I476251

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I476251 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：099127062 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl.： *C09B62/44 (2006.01)* *C09D11/00 (2006.01)*
D06P1/38 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/14 歐洲專利局 09167920.9

(71)申請人：杭斯曼高級材料公司 (瑞士) HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS (SWITZERLAND) GMBH (CH)
瑞士

(72)發明人：茲加斯 亞塞納西歐 TZIKAS, ATHANASSIOS (CH)；可立爾 賀伯特 KLIER, HERBERT (DE)；羅特根 喬治 ROENTGEN, GEORG (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 5395925A US 5684138A
US 5712376A US 2006/0185100A1

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 41 頁

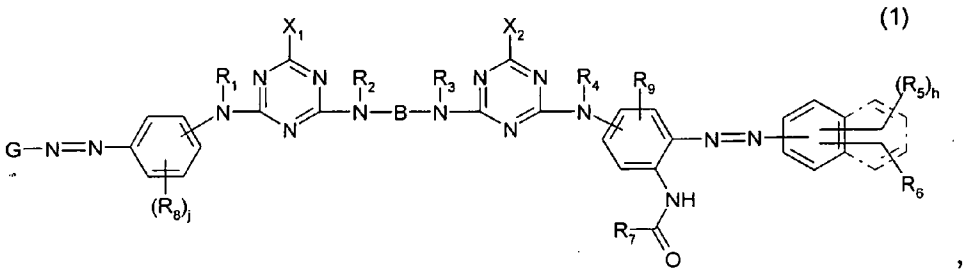
(54)名稱

纖維反應性偶氮染料，其製備及其用途

FIBRE-REACTIVE AZO DYES, THEIR PREPARATION AND THEIR USE

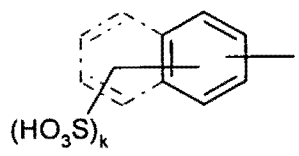
(57)摘要

本發明揭示下式之反應性染料：



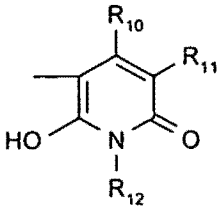
(1)

其中 B 為脂族橋聯單元，G 為下式之磺酸基萘基或磺酸基苯基：



(2a)或

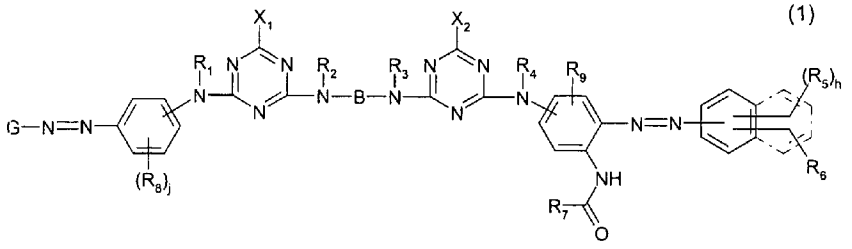
下式之吡啶酮基：



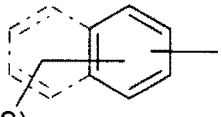
(2b)，

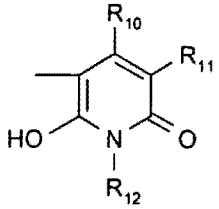
R_1 、R_2 、R_3 及 R_4 各自獨立地為氫或未經取代或經取代的 C_1 -C_4 烷基，$(R_5)_h$ 表示選自磺酸基、C_1 -C_4 烷基及 C_1 -C_4 烷氧基之 h 個相同或不同的取代基，R_6 為氫、磺酸基、鹵素、羧基、C_1 -C_4 烷基、C_1 -C_4 烷氧基或以下諸式之纖維反應性基團 Z_1 ：-SO_2 -Y (3a)、-NH-CO-$(CH_2)_l$ -SO_2 -Y (3b)、-CONH-$(CH_2)_m$ -SO_2 -Y (3c)、-NH-CO-CH(Hal)-CH_2 -Hal (3d)或-NH-CO-C(Hal)=CH_2 (3e)，R_7 為胺基、C_1 -C_4 烷基或下式之纖維反應性基團 Z_2 ：-NH-$(CH_2)_n$ -SO_2 -Y (3a)，$(R_8)_j$ 表示選自磺酸基、C_2 -C_4 烷醯胺基、脲基、C_1 -C_4 烷基及 C_1 -C_4 烷氧基之 j 個相同或不同的取代基，R_9 為氫、C_1 -C_4 烷基或 C_1 -C_4 烷氧基，R_{10} 為氫或 C_1 -C_4 烷基，R_{11} 為氫、氰基、胺甲醯基或磺酸甲基，及 R_{12} 為氫、C_1 -C_4 烷基、或未經取代或經由 C_1 -C_4 烷基、C_1 -C_4 烷氧基、C_2 -C_4 烷醯胺基、脲基、鹵素或磺酸基取代的苯基，X_1 及 X_2 為鹵素，Hal 為氯或溴，h 及 j 各自獨立地為數字 0、1 或 2，k 為數字 1、2 或 3，l、m 及 n 各自獨立地為數字 2、3 或 4，且 Y 為乙烯基或-CH_2 -CH_2 -U 基且 U 為可在鹼性條件下移除之基團，前提為，式(1)之該染料含有至少一個纖維反應性基團 Z_1 或 Z_2 ，適於對纖維素纖維材料或含醯胺的纖維材料進行染色。

Reactive dyes of the formula



(1)

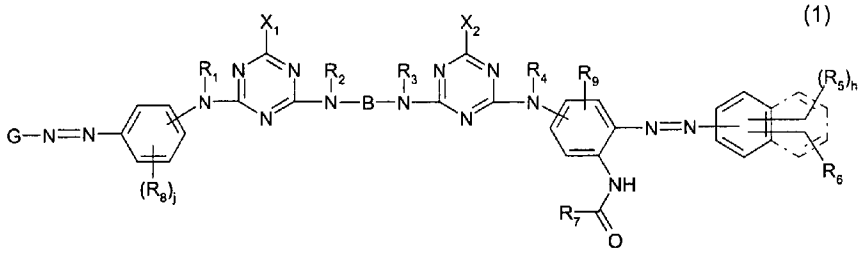
wherein B is an aliphatic bridging member, G is a sulfo naphthalene group or a sulfo benzene group of the formula  (2a) or a pyridone radical of the formula



(2b),

R_1 , R_2 , R_3 and R_4 are each independently of the others hydrogen or unsubstituted or substituted C_1 -C_4 alkyl, $(R_5)_h$ denotes h identical or different substituents selected from the group sulfo, C_1 -C_4 alkyl and C_1 -C_4 alkoxy, R_6 is hydrogen, sulfo, halogen, carboxy, C_1 -C_4 alkyl, C_1 -C_4 alkoxy or a fibre-reactive group Z_1 of the formula -SO_2 -Y(3a), -NH-CO-$(CH_2)_l$ -SO_2 -Y(3b), -CONH-$(CH_2)_m$ -SO_2 -Y(3c), -NH-

CO-CH(Hal)-CH_2 -Hal(3d) or -NH-CO-C(Hal)=CH_2 (3e), R_7 is amino, C_1 -C_4 alkyl or a fibre-reactive group Z_2 of the formula -NH-$(CH_2)_n$ -SO_2 -Y(3a), $(R_8)_j$ denotes j identical or different substituents selected from the group sulfo, C_2 -C_4 alkanoylamino, ureido, C_1 -C_4 alkyl and C_1 -C_4 alkoxy, R_9 is hydrogen, C_1 -C_4 alkyl or C_1 -C_4 alkoxy, R_{10} is hydrogen or C_1 -C_4 alkyl, R_{11} is hydrogen, cyano, carbamoyl or sulfomethyl, and R_{12} is hydrogen, C_1 -C_4 alkyl, or phenyl which is unsubstituted or substituted by C_1 -C_4 alkyl, C_1 -C_4 alkoxy, C_2 -C_4 alkanoylamino, ureido, halogen or sulfo, X_1 and X_2 are halogen, Hal is chlorine or bromine, h and j are each independently of the other a number 0, 1 or 2, k is a number 1, 2 or 3, l, m and n are each independently of the other a number 2, 3 or 4, and Y is vinyl or a radical -CH_2 -CH_2 -U and U is a group removable under alkaline conditions, with the proviso that the dye of formula (1) contains at least one fibre-reactive group Z_1 or Z_2 are suitable for dyeing cellulosic or amide-group-containing fibre materials.



103年10月14日修正替換頁

公告本 **發明專利說明書**

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：099127062

※申請日：99-08-13 ※IPC分類：C09B 62/44 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
D06P 1/38 (2006.01)

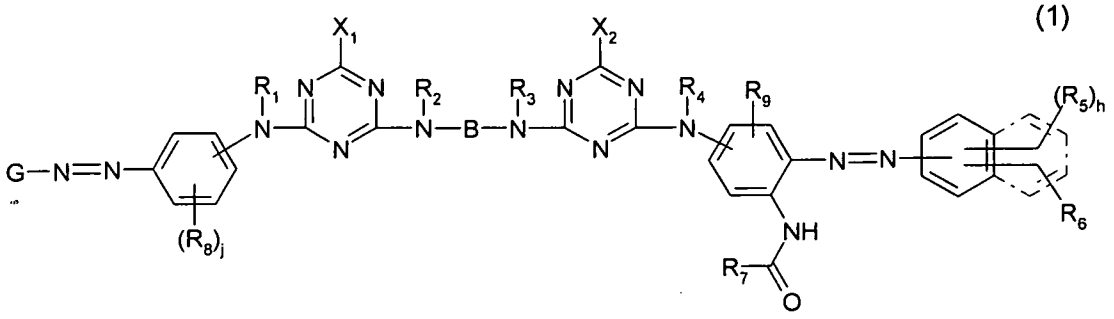
一、發明名稱：（中文/英文）

纖維反應性偶氮染料，其製備及其用途

Fibre-reactive azo dyes, their preparation and their use

二、中文發明摘要：

本發明揭示下式之反應性染料：

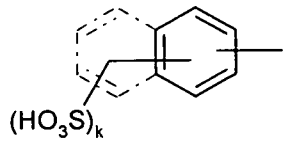


(1)

其中

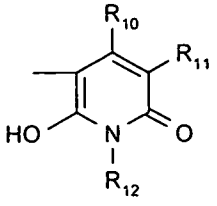
B為脂族橋聯單元，

G為下式之磺酸基萘基或磺酸基苯基：



(2a)或

下式之吡啶酮基：



(2b)，

R_1、R_2、R_3及R_4各自獨立地為氫或未經取代或經取代

的 C_1-C_4 烷基，

$(R_5)_h$ 表示選自磺酸基、C_1-C_4 烷基及 C_1-C_4 烷氧基之 h 個相同或不同的取代基，

R_6 為氫、磺酸基、鹵素、羧基、C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基或以下諸式之纖維反應性基團 Z_1：

$-SO_2-Y$ (3a)、

$-NH-CO-(CH_2)_l-SO_2-Y$ (3b)、

$-CONH-(CH_2)_m-SO_2-Y$ (3c)、

$-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$ (3d)或

$-NH-CO-C(Hal)=CH_2$ (3e)，

R_7 為胺基、C_1-C_4 烷基或下式之纖維反應性基團 Z_2：

$-NH-(CH_2)_n-SO_2-Y$ (3a)，

$(R_8)_j$ 表示選自磺酸基、C_2-C_4 烷醯胺基、脲基、C_1-C_4 烷基及 C_1-C_4 烷氧基之 j 個相同或不同的取代基，

R_9 為氫、C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基，

R_{10} 為氫或 C_1-C_4 烷基，

R_{11} 為氫、氰基、胺甲醯基或磺酸甲基，及

R_{12} 為氫、C_1-C_4 烷基、或未經取代或經由 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_2-C_4 烷醯胺基、脲基、鹵素或磺酸基取代的苯基，

X_1 及 X_2 為鹵素，

Hal 為氯或溴，

h 及 j 各自獨立地為數字 0、1 或 2，

k 為數字 1、2 或 3，

l、m及n各自獨立地為數字2、3或4，且

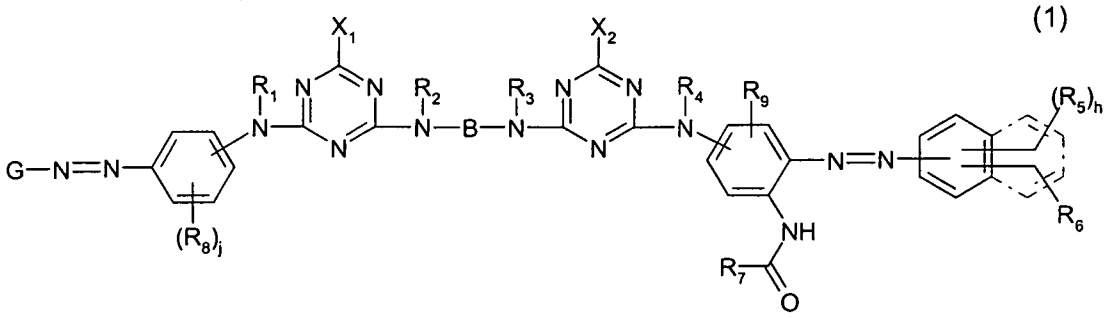
Y為乙烯基或-CH_2-CH_2-U基且U為可在鹼性條件下移除之基團，

前提為，式(1)之該染料含有至少一個纖維反應性基團Z_1或Z_2，

適於對纖維素纖維材料或含醯胺的纖維材料進行染色。

三、英文發明摘要：

Reactive dyes of the formula

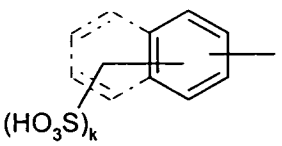


(1)

wherein

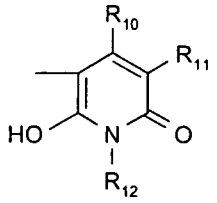
B is an aliphatic bridging member,

G is a sulfo naphthalene group or a sulfo benzene group of the formula



(2a) or

a pyridone radical of the formula



(2b),

R_1, R_2, R_3 and R_4 are each independently of the others hydrogen or unsubstituted or substituted C_1-C_4alkyl,

$(R_5)_h$ denotes h identical or different substituents selected from the group sulfo, C_1-C_4alkyl and C_1-C_4alkoxy,

R_6 is hydrogen, sulfo, halogen, carboxy, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkoxy or a fibre-reactive group Z_1 of the formula

$-SO_2-Y$(3a),

$-NH-CO-(CH_2)_l-SO_2-Y$(3b),

$-CONH-(CH_2)_m-SO_2-Y$(3c),

$-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$(3d) or

$-NH-CO-C(Hal)=CH_2$(3e),

R_7 is amino, C_1-C_4alkyl or a fibre-reactive group Z_2 of the formula

$-NH-(CH_2)_n-SO_2-Y$(3a),

$(R_8)_j$ denotes j identical or different substituents selected from the group sulfo, C_2-C_4alkanoylamino, ureido, C_1-C_4alkyl and C_1-C_4alkoxy,

R_9 is hydrogen, C_1-C_4alkyl or C_1-C_4alkoxy,

R_{10} is hydrogen or C_1-C_4alkyl,

R_{11} is hydrogen, cyano, carbamoyl or sulfomethyl, and

R_{12} is hydrogen, C_1-C_4alkyl, or phenyl which is

unsubstituted or substituted by C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkoxy, C_2-C_4alkanoylamino, ureido, halogen or sulfo,

X_1 and X_2 are halogen,

Hal is chlorine or bromine,

h and j are each independently of the other a number 0, 1 or 2,

k is a number 1, 2 or 3,

l, m and n are each independently of the other a number 2, 3 or 4, and

Y is vinyl or a radical $-CH_2-CH_2-U$ and U is a group removable under alkaline conditions,

with the proviso that the dye of formula (1) contains at least one fibre-reactive group Z_1 or Z_2

are suitable for dyeing cellulosic or amide-group-containing fibre materials.

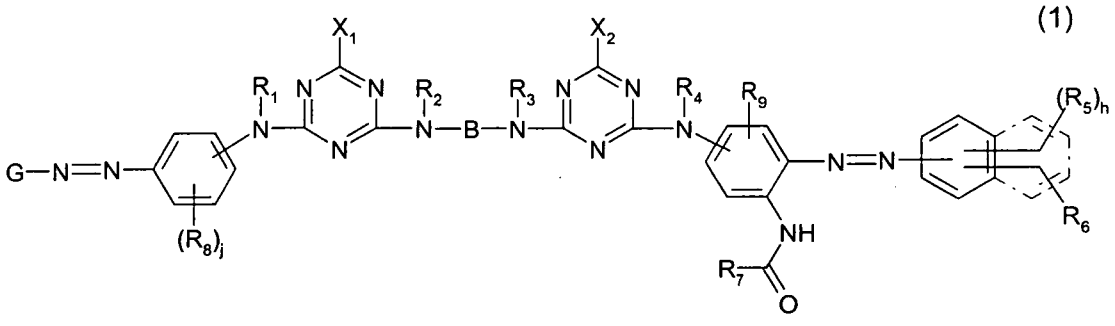
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　無　）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎反應性染料，關於用於製備該等反應性染料之方法及關於該等反應性染料在染色或印刷紡織纖維材料中的用途。

【先前技術】

使用反應性染料來實施染色近來已引起由染色品質及染色方法之獲利性產生之更高需求。因此，仍需要具有改良特性之新穎反應性染料，尤其就該等反應性染料之應用而言。

染色現今需要具有充足直接性且同時很容易洗掉未固定染料之反應性染料。該等反應性染料亦應具有良好著色率及高反應性，目的為提供尤其具有高固定度的染色。已知的染料不能在所有特性上滿足該等需要。

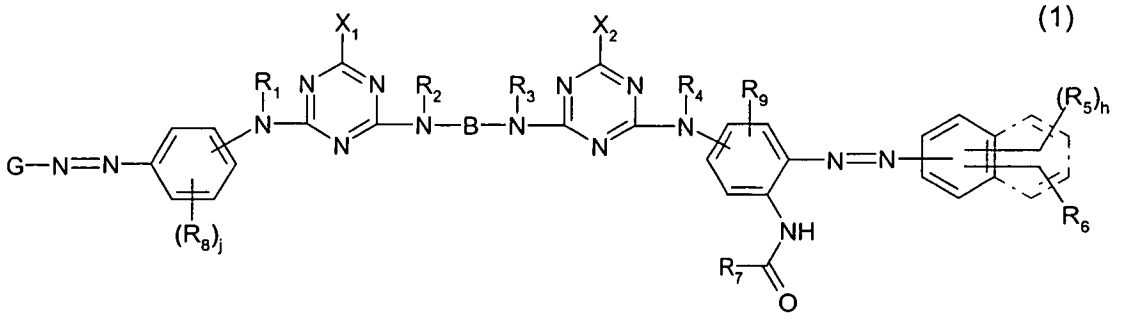
自 US-A-5,395,925 及 US-A-5,552,532 中已知的不對稱染料就上述特性而言仍存在某些缺點。

因此，本發明潛在的問題在於為纖維材料之染色及印刷尋找到在高度的具有上述品質的新穎改良的反應性染料。新穎染料應尤其以高固定良率及高纖維染料黏結穩定性為顯著特徵。染料亦應產生具有良好全面堅牢特性之染色，例如耐光特性及耐濕特性。

已證實，所提出之問題大多由下文定義之新穎染料解決。

【發明內容】

因此，本發明係關於一種下式之反應性染料：

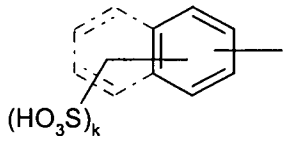


，

其中

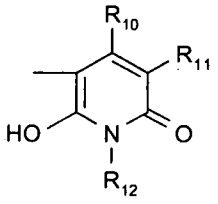
B為脂族橋聯單元，

G為下式之磺酸基萘基或磺酸基苯基：



(2a)或

下式之吡啶酮基：



(2b)，

R_1、R_2、R_3及R_4各自獨立地為氫或未經取代或經取代的C_1-C_4烷基，

$(R_5)_h$表示選自磺酸基、C_1-C_4烷基及C_1-C_4烷氧基之h個相同或不同的取代基，

R_6為氫、磺酸基、鹵素、羧基、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基或以下諸式之纖維反應性基團Z_1：

$-SO_2-Y$ (3a)、

$-NH-CO-(CH_2)_l-SO_2-Y$ (3b)、

$-CONH-(CH_2)_m-SO_2-Y$ (3c)、

$-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$ (3d)或

$-NH-CO-C(Hal)=CH_2$ (3e)，

R_7 為胺基、C_1-C_4 烷基或下式之纖維反應性基團 Z_2：

$-NH-(CH_2)_n-SO_2-Y$ (3a)，

$(R_8)_j$ 表示選自磺酸基、C_2-C_4 烷醯胺基、脲基、C_1-C_4 烷基及 C_1-C_4 烷氧基之 j 個相同或不同的取代基，

R_9 為氫、C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基，

R_{10} 為氫或 C_1-C_4 烷基，

R_{11} 為氫、氰基、胺甲醯基或磺酸甲基，及

R_{12} 為氫、C_1-C_4 烷基、或未經取代或經由 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_2-C_4 烷醯胺基、脲基、鹵素或磺酸基取代的苯基，

X_1 及 X_2 為鹵素，

Hal 為氯或溴，

h 及 j 各自獨立地為數字 0、1 或 2，

k 為數字 1、2 或 3，

l、m 及 n 各自獨立地為數字 2、3 或 4，且

Y 為乙烯基或 $-CH_2-CH_2-U$ 基且 U 為可在鹼性條件下移除之基團，

前提為，式(1)之染料含有至少一個纖維反應性基團 Z_1 或 Z_2。

式(1)之染料含有至少兩個（較佳地 2 個至 5 個，且尤其為 4 個或 5 個）磺酸基，該等磺酸基各自以遊離酸形式或（較佳地）以鹽形式呈現。合適的鹽為（例如）鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽或銨鹽、有機胺鹽或其混合物。可提及的

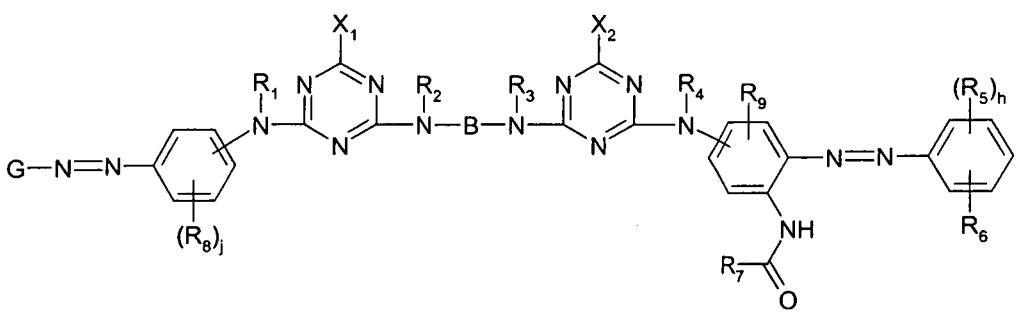
實例為鈉鹽、鋰鹽、鉀鹽或銨鹽、單乙醇胺鹽、二乙醇胺鹽或三乙醇胺鹽或混合的 Na/Li 或 $Na/Li/NH_4$ 鹽。

【實施方式】

在另一具體表現中，R_6 為如上文定義之式(3a)、式(3b)、式(3c)、式(3d)或式(3e)之纖維反應性基團 Z_1，及

R_7 為胺基或 C_1-C_4 烷基，尤其為胺基。

在本發明之另一具體表現中，式(1)之反應性染料對應於下式：



，

其中

B 為脂族橋聯單元，

G 為式(2a)之磺酸基萘基或磺酸基苯基，其中 k 如上文定義，

R_1、R_2、R_3 及 R_4 各自獨立地為氫或未經取代的或經取代的 C_1-C_4 烷基，

$(R_5)_h$ 表示選自磺酸基、C_1-C_4 烷基及 C_1-C_4 烷氧基之 h 個相同或不同的取代基，

R_6 為以下諸式之纖維反應性基團 Z_1：

$-SO_2-Y$ (3a)、

$-NH-CO-(CH_2)_1-SO_2-Y$ (3b)、

$-CONH-(CH_2)_m-SO_2-Y$ (3c)、

-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal　　(3d)或

-NH-CO-C(Hal)=CH_2　　(3e)，

R_7為胺基或C_1-C_4烷基，

$(R_8)_j$表示選自 C_2-C_4烷醯胺基、脲基、C_1-C_4烷基及C_1-C_4烷氧基之j個相同或不同的取代基，

R_9為氫、C_1-C_4烷基或C_1-C_4烷氧基，

X_1及X_2為鹵素，

Hal為氯或溴，

h及j各自獨立地為數字0、1或2，

k為數字1、2或3，

l及m各自獨立地為數字2、3或4，且

Y為乙烯基或-CH_2-CH_2-U基且U為可在鹼性條件下移除之基團。

式(1)之反應性染料中之R_1基、R_2基、R_3基及R_4基為直鏈或支鏈之烷基。該等烷基可進一步經由（例如）羥基、磺酸基、硫酸基、氰基或羧基取代。以下基可作為實例而提及：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基或異丁基，亦及經由羥基、磺酸基、硫酸基、氰基或羧基取代的對應基團。較佳取代基為羥基、磺酸基或硫酸基，尤其為羥基或硫酸基，且更尤其為羥基。

R_1及R_4較佳地各自獨立地為氫或C_1-C_4烷基，尤其為氫。

R_2及R_3較佳地各自獨立地為氫或未經取代或經由羥基、磺酸基、硫酸基、氰基或羧基取代的C_1-C_4烷基。在關

注的具體表現中，R_2基及R_3基中之一者為經由羥基、磺酸基、硫酸基、氰基或羧基取代的C_1-C_4烷基，且R_2基及R_3基中之另一者為氫或C_1-C_4烷基，尤其為氫。

R_2及R_3尤其各自獨立地為氫或C_1-C_4烷基，更尤其為氫。

在本發明之重要具體表現中，R_1、R_2、R_3及R_4各自獨立地為氫或C_1-C_4烷基，尤其為氫。

對於R_5、R_6、R_7、R_8、R_9、R_{10}及R_{12}而言，當為C_1-C_4烷基時，考慮各自獨立地為（例如）甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基或異丁基，較佳地爲甲基或乙基。尤其較佳地，R_5、R_6、R_7、R_8、R_9及R_{10}為甲基。尤其較佳地，R_{12}為乙基。

對於R_5、R_6、R_8及R_9而言，當為C_1-C_4烷氧基時，考慮各自獨立地為（例如）甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、丁氧基或異丁氧基，較佳地為甲氧基或乙氧基，且尤其為甲氧基。

對於R_6而言，當為鹵素時，考慮為（例如）氟、氯或溴，較佳地為氯或溴，且尤其為氯。

C_2-C_4烷醯胺基R_8為（例如）乙醯胺基或丙醯胺基，尤其為乙醯胺基。

h較佳地為數字0或1。

j較佳地為數字1或2，尤其為1。

在較佳的具體表現中，$(R_5)_h$表示氫，其中h為數字0；或為磺酸基，其中h為數字1；尤其為磺酸基。

在較佳的具體表現中，$(R_8)_j$ 表示選自基團 C_2-C_4 烷醯胺基、脲基、C_1-C_4 烷基及 C_1-C_4 烷氧基之 1 個或 2 個相同或不同的取代基。

在另一較佳的具體表現中，$(R_8)_j$ 表示 C_2-C_4 烷醯胺基或脲基，其中 j 為數字 1，尤其為脲基。

較佳地，R_9 為氫或 C_1-C_4 烷氧基，尤其為氫。

B 為（例如）直鏈或支鏈 C_2-C_{12} 亞烷基，其未經取代或經由羥基、C_1-C_4 烷氧基、硫酸基或磺酸基取代，且其可由 -O- 或 -NR*-（較佳地由 -O-）中斷一次或一次以上，R*為氫或 C_1-C_4 烷基，較佳地為氫、甲基或乙基，且尤其為氫。B 較佳地為未經取代或經由羥基、磺酸基或硫酸基（尤其由羥基）取代的直鏈或支鏈 C_2-C_6 亞烷基，且更尤其為直鏈或支鏈 C_2-C_6 亞烷基。較佳的 B 基之實例為 1,2-亞乙基、1,2-亞丙基、1,3-亞丙基、2-羥基-1,3-亞丙基、1,4-亞丁基、2,2-二甲基-1,3-亞丙基、2-甲基-1,5-亞戊基、1,6-亞己基。

作為橋聯單元 B，特別關注對應於式 $-CH_2-CH(R_{13})-$ 或 $-(R_{13})CH-CH_2-$ 之 C_2-C_6 亞烷基，其中 R_{13} 為 C_1-C_4 烷基，尤其為甲基。對於 B 而言，特別重要之處在於含義為 1,2-亞丙基。

X_1 及 X_2 較佳地各自獨立地為氯或氟。基 X_1 與基 X_2 相同或不相同。在本發明之特定具體表現中，基 X_1 及基 X_2 中之一者為氟，且基 X_1 及基 X_2 中之另一者為氯。較佳地，基 X_1 與基 X_2 相同，且表示氟。

Hal 為溴或氯，較佳地為溴。

k 較佳地為數字 2 或 3，尤其為 3。

l 較佳地為數字 2 或 3，尤其為 3。

m 及 n 較佳地各自獨立地為數字 2 或 3，尤其為 2。

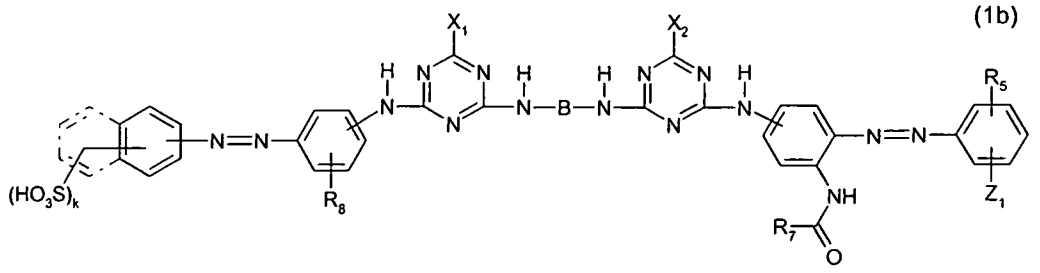
Z_1 較佳地為式(3a)、式(3b)或式(3c)之基，尤其為式(3a)或式(3b)之基，且更尤其為式(3a)之基，其中 l、m 及 Y 具有上文給定之定義及較佳含義。

作為可在鹼性條件下移除之 U 基團，考慮為（例如）-Cl、-Br、-F、$-OSO_3H$、$-SSO_3H$、$-OCO-CH_3$、$-OPO_3H_2$、$-OCO-C_6H_5$、$-OSO_2-C_1-C_4$ 烷基及 $-OSO_2-N(C_1-C_4$ 烷基$)_2$。U 較佳地為式-Cl、$-OSO_3H$、$-SSO_3H$、$-OCO-CH_3$、$-OCO-C_6H_5$ 或 $-OPO_3H_2$ 之基團，尤其為-Cl 或 $-OSO_3H$ 之基團，且更尤其為 $-OSO_3H$ 之基團。

因此，合適的 Y 基之實例為乙烯基、β-溴-乙基或β-氯-乙基、β-乙醯氧基乙基、β-苯甲醯氧基乙基、β-膦酸乙基、β-硫酸乙基及β-硫代硫酸乙基。Y 較佳地為乙烯基、β-氯乙基或β-硫酸乙基，且尤其為乙烯基或β-硫酸乙基。

較佳地，式(1)之反應性染料為下式之反應性染料：

(1b)



其中

B、R_5、R_7、R_8、X_1、X_2、Z_1 及 k 各自獨立地具有如上文定義之各別定義及較佳含義。

特別較佳者為式(1b)之反應性染料，其中

B 為式 $-CH_2-CH(R_{13})-$ 或 $-(R_{13})CH-CH_2-$ 之基，其中 R_{13} 為 C_1-C_4 烷基，

R_5 為氫或磺酸基，

Z_1 為下式之纖維反應性基團：

$-SO_2-Y$(3a)或

$-NH-CO-(CH_2)_l-SO_2-Y$(3b)，

R_7 為胺基，

R_8 為 C_2-C_4 烷醯胺基或脲基，

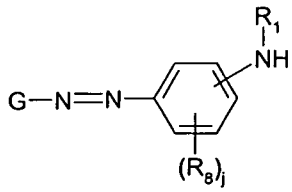
X_1 及 X_2 各自獨立地為氟或氯，

k 為數字 2 或 3，

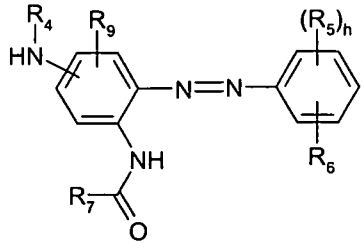
l 為數字 2 或 3，且

Y 為乙烯基或 β-硫酸乙基。

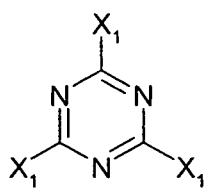
本發明亦關於用於製備式(1)之染料的方法，其中以合適次序及以合適的莫耳當量使以下諸式之化合物中之每一種化合物：



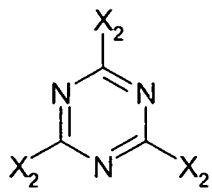
(4)、



(5)、



(6)、



(7)及

$R_2HN-B-NHR_3$(8)，

彼此反應，其中 B、G、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、

R_8、R_9、X_1、X_2，h及j各自獨立地具有如上文給定之各別定義及較佳含義。

作為式(6)及式(7)之三聚鹵化氰，存在合適的三聚氯化氰及三聚氟化氰。

式(6)之化合物與式(7)之化合物相同或不相同。在關注的具體表現中，式(6)之化合物及式(7)之化合物中之一者為三聚氯化氰，且式(6)之化合物及式(7)之化合物中之另一者為三聚氟化氰。

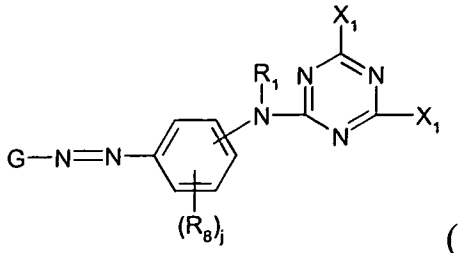
式(4)及式(5)之單偶氮化合物可由重氮化反應及偶聯反應獲得。重氮化作用以習慣方式進行，例如藉由在低溫（例如0℃至30℃）下在礦酸溶液（例如具有亞硝酸鹽（例如亞硝酸鈉）的含鹽酸溶液）中重氮化，然後，在中性至微酸性（例如pH值3至7）介質中及在低溫（例如0℃至30℃）下與適當的偶聯成分偶聯。作為用於製備式(5)之單偶氮化合物之重氮化合物，考慮（例如）4-(β-硫酸乙基磺醯基)-苯胺-2-磺酸及4-(β-硫酸乙基磺醯基)苯胺。

式(4)之單偶氮化合物揭示於（例如）US-A-5,395,925中，且可以類似於其中描述之方法來製備。

式(5)之單偶氮化合物揭示於（例如）US-A-5,747,657中，且可以類似於其中描述之方法來製備。

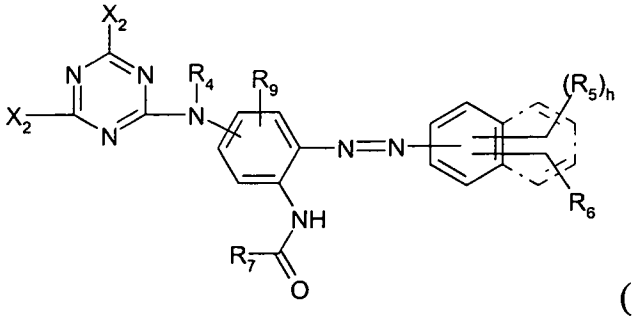
由於上文指示之方法步驟可以不同的次序來進行，同時在一些狀況下，亦可能存在不同的方法變體。反應通常逐步進行，在個別反應成分之間的簡單反應次序有利地由特定條件支配。在較佳的具體表現中：

(i)使式(4)之化合物與式(6)之三聚鹵化氰縮合成下式之所得產物：



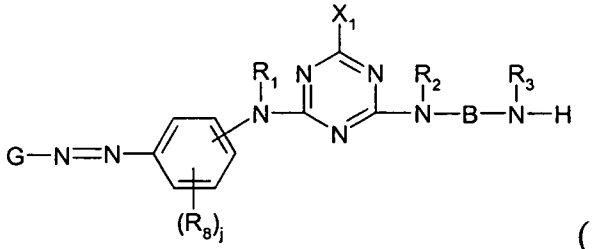
(9a)；

(ii)使式(5)之化合物與式(7)之三聚鹵化氰縮合成下式之所得產物：



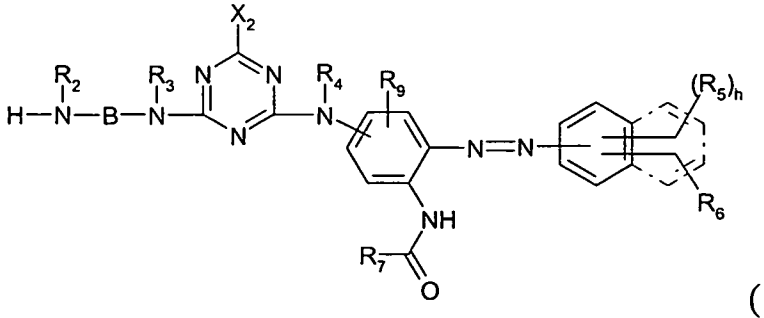
(9b)；

(iii)使式(8)之二胺與根據(i)及(ii)獲得之式(9a)及式(9b)之化合物中之一種化合物縮合，其後得到下式之化合物：



(10a)

或



(10b)；

及

(iv)在各狀況下，使根據(iii)獲得之式(10a)或式(10b)

之化合物與根據(i)及(ii)獲得之式(9a)及(9b)之另一化合物來縮合；其中 B、G、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9、X_1、X_2、h 及 j 各自獨立地具有如上文給定之各別定義及較佳含義。

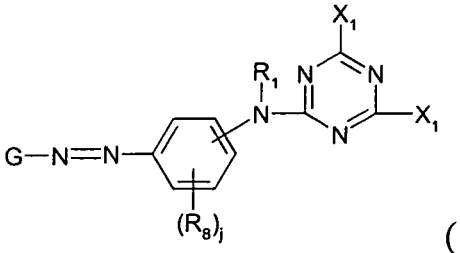
式(4)化合物與式(6)化合物之間及式(5)化合物與式(7)化合物之間的縮合反應，式(9a)化合物或式(9b)化合物與式(8)之二胺之間的縮合反應，及式(10a)化合物或式(10b)化合物與式(9a)化合物或式(9b)化合物之另一化合物之間的縮合反應通常類似於已知方法一般在水溶液中在（例如）-2℃至50℃之溫度下且在（例如）5至10之pH值下進行。與三聚氟化氰或與式(9a)及式(9b)（其中 X_1 及 X_2 為氟）之縮合產物之縮合反應通常在（例如）-2℃至35℃之溫度下進行。

根據上文步驟(i)及步驟(ii)之縮合反應通常在（例如）-2℃至20℃之溫度下及在（例如）5至7之pH值下進行。根據上文步驟(iii)及步驟(iv)之縮合反應通常在（例如）0℃至50℃之溫度下及在（例如）6至10之pH值下進行。

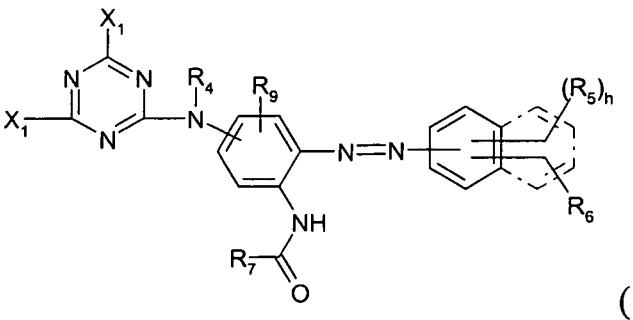
在上述之縮合反應中，約1莫耳當量的式(4)、式(5)、式(6)、式(7)及式(8)之化合物各自彼此反應。合適地，以等莫耳或稍微過量之方式來應用式(6)及式(7)之化合物，例如，使1.0至1.5莫耳當量的式(6)化合物與1莫耳當量的式(4)化合物縮合，且使1.0至1.5莫耳當量的式(7)化合物與1莫耳當量的式(5)化合物縮合。將約1莫耳當量的式(8)、式(9a)或式(9b)及式(10a)或式(10b)之化合物各自用於根據上述(iii)之在式(9a)或式(9b)之化合物與式(8)之二胺之間的縮

合反應，及根據上述(iv)之在式(10a)或式(10b)之化合物與式(9a)或式(9b)之另一化合物之間的縮合反應。

在另一具體表現中，藉由（例如）根據上述條件使約1莫耳當量的式(4)化合物及式(5)化合物各自與約2莫耳當量（例如2至3莫耳當量）的式(6)（或式(7)）之三聚鹵化氰縮合而在一個第一步驟中一起進行上述程式之單獨的步驟(i)及步驟(ii)，其後獲得以下諸式之化合物的混合物：



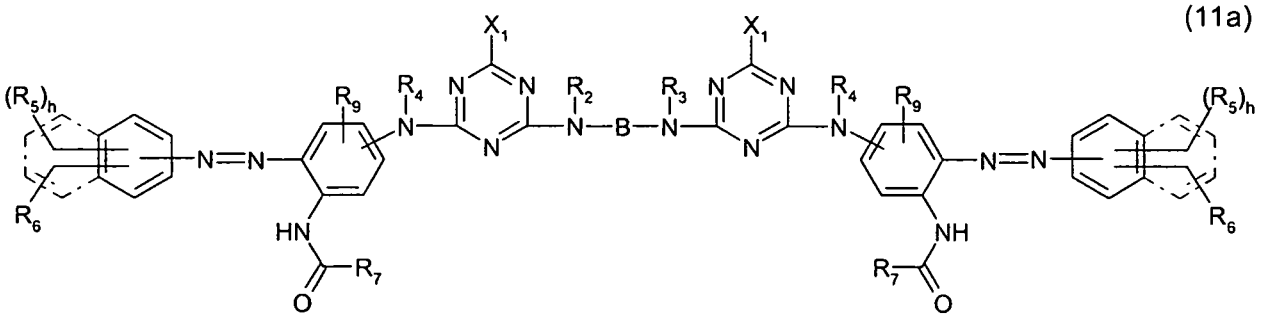
(9a)及



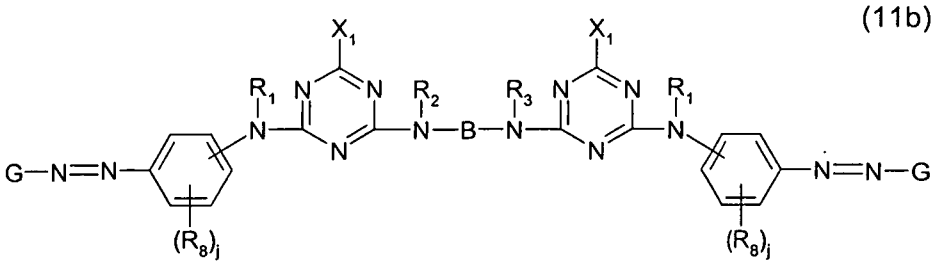
(9c)；

且在第二步驟中之進一步反應中，將約1莫耳當量的式(8)化合物添加至在第一步驟中獲得之反應混合物中，且完成該縮合反應，其後獲得以下諸式之化合物的混合物：

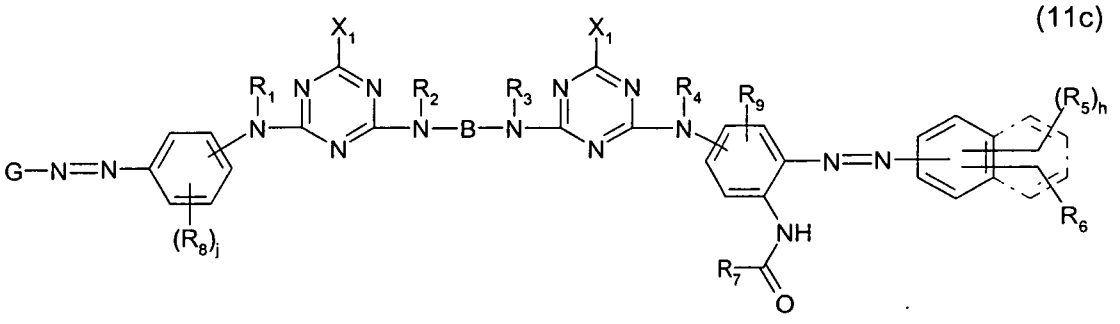
(11a)



(11b)

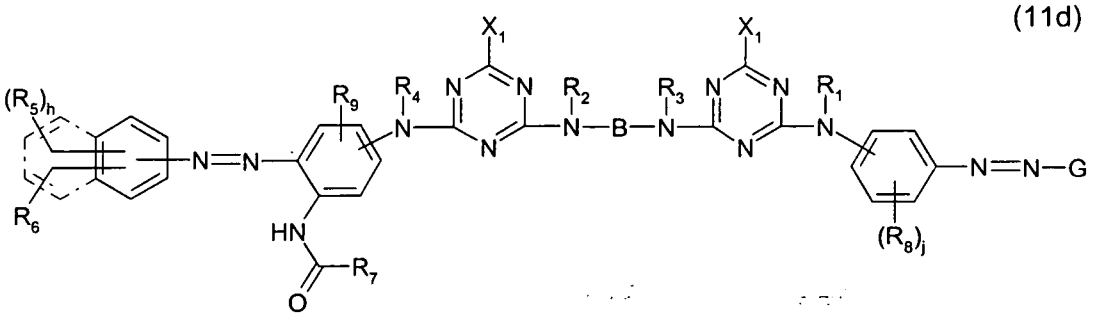


(11c)



及

(11d)



。

因此，本發明亦係關於反應性染料混合物，該等混合物包括至少一種式(11a)及式(11b)之染料及至少一種式(11c)及式(11d)之染料，尤其一種各式(11a)、式(11b)、式(11c)及式(11d)之染料，其中針對各 B、G、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9、X_1、h 及 j 使用上文給定之定義及較佳含義。

若適當，則最終產物亦可經受轉化反應。此類轉化反應為（例如）藉由用稀氫氧化鈉溶液處理來將 Z_1 或 Z_2 中所含之可乙烯化(vinylatable)反應性基團轉化成其乙烯基形式，例如，將β-硫酸乙基磺醯基或β-氯乙基磺醯基轉化成乙烯基磺醯基或將α,β-二鹵代丙醯胺基轉化成α-鹵代丙烯

醯胺基。此類反應本身已知。轉化反應通常在中性至鹼性介質中在（例如）20℃至70℃之溫度下在（例如）6至14之pH值下進行。

根據本發明之染料及染料混合物具有纖維反應性。應將纖維反應性染料理解為能夠與纖維素之羥基，與羊毛及絲綢中之胺基、羧基、羥基或硫醇基或與合成聚醯胺之胺基及可能的羧基反應以形成共價化學鍵之該等纖維反應性染料。

根據本發明之染料及染料混合物適於染色及印刷極其多樣之材料，諸如含羥基或含氮的纖維材料。實例為絲綢、皮革、羊毛、聚醯胺纖維及聚氨酯，且亦尤其為各種纖維素纖維材料。此類纖維素纖維材料為（例如）諸如棉、亞麻及大麻之中性纖維素纖維，且亦為纖維素及再生纖維素。根據本發明之染料及染料混合物亦適於染色或印刷混紡織物（例如棉與聚酯纖維或聚醯胺纖維之混合物）中存在的含羥基纖維。根據本發明之染料及染料混合物尤其適於染色或印刷纖維素（尤其含棉的）纖維材料。該等染料及染料混合物亦可用於染色或印刷中性或合成聚醯胺纖維材料。

根據本發明之染料及染料混合物可以各種方式（尤其以水性染料溶液及染料印刷色漿之形式）用於纖維材料及固定於纖維上。該等染料及染料混合物適於竭染法及根據壓染法之染色，根據該等方法，將物品用水性（可選擇地含鹽）染料溶液浸漬，且在用鹼或在鹼存在下處理之後，

可選擇地在熱作用下或作為室溫下保存若干小時的結果，染料固定。固定之後，用冷水及熱水徹底沖洗該等染色或印刷，可選擇地加入具有分散作用且促進未固定染料之分散之試劑。

根據本發明之染料及染料混合物以高反應性、良好固定能力及十分良好的積聚能力為特徵。因此，該等染料及染料混合物可在低染色溫度下用於竭染法，且在壓染蒸氣法中僅需要較短的汽蒸時間。固定程度高，且未固定之染料可易於沖洗掉，竭染程度與固定程度之差十分小，亦即，皂化損耗十分小。根據本發明之染料及染料混合物亦尤其適於印刷，更尤其適於在棉上印刷，且亦適於印刷含氮纖維，例如羊毛或絲綢或含有羊毛或絲綢之混紡織物。

使用根據本發明之染料產生的染色及印刷在酸性及鹼性範圍內皆具有高著色強度及高纖維染料黏著穩定性，且具有良好耐光特性及十分良好的耐濕特性，諸如耐洗性、耐水性、耐海水性、耐交叉染色性及耐汗性，亦及良好的耐褶皺性、耐熱壓性及耐磨性。

本發明亦係關於包括式(1)之反應性染料之水性墨汁，上文給定了用於 B、G、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9、X_1、X_2、h 及 j 之各別定義及較佳含義。

用於墨汁中之染料應較佳具有低鹽含量，亦即，其總鹽含量佔染料重量應小於 0.5 重量%。舉例而言，可藉由諸如超過濾、逆滲透或透析之薄膜分離程式來使由於其製備及/或由於隨後加入稀釋劑而具有相對較高之鹽含量的染料

脫鹽。

墨汁較佳具有佔該墨汁總重量 1 至 35 重量%之總染料含量，尤其 1 至 30 重量%之總染料含量，且較佳 1 至 20 重量%之總染料含量。作為下限，極限為 1.5 重量%，較佳為 2 重量%，且尤其較佳為 3 重量%。

墨汁可包含通常以佔墨汁總重量之 2 至 30 重量%、尤其 5 至 30 重量%且較佳 10 至 25 重量%之量的以下各物：水混溶性有機溶劑，例如 C_1-C_4醇，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇及異丁醇；醯胺，例如二甲基甲醯胺及二甲基乙醯胺；酮或酮醇，例如丙酮及二丙酮醇；醚，例如四氫呋喃及二㗁烷；含氮雜環化合物，例如 N-甲基-2-吡咯啶酮及 1,3-二甲基-2-四氫咪唑酮；聚伸烷二醇，例如聚乙二醇及聚丙二醇；C_2-C_6-烷二醇及硫代二醇，例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、硫代二乙二醇、己二醇及二乙二醇；另外的多元醇，例如甘油及 1,2,6-己三醇；多元醇之 C_1-C_4烷基醚，例如 2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基]乙醇及 2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙醇；較佳為 N-甲基-2-吡咯啶酮、二乙二醇、甘油或尤其為 1,2-丙二醇。

墨汁亦可包括增溶劑，例如ε-己內醯胺。

墨汁可尤其爲了調整黏度而包括天然來源或合成來源的增稠劑。

可提及的增稠劑之實例包含可購得之海藻酸鹽增稠

劑、澱粉醚或槐豆粉醚，尤其包含褐藻酸鈉其本身或藻酸鈉與改性纖維素之混雜物，例如藻酸鈉與甲基纖維素、乙基纖維素、羧基甲基-纖維素、羥基乙基纖維素、甲基羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素或羥基丙基甲基纖維素之混雜物，尤其褐藻酸鈉與較佳 20 至 25 重量%的羧基甲基纖維素之混雜物。可提及之合成增稠劑為（例如）基於聚(甲基)丙烯酸或聚(甲基)丙烯醯胺之增稠劑。

墨汁包括（例如）以佔墨汁總重量之 0.01 至 2 重量%、尤其 0.01 至 1 重量%且較佳 0.01 至 0.5 重量%的量的此類增稠劑。

墨汁亦可包括緩衝物質，例如硼砂、硼酸鹽、磷酸鹽、聚磷酸鹽或檸檬酸鹽。可提及的實例包含硼砂、硼酸鈉、四硼酸鈉、磷酸二氫鈉、磷酸氫二鈉、三聚磷酸鈉、五聚磷酸鈉及檸檬酸鈉。該等緩衝物質尤其以佔墨汁總重量之 0.1 至 3 重量%、較佳 0.1 至 1 重量%的量來使用，以便建立（例如）4 至 9、尤其 5 至 8.5 之 pH 值。

作為另外添加劑，墨汁可包括介面活化劑或保濕劑。

合適的介面活化劑包含可購得的陰離子介面活化劑或非離子介面活化劑。作為根據本發明之墨汁中的保濕劑，考慮（例如）較佳 0.1 至 30 重量%、尤其 2 至 30 重量%的量之尿素或乳酸鈉（有利地以 50%至 60%水溶液之形式）與甘油及/或丙二醇之混合物。

較佳者為具有 1 至 40 mPa·s、尤其 1 至 20 mPa·s 且較佳 1 至 10 mPa·s 之黏度的墨汁。

墨汁亦可包括慣常添加劑，諸如消泡劑或尤其抑制真菌及/或細菌生長的物質。此類添加劑通常以佔墨汁總重量之 0.01 至 1 重量%的量來使用。

墨汁可以慣常方式藉由在所需量的水中將個別組分混合到一起來製備。

根據本發明之墨汁尤其適於在一種記錄系統中使用，其中墨汁自小開口以液滴形式壓出，該等液滴經導向至其上產生圖像之基板。合適的基板為（例如）紙張、紡織纖維材料或塑膠薄膜。合適的記錄系統為（例如）可購得的用於紙張印刷或織物印刷之噴墨印表機，或為諸如針筆或原子筆之書寫用具，且尤其為噴墨印表機。

取決於墨汁用途之性質，可能有必要對（例如）墨汁的黏度或其他物理特性（尤其影響對所討論基板之親和性的特性）進行適當改進。

作為可用根據本發明之墨汁來印刷的紙張之實例，可提及可購得的噴墨紙、相片紙、蠟光紙、塑膠貼面紙，例如 Epson 噴墨紙、Epson 相片紙、Epson 蠟光紙、Epson 光面膠片、HP 專用噴墨紙、Encad 相片光澤紙及 Ilford 相片紙。可用根據本發明之墨汁印刷之塑膠薄膜為（例如）透明或模糊/不透明的。合適的塑膠薄膜為（例如）3M 透明薄膜。

作為紡織纖維材料，考慮（例如）含氮或含羥基的纖維材料，例如纖維素、絲綢、羊毛或合成聚醯胺之紡織纖維材料，較佳地為纖維素。

因此，本發明亦係關於藉由噴墨印刷法來印刷紡織纖維材料、紙張或塑膠薄膜（較佳為紡織纖維材料或紙張，且尤其為紡織纖維材料）之方法，其中使用包括式(1)之反應性染料之水性墨汁，上文給定了用於B、G、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9、X_1、X_2、h及j之各別定義及較佳含義。

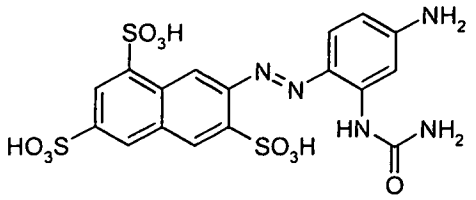
在該噴墨印刷法中，個別墨滴以受控制方式自噴嘴噴射至基板上。為此，主要使用連續噴墨方法和按需滴墨方法。在連續噴墨方法中，連續地產生液滴，且任何印刷所不需要的液滴經傳送至收集容器並回收，而在按需滴墨方法中，根據需要來產生液滴且印刷；亦即，僅在需要印刷時產生液滴。可（例如）藉助於壓電噴墨頭或藉助於熱能（泡沫噴射）實現液滴的產生。較佳者為藉助於用於根據本發明之方法的壓電噴墨頭來印刷。另外，較佳者為以用於根據本發明之方法的連續噴墨方法來印刷。

所產生的記錄（例如，印刷）尤其以高色彩強度及高色彩明亮度亦及良好的耐光特性及耐濕特性為特徵。

以下實施例用於說明本發明。除非另外指明，否則溫度均以攝氏度給出，份均為重量份，且百分比涉及重量百分比。重量份涉及以公斤與公升之比的體積份。

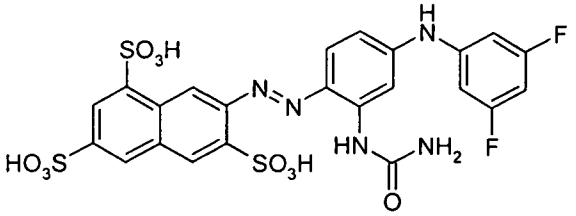
實施例1：

(a)在0℃及pH值7下藉由謹慎添加氫氧化鈉水溶液(30%)來將10.0 mmol的遊離酸形式對應於下式之單偶氮化合物#1：



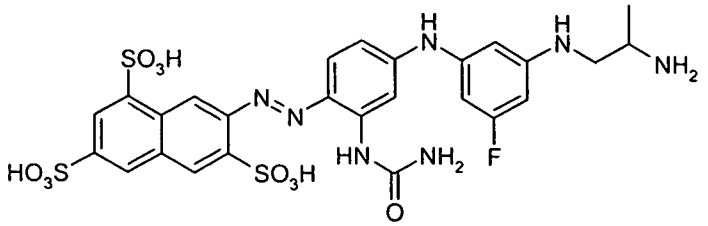
單偶氮化合物#1

及 0.025 g 三聚磷酸鈉溶解於 250 ml 水中。藉由添加 50 g 冰將獲得之混合物冷卻至-2℃，且隨後在此溫度下在劇烈攪拌下緩慢添加 13.0 mmol 的三聚氯化氰。添加期間，將溫度維持在 0℃，且使用氫氧化鈉水溶液將 pH 值維持在 6 至 7 之範圍內。藉由在 pH 值 6 及 0℃至 2℃之溫度下進一步攪拌反應混合物 30 分鐘來完成第一縮合步驟。獲得之反應混合物含有遊離酸形式對應於下式之初級縮合產物作為其主要成分：



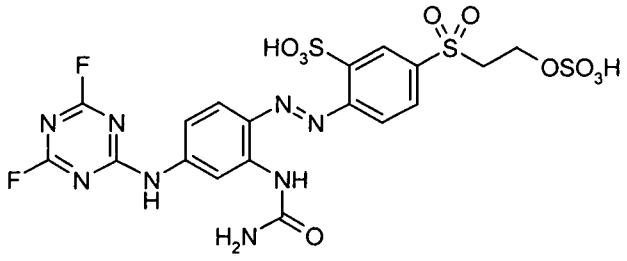
;

(b)將 10.3 mmol 的 1,2-丙二胺之中性水溶液逐滴添加入根據步驟(a)獲得之反應混合物中。在添加期間，將溫度維持在 0℃，且藉助於氫氧化鈉水溶液(30%)將 pH 值維持為 6.5。添加完成之後，允許反應混合物之溫度上升至 20℃，且藉由在 pH 值 6.5 及 20℃下進一步攪拌另一小時來完成反應。獲得之反應混合物含有遊離酸形式對應於下式的產物作為其主要成分：

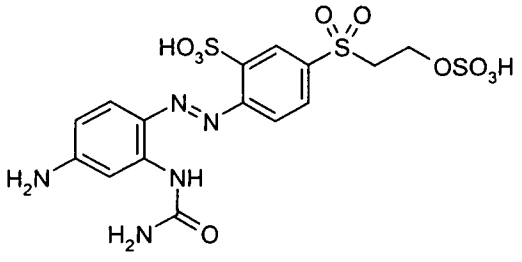


;

(c)在 30℃ 至 35℃ 之溫度下且同時 pH 值維持於 7.0 至 7.5 之範圍內，將 15.0 mmol 遊離酸形式對應於下式之初級縮合產物：

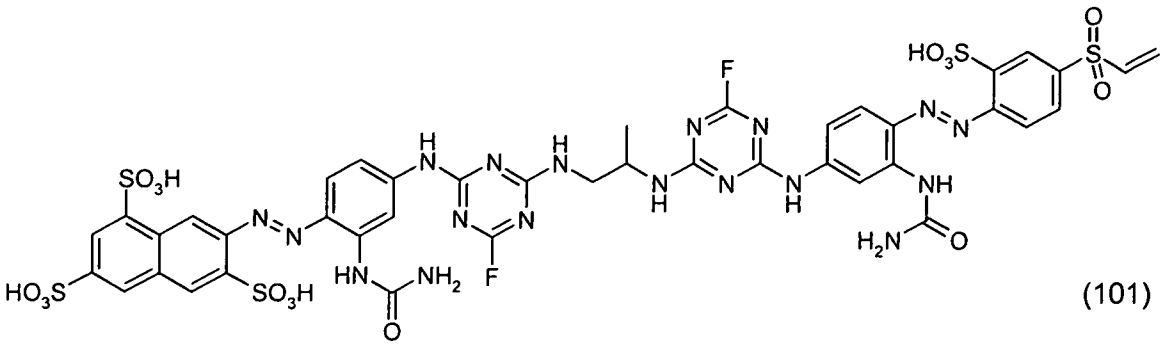


添加入根據步驟(b)獲得之反應混合物中。類似於如上所述之步驟(a)藉由用三聚氟化氰轉化遊離酸形式對應於下式之單偶氮化合物#2：



單偶氮化合物#2

來獲得初級縮合產物。在縮合反應完成之後，藉由用氫氧化鈉溶液(30%)使反應混合物之 pH 值增加至 11 且在 30℃ 至 35℃ 之溫度下攪拌 15 分鐘來進行 β-硫酸乙基之乙烯化。隨後，藉由謹慎添加鹽酸(32%)來將反應混合物之 pH 值調整至 7.5。藉由使用透析膜將獲得之混合物脫鹽兩小時，然後冷凍乾燥。獲得 21.4 g 粗染料產物，其呈遊離酸形式之主要成分對應於下式：

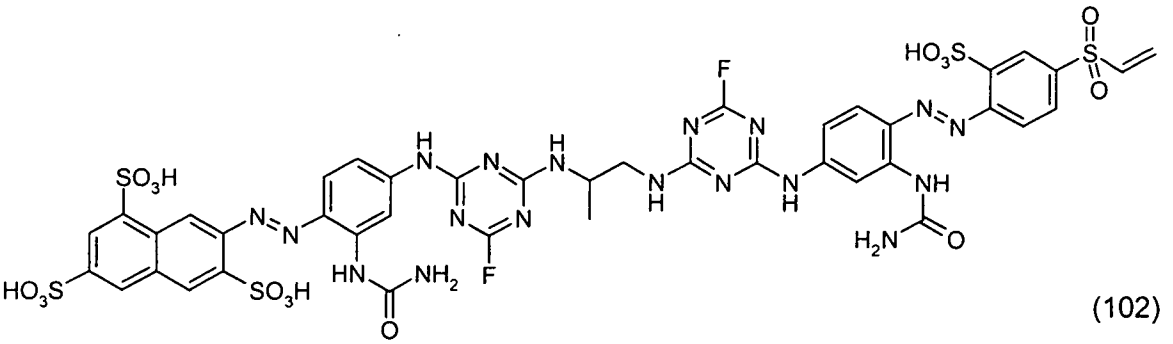


(101)

(λ_{max}:419 nm)。染料產物將棉染成具有高度固定特性及良好全面堅牢特性（尤其是耐洗性）之金黃色調。

實施例 2：

呈遊離酸形式之主要成分對應於下式之產物：

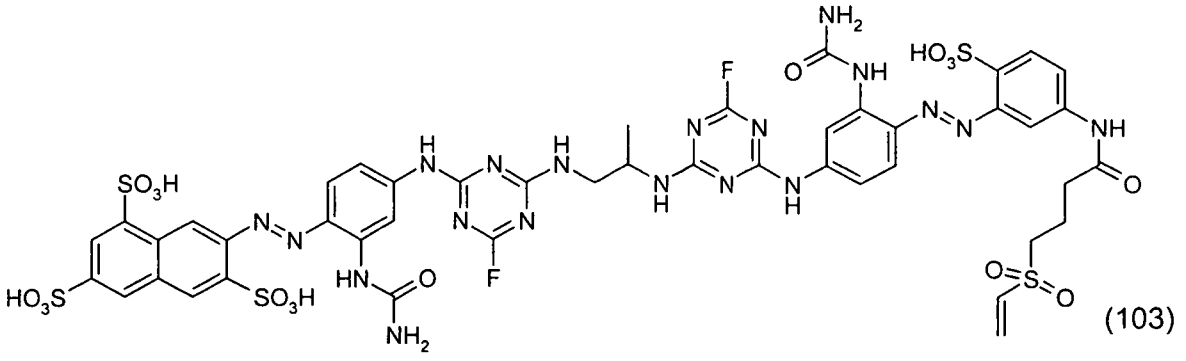


(102)

(λ_{max}:419 nm)可藉由重複上文實施例 1 中所述之程式來獲得，但在步驟(a)中使用單偶氮化合物#2 而非單偶氮化合物#1，且在步驟(c)中使用三聚氟化氰之初級縮合產物及單偶氮化合物#1 而非三聚氟化氰之初級縮合產物及單偶氮化合物#2。染料產物將棉染成具有高度固定特性及良好全面堅牢特性（尤其是耐洗性）之金黃色調。

實施例 3-7：以下染料（其中各者將纖維素染成具有良好全面堅牢特性之金黃色調）可以類似於實施例 1 中所述方式的方式來製備。

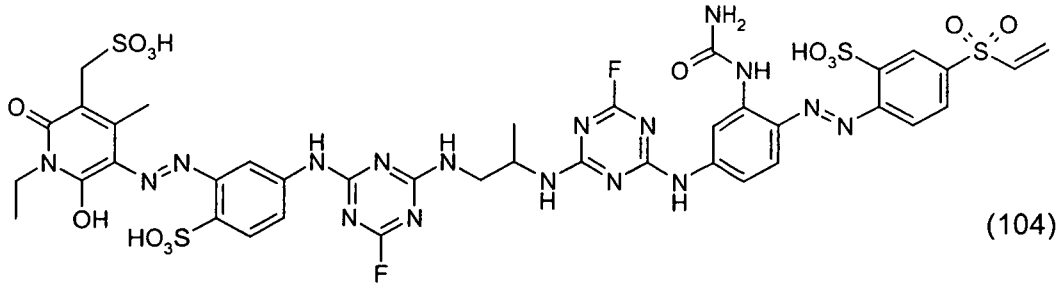
3



(103)

(λ_{max}:412 nm)

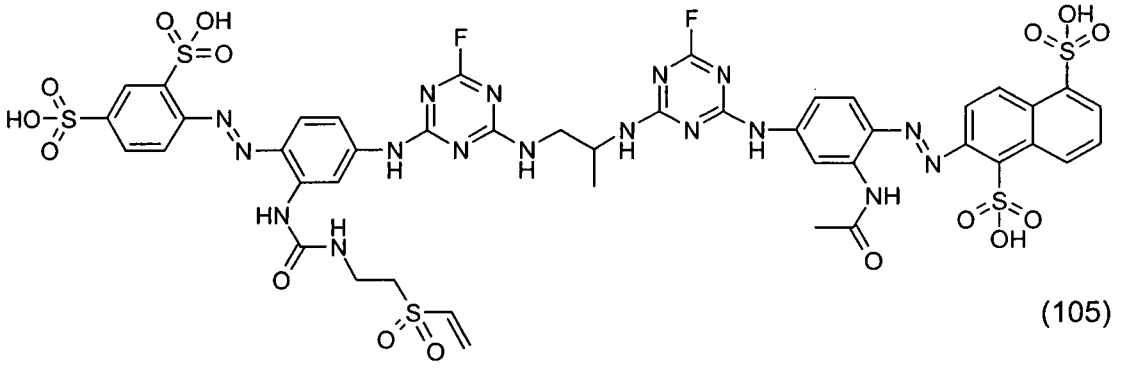
4



(104)

(λ_{max}:416 nm)

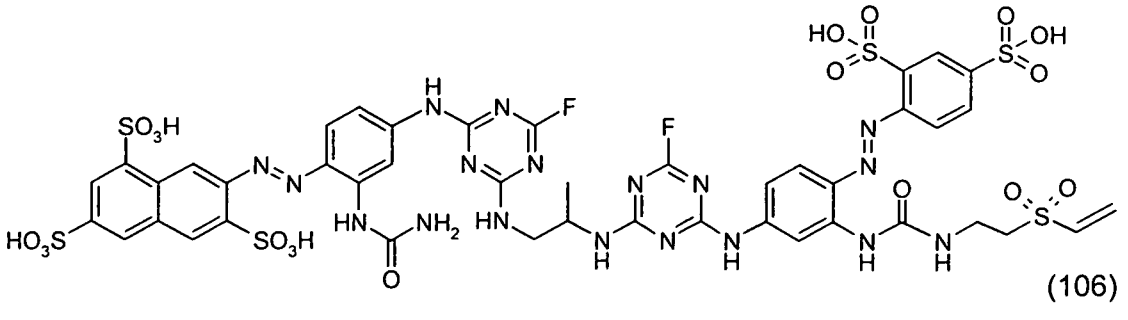
5



(105)

(λ_{max}:407 nm)

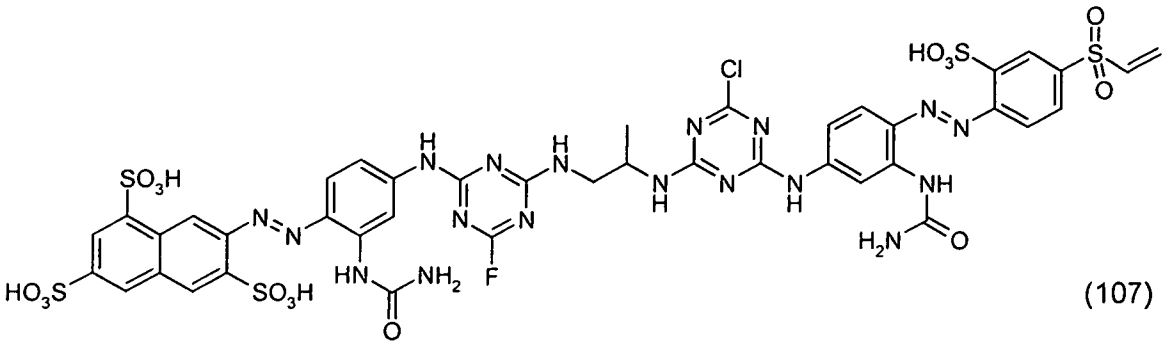
6



(106)

(λ_{max}:422 nm)

7



(107)

(λ_{max}:419 nm)

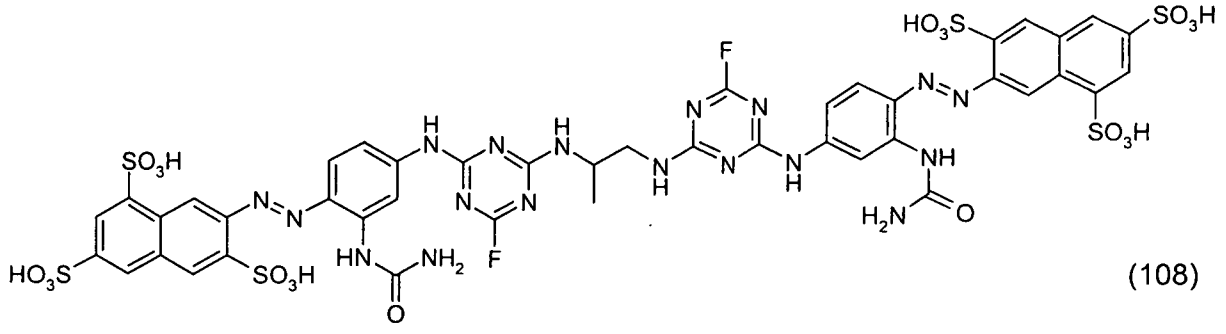
該等染料將棉染成具有高度固定特性及良好全面堅牢特性（尤其是耐洗性）之金黃色調。

實施例 8：

(a)藉由謹慎添加氫氧化鈉水溶液(30%)，在 0℃及 pH 7.5 下將遊離酸形式對應於上文給定之式的 10.0 mmol 單偶氮化合物#1 及 10.0 mmol 單偶氮化合物#2 溶解於 500 ml 水中。將 1.0 g 三聚磷酸鈉及 100 g 冰添加至所得混合物中，且允許混合物冷卻至-2℃。以此溫度下在劇烈攪拌下緩慢添加 30.0 mmol 三聚氟化氰。在添加期間藉助於氫氧化鈉水溶液將 pH 值維持為 6。藉由在 0℃至 2℃之溫度下將反應混合物進一步攪拌 30 分鐘來完成第一縮合步驟。

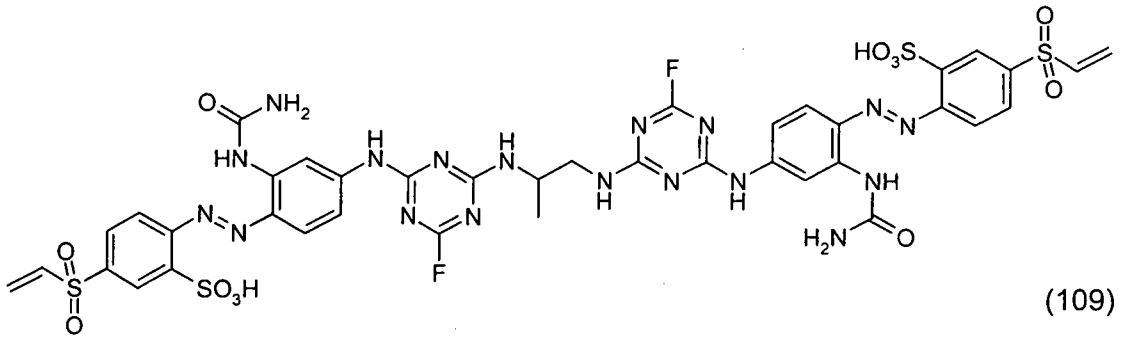
(b)將 10.0 mmol 的 1,2-丙二胺中性水溶液逐滴加入根據步驟(a)獲得之反應混合物中。在添加期間，將溫度維持在 0℃且藉助於氫氧化鈉水溶液(30%)將 pH 值維持為 9.0。添加完成之後，允許反應混合物之溫度上升至 20℃，且藉由在 pH 值 9.0 及 20℃下進一步攪拌另一小時來完成反應。藉由用氫氧化鈉溶液(30%)將反應混合物之 pH 值增加至 11 且在 30℃至 35℃之溫度下攪拌 15 分鐘來進行 β-硫酸乙基

之乙烯化。隨後，藉由謹慎添加鹽酸(32%)來將反應混合物之 pH 值調整至 7.5。藉由使用透析膜使所得混合物脫鹽兩小時，然後冷凍乾燥。獲得 20.0 g 粗染料產物，其遊離酸形式對應於式(101)、式(102)之化合物的混合物，



(108)

及



(109)

(λ_{max}:419 nm)。染料混合物將棉染成具有高度固定特性及良好全面堅牢特性（尤其是耐洗性）之金黃色調。

竭染：在 60℃ 下將棉經編織物放入浴比 1:10 之水染浴中，該水染浴含有如表 1 中所示量的根據實施例 1 製備的染料及氯化鈉。

表 1：含有實施例 1 之染料的染浴 1 至染浴 6 之組成

染浴	1	2	3	4	5	6
染料之百分比(%*)	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
氯化鈉[g/l]	40	50	60	90	100	100
碳酸鈉[g/l]	10	12	14	18	18	18

*染料之百分比(%)係相對於棉織物之重量而言

在 60℃下 45 分鐘後，以表 1 給定之量加入煅燒碳酸鈉。繼續染色 45 分鐘。經染色物品然後用水沖洗、皂洗及再沖洗，然後乾燥。

藉由光譜測定法來量測用染色液 1 至染色液 6 獲得之染色的著色強度。表 2 展示根據實施例 1 製備的染料之積聚特性。該染料展示十分良好的積聚特性。

表 2：積聚：參考深度(RD)與染料濃度之相依性

染料百分比(%)	0	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
實施例 1 之 RD 染料	0	0.51	1.01	1.74	2.53	2.53	2.65

染色程式 I

在 60℃下將 100 份棉織物放入 1500 份含有 45 g/l 氯化鈉及 2 份根據實施例 1 獲得之反應性染料之染浴中。在 60℃下 45 分鐘之後，添加 20 g/l 的無水碳酸鈉。在該溫度下繼續進一步染色 45 分鐘。然後，沖洗染色物品，在沸騰下用非離子清潔劑皂洗四分之一小時，再沖洗及乾燥。

作為對上述程式之替代，可在 80℃下而非 60℃下進行染色。

染色程式 II

將 0.1 份根據實施例 1 之染料溶解於 200 份水中，且添加 0.5 份硫酸鈉、0.1 份均染助劑（基於高級脂族胺與氧化乙烯之縮合產物）亦及 0.5 份乙酸鈉。然後，使用乙酸(80%)將 pH 值調整至 5.5。在 50℃下將染浴加熱 10 分鐘，然後

添加 10 份羊毛織物。然後，經過約 50 分鐘加熱至 100℃之溫度，且在該溫度下染色 60 分鐘，此後，允許染浴冷卻至 90℃，且移除染色物品。用熱水及冷水洗滌羊毛織物，然後進行紡紗並乾燥。

印刷程式 I

伴隨快速攪拌將 3 份根據實施例 1 獲得之染料噴灑入 100 份含有 50 份 5%的褐藻酸鈉增稠劑、27.8 份水、20 份尿素、1 份間硝基苯磺酸鈉及 1.2 份碳酸氫鈉之原料增稠劑中。將因此獲得之印刷色漿用於印刷棉織物，且將所得經印刷材料乾燥並在 102℃下於飽和蒸氣中汽蒸 2 分鐘。然後，沖洗經印刷之織物，若需要，則在沸騰下皂洗，且再沖洗，隨後乾燥。

印刷程式 II

(a)使用含有 30 g/l 碳酸鈉及 50 g/l 尿素之液體軋染絲光棉緞（液體吸收 70%），且乾燥。

(b)使用水性墨汁經由按需滴墨噴墨頭（泡沫噴射）來印刷根據步驟(a)預處理的棉緞，該水性墨汁含有：

-15 重量%的根據實施例 1 之式(101)反應性染料

-15 重量%的 1,2-丙二醇及

-70 重量%的水。

在 102℃下飽和蒸氣中歷時 8 分鐘使印刷完全乾燥並固定，將其冷洗，沸洗，再沖洗且乾燥。

【圖式簡單說明】

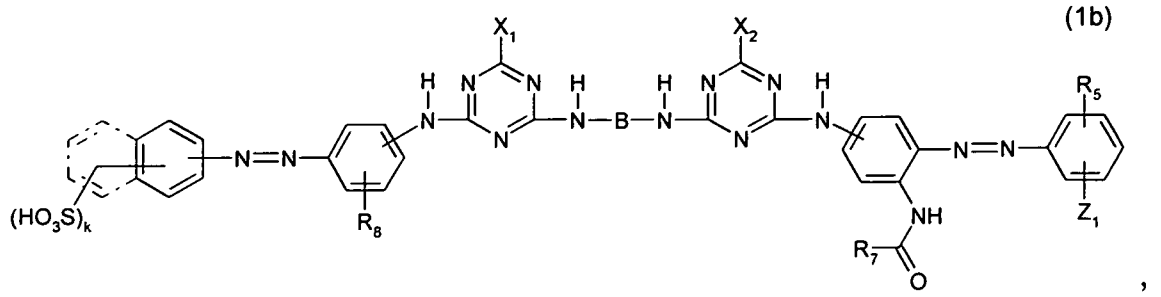
無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種對應下式之反應性染料



(1b)

其中

B 為式 $-CH_2-CH(R_{12})-$ 或 $-(R_{12})CH-CH_2-$ 之基，其中 R_{12} 為 C_1-C_4 烷基，

R_5 為氫或磺酸基，

Z_1 為以下諸式之纖維反應性基團：

$-SO_2-Y$ (3a)或

$-NH-CO-(CH_2)_l-SO_2-Y$ (3b)，

R_7 為胺基，

R_8 為 C_2-C_4 烷醯胺基或脲基，

X_1 及 X_2 各自獨立地為氟或氯，

k 為數字 2 或 3，

l 為數字 2 或 3，且

Y 為乙烯基或 β-硫酸乙基。

2.如申請專利範圍第 1 項之反應性染料，其中

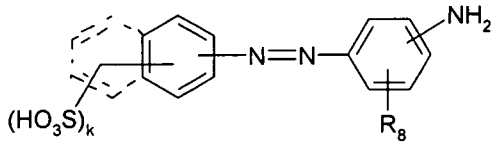
該等 X_1 基及 X_2 基中之一者為氟，且該等 X_1 基及 X_2 基中之另一者為氯。

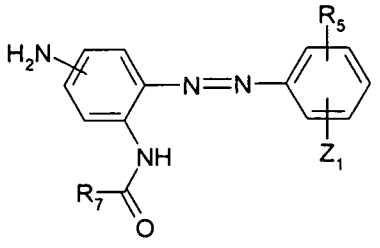
3.如申請專利範圍第 1 項之反應性染料，其中

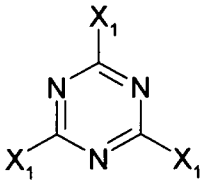
X_1 及 X_2 為氟。

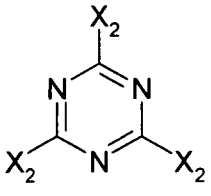
4.一種用於製備如申請專利範圍第1至3項中任一項之反應性染料的方法，

其中以合適次序使以下諸式之化合物中之每一種化合物彼此反應：


(4a)、


(5a)、


(6)、


(7)及

$H_2N\text{-}B\text{-}NH_2$ (8a)，

其中 B、R_5、R_7、R_8、X_1、X_2、Z_1 及 k 係如申請專利範圍第1項中所定義。

5.一種如申請專利範圍第1至3項中任一項之反應性染料或如申請專利範圍第4項製備的反應性染料的用途，其係用於染色或印刷含羥基或含氮的纖維材料。

6.如申請專利範圍第5項之用途，其中對纖維素纖維材料進行染色或印刷，尤其對含棉纖維材料進行染色或印刷。

7.一種水性墨汁，其包括如申請專利範圍第1項之式(1b)反應性染料。

8.一種藉由噴墨印刷法印刷紡織纖維材料、紙張或塑膠薄膜之方法，其包括使用如申請專利範圍第7項之水性墨汁。

未修正

~~103年10月14日修正替換頁~~

八、圖式：

無