

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09B 62/443 D06P 1/38

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96112340.0

[45] 授权公告日 2002 年 12 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1097075C

[22] 申请日 1996.9.20 [21] 申请号 96112340.0

[30] 优先权

[32] 1995.9.21 [33] CH [31] 2675/95

[73] 专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 R·戴茨 B·默勒 A·茨可斯

[56] 参考文献

US4806127 1989. 2. 21 C09B62/51

审查员 王守彦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

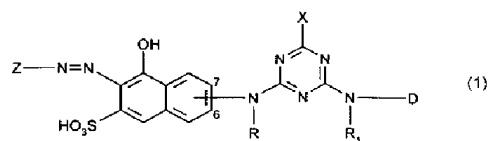
代理人 王 杰

权利要求书 7 页 说明书 64 页

[54] 发明名称 活性染料及其制备与应用

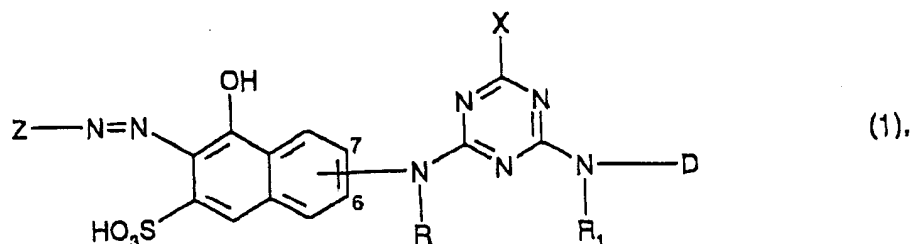
[57] 摘要

如权利要求书定义的下式所示化合物适用作印
染多种纤维材料的纤维反应性染料。



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

1. 下式所述化合物



式中

R 为未被取代或被羟基、磺基、硫酸根合、羧基、氰基、卤素、C₁₋₄ 烷氧羰基或氨基甲酰基取代的 C₁₋₄ 烷基,

R₁ 为氢,

X 为卤素,

Z 为被选自磺基、C₁₋₄ 烷基、C₁₋₄ 烷氧基和下式所示活性基团的一个或多个相同或不同取代基取代的苯基:

- SO₂ - Y (2a)

- CONH - (CH₂)_n - SO₂ - Y (2b) 或

- NH - CO - Y₁ (2d),

其中

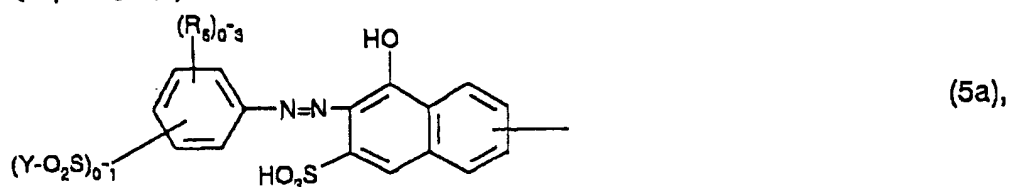
Y 为乙烯基、β-氯乙基、β-硫酸根合乙基、β-硫代硫酸根合乙基、β-乙酸基乙基、β-苯氧基乙基或β-磷酸根合乙基,

Y₁ 为基团 - CHX₁ - CH₂X₁ 或 - CX₁ = CH₂ 以及 X₁ 为溴或氯, 和

n 为整数 1~6, 或

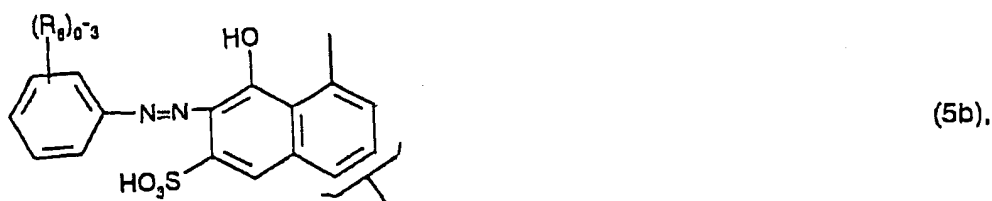
Z 为被磺基或上述式 (2a) 所示活性基团取代的 1- 或 2- 萘基; 和

D 为下式所示基团

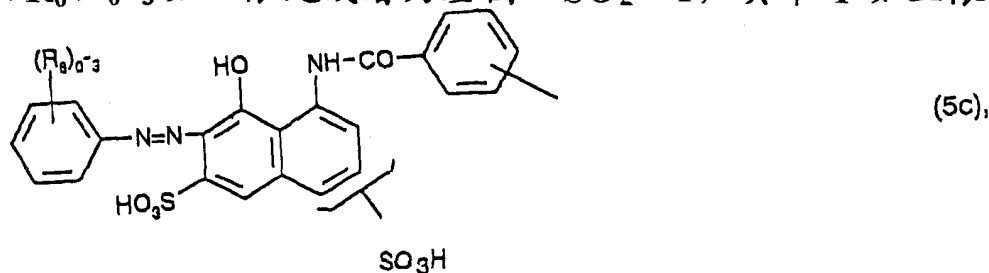


式中 (R₆)₀₋₃ 为 0-3 个相同或不同选自 C₁₋₄ 烷基、C₁₋₄ 烷氧基、卤素、羧基和磺基的取代基,

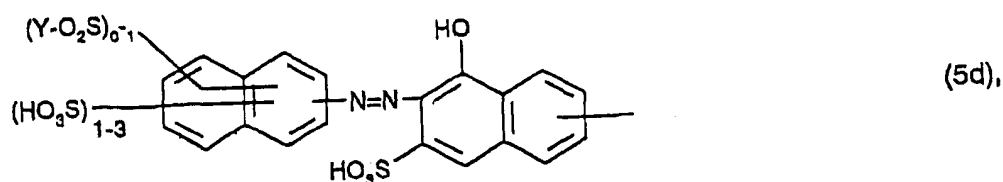
Y 如上定义;



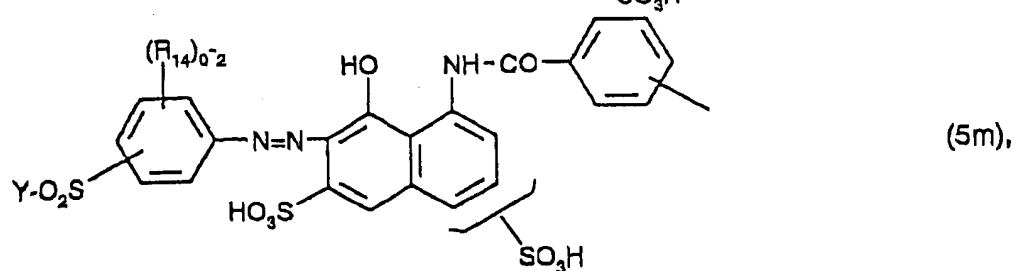
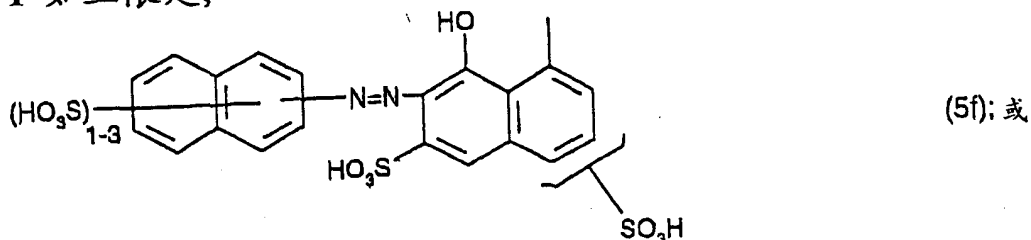
式中 $(R_6)_{0-3}$ 如上限定或者为基团 $-SO_2-Y$, 其中 Y 如上限定;



式中 $(R_6)_{0-3}$ 如上限定;



式中 Y 如上限定;

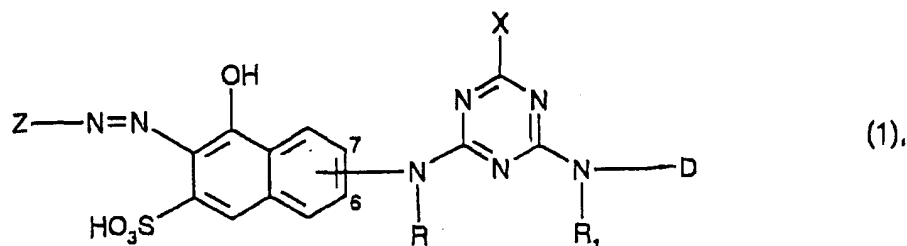


式中 $(R_{14})_{0-2}$ 为 0-2 个相同或不同的选自 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基、卤素、羧基与磺基的取代基;

Y 如上限定;

条件是基团 D 和 Z 中至少一个载带其中 Y 和 Y_1 如上定义的纤维反应性基团 $-SO_2-Y$ 或 $-NHCO-Y_1$.

2. 下式所示化合物



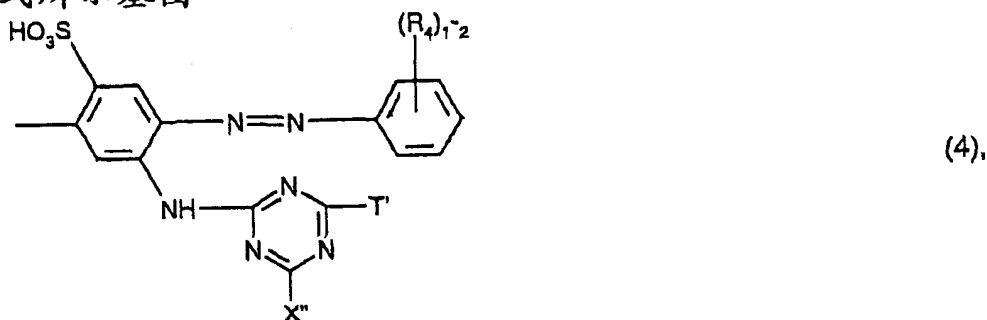
式中

R 为未被取代或被羟基、磺基、硫酸根合、羧基、氰基、卤素、C₁₋₄ 烷氧羰基或氨基甲酰基取代的 C₁₋₄ 烷基，

R₁ 为氢，

X 为卤素，

Z 为下式所示基团



式中 T' 为氨基；其中烷基均可被磺基、硫酸根合、羟基、羧基或苯基取代的 N-C₁₋₄ 烷基氨基或 N, N-二-C₁₋₄ 烷基氨基；其中苯基或萘基均可被 C₁₋₄ 烷基、C₁₋₄ 烷氧基、氨基、C₂₋₄ 链烷酰氨基、羧基、磺基或卤素取代的苯氨基或萘氨基；其中烷基和苯基可任选地如上所述被取代的 N-C₁₋₄ 烷基-N-苯基氨基，或吗啉基，

X'' 独立地如 X 所定义，

(R₄)₁₋₂ 为 1 或 2 个相同或不同选自甲基、甲氧基、磺基与下式所示活性基团的基团 R₄:



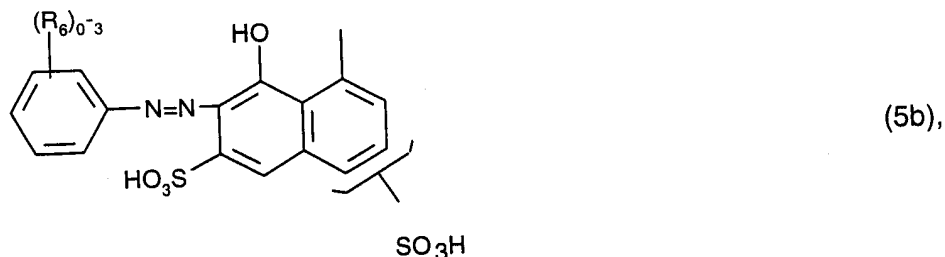
式中

Y 为乙烯基、β-氯乙基、β-硫酸根合乙基、β-硫代硫酸根合乙基、β-乙酸基乙基、β-苯氧基乙基或β-磷酸根合乙基，

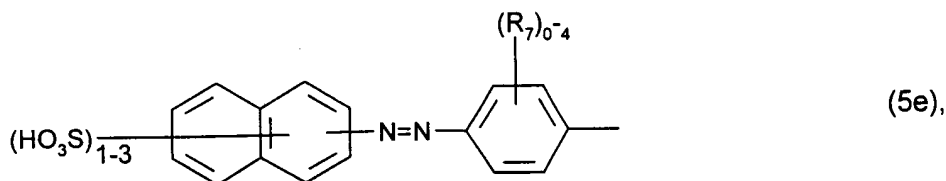
Y₁ 为基团 -CHX₁-CH₂X₁ 或 -CX₁=CH₂ 以及 X₁ 为溴或氯，和

n 为整数 1 ~ 6,

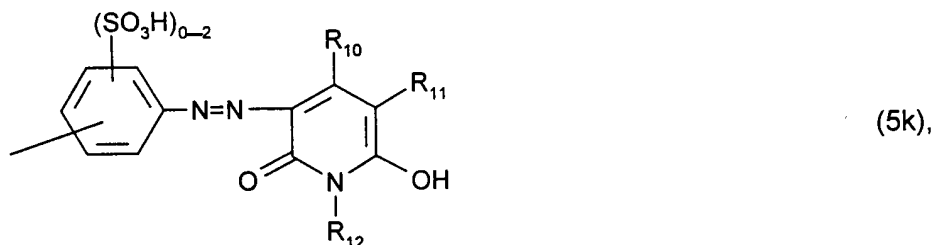
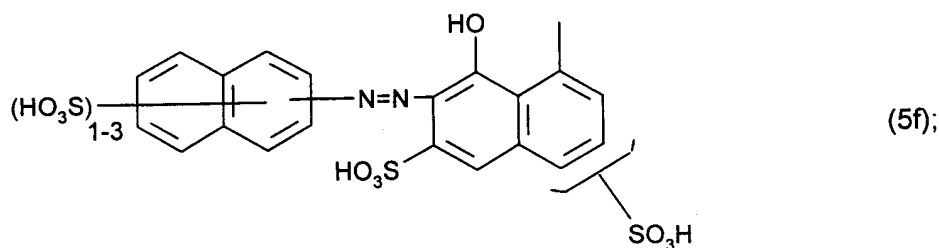
D 选自下列基团



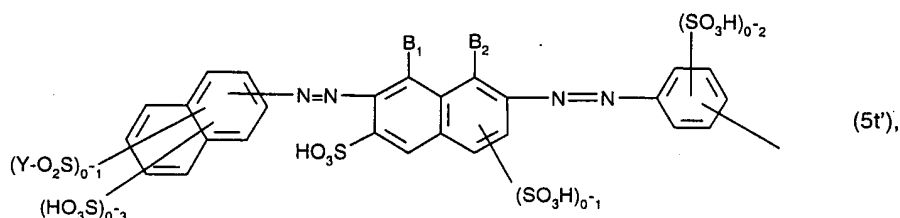
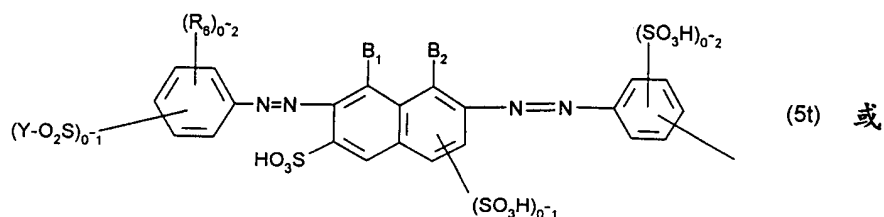
其中 $(R_6)_{0-3}$ 为 0 - 3 个选自 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基、卤素、羧基、磺基与 $-SO_2Y$ 的相同或不同的取代基, Y 为乙烯基、 β -氯乙基、 β -硫酸根合乙基、 β -硫代硫酸根合乙基、 β -乙酰基乙基、 β -苯氧基乙基或 β -磷酸根合乙基;



式中 $(R_7)_{0-4}$ 为 0 - 4 个选自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基、氨基、乙酰氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基和磺基的相同或不同取代基;



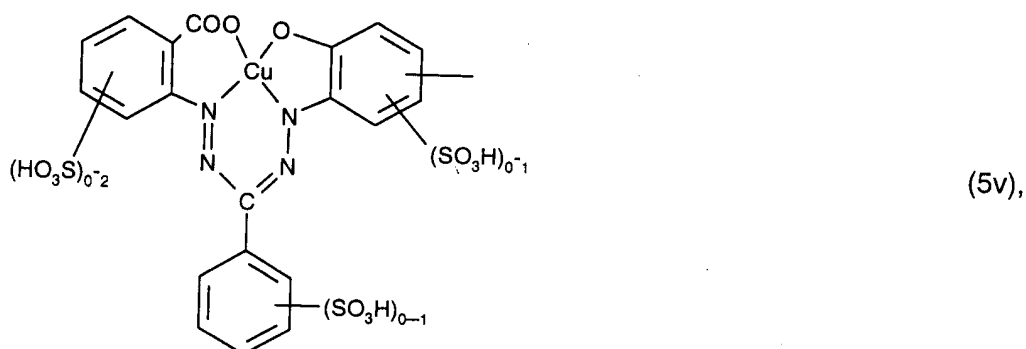
式中 R_{10} 和 R_{12} 彼此独立地为氢、 C_{1-4} 烷基或苯基, R_{11} 为氢、氰基、氨基甲酰或磺甲基;



式中 $(R_6)_{0-2}$ 为 0-2 个选自 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基、卤素、羧基与磺基的相同或不同取代基,

B_1 与 B_2 二者之一为羟基, 另一者为氨基以及

Y 如上定义; 以及



式中苯环不含其它取代基或被 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 烷基磺酰基、卤素或羧基进一步取代,

条件是 (i) 至少基团 D 和 Z 之一携带其中 Y 和 Y_1 如上定义的纤维反应性基团 $-SO_2-Y$ 或 $-NHCO-Y_1$, 并且

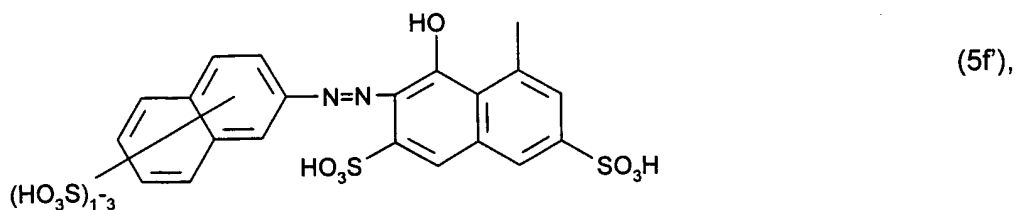
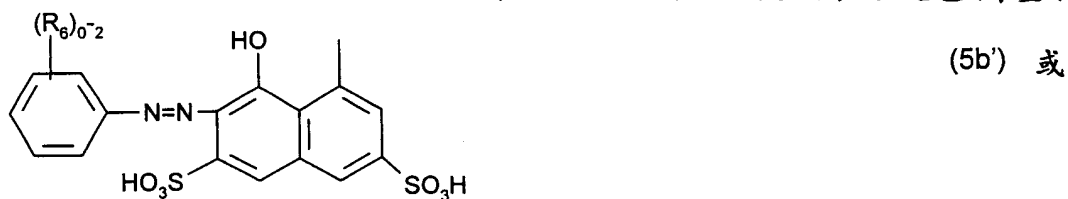
(ii) 如果 D 是单偶氮或双偶氮发色团基团, 则基团 $-NR_1-$ 不与被 $-NH_2$ 取代的亚苯基结合。

3. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中 R 为 C_{1-4} 烷基。

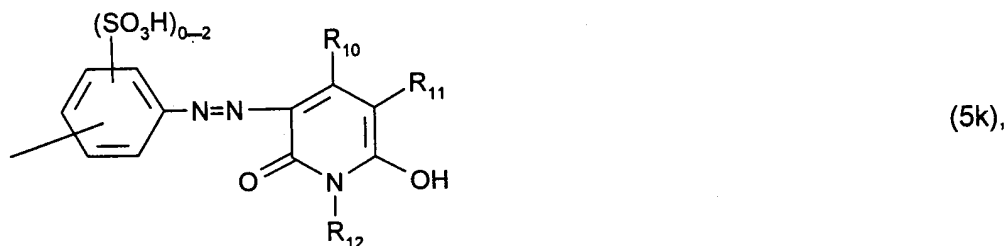
4. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中 X 为氟或氯。

5. 权利要求 1 的化合物, 其中 Z 为 (i) 未被取代或被磺基、甲基、甲氧基或其中 Y 为乙烯基或 β -硫酸根合乙基的活性基团取代的苯基, 或 (ii) 被 1~3 个磺基取代的 2-萘基。

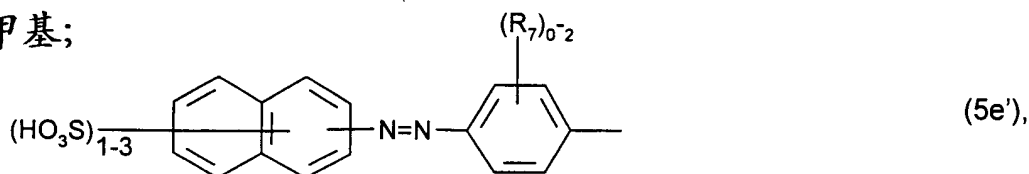
6. 权利要求 2 的化合物, 其中 D 为选自下列基团的发色团基团



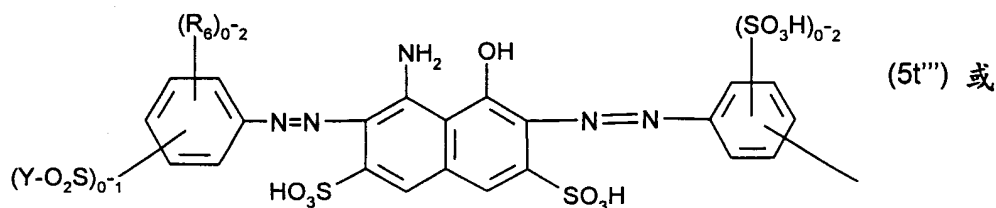
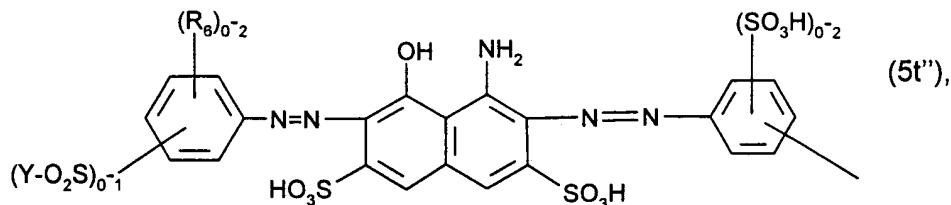
式中 $(R_6)_{0-2}$ 为 0-2 个相同或不同选自甲基、甲氧基、磺基、 $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ 的取代基;

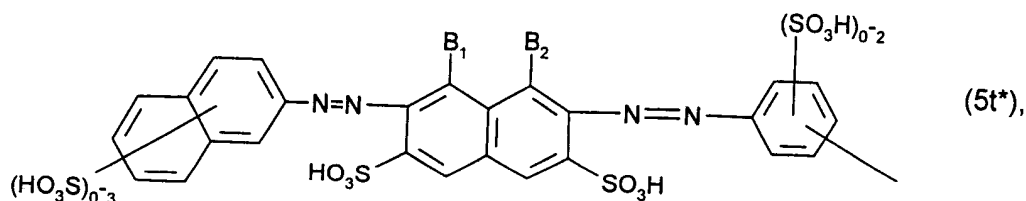


式中 R_{10} 和 R_{12} 彼此独立地为 C_{1-4} 烷基和 R_{11} 为氰基、氨基甲酰基或磺基甲基;



式中 $(R_7)_{0-2}$ 为 0-2 个相同或不同选自 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基、乙酰氨基、脲基和磺基的取代基;

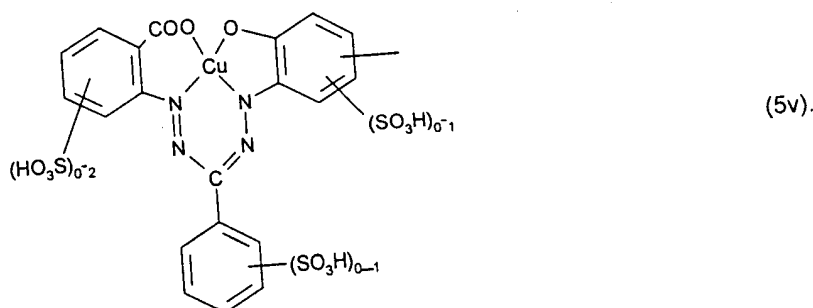




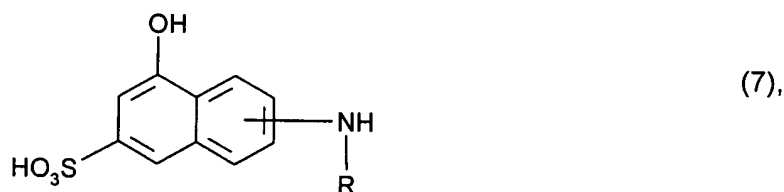
式中 $(R_6)_{0-2}$ 为 0-2 个相同或不同选自甲基、甲氧基和磺基的取代基,

B_1 和 B_2 二者之一为羟基, 另一者为氨基,

Y 为乙烯基或 β -硫酸根合乙基; 以及



7. 权利要求 1 或 2 的化合物 (1) 的制备方法, 其中包括在每种情况下使约 1 摩尔当量下列化合物依任意顺序相互反应



式中 D 、 X 、 R 、 R_1 和 Z 分别如权利要求 1 或 2 定义。

8. 用于染色或印染含有羟基或含氮纤维材料的方法, 其中包括将染色用量权利要求 1 或 2 的化合物 (1) 施用于所述纤维材料的步骤。

9. 权利要求 8 的方法, 其中所述纤维材料是纤维质纤维材料。

活性染料及其制备与应用

本发明涉及新型活性染料、其制备方法及其印染纺织纤维材料的用途。

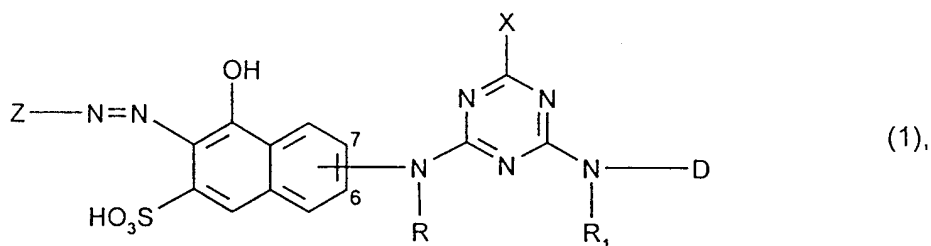
近来人们对于采用活性染料进行印染在印染工艺的印染质量与经济效益等方面提出了更高的要求。因此，人们不断地需要具有改进特性（尤其是在应用方面）的新型活性染料。

目前印染所需的是既具备适宜的直接性、同时又能够使非固定部分很容易被洗掉的活性染料。此外，它们还应表现出良好的得色量和高活性，特别是应该产生具有高固着度的染色效果。已知染料在所有特性方面均未满足这些要求。

因此，本发明的目的是发现新型、改进的具有上述高质量的用于印染纤维材料的活性染料。具体地讲，这些新型染料的区别特征在于高固着量和高纤维-染料结合稳定性，此外，未被固定在纤维上的部分应该易于被洗掉。再者，它们应该产生具备良好的综合性能，例如耐晒性与湿牢度性能的染色效果。

业已发现，借助下述新型活性染料可以在很大程度上实现这一即定目标。

本发明涉及下式所示化合物



式中

Z 为重氮组分的基团，

R 为被取代或未被取代 C₁ - 4 烷基，

R₁ 为氢或被取代或未被取代 C₁ - 4 烷基，

X 为卤素、3-羧基吡啶-1-基或3-氨基甲酰基吡啶-1-基和
D 为单偶氮、多偶氮、金属配位偶氮、蒽醌、酞菁、甲脒或二噁嗪发色团基团，

条件是

(i) 至少基团 D 和 Z 之一带有纤维反应性基团 $-\text{SO}_2-\text{Y}$ 或 $-\text{NHCO}-\text{Y}_1$ ，其中

Y 为乙烯基或基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ ，

U 为离去基团，

Y_1 为基团 $-\text{CHX}_1-\text{CH}_2\text{X}_1$ 或 $-\text{CX}_1=\text{CH}_2$ 以及

X_1 为溴或氯，

(ii) 若 D 为单偶氮或双偶氮发色团基团的话，基团 $-\text{NR}_1-$ 并非键合在被 $-\text{NH}_2$ 取代的亚苯基上。

基团 $-\text{NR}-$ 可以被结合在羟基萘磺酸基的 7 位或者优选地在其 6 位上。

被取代或未被取代 C_1-4 烷基 R 或 R_1 ，举例来说，可以是未被取代或被例如羟基、磺基、硫酸根合、羧基、氰基、卤素、 C_1-4 烷氧羰基或氨基甲酰基取代的甲基、乙基、正或异丙基或正、仲、叔或异丁基。

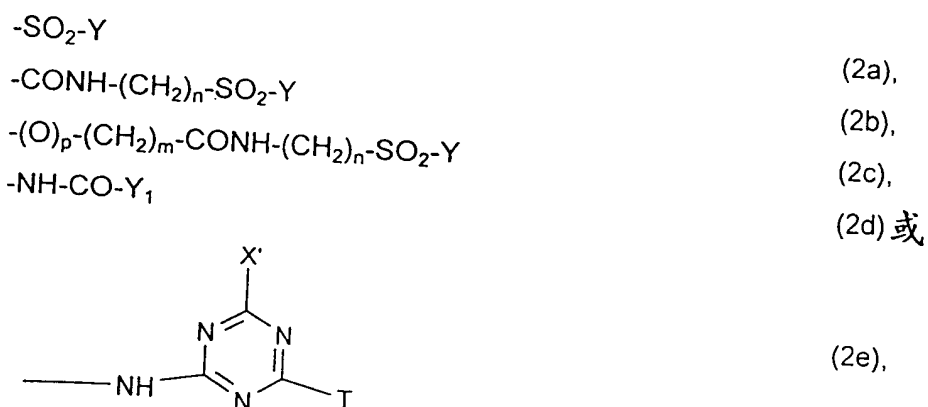
R 优选为未被取代的 C_1-4 烷基，特别优选甲基或乙基，尤其优选甲基。

R_1 优选为氢或未被取代或被羟基取代的 C_1-4 烷基，特别优选氢、甲基或乙基，尤其优选氢。

X 优选为卤素，例如氟、氯或溴，特别优选氟或氯。

Z 为，例如，可以被染料中常见取代基进一步取代的氨基苯、氨基萘、苯偶氮基氨基苯或苯偶氮基氨基萘的基团。

基团 Z 上的适宜取代基有如磺基； C_1-4 烷基，特别是甲基；羟基； C_1-4 烷氧基，特别是甲氧基；被羟基、甲氧基、乙氧基或硫酸根合(sulfato)取代的 C_1-4 烷氧基，例如 β -羟基乙氧基， β -硫酸根合乙氧基， β -甲氧乙氧基；卤素，尤其是氯； C_2-4 链烷酰氨基，例如乙酰氨基或丙酰氨基，脲基；或下列纤维反应性基团



式中 Y 与 Y₁ 均如上定义,

X' 被独立地限定并且优选上述 X 的定义,

T 为非反应性氨基,

P 为数值 0 或 1 以及

m 和 n 彼此独立, 分别为整数 1 - 6。

在基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{UY}$ 中, 离去基团 U 可以是, 例如, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{F}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SSO}_3\text{H}$, $-\text{OCO}-\text{CH}_3$, OPO_3H_2 , $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{OSO}_2-\text{C}_{1-4}$ 烷基或 $-\text{OSO}_2-\text{N}(\text{C}_{1-4}\text{烷基})_2$ 。U 优选为 $-\text{Cl}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SSO}_3\text{H}$, $-\text{OCO}-\text{CH}_3$, $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5$ 或 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$, 特别是 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{OSO}_3\text{H}$, 尤以 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 为佳。

Y 优选为乙烯基、 β -氯乙基、 β -硫酸根合乙基、 β -硫代硫酸根合乙基、 β -乙酰基乙基、 β -苯氧乙基或 β -磷酸根合乙基, 尤以 β -硫酸根合乙基或乙烯基为佳。

Y₁ 为 $-\text{CHX}_1-\text{CH}_2\text{X}_1$ 或 $-\text{CX}_1=\text{CH}_2$, 其中 X₁ 为氯, 或者以溴为佳。

n 优选为数值 2, 3 或 4, 特别优选的是 2 或 3, 尤以 2 为佳。m 优选为 1, 2 或 3, 特别优选的是 1 或 2。p 优选为 0。

举例来说, 非反应性氨基 T 可以是, 其中烷基在每种情况下均可以被例如磺基、硫酸根合、羟基、羧基或苯基取代的 N-C₁₋₄ 烷基胺基或 N, N-二 C₁₋₄ 烷基胺基; 环己基胺基; 其中苯基或萘基在每种情况下均可以被例如 C₁₋₄ 烷基、C₁₋₄ 烷氧基、氨基、C₂₋₄ 链烷酰氨基、羧基、磺基或卤素取代的苯胺基或萘胺基; 其中烷基与苯基可以视需要而定如上所述被取代的 N-C₁₋₄ 烷基-N-苯胺基, 或吗啉代。

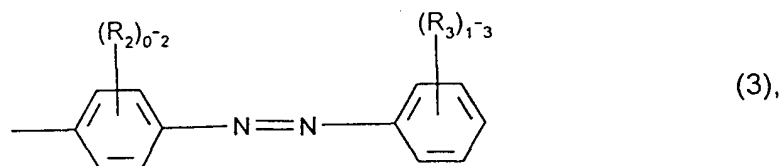
适宜的非反应性氨基 T 的实例为氨基、甲胺基、乙胺基、 β -羟基

乙胺基、N, N - 二 - β - 羟基乙胺基、 β - 磺基乙胺基、环己胺基、邻、间或对甲苯胺基、邻、间或对 - 甲氧苯胺基、邻、间或对磺基苯胺基、2, 4 - 或 2, 5 - 二磺基苯胺基、2 - 或 3 - 磺基 - 4 - 甲氧苯胺基、2 - 或 3 - 磺基 - 4 - 甲苯胺基、4 - 甲基 - 2, 5 - 二磺基苯胺基、邻羧基苯胺基、1 - 或 2 - 萘胺基、1 - 磺基 - 2 - 萘胺基、1, 5 - 二磺基 - 2 - 萘胺基、6, 8 - 二磺基 - 2 - 萘胺基、4, 8 - 二磺基 - 2 - 萘胺基、4, 6, 8 - 三磺基 - 2 - 萘胺基、1, 5, 7 - 三磺基 - 2 - 萘胺基、3, 6, 8 - 三磺基 - 2 - 萘胺基、1, 6 - 二磺基 - 2 - 萘胺基、N - 乙基 - N - 苯胺基、N - 甲基 - N - 苯胺基、N - β - 磺基乙基 - N - 苯胺基、 β - 羟乙基 - N - 苯胺基和吗啉代。

T 优选为未被取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代的氨基、N - 单或 N, N - 二 $C_1 - 2$ 烷基胺基, 未被取代或被甲基、甲氧基、羧基或磺基取代的环己胺基、苯胺基或萘胺基, N - $C_1 - 2$ 烷基 - N - 苯胺基或吗啉代, 特别优选的是未被取代或被磺基取代的氨基、N - 单 - 或 N, N - 二 $C_1 - 2$ 烷基胺基, 被 1 - 3 个相同的选自甲基、甲氧基与磺基的基团取代的苯胺基, 或者带有 1 - 3 个磺基的 1 - 或 2 - 萘胺基。

优选基团 Z 的实例为:

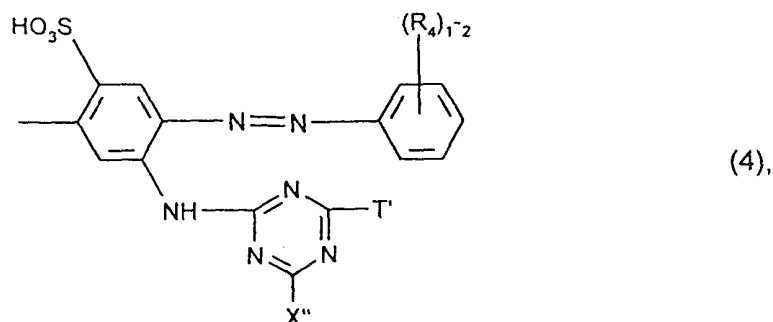
- (a) 被 1 个或多个相同或不同选自磺基、 $C_1 - 4$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基和上述反应性基团(2a)、(2b)或(2d)的取代基取代的苯基;
- (b) 被磺基或上述反应性基团(2a)取代的 1 - 或 2 - 萘基;
- (c) 基团



式中 $(R_2)_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同的 R_2 , 选自磺基, 甲基, 甲氧基, β - 羟基乙氧基, β - 硫酸根合乙氧基, β - 甲氧乙氧基, 乙酰氨基和脲基以及

$(R_3)_{0-3}$ 为 0 - 3 个相同或不同基团, 选自磺基、甲基和甲氧基; 和

(d) 下列基团

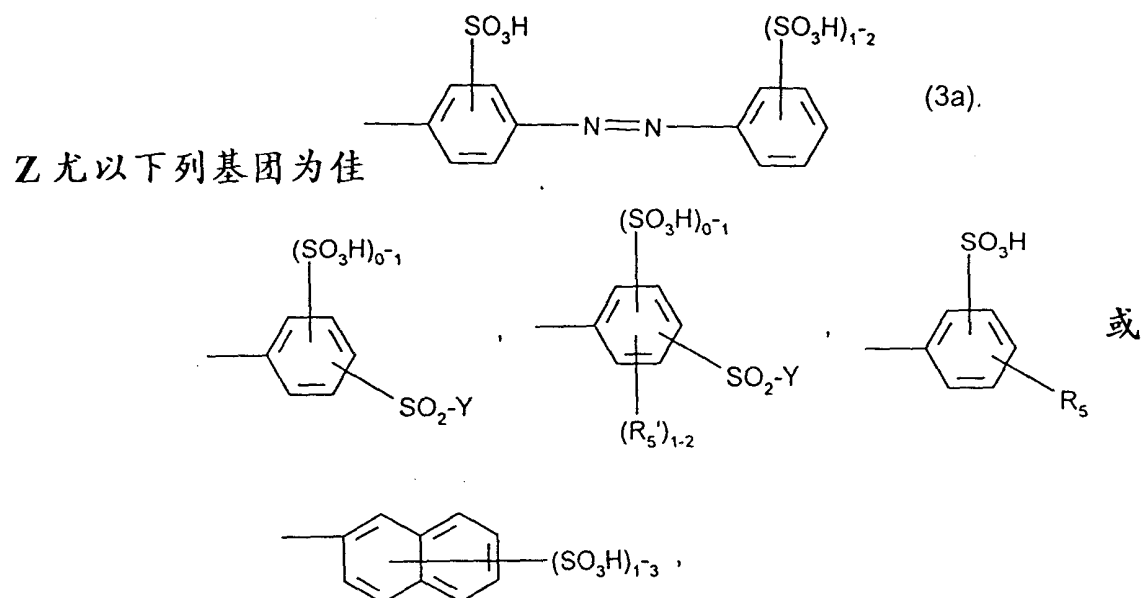


式中 T' 独立地如上限定并且优选为 T 的定义,

X'' 被独立地如上限定并且优选为 X 的定义,

$(R_4)_{1-2}$ 为 1 或 2 个相同或不同的 R_4 基团, 选自甲基、甲氧基、磺基以及上述(2a)、(2b) 和(2d)反应性基团。

Z 特别优选地为未被取代或被磺基、甲基、甲氧基或上述(2a)反应性基团取代的苯基, 被 1 - 3 个磺基取代的 2 - 萘基, 或者基团



Z 尤以下列基团为佳

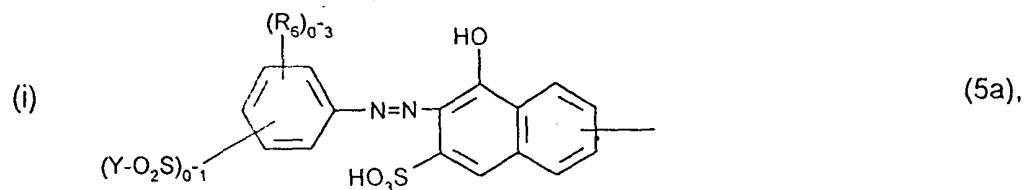
式中 R_5 为氢、甲基、甲氧基或磺基,

$(R_5')_{1-2}$ 为 1 或 2 个相同或不同选自甲基与甲氧基的取代基

Y 为乙烯基或 β - 硫酸根合乙基。

D 优选为单偶氮、双偶氮、蒽醌、甲腈、酞菁或二噁嗪生色团的基团, 特别优选的是单偶氮、双偶氮或甲腈生色团的基团。

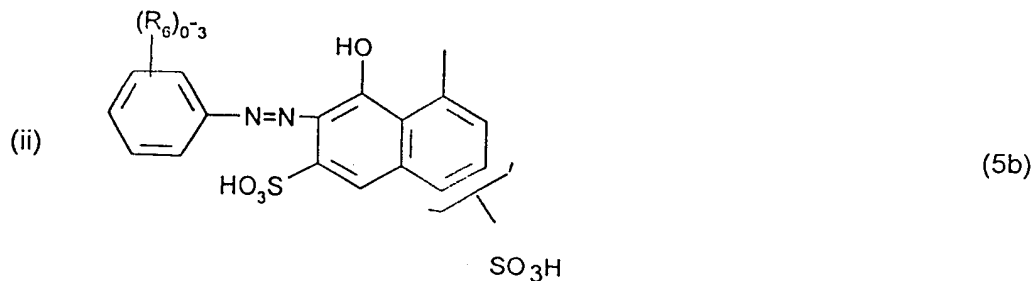
适宜的生色团基团 D 的实例为:



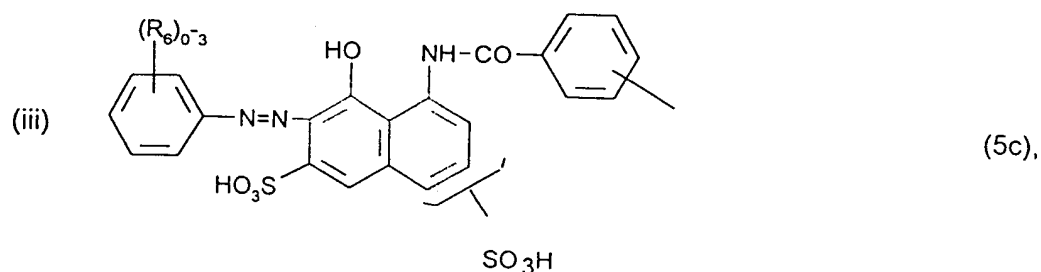
式中 $(R_6)_{0-3}$ 为 0 - 3 个相同或不同选自 $C_1 - 4$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、

卤素、羧基和磺基的取代基,

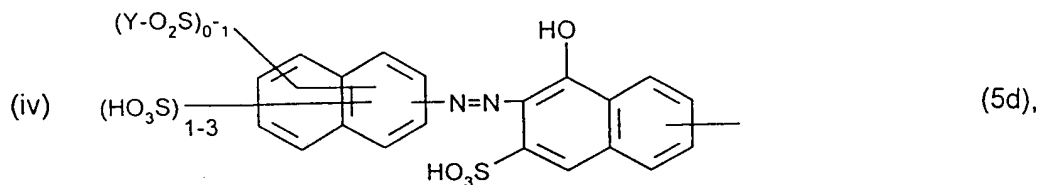
Y 如上定义,



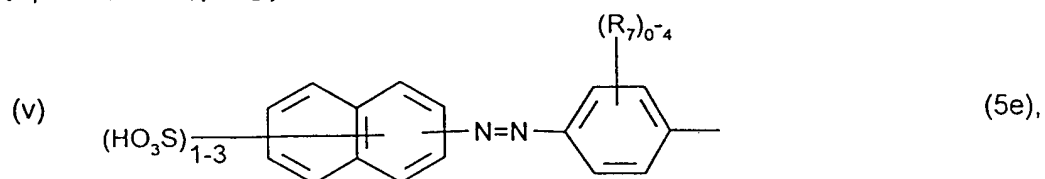
式中 (R₆)₀₋₃ 如上限定或者为基团 -SO₂-Y, 其中 Y 如上限定并且如上优选;



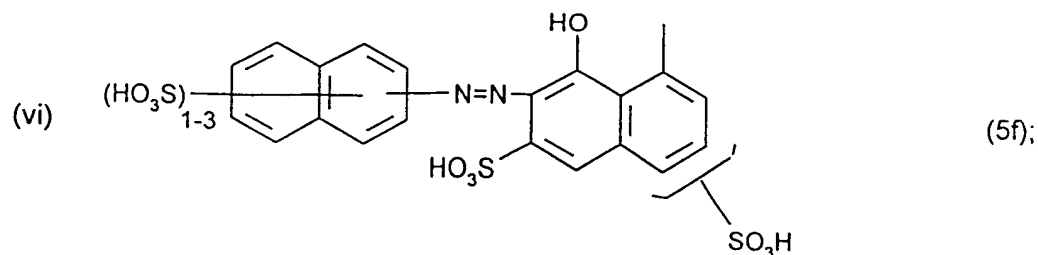
式中 (R₆)₀₋₃ 如上限定,

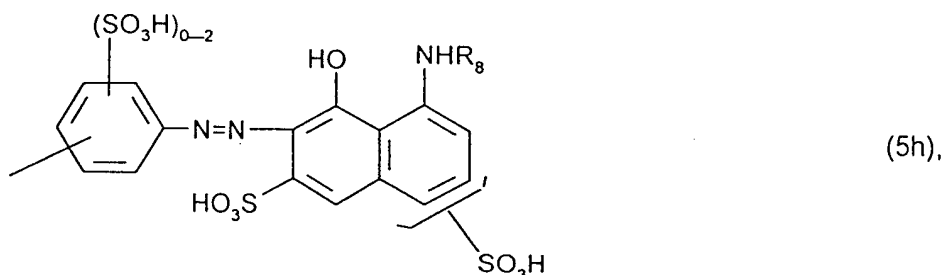
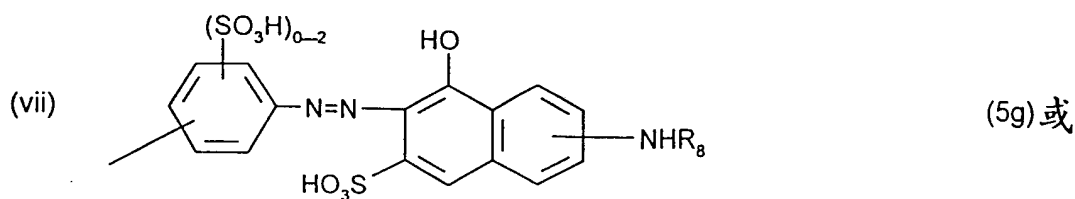


式中 Y 如上限定;



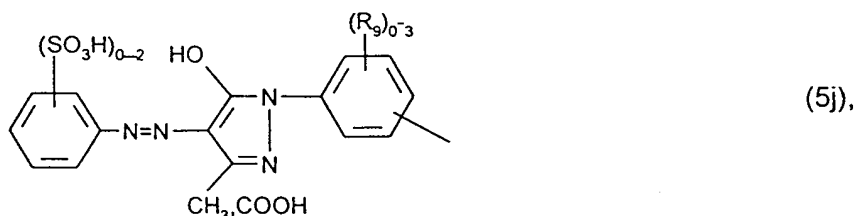
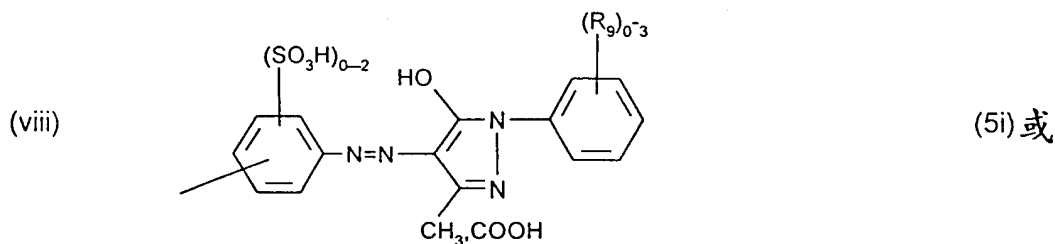
式中 (R₇)₀₋₄ 为 0 - 4 个相同或不同取代基, 选自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、氨磺酰、氨基甲酰基、C₁-₄烷基、C₁-₄烷氧基、氨基、乙酰氨基、脲基、羟基、羧基、磺甲基和磺基;



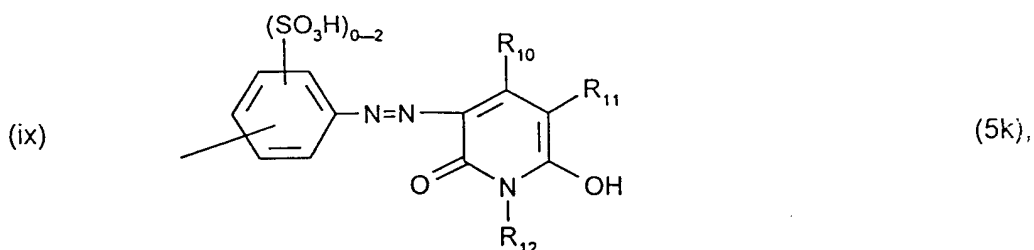


式中 R_8 为 $C_1 - 4$ 链烷酰基或苯甲酰基,

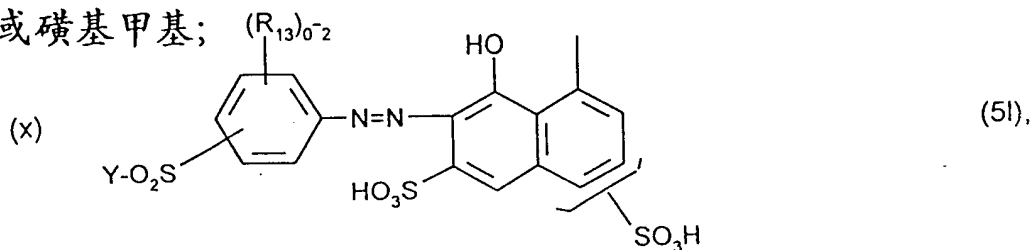
或式中 $-NHR_8$ 为上述式(2e)限定的纤维反应性卤代三嗪基



式中 $(R_9)_{0-3}$ 为 0 - 3 个相同或不同选自 $C_1 - 4$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、卤素、羧基和磺基的取代基;

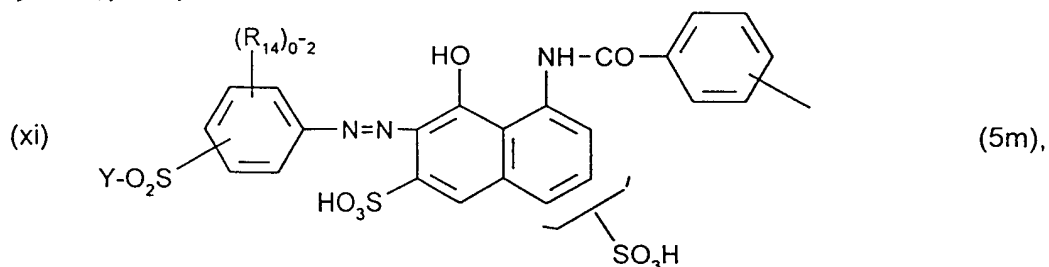


式中 R_{10} 与 R_{12} 彼此独立地为氢、 $C_1 - 4$ 烷基或苯基, R_{11} 为氢、氰基、氨基甲酰基或磺基甲基;



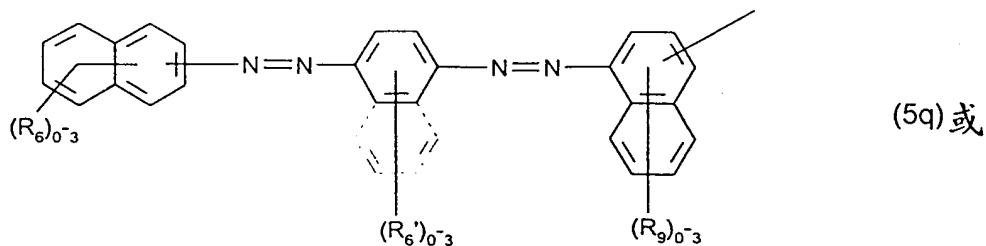
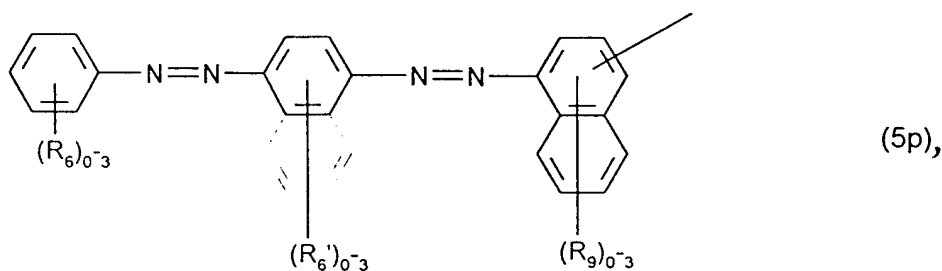
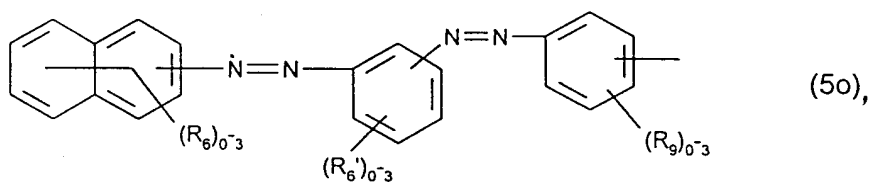
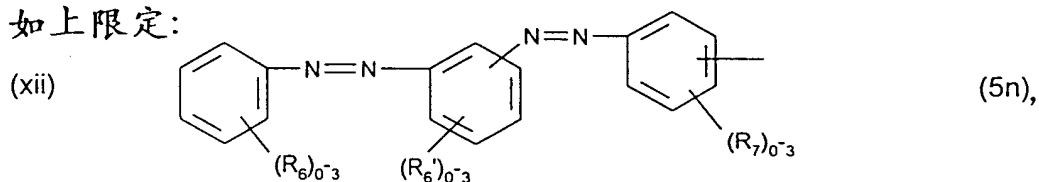
式中 $(R_{13})_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同的选自 C_1-4 烷基、 C_1-4 烷氧基、卤素、羧基与磺基的取代基；

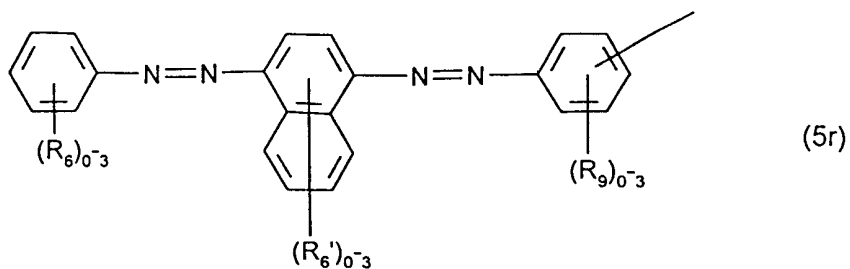
Y 如上限定；



式中 $(R_{14})_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同的选自 C_1-4 烷基、 C_1-4 烷氧基、卤素、羧基和磺基的取代基；

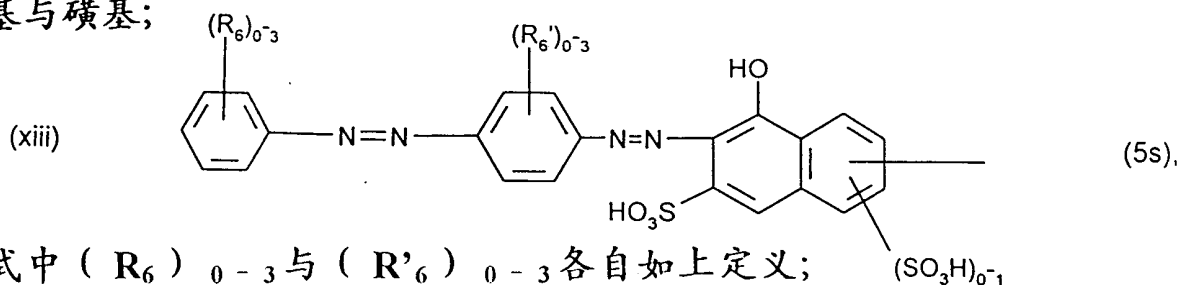
Y 如上限定；



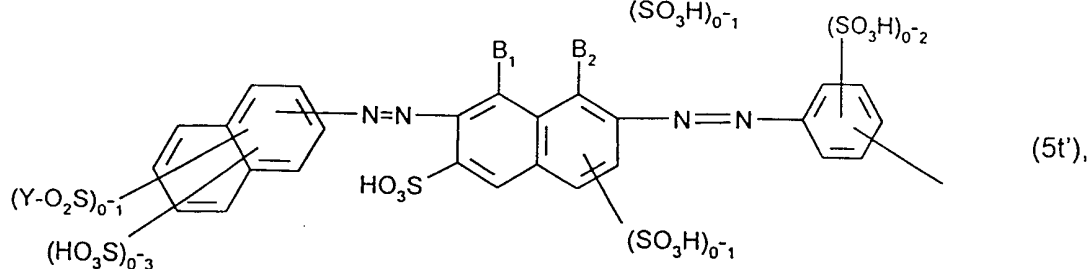
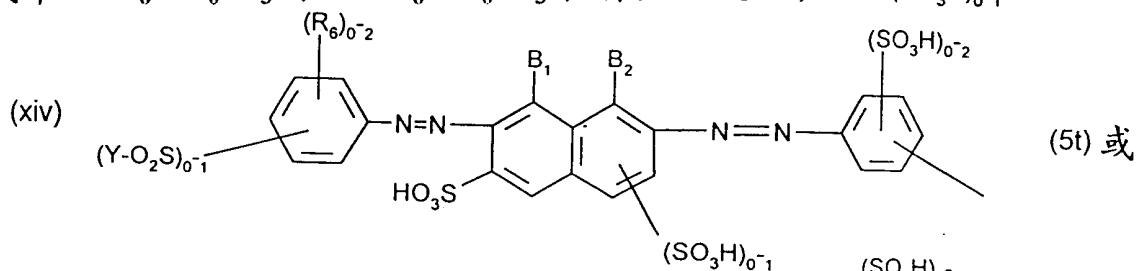


式中 $(R_6)_{0-3}$ 、 $(R_7)_{0-3}$ 和 $(R_9)_{0-3}$ 分别如上限定并且

$(R'_6)_{0-3}$ 为 0 - 3 个相同或不同的取代基, 选自 $C_1 - 4$ 烷基, 未被取代或被羟基、硫酸根合或 $C_1 - 2$ 烷氧基取代的 $C_1 - 4$ 烷氧基, 卤素, 羧基与磺基;



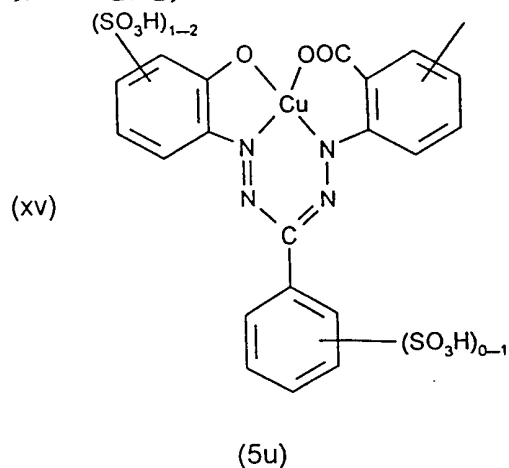
式中 $(R_6)_{0-3}$ 与 $(R'_6)_{0-3}$ 各自如上定义;



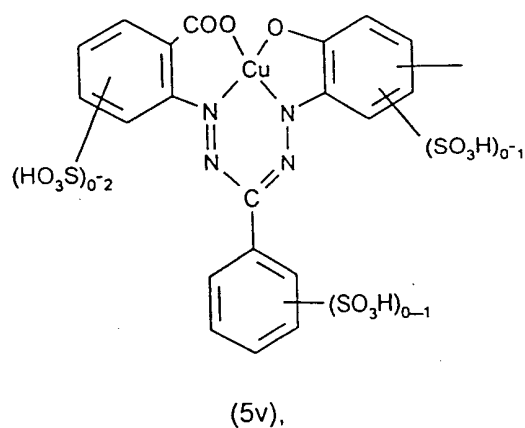
式中 $(R_6)_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同选自 $C_1 - 4$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、卤素、羧基与磺基的取代基,

B_1 与 B_2 二者之一为羟基, 另一个则为氨基,

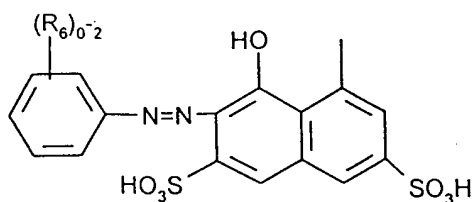
Y 如上定义;



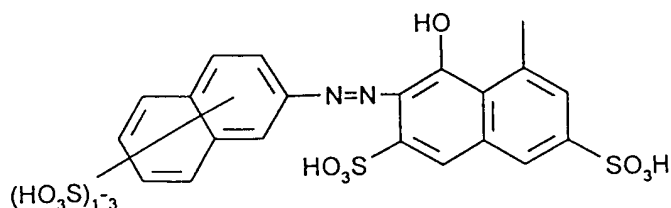
或



(1)。

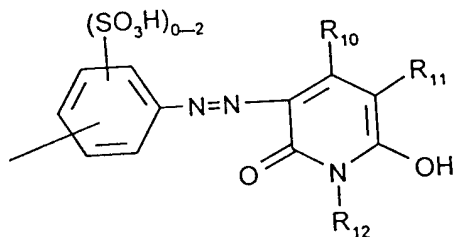


(5b') 或



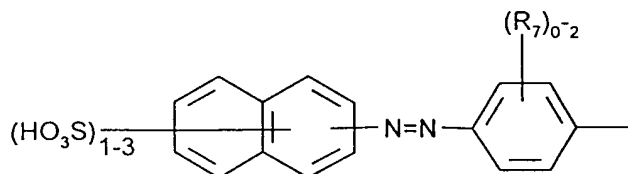
(5f'),

式中 $(R_6)_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同的取代基, 选自甲基、甲氧基、磺基、 $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$, 特别是甲基、甲氧基和磺基;



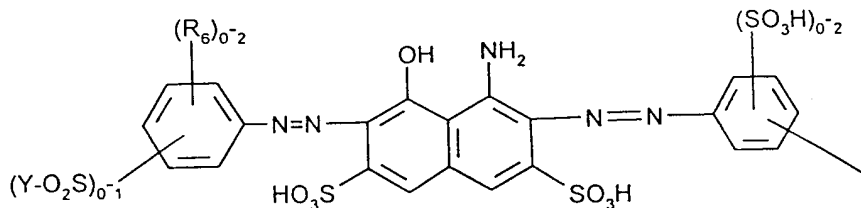
(5k),

式中 R_{10} 与 R_{12} 独立地各自为 C_1-4 烷基, R_{11} 为氰基、氨基甲酰基或磺基甲基;

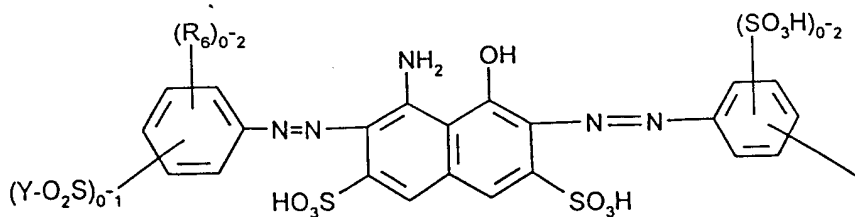


(5e'),

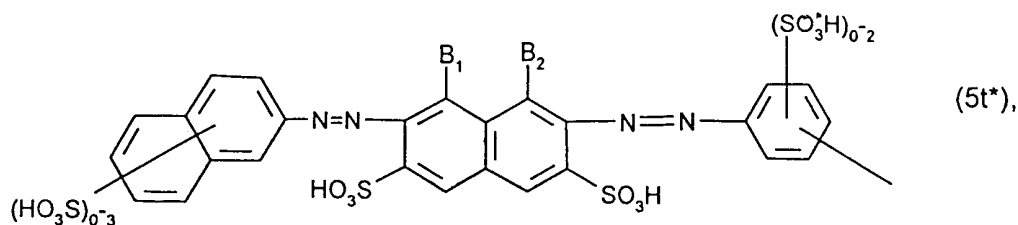
式中 $(R_7)_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同的取代基, 选自 C_1-4 烷基、 C_1-4 烷氧基、乙酰氨基、脲基和磺基;



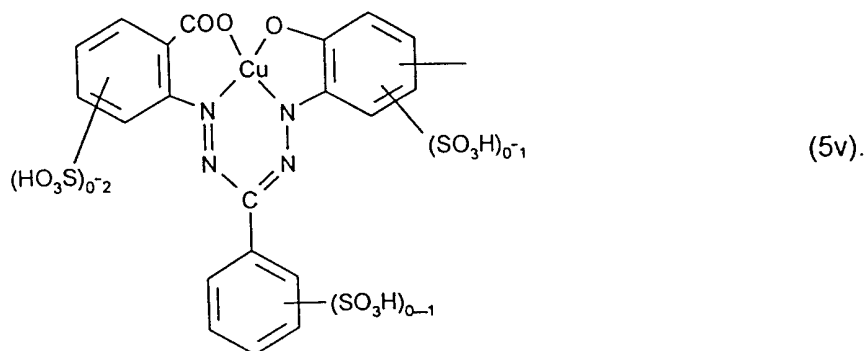
(5t''),



(5t''') 或



式中 $(R_6)_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同取代基, 选自甲基、甲氧基和磺基,
 B_1 与 B_2 二者之一为羟基, 另一者为氨基,
 Y 为乙烯基或 β - 硫酸根合乙基; 或者



化合物 (1) 含有至少一个、优选至少二个、特别优选 2 - 8 个磺基, 在每一种情况下, 它们呈游离酸或者, 优选地, 呈其盐的形式。举例来说, 盐类为碱金属、碱土金属或铵盐, 有机胺盐或其混合物。

其实例为钠、锂、钾或铵盐, 单、二或三乙醇胺盐或 Na/Li 或 Na/Li/NH₄ 混合盐。

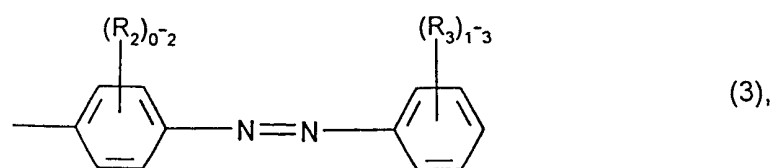
本发明的优选实施方案涉及上述化合物 (1), 其中

R 为 $C_1 - 4$ 烷基;

R_1 为氢、甲基或乙基;

X 为氟或氯;

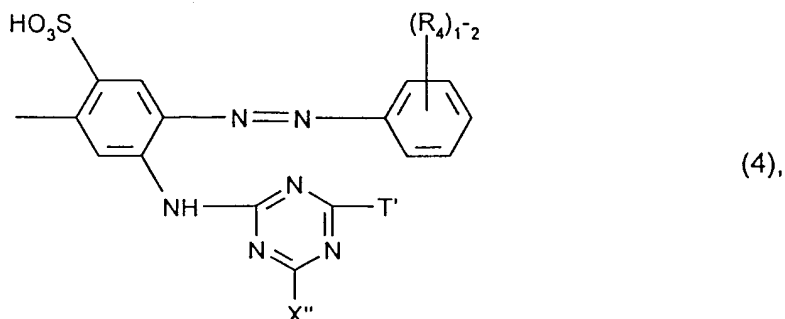
Z 为被一个或多个相同或不同选自磺基、 $C_1 - 4$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基和上述反应性基团(2a)、(2b)或(2d)的取代基取代的苯基; 被磺基或上述反应性基团(2a)取代的 1 - 或 2 - 萘基; 基团



式中 $(R_2)_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同基团 R_2 , 选自磺基、甲基、甲氧基、 β - 羟基乙氧基、 β - 硫酸根合乙氧基、 β - 甲氧基乙氧基、乙

酰氨基和脲基以及

(R_3)₀₋₃ 为 0 - 3 个相同或不同的选自磺基、甲基和甲氧基的基团；或者基团



式中 T' 独立地如上限定并且优选 T 的定义,

X'' 独立地如上限定并且优选 X 的定义以及

(R_4)₁₋₂ 为 1 - 2 个相同或不同的基团 R_4 , 选自甲基、甲氧基、磺基和上述反应性基团(2a)、(2b)或(2d);

D 为上述基团(5b)、(5e)、(5f)、(5k)、(5t)、(5t')或(5v)。

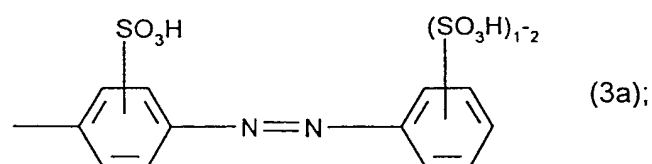
本发明特别优选的实施方案涉及上述化合物 (1), 其中

R 为甲基;

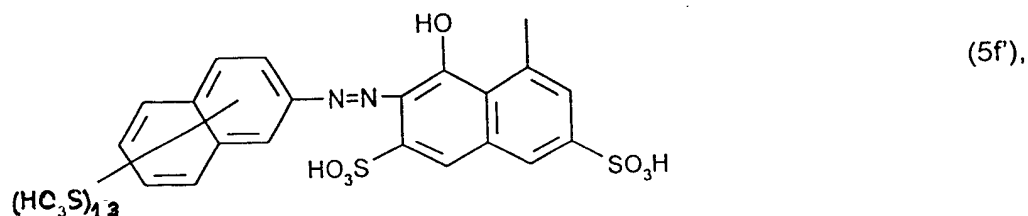
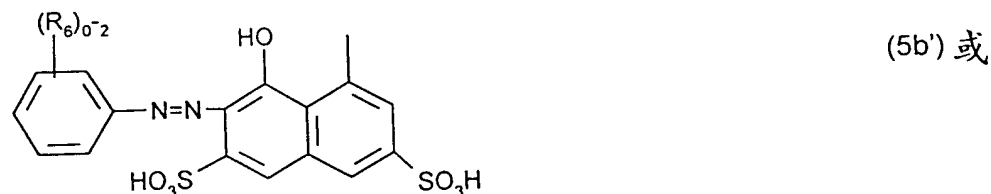
R_1 为氢;

X 为氟或氯;

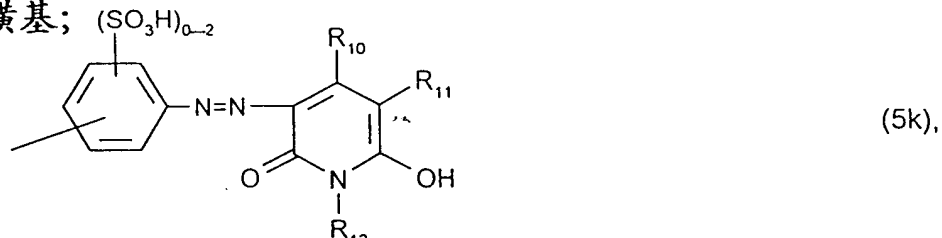
Z 为未被取代或被磺基、甲基、甲氧基或上述反应性基团(2a)取代的苯基, 被 1 - 3 个磺基取代的 2 - 萘基, 或基团



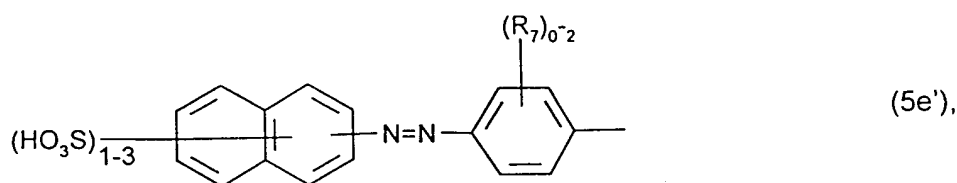
D 为基团



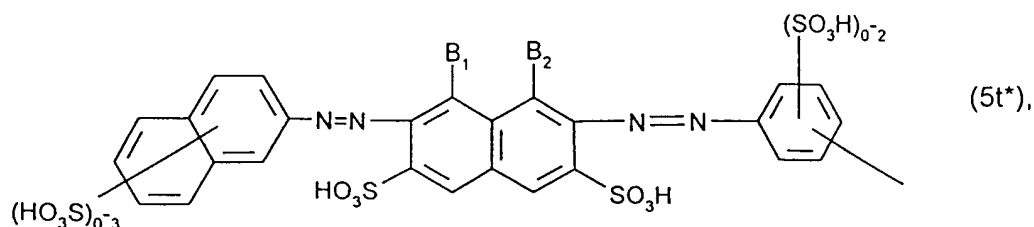
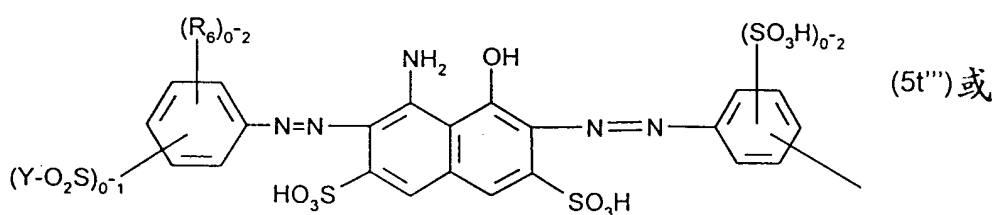
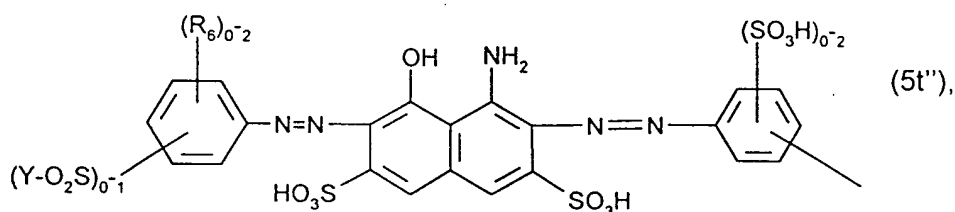
式中 $(R_6)_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同的取代基, 选自甲基、甲氧基、磺基、 $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$, 特别是甲基、甲氧基和磺基;



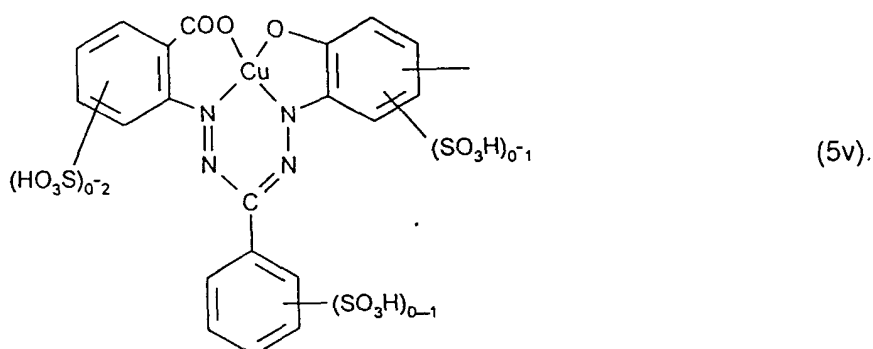
式中 R_{10} 和 R_{12} 独立地彼此为 C_1-4 烷基和 R_{11} 为氰基、氨基甲酰基或磺基甲基;



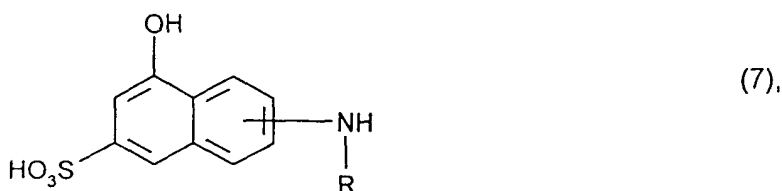
式中 $(R_7)_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同或不同的取代基, 选自 C_1-4 烷基、 C_1-4 烷氧基、乙酰氨基、脲基和磺基;



式中 $(R_6)_{0-2}$ 为 0 - 2 个相同的取代基, 选自甲基、甲氧基和磺基, B_1 和 B_2 二者之一为羟基, 另一者为氨基, Y 为乙烯基或 β -硫酸根合乙基, 或者



此外, 本发明还涉及活性染料 (1) 的制备方法, 其中包括在每种情况下使约 1 摩尔量的其中 D、R、R₁、X 和 Z 分别如上限定的下列化合物依次相互反应。



化合物 (6) 重氮化以及该产物与化合物 (7) 或化合物 (7)、(8) 以及适宜情况下 (9) 之间的反应产物进行的偶联按照常规方法进行, 例如在无机酸溶液如盐酸溶液中用亚硝酸盐如亚硝酸钠在低温如 0 - 5 °C 重氮化处理化合物 (7)、随后用相应的偶联组分于中性至弱酸性 pH 值, 例如 3 - 7、以 5 - 6.5 为佳和低温如 0 - 30 °C 下偶联重氮产物。

化合物 (7)、(8) 和 (9) 之间的缩合反应通常在温度有如 0 - 50 °C、pH 有如 4 - 10 的水溶液中按照类似于已知方法的方式进行。举例来说, 如果 D 为单偶氮或多偶氮生色团的基团而不是化合物 (9), 同样可以采用一种中间体, 例如偶氮组分或偶联组分并且通过相应的重氮化和偶联反应而仅仅在该方法的后续过程中提供基团 D。实施例中将

描述最重要的方法变通方式。

化合物(6)、(7)、(8)和(9)是已知的或者可以按照类似于已知化合物的制备方式来获得。任何导入羧基或氨基甲酰基吡啶鎓基X或X'的方法通常都是在相应的氰尿酸卤发生缩合反应之后进行。

本发明的染料为纤维反应性染料。纤维反应性化合物应被理解为能够与纤维素的羟基、羊毛或丝的氨基、羧基、羟基或巯基或合成聚酰胺的氨基以及,适宜情况下,羧基反应形成共价化学价的物质。

本发明的染料适用于染印种类不同的许多材料如含有羟基或氮的纤维材料。

其实例为丝、皮革、羊毛、聚酰氨纤维和聚氨酯,特别是各类纤维质纤维材料。举例来说,这类纤维质材料有如天然纤维质纤维如棉、亚麻布和大麻以及纤维素和再生纤维素。本发明染料还适用于印染被包含在掺混织物例如棉与聚酯纤维或聚酰氨纤维的混合物中的含羟基纤维。本发明的染料混合物和本发明的染料特别适合于印染纤维质纤维材料。它们同样可被用于印染天然或合成聚酰胺纤维材料。

本发明染料可以尤其以染料水溶液和印染浆的形式被用于纤维材料并且以各种方式被固定在该纤维之上。它们适用抽出式法和轧染法,其中物品被浸于可以含有盐的染料水溶液中,在用碱处理之后或在碱存在下,适宜地在热作用下或通过室温下存放数小时来固定染料。固定之后,用冷水和热水充分清洗,适宜情况下,加入具有分散作用和能够促进非固定部分扩散的试剂。

本发明的染料以其高活性、良好的固定能力和非常好的提升能力而区别于其它染料。因此,它们可被用于低温抽出式法,在轧染法中它们仅需要很短的汽蒸时间。固定程度较高,并且可以很容易地洗掉非固定部分,抽出程度与固定程度之间的差异非常小,也就是说皂洗损失很低。本发明的染料、特别是本发明的染料混合物同样特别适用于印染、尤其是在棉布上进行印染,但是同样适用于印染含氮纤维如羊毛或丝,或者含羊毛或丝的掺混织物。

由本发明染料完成的染印具有高着色强度和酸与碱性范围内同时具备高纤维-染料结合稳定性,此外,还具有良好的耐晒性与湿牢度性能,

如洗牢度、水浸牢度、耐海水牢度、耐交染牢度、汗渍牢度，以及良好的耐褶裥牢度、熨烫牢度和摩擦牢度。

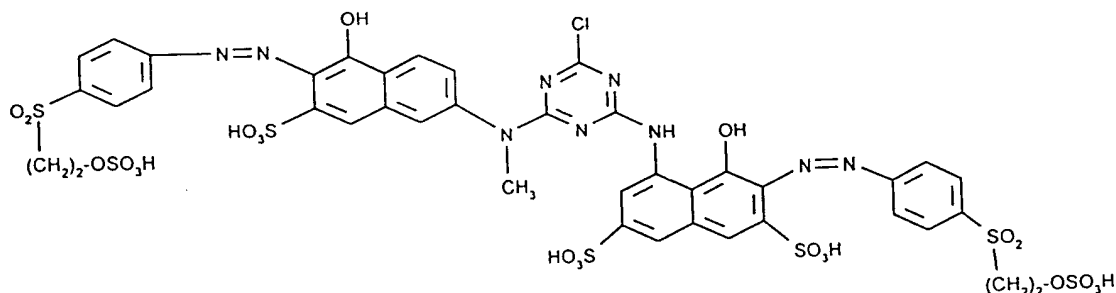
下列实施例用于描述本发明，除非另有说明，其中温度用摄氏度表示，份数为重量份，百分比为重量百分数，重量份与体积份之间的关系与千克与升之间的关系相同。

实施例 1:

将 18 份氰尿酸氯悬浮在 45 份约 0 °C 的冰水中并且用磷酸将 pH 值调节至 2，滴加于 320 份水中的由 32 份 1 - 氨基 - 8 - 羟基萘 - 3, 6 - 二磺酸 (H 酸) 形成的中性溶液并且通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在约为 2。当缩合反应结束后，加入由 250 份水和 25 份 1 - 羟基 - 6 - 甲胺基萘 - 3 - 磺酸 (N - 甲基 - 1 酸) 形成的中性溶液，通过加入氢氧化钠溶液直至缩合反应结束为止将 pH 值升至 7 并且将其恒定在此值。

将 56 份 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基) 苯胺悬浮于 560 份水中，将 pH 调至 4.5，温度达 0 °C。加入 18 份亚硝酸钠和 50 份浓 HCl，于 0 °C 搅拌混合物 1 小时，用氨基磺酸 (偶氮组分 1 的溶液) 消除过量亚硝酸盐。

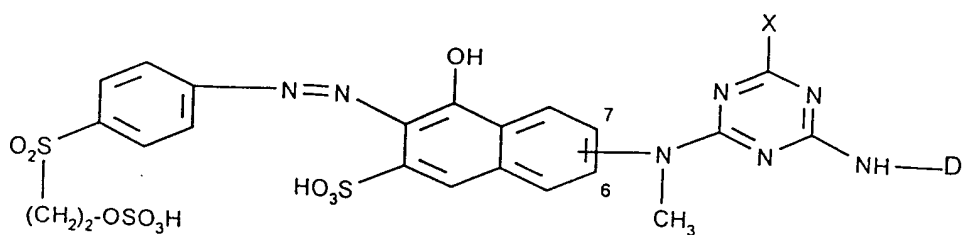
将上述制备的含有氰尿酸氯与 H 酸和 N - 甲基 - 1 酸的缩合产物的反应溶液加至偶氮组分的溶液中，将 pH 增大至 6.5 并且在后续偶联过程中恒定在该值。随后，通过渗析脱除所得到的染料溶液中的无机盐并且蒸发该溶液，得到红粉状化合物



它将棉布染成亮红色，具备良好的综合性能。

实施例 2 - 8:

下列化合物可以按照类似于实施例 1 所述步骤制备



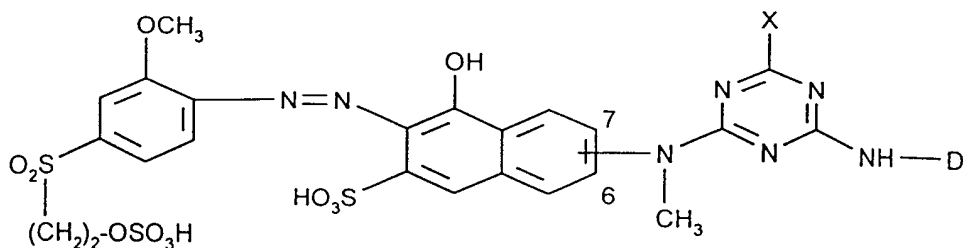
式中 D 和 X 如下表 1 定义, 基团 $-N(CH_3)-$ 的键合位置如表所示;

表 1

实施例 编号	$-N(CH_3)-$ 于萘环 上的位置	X	D
2	6	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合 乙基磺酰基]苯偶氮基)-4,6-二磺基 -1-萘基
3	7	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合 乙基磺酰基]苯偶氮基)-3,6-二磺基 -1-萘基
4	7	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合 乙基磺酰基]苯偶氮基)-4,6-二磺基 -1-萘基
5	6	F	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合 乙基磺酰基]苯偶氮基)-3,6-二磺基 -1-萘基
6	6	F	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合 乙基磺酰基]苯偶氮基)-4,6-二磺基 -1-萘基
7	7	F	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合 乙基磺酰基]苯偶氮基)-3,6-二磺基 -1-萘基
8	7	F	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合 乙基磺酰基]苯偶氮基)-4,6-二磺基 -1-萘基

实施例 9 - 16:

下列化合物可以按照类似于实施例 1 所述步骤制备



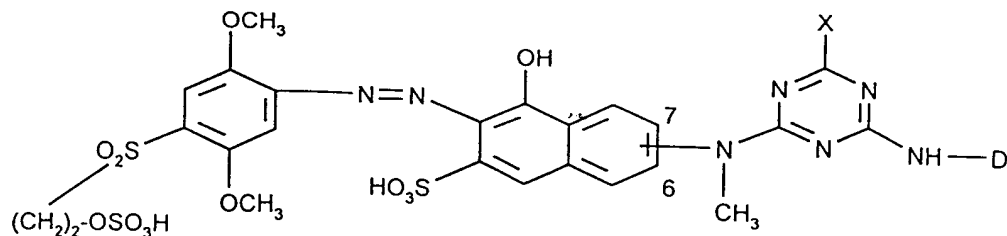
式中 D 和 X 如下表 2 定义, 基团 $-N(CH_3)-$ 的键合位置如表所示;

表 2

实施例 编号	$-N(CH_3)-$ 在萘环上 的位置	X	D
9	6	Cl	8-羟基-7-(2-甲氧基-4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基
10	6	Cl	8-羟基-7-(2-甲氧基-4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基
11	7	Cl	8-羟基-7-(2-甲氧基-4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基
12	7	Cl	8-羟基-7-(2-甲氧基-4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基
13	6	F	8-羟基-7-(2-甲氧基-4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基
14	6	F	8-羟基-7-(2-甲氧基-4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基
15	7	F	8-羟基-7-(2-甲氧基-4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基
16	7	F	8-羟基-7-(2-甲氧基-4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基

实施例 17 - 24:

下列化合物可以按照类似于实施例 1 所述步骤制备



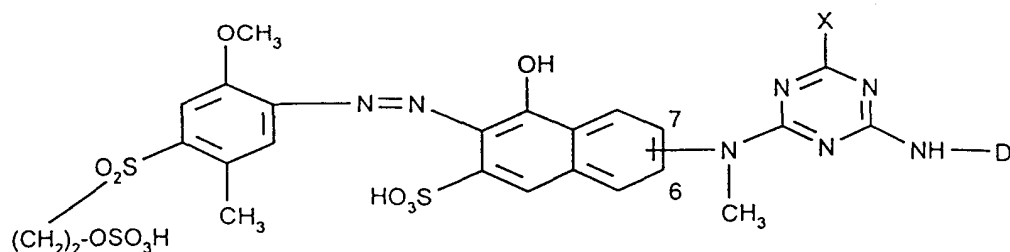
式中 D 和 X 如下表 3 定义, 基团 - N (CH₃) - 的键合位置如表所示;

表 3

实施例 编号	- N (CH ₃) 在萘环 上的位置	X	D
17	6	Cl	8 - 羟基 - 7 - (2, 5 - 二甲氧基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 3, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
18	6	Cl	8 - 羟基 - 7 - (2 - 磺基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 4, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
19	7	Cl	8 - 羟基 - 7 - (2, 5 - 二甲氧基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 3, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
20	7	Cl	8 - 羟基 - 7 - (2, 5 - 二甲氧基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 4, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
21	6	F	8 - 羟基 - 7 - (2, 5 - 二甲氧基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 3, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
22	6	F	8 - 羟基 - 7 - (2, 5 - 二甲氧基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 4, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
23	7	F	8 - 羟基 - 7 - (2, 5 - 二甲氧基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 3, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
24	7	F	8 - 羟基 - 7 - (2, 5 - 二甲氧基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 4, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基

实施例 25 - 32:

下列化合物可以按照类似于实施例 1 所述步骤制备



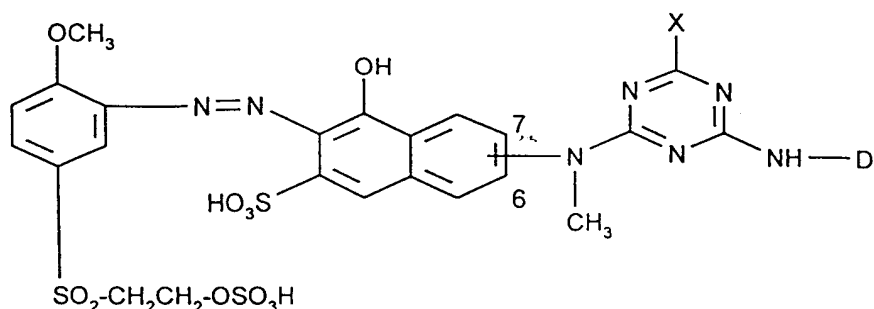
式中 D 和 X 如下表 4 定义, 基团 $-N(CH_3)-$ 的键合位置如表所示;

表 4

实施例 编号	- N (CH ₃) 在萘环 上的位置	X	D
25	6	Cl	8 - 羟基 - 7 - (2 - 甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 3, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
26	6	Cl	8 - 羟基 - 7 - (2 - 甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 4, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
27	7	Cl	8 - 羟基 - 7 - (2 - 磺基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 3, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
28	7	Cl	8 - 羟基 - 7 - (2 - 甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 4, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
29	6	F	8 - 羟基 - 7 - (2 - 甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 3, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
30	6	F	8 - 羟基 - 7 - (2 - 甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 4, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
31	7	F	8 - 羟基 - 7 - (2 - 甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 3, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基
32	7	F	8 - 羟基 - 7 - (2 - 甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮基) - 4, 6 - 二磺基 - 1 - 萘基

实施例 33 - 40:

下列化合物可以按照类似于实施例 1 所述步骤制备



式中 D 和 X 如下表 5 定义, 基团 $-N(CH_3)-$ 的键合位置如表所示;

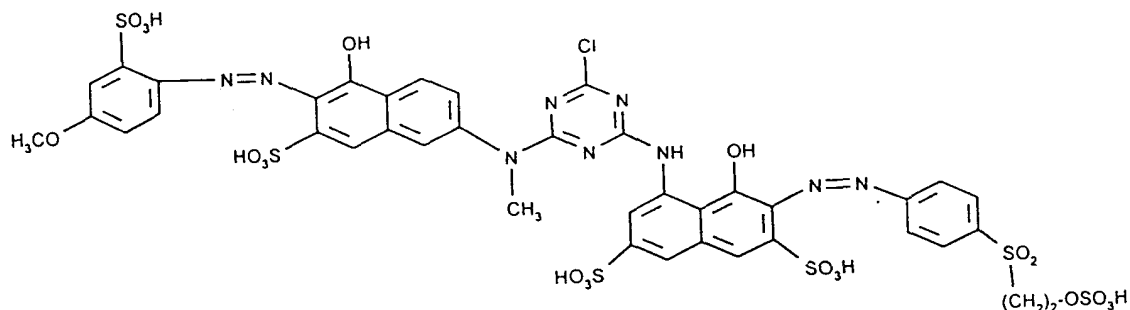
表 5

实施例 编号	$-N(CH_3)-$ 在萘环 上的位置	X	D
33	6	Cl	8-羟基-7-(2-甲氧基-5-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基
34	6	Cl	8-羟基-7-(2-甲氧基-5-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基
35	7	Cl	8-羟基-7-(2-甲氧基-5-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基
36	7	Cl	8-羟基-7-(2-甲氧基-5-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基
37	6	F	8-羟基-7-(2-甲氧基-5-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基
38	6	F	8-羟基-7-(2-甲氧基-5-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基
39	7	F	8-羟基-7-(2-甲氧基-5-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基
40	7	F	8-羟基-7-(2-甲氧基-5-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基

实施例 41:

将 18 份氰尿酸氯悬浮在 45 份约 0 °C 的冰水中并且用磷酸将 pH 值调节至 2，滴加于 320 份水中的由 32 份 1 - 氨基 - 8 - 羟基萘 - 3, 6 - 二磺酸 (H 酸) 形成的中性溶液并且通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在约为 2。当缩合反应结束后，加入按照实施例 1 制备的一半数量的重氮组分 1 的溶液并且通过添加 NaOH 溶液控制 pH 值以将其恒定在约 6.5。当偶联结束时，加入 250 份水和 25 份 N - 甲基 - 1 酸 的中性溶液，通过加入氢氧化钠溶液直至缩合反应结束为止将 pH 值升至 7 并且将其恒定在此值。

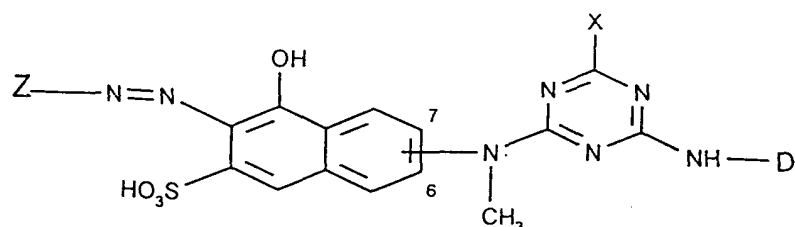
将反应溶液加至上述由 20 份 2 - 氨基 - 5 - 甲氧苯磺酸、200 份水、9 份亚硝酸钠和 25 份浓盐酸按照与实施例 1 中用于制备重氮组分 1 的溶液相似的步骤制备的偶氮溶液中，用 NaOH 溶液将 pH 增大至 6.5 并且在后续偶联过程中恒定在该值。随后，通过渗析脱除所得到的染料溶液中的无机盐并且蒸发该溶液，得到红粉状化合物



它将棉布染成亮红色，具备良好的综合性能。

实施例 42 - 80:

下列化合物可以按照类似于实施例 41 所述步骤制备



式中 D、Z、X 如下表 6 定义，基团 - N (CH₃) - 的键合位置如表所示；

表 6

实施例 编号	- N (CH ₃) 在萘环上的位置	X	D	Z
42	6	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基	2-甲氧基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
43	6	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基	4-甲氧基-2-磺基苯基
44	6	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基	2-磺基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
45	7	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基	4-甲氧基-2-磺基苯基
46	7	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基	2-甲氧基-5-甲基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
47	7	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基	4-甲氧基-2-磺基苯基
48	7	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基	2-甲氧基-5-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
49	6	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基	4-磺基苯基
50	6	Cl	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基	2-甲氧基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
51	6	F	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基	4-甲氧基-2-磺基苯基
52	6	F	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基	2,5-二甲氧基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
53	6	F	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基	4-甲氧基-2-磺基苯基
54	6	F	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-4,6-二磺基-1-萘基	2-甲氧基-5-甲基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
55	7	F	8-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-1-萘基	4-甲氧基-2-磺基苯基

56	7	F	8-羟基-7-(4-[2- 硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基 -3,6-二磺基-1-萘基	2-甲氧基-5-(2- 硫酸根合乙基磺酰)苯基
57	7	F	8-羟基-7-(4-[2- 硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基) -4,6-二磺基-1-萘基	4-甲氧基-2-磺基苯基
58	7	F	8-羟基-7-(4-[2- 硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基) -4,6-二磺基-1-萘基	2-甲氧基-4-(2- 硫酸根合乙基磺酰)苯基
59	6	F	8-羟基-7-(4-[2- 硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基) -3,6-二磺基-1-萘基	4-甲基-2,5-二磺 基苯基
60	6	F	8-羟基-7-(4-[2- 硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基) -3,6-二磺基-1-萘基	2,5-二甲氧基-4- (2-硫酸根合乙基磺酰) 苯基
61	6	Cl	8-羟基-7-(4-甲氧基- 2-磺基)苯偶氮基 -3,6-二磺基-1-萘基	4-(2-硫酸根合乙 基磺酰)苯基
62	6	Cl	8-羟基-7-(4-甲氧基- 基-2-磺基)苯偶氮基 -3,6-二磺基-1-萘基	2-甲氧基-5-甲基- 4-(2-硫酸根合乙 基磺酰)苯基
63	6	Cl	8-羟基-7-(4-甲氧基- -2-磺基)苯偶氮基 -3,6-二磺基-1-萘基	4-(2-硫酸根合乙 基磺酰)苯基
64	6	Cl	8-羟基-7-(4-甲氧基- 2-磺基)苯偶氮基 -3,6-二磺基-1-萘基	2-甲氧基-5-(2- 硫酸根合乙基磺酰)苯基
65	7	Cl	8-羟基-7-(4-甲氧基- 2-磺基)苯偶氮基 -4,6-二磺基-1-萘基	4-(2-硫酸根合乙 基磺酰)苯基
66	7	Cl	8-羟基-7-(4-甲氧基- 2-磺基)苯偶氮基 -3,6-二磺基-1-萘基	2-磺基-4-(2- 硫酸根合乙基磺酰)苯基
67	7	Cl	8-羟基-7-(4-甲氧基- 2-磺基)苯偶氮基 -4,6-二磺基-1-萘基	4-(2-硫酸根合乙 基磺酰)苯基
68	7	Cl	8-羟基-7-(4-甲氧基- 2-磺基)苯偶氮基 -4,6-二磺基-1-萘基	2,5-二甲氧基-4- (2-硫酸根合乙基磺酰) 苯基
69	6	Cl	8-羟基-7-(4-甲氧基- 2-磺基)苯偶氮基 -3,6-二磺基-1-萘基	1-磺基-2-萘基
70	6	Cl	8-羟基-7-(4-甲氧基- 2-磺基)苯偶氮基 -3,6-二磺基-1-萘基	2-甲氧基-5-甲基- 4-(2-硫酸根合乙 基磺酰)苯基

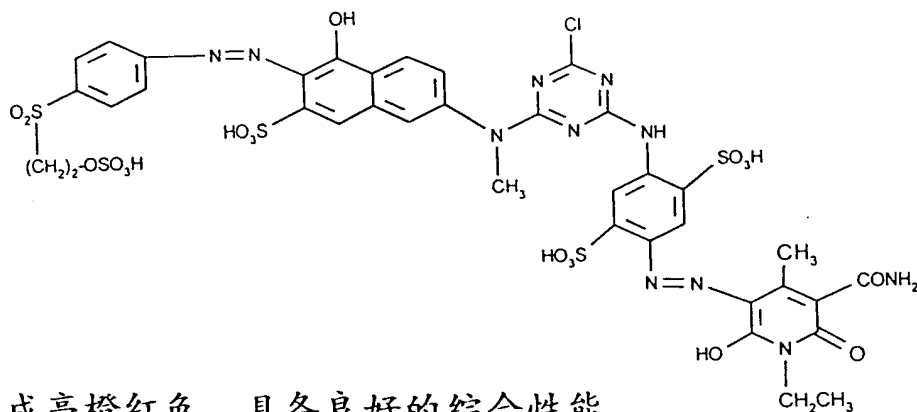
71	6	F	8-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基-3,6-二磺基-1-萘基)苯偶氮基	4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
72	6	F	8-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基-3,6-二磺基-1-萘基)苯偶氮基	2-甲氧基-5-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
73	6	F	8-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基-4,6-二磺基-1-萘基)苯偶氮基	4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
74	6	F	8-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基-4,6-二磺基-1-萘基)苯偶氮基	2-甲氧基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
75	7	F	8-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基-3,6-二磺基-1-萘基)苯偶氮基	4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
76	7	F	8-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基-3,6-二磺基-1-萘基)苯偶氮基	2,5-二甲氧基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
77	7	F	8-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基-4,6-二磺基-1-萘基)苯偶氮基	4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
78	7	F	8-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基-4,6-二磺基-1-萘基)苯偶氮基	2-甲氧基-5-甲基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基
79	6	F	8-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基-3,6-二磺基-1-萘基)苯偶氮基	1-磺基-2-萘基
80	6	F	8-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基-3,6-二磺基-1-萘基)苯偶氮基	2-甲氧基-5-(2-硫酸根合乙基磺酰)苯基

实施例 81:

将 18 份氰尿酸氯悬浮在 45 份约 0 °C 的冰水中并用磷酸盐缓冲液将 pH 值调节至 7，滴加 27 份 2, 5 - 二氨基苯-1, 4 - 二磺酸，在此期间通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在 7。当缩合反应结束后，加入 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl，于 0 °C 搅拌混合物 1 小时，用氨基磺酸。

消除过量亚硝酸盐。加入 20 份细碎 5 - 氨基甲酰基 - 1 - 乙基 - 2 - 羟基 - 4 - 甲基 - 6 - 吡啶酮，通过加入氢氧化钠溶液直至反应结束为止将 pH 值升至 7 并且将其恒定在此值。当偶联反应结束时，加入由 250 份水和 25 份 1 - 羟基 - 6 - 甲胺基萘 - 3 - 磺酸 (N - 甲基 - 1 酸) 形成的中性溶液，并且将 pH 调至 7，通过添加 NaOH 溶液直至缩合反应结束为止将 pH 恒定。

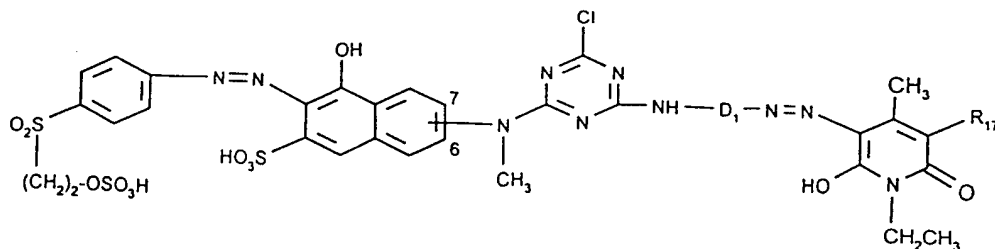
将上述制备反应溶液加至按照实施例 1 获得的重氮组分 1 的一半数量溶液中，将 pH 增大至 6.5 并且在后续偶联过程中恒定在该值。随后，通过渗析脱除所得到的染料溶液中的无机盐并且蒸发该溶液，得到红粉状化合物



它将棉布染成亮橙红色，具备良好的综合性能。

实施例 82 - 96:

下列化合物可以按照类似于实施例 81 所述步骤制备



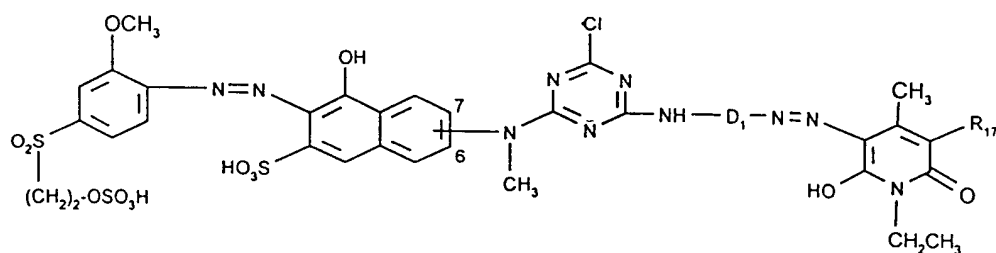
式中 D₁和 R₁₇如下表 7 定义，基团 - N (CH₃) - 的键合位置如表所示:

表 7

实施例 编号	- N (CH ₃) 在萘环上的位置	D ₁	R ₁₇
82	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
83	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
84	6	1, 3 - 二磺基 - 4, 6 - 亚苯基	-CONH ₂
85	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
86	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
87	7	1, 3 - 二磺基 - 4, 6 - 亚苯基	-CONH ₂
88	7	1, 4 - 二磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
89	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ SO ₃ H
90	6	1, 4 - 二磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
91	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
92	6	1, 3 - 二磺基 - 4, 6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
93	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
94	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
95	7	1, 3 - 二磺基 - 4, 6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
96	7	1, 4 - 二磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H

实施例 97 - 111:

下列化合物可以按照类似于实施例 81 所述步骤制备



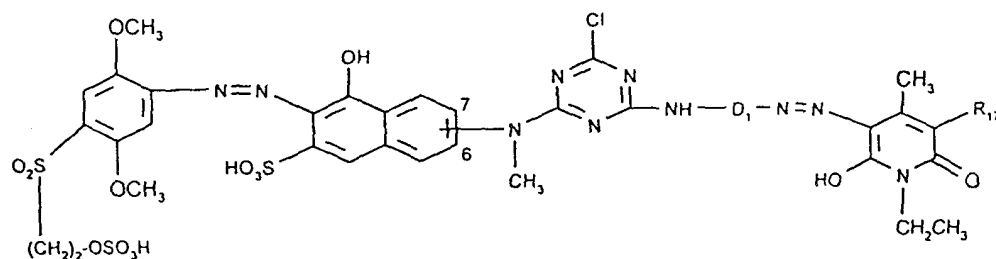
式中 D₁和R₁₇如下表 8 定义, 基团 - N (CH₃) - 的键合位置如表所示;

表 8

实施例 编号	- N (CH ₃) 在萘环上的位置	D ₁	R ₁₇
97	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
98	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
99	6	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CONH ₂
100	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
101	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
102	7	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CONH ₂
103	7	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CONH ₂
104	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ SO ₃ H
105	6	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
106	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
107	6	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
108	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
109	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
110	7	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
111	7	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H

实施例 112 - 126:

下列化合物可以按照类似于实施例 81 所述步骤制备



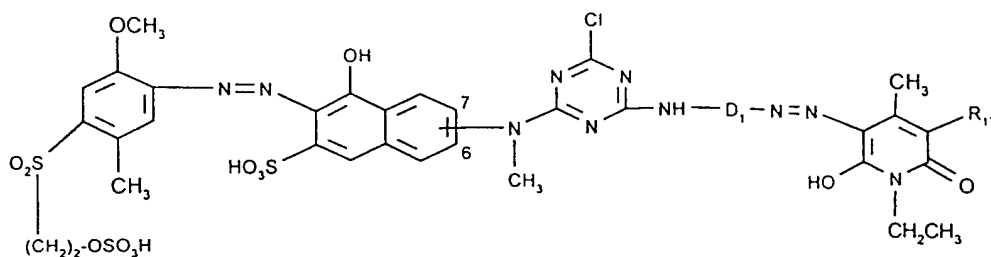
式中 D₁ 和 R₁₇ 如下表 9 定义, 基团 - N (CH₃) - 的键合位置如表所示;

表 9

实施例 编号	- N (CH ₃) 在萘环上的位置	D ₁	R ₁₇
112	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
113	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
114	6	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CONH ₂
115	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
116	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
117	7	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CONH ₂
118	7	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CONH ₂
119	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ SO ₃ H
120	6	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
121	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
122	6	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
123	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
124	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
125	7	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
126	7	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H

实施例 127 - 141:

下列化合物可以按照类似于实施例 81 所述步骤制备



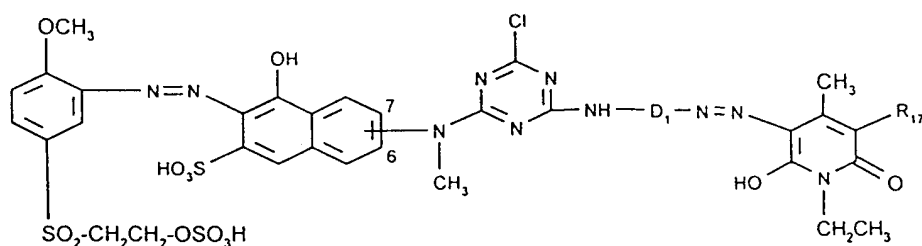
式中 D_1 和 R_{17} 如下表 10 定义, 基团 $-N(CH_3)-$ 的键合位置如表所示;

表 10

实施例 编号	- N (CH ₃) 在萘环上的位置	D ₁	R ₁₇
127	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
128	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
129	6	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CONH ₂
130	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
131	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
132	7	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CONH ₂
133	7	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CONH ₂
134	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ SO ₃ H
135	6	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
136	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
137	6	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
138	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
139	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
140	7	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
141	7	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H

实施例 142 - 156:

下列化合物可以按照类似于实施例 81 所述步骤制备



式中 D₁ 和 R₁₇ 如下表 11 定义, 基团 - N (CH₃) - 的键合位置如表所示;

表 11

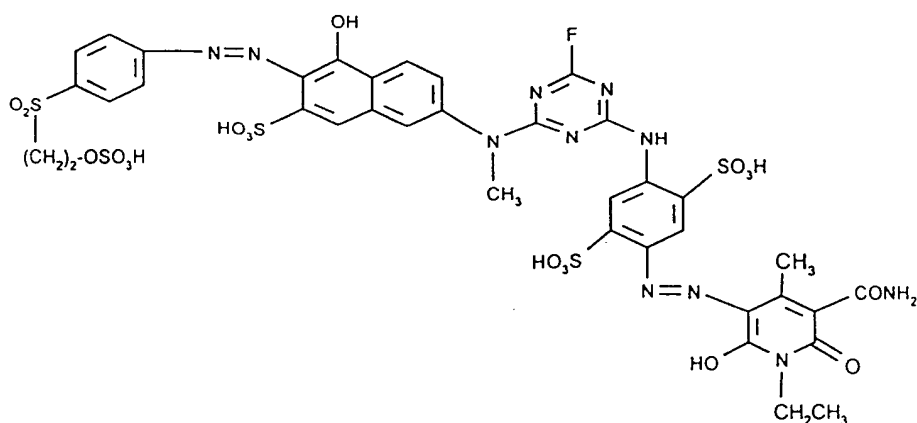
实施例 编号	- N (CH ₃) 在萘环上的位置	D ₁	R ₁₇
142	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
143	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
144	6	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CONH ₂
145	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
146	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
147	7	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CONH ₂
148	7	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CONH ₂
149	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ SO ₃ H
150	6	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
151	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
152	6	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
153	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
154	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
155	7	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
156	7	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H

实施例 157:

将 14 份氰尿酸滴入由 250 份水和 25 份 N - 甲基 - 1 酸形成的 pH=4.5 的冷溶液, 缩合反应之后, 加入 27 份 2, 5 - 二氨基苯 - 1, 4 - 二磺酸的中性溶液并且通过加入氢氧化钠溶液将 pH 值恒定。

缩合反应之后, 加入 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl, 于 0 °C 搅拌混合物 1 小时, 用氨基磺酸消除过量亚硝酸盐。导入 20 份细碎 5 - 氨基甲酰 - 1 - 乙基 - 2 - 羟基 - 4 - 甲基 - 6 - 吡啶酮, 用 NaOH 溶液将 pH 调至 7, 并且保持此值直至反应完全为止。

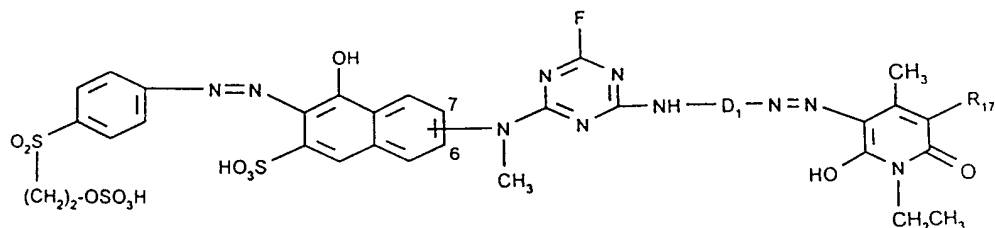
将上述的反应溶液加至按照实施例 1 得到的重氮组分 1 的一半数量溶液中, 将 pH 增大至 6.5 并且在后续偶联过程中恒定在该值。随后, 通过渗析脱除所得到的染料溶液中的无机盐并且蒸发该溶液, 得到 粉状化合物



它将棉布染成亮橙红色，具备良好的综合性能。

实施例 158 - 172：

下列化合物可以按照类似于实施例 157 所述步骤制备



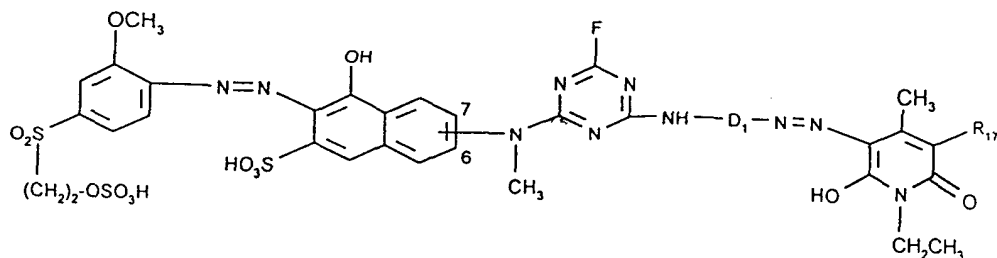
式中 D_1 和 R_{17} 如下表 12 定义，基团 $-N(CH_3)-$ 的键合位置如表所示；

表 12

实施例 编号	$-N(CH_3)-$ 在萘环上的位置	D_1	R_{17}
158	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	$-CONH_2$
159	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	$-CONH_2$
160	6	1, 3 - 二磺基 - 4, 6 - 亚苯基	$-CONH_2$
161	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	$-CONH_2$
162	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	$-CONH_2$
163	7	1, 3 - 二磺基 - 4, 6 - 亚苯基	$-CONH_2$
164	7	1, 4 - 二磺基 - 2, 5 - 亚苯基	$-CONH_2$
165	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
166	6	1, 4 - 二磺基 - 2, 5 - 亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
167	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
168	6	1, 3 - 二磺基 - 4, 6 - 亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
169	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
170	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
171	7	1, 3 - 二磺基 - 4, 6 - 亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
172	7	1, 4 - 二磺基 - 2, 5 - 亚苯基	$-CH_2-SO_3H$

实施例 173 - 187:

下列化合物可以按照类似于实施例 157 所述步骤制备



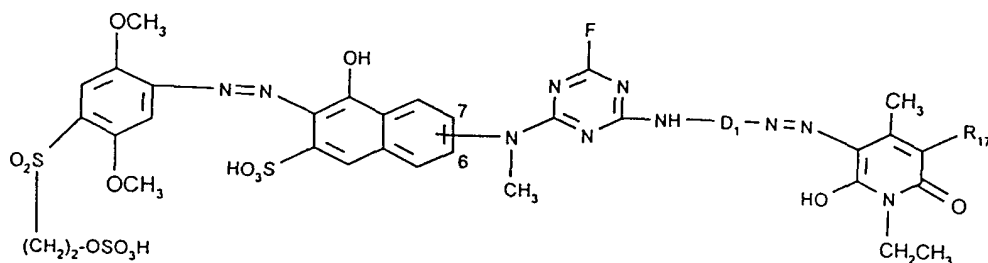
式中 D₁ 和 R₁₇ 如下表 13 定义, 基团 - N (CH₃) - 的键合位置如表所示;

表 13

实施例 编号	- N (CH ₃) 在萘环上的位置	D ₁	R ₁₇
173	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
174	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
175	6	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CONH ₂
176	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CONH ₂
177	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CONH ₂
178	7	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CONH ₂
179	7	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CONH ₂
180	6	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ SO ₃ H
181	6	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
182	6	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
183	6	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
184	7	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
185	7	1 - 磺基 - 2, 5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
186	7	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H
187	7	1,4 - 二磺基 - 2,5 - 亚苯基	-CH ₂ -SO ₃ H

实施例 188 - 202 :

下列化合物可以按照类似于实施例 157 所述步骤制备



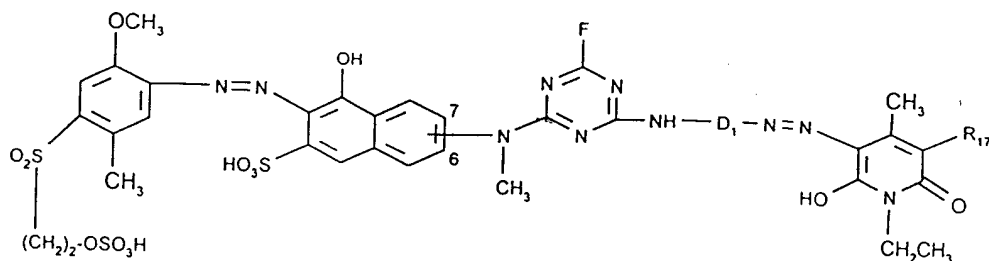
式中 D_1 和 R_{17} 如下表 14 定义, 基团 $-N(CH_3)-$ 的键合位置如表所示;

表 14

实施例 编号	$-N(CH_3)-$ 在萘环上的位置	D_1	R_{17}
188	6	1-磺基-2, 4-亚苯基	$-CONH_2$
189	6	1-磺基-2, 5-亚苯基	$-CONH_2$
190	6	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CONH_2$
191	7	1-磺基-2, 4-亚苯基	$-CONH_2$
192	7	1-磺基-2, 5-亚苯基	$-CONH_2$
193	7	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CONH_2$
194	7	1,4-二磺基-2,5-亚苯基	$-CONH_2$
195	6	1-磺基-2, 4-亚苯基	$-CH_2SO_3H$
196	6	1,4-二磺基-2,5-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
197	6	1-磺基-2, 5-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
198	6	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
199	7	1-磺基-2, 4-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
200	7	1-磺基-2, 5-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
201	7	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
202	7	1,4-二磺基-2,5-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$

实施例 203 - 217:

下列化合物可以按照类似于实施例 157 所述步骤制备



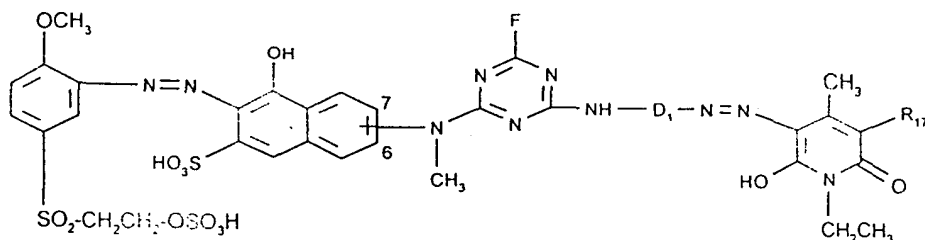
式中 D_1 和 R_{17} 如下表 15 定义, 基团 $-N(CH_3)-$ 的键合位置如表所示;

表 15

实施例 编号	$-N(CH_3)-$ 在萘环上的位置	D_1	R_{17}
203	6	1-磺基-2,4-亚苯基	$-CONH_2$
204	6	1-磺基-2,5-亚苯基	$-CONH_2$
205	6	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CONH_2$
206	7	1-磺基-2,4-亚苯基	$-CONH_2$
207	7	1-磺基-2,5-亚苯基	$-CONH_2$
208	7	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CONH_2$
209	7	1,4-二磺基-2,5-亚苯基	$-CONH_2$
210	6	1-磺基-2,4-亚苯基	$-CH_2SO_3H$
211	6	1,4-二磺基-2,5-亚苯基	$-CH_2SO_3H$
212	6	1-磺基-2,5-亚苯基	$-CH_2SO_3H$
213	6	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CH_2SO_3H$
214	7	1-磺基-2,4-亚苯基	$-CH_2SO_3H$
215	7	1-磺基-2,5-亚苯基	$-CH_2SO_3H$
216	7	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CH_2SO_3H$
217	7	1,4-二磺基-2,5-亚苯基	$-CH_2SO_3H$

实施例 218 - 232:

下列化合物可以按照类似于实施例 157 所述步骤制备



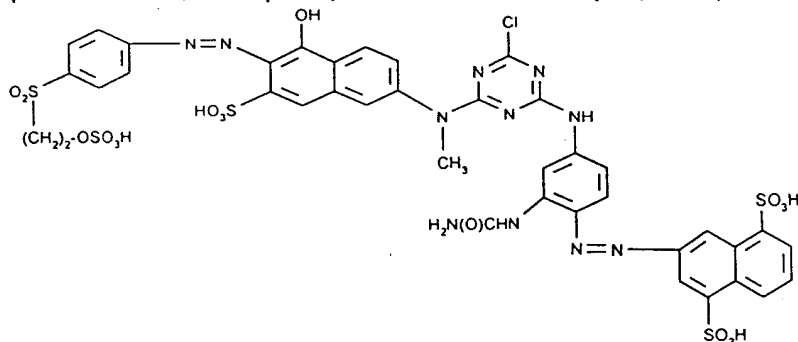
式中 D_1 和 R_{17} 如下表 16 定义, 基团 $-N(CH_3)-$ 的键合位置如表所示;

表 16

实施例 编号	$-N(CH_3)-$ 在萘环上的位置	D_1	R_{17}
218	6	1-磺基-2, 4-亚苯基	$-CONH_2$
219	6	1-磺基-2, 5-亚苯基	$-CONH_2$
220	6	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CONH_2$
221	7	1-磺基-2, 4-亚苯基	$-CONH_2$
222	7	1-磺基-2, 5-亚苯基	$-CONH_2$
223	7	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CONH_2$
224	7	1,4-二磺基-2,5-亚苯基	$-CONH_2$
225	6	1-磺基-2, 4-亚苯基	$-CH_2SO_3H$
226	6	1,4-二磺基-2,5-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
227	6	1-磺基-2, 5-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
228	6	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
229	7	1-磺基-2, 4-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
230	7	1-磺基-2, 5-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
231	7	1,3-二磺基-4,6-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$
232	7	1,4-二磺基-2,5-亚苯基	$-CH_2-SO_3H$

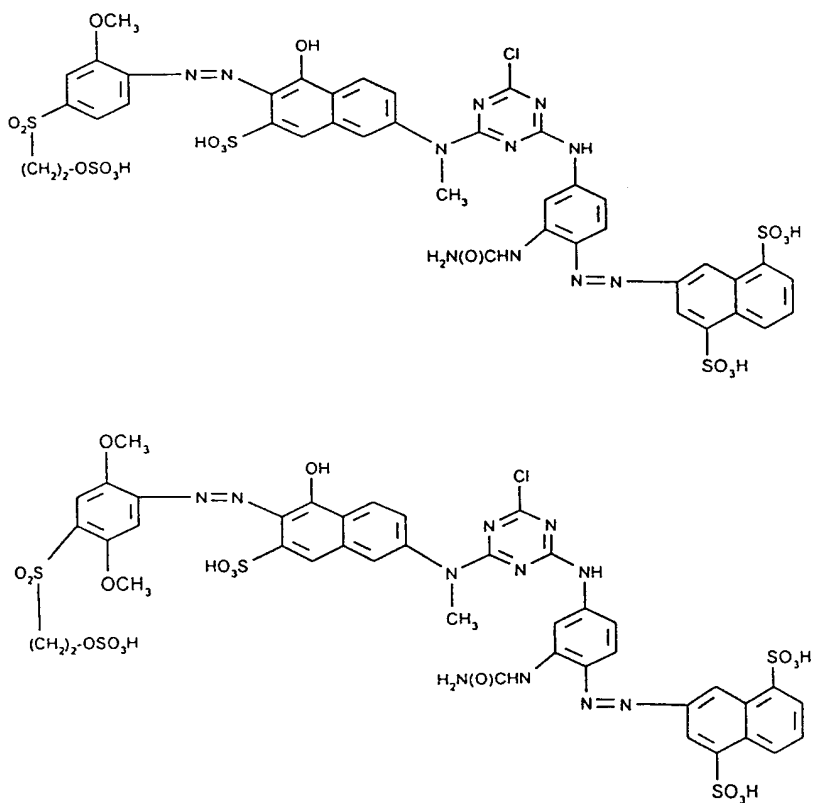
实施例 233：

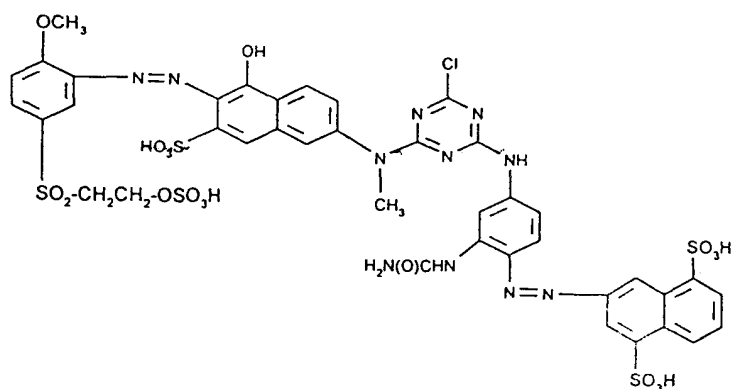
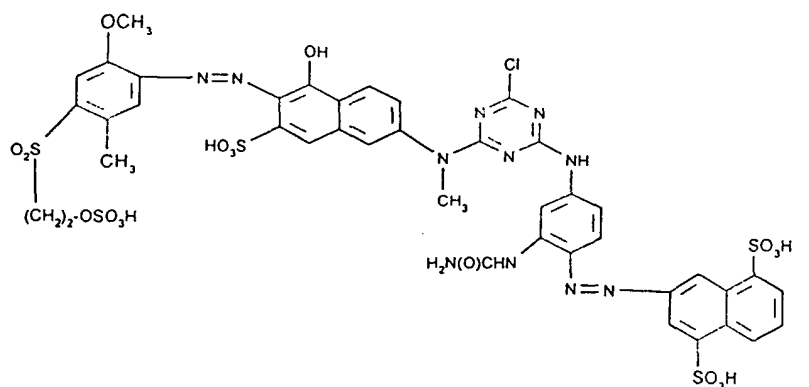
将 18 份氰尿酸氯悬浮在 45 份约 0 °C 的冰水中并用磷酸盐缓冲液将 pH 值调节至 7，滴加于 250 份水中 25 份 N - 甲基 - 1 酸溶液并且通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定。缩合反应结束后得到的反应溶液被加入按照实施例 1 得到的重氮组分 1 的一半数量的溶液，将 pH 增大至 6.5 并且在后续偶联过程中恒定在该值。滴加 47 份 3 - 脲基 - 4 - (4, 8 - 二磺基萘基 - 2 - 偶氮) 苯胺于 470 份水中的溶液并且通过添加 NaOH 溶液将 pH 恒定在 7。脱除盐并且蒸发该溶液，得到呈游离酸形式的粉末



它将纤维素染成亮橙红色，具备良好的综合性能。

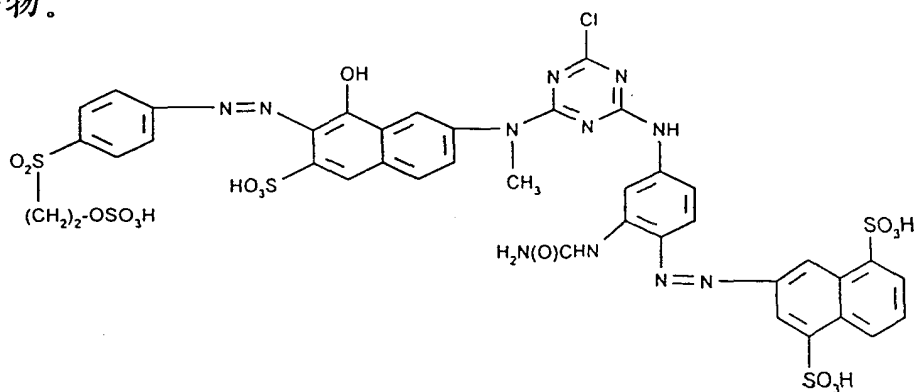
下式所示染料可以按照与实施例 233 所述方法相似的方式获得。



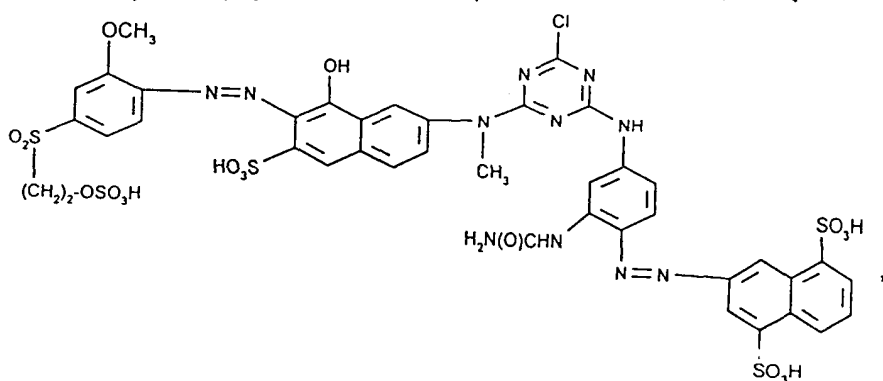


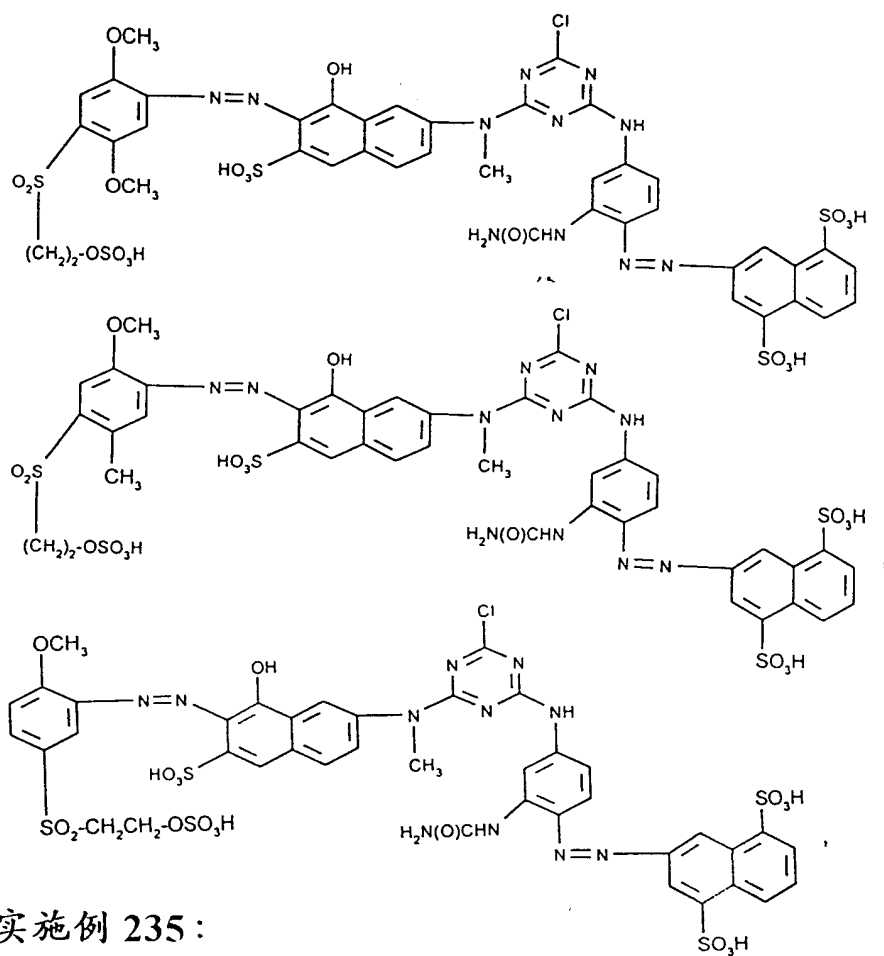
实施例 234

重复实施例 233 所述方法, 使用等量 N - 甲基 - γ 酸替代 N - 甲基 - 1 酸。得到同样能够将纤维素染成具有良好的综合性能的亮橙红色的化合物。



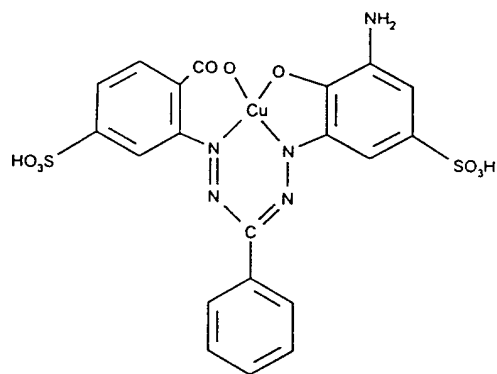
可以按照类似于实施例 234 所述方法的方式获得下列染料



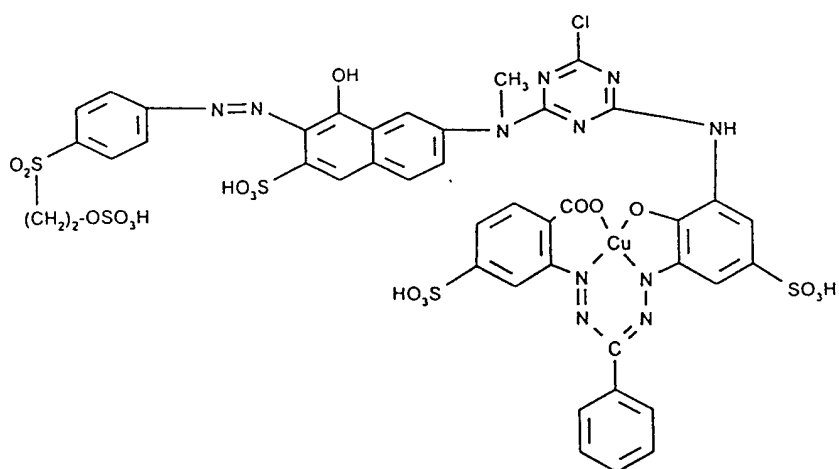


实施例 235:

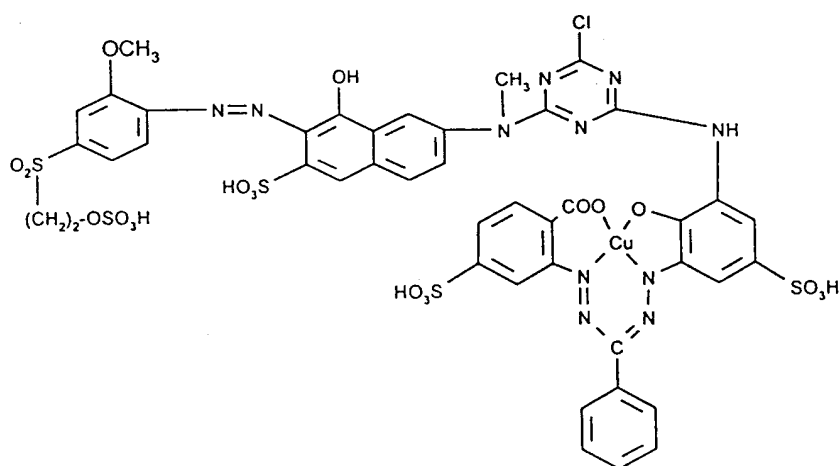
重复实施例 234 所述步骤, 采用等量下式所示化合物替代 47 份 3-脲基-4-(4,8-二磺基萘基-2-偶氮)苯胺,

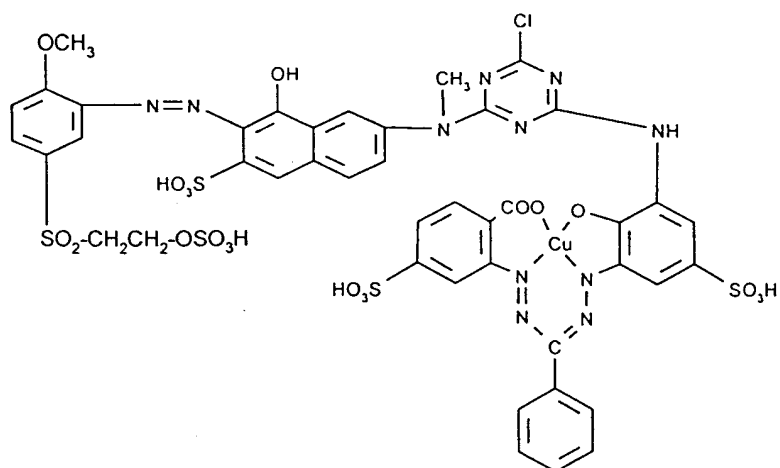
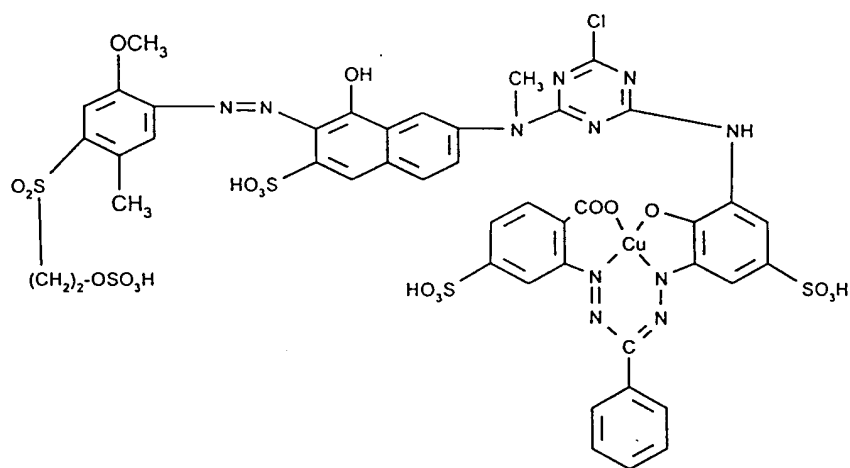
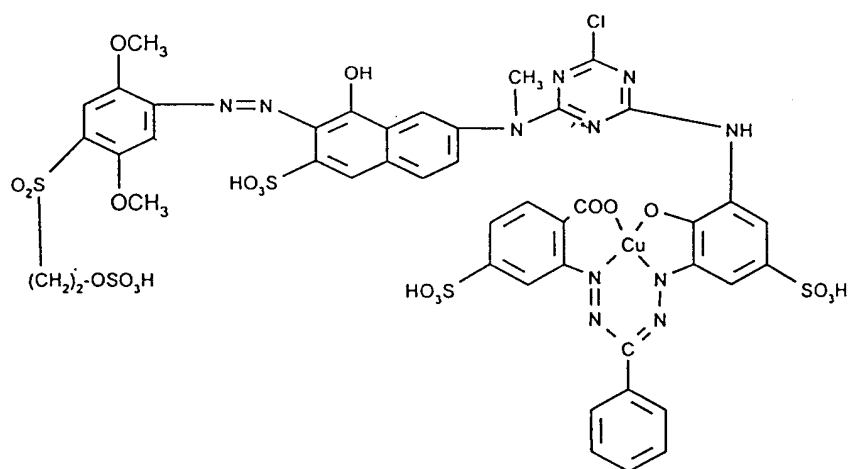


得到下式所示能够将纤维素染成具有良好综合性能的橄榄色的化合物。



按照与实施例 235 所述方法相似的方式可以得到下式所示染料





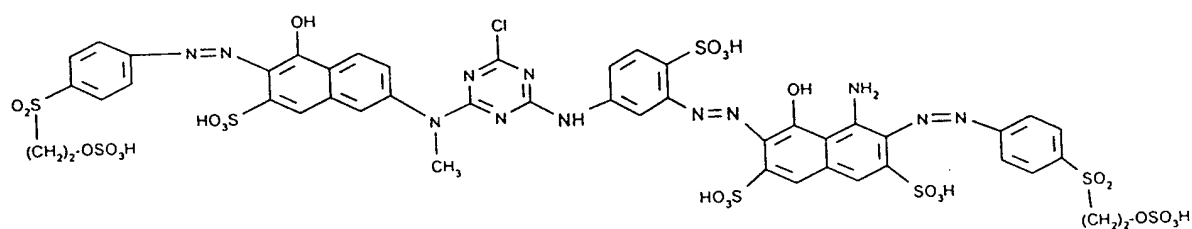
实施例 236:

将 32 份 H 酸于 320 份水中形成的中性溶液于 0 °C 滴加至 28 份按照实施例 1 重氮化 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基) 苯胺的反应溶液中, 通过添加氢氧化钠溶液 pH 被恒定在 2.5 直至偶联反应完全为止。

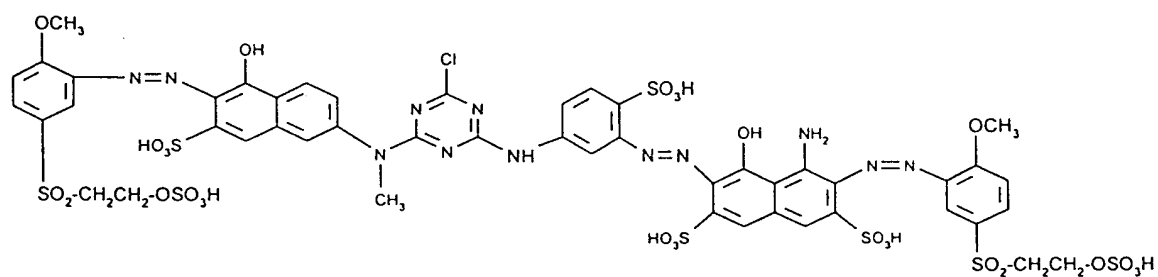
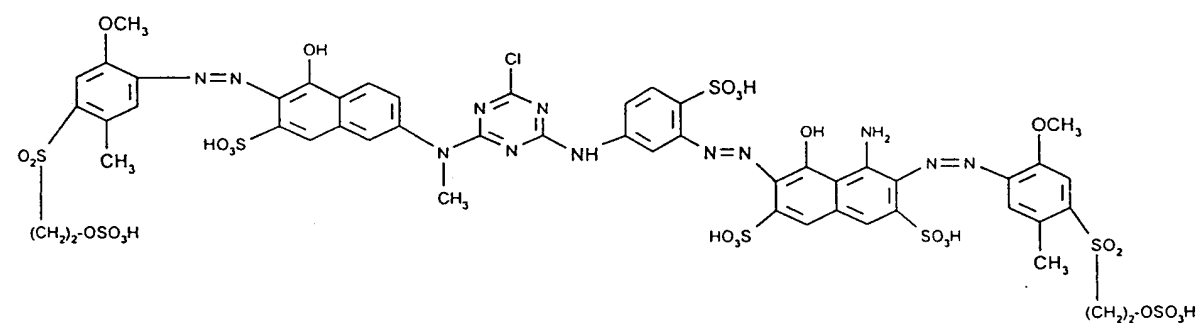
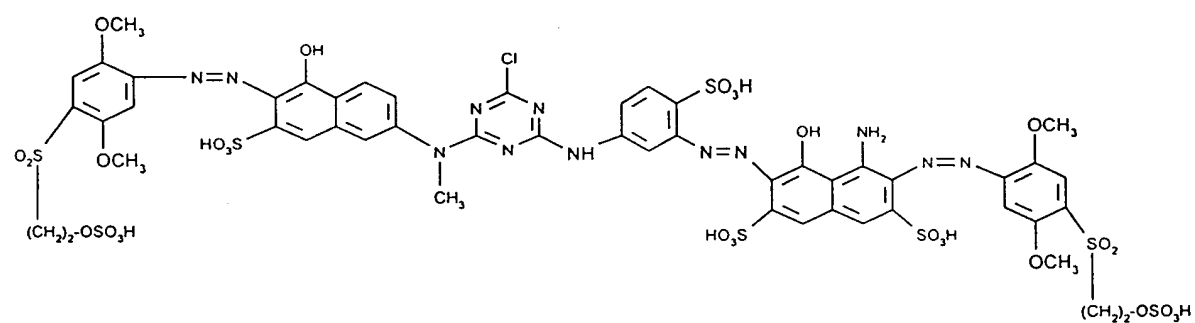
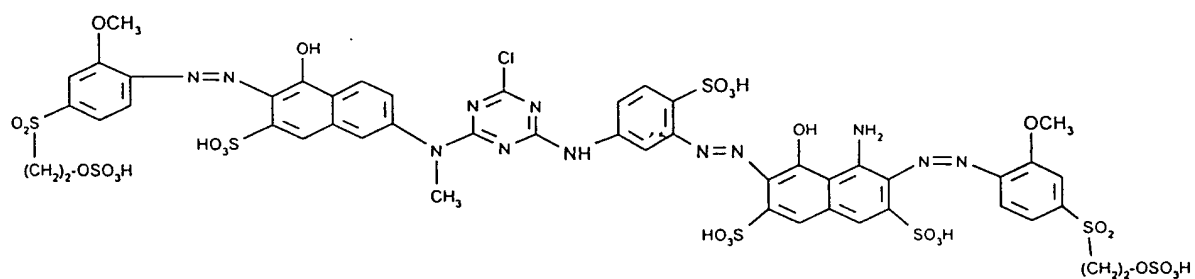
将 18 份氰尿酸氯于 0 °C 悬浮于 45 份冰/水之中并且用磷酸盐缓冲液缓冲悬浮液。滴加由 19 份 2, 4 - 二氨基苯磺酸与 190 份水组成的中性溶液, 通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在 5。当缩合反应结束时, 于 0 °C 加入 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl, 在此温度下将混合物搅拌 1 小时, 随后用氨基磺酸去除过量亚硝酸盐。

合并上述制备的二种反应溶液, pH 增至 7.5 并且将混合物搅拌 1 小时。

当偶联反应结束时, 加入由 25 份 1 - 羟基 - 6 - 甲胺基萘 - 3 - 磺酸 (N - 甲基 - 1 - 酸) 与 250 份水形成的中性溶液, 通过添加氢氧化钠溶液将 pH 调至 7 并且恒定在此数值直至缩合反应结束为止。将反应溶液加至按照实施例 1 重氮化的 28 份 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基) 苯胺的溶液中, 将 pH 值调至 6.5 并且在后续偶联过程中将其恒定在此值。此后, 通过渗析脱除所得到的染料溶液中的无机盐, 将其蒸发后得到能够将纤维素染成具有良好的综合性能的黑色的化合物



按照与实施例 236 所述内容相似的方式获取下列染料



实施例 237:

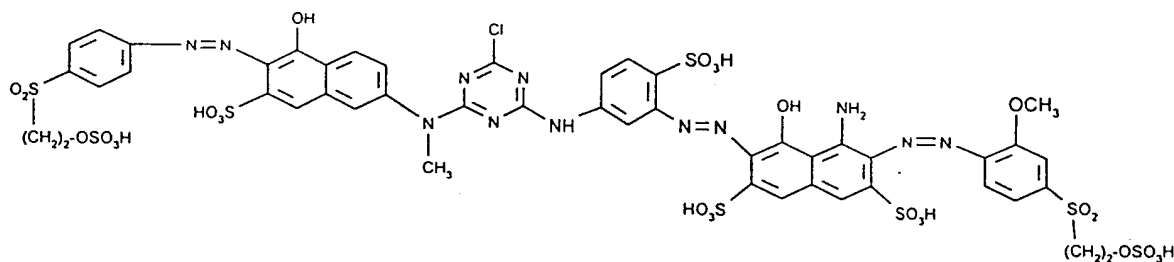
将 56 份 2 - 甲氧基 - 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯胺悬浮于 560 份水中并且将 pH 调至 4.5, 温度调至 0 ℃。加入 18 份亚硝酸钠和 50 份浓 HCl, 在 0 ℃ 将混合物搅拌 1 小时, 用氨基磺酸去除过量亚硝酸盐。

将 32 份 H 酸于 320 份水中形成的中性溶液于 0 ℃ 滴加至 28 份按照上述方式重氮化 2 - 甲氧基 - 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基) 苯胺的反应溶液中, 通过添加氢氧化钠溶液 pH 被恒定在 2.5 直至偶联反应完全为止。

将 18 份氰尿酸氯于 0 ℃ 悬浮于 45 份冰/水之中并且用磷酸盐缓冲液缓冲悬浮液。滴加由 19 份 2, 4 - 二氨基苯磺酸与 190 份水组成的中性溶液, 通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在 5。当缩合反应结束时, 于 0 ℃ 加入 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl, 在此温度下将混合物搅拌 1 小时, 随后用氨基磺酸去除过量亚硝酸盐。

合并上述制备的二种反应溶液, pH 增至 7.5 并且将混合物搅拌 1 小时。

当偶联反应结束时, 加入由 25 份 1 - 羟基 - 6 - 甲胺基萘 - 3 - 磺酸 (N - 甲基 - 1 - 酸) 与 250 份水形成的中性溶液, 通过添加氢氧化钠溶液将 pH 调至 7 并且恒定在此数值直至缩合反应结束为止。将反应溶液加至由按照实施例 1 重氮化的 28 份 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基) 苯胺的溶液中, 将 pH 值调至 6.5 并且在后续偶联过程中将其恒定在此值。此后, 通过渗析脱除所得到的染料溶液中的无机盐, 将其蒸发后得到能够将纤维素染成具有良好的综合性能的黑色的化合物



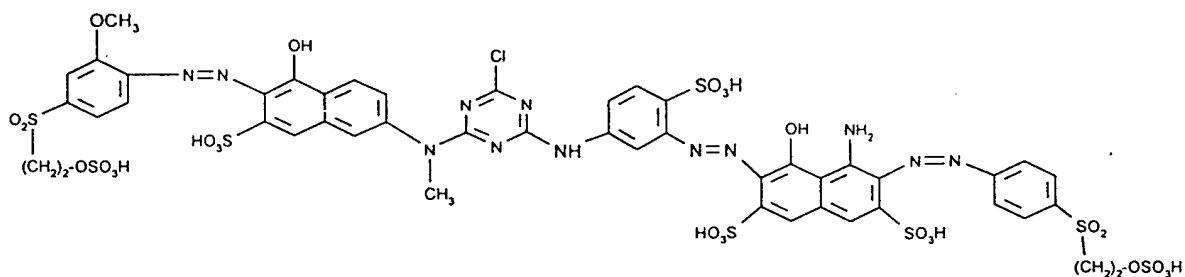
实施例 238:

将 32 份 H 酸于 320 份水中形成的中性溶液于 0 ℃ 滴加至 28 份按照实施例 1 重氮化 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基) 苯胺的反应溶液中, 通过添加氢氧化钠溶液 pH 被恒定在 2.5 直至偶联反应完全为止。

将 18 份氰尿酸氯于 0 ℃ 悬浮于 45 份冰/水之中并且用磷酸盐缓冲液缓冲悬浮液。滴加由 19 份 2, 4 - 二氨基苯磺酸与 190 份水组成的中性溶液, 通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在 5。当缩合反应结束时, 于 0 ℃ 加入 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl, 在此温度下将混合物搅拌 1 小时, 随后用氨基磺酸去除过量亚硝酸盐。

合并上述制备的二种反应溶液, pH 增至 7.5 并且将混合物搅拌 1 小时。

当偶联反应结束时, 加入由 25 份 1 - 羟基 - 6 - 甲胺基萘 - 3 - 磺酸 (N - 甲基 - 1 - 酸) 与 250 份水形成的中性溶液, 通过添加氢氧化钠溶液将 pH 调至 7 并且恒定在此数值直至缩合反应结束为止。将反应溶液加至由按照实施例 1 重氮化的 28 份 2 - 甲氧基 - 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基) 苯胺的溶液中, 将 pH 值调至 6.5 并且在后续偶联过程中将其恒定在此值。此后, 通过渗析脱除所得到的染料溶液中的无机盐, 将其蒸发后得到能够将纤维素染成具有良好的综合性能的黑色的化合物



实施例 239 - 250

按照与实施例 237 和 238 所述内容相似的方式制备其中 A 与 B 如下表 17 所定义的染料

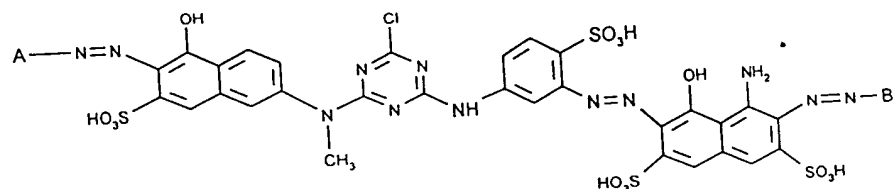


表 17

Ex. A

B

239 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基

2, 5 - 二甲氧基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基

240 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基

2-甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基

241 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基

2 - 甲氧基 - 5 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基

- | | |
|---|---|
| 242 2, 5 - 二甲氧基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 | 2-甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 |
| 243 2, 5 - 二甲氧基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 | 2 - 甲氧基 - 5 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 |
| 244 2-甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 | 2 - 甲氧基 - 5 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 |
| 245 2, 5 - 二甲氧基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 | 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 |
| 246 2-甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 | 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 |
| 247 2 - 甲氧基 - 5 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 | 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 |
| 248 2-甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 | 2, 5 - 二甲氧基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 |
| 249 2 - 甲氧基 - 5 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 | 2, 5 - 二甲氧基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 |
| 250 2 - 甲氧基 - 5 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 | 2-甲氧基 - 5 - 甲基 - 4 -
(2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯基 |

实施例 251 - 266:

按照与实施例 236 所述内容相似的方式制备其中 D、M 和 X 如下表 18 定义并且基团 - N (CH₂) - 具有其中所述键合位置的化合物

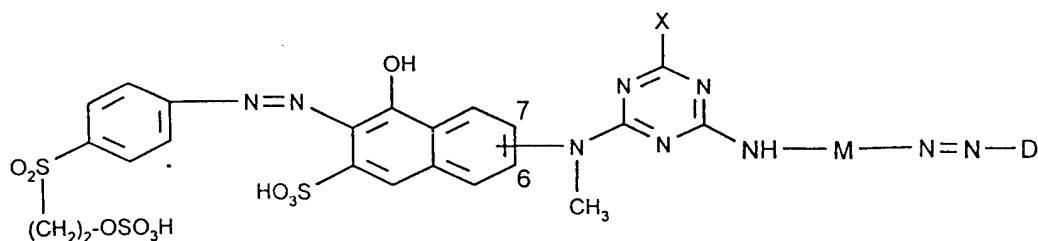


表 18

实施例 编号	萘环上 - N (CH ₃) 的位置	X	D	M
251	6	Cl	1-羟基-7-(4-[2- 硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮 基)-3,5-二磺基-8- 氨基-2-萘基	1-磺基-2,4- -亚苯基
252	7	Cl	1-羟基-7-(4-[2- 硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮 基)-3,6-二磺基-8- 氨基-2-萘基	1-磺基-2,4- -亚苯基
253	7	Cl	1-羟基-7-(4-[2- 硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮 基)-3,5-二磺基-8- 氨基-2-萘基	1-磺基-2,4- -亚苯基
254	6	Cl	1-羟基-7-(4-[2- 硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮 基)-3,6-二磺基-8- 氨基-2-萘基	1,3-二磺基- 4,6-亚苯基
255	6	Cl	1-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基 -二磺基-8-氨基-2-萘基)- 3,6-二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4- -亚苯基
256	6	Cl	1-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基 -二磺基-8-氨基-2-萘基)- 3,5-二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4- -亚苯基
257	7	Cl	1-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基 -二磺基-8-氨基-2-萘基)- 3,6-二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4- -亚苯基

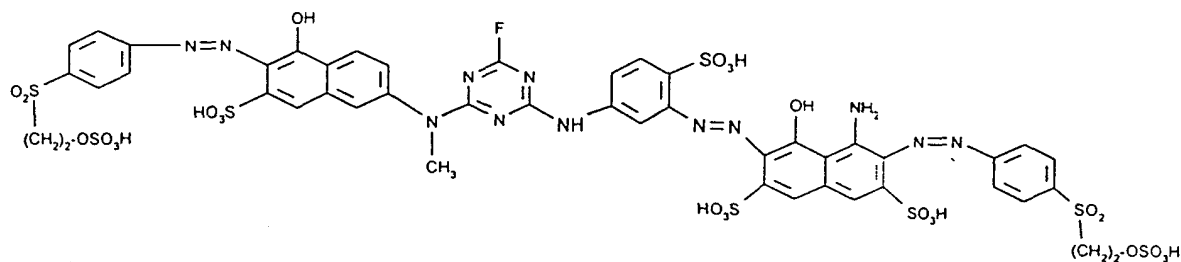
258	7	Cl	1-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基 苯偶氮基)-3,5 -二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4 -亚苯基
259	6	Cl	1-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基 苯偶氮基)-3,6 -二磺基-8-氨基-2-萘基	1,3-二磺基- 4,6-亚苯基
260	6	Cl	1-羟基-7-(1- 磺基-2-萘偶氮基)-3,6 -二磺基-8-氨基-2-萘基	1,3-二磺基- 4,6-亚苯基
261	6	F	1-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基 苯偶氮基)-3,6 -二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4 -亚苯基
262	6	F	1-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基 苯偶氮基)-3,5 -二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4 -亚苯基
263	7	F	1-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基 苯偶氮基)-3,6 -二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4 -亚苯基
264	7	F	1-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基 苯偶氮基)-3,5 -二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4 -亚苯基
265	6	F	1-羟基-7-(4-甲氧基-2-磺基 苯偶氮基)-3,6 -二磺基-8-氨基-2-萘基	1,3-二磺基- 4,6-亚苯基
266	6	F	1-羟基-7-(1-磺基-2- 萘偶氮基)-3,6 -二磺基-8-氨基-2-萘基	1,3-二磺基- 4,6-亚苯基

实施例 267:

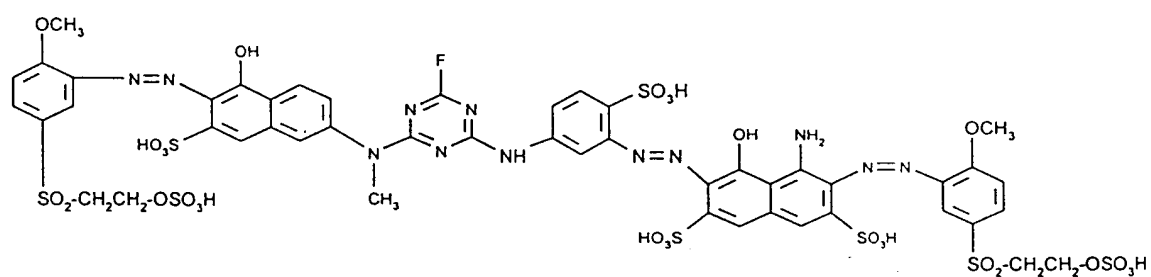
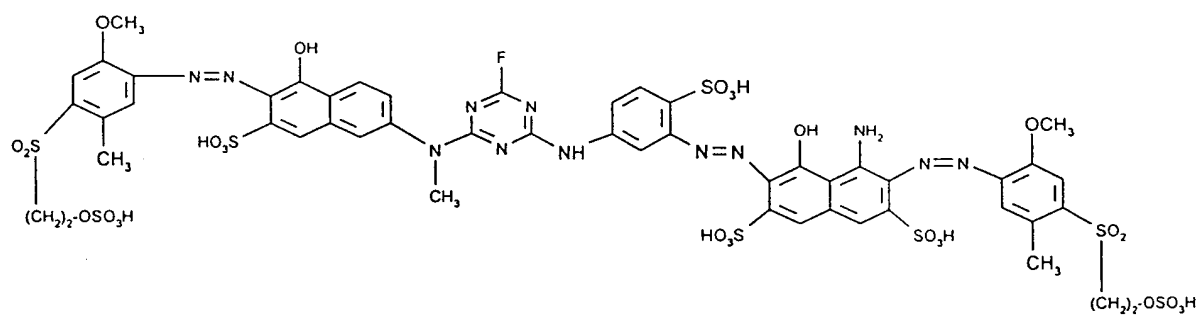
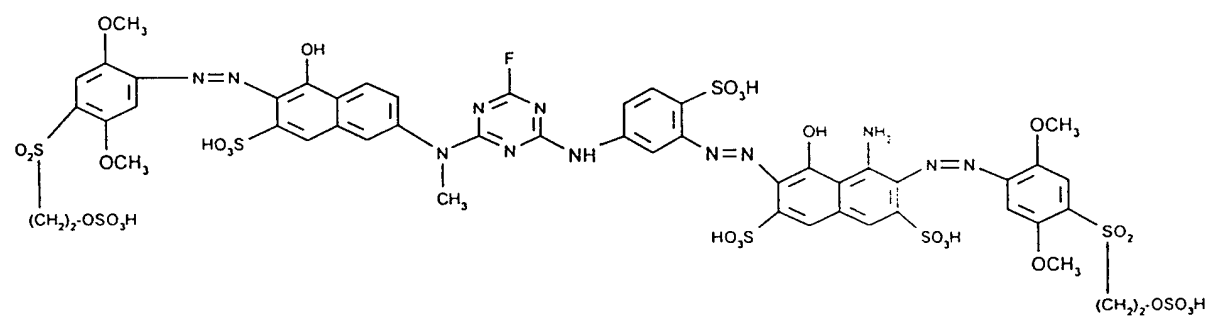
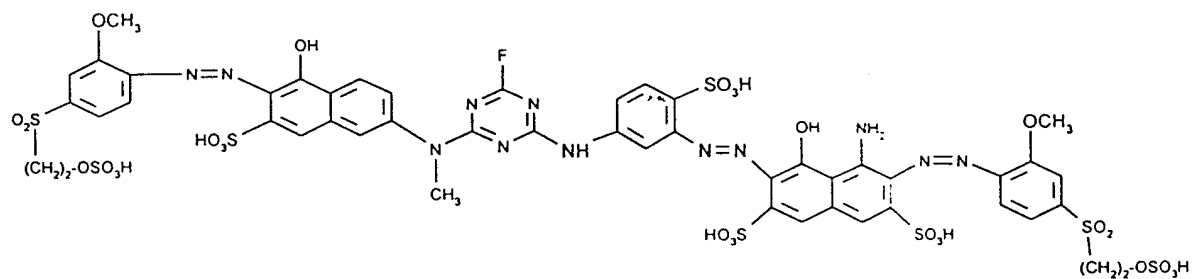
将 14 份氰尿酸氟滴加至由 19 份 2, 4 - 二氨基苯磺酸与 190 份水组成的 pH = 5 的冷溶液, 通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在 5 直至缩合反应结束时为止。

加入由 25 份 N - 甲基 - 1 酸与 250 份水形成的中性溶液, 通过添加氢氧化钠溶液将 pH 调至 7 并且恒定在此数值直至缩合反应结束为止。将反应溶液加至由按照实施例 1 重氮化的 28 份 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基) 苯胺的溶液中, 将 pH 值调至 7 并且在后续偶联过程中将其恒定在此值。此后, 通过加入 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl 再次将产物重氮化, 随后用氨基磺酸去除过量亚硝酸盐。

将 32 份 H 酸于 320 份水中形成的溶液 加至 28 份按照实施例 1 重氮化 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基) 苯胺的 溶液中, 通过添加氢氧化钠溶液 pH 被恒定在 2。随后将偶联产物的溶液加入预先制得的重氮溶液, pH 被升至 7.5 并且将混合物搅拌 1 小时。随后通过渗析脱除染料溶液中的盐并且将其蒸发。得到能够将纤维素染成具有良好综合性能的黑色的黑粉状化合物。



按照与实施例 267 所述内容相似的方式获取下列染料



实施例 268 - 271:

按照与实施例 267 所述内容相似的方式制备其中 D、M 和 X 如下表 19 定义并且基团 - N (CH₂) - 具有其中所述键合位置的化合物

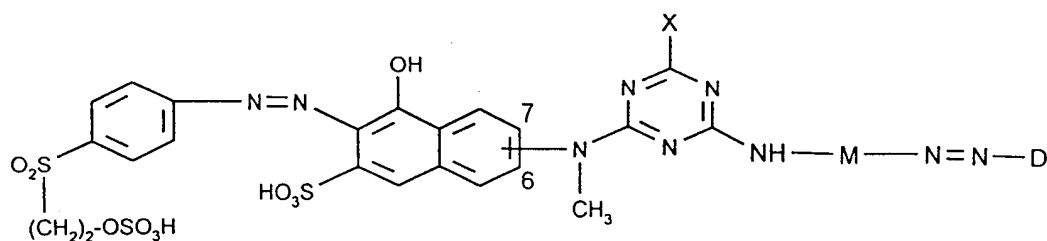


表 19

268	6	F	1-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,5-二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4-亚苯基
269	7	F	1-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4-亚苯基
270	7	F	1-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,5-二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4-亚苯基
271	6	F	1-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-8-氨基-2-萘基	1,3-二磺基-4,6-亚苯基

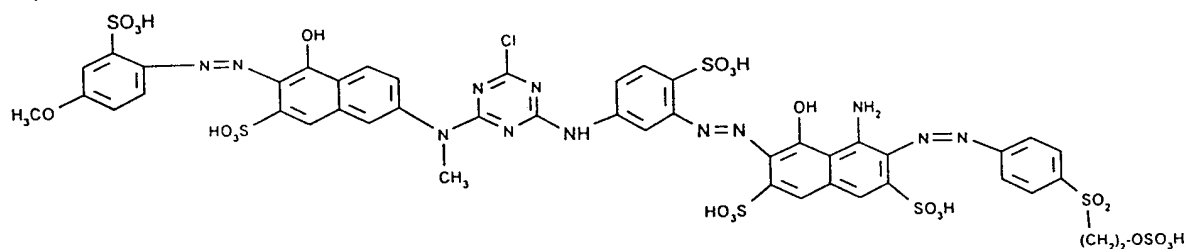
实施例 272:

将 32 份 H 酸于 320 份水中形成的中性溶液于 0 ℃ 滴加至 28 份按照实施例 1 重氮化 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基) 苯胺的反应溶液中, 通过添加氢氧化钠溶液 pH 被恒定在 2.5 直至偶联反应完全为止。

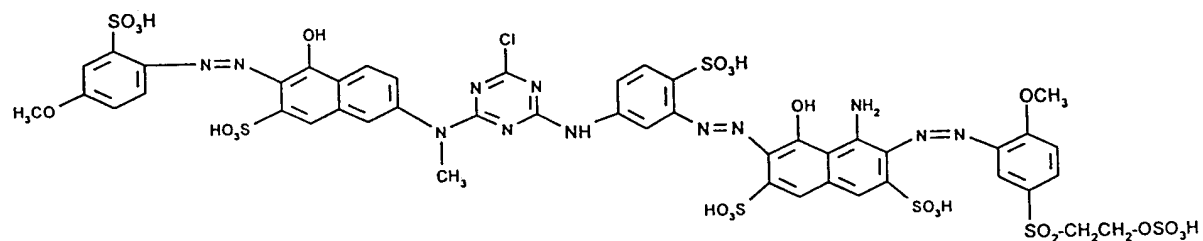
将 18 份氰尿酸氯于 0 ℃ 悬浮于 45 份冰/水之中并且用磷酸盐缓冲液缓冲悬浮液。滴加由 19 份 2, 4 - 二氨基苯磺酸与 190 份水组成的中性溶液, 通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在 5。当缩合反应结束时, 于 0 ℃ 加入 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl, 在此温度下将混合物搅拌 1 小时, 随后用氨基磺酸去除过量亚硝酸盐。

合并上述制备的二种反应溶液, pH 增至 7.5 并且将混合物搅拌 1 小时 (反应溶液 1)。

将 25 份细碎的 N - 甲基 - 1 酸喷洒入按照实施例 1 重氮化的 20 份 2 - 氨基 - 4 - 甲氧基苯磺酸溶液中, 借助 NaOH 溶液缓慢地将 pH 调至 7。待偶联反应结束时, 滴加上述制备的反应溶液 1 并且通过添加 NaOH 溶液将 pH 恒定在 7。此后, 通过渗析脱除所得到的染料溶液中的无机盐, 将其蒸发后得到能够将纤维素染成具有良好的综合性能的黑色的黑粉状化合物



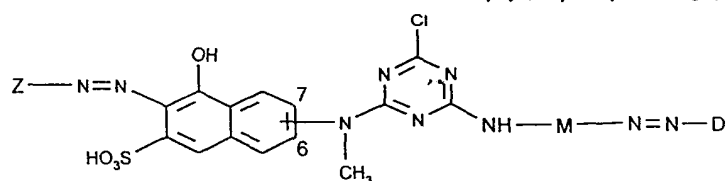
按照与实施例 272 所述内容相似的方式获取下列染料



实施例 273 - 277:

按照与实施例 272 所述内容相似的方式制备其中 D、M 和 Z 如下表 20 定义并且基团 - N (CH₂) - 具有其中所述键合位置的化合物

表 20



实施例 编号	萘环上 - N (CH ₃) 的位置	Z	D	M
273	6	4 - 甲氧基 - 2 - 磺基 苯基	1 - 羟基 - 7 - (4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮 基) - 3, 5 - 二磺基 - 8 - 氨基 - 2 - 萘基	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚 苯基
274	7	4 - 甲氧基		

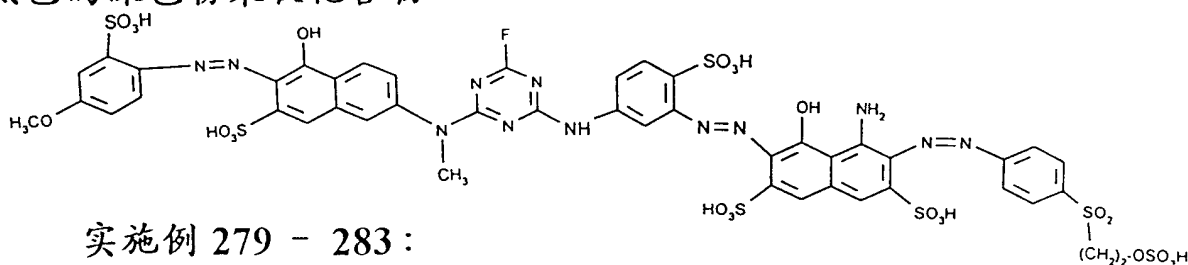
		2-磺基-萘基	1-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4-亚萘基
275	7	4-甲氧基-2-磺基萘基	1-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,5-二磺基-8-氨基-2-萘基	1-磺基-2,4-亚萘基
276	6	4-甲氧基-2-磺基萘基	1-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-8-氨基-2-萘基	1,3-二磺基-4,6-亚萘基
277	6	1-磺基-2-萘基	1-羟基-7-(4-[2-硫酸根合乙基磺酰]苯偶氮基)-3,6-二磺基-8-氨基-2-萘基	1,3-二磺基-4,6-亚萘基

实施例 278

将 14 份氰尿酸氯滴加入由 190 份水和 19 份 2, 4 - 二氨基苯磺酸组成的 pH = 5 的冷溶液中, 通过添加氢氧化钠溶液直至缩合反应结束将 pH 保持恒定 (反应溶液 2)。

将 25 份细碎的 N - 甲基 - 1 酸喷洒入按照类似于实施例 1 中所述方式重氮化的 20 份 2 - 氨基 - 4 - 甲氧苯磺酸的溶液中。通过添加 NaOH 溶液将 pH 缓慢地升至 7。偶联产物的溶液被滴加至上述制备的反应溶液 2 并且通过添加氢氧化钠溶液将 pH 值恒定在 7。此后, 用处于 25 份浓 HCl 中的 9 份亚硝酸钠再次重氮化该产物 (反应溶液 3)。

将 320 份水和 32 份 H 酸组成的溶液加至按照实施例 1 被重氮化的 28 份 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰) 苯胺的溶液中, 通过添加氢氧化钠溶液将 pH 值恒定在 2。随后将偶联产物溶液加至上述制备的反应溶液 3 中, 将 pH 增至 7.5 并且将混合物搅拌 1 小时。随后, 通过渗析脱除染料溶液中的盐并且进行蒸发。得到能够将纤维素染成具有良好综合特性的黑色的深色粉末状化合物



实施例 279 - 283:

按照与实施例 278 所述内容相似的方式制备其中 D、M 和 Z 如下表 21 定义并且基团 - N(CH₂) - 具有其中所述键合位置的化合物

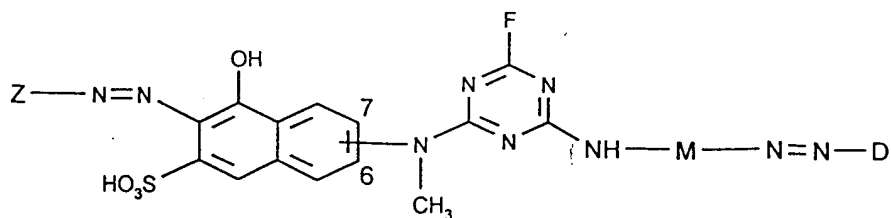


表 21

实施例 编号	萘环上 - N (CH ₃) 的位置	Z	D	M
279	6	4 - 甲氧基 - 2 - 磺基 苯基	1 - 羟基 - 7 - (4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮 基) - 3, 5 - 二磺基 - 8 - 氨基 - 2 - 萘基	1 - 磺基 4 - - 2, 4 - 亚 苯基
280	7	4 - 甲氧基 - 2 - 磺基 苯基	1 - 羟基 - 7 - (4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮 基) - 3, 6 - 二磺基 - 8 - 氨基 - 2 - 萘基	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚 苯基
281	7	4 - 甲氧基 - 2 - 磺基 苯基	1 - 羟基 - 7 - (4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮 基) - 3, 5 - 二磺基 - 8 - 氨基 - 2 - 萘基	1 - 磺基 - 2, 4 - 亚 苯基
282	6	4 - 甲氧基 - 2 - 磺基 苯基	1 - 羟基 - 7 - (4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮 基) - 3, 6 - 二磺基 - 8 - 氨基 - 2 - 萘基	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚 苯基
283	6	1 - 磺基 - 2 - 萘基	1 - 羟基 - 7 - (4 - [2 - 硫酸根合乙基磺酰] 苯偶氮 基) - 3, 5 - 二磺基 - 8 - 氨基 - 2 - 萘基	1,3 - 二磺基 - 4,6 - 亚 phe

实施例 284:

将 18 份氰尿酸氯悬浮在 45 份约 0 °C 的冰水中,用磷酸盐缓冲,滴加于 190 份水中的由 19 份 2, 4 - 二氨基苯磺酸形成的中性溶液并且通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在 5 。当缩合反应结束后,于 0 °C 加入 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl,在此温度下将混合物搅拌 1 小时,用氨基磺酸去除过量亚硝酸盐。将 32 份细碎 H 酸导入该重氮组分冷溶液中(刚果红的酸),用 NaOH 溶液将 pH 调至 2.5 并且将其恒定在此值直至偶联反应结束为止。加入由 250 份水和 25 份 N - 甲基 - 1 酸形成的中性溶液,通过加入氢氧化钠溶液直至缩合反应结束为止将 pH 值升至 7 并且将其恒定在此值。

将缩合产物加至按照实施例 1 制备的重氮组分 1 的溶液中并且将 pH 调至 6.5,在后续偶联反应期间将 pH 值恒定在此值。此后,通过渗析脱除所得到的染料溶液中的无机盐并且进行蒸发,得到产率和质量相当的实施例 236 的化合物。

同样可以按照类似方式制备实施例 251 - 254 和 261 - 265 的化合物。

实施例 285:

将 14 份氰尿酸氯滴加入由 19 份 2, 4 - 二氨基苯磺酸与 190 份水形成的 pH = 5 的冷溶液中并且通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在此值直至缩合反应结束为止。随后,加入由 25 份 N - 甲基 - 1 酸与 250 份水形成的中性溶液,将 pH 调节至 7 并且通过添加氢氧化钠溶液恒定 pH 值直至缩合反应结束为止。随后将反应溶液加入 28 份按照实施例 1 重氮化的 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰)苯胺的溶液中, pH 值被调至 7 并且在后续偶联反应期间恒定在此数值。此后,通过添加 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl 再次重氮化该产物,用氨基磺酸去除过量亚硝酸盐。加入 32 份 H 酸并且用氢氧化钠溶液将 pH 调至 2.6, 恒定此 pH 值直至偶联反应结束为止。此后,加入 28 份按照实施例 1 重氮化的 4 - (2 - 硫酸根合乙基磺酰基)苯胺的溶液,将 pH 调节至 7 并且恒定此数值直至偶联反应结束为止。随后通过渗析脱除染料溶液中的盐。以类似的产率和质量得到实施例 267 的化合物。

按照类似方式同样可以制备实施例 268 - 271 的化合物。

实施例 286:

将 25 份细碎 N - 甲基 - 1 酸喷洒入 20 份按照与实施例 1 所述内容类似的方式重氮化的 2 - 氨基 - 4 - 甲氧基苯磺酸溶液中。借助氢氧化钠溶液缓慢地将 pH 升至 7 并且将其恒定在此值直至偶联反应结束为止 (反应溶液 4)。

将 18 份氰尿酸悬浮在 45 份约 0 °C 的冰水中并且用磷酸盐缓冲液缓冲该悬浮液, 滴加于 190 份水中的由 19 份 2, 4 - 二氨基苯磺酸形成的中性溶液并且通过添加氢氧化钠溶液将 pH 恒定在 5。当缩合反应结束后, 于 0 °C 加入 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl, 在此温度下, 将混合物搅拌 1 小时, 用氨基磺酸去除过量亚硝酸盐。将 32 份细碎 H 酸导入该重氮组分的冷溶液中 (刚果红的酸), 用 NaOH 溶液将 pH 调至 2.5, 并且将其恒定在此值直至偶联反应结束为止。将所得到的反应溶液滴加至预先制备的反应溶液 4 并且通过添加 NaOH 溶液恒定 pH。使所得到的溶液与一半数量按照实施例 1 制备的重氮溶液 1 反应, 以类似产率和质量得到实施例 272 的化合物。

同样可以按照类似方式制备实施例 273 - 277 的化合物。

实施例 287

将 14 份氰尿酸滴加入由 19 份 2, 4 - 二氨基苯磺酸与 190 份水形成的 pH=5 的冷溶液中, 通过添加 NaOH 溶液恒定 pH 值直至缩合反应结束为止 (反应溶液 2)。

将 25 份细碎 N - 甲基 - 1 酸喷洒入 20 份按照与实施例 1 所述内容类似的方式重氮化的 2 - 氨基 - 4 - 甲氧基苯磺酸溶液中。借助氢氧化钠溶液缓慢地将 pH 升至 7。将偶联产物溶液滴加至上述制备的反应溶液 2 中并且通过添加 NaOH 溶液将 pH 值保持在 7。此后, 用 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl 再次重氮化产物并且用 32 份 H 酸在 pH = 2.7 的条件下偶联该产物。借助一半数量按照实施例 1 制备的重氮化溶液 1 进一步进行偶联, 以类似产率和质量得到实施例 278 的染料。

按照类似方式可以得到实施例 279 和 283 的化合物。

实施例 288

将 18 份氰尿酸氯悬浮于 45 份冰/水 (0 °C) 中并且于 pH=7 滴加由 25 份 N - 甲基 - 1 酸与 250 份水组成的中性溶液中。于缩合反应之后, 将该溶液倾入一半数量按照实施例 1 制备的重氮溶液 1 中并且将 pH 值缓慢地调至 7。当不再出现可检测到的重氮化合物之时, 加入 19 份处于 190 份水中的 2, 4 - 二氨基苯磺酸并且再次保持 pH 恒定。此后, 用 9 份亚硝酸钠和 25 份浓 HCl 重氮化该产物, 并且将混合物搅拌 1 小时。加入 32 份 H 酸, 借助 NaOH 溶液将 pH 调至 2.6 并且恒定在此值。待偶联反应结束时, 向该混合物加入 20 份 2 - 氨基 - 4 - 甲氧基苯磺酸, 按照与实施例 1 所述内容类似的方式进行重氮化, 缓慢地将 pH 调至 6.5。脱除盐后进行蒸发, 以类似的产率和质量得到实施例 255 的染料。

可以按照类似方式制备实施例 256 - 260 的化合物。

染色试验 I

将 2 份实施例 1 得到的染料溶于 400 份水, 加入 1500 份含有 53 克 NaCl/升的溶液。于 40 °C 将 100 份棉织物加入该染色浴中。45 分钟后, 加入 100 份每升含 16g NaOH 和 20g 煅烧 Na_2CO_3 的溶液。继续将染色浴温在 40 °C 下保持 45 分钟。

此后, 清洗染色物品, 在沸腾状态下用非离子洗涤剂皂洗一刻钟, 再次清洗并且干燥。

染色试验 II

将 2 份实施例 1 得到的活性染料溶于 400 份水, 加入 1500 份含有 53 克 NaCl/升的溶液。于 35 °C 将 100 份棉织物加入该染色浴中。20 分钟后, 加入 100 份每升含 16g NaOH 和 20g 煅烧 Na_2CO_3 的溶液。继续将染色浴温在 35 °C 下保持 15 分钟。随后在 20 分钟内将温度升至 60 °C, 在 60 °C 下继续保持 35 分钟。

此后, 清洗染色物品, 在沸腾状态下用非离子洗涤剂皂洗一刻钟, 再次清洗并且干燥。

染色试验 III

将 8 份实施例 1 得到的染料溶于 400 份水, 加入 1400 份含有 100 克 Na_2SO_4 /升的溶液。于 25 °C 将 100 份棉织物加入该染色浴中。10 分钟后, 加入 200 份每升含 150g 磷酸三钠的溶液。在 10 分钟内将染色浴温

升至 60 ℃。继续将染色浴温在 60 ℃下保持 90 分钟。

此后，清洗染色物品，在沸腾状态下用非离子洗涤剂皂洗一刻钟，再次清洗并且干燥。

染色试验 IV

将 4 份按照实施例 1 获得的活性染料溶于 50 份水中。加入 50 份每升含有 5 克 NaOH 和 20g 煅烧 Na_2CO_3 的溶液。用所得到的溶液轧染棉织物从而使其重量增加 70 %，随后将其卷成筒状。在室温下将棉织物按照此方式保持 3 小时。此后，清洗染色物品，在沸腾状态下用非离子洗涤剂皂洗一刻钟，再次清洗并且干燥。

染色试验 V

将 6 份按照实施例 1 获得的活性染料溶于 50 份水中。加入 50 份每升含有 16 克 NaOH 和 0.04 升水玻璃(38° bé)的溶液。用所得到的溶液轧染棉织物从而使其重量增加 70 %，随后将其卷成筒状。在室温下将棉织物按照此方式保持 10 小时。此后，清洗染色物品，在沸腾状态下用非离子洗涤剂皂洗一刻钟，再次清洗并且干燥。

染色试验 VI

将 2 份按照实施例 1 获得的活性染料溶于 100 份水，加入 0.5 份间硝基苯磺酸钠。用所得到的溶液浸渍棉织物以便使其重量增加 75 %，随后将其干燥。随后用 20 ℃每升含有 4g NaOH 和 300g NaCl 的溶液浸渍该织物并且榨干至重量增加达 75 %（重）为止，在 100 - 102 ℃蒸 30 秒，清洗，在沸腾的含非离子洗涤剂的 0.3%溶液中皂洗一刻钟，清洗并且干燥。

染色试验 VII

将 0.1 份实施例 1 的染料溶于 200 份软化水中，加入 0.5 份芒硝、0.1 份匀染剂和 0.5 份乙酸钠。用 80 % 乙酸将 pH 调至 5。在 10 分钟内将染色浴加热至 50 ℃，随后加入 10 份毛织物。在约 50 分钟内将浴温升至 100 ℃并且在此温度下进行印染 60 分钟。此后，将浴冷却至 90 ℃并且移出染色物。用热水和冷水清洗毛织物，随后甩干。得到具有非常好的耐晒性和抗湿牢度性的鲜亮的染色效果。

印染试验 I

在迅速搅拌的同时，将 3 份实施例 1 获得的活性染料喷洒入 100 份含 50 份 5 % 藻酸钠增稠剂、 27.8 份水、 20 份尿素、 1 份间硝基苯磺酸钠和 1.2 份碳酸氢钠的原浆中。用如此得到的印染浆印染棉织物并且进行干燥，在 102 ℃ 的饱和蒸汽中蒸煮所得到的印染物 2 分钟。随后清洗经过印染的织物，适宜情况下于沸腾状态下进行皂洗，随后再次进行清洗，干燥。

印染试验 II

在迅速搅拌的同时，将 5 份实施例 1 获得的活性染料喷洒入 100 份含 50 份 5 % 藻酸钠增稠剂、 36.5 份水、 10 份尿素、 1 份间硝基苯磺酸钠和 2.5 份碳酸氢钠的原浆中。用如此得到的其稳定性满足工业需要的印染浆印染棉织物并且进行干燥，在 102 ℃ 的饱和蒸汽中蒸煮所得到的印染物 8 分钟。随后清洗经过印染的织物，适宜情况下于沸腾状态下进行皂洗，随后再次进行清洗，干燥。