[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C09B 62/04
C09B 62/503
D06P 1/38 D06P 3/66

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94105514.0

[45]授权公告日 2000 年 7 月 26 日

[11]授权公告号 CN 1054868C

[22]申请日 1994.5.16 [24]颁证日 2000.5.18
[21]申请号 94105514.0
[30]优先权
[32]1993.5.17 [33]CH [31]1494/1993
[32]1993.6.29 [33]CH [31]1950/1993
[73]专利权人 希巴特殊化学控股公司
地址 瑞士巴塞尔
[72]发明人 H·克里尔 B·姆勒 E·鲁尔曼
A·茨卡斯
[56]参考文献
EP0511523A1 1992.11. 4
GB2085908A 1982. 5. 6
审查员 王守彦

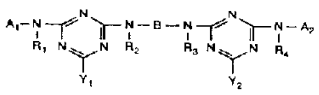
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 杜京英

权利要求书 9 页 说明书 49 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 活性染料及其制备方法和用途

[57]摘要

本发明涉及式(1)代表的四氢呋喃化合物和包含该四氢呋喃化合物作为有效 成分的杀虫剂。式(1)如下，其中 X_1和 X_2各为氢原子或甲基，Y 是 氢原子或为被具有 1 至 4 个碳原子的低级烷基(Y′)取代的羰基即酰基(－ COY′)，以及 n 是 2 或 3。

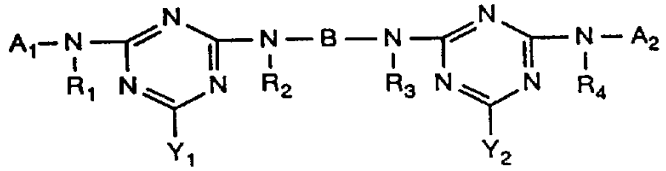


(1)

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 式（1）的活性染料



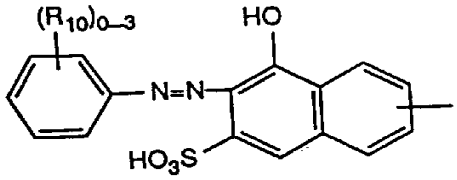
(1),

其中 R_1、R_2、R_3 和 R_4 相互独立地为氢或被卤素、羟基、氰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷氧羰基、羧基、氨磺酰基、磺基或硫酸根合取代或未取代的 C_1-C_4 烷基，

B 为可插入 1、2 或 3 个 -O- 基团的 C_2-C_{12} 亚烷基、

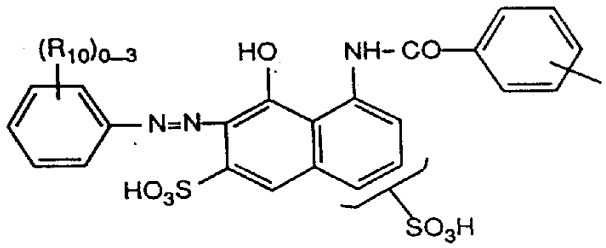
Y_1 和 Y_2 相互独立地为氟或氯，

A_1 为蒽醌、酞菁、甲臜或双偶氮染料基团，或下式基团：



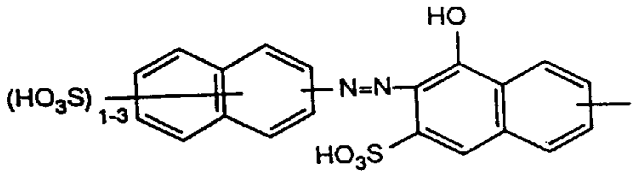
(2a),

其中 R_{10} 为 0 到 3 个选自 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基，

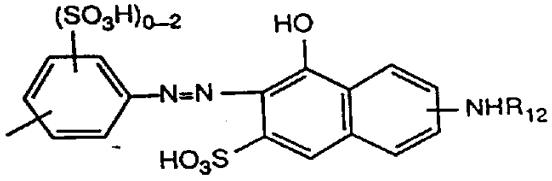


(2b),

其中 R_{10} 为 0 到 3 个选自 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基，

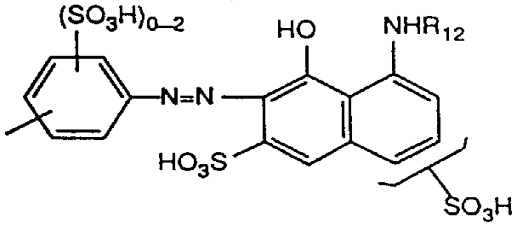


(2c),



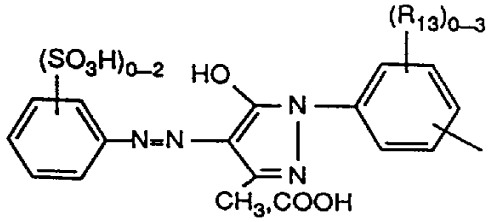
(2d),

其中 R_{12} 为 C_1-C_4 烷酰基，在苯环上被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、卤素或磺基取代或未取代的苯甲酰基，或被苯基氨基或 $N-C_1-C_4$ 烷基－N－苯基氨基取代或未取代的卤代三嗪基，其中每个苯基为未取代的或被磺基、羧基、甲基或甲氧基取代，



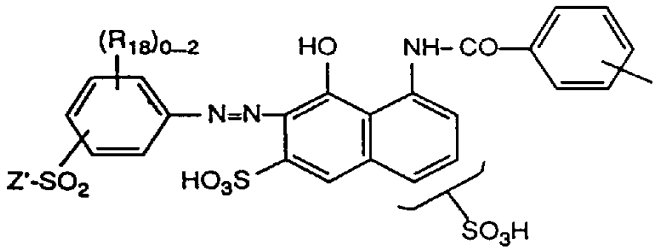
(2e),

其中 R_{12} 为 C_1-C_4 烷酰基，在苯环上被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、卤素或磺基取代或未取代的苯甲酰基，或被苯基氨基或 $N-C_1-C_4$ 烷基－N－苯基氨基取代或未取代的卤代三嗪基，其中每个苯基为未取代的或被磺基、羧基、甲基或甲氧基取代，



(2f),

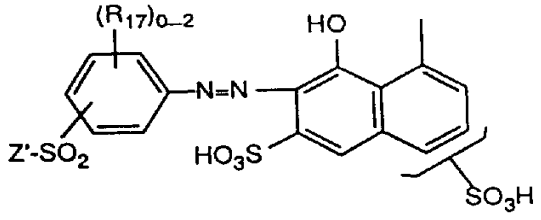
其中 R_{13} 为 0－3 个选自 C_1－C_4 烷基、C_1－C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基，



(2h),

其中 R_{18} 为 0－2 个选自 C_1－C_4 烷基、C_1－C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基；及 Z′ 为 β－硫酸根合乙基、β－硫代硫酸根合乙基、β－磷酸根合乙基、β－酰氧基乙基、β－卤代乙基或乙烯基，及

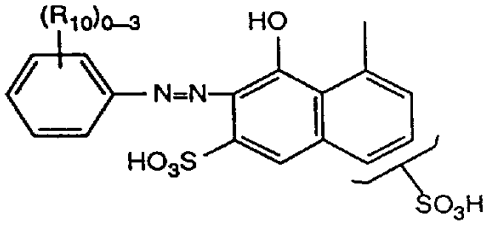
A_2 同以上 A_1 的定义或为下式基团



(2g),

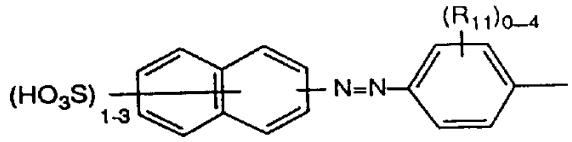
其中 R_{17} 为 0－2 个选自 C_1－C_4 烷基、C_1－C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基；Z′ 为 β－硫酸根合乙基、β－硫

代硫酸根合乙基、β－磷酸根合乙基、β－酰氧基乙基、β－卤代乙基或乙烯基，



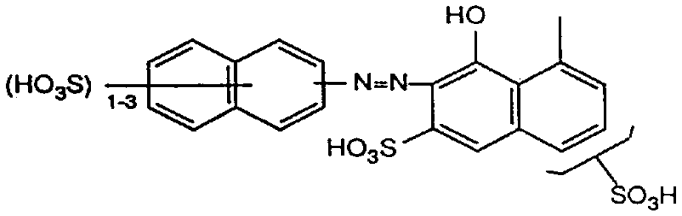
(2i),

其中 R_{10} 为 0 到 3 个选自 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基，

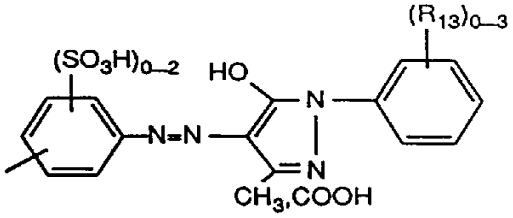


(2j),

其中 R_{11} 为 0 到 4 个选自卤素、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、氨基、乙酰氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基和磺基的相同或不同的取代基，

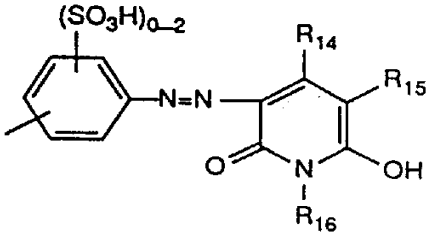


(2k),



(2l),

其中 R_{13} 为 0－3 个选自 C_1－C_4 烷基、C_1－C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基，



(2m),

其中 R_{14} 和 R_{16} 相互独立地为氢、C_1－C_4 烷基或苯基，R_{15} 为氢、氰基、氨基甲酰基或磺基甲基，

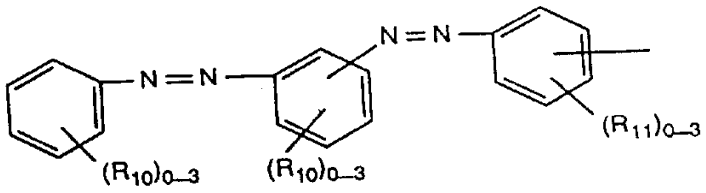
其中 A_1 和 A_2 的含义互不相同。

2. 根据根据权利要求 1 的活性染料，其中 R_1、R_2、R_3 和 R_4 相互独立地为氢、甲基或乙基。

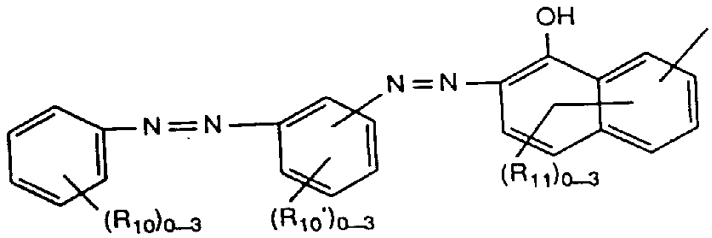
3. 根据权利要求 1 的活性染料，其中 B 为 C_2－C_6 亚烷基。

4. 根据权利要求 1 的活性染料，其中 A_1 和 A_2 为蒽醌、酞菁、甲臜或双偶氮染料基团或式(2a)到(2f)或(2h)的基团，并且 A_1 和 A_2 的含义互不相同。

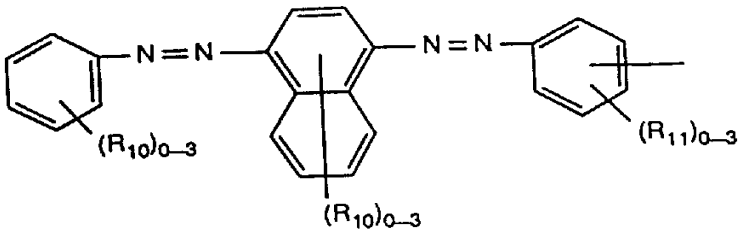
5. 根据权利要求 1 的活性染料，其中 A_1 和 A_2 为式(2a)到(2f)或(2h)的基团或以下的不同基团



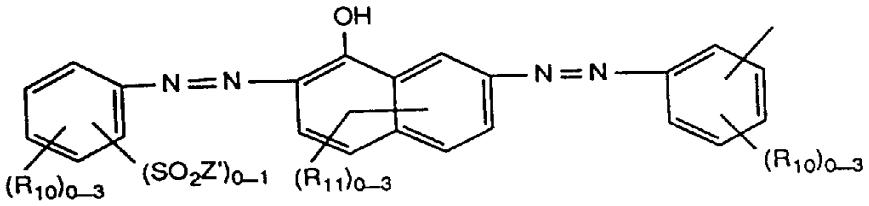
(9a),



(9b),



(9c),

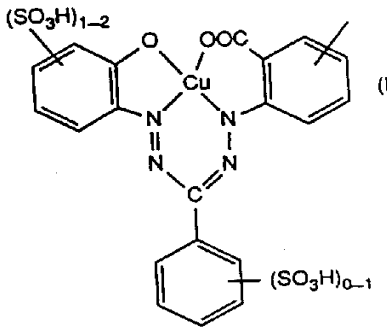


(9d),

其中 R_{10} 为 0－3 个相同或不同的选自 C_1－C_4 烷基、C_1－C_4 烷氧基、卤原子、羧基和磺基的取代基，R_{10}' 如 R_{10} 所定义，还可为 C_1－C_4 羟基烷氧基或 C_1－C_4 硫酸根合烷氧基，

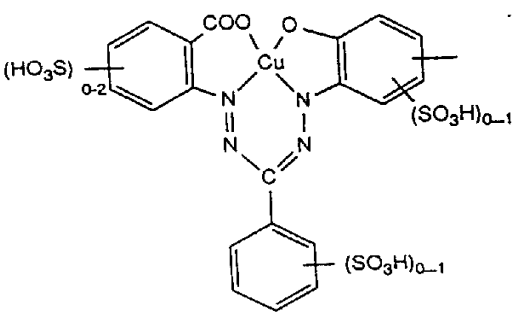
R_{11} 为 0－3 个相同或不同的选自卤原子、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、C_1－C_4 烷基、C_1－C_4 烷氧基、氨基、乙酰氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基和磺基的取代基，及

Z′ 为 β－硫酸根合乙基、β－硫代硫酸根合乙基、β－磷酸根合乙基、β－酰氧基乙基、β－卤代乙基或乙烯基，

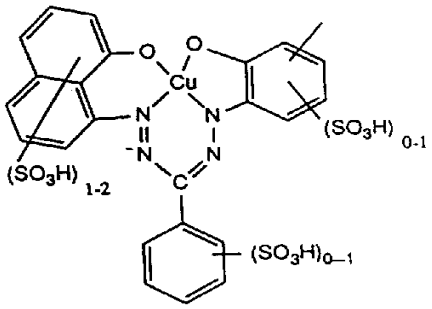


(9e)

或

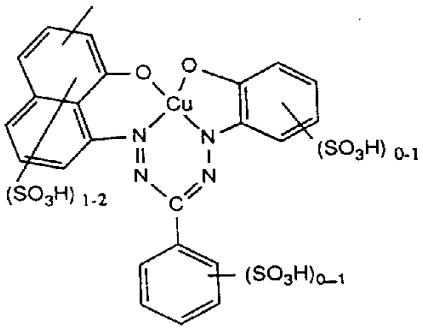


(9f) 或



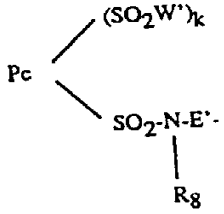
(9g)

或



(9h),

其中苯核不含其它取代基或还可被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基磺酰基、卤素或羧基取代，



(10),

其中 Pc 为金属酞菁基团；

W′ 为 -OH 和/或 $-NR_9R_9'$ ；

R_9 和 R_9' 相互独立地为氢或 C_1-C_4 烷基，其被羟基或磺基取代或不取代；

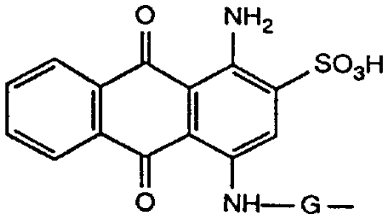
R_8 为氢或 C_1-C_4 烷基；

E′ 为被 C_1-C_4 烷基，卤素、羧基或磺基取代或未取代的亚苯基，

或 C_2 - C_6 亚烷基；及

k 为 1 到 3，

或



(12),

其中 G 为亚苯基、亚环己基、亚苯基亚甲基或 C_2 - C_6 亚烷基，且其中蒽醌核还可被磺基和苯基取代，G 可被 C_1 - C_4 烷基、C_1 - C_4 烷氧基、卤素、羧基或磺基取代。

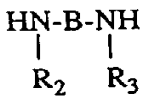
6. 根据权利要求 5 的活性染料，其中 A_1 为式(9a)到(9h)、(10)或(12)的基团，A_2 如权利要求 5 中所定义。

7. 根据权利要求 1 的活性染料，其中 A_1 和 A_2 基团中每个至少含一个磺基。

8. 权利要求 1 的活性染料的制备方法，其包括下式化合物

A_1 - $N(R_1)H$ (13a) 和 A_2 - $N(R_4)H$ (13b)

或相应的染料中间体、至少一种卤代三嗪化合物和一种式(14)的二胺



(14)

其中 A_1、A_2、R_1、R_2、R_3、R_4 和 B 如权利要求 1 中所定义，

以任何程序相互反应，或如果使用染料中间体，将生成的中间体

转化成想要的染料，及适当时进行进一步转化反应。

9. 权利要求 1－7 中任一项的活性染料用于含羟基或含氮纤维材料的染色或印花的用途。

10. 根据权利要求 9 的用途，其为纤维素纤维材料或天然或合成聚酰胺纤维材料的染色或印花的用途。

说　　明　　书

活性染料及其制备方法和用途

本发明涉及新的活性染料，它们的制备方法及其用于纤维材料染色或印花的用途。

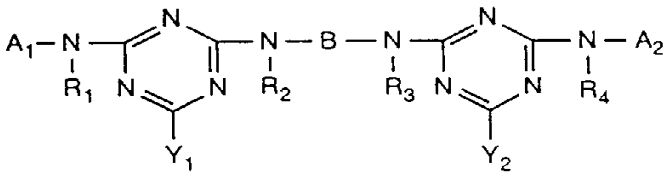
用活性染料染色的实施最近导致对染色质量和染色方法的效益要求更高。因而需要具有改进特性（特别是应用方面）的新的活性染料。

现在染色要求活性染料有足够的直接上染性同时非固着部分易于被洗掉。它们还应该有良好的着色率和高活性，特别应该产生高固色度的染色。已知染料不能达到所有这些特性要求。

所以本发明基于很大程度上具有以上表征特性的纤维材料染色和印花的新的改进的活性染料的发现。此新染料特别应该具有高固色率和高纤维—染料联结稳定性，另外没有固着在纤维上的部分应该易于洗掉。另外，它们还应当产生具有良好综合特性如耐光牢度和湿牢度的染色。

发现通过以下定义的活性染料很大程度上可以达到这个目的。

因而本发明涉及式(1)的活性染料



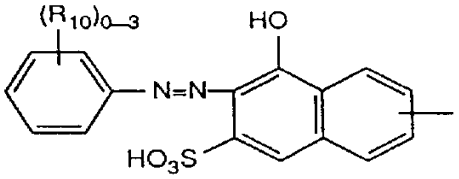
(1),

其中 R_1、R_2、R_3 和 R_4 相互独立，为氢或取代或未取代的 C_1—C_4 烷基，

B 为脂肪桥渡基团，

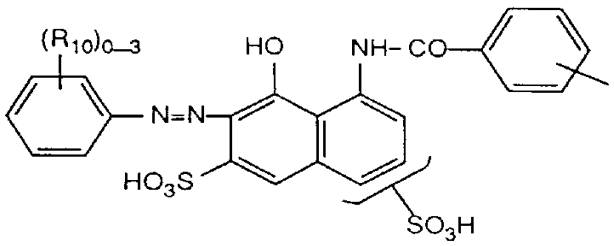
Y_1 和 Y_2 相互独立，为卤原子或羧基吡啶鎓盐，

A_1 为蒽醌、酞菁、二噁嗪、甲臜或双偶氮染料基团，或下式的基团：



(2a),

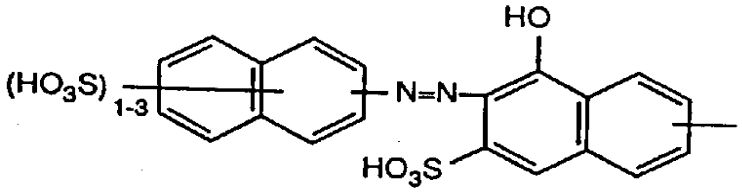
其中 R_{10} 为 0 到 3 个选自 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基，



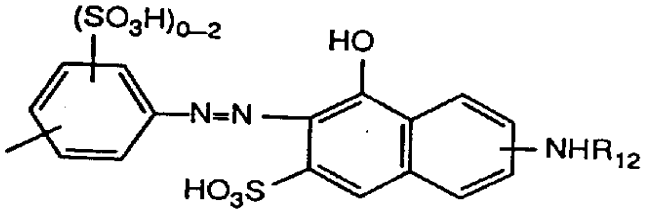
(2b),

其中 R_{10} 为 0 到 3 个选自 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤素、羧基和

磺基的相同或不同的取代基，

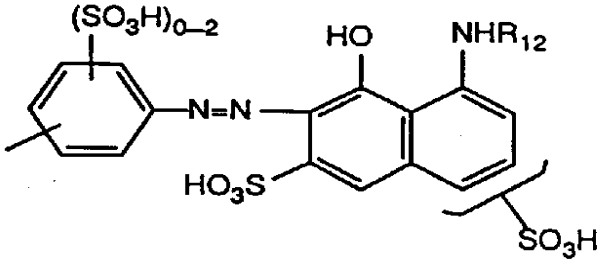


(2c),



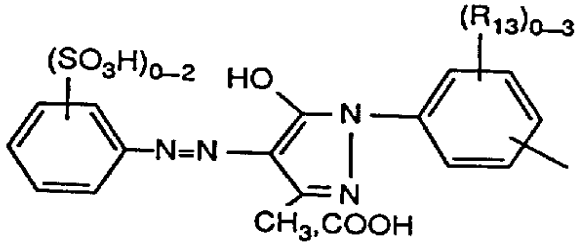
(2d),

其中 R_{12} 为 C_1—C_4 烷酰基、苯甲酰基或卤代三嗪基，其还可以进一步被取代，



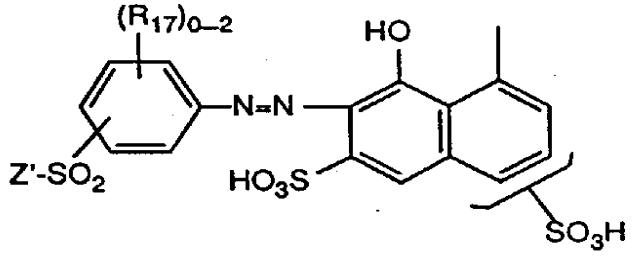
(2e),

R_{12} 为 C_1—C_4 烷酰基、苯甲酰基或卤代三嗪基，其还可以进一步被取代，



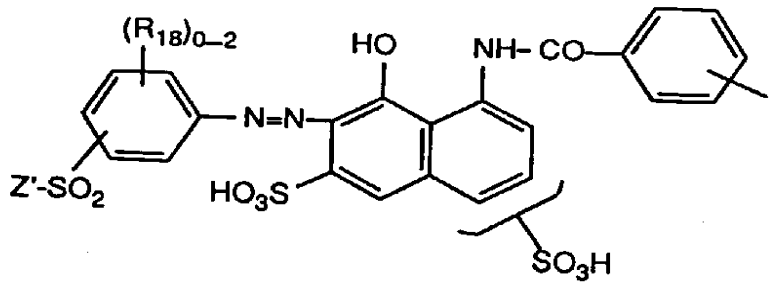
(2f),

其中 R_{13} 为 0—3 个选自 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基，



(2g),

其中 R_{17} 为 0—2 个选自 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基；Z' 为 β—硫酸根合乙基、β—硫代硫酸根合乙基、β—磷酸根合乙基、β—酰氧基乙基、β—卤代乙基或乙烯基，

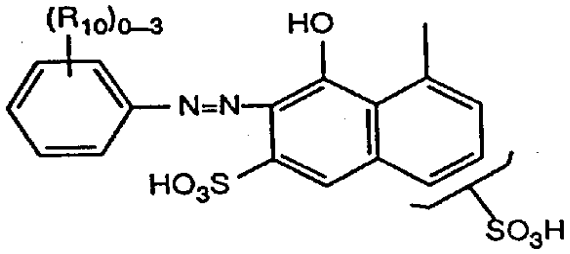


(2h),

其中 R_{18} 为 0—2 个选自 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基；及 Z' 为 β—硫的根合乙基、β—硫代硫酸根合乙基、β—磷酸根合乙基、β—酰氧基乙基、β—卤代乙基或乙

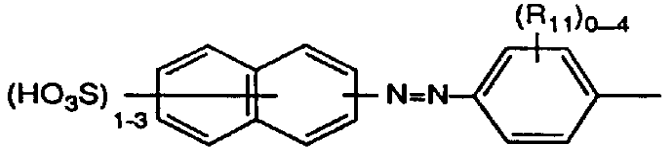
烯基，及

A_2 如同 A_1 的定义或为下式基团



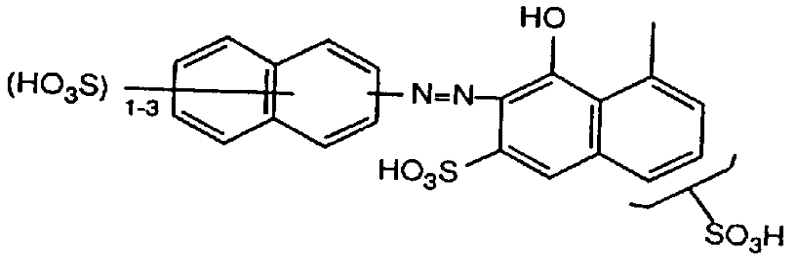
(2i),

其中 R_{10} 为 0 到 3 个选自 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基，

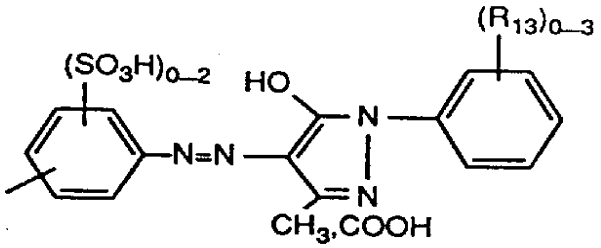


(2j),

其中 R_{11} 为 0 到 4 个选自卤素、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、氨基、乙酰氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基和磺基的相同或不同的取代基，

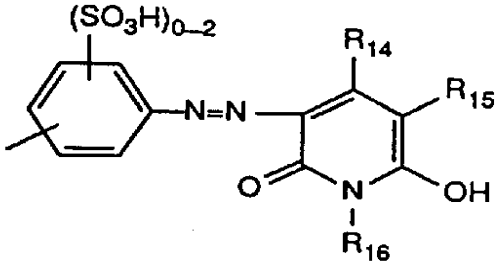


(2k),



(2l),

其中 R_{13} 为 0—3 个选自 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同的取代基，



(2m),

其中 R_{14} 和 R_{16} 相互独立地为氢、C_1—C_4 烷基或苯基，R_{15} 为氢、氰基、氨基甲酰基或磺基甲基，

其中 A_1 和 A_2 的含义互不相同。

式(1)的活性染料中的烷基 R_1、R_2、R_3 和 R_4 为直链或支链；烷基还可以被如卤原子、羟基、氰基、C_1—C_4 烷氧基、C_1—C_4 烷氧羰基、羧基、氨磺酰基、磺基或硫酸根合取代。R_1、R_2、R_3 和 R_4 的例子如下：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、羧甲基、β—羧乙基、β—羧丙基、甲氧羰基甲基、乙氧羰基甲基、β—甲氧乙基、β—乙氧乙基、β—甲氧丙基、β—氰乙基、γ—溴丙基、β—羟乙基、β—羟丁基、β—氰基乙基、磺基甲基、β—磺基乙基、氨基磺酰基甲基和

β—硫酸根合乙基。优选 R_1、R_2、R_3 和 R_4 各自独立地为氢，甲基或乙基，特别是氢。

式（1）的活性染料中脂肪桥渡基团 B 优选为 C_2—C_{12} 亚烷基，其中可插入—NH—、—$N(CH_3)$—和—O—中的 1、2 或 3 个基团，并可被羟基、磺基或硫酸根合取代或不取代。

式（1）的活性染料中桥渡基团 B 优选为 C_2—C_{12} 亚烷基，其可被 1、2 或 3 个—O—基团插入。

式(1)的活性染料中桥渡基团 B 特别优选 C_2—C_6 亚烷基，特别是式—$(CH_2)_{2-6}$—的基团，优选亚乙基或亚丙基。

式(1)活性染料中基团 Y_1 和 Y_2 相互独立，特别为氟或氯。

式（1）活性染料中 A_1 和 A_2 的蒽醌、酞菁、二噁嗪、甲臜或双偶氮染料基团可含有有机染料中结合于其碱性结构上的常规取代基。

A_1 和 A_2 基团中取代基的例子有：含 1—4 个碳原子的烷基，如甲基、乙基、丙基、异丙基或丁基；其中烷基还可以被如羟基、磺基或硫酸根合取代；含 1—4 个碳原子的烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基或丁氧基，其中烷基还可以被如羟基、磺基或硫酸根合取代；被 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、羧基或磺基取代或未取代的苯基；含 1—8 个碳原子的酰基氨基，特别是烷酰基氨基，如乙酰氨基或丙酰氨基；其苯环被 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤原子或磺基取代或不取代的苯甲酰氨基；其苯环被 C_1—C_4 烷基、C_1—

C_4 烷氧基、卤原子或磺基取代或不取代的苯基氨基；N,N—二—β—羟乙基氨基；N,N—二 β—硫酸根合乙基氨基；磺基苄基氨基；N,N—二磺基苄基氨基；在烷氧基团中含 1—4 个碳原子的烷氧羰基如甲氧羰基或乙氧羰基；含 1—4 个碳原子的烷基磺酰基，如甲基磺酰基或乙基磺酰基；三氟甲基；硝基；氨基；氰基；卤原子如氟、氯或溴；氨基甲酰基；其烷基含有 1—4 个碳原子的 N—烷基氨基甲酰基，如 N—甲基氨基甲酰基或 N—乙基氨基甲酰基；氨磺酰基；每个烷基中含 1—4 个碳原子的 N—烷基氨磺酰基或 N,N—二烷基氨磺酰基，如 N—甲基氨磺酰基、N—乙基氨磺酰基、N—丙基氨磺酰基、N—异丙基氨磺酰基或 N—丁基氨磺酰基，其中烷基还可被如羟基或磺基取代；N—(β—羟乙基)氨磺酰基；N,N—二—(β—羟乙基)氨磺酰基；被 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、羟基或磺基取代或不取代的 N—苯基氨磺酰基；脲基；羟基；羧基；磺基甲基或磺基和纤维反应活性基团。

A_1 和 A_2 优选每个含有至少一个磺基，特别是 1—4 个磺基，优选 1—3 个磺基。

式(1)的活性染料中 A_1 或 A_2 基团中的反应活性基团为，例如被可裂解掉的原子或可裂解掉的基团取代的烷酰基或烷磺酰基、被可裂解掉的原子或可裂解掉的基团取代的或未取代的链烯基酰基或链烯基磺酰基、或含乙烯基的链烯基酰基或链烯基磺酰基。以上提及的烷酰基、烷磺酰基和链烯基磺酰基一般含 2—8 个碳原子，链烯基

酰基一般含有3—8个碳原子。还有例如被可裂解掉的原子或可裂解掉的基团取代的4、5或6元碳环或杂环基团。例如杂环基团为含有连接于杂环基团上的可被裂解掉的至少一个取代基的杂环基团；特别是含有连结于如下列5或6元杂环上的至少一个反应活性取代基的杂环基团：吖嗪、二嗪、三嗪、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噻嗪、噁嗪或不对称或对称三嗪环，或含有一个或多个稠合芳香环的环系如喹啉、2,3—二氮杂萘、1,2—二氮杂萘、1,3—二氮杂萘、喹喔啉、吖啶、吩嗪和菲啶环系。

可裂解掉的原子和可裂解掉的基团除其它如卤原子如氟、氯或溴、铵外，还包括　、硫酸根合、硫代硫酸根合(*thiosulfato*)、磷酸根合(*phosphato*)、乙酰氧基、丙酰氧基、叠氮基、羧基吡啶鎓或氰硫基。

染料基团和纤维反应活性基团之间的桥渡基团，除直接键合外，还可为各种基团。例如桥渡基团为脂肪、芳香或杂环基；桥渡基团还可由各种这样的基团组成。桥渡基团一般至少含一个官能团，如羰基或氨基，其中氨基还可以被$C_1—C_4$烷基取代，$C_1—C_4$烷基被卤原子、羟基、氰基、$C_1—C_4$烷氧基、$C_1—C_4$烷氧羰基、羧基、氨基磺酰基、磺基或硫酸根合取代或未取代。脂肪基例如为含1—7个碳原子的亚烷基或其支链异构体。亚烷基的碳链可以被杂原子如氧原子插入。芳基如为苯基，其可被$C_1—C_4$烷基如甲基或乙基、$C_1—C_4$烷氧基如甲氧基或乙氧基、卤素如氟、溴或特别是氯、羧基或磺基取代。杂环基

如为哌嗪基。

反应活性基团的例子如下：乙烯磺酰基、β—氯乙基磺酰基、β—硫酸根合乙基磺酰式、β—乙酰氧基乙基磺酰基、磷酸根合乙基磺酰基、β—硫代硫酸根合乙基磺酸基、N—甲基—N—(β—磺基乙基磺酰基)氨基、丙烯酰基、单—、双—或三—氯丙烯酰基如—CO—CCl=CH_2、—CO—CH=CH—Cl、—CO—CCl=CH—CH_3；单—、双—或三—溴丙烯酰基，如—CO—CBr=CH_2、—CO—CH=CH—Br、—CO—CBr=CH—CH_3；和—CO—CCl=CH—COH、—CO—CH=CCl—COOH、—CO—CBr=CH—COOH、—CO—CH=CBr—COOH、—CO—CCl=CCl—COOH、—CO—CBr=CBr—COOH；丙烯酰基前体和丙烯酰基衍生物，如β—氯或β—溴丙酰基、3—苯磺酰基丙酰基、3—甲磺酰基丙酰基、2—氯—3—苯磺酰基丙酰基、2,3—二氯丙酰基、2,3—二溴丙酰基；和 2—氟—2—氯—3,3—二氟环丁烷—1—羰基、2,2,3,3—四氟环丁烷—1—羰基或—1—磺酰基、β—(2,2,3,3—四氟环丁—1—基)丙烯酰基、γ—或 β— 链 烯基或芳磺酰基—丙烯酰基，如 α—或 β—甲磺酰基丙烯酰基、氯乙酰基、溴乙酰基、4—(β—氯乙基磺酰基)丁酰基、4—乙烯磺酰基丁酰基、5—(β—氯乙基磺酰基)己酰基、6—乙烯磺酰基己酰基；和 4—氟—3—硝基苯甲酰基、4—氟—3—硝基苯磺酰基、4—氟—3—甲磺酰基苯甲酰基、4—氟—3—氰基苯甲酰基、2—氟—5—甲磺酰基苯甲酰基。

还可提及以下纤维反应活性基团的例子：单卤—或二卤—对称

三嗪基，如2,4—二氯三嗪—6—基、2—氨基—4—氯三嗪—6—基、2—烷基氨基—4—氯三嗪— 6—基如2—甲氨基—4—氯三嗪—6—基或2—乙氨基—或3—丙氨基—4—氯三嗪—6—基、2—β—羟乙基氨基—4—氯三嗪—6—基、2—二—β—羟乙基氨基—4—氯三嗪—6—基、和相应的半硫酸酯、2—二乙氨基—4—氯三嗪—6—基、2—吗啉代基或2—哌啶子基—4—氯三嗪—6—基、2—环己基氨基—4—氯三嗪—6—基、2—芳基氨基—和取代的芳基氨基—4—氯三嗪—6—基如2—苯基氨基—4—氯三嗪—6—基、2—(*o*—,*m*—或*p*—羧基—或磺基苯基)氨基—4—氯三嗪—6—基、2—烷氧基—4—氯三嗪—6—基如2—甲氧基—或乙氧基—4—氯三嗪—6—基、2—(苯磺酰基甲氧基)—4—氯三嗪—6—基、2—芳氧基和取代芳氧基—4—氯三嗪—6—基如2—苯氧基—4—氯三嗪—6—基、2—(*p*—磺基苯)氧基—4—氯三嗪—6—基、2—(*o*—,*m*—或*p*—甲基或甲氧基苯)氧基—4—氯三嗪—6—基、2—烷基巯基—或2—芳基巯基—或2—(取代芳基)巯基—4—氯三嗪—6—式如2—β—羟乙基巯基—4—氯三嗪—6—基、2—苯基巯基—4—氯三嗪—6—基、3—(4′—甲基苯基)巯基—4—氯三嗪—6—基、2—(2′,4′—二硝基苯基)巯基—4—氯三嗪—6—基、2—甲基—4—氯三嗪—6—基、2—苯基—4—氯三嗪—6—基、2,4—二氟三嗪—6—基、被氨基、烷基氨基、芳烷基氨基或芳氨基取代的单氟三嗪基，其中烷基特别为取代或未取代的C_1—C_4烷基，芳烷基特别为取代或未取代的苯基—C_1—C_4烷基及芳基特别为被磺

基、C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、羧基、酰氨基和卤原子如氟、氯或溴取代或未取代的苯基或萘基，如 2—氨基—4—氟三嗪—6—基、2—甲氨基—4—氟三嗪—6—基、2—乙氨基—4—氟三嗪—6—基、2—异丙基氨基—4—氟三嗪—6—基、2—二甲氨基—4—氟三嗪—6—基、2—二乙氨基—4—氟三嗪—6—基、2—β—甲氧基乙基氨基—4—氟三嗪—6—基、2—β—羟乙基氨基—4—氟三嗪—6—基、2—二(β—羟乙基氨基)—4—氟三嗪—6—基、2—β—磺基乙氨基—4—氟三嗪—6—基、2—β—磺基乙基甲氨基—4—氟三嗪—6—基、2—羧甲氨基—4—氟三嗪—6—基、2—β—氰基乙氨基—4—氟三嗪—6—基、2—苯氨基—4—氟三嗪—6—基、2—β—苯乙基氨基—4—氟三嗪—6—基、2—苄基甲氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(2′—，3′—或 4′—磺基苄基)氨基—4—氟三嗪—6—基，2—环己基氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(*o*—，*m*—或 *p*—甲基苯基氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(*o*—，*m*—或 *p*—磺基苯基)氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(2′，5′—二磺基苯基) 氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(*o*—，*m*—或 *p*—氯苯基) 氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(*o*—，*m*—或 *p*—甲氧苯基)—4—氟三嗪—6—基，2—(2′—甲基—4′—磺基苯基)氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(2′—甲基—5′—磺基苯基) 氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(2′—氯—4—磺基苯基)氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(2′—氯—5′—磺基苯基)氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(2′—甲氧基—4′—磺基苯基)氨基—4—氟三嗪—6—基、2—(*o*—，*m*—或 *p*—羧基苯

基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－（2′，4′－二磺基苯基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－（3′，5′－二磺基苯基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－（2′－羧基－4－磺基苯基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－（2′－羧基－4－磺基苯基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－（6′－磺基萘－2′－基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－（4′，8′－二磺基萘－2′－基）氨基－4－氟三嗪－6－基，2－（6′，8′－二磺基萘－2′－基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－（*N*－甲基苯基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－（*N*－乙基苯基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－（*N*－β－羟乙基苯基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－（*N*－异丙基苯基）氨基－4－氟三嗪－6－基、2－吗啉代基－4－氟三嗪－6－基、2－哌啶子基－4－氟三嗪－6－基、2－（4′、6′、8′－三磺基萘－2′－基）－4－氟三嗪－6－基、2－（3′，6′，8′－三磺基萘－2′－基－4－氟三嗪－6－基、2－（3′、6′－二磺基萘－1′－基）－4－氟三嗪－6－基、单－、双－或三卤嘧啶基如2，4－二氯嘧啶－6－基、2，4，5－三氯嘧啶－6－基、2，4－二氯－5－硝基或－5－甲基－或－5－羧甲基－或－5－羧基－或5－氰基－或5－乙烯基－或－5－磺基－或－5－单－、－二－或三氯甲基－或－5－烷氧羰基嘧啶－6－基、2，6－二氯嘧啶－4－羧基、2，4－二氯嘧啶－5－羧基、2－氯－4－甲基嘧啶－5－羧基、2－甲基－4－氯嘧啶－5－羧基、2－甲硫基－4－氟嘧啶－5－羧基、6－甲基－2，4－二氯嘧啶－5－羧基、2，4，6－三氯嘧啶－5－羧基、2，4－二氯嘧啶－5－磺酰基、2－氯喹喔啉－3－羧基、2－或3－单氯喹喔啉

—6—羰基、2—或 3—单氟喹喔啉—6—磺酰基、2,3—二氟喹喔啉—6—羰基、2,3—二氟喹喔啉—6—磺酰基、1,4—二氧—2,3—二氮杂萘—6—磺酰基或—6—羰基、2,4—二氟喹唑啉—7—或—6—磺酰基或—羰基、2—,或 3—或 4—(4′,5′—二氟—6′—哒嗪—1′—基)苯磺酰基或—羰基、β—(4′,5′—二氟—6′—哒嗪—1′—基)乙基羰基、*N*—甲基—*N*—(2,4—二氟三嗪—6—基)氨基甲酰基、*N*—甲基—*N*—(2—甲氨基—4—氟三嗪—6—基)氨基甲酰基、*N*—甲基—*N*—(2—二甲氨基—4—氟三嗪—6—基)氨基甲酰基、*N*—甲基或 *N*—乙基—*N*—(2,4—二氟三嗪—6—基)氨基乙酰基、*N*—甲基—*N*—(2,3—二氟喹喔啉—6—磺酰基)氨基乙酰基、*N*—甲基—*N*—(2,3—二氟喹喔啉—6—羰基)氨基乙酰基、和以上提及的氟取代杂环基的溴和氟衍生物,这些基团　例如，2—氟—4—嘧啶基、2,6—二氟—4—嘧啶基、2,6—二氟—5—氯—4—嘧啶基、2—氟—5,6—二氯—4—嘧啶基、2,6—二氟—5—甲基—4—嘧啶基、2,5—二氟—6—甲基—4—嘧啶基、2—氟—5—甲基—6—氯—4—嘧啶基、2—氟—5—硝基—6—氯—4—嘧啶基、5—溴—2—氟—4—嘧啶基、2—氟—5—氰基—4—嘧啶基、2—氟—5—甲基—4—嘧啶基、2,5,6—三氟—4—嘧啶基、5—氯—6—氯甲基—2—氟—4—嘧啶基、2,6—二氟—5—溴—4—嘧啶基、2—氟—5—溴—6—甲基—4—嘧啶基、2—氟—5—溴—6—氯甲基—4—嘧啶基、2,6—二氟—5—氯甲基—4—嘧啶基、2,6—二氟—5—硝基—4—嘧啶基、2—氟—6—甲基—4—嘧啶基、2—氟—5—

氯—6—甲基—4—嘧啶基、2—氟—5—氯—4—嘧啶基、2—氟—6—氯—4—嘧啶基、6—三氟甲基—5—氯—2—氟—4—嘧啶基、6—三氟甲基—2—氟—4—嘧啶基、2—氟—5—硝基—4—嘧啶基、2—氟—5—三氟甲基—4—嘧啶基、2—氟—5 —苯基—或—5—甲磺酰基—4—嘧啶基、2—氟—5—羧酰氨基—4—嘧啶基、2—氟—5—甲氧羰基—4—嘧啶基、2—氟—5—溴—6—三氟甲基—4—嘧啶基、2—氟—6—羧酸氨基—4—嘧啶基、2—氟—6—甲氧羰基—4—嘧啶基、2—氟—6—苯基—4—嘧啶基、2—氟—6—氰基—4—嘧啶基、2,6—二氟—5—甲磺酰基—4—嘧啶基、2—氟—5—磺酰氨基—4—嘧啶基、2—氟—5—氯—6—甲氧羰基—4—嘧啶基、2,6—二氟—5—三氟甲基—4—嘧啶基、6—氟—5—氯嘧啶—4—基、6—氟—5—三氟甲基嘧啶—4—基、6—氟—2—甲基嘧啶—4—基、6—氟—5—氯—2—甲基嘧啶—4—基、5,6—二氟嘧啶—4—基、6—氟—5—氯—2—三氟甲基嘧啶—4—基、6—氟—2—苯基嘧啶—4—基、6—氟—5—氰基嘧啶—4—基、6—氟—5—硝基嘧啶—4—基、6—氟—5—甲磺酰基嘧啶—4—基、6—氟—5—苯磺酰基嘧啶—4—基，含有磺酰基的三嗪基，如2,4—双(苯磺酰基)三嗪—6—基、2—(3′—羧基苯基)磺酰基—4—氯三嗪—6—基、2—(3′—磺基苯基)磺酰基—4—氯三嗪—6—基、2,4—双(3′—羧基苯基磺酰基)三嗪—6—基；含磺酰基的嘧啶环，如2—羧甲基磺酰基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—6—甲基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—6—乙基嘧啶—4—基、2—苯磺酰基—5—氯—6—甲

基嘧啶—4—基、2,6—双—甲磺酰基嘧啶—4—基、2,6—双—甲磺酰基—5—氯嘧啶—4—基、2,4—双—甲磺酰基嘧啶—5—磺酰基、2—甲磺酰基嘧啶—4—基、2—苯磺酰基嘧啶—4—基、2—三氟甲基磺酰基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—5—氯—6—甲基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—5—溴—6—甲基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—5—氯—6—乙基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—5—氯— 6—氯甲基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—4—氯—6—甲基嘧啶—5—磺酰基、2—甲磺酰基—5—硝基—6—甲基嘧啶—4—基、2,5,6—三—甲磺酰基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—5,6—二甲基吡啶—4—基、2—乙磺酰基—5—氯—6—甲基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—6—氯—嘧啶—4—基、2,6—双—甲磺酰基—5—氯嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—6—羰基—嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—5—磺基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—6—甲氧羰基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—5—羰基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—5—氰基—6—甲氧基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—5—氯嘧啶—4—基、2—磺基乙磺酰基—6—甲基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—5—溴嘧啶—4—基、2—苯磺酰基—5—氯嘧啶—4—基、2—羧甲基磺酰基— 5—氯—6—甲基嘧啶—4—基、2—甲磺酰基—6—氯嘧啶—4—和—5—羰基、2,6—双(甲磺酰基)嘧啶—4—和—5—羰基、2—乙磺酰基—6—氯嘧啶—5—羰基、2,4—双(甲磺酰基)嘧啶—5—磺酰基、2—甲磺酰基—4—氯—6—甲基嘧啶—5—磺酰基或羰基,含铵的三嗪环如三甲基铵—4—苯基氨基—或 4—(o—,m—或 p—磺基

苯基）氨基三嗪—6—基、2—（1，1—二甲基肼）—4—苯基氨基或—4—（*o*—，*m*—或 *p*—磺基苯基）氨基三嗪—6—基、2—（2—异亚丙基—1，1—二甲基）肼—4—苯基氨基—或—4—（*o*—，*m*—或 *p*—磺基苯基）氨基三嗪—6—基、2—*N*—氨基吡咯啉酮或 2—氨基哌啶酮—4—苯基氨基—或—4—（*o*—，*m*—或 *p*—磺基苯基）氨基三嗪—6—基、2—*N*—氨基吡咯啉酮或 2—*N*—氨基哌啶酮—4—苯基氨基—或—4—（*o*—，*m*—或 *p*—磺基苯基）氨基三嗪—6—基，还有在 2—位通过氮键四价键合有 1，4—双—氮杂双环〔2，2，2〕辛烷或 1，2—双—氮杂双环〔0，3，3〕辛烷的 4—苯基氨基—或 4—（磺基苯基氨基）三嗪—6—基、2—吡啶酮—4—苯基氨基—或 4—（*o*—，*m*—或 *p*—磺基苯基）氨基三嗪 —6—基和相应的 2—酮三嗪—6—基，其 4—位被烷基氨基如甲基氨基、乙基氨基或 *β*—羟乙基氨基、或烷氧基如甲氧基、或烷氧基、或苄氧基如苯氧基或磺基苯氧基取代；2—氯苯并噻唑—5—或—6—羰基或—5—或—6—磺酰基、2—芳磺酰基—或—烷磺酰基苯并噻唑—5—或—6—羰基或—5—或—6—磺酰基如 2—甲硫磺酰基—或 2—乙氧磺酰基苯并噻唑—5—或—6—磺酰基或羰基、2—苯磺酰基苯并噻唑—5—或—6—磺酰基或羰基和相应的其稠合 苯环上含有磺基的 2—磺基苯并噻唑—5—或—6—羰基或—磺酰基衍生物，2—氯苯并恶唑—5—或—6—羰基或磺酰基、2—氯苯并咪唑—5—或—6—羰基或磺酰基、2—氯—1—甲基苯并咪唑—5—或—6—羰基或磺酰基、2—氯—4—甲基—1，3—噻唑—5—羰基或—4—或—

5—磺酰基、4—氯—或 4—硝基喹啉—5—羰基的 N—氧化物，或 5—氯—2,6—二氟—1,3—二氰基苯基、2,4—二硝基—1，3,5—三氰基苯基、2,4,5—三氟—1,3—二氰基苯基，2,4—二氯—5—甲磺酰基嘧啶—6—基、2,4—二氯—5—乙磺酰基嘧啶—6—基、2—氟—5—甲磺酰基—6′—(2′—磺基苯基氨基)嘧啶—4—基和 2,5—二氯—6—甲磺酰基嘧啶—4—基。

一组适当的反应活性基团包括下式基团

$$-SO_2-Z \qquad (3a),$$

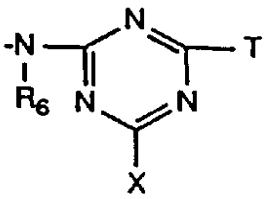
$$-W-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{alk}}-SO_2-Z \qquad (3b),$$

$$-W-alk-E-alk'-SO_2-Z \qquad (3c),$$

$$-alk-W-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{alk'}}-SO_2-Z \qquad (3d),$$

$$-O-alk-W-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{alk'}}-SO_2-Z \qquad (3e),$$

$$-W-arylene-\underset{\displaystyle R_5}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{alk}}-SO_2-Z \qquad (3f) 和$$



(4),

其中 W 为式 $-SO_2-NR_5-$、$-CONR_5-$ 或 $-NR_5CO-$，R_5 为氢、被羟基、磺基、硫酸根合、羧基或氰基或式 $-alk(R)-SO_2-Z$ 基团取代或未取代的 C_1-C_4 烷基，R 为氢、羟基、磺基、硫酸根合、羧基、氰基、卤素、C_1-C_4 烷氧羰基、C_1-C_4 烷酰氧基、氨基甲酰基或 $-SO_2-Z$，

Z 为 $-CH=CH_2$ 或 $-CH_2-CH_2-Y$，

Y 为离去基团，

E 为 $-O-$ 或 $-NR_7$，

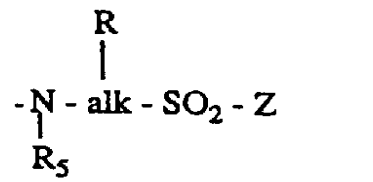
R_7 为氢或 C_1-C_4 烷基，

alk 和 Alk' 相互独立地为 C_1-C_6 亚烷基，

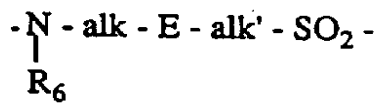
$arylene$（亚芳基）为被磺基、羧基、C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基或卤素取代或未取代的亚苯基或亚萘基，R_6 为氢或被羧基、氰基、羟基、磺基或硫酸根合取代或未取代的 C_1-C_4 烷基，

X 为可被作为阴离子裂解掉的基团，

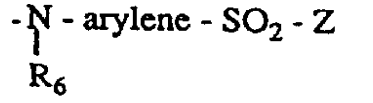
T 为下式基团



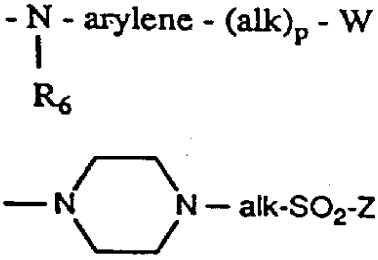
(5a),



(5b),



(5c),



(5d) 或

(5e)

其中 R、R_5、R_6、E、W、Z、*alk*、*alk'* 和 *arylene* 如上所定义，p 为 0 或 1。

适当的离去基团 Y 为例如 -Cl, -Br, -F, $-OSO_3H$, $-SSO_3H$, $-OCO-CH_3$, $-OPO_3H_2$, $-OCO-CCl_3$, $-OCO-CHCl_2$, $-OCO-CH_2Cl$, $-OSO_2-C_1-C_4$alkyl, $-OSO_2-N(C_1-C_4alkyl)_2$ or $-OCO-C_6H_5$.

Y 优选为式 $-Cl$、OSO_3H、$-SSO_3H$、$-OCO-CH_3$、$-OCO-C_6H_5$ 或 $-OPO_3H_2$，特别是 $-OSO_3H$ 的基团。

alk 和 *alk'* 相互独立地为如亚甲基、亚乙基、1,3—亚丙基、1,4—亚丁基、1,5—亚戊基或 1,6—亚己基或其支链异构体。

alk 和 *alk'* 优选为 C_1-C_4 亚烷基，特别优选亚乙基。

R 优选为氢或 $-SO_2-Z$，其中 Z 如上所定义。R 特别优选氢。

R_5 优选为氢、C_1-C_4 烷基或 $-alk-SO_2-Z$ 基团，其中 *alk* 和 Z 均如上所定义。R_5 特别优选氢或 C_1-C_4 烷基，特别是氢。

R_6 优选为氢或 C_1-C_4 烷基，特别优选氢。

arylene 优选为 1,3—或 1,4—亚苯基，其被如磺基、甲基、甲氧基或羧基取代或未取代。

E 优选为 $-NH-$，特别优选 $-O-$。

W 优选式$-CONH-$或$-NHCO-$的基团。

X 为例如氟、氯、溴、磺基、C_1-C_4 烷基磺酰基或苯磺酰基，优选氟或氯。

其它有关反应活性基团为式(3)的基团，其中 T 为可被作为阴离子裂解掉的基团或为非反应活性取代基。

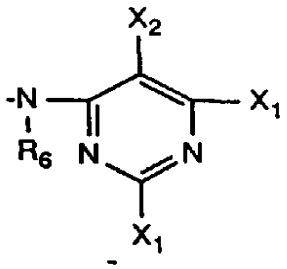
可被作为阴离子裂解掉的基团 T 例如为氟、氯、溴、磺基、C_1-C_4 烷磺酰基或苯磺酰基，优选氟或氯。

非反应活性取代基 T 可为例如羟基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷硫基、氨基、$N-C_1-C_4$ 烷基氨基或 $N,N-二-C_1-C_4$ 烷基氨基，其中烷基被例如磺基、硫酸根合、羟基、羧基或苯基、环己基氨基、吗啉代基或 $N-C_1-C_4$ 烷基$-N-$苯基氨基或苯基氨基或萘基氨基取代或未取代，其中苯基或萘基被例如 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、羧基、磺基或卤素取代或未取代。

适当的非反应活性取代基 T 的例子有氨基、甲氨基、乙氨基、β—羟基乙氨基、$N,N-二-\beta-$羟基乙氨基、$\beta-$磺基乙氨基、环己基氨基、吗啉代基、$o-,m-$或 $p-$氯苯基氨基、$o-,m-$或 $p-$甲基苯基氨基、$o-$，$m-$或 $p-$甲氧基苯氨基、$o-$、$m-$或 $p-$磺基苯基氨基、二磺基苯基氨基、$o-$羧基苯基氨基、1—或2—萘氨基、1—磺基—2—萘氨基、4,8—二磺基—2—萘氨基、$N-$乙基$-N-$苯基氨基、$N-$甲基$-N-$苯基氨基、甲氧基、乙氧基、正—或异丙氧基和羟基。

非反应活性取代基 T 优选为氨基、$N-C_1-C_4$ 烷基氨基，其中烷基部分中未取代或被羟基、硫酸根合或磺基、吗啉代基、苯基氨基或 $N-C_1-C_4$ 烷基—N—苯基氨基取代，其中每个苯基被磺基、羧基、甲基或甲氧基取代或未取代。特别优选苯基氨基或 $N-C_1-C_4$ 烷基—N—苯基氨基，其中每个苯基被磺基、羧基、甲基或甲氧基取代或未取代。

其它有关反应活性基团为嘧啶或喹喔啉基，每种至少有一个能被作为阴离子裂解掉的基团。例如 2,3—二氯喹喔啉—6—羰基氨基、2,4—二氯嘧啶—5—羰基氨基和式(6)的基团



(6),

其中一个 X_1 为可被作为阴离子裂解掉的基团，另一个 X_1 与非反应活性取代基 T 的定义和优选相同，或为式(5a)到(5e)的基团或为可被作为阴离子裂解掉的基团，

X_2 为电负性取代基，及

R_6 独立地为如同式(3)下的定义。

可被作为阴离子裂解掉的基团 X_1 优选为氟或氯。适合的 X_2 基团的例子有硝基、氰基、C_1-C_4 烷磺酰基、羧基、氯、羟基、C_1-C_4 烷氧磺酰基、C_1-C_4 烷基亚硫酰基、C_1-C_4 烷氧羰基或 C_1-C_4 烷酰

基，其中 X_2 优选氯、氟基和甲磺酰基。

特别优选的反应活性基团为式(3a)的基团，其中 Z 如上所定义及优选，特别是其中 Z 为乙烯基或 β—硫酸根合乙基，和式(4)的基团，其中 T、X 和 R_6 如上所定义和优选。这里 T 特别优选非反应活性基团，特别是苯基氨基或 $N—C_1—C_4$ 烷基—N—苯基氨基，其中每个苯基被磺基、羧基、甲基或甲氧基取代或不取代。这里 X 特别优选氟和氯。R_6 在这里特别优选氢、甲基或乙基，特别是氢。特别优选式(3a)的基团作为反应活性基团。

式(2d)和(2e)基团中的取代基 $—NHR_{12}$，作为卤代三嗪基氨基还可以被进一步取代，它优选为其中 R_6 为氢的式(4)基团；R_4 基团的优选同上。

式(2g)和(2h)中的基团 Z′ 优选为 β—硫酸根合乙基、β—卤代乙基或乙烯基，特别是 β—硫酸根合乙基或乙烯基，优选 β—硫酸根合乙基。

A_1 和 A_2 基团优选不含反应活性基团。

双偶氮基团特别如下述基团：

下式的双偶氮染料基团

D_1-N=N-M-N=N-K-
-D_1-N=N-M-N=N-K (7) 或 (8).

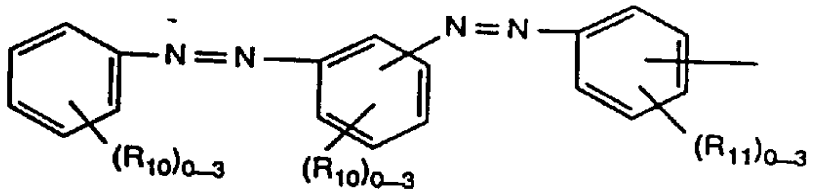
这些式中 D_1 为苯或萘系列的双偶氮部分基团，

M 为苯或萘系列的中间部分基团，

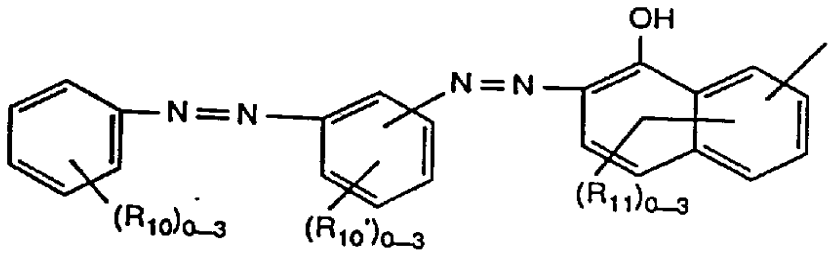
K 为苯、萘、吡唑啉酮、6—羟基—2—吡啶酮或乙酰乙酸芳酰胺系列的联接部分的基团，

其中 D_1、M 和 K 带有偶氮染料中的常规取代基，例如上述定义的取代基。这些取代基特别是被羟基、磺基或硫酸根合取代或不取代的 C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基、氯、羧基、磺基、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基、C_2—C_4 烷酰氨基、其苯环被 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤素或磺基取代或不取代的苯甲酰基氨基、被 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤素、羧基或磺基取代或不取代的苯基、和纤维反应活性基团，其中纤维反应活性基团如上所定义和优选。

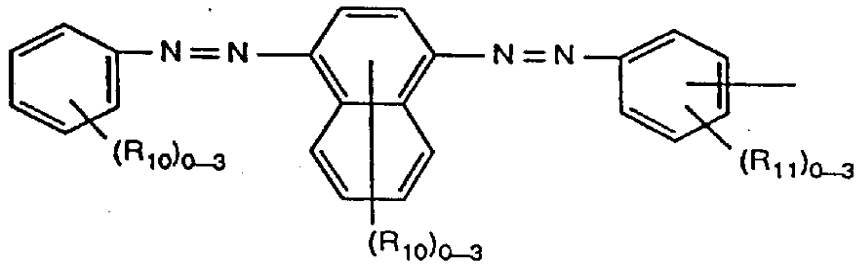
特别优选的双偶氮染料基团如下：



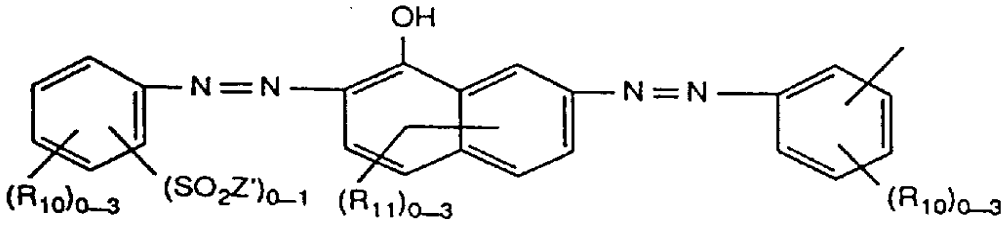
(9a) 或



(9b) 或



(9c) 或



(9d),

其中 R_{10} 为 0—3 个相同或不同的选自 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、羧基和磺基的取代基，R_{10}' 如 R_{10} 所定义，还可为 C_1—C_4 羟基烷氧基或 C_1—C_4 硫酸根合烷氧基，

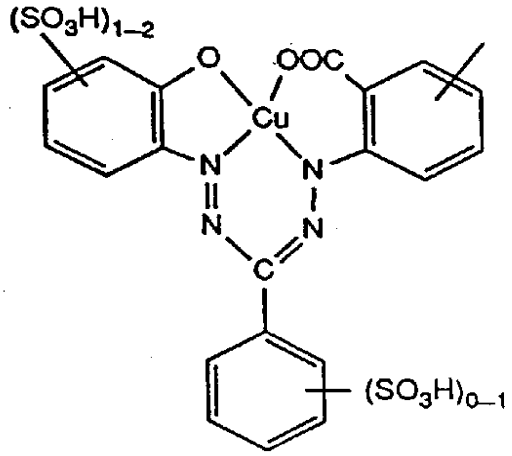
R_{11} 为 0—3 个相同或不同的选自卤原子、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、氨基、乙酰氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基和磺基的取代基，及

Z' 为 β—硫酸根合乙基、β—硫代硫酸根合乙基、β—磷酸根合乙基、β—酰氧基乙基、β—卤代乙基或乙烯基。

进一步作为苯环或萘环上的取代基，式(9*a*)到(9*d*)的基团还可含有式 $-SO_2Z'$ 的基团，其中 Z' 为 β—硫酸根合乙基、β—硫代硫酸根合乙基、β—磷酸根合乙基、β—酰氧乙基、β—卤代乙基或乙烯基。

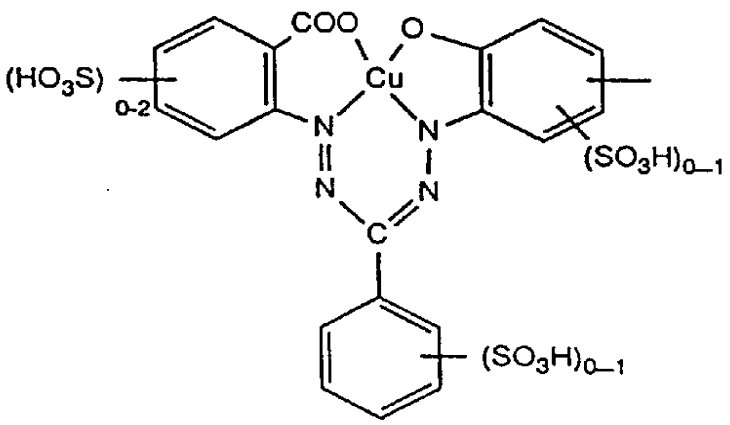
Z′优选为β—硫酸根合乙基或乙烯基，特别是乙烯基。

甲腈染料基团优选为以下的染料基团。

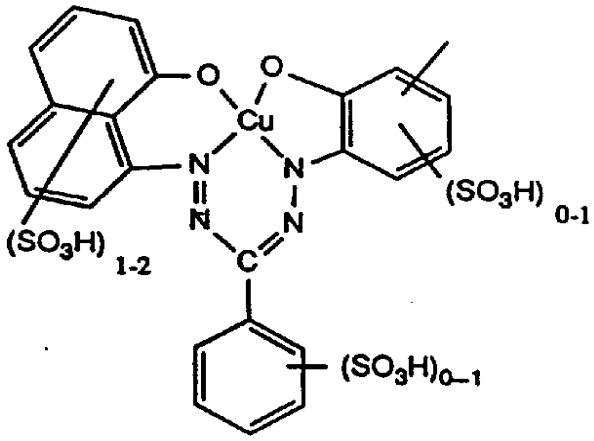


(9e)

或

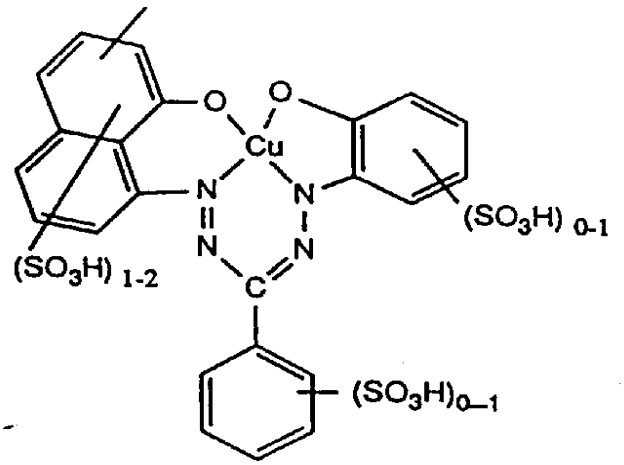


(9f) 或



(9g)

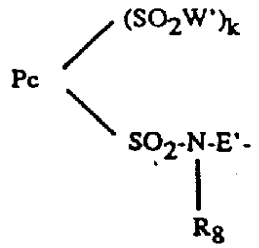
或



(9h),

其中苯核不含其它取代基或还可被 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、C_1—C_4 烷基磺酰基、卤素或羧基取代。

酞菁染料基团优选式(10)的基团



(10),

其中 Pc 为金属酞菁基团，特别是铜酞菁基团或镍酞菁基团；

W' 为 $-OH$ 和/或 $-NR_9R_9'$；

R_9 和 R_9' 相互独立地为氢或 C_1-C_4 烷基，其被羟基或磺基取代或未取代；

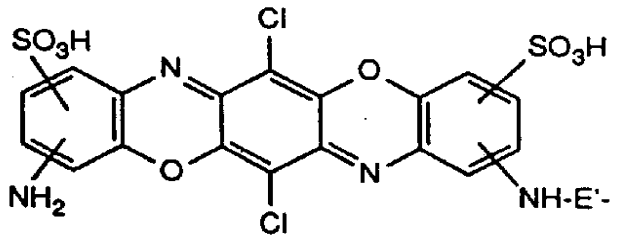
R_8 为氢或 C_1-C_4 烷基；

E' 为被 C_1-C_4 烷基，卤素、羧基或磺基取代或未取代的亚苯基，或 C_2-C_6 亚烷基；及

k 为 1 到 3

R_9 和 R_9' 优选为氢。E' 优选为被 C_1-C_4 烷基、卤素、羧基或磺基取代或未以代的亚苯基。

二噁嗪染料基团优选为式(11)的基团，

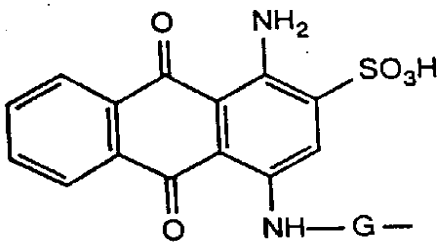


(11),

其中 E' 为被 C_1-C_4 烷基、卤素、羧基或磺基取代或未取代的亚苯基，或 C_2-C_6 亚烷基，及

式(11)的外部苯环不含其它取代基或还可被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、乙酰氨基、硝基、卤素、羧基、磺基或 $-SO_2-Z'$ 取代，其中 Z' 为 β—硫酸根合乙基、β—硫代硫酸根合乙基、β—磷酸根合乙基、β—酰氧乙基、β—卤代乙基或乙烯基。

蒽醌染料基团优选式(12)的基团，



(12),

其中 G 为亚苯基、亚环己基、亚苯基亚甲基或 C_2-C_6 亚烷基，且其中蒽醌核核还可被磺基和苯基取代，G 可被 C_2-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、卤素、羧基或磺基取代，此染料优选含有至少 2 个磺基。G 优选为被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、卤素、羧基或磺基取代或未取代的苯基。

A_1 优选式(2a) 到(2h)、(9a)到(9h)、(10)、(11)或(12)的基团，特别是式(9a)到(9h)、(10)、(11)或(12)的基团。

A_1 和 A_2 特别优选蒽醌、酞菁、二噁嗪、甲臜或双偶氮染料基团或式(2a)到(2h)的基团，其中 A_1 和 A_2 的含义互不相同。特别是 A_1 和 A_2 为式(2a)到(2h)、(9a)到(9h)、(10)、(11)或(12)的不同基团。

非常重要的式(1)活性染料为其中 A_1 为式(9a)到(9h)、(10)、

(11) 或(12)的基团及 A_2 为式(2a)到(2h)、(9a)到(9h)、(10)、(11)或(12)基团的式(1)活性染料。

这是式(1)活性染料中基团 Y_1、Y_2、R_1、R_2、R_3、R_4 和 B 的是义和优选同上述。

非常重要的式(1)反应活性染料中

Y_1 和 Y_2 独立地为氟或氯，

R_1、R_2、R_3 和 R_4 独立地为氢、甲基或乙基，特别是氢，

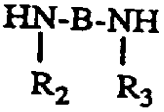
B 为 C_2—C_{12} 的亚烷基，其中可插入 1、2 或 3 个—O—基团，及

A_1 和 A_2 如上所定义和优选。

本发明还涉及式(1)反应活染料的制备方法，其包括下式的基团

A_1—$N(R_1)H$ (13a)和 A_2—$N(R_4)H$ (13b)

或相应的染料中间体、至少一种卤代三嗪化合物和一种式(14)的二胺



(14)

其中 A_1、A_2、R_1、R_2、R_3、R_4 和 B 如式(1)下所定义，

以任何程序相互反应，或，如果使用染料中间体，将生成的中间体转化为所想要的染料，然后适当时进行进一步转化反应。

从中间体制备目标染料为(特别是)偶联反应，它产生偶氮染料。

因为以上定义的每种方法的步骤可以各种程序进行（适当时还可以同时进行），所以可能有各种变异方法。反应一般连续分步进行，具体反应物间简单反应的程序最好根据具体条件而定。

一种变异方法包括将式(13*a*)和(13*b*)的基团与卤代三嗪化合物进行缩合反应，生成的产物与式(14)的二胺进行缩合反应，生成的反应产物再与式（13*b*)和(13*a*)（其已首先与卤代三嗪化合物进行了缩合反应）的其它基团反应。

优选使用的卤代三嗪化合物为氰尿酰卤，例如氰尿酰氯或氰尿酰氟。与相应的氰尿酰卤的缩合反应后一般加入羧基吡啶鎓盐化合物。

式（13*a*）、(13*b*)和(14)的化合物及卤代三嗪化合物为已知化合物，或可以已知化合物类似方法获得。

单一缩合反应用本领域已知方法进行，一般在水溶液中进行，温度如为 0—50℃，*pH* 如为 4—9。

含有磺基或硫酸根合的式（1)的染料呈游离酸形式或优选呈盐的形式。例如盐为碱金属、碱土金属或铵盐或有机胺盐。如为钠、锂、钾或铵盐或单、双或三乙醇胺盐。

本发明的染料适合于大部分含羟基或含氮材料如纤维材料的染色和印花。例如丝、皮革、木材、聚酰胺纤维和聚尿烷，特别是所有类型的纤维素纤维材料。纤维素纤维材料如有天然纤维素纤维如绵、亚麻织物、大麻纤维和纤维素和再生纤维素。本发明的染料还适合于包

含在混纺织物中的含羟基纤维的染色或印花，如棉与聚酯纤维或聚酰胺纤维的混合物。本发明的染料特别适合于纤维素纤维材料的染色或印花。它们还可用于天然或合成聚酰胺纤维材料的染色或印花。

本发明的染料可用各种方法特别以染料水溶液或印花浆的形式施于纤维材料并固着在纤维上。它们适合于浸染和轧染方法染色，其中将织物浸泡在适当时含盐的染料水溶液中，适当时加热下用碱处理或碱存在下固着染料。它们特别适合于所谓的冷浸轧—堆放回苏工艺，其中将染料与碱一起置于轧染机中，然后在室温搁置数小时固定染料。固定后，用冷水和热水彻底冲洗染色物或印花物，适当时加入具有扩散作用的试剂以促使非固定部分扩散。

本发明的染料具有高反应活性、良好的固色能力和很好的集结能力。因此它们可在低染色温度下用于浸染方法，并且在轧蒸法中所需蒸汽时间短。固色率高且非固定部分易于洗去，上染率与固色率的差别很小，即皂洗损失很低。本发明的染料特别适合棉布的印花，还有含氮纤维如木材或丝或含棉或丝的混纺织物的印花。

用本发明染料产生的染色和印花在酸、碱条件下均具有高色强度和高纤维—染料结合能力，另外还有良好的耐光牢度和很好的湿牢度性能如耐洗牢度、耐水浸牢度、耐海水牢度、耐交染牢度、耐汗渍牢度，以及良好的耐褶裥牢度、耐熨烫牢度和耐摩擦牢度。

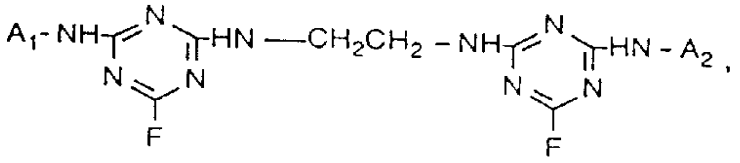
下列实施例用于说明本发明。温度为摄氏度，份和百分比为重量份和百分比，除非另有说明。重量份与体积份的关系与公斤与升

的关系相同。

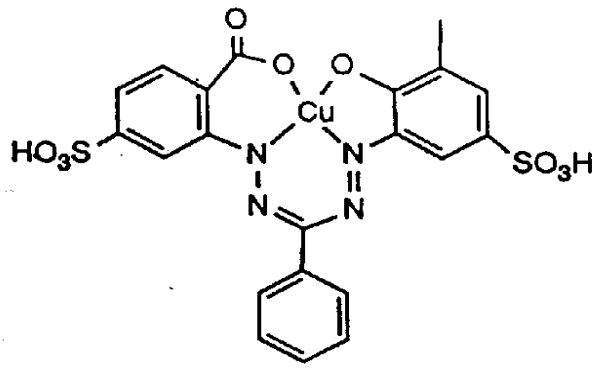
实施例 1：

在低于 2℃下将 14 份氰尿酰氟滴加到 53 份 1—氨基—4—(3—氨基—2,4,6—三甲基—5—磺基苯基)蒽醌—2—磺酸和 5 份磷酸氢二钠在 500 份水中的中性溶液中；在此操作过程中，通过加入氢氧化钠水溶液保持 *pH* 恒定。当反应结束后，滴加 6 份二乙胺在 54 份水中的溶液，使温度不超过 5℃，*pH* 不超过 6，并保持 *pH* 在 6。得到 1—氨基—4—{3—〔4—(2—氨基乙基氨基)—6—氟—1,3,5—三嗪—2—基氨基〕—2,4,6—三甲基—5—磺基苯基}蒽醌—2—磺酸的溶液(溶液 1)。在低于 2℃下将 14 份氰尿酰氟滴加到 60 份 5—氨基—3—〔3—苯基—5—(2—羧基—5—磺基苯基)—1—甲脒基〕—4—羟基苯磺酸和 5 份磷酸氢二钠在 500 份水中的中性溶液中；在此操作过程中，通过加入氢氧化钠水溶液保持 *pH* 恒定。得到 5—〔4,6—二氟—1,3,5—三嗪—2—基氨基〕—3—〔3—苯基—5—(2—羧基—5—磺基苯基)—1—甲脒基〕—4—羟基苯磺酸的溶液(溶液 2)。

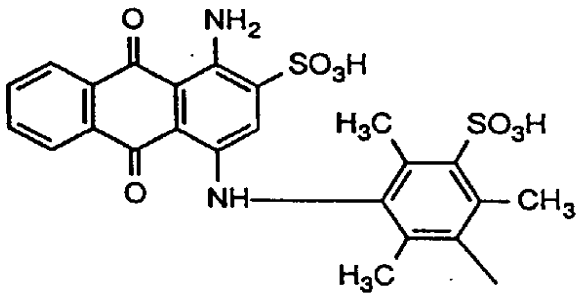
将溶液 2 加入溶液 1，*pH* 升至并保持在 8.5。让混合物升至室温，通过渗析除去溶液中的盐，并蒸发生成的产物。得到相当于下式化合物的游离酸形式的染料。



其中 A_1 为下式基团



其中A_2为下式基团



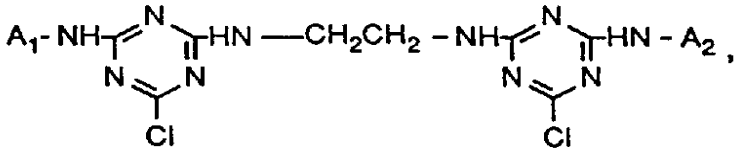
生成的染料将棉布染成亮蓝色。

实施例 2

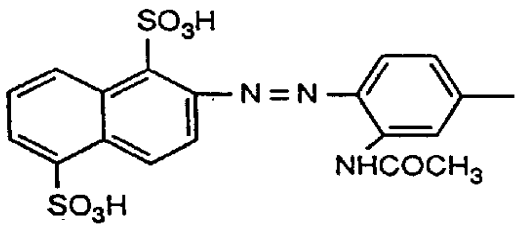
在 0℃下将 19 份氰尿酰氯剧烈搅拌在 50 份水中，并加入润湿剂和 5 份磷的氢二钠。向此混合物中滴加 53 份 1—氨基—4—(3—氨基—2,4,6—三甲基—5—磺基苯基)蒽醌—2—磺酸在 450 份水中的中性溶液中，在此过程中通过加入氢氧化钠溶液保持 *pH*4.5。当反应结束后，滴加 6 份乙二胺在 54 份水中的溶液，并保持温度低于 15℃，*pH* 保持在 7。然后将 *pH* 升至并保持在 8.5。在反应将结束时，将混合物加热到 40℃，以完全转化。得到 1—氨基—4—{3〔2—氨基乙基氨基)—6—氯—1,3,5—三嗪—2—基氨基〕—2,4,6—三甲基—5—磺基苯基}蒽醌—2—磺酸的溶液(溶液 1)。

在0℃下将19份氰尿酰氯剧烈搅拌在50份水中，并加入润湿剂和5份磷酸氢二钠。滴加48份2—(2—乙酰氨基—4—氨基苯基偶氮)萘—1,5—二磺酸 在450份水中的溶液，在此过程中加入氢氧化钠溶液保持*pH*4.5。得到2—〔2—乙酰氨基—4—(4,6—二氯—1,3,5—三嗪—2—基氨基)苯基偶氮〕萘—1,5—二磺酸的溶液(溶液2)。

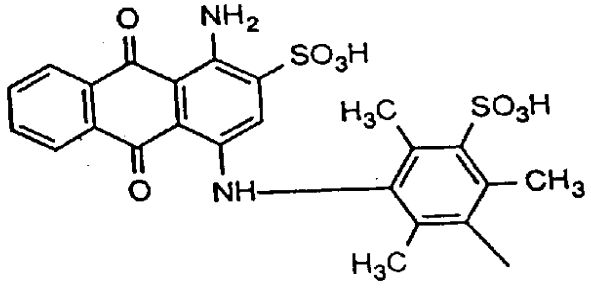
将溶液2加入溶液1中，将*pH*值升至8.5并保持不变。为了完全转化，在反应将结束时将混合物加热至40℃。用渗析除去溶液中的盐、蒸发此染料。得到相当于下式化合物的游离酸形式的染料。



其中A_1为下式基团



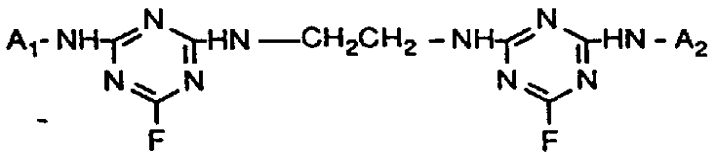
其中A_2为下式基团



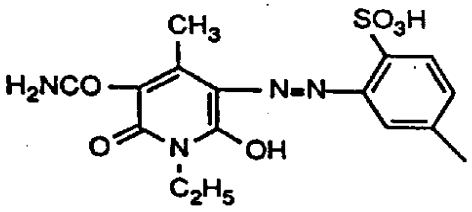
生成的染料将棉布染成亮绿色。

实施例 3—187：

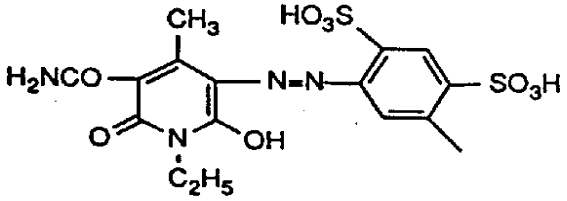
用实施例 1 中描述的类似方法可得到下式染料：



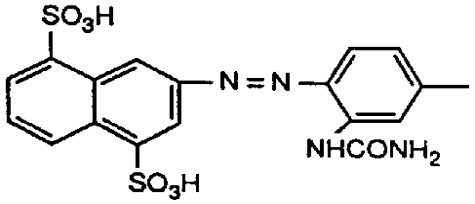
其中 A_1 和 A_2 如表 1 中第 2 和 3 栏中所定义。这些染料将棉布染成的颜色见表 1 中第 4 栏。用字母 A 至 Z 表示的 A_1 和 A_2 基团定义如下：



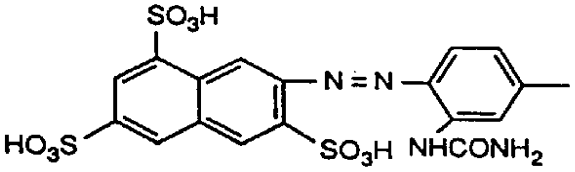
A



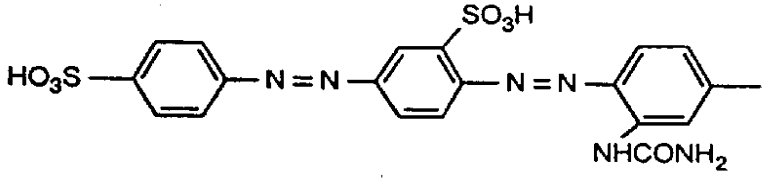
B



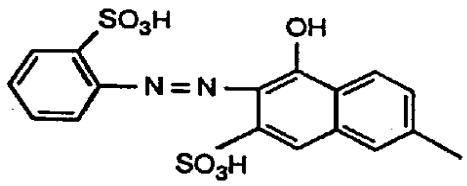
C



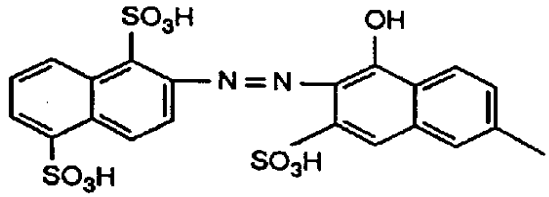
D



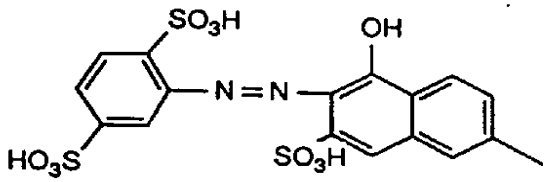
E



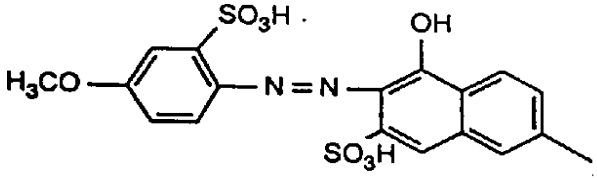
F



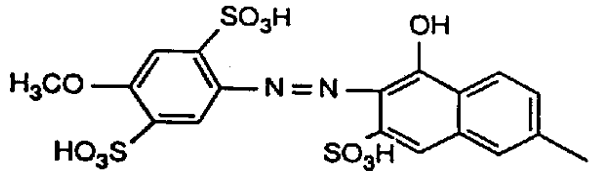
G



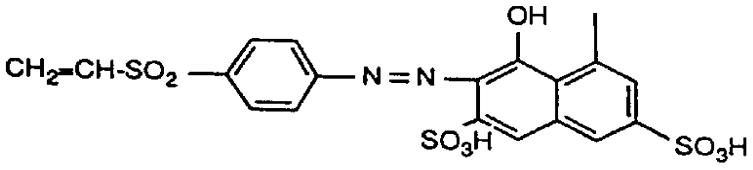
H



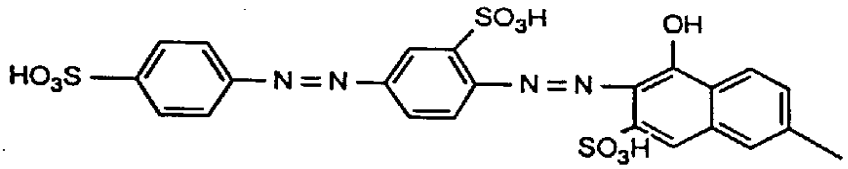
I



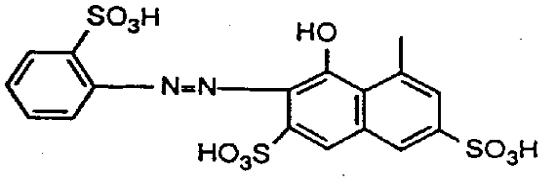
J



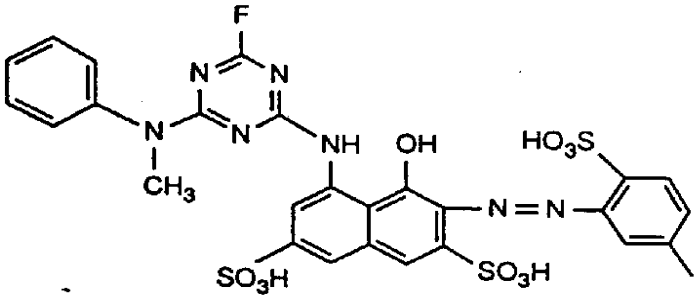
K


HO3S
N=N
N=N
SO3H
OH
SO3H

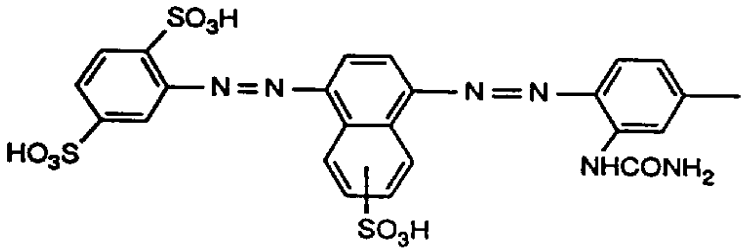
L


SO3H
N=N
HO
HO3S
SO3H

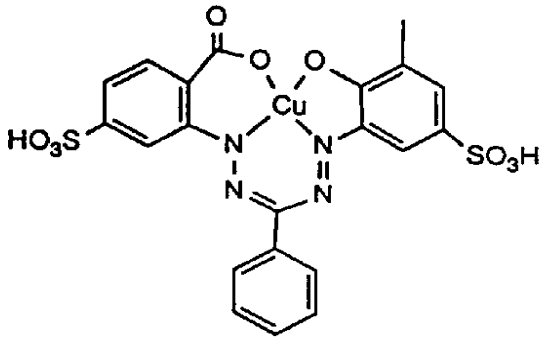
M


F
N
N
N
N
CH3
NH
OH
HO3S
N=N
SO3H
SO3H

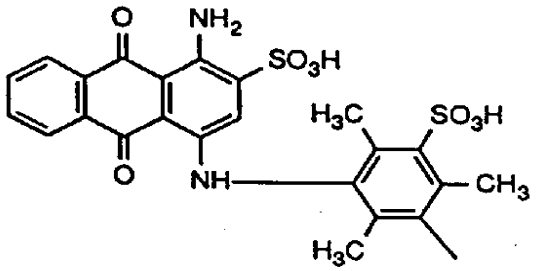
N


SO3H
N=N
N=N
HO3S
NHCONH2
SO3H

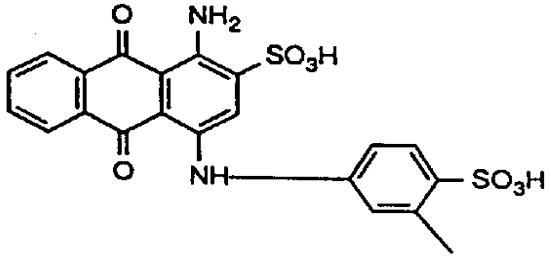
O


O
O
O
Cu
HO3S
N
N
N
N
SO3H

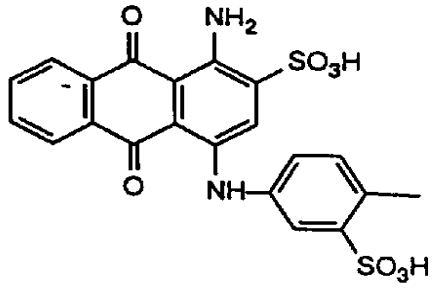
P



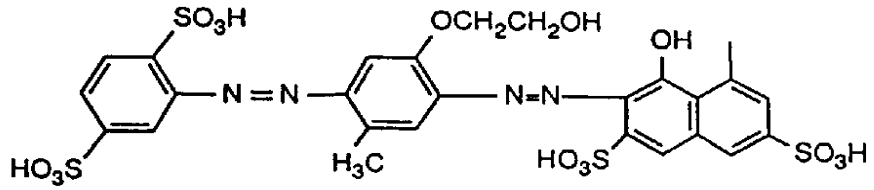
Q



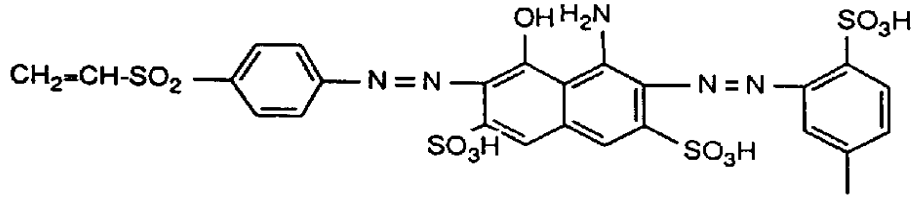
R



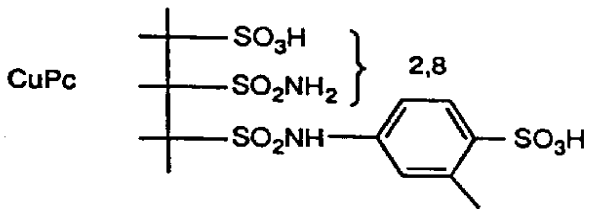
S



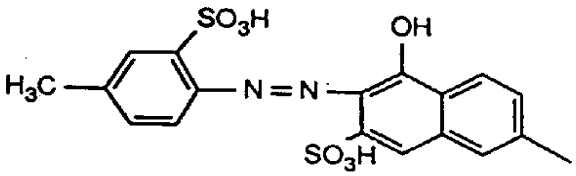
T



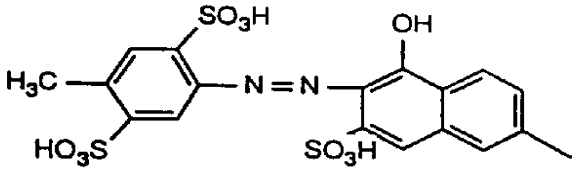
U


CuPc
SO3H
SO2NH2
SO2NH
2,8
SO3H

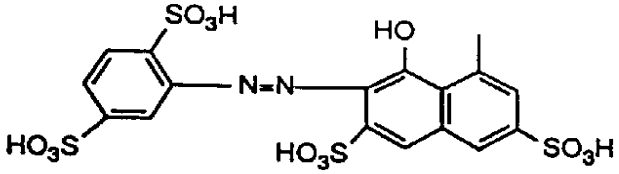
V


SO3H
H3C
N=N
OH
SO3H

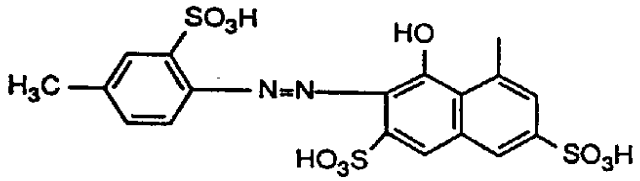
W


SO3H
H3C
N=N
OH
HO3S
SO3H

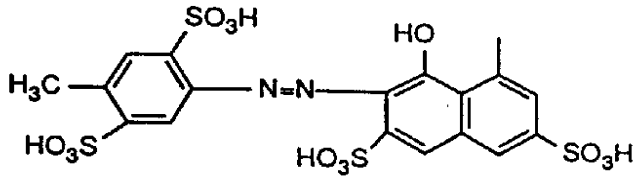
X


SO3H
N=N
HO
HO3S
HO3S
SO3H

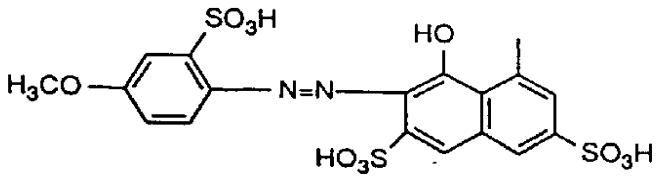
Y


SO3H
H3C
N=N
HO
HO3S
SO3H

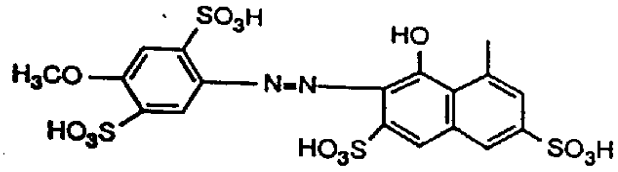
Z


SO3H
H3C
N=N
HO
HO3S
HO3S
SO3H

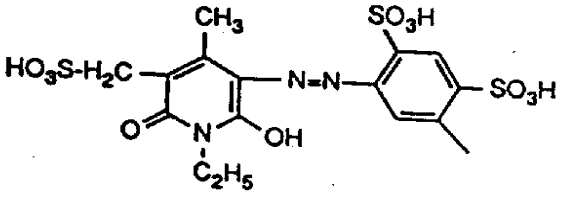
Z1


SO3H
H3CO
N=N
HO
HO3S
SO3H

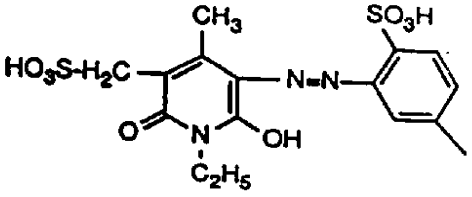
Z2



Z3



Z4



Z5

表 1

实施例	A_1	A_2	将棉布染成的颜色
3	A	P	绿
4	A	Q	绿
5	A	R	绿
6	A	S	绿
7	A	T	绿
8	A	U	绿
9	A	V	亮 绿
10	B	P	绿
11	B	Q	绿
12	B	R	绿
13	B	S	绿
14	B	T	绿
15	B	U	绿
16	B	V	亮 绿

表 1（续）

17	C	L	橙带红
18	C	P	橄　橄
19	C	Q	橄榄
20	C	R	橄榄
21	C	S	橄榄
22	D	P	橄榄
23	D	Q	橄榄
24	D	R	橄榄
25	D	S	橄榄
26	E	L	大　红
27	E	O	棕
28	E	T	橄　榄
29	E	U	橄　榄
30	F	G	橙
31	F	H	橙
32	F	I	橙带红
33	F	J	橙带红
34	F	L	大　红
35	F	M	大　红
36	F	N	大　红
37	G	H	红一橙
38	G	I	红一橙
39	G	J	红一橙
40	G	L	大　红
41	G	M	大　红
42	G	N	大　红
43	H	I	红一橙
44	H	J	红一橙
45	H	L	大　红
46	H	M	大　红
47	H	N	大　红
48	I	J	大　红
49	I	L	红
50	I	M	红
51	I	N	红
52	J	L	红

表 1（续）

53	J	M	红
54	J	N	红
55	K	L	红
56	K	M	红
57	K	N	红紫
58	K	P	紫
59	K	S	酒紫红
60	K	U	酒紫红
61	K	V	红
62	L	M	红
63	L	N	紫
64	L	P	紫
65	L	S	紫红
66	L	U	紫
67	L	V	紫
68	M	N	紫
69	M	P	紫
70	M	S	紫蓝
71	M	U	蓝
72	M	V	蓝
73	N	P	蓝
74	N	S	蓝
75	N	U	蓝
76	N	V	蓝
77	P	Q	蓝
78	P	R	蓝
79	P	S	蓝
80	P	T	蓝
81	P	U	蓝
82	Q	R	蓝
83	Q	S	蓝
84	Q	T	蓝
85	Q	U	蓝
86	R	S	蓝
87	R	T	蓝
88	R	U	蓝

表 1（续）

89	S	T	蓝
90	S	U	蓝
91	T	U	海军蓝
92	W	M	红带黄
93	W	Y	红一棕
94	W	Z	红带黄
95	W	Z1	红带黄
96	W	Z2	红
97	W	Z3	红
98	W	L	红
99	W	J	红
100	W	I	红
101	W	G	大红
102	W	F	橙
103	X	M	红带黄
104	X	Y	大红
105	X	Z	红带黄
106	X	Z1	红带黄
107	X	Z2	红
108	X	Z3	红
109	X	L	红
110	X	J	大红
111	X	I	大红
112	X	F	大红
113	X	G	大红
114	Y	F	红带黄
115	Y	G	红带黄
116	Y	H	红带黄
117	Y	I	红
118	Y	J	红
119	Y	K	红
120	Y	L	红
121	Y	N	红
122	Y	P	紫
123	Y	S	紫
124	Y	U	紫

表 1（续）

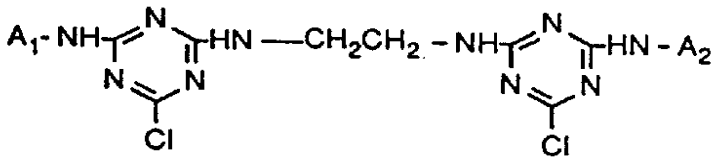
125	Y	V	棕
126	Z	F	红带黄
127	Z	G	红带黄
128	Z	H	红带黄
129	Z	I	红
130	Z	J	红
131	Z	K	红
132	Z	L	红
133	Z	N	红
134	Z	P	紫
135	Z	S	紫
136	Z	U	紫
137	Z	V	棕
138	Z1	F	红带黄
139	Z1	G	红带黄
140	Z1	H	红带黄
141	Z1	I	红
142	Z1	J	红
143	Z1	K	红
144	Z1	L	红
145	Z1	N	红
146	Z1	P	紫
147	Z1	S	紫
148	Z1	U	紫
149	Z1	V	棕
150	Z2	F	红
151	Z2	G	红
152	Z2	H	红
153	Z2	I	红
154	Z2	J	红
155	Z2	K	红
156	Z2	L	红
157	Z2	N	红带蓝
158	Z2	P	紫
159	Z2	S	紫
160	Z2	U	紫

表 1（续）

161	Z2	V	棕
162	Z3	F	红
163	Z3	G	红
164	Z3	H	红
165	Z3	I	红
166	Z3	J	红
167	Z3	K	红
168	Z3	L	红
169	Z3	N	红带蓝
170	Z3	P	紫
171	Z3	S	紫
172	Z3	U	紫
173	Z3	V	棕
174	Z4	P	绿
175	Z4	Q	绿
176	Z4	R	绿
177	Z4	S	绿
178	Z4	T	绿
179	Z4	U	绿
180	Z4	V	亮绿
181	Z5	P	绿
182	Z5	Q	绿
183	Z5	R	绿
184	Z5	S	绿
185	Z5	T	绿
186	Z5	U	绿
187	Z5	V	亮绿

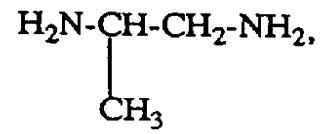
实施例 188—374：

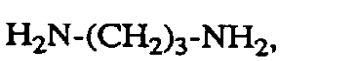
用实施例 2 中描述的相似方法可得到下式染料：

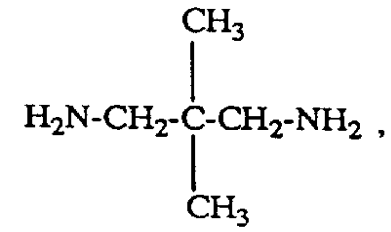


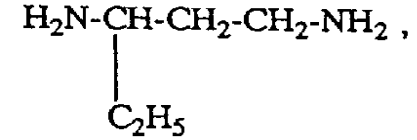
其中 A_1 和 A_2 如实施例 1 中或实施例 3—187 的上表 2 和 3 栏中所定义。这些染料将棉布染成的颜色如实施例 1 和表 1 第 4 栏中所述。

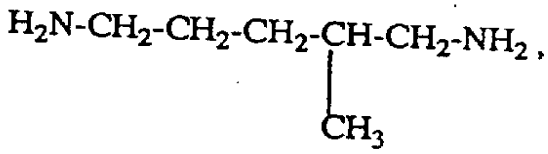
按照实施例 1—374 中所述方法，只是使用下式二胺而不是乙二胺，得到具有相应桥渡团的类似染料。

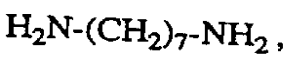


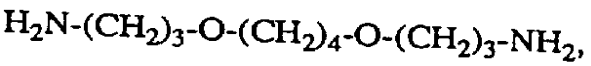


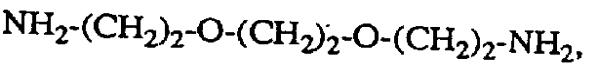


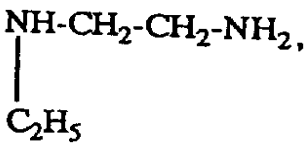


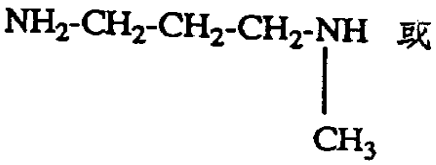


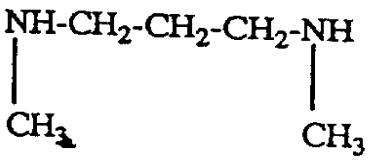












染色指示：

将 2 份根据实施例 1 得到的活性染料溶解在 400 份水中；加入 1500 份每升含 53g 氯化钠的溶液。40℃下向此染液中加入 100 份棉织物。45 分钟后，加入 100 份每升含 16g 氢氧化钠和 20g 煅烧过的碳酸钠的溶液。再保持此染液 40℃计 45 分钟。然后，冲洗染色物，用非离子洗涤剂在沸水中皂洗一刻钟，再冲洗并干燥。

印花指示：

将 3 份根据实施例 2 得到的活性染料在迅速搅拌下喷洒在 100 份含有 50 份 5%藻酸钠印花浆料的原浆、27.8 份水、20 份尿素、1 份间硝基苯磺酸钠和 1.2 份碳酸氢钠中。用这样得到的印花浆印花棉织物并干燥，形成的印花材料在 102℃饱和蒸汽中蒸 2 分钟。然后冲洗印花纤维，适当时在沸水中皂洗，再冲洗，然后干燥。