

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410057455.3

[51] Int. Cl.

C09B 67/24 (2006.01)

C09B 67/36 (2006.01)

D06P 1/38 (2006.01)

D06P 3/58 (2006.01)

D06P 3/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100344706C

[22] 申请日 2004.8.12

[21] 申请号 200410057455.3

[30] 优先权

[32] 2003.8.16 [33] DE [31] 10337636.4

[73] 专利权人 德意志戴斯达纺织品及染料两合公司

地址 联邦德国法兰克福

[72] 发明人 约阿希姆·艾希霍恩 维尔纳·鲁斯特凡·迈尔

[56] 参考文献

US6165231A 2000.12.26

US6011140A 2000.1.4

US5393307A 1995.2.28

US6159251A 2000.12.12

审查员 曲在丹

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 樊卫民 杨青

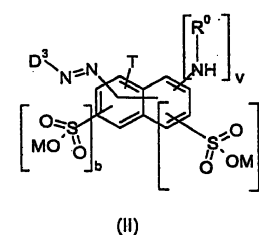
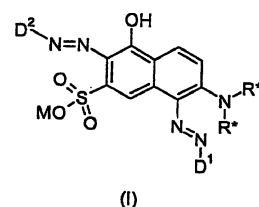
权利要求书 11 页 说明书 58 页

[54] 发明名称

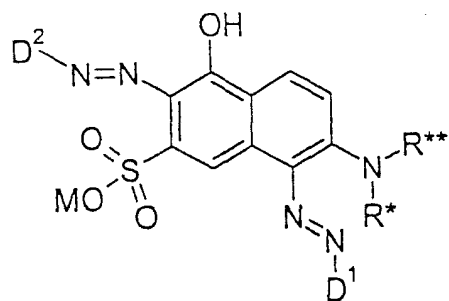
纤维活性偶氮染料的染料混合物、其制备方法及其应用

[57] 摘要

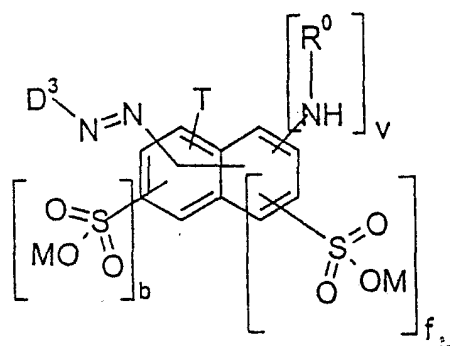
本发明提供了活性染料混合物、其制备方法及其用于染色和印花含羟基和/或酰胺基纤维材料的应用,所述染料混合物包括一种或多种通式(I)所示染料,和一种或多种通式(II)所示染料,其中通式(I)和(II)的染料包含至少一个式 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ 或 $-\text{Z}^2$ 的纤维活性基团。



1. 活性染料混合物，其包括一种或多种以下通式(I)所示染料；和一种或多种以下通式(II)所示染料，



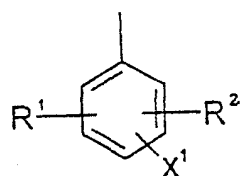
(I)



(II)

其中，

D^1 到 D^3 独立地为以下通式(1)的基团，



(1)

其中 R^1 和 R^2 独立地为氢、 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、羟基、磺基、羧基、氰基、硝基、酰氨基、脲基或卤素；和

X^1 为氢或式 $-SO_2-Z$ 的基团，

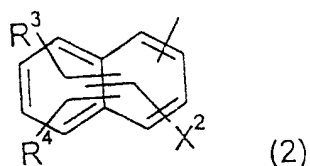
其中，

Z 为 $-CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2Z^1$ 或羟基，

其中,

Z^1 为羟基、氯、溴、乙酰氧基、苯甲酰氧基、磺基苯甲酰氧基、苯基磺酰氧基、甲苯磺酰氧基、磷酸根合、硫酸根合和硫代硫酸根合、二甲胺基和二乙胺基; 或

D^1 到 D^3 独立地为以下通式(2)的蔡基,

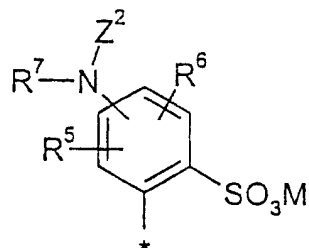


其中,

R^3 和 R^4 独立地为氢、 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、羟基、磺基、羧基、氰基、硝基、酰氨基、脒基或卤素; 和

X^2 具有 X^1 的含义之一; 或

D^1 到 D^3 独立地为以下通式(3)的基团,

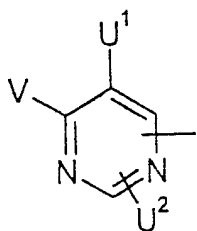


其中,

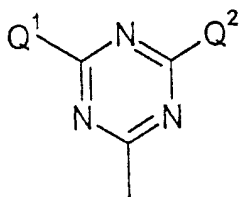
R^5 和 R^6 独立地具有 R^1 和 R^2 的含义之一;

R^7 为氢、 (C_1-C_4) -烷基、未取代的苯基或被 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、磺基、卤素或羧基取代的苯基; 和

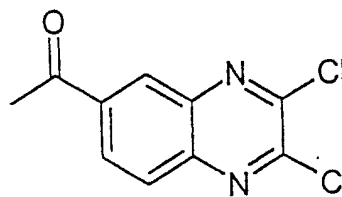
Z^2 为以下通式(4)或(5)或(6)的基团,



(4)



(5)



(6)

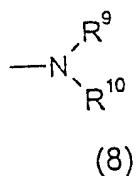
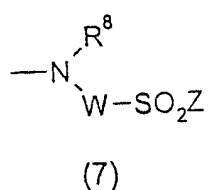
其中,

V 为氟或氯;

U¹、U² 独立地为氟、氯或氢;

和

Q¹、Q² 独立地为氯、氟、氰氨基、羟基、(C₁-C₆)-烷氧基、苯氧基、磺基苯氧基、巯基、(C₁-C₆)-烷硫基、吡啶并、羧基吡啶并、氨基甲酰基吡啶并或以下通式(7)或(8)的基团,



其中,

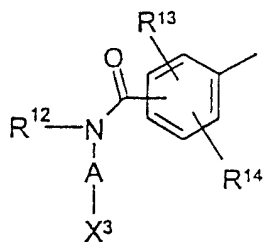
R⁸ 为氢或(C₁-C₆)-烷基、磺基-(C₁-C₆)-烷基、或未取代的苯基或被(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、磺基、卤素、羧基、乙酰氨基、脲基取代的苯基;

R⁹ 和 R¹⁰ 独立地具有 R⁸ 的含义之一或一起形成式-(CH₂)_j-的环体系, 其中 j 为 4 或 5, 或形成-(CH₂)₂-E-(CH₂)₂-, 其中 E 为氧、硫、磺酰基、-NR¹¹, 其中 R¹¹=(C₁-C₆)-烷基;

W 为亚苯基, 其为未取代的或被 1 或 2 个选自(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、羧基、磺基、氯、溴的取代基取代; 或为(C₁-C₄)亚烷基亚芳基或(C₂-C₆)-亚烷基, 其可被氧、硫、磺酰基、氨基、羧基、酰胺基中断; 或为亚苯基-CONH-亚苯基, 其为未取代的或被(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、羟基、磺基、羧基、酰氨基、脲基或卤素取代; 或为亚萘基, 其为未取代的或被一个或两个磺基取代; 和

Z 同以上定义; 或

D¹ 到 D³ 独立地为以下通式(9)的基团,



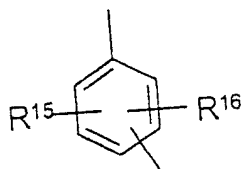
(9)

其中,

R^{12} 为氢、 (C_1-C_4) -烷基、芳基或取代的芳基;

R^{13} 和 R^{14} 独立地为氢、 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、羟基、磺基、羧基、氰基、硝基、酰氨基、脲基或卤素; 和

A 为以下通式(10)的亚苯基,

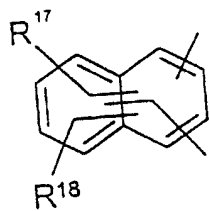


(10)

其中,

R^{15} 和 R^{16} 独立地为氢、 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、羟基、磺基、羧基、氰基、硝基、酰氨基、脲基或卤素; 或

A 为以下通式(11)的亚萘基,

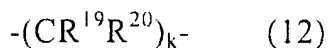


(11)

其中,

R^{17} 和 R^{18} 独立地为氢、 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、羟基、磺基、羧基、氰基、硝基、酰氨基、脲基或卤素; 或

A 为以下通式(12)的聚亚甲基,



其中,

k 为 2 或 3, 和

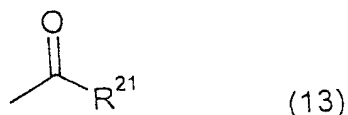
R^{19} 和 R^{20} 独立地为氢、 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、羟基、氰

基、酰氨基、卤素或芳基；和

X^3 具有 X^1 的含义之一；和

R^0 为氢或通式 (4) 或 (5) 的基团，或者

R^0 为以下通式 (13) 的基团，

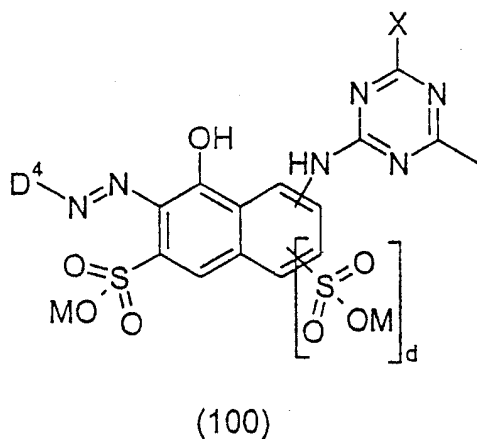


其中，

R^{21} 为 (C_1-C_6) -烷基、磺基- (C_1-C_6) -烷基、羧基- (C_1-C_6) -烷基、或未取代的苯基或被 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、磺基、卤素、羧基、乙酰氨基、脲基取代的苯基；

或

R^0 为以下通式 (100) 的基团，



其中，

D^4 具有 D^1 到 D^3 的含义之一，

X 为卤素或羟基，

d 为 0 或 1；和

R^* 、 R^{**} 独立地为氢、 (C_1-C_4) -烷基或下式 (14) 的基团，

$-CH_2-SO_3M$ (14)；

b 、 f 、 v 独立地为 0 或 1；和

T 为羟基或 NH_2 ，其中当 T 为 NH_2 时， v 为 0；

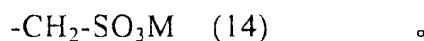
M 为氢、碱金属或一当量的碱土金属，

其中，

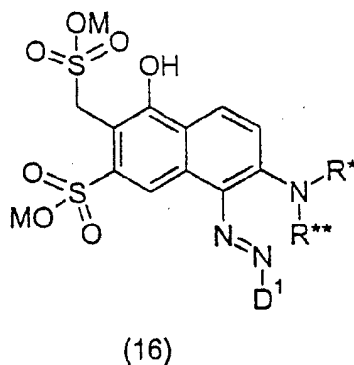
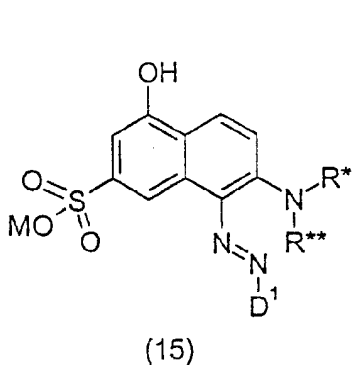
通式(I)和(II)的染料包含至少一个式-SO₂-Z 或-Z² 的纤维活性基团。

2. 权利要求 1 的活性染料混合物，其中通式 (I) 中的 R^{**}为氢。

3. 权利要求 2 的活性染料混合物，其中通式 (I) 中的 R^{*}为以下通式(14)的基团，M 同权利要求 1 中的定义，

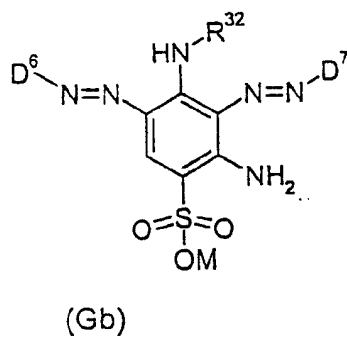
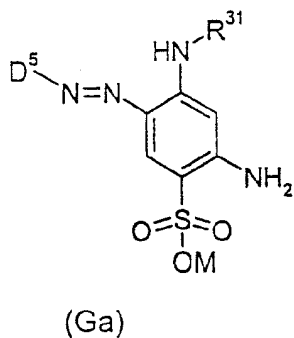


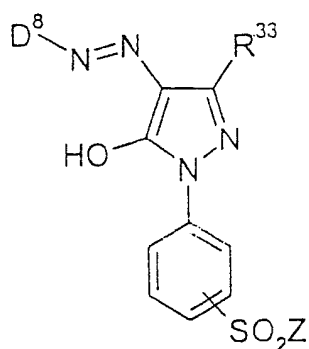
4. 权利要求 1 到 3 中任一项的活性染料混合物，其包括一种或多种以下通式 (15) 到 (16) 的单偶氮染料，各自的量为 0-10 重量%，



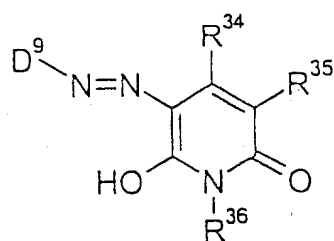
其中 M、R^{*}、R^{**}和 D¹ 同权利要求 1 中的定义。

5. 权利要求 1 到 3 中任一项的活性染料混合物，其进一步包括至少一种以下通式 (Ga) - (Gf) 所示的染料作为另外的掺合组分或调整色光组分，

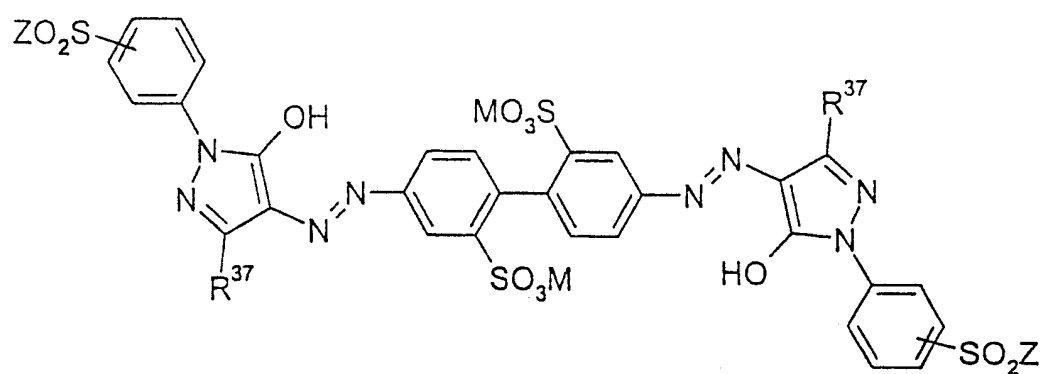




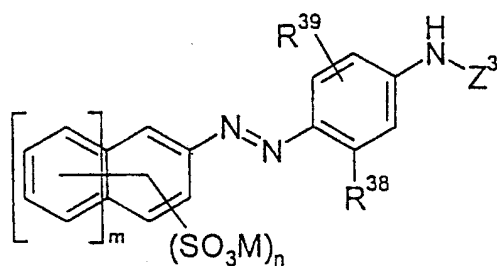
(Gc)



(Gd)



(Ge)



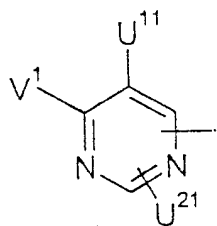
(Gf)

其中,

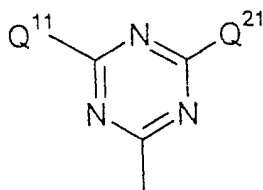
D^5 、 D^6 、 D^7 、 D^8 、 D^9 具有 D^1 、 D^2 、 D^3 的含义中的一种, 其中当 R^{31} 不是通式 (4) 或 (5) 的基团时 D^5 包含至少一个式 $-SO_2Z$ 或 Z^2 的纤维活性基团, 以及 D^6 或 D^7 和 D^9 包含至少一个式 $-SO_2Z$ 或 Z^2 的纤维活性基团;

R^{31} 为氢、乙酰基、氨基甲酰基、磺基甲基、或以下通式(4-1)或(5-1)

的基团,



(4-1)



(5-1)

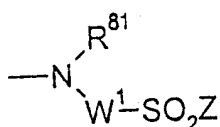
其中,

V^1 为氟或氯;

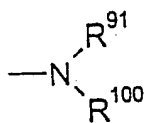
U^{11} 、 U^{21} 独立地为氟、氯或氢;

和

Q^{11} 、 Q^{21} 独立地为氯、氟、氰氨基、羟基、 (C_1-C_6) -烷氧基、苯氧基、磺基苯氧基、巯基、 (C_1-C_6) -烷硫基、吡啶并、羧基吡啶并、氨基甲酰基吡啶并或以下通式(7-1)或(8-1)的基团,



(7-1)



(8-1)

其中,

R^{81} 为氢或 (C_1-C_6) -烷基、磺基- (C_1-C_6) -烷基、或未取代的苯基或被 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、磺基、卤素、羧基、乙酰氨基、脲基取代的苯基;

R^{91} 和 R^{100} 独立地具有 R^{81} 的含义之一或一起形成式 $-(CH_2)_j-$ 的环体系, 其中 j 为 4 或 5, 或形成 $-(CH_2)_2-E-(CH_2)_2-$, 其中 E 为氧、硫、磺酰基、 $-NR^{11}$, 其中 $R^{11}=(C_1-C_6)$ -烷基;

W^1 为亚苯基, 其为未取代的或被 1 或 2 个选自 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、羧基、磺基、氯、溴的取代基取代; 或为 (C_1-C_4) 亚烷基亚芳基或 (C_2-C_6) -亚烷基, 其可被氧、硫、磺酰基、氨基、羧基、酰胺基中断; 或为亚苯基-CONH-亚苯基, 其为未取代的或被 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、羟基、磺基、羧基、酰氨基、脲基或卤素取代; 或为

亚蔡基，其为未取代的或被一个或两个磺基取代；和

Z 同权利要求 1 中的定义，

R³² 为氢或磺基甲基，

R³³ 为甲基、羧基或具有 C₁-C₄ 烷基的羧基烷基，

R³⁴ 为氢或甲基，

R³⁵ 为氢、氰基、氨基甲酰基、羧基或磺基甲基，

R³⁶ 为甲基、乙基或 β-磺基乙基，

R³⁷ 为甲基、羧基或具有 C₁-C₄ 烷基的羧基烷基，

R³⁸ 为乙酰氨基、脲基或甲基，

R³⁹ 为氢、甲基或甲氧基，

m 为 0 或 1，

n 为 1、2 或 3，

Z³ 具有 Z² 的含义之一，和

M 和 Z 每个的定义同权利要求 1 中的定义。

6. 权利要求 1 到 3 中任一项的活性染料混合物，其中 Z 为乙烯基、β-氯乙基或 β-硫酸根合乙基。

7. 权利要求 1 到 3 中任一项的活性染料混合物，其中通式 (5) 中的 Q¹ 和 Q² 独立地为氟、氯、氰氨基、吗啉并、2-磺基苯氨基、3-磺基苯氨基、4-磺基苯氨基、3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)苯氨基、4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)苯氨基、3-(乙烯基磺酰基)苯氨基、4-(乙烯基磺酰基)苯氨基、N-甲基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)乙基)氨基或 N-苄基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)乙基)氨基。

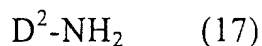
8. 权利要求 1 到 3 中任一项的活性染料混合物，其包括 1 重量% 到 99 重量%的通式(I)的一种或多种染料和 1 重量%到 99 重量%的通式(II)的一种或多种染料。

9. 权利要求 5 的的活性染料混合物，其包括 1 重量%到 98 重量

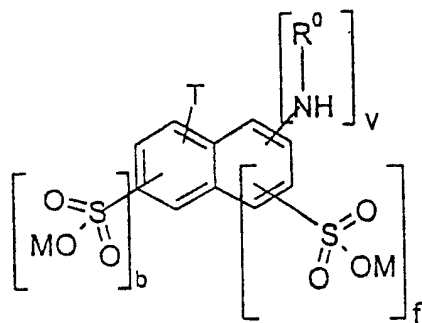
%的通式(I)的一种或多种染料和各自独立地为 1 重量%到 98 重量%的通式(II)和 (G) 的一种或多种染料。

10. 一种制备权利要求 1 到 9 中任一项的染料混合物的方法, 其包括将式(I)、(II)、(15)、(16)和选择性的式(G)的各染料按规定比例以固体形式或以水溶液形式进行机械混和。

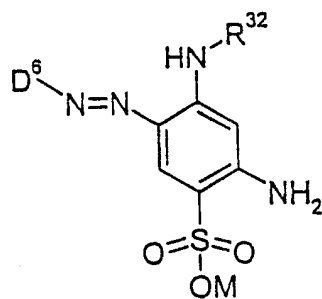
11. 一种制备权利要求 1 到 9 中任一项的染料混合物的方法, 其中通式(I)和(II)和选择性的式(100)和(Gb)的基团 D^2 和 D^3 和选择性的 D^4 以及选择性的 D^7 具有相同的含义, 所述方法包括以常规方式将以下通式(17)的胺重氮化, 得到的重氮化合物随后与混合物的水溶液或悬浮液反应, 所述混合物具有固定比例的通式(15)的单偶氮染料和至少一种通式(18)的偶合剂和选择性的通式(19)的单偶氮染料,



其中 D^2 同权利要求 1 中的定义,



(18)

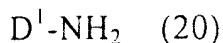


(19)

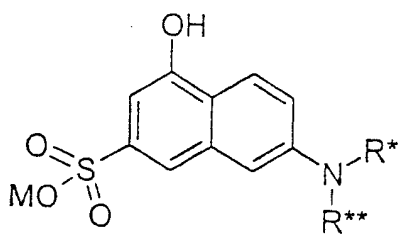
其中 D^1 、 D^6 、 R^* 、 R^{**} 、 R^0 、 R^{32} 、 T 、 b 、 f 、 v 和 M 每个同权利要求 1 中的定义。

12. 一种制备权利要求 1 到 9 中任一项的染料混合物的方法, 其中通式(I)和(II)和选择性的式(100)和(Gb)的基团 D^1 、 D^2 和 D^3 以及选择性的 D^4 、以及选择性的 D^6 、 D^7 具有相同含义, 所述方法包括, 在第一阶段将通式(20)的胺以常规方式重氮化并在所有情况下偶合到至少一种偶合组分(21)和(18)以及选择性的 (22) 的混合物上, 随后进一步偶

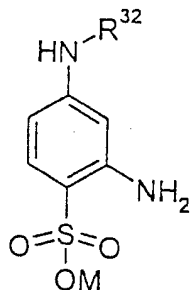
合以形成通式(I)和(II)和选择性的 (Gb) 的染料的混合物,



其中 D^I 同权利要求 1 中的定义,



(21)



(22)

其中 R^* 、 R^{**} 、 R^0 、 R^{32} 、 T 、 b 、 f 、 v 和 M 各自同权利要求 1 中的定义。

13. 一种水成液产品, 其包括总染料含量为 5-50 重量%的权利要求 1 到 12 中任一项的染料混合物。

14. 权利要求 1 到 9 中任一项的活性染料混合物在对含羟基和/或酰胺基的纤维材料染色或印花中的应用。

15. 喷墨法织物印花用水成印花油墨, 其包括基于所述油墨总重量为 0.01 重量%到 40 重量%的权利要求 1-9 任一项的染料混合物。

16. 一种用于对织物纤维材料染色、常规印花以及喷墨印花的方法, 其包括使用权利要求 1-9 任一项的染料混合物。

纤维活性偶氮染料的染料混合物、其制备方法及其应用

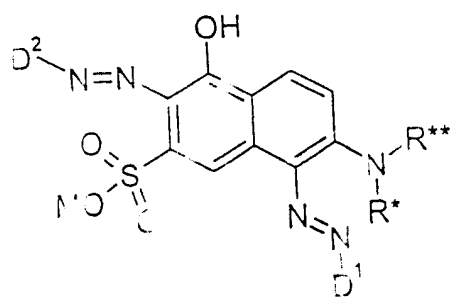
本发明涉及纤维活性偶氮染料的技术领域。

纤维活性偶氮染料混合物及其用于将含羟基和/或酰胺基材料染色为橙色到红色色调的应用从例如 EP 0681007、EP 1013729、EP 0957137 和 EP 0719841 是已知的。然而，这些染料具有一定的性能缺陷，如得色量过度依赖于染色操作中染色参数的改变，或在棉上的染料积聚不充分或不均匀(好的染料积聚来自染料在染浴中的染料浓度增加产生相应的更强的染色的能力)。这些缺陷可能的后果是例如可得染色的重现性差，其最终损害染色操作的经济学价值。

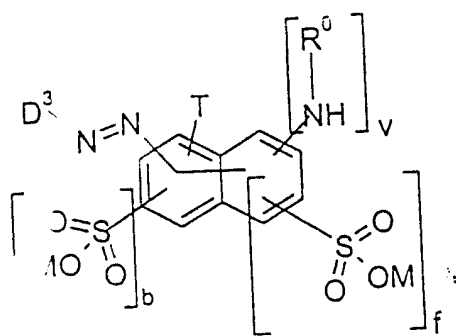
因此，仍然需要具有改善性质的新的活性染料或活性染料混合物，如高的直接上染性以及未固色部分的良好洗净性。此外他们还应提供良好的得色量并具有高的反应性，并且他们应更特别地提供具有高固色程度的染色。

因此，本发明提供具有上述性质更好的染料混合物。新的染料混合物的特别之处在于高得色量的固色和纤维上的未固色部分容易洗净。另外，该染料表现出通常的良好的牢度，诸如例如高的耐光牢度和非常好的耐湿牢度，并且在棉-聚酰胺混纺纤维的情况中还具有低的污染聚酰胺的趋势。

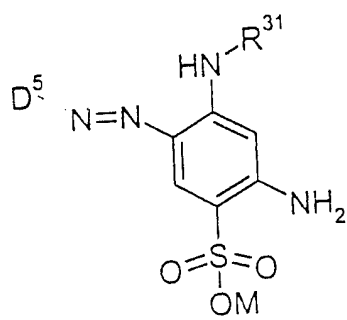
因此，本发明提供由以下染料组成的染料混合物：一种或多种，如两种或三种，优选一种或两种以下通式(I)所示染料；和一种或多种，如两种或三种，优选一种或两种以下通式(II)所示染料；和选择性地一种或多种，如两种或三种，优选一种或两种以下通式(Ga)到(Gf)所示染料：



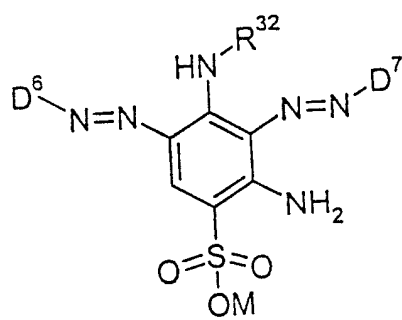
(I)



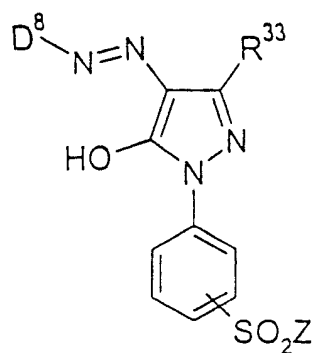
(II)



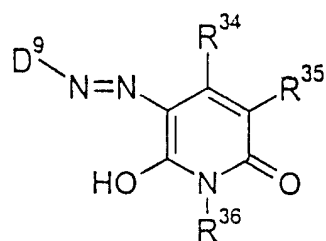
(Ga)



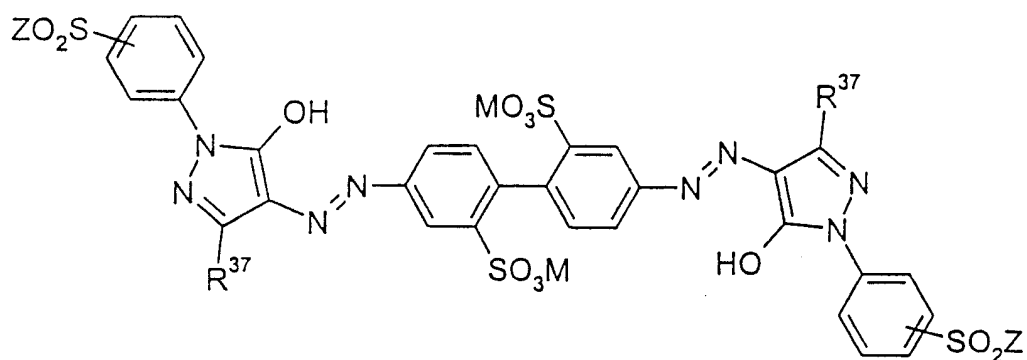
(Gb)



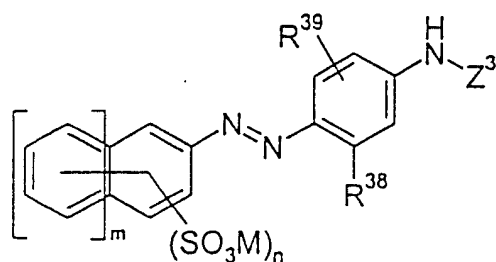
(Gc)



(Gd)



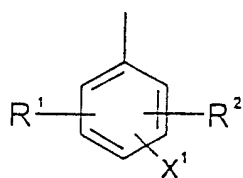
(Ge)



(Gf)

其中,

D¹ 到 D³ 和 D⁵ 到 D⁹ 独立地为以下通式(1)的基团,



(1)

其中 R¹ 和 R² 独立地为氢、(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、羟基、磺基、羧基、氰基、硝基、酰氨基、脲基或卤素; 和

X^1 为氢或式 $-SO_2-Z$ 的基团,

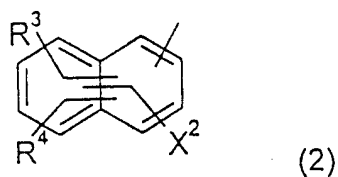
其中,

Z 为 $-CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2Z^1$ 或羟基,

其中,

Z^1 为羟基或可用碱脱去的基团, 或

D^1 到 D^3 和 D^5 到 D^9 独立地为以下通式(2)的萘基,

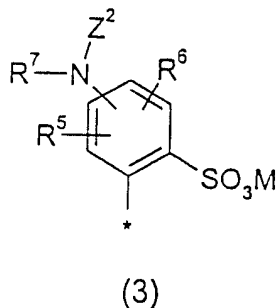


其中,

R^3 和 R^4 独立地为氢、 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、羟基、磺基、羧基、氰基、硝基、酰氨基、脒基或卤素; 和

X^2 具有 X^1 的含义之一; 或

D^1 到 D^3 和 D^5 到 D^9 独立地为以下通式(3)的基团,

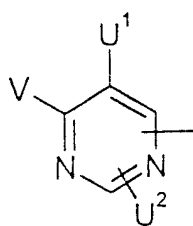


其中,

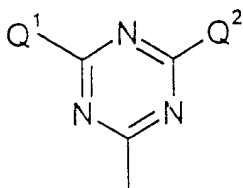
R^5 和 R^6 独立地具有 R^1 和 R^2 的含义之一;

R^7 为氢、 (C_1-C_4) -烷基、未取代的苯基或被 (C_1-C_4) -烷氧基、 (C_1-C_4) -烷氧基、磺基、卤素或羧基取代的苯基; 和

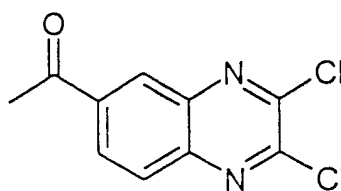
Z^2 为通式(4)或(5)或(6)的基团,



(4)



(5)



(6)

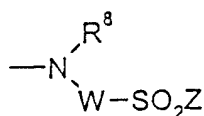
其中,

V 为氟或氯;

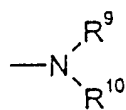
U¹、U² 独立地为氟、氯或氢;

和

Q¹、Q² 独立地为氯、氟、氰氨基、羟基、(C₁-C₆)-烷氧基、苯氧基、磺基苯氧基、巯基、(C₁-C₆)-烷硫基、吡啶并、羧基吡啶并、氨基甲酰基吡啶并或以下通式(7)或(8)的基团,



(7)



(8)

其中,

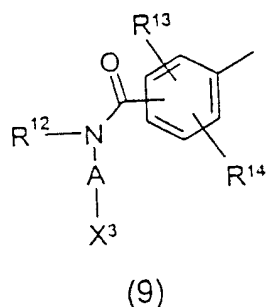
R⁸ 为氢或(C₁-C₆)-烷基、磺基-(C₁-C₆)-烷基或未取代的苯基或被(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、磺基、卤素、羧基、乙酰氨基、脲基取代的苯基;

R⁹ 和 R¹⁰ 独立地具有 R⁸ 的含义之一或一起形成式-(CH₂)ᵢ-的环体系, 其中 j 为 4 或 5, 或形成-(CH₂)₂-E-(CH₂)₂-, 其中 E 为氧、硫、磺酰基、-NR¹¹, 其中 R¹¹=(C₁-C₆)-烷基;

W 为亚苯基, 其为未取代的或被 1 或 2 个以下的取代基取代, 如(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、羧基、磺基、氯、溴; 或为(C₁-C₄)-亚烷基亚芳基或(C₂-C₆)亚烷基, 其可被氧、硫、磺酰基、氨基、羰基、酰胺基中断; 或为亚苯基-CONH-亚苯基, 其为未取代的或被(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、羟基、磺基、羧基、酰氨基、脲基或卤素取代; 或为亚萘基, 为未取代的或被一个或两个磺基取代; 和

Z 同以上定义；或

D¹ 到 D³ 和 D⁵ 到 D⁹ 独立地为以下通式(9)的基团，

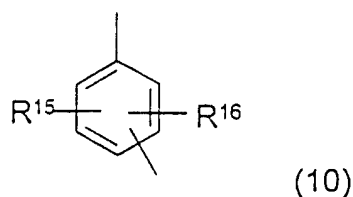


其中，

R¹² 为氢、(C₁-C₄)-烷基、芳基或取代的芳基；

R¹³ 和 R¹⁴ 独立地为氢、(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、羟基、磺基、羧基、氰基、硝基、酰氨基、脲基或卤素；和

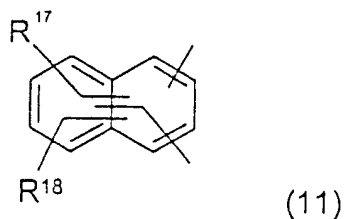
A 为以下通式(10)的亚苯基，



其中，

R¹⁵ 和 R¹⁶ 独立地为氢、(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、羟基、磺基、羧基、氰基、硝基、酰氨基、脲基或卤素；或

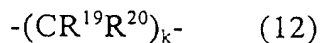
A 为以下通式(11)的亚萘基，



其中，

R¹⁷ 和 R¹⁸ 独立地为氢、(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、羟基、磺基、羧基、氰基、硝基、酰氨基、脲基或卤素；或

A 为以下通式(12)的聚亚甲基，



其中,

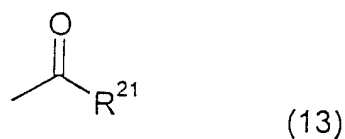
k 为大于 1 的整数, 和

R^{19} 和 R^{20} 独立地为氢、 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、羟基、氰基、酰氨基、卤素或芳基; 和

X^3 具有 X^1 的含义之一; 和

R^0 为氢或通式 (4) 或 (5) 的基团, 或者

R^0 为以下通式 (13) 的基团,

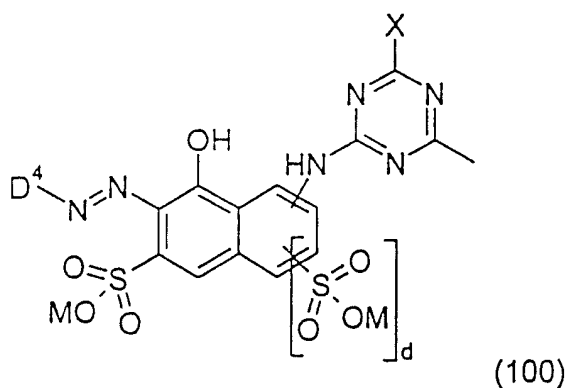


其中,

R^{21} 为 (C_1-C_6) -烷基、磺基- (C_1-C_6) -烷基、羧基- (C_1-C_6) -烷基或未取代的苯基或被 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、磺基、卤素、羧基、乙酰氨基、脲基取代的苯基;

或

R^0 为以下通式 (100) 的基团,



其中,

D^4 具有的 D^1 到 D^3 和 D^5 到 D^9 的含义之一,

X 为卤素或羟基,

d 为 0 或 1; 和

R^* 、 R^{**} 独立地为氢、 (C_1-C_4) -烷基或下式 (14) 的基团,

$-CH_2-SO_3M$ (14);

b、f、v 独立地为 0 或 1; 和

T 为羟基或 NH_2 ，其中当 T 为 NH_2 时， ν 为 0；

R^{31} 为氢、乙酰基、氨基甲酰基或通式(4)或(5)或(14)的基团，

R^{32} 为氢或通式(14)的基团，

R^{33} 为甲基、羧基或具有 C_1 - C_4 烷基的羧基烷基，

R^{34} 为氢或甲基，

R^{35} 为氢、氰基、氨基甲酰基、羧基或通式(14)的基团，

R^{36} 为甲基、乙基或 β -磺基乙基，

R^{37} 为甲基、羧基或具有 C_1 - C_4 烷基的羧基烷基，

R^{38} 为乙酰氨基、脲基、甲基或甲氧基，

R^{39} 为氢、甲基或甲氧基，

m 为 0 或 1，

n 为 1、2 或 3，

Z^3 具有 Z^2 的含义之一，和

M 为氢、碱金属或一当量的碱土金属，

其中，

通式(I)、(II)和(Ga)-(Gf)的染料包含至少一个式- $\text{SO}_2\text{-Z}$ 或- Z^2 的纤维活性基团。

以上和以下的通式中的各个符号可在其定义下具有相同或不同的含义，无论符号是否具有相同或不同的命名。

(C_1 - C_4)-烷基 R 可为直链或支链的，特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。优选甲基和乙基。相同的逻辑性适用于(C_1 - C_4)-烷氧基。

芳基 R 特别是苯基。取代芳基 R^8 到 R^{10} 、 R^{12} 或 R^{21} 特别是被一个、两个或三个选自(C_1 - C_4)-烷基、(C_1 - C_4)-烷氧基、羟基、磺基、羧基、酰氨基和卤素的独立基团取代的苯基。

卤素 R 特别是氟、氯或溴，优选氟和氯。

在 Z 的乙基 β 位的可用碱脱去的 Z^1 包括如卤素原子如氯和溴；有机羧酸和磺酸的酯基，所述酸如烷基羧酸、取代或未取代的苯羧酸、以及取代或未取代的苯磺酸；如具有 2 到 5 个碳原子的烷酰氧基，特别是乙酰氧基、苯甲酰氧基、磺基苯甲酰氧基、苯基磺酰氧基和甲苯磺酰氧基；以及无机酸的酸性酯基，所述酸如磷酸、硫酸、和硫代硫酸(磷酸根合、硫酸根合和硫代硫酸根合)；类似地为二烷基胺基，在每种情况中具有 1 到 4 个碳原子烷基的，如二甲胺基和二乙胺基。

Z 优选为乙烯基、 β -氯乙基，特别优选 β -硫酸根合乙基。

基团“磺基”、“羧基”、“硫代硫酸根合”、“磷酸根合”和“硫酸根合”不仅包括他们的酸的形式，而且包括它们的盐的形式。因此，磺基为与通式- SO_3M 相同的基团，硫代硫酸根合为与通式-S- SO_3M 相同的基团，羧基为与通式-COOM 相同的基团，磷酸根合为与通式-O PO_3M_2 相同的基团，硫酸根合为与通式-OSO $_3\text{M}$ 相同的基团，其中每个 M 同以上定义。

通式(I)、(II)和(Gg)-(Gf)的染料在 Z 的含义的范围具有不同的纤维活性基团-SO $_2\text{Z}$ 。更具体地，纤维活性基团-SO $_2\text{Z}$ 一方面为乙烯基磺酰基团，另一方面为-CH $_2\text{CH}_2\text{Z}^1$ 基团，优选 β -硫酸根合乙基磺酰基团。如果通式(I)、(II)和(Gg)-(Gf)的染料在某种情况下包含乙烯基磺酰基团，则具有乙烯基磺酰基团的各染料基于各自的总染料量最多为约 30 摩尔%。

碱 M 特别是锂、钠或钾。M 优选为氢或钠。

通式(I)中的残基 R^* 和 R^{**} 独立地优选为氢、甲基或式(14)的基团，特别优选氢或式(14)的基团。

R^1 和 R^2 优选为氢、 (C_1-C_4) -烷基、 (C_1-C_4) -烷氧基、磺基或羧基，更优选为氢、甲基、甲氧基或磺基。

R^3 到 R^6 和 R^{12} 到 R^{20} 优选为氢， R^3 到 R^6 、 R^{17} 和 R^{18} 还优选为磺基。

R^7 到 R^{10} 优选为氢或甲基， R^7 和 R^8 还优选为苯基， R^9 和 R^{10} 优选为 2-磺基乙基、2-、3-、4-磺基苯基，或 R^9 和 R^{10} 一起形成式 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 环体系。

通式(1)和(2)的基团 D^1 到 D^9 的例子为 2-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、3-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-羧基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-氯-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-氯-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-溴-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-磺基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-磺基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-甲氧基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-乙氧基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2,5-二甲氧基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-甲氧基-5-甲基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-甲基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-或 3-或 4-(β -硫代硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-甲氧基-5-(β -硫代硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-磺基-4-(β -磷酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-或 3-或 4-乙烯基磺酰基-苯基、2-磺基-4-乙烯基磺酰基-苯基、2-氯-4-(β -氯乙基磺酰基)-苯基、2-氯-5-(β -氯乙基磺酰基)-苯基、3-或 4-(β -乙酰氧基乙基磺酰基)-苯基、6-或 8-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-萘-2-基、6-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-1-磺基-萘-2-基和 8-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-6-磺基-萘-2-基，优选 3-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-磺基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-甲氧基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2,5-二甲氧基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-甲氧基-5-甲基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基和 3-或 4-乙烯基磺酰基-苯基，或 D^1 到 D^9 与其中 R^5

到 R^7 和 R^{12} 到 R^{14} 具有上述优选含义的通式(3)或(9)的基团相同。

当 D^1 到 D^9 为通式(1)的基团并且 X^1 为 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 时, 优选 SO_2Z 处于重氮基团的间位或对位, 而当 D^1 到 D^9 为通式(2)的基团时, 优选与重氮基团连接的键连接到萘核的 β 位。

当 A 为亚苯基并且 X^3 为 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 时, 优选 SO_2Z 基团相对于氮原子处于间位或对位。在通式(9)的基团中, 优选酰胺基相对于重氮基团处于对位或间位。当 A 为亚萘基时, 优选连接氮原子的键连接到萘核的 β 位。

取代基 A 的例子特别是 1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、2-氯-1,4-亚苯基、2-氯-1,5-亚苯基、2-溴-1,4-亚苯基、2-磺基-1,4-亚苯基、2-磺基-1,5-亚苯基、2-甲氧基-1,5-亚苯基、2-乙氧基-1,5-亚苯基、2,5-二甲氧基-1,4-亚苯基、2-甲氧基-5-甲基-1,4-亚苯基、2-甲基-1,4-亚苯基、2,6-亚萘基、2,8-亚萘基、1-磺基-2,6-亚萘基、6-磺基-2,8-亚萘基或 1,2-亚乙基和 1,3-亚丙基。

特别优选的 A 是 1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、2-磺基-1,4-亚苯基、2-甲氧基-1,5-亚苯基、2,5-二甲氧基-1,4-亚苯基、2-甲氧基-5-甲基-1,4-亚苯基、或 1,2-亚乙基和 1,3-亚丙基, 在最后提及的两个亚烷基的情况下, R^{12} 优选苯基或 2-磺基苯基。

k 优选为 2 或 3。

W 优选为 1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、2-磺基-1,4-亚苯基、2-甲氧基-1,5-亚苯基、2,5-二甲氧基-1,4-亚苯基、2-甲氧基-5-甲基-1,4-亚苯基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基。

通式(5)中基团 Q^1 和 Q^2 的例子独立地为氟、氯、羟基、甲氧基、

乙氧基、苯氧基、3-磺基苯氧基、4-磺基苯氧基、甲基巯基、氰氨基、氨基、甲氨基、乙氨基、吗啉并、哌啶并、苯氨基、甲基苯氨基、2-磺基苯氨基、3-磺基苯氨基、4-磺基苯氨基、2,4-二磺基苯氨基、2,5-二磺基苯氨基、2-磺基乙氨基、N-甲基-2-磺基乙氨基、吡啶并、3-羧基吡啶并、4-羧基吡啶并、3-氨基甲酰基吡啶并、4-氨基甲酰基吡啶并、2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、N-乙基-3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、N-乙基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2-羧基-5-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2-氯-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2-氯-5-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2-溴-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2-磺基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2-磺基-5-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2-甲氧基-5-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2,5-二甲氧基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2-甲氧基-5-甲基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2-甲基-4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、2-(乙基磺酰基)-苯氨基、3-(乙基磺酰基)-苯氨基、4-(乙基磺酰基)-苯氨基、N-乙基-3-(乙基磺酰基)-苯氨基、N-乙基-4-(乙基磺酰基)-苯氨基、6-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-萘-2-氨基、8-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-萘-2-氨基、8-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-6-磺基-萘-2-氨基、3-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基、4-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基、3-(2-(乙基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基、4-(2-(2-(乙基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基、4-(N-甲基-2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基、4-(N-苯基-2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基氨基甲酰基)-苯氨基、4-(3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基、4-(4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基、3-(3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基、3-(4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基、3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-丙基氨基、N-甲基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基、N-苯基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基、N-苯基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-丙基)-氨基。

优选地，通式(5)中基团 Q^1 和 Q^2 的例子独立地为氟、氯、氰氨基、吗啉并、2-磺基苯氨基、3-磺基苯氨基、4-磺基苯氨基、N-甲基-2-磺基乙氨基、3-羧基吡啶并、4-羧基吡啶并、3-氨基甲酰基吡啶并、4-氨基甲酰基吡啶并、3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、3-(乙烯基磺酰基)-苯氨基、4-(乙烯基磺酰基)-苯氨基、4-(3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基、4-(4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基、3-(3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基、3-(4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯基氨基甲酰基)-苯氨基、N-甲基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基、N-苯基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基。

更优选地，通式(5)中基团 Q^1 和 Q^2 的例子独立地为氟、氯、氰氨基、吗啉并、2-磺基苯氨基、3-磺基苯氨基、4-磺基苯氨基、3-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、4-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-苯氨基、3-(乙烯基磺酰基)-苯氨基、4-(乙烯基磺酰基)-苯氨基、N-甲基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基、N-苯基-N-(2-(2-硫酸根合乙基磺酰基)-乙基)-氨基。

基团 Z^2 和 Z^3 的例子为 2,4-二氟嘧啶-6-基、4,6-二氟嘧啶-2-基、5-氯-2,4-二氟嘧啶-6-基、5-氯-4,6-二氟嘧啶-2-基、4,5-二氟嘧啶-6-基、5-氯-4-氟嘧啶-6-基、2,4,5-三氯嘧啶-6-基、4,5-二氯嘧啶-6-基、2,4-二氯嘧啶-6-基、4-氟嘧啶-6-基、4-氯嘧啶-6-基，或具有上述 Q^1 和 Q^2 的例子的通式(5)的基团，或通式 6 的基团。

优选地， Z^2 和 Z^3 为 2,4-二氟嘧啶-6-基、4,6-二氟嘧啶-2-基、5-氯-2,4-二氟嘧啶-6-基、5-氯-4,6-二氟嘧啶-2-基，或具有上述 Q^1 和 Q^2 的例子的通式(5)的基团。

更优选地， Z^2 和 Z^3 为 2,4-二氟嘧啶-6-基、5-氯-2,4-二氟嘧啶-6-

基，或具有上述特别优选的基团 Q^1 和 Q^2 的通式(5)的基团。

通式(II)中的 T 优选为连接在萘核 α 位的羟基或氨基，特别优选羟基。

更优选地，b 为 1，v 为 1 和 f 为 0 或 1。

R^0 更优选为羟基、乙酰基、2,4-二氟嘧啶-6-基、5-氯-2,4-二氟嘧啶-6-基或具有上述特别优选的基团 Q^1 和 Q^2 的通式(5)的基团，或为通式(100)的基团，在这种情况下基团 X 优选为氟、氯或羟基，更优选氯；

d 更优选为 1。

式(Ga)中的 R^{31} 优选为氢、乙酰基、2,4-二氟嘧啶-6-基、5-氯-2,4-二氟嘧啶-6-基或具有上述特别优选的基团 Q^1 和 Q^2 的通式(5)的基团；

式(Gb)中的 R^{32} 优选为氢；

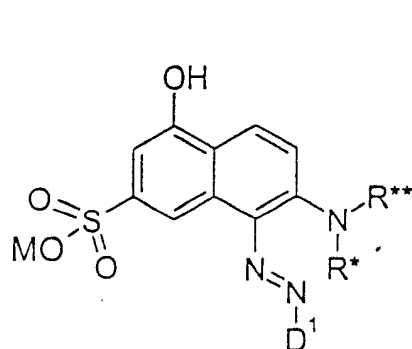
式(Gc)和(Ge)中的 R^{33} 和 R^{37} 每个优选为羧基或甲基；

式(Gd)中优选的含义为 R^{34} 为甲基、 R^{35} 为氰基、氨基甲酰基或式(14)的基团， R^{36} 为甲基或乙基；

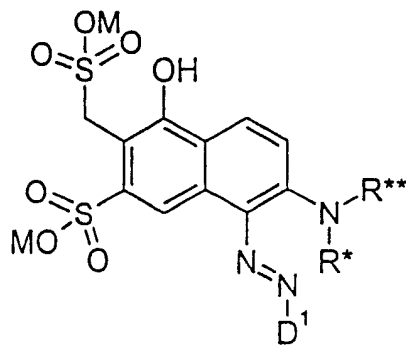
式(Gf)中优选的含义为 m 为 1 和 n 为 1 或 2。

本发明的染料混合物包括的通式(I)的双偶氮染料的量为 1 重量%到 99 重量%，优选 10 重量%到 90 重量%，包括的通式(II)以及选择性的(Ga)-(Gf)的染料每个独立地为 1 重量%到 99 重量%，优选 10 重量%到 90 重量%。

另外，本发明的染料混合物可另外包括一种或多种以下通式(15)和(16)的单偶氮染料，其量最多为 10 重量%，优选最多为 5 重量%，



(15)

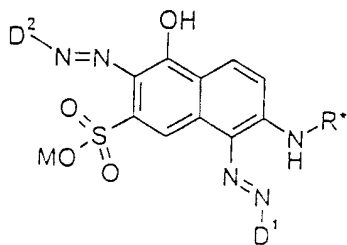


(16)

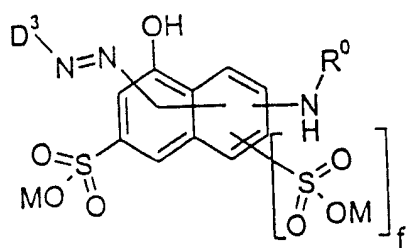
其中 D^1 、 M 、 R^* 、 R^{**} 每个同以上定义。

优选地, D^1 为 3-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-磺基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-甲氧基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2,5-二甲氧基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、2-甲氧基-5-甲基-4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)-苯基、3-或 4-乙烯基磺酰基苯基、2-磺基-4-(乙烯基磺酰基)-苯基、2-甲氧基-5-(乙烯基磺酰基)-苯基、2,5-二甲氧基-4-(乙烯基磺酰基)-苯基或 2-甲氧基-5-甲基-4-(乙烯基磺酰基)-苯基。

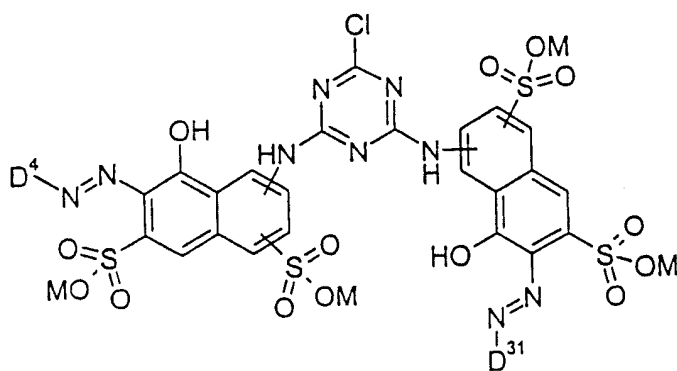
优选的染料混合物包括一种或多种, 如两种到三种, 优选一种或两种以下通式(I-a)所示染料; 和一种或多种以下通式(II-a)所示染料和/或一种或多种以下通式(II-b)所示染料; 和选择性的一种或多种以下通式(Ga)、(Gb)、(Ge)和(Gf)的染料,



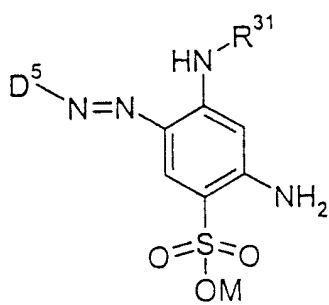
(I-a)



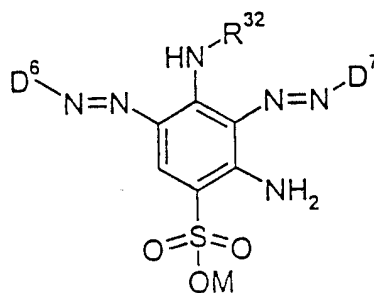
(II-a)



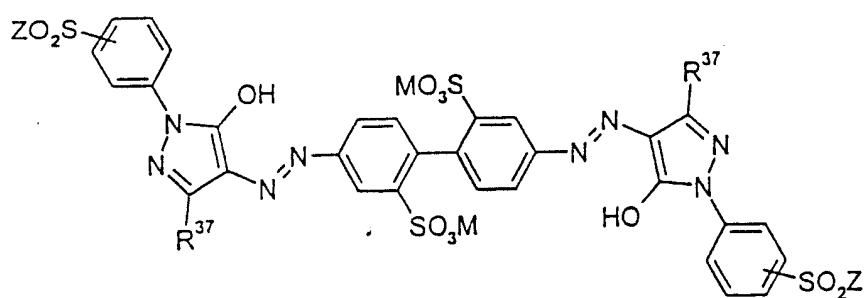
(II-b)



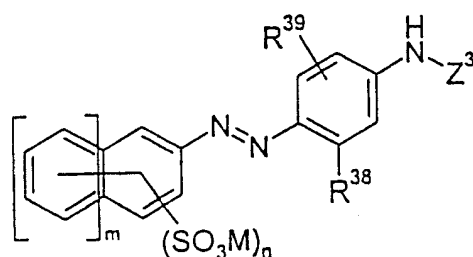
(Ga)



(Gb)



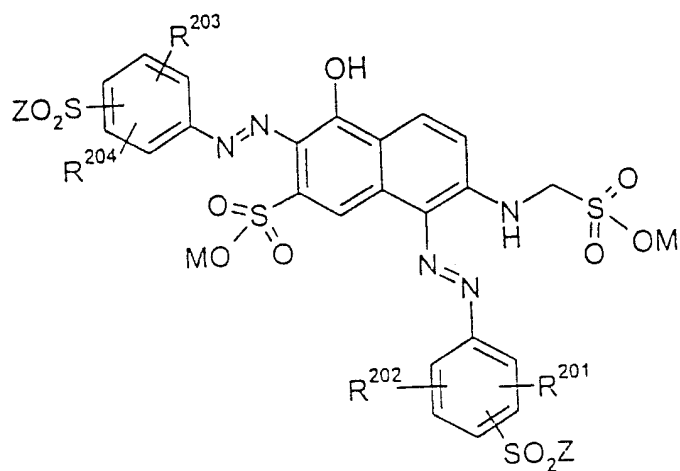
(Ge)



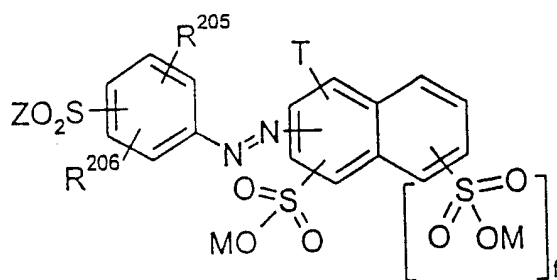
(Gf)

其中 D^1 到 D^7 、 R^* 、 R^0 、 f 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 Z 、 Z^3 、 m 、 n 和 M 每个同以上的定义，和 D^{31} 具有 D^1 到 D^7 的含义之一。

进一步优选的染料混合物包括至少一种以下通式(I-b)的染料和至少一种以下通式(II-c)的染料和选择性的至少一种通式(Ga)、(Gb)、(Ge)和(Gf)的染料，



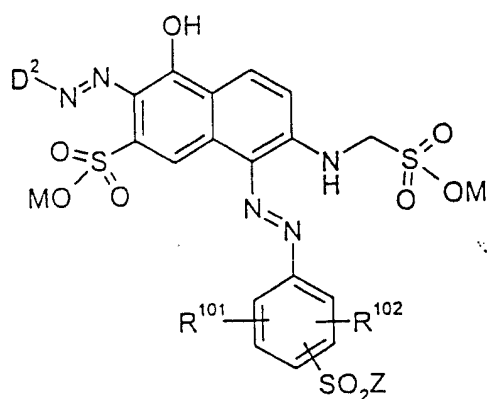
(I-b)



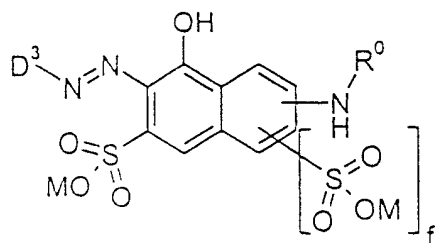
(II-c)

其中 D^5 到 D^7 、 T 、 f 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 Z 、 Z^3 、 m 、 n 和 M 每个同以上的定义， R^{201} 到 R^{206} 独立地为氢、甲基、甲氧基或磺基。

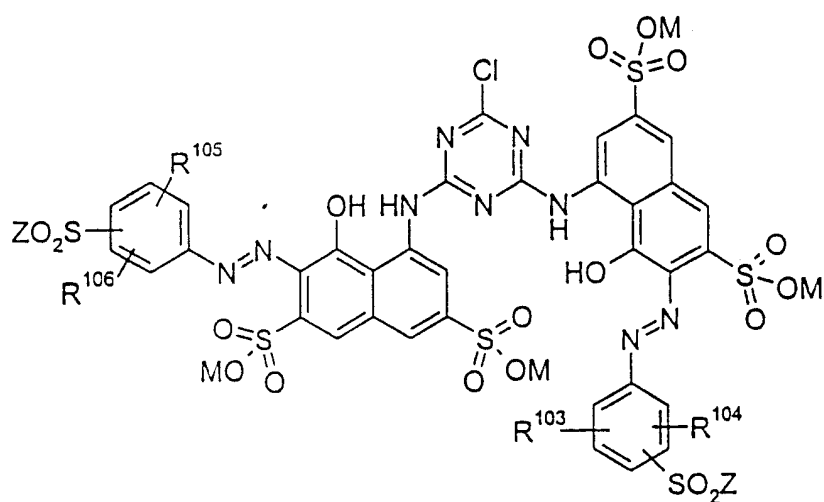
特别优选的染料混合物包括一种或多种，如两种或三种，优选一种或两种以下通式(I-c)所示染料；和一种或多种以下通式(II-d)所示染料；和/或和一种或多种以下通式(II-e)所示染料；和选择性的一种或多种通式(Ga-a)、(Gb-a)和(Ge-a)的染料，



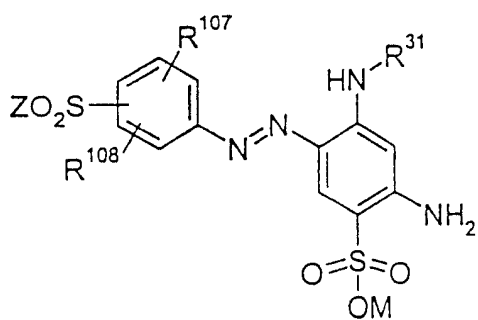
(I-c)



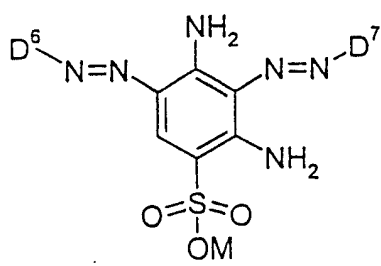
(II-d)



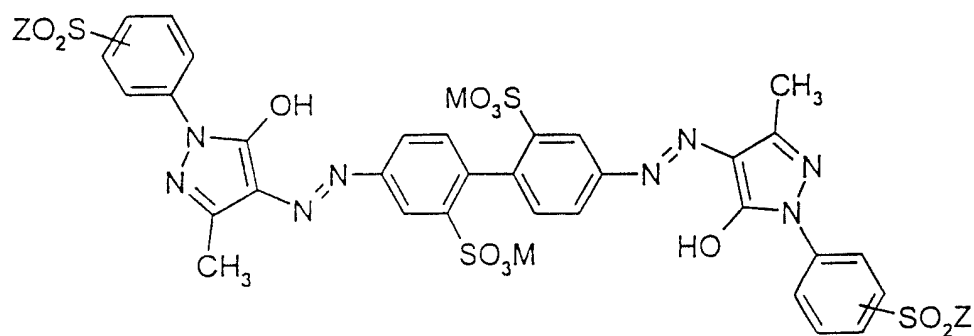
(II-e)



(Ga-a)



(Gb-a)



(Ge-a)

其中 D²、D³、D⁶、D⁷、R⁰、f、R³¹、Z 和 M 每个同以上的定义。

在通式(I-c)、(II-e)和(Ga-a)中优选的含义为，R¹⁰¹到 R¹⁰⁸ 独立地为氢、(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、磺基、羧基或卤素，Z 为乙

烯基或 β -硫酸根合乙基，在通式(I-c)、(II-e)和(Ga-a)中特别优选的含义为， R^{101} 到 R^{108} 独立地为氢、甲基、甲氧基或磺基，和Z为乙烯基或 β -硫酸根合乙基。

本发明的染料混合物可以以固体或液体（溶解）形式的制剂存在。在固体形式中，在需要的程度下，他们通常含有那些通常用于水溶性染料和特别是纤维活性染料中的电解质盐，如氯化钠、氯化钾和硫酸钠，并可进一步包含通常存在于市售染料中的助剂，如能够调节水溶液的pH在3到7的缓冲物质，如乙酸钠、柠檬酸钠、硼酸钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠，还可包含染色助剂、防尘剂和少量的催干剂；当他们以液体形式、水溶液（包括一定含量的通常存在于印浆中的那些类型的增稠剂）存在时，他们还可包含保证这些制剂得以长期保存的物质，如防霉剂。

在固体形式中，本发明的染料混合物通常以包含电解质盐的粉末或颗粒的形式存在，其在以下统称为制剂，其含有或不含有一种或多种上述助剂。在所述制剂中，染料混合物的存在量基于包含它的制剂为20到90重量%。缓冲物质基于制剂通常以最多为5重量%的总量存在。

当本发明的染料混合物以水溶液形式存在时，这些水溶液的总染料含量最多为约50重量%，如5到50重量%，这些水溶液的电解质盐含量基于水溶液优选为低于10重量%；水溶液（液体制剂）可包含的前述缓冲物质的量通常最多为5重量%，优选最多为2重量%。

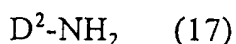
通式(I)的染料在DE 19600765 A1中有所描述，通式(II)的染料在DE 2748965中有所描述，并在文献中由详细描述，可通过标准合成方法得到。

通式(15)和(16)的染料在通式(I)的染料的合成过程中的某些情况

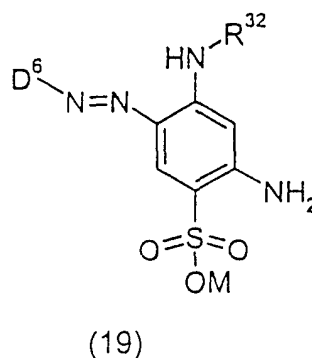
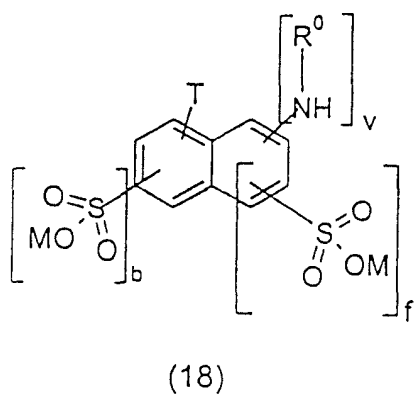
中形成。

本发明的染料混合物可通过常规方式制备，如将各个染料机械混和，无论他们是染料粉末的形式或是颗粒形式，或是合成得到的溶液的形式，或是单个染料的水溶液形式，其可进一步包含常规助剂；或通过将以期望比例存在的重氮组分和偶合组分的适当混合物通过常规的重氮化和偶合制备所述染料混合物。

例如，当通式(I)和(II)的，如果适当的话，(100)和(Gb)的具有基团 D^2 和 D^3 的重氮组分和，如果适当的话，具有 D^4 和选择性的 D^7 的重氮组分具有相同的含义时，有可能以常规方式使通式(17)的胺重氮化，得到的重氮盐化合物随后与混合物的水溶液或悬浮液反应，所述混合物是具有固定比例的通式(15)的单偶氮染料和至少一种通式(18)的偶合剂和选择性的通式(19)的单偶氮染料。



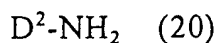
其中 D^2 同以上定义。



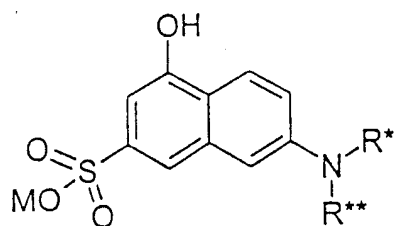
其中 D^1 、 D^6 、 R^* 、 R^{**} 、 R^0 、 R^{32} 、 T 、 b 、 f 、 v 和 M 每个同以上定义。

可选择地，本发明的染料混合物可在当通式(I)和(II)的基团的，如果适当的话，(100)和(Gb)的基团 D^1 、 D^2 和 D^3 和，如果适当的话， D^4 和选择性的 D^6 、 D^7 具有相同的含义时制备，其包括将通式(20)的胺

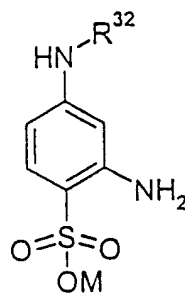
以常规方式重氮化并偶合到每种情况中至少一种偶合组分(21)和(18)以及选择性的(22)的混合物上,



其中 D^1 同以上定义,



(21)



(22)

其中 R^* 、 R^{**} 、 R^0 、 R^{32} 、 T 、 b 、 f 、 v 和 M 每个同以上定义。

在第一阶段首先使 pH 低于 3, 随后通过增加 pH 进一步偶合, 形成通式(I)和(II)和选择性的(Gb)的染料的混合物。

本发明的染料混合物可以以常规的方式分离, 通过如使用氯化钠或氯化钾的盐析, 或通过喷雾干燥或蒸发。

类似地, 在合成通式(I)和(II)和选择性的(Ga)到(Gf)的染料的过程中产生的溶液, 如果在加入缓冲物质之后合适的话和如果在浓缩之后合适的话, 可直接作为液体产品用于染色。

还包含乙烯基磺酰基以及 β -氯乙基磺酰基或 β -硫代硫酸根合乙基磺酰基或 β -硫酸根合乙基磺酰基作为活性残基的染料混合物不仅可以由适当取代的乙烯基磺酰基苯胺或蔡胺起始合成, 而且可以通过将其中 Z 为 β -氯乙基、 β -硫代硫酸根合乙基或 β -硫酸根合乙基的染料混合物与一定量的期望含量的需要的碱反应, 并使提及的 β -取代乙基磺酰基转变为乙烯基磺酰基。该转变可以以本领域技术人员熟知的方式实现。

本发明的染料混合物具有有用的应用性质。他们可用于染色或印花含羟基和/或酰胺基的材料，如片状结构形式的材料，如纸和皮革或膜状材料，如由聚酰胺组成的，或成块的材料，诸如例如聚酰胺和聚氨基甲酸酯，但特别适合于染色和印花纤维形式的这些材料。类似地，本发明的染料混合物的合成得到的溶液，如果在加入缓冲物质之后合适的话和如果在浓缩或稀释之后合适的话，可直接用作染色用液体制剂。

因此，本发明还提供本发明的染料混合物用于染色或印花这些材料的应用，或提供通过常规方式将这些材料染色或印花的方法，所述方法通过使用本发明的染料混合物或其单个组分(染料)个别地一起用作着色剂。优选使用的材料为纤维材料形式，特别是织物纤维的形式，如机织织物或机织纱线，如绞或卷装的形式。

含羟基材料为天然或合成的那些，如纤维素纤维材料或其再生产品和聚乙烯醇。纤维素纤维材料优选棉、但也优选其它植物纤维，如亚麻、大麻、黄麻和苧麻纤维；再生纤维素纤维为例如短粘胶纤维和长粘胶纤维，还有化学改性的纤维素纤维，如氨化的纤维素纤维或在例如 WO 96/37641 和 WO 96/37642 和在 EP-A-053785 和 EP-A-0692559 中描述的纤维。

含酰胺基的材料为例如合成的和天然的聚酰胺和聚氨基甲酸酯，特别是纤维的形式，如羊毛或其它动物毛发、丝、皮革、尼龙-6,6、尼龙-11 和尼龙-4。

本发明的染料混合物可通过已知的用于水溶性染料和特别是用于纤维活性染料的施用技术施用并固色于所述基材，特别是所述纤维材料上。例如，在纤维素纤维上，他们通过大浴比和小浴比的浸染法例如液体与产品的比例为 5:1 到 100:1，优选 6:1 到 30:1，使用多种酸结

合剂和根据需要进行选择性的中性盐如氯化钠或硫酸钠产生具有很好得色量的染色。施用优选在超级大气压下在 40 到 105℃，可选择地最高为 130℃的温度的水浴进行，但优选在 30 到 95℃，特别是 45 到 65℃，在存在或没有常规的染色助剂下进行。本文中一个可能的过程是把材料引入到温热的染浴中，并逐渐加热染浴到期望的染色温度，并在该温度下完成染色。如果需要，加速染料吸尽的中性盐仅在达到实际染色温度后加入到染浴中。

轧染工艺同样在纤维素纤维上提供优异的得色量和很好的染料积聚，染料可通过常规方式在室温或高温下如在最高为 60℃的条件下通过分批进行固着，或以连续的方式如通过轧染-干燥-轧染汽蒸处理的方式，通过汽蒸加热或使用干热进行固着。

类似地，用于纤维素纤维的常规印花工艺产生浓色印花布，其具有清晰分明的轮廓和清澈的白色地色，所述印花工艺可以以单步骤进行，如通过用包含碳酸氢钠或某些其它酸结合剂的印浆进行印花，然后在 100 到 103℃的温度下汽蒸处理；或以两个步骤进行，如通过使用中性或弱酸性印花浆料进行印花，然后通过浆经过印花的材料通过含电解质的热碱浴或用含碱性电解质的轧染液进行过轧染（overpadding）进行固色，和随后使经过碱过度轧染的材料分批处理或汽蒸处理或干热处理。印花的结果很少受固色条件的变化的影响，如果说有一些的话。

当根据常规的热固色工艺通过干热方式固色时，使用 120 到 200℃的热空气。除了使用 101 到 103℃的常规蒸汽之外，也可使用最高为 160℃的过热蒸汽和高压蒸汽。

用于使本发明的染料混合物的染料在纤维素纤维上固色的酸结合剂例如无机酸或有机酸的碱金属和碱土金属的水溶性碱盐，或为当加热时释放碱的化合物，以及碱金属硅酸盐。特别适合的是碱金属氢

氧化物和弱到中等酸性的无机酸或有机酸的碱金属盐，优选的碱金属化合物为钠和钾化合物。这些酸结合剂例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、甲酸钠、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠、三氯乙酸钠、磷酸钠或水玻璃，或其混合物，如氢氧化钠水溶液和水玻璃的混合物。

本发明另外涉及本发明的染料混合物在通过喷墨方法的用于数字织物印花的印花油墨中的应用。

本发明的印花油墨包括基于油墨总重量的如 0.1 重量%到 50 重量%，优选 1 重量%到 30 重量%，更优选 1 重量%到 15 重量%的本发明的活性染料混合物。他们可包含前述的活性染料混合物与用于织物印花中的其它活性染料的组合。对于用于连续流动工艺中的油墨，可通过加入电解质调节导电率为 0.5 到 25mS/vm。

可使用的电解质包括如硝酸锂和硝酸钾。

本发明的染色油墨可包括有机溶剂，其总量为 1-50 重量%，优选 5-30 重量%。

适当的溶剂为醇如甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、叔丁醇、戊醇；多元醇如 1,2-乙二醇、1,2,3-丙三醇、丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-丙二醇、2,3-丙二醇、戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、己二醇、D,L-1,2-己二醇、1,6-己二醇、1,2,6-己三醇、1,2-辛二醇；聚烷撑二醇，如聚乙二醇、聚丙二醇；具有 2 到 8 个亚烷基的烷撑二醇，如单乙甘醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、硫代甘醇、硫代二甘醇、丁基三甘醇、己二醇、丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇；多元醇的低级烷基醚如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁基醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丁基醚、二甘醇单己基醚、三甘醇单甲醚、三甘醇单丁基醚、三丙二醇单甲醚、四甘醇单甲醚、四甘醇单

丁基醚、四甘醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁基醚、三丙二醇异丙醚；聚烷撑二醇醚如聚乙二醇单甲醚、聚丙二醇单甘油醚、聚乙二醇三癸醚、聚乙二醇(壬基苯基)醚；胺，诸如例如甲胺、乙胺、三乙胺、二乙胺、二甲胺、三甲胺、二丁胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙酰基乙醇胺、N-甲酰基乙醇胺、乙二胺；脲衍生物，诸如例如脲、硫脲、N-甲基脲、N,N'-二甲基脲、亚乙基脲、1,1,3,3-四甲基脲；酰胺，诸如例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙酰胺；酮或酮醇，诸如例如丙酮、双丙酮醇；环醚，诸如例如四氢呋喃、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、2-丁氧基乙醇、苄醇、2-丁氧基乙醇； γ -丁内酯、 ϵ -己内酰胺；另外为环丁砜、二甲基环丁砜、甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜、二甲砜、丁二烯砜、二甲亚砜、二丁基亚砜、N-环己基吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、1-(3-羟丙基)-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,2-二甲基-3-咪唑啉酮、1,3-双甲氧甲基-2-咪唑啉酮；2-(2-甲氧乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧乙氧基)乙醇、2-(2-丁氧乙氧基)乙醇、2-(2-丙氧乙氧基)乙醇、吡啶、哌啶、 γ -丁内酯、三甲基丙烷、1,2-二甲氧基丙烷、二氧杂环己烷、乙酸乙酯、乙二胺四乙酸酯、乙基戊基醚。

本发明的印花油墨可进一步包括常规添加剂，如粘度调节剂以设置在 20 到 50°C 下的粘度为 1.5 到 40.0 mPas。优选地，油墨具有 1.5 到 20 mPas 的粘度，特别优选地具有 1.5 到 15 mPas 的粘度。可使用的粘度调节剂包括流变添加剂如聚乙烯己内酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、及其共聚物聚醚型多元醇，缔合增稠剂、聚脲、聚氨基甲酸酯、海藻酸钠、改性的半乳甘露聚糖、聚醚脲、聚氨基甲酸酯、非离子纤维素醚。

另外本发明的油墨的添加剂可包括表面活性物质，以调节表面张力为 20 到 65 mN/m，如果需要，采用其作为使用工艺的函数(热或压力技术)。

可使用的表面活性物质包括如：所有的表面活性剂，优选非离子型表面活性剂、丁基二甘醇、1,2-己二醇。

油墨可进一步包括常规的添加物，如基于油墨总重量的 0.01 到 1 重量%的抑制真菌和细菌生长的物质。

油墨可按照常规的方式通过在水中将组分混和制备。

本发明的染色墨可用于喷墨印花工艺中，用于印花多种经过预处理的材料，如丝、皮革、羊毛、聚酰胺纤维和聚氨基甲酸酯，特别是任何类型的纤维素纤维材料。这些纤维材料为如天然纤维素纤维，如棉、亚麻和大麻，和浆粕和再生纤维素。本发明的印花油墨也可用于印花那些存在于混纺织物，如棉、丝、羊毛与聚酯纤维或聚酰胺纤维的混纺织物中的经过预处理的含羟基或含氨基的纤维。

与其中印花油墨已经包含所有用于活性染料的固色化学品和增稠剂的常规织物印花不同相比，在喷墨印花中，助剂必须在独立的预处理步骤中施用于织物底物。织物底物如纤维素和再生纤维素纤维，以及丝和羊毛在印花前的预处理用碱水溶液实现。为使活性染料固色，需要碱如碳酸钠、碳酸氢钠、乙酸钠、磷酸钠、硅酸钠、氢氧化钠；碱给体如氯乙酸钠、甲酸钠；水溶性物质，诸如例如脲；还原抑制剂如硝基苯磺酸钠；和当使用印花油墨时防止流动的增稠剂如海藻酸钠、改性聚丙烯酸酯或高度醚化的半乳甘露聚糖。

使用适当的涂布器将这些预处理试剂以规定量均匀地施用于织物底物，如使用 2 辊或 3 辊轧染、无接触式喷涂技术、通过泡沫技术或使用适当采用的喷墨技术的方式，并随后干燥。

在印花之后，织物纤维材料在 120 到 150℃干燥并随后固色。

使用活性染料制造的喷墨印花布的固色可在室温下实现或使用饱和蒸汽、过热蒸汽、热空气、微波、红外辐射、激光或电子束或其它适合的能量转移技术实现。

单阶段和双阶段固色工艺的区别在于：

在单阶段固色中，必要的固色化学品已经在织物底物上。

在双阶段固色中，不需要预处理。固色只需要在固色工艺之前，在喷墨印花之后施用碱，无需中间干燥阶段。不需要另外的添加物如脲或增稠剂。固色之后进行印花后处理，其对于获得良好的牢度、高亮度和无瑕疵的白色地色是必须的。

本发明的染料混合物的显著之处在于，在没有或有少量碱或碱土金属化合物的存在下，通过染色或印花施用于纤维素纤维材料上时具有出色的颜色强度。在这些具体情况中，例如，浅色度不需要电解质盐、对于中等色度需要不多于 5 g/l 的电解质盐、和对于深色度需要不多于 10 g/l 的电解质盐。

根据本发明，浅色度指基于要被染色的底物使用 2 重量%的染料、中等色度指基于要被染色的底物使用 2 到 4 量%的染料、和深色度指基于要被染色的底物使用 4 到 10 重量%的染料。

可使用本发明的染料混合物得到的染色和印花具有明亮的色泽；更具体地讲，在纤维素纤维材料上的染色和印花具有良好的耐光牢度和特别好的耐湿牢度，如耐洗涤、研磨、水、海水、交染和酸性和碱性汗渍的牢度，以及对打褶、热压、和摩擦具有良好的牢度。另外，在常规的漂洗以除去未固色部分的后处理之后得到的纤维素染色表现出优异的耐湿牢度，特别是由于在冷水中有好的溶解度，未固色的染料部分容易洗去。

另外，本发明的染料混合物也可用于羊毛的纤维反应性染色。另外，已经经过无粘合性或低粘合性整理(参见例如，H. Rath, *Lehrbuch der Textilchemie*, Springer-Verlag, 第3版，(1972)第295-299页，特别是通过 Hercaosett 工艺整理的(298页)；J. Soc. Dyers and Colorists 1972, 93-99 和 1975, 33-44)的羊毛被染色得到非常好的牢度性质。羊毛上的染色工艺在本文中以常规方式从酸性介质进行。例如，可向染浴中加入乙酸和/或硫酸铵或乙酸和乙酸铵或乙酸钠以得到期望的 pH。为得到可接受的匀染性的染色，可适当加入常规的匀染剂，如基于氰尿酸氯与三倍摩尔量的氨基苯磺酸和/或氨基萘磺酸的反应产物或基于如十八烷胺与环氧乙烷的反应产物的匀染剂。例如，优选本发明的染料混合物最初在 pH 为约 3.5 到 5.5 的酸性染浴中进行吸尽并控制 pH，然后，随着染色时间接近终点，pH 变为中性的和选择性地 pH 最高为 8.5 的弱碱性，以在本发明的染料混合物的染料和纤维之间产生所有的活性键，特别对于深度染色。同时，除去没有反应性地键合的染料部分。

本文中描述的过程也适用于在由其它天然聚酰胺组成的纤维材料或由合成聚酰胺和聚氨基甲酸酯组成的纤维材料上的染色。通常，把要被染色的材料引入到温度为约 40℃的染浴中，在其中搅拌一定的时间，然后调节染浴到期望的弱酸性的 pH（优选弱乙酸），在 60 到 98℃温度之间进行实际染色。然而，染色也可在沸腾或密封的染色装置中在最高为 106℃的温度下进行。由于本发明的染料混合物的水溶性非常好，他们也可有利地用于常规连续染色过程中。本发明的染料混合物的颜色强度非常高。

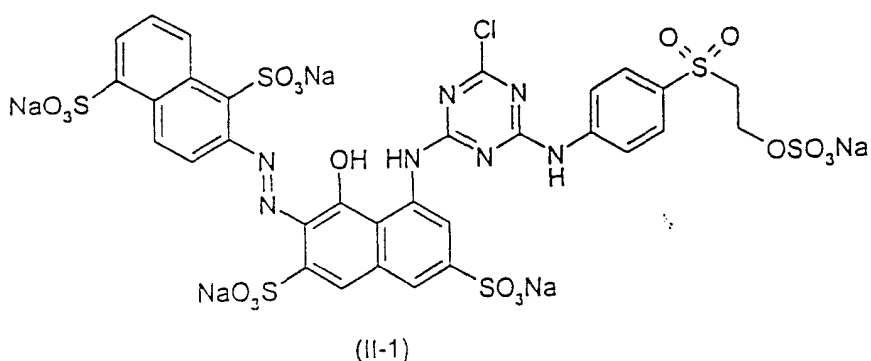
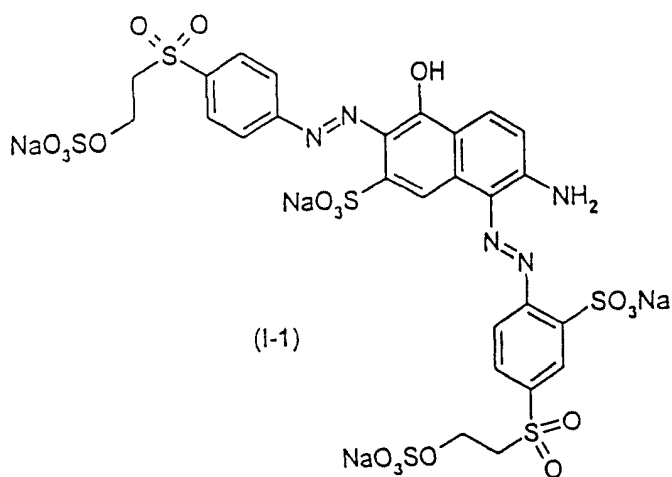
本发明的染料混合物将前述材料，优选纤维材料染为橙色到红色色调，并具有很好的牢度性质。

以下实施例用于说明本发明。除非另外说明，份和百分比以重量计。重量份对体积份为千克对升。实施例中作为式子描述的化合物表

示为他们钠盐的形式，因为他们通常以盐优选钠或钾盐的形式制备和分离。以下实施例特别是表中的实施例中描述的起始化合物，可以以游离酸的形式用于合成中，或以他们的盐的形式，优选碱金属的盐，如钠或钾盐用于合成。

实施例 1

30 份含电解质的染料粉末，其包含 75% 部分的式(I-1)的猩红色双偶氮染料和 70 份含电解质的染料粉末，其包含 70% 部分的式(II-1)的红色偶氮染料彼此机械混和。

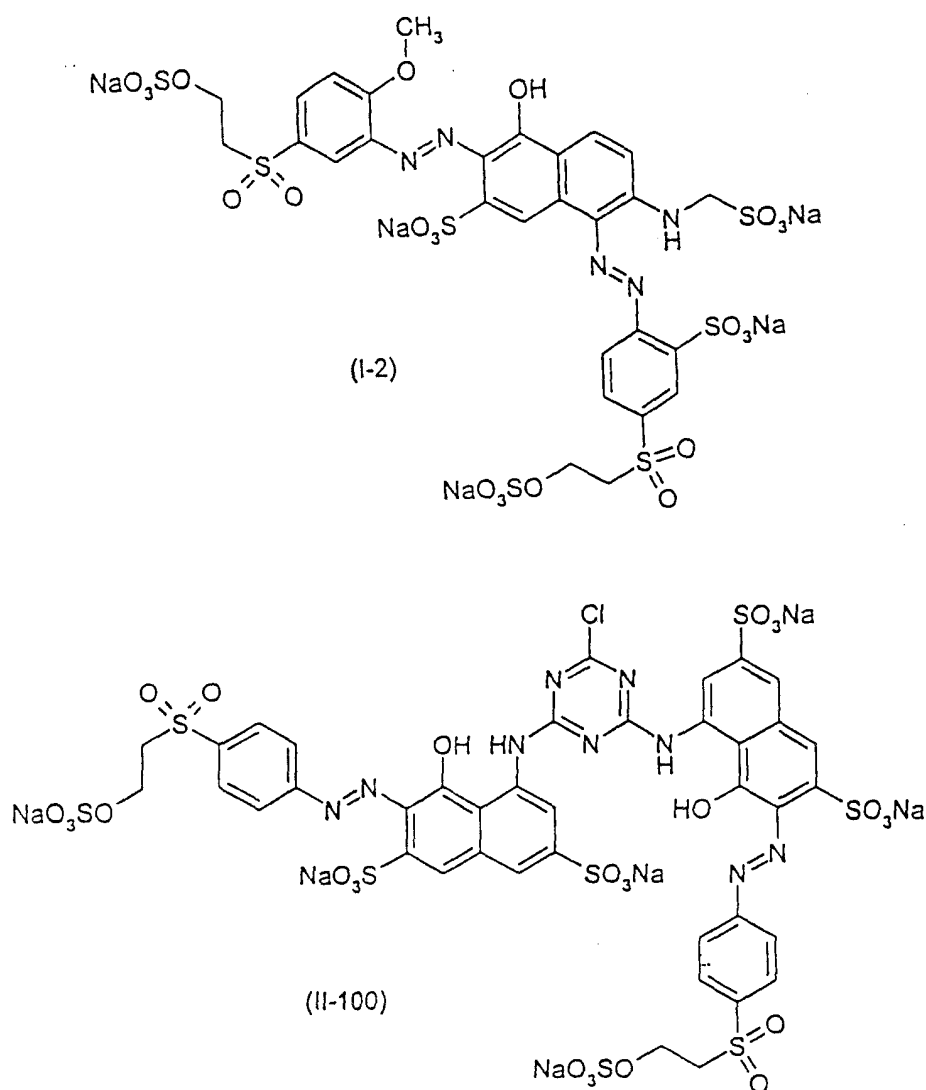


得到的本发明的染料混合物在例如常规用于活性染料的染色条件下在棉上形成红色染色和印花。

实施例 2

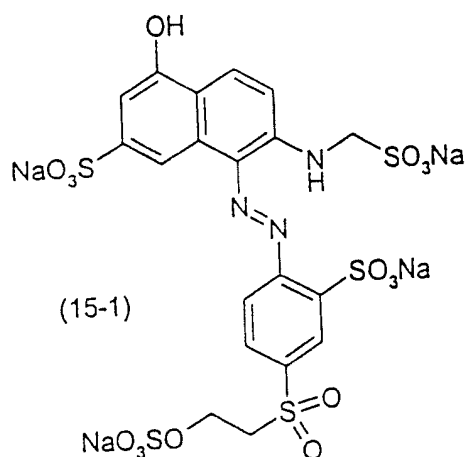
40 份含电解质的染料粉末，其包含 75% 部分的式(I-2)的红色双

偶氮染料, 和 60 份含电解质的染料粉末, 其包含 70% 部分的式(II-100) 的红色双偶氮染料溶解在 500 份水中, 调节得到的染料溶液的 pH 为 5.5-6.5。挥发该染料溶液得到染料混合物, 其在常规用于活性染料的染色条件下在棉上形成红色染色和印花。



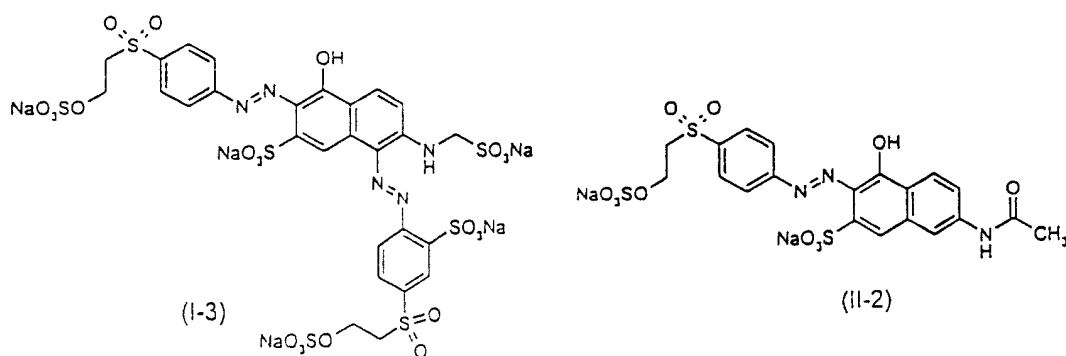
实施例 3

281 份 4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)苯胺悬浮在 700 份冰水和 180 份 30% 的盐酸中, 并通过滴加 173 份的 40% 亚硝酸钠溶液重氮化。在用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后, 把得到的重氮化悬浮液泵吸入 397 份的式(15-1)的猩红色单偶氮染料的水溶液中,



式(15-1)的得到为：通过将 180.5 份的 2-氨基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)苯磺酸与 87 份的 40%亚硝酸钠溶液在酸性介质中重氮化，并随后在 pH 1.5 的条件下偶合到 166.5 份的 4-羟基-7-(磺基甲氨基)-萘-2-磺酸。随后加入 140.5 份的 7-乙酰胺基-4-羟基萘-2-磺酸作为第二偶合组分。然后在低于 25°C 的条件下调节 pH 为 5-6，并用碳酸钠保持。

偶合反应结束后形成的两种染料 (I-3) 和 (II-2) 为 65:35 的混合物，通过减压蒸发或通过喷雾干燥分离；可选择地，得到的染料溶液也可通过加入磷酸盐缓冲液保持其 pH 为 5.5-6，并进一步稀释或浓缩得到规定强度的液体产物。

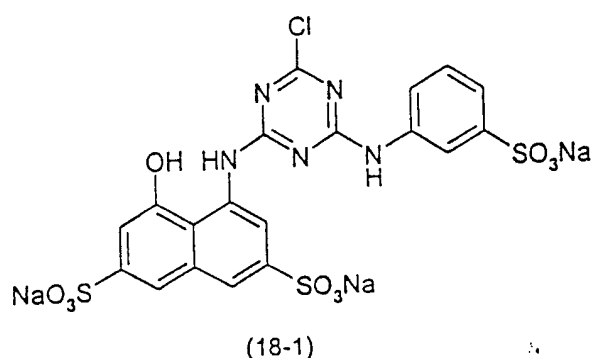


本发明得到的染料混合物将棉染色为略带红色的橙色色调。

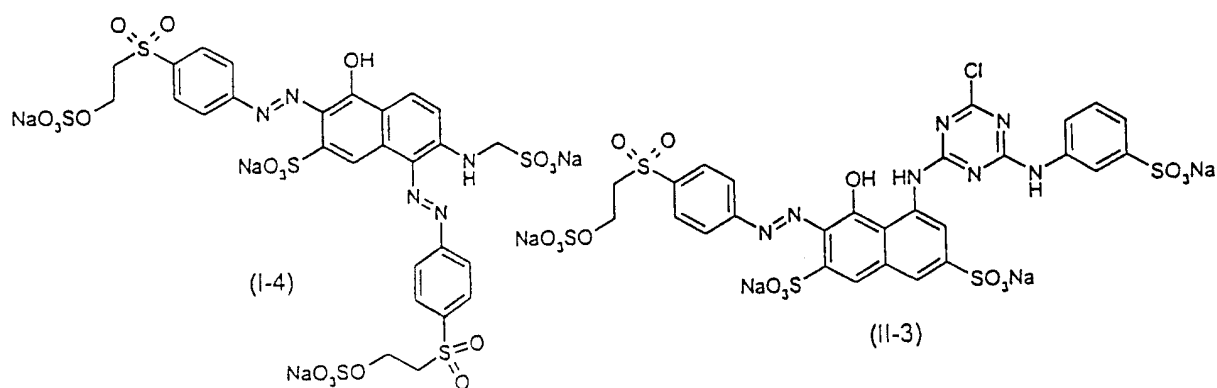
实施例 4

把 422 份的 4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)苯胺悬浮在 1000 份冰水和 270 份的 30% 盐酸中，通过滴加 260 份的 40% 亚硝酸钠溶液重氮

化。在用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后,得到的重氮化悬浮液与 166.5 份的 4-羟基-7-(磺基甲基氨基)-萘-2-磺酸(通过将 119.5 份的 7-氨基-4-羟基萘-2-磺酸与 75 份的甲醛化亚硫酸氢钠在水性介质中在 pH 5.5-6 和 45°C 的条件下反应制备)混和并用固体碳酸氢钠调节 pH 为 1.5。在酸偶合结束之后,把反应混合物加入到 335 份的第二偶合组分 (18-1) 的水溶液中并在低于 25°C 的温度下用碳酸钠调节并保持 pH 为 5-6。



偶合反应结束后形成的两种染料 (I-4) 和 (II-3) 为 50:50 的混合物可通过减压蒸发或通过喷雾干燥分离。

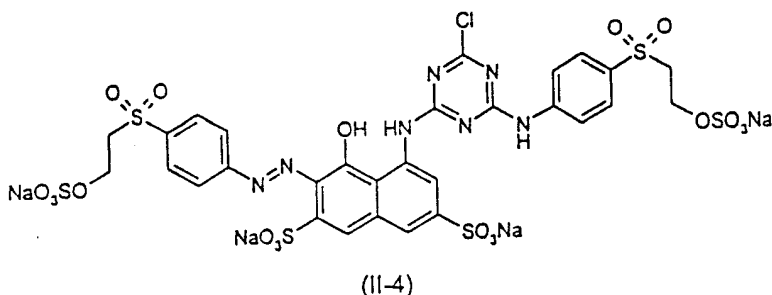


得到的本发明的染料混合物将棉染色为红色色调。

实施例 5

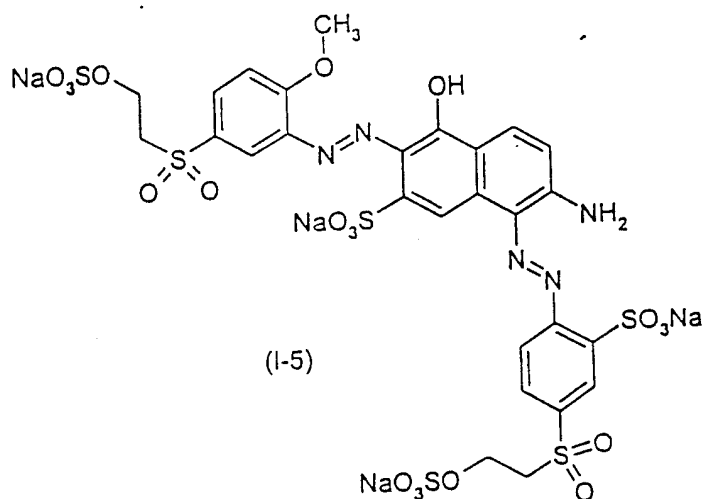
以与实施例 3 中描述的相似过程从 554 份式 (I-3) 的猩红色双偶氮染料, 和 277 份式 (II-4) 的红色染料制备的二元混合物, 与 277 份式 (II-100) 的红色双偶氮染料混和, 调节到 pH 为 5.5-6.5 并通过水溶液蒸发进行分离。得到的本发明的三种染料 (I-3)、(II-4) 和

(II-100) 为 50:25:25 的混合物将棉染色为红色色调。



实施例 6

25 份含电解质的染料粉末，其包含 75% 部分的式(I-5)的猩红色双偶氮染料；和 75 份含电解质的 1:1 的染料混合物，其含有 70% 部分的两种红色偶氮染料，彼此机械混和。

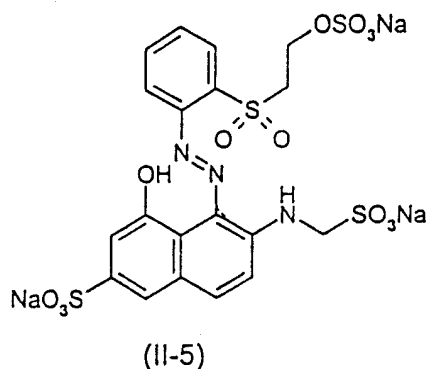
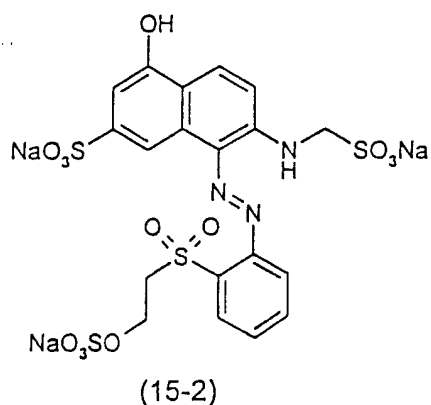


得到的本发明的染料混合物在例如常规用于活性染料的染色条件下在棉上形成红色染色和印花。

实施例 7

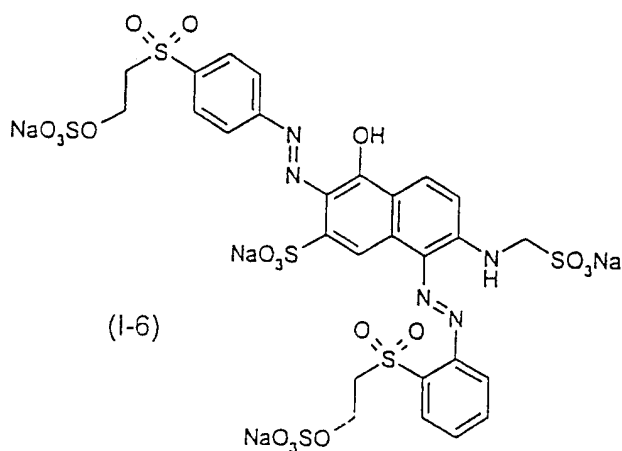
a) 通过加入 165 份的浓硫酸把 312 份的 2-(β-硫酸根合乙基磺酰基)苯胺悬浮在 800 份冰水中，并通过滴加 195 份的 40% 亚硝酸钠溶液重氮化。在用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后，加入 250 份的 4-羟基-7-(磺基甲氨基)-萘-2-磺酸和 120 份的 4-羟基-6-(磺基甲氨基)-萘-2-磺酸（通过使 179 份的 7-氨基-4-羟基萘-2-磺酸和 86 份的 6-氨基-4-羟

基萘-2-磺酸与 171 份的甲醛化亚硫酸氢钠在 pH5.5-6 和 45℃的水性介质中反应制备) 的混合物并在 pH 为 1 到 2 和低于 20℃的温度下在第一阶段偶合, 形成式 (15-2) 和 (II-5) 的两种单偶氮染料的混合物, 通过加入固体碳酸氢钠调节 (并在偶合反应过程中保持) 所述 pH 范围。



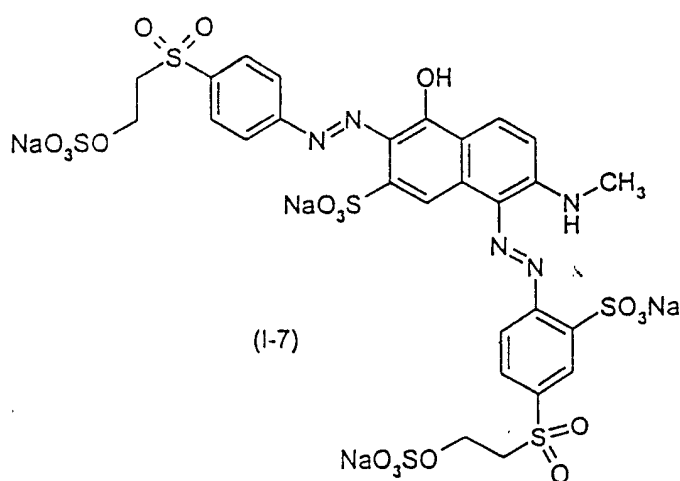
b)另外, 把 211 份的 4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)苯胺悬浮在 520 份冰水和 137 份的 30%盐酸中, 通过滴加 132 份的 40%亚硝酸钠溶液重氮化。在用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后, 该重氮化悬浮液滴加到 a) 的第一偶合阶段得到的混合物中, 并在低于 25℃的温度下用碳酸钠调节 pH 为 5.5-6.5, 随后通过喷雾干燥分离在第二偶合阶段结束后形成的两种偶氮染料 (I-6) 和 (II-5) 为 3:1 的混合物。

得到的本发明的染料混合物将棉染色为褐红色色调。



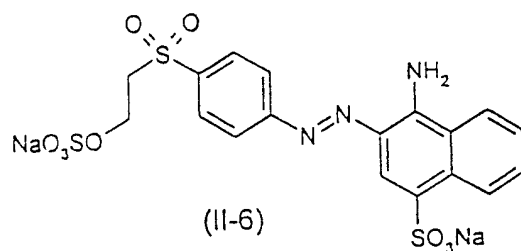
实施例 8

25 份含电解质的染料粉末，其包含 75% 部分的式(I-7)的褐红色双偶氮染料，35 份含电解质的染料粉末，其包含 75% 部分的式(II-1)的红色双偶氮染料，和 40 份含电解质的染料粉末，其包含 70% 部分的式(II-3)的红色双偶氮染料溶解在 500 份水中，调节得到的溶液的 pH 为 5.5-6.5。将该染料溶液蒸发或喷雾干燥得到染料混合物，其在常规用于活性染料的染色条件下在棉上形成略带红色的褐色染色和印花。



实施例 9

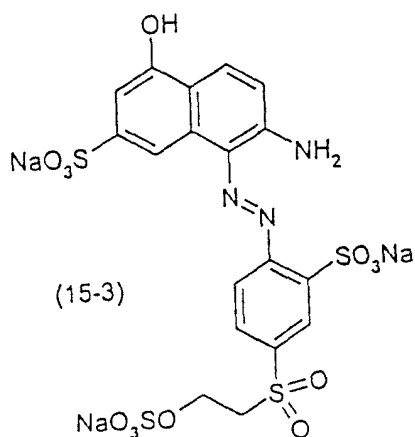
把 326 份的 4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)苯胺悬浮在 800 份冰水和 212 份的 30% 盐酸中，通过滴加 204 份的 40% 亚硝酸钠溶液重氮化。在用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后，该重氮化悬浮液滴加到 397 份式(15-1)的猩红色单偶氮染料中(如实施例 3 中所述制备)，并加入 147 份的 4-氨基萘-1-磺酸作为第二偶合组分，在低于 25℃ 下用碳酸钠调节 pH 为 5.5-6.5。在偶合反应结束后形成的两种偶氮染料(I-3)和(II-6)为 60:40 的混合物随后通过喷雾干燥。



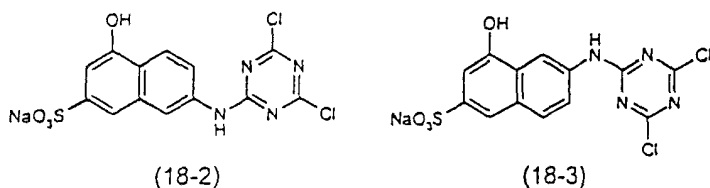
得到的本发明的染料混合物将棉染色为略带红色的橙色。

实施例 10

把 333 份的 4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)苯胺悬浮在 850 份冰水和 214 份的 30% 盐酸中, 通过滴加 205 份的 40% 亚硝酸钠溶液重氮化。在用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后, 得到的重氮化悬浮液被泵吸入 339 份式 (15-3) 的猩红色单偶氮染料中,

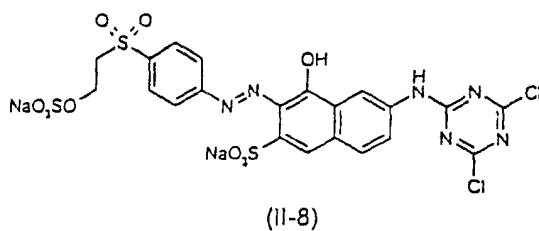
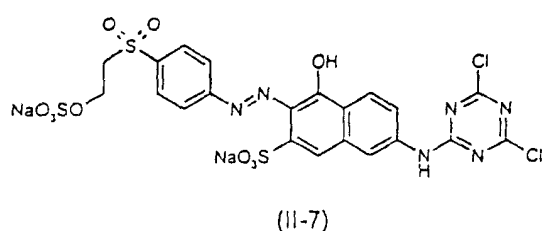


式 (15-3) 制备通过: 用 87 份的 40% 亚硝酸钠溶液在酸性介质中将 180.5 份的 2-氨基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)苯磺酸重氮化并随后在 pH1.5-2 条件下偶合到 119 份的 7-氨基-4-羟基-萘-2-磺酸上。然后加入每种为 140 份的两种另外的偶合组分 (18-2) 和 (18-3)



并在 25°C 下用碳酸钠调节并保持 pH 为 5-6。

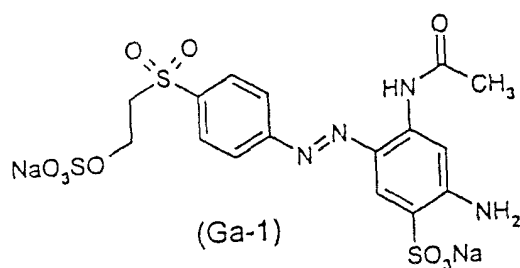
在偶合反应结束后形成的三种染料 (I-1)、(II-7) 和 (II-8) 为 50:25:25 的混合物可通过减压蒸发或喷雾干燥分离。



得到的本发明的染料混合物将棉染色为略带红色的橙色色调。

实施例 11

把 281 份的 4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)苯胺悬浮在 700 份冰水和 180 份的 30% 盐酸中，通过滴加 173 份的 40% 亚硝酸钠溶液重氮化。在用氨基磺酸溶液除去过量的亚硝酸盐后，得到的重氮化悬浮液与 83 份的 4-羟基-7-(磺基甲氨基)萘-2-磺酸（通过将 60 份的 7-氨基-4-羟基萘-2-磺酸与 37.5 份的甲醛化亚硫酸氢钠在 pH 为 5.5-6 和 45°C 下的水性介质中反应得到）的水溶液混和并用碳酸氢钠调节 pH 为 1.5。酸偶合结束后，把反应混合物加入到 111 份的 4-氨基-萘-1-磺酸的作为第二偶合组分的水溶液中并在 25°C 下用碳酸钠调节并保持 pH 为 5-6。偶合反应结束后，反应混合物与 73 份式 (Ga-1) 的金黄色偶氮染料混和并通过喷雾干燥分离得到的三种偶氮染料 (I-4)、(II-6) 和 (Ga-1) 为 42:46:12 的混合物。



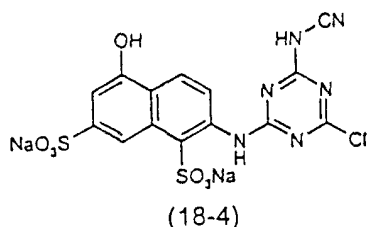
得到的本发明的染料混合物在例如常规用于活性染料的染色条件下在棉上形成橙色染色和印花。

实施例 12

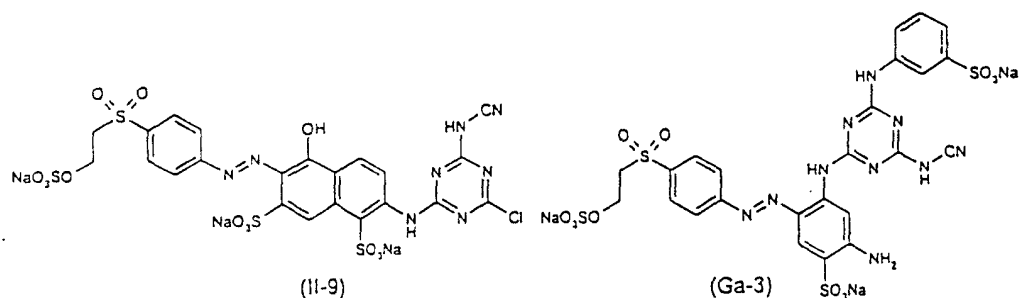
把 281 份的 4-(β-硫酸根合乙基磺酰基)苯胺悬浮在 700 份冰水和

180 份的 30% 盐酸中，通过滴加 173 份的 40% 亚硝酸钠溶液重氮化。在用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后，把得到的重氮化悬浮液加入到 397 份式 (15-1) 的猩红色单偶氮染料中（其通过将 180.5 份的 2-氨基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)苯磺酸与 87 份的 40% 亚硝酸钠溶液在酸性介质中重氮化得到），随后在 pH 1.5 的条件下偶合到 166.5 份的 4-羟基-7-(磺基甲氨基)-萘-2-磺酸上。

然后加入 258 份的另外的偶合组分 (18-4) 水溶液并在 25°C 下用碳酸钠调节并保持 pH 为 5-6。



在偶合反应结束后，反应混合物与 242 份式 (Ga-3) 的金黄色偶氮染料混和并通过减压蒸发或喷雾干燥分离得到的三种偶氮染料 (I-3)、(II-9) 和 (Ga-3) 为 46:34:20 混合物。可选择地，得到的染料混合物也可通过加入磷酸盐缓冲液保持 pH 为 5.5-9 并进一步稀释或浓缩，得到规定强度的液体产品。

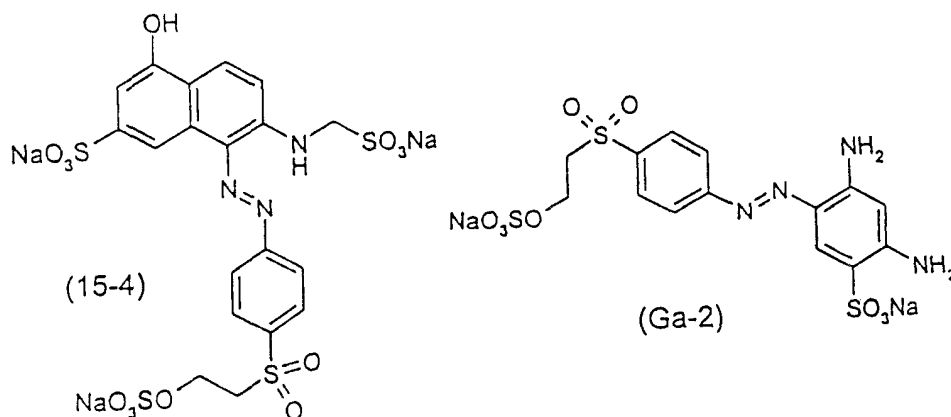


得到的本发明的染料混合物将棉染色成橙色色调。

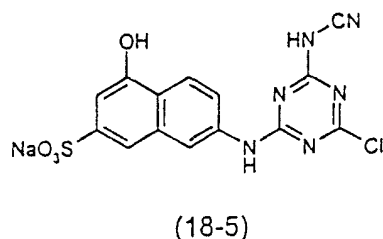
实施例 13

把 200 份的 4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)苯胺悬浮在 500 份冰水和 129 份的 30% 盐酸中，通过滴加 125 份的 40% 亚硝酸钠溶液重氮化。在用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后，加入 67 份 4-羟基-7-(磺基甲氨基)-萘-2-磺酸上。

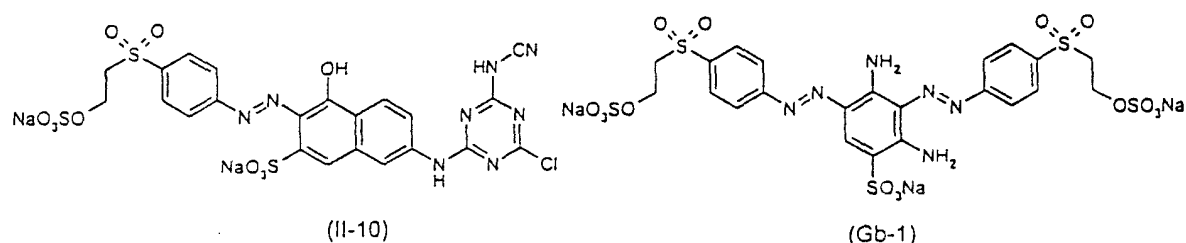
基)-萘-2-磺酸(通过将 48 份的 7-氨基-4-羟基萘-2-磺酸与 32 份的甲醛化亚硫酸氢钠在水性介质中在 pH 5.5-6 和 45℃ 条件下反应制备)以及 23 份 2,4-二氨基苯磺酸,并在最初第一阶段在 pH 1 到 2 和低于 20℃ 条件下偶合,形成式 (15-4) 和 (Ga-2) 的两种单偶氮染料的混合物,通过加入固体碳酸氢钠调节和保持偶合反应过程中的所述 pH 范围。



在第一偶合结束后,加入 27 份的另外的偶合组分 (18-5),并在 25℃ 下用碳酸钠调节 pH 为 5.5-6.5。

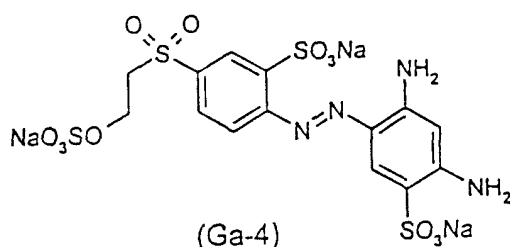


在第二偶合反应结束后形成的三种染料 (I-4)、(II-10) 和 (Gb-1) 为 58:13:29 的混合物可通过喷雾干燥分离。

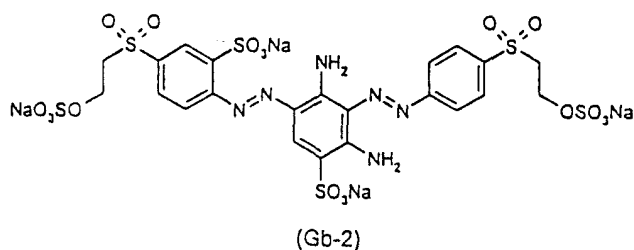


得到的本发明的染料混合物将棉染色为橙色色调。

把 169 份的 4-(β -硫酸根合乙基磺酰基)苯胺悬浮在 430 份冰水和 109 份的 30% 盐酸中, 通过滴加 105 份的 40% 亚硝酸钠溶液重氮化。在用氨基磺酸除去过量的亚硝酸盐后, 把得到的重氮化悬浮液泵吸入 159 份式 (15-1) 的猩红色单偶氮染料和 188 份的式 (Ga-4) 的黄色单偶氮染料的混合溶液中, 所述式 (Ga-4) 的黄色单偶氮染料的制备通过: 用 87 份的 40% 亚硝酸钠溶液在硫酸介质中将 180.5 份的 2-氨基-5-(β -硫酸根合乙基磺酰基)苯磺酸重氮化并随后在 pH 为 1.5-2 条件下偶合到 66.5 份的 4-羟基-7-(磺基甲氨基)萘-2-磺酸和 56.5 份的 2,4-二氨基苯磺酸的混合物上。



然后加入 22.5 份的 4-氨基萘-1-磺酸作为另外的偶合组分, 并用碳酸钠调节并保持 pH 为 5-6。在偶合反应结束后形成的三种染料 (I-3)、(II-6) 和 (Gb-2) 为 40:10:50 的混合物可通过减压蒸发或喷雾干燥分离。可选择地, 得到的染料溶液也可通过加入磷酸盐缓冲液保持 pH 为 5.5-6, 并进一步稀释或浓缩得到规定强度的液体产物。



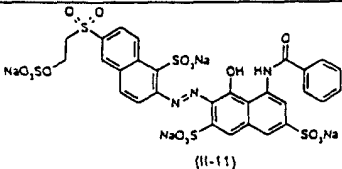
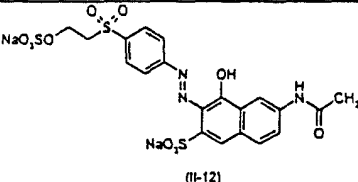
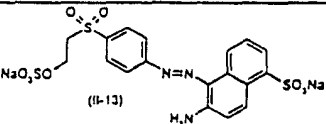
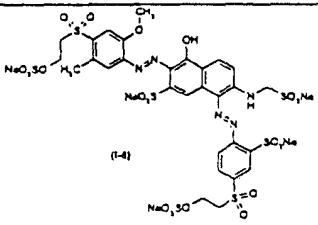
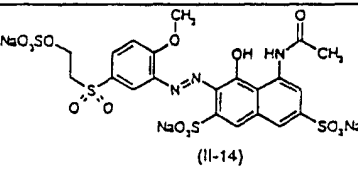
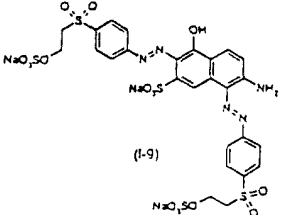
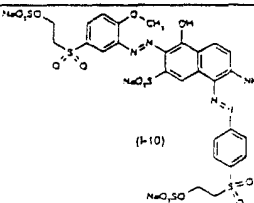
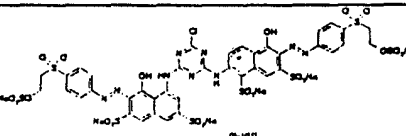
得到的本发明的染料混合物将棉染色为橙色到略带红色的色调。

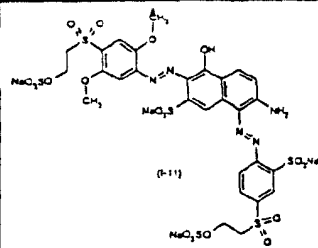
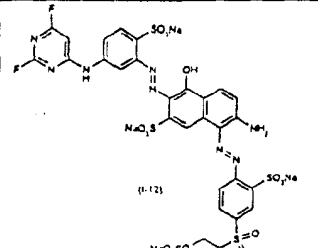
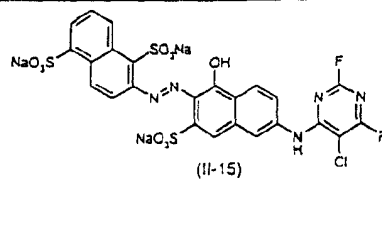
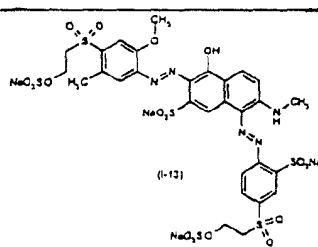
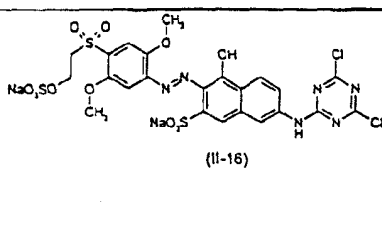
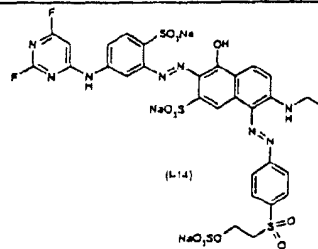
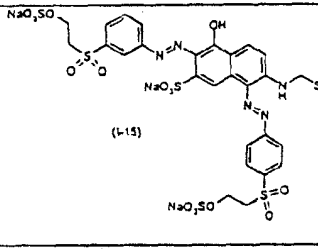
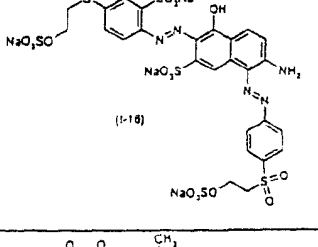
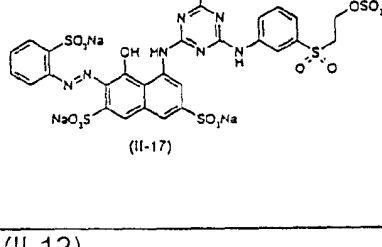
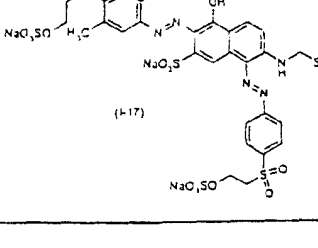
实施例 15 到 163

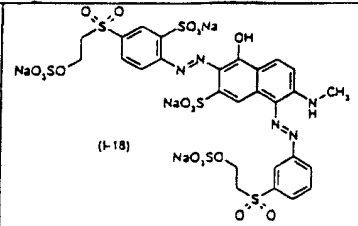
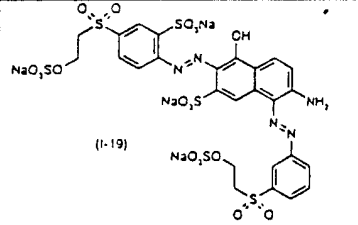
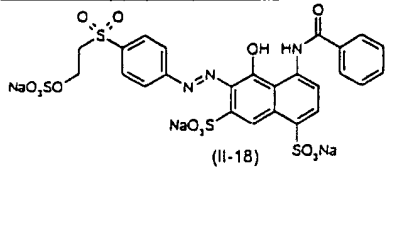
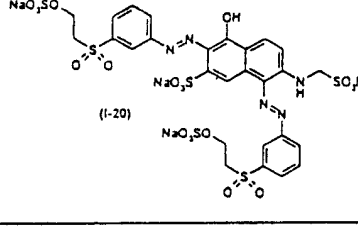
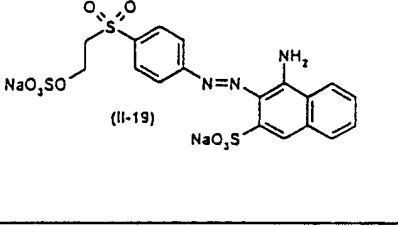
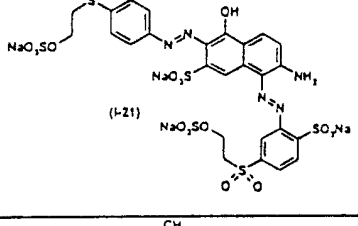
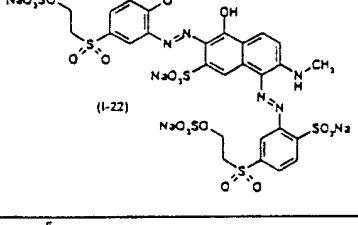
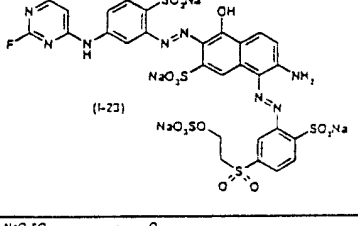
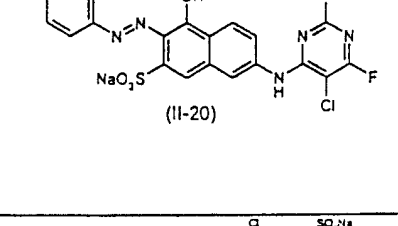
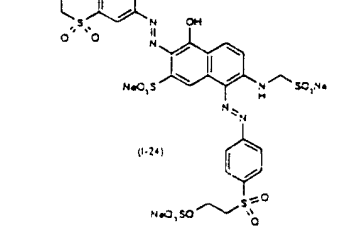
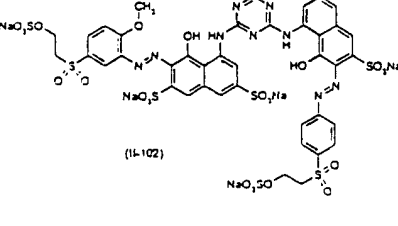
以下表中的实施例进一步描述通式(I)和 (II) 和如果适合的话 (Ga)-(Gf) 的染料的本发明的混合物, 其中每个以钠盐的形式列于表中。

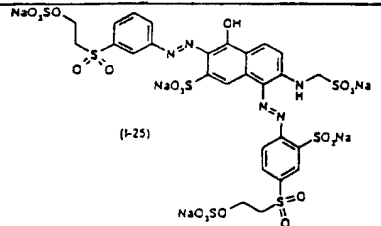
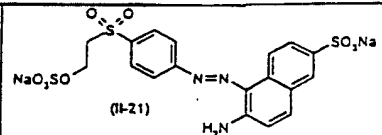
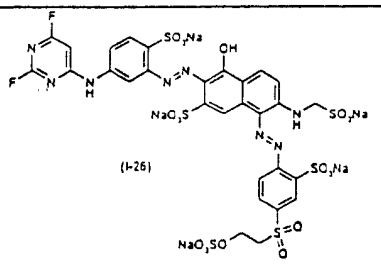
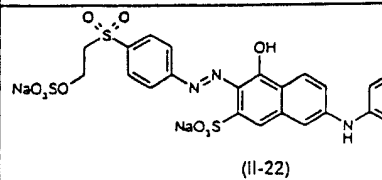
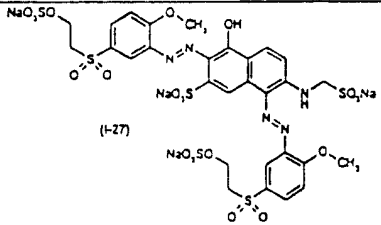
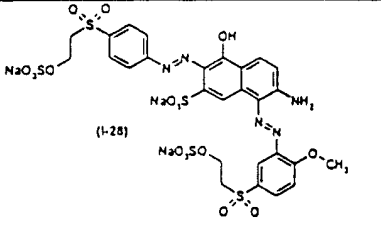
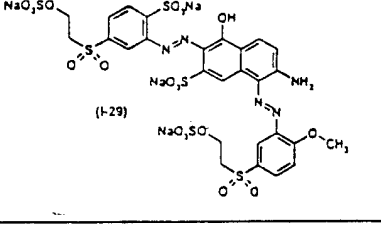
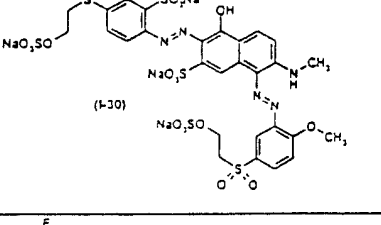
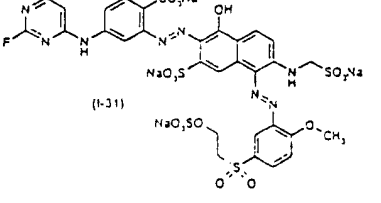
混和比表示为重量百分比。染料混合物在常规用于活性染料的染色条件下在棉上形成提供橙色/猩红色到褐红色的染色。

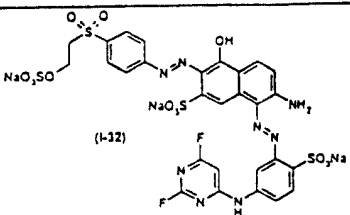
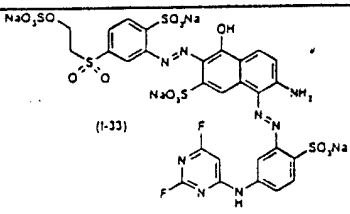
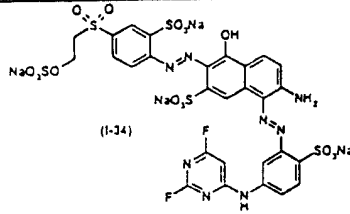
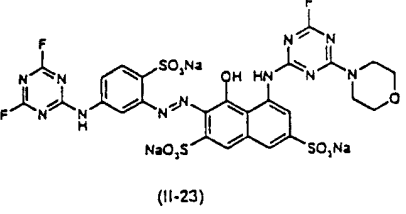
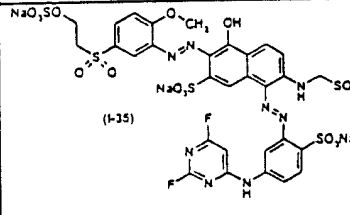
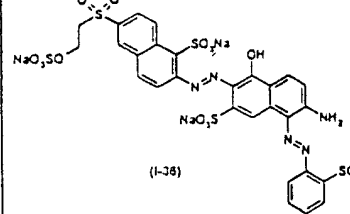
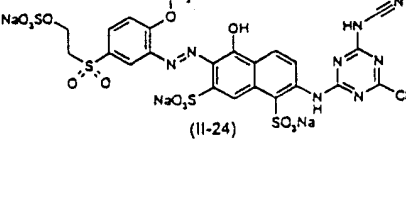
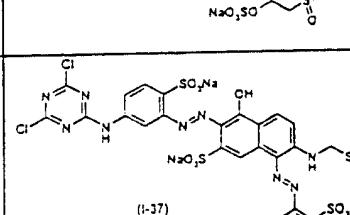
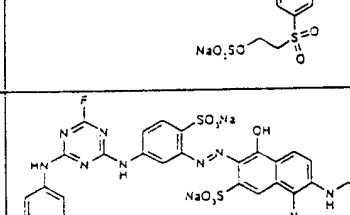
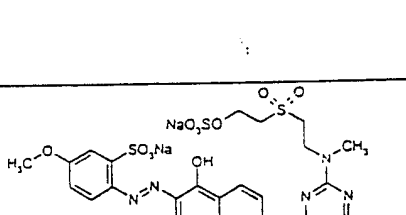
实施例 1 或 2 的染料混合物

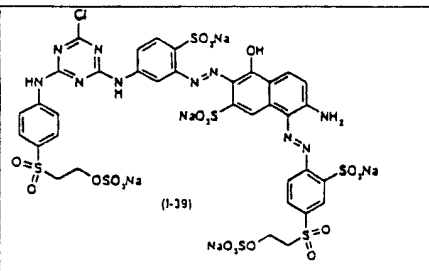
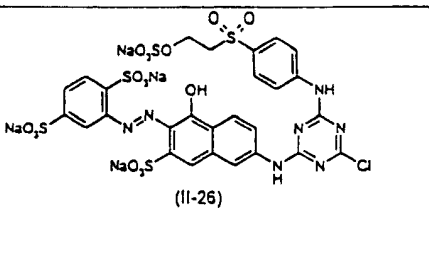
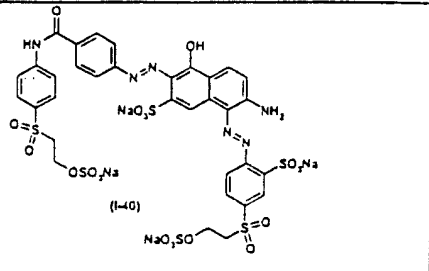
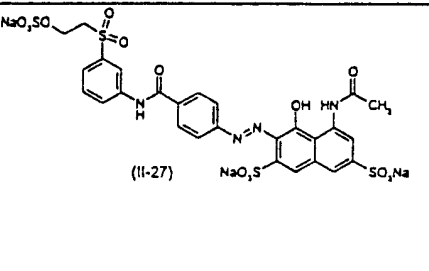
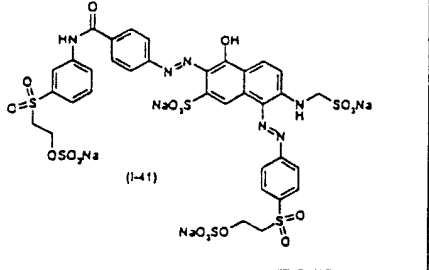
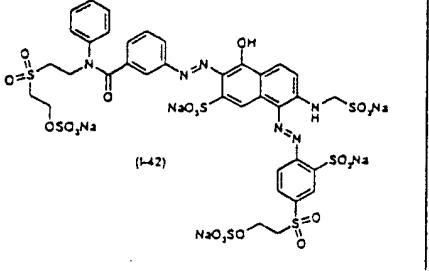
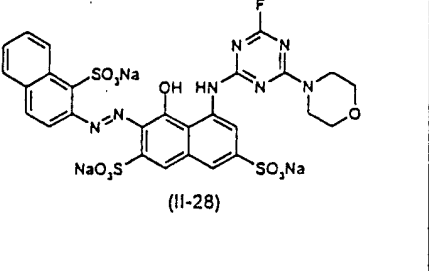
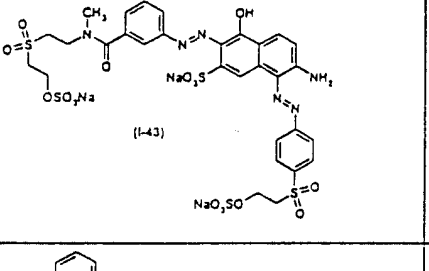
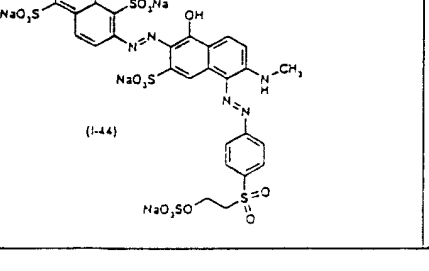
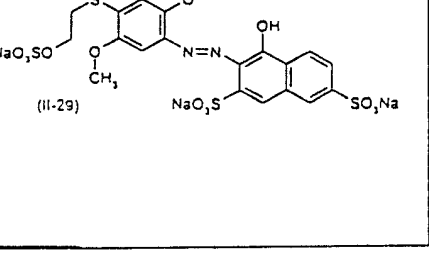
实施例	通式(I)染料	通式(II)染料	(I):(II)的比
15	(I-1)	(II-4)	30 : 70
16	(I-2)	 (II-11)	75 : 25
17	(I-3)	(II-7)	60 : 40
18	(I-4)	 (II-12)	50 : 50
19	(I-5)	(II-3)	25 : 75
20	(I-6)	 (II-13)	67 : 33
21	(I-7)	(II-1)	10 : 90
22	 (I-8)	 (II-14)	45 : 55
23	 (I-9)	(II-8)	40 : 60
24	 (I-10)	 (II-15)	30 : 70

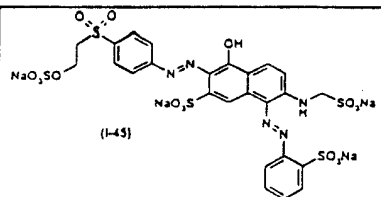
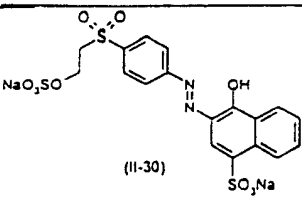
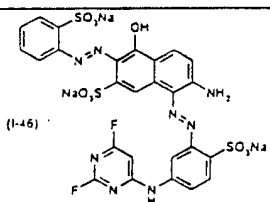
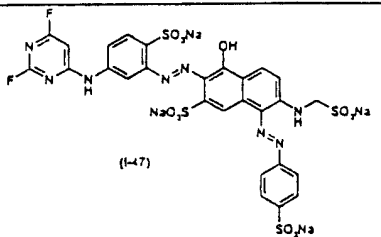
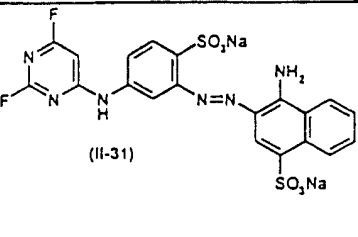
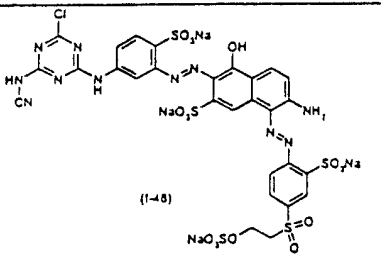
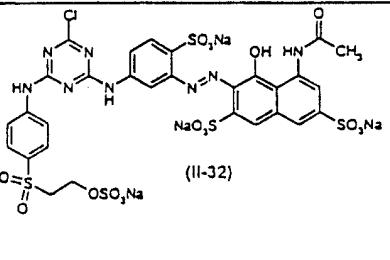
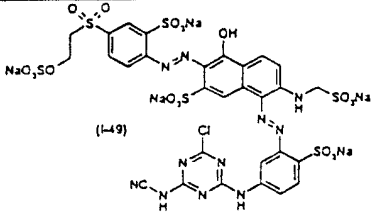
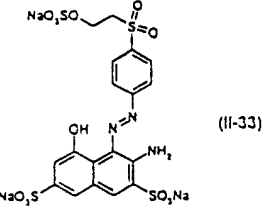
25	 (I-11)	(II-100)	8 : 92
26	 (I-12)	 (II-15)	70 : 30
27	 (I-13)	 (II-16)	65 : 35
28	 (I-14)	(I-13)	62 : 38
29	 (I-15)	(II-2)	50 : 50
30	 (I-16)	 (II-17)	60 : 40
31	 (I-17)	(II-12)	25 : 75

32	 (I-18)	(II-11)	15 : 85
33	 (I-19)	 (II-18)	40 : 60
34	 (I-20)	 (II-19)	85 : 15
35	 (I-21)	(II-6)	60 : 40
36	 (I-22)	(II-5)	12 : 88
37	 (I-23)	 (II-20)	40 : 60
38	 (I-24)	 (II-102)	45 : 55

39	 (I-25)	 (II-21)	80 : 20
40	 (I-26)	 (II-22)	50 : 50
41	 (I-27)	(II-16)	70 : 30
42	 (I-28)	(II-14)	5 : 95
43	 (I-29)	(II-9)	20 : 80
44	 (I-30)	(I-3)	25 : 75
45	 (I-31)	(II-22)	55 : 45

46	 (I-32)	(II-20)	30 : 70
47	 (I-33)	(II-15)	35 : 65
48	 (I-34)	 (II-23)	65 : 35
49	 (I-35)	(II-100)	20 : 80
50	 (I-36)	 (II-24)	15 : 85
51	 (I-37)	(II-7)	55 : 45
52	 (I-38)	 (II-25)	75 : 25

53	 (I-39)	 (II-26)	30 : 70
54	 (I-40)	 (II-27)	35 : 65
55	 (I-41)	(II-10)	40 : 60
56	 (I-42)	 (II-28)	20 : 80
57	 (I-43)	(II-26)	30 : 70
58	 (I-44)	 (II-29)	70 : 30

59	 (I-45)	 (II-30)	55 : 45
60	 (I-46)	(II-24)	30 : 70
61	 (I-47)	 (II-31)	60 : 40
62	 (I-48)	 (II-32)	40 : 60
63	 (I-49)	 (II-33)	30 : 70
64	(I-2)	(II-1)	25 : 75
65	(I-2)	(II-3)	20 : 80
66	(I-2)	(II-4)	30 : 70
67	(I-3)	(II-1)	20 : 80
68	(I-3)	(II-3)	25 : 75
69	(I-3)	(II-4)	15 : 85
70	(I-3)	(II-100)	25 : 75
71	(I-5)	(II-1)	20 : 80

72	(I-5)	(II-4)	30 : 70
73	(I-5)	(II-100)	33 : 67
74	(I-7)	(II-3)	15 : 85
75	(I-7)	(II-4)	20 : 80
76	(I-7)	(II-100)	22 : 78

实施例 3、4 或 9 的染料混合物

实施例	通式(I)染料	通式(II)染料	(I):(II)的比
77	(I-1)	(II-22)	70 : 30
78	(I-2)	(II-24)	50 : 50
79	(I-3)	(II-9)	65 : 35
80	(I-4)	(II-4)	30 : 70
81	(I-5)	(II-24)	20 : 80
82	(I-6)	(II-2)	60 : 40
83	(I-7)	(II-22)	25 : 75
84	(I-9)	(II-13)	20 : 80
85	(I-26)	(II-31)	40 : 60
86	(I-36)	(II-11)	45 : 55
87	(I-39)	(II-32)	50 : 50
88	(I-41)	(II-27)	60 : 40
89	(I-45)	(II-7)	70 : 30
90	(I-47)	(II-23)	35 : 65

实施例 6 或 8 的染料混合物

实施例	通式(I)染料	第一通式(II)染料	第二通式(II)染料	比
91	(I-1)	(II-9)	(II-10)	30 : 35 : 35
92	(I-2)	(II-1)	(II-3)	26 : 37 : 37
93	(I-2)	(II-3)	(II-4)	20 : 40 : 40
94	(I-2)	(II-4)	(II-100)	24 : 38 : 38
95	(I-3)	(II-1)	(II-3)	20 : 40 : 40
96	(I-3)	(II-3)	(II-4)	22 : 39 : 39
97	(I-3)	(II-3)	(II-100)	25 : 50 : 25
98	(I-4)	(II-2)	(II-12)	30 : 50 : 20
99	(I-5)	(II-1)	(II-3)	20 : 40 : 40
100	(I-5)	(II-4)	(II-100)	24 : 38 : 38
101	(I-5)	(II-9)	(II-10)	16 : 42 : 42
102	(I-6)	(II-4)	(II-100)	30 : 35 : 35
103	(I-7)	(II-3)	(II-4)	20 : 40 : 40
104	(I-7)	(II-4)	(II-100)	15 : 50 : 35
105	(I-9)	(II-1)	(II-4)	10 : 45 : 45
106	(I-26)	(II-15)	(II-23)	30 : 35 : 35
107	(I-36)	(II-1)	(II-3)	22 : 39 : 39
108	(I-39)	(II-2)	(II-3)	25 : 50 : 25
109	(I-40)	(II-22)	(II-27)	20 : 20 : 60
110	(I-41)	(II-27)	(II-100)	25 : 45 : 30
111	(I-45)	(II-4)	(II-6)	30 : 50 : 20
112	(I-47)	(II-8)	(II-22)	35 : 15 : 50

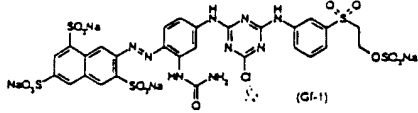
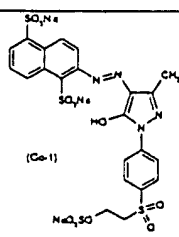
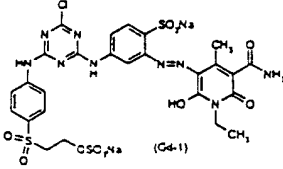
实施例 10 的染料混合物

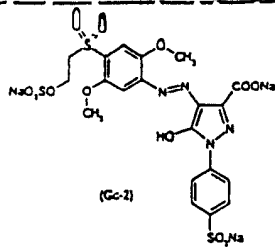
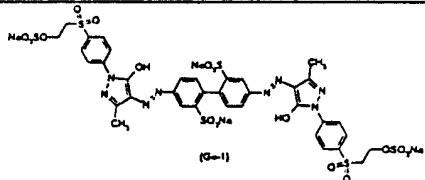
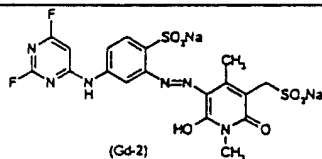
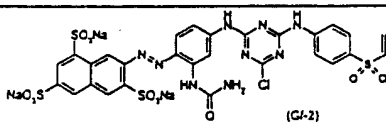
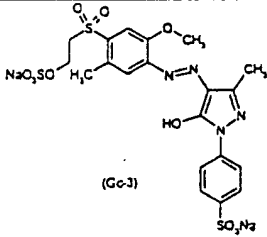
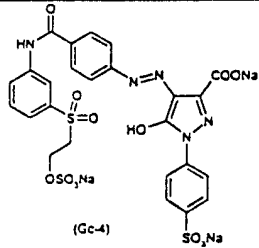
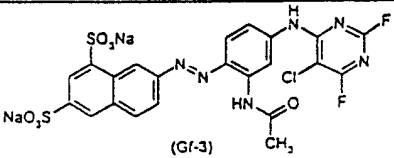
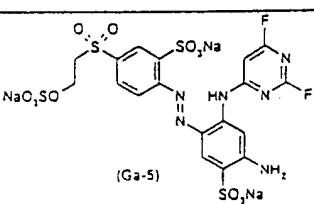
实施例	通式(I)染料	第一通式(II)染料	第二通式(II)染料	比
113	(I-1)	(II-3)	(II-4)	30 : 35 : 35
114	(I-2)	(II-14)	(II-24)	40 : 40 : 20
115	(I-3)	(II-9)	(II-10)	24 : 38 : 38
116	(I-4)	(II-2)	(II-12)	30 : 40 : 30
117	(I-5)	(II-14)	(II-24)	40 : 35 : 25
118	(I-6)	(II-6)	(II-13)	50 : 25 : 25
119	(I-7)	(II-7)	(II-22)	25 : 30 : 45
120	(I-9)	(II-3)	(II-100)	10 : 45 : 45
121	(I-26)	(II-23)	(II-31)	35 : 45 : 20
122	(I-45)	(II-2)	(II-3)	25 : 40 : 35
123	(I-47)	(II-23)	(II-31)	30 : 50 : 20

实施例 7 的染料混合物

实施例	通式(I)染料	通式(II)染料	(I) : (II) 的比
124	(I-9)	(II-33)	30 : 70
125	(I-10)	(II-33)	20 : 80
126	(I-14)	(II-33)	25 : 75
127	(I-15)	(II-33)	50 : 50
128	(I-16)	(II-33)	60 : 40
129	(I-17)	(II-33)	33 : 67
130	(I-24)	(II-33)	70 : 30
131	(I-38)	(II-33)	15 : 85
132	(I-41)	(II-33)	65 : 35
133	(I-43)	(II-33)	25 : 75
134	(I-44)	(II-33)	60 : 40

实施例 11 或 12 的染料混合物

实施例	通式(I)染料	通式(II)染料	通式(G)染料	(I):(II):(G) 的比
135	(I-1)	(II-6)	(Ga-2)	50 : 30 : 20
136	(I-2)	(II-24)	(Ga-1)	45 : 40 : 15
137	(I-3)	(II-3)	 (Gf-1)	40 : 10 : 50
138	(I-3)	(II-7)	(Ga-2)	60 : 15 : 25
139	(I-3)	(II-22)	(Ga-2)	60 : 30 : 10
140	(I-4)	(II-100)	(Ga-2)	30 : 50 : 20
141	(I-5)	(II-14)	 (Gg-1)	60 : 20 : 20
142	(I-6)	(II-2)	 (Gd-1)	55 : 25 : 20

143	(I-7)	(II-13)	 (Gc-2)	50 : 20 : 30
144	(I-9)	(II-4)	 (Gc-1)	10 : 55 : 35
145	(I-26)	(II-23)	 (Gd-2)	30 : 55 : 15
146	(I-36)	(II-11)	 (Gf-2)	35 : 30 : 35
147	(I-39)	(II-32)	 (Gc-3)	25 : 50 : 25
148	(I-41)	(II-27)	 (Gc-4)	30 : 45 : 25
149	(I-41)	(II-27)	 (Gf-3)	25 : 50 : 25
150	(I-45)	(II-12)	(Gb-2)	20 : 45 : 35
151	(I-47)	(II-31)	 (Ga-5)	40 : 20 : 40

实施例 13 或 14 的染料混合物

实施例	通式(I)染料	通式(II)染料	通式(G)染料	(I):(II):(G)的比
152	(I-4)	(II-6)	(Gb-1)	55 : 35 : 10
153	(I-4)	(II-7)	(Gb-1)	60 : 25 : 15
154	(I-4)	(II-13)	(Gb-1)	60 : 30 : 10
155	(I-4)	(II-100)	(Gb-1)	30 : 60 : 10
156	(I-9)	(II-10)	(Gb-1)	20 : 60 : 20
157	(I-9)	(II-8)	(Gb-1)	55 : 25 : 20
158	(I-1)	(II-3)	(Gb-2)	35 : 50 : 15
159	(I-1)	(II-4)	(Gb-2)	35 : 45 : 20
160	(I-3)	(II-2)	(Gb-2)	50 : 30 : 20
161	(I-3)	(II-9)	(Gb-2)	30 : 50 : 20
162	(I-7)	(II-12)	(Gb-2)	20 : 30 : 50
163	(I-7)	(II-22)	(Gb-2)	25 : 50 : 25

应用实施例 1

把 2 份得自实施例 1-14 的染料混合物和 50 份氯化钠溶解于 999 份水中，并加入 5 份的碳酸钠、0.7 份的氢氧化钠(以 32.5%的水溶液的形式)和如果适合，加入 1 份的润湿剂。向该染浴中加入 100 g 的机织棉纤维。最初染浴的温度保持在 25℃共 10 分钟，然后在 30 分钟内升高到最终温度(40-80℃)，并在此最终温度另外保持 60-90 分钟。然后，使经过染色的纤维最初用自来水漂洗 2 分钟，然后用去离子水漂洗 5 分钟。在 40℃将经过染色的纤维在 1000 份的含 1 份的 50%乙酸的水溶液中中和 10 分钟。在 70℃下再用去离子水漂洗，然后在沸腾下用洗衣去污剂皂洗 15 分钟，再次漂洗后干燥，得到具有很好的牢度性质的略带红色的橙色到略带褐色的红色的深度染色。

应用实施例 2

把 4 份得自实施例 1-14 的染料混合物和 50 份氯化钠溶解于 998 份水，并加入 5 份的碳酸钠、2 份的氢氧化钠(以 32.5%的水溶液的形式)和如果适合，加入 1 份的润湿剂。向该染浴中加入 100 g 的机织棉纤维。其余过程按照应用实施例 1 中的描述进行，得到具有很好的牢度性质的猩红色染色。

应用实施例 3

在包含 35 g/l 的无水碳酸钠、50 g/l 的脲和 150 g/l 的低粘度海藻酸钠溶液(6%)的溶液中将由丝光棉组成的织物纤维进行轧染并干燥。纤维吸液率为 70%。如此预处理的织物使用按需供墨式(气泡喷射)喷墨头用包含以下组分的水成油墨进行印花：

8%的实施例 1-14 任一项的染料混合物，

20%的 1,2-丙二醇，

0.01%的 Mergal K9N，和

71.99 的水，

印花充分干燥。通过 102℃的饱和蒸汽固色 8 分钟。

然后温热漂洗印花，用 95℃的热水洗以增加牢度，温水漂洗，然后干燥。得到具有优异的使用牢度的橙色到红色印花。

应用实施例 4

在包含35 g/l的无水碳酸钠、100g/l的脲和150g/l的低粘度海藻酸钠溶液(6%)的溶液中将由丝光棉组成的织物纤维轧染并干燥。纤维吸液率为70%。如此预处理的织物使用按需供墨式(气泡喷射)喷墨头用包含以下组分的水成油墨进行印花：

8%的实施例 1-14 任一项的染料混合物，

15%的 N-甲基吡咯烷酮，

0.01%的 Mergal K9N，和

76.99 的水，

印花充分干燥。通过 102℃的饱和蒸汽固色 8 分钟。然后温热漂洗印花，用 95℃的热水洗以增加牢度，温水洗，然后干燥。得到具有优异的使用牢度的橙色到红色印花。