

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4056593号
(P4056593)

(45) 発行日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(51) Int.Cl.

F 1

C09B 67/22	(2006.01)	C09B 67/22	A
D06P 1/382	(2006.01)	C09B 67/22	B
D06P 3/24	(2006.01)	C09B 67/22	C
D06P 3/66	(2006.01)	C09B 67/22	D

D06P 1/382

請求項の数 2 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-221395

(22) 出願日 平成9年8月18日(1997.8.18)

(65) 公開番号 特開平10-88021

(43) 公開日 平成10年4月7日(1998.4.7)

審査請求日 平成16年7月28日(2004.7.28)

(31) 優先権主張番号 1996 2087/96

(32) 優先日 平成8年8月26日(1996.8.26)

(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 ホーリデイング 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 瞳雄

(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

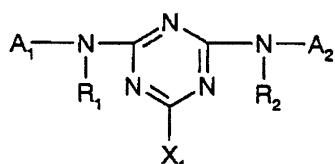
(54) 【発明の名称】染料混合物、その製造方法及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1) :

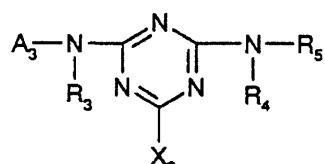
【化 1】



で示される染料の少なくとも1種、並びに

式(2) :

【化 2】



(式中、

10

20

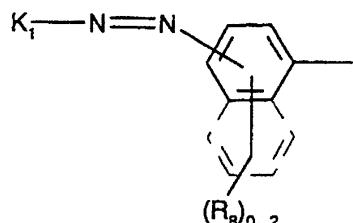
R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ互いに独立して、水素又は C_1 ～ C_4 アルキルであり；

R_5 は、フェニル（非置換であるか、あるいは C_1 ～ C_4 アルキル、 C_1 ～ C_4 アルコキシ、 C_2 ～ C_4 アルカノイルアミノ、カルボキシリ、スルホ、カルバモイル、ウレイド若しくはハロゲン、又は式- SO_2-Z （式中、 Z は、式- $CH=CH_2$ -又は- CH_2-CH_2-Y の基であり、 Y は、脱離基である）の基により置換されている）であるか、あるいは- $N(R_4)-R_5$ の基は、更にヘテロ原子を含んでもよい環であり；

X_1 及び X_2 は、同一であって、ハロゲン； N -モノ-若しくは N,N -ジ- C_1 ～ C_4 アルキルアミノ（これらは、アルキル部分において、ヒドロキシリにより置換されてもよい）；又はシクロヘキシリルアミノ、フェニルアミノ、モルホリノ又はピペリジン-1-イルであり；そして

A_1 、 A_2 及び A_3 が、それぞれ互いに独立して、式(16)：

【化13】



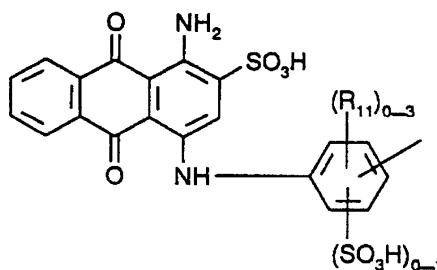
(16)

10

20

又は式(9)：

【化6】



(9)

30

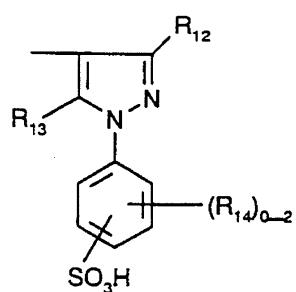
(式中、

$(R_8)_{0-2}$ は、 C_1 ～ C_4 アルキル、 C_1 ～ C_4 アルコキシ、 C_2 ～ C_4 アルカノイルアミノ、ウレイド及びスルホからなる群から選択される、0～2個の同一又は異なる置換基であり；

$(R_{11})_{0-3}$ は、 C_1 ～ C_4 アルキル、 C_1 ～ C_4 アルコキシ及びハロゲンからなる群から選択される、0～3個の同一又は異なる置換基であり；そして

K_1 は、式(17)：

【化14】



(17)

40

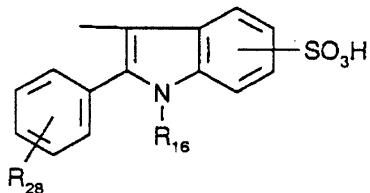
(式中、

R_{12} は、メチル又はカルボキシリであり；

50

R_{13} は、アミノ又はヒドロキシルであり；そして
 $(R_{14})_{0-2}$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン及びスルホからなる群から選択される、0～2個の同一又は異なる置換基である)で示される基である)で示される基；又は式(18)：

【化15】



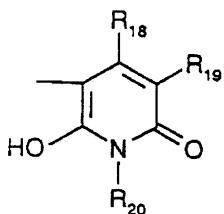
(18)

10

(式中、

 R_{16} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；そして R_{28} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ又はハロゲンである)で示される基；又は式(12)：

【化9】



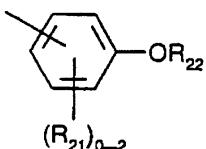
(12)

20

(式中、

 R_{18} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 R_{19} は、水素であり；そして R_{20} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又はフェニル(これは、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン若しくはスルホにより置換されている)である)で示される基；又は式(19)：

【化16】



(19)

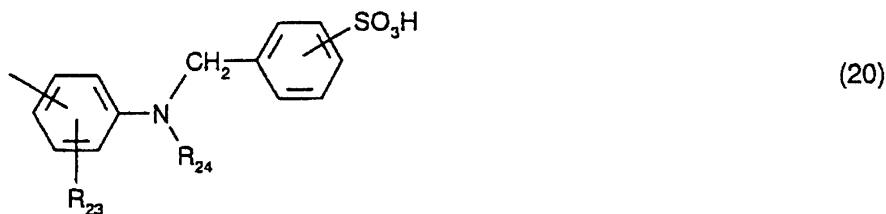
30

(式中、

 $(R_{21})_{0-2}$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン及びスルホからなる群より選択される、0～2個の同一又は異なる置換基であり；そして R_{22} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである)で示される基；又は式(20)：

40

【化17】



(式中、

10

R_{23} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ又はハロゲンであり；そして

R_{24} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである)で示される基；又は式(21)若しくは(22)：

【化18】



20



30

(式中、

R_{29} は、水素又はヒドロキシリルである)で示される基である、
で示される染料の少なくとも1種
を含むことを特徴とする染料混合物。

【請求項2】

請求項1記載の染料混合物を含む染料を用いて浸染又は捺染したヒドロキシリル基含有纖維材料又は窒素含有纖維材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な染料混合物、その製造方法、並びに纖維材料、特に織物纖維材料を染色及び捺染するためのこの染料混合物の使用に関する。

【0002】

本発明は、式(1)：

【0003】

【化19】



で示される染料の少なくとも 1 種、並びに式 (2) 及び (3) :

【0004】

【化20】

10



20

【0005】

(式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_6 は、それぞれ互いに独立して、水素、又は非置換若しくは置換 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_5 は、水素、非置換若しくは置換 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、又はフェニル若しくはナフチル（これらは、非置換であるか、あるいは $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、カルボキシリル、スルホ、カルバモイル、ウレイド若しくはハロゲン、又は式 - $S O_2 - Z$ （式中、 Z は、式 - $C H = C H_2$ - 又は - $C H_2 - C H_2 - Y$ の基であり、 Y は、脱離基である）の基により置換されている）であるか、あるいは - $N(R_4) - R_5$ の基は、更にヘテロ原子を含んでもよい環であり；

R_7 は、非置換若しくは置換 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、フェニル又はナフチルであり；

X_1 及び X_2 は、それぞれ互いに独立して、ハロゲン、ヒドロキシリル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、アミノ； N -モノ - 若しくは N, N -ジ - $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ（これらは、アルキル部分において、置換されていてもよい）、又は $C_5 \sim C_7$ シクロアルキルアミノ（これは、シクロアルキル環において置換されていてもよい）、又はフェニルアミノ、又は $N - C_1 \sim C_4$ アルキル - N - フェニルアミノ（これらは、アリ - ル部分において、置換されていてもよい）、モルホリノ又はピペリジン - 1 - イルであり；そして

A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、それぞれ互いに独立して、モノアゾ、ジアゾ、ポリアゾ、金属錯体アゾ、アントラキノン、ホルマザン、フタロシアニン又はジオキサジン染料の基である）で示される染料の少なくとも 1 種を含む染料混合物に関する。

【0006】

$C_1 \sim C_4$ アルキルとして定義した、適切な R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_6 は、それぞれ互いに独立して、典型的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル又はイソブチルである。記載のアルキル基は、非置換であるか、又は例えばヒドロキシ、スルホ、スルファト、シアノ若しくはカルボキシリルにより置換されていてもよい。対応する非置換アルキル基が好ましい。

30

40

50

【0007】

$C_1 \sim C_6$ アルキル R_5 は、適切には、例えばペンチル、ヘキシル及び好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル若しくはイソブチルでもよい。記載のアルキル基は、非置換であるか、又は例えばヒドロキシ、スルホ、スルファト、シアノ若しくはカルボキシルにより置換されていることができる。

【0008】

$C_5 \sim C_7$ シクロアルキル R_5 は、適切には、シクロペンチル、シクロヘプチル及び好ましくはシクロヘキシル基である。記載のシクロアルキル基は、非置換であるか、又は例えば $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはメチルにより置換されていることができる。 10

【0009】

フェニル基又はナフチル基として定義される R_5 は、非置換であるか、あるいは $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル若しくはイソブチル、好ましくはメチル若しくはエチル； $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec - ブトキシ、イソブトキシ若しくはtert - ブトキシ、好ましくはメトキシ若しくはエトキシ； $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、例えばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ若しくはブチリルアミノ、好ましくはアセチルアミノ；カルボキシル；スルホ；カルバモイル；ウレイド；ハロゲン、例えばフルオロ、クロロ若しくはブロモにより置換されているか、又は式 - $S O_2 - Z$ の基により置換されていることができる。 20

【0010】

更なるヘテロ原子を含んでもよい環として定義される式 - $N(R_4) - R_5$ の基は、典型的には、ピペリジン - 1 - イル、ピペラジン - 1 - イル、及び好ましくはモルホリノである。 。

【0011】

Z は、適切には、式 - $C H = C H_2$ 又は - $C H_2 - C H_2 - Y$ 、好ましくは - $C H_2 - C H_2 - Y$ の基である。

【0012】

Y は、典型的には、- C_1 、- $O S O_3 H$ 、- $S S O_3 H$ 、- $O C O - C H_3$ 、- $O C O - C_6 H_5$ 又は - $O P O_3 H_2$ 、特に式 - C_1 又は - $O S O_3 H$ の基であり、好ましくは式 - $O S O_3 H$ の基である。 30

【0013】

$C_1 \sim C_6$ アルキル R_7 は、適切には、例えばペンチル、ヘキシル、及び好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル又はイソブチルである。記載のアルキル基は、非置換であるか、あるいは例えば $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、典型的にはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec - ブトキシ、イソブトキシ若しくはtert - ブトキシ、好ましくはメトキシ若しくはエトキシ； $C_2 \sim C_4$ アルカノイルオキシ、例えばアセチルオキシ、プロピオニルオキシ若しくはブチリルオキシ； $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、例えばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ若しくはブチリルアミノ；アミノ；ヒドロキシル；ハロゲン、例えばフルオロ、クロロ若しくはブロモ；又はカルボキシルにより置換されていることができる。 40

【0014】

$C_2 \sim C_4$ アルケニル R_7 は、典型的には、ビニル、1 - プロペニル、アリル、1 - ブテン、2 - ブテン、及び好ましくはビニルである。記載のアルケニル基は、非置換であるか、あるいは例えば $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル若しくはイソブチル；ハロゲン、例えばフルオロ、クロロ若しくはブロモ；又はヒドロキシルにより置換されていることができる。

【0015】

フェニル基又はナフチル基として定義される R_7 は、非置換であるか、あるいは例えば C 50

$C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル若しくはイソブチル、好ましくはメチル若しくはエチル； $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec - ブトキシ、イソブトキシ若しくはtert - ブトキシ、好ましくはメトキシ若しくはエトキシ； $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、例えばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ若しくはブチリルアミノ、好ましくはアセチルアミノ；カルボキシル；ヒドロキシル；スルホ、カルバモイル；ウレイド；及びハロゲン、例えばフルオロ、クロロ若しくはブロモにより置換されていることができる。

【0016】

ハロゲンとして定義される、 X_1 及び X_2 は、それぞれ互いに独立して、典型的には、フルオロ、クロロ又はブロモ、好ましくはクロロである。 10

【0017】

それぞれ互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシとして定義される、 X_1 及び X_2 は、典型的には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec - ブトキシ、イソブトキシ又はtert - ブトキシ、好ましくはメトキシ又はエトキシである。

【0018】

それぞれ互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオとして定義される、 X_1 及び X_2 は、典型的には、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ又はブチルチオである。 20

【0019】

それぞれ互いに独立して、 N - モノ - 又は N , N - ジ - $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノとして定義される、 X_1 及び X_2 は、例えば、 N - メチルアミノ、 N - エチルアミノ、 N - プロピルアミノ、 N , N - ジメチルアミノ又は N , N - ジエチルアミノである。記載の基は、非置換であるか、あるいはアルキル部分において、典型的に、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、例えばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ若しくはブチリルアミノ、好ましくはアセチルアミノ； $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec - ブトキシ、イソブトキシ若しくはtert - ブトキシ、好ましくはメトキシ若しくはエトキシ；ヒドロキシル、スルホ又はカルボキシルにより置換されていることができる。アルキル部分において置換されている基として挙げられる例は、 N - - ヒドロキシエチルアミノ及び N , N - ジ - - ヒドロキシエチルアミノである。 30

【0020】

それぞれ互いに独立して、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキルアミノとして定義される、 X_1 及び X_2 は、非置換基を含んでいてもよく、かつシクロアルキル環において、例えば $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル又はエチル、好ましくはメチルにより置換されている基を含んでいてもよい。好ましい基は、対応するシクロヘキシル基である。

【0021】

それぞれ互いに独立して、フェニルアミノ又は N - $C_1 \sim C_4$ - アルキル - N - フェニルアミノ、好ましくはフェニルアミノとして定義される、 X_1 及び X_2 は、非置換基を含んでいてもよく、そしてフェニル環において、例えば $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル若しくはエチル； $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ；カルボキシル；スルホ；又はハロゲン、例えばフルオロ、クロロ若しくはブロモにより置換されているそれらの基を含んでいてもよい。 40

【0022】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_6 は、それぞれ互いに独立して、好ましくは、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_6 は、特に好ましくは、水素、メチル又はエチル、より特別には水素である。 R_4 は、特に好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、より特別にはメチル又はエチル、そして好ましくはエチルである。

【0023】

R_5 は、好ましくは、非置換 $C_1 \sim C_6$ アルキル、非置換若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキル置換 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、あるいは非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、 C_1 50

$\sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、カルボキシリ、スルホ、カルバモイル、ウレイド若しくはハロゲンにより置換されているか、又は式 - SO₂ - Z の基により置換されているフェニルである。

【0024】

R₅ は、特に好ましくは、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、カルボキシリ、スルホ、カルバモイル、ウレイド、ハロゲンにより置換されているか、又は式 - SO₂ - Z の基により置換されているフェニルであり、より特別には、非置換であるか、又はスルホ若しくはカルボキシリにより置換されているフェニルである。

【0025】

R₇ は、好ましくは、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルオキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、アミノ、ハロゲン、ヒドロキシリ若しくはカルボキシリにより置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキル；非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシリ若しくはハロゲンにより置換されている $C_2 \sim C_4$ アルケニル；非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、カルボキシリ、ヒドロキシリ、スルホ、カルバモイル、ウレイド若しくはハロゲンにより置換されている、フェニル若しくはナフチルである。

【0026】

R₇ は、特に好ましくは、式 - CHX - CH₂ X 又は - CX = CH₂ (式中、X は、ハロゲン、例えばフルオロ、クロロ又はブロモ、好ましくはブロモである) で示される基である。

【0027】

X₁ 及び X₂ は、それぞれ互いに独立して、好ましくはハロゲン、アミノ；N - モノ - 若しくは N, N - ジ - C₁ ~ C₄ アルキルアミノ(これらは、アルキル部分において、ヒドロキシリ、スルホ、カルボキシリ、C₂ ~ C₄ アルカノイルアミノ又は C₁ ~ C₄ アルコキシにより置換されていてもよい)；シクロアルキル環において、C₁ ~ C₄ アルキルにより置換されていてもよい C₅ ~ C₇ シクロアルキルアミノ；フェニルアミノ若しくは N - C₁ ~ C₄ アルキル - N - フェニルアミノ(これらは、フェニル環において、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、カルボキシリ、スルホ若しくはハロゲンにより置換されていてもよい)；モルホリノ；又はピペリジン - 1 - イルである。

【0028】

X₁ 及び X₂ は、それぞれ互いに独立して、特に好ましくは、ハロゲン；アルキル部分において、ヒドロキシリにより置換されていてもよい、N - モノ - 若しくは N, N - ジ - C₁ ~ C₄ アルキルアミノ；シクロヘキシリアミノ、フェニルアミノ、モルホリノ又はピペリジン - 1 - イルであり、そして最も好ましくはハロゲンである。

【0029】

X₁ 及び X₂ は、それぞれ互いに独立して、非常に特別に好ましいのは、モルホリノ、ピペリジン - 1 - イル又はハロゲンである。

【0030】

X₁ 及び X₂ は、非常に特に好ましいのは、ハロゲンであり、そして最も好ましいのはクロロである。

【0031】

A₁、A₂、A₃ 及び A₄ は、それらの塩基構造に結合する、有機染料の通常の置換基を担持していてもよい。

【0032】

A₁、A₂、A₃ 及び A₄ における置換基の典型的な例は：1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル又はブチルであり、このアルキル基は、更に、例えばヒドロキシリ、スルホ又はスルファトにより置換されていてもよく；1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ又はブトキシであり、このアルキル基は、更に、例えばヒドロキ

10

20

30

40

50

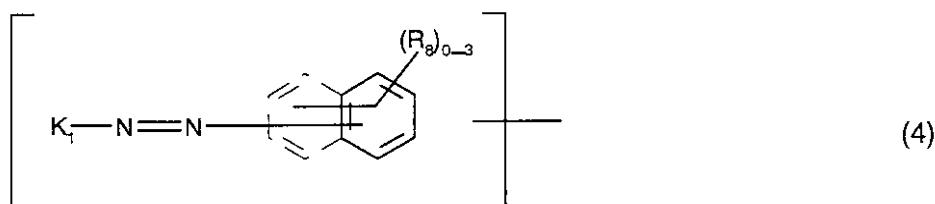
シル、スルホ又はスルファトにより置換されていてもよい；非置換であるか、又はC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、ハロゲン、カルボキシル若しくはスルホにより置換されているフェニル；1～8個の炭素原子を有するアシリアルミノ基；好ましくはアルカノイルアミノ基、例えばアセチルアミノ又はプロピオニルアミノ；アルキル部分において、ヒドロキシル又はC₁～C₄アルコキシにより置換されていてもよいアシリアルミノ基；フェニル環において、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、ハロゲン又はスルホにより置換されていてもよいベンゾイルアミノ；フェニル環において、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、ハロゲン又はスルホにより置換されていてもよいフェニルアミノ；N,N-ジ- -ヒドロキシエチルアミノ；N,N-ジ- -スルファトエチルアミノ；1～4個の炭素原子を有するアルキルスルホニル、例えばメチルスルホニル又はエチルスルホニル；トリフルオロメチル；ニトロ；アミノ；シアノ；ハロゲン、例えばフルオロ、クロロ又はブロモ；カルバモイル；スルファモイル；1～4個の炭素原子を有する、N-モノ-又はN,N-ジアルキルスルファモイル；非置換であるか、又はC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、ハロゲン、カルボキシル若しくはスルホにより置換されているN-フェニルスルファモイル；ウレイド；ヒドロキシル；カルボキシル；スルホメチル又はスルホである。

【0033】

それぞれ互いに独立して、染料基として定義される、A₁、A₂、A₃及びA₄は、式(4)：

【0034】

【化21】



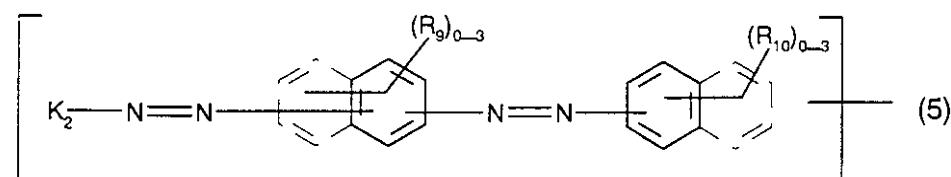
【0035】

(式中、

(R₈)₀₋₃は、C₁～C₄アルキル；C₁～C₄アルコキシ；C₂～C₄アルカノイルアミノ（これは、アルキル部分において、ヒドロキシル若しくはC₁～C₄アルコキシにより置換されていてもよい）；ハロゲン、ヒドロキシル、シアノ、カルバモイル、カルボキシル、スルホ、アミノ、ウレイド、及びN-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁～C₄アルキルアミノからなる群から選択される、0～3個の同一又は異なる置換基であり；そしてK₁は、ベンゼン若しくはナフタレン系列の基、又は複素環式基である）で示される基；又は式(5)：

【0036】

【化22】



【0037】

(式中、

10

20

30

40

50

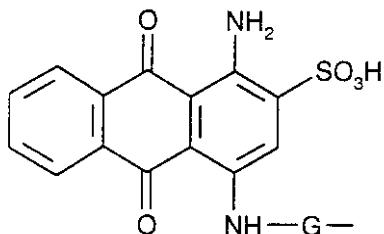
(R_9)₀₋₃ 及び (R_{10})₀₋₃ は、それぞれ互いに独立して、C₁ ~ C₄ アルキル；C₁ ~ C₄ アルコキシ；C₂ ~ C₄ アルカノイルアミノ（これは、アルキル部分において、ヒドロキシル若しくはC₁ ~ C₄ アルコキシにより置換されていてもよい）；ハロゲン、ヒドロキシル、シアノ、カルバモイル、カルボキシル、スルホ、アミノ、ウレイド、及びN-モノ - 若しくはN, N-ジ-C₁ ~ C₄ アルキルアミノからなる群から選択される、0 ~ 3個の同一又は異なる置換基であり；そして

K₂ は、ベンゼン若しくはナフタレン系列の基、又は複素環式基である）で示される基；又は式（6）：

【0038】

【化23】

10



(6)

【0039】

（式中、

20

G は、フェニレン基（これは、非置換であるか、又はC₁ ~ C₄ アルキル、例えばメチル若しくはエチル；C₁ ~ C₄ アルコキシ、例えばメトキシ若しくはエトキシ；C₂ ~ C₄ アルカノイルアミノ、例えばアセチルアミノ若しくはプロピオニルアミノ；ハロゲン、例えばフルオロ、クロロ若しくはブロモ；カルボキシル；スルホ又はウレイドにより置換されている）、又はシクロヘキシレン、フェニレンメチレン、又はC₂ ~ C₆ アルキレン基、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン又はヘキシレンである）で示される基である。

【0040】

C₁ ~ C₄ アルキルとして定義される、R₈、R₉ 及び R₁₀ は、それぞれ互いに独立して、適切には、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル又はイソブチル、好ましくはメチル及びエチルである。これ以降に記載の、この他のC₁ ~ C₄ アルキル置換基は、同じ意味を有し、好ましい意味も同様である。

30

【0041】

R₈、R₉ 及び R₁₀ は、それぞれ互いに独立して、アルキル部分において、ヒドロキシル又はC₁ ~ C₄ アルコキシにより置換されていてもよいC₂ ~ C₄ アルカノイルアミノである場合、これらは、典型的には、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、-ヒドロキシアセチルアミノ又は - メトキシアセチルアミノである。

【0042】

R₈、R₉ 及び R₁₀ が、それぞれ互いに独立して、N-モノ - 又はN, N-ジ-C₁ ~ C₄ アルキルアミノである場合、これらは、適切には、例えば、N-メチルアミノ、N-エチルアミノ、N-プロピルアミノ、N, N-ジ-メチルアミノ又はN, N-ジ-エチルアミノである。これらの例は、N-モノ - 又はN, N-ジ-C₁ ~ C₄ アルキルアミノとして定義される、その他のすべての置換基の代表として記載されている。

40

【0043】

R₈、R₉ 及び R₁₀ は、それぞれ互いに独立してハロゲンである場合、これらは、典型的には、フルオロ、クロロ又はブロモである。これらの例は、ハロゲンとして定義される、その他のすべての置換基の代表として記載されている。

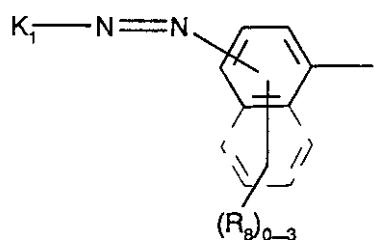
【0044】

染料基として、それぞれ互いに独立して定義される、A₁、A₂、A₃ 及び A₄ は、特に好ましくは、式（7）、（8）又は（9）：

50

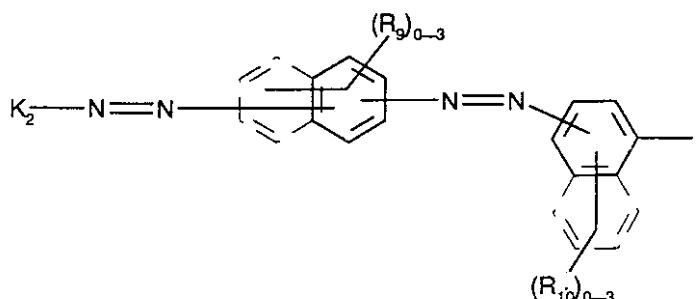
【0045】

【化24】



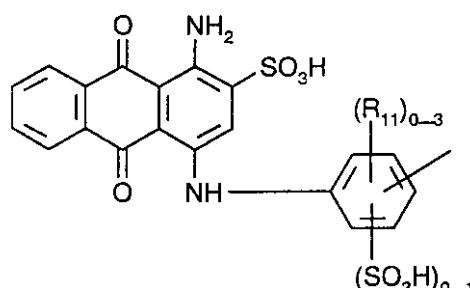
(7)

10



(8)

20



(9)

30

【0046】

(式中、

$(R_8)_{0-3}$ 、 $(R_9)_{0-3}$ 及び $(R_{10})_{0-3}$ は、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ；C₂ ~ C₄ アルカノイルアミノ（これは、アルキル部分において、ヒドロキシリル若しくはC₁ ~ C₄ アルコキシにより置換されていてもよい）；ウレイド、ハロゲン及びスルホからなる群から選択される、0 ~ 3個の同一又は異なる置換基であり；

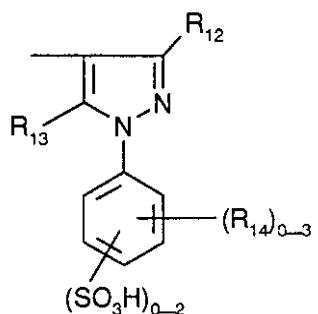
$(R_{11})_{0-3}$ は、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、C₂ ~ C₄ アルカノイルアミノ、ハロゲン、カルボキシリル、ウレイド及びスルホからなる群から選択される、0 ~ 3個の同一又は異なる置換基であり；そして

K₁ 及び K₂ は、それぞれ互いに独立して、式(10)：

【0047】

【化25】

40



(10)

10

【0048】

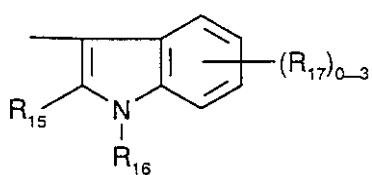
(式中、

 R_{12} は、メチル又はカルボキシルであり； R_{13} は、アミノ又はヒドロキシルであり；そして $(R_{14})_{0-3}$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン、カルボキシル及びスルホからなる群から選択される、0～3個の同一又は異なる置換基である)で示される基である)で示される基；又は式(11)：

【0049】

【化26】

20



(11)

【0050】

(式中、

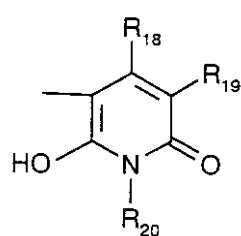
 R_{15} は、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、フェニル(これは、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン若しくはスルホにより置換されている)であり；

30

 R_{16} は、水素又は $C_1 \sim C_8$ アルキルであり；そして $(R_{17})_{0-3}$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン及びスルホからなる群から選択される、0～3個の同一又は異なる置換基である)で示される基；又は式(12)：

【0051】

【化27】



(12)

40

【0052】

(式中、

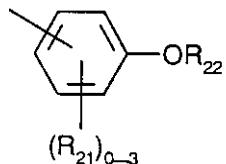
 R_{18} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 R_{19} は、水素、シアノ、カルバモイル又はスルホメチルであり；そして R_{20} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又はフェニル(これは、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハ

50

ロゲン若しくはスルホにより置換されている)である)で示される基; 又は式(13):

【0053】

【化28】



(13)

【0054】

10

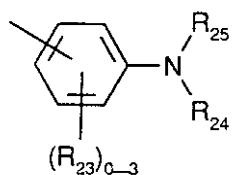
(式中、

(R₂₁)₀₋₃は、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₄アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン及びスルホからなる群から選択される、0～3個の同一又は異なる置換基であり; そして

R₂₂は、水素、又は非置換若しくはヒドロキシリル置換C₁～C₄アルキルである)で示される基; 又は式(14):

【0055】

【化29】



(14)

20

【0056】

(式中、

(R₂₃)₀₋₃は、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₄アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン及びスルホからなる群から選択される、0～3個の同一又は異なる置換基であり; そして

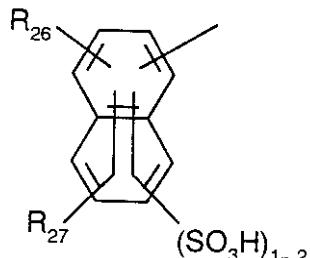
30

R₂₄及びR₂₅は、それぞれ互いに独立して、水素、あるいは、C₁～C₄アルキル(これは、非置換であるか、又はシアノ、ヒドロキシリル、フェニル若しくはC₅～C₇シクロアルキル(ここで、フェニル基は、非置換であるか、又はC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₄アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン若しくはスルホにより置換されており、C₅～C₇シクロアルキル基は、非置換であるか、又はC₁～C₄アルキルに置換されている)で置換されている)、又はフェニル(これは、非置換であるか、又はC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₄アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン、カルボキシリル、ヒドロキシリル若しくはスルホにより置換されている)である)で示される基; 又は式(15):

【0057】

40

【化30】



(15)

【0058】

50

(式中、

R_{26} は、水素、アミノ、N-モノ-若しくはN,N-ジ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ、又はフェニルアミノ(これは、フェニル環において、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン若しくはスルホにより置換されていてもよい)であり;そして

R_{27} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン若しくはヒドロキシルである)で示される基である。

【0059】

R_{11} 、 R_{14} 、 R_{17} 、 R_{21} 、 R_{23} 及び R_{27} が、それぞれ互いに独立して、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノである場合、これらは、適切には、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ又はブチリルアミノであり、好ましくはアセチルアミノである。

10

【0060】

適切な $C_1 \sim C_8$ アルキル R_{15} 及び R_{16} は、典型的には、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、及び好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル又はイソブチルであり、より好ましくはメチル又はエチルである。

【0061】

それぞれ互いに独立して、フェニル基として定義される、 R_{15} 及び R_{20} は、非置換であるか、あるいは $C_1 \sim C_4$ アルキル、典型的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル若しくはイソブチル、好ましくはメチル若しくはエチル; $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec - ブトキシ、イソブトキシ若しくはtert - ブトキシ、好ましくはメトキシ若しくはエトキシ; $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、例えばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ若しくはブチリルアミノ、好ましくはアセチルアミノ;ウレイド;スルホ;又はハロゲン、例えばフルオロ、クロロ若しくはプロモにより置換されていてもよい。

20

【0062】

$C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル又はプロピルとして定義される R_{22} は、非置換であるか、又はヒドロキシルにより置換されている。

【0063】

それぞれ互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル又はプロピルとして定義される、 R_{24} 及び R_{25} は、非置換であるか、又はシアノ、ヒドロキシル、フェニル若しくは $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、例えばシクロペンチル若しくはシクロヘキシル、好ましくはシクロヘキシルにより置換されている。このフェニル基は、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル若しくはエチル; $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、例えばメトキシ若しくはエトキシ; $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、例えばアセチルアミノ;ウレイド;スルホ;若しくはハロゲン、例えばフルオロ、クロロ若しくはプロモにより置換されていてもよい。この $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル基は、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル若しくはエチル、好ましくはメチルにより置換されていてもよい。

30

【0064】

フェニルアミノとして定義される R_{26} は、非置換であるか、又はフェニル環において、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル若しくはエチル; $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、例えばメトキシ若しくはエトキシ; $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、例えばアセチルアミノ;ウレイド;スルホ;若しくはハロゲン、例えばフルオロ、クロロ若しくはプロモにより置換されることができる。

40

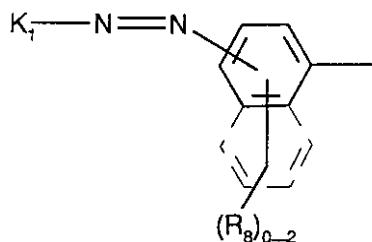
【0065】

それぞれ互いに独立して、染料基として定義される、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、非常に特に好ましいのは、式(16):

【0066】

【化31】

50



(16)

【0067】

又は式(9)：

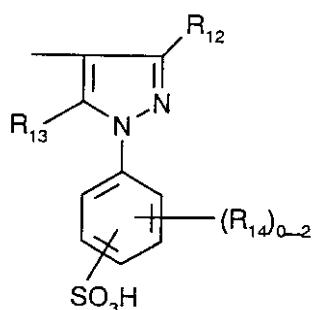
(式中、

 $(R_8)_{0-2}$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド及びスルホからなる群から選択される、0～2個の同一又は異なる置換基であり； $(R_{11})_{0-3}$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ及びハロゲンからなる群から選択される、0～3個の同一又は異なる置換基、好ましくは0～3個の同一又は異なる $C_1 \sim C_4$ アルキル置換基、及びより好ましくはメチルであり；そして K_1 は、式(17)：

【0068】

【化32】

10



(17)

【0069】

30

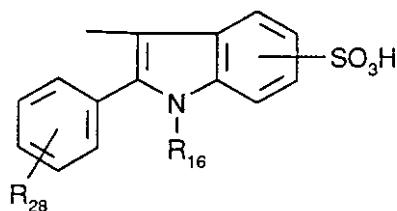
(式中、

 R_{12} は、メチル又はカルボキシル、好ましくはメチルであり； R_{13} は、アミノ又はヒドロキシルであり；そして $(R_{14})_{0-2}$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン及びスルホからなる群から選択される、0～2個の同一又は異なる置換基、及び好ましくは0～2個の同一又は異なるハロゲン原子、特にクロロである)で示される基である)で示される基；又は式(18)：

【0070】

【化33】

40



(18)

【0071】

(式中、

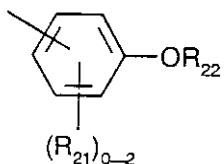
 R_{16} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくは水素であり；そして R_{28} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン及びスルホからなる群から選択される、0～2個の同一又は異なる置換基、及び好ましくは0～2個の同一又は異なるハロゲン原子、特にクロロである)で示される基である)で示される基；又は式(18)：

50

ミノ又はハロゲン、好ましくは水素である)で示される基; 又は式(12): (式中、R₁₈は、水素又はC₁~C₄アルキル、好ましくは水素又はメチルであり; R₁₉は、水素であり; そしてR₂₀は、水素、C₁~C₄アルキル、又はフェニル(これは、非置換であるか、又はC₁~C₄アルキル、C₁~C₄アルコキシ、C₂~C₄アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン若しくはスルホ、好ましくは水素又はC₁~C₄アルキルにより置換されている)である)で示される基; 又は式(19):

【0072】

【化34】



(19)

10

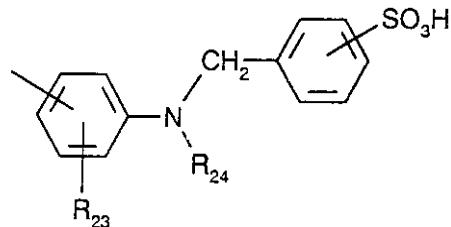
【0073】

(式中、

(R₂₁)₀₋₂は、C₁~C₄アルキル、C₁~C₄アルコキシ、C₂~C₄アルカノイルアミノ、ウレイド、ハロゲン及びスルホからなる群より選択される、0~2個の同一又は異なる置換基、好ましくはC₁~C₄アルキル及びC₁~C₄アルコキシからなる群より選択される、0~2個の同一又は異なる置換基であり; そしてR₂₂は、水素又はC₁~C₄アルキルである)で示される基; 又は式(20):

【0074】

【化35】



(20)

30

【0075】

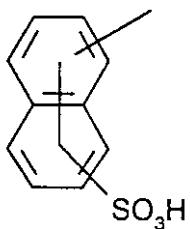
(式中、

R₂₃は、水素、C₁~C₄アルキル、C₁~C₄アルコキシ、C₂~C₄アルカノイルアミノ又はハロゲン、好ましくは水素、C₁~C₄アルキル又はC₁~C₄アルコキシであり;

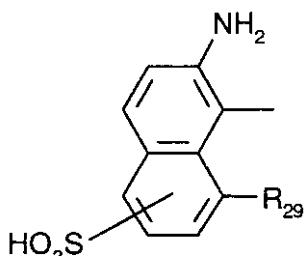
R₂₄は、水素又はC₁~C₄アルキルである)で示される基; 又は式(21)若しくは(22):

【0076】

【化36】



(21)



(22)

【0077】

(式中、

R_{29} は、水素又はヒドロキシルである)で示される基である。

【0078】

A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、好ましくはモノアゾ、ジアゾ又はアントラキノン染料の基であり、これらの基は、上記のものと同じ意味を有し、そして同様的好ましい意味を有する。

【0079】

A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、好ましくは式(4)、(5)又は(6)の基である。 K_1 及び K_2 は、ここで好ましくは、式(10)、(11)、(12)、(13)、(14)又は(15)の基であり、特に式(12)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)又は(22)の基である。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 X_1 及び X_2 は、上記と同じ意味を有し、同様的好ましい意味を有する。

【0080】

A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、特に好ましくは、式(7)、(8)又は(9)の基である。 K_1 及び K_2 は、ここで好ましくは、式(10)、(11)、(12)、(13)、(14)又は(15)の基であり、特に式(12)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)又は(22)の基である。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 X_1 及び X_2 は、上記と同じ意味を有し、同様的好ましい意味を有する。

【0081】

A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、非常に特に好ましくは、式(16)又は(9)の基である。 K_1 及び K_2 は、ここで好ましくは、式(10)、(11)、(12)、(13)、(14)又は(15)の基であり、特に式(12)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)又は(22)の基である。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 X_1 及び X_2 は、上記と同じ意味を有し、同様的好ましい意味を有する。

【0082】

好ましい染料混合物は、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_6 が、それぞれ互いに独立して、水素又は C_1 ～ C_4 アルキルであり； R_5 が、 C_1 ～ C_6 アルキル、 C_5 ～ C_7 シクロアルキル(これは、非置換であるか又は C_1 ～ C_4 アルキルにより置換されている)、又はフェニル(これは、非置換であるか、あるいは C_1 ～ C_4 アルキル、 C_1 ～ C_4 アルコキシ、 C_2 ～ C_4 アルカノイルアミノ、カルボキシル、スルホ、カルバモイル、ウレイド若しくはハロゲン、又は式- SO_2-Z の基により置換されている)であり； R_7 が、 C_1 ～ C_4 アルキル(これは、非置換であるか、又はハロゲン、ヒドロキシル、 C_1 ～ C_4 アルコキシ、カルボキシル

10

20

30

40

50

、C₂～C₄アルカノイルオキシ、アミノ若しくはC₂～C₄アルカノイルアミノにより置換されている)、C₂～C₄アルケニル(これは、非置換であるか、又はハロゲン、ヒドロキシリ、若しくはC₁～C₄アルキルにより置換されている)、又はフェニル若しくはナフチル(これらは、非置換であるか、又はC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₄アルカノイルアミノ、カルボキシリ、ヒドロキシリ、スルホ、カルバモイル、ウレイド若しくはハロゲンにより置換されている)であり; X₁及びX₂が、それぞれ互いに独立して、ハロゲン、アミノ; N-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁～C₄アルキルアミノ(これらは、アルキル部分において、ヒドロキシリ、スルホ、カルボキシリ、C₂～C₄アルカノイルアミノ又はC₁～C₄アルコキシにより置換されていてもよい)、C₅～C₇シクロアルキルアミノ(これは、シクロアルキル環において、C₁～C₄アルキルにより置換されていてもよい)、又はフェニルアミノ若しくはN-C₁～C₄アルキル-N-フェニルアミノ(これらは、フェニル環において、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、カルボキシリ、スルホ又はハロゲンにより置換されていてもよい); モルホリノ、又はピペリジン-1-イルであり; そしてA₁、A₂、A₃、A₄及びZが、上記と同じ意味を有し、同様の好ましい意味を有する、染料混合物である。
10

【0083】

特に好ましい染料混合物は、

R₁、R₂、R₃、R₄及びR₆が、それぞれ互いに独立して、水素又はC₁～C₄アルキルであり; R₅が、フェニル(これは、非置換であるか、あるいはC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₄アルカノイルアミノ、カルボキシリ、スルホ、カルバモイル、ウレイド若しくはハロゲン、又は式-SO₂-Zの基により置換されている)であり; R₇が、式-CHX-CH₂X又は-CX=CH₂: (式中、Xは、ハロゲン、好ましくはプロモである)の基であり; X₁及びX₂が、それぞれ互いに独立して、ハロゲン; N-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁～C₄アルキルアミノ(これらは、アルキル部分において、ヒドロキシリにより置換されていてもよい); シクロヘキシリルアミノ、フェニルアミノ、モルホリノ又はピペリジン-1-イル、好ましくはハロゲンであり; そしてA₁、A₂、A₃、A₄及びZが、上記と同じ意味を有し、同様の好ましい意味を有する、染料混合物である。
20

【0084】

非常に特に好ましい染料混合物は、

R₁、R₂、R₃及びR₄が、それぞれ互いに独立して、水素又はC₁～C₄アルキルであり; R₅が、フェニル(これは、非置換であるか、あるいはC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₄アルカノイルアミノ、カルボキシリ、スルホ、カルバモイル、ウレイド若しくはハロゲン、又は式-SO₂-Zの基により置換されている)であり; X₁及びX₂が、それぞれ互いに独立して、ハロゲン; N-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁～C₄アルキルアミノ(これらは、アルキル部分において、ヒドロキシリにより置換されていてもよい); シクロヘキシリルアミノ、フェニルアミノ、モルホリノ又はピペリジン-1-イル、好ましくはハロゲンであり; そしてA₁、A₂、A₃及びZが、上記と同じ意味を有し、同様の好ましい意味を有する、式(1)の染料の少なくとも1種及び式(2)の染料の少なくとも1種を含む染料混合物である。
30
40

【0085】

A₁、A₂及びA₃は、好ましくは、同じ意味を有し、そしてX₁及びX₂は同一である。

【0086】

式(1)の染料は、例えば、シアヌル酸ハロゲン化物、特にフッ化シアヌル、又は好ましくは塩化シアヌルを、式(24):

【0087】

【化37】

A_1-NHR_1

(24)

【0088】

で示される化合物、式(25)：

【0089】

【化38】

 A_2-NHR_2

(25)

10

【0090】

で示される化合物、及び式(26)：

【0091】

【化39】

 X_1-H

(26)

【0092】

(式中、

A₁、A₂、X₁、R₁ 及び R₂ は、式(1)のために定義したとおりである)で示される化合物と反応させることにより、得ることができる。 20

【0093】

シアヌル酸ハロゲン化物は、好ましくは、まず、ほぼ化学量論量の式(24)の化合物を、-5～20、好ましくは0～5 の温度で、pHを中性から弱酸性、好ましくは2～7 の範囲に維持しながら、適切な塩基、典型的にはアルカリ金属塩基、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム、又は炭酸リチウム、炭酸ナトリウム若しくは炭酸カリウムを加えることにより、まず反応させる。こうして得た反応混合物に、好都合には、ほぼ化学量論量の式(25)の化合物を加え、次いで、若干上昇させた温度、好ましくは10～60 で、中性～弱酸性の好ましくはpH 6～7で、トリアジン誘導体を反応させる。式(24)及び(25)の化合物が、A₁ = A₂ 及び R₁ = R₂ である同一化合物である場合、温度を-5～20、好ましくは0～5 に好ましくは維持しながら、約2当量の式(24)の化合物を、1当量の塩化シアヌル又はフッ化シアヌルと反応させ、その後、好ましくは10～60 に温度を上昇させる。 30

【0094】

シアヌル酸ハロゲン化物を、まず、式(24)の化合物の前駆体、例えばアゾ染料の場合、ジアゾ成分と反応させ、次いで、それを、対応する染料基A₁に、例えばジアゾ化及びカップリングすることにより反応させることも可能である。この染料基への反応は、例えば、好ましくはシアヌル酸ハロゲン化物を前駆体と反応させた直後、又は式(1)の染料の合成の更なる経過中に、実施することもできる。

【0095】

上記の方法により得られるトリアジニル化合物は、更に、式(26)の化合物と、上昇した温度で、好ましくは20～70 の範囲において、中性から弱アルカリ性のpH、式(26)の化合物にもよるが、pH 7～9 の範囲で反応させることにより、基X₁に変換することができるハロゲン原子を含む。式(26)の化合物を、好ましくは過剰に使用する。 40

【0096】

式(2)の染料は、式(1)の染料を製造の際、用いたのと同様の方法により得ることができ、例えばシアヌル酸ハロゲン化物、特にフッ化シアヌル、又は好ましくは塩化シアヌルを、式(27)：

【0097】

【化40】

50

A_3-NHR_3

(27)

【0098】

で示される化合物、式(28)：

【0099】

【化41】

 R_5-NHR_4

(28)

10

【0100】

で示される化合物、及び式(29)：

【0101】

【化42】

 X_2-H

(29)

【0102】

(式中、

20

 A_3 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び X_2 は、式(2)に定義のとおりである)で示される化合物と反応させることにより得ることができる。

【0103】

式(3)の染料は、例えば、式(30)：

【0104】

【化43】

 A_4-NHR_6

(30)

【0105】

30

で示される化合物を、式(31)：

【0106】

【化44】

 $hal-CO-R_7$

(31)

【0107】

(式中、

 hal は、ハロゲン、好ましくはプロモ又はクロロであり；

40

 A_4 、 R_6 及び R_7 は、式(3)の定義のとおりである)で示される化合物と反応させることにより得ることができる。

【0108】

上記式(31)の化合物との反応は、双極性非プロトン溶媒、典型的にはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド又はN-メチルピロリドン中において、塩基、典型的にはアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属水酸化物、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム又は水酸化ナトリウムの存在下に、例えば0～80°の温度で、一般的には、実施することができる。

【0109】

上記方法において使用される化合物は、既知のものであるか、又は既知の化合物と一般的

50

には同様に製造することができる。

【0110】

式(1)、(2)及び(3)の染料の染料混合物は、例えば、個別の染料を混合することにより調製することもできる。この混合方法は、典型的には、適切なミル、例えばビーズ及びピンミル(bead and pin mills)で、及びニーダー又はミキサーで実施することができる。

【0111】

染料混合物は、例えば水性染料混合物を噴霧乾燥することにより、調製することもできる。

【0112】

染料混合物は、好ましくは、式(1)及び(2)の染料の総量に基づいて、又は式(1)及び(3)の染料の総量に基づいて、式(1)の染料5~95重量%、特に10~90重量%、好ましくは、20~80重量%を含む。この染料混合物は、式(1)及び(2)の染料の総量に基づいて、又は式(1)及び(3)の染料の総量に基づいて、特に好ましくは、式(1)の染料30~70重量%、より詳細には35~65重量%を含む。

10

【0113】

式(1)、(2)及び(3)の染料は、これらの遊離の酸、又は好ましくは、これらの塩としてのいずれかの形で存在する。

【0114】

適切な塩は、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモウム塩又は有機アミンの塩である。典型的な例は、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、又はモノ-、ジ-若しくはトリエタノールアミンの塩である。

20

【0115】

用語「スルホ」は、一般的には、遊離の酸(-SO₃H)の形及び塩の形を含む。

【0116】

式(1)、(2)及び(3)の染料は、陰イオン性酸染料である。式(1)、(2)及び(3)の染料において、陰イオン基の数、特にスルホ基の数は、陽イオン基の数に等しいか又が多い。好ましくは、陰イオン基の数は、陽イオン基の数より多い。陽イオン基は、通常の染色状態において、陽イオン電荷を帯びている陽イオン基を意味するものとして理解されるべきである。例は、脂肪族のように結合するアミノ基である。窒素原子は、トリアジン環に存在し、トリアジン基に結合したそれらは、陽イオン電荷を帯びない。

30

【0117】

本発明による染料混合物は、それ自体既知の方法により、特に窒素若しくはヒドロキシル含有纖維材料、紙又は皮革、典型的にはセルロース、絹、並びに特にウール及び合成ポリアミドの織物纖維材料を、染色及び捺染するために適切である。天然又は合成ポリアミド纖維材料を、染色又は捺染するのが好ましい。この新規の染料混合物は、一般的に通常の方法で染色及び捺染するために使用することができ、これは、適切であれば、事前に混ぜ合わせてもよい。均染染色物は、全般的に良好な堅牢特性を有しており、特に摩擦、水処理、水摩擦及び日光に対する良好な堅牢性を有して得られる。この新規な染料混合物は、更に、容易に水に溶解し、他の染料と容易に組合わせることができる。上記に挙げた織物材料は、いかなる体裁においても、例えば纖維、織り糸、織物又は編物の形でも可能である。

40

【0118】

以下の実施例は、本発明をより詳細に記述したものである。他に記載がない限り、温度は、摂氏度で、部及びパーセンテージは、重量により記載する。重量部及び容量部は、リットルに対するキログラムと同じ関係を有する。

【0119】

【実施例】

実施例1：

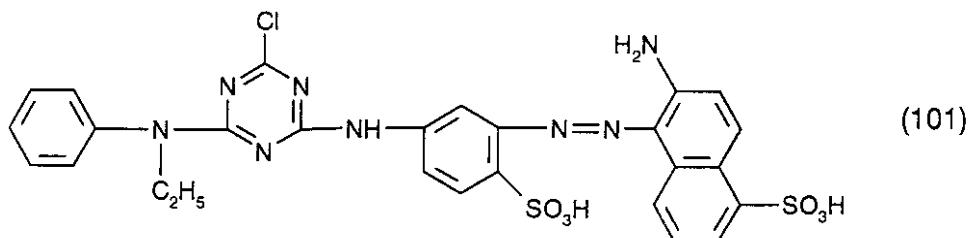
水100部及び2N水酸化ナトリウム水溶液52部中に、1,3-フェニレンジアミン -

50

4 - スルホン酸 (98.6%) 19.1部を溶解し、この混合物を、塩化シアヌル 18.5 部、氷 100 部及び水 50 部からなる混合物に、温度 5 度で、50 分間にわたり、滴下により加えた。滴下で加える際に、pH を 3 ~ 3.5 に維持した。次いで、2N 水酸化ナトリウム水溶液 50 部を 70 分間にわたり加えることにより、この pH を 7 に上昇させた。1 時間後、塩酸 (37%) 25 部及び水 200 部を加え、4 当量の亜硝酸ナトリウム水溶液 25 部を、温度 5 ~ 15 度で 25 分にわたり、計量した。2 時間後、過剰な亜硝酸ナトリウムをスルファミン酸により分解した。同時に、水 100 部及び 2N 水酸化ナトリウム水溶液 52 部中に、2 - ナフチルアミン - 5 - スルホン酸 22.5 部を、pH 7 で溶解し、その後、この溶液を反応混合物に、30 分にわたり、滴下により加えた。次いで、2N 水酸化ナトリウム水溶液 112 部を、80 分間にわたり加えることにより、pH を 7 に調整した。
10 1 当量の塩酸 100 部中の N - エチルアニリン 12.2 部の溶液を、15 分にわたり、滴下により加え、その後、2N 水酸化ナトリウム水溶液 101 部を加えた。暗赤色の反応溶液に、塩化ナトリウム水溶液 500 部を加え、次いで、沈殿生成物をろ別し、10% 塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、真空下に 70 度で乾燥して、式 (101) :

【0120】

【化 45】



10

20

【0121】

で示される化合物 52.5 部を得た。

【0122】

実施例 2 ~ 11 :

一般的には、実施例 1 の指示と同様であり、遊離の酸の形で、以下の表 1 に列挙したこれらの染料を得た。
30

【0123】

【表 1】

実施例

表1

2		(102)	10
3		(103)	20
4		(104)	30
5		(105)	40
6		(106)	

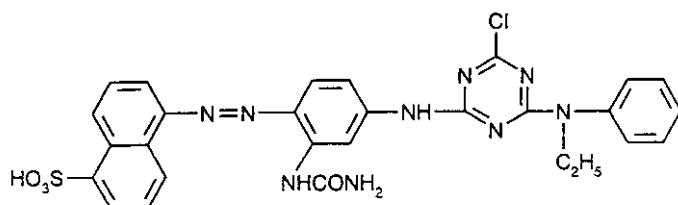
【 0 1 2 4 】

【表2】

実施例

表1 (続き)

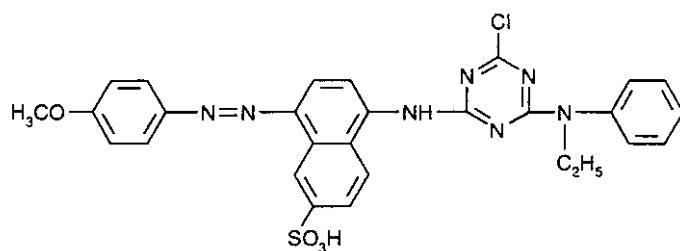
7



(107)

10

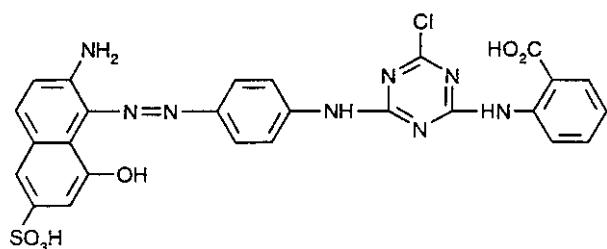
8



(108)

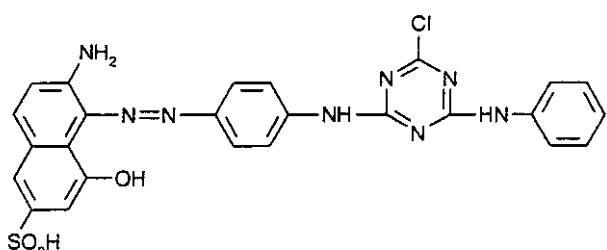
20

9



(109)

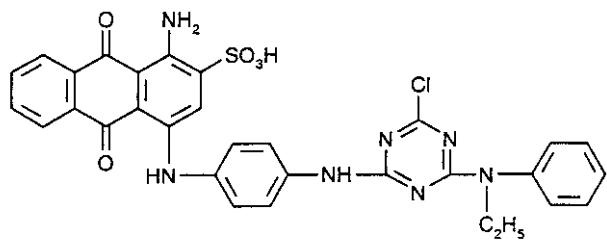
10



(110)

30

11



(111)

40

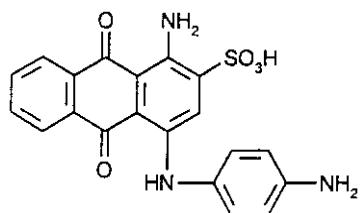
【0125】

式(101)～(110)のアゾ染料と対照区別して、式(111)のアントラキノン染料は、まず、式(112)：

【0126】

【化46】

50



(112)

【0127】

で示される化合物を、塩化シアヌルにより縮合し、次いで、得られた縮合物を、一般的に
、実施例1に記載の方法により、N-エチルアニリンと反応させることにより得た。 10

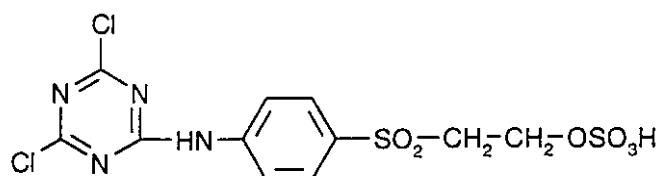
【0128】

実施例12：

塩化シアヌル70部を、氷950部及び水200部中で、リン酸2水素2ナトリウム3.6部×12H₂Oを加えて、30分間攪拌した。この混合物中に、水900部中の4-(
-スルファトエチルスルホニル)アニリン(92%)116.4部からなる溶液を、pH
5.5に調整し、10分間にわたり加えた。この添加を通じ、2N水酸化ナトリウム溶液
を加えることにより、pHを4.5~5に維持した。次いで、アセトン500部を加え、水
酸化ナトリウム溶液の吸収が終了するまで、この混合物を0~5で攪拌した。その後、
この沈殿物を、吸引ろ過により収集し、水でまず洗浄し、次いでアセトンで洗浄した。
こうして得た沈殿物を、真空下、室温で乾燥して、遊離の酸の形で、式(113)： 20

【0129】

【化47】



(113)

【0130】

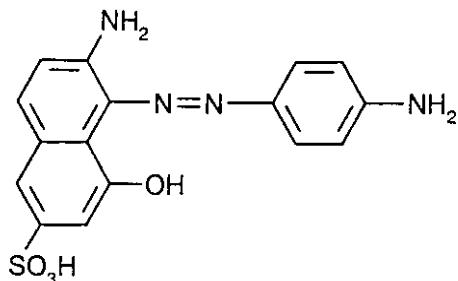
に対応する化合物を得た。 30

【0131】

式(113)の化合物20部を、水150部中に懸濁し、その後、水150部中の遊離の
酸の形で、式(114)： 40

【0132】

【化48】



(114)

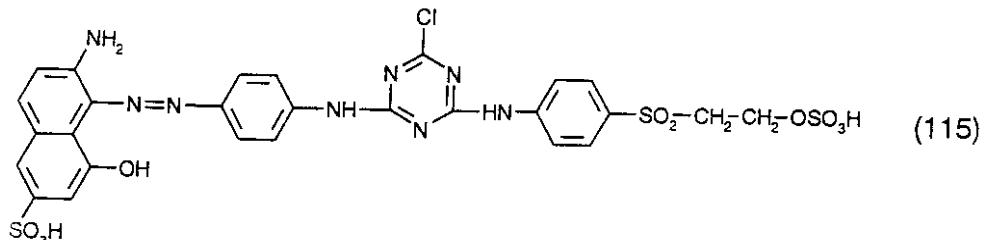
【0133】

で示される化合物24.8部を含む懸濁液に、徐々に加えた。pHを6に調整し、この反応
混合物を35に加熱し、2N水酸化ナトリウム溶液を加えることにより、pHを6に維持した。
2時間後、水酸化ナトリウム溶液の吸収が終了した。塩化ナトリウム(この反応混合
物に基づいて、約20重量%)を加え、沈殿生成物を、吸引ろ過により収集し、少量の塩
化ナトリウム水溶液で洗浄した。真空下に、35で乾燥した後、遊離の酸の形で、式(50

115) :

【0134】

【化49】



10

【0135】

で示される化合物に対応する染料を得た。

【0136】

実施例13:

塩化シアヌル1.85部を、氷で冷却しながら、氷2.5部、水5部及びリン酸水素2ナトリウム0.1部中に粉碎した。

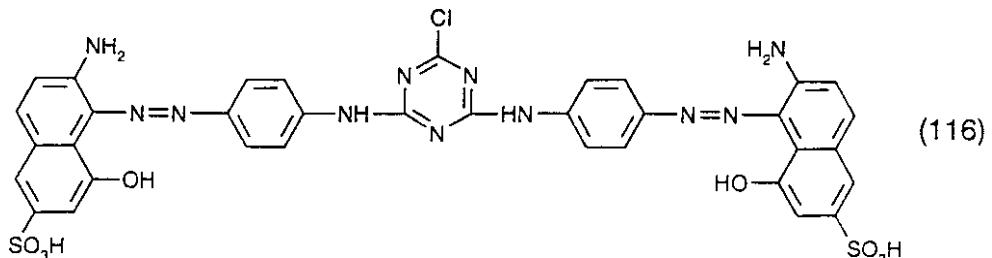
【0137】

2番目の溶液を調製するために、式(114)の化合物7.16部を、温度25~30、pH8.5~9で、水160部中に溶解した。この得られた式(114)の化合物の溶液を、上記に得た塩化シアヌルスラリーに、滴下により加えた。次いで、この混合物を45~50の温度に徐々に加熱し、水酸化ナトリウム水溶液を加えることにより、pHを9に上昇させた。その後、この反応混合物をエタノールで希釈し、次いでろ過した。エタノール/水混合物(比1:1)で洗浄した後、染料を真空下に、50~60の温度で乾燥して、遊離の酸の形で、式(116):

20

【0138】

【化50】



30

【0139】

で示される化合物に対応する染料5.4部を得た。

【0140】

実施例14~20:

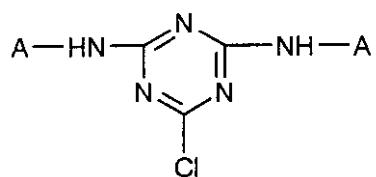
一般的には、作業実施例13の指示と同様に、遊離の酸の形で、以下の表2に列挙したこれらの染料を得た。

40

【0141】

【表3】

表2

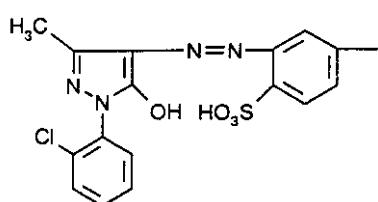


実施例

A

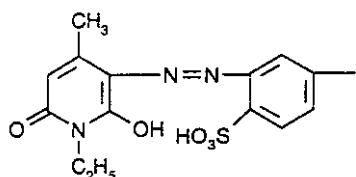
10

14



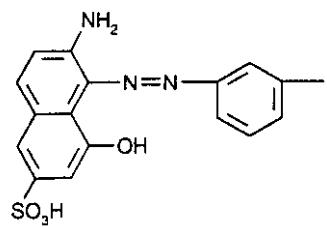
(117)

15



(118)

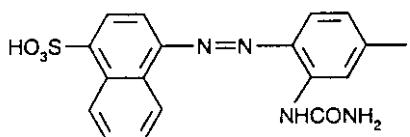
16



(119)

30

17



(120)

40

【0 1 4 2】

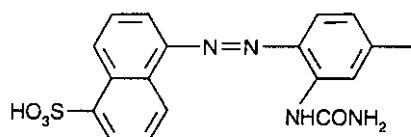
【表4】

表2 (続き)

実施例

A

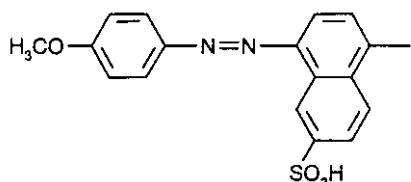
18



(121)

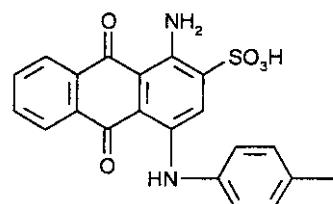
10

19



(122)

20



(123)

20

【0143】

式(116)～(122)のアゾ染料と対照区別して、式(123)のアントラキノン染料は、一般的に作業実施例13に記載の方法により、式(112)の化合物を、塩化シアヌルで縮合することにより得た。

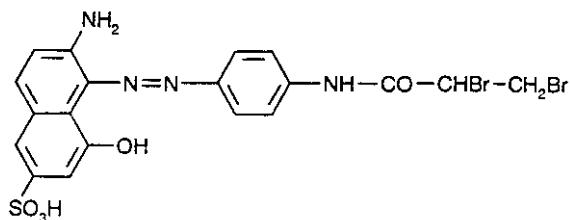
【0144】

30

式(124)：

【0145】

【化51】



(124)

40

【0146】

示される染料は、例えば、2,3-ジブロモプロピオニルクロリドを、既知の方法により、塩基の存在下、式(114)の染料と反応させることにより得た。

【0147】

染料混合の実施例

ミキサーで混合することにより、以下の表3の各染料混合物100部を調製したが、これらの染料は、ウール及び合成ポリアミド繊維材料を、示した色合いに染色した。

【0148】

表3

実施例 染料混合物	ウール上での色合い	
2 1 実施例 4 による染料 6 5 部 及び実施例 1 3 による染料 3 5 部の混合物	赤色	
2 2 実施例 4 による染料 5 0 部 及び実施例 1 3 による染料 5 0 部の混合物	赤色	
2 3 実施例 8 による染料 5 0 部 及び実施例 1 9 による染料 5 0 部の混合物	黄色	10
2 4 実施例 6 による染料 5 0 部 及び実施例 1 7 による染料 5 0 部の混合物	燈色	
2 5 実施例 5 による染料 5 0 部 及び実施例 1 6 による染料 5 0 部の混合物	赤色	
2 6 実施例 3 による染料 5 0 部 及び実施例 1 5 による染料 5 0 部の混合物	黄色	20
2 7 実施例 2 による染料 5 0 部 及び実施例 1 4 による染料 5 0 部の混合物	黄色	
2 8 実施例 1 1 による染料 5 0 部 及び実施例 2 0 による染料 5 0 部の混合物	青色	
2 9 実施例 9 による染料 5 0 部 及び実施例 1 3 による染料 5 0 部の混合物	赤色	
3 0 実施例 1 0 による染料 5 0 部 及び実施例 1 3 による染料 5 0 部の混合物	赤色	30
3 1 実施例 7 による染料 5 0 部 及び実施例 1 8 による染料 5 0 部の混合物	燈色	
3 2 式 (1 2 4) の染料 5 0 部 及び実施例 1 3 による染料 5 0 部の混合物	赤色	
3 3 式 (1 2 4) の染料 6 5 部 及び実施例 1 3 による染料 3 5 部の混合物	赤色	40
3 4 実施例 1 2 による染料 5 0 部 及び実施例 1 3 による染料 5 0 部の混合物	赤色	

【0149】
染色の実施例
実施例 3 5 :
ポリアミド 6 . 6 繊維材料 (Helanca tricot) 10 部を、酢酸で pH 5 に調整した、酢酸アンモニウム 2 g / リットルからなる水溶液 5 0 0 部中で染色した。実施例 2 2 の染料混合物

の含量は、纖維重量を基にして、0.8%であった。温度98°での染色時間は30~90分であった。染色した纖維材料を、その後液体から取り出し、通常の方法で洗浄及び乾燥して、全般的に良好な堅牢性を有する、赤色に染色された一枚の纖維を得た。

【0150】

実施例36：

ウールの編糸10部を、水100部に対し、実施例21の染料0.8部、硫酸ナトリウム0.5部及び酢酸ナトリウム2部からなる、酢酸(80%)でpH4.5に調製した、染色浴中で、30°で攪拌した。この液体を45分にわたり沸点まで上昇させ、そのままの温度を45~70分間維持した。その後、この染色品を取り出し、冷水で徹底的にすすぎ、乾燥して、全般的に良好な堅牢性を有するウールの赤色染色物を得た。

10

【0151】

実施例37：

衣類用スエード皮革100部を、水1000部及び24%アンモニア2部の溶液中に、50°で2時間、ミルにかけ、次いで水100部、24%アンモニア2部及び実施例21の染料混合物2部の溶液中で、60°で1時間染色した。その後、水40部及び85%ギ酸4部の溶液を加え、更に30分間、染色を実施した。その後、この皮革を徹底的にすすぎ、適切ならば、更にジシアソジアミド/ホルムアルデヒド縮合物2部で、50°で30分間処理して、全般的に良好な堅牢性を有した赤色染色物を得た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

D 0 6 P 3/24

Z

D 0 6 P 3/66

B

(72)発明者 ジャン - マリー アダム

フランス国 6 8 3 0 0 ロズノー リュ ドゥ ヴィラージュ ヌフ 6 0 デー

(72)発明者 ルドルフ フルター

スイス国 4 0 5 8 バーゼル ラオフェンブルガーシュトラーセ 1 0 / 3

審査官 松本 直子

(56)参考文献 特開平08-048904(JP, A)

特開平05-263005(JP, A)

特開平04-258674(JP, A)

特開平07-304987(JP, A)

特開平03-160056(JP, A)

特開昭63-017969(JP, A)

特開昭54-073827(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 67/22

D06P 1/382

D06P 3/24

D06P 3/66