

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C09B 62/085

C09B 62/245 C09B 29/15

C09B 29/20

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801222.7

[43]公开日 1999 年 12 月 1 日

[11]公开号 CN 1237194A

[22]申请日 98.8.25 [21]申请号 98801222.7

[30]优先权

[32]97.8.28 [33]JP [31]232887/97

[86]国际申请 PCT/JP98/03750 98.8.25

[87]国际公布 WO99/11717 日 99.3.11

[85]进入国家阶段日期 99.4.26

[71]申请人 株式会社上野制药应用研究所

地址 日本大阪府大阪市

[72]发明人 上野隆三 北山雅也

南宪次 橘高正治

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

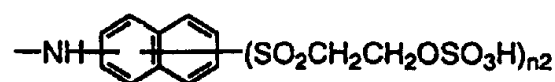
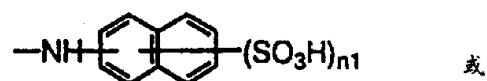
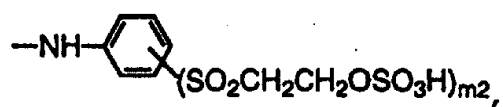
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 14 页

[54]发明名称 水溶性偶氮化合物及其制备方法

[57]摘要

本发明提供由 2-羟基萘-3,6-二羧酸或其衍生物和具有磺基的重氮盐制备的新的水溶性偶氮化合物。所述的化合物是具有优良染色性能和牢度的染料 的有用原料。

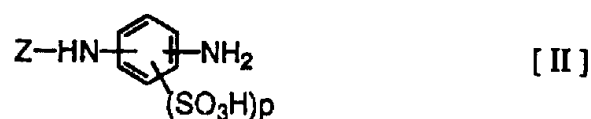
ISSN 1008-4274



其中的芳环可任选带有其它取代基；

m_1 和 m_2 各代表整数 1 或 2, n_1 和 n_2 各代表从 1 到 3 的整数。

2. 制备权利要求 1 的水溶性偶氮化合物的方法, 该方法的特征在于, 由通式 [II] 表示的胺:



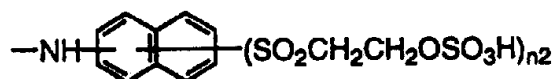
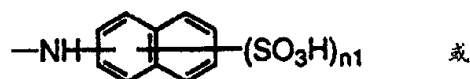
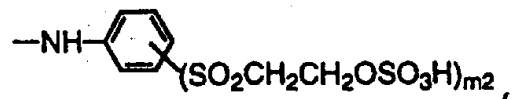
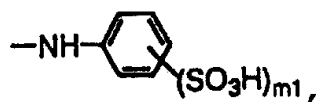
其中, p 为整数 1 或 2;

Z 为



其中, R_2 、 R_3 和 R_4 各代表一个氢原子或一个卤原子; 和

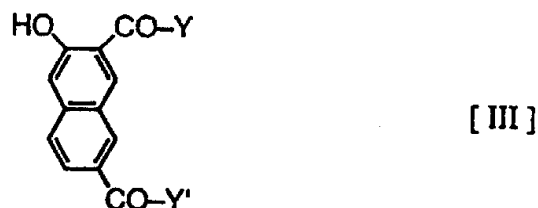
W_1 和 W_2 各代表一个氢原子、一个卤原子或选自下列的一个基团:



其中的芳环上可以任选地带其它取代基；

m_1 和 m_2 各表示整数 1 或 2, n_1 和 n_2 各自代表 1 到 3 的整数;

经重氮化反应，所生成的偶氮化合物与通式[III]表示的化合物偶合：



其中, Y 为 -OM、OR₁ 或 -NH-X, 和 Y' 为 -OM'、-OR₁' 或 -NH-X',

其中 M 和 M' 各表示一个氢原子或一个碱金属：

R1 和 R1'各表示从下述基团中选出的一个基团：带有任选支链的、饱和或不饱和、有 1 到 6 个碳原子的脂肪烃基，被任选取代、有 3 到 6 个碳原子的环烷基和被任选取代的芳基；和

X 和 X' 各代表任选取代的芳基或任选取代、有共轭双键的杂环基；

假定 Y 和 Y' 至少有一个代表 $-OM$ 或 $-OM'$ 。

3. 一种包含权利要求 1 的水溶性偶氮化合物的染料。

4. 权利要求 1 的水溶性偶氮化合物在纤维材料的染色方面的应用。

说明书

水溶性偶氮化合物及其制备方法

5 技术领域

本发明涉及新的水溶性偶氮化合物及其一种制备方法。

背景技术

10 最近几年，新的颜料、染料等积极地得到发展以提高其价值或改进其性能。染料是对纤维有亲和力的着色材料，即，具有染色能力的着色材料，因此设法要求它们具备可溶性。在这种情况下，发展了水溶性偶氮化合物作为偶氮染料。作为这类水溶性偶氮化合物的具体例子，已知的有由 2-羟基萘-6-羧酸制备的水溶性偶氮化合物（比如，参见日本专利说明书（Kokai）编号 H1-215862（1989）和 H1-245060（1989））。

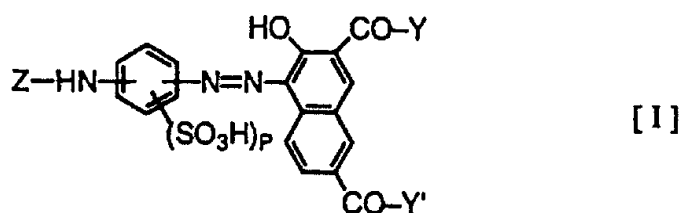
15 发明公开

本发明的特征在于，它提供了具有优良的染色性能和牢度（耐洗牢度、耐光牢度、耐搓牢度、耐汗牢度等）。并且，通过选择适当的分子取代基，本发明致力于提供可调节颜色和色泽（vividness）的水溶性偶氮化合物。

20 本发明提供用 2-羟基萘-3,6-二羧酸或其酯或酰胺衍生物作为偶合剂制备的新的、水溶性偶氮化合物，和包含其的染料，以及所述水溶性偶氮化合物的制备方法。

本发明特别涉及用通式[I]表示的水溶性偶氮化合物并涉及包含该水溶性偶氮化合物的染料：

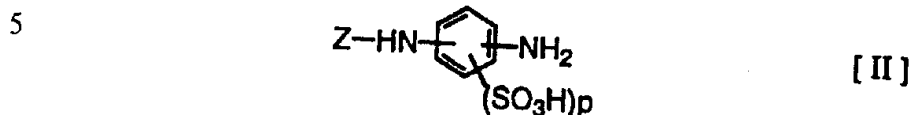
25



其中的芳环可任选带有其它取代基；

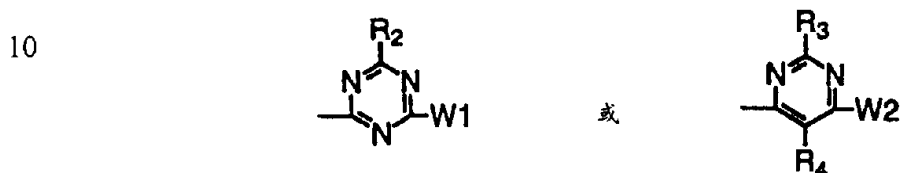
m1 和 m2 各自代表整数 1 或 2，n1 和 n2 各代表从 1 到 3 的整数。

本发明还涉及一种水溶性偶氮化合物的制备方法，所述方法的特征在于，由通式[II]表示的胺：

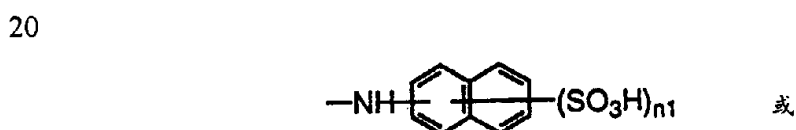
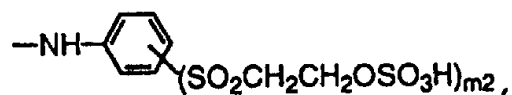
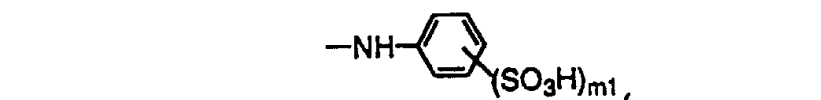


其中，p 为整数 1 或 2；

Z 为



其中，R2、R3 和 R4 各代表一个氢原子或一个卤原子；W1 和 W2 各代表一个氢原子、一个卤原子或选自下列的一个基团：

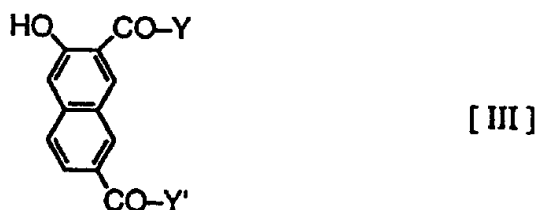


25

其中的芳环可任选带有其它取代基；

m1 和 m2 各表示整数 1 或 2，n1 和 n2 各代表 1 到 3 的整数；

经重氮化反应，所生成的重氮化合物与通式[III]表示的化合物发生偶合反应：



5

其中，Y 为-OM、-OR₁ 或-NH-X，Y'为-OM'、-OR₁'或-NH-X'，其中 M 和 M'各表示氢原子或碱金属；

10

R₁ 和 R₁'各表示从下述基团中选出的一个基团：任选带有支链、饱和或不饱和、有 1 到 6 个碳原子的脂肪烃基，被任选取代、有 3 到 6 个碳原子的环烷基及被任选取代的芳基；和

X 和 X'各代表任选取代芳基或任选取代有共轭双键的杂环基；

15

假定 Y 或 Y'至少有一个代表-OM 或-OM'。

20

如上所述，从特征上说，本发明所用偶合剂（用通式[III]表示的化合物）是由 2-羟基萘-3,6-二羧酸或它的酯或酰胺衍生物制备的。因为所述偶合剂在 3 和 6 的两个位置上都有羧基或它的衍生物，相对于在 3 和 6 位之一上仅有一个羧基的羟基萘单羧酸来说，在所述染料上，它们能够提供优良的染色性能和牢度（耐洗牢度、耐搓牢度、耐汗牢度等）。另外，通过选择合适的羧基或它的衍生物，所述的偶合剂可以提供更易调节的颜色和色泽。

所述的羧酸（其中的 M 或 M'是氢原子）可以以碱金属盐的形式存在（其中 M 或 M'是碱金属）。这类碱金属的特例是钠、钾和锂。

25

就酯而言，即，当 Y 是-OR₁ 或 Y'是-OR₁'，R₁ 和 R₁'代表任选带有支链的饱和或不饱和的、有 1 至 6 个碳原子的脂肪烃基，优选任选带有支链的饱和的、有 1 至 4 个碳原子的烷基，尤其如，甲基或乙基；有 3 至 6 个碳原子的环烷基或芳基，优选苯基、苄基或苯甲

酰甲基；包含在这类基团中的环烷基或芳基也可以具有取代基。这类取代基的例子有卤原子、硝基、低级烷基、低级烷氧基、氰基、苯氧基、酰胺基和磺基。

5 酰胺，即，这类化合物中的 Y 是 -NH-X 或 Y' 是 $\text{-NH-X}'$ ，可以通过常用的方法，比如，用亚硫酸氯在溶剂诸如二甲苯或环丁砜中将所述酸转化为酰氯，然后使其与胺反应获得。另外，它也可以直接由所述的酸在使用三氯化磷、二环己基碳二亚胺等的条件下与胺反应制得。

10 胺的例子，即，这类化合物由 -NH-X 或 $\text{-NH-X}'$ 组成，也可以包括被任选取代的芳氨基化合物如苯胺（X 或 X' 为苯基）、 α -或 β -氨基萘（X 或 X' 为萘基）和氨基蒽醌（X 或 X' 为蒽醌基），被任选取代的杂环氨基化合物如氨基苯并咪唑啉酮（X 或 X' 为苯并咪唑啉酮基）、氨基吡唑（X 或 X' 为吡唑基）、氨基吡啶（X 或 X' 为吡啶基）、氨基噻唑（X 或 X' 为噻唑基）、氨基苯并噻唑（X 或 X' 为苯并噻唑基）及氨基咪唑（X 或 X' 为咪唑基）以及氨基吡咯，氨基噻吩、氨基吡啶、氨基喹啉等。所述化合物的取代基例子包括卤原子、硝基、低级烷基、低级烷氧基、氰基、苯基、吗啉代、苯氧基、磺基、羧基和酰胺（如，苯氨基羰基）基，并且这类苯氧基或酰胺基可以具有其它的取代基。这类另外的取代基例子是卤原子、低级烷基、低级烷氧基、烷基氨基磺酰基和腈基。

15 20

本发明的水溶性偶氮化合物，可以通过用亚硝酸钠或其它试剂将用通式[II]表示的胺重氮化，并将所得重氮化合物与上述 2-羟基萘-3,6-二羧酸或其衍生物（如甲酰胺或酯）偶合反应而制得。

25 在通式[II]的化合物中，尽管亚苯基可以是邻位、间位和对位形式之一，但优选间位和对位。所述亚苯基还具有一个或两个磺基。

Z 有一个 1,3,5-三嗪或嘧啶环。R₂、R₃ 和 R₄ 各为氢原子或卤原子，该卤原子的例子是氟、溴和氯。

W₁ 和 W₂ 各为氢原子、卤原子如氟、溴或氯；苯氨基（具有一个

或两个磺基或 β -硫酸根合乙基磺酰基) 或 α -或 β -萘氨基 (具有一个、两个或三个磺基或 β -硫酸根合乙基磺酰基)。包含在这类基团中的芳环可任选地连有另外的取代基, 这类取代基的例子包括卤原子、低级烷基、低级烷氧基和硝基。

5 由胺制备重氮化合物的方法没有特别的限制。比如, 将胺用亚硝酸钠重氮化的普通方法是适用的。

在所述方法中, 重氮化合物进一步与上述的 2-羟基萘-3, 6-二羧酸或其衍生物 (如, 甲酰胺或酯) 的偶合, 也可以以一般方法进行。

10 本发明的水溶性偶氮化合物可以以酸或碱金属盐的形式存在。一般, 用氯化钠、氯化钾等将它们作为钠或钾盐从反应混合物中分离出来。染色时, 它们通常被作为这类碱金属盐使用。

本发明的水溶性偶氮化合物可以用作纤维和其它材料的染料。

附图简介

15 图 1 是实施例 1 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 2 是实施例 2 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 3 是实施例 3 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 4 是实施例 4 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 5 是实施例 5 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 6 是实施例 6 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
20 图 7 是实施例 7 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 8 是实施例 8 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 9 是实施例 9 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 10 是实施例 10 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 11 是实施例 11 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
25 图 12 是实施例 12 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 13 是实施例 13 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。
图 14 是实施例 14 所得偶氮化合物的红外吸收光谱。

实施例

参考下列实施例，进一步介绍本发明。

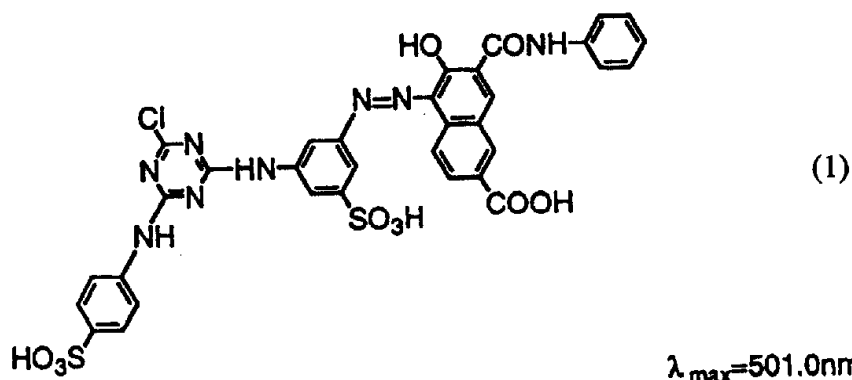
在实施例中的给出的所有最大吸收值 ($\lambda_{\max}$) 是通过以碱金属盐分离出的所述化合物的水溶液测定的。

实施例 1

- 5 a) 将 18.2g 磺胺酸加入到约 100g 水中并通过用 10% NaHCO_3 水溶液将 pH 值调节到 6 左右使其溶解。将该溶液倒入由 160g 冰水和 20g 氰尿酸氯组成的悬浮液中，在用冰冷却下在 0-5°C 搅拌直到不再检测出磺胺酸为止。反应期间，用 10% 的 NaHCO_3 水溶液将 pH 值维持在 3.5 至 4.5 之间。
- 10 b) 将 18.8g 间-苯二胺-4-磺酸加入到约 100g 水中，通过用 10% 的 NaHCO_3 水溶液将 pH 值调节到 6-7 使其溶解。将 a) 中所得的反应混合物倒入该溶液中，加热到 40°C，并搅拌直到不再检测出间-苯二胺-4-磺酸为止。反应期间，用 10% 的 NaHCO_3 水溶液将 pH 值维持在 5 至 6 之间。
- 15 c) 将 26.6g 35% 的 HCl 和 200g 的水加入到 b) 中得到的缩合混合物中，然后，在冰冷却下，滴加 7g 亚硝酸钠水溶液以进行重氮化反应。将该重氮化反应的混合物滴加入由溶在 300 g 水中的 30.7g 2-羟基-3-苯氨基羰基-6-羟基羰基萘和 80.0g 10% NaOH 组成的偶合剂水溶液中，以通常方式进行偶合反应。持续搅拌几个小时，直到完
- 20 成偶合反应。式 (1) 表示的生成的单偶氮化合物通过用氯化钠盐析析出和过滤，获得 90.3g 含氯化钠的暗红色的粉状结晶。

所述化合物有优良的纤维反应性染料特性，因此所染色的纤维素纤维材料比如经一般的染色程序染成的深红色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

- 25 所生成的暗红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 1 所示。



以下为用实施例 1 中所获得的暗红色粉状结晶，进行染色和测试的评价结果及其方法。

表 1 (评价结果)

耐氯牢度 20 ppm	耐光牢度 10hr	耐光牢度 20hr	耐碱性汗牢度		耐搓牢度	
			1: 已染布的脱色		1: 干	
			2: 棉布的染色		2: 湿	
4-3	5	4	1: 5	5	1: 5	5
			2: 4	4	2: 4	4

染色

在未经丝光处理的棉布上进行染色，染色时所用的染料量为棉布重量的 3% 。染色条件如下：

浴比	15:1
染色条件	80℃ 下 60 分钟
染色辅料	70g/l 芒硝
	20g/l 苏打灰
洗涤	2g/l 非离子型表面活性剂
	以 15:1 的浴比煮沸 10 分钟



评估耐氯牢度试验

[处理条件]在 27°C 下，将测试样品以 100:1 浴比，浸在有效浓度为 20 ppm 氯液中 4 小时。

5 [评定] 根据 JIS L 0804，用灰度在 1 至 5 度内对样品进行评定，以评估颜色的变化。

评估耐光牢度试验

用氙灯照射 10 或 20 小时后，根据 JIS L 0841，用蓝度在 1 至 8 度内评定脱色。

抗碱性汗渍

10 一片组合试验布片，由一片夹在一片未染色棉布和一片未染色尼龙布之间的已染色布组成，将其放入盛有碱性人工汗液（浴比=50:1）的容器中，以完全湿润，并在室温下浸 30 分钟。多次挤压和移动该组合试验布片，以将试液完全渗入其中。

15 然后，倒出试液，用两根玻璃棒对组合试验布片挤压、拧干，直到多余的试液不再滴下。

将组合试验布片夹在两片玻璃或硬塑料板之间，放在汗渍试验器上，并施以约 45 公斤力 (44.1N)。然后将汗渍试验器放入烘箱内，以便放在汗渍器上的组合试验布片可以与烘箱底部保持垂直。37+2°C 下留在烘箱内 4 小时之后，将组合试片从汗渍器上取下，将该试片
20 和所附的两片白布（未经丝光处理的棉布和尼龙布）互相分开，在 60°C 或更低温度下于空气中干燥。（该步骤依据 JIS L 0848 进行。）

[碱性人工汗液的组成]

	L-组氨酸盐酸盐（一水化物）	0.5g
	氯化钠	5g
25	磷酸氢二钠(十二水化物)	5g

通过添加约 25ml N/10 氢氧化钠水溶液和适量的蒸馏水，产生总体积一升的 pH 为 8 的溶液。

[评定]对原本染过色的布在颜色方面的变化，根据 JIS L 0804，

通过灰度在 1 至 5 度内评估，以评定颜色的变化。根据 JIS L 0805，用灰度在 1 至 5 度内评估每块所附白布的染色，以评定染色程度。

耐搓牢度

所述试验在干燥和湿润条件下进行，由于摩擦使染料从已染布上向白布移动，根据 JIS L 0805，用灰度在 1 至 5 度内评估，以评定染色程度。（所述试验根据 JIS L 0849 进行。）

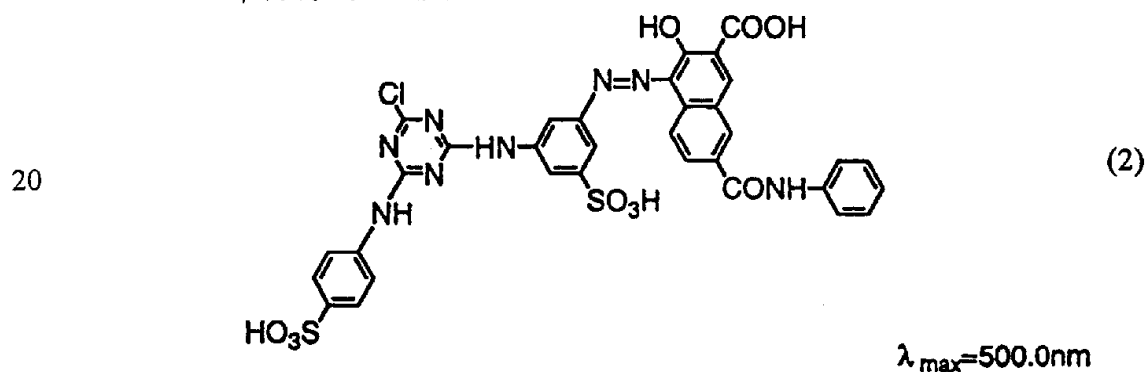
在上述所有评估中，较高值表明品质较好。

实施例 2

除了用 2-羟基-3-羟基羰基-6-苯氨基羰基萘代替实施例 1 的 c) 中所用的 2-羟基-3-苯氨基羰基-6-羟基羰基萘，用 600g 50% 的甲醇水溶液代替用于制备所述偶合剂水溶液的 300g 水之外，用实施例 1 中所述的方法，制备用式 (2) 表示的单偶氮化合物。产物通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 52.7 g 含氯化钠的红色粉状结晶。

所述化合物有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的深黄红色棉布，表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 2 所示。



25

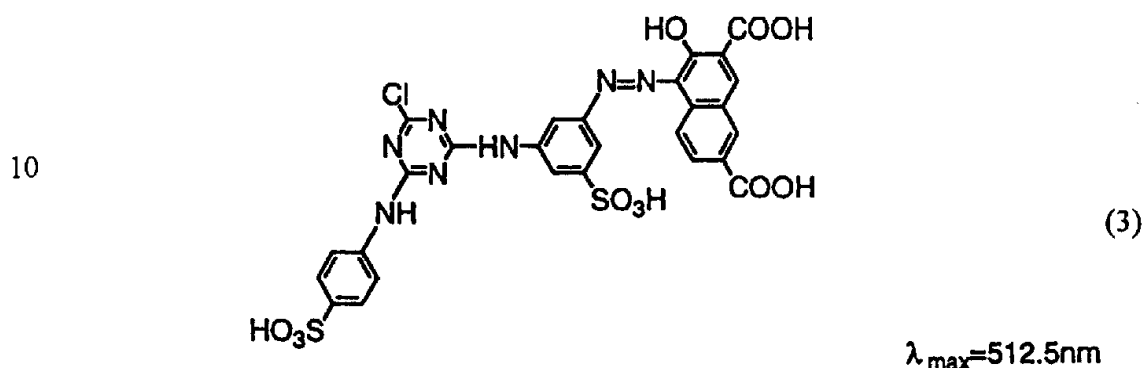
实施例 3

除了用 23.2 g 2-羟基-3,6-二羟基羰基萘代替实施例 1 的 c) 中的 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羰基萘，及用 168.0 g 10% 的

NaHCO₃ 水溶液代替 80.0 g 10% NaOH 水溶液之外，用实施例 1 中所述的方法，制备用式 (3) 表示的单偶氮化合物。产物通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 42.0 g 含氯化钠的暗红色粉状结晶。

所述化合物有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的深亮红橙色的棉布，表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

所制得的暗红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 3 所示。



15

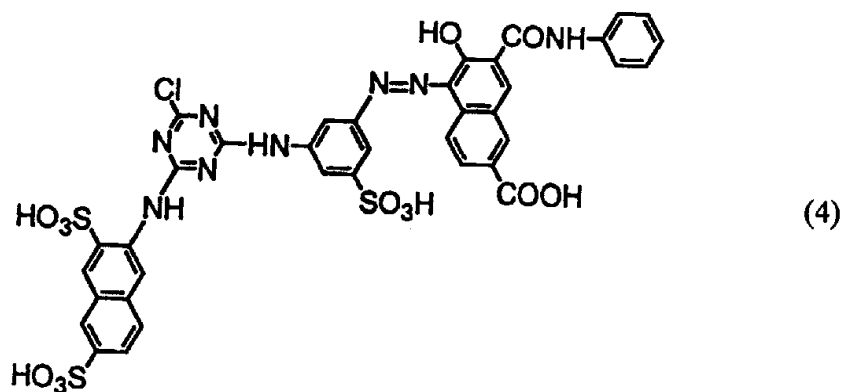
实施例 4

除了用 34.2 g R-氨基酸单钠盐代替实施例 1 的 a) 中的 18.2 g 磺胺酸之外，用实施例 1 中所述的方法，制备重氮化混合物，将所述的重氮化混合物滴加入由溶于 300g 水中的 30.7g 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羰基萘和 80.0 g 10%NaOH 组成的偶合剂水溶液中，以一般方式进行偶合反应。持续搅拌几个小时，直到偶合反应完全。

生成的由式 (4) 表示的单偶氮化合物，通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 81.2 g 含氯化钠的红色粉状结晶。

25 所述化合物有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的深红色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 4 所示。



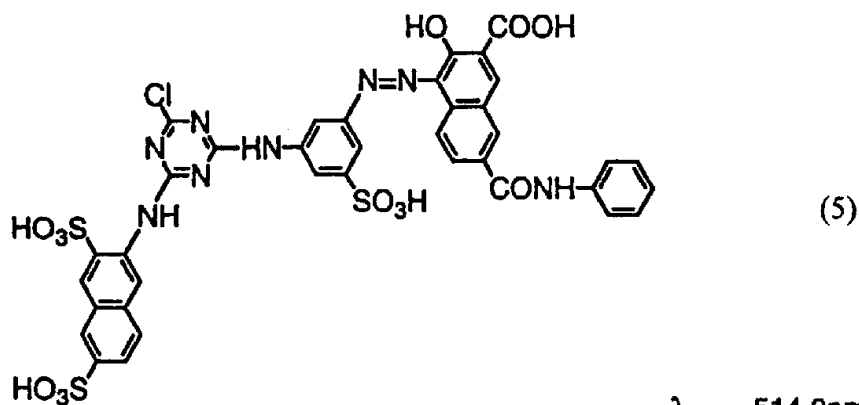
$\lambda_{\max}=504.0\text{nm}$

实施例 5

除了用 2-羟基-3-羟基羰基-6-苯基氨基羰基萘代替实施例 4 中所用的 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羰基萘，及用 600 g 50%的甲醇水溶液代替用于制备所述偶合剂水溶液的 300 g 水之外，用实施例 4 中所述的方法制备用式 (5) 表示的单偶氮化合物。产物通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 104.7 g 含氯化钠的红色粉状结晶。

该化合物具有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的亮深红色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 5 所示。



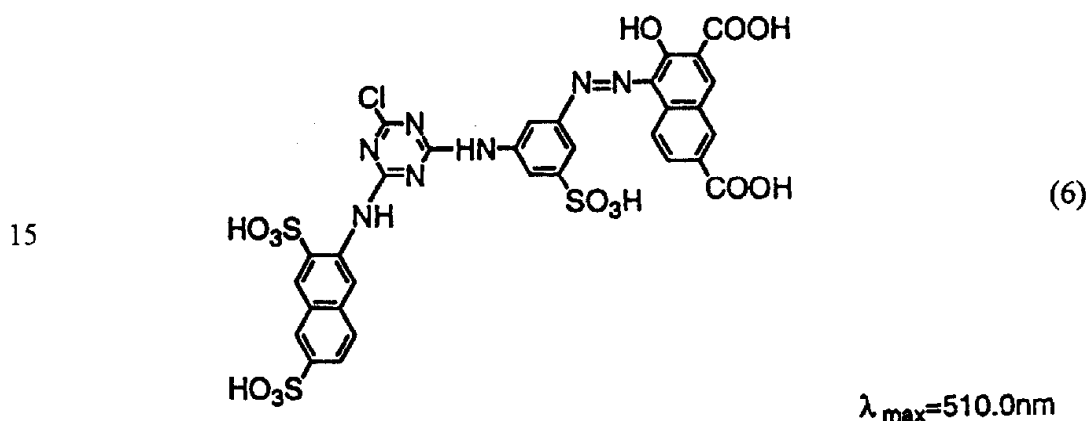
$\lambda_{\max}=514.0\text{nm}$

实施例 6

除了用 23.2 g 2-羟基-3,6-二羟基羰基萘代替实施例 4 中的 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羰基萘，及用 168.0 g 10% 的 NaHCO_3 水溶液代替 80.0 g 10% 的 NaOH 水溶液之外，用实施例 4 中所述的方法，制备用式 (6) 表示的单偶氮化合物。产物通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 140.0 g 含氯化钠的红色粉状结晶。

该化合物有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的亮深红色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 6 所示。



20 实施例 7

a) 将 4.25 g 间-苯二胺-4-磺酸加入到约 60g 水中，通过用 10% 的 NaHCO_3 水溶液将 pH 值调节到 6 左右使其溶解。用冰冷却，在 0-5°C 下搅拌，逐渐加入 5.0 g 5-氯-2,4,6-三氯代嘧啶，继续搅拌直到不再检测出间-苯二胺-4-磺酸。反应期间，用 10% 的 NaHCO_3 水溶液将 pH 值维持在 6 至 6.5 之间。

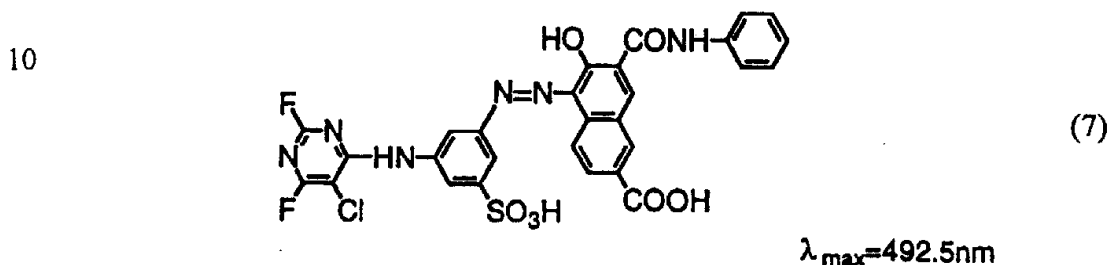
b) 将 4.59 g 35% 的 HCl 加入到 a) 中得到的缩合混合物中，在冰冷却下，滴加入 1.17 g 亚硝酸钠的水溶液以完成重氮化反应。将重氮化反应混合物滴加入由溶于 60g 水中的 6.94g 2-羟基-3-苯基氨基

基羰基-6-羟基羰基萘和 9.04g 10% NaOH 组成的偶合剂水溶液中，以一般方式进行偶合反应。持续搅拌几个小时直到偶合反应完全。

所生成的用式 (7) 表示的单偶氮化合物，通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 17.3 g 含氯化钠的红色粉状结晶。

5 所述化合物有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的亮深红色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 7 所示。



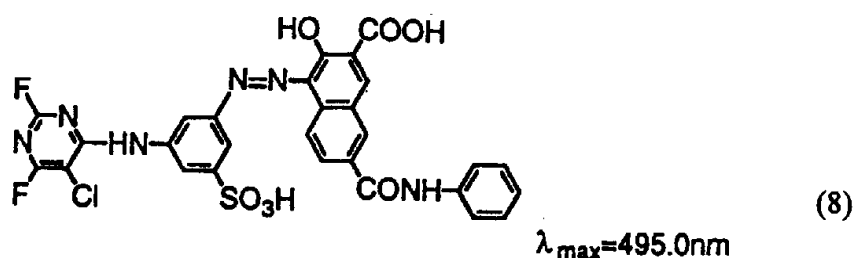
15

实施例 8

除了用 2-羟基-3-羟基羰基-6-苯基氨基羰基萘代替实施例 7 的 b) 中的 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羰基萘，及用 120.0g 50% 的甲醇水溶液代替用于制备所述偶合剂水溶液的 60.0 g 水之外，用 20 实施例 7 中所述的方法，制备用式 (8) 表示的单偶氮化合物。产物通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 14.4g 含氯化钠的红色粉状结晶。

25 所述化合物具有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的深黄红色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 8 所示。



5

实施例 9

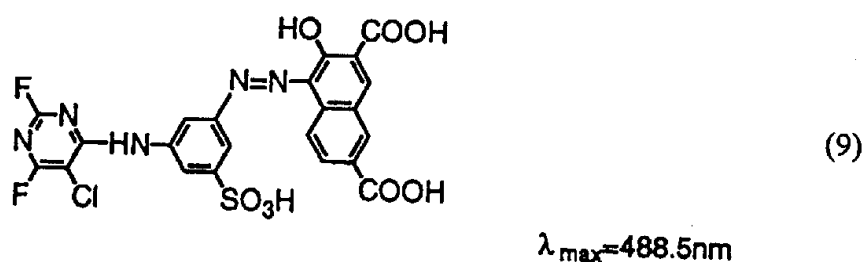
除了用 5.24g 2-羟基-3,6-二羟基羰基萘代替实施例 7 的 b) 中的 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羰基萘之外，用实施例 7 中所述的方法，制备用式 (9) 表示的单偶氮化合物，产物通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 14.4g 含氯化钠的红色粉状结晶。

10

所述化合物有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的深红橙色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

15

所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 9 所示。



20

实施例 10

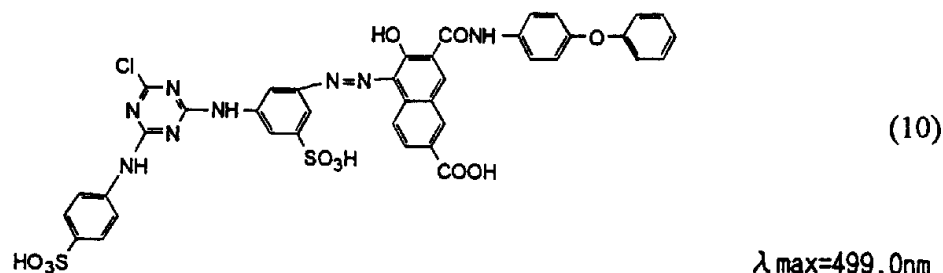
25

除了用 40.0 g 2-羟基-3-(4-二苯基醚)氨基羰基-6-羟基羰基萘代替实施例 1 的 c) 中的 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羰基萘之外，用实施例 1 中所述的方法，制备用式 (10) 表示的单偶氮化合物，产物通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 42.6 g 含氯化钠的

红色粉状结晶。

所述化合物具有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的深黄红色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

5 所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 10 所示。

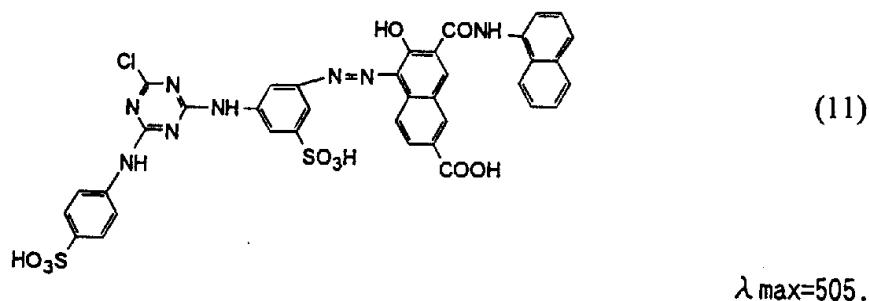


实施例 11

除了用 36.4 g 2-羟基-6-羟基羰基-3-(1-萘基)氨基羰基萘代替实施例 1 的 c) 中的 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羰基萘之外，用实施例 1 中所述的方法，制备用式 (11) 表示的单偶氮化合物，产物通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 160.0 g 含氯化钠的红色粉状结晶。

所述化合物具有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的深兰红色棉布，表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

20 所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 11 所示。

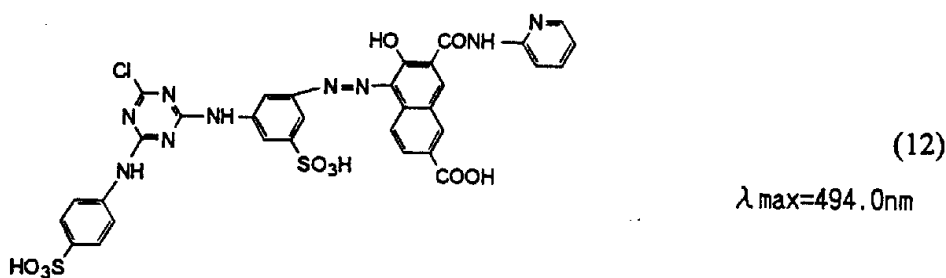


实施例 12

除了用 30.8 g 2-羟基-6-羟基羰基-3-(2-吡啶基)氨基羰基萘代替实施例 1 的 c) 中的 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羰基萘, 及用 500 g 50% 的 1-甲基-吡咯烷酮水溶液代替用于制备偶合剂水溶液的 300 g 水之外, 用实施例 1 中所述的方法, 制备用式 (12) 表示的单偶氮化合物。产物通过用氯化钠盐析析出和过滤, 得到 132.0 g 含氯化钠的红色粉状结晶。

所述化合物具有优良的纤维反应性染料性质, 因此, 所染色的纤维素纤维材料, 比如经一般的染色程序染成的浅黄红色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 12 所示。

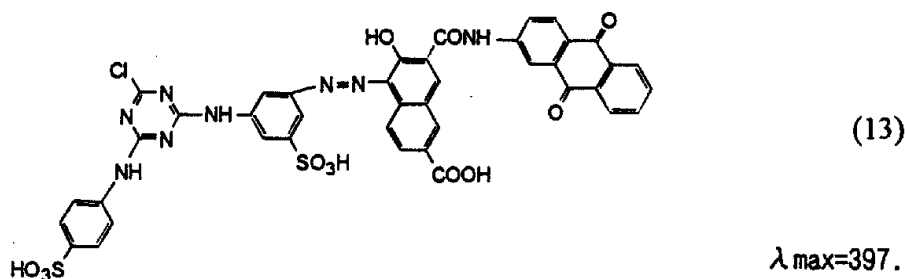


实施例 13

除了用 43.7 g 2-羟基-3-(2-萘醌基)氨基羰基-6-羟基羰基萘代替实施例 1 的 c) 中的 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羰基萘, 及用 700 g 50% 的 1-甲基-吡咯烷酮水溶液代替用于制备偶合剂水溶液的 300 g 水之外, 用实施例 1 中所述的方法, 制备用式 (13) 表示的单偶氮化合物, 产物通过用氯化钠盐析析出和过滤, 得到 112.0 g 含氯化钠的褐色粉状结晶。

所述化合物具有优良的纤维反应性染料性质, 因此, 所染色的纤维素纤维材料, 比如经一般的染色程序染成的浅黄褐色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 13 所示。

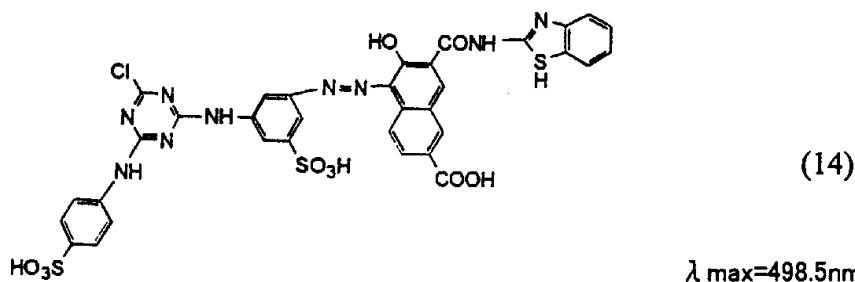


实施例 14

除了用 36.4 g 2-羟基-6-羟基羧基-3-苯并噻唑基氨基羰基萘代替实施例 1 的 c) 中的 2-羟基-3-苯基氨基羰基-6-羟基羧基萘，及用 400g 50% 的 1-甲基-吡咯烷酮水溶液代替用于制备偶合剂水溶液的 300g 水之外，用实施例 1 中所述的方法，制备用式 (14) 表示的单偶氮化合物。产物通过用氯化钠盐析析出和过滤，得到 63.6g 含氯化钠的红色粉状结晶。

所述化合物具有优良的纤维反应性染料性质，因此，所染色的纤维素纤维材料，比如经一般的染色程序染成的深黄橙色棉布表现出高的耐氯牢度、耐光牢度、耐碱性汗牢度和耐搓牢度。

所制得的红色粉状结晶的红外吸收光谱 (KBr 法) 如图 14 所示。



本发明的效果和工业应用

通过使用作为偶合剂的、在 3-位和 6-位均有羧基或其衍生物的 2-羟基萘二羧酸，可得到水溶性偶氮化合物，它们与那些通过使用作为偶合剂的、在 3-位和 6-位之一的位置上有羧基的 2-羟基萘单羧酸所得到的偶氮化合物相比，具有优良的染色性质和牢度(耐洗牢度、耐光牢度、耐汗牢度等)。并且，通过选择合适的羧基或它的衍

生物，所述偶合剂使得便于调节颜色和色泽。

本发明所述的水溶性化合物可用作纤维或其它材料的染料。

说明书附图

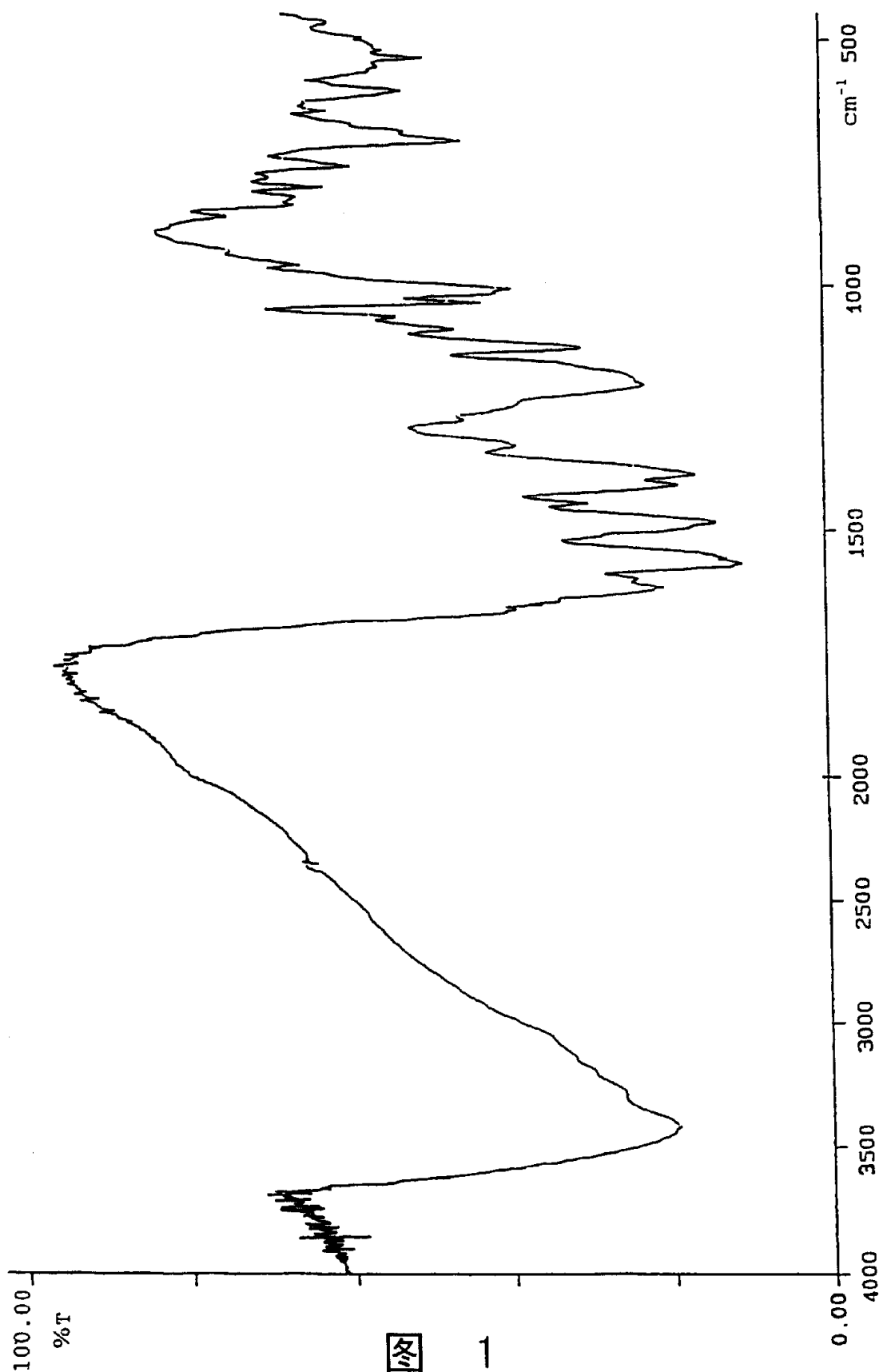


图 1

000000

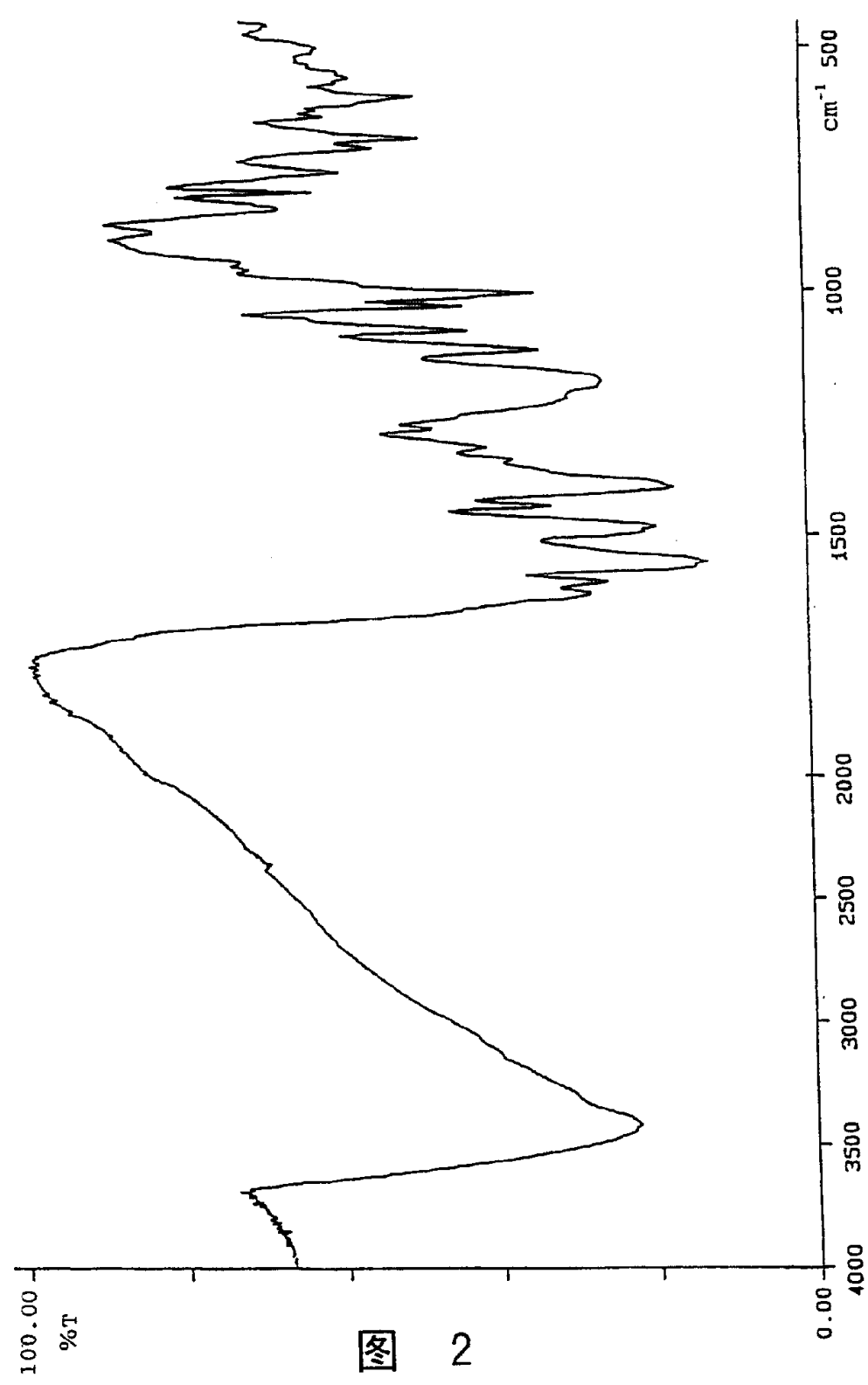


图 2

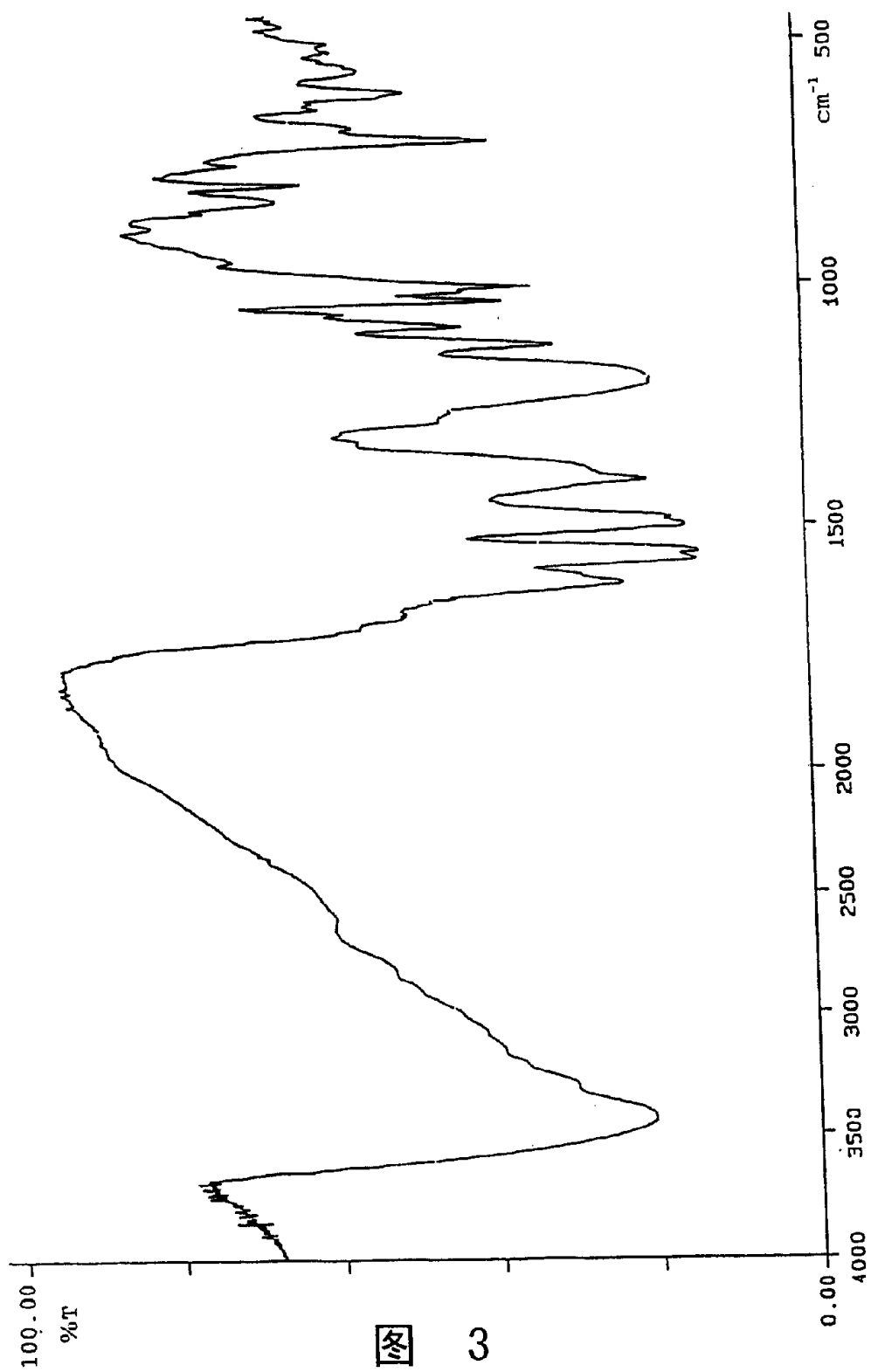


图 3

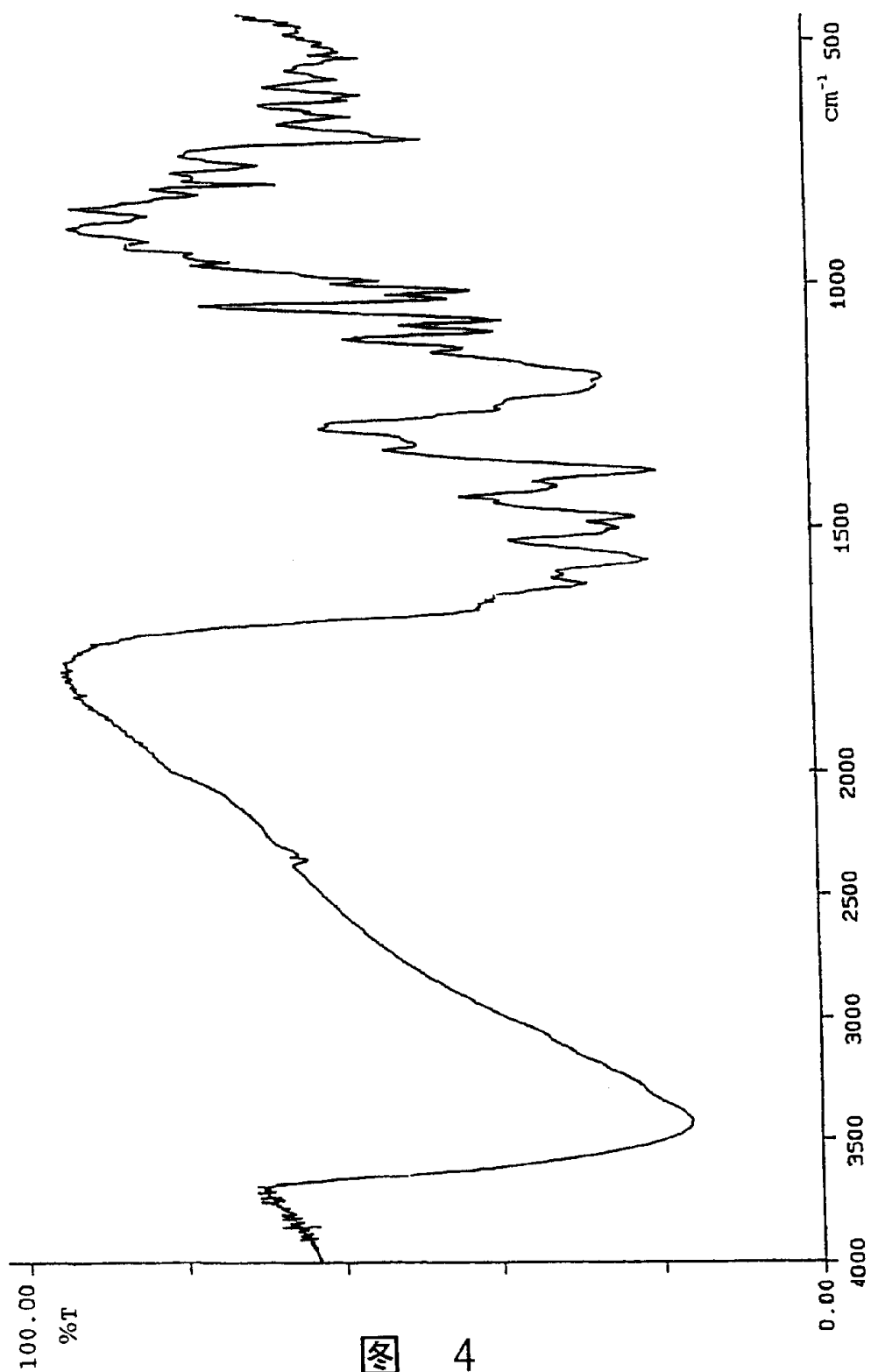


图 4

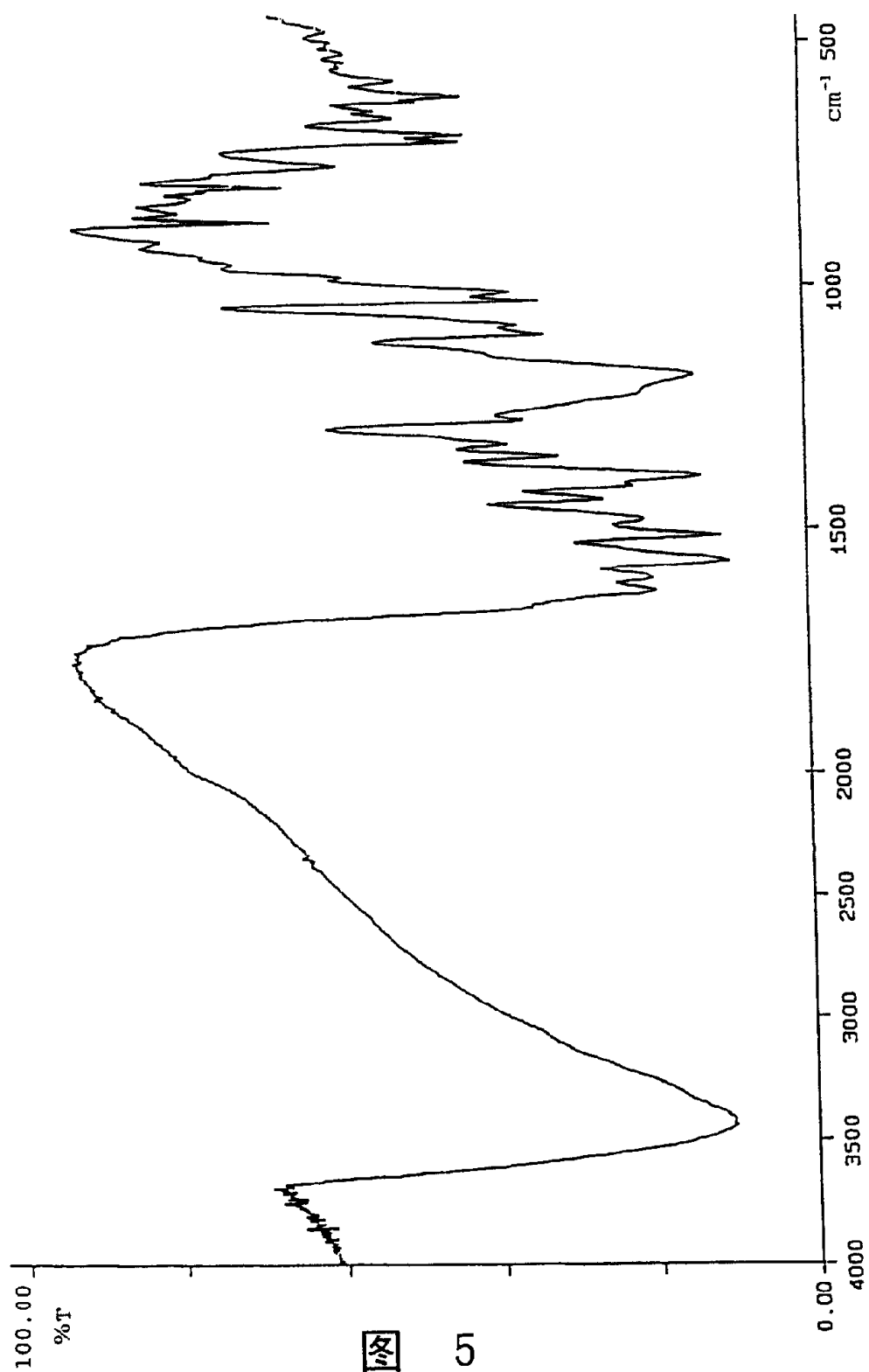


图 5

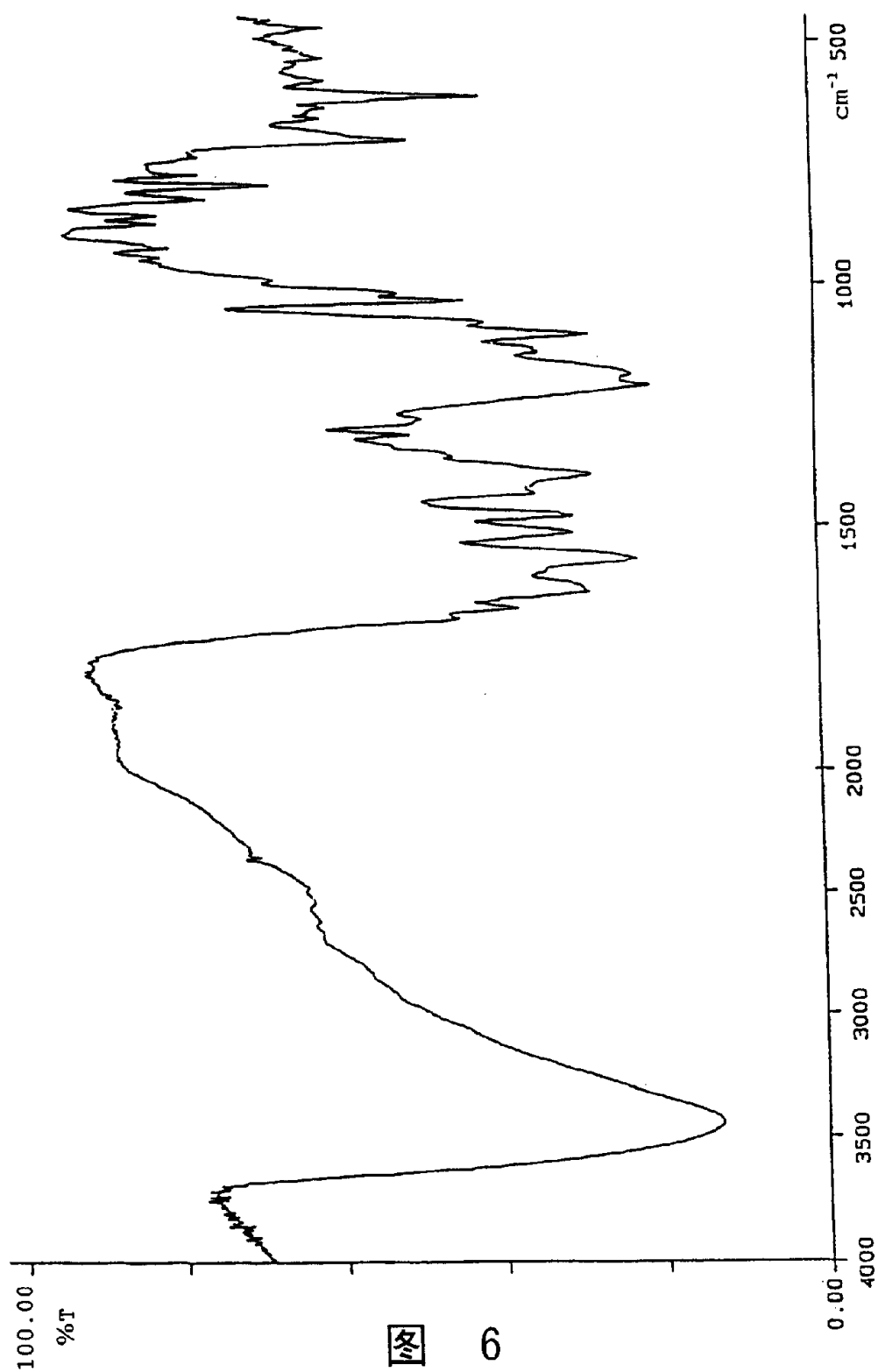


图 6

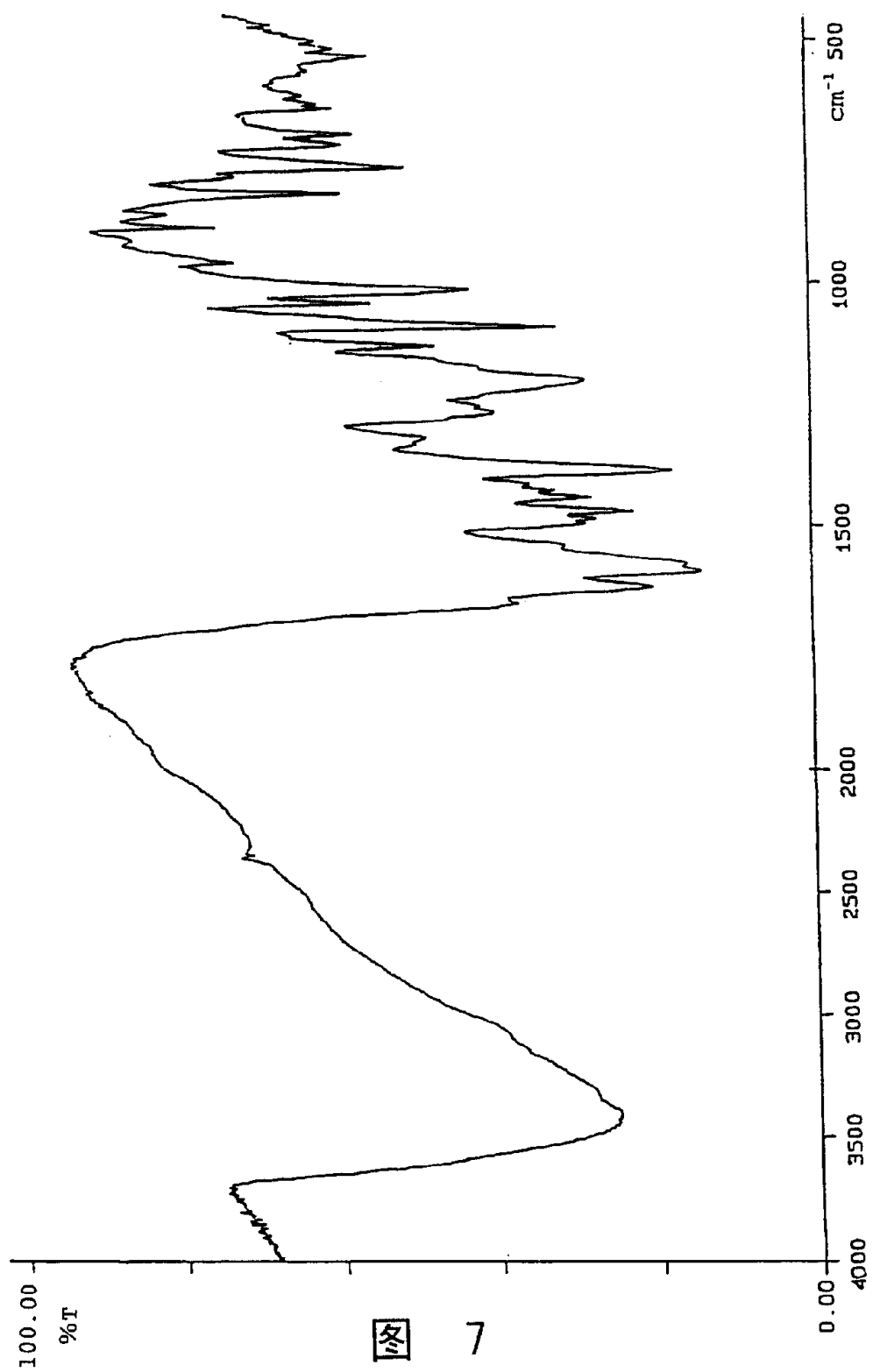


图 7

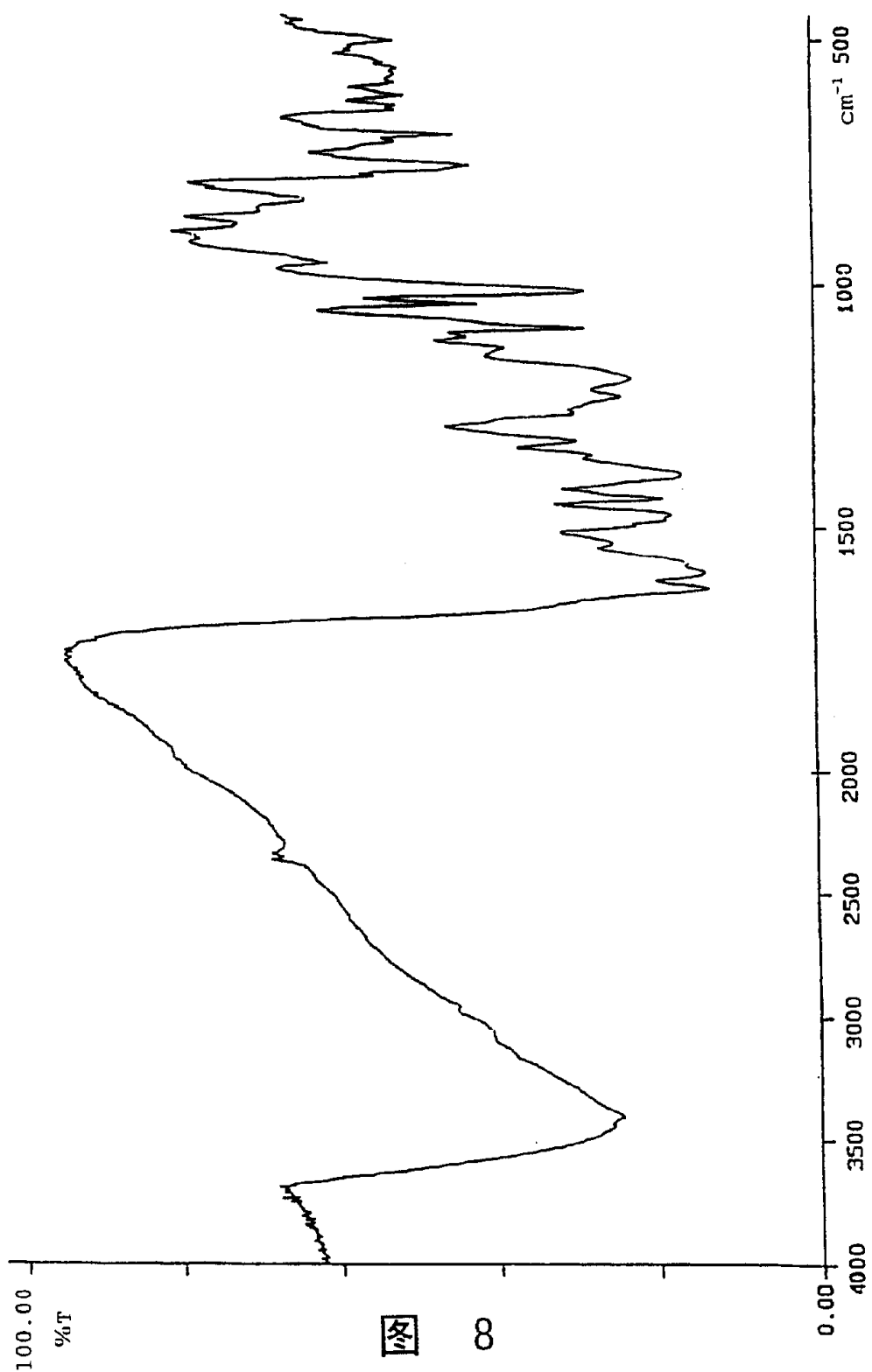


图 8

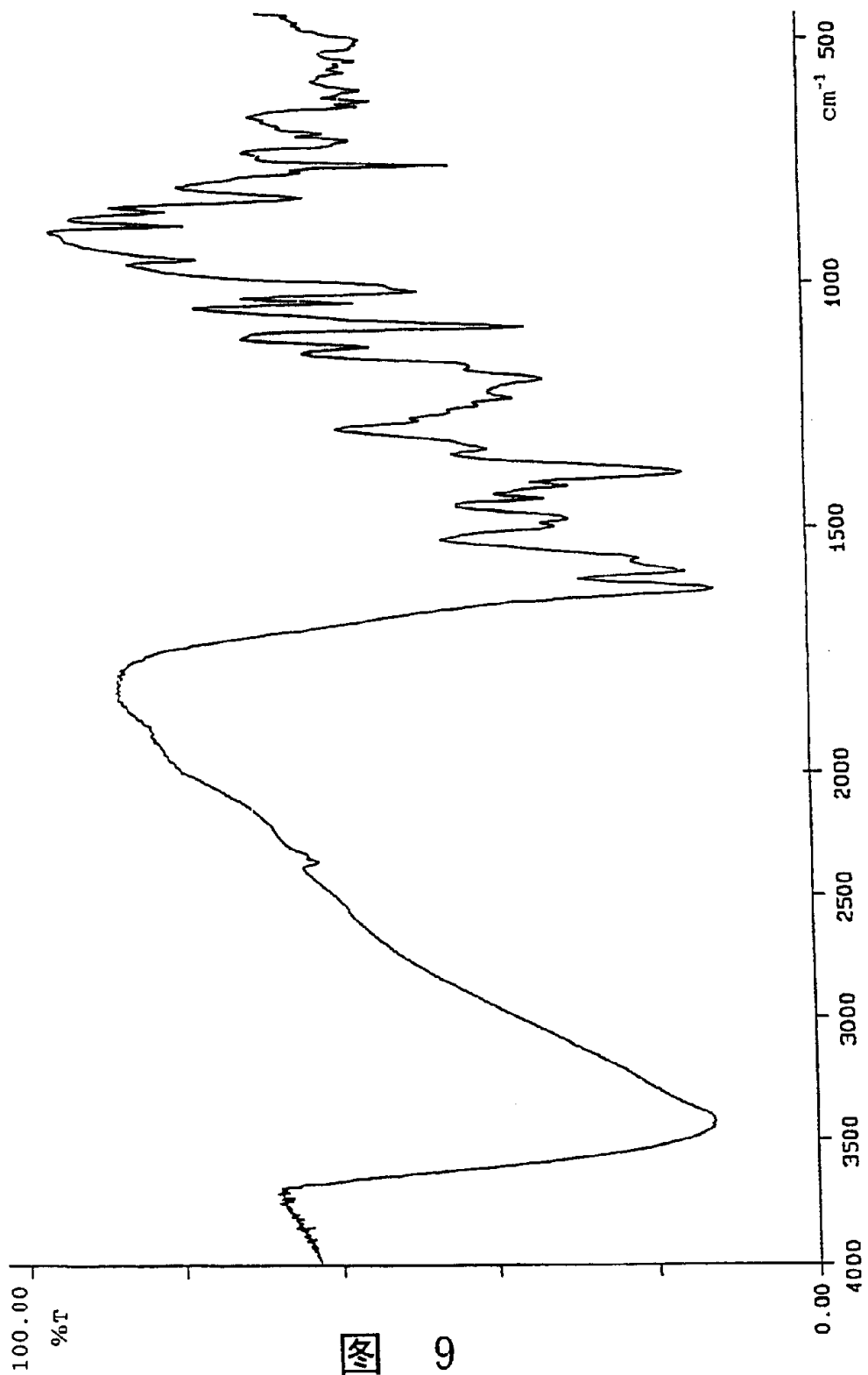


图 9

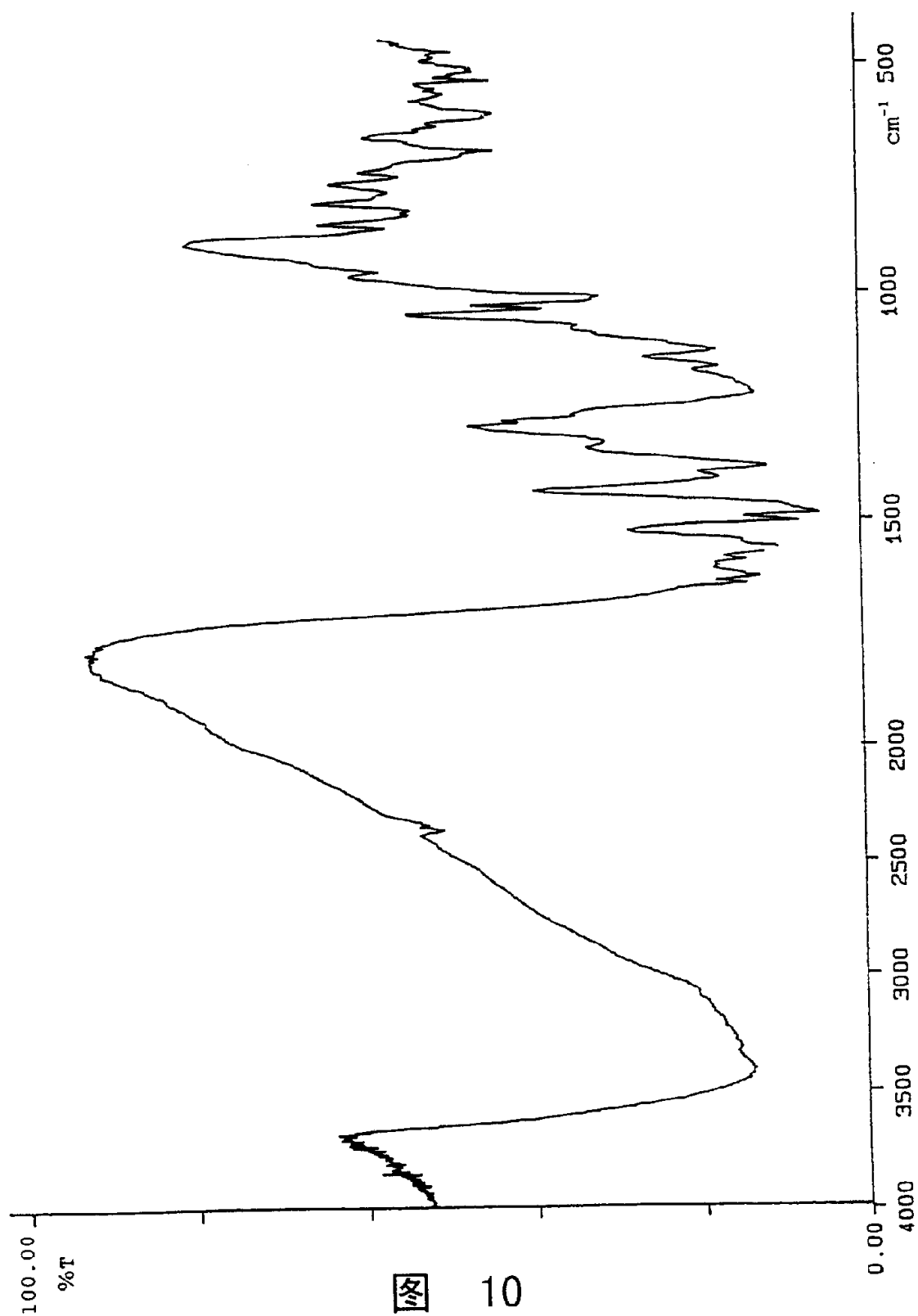


图 10

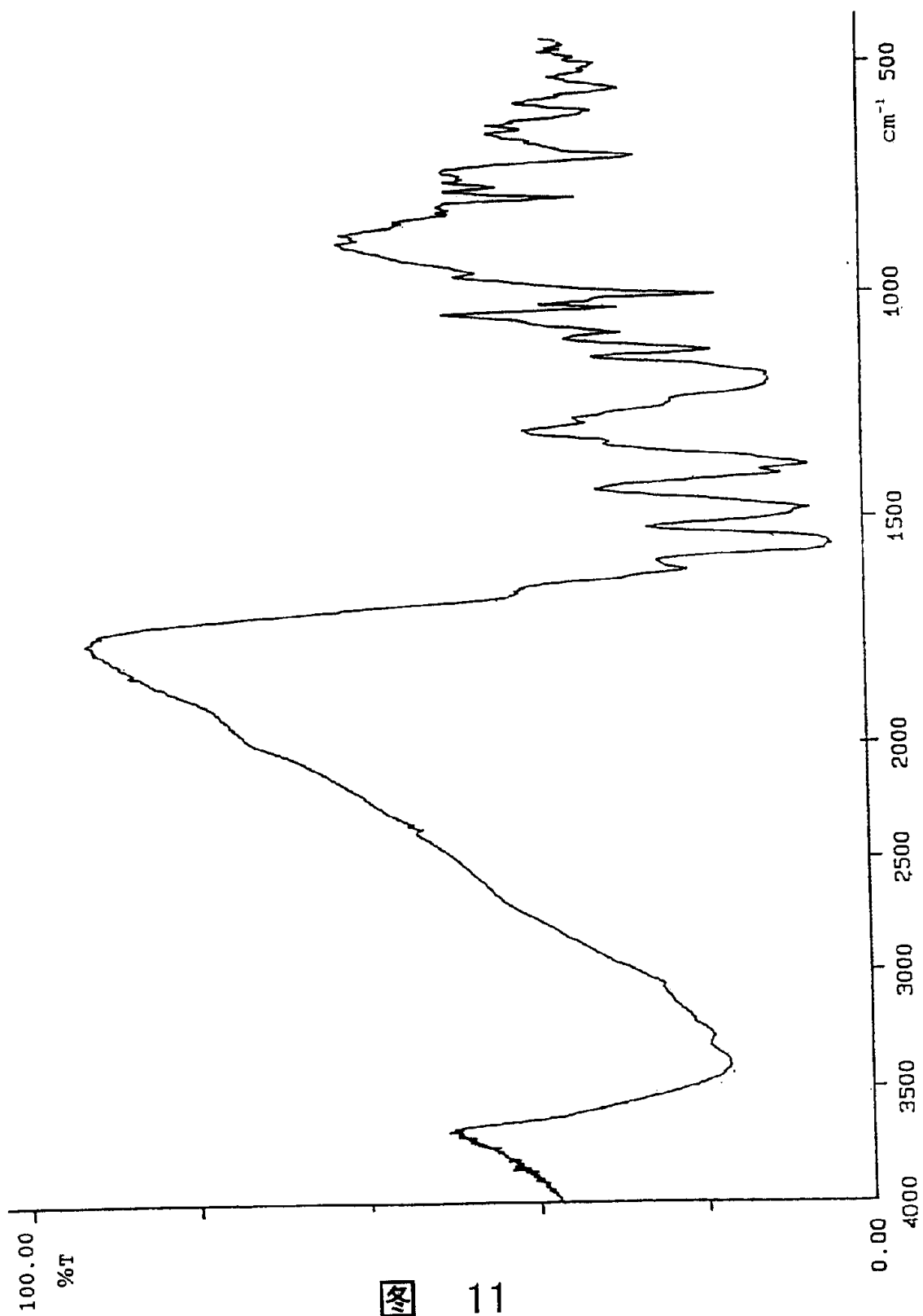
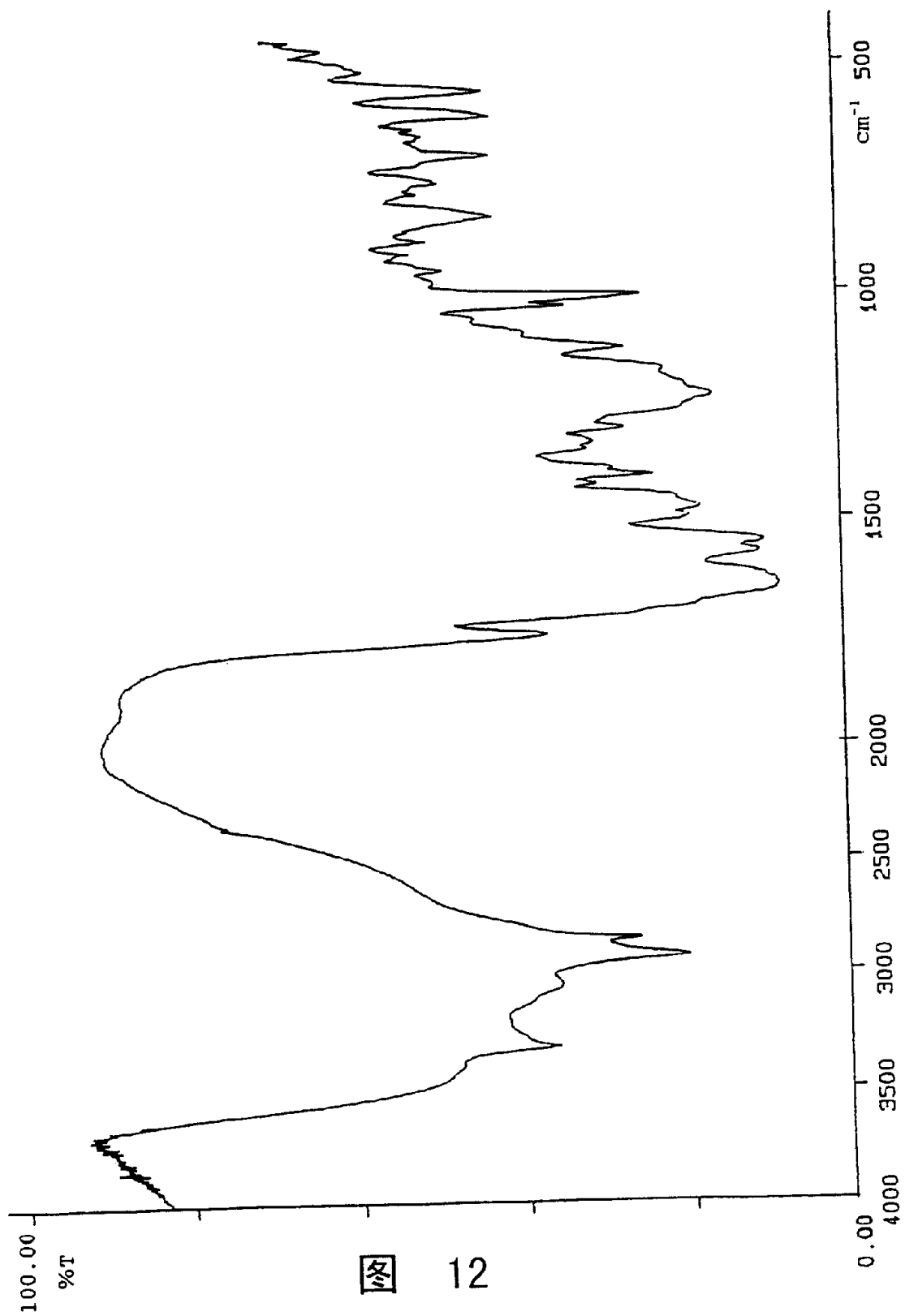


图 11



9-11-11

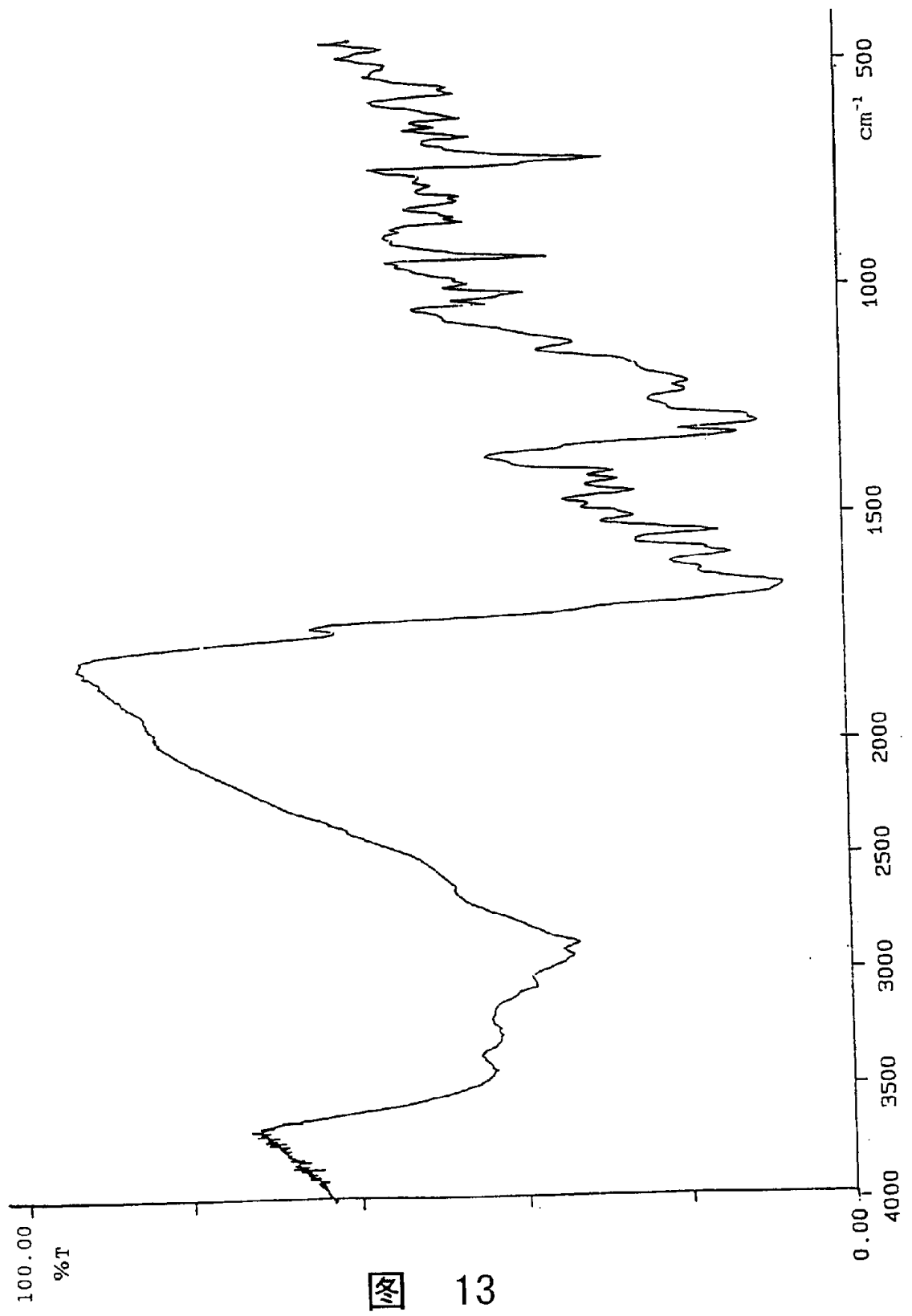


图 13

100.00
0.00

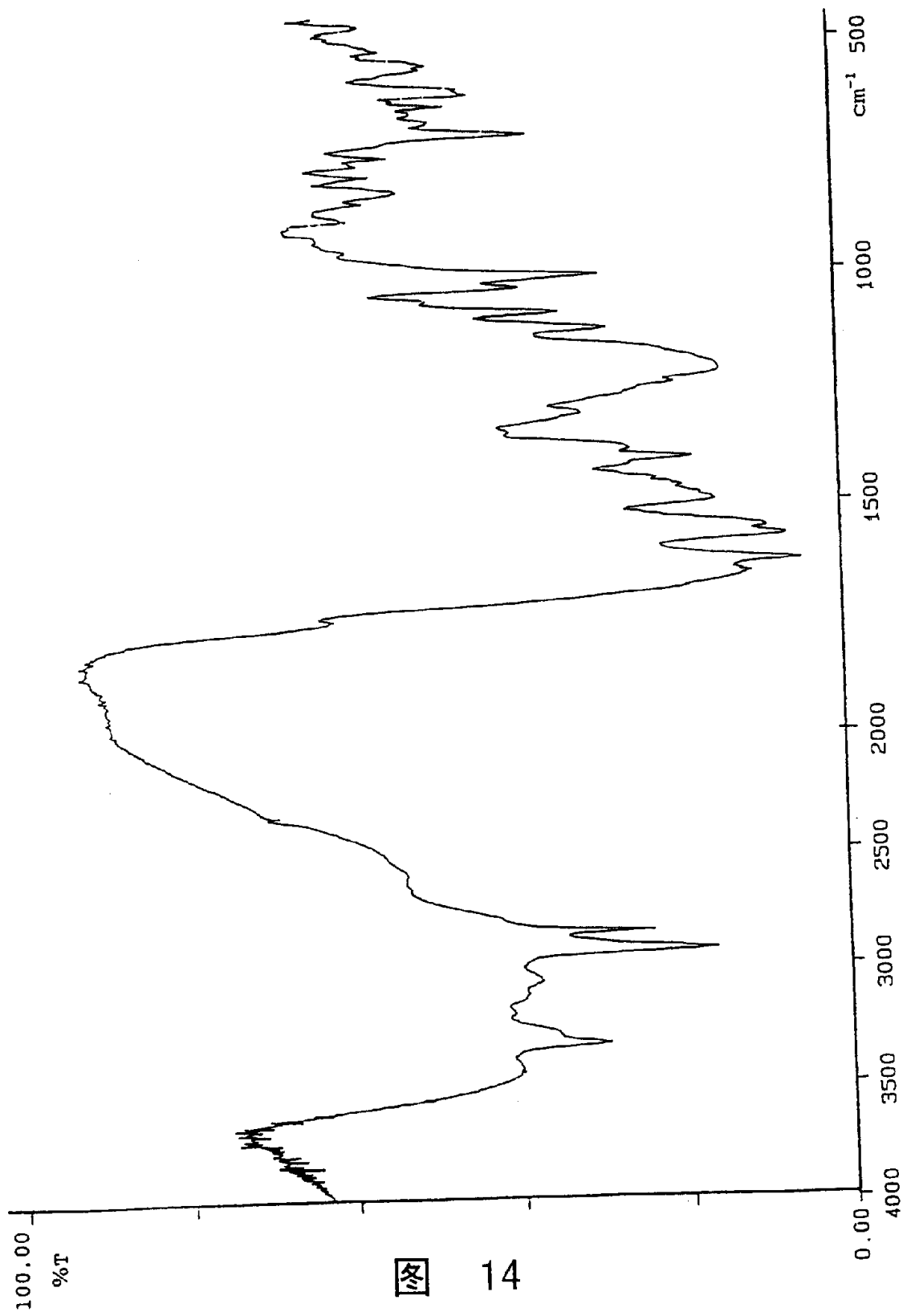


图 14