



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93109071.7

[51]Int.Cl⁵

D06P 1/39

[43]公开日 1994年4月13日

[22]申请日 93.7.23

[30]优先权

[32]92.7.24 [33]DE[31]P4224441.2

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 A·施里尔 W·H·拉斯
T·里尔姆[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 侯天军

D06P 1/38 D06P 3/872

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 改良型纤维材料的制造方法及其染色方
法

[57]摘要

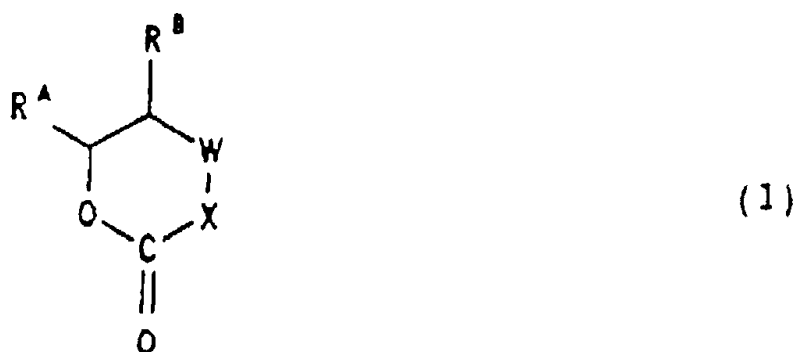
纤维材料可通过施用杂环脂族化合物而改良,此杂环脂族化合物含有至少一种伯、仲或叔氨基或季铵基,其环中的杂基部分为式-O-CO-O-的碳酸酯基或式-O-CO-NH-的氨基甲酸基。而施用方法是在60—230℃下,将纤维材料暴露于这些化合物的碱性水溶液中而进行。改良型纤维材料特征在于,其可被低电解质或完全无电解质和/或低碱或完全无碱的水溶性阴离子型纺织用染料之染料溶液来染色。特别对于纤维活性染料而言,以此方式进行的染色方法的优点是,碱性状况下染料的固着是不必要的。

权 利 要 求 书

1. 一种用水溶性阴离子染料对纤维材料染色的方法，其包括使用低电解质或完全无电解质和/或低碱或完全无碱的染料溶液（染料液或印花浆）且使用经下述化合物预处理且改性的纤维材料来进行染色，该化合物为一杂环脂族化合物，其含有至少一个伯、仲或叔氨基或季铵基，这些氨基亦可能形成环的一部分，并且环的杂基部分为式—O—C(=O)—O—的碳酸酯基或式—O—C(=O)—NH—的氨基甲酸基。

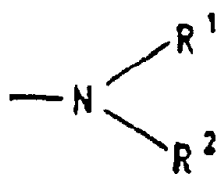
2. 根据权利要求1所述的方法，其中染料含有纤维活性基团。

3. 根据权利要求1或2所述的方法，其中用于改性纤维的化合物为式(1)的化合物

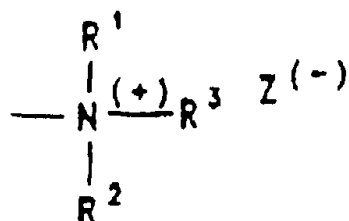


其中

R^A 为氢或可被羟基或式(2)或(3)的基团取代的 $C_1 - 3$ 烷基



(2)



(3)

其中

R^1 是氢、甲基或乙基，

R^2 是氢、甲基或乙基，且

R^3 是氢、甲基或乙基，或

R^1 及 R^2 连同氮原子为 $\text{C}_5 - 8$ 亚烷基或二个 $\text{C}_1 - 4$ 亚烷基及氧原子或式 $-\text{NH}-$ 的氨基所形成的饱和杂环基团，且

$\text{Z}^{\ominus}$ 为阴离子；

R^{B} 是 R^{A} 定义之一；

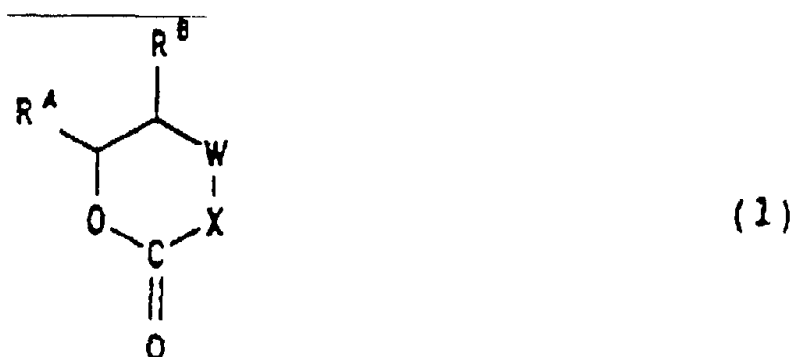
W 是一键或式 $-\text{CHR}^{\text{C}}-$ ，其中 R^{C} 是 R^{A} 定义之一；

X 是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ 基团。

4. 一种改性纤维材料的方法，其包括在 60 到 230°C 的温度下，将纤维材料暴露于杂环脂族化合物的碱性水溶液中，此杂环脂族化合物含有至少一个伯、仲或叔氨基或季铵基，环中的杂基部分为式 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 的碳酸酯基或式 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}$ 的氨基甲酸基。

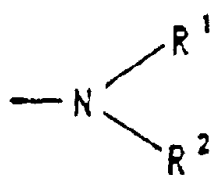
5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中纤维材料在 120 到 190°C 的温度下，暴露于杂环脂族化合物的碱性水溶液中。

6. 根据权利要求4或5的方法，其中杂环脂族化合物为式(1)的化合物

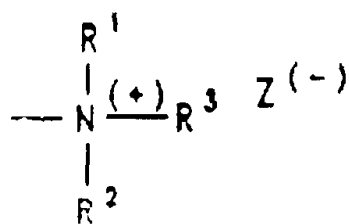


其中

R^A 为氢或可被羟基或式(2)或(3)的基团取代的
 $\text{C}_1 - 3$ 烷基



(2)



(3)

其中

R^1 是氢、甲基或乙基，

R^2 是氢、甲基或乙基，且

R^3 是氢、甲基或乙基，或

R^1 及 R^2 连同氮原子为 $\text{C}_5 - 8$ 亚烷基或二个 $\text{C}_1 - 4$ 亚烷基及氧原子或式 $-\text{NH}-$ 的氨基所形成的饱和杂环基团，且

$Z^{\ominus}$ 为阴离子;

R^B 是 R^A 定义之一;

W 是一键或式 $-CHR^C-$, 其中 R^C 是 R^A 定义之一;

X 是 $-O-$ 或 $-NH-$ 基团。

7. 一种杂环脂族化合物在改性纤维材料上的用途, 其中该化合物含有至少一个伯、仲或叔氨基或季铵基, 环中的杂基部分为式 $-O-CO-O-$ 的碳酸酯基或式 $-O-CO-NH-$ 的氨基甲酰基。

8. 一种用杂环脂族化合物改性的纤维材料, 其中该化合物含有至少一个伯、仲或叔氨基或季铵基, 环中的杂基部分为式 $-O-CO-O-$ 的碳酸根基或式 $-O-CO-NH-$ 的氨基甲酰基。

9. 一种纤维素/聚脂混纺纤维材料的单浴染色方法, 其包括在一含有至少一个纤维活性染料和至少一个分散染料的不含碱的染料水溶液中对权利要求 4 所述的经改性的纤维材料染色。

改良型纤维材料的制造方法

及其染色方法

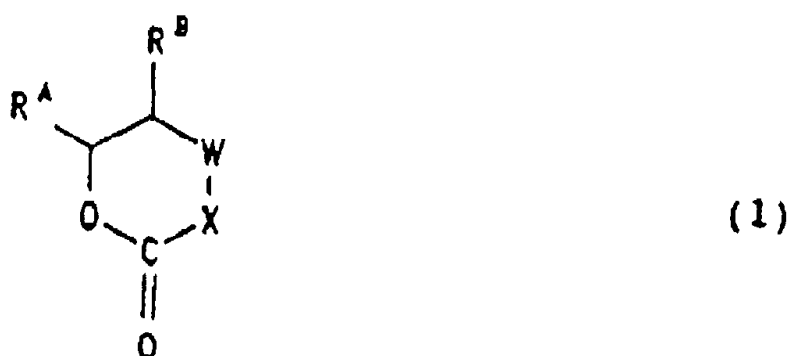
含有纤维素纤维的纺织用材料，如机织织物、针织织物或纱，可按已知方法用阴离子型染料来染色。所有方法共同点是，需要碱以使染料固着在纤维上，特别是用活性染料染色时；以及必须添加盐类以获得可令人接受的色深。特别是在使用纤维活性染料染色的情况下，钝性的染料水解产物另外通入含盐的染液中，该染液是在强碱染料溶液的染色法过程中所形成的。因此，固着方法仍不完全，且水解产物累积在染色法的废水中，而将其着色。因上述理由，一面为从纤维材料中除去多余的碱，另一面为从纤维材料中除去染料水解产物，按一般方法所得的染色物需经受昂贵的清洗操作。

因此，本发明的目的是要发现一种纺织用纤维材料的染色〔包括印花〕方法，该方法通过使用最少量的电解质盐类，或完全无需电解质盐类，且同时，仅使用少量碱剂或完全不使用此种碱剂而实施。

现令人惊讶的是，如果所使用的纺织材料已被下述化合物预处理或改性过：杂环脂族化合物，其含有至少一种伯、仲或叔氨基或季铵基，这些氨基亦可能形成环的一部分，而环中之杂基部分为式 —O—C(=O)—O— 之碳酸酯基或式 —O—C(=O)—NH— 的氨基甲酸

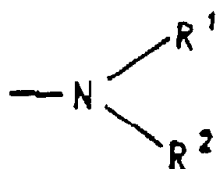
基，本发明使高颜色强度及良好固着性的均匀染色成为可能（此种染色是使用阴离子型染料，特别是具有纤维活性基团者，且就算是有，也是仅使用少量的碱剂或电解质盐类）。

此种依本发明用于改性纤维材料的化合物的实例为式（1）的化合物

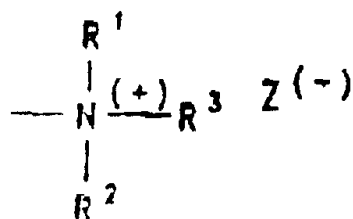


其中

R^A 为氢或可被羟基或式（2）或（3）的基团取代的
 C_{1-3} 烷基



（2）



（3）

其中

R^1 是氢、甲基或乙基，

R^2 是氢、甲基或乙基，且

R^3 是氢、甲基或乙基，或

R^1 及 R^2 连同氮原子为由 $C_5 - 8$ 亚烷基或二个 $C_1 - 4$ 亚烷基及氧原子或式 $-NH-$ 的氨基所形成的饱和杂环基团，如 N -哌嗪基、 N -哌啶基或 N -吗啉基，和

$Z^{\ominus}$ 为一阴离子，如氯离子、硫酸氢根或硫酸根离子；

R^B 是 R^A 定义之一；

W 是一键或式 $-CHRC-$ ，其中 R^C 是 R^A 定义之一；

X 是 $-O-$ 或 $-NH-$ 基团。

较佳地，仅 R^A 、 R^B 和 R^C 中之一为含式 (2) 或 (3) 基团的烷基。

依本发明可用的杂环脂族化合物的实例为 2-氧基-1,3-噁唑烷、4-氨基甲基-2-氧基-1,3-噁唑烷、5-氨基甲基-2-氧基-1,3-噁唑烷、4-(三甲胺基甲基)-2-氧基-1,3-噁唑烷氯化物、5-(三甲胺基甲基)-2-氧基-1,3-噁唑烷氯化物和 1-(三甲胺基甲基)亚乙基碳酸酯氯化物。

依本发明可用的化合物可按已知的步骤制备，如文献中大量描述的 (参见 Houben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie (有机化学方法)，第 4 版，E 4 卷，82—88 页及 192 ff.)，例如，在 pH 介于 7 到 9 的水溶液中，使一种在侧链中具有一潜在含氮官能基的烷二醇与光气反应，而制备杂环脂族碳酸酯或，例如使氨基烷醇与光气在水溶液的反应而得杂环脂族氨基甲酸化合物 (2-氧基-1,3-噁唑烷)。

因此，本发明涉及一种用水溶性阴离子型染料，较佳为用纤维

活性染料对纤维材料染色的方法，包括使用低电解质或完全无电解质和/或低碱类或完全无碱类的染料溶液〔染液，印花浆〕且使用通过以上详述的杂环脂族化合物预处理且改性过之纤维材料，而进行染色。

纤维材料可理解为含羟基和/或羧酰胺基的天然和合成纤维材料，如丝、羊毛和其它动毛发，及合成聚酰胺纤维材料及聚氨基甲酸酯纤维材料，例如，耐纶—4、耐纶—6及耐纶—11，且特别是含 α ， β —葡萄糖基本结构的纤维材料如纤维素纤维材料，例如棉、麻、黄麻和亚麻，及其再生衍生物，如粘胶长丝及粘胶短纤维，或含这些纤维材料的掺合物。

术语“染色”、“染色方法”及“染色物”包括印花方法及印花物。

“阴离子型染料”可理解为含阴离子者，即酸性基如磺基和羧基，或其盐如碱金属盐，因此是水溶性的。它们可特别地被理解为含纤维活性基的阴离子型染料者，纤维活性基即通常可与纤维材料中之羧酰胺基或羟基反应及结合的基团。

本发明进一步涉及纤维材料的改性方法，包括在60—230℃较佳在90—190℃下将纤维材料暴露于上述类型的杂环脂族化合物的碱性水溶液中。

更进一步，本发明涉及以上所详述的杂环脂族化合物对纤维材料改性的用途，此举目的特别是要使得这些材料可在电解质盐类和碱剂不存在或仅少量存在的情况下可用水溶性阴离子型染料染色。

依本发明，纤维材料的改性方法可按下述方法进行，例如，使纤维材料在碱性水溶液中与依本发明可用的杂环脂族化合物接触。

通常，在碱性水溶液中，此化合物的浓度介于 0.1 到 20 重量% 以介于 5 到 10 重量% 为佳。碱剂，如氢氧化钠、碳酸钠及碳酸钾，以 0.1 到 20 重量% 的浓度，较佳以 5 到 10 重量% 的浓度被溶解。通常，含杂环脂族化合物的碱性水溶液的 pH 介于 10 到 14。

纤维材料（其不仅依本发明被改性，且以改性型式被使用在依本发明之染色方法中）可以以任何加工状态存在，如纱、散纤维、毛涤及片状物（机织织物），亦可与其它纤维材料掺合而以诸如掺合织物形式存在，例如以棉/聚酯纤维材料的形式存在。

依本发明可用的杂环脂族化合物可按本发明的染色方法，以不同方式，在碱性水溶液中与纤维材料接触，例如，通过在含酯及氨基化合物的碱性水溶液中（类似于尽染法），于 15 到 100°C 之下处理纤维材料，此步骤特别在高温下，已导致纤维材料之改性。其它可能的方法包括：以碱性水溶液轧染纤维材料，浸轧或将溶液喷洒至纤维材料上。如果借助将纤维材料置于此溶液中或借助轧染而使纤维材料浸渍于此碱性水溶液中，则过多的液体会从经浸渍材料中挤出，以致此碱性水溶液之轧液率，相对于纤维材料，为 50 到 100 重量%，以 70 到 100 重量% 为佳。通常，浸渍作用（借轧染、浸轧或在其溶液中处理）是在 10 到 60°C，以在 15 到 30°C 为佳的温度下发生。如果溶液被喷洒至纤维材料上（此步骤通常在 10 到 40°C 温度下发生），则较宜选择 10 到 50 重量% 的轧液率。

如果纤维材料是一碱化的纤维素纤维材料，则直接在碱化法之后（其中碱化的材料仍含有碱），依本发明可用的杂环脂族化合物

亦可有利地被施用至欲被改性的纤维素纤维材料上，例如，视需要将碱化法及碱水浸渍后可得之材料压浆至所需流体含量，且将以碱浸渍过的材料浸渍在依本发明可使用的含氨基及酯的化合物的水溶液中。也可通过交轧染，喷洒及此技艺中一般已知的类似步骤进行浸渍作用。

在用上述各种方法之一（但不包括尽染法预处理）浸渍纤维材料之后，经浸渍的材料被干燥；干燥通常与改性纤维用的化合物的固着同时进行，干燥及固着温度被选择在 100 到 230°C 之间，以 120 到 190°C 为佳。通常，干燥伴同固着作用是通过以热空气处理 1 到 5 分钟而进行。改性纤维用的杂环脂族化合物可通过高温下简单干燥而固着在纤维材料上。因此，为干燥且使改性用化合物固着在纤维材料上，可将纤维材料悬置于干燥箱中并经受所需的高温，例如 80 到 105°C 。

经改性的纤维材料的后处理可按以下步骤进行：以冷及热水清洗，且视需要，在含有少量酸，如乙酸的水浴中处理，以使碱从纤维材料中除去，接着干燥。若可能，在干燥方法中需使用中和反应的纤维材料。

按本发明，以此方式改性的纤维材料的染色按类似于已知用于纤维材料的染色及印花的染色步骤和印花方法来进行，所述步骤或方法使用水溶性纺织用染料如阴离子型染料，特别是纤维活性染料，且使用已知供此目的用的温度范围且使用常量的染料，但依照本发明的下列情况除外：依本发明之染色方法中的染料浴，轧染液及印花浆不再含有碱性化合物，如一般用于固定纤维活性染料者，例如碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠溶液及硅酸钠，或者碱性化合物不

再以实质量存在，并且，进一步地，电解质盐类（特别是用来增加染料在纤维材料上的移动）的常规添加，若是有也仅需少量地添加，即每升染料浴或染液最多添加至 10 克。因此，依本发明的染色方法是在 pH 4 到 8，较佳以 4.5 到 7 之下进行。

依本发明可用的染色方法实例是各种的尽染法，如在一卷染机及摇纱机背上染色或从大浴或小浴中的染色，在喷射染机中染色，轧卷冷堆染色或浸轧汽蒸固着染色。在尽染法中，以 3 : 1 到 20 : 1 的常规浴比进行染色。染色温度可为 30 到 90°C，以低于 60°C 为较佳。从上述依本发明的轧卷冷堆染色的使用可见，染色亦可能有利地在室温（10 到 30°C）下进行。

在依本发明的染色方法中，可以完全不使用或可以实际地减少使用通常所需的染色用助剂如表面活性剂（润湿剂）、硫脲、硫代二乙二醇、增稠剂、匀染剂、改进染料在浓轧染液中的溶解度的助剂如甲醛与未经取代或经烷基取代的萘磺酸的缩合产物，且特别是脲。通常，依本发明改性的纤维材料可仅以纯染料水溶液染色，其中仅另外地溶解极少量的电解质盐类（如氯化钠和硫酸钠），此电解质盐类存在于染料粉末中，充作标定剂（standardizing agent）。

如果一适合于对聚酯纤维材料染色的分散染料被额外地与活性染料一同用于联合（joint）染料浴中，则本发明亦可有利地用单浴染色方法对纤维素及聚酯纤维掺合物染色。因为特别在高温时，很多分散染料对碱敏感，所以无法用于纤维素/聚酯掺合纤维材料的单浴染色，这是由于在高温的含碱浴中，用分散染料对聚酯纤维染色期间，分散染料会被破坏。然而，本发明使不含碱的染色

成为可能，以致在不含碱染料水浴中，活性染料首先在低温如介于 30 到 80 °C 的染色温度下被固定着在经改性的纤维材料上，而后，聚酯纤维以常规方式在高于 100 °C，例如介于 110 到 140 °C 温度下，用分散染料染色。

合适用在依本发明的染色步骤中的是任何水溶性，较宜是阴离子染料，其较宜具有一或多个磺基和/或羧基且亦可含有纤维活性基团。除了纤维活性染料类之外，他们可属于偶氮显色染料类，直接染料类或者是还原染料类和酸染料类，可为，例如，偶氮染料、铜配合物、钴配合物和铬配合物偶氮染料、铜酞菁染料、镍酞菁染料、蒽醌、铜甲腈和三苯二噁嗪染料。这些染料已大量被描述于文献中且在各方面被本领域熟练技术人员所悉知。

在上述适于本发明的染色方法用之染料中，特别合适使用纤维活性染料。纤维活性染料为含有 1、2、3 或 4 个脂族、芳族或杂环系列的纤维活性基团的有机染料。此种染料已在大量文献中描述。此染料属于广泛的染料类，例如，单偶氮、双偶氮、多偶氮、金属配合物偶氮染料类，如 1 : 1 铜配合物单偶氮和双偶氮染料，1 : 2 铬配合物单偶氮和双偶氮染料和 1 : 2 钴配合物单偶氮和双偶氮染料；更进一步地属于蒽醌染料、铜酞菁和钴酞菁染料、铜甲腈染料、甲亚胺、硝芳基、二噁嗪、三苯二噁嗪、吩嗪和芪染料系列。纤维活性染料被理解为含纤维活性基团者，即其基团可与纤维素的羟基、羊毛或丝之氨基、羧基、羟基或巯基或合成聚酰胺（若存在）的氨基或羧基反应而形成共价化学键者。纤维活性基团可直接或经由桥节而与染料基团键结；较佳地，直接或经由氨基（其可为单烷化者，例如式—NH—、—N(CH₃)—、—N(C₂H₅)—

—或— $N(C_3H_7)$ —，或经由脂基（如亚甲基、亚乙基或亚丙基或可被一或二个氧和/或氨基间断的 C_2 —，亚烷基），或经由含氨基（如苯氨基）的桥节而键结至染料基团上。纤维活性基团的实例为：乙烯磺酰基、 β —氯乙磺酰基、 β —硫酸根合乙磺酰基、 β —乙酰氧—乙磺酰基、 β —磷乙磺酰基、 β —硫代硫酸根合乙磺酰基、 N —甲基— N —（ β —硫酸根合乙磺酰基）氨基、丙烯酰基、 $-CO-CCl=CH_2$ 、 $-CO-CH=CH-Cl$ 、 $-CO-CCl-CH_2Cl$ 、 $-CO-CCl=CH-CH_3$ 、 $-CO-CBr=CH_2$ 、 $-CO-CH=CH-Br$ 、 $-CO-CBr=CH-CH_3$ 、 $-CO-CCl=CH-COOH$ 、 $-CO-CH=CCl-COOH$ 、 $-CO-CBr=CH-COOH$ 、 $-CO-CH=CBr-COOH$ 、 $-CO-CCl=CCl-COOH$ 、 $-CO-CBr=CCl-COOH$ 、 β —氯—或 β —溴丙酰基、3—苯磺酰丙酰基、3—甲磺酰丙酰基、3—氯—3—苯磺酰—丙酰基、2,3—二氯丙酰基、2,3—二溴丙酰基、2—氟—2—氯—3,3—二氟环丁烷—2—羰基、2,2,3,3—四氟环丁烷—1—羰基或—1—磺酰基、 β —（2,2,3,3—四氟环丁基）丙烯酰基、 α —或 β —甲磺酰丙酰基、丙酰基、氯乙酰基、溴乙酰基、4—（ β —氯乙磺酰基）丁酰基、4—乙烯基—磺酰丁酰基、5—（ β —氯乙磺酰基）戊酰基、5—乙烯磺酰戊酰基、6—（ β —氯乙磺酰基）己酰基、6—乙烯磺酰己酰基、4—氟—3—硝基苯甲酰基、4—氟—3—硝基苯磺酰基、4—氟—3—甲磺酰

苯甲酰基、4-氟-3-氟苯甲酰基、2-氟-5-甲磺酰苯甲酰基、2,4-二氯-6-三嗪基、2,4-二氯-6-嘧啶基、2,4,5-三氯-6-嘧啶基、2,4-二氯-5-硝基—或—5-甲基—或—5-羧甲基—或—5-羧基—或—5-氟基—或—5-乙烯基—或—5-硝基—或—5-单—、—二—或—三氯甲基—或—5-甲磺酰—6-嘧啶基、2,5-二氯-4-甲基—磺酰—6-嘧啶基、2-氟-4-嘧啶基、2,6-二氟-4-嘧啶基、2,6-二氟-5-氯-4-嘧啶基、2-氟-5,6-二氯-4-嘧啶基、2,6-二氟-5-甲基-4-嘧啶基、2,5-二氟-6-甲基-4-嘧啶基、2-氟-5-甲基-6-氯-4-嘧啶基、2-氟-5-硝基-6-氯-4-嘧啶基、5-溴-2-氟-4-嘧啶基、2-氟-5-氟基-4-嘧啶基、2-氟-5-甲基-4-嘧啶基、2,5,6-三氟-4-嘧啶基、5-氯-6-氯甲基-2-氟-4-嘧啶基、2,6-二氟-5-溴-4-嘧啶基、2-氟-5-溴-6-氯甲基-4-嘧啶基、2,6-二氟-5-氯甲基-4-嘧啶基、2,6-二氟-5-硝基-4-嘧啶基、2-氟-6-甲基-4-嘧啶基、2-氟-5-氯-6-甲基-4-嘧啶基、2-氟-5-氯-4-嘧啶基、2-氟-6-氯-4-嘧啶基、6-三氟甲基-5-氯-2-氟-4-嘧啶基、6-三氟甲基-2-氟-4-嘧啶基、2-氟-5-硝基-4-嘧啶基、2-氟-5-三氟甲基-4-嘧啶基、2-氟-5-苯基—或—5-甲磺酰—4-嘧啶基、2-氟-5-羧酰胺—4-嘧啶基、2-氟-5-甲酯基—4-嘧啶基、2-氟-5-溴-6-三氟甲基-4-嘧啶基、2-氟-6-羧酰胺

—4—嘧啶基、2—氟—6—甲酯基—4—嘧啶基、2—氟—6—
 苯基—4—嘧啶基、2—氟—6—氰基—4—嘧啶基、2,6—二
 氟—5—甲磺基—4—嘧啶基、2—氟—5—磺酰基—4—嘧啶
 基、2—氟—5—氯—6—甲酯基—4—嘧啶基、2,6—二氟—
 5—三氟甲基—4—嘧啶基、2,4—双(甲磺基)—4—嘧啶
 基、2,5,—双(甲磺基)—5—氯—4—嘧啶基、2—甲磺酰
 —4—嘧啶基、2—苯磺酰—4—嘧啶基、2—甲磺酰—5—氯—
 6—甲基—4—嘧啶基、2—甲磺酰—5—溴—6—甲基—4—嘧
 啶基、2—甲磺酰—5—氯—6—乙基—4—嘧啶基、2—甲磺酰
 —5—氯甲基—4—嘧啶基、2—甲磺酰—5—硝基—6—甲基—
 4—嘧啶基、2,5,6—三(甲磺酰)—4—嘧啶基、2—甲磺
 酰—5,6—二甲基—4—嘧啶基、2—乙磺酰—5—氯—6—甲
 基—4—嘧啶基、2—甲磺酰—6—氯—4—嘧啶基、2,6—双
 (甲磺酰)—5—氯—4—嘧啶基、2—甲磺酰—6—羧基—4—
 嘧啶基、2—甲磺酰—5—磺基—4—嘧啶基、2—甲磺酰—6—
 甲酯基—4—嘧啶基、2—甲磺酰—5—羧基—4—嘧啶基、2—
 甲磺酰—5—氰基—6—甲氧基—4—嘧啶基、2—甲磺酰—5—
 氯—4—嘧啶基、2—磺基乙磺酰—6—甲基—4—嘧啶基、2—
 甲磺酰—5—溴—4—嘧啶基、2—苯磺酰—5—氯—4—嘧啶
 基、2—羧甲磺酰—5—氯—6—甲基—4—嘧啶基、2,4—二
 氯嘧啶—6—羧基或—6—磺酰基、2,4—二氯嘧啶—5—羧基
 或—5—磺酰基、2—氯—4—甲基嘧啶—5—羧基、2—甲基—
 4—氯嘧啶—5—羧基、2—甲硫基—4—氟嘧啶—5—羧基、6
 —甲基—2,4—二氯嘧啶—5—羧基、2,4,6—三氯嘧啶

—5—羰基、2,4—二氯嘧啶—5—磺酰基、2,4—二氯—6—甲基嘧啶—5—羰基或—5—磺酰基、2—甲磺酰—6—氯—4—嘧啶和—5—羰基、2,6—双〔甲磺酰〕嘧啶—4—或—5—羰基、2—乙磺酰—6—氯嘧啶—5—羰基、2,4—双〔甲磺酰〕—嘧啶—5—磺酰基、2—甲磺酰—4—氯—6—甲基嘧啶—5—磺酰基或—5—羰基、2—氯喹噁啉—3—羰基、2—或3—单氯喹噁啉—6—羰基、2—或3—单氯喹噁啉—6—磺酰基、2,3—二氯—喹噁啉—5—或6—羰基、2,3—二氯喹噁啉—5—或6—磺酰基、1,4—二氯—2,3—二氮杂萘—6—磺酰基或—6—羰基、2,4—二氯喹噁啉—7—或6—磺酰基、或—羰基、2,4,6—三氯喹噁啉—7—或—8—磺酰基、2—或3—或4—(4',5'—二氯—6'—吡酮—1'—基)—苯磺酰基或—羰基、 β —(4',5'—二氯—6'—吡酮—1'—基)甲酰基、3,6—二氯吡嗪—4—羰基或—4—磺酰基、2—氯苯并噻唑—5—或—6—羰基或—5—或—6—磺酰基、2—芳磺酰—或2—烷磺酰苯并噻唑—5—或—6—羰基、或—5—或—6—磺酰基、如2—甲磺酰—或2—乙磺酰苯并噻唑—5—或—6—磺酰基或—羰基、2—苯磺酰苯并噻唑—5—或—6—磺酰基或—羰基及相应的2—磺酰苯并噻唑—5—或—6—羰基或—磺酰基衍生物〔其在稠合苯环中含有磺基〕、2—氯苯并噻唑—5—或—6—羰基或—磺酰基、2—氯苯并噻唑—5—或—6—羰基或—磺酰基、2—氯—1—甲基苯并咪唑—5—或—6—羰基或—磺酰基、2—氯—4—甲基—1,3—噻唑—5—羰基或—4—或—5—磺酰基；含铵基的三嗪环，如2—三甲铵基—4—苯氨基—和—4—

(*o* , *m*—或 *p*—磺基苯氨基)—6—三嗪基、2—(1,1—二甲基胍)—4—苯氨基—和—4—(*o*—, *m*—或 *p*—磺基苯氨基)—6—三嗪基、2—(2—异亚丙基—1,1—二甲基胍)—4—苯氨基—和—4—(*o*—, *m*—或 *p*—磺基苯胺基)—6—三嗪、2—*N*—氨吡咯烷基—、2—*N*—氨哌啶基—4—苯胺基—或—4—(*o*—, *m*—或 *p*—磺基苯氨基)—6—三嗪、4—苯氨基—或4—(磺基苯氨基)—6—三嗪, 其含有1,4—双氮杂双环〔2.2.2〕辛烷或1,2—双氮杂双环〔0.3.3〕辛烷经季氮键而键结在第2位置上, 2—吡啶基—4—苯氨基—或—4—(*o*—, *m*—或 *p*—磺基苯氨基)—6—三嗪和相关的2— —6—三嗪基团, 其在第4位置上被烷氨基如, 甲氨基、乙氨基或 β —羧乙氨基取代, 或烷氧基, 如甲氧基或乙氧基取代, 或芳氧基, 如苯氧基或磺基苯氧基取代。

特别令人感兴趣的纤维活性基团为式(4)的氟—及氯—1,3,5—三嗪基团



其中 H a 1 是氯或氟且 Q 是氨基、烷氨基、*N,N*—二烷氨基、环烷氨基、*N,N*—二环烷氨基、芳烷氨基、芳氨基、*N*—烷基—环己氨基、*N*—烷基—*N*—芳氨基或含有杂环基的氨基, 其可进一步

含有稠合碳环，或氨基，其中氨基的氮原子是N-杂环的一员，且若需要，N-杂环含有另外的杂原子，及胍基及脒氨基，其中所述之烷基可为直链或支链的且可具有低分子量或高分子量，较佳是具有1到6个碳原子者。合适的环烷基、芳烷和芳基特别是环己基、苄基、苯乙基、苯基和萘基；杂环基特别是呋喃、噻吩、吡唑、吡啶、嘧啶、喹啉、苯并咪唑、苯并噻唑和苯并噁唑基。其氨基的氮原子为N-杂环之一的合适氨基较宜是六员N-杂环化合物基团，其可另外含有氮、氧或硫作为杂原子。上述烷基、环烷基、芳烷基及芳基、杂环基及N-杂环可另外被以下基团取代，例如卤素（如氟、氯和溴）、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、C₁—C₄—烷基、C₁—C₄—烷氧基、酰氨基，如乙酰氨基或苯酰氨基、脒基、羟基、羧基、磺基甲基或磺基。此种氨基的实例包括：—NH₂、甲氨基、乙氨基、丙氨基、异丙氨基、丁氨基、己氨基、β-甲氧乙氨基、γ-甲氧丙氨基、β-乙氧乙氨基、N,N-二甲氨基、N,N-二乙氨基、β-氯-乙氨基、β-氰乙氨基、γ-氰丙氨基、β-羧乙氨基、磺甲氨基、β-磺乙氨基、β-羟乙氨基、N,N-二-β-羟乙氨基、γ-羟丙氨基、苄氨基、苯乙氨基、环己氨基、苯氨基、甲苯氨基、二甲苯氨基、氯苯氨基、茴香氨基、乙氧苯氨基、N-甲基-N-苯氨基、N-乙基-N-苯氨基、N-β-羟乙基-N-苯氨基、2-、3-或4-磺苯氨基、2,5-二磺苯氨基、4-磺甲苯氨基、N-磺甲苯氨基、2-、3-或4-羧苯氨基、2-羧基-5-磺苯氨基、2-羧基-4-磺苯氨基、4-磺基-1-萘氨基、3,6-二磺基-1-萘氨基、3,6,8-三磺基-1-萘氨基、4,6,8

—三磺基—1—萘氨基、1—磺基—2—萘氨基、1,5—二磺基—2—萘氨基、6—磺基—2—萘氨基、吗啉基、哌啶基、哌嗪基、胍基和氨基脒基。

进一步地，Q可为式—N R^{1 0} R^{1 1}的氨基，其中R^{1 0}为氢或C₁—4烷基如甲基或乙基，且R^{1 1}为苯基，其可直接地或经甲氨基、乙氨基、亚甲基、亚乙基或亚丙基而被乙烯砜系列的纤维活性基团取代，且其可另外被一或二个下列取代基取代：甲氧基、乙氧基、甲基、乙基、氯、羧基及磺基，或者R^{1 1}为C₂—4烷基，如乙基或正丙基，其被乙烯砜系列的纤维活性基团取代，或为亚烷基苯基，其中亚烷基具有1到4个碳原子，而其苯基被乙烯砜系列的纤维活性基团取代，或者其中R^{1 0}和R^{1 1}皆为C₂—4烷基如乙基或正丙基，其被乙烯砜系列的纤维活性基团取代，或者其中R^{1 0}和R^{1 1}皆为C₃—8亚烷基，其被1或2个氧或氨基所间断且末端基为乙烯砜系列的纤维活性基团。

乙烯砜纤维活性基团为式—SO₂—Y者，其中Y是乙烯基或乙基，其在β位上被一可被碱除去的基团所取代，该可被碱除去之基团为例如氯、硫酸根合、磷基、硫代硫酸根合、乙酰氧基、磺基苯酰氧基及二甲氨基。

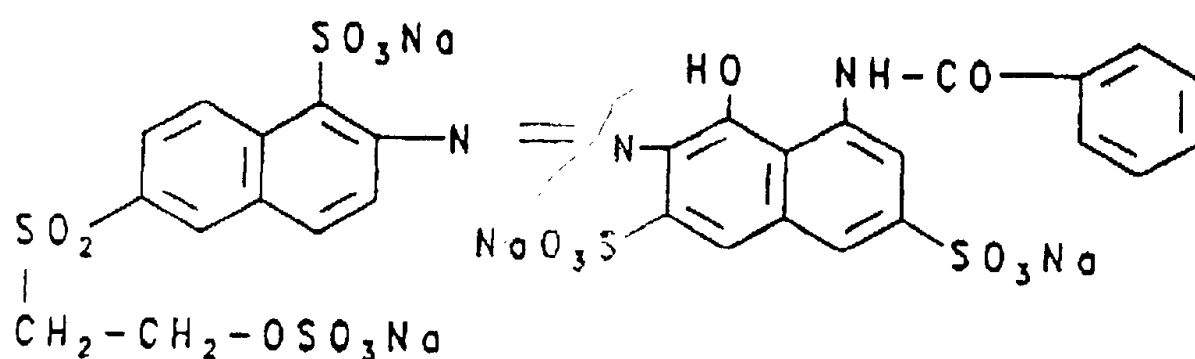
在从染料浴中移出后或染料固着基质上完成后，依本发明可得经改性的纤维素纤维材料的染色物并不需任何进一步的后处理，特别是无需昂贵的后处理方法，包括清洗。通常，用温或热及冷水（若需要）来单次或反复地清洗经染色的基质经常已是足够了，其中，若需要，该冷水中可含有非离子润湿剂。不需要使用洗涤溶液对经染色的基质进行目的在于改进固着性的煮沸后处理。

以下实例用来说明本发明。除非另有叙述，本文中的份数或百分率皆以重量计。重量份相关于体积份正如公斤相关于升。

实施例 1

a) 将由碱化及漂白棉制成的织物以 75% 的乳液率，在 25°C 的 20 到 50 份氢氧化钠和 50 份 2-氧基-1,3-噁唑烷溶于 1000 份水所得的水溶液中浸渍。材料随后用 180°C 的热空气处理 45 秒，结果不仅被干燥且使噁唑烷酮化合物固定在织物上。随后，将材料在冷水及 60°C 的热水中处理，且若需要，则在含乙酸的水浴中处理直至任何残余的碱从织物中除去。

b) 对改性的棉织物用类似于一般尽染法染色，即 100 份的经改性织物被置入 2000 体积份的染料水溶液中，该溶液含 2 份溶解型之含 50% 电解质（主要含氯化钠）的下式已知的染料的染料粉末



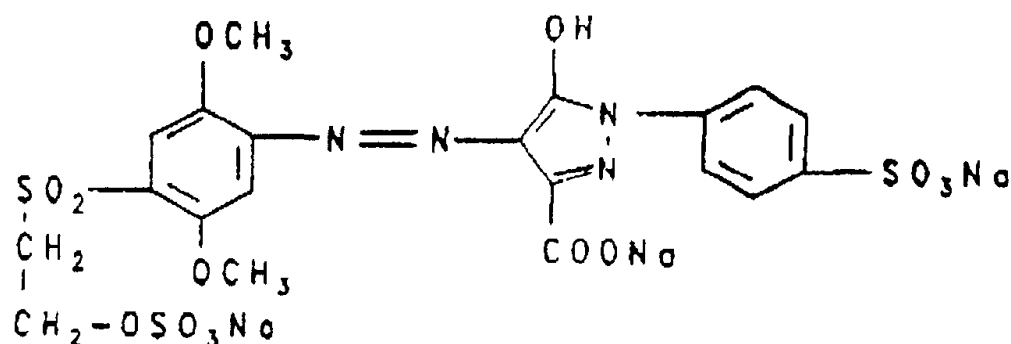
（即 1 份此染料和 1 份电解质）；染料浴在 30 分钟内加热至 60°C，且在此温度下，持续染色过程 60 分钟。随后经染色的织

物用冷水和热水清洗（热水可能含有商用的润湿剂），且若需要，再次以冷水清洗并干燥。

此方法得到高颜色强度的均匀红色染色物而显示良好的一般坚牢性质，特别是良好的磨光和耐光性质。

实施例 2

对依本发明实施例 1 a) 的步骤改性过的棉织物用一般轧卷冷堆染法染色。在此之后，借助轧染机，在 25°C ，相对于织物重以 80 % 的轧液率，对织物施加一染料水溶液，其在 1000 体积份中含有溶解型的 20 份下式的已知染料



100 份脲和 3 份商用非离子型润湿剂。用染料溶液轧染的织物被卷在一滚筒上，包在塑胶膜内且静置在 40 到 50°C 下达 4 小时，随后，以冷水和热水清洗（若需要，该热水中可含有商用润湿剂）且若需要再次以冷水清洗，并干燥。

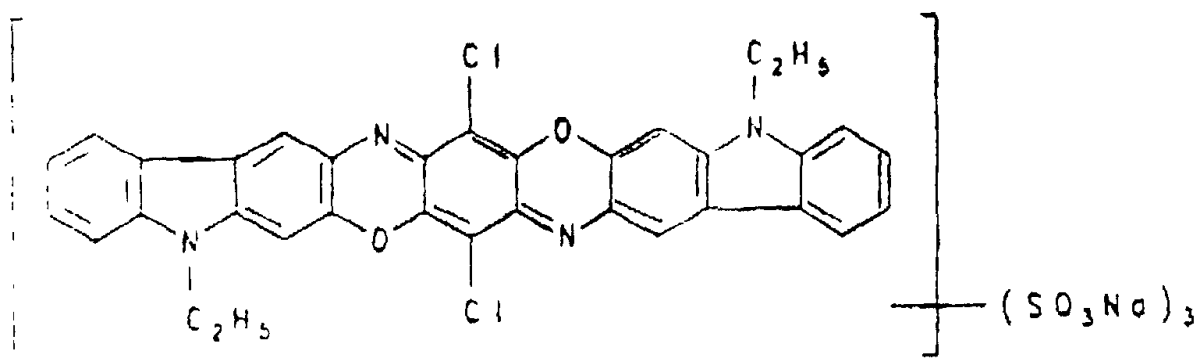
此方法得到高颜色强度的均匀黄色染色物且显示良好的一般坚

牢性质，特别是良好的磨光及耐光性质。

实施例 3

将一碱化且漂白的棉织物在 25 到 30 °C 间且以 85 % 的乳液率浸渍在溶于 1000 份水中的 37.5 份氢氧化钠和 7.5 份 2-氧基-1,3-噁唑烷的水溶液，在随后，以 150 °C 的热空气处理约 2.5 分钟，以便噁唑烷酮化合物固着在纤维材料上，并同时使经浸渍物被干燥。随后，用冷水及 60 °C 热水之处理而后再经改性的材料中除去过多的碱。

b) 经改良的干燥织物按一般尽染法染色。在此之后，10 份此材料置于 200 体积份染料水溶液中，此溶液含有溶解型 0.2 份下式染料



(在颜料索引中已知为 C. I. No. 51 320)。在 80 °C 下进行染色 60 分钟。随后，用冷水和热水（若需要，该热水中可含有商用非离子型表面活性剂）清洗经染色的织物，且若需要，再次以冷水清洗并干燥。

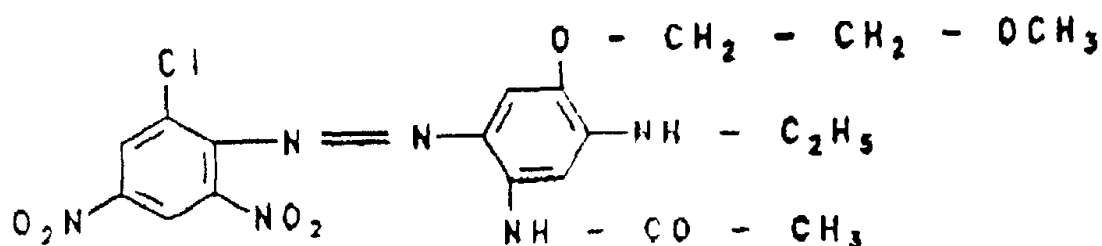
此方法得到具有良好坚牢性质（对此染料而言）的深蓝色染色

物。

实施例 4

将 10 份聚酯/棉混纺织物，以 80% 的轧液率（相对于织物重），浸渍在 7.5 份 2-氧基-1,3-噁唑烷和 37.5 份氢氧化钠溶解于 1000 份水中所得的水溶液中。随后，对经浸渍的织物在 180℃ 下进行加热干燥，历时 30 秒，而后，充分地用冷水及 60℃ 热水（其中可加入非离子型润湿剂）清洗，且再次以冷水清洗。

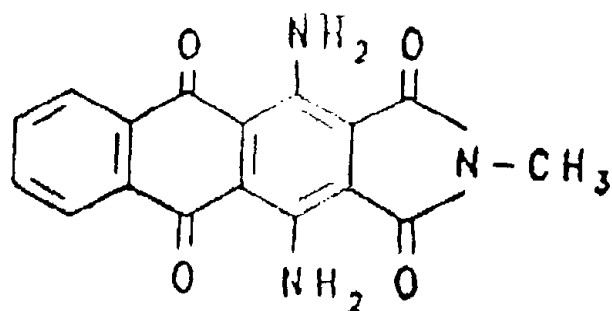
b) 经改性的材料置于一 HT 染色机中且在 60℃ 下以 20 : 1 之液比，用染料水液处理 30 分钟。该染料水液含，相对于干材料重，0.1 份欧洲专利 0.028,788 的实施例 1 中所公开的纤维活性铜甲脒染料和 0.1 份 DE-B-2,833,854 的实施例 1 中所公开的下式的分散染料。



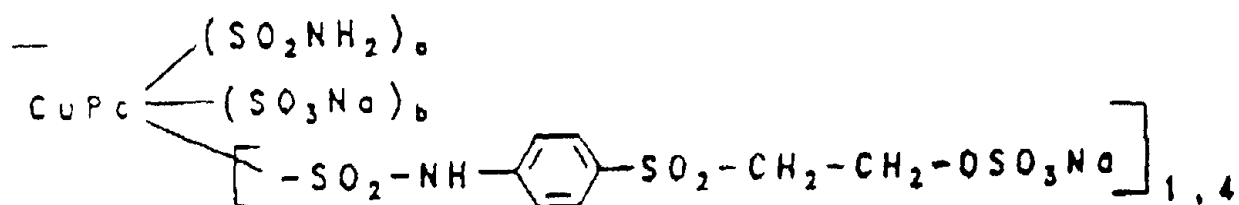
随后，在 130℃ 下再处理 30 分钟。而后，经染色的织物以一般方式整理，得到在二种纤维成分中皆具良好坚牢性质的深蓝色染色物。

实施例 5

重复实施例 4 中聚酯/棉混纺织物的染色步骤，不同之处在于使用日本专利特公昭—54/69139 公开的下式分散染料



及 DE-B-2,835,035 实施例 3 公开的下式纤维活性铜酞菁染料〔其中〔a+b〕等于 2、6〕

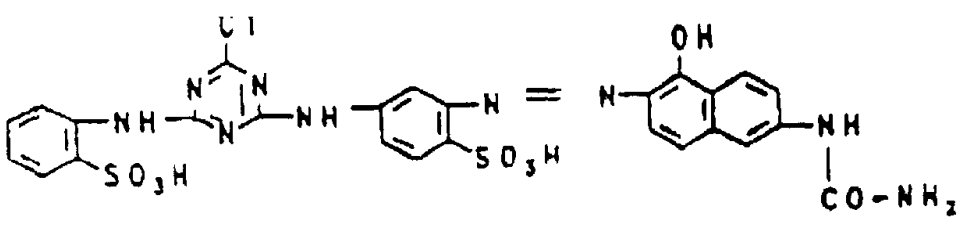
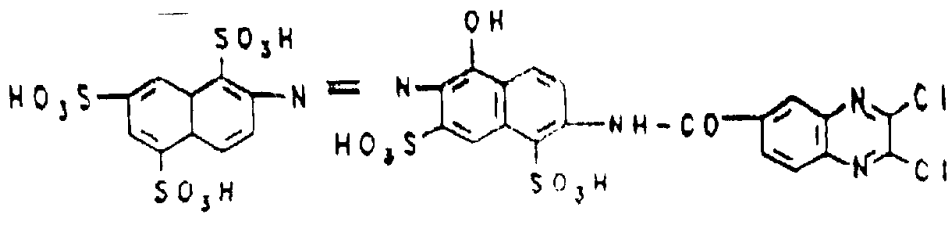
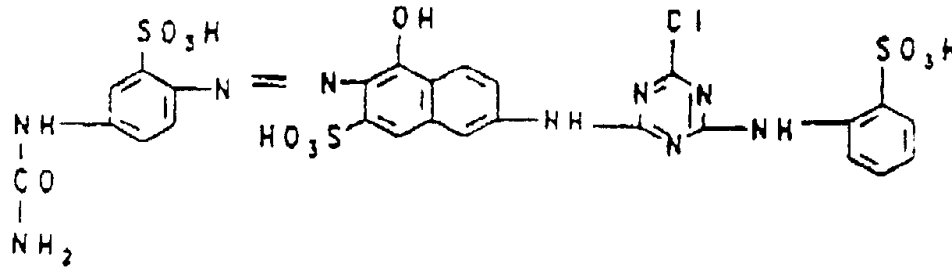
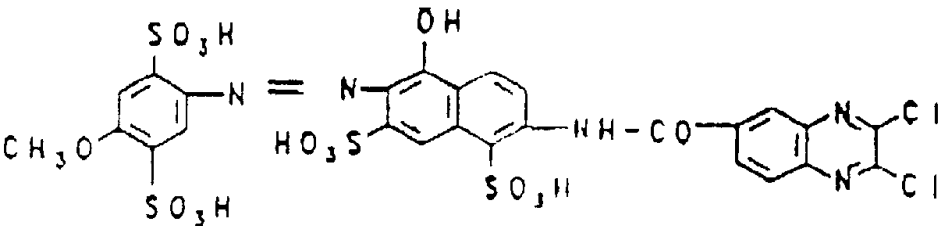


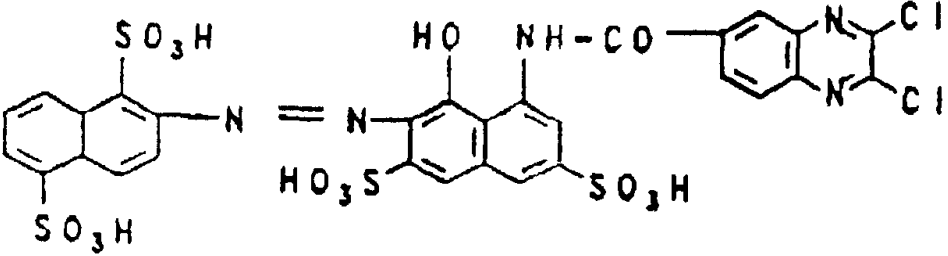
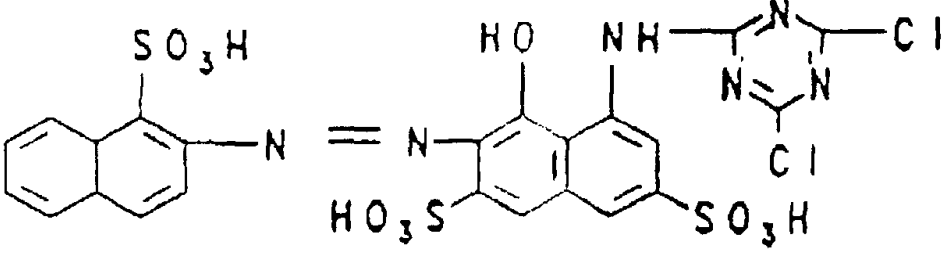
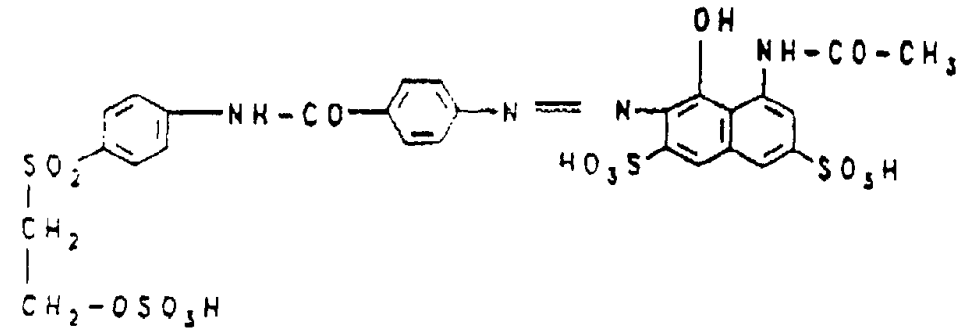
在一般的整理之后，得到具有优良坚牢性质的极明亮蓝色的经染色混纺织物。

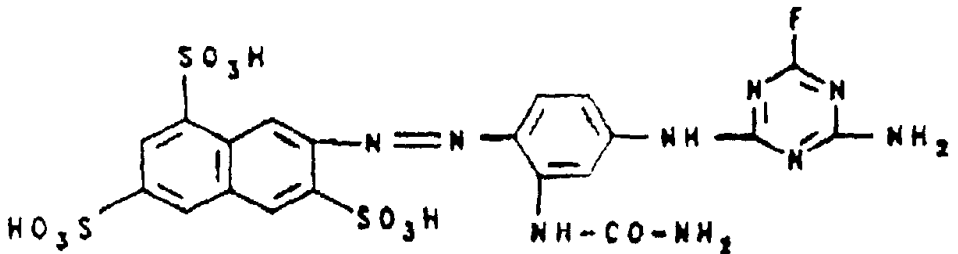
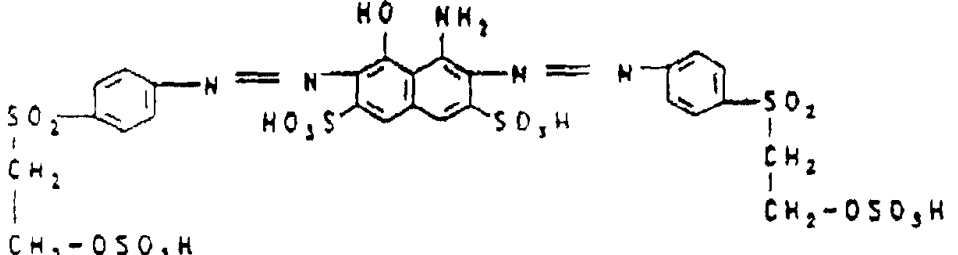
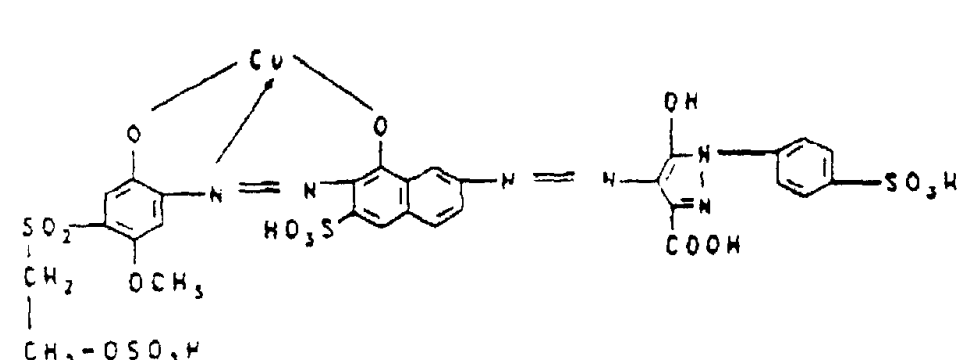
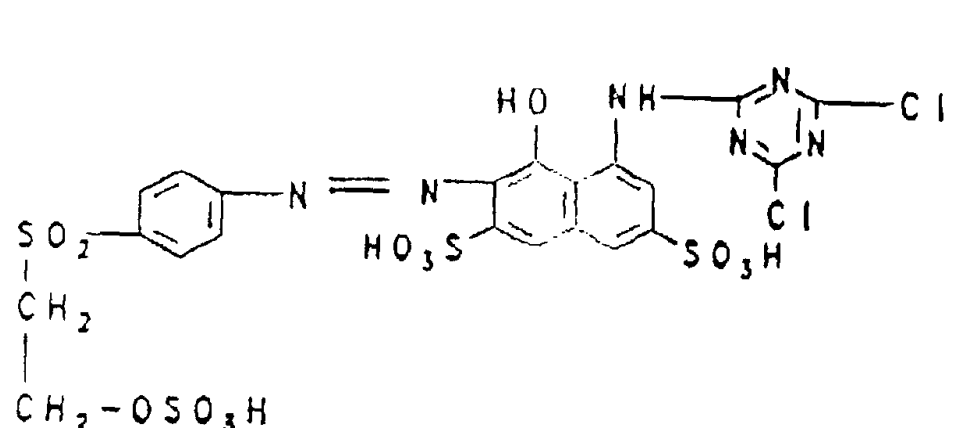
实施例 6 到 17

另外的染色物可用以下方式制得：使用依本发明改性的纤维素纤维材料〔例如，依以上例示的实施方案改性的纤维素纤维材料〕

为原料，且使其受到一般染色方法（如印花法，尽染法或轧染法，例如以上例示的实施方案所叙述的一种染色步骤）的染色处理而且使用列于下表一种已知染料实例，即不使用碱且即使有也仅是使用极少量的电解质。用作改性的纤维素纤维材料材料也可能是与聚酯纤维材料混纺者。在此，关于纤维素纤维材料，获得具有列于具体实施例中的色泽及良好坚牢性质（对于特定的染料而言）的高颜色强度的染色物或印花物。

实施例	所用染料 (为碱金属盐)	色泽
6		橙色
7		橙色
8		深红色
9		深红色

实施 例	所用染料 （为碱金属盐）	色 泽
1 0		红 色
1 1		红 色
1 2		红 色
1 3	$\text{CuPc} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{H})_2 \\ \left[\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H} \right]_2 \end{cases}$ 铜酞菁	蓝 绿 色

实例	所用染料(为碱金属盐)	色泽
14		黄
15		深蓝色
16		无烟煤色
17		红色