[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*C09B 67/22 (2006.01)*
*C09D 11/00 (2006.01)*

# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680020906.3

[43] 公开日 2008 年 6 月 4 日

[11] 公开号 CN 101193984A

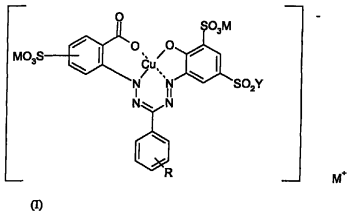
[22] 申请日 2006.6.20
[21] 申请号 200680020906.3
[30] 优先权
[32] 2005.6.24 [33] DE [31] 102005029383.2
[86] 国际申请 PCT/EP2006/063338 2006.6.20
[87] 国际公布 WO2006/136548 德 2006.12.28
[85] 进入国家阶段日期 2007.12.12
[71] 申请人 德意志戴斯达纺织品及染料两合公司
地址 德国法兰克福
[72] 发明人 约尔格·狄克曼 比吉特·埃登 斯特凡·迈尔 路哲尔·维尔贝斯
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 王海川 樊卫民
权利要求书 6 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

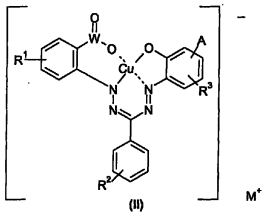
水溶性纤维活性染料的染料混合物、其制备方法及用途

[57] 摘要

本发明涉及染料混合物、其制备方法及其在用于染色或印染含有羟基和/或羧酰氨基的材料(优选是纤维材料)中的用途，所述染料混合物包含通式(I)的染料及通式(II)的染料，其中 $R^1$ 至 $R^3$、A、W 与 M 各自如权利要求 1 中所定义。

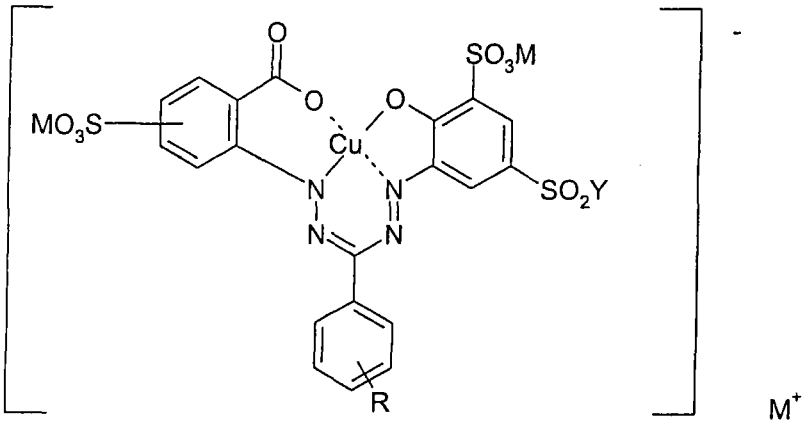



(I)

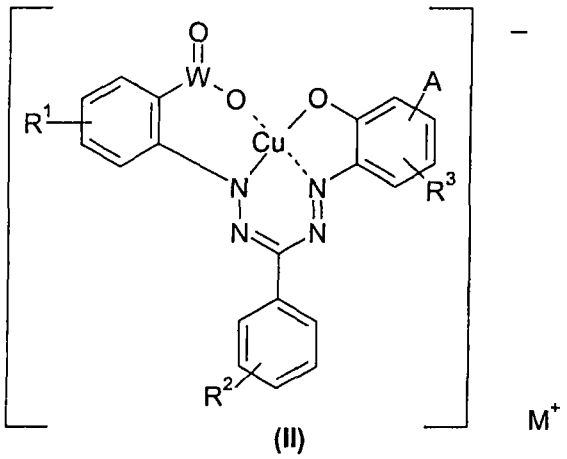



(II)

1. 一种染料混合物，其包含至少一种通式（I）的染料及至少一种通式（II）的染料，



(I)



(II)

其中

M 是氢或碱金属、铵，或者是碱土金属离子的等价物；

Y 是乙烯基或式 $CH_2CH_2Z$ 的基团，其中 Z 是碱可脱除的基团；

$R^1$ 是氢或磺基；

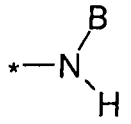
$R^2$ 具有 $R^1$ 中的一种含义，或者是甲基、甲氧基、羧基或 $SO_2Y^2$，其中 $Y^2$ 具有 Y 中的一种含义；

$R^3$ 具有 $R^1$ 中的一种含义；

R 具有 $R^2$ 中的一种含义；

W 是碳或-SO-；

A 是具有通式（3）的基团

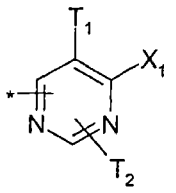


(3)

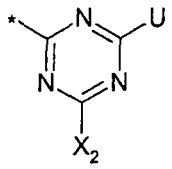
其中

* 表示连接至甲臜的键，且

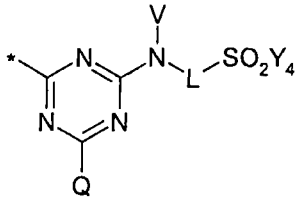
B 是通式（4）、（5）、（6）或（7）的基团



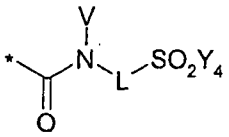
(4)



(5)



(6)

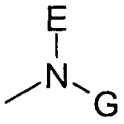


(7)

其中

* 表示连接至通式（3）中的 N 的键；

U 是连接有 N 的 5-或 6-元杂环，其可被硫代基或氧代基取代；或者是通式（8）的基团



(8)

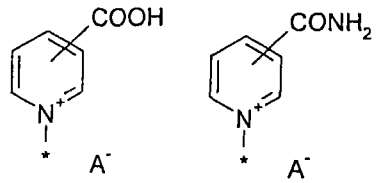
其中

E 是氢，未取代或被甲氧基、羟基、硫酸根合基、磺基或氯取代的 $C_1$-$C_4$-烷基，或者是苯基，所述苯基可被选自氯、硝基、乙酰氨基、磺基、羟基、羧基、$C_1$-$C_4$-烷酰基、$C_1$-$C_4$-烷氧基及 $C_1$-$C_4$-烷基中的一或两个取代基所取代；

G 具有 E 中的一种含义，或为氰基；

L 是亚苯基或亚萘基，其各自可被最多两个取代基所取代，该取代基选自氯，溴，羟基，$C_1$-$C_4$-烷氧基、尤其是甲氧基，$C_1$-$C_4$-烷基、尤其是甲基或乙基，磺基，及氰基；或者 L 是 $C_2$-$C_6$-亚烷基，其可被 1 至 2 个杂基团所中断；

Q 为氟、氯、$C_1$-$C_4$-烷氧基、氰氨基、氨基、$C_1$-$C_4$-烷氨基、二烷氨基、哌嗪基、吗啉基或式（9a）或（9b）的基团




(9a) (9b)

其中 $A^-$为氟离子、氯离子，或者为硫酸根离子的等价物；

V 具有 E 中的一种含义；

$T^1$ 是氢、氟或氯；

$T^2$ 是氢、氟或氯，条件是 $T^1$ 与 $T^2$ 不同时是氢；

$X^1$ 是氟或氯；且

$X^2$ 具有 $X^1$ 中的一种含义。

2. 如权利要求 1 的染料混合物，其中

M 是氢或碱金属；

Y 是乙烯基或式 $CH_2CH_2Z$ 的基团，其中 Z 是硫酸根合基、氯、乙酰基、磷酸根合基或硫代硫酸根合基；

$R^1$ 是氢或磺基；

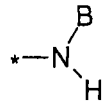
$R^2$ 是 $SO_2Y^2$，其中 $Y^2$ 是 $CH_2CH_2Cl$ 或乙烯基；

$R^3$ 具有 $R^1$ 中的一种含义；

R 具有 $R^2$ 中的一种含义；

W 是碳或-SO-；

A 是通式（3）的基团

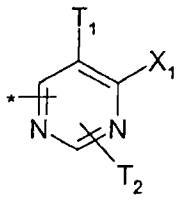


(3)

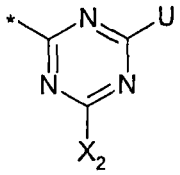
其中

* 表示连接至甲臜的键，且

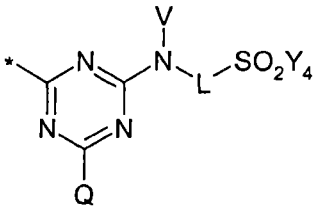
B 是具有通式（4）、（5）、（6）或（7）的基团



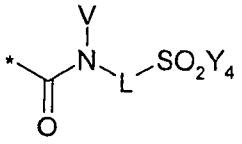
(4)



(5)



(6)

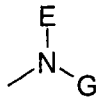


(7)

其中

* 表示连接至通式（3）中的 N 的键；

U 是吗啉基，或是通式（8）的基团



(8)

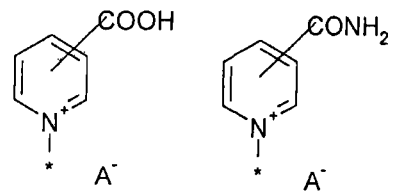
其中

E 是氢、苯基、4-氯苯基、3-磺基苯基、甲基、2-磺基乙基、2-羟乙基或 2-硫酸根合乙基；

G 是氢；

L 是亚苯基或亚萘基，其各自可被甲氧基或甲基、乙基、磺基、氰基所取代；或者 L 是 $C_2$-$C_6$-亚烷基，其可被氧基、硫基、氨基或 $C_1$-$C_4$-烷氨基所中断；

Q 为氟、氯、$C_1$-$C_4$-烷氧基、氰氨基、氨基、$C_1$-$C_4$-烷氨基、二烷氨基、哌嗪基、吗啉基或式（9a）或（9b）的基团



(9a) (9b)

其中 $A^-$为氟离子、氯离子，或为硫酸根离子的等价物；

V 是氢、甲基、苯基或磺基苯基；

$T^1$ 是氢、氟或氯；

$T^2$ 是氢、氟或氯，条件是 $T^1$ 与 $T^2$ 不同时是氢；

$X^1$ 是氟或氯；且

$X^2$ 具有 $X^1$ 中的一种含义。

3. 如权利要求 1 的染料混合物，其包含混合比为 90：10 重量%至 10：90 重量%的符合通式（I）的一或多种甲臜染料与符合通式（II）的一或多种甲臜染料。

4. 如权利要求 1 的染料混合物，其包含混合比为 70：30 重量%至 30：70 重量%的符合通式（I）的一或多种甲臜染料与符合通式（II）的一或多种甲臜染料。

5. 如权利要求 1 至 4 中至少一项的染料混合物在用于染色或印染含有羟基和/或羧酰氨基的材料、优选是纤维材料中的用途。

6. 一种用于制备如权利要求 1 至 3 中一或多项的染料混合物的方法，所述方法以所需的比例将以固态或液态形式存在的通式（I）与（II）的单个染料进行机械混合。

7. 一种对含有羟基和/或羧酰氨基的材料进行染色或印染的方法，所述材料优选为纤维材料，所述方法将溶解形式的一或多种染料施加至该材料，并通过加热或借助于碱剂或同时通过这两种措施而将染料

固着至材料上，该方法包括使用如权利要求 1 至 4 中至少一项的染料混合物作为染料。

8. 一种染料制剂，其包含如权利要求 1 至 4 中一或多项的活性染料，用于对含有羧酰氨基和/或羟基的材料、尤其是对纤维材料进行染色及印染。

9. 一种用于通过喷墨法对织物进行印染的水性印染油墨，其包含以油墨总重为基准计为 0.01 至 40 重量%的一或多种如权利要求 1 至 4 中的活性染料混合物。

10. 一种对纺织纤维材料进行染色、常规印染及喷墨印染的方法，其包括使用一或多种如权利要求 1 至 4 中的活性染料。

# 水溶性纤维活性染料的染料混合物、其制备方法及用途

## 技术领域

本发明涉及纤维活性染料的技术领域。

## 背景技术

由例如文献 US 6,143,039、EP 0 735 111 及 EP 0 832 939，以及日本参考文献 JP5-70707 及 JP2-99564，已知有许多种纤维活性染料混合物可用于在含有羟基和/或羧酰氨基的纤维（例如特别是纤维素纤维）上产生蓝色的染色效果。此外，EP-A 668 328 描述了多种纤维活性染料混合物，在该每一种混合物中均使用一种染料组分作为深色组份。

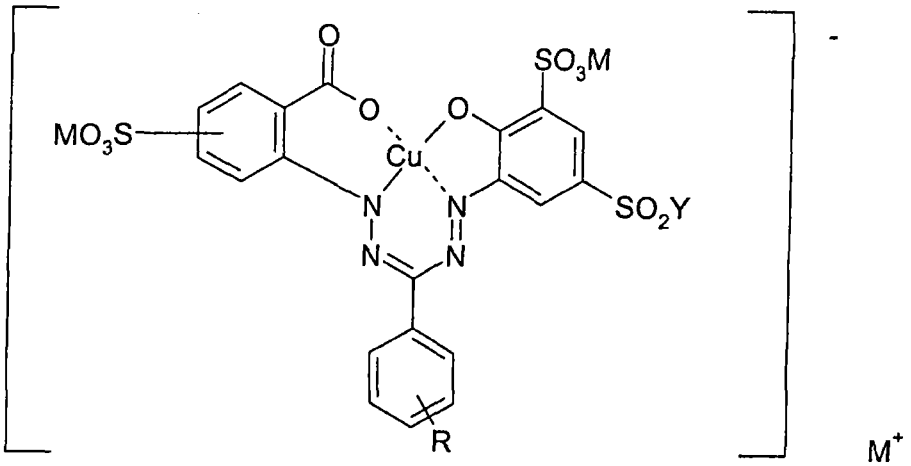
然而，这些染料混合物有某些应用上的缺点，例如给色量过度依赖于在染色操作中对染色参数的改变，或在棉材料上不充份或不均匀的染料积聚，因为良好的积聚来自于当染料以较高浓度被用于染料浴中时能提供较强染色的能力。这些缺点可造成一个结果，即导致染色再现性不好。

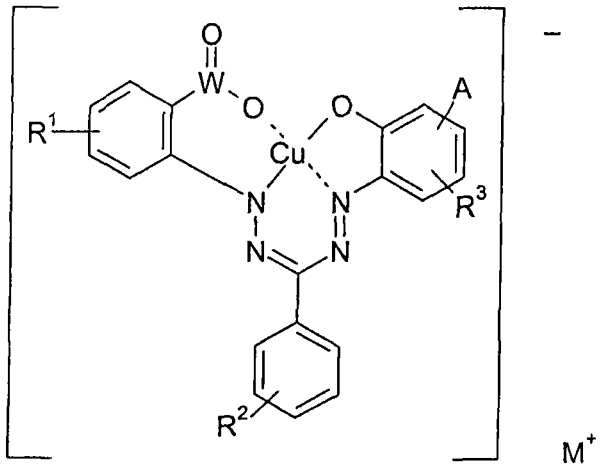
然而，特别重要的是要获得具有良好给色量的染料，即其深色度与所用染料量有极高关联的染料，这归因于例如该染料的高吸光率和归因于染料的良好染色特性，例如高亲和性及高固着率。当使用具有特定给色量的染料混合物时，其规则是这些混合物的给色量为各染料给色量的总和，这就是例如两种染料的混合物的给色量，在与只使用一种具有较高给色量性质但其量与该两种染料总量相同的染料比较时，给色量更低的原因。这也适用于一些耐用坚牢度，例如耐光、洗、热压及氯的坚牢度。此外，对于这些坚牢度通常存在负协同效果，其原因已知为酶催性衰减，以致混合物的坚牢度可比单个染料低。

发明内容

本发明人现已令人惊讶地发现，依照本发明的下述染料混合物的色强度令人惊讶地比染料混合物中单个染料所提供色强度的总和还高。该正协同效果也显示在本发明混合物在与混合物中单个染料比较时呈现出的染料积聚的提高上，以及在其坚牢度上，其在某些例子中优于单个染料坚牢度的平均值。

本发明因此提供染料混合物，包括至少一种通式（I）的染料及至少一种通式（II）的染料




(II)

其中

M 是氢或碱金属、铵，或者是当量的碱土金属离子；

Y 是乙烯基或式 $CH_2CH_2Z$ 的基团，其中 Z 是碱可脱除的基团，

例如氯、乙酰基、磷酸根合基、硫代硫酸根合基，且优选是硫酸根合基；

$R^1$ 是氢或磺基；

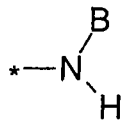
$R^2$ 具有 $R^1$ 中的一种含义，或者是甲基、甲氧基、羧基或 $SO_2Y^2$，其中 $Y^2$ 具有 Y 中的一种含义，且优选是 $CH_2CH_2Cl$ 或乙烯基；

$R^3$ 具有 $R^1$ 中的一种含义；

R 具有 $R^2$ 中的一种含义；

W 是碳或-SO- ；

A 是具有通式（3）的基团

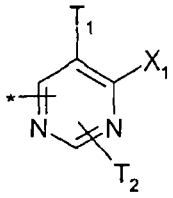


(3)

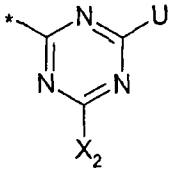
其中

* 表示连接至甲臜的键，且

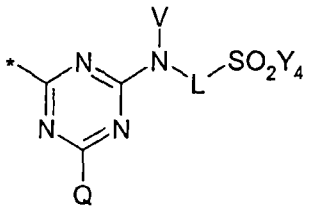
B 是具有通式（4）、（5）、（6）或（7）的基团



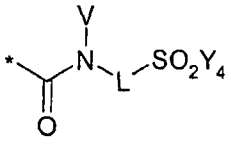
(4)



(5)



(6)

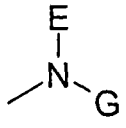


(7)

其中

* 表示连接至通式（3）中的 N 的键；

U 是连接有 N 的 5-或 6-元杂环，其可被硫代基或氧代基取代；优选 U 是吗啉基，或是通式（8）的基



(8)

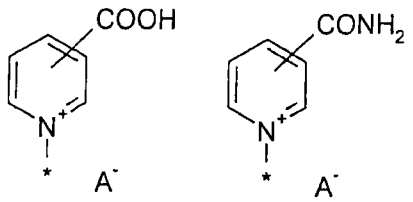
其中

E 是氢，未取代或被甲氧基、羟基、硫酸根合基、磺基或氯取代的 $C_1$-$C_4$-烷基，或为苯基，所述苯基为未取代或被选自氯、硝基、乙酰氨基、磺基、羟基、羧基、$C_1$-$C_4$-烷酰基、$C_1$-$C_4$-烷氧基及 $C_1$-$C_4$-烷基中的一或二个取代基所取代，E 优选为氢、苯基、4-氯苯基、3-磺基苯基、甲基、2-羟乙基、2-磺基乙基或 2-硫酸根合乙基；

G 具有 E 中的一种含义，或为氰基，且优选是氢；

L 是亚苯基或亚萘基，其各自可被多达两个取代基所取代，该取代基选自氯、溴、羟基、$C_1$-$C_4$-烷氧基（尤其是甲氧基）、$C_1$-$C_4$-烷基（尤其是甲基、乙基）、磺基及氰基；或者 L 是 $C_2$-$C_6$-亚烷基，其可被 1 至 2 个杂基团所中断，该杂基团为例如氧代基、硫代基、氨基、$C_1$-$C_4$-烷氨基；L 优选是亚苯基、亚乙基、亚丙基或 3-氧基亚戊基；

Q 为氟、氯、$C_1$-$C_4$-烷氧基、氰氨基、氨基、$C_1$-$C_4$-烷氨基、二烷氨基、哌嗪基、吗啉基或式（9a）或（9b）的基团




(9a) (9b)

其中 $A^-$为氟离子、氯离子，或为当量的硫酸根离子；

V 具有 E 中的一种含义，且优选是氢、甲基、苯基或磺基苯基；

$T^1$ 是氢、氟或氯；

$T^2$ 是氢、氟或氯，条件是 $T^1$ 与 $T^2$ 不同时是氢；

$X^1$ 是氟或氯；且

$X^2$ 具有 $X^1$ 中的一种含义。

一般而言，通式（I）的染料与通式（II）的染料是以 90：10 重量%至 10：90 重量%的混合比存在于混合物中，优选该比值为 80：20 重量%至 20：80 重量%。更优选的是这两种染料在本发明染料混合物中以 65：35 至 35：65 重量%的混合比例存在。

本发明的染料混合物可以固体或液体（经溶解）形态的制剂形式存在。对于固体形态，其通常包括对水溶性染料、特别是纤维活性染料所惯用的电解质盐类，诸如氯化钠、氯化钾及硫酸钠，且可另包括惯用于市售染料中的助剂，诸如能在水溶液中将 pH 定在 3 与 7 之间的缓冲物质，如乙酸钠、硼酸钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钠、柠檬酸钠及磷酸氢二钠，或少量的干燥剂，或者，若它们以液体、水溶液形态存在（包括在印染糊料中惯用类型的增稠剂），其还可包括确保这些制剂有较长寿命的物质，例如防霉剂。

一般而言，本发明的染料混合物为呈染料粉末形式，含有以该染料粉末或制剂为基准计为 10 至 80 重量%也称为标准化剂的电解质盐类。这些染料粉末还可包括以该染料粉末为基准计，总量为至多 10 重量%的前述缓冲物质。当本发明的该染料混合物存在于水溶液中时，这些水溶液的染料总含量以该水溶液为基准计，为至多约 75 重量%，例如介于 5 至 75 重量%之间，而这些水溶液的电解质盐类含量以该水溶液为基准计，优选为低于 10 重量%。该水溶液（液体制剂）可包括前述缓冲物质，其含量一般为至多 10 重量%，以至多 2 重量%为优选。

通式(I)的染料为已知的且可依照如 US 4 336 190、US 4 370 145、EP-A 0 028 788 及 EP-A 0 028 787 中所述方式合成。例如，可使用一般的重氮化及偶合反应来形成甲臜化合物，且同时以本领域技术人员熟知方式通过加铜来制备本发明的式（I）染料。

通式（II）的染料为已知的，例如由专利文献
EP 0 021 351、EP 0 099 721、EP-A 629 667、
EP-A 625551、EP-A 626429、DE-A 4 320 632、
WO 9418381 及 EP-A 644 239 中可得知。

本发明的染料混合物可以常规方式制备，例如将以固体或液体形

式存在的所需比例的各染料进行机械混合来制备。

本发明的该染料混合物具备有用的应用性能。它们是用于对例如呈片状结构（如纸与皮革）或膜状的材料(例如由聚酰胺所构成的)，或呈团块的材料(例如聚酰胺与聚氨基甲酸酯)等含有羟基和/或羧酰氨基的材料加以染色或印染，尤其是用于把呈纤维形式的前述材料加以染色或印染。类似地，化合物的合成中所得本发明染料混合物的溶液，可作为液体制剂而直接用于着色用途，或在适当情况下可在使用前添加缓冲物质，而且在适当情况下也可在使用前加以浓缩或稀释。

因此本发明也涉及将本发明的染料混合物用于将这些材料染色或印染的用途，或涉及以常规方式使用一或多种本发明染料混合物作为着色剂，而将这些材料染色或印染的方法。这些材料优选为以纤维材料形式使用，尤其是纺织纤维形式，诸如编织物或纱线，如呈绞纱或筒纱形式。

含羟基的材料为天然或合成来源，例如纤维素纤维材料或其再生产物，及聚乙烯基醇。纤维素纤维材料优选为棉料，但也包括其它植物纤维，诸如亚麻、大麻、黄麻及苎麻纤维。再生纤维素纤维的实例为粘胶短纤维及粘胶长丝。

含羧酰氨基的材料的实例为合成与天然的聚酰胺及聚氨酯，尤其是呈纤维形式的材料，例如毛料及其它动物毛发、蚕丝、皮革、尼龙-6,6、尼龙-6、尼龙-11 及尼龙-4。

本发明的染料混合物可通过已知用于水溶性染料（尤其是纤维活性染料）的应用技术，而施加、固着在前述基材、尤其是前述纤维材料上。

例如，在纤维素纤维上通过竭染法及使用各种酸结合剂及任选的

中性盐类（如氯化钠或硫酸钠）以长浴比（long liquor）予以染色，可得到具有极佳给色量的染色，其与单个染料比较具有改进。优选的应用为在水浴中在介于 40 与 105℃之间的温度下进行染色，任选地可在至高 130℃的温度及超大气压下，和任选地在惯用的染色助剂存在下进行染色。一个可能的程序是将该材料送入温浴中，逐渐提高浴温至所需要的染色温度，并在此温度中完成染色操作。若需要，可加入会加速染料竭染的中性盐，但须在达到实际染色温度之后才加入该浴中。

压染法同样可以在纤维素纤维上获得优异的给色量与极佳的色彩积聚，而且通过在室温下或升温下（例如至高约 60℃，通过蒸汽处理或利用干热方式）以常规方式卷置处理（batching），可将染料固着在材料上。

同样的，纤维素纤维的惯用印染方法可产生具有明确轮廓与清楚白色背景的浓烈着色印迹，该惯用印染方法可以单阶段进行，例如以含有碳酸氢钠或其它酸结合剂的印染糊料进行印染，然后在 100 至 103℃下蒸汽处理；也可以两阶段进行，例如以中性或弱酸性印染油墨印染，然后将被印染的材料通过含有电解质的热碱浴，或是用含有电解质的碱性压染液过压染之后，再将经碱过度压染的材料卷置处理、或蒸汽处理、或干热处理而加以固着。印染结果外观并不会因固着处理条件的变动而受显著影响。

在依据常规热固着法以干热方式固着时，使用 120 至 200℃的热空气。除了惯用的 101-103℃蒸汽之外，也可以使用温度至高 160℃的过热蒸汽与高压蒸汽。

用于将本发明的染料混合物固着在纤维素纤维上的酸结合剂包括例如碱金属和碱土金属与有机酸或无机酸所形成的水溶性碱性盐类，或于受热下会释出碱的化合物。特别适合的为碱金属氢氧化物以及弱至中强度有机酸或无机酸的碱金属盐类，优选的碱金属化合物为钠化

合物及钾化合物。此类酸结合剂包括例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、甲酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、三氯乙酸钠、水玻璃或磷酸三钠。

本发明染料混合物的显著性在于在通过染色或印染方法施加至纤维素纤维上时有高的固着量。在通过漂洗以除去未固着的染料部份的惯用后续处理之后，所得纤维素染色结果呈现出优异的耐湿坚牢度，这特别是由于该未固着的染料部份在冷水中的良好溶解性而可被轻易洗掉的缘故。

本发明还提供将本发明的染料混合物用于印染油墨而供喷墨法进行数字织物印染的用途。

本发明的印染油墨包含一或多种的前述活性染料，其含量以油墨总重为基准计为例如 0.1 至 50 重量%，优选为 1 至 30 重量%，更优选为 1 至 15 重量%。也可包括前述活性染料与其它用于织物印染的活性染料的组合。要将该油墨用于连续流动方法中，可通过添加电解质而将导电率设定为 0.5 至 25 mS/m。

适用的电解质的实例包括硝酸锂及硝酸钾。

本发明的染色油墨可含有总量为 1-50 重量%，优选为 5-30 重量%的有机溶剂。

适用的有机溶剂的实例有醇类，例如甲醇，乙醇，1-丙醇，异丙醇，1-丁醇，叔丁醇，戊醇，多元醇类，例如 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，1,3-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，聚亚烷基二醇类，例如聚乙二醇，聚丙二醇，具有 2 至 8 个亚烷基的亚烷基二醇类，例如单乙二醇，二乙二醇，

三乙二醇，四乙二醇，硫代乙二醇，硫代二乙二醇，丁基三乙二醇，己二醇，丙二醇，二丙二醇，三丙二醇，多元醇的低烷基醚类，例如乙二醇单甲醚，乙二醇单乙醚，乙二醇单丁醚，二乙二醇单甲醚，二乙二醇单乙醚，二乙二醇单丁醚，二乙二醇单己醚，三乙二醇单甲醚，三乙二醇单丁醚，三丙二醇单甲醚，四乙二醇单甲醚，四乙二醇单丁醚，四乙二醇二甲醚，丙二醇单甲醚，丙二醇单乙醚，丙二醇单丁醚，三丙二醇异丙醚，聚亚烷基二醇醚类，例如聚乙二醇单甲醚，聚丙二醇甘油醚，聚乙二醇三癸醚，聚乙二醇壬苯醚，胺类，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，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，酰胺类，例如二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，乙酰胺，酮类或酮醇类，例如丙酮，双丙酮醇，环状醚类，例如四氢呋喃，二噁烷、三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，2-丁氧基乙醇，苯甲醇，γ-丁内酯，ε-己内酰胺，还有环丁砜，二甲基环丁砜，甲基环丁砜，二甲砜，丁二烯砜，二甲亚砜，二丁亚砜，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-咪唑烷酮，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮，1,3-双甲氧基甲基咪唑烷酮，2-（2-甲氧基乙氧基）乙醇，2-（2-乙氧基乙氧基）乙醇，2-（2-丁氧基乙氧基）乙醇，2-（2-丙氧基乙氧基）乙醇，吡啶，哌啶，三羟甲基丙烷，1,2-二甲氧基丙烷，乙酸乙酯，乙二胺四乙酸酯，乙基戊基醚。

本发明的印染油墨还可包含惯用添加剂，诸如粘度调节剂，以将粘度设定在 20 至 50℃的温度范围下为 1.5 至 40.0 毫泊(mPas)范围内。优选的油墨具有 1.5 至 20 毫泊的粘度，特别优选的油墨具有 1.5 至 15 毫泊的粘度。

合适的粘度调节剂包括流变性添加剂，其实例包括下列：聚乙烯基己内酰胺，聚乙烯基吡咯烷酮，及它们的共聚物，聚醚多元醇，缔

合增稠剂，聚脲，聚氨酯，藻酸钠，改性的半乳甘露聚糖，聚醚脲，聚氨酯，非离子性纤维素醚类。

本发明油墨还可包括的添加剂有表面活性物质，用于将表面张力设定为 20 至 65 毫牛顿 / 米（mN/m），其在适当时可经调整以适合于所用的技术（热或压力技术）。适用的表面活性物质的实例包括所有种类的表面活性剂，优选为非离子性表面活性剂，丁基二甘醇，1,2-己二醇。

该油墨还可包含惯用添加剂，诸如真菌和细菌生长抑制剂，其含量以油墨总重为基准计为 0.01 至 1 重量%。

该油墨可以常规方式通过在水中混合各成份而制得。

本发明的染料油墨适用于喷墨印染法以供印染种类繁多的任何经预处理过的材料，诸如蚕丝，皮革，毛料，聚酰胺纤维及聚氨基甲酸酯，特别是任何种类的纤维素纤维材料。此种纤维材料的例子为天然纤维素纤维，例如棉、亚麻及大麻，以及化学纸浆及再生纤维素。本发明的印染油墨也适用于印染存在于共混物中经预处理过的含羟基和/或含氨基纤维，该共混物的实例有棉料、蚕丝、毛料与聚酯纤维或聚酰胺纤维的共混物。

与其中印染油墨已包括供活性染料用的所有固着化学剂及增稠剂的常规织物印染相比，在喷墨印染的情况中，助剂必须以单独的预处理步骤施加于织物基材。

织物基材（诸如纤维素纤维和再生纤维素纤维以及蚕丝和毛料）的预处理，是在印染之前以水性碱液进行。要固着活性染料需要用碱，其实例有碳酸钠，碳酸氢钠，乙酸钠，磷酸三钠，硅酸钠，氢氧化钠，碱给予体例如氯乙酸钠，甲酸钠，促水溶物质例如脲，还原抑制剂例

如硝基苯磺酸钠，以及当施加印染油墨时防止图案（motifs）流动的增稠剂，其实例有藻酸钠，经改性的聚丙烯酸酯及高度醚化的半乳甘露聚糖。

这些预处理试剂是利用下述方式以定量均匀地施加于织物基材：使用合适的施加器例如使用 2-或 3-卷垫、使用无接触喷洒技术、利用泡沫施加方式、或使用经适当调整的喷墨技术，然后干燥经此处理过的基材。

印染之后，在 120 至 150℃下干燥纺织纤维材料，然后予以固着。用活性染料所得的喷墨印染可在室温下固着，或以饱和蒸汽、过热蒸汽、热空气、微波、红外线幅射、激光或电子束或其它适合的能量转移方法予以固着。

单阶段与两阶段固着操作的不同之处在于：

在单阶段固着中，固着所需的化学剂已经在织物基材上。

在两阶段固着中，不需要这种预处理。固着只需要碱，该碱是在喷墨印染之后、固着操作之前施加，不需中间的干燥步骤。也不需要另外的添加剂，如脲或增稠剂。

固着之后进行印染后续处理，其是获得良好坚牢度、高亮度及无缺点白色背景的必要条件。

以本发明染料混合物所得的染色和印染具有浓烈的深色部份；尤其是在纤维素纤维材料上所得者具有良好的耐光性和极佳的耐湿性能，诸如耐清洗性、耐水性、耐海水性、耐交叉染色性及耐酸性及碱性汗渍性，以及对干热定型、折叠及摩擦的良好坚牢度。

此外，本发明染料混合物也可被用于对毛料进行纤维活性染色。

此外，将已经过无毡缩或低毡缩处理（参见例如 H. Rath 的 Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag 出版，第三版（1972），第 295-299 页，尤其是 Hercosett 法处理（第 298 页）；J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93-99, 及 1975, 33-44）的毛料可被染色而具有极佳的坚牢度性质。

对毛料的染色程序在此是以常规方式于酸性介质中实施。举例而言，可将乙酸和/或硫酸铵或乙酸与乙酸铵或乙酸钠加入染浴中，以获得所需的 pH 值。为了得到均染度可接受的染色，建议添加惯用的均染剂，例如基于氰尿酰氯与三倍摩尔量氨基苯磺酸和/或氨基萘磺酸的反应产物，或基于例如硬脂酰胺与环氧乙烷的反应产物。举例而言，优选为使本发明染料混合物先在 pH 监测下 pH 值在约 3.5 至 5.5 之间的酸性染浴进行竭染法，接着使 pH 值于染色时间朝向终点时改变到中性及任选地使 pH 至高 8.5 的弱碱性范围，使本发明染料混合物与纤维之间产生完整的反应键，以供深度染色。同时，把未经反应性结合的染料部份去除。

此处所述的步骤也适用于在由其它天然聚酰胺或合成聚酰胺及聚氨酯所构成的纤维材料上产生染色。一般而言，将待染色的材料导入温度为约 40℃的浴中，在其中搅动一段时间，然后将染浴调整至所需的弱酸性 pH（优选是弱乙酸的 pH），再于介于 60 与 98℃间的温度下进行实际染色。然而，染色也可在沸腾或在密闭的染色装置中在最高 106℃的温度下进行。由于本发明染料混合物的水溶性极佳，其也可被用于惯用的连续染色法中而得到益处。本发明染料混合物的色强度极高。

本发明染料混合物在上述材料（优选是纤维材料）上提供红蓝色至绿蓝色的染色或喷墨印染。以下的实施例用来例示本发明。

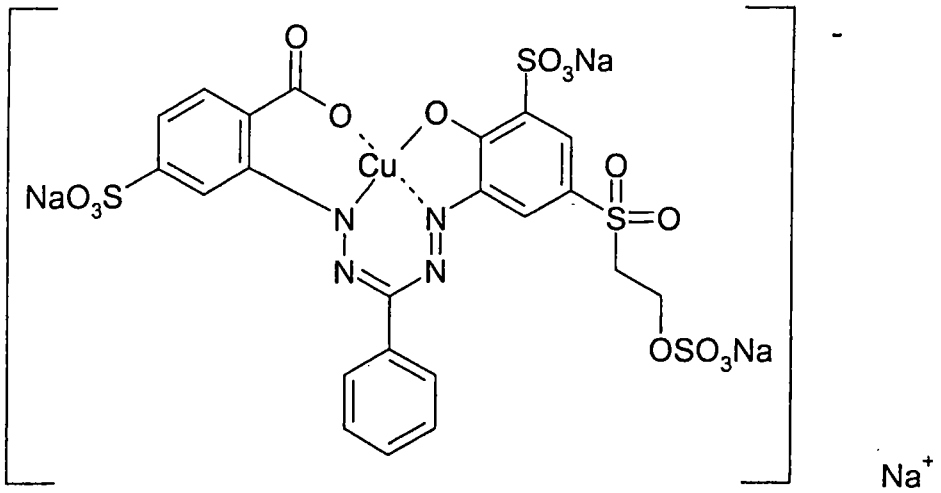
实施方式

下列实施例用以例示本发明。所述实施例是以本发明的方式机械

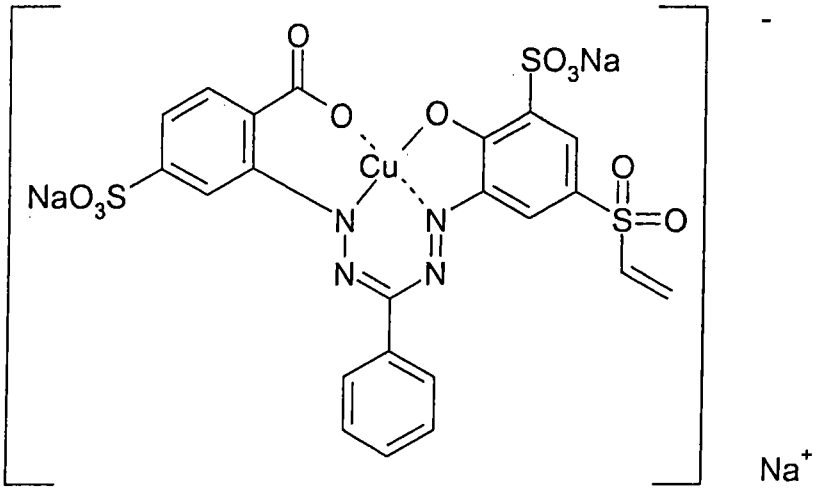
混合呈固态或液态的单个染料而制备。份数与百分比是以重量计，除非另有指明。实施例中所述以化学式表示的化合物有时指游离酸的形式；其通常以其盐的形式被制备和分离，优选为钠或钾盐，且被以其盐的形式用于染色中。

在通过本领域中惯用的染色与印染施加方法，优选是本领域中对纤维活性染料惯用的染色与印染施加方法，将本发明的染料混合物施加于上述材料（特别是纤维素纤维材料）上时，本发明的染料混合物具有极佳的应用性能，且提供强的染色与印染效果，其具有良好的坚牢度性能、特别是良好的着色效果，尤其是在以轧蒸染色法对聚酯进行连续染色时。

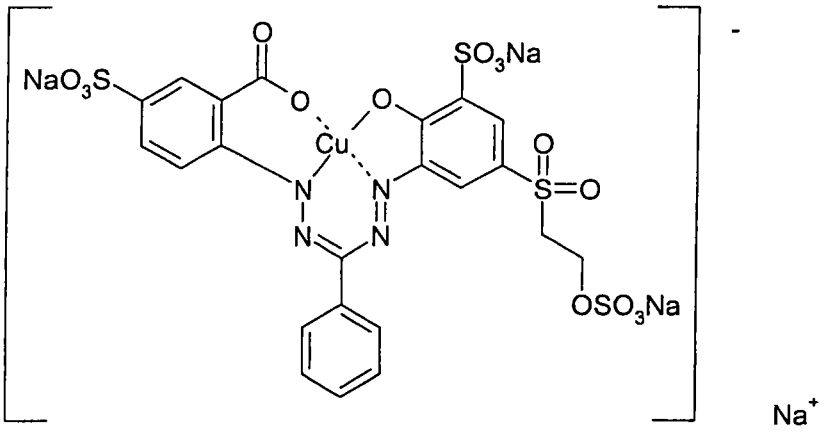
以下化合物被用作式（I）染料的例子：



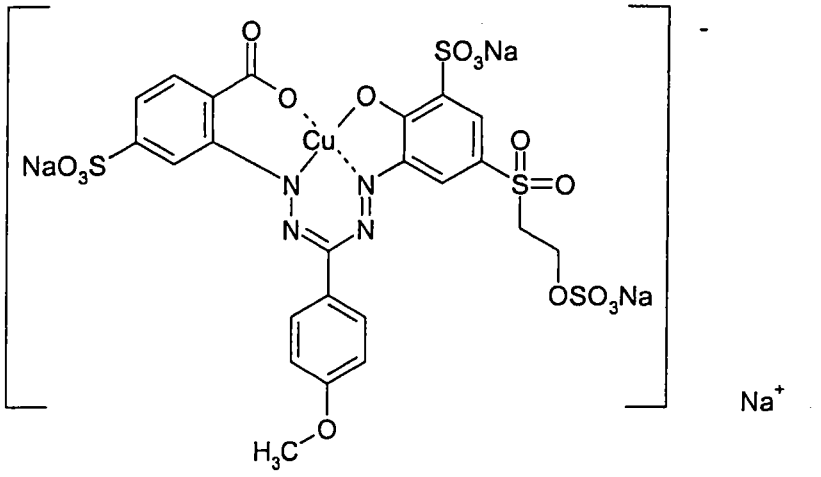

(I-A)



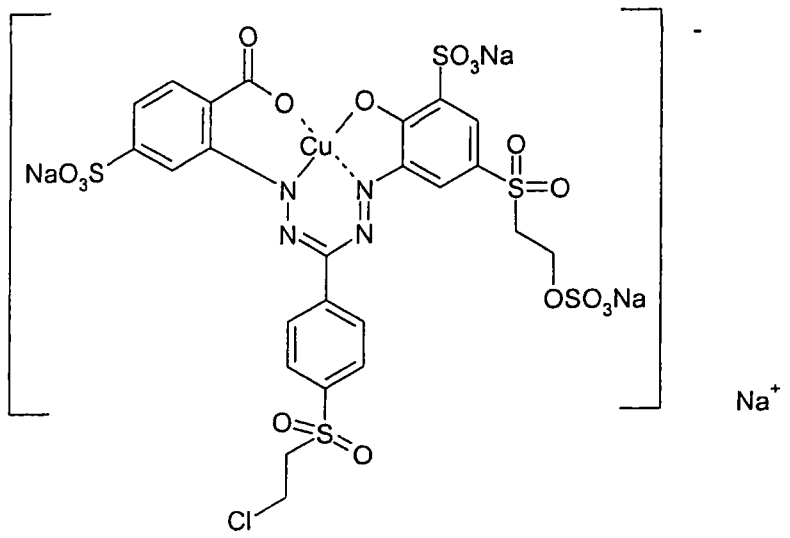
(I-B)



(I-C)

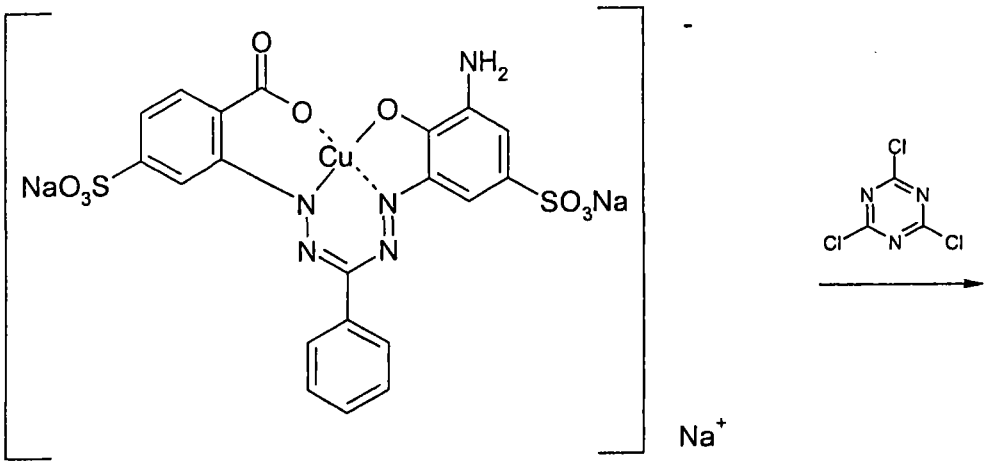


(I-D)

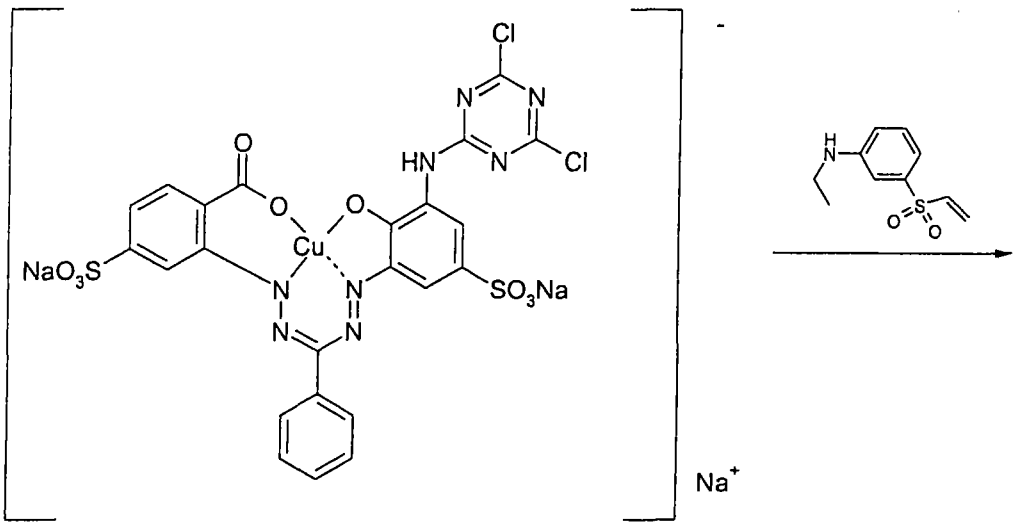


(I-E)

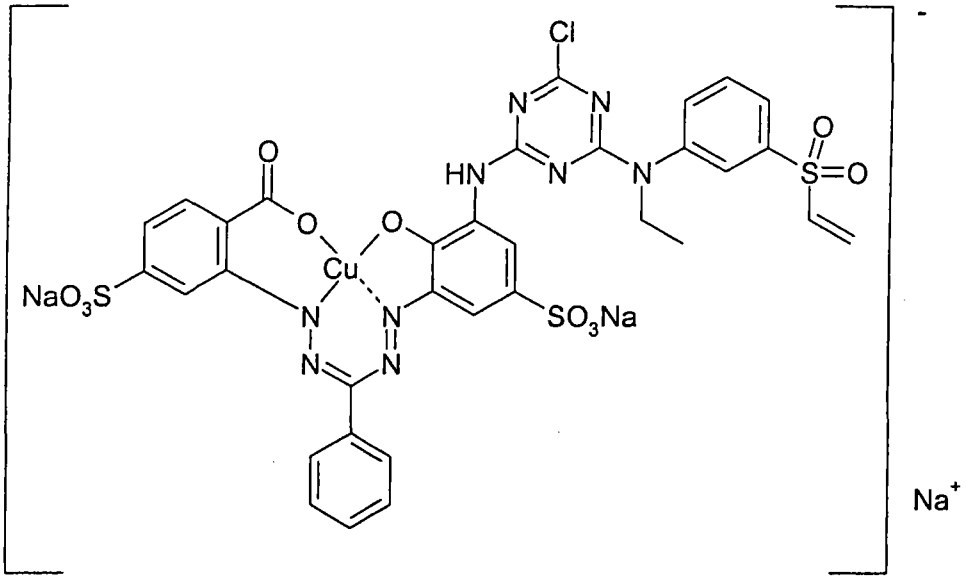
式（II）染料的例子通过以下反应而获得：将氨基甲膦（2a-1）与三氯三嗪在 0～20℃中反应，接着使二氯三嗪基化合物（II-A）与 N-乙基-3-β-乙烯基磺酰基苯胺于室温中反应，以形成本发明的染料（II-B）。



(2a-1)

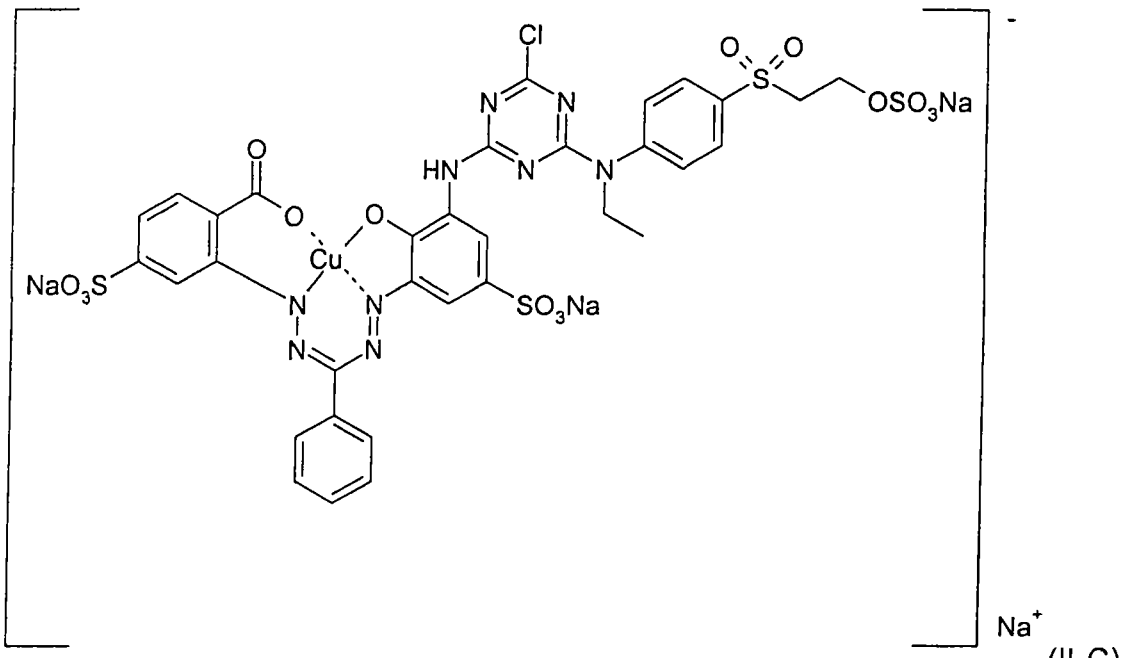


(II-A)

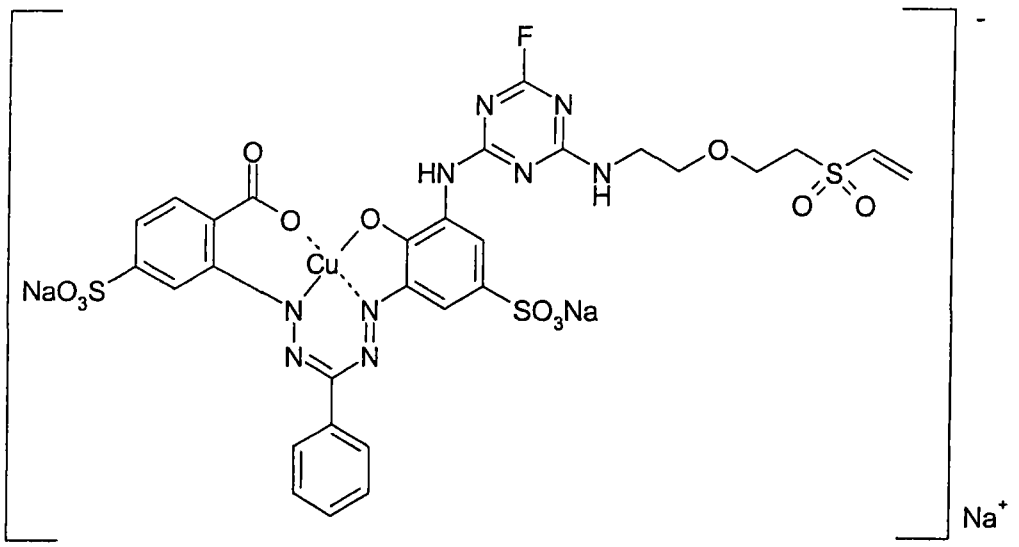


(II-B)

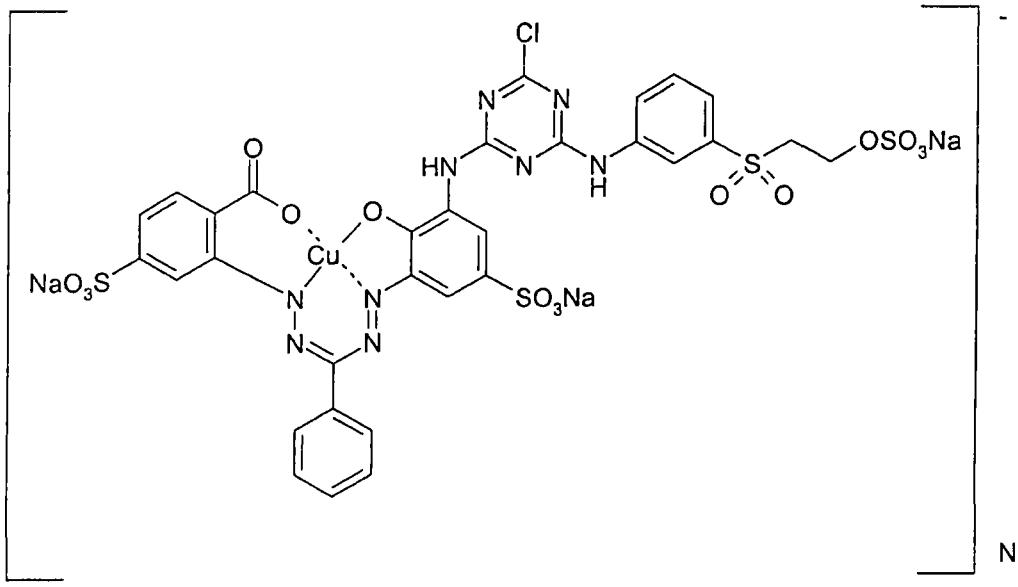
以下符合通式（II）的染料是以相似的方式制备的：



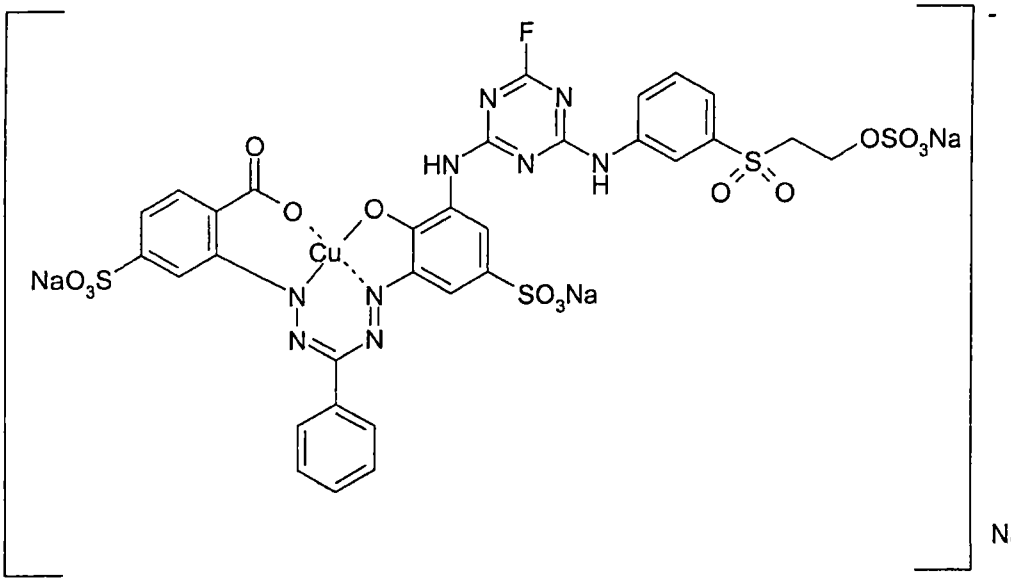
(II-C)



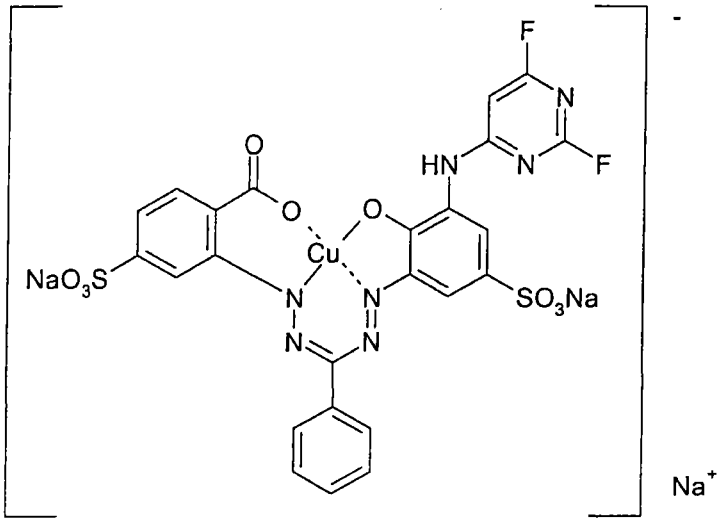
(II-D)



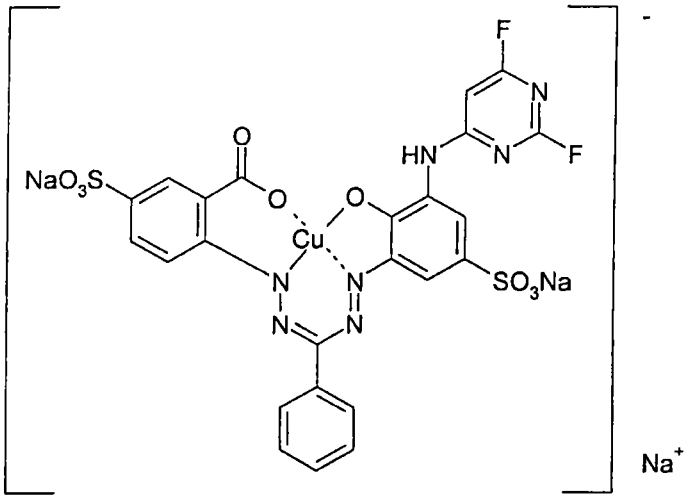
(II-E)



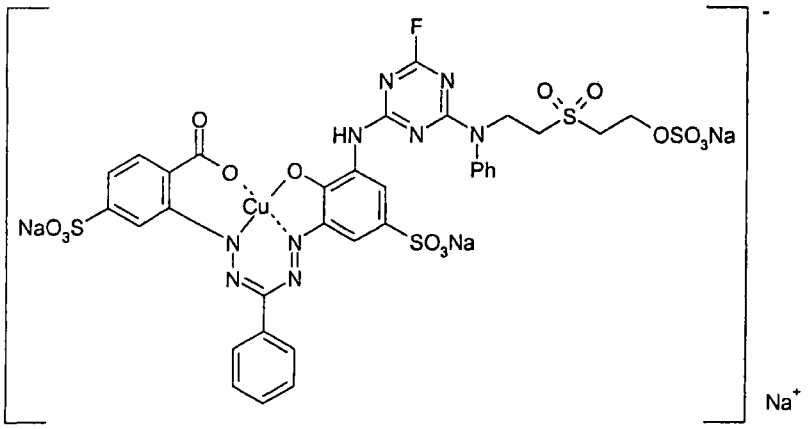
(II-F)



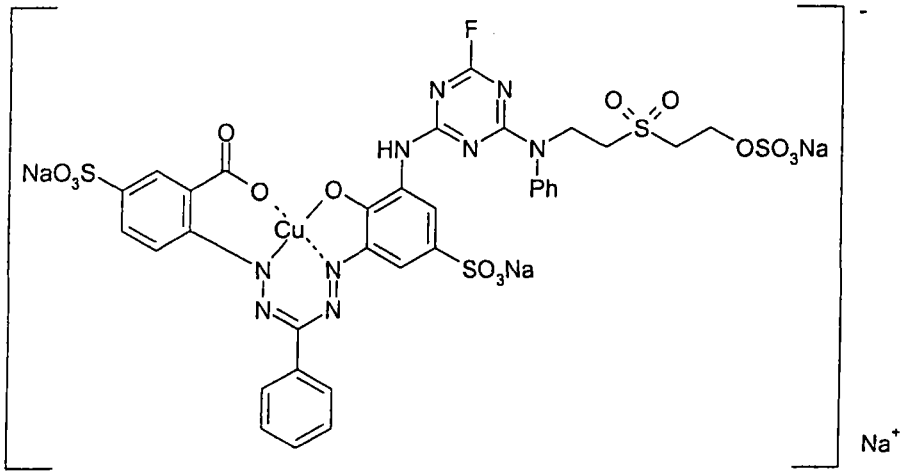
(II-G)



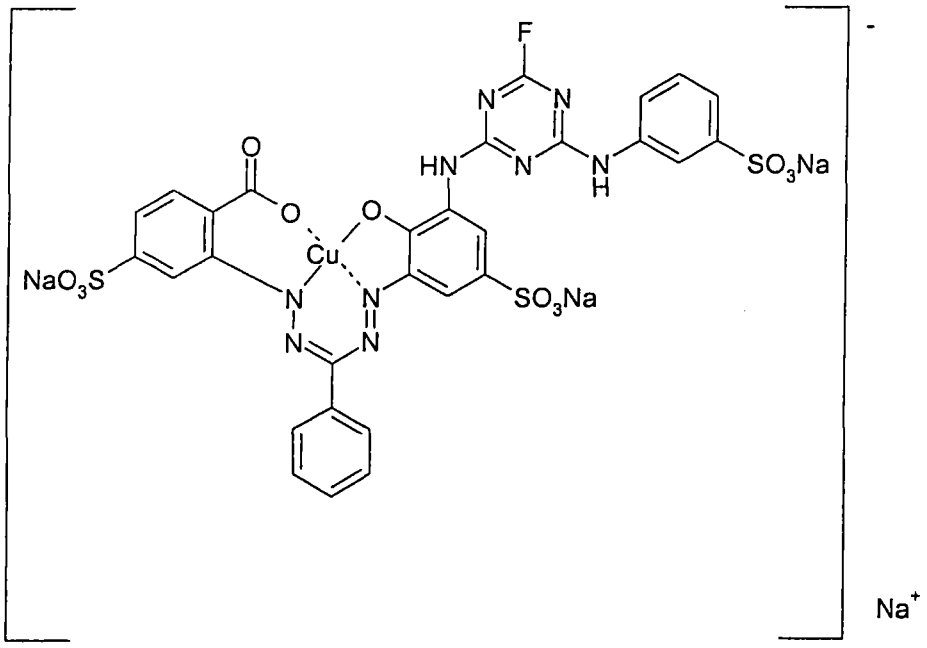
(II-H)



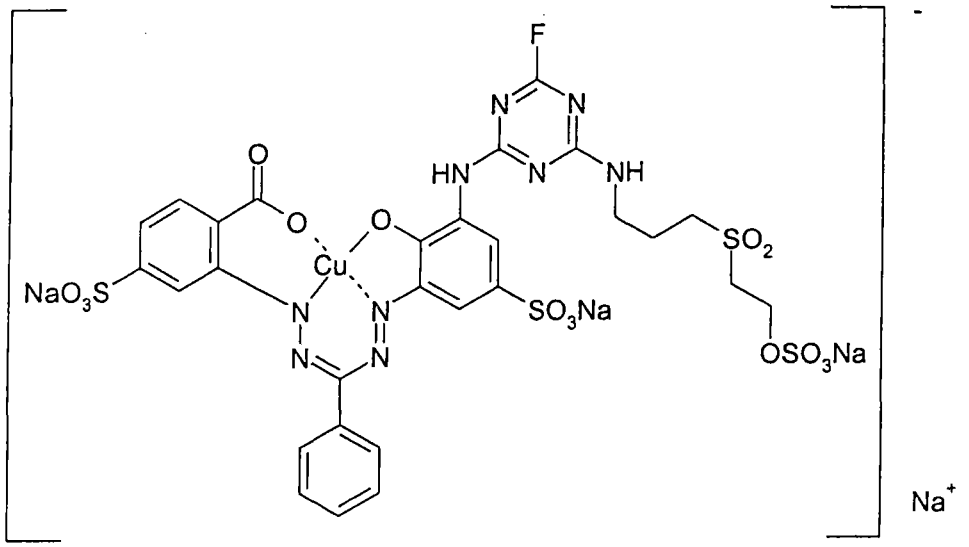
(II-J)



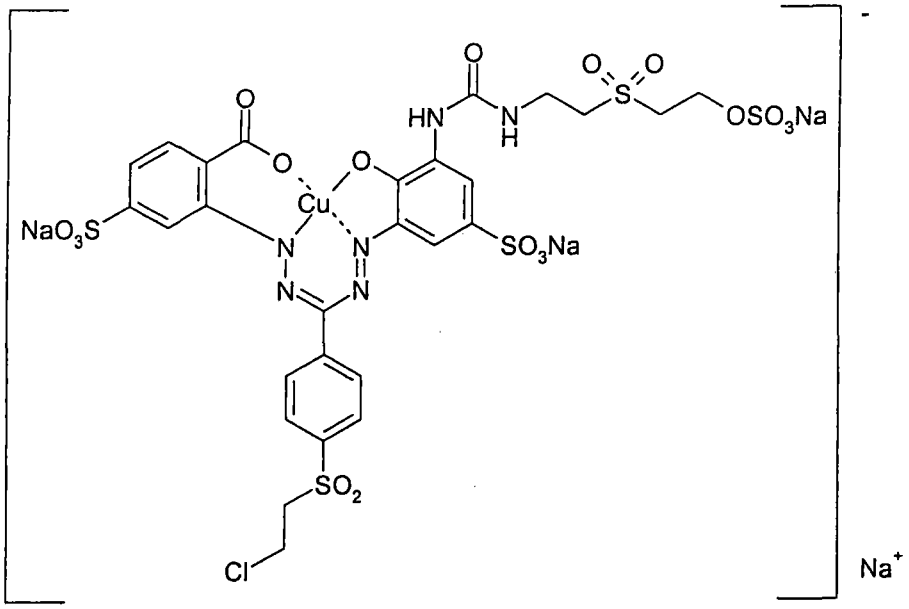
(II-K)



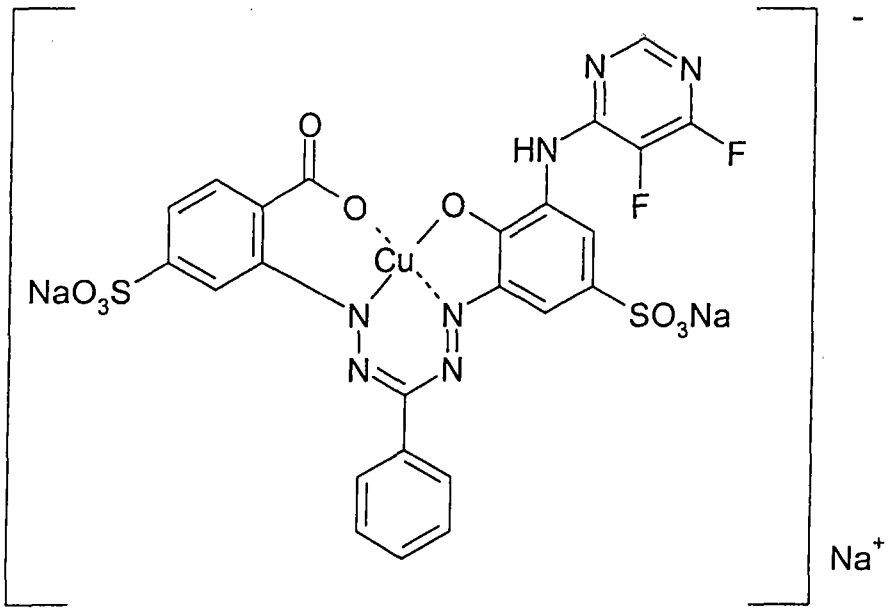
(II-L)



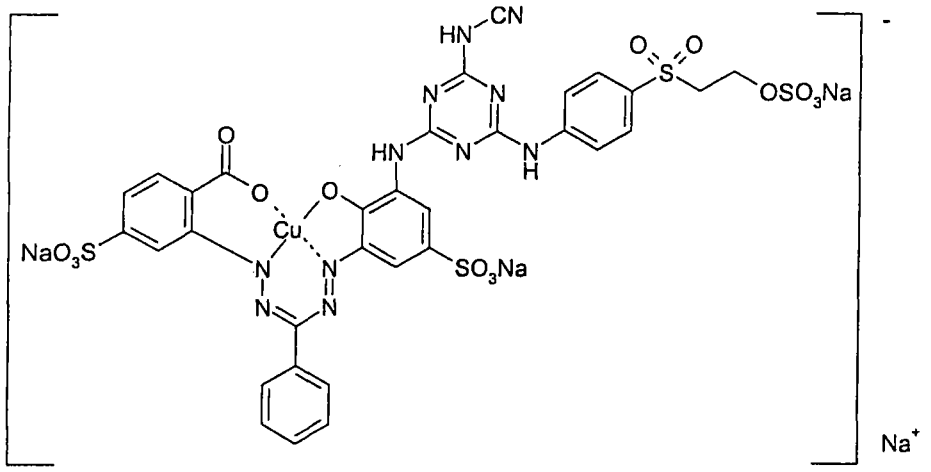
(II-M)



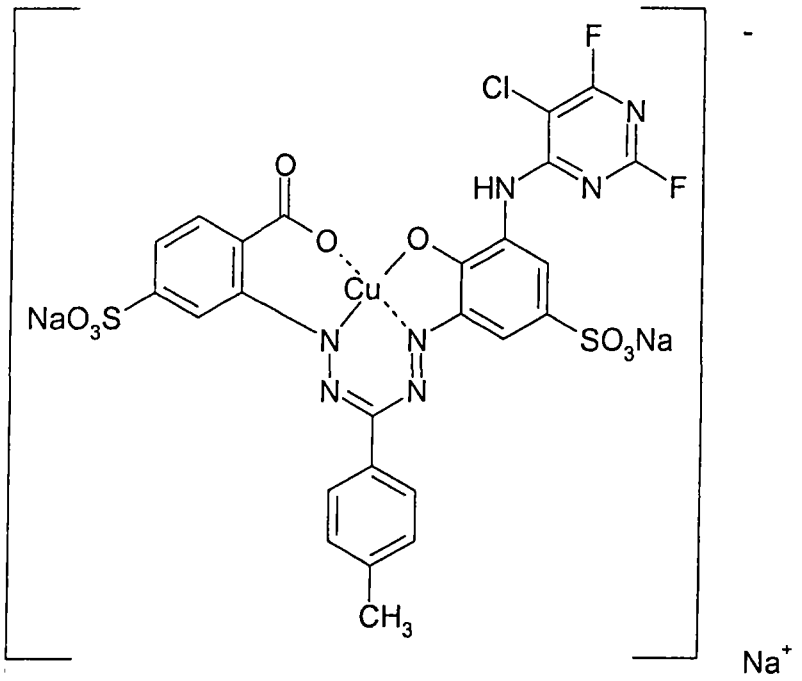
(II-N)


-
N
N
HN
F
F
O
O
O
Cu
NaO3S
N
N
N
N
SO3Na
Na+

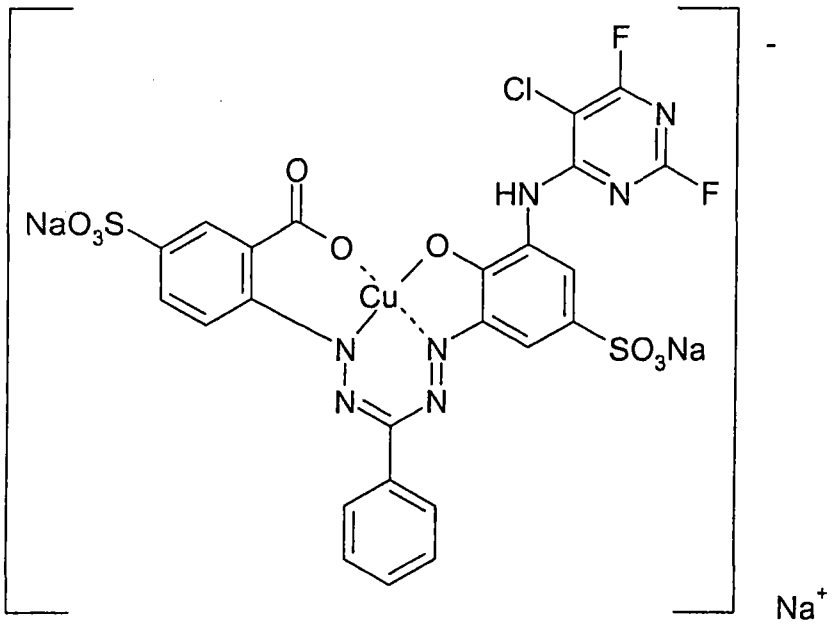
(II-O)


-
HN
CN
O
S
O
OSO3Na
N
N
HN
N
H
O
O
O
Cu
NaO3S
N
N
N
N
SO3Na
Na+

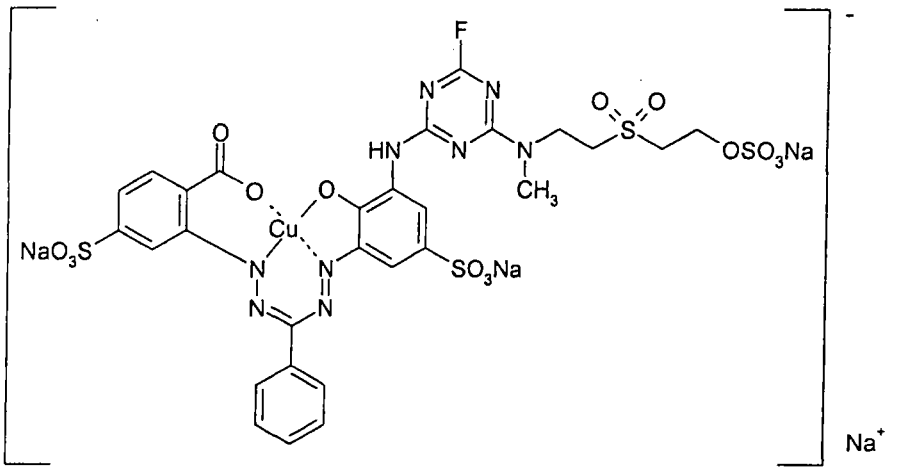
(II-P)


F
Cl
N
HN
N
F
O
O
O
Cu
NaO3S
N
N
SO3Na
N
N
CH3
-
Na+

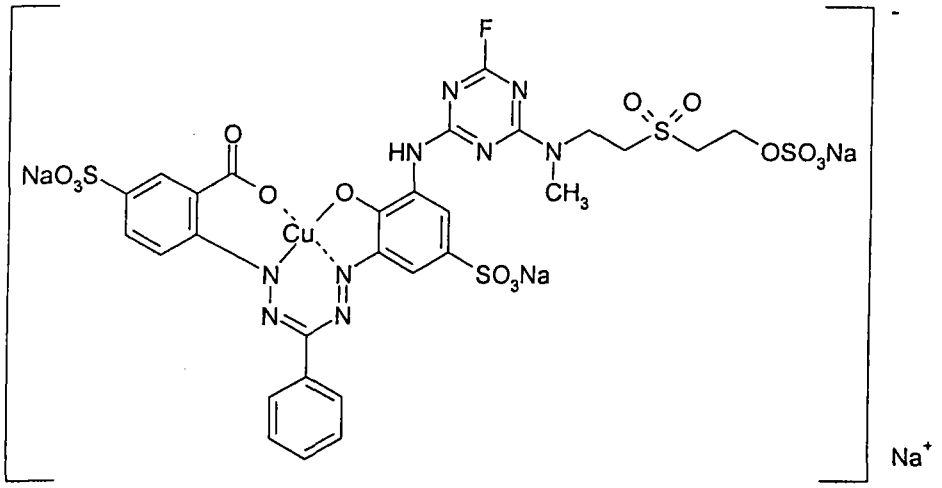
(II-Q)


F
Cl
N
HN
N
F
O
O
O
Cu
NaO3S
N
N
SO3Na
N
N
-
Na+

(II-R)



(II-S)



(II-T)

实施例 1-162

将式（I-A）至（I-E）的甲臜染料水溶液与式（II-B）至（II-T）的铜甲臜依表中所示的定量比混合、再以喷雾干燥进行分离，从而获得以下的本发明混合物：

| 实施例 | 染料(I) | 染料(II) | 比例 (I):(II) |
|---|---|---|---|
| 1 | (I-A) | (II-B) | 1 : 1 |
| 2 | (I-A) | (II-C) | 1 : 1 |
| 3 | (I-A) | (II-D) | 1 : 1 |
| 4 | (I-A) | (II-E) | 1 : 1 |
| 5 | (I-A) | (II-F) | 1 : 1 |

| 实施例 | 染料(I) | 染料(II) | 比例(I):(II) |
|---|---|---|---|
| 6 | (I-A) | (II-G) | 1:1 |
| 7 | (I-A) | (II-H) | 1:1 |
| 8 | (I-A) | (II-J) | 1:1 |
| 9 | (I-A) | (II-K) | 1:1 |
| 10 | (I-A) | (II-L) | 1:1 |
| 11 | (I-A) | (II-M) | 1:1 |
| 12 | (I-A) | (II-N) | 1:1 |
| 13 | (I-A) | (II-O) | 1:1 |
| 14 | (I-A) | (II-P) | 1:1 |
| 15 | (I-A) | (II-Q) | 1:1 |
| 16 | (I-A) | (II-R) | 1:1 |
| 17 | (I-A) | (II-S) | 1:1 |
| 18 | (I-A) | (II-T) | 1:1 |
| 19 | (I-A) | (II-B) | 2:1 |
| 20 | (I-A) | (II-C) | 2:1 |
| 21 | (I-A) | (II-D) | 2:1 |
| 22 | (I-A) | (II-E) | 2:1 |
| 23 | (I-A) | (II-F) | 2:1 |
| 24 | (I-A) | (II-G) | 2:1 |
| 25 | (I-A) | (II-H) | 2:1 |
| 26 | (I-A) | (II-J) | 2:1 |
| 27 | (I-A) | (II-K) | 2:1 |
| 28 | (I-A) | (II-L) | 2:1 |
| 29 | (I-A) | (II-M) | 2:1 |
| 30 | (I-A) | (II-N) | 2:1 |
| 31 | (I-A) | (II-O) | 2:1 |
| 32 | (I-A) | (II-P) | 2:1 |
| 33 | (I-A) | (II-Q) | 2:1 |
| 34 | (I-A) | (II-R) | 2:1 |
| 35 | (I-A) | (II-S) | 2:1 |
| 36 | (I-A) | (II-T) | 2:1 |
| 37 | (I-A) | (II-B) | 1:2 |

| 实施例 | 染料 (I) | 染料 (II) | 比例 (I) : (II) |
|---|---|---|---|
| 38 | (I-A) | (II-C) | 1 : 2 |
| 39 | (I-A) | (II-D) | 1 : 2 |
| 40 | (I-A) | (II-E) | 1 : 2 |
| 41 | (I-A) | (II-F) | 1 : 2 |
| 42 | (I-A) | (II-G) | 1 : 2 |
| 43 | (I-A) | (II-H) | 1 : 2 |
| 44 | (I-A) | (II-J) | 1 : 2 |
| 45 | (I-A) | (II-K) | 1 : 2 |
| 46 | (I-A) | (II-L) | 1 : 2 |
| 47 | (I-A) | (II-M) | 1 : 2 |
| 48 | (I-A) | (II-N) | 1 : 2 |
| 49 | (I-A) | (II-O) | 1 : 2 |
| 50 | (I-A) | (II-P) | 1 : 2 |
| 51 | (I-A) | (II-Q) | 1 : 2 |
| 52 | (I-A) | (II-R) | 1 : 2 |
| 53 | (I-A) | (II-S) | 1 : 2 |
| 54 | (I-A) | (II-T) | 1 : 2 |
| 55 | (I-B) | (II-B) | 1 : 1 |
| 56 | (I-B) | (II-C) | 1 : 2 |
| 57 | (I-B) | (II-D) | 1 : 1 |
| 58 | (I-B) | (II-E) | 1 : 2 |
| 59 | (I-B) | (II-F) | 1 : 1 |
| 60 | (I-B) | (II-G) | 2 : 1 |
| 61 | (I-B) | (II-H) | 1 : 2 |
| 62 | (I-B) | (II-J) | 2 : 1 |
| 63 | (I-B) | (II-K) | 1 : 1 |
| 64 | (I-B) | (II-L) | 2 : 1 |
| 65 | (I-B) | (II-M) | 1 : 2 |
| 66 | (I-B) | (II-N) | 1 : 1 |
| 67 | (I-B) | (II-O) | 2 : 1 |
| 68 | (I-B) | (II-P) | 1 : 1 |
| 69 | (I-B) | (II-Q) | 1 : 2 |

| 实施例 | 染料(I) | 染料(II) | 比例(I):(II) |
|---|---|---|---|
| 70 | (I-B) | (II-R) | 1:2 |
| 71 | (I-B) | (II-S) | 2:1 |
| 72 | (I-B) | (II-T) | 1:2 |
| 73 | (I-C) | (II-B) | 1:1 |
| 74 | (I-C) | (II-C) | 2:1 |
| 75 | (I-C) | (II-D) | 1:1 |
| 76 | (I-C) | (II-E) | 1:2 |
| 77 | (I-C) | (II-F) | 1:1 |
| 78 | (I-C) | (II-G) | 2:1 |
| 79 | (I-C) | (II-H) | 1:2 |
| 80 | (I-C) | (II-J) | 2:1 |
| 81 | (I-C) | (II-K) | 1:1 |
| 82 | (I-C) | (II-L) | 2:1 |
| 83 | (I-C) | (II-M) | 1:2 |
| 84 | (I-C) | (II-N) | 1:1 |
| 85 | (I-C) | (II-O) | 2:1 |
| 86 | (I-C) | (II-P) | 1:1 |
| 87 | (I-C) | (II-Q) | 1:2 |
| 88 | (I-C) | (II-R) | 1:2 |
| 89 | (I-C) | (II-S) | 2:1 |
| 90 | (I-C) | (II-T) | 1:2 |
| 91 | (I-D) | (II-B) | 1:1 |
| 92 | (I-D) | (II-C) | 1:2 |
| 93 | (I-D) | (II-D) | 1:1 |
| 94 | (I-D) | (II-E) | 1:2 |
| 95 | (I-D) | (II-F) | 1:1 |
| 96 | (I-D) | (II-G) | 2:1 |
| 97 | (I-D) | (II-H) | 1:2 |
| 98 | (I-D) | (II-J) | 2:1 |
| 99 | (I-D) | (II-K) | 1:1 |
| 100 | (I-D) | (II-L) | 2:1 |
| 101 | (I-D) | (II-M) | 1:2 |

| 实施例 | 染料 (I) | 染料 (II) | 比例 (I) : (II) |
|---|---|---|---|
| 102 | (I-D) | (II-N) | 1 : 1 |
| 103 | (I-D) | (II-O) | 2 : 1 |
| 104 | (I-D) | (II-P) | 1 : 1 |
| 105 | (I-D) | (II-Q) | 1 : 2 |
| 106 | (I-D) | (II-R) | 1 : 2 |
| 107 | (I-D) | (II-S) | 2 : 1 |
| 108 | (I-D) | (II-T) | 1 : 2 |
| 109 | (I-E) | (II-B) | 1 : 1 |
| 110 | (I-E) | (II-C) | 1 : 2 |
| 111 | (I-E) | (II-D) | 1 : 1 |
| 112 | (I-E) | (II-E) | 1 : 2 |
| 113 | (I-E) | (II-F) | 1 : 1 |
| 114 | (I-E) | (II-G) | 2 : 1 |
| 115 | (I-E) | (II-H) | 1 : 2 |
| 116 | (I-E) | (II-J) | 2 : 1 |
| 117 | (I-E) | (II-K) | 1 : 1 |
| 118 | (I-E) | (II-L) | 2 : 1 |
| 119 | (I-E) | (II-M) | 1 : 2 |
| 120 | (I-E) | (II-N) | 1 : 1 |
| 121 | (I-E) | (II-O) | 2 : 1 |
| 122 | (I-E) | (II-P) | 1 : 1 |
| 123 | (I-E) | (II-Q) | 1 : 2 |
| 124 | (I-E) | (II-R) | 1 : 2 |
| 125 | (I-E) | (II-S) | 2 : 1 |
| 126 | (I-E) | (II-T) | 1 : 2 |

染色实施例 1

向由 3 份实施例（8）的染料混合物与 999 份水所构成的溶液中，添加 5 份氯化钠、7 份碳酸钠、0.7 份氢氧化钠（32.5%浓度的水溶液形式）及 1 克惯用的湿润剂。

将 100 克经漂白的棉料编织物放入该染液中，于恒定的机械搅动下将该染液的温度保持在 25℃，再以 1℃ / 分钟的速率加热至 60℃。

保持染液的温度 60-90 分钟。之后该经染色的材料被移出并被漂洗，所述漂洗是先煮沸 5 分钟再保持于 60℃中 5 分钟。于 40℃下用 1000 份 0.05%乙酸中和该染色后的织品 10 分钟，再于 70℃下漂洗，然后以洗衣清洁剂皂煮 15 分钟。进一步漂洗之后，将该经染色的材料进行干燥，所得亮蓝色染色具有极佳的坚牢度性能。

染色实施例 2

将由丝光棉所构成的纺织物以含有 35 克 / 升无水碳酸钠、100 克 / 升脲及 150 克 / 升低粘度藻酸钠溶液（6%）的浸液进行压染，然后进行干燥。其湿拾取率（wet pick-up）为 70%。利用按需喷印（泡式喷墨）喷墨印染头，将经此预处理的该织物以含有下列成份的水性油墨进行印染：

2%的实施例（1）中的染料混合物

20%的环丁砜

0.01%的 Mergal K9N

77.99%水。

完全干燥该印迹。于 102℃下利用饱和蒸汽进行固着 8 分钟。然后以温水漂洗该印迹，于 95℃下以热水进行坚牢度清洗，以温水进行漂洗，然后予以干燥。所得结果为具有极佳的各种工作坚牢度的蓝红色的印迹。