

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

D06P 5/02 (2006.01)

D06P 3/24 (2006.01)

D06P 1/673 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813390.3

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1311129C

[22] 申请日 2003.6.3 [21] 申请号 03813390.3

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 10 [33] EP [31] 02405468.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/005802 2003. 6. 3

[87] 国际公布 WO2003/104546 英 2003. 12. 18

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 9

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 F·格吕纳 J·施米德尔

U·费姆巴赫 U·施特拉姆

[56] 参考文献

JP57-66190A 1982.4.22

EP127186A 2002.5.22

GB1524911A 1978.9.13

审查员 鲁 鹏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 赵苏林

权利要求书 3 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

使用活性染料进行的合成聚酰胺纤维材料的
染色或印花方法

[57] 摘要

一种进行合成聚酰胺纤维材料染色或印花的方法, 其中(a)使用至少一种活性染料进行所述纤维材料染色或印花, 和(b)染色或印花了的纤维材料经还原剂后处理, 所得纤维材料不用可缩聚或可聚合的化合物进行处理来使染料固定在纤维上, 得到以良好坚牢度性能为特征的染色和印花工艺。

1. 合成聚酰胺纤维材料的染色或印花方法, 其中

(a)用至少一种活性染料对所述纤维材料进行染色或印花, 和

(b)用还原剂对染色或印花后的纤维材料进行后处理,

其中, 所述纤维材料不用可缩聚或可聚合的化合物进行处理来使染料固定在纤维上, 且

所述纤维材料不包括聚酯和聚酰胺的混纺纤维。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中:

使用至少一种下式活性染料,



其中:

A 是单偶氮、双偶氮、多偶氮、金属配位偶氮、蒽醌、酞菁、甲腈或二噁嗪染料的基团;

Z 独立地代表 k 个纤维反应性取代基, 其可以是彼此相同或不同的, 选自乙烯基磺酰基、丙烯酰基和杂环系列; 和

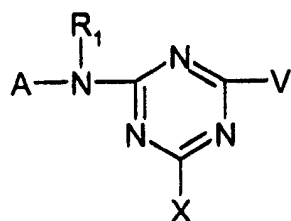
k 是 1、2 或 3。

3. 按照权利要求 2 的方法, 其中:

Z 是 $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$, 其中 U 是离去基团; $-\text{CO}-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2(\text{Hal})$ 或 $-\text{CO}-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$, 其中 Hal 是氯或溴; 或卤代三嗪基, 其中卤素是氟或氯。

4. 按照权利要求 1~3 中任何一项的方法, 其中:

使用下式活性染料作为式 (1) 活性染料,



(1a)

其中:

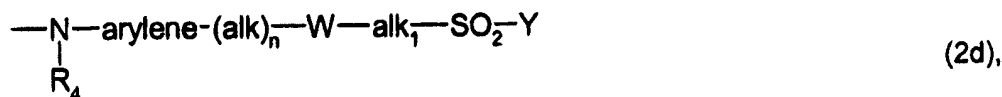
R_1 是氢或者未取代的或取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基,

X 是卤素,

A 是单偶氮、双偶氮、多偶氮、金属配位偶氮、蒽醌、酞菁、甲

脂或二噁嗪染料的基团, 和

V 是非纤维反应性取代基或者是下式的纤维反应性取代基



其中:

R_2 是氢或者未取代的或取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基或者基 $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{---alk---SO}_2\text{---Y} \end{array}$,

其中 R_3 如下所定义,

R_3 是氢、羟基、磺基、硫酸根、羧基、氰基、卤素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷氧羰基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 链烷酰氧基、氨基甲酰基或基团 $\text{---SO}_2\text{---Y}$;

R_4 是氢或 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基;

alk 和 alk_1 , 彼此无关, 是线型或支化 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 亚烷基;

arylene 是亚苯基或亚萘基基团, 是未取代的或者被磺基、羧基、羟基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷氧基或卤素取代;

Y 是乙烯基或基团 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---U}$, U 是离去基团;

Y_1 是基团 $\text{---CH(Hal)---CH}_2\text{(Hal)}$ 或 ---C(Hal)=CH_2 , 其中 Hal 是氯或

溴;

W 是基团 $-\text{SO}_2-\text{NR}_4-$ 、 $-\text{CONR}_4-$ 或 $-\text{NR}_4\text{CO}-$, 其中 R_4 如上文所定义;

Q 是基团 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}_4-$, 其中 R_4 如上文所定义, 和 n 是 0 或 1 的数。

5. 按照权利要求 4 的方法, 其中:

R_1 是氢。

6. 按照权利要求 4 的方法, 其中:

X 是氯。

7. 按照权利要求 4 的方法, 其中:

V 是式 (2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e) 或 (2f) 的纤维反应性取代基, 其中 R_2 、 R_3 、 R_4 、alk、 alk_1 、arylene、Y、 Y_1 、W、Q 和 n 如权利要求 4 所定义。

8. 按照权利要求 1~3 中任何一项的方法, 其中:

用亚硫酸氢盐作为还原剂。

9. 按照权利要求 1~3 中任何一项的方法, 其中:

后处理在 pH7~12 下和在 30~100℃ 下进行。

使用活性染料进行的合成聚酰胺纤维材料的染色或印花方法

本发明涉及一种使用活性染料进行的合成聚酰胺纤维材料的染色或印花方法。

构成本发明的基础的问题是使一种能形成具有很好坚牢度性能的纤维材料的、简单易行的合成聚酰胺纤维材料染色或印花的方法成为合用的。

已知通过借助于还原破坏黄色发色团来进行羊毛漂白，从而消除羊毛在加工期间发生的泛黄现象。

还已知，为了改善坚牢度性能，染色的聚酯纤维或聚酯混纺纤维，借助于随后的还原清洗，除掉表面粘附的分散染料。

本发明还涉及在分散染料存在下进行的聚酯混纺纤维的染色。

自 US-A-3,988,108 已知，为了提高色泽鲜艳程度以及坚牢度性能，使染色的纤维材料经受还原剂后处理，这样通过还原除去使颜色消光和损害坚牢度性能的未固定的染料成分。但是，在现有技术方法中，为了得到良好结果，绝对必要的是，在染色工序之前、之中或之后，即，在用还原剂进行后处理之前，在催化剂存在下使用可聚合的或可缩聚的单体处理纤维材料，如此实现染料在纤维上的持久固定。

现已令人惊异地发现，在进行合成聚酰胺纤维材料染色时，按照本发明使用活性染料进行合成聚酰胺纤维材料染色，能够省略使用预聚物或预缩合产物处理纤维材料的工序。

按照本发明，通过下文所述方法解决了所提出的问题。

所得到的染色工艺以杰出方式解决了提出的问题。特别是，所得到的染色工艺的特征在于坚牢度性能很好且颜色鲜艳。

所以，本发明涉及合成聚酰胺纤维材料的染色或印花方法，其中
(a)用至少一种活性染料对所述纤维材料进行染色或印花，和

(b)用还原剂对染色或印花后的纤维材料进行后处理，所得纤维材料不用可缩聚或可聚合的化合物进行处理来使染料固定在纤维上，且其中聚酯和聚酰胺的混纺纤维除外。

活性染料含有至少一个纤维反应性基团。一般将纤维反应性基团理解为能够与纤维素的羟基基团，与羊毛和丝中的氨基、羧基、羟基

和硫羟基基团，或者与合成聚酰胺的氨基和可能地羧基基团进行反应形成共价化学键者。纤维反应性基一般直接或借助于桥连结构要素键合到染色基上。适宜的纤维反应性基是，例如，在脂族、芳族或杂环基上含有至少一个可除去取代基者或者其中所述基含有适于与纤维材料反应的基团如乙烯基基团者。

活性染料为已知并大量描述在，例如，Venkataraman “合成染料化学” (The Chemistry of Synthetic Dyes) 第 6 卷, Academic Press, New York, London 1972。

在按照本发明方法的优选实施方案中，应用至少一种下式活性染料，



其中：

A 是单偶氮、双偶氮、多偶氮、金属配位偶氮、蒽醌、酞菁、甲腈或二噁嗪染料的基团；

Z 独立地代表 k 个纤维反应性取代基，其可以是彼此相同或不同的，选自乙烯基磺酰基、丙烯酰基和杂环系列；和

k 是 1、2 或 3。

自乙烯基磺酰基系列基团的纤维反应性基 Z 是，例如，由可除去原子或由可除去基团取代的烷基磺酰基基团，或者，未取代的或者由可除去原子或由可除去基团取代的链烯基磺酰基基团。所述烷基磺酰基基团和链烯基磺酰基基团一般含有 2~8，优选 2~4，和特别是 2 个碳原子。

自丙烯酰基系列基团的纤维反应性基 Z 是，例如，由可除去原子或可除去基团取代的烷酰基基团，或者，未取代的或者由可除去原子或由可除去基团取代的链烯酰基基团。所述烷酰基和链烯酰基基团一般含有 2~8，优选 3 或 4，和特别是 3 个碳原子。

自杂环系列基团的适宜纤维反应性基 Z 的例子包括含有 4-、5-或 6-元环的和由可除去原子或由可除去基团取代的杂环基。适宜的杂环基是，例如，含有至少一个键合到杂环基上的可除去取代基者，尤其是含有至少一个键合到 5-或 6-元杂环上的反应性取代基者，例如键合到单偶氮、双偶氮、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噻嗪、噁嗪或不对称或对称三嗪环上，或者键合到含有一个或多个稠合芳环的环系统上，如喹

啉、2, 3-二氮杂萘、喹啉、喹喔啉、吡啶、吩嗪或菲啶环系统上。

可除去原子和可除去基团或离去基团是, 例如, 卤素如氟、氯或溴, 铵, 包括胍, 硫酸根, 硫代硫酸根, 磷酸根, 乙酰氧基、丙酰氧基、叠氮基、羧基吡啶啉或硫氰酸根 (rhodanido)。

作为自乙烯基磺酰基系列基团的基, 优选 Z 是基-SO₂-CH=CH₂ 或 SO₂-CH₂-CH₂-U, 其中 U 是离去基团。

作为自丙烯酰基系列基团的基, 优选 Z 是基-CO-CH(Hal)-CH₂(Hal) 或-CO-C(Hal)=CH₂, 其中 Hal 是氯或溴。

作为自杂环系列基团的基, 优选 Z 是卤代三嗪或卤代嘧啶基, 特别是其中卤素是氟或氯的卤代三嗪基。

优选 Z 是-SO₂-CH=CH₂ 或-SO₂-CH₂-CH₂-U, 其中 U 是离去基团; -CO-CH(Hal)-CH₂(Hal)或-CO-C(Hal)=CH₂, 其中 Hal 是氯或溴; 或卤代三嗪基, 其中卤素是氟或氯。

纤维反应性基 Z 和染色基 A 可以借助于桥连结构要素彼此相连。适宜的桥连结构要素包括除直接键外或, 诸如氨基基团等各种各样的基。例如, 桥连结构要素是脂族、芳族或杂环基; 桥连结构要素也可以由各种这样的基组成。桥连结构要素一般含有至少一个官能基, 例如, 羰基或氨基基团, 可能的是, 氨基基团被 C₁~C₄ 烷基取代, 后者是未取代的或再被卤素、羟基、氰基、C₁~C₄ 烷氧基、C₁~C₄ 烷氧羰基、羧基、氨基磺酰基、磺基或被硫酸根取代。适宜的脂族基是, 例如, 含有 1~7 个碳原子的亚烷基基团, 或其支化异构体。亚烷基基团的碳链可以被杂原子间断, 例如, 氧原子。适宜的芳族基是, 例如, 苯基基团, 后者可以被 C₁~C₄ 烷基如甲基或乙基, C₁~C₄ 烷氧基如甲氧基或乙氧基, 卤素如氟、溴或, 特别是氯, 羧基取代, 或者被磺基取代; 和适宜的杂环基是, 例如, 嘧啶基。

这类纤维反应性基 Z 其本身是已知的, 其许多种叙述在, 例如, Venkataraman《合成染料化学》第 6 卷, 第 1~209 页, Academic Press, 纽约, 伦敦 1972 或者 EP-A-625,549 和 US-A 5 684 138 中。

优选, k 代表数字 2 或 3, 特别是 2。

当 k 代表数字 2 或 3 时, 优选至少一个纤维反应性基 Z 是自杂环系列基团的基, 例如卤代三嗪基。

在按照本发明方法的特别优选的实施方案中, 应用下式活性染料



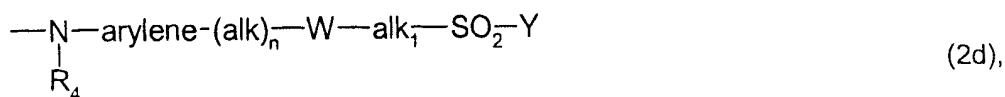
其中:

R_1 是氢或者未取代的或取代的 $C_1\sim C_4$ 烷基,

X 是卤素,

A 如上文所限定, 和

V 是非纤维反应性取代基或者是下式纤维反应性取代基



其中:

R_2 是氢或者未取代的或取代的 $C_1\sim C_4$ 烷基或者基 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -alk-SO_2-Y \end{array}$, 其中 R_3 如下文所述限定,

R_3 是氢、羟基、磺基、硫酸根、羧基、氰基、卤素、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基羰基、 $C_1\sim C_4$ 烷酰氧基、氨基甲酰基或基团- SO_2-Y ;

R_4 是氢或 $C_1\sim C_4$ 烷基;

alk 和 alk_1 , 彼此无关, 是线型或支化 $C_1\sim C_6$ 亚烷基;

arylene 是亚苯基或亚萘基基团, 是未取代的或者由磺基、羧基、羟基、 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基或由卤素取代;

Y 是乙烯基或基- CH_2-CH_2-U , U 是离去基团;

Y_1 是基团- $CH(Hal)-CH_2(Hal)$ 或- $C(Hal)=CH_2$, 其中 Hal 是氯或溴;

W 是基团- SO_2-NR_4- 、- $CONR_4-$ 或- NR_4CO- , 其中 R_4 如上文所限定;

Q 是基-O-或- NR_4- , 其中 R_4 如上文所限定, 和

n 是数字 0 或 1。

如果需要, 纤维反应性基, 例如, 具有上文给出的关于 Z 的定义和优选含意者, 键合到染色基 A 上。

优选, 在按照本发明所用的式 (1a) 活性染料中的基 A 和 V 之一, 特别是仅仅基 V, 含有纤维反应性基。

作为 R_1 、 R_2 和 R_4 的 $C_1\sim C_4$ 烷基, 彼此无关, 考虑例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或异丁基, 优选甲基或乙基, 特别是甲基。所述基 R_1 和 R_2 是未取代的或取代的, 例如由卤素、羟基、氰基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基羰基、羧基、氨基磺酰基、磺基取代, 或者由硫酸根基取代, 优选由羟基、磺基、硫酸根基、羧基或由氰基取代。优选未取代的基。

X 是, 例如, 氟、氯或溴, 优选氟或氯, 和特别是氯。

优选, R_1 是氢或 $C_1\sim C_4$ 烷基, 特别是氢、甲基或乙基, 和非常特别是氢。

当 Y 是基- CH_2-CH_2-U 时, 离去基团 U 可以是, 例如, -Cl、-Br、-F、- OSO_3H 、- SSO_3H 、- $OCOCH_3$ 、 OPO_3H_2 、- $OCO-C_6H_5$ 、 $OSO_2-C_1\sim C_4$ 烷基或- $OSO_2-N(C_1\sim C_4 \text{ 烷基})_2$ 。优选 U 是式-Cl、- OSO_3H 、- SSO_3H 、- $OCO-CH_3$ 、- $OCO-C_6H_5$ 或- OPO_3H_2 的基, 特别是-Cl或- OSO_3H , 和更特别是- OSO_3H 。

优选 Y 是乙烯基、 β -氯乙基、 β -硫酸根合乙基、 β -硫代硫酸根合乙基、 β -乙酰氧基乙基、 β -苯氧基乙基或 β -磷酸根合乙基, 特别是 β -氯乙基、 β -硫酸根合乙基或乙烯基, 更特别是 β -硫酸根合乙基或乙烯基, 和

非常特别是乙烯基。

优选 Hal 是溴。

alk 和 alk₁, 彼此无关, 是, 例如, 亚甲基, 1,2-亚乙基, 1,3-亚丙基, 1,4-亚丁基, 1,5-亚戊基, 1,6-亚己基或其支化异构物。alk 和 alk₁, 彼此无关, 优选是 C₁~C₄ 亚烷基基团, 和特别是亚乙基或亚丙基基团。

arylene 的优选含义是 1,3-或 1,4-亚苯基基团, 其是未取代的或者由磺基、甲基或由甲氧基取代的, 和特别是未取代的 1,3-或 1,4-亚苯基基团。

优选 R₂ 是氢、C₁~C₄ 烷基或式 $\text{—}\overset{\text{R}_3}{\underset{|}{\text{alk}}}\text{—SO}_2\text{—Y}$ 基, 其中 R₃、Y 和 alk 每种均如上文限定, 具有上文所述优选含义。R₂, 特别是, 氢、甲基或乙基, 和非常特别是氢。

优选 R₃ 是氢。

优选 R₄ 是氢、甲基或乙基, 和特别是氢。

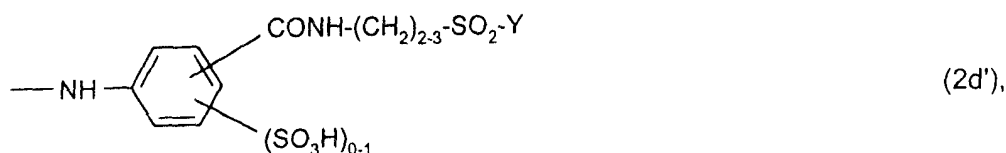
可变的 Q 优选是 -NH-或-O-, 特别是-O-。

优选 W 是基团式 -CONH-或-NHCO-, 特别是基团式 -CONH-。

可变的 n 优选是数字 0。

式 (2a) 至 (2f) 的优选纤维反应性取代基 V 是按下述限定者, 其中, R₂、R₃ 和 R₄ 分别是氢; Q 是 -NH-或-O-基, W 是 -CONH-基团; alk 和 alk₁, 彼此无关是亚乙基或亚丙基, arylene 是未取代的或者由甲基、甲氧基或由磺基取代的亚苯基; Y 是乙烯基、β-氯乙基或β-硫酸根合乙基, 特别是乙烯基或β-硫酸根合乙基, 和非常特别是乙烯基; Y₁ 是 -CHBr-CH₂Br 或 -CBr=CH₂ 和 n 是数字 0。在这些取代基中, 特别优选式 (2c) 和 (2d) 基。

在 V 具有纤维反应性取代基含义时, 非常特别优选 V 为下式基团



特别是 (2c'), 其中 Y 如上文限定, 并具有上文所述优选含义。

特别重要的纤维反应性取代基 V 是下式基



其中, Y 是乙烯基或β-硫酸根合乙基, 特别是乙烯基。

当 V 是非纤维反应性取代基时, 它可以是, 例如, 羟基; C₁~C₄ 烷氧基; 未取代的或者由羟基、羧基或由磺基取代的 C₁~C₄ 烷硫基; 氨基; 由 C₁~C₈ 烷基单或二取代的氨基, 其中烷基是未取代的或者还由如磺基、硫酸根、羟基、羧基或由苯基, 特别是由磺基或由羟基取代, 和烷基是未间断的或由基-O-间断; 环己基氨基; 吗啉基; N-C₁~C₄ 烷基-N-苯基氨基或苯基氨基或萘基氨基, 其中苯基或萘基是未取代的或者由如 C₁~C₄ 烷基、C₁~C₄ 烷氧基、羧基、磺基或由卤素取代。

适宜的非纤维反应性取代基 V 的例子是氨基、甲氨基、乙氨基、β-羟乙氨基、N, N-二-β-羟乙氨基、β-磺基乙氨基、环己氨基、吗啉基、邻-、间-或对-氯苯氨基、邻-、间-或对-甲苯氨基、邻-、间-或对-甲氧基苯氨基、邻-、间-或对-磺基苯氨基、二磺基苯氨基、邻-羧基苯氨基、1-或 2-萘氨基、1-磺基-2-萘氨基、4, 8-二磺基-2-萘氨基、N-乙基-N-苯氨基、N-甲基-N-苯氨基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基和羟基。

作为非纤维反应性基, 优选 V 的含义为 C₁~C₄ 烷氧基, 未取代的或者由羟基、羧基或由磺基取代的 C₁~C₄-烷硫基, 羟基, 氨基, 未取代的或者在烷基部分由羟基、硫酸根或由磺基取代的 N-单或 N,N-二-C₁~C₄ 烷基氨基, 吗啉基, 未取代的或在苯环中由磺基、羧基、氯、乙

酰氨基、甲基或由甲氧基取代的苯氨基或 $N-C_1\sim C_4$ 烷基-N-苯氨基（其中烷基是未取代的或由羟基、磺基或由硫酸根取代），或未取代的或由 1~3 个磺基基团取代的萘氨基。

特别优选的非纤维反应性基 V 是氨基、N-甲氨基、N-乙氨基、吗啉基、苯氨基、2-, 3-或 4-磺基苯氨基、萘氨基、1-磺基萘-2-基氨基、3,7-二磺基萘-2-基氨基或 $N-C_1\sim C_4$ 烷基-N-苯基氨基。

当 A 是单偶氮、多偶氮或金属配位偶氮生色团基时，特别考虑下述基：

下式单偶氮或双偶氮染料生色团基



其中 D 是苯或萘系列的双偶氮组分基，M 是苯或萘系列的中心组分基，K 是苯、萘、吡唑啉酮、b-羟基吡啶-2-酮或乙酰乙酸芳酰胺系列的偶合组分基，和 u 是数字 0 或 1；其中 D、M 和 K 可以带偶氮染料的通常取代基，例如 $C_1\sim C_4$ 烷基或 $C_1\sim C_4$ 烷氧基，其中每种是未取代的或者还由下述基取代：由羟基、磺基或由硫酸根基，卤素，羧基，磺基，硝基，氰基，三氟甲基，氨基磺酰基，氨基甲酰基，氨基，脲基，羧基，磺基甲基， $C_2\sim C_4$ 烷酰氨基，未取代的或在苯环中由 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、卤素或由磺基取代的苯甲酰氨基，未取代的或由 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、卤素、羧基或由磺基取代的苯基，以及纤维反应性基。还考虑衍生自式 (3) 和 (4) 染料基的金属配合物，特别是苯或萘系列的 1:1 铜配合偶氮染料或 1:2 铬配合偶氮染料的染料基，其中在每种情况中铜或铬原子键合在偶氮桥邻位的任一侧上，到能金属化的基团上。

在通式 (3) 或 (4) 生色团基带活性基时，活性基可以相当于，例如，通式



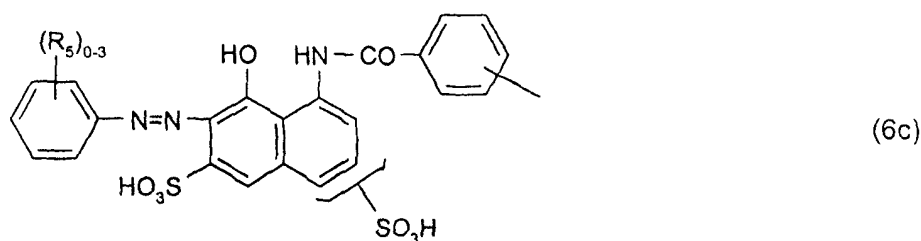
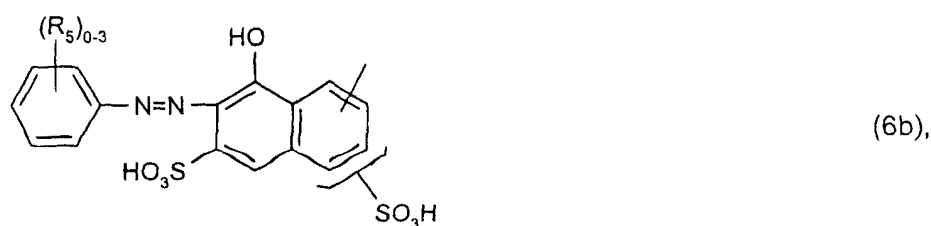
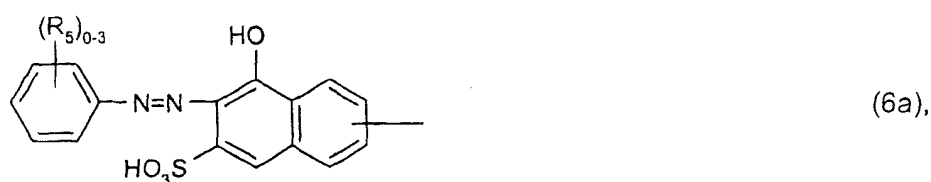


其中 Y 和 Hal 均如上文所限定, 且具有上文所述优选含义, V_1 独立地具有上文关于 V 所述的定义和优选含义, X_1 独立地具有上文关于 X 所述的定义和优选含义, R_1' 独立地具有上文关于 R_1 所述的定义和优选含义, 和 p 为数字 0 或 1, 和 1, m 和 q 彼此无关是整数 1~6。优选, p 是数字 0, 1 和 m 彼此无关是数字 2 或 3, 和 q 是数字 1, 2, 3 或 4。

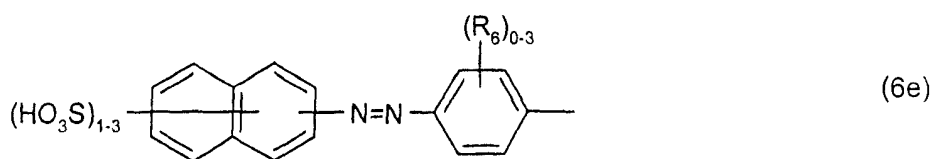
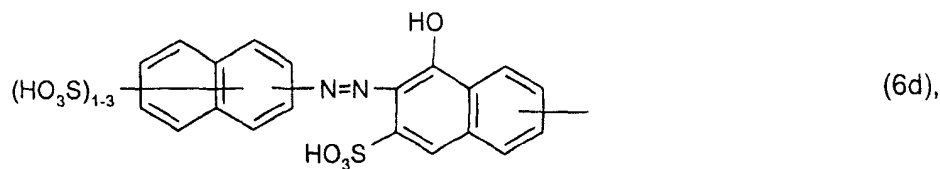
作为式 (3) 或 (4) 生色团基的活性基, 特别考虑上述式 (5a)、(5d)、(5f)、(5g) 或 (5h) 基, 特别是式 (5a) 或 (5h)。

优选, 式 (3) 或 (4) 生色团基 A 不带活性基。

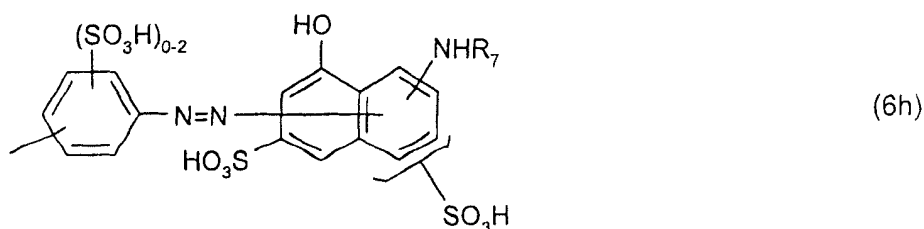
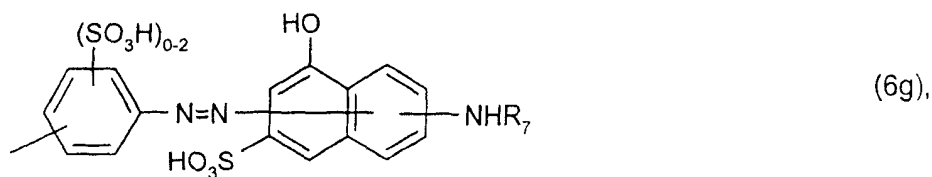
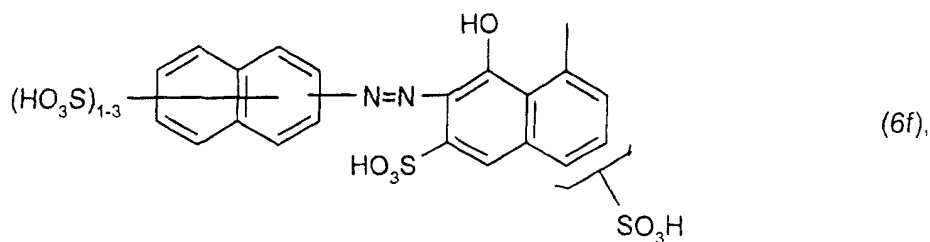
单偶氮或双偶氮生色团 A 的特别优选的基团是下列者:



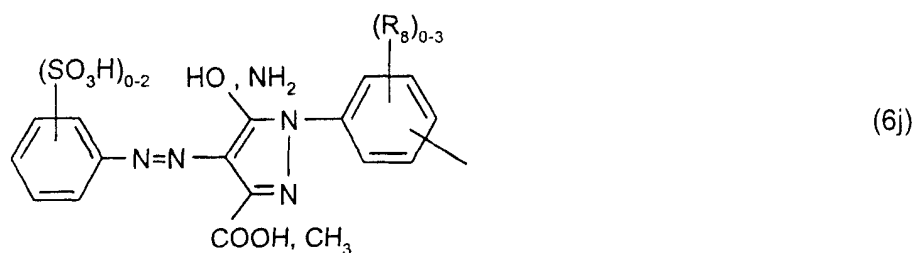
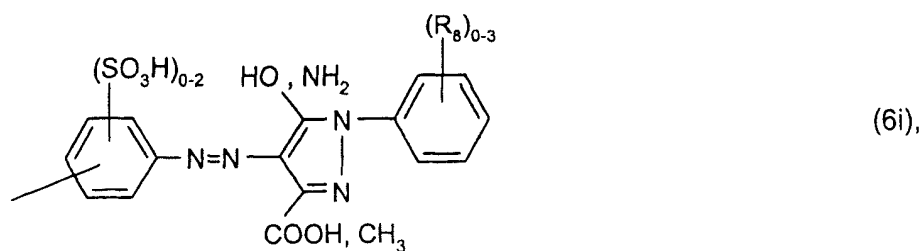
其中 $(R_5)_{0-3}$ 代表自 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、卤素、羧基和磺基基团的 0~3 个相同或不同的取代基，



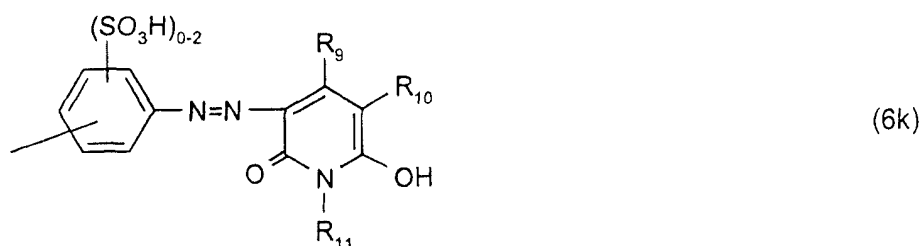
其中 $(R_6)_{0-3}$ 代表自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、氨基、 $C_2\sim C_4$ 烷酰氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基和磺基基团的 0~3 个相同或不同的取代基，



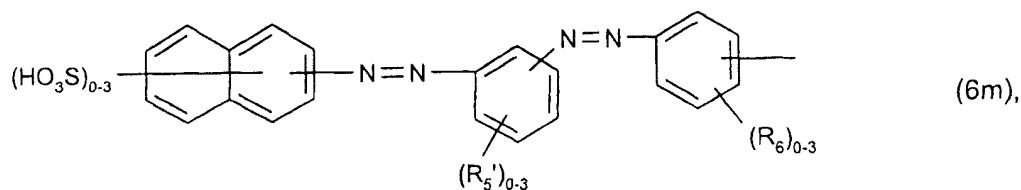
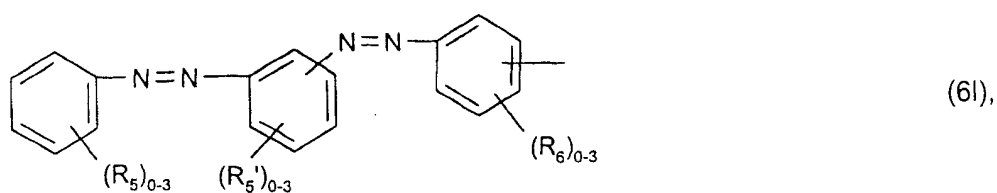
其中 R_7 是氢、 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷酰基、苯甲酰基或上文所述式 (5d) 或 (5h) 活性基，

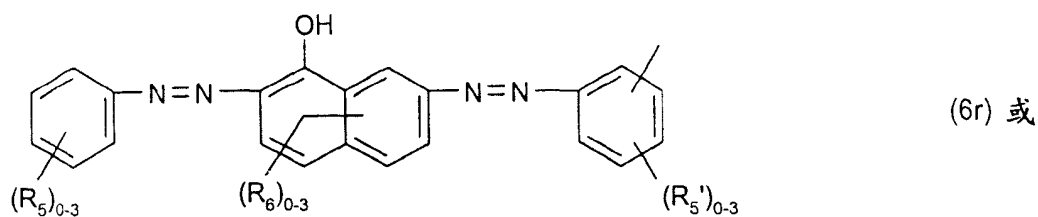
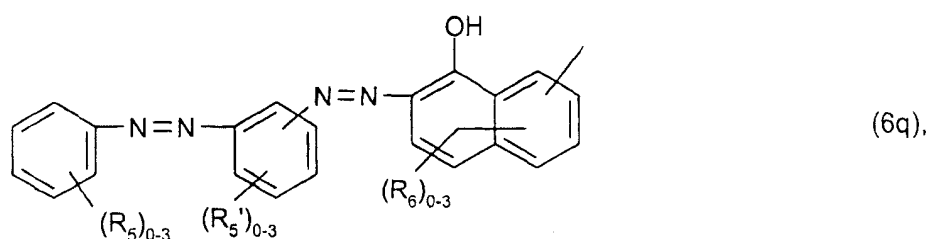
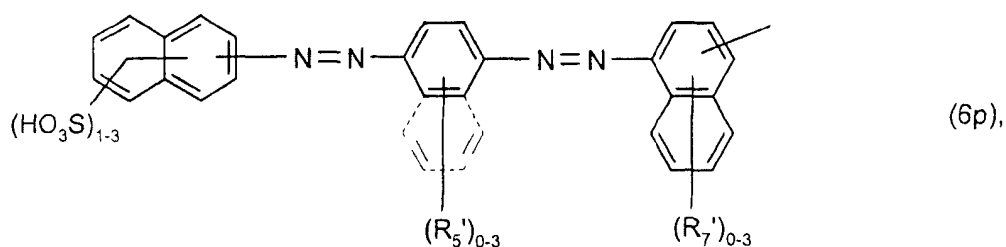
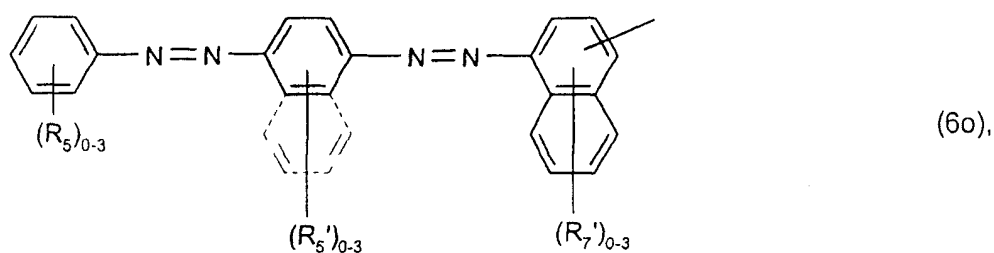
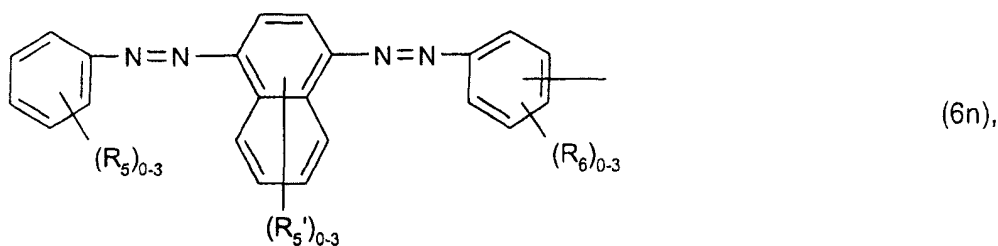


其中 $(R_8)_{0-3}$ 代表自 $C_1\sim C_4$ 烷基, $C_1\sim C_4$ 烷氧基、卤素、羧基和磺基基团的 0~3 个相同或不同的取代基,



其中 R_9 和 R_{11} , 彼此无关, 是氢、 $C_1\sim C_4$ 烷基或苯基, 和 R_{10} 是氢、氰基、氨基甲酰基或磺基甲基,



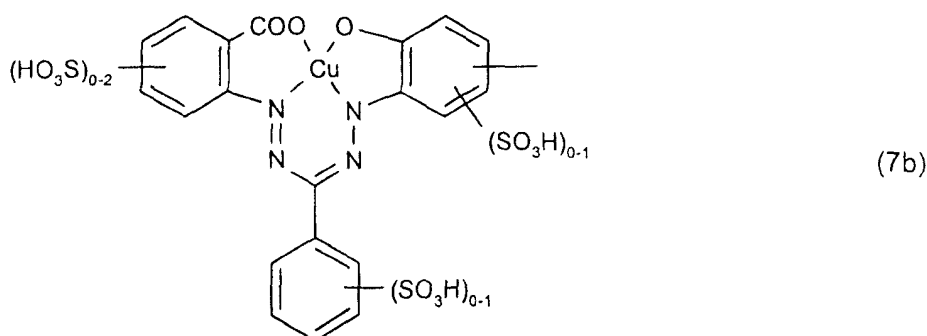
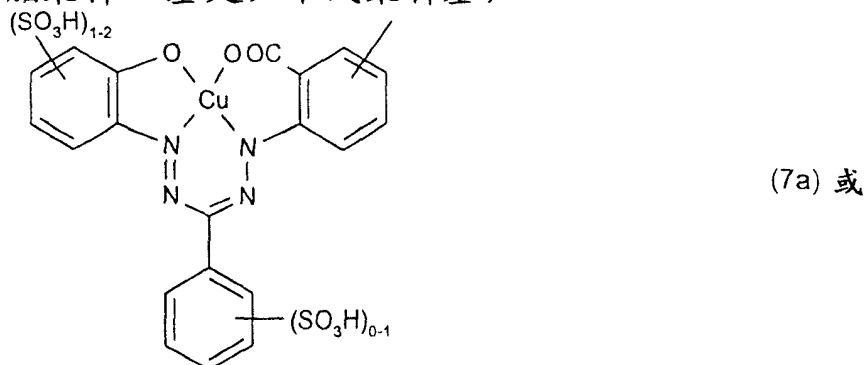


其中 $(R_5)_{0-3}$ 和 $(R_6)_{0-3}$ 如上文所限定; $(R_5')_{0-3}$ 代表 0~3 个相同或不同的自 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、 $C_2\sim C_4$ 烷酰氨基、脲基、卤素、羧基、磺基、 $C_1\sim C_4$ 羟基烷氧基和 $C_1\sim C_4$ 硫酸根合烷氧基的取代基, 和 $(R_7')_{0-3}$ 代表 0~3 个相同或不同的自 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、卤

素、羧基和磺基的取代基，和 Y 如上文所限定。

式 (6a)、(6b)、(6c)、(6d)、(6e)、(6f)、(6i)、(6j)、(6l)、(6m)、(6n)、(6o)、(6p)、(6q)、(6r) 和 (6s) 也可以含有，作为另外的取代基，存在于苯或萘环中，式 (5a)、(5b)、(5c)、(5d)、(5e)、(5f) 或 (5g) 纤维反应性基，其中可变者如上文所限定并且具有上文所述优选含义。优选，它们不含有纤维反应性基。

优选，甲腈染料 A 基是如下式染料基，



其中，苯核不含另外的取代基，或者还由 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、 $C_1\sim C_4$ 烷基磺酰基、卤素和由羧基取代。

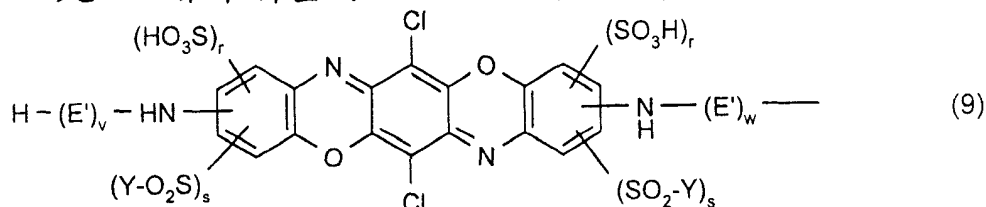
当 A 是酞菁染料的基时，优选其是下式基



其中 Pc 是金属酞菁基，特别是铜或镍酞菁基；R 是 $-OH$ 和/或 $-NR_{13}R_{14}$ ； R_{13} 和 R_{14} ，彼此无关，是氢或者未取代的或由羟基或由磺基取代的 $C_1\sim C_4$ 烷基； R_{12} 是氢或 $C_1\sim C_4$ 烷基；E 是未取代的或由 $C_1\sim C_4$ 烷基、卤素、羧基或由磺基取代的亚苯基基团或者是 $C_2\sim C_6$ 亚烷基基团；和 t

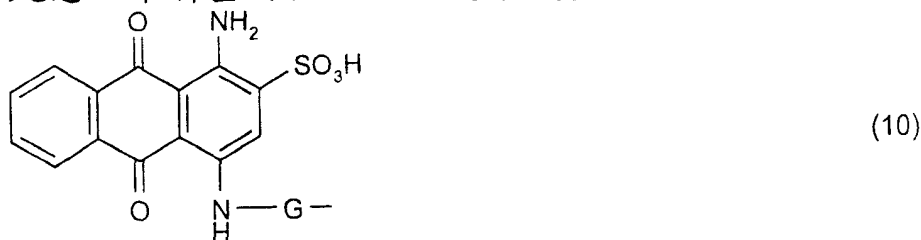
为 1~3。优选 R_{13} 和 R_{14} 是氢。优选 E 是未取代的或由 $C_1\sim C_4$ 烷基、卤素、羧基或由磺基取代的亚苯基基团。优选 Pc 是铜酞菁基。

当 A 是二噁嗪染料基时，它是，例如，下式基



其中 E' 是未取代的或由 $C_1\sim C_4$ 烷基、卤素、羧基或由磺基取代的亚苯基基团或者是 $C_2\sim C_6$ 亚烷基基团；r、s、v 和 w，彼此无关，是数字 0 或 1；和 Y 如上文所述限定。优选，E' 是 $C_2\sim C_4$ 亚烷基或者是未取代的或由磺基取代的 1,3-或 1,4-亚苯基，r 是数字 1，s 是数字 0，v 是数字 1，和 w 是数字 0 或 1。

当 A 是蒽醌染料基时，优选它是下式基



其中 G 是未取代的或由 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、卤素、羧基或由磺基取代的亚苯基基团或者是环亚己基、亚苯基亚甲基或 $C_2\sim C_6$ 亚烷基基团，其中每一个优选含有至少两个磺基基团。优选 G 是未取代的或由 $C_1\sim C_4$ 烷基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、卤素、羧基或由磺基取代的亚苯基基团。

特别优选 A 是上文所述式 (6a)、(6b)、(6d)、(6e)、(6f)、(6g)、(6h)、(6i)、(6j)、(6k)、(6m)、(6o)、(6r) 或 (6s) 单偶氮或双偶氮生色团基，上文所述式 (7b) 甲膈基，或上文所述式 (10) 蒽醌基，特别是 (6a)、(6b)、(6e)、(6g)、(6h)、(6i)、(6j)、(6k)、(6m)、(6s) 或 (10) 者。

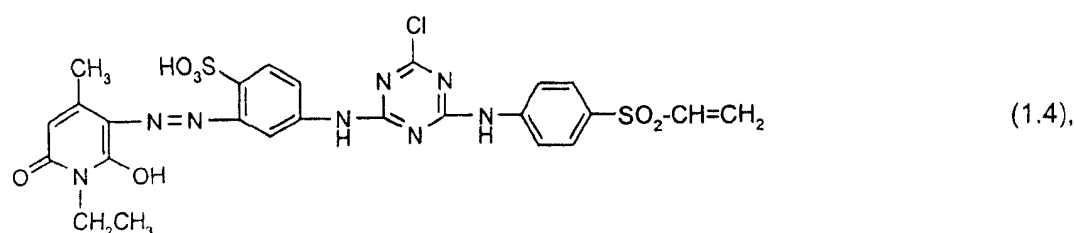
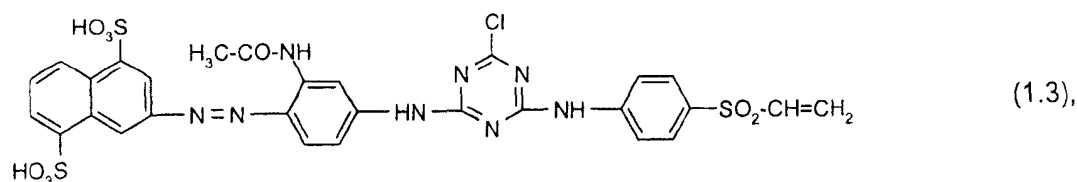
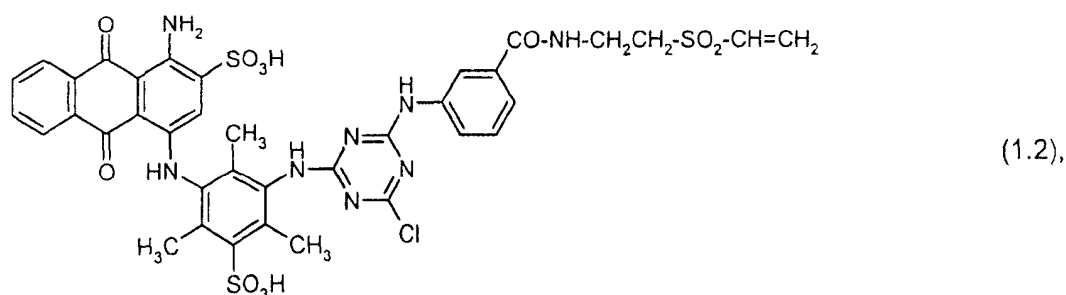
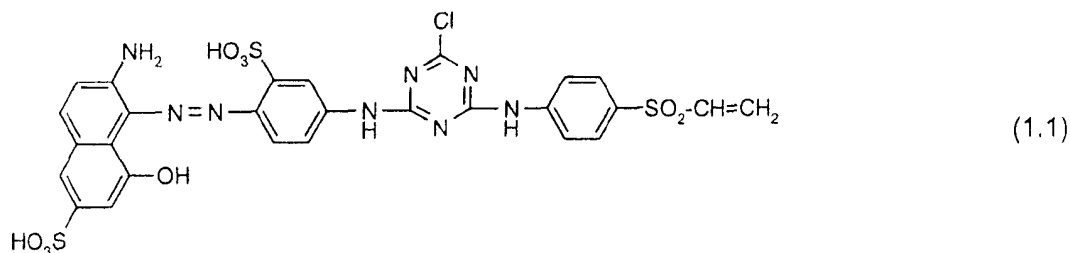
在关于可变者的含义中， $C_1\sim C_4$ 烷基一般是甲基、乙基、正或异丙基或正、异、仲、或叔丁基。 $C_1\sim C_4$ 烷氧基一般是甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基或正、异、仲或叔丁氧基。卤素一般是，例如，氟、氯或溴。 $C_1\sim C_4$ 烷氧基羰基的例子是甲氧基羰基和乙氧基羰基。 $C_1\sim C_4$ 烷酰基的例子是乙酰基、丙酰基和丁酰基。 $C_2\sim C_4$ 烷酰氨基的例子是乙酰氨基。

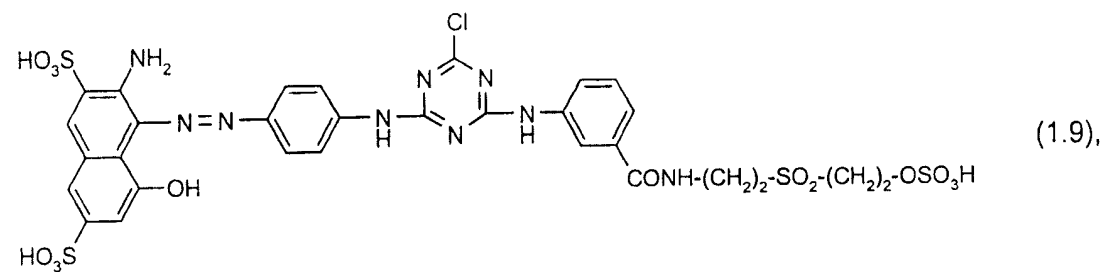
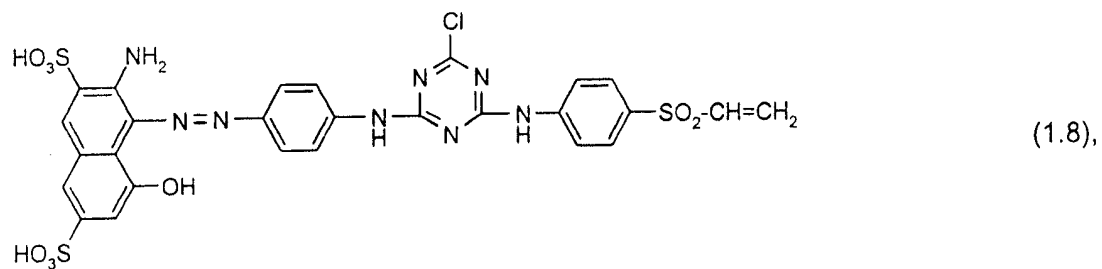
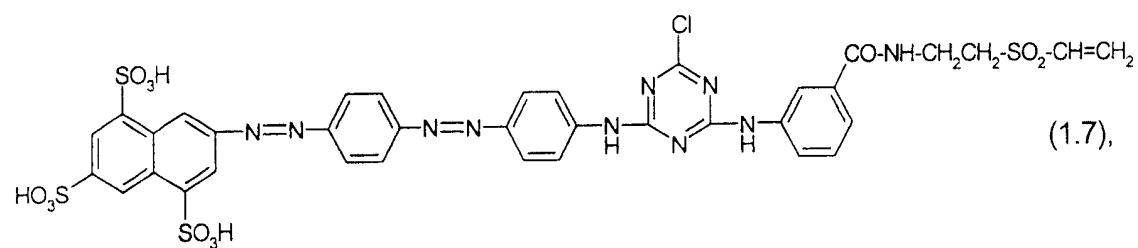
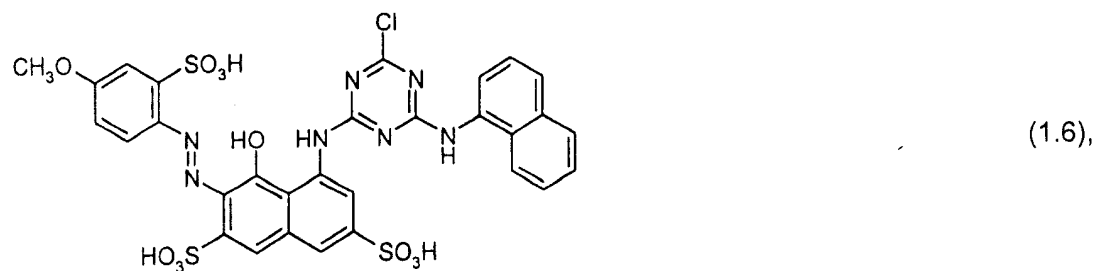
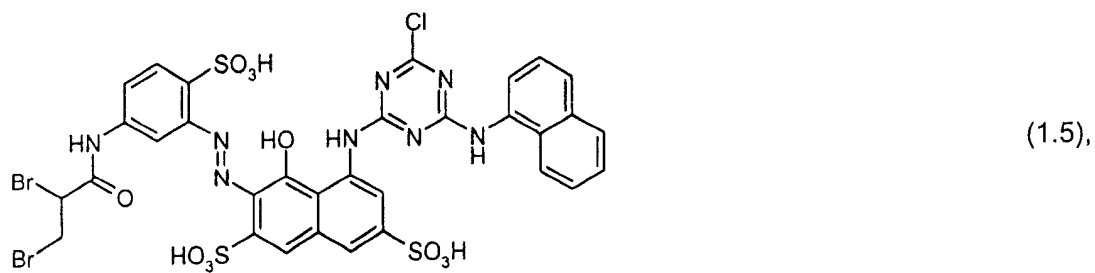
基和丙酰氨基。C₁~C₄羟基烷氧基的例子是羟基甲氧基、β-羟基乙氧基及β-和γ-羟基丙氧基。C₁~C₄硫酸根合烷氧基的例子是硫酸根合甲氧基、β-硫酸根合乙氧基及β-和γ-硫酸根合丙氧基。

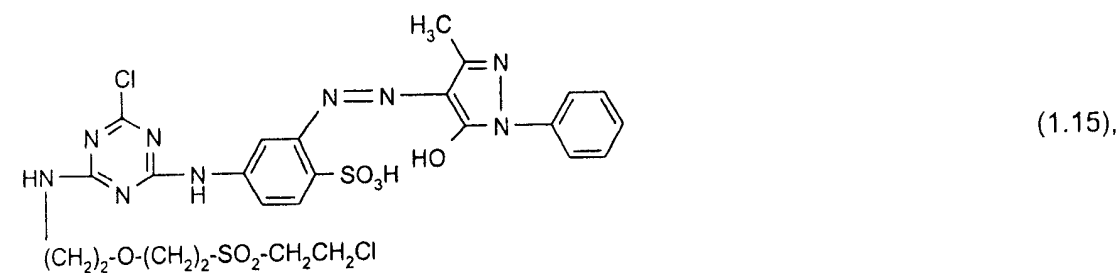
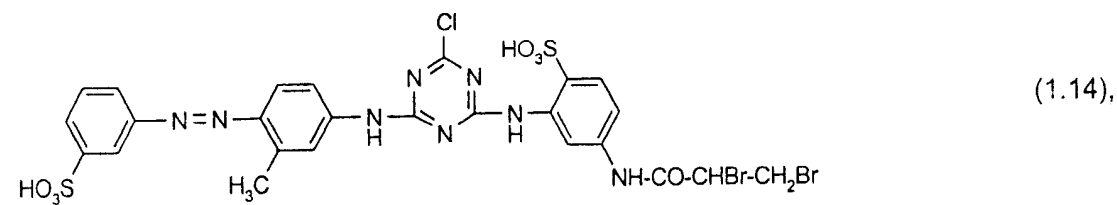
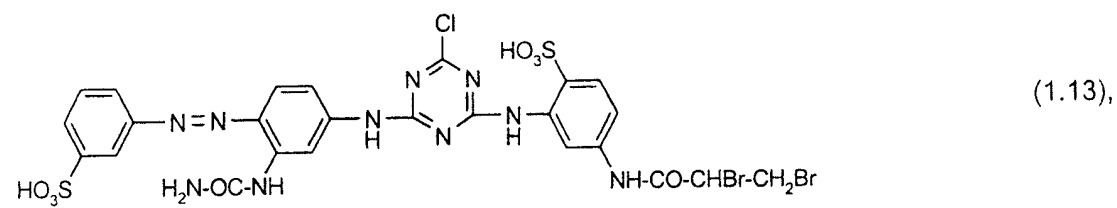
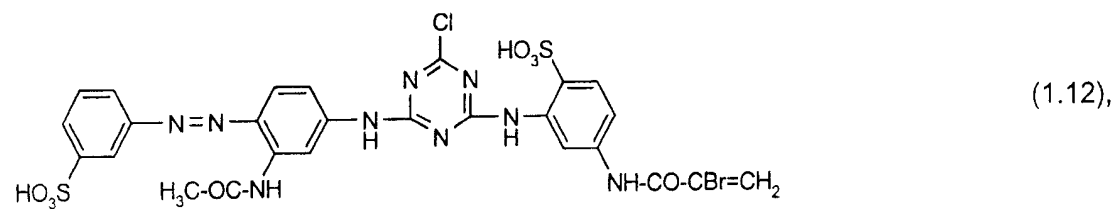
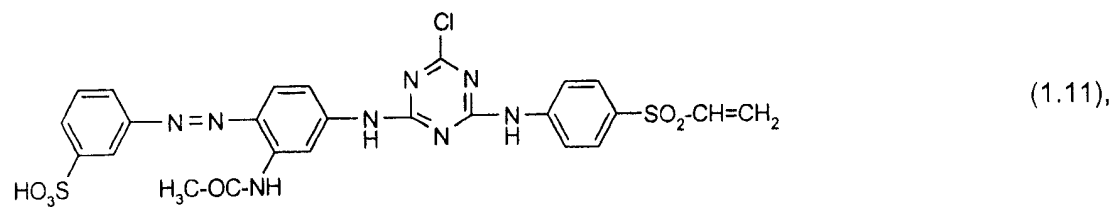
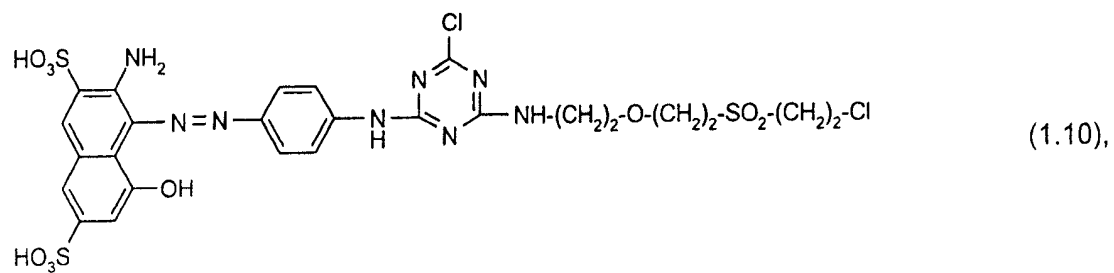
对于按照本发明的方法，优选使用式(1a)染料，其中 R₁、X 和 A 如上文所述限定并具有上文所述优选含义，V 是如上文限定的且具有上文所述优选含义的式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)或(2f)纤维反应性取代基。

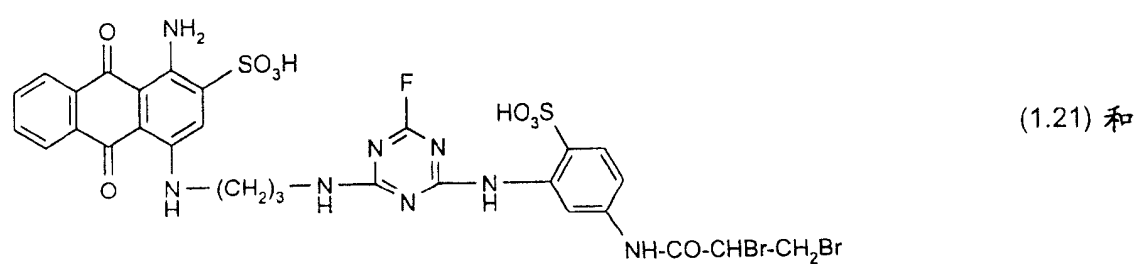
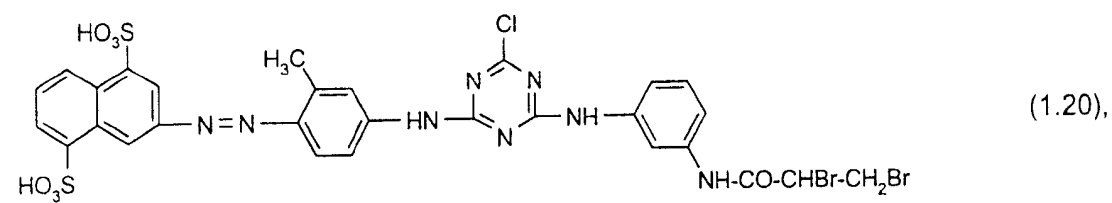
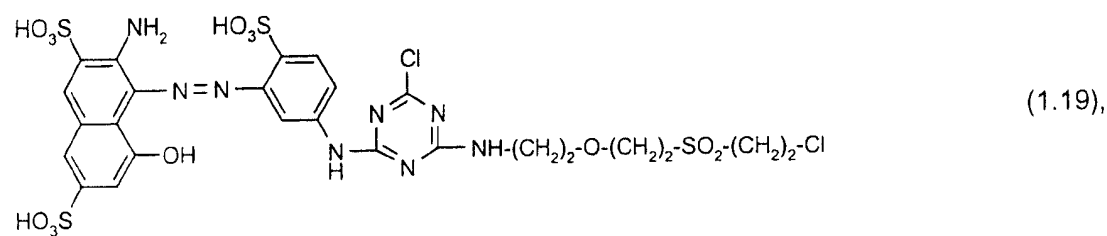
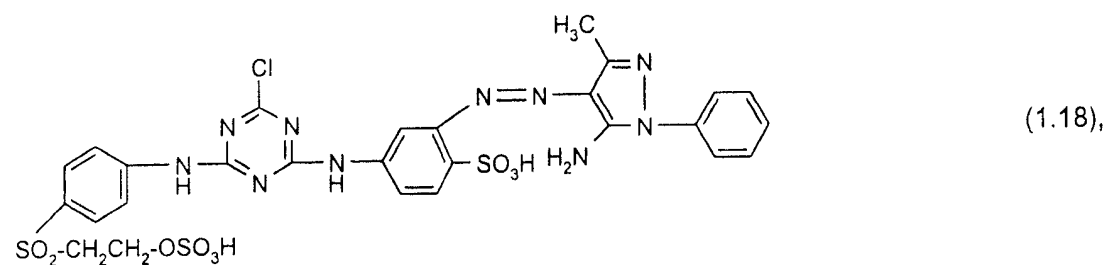
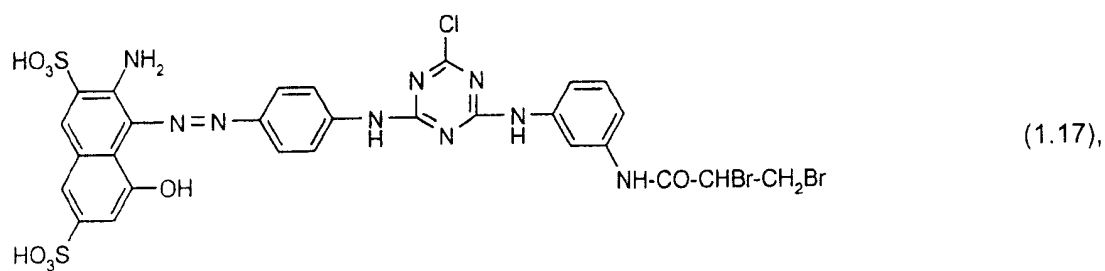
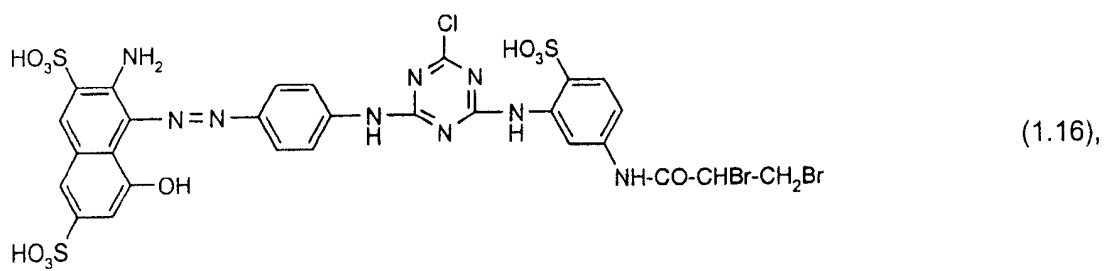
式(1)活性染料含有至少一个，优选至少两个磺基基团，磺基或者以游离酸形式，或者，优选以其盐的形式存在。适宜的盐是，例如，碱金属、碱土金属或铵盐、有机胺盐或其混合物。作为例子，可以述及钠、锂、钾或铵盐、单、二或三乙醇胺盐或者 Na/Li 或 Na/Li/NH₄ 混合盐。

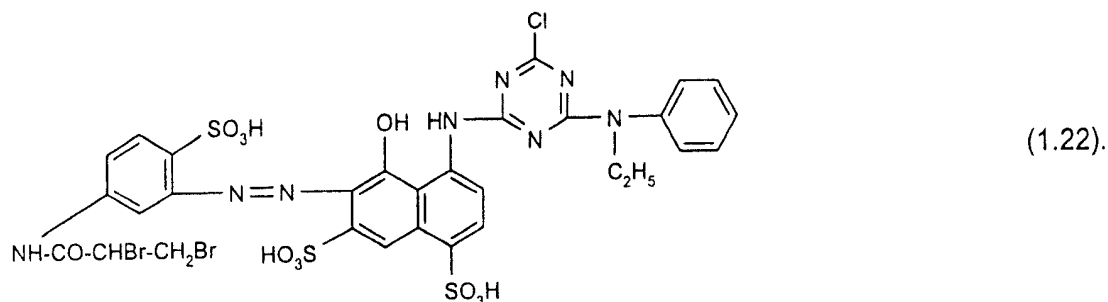
适用于按照本发明方法的染料相当于，例如，下列式：











用于按照本发明方法的活性染料可以包含另外的添加剂，例如，氯化钠或糊精。

按照本发明使用的染料是已知的，或者能够使用本来已知的方法制备，例如叙述在 US-A 5760194、US-A 5760195、US-A 5 779 740 和 EP-A 1 247 841 中的方法。

对于按照本发明方法的步骤 a)，可以应用惯用染色或印花方法。染色液或印花浆可以包含，除了水和染料之外，还有添加剂，例如，润湿剂、防泡沫剂、匀染剂或者影响纺织材料特性的试剂，例如柔软剂、阻燃剂，或防污剂、防水剂和防油剂，和还有软水剂和天然或合成增稠剂，例如，海藻酸盐和纤维素醚。

在染浴或印花浆中的各个染料的用量，取决于所需要的色泽深度，能够在宽范围内变化；一般说，已经证明有利的是，用量为 0.01~15 wt%，特别是 0.1~10 wt%，以待染色材料或印花浆为基准计。

所述染料可以单一形式使用，或者可以使用染料混合物，例如两种或三种染料的混合物（di-or tri-chromism）。

在机织地毯织物的情况下，重要者属印花法，例如，转移印花（displacement printing）或间段染色。

优选染色，特别是通过浸染法进行的染色，而在地毯染色情况下，也能通过连续法进行染色。

优选染色在 pH 2~7 下进行，特别是 2.5~5.5，非常特别是 2.5~4。液比能在宽范围内选择，例如 1:5 至 1:50，优选 1:5 至 1:30。染色优选在 80~130℃ 下进行，特别是 85~120℃。

在按照本发明的方法中，当使用式（1）染料时，染色或印花不再需要在可缩聚或可聚合单体存在下进行。

按照步骤 b) 的后处理有利地在 pH，例如 7~12，特别是 7~9 下，在例如 30~100℃，特别是 50~80℃ 下，在还原剂存在下，在碱性后处理

浴中进行。通过加入需要量的适宜碱调节 pH，例如氢氧化钠或碳酸钠（纯碱）。所述处理对于固定在聚酰胺纤维材料中的染料成分没有有害影响。

适宜还原剂的例子是如下化合物：氢化铝锂、氢化硼、硫代硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、亚硫酸氢盐、硫脲二氧化物、甲醛次硫酸钠、醛类、糖类和；优选亚硫酸氢盐或连二亚硫酸盐，如亚硫酸氢钠或连二亚硫酸钠。

还原剂的有利加入量为 0.01~6 wt%，特别是 0.5~5 wt%，以后处理浴的重量为基准计。

按照本发明的方法适用于合成聚酰胺纤维材料的染色或印花，例如，聚酰胺-6（聚ε-己内酰胺）、聚酰胺 6,6（聚己二酰己二胺）、聚酰胺-7、聚酰胺-6, 12（聚十二碳二酰己二胺）、聚酰胺-11 或聚酰胺-12、具有聚酰胺-6,6 或聚酰胺-6 的共聚酰胺，例如己二胺、ε-己内酰胺和己二酸的聚合物以及己二酸、己二胺和间苯二甲酸的聚合物或者己二酸、己二胺和 2-甲基五亚甲基二胺或 2-乙基四亚甲基二胺的聚合物；按照本发明的方法也适用于合成聚酰胺和羊毛的混纺织物或纱的染色或印花。

按照本发明的方法还有利地适用于合成聚酰胺微纤维的染色或印花。众所周知微纤维织物是由单丝细度小于 1 旦（1.1 分特）的丝组成的纤维材料。所述微纤维是已知的，通常使用熔融纺丝生产。

所述纺织材料能够是各种各样的加工形式，例如，纤维、纱、机织物、针织物形式以及地毯形式。

得到了具有良好全面坚牢度性能的染色，例如，对氯、摩擦、润湿、湿摩擦、洗涤、水、海水和汗渍的良好坚牢度。接触坚牢度性能，特别是，例如，对水和汗渍的坚牢度，具有很好的数值。

下文所述实施例旨在举例说明本发明，而不是限制本发明于专门叙述的实施例范围中。

实施例 1

使 130 kg 由 83%聚酰胺和 17%弹性纤维组成的游泳服特里科经编织物在经轴染色装置中经受处理，其中液比为 1:12，浴液包含 0.35 wt% 式 (1.3) 染料和 1.50 wt% 式 (1.5) 染料，以待染料纤维材料为基准计。

将溶液 pH 使用需要量柠檬酸（约 3 wt%，以待染纤维材料为基准计）调节至 pH 3。将待染材料以 1℃/min 速度从 40℃ 加热至 98℃ 和在该温度下染色 60 min。然后排空染浴，所得材料用温水漂洗一次，和然后进行后处理，为此将染色了的材料在新鲜浴液中以 70℃ 下处理 20 min，所述新鲜浴液包含 3 g/l 纯碱和 5 g/l 亚硫酸氢盐。然后用温水进行漂洗，随后在稀醋酸浴（0.5 g/l）中进行处理（souring-off）。得到了具有优良接触坚牢度性能，例如，对润湿和汗渍的坚牢度，的染色。

实施例 2

使 80 kg 由 80% 聚酰胺和 20% 弹性纤维组成的胸衣花边织物在经轴染色装置中经受处理，其中液比为 1:15，浴液包含 0.30 wt% 式（1.3）染料、0.49 wt% 式（1.5）染料和 1.96 wt% 式（1.2）染料，以待染纤维材料为基准计。将溶液 pH 使用需要量柠檬酸（约 3 wt%，以待染纤维材料为基准计）调节至 pH 3。将待染材料以 1℃/min 速度从 40℃ 加热至 98℃ 和在该温度下染色 60 min。然后排空染浴。所得材料用温水漂洗一次，和然后进行后处理，为此将染色了的材料在新鲜浴液中以 70℃ 下处理 20 min，所述新鲜浴液包含 2 g/l 纯碱和 3 g/l 亚硫酸氢盐。然后用温水进行漂洗，随后在稀醋酸浴（0.5 g/l）中进行处理。得到了具有优良接触坚牢度性能，例如，对润湿和汗渍的坚牢度，的染色。

实施例 3

使 70 kg 聚酰胺-6,6-微纤维织物在装有 1500 升溶液的染色装置中以 40℃ 下经受处理 10 min，所述浴液包含 3 kg 甲酸、0.4 kg 润湿剂和 0.7 kg 匀染剂。溶液 pH 为 2.9。然后加入预溶解在少量水中的 700 g 式（1.3）染料、1300 g 式（1.1）染料和 430 g 式（1.2）染料。将待染材料在染液中 40℃ 下处理 5 min，然后以 1℃/min 的速度加热至 110℃ 和在该温度下染色 60 min。然后排空染浴，所得材料用温水漂洗一次，和然后进行后处理，为此将染色 3 的材料在新鲜浴液中以 70℃ 下处理 20 min，所述新鲜浴液包含 2 g/l 纯碱和 5 g/l 亚硫酸氢盐，其 pH 为 9.2。然后以通常方式进行漂洗和整理。得到了具有优良接触坚牢度性能，例如对润湿和汗渍的坚牢度，的染色。

实施例 4

使聚酰胺纤维材料或聚酰胺/弹性纤维混纺织物在实验室染色装置中经受处理，其中液比为 1:20，浴液包含 0.30 wt%式 (1.3) 染料、0.50 wt%式 (1.1) 染料和 2.00 wt%式 (1.2) 染料，以待染纤维材料为基准计。将浴液 pH 使用需要量柠檬酸（约 3 wt%，以待染纤维材料为基准计）调节至 pH 3。将待染材料以 1℃/min 速度从 40℃加热至 98℃和在该温度下染色 60 min。然后排空染浴，所得材料用温水漂洗一次，和然后进行后处理，为此将染色了的材料在新鲜浴液中在 70℃下处理 20 min，所述新鲜浴液中包含 2 g/l 纯碱和 3 g/l 亚硫酸氢盐。然后用温水进行漂洗，随后在稀醋酸（0.5 g/l）浴中进行处理。得到了具有优良接触坚牢度性能，例如，对润湿和汗渍的坚牢度，的染色。

实施例 5~7

具有优良接触坚牢度性能的染色也能通过下述工艺来获得，所使用的工艺如在实施例 4 中所述，但是使用下文所示染料代替 0.30 wt%式 (1.3) 染料、0.50 wt%式 (1.1) 染料和 2.00 wt%式 (1.2) 染料：

实施例

5	0.85 wt%式 (1.3) 染料 2.60 wt%式 (1.5) 染料
6	0.35 wt%式 (1.3) 染料 1.50 wt%式 (1.5) 染料 0.05 wt%式 (1.2) 染料
7	0.10 wt%式 (1.6) 染料 2.00 wt%式 (1.2) 染料