、

$R_5$ は、水素、非置換若しくはヒドロキシル－、スルホ－、スルファト－、カルボキシル－若しくはシアノ－置換$C_1$ ～$C_4$ アルキルであり、

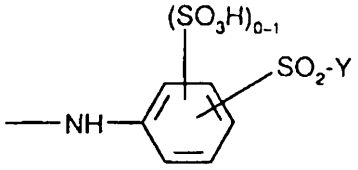
$R_6$ は、水素又は$C_1$ ～$C_4$ アルキルであり、

ａｌｋ及びａｌｋ’は、それぞれ、互いに独立に、$C_1$ ～$C_6$ アルキレンであり、

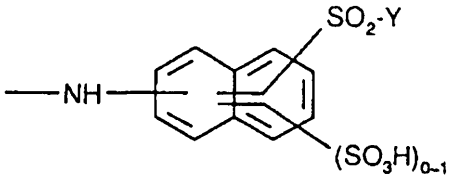
ａｒｙｌｅｎｅは、非置換若しくはスルホ－、カルボキシル－、ヒドロキシル－、$C_1$ ～$C_4$ アルキル－、$C_1$ ～$C_4$ アルコキシ－若しくはハロゲン－置換の、フェニレン又はナフチレン基であり、

Ｙは、ビニル又は基：－ＣＨ$_2$ －ＣＨ$_2$ －Ｕであり、Ｕは、離脱基であり、
Ｙ$_1$ は、基：－ＣＨＸ－ＣＨ$_2$ Ｘ又は－ＣＸ＝ＣＨ$_2$ であり、
Ｘは、塩素又は臭素であり、
Ｂは、基：－Ｏ－、又は－ＮＲ$_6$ －（ここで、Ｒ$_6$ は上記と同義である）であり、そして
ｎ及びｔは、それぞれ、互いに独立に、０又は１である）
のいずれかで示される反応性基である〕
で示される化合物。
【請求項２】
Ｒ及びＲ$_2$ が、同一であり、それぞれ、水素又はＣ$_1$ ～Ｃ$_4$ アルキルであり、そしてＲ$_1$ 及びＲ$_3$ が、同一であり、それぞれ、互いに独立に、水素又はＣ$_1$ ～Ｃ$_4$ アルキルである請求項１記載の化合物。
【請求項３】
Ｖ及びＶ’が、それぞれ、互いに独立に、アミノ、非置換若しくはヒドロキシル－、スルホ－若しくはスルファト－置換の、Ｎ－モノ－若しくはＮ，Ｎ－ジ－Ｃ$_1$ ～Ｃ$_2$ アルキルアミノ、又はシクロヘキシルアミノ、非置換若しくはメチル－、メトキシ－、カルボキシル－若しくはスルホ－置換の、フェニルアミノ若しくはナフチルアミノ、又はＮ－Ｃ$_1$ ～Ｃ$_2$ アルキル－Ｎ－フェニルアミノ（これは、非置換であるか、アルキル部分がヒドロキシル、スルホ又はスルファトで置換されている）、又はモルホリノである請求項１又は２記載の化合物。
【請求項４】
Ｖ及びＶ’が、それぞれ、互いに独立に、アミノ、非置換若しくはスルホ－置換の、Ｎ－モノ－若しくはＮ，Ｎ－ジ－Ｃ$_1$ ～Ｃ$_2$ アルキルアミノ、又はメチル、メトキシ及びスルホからなる群から選ばれる１～３個の同一基で置換されたフェニルアミノ、又は１～３個のスルホ基を有する１－又は２－ナフチルアミノである請求項１～３のいずれか一項記載の化合物。
【請求項５】
Ｖ及びＶ’が、それぞれ、互いに独立に、式（３ａ）～（３ｄ）：

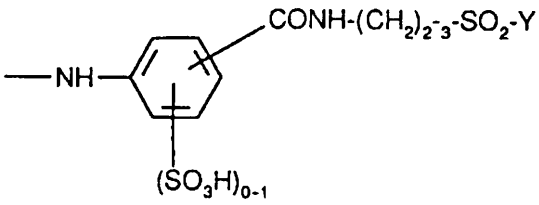
【化３】



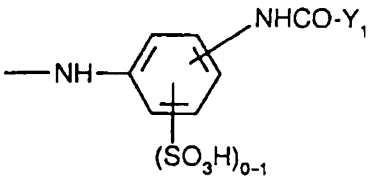

(3a)




(3b)




(3c)



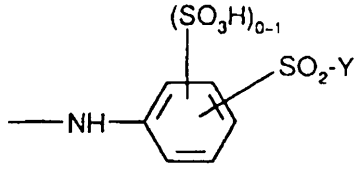

(3d)

〔式中、Ｙは、ビニル又はβ－スルファトエチルであり、そしてＹ$_1$ は、基：－ＣＨＢｒ－ＣＨ$_2$ Ｂｒ又は－ＣＢｒ＝ＣＨ$_2$ である〕
のいずれかで示される基である請求項１又は２記載の化合物。

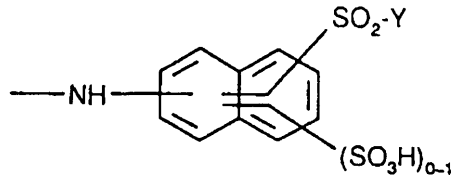
【請求項６】

式（１）において、Ｒ、Ｒ$_1$ 、Ｒ$_2$ 及びＲ$_3$ が、それぞれ、互いに独立に、水素、メチル又はエチルであり、Ｚ及びＺ’が、それぞれ、互いに独立に、分岐のＣ$_3$ ～Ｃ$_6$ アルキレン基であり、Ｔ及びＴ’が、それぞれ、互いに独立に、塩素又はフッ素であり、Ｖ及びＶ’が、それぞれ、互いに独立に、アミノ、非置換若しくはヒドロキシル－、スルホ－若しくはスルファト－置換の、Ｎ－モノ－若しくはＮ，Ｎ－ジ－Ｃ$_1$ ～Ｃ$_2$ アルキルアミノ、又はシクロヘキシルアミノ、非置換若しくはメチル－、メトキシ－、カルボキシル－若しくはスルホ－置換の、フェニルアミノ若しくはナフチルアミノ、又はＮ－Ｃ$_1$ ～Ｃ$_2$ アルキル－Ｎ－フェニルアミノ（これは、非置換であるか、又はアルキル部分がヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換されている）、又はモルホリノ、又は式（３ａ）～（３ｄ）：

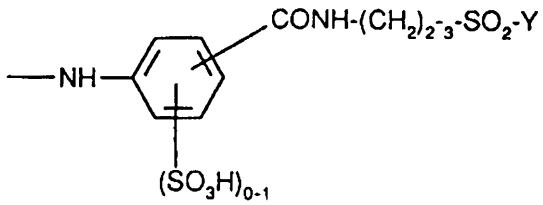
【化４】



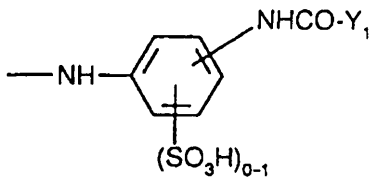

(3a)




(3b)




(3c)



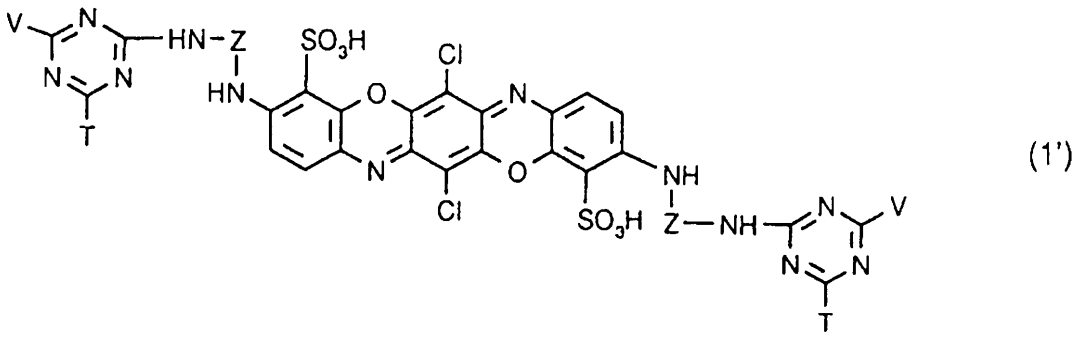

(3d)

〔式中、Ｙは、β－スルファトエチル又はビニルであり、$Y_1$ は、基：－ＣＨＢｒ－Ｃ$H_2$ Ｂｒ又は－ＣＢｒ＝Ｃ$H_2$ であり、そしてｎは、１である〕
のいずれかで示される反応性基である請求項１記載の化合物。

【請求項７】

式（１’）：

【化５】




(1')

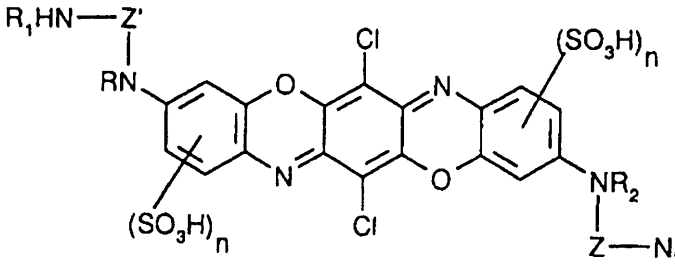
〔式中、Ｚは、分岐の$C_3$ ～$C_6$ アルキレン基であり、Ｔは、塩素又はフッ素であり、そしてＶは、スルホ、メチル及びメトキシからなる群から選ばれる１～３個の同一若しくは異なる置換基で置換されたフェニルアミノ、又は１若しくは２個のスルホ基で置換された２－ナフチルアミノである〕
で示される請求項１記載の化合物。

【請求項８】

請求項１記載の式（１）の化合物を製造する方法であって、

式（４）：

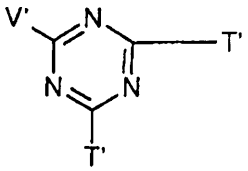
【化６】



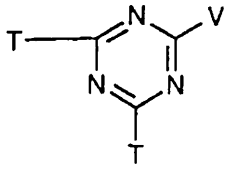
(4)

〔式中、Ｒ、$Ｒ_1$、$Ｒ_2$、$Ｒ_3$、Ｚ、Ｚ’及びｎは、それぞれ請求項１と同義である〕で示される化合物を、式（５ａ）及び（５ｂ）：

【化７】



(5a)



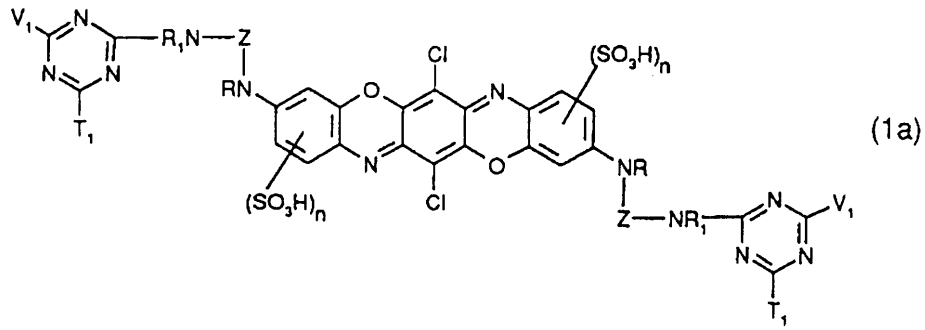
(5b)

〔式中、Ｔ及びＴ’は、それぞれ、互いに独立に、フッ素、塩素又は臭素であり、Ｖ及びＶ’は、それぞれ請求項１と同義である〕で示される化合物のそれぞれ約１モル当量と、所望の任意の順序において縮合させ、そして、適切ならば、この縮合の前後に、Ｔ及びＴ’の二つの基のうち一つを別の基Ｔ及び／又はＴ’へとそれぞれ転換することを特徴とする方法。

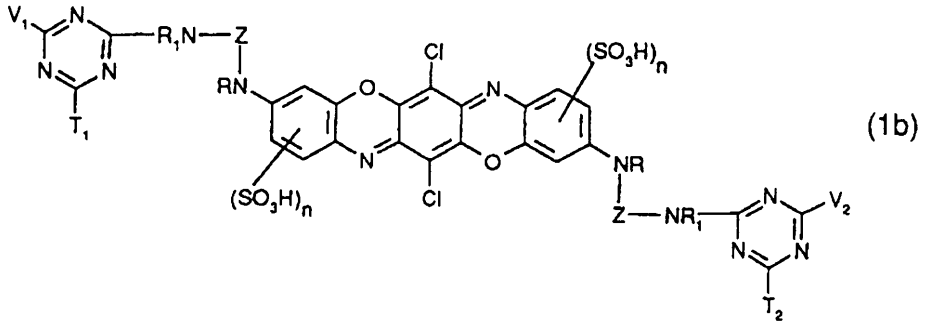
【請求項９】

式（１ａ）～（１ｃ）：

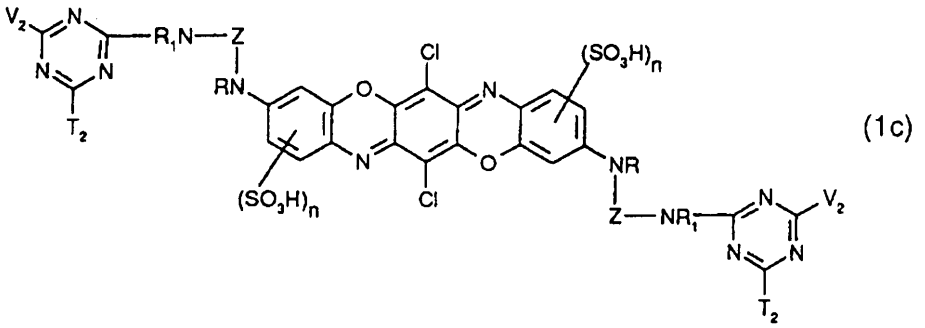
【化８】



(1a)



(1b)



(1c)

〔式中、Ｒ、$R_1$、Ｚ及びｎは、それぞれ、請求項１と同義であり、$V_1$ 及び$V_2$ は、それぞれ、互いに独立に、Ｖについて請求項１で与えられた意味のうち一つを有し、$T_1$ 及び$T_2$ は、それぞれ、互いに独立に、Ｔについて請求項１で与えられた意味のうち一つを有し、$V_1$ 及び$V_2$ 並びに／又は$T_1$ 及び$T_2$ は互いに異なる〕
で示されるそれぞれの化合物の一つを含むことを特徴とする染料混合物。

【請求項１０】

Ｚが、分岐の$C_3$ ～$C_6$ アルキレンであり、ｎが、１であり、$T_1$ 及び$T_2$ が、同一であり、それぞれフッ素又は塩素であり、$V_1$ 及び$V_2$ が、互いに異なり、それぞれ、２－、３－若しくは４－スルホフェニルアミノ、２，４－若しくは２，５－ジスルホフェニルアミノ、又は４－ビニルスルホニルフェニルアミノ若しくは４－β－スルファトエチルスルホニルフェニルアミノの繊維反応性基である、式（１ａ）の化合物５～６０重量％、式（１ｂ）の化合物２０～７５重量％、及び式（１ｃ）の化合物６０～５重量％を含み、式（１ａ）、（１ｂ）及び（１ｃ）の化合物の合計が１００重量％である請求項９記載の染料混合物。

【請求項１１】

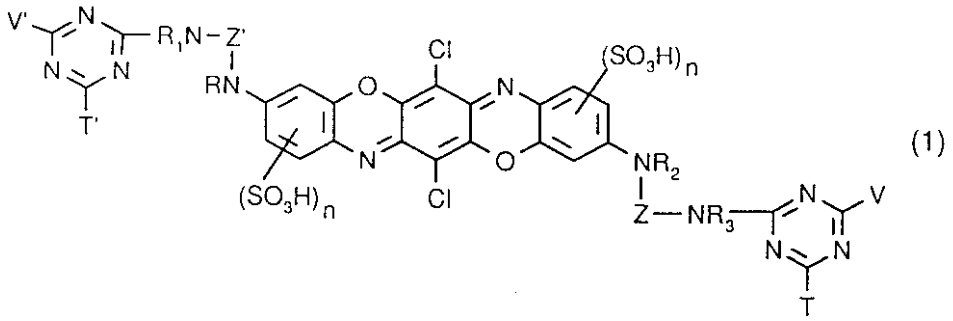
ヒドロキシル含有又は窒素含有繊維材料を浸染若しくは捺染するための、反応性染料としての式（１）の化合物又は請求項９記載の染料混合物の使用。

【請求項１２】

セルロース含有繊維材料、特に木綿含有繊維材料を染色するための請求項１１記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、ジオキサジン系の新規反応性染料、その製造法及びその用途に関する。
【０００２】
【従来の技術】
反応性染料による染色の実務は、最近では、染色製品の品質、及び染色法の経済性に対する、よりきびしい要求へと至っている。その結果、特にその適用の面で、改善された特性を有する新規な反応染料に対する必要性が、依然として存在している。
【０００３】
現在、染色に要求される反応性染料は、充分な直接染色性と同時に、染料の非固着部分の充分な洗い出し性を有するそれらである。更に、それらは、高い色歩留りと高い反応性とを保有しなければならず、特に、高い固着度を示す染色物を生産しなければならない。既知の染料は、これらの必要条件のすべてを満たしていない。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
したがって、本発明の目的は、繊維材料を浸染及び捺染するための、上記に指摘された品質を高度に示す改善された新規反応性染料を見出すことである。この新規な染料は、特に、高い固着歩留りと、染料－繊維結合の高い安定性とが際立っていなければならず、その上、繊維への非固着部分を洗い落とすのが容易でなければならない。更に、染色物は、充分な全般的堅牢特性、例えば光及び水に対する堅牢特性が得られなければならない。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
上記の目的は、下記に定義される新規反応性染料を用いて、主として達成できることが見出された。
【０００６】
本発明は、式（１）：
【０００７】
【化１０】



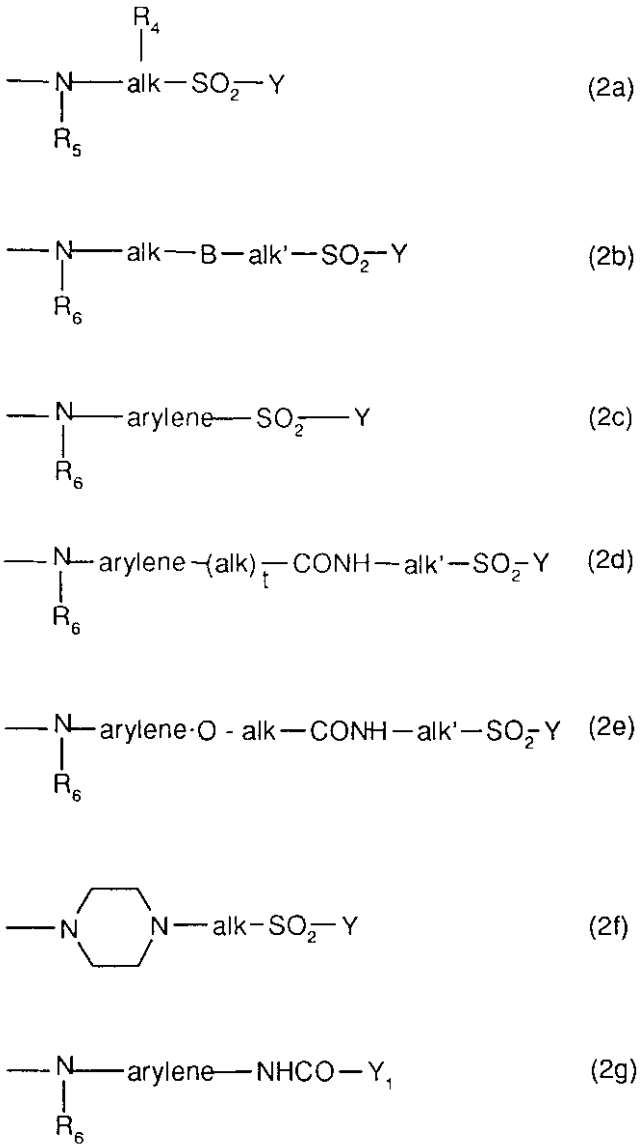

(1)

【０００８】
〔式中、Ｒ、$Ｒ_1$、$Ｒ_2$及び$Ｒ_3$は、それぞれ、互いに独立に、水素、又は置換若しくは非置換$Ｃ_1$～$Ｃ_6$アルキルであり、
Ｚ及びＺ’は、それぞれ、互いに独立に、分岐の$Ｃ_2$～$Ｃ_{10}$アルキレンであり、
Ｔ及びＴ’は、それぞれ、互いに独立に、塩素、フッ素、臭素、３－カルボキシピリジン－１－イル又は３－カルバモイルピリジン－１－イルであり、
Ｖ及びＶ’は、それぞれ、互いに独立に、アミノ、非置換若しくはスルホ－、スルファト－、ヒドロキシル－、カルボキシル－若しくはフェニル－置換の、Ｎ－$Ｃ_1$～$Ｃ_4$アルキルアミノ若しくはＮ，Ｎ－ジ－$Ｃ_1$～$Ｃ_4$アルキルアミノ、シクロヘキシルアミノ、又は非置換若しくは$Ｃ_1$～$Ｃ_4$アルキル－、$Ｃ_1$～$Ｃ_4$アルコキシ－、アミノ－、$Ｃ_2$～$Ｃ_4$アルカノイルアミノ－、カルボキシル－、スルホ－若しくはハロゲン－置換の、フェニルアミノ若しくはナフチルアミノ、又はＮ－$Ｃ_1$～$Ｃ_4$アルキル－Ｎ－フェニルアミノ（こ

れは、非置換であるか、又はアルキル部分がスルホ、スルファト、ヒドロキシル、カルボキシル若しくはフェニルで置換されており、及び／又はフェニル部分が$C_1$～$C_4$アルキル、$C_1$～$C_4$アルコキシ、アミノ、$C_2$～$C_4$アルカノイルアミノ、カルボキシル、スルホ若しくはハロゲンで置換されている）、又はモルホリノ、又は式（２ａ）～（２ｇ）：

【０００９】

【化１１】




【００１０】

のいずれかで示される反応性基であり、

$R_4$は、水素、ヒドロキシル、スルホ、スルファト、カルボキシル、シアノ、ハロゲン、$C_1$～$C_4$アルコキシカルボニル、カルバモイル又は基：－$SO_2$－Ｙであり、

$R_5$は、水素、非置換若しくはヒドロキシル－、スルホ－、スルファト－、カルボキシル－若しくはシアノ－置換$C_1$～$C_4$アルキル、又は基：－ａｌｋ（$R_4$）－$SO_2$－Ｙ（ここで、$R_4$は、上記と同義である）の基であり、

$R_6$は、水素又は$C_1$～$C_4$アルキルであり、

ａｌｋ及びａｌｋ’は、それぞれ、互いに独立に、$C_1$～$C_6$アルキレンであり、

ａｒｙｌｅｎｅは、非置換若しくはスルホ－、カルボキシル－、ヒドロキシル－、$C_1$～$C_4$アルキル－、$C_1$～$C_4$アルコキシ－若しくはハロゲン－置換の、フェニレン若しくはナフチレン基であり、

Ｙは、ビニル又は基：－ＣＨ$_2$ －ＣＨ$_2$ －Ｕであり、Ｕは、離脱基であり、
Ｙ$_1$ は、基：－ＣＨＸ－ＣＨ$_2$ Ｘ又は－ＣＸ＝ＣＨ$_2$ であり、
Ｘは、塩素又は臭素であり、
Ｂは、基：－Ｏ－、又は－ＮＲ$_6$ －（ここで、Ｒ$_6$ は上記と同義である）であり、そしてｎ及びｔは、それぞれ、互いに独立に、０又は１である〕
で示される化合物を提供する。

【００１１】

スルホという用語は、一般的に、－ＳＯ$_3$ Ｈの遊離の酸ばかりでなく、いかなる塩の形態、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩若しくはアンモニウム塩、又は有機アミンの塩、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩若しくはアンモニウム塩、トリエタノールアミンの塩、又はこの形式の２種類又はそれ以上の異なるカチオンを含む混合塩類、ナトリウム／リチウム混合塩類、ナトリウム／アンモニウム混合塩類、又はナトリウム／リチウム／アンモニウム混合塩類をも包含する。式（１）の化合物は、少なくとも１個、好ましくは少なくとも２個のスルホ基を有する。

【００１２】

一般に、Ｃ$_1$ ～Ｃ$_4$ アルキルは、メチル、エチル、ｎ－若しくはイソ－プロピル、又はｎ－、イソ－、sec －若しくはtert－ブチルである。一般に、Ｃ$_1$ ～Ｃ$_4$ アルコキシは、メトキシ、エトキシ、ｎ－若しくはイソ－プロポキシ、又はｎ－、イソ－、sec －若しくはtert－ブトキシである。ハロゲンの例は、フッ素、塩素又は臭素である。Ｃ$_1$ ～Ｃ$_4$ アルコキシカルボニルの例は、メトキシカルボニル及びエトキシカルボニルである。Ｃ$_1$ ～Ｃ$_4$ アルキルチオの例は、メチルチオ及びエチルチオである。Ｃ$_2$ ～Ｃ$_4$ アルカノイルアミノの例は、アセチルアミノ及びプロピオニルアミノである。

【００１３】

置換又は非置換Ｃ$_1$ ～Ｃ$_6$ アルキルとしての、Ｒ、Ｒ$_1$ 、Ｒ$_2$ 又はＲ$_3$ の例は、非置換の、又は、例えば、ヒドロキシル－、スルホ－、スルファト－、カルボキシル－、シアノ－、ハロゲン－、Ｃ$_1$ ～Ｃ$_4$ アルコキシカルボニル－若しくはカルバモイル－置換の、メチル、エチル、ｎ－若しくはイソ－プロピル又はｎ－、sec －、tert－若しくはイソ－ブチル、あるいは直鎖若しくは分岐のペンチル又はヘキシルを包含する。

【００１４】

Ｒ、Ｒ$_1$ 、Ｒ$_2$ 又はＲ$_3$ は、それぞれ、互いに独立に、好ましくは水素又はＣ$_1$ ～Ｃ$_4$ アルキル、特に好ましくは水素、メチル又はエチルであり、非常に特に好ましくは、それぞれ水素である。

【００１５】

分岐のＣ$_2$ ～Ｃ$_{10}$アルキレン基であるＺ及びＺ’の例は、１，１－エチレン、１，２－プロピレン、１，１－ジメチル－１，２－エチレン、２－メチル－１，５－ペンチレン、１，２－ジメチル－１，２－エチレン、２，２－ジメチル－１，３－プロピレン、１－エチル－１，３－プロピレン又は２－エチル－１，６－ヘキシレンである。Ｚ及びＺ’は、それぞれ、互いに独立に、好ましくは分岐のＣ$_3$ ～Ｃ$_6$ アルキレン基、特に好ましくは１，２－プロピレン又は２，２－ジメチル－１，３－プロピレンである。基：Ｚ及びＺ’は、異なるか、又は、好ましくは同一であることができる。

【００１６】

Ｔ及びＴ’は、それぞれ、互いに独立に、好ましくは塩素又はフッ素である。基：Ｔ及びＴ’は、異なるか、又は、好ましくは同一であることができる。

【００１７】

適切な非反応性基であるＶ及びＶ’の例は、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、β－ヒドロキシエチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジ－β－ヒドロキシエチルアミノ、β－スルホエチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、ｏ－、ｍ－若しくはｐ－メチルフェニルアミノ、ｏ－、ｍ－若しくはｐ－メトキシフェニルアミノ、ｏ－、ｍ－若しくはｐ－スルホフェニルアミノ、２，４－若しくは２，５－ジスルホフェニルアミノ、２－若しくは３－スルホ－４－メトキシフェニルアミノ、２－若しくは３－スルホ－４－メチルフェニルアミノ、４－メ

チル－２，５－ジスルホフェニルアミノ、ｏ－カルボキシフェニルアミノ、１－若しくは２－ナフチルアミノ、１－スルホ－２－ナフチルアミノ、１，５－ジスルホ－２－ナフチルアミノ、６，８－ジスルホ－２－ナフチルアミノ、４，８－ジスルホ－２－ナフチルアミノ、４，６，８－トリスルホ－２－ナフチルアミノ、１，５，７－トリスルホ－２－ナフチルアミノ、３，６，８－トリスルホ－２－ナフチルアミノ、１，６－ジスルホ－２－ナフチルアミノ、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルアミノ、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルアミノ、Ｎ－β－スルホエチル－Ｎ－フェニルアミノ、又はＮ－β－ヒドロキシエチル－Ｎ－フェニルアミノである。

【００１８】

非反応性基としてのＶ及びＶ’は、それぞれ、互いに独立に、好ましくはアミノ、非置換若しくはヒドロキシル－、スルホ－若しくはスルファト－置換の、Ｎ－モノ－若しくはＮ，Ｎ－ジ－$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{2}$アルキルアミノ、又はシクロヘキシルアミノ、非置換若しくはメチル－、メトキシ－、カルボキシル－若しくはスルホ－置換の、フェニルアミノ若しくはナフチルアミノ、又はＮ－$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{2}$アルキル－Ｎ－フェニルアミノ（これは、非置換であるか、又はアルキル部分がヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換されている）、又はモルホリノであり、特に好ましくはアミノ、非置換若しくはスルホ置換の、Ｎ－モノ－若しくはＮ，Ｎ－ジ－$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{2}$アルキルアミノ、又はメチル、メトキシ及びスルホからなる群から選ばれる１～３個の同一基で置換されたフェニルアミノ、又は１～３個のスルホ基を有する１－若しくは２－ナフチルアミノである。非反応性基としてのＶ及びＶ’の特に好適な意味は、互いに独立に、スルホ、メチル及びメトキシからなる群から選ばれる１～３個の同一であるか、又は異なる置換基で置換されたフェニルアミノ、又は１～２個のスルホ基で置換された２－ナフチルアミノであり、これらのうち、特に２－、３－若しくは４－スルホフェニルアミノ、２，４－若しくは２，５－ジスルホフェニルアミノ、２，５－ジスルホ－４－メトキシフェニルアミノ、１－スルホ－２－ナフチルアミノ、又は１，５－ジスルホ－２－ナフチルアミノの基である。

【００１９】

式（２ａ）～（２ｇ）の反応性基としてのＶ及びＶ’において、ａｌｋ及びａｌｋ’は、それぞれ、互いに独立に、例えば、メチレン、１，２－エチレン、１，３－プロピレン、１，４－ブチレン、１，５－ペンチレン、１，６－ヘキシレン又はそれらの分岐鎖異性体である。ａｌｋ及びａｌｋ’は、それぞれ、互いに独立に、好ましくは$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$アルキレン基、特に好ましくはエチレン又はプロピレン基である。

【００２０】

ａｒｙｌｅｎｅの好適な意味は、非置換若しくはスルホ－、メチル－、メトキシ－若しくはカルボキシル－置換の、１，３－若しくは１，４－フェニレン基、特に非置換１，３－又は１，４－フェニレン基である。

【００２１】

基：－$ＣＨ_{2}$－$ＣＨ_{2}$－Ｕとしての Ｙにおいて、離脱基Ｕは、例えば－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｆ、－$ＯＳＯ_{3}Ｈ$、－$ＳＳＯ_{3}Ｈ$、－ＯＣＯ－$ＣＨ_{3}$、－$ＯＰＯ_{3}Ｈ_{2}$、－ＯＣＯ－$Ｃ_{6}Ｈ_{5}$、－$ＯＳＯ_{2}$－$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$アルキル又は－$ＯＳＯ_{2}$－Ｎ〔$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$アルキル〕$_{2}$であることができる。

【００２２】

好ましくは、Ｕは、式：－Ｃｌ、－$ＯＳＯ_{3}Ｈ$、－$ＳＳＯ_{3}Ｈ$、－ＯＣＯ－$ＣＨ_{3}$、－ＯＣＯ－$Ｃ_{6}Ｈ_{5}$又は－$ＯＰＯ_{3}Ｈ_{2}$、特に－Ｃｌ又は－$ＯＳＯ_{3}Ｈ$、特に好ましくは－$ＯＳＯ_{3}Ｈ$の基である。

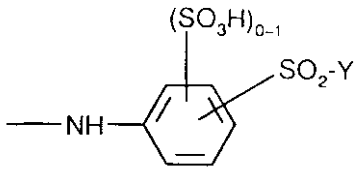
【００２３】

好ましくは、Ｙは、ビニル、β－クロロエチル、β－スルファトエチル、β－チオスルファトエチル、β－アセトキシエチル、β－フェノキシエチル又はβ－ホスファトエチル、特に好ましくはβ－スルファトエチル又はビニルである。

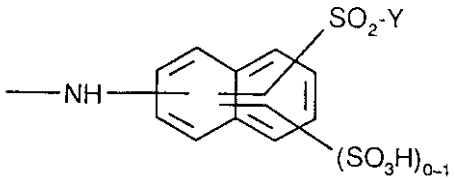
【００２４】

好ましくは、Ｘは臭素である。

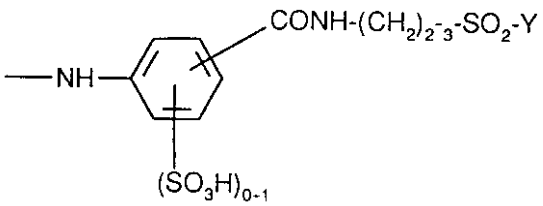
【００２５】
$R_4$ は、好ましくは水素である。
【００２６】
$R_5$ は、好ましくは水素、$C_1$ ～$C_4$ アルキル又は式：－ａｌｋ（$R_4$ ）－$SO_2$ －Ｙ（ここで、$R_4$ 、Ｙ及びａｌｋは、それぞれ、上記の意味及び好適性を有する）の基である。特に好ましくは、$R_5$ は、水素、メチル又はエチルである。
【００２７】
$R_6$ は、好ましくは水素、メチル又はエチル、特に好ましくは水素である。
【００２８】
変数Ｂは、好ましくは－ＮＨ－又は－Ｏ－、特に好ましくは－Ｏ－である。
【００２９】
変数ｎは、好ましくは１であり、ｔは、好ましくは０である。
【００３０】
式（２ａ）～（２ｇ）の好適な反応性基は、$R_4$ 、$R_5$ 及び$R_6$ が、それぞれ水素であり、Ｂが、－ＮＨ－又は－Ｏ－の基であり、ａｌｋ及びａｌｋ’が、それぞれ、互いに独立に、エチレン又はプロピレンであり、ａｒｙｌｅｎｅが、非置換若しくはメチル－、メトキシ－、カルボキシル－若しくはスルホ－置換フェニレン、又は非置換若しくはスルホ－置換ナフチレンであり、Ｙが、ビニル又はβ－スルファトエチルであり、$Y_1$ が、－ＣＨＢｒ－$CH_2$ Ｂｒ又は－ＣＢｒ＝$CH_2$ であり、ｔが０であるそれらである。
【００３１】
反応性基としてのＶ及びＶ’は、それぞれ、互いに独立に、特に好ましくは式（３ａ）～（３ｄ）：
【００３２】
【化１２】



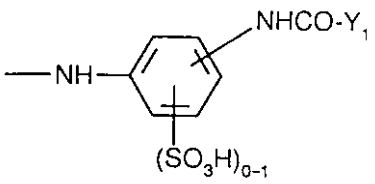
(3a)



(3b)

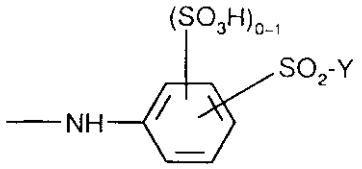


(3c)

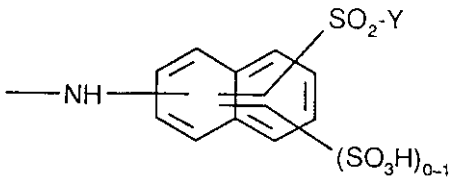


(3d)

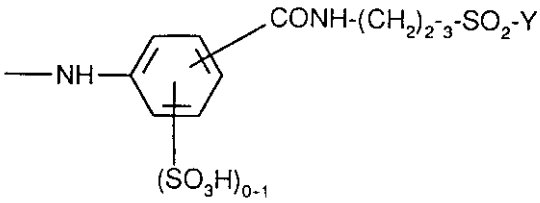
【００３３】
〔式中、Ｙ及びＹ$_1$ は、それぞれ、上記の意味及び好適性を有する〕
で示される基のいずれかである。
【００３４】
基Ｖ及びＶ’は、異なるか、又は、好ましくは同一であることができる。
【００３５】
本発明の好適実施態様は、Ｒ、Ｒ$_1$ 、Ｒ$_2$ 及びＲ$_3$ が、それぞれ、互いに独立に、水素、メチル又はエチルであり、Ｚ及びＺ’が、それぞれ、互いに独立に、分岐のＣ$_3$ ～Ｃ$_6$ アルキレン基であり、Ｔ及びＴ’が、それぞれ、互いに独立に、塩素又はフッ素であり、Ｖ及びＶ’が、それぞれ、互いに独立に、アミノ、非置換若しくはヒドロキシル－、スルホ－若しくはスルファト－置換の、Ｎ－モノ－若しくはＮ，Ｎ－ジ－Ｃ$_1$ ～Ｃ$_2$ アルキルアミノ、又はシクロヘキシルアミノ、非置換若しくはメチル－、メトキシ－、カルボニル－若しくはスルホ－置換の、フェニルアミノ若しくはナフチルアミノ、又はＮ－Ｃ$_1$ ～Ｃ$_2$ アルキル－Ｎ－フェニルアミノ（これは、非置換であるか、又はアルキル部分がヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換されている）、又はモルホリノ、又は式（３ａ）～（３ｄ）：
【００３６】
【化１３】



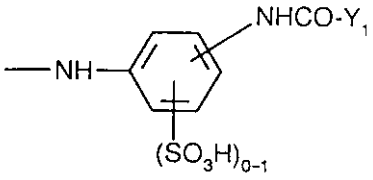
(3a)



(3b)



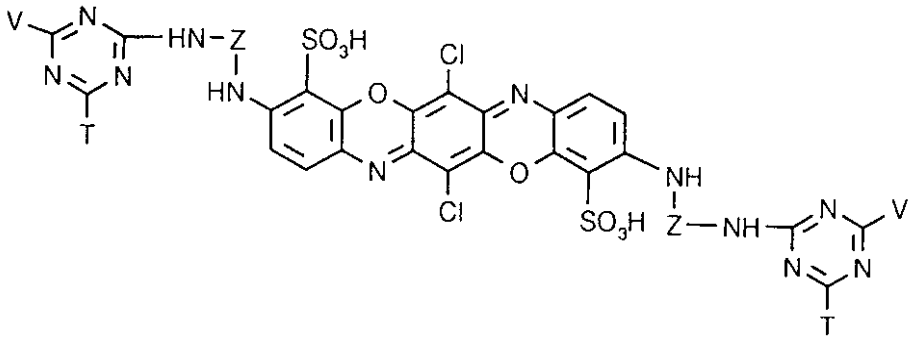
(3c)



(3d)

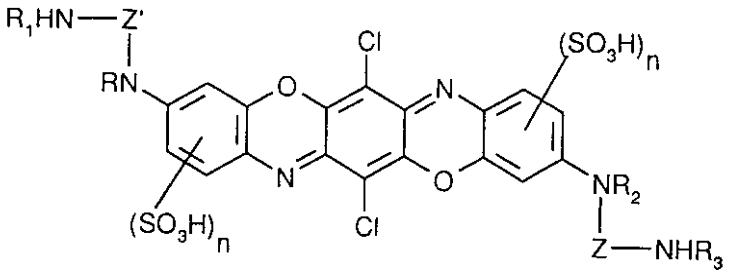
【００３７】
〔式中、Ｙは、β－スルファトエチル又はビニルであり、Ｙ$_1$ は、基：－ＣＨＢｒ－ＣＨ$_2$ Ｂｒ又は－ＣＢｒ＝ＣＨ$_2$ であり、そしてｎは、１である〕
のいずれかで示される反応性基である上記の式（１）の化合物に関する。
【００３８】
本発明の特に好適な実施態様は、式（１’）：

【００３９】
【化１４】



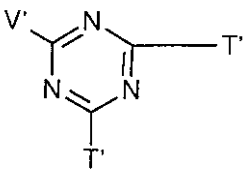
(1')

【００４０】
〔式中、Ｚは、分岐のＣ$_3$～Ｃ$_6$アルキレン基であり、Ｔは、塩素又はフッ素であり、そしてＶは、スルホ、メチル及びメトキシからなる群から選ばれる１～３個の同一若しくは異なる置換基で置換されたフェニルアミノ、又は１若しくは２個のスルホ基で置換された２－ナフチルアミノである〕
で示される化合物に関する。
【００４１】
式（１）の化合物は、例えば、式（４）：
【００４２】
【化１５】

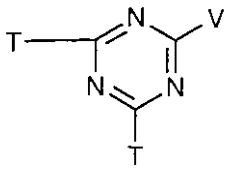


(4)

【００４３】
〔式中、Ｒ、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$、Ｚ、Ｚ’及びｎは、それぞれ、上記と同義である〕
で示される化合物を、それぞれ約１モル当量の式（５ａ）及び（５ｂ）：
【００４４】
【化１６】

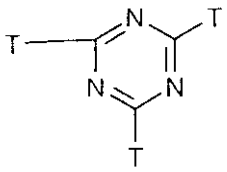


(5a)



(5b)

【００４５】
〔式中、Ｔ及びＴ’は、それぞれ、互いに独立に、フッ素、塩素又は臭素であり、そしてＶ及びＶ’は、それぞれ上記と同義である〕
で示される化合物と、所望のいかなる順序においても縮合させ、そして、適切ならば、この縮合の前後に、Ｔ及びＴ’の二つの基のうちの一つを別の基Ｔ及び／又はＴ’へとそれぞれ転換することによって製造できる。
【００４６】
例えば、ＴがＴ’と同一であり、ＶがＶ’と同一である場合の該方法の一変法は、式（４）の化合物を、初めに約２モル当量の式（５ｃ）：
【００４７】
【化１７】



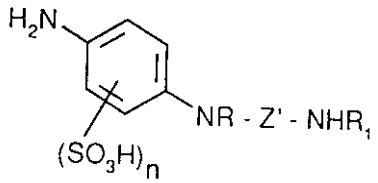
(5c)

【００４８】
〔式中、Ｔはフッ素、塩素又は臭素である〕
で示される化合物と縮合させ、次いで約２モル当量の式（６）：
【００４９】
【化１８】

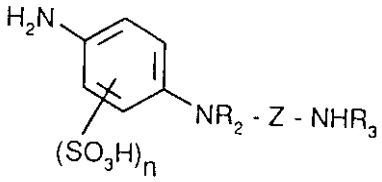


(6)

【００５０】
〔式中、Ｖは、上記と同義である〕
で示される化合物と縮合させることである。
【００５１】
式（５ａ）、（５ｂ）又は（５ｃ）のトリアジニル化合物と式（４）の化合物との縮合は、低温度、例えば０～５℃の、弱酸性、中性又は、好ましくは、弱アルカリ性のpH、例えば７．５～１０のpHの水溶液若しくは懸濁液中で実施して、縮合の際に遊離するハロゲン化水素を、例えば水性のアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属重炭酸塩の添加によって、連続的に中和するのが好都合である。
【００５２】
式（４）の化合物は、新規であり、本発明によっても提供される。これらは、それ自体は既知である方法、例えば２，３，５，６－テトラクロロ－１，４－ベンゾキノンと、対応する芳香族アミンとの縮合によって得ることができる。この手順は、例えば、約１モル当量の２，３，５，６－テトラクロロ－１，４－ベンゾキノンを、それぞれ約１モル当量の式（７ａ）及び（７ｂ）：
【００５３】
【化１９】

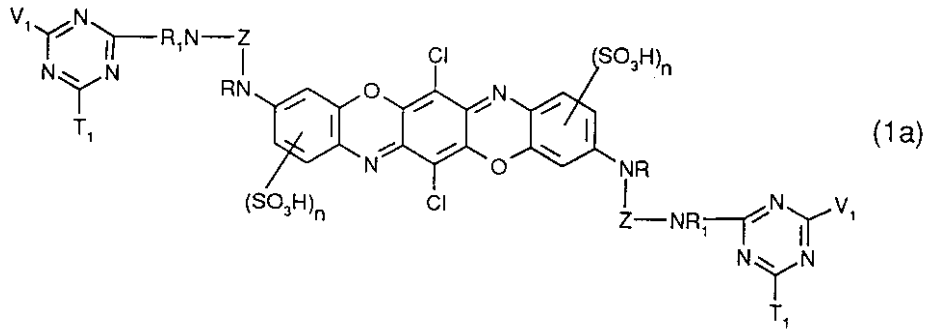



(7a)

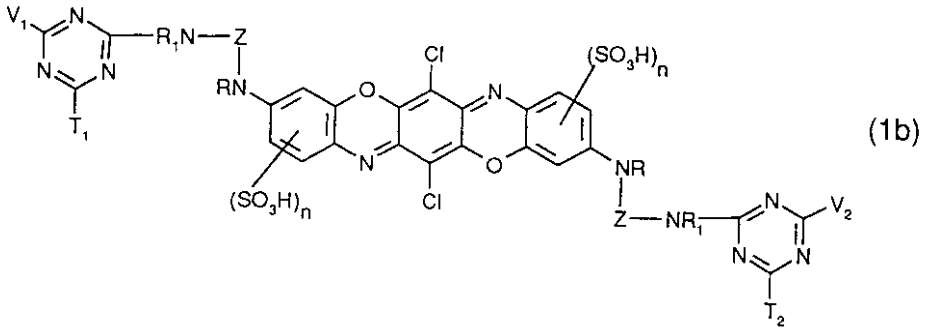



(7b)

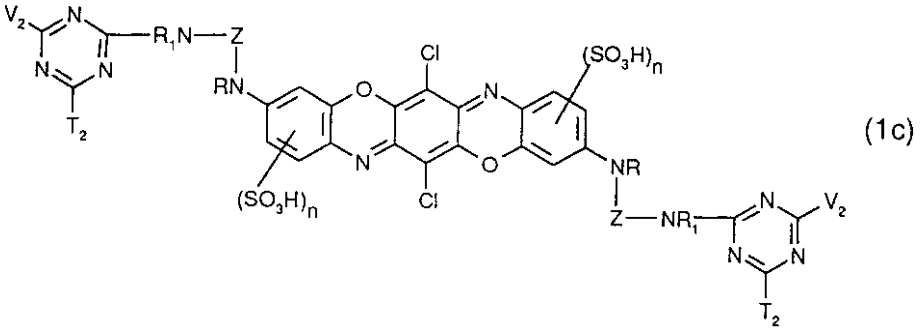
【００５４】
〔式中、Ｒ、$R_1$、$R_2$、$R_3$、Ｚ、Ｚ’及びｎは、それぞれ、上記と同義である〕
で示されるアミンと縮合させ、得られるジアニリドを、酸化剤、例えば発煙硫酸の存在下で環化して、ジオキサジンを得るようなことであることができる。
【００５５】
式（５ａ）及び（５ｂ）の化合物は、それ自体は既知であるか、又はそれ自体は既知である方法で、例えばトリハロ－ｓ－トリアジンを、上記に定義されたように式（６）の化合物と反応させることによって、得ることができる。式（５ｃ）、（６）、（７ａ）及び（７ｂ）の化合物は、それ自体は既知であるか、又はそれ自体は既知である方法で製造することができる。
【００５６】
本発明は、式（１）の異なる化合物の混合物も提供する。これらのうちでも、好適なものは、式（１ａ）～（１ｃ）：
【００５７】
【化２０】



(1a)



(1b)



(1c)

【００５８】
〔式中、Ｒ、Ｒ$_1$、Ｚ及びｎは、それぞれ、上記と同義であり、Ｖ$_1$ 及びＶ$_2$ は、それぞれ、互いに独立に、Ｖについての上記の意味のうち一つを有し、Ｔ$_1$ 及びＴ$_2$ は、それぞれ、互いに独立に、Ｔについての上記の意味のうち一つを有するが、Ｖ$_1$ 及びＶ$_2$ 、並びに／又はＴ$_1$ 及びＴ$_2$ は互いに異なる〕
で示されるそれぞれの化合物の一つを含む混合物である。
【００５９】
式（１）の複数の化合物を含む染料混合物は、例えばそれぞれ式（１ａ）、（１ｂ）及び（１ｃ）で示されるそれぞれの化合物の一つの混合物の場合は、例えば、互いに又は別の染料を混合することにより簡単にか又は、例えば上記に定義されたとおりの式（４）の化合物を、式（５ａ）及び（５ｂ）の異なる２化合物の混合物と反応させることによって、合成の際に直接、得ることができる。本発明による適切な染料混合物は、例えば、上記の式（１ａ）の化合物５～６０重量％、上記の式（１ｂ）の化合物２０～７５重量％、及び上記の式（１ｃ）の化合物６０～５重量％を含み、これら３化合物の合計が１００重量％である。Ｚが、分岐のＣ$_3$ ～Ｃ$_6$ アルキレンであり、ｎが１であり、Ｔ$_1$ 及びＴ$_2$ が同一であって、それぞれ、フッ素又は塩素であり、Ｖ$_1$ 及びＶ$_2$ が互いに異なり、それぞれ２－、３－もしくは４－スルホフェニルアミノ、２，４－もしくは２，５－ジスルホフェニルアミノ、又は４－ビニルスルホニルフェニルアミノもしくは４－β－スルファトエチルスルホニルフェニルアミノの繊維反応性基である、それぞれ上記の式（１ａ）、（１ｂ）

及び（１ｃ）の化合物の一つを含む染料混合物が好適である。

【００６０】

式（１）の化合物は、広範囲の材料、特にヒドロキシル含有又は窒素含有繊維材料を浸染又は捺染するための反応染料として適切である。窒素含有繊維材料の例は、絹、羊毛、合成ポリアミド繊維材料、ポリウレタン類、及びこれらの材料を含有する配合織物である。ヒドロキシル含有繊維材料の例は、天然繊維材料、例えば、亜麻、大麻、ジュート又は、特に、木綿、セルロース、再生セルロース、及びこれらの材料を含有する配合織物である。本発明による染料は、特に、木綿及び綿含有配合織物、例えば木綿／ポリエステル又は木綿ポリアミド配合織物を浸染又は捺染するのに適している。

【００６１】

本発明による式（１）の化合物は、繊維反応性である。繊維反応性化合物は、セルロースのヒドロキシル基、羊毛及び絹のアミノ、カルボキシル、ヒドロキシル若しくはメルカプト基、又は共有化学結合が形成されている合成ポリアミド類のアミノ基や、存在するならばカルボキシル基と反応できる化合物を意味するとして理解される。

【００６２】

本発明による染料は、様々な方法で、特に染料水溶液又は捺染糊料形態で繊維に固着させられる。これらは、吸尽法による染色ばかりでなく、パディング法による染色にも適しており、低い染色温度で使用でき、またパッド蒸熱法では短い蒸熱時間を要するにすぎない。固着の程度は高く、非固着部分は、容易に洗い落とすことができ、吸尽度と固着度との差が著しく少ない、すなわちソーピングロスが非常に少ない。式（１）の反応染料は、特に木綿に対する捺染にも適しているが、窒素含有繊維、例えば羊毛、絹、又は絹及び羊毛を含有する配合織物の捺染にも同様に適している。式（１）の化合物の液体配合物、及びそれらを含有する捺染糊料は、長い貯蔵寿命が際立っている。

【００６３】

本発明による式（１）の化合物によって得られるセルロース材料への染色物及び捺染物は、高い色強度、及び繊維－染料結合の高い安定性を、酸性の範囲ばかりでなく、アルカリ性の範囲でも有し、その上、充分な光堅牢度及び優れた湿潤堅牢特性、例えば洗濯、水、海水、異色染め及び発汗堅牢度、並びに充分なプリーツ堅牢度、熱間加圧堅牢度、摩擦堅牢度及び塩素堅牢度を示す。

【００６４】

【実施例】

下記の実施例は、本発明の説明に有用である。別途指定されない限り、温度は摂氏で示し、部及び百分率は重量による。重量部は、キログラムがリットルに関連するように体積部に関連する。

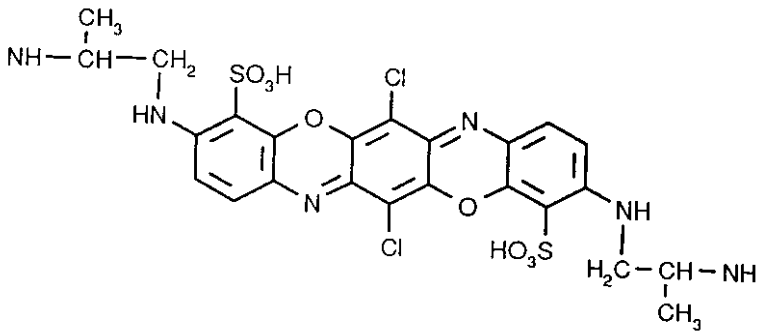
【００６５】

式（４）の化合物の製造

実施例１：２－クロロ－５－ニトロベンゼンスルホン酸２７部を１，２－ジアミノプロパン１６６部とともに、室温で８時間攪拌した。次いで、過剰な１，２－ジアミノプロパンを減圧下で留去し、残渣を水にとり、塩酸で中和し、固形物を濾別し、減圧下で乾燥して、Ｎ－（２－アミノプロピル）アミノ－４－ニトロアニリン－２－スルホン酸２８部を黄色粉末として得た。次いで、この粉末を水３００部に懸濁し、水素及び５％Ｐｄ／Ｃ３部を用いて４０℃で還元してジアミノ化合物を得た。清澄濾過の後、２，３，５，６－テトラクロロ－１，４－ベンゾキノン１２．３部を４０～６０℃の温度で反応混合物に分割して加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、pHを６．０の一定値に約１２時間保った。次いで、混合物を冷却し、得られたジアニリドを濾取し、水洗し、減圧下で乾燥した。細かく砕いたジアニリドを、０～５℃の温度の５％発煙硫酸６２０部に分割して導入し、過硫酸カリウム５１部を加え、反応混合物を約３時間攪拌した。次いで、氷上に注ぎ、水酸化ナトリウム溶液でpHを約３の値に導いた。青色沈殿を濾取し、温水で洗浄し、減圧下、高温で乾燥して式（８）の化合物４９部を得た。

【００６６】

【化２１】



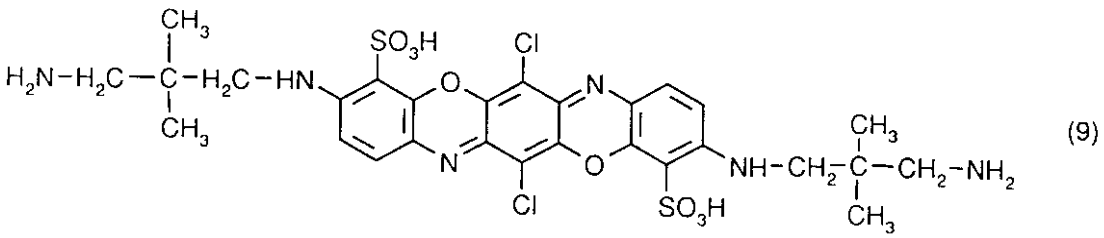
(8)

【００６７】

実施例２：２－クロロ－５－ニトロベンゼンスルホン酸２６部を２，２－ジメチル－１，３－ジアミノプロパン２２０部とともに、室温で８時間攪拌した。次いで、過剰な２，２－ジメチル－１，３－ジアミノプロパンを減圧下で留去し、残渣を水にとり、塩酸で中和し、固形物を濾別し、減圧下で乾燥して、Ｎ－（３－アミノ－２，２－ジメチルプロピル）アミノ－４－ニトロアニリン－２－スルホン酸３０部を黄色粉末として得た。次いで、この粉末を水３００部に懸濁し、水素及び５％Ｐｄ／Ｃ３部を用いて４０℃で還元して、ジアミノ化合物を得た。清澄濾過の後、２，３，５，６－テトラクロロ－１，４－ベンゾキノン１２．３部を４０～６０℃の温度の反応混合物に分割して加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、pHを６．０の一定値に約１２時間保った。次いで、混合物を冷却し、得られたジアニリドを濾取し、水洗し、減圧下で乾燥した。細かく砕いたジアニリドを、０～５℃の温度の５％発煙硫酸３５０部に分割して導入し、過硫酸カリウム２７部を加え、反応混合物を約３時間攪拌した。次いで、氷上に注ぎ、水酸化ナトリウム溶液でpHを約３の値に導いた。青色沈殿を濾取し、温水で洗浄し、減圧下、高温で乾燥して式（９）の化合物２７部を得た。

【００６８】

【化２２】



(9)

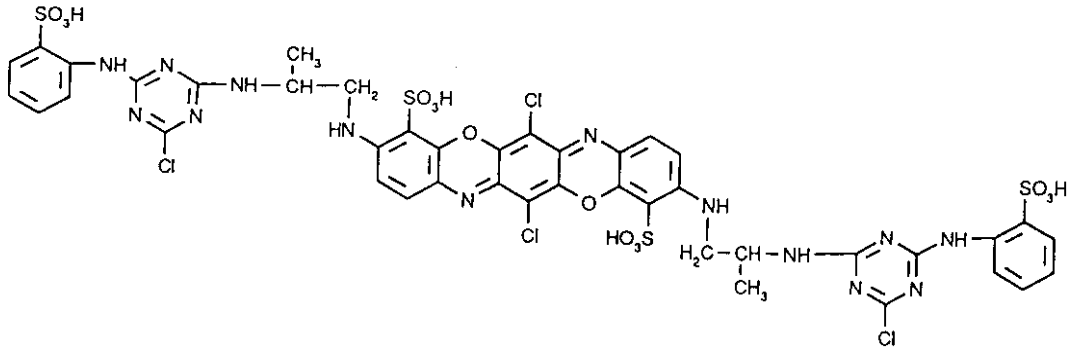
【００６９】

化合物（１）の製造

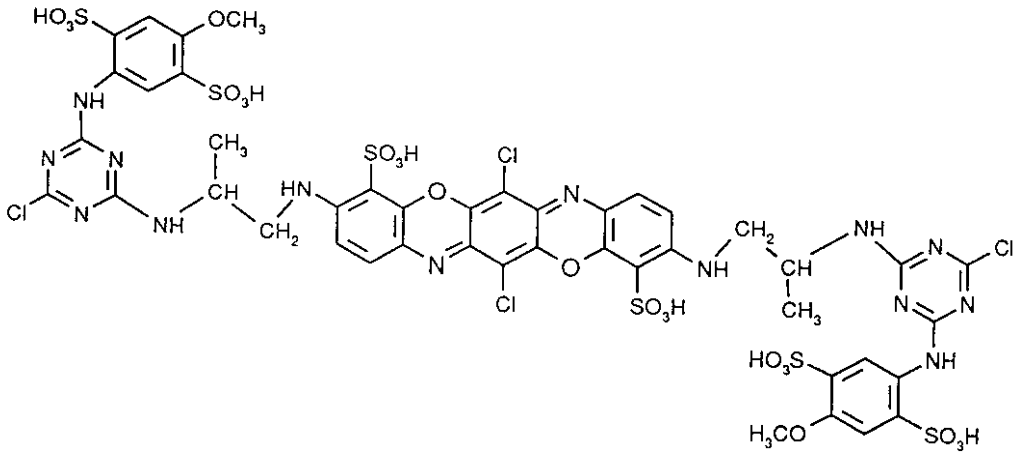
実施例３：塩化シアヌル１９部を水５０部とともに、湿潤剤及びリン酸水素二ナトリウム５部を添加して、０℃の温度で充分に攪拌した。この懸濁液に、水１７０部への２－アミノベンゼンスルホン酸１７部の中性溶液を滴下し、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、反応の際のpHを５．２の一定値に保った。反応が完了した後に、水６００部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて下記式の化合物：

【００７０】

【化２３】

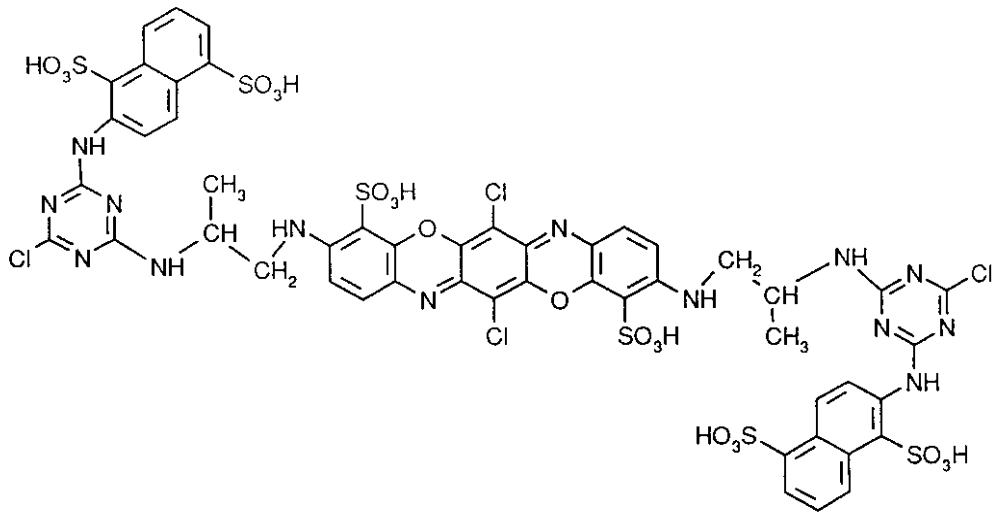


【００７１】
を、セルロースを鮮青色の色調に染色する紫色の粉末として得た。
【００７２】
実施例４：塩化シアヌル１９部を水５０部とともに、湿潤剤及びリン酸水素二ナトリウム５部を添加して、０℃の温度で充分に攪拌した。この懸濁液に、水２５０部への２－アミノ－５－メトキシベンゼン－１，４－ジスルホン酸２８部の中性溶液を滴下し、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、反応の際のpHを５．５の一定値に保った。反応が完了した後に、水６００部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて下記式の化合物：
【００７３】
【化２４】

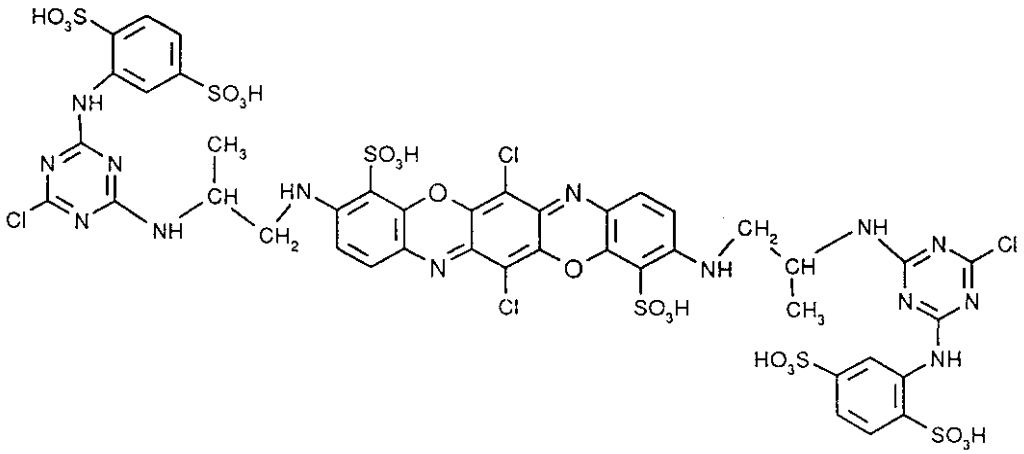


【００７４】
を、セルロースを鮮青色の色調に染色する紫色の粉末として得た。
【００７５】
実施例５：塩化シアヌル１９部を水５０部とともに、湿潤剤及びリン酸水素二ナトリウム５部を添加して、０℃の温度で充分に攪拌した。この懸濁液に、水３００部への２－アミノナフタレン－１，５－ジスルホン酸３０部の中性溶液を滴下し、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、反応の際のpHを５．５の一定値に保った。反応が完了した後に、水６００部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて下式の化合物：

【００７６】
【化２５】



【００７７】
を、セルロースを鮮青色の色調に染色する紫色の粉末として得た。
【００７８】
実施例６：塩化シアヌル１９部を水５０部とともに、湿潤剤及びリン酸水素二ナトリウム５部を添加して、０℃の温度で充分に攪拌した。この懸濁液に、水２５０部への２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸２５部の中性溶液を滴下し、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、反応の際のpHを５．５の一定値に保った。反応が完了した後に、水６００部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて下記式の化合物：
【００７９】
【化２６】

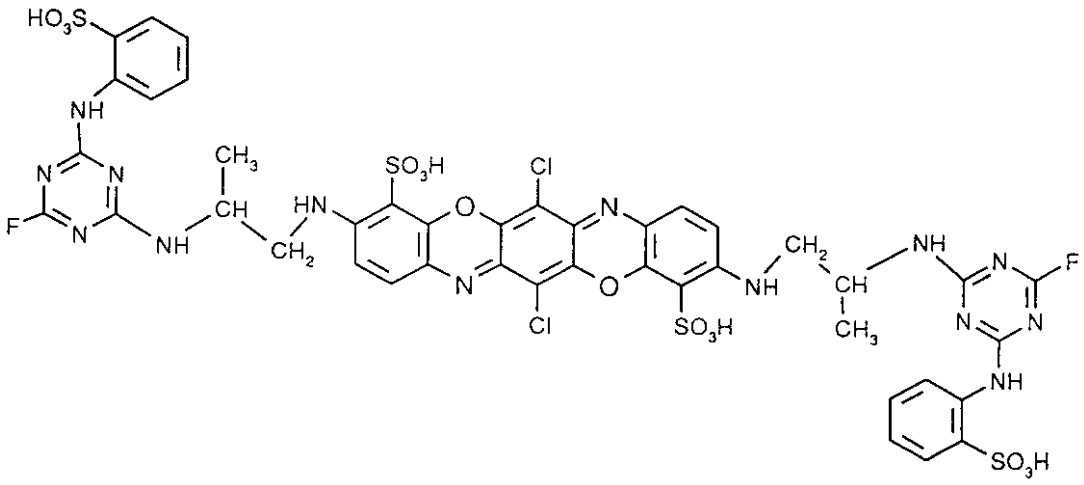


【００８０】
を、セルロースを鮮青色の色調に染色する紫色の粉末として得た。
【００８１】
実施例７：フッ化シアヌル１４部を、水１７０部への２－アミノベンゼンスルホン酸１７部及びリン酸水素二ナトリウム５部の溶液に０～２℃の温度で滴下し、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、反応の際のpHを５．２の一定値に保った。反応が完了した後に、水６００部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３

部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて下記式の化合物：

【００８２】

【化２７】



【００８３】

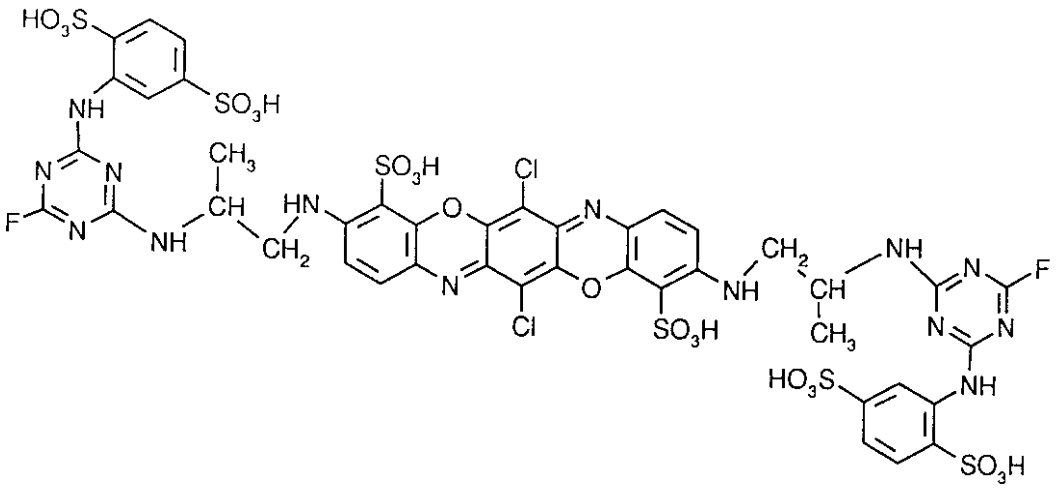
を、セルロースを鮮青色の色調に染色する紫色の粉末として得た。

【００８４】

実施例８：フッ化シアヌル１４部を、水２５０部への２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸２５部及びリン酸水素二ナトリウム５部の溶液に０～２℃の温度で滴下し、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、反応の際のpHを５．２の一定値に保った。反応が完了した後に、水６００部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて下記式の化合物：

【００８５】

【化２８】



【００８６】

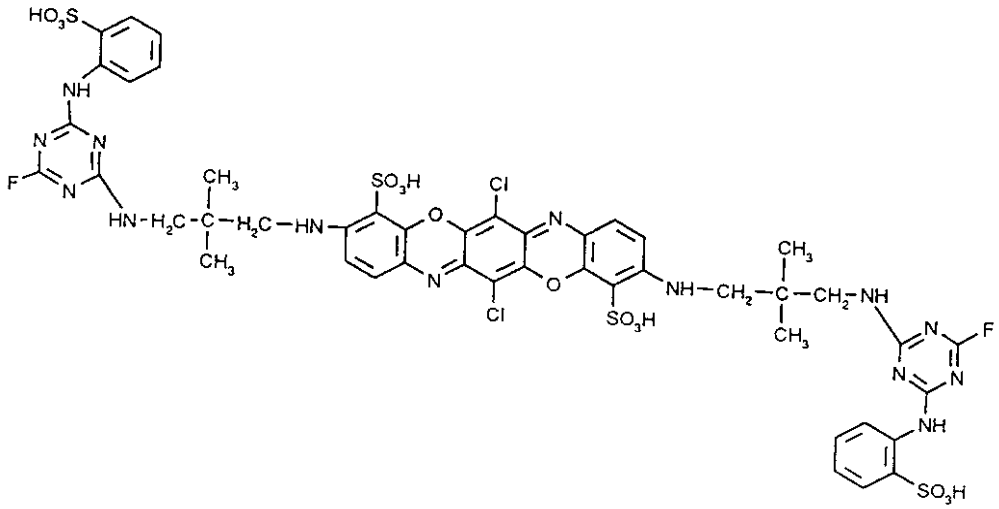
を、セルロースを鮮青色の色調に染色する紫色の粉末として得た。

【００８７】

実施例９：フッ化シアヌル１４部を、水１７０部への２－アミノベンゼンスルホン酸１７部及びリン酸水素二ナトリウム５部の溶液に０～２℃の温度で滴下し、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、反応の際のpHを５．２の一定値に保った。反応が完了した後に、水６５０部への実施例２による式（９）の化合物３６部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて下記式の化合物：

【００８８】

【化２９】



【００８９】

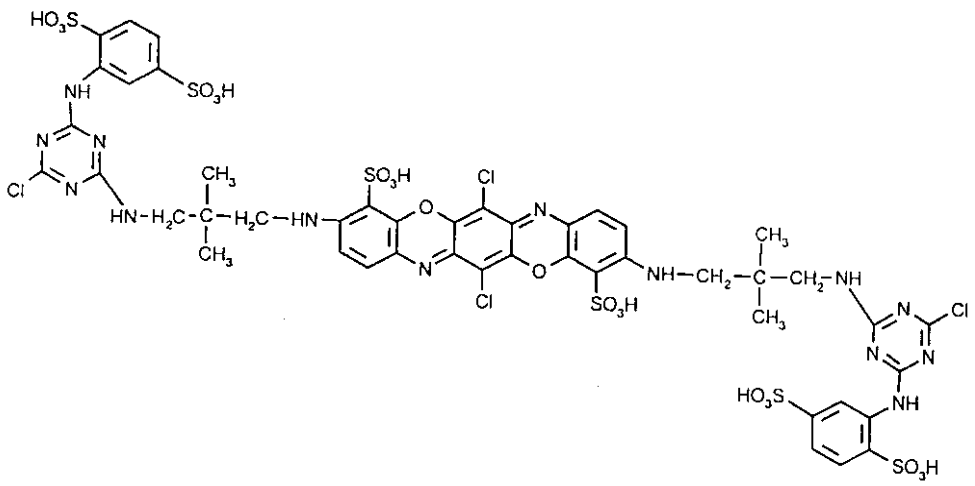
を、セルロースを鮮青色の色調に染色する紫色の粉末として得た。

【００９０】

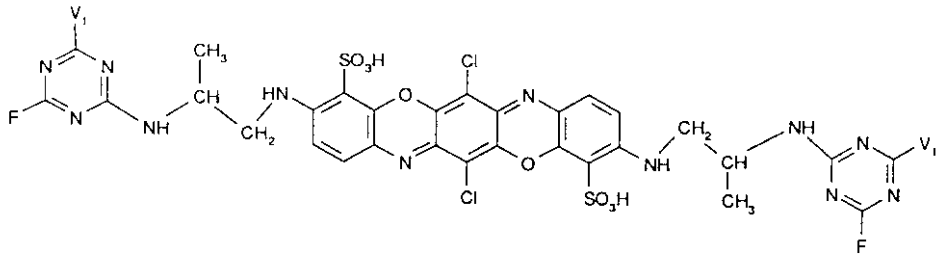
実施例１０：塩化シアヌル１９部を水５０部とともに、湿潤剤及びリン酸水素二ナトリウム５部を添加して、０℃の温度で充分に攪拌した。この懸濁液に、水２５０部への２－アミノ－５－メトキシベンゼン－１，４－ジスルホン酸２８部の中性溶液を滴下し、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、反応の際のpHを５．５の一定値に保った。反応が完了した後に、水６５０部への実施例２による式（９）の化合物３６部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて下記式の化合物：

【００９１】

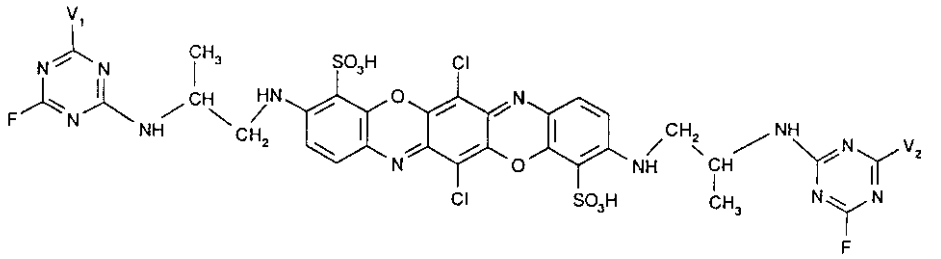
【化３０】



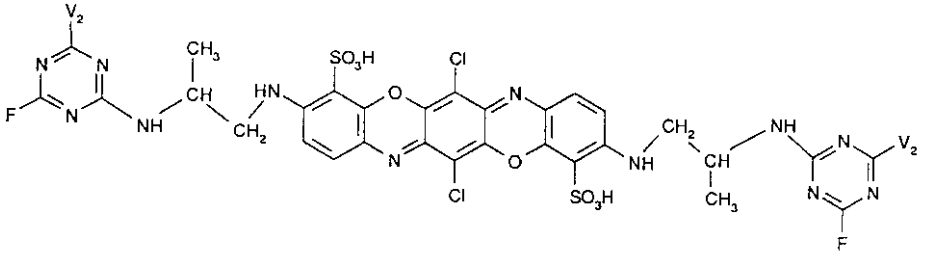
【００９２】
を、セルロースを鮮青色の色調に染色する紫色の粉末として得た。
【００９３】
実施例１１：フッ化シアヌル１４部を、水２００部への２－アミノベンゼンスルホン酸８．５部、２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸１２．５部及びリン酸水素二ナトリウム５部の溶液に０～２℃の温度で滴下し、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、反応の際のpHを５．５の一定値に保った。反応が完了した後に、水６５０部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて式（１０ａ）～（１０ｃ）：
【００９４】
【化３１】



(10a)



(10b)



(10c)

【００９５】
〔式中、$V_1$ は、２－スルホフェニルアミノであり、そして$V_2$ は、２，５－ジスルホフェニルアミノである〕
で示される化合物の、セルロースを鮮青色の色調に染色する混合物を得た。
【００９６】
実施例１２：フッ化シアヌル１４部を、水２００部への２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸７．６部、４－β－スルファトエチルスルホニルアニリン１９．６部及びリン酸水素二ナトリウム５部の溶液に０～２℃の温度で滴下し、水酸化ナトリウム溶液を加えることによって、反応の際のpHを５．５の一定値に保った。反応が完了した後に、水６００部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて、実施例１１で得た式（１０ａ）の化合物４９重量％、実施例１１で得た式（１０ｂ）の化合物４２重量％、及び実施例１１で得た式（１０ｃ）の化合物９重量％〔式中、$V_1$ は２－スルホフェニルアミノであり、$V_2$ は２，５－ジスルホフェニルアミノである〕を含む染料混合物を得た。
【００９７】
実施例１３：実施例１２の手順を繰り返し、２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸７．６部及び４－β－スルファトエチルスルホニルアニリン１９．６部を、２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸１０．１部及び４－β－スルファトエチルスルホニルアニリン１６．９部に置き換えて、実施例１１で得た式（１０ａ）の化合物３６重量％、実施例１１で得た式（１０ｂ）の化合物４８重量％、及び実施例１１で得た式（１０ｃ）の化合物１６重量％〔式中、$V_1$ は２，５－ジスルホフェニルアミノであり、$V_2$ は４－β－スルファトエチルスルホニルフェニルアミノである〕を含む染料混合物を得た。
【００９８】
実施例１４：実施例１２の手順を繰り返し、２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸７．６部及び４－β－スルファトエチルスルホニルアニリン１９．６部を、２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸１２．７部及び４－β－スルファトエチルスルホニルアニリン１４．１部に置き換えて、実施例１１で得た式（１０ａ）の化合物２５重量％、実施例１１で得た式（１０ｂ）の化合物５０重量％、及び実施例１１で得た式（１０ｃ）の化合物２５重量％〔式中、$V_1$ は２，５－ジスルホフェニルアミノであり、$V_2$ は４－β－スルファトエチルスルホニルフェニルアミノである〕を含む染料混合物を得た。
【００９９】
実施例１５：実施例１２の手順を繰り返し、２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸７．６部及び４－β－スルファトエチルスルホニルアニリン１９．６部を、２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸１５．２部及び４－β－スルファトエチルスルホニルアニリン１１．３部に置き換えて、実施例１１で得た式（１０ａ）の化合物１６重量％、実施例１１で得た式（１０ｂ）の化合物４８重量％、及び実施例１１で得た式（１０ｃ）の化合物３６重量％〔式中、$V_1$ は２，５－ジスルホフェニルアミノであり、$V_2$ は４－β－スルファトエチルスルホニルフェニルアミノである〕を含む染料混合物を得た。
【０１００】
実施例１６：実施例１２の手順を繰り返し、２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸７．６部及び４－β－スルファトエチルスルホニルアニリン１９．６部を、２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸１７．７部及び４－β－スルファトエチルスルホニルアニリン８．４部に置き換えて、実施例１１で得た式（１０ａ）の化合物９重量％、実施例１１で得た式（１０ｂ）の化合物４２重量％、及び実施例１１で得た式（１０ｃ）の化合物４９重量％〔式中、$V_1$ は２，５－ジスルホフェニルアミノであり、$V_2$ は４－β－スルファトエチルスルホニルフェニルアミノである〕を含む染料混合物を得た。
【０１０１】
実施例１７：３－アミノベンゼンスルホン酸８．５部及び４－アミノベンゼンスルホン酸

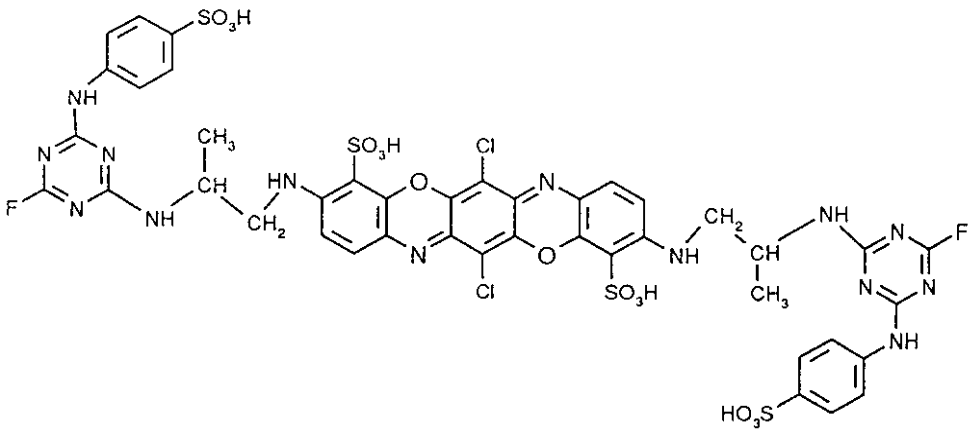
８．５部をフッ化ナトリウム８．４部とともに、中性条件下で水２００部に溶解した。氷１６０部及び濃ＨＣｌ１９部を溶液に加え、フッ化シアヌル１３．５部を、０～２℃の温度で素早く滴下した。反応が完了した後に、水６００部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて、実施例１１で得た式（１０ａ）、（１０ｂ）及び（１０ｃ）〔式中、$V_1$ は３－スルホフェニルアミノであり、$V_2$ は４－スルホフェニルアミノである〕でそれぞれ示される一化合物を１：２：１の重量比で含む染料混合物を得た。

【０１０２】

実施例１８：４－アミノベンゼンスルホン酸１７部をフッ化ナトリウム８．４部とともに、中性条件下で水２００部に溶解した。氷１６０部及び濃ＨＣｌ１９部を溶液に加え、フッ化シアヌル１３．５部を、０～２℃の温度で素早く滴下した。反応が完了した後に、水６００部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて下記式の化合物：

【０１０３】

【化３２】



【０１０４】

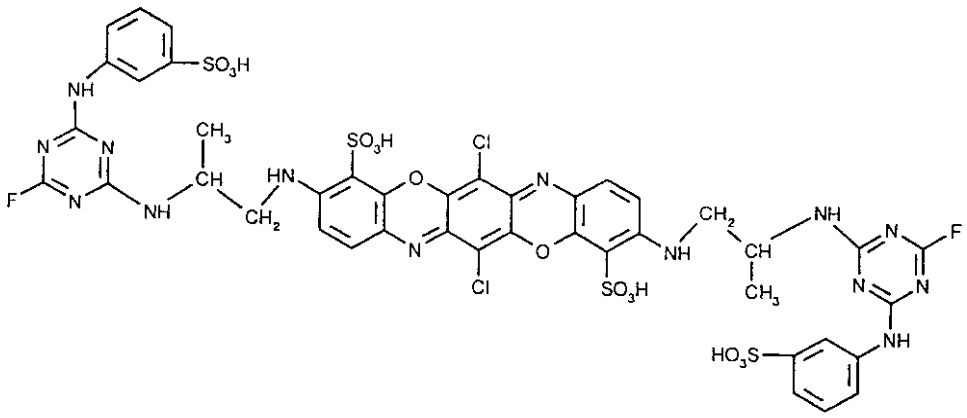
を、セルロースを鮮青色の色調に染色する、充分な全般的堅牢特性を示す粉末として得た。

【０１０５】

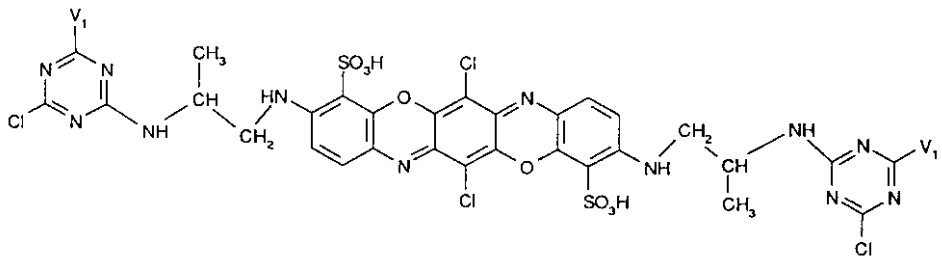
実施例１９：実施例１８の手順を繰り返し、４－アミノベンゼンスルホン酸を、当量の３－アミノベンゼンスルホン酸に置き換えて、下記式の化合物を得た。

【０１０６】

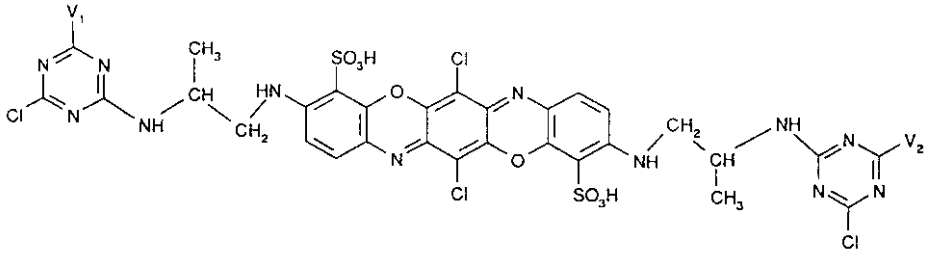
【化３３】



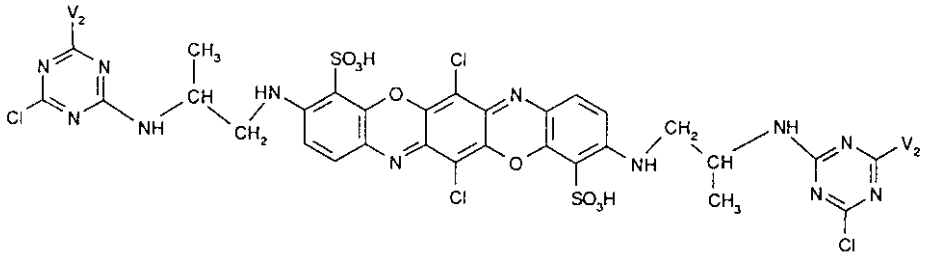
【０１０７】
これも同様に、セルロース繊維を鮮青色の色調に染色し、充分な全般的堅牢特性を示した。
【０１０８】
実施例２０：フッ化シアヌル１９部及びリン酸水素二ナトリウム５部を０℃の水５０部中で充分に攪拌した。この懸濁液に、２－アミノベンゼン－１，４－ジスルホン酸１２．５部及び２－アミノベンゼンスルホン酸８．５部の中性溶液を滴下し、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、反応の際のpHを５．５の一定値に保った。反応が完了した後に、水６００部への実施例１による式（８）の化合物３３部及び水酸化リチウム一水和物３．３部の懸濁液を反応混合物に加え、水酸化ナトリウム溶液の添加によって、その後の反応の際のpHを９．５の一定値に保った。反応が完了した後に、反応混合物を塩酸で中和し、透析によって実質的に脱塩し、溶媒を蒸発させて、式（１１ａ）～（１１ｃ）：
【０１０９】
【化３４】



(11a)



(11b)



(11c)

【０１１０】
〔式中、$V_1$ は、２－スルホフェニルアミノであり、そして$V_2$ は、２，５－ジスルホフェニルアミノである〕
で示される化合物を含む、充分な全般的堅牢特性を示して、セルロース繊維を鮮青色の色調に染色する混合物を得た。
【０１１１】
上記に得た染料の$\lambda_{max}$ の値を第１表に示した。
【０１１２】
【表１】

表１

| 実施例番号 | $\lambda_{max}$ |
|---|---|
| ３ | ６３４ |
| ４ | ６２３ |
| ５ | ６２５ |
| ６ | ６２２ |
| ７ | ６３５ |
| ８ | ６２２ |
| ９ | ６３０ |
| １０ | ５９２ |
| １１ | ６３３ |
| １２ | ６２７ |
| １３ | ６２９ |
| １４ | ６２９ |
| １５ | ６３５ |
| １６ | ６３６ |
| １８ | ６２９ |
| １９ | ６３１ |
| ２０ | ６３１ |

【０１１３】
浸染処方Ｉ：実施例３に従って得た染料２部を水４００部に溶解し、１リットルあたり５３ｇの塩化ナトリウムを含有する溶液１，５００部を加えた。この染浴に綿織物１００部を４０℃で浸漬した。４５分後、１リットルあたり１６ｇの水酸化ナトリウム及び２０ｇのか焼炭酸ナトリウムを含有する溶液１００部を加えた。染浴の温度を更に４５分間４０℃に保った。次いで、染色製品を水洗し、沸騰した非イオン洗剤で１５分間ソーピングし、再び水洗し、乾燥した。

【０１１４】
浸染処方II：実施例３に従って得た反応染料２部を水４００部に溶解し、１リットルあたり５３ｇの塩化ナトリウムを含有する溶液１，５００部を加えた。この染浴に綿織物１００部を３５℃で浸漬した。２０分後、１リットルあたり１６ｇの水酸化ナトリウム及び２０ｇのか焼炭酸ナトリウムを含有する溶液１００部を加えた。染浴の温度を更に１５分間３５℃に保った。次いで、温度を２０分間にわたって６０℃に上昇させた。温度を更に３５分間６０℃に保った。次いで、染色製品を水洗し、沸騰した非イオン洗剤で１５分間ソーピングし、再び水洗し、乾燥した。
【０１１５】
浸染処方III ：実施例３に従って得た反応染料８部を水４００部に溶解し、１リットルあたり１００ｇの硫酸ナトリウムを含有する溶液１，４００部を加えた。この染浴に綿織物１００部を２５℃で浸漬した。１０分後、１リットルあたり１５０ｇの燐酸三ナトリウムを含有する溶液２００部を加えた。次いで、染浴の温度を１０分間にわたって６０℃に上昇させた。温度を更に９０分間６０℃に保った。次いで、染色製品を水洗し、沸騰した非イオン洗剤で１５分間ソーピングし、再び水洗し、乾燥した。
【０１１６】
浸染処方IV：実施例３に従って得た反応染料４部を水５０部に溶解した。１リットルあたり５ｇの水酸化ナトリウム及び２０ｇのか焼炭酸ナトリウムを含有する溶液５０部を加えた。得られた溶液を用いて、綿織物を７０重量％の染料液絞り率までパッドし、次いで、この綿織物をバディングローラーに巻き取った。このようにして室温で３時間保存した。次いで、染色製品を水洗し、沸騰した非イオン洗剤で１５分間ソーピングし、再び水洗し、乾燥した。
【０１１７】
浸染処方Ｖ：実施例３に従って得た反応染料６部を水５０部に溶解した。１リットルあたり１６ｇの水酸化ナトリウム及び０．０４リットルの水ガラス（３８ボーメ）を含有する溶液５０部を加えた。得られた溶液を用いて、綿織物を７０重量％の染料液絞り率までパッドし、次いで、この綿織物をバディングローラーに巻き取った。このようにして室温で１０時間保存した。次いで、染色製品を水洗し、沸騰した非イオン洗剤で１５分間ソーピングし、再び水洗し、乾燥した。
【０１１８】
浸染処方VI：実施例３に従って得た反応染料２部を水１００部に溶解し、ｍ－ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム０．５部を加えた。得られた溶液を用いて、綿織物を７５重量％の染料液絞り率まで含浸し、次いで、織物を乾燥した。次いで、１リットルあたり４ｇの水酸化ナトリウム及び３００ｇの塩化ナトリウムを含有する２０℃の温溶液で織物を含浸し、７５重量％の染料液絞り率まで圧搾し、染色物を１００～１０２℃で３０秒間蒸熱し、水洗し、沸騰した非イオン洗剤の０．３％溶液で１５分間ソーピングし、水洗し、乾燥した。
【０１１９】
浸染処方VII ：実施例３による染料０．１部を脱イオン水２００部に溶解し、芒硝０．５部、平滑剤０．１部及び酢酸ナトリウム０．５部を加えた。次いで、８０％酢酸で、この染浴を５．５のpHとした。５０℃で１０分間加熱し、次いで、毛織物１０片を加えた。染浴を約５０分間にわたって１００℃に加熱した後、染色をこの温度で６０分間実施した。次いで、染浴を９０℃まで冷却し、染色製品を取り出した。毛織物を熱水及び冷水で洗浄し、回転し、乾燥して、優れた光及び湿潤堅牢特性を示す鮮青色の染色物を得た。
【０１２０】
捺染処方Ｉ：実施例３に従って得た反応染料３部を、５％アルギン酸ナトリウムの増粘剤５０部、水２７．８部、尿素２０部、ｍ－ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム１部及び重炭酸ナトリウム１．２部を含有する市販増粘剤１００部に素早く攪拌しつつ散布した。こうして得られた捺染糊料を用いて、綿織物を捺染し、得られた捺染織物を乾燥し、飽和蒸気中で１０２℃で２分間蒸熱した。次いで、捺染織物を水洗し、望みの場合は、沸騰さ

せてソーピングし、再び水洗し、乾燥した。

【０１２１】

捺染処方II：実施例３に従って得た反応染料５部を、５％アルギン酸ナトリウムの増粘剤５０部、水３６．５部、尿素１０部、ｍ－ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム１部及び重炭酸ナトリウム２．５部を含有する市販増粘剤１００部に素早く攪拌しつつ散布した。こうして得られた捺染糊料は、その安定性が工業的必要条件に合致し、これを用いて、綿織物を捺染し、得られた捺染織物を乾燥し、飽和蒸気中で１０２℃で８分間蒸熱した。次いで、捺染織物を水洗し、望みの場合は、沸騰させてソーピングし、再び水洗し、乾燥した。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | | FI | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ***C09B*** | ***67/24*** | ***(2006.01)*** | C09B | 67/24 | B |
| ***D06P*** | ***1/38*** | ***(2006.01)*** | D06P | 1/38 | A |
| ***D06P*** | ***3/66*** | ***(2006.01)*** | D06P | 3/66 | B |

(72)発明者 ハンス ライヒェルト
ドイツ連邦共和国 ７９６１８ ラインフェルデン ラテナウシュトラーセ ６
(72)発明者 ベルンハルト ミュラァ
ドイツ連邦共和国 ７９５８８ エフリンゲンーキルヒェン イム ミューレグルント ２０

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開平０３－０１７０８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０００６６１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－０９５４３２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０５３５５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09B 62/04
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)