[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C09B 62/245
D06P 1/382

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93114672.0

[45]授权公告日 2000 年 7 月 26 日

[11]授权公告号 CN 1054869C

[22]申请日 1993.10.11 [24]颁证日 2000.4.28
[21]申请号 93114672.0
[30]优先权
[32]1992.10.12 [33]DE [31]P4234317.8
[32]1993.3.2 [33]DE [31]P4306380.2
[73]专利权人 克莱里安特财务(BVI)有限公司
地址 英国英属维尔京群岛
[72]发明人 P·多斯沃尔德 R·努泽
R·沃尔德
[56]参考文献
US4007164 1977. 2. 8
审查员 王守彦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨九昌

权利要求书 18 页 说明书 50 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 纤维－反应性偶氮染料

[57]摘要

通式Ⅰ的纤维－反应性单偶氮和双偶氮化合物，

D－N=N－K Ⅰ

式中，D 和 K 如说明书中所定义，该类化合物是游离酸或盐的形式，及它们的混合 物，它们适用于染色或印染含羟基或氮的有机基质物，例如皮革及包含天然或合成聚酰胺或者天然或再生纤维素的纤维材料；最优选的基质物是包含棉的纺 织材料。

ISSN1008-4274

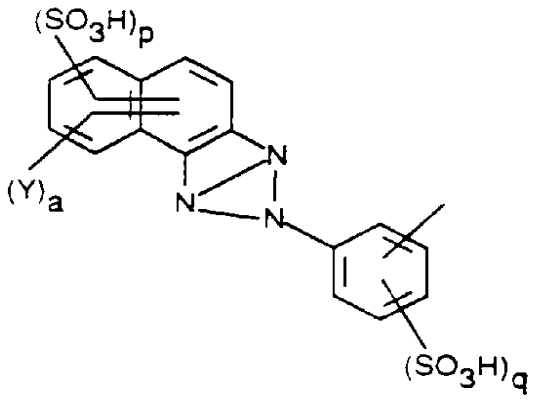
知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

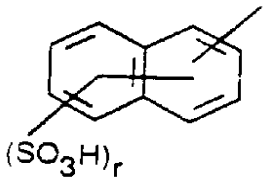
1. 一种通式 I 的化合物或其盐 或这类化合物或盐的混合物，

D-N = N-K I

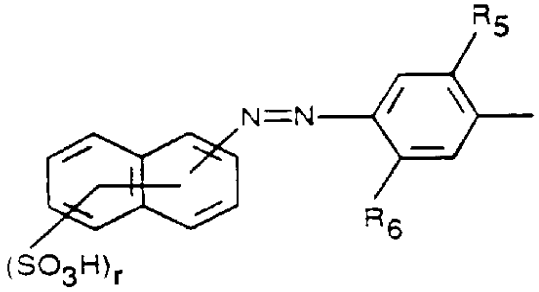
其中，D 是(d_2)至(d_5)基的一种，



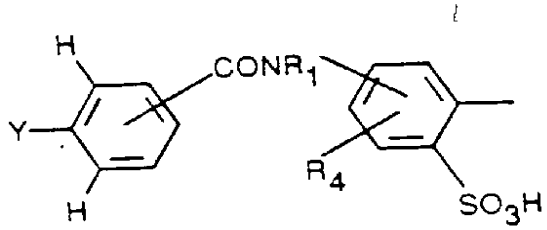
(d_2)



(d_3)

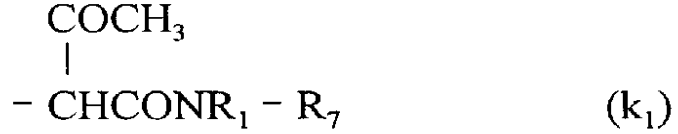


(d_4)

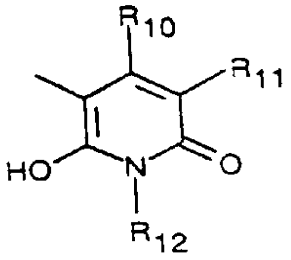


(d_5)

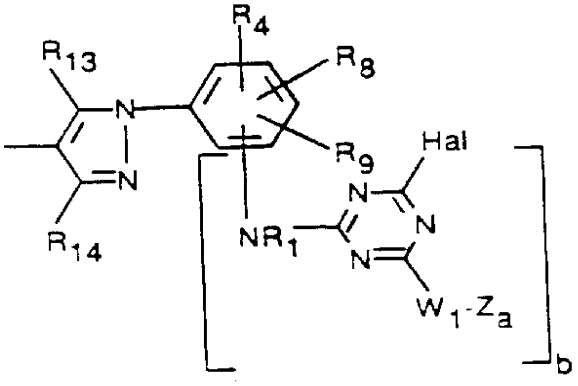
K 是(k_1)至(k_4)基的一种；



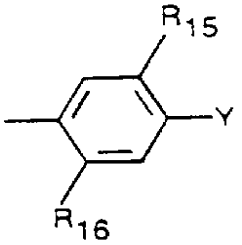
(k_1)



(k_2)



(k_3)



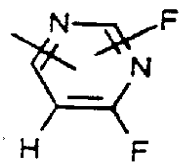
(k_4)

其前提条件是:

(i) 通式 I 的化合物含有至少一个磺酸基;

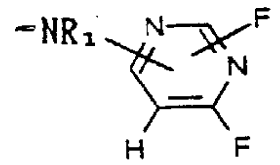
(ii) 通式 I 的化合物含有 1 或 2 个 Y 基;

(iii) 至少一个 Y 基含有

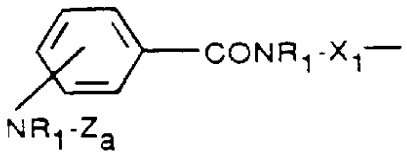


基; 以及

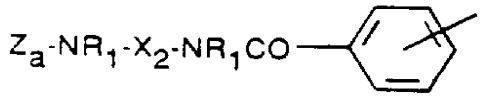
(iv) 当 D 是(d_3)和 K 是(k_4)时, (k_4)中的 Y 不是


基；

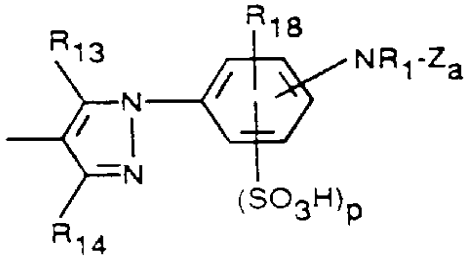
(v) 当 D 是(d_4)和 K 是(k_4)时，R_{15}或 R_{16}都不是氢；或者 D 是上述(d_2)至(d_4)基的一种，或是通式(d_6)或(d_7)


(d_6)

或


(d_7)

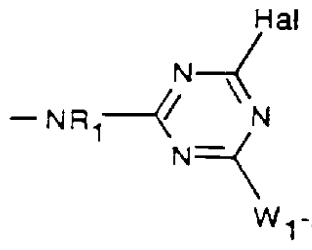
和，K 是(k_5)基:


(k_5)；

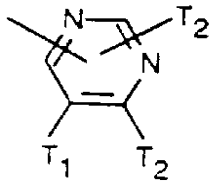
其前提条件是

当 D 是(d_2)至(d_4)时，适用上述给出的与(i)至(iv)相同的条件；其中，每个 Y 独立地是

$-NR_1-Z_a$ 或


，

每个 Z_a 独立地是



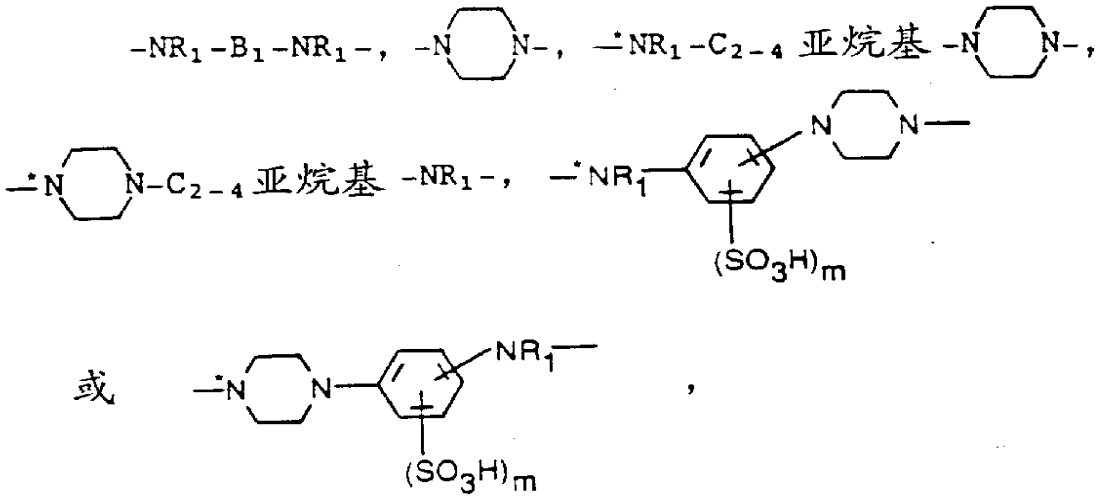
其中的 T_1 是氢，氰基或氯，和二个 T_2 相同，及每个 T_2 是氟或氯，

每个 a 和 b 独立地是 0 或 1，

每个 R_1 独立地是氢，C_{1-4} 烷基或已被取代的 C_{1-4} 烷基，

Hal 是氟或氯，

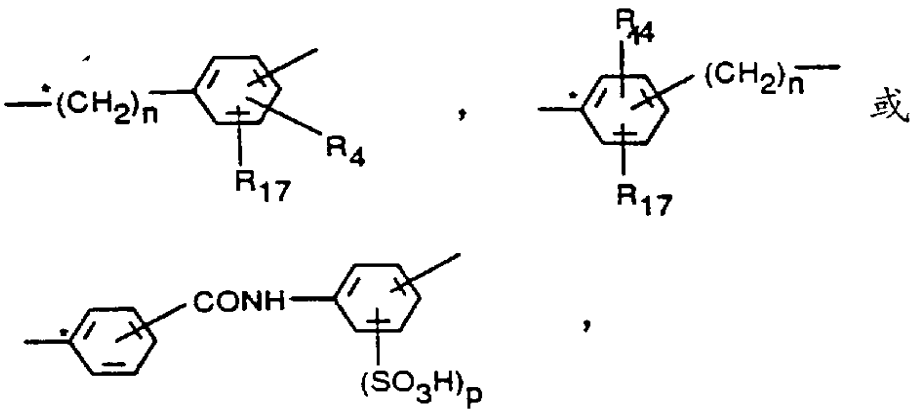
W_1 是



式中，带标记的氮原子连接到三嗪环的碳原子上；

B_1 是 C_{2-6} 亚烷基，$-C_{2-3}$ 亚烷基-Q-C_{2-3} 亚烷基-，

其中的 Q 是-O-或-NR_1-；被羟基、



单取代的 C_{3-4} 亚烷基，其中，带标记的碳原子连接到键合在三嗪环碳原子上的 NR_1 基上；

R_2 是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，或磺基，

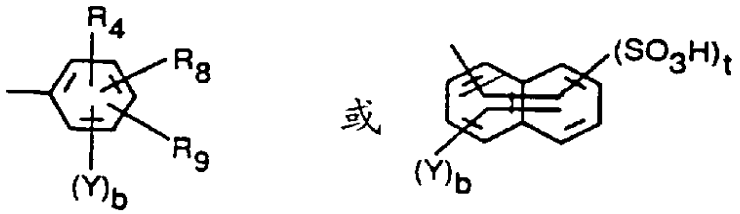
R_3 是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，卤素或羧基，

每个 R_4 独立地是氢或磺基，

R_5 是氢，C_{1-4} 烷基，或 C_{1-4} 烷氧基，

R_6 是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，乙酰氨基，或-$NHCONH_2$，

R_7 是



每个 R_8 独立地是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，卤素或磺基，

每个 R_9 独立地是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，卤素或羧基，

R_{10} 是 C_{1-4} 烷基或 $-CH_2SO_3H$，

R_{11} 是氢；-$CONH_2$；磺基；用羟基、卤素、氰基、C_{1-4} 烷氧基、磺基、-OSO_3H 或 NH_2 进行单取代的 C_{1-4} 烷基；或-CH_2-Y，

R_{12} 是氢；C_{1-6} 烷基；已被取代的 C_{1-6} 烷基；环己基；苯基，或被 1 到 3 个选自卤素、C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，磺基和羧基取代基所取代的苯基；苯基(C_{1-4} 烷基)，或其中的苯环被 1 到 3 个选自卤素、C_{1-4} 烷基、C_{1-4} 烷氧基、磺基和羧基取代基所取代的苯基(C_{1-4} 烷基)；

每个 R_{13} 是羟基或-NH_2；

每个 R_{14} 是 C_{1-4} 烷基，羧基或-$CONH_2$，

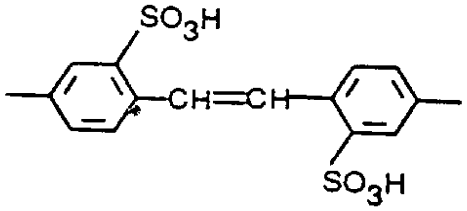
R_{15} 是氢，C_{1-4} 烷基，或 C_{1-4} 烷氧基，

R_{16} 是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，乙酰氨基，或-$NHCONH_2$，

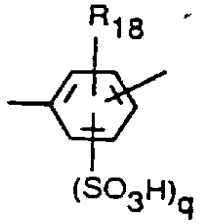
R_{17} 是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，羧基或磺基，和

每个 R_{18} 独立地是氢、卤素、C_{1-4} 烷基，或 C_{1-4} 烷氧基；

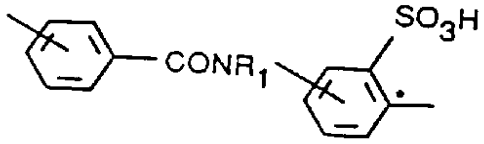
X_1 是



，



或

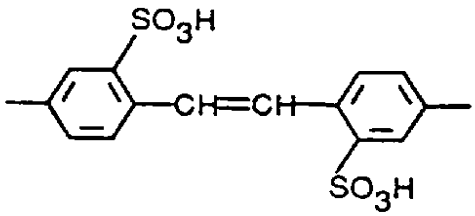


，

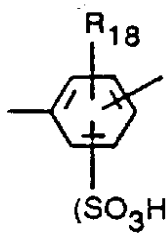
式中带标记的碳原子键合到偶氮基上，

和

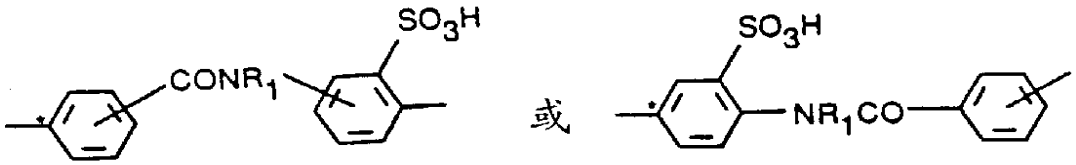
X_2 是



，



，



式中的带标记碳原子被连接到 Z_a-NR_1-基上；

m 是 0 或 1，

n 是 0 或 1 至 4 的整数，

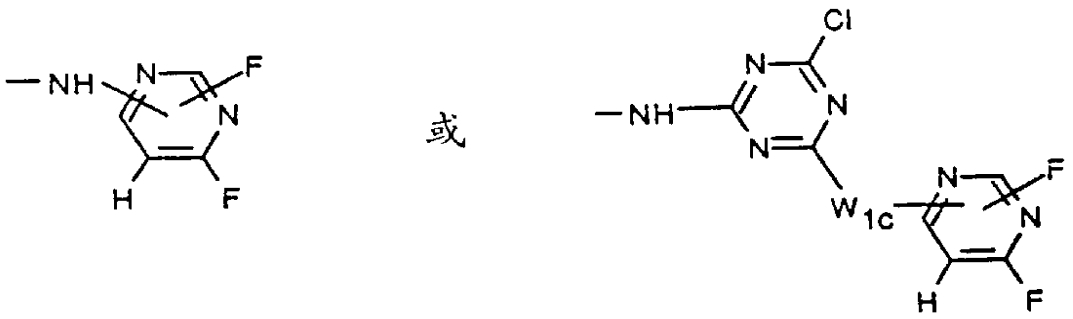
每个 p 独立地是 0，1 或 2，

每个 q 独立地是 1 或 2，

每个 r 是 2 或 3，和

t 是 1，2，或 3。

2. 一种根据权利要求 1 的化合物，其中 Y 是 Y_b，该 Y_b 是



其中，W_{1C} 是-NH-B_{1C}-NH-，其中的 B_{1C} 是-CH_2CH_2-，-$CH_2CH_2CH_2$-，-*$CH_2CH(CH_3)$-，-$CH_2CH(OH)CH_2$-，而带标记的碳原子键合到连接在三嗪碳原子上的-NH 基上。

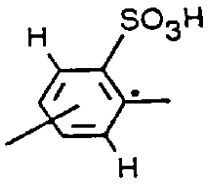
3. 一种根据权利要求 1 或 2 的化合物，其中 R_5 是氢，甲基或甲氧基，而 R_6 是氢，甲基，甲氧基，乙酰氨基，或-$NHCONH_2$。

4. 一种根据权利要求 1 或 2 的化合物，其中 R_8 是氢，甲基，甲氧基，氯或磺基，而 R_9 是氢，甲基，甲氧基，或氯。

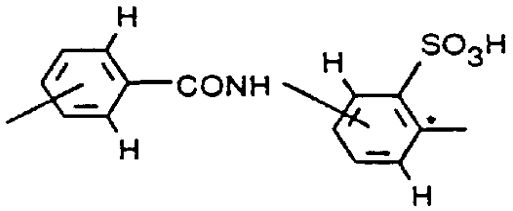
5. 一种根据权利要求 1 或 2 的化合物，其中，R_{10} 是甲基或 $-CH_2SO_3H$；R_{11} 是氢，$-CH_2SO_3H$ 或 $-CH_2-Y_b$，其中的 Y_b 如权利要求 2 中所定义；而 R_{12} 是氢，甲基，乙基，环己基或 $-C_{1-4}$ 亚烷基-Ea，其中 Ea 是羧基，磺基，$-OSO_3H$，羟基或 $-NR_{19a}R_{20a}$，而每个 R_{19a} 和 R_{20a} 独立地是氢，甲基，乙基，2-羟基乙基，或苯基(C_{1-2} 烷基)或 $-NR_{19a}R_{20a}$ 是哌啶子基，吗啉代，或哌嗪子基。

6. 一种根据权利要求 1 或 2 的化合物，其中，R_{18} 是氢，氯，甲基或甲氧基。

7. 一种根据权利要求 6 的化合物，其中 X_1 是

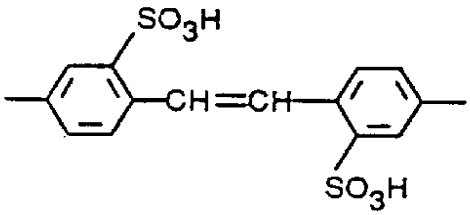


或

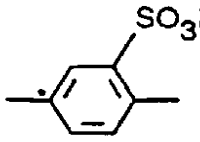


其中，带标记的碳原子连接到偶氮基上。

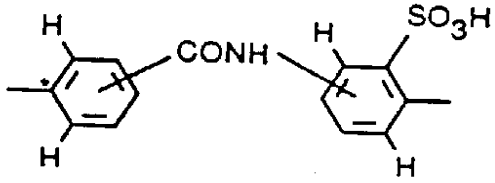
8. 一种根据权利要求 6 的化合物，其中 X_2 是



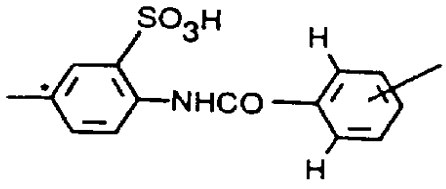
，



，



或

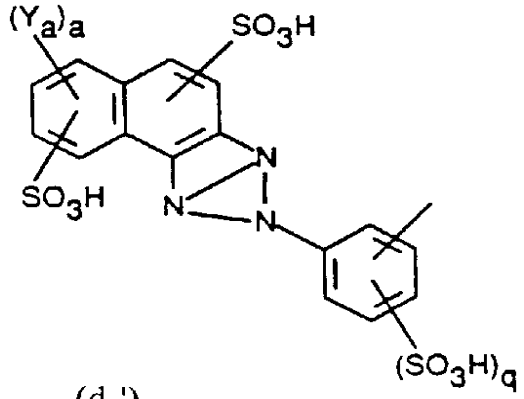


式中，带标记的碳原子键合到 Z_a-NR_1-基上。

9. 一种根据权利要求 1 的化合物，它相应于通式 Ia 及其盐

$$D_a\text{-}N = N\text{-}K_a \qquad \text{Ia}$$

式中 D_a 是(d_2')到(d_5')基的一种，



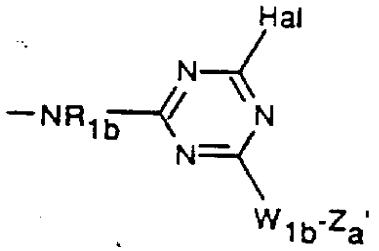
(d_2')

其中

q 是 1 或 2

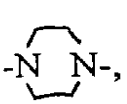
a 是 0 或 1，及

每个 Y_a 是 $-NR_{1b}-Z_a'$，或

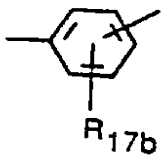


式中每个 R_{1b} 独立地是氢或甲基，

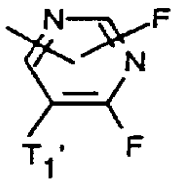
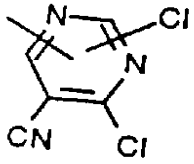
Hal 是氟或氯，

W_{1b} 是-NR_{1b}-B_{1b}-NR_{1b}-或 ，

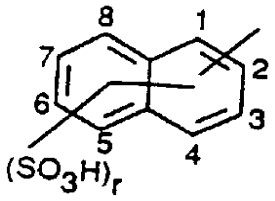
式中的 R_{1b} 是直链或支链的 C_{2-3} 亚烷基，

-$CH_2CH(OH)CH_2$-或 

而 R_{17b} 是氫或磺基；及

Z_a' 是  或 

式中的 T_1' 是氫或氯；



(d_3')

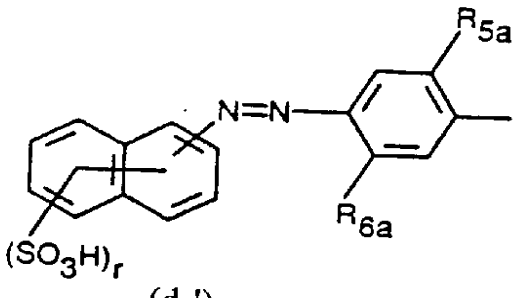
式中，r 是 2 或 3，及取代基是在下列位置：

(a) 当偶氮基在 1-位及 r 是 2 时，磺基是在 3, 6-、3, 8-、4, 6-或 4, 8-位上；

(b) 当偶氮基在 1-位及 r 是 3 时，磺基是在 3、6、8-位上；

(c) 当偶氮基在 2-位及 r 是 2 时，磺基是在 1, 5-、3, 6-、4, 8-、5, 7-或 6, 8-位上；

(d) 当偶氮基是在 2 位及 r 是 3 时，磺基是在 3、6、8-或 4、6、8-位上；

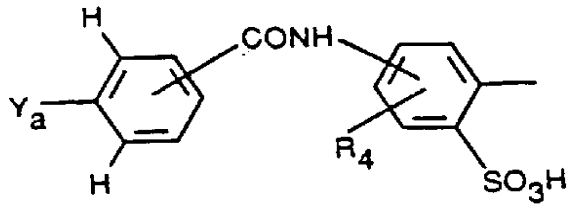


(d_4')

式中，r是2或3，及萘环中的磺基在如上述(d_3')所示的相同位置上，

R_{5a}是氢、甲基、或甲氧基；及

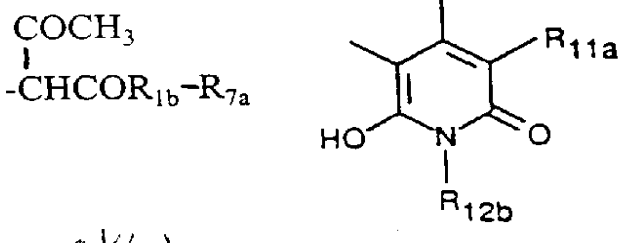
R_{6a}是氢、甲基、甲氧基、乙酰氨基或-$NHCONH_2$；



(d_5')

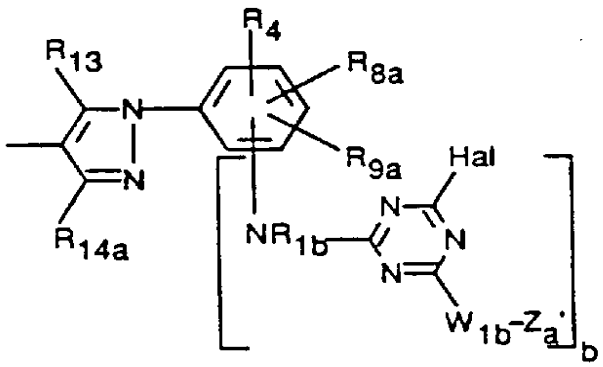
式中，Y_a如上述的定义，及R_4是氢或磺基；

K_a是k_1'到k_4'的基的一种，

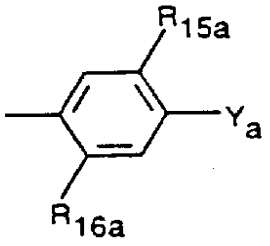


(k_1)

(k_2')



(k_3')

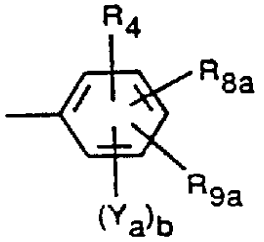


(k_4')

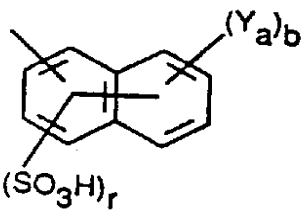
式中，R_{1b}, R_4, Ya, Hal, W_{1b}及Z_a'如上述的定义，

b是0或1；

R_{7a}是



或



式中 R_4，Y_a，b 和 r 如上述的定义，

R_{8a} 是氢、甲基、甲氧基、氯或磺基，

R_{9a} 是氢、甲基、甲氧基、或氯；

R_{10a} 是甲基或-CH_2SO_3H，

R_{11a} 是氢、-$CONH_2$、磺基、-CH_2SO_3H 或-CH_2-Y_a，

Y_a 如上述的定义，

R_{12a} 是氢、甲基、乙基、环己基或-C_{1-4} 亚烷基-Ea；其中 Ea 是羧基、磺基、-OSO_3H、羟基或-$NR_{19a}R_{20a}$，其中的每个 R_{19a} 和 R_{20a} 独立地是氢、甲基、乙基、2-羟基乙基、或苯基(C_{1-2} 烷基)，或-$NR_{19a}R_{20a}$ 是哌啶子基、吗啉代、或哌嗪子基，

R_{8a} 和 R_{9a} 如上述的定义，

R_{13} 是羟基或 - NH_2，

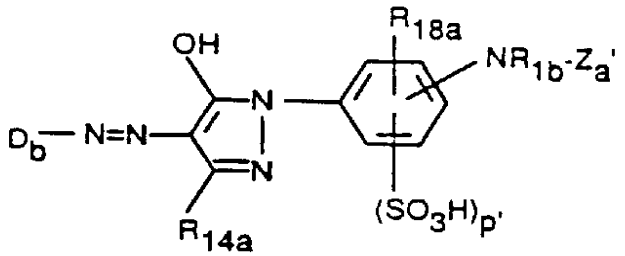
R_{14a} 是甲基或羧基；

R_{15a} 是氢、甲基或甲氧基，及

R_{16a} 是氢、甲基、甲氧基、乙酰氨基或-$NHCONH_2$；

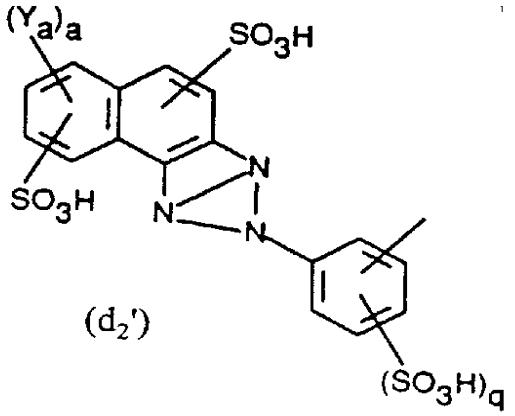
其中，在权利要求 1 中为通式 I 化合物所规定的前提条件(i)至(iv)在此也适用于通式 Ia 化合物。

10. 一种根据权利要求 1 的化合物，该化合物相应于通式 Ib 及其盐，



Ib

其中，D_b 是(d_2')到(d_4')或(d_6')或(d_7')基的一种，



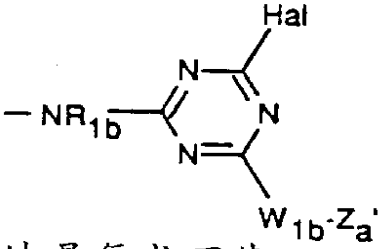
(d_2')

式中，

q 是 1 或 2，

a 是 0 或 1，及

每个

Y_a 是-NR_{1b}-Z_a' 或 

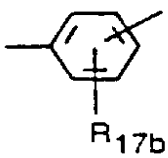
式中，每个 R_{1b} 独立地是氢或甲基，

Hal 是氟或氯，

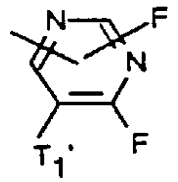
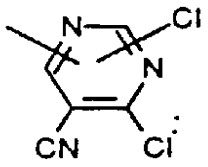
W_{1b} 是：

-NR_{1b}-B_{1b}-NR_{1b}-或 ，

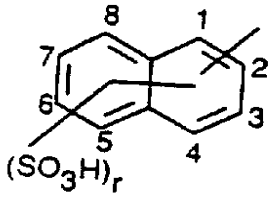
式中的 B_{1b} 是直链或支链 C_{2-3} 亚烷基，

-$CH_2CH(OH)CH_2$- 或 

以及 R_{17b} 是氢或磺基；及

Z_a'是  或 

其中的T_1'是氢或氯;



(d_3')

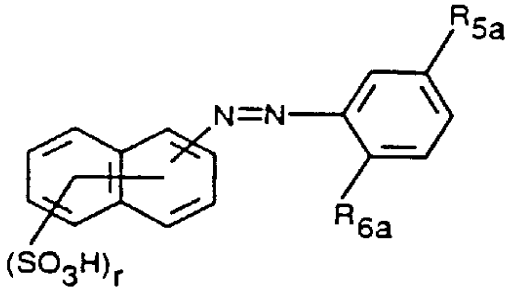
式中，r是2或3，及取代基是在下列位置上:

(a) 当偶氮基在1-位及r是2时，磺基在3, 6-、3, 8-、4, 6-或4, 8-位上;

(b) 当偶氮基在1-位上及r是3时，磺基在3, 6, 8-位上;

(c) 当偶氮基在2-位及r是2时，磺基在1, 5-、3, 6-、4, 8-、5,7- 或6, 8-位上;

(d) 当偶氮在2-位及r是3时，磺基在3, 6, 8-或4, 6, 8-位上;

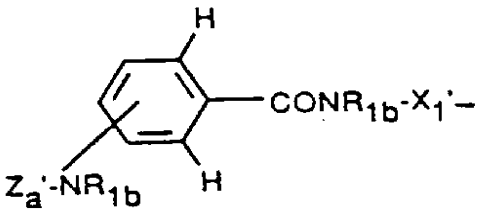


(d_4')

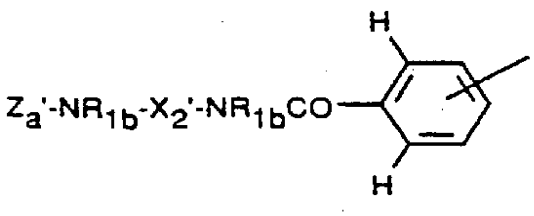
式中r是2或3，及萘环中的磺基在如上述(d_3')所示的相同位置，

R_{5a}是氢，甲基或甲氧基，及

R_{6a}是氢，甲基，甲氧基，乙酰氨基或-$NHCONH_2$;

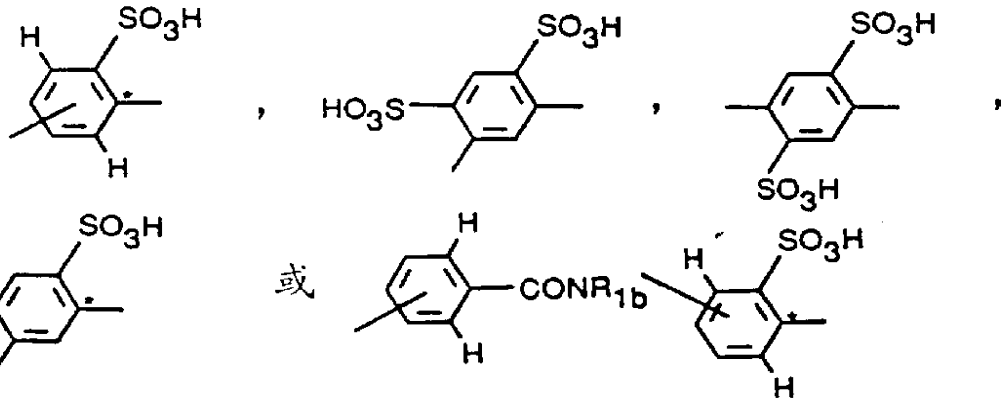


(d_6')

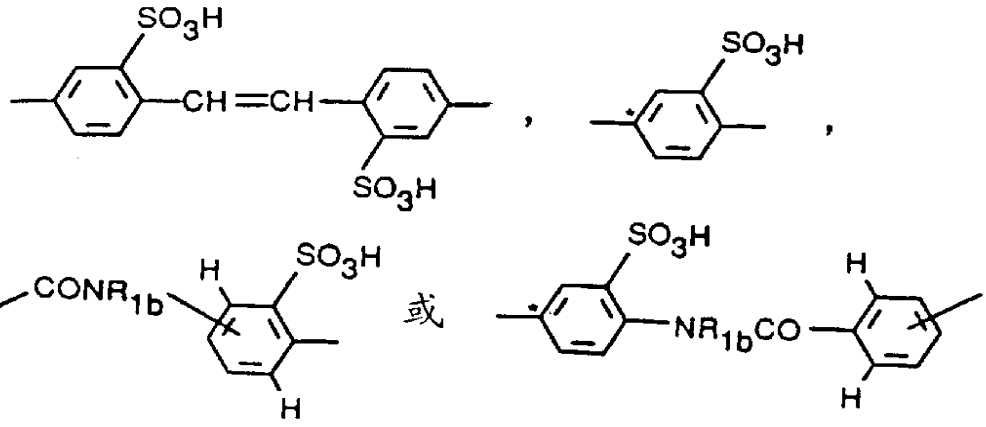


(d_7')

式中，每个 R_{1b} 及 Z_a' 如上述的定义，

X_1' 是 

其中的 R_{1b} 如上述的定义，及带标记的碳原子连接到偶氮基上；以及

X_2' 是 

式中，R_{1b} 如上述的定义，及带标记的碳原子连接到 Z_a'-NR_{1b}-基上；

R_{14a} 是甲基或羧基，

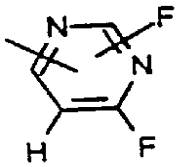
R_{18a}是氢、氯、甲基或甲氧基，

P′是 1 或 2，及

R_{1b}和 Z_a′如上述的定义；

其前提条件是

(i) 当 D_b是(d_2′)至(d_4′)基之一时，至少一个 Z_a′是

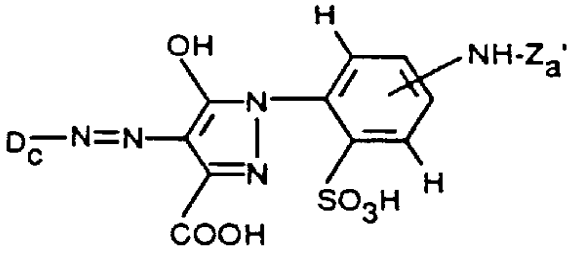


；以及

(ii) 当存在二个 Z_a′时，它们是等同的。

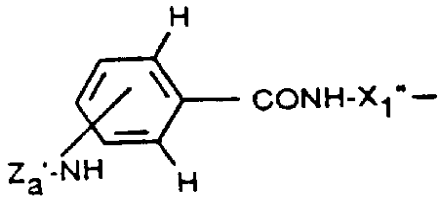
11. 一种根据权利要求 10 的化合物，其中 R_{14a}是羧基，R_{18a}是氢，p′是 1 及每个 R_{1b}是氢。

12. 一种根据权利要求 10 的化合物，它相应于通式 Ic 及其盐，其中

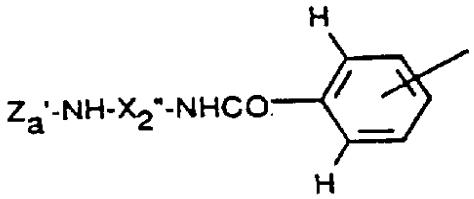


Ic

D_c是(d_6′′)和(d_7′′)基的一种



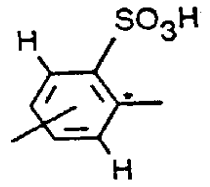
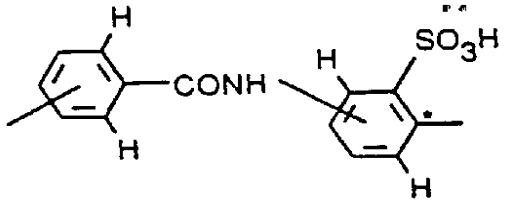
(d_6")



(d_7")

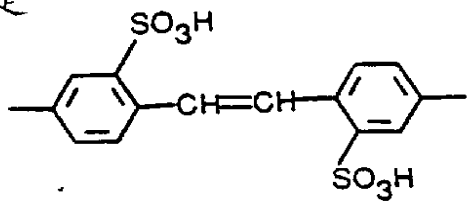
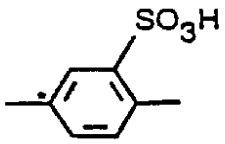
式中，

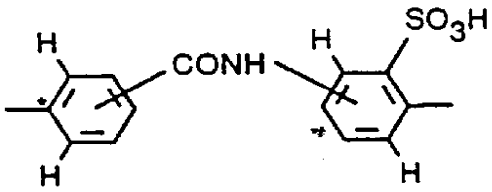
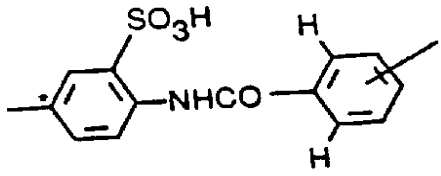
X_1′′是


或


式中带标记的碳原子连接到偶氮基上；

X_2''是


，

，


或


式中，带标记的碳原子连接到 Z_a'-NH-基上；每个 Z_a'如权利要求 10 所述的定义，及二个 Z_a'基是相同的。

13. 一种制备权利要求 1 所定义的通式 I 化合物或其混合物的方法，包括将其中的 D 如权利要求 1 所定义的通式 II 胺的重氮盐

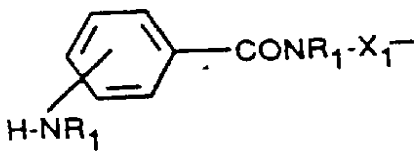
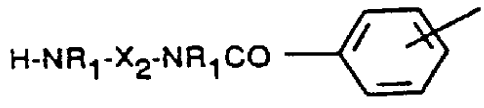
$$D\text{-}NH_2 \qquad II$$

与其中的 K 如权利要求 1 所定义的通式 III 的化合物

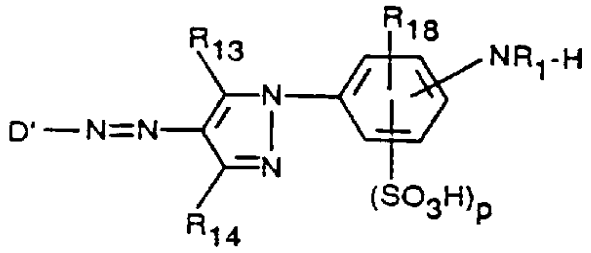
$$K\text{-}H \qquad III$$

进行反应。

14. 一种制备权利要求 1 所定义的通式 I 化合物的方法，其中 D 是(d_6)或(d_7)，及二个 Z_a 相同，该(d_6)，(d_7)及 Z_a 如权利要求 1 所述的定义，此制法包括将 1 摩尔的其中的 D′是


或

，

及 R_1, R_{13}, R_{14}, R_{18}, P, X_1 和 X_2 如权利要求 1 所定义的通式 IV 的化合物



IV

与至少 2 摩尔其中的 Hal 是氟或氯，及其中 Z_a 是如上述所定义的 Z_a-Hal 化合物进行反应。

15. 一种将含有羟基或氮的有机基质物进行染色或印染的方法，该方法包括把根据前述权利要求 1 至 12 的任何一种化合物或其混合物用于该有机基质物上。

16. 一种根据权利要求 15 的方法，其中该基质物是包含天然或再生纤维素的纤维材料。

说　明　书

纤维－反应性偶氮染料

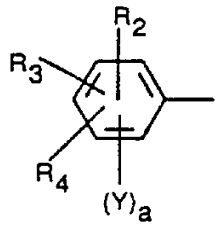
本发明涉及纤维－反应性单偶氮和双偶氮化合物和它们的制备方法，这些化合物适于用来作为在任何通常的染印方法中作为纤维－反应性染料。

具体地说，本发明提供了通式Ⅰ的化合物及其盐，或这类化合物或盐的混合物，

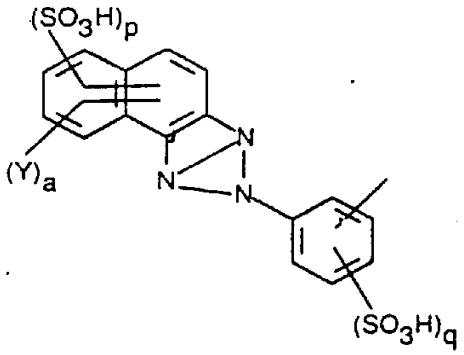
$$D-N=N-K \qquad \text{Ⅰ}$$

其中，

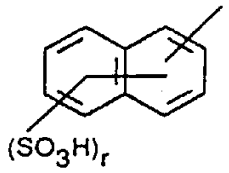
D是（d_1）至（d_5）基中的一种，



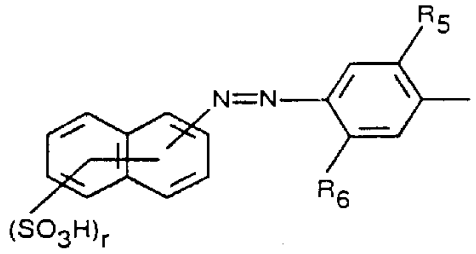
(d_1)



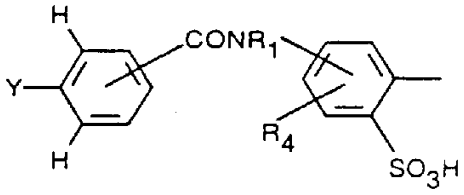
(d_2)



(d_3)

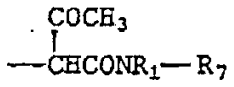


(d_4)

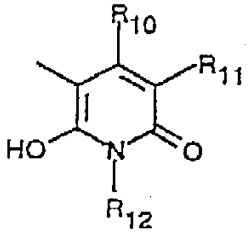


(d_5)

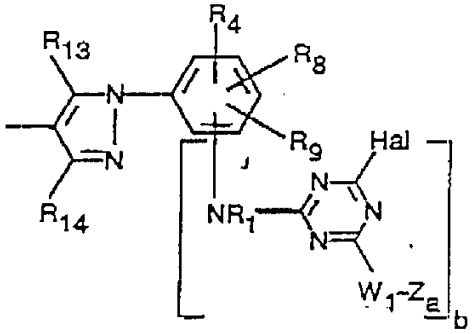
K是（ k_1 ）至（ k_4 ）基中的一种；



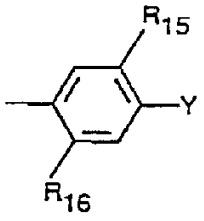
(k_1)



(k_2)



(k_3)



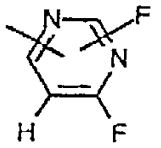
(k_4)

其附带条件是：

(i) 式 I 的化合物含有至少一个磺酸基；

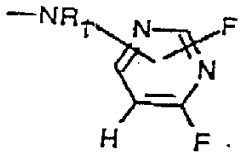
(ii) 式 I 的化合物含有 1 或 2 个 Y 基；

(iii)至少一个 Y 基含有下列的基；

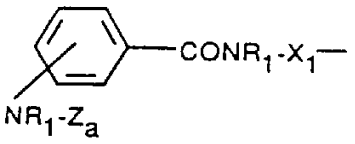


和

(iv) 当 D 是（d_3）和 K 是（k_4）时，Y 在（k_4）中不是下列基团

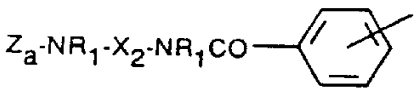


或 D 是上述（d_1）至（d_4）基的一种，或通式如下的（d_6）或（d_7）



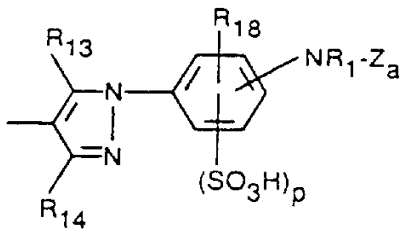
(d_6)

或



(d_7)

以及，K 是下列的（k_5）基：

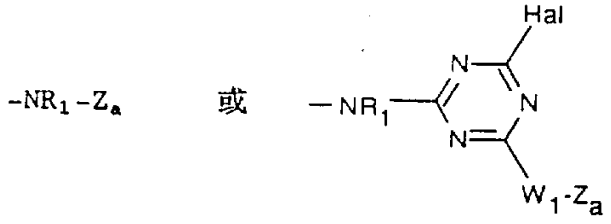


(k_5) ；

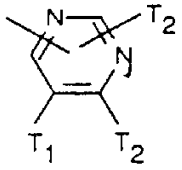
其附带条件是

当D是（d_1）至（d_4）时，适用上述给出的(i) 至(iv) 的附带条件；

其中，每个Y独立地是



每个Za 独立地是下列的基，



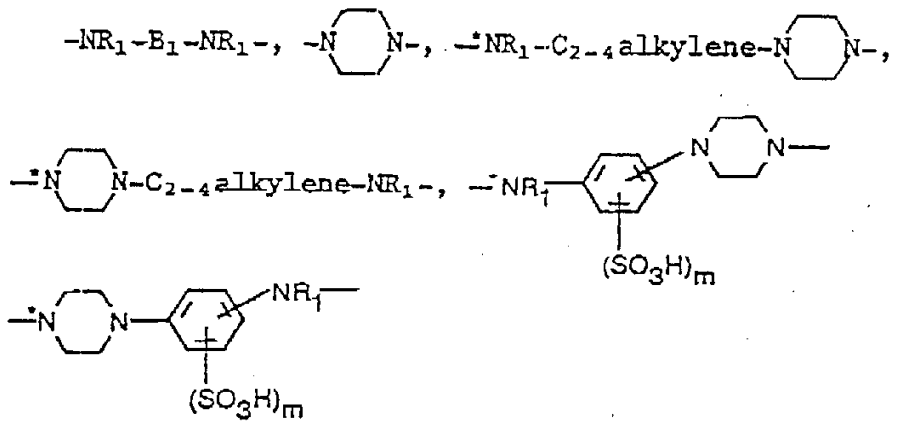
式中的T_1 是氢，氰基或氟，2个T_2 相同，及每个T_2 是氟或氯；

每个a和b独立地是0或1，

每个R_1 独立地是氢，C_{1-4} 烷基或取代的C_{1-4} 烷基，

Hal 是氟或氯，

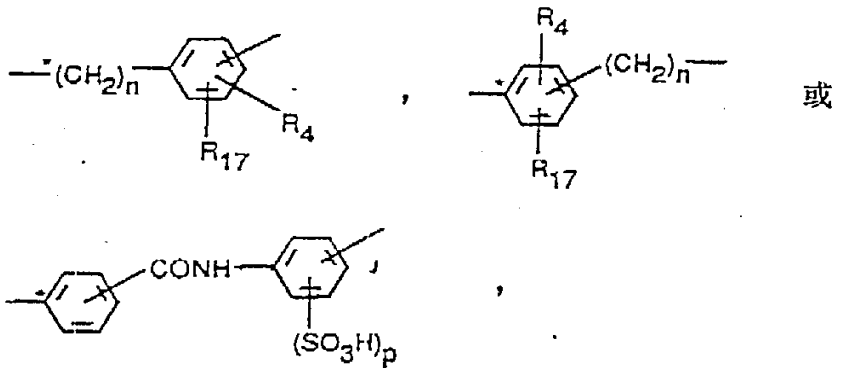
W_1 是



或

式中，带标记的氮原子连接到三嗪环的碳原子上；

B_1 是 C_{2-6} 亚烷基，$-C_{2-3}$ 亚烷基 $-Q-C_{2-3}$ 亚烷基 $-$（其中的Q是 $-O-$ 或 $-NR_1-$）；被羟基，



或

，

单取代的 C_{3-4} 链烯基，其中带标记的碳原子连接到已键合在三嗪环碳原子上的 NR_1 基上；

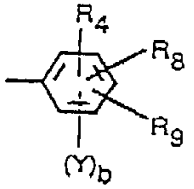
R_2 是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基或磺基，

R_3 是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，卤素或羧基，每个 R_4 独立地是氢或磺基，

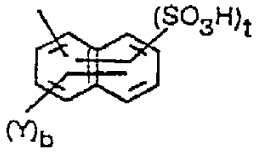
R_5 是氢，C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基，

R_6 是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，乙酰氨基，或 $-NHCONH_2$，

R_7 是



或



，

每个 R_8 独立地是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，卤素或磺基，

每个 R_9 独立地是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，卤素或羧基，

R_{10} 是 C_{1-4} 烷基或 $-CH_2SO_3H$，

R_{11} 是氢；$-CONH_2$；磺基；被羟基、卤素、氰基、C_{1-4} 烷氧基、磺基、$-OSO_3H$ 或 NH_2 进行单取代的 C_{1-4} 烷基；或 $-CH_2-Y$，

R_{12} 是氢；C_{1-6} 烷基；取代的 C_{1-6} 烷基；环己基；苯基，或 1 到 3 个选自卤素，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，磺基和羧基的取代基所取代的苯基；苯基（C_{1-4} 烷基），或其中的苯环被 1 到 3 个选自卤素、C_{1-4} 烷基、C_{1-4} 烷氧基、磺基和羧基的取代基所取代的苯基（C_{1-4} 烷基）；

每个 R_{13} 是羟基或 $-NH_2$；

每个 R_{14} 是 C_{1-4} 烷基，羧基或 $-CONH_2$，

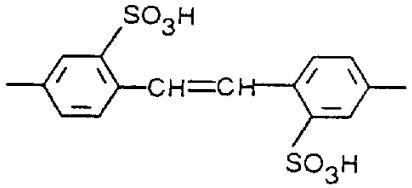
R_{15} 是氢，C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基，

R_{16} 是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，乙酰氨基或 $-NHCONH_2$，

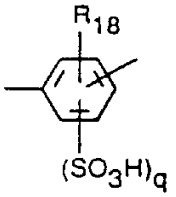
R_{17} 是氢，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，羧基或磺基，和

每个 R_{18} 独立地是氢、卤素、C_{1-4} 烷基，或 C_{1-4} 烷氧基；

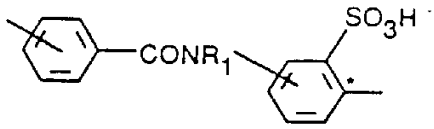
X_1 是



，



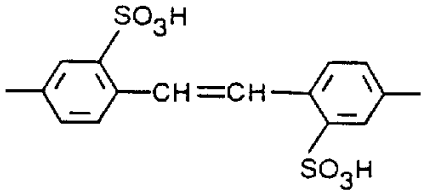
或



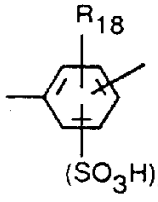
，

其中带标记的碳原子键合到偶氮基上，和

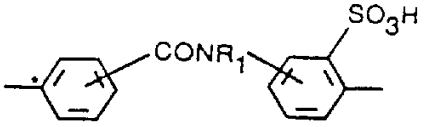
X_2 是



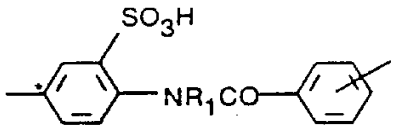
，



，



，或



，

式中的带标记碳原子被连接到 $Za-NR_1-$ 基上；

m 是 0 或 1，

n 是 0 或 1 至 4 的整数，

每个 p 独立地是 0，1 或 2，

每个 q 独立地是 1 或 2，

每个 r 是 2 或 3，和

t 是 1，2，或 3。

在本说明书中，存在的任何的烷基、烷氧基或亚烷基，除非另外注明，都是直链或支链的。在任何的连接到氮原子上的被羟基取代的烷基或亚烷基中，该羟基优选键合到不直接连接在氮原子上的碳原子上。在任何的被连接到氮原子上的Q所插入的亚烷基链上，Q优选被键合到不直接连接到氮原子上的碳原子上。

当R_1是取代的烷基时，优选被羟基、氰基或氟进行单取代的。

每个R_1优选是R_{1a}，该每个R_{1a}独立地是氢、甲基、乙基或2－羟基乙基；更优选的是每个R_1是R_{1b}，该R_{1b}独立地是氢或甲基，最优选的是每个R_1是氢。

作为苯基取代基的任何的卤素，优选是氟，氯或溴，最优选的是氯。

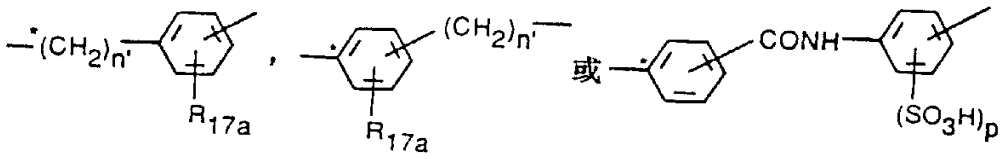
Hal 最优选的是氯。

R_{17}优选是R_{17a}，该R_{17a}是氢，甲基，甲氧基，羧基或磺基；更优选的是R_{17b}，该R_{17b}是氢或磺基。

B_1优选是B_{1a}，该B_{1a}是C_{2-3}亚烷基，

$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$，$-CH_2CH_2-NR_{1b}-CH_2CH_2-$，

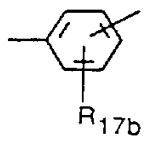
被羟基



进行单取代的C_{3-4}亚烷基，

其中的n′是0或1；

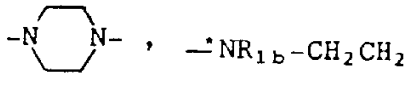
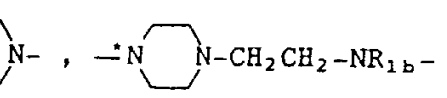
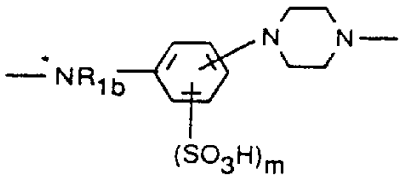
更优选的是B_{1b}，该B_{1b}是C_{2-3}亚烷基，

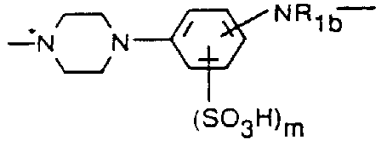
$-CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_2-$ 或 

；

最优选的是B_{1c}，该B_{1c}是$-CH_2\ CH_2-$，$-CH_2\ CH_2\ CH_2-$，$-{}^{*}CH_2\ CH(CH_3)-$或$-CH_2\ CH(OH)CH_2-$，其中带标记的碳原子被键合到连接在三嗪环碳原子上的$-NR_1-$基上。

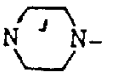
W_1优选是W_{1a}，该W_{1a}是$-NR_{1a}-B_{1a}-NR_{1a}-$，

，，

或 

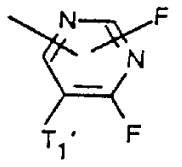
；

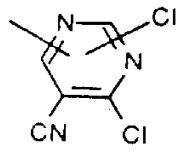
W_1更优选的是W_{1b}，该W_{1b}是

$-NR_{1b}-B_{1b}-NR_{1b}-$ 或 ；

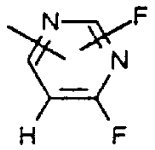
W_1最优选的是W_{1c}，该W_{1c}是$-NH-B_{1c}-NH-$。

Za优选的是Za'，该Za'是

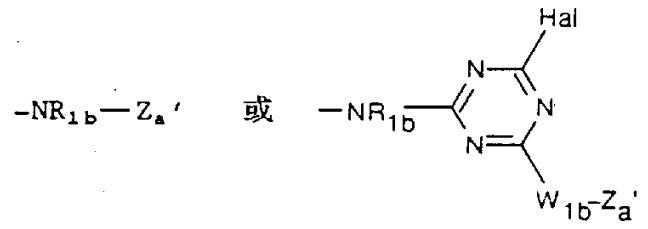


或 ，

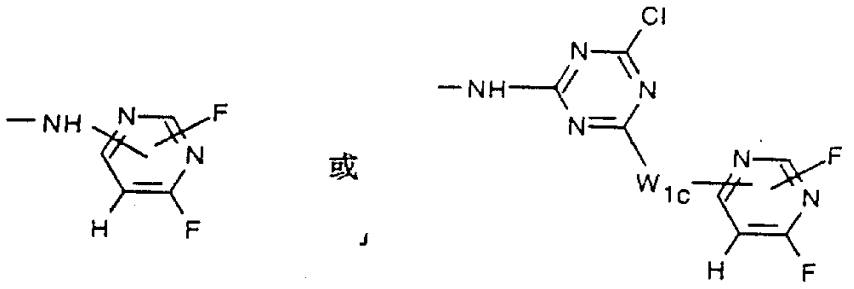
式中，T_1' 是氢或氟，最优选的是Za 是



Y优选的是Ya，该Ya 是



更优选的是Y是Yb，该Yb 是



R_2 优选的是R_{2a}，该R_{2a} 是氢、甲基、甲氧基或磺基。

R_3 优选的是R_{3a}，该R_{3a} 是氢、甲基、甲氧基、氯或羧基；R_3 更优选的是R_{3b}，该R_{3b} 是氢、甲基或甲氧基。

R_5 优选的是R_{5a}，该R_{5a} 是氢、甲基或甲氧基；最优选的R_5 是氢。

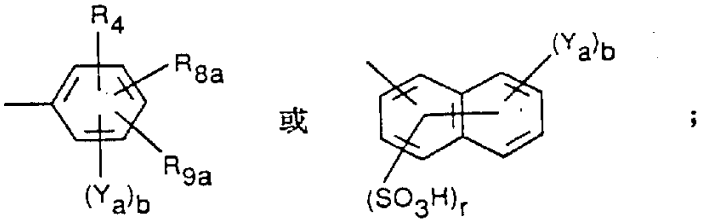
R_6 优选的是R_{6a}，该R_{6a} 是氢、甲基、甲氧基、乙酰氨基或

$-NHCONH_2$ ；R_6 更优选的是 R_{6b}，该 R_{6b} 是氢、甲基、乙酰氨基或 $-NHCONH_2$ 。

R_8 优选的是 R_{8a}，该 R_{8a} 是氢，甲基，甲氧基，氯或磺基，最优选的 R_8 是 R_{8b}，该 R_{8b} 是氢，氯或磺基。

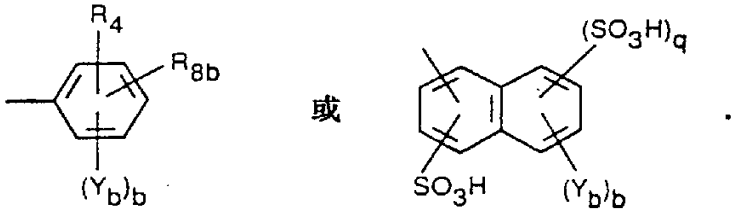
R_9 优选的是 R_{9a}，该 R_{9a} 是氢，甲基，甲氧基，或氯。

R_7 优选的是通式如下的 R_{7a}



；

更优选的 R_7 是通式如下的 R_{7b}，



R_{10} 优选的是 R_{10a}，该 R_{10a} 是甲基或 $-CH_2SO_3H$。

R_{11} 优选的是 R_{11a}，该 R_{11a} 是氢、$-CONH_2$，磺基，$-CH_2SO_3H$ 或 $-CH_2-Ya$；更优选的 R_{11} 是 R_{11b}，该 R_{11b} 是氢，$-CH_2SO_3H$ 或 $-CH_2-Yb$。

作为 R_{12} 的任何取代的 C_{1-6} 烷基优选的是 $-C_{1-6}$ 亚烷基 $-E$，其中的 E 是羟基，磺基，$-OSO_3H$，羟基，氰基，甲氧基，$-NR_{19}R_{20}$ 或 $-\overset{\oplus}{N}R_{21}R_{22}R_{23}An^{\ominus}$ 其中，每个 R_{19} 和 R_{20} 独立地是氢，未取代的

C_{1-4} 烷基，被羟基,C_{1-4} 烷氧基，羧基、磺基、$-NHC_{1-4}$ 烷基或 $-N(C_{1-4}$ 烷基$)_2$ 单取代的 C_{1-4} 烷基；未取代的或被 1 至 3 个甲基取代的环已基；苯基，或被 1 或 2 个选自卤素特别是氯、C_{1-4} 烷基、C_{1-4} 烷氧基、磺基和羧基的取代基所取代的苯基；苯基（C_{1-4} 烷基），或其中的苯环被 1 或 2 个选自卤素特别是氯，C_{1-4} 烷基，C_{1-4} 烷氧基，磺基和羧基取代基所取代的苯基（1－4 烷基）；或 $-NR_{19}R_{20}$ 是哌啶子基、吗啉代，哌嗪子基，其中，后者是未取代的或者是被至多三个甲基所取代的；每个 R_{21} 和 R_{22} 具有 R_{19} 和 R_{20} 的意义之一（氢除外），但彼此依存；而 R_{23} 是 C_{1-4} 烷基或苄基，或 $-\oplus NR_{21}R_{22}R_{23}$ 是吡啶鎓环，后者是未取代的或者是被 1 到 2 个甲基所取代的，和 $A_n^{\ominus}$ 是非一发色的阴离子。

E 优选的是 Ea，该 Ea 是羧基、磺基、$-SO_3H$、羟基或 $-NR_{19a}R_{20a}$，其中，每个 R_{19a} 和 R_{20a} 独立地是氢，甲基，乙基，2－羟基乙基，或苯基（C_{1-2} 烷基）或 $-NR_{19a}R_{20a}$ 是哌啶子基、吗啉代或哌嗪子基。

更优选的 E 是 Eb，该 Eb 是羟基、磺基或 $-NR_{19b}R_{20b}$，其中，每个 R_{19b} 和 R_{20b} 独立地是氢，甲基或乙基。

任何的 $A_n^{\ominus}$ 优选是氯离子或乙酸根离子

R_{12} 优选的是 R_{12a}，该 R_{12a} 是氢，甲基，乙基，环已基，苯基，苯基（C_{1-2} 烷基）或 $-C_{1-6}$ 链烯基－E；R_{12} 更优选的是 R_{12b}，该 R_{12b} 是氢，甲基，乙基，环已基或 $-C_{1-4}$ 亚烷基－Ea；R_{12} 更优选的是 R_{12c}，该 R_{12c} 是氢，甲基，乙基，或 $-C_{1-3}$ 亚烷基－Eb；最优选的 R_{12} 是 R_{12d}，该 R_{12d} 是氢，甲基或乙基。

R_{13} 优选的是羟基。

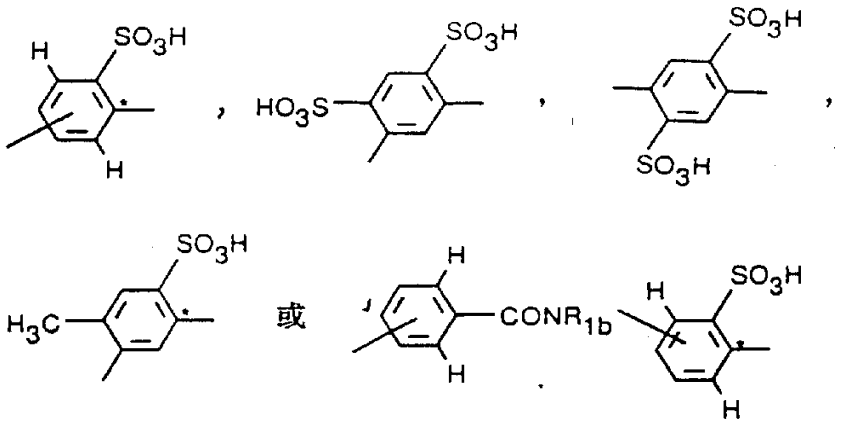
R_{14}优选的是R_{14a}，该R_{14a}是甲基或羧基；最优选的R_{14}是羧基。

R_{15}优选的是R_{15a}，该R_{15a}是氢，甲基或甲氧基；最优选的R_{15}是氢。

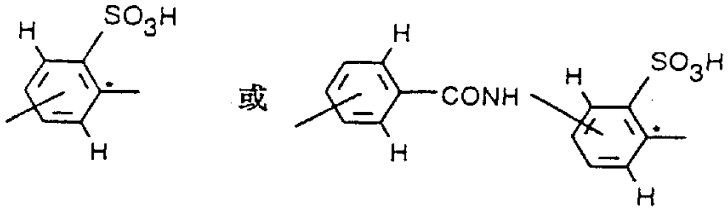
R_{16}优选的是R_{16a}，该R_{16a}是氢，甲基或甲氧基，乙酰氨基或$-NHCONH_2$；更优选的R_{15}是R_{16b}，该R_{16b}是氢、甲基、乙酰氨基或$-NHCONH_2$。

每个R_{18}优选的是R_{18a}，该每个R_{18a}独立地是氢、氯、甲基或甲氧基。更优选的是R_{18b}，该每个R_{18b}独立地是氢或甲基。最优选的是每个R_{18}是氢。

X_1优选的是X_1'，该X_1'是



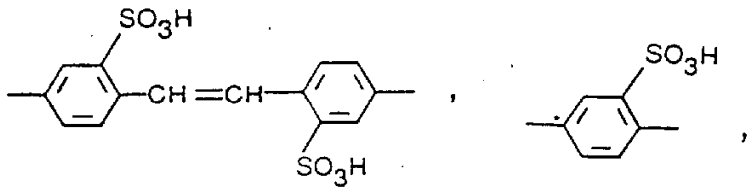
其中，带标记的碳原子被连接到偶氮基上。更优选的X_1是X_1''，该X_1''是

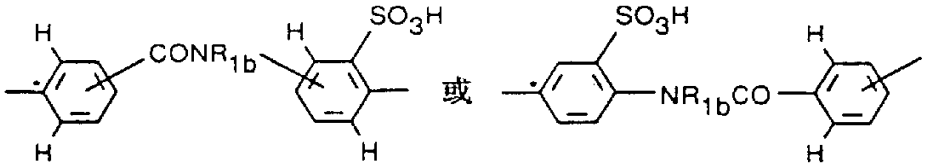


其中，带标记的碳原子被连接到偶氮基上。

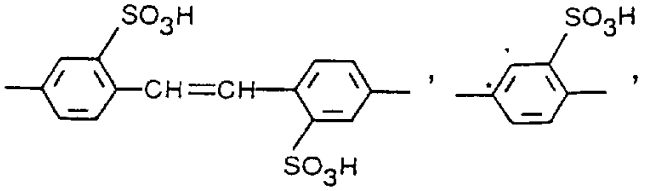
在X_2中，q优选的是1。

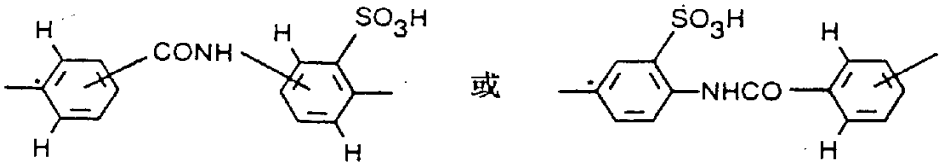
X_2优选的是X_2'，该X_2'是





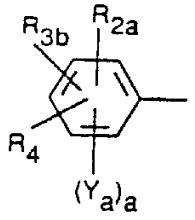
其中，带标记的碳原子被连接到$Za-NR_1$基上。更优选的X_2是X_2''，该X_2''是



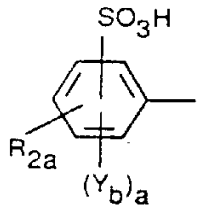


其中，带标记的碳原子被连接到Za－NR₁基上。

（d_1）优选的是（d_1'），而更优选的是通式如下的（d_1''）：



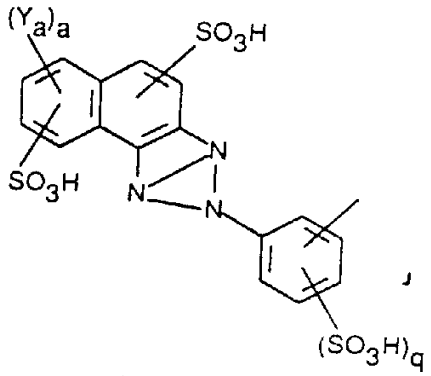
(d_1')



(d_1'')

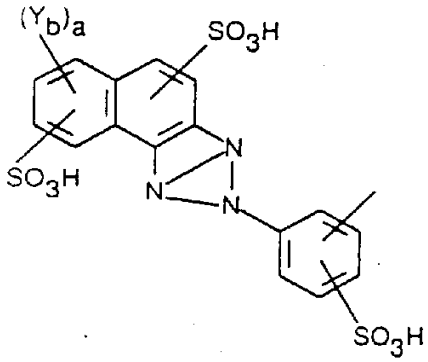
；

（d_2）优选的是（d_2'），而更优选的是通式如下的（d_2''）：



(d_2')

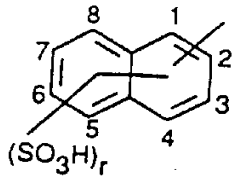
，



(d_2'')

；

（d_3）优选的是（d_3'），更优选的是取代基在下列位置的（d_3''）：



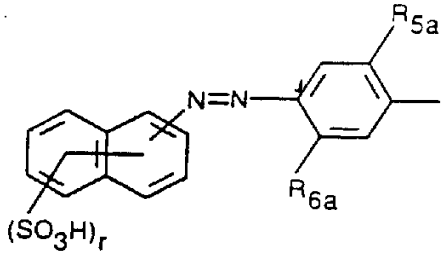
(a) 当偶氮基在1－位上，和r是2时，则磺基是在3，6－；3，8－；4，6－或4，8－位上；而更优选的是在3，6－位上；

(b) 当偶氮基在1－位上和r是3时，该磺基是在3，6，8－位上；

(c) 当偶氮基在2－位上和r是2时，该磺基是在1，5－；3，6－；4，8－；5，7－或6，8－位上；更优选的是在1，5－或4，8－位上；

(d) 当偶氮基在2位上和r是3时，磺基是在3，6，8－或4，6，8－位上。

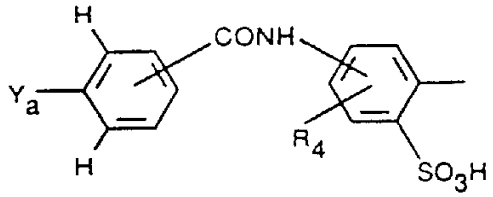
（d_4）优选的是通式如下的（d_4'），



(d_4')

最优选的是（d_4''），（d_4''）是（d_4'），其中的R_{5a}是氢，R_{6a}是R_{6b}；并且，在每个（d_4'）和（d_4''）中，磺基在萘环上相对于偶氮基的位置，是分别由（d_3'）和（d_3''）所给出的那样。

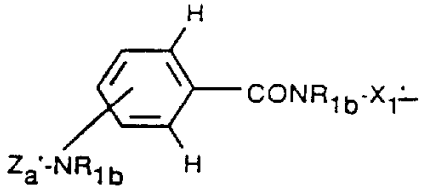
（d_5）优选的是通式如下的（d_5'）



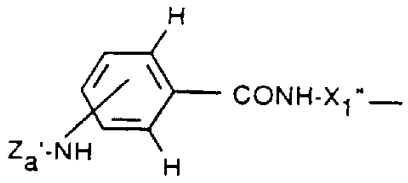
(d_5')

（d_5）更优选的是（d_5''），而（d_5''）是其中的Ya是Yb的（d_5'）。

（d_6）优选的是通式如下的（d_6'）和更优选的通式如下的（d_6''）



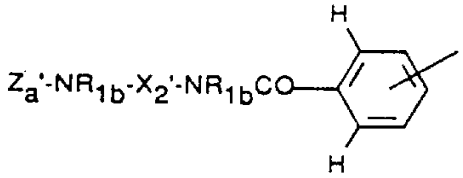
(d_6')



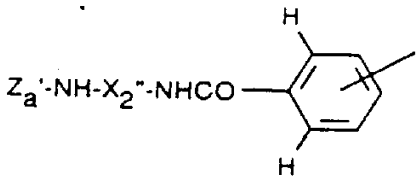
(d_6'')

;

（d_7）优选的是通式如下的（d_7'）和更优选的是通式如下的（d_7''）



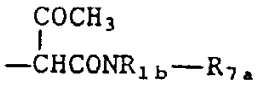
(d_7')

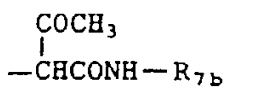


(d_7'')

.

（k_1）优选的是通式如下的（k_1'），而更优选的是通式如下的（k_1''）

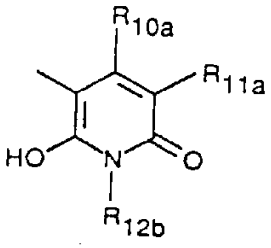


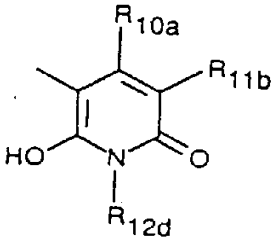


;

(k_1')　　(k_1'')

（k_2）优选的是通式如下的（k_2'），而更优选的是通式如下的（k_2''）

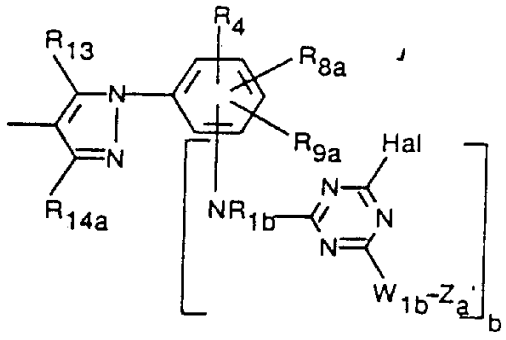


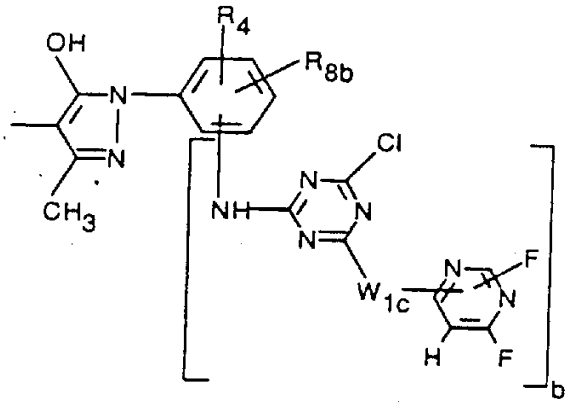


;

(k_2')　　(k_2'')

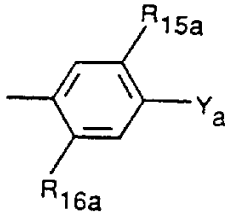
（k_3）优选的是通式如下的（k_3'），而更优选的是通式如下的（k_3''）



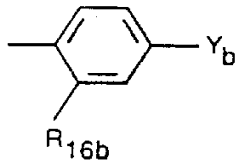


(k_3')　　(k_3'')

（k_4）优选的是通式如下的（k_4'），而更优选的是通式如下的（k_4''）



(k_4')



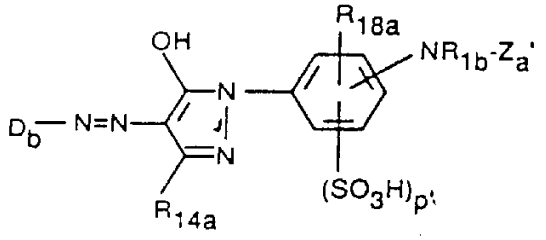
(k_4'')

通式 I 优选的化合物相应于下列通式 I a

$$Da-N=N-Ka \qquad Ia$$

及其盐，其中，Da 是如上述所定义的 d_1' 至 d_5' 基的一种，Ka 是如上述所定义的（k_1'）到（k_4'）基的一种，为通式 I 化合物所规定的附带条件(i) 至(iv)因此也适用。

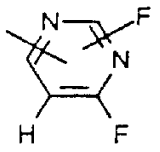
或者，通式 I 优选的化合物相应于通式 I b 及其盐，



Ib

其中，Db是（d_1'）到（d_4'）或（d_6'）到（d_7'）基的一种，p' 是 1 或 2，在二个 Za' 基均存在的情况下，它们是相同的；

其附带条件是，当Db 是（d_1'）到（d_4'）基的一种时，至少一个 Za' 是



更优选的通式Ⅰa化合物是其中的Da是Da′的那一类，该Da′是（d_1''）到（d_5''）基的一种，而Ka是Ka′，该Ka′是k_1''到k_4''基的一种。

更优选的通式Ⅰb的化合物是这样一类，其中：

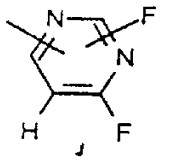
（1）R_{18a}是R_{18b}，并特别是氢；

（2）R_{14a}是羧基；

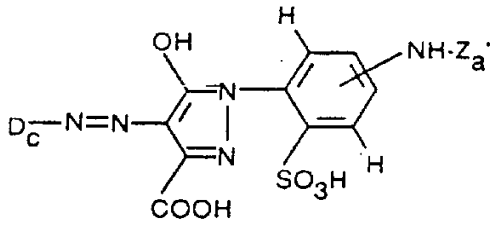
（3）P′是1；

（4）每个R_{1b}是氢；及

（5）在二个Za′均存在的情况下，二个Za′是



最优选的是通式Ⅰc的化合物及其盐，其中，Dc是（d_6''）或（d_7''），并且，在其中二个基Za′是相同的。



Ic

当通式 I 的化合物是盐的形式时，对与磺基和任何的羧基相连的阳离子要求不严格，并且可以是纤维－反应性染料领域中通常的非发色阳离子那一类中的一种，只要相应的盐类是水溶的即可。这类阳离子的实例是碱金属阳离子和未取代及已取代的铵阳离子，例如锂、钠、钾、铵、一－，二－，三－和四－甲基铵，三乙基铵和一－，二－及三－乙醇铵。

优选的阳离子是碱金属阳离子和铵，而钠是最优选的。

在通式 I 的化合物中，磺基和任何羧基的阳离子可以相同或不同，例如，它们也可以是上述阳离子的混合物，这意味着，通式 I 的化合物可以是混合盐的形式。

本发明还提供了一种制备通式 I 化合物或其混合物的方法，它包括将其中的D是如上述所定义通式II的胺的重氮盐

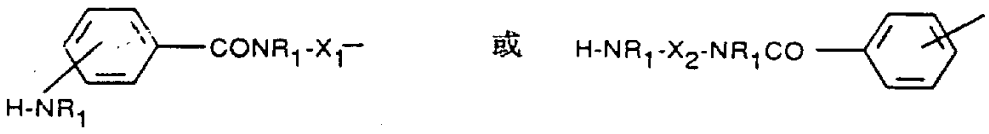
$$D-NH_2 \qquad II$$

与其中的K是如上述所述定义的通式III的化合物进行反应

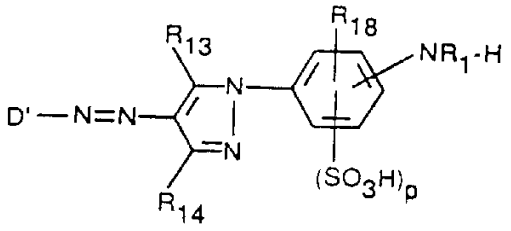
$$K-H \qquad III$$

使用其中存在游离氨基－NR_1－H，而不含Za的通式III的化合物是可能的，它在完成偶合反应之后，可以与Za－Hal化合物反应，其中的Hal是氟或氯。

其中的D是（d_6）或（d_7），及两个Za相同的通式 I 化合物，优选地可以由1摩尔其中的D′是



和R_1，R_{13}，R_{14}，R_{18}，P，X_1 和X_2 如上述所定义的通式Ⅳ的化合物



IV

与至少 2 摩尔的、其中的Za 如上所述定义，Hal 是氟或氯的Za－Hal 化合物进行反应来制备。

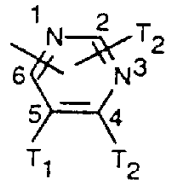
重氮反应和偶合反应可以按照通常的方法来进行；该偶合反应的PH值必须按照所使用的每一不同偶合组分来修定。

氨基与Za－Hal 的缩合反应适于在 20－60℃范围内的稍微高的温度和在PH值为 4－7 的条件下进行。

通式Ⅰ化合物可以按照已知的方法来分离，例如，通过用碱金属盐进行通常的盐析，过滤，和也可在真空下和在稍微高的温度下进行干燥。

取决于反应和分离条件，得到了游离酸形式或优选盐形式，并甚至是混合盐形式的通式Ⅰ的化合物，盐形式含有例如一种或多种上述的阳离子类。它们可以用通常的方法转化成游离酸形式或盐的形式或混合盐形式或相反，或由一种盐形式转化成另一种。

应该注意的是，相应于下列通式中的任何的Za 基，其中的T_1是氢，氰基或氯，和T_2 是氟或氯，



可以产生浮动的氟或氯取代基或者在2－位或者在6－位上的二种异构形式。

一般，优选使用所得到的染料混合物，因为供使用时它不借助于分离出单一的异构体。但应期望它是利用通常的方法容易得到的。

通式II、III和IV及Za－Hal 的原料化合物或者是已知的，或者可以用已知的方法由已知的原料很容易地制备。

通式I的化合物及其混合物，作为纤维－反应性染料对于含羟基或含氮的有机基质物的染色或印染上是有用的。优选的基质物是皮革和包含天然或合成聚酰胺的纤维材料，及特别是天然或再生纤维素，例如，棉、粘胶纤维、人造丝。最优选的基质物是包含棉的纺织材料。

染色和印染是按照在纤维－反应性染料领域中的常用已知方法来进行的。对于通式I的化合物，优选在温度30℃至80℃的范围，特别是50°－60℃下使用浸染方法，溶液与产品的比例优选采用6：1至30：1，更优选的是采用10：1至20：1。

本发明的化合物与已知的纤维－反应性染料具有良好的配伍性；它们可以单独使用或与具有相似染色性质例如共同的牢度性和由染浴浸染到纤维上的能力的同类合适纤维反应性染料一起使用。用这种混合物所得到的染色具有良好的牢度性质，并且可以与使用单一染料所得到的染色相匹敌。

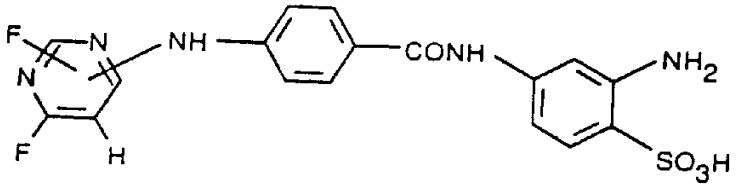
通式I的化合物，当其用作染料时，给出良好的浸染和固色率，

任何的没有固着的化合物可以容易地从基质物上洗去。由通式 I 的化合物所得到的染色和印染显示出良好的耐光牢度和耐湿牢度性质，例如耐洗、耐海水和耐汗牢度，它们也显示出良好的耐氧化剂性，例如氯化水、次氯酸漂白剂、过氧化物漂白剂和含过硼酸盐洗涤剂。

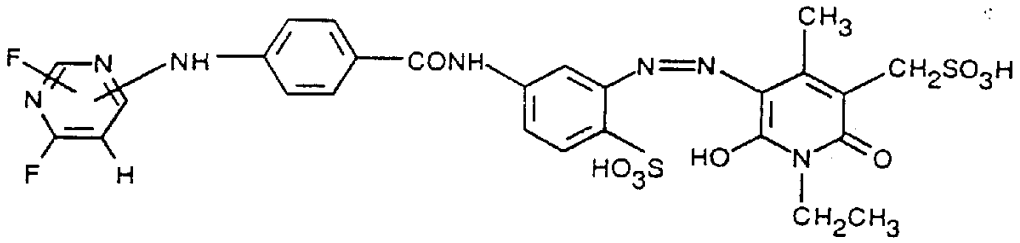
下列的实施例说明了本发明。在这些实施例中，所有的份数和百分数，除非有相反的说明，均用重量来表示，并且所有的温度均用摄氏温度给出。

实施例 1

将 6 3 . 1 份通式如下的化合物在 6 0 0 份水中进行搅拌，并将 3 8 体积份的 4 N 亚硝酸钠



水溶液加入其中。然后，将如此所得到的悬浮液在 5 0 分钟内，在 0 － 5 ℃下，滴加到 4 5 份 3 0 %盐酸和 3 0 0 份冰的混合物中，再搅拌 1 小时，随后加入少量氨基磺酸来分解过量的亚硝酸盐。随之，将溶解于 5 0 0 份水中的 4 4 . 5 份的 1 － 乙基 － 6 － 羟基 － 4 － 甲基 － 3 － 磺基甲基吡啶酮（ － 2 ）加入其中，接着，加入 3 2 0 体积份 2 0 %碳酸钠溶液，调节其 P H 值为 7 . 0 。偶合反应完成之后，加入 4 5 0 份氯化钠，从所得到的黄色悬浮液中沉淀出该染料，将其过滤和干燥。该染料相应于下列通式（以游离酸的形式示出）



它染的棉是黄绿色，这些染色显示出良好的牢度性质，并且抗氧化影响。

实施例 2 － 1 2 4

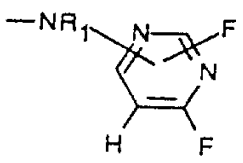
用与实施例 1 所叙述的相似的方法，使用相似的原料化合物，可以制备列于下列表 1 至 3 的其他的通式 I 的化合物，它们相应于下列的通式 I

$$A - N = N - B \qquad (T)$$

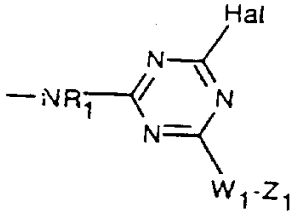
其中的每个 A 和 B 的意义示于表 1 － 3 中。

此外，使用下列的符号：

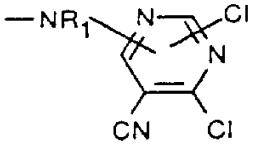
Z_1 表示：



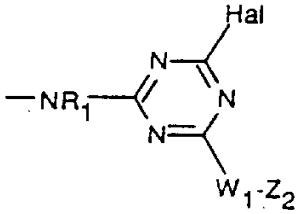
Z_4 表示：

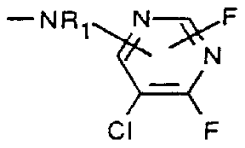


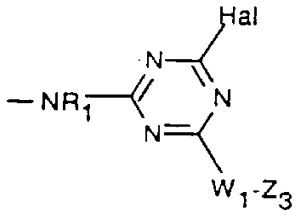
Z_2 表示



Z_5 表示

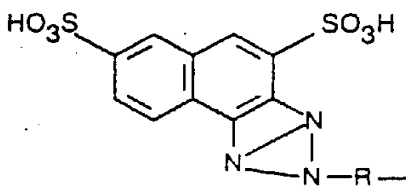


Z_3 表示 

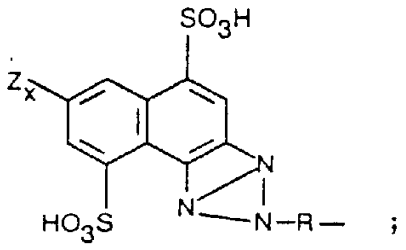
Z_6 表示 

在表 1，A 栏之下，

D_1 是：

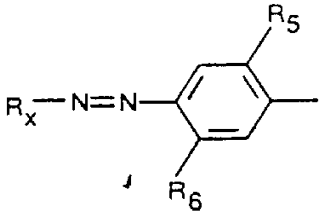


和



；

在表 2，A 栏之下，

D_3 是 

其中，各符号分别如表 1 和 2 中所定义。

在实施例 2 至 1 2 4 中的各化合物可以使用通常的浸染方法或通常的印染方法，用于包含纤维素纤维的基质物上，特别是用于包含棉的纺织材料上。该染色和印染方法得到绿黄到金黄的颜色。这些在棉上进行的染色和印染，在耐光牢度和耐湿牢度方面显示好的性能，并且能够抗氧化影响。

表 1 ／实施例 2 － 6 4

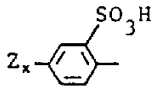
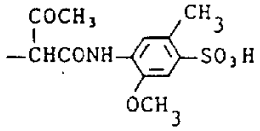
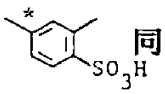
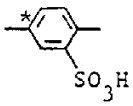
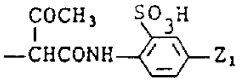
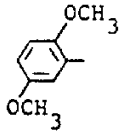
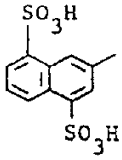
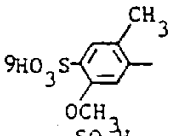
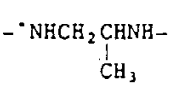
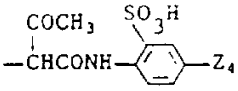
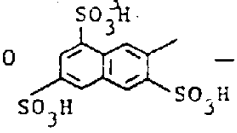
实施例序号	A	-R-	Z_x	R_1	Hal	$-V_1-$	B
2		—	Z_1	H	-	-	
3	D_2		同上	H	-	-	同上
4	同上	同上	同上	CH_3	-	-	同上
5	同上		同上	H	-	-	同上
6	D_1	同上	-	H	-	-	
7		—	-	H	-	-	同上
8		—	-	CH_3	-	-	同上
9		—	-	H	Cl		
10		—	-	H	Cl	同上	同上
11	同上	—	-	H	F	同上	同上

表 1 ／续

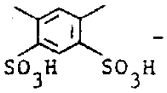
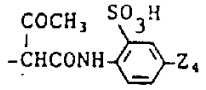
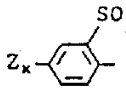
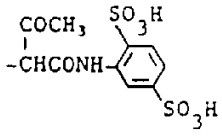
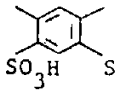
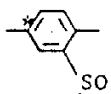
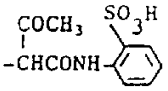
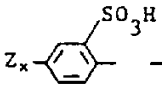
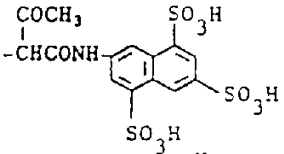
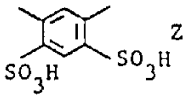
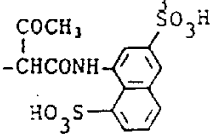
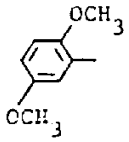
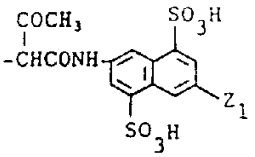
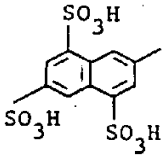
实施例序号	A	-R-	Z_x	R_1	Hal	$-W_1-$	B
12	D_1		-	H	Cl	$-NHCH_2CH_2NH-$	
13		—	Z_4	H	Cl	$-NHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)-$	
14	D_2		同上	H	Cl	$-NHCH_2CH(CH_3)NH-$	同上
15	同上	同上	同上	H	F	同上	同上
16	D_2		Z_4	H	Cl	$-NHCH_2CH(OH)CH_2NH-$	
17	同上	同上	同上	H	F	同上	同上
18		—	Z_1	H	-	-	
19	D_2		Z_1	H	-	-	
20		—	-	H	-	-	
21		—	-	H	-	-	同上

表 1 ／续

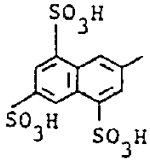
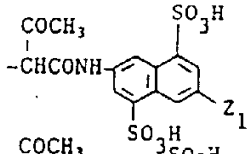
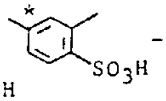
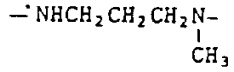
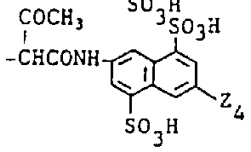
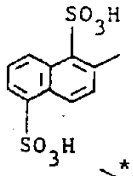
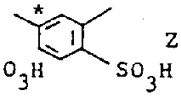
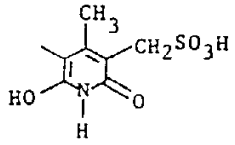
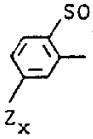
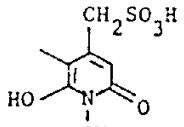
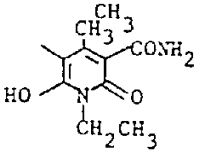
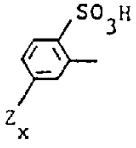
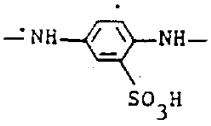
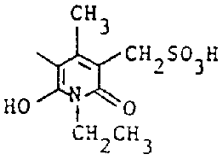
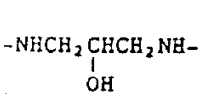
实施例序号	A	-R-	Z_x	R_1	Hal	$-W_1-$	B
22		-	-	CH_3	-	-	
23	D_1 	-	H	Cl			
24		-	-	H	Cl	同上	同上
25	D_2 		Z_1	H	-	-	
26		-	同上	H	-	-	同上
27	同上	-	同上	H	-	-	
28	同上	-	同上	H	-	-	
29		-	Z_4	H	Cl		
30	同上	-	同上	H	F	同上	同上
31	同上	-	同上	CH_3	Cl		同上

表 1 ／续

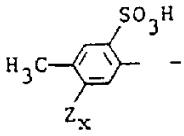
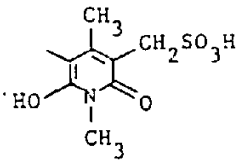
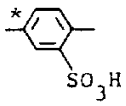
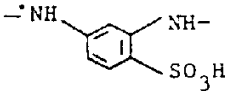
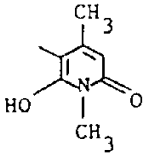
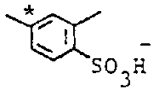
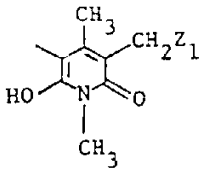
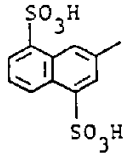
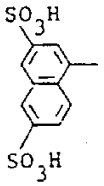
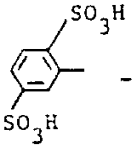
实施例序号	A	-R-	Z_x	R_1	Hal	$-W_1-$	B
32		-	Z_4	H	Cl	$-NHCH_2CHCH_2NH-$ (OH)	
33	同上	-	同上	CH_3	Cl	同上	同上
34	同上	-	同上	H	F	同上	同上
35	同上	-	同上	H	Cl	$-NHCH_2CHNH-$ (CH_3)	同上
36	D_2		Z_4	H	Cl		
37	同上	同上	同上	CH_3	Cl	$-NHCH_2CHNH-$ (CH_3)	同上
38	D_1		-	H	-	-	
39		-	-	CH_3	-	-	同上
40		-	-	H	-	-	同上
41		-	-	H	-	-	同上

表 1 ／续

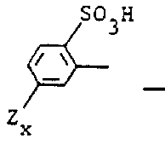
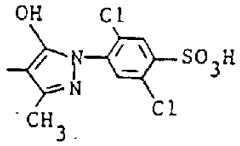
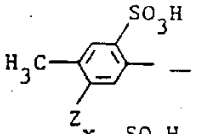
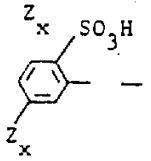
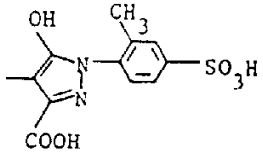
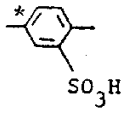
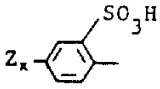
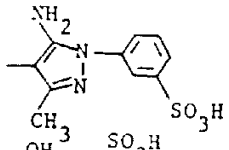
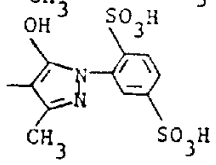
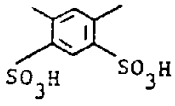
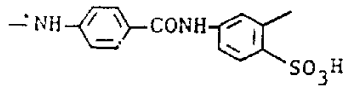
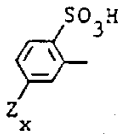
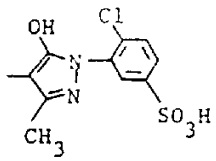
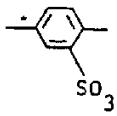
实施例序号	A	-R-	Z_x	R_1	Hal	$-W_1-$	B
42		—	Z_1	H	-	-	
43		—	同上	H	-	-	同上
44		—	同上	H	-	-	
45	D_2 		同上	H	-	-	同上
46		—	同上	H	-	-	
47		—	同上	H	-	-	
48	D_2 		Z_4	H	Cl		同上
49		—	同上	H	Cl	$-NHCH_2CH_2CH_2NH-$	
50	D_2 		Z_1	H	-	-	同上

表 1 ／续

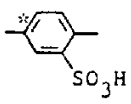
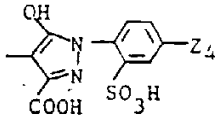
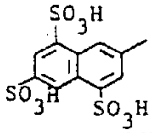
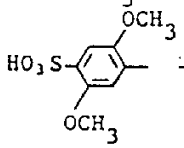
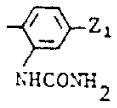
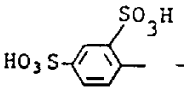
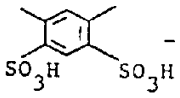
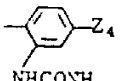
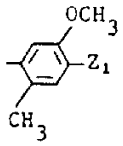
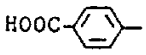
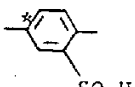
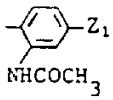
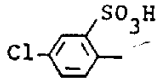
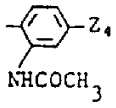
实施例序号	A	-R-	Z_x	R_1	Hal	$-W_1-$	B
51	D_1		-	H	Cl	$-NHCH_2CHCH_2NH-$ (OH)	
52		—	-	CH_3	Cl	同上	同上
53		—	-	H	-	-	
54		—	-	H	-	-	同上
55	D_1		-	H	Cl	$-NHCH_2CHNH-$ (CH_3)	
56	同上	同上	-	H	F	同上	同上
57		—	-	CH_3	-	-	
58		—	-	H	-	-	同上
59	D_1		-	H	-	-	同上
60	同上	同上	-	CH_3	-	-	
61		—	-	H	Cl	$-NHCH_2CHNH-$ (CH_3)	

表 1 ／续

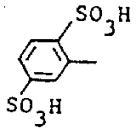
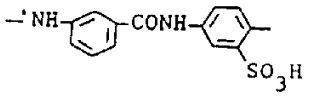
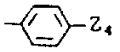
实施例序号	A	-R-	Z_x	R_1	Hal	$-W_1-$	B
62		-	-	H	Cl		
63	同上	-	-	H	Cl	$-NHCH_2CHCH_2NH-$ (OH)	同上
64	同上	-	-	H	F	同上	同上

表 2 / 实施例 65-101

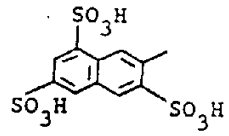
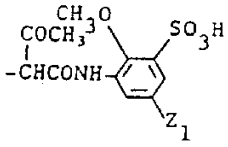
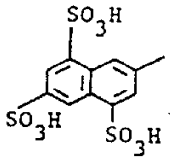
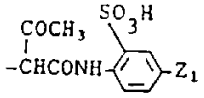
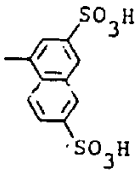
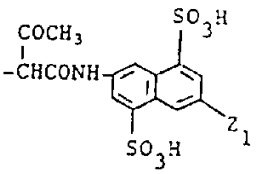
实施例序号	A	也可带 Rx	R_5	R_6	R_1	Hal	$-W_1-$	B
65	D_3		H	$-NHCONH_2$	H	-	-	
66	D_3		H	同上	H	-	-	
67	同上	同上	H	$-NHCOCH_3$	CH_3	-	-	同上
68	同上		OCH_3	CH_3	H	-	-	

表 2 ／续

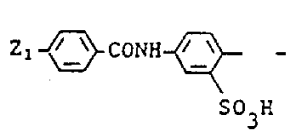
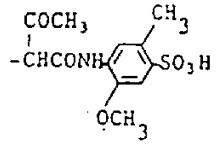
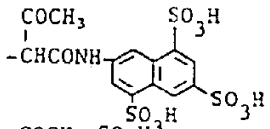
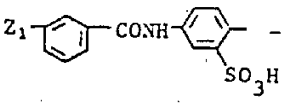
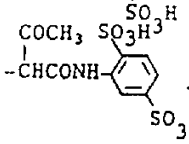
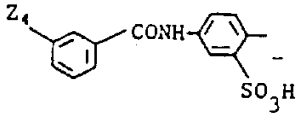
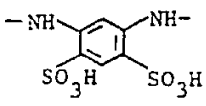
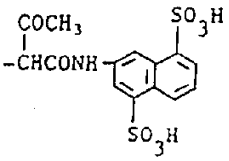
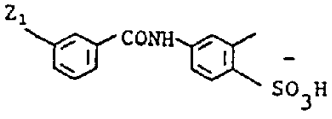
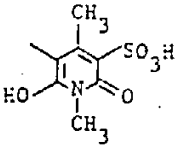
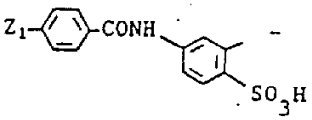
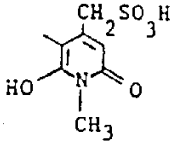
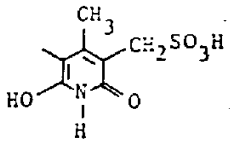
实施例序号	A	也可带 R_x	R_5	R_6	R_1	Hal	$-W_1-$	B
69		-	-	H	-	-		
70	同上	-	-	H	-	-		
71		-	-	H	-	-		
72		-	-	H	Cl			
73	同上	-	-	H	Cl	$-NHCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}HNH-$		同上
74	同上	-	-	H	F	同上		同上
75		-	-	H	-	-		
76		-	-	H	-	-		
77	同上	-	-	H	-	-		

表 2 ／续

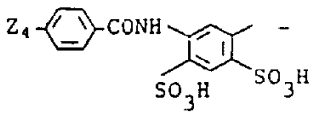
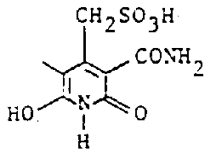
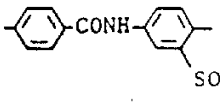
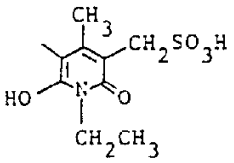
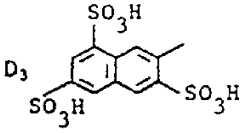
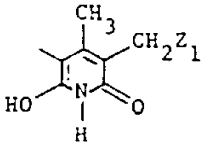
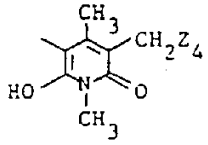
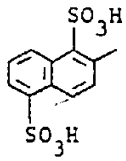
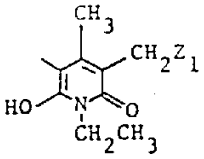
实施例序号	A	也可带 R_x	R_5	R_6	R_1	Hal	$-W_1-$	B
78			-	-	H	Cl	$-NHCH_2CHNH-$ (CH3)	
79			-	-	H	Cl	$-NHCH_2CH_2CH_2N-$ (CH3)	
80	同上		-	-	H	Cl	$-NHCH_2CHCH_2NH-$ (OH)	同上
81	同上		-	-	CH_3	Cl	同上	同上
82	同上		-	-	H	F	同上	同上
83			H	H	H	-	-	
84	同上	同上	H	$-NHCOCH_3$	H	Cl	$-NHCH_2CH_2NH-$	
85	同上	同上	OCH_3	H	H	Cl	$-NHCH_2CHNH-$ (CH3)	同上
86	同上	同上	同上	CH_3	H	F	同上	同上
87	同上 		H	$-NHCONH_2$	H	-	-	

表 2 ／续

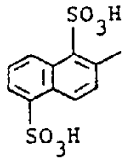
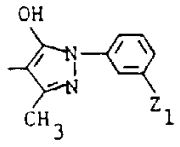
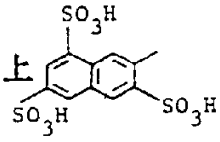
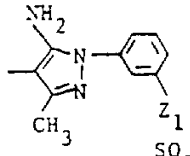
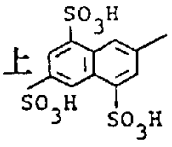
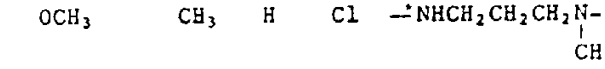
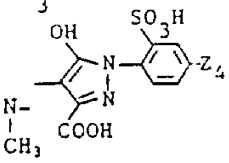
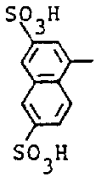
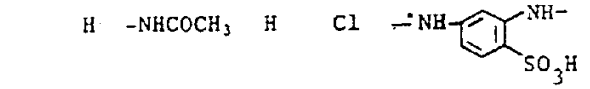
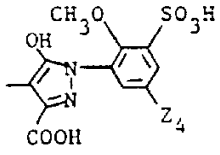
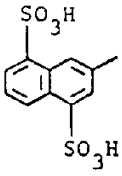
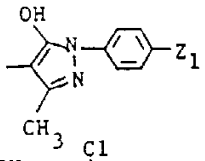
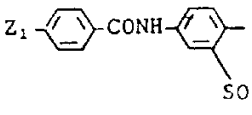
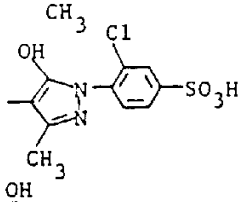
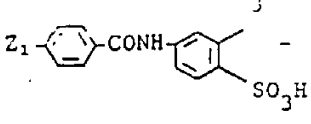
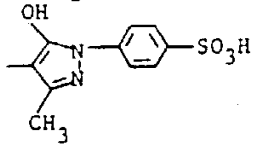
实施例序号	A	也可带 R_x	R_5	R_6	R_1	Hal	$-W_1-$	B
88	D_3		H	CH_3	H	-	-	
89	同上		H	H	CH_3	-	-	
90	同上		OCH_3	CH_3	H	Cl		
91	同上	同上	同上	同上	H	F		同上
92	同上		H	$-NHCOCH_3$	H	Cl		
93	同上		H	$-NHCONH_2$	H	-	-	
94		-	-	H	-	-		
95		-	-	H	-	-		

表 2 ／续

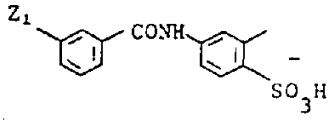
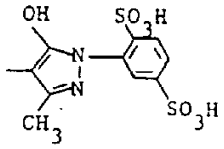
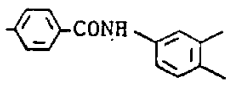
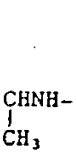
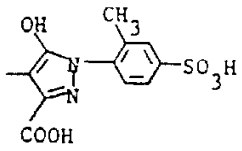
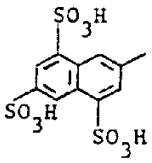
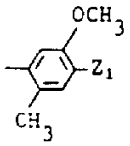
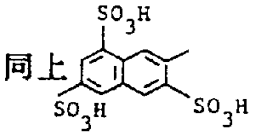
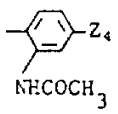
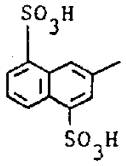
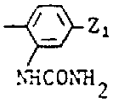
实施例序号	A	也可带 R_x	R_5	R_6	R_1	Hal	$-W_1-$	B
96		-	-	H	-	-		
97	Z_4 	-	-	H	Cl	$-NHCH_2CHNH-$ 		
98	D_3 	H	H	H	-	-		
99	同上 	H	$-NHCOCH_3$	H	Cl	$-NHCH_2CH_2CH_2NH-$		
100	同上	同上	H	同上	H	F	同上	同上
101	同上 	CH_3	CH_3	H	-	-		

表 3 ／实施例 1 0 2 － 1 2 4

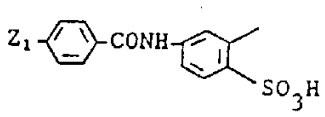
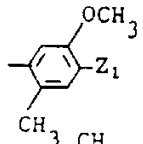
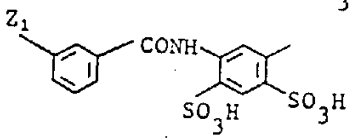
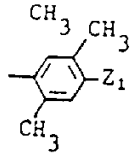
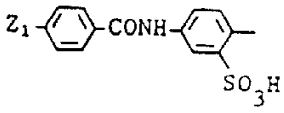
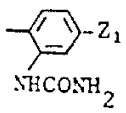
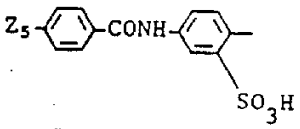
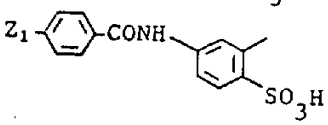
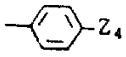
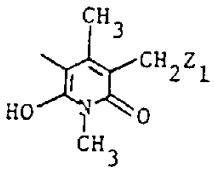
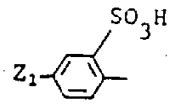
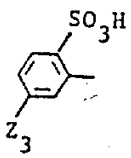
实施例序号	A	R_1	Hal	$-W_1-$	B
102		H	-	-	
103		H	-	-	
104		H	-	-	
105		H	Cl		同上
106		H	Cl	同上	
107	同上	H	F	同上	同上
108	同上	H	-	-	
109		H	-	-	同上
110		H	-	-	同上

表 3 ／续

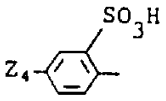
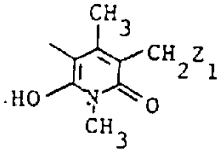
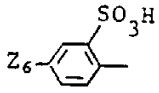
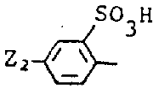
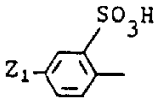
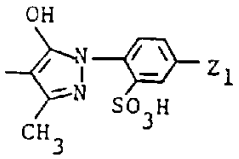
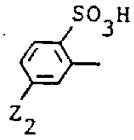
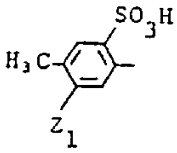
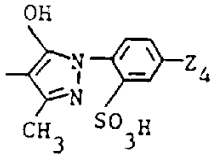
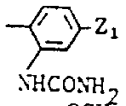
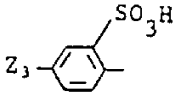
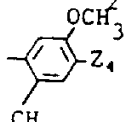
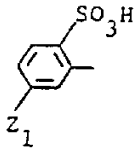
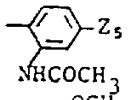
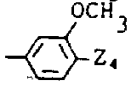
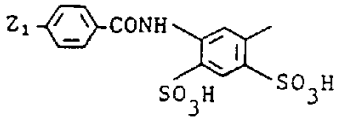
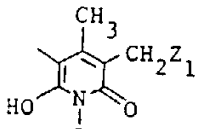
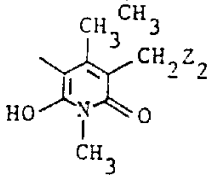
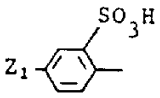
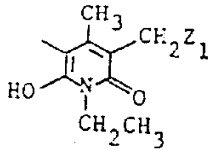
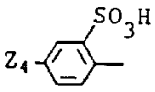
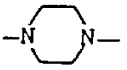
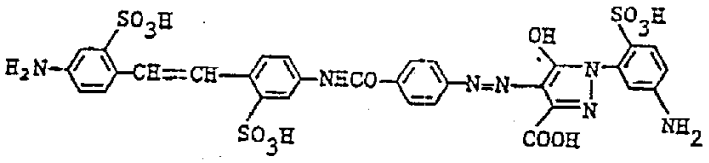
实施例序号	A	R_1	Hal	$-W_1-$	B
111		H	Cl	$-NHCH_2CHCH_2NH-$ (OH)	
112		H	Cl	同上	同上
113		H	-	-	同上
114		H	-	-	
115		H	-	-	同上
116		H	Cl	$-NHCH_2CHNH-$ (CH_3)	
117	同上	H	-	-	
118		H	Cl	$-NHCH_2CH_2CH_2NH-$	
119		H	Cl	同上	
120	同上	H	F	$-NHCH_2CHCH_2NH-$ (OH)	

表 3 ／续

实施例序号	A	R_1	Hal	$-W_1-$	B
121		H	-	-	
122	同上	H	-	-	
123		H	-	-	
124		H	Cl		同上

实施例 1 2 5

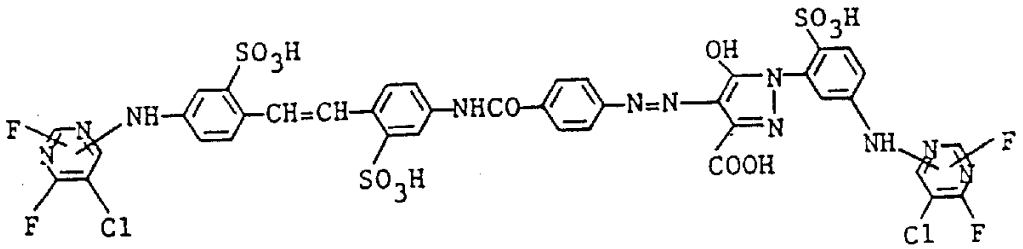
将 1 6 0 份按照通常的方法所制备的如下通式的二氨基偶氮化合物溶解于 2 0 0 0 份水中。



(1a)

在 2 5 － 3 0 ℃下，将 3 7 ． 1 份的 2 ， 4 ， 6 －三氟代－ 5 －氯代嘧啶滴加到该溶液中。在滴加时，反应混合物的 P H 值，通过连续加入 1 5 %的碳酸钠溶液使其保持在 5 ． 0 至 6 ． 0 。缩合反应完成之

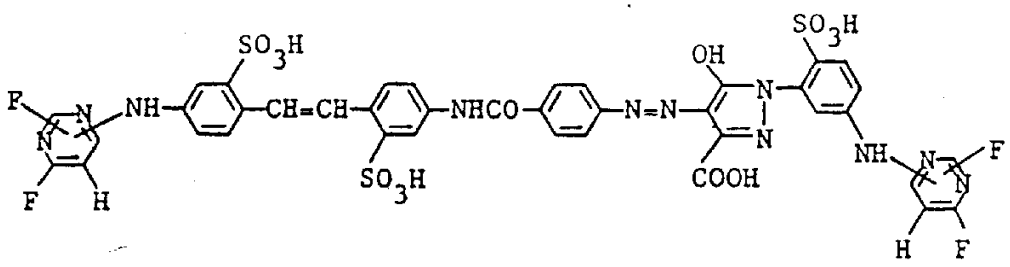
后，将所得到的染料用氯化钠沉淀出来，过滤，并在５０℃下在真空下干燥，该染料相应于下列分子式（用游离酸形式表示）。



它所染的纤维材料特别是棉呈黄色。这些染色显示出高的牢度性质。

实施例１２６

将１６０份在实施例１２５中所描述的分子式为（Ｉａ）的二氨基偶氮化合物溶解在２０００份水中。向该溶液滴加２９．５份２，４，６－三氟代嘧啶，并且在４０－４５℃下进行搅拌，直到不可检测出任何游离的氨基为止。同时，在反应时释放出的酸，通过连续地加入１５％的碳酸钠溶液而使其缓冲到ＰＨ值为６－７。将得到的相应于下列分子式的染料（以游离酸形式示出），用氯化钠沉



淀出来，过滤，在５０℃在真空下干燥。用该染料在棉上获得黄的染

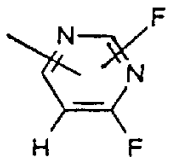
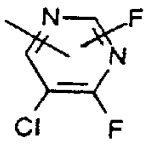
色和印染，它显示出良好的通用牢度性质，并且能够抗氧化的影响。

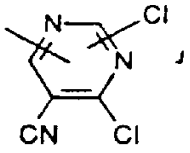
实施例127－219

用与实施例125和126所描述的相似的方法，用适当的原料化合物，可以制备列下下列表4和表5中的分子式I的其他化合物，这些化合物相应于下列的通式（T_4）和（T_5），每一通式列出在相应的表的上部，而在表中对各符号作了定义。

在表4中，X栏下，带标记的碳原子键合到通式（T4）的Z－NH－基上，而在表5中，在X栏下，带标记的碳原子键合到通式（T5）的偶氮基上。

另外，在表4和表5中，使用了下列的符号：

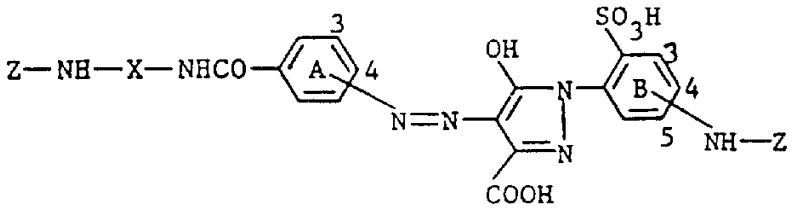
Z_1'  ； Z_2'  和

Z_3' 

用实施例127至219的染料，在棉上和黄染色，后者显示出良好耐光性和耐湿牢度性。

表4／实施例127－183

通式（T4）的化合物



(T4)

表 4

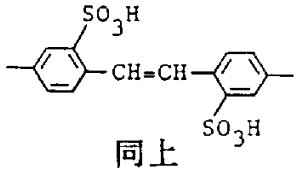
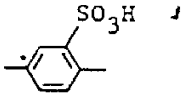
实施例序号	X	-N=N- 在环 A 中的位置	-NH- 在环 B 中的位置	Z
127		4	4	Z_1'
128	同上	4	4	Z_2'
129	同上	4	4	Z_3'
130	同上	4	5	Z_3'
131	同上	3	4	Z_1'
132	同上	3	4	Z_2'
133	同上	3	4	Z_3'
134	同上	3	5	Z_2'
135	同上	3	5	Z_1'
136		4	4	Z_1'
137	同上	4	4	Z_2'
138	同上	4	4	Z_3'
139	同上	3	4	Z_1'
140	同上	3	4	Z_2'
141	同上	3	5	Z_1'
142	同上	3	5	Z_2'
143	同上	4	5	Z_1'
144	同上	4	5	Z_2'

表 4 ／续

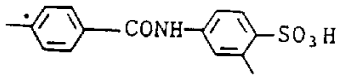
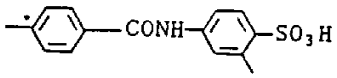
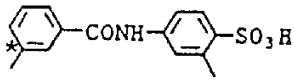
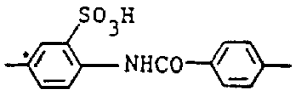
实施例序号	X	-N=N- 在环 A 中的位置	-NH- 在环 B 中的位置	Z
145		4	5	Z_1'
146	同上	4	5	Z_2'
147	同上	4	4	Z_1'
148	同上	4	4	Z_2'
149	同上	4	4	Z_3'
150	同上	3	4	Z_1'
151	同上	3	4	Z_2'
152		3	5	Z_1'
153	同上	3	5	Z_2'
154	同上	3	5	Z_3'
155		3	5	Z_1'
156	同上	3	5	Z_2'
157	同上	4	5	Z_1'
158	同上	4	4	Z_1'
159	同上	3	4	Z_1'
160		4	4	Z_1'
161	同上	4	5	Z_1'
162	同上	3	4	Z_1'
163	同上	3	4	Z_2'
164	同上	3	5	Z_1'

表 4 ／续

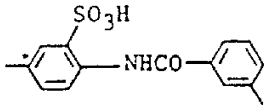
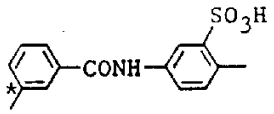
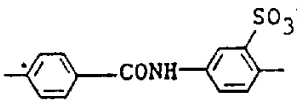
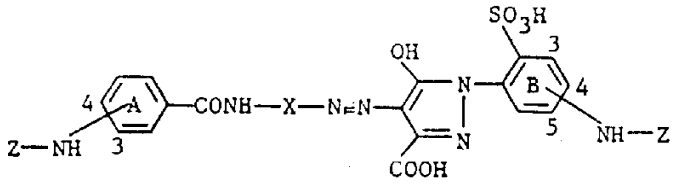
实施例序号	X	-N=N- 在环 A 中的位置	-NH- 在环 B 中的位置	Z
165		3	5	Z_1'
166	同上	3	5	Z_3'
167	同上	3	4	Z_1'
168	同上	4	4	Z_1'
169	同上	4	4	Z_2'
170	同上	4	5	Z_1'
171		4	5	Z_1'
172	同上	4	5	Z_2'
173	同上	4	4	Z_2'
174	同上	3	4	Z_1'
175	同上	3	4	Z_2'
176	同上	3	5	Z_1'
177	同上	3	5	Z_2'
178		3	5	Z_1'
179	同上	3	5	Z_2'
180	同上	3	4	Z_1'
181	同上	4	4	Z_1'
182	同上	4	4	Z_3'
183	同上	4	5	Z_1'

表 5 ／实施例 1 8 4 － 2 1 9

分子式（ T 5 ）的化合物



(T5)

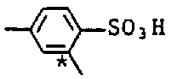
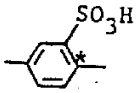
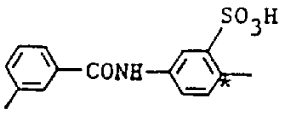
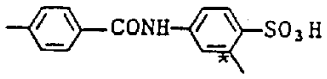
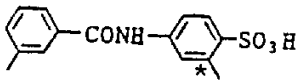
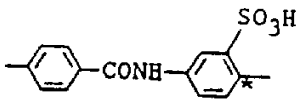
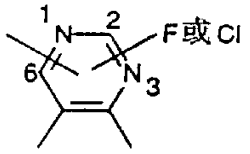
实施例序号	X	-NH- 在环 A 中的位置	-NH- 在环 B 中的位置	Z
184		4	4	Z_1'
185	同上	4	4	Z_2'
186	同上	4	4	Z_3'
187	同上	4	5	Z_3'
188	同上	3	4	Z_1'
189	同上	3	4	Z_2'
190		4	4	Z_1'
191	同上	3	4	Z_2'
192	同上	3	5	Z_1'
193		3	5	Z_1'
194	同上	3	5	Z_2'
195	同上	3	4	Z_1'
196	同上	4	5	Z_1'
197	同上	4	4	Z_1'
198	同上	4	4	Z_2'
199	同上	4	4	Z_3'

表 5 ／续

实施例序号	X	-NH- 在环 A 中的位置	-NH- 在环 B 中的位置	Z
200		4	5	Z_1'
201	同上	4	5	Z_2'
202	同上	4	4	Z_1'
203	同上	4	4	Z_2'
204	同上	4	4	Z_3'
205	同上	3	4	Z_1'
206	同上	3	4	Z_2'
207	同上	3	5	Z_1'
208	同上	3	5	Z_2'
209	同上	3	5	Z_3'
210		3	5	Z_1'
211	同上	3	5	Z_2'
212	同上	4	5	Z_1'
213	同上	4	4	Z_1'
214	同上	3	4	Z_1'
215		4	4	Z_1'
216	同上	4	5	Z_1'
217	同上	3	4	Z_1'
218	同上	3	4	Z_2'
219	同上	3	5	Z_1'

利用在实施例1，125或126所描述的制备方法，以它们的盐的形式得到实施例1－219的化合物。通过改变反应或分离条件，或者通过使用已知的方法，可以以游离酸形式，或者以其他盐的形式，或者含有一种或多种上述提到的阳离子的混合盐形式，生成这些化合物。

正如在前面描述中已提到的，所列举染料（及相应的游离酸和其他盐的形式）含有涉及下列基的二种异构化合物



；

一种化合物是其中的在嘧啶环上的浮动氟或氯取代基在2－位上，而相应的化合物是在6－位上。

所得的异构染料的混合物可用于通常的染印法中；为了使用而将单异构体分离出来通常是不必要的。

在下列实施例中，说明了本发明的化合物的应用。

应用实施例A

将0．3份实施例1或125的染料溶解在100份软化水中，并加入8份元明粉（煅烧过的）。将染源浴加热到50℃，然后加入10份棉织物（漂白过的）。在50℃下经过30分钟之后，将0.4份碳酸钠（煅烧过的）加入到该浴中。在加入碳酸钠时，温度保持在50℃。随后，将染浴加热至60℃，在60℃下再进行染色1小时。

然后，将已染色的纤维用流动的冷水漂洗3分钟，随后，用流动的热水再漂洗3分钟。在500份软化水中，在0.25份马赛皂存在下，在煮沸下，对染色物进行15分钟洗涤。该染色物在70℃下在箱式干燥机中干燥。得到绿黄（黄）色的棉染色物，它显示出良好的牢度性质，特别是高的耐光和耐湿牢度，它对氧化作用的影响是稳定的。

应用实施例B

向含有溶在100份软化水中的5份元明粉（煅烧过的）的染浴中，加入10份棉纤维（漂白过的）。将该染浴在10分钟内加热至50℃，并加入0.5份实施例1或实施例125的染料。在50℃下，经过另外的30分钟之后，加入1份碳酸钠（煅烧过的）。然后将该染浴加热到60℃，在60℃下继续再进行染色45分钟。

将已染的织物先用流动的冷水然后用流动的热水进行漂洗，并按照在应用实施例A中所给出的方法在煮沸下进行洗涤。漂洗和干燥之后，得到绿黄色（黄色）的棉染色物，它具有如与应用实施例A所指出的相同的良好牢度性质。

相似地，按照应用实施例A或B所说明的方法，可以将实施例2－124和126－219的染料，或将所列举的染料混合物用于对棉进行染色。由此得到的棉染色物是绿黄色到金黄色，并显示出良好的牢度性质。

应用实施例C

将一种由下列组分组成的印染浆，用通常的印染方法用于棉纤维上，

40份	实施例1或实施例125的染料
100份	尿素
350份	水
500份	4%的藻酸钠增稠剂，和
10份	碳酸氢钠
总量为 1000份50	

将已印染的纤维干燥，并在102－104℃下在蒸汽中固定4－8分钟。先用冷水、然后用热水进行漂洗，在煮沸下洗涤（根据应用实施例A所说明的方法）并干燥，得到一种绿黄色（黄色）的印染物，它具有良好的通用的牢度性质。

相似地，按照应用实施例C所给出的方法，可以将实施例2至124和126至219的染料，或所列举的染料混合物，用于对棉进行印染。所得到的所有印染物是绿黄色到金黄色，并显示出良好的牢度性质。