(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年9 月2 日 (02.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/074385 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09B 67/22, D06P 1/384, 3/66

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001983

(22) 国際出願日: 2004 年2 月20 日 (20.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-044411 2003 年2 月21 日 (21.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目１１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 徳山 博満 (TOKUYAMA, Hiromitsu) [JP/JP]; 〒1750092 東京都板橋区赤塚６－３１－１－２０１ Tokyo (JP). 漆山 武雄 (URUSHIYAMA, Takeo) [JP/JP]; 〒3490217 埼玉県南埼玉郡白岡町小久喜４１０－５ Saitama (JP). 宮沢 高志 (MIYAZAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂３－３３－５－２０４ Tokyo (JP). 小川 栄一 (OGAWA, Eiichi) [JP/JP]; 〒3430117 埼玉県北葛飾郡松伏町田中２－８－８ Saitama (JP).

(74) 代理人: 川口 義雄, 外(KAWAGUCHI, Yoshio et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿１丁目１番１１号 友泉新宿御苑ビル 川口國際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

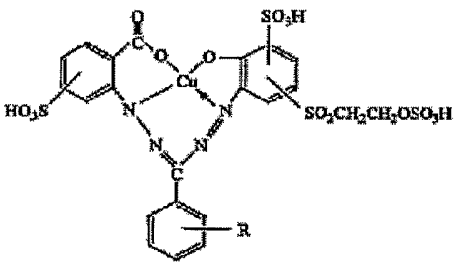
添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

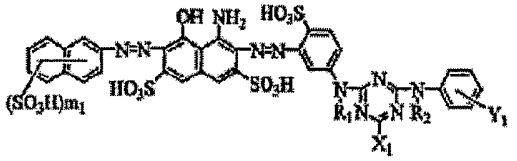
(54) **Title:** REACTIVE DYE COMPOSITION AND METHOD OF DYEING WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 反応染料組成物及びそれを用いる染色法

（A）



（１）



(57) **Abstract:** A reactive dye composition comprising a blue reactive dye represented by the general formula (A) and a blue reactive dye represented by the general formula (1), which composition permits highly reproducible, level and fast dyeing of cellulosic fibers with good balance between affinity and reactivity; and a method of dyeing with the same: (A) (1) wherein R is hydrogen or the like; m_1 is an integer of 0 to 2; R_1 and R_2 are each hydrogen, alkyl, or the like; X_1 is halogeno; and Y_1 is $-SO_2CH=CH_2$ or the like.

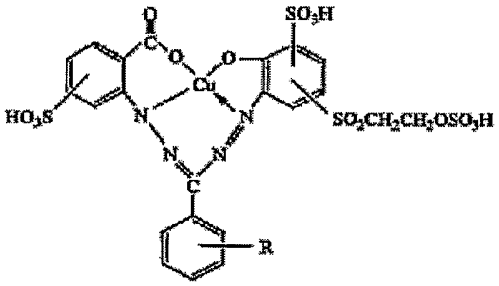
[続葉有]

WO 2004/074385 A1

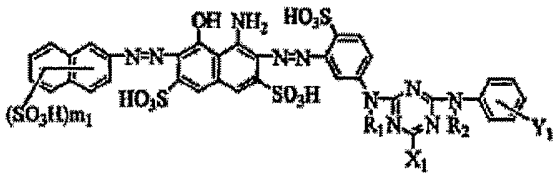
(57) 要約:

セルロース繊維をバランスのとれた親和性、反応性のもと、再現性、均染性及び堅牢性良く染色するための、下記式（Ａ）で示される青色反応染料及び式（１）で示される青色反応染料を含有する反応性染料組成物及びこれを用いた染色法を提供する。

式（Ａ）



式（１）



（式（Ａ）中、Ｒは水素原子等を表し、式（１）中、m_1は0-2の整数を、R_1及びR_2は水素、アルキル基等を、X_1はハロゲン原子を、Y_1は－$SO_2CH=CH_2$等を表す。）

明　細　書

反応染料組成物及びそれを用いる染色法

技術分野

本発明は、セルロース繊維及びセルロース繊維含有繊維材料の染色に適する反応染料組成物及びそれを用いる染色法に関する。

背景技術

反応染料は木綿、レーヨン等のセルロース繊維の染色に多用されている。反応染料を用いるセルロース繊維材料の染色においては黄色、赤色及び青色の反応染料を三原色用染料として用い、それらを種々の割合で配合して染色する方法が有用であることが知られている。

しかしながら、三原色用染料として使用する各染料の親和性、反応性、染着速度や温度依存性が各々異なる場合、染色途中に斑染めが生じるという均染性の問題や、染色ロット間で色違いが生じるという染色再現性等の問題を生じることがある。均染性や染色再現性については近年、繊維素材の種類や形態の多様

化、及び染色工場の自動化、染色時間短縮のための操作の簡略化等に伴い、より均染性、染色再現性の良い反応染料が強く望まれている。このような問題を解決するために様々な検討がなされている（例えば特許第３１６８６２４号公報参照）が、未だ満足な結果は得られていない。

発明の開示

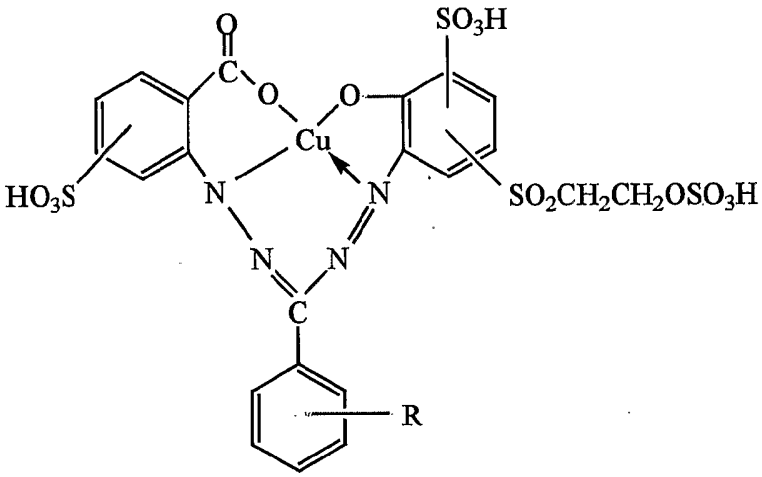
本発明は、上記のような問題を解決し、セルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料を、優れた再現性、洗浄性のもと、均染性良く、かつ高堅牢度に再現性よく染色するための反応染料組成物及び染色法の開発を目的とする。

前記従来技術の問題点を解決するために、本発明者等は鋭意研究の結果、特定の青色反応染料を含有する青色反応染料組成物、又はこれと特定の赤色反応染料及び／又は特定の黄色反応染料を含有する反応染料組成物を使用することにより、それらの染料組成物を構成する各染料の親和性、染着速度が一致し、セルロース繊維を均染性、再現性良く染色できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち本発明は、

１．遊離酸の形で、式（Ａ）で示される青色反応染料及び同じく式（１）で示される青色反応染料を含有する青色反応染料組成物、

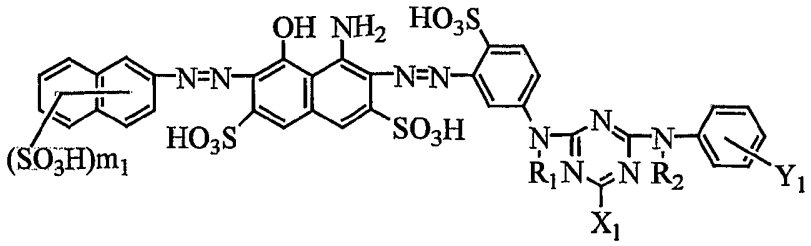
式（Ａ）



(A)

（式（Ａ）において、Ｒは水素原子、ハロゲン原子又はＣ１～Ｃ４のアルコキシ基を表す。尚、－ＳＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_3$Ｈ基はこれが分解して形成する－ＳＯ$_2$ＣＨ＝ＣＨ$_2$基であってもよい。）

式（１）

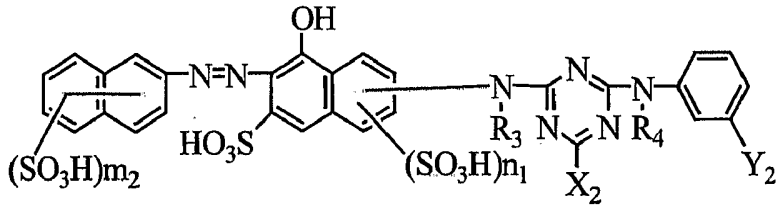


(1)

（式（１）中、m_1は０～２の整数を、R_1及びR_2は各々独立に水素原子又は置換されていてもよいアルキル基を、X_1はハロゲン原子を、Y_1は－$SO_2CH=CH_2$又は$SO_2CH_2CH_2Z_1$（Z_1はアルカリの作用で脱離する基を表す）をそれぞれ表す。）

２．上記１．に記載の青色反応染料組成物と遊離酸の形で、式（２）及び／又は式（３）で示される赤色反応染料及び／又は遊離酸の形で、式（４）で示される黄色反応染料を含有する反応染料組成物、

式（２）

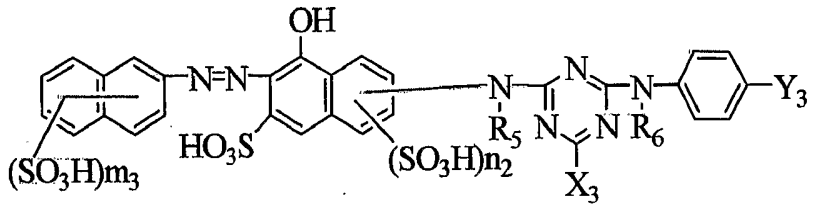


(2)

（式（２）中、m_2は０～２の整数を、n_1は０又は１を、R_3およびR_4は各々独立に水素原子又は置換されていてもよいア

ルキル基を、X_2はハロゲン原子を、Y_2は－$SO_2CH=CH_2$又は$SO_2CH_2CH_2Z_2$（Z_2はアルカリの作用で脱離する基を表す）をそれぞれ表す。）

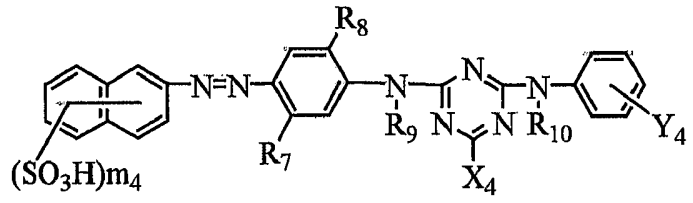
式（３）



(3)

（式（３）中、m_3は０～２の整数を、n_2は０又は１を、R_5およびR_6は各々独立に水素原子又は置換されていてもよいアルキル基を、X_3はハロゲン原子を、Y_3は－$SO_2CH=CH_2$又は$SO_2CH_2CH_2Z_3$（Z_3はアルカリの作用で脱離する基を表す）をそれぞれ表す。）

式（４）



(4)

（式（４）中、m_4は１～３の整数を、R_7及びR_8は各々独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基又はウレイド基を、R_9及びR_{10}は各々独立に水素原子又は置換され

ていてもよいアルキル基を、X_4はハロゲン原子を、Y_4は－$SO_2CH=CH_2$又は$SO_2CH_2CH_2Z_4$（Z_4はアルカリの作用で脱離する基を表す）をそれぞれ表す。）

３．式（Ａ）で示される青色反応染料と上記式（１）で示される青色反応染料の組成比が９５～５質量％：５～９５質量％である上記１．記載の青色反応染料組成物、

４．上記１．又は３．に記載の青色反応染料組成物と、上記式（２）及び／又は式（３）で示される赤色反応染料を含有する反応染料組成物、

５．上記１．又は３．に記載の青色反応染料組成物と上記式（２）及び／又は式（３）で示される赤色反応染料の組成比が９９～５０質量％：１～５０質量％である上記４．に記載の反応染料組成物、

６．上記式（２）及び式（３）で示される赤色反応染料の組成比が９０～１０質量％：１０～９０質量％である上記４．に記載の反応染料組成物、

７．上記１．～６．のいずれか一項に記載の反応染料組成物を用いることを特徴とするセルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料の染色法、

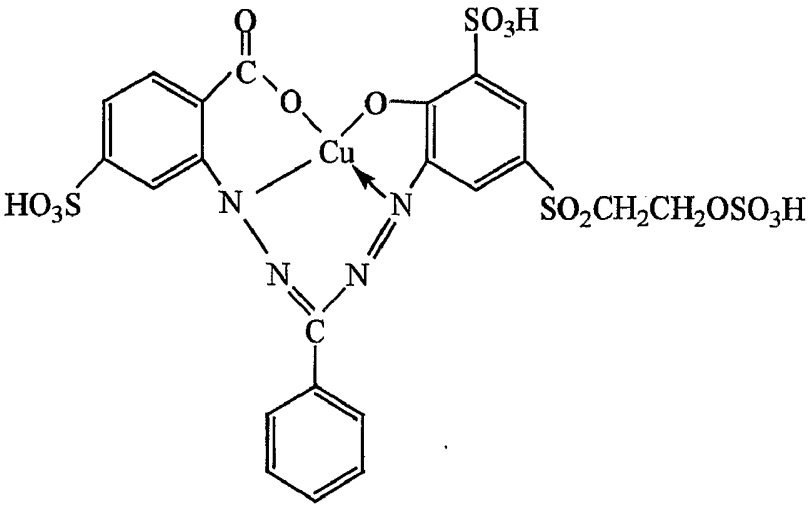
８．遊離酸の形で、式（Ａ）で示される青色反応染料及び同じく式（１）で示される青色反応染料を含有する染浴中でセルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料を処理することを特徴とするセルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料の染色法、

９．遊離酸の形で、式（Ａ）で示される青色反応染料及び同じく式（１）で示される青色反応染料並びに遊離酸の形で、式（２）及び／又は式（３）で示される赤色反応染料及び／又は遊離酸の形で、式（４）で示される黄色反応染料を含有する染浴中でセルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料を処理することを特徴とするセルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料の染色法、を提供する。

発明を実施するための最良の形態

式（Ａ）で示される青色反応染料において、Ｒの好ましいものは水素原子であり、式（Ａ）で示される青色反応染料の特に好ましい具体例は次の式（Ｂ）で示される青色反応染料である。下記式において、－$SO_2CH_2CH_2OSO_3H$基はこれが分解して形成する－$SO_2CH=CH_2$基であってもよい。

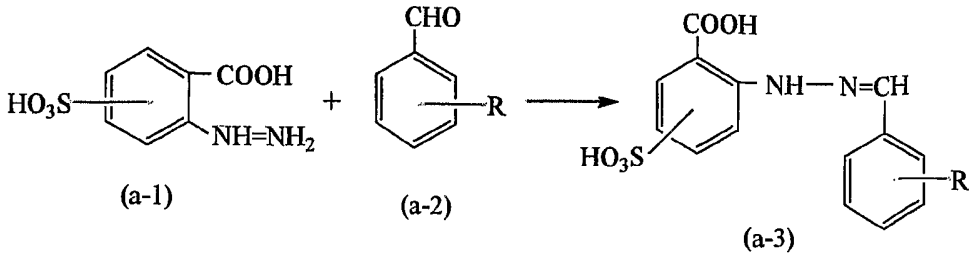
（以下同じ）



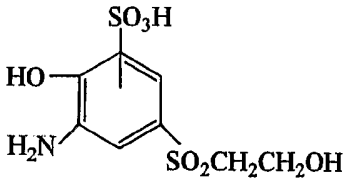
(B)

前記式（Ａ）で示される青色反応染料は特公平１－２４８２６号公報等に記載され、例えば次のようにして合成することが出来る。

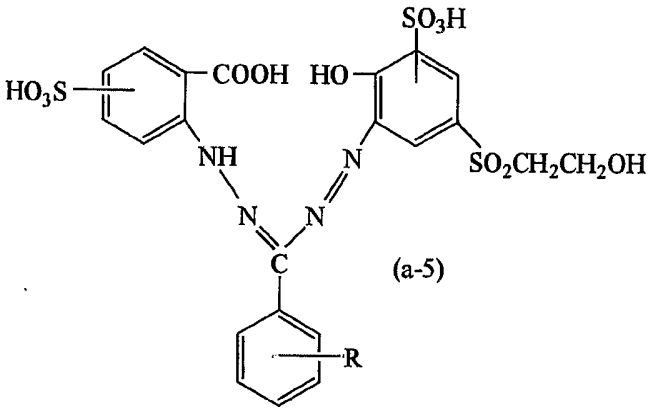
先ず、下記式（ａ－１）及び（ａ－２）の化合物から式（ａ－３）で示されるヒドラゾン化合物を合成する。次いで、式（ａ－４）で示される化合物を常法によりジアゾ化し、式（ａ－３）で示される化合物にカップリングし、式（ａ－５）で示される化合物を得、次いで硫酸銅等の銅錯塩化剤を反応させ最後に硫酸等によりエステル化することにより式（Ａ）で示される化合物が得られる。



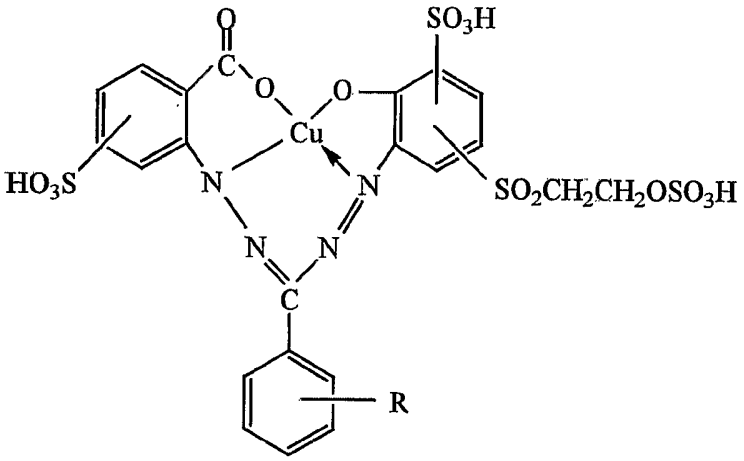
(a-1) (a-2) (a-3)



(a-4)



(a-5)



(A)

（上記式（Ａ）においてスルホン基、カルボキシル基は遊離酸の形で、又Ｒは水素原子、ハロゲン原子又はＣ１～Ｃ４のアルコキシ基を表す。）上記式（Ｂ）で示される青色反応染料についても上記に準じて合成される。

又、上記式（１）～（４）において、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_9及びR_{10}は、水素原子又は置換されていてもよいアルキル基である。好ましくは水素原子、メチル基、エチル基であり、水素原子が特に好ましい。置換されていてもよいアルキル基としては、例えばアルキル基、ヒドロキシ、シアノ、Ｃ１～Ｃ４アルコキシ、カルボキシ、カルバモイル、Ｃ１～Ｃ４アルコキシカルボニル、Ｃ１～Ｃ４アルキルカルボニルオキシ、スルホ、スルファモイル、もしくはハロゲンで置換されてよいＣ１～Ｃ４アルキル基が挙げられる。

アルキル基としては、例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉｓｏ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉｓｏ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル等があげられ、ヒドロキシ又はＣ１～Ｃ４アルコキシで置換されたＣ１～Ｃ４アルキル基としては、例えば２－ヒドロキシエチル、２－ヒドロキシプロピル、３－ヒドロキシプロピル、２－ヒドロキシブチル、３－ヒドロキシブチル、４－ヒドロキシブチル、２，３－ジヒドロキシブチル、３，４－ジヒドロキシブチル、メトキシメチル、エトキシメチル、２－メトキシエチル、３－メトキシプロピル、３－エトキシプロピル、２－ヒドロキシ－３－メトキシプロピル、３－エトキシプロピル、２

ーヒドロキシー３ーメトキシプロピル等が挙げられる。

シアノで置換されたＣ１～Ｃ４アルキル基としては、例えばシアノメチル、２ーシアノエチル、３ーシアノプロピル等があげられ、ハロゲンで置換されたＣ１～Ｃ４アルキル基としては、例えばクロロメチル、ブロモメチル、２ークロロエチル、２ーブロモエチル、３ークロロプロピル、３ーブロモプロピル、４ークロロブチル、４ーブロモブチル等があげられ、カルボキシで置換されたＣ１～Ｃ４アルキル基としては、例えばカルボキシメチル、２ーカルボキシエチル、３ーカルボキシプロピル、３ーカルボキシブチル、１，２ージカルボキシエチル、等があげられ、カルバモイルで置換されたＣ１～Ｃ４アルキル基としては、例えばカルバモイルメチル、２ーカルバモイルエチル、３ーカルバモイルプロピル、４ーカルバモイルブチル等が挙げられる。

Ｃ１～Ｃ４アルコキシカルボニルで置換されたＣ１～Ｃ４アルキル基としては、例えばメトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、２ーメトキシカルボニルエチル、２ーエトキシカルボニルエチル、３ーメトキシカルボニルプロピル、３ーエトキシカルボニルプロピル、４ーメトキシカルボニルブ

チル、４－エトキシカルボニルブチル等が挙げられ、Ｃ１～Ｃ４アルキルカルボニルオキシとしては、例えばメチルカルボニルオキシメチル、２－メチルカルボニルオキシエチル、２－エチルカルボニルオキシエチル、３－メチルカルボニルオキシプロピル、３－エチルカルボニルオキシプロピル、４－エチルカルボニルオキシブチル等が挙げられる。

スルホで置換されたＣ１～Ｃ４アルキル基としては、例えばスルホメチル、２－スルホエチル、３－スルホプロピル、４－スルホブチル等があげられ、スルファモイルで置換されたＣ１～Ｃ４アルキル基としては、例えばスルファモイルメチル、２－スルファモイルエチル、３－スルファモイルプロピル、４－スルファモイルブチル等が挙げられる。

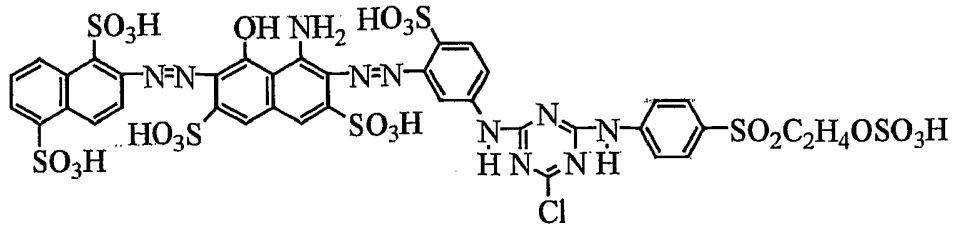
上記式（４）において、R_7、R_8で表されるアルキル基としては、例えばメチル、エチルなどＣ１～Ｃ４のアルキル、アルコキシ基としては例えば、メトキシ、エトキシなどＣ１～Ｃ４のアルコキシを挙げられ、メチル基、メトキシ基が好ましい。また、R_7、R_8で表されるアシルアミノ基としては例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ等が挙げられる。特に好ましいR_7、R_8の組み合わせとしては一方が水素原子、他方がウ

レイド基である場合が挙げられる。

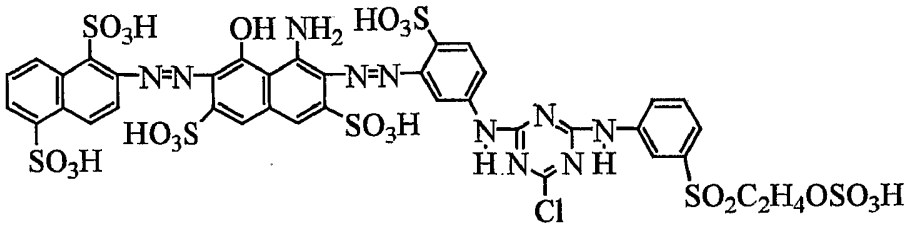
また、Z_1，Z_2，Z_3及びZ_4で示されるアルカリの作用で脱離する基としては例えば、硫酸エステル基、チオ硫酸エステル基、リン酸エステル基、酢酸エステル基、ハロゲン原子等を挙げることができる。好ましくは硫酸エステル基である。これらのエステル基は炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、カセイソーダ等のアルカリの存在で、好ましくは水中で、容易に離脱する。

式（１）で示される反応染料は特公平１－１２７８７号公報、特開昭５６－１２８３８０号公報（特公昭６２－１０３６号公報）等に、式（２）及び式（３）で示される反応染料は欧州特許第２２５７５号明細書等に、式（４）で示される反応染料は特開昭５６－１５４８１号公報等にそれぞれ記載され、それらに記載の方法に準じて製造することができる。

青色反応染料として式（１）で示される染料としては、好ましくは遊離酸の形で下記式（５）又は式（６）で示される染料であるが、これらに限定されるものではない。

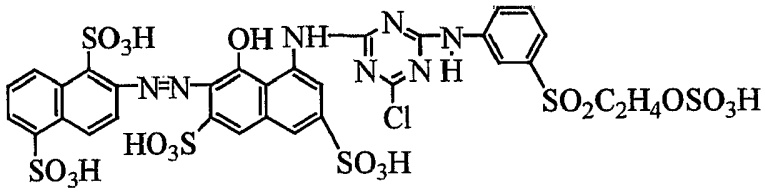


(5)



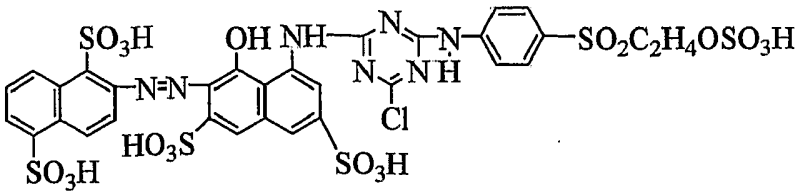
(6)

式（２）で示される赤色反応染料としては、特に限定されるものではないが、遊離酸の形で下記式（７）で示される染料が好ましい。



(7)

式（３）で示される赤色反応染料としては、特に限定されるものではないが、遊離酸の形で下記式（８）で示される染料が好ましい。



(8)

本発明において青色反応染料組成物は式（Ａ）で示される反応染料と式（１）で示される反応染料とを必須の成分として含有する。式（Ａ）で示される反応染料と式（１）で示される反応染料の組成比は通常、９５質量％～５質量％：５質量％～９５質量％、好ましくは８５質量％～１５質量％：１５質量％～８５質量％、さらに好ましくは７５質量％～５５質量％：２５質量％～４５質量％である。更に、式（Ａ）で示される反応染料と式（１）で示される反応染料以外の反応染料も併用することができる。併用しうる反応染料は、好ましくは同種の反応基を有する反応染料であり、調色（目的の色相を得る為に数種の染料を混合すること）の為に赤色又はその他の色相の反応染料を併用することもできる。

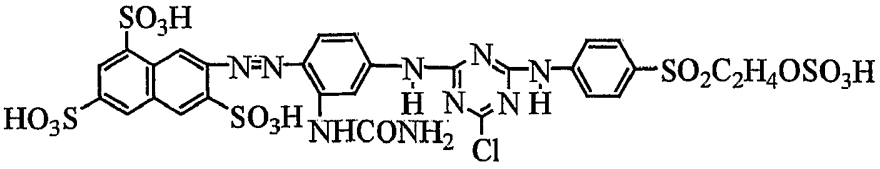
その際併用しうる赤色反応染料としては、好ましくは式（２）及び／又は式（３）で示される反応染料であり、より好ましくは式（７）及び／又は式（８）で示される反応染料である。前記の青色の反応染料組成物と式（２）及び／又は式（３）で示される赤色反応染料との組成比は通常は９９質量％～５０質量％：１質量％～５０質量％、好ましくは９９質量％～７０質量％：１質量％～３０質量％、さらに好ましくは９９質量％～

８０質量％：１質量％～２０質量％である。

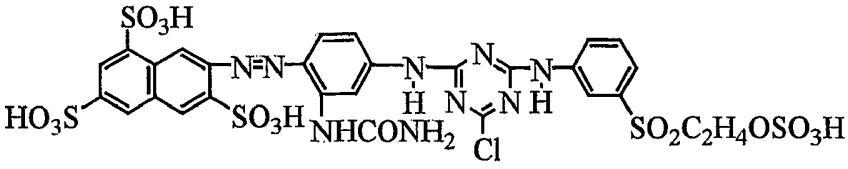
本発明において好ましく使用される赤色の反応染料は、式（２）及び式（３）で示される染料で構成され、好ましくは式（７）と式（８）で示される染料の組み合わせである。その組成比は通常、９０質量％～１０質量％：１０質量％～９０質量％、好ましくは８０質量％～２０質量％：２０質量％～８０質量％、さらに好ましくは７０質量％～４０質量％：３０質量％～６０質量％である。更に、式（２）及び式（３）で示される反応染料以外の反応染料も併用することができる。

式（２）及び式（３）で示される反応染料を本発明の青色反応染料組成物のセーディング（色相を微調整すること）成分として使用することも可能である。そのような場合は本発明の青色反応染料組成物に対して１質量％～３質量％使用される。

併用しうる他の反応染料のうち、黄色染料としては前記式（４）で示される反応染料が挙げられる。式（４）で示される反応染料として、好ましいものは遊離酸の形で下記式（９）及び／又は式（１０）で示される染料であるが、これに限定されるものではない。



(9)



(10)

上記式（１）～（１０）で示される反応染料はすべて、遊離酸の形、又はその塩の形で存在し、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が好ましく、特にナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩が好ましい。

本発明の青色反応染料組成物、反応染料組成物において、各染料の配合方法は特に制限されない。例えば、それぞれの染料を別々に製造し、その後配合する方法、製造時反応液で配合し、その後乾燥し、組成物とする方法、更には、染色浴にそれぞれの染料を溶解し、染色浴中で前記各組成物と同じ組成とする方法を採ることができる。その際の青色反応染料組成物と赤色反応染料及び／又は黄色反応染料の混合割合は、所望の色調に応じて配合され、特に制限はない。また、必要に応じ、本発明の組成物中に公知の添加剤、例えば濃度調整剤、分散剤、均染剤、沈殿防止剤、金属イオン封鎖剤、還元防止剤等を含有していて

もよい。

前記において、染浴、パッディング液、捺染糊に本発明の青色反応染料組成物あるいは反応染料組成物を構成する各染料及び前記したような添加剤を直接加え染浴等を調製し染色する場合の各染料、添加剤を溶解する順序は任意の順序でよい。使用する各薬剤の使用量も前記に準じて適宜決められる。

本発明の青色反応染料組成物、反応染料組成物を用いた染色法においてそれらの使用量は通常、繊維に対して０．００５～１５％（対繊維質量、％ｏｗｆ）である。

本発明の青色反応染料組成物、反応染料組成物はセルロース繊維材料及びそれを含有する繊維材料の染色に有用である。対象となる繊維としては、例えば、木綿、麻、レーヨン、ポリノジック、キュプラ、リヨセル等のセルロース繊維の単独又は、これら同志の混合繊維が挙げられる。更には、これらの繊維又は混合繊維と他の繊維、例えば、ポリエステル繊維、アセテート繊維、ポリアクリロニトリル繊維、羊毛、絹、ナイロン等のポリアミド繊維等との混紡、又は交織品等を挙げることができる。

本発明において、染色法は、それ自体は公知の、例えば下記するような方法に従って行うことができる。

染色法としては、例えば木綿等のセルロース繊維の染色においては所望の色相及び濃度に応じた本発明の青色反応染料組成物、反応染料組成物を染浴に加え、公知の無機中性塩、例えば無水芒硝、食塩等と酸結合剤、例えば、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、苛性ソーダ、第三リン酸ナトリウム等を単独に、又は併用して染色を行う。この時用いる無機中性塩や酸結合剤の使用量についても特に制限はないが、少なくとも１ｇ／Ｌ用いるのが好ましい。また、無機中性塩や酸結合剤の染浴への投入は一度に行ってもよいし、分割して投入してもよい。また、その他浴中柔軟剤、均染剤等の染色助剤を公知の方法で併用してもよいが、染色助剤としては特にこれらのものに限定されない。染色温度は４０～９０℃であるが５０～７０℃が好ましい。浴比は通常１：５～１：５０（被染物：染色浴）である。

連続染色法では酸結合剤、例えば、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、苛性ソーダ等を単独に、又は併用して染料パディング液に加え、公知の方法でパディング後、乾燥したのち、公知の方法で乾熱又は蒸熱することにより染色する一浴パディング法及び、染料をパディングした後、乾燥したのち、公知の無機中性塩、例えば無水芒硝、食塩等、と酸結合剤、例えば、苛

性ソーダ、珪酸ナトリウム等、をパディングし、公知の方法で乾熱又は蒸熱により染色する二浴パディング法が例示されるが、連続染色法としてはこれらに限定されない。

捺染方法においては、アルギン酸ナトリウム、エマルジョン糊等を元糊とし、染料と、重炭酸ナトリウム等の酸結合剤を含む捺染糊を公知の方法で印捺後、公知の方法で乾熱又は蒸熱することにより行う。

染色工程終了後、水洗、湯洗の後、常法により、市販のソーピング剤０．１～５ｇ／Ｌを含むソーピング浴にて洗浄を行い、染色を終了する。

本発明の青色反応染料組成物、反応染料組成物及び染色法はセルロース繊維及びこれを含む繊維材料の染色において、均染性、及び再現性が極めて良好であり、ビルドアップ性も良好であるなどの各種染色特性に優れ、かつ、諸堅牢度の良好な染色物が得られる。

実施例

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。尚、本文中「部」は特別な記載がない限り質量部を表す。

実施例１

表１に反応染料の組み合わせ及びそれらの使用量を記した。表１において、Ｃ．Ｉ．Ｒｅａｃｔｉｖｅはカラーインデックスゼネリックネームを意味する。

表１（配合組成）

配合例１（本願発明）

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　０．２３部

式（５）の染料　０．１３部

赤色反応染料

式（７）の染料　０．１１部

式（８）の染料　０．０９部

黄色反応染料

式（９）の染料　０．５４部

配合例２（比較用）

青色反応染料

C．I．Reactive Blue 221　0．39部

赤色反応染料

C．I．Reactive Red 195　0．20部

黄色反応染料

C．I．Reactive Yellow 145 0．59部

配合例３（比較用）

青色反応染料

C．I．Reactive Blue 222 0．25部

赤色反応染料

C．I．Reactive Red 195 0．14部

黄色反応染料

C．I．Reactive Yellow 145 0．49部

○浴比依存性試験

（１）浴比１：１０での染色

表１に示す各染料及び、無水硫酸ナトリウム２０部に水を加えて全量４９０部の染浴を調製した。この染浴に木綿メリヤス５０部を投入し、２０分間で６０℃へ昇温した。６０℃で２０分間処理後、炭酸ナトリウム１０部を投入し、同温度で６０分間染色した。次いで、水洗、湯洗の後、市販のソーピング剤（スコアロールＣ－１２００ 北広ケミカル（株） １ｇ／Ｌ 以下同様）を含む水溶液１０００部中で１００℃にて１５分間のソーピングの後、水洗、乾燥し、茶色の染色物を得た。

（２）浴比１：３０での染色

表１に示す各染料及び、無水硫酸ナトリウム６０部に水を加えて全量１４７０部の染浴を調製した。この染浴に木綿メリヤス５０部を投入し、２０分間で６０℃へ昇温した。６０℃で２０分間処理後、炭酸ナトリウム３０部を投入し、同温度で６０分間染色した。次いで、水洗、湯洗の後、前記ソーピング剤を含む水溶液１０００部中で１００℃にて１５分間のソーピングの後、水洗、乾燥し、茶色の染色物を得た。

（３）判定方法

浴比１：１０で得られた染色物を基準に浴比１：３０で得られた染色物の色相差を目視判定した。

○：色相差小　　×：色相差大

○温度依存性試験

（１）５５℃染色

表１に示す各染料及び、無水硫酸ナトリウム４０部に水を加えて全量９８０部の染浴を調製した。この染浴に木綿メリヤス５０部を投入し、２０分間で５５℃へ昇温した。５５℃で２０分間処理後、炭酸ナトリウム２０部を投入し、同温度で６０分間染色した。次いで、水洗、湯洗の後、前記ソーピング剤を含

む水溶液１０００部中で１００℃にて１５分間のソーピングの後、水洗、乾燥し、茶色の染色物を得た。

（２）６５℃染色

染色温度を６５℃に変更した以外は上記５５℃染色と同様の方法で染色を行った。

（３）判定方法

５５℃染色で得られた染色物を基準に６５℃染色で得られた染色物の色相差を目視判定した。

○：色相差小　　△：色相差やや大

○吸収、固着挙動試験

表１に示す反応染料及び、無水硫酸ナトリウム４０部に水を加えて全量９８０部の染浴を４個調製した。それぞれの染浴に木綿メリヤス５０部を投入し、２０分で６０℃へ昇温したのち、それぞれの染浴を下記（１）～（４）の方法で処理し、吸収、固着挙動を試験した。

（１）６０℃に昇温した後、６０℃で２０分保った後、１つの染浴から染布を取り出し、これを２等分し下記（Ａ）又は（Ｂ）の後処理を行った。

（Ａ）染布を絞り、脱水の後、自然乾燥させた（吸収布）。

（Ｂ）染色布を水洗、湯洗の後、前記ソーピング剤を含む水溶液１０００部中で１００℃にて１５分間のソーピングの後、水洗、乾燥した（固着布）。

（２）炭酸ナトリウム２０部を投入し（合計１０００部の染浴）、同温度で５分間染色後、１つの染布を取り出し、これを２等分し、それぞれ上記（Ａ）又は（Ｂ）の後処理を行った。

（３）炭酸ナトリウム２０部を投入後（合計１０００部の染浴）、同温度で１０分間染色後、１つの染布を取り出し、これを２等分し、それぞれ上記（Ａ）又は（Ｂ）の後処理を行った。

（４）炭酸ナトリウム２０部を投入し（合計１０００部の染浴）、同温度で４０分間染色後、１つの染布を取り出し、これを２等分し、それぞれ上記（Ａ）又は（Ｂ）の後処理を行った。

判定方法（ａ）

（１）～（４）それぞれにおいて、上記（Ａ）処理布を基準に上記（Ｂ）処理布の色相差を目視判定した。

○：（１）～（４）いずれも色相差小

×：（１）～（４）いずれか色相差大の個所あり

判定方法（ｂ）

上記（Ｂ）処理布において（１）（２）（３）（４）の順での色相変化の度合いを目視判定した。

○：（１）～（４）全て同一系統の色相

（三原色の固着速度バランス良好）

×：（１）～（４）において色相変化大

（三原色の固着速度バランス不良）

配合例１（本願発明）及び配合例２～３（比較用）についての浴比依存性、温度依存性、吸収、固着挙動の比較結果を表２に示す。

表２（試験結果）

	浴比依存性	温度依存性	吸収、吸着挙動	
			判定方法(a)	判定方法(b)
配合例１	○	○	○	○
配合例２	×	△	×	×
配合例３	×	△	×	×

配合例１（本願発明）の組み合わせで染色を行った場合のみ、黄色反応染料、赤色反応染料及び青色反応染料の染着性が一致

しており、浴比、染色温度、染色時間等の染色条件が変動した場合でも色相変化が小さく、固着速度もほぼ一致しており、染色再現性に優れている。

実施例２～１５

実施例１の配合例１の組み合わせ及び使用量に替えて、表３に示す染料の組み合わせ及び使用量（部）を用いて、無水硫酸ナトリウム４０部に水を加えて全量９８０部の染浴をそれぞれ調製した。この染浴に木綿メリヤス５０部を投入し、２０分間で６０℃へ昇温した。６０℃で２０分間処理後、炭酸ナトリウムを２０部投入し、同温度で６０分間染色した。

次いで、水洗、湯洗の後、前記ソーピング剤を含む水溶液１０００部中で１００℃にて１５分間のソーピングの後、水洗、乾燥し、染色物を得た。

表３

実施例２

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．２８部

式（５）の染料　　０．１５部

実施例３

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　０．５５部

式（５）の染料　０．３１部

赤色反応染料

式（７）の染料　０．０５部

実施例４

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　０．６０部

式（５）の染料　０．２８部

赤色反応染料

式（８）の染料　０．０４部

実施例５

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　０．２３部

式（５）の染料　０．１３部

赤色反応染料

式（７）の染料　０．１１部

式（８）の染料　０．０９部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．５４部

実施例６

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．３８部

式（５）の染料　　０．２２部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．２２部

式（８）の染料　　０．１８部

実施例７

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．４５部

式（５）の染料　　０．２５部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．０６部

式（８）の染料　　０．０４部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．２０部

実施例８

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．１３部

式（６）の染料　　０．０７部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．３９部

式（８）の染料　　０．３２部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．１０部

実施例９

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．２３部

式（６）の染料　　０．１３部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．１１部

式（８）の染料　　０．０９部

黄色反応染料

式（１０）の染料　　０．５７部

実施例１０

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．２３部

式（５）の染料　　０．１３部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．２０部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．５４部

実施例１１

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．２３部

式（６）の染料　　０．１３部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．１１部

式（８）の染料　　０．０９部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．５４部

実施例１２

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．２３部

式（５）の染料　　０．１３部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．０８部

式（８）の染料　　０．１２部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．５４部

実施例１３

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．２３部

式（５）の染料　　０．１３部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．１４部

式（８）の染料　　０．０６部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．５４部

実施例１４

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．２７部

式（５）の染料　　０．０９部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．１１部

式（８）の染料　　０．０９部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．５４部

実施例１５

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．１６部

式（５）の染料　　０．２０部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．１１部

式（８）の染料　　０．０９部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．５４部

得られた染色物の色相は実施例２が青色、実施例３及び実施例４が紺色、実施例６が紫色、実施例７が緑色、実施例８がエンジ色、実施例５と実施例９～１５は茶色であった。

実施例２～１５のいずれの組み合わせにおいても、均染性、及び再現性が極めて良好であり、ビルドアップ性も良好であるなどの各種染色特性に優れ、かつ、耐光、汗耐光、塩素水等の諸堅牢度も優れていた。

実施例１６～２１

表４に示す染料の組み合わせを用いて、無水硫酸ナトリウム４０部に水を加えて全量９８０部の染浴をそれぞれ調製した。この染浴にレーヨンモスリン５０部を投入し、２０分間で６０℃へ昇温した。６０℃で２０分間処理後、炭酸ナトリウムを２０部投入し、同温度で６０分間染色した。

次いで、水洗、湯洗の後、前記ソーピング剤を含む水溶液１０００部中で１００℃にて１５分間のソーピングの後、水洗、乾燥し、染色物を得た。

表４

実施例１６

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　０．２３部

式（５）の染料　０．１３部

赤色反応染料

式（７）の染料　０．１１部

式（８）の染料　０．０９部

黄色反応染料

式（９）の染料　０．５４部

実施例１７

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　０．２３部

式（６）の染料　０．１３部

赤色反応染料

式（７）の染料　０．１３部

式（８）の染料　０．０７部

黄色反応染料

式（１０）の染料　０．５７部

実施例１８

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　０．２７部

式（５）の染料　０．０９部

赤色反応染料

式（７）の染料　０．１２部

式（８）の染料　０．１０部

黄色反応染料

式（９）の染料　０．５４部

実施例１９

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．２３部

式（５）の染料　　０．１３部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．１４部

式（８）の染料　　０．０６部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．５４部

実施例２０

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．４５部

式（５）の染料　　０．２５部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．０６部

式（８）の染料　　０．０４部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．２０部

実施例２１

青色反応染料

式（Ｂ）の染料　　０．１３部

式（５）の染料　　０．０７部

赤色反応染料

式（７）の染料　　０．３９部

式（８）の染料　　０．３２部

黄色反応染料

式（９）の染料　　０．１０部

得られた染色物の色相は実施例１６～１９が茶色、実施例２０が緑色、実施例２１がエンジ色であった。

実施例１６～２１いずれの組み合わせにおいても、均染性、及び再現性が極めて良好であり、ビルドアップ性も良好であるなどの各種染色特性に優れ、かつ、耐光、汗耐光、塩素水等の諸堅牢度も優れていた。

実施例２２

青色反応染料として式（Ｂ）の染料　３．３０部、式（５）の染料　１．８５部、赤色反応染料として式（７）の染料　７．２０部、式（８）の染料　５．０６部、黄色反応染料として式（９）の染料　１２．００部を用いて、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム１０部、炭酸水素ナトリウム２０部、アル

ギン酸ナトリウム１部に水を加え、全容１０００部のパッド浴を作製した。このパッド浴に木綿をパディングした後、マングルにより絞り率６０％で絞った。絞った布を１００℃で５分乾燥後、１００℃で５分間スチーミングし、染料を固着させた。次いで、水洗、湯洗の後、前記ソーピング剤を含む水溶液１０００部中で１００℃にて１５分間のソーピングの後、水洗、乾燥し、染色物を得た。

得られた染色物の色相は赤味の茶色であった。

連続染色においても均染性、及び再現性が極めて良好であり、ビルドアップ性も良好であるなどの各種染色特性に優れ、かつ、耐光、汗耐光、塩素水等の諸堅牢度も優れていた。

実施例２３

青色反応染料として式（Ｂ）の染料　６．３３部、式（５）の染料　３．５５部、赤色反応染料として式（７）の染料　１０．２５部、式（８）の染料　７．３３部、黄色反応染料として式（９）の染料　１７．００部を用いて、尿素１００部、炭酸水素ナトリウム２０部、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム１０部、アルギン酸ナトリウム２５部に水を加え、全量１０００部の捺染用色糊を作製した。この色糊を木綿に印捺し、

１００℃で５分間乾燥後、１００℃で５分間スチーミングし、染料を固着させた。次いで、水洗、湯洗の後、市販のソーピング剤を含む水溶液１０００部中で１００℃にて１５分間のソーピングの後、水洗、乾燥し、染色物を得た。

得られた染色物の色相は赤味の茶色であった。捺染においても均染性、及び再現性が極めて良好であり、ビルドアップ性も良好であるなどの各種染色特性に優れ、かつ、耐光、汗耐光、塩素水等の諸堅牢度も優れていた。

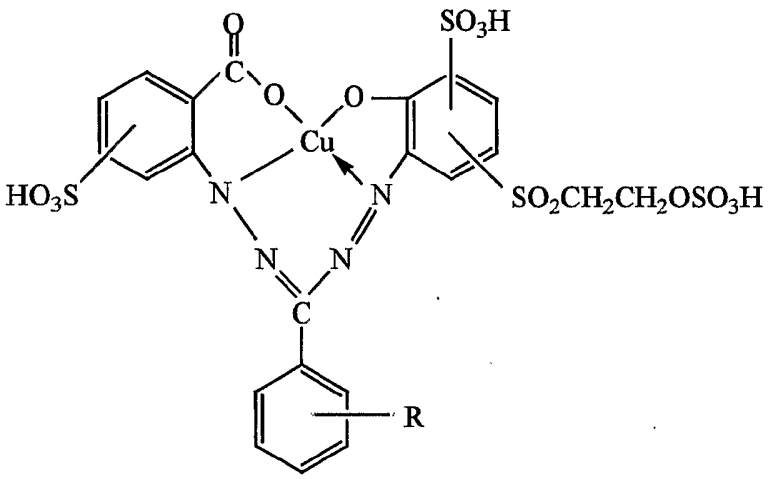
産業上の利用の可能性

本発明の青色反応染料組成物、反応染料組成物又は染色法を用いることにより、セルロース繊維又はセルロース含有繊維をバランスのとれた親和性、反応性のもと、再現性、均染性及び堅牢性良く染色加工できる。

請 求 の 範 囲

1．遊離酸の形で、式（A）で示される青色反応染料及び同じく式（1）で示される青色反応染料を含有する青色反応染料組成物。

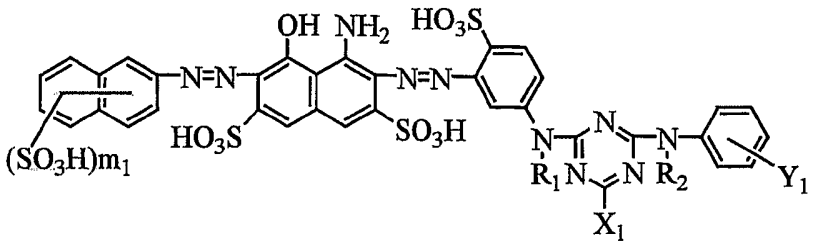
式（A）



(A)

（式（A）において、Rは水素原子、ハロゲン原子又はC1～C4のアルコキシ基を表す。尚、－$SO_2CH_2CH_2OSO_3H$基はこれが分解して形成する－$SO_2CH=CH_2$基であってもよい。）

式（1）

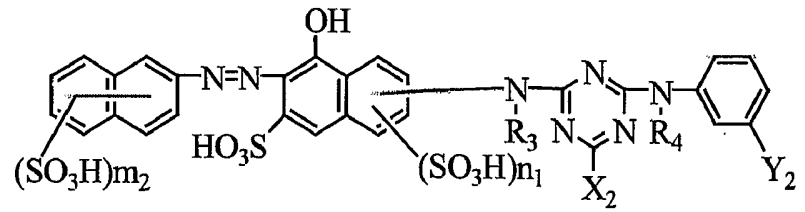


(1)

（式（１）中、m_1は０～２の整数を、R_1及びR_2は各々独立に水素原子又は置換されていてもよいアルキル基を、X_1はハロゲン原子を、Y_1は－$SO_2CH=CH_2$又は$SO_2CH_2CH_2Z_1$（Z_1はアルカリの作用で脱離する基を表す）をそれぞれ表す。）

２．請求項１に記載の青色反応染料組成物と遊離酸の形で、式（２）及び／又は式（３）で示される赤色反応染料及び／又は遊離酸の形で、式（４）で示される黄色反応染料を含有する反応染料組成物。

式（２）

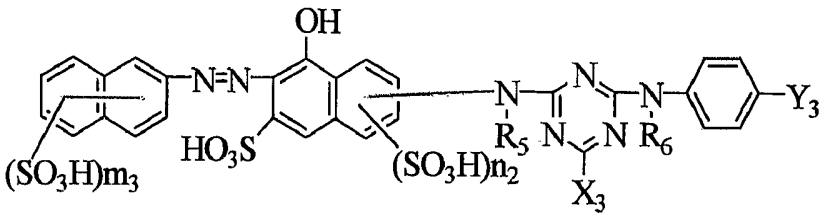


(2)

（式（２）中、m_2は０～２の整数を、n_1は０又は１を、R_3およびR_4は各々独立に水素原子又は置換されていてもよいアルキル基を、X_2はハロゲン原子を、Y_2は－$SO_2CH=CH_2$

又は$SO_2CH_2CH_2Z_2$（Z_2はアルカリの作用で脱離する基を表す）をそれぞれ表す。）

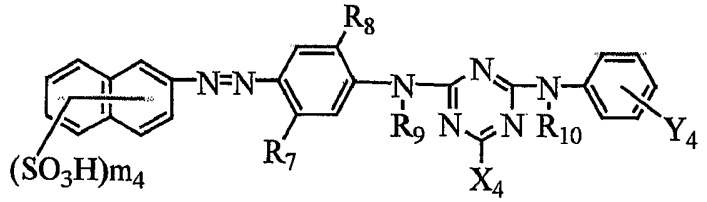
式（３）



(3)

（式（３）中、m_3は０～２の整数を、n_2は０又は１を、R_5およびR_6は各々独立に水素原子又は置換されていてもよいアルキル基を、X_3はハロゲン原子を、Y_3は$-SO_2CH=CH_2$又は$SO_2CH_2CH_2Z_3$（Z_3はアルカリの作用で脱離する基を表す）をそれぞれ表す。）

式（４）



(4)

（式（４）中、m_4は１～３の整数を、R_7及びR_8は各々独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基又はウレイド基を、R_9及びR_{10}は各々独立に水素原子又は置換されていてもよいアルキル基を、X_4はハロゲン原子を、Y_4は－Ｓ

$O_2CH=CH_2$又は$SO_2CH_2CH_2Z_4$（Z_4はアルカリの作用で脱離する基を表す）をそれぞれ表す。）

3．式（A）で示される青色反応染料と上記式（1）で示される青色反応染料の組成比が95～5質量%：5～95質量%である請求項1に記載の青色反応染料組成物。

4．請求項1又は3に記載の青色反応染料組成物と、上記式（2）及び／又は式（3）で示される赤色反応染料を含有する反応染料組成物。

5．請求項1又は3に記載の青色反応染料組成物と上記式（2）及び／又は式（3）で示される赤色反応染料の組成比が99～50質量%：1～50質量%である請求項4に記載の反応染料組成物。

6．上記式（2）及び式（3）で示される赤色反応染料の組成比が90～10質量%：10～90質量%である請求項4に記載の反応染料組成物。

7．請求項1～6のいずれか一項に記載の反応染料組成物を用いることを特徴とするセルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料の染色法。

8．遊離酸の形で、式（A）で示される青色反応染料及び同じ

く式（１）で示される青色反応染料を含有する染浴中でセルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料を処理することを特徴とするセルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料の染色法。

９．遊離酸の形で、式（Ａ）で示される青色反応染料及び同じく式（１）で示される青色反応染料並びに遊離酸の形で、式（２）及び／又は式（３）で示される赤色反応染料及び／又は遊離酸の形で、式（４）で示される黄色反応染料を含有する染浴中でセルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料を処理することを特徴とするセルロース繊維又はセルロース繊維含有繊維材料の染色法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/001983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09B67/22, D06P1/384, 3/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C09B67/22, D06P1/384, 3/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-269352 A (Hoechst AG.), 15 October, 1996 (15.10.96), & EP 735111 A1 & US 5704951 A	1-9
A	JP 2000-319537 A (Dystar Textilfarben GmbH. & Co. Deutschland KG), 21 November, 2000 (21.11.00), & EP 1045008 A2 & US 6143039 A	1-9
A	JP 11-71534 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 May, 2004 (12.05.04)	25 May, 2004 (25.05.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP2004／001983

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[7]　C09B67／22, D06P1／384, 3／66

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[7]　C09B67／22, D06P1／384, 3／66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA（STN）, REGISTRY（STN）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 8-269352 A(ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト), 1996.10.15 & EP 735111 A1 & US 5704951 A	1－9
A	JP 2000-319537 A(ダイスター・テクステイルファルベン・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・ドイッチュラント・コマンデイトゲゼルシャフト), 2000.11.21 & EP 1045008 A2 & US 6143039 A	1－9
A	JP 11-71534 A(住友化学工業株式会社), 1999.03.16 (ファミリーなし)	1－9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

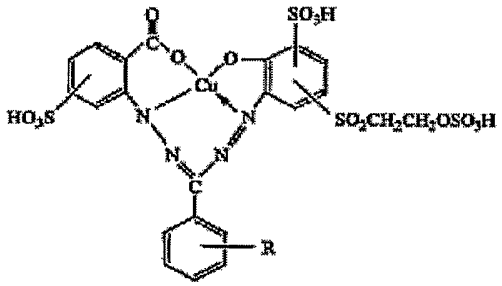
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
12. 05. 2004	25. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	松本　直子	4H　9546
	電話番号　03－3581－1101　内線　3443	

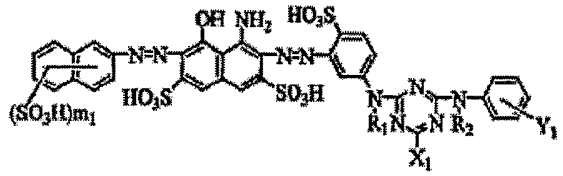
第Ⅳ欄　要約（第１ページの５の続き）

セルロース繊維をバランスのとれた親和性、反応性のもと、再現性、均染性及び堅牢性良く染色するための、下記式（Ａ）で示される青色反応染料及び式（１）で示される青色反応染料を含有する反応性染料組成物及びこれを用いた染色法を提供する。

式（Ａ）



式（１）



（式（Ａ）中、Ｒは水素原子等を表し、式（１）中、m_1は0-2の整数を、R_1及びR_2は水素、アルキル基等を、X_1はハロゲン原子を、Y_1は－$SO_2CH=CH_2$等を表す。）