



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103703083 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201280038224. 0

H. J-L. 克里斯特纳彻尔 L. 费科特

(22) 申请日 2012. 06. 19

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

(30) 优先权数据

司 72001

11176525. 1 2011. 08. 04 EP

代理人 孔青 李炳爱

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2014. 01. 29

C09B 62/44 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09B 62/513 (2006. 01)

PCT/EP2012/061643 2012. 06. 19

C09B 62/533 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C09B 67/00 (2006. 01)

W02013/017331 EN 2013. 02. 07

D06P 1/651 (2006. 01)

D06P 1/90 (2006. 01)

(71) 申请人 亨斯迈先进材料(瑞士)有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 G. 罗恩特根 A. 特兹卡斯

权利要求书3页 说明书14页

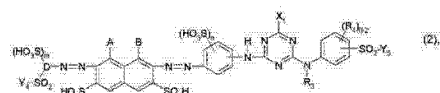
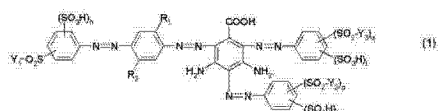
(54) 发明名称

活性染料的混合物及其用途

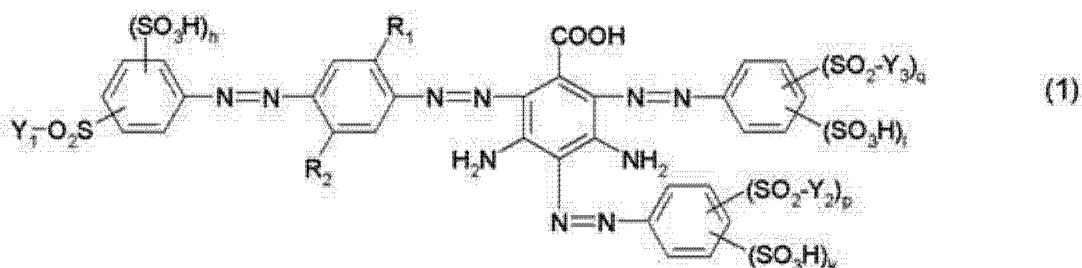
(57) 摘要

染料混合物适合用于纤维质纤维材料或含氮纤维材料的染色和印刷,所述染料混合物含有至少一种式(1)的活性染料,连同至少一种式(2)的活性染料,其中基团A和B中的一个表示NH₂,且基团A和B中的另一个表示OH,D为苯基或萘基,R₁为氢、羟基、磺基、C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基,其中烷基部分未被取代或被羟基或被硫酸根取代,R₂为氢、C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、C₂-C₄烷酰基氨基或脲基,R₃为C₁-C₄烷基,(R₄)₀₋₂表示0至2个相同或不同的取代基,选自C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基或磺基,X1为卤素、3-羧基吡啶-1-基或3-氨基甲酰基吡啶-1-基,Y₁、Y₂、Y₃、Y₄和Y₅各自相互独立,为乙烯基或基团-CH₂CH₂-U,且U是碱性条件下可除去的基团,h、k、l、m和n各自相互独立,为数字0、1或2,且p和q各自相互独立,为

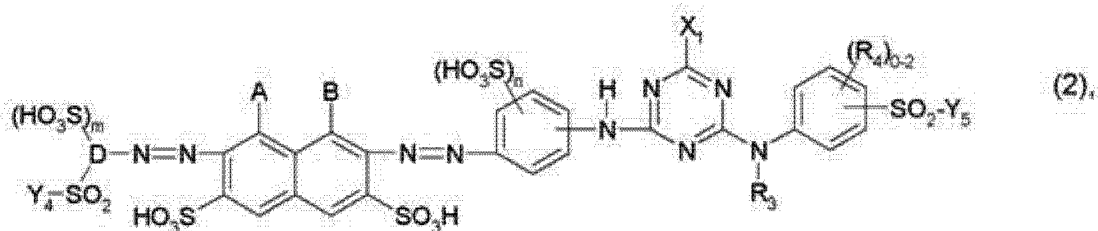
数字0或1。



1. 染料混合物,其含有至少一种下式的活性染料



连同至少一种下式的活性染料



其中

基团 A 和 B 中的一个表示 NH_2 , 基团 A 和 B 中的另一个表示 OH ,

D 为苯基或萘基,

R_1 为氢、羟基、磺基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基, 其中烷基部分未被取代或被羟基或硫酸根取代,

R_2 为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烷酰基氨基或脲基,

R_3 为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,

$(\text{R}_4)_{0-2}$ 表示 0 至 2 个相同或不同的取代基, 选自 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基或磺基,

X_1 为卤素、3- 羧基吡啶 -1- 基或 3- 氨基甲酰基吡啶 -1- 基,

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 和 Y_5 各自相互独立, 为乙烯基或基团 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-U}$, 且 U 为在碱性条件下可去除的基团,

h 、 k 、 l 、 m 和 n 各自相互独立, 为数字 0、1 或 2, 且

p 和 q 各自相互独立, 为数字 0 或 1。

2. 按照权利要求 1 的染料混合物, 其中

R_1 为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基, 其中烷基部分未被取代或被羟基取代, 且 R_2 为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烷酰基氨基。

3. 按照权利要求 1 或权利要求 2 的染料混合物, 其中

R_3 为甲基或乙基。

4. 按照权利要求 1-3 中任一项的染料混合物, 其中

$(\text{R}_4)_{0-2}$ 表示氢或一个磺基取代基。

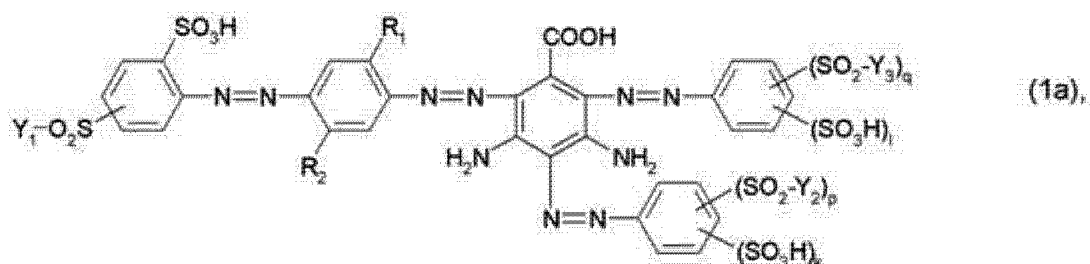
5. 按照权利要求 1-4 中任一项的染料混合物, 其中

X_1 为氟或氯。

6. 按照权利要求 1-5 中任一项的染料混合物, 其中

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 和 Y_5 各自相互独立, 为乙烯基或基团 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$ 。

7. 按照权利要求 1-6 中任一项的染料混合物, 其中
h、m 和 n 各自为数字 1, 且
k 和 l 各自相互独立, 为数字 0 或 1。
8. 按照权利要求 1-7 中任一项的染料混合物, 其中
D 为苯基。
9. 按照权利要求 1-8 中任一项的染料混合物在含羟基或含氮纤维材料染色或印刷中的用途。
10. 按照权利要求 9 的用途, 其中对纤维质的纤维材料, 尤其是含棉纤维材料进行染色或印刷。
11. 下式的活性染料



其中

R_1 为 C_1-C_4 烷氧基, 其中烷基部分未被取代或被羟基取代,

R_2 为 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_4 烷酰基氨基或脲基,

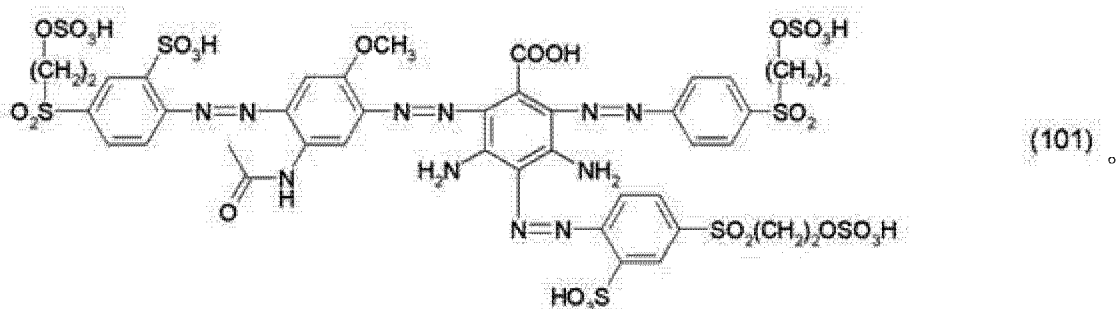
Y_1 、 Y_2 和 Y_3 各自相互独立, 为乙烯基或基团 $-CH_2CH_2-OSO_3H$,

k 和 l 各自相互独立, 为数字 0 或 1,

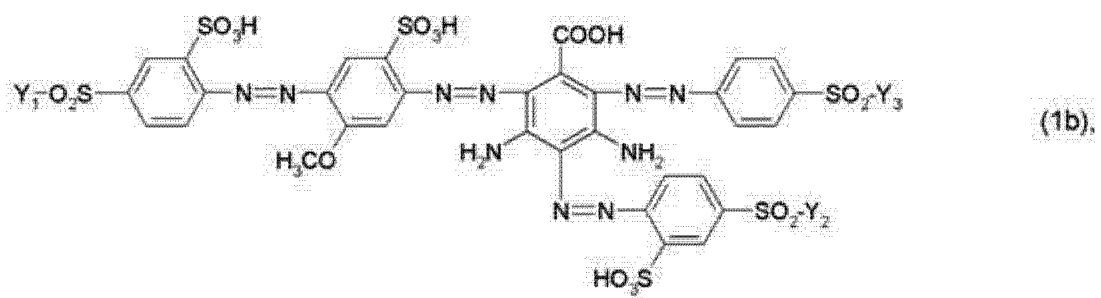
p 和 q 各自相互独立, 为数字 0 或 1, 且

p 和 q 的和为数字 1 或 2, 其中

不包括下式的染料



12. 下式的活性染料



其中

Y_1 、 Y_2 和 Y_3 各自相互独立, 为乙烯基或基团 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ 。

活性染料的混合物及其用途

[0001] 本发明涉及活性染料的混合物,尤其是适于含氮或含羟基纤维材料的染色或印刷以及在这些材料上生产具有良好再现性和良好全面牢度性能的染色或印刷的黑或深蓝染色混合物。

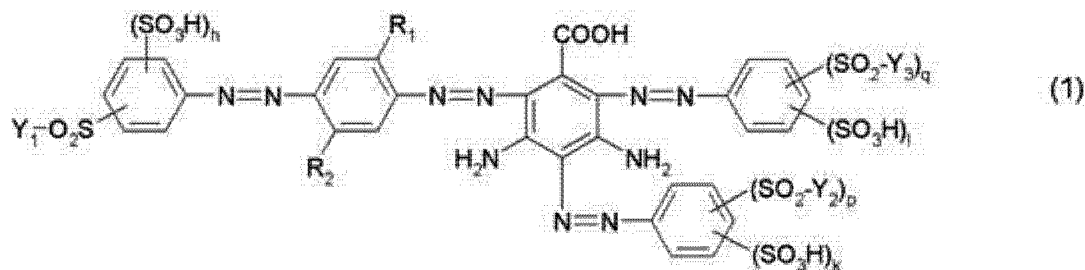
[0002] 在过去的数年中,许多国家已经通过节约自然资源和减少对气候有害的物质排放而致力于改善环境质量。政府提供资金来支持产业以实现这些目标。消费者需要按照最高生态标准生产的环境友好的纺织产品。品牌和零售商将这些需要传达为实际需求,纺织制造商通过投资现代设备和选择环境友好的化学物质来不断改进其产品优越性。

[0003] 因此,对于适合纤维材料的可再现染色和印刷、满足最高生态和经济需求、同时仍然提供具有良好牢度性能(诸如耐洗牢度、耐水牢度和耐汗牢度)的所需色度的染色的新型活性染料混合物的需求量很大。合适的活性染料应提供独特的可结合性并对各种染色参数敏感性低。此外,它们应具有充分的直染性,同时易于洗掉不固定的染料。它们还应具备良好的着色率和高反应性,目的尤其是提供固定程度高的染料。

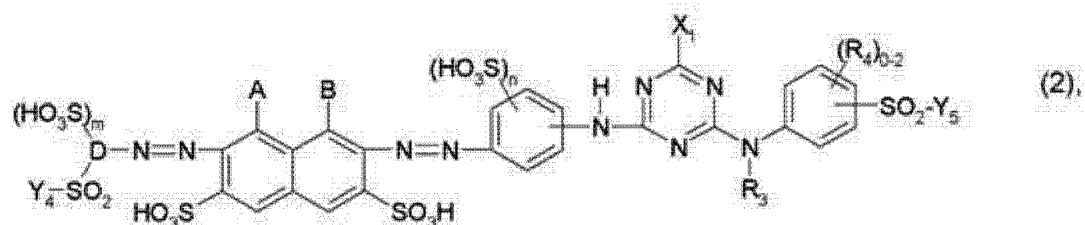
[0004] 人们已知黑或深蓝染色的活性染料混合物,例如由以下文献知晓所述活性染料混合物:EP 0 600 322 A2、EP 1 134 260 A1、US 5 445 654、US 5 611 821 和 WO 2004/069937 A1。然而,现有技术的染料混合物的开发中并没有充分考虑当前的生态和经济需求。

[0005] 因此本发明基于下述问题:提供新的活性染料混合物,所述混合物尤其适合于含氮或含羟基纤维材料,并在最大可能程度上满足上文所示要求的可再生现黑色或深蓝色染色与印刷。

[0006] 因此本发明涉及染料混合物,其包括至少一种下式的活性染料



和至少一种下式的活性染料



其中

基团 A 和 B 中的一个表示 NH_2 , 而基团 A 和 B 中的另一个表示 OH ,

D 为苯基或萘基,

R_1 为氢、羟基、磺基、 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基, 其中烷基部分未被取代、或被羟基或硫酸根取代,

R_2 为氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_2 - C_4 酰基氨基或脲基,

R_3 为 C_1 - C_4 烷基,

$(R_4)_{0-2}$ 表示 0-2 个相同或不同的取代基, 选自 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或磺基,

X_1 为卤素、3- 羧基吡啶 -1- 基或 3- 氨基甲酰基吡啶 -1- 基,

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 和 Y_5 各自相互独立, 为乙烯基或基团 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{U}$, 且 U 为在碱性条件下可除去的基团,

h 、 k 、 l 、 m 和 n 各自相互独立, 为数字 0、1 或 2, 和

p 和 q 各自相互独立, 为数字 0 或 1。

[0007] 活性染料应理解为能够与纤维素的羟基, 与羊毛和丝绸中的氨基、羧基、羟基和硫醇基, 或与合成聚酰胺的氨基和可能的羧基反应从而形成共价化学键的染料。活性染料含有通常直接或通过桥连成员结合到染色基团上的纤维反应基团。纤维反应基团是例如在脂肪族、芳香族或杂环基团上具有至少一个可除去的取代基的基团, 或是其中所提及的基团含有适合与纤维材料反应的基团 (例如乙烯基) 的基团。

[0008] 按照本发明的染料混合物中式 (1) 和 (2) 的染料有纤维反应性, 并含有一个或多个磺基或羰基, 所述基团各自以游离酸形式、或优选盐形式存在。适当的盐为例如碱金属盐、碱土金属盐或铵盐、有机胺盐或其混合物。可提及的实例为锂盐、钠盐、钾盐或铵盐, 或呈有机胺盐 (例如单、二或三乙醇胺盐或混合 Na/Li 或 Na/Li/NH_4 盐) 的形式。

[0009] 作为 C_1 - C_4 烷基, 当考虑 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 时, 各自相互独立地为例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和异丁基, 优选甲基和乙基。

[0010] 作为 C_1 - C_4 烷氧基, 当考虑 R_1 、 R_2 和 R_4 时, 各自相互独立地为例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基和异丁氧基, 优选甲氧基和乙氧基。

[0011] 作为 C_1 - C_4 酰氨基, 当考虑 R_2 时, 为例如乙酰氨基、丙酰氨基或丁酰氨基, 优选乙酰氨基。

[0012] 作为卤素, 当考虑 X_1 时, 为例如氟、氯或溴, 优选氟或氯。

[0013] 作为在碱性条件下可除去的基团 U , 考虑例如 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OSO}_2-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基和 $-\text{OSO}_2-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})_2$ 。 U 优选下式基团: $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5$ 或 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$, 特别优选 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{OSO}_3\text{H}$, 更特别优选 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 。

[0014] 合适的基团 Y 的实例相应地为乙烯基、 β - 溴 - 乙基或 β - 氯 - 乙基、 β - 乙酰基氧基乙基、 β - 苯甲酰基氧基乙基、 β - 磷酸根乙基、 β - 硫酸根乙基和 β - 硫代硫酸根乙基。 Y 优选乙烯基、 β - 氯乙基或 β - 硫酸根乙基, 更优选乙烯基或 β - 硫酸根乙基。

[0015] 优选 R_1 为磺基或 C_1 - C_4 烷氧基, 其中烷基部分未被取代或被羟基或硫酸根取代, 特别是, R_1 为 C_1 - C_4 烷氧基, 其中烷基部分未被取代或被羟基取代, 例如为甲氧基或 2- 羟基乙氧基。

[0016] 优选 R_2 为 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_2 - C_4 烷酰基氨基或脲基, 特别地, R_2 为 C_1 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 烷酰基氨基, 例如甲基或乙酰氨基。

[0017] 在本发明的优选实施方案中, R_1 为 C_1 - C_4 烷氧基, 其中烷基部分未被取代或被羟基取代, 且 R_2 为 C_1 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 烷酰基氨基。

[0018] 在本发明的特别优选实施方案中, R_1 为甲氧基, 且 R_2 为甲基; 或 R_1 为 2-羟基乙氧基, 且 R_2 为甲基; 或 R_1 为甲氧基, 且 R_2 为乙酰氨基。

[0019] 优选 R_3 为甲基或乙基, 特别是乙基。

[0020] 优选 $(R_4)_{0-2}$ 表示氢或一个磺基取代基, 特别优选氢。

[0021] 优选 X_1 为氟或氯。在本发明的一个实施方案中 X_1 为氯。

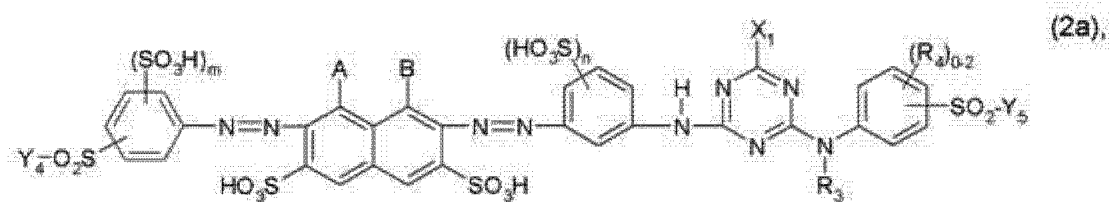
[0022] 优选 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 和 Y_5 各自相互独立地为乙烯基或基团 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ 。

[0023] 优选 h 、 m 和 n 各自为数字 1, 且 k 和 l 各自相互独立地为数字 0 或 1。

[0024] 按照本发明的染料混合物中式 (1) 的染料含有至少两个纤维反应性取代基。因此, p 与 q 的和为数字 1 或 2。

[0025] 优选 D 为苯基。

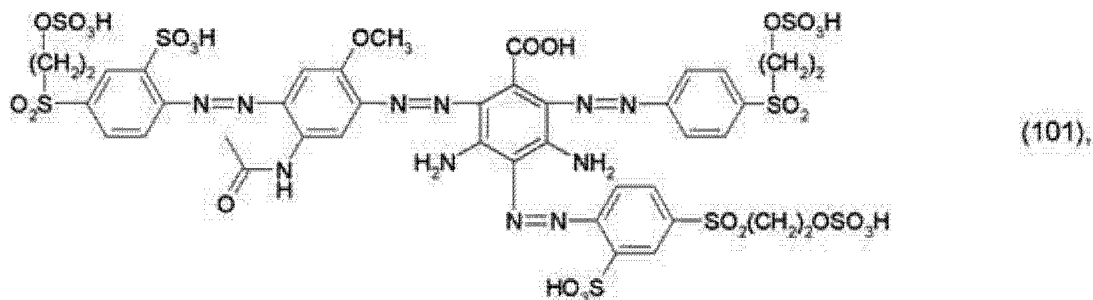
[0026] 优选式 (2) 的染料为下式的染料



其中所述基团有如上文所定义的含义和优选的含义。

[0027] 式 (1) 和 (2) 的染料在某些情况下是已知的, 或者它们可依照本身已知的方法来制备。式 (1) 的染料公开在例如 US 6,160,101 和国际申请第 PCT/EP2011/050397 号。式 (2) 的染料公开在例如 US 4,622,390 和 US 6,458,936 中。

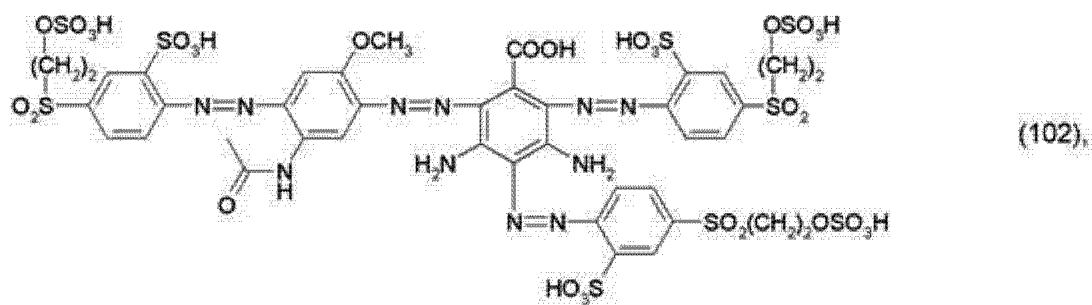
[0028] 式 (1) 的染料为例如下式的染料



$$\lambda_{\max 1} = 436 \text{ nm}$$

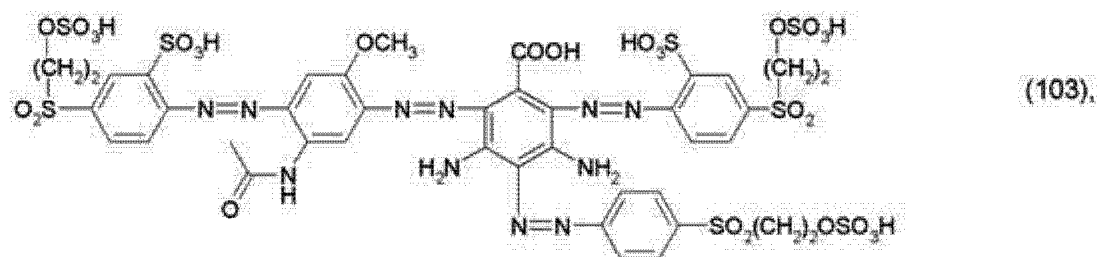
$$\lambda_{\max 2} = 539 \text{ nm}$$

($\lambda_{\max}$ = 最大吸收波长)



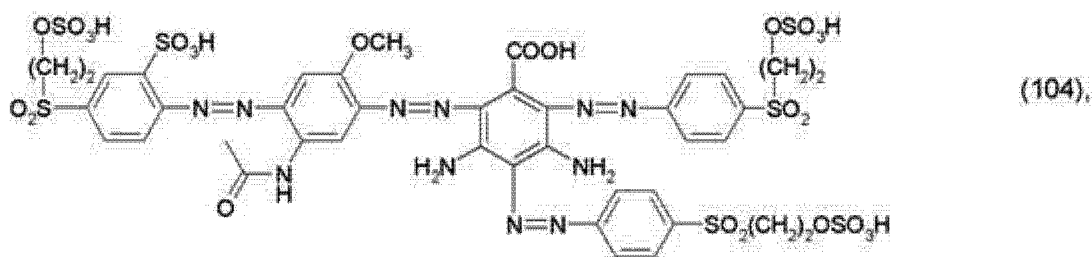
$$\lambda_{\max 1} = 440 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max 2} = 542 \text{ nm}$$



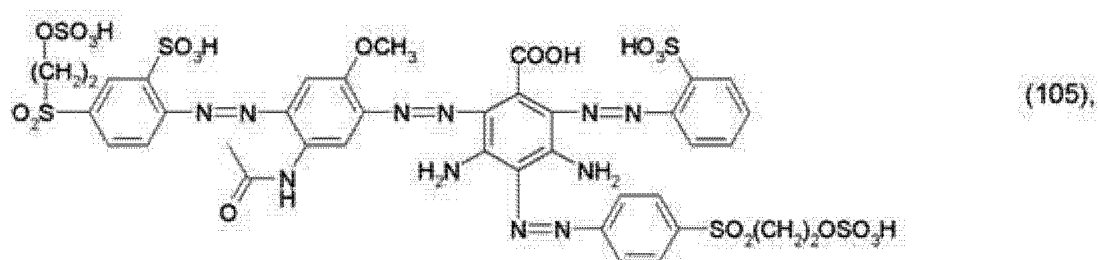
$$\lambda_{\max 1} = 416 \text{ nm}$$

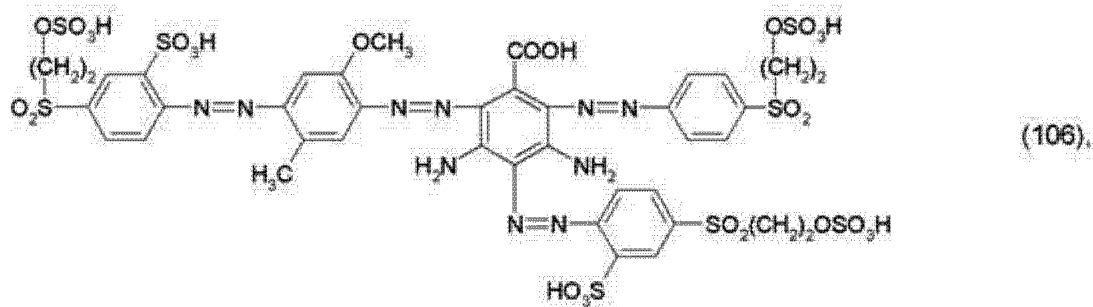
$$\lambda_{\max 2} = 544 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\max 1} = 414 \text{ nm}$$

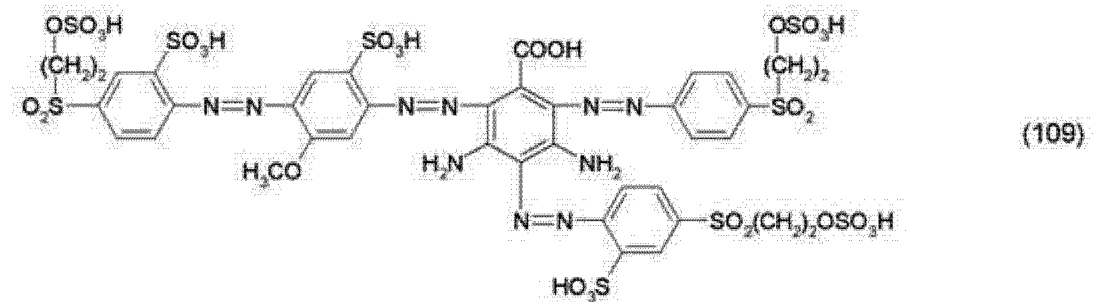
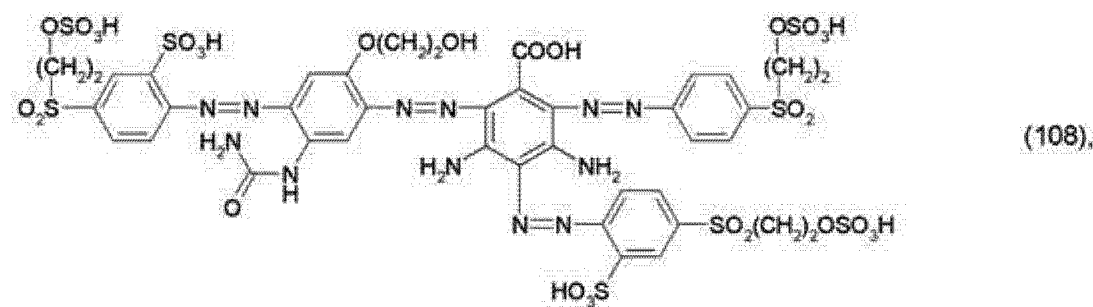
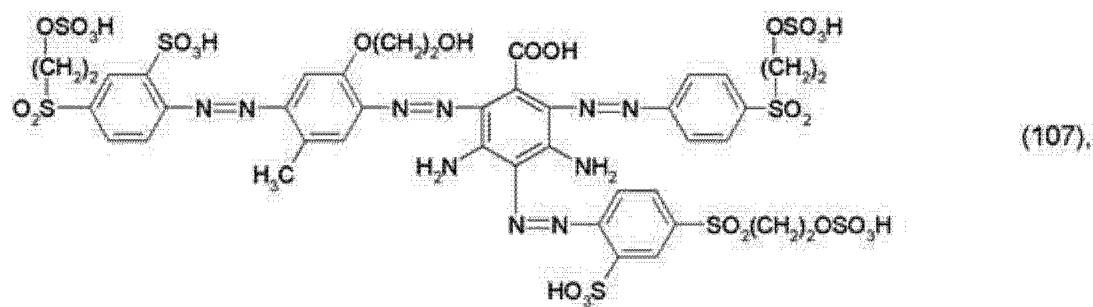
$$\lambda_{\max 2} = 522 \text{ nm}$$





$$\lambda_{\max 1} = 444 \text{ nm}$$

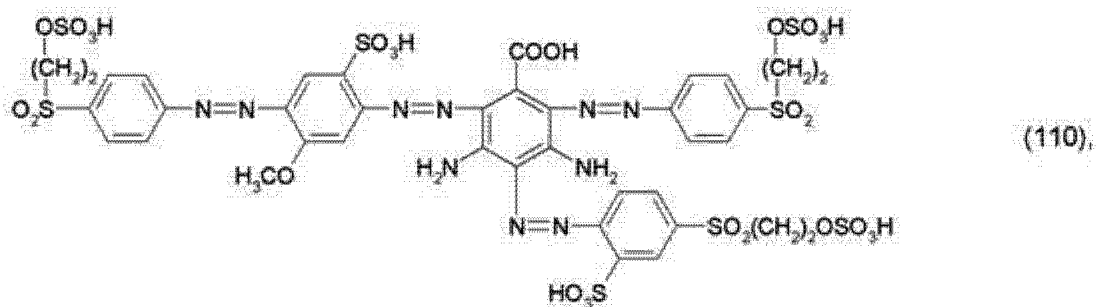
$$\lambda_{\max 2} = 523 \text{ nm}$$



或

$$\lambda_{\max 1} = 434 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max 2} = 534 \text{ nm}$$



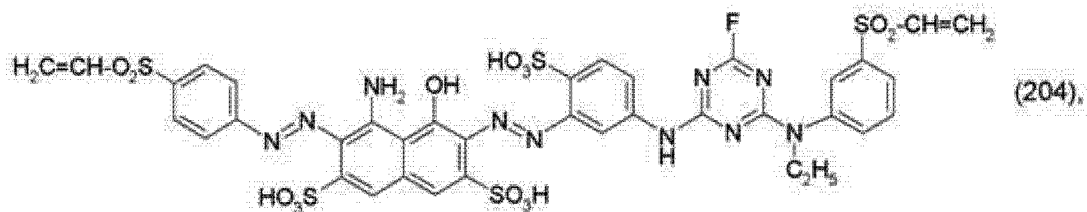
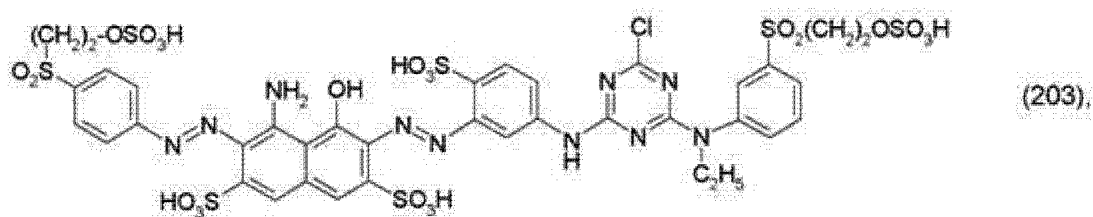
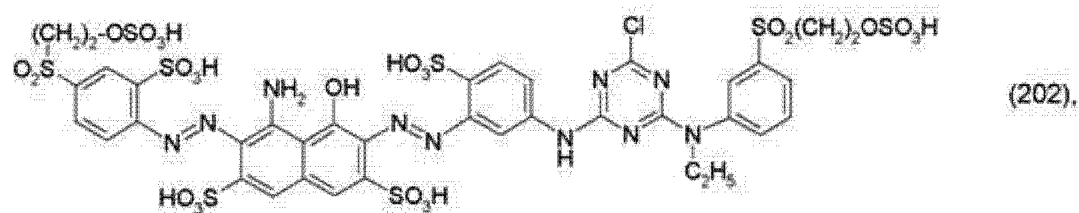
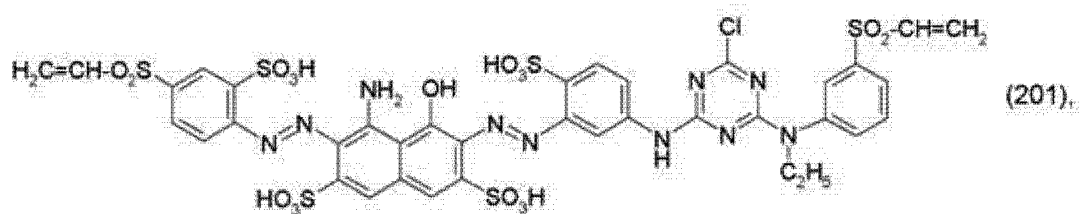
$$\lambda_{\max 1} = 438 \text{ nm}$$

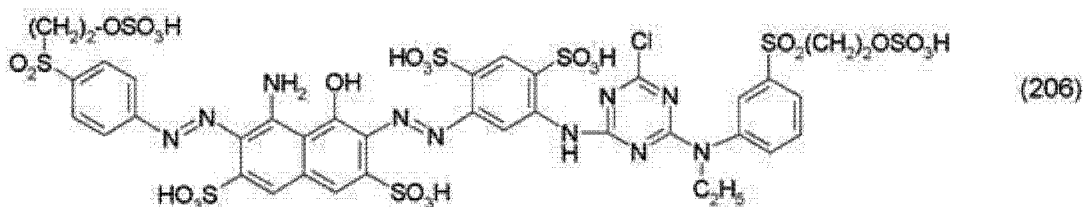
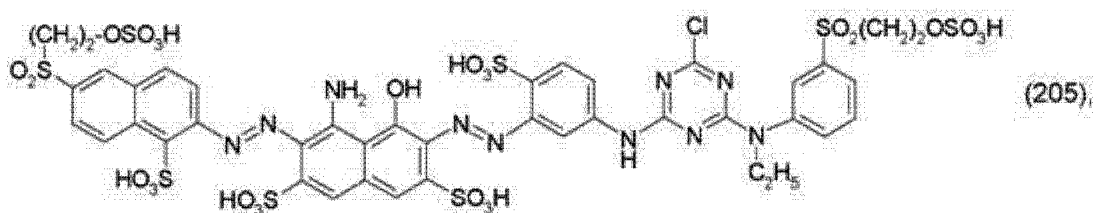
$$\lambda_{\max 2} = 536 \text{ nm}$$

优选式 (101) 的染料。

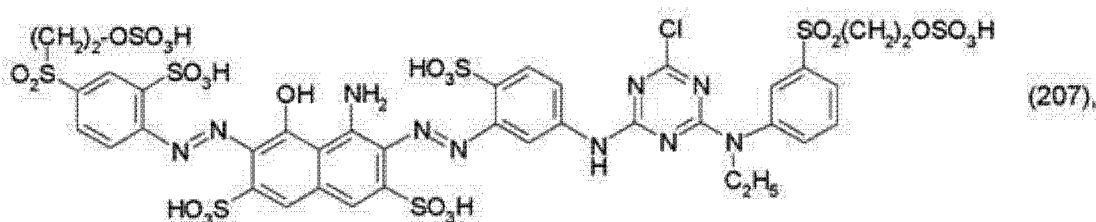
[0029] 在本发明的另一实施方案中, 式 (1) 的染料为式 (101)、(102)、(103) 和 (104) 的染料的混合物。

[0030] 式 (2) 的染料为例如下式的染料





或



优选式 (201)、(202) 或 (207) 的染料。

[0031] 式 (1) 和 (2) 的染料以染料混合物存在, 例如以 5:95 至 95:5、优选 10:90 至 90:10、特别是 30:70 至 70:30 的重量比存在。在本发明的特殊实施方案中, 式 (1) 和 (2) 的染料按重量比从 40:60 至 60:40 以染料混合物存在。

[0032] 按照本发明的染料混合物可含有其他染料, 例如:

至少一种公开在 DE 960 534 C、DE 31 13 989 A1、EP 0 063 276 A2 和 EP 0 122 600 A1 中的双偶氮染料, 特别是 C. I. 活性黑 5 (C. I. Reactive Black 5), 至少一种选自 DE 960 534 C 的实施例 8 (第 6 和 7 页) 中所公开染料的染料, 至少一种选自 EP 0 063 276 A2 的实施例 1、5、6、12、13、14、15 和 16 中所公开染料的染料, 至少一种选自 EP 0 122 600 A1 的实施例 1、2、3、4、5 和 6 中所公开染料的染料, 或至少一种选自 DE 31 13 989 A1 的实施例 1 和 6 中所公开染料的染料, 所述染料在此引作参考;

至少一种公开在 WO 00/06652 中的式 (1) 的染料, 或至少一种公开在欧洲专利申请第 11161503.5 号的式 (1) 的染料, 尤其是至少一种选自 WO 00/06652 的实施例 26、49、63 和 88 中所公开染料的染料, 或至少一种选自欧洲专利申请第 11161503.5 号的实施例 4、5、6、7 和 8 中所公开染料的染料, 所述染料在此引作参考;

至少一种选自 US 6 160 101 的实施例 38、40 和 41 中所公开染料的染料, 所述染料在此引作参考; 或

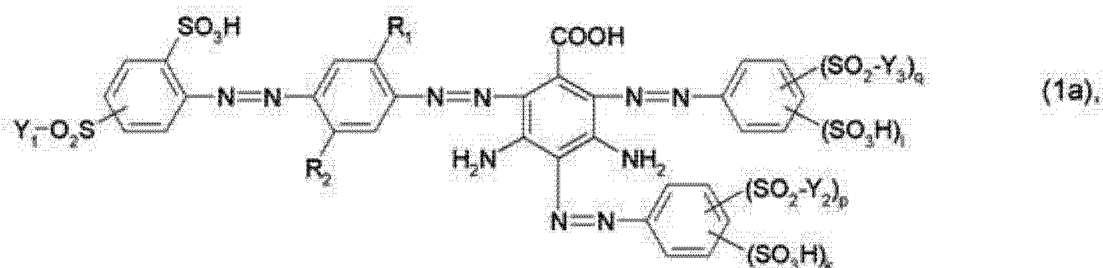
至少一种选自 US 5 817 779 的实施例 3 和 30 中所公开染料的染料, 所述染料在此引作参考。

[0033] 式 (1) 和 (2) 的活性染料以及由此得到的染料混合物可含有另外的添加剂, 例如氯化钠或糊精。

[0034] 可以制备按照本发明的染料混合物, 例如通过将各种染料一起混合来制备。混合

过程例如可在适当的粉碎机,例如球磨机或销棒粉碎机中进行,还可在捏合机或混合器中进行。

[0035] 某些式 (1) 的染料是新的。相应地,本发明还涉及下式的活性染料



其中

R_1 为 C_1 - C_4 烷氧基,其中烷基部分未被取代或被羟基取代,

R_2 为 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 烷酰基氨基或脲基,

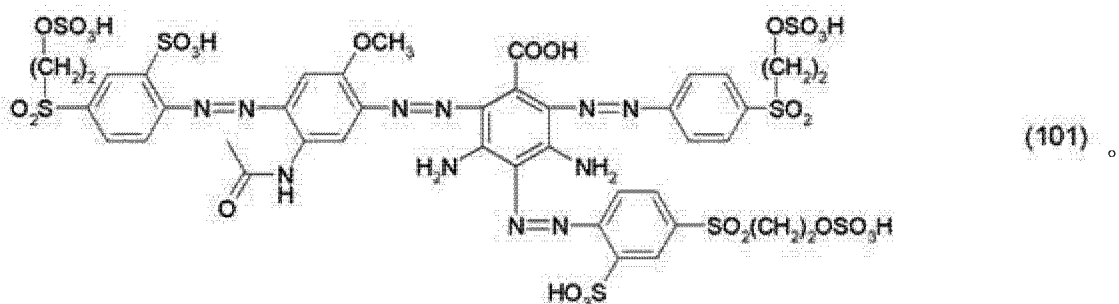
Y_1 、 Y_2 和 Y_3 各自相互独立,为乙烯基或基团 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$,

k 和 l 各自相互独立,为数字 0 或 1,

p 和 q 各自相互独立,为数字 0 或 1,且

p 与 q 的和为数字 1 或 2,其中

不包括下式的染料

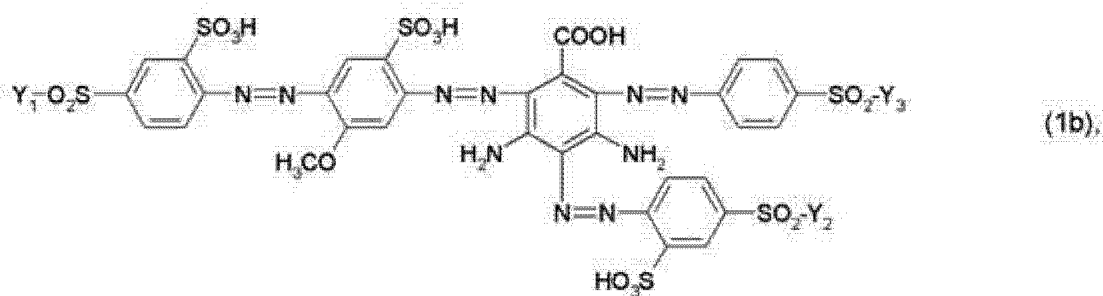


[0036] 优选 R_1 为甲氧基或 2- 羟基乙氧基。

[0037] 优选 R_2 为 C_1 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 烷酰基氨基,特别是 R_2 为甲基或乙酰氨基。

[0038] 在本发明的特定实施方案中,式 (1a) 的活性染料相当于式 (102)、(103)、(104)、(105)、(106)、(107) 或 (108) 的染料。

[0039] 此外,本发明涉及下式的活性染料



其中

Y_1 、 Y_2 和 Y_3 各自相互独立, 为乙烯基或基团 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ 。

[0040] 按照本发明的染料混合物和染料适于染色和印刷非常广泛种类的材料, 尤其是含羟基或含氮纤维材料。实例为纸、丝绸、皮革、羊毛、聚酰胺纤维和聚氨酯, 以及尤其是各种纤维质的 (cellulosic) 纤维材料。这样的纤维材料为例如天然纤维质的纤维, 诸如棉、亚麻和大麻纤维, 以及纤维素和再生的纤维素。按照本发明的染料混合物和染料还适于混合纺织品 (例如棉与聚酯纤维或聚酰胺纤维的混合物) 中存在的含羟基纤维的染色或印刷。

[0041] 本发明相应地还涉及按照本发明的染料混合物和染料用于含羟基或含氮的、尤其是纤维质的纤维材料的染色或印刷的用途。

[0042] 按照本发明的染料混合物和染料可应用于所述纤维材料, 并以各种方式、尤其以染料水溶液和染印糊剂的形式固定在纤维上。它们适用于浸染法 (exhaust process) 以及依照轧染法的染色; 它们可在低染色温度使用, 并且在轧蒸法中仅需要用短的汽蒸时间。染色时间可缩短。此外, 它们具有充分的直染性, 同时非常容易洗掉不固定的染料, 并可以有利地以短的浴比应用, 例如浴比为 1:4 至 1:6, 优选 1:6。按照本发明的方法制备的染色和印刷显示出非常良好牢度性能, 诸如耐洗和耐水牢度以及耐汗牢度, 和良好的再现性。

[0043] 使用按照本发明的染料混合物和染料生产的染色和印刷在酸性和碱性两者范围内都具有高着色强度和高纤维染料结合稳定性, 并且具有良好的耐光牢度和非常良好的湿牢度性能, 诸如耐洗牢度、耐水牢度、耐海水牢度、耐交染牢度和耐汗牢度。所得的染料显示出纤维匀染性和表面匀染性。

[0044] 按照本发明的染料混合物和染料还适合作为用于记录系统中的染色剂。这样的记录系统为例如市售用于纸张或纺织品印刷的喷墨打印机, 或书写工具, 诸如钢笔和圆珠笔, 尤其是喷墨打印机。为此目的, 首先使按照本发明的染料混合物成为适合在记录系统中使用的形式。适当的形式为例如含有按照本发明的染料混合物或染料作为染色剂的水性油墨。油墨可按常规方式通过在水中将独立成分一起混合来制备。

[0045] 可以考虑的基底包括上文提及的含羟基或含氮纤维材料, 尤其是纤维质的纤维材料。

[0046] 水性油墨中所用的染料应优选具有低盐含量, 换言之, 它们含有的总盐含量应低于染料重量的 0.5% 重量。由于其制备和 / 或由于后来加入稀释剂而具有相对高盐含量的染料可以进行脱盐, 例如通过膜分离过程 (诸如超滤、反渗透或透析) 进行脱盐。

[0047] 油墨所具有的染料总含量优选为油墨总重量的 1-35% 重量, 尤其是 1-30% 重量, 优选 1-20% 重量。作为下限, 优选限度为 1.5% 重量, 优选 2% 重量, 尤其优选 3% 重量。

[0048] 所述油墨可含有水可混溶性有机溶剂, 例如 C_1 - C_4 醇, 诸如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇和异丁醇; 酰胺, 例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺; 酮或酮醇, 例如丙酮和双丙酮醇; 醚, 例如四氢呋喃和二噁烷; 含氮杂环化合物, 例如 N-甲基-2-吡咯烷酮和 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮; 聚亚烷基二醇, 例如聚乙二醇和聚丙二醇; C_2 - C_6 亚烷基二醇和硫代二醇, 例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三甘醇、硫二甘醇、己二醇和二乙二醇; 还有多元醇, 例如丙三醇和 1,2,6-己三醇; 和多羟基醇的 C_1 - C_4 烷基醚, 例如 2-甲氧基-乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基) 乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基) 乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基]-乙醇和 2-[2-(2-乙氧基乙氧基) 乙氧基] 乙醇; 优选 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甘醇、丙三醇或尤其是 1,2-丙二醇, 其量通常占油墨总重量的 2-30% 重量, 尤其是

5-30% 重量, 优选 10-25% 重量。

[0049] 油墨还可含有增溶剂, 例如 ϵ -己内酰胺。

[0050] 油墨可含有天然或合成来源的增稠剂, 尤其为了调整粘度的目的。

[0051] 可提及的增稠剂的实例包括市售的藻酸盐增稠剂、淀粉醚或槐豆粉醚, 尤其是海藻酸钠其本身、或与改性纤维素 (例如甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、羟丙基纤维素或羟丙甲纤维素, 尤其优选 20-25% 重量的羧甲基纤维素) 混合的海藻酸钠。可提及的合成增稠剂为例如基于聚 (甲基) 丙烯酸或聚 (甲基) 丙烯酰胺以及聚亚烷基二醇 (分子量例如为 2000 至 20000) 的增稠剂, 所述聚亚烷基二醇例如为聚乙二醇或聚丙二醇、或者混合的氧化乙烯和氧化丙烯的聚亚烷基二醇。

[0052] 油墨含有的这种增稠剂的量例如为油墨总重量的 0.01-2% 重量, 尤其是 0.01-1% 重量, 优选 0.01-0.5% 重量。

[0053] 油墨还可含有缓冲物质, 例如硼砂、硼酸盐、磷酸盐、聚磷酸盐或柠檬酸盐。可提及的实例包括硼砂、硼酸钠、四硼酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、三聚磷酸钠、五聚磷酸钠和柠檬酸钠。它们的用量尤其是占油墨总重量的 0.1-3% 重量, 优选 0.1-1% 重量, 以便建立 pH 值, 例如 pH 4-9, 尤其是 pH 5-8.5。

[0054] 作为另外的添加剂, 油墨可含有表面活性剂或湿润剂。

[0055] 合适的表面活性剂包括市售的阴离子或非离子表面活性剂。作为按照本发明的油墨中的湿润剂, 可考虑例如尿素或乳酸钠 (有利地以 50%-60% 水溶液的形式) 和丙三醇和 / 或丙二醇的混合物, 其量优选为 0.1-30% 重量, 尤其是 2-30% 重量。

[0056] 优先选择具有粘度为 1-40 mPa·s、尤其是 1-20 mPa·s、优选 1-10 mPa·s 的油墨。

[0057] 油墨还可含有常规添加剂, 诸如消泡剂或尤其是抑制真菌和 / 或细菌生长的防腐剂。这样的添加剂通常按油墨总重量的 0.01-1% 重量使用。

[0058] 可考虑的防腐剂包括产甲醛的制剂, 例如多聚甲醛和三噁烷, 尤其是大约 30-40% 重量的甲醛水溶液, 咪唑化合物 (例如 2-(4-噻唑基) 苯并咪唑), 噻唑化合物 (例如 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮或 2-正辛基-异噻唑啉-3-酮), 碘化合物、腈、酚类、卤代烷基硫化物或吡啶衍生物, 尤其是 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮或 2-正辛基-异噻唑啉-3-酮。合适的防腐剂为例如 20% 重量的 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮的二丙二醇 (Proxel® GXL) 溶液。

[0059] 油墨还可含有另外的添加剂, 诸如氟化聚合物或调聚物, 例如聚乙氧基全氟醇 (Forafac® 或 Zonyl® 产品), 其量例如为油墨总重量的 0.01-1% 重量。

[0060] 在喷墨印刷中, 油墨的单独液滴从喷嘴以受控方式喷射在基底上。为了这个目的, 主要使用连续喷墨法和按需滴墨法。在连续喷墨法中, 液滴连续不断地产生, 且印刷不需要的任何液滴被传递到收集容器中并再循环, 而在按需滴墨法中, 液滴根据需要产生和印刷; 换言之, 液滴仅在需要印刷的时候才产生。液滴的产生可例如借助于压力喷墨头或借助于热能 (泡压喷墨) 来实现。优选借助于压力喷墨头印刷和依照连续喷墨法印刷。

[0061] 本发明相应地还涉及含有按照本发明的染料混合物或染料的水性油墨, 还涉及该油墨在喷墨印刷法中用于各种基底 (尤其是纺织纤维材料) 的印刷的用途, 上文提及的定义和优选的含义适用于所述染料混合物、染料、油墨和基底。

[0062] 下列实施例用于阐明本发明。除非另有说明,否则温度以摄氏度给出,份数是重量份,百分比涉及 % 重量。重量份涉及以千克与升之比的体积份。

[0063] 合成实施例 1:

a) 第一次偶联

将 162.5 g (0.45 mol) 的 2-磺基-4-(2-硫酸根乙基磺酰基)-苯胺加进 700 ml 水中并将混合物充分搅拌。首先于 10°C 在 10 分钟内向悬浮液中加入 56 ml 的 32% 盐酸,然后加入 100 ml 的 4N 亚硝酸钠溶液。温热至室温 (RT) 之后,再加入 15 ml 的 4N 亚硝酸钠溶液。将混合物搅拌 30 分钟并通过加入 2.0 ml 的 10% 氨基磺酸使过量的亚硝酸盐受到破坏。

[0064] 在剧烈搅拌下将 61.8 g (0.45 mol) 的 2-甲氧基-5-甲基苯胺加进 500 ml 水中。加入 54.2 ml 的 32% 盐酸并将混合物于 20-25°C 搅拌直到胺溶解。随后加入 51.9 ml 的 30% 氢氧化钠水溶液,得到微悬浮液,将其用冰冷却至 0°C。于 0-5°C 在 30 分钟内向该悬浮液中加入重氮盐的分散液,同时通过加入 NaOH 保持 pH 4。然后使混合物温热至 20°C。

[0065] b) 第二次偶联

向步骤 a) 中获得的偶氮化合物的悬浮液中加入 112 ml 的 4N 亚硝酸钠溶液并于 20°C 加入 120 ml 的 32% 盐酸。将混合物于 20-30°C 搅拌 30 分钟并通过加入 2.0 ml 的 10% 氨基磺酸来破坏过量的亚硝酸盐。通过加入 600 g 冰使重氮盐的悬浮液冷却至 5°C。将 60.9 g (0.40 mol) 的 3,5-二氨基苯甲酸溶液溶解在 500 ml 水中并在 10 分钟内加入 44 ml 的 32% 盐酸。随后在 4 小时内加入 322 ml 的 20% 碳酸钠溶液, pH = 3.9。

[0066] c) 第三次偶联

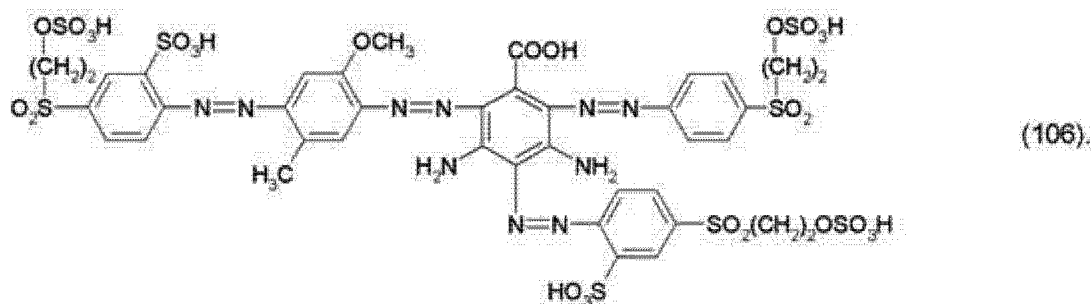
将 171 g (0.47 mol) 的 2-磺基-4-(2-硫酸根乙基磺酰基)-苯胺加进 800 ml 水并将混合物充分搅拌。于 10°C 在 10 分钟内向悬浮液中首先加入 85 ml 的 32% 盐酸,然后加入 100 ml 的 4N 亚硝酸钠溶液。温热至室温 (RT) 之后,再加入 19 ml 的 4N 亚硝酸钠。将混合物搅拌 30 分钟并通过加入 2.0 ml 的 10% 氨基磺酸使过量的亚硝酸盐受到破坏。

[0067] 通过加入 400 g 冰将步骤 b) 中制备的悬浮液冷却至 10°C,并在 35 分钟内加入重氮盐的悬浮液。随后在 4 小时内加入 318 ml 的 20% 碳酸钠溶液, pH = 7.0。

[0068] d) 第四次偶联

通过加入冰使步骤 c) 中制备的悬浮液冷却至 10°C,并于 20 分钟内加入含有 0.4 mol 步骤 a) 中所述的从 4-(2-硫酸根乙基磺酰基)-苯胺制备的重氮盐的悬浮液。随后在 90 分钟内加入 147 ml 的 20% 碳酸钠溶液, pH = 6.7。

[0069] 将粗品溶液过滤并进行喷雾干燥。所产生的粉末由下式的染料构成



$$\lambda_{\max 1} = 444 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max 2} = 523 \text{ nm}$$

式 (102)、(103)、(104)、(105)、(107)、(108) 和 (109) 的染料按照合成实施例 1 中所述类似的方法制备。

[0070] **实施例 1**: 于 60℃ 将棉经编织物加进浴比为 1:6 的水染浴中, 所述水染浴包含染黑染料混合物和表 1 中所示量的氯化钠, 所述混合物含有 60.0 份的式 (101) 染料和 40.0 份的式 (201) 染料。

[0071] **表 1**: 含有染黑染料混合物的染浴 1-6 组合物

染浴	1	2	3	4	5	6
染料混合物的%	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
氯化钠[g/l]	30	40	50	70	80	80
碳酸钠[g/l]	12	14	16	20	20	20

* 染料的 % 涉及棉织物的重量

在于 60℃ 45 分钟之后按表 1 中给出的量加入煅烧的碳酸钠。染色持续 45 分钟。然后将染色的物品用水冲洗, 用肥皂擦洗并再次冲洗, 然后干燥。

[0072] 用染液 1-6 获得的染色的着色强度用分光光度计测量。提升性 (build-up property) 显示于表 2 中。

[0073] **表 2**: 提升 (build-up): 参比深度 (RD) 对染料浓度的依赖性

染料混合物的%	0	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
实施例 1 的 RD 染料	0	0.62	1.23	2.09	3.50	4.02	4.25

实施例 2: 参比深度 (RD) 为 3.08 的染黑棉经编织物通过依照实施例 1 中所述的方法进行染色来获得, 但使用 3.18% 的实施例 1 的染黑染料混合物、60 g/l 的氯化钠和 18 g/l 的碳酸钠。使染色的织物受到以下洗涤处理:

- (a) 于 25℃ 洗涤两次达 10 分钟;
- (b) 按照步骤 (a) 处理织物, 此外于 80℃ 在 2g/l TINOVETIN® JU 的存在下洗涤 20 分钟;
- (c) 按照步骤 (b) 处理织物, 此外于 70℃ 洗涤 15 分钟;
- (d) 按照步骤 (c) 处理织物, 此外于 40℃ 洗涤 20 分钟;
- (e) 按照步骤 (c) 处理织物, 此外于 40℃ 在 2% TINOFIX® ECO (pH 6) 的存在下洗涤 20 分钟。

[0074] 对洗涤的织物进行下列色牢度试验: 根据 ISO 105-C06, C1S 于 60℃ 洗涤和按照 ISO 105-E01 重度水洗 (Water severe)。按照灰度 (Grey Scale) 确定颜色变化。等级更高表明牢度性能更优越。表 3 中的结果表明染色织物显示出良好的牢度性能。

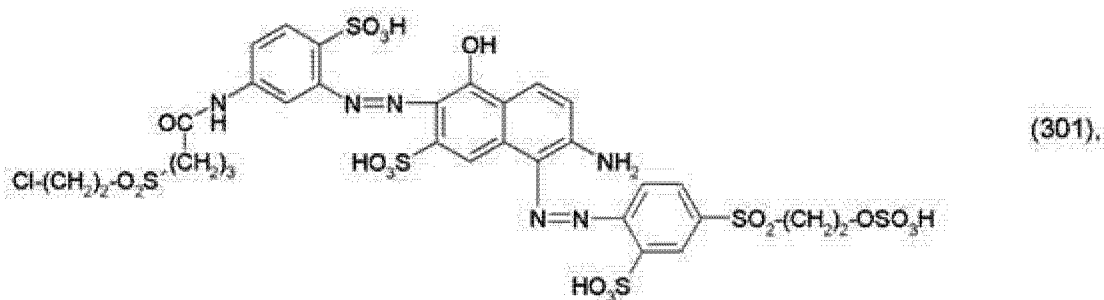
[0075] **表 3**: 牢度性能

	60℃洗涤*		重度水洗**	
洗涤处理	(d)	(e)	(d)	(e)
CO	4	4-5	5	5
PA 6.6	5	5	4-5	5

* 按照 ISO 105-C06, C1S 于 60℃洗涤；

** 按照 ISO 105-E01 重度水洗

实施例 3：于 60℃将棉经编织物加进浴比为 1:6 的水染浴中，水染浴包含染黑染料混合物和实施例 1 的表 1 中所示量的氯化钠，所述混合物含有 55.42 份的式 (101) 染料、38.63 份的式 (201) 染料和 5.95 份的下式染料



[0076] 式 (301) 的染料描述在欧洲专利申请第 11161503.5 号中。

[0077] 在于 60℃ 45 分钟之后以实施例 1 的表 1 中给出的量加入煅烧的碳酸钠。持续染色 45 分钟。然后将染色的物品用水冲洗，用肥皂擦洗并再次冲洗，然后干燥。

[0078] 用染液 1-6 获得的染料的着色强度经分光光度仪测定的。提升性显示在表 4 中。

[0079] **表 4**：提升：参比深度 (RD) 对染料浓度的依赖性

染料混合物的%	0	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
实施例 1 的 RD 染料	0	0.53	1.10	1.93	3.38	3.97	4.16

实施例 4：于 60℃将棉经编织物加进浴比为 1:6 的水染浴中，水染浴包含染黑染料混合物和实施例 1 的表 1 中所示量的氯化钠，所述混合物含有 40.0 份的式 (101) 染料、30.0 份的式 (201) 染料和 30 份的 C.I. 活性黑 5。

[0080] 在于 60℃ 45 分钟之后以实施例 1 的表 1 中给出的量加入煅烧的碳酸钠。染色持续 45 分钟。接着将染黑物质用水冲洗，用肥皂擦洗并再次冲洗，然后干燥。

[0081] 用染液 1-6 获得的染色的着色强度经分光光度计测量。提升性显示于表 5 中。

[0082] **表 5**：提升：参比深度 (RD) 对染料浓度的依赖性

染料混合物的%	0	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
实施例 1 的 RD 染料	0	0.76	1.45	2.59	4.25	4.74	5.01

实施例 5：重复实施例 4，但代替实施例 4 中描述的染黑染料混合物而使用由 70.0 份的式 (101) 染料、15.0 份的式 (201) 染料和 15 份的 C.I. 活性黑 5 组成的染黑染料混合物。提升性显示于表 6 中。

[0083] 表 6 :提升 :参比深度 (RD) 对染料浓度的依赖性

染料混合物的%	0	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
实施例 1 的 RD 染料	0	0.68	1.21	2.35	3.68	4.23	4.45

印刷步骤:

(a) 使用含有 30 g/l 的碳酸钠和 50 g/l 的尿素的液体对丝光棉缎进行浸轧 (pad) (液体摄取 70%) 并干燥。

[0084] (b) 使用按需滴墨喷墨头 (泡压喷墨), 使用水性油墨对按照步骤 (a) 预处理的棉缎进行印刷, 所述水性油墨含有:

- 15 % 重量的染黑染料混合物, 其由 60.0 份的式 (101) 染料和 40.0 份的式 (201) 染料组成,

- 15 % 重量的 1, 2- 丙二醇, 和

- 70 % 重量的水。

[0085] 将印刷物完全干燥并于 102°C 在饱和蒸汽中固定 8 分钟, 冷冲洗, 煮沸洗净, 再次冲洗并干燥。