



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01812474.7

D06P 1/38

D06P 3/66

C09B 62/503

C09B 62/04

C09B 62/20

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211529C

[22] 申请日 2001.6.28 [21] 申请号 01812474.7

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 7 [33] EP [31] 00810594.2

[86] 国际申请 PCT/EP2001/007362 2001.6.28

[87] 国际公布 WO2002/004741 英 2002.1.17

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.7

[71] 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 A·茨卡斯 H·赖歇特

H·克利尔

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 周慧敏 罗才希

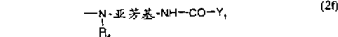
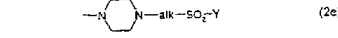
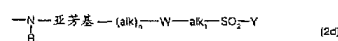
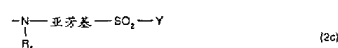
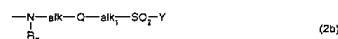
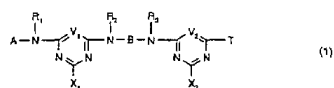
权利要求书 3 页 说明书 39 页

[54] 发明名称 无需附加固色工艺步骤的对纤维素纤维材料印花的方法

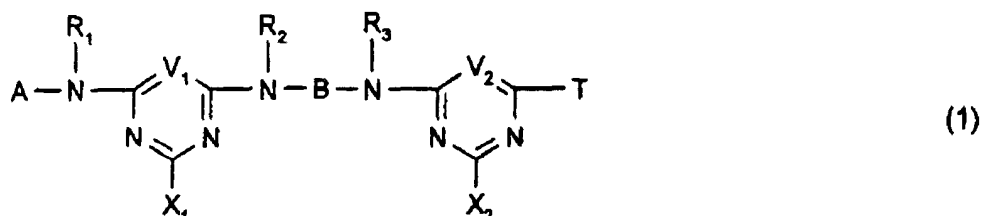
[57] 摘要

本发明公开了一种对纤维素纤维材料印花的方法, 其中将纤维材料与式(I)反应性染料接触, 其中 A 是单偶氮, 多偶氮, 金属配合物偶氮, 蒽醌, 酞菁, 甲腈或二噁嗪发色团的基团, R_1 , R_2 和 R_3 相互分别独立地是氢或未取代的或取代的 $C_1 - C_4$ 烷基, X_1 和 X_2 是卤素, B 是有机桥接成分, T 是式(II)反应性基团, R_4 是氢, 未取代的或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 羧基或被氰基取代的 $C_1 - C_4$ 烷基, 或基团, 其中 R_5 定义如下, R_5 是氢, 羟基, 磺基, 硫酸根合, 羧基, 氰基, 卤素, $C_1 - C_4$ 烷氧基羰基, $C_1 - C_4$ 烷酰基氧基, 氨基甲酰基或基团 $-SO_2 - Y$, R_6 是氢或 $C_1 - C_4$ 烷基, alk 和 alk_1 相互分别独立地是线性或支化 $C_1 - C_6$ 亚烷基, 亚芳基是未取代的或磺基-, 羧基-, 羟基-, $C_1 - C_4$ 烷基-, $C_1 - C_4$ 烷氧基-或卤代-取代的亚苯基或亚萘基基团, Y 是乙烯基或基团 $-CH_2 - CH_2 - U$ 和 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

$-SO_2 - NR_6 -$, $-CONR_6 -$ 或 $-NR_6CO -$, 其中 R_6 定义如上, Q 是基团 $-O -$ 或 $-NR_6 -$, 其中 R_6 定义如上, n 是数 0 或 1, 和 V_1 和 V_2 相互分别独立地是 N, C-H, C-Cl 或 C-F, 且印花纤维材料的固色无需附加固色工艺步骤而进行。所得印花以明亮的彩色色调和良好的综合性能为特征。



1. 一种对纤维素纤维材料印花的方法，其中将纤维材料与下式反应性染料接触



5 其中

A是单偶氮，多偶氮，金属配合物偶氮，蒽醌，酞菁，甲腊或二噁嗪发色团的基团，

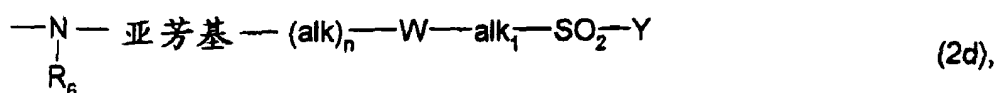
R₁, R₂和R₃相互分别独立地是氢或未取代的或取代的C₁-C₄烷基，

X₁和X₂是卤素，

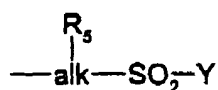
10

B是有机桥接成分，

T是下式反应性基团



R_4 是氢, 未取代的或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 羧基或被氟基取代的 C_1 - C_4 烷基, 或基团



其中 R_5 定义如下,

- 5 R_5 是氢, 羟基, 磺基, 硫酸根合, 羧基, 氟基, 卤素, C_1 - C_4 烷氧基羰基, C_1 - C_4 烷酰基氧基, 氨基甲酰基或基团 $-SO_2-Y$,

R_6 是氢或 C_1 - C_4 烷基,

alk 和 alk_1 相互分别独立地是线性或支化 C_1 - C_6 亚烷基,

- 10 亚芳基是未取代的或磺基-, 羧基-, 羟基-, C_1 - C_4 烷基-, C_1 - C_4 烷氧基-或卤代-取代的亚苯基或亚萘基基团,

Y 是乙烯基或基团 $-CH_2-CH_2-U$ 和 U 是离去基团,

Y_1 是基团 $-CH(Ha1)-CH_2(Ha1)$ 或 $-C(Ha1)=CH_2$, 其中 $Ha1$ 是氯或溴,

W 是基团 $-SO_2-NR_6-$, $-CONR_6-$ 或 $-NR_6CO-$, 其中 R_6 定义如上,

- 15 Q 是基团 $-O-$ 或 $-NR_6-$, 其中 R_6 定义如上,

n 是数0或1, 和

V_1 和 V_2 相互分别独立地是 N , $C-H$, $C-Cl$ 或 $C-F$,

其中将纤维材料在125-150℃的温度下干燥, 且印花纤维材料的固色无需附加固色工艺步骤而进行。

- 20 2. 根据权利要求1的方法, 其中 R_1 是氢或 C_1 - C_4 烷基, 尤其是氢。

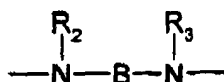
3. 根据权利要求1或权利要求2的方法, 其中 R_2 和 R_3 相互分别独立地是氢, 或未取代的或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 氟基或被羧基取代的 C_1 - C_4 烷基。

4. 根据权利要求1或权利要求2的方法, 其中 B 是可被1, 2或3个成分-0-间隔且未取代或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 氟基或被羧基取代的 C_2 - C_{12} 亚烷基, 或是未取代的或被 C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 烷氧基, C_2 - C_4 烷酰基氨基, 磺基, 卤素或被羧基取代的亚苯基。

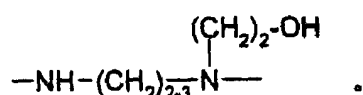
5. 根据权利要求1或权利要求2的方法, 其中 B 是可被1, 2或3个成分-0-所间隔且未取代或被羟基或被硫酸根合取代的 C_2 - C_{12} 亚烷基。

6. 根据权利要求1或权利要求2的方法, 其中B是具有式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_7)-$ 的基团, 其中 R_7 是 C_1-C_4 烷基。

7. 根据权利要求1或权利要求2的方法, 其中基团



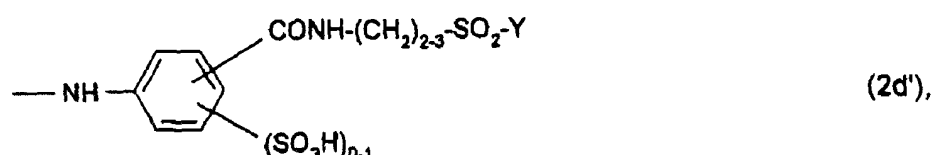
5 是下式基团



8. 根据权利要求1或权利要求2的方法, 其中 X_1 和 X_2 相互分别独立地是氯或氟。

9. 根据权利要求1或权利要求2的方法, 其中基团 X_1 和 X_2 之一是氟而另一个是氯, 或 X_1 和 X_2 都是氟。

10. 根据权利要求1或权利要求2的方法, 其中T是下式基团



其中Y是乙烯基, β -氯乙基或 β -硫酸根合乙基。

11. 根据权利要求1或权利要求2的方法, 其中 V_1 和 V_2 是N。

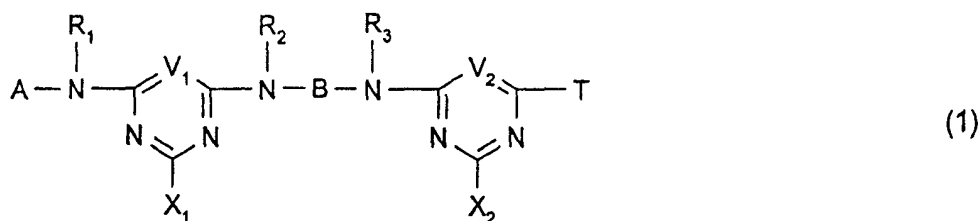
12. 根据权利要求11的方法, 其中纤维材料在 $125-150^\circ\text{C}$ 下干燥30-120秒。

无需附加固色工艺步骤的对纤维素纤维材料印花的方法

本发明涉及一种对纤维素纤维材料印花 (printing cellulosic fibre materials) 的简化方法, 其中无需单独的固色工艺, 如对印花纤维材料的蒸汽处理。该方法通过使用以至少三个纤维-反应性基团为特征的某些反应性染料而简化, 所述纤维-反应性基团的至少两个是卤代三嗪基基团且至少一个尤其是乙烯基磺酰基型。本发明还涉及这种新型反应性染料。

对纤维素纤维材料印花的方法早就已知。反应性染料类已成功地面对对颜色牢度日益增加的要求。在采用反应性染料的纤维素纤维印花步骤中,利用该染料与纤维羟基基团的特别稳定的共价键接。反应性染料与纤维的键接(固色)在碱性介质中进行并需要在单独的固色工艺中处理印花纤维材料,这通常使用饱和蒸汽在较高温度下进行(蒸汽处理),这样实现均匀和最佳的染料固色。在迄今已知的方法中,这种处理需要一个其中产生所需固色热和蒸汽的附加设备。因此需要一种可在工业规模上使用的简化印花方法,其中无需进行染料固色的附加工艺步骤且其中例如通过干燥印花纤维材料而直接获得均匀和最佳的固色。这种简化方法的优点尤其是,在时间和成本方面的费用明显低于迄今常见的印花方法,因为它可以省略附加的染料固色工艺步骤并因此无需附加固色设备。

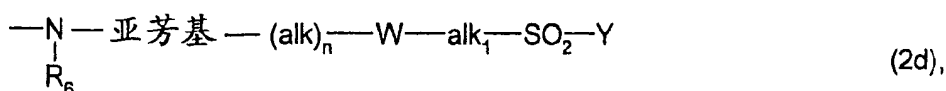
本发明因此涉及一种对纤维素纤维材料印花的方法，其中将纤维材料与下式反应性染料接触



其中

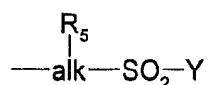
A是单偶氮,多偶氮,金属配合物偶氮,蒽醌,酞菁,甲腊或二噁嗪发色团的基团,

R_1, R_2 和 R_3 相互分别独立地是氢或未取代的或取代的 C_1-C_4 烷基,
 X_1 和 X_2 是卤素,
 B 是有机桥接成分,
 T 是下式反应性基团



5

R_4 是氢, 未取代的或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 羧基或被氰基取代的
 C_1-C_4 烷基, 或基团



其中 R_5 定义如下,

10 R_5 是氢, 羟基, 磺基, 硫酸根合, 羧基, 氰基, 卤素, C_1-C_4 烷氧基羰基, C_1-C_4 烷酰基氧基, 氨基甲酰基或基团 $-SO_2-Y$,

R_6 是氢或 C_1-C_4 烷基,

alk 和 alk_1 相互分别独立地是线性或支化 C_1-C_6 亚烷基,

亚芳基是未取代的或磺基-, 羧基-, 羟基-, C_1-C_4 烷基-, C_1-C_4 烷氧基

15 -或卤代-取代的亚苯基或亚萘基基团,

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

Y_1 是基团 $-\text{CH}(\text{Ha}1)-\text{CH}_2(\text{Ha}1)$ 或 $-\text{C}(\text{Ha}1)=\text{CH}_2$, 其中Ha1是氯或溴,

W是基团 $-\text{SO}_2-\text{NR}_6-$, $-\text{CONR}_6-$ 或 $-\text{NR}_6\text{CO}-$, 其中 R_6 定义如上,

Q是基团 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}_6-$, 其中 R_6 定义如上,

5 n是数0或1, 和

V_1 和 V_2 相互分别独立地是N, C-H, C-Cl或C-F,

且印花纤维材料的固色无需附加固色工艺步骤而进行。

就本发明而言, "附加固色工艺步骤"表示在印花之后和在紧随其后的干燥之后在单独的固色设备中在较高温度下处理纤维材料, 该步骤通常在饱和蒸汽(蒸汽处理)的存在下进行。

根据本发明, 染料在纤维材料上的固色已在以任何方式进行的纤维材料的印花以及干燥之后立即获得。

优选, 根据本发明的方法在工业上大规模进行。

作为结构式(1)反应性染料中的烷基基团, 基团 R_1 , R_2 和 R_3 是直链或支化的。烷基基团可进一步被例如羟基, 磺基, 硫酸根合, 氰基或羧基取代。以下基团可作为例子提及: 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲-丁基和叔-丁基, 和被羟基, 磺基, 硫酸根合, 氰基或羧基取代的相应基团。优选的取代基是羟基, 磺基或硫酸根合, 尤其是羟基或硫酸根合, 优选羟基。

20 优选, R_1 是氢或 C_1-C_4 烷基, 尤其氢。

R_2 和 R_3 相互独立地优选是氢, 或未取代的或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 氰基或被羧基取代的 C_1-C_4 烷基。根据有价值的实施方案, 基团 R_2 和 R_3 之一是被羟基, 磺基, 硫酸根合, 氰基或被羧基, 尤其被羟基取代的 C_1-C_4 烷基, 且另外的基团 R_2 和 R_3 是氢或 C_1-C_4 烷基, 尤其氢。

25 尤其优选, R_2 和 R_3 相互分别独立地是氢或 C_1-C_4 烷基, 尤其氢。

X_1 和 X_2 是, 例如, 氯, 氟或溴。

X_1 和 X_2 相互独立地优选是氯或氟。尤其优选, 基团 X_1 和 X_2 之一是氟而另一个是氯, 或 X_1 和 X_2 都是氟。更尤其, 基团 X_1 和 X_2 之一是氟且另一个是氯。

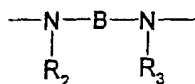
30 V_1 和 V_2 优选是N。

有机桥接成分B可以是, 例如, 脂族, 环脂族, 芳族或芳脂族桥接成分。

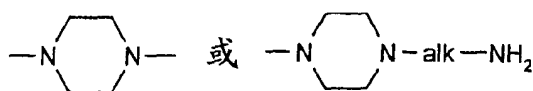
作为脂族桥接成分, B是, 例如, 直链或支化C₂-C₁₂亚烷基基团, 尤其C₂-C₆亚烷基基团, 可被1, 2或3个来自基团-NH-, -N(CH₃)-和尤其-O-的成分所间隔且未取代或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 氰基或被羧基取代。作为B所提及的亚烷基基团的取代基, 羟基, 磺基或硫酸根合, 尤其羟基或硫酸根合是优选的。

作为B的脂族桥接成分, 也可考虑例如, C₅-C₉亚环烷基基团, 尤其亚环己基基团。所述亚环烷基基团可以是未取代的或被C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基, C₂-C₄烷酰基氨基, 磺基, 卤素或羧基取代, 尤其被C₁-C₄烷基取代。作为B的脂族桥接成分, 也可提及未取代的或在亚环己基环中被C₁-C₄烷基, 尤其甲基取代的亚甲基亚环己基, 亚乙基亚环己基和亚甲基亚环己基亚甲基基团。

对于下式基团

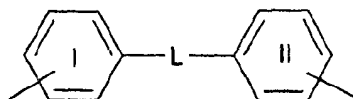


也可考虑例如下式基团



其中alk是C₁-C₄亚烷基, 例如亚乙基。

作为芳族桥接成分, B是, 例如, 未取代的或C₁-C₄烷基-, C₁-C₄烷氧基-, C₂-C₄烷酰基氨基-, 磺基-, 卤代-或羧基-取代的C₁-C₆亚烷基亚苯基, 例如亚甲基亚苯基, C₁-C₄亚烷基亚苯基-C₁-C₄亚烷基, 例如亚甲基亚苯基亚甲基, 或亚苯基, 或下式基团



(3),

其中苯环I和II是未取代的或被C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基, C₂-C₄烷酰基氨基, 磺基, 卤素或被羧基取代且L是直接键或可被1, 2或3个氧原子间隔的C₂-C₁₀亚烷基基团, 或L是具有式-CH=CH-, -N=N-, -NH-, -CO-, -NH-CO-, -NH-SO₂-, -NH-CO-NH-, -O-, -S-或-SO₂-的桥接成分。作为芳族桥接成分, B优选为可如上所述被取代的亚苯基。优选, B所提及的芳族桥

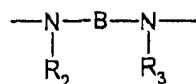
接成分是未取代的或磺基-取代的。

芳族桥接成分B的例子是1, 3-亚苯基, 1, 4-亚苯基, 4-甲基-1, 3-亚苯基, 4-磺基-1, 3-亚苯基, 3-磺基-1, 4-亚苯基, 3, 6-二磺基-1, 4-亚苯基, 4, 6-二磺基-1, 3-亚苯基, 3, 7-二磺基-1, 5-亚萘基, 4, 8-二磺基-2, 6-亚萘基, 2, 2'-二磺基-4, 4'-二亚苯基, 4, 4'-亚苯基脲-2, 2'-二磺酸和2, 2'-二磺基-4, 4'-亚芪基。

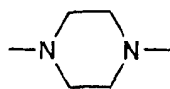
B优选为可被1, 2或3个来自基团-NH-, -N(CH₃)-或-O-的成分所间隔且未取代或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 氰基或羧基取代的C₂-C₁₂亚烷基;

10 未取代的或C₁-C₄烷基-, C₁-C₄烷氧基-, C₂-C₄烷酰基氨基-, 磺基-, 卤代-或羧基-取代的C₅-C₉亚环烷基基团, C₁-C₆亚烷基亚苯基基团或亚苯基基团;

或下式基团



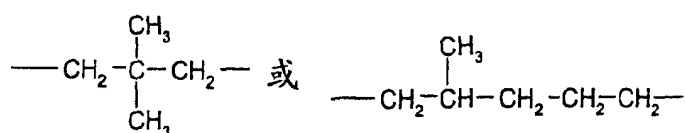
15 是具有式



的基团。

B尤其是可被1, 2或3个成分-O-所间隔且未取代或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 氰基或被羧基取代的C₂-C₁₂亚烷基基团, 或是未取代的或被C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基, C₂-C₄烷酰基氨基, 磺基, 卤素或被羧基取代的亚苯基基团。

B更尤其是C₂-C₁₂亚烷基基团, 尤其C₂-C₆亚烷基基团, 例如1, 2-亚乙基, 1, 3-亚丙基, 1, 2-亚丙基, 1, 4-亚丁基, 1, 3-亚丁基, 1, 5-亚戊基, 3, 5-亚戊基, 1, 6-亚己基, 2, 5-亚己基, 4, 6-亚己基或下式基团



25

它们可被1, 2或3个成分-O-所间隔且未取代或被羟基或被硫酸根合取

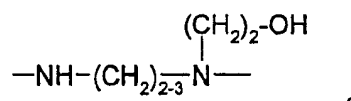
代,但优选不被-O-间隔。

特别重要的桥接成分B是具有式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_7)-$ 的那些,其中 R_7 是 C_1 - C_4 烷基,尤其甲基,和尤其1,2-亚丙基。

作为基团



还特别重要的是下式基团



如果Y是基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$,离去基团U可以是,例如, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{F}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SSO}_3\text{H}$, $-\text{OCO}-\text{CH}_3$, OPO_3H_2 , $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{OSO}_2-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基或 $-\text{OSO}_2-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{烷基})_2$ 。优选,U是具有式 $-\text{Cl}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SSO}_3\text{H}$, $-\text{OCO}-\text{CH}_3$, $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$ 或 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$,尤其 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 和更尤其 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 的基团。

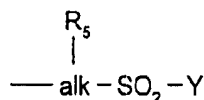
Y优选为乙烯基, β -氯乙基, β -硫酸根合乙基, β -硫代硫酸根合乙基, β -乙酰氧基乙基, β -苯氧基乙基或 β -磷酸根合乙基和尤其 β -硫酸根合乙基或乙烯基。

15 Hal优选为溴。

alk和alk₁相互分别独立地是,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体。alk和alk₁相互分别独立地优选是 C_1 - C_4 亚烷基基团和尤其亚乙基或亚丙基基团。

20 亚芳基的优选含义是未取代的或磺基-,甲基-,甲氧基-或羧基-取代的1,3-或1,4-亚苯基基团,尤其未取代的1,3-或1,4-亚苯基基团。

R_4 优选为氢, C_1 - C_4 烷基或下式基团



25 其中 R_5 ,Y和alk分别具有以上给出的定义和优选的含义。 R_4 尤其是氢,甲基或乙基和更尤其氢。

R_5 优选为氢。

R_6 优选为氢, 甲基或乙基和尤其氢。

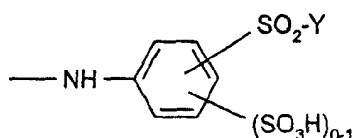
变量Q优选为-NH-或-O-和尤其-O-。

W优选为具有式-CONH-或-NHCO-的基团, 尤其具有式-CONH-的基团。

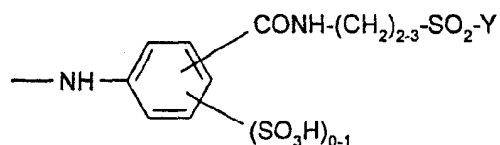
5 变量n优选为数0。

具有式(2a)-(2f)的优选的反应性基团T是这些, 其中 R_4 , R_5 和 R_6 分别是氢, Q是基团-NH-或-O-, W是基团-CONH-, $a1k$ 和 $a1k_1$ 相互分别独立地是亚乙基或亚丙基, 亚芳基是未取代的或甲基-, 甲氧基-, 羧基-或磺基-取代的亚苯基, Y是乙烯基, β -氯乙基或 β -硫酸根合乙基, 尤其乙烯基或 β -硫酸根合乙基, Y_1 是-CHBr-CH₂Br或-CBr=CH₂和n是数0, 其中具有式(2c)和(2d)的基团是尤其优选的。

T更尤其是下式基团



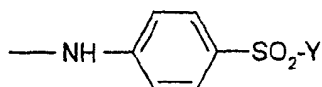
(2c') 或



(2d'),

尤其(2c'), 其中式Y具有以上给出的定义和优选的含义。

15 尤其重要的反应性基团T是下式基团

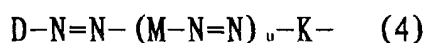


(2c''),

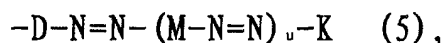
其中Y是乙烯基或 β -硫酸根合乙基。

如果A是单偶氮, 多偶氮或金属配合物偶氮发色团的基团, 尤其考虑以下基团:

20 下式的单偶氮或双偶氮染料的发色团基团



或



- 其中D是苯或萘系列的重氮组分的基团, M是苯或萘系列的中心组分的基团, K是苯, 萘, 吡唑啉酮, 6-羟基吡啶-2-酮或乙酰乙酸芳基酰胺系列的偶联组分的基团和u是数0或1, 且其中D, M和K可携带常用于偶氮染料的取代基, 例如分别未取代的或进一步被羟基, 磺基或被硫酸根合取代的C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基; 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, 羟基, 羧基, 磺基甲基, C₂-C₄烷酰基氨基; 未取代的或在苯基环中被C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基, 卤素或被磺基取代的苯甲酰基氨基; 未取代的或被C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基, 卤素, 羧基或被磺基取代的苯基; 和纤维-反应性基团。还可以考虑衍生自具有式(4)
- 10 和(5)的染料基团的金属配合物, 这些染料基团尤其是苯或萘系列的1:1铜配合物偶氮染料或1:2铬配合物偶氮染料的那些, 其中铜或铬原子根据情况在邻位键接到偶氮桥两侧上的可金属化基团上。

如果具有式(4)或(5)的发色团基团携带反应性基团, 该反应性基团可例如具有下式



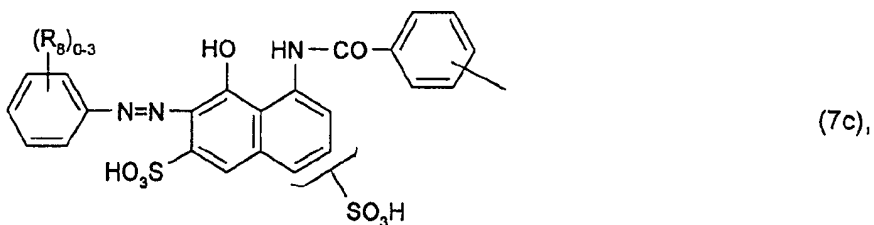
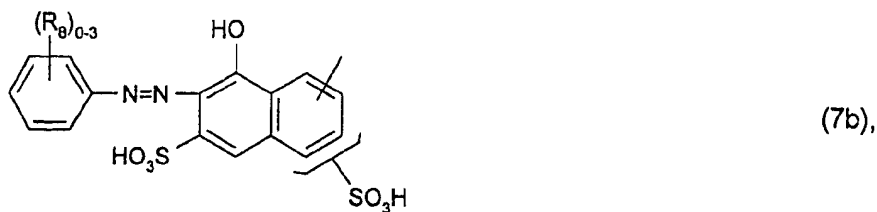
15

- 其中式Y和Hal分别具有以上给出的定义和优选的含义, T₁独立地具有以上为T所给出的定义和优选的含义, X₂'独立地具有以上为X₂所给出的定义和优选的含义, R₃'独立地具有以上为R₃所给出的定义和优选的含义, p是数0或1和1, m和q相互分别独立地是整数1-6。优选, p是数0, 1和
- 20 m相互分别独立地是2或3和q是数1, 2, 3或4。

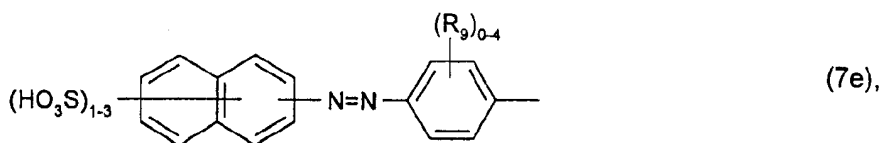
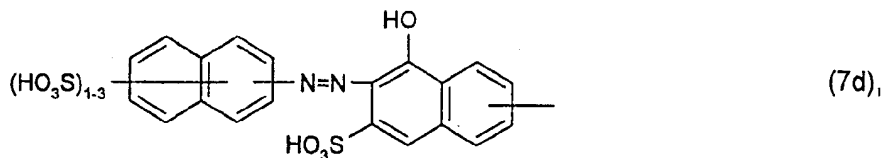
如果具有式(4)或(5)的发色团基团携带反应性基团, 该反应性基团优选对应于以上式(6a)或(6g)。

优选, 具有式(4)或(5)的发色团基团不携带反应性基团。

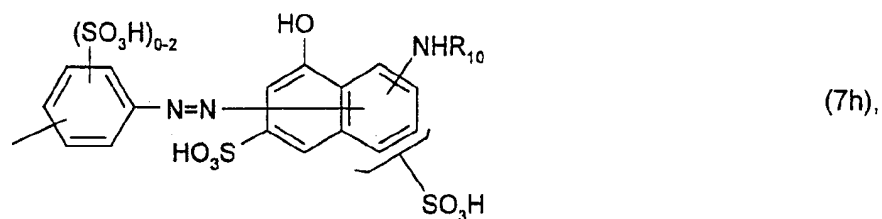
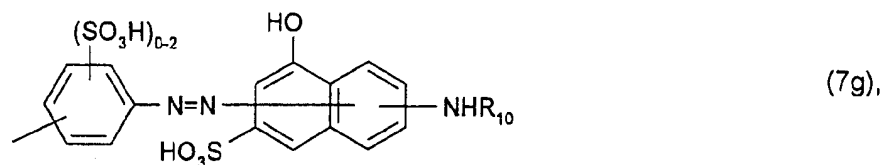
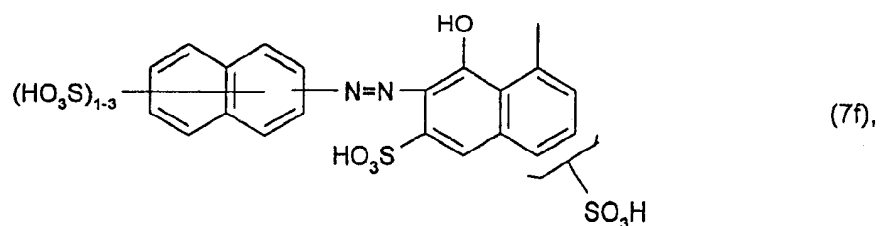
单偶氮或双偶氮发色团的尤其优选的基团如下:



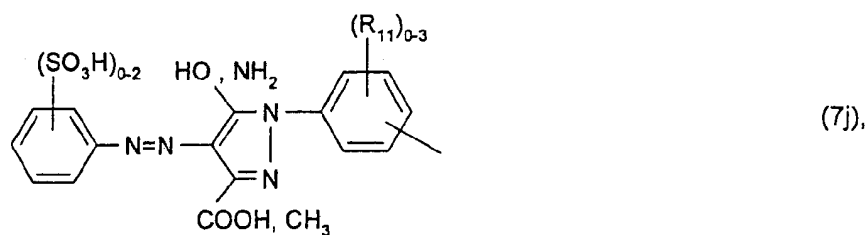
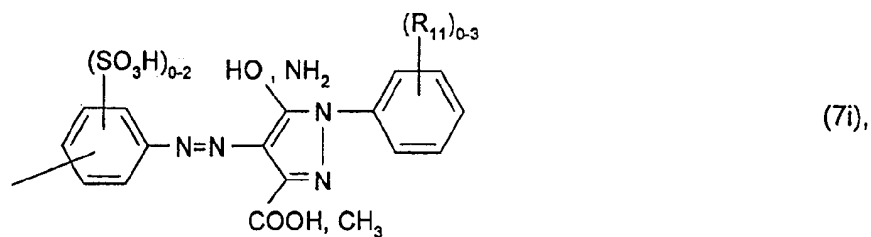
在该式中, $(R_8)_{0-3}$ 表示 0-3 个相同的或不同的来自基团 C₁-C₄ 烷基, C₁-C₄ 烷氧基, 卤素, 羧基和磺基的取代基,



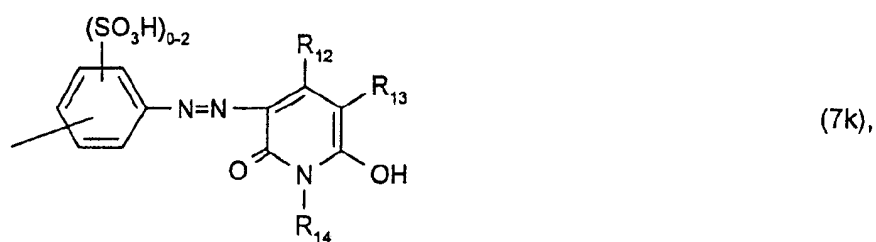
其中 $(R_9)_{0-4}$ 表示 0-4 个相同的或不同的来自基团卤素, 硝基, 氰基, 三氟甲基, 氨基磺酰基, 氨基甲酰基, C₁-C₄ 烷基, C₁-C₄ 烷氧基, 氨基, 乙酰基氨基, 脲基, 羟基, 羧基, 磺基甲基和磺基的取代基,



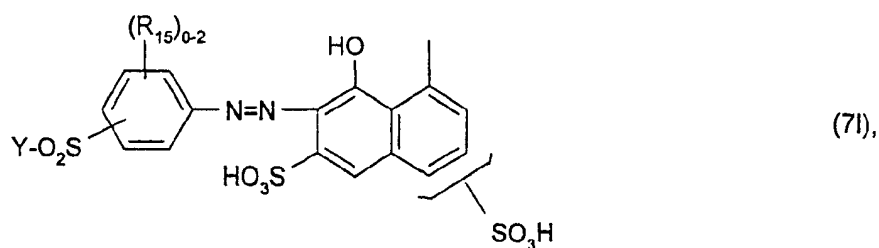
在该式中, R_{10} 是氢, C_1 - C_4 烷基, 苯甲酰基或具有上述式 (6g) 的卤代三嗪基基团,



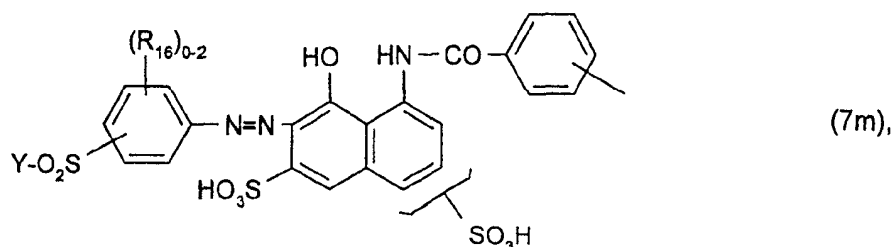
- 5 在该式中, $(R_{11})_{0-3}$ 表示 0-3 个相同的或不同的来自基团 C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 烷氧基, 卤素, 羧基和磺基的取代基,



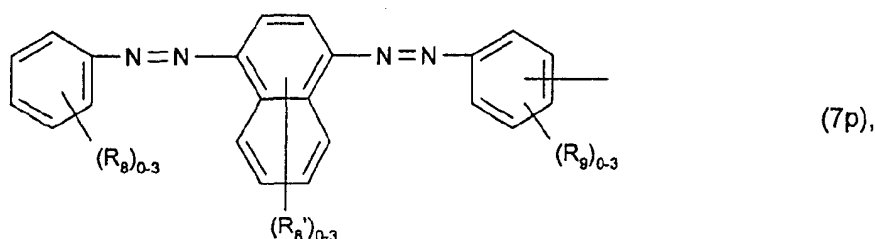
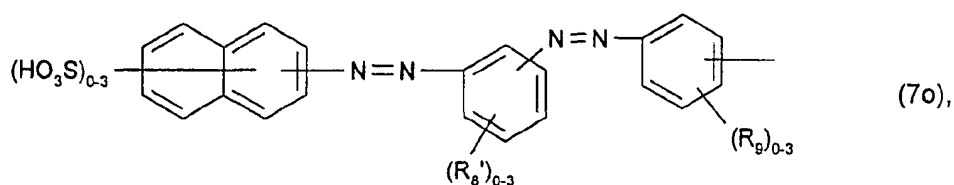
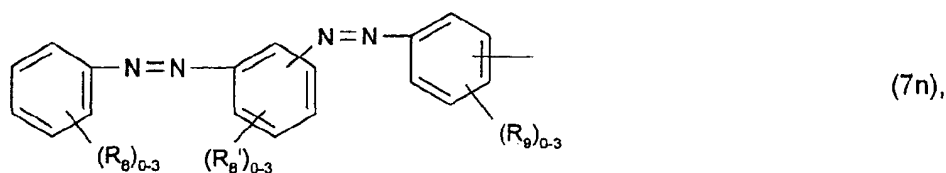
其中 R_{12} 和 R_{14} 相互分别独立地是氢, C_1 - C_4 烷基或苯基和 R_{13} 是氢, 氰基, 氨基甲酰基或磺基甲基,

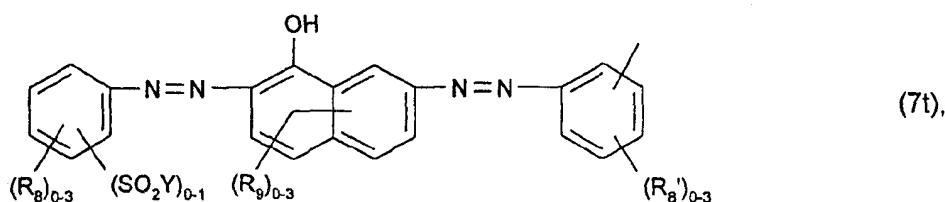
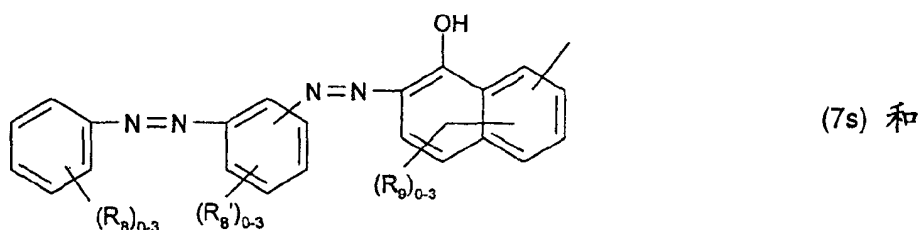
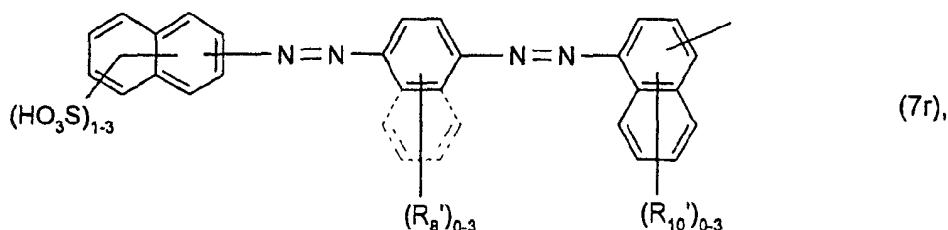
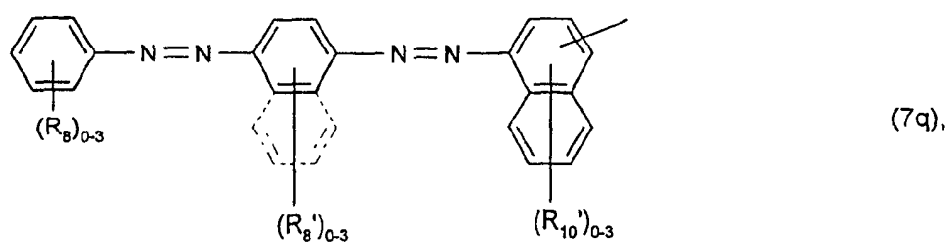


其中 $(R_{15})_{0-2}$ 表示0-2个相同的或不同的来自基团 C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 烷氧基, 卤素, 羧基和磺基的取代基; 和Y定义如上,



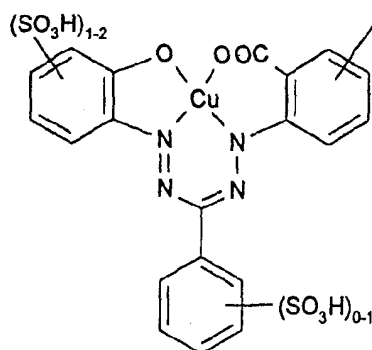
其中 $(R_{16})_{0-2}$ 表示0-2个相同的或不同的来自基团 C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 烷氧基, 卤素, 羧基和磺基的取代基, 和Y具有以上给出的定义,



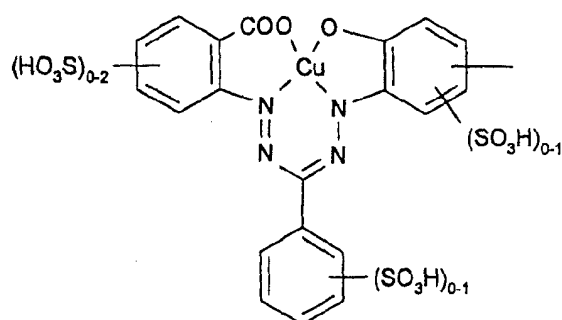


- 在该式中, $(R_8)_{0-3}$ 表示 0-3 个相同的或不同的来自基团 C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 烷氧基, 卤素, 羧基和磺基的取代基, $(R_8')_{0-3}$ 表示 0-3 个相同的或不同的来自基团 C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 烷氧基, 乙酰基氨基, 卤素, 羧基, 磺基, C_1-C_4 羟基烷氧基和 C_1-C_4 硫酸根合烷氧基的取代基, $(R_9)_{0-3}$ 表示 0-3 个相同的或不同的来自基团 卤素, 硝基, 氰基, 三氟甲基, 氨基磺酰基, 氨基甲酰基, C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 烷氧基, 氨基, 乙酰基氨基, 脲基, 羟基, 羧基, 磺基甲基和磺基的取代基, $(R_{10}')_{0-3}$ 表示 0-3 个相同的或不同的来自基团 C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 烷氧基, 卤素, 羧基和磺基的取代基, 和 Y 定义如上。
- 5 具有式 (7a)-(7s) 的基团还可在苯基或萘基环中携带作为进一步取代基的具有式 $-SO_2Y$ 的基团, 其中 Y 定义如上。优选它们不包含具有式 $-SO_2Y$ 的基团。
- 10

甲腈染料A的基团优选为下式染料基团



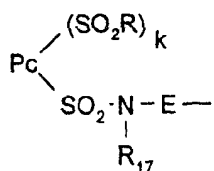
(8a) 或



(8b),

其中苯核不包含任何其它的取代基或进一步被C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基, C₁-C₄烷基磺酰基, 卤素或羧基所取代。

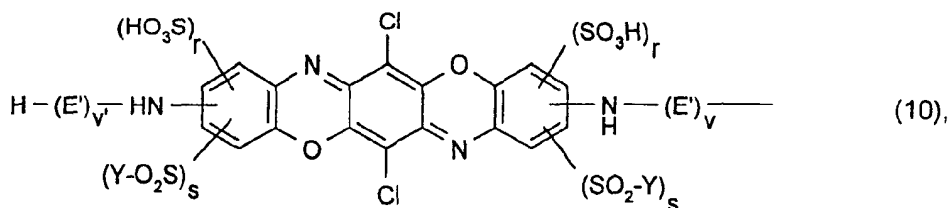
5 作为酞菁染料的基团, A优选为下式基团



(9),

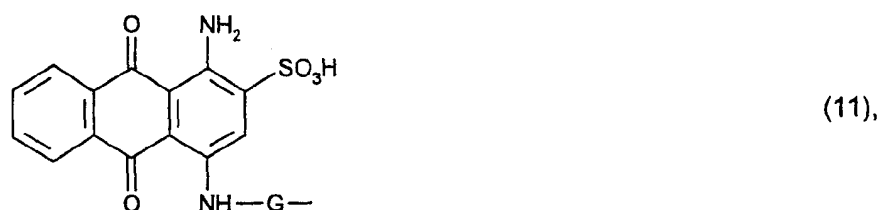
其中Pc是金属酞菁的基团, 尤其铜或镍酞菁的基团; R是-OH和/或-NR₁₈R₁₉; R₁₈和R₁₉相互分别独立地是氢或未取代的或羟基-或磺基-取代的C₁-C₄烷基; R₁₇是氢或C₁-C₄烷基; E是未取代的或被C₁-C₄烷基, 卤素, 羧基或被磺基取代的亚苯基基团或是C₂-C₆亚烷基基团; 和k是1-3。R₁₈和R₁₉优选是氢。E优选为未取代的或被C₁-C₄烷基, 卤素, 羧基或被磺基取代的亚苯基基团。Pc优选为铜酞菁的基团。

作为二噁嗪染料的基团, A是, 例如, 下式基团



其中E'是未取代的或被C₁-C₄烷基, 卤素, 羧基或被磺基取代的亚苯基基团或是C₂-C₆亚烷基基团, r, s, v和v'相互分别独立地是数0或1和Y定义如上。优选, E'是C₂-C₄亚烷基或未取代的或磺基-取代的1, 3-或1, 4-亚苯基, r是数1, s是数0, v是数1和v'是数0或1。

作为蒽醌染料的基团, A优选为下式基团



其中G是未取代的或被C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基, 卤素, 羧基或被磺基取代的亚苯基基团, 或是亚环己基, 亚苯基亚甲基或C₂-C₆亚烷基基团, 其中分别优选包含至少2个磺基基团。G优选为未取代的或被C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基, 卤素, 羧基或被磺基取代的亚苯基基团。

A尤其是具有上述式(7a), (7b), (7d), (7e), (7f), (7k), (7o), (7q)或(7t)的单偶氮或双偶氮发色团基团, 具有上述式(8b)的甲腈基团, 或具有上述式(11)的蒽醌基团。

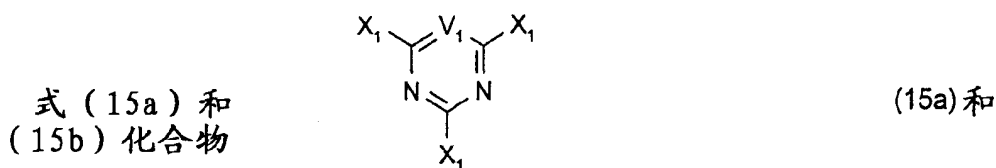
在针对变量所给出的含义中, C₁-C₄烷基一般是甲基, 乙基, 正-或异-丙基或正-, 异-, 仲-或叔-丁基。C₁-C₄烷氧基一般是甲氧基, 乙氧基, 正-或异-丙氧基或正-, 异-, 仲-或叔-丁氧基。卤素一般是, 如, 氟, 氯或溴。C₁-C₄烷氧基羰基的例子是甲氧基羰基和乙氧基羰基。C₁-C₄烷酰基的例子是乙酰基, 丙酰基和丁酰基。C₂-C₄烷酰基氨基的例子是乙酰基氨基和丙酰基氨基。C₁-C₄羟基烷氧基的例子是羟基甲氧基, β-羟基乙氧基和β-和γ-羟基丙氧基。C₁-C₄硫酸根合烷氧基的例子是硫酸根合甲氧基, β-硫酸根合乙氧基和β-和γ-硫酸根合丙氧基。

具有结构式(1)的反应性染料包含至少一个, 优选至少两个和尤其2-8个分别为其游离酸或优选其盐形式的磺基基团。作为盐, 例如可以

考虑碱金属,碱土金属和铵盐,有机胺的盐和其混合物。作为实例,可以提及钠,锂,钾和铵盐,单-,二-或三-乙醇胺的盐和Na/Li和Na/Li/NH₄混合盐。

具有结构式(1)的反应性染料可按照本身已知的方式,例如按照例5如描述于U. S. Pat. No. 5, 989, 297的方式得到,例如如下:

式(12)氨基化合物 $A-NH-R_1$ (12),
 式(13)二胺 $R_2-HN-B-NH-R_3$ (13),
 式(14)化合物 $T-H$ (14)和



按照任何顺序相互反应,在结构式中, B, A, R₁, R₂, R₃, T, V₁, V₂, X₁和X₂分别定义如上。一种工艺变型包括,将式(12)和(14)化合物之一首先与式(15a)或(15b)化合物缩合,将缩合产物与式(13)的二胺缩合并将所得反应产物与已事先与式(15a)或(15b)化合物缩合的另一式(12)或(14)的化合物反应。

具有结构式(12), (13), (14), (15a)和(15b)的化合物之间的缩合反应一般类似地按照已知的步骤,通常在水溶液中在温度例如0-50℃和pH值例如4-10下进行。具有结构式(12), (13)和(14)的化合物,以及具有结构式(15a)和(15b)的杂环卤素化合物是已知的或可按照已知的化合物类似制备。

最终产物可任选另外进行转化反应。这种转化反应例如通过用稀氢氧化钠溶液处理而将存在于T中的可乙烯基化反应性基团转化成其乙烯基形式,例如将β-硫酸根合乙基磺酰基或β-氯乙基磺酰基基团转化成乙烯基磺酰基基团。这些反应本身是已知的。

在根据本发明的方法中,例如将浆,即通过增稠剂增稠和调节至所

需稠度的水溶液用于印花。

可以使用适合反应性印花的天然或合成源常规增稠剂作为增稠剂,如藻酸盐增稠剂,淀粉醚或槐树豆粉醚(locust bean flour ethers),纤维素衍生物,如纤维素醚,如甲基纤维素,乙基纤维素,羟基乙基纤维素,甲基羟基乙基纤维素,羟基丙基纤维素,羟基丙基甲基纤维素,羧基甲基纤维素,羧基乙基纤维素或氰基乙基纤维素,或纤维素酯,如乙酰基纤维素。优选将藻酸钠单独或与改性的纤维素,尤其与优选20-25%重量羧基甲基纤维素混合而用于印花浆(print paste)。

增稠剂在印花浆中的量可根据所需粘度在宽限度内变化。优选,增稠剂在印花浆中的存在量是5-100 g/kg印花浆,尤其10-80 g/kg印花浆,更尤其10-60 g/kg印花浆。

印花浆的粘度一般为1000-20000 mPa s。优选使用具有粘度2500-15000 mPa s,尤其4000-6000 mPa s的印花浆。

印花浆可包含固色碱(fixing alkalis)以对反应性染料固色。作为具有碱性反应的化合物,例如使用碳酸钠,氢氧化钠,磷酸二钠,磷酸三钠,乙酸钠,丙酸钠,碳酸氢钠,硼砂,氨水或碱给体,如氯乙酸钠或甲酸钠。还可使用水玻璃和25%碳酸钠水溶液的混合物作为固色碱。包含固色碱的添加剂的pH值一般为7.5-13.2,优选8.5-12.5。为了制备印花浆,固色碱的量选择使得即可使用的印花浆的pH值一般在碱性范围内,优选在7.5-12的范围内。

不包含固色碱的印花浆可根据所谓的两相印花方法而施用,其中纤维材料首先用没有碱或碱给体的印花浆印花,并将印花纤维材料干燥并随后用包含固色碱的任选增稠的含水液处理。另外,所要印花的纤维材料可首先用含水碱液处理并随后将处理的和任选干燥的纤维材料用不包含碱或碱给体的印花浆印花。

除了反应性染料和增稠剂,印花浆也可包含其它的常规添加剂,如防腐剂,螯合剂,乳化剂,水不溶溶剂,氧化剂,还原抑制剂,消泡剂或脱气剂。

作为防腐剂,尤其考虑能产生甲醛的剂,如多聚甲醛和三噁烷,尤其例如30-40%重量的甲醛水溶液;作为螯合剂,考虑例如,次氨基三乙酸钠盐,乙二胺四乙酸钠盐,尤其多偏磷酸钠,更尤其六偏磷酸钠;作为乳化剂,尤其考虑氧化烯和脂肪醇的加成物,更尤其油基醇和氧化乙烯的

加成物;作为水不溶溶剂,考虑高沸点、饱和烃,尤其具有沸点范围约160-210℃的石蜡(所谓的石油溶剂);和作为氧化剂,考虑例如,芳族硝基化合物,尤其芳族单-或二-硝基-羧酸或-磺酸,任选以氧化烯加成物形式存在,尤其硝基苯磺酸。

- 5 作为还原抑制剂,例如考虑芳族硝基化合物,尤其芳族单-或二-硝基-羧酸或-磺酸的盐,任选为氧化烯的形式,尤其硝基-苯磺酸的碱金属盐,如4-硝基苯磺酸钠盐。还原抑制剂的用量优选为0.1-4%重量,尤其0.8-2%重量,基于成品印花浆的总重计。

- 10 作为脱气剂,可以使用任何市售脱气剂,只要它对印花浆的流变性能没有不利影响。考虑到其良好的消泡性能,优选的是一般包含0-5%重量常规硅氧烷油的低硅氧烷油或无硅氧烷油的脱气剂。有重要价值的是包含作为活性物质的高级醇,如2-乙基-正-己醇或2-己基癸醇,或其与高沸点烃混合物的混合物,且包含上述量的硅氧烷油的脱气剂。印花浆包含例如,基于成品印花浆总重0-5%重量,优选0.1-1%重量的脱气剂。

印花浆可包含作为进一步添加剂的增溶剂,如脲, ϵ -己内酰胺,乙二醇,二甘醇,硫代二甘醇,聚乙二醇,季戊四醇,醋精(乙二醇单-,二-和三-乙酸酯的混合物)或双氰胺。

- 20 如果在纤维材料上印花,将印花浆直接施用到纤维材料的整个表面或其部分上,其中所用的印花机器有利地具有常规结构,如凹版印花机器,旋转筛网印花机器(rotary screen printing machines)和平板筛网印花机器。根据本发明的方法尤其有利地用于筛网印花。

- 25 作为纤维素纤维材料,可以考虑完全或部分由纤维素组成的材料。例子包括天然纤维材料,如棉,亚麻和大麻,再生纤维材料,如粘胶丝,富纤和铜铵丝,和纤维素共混物,如棉/聚酯材料。主要使用这些纤维的机织织物,针织物或网。

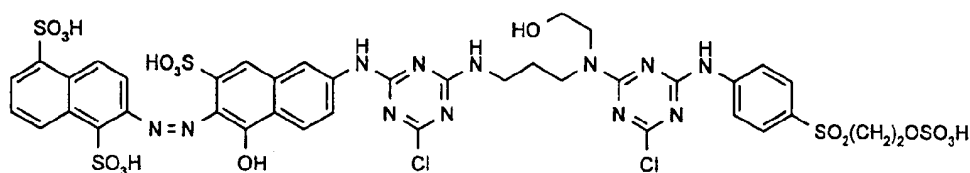
- 30 纤维材料有利地在印花步骤之后,优选在最高180℃,尤其125-150℃的温度下干燥。通常在其之后进行以完成印花并固着该染料的固色工艺步骤,例如对印花的并干燥的织物的蒸汽处理在按照本发明的方法中是不必要的。在印花步骤之后,纤维材料优选在125-150℃,尤其140-150℃下干燥30-120秒。

印花的并干燥的纤维材料以常规方式洗涤以去除未固着的染料。

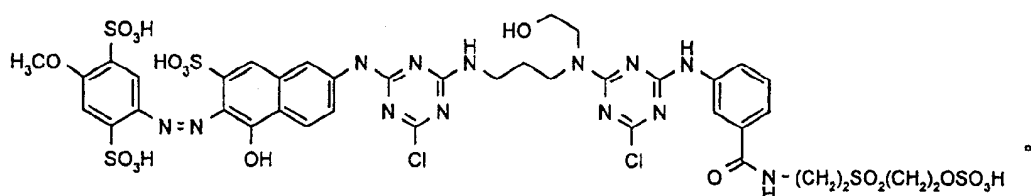
为此, 纤维材料例如, 在40℃至沸腾温度下用水处理, 其中可任选加入皂或合成洗涤剂。

5 可通过本发明方法得到的纤维素纤维材料上的印花具有良好的综合性能; 例如它们在酸性和碱性范围, 尤其酸性范围内都具有高纤维-染料结合稳定性, 良好的耐晒牢度, 良好的湿牢度性能, 如对洗涤, 水, 海水, 交叉染色和汗渍的牢度, 良好的氯牢度, 摩擦牢度, 熨烫牢度和耐褶裥牢度, 且尤其以明显的轮廓, 高着色强度和鲜艳的色调为特征。固色程度高且未固着染料可容易地洗掉, 即, 皂洗损失非常小。

10 具有结构式(1)的反应性染料某些是新颖的。本发明因此也涉及具有上述结构式(1)的反应性染料, 其中
B是可被1, 2或3个来自基团-NH-, -N(CH₃)-和-O-的成分所间隔且未取代或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 氰基或被羧基取代的C₂-C₁₂亚烷基, 和
A, R₁, R₂, R₃, X₁, X₂, T, V₁和V₂具有以上给出的定义和优选的含义, 排除下式染料



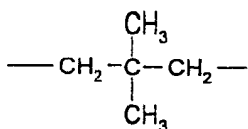
和



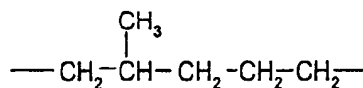
15

作为本发明反应性染料中的桥接成分B, 优选的是可被1, 2或3个成分-O-间隔且未取代或被羟基, 磺基, 硫酸根合, 氰基或羧基取代的C₂-C₁₂亚烷基基团。

20 作为本发明反应性染料中的桥接成分B, 特别优选的是C₂-C₁₂亚烷基基团, 尤其C₂-C₆亚烷基基团, 如1, 2-亚乙基, 1, 3-亚丙基, 1, 2-亚丙基, 1, 4-亚丁基, 1, 3-亚丁基, 1, 5-亚戊基, 3, 5-亚戊基, 1, 6-亚己基, 2, 5-亚己基, 4, 6-亚己基或下式基团



或



它们可被1, 2或3个成分-0-所间隔且未取代或被羟基或硫酸根合取代,
5 但优选不被-0-间隔。

作为本发明反应性染料中的桥接成分B, 更尤其优选的是具有式-
CH₂-CH(R₇)-或-(R₇)CH-CH₂-的桥接成分, 其中R₇是C₁-C₄烷基, 尤其甲基,
和特别地是1, 2-亚丙基。

这种新型反应性染料可按照本身已知的方式, 例如根据上述工艺
10 而得到。

本发明也涉及包含本发明式(1)的反应性染料的印花浆。除了本发
明的反应性染料, 除了水和增稠剂, 印花浆也可包含其它的添加剂, 如
上述的添加剂。作为增稠剂, 例如考虑上述的增稠剂。

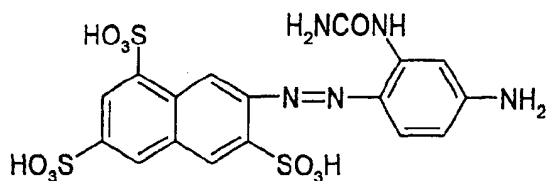
以下实施例用于说明本发明。除非另有所指, 温度以摄氏度给出,
15 份是重量份且百分数涉及%重量。重量份涉及千克与升的比率的体积
份。

制备实施例1-94

实施例1

a) 将25.3份4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)苯胺在pH 5下通过加入氢
20 氧化钠而溶解在200份水中。该溶液用0.5份三聚磷酸钠缓冲并加入150
份冰。在搅拌下将12.2份三氯三嗪用5-10分钟滴加至该混合物, 在此过
程中pH通过加入氢氧化钠水溶液而保持在5.5且温度保持在0-2℃。得
到420份悬浮液。

b) 将9.7份三氯三嗪在0℃下在加入润湿剂的同时分散在冰/水混
25 合物中。用1小时, 将27.3份下式氨基偶氮化合物

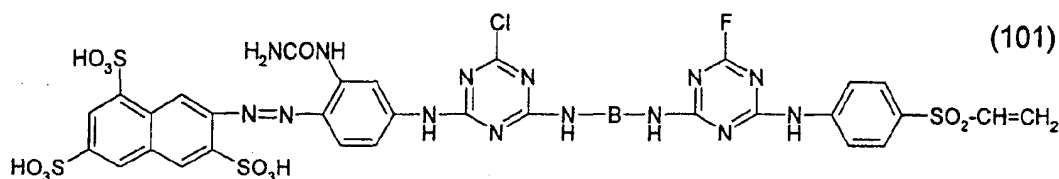


在200份水中的中性溶液在0-2℃和pH 4.5下滴加至所得溶液中,然后在5℃下再搅拌1小时。用20分钟,在pH 5.5下向所得溶液滴加用12.5份浓氢氯酸中和的4.8份1,2-亚丙基二胺在100份水中的溶液。随后在

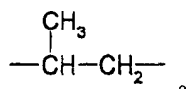
5 35-45℃和pH 5.5下搅拌几个小时。

c) 将根据b)得到的悬浮液调节至pH 7.5-8并用30分钟在pH 7.5下加入按照a)得到的悬浮液。为了完成反应,使反应物充分反应1小时。所得反应混合物的pH随后调节至10.5并搅拌30分钟。反应溶液通过透析而去除无机盐并通过蒸发而浓缩得到86.5份游离酸形式的对应于下

10 述结构式的染料



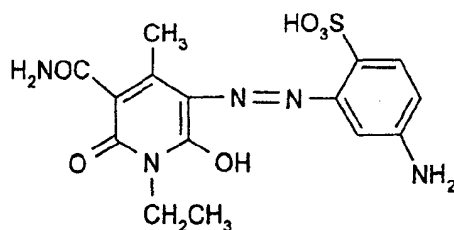
其中B是下式基团



该染料以具有良好的综合性能的黄色色调在纤维素上产生印花。

15 实施例2

a) 将11份氰尿酸氯在约0℃的温度下在50份水中搅拌,同时加入润湿剂和5份磷酸氢二钠。滴加40份下式氨基偶氮化合物

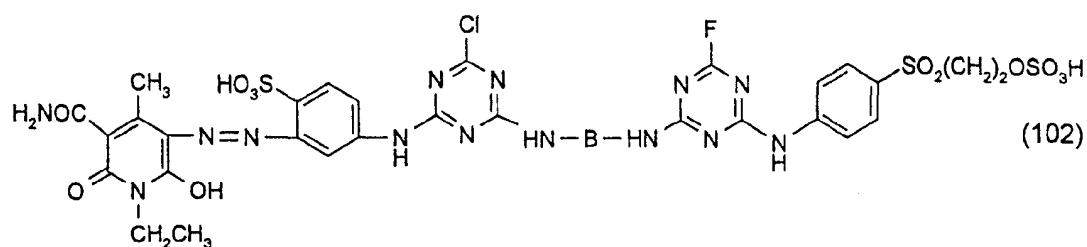


在400份水中的中性溶液,在此过程中pH值通过加入氢氧化钠水溶液而

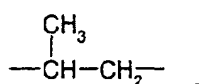
保持在4.5。在缩合完成时,得到氰尿酸氯和氨基偶氮化合物的初始缩合产物。

5 b) 将14份氰尿酸氯在温度0-2℃下滴加至26份4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)苯胺和5份磷酸氢二钠在170份水中的中性溶液并通过加入氢氧化钠水溶液将pH值保持恒定。将7.4份1,2-二氨基丙烷在30份水中的中性溶液滴加至氰尿酸氯和4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)苯胺的缩合产物的所得溶液,使得pH值不超过6。保持该pH值,直至通过加入氢氧化钠水溶液而完成缩合,并将反应溶液加热至40℃以趋向反应完成。

10 c) 将按照a)得到的反应混合物加入按照b)得到的反应混合物并将pH值增至8.5,在此通过加入氢氧化钠水溶液而保持至缩合完成。反应溶液通过透析而去除无机盐并通过蒸发而浓缩得到游离酸形式的对应于下式的染料



其中B是下式基团

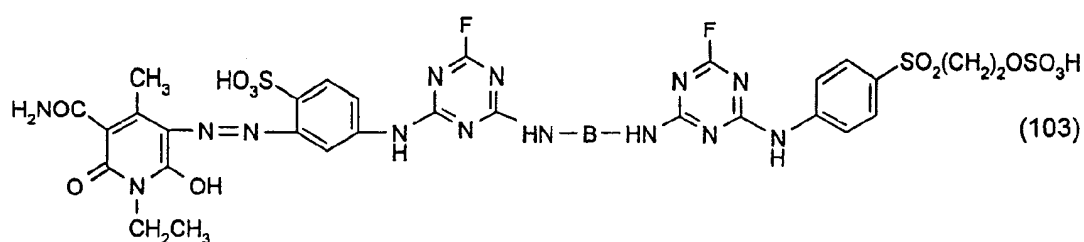


该染料以具有良好的综合性能的亮黄色色调在纤维素上产生印花。

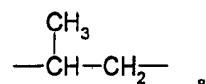
实施例3

20 a) 将14份氰尿酸氯在温度0-2℃下滴加至40份实施例2 a)所述氨基偶氮化合物和5份磷酸氢二钠在400份水中的中性溶液,并将pH值通过加入氢氧化钠水溶液而保持恒定。在缩合完成时,得到氰尿酸氯和氨基偶氮化合物的初始缩合产物。

25 b) 将按照a)所得的反应混合物加入按照实施例2 b)得到的反应混合物并将pH增加至值8.5,在此通过加入氢氧化钠水溶液而保持至缩合完成。反应溶液通过透析而去除无机盐并通过蒸发而浓缩得到游离酸形式的对应于下式的染料



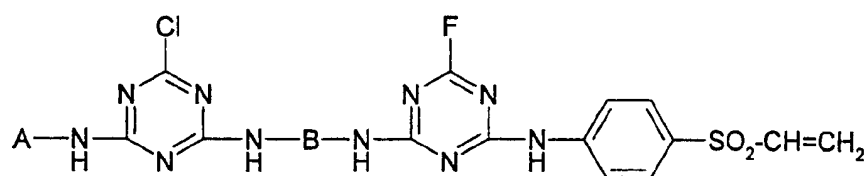
其中B是下式基团



该染料以具有良好的综合性能的亮黄色色调在纤维素上产生印花。

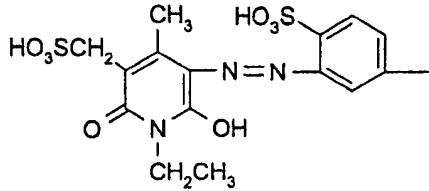
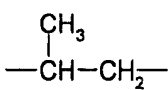
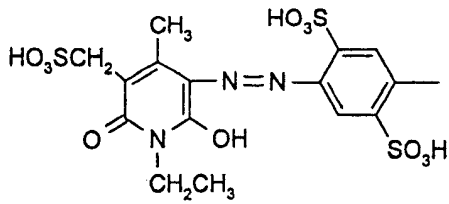
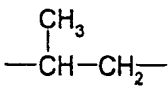
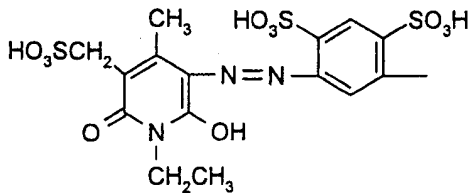
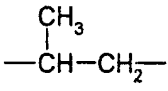
5 实施例4-28

类似地进行实施例1-3所述的方法之一,可得到下式反应性染料

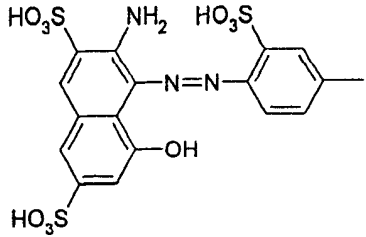
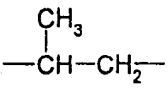
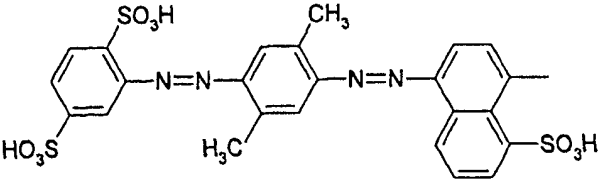
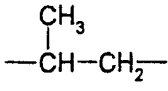
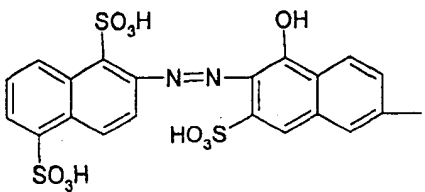
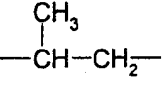
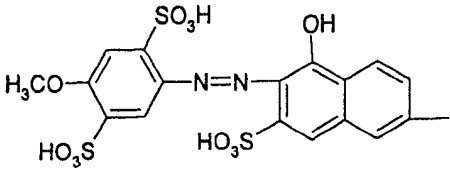
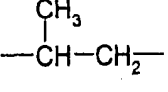
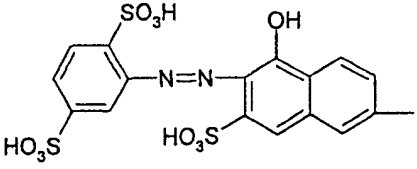
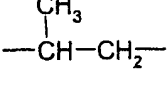
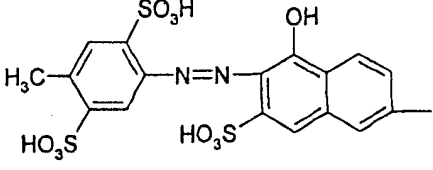
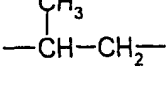
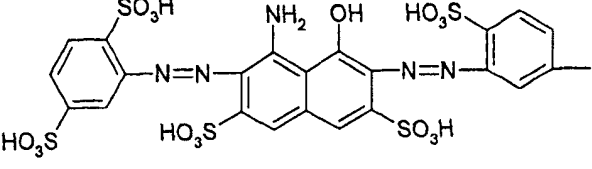
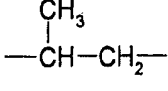


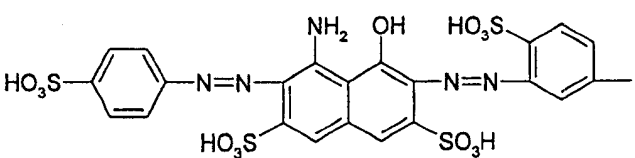
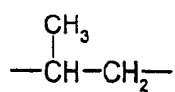
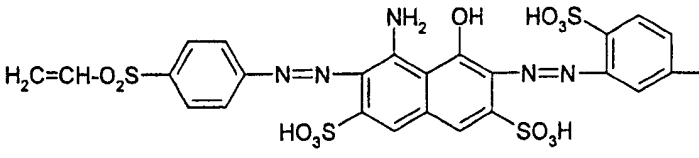
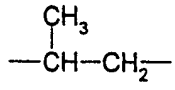
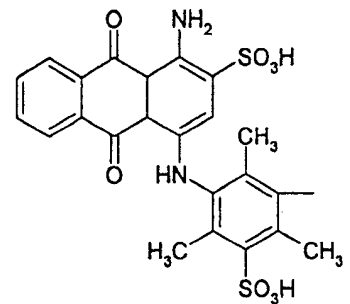
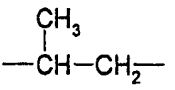
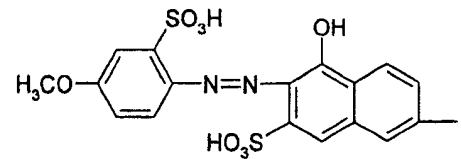
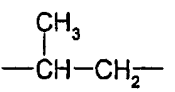
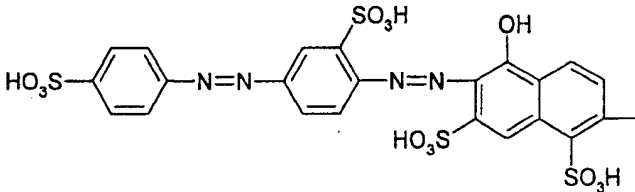
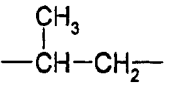
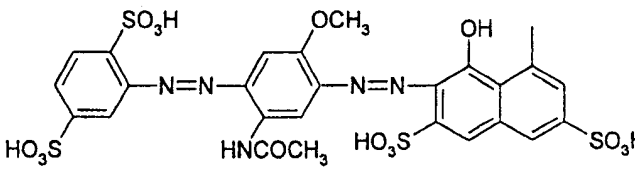
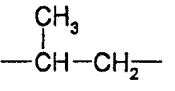
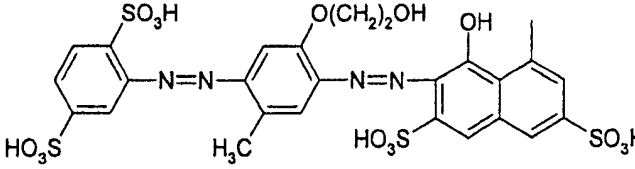
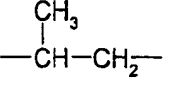
其中A和B分别具有表1所给出的定义。这些染料以具有良好的综合性能的所述彩色色调在纤维素上产生印花。

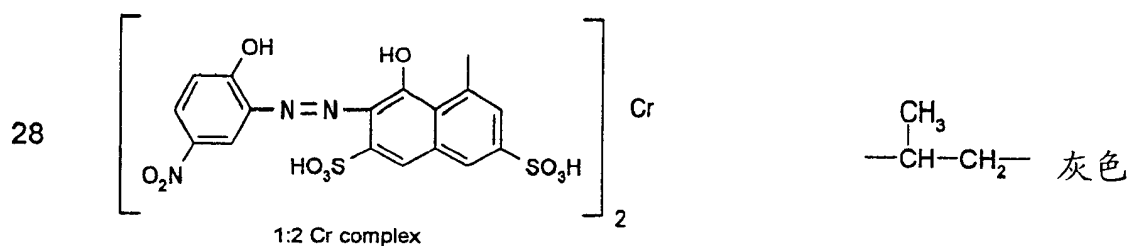
表1

实施例	A	B	色调
4			黄色
5			黄色
6			黄色

7		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	红色
8		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	猩红色
9		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	红色
10		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	红色
11		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	黄色
12		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	棕色
13		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	黄色

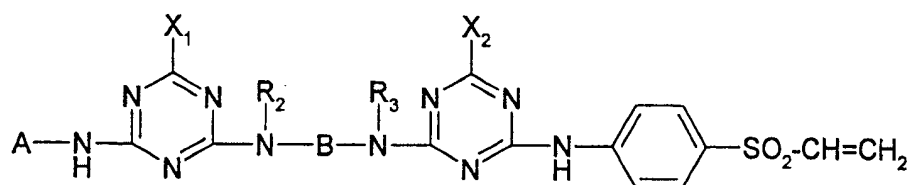
- 14   红色
- 15   橙色
- 16   橙色
- 17   猩红色
- 18   橙色
- 19   橙色
- 20   深蓝色

- 21   深蓝色
- 22   深蓝色
- 23   兰色
- 24   猩红色
- 25   猩红色
- 26   兰色
- 27   兰色

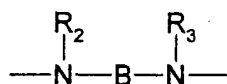


实施例29-33

类似地进行实施例1-3所述的方法之一,可得到下式反应性染料



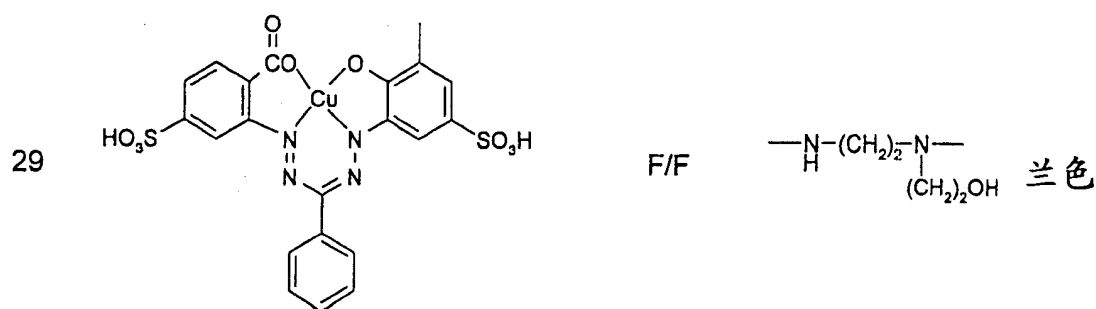
5 其中A, X₁, X₂和

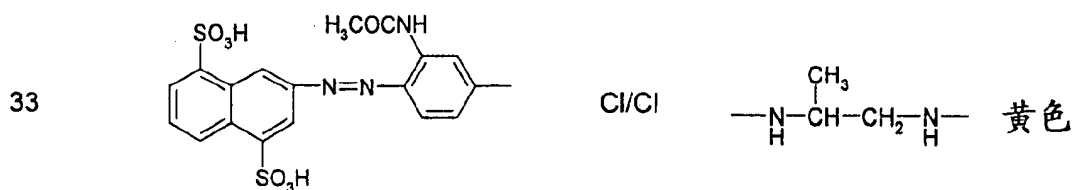
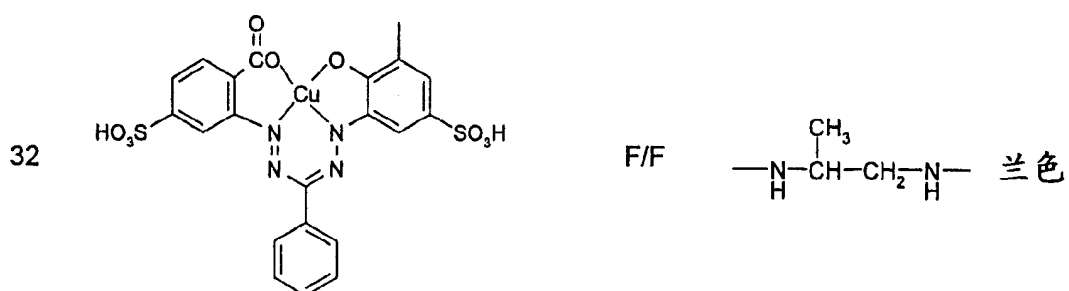
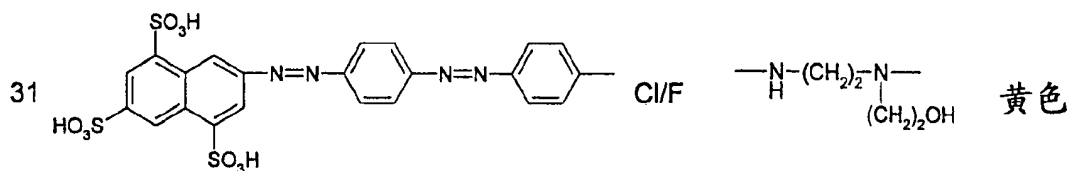
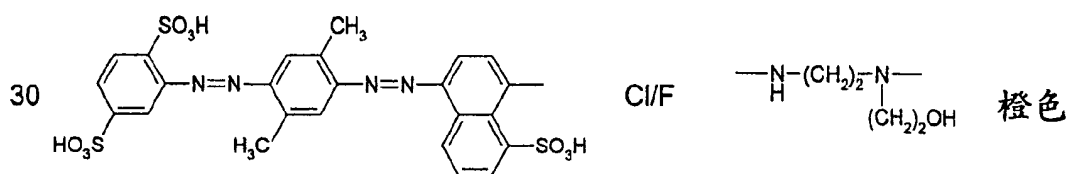


分别具有表2所给出的定义。这些染料以具有良好的综合性能的所述彩色色调在纤维素上产生印花。

表2

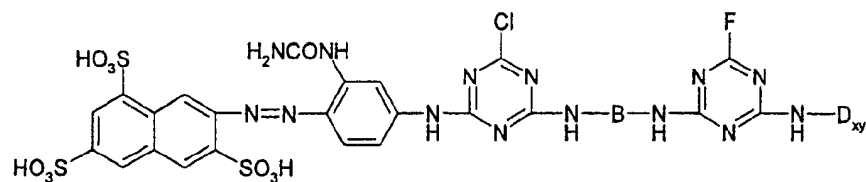
实施例	A	X ₁ /X ₂	$\text{—}\overset{\text{R}_2}{\underset{ }{\text{N}}}\text{—B—}\overset{\text{R}_3}{\underset{ }{\text{N}}}\text{—}$	色调
-----	---	--------------------------------	--	----



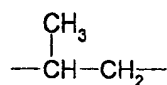


实施例34-60

- 类似进行实施例1所述的工艺步骤,但使用等摩尔量的表3所述具有结构式 $\text{D}_{xy}\text{—NH}_2$ 的胺替代25. 3份4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)苯胺,得到具有以下通式的反应性染料



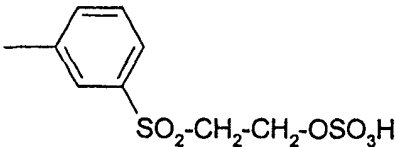
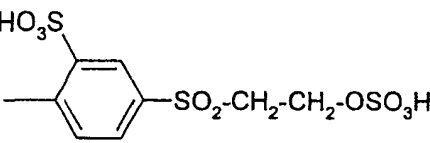
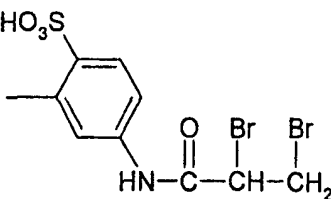
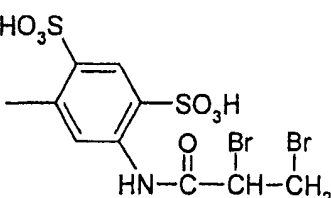
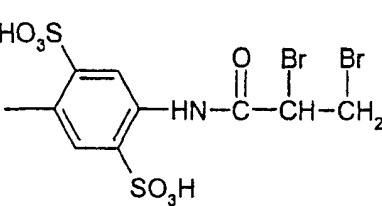
其中B是下式基团

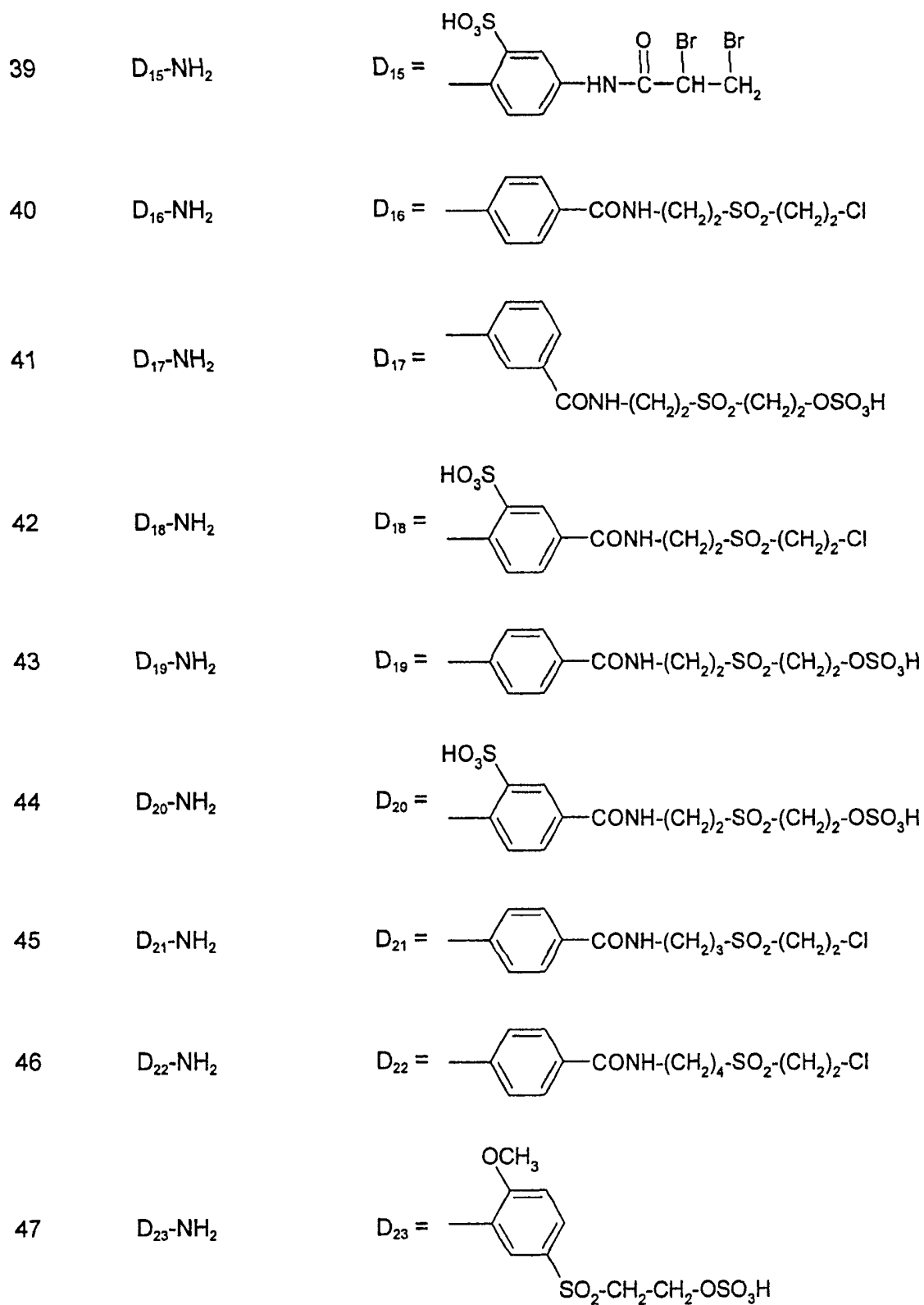


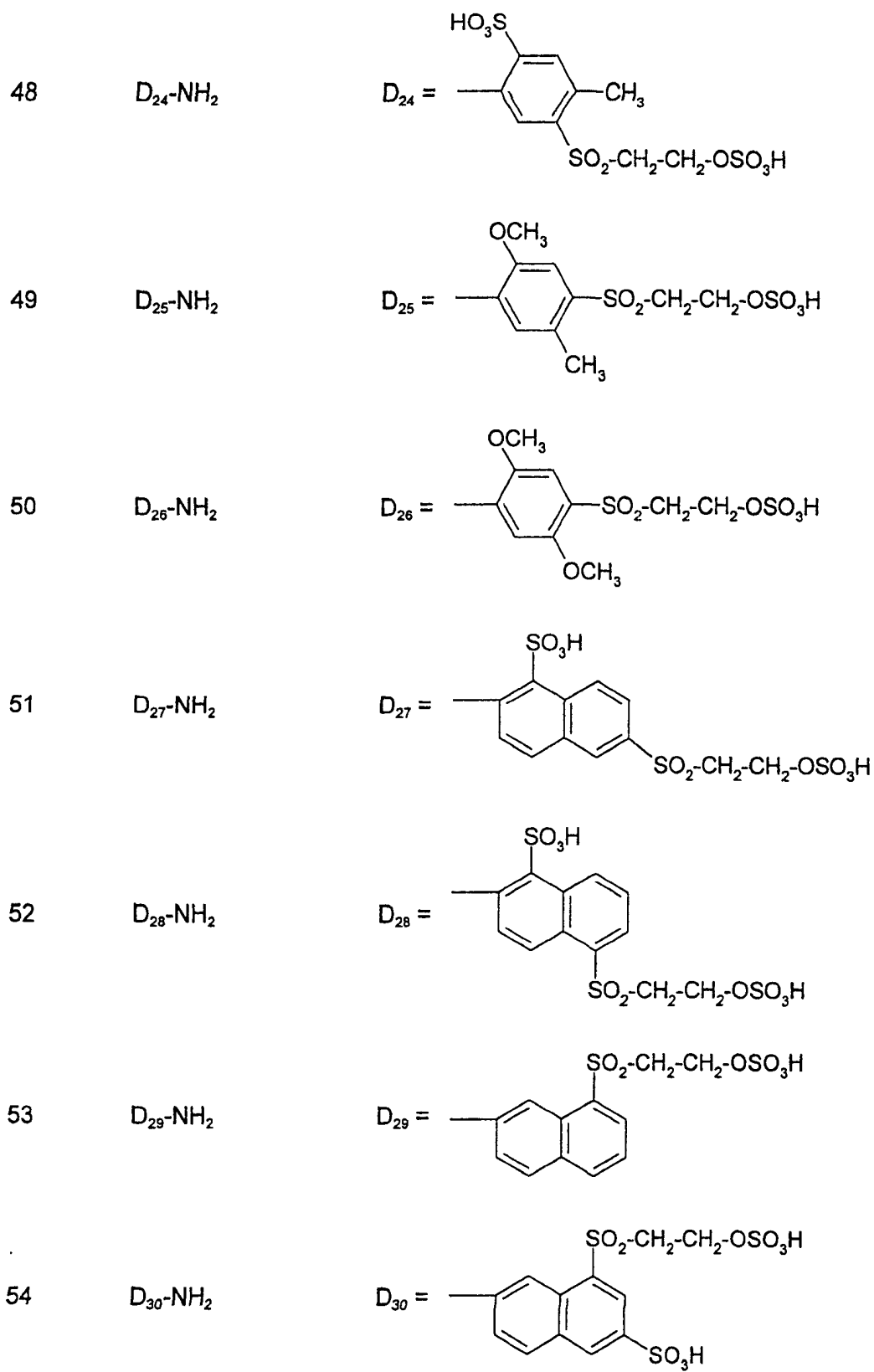
- 10 且 D_{xy} 具有在表3中分别给出的基团的定义。这些染料以具有良好的综合

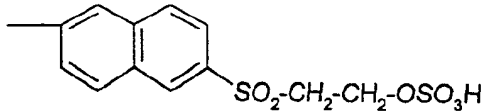
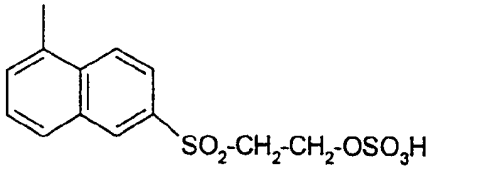
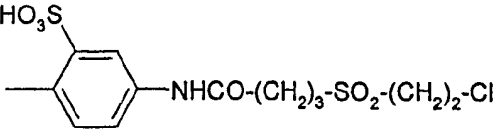
性能的黄色色调在纤维素上产生印花。

表3

实施例	胺 $D_{xy}-NH_2$	D_{xy}
34	$D_{10}-NH_2$	$D_{10} = $ 
35	$D_{11}-NH_2$	$D_{11} = $ 
36	$D_{12}-NH_2$	$D_{12} = $ 
37	$D_{13}-NH_2$	$D_{13} = $ 
38	$D_{14}-NH_2$	$D_{14} = $ 





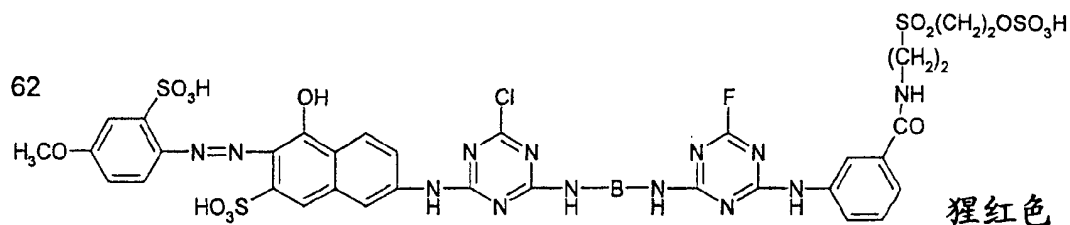
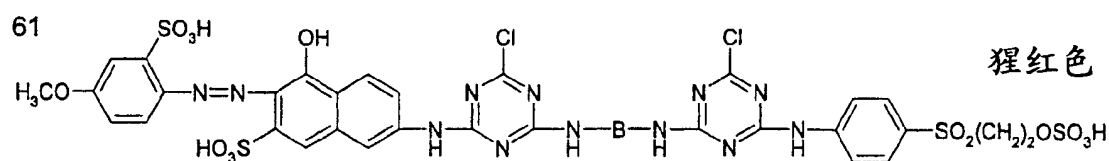
55	$D_{31}-NH_2$	$D_{31} = $ 
56	$D_{32}-NH_2$	$D_{32} = $ 
57	$D_{33}-NH_2$	$D_{33} = $ 
58	$D_{34}-NH_2$	$D_{34} = -NH-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-Cl$
59	$D_{35}-NH_2$	$D_{35} = -NH-(CH_2)_3-SO_2-(CH_2)_2-Cl$
60	$D_{36}-NH_2$	$D_{36} = -NH-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-Cl$

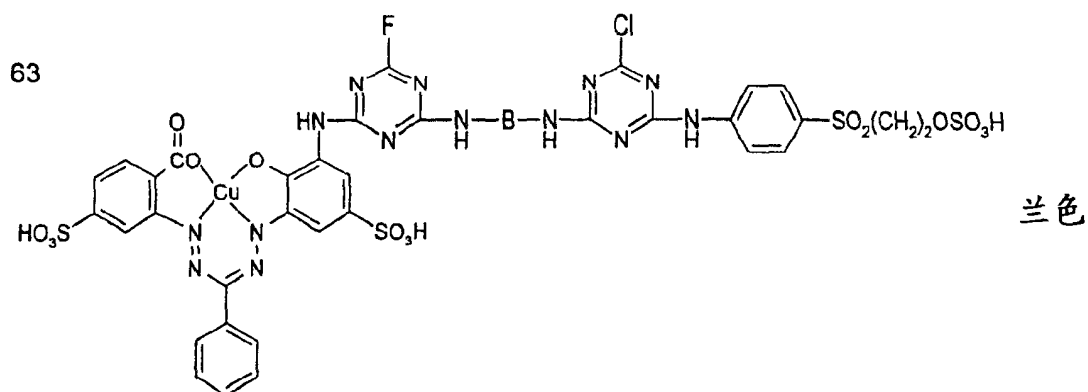
实施例61-63

类似地进行实施例1-3所述的方法之一,可得到具有以下给出的结构式的反应性染料,其中B是下式基团



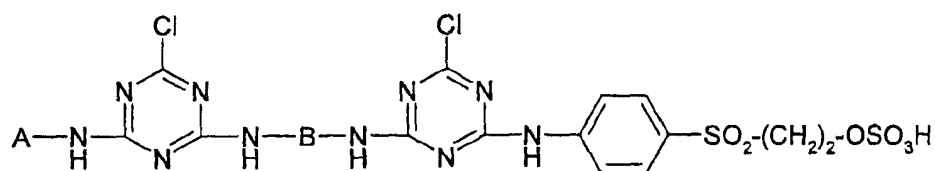
这些染料以具有良好的综合性能的所述彩色色调在纤维素上产生印花。





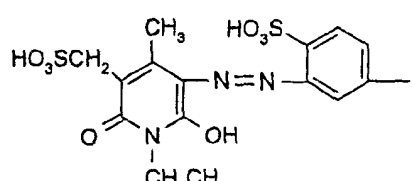
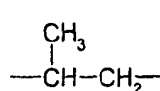
实施例64-94

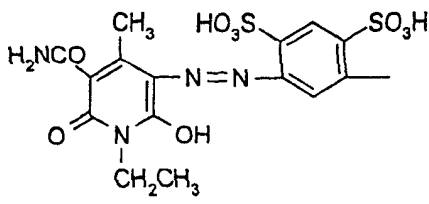
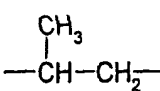
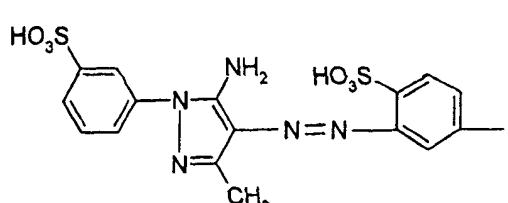
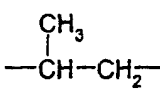
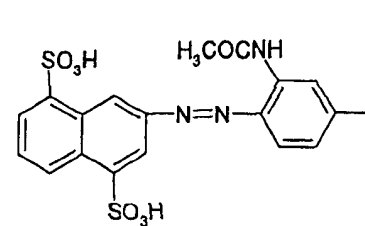
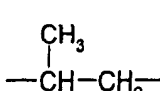
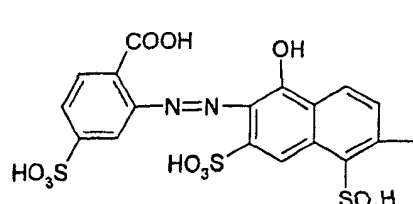
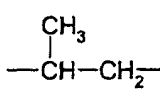
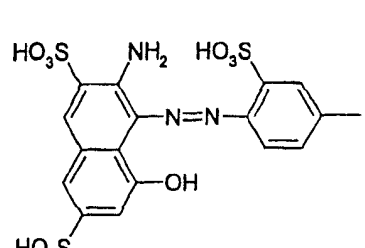
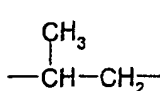
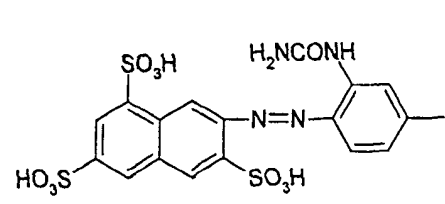
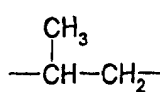
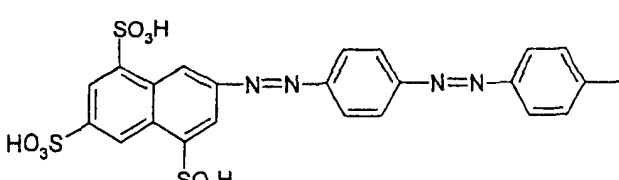
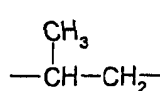
类似地进行实施例1-3所述的方法之一,可得到下式反应性染料

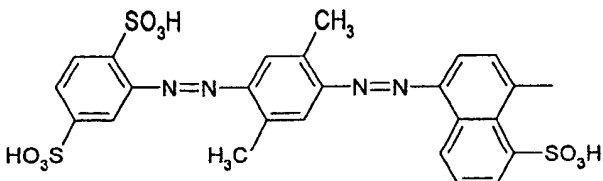
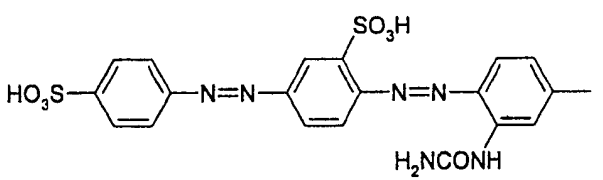
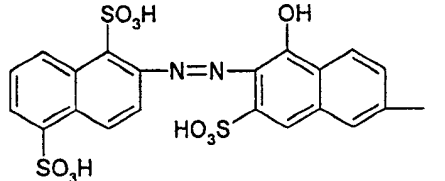
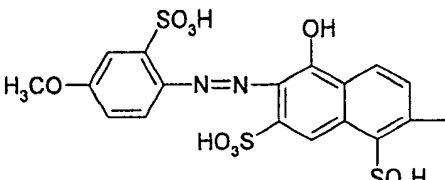
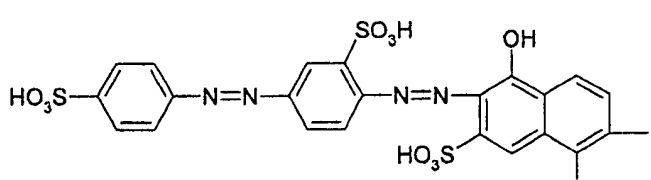
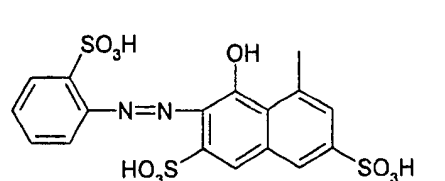
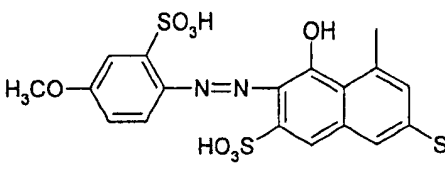
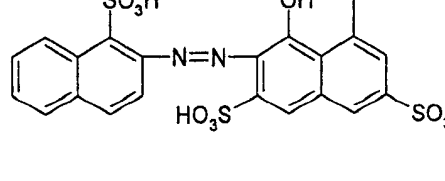


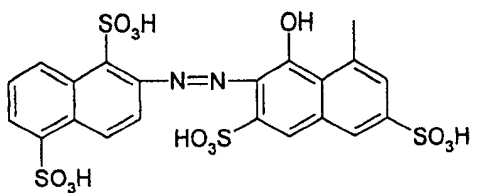
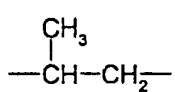
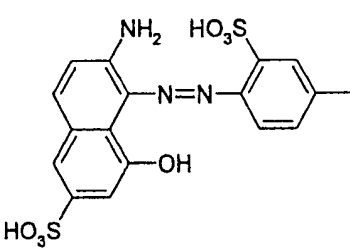
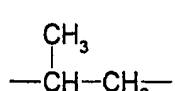
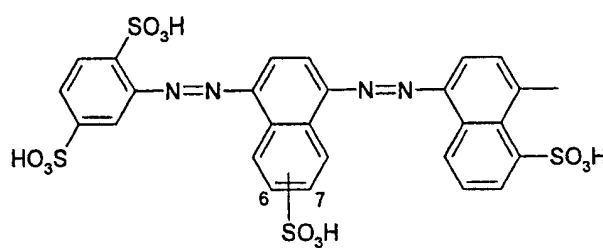
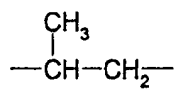
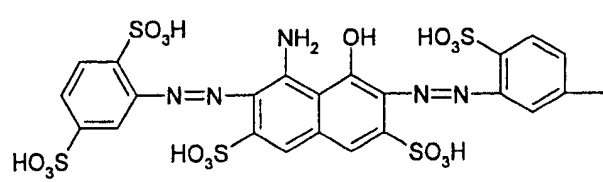
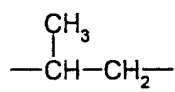
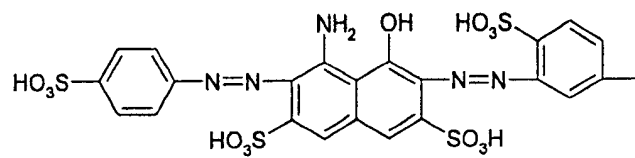
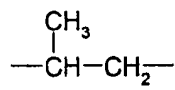
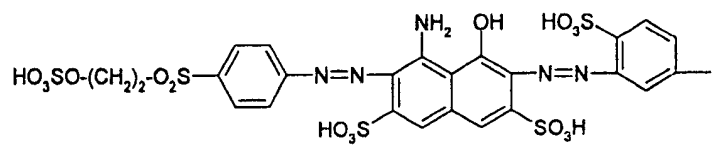
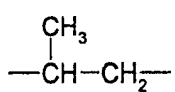
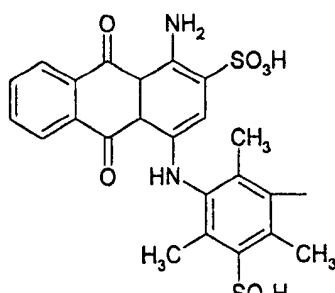
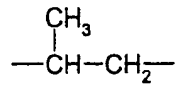
- 5 其中A和B分别具有表4所给出的定义。这些染料以具有良好的综合性能的所述彩色色调在纤维素上产生印花。

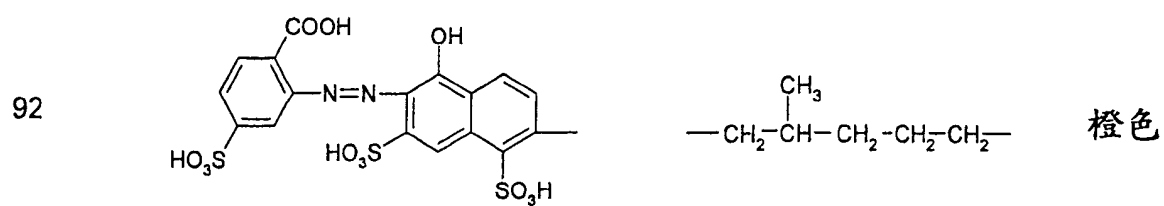
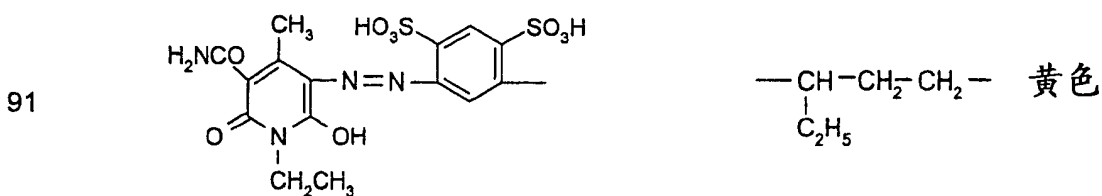
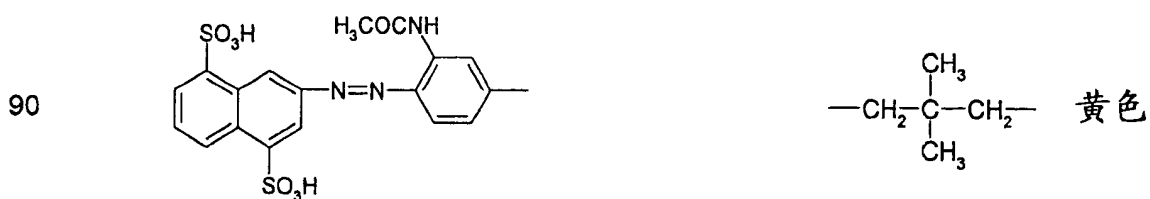
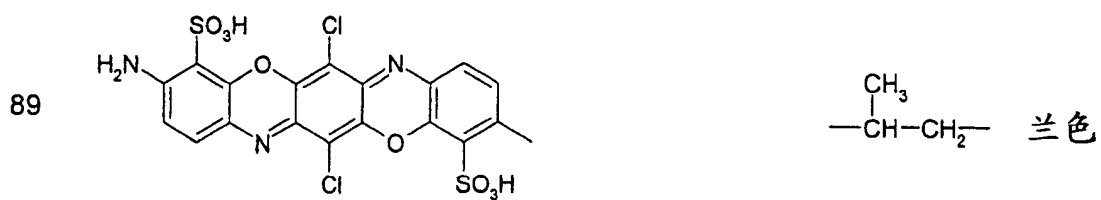
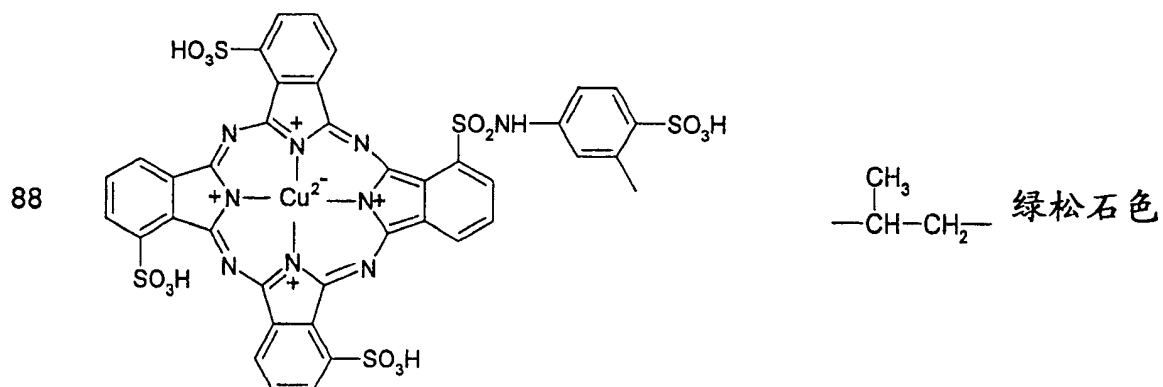
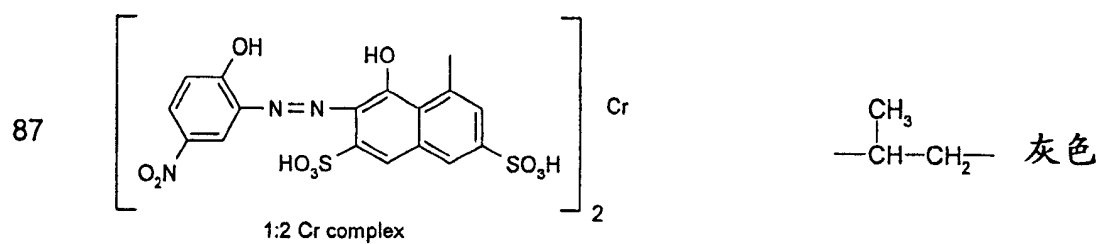
表4

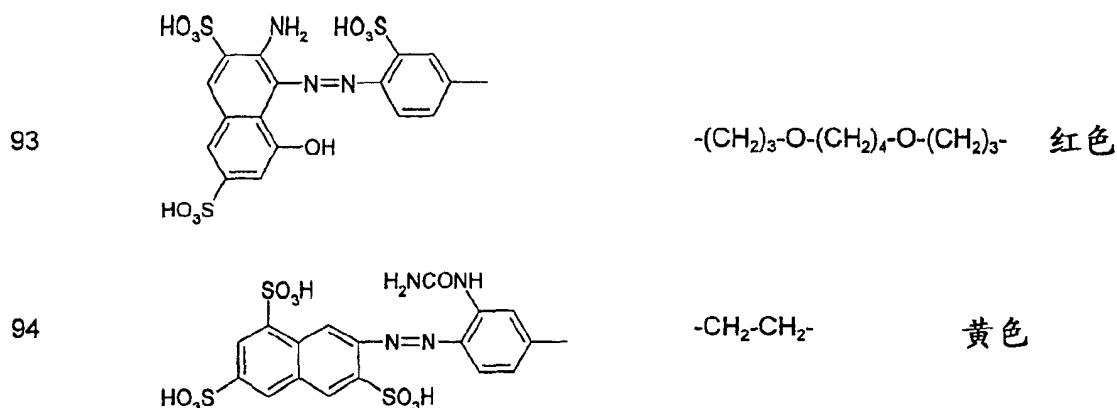
实施例	A	B	色调
64			黄色

- 65   黄色
- 66   黄色
- 67   黄色
- 68   橙色
- 69   红色
- 70   黄色
- 71   黄色

- 72  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ 橙色
- 73  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ 橙色
- 74  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ 橙色
- 75  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ 猩红色
- 76  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ 猩红色
- 77  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ 红色
- 78  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ 红色
- 79  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ 红色

- 80   红色
- 81   红色
- 82   棕色
- 83   深蓝色
- 84   深蓝色
- 85   深蓝色
- 86   兰色





方法实施例95-98

实施例95

将丝光处理的棉缎织物用每kg印花浆包含以下物质的印花浆印

5 花:

30 g 实施例1的染料,

100 g 脲,

20 g 碳酸钠,

500 g 市售藻酸盐增稠剂 ([®]Lamitex M5 6%) 和

10 3 g 消泡剂 ([®]Lyoprint AP)。

将印花在150℃下干燥120秒并随后用冷水漂洗,在沸水中洗涤,再次用冷水漂洗并干燥。

得到具有良好的综合性能的黄色印花。

实施例96

15 通过如实施例95所述进行,但使用双倍量的脲,同样得到具有良好的综合性能的黄色印花。

通过如实施例95或96所述进行,但使用相同量的实施例2-94的染料替代30 g 实施例1的染料,同样以在每个相应制备实施例中所给出的色调得到具有良好的综合性能的印花。

20 实施例97

苛化处理的粘胶织物用每kg印花浆包含以下物质的印花浆印花,

30 g 实施例1的染料,

100 g 脲,

20 g 碳酸钠,

25 500 g 市售藻酸盐增稠剂 ([®]Lamitex M5 6%) 和

3 g消泡剂([®]Lyoprint AP)。

将印花在150℃下干燥120秒并随后用冷水漂洗,在沸水中洗涤,再次用冷水漂洗并干燥。

得到具有良好的综合性能的黄色印花。

5 实施例98

通过如实施例97所述进行,但使用双倍量的脲,同样得到具有良好的综合性能的黄色印花。

通过如实施例97或98所述进行,但使用相同量的实施例2-94的染料替代30 g实施例1的染料,同样以在每个相应制备实施例中所给出的

10 色调得到具有良好的综合性能的印花。