



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102292400 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201080005263. 1

(22) 申请日 2010. 01. 18

(30) 优先权数据

102009000423. 8 2009. 01. 27 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 07. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/050495 2010. 01. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/086243 EN 2010. 08. 05

(73) 专利权人 德司达染料分销有限公司

地址 德国法兰克福

(72) 发明人 J·艾希霍恩 A·施莱尔

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公

司 33201

代理人 王兵 黄美娟

(51) Int. Cl.

C09B 62/515(2006. 01)

C09D 11/328(2014. 01)

D06P 1/384(2006. 01)

D06P 3/66(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1847324 A, 2006. 10. 18,

CN 1659240 A, 2005. 08. 24,

CN 1649969 A, 2005. 08. 03,

CN 1339052 A, 2002. 03. 06,

CN 1108278 A, 1995. 09. 13,

CN 1114664 A, 1996. 01. 10,

CN 1393487 A, 2003. 01. 29,

US 4564672 A, 1986. 01. 14,

审查员 姚丹丹

权利要求书2页 说明书33页

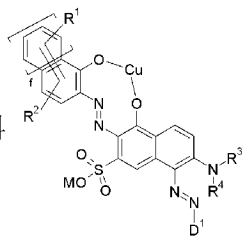
(54) 发明名称

纤维-活性铜络合的双偶氮染料

(57) 摘要

纤维-活性铜络合的双偶氮染料本发明涉及

具有式 (I) 的染料

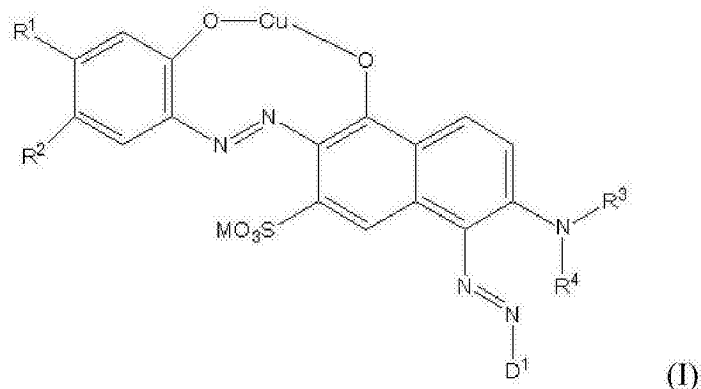


其中 R¹

(I)

至 R⁴, D¹, f, 以及 M 的定义如权利要求 1 所述, 以及制备它们的过程以及它们在含羟基-和/或酰胺基-材料上染色和印花的用途。

1. 一种具有式 (I) 的染料



式 (I) 中

R¹代表一个具有式-SO₂-Z¹的基团,其中

Z^1 是 $-\text{CH}=\text{CH}_2$, 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{G}$, 并且

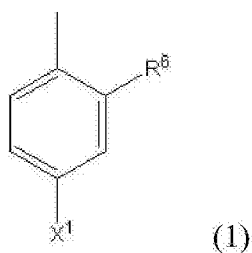
G 是羟基或一个碱-可分离基团；

R²代表(C₁-C₄)-烷基或(C₁-C₄)-烷氧基；

R³是(C₁-C₄)-烷基或被磺基取代的(C₁-C₄)-烷基；

R^4 是氢；

D^1 是一个具有式(1)的基团



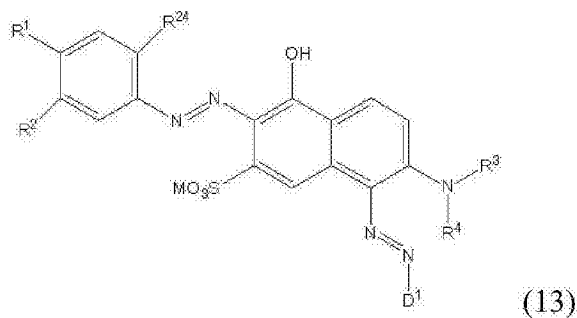
式 (1) 中

R^6 代表磺基;并且

X^1 是一个具有式 $-SO_2-Z^2$ 的基团,其中 Z^2 具有 Z^1 的定义之一;

M 是氢, 一种碱金属或一种碱土金属的等价物。

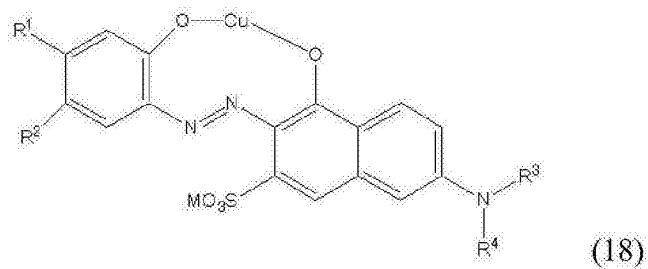
2. 一种制备如权利要求 1 所述的具有式 (I) 的染料的方法, 包括使具有式 (13) 的化合物与一种二价铜盐反应,



其中 R^{24} 是氢, 羟基或甲氧基, 并且 R^1 至 R^4 , D^1 , 和 M 的定义如权利要求 1 所述。

3. 一种制备如权利要求 1 所述的具有式 (I) 的染料的方法, 包括使具有式 (18) 的化合

物与具有式 (14) 的胺经重氮化得到的化合物反应，



式 (18) 中 R^1 至 R^4 ，和 M 的定义如权利要求 1 所述；

$D^1 - NH_2$ (14)，

式 (14) 中， D^1 的定义如权利要求 1 所述。

4. 一种含酰胺基 - 和 / 或羟基材料的染色和印花方法，包括使用如权利要求 1 所述的具有式 (I) 的染料作为着色剂。

5. 一种用于通过喷墨工艺进行的纺织品数码印花的油墨，其包含如权利要求 1 所述的具有式 (I) 的染料。

纤维 - 活性铜络合的双偶氮染料

(一) 技术领域

[0001] 本发明涉及纤维 - 活性偶氮染料的技术领域。

(二) 背景技术

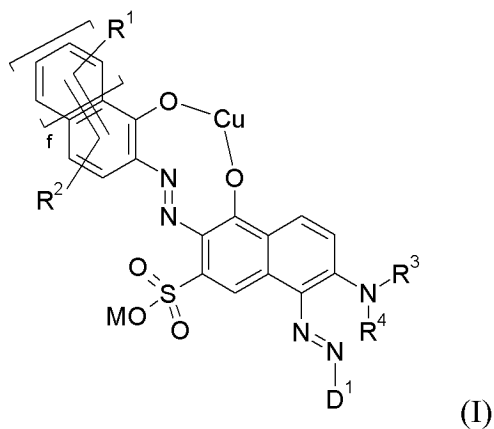
[0002] 大量的文献描述了在紫色至蓝色的色调内用于含羟基 - 和酰胺基 - 材料的染色的纤维 - 活性偶氮染料。已知的染料,但是,常常具有某些性能的缺点,例如像,不充分的耐光色牢度或有缺陷或在棉织物上颜色提升力的不平整(好的颜色提升力反映出一种染料容量,与增加染浴内浓度时得到一个较强着色染色物相匹配),或在染色过程中过多地依赖于波动的染色参数的给色量。这些缺陷可能的结果包含,例如部分染色物染色重复性差,这最终影响了染色操作底线。因此对具有改良特性的新的活性染料继续存在着一种需求,例如兼具高的亲和性和未固着部分的易洗除的染料。此外,它们还必须具有好的染色得色量以及高的反应性,更特别的目的是提供具有高固色率的染色。

[0003] 借助本发明,现已发现具有上述高性能的染料。

(三) 发明内容

[0004] 本发明提供了具有式 (I) 的染料

[0005]



[0006] 式 (I) 中

[0007] R^1 和 R^2 各自独立代表氢, (C_1-C_4) -烷基, (C_1-C_4) -烷氧基, 羟基, 磺基, 羧基, 氰基, 硝基, 氨基, 脲基或卤素, 或一个具有式 $-SO_2-Z^1$ 的基团, 其中

[0008] Z^1 是 $-CH=CH_2$, $-CH_2CH_2G$ 或羟基, 并且

[0009] G 是羟基或一个碱 - 可分离的基团;

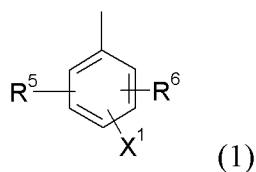
[0010] R^3 是 (C_1-C_4) -烷基; 被磺基, 羧基, 卤素, 羟基, 氨基或乙酰氨基取代的 (C_1-C_4) -烷基; 苯基; 或被 (C_1-C_4) -烷基, (C_1-C_4) -烷氧基, 磺基, 卤素, 羧基, 乙酰氨基或脲基取代的苯基;

[0011] R^4 是氢或具有 R^3 的定义之一;

[0012] f 是 0 或 1;

[0013] D^1 是一个具有式 (1) 的基团

[0014]



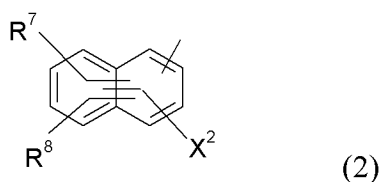
[0015] 式 (1) 中

[0016] R^5 和 R^6 各自独立代表氢, (C_1-C_4) -烷基, (C_1-C_4) -烷氧基, 羟基, 磺基, 羧基, 氰基, 硝基, 氨基, 脲基或卤素; 并且

[0017] X^1 是氢或一个具有式 $-SO_2-Z^2$ 的基团, 其中 Z^2 具有 Z^1 的定义之一;

[0018] D^1 是一个具有式 (2) 的基团

[0019]

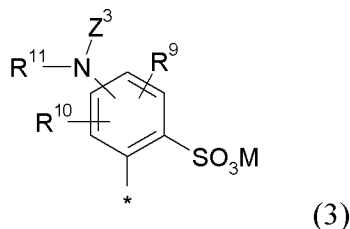


[0020] 式 (2) 中

[0021] R^7 和 R^8 各自独立代表氢, (C_1-C_4) -烷基, (C_1-C_4) -烷氧基, 羟基, 磺基, 羧基, 氰基, 硝基, 氨基, 脲基或卤素; 并且

[0022] X^2 具有 X^1 的定义之一; 或 D^1 是一个具有式 (3) 的基团

[0023]



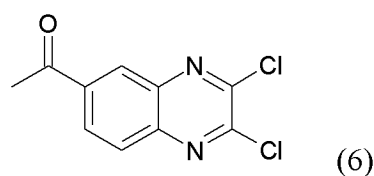
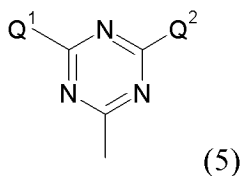
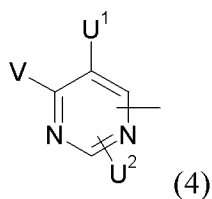
[0024] 式 (3) 中

[0025] R^9 和 R^{10} 各自独立具有 R^5 和 R^6 的定义之一;

[0026] R^{11} 是氢, (C_1-C_4) -烷基, 或未取代的或被 (C_1-C_4) -烷基, (C_1-C_4) -烷氧基, 磺基, 卤素或羧基取代的苯基; 并且

[0027] Z^3 是具有式 (4) 或式 (5) 或式 (6) 的基团

[0028]



[0029] 式 (4) 或式 (5) 或式 (6) 中

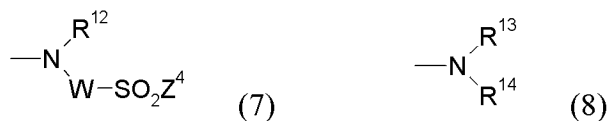
[0030] V 是氟或氯;

[0031] U^1 和 U^2 各自独立代表氟, 氯或氢; 并且

[0032] Q^1 和 Q^2 各自独立代表氯, 氟, 氰氨基, 羟基, (C_1-C_6) -烷氧基, 苯氧基, 磺基苯氧基,

巯基, (C₁-C₄)-烷基巯基, 吡啶并, 羧基吡啶并或氨基甲酰吡啶并, 或一个具有式 (7) 或式 (8) 的基团

[0033]



[0034] 式 (7) 或式 (8) 中

[0035] R¹²是氢, (C₁-C₄)-烷基, 磺基-(C₁-C₄)-烷基, 未取代的苯基或被 (C₁-C₄)-烷基, (C₁-C₄)-烷氧基, 磺基, 卤素, 羧基, 乙酰氨基或脲基取代的苯基;

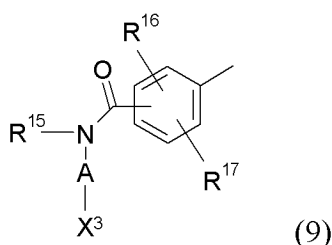
[0036] R¹³和 R¹⁴各自独立具有 R¹²的定义之一; 或 R¹³和 R¹⁴一起形成一个具有式 -(CH₂)_j 的基团, 其中 j 是 4 或 5, 或一个具有式 -(CH₂)₂-E-(CH₂)₂- 的基团, 其中 E 是氧, 硫, 磺酰基或 -N((C₁-C₄)-烷基)-;

[0037] W 是未取代的亚苯基; 被一个或两个取代基取代的亚苯基, 所述的取代基选自 (C₁-C₄)-烷基, (C₁-C₄)-烷氧基, 羧基, 磺基, 氯和溴; 未取代的亚萘基; 被一个或两个磺基取代的亚萘基; (C₁-C₄)-亚烷基-亚芳基; 被氧, 硫, 磺酰基, -NH-, 羰基, -CONH- 或 -CON(CH₃)- 中断的 (C₁-C₄)-亚烷基-亚芳基; (C₂-C₆)-亚烷基; 被氧, 硫, 磺酰基, -NH-, 羰基, -CONH- 或 -CON(CH₃)- 中断的 (C₂-C₆)-亚烷基; 亚苯基-CONH-亚苯基; 或亚苯基-CONH-亚苯基, 其中一个或两个亚苯基各自被一个或两个取代基取代, 其中取代基选自 (C₁-C₄)-烷基, (C₁-C₄)-烷氧基, 羟基, 磺基, 羧基, 脲基和卤素; 并且

[0038] Z⁴具有 Z¹的定义之一; 或

[0039] D¹是一个具有式 (9) 的基团

[0040]



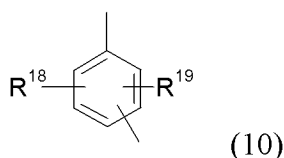
[0041] 式 (9) 中

[0042] R¹⁵是氢, (C₁-C₄)-烷基, 芳基或被一个, 两个或三个互相独立的基团取代的芳基, 这些基团选自 (C₁-C₄)-烷基, (C₁-C₄)-烷氧基, 羟基, 磺基, 羧基, 氨基和卤素;

[0043] R¹⁶和 R¹⁷各自独立代表氢, (C₁-C₄)-烷基, (C₁-C₄)-烷氧基, 羟基, 磺基, 羧基, 氰基, 硝基, 氨基, 脲基或卤素;

[0044] A 是一个具有式 (10) 的基团

[0045]



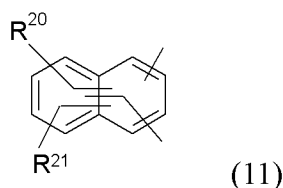
[0046] 式 (10) 中

[0047] R¹⁸和 R¹⁹各自独立代表氢, (C₁-C₄)-烷基, (C₁-C₄)-烷氧基, 羟基, 磺基, 羧基, 氰基,

硝基,氨基,脒基或卤素 ;或

[0048] A 是一个具有式 (11) 的基团

[0049]



[0050] 式 (11) 中

[0051] R^{20} 和 R^{21} 各自独立代表氢, (C_1-C_4) -烷基, (C_1-C_4) -烷氧基, 羟基, 磺基, 羧基, 氰基, 硝基, 氨基, 脒基或卤素 ;或

[0052] A 是一个具有式 (12) 的基团

[0053] $-(CR^{22}R^{23})_k-$ (12)

[0054] 式 (12) 中

[0055] k 是一个大于 1 的整数, 并且

[0056] R^{22} 和 R^{23} 各自独立代表氢, (C_1-C_4) -烷基, (C_1-C_4) -烷氧基, 羟基, 氰基, 氨基, 卤素或芳基 ;并且

[0057] X^3 具有 X^1 的定义之一 ;并且

[0058] M 是氢, 一种碱金属或一种碱土金属的等价物 ;

[0059] 并且具有式 (I) 的染料包含至少一个选自 $-SO_2-Z^1$, $-SO_2-Z^2$ 和 Z^3 的纤维 - 活性基团。

[0060] (C_1-C_4) -烷基基团可以是直链或分支的链, 并且更特别地是甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基或叔丁基。 (C_1-C_6) -基团进一步还可以是, 例如戊基和己基。优选的是甲基和乙基。类似的注释适用于烷氧基, 烷基巯基, 和磺基烷基, 以及还有亚烷基基团。

[0061] 芳基更特别地代表苯基, 亚芳基更特别地代表亚苯基。卤素更特别地是氟, 氯或溴, 优选的是氟和氯。

[0062] M 优选地是氢, 锂, 钠或钾, 更优选地是氢或钠。

[0063] G 所代表的碱 - 可分离基团的例子包含卤素如氯和溴 ;有机羧酸和磺酸的酯基基团如烷基羧酸的酯基基团, 未取代或取代的苯羧酸的酯基基团, 以及未取代或取代的苯磺酸的酯基基团, 例如 (C_2-C_5) -链烷酰氧基 (包括, 更特别地乙酰氧基), 苯酰氧基, 磺基苯酰氧基, 苯磺酰氧基, 以及甲基苯磺酰氧基 ;无机酸的酸性酯基基团如磷酸, 硫酸和硫代硫酸的酯基基团 (磷酸根, 硫酸根和硫代硫酸根基团), 或双 (C_1-C_4) -烷基氨基基团, 如二甲基氨基和二乙基氨基。

[0064] Z^1 , Z^2 和 Z^4 优选的是乙烯基或 β -氯乙基, 特别优选的是 β -硫酸根合乙基。

[0065] “磺基”, “羧基”, “硫代硫酸根”, “磷酸根”, 和 “硫酸根” 基团不仅包含它们的酸的形式还包含它们的盐的形式。因此, 磺基基团具有式 $-SO_3M$, 硫代硫酸根基团具有式 $-S-SO_3M$, 羧基基团具有式 $-COOM$, 磷酸根基团具有式 $-OPO_3M_2$, 以及硫酸根基团具有式 $-OSO_3M$, 每种情况下的 M 的定义如上文所述。

[0066] 具有式 (I) 的染料可以在 Z^1 的定义之内具有不同的纤维 - 活性基团 $-SO_2-Z^1$ 。特

别地, $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ 在一种情况下可以是乙烯基磺酰基, 在另一种情况下可以是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{G}$, 优选的是 β -硫酸根合乙基-磺酰基。在具有式 (I) 的染料部分地含有乙烯基磺酰基基团的情况下, 染料各自具有乙烯基磺酰基基团的百分分数可高达约 80mol%, 基于各自的染料总量。

[0067] 类似的注释适用于基团 $-\text{SO}_2-\text{Z}^2$ 和 $-\text{SO}_2-\text{Z}^4$ 。

[0068] 基团 R^1 和 R^2 各自独立优选为氢, (C_1-C_4) -烷基, (C_1-C_4) -烷氧基, 磺基, 羧基或一个具有式 $-\text{SO}_2\text{Z}^1$ 的基团, 更优选是氢, 甲基, 甲氧基, 磺基或一个具有式 $-\text{SO}_2\text{Z}^1$ 的基团, 其中 Z^1 更特别地是乙烯基或 β -硫酸根合乙基。

[0069] R^3 优选的是甲基或磺基甲基, 特别地优选的是甲基。 R^4 优选的是氢或甲基, 特别优选的是氢。

[0070] 优选地, R^5 和 R^6 各自独立是氢, (C_1-C_4) -烷基, (C_1-C_4) -烷氧基, 磺基或羧基, 更优选地是氢, 甲基, 甲氧基或磺基。

[0071] 优选地, R^7 至 R^{10} , R^{20} , 和 R^{21} 各自独立为氢或磺基。

[0072] 优选地, R^{16} 至 R^{19} , R^{22} , 和 R^{23} 是氢。

[0073] 优选地, R^{11} , R^{12} , 和 R^{15} 各自独立是氢, 甲基或苯基。

[0074] 优选地, R^{13} 和 R^{14} 各自独立是氢, 甲基, 2-磺基乙基, 2-, 3-, 或 4-磺基苯基, 或它们一起形成基团 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 。

[0075] 优选的 D^1 是一个具有式 (1) 的基团或一个具有式 (3) 或式 (9) 的基团, 其中, 更特别地是, R^9 至 R^{11} 和 R^{15} 至 R^{17} , 分别地, 具有上文所述的优选的定义。

[0076] 在 D^1 是一个具有式 (1) 的基团, 并且 X^1 是 $-\text{SO}_2\text{Z}^2$ 的情况下, 优选的 $-\text{SO}_2-\text{Z}^2$ 是在重氮基的间位或对位。

[0077] 优选的具有式 (1) 的基团是, 例如 2-, 3- 或 4-磺苯基, 2-, 3- 或 4-羧基苯基, 2-, 4-二磺苯基, 2, 5-二磺苯基, 4-羰基-2-磺基-苯基, 5-羰基-2-磺基-苯基, 4-甲基-2-磺基-苯基, 4-甲氧基-2-磺基-苯基, 5-甲氧基-2-磺基-苯基, 2-甲氧基-5-甲基-4-磺基-苯基, 2, 5-二甲氧基-4-磺基-苯基, 1-磺基-萘-2-基, 1, 5-二磺基-萘-2-基, 4, 8-二磺基-萘-2-基, 2-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 3-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-羧基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-氯-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-氯-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-溴-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-磺基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-磺基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-甲氧基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-乙氧基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2, 5-二甲氧基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-甲氧基-5-甲基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-甲基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-或 3-或 4-(β -硫代硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-甲氧基-5-(β -硫代硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-磺基-4-(β -磷酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-或 3-或 4-乙烯基磺酰基-苯基, 2-磺基-4-乙烯基磺酰基-苯基, 2-氯-4-(β -氯乙基磺酰基)-苯基, 2-氯-5-(β -氯乙基磺酰基)-苯基, 3-或 4-(β -乙酰氧基乙基磺酰基)-苯基, 6-或 8-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-萘-2-基, 6-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-1-磺基-萘-2-基, 以及 8-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-6-磺基-萘-2-基, 优选的包括 3-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-磺基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基, 2-甲氧基-5-(β -硫酸根合乙

基磺酰基)-苯基,2,5-二甲氧基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基,2-甲氧基-5-甲基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基,以及3-或4-乙烯基磺酰基-苯基。

[0078] 在D¹是具有式(2)的基团的情况下,优选地与重氮基相键连的是萘核的 β 位。

[0079] 在D¹是具有式(9)的基团的情况下,基团-CON(R¹⁵)-A-X³优选地位于重氮基的间位或对位。

[0080] 在A是具有式(10)的基团并且X³是具有式-SO₂-Z²的基团的情况下,-SO₂-Z²基团优选地是在氮原子的间位或对位。

[0081] 在A是具有式(11)的基团的情况下,优选地与氮原子相键连的是萘核的 β 位。

[0082] A所代表的取代基的例子是,特别地,1,2-亚苯基,1,3-亚苯基,1,4-亚苯基,2-氯-1,4-亚苯基,2-氯-1,5-亚苯基,2-溴-1,4-亚苯基,2-磺基-1,4-亚苯基,2-磺基-1,5-亚苯基,2-甲氧基-1,5-亚苯基,2-乙氧基-1,5-亚苯基,2,5-二甲氧基-1,4-亚苯基,2-甲氧基-5-甲基-1,4-亚苯基,2-甲基-1,4-亚苯基,2,6-亚萘基,2,8-亚萘基,1-磺基-2,6-亚萘基,6-磺基-2,8-亚萘基,1,2-亚乙基,以及1,3-亚丙基。更优选的A是1,3-亚苯基,1,4-亚苯基,2-磺基-1,4-亚苯基,2-甲氧基-1,5-亚苯基,2,5-二甲氧基-1,4-亚苯基,2-甲氧基-5-甲基-1,4-亚苯基,1,2-亚乙基或1,3-亚丙基,并且,在1,2-亚乙基和1,3-亚丙基的情况下,R¹⁵优选的是苯基和2-磺基苯基。

[0083] 优选的k是2或3。

[0084] 优选的W是1,3-亚苯基,1,4-亚苯基,2-磺基-1,4-亚苯基,2-甲氧基-1,5-亚苯基,2,5-二甲氧基-1,4-亚苯基,2-甲氧基-5-甲基-1,4-亚苯基,1,2-亚乙基或1,3-亚丙基。

[0085] Q¹和Q²基团的例子是氟,氯,羟基,甲氧基,乙氧基,苯氧基,3-磺基苯氧基,4-磺基苯氧基,甲基硫基,氰氨基,氨基,甲氨基,乙氨基,吗啉-4-基,哌啶-1-基,苯氨基,甲基苯氨基,2-磺基苯氨基,3-磺基苯氨基,4-磺基苯氨基,2,4-双磺基苯氨基,2,5-双磺基苯氨基,2-磺基乙氨基,N-甲基-2-磺基乙氨基,吡啶基,3-羧基吡啶基,4-羧基吡啶基,3-氨基甲酰基吡啶基,4-氨基甲酰基吡啶基,2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,N-乙基-3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,N-乙基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2-羰基-5-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2-氯-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2-氯-5-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2-溴-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2-磺基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2-磺基-5-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2-甲氧基-5-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2,5-二甲氧基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2-甲氧基-5-甲基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2-甲基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,2-(乙烯基磺酰基)-苯氨基,3-(乙烯基磺酰基)-苯氨基,4-(乙烯基磺酰基)-苯氨基,N-乙基-3-(乙烯基磺酰基)-苯氨基,N-乙基-4-(乙烯基磺酰基)-苯氨基,6-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-萘-2-基-氨基,8-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-萘-2-基-氨基,8-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-6-磺基-萘-2-基-氨基,3-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基,4-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基,3-(2-(乙烯基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基,4-(2-(2-乙烯基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基,4-(N-甲基-2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基

氨基甲酰基)-苯氨基,4-(N-苯基-2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基,4-(3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基,4-(4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基,3-(3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基,3-(4-(2-硫酸根合乙基-磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基,3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-丙氨基,N-甲基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基,N-苯基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基,以及N-苯基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-丙基)-氨基。

[0086] 优选的 Q^1 和 Q^2 基团各自独立为氟,氯,氰氨基,吗啉-4-基,2-磺基苯氨基,3-磺基苯氨基,4-磺基苯氨基,N-甲基-2-磺基乙氨基,3-羧基吡啶基,4-羧基吡啶基,3-氨基甲酰基吡啶基,4-氨基甲酰基吡啶基,3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,3-(乙烯基磺酰基)-苯氨基,4-(乙烯基磺酰基)-苯氨基,4-(3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基,4-(4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基,3-(3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基,3-(4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基,N-甲基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基或N-苯基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基。

[0087] 更优选的 Q^1 和 Q^2 基团各自独立为氟,氯,氰氨基,吗啉-4-基,2-磺基苯氨基,3-磺基苯氨基,4-磺基苯氨基,3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基,3-(乙烯基磺酰基)-苯氨基,4-(乙烯基磺酰基)-苯氨基,N-甲基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基或N-苯基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基。

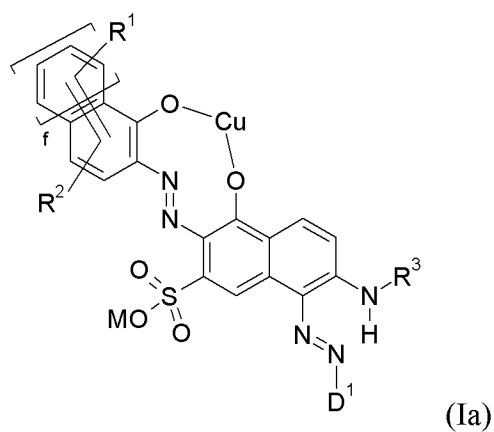
[0088] Z^3 的例子是2,4-二氟-嘧啶-6-基,4,6-二氟-嘧啶-2-基,5-氯-2,4-二氟-嘧啶-6-基,5-氯-4,6-二氟-嘧啶-2-基,4,5-二氟-嘧啶-6-基,5-氯-4-氟-嘧啶-6-基,2,4,5-三氯-嘧啶-6-基,4,5-二氯-嘧啶-6-基,2,4-二氯-嘧啶-6-基,4-氟-嘧啶-6-基,4-氯-嘧啶-6-基,具有式(5)的基团,式(5)中 Q^1 和 Q^2 基团的定义同上述 Q^1 和 Q^2 基团的例子,和具有式(6)的基团。

[0089] 优选的 Z^3 是2,4-二氟-嘧啶-6-基,4,6-二氟-嘧啶-2-基,5-氯-2,4-二氟-嘧啶-6-基,5-氯-4,6-二氟-嘧啶-2-基或具有通式(5)的基团,通式(5)中 Q^1 和 Q^2 基团的定义同上述优选的 Q^1 和 Q^2 基团。

[0090] 更优选的 Z^3 是2,4-二氟-嘧啶-6-基,5-氯-2,4-二氟-嘧啶-6-基或具有通式(5)的基团,通式(5)中 Q^1 和 Q^2 基团的定义同上述更优选的 Q^1 和 Q^2 基团。

[0091] 优选的染料符合式(Ia)

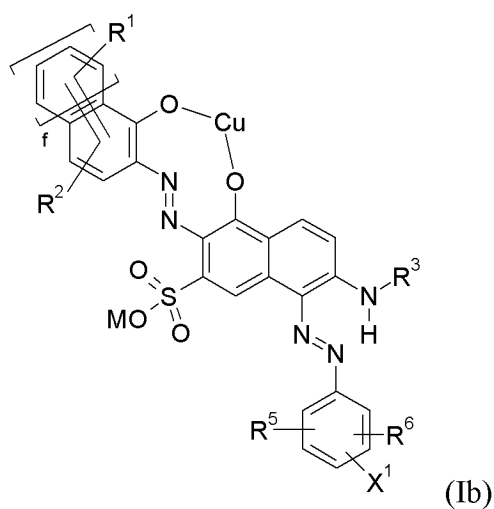
[0092]



[0093] 式 (Ia) 中, R^1 至 R^3 , D^1 , f , 以及 M 的定义如上所述。

[0094] 特别地优选的染料符合式 (Ib)

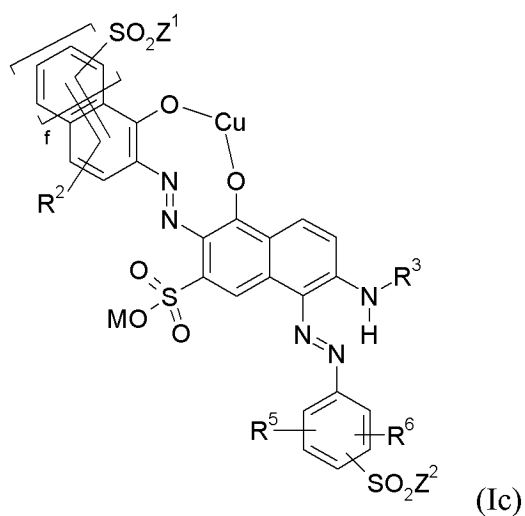
[0095]



[0096] 式 (Ib) 中, R^1 至 R^3 , R^5 , R^6 , X^1 , f , 以及 M 的定义如上所述。

[0097] 更特别优选的染料符合式 (Ic)

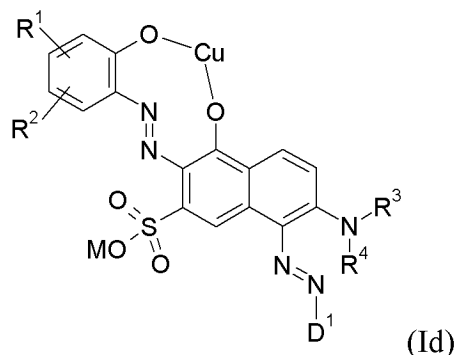
[0098]



[0099] 式 (Ic) 中, R^2 , R^5 , R^6 , Z^1 , Z^2 , f , 以及 M 的定义如上所述。

[0100] 本发明的染料符合式 (Id), 其中 f 是 0

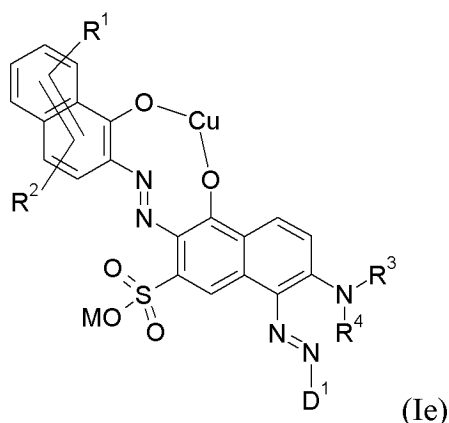
[0101]



[0102] 式 (Id) 中, R^1 至 R^4 , D^1 , 以及 M 的定义如上所述。

[0103] 本发明的染料符合式 (Ie), 其中 f 是 1

[0104]



[0105] 式 (Ie) 中, R^1 至 R^4 , D^1 , 以及 M 的定义如上所述。

[0106] 本发明具有式 (I) 的染料可以以固体或液体 (溶化的) 形式的制品存在。以固体形式存在时, 它们包含, 在必要的程度上, 在水溶性的, 特别是纤维活性的染料中常规的电解质盐, 如氯化钠, 氯化钾, 以及硫酸钠, 并且可以进一步包含在商用染料中常规的助剂, 如能够将水溶液中的 pH 设定在 3 和 7 之间的缓冲物质 (例如乙酸钠, 柠檬酸钠, 硼酸钠, 碳酸氢钠, 碳酸二氢钠, 以及磷酸氢二钠), 以及此外还有染色助剂, 防锈剂, 少量的干燥剂。如以液体形式存在时, 水溶液 (包含一定量的在印花浆中常规类型的增稠剂), 它们还可以包含可以确保这些制品具有长保质期的物质, 如防霉剂。

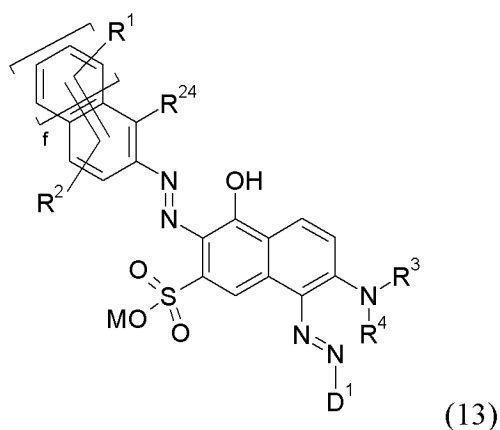
[0107] 以固体形式存在时, 本发明具有式 (I) 的染料典型地是以粉末或颗粒形式存在的, 其中包含电解质盐 (在下面, 通常是以制品被提及), 与, 适当的一种或多种上述提到的助剂。在制品中染料含量为 20wt% 至 90wt%, 基于该制品。缓冲物质通常总含量最多达 5wt%, 基于该制品。

[0108] 当本发明具有式 (I) 的染料以液体的形式存在时, 染料的总含量为基于该水溶液总量的至多约 50wt%, 例如像, 在 5wt% 和 50wt% 之间, 电解质盐的含量基于该水溶液总量优选低于 10wt%; 该水溶液 (液体制品) 可以包含上述提及的缓冲物质, 该缓冲物质的总含量至多为 5wt%, 特别优选的是至多为 2wt%。

[0109] 本发明具有式 (I) 的染料可以通过类似于本领域技术人员公知的常规步骤制备得到。

[0110] 更特别地是具有式 (13) 的化合物与铜 (II) 盐反应,

[0111]



[0112] 式 (13) 中 R^{24} 是氢, 羟基或甲氧基, 并且 R^1 至 R^4 , D^1 , 以及 M 的定义如上所述。

[0113] 一个合适的铜 (II) 盐是, 特别地, 硫酸铜。该反应如果需要的话可以在相对地高温下进行, 优选使用等摩尔量的铜 (II) 盐。如果 R^{24} 是氢, 该反应在一个氧化剂, 更特别地是过氧化氢, 存在的条件下明显地进行。

[0114] 具有式 (13) 的化合物, 可以通过例如下列方法得到

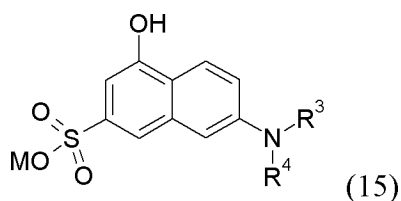
[0115] a) 使具有式 (14) 的胺重氮化

[0116] $\text{D}^1\text{-NH}_2$ (14),

[0117] 式 (14) 中 D^1 的定义如上所述,

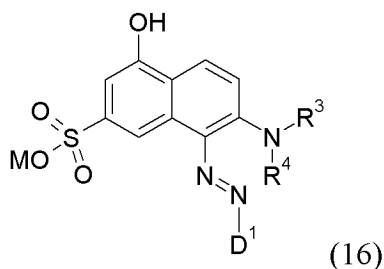
[0118] b) 随后, 将合成的重氮化合物与具有式 (15) 的化合物反应得到具有式 (16) 的化合物

[0119]



[0120] 式 (15) 中, R^3 , R^4 , 以及 M 的定义如上所述,

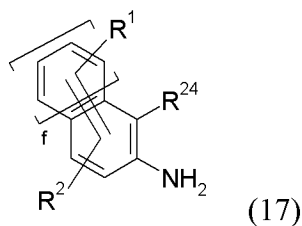
[0121]



[0122] 式 (16) 中, D^1 , R^3 , R^4 , 以及 M 的定义如上所述, 随后

[0123] 使具有通式 (17) 的化合物重氮化

[0124]

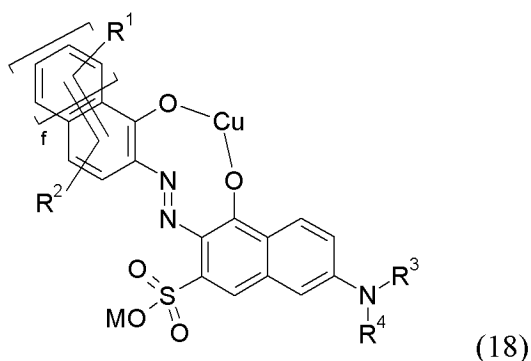


[0125] 式 (17) 中, R^1 , R^2 , 以及 f 的定义如上述, 并且 R^{24} 是氢, 羟基或甲氧基, 并且

[0126] d) 与具有式 (16) 的化合物进行反应得到具有式 (13) 的化合物。

[0127] 在另一个可替换的过程中, 具有式 (I) 的染料通过将具有式 (18) 的化合物与具有式 (14) 的胺经重氮化得到的化合物反应制备得到,

[0128]



[0129] 式 (18) 中, R^1 至 R^4 , f , 以及 M 的定义如上所述。

[0130] 具有式 (18) 的化合物可以通过在 pH 在 6 以上, 使具有式 (17) 的化合物重氮化 (其中 R^1 , R^2 , R^{24} , 以及 f 的定义如上所述), 随后与具有式 (15) 的化合物反应 (其中 R^3 , R^4 , 以及 M 的定义如上所述) 制备得到, 并且随后与上面描述的一个铜 (II) 盐反应。

[0131] 所述的重氮化反应, 偶合反应以及铜络合反应 (coppering reactions) 是本领域技术人员公知的且在文献中有全面地描述。

[0132] 既有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{G}$ 基团, 也具有作为活性基团的乙烯基磺酰基的染料不仅可以从相应的取代乙烯基磺酰基化合物开始制备, 而且还可以通过将含有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{G}$ 基团的相应染料与碱在一定量下进行反应, 把所需比例的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{G}$ 基团转化为乙烯基磺酰基基团从而制备得到。该转化可以通过本领域技术人员熟知的方法进行。在一些情况下乙烯基磺酰基基团还可以在染料合成期间形成。

[0133] 本发明具有式 (I) 的染料可以通过盐析的常规方式分离, 例如使用常规的盐或氯化钾析出, 或通过将反应液喷雾干燥或蒸干的方式析出。一个可替换的选择方案是将所合成的溶液, 如果需要的话加入缓冲物质, 并且若需要, 浓缩后, 可以直接以液体制品的形式用于染色。

[0134] 本发明具有式 (I) 的染料具有有价值的性能且可以用于含酰胺基 - 和 / 或羟基材料的染色和印花。这里所提及的材料可以是例如以薄片状结构如纸和皮革, 膜状结构如聚酰胺膜, 或膨体组合物 (bulk composition) 的形式例如聚酰胺或聚氨酯的形式。但是更特别地, 它们是以所提及的材料的纤维形式存在的。

[0135] 因此, 本发明具有式 (I) 的染料用于任何种类的纤维素纤维材料的染色和印花。优选的, 它们也适用于聚酰胺纤维或聚酰胺与棉或聚酯纤维组成的共混织物的染色或印花。

[0136] 将本发明具有式 (I) 的染料用于通过喷墨工艺在纺织品或纸张上印花也是可行的。

[0137] 本发明相应地还提供了本发明具有式 (I) 的染料用于含有酰胺基和 / 或羟基基团的材料的染色或印花的用途, 并且提供了利用常规步骤, 通过使用一种或多种本发明具有式 (I) 的染料作为着色剂, 使上述材料染色或印花的方法。

[0138] 用于本发明的纤维或纤维材料, 特别地优选是纺织纤维, 可以作为无纺布, 纱线或以绞纱或卷绕筒子纱的形式存在。

[0139] 包含酰胺基的材料的实例为合成的或天然的聚酰胺和聚氨酯, 特别地以纤维的形式, 例如毛料和其他动物毛发、丝、皮革、尼龙 -6,6, 尼龙 -6, 尼龙 -1,1 以及尼龙 -4。

[0140] 包含羟基的材料是具有天然或合成来源的材料, 例如纤维素纤维材料或它们的再生产品以及聚乙烯醇类。纤维素纤维材料优选的是棉, 以及其他植物纤维, 如亚麻、大麻、黄麻以及苧麻纤维。再生的纤维素纤维是例如黏胶短纤维和黏胶长纤维。

[0141] 本发明具有式 (I) 的染料可以通过已知的用于水溶性的、特别是用于纤维活性的染料的应用技术施用并固着在所提及的材料上, 特别是固着在所提及的纤维材料上。

[0142] 已经进行了一个无缩绒或低缩绒整理的毛料 (参见例如 H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3rd edition (1972), 第 295-299 页, 尤其是通过第 298 记载的赫科塞特羊毛防缩法进行整理; J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93-99, 和 1975, 33-44)) 可以被染色至具有非常好的色牢度性能。在毛料上染色的过程在此是从一种酸性介质中以一种常规的染色步骤进行的。

[0143] 例如, 可以向该染浴内加入乙酸和 / 或硫酸铵或乙酸和乙酸铵或乙酸钠以获得所希望的 pH。为了在染色上获得有用的均染性, 适当的加入常规的匀染剂, 例如基于氰尿酸氯与三倍摩尔量的氨基苯磺酸和 / 或氨基萘磺酸的反应产物的一种匀染剂, 或基于例如硬脂胺与环氧乙烷的反应产物的一种匀染剂。因此, 例如, 优选使本发明的染料混合物首先经受竭染工艺, 该竭染工艺从一个控制 pH 大约在 3.5 至 5.5 的酸性染浴开始, 监测 pH 值, 然后在趋于染色时间的终点时将该 pH 调节至中性, 以及可选地将 pH 调节至最高 8.5 的弱碱性的范围, 以达到获得高深度颜色的目的, 更特别的, 以达到使本发明的染料混合物中的染料与纤维之间产生完全的活性键的目的。同时, 未被活性键合的染料部分被去除。

[0144] 所述述的步骤还可用于其它中性聚酰胺类构成或由合成聚酰胺类以及聚氨酯类所构成的纤维材料上的染色物的生产。这些材料可以使用文献中描述的并且对本领域普通技术人员已知的常规染色和印花工艺 (例如见 H.-K. Rouette, Handbuch der Textilveredlung, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Main) 进行染色。

[0145] 除具有式 (I) 的染料和水外, 染色液体和印花浆可以进一步包含添加剂。添加剂是, 例如润湿剂, 止泡剂, 匀染剂, 以及对纺织材料的性能有影响的试剂如软化剂, 阻燃剂以及可以防污、防水和防油的试剂或软化水。印花浆特别还可以包含自然的或合成的增稠剂, 如海藻酸盐和纤维素醚。在染浴和印花浆中, 染料的含量依照所希望的颜色深度可以在一个宽的范围内变化。一般而言, 分别地基于该染色商品或印花浆, 本发明具有式 (I) 的染料其量值为 0.01wt% 至 15wt%, 更特别地为 0.1wt% 至 10wt%。

[0146] 在纤维素纤维上, 具有非常好的给色量的染色物是通过使用各种各样的酸性粘合剂以及在适当的情况下的中性盐 (如氯化钠或硫酸钠), 从一个高浴比的竭染工艺中获得

的。

[0147] 在竭染工艺条件下,优选的在 pH 为 3 至 7 的条件下进行染色,更优选的是在 pH 为 4 至 6 的条件下。浴比可以在宽的范围内选择,例如在 3 : 1 和 50 : 1 之间,优选的在 5 : 1 和 30 : 1 之间。染色优选是在 40℃ 和 105℃ 之间的温度下在水浴中完成的,可选地在至多 130℃ 的温度下在超大气压下完成,并且在适当的情况下的在常规的染色助剂存在下完成。染色材料的耐湿色牢度性能可以通过去除未固着的染料这样一个后处理得到增强。该后处理更特别地在 pH 为 8 至 9 以及 75℃ 至 80℃ 的温度下进行。

[0148] 一个可能的竭染工艺步骤是将材料引入到温浴中并且将溶液逐渐加热至所希望的温度并完成该染色操作。加速染料消耗的中性盐,如果需要的话还可以在实际的染色温度已经达到之后才被加入到该溶液中。

[0149] 轧染工艺同样在纤维素纤维上提供了极好的给色量以及非常好的颜色提升力,其中染料是以一种常规方式通过在室温下或提高的温度下(例如,在高达大约 60℃ 的温度下)进行堆置,通过蒸化或依靠干热。

[0150] 同样地,对于纤维素纤维的常规的印花方法,它能以一步法进行,例如用含有碳酸氢钠或一些其他的酸性粘合剂的印花浆印花,随后在 100℃ 至 103℃ 下进行蒸化;或则以两个步骤进行,例如用一种中性的或弱酸性的印花油墨印花,然后或者使该印染过的材料穿过一个热的含电解质的碱浴,或者用一种碱性的含电解质的轧染液过度轧染,随后对该碱-过度轧染的材料进行堆置或蒸化或干热处理来进行固色,生产出具有界限清楚的外形轮廓以及清晰的白色背景的牢固的彩色印花。这些印花的效果受固色条件变化的影响(若有的话)极小。

[0151] 当遵循常规的热固方法,利用干热法进行固色时,可使用 120℃ 至 200℃ 的热空气。除了常规的在 101℃ 至 103℃ 下的蒸气,还可以使用过热蒸气以及温度至多为 160℃ 的高压蒸气。

[0152] 影响染料在纤维素纤维上的固着性的酸性粘合剂是例如无机酸或有机酸与碱金属以及同样地碱土金属形成的水溶性碱性盐或在加热时会释放碱的化合物。特别适合的是碱金属氢氧化物以及弱到中等强度的无机酸或有机酸的碱金属盐类,优选的碱金属化合物是钠和钾的化合物。此类酸性粘合剂的例子是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、甲酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、三氯醋酸钠、水玻璃或磷酸三钠,或它们的混合物。

[0153] 本发明具有式 (I) 的染料可得到的染色物具有显著的特别地高的颜色强度和固着量以及未固着部分的易洗除能力。此外,染色物和印花物具有好的全面的色牢度性能,如高的耐光色牢度以及非常好的耐湿色牢度(如耐洗,耐水,耐盐水,耐交叉染色,耐汗渍色牢度),还具有好的耐打褶,耐热压以及耐摩擦色牢度。此外,它们还显示出几乎不会对棉/聚酰胺混纺织物中的聚酰胺造成污染的倾向。总而言之,因此,它们相对于来自 JP 47036838 的已知的染料在性能上具有改进的方面。

[0154] 本发明还提供了用于通过喷墨工艺进行的数码织物印花的油墨,该油墨包含本发明具有式 (I) 的染料。

[0155] 本发明的油墨包含一种或多种本发明具有式 (I) 的染料,基于油墨的总质量,染料的含量为例如 0.1wt% 至 50wt%,优选的是 1wt% 至 30wt%,更优选的是 1wt% 至 15wt%。应当理解所述的油墨可以包含本发明具有通式 (I) 的染料和其他用于织物印花的

染料组成的混合物。

[0156] 对于用于连续流过程的油墨,可以通过加入电解质来设定一个 0.5mS/m 至 25mS/m 的电导率。适用的电解质包括例如硝酸锂和硝酸钾。

[0157] 本发明的油墨可以包含总量为 1wt% 至 50wt%, 优选 5wt% 至 30wt% 的有机溶剂。

[0158] 合适的有机溶剂的例子是醇类,如甲醇,乙醇,1-丙醇,异丙醇,1-丁醇,叔丁醇,戊醇,多元醇类,如 1,2-乙二醇,1,2,3-丙三醇,丁二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,戊二醇,1,4-戊二醇,1,5-戊二醇,己二醇,D,L-1,2-己二醇,1,6-己二醇,1,2,6-己三醇,1,2-辛二醇,

[0159] 聚亚烷基二醇类,如聚乙二醇,聚丙二醇,具有 2 至 8 个亚烷基的烷撑二醇类,例如单乙二醇,二乙二醇,三甘醇,四甘醇,巯基乙醇,硫二甘醇,丁基三甘醇,己二醇,丙二醇,二丙二醇,二缩三丙二醇,多元醇的低烷基醚类,例如乙二醇单甲醚,乙二醇单乙醚,乙二醇单丁醚,二甘醇单甲醚,二甘醇单乙醚,二甘醇单丁醚,二甘醇单己醚,三乙二醇单甲醚,三甘醇单丁醚,二缩三丙二醇单甲醚,四乙二醇单甲醚,四乙二醇单丁醚,四乙二醇二甲醚,丙二醇单甲醚,丙二醇单乙醚,丙二醇单丁醚,二缩三丙二醇异丙醚,聚亚烷基二醇醚类,例如像聚乙二醇单甲基醚,聚丙二醇甘油醚,聚乙二醇十三烷基醚,聚乙二醇壬基苯基醚,

[0160] 胺类,例如像,甲胺,乙胺,二乙胺,三乙胺,二乙胺,二甲胺,三甲胺,二丁胺,二乙醇胺,三乙醇胺,乙二胺,脲的衍生物,例如像脲,硫脲,N-甲脲,N,N'-二甲基脲,亚乙基脲,以及 1,1,3,3, - 四甲基脲,酰胺类,例如像二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺,乙酰胺,N-甲酰乙醇胺,N-乙酰乙醇胺,

[0161] 酮类或酮醇类,例如像丙酮,二丙酮醇,

[0162] 环状醚类,例如像四氢呋喃,二氧六环,以及三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,2-丁氧基乙醇,苯甲醇, γ -丁内酯, ϵ -己内酰胺,

[0163] 以及另外的环丁砜,甲基环丁砜,2,4-二甲基环丁砜,二甲基环丁砜,丁二烯砜,二甲基亚砜,二丁基亚砜,N-环己基吡咯烷酮,N-甲基-2-吡咯烷酮,N-乙基吡咯烷酮,2-吡咯烷酮,1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮,1-(3-羟丙基)-2-吡咯烷酮,1,3-二甲基-2-咪唑啉酮,1,3-二甲基-2-咪唑啉酮,1,3-二甲氧基甲基咪唑啉酮,2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇,2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇,2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇,2-(2-丙氧基乙氧基)乙醇,1,2-二甲氧基丙烷,三甲氧基丙烷,吡啶,哌啶,乙酸乙酯,乙二胺四乙酸盐以及乙基戊基醚。

[0164] 本发明的油墨进一步可以包含常规的添加剂,例如像,粘度慢化剂,用以将粘度在 20℃ 至 50℃ 的温度范围内设定在从 1.5mPas 至 40.0mPas 的范围内。优选的油墨具有 1.5mPas 至 20mPas 的粘度,并且特别优选的是油墨具有 1.5mPas 至 15mPas 的粘度。

[0165] 合适的粘度慢化剂是流变添加剂,例如聚乙烯己内酰胺,聚乙烯吡咯烷酮,以及它们的共聚物,聚醚多元醇,缔合型增稠剂,聚脲,聚氨酯,海藻酸钠,改性的半乳甘露聚糖,聚醚脲,聚氨酯,以及非离子纤维素醚类。

[0166] 作为另外的添加剂,本发明的油墨可以包含表面活性剂,用以设定表面张力为 20mN/m 至 65mN/m,可以(如果必要的话)随着所使用工艺(热的或压电技术)的变化使表面张力相适应。

[0167] 合适的表面活性剂的例子包含如下:所有种类的表面活性剂,优选的是非离子表面活性剂,丁基二甘醇,以及 1,2-己二醇。

[0168] 本发明的油墨可进一步含有常规的添加剂,例如抑制真菌和细菌生长的抗菌剂,其用量基于油墨的总质量为 0.01wt% 至 1wt%。

[0169] 本发明的油墨可以利用常规的方式通过将各组分在水中混合制备得到。

[0170] 本发明中的油墨适用于在喷墨印花过程中对各种各样的预处理材料进行印花,这些预处理材料是例如丝、皮革、毛料、聚酰胺纤维以及聚氨酯类,更特别的是所有种类的纤维素纤维材料。本发明的印花油墨对于存在于共混织物中的预处理过的、含羟基和 / 或氨基的纤维进行印花也是适合的,例如棉、丝、毛料与聚酯纤维或聚酰胺纤维的共混物。

[0171] 与常规的织物印花(其中印花油墨已经含有所有用于活性染料的固色化学品和增稠剂)相比,在喷墨印花中这些助剂必须在一个单独的预处理步骤中施用于该织物底物上。

[0172] 织物底物(例如纤维素纤维和再生纤维素纤维以及还有丝和毛料)在印花之前用一种含水的碱性液体进行预处理。为了固着活性染料,对碱剂存在着一种需要,例如碳酸钠,碳酸氢钠,乙酸钠,磷酸三钠,硅酸钠,氢氧化钠,碱的供体如氯乙酸钠,甲酸钠,亲水性物质如脲,还原抑制剂如硝基苯磺酸钠,以及还有当应用该印花油墨时阻止色彩图案流动的增稠剂,如海藻酸钠,改性的聚丙烯酸酯或高度醚化的半乳甘露聚糖。

[0173] 将这些预处理试剂使用适合的涂布机,例如使用一种 2- 或 3- 辊的浸轧机、通过无触点的喷射技术,利用泡沫涂敷或则使用适当地经适配的喷墨技术,以一个确定的量均匀地施用于该织物底物,并且随后进行干燥。

[0174] 在印花进行之后,将织物纤维材料在 120°C 至 150°C 下干燥随后进行固色。

[0175] 用活性染料制备的喷墨印花物的固色可以在室温下或用饱和的蒸气、用过热蒸气、用热空气、用微波、用红外辐射、用激光光束或或电子束或用其他适合的能量传递技术来完成。

[0176] 一相和两相固色操作之间存在一个区别:

[0177] 在一相固色中,必要的固色化学品已经处于织物底物上。

[0178] 在两相固色中,这种预处理是不必要的。固色只需要碱剂,所述的碱剂在喷墨印花之后,在固色操作之前进行施用,二个过程中不需要干燥。不需要加入另外的添加剂(如脲)或增稠剂。固色操作之后跟着的是印花后处理,它是良好的色牢度、高的亮度以及一个无瑕疵的白色背景的先决条件。

[0179] 本发明的油墨生产的印花品具有高度的颜色强度和不仅在酸性区域而且在碱性区域都具备的高的纤维-染料键稳定性,还有良好的耐光色牢度以及非常好的耐湿色牢度的特性,如耐洗涤、耐水、耐盐水、耐交叉染色以及耐汗渍的色牢度,以及还有良好的耐打褶、耐热压以及耐摩擦色牢度。

[0180] 本发明具有式 (I) 的染料在特定的材料上提供紫色到蓝色的染色和印花,以及喷墨印花。

(四) 具体实施方式

[0181] 下文中的实例用来举例说明本发明。除非另外说明,份数和百分比是按重量计的。按重量计的份数和按体积计的份数的关系是千克与升的关系。在这些实例中以化学式的方式描述的化合物是钠盐的形式,这是因为它们普遍是以它们的盐的形式(优选钠或钾的

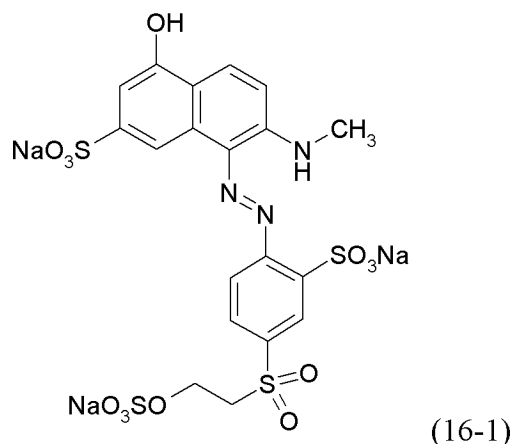
盐)进行制备并且分离出的,并且以它们盐的形式用于染色。在下文的实例中所描述的起始化合物,特别是列表中的实例,可以按游离酸的形式或同样地以它们盐的形式用于合成,优选碱金属盐如钠或钾的盐。

[0182] 实施例 1

[0183] 34.1 份 2,5-二甲氧基-4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)-苯胺悬浮在 70 份冰/水混合物和 18 份 30%浓度的盐酸中,逐滴加入 17.5 份 40%浓度的亚硝酸钠溶液进行重氮化反应。

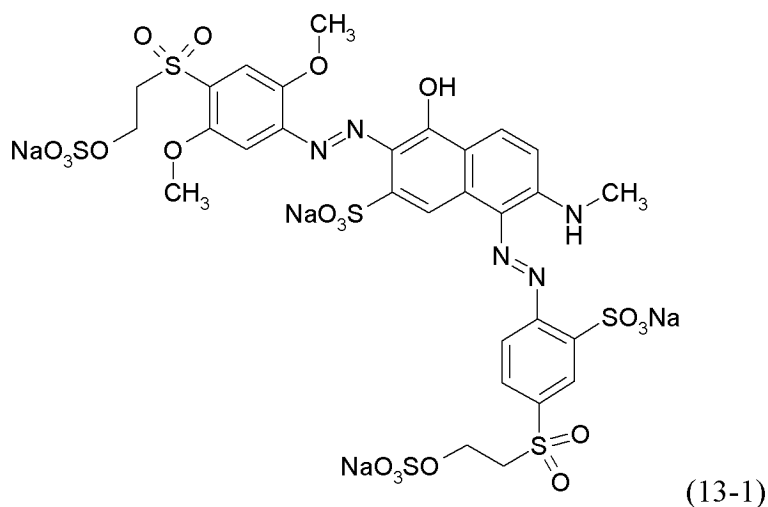
[0184] 用氨基磺酸溶液除去过量的亚硝酸盐后,反应得到的重氮悬浮液用泵送入具有式(16-1)的红色单偶氮染料(69.1 份)的水溶液中,该红色单偶氮染料是通过在一种酸性介质中用 17.5 份 40%浓度的亚硝酸钠溶液使 36.1 份 2-氨基-5-(β-硫酸根合乙基磺酰基)-苯磺酸重氮化,随后在 pH 为 1-1.5 条件下偶合到 25.3 份 4-羟基-7-(甲基-氨基)-萘-2-磺酸上获得。

[0185]



[0186] 随后,在低于 25℃,用碳酸钠设定 pH 为 5-6,该混合物保持大约 1 小时直到偶合反应结束。反应得到的具有式(13-1)的蓝红色双偶氮染料(在 548nm 具有最大吸收)的水溶液接着与 27.5 份硫酸铜(II)五水合物混合,并在 pH 为 3.5-5.5 的条件下在回流温度(100℃至 102℃)加热 16-24 小时。

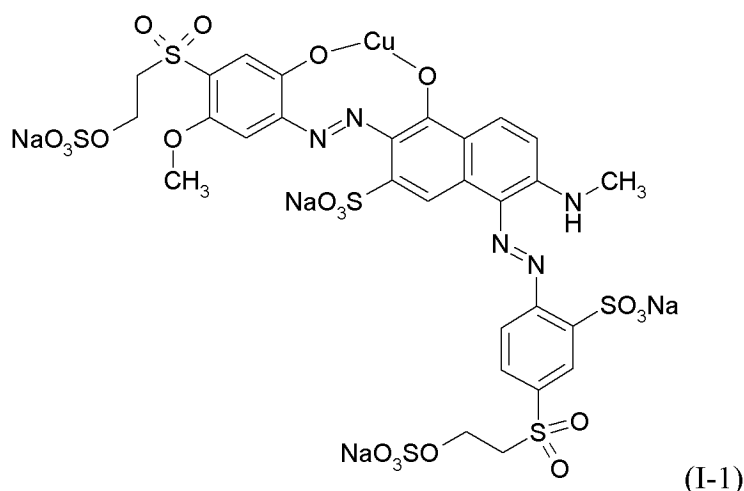
[0187]



[0188] 铜络合反应结束后,形成蓝色的双偶氮染料(I-1),该染料在 580nm 具有最大吸收

并且以酯基形式和乙烯基形式的混合物存在。它可以通过使用氯化钠或氯化钾盐析,或通过减压蒸发或通过喷雾干燥进行分离。可供选择地,获得的染料溶液还可以通过加入磷酸盐缓冲液调节 pH 在 5.5-6 并且通过进一步的稀释或浓缩得到一个确定浓度的液体产品。

[0189]



[0190] 本发明生成的染料,在常规的活性染料的染色条件下,例如在棉上,提供了蓝色的具有好的全面的色牢度性能的染色和印花()。

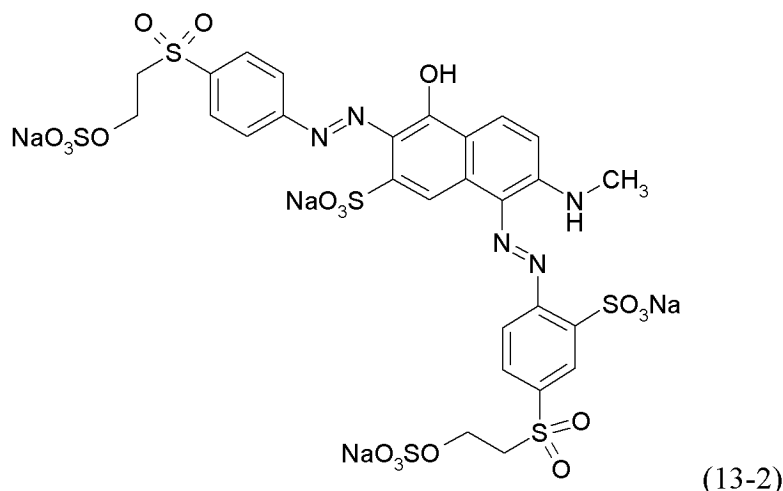
[0191] 实施例 2

[0192] 28.1 份 4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)-苯胺悬浮在 70 份冰水混合物和 18 份 30% 浓度的盐酸中,逐滴加入 17.5 份 40% 浓度的亚硝酸钠溶液进行重氮化反应。

[0193] 用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后,得到的重氮悬浮液用泵送入具有式 (16-1) 的红色单偶氮染料 (69.1 份) 的水溶液中,该红色单偶氮染料是通过在一种酸性介质中用 17.5 份 40% 浓度的亚硝酸钠溶液使 36.1 份 2-氨基-5-(β-硫酸根合乙基磺酰基)-苯磺酸重氮化,然后在 pH 为 1-1.5 条件下偶合到 25.3 份 4-羟基-7-(甲基-氨基)-萘-2-磺酸上获得。

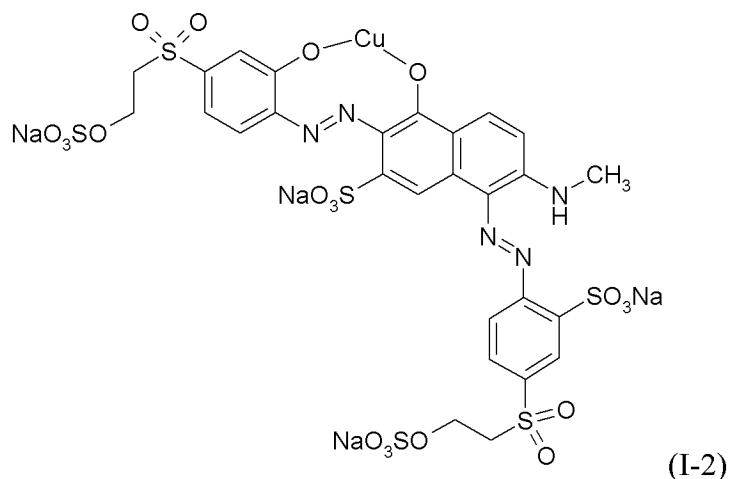
[0194] 随后,在低于 25℃,用碳酸钠设定 pH 为 5,该混合物保持大约 1 小时直到偶合反应结束。反应得到的具有式 (13-2) 的棕红色的双偶氮染料(其在 522nm 具有最大吸收)的水溶液随后通过加入冰冷却到 10℃。然后加入 25 份硫酸铜(II)五水化合物,在 pH 为 3.5-4.5 条件下逐滴加入 40 份 35% 浓度的过氧化氢溶液,在 15 分钟内滴加完毕。在 15℃-20℃ 继续搅拌 15-30 分钟,然后通过缓慢加入碳酸钠设定 pH 为 5-6。

[0195]



[0196] 在铜络合反应结束后得到的具有式 (I-2) 的蓝 - 紫罗兰色双偶氮染料, 其在 555nm 具有最大吸收, 并且可以通过使用氯化钠或氯化钾盐析分离, 或可供选择地, 通过减压蒸发或喷雾干燥分离。

[0197]



[0198] 在常规的活性染料染色条件下, 例如在棉上, 该染料提供了具有好的全面的色牢度性能的蓝 - 紫罗兰色染色和印花。

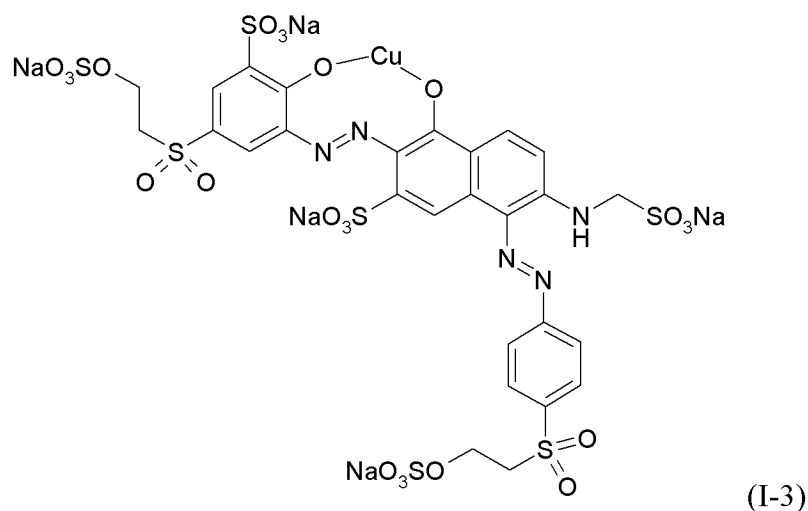
[0199] 实施例 3

[0200] a) 28.1 份 4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)-苯胺悬浮在 70 份冰水混合物与 18 份 30% 浓度的盐酸中, 逐滴加入 17.5 份 40% 浓度的亚硝酸钠溶液进行重氮化反应。用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后, 反应得到的重氮盐悬浮液与 33.3 份 4-羟基-7-(磺甲基-氨基)-萘-2-磺酸混合 (该 4-羟基-7-(磺甲基-氨基)-萘-2-磺酸是通过 23.9 份 7-氨基-4-羟基-萘-2-磺酸与 15 份甲醛-亚硫酸氢钠在含水介质中在 pH 为 5.5-6、温度为 45℃ 的条件下反应获得的), 然后用固体碳酸氢钠调节 pH 为 1.5。随后在 pH 为 1.5、温度为 15℃-20℃ 的条件下搅拌直到酸性偶合反应结束。

[0201] b) 在一个单独的反应器内, 38 份 3-氨基-2-羟基-5-(β-硫酸根合乙基磺酰基)-苯磺酸悬浮在 75 份冰水混合物和 18 份 30% 浓度的盐酸中, 逐滴加入 18 份 40% 浓度的亚硝酸钠溶液进行重氮化反应。用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后, 该重氮盐悬浮液逐滴加入到步骤 a) 获得的第一次偶合反应体系中, 并且在 25℃ 下, 用碳酸钠设定 pH 为 6.5-7.5。偶合完成后, 加入 22 份碱式碳酸铜 ($\text{CuCO}_3 \cdot x \text{Cu}(\text{OH})_2$), 继续搅拌 1-2 小时直到铜

配位反应结束。反应得到的具有式 (I-3) 的紫罗兰色的双偶氮染料,该染料在 540nm 具有最大吸收,并且可以通过使用氯化钠或氯化钾盐析分离,或可供选择地通过减压蒸发或喷雾干燥分离。

[0202]

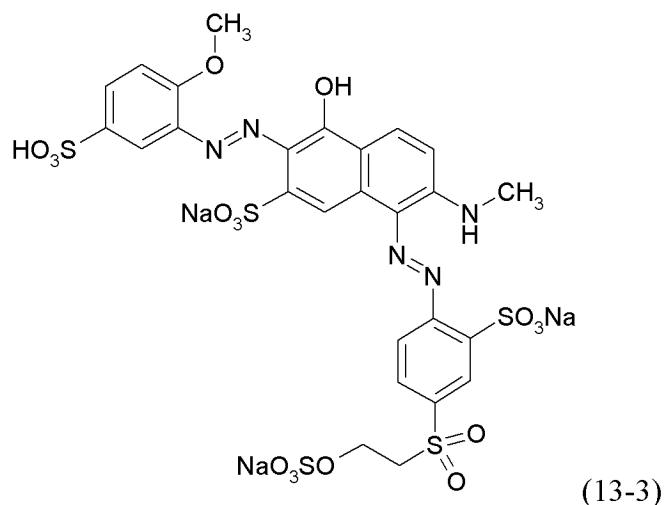


[0203] 在常规的活性染料染色条件下,例如在棉上,该染料提供了具有好的全面的色牢度性能的紫罗兰色的染色和印花。

[0204] 实施例 4

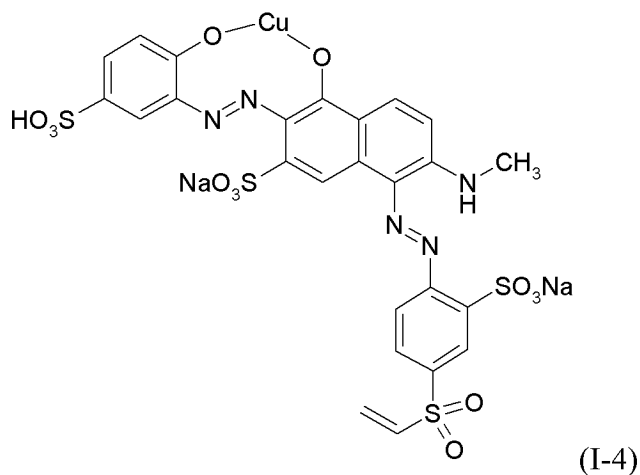
[0205] 20.5 份 3-氨基-4-甲氧基-苯磺酸悬浮在 80 份冰水混合物与 18 份 30%浓度的盐酸中,逐滴加入 17.5 份 40%浓度的亚硝酸钠溶液进行重氮化反应。然后用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐,反应得到的重氮盐悬浮液用泵送入到具有式 (16-1) 的红色单偶氮染料 (69.1 份) 的水溶液中,该红色单偶氮染料是按照实施例 1 中描述的方法制备得到。然后用碳酸钠设定 pH 为 7-8,在 20-25℃下保持这个 pH 值直到偶合反应结束为止。反应得到的具有式 (13-3) 的蓝红色双偶氮染料的水溶液 (其在 530nm 具有最大吸收) 随后与 27.5 份硫酸铜 (II) 五水合物混合,在 pH 为 3.5-5.5、回流温度 (100℃至 102℃) 下加热 16-24 小时。

[0206]



[0207] 铜络合反应结束后,形成的紫罗兰色的双偶氮染料在 552nm 具有最大吸收。它可以通过使用氯化钠或氯化钾盐析分离出来,或通过减压蒸发或通过喷雾干燥分离。

[0208]

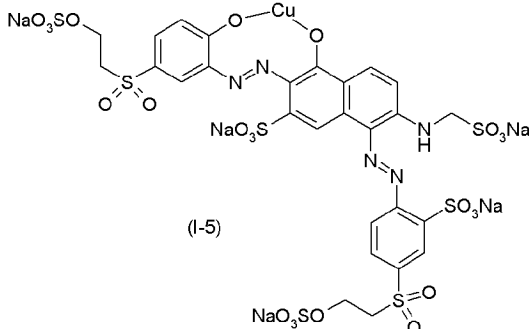
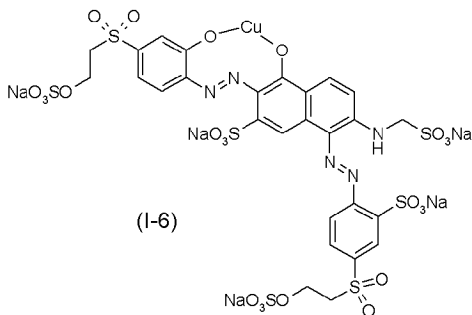
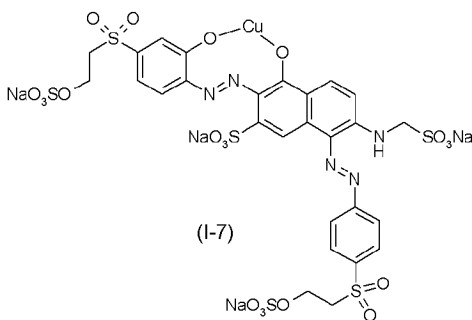
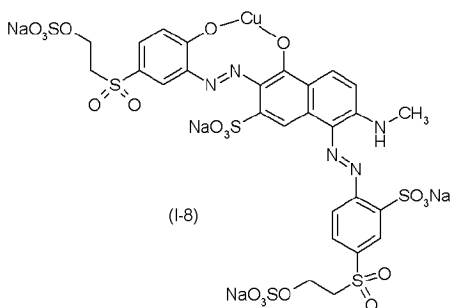


[0209] 该染料在常规的活性染料染色条件下,例如在棉上提供了具有好的全面的色牢度性能的紫罗兰色染色物和印花物(例如在棉上)。

[0210] 实施例 5 至 67

[0211] 下面的实施例描述了更多的本发明具有通式 (I) 的染料,这些染料依照实施例 1 至 4 的方法制备且以钠盐的形式给出。按照常规的活性染料的染色方法,例如在棉上,这些染料提供了紫罗兰色倒蓝色的染色物。

[0212]	实施例	具有式 (I)的染料	在棉上染色
--------	-----	------------	-------

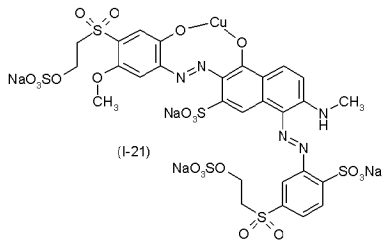
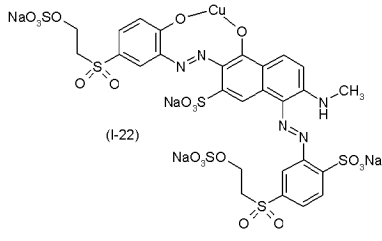
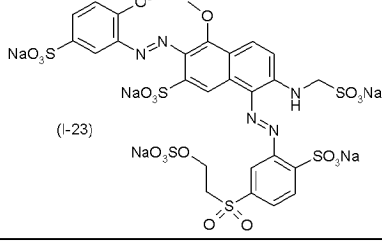
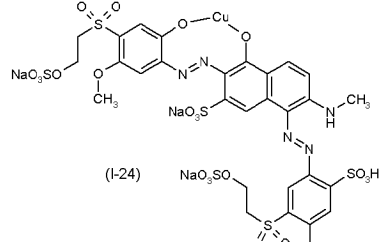
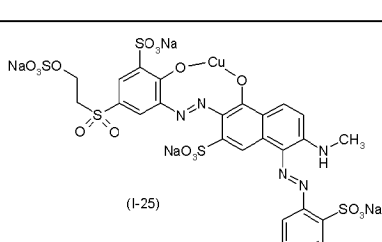
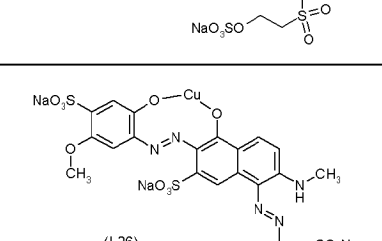
实施例	具有式 (I)的染料	在棉上染色
5	 (I-5)	红-紫罗兰色
6	 (I-6)	红-紫罗兰色
7	 (I-7)	红-紫罗兰色
8	 (I-8)	紫罗兰色
9		

[0214]

实施例	具有式 (I)的染料	在棉上染色
10	(I-10)	紫罗兰色
11	(I-11)	蓝色
12	(I-12)	蓝-紫罗兰色
13	(I-13)	蓝-紫罗兰色
14	(I-14)	红-紫罗兰色

[0215]

实施例	具有式 (I)的染料	在棉上染色
15	(I-15)	红-紫罗兰色
16	(I-16)	蓝色
17	(I-17)	紫罗兰色
18	(I-18)	蓝色
19	(I-19)	蓝色
20	(I-20)	红-紫罗兰色

实施例	具有式 (I)的染料	在棉上染色
21	 (I-21)	blue (蓝色)
22	 (I-22)	紫罗兰色
23	 (I-23)	红-紫罗兰色
24	 (I-24)	蓝色
25	 (I-25)	紫罗兰色
26	 (I-26)	蓝-紫罗兰色

[0216]

实施例	具有式 (I)的染料	在棉上染色
27	(I-27)	蓝色
28	(I-28)	紫罗兰色
29	(I-29)	红-紫罗兰色
30	(I-30)	蓝-紫罗兰-色
31	(I-31)	紫罗兰色
32	(I-32)	蓝色

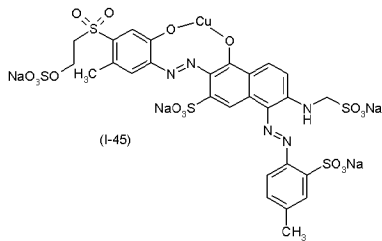
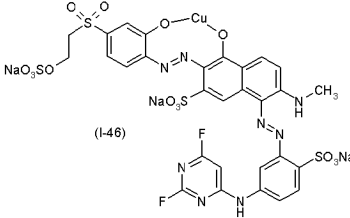
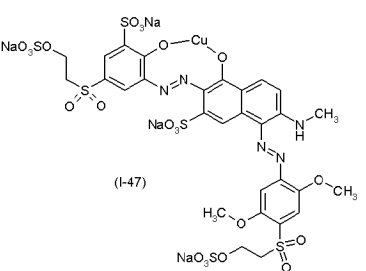
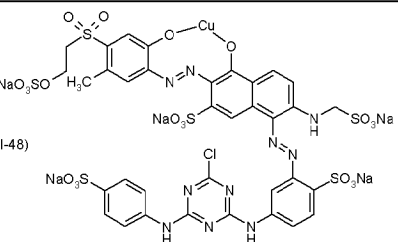
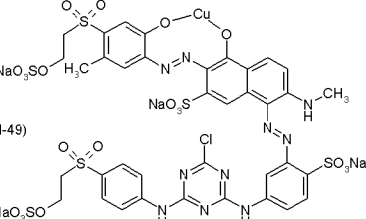
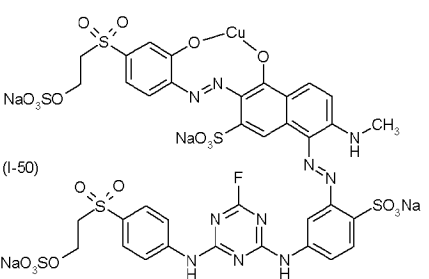
[0217]

实施例	具有式 (I) 的染料	在棉上染色
33	(I-33)	蓝-紫罗兰色
34	(I-34)	蓝-紫罗兰色
35	(I-35)	蓝色
[0218] 36	(I-36)	蓝色
37	(I-37)	蓝-紫罗兰色
38	(I-38)	紫罗兰色

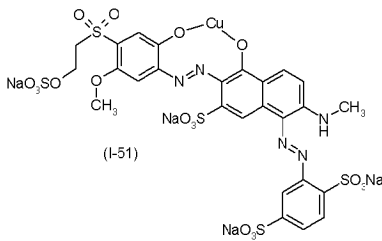
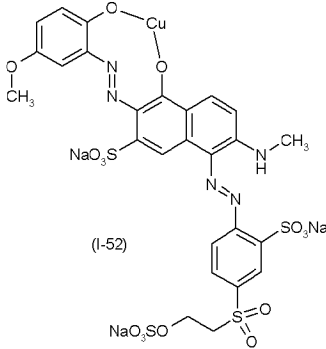
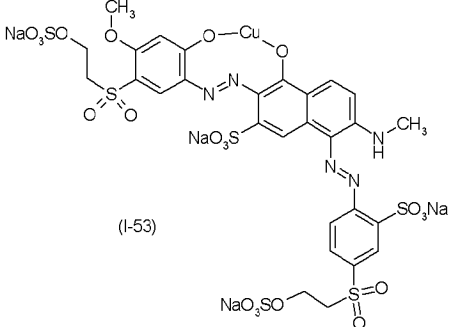
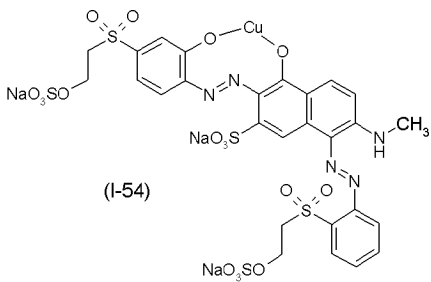
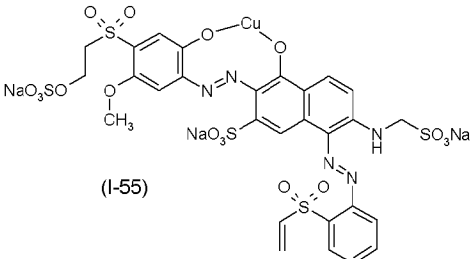
[0219]

实施例	具有式 (I)的染料	在棉上染色
39		紫罗兰色
40		蓝-紫罗兰色
41		蓝色
42		蓝色
43		紫罗兰色
44		紫罗兰色

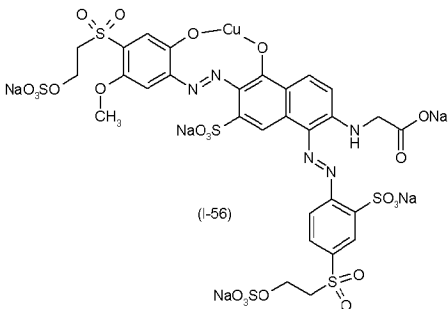
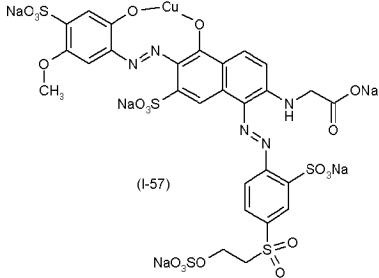
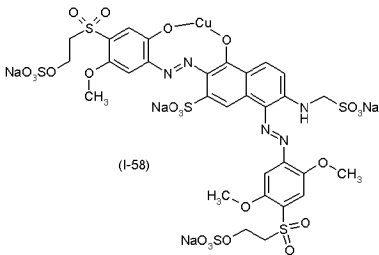
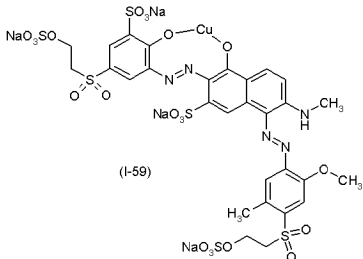
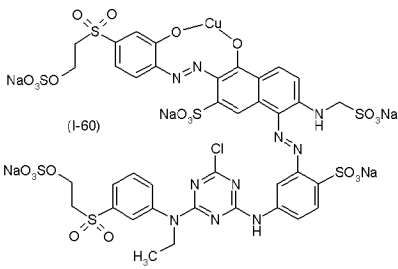
[0220]

实施例	具有式 (I) 的染料	在棉上染色
45	 (I-45)	紫罗兰色
46	 (I-46)	紫罗兰色
47	 (I-47)	蓝-紫罗兰色
48	 (I-48)	蓝-紫罗兰色
49	 (I-49)	蓝-紫罗兰色
50	 (I-50)	紫罗兰色

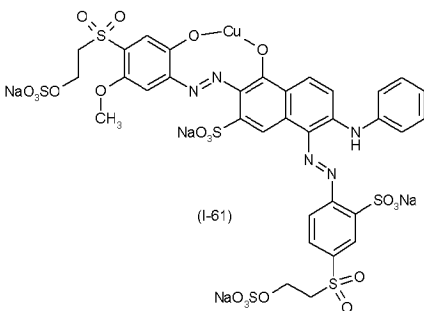
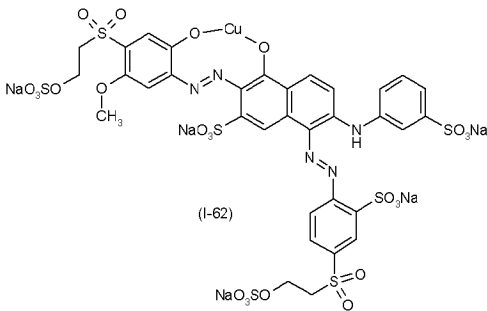
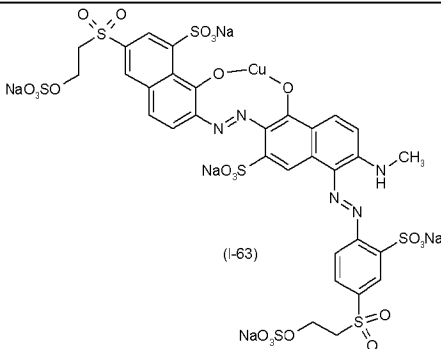
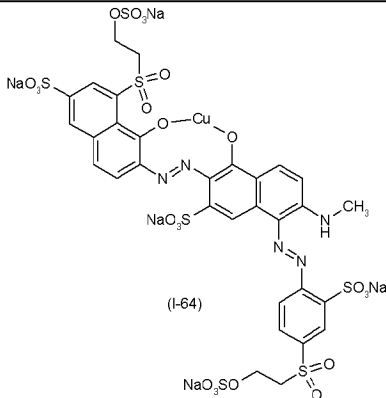
[0221]

实施例	具有式 (I) 的染料	在棉上染色
51	 (I-51)	蓝-紫罗兰色
52	 (I-52)	紫罗兰色
53	 (I-53)	紫罗兰色
54	 (I-54)	蓝-紫罗兰色
55	 (I-55)	蓝-紫罗兰色

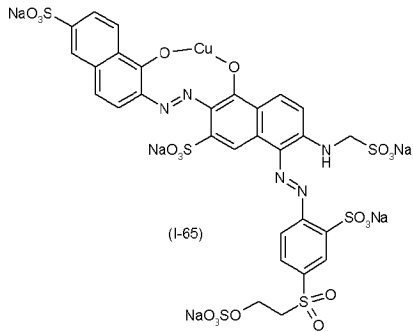
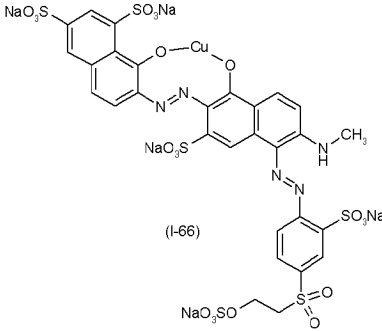
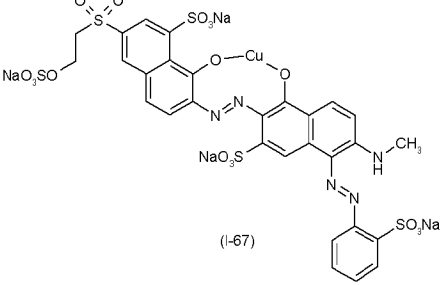
[0222]

实施例	具有式 (I)的染料	在棉上染色
56	 (I-56)	蓝色
57	 (I-57)	蓝色
58	 (I-58)	蓝-紫罗兰色
59	 (I-59)	蓝-紫罗兰色
60	 (I-60)	紫罗兰色

[0223]

实施例	具有式 (I)的染料	在棉上染色
61	 (I-61)	蓝色
62	 (I-62)	蓝色
63	 (I-63)	蓝色
64	 (I-64)	蓝色

[0224]

实施例	具有式 (I) 的染料	在棉上染色
65	 (I-65)	紫罗兰色
66	 (I-66)	蓝-紫罗兰色
67	 (I-67)	蓝-紫罗兰色

[0225] 应用实施例 1

[0226] 2 份实施例 1 中制备得到的染料和 50 份氯化钠一起溶解在 999 份水中, 加入 5 份碳酸钠, 0.7 份氢氧化钠 (32.5% 浓度的水溶液的形式) 并且, 如果需要的话, 加入 1 份润湿剂。该染浴中加入 100g 机织棉织物。开始, 染浴的温度在 25℃ 下保持 10 分钟, 然后在 30 分钟内加热到最终的温度 (40-80℃), 然后在 60-90 分钟。其后染色后的商品首先用饮用水冲洗 2 分钟, 然后用去离子水冲洗 5 分钟。被染色商品在 1000 份含有 1 份 50% 浓度醋酸的水溶液中、在 40℃ 下中和十分钟。然后用 70℃ 的去离子水冲洗, 然后在沸腾条件下用洗衣粉皂洗 15 分钟, 再次冲洗, 并干燥。结果得到一个具有非常好的坚牢度性能的牢固着色的蓝色染色。

[0227] 应用实施例 2

[0228] 4 份实施例 1 中的染料与 50 份氯化钠一起溶解在 998 份水中, 加入 5 份碳酸钠, 2 份氢氧化钠 (以 32.5% 浓度的水溶液的形式) 并且, 如果需要的话, 加入 1 份湿润剂。该染浴加入 100g 机织棉织物。进一步的处理如应用实施例 1 所述。结果得到一个具有非常好的坚牢度性能的牢固着色的蓝色染色物。

[0229] 应用实施例 3

[0230] 由丝光棉组成的薄片状织物用一种含有 35g/l 的煅烧碳酸钠, 100g/l 的尿素以及

150g/l 的低粘度的海藻酸钠 (6%) 的液体轧染, 然后干燥。纤维吸液率为 70%。

[0231] 由此预处理得到的织物使用一个按需喷墨的喷墨印花头用一种含有 2% 的实施例 1 中的染料、20% 环丁砜、0.01% Mergal K9N 和 77.99% 水的水性油墨进行印花。印花充分干燥。用饱和蒸汽在 102℃ 固色 8 分钟。印花物用温水冲洗, 经受 95℃ 的热水的坚牢度洗涤, 温水冲洗, 然后干燥。结果得到具有非常好的坚牢度的蓝色印花。

[0232] 应用实施例 4

[0233] 由丝光棉组成的薄片状织物用一种含有 35g/l 的煅烧碳酸钠, 100g/l 的尿素以及 150g/l 的低粘度的海藻酸钠溶液 (6%) 的液体轧染, 然后干燥。纤维吸液率为 70%。

[0234] 由此预处理得到的织物使用一个按需喷墨的喷墨印花头用一种含有 2% 的实施例 1 中制得的染料、15% N- 甲基吡咯烷酮、0.01% Mergal K9N 和 76.99% 水的水性油墨进行印花。印花充分干燥。用饱和蒸汽在 102℃ 固色 8 分钟。印花用温水冲洗, 经受 95℃ 的热水的坚牢度洗涤, 温水冲洗, 然后干燥。结果得到具有极好坚牢度的蓝色印花。