[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C07D498/02
C09B 62/503
D06P 1/38 D06P 3/66

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96105453.0

[45]授权公告日 2000 年 11 月 1 日

[11]授权公告号 CN 1058012C

[22]申请日 1996.4.24 [24]颁证日 2000.8.12
[21]申请号 96105453.0
[30]优先权
[32]1995.4.25 [33]CH [31]1175/1995
[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 H·赖克特 B·马勒
[56]参考文献

US3996221	1976.12. 7	C07D265/00
US456742	1986. 2. 4	C07D498/04
US4786721	1988.11.22	C09B62/04

审查员 田 欣

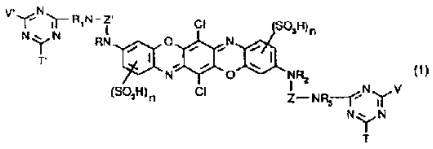
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 5 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 二吲嗪系列的活性染料及其制备和应用

[57]摘要

叙述了下式的化合物

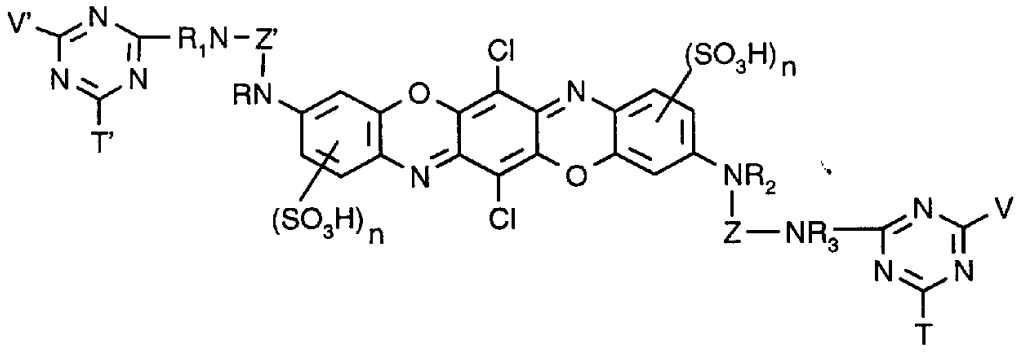


其中,权利要求书中对各种变体作了详细说明,它们适于作 为纤维活性染料用于各种纤维材料的染色。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 一种下式的化合物



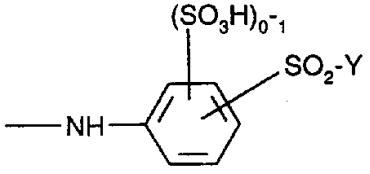
(1),

式中，R、R_1、R_2和R_3各自独立地为氢，甲基或乙基，

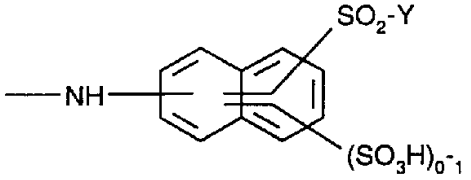
Z和Z'各自独立地为支链的C_3－C_6亚烷基，

T和T'各自独立地为氯或氟，

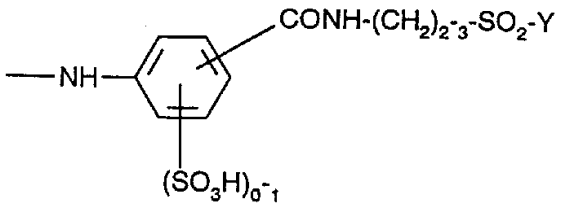
V和V'各自独立地为氨基、未取代的或羟基－、磺基－或硫酸根合－取代的N－单或N，N－二－C_1－C_2烷基氨基、环己基氨基、未取代的或甲基－、甲氧基－、羧基－或磺基－取代的苯氨基或萘氨基、或在烷基部分是未取代的或被羟基、磺基或硫酸根合基取代的N－C_1－C_2烷基－N－苯基氨基，或是吗啉代或下式反应基团



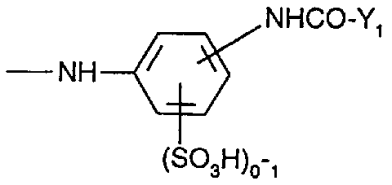
(3a),



(3b),



(3c) 或

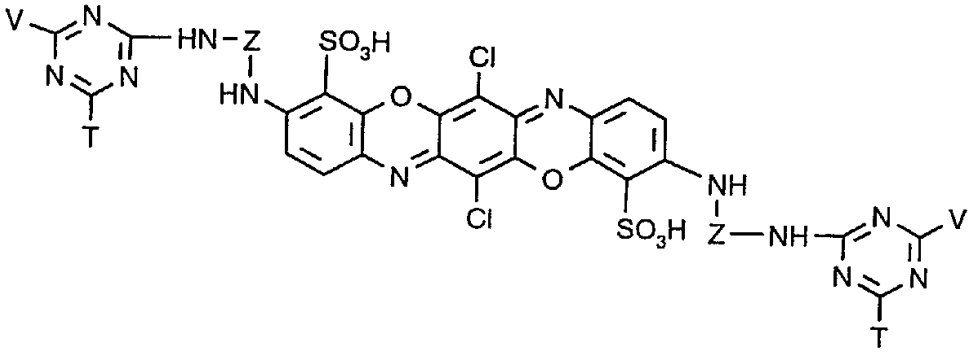


(3d)

其中 Y 是β－硫酸根合乙基或乙烯基和 Y_1 是基团 －CHBr－CH_2Br 或 －CBr＝CH_2，且 n 是 1。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中，V 和 V' 各自独立地为氨基、未取代的或磺基取代的 N－单－或 N，N－二－C_1－C_2烷基氨基、被选自甲基、甲氧基和磺基的 1－3 个相同基团取代的苯氨基或是含有 1－3 个磺基的 1－或 2－萘氨基。

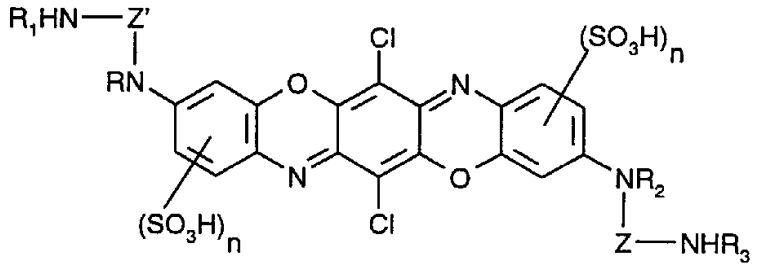
3. 根据权利要求 1 的下式的化合物



(1')，

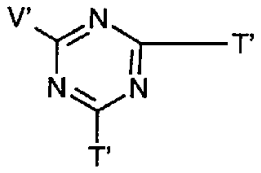
其中，Z 是支链的 C_3－C_6 亚烷基，T 是氯或氟，以及 V 是被选自磺基、甲基和甲氧基的 1－3 个相同或不同的取代基取代的苯氨基或是被 1 或 2 个磺基取代的 2－萘氨基。

4. 一种制备权利要求 1 的式（1）化合物的方法，其中包括使下式的化合物

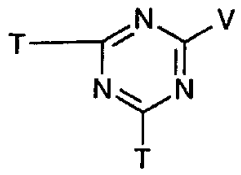


(4),

式中，R、R_1、R_2、R_3、Z、Z'和 n 各自的定义同权利要求 1，以所需顺序与 1 摩尔当量的下式的一种化合物进行缩合：



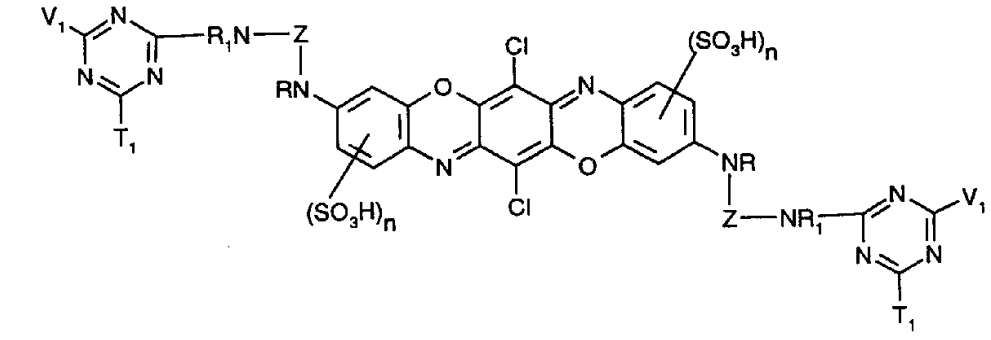
(5a) 和



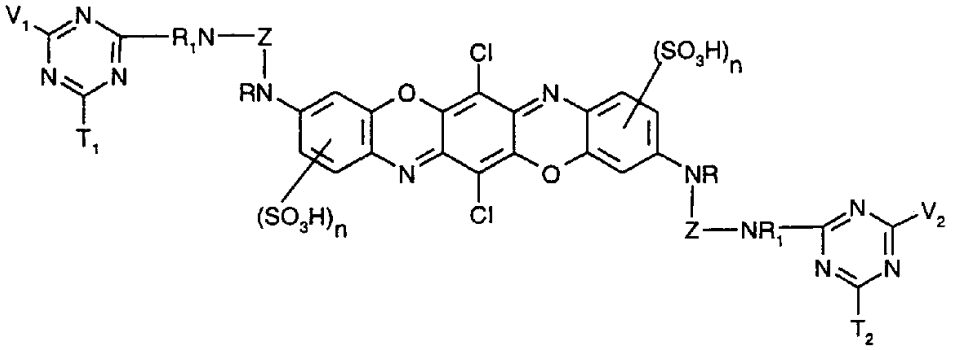
(5b)

式中，T 和 T'各自独立地为氟或氯，V 和 V'各自的定义同权利要求 1。

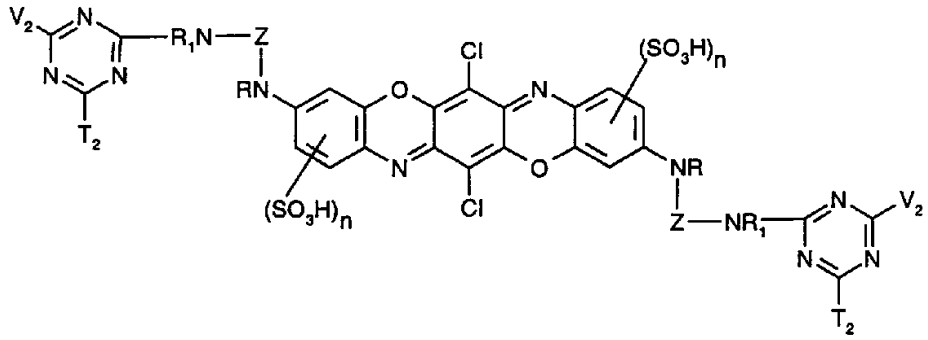
5. 一种染料混合物，该混合物包括下式的一种化合物



(1a),



(1b) 和



(1c),

式中，R、R_1、Z 和 n 各自的定义同权利要求 1，V_1 和 V_2 各自独立地具有权利要求 1 中给出的 V 的含义之一，T_1 和 T_2 各自独立地具有权利要求 1 中给出的 T 的含义之一，V_1 和 V_2 和/或 T_1 和 T_2 彼此不同。

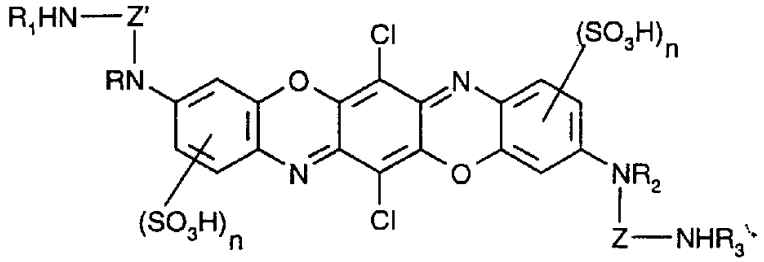
6. 根据权利要求 5 的染料混合物，该混合物包括 5－60％（重量）式（1a）的化合物、20－75％（重量）式（1b）的化合物以

及 60－5％(重量)式(1c)的化合物，式(1a)、(1b)和(1c)化合物的总和为 100％（重量），其中 T_1 和 T_2 是相同的，且 V_1 和 V_2 彼此不同且各自是 2－、3－或 4－磺基苯基氨基、2，4－或 2，5－二磺基苯基氨基或 4－乙烯基磺酰苯基氨基或 4－β－硫酸根合乙磺酰苯基氨基纤维活性基团。

7. 式（1）的化合物或权利要求 5 的染料混合物作为活性染料用于含羟基或含氮纤维材料的染色或印花的用途。

8. 根据权利要求 7 的用途，其中含纤维素的纤维材料、特别是含棉纤维材料被染色。

9. 一种下式的化合物



(4),

式中，R、R_1、R_2 和 R_3 各自独立地是氢、甲基或乙基，Z 和 Z' 各自独立地是支链 C_3－C_6 亚烷基，且 n 是 1。

说　　明　　书

二噁嗪系列的活性染料及其制备和应用

本发明涉及二噁嗪系列的新型活性染料及其制备方法和应用。

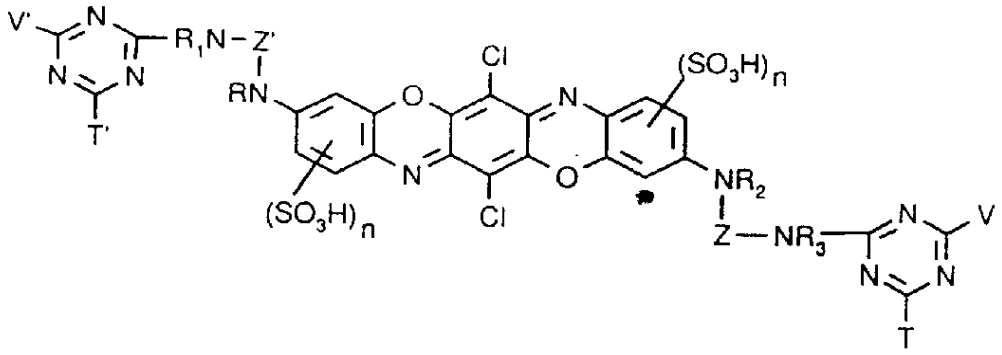
最近，在应用活性染料染色的实施中，对于染色的质量和染色方法的经济性提出了更高的要求。因此，仍然需要具有改进性能、特别是与其使用有关的新型活性染料。

当今染色所需的活性染料应能充分显示出真实性，同时具有能将染料的未固定部分洗去的良好性能。此外，它们应具有高得色量和高活性特别是应能产生表现出高度固着度的染色。目前已知的染料都不能满足上述所有的要求。

因此，本发明的目的是找到一种充分显示出上述质量的用于纤维材料的染色和印花的改进了的新型活性染料。特别是这种新型染料应具有高度固色率以及染料与纤维结合的高度稳定性的特点，此外，未固定在纤维上的部分应易于洗去。另外，该染料应具有良好的总牢度特性，例如耐光牢度和耐水牢度特性。

已发现，采用以下详细说明的新型活性染料一般都可以实现上述目的。

本发明提供了下式的化合物



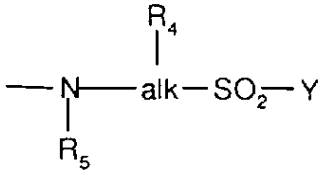
(1),

式中，R、R_1、R_2 和 R_3各自独立地为氢或取代的或未取代的 C_1—C_6 烷基，

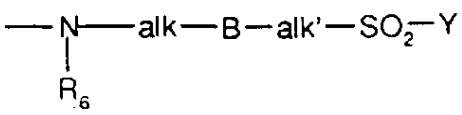
Z 和 Z' 各自独立地为支链的 C_2—C_{10}亚烷基，

T 和 T' 各自独立地为氟、氯、溴、3—羧基吡啶—1—基或 3—氨基甲酰吡啶—1—基，

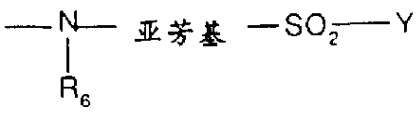
V 和 V' 各自独立地为氨基、未取代的或磺基—、硫酸根合—、羟基—、羧基—、或苯基—取代的 N—C_1—C_4 烷基氨基或 N,N—二—C_1—C_4 烷基氨基、环己基氨基、未取代的或 C_1—C_4 烷基—、C_1—C_4 烷氧基—、氨基—、C_2—C_4 烷酰基氨基—、羧基—、磺基—或卤素—取代的苯氨基或萘氨基、未取代的或烷基部分被磺基、硫酸根合、羟基、羧基、或苯基取代的和/或苯基部分被 C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、氨基、C_2—C_4 烷酰基氨基、羧基、磺基或卤素取代的 N—C_1—C_4 烷基—N—苯氨基或是吗啉代或下式的反应基团



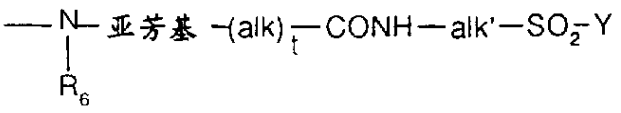
(2a)



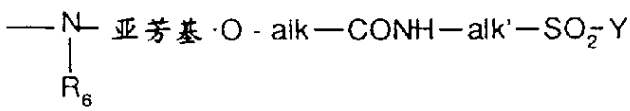
(2b)



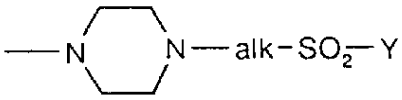
(2c)



(2d)

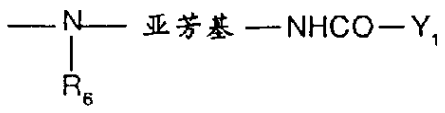


(2e)



(2f)

或



(2g)

R_4 是氢、羟基、磺基、硫酸根合、羧基、氰基、卤素、C_1—C_4 烷氧羰基、氨基甲酰基或—SO_2—Y 基团，

R_5 是氢、未取代的或羟基—、磺基—、硫酸根合—、羧基—或氰基—取代的 C_1—C_4 烷基或 $-\overset{\displaystyle R_4}{\overset{|}{alk}}-SO_2-Y$ 基团，式中，R_4 的定义同上，

R_6 是氢或 C_1—C_4 烷基，

alk 和 *alk'* 各自独立地为 C_1—C_6 亚烷基，

亚芳基是未取代的或磺基—、羧基—、羟基—、C_1—C_4 烷基—、C_1—C_4 烷氧基—或卤素—取代的亚苯基或亚萘基，

Y 是乙烯基或—CH_2—CH_2—*U*，*U* 是离去基团，

Y_1 是—*CHX*—CH_2X 或—*CX*=CH_2 基团，

X 是氯或溴，

B 是—*O*—或—NR_6—基团，其中 R_6 的定义同上，和

n 和 *t* 各自独立地为 0 或 1。

术语磺基通常不仅包括游离酸—SO_3H 而且还包括任一种盐的形式，例如碱金属盐、碱土金属盐或铵盐或有机胺的盐例如钠盐、钾盐、锂盐或铵盐、三乙醇胺的盐或含两种或多种不同的这类阳离子的混盐、钠/锂混盐、钠/铵混盐或钠/锂/铵混盐。式(1)的化合物含至少一个、优选至少两个磺基。

通常，C_1—C_4 烷基是甲基、乙基、正或异丙基或正、异、仲或叔丁基。通常，C_1—C_4 烷氧基是甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基或正、异、仲或叔丁氧基。卤素的实例是氟、氯或溴。C_1—C_4 烷氧羰基的实例是甲氧羰基和乙氧羰基。C_1—C_4 烷硫基的实例是甲硫基和乙硫基。C_2—C_4烷酰基氨基的实例是乙酰基氨基和丙酰基氨基。

作为取代或未取代的 C_1—C_6 烷基的 *R*、R_1、R_2 或 R_3 的实例包括未取代的或例如羟基—、磺基—、硫酸根合—、羧基—、氰基—、卤素—、C_1—C_4 烷氧羰基—或氨基甲酰基—取代的甲基、乙基、正或异丙基正、仲、叔或异丁基或直链或支链的戊基或己基。

R、R_1、R_2 和 R_3 各自独立地优选的是氢或 C_1—C_4 烷基，特别优选的是氢、甲基或乙基，各自更特别优选的是氢。

支链的C_2—C_{10}亚烷基基团 *Z* 和 *Z'* 的实例是1,1—乙烯、1,2—丙烯、1,1—二甲基—1,2—乙烯、2—甲基—1,5—戊二烯亚戊基、1,2—二甲基—1,2—乙烯、2,2—二甲基—1,3—丙烯、1—乙基—1,3—丙烯或2—乙基—1,6—己烯。*Z* 和 *Z'* 各自独立地优选的是支链的C_3—C_6亚烷基且特别优选1,2—丙烯或2,2—二甲基—1,3—丙烯。*Z* 和 *Z'* 基团可以不同或优选相同。

T 和 *T'* 各自独立地优选的是氯或氟。*T* 和 *T'* 基团可以不同或优选相同。

适宜的非活性基团 *V* 和 *V'* 的实例是氨基、甲氨基、乙氨基、β—羟乙基氨基、*N*,*N*—二—β—羟乙基氨基、β—磺乙基氨基、环己基氨基、*o*—、*m*—或 *p*—甲基苯基氨基、*o*—、*m*—或 *p*—甲氧基苯基氨基、*o*—、*m*—或 *p*—磺基苯基氨基、2,4—或2,5—二磺基苯基氨基、2—或3—磺基—4—甲氧基苯基氨基、2—或3—磺基—4—甲基苯基氨基、4—甲基—2,5—二磺基苯基氨基、*o*—羧苯基氨基、1—或2—萘氨基、1—磺基—2—萘氨基、1,5—二磺基—2—萘氨基、6,8—二磺基—2—萘氨基、4,8—二磺基—2—萘氨基、4,6,8—三磺基—2—萘氨基、1,5,7—三磺基—2—萘氨基、3,6,8—三磺基—2—萘氨基、1,6—二磺基—2—萘氨基、*N*—乙基—*N*—苯氨基、*N*—甲基—*N*—苯氨基、*N*—β—磺乙基—*N*—苯氨基或 *N*—β—羟乙基—*N*—苯氨基。

作为非活性基团的 *V* 和 *V'* 各自独立地优选的是氨基、未取代的或羟基、磺基或硫酸根合取代的 *N*—单—或 *N*,*N*—二—C_1—C_2烷基氨基、环己基氨基、未取代的或甲基、甲氧基、羧基或磺基取代的苯氨基或萘氨基、未取代的或烷基部分被羟基、磺基或硫酸根合

取代的 $N-C_1-C_2$ 烷基－N－苯氨基或是吗啉代且特别优选氨基、未取代的或磺基取代的 N－单－或 N,N－二－C_1-C_2烷基氨基，或是被选自甲基、甲氧基和磺基的 1－3 个相同基团取代的苯氨基或是含有 1－3 个磺基的 1－或 2－萘氨基。作为非活性基团 V 和 V' 各自独立地特别优选的是被选自磺基、甲基和甲氧基的 1－3 个相同或不同的取代基取代的苯氨基，或被 1 或 2 个磺基取代的 2－萘氨基，在这些当中，特别是 2－、3－或 4－磺基苯基氨基、2,4－或 2,5－二磺基苯基氨基、2,5－二磺基－4－甲氧基苯基氨基、1－磺基－2－萘氨基或 1,5－二磺基－2－萘氨基。

作为式(2*a*)－(2*g*)的活性基团 V 和 V'，*alk* 和 *alk'* 各自独立地为例如亚甲基、1,2－乙烯、1,3－丙烯、1,4－丁烯、1,5－戊烯、1,6－己烯或其支化的异构体。*alk* 和 *alk'* 各自独立地优选 C_1-C_4 亚烷基且特别优选乙烯或丙烯基团。

优选的亚芳基是未取代的或磺基－、甲基－、甲氧基－或羧基－取代的 1,3－或 1,4－亚苯基基团且特别优选未取代的 1,3－或 1,4－亚苯基基团。

在 Y 中如基团 $-CH_2-CH_2-U$，离去基团 U 可以是例如－*Cl*、－*Br*、－*F*、－OSO_3H、－SSO_3H、－$OCO-CH_3$、－OPO_3H_2、－$OCO-C_6H_5$、－$OSO_2-C_1-C_4$ 烷基或－$OSO_2-N(C_1-C_4$ 烷基$)_2$。U 优选的是式－*Cl*、－OSO_3H、－SSO_3H、－$OCO-CH_3$、－$OCO-C_6H_5$ 或－OPO_3H_2 的基团，特别是－*Cl* 或－OSO_3H，且特别优选－OSO_3H。

Y 优选的是乙烯基、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－苯氧乙基或 β－ 磷乙基且特别优

选 β—硫酸根合乙基或乙烯基。

X 优选的是溴。

R_4 优选的是氢。

R_5 优选的是氢、C_1-C_4 烷基或式 $-\overset{R_4}{\underset{|}{alk}}-SO_2-Y$ 的基团，式中，R_4、*Y* 和 *alk* 各自具有上述和优选的含义。R_5 特别优选的是氢、甲基或乙基。

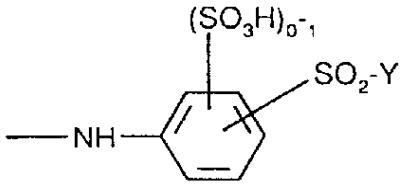
R_6 优选的是氢、甲基或乙基且特别优选氢。

可变的 *B* 优选—*NH*—或—*O*—且特别优选—*O*—。

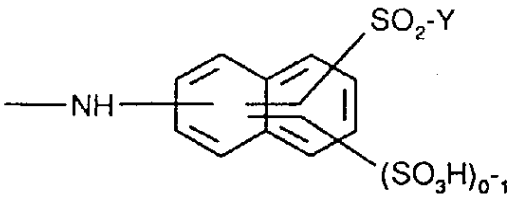
变数 *n* 优选 1，*t* 优选 0。

式(2*a*)—(2*g*)的活性基团优选的是其中 R_4、R_5 和 R_6 各自为氢的基团，*B* 是—*NH*—或—*O*—基团，*alk* 和 *alk'* 各自独立地为乙烯或丙烯，亚芳基是未取代的或甲基—、甲氧基—、羧基—或磺基—取代的亚苯基或未取代的或磺基—取代的亚萘基，*Y* 是乙烯基或 β—硫酸根合乙基，Y_1 是—*CHBr*—CH_2Br 或—*CBr*=CH_2，*t* 是 0。

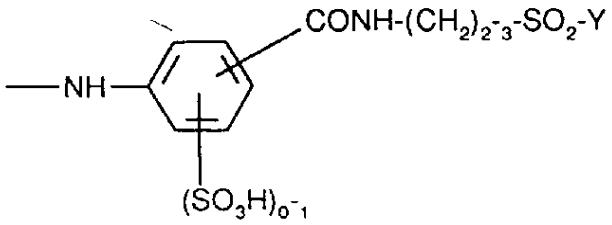
作为活性基团的 *V* 和 *V'* 各自独立地特别优选下式的基团



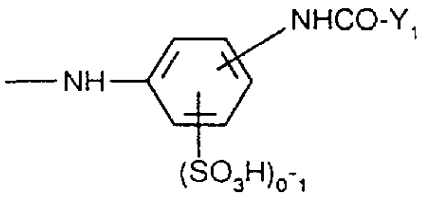
(3a),



(3b),



(3c) 或

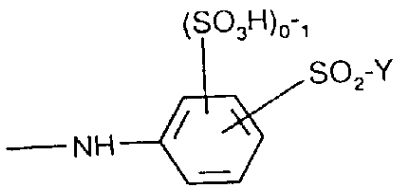


(3d)

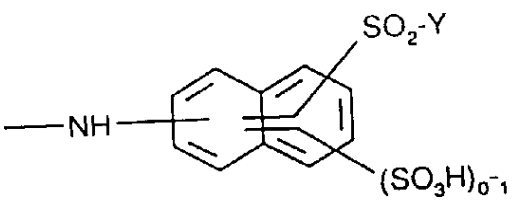
其中，Y 和 Y_1 各自具有上述和优选的含义。

V 和 V' 基团可以不同或优选相同。

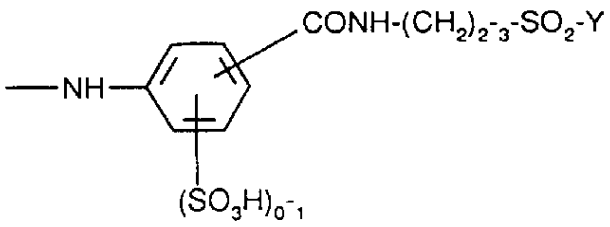
本发明优选的实施方案涉及上述式(1)的化合物，其中 R、R_1、R_2 和 R_3 各自独立地为氢、甲基或乙基，Z 和 Z' 各自独立地为支链的 C_3—C_6 亚烷基，T 和 T' 各自独立地为氟或氯，V 和 V' 各自独立地为氨基、未取代的或羟基—、磺基—或硫酸根合—取代的 N—单—或 N,N—二—C_1—C_2 烷基氨基、环己基氨基、未取代的或甲基—、甲氧基—、羧基—或磺基—取代的苯氨基或萘氨基、未取代的或烷基部分被羟基、磺基或硫酸根合取代的 N—C_1—C_2 烷基—N—苯氨基或是吗啉代或下式的活性基团



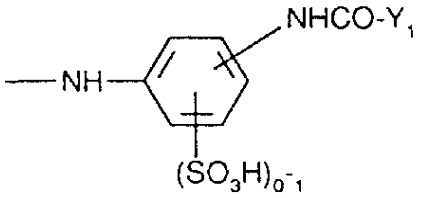
(3a),



(3b),



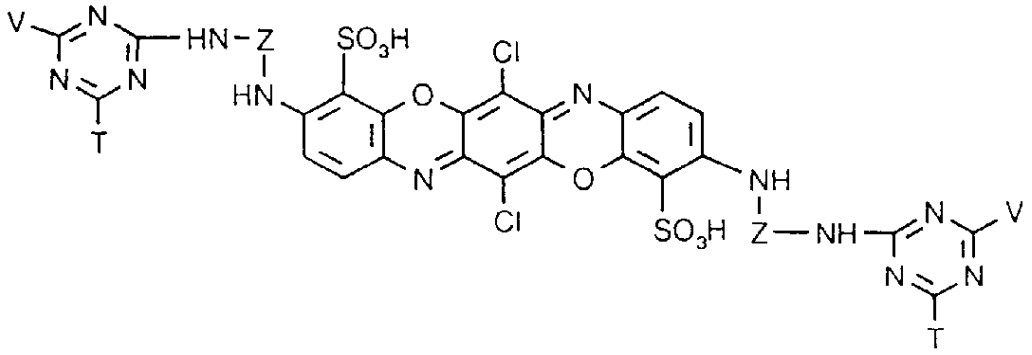
(3c) 或



(3d)

其中，Y 是 β—硫酸根合乙基或乙烯基且 Y_1 是 $-CHBr-CH_2Br$ 或 $-CBr=CH_2$，n 是 1。

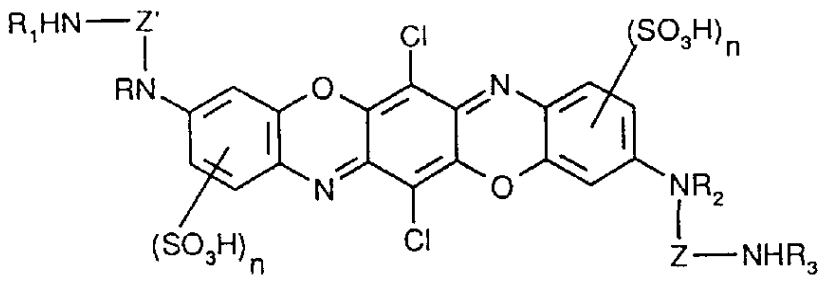
本发明特别优选的实施方案涉及下式的化合物



(1')，

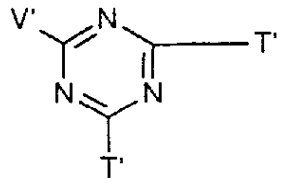
式中，Z 是支链的 C_3—C_6 亚烷基，T 是氟或氯，V 是被选自磺基、甲基和甲氧基的 1—3 个相同或不同的取代基取代的苯氨基，或被 1 或 2 个磺基取代的 2—萘氨基。

式(1)的化合物可以通过例如缩合下式的化合物制备

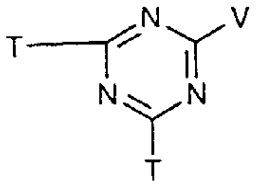


(4)，

式中，R、R_1、R_2、R_3、Z、Z' 和 n 各自的定义同上，且各具有约 1 摩尔当量的下式的一种化合物



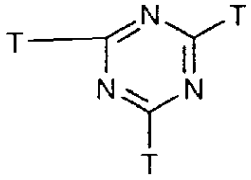
(5a) 和



(5b)

式中，T 和 T' 各自独立地为氟、氯或溴，V 和 V' 各自的定义同上，在缩合前或后，在适宜的场合下按任一种所希望的顺序分别地将 T 和 T' 两个基团之一转化成另一种 T 和/或 T' 基团。

一种变通方法例如在 T 与 T' 相同和 V 与 V' 相同的情况下，首先将式(4)的化合物与约 2 摩尔当量的下式化合物缩合



(5c)

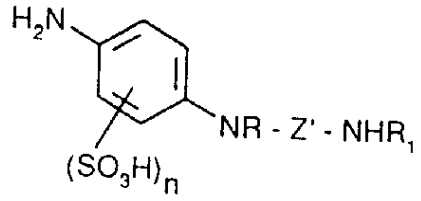
式中 T 是氟、氯或溴，然后，与约 2 摩尔当量的下式化合物缩合

$$V-H \qquad (6)$$

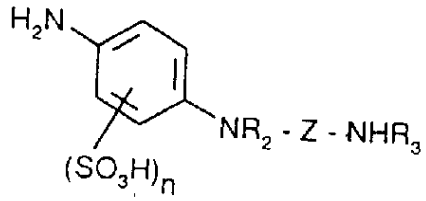
式中，V 的定义同上。

式(4)的化合物与式(5*a*)、(5*b*)或(5*c*) 的三嗪基化合物的缩合在水溶液或悬浮液中于低温例如 0—5℃、弱酸、中性或优选弱碱性 pH 例如 $pH=7.5-10$ 下进行是有利的，通过添加例如碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐的水溶液连续地中和缩合过程中释放的卤化氢。

式(4)的化合物是新型的且是本发明提供的。它们可以采用其已知的方法制得，例如将2,3,5,6—四氯—1,4— 苯醌与相应的芳族胺缩合。该方法可以是例如将约1摩尔当量的2,3,5,6—四氯—1,4—苯醌与约1摩尔当量的下式的一种胺缩合



(7a) 和

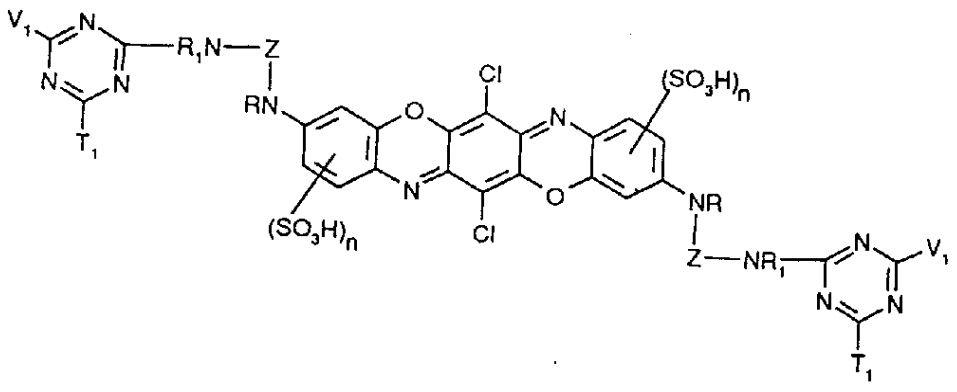


(7b),

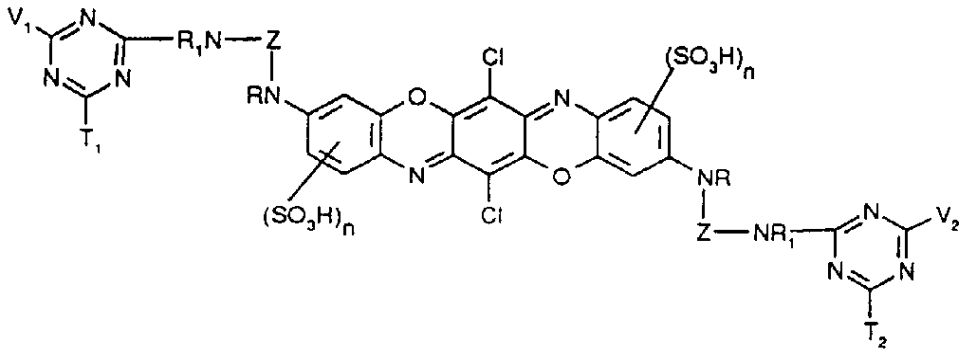
式中，R、R_1、R_2、R_3、Z、Z' 和 n 各自的定义同上，在氧化剂例如发烟硫酸存在下，所生成的二酰苯胺被环化成二噁嗪。

式(5*a*)和(5*b*)的化合物是已知的或可采用其已知的方法制得，例如将三卤基—*s*—三嗪与上述式(6)的化合物反应。式(5*c*)、(6)、(7*a*)和(7*b*)的化合物是已知的或可采用其已知的方法制备。

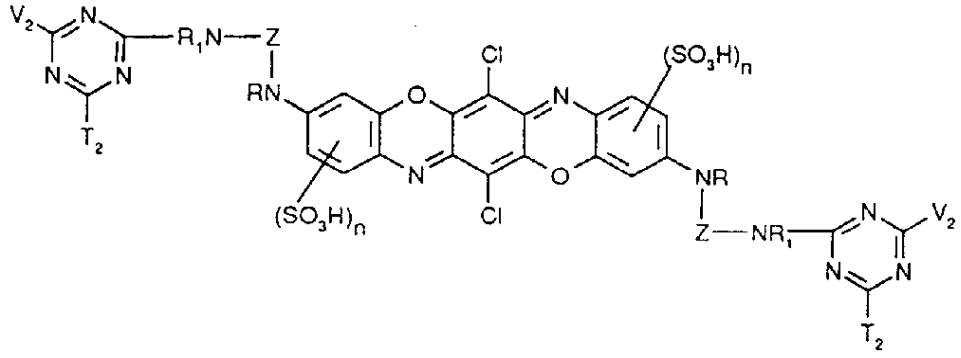
本发明还提供了不同的式(1)化合物的混合物。其中，优选包括下式中一种化合物的混合物



(1a),



(1b) 和



(1c),

式中，R、R_1、Z 和 n 各自的定义同上，V_1 和 V_2 各自独立地具有上述对 V 的含义之一，T_1 和 T_2 各自独立地具有上述对 T 的含义之一，V_1 和 V_2 和/或 T_1 和 T_2 彼此不同。

包括许多式(1)化合物的染料混合物可以通过例如直接将这些染料彼此混合而制得，否则，例如在每种式(1*a*)、(1*b*)和(1*c*)的一种化合物的混合物的情况下，在合成过程中将上述式(4)的化合物直接与式(5*a*)和(5*b*)两种不同的化合物的混合物反应制得。根据本发明，适宜的染料混合物包括例如5—60%(重量)上述式(1*a*)的化合物、20—75%(重量)上述式(1*b*)的化合物以及60—5%(重量)上述式(1*c*)的化合物，三种化合物的总和为100%(重量)。优选的染料混合物包括上述每种式(1*a*)、(1*b*)和(1*c*)的一种化合物，其中 Z 是支链的 C_3—C_6 亚烷基，n 是1，T_1 和 T_2 是相同的且各自是氟或

氯，V_1 和 V_2 彼此不同且各自是 2—、3—或 4—磺基苯基氨基、2,4—或 2,5—二磺基苯基氨基或 4—乙烯基磺酰苯基氨基或 4—β—硫酸根合乙磺酰苯基氨基纤维活性基团。

式(1) 的化合物适宜用作各种材料特别是含羟基或含氮纤维材料的染色或印花的活性染料。含氮纤维材料的实例是丝、羊毛、合成聚酰胺纤维材料、聚氨酯以及含这些材料的混纺织物。含羟基纤维材料的实例是天然纤维材料例如亚麻布、大麻、黄麻或特别是棉、纤维素、再生纤维素以及含这些材料的混纺织物。本发明的染料特别适用于棉和含棉混纺织物例如棉/聚酯或棉/聚酰胺混纺织物的染色或印花。

本发明的式(1) 化合物是纤维活性的。纤维活性的化合物可以理解为这些化合物可与纤维素的羟基、羊毛和丝的氨基、羧基、羟基或巯基或与氨基反应，且如果存在的话可与合成聚酰胺的羧基生成共价化学键。

本发明的染料可以按各种方式特别是以染料水溶液或印染浆的形式固定在纤维上。它们不仅适用于采用尽染法染色而且还适用于轧染法染色，它们可以在低染色温度下使用且在浸轧汽蒸染色法中仅需短时间的汽蒸。固着度高，且未固定部分易于洗去，吸净度与固着度之间的差别显著地小，即皂洗损失很小。式(1) 的活性染料也适用于印花，特别是棉织物，而且也同样适用于含氮纤维例如羊毛、丝或含丝和羊毛的混纺织物的印花。式(1) 化合物的液体配方和含有它们的印染浆以存放期长而独具特色。

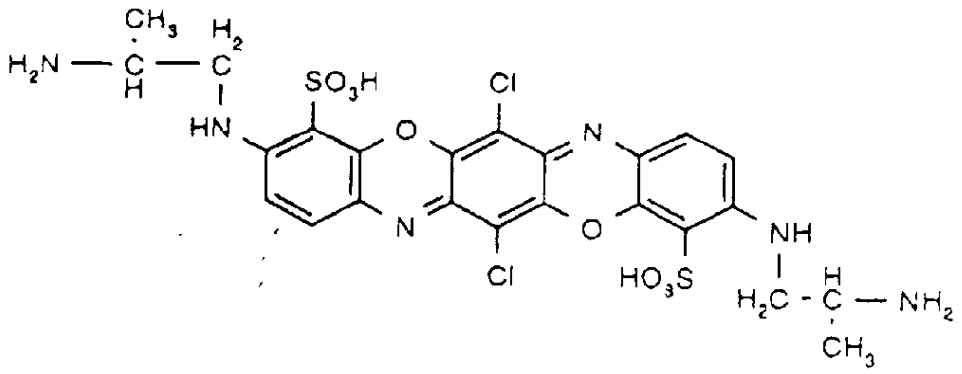
用本发明的式(1) 化合物在纤维素材料上得到的染色和印花不仅在酸性范围而且在碱性范围都具有高度的着色强度和高度的

纤维与染料结合的稳定性，此外，还表现出良好的耐光牢度和极好的湿牢度特性，例如洗涤、水、海水、交染和耐汗牢度，以及良好的褶裥牢度、热压牢度、耐摩擦牢度和耐氯漂牢度。

以下实施例用以说明本发明。除非另有说明，温度以摄氏度表示，份数和百分数以重量计。重量份数与体积份数的关系有如千克与升的关系。

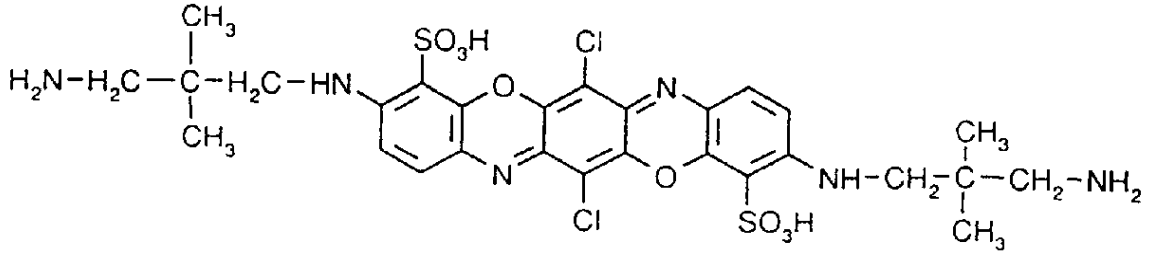
式(4)化合物的制备

实施例 1：将 27 份 2—氯—5—硝基苯磺酸与 166 份 1，2—二氨基丙烷在室温下一起搅拌 8 小时。然后将过量的 1,2—二氨基丙烷在减压下蒸馏除去，残渣聚集在水中，用盐酸中和，将固体物料滤出并在真空下干燥得到 28 份呈黄色粉末的 *N*—(2—氨丙基)— 氨基—4—硝基苯胺—2—磺酸。然后，将该粉末悬浮于 300 份水中，并用氢和 3 份 5% 的 *Pd/C* 在 40℃下将其还原，得到二氨基化合物。澄清过滤后，在 40—60℃、通过添加氢氧化钠溶液保持 *pH* 6.0 恒定值约 12 小时的条件下将 12.3 份 2,3,5,6—四氯—1,4— 苯醌分批添加到反应混合物中。然后，让该混合物冷却，将所生成的二酰苯胺滤出，用水洗涤并在真空下干燥。在 0—5 ℃下将磨细的二酰苯胺分批引入 620 份 5% 的发烟硫酸中，添加 51 份过硫酸钾，将该反应混合物搅拌约 3 小时。然后，将其倒在冰上，用氢氧化钠溶液将 *pH* 值调节到约 3。将蓝色沉淀滤出，用温水洗涤并在真空下高温干燥得到 49 份下式的化合物



(8)

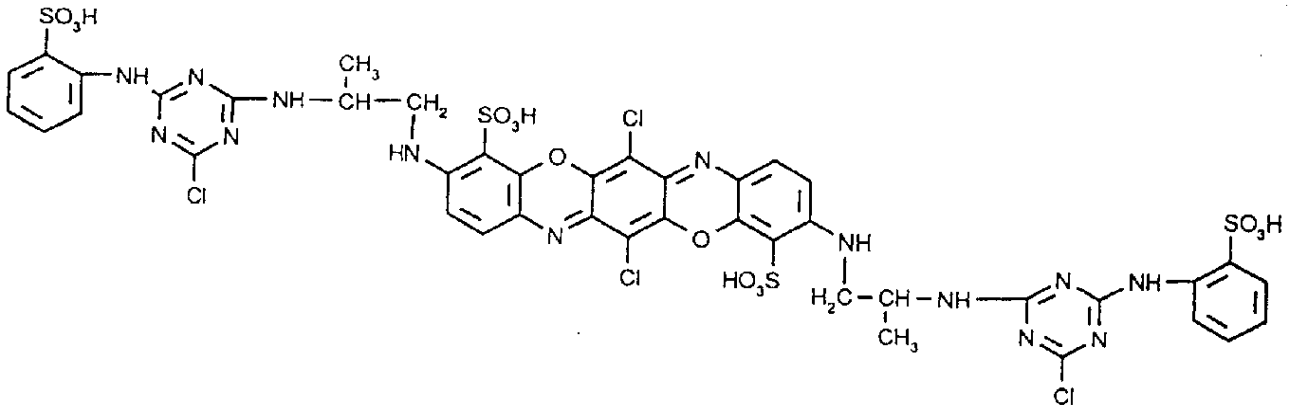
实施例 2：将 26 份 2—氯—5—硝基苯磺酸与 220 份 2，2—二甲基—1,3—二氨基丙烷在室温下一起搅拌 8 小时。然后将过量的 2,2—二甲基—1,3—二氨基丙烷在减压下蒸馏除去，残渣聚集在水中，用盐酸中和，将固体物料滤出并在真空下干燥得到 30 份呈黄色粉末的 ***N***—(3—氨基—2,2—二甲基丙基)—氨基—4—硝基苯胺—2—磺酸。然后，将该粉末悬浮于 300 份水中，并用氢和 3 份 5% 的 ***Pd/C*** 在 40℃下将其还原，得到二氨基化合物。澄清过滤后，在 40—60℃、通过添加氢氧化钠溶液保持 ***pH*** 6.0 恒定值约 12 小时的条件下将 12.3 份 2,3,5,6—四氯—1,4—苯醌分批添加到反应混合物中。然后，让该混合物冷却，将所生成的二酰苯胺滤出，用水洗涤并在真空下干燥。在 0—5℃下将磨细的二酰苯胺分批引入 350 份 5%的发烟硫酸中，添加 27 份过硫酸钾，将该反应混合物搅拌约 3 小时。然后，将其倒在冰上，用氢氧化钠溶液将 ***pH*** 值调节到约 3。将蓝色沉淀滤出，用温水洗涤并在真空下高温干燥得到 27 份下式的化合物



(9)

式(1)化合物的制备

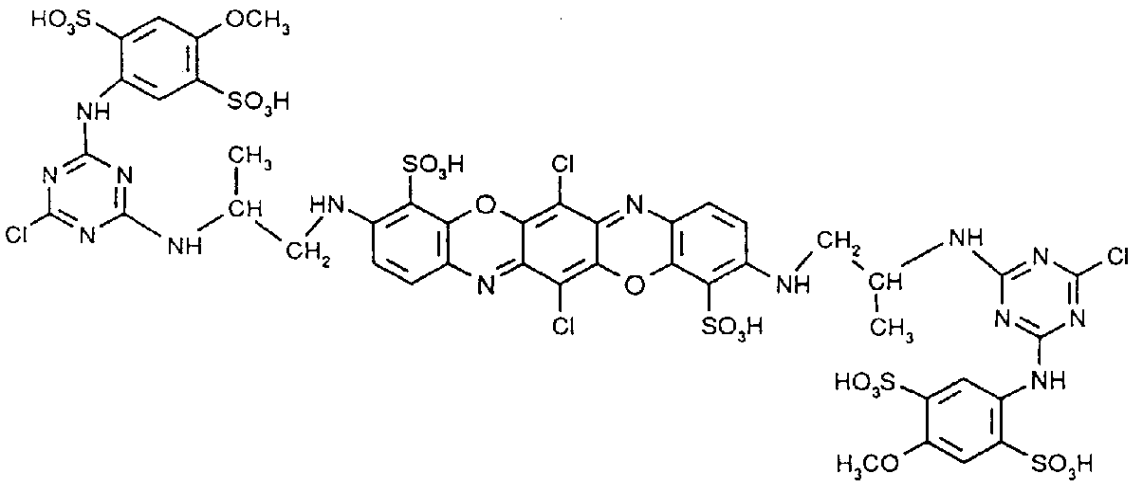
实施例 3：将 19 份氰尿酰氯与 50 份水一起充分搅拌，在 0℃下添加润湿剂和 5 份磷酸氢二钠。将溶于 170 份水中的 17 份 2—氨基苯磺酸的中性溶液滴加到悬浮液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 5.2 恒定值。反应完全后，将 33 份实施例 1 的式(8)的化合物和 3.3 份溶于 600 份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 9.5 恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物



该化合物为紫色粉末，可将纤维素染成亮蓝色调。

实施例 4：将 19 份氰尿酰氯与 50 份水一起充分搅拌，在 0℃下添

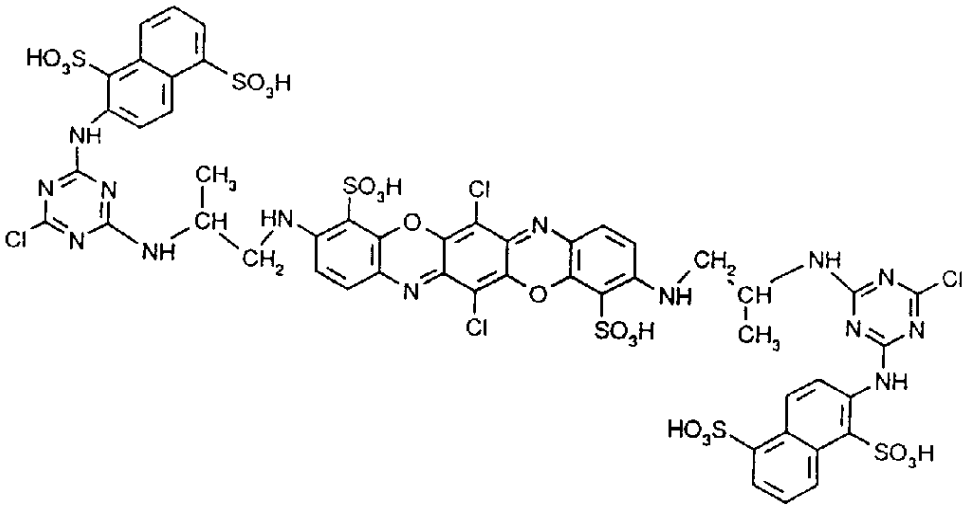
加润湿剂和 5 份磷酸氢二钠。将溶于 250 份水中的 28 份 2—氨基—5—甲氧基苯—1,4—二磺酸的中性溶液滴加到悬浮液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 5.5 恒定值。反应完全后，将 33 份实施例 1 的式(8)的化合物和 3.3 份溶于 600 份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 9.5 恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物



该化合物为紫色粉末，可将纤维素染成亮蓝色调。

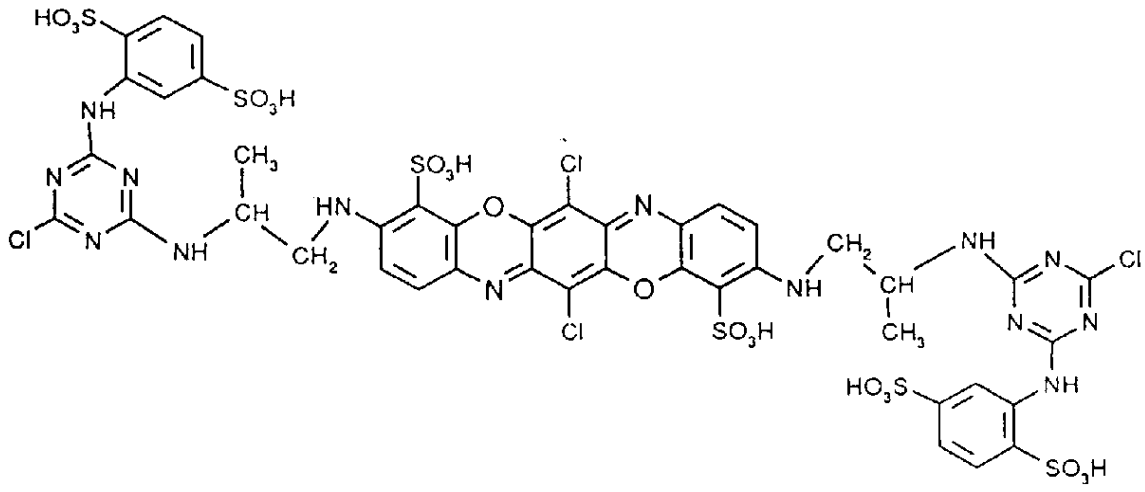
实施例 5：将 19 份氰尿酰氯与 50 份水一起充分搅拌，在 0℃下添加润湿剂和 5 份磷酸氢二钠。将溶于 300 份水中的 30 份 2—氨基萘—1,5—二磺酸的中性溶液滴加到悬浮液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 5.5 恒定值。反应完全后，将 33 份实施例 1 的式(8)的化合物和 3.3 份溶于 600 份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 9.5 恒定值。反应完全后，用盐酸

中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物



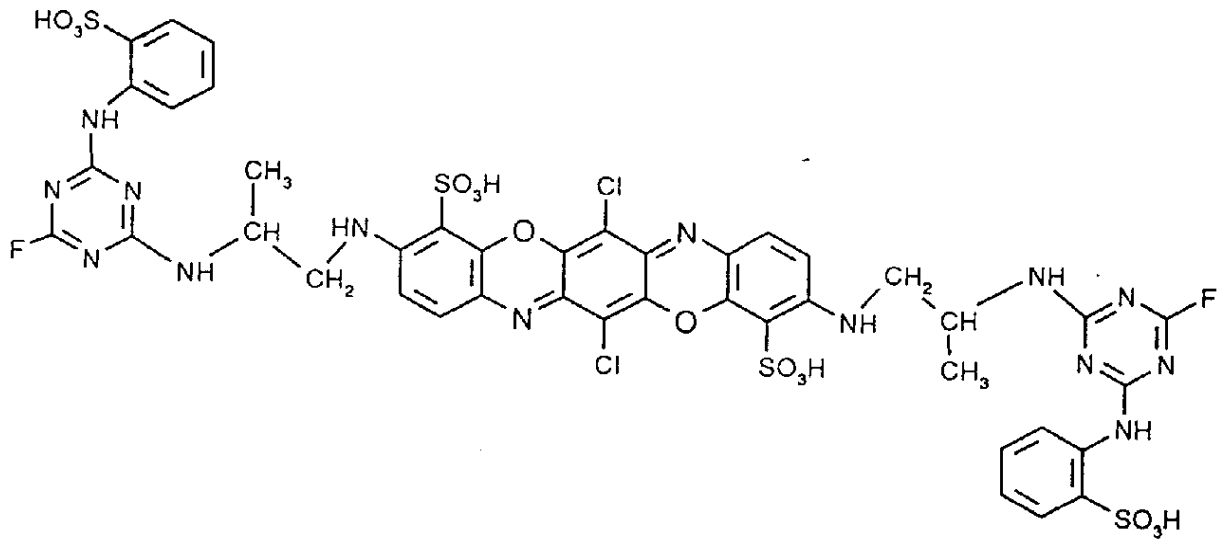
该化合物为紫色粉末，可将纤维素染成亮蓝色调。

实施例 6：将 19 份氰尿酰氯与 50 份水一起充分搅拌，在 0℃下添加润湿剂和 5 份磷酸氢二钠。将溶于 250 份水中的 25 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸的中性溶液滴加到悬浮液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 5.5 恒定值。反应完全后，将 33 份实施例 1 的式(8)的化合物和 3.3 份溶于 600 份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 9.5 恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物



该化合物为紫色粉末，可将纤维素染成亮蓝色调。

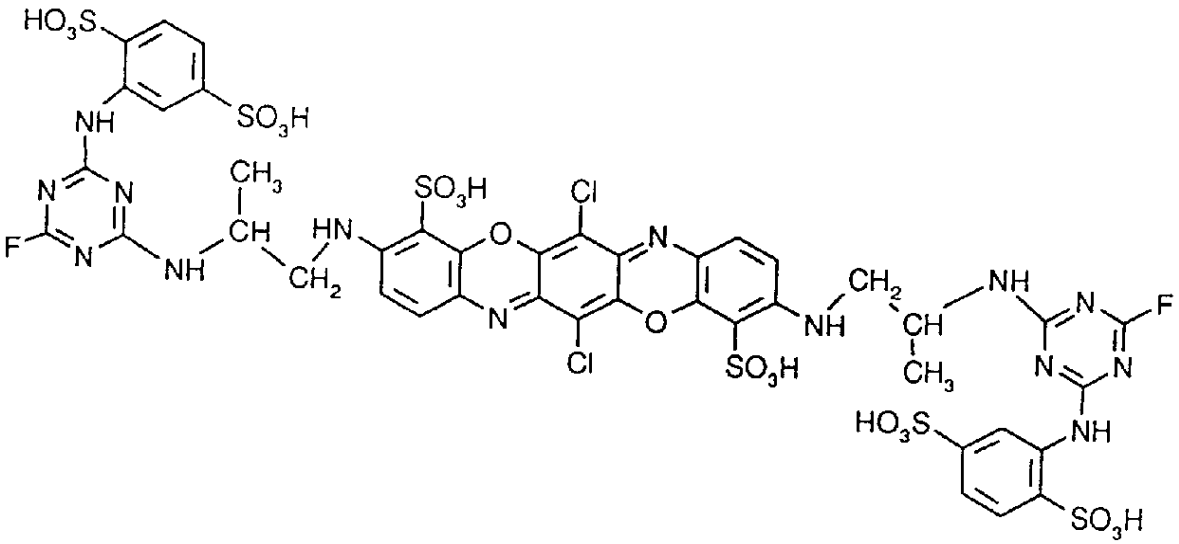
实施例 7：将 14 份氰尿酰氟在 0—2℃下滴加到 17 份 2—氨基苯磺酸和 5 份溶于 170 份水中的磷酸氢二钠的溶液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 5.2 恒定值。反应完全后，将 33 份实施例 1 的式(8)的化合物和 3.3 份溶于 600 份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 9.5 恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物



该化合物为紫色粉末，可将纤维素染成亮蓝色调。

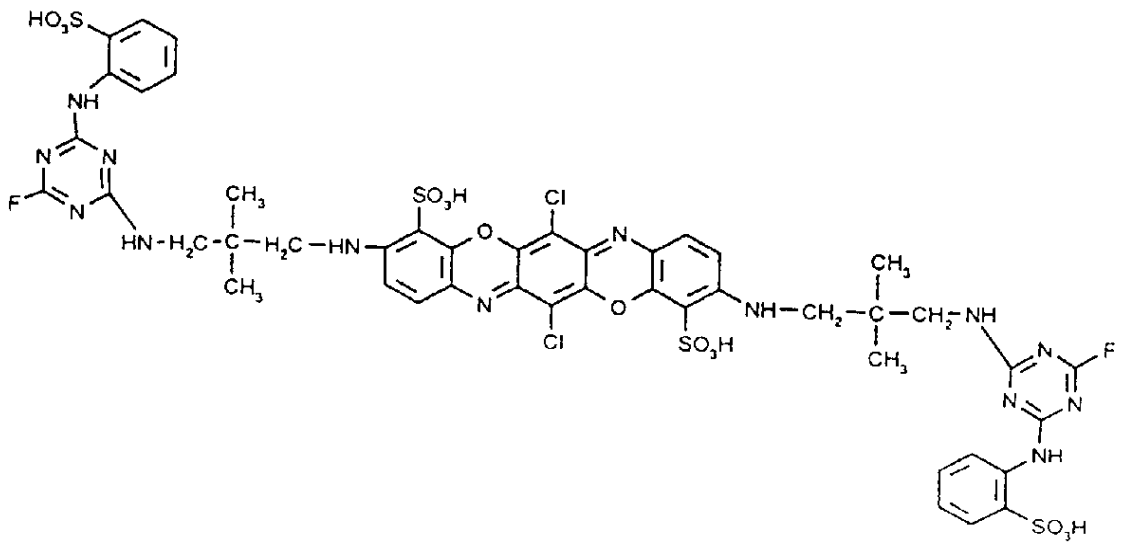
实施例 8：将 14 份氰尿酰氟在 0—2℃下滴加到 25 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸和 5 份溶于 250 份水中的磷酸氢二钠的溶液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 5.2 恒定值。反应完全后，将 33 份实施例 1 的式(8)的化合物和 3.3 份溶于 600 份水

中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 9.5 恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物



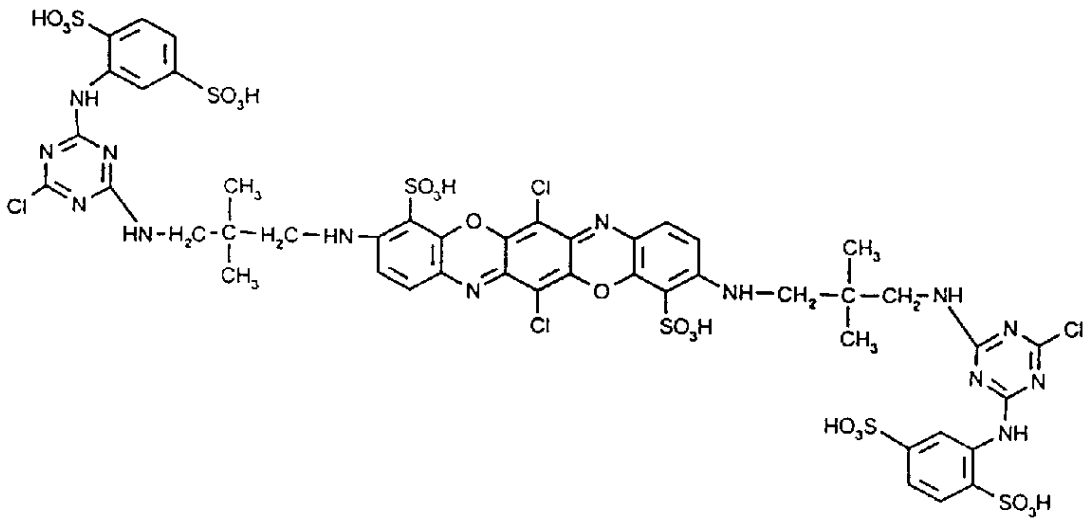
该化合物为紫色粉末，可将纤维素染成亮蓝色调。

实施例 9：将 14 份氰尿酰氟在 0—2℃下滴加到 17 份 2—氨基苯磺酸和 5 份溶于 170 份水中的磷酸氢二钠的溶液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 5.2 恒定值。反应完全后，将 36 份实施例 2 的式(9)的化合物和 3.3 份溶于 650 份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 9.5 恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物



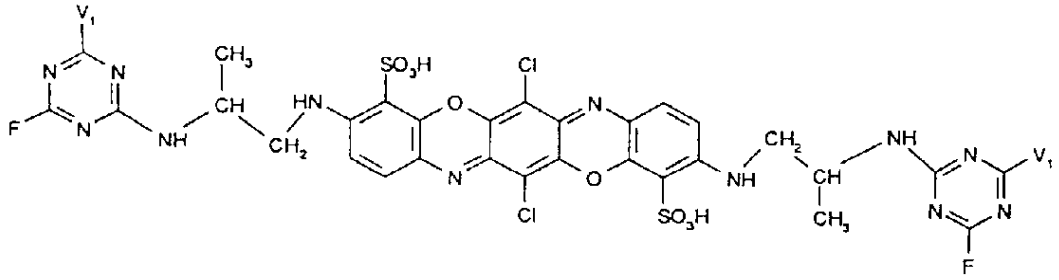
该化合物为紫色粉末，可将纤维素染成亮蓝色调。

实施例 10：将 19 份氰尿酰氯与 50 份水一起充分搅拌，在 0℃下添加润湿剂和 5 份磷酸氢二钠。将溶于 250 份水中的 28 份 2—氨基—5—甲氧基苯—1,4—二磺酸的中性溶液滴加到悬浮液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 5.5 恒定值。反应完全后，将 36 份实施例 2 的式(9)的化合物和 3.3 份溶于 650 份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 9.5 恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物

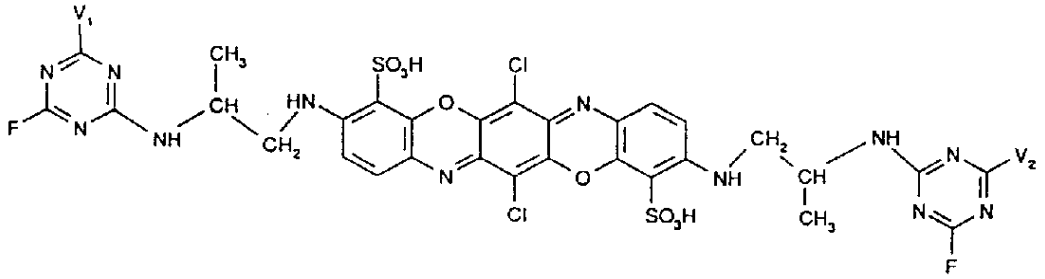


该化合物为紫色粉末，可将纤维素染成亮蓝色调。

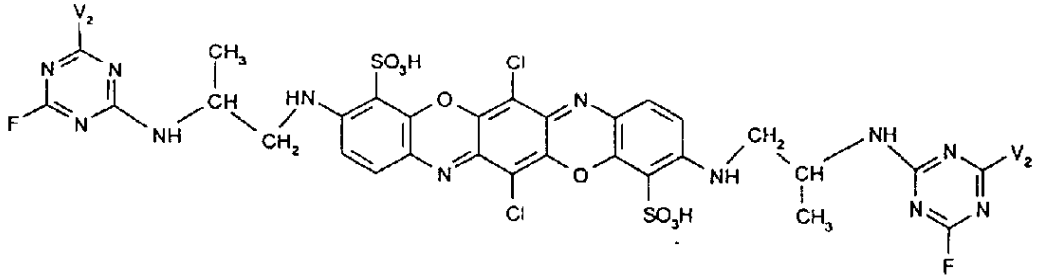
实施例 11：将 14 份氰尿酰氟在 0—2℃下滴加到 8.5 份 2—氨基苯磺酸、12.5 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸和 5 份溶于 200 份水中的磷酸氢二钠的溶液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 5.5 恒定值。反应完全后，将 33 份实施例 1 的式(8)的化合物和 3.3 份溶于 650 份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为 9.5 恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物



(10a),



(10b) 和



(10c),

其中，V_1 是 2—磺基苯基氨基，V_2 是 2,5—二磺基苯基氨基，该化

合物可将纤维素染成亮蓝色调。

实施例 12：将 14 份氰尿酰氟在 0—2℃下滴加到 7.6 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸、19.6 份 4—β—硫酸根合乙磺酰苯胺和 5 份溶于 200 份水中的磷酸氢二钠的溶液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 *pH* 保持为 5.5 恒定值。反应完全后，将 33 份实施例 1 的式(8)的化合物和 3.3 份溶于 600 份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 *pH* 保持为 9.5 恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到包括 49%（重量）实施例 11 中给出的式(10*a*)的化合物、42%(重量)实施例 11 中给出的式(10*b*)的化合物以及 9%(重量)实施例 11 中给出的式(10*c*)的化合物的染料混合物，其中，V_1 是 2,5— 二磺基苯基氨基，V_2 是 4—β—硫酸根合乙磺酰苯基氨基。

实施例 13：重复实施例 12 的方法并用 10.1 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸和 16.9 份 4—β—硫酸根合乙磺酰苯胺替换 7.6 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸和 19.6 份 4—β—硫酸根合乙磺酰苯胺得到包括 36%(重量)实施例 11 中给出的式(10*a*)的化合物、48%（重量）实施例 11 中给出的式(10*b*)的化合物以及 16%(重量)实施例 11 中给出的式(10*c*)的化合物的染料混合物，其中，V_1 是 2,5— 二磺基苯基氨基，V_2 是 4—β—硫酸根合乙磺酰苯基氨基。

实施例 14：重复实施例 12 的方法并用 12.7 份 2—氨基苯—1,4—

二磺酸和 14.1 份 4—β—硫酸根合乙磺酰苯胺替换 7.6 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸和 19.6 份 4—β—硫酸根合乙磺酰苯胺得到包括 25%(重量)实施例 11 中给出的式(10*a*)的化合物、50%(重量)实施例 11 中给出的式(10*b*)的化合物以及 25%(重量)实施例 11 中给出的式(10*c*)的化合物的染料混合物，其中，V_1 是 2,5— 二磺基苯基氨基，V_2 是 4—β—硫酸根合乙磺酰苯基氨基。

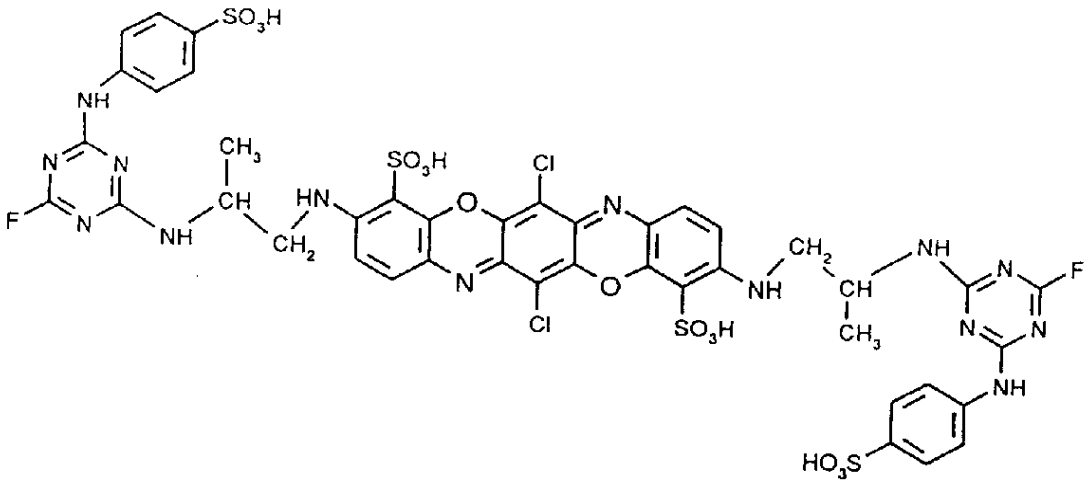
实施例 15：重复实施例 12 的方法并用 15.2 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸和 11.3 份 4—β—硫酸根合乙磺酰苯胺替换 7.6 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸和 19.6 份 4—β—硫酸根合乙磺酰苯胺得到包括 16%(重量)实施例 11 中给出的式(10*a*)的化合物、48%(重量)实施例 11 中给出的式(10*b*)的化合物以及 36%(重量)实施例 11 中给出的式(10*c*)的化合物的染料混合物，其中，V_1 是 2,5— 二磺基苯基氨基，V_2 是 4—β—硫酸根合乙磺酰苯基氨基。

实施例 16：重复实施例 12 的方法并用 17.7 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸和 8.4 份 4—β—硫酸根合乙磺酰苯胺替换 7.6 份 2—氨基苯—1,4—二磺酸和 19.6 份 4—β—硫酸根合乙磺酰苯胺得到包括 9%(重量)实施例 11 中给出的式(10*a*)的化合物、42%(重量)实施例 11 中给出的式(10*b*)的化合物以及 49%(重量)实施例 11 中给出的式(10*c*)的化合物的染料混合物，其中，V_1 是 2,5— 二磺基苯基氨基，V_2 是 4—β—硫酸根合乙磺酰苯基氨基。

实施例 17：将 8.5 份 3—氨基苯磺酸和 8.5 份 4—氨基苯磺酸与 8.

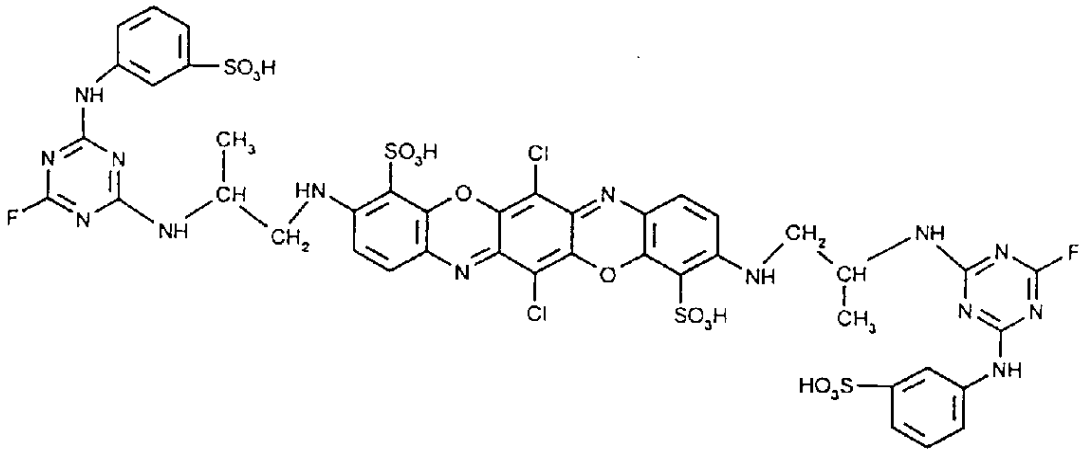
4份溶于200份水中的氟化钠在中性条件下一起溶解。将160份冰和19份浓 ***HCl*** 添加到该溶液中，并在0—2℃下迅速滴加13.5份氰尿酰氟。反应完全后，将33份实施例1的式(8)的化合物和3.3份溶于600份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为9.5恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到包括实施例11中给出的式(10*a*)、(10*b*)和(10*c*)染料混合物，其中，V_1 是3—磺基苯基氨基，V_2 是4—磺基苯基氨基，重量比为1:2:1。

实施例18：将17份4—氨基苯磺酸与8.4份溶于200份水中的氟化钠在中性条件下一起溶解。将160份冰和19份浓 ***HCl*** 添加到该溶液中，并在0—2℃下迅速滴加13.5份氰尿酰氟。反应完全后，将33份实施例1的式(8)的化合物和3.3份溶于600份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为9.5恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物



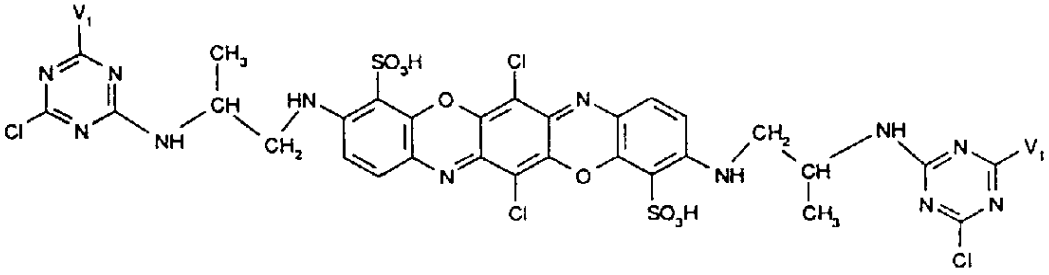
该化合物呈粉末状，可将纤维素纤维染成表现出良好的总牢度特性的亮蓝色调。

实施例 19：重复实施例18的方法并用等量的3—氨基苯磺酸替换4—氨基苯磺酸得到下式的化合物

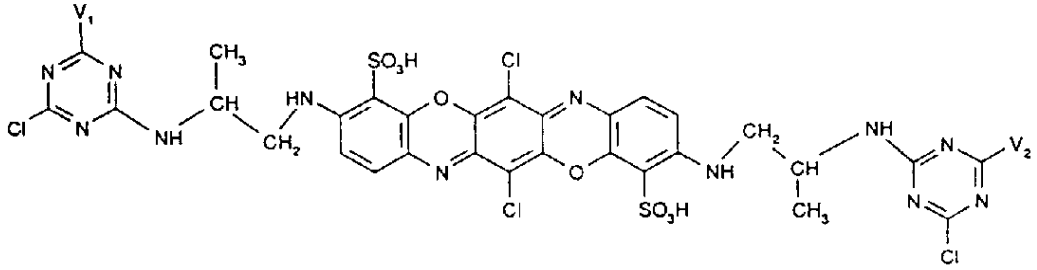


该化合物同样可将纤维素纤维染成表现出良好的总牢度特性的亮蓝色调。

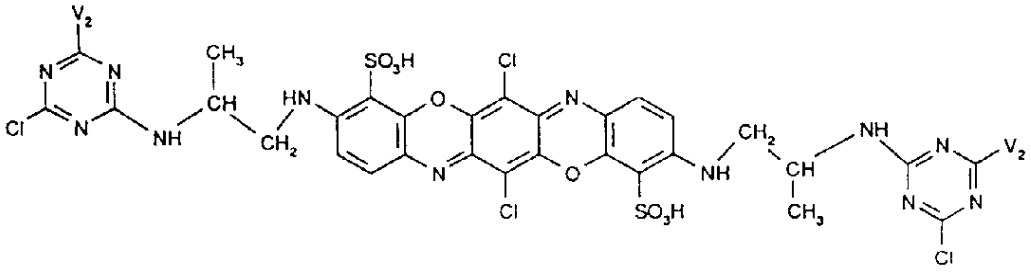
实施例 20：将19份氰尿酰氯和5份磷酸氢二钠在50份水中于0℃下充分搅拌。将12.5份2—氨基苯—1,4—二磺酸和8.5份2—氨基苯磺酸的中性溶液滴加到悬浮液中，在反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为5.5恒定值。反应完全后，将33份实施例1的式(8)的化合物和3.3份溶于600份水中的氢氧化锂一水合物的悬浮液添加到反应混合物中，在其后的反应过程中通过添加氢氧化钠溶液使 ***pH*** 保持为9.5恒定值。反应完全后，用盐酸中和该反应混合物，通过渗析充分脱盐并蒸发得到下式的化合物



(11a),



(11b) 和



(11c),

其中，V_1 是 2—磺基苯基氨基，V_2 是 2,5—二磺基苯基氨基，该化合物可将纤维素纤维染成表现出良好的总牢度特性的亮蓝色调。

染色方法 *I*：

将 2 份根据实施例 3 得到的染料溶解于 400 份水中，添加 1500 份每升含 53 克氯化钠的溶液。将 100 份棉织物于 40 ℃下送入该染浴。45 分钟后，添加 100 份每升含 16 克氢氧化钠和 20 克纯碱的溶液。将染浴温度在 40℃下再保持 45 分钟。然后用非离子洗涤剂在沸点下漂洗、皂洗染色后的织物 1 刻钟，再漂洗并干燥。

染色方法 *II*：

将 2 份根据实施例 3 得到的活性染料溶解于 400 份水中，添加 1500 份每升含 53 克氯化钠的溶液。将 100 份棉织物于 35 ℃下送入该染浴。20 分钟后，添加 100 份每升含 16 克氢氧化钠和 20 克纯碱的溶液。将染浴温度在 35℃下再保持 15 分钟。然后，在 20 分钟内将温度升高到 60℃。将温度在 60℃下再保持 35 分钟。然后用非离子洗涤剂在沸点下漂洗、皂洗染色后的织物 1 刻钟，再漂洗并干燥。

染色方法 *III*：

将 8 份根据实施例 3 得到的活性染料溶解于 400 份水中，添加 1400 份每升含 100 克硫酸钠的溶液。将 100 份棉织物于 25℃下送入该染浴。10 分钟后，添加 200 份每升含 150 克磷酸三钠的溶液。然后，在 10 分钟内将温度升高到 60℃。将温度在 60℃下再保持 90 分钟。然后用非离子洗涤剂在沸点下漂洗、皂洗染色后的织物 1 刻钟，再漂洗并干燥。

染色方法 *IV*：

将 4 份根据实施例 3 得到的活性染料溶解于 50 份水中，添加 50 份每升含 5 克氢氧化钠和 20 克纯碱的溶液。将所得的溶液用来轧染棉织物达到轧液率 70%(重量)，然后，将织物缠绕在卷布辊上。在室温下将其照这样贮存 3 小时。然后用非离子洗涤剂在沸点下漂洗、皂洗染色后的织物 1 刻钟，再漂洗并干燥。

染色方法 *V*：

将 6 份根据实施例 3 得到的活性染料溶解于 50 份水中，添加 50 份每升含 16 克氢氧化钠和 0.04 升水玻璃(38 *Bé*)的溶液。将所得的溶液用来轧染棉织物达到轧液率 70%(重量)，然后，将织物缠绕在卷布辊上。在室温下将其照这样贮存 10 小时。然后用非离子洗涤剂在沸点下漂洗、皂洗染色后的织物 1 刻钟，再漂洗并干燥。

染色方法 *VI*：

将 2 份根据实施例 3 得到的活性染料溶解于 100 份水中，同时添加 0.5 份 *m*—硝基苯磺酸钠。将所得的溶液用来浸渍棉织物达到轧液率 75%(重量)，然后，将织物干燥。然后，将该织物于 20℃下浸渍在每升含 4 克氢氧化钠和 300 克氯化钠的温液中，挤出达到轧液率 75%(重量)，将染色品在 100—102℃下汽蒸 30 秒，在沸腾的 0.3%非离子洗涤剂溶液中漂洗、皂洗 1 刻钟，漂洗并干燥。

染色方法 *VII*：

将 0.1 份根据实施例 3 得到的染料溶解于 200 份去离子水中，添加 0.5 份 *Glauber's* 盐、0.1 份匀染剂和 0.5 份乙酸钠。用 80%乙酸将该染浴调节到 *pH*5.5。在 50℃下加热 10 分钟，然后加入 10 件羊毛织物。将该染浴加热到 100℃约 50 分钟后，在此温度下染色 60 分钟。然后，将染浴冷却到 90℃，并将染色后的织物取出。用热水和冷水漂洗该羊毛织物，旋转干燥得到表现出极好的耐光牢度

和湿牢度特性的亮蓝染色。

印花方法 *I*：

将 3 份根据实施例 3 得到的活性染料在快速搅拌下喷洒入 100 份含 50 份 5%海藻酸钠增稠剂、27.8 份水、20 份尿素、1 份 *m* — 硝基苯磺酸钠和 1.2 份碳酸氢钠的原浆中。这样得到的印染浆用来在棉织物上印花，将所得的印花织物干燥并在 102 ℃下的饱和蒸气中汽蒸 2 分钟。然后将印花织物漂洗，需要时，在沸点下皂洗和再漂洗，然后干燥。

印花方法 *II*：

将 5 份根据实施例 3 得到的活性染料在快速搅拌下喷洒入 100 份含 50 份 5%海藻酸钠增稠剂、36.5 份水、10 份尿素、1 份 *m* — 硝基苯磺酸钠和 2.5 份碳酸氢钠的原浆中。这样得到的稳定性符合工业要求的印染浆用来在棉织物上印花，将所得的印花织物干燥并在 102℃下的饱和蒸气中汽蒸 8 分钟。然后将印花织物漂洗，需要时，在沸点下皂洗和再漂洗，然后干燥。