(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3739415号

(P3739415)

(45)発行日　平成18年1月25日(2006.1.25)　(24)登録日　平成17年11月11日(2005.11.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C09B 62/085	(2006.01)	C09B	62/085	D
C09B 62/09	(2006.01)	C09B	62/09	A
C09B 62/51	(2006.01)	C09B	62/51	D
C09B 62/513	(2006.01)	C09B	62/513	
C09B 67/26	(2006.01)	C09B	67/26	B

請求項の数 8　(全 44 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平5-181293
(22)出願日　平成5年7月22日(1993.7.22)
(65)公開番号　特開平6-179831
(43)公開日　平成6年6月28日(1994.6.28)
審査請求日　平成12年7月19日(2000.7.19)
(31)優先権主張番号　2349/92-7
(32)優先日　平成4年7月23日(1992.7.23)
(33)優先権主張国　スイス(CH)

(73)特許権者　396023948
チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド
Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｈｏｌｄｉｎｇ　Ｉｎｃ．
スイス国，４０５７　バーゼル，クリベツクシュトラーセ　１４１
(74)代理人　100078662
弁理士　津国　肇
(74)代理人　100072279
弁理士　渡邊　睦雄
(74)代理人　100075225
弁理士　篠田　文雄
(74)代理人　100108590
弁理士　佐伯　とも子

最終頁に続く

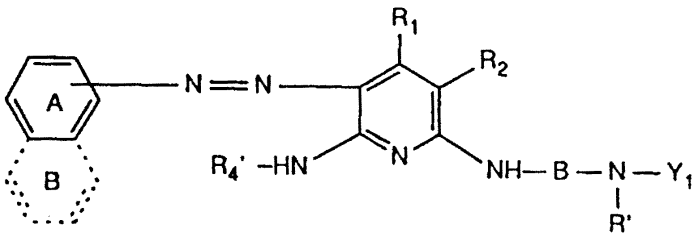
(54)【発明の名称】反応性染料類、それらの製造方法及びそれらの用途

(57)【特許請求の範囲】

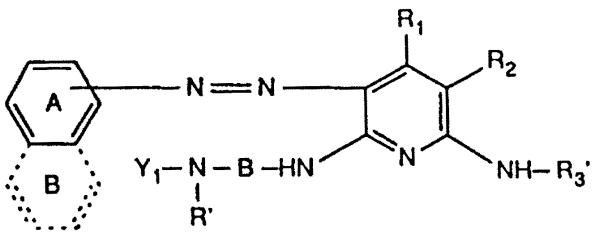
【請求項１】

式（９ａ）、（９ｂ）、（１０ａ）又は（１０ｂ）：

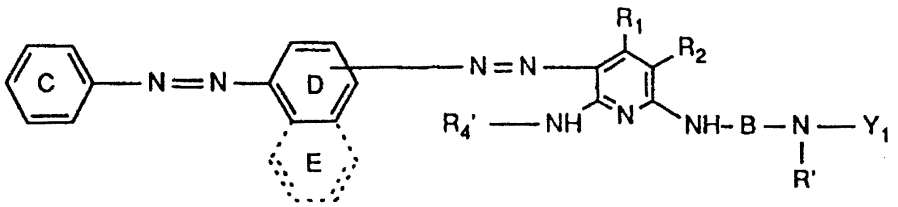
【化７】



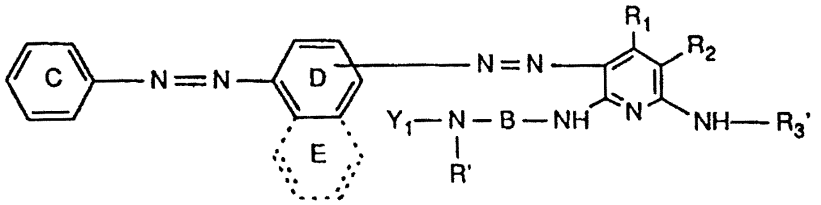
(9a)



(9b)



(10a)



(10b)

{式中、

R_1は、C_1-C_4アルキルであり、

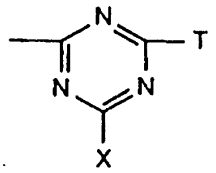
R_2は、シアノ、カルバモイル又はスルホメチルであり、

R′、R_3′及びR_4′は、互いに独立して、水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを除いて、酸素により中断されていてもよいC_1-C_{12}アルキルであり、基：－（ＮＲ′）－は２価の５～７員脂肪族複素環式基であることができ、

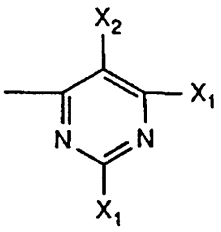
Ｂは、非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、酸素により中断されていてもよいC_2-C_{12}アルキレンであり、そして

Y_1は、式（７）又は（８）の繊維－反応性基であり：

【化８】



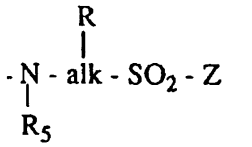
(7)



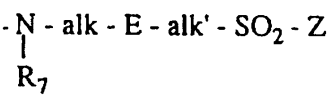
(8)

〔式中、
Ｘ、X_1及びX_2は、はハロゲンであり、そして
Ｔは、ハロゲン、ヒドロキシル、スルホ、C_1－C_4アルキルチオ、C_1－C_4アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、モルホリノ又は非置換若しくは置換アミノであるか、又はＴは式（５ａ）、（５ｂ）、（５ｃ）、（５ｄ）、（５ｅ）若しくは（５ｆ）の基である：

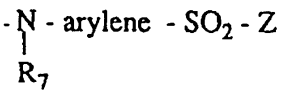
【化４】



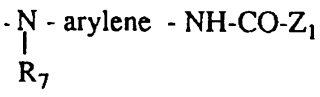
(5a)



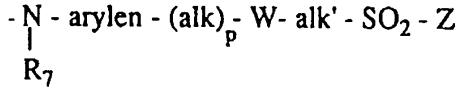
(5b)



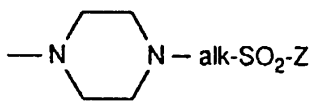
(5c)



(5d)



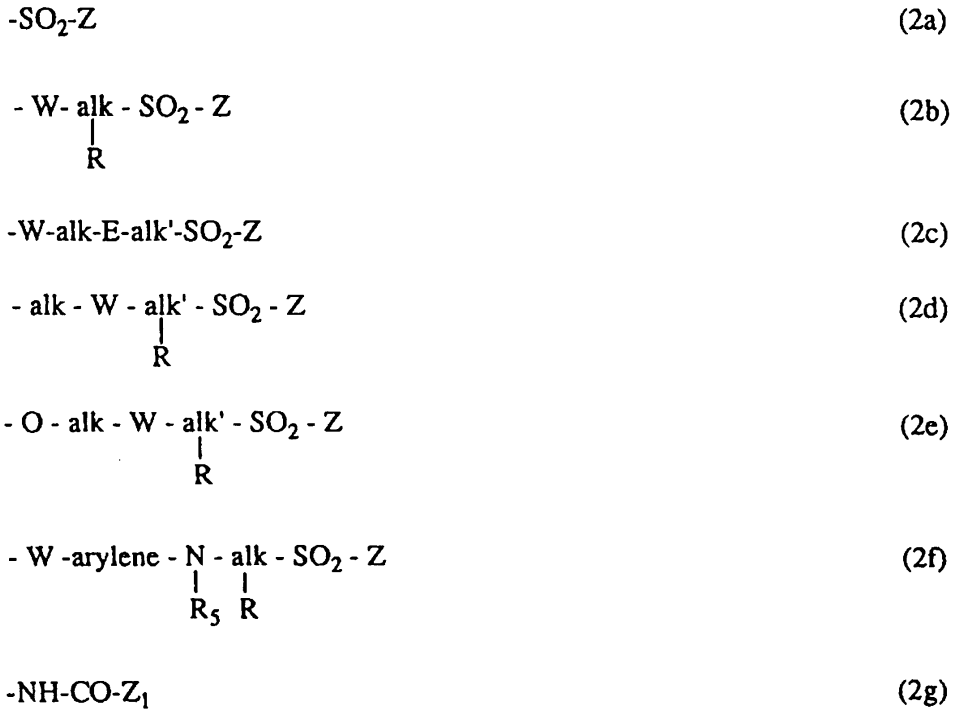
(5e)



(5f)

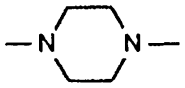
（式中、
Ｗは、式：－SO_2－NR_5－、－ＣＯＮR_5－若しくは－NR_5ＣＯ－（式中、R_5は水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ、スルファト、カルボキシル若しくはシアノで置換されたC_1－C_4アルキルである）の基であるか、又は式：－ａｌｋ（Ｒ）－SO_2－Ｚであり（式中、Ｒは水素、ヒドロキシル、スルホ、スルファト、カルボキシル、シアノ、ハロゲン、C_1－C_4アルコキシカルボニル、C_1－C_4アルカノイルオキシ、カルバモイ

ル又は基：－ＳＯ$_2$－Ｚである）、
Ｚは、式：－ＣＨ＝ＣＨ$_2$又は－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－Ｕ$_1$の基であり（式中、Ｕ$_1$は脱離基である）、
Ｚ$_1$は、式：－ＣＨ（Ｈａｌ）－ＣＨ$_2$－Ｈａｌ又は－Ｃ（Ｈａｌ）＝ＣＨ$_2$の基であり（式中、Ｈａｌはハロゲンである）、
Ｅは、基：－Ｏ－又は－ＮＲ$_6$であり（式中、Ｒ$_6$は水素又はＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキルである）、
ａｌｋ及びａｌｋ′は、互いに独立して、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$アルキレンであり、
ａｒｙｌｅｎｅは、それぞれが非置換又はスルホ、カルボキシル、Ｃ$_1$－Ｃ$_4$アルキル、Ｃ$_1$－Ｃ$_4$アルコキシ若しくはハロゲンで置換された、フェニレン若しくはナフチレン基であり
Ｒ$_7$は、水素又はＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキルであり、そして
ｐは０又は１である）〕、
環：Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ及びＥは、互いに独立して、非置換又はＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキル、Ｃ$_1$－Ｃ$_4$アルコキシ、Ｃ$_2$－Ｃ$_4$アルカノイルアミノ、ハロゲン、スルホ、若しくは式（２ａ）～（２ｇ）の反応性基で置換されており：
【化２】

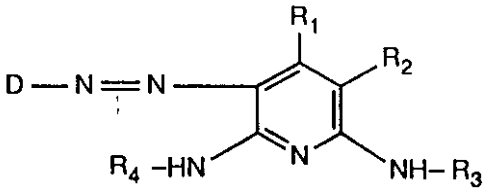


（式中、Ｒ、Ｒ$_5$、Ｅ、Ｗ、ｚ、ｚ$_1$、ａｌｋ、ａｌｋ′及びａｒｙｌｅｎｅは上記と同義である）｝で示される反応性染料であり、
式（９ａ）、（９ｂ）、（１０ａ）又は（１０ｂ）の反応性染料は少なくとも２個の繊維－反応性基を有し、かつ
式（９ａ）、（９ｂ）、（１０ａ）又は（１０ｂ）の反応性染料は少なくとも１個の永久スルホ又はスルファト基を含有する反応性染料。
【請求項２】
ＢがＣ$_2$－Ｃ$_6$アルキレンである、請求項１記載の反応性染料。
【請求項３】
Ｒ$_1$がメチルである、請求項１又は２記載の反応性染料。
【請求項４】
Ｒ$_2$がシアノ又はカルバモイルである、請求項１～３のいずれか１項記載の反応性染料。

【請求項５】
２価の５～７員脂肪族複素環式基：－（ＮＲ′）－が次式：
【化１１】



で示される基である請求項１～４のいずれか１項記載の反応性染料。
【請求項６】
請求項１記載の式（９ａ）、（９ｂ）、（１０ａ）又は（１０ｂ）で示される反応性染料の少なくとも２種からなる反応性染料の混合物。
【請求項７】
ヒドロキシル基又は窒素を含む繊維材料を染色又は捺染する方法であって、請求項１～５のいずれか１項記載の反応性染料又は請求項６記載の染料混合物を繊維材料に適用することを含む方法。
【請求項８】
繊維材料が、セルロース性繊維材料、又は天然由来若しくは合成ポリアミド繊維材料である、請求項７記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、新規な反応性染料、それらの製造方法及び繊維材料を染色又は捺染するためのそれらの用途に関する。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
最近、反応性染料による染色の実際面では、染色の質及び染色方法の経済面への要求が増大している。従って、特に適用面に関しての改良された性質を有する、新規な反応性染料への必要性が変わらずに存在している。
【０００３】
適切な直接染色性を有し、同時に非－固定部分を容易に洗い落せる反応性染料が、染色のために今や必要とされている。さらに、それらは良好な着色収率及び高反応性を持つべきであり、そして高い固着度を持つ染色法が特に創出されるべきである。公知の染料では、それらの要求はすべてのそれらの特性の点で満たされていない。
【０００４】
本発明は繊維材料の染色及び捺染に用いられ、そして上記に特徴づけられた高い品質を有する、新規な、改良された反応性染料を見出すことを目的としている。特に、新規な染料は高い固着収率及び繊維－染料結合の高安定性により特色づけられるべきであり、そしてさらに繊維に固着されていない部分は容易に洗い落すことのできるものである。さらに、それらはあらゆる点での良好な特性、例えば光及び湿潤状態に対する堅牢性を有する染色法を創出するものである。
【０００５】
ここに記載された目的は以下に定義した新規な反応性染料により十分に達成されることが見出された。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
従って、本発明は、式（１）：
【０００７】
【化１５】



(1)

【０００８】
（式中、Ｄはベンゼン系列若しくはナフタレン系列のジアゾ化合物の基又はモノアゾ若しくはジアゾ染料の基であり、R_1 はC_1 －C_4 アルキルであり、R_2 はシアノ、カルバモイル又はスルホメチルであり、R_3 及びR_4 は、互いに独立して、水素、或は非置換又は置換された、メチルを除いて、酸素により中断されていてよいC_1 －C_{12}アルキルである）で示される反応性染料であり、式（１）の反応性染料は少なくとも２個の繊維－反応性基を有し、少なくとも１個の繊維－反応性基は基R_3 又はR_4 に含有されているか、或は基：Ｄは非置換又はさらに置換された、ハロピリミジン若しくはハロトリアジン系列の繊維－反応性基を有しており、式（１）の反応性染料は少なくとも１個の永久（perpanent）スルホ又はスルファト基を含有することを特徴とする反応性染料に関する。
【０００９】
基：Ｄでの置換基の例は、炭素原子１ないし１２個、特に１ないし４個を有するアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル若しくはブチル）、炭素原子１ないし８個、特に１ないし４個を有するアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ若しくはブトキシ）、炭素原子２ないし８個、特に２ないし４個を有するアルカノイルアミノ基（例えばアセチルアミノ又はプロピオニルアミノ、フェニール－若しくはナフチルアミノ）、炭素原子２ないし８個、特に２ないし４個を有するアルコキシカルボニルアミノ基、炭素原子２ないし８個、特に２ないし４個を有するアルカノイル基、アルコキシ基中に炭素原子炭素原子１ないし４個を有するアルコキシカルボニル（例えばメトキシカルボニル若しくはエトキシカルボニル）、炭素原子１ないし４個を有するアルキルスルホニル（例えば、メチルスルホニル若しくはエチルスルホニル）、フェニル－若しくはナフチルスルホニル、ベンゾイル、非置換若しくは窒素原子上にC_1 －C_4 アルキルで置換されたベンゾイルアミノ、フェニル、ナフチル、アミノ、（C_1 －C_{12}アルキル、フェニル若しくはナフチルで一若しくは二置換された）アミノ、トリフルオロメチル、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、ハロゲン（例えばフルオロ、クロロ若しくはブロモ）、カルバモイル、アルキル基に炭素原子１ないし４個を有するＮ－アルキルカルバモイル（例えばＮ－メチルカルバモイル若しくはＮ－エチルカルバモイル）、スルファモイル、炭素原子１ないし４個を有するＮ－アルキルスルファモイル〔例えばＮ－メチルスルファモイル、Ｎ－エチルスルファモイル、Ｎ－プロピルスルファモイル、Ｎ－イソプロピルスルファモイル若しくはＮ－ブチルスルファモイル〕、Ｎ－（βヒドロキシエチル）－スルファモイル、Ｎ，Ｎ－ジ－（βヒドロキシエチル）－スルファモイル、Ｎ－フェニルスルファモイル、ウレイド、カルボキシル、スルホメチル、スルホ若しくはスルファト及び繊維－反応性基であり、それはアルキル、フェニル又はナフチル基を含む置換基がアルキル、フェニル若しくはナフチル基でさらに置換基、例えばＤのために上に定義された置換基により、さらに置換されることができる。さらにアルキル基は酸素（－Ｏ－）により中断されることができる。
【００１０】
繊維－反応性基は、セルロースのヒドロキシル基、羊毛及び絹のアミノ、カルボキシル、ヒドロキシル及びチオール基又は合成ポリアミドのアミノ及びあらゆるカルボキシル基と反応して共有化学結合を生じ得るものを意味すると理解されるべきである。繊維－反応性基は、原則として直接又は架橋員を介して染料基に結合する。適切な繊維－反応性基は、例えば脂肪族、芳香族若しくは複素環式基上に少なくとも１つの除去可能な置換基を含むものであるか、又は上記の基が繊維材料、例えばビニル基との反応に適切な基を含むもの

である。

【００１１】

永久スルホ又はスルファト基は、反応性染料と繊維材料との反応の間に脱離されないものを意味すると理解されるべきである。式（１）の反応性染料は、好ましくは１ないし５個、特に１ないし３個の永久スルホ又はスルファト基を有する。

【００１２】

式（１）の反応性染料は、少なくとも２個、特に２又は３個の繊維－反応性基を有する。

【００１３】

基Ｄ、基R_3 又はR_4 に結合し得る式（１）の反応性染料中の適切な繊維－反応性基は：ａ）式（２ａ）、（２ｂ）、（２ｃ）、（２ｄ）、（２ｅ）、（２ｆ）又は（２ｇ）：

【００１４】

【化１６】

$$-SO_2-Z \qquad (2a)$$

$$-W-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{alk}}-SO_2-Z \qquad (2b)$$

$$-W-alk-E-alk'-SO_2-Z \qquad (2c)$$

$$-alk-W-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{alk'}}-SO_2-Z \qquad (2d)$$

$$-O-alk-W-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{alk'}}-SO_2-Z \qquad (2e)$$

$$-W-arylene-\underset{\displaystyle R_5}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{alk}}-SO_2-Z \qquad (2f)$$

$$-NH-CO-Z_1 \qquad (2g)$$

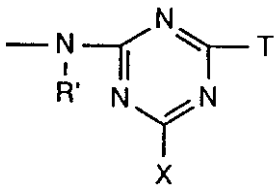
【００１５】

〔式中、Ｗは式：－SO_2 －NR_5 －、－ＣＯＮR_5 －若しくは－NR_5 ＣＯ－（式中、R_5 は水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ、スルファト、カルボキシル若しくはシアノで置換されたC_1 －C_4 アルキルである）の基又は式：ａｌｋ（Ｒ）－SO_2 Ｚ（式中、Ｒは水素、ヒドロキシル、スルホ、スルファト、カルボキシル、シアノ、ハロゲン、C_1 －C_4 アルコキシカルボニル、C_1 －C_4 アルカノイルオキシ、カルバモイル又は基：－SO_2 －Ｚである）の基であり、Ｚは式：－ＣＨ＝CH_2 又は－CH_2 －CH_2 －U_1 （式中、U_1 は脱離基である）の基であり、Z_1 は式：－ＣＨ（Ｈａｌ）－CH_2 －Ｈａｌ又は－Ｃ（Ｈａｌ）＝CH_2 （式中、Ｈａｌはハロゲンである）の基であり、Ｅは基：－Ｏ－又は－NR_6 （式中、R_6 は水素又はC_1 －C_4 アルキルである）であり、ａｌｋ及びａｌｋ′は、互いに独立して、C_1 －C_6 アルキレンであり、ａｒｙｌｅｎｅはそれぞれが非置換又はスルホ、カルボキシル、C_1 －C_4 アルキル、C_1 －C_4 アルコキシ若しくはハロゲンで置換された、フェニレン若しくはナフチレン基である〕で示される反応性基；

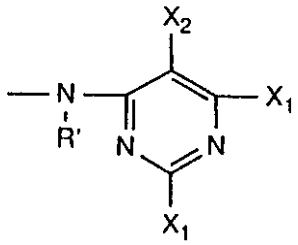
【００１６】

ｂ）ハロトリアジン又はハロピリミジン系列の反応性基、特に式（３）及び（４）：

【００１７】
【化１７】

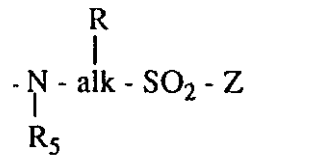


(3)

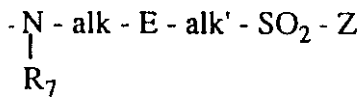


(4)

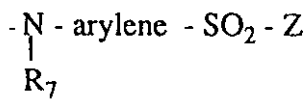
【００１８】
（式中、Ｒ′は水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを除いて、酸素により中断されていてもよいC_1－C_{12}アルキルであり、基：－（ＮＲ′）－は２価の５～７員脂肪族複素環式基であることができ、Ｘはアニオンとして脱離され得る基であり、そしてＴはアニオンとして脱離され得る基、非反応性基又は式（５ａ）、（５ｂ）、（５ｃ）、（５ｄ）、（５ｅ）若しくは（５ｆ）：
【００１９】
【化１８】



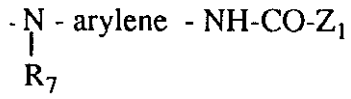
(5a)



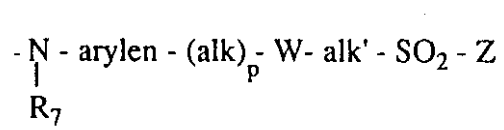
(5b)



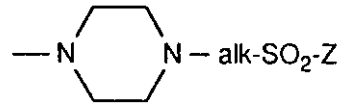
(5c)



(5d)



(5e)



(5f)

【００２０】
（式中、Ｒ、R_5、Ｅ、Ｗ、Ｚ、Z_1、ａｌｋ、ａｌｋ′及びａｒｙｌｅｎｅは上記と同

義であり、R_7 は水素又はC_1 －C_4 アルキルであり、そしてｐは０又は１である）で示される反応性基であり、基X_1 の１つはアニオンとして脱離され得る基であり、他の基X_1 は非反応性置換基又は式（５ａ）ないし（５ｆ）で示される基であるか、或はアニオンとして脱離され得る基であり、そしてX_2 は負の置換基である）で示される反応性基である。

【００２１】

適切な脱離基U_1 の例は、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｆ、－OSO_3H、－SSO_3H、－$OCO-CH_3$、－OPO_3H_2 －、－ＯＣＯ－ＣＣｌ$_3$、－ＯＣＯ－ＣＨＣｌ$_2$、－$OCO-CH_2Cl$、－$OSO_2-C_1-C_4$ アルキル、－$OSO_2-N(C_1-C_4$ アルキル$)_2$ 又は－ＯＣＯ－C_6H_5 である。

【００２２】

U_1 は、好適には式：－Ｃｌ、－OSO_3H、－SSO_3H、－$OCO-CH_3$、－$OCO-C_6H_5$ 又はOPO_3H_2、特に式：－Ｃｌ又は－OSO_3H、好適には－OSO_3Hの基である。

【００２３】

ａｌｋ及びａｌｋ´は、互いに独立して、例えばメチレン、エチレン、１，３－プロピレン、１，４－ブチレン、１，５－ペンチレン又は１，６－ヘキシレン基若しくはそれの分岐の異性体である。

【００２４】

ａｌｋ及びａｌｋ´は、好適にはC_1 －C_4 アルキレン基、特に好適にはエチレン基である。

【００２５】

ａｒｙｌｅｎｅは、好適には非置換又は例えばスルホ、メチル、メトキシ若しくはカルボキシルにより置換された、１，３－若しくは１，４－フェニレン基である。

【００２６】

Ｒは好適には水素である。

【００２７】

R_5 は好適には水素又はC_1 －C_4 アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル若しくはｔｅｒｔ－ブチルである。R_5 は特に好適には水素である。

【００２８】

R_7 は、好適には水素、メチル又はエチル、特に水素である。

【００２９】

Ｅは好適には－ＮＨ－又は－Ｏ－であり、特に好適には－Ｏ－である。

【００３０】

Ｗは好適には式：－ＣＯＮＨ－又は－ＮＨＣＯ－の基、特に式：－ＣＯＮＨ－の基である。

【００３１】

基Z_1 のＨａｌは、好適にはクロロ、又は特にブロモである。

【００３２】

式（２ａ）ないし（２ｇ）の好適な反応性基は、Ｗが式：－ＣＯＮＨ－又は－ＮＨＣＯ－の基であり、Ｒ及びR_5 が水素であり、Ｅが基：－Ｏ－又は－ＮＨ－であり、Ｈａｌがクロロ又はブロモであり、そしてU_1 が式：－Ｃｌ、－OSO_3H、－SSO_3H、－$OCO-CH_3$、－$OCO-C_6H_5$ 又は－OPO_3H_2 の基、特に式：－Ｃｌ又は－OSO_3Hの基であるものである。

【００３３】

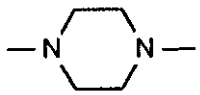
Ｒ´は好適には水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを、除いて酸素により中断されていてもよいC_1 －C_{12}アルキルであるか、又は基：－（ＮＲ´）－が２価の５～７員脂肪族複素環式基である。

【００３４】

５～７員脂肪族複素環式基：－（ＮＲ′）－は、特に次式：

【００３５】

【化１９】



【００３６】

の基である。

【００３７】

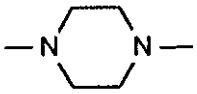
基Ｒ′は酸素により例えば１ないし３個、特に１又は２個の基：－Ｏ－により中断されていてもよい。

【００３８】

Ｒ′は好適には水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを除いて、１ないし３個の－Ｏ－基により中断されていてもよい$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{12}$アルキル、特に$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{8}$アルキルであるか、又は基：－（ＮＲ′）－は次式：

【００３９】

【化２０】



【００４０】

の基である。

【００４１】

Ｒ′の例はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル又は直鎖若しくは分岐鎖ペンチル、ヘキシル若しくはオクチル、２－ヒドロキシエチル、３－ヒドロキシプロピル、２－スルファトエチル、３－スルファトプロピル、２－スルホエチル、３－スルホプロピル、２－メトキシエチル、３－メトキシプロピル並びに式：－$（ＣＨ_{2}）_{2}$－Ｏ－$（ＣＨ_{2}）_{2}$－ＯＨ及び－$（ＣＨ_{2}）_{2}$－Ｏ－$（ＣＨ_{2}）_{2}$－$ＯＳＯ_{3}$Ｈの基である。

【００４２】

Ｒ′は特に好適には水素又は$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{4}$アルキル、特に水素、メチル又はエチルである。Ｒ′の特に重要な定義は水素である。

【００４３】

Ｘは例えばフルオロ、クロロ若しくはブロモのようなハロゲン、スルホ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{4}$アルキルスルホニル又はフェニルスルホニルであり、好適にはハロゲン、特にフルオロ若しくはクロロである。

【００４４】

アニオンとして脱離され得る基Ｔは、例えばフルオロ、クロロ若しくはブロモのようなハロゲン、スルホ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{4}$アルキルスルホニル又はフェニルスルホニルであり、好適にはハロゲン特にフルオロ若しくはクロロである。

【００４５】

非－反応性基Ｔは、例えばヒドロキシル、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{4}$アルコキシ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{4}$アルキルチオ、モルホリノ又は非置換若しくは置換アミノである。非置換又は置換アミノＴは、非置換アミノであるか、又はＮ－$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{4}$アルキルアミノ若しくはＮ，Ｎ－ジ－$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{4}$アルキルアミノ（ここで、アルキルは非置換であるか、又は例えばスルホ、スルファト、ヒドロキシル、カルボキシル若しくはフェニルで置換されている）、シクロヘキシルアミノ、Ｎ－$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{4}$アルキル－Ｎ－フェニルアミノ若しくはフェニルアミノ又はナフチル

アミノ（ここで、フェニル又はナフチルは非置換であるか、又は例えばC_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、C_2－C_4アルカノイルアミノ、カルボキシル、スルホ若しくはハロゲンで置換されている）であることができる。

【００４６】

適切な非－反応性基Ｔの例は、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、β－ヒドロキシエチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジ－β－ヒドロキシエチルアミノ、β－スルホエチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、モルホリノ、ｏ－、ｍ－又はｐ－クロロフェニルアミノ、ｏ－、ｍ－又はｐ－メチルフェニルアミノ、ｏ－、ｍ－又はｐ－メトキシフェニルアミノ、ｏ－、ｍ－又はｐ－スルホフェニルアミノ、ジスルホフェニルアミノ、ｏ－カルボキシフェニルアミノ、１－又は２－ナフチルアミノ、１－スルホ－２－ナフチルアミノ、４，８－ジスルホ－２－ナフチルアミノ、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルアミノ、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルアミノ、メトキシ、エトキシ、ｎ－又はイソ－プロポキシ及びヒドロキシルである。

【００４７】

非－反応性基Ｔは、好適にはC_1－C_4アルコキシ、C_1－C_4アルキルチオ、ヒドロキシル、アミノ、Ｎ－C_1－C_4アルキルアミノ（ここでアルキル部分は非置換又はヒドロキシルスルファト若しくはスルホで置換されている）、モルホリノ又はフェニルアミノ若しくはＮ－C_1－C_4アルキル－Ｎ－フェニルアミノ（ここで、それぞれの場合のフェニルは非置換又はスルホ、カルボキシル、アセチルアミノ、メチル若しくはメトキシで置換されている）である。

【００４８】

非－反応性基Ｔは、特に好適にはC_1－C_4アルコキシ、モルホリノ、フェニルアミノ又はＮ－C_1－C_4アルキル－Ｎ－フェニルアミノ（ここで、フェニルはそれぞれの場合のに非置換又はスルホ、カルボキシル、アセチルアミノ、メチル若しくはメトキシで置換されている）である。

【００４９】

好適で好ましい反応性基Ｔは、式（５ａ）ないし（５ｆ）（式中、Ｒ、R_5、R_7、Ｅ、Ｗ、Ｚ、Z_1、ａｌｋ、ａｌｋ´及びａｒｙｌｅｎｅは上記と同義である）で示される基である。

【００５０】

好適な反応性基Ｔは、式（５ａ）ないし（５ｆ）（式中、Ｗは式：－ＣＯＮＨ－又は－ＮＨＣＯ－の基であり、Ｒ、R_5及びR_7は水素であり、Ｅは基：－Ｏ－又は－ＮＨ－であり、Ｈａｌはクロロ又はブロモであり、そしてU_1は式：－Ｃｌ、－OSO_3H、－SSO_3H、－ＯＣＯ－CH_3、－ＯＣＯ－C_6H_5又は－OPO_3H_2の基、特に式：－Ｃｌ又は－OSO_3Hの基である）で示される基である。

【００５１】

特に好適な反応性基Ｔは、式（５ａ）ないし（５ｆ）（式中、Ｗは式：－ＣＯＮＨ－の基であり、Ｒ、R_5及びR_7は水素であり、Ｅは基：－Ｏ－であり、Ｈａｌはクロロ又はブロモであり、そしてU_1は式：－Ｃｌ又は－OSO_3Hの基、特に式：－OSO_3Hの基である）で示される基である。

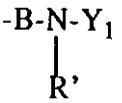
【００５２】

Ｔは好適にはハロゲン、ヒドロキシル、スルホ、C_1－C_4アルコキシ、C_1－C_4アルキルチオ、C_1－C_4アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、モルホリノ、非置換若しくは置換アミノ又は式（５ａ）ないし（５ｆ）（好適なものを含めて上記と同義である）で示される反応性基である。

【００５３】

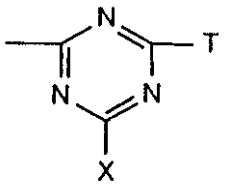
Ｔは特に好適にはクロロ、フルオロ、C_1－C_4アルコキシ、モルホリノ、Ｎ－C_1－C_4アルキル－Ｎ－フェニルアミノ若しくはフェニルアミノ（ここで、フェニルはそれぞれの場合に非置換又はスルホ、カルボキシル、アセチルアミノ、メチル若しくはメトキシで置換されている）であるか、又は式（５ａ）ないし（５ｆ）（好適なものを含めて上記と同義である）で示される反応性基である。

【００５４】
アニオンとして脱離され得る基X_1は、好適にはハロゲン、特にフルオロ又はクロロである。
【００５５】
非－反応性置換基X_1は、例えば好適なものを含めて非－反応性置換基Ｔに対しての上記と同義である。
【００５６】
基X_1は特に好適にはハロゲン、特にフルオロ又はクロロである。
【００５７】
適切な基X_2の例は、ニトロ、シアノ、C_1－C_4アルキルスルホニル、カルボキシル、クロロ、ヒドロキシル、C_1－C_4アルコキシスルホニル、C_1－C_4アルキルスルフィニル、C_1－C_4アルコキシカルボニル又はC_2－C_4アルカノイル、好適にはクロロ、シアノ及びメチルスルホニルである。X_2は特に好適にはハロゲン、特にクロロである。
【００５８】
好適な式（３）の反応性基は、Ｘがハロゲンであり、そしてＴが好適なものを含めて上記と同義であるものである。
【００５９】
好適な式（４）の反応性基は、２個の置換基X_1がハロゲン、特にクロロ又はフルオロであり、そしてX_2がハロゲン、特にクロロであるものである。
【００６０】
特に好適な式（４）の反応性基は、２個の置換基X_1がフルオロ又はクロロであり、そしてX_2がクロロであるものである。
【００６１】
式（１）の反応性染料は、好適には繊維－反応性基として、式（２ａ）ないし（２ｇ）の反応性基又は式（３）若しくは（４）の反応性基｛ここで、Ｒ′は水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを除いて、酸素により中断されていてもよいC_1－C_{12}アルキルであるか、又は基：－（ＮＲ′）－が２価の５～７員脂肪族複素環式基であり、Ｘ、X_1及びX_2はハロゲンであり、そしてＴはハロゲン、ヒドロキシル、スルホ、C_1－C_4アルコキシ、C_1－C_4アルキルチオ、C_1－C_4アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、モルホリノ又は非置換若しくは置換アミノであるか、或いはＴは式（５ａ）ないし（５ｆ）〔ここで式（２ａ）ないし（２ｇ）並びに式（３）及び（４）の反応性基は好適なものを含めて上記と同義である〕の繊維－反応性基である｝を含有する。
【００６２】
C_1－C_4アルキルR_1は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル又はｔｅｒｔ－ブチル、特にメチルである。
【００６３】
R_2は好適にはシアノ又はカルバモイルである。
【００６４】
基R_3及びR_4の置換基は、例えばヒドロキシル、スルホ、スルファト又はハロトリアジン若しくはハロピリミジン系列の反応性基、特に上記の式（３）及び（４）の反応性基、並びにフェニル又はナフチル（ここで、フェニル及びナフチル基は非置換又はC_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、C_2－C_4アルカノイルアミノ、ハロゲン若しくはスルホで置換されている）である。
【００６５】
R_3及びR_4は、互いに独立して、好適には水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを除いて、酸素により中断されていてもよいC_1－C_{12}アルキルであるか、又は式（６）：
【００６６】
【化２１】

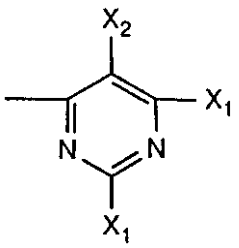


(6)

【００６７】
〔式中、Ｒ′は水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを除いて、酸素により中断されていてもよいＣ$_1$－Ｃ$_{12}$アルキルであるか、又は基：－（ＮＲ′）－は２価の５～７員脂肪族複素環式基であり、Ｂは非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、酸素により中断されていてもよいＣ$_2$－Ｃ$_{12}$アルキレンであり、そしてＹ$_1$は式（７）又は（８）：
【００６８】
【化２２】



(7)



(8)

【００６９】
（式中、Ｔ、Ｘ、Ｘ$_1$及びＸ$_2$は請求項２と同義である）の反応性基である〕で示される基である。
【００７０】
従って、基Ｒ$_3$及びＲ$_4$は非－反応性基であるか、又は反応性基である。
【００７１】
基Ｂ、Ｒ$_3$及びＲ$_4$は酸素、例えば１ないし３個、特に１又は２個の基：－Ｏ－により中断されていてもよい。
【００７２】
基Ｂは好適には、非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換されたＣ$_2$－Ｃ$_8$アルキレンであり、そして１ないし３個、特に１又は２個の基：－Ｏ－により中断されていてもよい。
【００７３】
基Ｂは特に好適には、Ｃ$_2$－Ｃ$_6$アルキレン、特に１，２－エチレン、１，３－プロピレン又は１，６－ヘキシレンである。
【００７４】
非－反応性基Ｒ$_3$及びＲ$_4$は、好適には水素、或は非置換又はヒドロキシ、スルホ若しくはスルファトで置換されたＣ$_1$－Ｃ$_8$アルキルであり、メチルを除いて、１ないし３個、特に１又は２個の基：－Ｏ－により中断されていてもよい。
【００７５】
非－反応性基Ｒ$_3$及びＲ$_4$の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、直鎖若しくは分岐鎖ペンチル、ヘキシル若しくはオクチル、２－ヒドロキシエチル、３－ヒドロキシプロピル、２－スルファト

エチル、３－スルファトプロピル、２－スルホエチル、３－スルホプロピル、２－メトキシエチル、３－メトキシプロピル並びに式：－（CH_2）$_2$－O－（CH_2）$_2$－OH及び－（CH_2）$_2$－O－（CH_2）$_2$－OSO_3Hの基である。

【００７６】

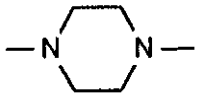
好適な反応性基R_3及びR_4は、式（６）（ここで、B及びR´は好適なものを含めて上記と同義であり、Xはハロゲンであり、Tはハロゲン、ヒドロキシル、スルホ、C_1－C_4アルコキシ、C_1－C_4アルキルチオ、C_1－C_4アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、モルホリノ又は非置換若しくは置換アミノであり、２個の置換基X_1はハロゲン特にクロロ又はフルオロであり、そしてX_2はハロゲン特にクロロである）のものである。

【００７７】

特に好適な反応性基R_3及びR_4は、式（６）〔ここで、R´は水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを除いて、１ないし３個の基：－O－により中断されていてもよいC_1－C_{12}アルキル、特にC_1－C_8アルキルであるか、又は基－（NR´）－は次式：

【００７８】

【化２３】



【００７９】

の基であり、Bは非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、１ないし３個の基：－O－により中断されていてもよいC_2－C_8アルキレンであり、Xはフルオロ又はクロロであり、Tはフルオロ、クロロ、C_1－C_4アルコキシ、モルホリノ、N－C_1－C_4アルキル－N－フェニルアミノ又はフェニルアミノ（ここで、フェニルはそれぞれの場合に非置換又はスルホ、カルボキシル、アセチルアミノ、メチル若しくはメトキシ、特にスルホで置換されている）であり、２個の置換基X_1はフルオロ又はクロロであり、X_2はクロロであり、そしてY_1はここでは特に式（７）の基である〕のものである。

【００８０】

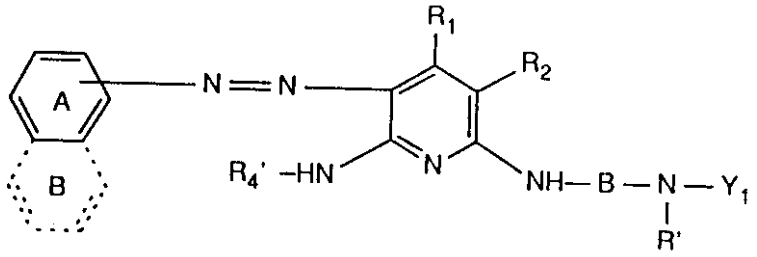
基Dは好適には、ベンゼン若しくはナフタレン系列の基又はベンゼン若しくはナフタレン系列のジアゾ成分及びベンゼン若しくはナフタレン系列のカップリング成分を含有するモノアゾ染料の基であって、該ベンゼン及びナフタレン基は非置換であるか、或はC_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、C_2－C_4アルカノイルアミノ、ハロゲン、スルホ又は式（２ａ）ないし（２ｇ）の反応性基若しくは式（３）若しくは（４）の反応性基、特に式（２ａ）ないし（２ｇ）の基で置換されている。式（２ａ）ないし（２ｇ）の反応性基又は式（３）若しくは（４）の反応性基は、好適なものを含めて上記と同義である。

【００８１】

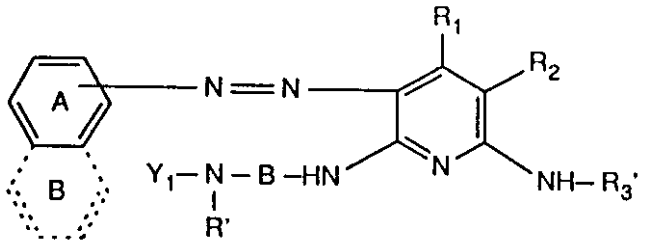
特に好適な反応性染料は、式（９ａ）、（９ｂ）、（１０ａ）及び（１０ｂ）：

【００８２】

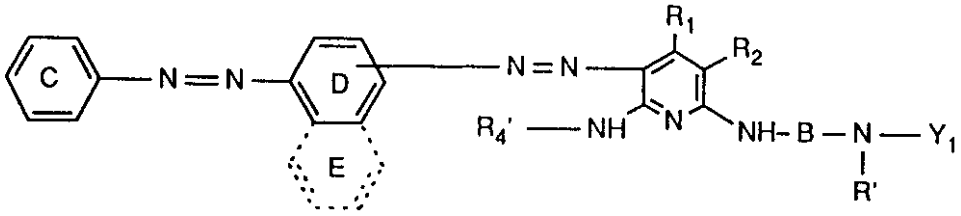
【化２４】



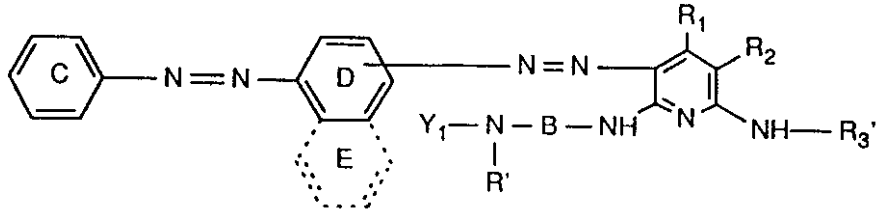
(9a)



(9b)



(10a)



(10b)

【００８３】

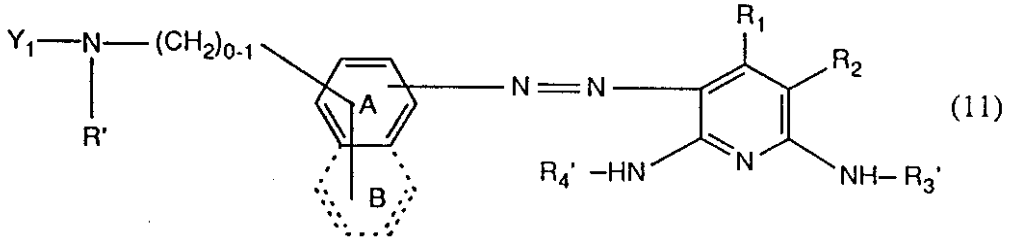
（式中、R_1 はC_1 －C_4 アルキルであり、R_2 はシアノ、カルバモイル又はスルホメチルであり、Ｒ′、R_3 ′及びR_4 ′は、互いに独立して、水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを除いて、酸素により中断されていてもよいC_1 －C_{12}アルキルであり、基：－（ＮＲ′）－は２価の５～７員脂肪族複素環式基であり、Ｂは非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを除いて酸素により中断されていてもよいC_2 －C_{12}アルキレンであり、環：Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ及びＥは、互いに独立して、非置換又はC_1 －C_4 アルキル、C_1 －C_4 アルコキシ、C_2 －C_4 アルカノイルアミノ、ハロゲン、スルホ若しくは式（２ａ）ないし（２ｇ）の反応性基で置換されており、そしてY_1 は式（７）又は（８）の繊維－反応性基である）で示されるそれらである。

【００８４】

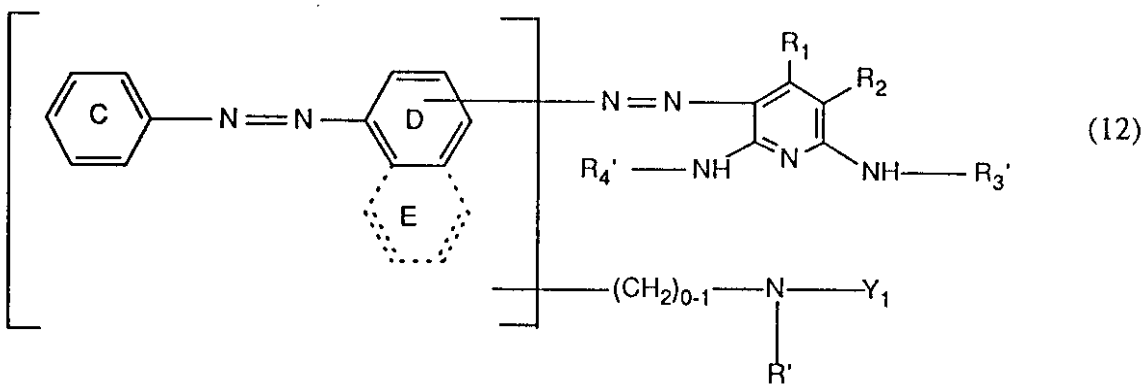
同様に特に好適な反応性染料は、式（１１）及び（１２）：

【００８５】

【化２５】

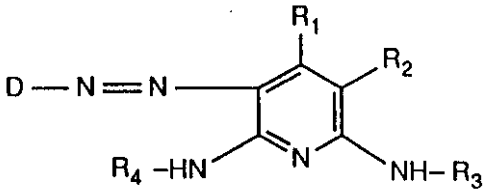


(11)

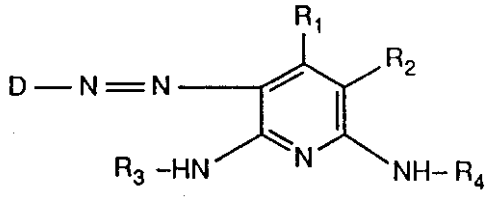


(12)

【００８６】
〔式中、R_1 はC_1 －C_4 アルキルであり、R_2 はシアノ、カルバモイル又はスルホメチルであり、Ｒ′、R_3 ′及びR_4 ′は、互いに独立して、水素、或は非置換又はヒドロキシル、スルホ若しくはスルファトで置換された、メチルを除いて、酸素により中断されていてもよいC_1 －C_{12}アルキルであり、基：－（ＮＲ′）－は２価の５～７員脂肪族複素環式基であることができ、環：Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ及びＥは、互いに独立して、非置換又はC_1 －C_4 アルキル、C_1 －C_4 アルコキシ、C_2 －C_4 アルカノイルアミノ、ハロゲン、スルホ若しくは式（２ａ）ないし（２ｇ）の反応性基で置換されており、そしてY_1 は式（７）又は（８）の繊維－反応性基である〕で示されるそれらである。
【００８７】
基R_1 、R_2 、Ｒ′、Ｂ、式（７）又は（８）で示されるY_1 及び環：Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ及びＥの置換基としての式（２ａ）ないし（２ｇ）の基は、好適なものを含めて上記と同義である。基R_3 ′及びR_4 ′は好適なものを含めて上記と同義の非反応性基R_3 及びR_4 である。
【００８８】
さらに本発明は、式（１）で示される少なくとも２種の反応性染料からなる反応性染料の混合物に関する。式（１）の反応性染料は好適なものを含めて上記と同義である。
【００８９】
R_3 及びR_4 が互いに異なる式（１）の反応性染料は、原則として、基R_3 及びR_4 の位置が入れ替る点のみが異なる２種の反応性染料の混合物の形態である。従って特に好適な混合物は、式（１ａ）及び（１ｂ）：
【００９０】
【化２６】



(1a)

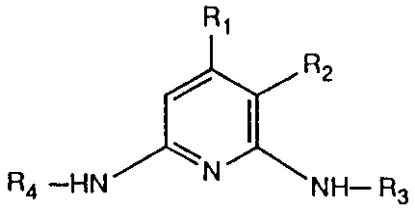


(1b)

【００９１】
〔式中、式（１ａ）及び（１ｂ）の反応性染料は基R_3及びR_4の位置が入れ替る点のみが異なる〕で示される反応性染料を含有するものである。
【００９２】
さらに本発明は、式（１）の反応性染料の製造方法であって、
式（１３）：
【００９３】
【化２７】

$$D\text{-}NH_2 \qquad (13)$$

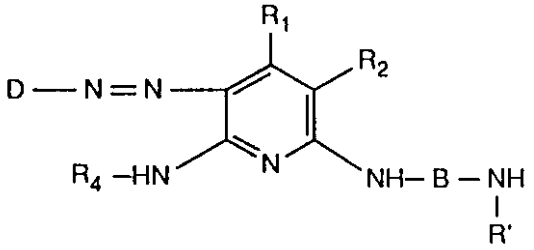
【００９４】
〔式中、Ｄは式（１）と同義である〕で示されるアミンをジアゾ化し、そしてこのジアゾ化生成物を式（１４）：
【００９５】
【化２８】



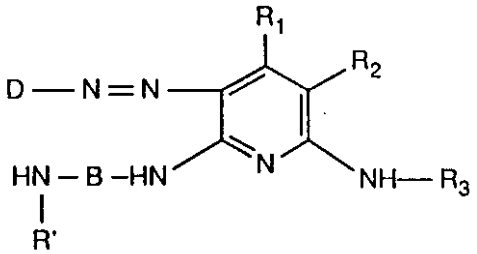
(14)

【００９６】
〔式中、R_1、R_2、R_3及びR_4は式（１）と同義である〕で示されるカップリング成分にカップリングさせ、適切な場合はその後さらに変換反応を行なうことを特徴とする方法に関する。
【００９７】
式（１３）のアミンのジアゾ化は、原則として水性／鉱酸溶液中で低温、例えば０ないし１０℃で亜硝酸の作用により行われ、式（１４）のカップリング成分へのカップリングは酸性又は中性ないし弱アルカリｐＨ、特にｐＨ２ないし８で行われる。

【００９８】
この方法の修正された実施態様は、はじめに反応性基の前駆体を含む染料を調製し、続いてそれを例えばエステル化又は付加反応により最終生成物に変換することを含む。例えば、Ｚが基：ＨＯ－ＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －である染料を調製することができ、そしてこの生成物をヒドロキシル基がスルファト基に変換されるように硫酸と反応させることができる。ヒドロキシル基の硫酸化は、例えば０℃ないし適度に上昇した温度で濃硫酸との反応により行われる。
【００９９】
さらに、この合成は続いて脱離反応を行うことができる。例えば、スルファトエチルスルホニル基を含む式（１）の反応性染料は、ハロゲン化水素を脱離させる試剤、例えば水酸化ナトリウムで処理することができ、スルファトエチルスルホニル基はビニルスルホニル基に変換される。
【０１００】
原理的に、式（１）の反応性染料は、繊維－反応性基を含む染料の前駆体又は中間体から出発して調製するか、又は染料特性を有し、その目的に適切である中間体にそれらの繊維－反応性基を導入することにより調製することができる。
【０１０１】
式（１）の反応性染料の調製のための本発明の別の興味ある方法は、式（１５ａ）又は（１５ｂ）：
【０１０２】
【化２９】



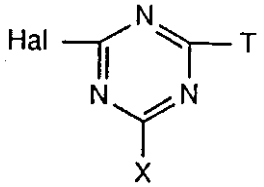
(15a)



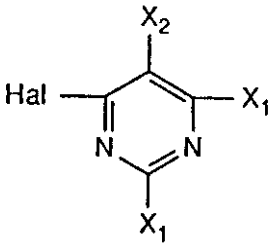
(15b)

【０１０３】
〔式中、Ｄ、Ｒ$_1$ 、Ｒ$_2$ 、Ｒ$_3$ 及びＲ$_4$ は式（１）の場合と同義であり、Ｒ′は水素、或は非置換又は置換された、メチルを除いて、酸素により中断されていてもよいＣ$_1$ －Ｃ$_{12}$ アルキルであり、基：－（ＮＲ′）－は２価の５～７員脂肪族複素環式基であることができ、Ｂは非置換又は置換された、酸素により中断されていてもよいＣ$_2$ －Ｃ$_{12}$アルキレンである〕で示される化合物をハロトリアジン又はハロピリミジン系列の繊維－反応性基と縮合反応させることを含む。
【０１０４】
縮合は原則として、水性溶液中で、例えば温度０ないし５０℃及び例えばｐＨ４ないし９で行われる。
【０１０５】
式（１３）、（１４）、（１５ａ）及び（１５ｂ）の置換基は好適なものを含めて上記と同義である。

【０１０６】
式（１５ａ）又は（１５ｂ）の化合物との縮合反応に付すことのできるハロトリアジン又はハロピリミジン系列の繊維－反応性基は、特に式（１６）又は（１７）：
【０１０７】
【化３０】

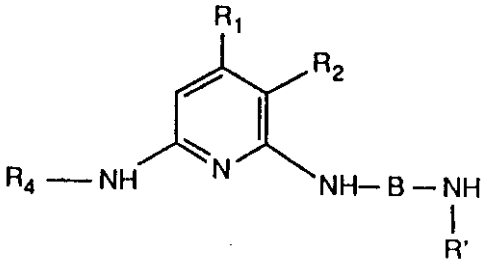


(16)

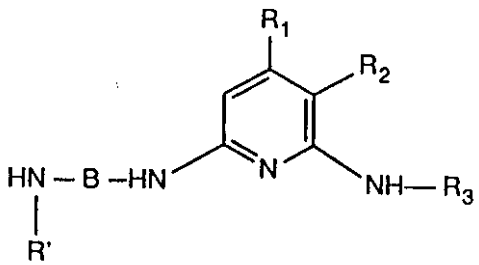


(17)

【０１０８】
（式中、Ｈａｌはハロゲン、特にクロロ又はフルオロであり、Ｔ、Ｘ、$Ｘ_1$ 及び$Ｘ_2$ は好適なものを含めて上記と同義である）で示される基である。
【０１０９】
式（１５ａ）及び（１５ｂ）の化合物は、式（１３）のアミンのジアゾ化及び式（１４）のカップリング成分へのカップリングに関して記載されたものと類似の手法により、式（１３）の対応するアミンをジアゾ化し、このジアゾ化生成物を式（１８ａ）又は（１８ｂ）：
【０１１０】
【化３１】



(18a)



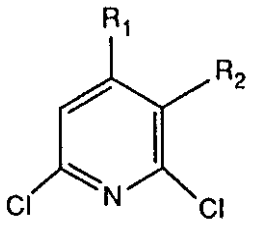
(18b)

【０１１１】
のカップリング成分にカップリングさせることにより得ることができる。
【０１１２】
式（１３）、（１４）、（１６）及び（１７）の化合物は公知であるか、公知の化合物と類似の方法で調製することができる。
【０１１３】

式（１８ａ）及び（１８ｂ）の化合物は、式（１９）：

【０１１４】

【化３２】



(19)

【０１１５】

の化合物を式（２０）及び（２１）

【０１１６】

【化３３】

$$NH_2R_8\ (20) \qquad NH_2\text{-}B\text{-}NH\text{-}R' \qquad (21)$$

【０１１７】

（式中、Ｂ、Ｒ´、R_1 及びR_2 は上記と同義であり、R_8 はR_3 及びR_4 に関して記載されたものと同義である）のアミンと反応させ、適切な場合には続いてさらに変換反応を行うことにより得ることができる。

【０１１８】

反応は、例えば温度約７０ないし１２０℃特に７０ないし９０℃及び溶媒、例えばＮ，Ｎ－ジエチルアニリン、トリエチルアミン、高級アルコール又はケトン中で行うか、或いは式（２０）及び（２１）のアミンそれ自体を溶媒として用いる。

【０１１９】

式（２０）及び（２１）のアミンが互いに異なる場合には、原則として式（１８）及び（１８ｂ）の化合物の混合物を得ることができる。

【０１２０】

しかし好適な反応条件を選択することにより、式（１９）の化合物の塩素原子が段階的に置換されて、個々のモノ－又はジ置換生成物を単離することができる。

【０１２１】

従って、第一段階では、基R_2 に対してパラ位置の塩素原子が低温、例えば１０ないし５０℃で主として脱離し、一方基R_2 に対してオルト位置の塩素原子は第二段階でそれより高い温度、例えば７０ないし１２０℃で脱離する。

【０１２２】

従って、式（２０）及び（２１）のアミンを一緒にではないが引き続いて付加させると、式（１８ａ）の化合物又は式（１８ｂ）の化合物が主生成物として得られる。第一段階で低温で生成した一置換中間体を反応後に単離し、その後に第二段階、即ち高温での第二のアミンの反応を行なうことが有利であることが、本明細書で立証された。

【０１２３】

従って、式（２０）のアミンが第一段階で低温で付加し、そして式（２１）のアミンが第二段階で高温で付加すると、式（１８ａ）の化合物が主化合物として得られる。これらのアミンを逆の順序で用いると、式（１８ｂ）の化合物が主化合物として得られる。

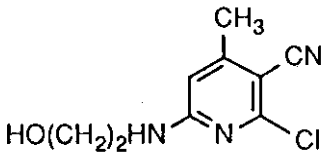
【０１２４】

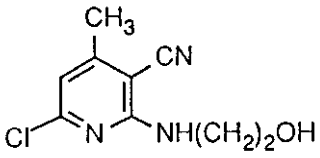
式（２１）のアミンを多量に用いることが有利であることが立証された。

【０１２５】

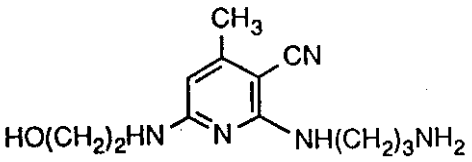
式（１）の本発明の反応性染料は、遊離の酸の形態又は好適にはその塩の形態のどちらか

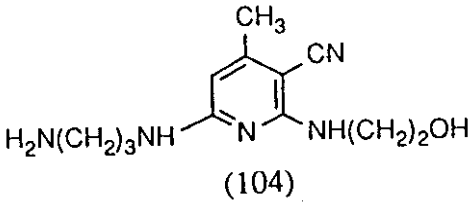
で供される。
【０１２６】
適切な塩の例はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、又はアンモニウム塩若しくは有機アミンの塩である。それらの例は、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩若しくはモノ－、ジ－若しくはトリエタノールアミンの塩である。
【０１２７】
式（１）の反応性染料は、広範な種々な材料、例えばヒドロキシル基又は窒素を含む繊維材料の染色又は捺染のために適切である。それらの例は絹、皮革、羊毛、ポリアミド繊維及びポリウレタン、並びに特にすべの種類のセルロース性繊維材料である。そのようなセルロース性繊維材料は、例えば天然由来セルロース繊維、例えば木綿、リネン及び大麻並びにセルロース及び再生セルロースである。式（１）の反応性染料は、ヒドロキシル基を含み、織物配合物に含まれる繊維、例えば木綿とポリエステル繊維又はポリアミド繊維配合物の染色又は捺染に適切である。式（１）の反応性染料は、特にセルロース性材料、又は特に天然由来若しくは合成のポリアミド繊維材料の染色又は捺染に適切である。
【０１２８】
本発明の染料は繊維材料に用いることができ、種々の方法、特に水性染料溶液及び捺染糊料の形態で繊維上に固着させることができる。それらは浸染法及びパジング染色法による染色の両方の方法（製品を、適切な場合には塩を含む、水性染料溶液に浸漬し、そしてアルカリ又はアルカリの存在下に処理した後に、そして適切な場合には熱の作用下で、染料を固着する）に適切である。それらは、特にいわゆる冷パジングバッチ法（cold pad-batch process：染料をアルカリとともにパッダー上で用い、次いで室温で数時間保持して固着する）に適切である。固着した後に、染色物又は捺染物を、適切な場合には非－固着部分での拡散を促進する分散助剤を添加して、冷水及び熱水で十分にすすぎ洗う。
【０１２９】
式（１）の反応性染料は、高い反応性、良好な固着能力及び非常に良好な付着能力により特徴づけられる。従って、それらは低温での浸染法に用いることができ、そしてパジング－蒸気法においては必要な蒸気時間は短い時間でよい。固着の程度は高く、非－固着部分は容易に洗い落すことができ、そして浸染の程度と固着の程度の差は非常に低く、すなわち洗濯損失は非常に低い。式（１）の反応性染料は、特に木綿の染色だけでなく、窒素－含有繊維、例えば羊毛若しくは絹又は羊毛若しくは絹を含む繊維配合物の染色にも、また適切である。
【０１３０】
本発明の染料で製造された染色物及び捺染物は、高い色強度並びに酸及びアルカリ領域で高い繊維－染料結合安定性を有し、そしてさらに光に対する堅牢性及び湿潤堅牢性、例えば洗濯、海水、交叉染色及び発汗堅牢性、並びに折り重ね、アイロン及び摩擦堅牢性を有している。
【０１３１】
【実施例】
下記の実施例は本発明を例示するためのものである。特に述べない限り、温度は摂氏度であり、部及びパーセントは重量である。重量による部と容量による部はキログラムとリットルと同じ関係にある。
【０１３２】
実施例１：
２，６－ジクロロ－３－シアノ－４－メチルピリジン１８７部をエタノールアミン４２７部に温度２０ないし３０℃で導入した。混合物を２０ないし３０℃で２時間撹拌した。透明褐色溶液を氷－水３０００部中に注いだ。生成した沈殿物を濾別し、水で洗浄し、乾燥した。式（１０１）及び（１０２）：
【０１３３】
【化３４】


(101)

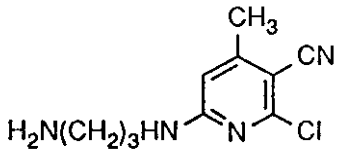

(102)

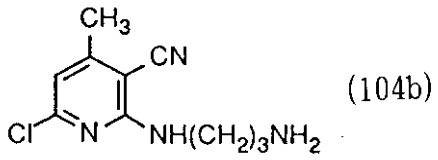
【０１３４】
で示される化合物の混合物１８０部を得た。式（１０１）の化合物の式（１０２）の化合物に対する割合は、３：１であった。
【０１３５】
記載されたように得た式（１０１）及び（１０２）の化合物の混合物１８０部を１，３－ジアミノプロパン６３０部中に温度１００℃で導入した。続いて、この混合物を１００℃で１時間撹拌した。炭酸ナトリウム４５部をこの温度でこの透明溶液中に散布した。過剰の１，３－ジアミノプロパンを減圧下に留去した。水５００部をこの残留物に加え、有機相を室温で分離した。結晶化のために、有機相をイソプロパノール６００部に溶解し、塩酸（３７％）８５部で酸性とした。この混合物を温度０ないし５℃で撹拌し、生成した沈殿を濾別した。乾燥した後に、式（１０３）及び（１０４）：
【０１３６】
【化３５】


(103)


(104)

【０１３７】
で示される化合物の混合物１２５部を得た。式（１０３）の化合物の式（１０４）の化合物に対する割合は、３：１であった。
【０１３８】
実施例２：
２，６－ジクロロ－３－シアノ－４－メチルピリジン１８７部を１，３－ジアミノプロパン６３０部に温度２０ないし３０℃で導入した。混合物を２０ないし３０℃で２時間撹拌した。
【０１３９】
褐色懸濁液を濾過し、残留物を氷－水で洗浄し、乾燥した。式（１０４ａ）及び（１０４ｂ）：
【０１４０】
【化３６】


(104a)

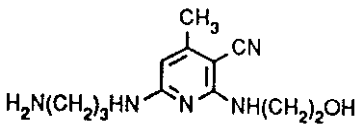

(104b)

【０１４１】
で示される化合物の混合物（（１０４ａ）：約７５％、（１０４ｂ）：約２５％）１５０部を得た。
【０１４２】
上記の混合物１５０部をエタノールアミン４２７部に１００℃で導入した。続いて、この

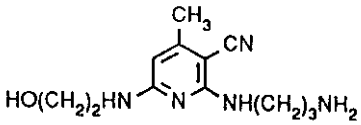
混合物を１００ないし１１０℃で１時間撹拌した。炭酸ナトリウム４５部をこの透明褐色溶液中に散布した。過剰のエタノールアミンを真空下に留去し、水５００部をこの残留物に加え、有機相を室温で分離した。結晶化のために、有機相をイソプロパノール６００部に溶解し、３７％塩酸８５部で酸性とした。この混合物を０ないし５℃で撹拌し、生成した沈殿を濾別した。乾燥した後に、式（１０４ｃ）及び（１０４ｄ）：

【０１４３】

【化３７】



(104c)



(104d)

【０１４４】

の化合物の混合物〔（１０４ｃ）：約７５％、（１０４ｄ）：約２５％〕１１０部を得た。

【０１４５】

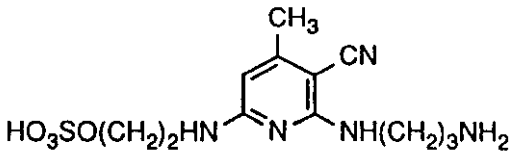
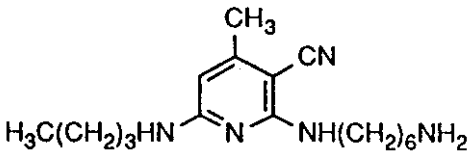
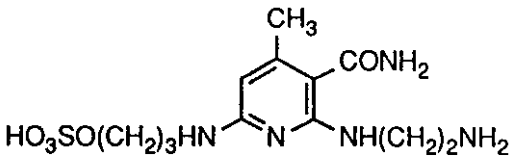
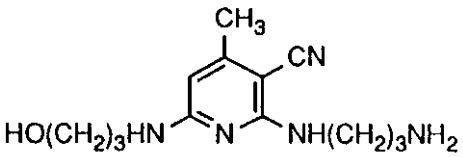
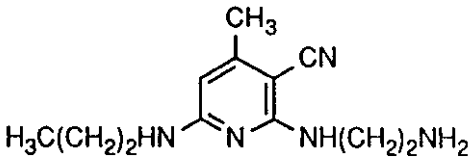
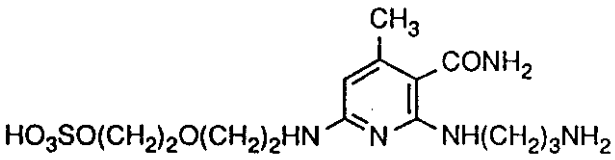
実施例３～１２：

主成分として第１表の第２欄に示した２，６－ジアミノピリジン化合物を含む２，６－ジアミノピリジン化合物類の混合物を実施例１と類似の方法により得ることができた。混合物の成分は、２－及び６－位のアミノ基の定義が交替する点でのみ異なる。

【０１４６】

【表１】

第１表

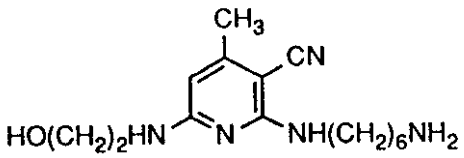
実施例	２，６－ジアミノピリジン化合物
3	
4	
5	
6	
7	
8	

【０１４７】
【表２】

第１表（続き）

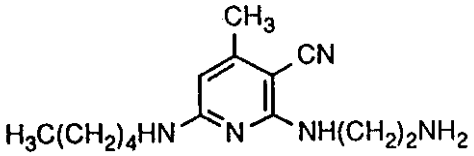
実施例	２，６－ジアミノピリジン化合物

9

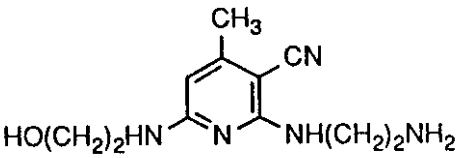


10

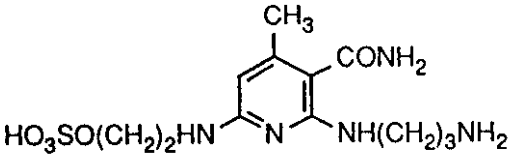
10



11



12



【０１４８】

実施例１３：

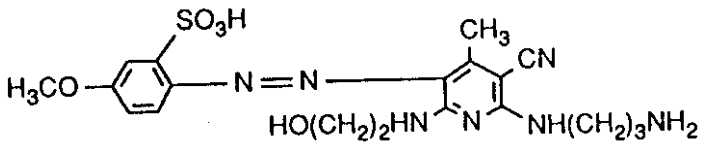
氷－水３００部中のアニリン－４－β－スルファトエチルスルホン２８部の懸濁液を炭酸ナトリウムを添加しｐＨを４として溶解した。この溶液に、フッ化シアヌル酸１４部を温度０ないし５℃で１０分間にわたり均等に滴々と加え、炭酸ナトリウムをさらに加えｐＨを４ないし４．５に維持し、続いて混合物を１５分間撹拌した。

【０１４９】

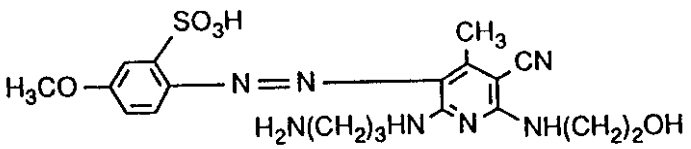
この溶液に、水５００部並びに式（１０５）及び（１０６）：

【０１５０】

【化３８】

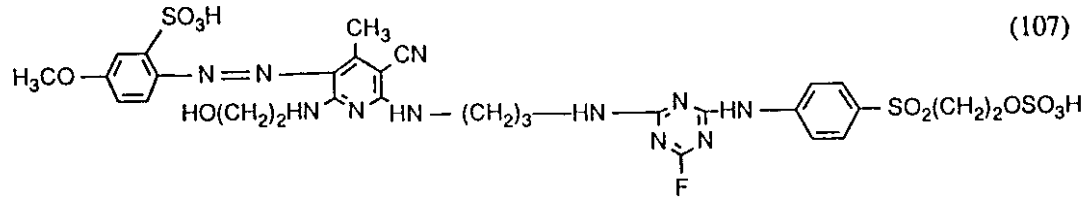


(105)

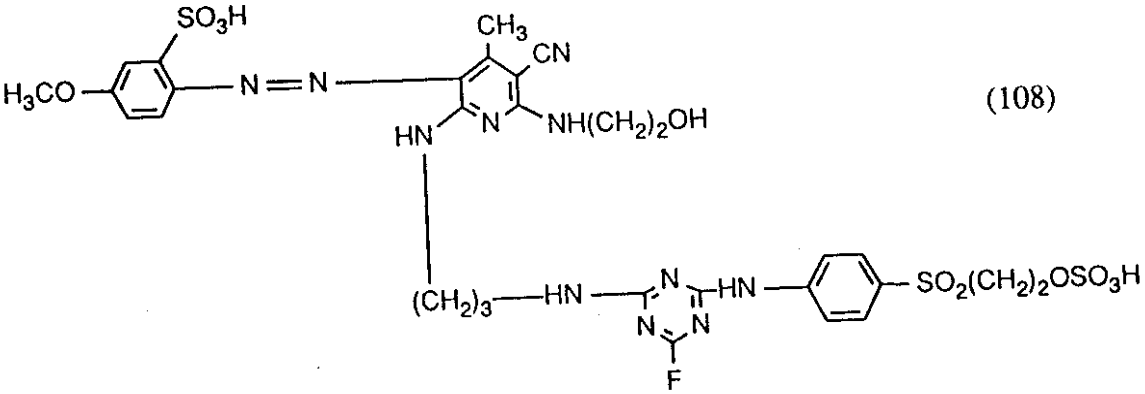


(106)

【０１５１】
で示される混合物４５部の懸濁液を加え、混合物を炭酸ナトリウム溶液を用いてｐＨ８に調節し、続いて温度２０ないし３０℃及びｐＨ７ないし８で２時間撹拌した。縮合が完了した後に、得られた生成物を食塩で沈殿させ、吸引濾過により単離し、温度４０ないし５０℃で乾燥した。遊離酸の形態で、式（１０７）及び（１０８）：
【０１５２】
【化３９】

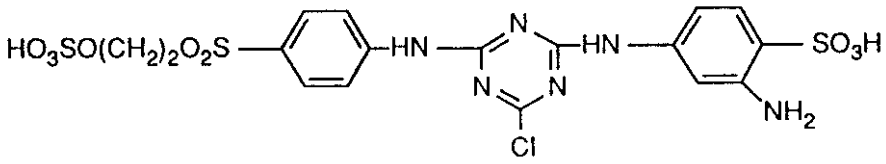


(107)



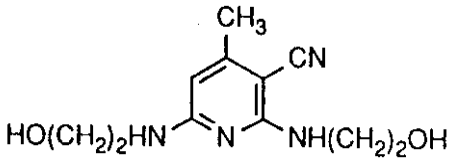
(108)

【０１５３】
で示される染料を含む混合物を得た。式（１０７）の染料が主成分であった。
【０１５４】
式（１０７）及び（１０８）の染料混合物は、木綿及び羊毛を鮮やかな橙色の色相に染色した。
【０１５５】
式（１０５）及び（１０６）の化合物の混合物は、２－スルホ－４－メトキシアニリンのジアゾ化（塩酸で酸性化及び亜硝酸ナトリウムの添加）し、続いて実施例１に従い得た式（１０３）及び（１０４）の化合物とカップリングさせて調製することができた。
【０１５６】
実施例１４：
氷－水３００部中のアニリン－４－β－スルファトエチルスルホン２８部の懸濁液に重炭酸ナトリウム溶液を添加してｐＨを４として溶解した。この溶液に、アセトン中のフッ化シアヌル酸１９部の溶液を３０分間にわたり注ぎ、重炭酸ナトリウム溶液をさらに加えｐＨを４ないし４．５に維持した。縮合反応が完結し、ジアゾ化サンプル中に遊離アミンが検出されなくなった時点で、１，３－フェニレンジアミン－４－スルホン酸１８．８部及び水２００部の溶液をｐＨ４ないし５で加えた。続いて、この混合物を室温及びｐＨ４ないし５で３時間で撹拌した。このようにして得た溶液は、遊離酸の形態で、式（１０９）：
【０１５７】
【化４０】



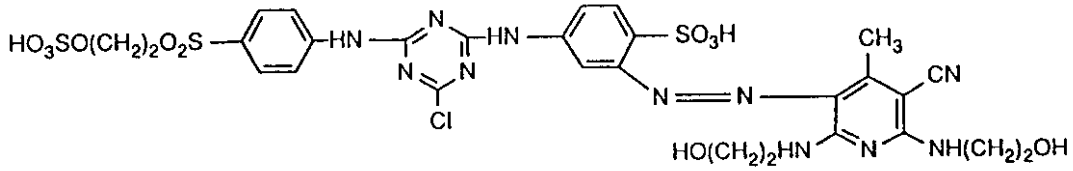
(109)

【０１５８】
で示される化合物を含んでいた。
【０１５９】
式（１０９）の化合物を含む溶液を慣用の手順（塩酸で酸性とし、亜硝酸ナトリウムを加える）でジアゾ化し、このジアゾ化生成物を水２００部及び式（１１０）：
【０１６０】
【化４１】



(110)

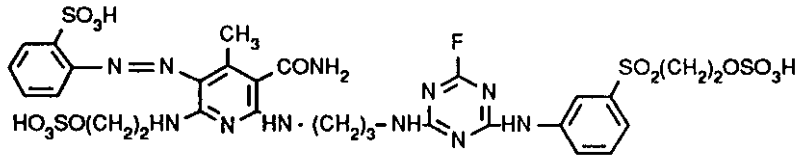
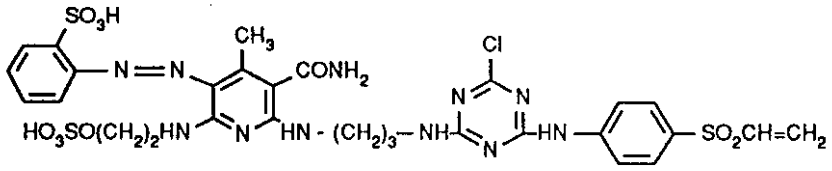
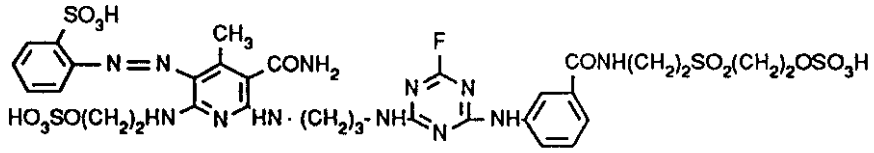
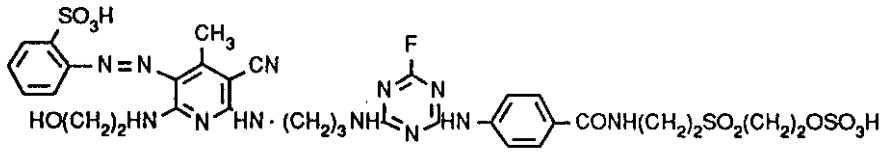
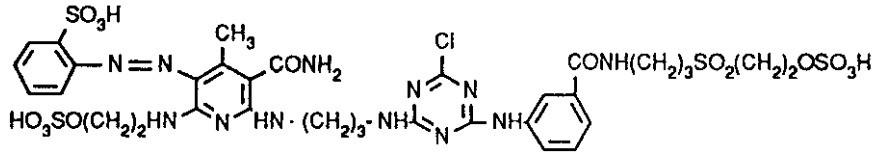
【０１６１】
で示されるカップリング成分２４部の懸濁液に温度０ないし５℃及びｐＨ５ないし８で加えた。カップリングさせた後に、反応塊状物を逆浸透に付し、凍結乾燥した。遊離の形態で、式（１１１）：
【０１６２】
【化４２】



(111)

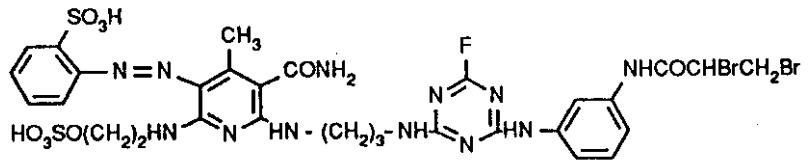
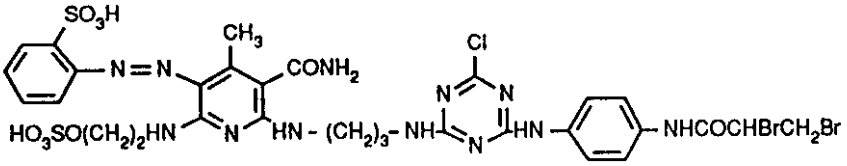
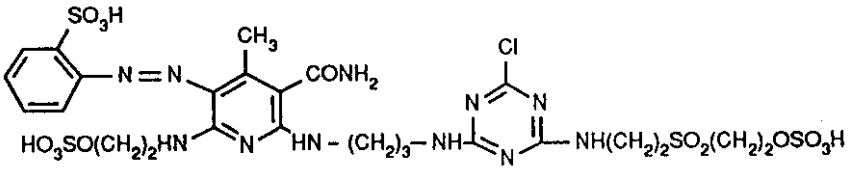
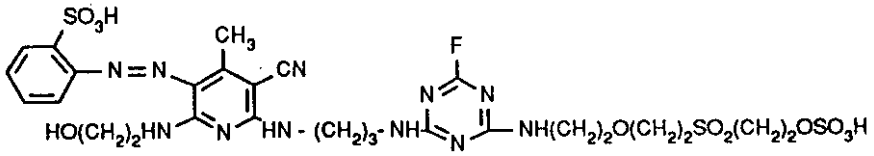
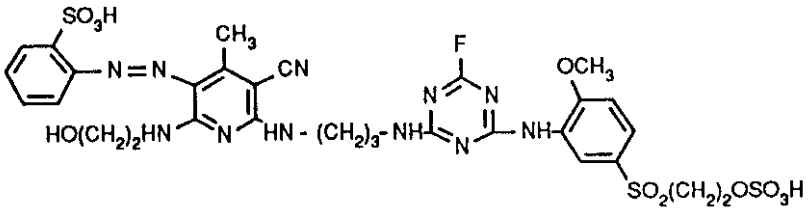
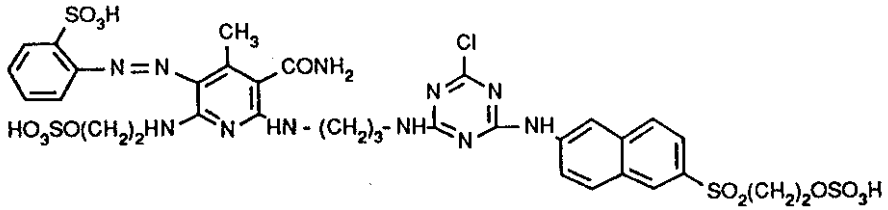
【０１６３】
で示される化合物である染料を得た。
式（１１１）の染料は、木綿及び羊毛を鮮やかな黄金色の色相に染色した。
【０１６４】
実施例１５～８２：
第２表に遊離酸の形態で示した反応性染料は実施例１３及び１４と類似の方法により得ることができた。第２表に示された反応性染料が２－及び６－位に結合したアミノ基が互いに異なる２，６－ジアミノピリジンを含む場合には、第２表の第２欄に示されている反応性染料を主成分として含む反応性染料を得た。混合物の成分が２，６－ジアミノピリジン基の２－及び６－位アミノ基の定義が交替する点でのみ異なる。欄２に示された反応性染料及び反応性染料の混合物は、木綿及び羊毛を欄３に示した色相に染色した。
【０１６５】
【表３】

第２表

実施例	反応性染料	色相
15		黄色
16		黄色
17		黄色
18		黄色
19		黄色

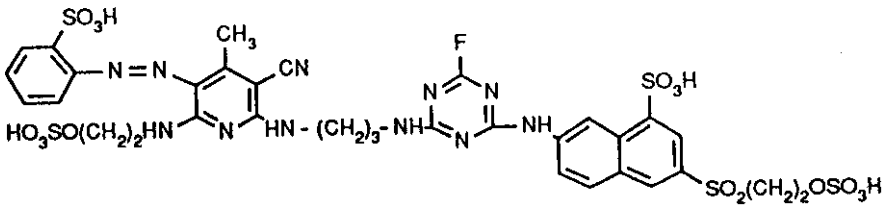
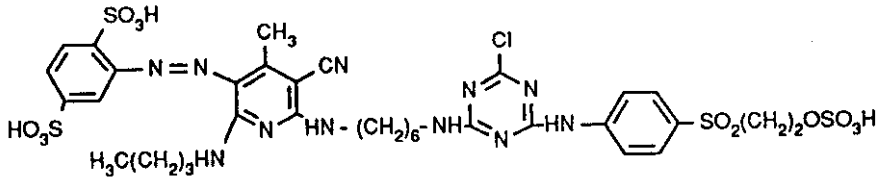
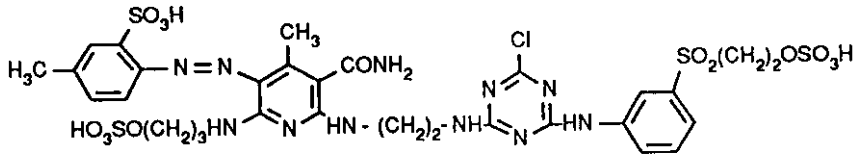
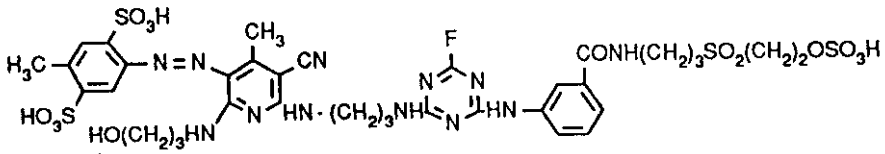
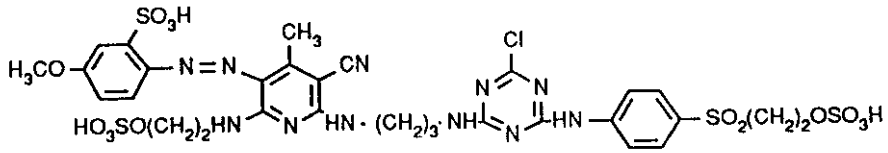
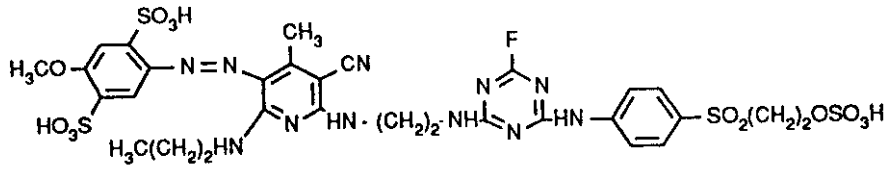
【０１６６】
【表４】

第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
20		黄色
21		黄色
22		黄色
23		黄色
24		黄色
25		黄色

【０１６７】
【表５】

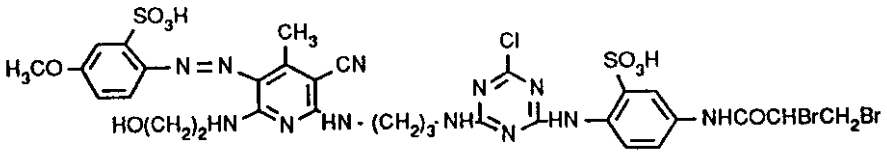
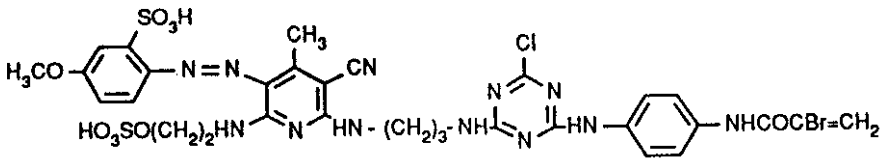
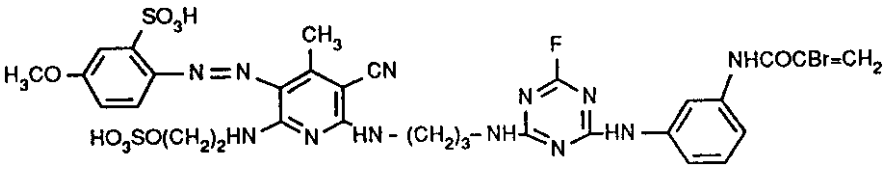
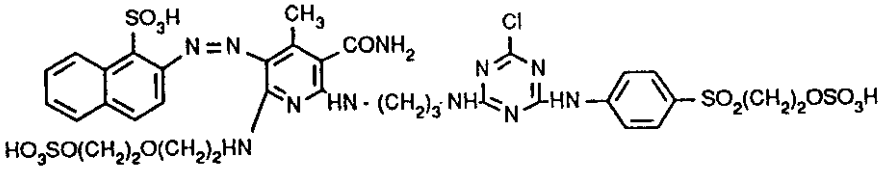
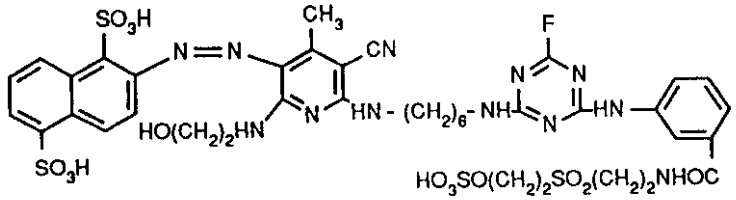
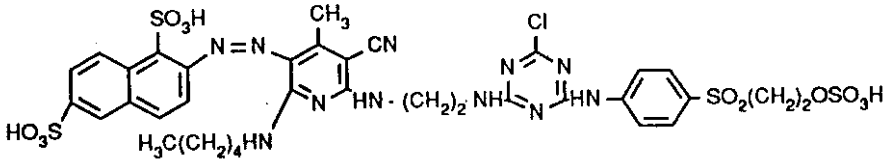
第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
26		黄色
27		黄色
28		黄金色
29		黄金色
30		黄色
31		黄色

【０１６８】

【表６】

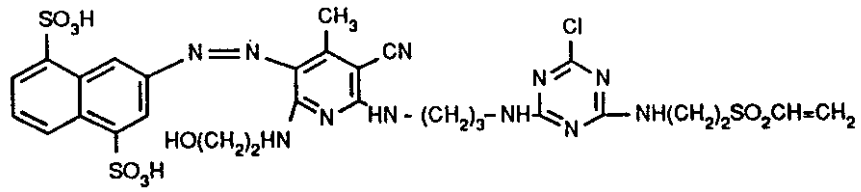
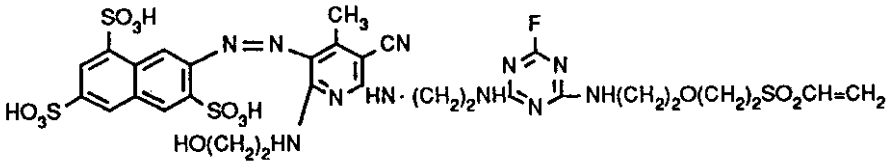
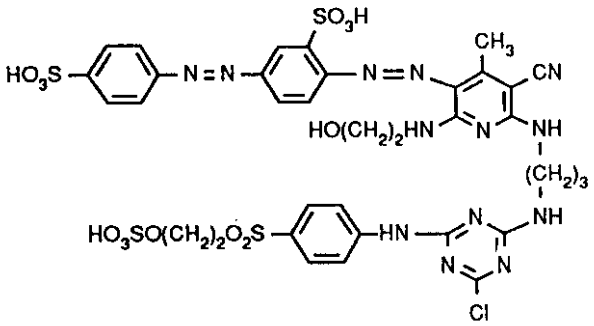
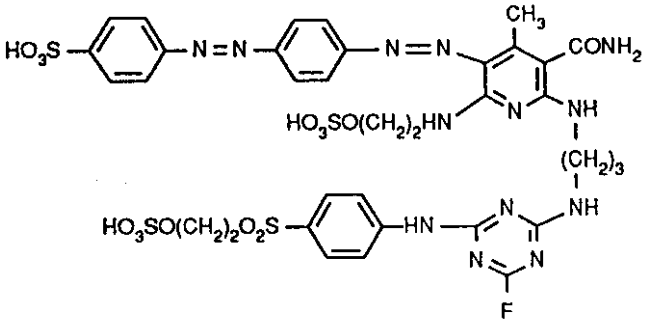
第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
32		橙色
33		橙色
34		橙色
35		橙色
36		橙色
37		橙色

【０１６９】

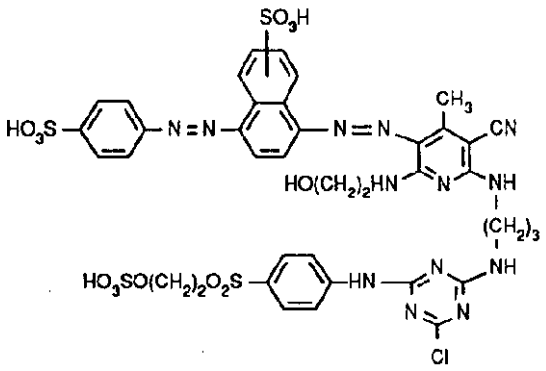
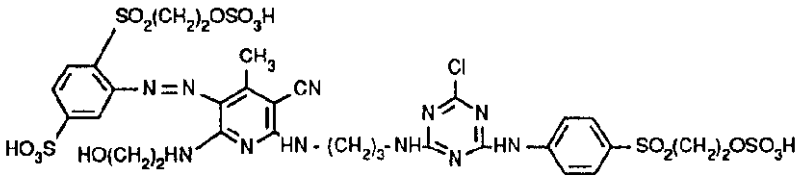
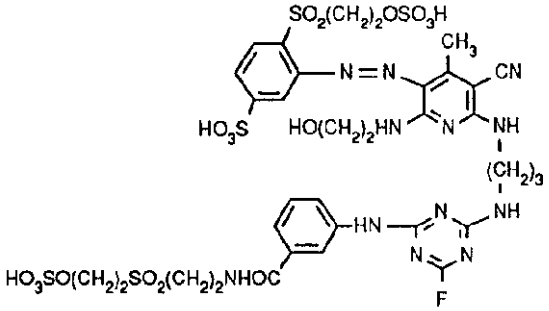
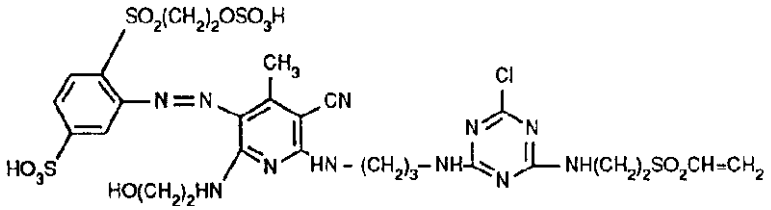
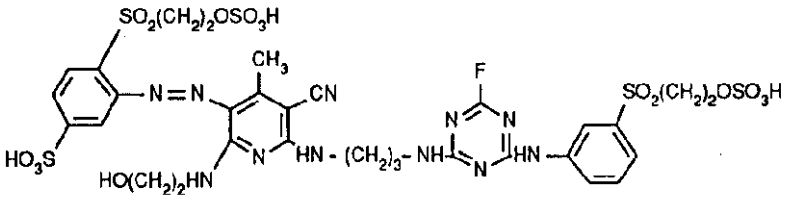
【表７】

第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
38		橙色
39		橙色
40		赤色
41		赤色

【０１７０】
【表８】

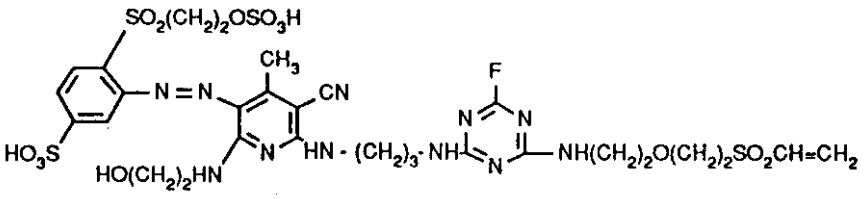
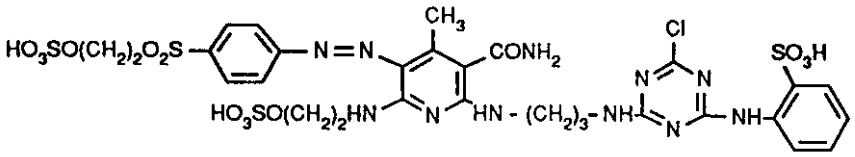
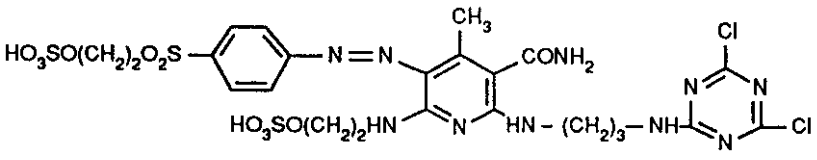
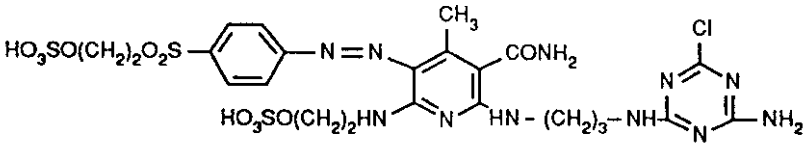
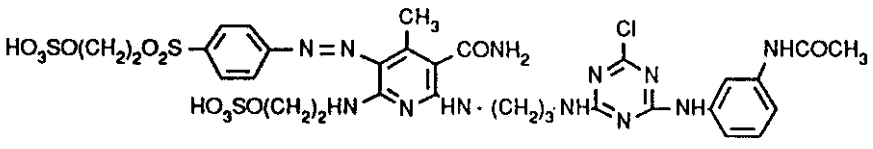
第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
42		赤色
43		橙色
44		橙色
45		橙色
46		橙色

【０１７１】

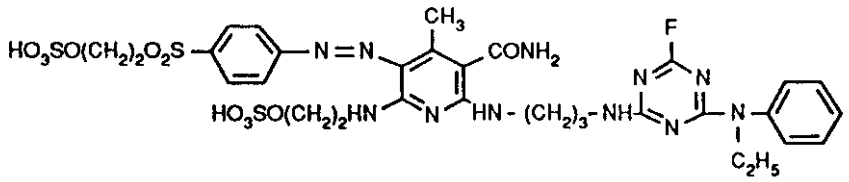
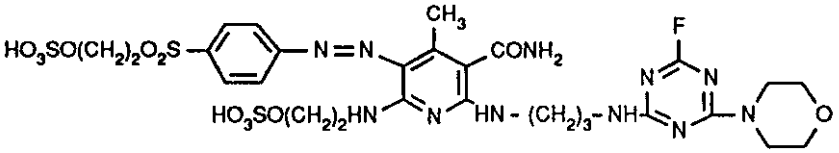
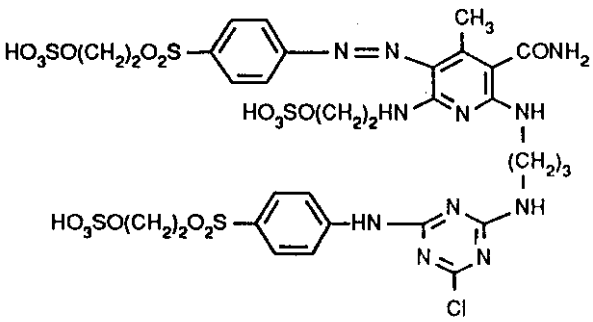
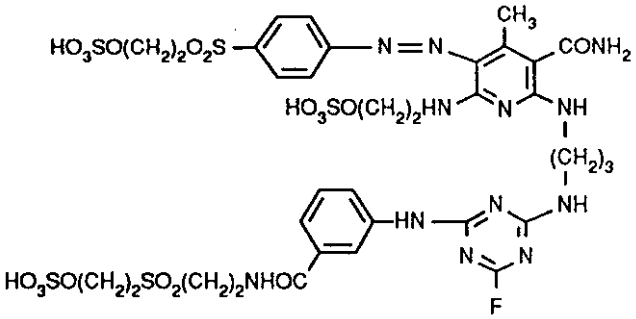
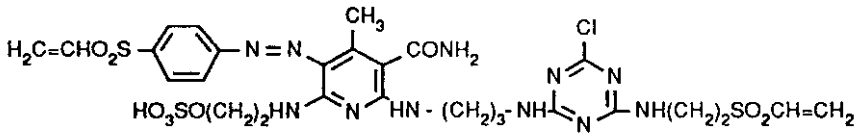
【表９】

第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
47		橙色
48		黄色
49		黄色
50		黄色
51		黄色
52		黄色

【０１７２】
【表１０】

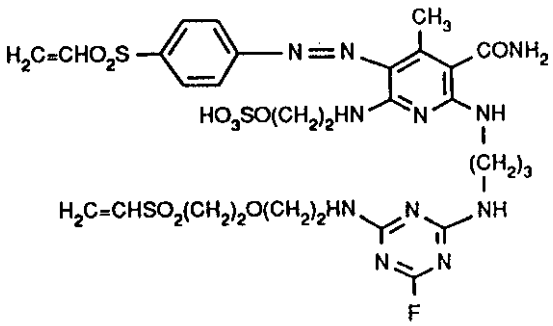
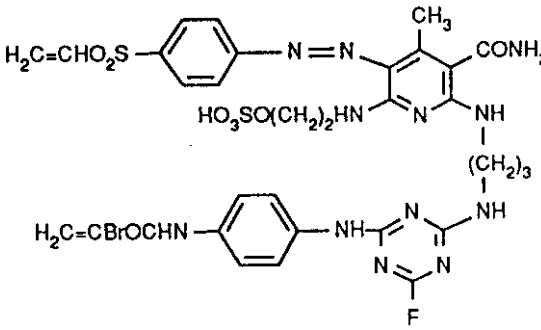
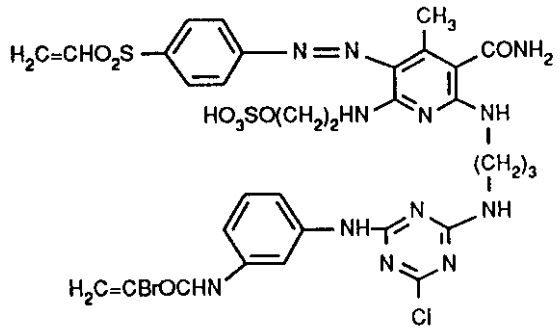
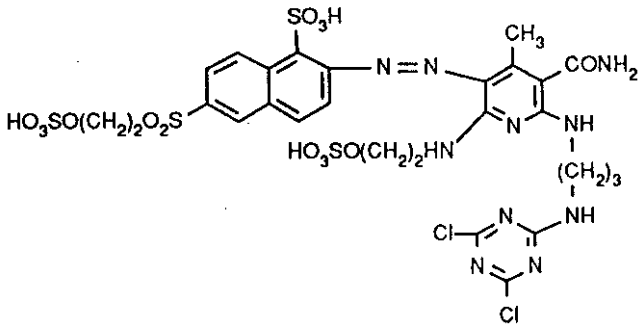
第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
53		黄色
54		黄色
55		黄色
56		黄色
57		黄色

【０１７３】

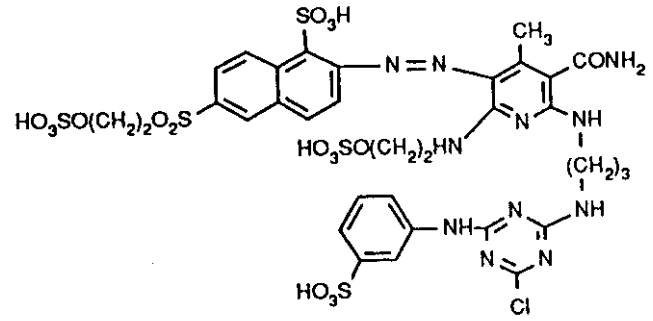
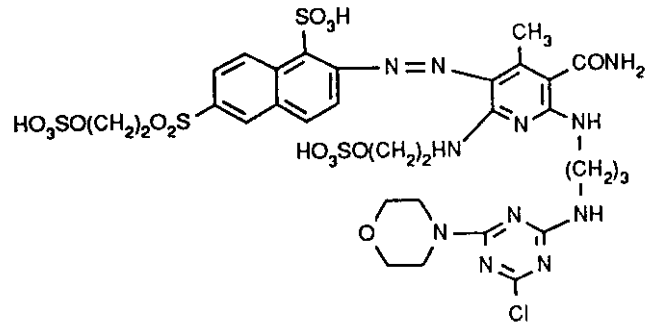
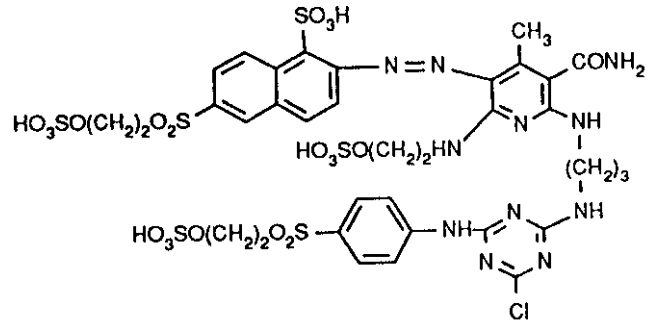
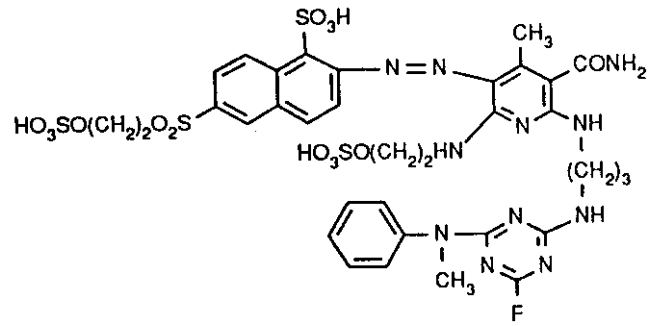
【表１１】

第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
58		黄色
59		黄色
60		黄色
61		橙色

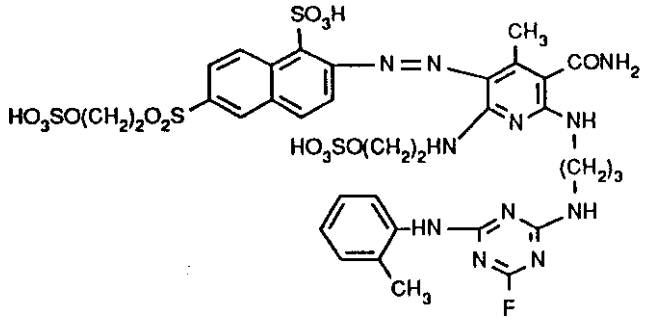
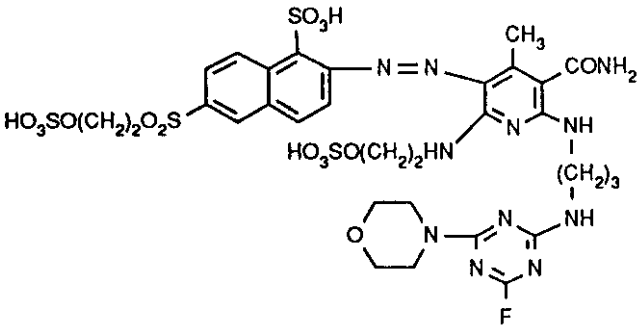
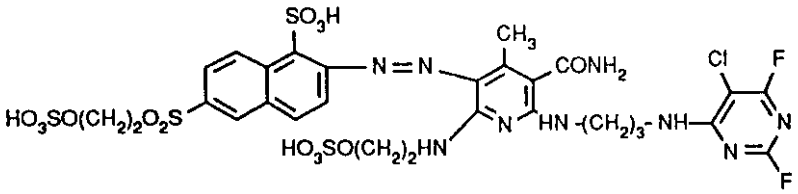
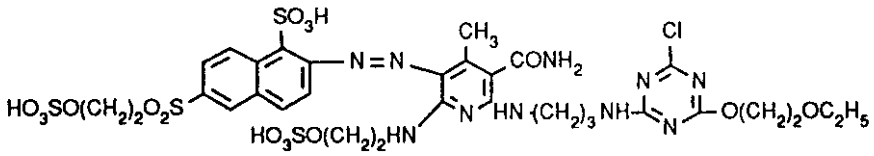
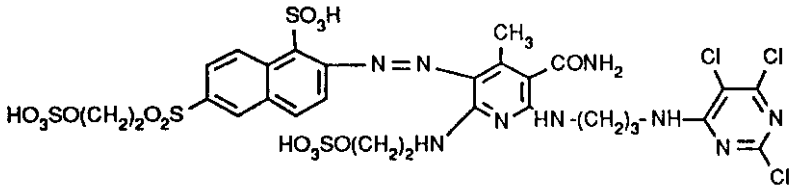
【０１７４】
【表１２】

第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
62		橙色
63		橙色
64		橙色
65		橙色

【０１７５】
【表１３】

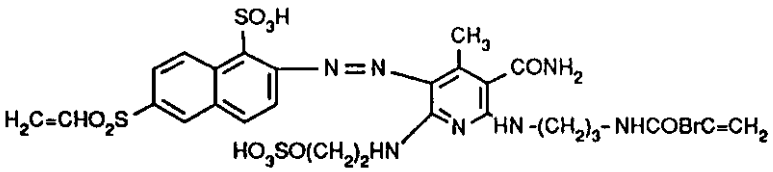
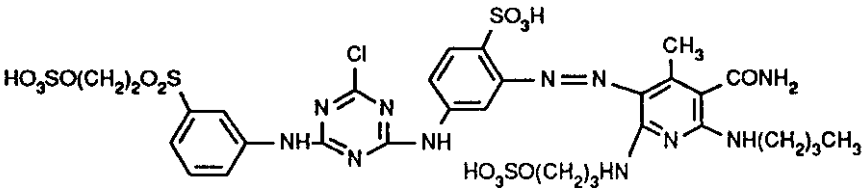
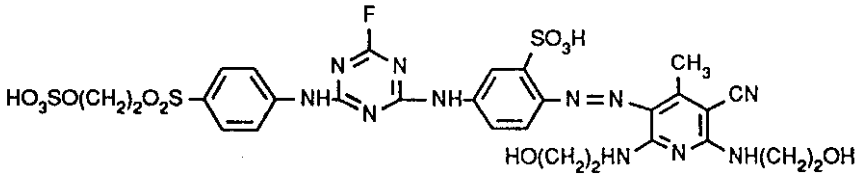
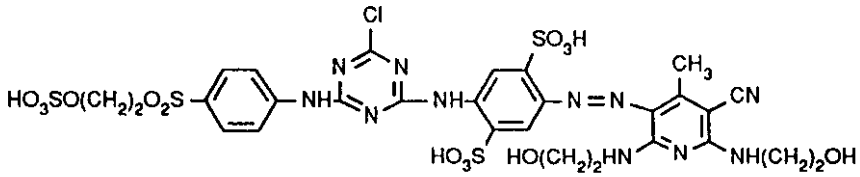
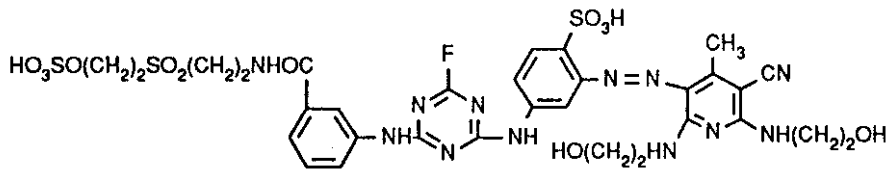
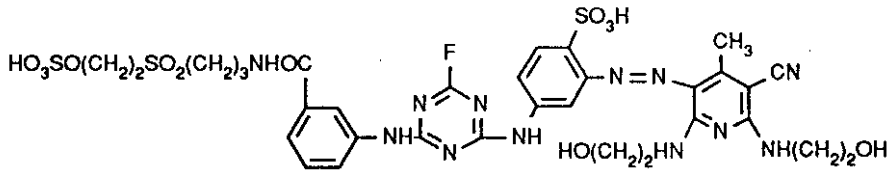
第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
66		橙色
67		橙色
68		橙色
69		橙色
70		橙色

【０１７６】

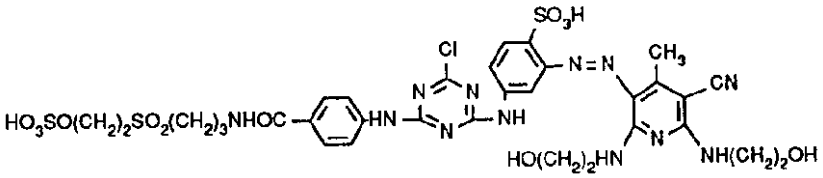
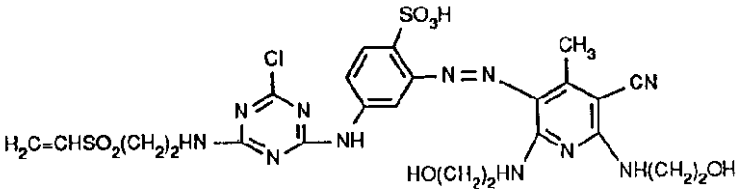
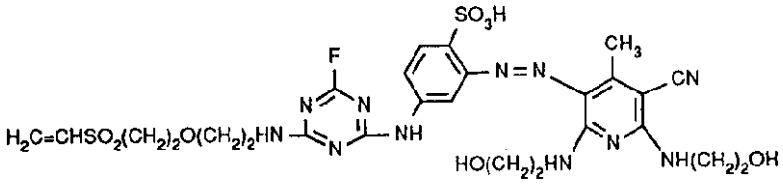
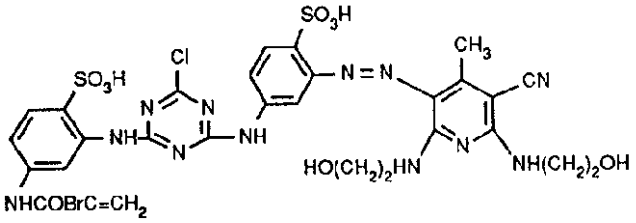
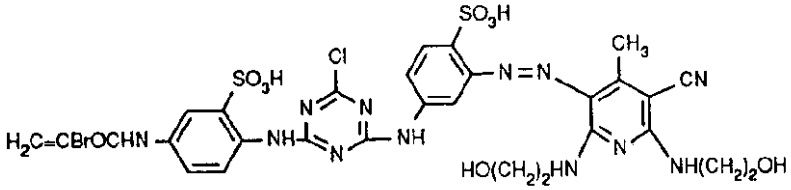
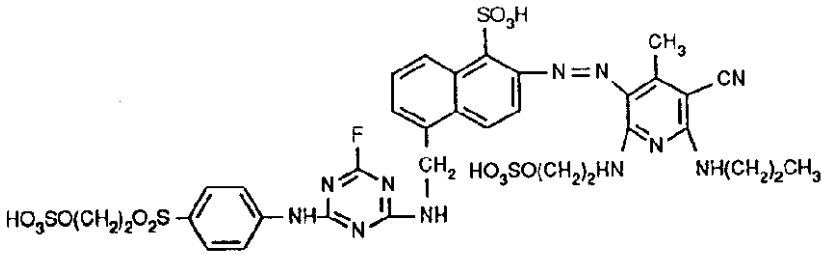
【表１４】

第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
71		橙色
72		黄色
73		橙色
74		橙色
75		黄色
76		黄色

【０１７７】
【表１５】

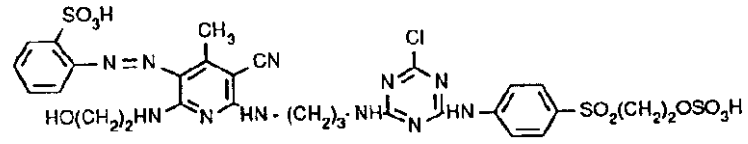
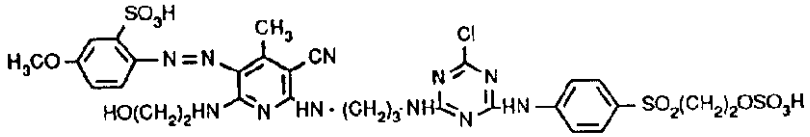
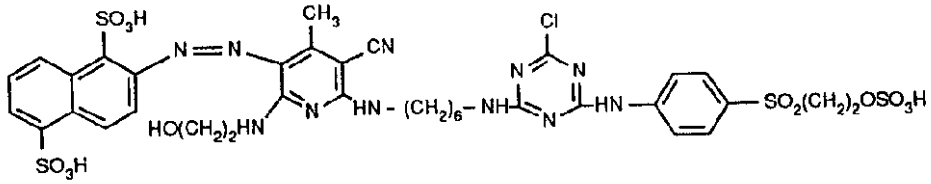
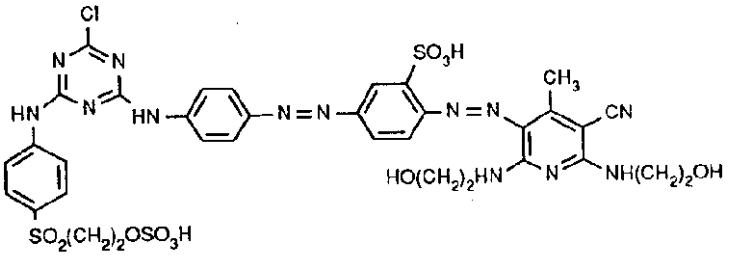
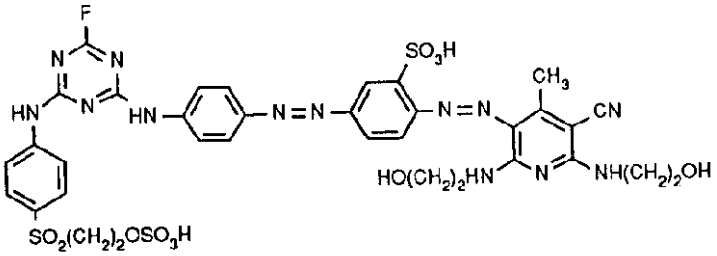
第2表（続き）

実施例	反応性染料	色相
77		黄色
78		黄色
79		黄色
80		黄色
81		黄色
82		橙色

【０１７８】

【表１６】

第２表（続き）

実施例	反応性染料	色相
83		黄色
84		橙色
85		橙色
86		赤色
87		赤色

【０１７９】

上記化合物の吸収スペクトルのいくつかの例を第３表に示した。

【０１８０】

【表１７】

第３表

実施例	λmax	実施例	λmax	実施例	λmax
１３	４４５	４０	５０８	６５	４５４
（化合物(107)と(108)の混合物）		４１	５１０	６６	４５４
		４３	４５４	６７	４５４
１５	４３０	４４	４５３	６８	４５４
１６	４３０	４５	４５４	６９	４５３
１７	４３０	４６	４５３	７０	４５６
１８	４３０	４７	４５４	７１	４５０
１９	４３０	４８	４４６	７２	４３０
２０	４３０	４９	４４６	７３	４４４
２１	４３０	５０	４４５	７４	４４６
２２	４３０	５１	４４５	７５	４３２
２３	４３２	５２	４４６	７６	４３３
２４	４３２	５３	４４４	７７	４３２
２５	４３２	５４	４４４	７８	４３２
２６	４３１	５５	４４４	７９	４３２
３０	４４５	５６	４４５	８０	４３３
３１	４４０	５７	４４４	８１	４３２
３２	４４５	５８	４４３	８３	４３１
３３	４４４	５９	４４４	８４	４４５
３４	４４５	６０	４４３	８５	４４８
３５	４５６	６１	４５４	８６	５０８
３６	４４９	６２	４５５	８７	５０９
３７	４５４	６３	４５４		
３８	４５２	６４	４５４		

【０１８１】

染色例

実施例１３により得た反応性染料２部を水４００部に溶解し、１リットル当たり食塩５３ｇを含む溶液１５００部を加えた。木綿繊維１００部をこの染料浴に４０℃で導入した。４５分後に１リットル当たり水酸化ナトリウム１６ｇ及びか焼した炭酸ナトリウム２０ｇを含む溶液を加えた。さらに４５分間染料浴を４５℃に維持した。そのあとに、染色した製品をすすぎ洗い、中性洗剤と共に１５分間沸騰させて洗濯し、再度すすぎ洗い、乾燥した。

【０１８２】

捺染例

実施例１３により得た反応性染料３部を、５％アルギン酸アトリウム増粘剤５０部、水２７．８部、尿素２０部、ｍ－ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム１部及び炭酸ナトリウ

ム１．２部からなる配合増粘剤１００部中に、激しく撹拌しながら散布した。このようにして得た捺染糊料で木綿繊維を捺染し、得られた捺染された材料を１０２℃の飽和蒸気中で２分間蒸熱した。次いで、捺染繊維をすすぎ洗い、適切な場合には沸騰させて洗濯し、再度すすぎ洗い、そして乾燥した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
D06P	***3/24***	***(2006.01)***	D06P	3/24	C
D06P	***3/66***	***(2006.01)***	D06P	3/66	B

(72)発明者 アタナシオス ツィカス
スイス国 ４１３３ プラッテルン ウンタラー リューチェッテンヴェーク ３６
(72)発明者 ロルフ ダイツ
スイス国 ４０５８ バーゼル イム ハイマートランド １７

審査官 関 美祝

(56)参考文献 特開昭５８－１０９５５９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０１５５５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０２５３５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09B 62/085
C09B 62/09
C09B 62/51
C09B 62/513
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)