〔19〕中华人民共和国专利局

〔51〕Int.Cl.⁴
C09B 67/00
D06P 1/38
B01D 13/00
B01D 31/00

〔12〕发明专利申请审定说明书

〔11〕CN 85 1 05802 B

〔44〕审定公告日 1988年7月20日

〔21〕申请号 85 1 05802
〔22〕申请日 85.7.30
〔71〕申请人 赫司特公司
地 址 联邦德国法兰克福
〔72〕发明人 F·门宁格 K·奥皮茨
J·塞梅尔

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 杨松坚

〔54〕发明名称 制备纤维活性染料的低盐含水制剂的方法

〔57〕摘要

将电渗析方法用于除去含卤化物的纤维活性染料水溶液中的大部分卤化物（尤其是氯离子），并用于部分浓缩该染料溶液。在制得的低盐溶液中，纤维活性染料有很高的溶解度，这些溶液能直接用作液体染色制剂或在加入染色助剂和缓冲物质后用作液体染色制剂。

CN 85 1 05802 B

881B00888/23-14

权　利　要　求　书

1.通过除去碱金属或碱土金属卤化物，以降低染料水溶液中的卤化物含量的方法，该染料溶液中含有溶解总量为3-30%(重量）的一种或多种由式(1）表示的纤维活性染料，式(1）为：

$$(MO_3S)_m - F - Z_n \qquad (1)$$

式中，

F 表示蒽醌、甲臜、二噁嗪、单偶氮、双偶氮或三偶氮染料或酞菁染料的染料生色团，或是铜、铬、钴、镍或铁金属络合物的酞菁，甲臜二噁嗪或偶氮染料的染料生色团，

m 是一个1-8 的整数，

n 是一个1-3 的整数，

z 表示一卤代对称三嗪基、一卤代嘧啶、二卤代嘧啶或三卤代嘧啶、一氯代喹喔啉、二氯代喹喔啉、二氯代二氮杂萘或二氯代喹唑啉或其溴或氟衍生物的纤维活性基团；含磺酰基的三嗪基、含磺酰基的嘧啶或含铵的三嗪基系的纤维活性集团；或嘧啶或含铵的三嗪基系的纤维活性集团；或脂肪系的纤维活性集团，

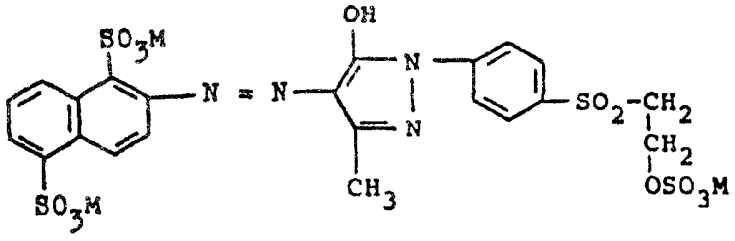
M 表示氢原子，或一种碱金属或相当的碱土金属，

所述方法的特征是，将含卤化物的染料水溶液受到两个电极之间的直流电压和阴离子和阳离子选择性离子交换薄膜之间的作用，该离子交换薄膜的选择性渗透率大于0.9，其电阻率小于5 欧姆/ 厘米^2，孔隙不大于2 毫微米，离子交换薄膜在两个电极之间交替并且平行排布，所选用的电压值需要使两电极的极限电流密度超过300 安培/ 米^2 。

2.按权利要求1 的方法，其中所述的染料溶液是式(1）的染料的溶液，而式(1）中，Z是乙烯基磺酰基、 β- 氯代乙基磺酰基、 β- 乙酰氧

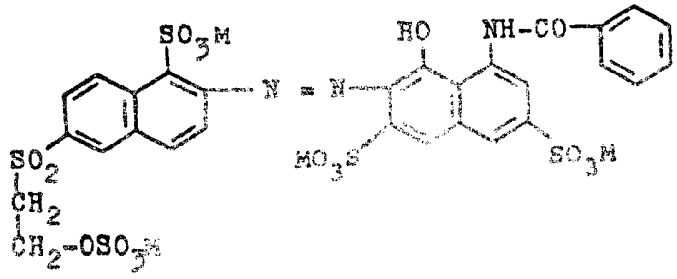
基乙基磺酰基、 β-(3-磺基苯甲酰氧基)-乙基磺酰基、 β- 硫酸根合乙基磺酰基、 β- 硫代硫酸根合乙基磺酰基、 β- 磷酸根合乙基磺酰基、 β- 硫酸根合乙基磺酰基甲氨基或乙烯基磺酰基甲氨基。

3.按权利要求1 的方法，其中所述的染料溶液是如下式所示的染料的溶液，



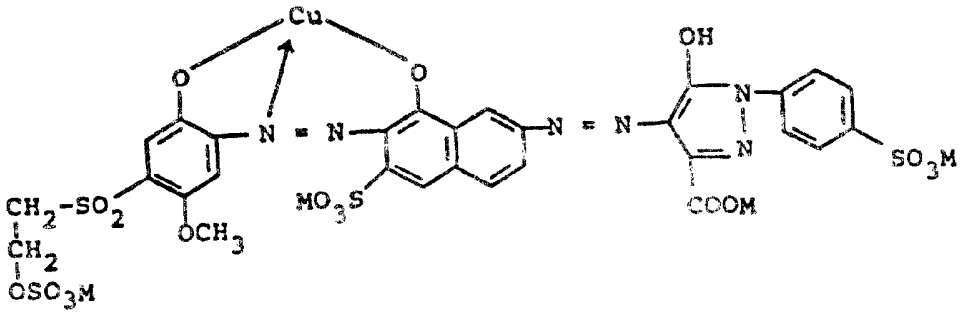
式中M 是一种碱金属。

4.按权利要求1 的方法，其中所述的染料溶液是如下式所示的染料的溶液，



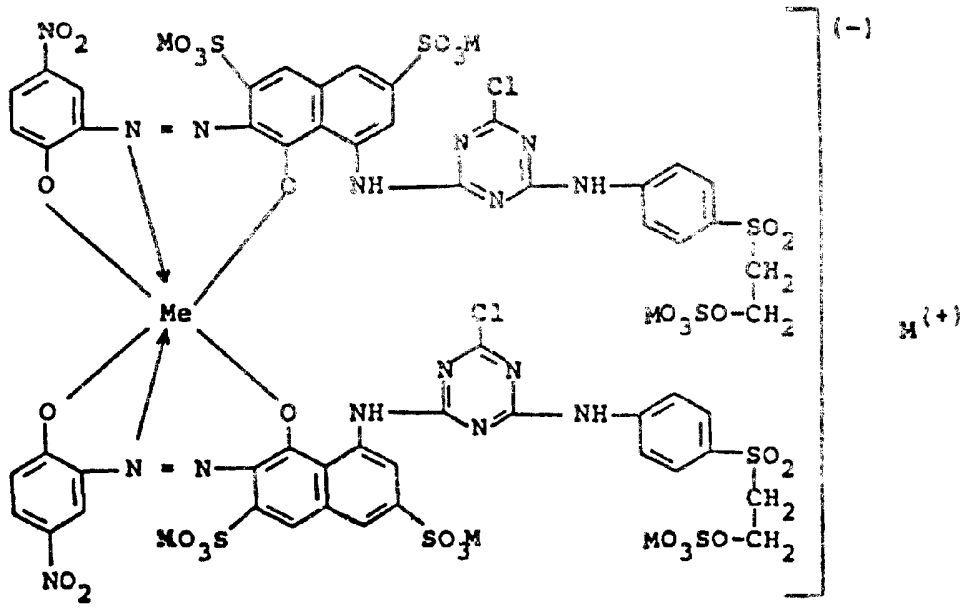
式中M 是一种碱金属。

5.按权利要求1 的方法，其中所述的染料溶液是如下式所示的染料的溶液，



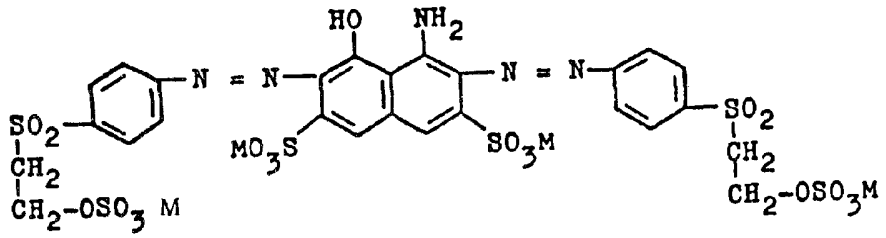
式中M 是一种碱金属。

6.按照权利要求1 的方法，其中所述的染料溶液是如下式所示的染料混合物的溶液，



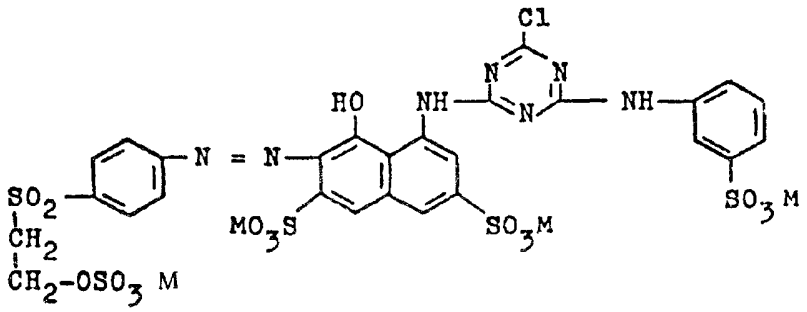
式中Me表示铬和钴，其摩尔比为2:1,M 表示一种碱金属。

7.按权利要求1 的方法，其中所述的染料溶液是如下式所示的染料的溶液，



式中M 是一种碱金属.

8.按权利要求1 的方法，其中所述的染料溶液是如下式所示的染料的溶液，



式中M 是一种碱金属。

说　　明　　书

制备纤维活性染料的低盐含水制剂的方法

含氮纤维原料如羊毛、丝绸或合成酰胺纤维，特别是由天然或再生纤维素制成的纤维原料通常是用活性染料进行染色和印花的，所用的活性染料呈干粉形式，它含有无色标准试剂。若用这些染料粉配制印花色浆、轧染液和染色液就会出现一些问题，这不仅由于粉状染料会产生令人讨厌的粉尘，而且许多染料粉的润湿性差，并且由于它含除尘剂，而除尘剂含有矿物油，从而也会导致油状的沉积，会结成团块或使染料粉不能完全溶解。

在进行染色的情况下，染料粉的这些缺点特别明显，在低温下很难制得高浓度的染料，例如，在短时间的浸轧一堆置法情况下，需要液体染色制剂，它比粉状染色剂好得多，但是，液体制剂中所含的染料实际上只能用可溶性活性染料，并用水作溶剂来制备，尤其是，这类液体制剂还含有整个合成过程中引入的外来电解质，特别是碱金属氯化物和/或碱金属硫酸盐。美国专利4072463 、4149850 和4078884 中已介绍了这类活性染料的含水液体组合物。

对于水中溶解度低的活性染料来说，外来电解质的含量影响的后果是，使得实际使用的染料的含量高于10%(以重量计高于15% 更好) 的染色制备无法制备。常常会出现这样的情况，需由氯化钠和/ 或氯化钾的盐析作用，使活性染料离析。因此已设法用膜分离方法，最好用反向渗透或超滤方法使液体制剂，特别是含有活性染料制剂中的电解质干扰物除去，例如，在英国专利1359898 、英国专利申请2015018 、德国公开专利说明书(offenlegungsschriften) 2948292 和3148878 及欧洲专利申请(公开号0041240A和0059782A) 中对此作了介绍。但是，这些方法

开；使含电解质的染料溶液（下文中，称为稀溶液，若需要的话，该溶液可被周期地加热至70℃）通过被阴离子交换膜限于阳极方向的那些通道。使含电解质的水溶液（下文也称为浓溶液，该溶液的原始导电率最好为1 毫西门子/ 厘米至10毫西门子/ 厘米，若需要的话，该溶液可被周期性地用于吸收分离的电解液）通过被阳离子交换膜限于阳极方向的那些通道。这些含电解质的水溶液可为浓度约为0.05-0.8%(以重量计）的硫酸钠，氯化钠或氯化钾水溶液。用后一种膜（最好为一种阳离子交换膜）将稀溶液和浓溶液通道隔开的是固定阴极和阳极的隔膜，这隔膜可输送含电解质的溶液。在电渗析过程中，最好用这种含电解质的溶液冲洗电极，以免干扰气体的放出或反应，为尽可能抑制气体的放出，在溶液中可特别加入活性炭。通常用于冲洗电极的溶液是Na_2SO_4含量约为1-4%（以重量计）的溶液。

所用的离子交换膜是具有阴离子和阳离子选择性的膜，这种膜的选择性渗透率高于0.9,其电阻低于5 欧姆/ 厘米^2,孔径最好小于2 毫微米[参见“脱盐”,34 卷，75-95 页(1980)]。这种膜对水的渗透率很小，仅通过与离子相结合的溶剂化的水的迁移而导致水的移动。这些离子交换膜通常由载体膜或由聚酯、聚乙烯或聚氯乙烯制成的织物组成，在载体膜或织物上涂有交换树脂，或在织物上先使交换树脂发生聚合，然后再按普通方法处理，以便制得阳离子或阴离子交换剂[参见ullmanns的化学技术大全，第四版(1977),13 卷279 页等，特别是282 、283 页以及296 、297 页]。值得注意的是Na^+型高选择性强酸阳离子交换剂和Cl^-型强碱阴离子交换剂，其主要成分是苯乙烯和丁二烯的交联共聚产物，分别用磺基和/ 或羧基以及季铵基团[如通式为$-NA_3^{(+)}$，其中A 为低级烷基，如甲基或乙基、β- 羟乙基或氢）进行改性，支承织物为聚氯乙烯，例如，日本Asahi 玻璃有限公司出售的离子交换膜,(分别称为CMFV和AMV 型(R)Selemion 离子交换膜）。本发明适用的这些离子交换

有许多严重缺点。首先由于其压力不可避免的会高达3-100 巴，藉以克服待脱盐溶液的渗透压。此外，由于产生和维持这些压力（例如用泵）要消耗能量，必须使用能承受高压的昂贵设备。若用这些方法进行彻底的脱盐，那么在加入几次蒸馏水或去离子水后必须再重复该工序，结果会产生大量废水，即使所用的膜对于99.5% 的染料具有保持能力，这种废水仍明显带色。若连续进行该工序，这些缺点也不可避免。

按本发明，用电渗析方法，将含电解质的纤维活性染料的水溶液受到两个电极的作用之间的直流电流和阴离子和阳离子交换膜的作用，结果可从纤维活性染料[其通式为(1),如下文所规定]的水溶液中除去碱金属卤化物或碱土金属卤化物，特别是氯化物，从而可克服上述脱盐中的这些缺点。

用电渗析方法和相应的电渗析装置使含盐的水溶液进行脱盐的原理是已知的[参见Dechema 的专题论文，75 卷23-25，30、31页以及 Chemie Ing. Techn ，47 923和924 页(1975 年)]，在本发明中，用这些方法来制备纤维活性染料的低盐含水制剂。

在两个电极上加直流电压，可使溶液中的阴离子和阳离子尤其是氯离子及相应的碱和碱土金属离子发生迁移，通过适合的设置使阳离子穿过阳离子交换膜或阴离子穿过阴离子交换膜而移动，即得到脱盐的溶液。使电解液通过膜而发生迁移所必需的直流电压取决于待脱盐溶液中电解质和染料的性质和浓度。这些因素也会影响由于加电压而产生的电流的大小以及由此而获得的能量大小。所加电压受极限电流密度的限制，若超过该限度，在染料溶液中也会发生电解作用。这种极限电流密度可预先用实验方法测定。一般来说，染料浓度为10-30%（以重量计），电解液浓度为1-10%(以重量计）时，极限电流密度高于300 安培/ 米^2 。

进行本发明时，通常在两个电极之间相间隔开并相互平行的位置安装阴离子和阳离子交换膜，将由中间的框架形成的通道以及各膜彼此隔

膜在日本专利281179、282383、291567、410583和532825以及上述期刊（上述脱盐引文和参考文献以及上述引用的ullmann 的论文）中已作了介绍。

详细地说，本发明方法可在串联连接的叠合膜中连续不断地进行，或用缓冲容器通过液流循环使本发明方法间续进行，或这些操作方法的结合使用。在特别适用的装置中，叠合膜也能用反向电压进行操作，极性变换后，沉积在膜中的杂质能再次迁移出。

在本发明方法中，由于染料溶液的渗透压不起作用，所以本发明方法能在大气压下进行。为此，可用电渗析方法，使高温（实际上为饱和温度）下制得的染料溶液脱盐，在渗透压极高或因结垢使能量损失过多的情况下就不能用压力渗透方法。本发明方法中的废水量很少，由于产生的废水仅是含有排出的电解液的水，其量与加到脱盐工序中的染料溶液数量级相同。而且，这有限量的废水实际上是无色的，因为电渗析膜只允许少于0.1%的染料通过。虽然所用的纤维活性染料以离子形式存在，实际上无染料损失。

按本发明，用电渗析方法，可使纤维活性染料的水溶液与碱金属和/或碱土金属卤化物，特别是与如氯化钠，氯化钾或氯化钙分离或基本分离，该纤维活性染料是通式为(1)的染料

$$(MO_3S)_m - F - Z_n \qquad (1)$$

式中F 表示蒽醌、甲臜、二噁嗪、单偶氮、双偶氮或三偶氮染料或酞菁染料等染料的染料生色团的基团，该基团不仅可用于酞菁染料，而且也可用于甲臜、二噁嗪或偶氮染料，它可存在于含铜、铬、钴、镍或铁的金属为中心配位原子的络合物中，

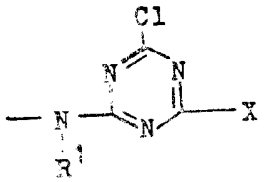
m 为1-8 的整数，

n 表示1-3 的整数，

Z 代表一卤代对称三嗪基、一卤代嘧啶、二卤代嘧啶或三卤代嘧啶、一氯代喹喔啉、二氯代喹喔啉或二氯代二氮杂萘、二氯代喹唑啉或二氯代哒酮系的纤维活性基团或其溴或氟衍生物；也可为含磺酰基的三嗪基、含磺酰基的嘧啶或含铵的三嗪基系；或为含嘧啶或铵的三嗪基系、或脂肪系的纤维活性基团，

M 表示一个氢原子，一种碱金属，如钠、钾或锂、或相当的一种碱土金属，如钙。

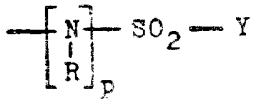
具体地说，纤维活性基团是一种通式为(2a)的基团



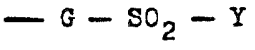
(2a)

式中R^1和X 的含义如下文给出；

或是通式(2b)或(2c)的纤维活性基团，



(2b)



(2c)

式中G 表示一个亚甲基或乙烯基团，

R 为1-4 个碳原子的烷基，如一个乙基，特别是甲基，

P 代表0 或1，

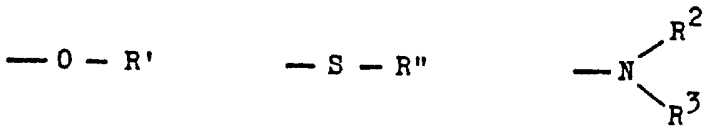
Y 代表一个乙烯基或一个乙基，该乙烯基或乙基在 β- 位置上能被一个基团所取代，在碱性条件下可去除该基团(在 β位置上，在碱性条件下能被被去除的基团的例子是氯和乙酰氧基、3-磺基苯甲酰氧基、硫

酸根合、硫代硫酸根合和磷酸根合；Y最好为一个乙烯基或一个β-硫酸根合乙基或一个 β- 硫代硫酸根合乙基或 β- 乙酰氧基乙基）。

在上述的通式(2a)中：

R^1为一个氢原子或一个1-4 个碳原子的烷基，如甲基或乙基，

X 是通式为(3a)、(3b)、或(3c)的基团



(3a)　　(3b)　　(3c)

其中R'为一个氢原子或一个1-4 个碳原子的烷基或表示一个1-4 个碳原子的烷基，该烷基可被1-4 个碳原子的烷氧基所取代， 可被一个磺基、羧基、硫酸根合或磷酸根合或被一个苯基所取代，该苯基可被1 或2 个选自甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氯、磺基和羧基的取代基所取代或未取代，

R'' 是一个1-4 个碳原子的烷基或表示一个1-4 个碳原子的烷基，该烷基可被一个1-4 个碳原子的烷氧基所取代，或被一个磺基、羧基、硫酸根合或磷酸根合所取代，或被一个苯基所取代，该苯基可被1 或2 个选自甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氯、磺基和羧基的取代基所取代或未取代，

R^2是一个氢原子或1-4 个碳原子的烷基，该烷基可被1 或2 个选自下列基团的取代基所取代：乙酰氨基、羟基、硫酸根合、 β- 硫酸根合乙基磺酰基、 β- 硫代硫酸根合乙基磺酰基、1-4 个碳原子的烷氧基、磺基、羧基、苯基、萘基，可被磺基、羧基、 β- 硫酸根合乙基磺酰基、 β- 硫代硫酸根合乙基磺酰基、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氯、氨磺酰和/ 或氨基甲酰基取代的苯基，及可被磺基、羧基、 β- 硫酸根合乙基磺酰基、 β- 硫代硫酸根合乙基磺酰基、氨磺酰和/ 或氨基甲酰基

所取代的萘基，或R^2是一个5-8 个碳原子的环烷基，该环烷基能被1 、2 或3 个甲基和/ 或被一个氨基或含有1-4 个碳原子的烷基的烷基氨基所取代，

R^3是一个氢原子或一个1-4 个碳原子的烷基，该烷基能被1 个或2 个由下列基团选出的取代基所取代：乙酰氨基、羟基、硫酸根合、β-硫酸根合乙基磺酰基、β- 硫代硫酸根合乙基磺酰基、1-4 个碳原子的烷氧基、磺基、羧基、苯基、萘基，可被磺基、羧基、β- 硫酸根合乙基磺酰基、β- 硫代硫酸根合乙基磺酰基、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氯、氨磺酰和/ 或氨基甲酰基取代的苯基，及可被磺基、羧基、β- 硫酸根合乙基磺酰基、β- 硫代硫酸根合乙基磺酰基、氨磺酰和/ 或氨基甲酰基所取代的萘基；或R^3是一个苯基或萘基；或R^3表示一个苯基，该苯基可被1 或2 个由下列基团选出的取代基所取代：乙酰氨基、苯甲酰氨基、硝基、β- 硫酸根合乙基磺酰基、β- 硫代硫酸根合乙基磺酰基，β- 氯代乙基磺酰基、乙烯基磺酰基、1-4 个碳原子的烷氧基、磺基、羧基、氨磺酰和氨基甲酰基；或R^3是一个萘基，该萘基可被1 、2 或3 个磺基所取代，或被1 或2 个磺基和一个乙烯基磺酰基、β- 硫酸根合乙基磺酰基、β- 硫代硫酸根合乙基磺酰基或β- 氯代乙基磺酰基所取代，R^2 和R^3的含义可相同或不同，或

R^2和R^3一起与氮原子形成5-8 节杂环基团，该杂环基团由1-5 个碳原子的1，2 或3 个亚烷基，若需要的话，及由一个或二个杂原子，如一个氧、氮或硫原子所组成，例如哌嗪子基、哌啶子基或吗啉代环。

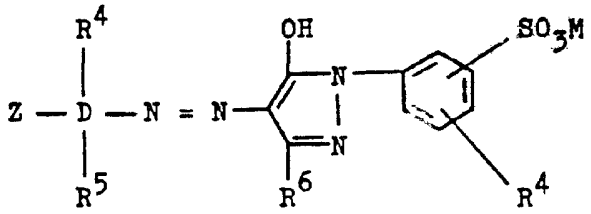
按本发明，通过电渗析而进行脱盐，所用的染料溶液（稀溶液）含有这些染料中的一种或多种。染料的浓度为一般为3-30%(以重量计）。对于那些必须通过碱金属氯化物，如氯化钠或氯化钾的盐析而离析的染料来说，按本发明方法进行染料溶液的脱盐特别有利。特别是最好采用用染料中含有纤维活性基团Z 的那些染料溶液，Z为脂族成员，例如，这

些染料含有通式为(2d)的纤维活性基团Z，

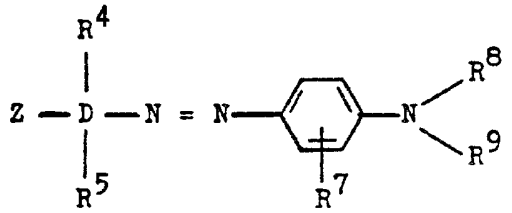
$$-W-SO_2-Y \qquad (2d)$$

式中W代表分子式为$-CH_2-$或$-CH_2-CH_2-$的基团或W表示一个N-甲氨基或N-乙氨基或最好是一个直键，Y的含义如上所述。

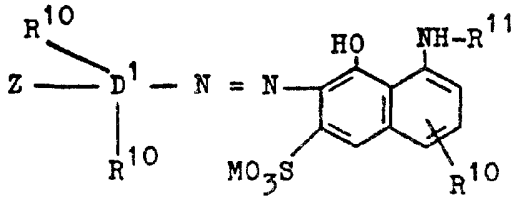
本发明方法中所用的溶液最好是具有通式(1a)、(1b)、(1c)、(1d)、(1e)、(1f)、(1g)、(1h)和(1j)之一种的那些染料的溶液，



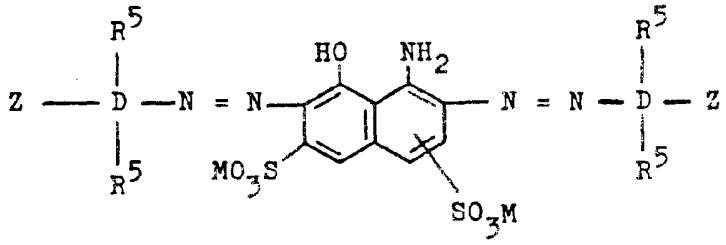
(1a)



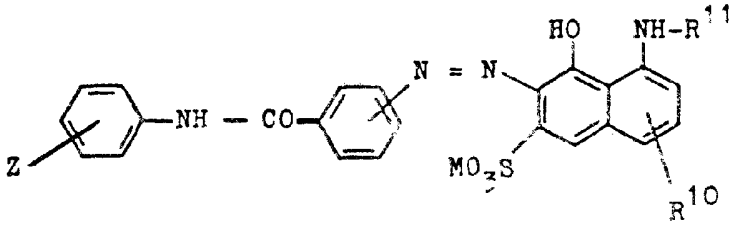
(1b)



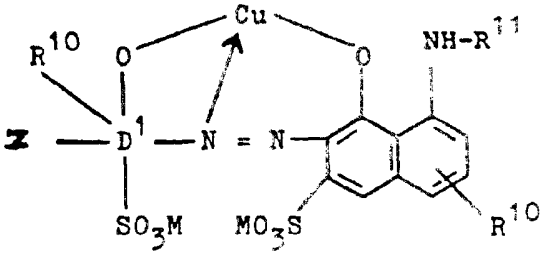
(1c)



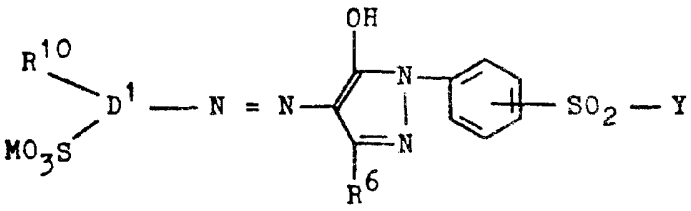
(1d)



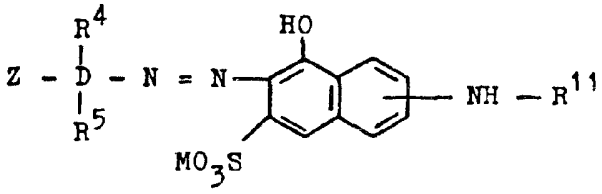
(1e)



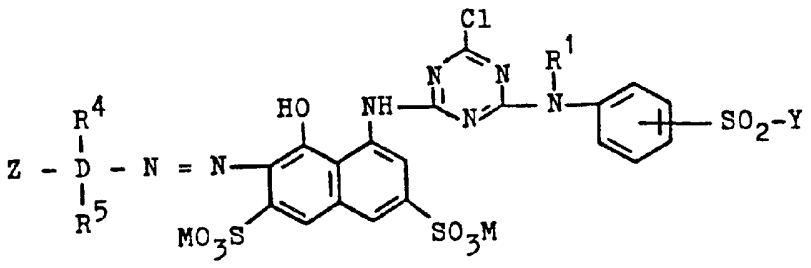
(1f)



(1g)



(1h)



(1j)

式中：

Z 的含义如上所述，Z特别是通式为(2b)的一种纤维活性基团，其中 P 代表数字0，Y 具有上述的特定的含义，具体地说，Y最好为 β- 硫酸根合乙基，

M 的含义如上所述，

D 是一个苯环，

R^4是一个氢原子或一个1-4 个碳原子的烷基，特别是如甲基、或1-4 个碳原子的烷氧基，例如乙氧基，特别是甲氧基、氯原子、磺基（其通式为$-SO_3M$，M 的含义如上所述）或一个羧基（其通式为-COOM，M 的含义如上所述），

R^5是一个氢原子或一个1-4 个碳原子的烷基，特别是例如甲基或1-4 个碳原子的烷氧基，

R^6是一个2-5 碳原子的羧烷氧基例如甲酯基或乙酯基，或最好为一个甲基或羧基，

R^7是一个氯原子、甲基、乙酰氨基或脲基，

R^8是一个氢原子或一个1-4 个碳原子的烷基，R^8 最好是一个乙基，该乙基可被一个硫酸根合、磺基、羧基、单磺基苯或二磺基苯基所取代，

R^9为1-4 个碳原子的烷基，最好为一个乙基，该乙基可被一个硫酸根合、磺基、羧基、单磺基苯或二磺基苯基所取代，

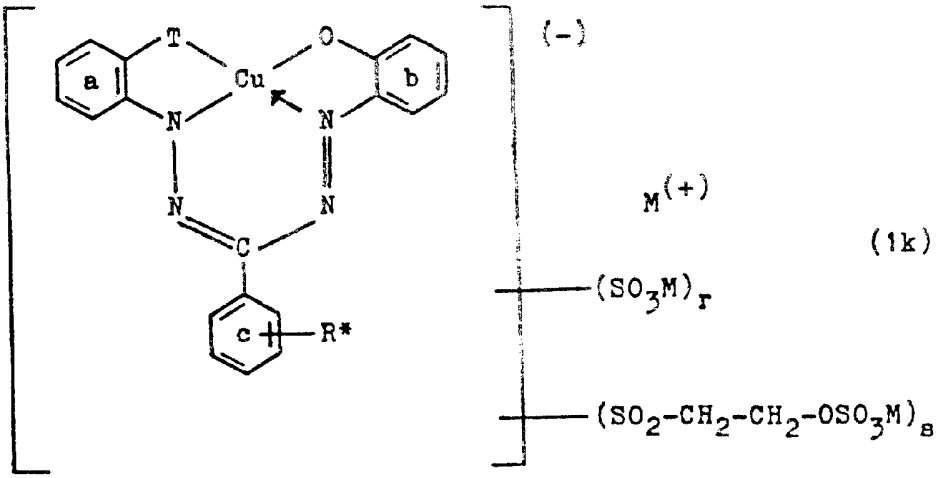
D^1是一个萘环，

R^{10} 是一个氢原子或一个磺基，

R^{11} 是一个乙酰基或一个苯甲酰基，

R^{12} 是一个氢原子、一个氯原子或一个甲基、甲氧基或乙氧基，分子式中用相同符号表示的基团，其含义可相同式不同，对于单个基团来说，其含义可彼此相同或不同；

并且染料溶液中还含有分子式为(1K)的一种铜一甲臜染料。



(1k)

式中M 的含义如上所述，

r 表示数字1,2 或3，

s 代表数字1 或2，

R*代表氢、氯、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基或羧基，

T 表示一个-O- 或 -COO-基团和

磺基键合在苯环a 、b 和/ 或c 位置上，硫酸根合乙基磺酰基键合在苯环a 和/ 或b 上。

在实例中给出了含分子式为(A) 、(B) 、(F) 、(J) 、(K) 或(L)

之一种染料的那些染料溶液的用法，而这些染料溶液是优先被使用的。

事实上在本发明方法中形成的再生膜对碱金属离子和碱土金属离子以及卤素离子具有良好的渗透性，但对硫酸根离子的渗透性却很小，这主要是由于它们包裹了大的水合物。因此，应适当避免使用硫酸及其盐类或避免合成染料时生成硫酸盐，而该染料溶液中的卤化物则可按本发明方法除去。否则在进行电渗析以前，最好加入那些生成微溶硫酸盐的金属氯化物，如氯化钙、并分离出沉淀的硫酸盐以制得无硫酸根离子的染料溶液。

按本发明方法，用于电渗析的染料溶液已经含有缓冲物质，这些缓冲物质能使溶液的pH达到并维持在3-7 之间，这些缓冲物质如，乙酸钠、乙酸钾、草酸钠、草酸钾及各种磷酸的一代、二代和三代钠和钾盐或其混合物，也可为硼酸钠。最好为硼酸钠和一代和二代磷酸钠盐。

为制备本发明所用的染料溶液，可先使溶于水中的含盐染料粉干燥，如进行喷干。但在电渗析中最好直接采用纤维活性染料的合成溶液，若需要的话，可预先除去硫酸根离子，可在减压条件下，通过蒸馏除去部分水以提高染料浓度，或为达到同样目的，可加入更多量的染料，可通过沉淀和过滤或喷干方法从合成溶液中分出这些染料，使溶液中只含少量的水。

按本发明方法，卤化物的脱盐程度可达90% 以上。按本发明方法制得的纤维活性染料水溶液含盐少，因此贮存时特别稳定，在高温度下可贮存几个星期，在室温下贮存几个月，在低于-10 ℃的温度下贮存几天均不会出现染料的沉淀。此外，染料的纤维活性保持不变，特别是在后来加缓冲物质的情况下，这些染料浓溶液的染色强度不会降低。

因此，可用本发明方法制得如上所规定的通式为(1) 的纤维活性染料，该纤维活性染料呈低含量卤化物或实际上无卤化物的溶液形式，若需要的话，可通过蒸馏进行浓缩以除去水，它含有这些染料中的一种或

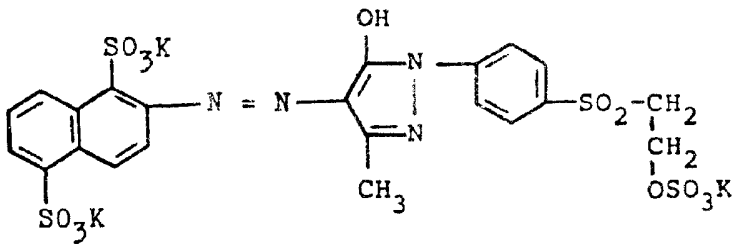
多种，含量为5-60%(以重量计),最好为15-50%(以重量计),卤化物含量为0-0.1%(以重量计),最好为0.001-0.5%，上述的这些染料浓溶液还含有缓冲物质，这些缓冲物能使溶液pH达到并维持在3-7 之间。这种缓冲物质，若随后加入的话，其含量为0.1-6%(以重量计),最好为染料溶液总量的1-4%。该溶液的pH一般为3-7,最好为4.0-5.5 。

这些卤化物含量低的染料溶液(其硫酸根含量也低，而且可被浓缩和缓冲) 可专门用于制备染色制剂，该制剂可用于天然和合成酰胺纤维材料(如羊毛和丝绸) 或由天然或再生纤维素如棉、亚麻、粘胶纤维或长丝粘胶纤维制成的纤维材料或含有一种或多种上述类型纤维的混合纤维的染色和印花。尤其是，这些染色制剂适于制备轧染液和染色液和印花色浆。

下列实例可进一步说明书本发明，实例中的份数和百分数除另有说明付均以重量计。体积份数相对于重量份数正如升相对于千克。

实例1:

将600 份染料粉溶于2400份中，染料粉含有12.9% 氯化钾和4.1%氯化钠(相当于含8.94% 的氯离子) 以及83% 分子式为A 的染料，



(A)

在一个最大操作容量为3000份体积，膜面积为814 厘米^2 的电渗析装置中，用28伏的直流电压使溶液电渗析。所用的阴离子交换膜是一种由交联的苯乙烯- 丁二烯共聚物基质和季铵结合集团组成的膜，该膜粘在聚氯乙烯支承纤维上，膜中交换剂含量为1.9 当量/ 千克，水含量为19%，电阻为2-4.5 欧姆/ 厘米^2 ，选择性渗透率为0.92。所用的阳离子交换

膜是由交联的苯乙烯-丁二烯共聚物基质和磺基结合集团组成的膜，该膜粘在聚氯乙烯支承纤维上，膜中交换剂含量为2.4 当量/ 千克，水含量为25%,电阻为2.9 欧姆/ 厘米^2,选择性渗透率为0.95，两个膜的孔隙为0.5-1.5 毫微米。所用的浓料液是等量的浓度为0.25% 的氯化钠水溶液。电渗析一直进行到染料溶液的初始电导率迅速下降，经过1-2 小时不再变化才终止，电渗析的总时间为16小时。

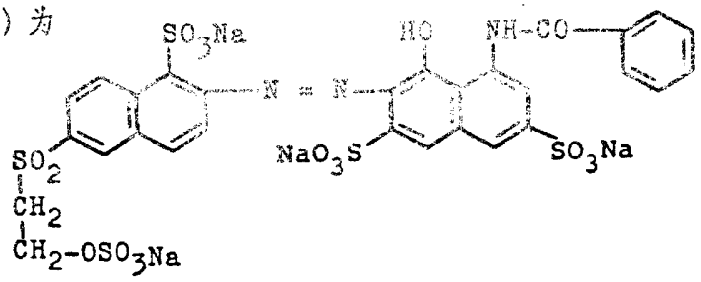
电渗析终止后，制得2400份染料溶液，该染料溶液含0.059%氯离子，相应的脱盐度为96.7%,最终溶液的染料约为18.8%,与原始溶液相比，染料含量实际上无变化。

为制得优质的染色制剂，用20份磷酸二氢钠处理由电渗析制得的染料溶液，在减压条件下除去1090份水，然后制得1570份上述染料的液体染色制剂，该染色制剂的pH为4.6,染料浓度为31.75%，在一个密闭容器中，在20℃时，该液体染色制剂至少可稳定地贮存3 个月，在0 ℃时，可贮存2 周，在50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法将2 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，染成的黄色和印花，其染色深度与由1 份含61.5% 分子式为(A) 的上述染料的粉状组分配制成的同样浓度的染液、轧染液或印花色浆完全相同。

实例2:

用实例1 的方法，使3000份分子式为(B) 的染料水溶液进行电渗析，电渗析时间为17小时，该溶液含这种染料16.2% 和氯离子2.0%，分子式(B) 为



(B)

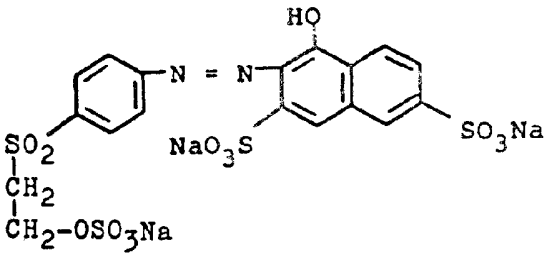
结果制得2716份染料溶液，该溶液含17.95%的分子式为(B)的染料，其氯离子含量为0.037%，脱盐度约为99%。

按本发明方法制得的最终溶液可加工成一种优质染色制剂，例如，加25份磷酸二氢钠，在减压下蒸出1007份水。结果制得1734份染料溶液，该溶液pH为4.5，含有28%分子式为(B)的染料。在20℃下，在一个密闭容器中，该溶液至少可稳定地贮存三个月，在0℃可贮存二周，在50℃可贮存六周。

用已知的一般方法，将二份pH稳定的上述溶液制成染色液，轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，染成的红色和印花的染色深度与用相同方法由1份含56%(B)染料粉制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆相同。

实例3：

将600份染料粉溶于2400份水中，染料粉含有21.8%氯离子和64%的分子式为(C)的染料



(C)

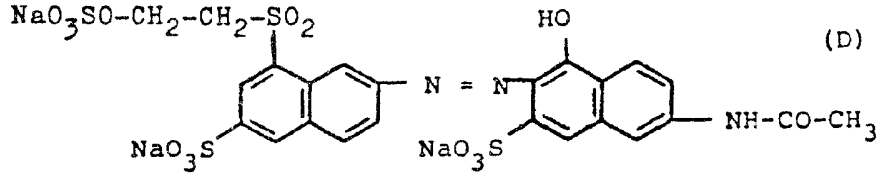
用实例1所述的方法，使溶液电渗析15小时。最终溶液的氯离子含量仅为0.22%(而原始稀溶液为4.36%)，相应的脱盐度95%。

用2446份该最终溶液可制成优质染色制剂，例如，加20份磷酸二氢钠，在减压条件下蒸出足量的水，直到溶液的体积约为1524份。制得的染料浓溶液含27.5%分子式为(C)的染料，其pH为4.5。在20℃，在一个密闭容器中，该液体染色制剂至少可稳定地贮存三个月，在0℃时可贮存二周，在50℃可贮存6周。

用已知的一般方法，将2 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，染成的橙色和印花的染色深度与用同样方法由1 份含55% 该染料粉制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆相同。

实例4

用实例1 的方法，使3000份的水溶液电渗析12小时，该水溶液含7.65% 分子式为(D) 的染料并含有4.45% 的氯离子。电



(D)

渗析后，溶液的氯离子含量仅为0.044%，相应的脱盐度为99% 。

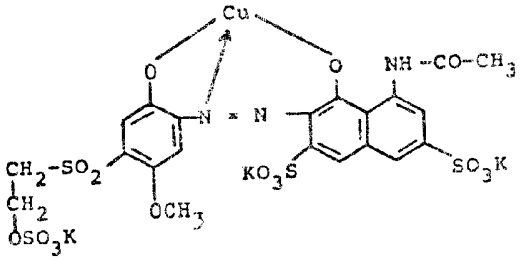
用13份磷酸二氢钠处理制得的2727份染料溶液，溶液中染料含量为8.4%，在减压条件下蒸去1840份水。制得900 份液体染料制剂，该染料制剂含25.5% 的这种染料，其pH为4.6 。

在20℃，在一个密闭容器中，该液体染色制剂至少可稳定地贮存三个月，在0 ℃可贮存二周，在50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法，将2 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，染成的橙色和印花的染色深度与用同样方法由1 份含51%(D)染料粉制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆相同。

实例5 ：

在500 份染料粉中加入2500份水，使其部分溶解。该染料粉除含有碱金属氯化物外，还含有62.5% 的分子式为(E) 的染料用实



(E)

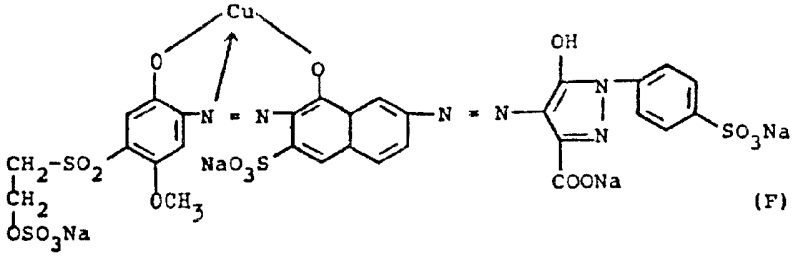
例1 所述的方法，使制得的悬浮液电渗析20小时，使稀溶液的活性短时间中断，可除去最初涂在膜上的未溶解的染料，直至电渗析结束时不再发生此现象。悬浮液中氯离子浓度最初为3%，而电渗析后可减至0.08%，相应的脱盐度高于97%。结果得到1980份低盐染料溶液，该溶液含15.8%分子式为(E)的染料。

用该稀溶液加入25份磷酸二氢钠，可制成优质的染色制剂，该制剂的pH为4.8，染料含量为15.6%。在20℃，在一个密闭容器中，该液体染料制剂至少可稳定地贮存三个月，在0℃可贮存二周，在50℃可贮存六周。

用已知的一般方法将3份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，染成的淡红兰色和印花的染色深度与用同样方法由1份含46.8%(E)的染料粉制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆相同。

实例6：

用实例1所述的方法，使3000份含15.4%分子式为(F)的染料和4.72%氯离子的水溶液电渗析18小时，制得2256份稀溶液，该溶液含20.48%的上述染料和0.049%氯离子，相应的脱盐度99%。分子式(F)为：



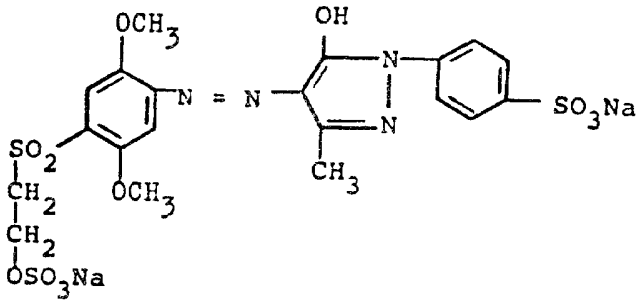
(F)

为制备一种优质水剂，可用30份磷酸二氢钠处理该稀溶液，制得的染色制剂pH为4.8,染料含量约为20% 。该染色水剂在20℃，在一个密闭容器中至少可稳定地贮存3 个月，在0 ℃时可贮存2 周，周50℃时可贮存6周。

用已知的一般方法，将2 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，染成的灰色和黑色以及印花的染色深度分别与用相同方法由1 份约含40% 的(F) 染料粉所制成 的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆相同。

实例7 ：

用实例1 所述的方法，将3000份含有15.8% 分子式为(G) 的染料和2.34% 氯离子的水溶液电渗析18.5小 ，制成的2577份最终溶液中染料含量几乎相同而氯离子含量为0.009%。相应的脱盐度高于99% 。分子式(G) 为：



(G)

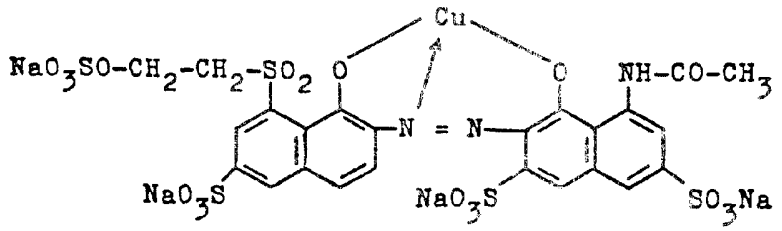
在该稀溶液中加入30份磷酸二氢钠，在减压条件下蒸出700 份水，可制得一种优质染色制剂，该制剂的pH为4.6 ，染料含量为25% ，在20℃，在一个密闭容器中至少可稳定地贮存3 个月，在0 ℃可贮存2 周，在50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法，将2 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印

花色浆，以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，得到的金黄色和印花，其染色深度与用同样方法由1 份含50%(G)染料粉制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆相同。

实例8 ：

用实例1 所述的方法，使3000份含有6.8%分子式为(H) 的染料和3.77% 氯离子的水溶液电渗析14小时，制成的1942份稀溶液中含10.5% 分子式为(H) 的染料和0.19% 的氯离子。相应的脱盐度为96.7% 。分子式(H) 为：



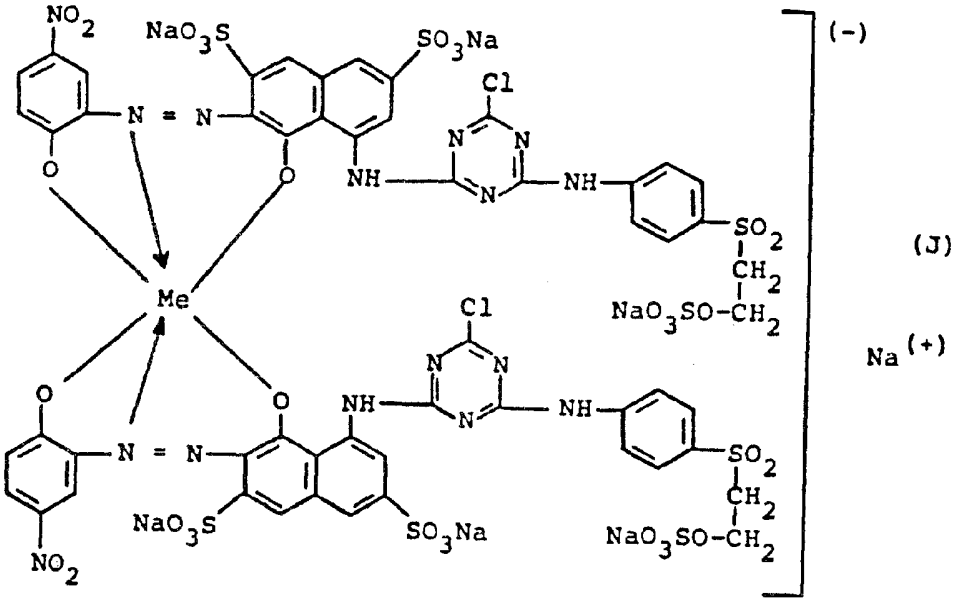
(H)

在该稀溶液中加入10份磷酸二氢钠，在减压条件下通过蒸馏除去927 份水，这种经浓缩的染料溶液pH为4.8 ，染料含量为22%,在20℃，在密闭容器中，该溶液至少可稳定地贮存3 个月，在0 ℃可贮存2 周，周50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法，将2 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，得到的兰色和印花，其染液深度与用同样方法由1 份含44% 的这种染料粉制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆相同。

实例9 ：

用实例1 所述的方法，使2500份水溶液电渗析13小时，水溶液中含9.9%通式为(J) 的混合染料，其中铬络合物和钴络合物的摩尔比率约为2 ：1 ，分子式(J) 为：



(J)

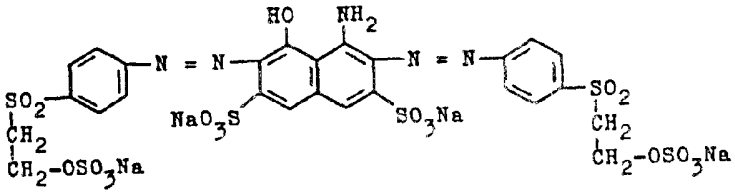
（其中Me代表铬和钴摩尔比率约为2 ：1 的情况），水溶液中还含有1.8%的氯离子。制得的1650份稀溶液中含有15% 的分子式为(J) 的混合染料和0.06% 的氯离子。相应的脱盐度为96.7% 。

在该溶液中加入15份磷酸二氢钠，在减压条件下蒸去665 份水，可制得优质染料制剂，经浓缩的染料溶液pH为4.7，染料含量为24.75%。在20℃，在一个密闭容器中，该浓溶液至少可稳定地贮存3 个月，在0 ℃时可贮存2 周，在50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法，将2 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆。以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，得到的黑色和印花的染色深度与用同样方法由1 份含49.5% 的该混合染料粉制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆相同。

实例10

用实例1 所述的方法，使3000份含13% 分子式为(K) 的染料和4.1% 氯离子的水溶液电渗析18小时，分子式(K) 为：



(K)

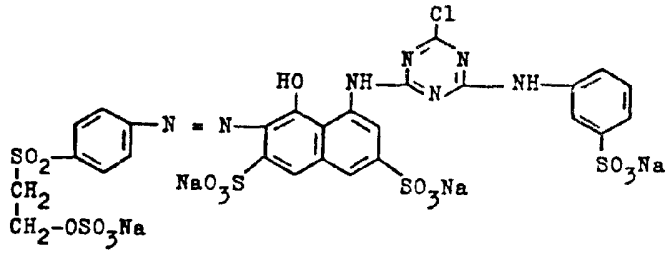
制得的2167份稀溶液含18% 分子式为(K) 的染料和0.11% 的氯离子，相应的脱盐度为97.3% 。

在该溶液中加入25份磷酸二氢钠，在减压条件下蒸去458 份水可制得一种优质染色制剂。这种经浓缩的染料溶液pH为4.8 ，染料含量为22.5% ，在20℃，在一个密闭容器中，该浓溶液至少至稳定地贮存3 个月，在0 ℃可贮存2 周，在50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法，将2 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆。以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，得到的黑色和印花其染色深度与用同样方法由1 份含45% 的这种染料粉状制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆相同。

实例11：

用实例1 所述的方法，使3000份含17% 分子式为(L) 的染料和5.1% 氯离子的水溶液电渗析17小时，分子式(L) 为：



(L)

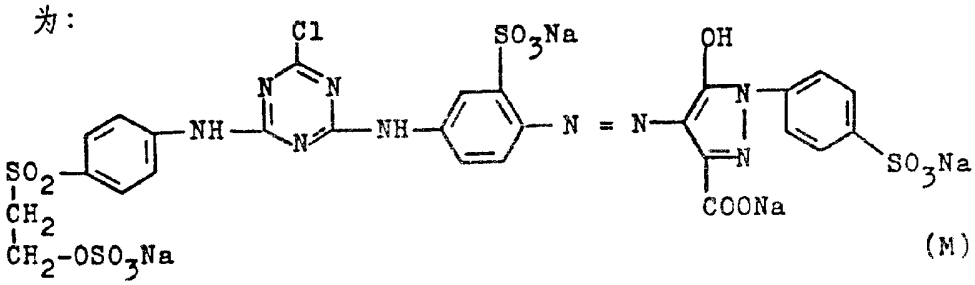
制得2452份稀溶液中含有20.8% 的分子式为(L) 的染料和0.09% 的氯离子。相应的脱盐度为98.2% 。

通过加入30份磷酸二氢钠，在减压条件下蒸去413 份水可制得一种优质染料制剂。这种经浓缩的染料溶液pH为4.5,染料含量为24.6%,在20℃，在一个密闭容器中，该溶液至少可稳定地贮存3 个月，在0 ℃可贮存2 周，在50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法，将2 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆。以通常采用活性染料的方法，将其涂于并固定在棉织品上，得到的红色和印花的染色深度与用同样方法由1 份含49.3% 该染料粉制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆完全相同。

实例12:

用实例5 所述的方法，在40℃的温度下，使3000份含有18.5% 分子式为(M) 的染料和4.5%氯离子的悬浮水溶液电渗析20小时，分子式(M)为：



(M)

结果制得2523份稀溶液，该溶液含22% 分子式为(M) 的染料和0.16% 的氯离子，相应的脱盐度为96.8% 。

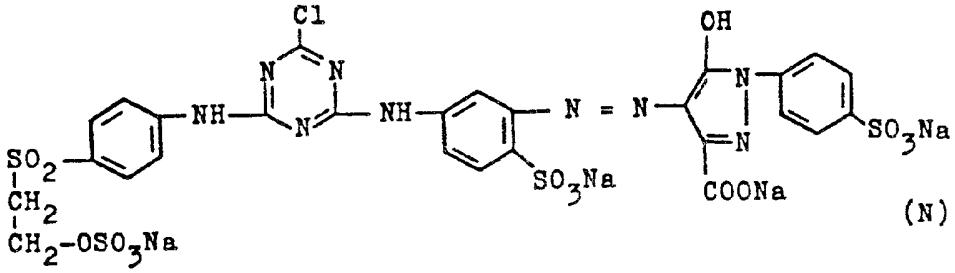
通过加入33份磷酸二氢钠，在减压条件下蒸出336 份水可制得一种优质染色制剂。这种经浓缩的染料溶液pH为4.7,染料含量为25%,在20℃，

在一密闭容器中，该浓溶液至少可稳定地贮存3 个月，在0 ℃可贮存2周，或在50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法，将2 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法使其涂于并固定在棉织品上，得到的金黄色和印花，其染色深度与用同样方法由1 份含50% 的这种染料粉制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆完全相同。

实例13：

用实例1 所述方法，使2800份含9.43% 分子式为(N) 的染料和3.8% 氯离子的水溶液渗析14小时，分子式(N) 为：



(N)

结果制得1760份稀溶液，该稀溶液含15% 分子式为(N) 的染料和0.04% 的氯离子。相应的脱盐度为98.9% 。

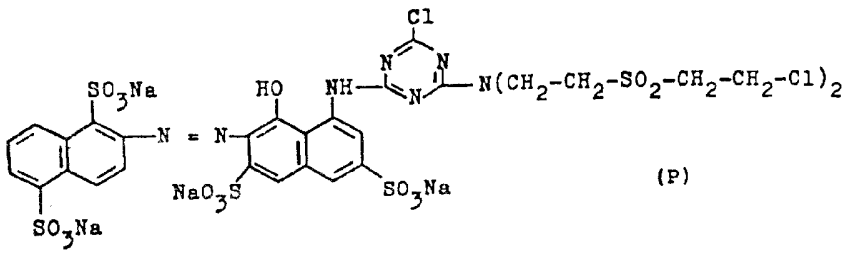
通过加入20份磷酸二氢钠，在减压条件下蒸出440 份水可制得一种优质染色制剂。经浓缩的这种染色溶液pH为4.8，染料含量为19.7% ，在20℃，在一个密闭容器中，该溶液至少可稳定地贮存3 个月，在0 ℃可贮存2 周，在50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法，将3 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，得到的黄色和印花与同样方法由1 份含59.1% 这种染料粉制成浓度相同的染液、轧染液或印花色浆完全相同。

实例14：

用实例1 所述的方法，使3000份含8%的分子式为(P) 的染料和3.5%

氯离子的水溶液电渗析17小时，分子式(P)为：



(P)

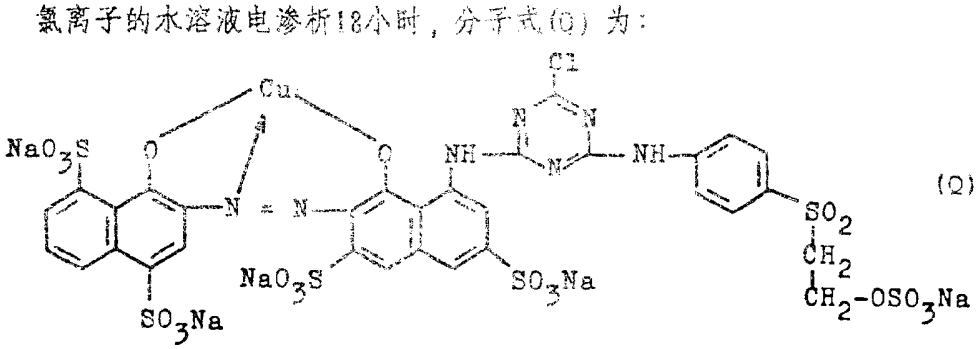
结果制得2181份稀溶液，该稀溶液含11% 分子式为(P)的染料和0.06%的氯离子，相应的脱盐度为98.3% 。

通过加入20份磷酸二氢钠，在减压条件下蒸出837 份水，可制得一种优质染色制剂。这种经浓缩的染料溶液pH为4.8 ，染料含量为17.6% ，在20℃，在一个密闭容器中，该溶液至少可稳定地贮存3 个月，在0 ℃可贮存2 周，在50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法，将3 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法将其涂于并固定在棉织品上，制得的红色和印花的染色深度与用同样方法由1 份含52.8% 的这种染料粉状制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆完全相同。

实例15：

用实例1 所述的方法，使2705份含11% 分子式为(Q)的染料和3.2%氯离子的水溶液电渗析18小时，分子式(Q)为：



(Q)

结果制得1983份稀溶液，该稀溶液含11% 分子式为(Q)的染料和0.16%

的氯离子，相应的脱盐度为95% 。

加入20份磷酸二氢钠，在减压条件下蒸出500 份水，可制得一种优质染色制剂，这种经浓缩的染料溶液pH为4.6,染料含量为19.8% ，在20℃，在一个密闭容器中，该溶液至少可稳定地贮存3 个月，在0 ℃可贮存2 周，在50℃可贮存6 周。

用已知的一般方法，将3 份pH稳定的该溶液制成染液、轧染液和印花色浆，以通常采用活性染料的方法，将其涂于并固定在棉织品上，制得的红色和印花，其染色深度与用同样方法由1 份含59.4% 的这种染料粉制成的浓度相同的染液、轧染液或印花色浆完全相同。