(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3576187号
(P3576187)
(45)発行日　平成16年10月13日(2004.10.13)　(24)登録日　平成16年7月16日(2004.7.16)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | |
|---|---|---|---|
| C09B 67/22 | C09B | 67/22 | A |
| C09B 41/00 | C09B | 41/00 | C |
| C09B 67/26 | C09B | 67/26 | B |
| D06P 3/24 | D06P | 3/24 | Z |
| D06P 3/66 | D06P | 3/66 | B |

請求項の数 12　(全 39 頁)

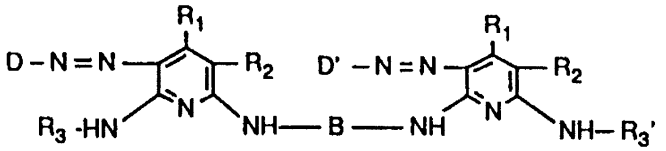
(21)出願番号　特願平5-181294
(22)出願日　平成5年7月22日(1993.7.22)
(65)公開番号　特開平6-179833
(43)公開日　平成6年6月28日(1994.6.28)
審査請求日　平成12年7月19日(2000.7.19)
(31)優先権主張番号　2350/92-3
(32)優先日　平成4年7月23日(1992.7.23)
(33)優先権主張国　スイス(CH)

(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】染料混合物、それらの製造方法及びそれらの用途

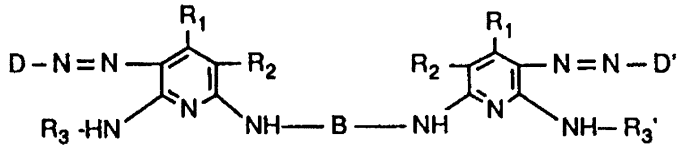
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（１ａ）：
【化１】



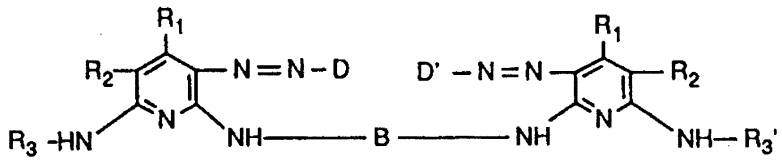
(1a)

で示される反応性染料を、式（１ｂ）又は（１ｃ）：

【化２】



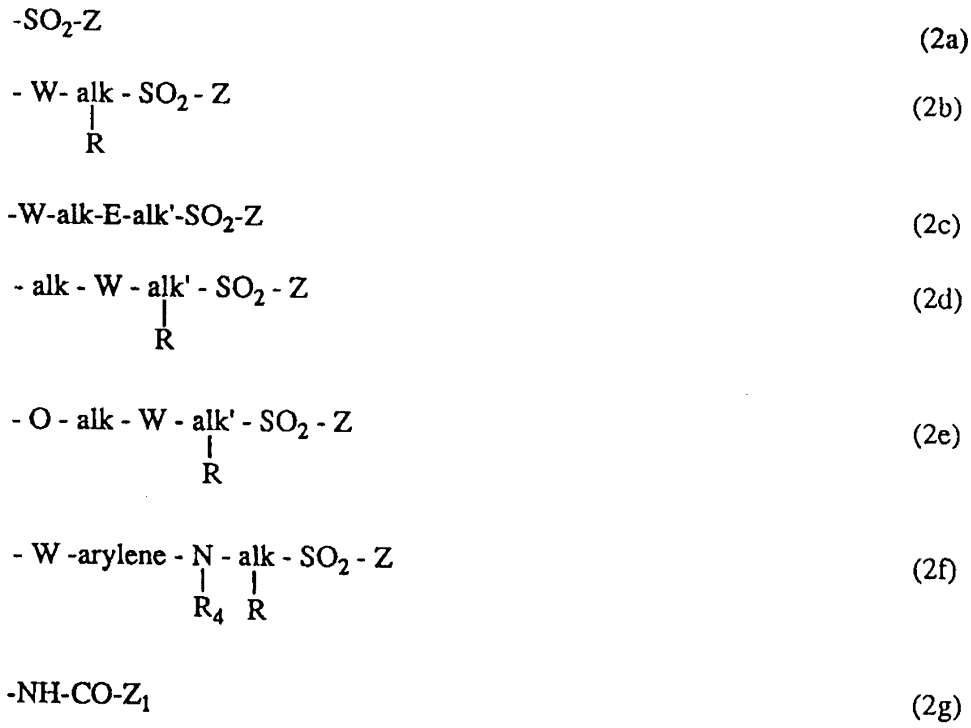
(1b)



(1c)

（式中、
D及びＤ′は、互いに独立して、ベンゼン系列若しくはナフタレン系列のジアゾ成分の基又はモノアゾ－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$R_3$ ′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もよい$C_1$ －$C_{12}$アルキルであり、
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）
で示される反応性染料の少なくとも１種と一緒に含有する染料混合物であり、
式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）の反応性染料は、それぞれ、基Ｄ又はＤ’に結合した、少なくとも１個の繊維－反応性基を含有する染料混合物であり、ここで繊維－反応性基は、式（２ａ）、（２ｂ）、（２ｃ）、（２ｄ）、（２ｅ）、（２ｆ）若しくは（２ｇ）：

【化３】



(2a)

(2b)

(2c)

(2d)

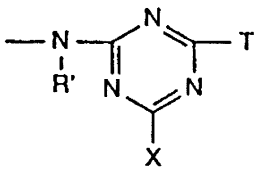
(2e)

(2f)

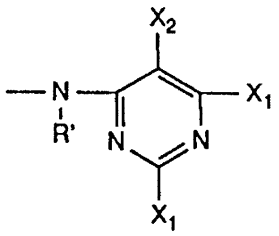
(2g)

〔式中、
Ｗは式：－$SO_2$ －$NR_4$ －、－ＣＯＮ$R_4$ －若しくは－$NR_4$ ＣＯ－（式中、$R_4$ 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）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）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－$NR_5$（式中、$R_5$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〕
で示される基、又は式（３）若しくは（４）：
【化４】



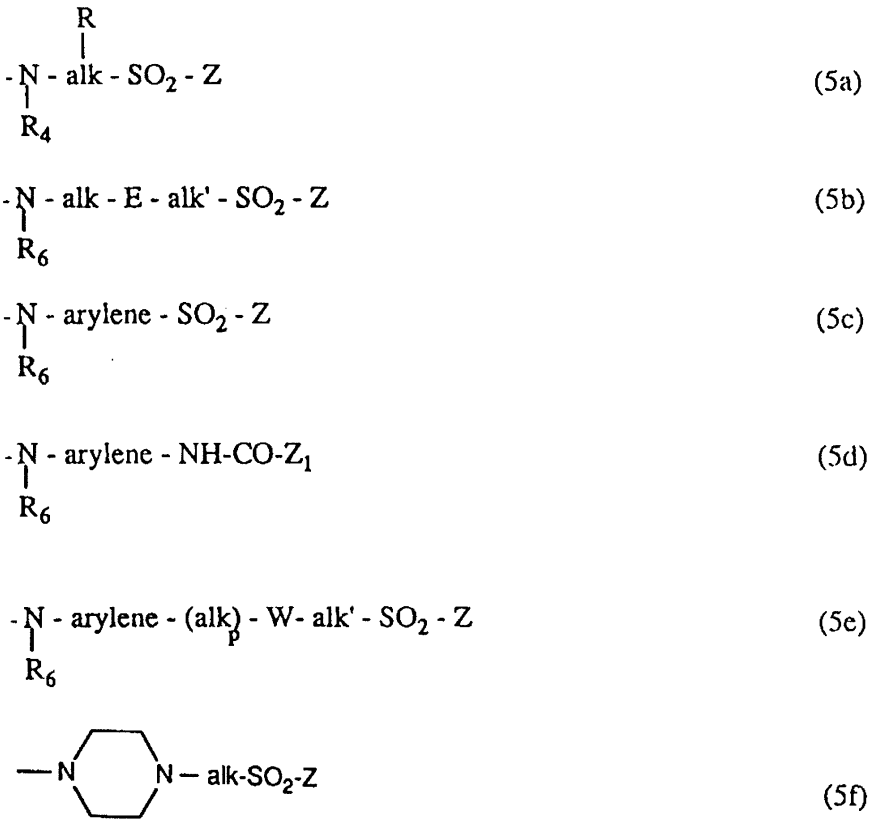
(3)



(4)

〔式中、
Ｒ´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、又はＴは式（５ａ）、（５ｂ）、（５ｃ）、（５ｄ）、（５ｅ）若しくは（５ｆ）：

【化５】



(5a)

(5b)

(5c)

(5d)

(5e)

(5f)

（式中、Ｒ、$R_4$、Ｅ、Ｗ、Ｚ、$Z_1$、ａｌｋ、ａｌｋ′及びａｒｙｌｅｎｅは上記と同義であり、$R_6$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）の繊維－反応性である〕

で示される繊維－反応性基を含有する染料混合物であり、

式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）の反応性染料は、それぞれ、少なくとも一個のスルホ又はスルファト基を含有する染料混合物。

【請求項２】

$R_1$がメチルである請求項１記載の染料混合物。

【請求項３】

$R_2$がシアノ又はカルバモイルである請求項１又は２記載の染料混合物。

【請求項４】

$R_3$及び$R_3$′が、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$C_1$－$C_{12}$アルキルである請求項１～３のいずれか１項に記載の染料混合物。

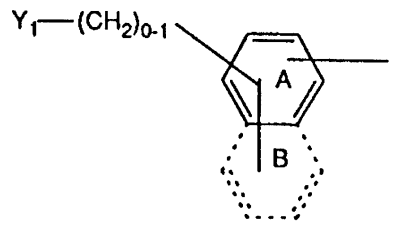
【請求項５】

Ｂが$C_2$－$C_6$アルキレンである請求項１～４のいずれか１項に記載の染料混合物。

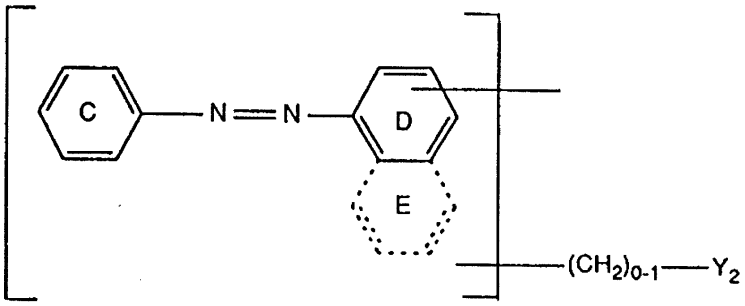
【請求項６】

Ｄ及びＤ′が、互いに独立して、式（６）又は（７）：

【化６】




(6)




(7)

（式中、環：Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ及びＥは、互いに独立して、非置換であるか、或は$C_1$－$C_4$アルキル、又はヒドロキシル若しくは$C_1$－$C_4$アルコキシでさらに置換された$C_1$－$C_4$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、ハロゲン又はスルホで置換されており、そして$Y_1$及び$Y_2$は、互いに独立して、請求項１記載の式（２ａ）～（２ｇ）又は式（３）若しくは（４）の反応性基である）で示される基である請求項１～５のいずれか１項に記載の染料混合物。

【請求項７】

Ｄ及びＤ′が同一であって$R_3$及び$R_3$′が同一である請求項１～６のいずれか１項に記載の染料混合物。

【請求項８】

Ｄ及びＤ′が同一であって式（６）又は（７）の基であり、$R_1$がメチルであり、$R_2$がシアノ又はカルバモイルであり、$R_3$及び$R_3$′が同一であって水素、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、そしてＢが$C_2$－$C_6$アルキレンである請求項６記載の染料混合物。

【請求項９】

式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）の染料が、それぞれの場合に少なくとも１個のスルホ基を含む請求項１～８のいずれか１項に記載の染料混合物。

【請求項１０】

請求項１記載の染料混合物の製造方法であって、

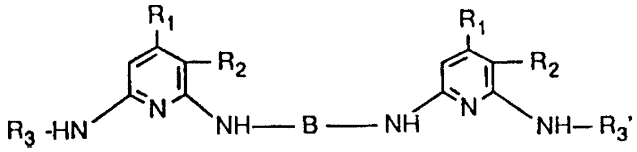
式（８ａ）及び（８ｂ）：

【化７】

$D\text{-}NH_2$ (8a)　　$D'\text{-}NH_2$ (8b)

（式中、Ｄ及びＤ′は請求項１と同義である）で示されるアミンの少なくとも１種をジアゾ化し、そしてこのジアゾ化生成物を式（９ａ）：

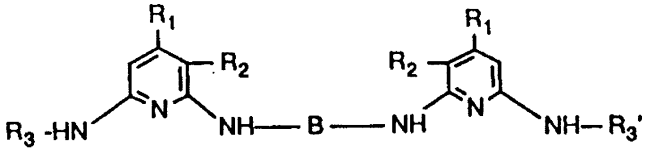
【化８】



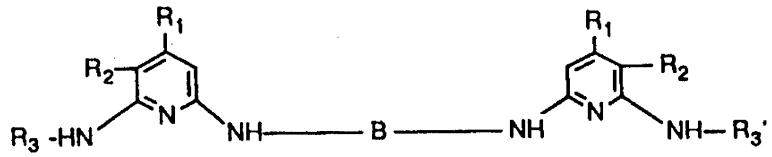
(9a)

の化合物を式（９ｂ）又は（９ｃ）：

【化９】



(9b)



(9c)

（式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_3'$及びＢは請求項１と同義である）で示される化合物の少なくとも１種と一緒に含有する混合物にカップリングさせ、適切な場合に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。

【請求項１１】

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ための、請求項１～９のいずれか１項に記載の反応性染料混合物又は請求項１０により得られた染料混合物の使用。

【請求項１２】

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を染色又は捺染するための請求項１１記載の使用。

【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。

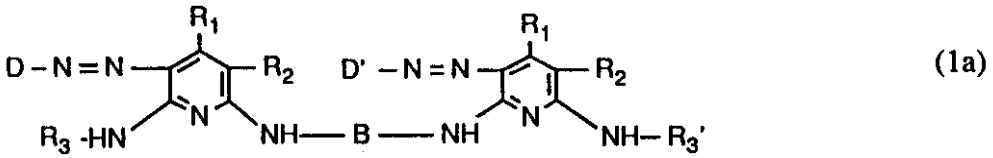
【０００６】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明は、式（１ａ）：

【０００７】

【化１０】



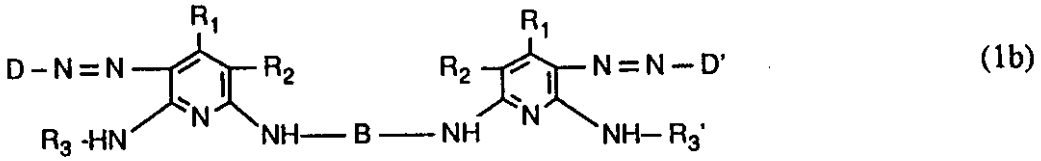
(1a)

【０００８】

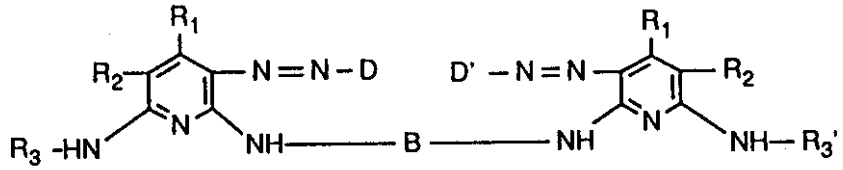
の反応性染料を式（１ｂ）又は（１ｃ）：

【０００９】

【化１１】



(1b)



(1c)

【００１０】

（式中、Ｄ及びＤ′はベンゼン系列若しくはナフタレン系列のジアゾ成分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$R_3$ ′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もよい$C_1$ －$C_{12}$ アルキルであり、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）で示される反応性染料の少なくとも１種と一緒に含有する染料混合物であり、式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）の反応性染料は、それぞれ、少なくとも１個の繊維－反応性基を含有する染料混合物に関する。

【００１１】

基：Ｄ及び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）、$C_1$ －$C_4$ アルコキシ又はヒドロキシルでさらに置換されたアルキル、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、アルキル、フェニル又はナフチル基を含む置換基は、例えばＤ及びＤ′のために上に定義された置換基によりアルキル、フェニル若しくはナフチル基に、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。

【００１２】

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基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。

【００１３】

式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）の反応性染料は、好適には少なくとも２個、特に２又は４個の繊維－反応性基を有する。

【００１４】

好適には基Ｄ又はＤ′に結合し得る式（１ａ）、（１ｂ）及び（１ｃ）の反応性染料中の繊維－反応性基は、例えば：

【００１５】

ａ）式（２ａ）、（２ｂ）、（２ｃ）、（２ｄ）、（２ｅ）、（２ｆ）又は（２ｇ）：

【００１６】

【化１２】

$-SO_2-Z$ (2a)

$-W-alk(R)-SO_2-Z$ (2b)

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

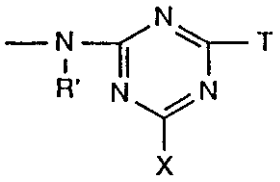
$-alk-W-alk'(R)-SO_2-Z$ (2d)

$-O-alk-W-alk'(R)-SO_2-Z$ (2e)

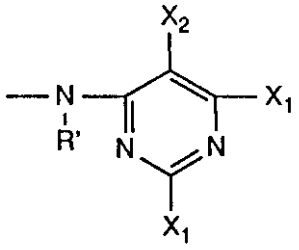
$-W-arylene-N(R_4)-alk(R)-SO_2-Z$ (2f)

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

【００１７】
〔式中、Ｗは式：－ＳＯ$_2$　－ＮＲ$_4$　－、－ＣＯＮＲ$_4$　－若しくは－ＮＲ$_4$　ＣＯ－（式中、Ｒ$_4$　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）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$_5$　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、そしてａｒｙｌｅｎｅは非置換又はスルホ、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；
【００１８】
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）：
【００１９】
【化１３】

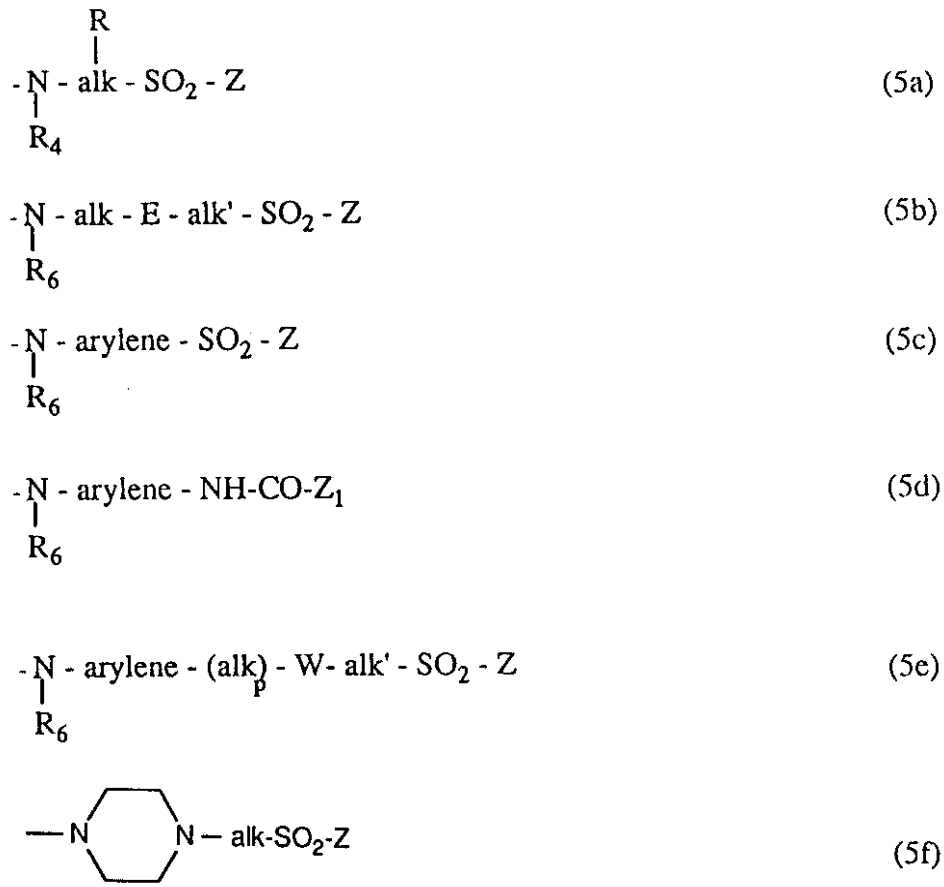


(3)



(4)

【００２０】
〔式中、Ｒ′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$_4$　アルキルであり、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であるか、或は非反応性基、又は式（５ａ）、（５ｂ）、（５ｃ）、（５ｄ）、（５ｅ）若しくは（５ｆ）：
【００２１】
【化１４】



(5a)

(5b)

(5c)

(5d)

(5e)

(5f)

【００２２】
（式中、Ｒ、Ｒ$_4$　、Ｅ、Ｗ、Ｚ、Ｚ$_1$　、ａｌｋ、ａｌｋ′及びａｒｙｌｅｎｅは上記と同義であり、Ｒ$_6$　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つがアニオンとして脱離され得る基であり、他の基Ｘ$_1$　は非反応性置換基若しくは式（５ａ）ないし（５ｆ）で示される基又は

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〕で示される基である。

【００２３】

適切な脱離基U$_1$ は、例えば－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｆ、－ＯＳＯ$_3$ Ｈ、－ＳＳＯ$_3$ Ｈ、－ＯＣＯ－ＣＨ$_3$ 、－ＯＰＯ$_3$ Ｈ$_2$ －、－ＯＣＯ－ＣＣｌ$_3$ 、－ＯＣＯ－ＣＨＣｌ$_2$ 、－ＯＣＯ－ＣＨ$_2$ Ｃｌ、－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$_6$ Ｈ$_5$ の基である。

【００２４】

U$_1$ は好適には式：－Ｃｌ、－ＯＳＯ$_3$ Ｈ、－ＳＳＯ$_3$ Ｈ、－ＯＣＯ－ＣＨ$_3$ 、－ＯＣＯ－Ｃ$_6$ Ｈ$_5$ 又はＯＰＯ$_3$ Ｈ$_2$ 、特に式：－Ｃｌ又は－ＯＳＯ$_3$ Ｈ、好適には－ＯＳＯ$_3$ Ｈの基である。

【００２５】

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。

【００２６】

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。

【００２７】

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。

【００２８】

Ｒは、好適には水素である。

【００２９】

Ｒ$_4$ 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$_4$ は特に好適には水素である。

【００３０】

Ｒ$_6$ は、好適には水素、メチル又はエチル、特に水素である。

【００３１】

Ｅは好適には－ＮＨ－又は－Ｏ－であり、そして特に好適には－Ｏ－である。

【００３２】

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

【００３３】

基Ｚ$_1$ のＨａｌは、好適にはクロロ、又は特にブロモである。

【００３４】

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$_4$ 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$_3$ Ｈ、－ＳＳＯ$_3$ Ｈ、－ＯＣＯ－ＣＨ$_3$ 、－ＯＣＯ－Ｃ$_6$ Ｈ$_5$ 又は－ＯＰＯ$_3$ Ｈ$_2$ の基、特に式：－Ｃｌ又は－ＯＳＯ$_3$ Ｈの基であるものである。

【００３５】

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Ｃ$_1$ －Ｃ$_1$ $_2$ アルキルである。

【００３６】

Ｒ′は好適には水素又はＣ$_1$ －Ｃ$_4$ アルキル、特に水素である。

【００３７】

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。

【００３８】

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。

【００３９】

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、又は例えば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。

【００４０】

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－若しくはイソ－プロポキシ及びヒドロキシルである。

【００４１】

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、アルキル部分が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たＮ－$Ｃ_1$－$Ｃ_4$アルキルアミノ、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。

【００４２】

特に好適な非－反応性基Ｔは、$Ｃ_1$－$Ｃ_4$アルコキシ、モルホリノ、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。

【００４３】

反応性基Ｔは、好適には式（５ａ）ないし（５ｆ）（式中、Ｒ、$Ｒ_4$、$Ｒ_6$、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。

【００４４】

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、$Ｒ_4$及び$Ｒ_6$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。

【００４５】

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、$Ｒ_4$及び$Ｒ_6$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

$_3$ Hの基である）で示される基である。

【００４６】

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。

【００４７】

Tは特に好適には、クロロ、フルオロ、$C_1$－$C_4$アルコキシ、モルホリノ又は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、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。

【００４８】

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。

【００４９】

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に対して上記されたものと同義である。

【００５０】

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。

【００５１】

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$C_2$－$C_4$アルカノイルであり、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。

【００５２】

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。

【００５３】

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。

【００５４】

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。

【００５５】

式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）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、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、又はTは式（５ａ）ないし（５ｆ）の繊維－反応性基であり、そして式（２ａ）ないし（２ｇ）並びに（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〕を含有する。

【００５６】

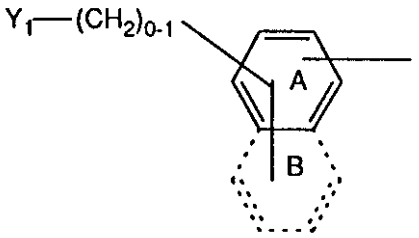
$C_1$－$C_4$アルキルとしての$R_1$は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル又はｔｅｒｔ－ブチル、特にメチルである。

【００５７】

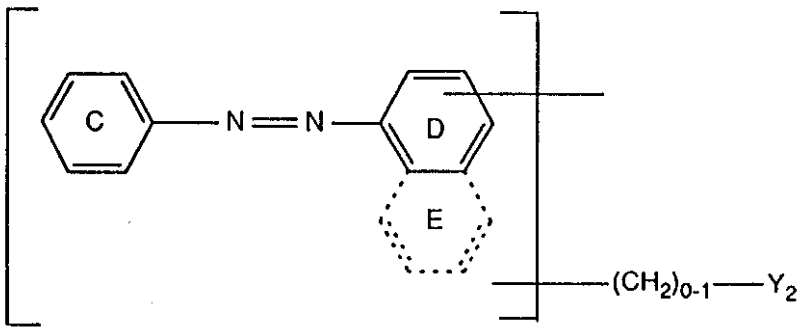
$R_2$は好適にはシアノ又はカルバモイルである。

【００５８】
$C_1$ －$C_{12}$ アルキル基$R_3$ 及び$R_3$ ′の置換基は、例えばヒドロキシル、スルホ、スルファト、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、ハロゲン又はスルホで置換されている）である。基$R_3$ 及び$R_3$ ′は好適には反応性基を含まない。
【００５９】
基Ｂ、$R_3$ 及び$R_3$ ′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－により中断されることができる。
【００６０】
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。
【００６１】
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。
【００６２】
基$R_3$ 及び$R_3$ ′は、好適には、互いに独立して、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、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。
【００６３】
基$R_3$ 及び$R_3$ ′は、特に好適には、互いに独立して、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、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$C_1$ －$C_8$ アルキルである。
【００６４】
基$R_3$ 及び$R_3$ ′は好適には同一の意義を有する。
【００６５】
基$R_3$ 及び$R_3$ ′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、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。
【００６６】
式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）の染料は、それぞれの場合に少なくとも１個のスルホ基又はスルファト基、特に少なくとも１個のスルホ基を有する。それらは、特に好適には１ないし４個、特に２ないし４個のスルホ及び／又はスルファト基、好適には２ないし４個のスルホ基を含む。
【００６７】
基Ｄ及び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り、上記の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、ヒドロキシル若しくは$C_1$ －$C_4$ アルコキシでさらに置換された$C_1$ －$C_4$ 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）の反応性基又は式（３）若しくは（４）の反応性基により置換されている。式（２ａ）ないし（２ｇ）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。
【００６８】
Ｄ及びＤ′は特に好適には、互いに独立して、式（６）又は（７）：

【００６９】
【化１５】




(6)



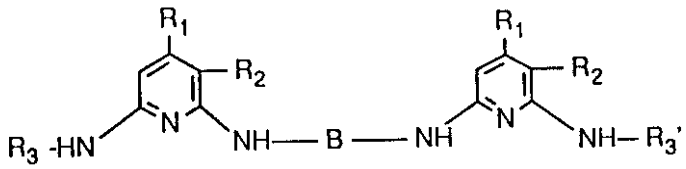

(7)

【００７０】
〔式中、環：Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ及びＥは、互いに独立して、非置換であるか、或はＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキル、又はヒドロキシル若しくはＣ$_1$－Ｃ$_4$アルコキシでさらに置換された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、ハロゲン又はスルホで置換されており、そしてＹ$_1$及びＹ$_2$は、互いに独立して、式（２ａ）ないし（２ｇ）又は式（３）若しくは（４）の反応性基である〕で示される基である。式（２ａ）ないし（２ｇ）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。
【００７１】
Ｄ及びＤ′は好適には同一の意義を有する。
【００７２】
好適な染料混合物は、式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）（式中、Ｄ及びＤ′は同一の意義を有し、そしてＲ$_3$及びＲ$_3$′は同一の意義を有する）の反応性染料の混合物である。
【００７３】
特に好適な染料混合物は、Ｄ及びＤ′が同一の意義を有し、式（６）又は（７）の基であり、Ｒ$_1$がメチルであり、Ｒ$_2$がシアノ又はカルバモイルであり、Ｒ$_3$及びＲ$_3$′が同一の意義を有し、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、そしてＢは酸素で中断されていてもよいＣ$_2$－Ｃ$_6$アルキレンである、式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）で示される反応性染料の混合物である。
【００７４】
特に好適な染料混合物は、式（１ａ）の反応性染料を式（１ｂ）の反応性染料と一緒に含有する混合物である。式（１ａ）及び（１ｂ）の反応性染料は、好適なものを含めて上記と同義である。
【００７５】
原理的に、式（１ａ）、（１ｂ）及び（１ｃ）の個々の染料（さらに本発明はこれに関する）は、例えば液体クロマトグラフィーにより分離することにより得ることができる。式（１ｂ）の反応性染料はここでは特に重要である。
【００７６】
更に本発明は、本発明の染料混合物の製造方法であって、

式（８ａ）及び（８ｂ）：
【００７７】
【化１６】

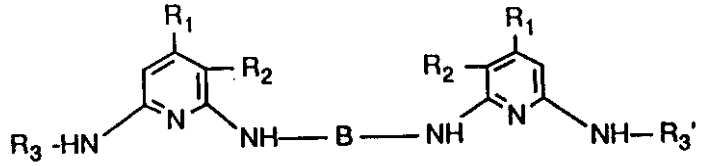
$$D\text{-}NH_2\ (8a) \qquad D'\text{-}NH_2\ (8b)$$

【００７８】
（式中、Ｄ及びＤ′は上記と同義である）で示されるアミンの少なくとも１種をジアゾ化し、そしてこのジアゾ化生成物を、式（９ａ）：
【００７９】
【化１７】

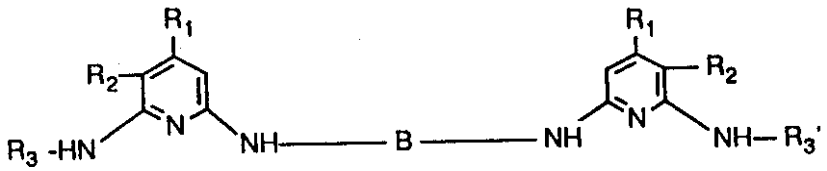



(9a)

【００８０】
で示される化合物を式（９ｂ）又は（９ｃ）：
【００８１】
【化１８】




(9b)




(9c)

【００８２】
（式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_3'$及びＢは請求項１と同義である）で示される化合物の少なくとも１種と一緒に含有する混合物とカップリングさせ、適切な場合に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。
【００８３】
式（８ａ）及び（８ｂ）のアミンは、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ジアゾ化し、式（９ａ）、（９ｂ）又は（９ｃ）の化合物の混合物と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。
【００８４】
式（８ａ）及び（８ｂ）のアミンは公知であり、又は公知の化合物と同様に調製することができる。
【００８５】
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。
【００８６】

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。

【００８７】

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反応性染料は、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。

【００８８】

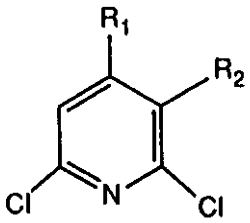
原理的に、式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）の反応性染料の混合物は、繊維－反応性基を含む染料前駆体又は中間体から出発して調製するか、又は染料特性を有し、その目的に適切である中間体にそれらの繊維－反応性基を導入することにより調製することができる。

【００８９】

式（９ａ）（９ｂ）又は（９ｃ）の化合物の混合物は、式（１０）：

【００９０】

【化１９】




(10)

【００９１】

で示される化合物を式（１１）及び（１２）：

【００９２】

【化２０】

$NH_2$-$R_7$　(11)　　$NH_2$-B-$NH_2$　(12)

【００９３】

（式中、Ｂ、Ｒ$_1$　及びＲ$_2$　は上記と同義であり、Ｒ$_7$　はＲ$_3$　及びＲ$_3$　′に対するものと同義である）で示されるアミンと反応させ、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。

【００９４】

反応は、例えば温度約７０ないし１３０℃特に７０ないし９０℃で、溶媒中、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（１１）及び（１２）のアミンそれ自体を溶媒として用いる。反応は塩基の存在下で行ない、適切な溶媒はそれ自体塩基として機能するか、又は塩基、例えば炭酸ナトリウム若しくは炭酸カリウムを添加する。

【００９５】

適切な反応条件を選択することにより、式（１０）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。

【００９６】

従って、基Ｒ$_2$　に対してパラ位置の塩素原子が第一段階で低温例えば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。

【００９７】

従って、式（１１）及び（１２）のアミンを一緒ではなく引き続いて付加させると、式（

９ｂ）の化合物又は式（９ｃ）の化合物が主生成物として得られる。第一段階で低温での第一のアミンの反応の後に得られた一置換中間体を単離し、続いて第二段階、即ち高温での第二のアミンの反応を行うことが有利であることが、本明細書で立証された。

【００９８】

従って、式（１１）のアミンが第一段階で低温で付加され、そして式（１２）のアミンが第二段階で高温で付加されると、式（９ｂ）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（９ｃ）の化合物が主化合物として得られる。

【００９９】

式（９ａ）の化合物は、式（１１）及び（１２）のアミンの付加順序にかかわらず、原則として結果的に生じる混合物の構成成分である。

【０１００】

式（１０）、（１１）及び（１２）の化合物は公知であり、又は公知の化合物と同様に調製することができる。

【０１０１】

スルホ基又はスルファト基を含む式（１ａ）、（１ｂ）及び（１ｃ）の染料は、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。

【０１０２】

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。これらの例は、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。

【０１０３】

本発明の染料混合物は、広範な種々の材料、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、並びに特にすべての種類のセルロース性繊維材料である。

【０１０４】

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。さらに本発明の染料混合物は、ヒドロキシル基を含み、繊維配合物に含まれる繊維、例えばモメントポリエステル繊維又はポリアミド繊維の染色又は捺染に適切である。本発明の染料混合物は、特にセルロース性繊維材料、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。

【０１０５】

本発明の染料混合物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、そしてアルカリで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－固着部分の拡散を促進する分散助剤を転化して、冷水及び熱水で十分にすすぎ洗う。

【０１０６】

本発明の染料混合物は、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とすことができ、そして浸染の程度と固着の程度の差は非常に小さく、すなわち洗濯損失は非常に低い。本発明の染料混合物は、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。

【０１０７】

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。

【０１０８】

【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。

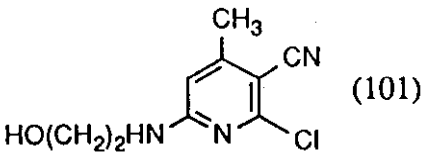
【０１０９】

実施例１：

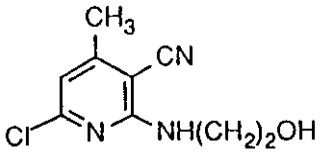
２，６－ジクロロ－３－シアノ－４－メチルピリジン１８７部をエタノールアミン４２７部に温度２０ないし３０℃で導入した。混合物を２０ないし３０℃で２時間撹拌した。透明褐色溶液を氷－水３０００部中に注いだ。生成した沈殿物を濾別し、水で洗浄し、乾燥した。式（１０１）及び（１０２）：

【０１１０】

【化２１】




(101)




(102)

【０１１１】

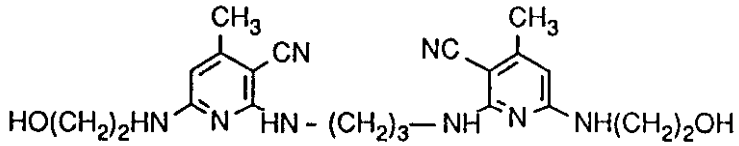
で示される化合物の混合物１８０部を得た。式（１０１）の化合物の式（１０２）の化合物に対する割合は、３：１であった。

【０１１２】

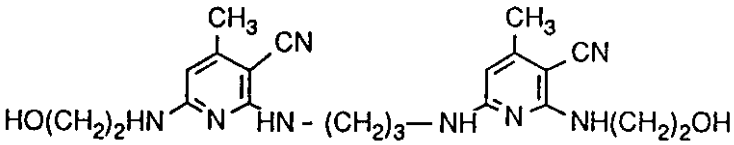
記載されたように得た式（１０１）及び（１０２）の化合物の混合物１８０部をトリエチルアミン６８５部中に導入し、この混合物を還流した。ジアミノプロパン３１．５部を徐々に滴下し、還流下にさらに３時間撹拌した。反応が終了した時点で、炭酸ナトリウムを散布し、トリエチルアミンを留去した。得られた残留物を氷－水３０００部に注入し、生成した沈殿を濾別し、水で洗浄した。乾燥した後に、式（１０３）、（１０４）及び（１０５）：

【０１１３】

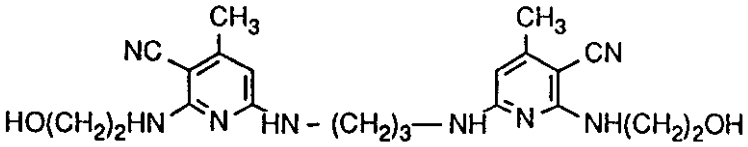
【化２２】



(103)



(104)



(105)

【０１１４】

で示される化合物の混合物１６０部を得た。式（１０３）の化合物の含量は約６０％であり、式（１０４）の化合物のそれは約３５％であり、そして式（１０５）の化合物のそれは約５％であった。

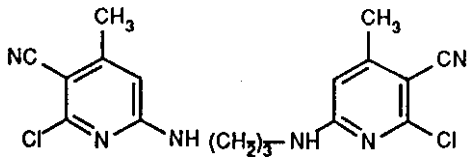
【０１１５】

実施例２：

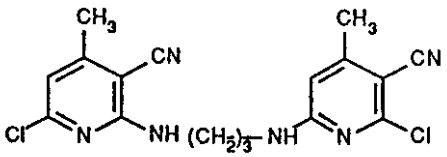
２，６－ジクロロ－３－シアノ－４－メチルピリジン１８７部をトリエチルアミン８００部に温度４０ないし５０℃で導入した。この懸濁液に１，３－ジアミノプロパン３７部を滴下し、続いて混合物を４０ないし５０℃でさらに５時間撹拌した。式（１０６）、（１０７）及び（１０８）：

【０１１６】

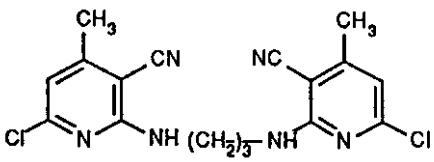
【化２３】



(106)



(107)



(108)

【０１１７】

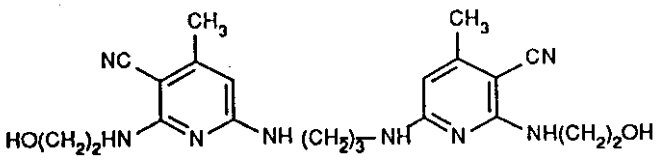
で示される化合物を含む懸濁液を得た。式（１０６）の化合物の含量は約６０％であり、式（１０７）の化合物のそれは約３５％であり、そして式（１０８）の化合物のそれは約５％であった。

【０１１８】

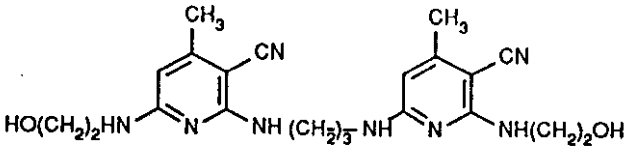
このようにして得た懸濁液にエタノールアミン５００部を加えた。温度を還流温度まで上昇させ、トリエチルアミンを留去した。トリエチルアミンを蒸留で除く間に、懸濁液が濃くなり過ぎないようにトリエチルアミン５００部をさらに加えた。内温が１１５℃に達した時点で、続いて混合物をこの温度でさらに2時間撹拌した。暗色溶液を室温まで冷却し、水６０００部に注入した。生成した沈殿物を濾別し、水で洗浄した。乾燥した後に、式（１０９）、（１１０）及び（１１１）：

【０１１９】

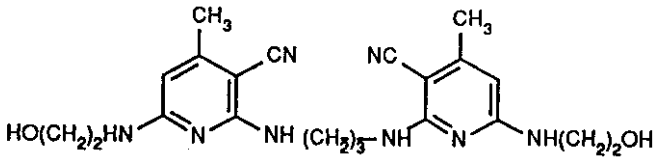
【化２４】



(109)



(110)



(111)

【０１２０】

で示される化合物の混合物約１５０部を得た。式（１０９）の化合物の含量は約６０％であり、式（１１０）の化合物のそれは約３５％であり、そして式（１１１）の化合物のそれは約５％であった。

【０１２１】

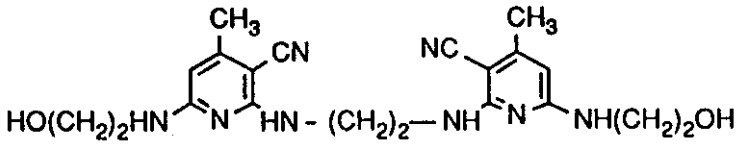
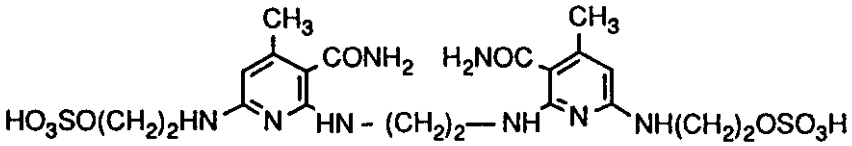
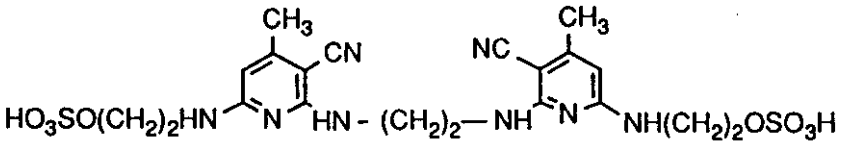
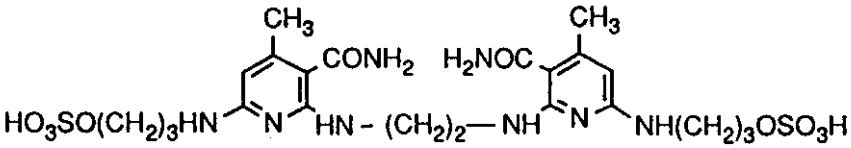
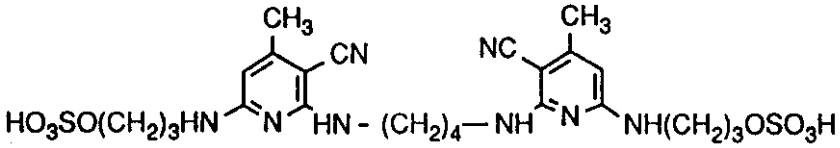
実施例３～１５：

主成分として第１表の第２欄に示されたピリジン化合物を含むピリジン化合物の相当する混合物は実施例１と類似の方法により得ることができた。混合物はシアノ又はカルボニル基が３－又は５－位でピリジン環に結合している点でのみ異なる３種の成分を含んでいた。

【０１２２】

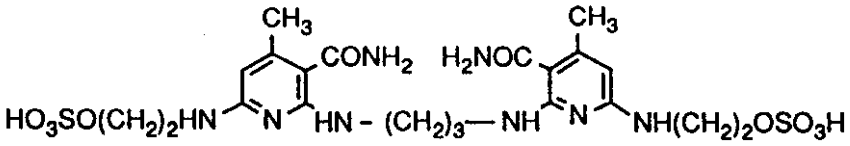
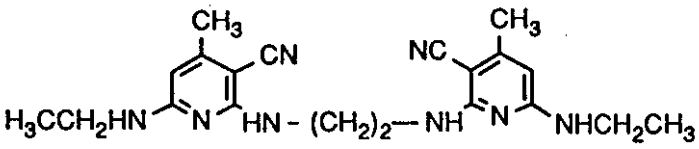
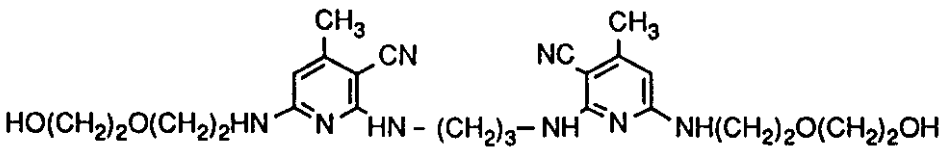
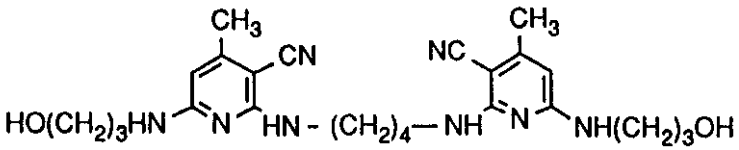
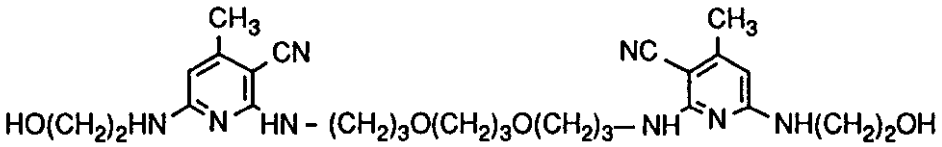
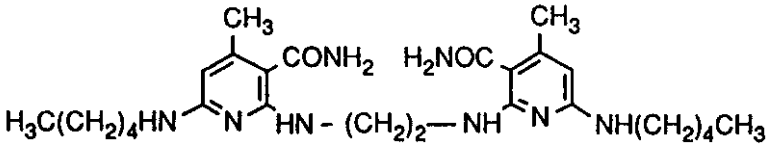
【表１】

第１表

| 実施例 | ピリミジン化合物 |
|---|---|
| 3 |  |
| 4 |  |
| 5 |  |
| 6 |  |
| 7 |  |

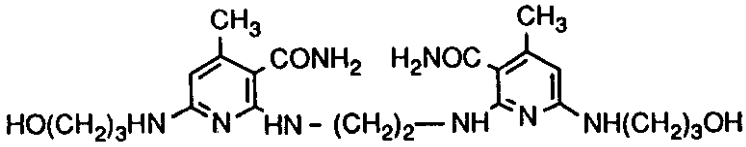
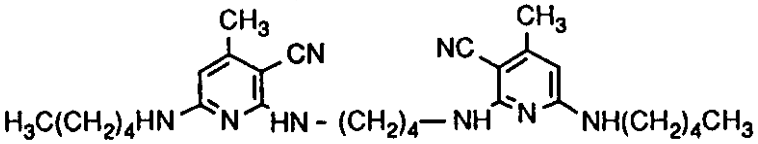
【０１２３】
【表２】

第１表（続き）

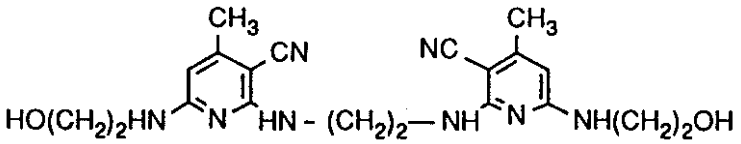
| 実施例 | ピリミジン化合物 |
|---|---|
| 8 |  |
| 9 |  |
| 10 |  |
| 11 |  |
| 12 |  |
| 13 |  |

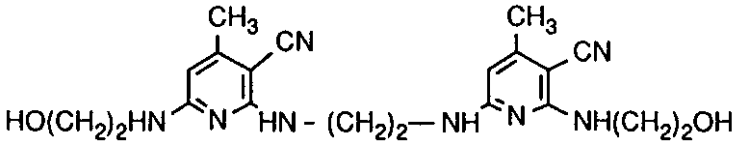
【０１２４】
【表３】

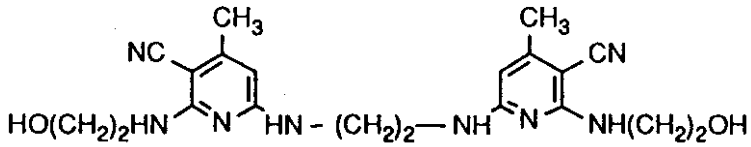
第１表（続き）

| 実施例 | ピリミジン化合物 |
|---|---|
| 14 |  |
| 15 |  |

【０１２５】
実施例１６：
氷－水２００部中のアニリン－２－β－スルファトエチルスルホニル－５－スルホン酸２４．４部の懸濁液を濃塩酸水溶液１５部で酸性とし、５Ｎ　亜硝酸ナトリウム溶液１３．６部でジアゾ化した。続いて、この混合物を温度約５℃で１時間撹拌し、過剰の亜硝酸をアミドスルホン酸により分解した。このようにして調製したジアゾニウム塩溶液を、ｐＨ４ないし５で、水１００部中の式（１１２）、（１１３）及び（１１４）：
【０１２６】
【化２５】


(112)


(113)

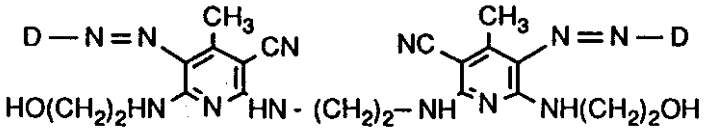

(114)

【０１２７】
で示される化合物の混合物８部の懸濁液に徐々に加えた。式（１１２）、（１１３）及び（１１４）の化合物の割合は約１２：７：１であった。炭酸ナトリウムを添加してｐＨ値を６ないし７に調節した。続いて、混合物をカップリングが完了するまで２時間撹拌した。次いで、得られた生成物を逆浸透に付し、凍結乾燥した。遊離酸の形態で、式（１１５

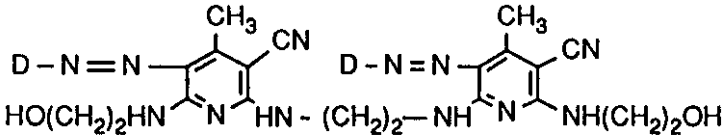
）、（１１６）及び（１１７）：

【０１２８】

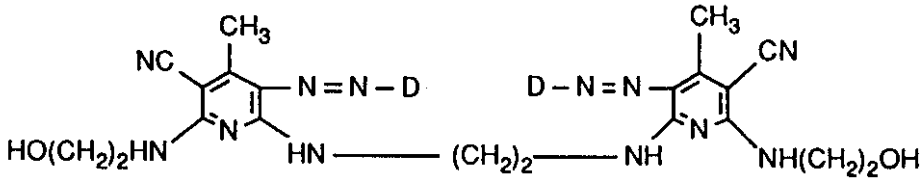
【化２６】



(115)



(116)



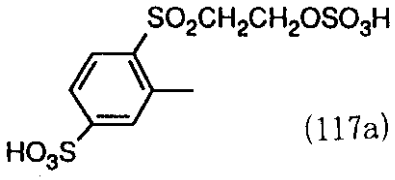
(117)

【０１２９】

で示される染料を含む混合物を得た。それぞれの場合での基：Ｄは式（１１７ａ）：

【０１３０】

【化２７】



(117a)

【０１３１】

で示される基であり、式（１１５）、（１１６）及び（１１７）の割合は約１２：７：１であった。式（１１５）、（１１６）及び（１１７）の染料の混合物は、木綿及び羊毛を鮮やかな橙色の色相に染色した。

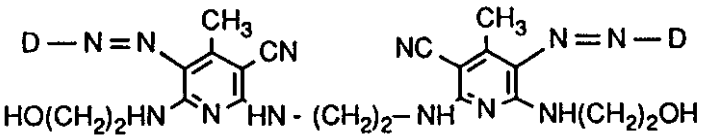
【０１３２】

実施例１７：

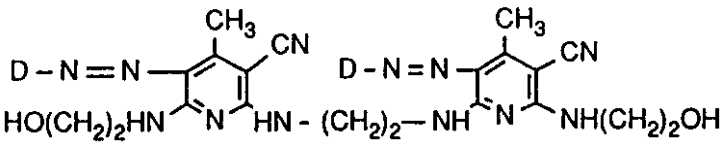
氷－水２００部中の２－ナフチルアミノ－１－スルホ－６－β－スルファトエチルスルホン２２部の懸濁液を濃塩酸水溶液１５部で酸性とし、５Ｎ　亜硝酸ナトリウム溶液１３．６部でジアゾ化した。続いて、この混合物を温度約５℃で１時間撹拌し、過剰の亜硝酸をアミドスルホン酸により分解した。このようにして調製したジアゾニウム塩溶液を、ｐＨ４ないし５で、水１００部中の式（１１２）、（１１３）及び（１１４）の化合物の混合物７．５部を含む懸濁液に徐々に加えた。式（１１２）、（１１３）及び（１１４）の化合物の割合は約１２：７：１であった。炭酸ナトリウムを添加してｐＨ値を６ないし７とした。続いて、混合物をカップリングが完了するまで２時間撹拌した。次いで、得られた生成物を逆浸透に付し、凍結乾燥した。遊離酸の形態で、式（１１８）、（１１９）及び（１２０）：

【０１３３】

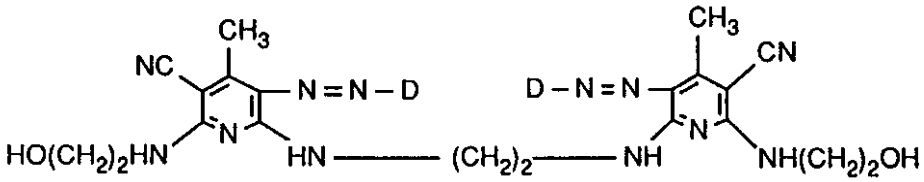
【化２８】



(118)

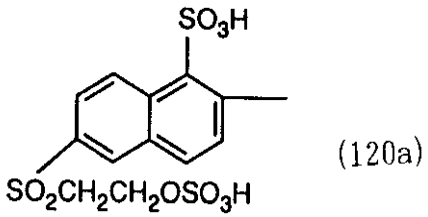


(119)



(120)

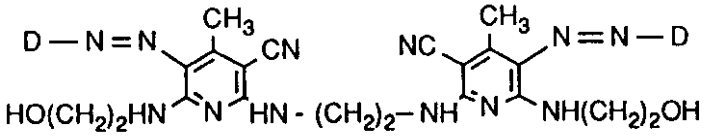
【０１３４】
で示される化合物の染料を含む混合物を得た。式（１１８）、（１１９）及び（１２０）の化合物において、基Ｄはそれぞれ式（１２０ａ）：
【０１３５】
【化２９】



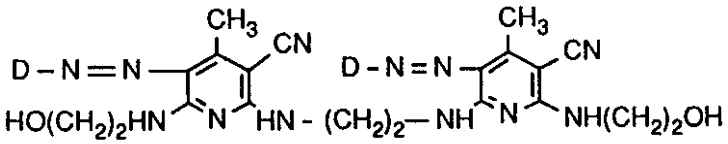
(120a)

【０１３６】
の基であり、式（１１８）、（１１９）及び（１２０）の化合物の割合は約１２：７：１であった。
【０１３７】
式（１１８）、（１１９）及び（１２０）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。
【０１３８】
実施例１８：
氷－水２００部中の５－（２′，３′－ジブロモプロピオンアミノ）アニリン－２－スルホン酸１８部の懸濁液を濃塩酸水溶液１８部で酸性とし、５Ｎ　亜硝酸ナトリウム溶液１３．６部でジアゾ化した。続いて、この混合物を温度５ないし１５℃で１時間撹拌し、過剰の亜硝酸をアミドスルホン酸により分解した。このようにして調製したジアゾニウム塩溶液を、ｐＨ４ないし５で、水１００部中に式（１１２）、（１１３）及び（１１４）の化合物の混合物７．４部を含む懸濁液に徐々に加えた。式（１１２）、（１１３）及び（１１４）の化合物の割合は約１２：７：１であった。炭酸ナトリウムを添加してｐＨ値を６ないし７に調節した。続いて、混合物をカップリングが完了するまで２時間撹拌した。次いで、得られた生成物を逆浸透に付し、凍結乾燥した。遊離酸の形態で示された、式（１２１）、（１２２）及び（１２３）：
【０１３９】

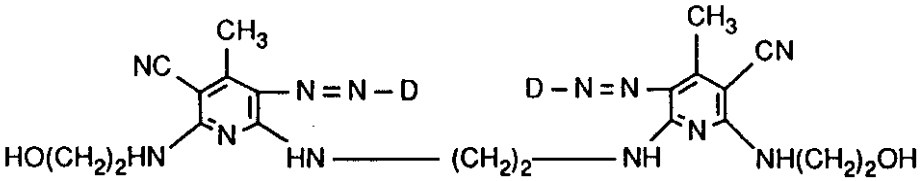
【化３０】



(121)



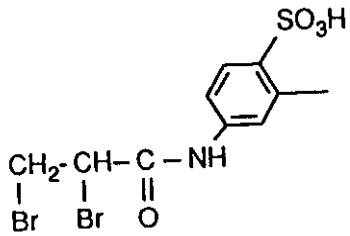
(122)



(123)

【０１４０】
の染料を含む混合物を得た。式（１２１）、（１２２）及び（１２３）の化合物において、基Ｄはそれぞれ式（１２３ａ）：

【０１４１】
【化３１】



(123a)

【０１４２】
の基であり、式（１２１）、（１２２）及び（１２３）の化合物の割合は約１２：７：１であった。

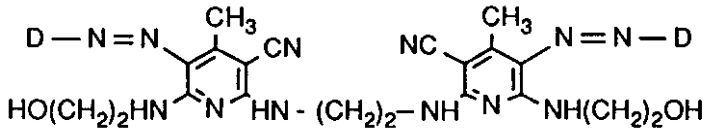
【０１４３】
式（１２１）、（１２２）及び（１２３）の染料混合物は、木綿及び羊毛を鮮やかな黄色の色相に染色した。

【０１４４】
実施例１９：
氷－水２００部中の４－（２′，３′－ジブロモプロピオンアミノ）アニリン－２－スルホン酸１８部の懸濁液を濃塩酸水溶液１５部で酸性とし、５Ｎ　亜硝酸ナトリウム溶液１３．６部でジアゾ化した。続いて、この混合物を温度５ないし１５℃で１時間撹拌し、過剰の亜硝酸をアミドスルホン酸により分解した。このようにして調製したジアゾニウム塩溶液を、ｐＨ４ないし５で、水１００部中に式（１１２）、（１１３）及び（１１４）の化合物の混合物７．４部を含む懸濁液に徐々に加えた。式（１１２）、（１１３）及び（１１４）の化合物の割合は約１２：７：１であった。炭酸ナトリウムを添加してｐＨ値を６ないし７に調節した。続いて、混合物をカップリングが完了するまで２時間撹拌した。次いで、得られた生成物を逆浸透に付し、凍結乾燥した。遊離酸の形態で示された、式（

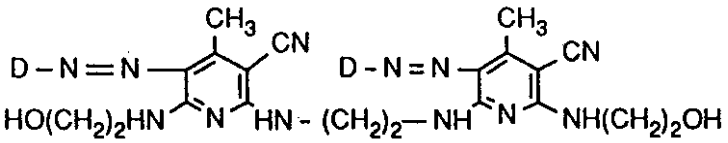
１２４）、（１２５）及び（１２６）：

【０１４５】

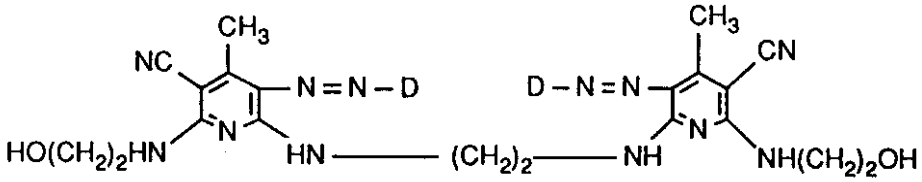
【化３２】



(124)



(125)



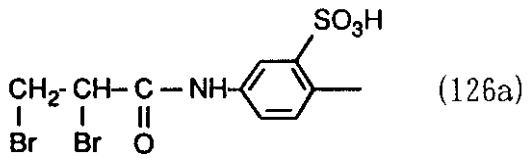
(126)

【０１４６】

の染料を含む混合物を得た。式（１２４）、（１２５）及び（１２６）の化合物において、基Ｄはそれぞれ式（１２６ａ）：

【０１４７】

【化３３】



(126a)

【０１４８】

の基であり、式（１２４）、（１２５）及び（１２６）の化合物の割合は約１２：７：１であった。

【０１４９】

式（１２１）、（１２２）及び（１２３）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。

【０１５０】

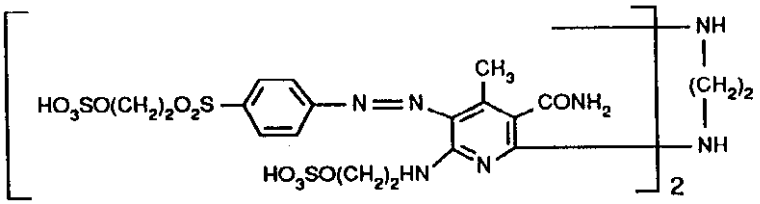
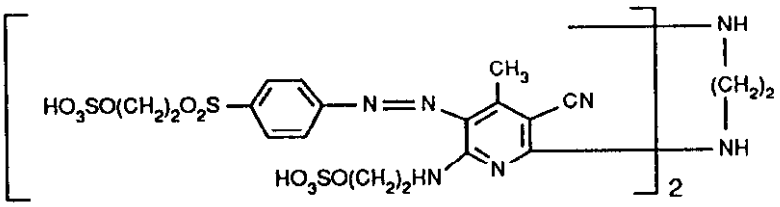
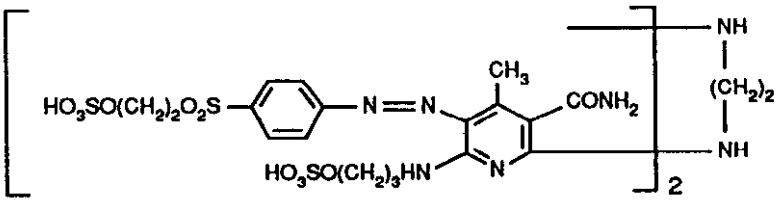
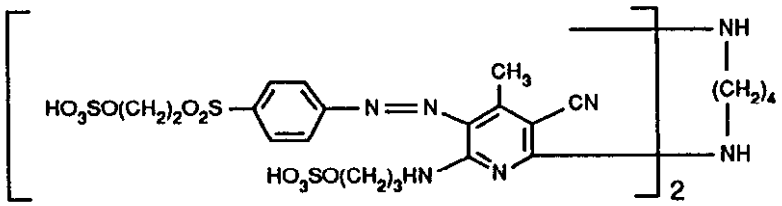
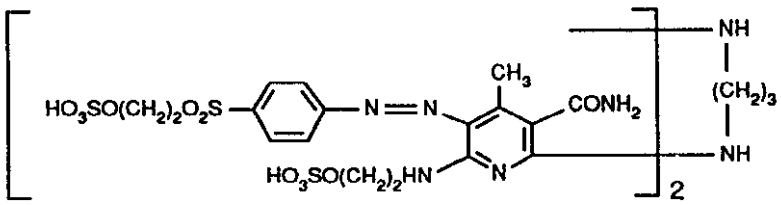
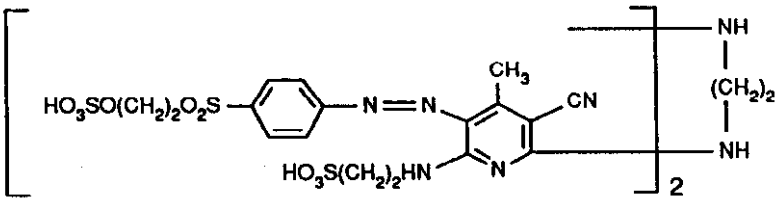
実施例２０～６５：

第２表の欄２に主成分として示した反応性染料を含む反応性染料の相当する混合物は、実施例１６ないし１９と類似の方法により得ることができた。混合物は、シアノ又はカルボニル基が３－又は５－位で特定のピリジン環に結合している点でのみ異なる３種の成分を含む。欄２に示された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。

【０１５１】

【表４】

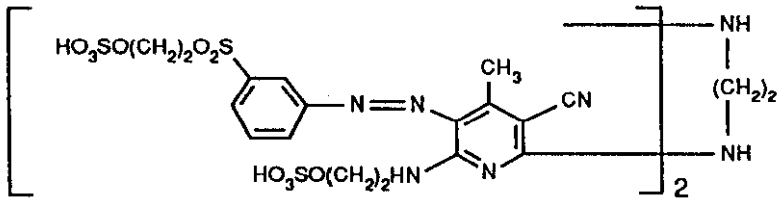
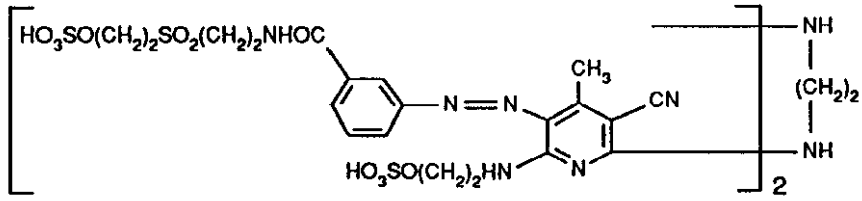
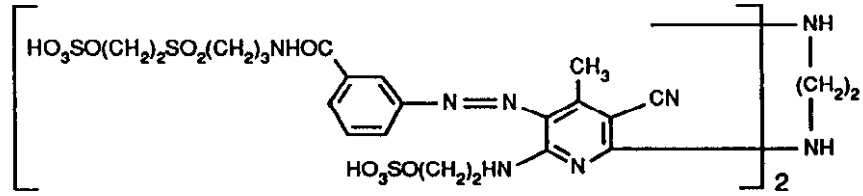
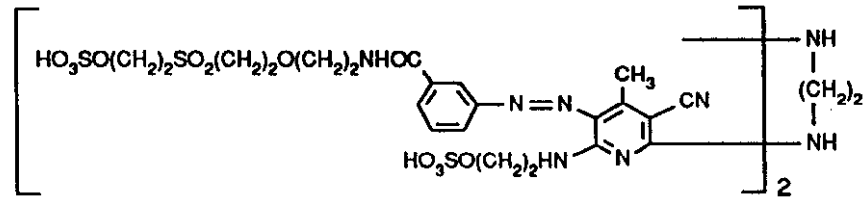
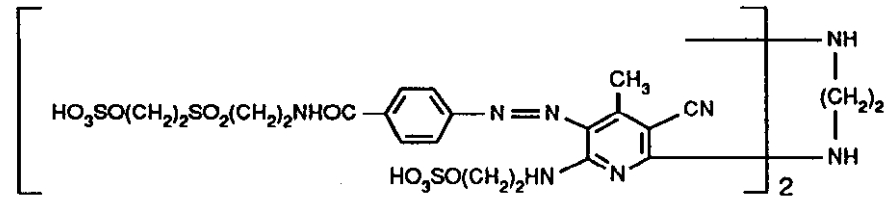
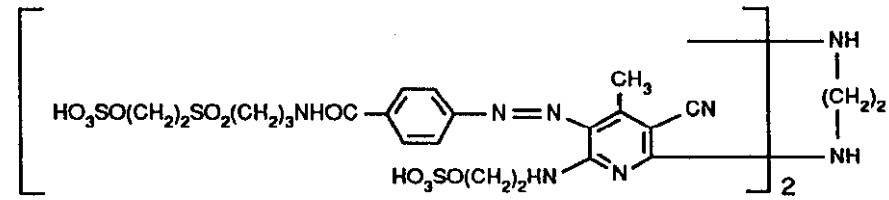
第２表

| 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 |

【０１５２】

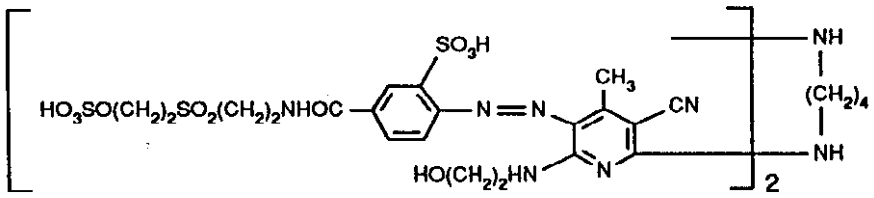
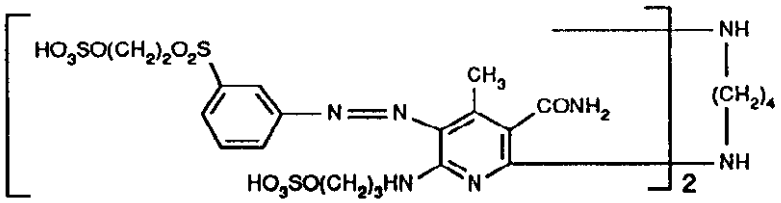
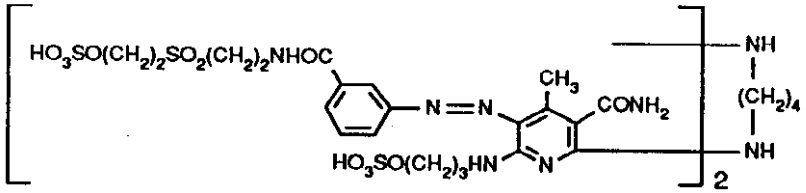
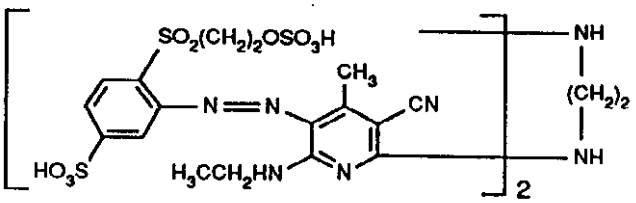
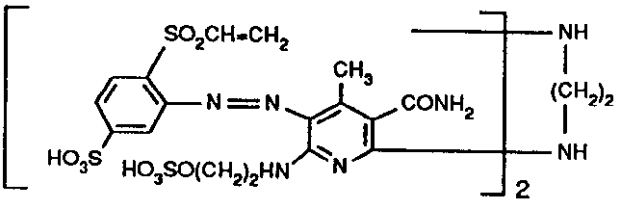
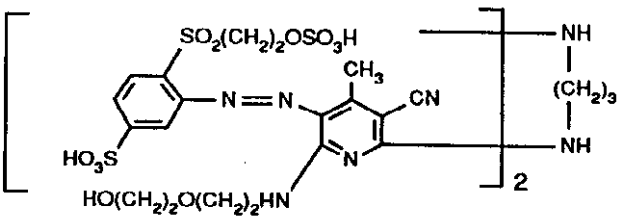
【表５】

第２表（続き）

| 実施例 | 反応性染料 | 色相 |
|---|---|---|
| 26 |  | 黄色 |
| 27 |  | 黄色 |
| 28 |  | 黄色 |
| 29 |  | 黄色 |
| 30 |  | 橙色 |
| 31 |  | 橙色 |

【０１５３】
【表６】

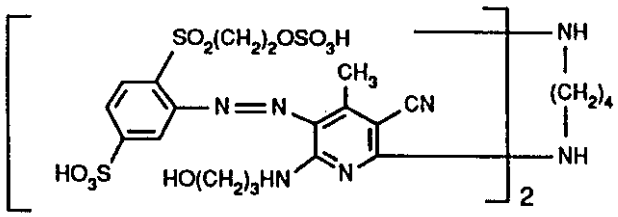
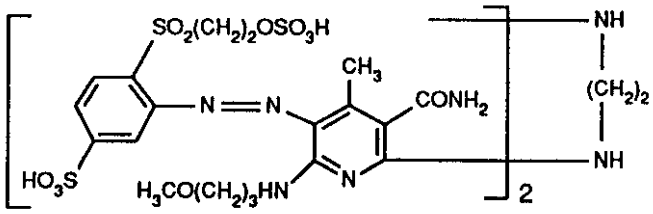
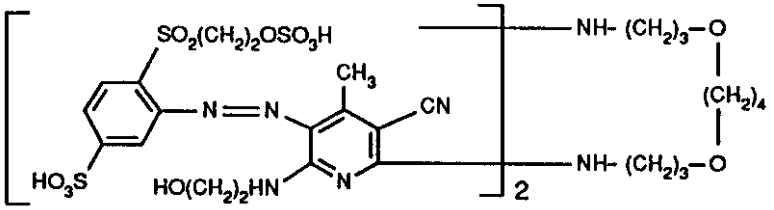
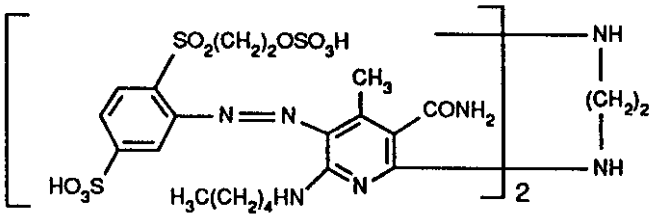
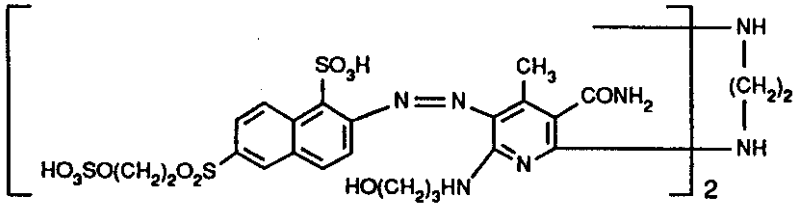
第２表（続き）

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

【０１５４】

【表７】

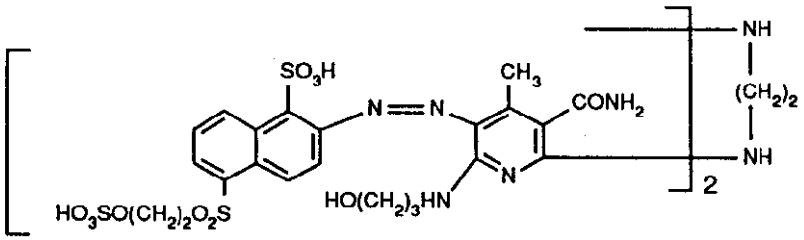
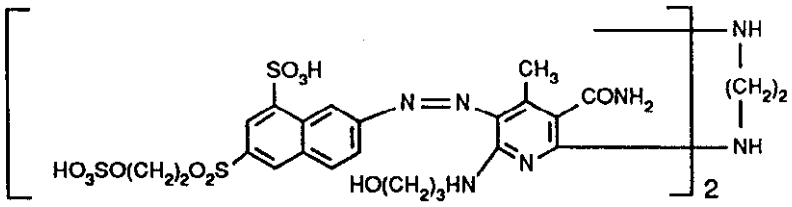
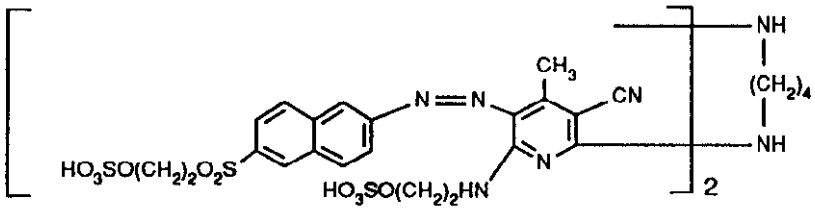
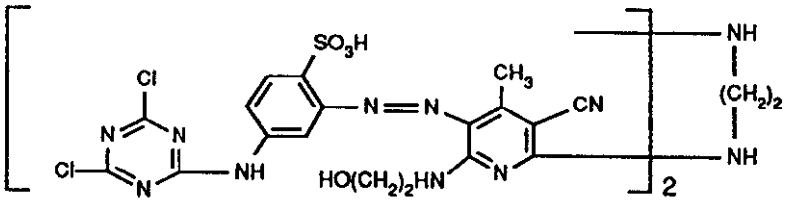
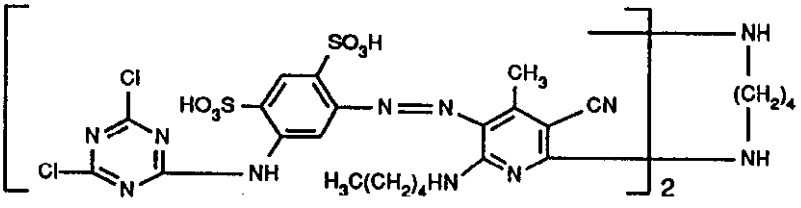
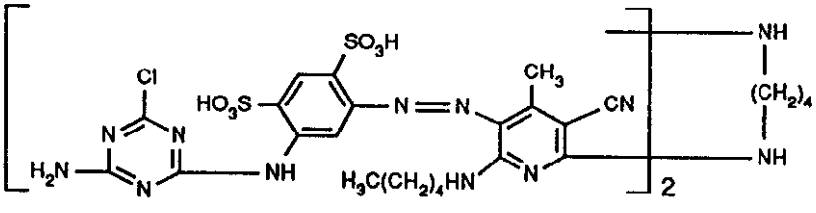
第２表（続き）

| 実施例 | 反応性染料 | 色相 |
|---|---|---|
| 38 |  | 橙色 |
| 39 |  | 橙色 |
| 40 |  | 橙色 |
| 41 |  | 橙色 |
| 42 |  | 橙色 |

【０１５５】

【表８】

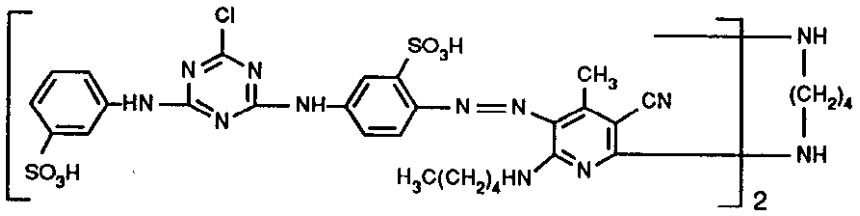
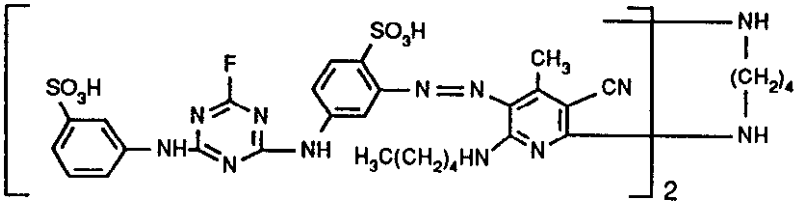
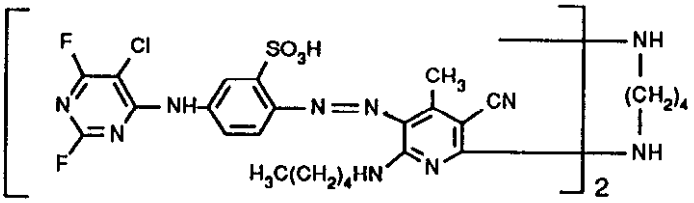
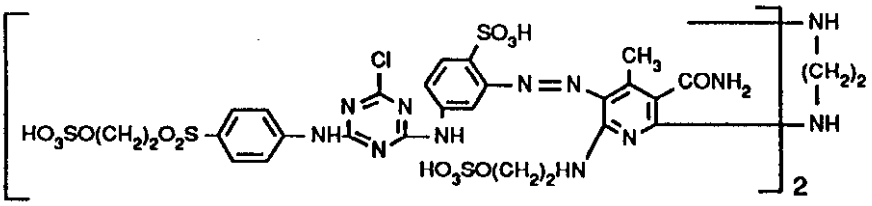
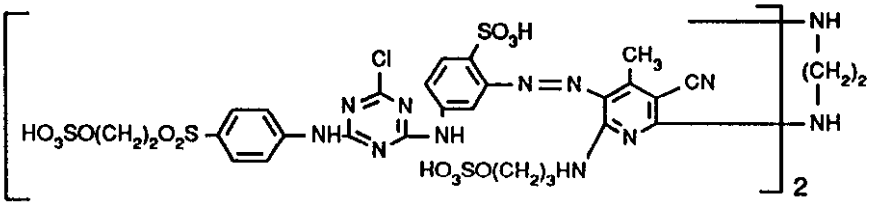
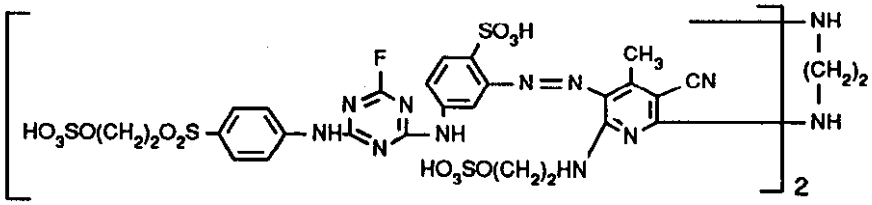
第２表（続き）

| 実施例 | 反応性染料 | 色相 |
|---|---|---|
| 43 |  | 橙色 |
| 44 |  | 橙色 |
| 45 |  | 橙色 |
| 46 |  | 黄色 |
| 47 |  | 黄色 |
| 48 |  | 黄色 |

【０１５６】

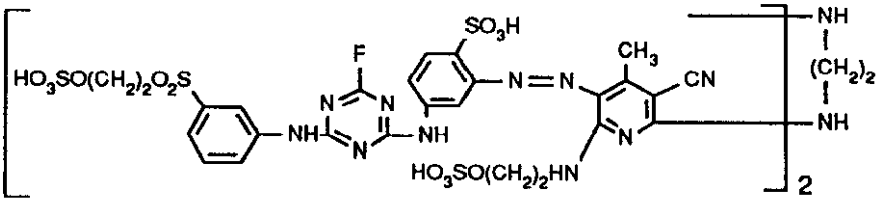
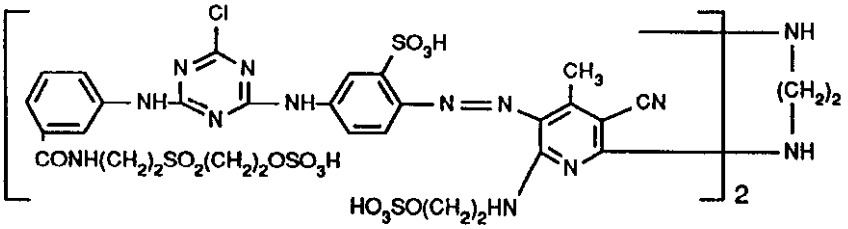
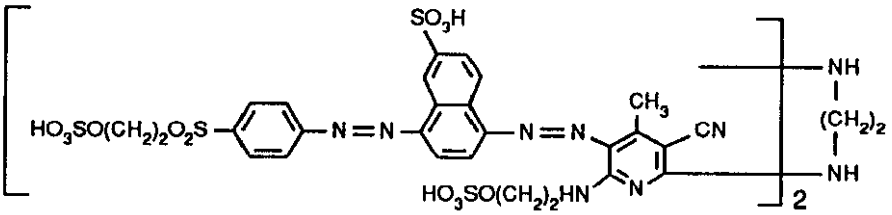
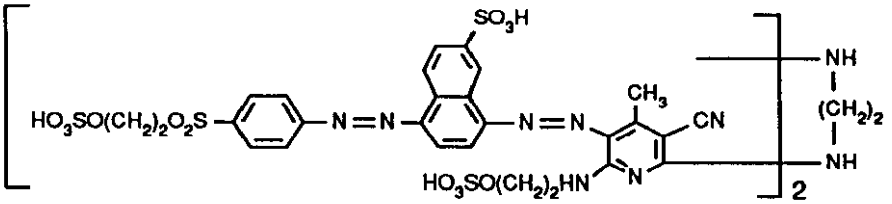
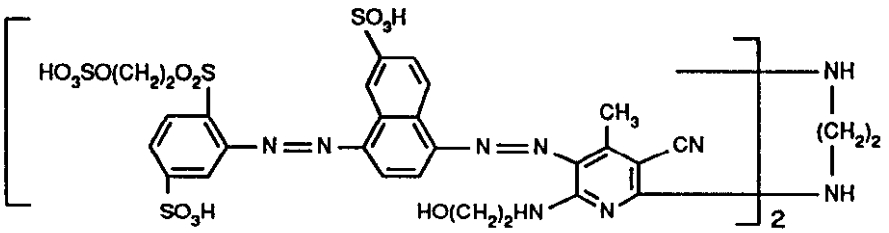
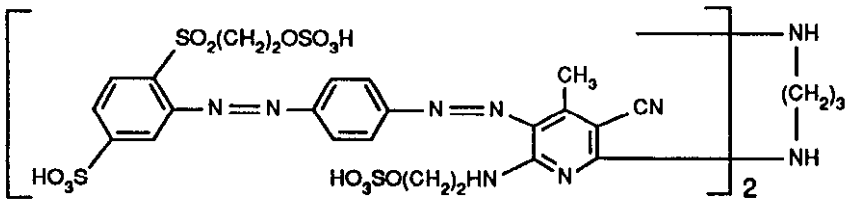
【表９】

第２表（続き）

| 実施例 | 反応性染料 | 色相 |
|---|---|---|
| 49 |  | 橙色 |
| 50 |  | 黄色 |
| 51 |  | 橙色 |
| 52 |  | 黄色 |
| 53 |  | 黄色 |
| 54 |  | 黄色 |

【０１５７】
【表１０】

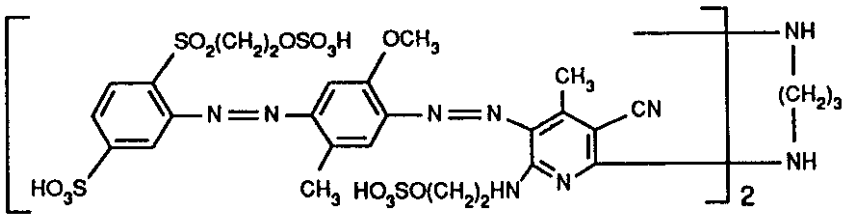
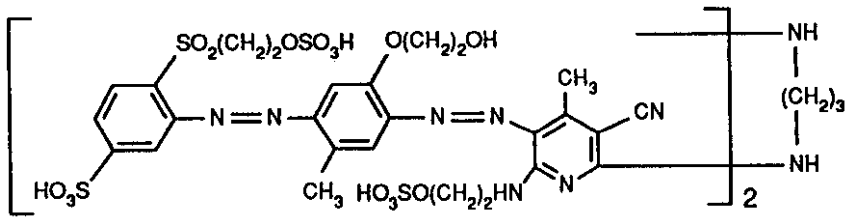
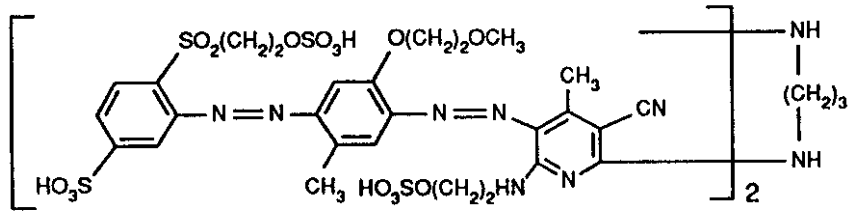
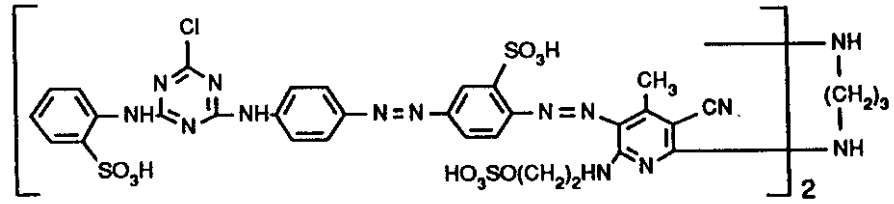
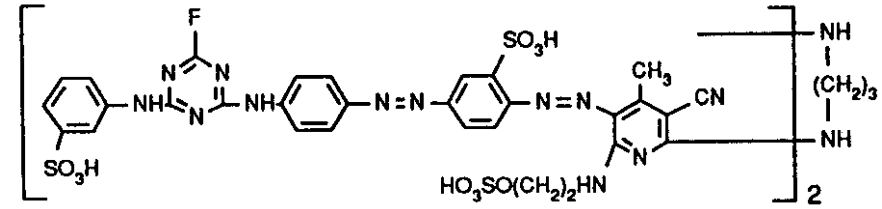
第２表（続き）

| 実施例 | 反　応　性　染　料 | 色相 |
|---|---|---|
| 55 |  | 黄色 |
| 56 |  | 橙色 |
| 57 |  | 赤色 |
| 58 |  | 赤色 |
| 59 |  | 赤色 |
| 60 |  | 深紅色 |

【０１５８】

【表１１】

第２表（続き）

| 実施例 | 反　応　性　染　料 | 色相 |
|---|---|---|
| 61 |  | 濃赤紫色 |
| 62 |  | 濃赤紫色 |
| 63 |  | 濃赤紫色 |
| 64 |  | 赤色 |
| 65 |  | 赤色 |

【０１５９】
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。
【０１６０】
【表１２】

第３表

| 実施例 | λmax | 実施例 | λmax |
|---|---|---|---|
| １６ | ４６２ | ３８ | ４５３ |
| １７ | ４５８ | ３９ | ４５５ |
| １８ | ４２６ | ４０ | ４５２ |
| １９ | ４３６ | ４１ | ４５４ |
| ２０ | ４４２ | ４２ | ４５８ |
| ２１ | ４４４ | ４３ | ４５２ |
| ２２ | ４４０ | ４４ | ４６２ |
| ２３ | ４４０ | ４５ | ４６８ |
| ２４ | ４４０ | ４６ | ４３０ |
| ２５ | ４４２ | ４７ | ４３０ |
| ２６ | ４３２ | ４８ | ４３０ |
| ２７ | ４４０ | ４９ | ４４０ |
| ２８ | ４４０ | ５０ | ４３０ |
| ２９ | ４４２ | ５１ | ４４４ |
| ３０ | ４４８ | ５２ | ４３０ |
| ３１ | ４４８ | ５３ | ４３０ |
| ３２ | ４４０ | ５４ | ４３０ |
| ３３ | ４３３ | ５５ | ４３０ |
| ３４ | ４４０ | ５６ | ４４２ |
| ３５ | ４５３ | ６４ | ５１０ |
| ３６ | ４５４ | ６５ | ５１０ |
| ３７ | ４５３ | | |

【０１６１】

染色例

実施例１６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、そして乾燥した。

【０１６２】

捺染例

実施例１６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

(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　クラウディア　カリシュ
スイス国　４１５３　ライナッハ　ビニンゲルシュトラーセ　６８

審査官　吉住　和之

(56)参考文献　特開昭５８－１０１１５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０２５３５９（ＪＰ，Ａ）
細田豊，新染料化学，技報堂，１９６７年　8月２５日，4版，p.290-291

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09B 67/22
C09B 41/00
C09B 67/26
D06P　3/24
D06P　3/66
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)