

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

*C09B 67/22 (2006.01)*

*D06P 1/38 (2006.01)*

*D06P 3/66 (2006.01)*



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02820308.9

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1286922C

[22] 申请日 2002.10.14 [21] 申请号 02820308.9

[30] 优先权

[32] 2001.10.17 [33] GB [31] 0124842.6

[86] 国际申请 PCT/IB2002/004216 2002.10.14

[87] 国际公布 WO2003/033600 英 2003.4.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.13

[71] 专利权人 克莱里安特财务(BVI)有限公司

地址 英国英属维尔京群岛

[72] 发明人 M·吉斯勒 R·瓦尔德

审查员 姚云

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 5 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

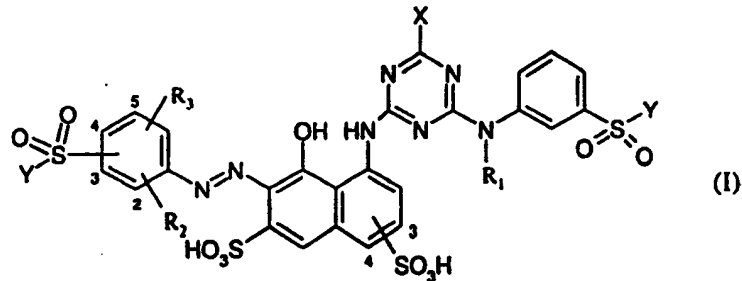
三色染色方法及所用的染料混合物

[57] 摘要

本发明涉及使用染料混合物对含羟基或含氮有机基质进行三色染色或印染的方法，还涉及这类染料混合物及被染色或印染的含羟基或含氮有机基质。

1. 一种染色或印染含羟基或含氮有机基质的三色染色方法，其特征在于使用一种含有以下组分的染料混合物：

5 至少一种式(I)的染红色化合物：



其中

$R_1$  为  $C_{1-4}$ -烷基或取代的  $C_{2-4}$ -烷基，

$R_2$  和  $R_3$  各独立表示 H、-OH、-CN、 $C_{1-2}$ -烷基、- $SO_3H$ 、-COOH、

10 - $OC_{1-2}$ -烷基或- $NH_2$ ，

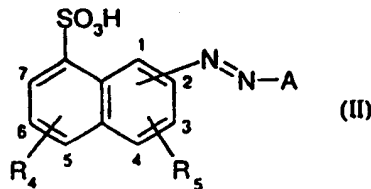
X 为卤素基团，和

Y 表示- $CH=CH_2$  或- $CH_2CH_2-Z$ ，其中 Z 为可被碱除去的基

团；

和

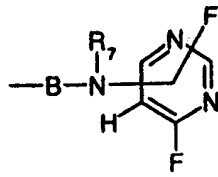
15 至少一种式(II)的染黄色或染橙色化合物：



其中

$R_4$  和  $R_5$  各独立表示 H 或- $SO_3H$ ，

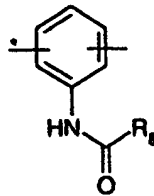
A 表示式 (ia) 的基团



(ia)

其中

$R_7$ 表示H、未取代的  $C_{1-4}$  烷基或取代的  $C_{1-4}$  烷基，  
B表示

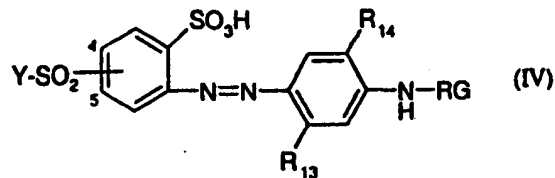


(ii)

5

其中

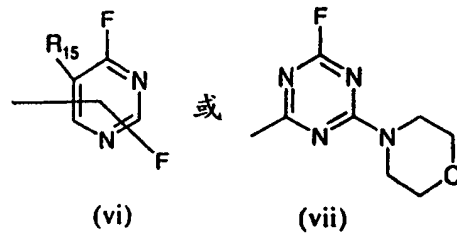
$R_8$ 表示  $C_{1-4}$  烷基， $-NH_2$  或  $-NHC_{1-4}$  烷基；  
星号表示与  $-N=N-$  基团键合；  
和/或至少一种式(IV)的染黄色或染橙色化合物：



10

其中

$R_{13}$ 表示H、甲基、甲氧基、乙氧基， $-NHCONH_2$  或  $-NHCOCH_3$ ，  
 $R_{14}$ 表示H、甲基、甲氧基或乙氧基，  
RG表示：



其中

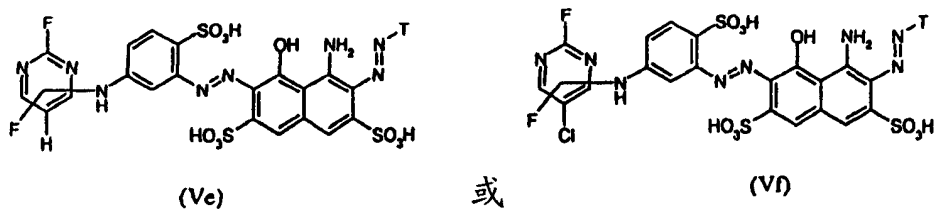
R<sub>15</sub>表示H或氟，

Y如上定义，并且Y-SO<sub>2</sub>-可以在偶氮基团的间位或对位上成键；

5

和

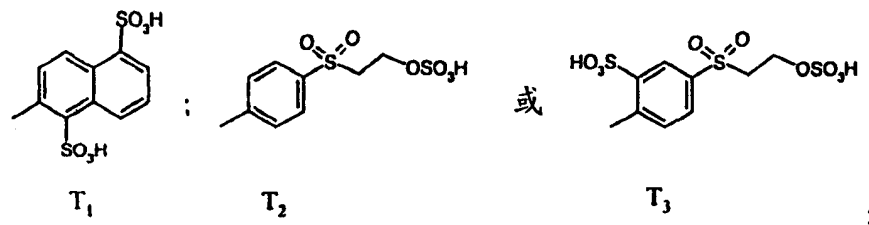
至少一种式(Ve)或(Vf)的染蓝色化合物：



其中

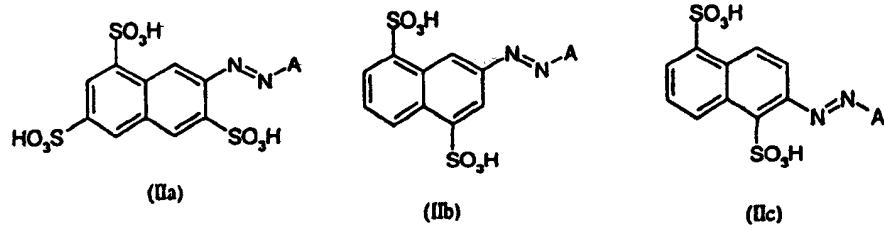
10

T表示

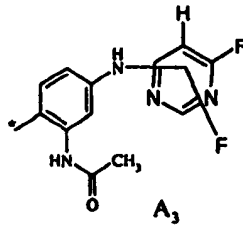


和/或至少一种式(VIa)或(VIb)的染蓝色化合物：

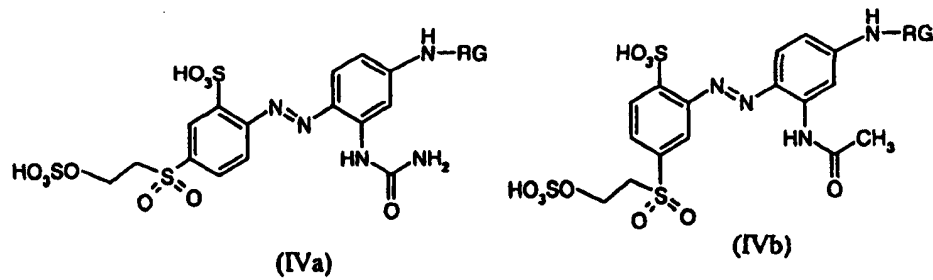




其中 A 为

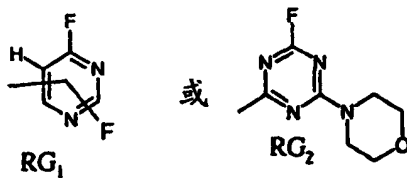


和/或至少一种式(IVa)或(IVb)的染黄色或染橙色化合物:



5

其中 RG 为



6. 用于权利要求 1-5 中任一项的方法中的染料混合物。

7. 一种由含羟基或含氮有机基质构成的基质, 所述基质经权利要求 1-5 中任一项的三色染色方法染色或印染。

## 三色染色方法及所用的染料混合物

5 本发明涉及使用染料混合物对含羟基或含氮有机基质进行三色染色或印染的方法，还涉及这类染料混合物及被染色或印染的含羟基或含氮有机基质。

三色染色是指适当选择染料的数量比率，通过混合合适的黄色或橙色、红色和蓝色染料，获得在可见光谱内任意所需的色调的方法。

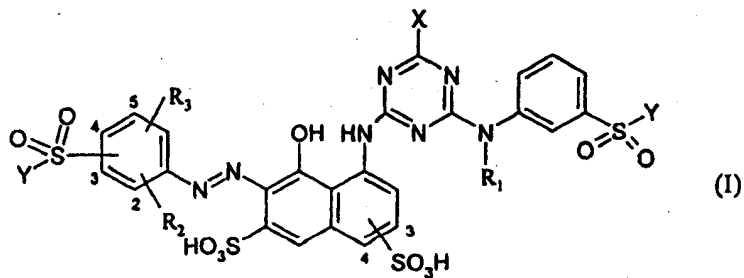
在关于不同类型染料的参考文献如 EP 83299、DE 2623178、EP 226982 和 EP808940 中可很好了解三色染色。

任意黄色(或橙色)、红色和蓝色染料混合物的最适宜的三色表现决定性地取决于它们的中性亲合力和迁移特性。具有相同或非常相似中性亲合力和迁移特性的染料极其适合三色染色法。

本发明的一个目标是提供一种三色染色方法和相关的由至少一种红色组分、至少一种黄色(或橙色)组分和至少一种蓝色组分的三色染料混合物，由此实现具有良好坚牢度的三色染色。

本发明的这一目标通过三色染色方法实现，所述方法的表征在于使用一种含有以下组分的染料混合物：

至少一种式(I)的染红色化合物：



其中

$R_1$  为  $C_{1-4}$ -烷基或取代的  $C_{2-4}$ -烷基，

25  $R_2$  和  $R_3$  各独立表示 H、-OH、-CN、 $C_{1-2}$ -烷基、- $SO_3H$ 、-COOH、

-OC<sub>1-2</sub>-烷基或-NH<sub>2</sub>,

X 为卤素基团, 和

Y 表示-CH=CH<sub>2</sub> 或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Z, 其中 Z 为可被碱除去基团;

- 5 和至少一种染黄色(或染橙色)化合物;  
和至少一种染蓝色化合物。

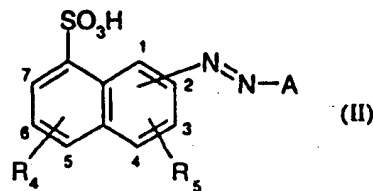
根据本发明, 在组合物中还可存在多种助剂, 如表面活性剂、加溶剂、增稠剂、胶凝剂、抗氧化剂、渗透剂、螯合剂、缓冲剂、光保护剂、care agents.

- 10 尤其是如润湿剂、消泡剂、流平剂、增稠剂和增塑剂等助剂。

为了制备用于印染方法的油墨, 使用了合适的有机溶剂或它们的混合物。例如可使用醇、醚、酯、腈、酰胺、环酰胺、脲、砒和砒氧化物。

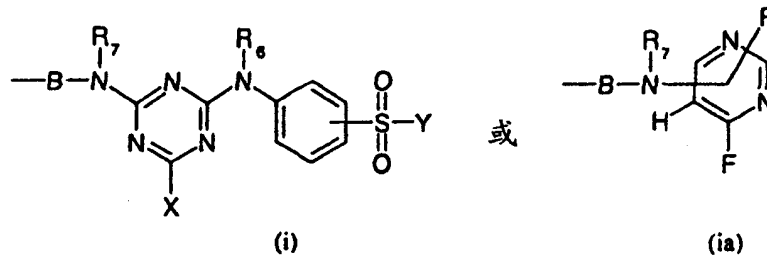
- 15 此外, 可在所述油墨组合物中加入如调节粘度和/或表面张力的化合物等其它的助剂。

用于本发明的三色方法的合适的染黄色(或染橙色)化合物具有下式(II)的结构:



其中

- 20 R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 各独立表示 H 或-SO<sub>3</sub>H,  
A 表示式(i)或(ia)的基团

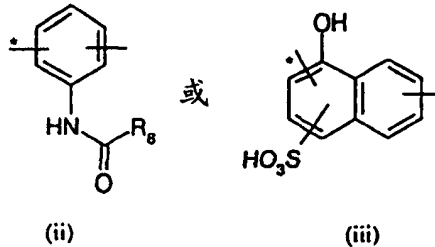


其中

X和Y如上定义,

$R_6$ 和 $R_7$ 各独立表示H、未取代的 $C_{1-4}$ 烷基或取代的 $C_{1-4}$ 烷基,

B表示

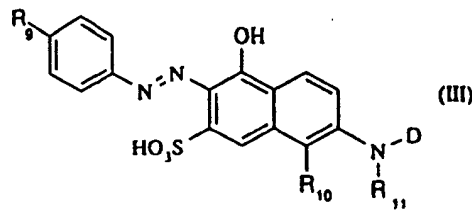


5

其中 $R_8$ 表示 $C_{1-4}$ 烷基,  $-NH_2$ 或 $-NHC_{1-4}$ 烷基,

星号表示与 $-N=N-$ 基团键合。

用于本发明的三色方法的其它合适的染黄色(或染橙色)化合物具有下式(III)的结构:



10

其中

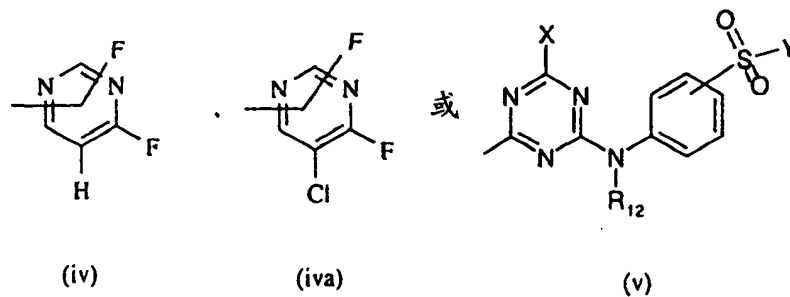
$R_9$ 表示 $-SO_3H$ 或 $SO_2Y$ , 其中Y与前面定义相同,

$R_{10}$ 表示H或 $-SO_3H$ ,

$R_{11}$ 表示H、未取代的 $C_{1-4}$ 烷基或取代的 $C_{1-4}$ 烷基,

D表示

15

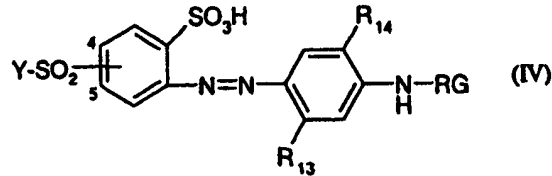


其中

X和Y如上定义, 和

$R_{12}$ 表示H、未取代的 $C_{1-4}$ 烷基或取代的 $C_{1-4}$ 烷基。

用于本发明的三色方法的其它合适的染黄色(或染橙色)化合物具有下式(IV)的结构:

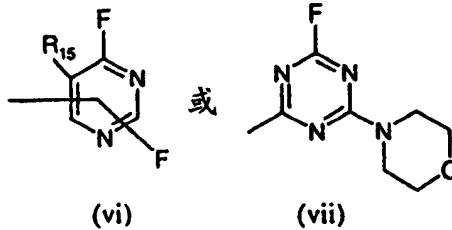


5 其中

$R_{13}$ 表示H、甲基、甲氧基、乙氧基,  $-NHCONH_2$ 或 $-NHCOCH_3$ ,

$R_{14}$ 表示H、甲基、甲氧基或乙氧基,

RG表示:

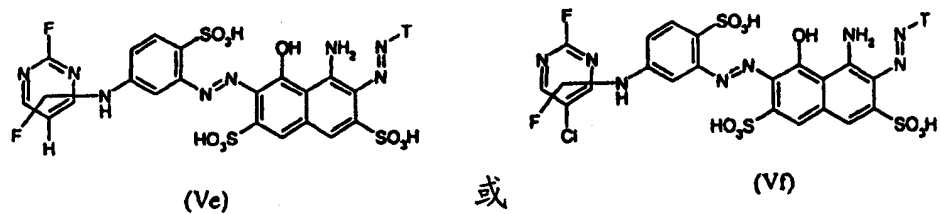


10 其中

$R_{15}$ 表示H或氟,

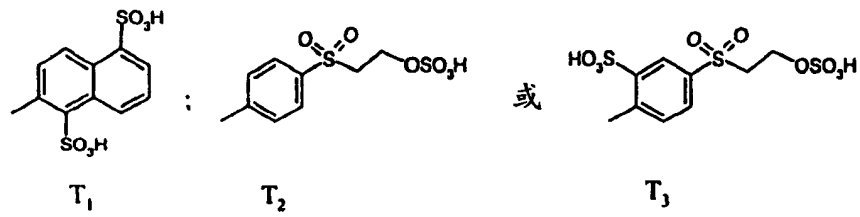
Y具有与前面如上定义, 并Y-SO<sub>2</sub>-可以在偶氮基团的间位或对位上成键。

15 用于本发明的三色方法的合适的染蓝色化合物具有下式(Ve)或(Vf)的结构:

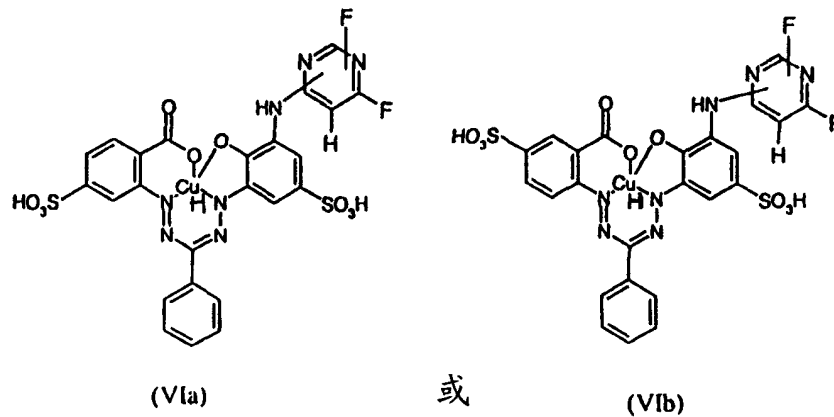


其中

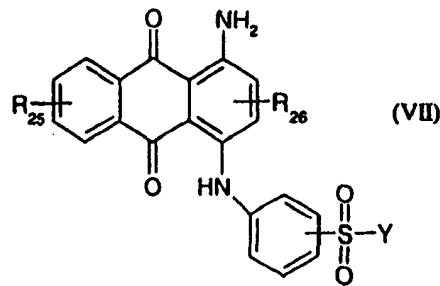
T表示



用于本发明的三色方法的其它合适的染蓝色化合物具有下式(VIa)或(VIb)的结构:



5                      用于本发明的三色方法的其它合适的染蓝色化合物具有下式(VII)的结构:



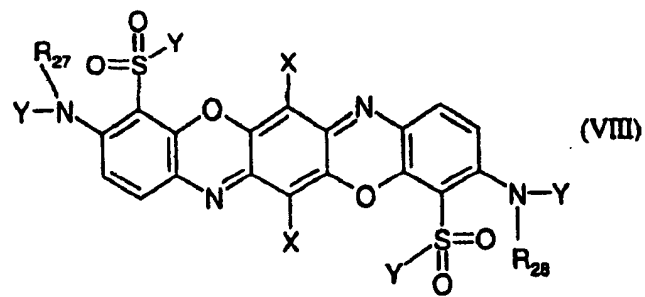
其中

Y 如上定义,

10                       $R_{25}$  表示 H 或  $-SO_3H$ ,

$R_{26}$  表示 H 或  $-SO_3H$ .

用于本发明的三色方法的其它合适的染蓝色化合物具有下式(VIII)的结构:



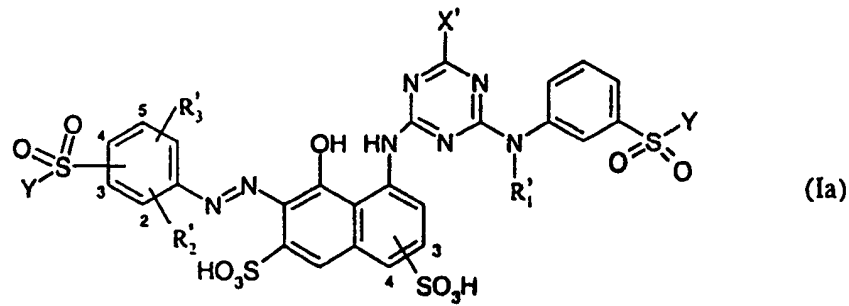
其中

Y 各独立如上定义,

$R_{27}$  和  $R_{28}$  各独立表示 H、未取代的  $C_{1-4}$  烷基或取代的  $C_{1-4}$  烷基。

5 一种优选的三色染色方法的特征在于使用含有以下组分的染料混合物:

至少一种式(Ia)的染红色化合物:



其中

$X'$  为 Cl 或 F,

$R'_1$  为  $C_{1-2}$ -烷基, 尤其是  $-C_2H_5$  或者是被 Cl、F、Br、 $-OH$ 、 $-CN$  或  $-NH_2$  单取代的  $C_{2-4}$ -烷基,

$R'_2$  和  $R'_3$  各独立表示 H、 $C_{1-2}$ -烷基、 $-SO_3H$  或  $-OC_{1-2}$  烷基, 尤其是 H、 $-CH_3$ 、 $-SO_3H$  或  $-OCH_3$ , 和

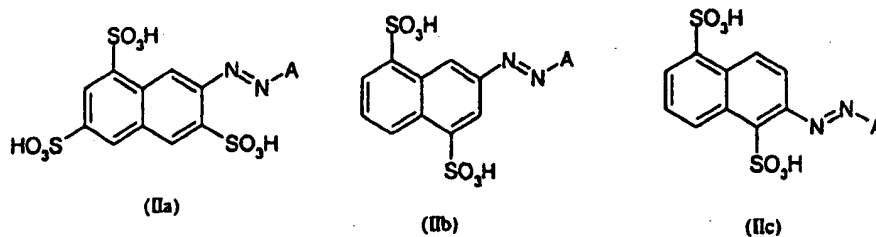
所述  $-SO_2Y$  基团连接在苯环的 3、4 或 5 位上, 其中 Y 如上定义;

以及

至少一种式(II)、(III)和/或(IV)的染黄色(或染橙色)化合物; 和  
至少一种式(V)、(VI)、(VII)和/或(VIII)的染蓝色化合物。

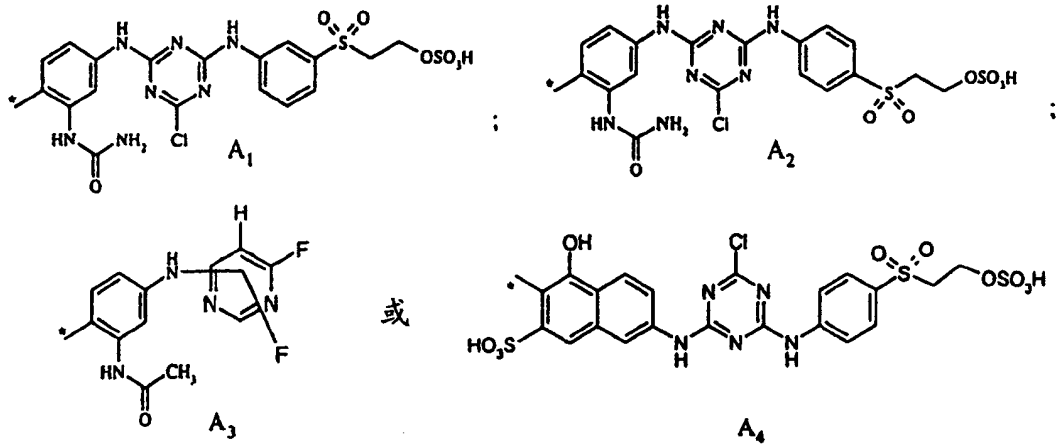
一种更优选的三色染色方法的特征在于使用含有以下组分的染料混合物:

至少一种式(IIa)、(IIb)和/或(IIc)的染黄色(或染橙色)化合物:

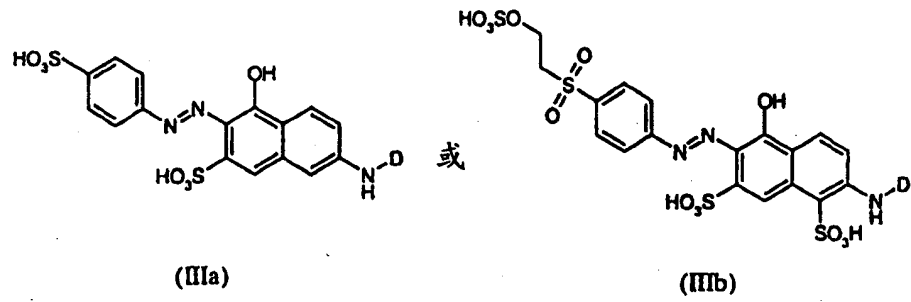


15

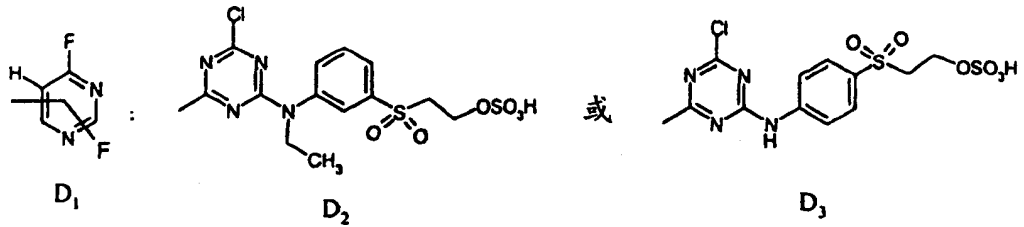
其中 A 为



和/或至少一种式(IIIa)或(IIIb)的染黄色(或染橙色)化合物:

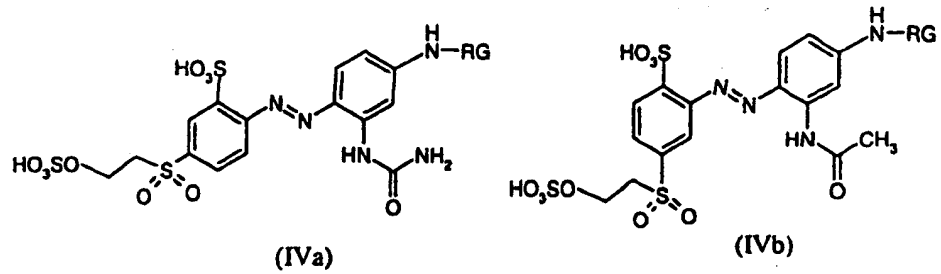


其中 D 为

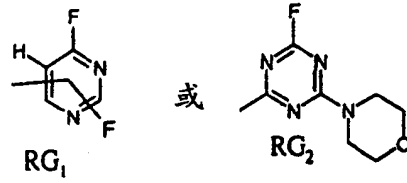


5

和/或至少一种式(IVa)或(IVb)的染黄色(或染橙色)化合物:

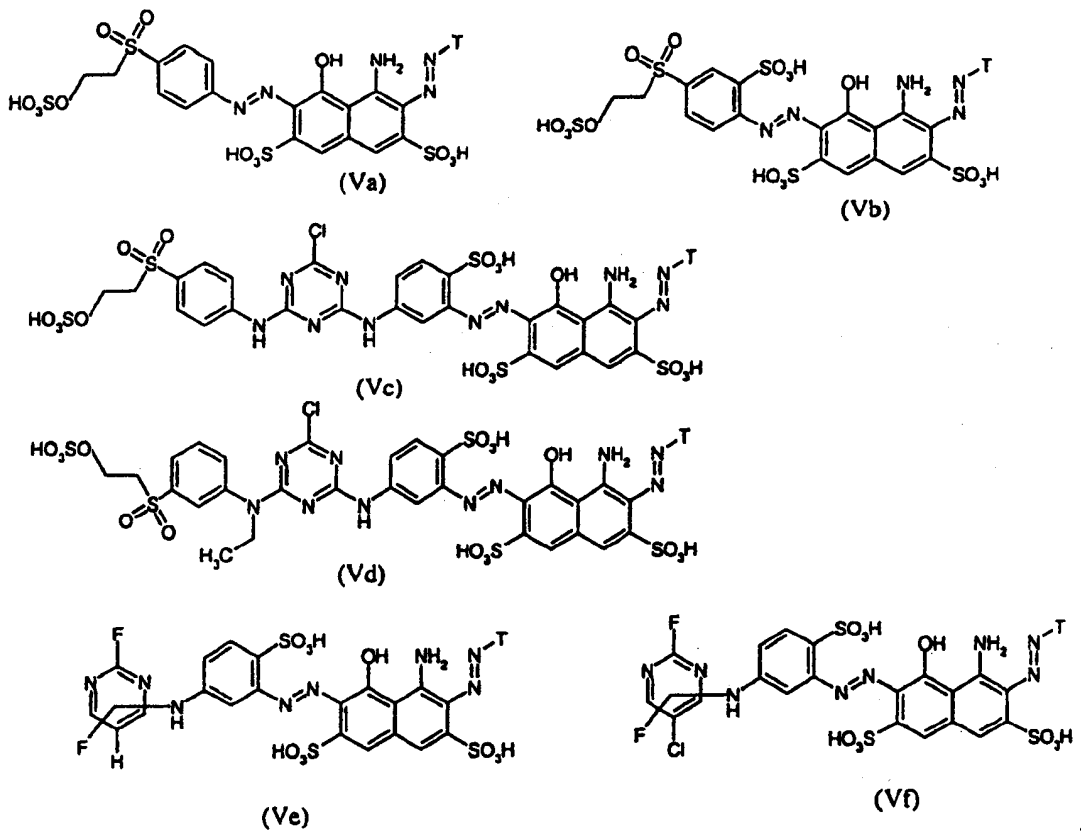


其中 RG 为

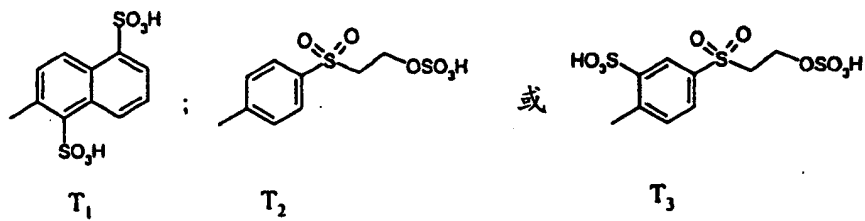


一种更优选的三色染色方法的特征在于使用含有以下组分的染料组合物:

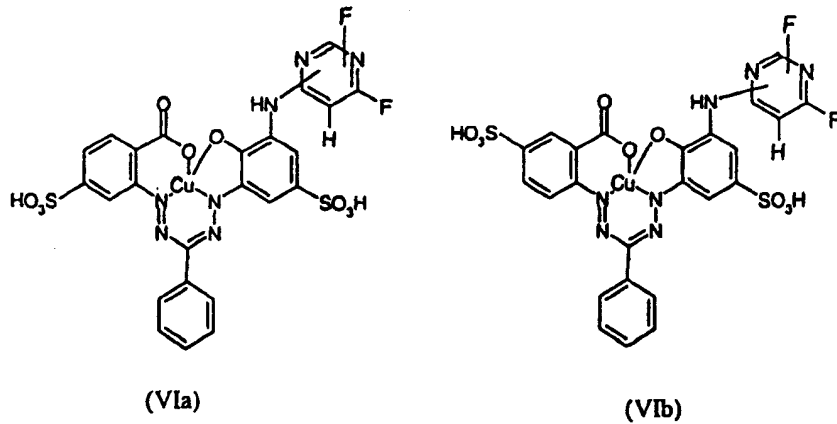
5 和/或至少一种式(Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)和/或(Vf)的染蓝色化合物:



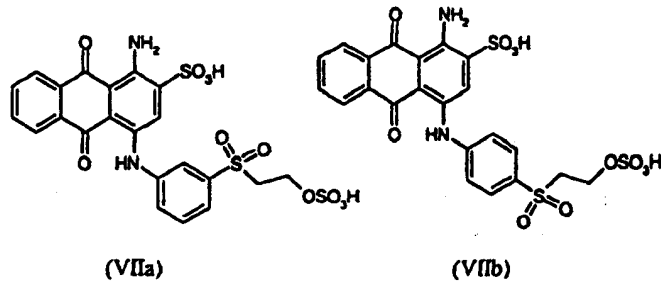
其中 T 为



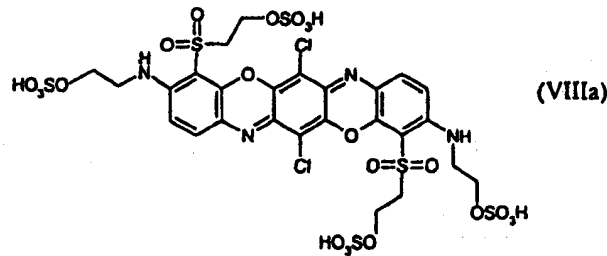
和/或至少一种式(VIa)或(VIb)的染蓝色化合物:



和/或至少一种式(VIIa)或(VIIb)的染蓝色化合物:



和/或至少一种式(VIIIa)的染蓝色化合物:



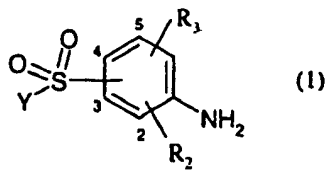
5

必须注意的是所有化合物也可以以盐的形成存在。有用的盐具体包括碱金属盐、碱土金属盐或铵盐或有机胺盐。

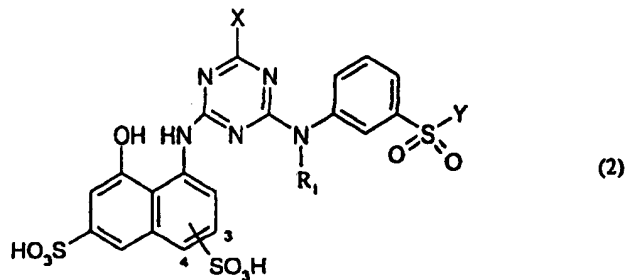
还应注意的是所述烷基可以是线性或支化烷基。

10 优选的含羟基或含氮有机基质为皮革和纤维物质，包括天然或合成的聚酰胺，尤其是天然或再生的纤维素，如棉花、粘胶纤维和人造棉纱。最优选的基质为含棉纺织品。

式(I)的化合物通过式(1)的重氮化化合物和式(2)的化合物的反应制得:



其中所有取代基均如上定义，



其中所有取代基均如上定义。

- 5            所述反应优选在 0 至 40℃、更优选 0 至 25℃ 的温度，在 1 至 7 更优选 1 至 6 的 pH 下，在含水介质中进行。

式(1)的染料可以依据已知的方法离析出来，如通过盐析、过滤并干燥，任选在真空和在稍微升高的温度下干燥。

- 10           所述染黄色(或染橙色)化合物为本领域所知，因此可通过现有技术的方法制备，如通过 WO9963995、WO9963055 和 F.Lehr, Dyes Pigm.(1990),14(4),257 中描述的方法制备。

所述染蓝色化合物为本领域所知，因此可通过现有技术的方法制备，如通过 EP99721、EP84314、WO0168775、EP149170、EP497174 和 DE4241918 中描述的方法制备。

- 15           本发明还提供用于上述本发明方法中的对含羟基或含氮有机基质进行三色染色或印染的染料混合物。

本发明的三色染色或印染方法可应用于所有常规的和已知的染色和印染方法中，如连续染色法、浸染法、泡沫染色法和喷墨染色法。

- 20           用于本发明方法中的三色染料混合物中各染料组分的组成由所要求的色彩所决定。比如，棕色优选采用 30-65%重量的本发明的黄色(或橙色)组份，10-30%重量的本发明的红色组份和 10-30%重量的

本发明的蓝色组份。

上述红色组份可由单个红色组分组成或由不同红色组分的混合物组成。

黄色(或橙色)和蓝色组分也是如此。

5 在本发明方法中染料的总量占 0.01 至 15%重量, 优选 1 至 10%重量。

本发明还提供经本发明的染料混合物染色或印染的含羟基或含氮有机基质。

10 本发明方法提供了在整个色彩范围都具有均匀色调的染色件和印染件, 具有同色(on-tone)上染率, 即是对于低饱和度的纤维也有高的染液上染率, 而且在细纤维, 尤其是微纤维上有高的沉积率。

15 所得的染色件和印染件的特点是具有很高的湿坚牢度, 特别是在洗涤、出汗和水中的坚牢性。这些良好的湿坚牢度和加工坚牢度不用后处理就能得到, 而且不比使用金属络合物得到的染色件和印染件的坚牢度级别差。使用附加的后处理, 这些坚牢度会更加突出。

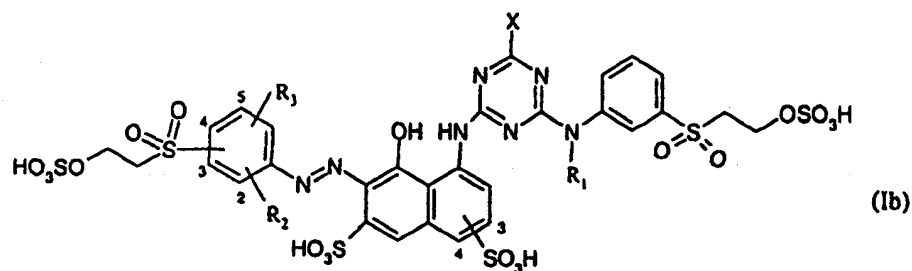
通过不含金属的组分提供这些优异的结果, 这符合国家规章制度对当前和将来生态的要求。

以下表格显示了用于本发明三色染色方法的染料混合物中各组份的一些实施例。

20

表 1/实施例 1-18

具有式(Ib)结构的式(I)的染红色化合物的实施例



Ex.	-O <sub>2</sub> S-的 位置	-SO <sub>3</sub> H的 位置	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X
1	3	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
2	3	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
3	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
4	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
5	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
6	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
7	4	3	-CH <sub>3</sub>	H	H	F
8	3	3	-CH <sub>3</sub>	H	H	F
9	5	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	H	Cl
10	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-CH <sub>3</sub>	Cl
11	4	3	-CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-OCH <sub>3</sub>	F
12	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-OCH <sub>3</sub>	Cl
13	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl

5

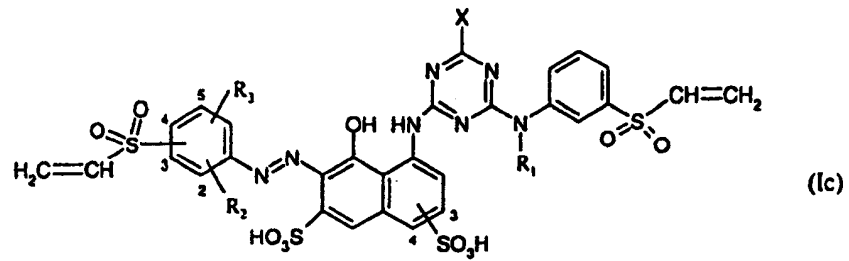
10

15

14	5	3	-CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	F
15	5	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
16	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
17	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	F
18	3	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(4)-OCH <sub>3</sub>	H	Cl

表 2/实施例 19-35

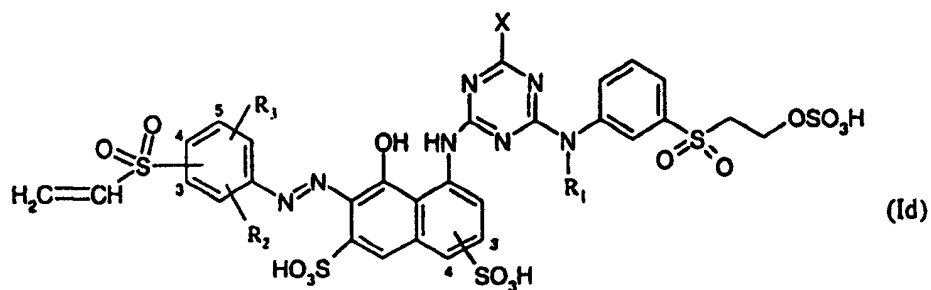
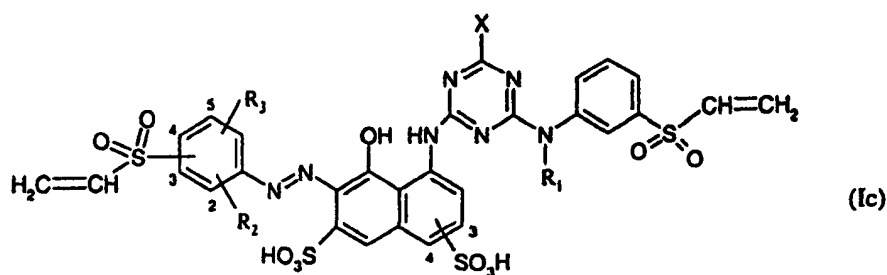
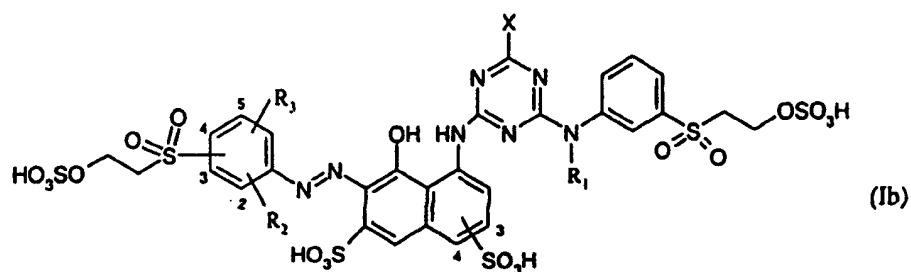
具有式(Ic)结构的式(I)的染红色化合物的实施例



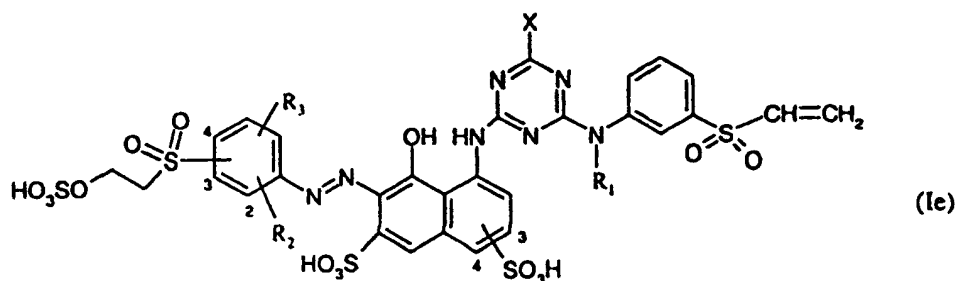
Ex.	-O <sub>2</sub> S-的 位置	-SO <sub>3</sub> H的 位置	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X
19	3	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
20	3	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
21	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
22	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
23	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
24	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
25	4	3	-CH <sub>3</sub>	H	H	F
26	3	3	-CH <sub>3</sub>	H	H	F
27	5	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	H	Cl
28	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-CH <sub>3</sub>	Cl
29	4	3	-CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-OCH <sub>3</sub>	F
30	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-OCH <sub>3</sub>	Cl
31	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
32	5	3	-CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	F
33	5	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
34	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
35	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	F

表 3/实施例 36-52

具有式(Ib)、(Ic)、(Id)和(Ie)结构的式(I)的染红色化合物的实施例



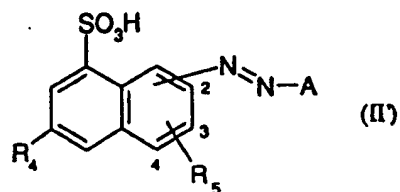
+



Ex.	-O <sub>2</sub> S-的 位置	-SO <sub>3</sub> H的 位置	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X
36	3	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
37	3	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
38	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
39	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
40	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
41	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
42	4	3	-CH <sub>3</sub>	H	H	F
43	3	3	-CH <sub>3</sub>	H	H	F
44	5	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	H	Cl
45	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-CH <sub>3</sub>	Cl
46	4	3	-CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-OCH <sub>3</sub>	F
47	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-OCH <sub>3</sub>	Cl
48	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
49	5	3	-CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	F
50	5	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
51	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
52	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	F

表 4/实施例 53-56

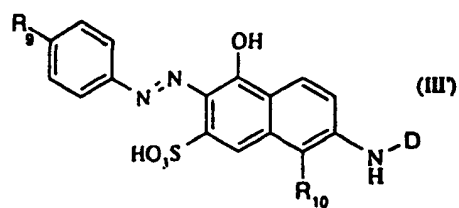
具有式(II')结构的式(II)的染黄色(或染橙色)化合物的实施例



Ex.	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	A	-N=N-的位置
53	SO <sub>3</sub> H	(3)-SO <sub>3</sub> H		2
54	SO <sub>3</sub> H	(3)-SO <sub>3</sub> H		2
55	H	(4)-SO <sub>3</sub> H		3
56	SO <sub>3</sub> H	(3)-SO <sub>3</sub> H		2

表 5/实施例 57-59

具有式(III')结构的式(III)的染橙色化合物的实施例



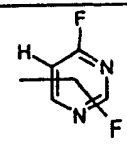
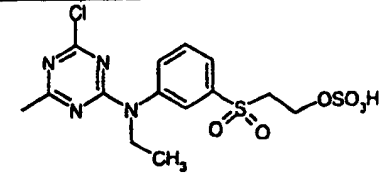
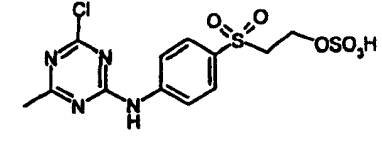
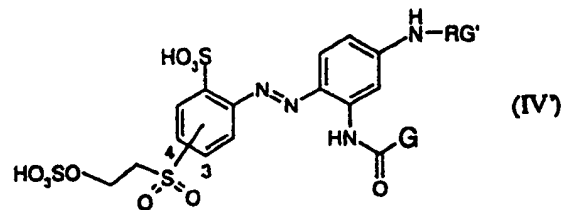
Ex.	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	D
57	-SO <sub>3</sub> H	H	
58	SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	SO <sub>3</sub> H	
59	SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	SO <sub>3</sub> H	

表 6/实施例 60-62

具有式(IV')结构的式(IV)的染黄色(或染橙色)化合物的实施例



5

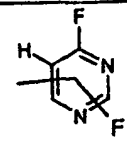
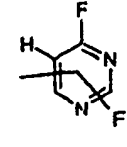
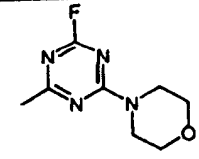
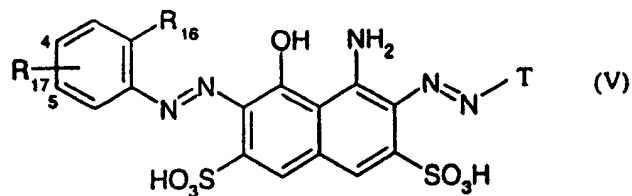
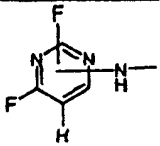
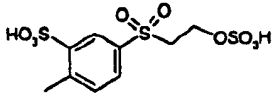
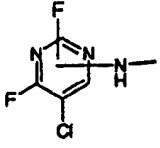
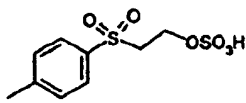
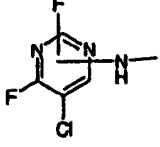
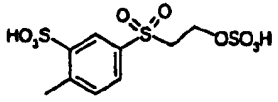
Ex.	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H 的位置	G	RG'
60	4	-NH <sub>2</sub>	
61	3	-CH <sub>3</sub>	
62	4	-CH <sub>3</sub>	

表 7/实施例 63-72

式(V)的染蓝色化合物的实施例



Ex.	R <sub>17</sub>	R <sub>16</sub>	T
63	(4)-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	H	
64	(4)-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	H	
65	(5)-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	-SO <sub>3</sub> H	
66	(5)-	-SO <sub>3</sub> H	
67	(5)-	-SO <sub>3</sub> H	
68	(5)-	-SO <sub>3</sub> H	
69	(5)-	-SO <sub>3</sub> H	

70	(5)- 	-SO <sub>3</sub> H	
71	(5)- 	-SO <sub>3</sub> H	
72	(5)- 	-SO <sub>3</sub> H	

下文的应用实施例用于举例说明本发明。除非另外说明，否则所用份数为重量份，温度单位为摄氏度。

### 5 应用实施例 1

在 60℃ 下，将 20g 经漂白的棉编织物样品置于含有 16g 硫酸钠的 200ml 水溶液中，在 60℃ 下加入

0.5%(按织物重量计算)的实施例 1 的红色染料，

0.8%的实施例 55 的黄色染料，

10 0.5%的式 VIa 的蓝色染料，并

分别在 30、45、60 分钟后加入 0.3、0.7、1g 的碳酸钠。再保持温度 60 分钟。染色的织物在热蒸馏水中漂洗 2 分钟以及在热自来水中漂洗 1 分钟。在 1000ml 蒸馏水中沸腾 20 分钟后，将织物干燥。这样得到具有良好坚牢度的棕色棉染色件。

15

### 实施例 2-6

这些实施例按类似于实施例 1 的方法实施，但使用如下所述的染料混合物。括号内给出所得的颜色。

应用实施例 2(橄榄色)

0.2%的实施例 1 的红色染料

0.4%的实施例 55 的黄色染料

0.6%的式 VIa 的蓝色染料

5

应用实施例 3(棕色)

0.3%的实施例 39 的红色染料

0.9%的实施例 60 的橙色染料

0.6%的按照式 VIa 的蓝色染料

10

应用实施例 4(橄榄色)

0.1%的实施例 39 的红色染料

0.5%的实施例 60 的黄色染料

0.6%的式 VIa 的蓝色染料

15

应用实施例 5(棕色)

0.5%的实施例 2 的红色染料

0.9%的实施例 55 的黄色染料

0.3%的实施例 69 的蓝色染料

20

应用实施例 6(橄榄色)

0.2%的实施例 2 的红色染料

0.4%的实施例 55 的黄色染料

0.3%的实施例 69 的蓝色染料