

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09B 62/78



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02124889.3

[43] 公开日 2004 年 4 月 28 日

[11] 公开号 CN 1491994A

[22] 申请日 1998.11.12 [21] 申请号 02124889.3
分案原申请号 98811133.0

[30] 优先权

[32] 1997.11.12 [33] GB [31] 9723924.8

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 W·J·艾伯尼泽 D·格林伍德
M·G·哈钦斯 A·M·赞泼尼
M·A·莱伯约翰斯

[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 陈季壮

权利要求书 27 页 说明书 63 页

[54] 发明名称 包含卤代苯核的活性染料

[57] 摘要

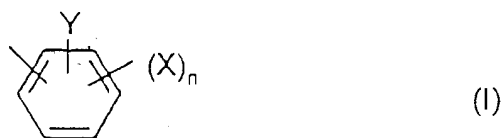
本发明涉及具有至少一个通过氨基键键接到发色团上的卤代苯核并另外包含第二活性基团的活性染料。

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

1. 一种染料, 其中包含:

至少一个发色团 D;

至少 (1) 一种第一卤代苯核活性基团 Z^1 , 具有以下结构式 (I):



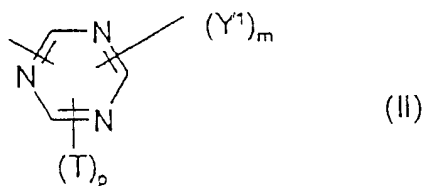
其中: n 为 1 或 2;

X、或每个 X 独立地为吸电子基团; 和

Y 为卤素原子;

至少一种第二活性基团 Z^2 , 选自:

(2) 具有结构式 (II) 的基团:

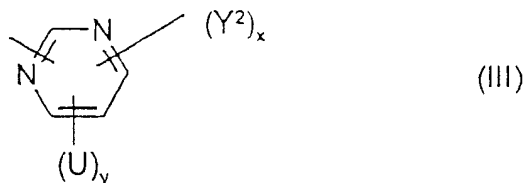


其中: m 为 1 或 2; p 为 0 或 1; 当 m 为 1 时, p 为 1; 且当 m 为 2 时, p 为 0;

Y^1 、或每个 Y^1 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

T 为 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 其中 R^1 和 R^2 分别独立地为氢原子、视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基;

(3) 具有结构式 (III) 的基团:



其中 x 是 1, 2 或 3; y 是 0, 1 或 2; 以及

$x+y \leq 3$;

Y^2 , 或每个 Y^2 独立地是卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基; 以及
 U 或每个 U 独立地是 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷基磺酰基;

(4) 具有结构 (IV) 的基团



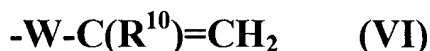
其中 X^1 是吸电子基团;

(5) 具有结构式 (V) 的基团



其中 z 是 0 或 1; 以及

(6) 具有结构式(VI)的基团



其中 R^{10} 是氢原子, C_{1-4} 烷基或卤素原子; 以及

W 是 $-OC(=O)-$ 或 $-N(R^{11})C(=O)-$, 其中 R^{11} 是氢原子或 C_{1-4} 烷基;

至少一个第一连接基 L^1 , 将所述第一卤代苯活性基团 Z^1 连接到组分 (i) 发色团 D 和 (ii) 第二活性基 Z^2 之一上, 所述第一连接基 L^1 给活性基 Z^1 和组分 (i) 或 (ii) 提供了氨基氮, 当组分 (i) 含有杂环氮原子时, 直接连到氮原子上, 且所述第一连接基 L^1 视需要包括一个烃桥接基, 该烃桥接基 B 具有至少两个碳原子, 视需要取代, 视需要包括至少一个杂原子和视需要是发色团; 以及

当 Z^2 选自 (I) - (III) 基时, 至少第二连接基 L^2 连接第二活性基 Z^2 与 (i) 发色团 D 和 (ii) 所述第一活性基 Z^1 之一, 所述连接基 L^2 选自

(1) 连接基 L^1 , 但其独立地选择;

(2) 酰胺键; 和

(3) 磺酰胺键; 以及

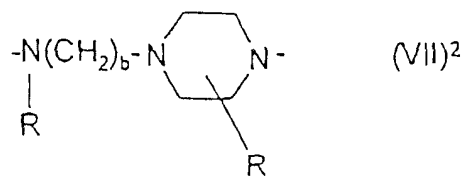
视需要至少一个芳基 Ar , 当 Z^2 选自 (IV)-(VI) 基时, 所述芳基 Ar 可带有所述活性基 Z^2 。

2. 根据权利要求 1 的染料, 其中连接基 L^1 具有结构式 (VII) ¹



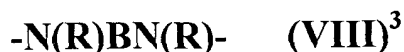
其中 R 为氢原子或视需要取代的 C_{1-4} 烷基, 以使同一氮基本身分别提供给权利要求 1 定义的活性基团 Z^1 和成分 (i) 或 (ii)。

3. 根据权利要求1的染料, 其中所述连接基团 L^1 是具有结构式(VII)² 的哌啶烷基氨基:



其中每个 R 独立地是氢原子或视需要取代的 C_{1-4} 烷基, 以使各氨基氮, 其中一个来自哌啶基团, 另一个来自烷基氨基, 将自身分别提供给定义如权利要求1的活性基团 Z^1 和成分(i)或(ii)。

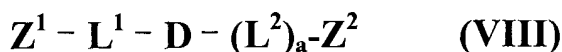
4. 根据权利要求1的染料, 其中所述连接基团 L^1 具有结构式(VII)³:



其中 B 是定义如权利要求1的烃桥接基团, 每个 R 独立地是氢原子或视需要取代的 C_{1-4} 烷基, 且 B 视需要另外连接到至少一个附加基团 -N(R)上。

5. 根据权利要求4的染料, 其中所述烃桥接基团 B 是视需要取代的芳基。

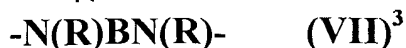
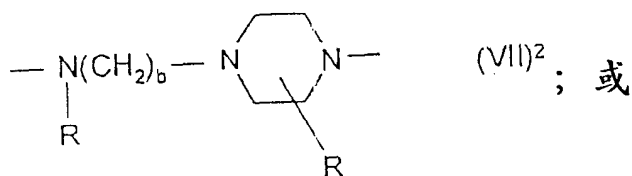
6. 根据权利要求1的染料, 具有结构式(VIII):



其中:

D 为发色团;

L^1 和 L^2 分别为下式胺或哌啶键:



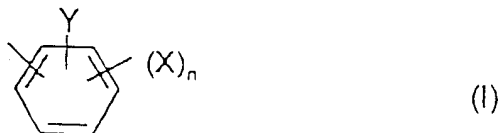
其中: R 或每个 R 独立地氢原子或 C_{1-4} 烷基;

B 是具有至少两个碳原子的烃桥接基团, 视需要取代, 视需要包含至少一个杂原子且视需要为一种发色团;

a 为 0 或 1; 且

b 为 2-6, 包括端点在内;

Z¹ 为基团:



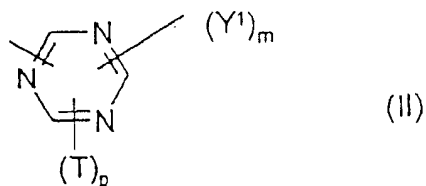
其中: **n** 为 1 或 2;

X、或每个 **X** 独立地为吸电子基团; 且

Y 为卤素原子; 且

如果 **a** 为 1, **Z**² 为:

具有结构式(II)的基团:



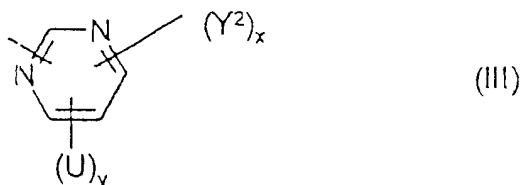
其中: **m** 为 1 或 2; **p** 为 0 或 1; 当 **m** 为 1 时, **p** 为 1; 且当 **m** 为 2 时, **p** 为 0;

Y¹、或每个 **Y**¹ 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

T 为 **C**₁₋₄ 烷氧基、**C**₁₋₄ 硫代烷氧基或 **N**(**R**¹)(**R**²), 其中 **R**¹ 为氢原子、视需要取代的 **C**₁₋₄ 烷基或视需要取代的芳基; 且

R² 为氢原子或视需要取代的 **C**₁₋₄ 烷基; 或

具有结构式(III)的基团:



其中: **x** 为 1、2 或 3; **y** 为 0、1 或 2; 且 **x+y** ≤ 3;

Y²、或每个 **Y**² 独立地为卤素原子; 且

U 或每个 **U** 独立地为 **C**₁₋₄ 烷基、**C**₁₋₄ 烷基磺酰基; 且

当 **a** 为 0 时, **Z**² 为:

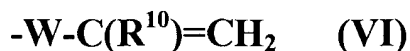


其中 X^1 为可脱除基团；或



其中 z 为 0 或 1；或

具有结构式(VI)的基团：



其中 R^{10} 为氢原子、 C_{1-4} 烷基或卤素；且

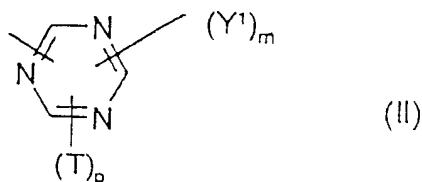
W 为 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{11})\text{C}(=\text{O})-$ ，其中 R^{11} 为氢原子或 C_{1-4} 烷基。

7. 根据权利要求 1 的染料，其中在结构式 (I) 中， X 或每个 X 独立地选自硝基、氰基、烷基磺酰基、二烷基氨基磺酰基和磺酸基团或其盐。

8. 根据权利要求 1 的染料，其中存在具有结构式 (II) 的基团，其中 Y^1 或每个 Y^1 独立地为氟原子、氯原子或视需要取代的吡啶鎓。

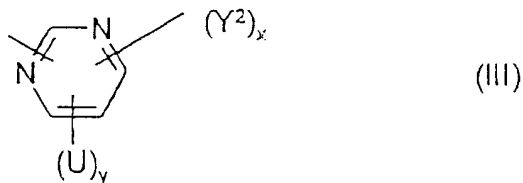
9. 根据权利要求 2 的染料，其中 R 或每个 R 独立地为氢原子。

10. 根据权利要求 1 的染料，其中 a 是 1 且 Z^2 是：



其中 Y^1 、 m 、 T 和 p 定义如权利要求 1。

11. 根据权利要求 1 的染料，其中 a 是 1 且 Z^2 是：



其中 Y^2 、 x 、 U 和 y 定义如权利要求 1。

12. 根据权利要求 1 的染料，其中 a 是 0 且 Z^2 为



其中 X^1 定义如权利要求 1；或

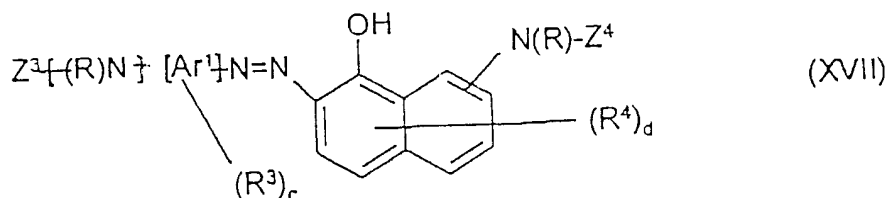


其中 z 定义如权利要求 1。

13. 根据权利要求 1 的染料, 其中 D 为偶氮发色团。

14. 根据权利要求 13 的染料, 其中 D 为单偶氮发色团。

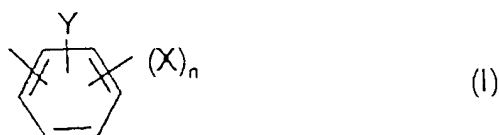
15. 根据权利要求 14 的染料, 它具有结构式(XVII):



其中每个 R 独立地定义为氢原子或视需要取代的 C_{1-4} 烷基;

Z^3 和 Z^4 之一为基团 Z^1 且另一个为基团 Z^2 ;

基团 Z^4 选自结构式(I)-(III)的基团; 其中式(I)是

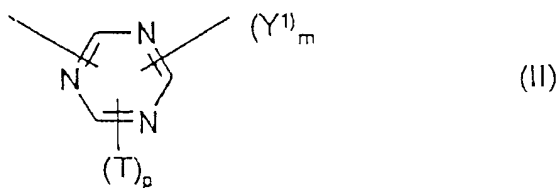


其中: n 为 1 或 2;

X 、每个 X 独立地为吸电子基团; 且

Y 为卤素原子;

结构式(II)为:

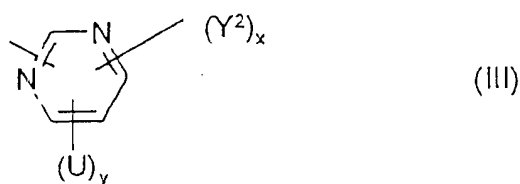


其中: m 为 1 或 2; p 为 0 或 1; 当 m 为 1 时, p 为 1; 且当 m 为 2 时, p 为 0;

Y^1 、或每个 Y^1 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

T 为 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 其中每个 R^1 和 R^2 独立地为氢原子、视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基; 且

结构式(III)为:



其中: x 为 1、2 或 3; y 为 0、1 或 2; 且 $x+y \leq 3$;

Y^2 、或每个 Y^2 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基; 且

U 或每个 U 独立地为 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷基磺酰基; 且

Ar 是苯或萘核;

R^3 、或每个 R^3 独立地为 C_{1-4} 烷基, 硝基, 卤代或磺酸或其盐;

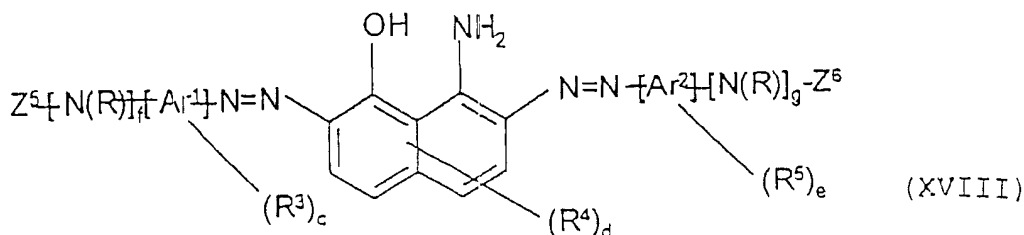
c 是 0 或 1-4;

R^4 、或每个 R^4 独立地是磺酸或基盐; 以及

d 是 1 或 2。

16. 根据权利要求 14 的染料, 其中 D 为二重氮发色团。

17. 根据权利要求 16 的染料, 它具有结构式(XVIII):

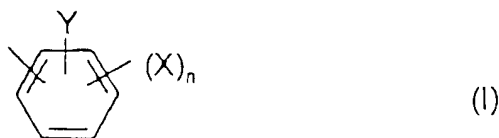


其中: Z^5 和 Z^6 之一为基团 Z^1 且另一个为基团 Z^2 ;

f 和 g 分别为 0 或 1;

如果 Z^5 或 Z^6 之一是结构式(I)-(III)的任何基团, 那么 f 或 g 分别为 1;

其中结构式 (I) 为

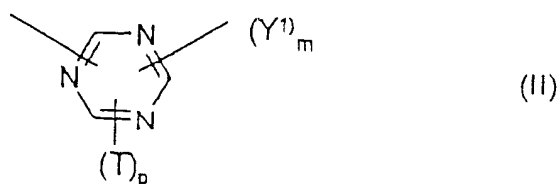


其中: n 为 1 或 2;

X 、每个 X 独立地为吸电子基团; 且

Y 为卤素原子; 且

结构式(II)为:

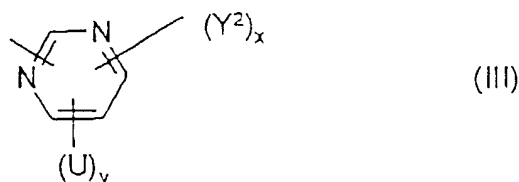


其中: m 为 1 或 2; p 为 0 或 1; 当 m 为 1 时, p 为 1; 且当 m 为 2 时, p 为 0;

Y^1 、或每个 Y^1 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

T 为 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 其中 R^1 和 R^2 分别独立地为氢原子、视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基; 且

结构式(III)为:



其中: x 为 1、2 或 3; y 为 0、1 或 2; 且 $x+y \leq 3$;

Y^2 、或每个 Y^2 独立地为卤素原子视需要取代的吡啶鎓基; 且

U 或每个 U 独立地为 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷基磺酰基; 且

如果 Z^5 或 Z^6 是结构式(IV)-(VI)的任何基团, 那么 f 或 g 分别为 0;

其中结构式(IV)为



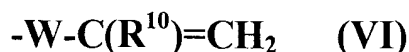
其中 X^1 为可脱除基团;

结构式(V)为:



其中 z 为 0 或 1; 且

结构式(VI)为:



其中 R^{10} 为氢原子、 C_{1-4} 烷基或卤素原子; 且

W 为 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{11})\text{C}(=\text{O})-$, 其中 R^{11} 为氢原子或 C_{1-4} 烷基。

c 和 e 独立地为 0 或 1-4;

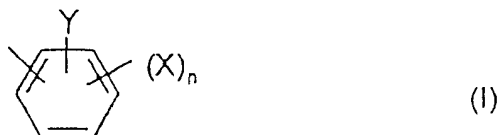
d 为 1 或 2;

R 分别为氢原子或视需要取代的 C_{1-4} 烷基;

Ar^1 和 Ar^2 分别独立地为视需要取代的芳基; 且

R^3 和 R^4 分别是 C_{1-4} 烷基, 硝基, 卤代或磺酸或其盐。

18. 根据权利要求 17 的染料, 其中 Z^5 和 Z^6 之一是式 (I) 基团:

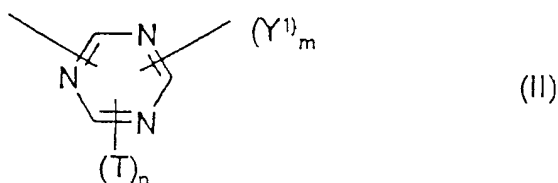


其中 n 是 1 或 2,

X, 或每个 X 独立地是吸电子基团, 以及

Y 是氢原子;

并且 Z^5 和 Z^6 的另一个选自式(II)和(III)的基团, 其中式(II)是

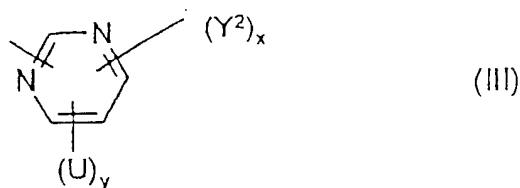


其中 m 是 1 或 2; p 是 0 或 1; 当 m 是 1 时, p 是 1; 且当 m 是 2 时, p 是 0;

Y^1 , 或每个 Y^1 独立地是氢原子或视需要取代的吡啶鎓基; 以及

T 是 C_{1-4} 烷氧基, C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 其中每个 R^1 和 R^2 独立地是氢原子, 视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基; 以及

式(III)是



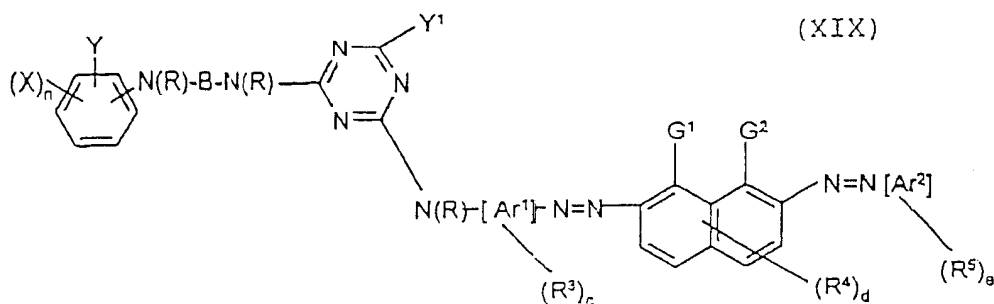
其中 x 是 1, 2 或 3, y 是 0, 1 或 2; 以及

$x+y \leq 3$;

Y^2 , 或每个 Y^2 独立地是卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基; 以及

U, 或每个 U 独立地是 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷基磺酰基。

19. 根据权利要求 16 的染料, 其中染料具有结构式 (XIX):



其中 B 是烃桥接基团，其中所述烃桥接基团具有至少两个碳原子，视需要取代，视需要包括一个发色团；

G^1 和 G^2 之一是羟基团且另一个是 NH_2 ；

每个 X 是吸电子基且 n 是 1 或 2，

Y 是卤素原子，

Y^1 是卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基；

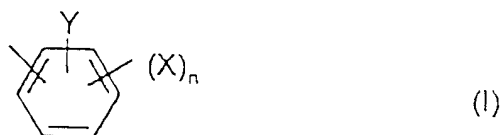
每个 Ar^1 和 Ar^2 是视需要取代的芳基；

每个 R^3 和 R^4 独立地是 C_{1-4} 烷基，硝基，卤代或磺酸或其盐，c 是 0-4 且 d 是 1 或 2；以及

每个 R^5 是磺酸或其盐以及 e 是 0-4.

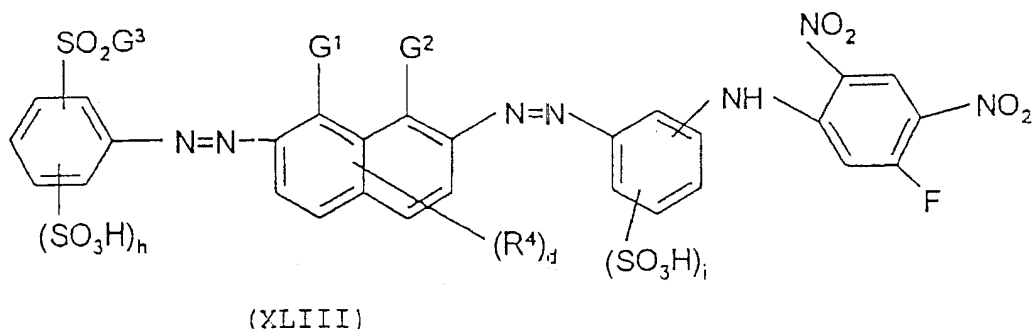
20. 根据权利要求 19 的染料，其中 B 是视需要取代的芳基。

21. 根据权利要求 17 的染料，其中 Z^5 和 Z^6 之一是基团：



其中 X 是吸电子基团，Y 是卤素原子且 n 是 1 或 2，以及 Z^5 和 Z^6 中的另一个是基团 $-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ 或 $-SO_2CH=CH_2$ 。

22. 根据权利要求 21 的染料，具有结构式 (XLIII)

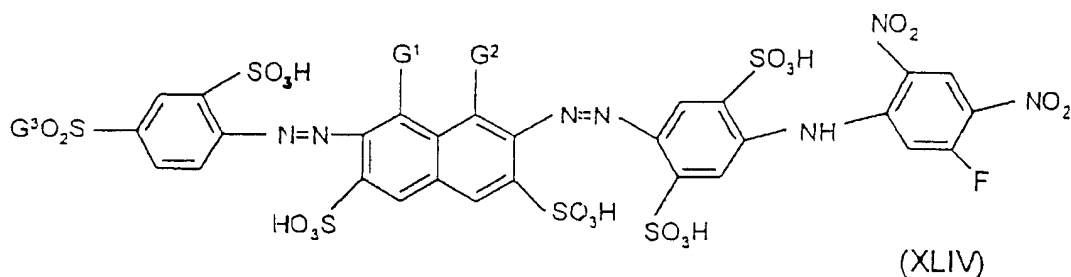


其中 G^3 是 $C_2H_4OSO_3H$ 或其盐或 $-CH=CH_2$;

G^1 和 G^2 不同且为 OH 或 NH_2 ;

R^4 是磺酸或其盐且 d 是 1 或 2; 以及 h 和 i 分别独立地是 0, 1 或 2.

23. 根据权利要求 22 的染料, 其中染料具有结构式 (XLIV)



其中 G^1 和 G^2 相互不同, 为 OH 或 NH_2 且 G^3 是 $C_2H_4OSO_3H$ 或其盐或 $-CH=CH_2$.

24. 根据权利要求 1 的染料, 具有结构式 (XXX)



其中 Z^3 是第三活性基团, 选自如权利要求 1 定义的结构式 (I)-(III) 的基团;

每个 J^1 和 J^2 独立地是视需要取代的芳基或发色团;

L^3 是连接 Z^3 和 J^1 之一与 D 的连接基团;;

L^4 是连接 Z^3 和 J^1 的连接基团;

L^5 是连接 Z^2 和 J^2 的连接基团;

每个 a, q, r, s 和 t 独立地是 0 或 1;

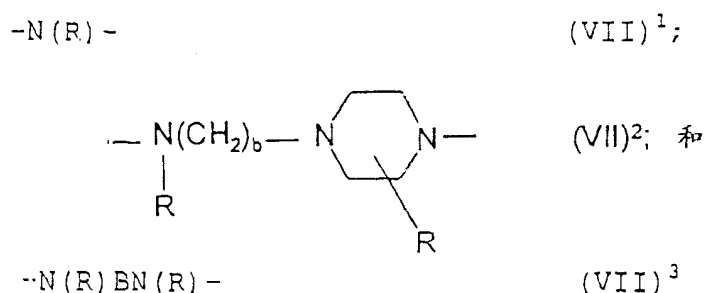
每个 Z^1, Z^2, L^1 和 L^2 的定义如权利要求 1; 以及

当 a 和 t 中的至少一个是 1 时, Z^2 选自如权利要求 1 定义的结构式 (II) - (III) 的基团。

25. 根据权利要求 24 的染料, 其中 q 是 1, r 是 1, s 是 1, 每个 s 和 t 是 0, 且 Z^2 选自权利要求 1 定义的结构式 (IV) - (VI) 的基团。

26. 根据权利要求 24 的染料, 其中 q 是 1, r 是 1, s 是 0, a 是 0 和 t 是 1。

27. 根据权利要求 24 的染料, 其中每个 L^3 和 L^4 独立地选自结构式 (VII)¹, (VII)² 和 (VII)³ 基团之一,



其中 R , 或每个 R 独立地是氢原子或 C_{1-4} 烷基;

B 是具有至少两个碳原子的烃桥接基团, 视需要取代, 视需要包括至少一个杂原子和视需要是一个发色团; 以及

b 是 2-6, 包括端点在内。

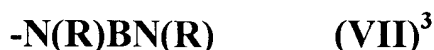
28. 根据权利要求 27 的染料, 其中每个 L^3 和 L^4 是结构式 (VII)¹ 基团,



其中 R , 或每个 R 独立地是氢原子或 C_{1-4} 烷基。

29. 根据权利要求 24 的染料, 其中 q 是 1, r 是 0, s 是 1, a 是 0 或 t 是 0。

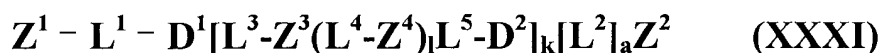
30. 根据权利要求 29 的染料, 其中 L^3 是结构式 (VII)³ 的基团



其中 B 是被非活性基团取代的三嗪基团。

31. 根据权利要求 24 的染料, 其中发色团 D 是由被至少一个磺酸基取代的 1-羟基-8-氨基萘衍生的发色团。

32. 根据权利要求 1 的染料, 具有结构式 (XXXI):



其中 D^1 是第一发色团；

D^2 是第二发色团；

Z^3 ，如果存在，是第三活性基团，选自权利要求 1 定义的结构式 (I) - (III) 的基团；

Z^4 ，如果存在，是第四活性基团，选自权利要求 1 定义的结构式 (I) - (III) 的基团；

L^3 是连接 Z^3 与 D^1 的连接基；

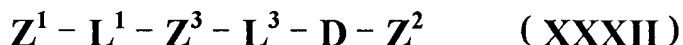
L^4 是连接 Z^3 与 Z^4 的连接基；

L^5 是连接 D^2 与 Z^3 和 Z^4 之一的连接基；

每个 a , k 和 l 独立地是 0 或 1；以及

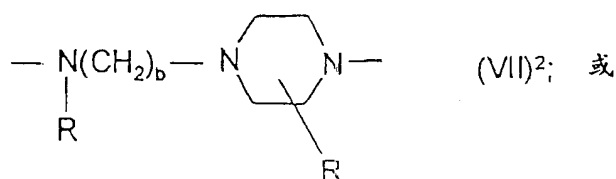
每个 Z^1 , Z^2 , L^1 和 L^2 如权利要求 1 定义。

33. 根据权利要求 1 的染料，具有结构式 (XXXII)



其中 Z^3 是选自如权利要求 1 定义的结构式 (I) - (III) 的第三活性基团；以及

L^3 是选自结构式 (VII)¹, (VII)² 和 (VII)³ 的连接基：



其中 R ，或每个 R 独立地是氢原子或 C_{1-4} 烷基；

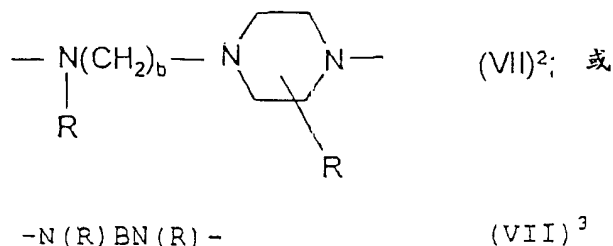
B 是烃桥接基团，其中所述烃桥接基团具有至少两个碳原子，视需要取代，视需要包括至少一个杂原子和视需要是一个发色团；以及

b 是 2-6，包括端点在内；

Z^2 是选自权利要求 1 定义的结构式 (IV) - (VI) 的第二活性基团；
以及

每个 Z^1 和 L^2 如权利要求 1 定义。

34. 根据权利要求 33 的染料, 其中 L^1 是结构式 (VII)² 或 (VII)³ 的连接基;

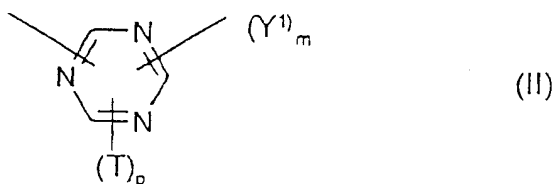


其中 R, 或每个 R 独立地是氢原子或 C_{1-4} 烷基;

B 是烃桥接基团, 其中所述烃桥接基团具有至少两个碳原子, 视需要取代, 视需要包括至少一个杂原子和视需要是一个发色团; 以及

b 是 2-6, 包括端点在内。

35. 根据权利要求 33 或 34 的染料, 其中 Z^3 是式 (II) 基团

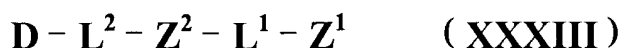


其中 m 是 1 或 2, p 是 0 或 1; 当 m 是 1 时, p 是 1; 且当 m 是 2 时, p 是 0;

Y^1 , 或每个 Y^1 独立地是卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基; 以及

T 是 C_{1-4} 烷氧基, C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 其中每个 R^1 和 R^2 独立地是氢原子, 视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基。

36. 根据权利要求 1 的染料, 具有结构式 (XXXIII)

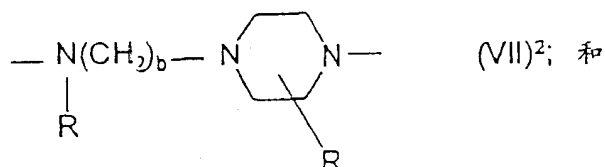


其中 Z^2 选自权利要求 1 定义的式 (II) -(III) 的基团; 以及

每个 D, Z^1 , L^1 和 L^2 如权利要求 1 定义。

37. 根据权利要求 36 的染料, 其中 Z^2 是权利要求 1 定义的式 (II) 的基团。

38. 根据权利要求 36 或 37 的染料, 其中 L^2 是式 (VII)¹、(VII)² 或 (VII)³ 的基团

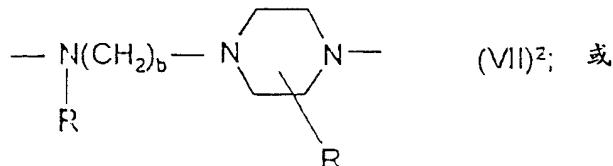


其中 R, 或每个 R 独立地是氢原子或 C₁₋₄ 烷基;

B 是烃桥接基团, 其中所述烃桥接基团具有至少两个碳原子, 视需要取代, 视需要包括一个发色团; 以及

b 是 2-6, 包括端点在内。

39. 根据权利要求 36 的染料, 其中 L² 是式 (VII)² 或 (VII)³ 的连接基团

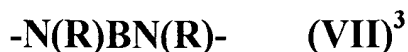


其中 R, 或每个 R 独立地是氢原子或 C₁₋₄ 烷基;

B 是烃桥接基团, 其中所述烃桥接基团具有至少两个碳原子, 视需要取代, 视需要包括一个发色团; 以及

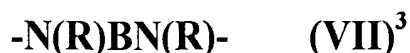
b 是 2-6, 包括端点在内。

40. 根据权利要求 36 的染料, 其中 L¹ 是式 (VII)³ 基团



其中 R, 或每个 R 独立地是氢原子或 C₁₋₄ 烷基; 且 B 是视需要取代的芳基。

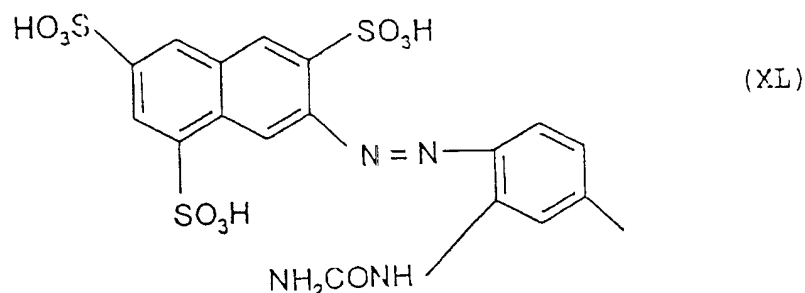
41. 根据权利要求 36 的染料, 其中 L¹ 是式 (VII)³ 基团



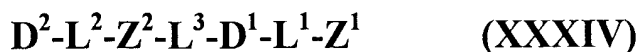
其中 R, 或每个 R 独立地是氢原子或 C₁₋₄ 烷基; 且 B 是发色桥基。

42. 根据权利要求 33 的染料, 其中发色团 D 是含有由 H-酸衍生的残基且在 2-和 7-位具有偶氮基团的重氮染料。

43. 根据权利要求 36 的染料, 其中 D 是式 (XL) 基团



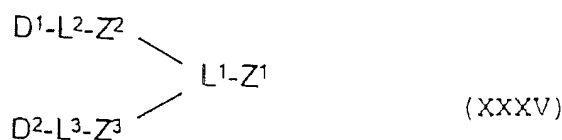
44. 根据权利要求 1 的染料, 具有结构式 (XXXIV)



其中每个 D^1 和 D^2 独立地是发色团;

L^3 是选自权利要求 6 定义的式 (VII)¹-(VII)³ 的连接基团; 以及每个 Z^1 , Z^2 , L^1 和 L^2 如权利要求 1 定义。

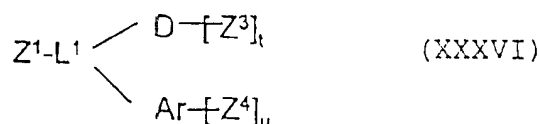
45. 根据权利要求 1 的染料, 具有结构式 (XXXV)



其中每个 D^1 和 D^2 独立地是发色团;

L^3 是选自权利要求 6 定义的式 (VII)¹-(VII)³ 的连接基团; 以及每个 Z^1 , Z^2 , L^1 和 L^2 如权利要求 1 定义。

46. 根据权利要求 1 的染料, 具有结构式 (XXXVI)



其中 Z^3 和 Z^4 之一是活性基团 Z^2 ;

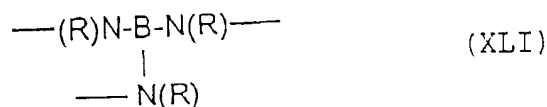
Z^3 和 Z^4 中的另一个独立地是选自权利要求 1 定义的式 (IV)-(VI) 的活性基团;

每个 t 和 u 独立地是 0 或 1 且 t 和 u 的至少一个是 1;

D 是发色团;

Ar 是视需要取代的芳基;

L¹ 是式 (XLI) 的基团

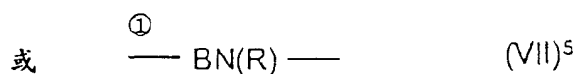
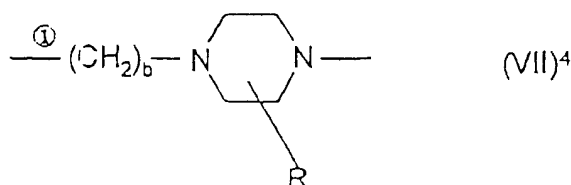


其中每个 R 独立地是按照权利要求 2 的定义; 和

每个 Z¹ 和 B 如权利要求 1 的定义。

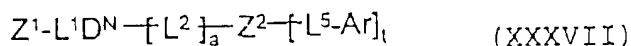
47. 根据权利要求 46 的染料, 其中 D 是含有由 H-酸衍生的残基的重氮染料。

48. 根据权利要求 1 的染料, 其中发色团 D 含有一个杂环氮原子和连接基具有下式



其中 B 是烃桥接基团, 其中所述烃桥接基团具有至少两个碳原子, 视需要取代, 视需要包括至少一个杂原子和视需要包括一个发色团, R 是氢原子或 C₁₋₄ 烷基和 b 是 2-6, 包括端点在内, 并且键①连接到发色团的杂环氮原子上。

49. 根据权利要求 48 的染料, 具有结构式 (XXXVII)

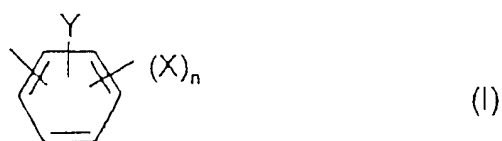


其中 D^N 是含有一个包括氮原子的杂环基团的发色团;

L¹ 是权利要求 48 定义的式 (VII)⁴-(VII)⁵ 的基团, 通过键①直接键接到所述发色团 D^N 的氮原子上;

Ar 是视需要取代的芳基;

和 Z¹ 是式 (I) 的卤代苯



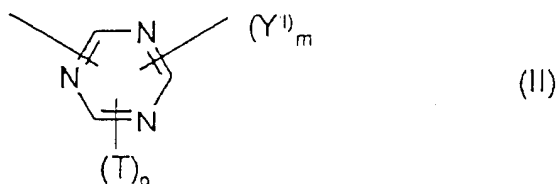
其中 n 是 1 或 2;

X , 或每个 X 独立地是吸电子基团; 以及

Y 是卤素原子;

Z^2 选自:

(2) 式 (II) 基团

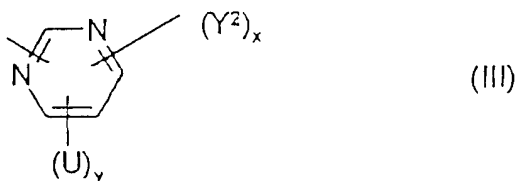


其中 m 是 1 或 2; p 是 0 或 1; 当 m 是 1 时, p 是 1; 且当 m 是 2 时, p 是 0;

Y^1 , 或每个 Y^1 独立地是卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基; 和

T 是 C_{1-4} 烷氧基, C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 其中每个 R^1 和 R^2 独立地是氢原子, 视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基;;

(3) 式 (III) 的基团



其中 x 是 1, 2 或 3; y 是 0, 1, 或 2; 和

$x+y \leq 3$;

Y^2 , 或每个 Y^2 独立地是卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基; 以及

U , 或每个 U 独立地是 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷基磺酰基;

(4) 式 (IV) 基团



其中 X^1 是可脱除基团;

(5) 式 (V) 基团



其中 z 是 0 或 1; 以及

(6) 式 (VI) 基团



其中 R^{10} 是氢原子, C_{1-4} 烷基或卤素原子; 和

W 是 $-OC(=O)-$ 或 $-N(R^{11})C(=O)-$, 其中 R^{11} 氢原子或 C_{1-4} 烷基;

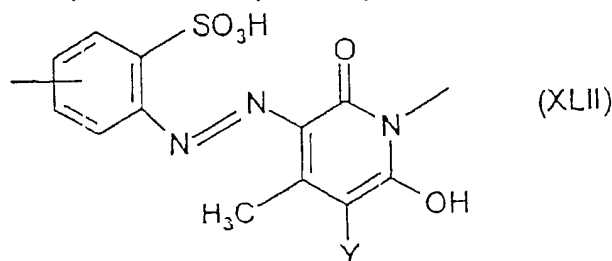
L^2 选自连接基 L^1 , 但其独立地选择, 酰胺键和磺酰胺键和

L^5 是连接 Z^2 和 Ar 的连接基团;

a 是 0 或 1; 和

t 是 0 或 1.

50. 根据权利要求 49 的染料, 其中发色团 D^N 具有结构式 (XLII)



51. 根据权利要求 24 的染料, 它是具有至少两个偶氮基团的偶氮染料。

52. 根据权利要求 13 的染料, 其中 D 是三偶氮或四偶氮发色团。

53. 根据权利要求 1 的染料, 其中发色团 D 是蒽醌。

54. 根据权利要求 53 的染料, 其中染料具有结构式 (XXXVIII)



其中 D^A 是蒽醌发色团;

L^3 是式 (VII)¹ 的发色团

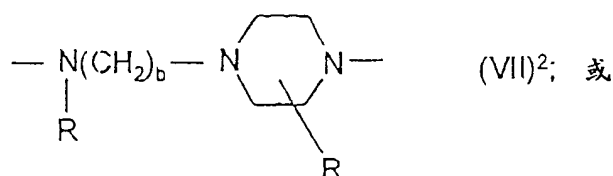


其中 R , 或每个 R 独立地是氢原子或 C_{1-4} 烷基;

Ar 是视需要取代的芳基; 以及

每个 Z^1, Z^2, L^1 和 L^2 如权利要求 6 定义。

55. 根据权利要求 54 的染料, 其中每个 L^1 和 L^2 独立地是式 (VII)¹, (VII)² 或 (VII)³ 的连接基,





其中 R, 或每个 R 独立地是氢原子或 C₁₋₄ 烷基;

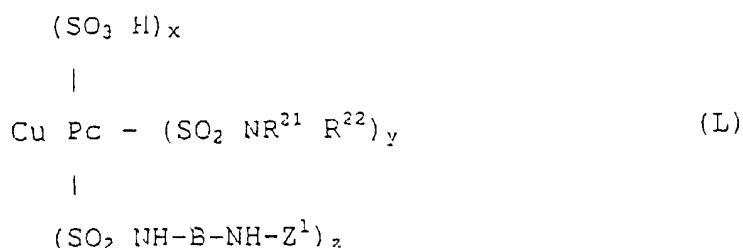
B 是具有至少两个碳原子的烃桥接基团, 视需要取代, 视需要包括至少一个杂原子和视需要是一个发色团; 以及

b 是 2-6, 包括端点在内。

56. 根据权利要求 55 的染料, 其中每个 L¹ 和 L² 独立地是式 (VII)³ 的基团, 其中 B 是视需要取代的芳基。

57. 根据权利要求 1 的染料, 其中发色团 D 是金属酞菁。

58. 根据权利要求 57 的染料, 具有结构式 (L)



其中 CuPc 是铜酞菁发色团;

$x+y+z \leq 4$;

每个 R² 和 R²² 独立地是氢原子或视需要取代的 C₁₋₄ 烷基;

B 是烃桥接基团; 和

Z¹ 如权利要求 1 定义。

59. 根据权利要求 1 的染料, 其中发色团 D 是三苯氧基二噁嗪。

60. 根据权利要求 59 的染料, 具有结构式 (LI)



其中 D^T 是三苯氧基二噁嗪; 每个 L², L³ 和 L⁴ 独立地是如权利要求 6 定义的式 (VII)¹, (VII)² 或 (VII)³ 的连接基;

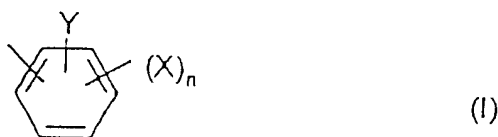
Z¹ 是式 (I) 活性基团;

Z² 是选自式 (II)-(III) 的活性基团;

L¹ 是视需要包括一个烃桥接基的连接基, 其中所属烃桥接基包括两个碳原子, 视需要取代, 视需要包括至少一个杂原子和视需要是一个发色团;

每个 Z^3 和 Z^4 是选自式(I)-(III)的基团;

式 (I) 是

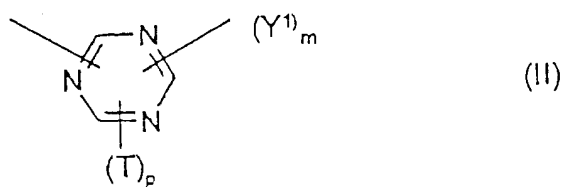


其中: n 为 1 或 2;

X、每个 X 独立地为吸电子基团; 且

Y 为卤素原子;

结构式(II)为:

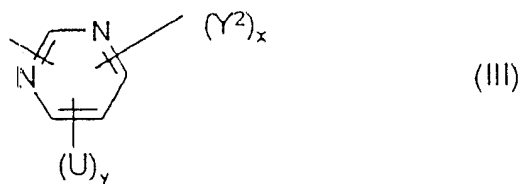


其中: m 为 1 或 2; p 为 0 或 1; 当 m 为 1 时, p 为 1; 且当 m 为 2 时, p 为 0;

Y^1 、或每个 Y^1 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

T 为 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 其中每个 R^1 和 R^2 独立地为氢原子、视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基; 且

结构式(III)为:



其中: x 为 1、2 或 3; y 为 0、1 或 2; 且 $x+y \leq 3$;

Y^2 、或每个 Y^2 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基; 且

U 或每个 U 独立地为 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷基磺酰基; 且

q 和 r 分别是 0 或 1。

61. 根据权利要求 60 的染料, 其中每个 L^1, L^2, L^3 和 L^4 是式 (VII)³ 的基团

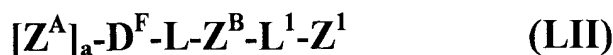


其中 R, 或每个 R 独立地是氢原子或 C_{1-4} 烷基;

B是具有至少两个碳原子的烃桥接基团，视需要取代，视需要包括至少一个杂原子和视需要是一个发色团。

62. 根据权利要求1的染料，其中发色团D是甲腈发色团。

63. 根据权利要求62的染料，具有结构式(LII)

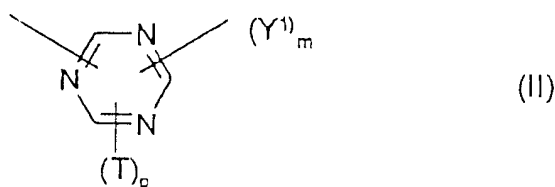


其中 D^F 是甲腈发色团；

Z^A 和 Z^B 之一是 Z^2 基团；

其中 Z^2 选自

(2) 式(II)化合物

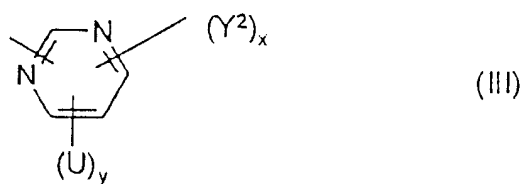


其中 m 是 1 或 2； p 是 0 或 1；当 m 是 1 时， p 是 1；且当 m 是 2 时， p 是 0；

Y^1 ，或每个 Y^1 独立地是卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基；和

T 是 C_{1-4} 烷氧基， C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$ ，其中每个 R^1 和 R^2 独立地是氢原子，视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基；

(3) 式(III)基团



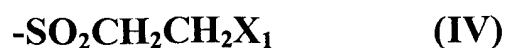
其中 x 是 1, 2 或 3； y 是 0, 1 或 2；和

$x+y \leq 3$ ；

Y^2 ，或每个 Y^2 独立地是卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基；和

U 或每个 U 独立地是 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷基磺酰基；

(4) 式(IV)基团



其中 X^1 是可脱出基团；

(5) 式 (V) 基团



其中 Z^1 是 0 或 1; 和

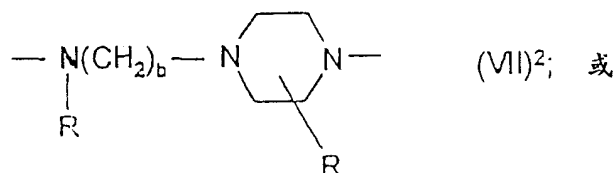
(6) 式 (VI) 基团



其中 R^{10} 是氢原子, C_{1-4} 烷基或卤素原子; 和

W 是 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{11})\text{C}(=\text{O})-$ 其中 R^{11} 是氢原子或 C_{1-4} 烷基;

L 是式 (VII)¹, (VII)² 或 (VIII)³ 的基团,

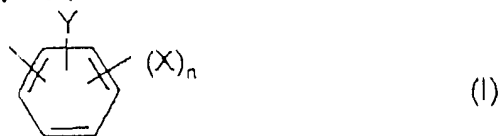


其中 R 或每个 R 独立地是氢原子或 C_{1-4} 烷基;

B 是烃桥接基团, 其中所述烃桥接基团具有至少两个碳原子, 视需要取代, 视需要包括至少一个杂原子和视需要是一个发色团; 以及

b 是 2-6, 包括端点在内;

Z^1 是式 (I) 的卤代苯



其中 n 是 1 或 2;

X , 或每个 X 独立地是吸电子基团; 以及

Y 是卤素原子; 和

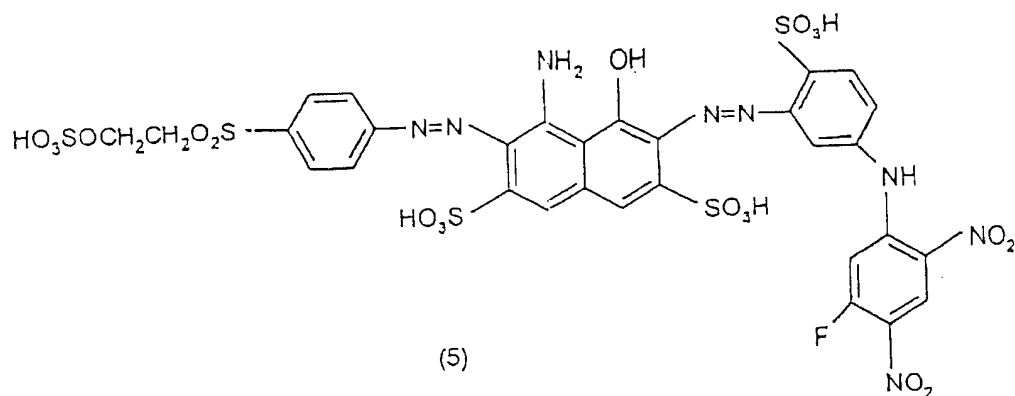
L^1 是视需要包括一个烃桥接基团的连接基团, 其中所述烃桥接基团具有至少两个碳原子, 视需要取代, 视需要包括至少一个杂原子和视需要是一个发色团;

a 是 0 或 1;

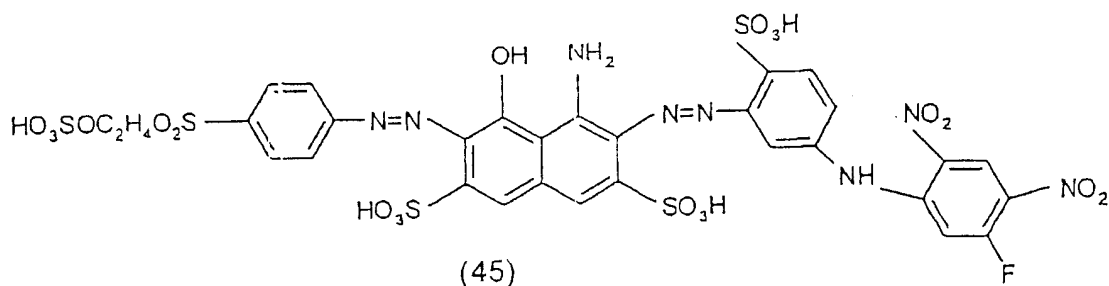
Z^A 选自如上定义的式 (I) -(VI) 的基团; 和

Z^B 选自如上定义的式 (I) -(III) 的基团。

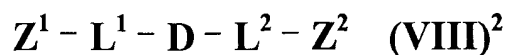
64. 一种具有以下结构式的染料



65. 一种具有以下结构式的染料



66. 一种制备结构式(VIII)² 的染料的方法:



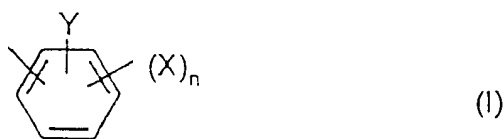
其中:

D 为发色团;

L^1 和 L^2 分别独立地为 N(R);

R 分别独立地为氢原子或 C_{1-4} 烷基;

Z^1 为基团:



其中: n 为 1 或 2;

X 或每个 X 独立地为吸电子基团; 且

Y 为卤素原子, 以及

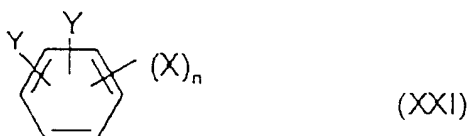
Z^2 是选自如权利要求 1 定义的基团 (II) 和 (III);

该方法包括, 将具有结构式 (XX) 的发色团化合物:



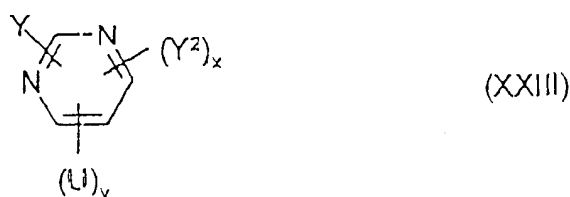
其中 D 和 R 分别定义如上, 与每摩尔结构式 (XX) 发色团化合物 1 摩尔的每种以下化合物进行反应:

(a) 具有结构式 (XXI) 的二卤代苯化合物:



其中 X 、 Y 和 n 分别定义如上; 和

(b) 选自以下的化合物:



其中: m 为 1 或 2; p 为 0 或 1; 当 m 为 1 时, p 为 1; 且当 m 为 2 时, p 为 0;

Y^1 、或每个 Y^1 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

T 为 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 这时 R^1 和 R^2 分别独立地为氢原子、视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基;

x 为 1、2 或 3; y 为 0、1 或 2; 且 $x+y \leq 3$;

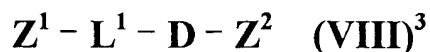
Y^2 、或每个 Y^2 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团；

U 或每个 U 独立地为 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷基磺酰基；且

Y 定义如上；

结构式(XX)化合物分别与具有结构式(XII)和(XIII)的各化合物的所述反应是同时或按照任何顺序一个在另一个之前进行的，得到具有结构式(VIII)²的染料。

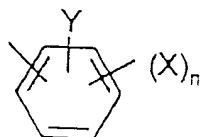
67. 一种制备结构式(VIII)³的染料的方法：



其中：D 为发色团；

L^1 为 $N(R)$ ，其中 R 为氢原子或 C_{1-4} 烷基；

Z^1 为基团：



(I)

其中：n 为 1 或 2；X 或每个 X 独立地为吸电子基团；且 Y 为氢原子，且 Z^2 为具有结构式(IV)的基团；



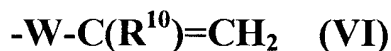
其中 X^1 为可脱除基团；

具有结构式(V)的基团：



其中 z 为 0 或 1；和

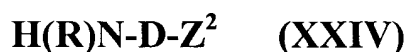
具有结构式(VI)的基团：



其中 R^{10} 为氢原子、 C_{1-4} 烷基或卤素原子，且

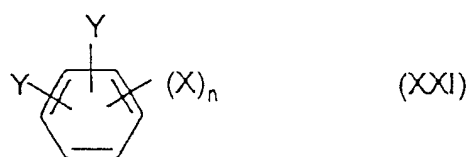
W 为 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{11})\text{C}(=\text{O})-$ ，其中 R^{11} 为氢原子或 C_{1-4} 烷基；

该方法包括，将具有结构式(XXIV)的发色团化合物：



其中 D 和 Z^2 分别定义如上，与具有结构式(XXI)的二卤代苯化合物

进行反应:



其中 Y 和 n 分别定义如上, 得到具有结构式(VIII)³的染料。

68. 一种将基材着色的方法, 该方法包括将根据权利要求 1 中任何一项的染料施涂到所述基材上。

69. 根据权利要求 68 的方法, 其中所述染料通过浸染、轧染或印刷而施涂到基材上。

70. 根据权利要求 69 的方法, 其中所述染料是通过喷墨印印而施涂到基材上。

包含卤代苯核的活性染料

本发明涉及包含卤代苯核的活性染料，尤其是包含两个或多个活性成分的这种活性染料。

包含卤代苯核的染料是已知的，卤代苯核通过偶氮基团连接到另一芳族核上，这样该卤代苯核就构成发色链的一部分(参见，例如 GB-A-882001)。包含两个此类卤代苯核的染料公开于 CA64, 14316d(1966)，它是 Matsui 等人的一篇文章(Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi(1966), 24(2), 132-136)的英文摘要。

其中卤代苯核通过氨磺酰或酰胺键连接到发色团上的染料也是已知的，参见，例如 GB-A-978162 和 CA59, 12949g(1963)，后者是 Matsui 等人的一篇文章(Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi(1962), 20, 1100-1112)的英文摘要。同样，这种染料可包含两个此类卤代苯核，参见 GB-A-978162。

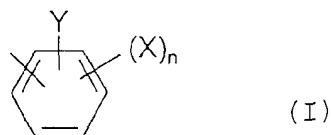
在另一种染料中，卤代苯核通过胺键连接到发色团上；参见美国专利 3301847 和 CA61, 16193f(1964)，后者是 Matsui 等人的一篇文章(Kogyo Kagaku Zasshi(1964), 67(1), 94-97)的英文摘要。但这种染料仅含一个活性基团。

现已惊人地发现，具有至少一个通过氨基键连接到发色团上的卤代苯核且另外包含第二活性基团的染料具有特别高的提升性能，尤其是在热染色时。

按照本发明，提供了一种染料，其中包含：

至少一个发色团 D；

至少一种第一卤代苯核活性基团 Z^I ，具有以下结构式(I)：



其中: n 为 1 或 2;

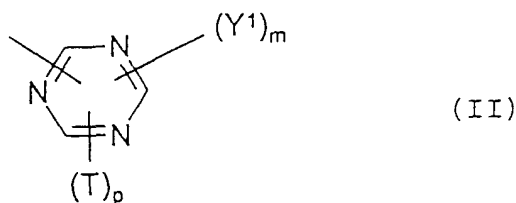
X 、或每个 X 独立地为吸电子基团; 和

Y 为卤素原子;

至少一种第二活性基团 Z^2 , 选自:

(1) 以上给出定义但独立选择的具有结构式 (I) 的基团;

(2) 具有结构式 (II) 的基团:

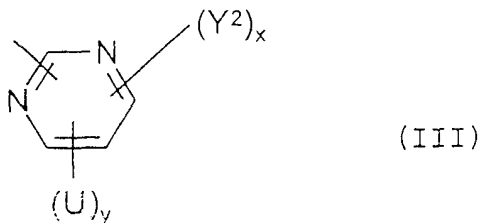


其中: m 为 1 或 2; p 为 0 或 1; 当 m 为 1 时, p 为 1; 且当 m 为 2 时, p 为 0;

Y^1 、或每个 Y^1 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

T 为 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 其中 R^1 和 R^2 分别独立地为氢原子、视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基;

(3) 具有结构式 (III) 的基团:



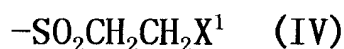
其中: x 为 1、2 或 3; y 为 0、1 或 2; 且

$x+y \leq 3$;

Y^2 、或每个 Y^2 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

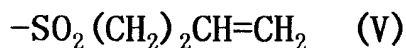
U 或每个 U 独立地为 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷基磺酰基;

(4) 具有结构式 (IV) 的基团:



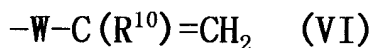
其中 X^1 为可脱除基团;

(5) 具有结构式 (V) 的基团:



其中 z 为 0 或 1; 和

(6) 具有结构式 (VI) 的基团:



其中 R^{10} 为氢原子、 C_{1-4} 烷基或卤素; 且

W 为 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{11})\text{C}(=\text{O})-$, 其中 R^{11} 为氢原子或 C_{1-4} 烷基;

至少一种第一连接基团 L^1 , 将所述第一卤代苯核活性基团 Z^1 连接到以下成分之一: (i) 发色团 D 和 (ii) 第二活性基团 Z^2 , 所述第一连接基团 L^1 向活性基团 Z^1 和成分 (i) 或 (ii) 提供氨基氮, 或在成分 (i) 包含杂环氮原子时直接连接到氮原子上, 且其中所述第一连接基团 L^1 视需要包含烃桥接基团 (该烃桥接基团 B 基团至少两个碳原子), 视需要取代, 视需要包含至少一个杂原子且视需要为一种发色团; 且

如果 Z^2 选自所述基团 (I)-(III), 至少一种第二连接基团 L^2 , 它将所述第二活性基团 Z^2 连接到以下之一: (i) 发色团 D 和 (ii) 所述第一活性基团 Z^1 , 所述连接基团 L^2 选自:

(1) 连接基团 L^1 , 但其独立地选择; 或

(2) 酰胺键; 和

(3) 氮磺酰键; 和

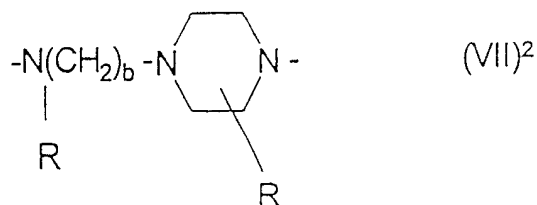
视需要, 至少一种芳族基团 Ar , 当 Z^2 选自所述基团 (IV)-(VI) 时它可携带所述活性基团 Z^2 。

连接基团优选具有以下结构式 (VII)¹:



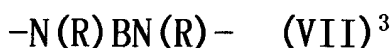
其中 R 为氢原子或视需要取代的 C_{1-4} 烷基, 以使同一氨基将自身分别提供给活性基团 Z^1 和成分 (i) 或 (ii), 其定义如上; 或

为具有以下结构式 (VII)² 的哌嗪基烷基氨基:



其中每个 R 独立地定义如上, 以使相应的氨基氮(其中一个来自哌嗪基团, 另一个来自烷基氨基)将自身分别提供给活性基团 Z^1 和定义如上的成分(i)或(ii), ; 或

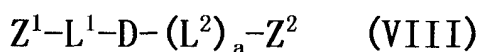
具有以下结构式(VII)³:



其中 B 是定义如上的烃桥接基团, 每个 R 独立地定义如上, 且 B 视需要另外连接到至少一个附加基团 $-N(R)$ 上。

烃桥接基团 B 可以是直链或支链的、视需要取代的 C_{2-6} 亚烷基, 视需要被至少一个杂原子如 O、S 或 N 所间断。可选的取代基为 OH、烷氧基、羧基、羧酸酯或碳酰胺。另外, 键接基团 B 可以是视需要取代的亚芳基, 尤其是亚苯基。可选的取代基为 SO_3H 及其盐, C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基和氯。桥接基团 B 尤其优选一种视需要取代的芳基。

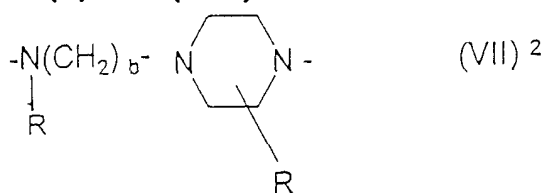
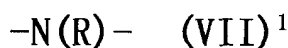
本发明特别优选的染料具有结构式(VIII):



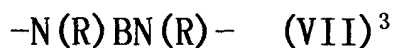
其中:

D 为发色团;

L^1 和 L^2 分别为胺或哌嗪键, 具有以下结构式:



; 或



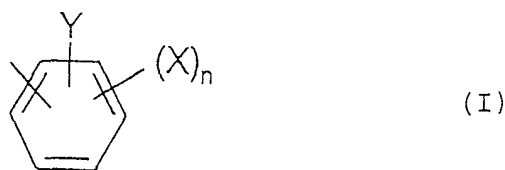
其中: R 或每个 R 独立地为氢原子或 C_{1-4} 烷基;

B 是具有至少两个碳原子的烃桥接基团, 视需要取代, 视需要包含至少一个杂原子且视需要为一种发色团;

a 为 0 或 1; 且

b 为 2-6(含端点);

Z^1 为基团:



其中 n 为 1 或 2;

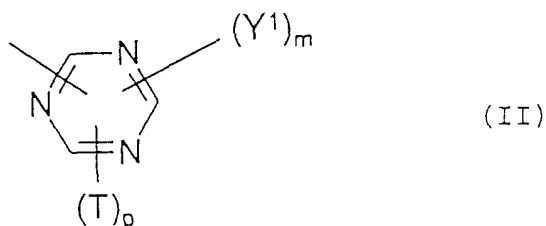
X , 或每个 X 独立地为吸电子基团; 且

Y 为卤素原子; 且

如果 a 为 1, Z^2 为:

具有结构式 (I) 的基团, (定义如上但独立选择); 或

具有结构式 (II) 的基团:



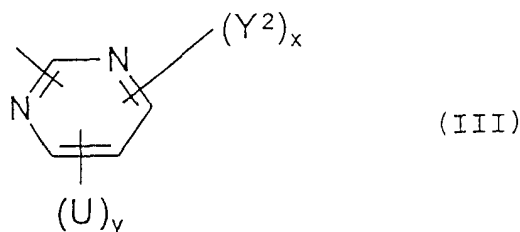
其中: m 为 1 或 2; p 为 0 或 1; 当 m 为 1 时, p 为 1; 且当 m 为 2 时, p 为 0;

Y^1 , 或每个 Y^1 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

T 为 C_{1-4} 烷氧基、硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 其中 R^1 为氢原子、视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基; 且

R^2 为氢原子或视需要取代的 C_{1-4} 烷基; 或

具有结构式 (III) 的基团:

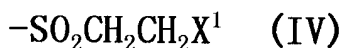


其中: x 为 1、2 或 3; y 为 0、1 或 2; 且 $x+y \leq 3$;

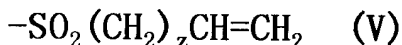
Y^2 , 或每个 Y^2 独立地为卤素原子; 且

U 或每个 U 独立地为 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷基磺酰基; 且

a 为 0 时, Z^2 为:

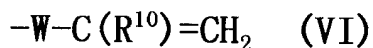


其中 X^1 为可脱除基团; 或



其中 z 为 0 或 1; 或

具有结构式(VI)的基团:



其中 R^{10} 为氢原子、 C_{1-4} 烷基或卤素; 且

W 为 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{11})\text{C}(=\text{O})-$, 其中 R^{11} 为氢原子或 C_{1-4} 烷基。

在结构式(I)的卤代苯核中, X 或每个 X 可独立地选自硝基、氰基、烷基磺酰基、二烷基氨基磺酰基和磺酸基团及其盐。优选的是, X 或每个 X 选自硝基和氰基。

结构式(I)卤代苯核中的卤素原子优选为氟或氯。

结构式(1)-(3)连接基团 L^1 中的基团 R 可以是氢原子、甲基、乙基、正-或异-丙基或正-、仲-或叔-丁基, 但优选氢原子。

在结构式(VII)的染料中, Z^1 和 Z^2 分别独立地优选为具有上述结构式(I)的基团。此外, 甚至更优选的是, Z^1 和 Z^2 都是同一基团。

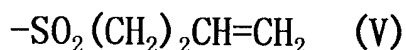
但 Z^1 还可以是具有结构式(I)的卤代苯核。A 可以是 0 且 Z^2 是具有下式的基团:



其中 X^1 为可脱除基团如 OSO_3H 、 OPO_3H_2 及其盐、和 Cl, 优选的基团(IV)是

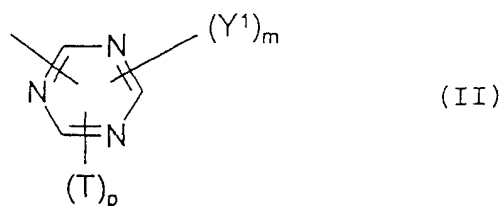


或



其中 z 为 0 或 1。

在另一类染料中, Z^1 为具有以上结构式(I)的卤代苯核且 Z^2 是具有结构式(II)的卤三嗪核:



其中: m 为 1 或 2, p 为 0 或 1,

m 为 1 时, p 为 1; 且

m 为 2 时, p 为 0;

Y^1 , 或每个 Y^1 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

T 为 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 其中 R^1 为氢原子、视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基; 且

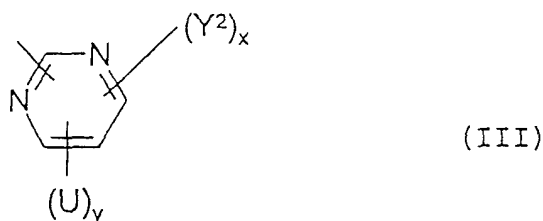
R^2 为氢原子或视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基。

在以上结构式(II)中, Y^1 优选氟、氯或视需要取代的吡啶鎓, 例如可衍生自烟酸或异烟酸或其碳酰胺。

R^1 和 R^2 分别优选氢原子, 但 R^1 和 R^2 中的至少一个可以是 C_{1-4} 烷基, 实际上 R^1 可另外是一种视需要取代的芳基, 优选苯基。

如果这种 C_{1-4} 烷基或芳基是取代的, 那么优选的取代基为羟基、氨基、卤素、羧基或磺基。

在按照本发明的另一种染料中, Z^1 为具有结构式(I)的卤代苯核且 Z^2 是具有以下结构式的卤嘧啶核:



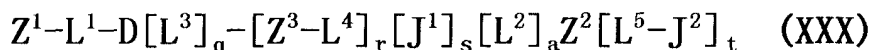
其中: x 为 1、2 或 3; y 为 0、1 或 2; 且 $x+y \leq 3$;

Y^2 , 或每个 Y^2 独立地为卤素原子; 且

U 或每个 U 独立地为 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷基磺酰基;

在以上结构式(III)中, Y^2 优选氟或氯。

本发明优选的一类染料具有结构式(XXX):



其中: Z^3 是第三活性基团, 选自具有以上给出和定义的结构式(I)-(III)的基团;

J^1 和 J^2 分别独立地为视需要取代的芳基或发色团;

L^3 是连接 Z^3 和 D 的连接基团;

L^4 是连接 Z^3 和 J^1 的连接基团;

L^5 是连接 Z^3 和 J^2 的连接基团;

q、r、s 和 t 分别独立地为 0 或 1;

Z^1 、 Z^2 、 L^1 、 L^2 和 a 分别定义如上; 且

如果 a 和 t 中的至少一个为 1, 那么 Z^2 选自具有以上给出和定义的结构式(I)-(III)的基团。

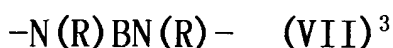
在该范围内的一种染料中, q 为 1, r 为 1, s 为 1, a 和 t 分别为 0 且 Z^2 选自具有以上给出和定义的结构式(IV)-(VI)的基团。

在另一范围内, q 为 1, r 为 1, s 为 0, a 为 0 且 t 为 1。

在具有结构式(XXX)的染料中, L^3 和 L^4 分别独立地优选自具有以上给出和定义的结构式(VII)¹、(VII)² 和 (VII)³ 的基团;

L^3 和 L^4 分别优选为具有以上给出和定义的结构式(VII)¹ 的基团。

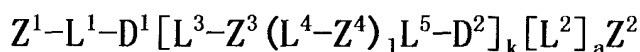
在具有结构式(XXX)的一种优选染料中, q 为 1, r 为 0, s 为 1, a 为 0 且 t 为 0, 而且在该范围内, L^3 优选为具有结构式(VII)³ 的基团:



其中 B 为被非活性基团取代的三嗪基团。

在具有结构式(XXX)的染料中, 发色团 D 优选为偶氮发色团, 衍生自被至少一个磺酸基团取代的 1-羟基-8-氨基萘。

本发明另一类染料具有以下结构式:



其中: D^1 是第一发色团;

D^2 是第二发色团;

Z^3 (如果存在) 是第三活性基团, 选自权利要求 1 中具有以上给出和定义的结构式(I)-(III)的基团;

Z^4 (如果存在) 是第四活性基团, 选自权利要求 1 中具有以上给出和

定义的结构式(I)-(III)的基团;

L^3 是连接 Z^3 和 D^1 的连接基团;

L^4 是连接 Z^3 和 Z^4 的连接基团;

L^5 是将 D^2 连接到 Z^3 和 Z^4 之一的连接基团;

k 和 l 分别独立地为 0 或 1; 且

Z^1 、 Z^2 、 L^1 、 L^2 和 a 定义如权利要求 1。

在具有结构式(XXXI)的一种染料中, a 为 1, Z^2 为具有以上给出和定义的结构式(I)的基团, k 为 0, 且 D^1 为包含两个 H-酸残基的四偶氮发色团, 这两个残基通过一个构成发色团一部分的基团连接在一起。

在另一范围内, a 为 1, Z^1 和 Z^2 分别为具有以上给出和定义的结构式(I)的基团, k 和 l 分别为 1;

D^1 和 D^2 分别为包含 H-酸相应残基的二重氮发色团,

Z^3 和 Z^4 分别为具有以上给出和定义的结构式(II)的基团, 且

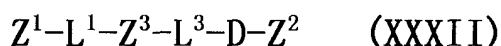
L^4 是具有以上给出和定义的结构式(VII)² 或 (VII)³ 的基团。

在另一范围内,

(i) a 为 1, Z^2 为具有以上给出和定义的结构式(I)的基团, k 为 1 且 l 为 1; 或

(ii) a 为 1, Z^3 为具有以上给出和定义的结构式(I)的基团, k 为 1 且 l 为 0。

本发明另一优选范围内的染料具有以下结构式(XXXII):



其中: Z^3 是第三活性基团, 选自以上给出和定义的基团(I)-(III), 且

L^3 是第三连接基团, 选自以上给出和定义的基团(VII)¹、(VII)² 和 (VII)³;

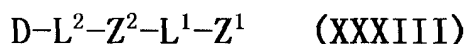
Z^2 是第二活性基团, 选自以上给出和定义的基团(IV)-(VI), 且

Z^1 和 L^1 分别定义如上。

在具有结构式(XXXII)的这种染料中, L^1 优选为具有以上给出和定义的结构式(VII)² 或 (VII)³ 的连接基团, 且 Z^3 优选为具有以上给出和

定义的结构式(II)的基团。

本发明另一种染料具有以下结构式(XXXIII):

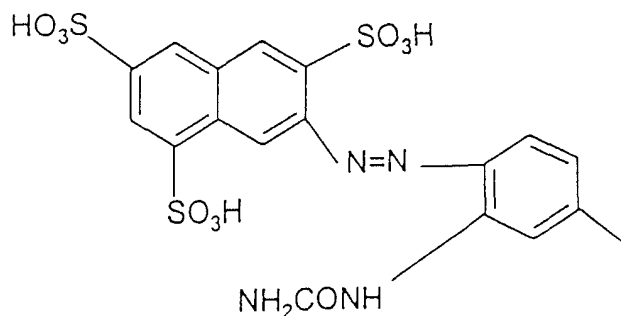


其中: Z^2 选自具有以上给出和定义的结构式(I)-(III)的基团, 且 D、 Z^1 、 L^1 和 L^2 分别定义如上。

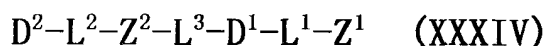
在具有结构式(XXXIII)的这种染料中, L^2 优选为具有以上给出和定义的结构式(II)的基团, 且 L^2 优选为选自具有以上给出和定义的结构式(VII)¹、(VII)² 或 (VII)³ 的连接基团, 更优选具有以上给出和定义的结构式(VII)² 或 (VII)³ 的基团; 且 L^1 为具有以上给出和定义的结构式(VII)³ 的基团, 其中 B 是视需要取代的芳基, 或发色桥接基团。

在具有结构式(XXXII)的这种染料中, 优选的发色团 D 为包含衍生自 H-酸的残基并具有 2-和 7-位偶氮基团的二重氮染料。

另一种优选的发色团 D 是具有以下结构式的基团:



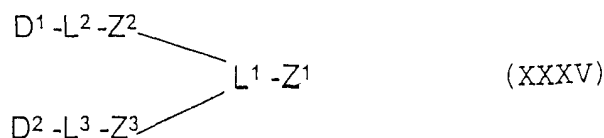
本发明另一种染料具有相应的以下结构式:



其中: D^1 和 D^2 分别独立地为发色团;

L^3 为连接基团, 选自具有以上给出和定义的结构式(I)-(III)的基团; 且

Z^1 、 Z^2 、 L^1 和 L^2 分别定义如上; 和

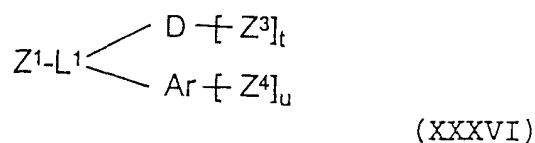


其中: D^1 和 D^2 分别独立地为发色团;

L^3 为连接基团, 选自具有以上给出和定义的结构式 (I)-(III) 的基团; 且

Z^1 、 Z^2 、 L^1 和 L^2 分别定义如上;

和



其中: Z^3 和 Z^4 之一为活性基团 Z^2 ;

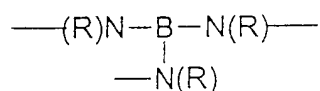
Z^3 和 Z^4 分别独立地为具有以上给出和定义的结构式 (IV)-(VI) 的活性基团;

t 和 u 独立地为 0 或 1 且 t 和 u 中的至少一个为 1;

D 为发色团;

Ar 是视需要取代的芳基;

L^1 是具有以下结构式的基团:



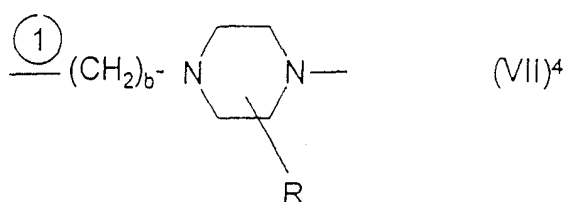
其中 R 分别独立地如权利要求所定义;

且

Z^1 定义如上。

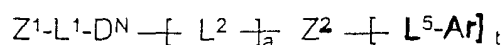
在具有结构式 (XXXVI) 的染料中, D 优选为包含衍生自 H -酸的残基的二重氮染料。

在本发明的染料中, 发色团 D 可包含杂环氮原子, 这时连接基团可具有以下结构式:



其中 B、R 和 b 分别定义如上，且键①键接到该发色团的杂环氮原子上。

这种染料可具有以下结构式：



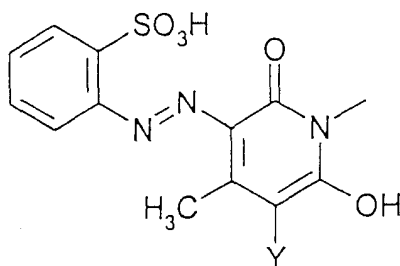
其中：D^N是包含含氮原子的杂环基团的发色团。

L¹是具有以上给出和定义的结构式(VII)⁴或(VII)⁵的基团，通过键①直接连接到所述发色团 D^N的氮原子上；

A 为视需要取代的芳基；

且 Z¹、Z²、L²、L⁵、a 和 t 分别定义如上。

包含杂环氮原子的典型发色团 D 具有以下结构式：



在以上结构式中，只要 L¹-L⁵、J¹、J² 或 B 为或具有视需要取代的苯基，那么可选的取代基为 SO₃H 或其盐、C₁₋₄ 烷基，尤其是甲基和氯，特别是 SO₃H。

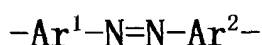
同样在所有的以上结构式中，在基团 Z² 是具有结构式(I)-(III)的任何基团时，最优选具有结构式(II)。

同样在所有这些结构式中，在基团 Z² 是具有结构式(IV)-(VI)的任

何基团时, 最优选具有结构式(IV)或(V), 其中 Z 为 0。

在按照本发明的染料中, 一般来说, 发色团或每个发色团独立地优选包含偶氮(可以是单偶氮、多偶氮或金属配合偶氮)、蒽醌、脞、酞菁、三苯二噁嗪或甲脞基团。可以存在的发色团的例子是美国专利 5484899 结构式(I)的“D¹”组的(a)-(g)类发色团, 在此将其作为参考并入本发明。

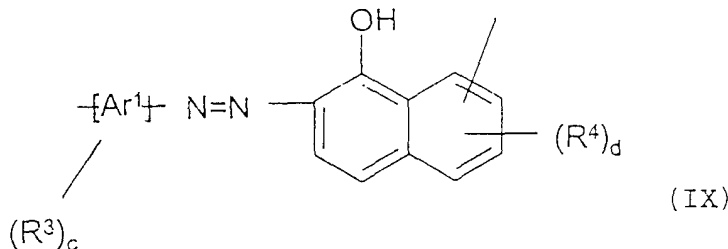
优选的偶氮基团是单偶氮和二重氮基团。优选的单偶氮基团具有结构式:



其中 Ar¹ 是芳基或杂芳基且 Ar² 是芳基。

优选的是, 每个芳基独立地为单-或双-环芳基。优选的基团是视需要取代的苯基和视需要取代的萘基。优选的杂芳基是吡啶酮基和吡唑啉酮基。

第一优选的单偶氮基团具有结构式(IX)或其盐:



其中: Ar¹ 是芳基, 优选苯或萘核;

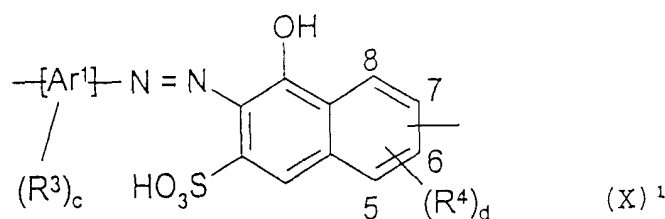
R³、或每个 R³ 独立地为 C₁₋₄ 烷基、硝基、卤素或磺酸或其盐;

c 为 0 或 1-4;

R⁴、或每个 R⁴ 独立地为磺酸或其盐; 且

d 为 1 或 2;

更优选具有以下结构式:



其中 Ar^1 、 R^3 和 a 分别定义如上, R^4 为磺基且 c 为 0 或 1。

Ar^1 优选为视需要取代的苯基或萘基, 尤其是具有至少一个磺基取代基的苯基或萘基。可存在于 Ar 上的其它可选取代基包括卤素原子, 尤其是氯; 烷基, 尤其是 C_{1-4} 烷基, 更尤其是甲基; 酰氨基, 尤其是乙酰氨基、苯酰氨基或磺化苯酰氨基; 氨基; 羟基; 和烷氧基, 尤其是 C_{1-4} 烷氧基, 更尤其是甲氧基。

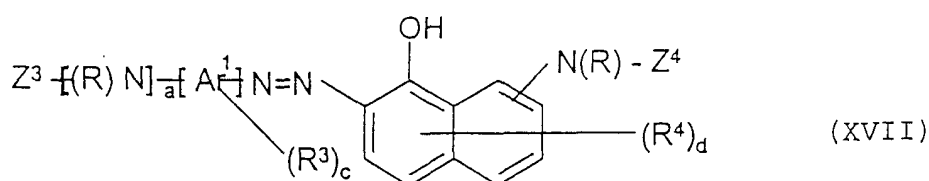
作为具有至少一个磺基取代基的苯基的例子, 可以提及 2-、3-或 4-磺基苯基、2-磺基-4-硝基苯基、2-磺基-5-硝基苯基、4-磺基-2-甲基苯基、5-磺基-2-甲基苯基、2-磺基-4-甲基苯基、5-磺基-2-甲氧基苯基、2-磺基-4-甲氧基苯基、4-磺基-2-氯苯基、5-乙酰氨基-2-磺基苯基、5-磺基-2-羧基苯基、2, 4-二磺基苯基、2, 5-二磺基苯基、和 3, 5-二磺基苯基。

作为具有至少一个磺基取代基的萘基的例子, 可以提及 1-磺基萘-2-基、1, 5-二磺基萘-2-基、1, 5, 7-三磺基萘-2-基、3, 6, 8-三磺基萘-2-基、5, 7-二磺基萘-2-基、6-磺基萘-2-基、4-、5-、6-或 7-磺基萘-1-基、4, 8-二磺基萘-1-基、3, 8-二磺基萘-1-基、2, 5, 7-三磺基萘-1-基、和 3, 5, 7-三磺基萘-1-基。

可存在于结构式 (IX) 萘核上的优选的可选取代基是以上在 Ar^1 是提及的那些。

具有结构式 (IX) 的基团优选在 6-、7-或 8-位, 尤其是在 6-或 8-位键接到基团 L^1 或 L^2 上。如果 L^1 或 L^2 要键接到 8-位, 那么 R^5 优选为 5-或 6-位上的磺基。

因此, 本发明优选的单偶氮染料具有结构式 (XVII):



其中每个 R 独立地定义如上, 且 a 定义如上;

Z^3 和 Z^4 之一为基团 Z^1 且另一个为基团 Z^2 ;

基团 Z^4 选自具有以上给出和定义的结构式 (I)–(III) 的基团。

Ar^1 是苯或萘核;

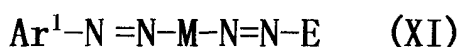
R^3 、或每个 R^3 独立地为 C_{1-4} 烷基、硝基、卤素或磺酸或其盐;

c 为 0 或 1–4;

R^4 、或每个 R^4 独立地为磺酸或其盐; 且

d 为 1 或 2。

A 优选的二重氮基团具有结构式 (XI) (或其盐):

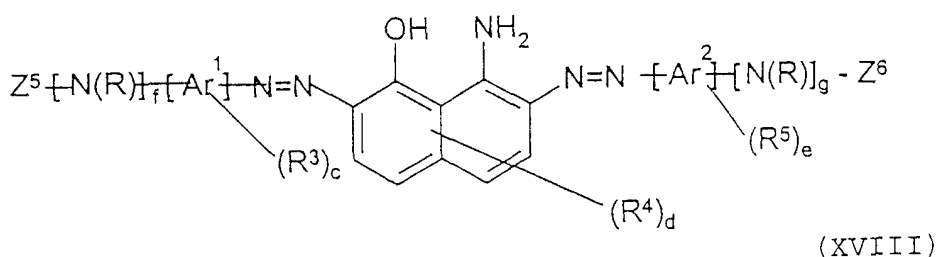


其中: M 和 E 分别独立地为视需要取代的亚苯基或萘; 且

Ar^1 定义如上。

优选的是, E 为视需要取代的萘且 M 为视需要取代的亚苯基。可存在于 M 或 E 上的可选取代基优选独立地选自卤素, 尤其是氯; 烷氧基, 尤其是 C_{1-4} 烷氧基; 烷基, 尤其是甲基; 磺基; 羧基; 羟基; 氨基; 酰氨基, 尤其是乙酰氨基、苯酰氨基和磺化苯酰氨基、以及嘧啶基氨基或三嗪基氨基纤维素活性基团。

作为由 M 和 E 表示的基团的例子, 可以提及亚苯基、2-甲基-1,4-亚苯基、磺基亚苯基、脲基亚苯基、7-磺基-1,4-萘、6-磺基-1,4-萘、8-磺基-1,4-萘和 6-羟基-4-磺基-1,5-萘。特别优选的二重氮染料具有结构式 (XVIII):



其中: Z^5 和 Z^6 之一为基团 Z^1 且另一个为基团 Z^2 ;

f 和 g 分别为 0 或 1;

如果 Z^5 或 Z^6 之一是具有以上给出和定义的结构式 (I)–(III) 的任何基团, 那么 f 或 g 相应为 1, 如果 Z^5 或 Z^6 之一是具有以上给出和定义

的结构式(IV)-(VI)的任何基团, 那么 f 或 g 相应为 0;

c 和 e 独立地为 0 或 1-4;

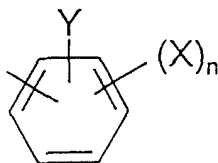
d 为 1 或 2;

R 分别独立地定义如上;

Ar^1 和 Ar^2 分别独立地为视需要取代的芳基; 且

R^3 和 R^4 分别定义如上。

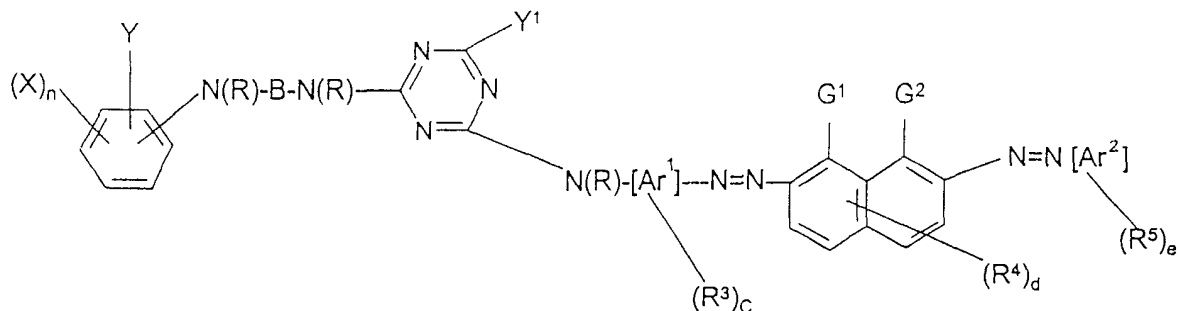
在具有结构式(XVIII)的染料中, Z^5 和 Z^6 可分别为同一基团:



其中 X 、 Y 和 n 定义如上。

另外, Z^5 和 Z^6 之一可以是具有以上给出和定义的结构式(I)的基团, 且 Z^5 和 Z^6 中另一个可选自具有以上给出和定义的结构式(II)和(III)的基团。在该染料中, 优选的是, Z^5 和 Z^6 之一是具有结构式(I)的基团, 且 Z^5 和 Z^6 中另一个是具有结构式(II)的基团。

另一种优选的二重氮染料具有以下结构式:

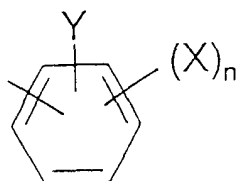


其中: B 为定义如上的烃桥接基团, 且优选为视需要取代的芳基;

G^1 和 G^2 之一为 OH 且另一个为 NH_2 ;

X 、 Y 、 Y^1 、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 c 、 d 和 e 分别定义如上。

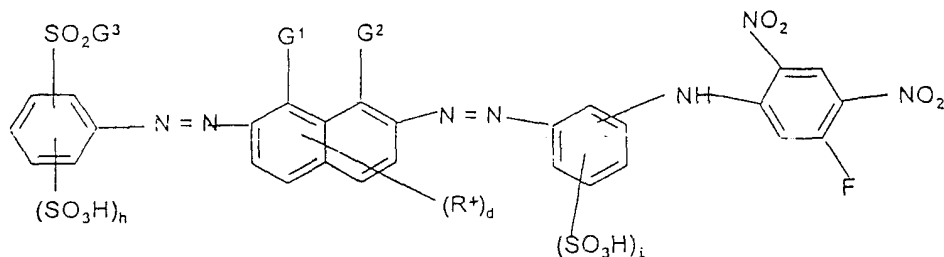
在具有结构式(XVIII)的染料中, Z^5 和 Z^6 之一可以是:



(I)

其中: X、Y 和 n 如权利要求 1 所定义, 且 Z^5 和 Z^6 中的另一个为基团 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 或 $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

通常, 这种染料具有结构式:



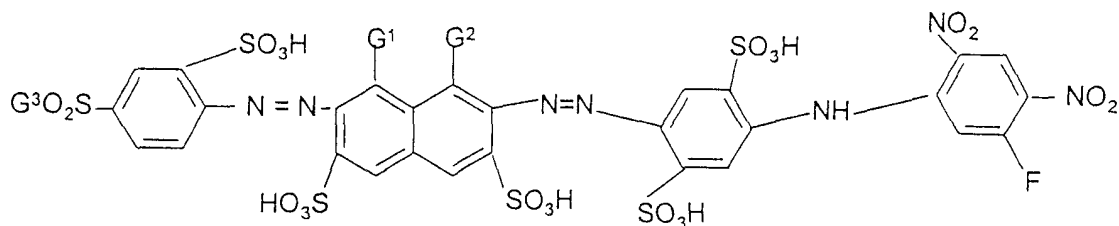
其中: G^1 为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$ 或其盐或 $-\text{CH}=\text{CH}_2$;

G^1 和 G^2 定义如上;

R^4 和 d 定义如上; 且

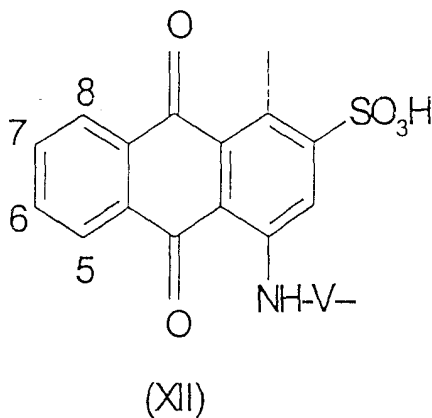
h 和 i 分别独立地为 0、1 或 2。

更优选的这类染料具有结构式:



其中: G^1 、 G^2 和 G^3 分别定义如上。

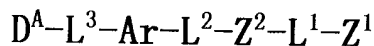
如果发色团 D 为蒽醌, 那么优选的蒽醌基团具有结构式 (XII) (或其盐)。



其中蒽醌核视需要在 5-、6-、7-、或 8-位上包含磺酸基团, 且 V 为二价有机连接基团, 优选苯系列连接基团。

V 是桥接基团 B, 优选亚苯基、亚联苯基、或视需要取代的 4,4'-二价芪或偶氮苯基团。优选的是, V 中的每个苯环都包含一个磺酸基团。

优选的蒽醌染料具有结构式:



其中: D^A 为蒽醌发色团;

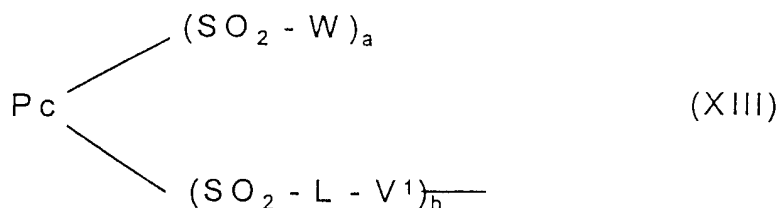
L^3 为具有以上给出和定义的结构式 (VII)¹ 的连接基团;

Ar 为视需要取代的芳基; 且

Z^1 、 Z^2 、 L^1 和 L^2 分别定义如上。

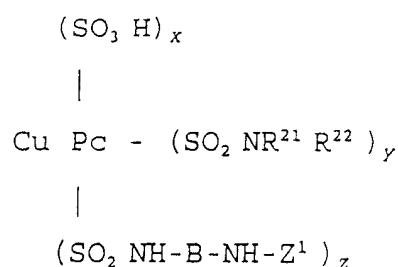
更优选的是, L^1 和 L^2 分别独立地为具有以上给出和定义的结构式 (VII)¹、(VII)² 或 (VII)³ 的连接基团; 更加优选的是, L^1 和 L^2 分别独立地为具有以上给出和定义的结构式 (VII)³ 的连接基团, 其中 B 为视需要取代的芳基。

如果发色团 D 为酞菁, 那么优选的酞菁基团具有以下结构式 (XIII) (或其盐):



其中 Pc 为金属酞菁核, 优选铜或镍酞菁; L 定义如上; W 分别独立地为羟基或取代或未取代氨基, V^1 为二价有机连接基团, 优选 C_{1-4} 亚烷基或亚苯基连接基团; 且 a 和 b 分别独立地为 1、2 或 3, 只要 a+b 不超过 4。

这种金属酞菁染料优选具有结构式:



其中 Cu Pc 为铜酞菁发色团;

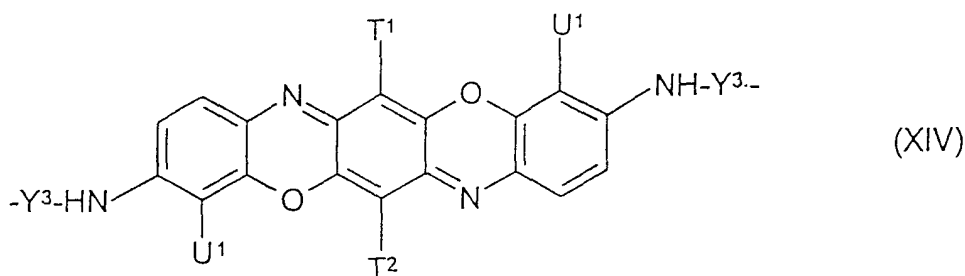
$X+Y+Z \leq 4$;

R^{21} 和 R^{22} 分别独立地为氢原子或视需要取代的 C_{1-4} 烷基;

B 为烃桥接基团; 且

Z^1 定义如上。

如果该发色团 D 为 三苯氧基二噁嗪, 那么优选的三苯氧基二噁嗪具有以下结构式 (XIV) (或其盐):



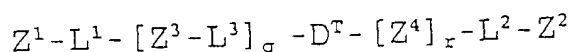
其中: 每个 Y^3 独立地为共价键, C_{2-4} 亚烷基、亚苯基或磺基亚苯基;

U^1 为 H 或 SO_3H ; 且

T^1 和 T^2 为卤素, 尤其是氯, C_{1-4} 烷基, 或 C_{1-4} 烷氧基。

Y^3 分别优选为 $-C_2H_4-$ 或 C_3H_6- , U^1 优选 SO_3H , 且 T^1 和 T^2 优选为 Cl、甲基或乙基。

这种三苯氧基二噁嗪优选具有结构式:



其中: D^T 为三苯氧基二噁嗪发色团;

L^2 、 L^3 和 L^4 分别独立地为具有以上给出和定义的结构式 (VII)¹、(VII)² 或 (VII)³ 的基团;

Z^2 、 Z^3 和 Z^4 分别为活性基团, 选自具有以上给出和定义的结构式 (I)-(III) 的基团;

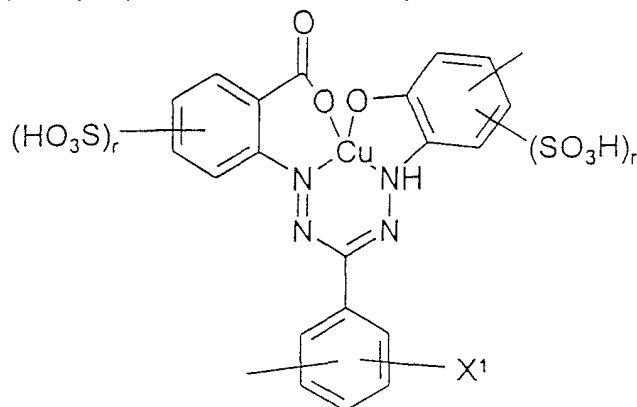
q 和 r 分别为 0 或 1; 且

Z^1 和 L^1 分别定义如上。

在该染料中, Z^2 优选为具有以上给出和定义的结构式 (I) 的基团,

且 Z^3 和 Z^4 分别为具有以上给出和定义的结构式 (II) 的基团；且 L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^4 分别优选为具有以上给出和定义的结构式 (VII)³ 的基团。

如果发色团为甲腈，优选基团具有结构式 (XV) (或其盐)。



(XV)

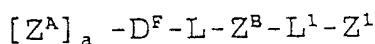
其中： X^1 为 H、 SO_3H 或 Cl；且

r 分别独立地为 0、1 或 2，

条件是该甲腈基团具有至少一个，优选至少两个磺基。

优选的是，各 r 为 1。

这种甲腈染料优选具有结构式：



其中： D^F 为甲腈发色团；

Z^A 和 Z^B 之一为以上给出和定义的基团 Z^2 ；

L^3 和 L^4 分别为具有以上给出和定义的结构式 (VII)¹、(VII)² 或 (VII)³ 的连接基团；

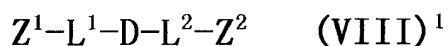
Z^1 和 L^1 分别定义如上；

a 为 0 或 1；

Z^A 选自具有以上给出和定义的结构式 (IV)–(VI) 的基团；且

Z^B 选自具有以上给出和定义的结构式 (I)–(III) 的基团。

按照一个方法方面，本发明提供了一种用于制备具有结构式 (VIII)¹ 的染料的方法：



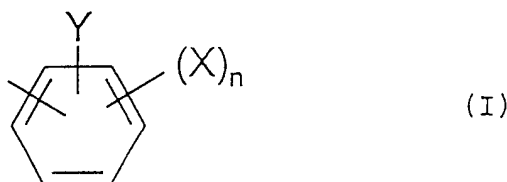
其中:

D 为发色团;

L^1 和 L^2 分别独立地为 N(R);

R 分别独立地为氢原子或 C_{1-4} 烷基;

Z^1 和 Z^2 分别为基团:

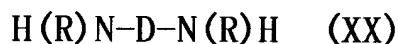


其中: n 为 1 或 2;

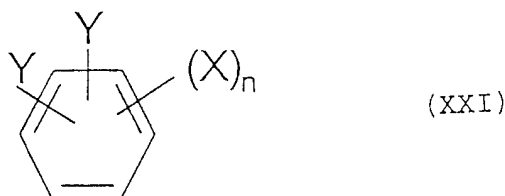
X 或每个 X 独立地为吸电子基团; 且

Y 为卤素原子,

该方法包括, 将具有结构式 (XX) 的发色团化合物:



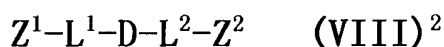
其中 D 和 R 分别定义如上, 与每摩尔结构式 (XX) 发色团化合物至少 2 摩尔的包含至少一种结构式 (XXI) 二卤代苯化合物的二卤代苯成分进行反应:



其中 X、Y 和 n 分别定义如上, 得到具有结构式 (VIII)¹ 的染料。

如果染料具有以上给出的结构式 (XVIII), 那么具有结构式 (XX) 的发色团化合物可这样制备: 保护亚苯基二胺磺酸的一个氨基, 然后将其重氮化并在酸条件下将重氮化亚苯基二胺磺酸的第一部分偶联到萘核上, 这样可偶联到包含氨基的萘核的苯环上, 然后将以上所指的同一重氮化并保护的亚苯基二胺磺酸化合物 (或不同的此类化合物) 的第二部分在中性或碱性条件下偶联到包含羟基的萘核苯环上, 得到具有相应保护氨基的二胺染料。该保护基团可随后通过水解而去除。

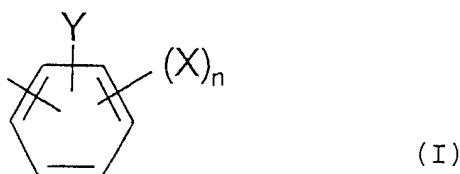
按照另一方法方面, 本发明提供了一种用于制备具有结构式(VIII)¹的染料的方法:



其中: D 为发色团;

L¹ 和 L² 分别独立地为 N(R);

R 分别独立地为氢原子或 C₁₋₄ 烷基; Z¹ 为基团:



其中: n 为 1 或 2;

X 或每个 X 独立地为吸电子基团; 且

Y 为卤素原子; 且

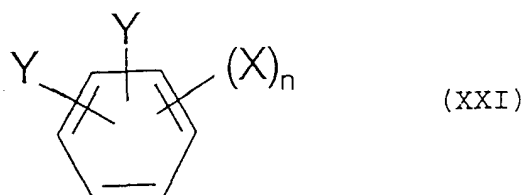
Z² 选自以上定义的基团(II)和(III);

该方法包括, 将具有结构式(XX)的发色团化合物:



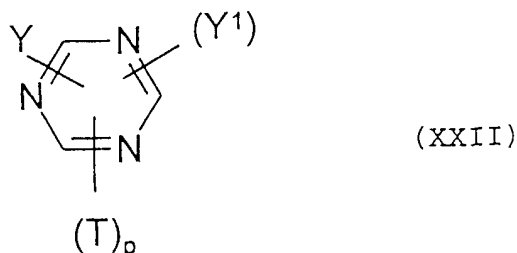
其中 D 和 R 分别定义如上, 与每摩尔结构式(XX)发色团化合物 1 摩尔的每种以下化合物进行反应:

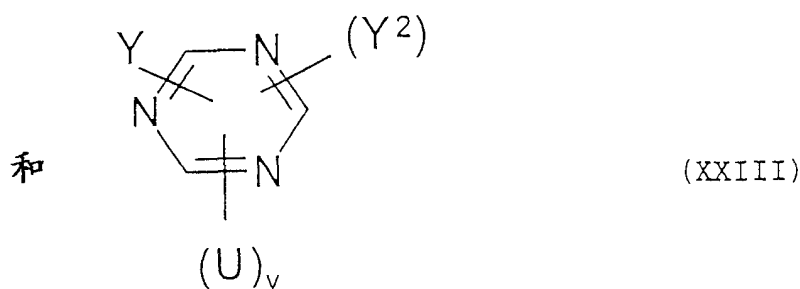
(a) 具有结构式(XXI)的二卤代苯化合物:



其中 Z、X、Y 和 n 分别定义如上; 和

(b) 选自以下的化合物:





其中: m 为 1 或 2; p 为 0 或 1; 当 m 为 1 时, p 为 1; 且当 m 为 2 时, p 为 0;

Y^1 、或每个 Y^1 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团; 且

T 为 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 硫代烷氧基或 $N(R^1)(R^2)$, 这时 R^1 和 R^2 分别独立地为氢原子、视需要取代的 C_{1-4} 烷基或视需要取代的芳基;

x 为 1、2 或 3; y 为 0、1 或 2; 且 $x+y \leq 3$;

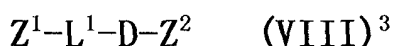
Y^2 、或每个 Y^2 独立地为卤素原子或视需要取代的吡啶鎓基团;

U 或每个 U 独立地为 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷基磺酰基; 且

Y 定义如上;

结构式 (XX) 化合物分别与具有结构式 (XII) 和 (XIII) 的相应化合物的所述反应是同时或按照任何顺序一个在另一个之前进行的, 得到具有结构式 (VIII)² 的染料。

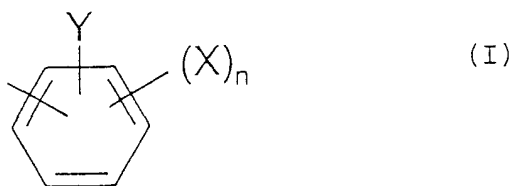
按照另一方法方面, 本发明提供了一种用于制备具有结构式 (VIII)³ 的染料的方法:



其中: D 为发色团;

L^1 为 $N(R)$, 其中 R 为氢原子或 C_{1-4} 烷基;

Z^1 为基团:



其中: n 为 1 或 2; X 或每个 X 独立地为吸电子基团; 且 Y 为氢原子; 且

Z^2 为具有结构式 (IV) 的基团:



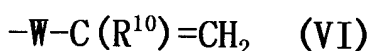
其中 X^1 为可脱除基团;

具有结构式 (V) 的基团:



其中 z 为 0 或 1; 和

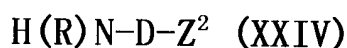
具有结构式 (VI) 的基团:



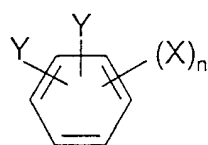
其中 R^{10} 为氢原子、 C_{1-4} 烷基或卤素; 且

W 为 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{11})\text{C}(=\text{O})-$, 其中 R^{11} 为氢原子或 C_{1-4} 烷基;

该方法包括, 将具有结构式 (XXIV) 的发色团化合物:



其中 D 和 Z^2 分别定义如上, 与具有结构式 (XXI) 的二卤代苯化合物进行反应:



(XXI)

其中 X 、 Y 和 n 分别定义如上, 得到具有结构式 (VIII)³ 的染料。

尽管在本说明书中已给出了游离酸形式的染料结构式, 但本发明还包括盐形式的染料和使用染料的方法, 特别是这些染料与碱金属如钾、钠、锂或混合钠/锂的盐及其与四烷基铵离子的盐。

这些染料可, 例如用于纺织品材料和纸的染色、印刷或喷墨打印。

着色方法优选在 7.1-13, 更优选 10-12 的 pH 值下进行。高于 7 的 pH 值可通过在酸结合剂的存在下进行着色而实现。

基材可以是任何纺织品材料、皮革、纸、头发或膜, 但优选包含氨基或羟基的天然或人造纺织品材料, 如羊毛、丝、聚酰胺和改性聚丙烯腈纤维之类的纺织品材料, 更优选纤维素材料, 尤其是棉、粘胶纤维素和再生纤维素, 如作为 Tencel 购得的那些。为此, 这些染料可

在 pH 值 7 以上，通过例如浸染、轧染或印刷(包括喷墨打印)而施涂到纺织品材料上。纺织品材料具有明亮的着色色调并具有良好的耐晒牢度和耐湿处理(如，洗涤)牢度。

这些新染料特别适用于着色纤维素类纺织品材料。为此，这些染料优选在 pH 值 7 以上，利用酸结合剂处理而施涂到纤维素类纺织品材料上。

优选的酸结合剂包括碱金属碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐及其混合物，例如碳酸氢钠、碳酸钠、硅酸钠、氢氧化钠和相应的钾盐。这些染料具有优异的提升性能和高定色性。

至少对于纤维素类材料，可在约 50-70℃，尤其约 60℃ 的较低温度下进行浸染。

这些新染料可由中性至弱碱性染色浴中，施涂到包含胺基团的纺织品材料，如羊毛和聚酰胺纺织品材料上。染色过程可在恒定或基本上恒定的 pH 值下进行，也就是说，染色浴的 pH 值在染色过程中保持恒定或基本上恒定，或者根据需要在染色过程的任何阶段改变染色浴的 pH 值。

染料可以是液体形式、或固体形式，例如颗粒或粉末形式。

已经惊人地发现，这些染料与已知的染料相比具有明显较高的提升性能，尤其是在约 60℃ 下进行热染色时。

此外，可在较宽范围内选择染料骨架，因此可得到高牢度的染料。

本发明染料特别适合通过喷墨技术用于基材。特别适用的基材是纤维素类纺织品和纸。

用于油墨的染料优选通过去除基本上所有的一般在其合成结束时存在于市售染料中的无机盐和副产物而纯化。这种纯化有助于制备适用于喷墨打印机的低粘度水溶液。

为了有助于获得高色调浓度，该染料的水溶解度应该优选至少为 5 % 重量，更优选 5-25 % 重量。染料的溶解度可通过将通常合成出的钠盐部分或完全转化成锂盐或铵盐而提高。纯化和离子交换可通过使用膜分离法而实现，该方法可将非所需的无机物和副产物直接从染料的

水溶液或分散体分离，然后进行抗衡离子的部分或完全交换。该油墨优选包含最高约 20% 重量的染料，更优选 2-10%，尤其是 3-8%。

该油墨还可包含同样用作水混溶溶剂的润湿剂，优选包括二醇或二羟基乙二醇醚或其混合物，其中一个或两个羟基都是仲羟基，如丙-1, 2-二醇、丁-1, 3-二醇和 3-(3-羟基-丙-2 氧基) 丙-2-醇。

如果润湿剂具有伯羟基，那么它优选连接到与带有仲或叔羟基的碳原子邻近的碳原子上。该润湿剂可包含最高总共 10% 重量的多元醇，尤其是具有两个或多个伯羟基的二醇或二羟基乙二醇醚，如乙二醇、丙-1, 3-二醇、丁-1, 4-二醇、2-(2-羟基乙氧基) 乙醇和 2-(2-[2-羟基乙氧基) 乙醇和/或具有伯羟基的醇，如乙醇、正丙醇和正丁醇。但它优选包含不超过 5% 重量，更优选没有这些化合物。在有关“润湿剂”的上下文中，术语“醇”是指具有仅一个连接到脂族碳原子上的羟基的化合物。该油墨优选包含 5-25% 重量，更尤其是 10-20% 重量的润湿剂。

如果需要，该油墨可用缓冲剂如间氨基苯磺酸的钠盐或碱金属磷酸盐、或二-或三乙醇胺将 pH 值缓冲至 5-8，尤其是 6-7。

该油墨优选包含一种或多种防腐剂，用于抑制真菌、细菌和/或藻类的生长，因为它们会堵塞喷墨打印设备的喷嘴。如果喷墨打印技术包括墨滴的带电和电控制偏移，那么该溶液优选包含一种用于提高电荷在墨滴上聚集作用的带电材料如电离盐。适用于此的盐是无机酸的碱金属盐。该油墨的剩余物优选为水，尤其是去离子水以避免杂质进入油墨中。

现通过参考以下实施例，可更详细描述本发明特别优选的实施方案，其中除非另有所指，所有份数和百分数都是重量计的。尽管已列举了任何单个染料的制备和染色方法，但在使用染料化合物进行染色时，可以看出这些特殊的优点。

制备实施例

实施例 1

将 2-氨基-4-(N-乙酰基) 氨基苯-1-磺酸 (0.5M, 182 克) 溶解在 pH

值 7 的水 (600 毫升) 中, 然后加入 2M 亚硝酸钠 (0.526M, 263 毫升)。将该溶液滴加到氢氯酸 35% (1.13M, 100 毫升, SG=1.18) 与冰 (1 千克) 的混合物中, 同时保持温度 0-5℃。将该混合物与过量亚硝酸在 0-5℃ 下搅拌 0.5 小时。加入氨基磺酸 (10%) 的溶液以去除过量的亚硝酸, 得到用于偶联的重氮化二胺的悬浮液。

将 H-酸 (0.475M, 183 克) 溶解在 pH 值 7.5 的水 (800 毫升) 中。将该溶液在良好搅拌下, 在 0-2℃ 下, 在 1 小时内滴加到以上重氮悬浮液中。然后将该混合物在 0-2℃ 下, pH 值 2-3 下再搅拌 2 小时, 然后在 18 小时内暖至室温。

使用氢氧化钠溶液 (46/48%) 将该粘稠悬浮液调节至 pH 值 6, 这样可得到单偶氮染料的溶液。

将以上单偶氮染料溶液冷却至 0-5℃, 然后加入以上制备的重氮化二胺批料, 将该混合物在 0-5℃ 和 pH 值 6-7 下搅拌 2 小时, 随后在室温下搅拌 18 小时, 同时使用 2M 氢氧化钠溶液保持 pH 值 6-7, 这样可得到一种重氮化染料溶液。

然后, 通过将氢氧化钠溶液 (46/48%, 800 克) 加入以上重氮化染料溶液 (体积=5 升) 中并在 70-75℃ 下加热 1.5 小时而进行水解。

将反应混合物冷却至 20℃, 然后通过控制加入 35% 氢氯酸进行中和。筛选去除少量杂质之后, 加入氯化钠 (15% W/V) 并连续搅拌以使所得二氨基二重氮产物沉淀。过滤收集, 然后在 40℃ 下干燥 (285 克; 0.242M; 浓度=68.3%)。

将以上二氨基二重氮染料 (0.01M, 11.78 克) 在 50℃ 下溶解在水/丙酮 (100 毫升, 1:1) 中。在 0.25 小时内加入 1,5-二氟-2,4-二硝基苯 (0.023M, 4.7 克 (100% 浓度时)) 在丙酮 (20 毫升) 中的溶液, 然后将该混合物在 55℃ 下加热 3 小时。通过加入 2N 碳酸钠溶液, 使 pH 值在整个反应过程中保持在 7。

将反应混合物冷却至 20℃, 然后加入丙酮 (150 毫升) 以沉淀出染料。过滤收集产物, 然后用丙酮 (50 毫升) 洗涤, 在 40℃ 下干燥, 得到一种绿深蓝色染料 (11.12 克; 0.0075M; 浓度=74.8%) ($\lambda_{\text{最大}}$ =607 纳米;

$\epsilon_{\text{最大}}=57036$)。

实施例 2

按照实施例 1 的方法，只是将二氨基二重氮与替代 1,5-二氟-2,4-二硝基苯的 1,5-二氟-2,4-二硝基苯进行反应，得到一种绿深蓝色染料($\lambda_{\text{最大}}=607$ 纳米; $\epsilon_{\text{最大}}=48212$)。

实施例 3

按照实施例 1 的方法，只是将二氨基二重氮与替代 1,5-二氟-2,4-二硝基苯的 1,5-二氟-2-氟基-4-硝基苯进行反应，得到一种绿深蓝色染料($\lambda_{\text{最大}}=607$ 纳米; $\epsilon_{\text{最大}}=56416$)。

实施例 4

按照实施例 1 的方法，只是将二氨基二重氮与替代 1,5-二氟-2,4-二硝基苯的 1,5-二氟-2-硝基苯进行反应，得到一种绿深蓝色染料($\lambda_{\text{最大}}=608$ 纳米; $\epsilon_{\text{最大}}=54660$)。

实施例 5

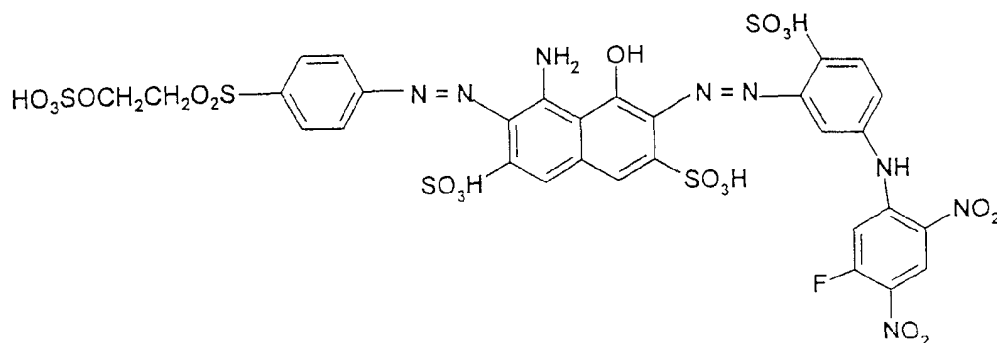
将 4-氨基苯硫酸根合乙基砒(0.1M, 30 克)搅拌到冰/水(400 毫升)和氢氯酸 35% (0.58M, 52 毫升, SG=1.18)中，并将温度保持在 5℃ 以下。在 5℃ 下滴加 2M 亚硝酸钠溶液(0.104M, 52 毫升)，然后将该混合物再搅拌 2 小时。加入氨基磺酸(10%)的溶液以去除过量的亚硝酸，得到用于偶联的重氮悬浮液。

将 H-酸(0.103M, 42.6 克)溶解在 pH 值 6 的水(300 毫升)中，然后将该溶液冷却至 5℃。在保持温度低于 5℃ 的情况下，将该溶液在良好搅拌下滴加到以上重氮悬浮液中。然后将该混合物搅拌 18 小时，然后将温度升至 20℃。加入氯化钠(10% W/V)，然后搅拌该混合物 1 小时。过滤收集沉淀的单偶氮染料，然后在 20℃ 下在乙醇(600 毫升)中重新制浆 1 小时。过滤收集产物，然后在 40℃ 下干燥(70 克; 0.0825M; 浓度=72%)。

将 3-氨基-5'-氟-2',4'-二硝基二苯胺-4-磺酸(0.0068M, 3.2 克)在 50-60℃ 下溶解在水(100 毫升)中，然后将该溶液冷却至 20℃。加入 2M 亚硝酸钠溶液(0.008M, 4 毫升)，然后将该混合物冷却至 0-2℃，并滴

加到冰(50克)和氢氯酸 35(0.09M, 8毫升)中, 同时保持温度 0-2℃。将所得黄色悬浮液在 0-2℃下搅拌 0.5 小时, 然后加入氨基黄色(10%)的溶液以去除过滤亚硝酸, 得到一种用于偶联的重氮悬浮液。

在 pH 值 5 和 0-2℃下, 将该重氮悬浮液滴加到以上单偶氮染料(0.006M, 5.1 克)在水(150 毫升)中的溶液中。偶联混合物的 pH 值通过加入 2M 碳酸钠溶液而保持在 pH 值 5, 并在该 pH 值下搅拌 18 小时, 使温度升至 20℃。加入氯化钠(20% W/V), 然后过滤收集产物。将固体物质在 20℃下在乙醇(100 毫升)中重新制浆 1 小时, 过滤收集, 然后在 40℃下干燥, 得到一种绿深蓝色染料(4.4 克; 0.003M; 浓度=67%) ($\lambda_{\text{最大}}=603$ 纳米; $\epsilon_{\text{最大}}=54279$), 具有以下结构:



实施例 6-61

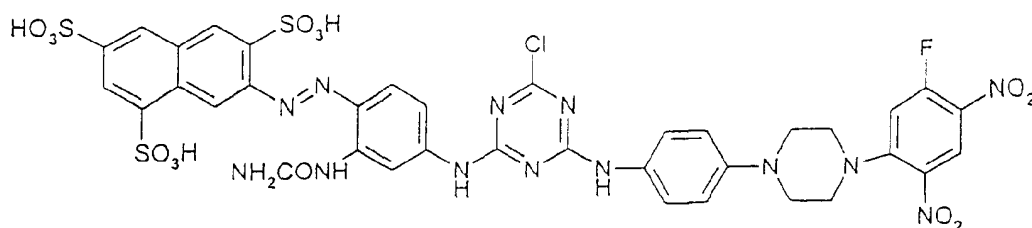
本发明其它二重氮苯染料的结构如例 6 至 61 在表 1 中给出。它们可通过类似于实施例 1-5 的方法而制成。

实施例 62-67

表 2 在实施例 62-67 中给出了本发明其它的二重氮苯染料, 其中所述发色团通过连接基团而加倍。

实施例 68

该实施例描述如何合成一种染料, 其中纤维活性卤苯基团通过连接二胺连接到第二纤维活性基团上, 然后连接到发色团上。



通过常规方法制备出偶氮染料的 N-二氯三嗪基衍生物, 通过用间-脲基苯胺将 7-氨基萘-1, 3, 6-三磺酸重氮偶联而得到。在搅拌下, 将该染料的溶液(35 毫摩尔, 在 450 毫升中)在室温下加入溶解在 50/50 丙酮/水(400 毫升)中的 N-(4-氨基苯基)哌嗪(7.5 克, 42 毫摩尔)中, 同时通过加入碳酸钠溶液保持 pH 值 6-6.5。反应完成之后, 将该溶液浓缩, 然后加入变性酒精以沉淀出产物。向该中间体(8.4 毫摩尔)在 50/50 丙酮/水(200 毫升)中的溶液中, 加入 1, 5-二氟-2, 4-二硝基苯(8.5 毫摩尔)在丙酮(120 毫升)中的溶液, 同时通过加入碳酸钠溶液保持 pH 值 8.5。反应完成之后, 将 pH 值调节至 6.5, 然后将该溶液浓缩至约 100 毫升。加入变性酒精, 过滤出产物染料, 用变性酒精洗涤并干燥。 $\lambda_{\text{最大}}(\text{水})=379$ 纳米; $\epsilon_{\text{最大}}=33000$ 升·摩尔⁻¹·纳米⁻¹, 半带宽>150 纳米。该材料可将棉染成具有甚好牢度性能的明亮金黄色。

实施例 69-77

按照实施例 68 所述的原理, 制备出具有类似性质的染料, 由表 3 中所列的染料 69-77 进一步例证。

实施例 78-97

表 4 中所列的实施例 78-97 例证了包含两个连接到发色团上的活性基团的二重氮萘染料, 如实施例 68 所述。

实施例 98-127

按照实施例 1-6 和 68 所述的方法制备出其它的黄色染料, 然后列在表 5-9 中。

实施例 128-160

将本发明单偶氮萘染料列在表 10-12 中。

实施例 161-189

包含蓝色发色团和绿色发色团的本发明各种染料列在表 13-16 中。

应用实施例

实施例 190-192

在 25℃ 和 pH 值 9 下, 将实施例 1、3 和 5 的相应染料(0.2 份)分别溶解在各自量的水(50 份)中。加入棉织物(5 份)和芒硝(2.5 份)。升温至 50-60℃, 将 pH 值碱化至 11.0 并保持 1 小时, 这样可将染料固定到棉上。取出棉, 在肥皂水中洗涤, 得到一种具有高普通牢度性能的绿深蓝色棉。

实施例 193 和 194

在 25℃ 和 pH 值 9 下, 将实施例 2 和 4 的相应染料(0.2 份)分别溶解在水(50 份)中。加入棉织物(5 份)和盐(4 份)。升温至 80-100℃ 并保持 1 小时, 这样可将染料固定到棉上。取出棉, 在肥皂水中洗涤, 得到一种具有良好牢度性能的绿深蓝色棉。

实施例 195-198

通过以下的间歇轧染方法, 可进一步例证本发明染料施涂到棉上的方法。

实施例 195-198

实施例 195.-将来自实施例 5 的染料(0.5 份)在 25℃ 下溶解在水(30 份)中, 然后加入以下试剂: Primasol NF(1 份的 20% 溶液)和硅酸钠 Q70(9.5 份的 50% 溶液)、氢氧化钠(5.1 份的 10% 溶液)。加入水将该溶液补充到 50 份, 然后浸染到纺织棉织物上(70% 吸收)。将织品包在粘膜中, 然后在室温下成批处理 24 小时。去除粘膜, 连续用冷水和热水漂洗该染色织品, 然后用皂溶液洗涤, 用水漂洗, 然后干燥, 得到着色成暗绿蓝色的棉。

实施例 196.-如果将来自实施例 193 的染料的量加倍并重复该步骤, 可得到绿深蓝色的色调。

实施例 197.-如果将来自实施例 193 的染料的量变为三倍并重复该步骤, 可得到暗深蓝色的色调。

实施例 198.-如果来自实施例 193 的染料的用量为 6 倍并重复该步骤, 可得到几乎黑色的色调。

通过相同的方法, 可将来自以上实施例的其它染料, 尤其是包含 2, 4-

二硝基氟苯单元和/或乙烯基磺基或其硫酸半酯前体的那些染料施涂到棉上。

实施例 199

通过常规的印刷技术，将本发明的染料施涂到纺织品基材上，尤其是棉上，具体如下。

将来自实施例 5 的染料(30 份)溶解在包含 Manutex F 700(500 份的 10% 溶液)和 Vitexol D(20 份)的溶液中。加入水将该溶液补充至 1000 份，然后利用 Zimmer 筛网印刷机进行印刷。将印刷织品干燥，然后浸染经过包含硅酸钠的溶液(4BdegBe, 700 份)，该溶液通过加入水而补充至 1000 份(80% 吸收)。加入之后，立即将印刷织品在 120℃ 的 Roaches Flash-熟化器蒸汽腔中蒸 45 秒。将印刷织品在冷水中漂洗，在沸腾的皂溶液中洗涤，再次在冷水中漂洗，然后干燥，在该织品上得到一种暗绿深蓝色。

实施例 200

本发明的染料可用于制备尤其为喷墨技术配制的油墨。例如，将来自实施例 5 的染料(6 份)溶解在丙二醇(15 份)与水(79 份)的溶液中。如果将该溶液施涂到已事先利用市售喷墨打印设备预处理(例如，使用 EP-A-0534660 所述的预处理剂)的棉上，那么可得到深蓝色的色调。

来自以上实施例以及本发明所述的其它染料可用于制备适合喷墨打印的油墨。

实施例 201

活性染料(包括实施例 1-189 的那些)通常分离成其钠盐形式，因此会通过该制备方法而污染有各种无机杂质。可通过常规的离子交换技术制备出适合喷墨打印的没有杂质的染料，例如，钠可被锂替换，同时将无机杂质去除。

将来自实施例 1 的染料(10 份)溶解在水(100 份)中，然后在反渗透装置上进行处理，直到渗透物的导电率为 10×10^{-6} /欧姆。将氯化锂的溶液加入该染料溶液中，然后在反渗透装置上进行处理，直到渗透物的导电率下降至 1×10^{-6} /欧姆。将样品浓缩至体积约 80 份，然后将该

溶液缓冲并加入其它调配试剂。然后加入水将该溶液稀释至 90 份，这时它适用于储存。如此制备的染料溶液可通过实施例 190、195-198 所述的方法稀释并施涂到棉上，或通过加入合适的润湿剂和/或助溶剂而配制成油墨，然后通过喷墨技术施涂到棉上，例如通过实施例 200 所述的方法。在所有这些情况下，可赋予基材以暗蓝色、绿深蓝色或黑色的色调，这取决于染料的施涂量。

实施例 202

按照实施例 201，将来自实施例 1 的染料离子交换成锂盐形式，然后配制成以下组成的油墨：染料(5 份)、丙二醇(12 份)、二乙醇胺(足以将最终 pH 值缓冲至 7-8.5)、和水(使总量为 100 份)。将该油墨加入喷墨打印机(如，HP Desk Jet 500)的油墨储槽中，然后打印在纸(Logic 300)上，得到具有总体良好牢度性能的黑色印刷品。

表 1

实施例	A	B	$\lambda_{\text{最大}}$, 纳米 ($W_{1/2}$, 纳米) 棉上的颜色
6			606 (121) 绿深蓝色
7			607 (105) 绿深蓝色
8			623 (121) 深蓝绿色
9			618 (121) 绿深蓝色
10			603 (105) 绿深蓝色
11			618 (130) 绿深蓝色
12			614 (110) 深蓝绿色

表 1

13			594 (112) 绿深蓝色
14			595 (108) 绿深蓝色
15			604 (110) 深蓝绿色
16			645 (137) 暗深绿色
17			604 (119) 绿深蓝色
18			603 (127) 绿深蓝色
19			600 (134) 绿深蓝色
20			596 (120) 绿深蓝色
21			609 (111) 绿深蓝色

表 1

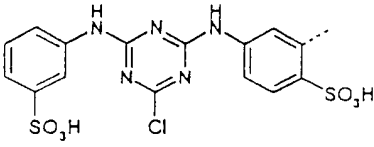
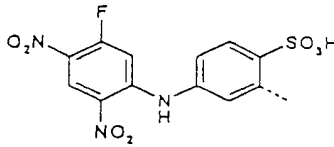
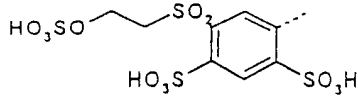
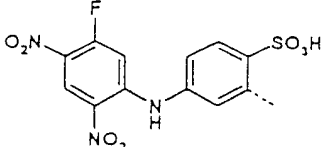
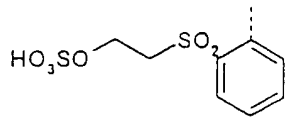
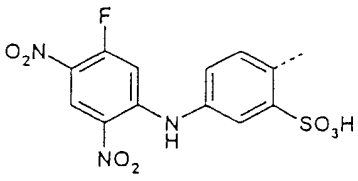
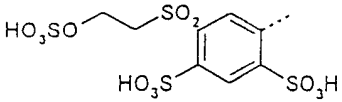
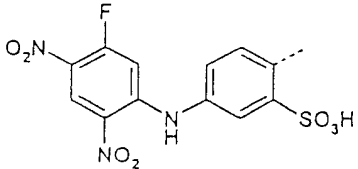
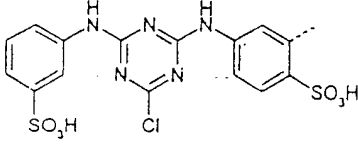
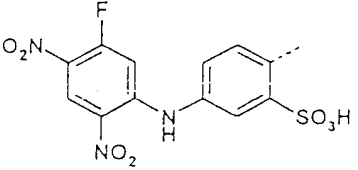
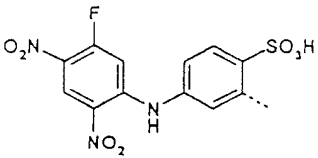
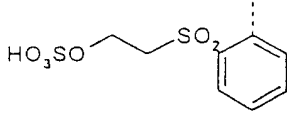
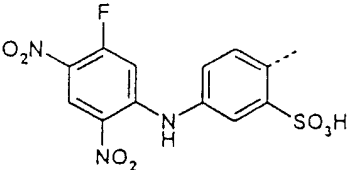
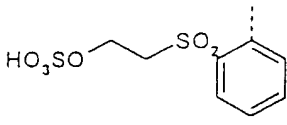
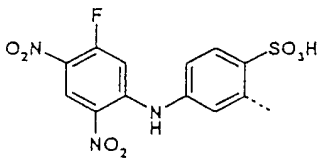
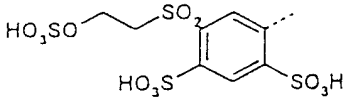
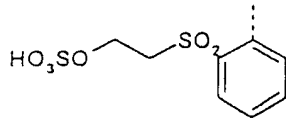
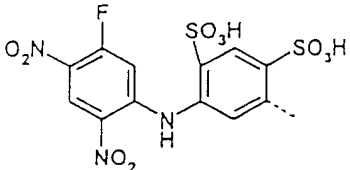
22			604 (120) 绿深蓝色
23			625 (104) 绿深蓝色
24			620 (112) 深蓝绿色
25			632 (114) 深蓝绿色
26			609 (141) 深蓝绿色
27			602 (125) 绿深蓝色
28			605 (143) 深蓝绿色
29			596 (129) 绿深蓝色
30			607 (109) 绿深蓝色

表 1

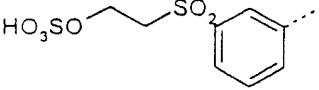
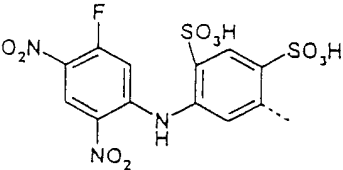
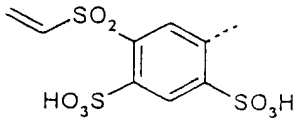
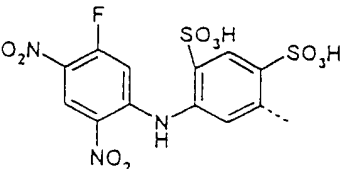
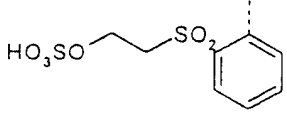
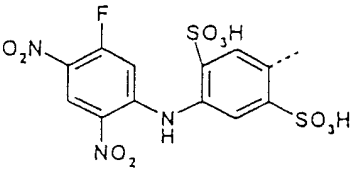
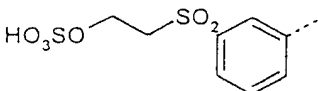
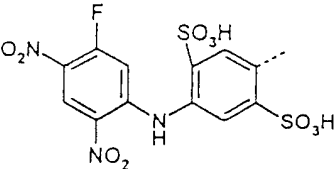
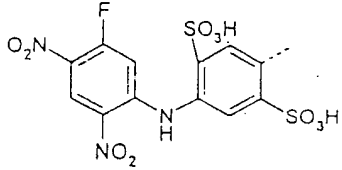
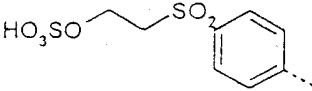
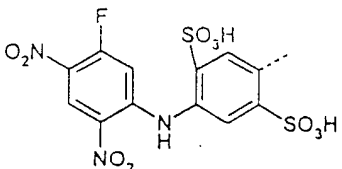
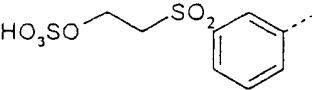
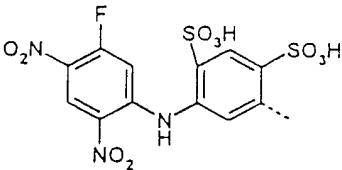
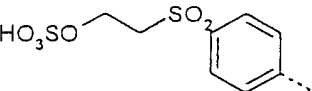
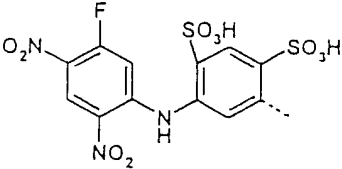
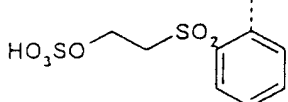
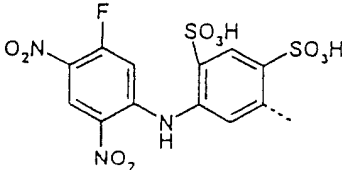
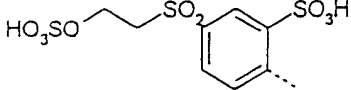
31			595 (107) 绿深蓝色
32			622 (123) 绿深蓝色
33			619 (114) 深蓝绿色
34			606 (114) 深蓝绿色
35			618 (113) 深蓝绿色
36			616 (110) 深蓝绿色
37			616 (106) 绿深蓝色
38			616 (111) 深蓝绿色
39			608 (111) 绿深蓝色

表 1

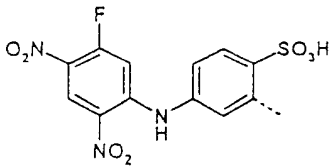
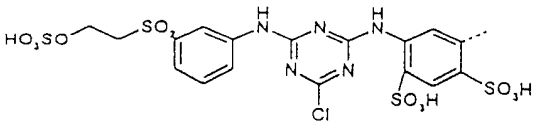
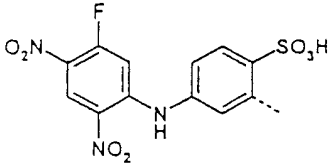
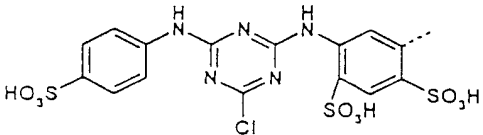
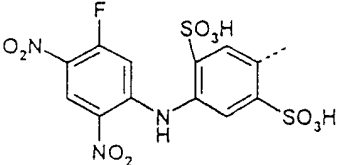
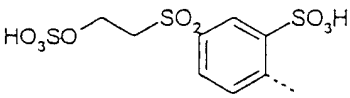
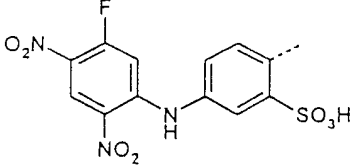
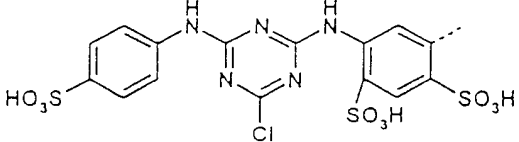
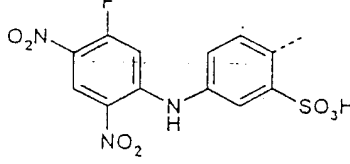
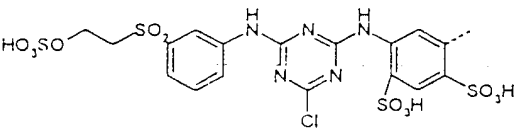
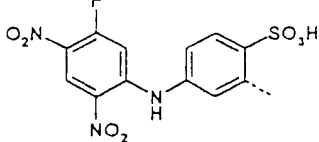
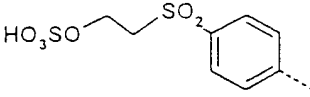
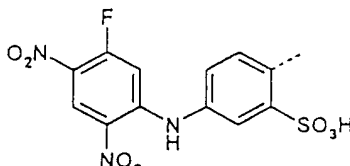
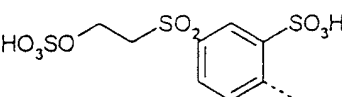
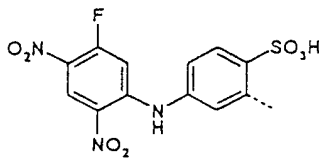
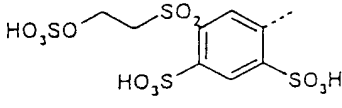
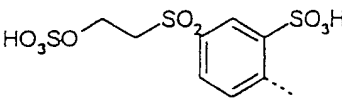
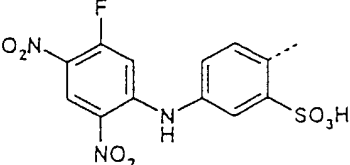
40			608 (116) 绿深蓝色
41			608 (116) 绿深蓝色
42			616 (111) 深蓝绿色
43			615 (120) 深蓝绿色
44			615 (118) 深蓝绿色
45			绿深蓝色
46			深蓝绿色
47			绿深蓝色
48			深蓝绿色

表 1

49			绿深蓝色
50			深蓝绿色
51			绿深蓝色
52			深蓝绿色
53			深蓝绿色
54			绿深蓝色
55			深蓝绿色
56			深蓝绿色
57			绿深蓝色

表 1

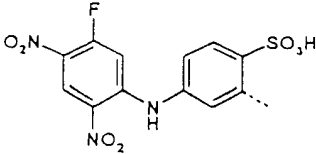
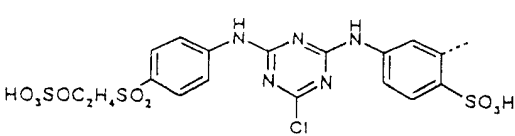
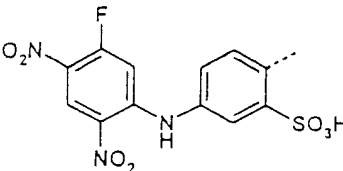
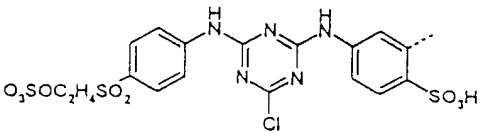
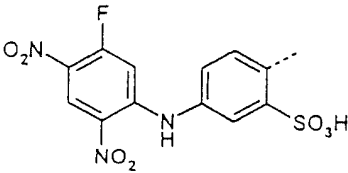
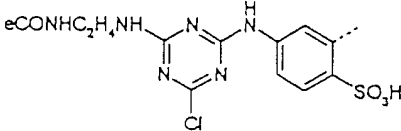
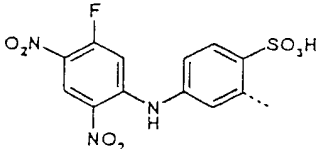
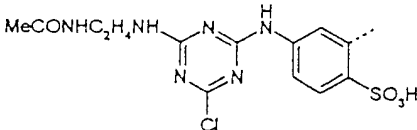
58			绿深蓝色
59			深蓝绿色
60			深蓝绿色
61			绿深蓝色

表 2

实施例	A	B	$\lambda_{\text{最大}}$, 纳米 ($W_{1/2}$, 纳米) 棉上的颜色
62			609 (118) 暗深绿色
63			608 (112) 暗深绿色
64			630 (130) 暗深绿色
65			绿深蓝色
66			绿深蓝色
67			绿深蓝色

表 3

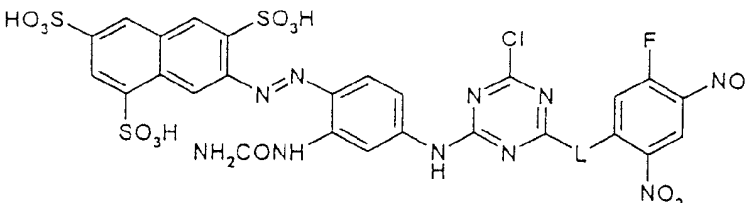
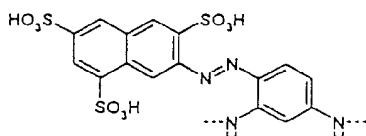
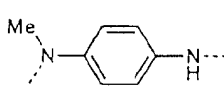
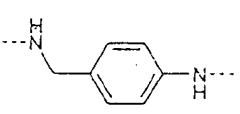
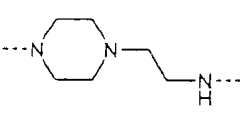
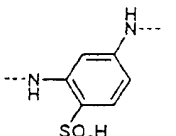
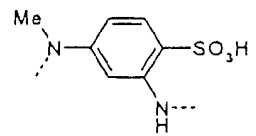
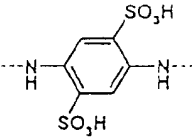
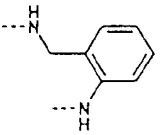
				
实施例	L	$\lambda_{\text{最大}}$	纳米 $W_{1/2}$	纳米 棉上的颜色
69		415	139	金黄色
70		367	140	金黄色
71		403	200	金黄色
72		419	200	金黄色
73		366	119	金黄色
74	NHC ₂ H ₄ NH	410	170	金黄色
75		378	155	金黄色
76		389	150	金黄色
77		360	160	金黄色

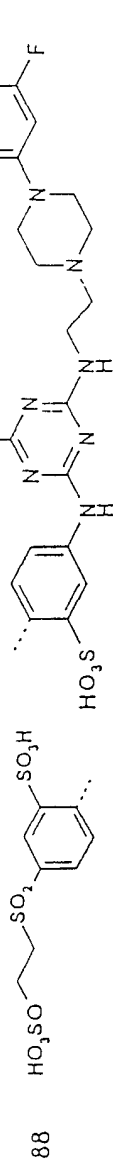
表 4

82		NH ₂	OH	绿深蓝色
83		OH	NH ₂	绿深蓝色
84		NH ₂	OH	绿深蓝色
85		OH	NH ₂	绿深蓝色
86		NH ₂	OH	绿深蓝色
87		OH	NH ₂	绿深蓝色

表 4

绿深蓝色

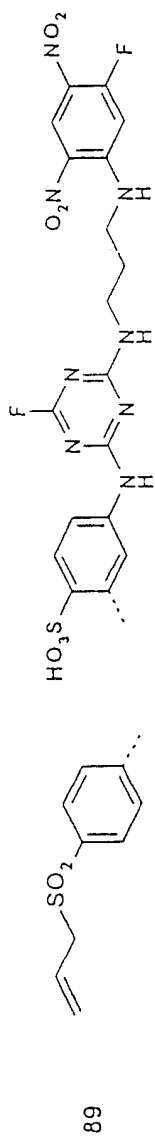
OH

NH₂

深蓝色

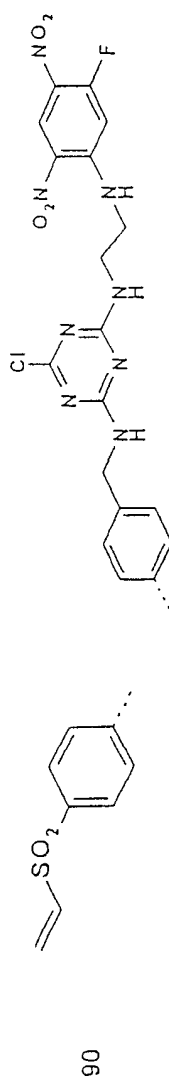
NH₂

OH



深蓝色

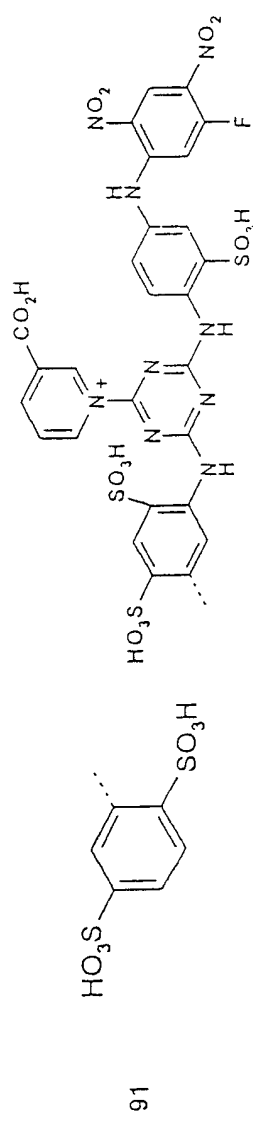
OH

NH₂

绿深蓝色

NH₂

OH



绿深蓝色

OH

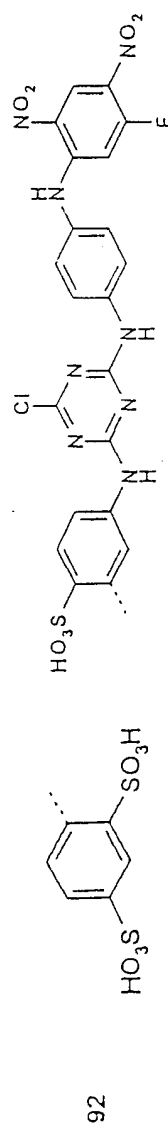
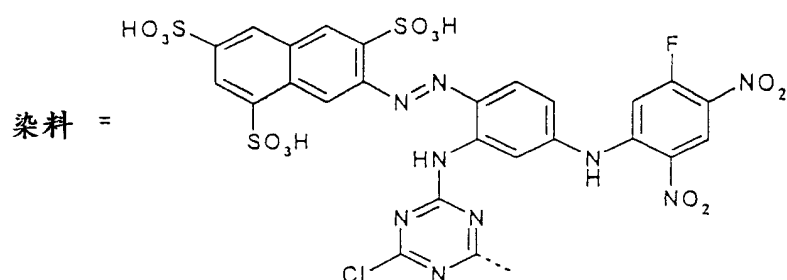
NH₂

表 4

93		OH	NH ₂	绿深蓝色
94		OH	NH ₂	绿深蓝色
95		NH ₂	OH	绿深蓝色
96		OH	NH ₂	绿深蓝色
97		OH	NH ₂	绿深蓝色

表 5



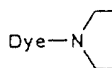
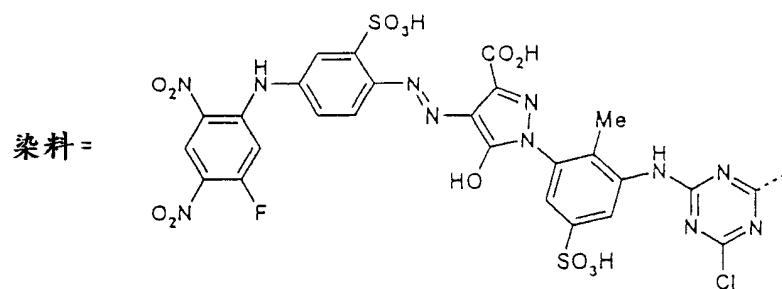
实施例	结构	$\lambda_{\text{最大}}$ 纳米	$W_{1/2}$, 纳米	棉上的颜色
98	Dye-SC ₂ H ₄ OH	407	148	金黄色
99	Dye-N(CH ₃)Ph	403	138	金黄色
100	Dye-NHC ₂ H ₄ SO ₃ H	407	129	金黄色
101	Dye-NHC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH	412	134	金黄色
102	Dye-NHC ₆ H ₃ - <i>m</i> -SO ₃ H	409	143	金黄色
103	Dye-NHC ₂ H ₄ NH-Dye			金黄色
104	Dye-N  NH-Dye	412	130	金黄色

表 6



实施例	结构	$\lambda_{\text{最大}}$, 纳米	$W_{1/2}$, 纳米	棉上的颜色
105	Dye-SC ₂ H ₄ OH	437	151	中黄色
106		430	135	中黄色
107	Dye-NHC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH	436	141	中黄色
108		435	132	中黄色
109		439	143	中黄色
110		438	149	中黄色
111		437	131	中黄色
112	Dye-NHC ₂ H ₄ NH-Dye			中黄色
113	Dye-NHC ₃ H ₆ NH-Dye			中黄色

表 7

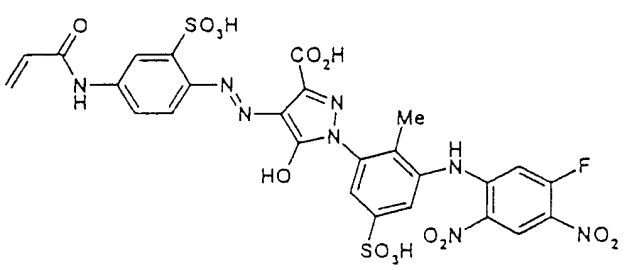
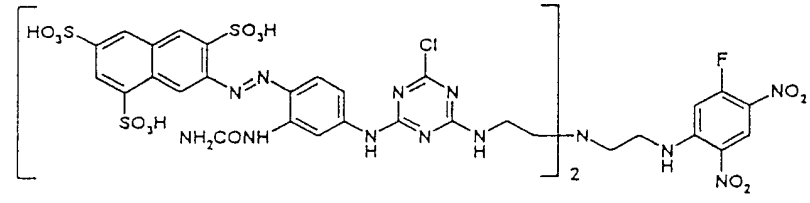
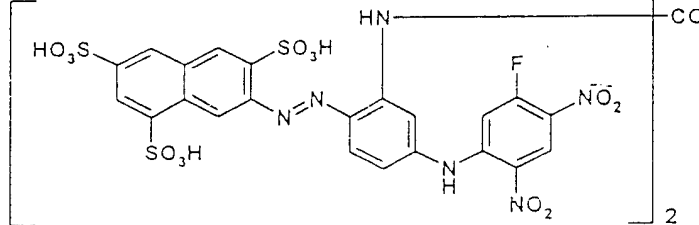
实施例	结构	$\lambda_{\text{最大}}$, 纳米 ($W_{1/2}$, 纳米) 棉上的颜色
114		435 (172) 中黄色
115		422 (148) 金黄色
116		406 (124) 金黄色

表 8

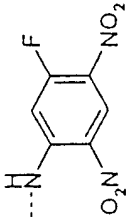
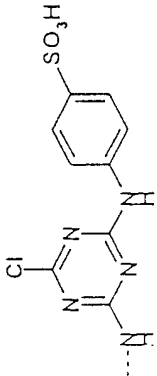
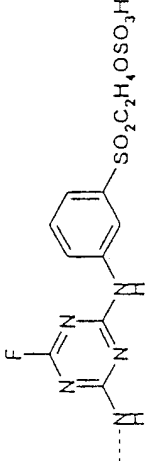
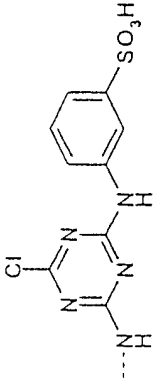
实施例		其它取代基	棉上的颜色
117	4-	1,3-(SO ₃ H) ₂ 3'-SO ₂ C ₂ H ₄ OSO ₃ H	黄色
118	3-	1,4-(SO ₃ H) ₂ 2'-SO ₂ C ₂ H ₄ OSO ₃ H	黄色
119	4-	1,1'-(SO ₃ H) ₂ 4'- 	黄色
120	4-	1,1'-(SO ₃ H) ₂ 3'- 	黄色
121	4'-	1,1',4'-(SO ₃ H) ₃ 3- 	黄色

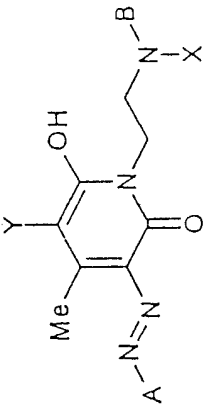
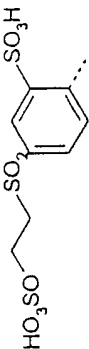
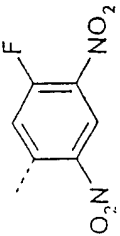
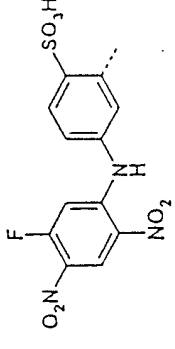
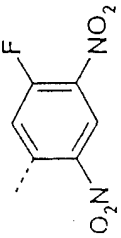
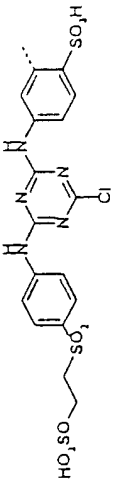
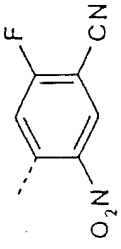
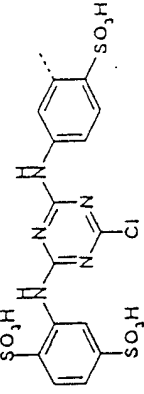
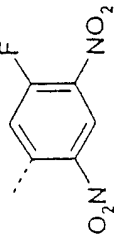
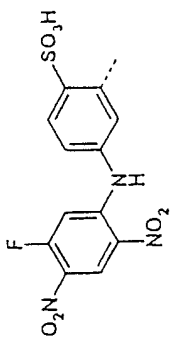
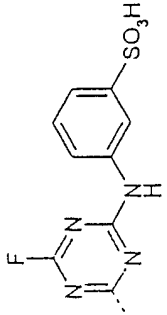
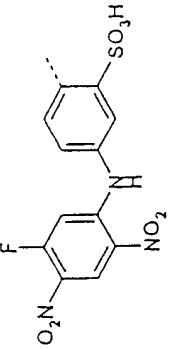
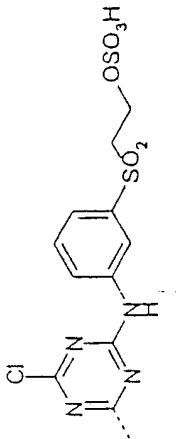
表 9			X	Y	棉上的颜色
实施例	A	B			
122			H	H	绿黄色
123			H	CN	绿黄色
124			H	CONH2	绿黄色
125			C2H4OH	H	绿黄色
126			C2H4OH	CONH2	绿黄色
127			H	H	绿黄色

表 10

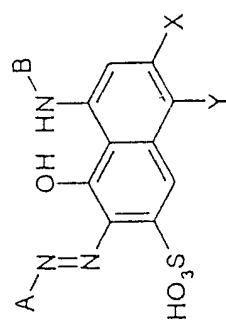
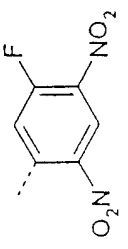
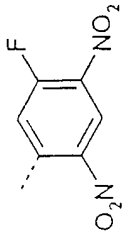
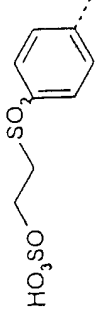
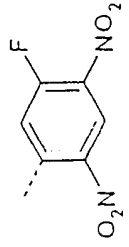
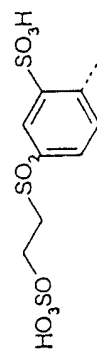
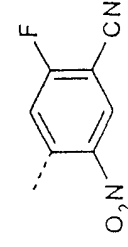
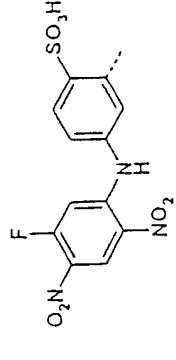
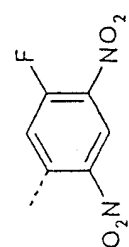
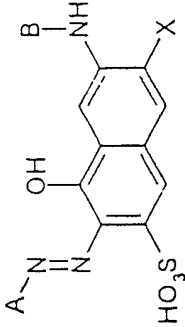
实施例			棉上的颜色	
	A	B	X	Y
128			SO ₃ H	H
129			SO ₃ H	H
130			H	SO ₃ H
131			SO ₃ H	H
132			SO ₃ H	H

表 10

133		H	SO ₃ H	蓝红色
134		SO ₃ H	H	蓝红色
135		SO ₃ H	H	蓝红色
136		SO ₃ H	H	蓝红色
137		H	SO ₃ H	蓝红色
138		SO ₃ H	H	蓝红色

表 11



实施例	A	B	X	棉上的颜色
139			H	红色
140			SO3H	红色
141			H	红色
142			SO3H	红色
143			H	红色

表 11

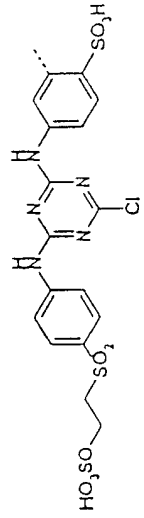
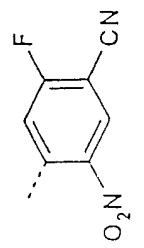
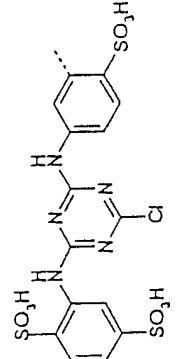
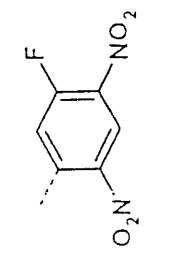
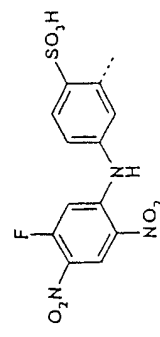
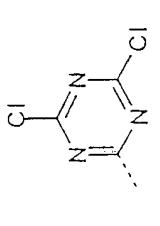
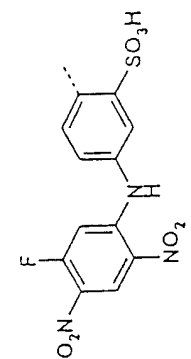
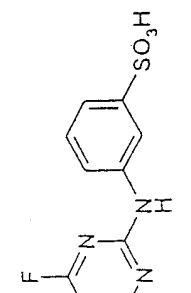
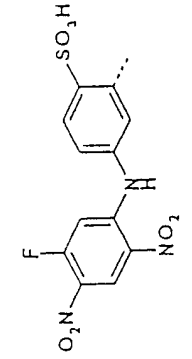
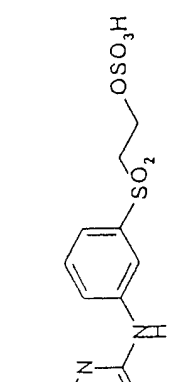
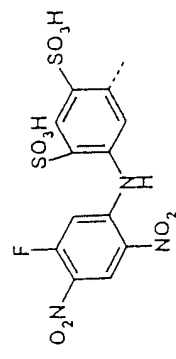
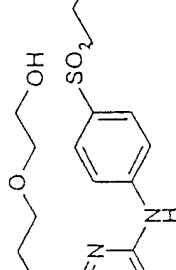
144			SO ₃ H	红色
145			SO ₃ H	红色
146			SO ₃ H	红色
147			H	红色
148			H	红色
149			SO ₃ H	红色

表 12

实施例	A		X	Y	棉上的颜色
	B				
150			H	H	红黄色
151			H	SO3H	红黄色
152			Me	H	红黄色
153			H	H	红黄色
154			H	H	橙色

表 12

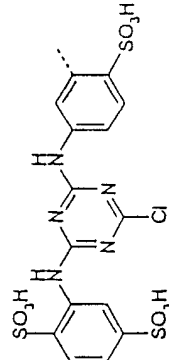
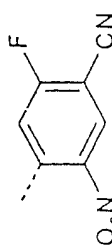
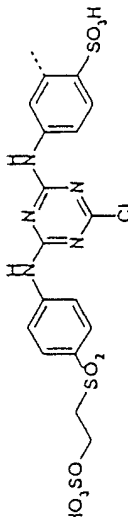
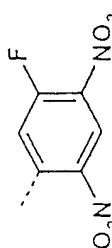
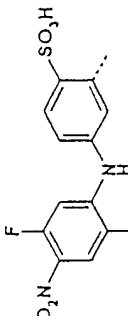
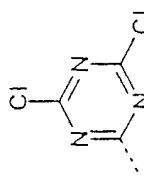
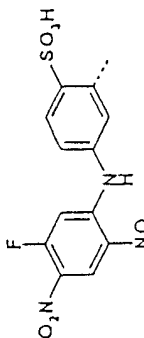
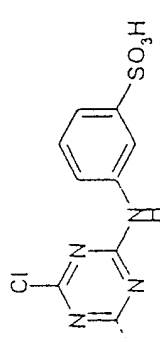
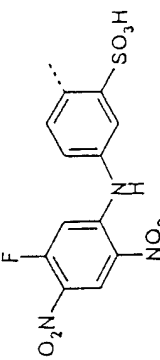
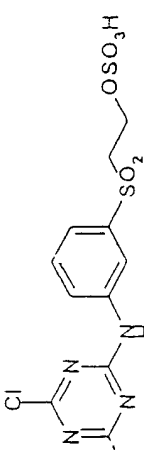
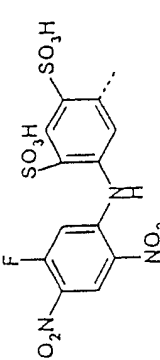
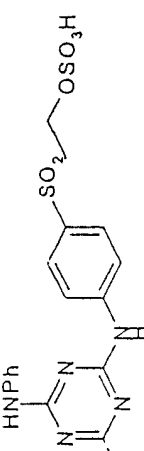
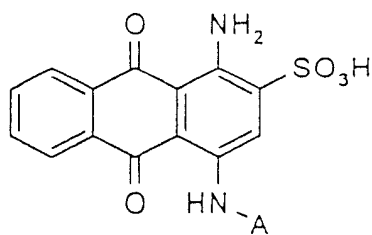
155			H	SO ₃ H	橙色
156			Me	H	橙色
157			H	H	橙色
158			H	H	橙色
159			H	SO ₃ H	橙色
160			Me	H	橙色

表 13

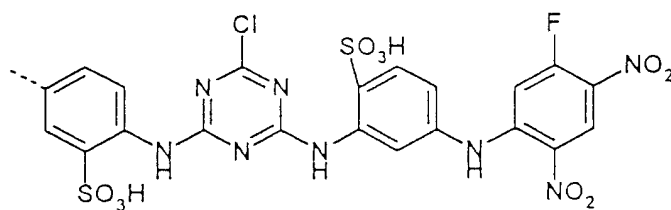


实施例

A

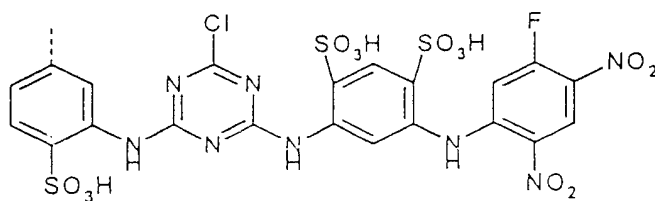
棉上的颜色

161



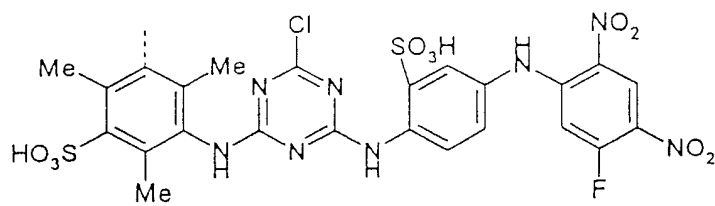
绿蓝色

162



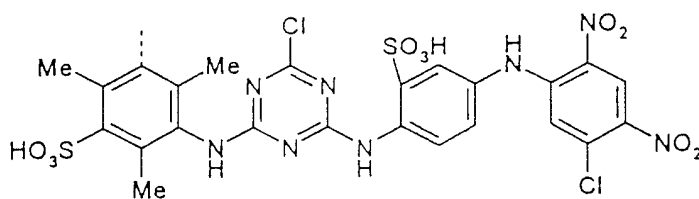
绿蓝色

163



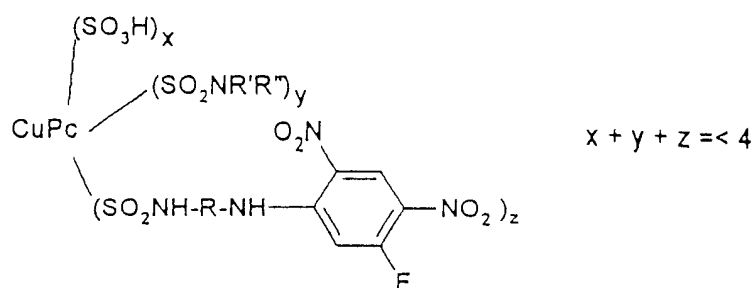
绿蓝色

164



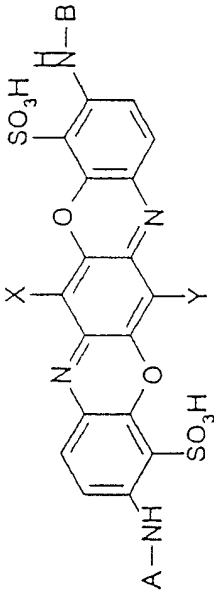
绿蓝色

表 14



实施例	R	R'	R''	x	y	z	棉上的颜色
165		H	H	2	0	2	绿色
166		H	H	1.5	0.5	2	绿色
167	C ₂ H ₄	H	H	2	0	2	蓝绿色
168	C ₃ H ₆	CH ₃	CH ₃	1.7	0.3	2	蓝绿色
169		H	C ₂ H ₄ OSO ₃ H	2.5	0.5	1	绿色
170		H	H	1.5	1.5	1	绿色
171		H	C ₂ H ₄ SO ₃ H	2.5	0	1.5	绿色
172		H	H	3	0	1	绿色

表 15



实施例	A	B	X	Y	棉上的颜色
173			Cl	Cl	蓝色
174			Cl	Cl	蓝色
175			Cl	Et	蓝色
176			Cl	Cl	绿蓝色

表 15

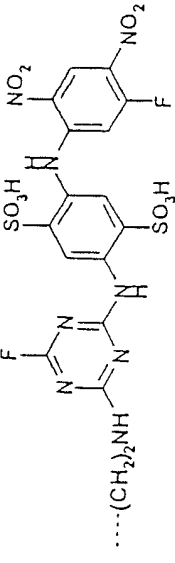
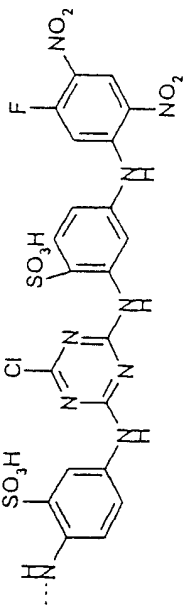
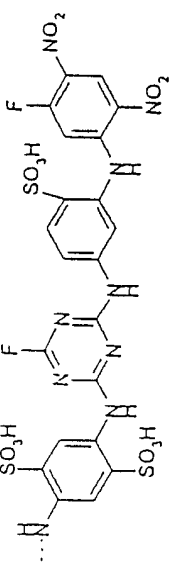
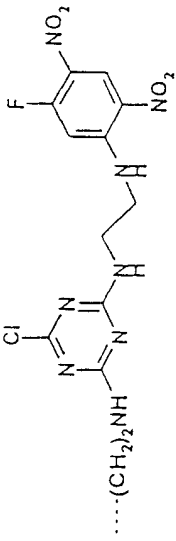
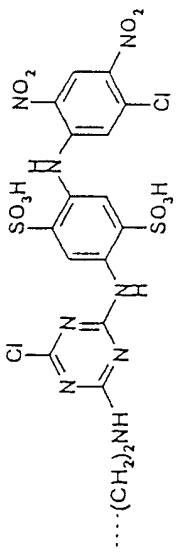
177		Cl	Et	绿蓝色
178		Cl	Cl	绿蓝色
179		Cl	Cl	绿蓝色
180		Cl	Me	蓝色
181		Cl	Cl	绿蓝色

表 16

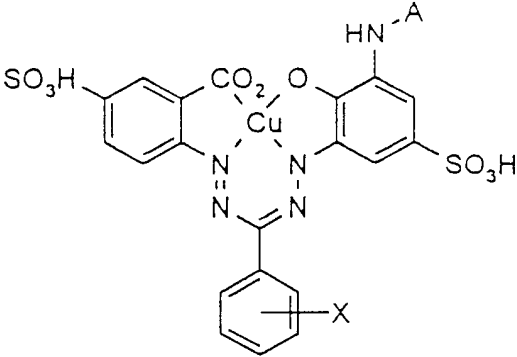
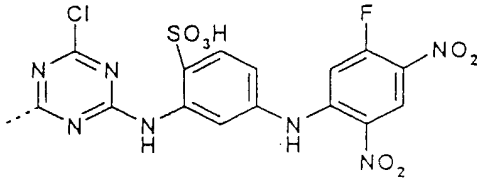
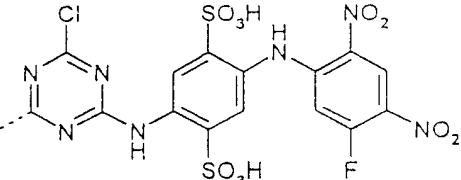
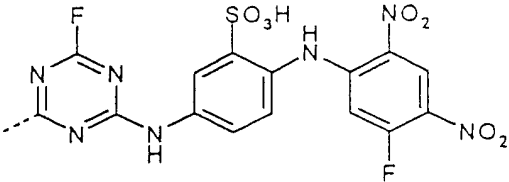
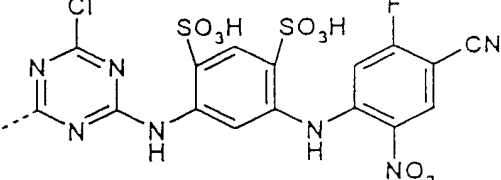
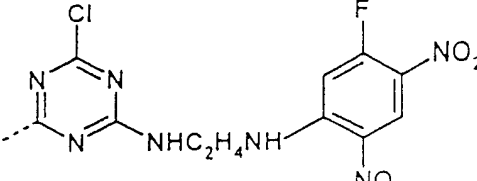
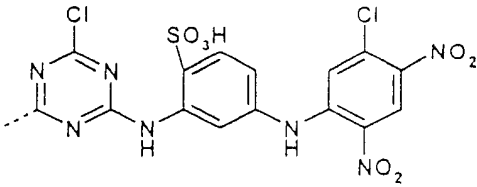
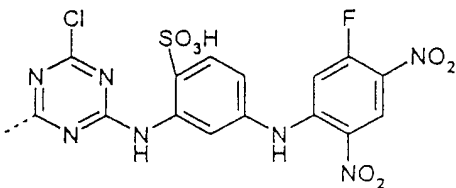
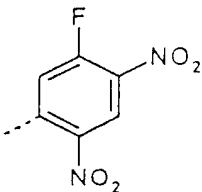
实施例	A	X	棉上的颜色
			
182		H	暗绿蓝色
183		H	暗绿蓝色
184		H	暗绿蓝色
185		H	暗绿蓝色
186		H	暗蓝色

表 16

187		H	暗绿蓝色
188		3-SO ₃ H	暗绿蓝色
189		4-SO ₂ C ₂ H ₄ OSO ₃ H	暗绿蓝色