



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93114956.8

[51]Int.Cl⁵

C09B 62/00

[43]公开日 1994年8月3日

[22]申请日 93.11.26

[30]优先权

[32]92.11.27[33]GB[31]9224909.3

[32]93.6.14 [33]GB[31]9312205.9

[71]申请人 曾尼卡有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 A·H·M·联弗鲁

A·P·肖罗斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 魏金玺

D06P 1/38

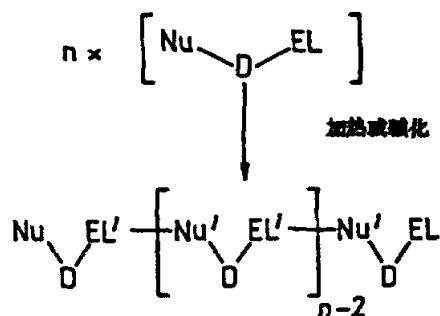
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 染料及其制备方法和用途

[57]摘要

一种包括如下步骤的基质尤其纺织品的染色工艺:
 (a) 给该基质施用一种包括含水溶剂和水溶性染料的混合物, 该染料包括含有亲核基团和亲电基团的分子; 和 (b) 加热或碱化或加热与碱化该染料, 从而使该染料的分子结合在一起。也要求得到专利权保护的有染料、聚合物和低聚物。



权利要求书

1. 一种包括下列步骤的基质染色工艺：

(a) 给该基质施用一种含有含水溶剂和水溶性染料的混合物，该染料包含含有亲核基团和亲电基团的分子；和

(b) 加热或碱化或加热与碱化该染料，从而使该染料的分子结合在一起。

2. 按照权利要求1的工艺，其中所述加热或碱化或加热与碱化使该染料的分子通过在该染料一个分子的亲核基团与另一个分子的亲电基团之间形成一个共价键而结合在一起。

3. 按照权利要求2的工艺，其中所述加热或碱化或加热与碱化形成一种水溶性更低且对基质的亲合力更高的染料。

4. 按照权利要求1~3中任何一项的工艺，其中，在步骤(b)中有至少10%的分子结合在一起。

5. 按照前述权利要求中任何一项的工艺，其中，基质是纺织品材料。

6. 按照前述权利要求中任何一项的工艺，其中，这些分子中存在的任何一个磺酸基都能通过步骤(b)去掉。

7. 按照前述权利要求中任何一项的工艺，其中，该混合物包含该染料的水溶液，且该混合物是通过把该基质浸没于含有所述混合物的容器中而施用于该基质上的。

8. 按照前述权利要求中任何一项的工艺，其中该染料的水溶性为至少1%。

9. 按照前述权利要求中任何一项的工艺，其中通过步骤(b)

结合在一起的分子不含有磺酸基基团。

1 0 按照前述权利要求中任何一项的工艺，其中通过步骤 (b) 结合在一起的分子的水溶性小于原来水溶性染料的水溶性的 1 0 %。

1 1 . 按照权利要求 7 的工艺，其中所述加热是从范围为 1 0 ~ 5 0 °C 的第一温度到比第一温度高 1 5 ~ 1 3 0 °C 的第二温度，且所述碱化是从范围为 4 ~ 8 的第一 p H 到比第一 p H 高 0 . 5 ~ 7 p H 单位的第二 p H。

1 2 . 按照前述权利要求中任何一项的工艺，其中该亲核基团包括 - S H 或 = S 基团。

1 3 . 按照权利要求 1 2 的工艺，其中 - S H 或 = S 基团连接到一个杂环上。

1 4 按照前述权利要求中任何一项的工艺，其中亲核基团包括一种硫脲。

1 5 . 按照前述权利要求中任何一项的工艺，其中亲电基团是一种活化链烯或一种能发生消除与加成反应的基团。

1 6 . 按照权利要求 1 或权利要求 2 的工艺，其中亲核基团包括 - S H 或 = S 基团，亲电基团包括化学式 $-Z^1 - CR^7 = CR^8 R^9$, $-CR^7 = CR^9 - Z^2$, $-CZ^2 = CR^7 R^9$, $-NR^5 - Z^1 - CR^7 CR^8 = R^9$, $-Z^1 - NR^5 - (CR^{11}R^{11})_m - X^2$, $-NR^5 - Z^1 - (CR^{11}R^{11})_m - X^2$ 或 $-Z^1 - (CHR^{11})_m - X^2$ 的基团，其中 Z^1 和 Z^2 是吸电子基团； R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地是 H、 C_{1-4} 烷基或卤素； R^5 是 H 或有任选取代的烷基、芳基或杂芳基；每个 R^{11} 独立地是卤素、 $-NH_2$ 、羧基或一个在以上对 R^5 所描述的基团； X^2 是一个不稳定基团；且 m 是 2、3 或 4。

1 7 . 按照权利要求 1 6 的工艺, 其中亲电基团包括化学式 $-Z^1 -NR^5 (CR^{11}R^{11})_m -X^2$ 或 $-NR^5 -Z^1 -(CR^{11}R^{11})_m -X^2$ 的基团, 且加热达到范围为 $90^{\circ}C \sim 230^{\circ}C$ 的一个温度。

1 8 . 按照前述权利要求中任何一项的工艺, 其中该混合物基本上不含有机自由基引发剂。

1 9 . 按照权利要求 1 ~ 1 5 中任何一项的工艺, 该工艺均无 H_2S 气味。

2 0 . 利用一种包含含有亲核基团和亲电基团的分子的水溶性染料形成一种低聚物或聚合物, 其中当该染料被加热和/或被碱化时这些分子就通过在一个分子的亲核基团和另一个分子的亲电基团之间形成一个共价键而结合在一起。

2 1 . 一种包含含有亲核基团和亲电基团的分子的水溶性染料, 其特征在于 (i) 在该染料被加热和/或被碱化时这些分子能通过在一个分子的亲核基团和另一个分子的亲电基团之间形成一个共价键而结合在一起; (i i) 当这些分子含有一个三苯二噁嗪生色团时亲核基团包括一个 $-SH$ 或 $=S$ 基团; 和 (i i i) 该染料呈固体形式。

2 2 . 一种包含含有亲核基团和亲电基团的分子的水溶性染料, 其特征在于 (i) 在该染料被加热和/或被碱化时这些分子能通过在一个分子的亲核基团和另一个分子的亲电基团之间形成一个共价键而结合在一起; (i i) 亲核基团包括一个 $-SH$ 或 $=S$ 基团; 和 (i i i) 该染料中的任何磺酸基基团都可通过使该染料加热或碱化而脱除。

2 3 . 按照权利要求 2 1 或 2 2 的染料, 其中亲核基团包括一种硫脲。

2 4 . 按照权利要求 1 9 或 2 0 的染料, 其中 $-SH$ 或 $=S$ 基团

连接到一个杂环上。

2 5 . 按照权利要求 2 1 ~ 2 4 中任何一项的染料, 其中亲核基团的数目与亲电基团的数目不同。

2 6 . 按照权利要求 2 1 ~ 2 5 中任何一项的染料, 其中当使该染料碱化时基本上所有分子都结合在一起。

2 7 . 一种包含含有亲核基团和亲电基团的分子的水溶性染料, 其中:

(i) 亲核基团选自 $-SH$, $=S$ 和 $-S^-$;

(i i) 亲电基团是一种活化链烯或一个能发生消除反应的基团;
和

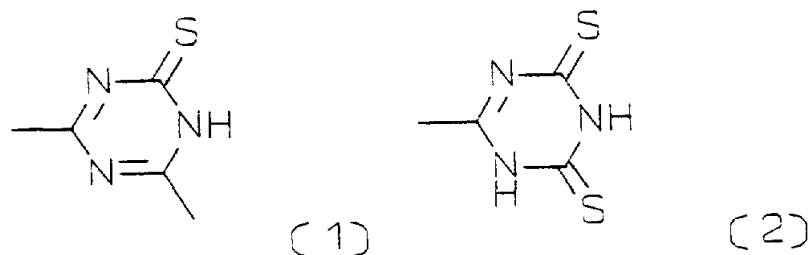
(i i i) 该染料中任何一个磺酸基基团都可通过使该染料加热或碱化而脱除。

2 8 . 按照权利要求 2 7 的染料, 其中亲电基团包括化学式 $-Z^1 - CR^7 = CR^8 R^9$, $-CR^7 = CR^9 - Z^2$, $-CZ^2 = CR^7 R^9$, $-NR^5 - Z^1 - CR^7 = CR^8 R^9$, $-Z^1 - NR^5 - (CR^{11}R^{11})_m - X^2$, $-NR^5 - Z^1 - (CR^{11}R^{11})_m - X^2$ 或 $-Z^1 - (CHR^{11})_m - X^2$ 的基团, 其中 Z^1 和 Z^2 是吸电子基团; R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地是 H、 C_{1-4} 烷基或卤素; R^5 是 H 或有任选取代的烷基、芳基或杂芳基; 每个 R^{11} 独立地是卤素、 $-NH_2$ 、羧基或一个以上对 R^5 所述的基团; X^2 是一个不稳定基团; 且 m 是 2、3 或 4。

2 9 . 按照权利要求 2 7 或 2 8 的染料, 其中亲核基团包括一种杂环硫醇或一种杂环硫酮。

3 0 . 按照权利要求 2 7 或 2 8 的染料, 其中亲核基团包括一种硫脲。

3 1 . 按照权利要求 2 9 的染料，其中杂环硫醇或杂环硫酮具有化学式 (1) 或 (2) 的结构或其盐：



3 2 . 通过加热或碱化一种按照权利要求 2 1 ~ 3 1 中任何一项的染料而可获得的聚合物或低聚物。

3 3 . 按照权利要求 3 2 、不含有磺酸基基团的聚合物或低聚物。

3 4 . 按照权利要求 3 2 、在 2 0 ℃的水中有可忽略不计的溶解度的聚合物或低聚物。

3 5 . 化学式 $D - NHCSNH - L^1 - EL$ 的染料的制备工艺，包括使化学式 $D - NH_2$ 的染料与化学式 $S = C = N - L^1 - EL$ 的化合物反应，其中 D 包括一种生色团； L^1 是一个二价有机连接基团；而 EL 是一个亲电基团。

说明书

染料及其制备方法和用途

本发明涉及染料及其制备方法和在基质染色方面的用途。

多年来，已经有很多为纺织材料发明的不同染料和染色方法。活性染料、直接染料、瓮染料及其使用是染料技术界众所周知的。活性染料一般是水溶性的，并含有一种不稳定的或活泼的原子或基团，可与存在于纤维素中的羟基反应生成一个染料—纤维素共价键。直接染料的水溶性一般较低，并含有一个平面区，能通过物理吸收为棉花提供高亲合力。不可溶的瓮染料适用于纤维素纤维，是通过还原成其水溶性无色形式、施用到纤维上、随后氧化回到原来的水不溶形式进行的。不可溶的分散染料也是已知的，它需要昂贵的研磨和分散剂。这些分散剂在染色期间会引起发泡，因而后面必须仔细处理。含有可用自由基引起剂聚合的烯烃基团的染料也已有描述，但这些在工业上尚不成功，可能是由于技术性能差和需要自由基发生剂不方便。

本发明的染料含有亲核基团和亲电基团，使得该染料的分子在该染料的水溶液加热和／或碱化时能结合在一起。这样，染料的分子量增加，它的水溶性会降价，它对所存在的任何纺织材料的亲合力也会增加，导致染浴中染料的高水平吸净、对纺织物的良好固色和用其染色的纺织物的良好耐洗性能。

按照本发明的第一方面，提供的是一种包括含有亲核基团和亲电基团的分子的水溶性染料，其特征在于当这种染料加热或碱化时这些

分子能通过在一个分子的亲核基团和另一个分子的亲电基团之间形成一个共价键而结合在一起。

本发明的实施方案和所使用的术语通过参照附图加以说明，其中：

图 1 是一张流程图，示意地说明染料分子在加热或碱化时是如何结合在一起的；和

图 2 是一张流程图，说明几种含有特定亲核基团和亲电基团的染料分子在通过消除反应与加成反应的组合进行碱化时是如何结合在一起的。

图 3 是一种凝胶渗透色谱法（GPC）跟踪，说明一种按照本发明的染料（实例 6）在 pH 7、20 °C 时的停留时间。

图 4 是一种 GPC 跟踪，说明实施例 6 中所述的染料从 pH 7 碱化至 pH 12 所得到的一种产品的停留时间。

图 1 说明一种按照本发明的水溶性染料加热或碱化的结果。这种染料包括几种分子（其中 $n > 1$ ），各含有一个生色团 D、一个亲核基团 Nu 和亲电基团 EL，当染料加热或碱化时这些分子就通过在一个分子的亲核基团和另一个分子的亲电基团之间形成一个共价键而结合在一起，产生一种低聚或聚合的染料，其中其 Nu' 和 EL' 是结合在一起的亲核试剂和亲电试剂的残基。

图 2 说明一种按照本发明含有一个亲核的 -SH 基团和一个亲电的 $\text{HO}_3\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}-$ 基团的水溶性染料碱化或加热的结果。在碱存在下碱化或加热引起硫酸根合基团逐渐消除，给出亲电的乙烯基磺酰基团，后者与该染料其它分子的 -S- 基团形成一个共价键，给出 $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ 。在这些分子中的硫酸根合基团是唯一或主要的水增溶基团的情况下，其消除引起水溶性降低，

这有助于该染料对所存在的任何基质的亲合力和/或固色作用。

图 3 和图 4 在实例 6 中更详细地加以说明。

如同将从附图和说明中了解到的，上述分子含有至少一个亲核基团和至少一个亲电基团，它们通过在每个分子中的亲核基团与另一个分子的亲电基团之间形成共价键而结合在一起，给出一种具有更高分子量的产物。

这些水溶性染料分子含有一个生色团，能吸收从紫外到红外这一区域、较好是可见光谱区的波长的辐射，尤其是波长为 400~700 毫微米的光。较好是，这种生色团的消光系数为至少 5000，更好的是至少 10,000，尤其是 10,000~300,000，更尤其是 10,000~150,000。这种生色团较好是如以下对 D 所述的那样。

按照本发明的水溶性染料的实例是那些在 400~700 毫微米区域内有最大吸收（即 $\lambda_{\max}$ ）的染料，这种吸收出现在如下范围：400~425 毫微米，425~450 毫微米，450~475 毫微米，475~500 毫微米，500~525 毫微米，550~575 毫微米，575~600 毫微米，600~625 毫微米，625~650 毫微米，650~675 毫微米或 675~700 毫微米。在最大吸收处的较好消光系数是如以下所述。

在一个实施方案中，这些水溶性染料分子中的亲核基团和亲电基团处于该分子的不同端，因而便于这些分子以“头对尾”方式结合在一起。

亲电基团必须能在该染料加热或碱化时与亲核基团形成一个共价键，而且这将一定导致人们选择能满足这一要求的、恰当的亲核基团

和亲电基团对。因此，描述本发明时所用的“能结合”这一术语可以用“结合”来代替。技术熟练人员可以通过使含有这两种基团的染料加热或碱化并采用诸如离子喷雾质谱法、高效液相色谱法（HPLC）或用凝胶渗透色谱法（GPC）分析产品，以确定该染料的分子是否已结合在一起而给出更高分子量的产物，来确定哪些亲核基团和亲电基团对是恰当的。可以使用的具体GPC条件详见实例6。

亲核基团是任何一种在加热或碱化时能与该染料另一个分子的亲电基团形成一个共价键的基团。典型地说，亲核基团包括一种富电子基团，例如一个含有负电荷或孤电子对的基团。

含有负电荷的基团较好包括硫阴离子（即 $-S^-$ ）、氧阴离子（即 $-O^-$ ）或者氮或碳阴离子（即有负电荷的氮原子或碳原子），尤其是能特别好地起作用的 $-S^-$ ，其先决条件是含有负电荷的基团在该染料加热或碱化时能与亲电基团形成共价键。

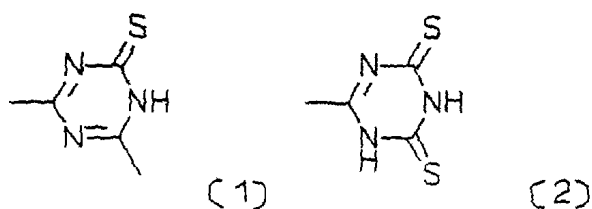
含有孤电子对的基团较好包括 $-NH-$ ， $-NH_2$ ， $-N=$ ， $-S-$ ， $-SH$ ， $=S$ ， $-PR_2$ （其中每个R独立地是烷基或烷氧基，尤其 $-C_{1-4}$ 烷基或 $-O-C_{1-4}$ 烷基）或 $-OH$ 基团或它们的组合（例如 $-NHNH_2$ ， $-NHOH$ 或 $-CO-NHOH$ ），较好是含有至少一个 $=S$ 或 $-SH$ 基团的组合（例如 $C=S$ ，硫脲， $-CS-OH$ ， $-CO-SH$ ， $-NH-CS-NH-NH_2$ ， $-NH-CO-SH$ ， $-CS-NH_2$ ， $-NH-CS-OH$ ， $-PS(-OH)_2$ 或 $-O-PS(-OH)_2$ ），其先决条件是含有孤电子对的基团在该染料加热或碱化时能与亲电基团形成共价键。

当含有孤电子对的基团包含 $-NH_2$ 基时，较好的是这个 $-NH_2$ 基直接与烷基相连。这类基团的实例包括 $-CH(CH_3)NH_2$ 、

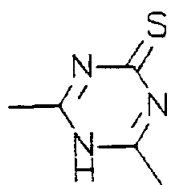
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 及其同系物。

较好的硫脲包括化学式 $-\text{NR}^1-\text{CS}-\text{NR}^2\text{R}^3$ 或者 $-\text{NR}^1-\text{CS}-\text{NR}^2-$ 的基团，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自 H 和烷基。较好的是， R^1 和 R^2 中至少一个是 H。当 R^1 、 R^2 或 R^3 是烷基时，较好是 C_{1-4} 烷基，特别是甲基。

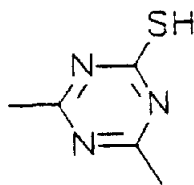
$-\text{SH}$ 或 $=\text{S}$ 基团可以连接到一个杂环上，较好是含有 1、2 或 3 个选自氮、氧和硫的原子的 5 元环或 6 元环，以下分别称之为杂环硫醇或杂环硫酮。较好的杂环硫醇或硫酮含有 1 个、2 个或更多个、较好是 3 个氮原子。如同将要了解到的，杂环中使之成为 5 元或 6 元的其余原子是碳原子。较好的杂环硫醇或硫酮带有 1 个或 2 个选自 $-\text{SH}$ 和 $=\text{S}$ 的基团。杂环硫醇和硫酮的实例包括化学式 (1) 和 (2) 的基团及其盐：



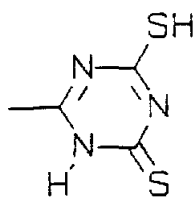
化学式 (1)、化学式 (2) 和硫脲的基团除所说明的形式外还可以互变异构体形式存在，因而这些形式也属于本发明。顺便说明一下，化学 (1) 的基团的互变异构体包括以下化学式 (1a) 和 (1b) 所表示的那些，而化学式 (2) 的基团的互变异构体则包括化学式 (2a)、(2b)、(2c) 和 (2d) 所表示的那些，以及它们的盐：



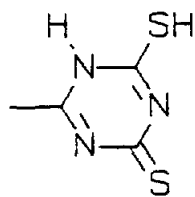
(1a)



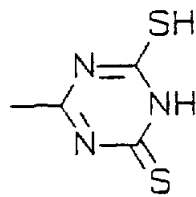
(1b)



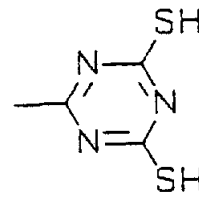
(2a)



(2b)



(2c)



(2d)

当所述分子含有三苯二噁嗪生色团时，较好的是该亲核基团含有一个 $-SH$ 或 $=S$ 基团。

亲电基团可以是任何一个在加热或碱化时能与该染料另一个分子的亲核基团形成一个共价键的基团。较好的是，所述亲电基团是一个能与上述亲核基团发生 1) 取代反应、2) 加成反应或 3) 消除与加成反应的基团。

能发生取代反应的基团较好包括一个碳原子或硫原子，其上已连接一个吸电子的可置换原子或基团，例如，在碳的情况下连接一个卤素、磺酸基、季铵或一个甲磺酸盐、甲苯磺酸盐或乙酸盐基团，在硫的情况下连接一个酰基或 $-SO_3^-$ 。

作为能发生取代反应的基团实例，可以提到的是卤化物、酸酐和杂环化合物，后者在杂环中含有至少一个或较好 2 个或 3 个氮原子，并含有一个足够不稳定的、能通过亲核基团的亲核取代脱除的取代基。

能发生取代反应的较好基团包括如下化学式的基团： $-COCH_2-X^1$ ，

$-\text{COCHR}^4\text{CH}_2-\text{X}^1$, $-\text{COCHX}^1\text{CHX}^1\text{CO}_2\text{R}^5$,
 $-\text{COCHX}^1\text{CHX}^1\text{COR}^4$, $-\text{CH}_2-\text{X}^1$ 和 $-\text{NHCOCH}_2-\text{X}^1$,
 其中:

X^1 是一个不稳定基团;

R^4 是H或一个不稳定基团;

R^5 是H或有任选取代的烷基、芳基或杂芳基; 且

X^1 较好是卤素, 尤其是氯、溴或碘。

不稳定基团是一种当染料加热或碱化时可被上述亲核基团置换的基团。

当 R^4 是一个不稳定基团时它较好是卤素, 尤其是氯。

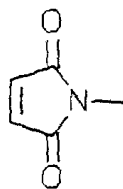
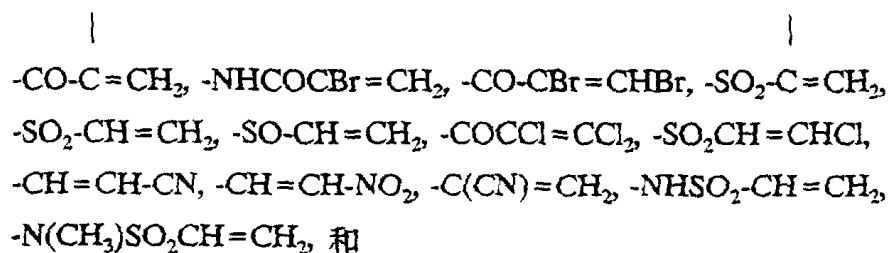
可在 R^5 上存在的任选取代基较好是如以下对 L^2 所提到的那些。
 R^5 较好是H、苯基或 C_{1-4} 烷基, 尤其是甲基或乙基。

能发生加成反应的基团较好包括环氧基、氯丙烷、吡丙烷鎓、氮杂环丁烷或环丙烷基团或, 更好的是, 活化链烯(如链烯基砜)或能与上述亲核基团发生迈克尔型加成的链炔。

较好的活化链烯是或包括化学式 $-\text{Z}^1-\text{CR}^7=\text{CR}^8\text{R}^9$,
 $-\text{CR}^7=\text{CR}^9-\text{Z}^2$ 或 $-\text{CZ}^2=\text{CR}^7\text{R}^9$ 的基团, 其中 Z^1
 和 Z^2 是吸电子基团, R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地是H、 C_{1-4} 烷
 基或卤素。 Z^1 较好是 $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, 尤其是
 $-\text{SO}_2-$, 而 Z^2 较好是 $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, 或者烷基或芳基磺酰
 基, 或者酰基。化学式 $-\text{Z}^1-\text{CR}^7=\text{CR}^8\text{R}^9$ 的活化链烯可以
 连接到化学式 $-\text{NR}^5-$ 的基团上(其中 R^5 的定义同上), 给出化
 学式 $-\text{NR}^5-\text{SO}-\text{CR}^7=\text{CR}^8\text{R}^9$ 、 $-\text{NR}^5-\text{SO}_2-\text{CR}^7=\text{CR}^8\text{R}^9$ 或
 $-\text{NR}^5-\text{CO}-\text{CR}^7=\text{CR}^8\text{R}^9$ 的基团。较好的烷基磺酰基是

$-\text{SO}_2 - (\text{C}_{1-4} \text{ 烷基})$ ，较好的芳基磺酰基是苯磺酰和甲苯磺酰。较好的酰基的化学式为 $-\text{CO} - \text{R}^5$ ，其中 R^5 的定义同上，尤其是 C_{1-4} 烷基或苯基。较好的是， R^7 和 R^8 都是 H 。

活化链烯烃的实例包括下列：



能发生消除与加成反应的较好基团是或者包括化学式 $-\text{Z}^1 - \text{NR}^5 - (\text{CR}^{11}\text{R}^{11})_m - \text{X}^2$ 或 $-\text{Z}^1 (\text{CR}^{11}\text{R}^{11})_m - \text{X}^2$ 的基团，尤其 $-\text{Z}^1 - \text{NH}-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{X}^2$ 和 $-\text{Z}^1 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{X}^2$ ，其中 X^2 是不稳定基团， Z^1 的定义同上，尤其是 $-\text{SO}_2 -$ ， R^5 的定义同上，每个 R^{11} 独立地是卤素、 $-\text{NH}_2$ 、羧基或以上对 R^5 所述的基团； m 是 2、3 或 4。较好的是， X^2 所代表的不稳定基团是 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OP}(\text{O})_3\text{H}_2$ 、或它们的盐，卤素（尤其是氯）或乙酰氧基。化学式 $-\text{Z}^1 (\text{CR}^{11}\text{R}^{11})_m - \text{X}^2$ 的基团可以连接到如以上所定义的化学式 $-\text{NR}^5 -$ 的基团上，在这种情况下 $\text{CR}^{11}\text{R}^{11}$ 基团可以用以上所定义的 CHR^{11} 基团代替。

在一个实施方案中，上述化学式 $-\text{Z}^1 - \text{NR}^5 - (\text{CR}^{11}\text{R}^{11})_m - \text{X}^2$ 、
 $-\text{NR}^5 - \text{Z}^1 (\text{CR}^{11}\text{R}^{11})_m - \text{X}^2$ 、 $-\text{Z}^1 (\text{CHR}^{11})_m - \text{X}^2$ 、

$-Z^1 - CR^7 = CR^8 R^9$ 、 $-CR^7 = CR^9 - Z^2$ 和 $-CZ^2 = CR^7 R^9$ 的基团直接连接到芳族碳原子上，例如，水溶性染料的分子中诸如苯环这样的芳环的碳原子上。

能发生消除与加成反应的基团实例包括下列：

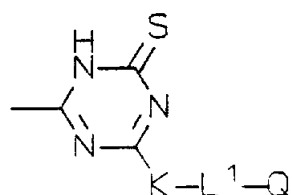
$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$,
 $-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, $-\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$,
 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H}$, $-\text{NHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{NHSO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SSO}_3\text{H}$,
 $-\text{NHSO}_2(\text{CH}_2)_4\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$
 OSO_3H , $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$,
 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Ph})-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NHCH}(\text{OSO}_3\text{H})\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$,
 $-\text{SO}_2\text{NHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NHCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$,
 $-\text{SO}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H})_3$,
 $-\text{SO}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{OSO}_3\text{H}$ 和它们的盐。

亲核、亲电、取代、加成、消除和迈克尔型加成等术语的含义对具有普通技能的有机化学家来说是清楚的，也常用于化学教科书中，例如，《高等有机化学》(Advanced Organic Chemistry)，第4版，Jerry March著，，具体页码是其742和767页。

按照本发明的染料分子较好含有1或2~6个、例如1、2或3个亲核基团和1或2~6、例如1、2或3个亲电基团。亲核基团的数目可以与亲电基团的数目相同或不同，例如，亲核基团的数目可以大于或小于亲电基团的数目。

在一个较好的实施方案中，本发明的染料分子含有至少2个亲核基团和/或至少2个亲电基团，因为这会导致改善染料对或在纺织材料上的固色和/或耐洗度，可能是由于给染料提供了交联点，从而提高了染料在纺织物上的稳固性。

在本发明的一个实施方案中，亲电基团连接到化学式（1）的基团上，给出一种兼备亲核和亲电的基团，例如化学式（3）的基团及其盐：



(3)

其中

K是—O—，—S—或—NR¹⁰；

R¹⁰是H或有任选取代的烷基；

L¹是一个二价有机连接基；且

Q是一个能发生取代或加成反应或者消除与加成反应的基团，尤其是—Z¹—CH₂CH₂—X²，其中X²和Z¹的定义同上。

兼备亲核和亲电的基团的进一步实例是化学式—NR¹⁰—CS—K—L¹—Q的基团，其中R¹⁰、K、L¹和Q的定义同上。

兼备亲核和亲电的基团除所说明的形式外还可以互变异构体形式存在，这些互变异构体也属于本发明。

当R¹⁰是任选地有取代的烷基时，它较好是C₁₋₄烷基或有一个选自羟基、卤素、硝基、磺酸基、羧基、C₁₋₄烷氧基、氨基或氰基的取代基的C₁₋₄烷基。

L¹较好是一个亚烷基、亚苯基或亚苯烷基连接基团，尤其含有2～12个、更好的是2～7个碳原子的这样一个基团。当L¹是一个亚烷基连接基团时，它较好含有2～7个碳原子和零、一或二个选

自 O、S、SO、SO₂ 和 NH 的原子或基团。当 L¹ 是一个亚苯烷基连接基团时，它较好含有 7 ~ 12 个碳原子，例如 -(CH₂)₁₋₆ 亚苯基（尤其是亚苄基）和 -(CH₂)₁₋₂ 亚萘基。然而，较好的是，L¹ 是 -(C₂₋₄ 亚烷基) - O - (C₂₋₄ 亚烷基) -，C₂₋₆ 亚烷基或亚苯基，尤其是 C₂₋₄ 亚烷基，1, 4 - 亚苯基或 1, 3 - 亚苯基。

较好的是，当分子通过共价键连接在一起时，其产品具有较低的水溶性，较好的是低于原来染料水溶性的 80%，尤其低于 50%，更好的是低于 25%，特别好的是低于 10%。在一个特别好的实施方案中，2 个或多个水溶性分子结合在一起导致一种具有低于 5%、更好的是低于 1%、尤其是可忽略不计的水中溶解度（在 20℃）的产物，其中所有百分率均以重量计。

这些分子结合在一起给出一种具有比原来染料更低溶解度的产品，可以通过在该染料中存在暂时增溶基团来实现，这就是说，这些能提高该染料在水的溶解度的基团可通过使染料加热或碱化而转变成一种不提高该染料在水中的溶解度的基团。较好的是，该染料中至少 50%、更好的是至少 75%、尤其是所有增溶基团如羧基和 / 或磺酸基是暂时增溶基团，因为这些暂时增溶基团被脱除时发生的水溶性降低会大大提高染浴中染料的吸净作用，导致高的色泽深度和高耐洗性。

这类暂时增溶基团的较好实例是 β - 硫酸根合乙基磺酰，β - 硫代硫酸根合乙基磺酰和 β - 磷酸根合乙基磺酰，它们也可以充当亲电基团。碱化和 / 或加热引起消除一个增溶基团，例如一个无机增溶基团如一个磺酸基（呈硫酸盐形式）、硫酸氢钠、硫代硫酸盐或磷酸盐，给出一种有较少增溶基团的染料。这样，染料的溶解度可大大降低，

从而大大提高染料对所存在的任何一种基质的亲合力和／或固色作用。

本发明的染料的水溶性较好的为至少 1 %、更好的是至少 2 %、尤其是至少 4 %、特别是至少 8 %。较好的染料的水溶性可高达 10 %、更好的是可高达 50 %、尤其好的是可高达 100 %。所有百分率都是按染料重量相对于水的重量(20℃)计算的。

当这些分子在对染料加热时能结合在一起时，较好的是，这种加热是从第一温度至比第一温度高至少 20℃的第二温度，更好的是高至少 30℃，尤其是高至少 40℃，任选地比第一温度高可多达 200℃或 300℃。第一温度较好是在 0℃～40℃，更好的是在 5℃～40℃，尤其是在 10℃～30℃。这种染料可用任何方式加热，例如，可用电手段如加热罩、红外、微波或超声，也可利用蒸汽。

以上所指的第一温度和第二温度的实例如下：

第一温度范围	第二温度范围
10℃—30℃	45℃—170℃
10℃—30℃	50℃—160℃
10℃—30℃	50℃—130℃
10℃—30℃	45℃—110℃
10℃—30℃	60℃—110℃

当以上所述分子在使该染料碱化时能结合在一起时，较好的是，这种碱化是从第一 pH 至一个比第一 pH 高至少 0.5 pH 单位的第二 pH，更好的是高至少 1 pH 单位，尤其是高至少 2 pH 单位，再

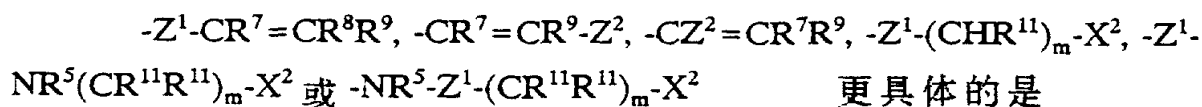
好的是高至少 3 p H 单位，任选地是比第一 p H 高可多达 7 p H 单位。第一 p H 较好在 p H 0 ~ p H 8 . 5、更好的是 p H 2 ~ p H 8，尤其是 p H 4 ~ p H 8、再好的是 p H 6 ~ p H 8，尤其好的大约 p H 7。

以上所指的第一 p H 和第二 p H 的实例如下：

第一 p H	第二 p H 范围
6 ~ 8	8 ~ 1 5
6 ~ 8	8 ~ 1 3
6 ~ 8	8 ~ 1 1
7	8 ~ 1 5
7	8 ~ 1 3
7	8 ~ 1 1

这种染料的碱化较好采用碱土金属或碱金属 碱或盐，更好的是碱金属的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐，尤其是钠或钾的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐或它们的混合物。

在染料加热或碱化时能通过在其两者之间形成共价键而结合在一起的、较好的一对亲核基团和亲电基团，分别是 (a) 含有 -- S H 和 = S 的上述基团及其盐，尤其是硫脲、杂环硫醇、硫醇盐和硫酮；和 (b) 上述活化的链烯烃和能发生消除与加成反应的基团，尤其是如下化学式的基因：如以上所定义的



$-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H}$,
 $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$,
 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 和它们的盐。

按照本发明的第二个方面，提供的是一种包括含有亲核基团和亲电基团的分子的水溶性染料，其中：

(i) 亲核基团选自 $-\text{SH}$ 、 $=\text{S}$ 和 $-\text{S}^-$ ；

(i i) 亲电基团是一种活化链烯或一种能发生消除反应的基团；
和

(i i i) 这种染料较好有至少 2 个亲核基团和 / 或亲电基团。

在本发明第二方面的染料中，较好的 $-\text{SH}$ 、 $=\text{S}$ 和 S^- 基团是以上提到的硫脲、杂环硫醇和杂环硫酮及它们的盐。较好的活化链烯和能发生消除反应的基团是如以上所提到的。当有至少 2 个亲核或亲电基团时，较好是有 2 ~ 6 个、更好的是 2 或 3 个这样的基团。

在本发明第二方面的染料中，较好是在该染料加热或碱化时这些分子能通过在一个分子的亲核基团和另一个分子的亲电基团之间形成共价键而结合在一起。

在按照本发明第一方面和第二方面的较好染料中，水溶性染料中任何（即所有）磺酸基团都可通过使该染料加热或碱化脱除，尤其是通过如此前所述的从第一温度加热到第二温度或从第一 pH 碱化至第二 pH。这样，磺酸基的脱除有利于在该染料的水溶液加热或碱化时该染料从水中转移到基质例如纺织材料上，而且染色后的基质有高的耐洗性。

按照本发明的较好染料包括在没有自由基时也能结合在一起的分子。按照本发明的水溶性染料可以含有常用于染料中的稀释剂，例如该染料制备时剩余的盐或除尘剂，这种染料也可以与其它染料混合。这种染料也可以含有一种有如以前定义的亲核基团和亲电基团的无色化合物，然而，这并不是较好的。

在本发明的第一个方面中，较好的是，当该染料加热或碱化时，至少 10 %、更好的是至少 40 %、特别是至少 60 %、更特别的是至少 80 %、尤其好的是基本上所有染料分子都能通过在亲核基团和亲电基团之间形成共价键而结合在一起。

这种水溶性染料可含有或不含有其它染料分子，例如，有一个亲电基团但没有亲核基团的染料，有一个亲核基团但没有亲电基团的染料，以及缺乏亲电基团和亲核基团的染料。较好的是，上述其它染料当存在时构成该水溶性染料（%（重量））的 40 % 以下，更好的是 20 % 以下，尤其是 10 % 以下，最好是 2 % 以下。

按照本发明的一种较好水溶性染料包括化学式（4）的分子：



式中：

每个 Nu 都独立地是一个如前面所述的亲核基团；

D 包括一个生色团；

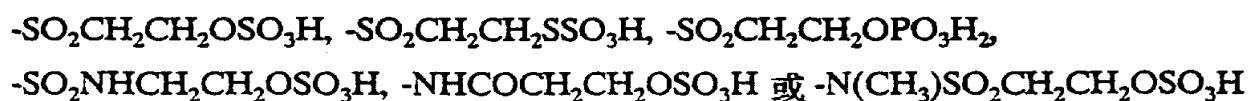
q 和 r 各自独立地是一个大于或等于 1 的正整数；且

每个 E L 都独立地是一此如此前所述的亲电基团，其特征在于，化学式 (4) 的分子在该染料加热或碱化时能通过在一个分子中的基团 N u 与另一个分子中的基团 E L 之间形成一个共价键而结合在一起。

q 和 r 相同或不同，且较好各自独立地是 1、2、3、4 或 5，更好的是 1 或 2。实例包括这样的染料，其中 q 是 1 且 r 是 1；q 是 1 且 r 是 2；q 是 2 且 r 是 1；q 是 2 且 r 是 2；q 是 3 且 r 是 1；q 是 3 且 r 是 2；q 是 3 且 r 是 3；q 是 2 且 r 是 3；和 q 是 1 且 r 是 3。

N u 所代表的亲核基团可以是上述亲核基团中的任何一种，其先决条件是在染料加热或碱化时它能与该染料另一个分子的亲电基团形成一个共价键。较好的是，每个 N u 独立地包括一个 - S H 或 = S 基团或其盐，或一种硫脲（尤其当 D 是一个三苯二噁嗪生色团时），尤其好的是这种 - S H 或 = S 基团连接到一个杂环上，给出一种杂环硫醇或硫酮，尤其是上述硫脲或者化学式 (1) 或 (2) 的基团或其盐。

E L 所代表的亲电基团可以是上述亲电基团中的任何一种，其先决条件是在染料加热或碱化时它能与该染料另一个分子的亲核基团形成一个共价键。较好的是，每个 E L 独立地是化学式



的基团或共盐。

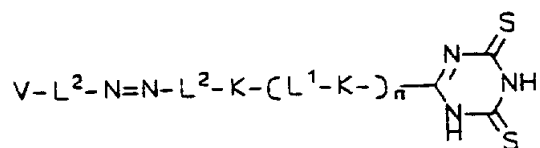
一个 E L 基团和一个 N u 基团可以共存于一个兼备亲核和亲电的基团，例如一个如上所示的化学式 (3) 的基团或一个如以上所定义的化学式 $-\text{N R}^{10}-\text{C S}-\text{K}-\text{L}^1-\text{Q}$ 的基团。

D 所代表的生色团较好有偶氮、蒽醌、酞菁、三苯二噁嗪、三苯甲烷、甲腈、咕吨或苯并二呋喃酮 (B D F) 系列或其组合, 尤其是偶氮系列的生色团。在一个实施方案中 D 没有磺酸基团。

偶氮系列的较好生色团是单偶氮和二偶氮生色团。较好的单偶氮生色团的化学式为 $-L^2-N=N-L^2-$, 其中每个 L^2 独立地是一个有任选取代的亚芳基或亚杂芳基。

较好的是, 每个亚芳基独立地是一环或二环的, 较好的亚芳基是有任选取代的亚苯基和亚萘基。较好的亚杂芳基是有任选取代的亚吡啶酮基, 亚吡唑啉酮基, 亚苯并噻唑基, 亚异噻唑基, 亚噻唑基和噻吩。可以在 L^2 上存在的任选取代基较好选自 C_{1-4} 烷基, 尤其甲基; 氰基; C_{1-4} 烷氧基, 尤其甲氧基; 羟基; 硫代; 硫酮; 氨基; 卤素; 尤其氯; 和酰胺基, 尤其乙酰胺基。苯甲酰胺基或磺酰胺基; 脲基; 卤甲基; 羧基; 羧甲基; 环己基; 苯基; 和一烷基和二烷基胺基。

按照本发明的较好单偶氮化合物具有化学式 (5) 或互变异构体或其盐:



化学式 (5)

式中

V 是或包括能发生加成反应或消除与加成反应的基团;

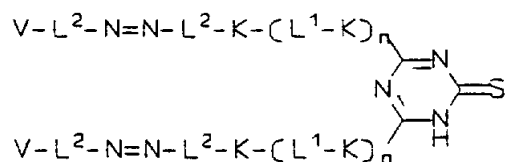
n 的值为 0 或 1; 且

L^1 、 L^2 和 K 的定义各自独立地如前所述。

较好的是, 每个 V 都独立地是或包括如此前所定义的化学式

$-Z^1 - CR^7 = CR^8 R^9$, $-CR^7 = CR^9 - Z^2 -$,
 $-CZ^2 = CR^7 R^9$, $-Z^1 - NR^5 = (CR^{11} R^{11})_m - X^2$,
 $-NR^5 - Z^1 = (CR^{11} R^{11})_m - X^2$, 或 $-Z^1 (CHR^{11})_m - X^2$,
 尤其化学式 $Z - CH_2 - CH_2 - O_2 - S -$ 的基团, 其中 Z 是 $HO_3 - SO-$,
 $HO_3 - SS-$ 和 $H_2O_3 - PO-$ 。

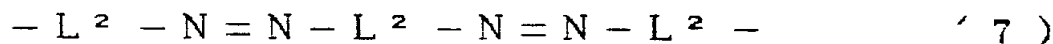
按照本发明的较好二偶氮化合物具有化学式 (6) 或互变异构体或其盐：



化合物 (6)

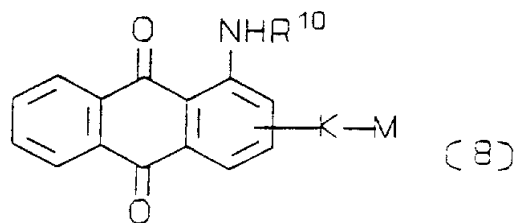
式中 V 、 L^1 、 L^2 、 K 和 n 各自独立地如此前所定义。

较好的二偶氮生色团具有化学式(7)或其盐:



式中每个 L^2 都独立地如此前所定义。

式(4)的较好水溶性染料(其中D是一种蒽醌生色团)具有化学式(8):

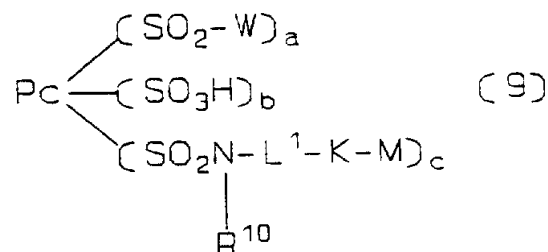


式中：

K和每个 R^{10} 都如此前所定义。

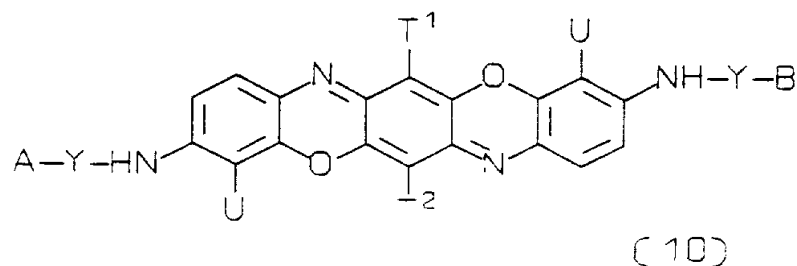
M是化学式 $-(L^1)_n-NR^{10}-CS-K-L^1-Q$ (其中 L^1 、 R^{10} 、 n 、K和Q均各如此前所定义)或如此前所定义的化学式(3)的基团；且葱醌核是任选地有选自磺酸基、羟基、烷氧基、芳氧基和氨基的1个、2个或3个基团取代的。

化学式(4)的较好的水溶性染料是其中D是一个酞菁生色团的化学式为(9)的染料或其盐：



式中Pc是一个酞菁核，较好是一种没有铜、镍或金属的酞菁；每个W独立地是一个有取代或无取代的氨基基团；a和b各自独立地有0~3的数值，且c的数值为1~3，先决条件是 $a+b+c$ 不大于4；K、 L^1 和 R^{10} 均如以上所定义；且M是一个如以上所定义的化学式(3)的基团。

其中D是一个三苯二噁嗪生色团的化学式(4)的较好水溶性染料具有化学式(10)；



式中：

每个Y独立地是一个共价键、 C_{2-4} 亚烷基、 $-C(=O)-$ (C_{1-4} 亚烷基)-、亚苯基- $C(=O)-$ 亚苯基-或磺酸基亚苯基；

每个U是H、 $SO_2 NR^5 R^5$ ， $SO_3 R^5$ ， $-SO_2 NHCH_2 CH_2 OSO_3 H$ 或 $-SO_2 -CH_2 -CH_2 -X^2$ ；

T^1 和 T^2 是H、卤素、 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} 烷氧基；

X^2 和每个 R^5 独立地如以上所定义；

A是或包括一个如以上所定义的亲核基团；

B是H或者是或包括一个亲电基团；

先决条件是 (i) 当B是H时U所代表的基团中有一个是或两个都是 $-SO_2 -CH_2 -CH_2 -X^2$ 或 $-SO_2 NHCH_2 CH_2 -X^2$ ；
和

(ii) 化学式 (10) 的分子中2个或多个分子在该染料加热或碱化时能通过在一个分子的亲核基团和另一个分子的亲电基团之间形成一个共价键而结合在一起。

每Y较好是 $-C_2 H_4 -$ 或 $-C_3 H_6 -$ 。

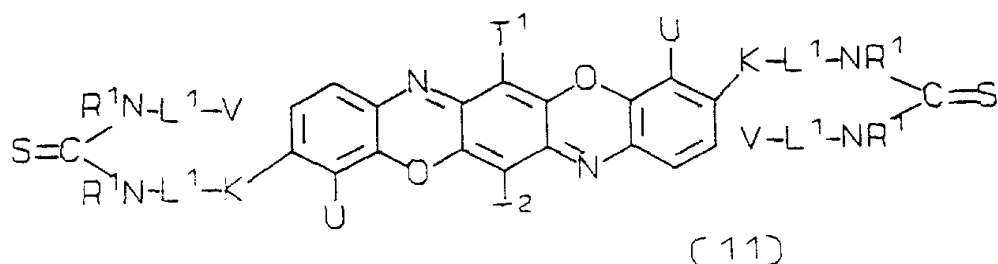
T^1 和 T^2 较好是Cl或甲基。

A较好是一个含有 $-SH$ 、 $=S$ 或 $-S^-$ 的基团，更好的是一个如以上所定义的化学式 $-NR^1 -CS -NR^2 R^3$ 的基团或一个如以上所定义的杂环硫醇或硫酮基团。

B较好是H或 $-SO_2 -CH_2 CH_2 -X^2$ ，其中 X^2 如此前所定义。

其中D是一个三苯二噁嗪生色团的化学式 (4) 的第二种较好水

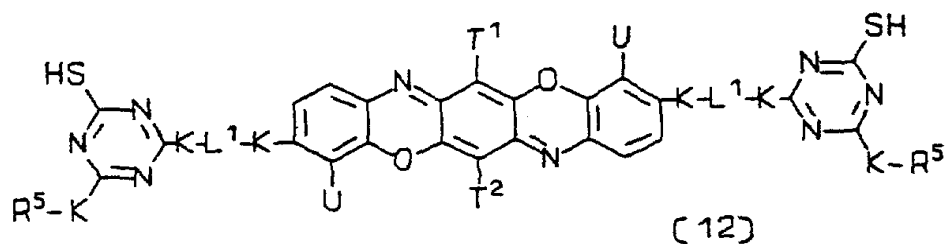
溶性染料具有化学式 (1 1) :



式中 :

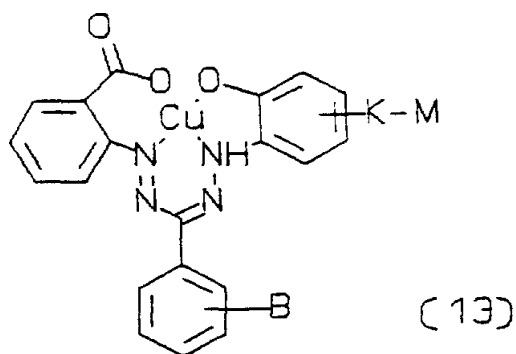
U、T¹、T²、L¹、R¹、V和K各自独立地如此前所定义。

其中D是一个三苯二噻嗪生色团的化学式 (4) 的第三种较好水溶性染料具有化学式 (1 2) :



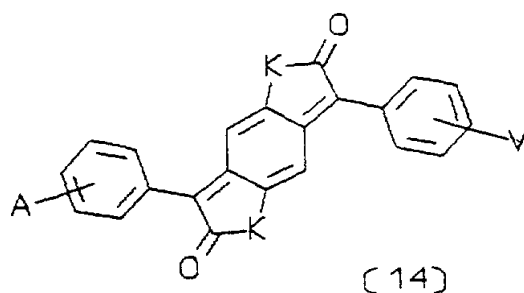
式中K、L¹、U、T¹和T²各自独立地如此前所定义，先决条件是，化学式 (1 2) 的染料含有至少一个能发生加成反应或消除与加成反应的基团，尤其是一个以上V所定义的基团。在一个较好的实施方案中，R⁵是有如以上所定义的V取代的苯基或萘基。

其中D是一个甲醌生色团的化学式 (4) 的较好水溶性染料具有化学式 (1 3) :



式中 B、K 和 M 如此前所定义。化学式 (13) 中所示的苯环任选地有一个磺酸基基团取代。

其中 D 是一个苯并二咪喃酮 (BDF) 生色团的化学式 (4) 的较好水溶性染料具有化学式 (14)：



式中：

K、A 和 V 各自独立地如此前所定义；

先决条件是，化学式 (14) 的两个或多个分子在该染料加热或碱化时能通过在一个分子的亲核基团与另一个分子的亲电基团之间形成一个共价键而结合在一起。

按照本发明的染料可以用染料技术上所述的类似方法制备，所不同的是，中间体的选择要使之能形成具有上述亲核基团和亲电基团的

染料，例如，一种有亲核基团的化合物和一种有亲电基团的化合物的缩合，其中这些化合物中一种或两种都含有一个生色团。较好的是，这种缩合在 $10 \sim 90^\circ\text{C}$ 、较好在 $20 \sim 90^\circ\text{C}$ 、更好的是在 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ 进行。较好是这种缩合在一种液体介质中、更好的是在水介质或二甲基亚砷中进行。所使用的准确条件将取决于亲核基团和亲电基团，并且要加以选择以便防止所希望的染料的过早聚合。

这种缩合较好在一种酸结合剂存在下进行。这种酸结合剂的功能是在缩合期间中和所生成的任何一种酸。因此，任何一种酸结合剂都可以使用，只要它的存在浓度不致使它引起反应物水解或引起某种其它副反应即可。较好是使用一种碱金属的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐，其添加速率要使混合物的 pH 能保持在 $5.0 \sim 6.0$ 的范围内。

此外，按照本发明含有一个偶氮生色团的染料可通过使两种适用前体物偶合来制备，例如，使一种偶氮成分和一种偶合成分偶合，其中一种有亲核基团而另一种有亲电基团。这样一种偶合通常在 5°C 以下、在水中用 NaNO_2 和无机酸进行，从一种胺生成该偶氮成分。

按照本发明含有一种诸如化学式 (1) 或 (2) 的硫醇或硫酮杂环的染料，较好的制备方法是加热一种对应染料或其一种含有带一个不稳定卤素（如氯）取代基的杂环基团的前体物（例如一种含有化学式 (1) 或 (2) 的基团的化合物，其中 $-\text{SH}$ 或 $=\text{S}$ 用一个氯原子代替），在 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ 的水介质中与硫氢化钠或硫代磷酸钠一起进行，或较好在 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、尤其 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ 与硫代硫酸钠一起进行。水介质可以含有一种能与水混溶的有机溶剂，例如一种醇或酮。

按照本发明的染料的一种特别方便的制备方法是使一种化学式为 $\text{D}-\text{NH}_2$ 的染料与一种化学式 $\text{EL}-\text{L}^1-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 的异硫氰酸

酯反应，其中D、EL和L¹如以上所定义。这种方法使化学式D-NHCSNH-L¹-EL的染料能用一个单一步骤制备。这种方法较好在含水溶剂、尤其是水中，较好在pH 4-7、更好的是在pH 6~7进行。温度较好是10℃~50℃，尤其是10℃~30℃。

虽然在本说明书中染料化学式一直是以其游离酸的形式表示的，但本发明也涉及呈盐形式的染料，尤其是它们的NH₄⁺盐或它们与碱金属如钠、钾、锂构成的盐或钠/锂混合盐。

本发明的进一步特点是提供一种包括隋性载体和按照本发明的水溶性染料的组合物，其重量比较好是99:1~1:99，更好的是10:1~1:50，尤其是5:1~1:10。惰性载体较好包括无机盐和任选地一种除尘剂。无机盐的实例包括碱金属和碱土金属的卤化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐及它们的混合物。可以使用十二烷基苯作为一种除尘剂。

按照本发明的一个进一步方面，提供的是一种包含如下步骤的基质染色工艺：

(a) 向该基质施用一种混合物，其中包含一种含水溶剂和一种包括含有亲核基团和亲电基团的分子的水溶性染料；和

(b) 使该染料加热或碱化或加热与碱化，从而使该染料的分子结合在一起。

由于在本工艺中不需要自由基引发剂，所以较好是不向该混合物中添加这样的引发剂，因而该混合物没有或基本上没有有机自由基或这样的引发剂。类似地，也不需要向该混合物中添加Na₂S，因而较好的是这种混合不含有或基本上不含有Na₂S，尤其因为这种化合物会导致产生恶臭。这样，本工艺的好处是闻不到H₂S气味。

较好是把这种水溶性染料完全溶解在含水溶剂中。亲核基团、亲电基团和水溶性染料较好是如本发明第一方面中所述。较好的是，这种染料的加热和／或碱化使该染料的分子通过在该染料一个分子的亲核基团与另一个分子的亲电基团之间形成一个共价键而结合在一起。较好是，该染料的加热和／或碱化形成一种具有较低水溶性且对基质有较高亲合力的染料。

步骤（a）中使用的混合物较好是每100份水包含0.01～20份染料，更好的是每100份水包含0.1～10份染料。步骤（a）中使用的染料的水溶性和在步骤（b）中结合在一起的染料分子的百分率较好是如此前对本发明的染料所描述的那样。这种混合物也可以含有NaCl，例如每100份水含0～20份，更好的是4～16份NaCl。所有份额均以重量计。

较好是，步骤（a）中所使用的水溶性染料是如本发明第一或第二方面中所描述的那样。

较好的基质是一种金属或塑料，更好的是一种多孔材料，而且对于皮革、纸张和纺织材料得到尤其好的结果。多孔材料较好，因为染料可先渗透于其中而后加热和／或碱化而使染料固色。纺织材料较好是一种天然的、半合成的或合成的材料。

本发明的水溶性染料可以呈固体或液体形式。固体形式的优点是贮存时更为稳定。因为在贮存期间亲核基团和亲电基团彼此发生反应的机会较少。固体形式对于运输来说也较便宜，因为它的重量比含水液体形式轻。

天然纺织材料的实例包括毛、丝、发和纤维素材料，尤其棉花、黄麻、大麻、亚麻和亚麻布。

半合成纤维纺织品的实例包括硝基纤维素、粘胶纤维（包括可购自Courtaulds公司的TENCEL）、铜铵丝和醋酸纤维素酯。

合成纤维的实例包括聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈和聚氨酯。

按照本发明的较好染色工艺是轧染间歇法、连续法、半连续法、或吸净染色法或印染法。在吸净染色期间，这种染料能显示从染浴中特别有效地吸净。适用的印染方法包括把染料施用于一种已在必要时诸如用碱进行过预处理的基质上。此外，还可以把这种染料印到纤维上，在通过加热固色。喷墨印刷是一种印刷方法，而且在基质是纸或棉的情况下这种方法具有特殊价值。

在一种较好的轧染间歇染色工艺中，含有按照本发明的染料的水溶液的混合物在 $5^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 这一范围内的温度轧染到一种基质上，再把染料加热到比第一温度高 $10^{\circ}\text{C} \sim 75^{\circ}\text{C}$ 、较好高 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 的第二温度，加热时间较好为至少2小时，例如2~48小时。

在第二种染色工艺中，步骤（a）中所述的混合物是碱性的，把这种混合物轧染到基质上并继续与其接触至少1小时，例如2~48小时。

本发明的染料可用来制备用于喷墨印刷的油墨。较好的油墨包括一种按照本发明的染料和一种液体介质，例如一种含水介质。

这种油墨较好含有按油墨总重量为基准计算为 $0.5 \sim 20\%$ 、更好的是 $0.75 \sim 15\%$ 、尤其是 $1 \sim 5\%$ （重量）染料。

液体介质和含水溶剂较好是水或一种包括水和水溶性有机溶剂的混合物，混合比范围较好为 $99:1 \sim 1:99$ ，更好的是 $95:1 \sim 50:50$ ，尤其是 $90:10 \sim 60:40$ 。

水溶性有机溶剂较好包括一种 C_{1-4} 链烷醇，尤其是甲醇或乙醇；

一种酮，尤其丙酮或甲基·异丁基酮；一种二醇，尤其二甘醇；2-吡咯烷酮；N-甲基吡咯烷酮；或它们的混合物。

在本染色工艺的第三种变化中，步骤（a）中的混合物包括该染料的水溶液，并通过把基质浸入一个盛有所述混合物的容器中，使该混合物作用于该基质上。在步骤（b）中溶液的加热、碱化或加热与碱化，较好形成一种具有较低水溶性并对该基质有更高亲合的染料。

在这第三种变化中，基质可以在基本上恒定的温度，例如在15～140℃范围内的一个温度，用一种包括水和按照本发明的染料的混合物染色，并把pH值从第一pH升至如上所述的第二pH，较好是从范围为4～8、更好的6～8的第一pH升至一个比第一pH高0.5～7pH单位、更好的是高2～5pH单位的第二pH。

如果希望的话，在这第三种变化中，染色可以在基本上恒定的pH、例如在8～11范围内的一个pH进行，而温度可以从范围为10～50℃、较好、15～30℃的第一温度升至一个比第一温度高15～130℃、较好高20～50℃的第二温度。

此外，在这第三染色工艺期间，pH和温度可以同时上升，较好如前两段中所述从第一温度升至第二温度和从第一pH升至第二pH。可以添加常用染浴添加剂以利于基质染色，例如添加盐或染色助剂。

在染色工艺的第四种变化中，步骤（a）的混合物较好含有一种润湿剂，而在步骤（b）中把染料加热到范围为90℃～230℃、较好为95℃～220℃的温度，加热时间较好为0.25～45分钟，更好的是0.5～30分钟。较好的是，每100份水该润湿剂的用量为0～25份、更好的是1～21份，其中所有份额均以重量计。

在这第四种变化的一个方面，该混合物的 pH 为 $8.5 \sim 14$ ，更好的是 $pH 9 \sim 11$ 。这第四种变化的另一个方面包括在进行步骤 (b) 之前使步骤 (a) 的产品干燥的额外步骤。

作为润湿剂，可以使用的是聚丙二醇、双氰胺或较好是脲。

在这第四种变化中，我们业已发现，其中亲核基团包括一个 $-SH$ 或 $=S$ 基团（特别是以上所述的硫脲和杂环硫醇与硫酮）而亲电基团是或包括化学式 $-Z^1 - CR^7 = CR^8 R^9$ 、 $-CR^7 = CR^8 -Z$ 、 $-Z^1 - NR^5 (CR^{11} R^{11})_m - X^2$ 或 $-NR^5 -Z^1 - (CR^{11} R^{11})_m - X^2$ （如以上所定义）的基团的染料能特别有效地给出稳固的染色和良好的湿牢度与耐摩擦牢度。

当存在于染色工艺所使用的水溶性染料中的亲核基团包括一个与烷基直接相连的 $-NH_2$ 基时，较好的是该混合物含有一种 pH 缓冲剂。这种 pH 缓冲剂的作用是保持该 $-NH_2$ 基在工艺进行期间呈非质子化形式。能实现这种功能的任何一种适用缓冲剂均可使用，准确的选择将取决于该 $-NH_2$ 基的 pK_b 值。

较好的是，通过步骤 (b) 结合在一起的分子的水溶性低于原来染料的水溶性的 10% 、更好的是低于 5% 、尤其是低于 1% ($20^\circ C$ ，所有重量百分率均相对于水而言)，因为这导致提高了染色基质的耐洗牢度。这可以通过使用如下染料来实现：其中这些分子中存在的任何磺酸基基团是通过步骤 (b) 脱除的，例如，所有磺酸基基团都是暂时增溶基团。较好的是，通过步骤 (b) 结合在一起的分子不含有磺酸基基团。人们只需通过在基质不存在下进行上述工艺、分离产物并以标准方法测定其溶解度，就可评价这些分子当结合在一起时的溶解度。此外，本工艺还可以在纤维素基质存在下进行，并在染色后用

纤维素酶使纤维素物质消化，分离出聚合染料，其溶解度可用标准方法测定。

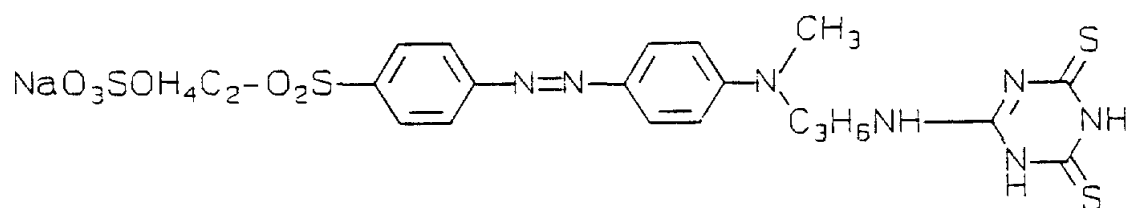
本发明的进一步特征包括通过加热或碱化或加热与碱化一种按照本发明第一方面或第二方面的水溶性染料而得到或可得到的聚合物或低聚物。上述低聚物和聚合物较好是不含有磺酸基基团，较好在20℃的水中有可忽略不计的溶解度，且较好是其分子量为原来染料分子在加热或碱化之前的分子量的2~1000倍，更好的是5~50倍。较好的是，这种加热和/或碱化是如以上所述那样从第一温度至第二温度和从第一pH至第二pH。

利用一种按照本发明的染料生成一种低聚或高聚的化合物（即低聚物或聚合物）构成本发明的进一步特征。

本发明用下列实例进一步说明，其中所有份额和百分率均按重量计，除非另有说明。在对比实例中所述的化合物不要解释成已知化合物。

实例 1

如下化合物的制备：



阶段 a

2 - (3 - N - 甲基苯胺基) - 丙胺基 - 4 , 6 - 二氯 - S - 三
 噁 (6 . 8 克) 在丙酮 (2 0 0 毫升) 中的溶液在 1 0 °C 滴加到一种

通过向硫化钠（24克）水（200毫升）溶液中添加盐酸（2N，53毫升）制备的混合物中。所形成的混合物在约20℃搅拌过夜，过滤，并将滤液酸化，沉淀出2-（3-N-甲基苯胺基）-丙胺基-4，6-二硫酮。

阶段 b

在0~5℃向对氨基苯基硫酸根合乙基砷（1.74克）的水（150毫升）溶液中添加2N亚硝酸钠（3.1毫升）和浓盐酸（5毫升），混合物搅拌20分钟。在pH 5.5和0~5℃，把这种溶液滴到2-（3-N-甲基苯胺基）-丙胺基-S-三嗪-4，6-二硫酮（3.1克）溶于水（50毫升）的溶液中。搅拌2小时后，添加盐（30克），滤出所形成的橙色固体，用盐水洗涤，干燥，给出有一个暂时增溶基团的标题产品（3.7克）， $\lambda_{\max}$ 480.4毫微米（H₂O）。红外吸收谱（KBr片）表明吸收峰在3452、3097、1621、1601、1524、1449和886cm⁻¹。

吸净染

标题染料（0.2份）溶于25℃和pH 9的水（50份）中，添加棉花（5份）和盐（2.5份）。通过把温度升至80℃并将此温度保持1小时，使染料固着到棉花上，取出棉花，用肥皂水洗涤，给出具有高湿牢度的亮橙色棉花。

轧染

标题染料（0.03份）溶于水（14份），添加2N碳酸钠（2毫升）。棉花（2份）用这种染料溶液轧染，然后在室温下存放24小时。洗掉后给出具有高色泽深度和湿牢度的亮橙色棉花。

毛染

标题染料（0.1份）溶于25℃和pH6.3的水（50份）中，添加未处理的毛（5份）。温度以1.5℃/分钟的速度升至100℃，染色继续进行2小时，给出99.5%吸净作用。将毛冷却，在60℃漂洗20分钟，然后干燥，给出一种亮橙色染色，有非常高的固色作用和良好的全面湿牢度。

湿全铬革染色

可以准备一个染浴缸，其中盛有60℃±5℃的水（每片革80~200毫升水）和以湿全铬革（湿的蓝绵羊皮）重量计1.5%标题染料。35分钟后添加乳化的阴离子型脂肪液（即一种水—油乳液，1.5%），15分钟后添加甲酸（相当于所用染料重量的一半）。又过15分钟后，把染色的革片从染浴中取出，用冷的软流动水漂洗5分钟，均湿（挤压脱水），在55℃±5℃干燥，刮软（刮软意味着用钝刮刀加工使皮革软化）。这种皮革染上了一种引人注目的橙色色泽，有良好的牢度性质。

复鞣面革染色

染色可按如下进行：若干片铬复鞣面革在60℃、盛有1.5%标题染料水溶液的染缸中浸泡30分钟，然后添加脂肪液，30分钟后添加0.75%甲酸。浸泡30分钟后漂洗革片，排水24小时，均湿，干燥，锯末化，刮软，并用夹子悬挂在干燥机中。染料对革片的渗透情况良好，给出稳固的橙色色泽，具有良好的耐光牢度性能。

尼龙染色

标题染料（0.2份）溶于30℃和pH7.0的水（50份）中，添加尼龙66布（5份）。添加乙酸铵（1份），用半小时时间

把温度升至 95℃。再过 1 小时后，取出这块布，在水中漂洗，给出一种亮橙色染色，具有高吸净作用和良好的全面湿牢度。

聚酯染色

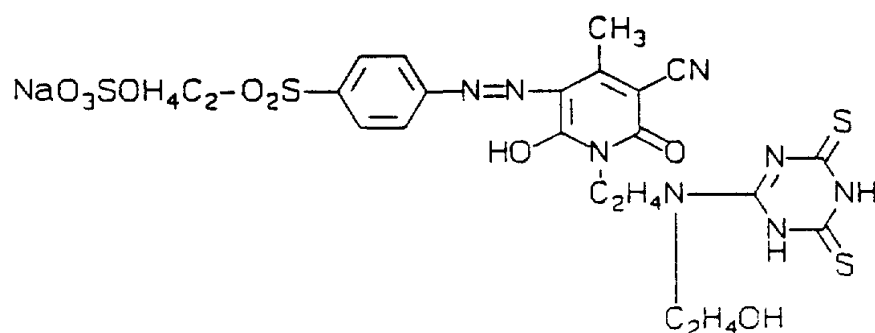
标题染料（0.1 份）溶于 25℃和 pH 6.5 的水（50 份）中，添加聚酯布（5 份）。染色是在 130℃加压进行的，给出一种有良好湿牢度的橙色布。

聚酯—棉花掺合物染色

标题染料（0.1 份）溶于 28℃和 pH 7.5 的水（50 份）中，添加聚酯—棉花（40—60）。染色是 130℃加压进行的，给出一种橙色布，具有高的固色作用和良好的湿牢度。

实例 2

如下化合物的制备



阶段 a

在 0—5℃和 pH 7，把氰脲酰氯（2 克）添加到 N—β—羟基乙胺基乙基—3—氰基—6—羟基—4—甲基吡啶—2—酮（2.63 克）的水（150 毫升）溶液中，混合物搅拌 2 小时，添加硫化钠（9.6 克）和足够的 2N HCl，把 pH 调至 8，混合物在 20℃搅拌过夜。将混合物酸化至 pH 2，得到 2—N—β—羟乙基—N'—（3

- 氟基 - 6 - 羟基 - 4 - 甲基吡啶酮基) 乙胺基 - S - 三嗪 - 4 , 6 - 二硫酮 (4 . 1 克) 。

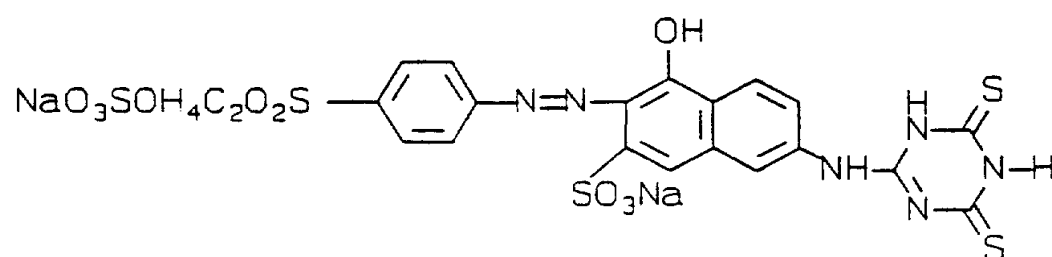
阶段 b

在 0 - 5 °C , 向对氨基苯基硫酸根合乙基砷 (2 . 8 1 克) 的水 (1 5 0 毫升) 溶液中添加 2 N 亚硝酸钠 (5 毫升) 和浓盐酸 (5 毫升) , 混合物搅拌 2 0 分钟。在 p H 5 . 5 和 0 - 5 °C , 把这种溶液滴加到 2 - N - β - 羟乙基 - N' - (3 - 氟基 - 6 - 羟基 - 4 - 甲基吡啶酮基) 乙胺基 - S - 三嗪 - 4 , 6 - 二硫酮 (4 克) 的水 (1 0 0 毫升) 溶液中。搅拌 2 小时后, 添加盐 (4 0 克) , 所形成的黄色固体用过滤法分离, 用盐水洗涤, 得到标题产品 (6 . 2 克) 。
 $\lambda_{\max}$ 4 2 7 . 6 毫微米 (H_2O) 。红外吸收谱 (K B r 片) 表明峰的位置在 3 4 0 0 , 2 2 2 8 , 1 7 4 2 , 1 6 8 5 , 1 6 4 1 , 1 5 9 5 , 1 5 1 2 , 8 4 3 , 7 9 4 和 7 1 1 cm^{-1} 。

标题染料 (0 . 2 份) 溶于 2 5 °C 和 p H 7 的水 (5 0 份) 中, 添加棉花 (5 份) 和盐 (2 . 5 份) 。通过把温度升至 5 0 °C , 碱化至 p H 1 1 . 0 , 并将此保持 1 小时, 使染料固着到棉花上。取出棉花, 用肥皂水洗涤, 得到具有高湿牢度的亮黄色棉花。

实例 3

如下化合物的制备



阶段 a

在 0 - 5 °C 和 pH 6.5, 把氰脲酰氯 (4 克) 添加到 6 - 氨基 - 3 - 磺酸基萘 (6.8 克, 72% 浓度) 的水 (150 毫升) 溶液中, 混合物搅拌 2 小时。把温度升至 25 °C, 混合物再搅拌 48 小时。添加盐 (20 克), 沉淀出 11.2 克 2 - (5 - 羟基 - 7 - 磺酸基 - 2 - 萘胺基) - 4, 6 - 二氯 - S - 三嗪。

阶段 b

在 10 °C, 把 2 - (5 - 羟基 - 7 - 磺酸基 - 2 - 萘胺基) - 4, 6 - 二氯 - S - 三嗪 (7.74 克) 的水 (100 毫升) 溶液滴加到一种通过把盐酸 (2 N, 55 毫升) 加至硫化钠 (25 克) 水 (200 毫升) 溶液中制备的混合物中。所形成的混合物在 0 °C 搅拌 3 小时。所形成的悬浮液过滤, 滤液酸化, 沉淀出 2 - (5 - 羟基 - 7 - 磺酸基 - 2 - 萘胺基) - S - 三嗪 - 4, 6 - 二硫酮, 滤出该沉淀物 (6.5 克)。

阶段 c

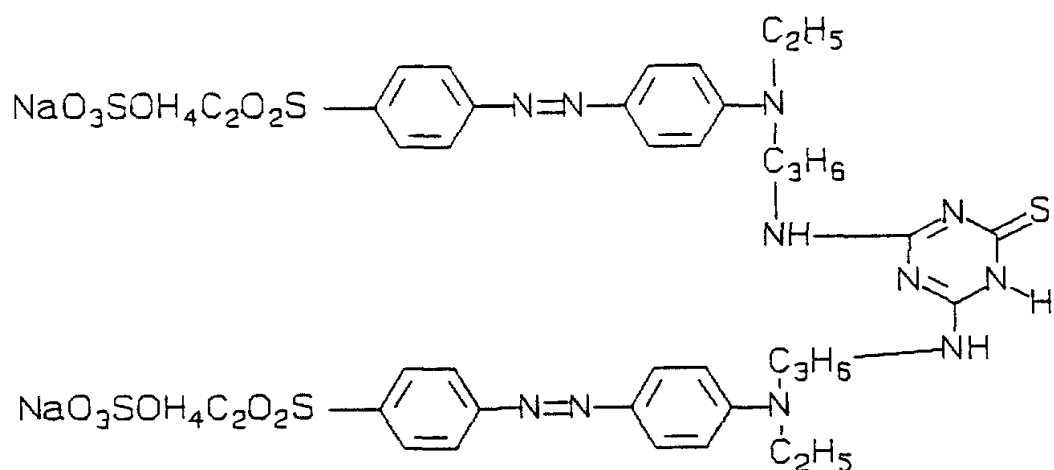
在 0 - 5 °C, 向对氨基苯基硫酸根合乙基砷 (4.2 克) 水 (100 毫升) 溶液中添加 2 N 亚硝酸钠 (7.3 毫升) 和浓盐酸 (5 毫升), 混合物搅拌 20 分钟。在 0 - 5 °C 和 pH 5.5, 把这种溶液滴加到 2 - (1 - 羟基 - 3 - 磺酸基 - 6 - 萘胺基) - S - 三嗪 - 4, 6 - 二硫酮 (6.5 克) 水 (100 毫升) 溶液中。反应混合物搅拌 3 小时, 过滤, 滤液用氯化钠盐化至 15%, 由此形成的固体用过滤法收集, 得到产品 (10.1 克)。λ_{max} 479 毫微米 (H₂O)。红外吸收光谱 (KBr 片) 表明峰的位置在 3400, 1616, 1593, 1499, 1486, 1213, 1129,

1 0 4 8, 9 9 1 和 7 3 2 cm^{-1} 。

标题染料 (0 . 1 份) 溶于 2 5 $^{\circ}\text{C}$ 和 p H 7 的水 (3 0 份) 中, 添加棉花 (5 份) 和盐 (1 . 5 份), 当温度升至 9 0 $^{\circ}\text{C}$ 并在此保持 1 小时时, 染料以良好的产率固着到棉花上, 并观察到高水平的吸净作用。取出棉花, 用肥皂水洗涤, 得到亮橙色棉花。

实例 4

如下化合物的制备:



在 0 - 5 $^{\circ}\text{C}$, 向对氨基苯基硫酸根合乙基砷 (1 . 8 克) 水 (8 0 毫升) 溶液中添加 2 N 亚硝酸钠 (3 . 2 毫升) 和浓盐酸 (5 毫升), 混合物搅拌 2 0 分钟。在 0 - 5 $^{\circ}\text{C}$ 和 p H 6 . 0, 把这种溶液滴加到 2, 4 - 二 (3 - N - 乙基苯胺基) 丙胺基 - S - 三嗪 - 6 - 硫酮 (1 . 5 克) (类似于实例 1 用硫化钠和 H C l 处理 2, 4 - 二 (3 - N - 乙基苯胺基) 丙胺基 - 6 - 氯 - S - 三嗪制备的) 水 (1 0 0 毫升) 溶液中。反应混合物搅拌 2 小时, 过滤, 滤液用氯化钠盐化至 2 0 %, 由此形成的橙色固体用过滤法收集, 用盐水洗涤, 干燥, 得到有 2 个暂时增溶基团的标题化合物 (2 . 4 克)。 λ_{max}

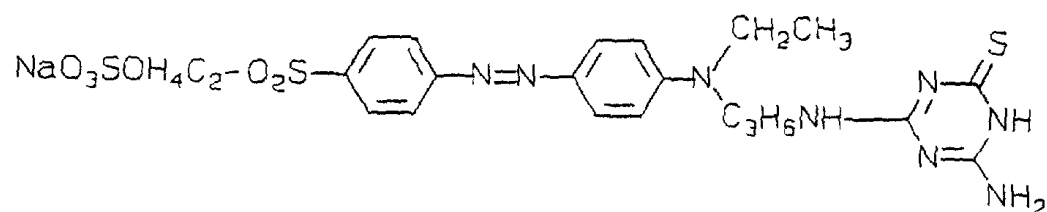
4 7 1 . 2 毫微米 (H_2O), 红外吸收光谱 (KBr 片) 表明吸收峰在 3 4 5 8 , 2 9 3 1 , 1 6 0 2 , 1 5 1 0 , 1 4 1 8 , 1 3 7 2 , 1 2 9 9 , 1 2 4 6 , 1 1 2 7 , 1 0 4 8 和 $997cm^{-1}$ 。

这种化合物用吸净法和轧染法对棉花染色 (橙色色泽), 给出高固色作用和高湿牢度。

标题染料 (0 . 2 份) 溶于 $25^{\circ}C$ 和 $pH 7$ 的水 (5 0 份) 中, 添加棉花 (5 份) 和盐 (2 . 5 份) 。通过碱化至 $pH 11$ 并将此保持 4 小时, 使染料固着到棉花上。取出棉花, 用肥皂水洗涤, 给出亮橙色棉花, 其湿牢度高。

实例 5

如下化合物的制备:



阶段 a

向 N -乙基- γ -氨基丙基苯胺 (1 0 . 7 克) 的丙酮 (2 5 0 毫升) 溶液中添加 $CaCl_2$ (1 0 克), 将此悬浮液冷却至 $0^{\circ}C$ 。缓慢添加氰脲酰氯 (9 . 7 克) 的丙酮 (1 0 0 毫升) 溶液, 以使温度保持在 $5^{\circ}C$ 以下。1 小时后加水 (2 5 毫升), 反应混合物加热回流 2 4 小时。滤出不溶物质, 添加浓氢氧化铵 (1 5 0 毫升), 混合物搅拌 2 4 小时。将所形成的沉淀物滤出, 以类似于实例 1 阶段 a 的方法, 利用硫化钠使三嗪中的氨基团置换成硫代基团, 得到 2 - (3

- N - 乙基苯胺基) 丙胺基 - 4 - 氨基 - S - 三嗪 - 6 - 硫酮。

阶段 b

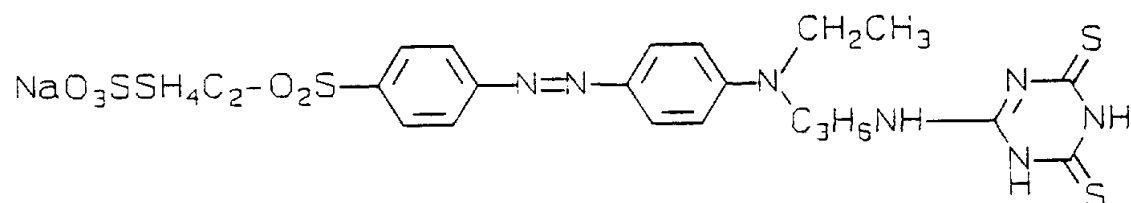
按照实例 1 阶段 b 的方法进行, 所不同的是, 不使用 2 - (3 - N - 甲基苯胺基) 丙胺基 - S - 三嗪 - 4 , 6 - 二硫酮, 而使用的是 2 - (3 - N - 乙基苯胺基) 丙胺基 - 4 - 氨基 - S - 三嗪 - 6 - 硫酮, 得到橙黄色固体形式的标题产品, 其 $\lambda_{\max}$ 为 486 毫微米 (H_2O), 质谱表明在对应于 $(M-H)^+$ 的 m/z 595 有一个同位素簇, 这与标题化合物一致。

染色

标题染料 (5 份) 溶于 29 °C 和 pH 7.5 的水 (78 份) 中, 添加碳酸钠 (2 份)、藻酸钠 (Manutex F 700, 5 份) 和脲 (10 份), 得到一种印染浆。把这种印染浆染到棉花上, 干燥, 并通过在 105 °C 加热 10 分钟固色, 给出一种亮橙色布, 具有高固色作用和良好的湿牢度。

实例 6

如下化合物的制备:



按照实例 1 的一般方法进行, 所不同的是, 不使用对氨基苯基硫酸根合乙基砷, 而使用的是对氨基苯基硫代硫酸根合乙基砷, 且不使用 2 - (3 - N - 甲基苯胺基) 丙胺基 - 4 , 6 - 二氯 - S - 三嗪,

而使用的是 2 - (3 - N - 乙基苯胺基) 丙胺基 - 4 , 6 - 二氯 - S - 三嗪。

得到橙色固体形式的标题产品 (有一个暂时增溶基团) , 其 $\lambda_{\max}$ 为 4 8 6 毫微米 (H_2O) 。红外吸收光谱 (KBr 片) 表明吸收峰在 3 4 1 3 , 3 1 9 9 , 3 0 9 2 , 1 6 0 2 , 1 5 8 6 , 1 5 1 7 , 1 2 1 6 , 1 1 4 2 , 1 0 2 5 , 8 7 6 , 7 6 4 和 6 3 1 cm^{-1} 。

凝胶渗透色谱法分析

a) 色谱柱

从 Polymer Laboratories 得到一种 6 0 厘米³ 混合凝胶 (M 3 / 5) 柱, 其中装填了粒度为 1 0 微米、分子量为 $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^6$ (相对于聚苯乙烯标准) 的苯乙烯/丁二烯共聚物凝胶。这种柱依据尺寸排阻原理工作, 从而使填充材料对低分子量 (MWT) 化合物的亲和力高于高 MWT 化合物, 造成低 MWT 化合物的保留时间大于高 MWT 化合物。

b) 标题产品

把 5 0 微升由标题产品 (0 . 0 2 克) 溶于二甲基甲酰胺 ("DMF", 1 0 毫升) 制备的溶液装入该柱, 用 DMF 以 1 厘米³ / 分钟的速度洗脱。用 ERMAYERC - 7 1 0 检测仪测定从柱上洗脱下来的液体的光密度, 并绘制成曲线图。洗脱开始后 2 1 分钟, 在曲线图上观察到一个大峰, 表明标题产品正在流出该柱。这个曲线图见图 3 。

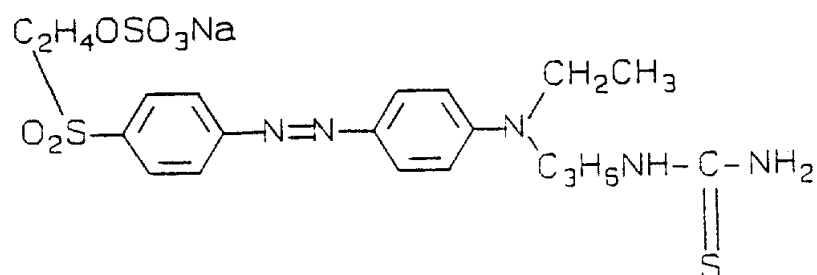
c) 碱化后的标题产品

用 Na_2CO_3 使 pH 8 . 5 和 2 0 °C 的标题产品溶液碱化至 pH 1 1 , 给出一种橙色沉淀物。把这种沉淀物 (0 . 0 2 克) 溶于 DMF (1 0 毫升) 中, 装至柱上, 准确地按照以上 b) 中所述那样

洗脱。在洗脱开始后显著地小于 2 1 分钟（在本 G P C 系统中为 1 2 分钟），曲线图上就出现一个峰，这表明本标题产品的分子通过在一个分子的亲核基团与另一个分子的亲电基团之间形成一个共价键而已结合在一起得到更高 M W T 产品。这个曲线图见图 4 而且可与图 3 比较。

实例 7

如下化合物的制备



阶段 a

在 20 °C，氮气氛下，用 1 ½ 小时时间，把硫光气（7.43 毫升）的 CH₂Cl₂（300 毫升）溶液滴加到有搅拌的 N-乙基-N-（3-氨基丙基）苯胺（17.8 克）和三乙胺（27.8 毫升）的 CH₂Cl₂（500 毫升）溶液中。混合物在 20 °C 再搅拌 1 ½ 小时，然后加热回流 1 ½ 小时。让混合物冷却，用水洗涤，用 MgSO₄ 干燥，过滤，在真空下脱除滤液中的溶剂。产品用硅胶色谱法纯化，以 CH₂Cl₂ 进行洗脱，得到 N-乙基-N-（3-异硫氰酸根合丙基）苯胺（7.2 克），为红色油状物。

阶段 b

一种含有步骤 a 产品（2.20 克）、氨溶液（0.97 毫升，

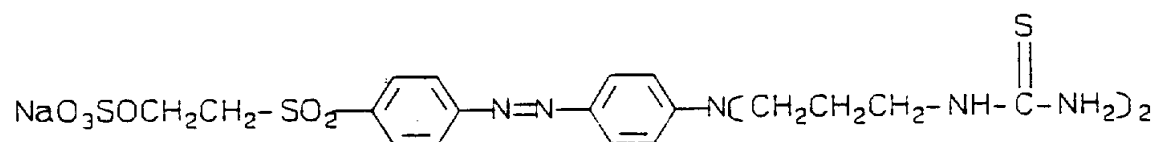
d = 0.880)、四氢呋喃(10毫升)和水(5毫升)的溶液加热回流3小时,冷却至20℃,然后在20℃搅拌12小时。把混合物倾入水中,用CH₂Cl₂萃取,合并的萃取物洗涤、干燥、脱除溶剂,得到N-乙基-N-苯基-3-氨基丙基硫脲(2.51克),呈油状。

阶段 c

按照实例1阶段b的一般方法进行,所不同的是,不使用2-(3-N-甲基苯胺基)丙胺基-S-三嗪-4,6-二硫酮,而使用的是N-乙基-N-苯基-3-氨基丙基硫脲,得到标题产品,其λ_{max}为482毫微米(H₂O)。红外吸收光谱(KBr片)表明吸收峰在3910, 2928, 1602, 1514, 1371, 1247, 1127, 1050, 994, 820和747 cm⁻¹。

实例 8

如下化合物的制备



阶段 a

二碳酰胺基乙基苯胺(19克)、甲硼烷/四氢呋喃配合物(1N, 480毫升)和四氢呋喃(480毫升)在氮气氛下加热回流16小时。混合物冷却,加入甲醇(250毫升),将溶剂蒸出,得到一种油。把这种油重新溶于甲醇(200毫升)中,加入浓盐酸(50毫升),得到盐酸N,N-二(3-氨基丙基)苯胺。

阶段 b

用类似于实例 7 阶段 a 和 b 中所述的那种方法，使阶段 a 的产品转化成 N，N - 二（3 - 硫脲基丙基）苯胺，所不同的是，不使用 N - 乙基 - N - （3 - 氨基丙基）苯胺，而使用的是实例 8 阶段 a 的产品。

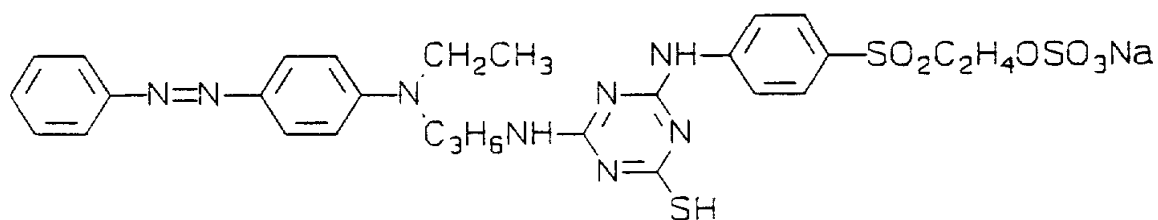
阶段 c

按照实例 1 阶段 b 的一般方法进行，所不同的是，不使用 2 - （3 - N - 甲基苯胺基）丙胺基 - S - 三嗪 - 4，6 - 二硫酮，而使用 N，N - （3 - 硫脲基丙基）苯胺，得到标题产品，其 $\lambda_{\max}$ 为 473 毫微米（H₂O），红外吸收光谱（石蜡糊）表明吸收峰在 3311，1599，1515，1365，1250，1268，1047，996，883，825，741 和 572 cm⁻¹。

标题染料（0.1 份）溶于 30℃ 和 pH 8.5 和水（50 份）中，添加棉花（5 份）。用 1 小时时间把温度升至 90℃，然后再保持半小时。取出棉花，在冷水中漂洗，得到一种亮橙色染色，有非常高的吸净作用和高的固色作用。

实例 9

如下化合物的制备



阶段 a

氰脲酰氯 (3 . 9 3 克) 溶于丙酮 (5 0 毫升) 中, 并添加至冰水 (1 0 0 克) 中。对氨基苯基硫酸根合乙基砷 (5 . 6 2 克) 在水 (1 5 0 毫升) 中搅拌, 用乙酸钠把 p H 调至 4 . 5 。这种溶液用半小时时间添加到氰脲酰氯悬浮液中, 然后再搅拌 2 小时, 同时用 2 N 碳酸钠保持 p H 4 ~ 4 . 5 , 得到一种二氯三嗪悬浮液。N - 乙基 - N - 苯基 - 3 - 氨基 - 丙胺 (4 . 0 克) 在水 (1 0 0 毫升) 中搅拌, 用乙酸把 p H 调至 5 . 5 。用 1 / 4 小时时间把这种溶液加至二氯三嗪悬浮液中, 然后使温度升至 4 0 °C, 反应混合物大 4 0 °C, 保持 p H 5 ~ 5 . 5 的情况下搅拌过夜。

在 6 0 °C 蒸出丙酮, 添加硫代硫酸钠 (7 . 5 克) 的水 (1 0 0 毫升) 溶液, 随后添加冰醋酸 (5 0 毫升) 。反应混合物加热回流和搅拌 8 小时, 然后使之搅拌冷却过夜。

反应混合物用水稀释至 1 0 0 0 毫升, 用乙酸钠将 p H 调至 5 , 得到一种固体沉淀物。把上清液离心出去, 固体在丙酮 (1 0 0 毫升) 中搅拌 1 小时。滤出固体, 用丙酮洗涤、干燥, 得到 3 . 2 克固体。

阶段 b

苯胺 (0 . 5 克) 溶于水 (5 0 毫升) 和浓盐酸 (3 毫升) 的混合物中, 冷却至 0 °C, 用 2 N 亚硝酸钠溶液 (2 . 6 毫升) 重氮化。把这种重氮溶液加到阶段 a 的固体 (2 . 8 5 克) 在水 (1 0 0 毫升) 中的 0 °C 悬浮液中, 搅拌 3 小时, 同时保持 p H 5 . 5 ~ 6 , 然后使回升至室温过夜。添加盐 (1 3 克) 以改善其物理形式, 滤出固体, 用 5 % 盐水洗涤, 干燥, 得到标题产品 (3 . 6 克) 黄色染料。红外吸收光谱 (K B r 片) 表明吸收峰在 3 3 8 4 , 2 9 6 6 , 1 5 9 7 ,

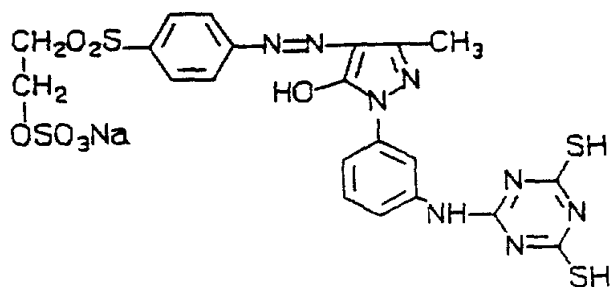
1 4 9 4, 1 4 0 1, 1 2 4 1, 1 1 3 9, 9 9 6, 8 2 6,
7 3 8 和 534 cm^{-1} 。

标题化合物用吸净染色法使棉花染上黄色色泽, 给出高吸净作用。

把标题染料 (0 . 0 5 份) 溶于 20°C 和 $\text{pH } 6.5$ 的水 (5 0 份) 中, 添加棉花 (5 份) 和盐 (1 份)。添加碳酸氢钠 (1 份), 把温度升至 80°C , 溶液静置 1 小时。取出棉花, 作肥皂水洗涤, 给出亮黄色染色。这种染料因其非常高的吸净作用而引人注目。

实例 1 0

如下化合物的制备:



阶段 a

在 0°C , 向 1 - (3 - 氨基苯基) - 3 - 甲基吡唑酮 (8 . 5 克) 的水 (1 5 0 毫升) 溶液中添加氰脲酰氯 (1 1 克) 的丙酮 (5 0 毫升) 溶液, 用氢氧化钠溶液把 pH 调至 5。2 小时后滤出由此形成的固体, 用水洗涤。把所形成的潮湿膏状物悬浮在水 (1 0 0 毫升) 中, 添加硫氢化钠 (1 1 . 1 克), 反应混合物在室温下搅拌 1 6 小时。用盐酸进行酸化, 得到预期二硫醇 (1 3 克)。

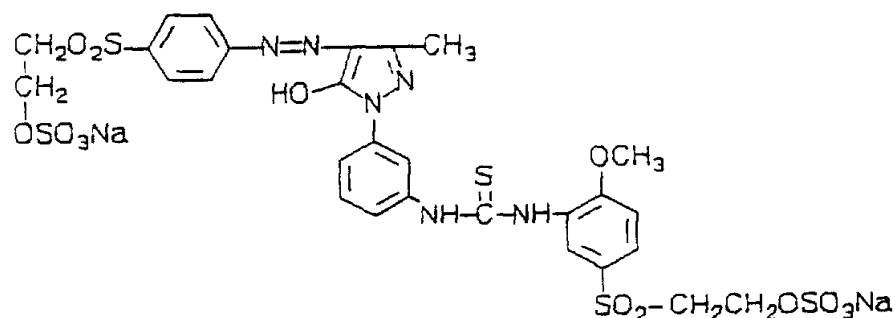
阶段 b

用实例 1 阶段 b 中所述的方法使对氨基苯基硫酸根合乙基砷 (2 . 5 克) 重氮化, 并于 $\text{pH } 6 \sim 7$ 和 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 添加至阶段 a 的产

品（3克）中。添加KCl使标题产品沉淀出来，呈芥末色固体（7.5克）形式； $\lambda_{\max}$ 为394毫微米（H₂O）。

实例 1 1

如下化合物的制备



阶段 a

向pH 6~7的1-(3-氨基苯基)-3-甲基吡唑酮（1.7克）水（10毫升）溶液中添加1-异硫氰基-2-甲氧基苯基-5-硫酸根合乙基砷（3.5克）和乙腈（25毫升），反应混合物搅拌过夜。滤出所形成的固体，得到一种硫脲基吡唑酮（2.2克）。

阶段 b

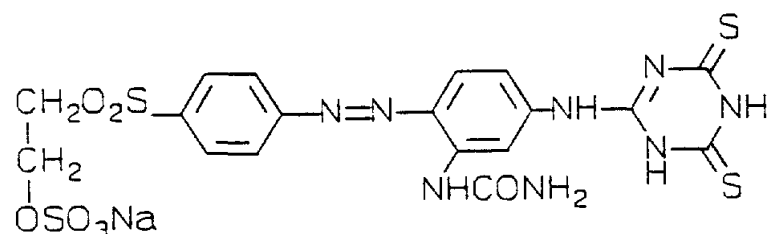
用实例1阶段b中所述的方法使对氨基苯基硫酸根合乙基砷（1克）重氮化，并添加到上述阶段a得到的硫脲基吡唑酮（2克）溶液中，得到标题产品（1克）；¹H-核磁共振谱（d₆-DMSO）为2.4（3H，D，CH₃），3.4-4.1（11H，m，OCH₃+4×CH₂），7.2~8.5（11H，m，ArH），9.6（1H，D，NH）和10.6（1H，D，NH）。

把标题染料（0.2份）溶于20℃和pH 7的水（50份）中，并添加棉花（5份）和盐（2份）。使pH值升至11，溶液静置1

小时。取出棉花，用肥皂水洗涤，给出一种亮黄色色泽。这种染料因其非常高的固色作用和良好的湿牢度而引人注目。

实例 1 2

如下化合物的制备：



阶段 a

如实例 1 中所述那样使 1-氨基苯基硫酸根合乙基砷（11.2 克）重氮化，并添加至 pH 6-6.5 和 0~5℃ 的间脲基苯胺（11.2 克）的水（400 毫升）溶液中。用过滤法收集由此形成的黄色固体，用盐水洗涤，用于阶段 b 中。

阶段 b

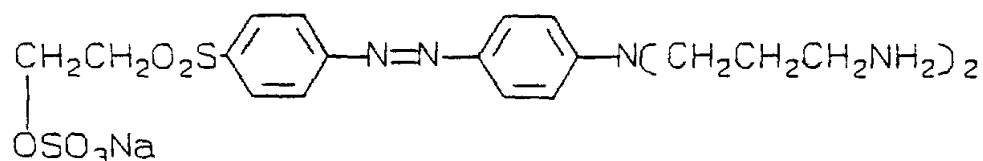
把阶段 a 得到的黄色固体（12.5 克）悬浮于水（200 毫升）和乙腈（200 毫升）的混合物中，并于 5℃ 添加氰脲酰氯（4 克）。把 pH 值保持在 5.5~6.5，继续搅拌 3 小时。当高效液相色谱（HPLC）指出该反应完成时添加硫代硫酸钠（4 克），混合物在 50℃ 和 pH 7~7.5 搅拌 20 小时，冷却后，添加盐（20 克），滤出黄色标题产品（9 克）。红外吸收光谱（KBr 片）表明吸收峰在 3356，1578，1464，1220，1135，995，881 和 741 cm^{-1} 。

标题染料（0.1 份）溶于 20℃、pH 9 的水（50 份）中，

并添加棉花（5份）和盐（2份）。把温度升至80℃，溶液静置1小时。取出棉花，用肥皂水洗涤，给出一种亮金黄色色泽。这种染料因其非常高的吸净作用，非常高的固色作用和优异的湿牢度而引人注目。

实例 1 3

如下化合物的制备：



阶段 a

N，N-二（碳酰胺基乙基）苯胺（19克）、甲磺烷／四氢呋喃配合物（480毫升）和四氢呋喃（100毫升）在氮气氛下搅拌、加热回流16小时。添加甲醇（250毫升），蒸出溶剂，然后再添加甲醇（200毫升）和浓盐酸（50毫升），混合物加热回流1小时。蒸发和用异丙醇重结晶，得到一种固体产品（23克）。

阶段 b

如同实例1中那样使对氨基苯基硫酸根合乙基砷（2.8克）重氮化，并添加至阶段a得到的固体（2.7克）的水（25毫升）溶液中，用乙酸钠把pH值保持在大约4。添加丙酮使标题产品沉淀出来，收集到一种橙色固体（9.6克）。用FAB质谱法m/z 498（M-H⁻）证实了其结构。

染色

标题染料（2份）溶于20℃的水（100份）中，并添加

NaCl (5份) 和棉花 (5份)。混合物在 50℃ 加热 30 分钟，添加 Na₂CO₃ (2份)，继续加热 1 小时。取出棉花，用 90℃ 的水洗涤，干燥。观察到高吸净作用和耐洗牢度。

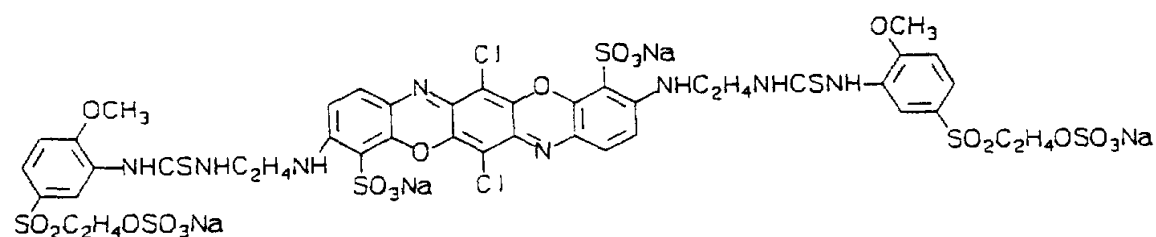
对比实例 A

重复实例 1 3 的方法，所不同的是，用 N，N-二(β-羟基乙基)苯胺代替 N，N-二(碳酰胺基乙基)苯胺。得到一种实例 3 中所示化学式的产品，其中未发现 2 个 -CH₂CH₂CH₂NH₂ 基团而发现两个 -CH₂CH₂OH 基团，以下简称其为“羟基化合物”。

用凝胶渗透色谱法 (GPC) 对这种羟基化合物的化验表明，当加热或碱化时，甚至当其溶液在 pH 11.5 于 130℃ 加热 1 小时时，这些分子也不能结合在一起。

实例 1 4

如下化合物的制备：



阶段 a

在 pH 6.4，向 3-氨基-4-甲氧基苯基硫酸根合乙基砒 (16.7 克) 的水 (200 毫升) 溶液中添加硫光气 (6.3 克)。反应混合物在 pH 6.4 搅拌 20 分钟，添加盐至 10% (重量/体积比)，由此形成的固体用过滤法收集，用 10% 盐水洗涤，再用异丙醇洗涤，得到一种异硫氰酸酯 (11.2 克)。

阶段 b

把阶段 a 得到的异硫氰酸酯 (4.2 克) 添加到 3, 10-二氨基-6, 13-二氯-4, 11-二磺酸基三苯二噁嗪 (2.7 克)、四氢呋喃 (50 毫升)、乙腈 (50 毫升) 和水 (50 毫升) 的混合液中。反应混合物搅拌回流 2 天, 然后蒸出溶剂, 添加异丙醇 (200 毫升), 过滤分离由此形成的固体, 得到有 2 个暂时和 2 个永久增溶基团的标题产品 (1.7 克)。质谱表明在对应于 $(M+2Na-H)^+$ 的 m/z 1379 有一个同位素簇与上述结构一致。

把标题染料 (2 份) 溶于 55℃、pH 7 的水 (500 份) 中, 并添加棉花 (50 份) 和盐 (25 份)。把 pH 升至 11, 让溶液静置 1 小时。取出棉花, 用肥皂水洗涤, 给出一种 亮红蓝色染色。这种染料因其非常高的吸净作用和固色作用而引人注目。

准确按照实例 6 中所述, 对标题产品进行凝胶渗透色谱法分析。发现标题产品在 pH 7、20℃ 时, 碱化之前保留时间为 21.5 分钟, 而在碱化到 pH 12 之后保留时间为 13 分钟。

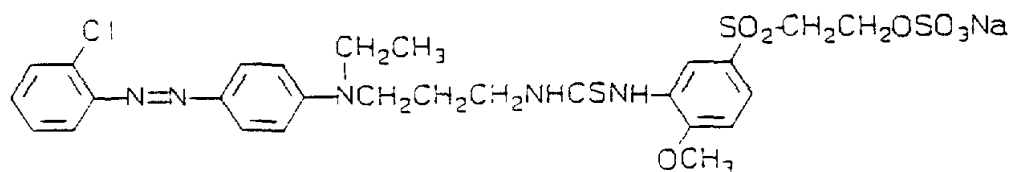
对比实例 B

制备一种化合物, 使其结构与实例 14 中所示结构相同, 所不同的是, 2 个亲核的 “NHCSNH” 基团用 “NHCONH” 基团代替, 以下简称其为 “TPD 脲基染料”。

这种 TPD 脲基染料用凝胶渗透色谱法 (GPC) 化验表明, 当加热或碱化时, 甚至当其 pH 11.5 的溶液在 130℃ 加热 1 小时时, 这些分子也不能结合在一起。

实例 15

如下化合物的制备:



阶段 a

向 N-乙基-N-β-异硫氰酸根合丙基苯胺 (2.7 克)、四氢呋喃 (50 毫升) 和乙腈 (50 毫升) 中添加 3-氨基-4-甲氧基苯基硫酸根合乙基砒 (3.8 克)，反应混合物加热回流 2 天。蒸出溶剂，残留物用异丙醇 (100 毫升) 调成浆状，过滤收集由此形成的固体 (1.7 克)。

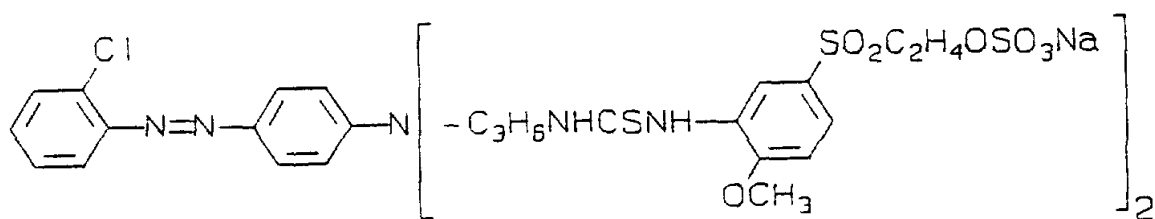
阶段 b

使邻氯苯胺 (0.2 克) 的水溶液重氮化，并添加到阶段 a 得到的产品 (0.7 克) 的 pH 4 的水 (20 毫升) 溶液中。添加异丙醇 (200 毫升)，滤出所形成的固体，得到标题产品 (0.6 克)。FAB 质谱为对应于 $(M-H)^+$ 的 m/z 668，与标题染料一致。

把标题染料 (2 份) 溶于 50 °C、pH 7 的水 (500 份) 中，并添加棉花 (50 份) 和盐 (25 份)。把 pH 升至 11，让溶液静置 0.5 小时，取出棉花，用肥皂水洗涤，给出一种亮橙色染色。这种染料因其非常高的吸净作用和固色作用而引人注目。

实例 16

如下化合物的制备：



阶段 a

向 N, N - 二 (β - 异硫氰基) 乙基苯胺 (3 . 5 克), 四氢呋喃 (5 0 毫升) 和乙腈 (5 0 毫升) 中添加 3 - 氨基 - 4 - 甲氧基苯基硫酸根合乙基砒 (7 . 7 克), 混合物加热回流 2 天。如同在实例 1 5 阶段 c 中那样分离产品, 得到一种固体 (2 . 9 克)。

阶段 b

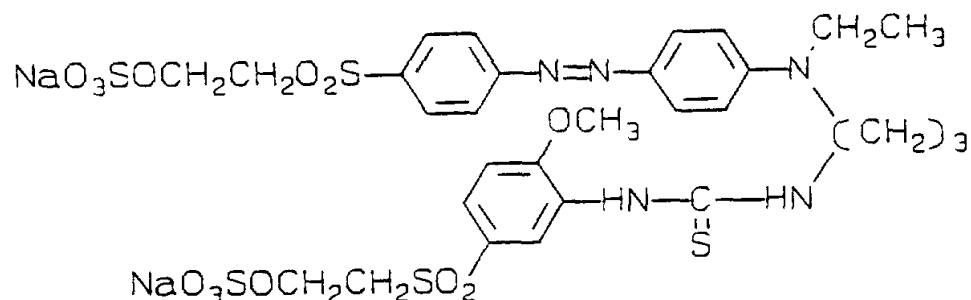
使邻氯苯胺 (0 . 2 克) 的水溶液重氮化, 然后添加到阶段 a 的产品 (1 . 4 克) 的 pH 4 的水 (2 0 毫升) 溶液中。如在实例 1 5 阶段 b 中那样分离出标题产品, 得到一种橙色固体 (0 . 7 3 克)。F A B 质谱表明同位素簇在对应于 $(M + Na - H)^+$ 的 m/z 1 0 7 2, 与上述结构一致。

把标题染料 (1 份) 溶于 6 0 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 7 的水 (2 5 0 份) 中, 并添加棉花 (2 5 份) 和盐 (1 2 . 5 份)。使 pH 升至 1 1, 并使溶液静置 1 小时。取出棉花, 用肥皂水洗涤, 给出一种亮橙色染色。这种染料因其非常高的吸净作用和固色作用而引人注目。

准确地按照实例 6 中所述, 对标题产品进行凝胶渗透色谱分析。发现在 pH 7、2 0 $^{\circ}\text{C}$ 的标题产品, 其碱化之前的保留时间为 21.5 分钟, 而碱化至 pH 1 1 之后的保留时间为 1 2 分钟。

实例 1 7

如下化合物的制备：



阶段 a

按照实例 1 5 阶段 a 的方法进行。

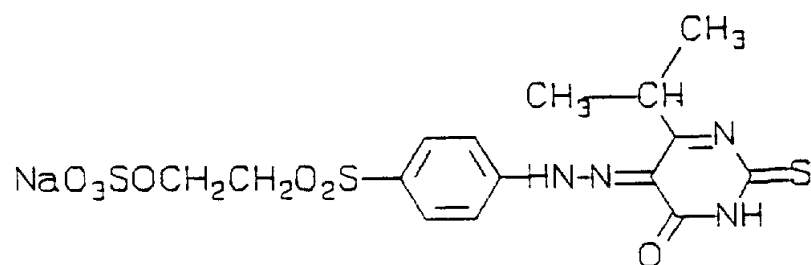
阶段在 b

在 0 - 5 °C，向对氨基苯基硫酸根合乙基砷（0.4 克）的水（20 毫升）溶液中添加浓盐酸（0.7 毫升），然后添加 2 N 亚硝酸钠（0.7 毫升），混合物搅拌 1 小时。添加阶段 a 的产品（0.7 克）的水（20 毫升）溶液，混合物在 0 - 5 °C 和 pH 4 搅拌 2 小时。添加异丙醇（200 毫升），滤出所形成的固体，得到标题产品（0.8 克）（ $\lambda_{\max} = 485$ 毫微米）。FAB 质谱给出对应于（M - H）的 m/z 为 822，与标题染料一致。

利用实例 1 5 中所述的方法，把标题染料染到棉花上。

实例 1 8

如下化合物的制备：

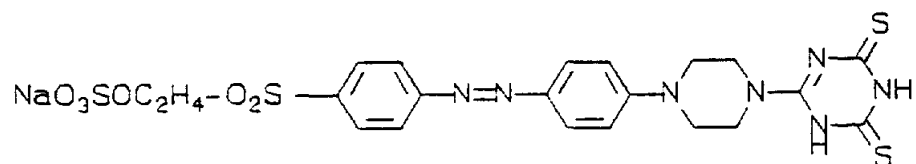


按照实例 1 中所述那样使对氨基苯基硫酸根合乙基砒 (1 1 克) 重氮化, 并添加到 4 - 羟基 - 2 - 巯基 - 6 - 丙基嘧啶 (6 . 7 克) 的水 (5 0 毫升) 溶液中, 把 p H 调到 6 . 5 , 反应混合物搅拌 2 小时。添加氯化钠 (2 0 克), 过滤法分离沉淀, 得到标题产品 (8.2 克)。红外光谱 (K B r 片) 表明吸收峰在 3 4 1 8 , 3 2 3 2 , 2 9 3 3 , 1 6 5 5 , 1 5 2 0 , 1 4 4 5 , 1 3 9 8 , 1 2 5 1 , 1 1 3 9 , 1 0 5 5 , 1 0 0 1 , 8 9 1 , 8 3 5 和 7 4 0 cm^{-1} 。

把标题染料 (0 . 1 份) 溶于 2 0 $^{\circ}\text{C}$ 、p H 9 的水 (5 0 份) 中, 并添加棉花 (5 份) 和盐 (2 份)。把温度升至 9 0 $^{\circ}\text{C}$, 让溶液静置 1 小时。取出棉花, 用肥皂水洗涤, 给出一种亮黄色染色。这种染料因其非常高的吸净作用而引人注目。

实例 1 9

如下化合物的制备:



重复实例 1 的方法, 所不同的是, 用 2 - (N - 苯基嘧啶基) - 4 , 6 - 二氯三嗪代替 2 - (3 - N - 甲基苯胺基) 丙胺基 - 4 , 6

—二氯—S—三嗪。得到橙色固体形式的标题产物，其红外吸收峰（KBr）在3405，3094，2920，1602，1499，1439，1368，1214，1137，996，959，864，759和687 cm^{-1} 。

把标题染料（0.2份）溶于25℃、pH 7.5的水（50份）中，添加棉花（5份）和盐（2份）。使pH升至11，让溶液静置2小时。取出棉花，用肥皂水洗涤，给出亮橙色棉花。这种染料因其非常高的吸净作用和固色作用以及良好的湿牢度而引人注目。

实例 2 0

可通过混合实例 1 1 的染料（5份）和实例 1 4 的染料（95份）来配制一种组合物，以给出一种可用实例 1 4 中所述的方法给棉花染色的绿色染料。

实例 2 1

重复实例 9 的方法，所不同的是，在阶段 b 中用来代替苯胺的是等当量的对氨基苯基硫酸根合乙基砒。所生成的产品用类似于实例 9 中所述的方法给棉花染色，并发现它具有非常良好的吸净作用。

实例 2 2

重复实例 1 的方法，所不同的是，在阶段 b 中代替对氨基苯基硫酸根合乙基砒的是使用等当量的 3—氨基—4—氯—N—（ β —硫酸根合乙基）苯磺酰胺。质谱分析表明如所预期的那样在 662 有一个分子型离子。

实例 2 3

如下化合物的制备：



$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ (3.4克) 水 (45毫升) 溶液中, 随后添加 NaHCO_3 (4.1克)。混合物在 pH 7 以下搅拌 1 小时。用 CH_2Cl_2 萃取, 干燥, 与己烷一起研制, 得到一种米黄色固体 (2.6克), 红外吸收峰在 2210 和 2141 cm^{-1} (KBr 片)。

阶段 b

把阶段 a 的产品 (2.1克) 添加到 pH 6-7 的、1-(3-氨基苯基)-3-甲基吡唑酮 (1.7克) 的水 (10毫升) 和乙腈 (15毫升) 溶液中。混合物在 20℃ 搅拌过夜, 得到一种固体沉淀物。滤出这种固体, 洗涤和干燥, 得到 1.5克固体。

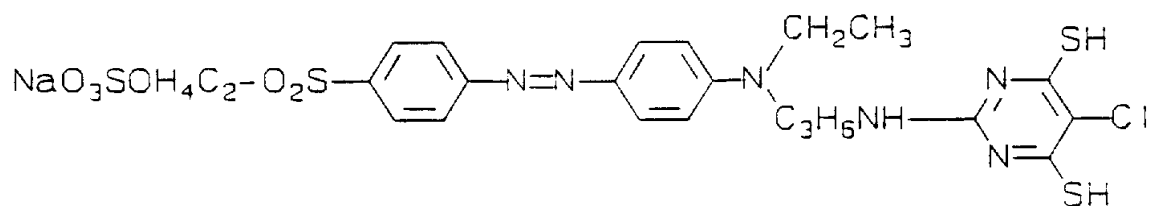
阶段 c

按照实例 1 阶段 b 中所述那样, 使对氨基苯基硫酸根合乙基砷重氮化, 并偶合到以上阶段 b 的产品上。得到标题产品, 质谱证实 m/z 为 693, 对应于 $(M-H)^-$ 。

把标题产品 (0.1份) 溶于 20℃、pH 6.8 的水 (50份) 中, 加入棉花。然后添加 Na_2CO_3 (1份) 和盐 (0.5份)。用 0.5 小时时间把温度升至 85℃, 并保持 0.5 小时。取出棉花, 在冷水中漂洗, 给出一种亮黄色染色, 有非常好的湿牢度。

实例 25

如下化合物的制备:



阶段 a

N-乙基-N-(3-氨基丙基)苯胺(1.7克)、四氯嘧啶(2.18克)、 CaCO_3 (2.5克)和丙酮(100毫升)一起搅拌48小时,得到一种悬浮液。过滤除去所不要的固体。

阶段 b

在 10°C ,把2N HCl(40毫升)加到 Na_2S (19.2克)和水(150毫升)的混合物中。边搅拌边滴加阶段a经过滤的丙酮溶液,搅拌在 20°C 继续进行1天。酸化至pH 3.5,给出一种黄色沉淀物(0.8克),它在 m/z 355 ($\text{M}+\text{H}$)⁺有一个同位素簇。

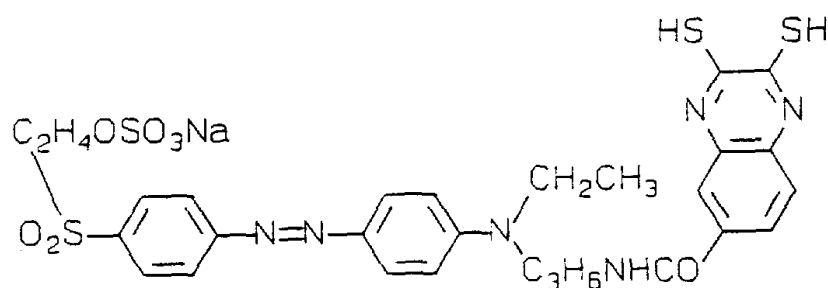
阶段 c

按实例1阶段b中所述,使对氨基苯基硫酸根合乙基砷重氮化,并偶合到本实例阶段b的产品上。得到橙色固体状标题产品。

把标题产品(0.1份)溶解在 25°C 、pH 7的水(50份)中,添加棉花。用0.5小时时间把温度升至 95°C ,并保持1小时,取出棉花,在冷水中漂洗,给出一种湿牢度非常好的亮橙色染色。

实例 2 6

如下化合物的制备:



基本上重复实例 2 5 的方法，所不同的是，使用 2，3 - 二氯噻啉基氯代替四氯嘧啶。得到橙色固体状标题产品。

把标题产品（0.1 份）溶于 22℃、pH 6.5 的水（50 份）中，添加棉花。加入 Na_2CO_3 （1 份）和盐（0.5 份）。用 0.5 小时时间把温度升至 50℃并保持 1 小时。取出棉花，用冷水漂洗，给出一种湿牢度非常好的亮橙色染色。

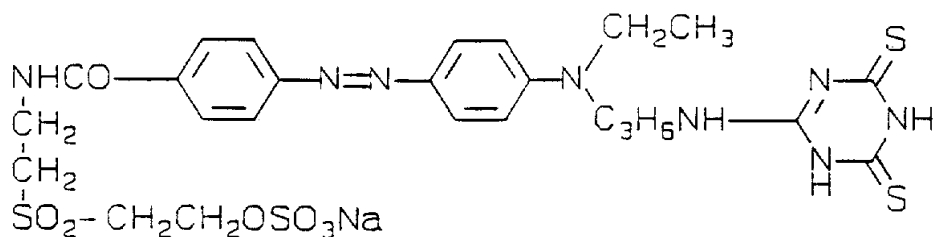
实例 2 7 ~ 3 5

基本上重复实例 2 5 的方法，所不同的是，使用第二栏中所指出的化合物代替四氯嘧啶。

实例	第二栏
2 7	五氯吡啶
2 8	2，4，6 - 三氯 - 5 - 氯嘧啶
2 9	氰脲酰氯
3 0	四氯哒嗪
3 1	3，6 - 二氯哒嗪 - 4 - 羧酰氯
3 2	2，4，6 - 三氯嘧啶
3 3	2，3 - 二氯 - 4 - 甲基嘧啶基 - 5 - 羧酰氯
3 4	2 - 氯 - 4 - 甲基噻唑 - 5 - 羧酰氯
3 5	3，5 - 二氯异噻唑 - 4 - 羧酰氯

实例 3 6

如下化合物的制备：



阶段 a

向用冰冷却、有搅拌的对硝基苯甲酰氯（3.7克，0.02摩尔）的二氯甲烷（50毫升）溶液中添加氨基乙基硫代甲醇（2.4克）、三乙胺（2.02克）和二氯甲烷（50毫升）的溶液。反应混合物在室温搅拌14小时，用水洗涤，干燥（ $MgSO_4$ ）和蒸发，得到一种油（4.7克）。

阶段 b - 氧化

在 $< 5^\circ C$ ，把过乙酸（3.8%，7.3毫升）滴加到阶段 a 产品（4.5克）的乙酸（10毫升）溶液中。混合物搅拌1小时，然后使之回升至室温过夜。将溶液蒸发，得到一种油，后者在与二氯甲烷一起研制时，得到一种白色固体（2.5克）。

阶段 c - 还原

把阶段 b 的产品（2.5克）添加到一种有搅拌的、铁粉（2.5克）、氯化铵（2.5克）、水（10毫升）和乙醇（60毫升）的浆状物中。混合物加热回流1小时，添加碳酸钾以除去可溶性铁，混合物过滤，滤液蒸发，得到一种油状固体。把这种油状固体溶解在乙醇（60毫升）中，过滤，蒸发滤液中的溶剂，得到一种浅白色固体（2.4克）。经鉴定，这种固体是在4位上有化学式为 $-CONHCH_2CH_2SO_2-CH_2CH_2OH$ 的取代基的苯胺。

阶段 d - 偶合

按照实例 6 的方法进行，所不同的是用本实例阶段 c 的产品代替对氨基苯基硫酸根合乙基砷。

阶段 e - 硫酸酯化

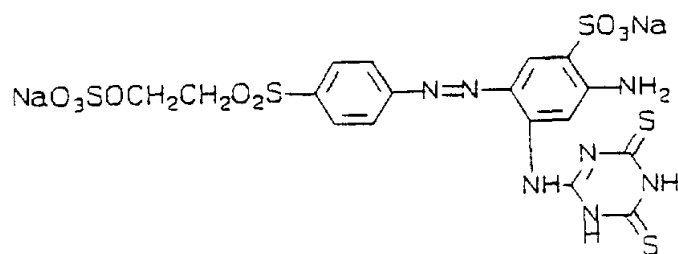
把以上阶段 d 的产品（2 克）添加到 0 °C 的浓 H_2SO_4 （100 毫升）中，使之回升至 20 °C 过夜。把这种溶液缓缓添加到 0 °C 的冰水中，得到一种沉淀物，将其滤出、干燥，得到标题产品（0.6 克）。FAM 质谱表明 m/z 为 683 ($\text{M}-\text{H}$)⁻。

染色

把标题产品（0.2 份）溶于 24 °C、pH 7.0 的水（50 份）中，添加棉花。添加盐（1 份），15 分钟后添加 Na_2CO_3 （1 份）。用 0.5 小时时间把温度升至 60 °C 并保持 1 小时。取出棉花，在冷水中漂洗，给出一种吸净作用非常好的亮黄色染色。

实例 37

如下化合物的制备：



阶段 a

用 2 N HCl 把硫化钠（13 克）水（50 毫升）溶液调到 pH 8。把这种溶液冷却至 10 °C，添加 2 - (3 - 氨基 - 4 - 磺酸基苯胺基) - 4, 6 - 二氯 - S - 三嗪（4.4 克）的丙酮（40 毫

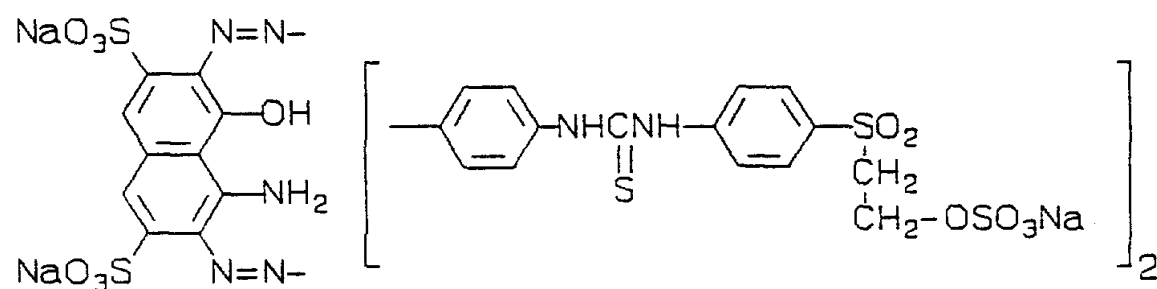
升) 溶液, 搅拌反应 16 小时。用盐酸酸化得到一种固体 (3.74 克), 过滤分离。质谱分析表明同位素簇为 m/z 331。

阶段 b - 偶合

按照实例 1 阶段 b 中所述那样使对氨基苯基硫酸根合乙基砷重氮化, 并在 0 - 5 °C、pH 4 添加到本实例阶段 a 的产品溶液中。通过添加 KCl 分离出黄色固体状的标题产品。

用吸净染色法, 使本产品对棉花染色, 给出高水平的吸净作用。

实例 38



在 pH 6.8, 向 1-氨基-2,7-二(4'-氨基苯基偶氮)-8-萘酚-3,6-二磺酸 (4.6 克) 的水 (1000 毫升) 溶液中添加 4-(β-硫酸根合乙基磺酰) 苯基异硫氰酸酯 (2.2 摩尔当量) 的水 (50 毫升) 和丙酮 (225 毫升) 悬浮液。在 20 °C 3 小时后, 过滤混合物, 除去所不要的固体, 向滤液中加入饱和乙酸钾 (250 毫升)。过滤收集所形成的固体, 用甲醇洗涤, 得到标题产品 (56.6 克)。

向标题产品 (0.2 克) 的水 (50 毫升) 溶液中添加棉花 (5 克), 然后添加盐 (2.5 克) 和碳酸氢钠 (1 克)。用 1 小时时间把温度升至 90 °C, 把棉花染成深瓶绿色。

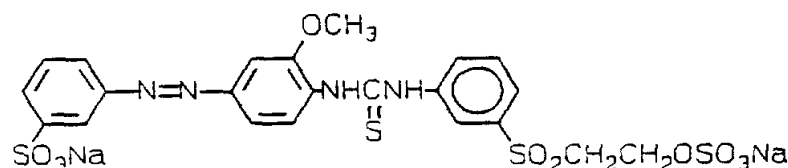
实例 3 9

重复实例 3 8 的方法，所不同的是，用 2 - 磺酸基 - 4 - (2 ' - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基异硫氰酸酯代替 4 - (2 ' - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基异硫氰酸酯。

得到的产品是一种绿色固体。

实例 4 0

如下化合物的制备：



用 5 分钟时间把硫光气 (3 3 克) 添加到 3 - 氨基苯基硫酸根合乙基砒 (6 5 克) 的 pH 5 的水 (8 0 0 毫升) 溶液中。用 2 M Na_2CO_3 把这种溶液缓缓碱化至 pH 6 . 5 。搅拌 2 小时后，添加 1 0 % (重量 / 体积比) 盐溶液，沉淀出一种固体，将其滤出、洗涤、干燥，得到一种固体 (6 8 克) 。

把这种固体 (4 . 6 克) 溶于水 (1 0 0 毫升) 中，添加 4 - 氨基 - 3 - 甲氧基 - 3 ' - 磺酸基偶氮苯 (3 . 1 克) 的水：四氢呋喃 (2 0 0 毫升：1 0 毫升) 溶液。在 pH 6 . 3 搅拌 7 小时后，添加 NaCl 溶液 (2 0 %， w / v)，将标题产品 (8 . 4 克) 滤出、干燥。 $^1\text{H NMR}$ 和质谱证实了以上结构。

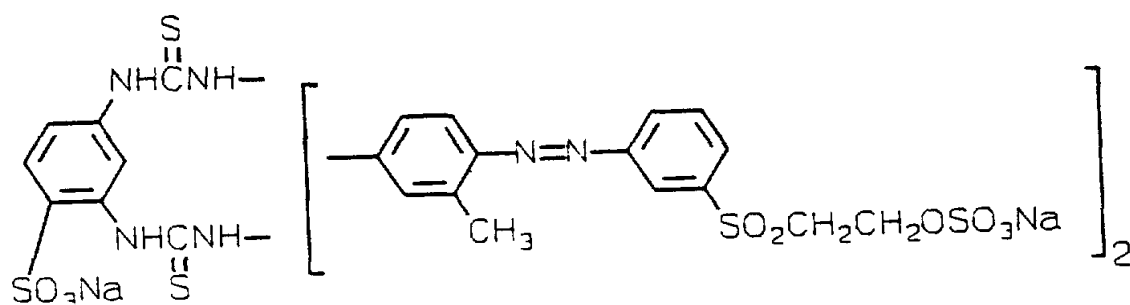
标题产品 (0 . 1 份) 与 20°C 、 pH 1 1 的水 (5 0 份) 混合，添加棉花。用 0 . 5 小时时间把温度升至 95°C 并保持 1 小时。取出棉花，在冷水中漂洗，给出一种吸净作用非常好的亮黄色染色。

实例 4 1

重复实例 4 0 的方法，所不同的是，用 4 - 氨基 - 3 - 甲氧基 - 3' - 羧基偶氮苯代替 4 - 氨基 - 3 - 甲氧基 - 3' - 磺酸基偶氮苯。

实例 4 2

如下化合物的制备：



阶段 a - 偶合

把 3 - 氨基苯基硫酸根合乙基砷 (14 . 1 克) 和 2 M 亚硝酸钠 (28 毫升) 的 pH 6 . 5 冷水 (200 毫升) 溶液缓缓添加到冰和浓 HCl (15 毫升) 的 0℃ 混合物中。在 0℃ 搅拌 2 小时后，添加氨基磺酸使过量的亚硝酸破坏。缓缓添加间甲苯胺 (5 . 5 克) 的乙醇 (75 毫升) 溶液，使温度保持在 5℃，把 pH 调至 pH 3 . 5。混合物在 0 - 5℃ 搅拌 4 小时，然后使之回升至 20℃ 过夜。滤出沉淀物，洗涤、干燥，得到一种偶氮化合物 (13 . 2 克)。

阶段 b

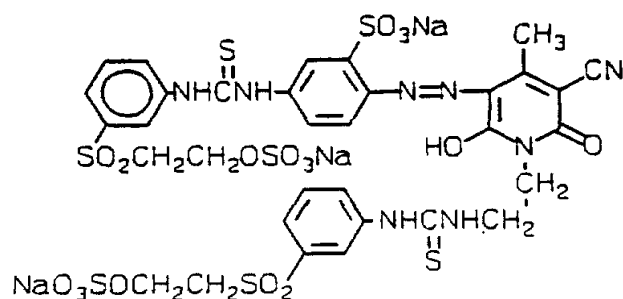
把间苯二胺 - 4 - 磺酸 (1 . 9 克) 溶于 pH 7 的水 (100 毫升) 中，在猛烈搅拌下迅速添加硫光气 (4 . 6 克)。把 pH 调至 pH 7，搅拌 20 分钟，添加盐 (10 克)，把所形成的二异硫氰酸酯滤出、干燥 (2 . 9 克)。

阶段 c

把阶段 a 的产品 (5 克) 溶于 pH 6 . 5 的水 : 四氢呋喃 (250 毫升, 1 : 1) 中。添加阶段 b 的产品 (1 . 8 克), 混合物搅拌 2 天。添加 1 0 % (w / v) 盐溶液, 滤出标题产品、干燥 (5 . 3 克)。

实例 4 3

如下化合物的制备 :



阶段 a - 吡啶酮

把乙二胺 (2 1 6 克) 加到用水浴作冷却剂保持在 4 0 °C 以下的水 (1 3 0 毫升) 中。添加氰基乙酸乙酯 (7 5 . 4 克), 随后添加乙酰乙酸乙酯 (8 7 克), 把温度保持在 4 0 °C 以下。混合物在 85 °C 加热 1 2 小时, 然后减压蒸发溶剂。把所形成的油倾到冰 (7 0 0 克) 上, 用浓盐酸把溶液调到 pH 7 。滤出沉淀物, 用水洗涤、干燥 (8 3 克)。

阶段 b - 偶合成分

阶段 a 的产品 (1 3 . 3 克) 与水 (2 0 0 毫升) 一起在 pH 6 . 8 、 4 0 °C 搅拌, 用 3 0 分钟时间添加间氨基苯基硫酸根合乙基砒异硫氰酸酯 (2 0 克), 反应混合物再搅拌 4 小时。溶液减压蒸发, 得到一种有粘性的固体。这种固体与乙醇一起研制, 过滤, 与另一份

乙醇（200毫升）一起搅拌，最后再过滤，得到偶合成分（26克）。

阶段 c — 偶氮成分

把对苯二胺磺酸（10.9克）溶于 pH 6.8 的水中（250毫升），添加间氨基苯基硫酸根合乙基砷异硫氰酸酯（20.4克），混合物搅拌 3 小时。减压脱除溶剂，得到一种褐色固体状硫脲（33克）。

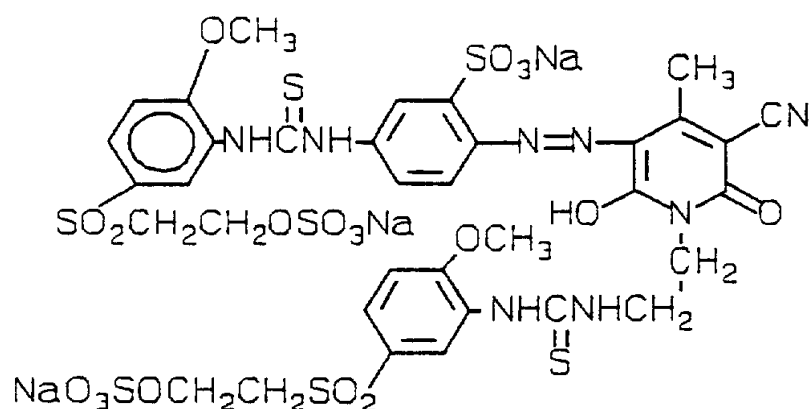
阶段 d — 偶合

把阶段 c 的产品（14.4克）溶于 0℃ 的水（250毫升）和浓盐酸（25毫升）中。添加 2 M 亚硝酸钠（12毫升），将溶液搅拌 30 分钟。在用氨基磺酸破坏过量亚硝酸后，把该溶液添加到用冰冷却的、pH 6.8、阶段 b 的产品（13.2克）的水（200毫升）溶液中。反应混合物在 0—5℃ 和 pH 6.5 搅拌 2 小时。通过添加 20%（w/v）盐溶液分离出染料，过滤，用少量 20% 盐水洗涤，得到标题产品（16克）。

标题产品（0.1份）与 28℃、pH 8 的水（50份）混合，添加棉花。添加盐（1份）和 Na_2CO_3 （1份）。用 45 分钟时间把温度升至 90℃，并保持 45 分钟。取出棉花，在冷水中漂洗，给出一种吸净作用非常好的亮橙色染色。

实例 4 4

如下化合物的制备：

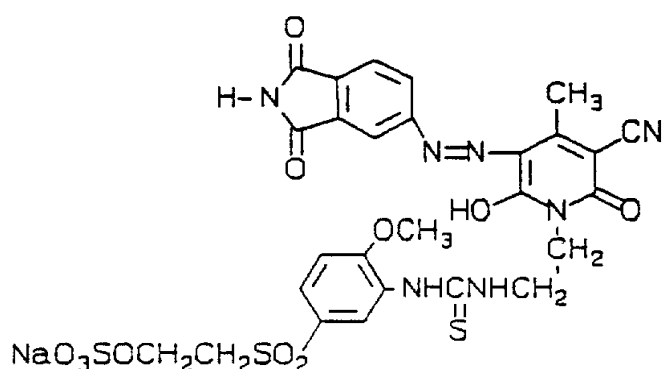


按照实例 4 3 的方法进行，所不同的是，用 4 - 甲氧基 - 3 - 氨基苯基硫酸根合乙基砒异硫氰酸酯代替间氨基苯基硫酸根合乙基砒异硫氰酸酯。

把标题产品（0.1 份）溶于 30℃、pH 8.5 的水（50 份）中，添加棉花。添加盐（1 份），30 分钟后添加 Na_2CO_3 （1 份）。用 0.5 小时时间把温度升至 95℃ 并保持 1 小时。取出棉花，在冷水中漂洗，给出一种吸净作用非常好的亮橙色染色。

实例 4 5

如下化合物的制备：



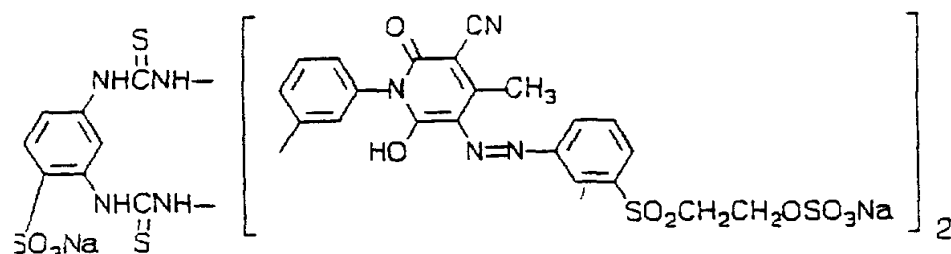
按照实例 4 3 的方法进行，所不同的是，在阶段 b 中用 4 - 甲氧

基-3-氨基苯基硫酸根合乙基砷异硫氰酸酯代替间氨基苯基硫酸根合乙基砷异硫氰酸酯，而在阶段 d 中用 4-氨基邻苯二甲酰亚胺代替阶段 c 的产品。得到黄色固体状标题产品，质谱表明 m/z 为 719，如所预期的那样。

标题染料用吸净染色法对棉花染色，而且从染浴中完全吸净。

实例 4 6

如下化合物的制备：



间氨基苯基硫酸根合乙基砷（1.3克）与水（50毫升）及 2 M 亚硝酸钠（2.9毫升）在 pH 6.5 和 0-5℃ 搅拌。把这种溶液倾到浓盐酸（2毫升）和冰的混合物上，把温度保持在 5℃ 以下，搅拌 2 小时。用氨基磺酸破坏过量的亚硝酸，然后把该溶液添加到 0-5℃ 和 pH 6.5 的、N-(间氨基苯基)-3-氰基-6-羟基-4-甲基吡啶-2-酮的水（50毫升）溶液中。在这些条件下搅拌 2 小时后，添加盐溶液（10% w/v），得到一种明胶状沉淀物。把混合物调到 pH 4，冷却、过滤、最后使产品干燥（2.0克）。

把间苯二胺磺酸二异硫氰酸酯（0.26克）添加到 pH 6.5 的、上述基本染料（dyebase）（1.0克）的水（25毫升）和四氢呋喃（25毫升）混合物溶液中。混合物搅拌 48 小时。添加盐溶

液 (1 0 % w / v) , 滤出产品, 用少许 2 0 % 盐溶液洗涤、干燥 (1 . 4 克) 。

实例 4 7 - 5 5

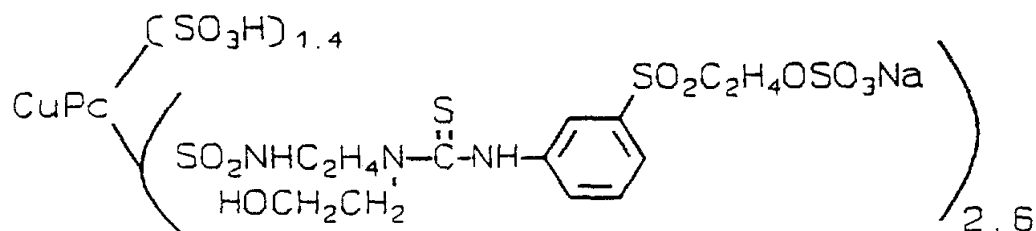
重复实例 1 的方法, 所不同的是, 代替对氨基苯基硫酸根合乙基砷的是使用一种苯胺化合物, 该化合物有一个以下表 A 中所述的取代基:

表 A

实例	取代基位置	取代基
47	3	$-\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Li}$
48	3	$-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$
49	3	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
50	3	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$
51	4	$-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
52	4	$-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{K}$
53	3	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
54	3	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
55	3	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$

实例 5 6

如下化合物的制备:



按照实例 4 3 阶段 b 的方法进行，所不同的是，代替实例 4 3 阶段 a 的产品的是使用 $\text{CuPc} (\text{SO}_3\text{H})_{1.4}(\text{SO}_2\text{HNC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{2.6}$ 得到深蓝色固体状标题化合物。

实例 5 7

重复实例 3 8 的方法，所不同的是，代替 1 - 氨基 - 2, 7 - 二 (4' - 氨基苯基偶氮) - 8 - 萘酚 - 3, 6 - 二磺酸的是使用 1 - 氨基 - 2 - (4' - 氨基苯基偶氮) - 7 - (4' - N - 乙基 - N - 甲基苯基偶氮) - 8 - 萘酚 - 3, 6 - 二磺酸。

实例 5 8

应用实例 1、10、11、14、38、56 和 57 中所述的染料使湿的全铬革、复鞣牛皮半张鞋面革、绒面革、手套服装软羊革 (全谷物鞣制) 和植物鞣制的革染色，并在酸性 pH 加热。染料从染浴中吸净，并很好地渗透这些皮革。

实例 5 9 ~ 9 4

通过有一个 $-\text{NH}_2$ 基团的基本染料 (dyebase) 与适用的异硫氰酸酯缩合，或通过偶氮偶合，进一步制备染料，得到下表中所示的染料。

实例	结构	色泽
59		品红
60		蓝红
61		蓝
62		品红

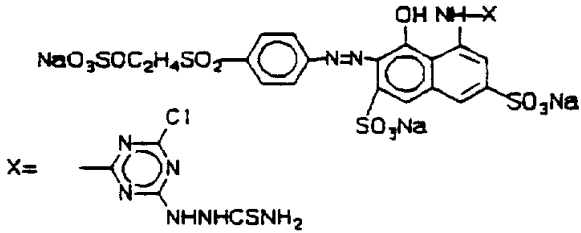
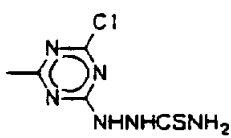
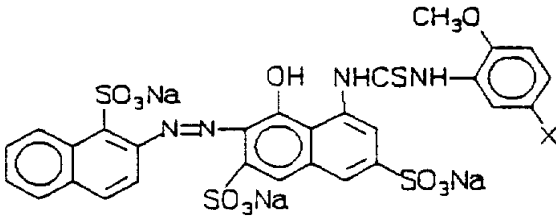
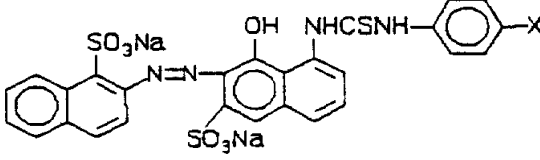
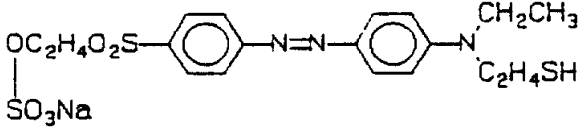
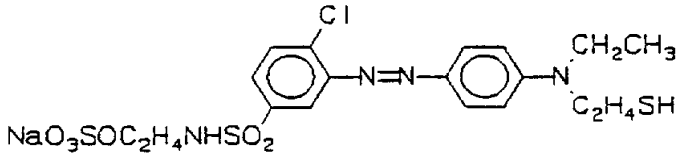
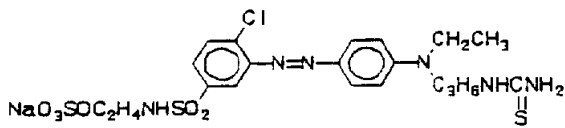
实例	结构	色泽
63		蓝
64		红蓝
65		红蓝
66		红蓝
67		蓝

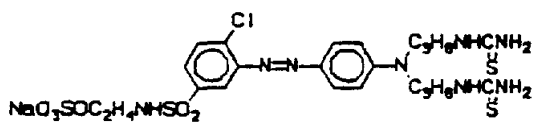
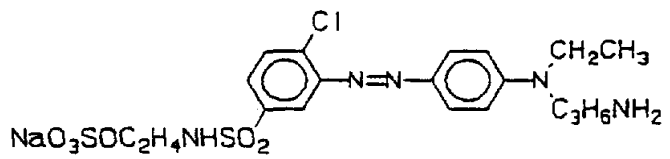
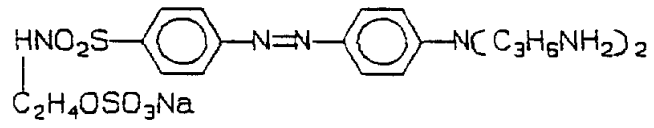
实例	结构	色泽
68	$\text{X} = \text{---}\overset{\text{S}}{\underset{\text{CH}_3\text{O}}{\text{C}}}\text{---NH---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$	蓝
69	$\text{X} = \text{---}\overset{\text{S}}{\underset{\text{CH}_3\text{O}}{\text{C}}}\text{---NH---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$	甸子
70	$\text{CuPc}(\text{3SO}_3\text{Na})_{1.4} \left(\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH---}\overset{\text{S}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}}{\text{C}}}\text{---NH---}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OH})\text{---NaO}_3\text{SOC}_2\text{H}_4\text{SO}_2 \right)_{2.6}$	甸子
71	$\text{CuPc}(\text{3SO}_3\text{Na})_{2.5} \left(\text{3SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHCNH---}\overset{\text{S}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}}{\text{C}}}\text{---NH---}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OH})\text{---NaO}_3\text{SOC}_2\text{H}_4\text{SO}_2 \right)_{1.5}$	甸子
72	$\text{CuPc} \left(\text{3SO}_3\text{Na} \right)_{2.5} \left(\text{3SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHCNH---}\overset{\text{S}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}}{\text{C}}}\text{---NH---}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OH})\text{---NaO}_3\text{SOC}_2\text{H}_4\text{SO}_2 \right)_{1.5}$	甸子

实例	结构	色泽
73		猩红
74		橙
75		暗红
76		猩红
77		猩红

实例	结构	色泽
78		暗红
79		暗红
80		红蓝
81		红海军蓝

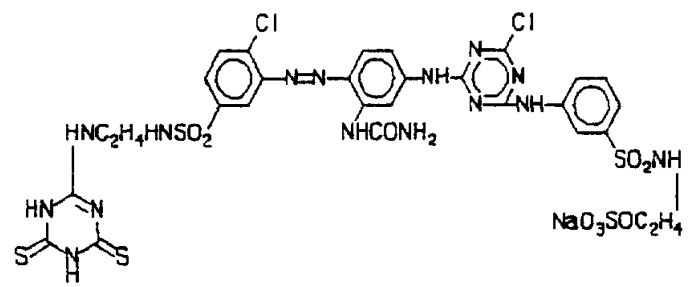
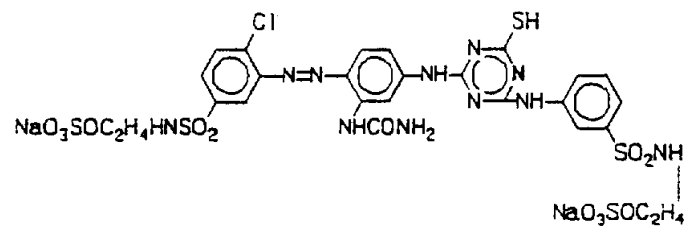
实例	结构	色泽
82	$\text{H}_2\text{NO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{Na})_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ $\text{X} = -\text{NHC}(=\text{S})\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$	暗绿
83	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NHCSNH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}))_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$	红
84	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Na})-\text{N}=\text{N}-$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NHCSNH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}))_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$	红
85	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})_2-\text{N}=\text{N}-$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NHCSNH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}))_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$	红
86	$\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})_2-\text{N}=\text{N}-$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{N}(\text{CH}_3)\text{X})(\text{SO}_3\text{Na})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na})_2$ $\text{X} = -\text{CSNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$	中红

实例	结构	色泽
87	 $\text{NaO}_3\text{SOC}_2\text{H}_4\text{SO}_2$ $\text{X} =$ 	红
88	 $\text{X} = -\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$	蓝红
89	 $\text{X} = -\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$	蓝红
90		橙
91	 $\text{NaO}_3\text{SOC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2$	橙
92	 $\text{NaO}_3\text{SOC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2$	橙

实例	结构	色泽
93		橙
94		橙
95		橙

实例 9 6 ~ 1 1 5

可以用类似方法制备的进一步染料详见下表。

实例	结构	色泽
96		黄
97		黄

实例	结构	色泽
98		绿黄
99		橙
100	$X =$	蓝
101	式中 $x+y=4$	甸子

实例	结构	色泽
102		黄
103		黄
104		橙
105		红
106		红

实例	结构	色泽
107		橙
108	2:1 或 配合物	蓝
109	$X = -\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$	红
110	$X = -\text{NH}-\text{1,3,5-thiadiazine}$	红
111	$X = -\text{NH}-\text{1,3,5-thiadiazine}$	红

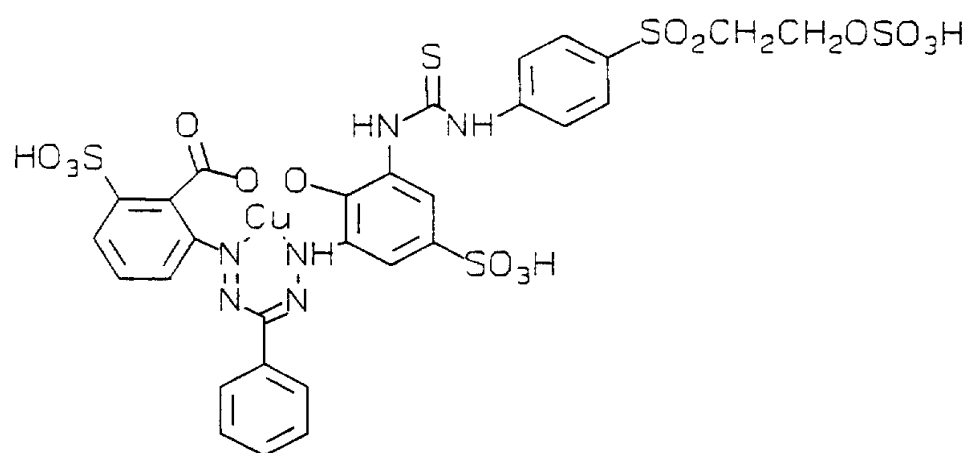
实例	结构	色泽
112	SO_3Na $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHSO}_2$ $\text{X} =$	红
113	SO_3Na $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHSO}_2$ $\text{X} =$	橙
114	SO_3Na $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$ $\text{X} =$	橙
115	SO_3Na HNO_2S $\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$ $\text{X} =$	橙

实例 1 1 6

一种含有实例 2 2 的产品（5 份）、水（100 份）、脲（20 份）和 Na_2CO_3 （2 份）的混合物用轧染法给棉花染色，干燥 1 分钟。这种布在 165°C 加热 1 分钟，然后洗涤。这种棉布染上了强烈的橙色色泽，有优异的固色作用。用肥皂溶液洗涤这种染色的织物，去掉的染料微乎其微，表明有优异的耐洗牢度。

实例 1 1 7

如下化合物的制备



基本染料（Dyebase）（46.9 克，浓度 41.5%）与水（100 毫升）在 pH 7 一起搅拌，添加 4-（ β' -硫酸根合乙基磺酰）苯基异硫氰酸酯的丙酮浆状物，直至高效液相色谱法检测不到基本染料为止（大约 1.6 摩尔当量）。pH 保持在 6.5~7.0 之间。

大约 3 小时后，过滤反应混合物，添加 NaCl 至 30%。收集沉淀的固体，用盐水洗涤、干燥，得到标题产品（86.9 克，浓度 31%，产率 89%）。

实例 1 1 8

阶段 a

重复实例 3 的方法，所不同的是，代替对氨基苯基硫酸根合乙基砒的是使用 4 - 氨基 - N - (β - 硫酸根合乙基) 苯磺酰胺。

阶段 b - 染色

一种包括阶段 a 的产品 (2 份)、水 (1 0 0 份)、脲 (2 0 份) 和 Na_2CO_3 (2 份) 的混合物用轧染法给棉花染色，该棉花在 30°C 干燥 1 小时。该棉布在 150°C 加热 1 0 分钟，然后洗涤。该棉被染成强烈橙色色泽，有优异的固色作用和非常良好的耐洗牢度。

实例 1 1 9 ~ 1 2 6

可以重复实例 9 的方法，所不同的是，代替对氨基苯基硫酸根合乙基砒的是使用以下第 2 栏中所列的胺：

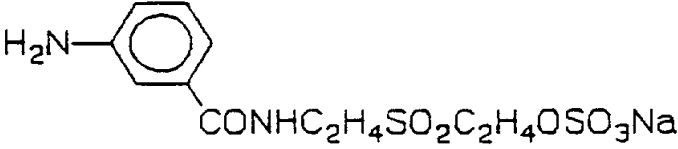
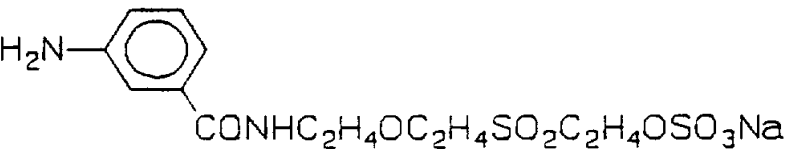
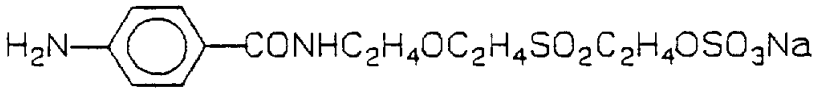
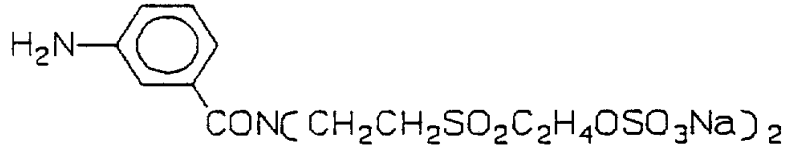
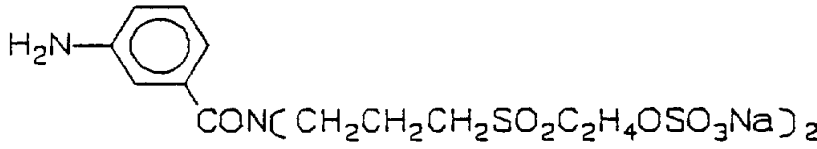
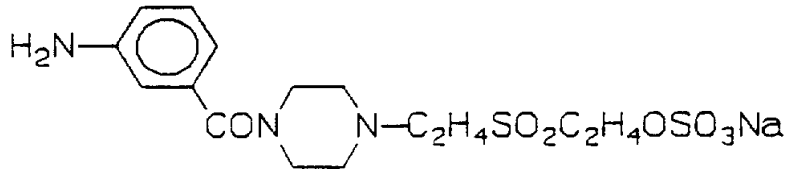
实例	第 2 栏
119	
120	
5 121	
122	
123	
124	
125	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$
10 126	$\text{H}_2\text{NCH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$

图 1.

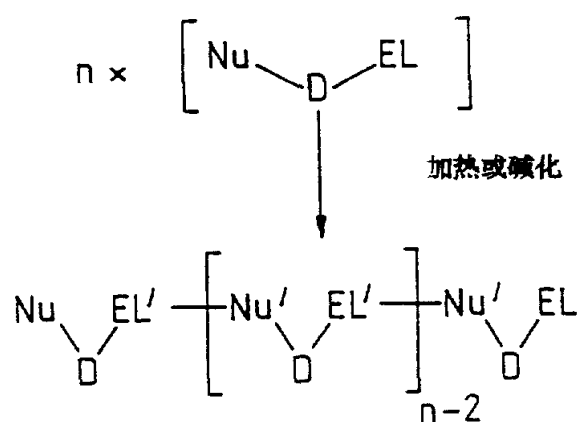


图 2.

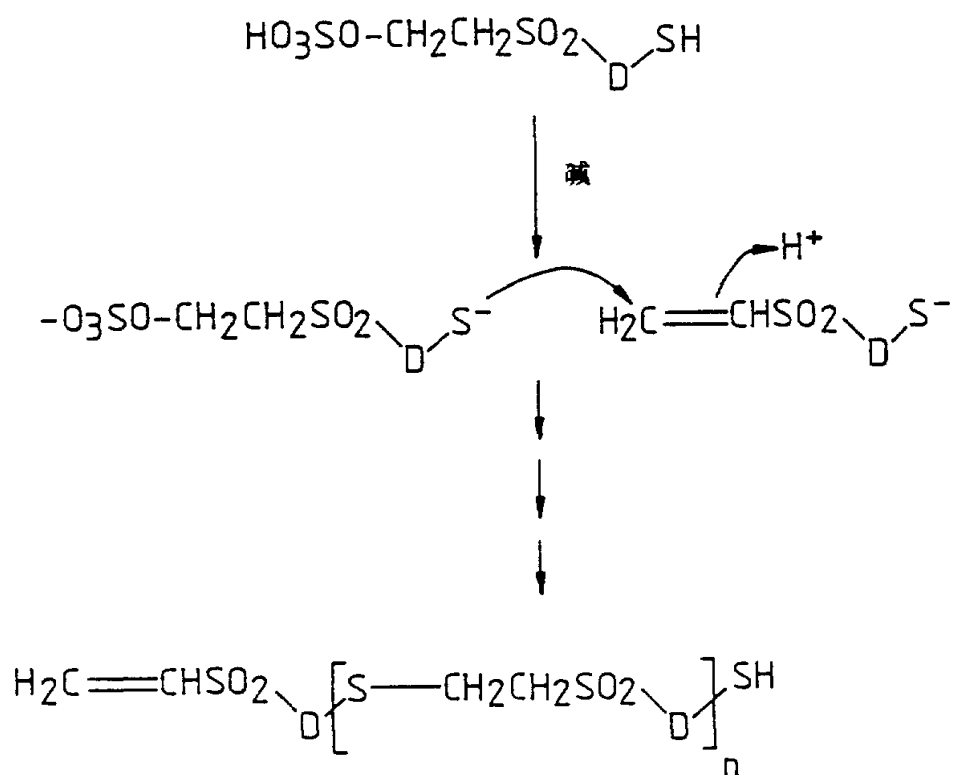


图 3.

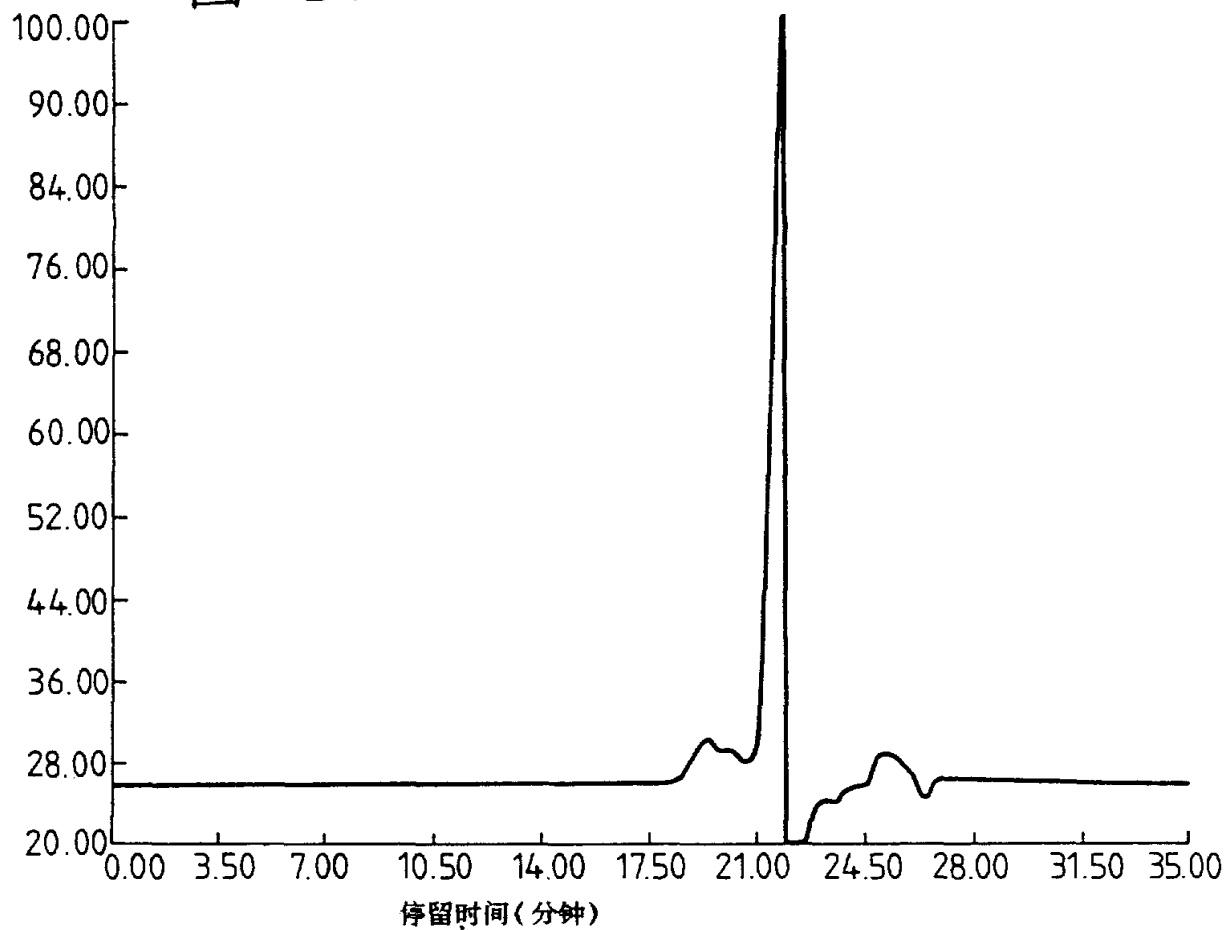


图 4.

