

發明專利說明書

200521190

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93128766

※申請日期：93年09月22日

※IPC分類：C09B 29/00,

D06P 1/00

一、發明名稱：

(中) 天然或合成聚醯胺纖維材料之單、二或三色染色或印染

(英) Mono-, di- or trichromatic dyeing or printing of natural or synthetic polyamide fiber materials

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 黛史迪織品有限公司

(英) DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO. DEUTSCHLAND KG

代表人：(中) 1. 洛夫 穆雷 2. 艾利克 光斯

(英) 1. MULEY, RALF 2. KUNZ, ERIKA

地 址：(中) 德國法蘭克福

(英) D-65926 Frankfurt am Main, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 史蒂芬 漢伯

(英) EHRENBURG, STEFAN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 安德亞斯 吉爾

(英) GIEHL, ANDREAS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 喬格 華納

(英) WÖRNER, JORG

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2003/09/24 ; 10344127.1 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關反應性染料之領域，且有關天然或合成聚醯胺纖維材料之單、二或三色染色或印染方法及可用於此等方法之染料混合物。

【先前技術】

EP 1 275 700 A2 描述一種用於合成聚醯胺纖維材料的三色染色及印染方法，其特徵為採用染紅色之反應性染料、染黃色或染橘色之反應性染料及染藍色之反應性染料。

經驗顯示，至少在羊毛之單、二及三色染色及印染領域中，個別染料具有明顯之不固定性。市場仍在尋求一種令人滿意之羊毛用單、二及三色系統。

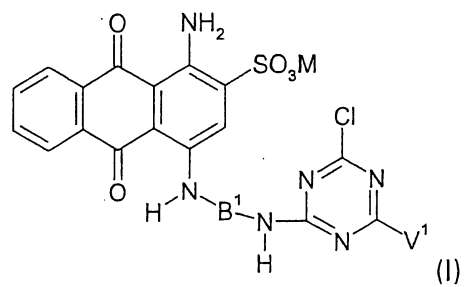
【發明內容】

現在意外地發現當藍色、黃色及紅色組份各構成特定反應性染料之混合物時彌平此項不足。

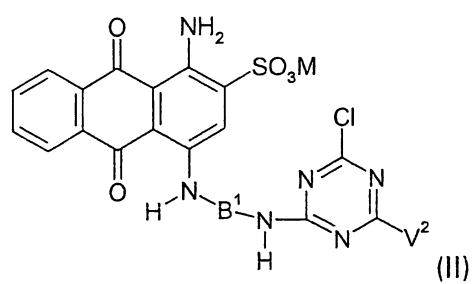
本發明因此提供一種天然及合成聚醯胺纖維材料之單、二或三色染色及印染方法，其包括採用

a) 染藍色之染料混合物，其包含至少一種具有通式 (I) 之染料

(2)

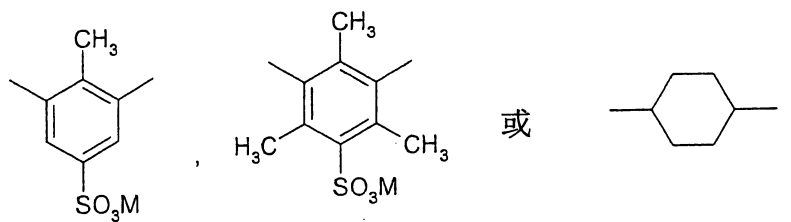
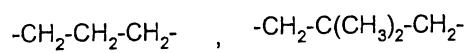


及至少一種具有通式 (II) 之染料



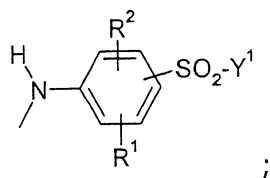
其中

B^1 係表示下式之基團

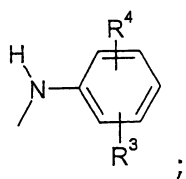


V^1 係表示下式之基團

(3)



V^2 係表示下式之基團



R^1 、 R^2 及 R^3 個別表示氫、甲基、甲氧基或氯；

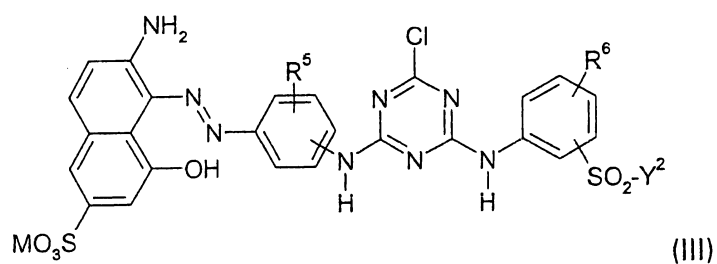
R^4 係表示氫或 $-SO_3M$ ；

Y^1 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

M 係表示氫、鈉或鉀；

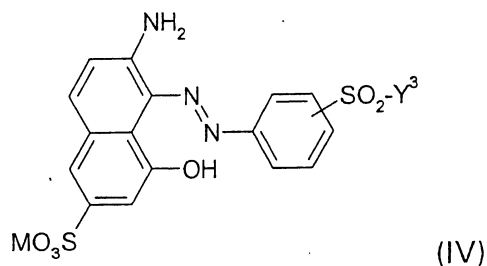
及 / 或

b) 染紅色之染料混合物，其包含至少一種具有通式 (III) 之染料



及至少一種具有通式 (IV) 之染料

(4)



其中

R^5 係表示氫、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、甲基或氯；

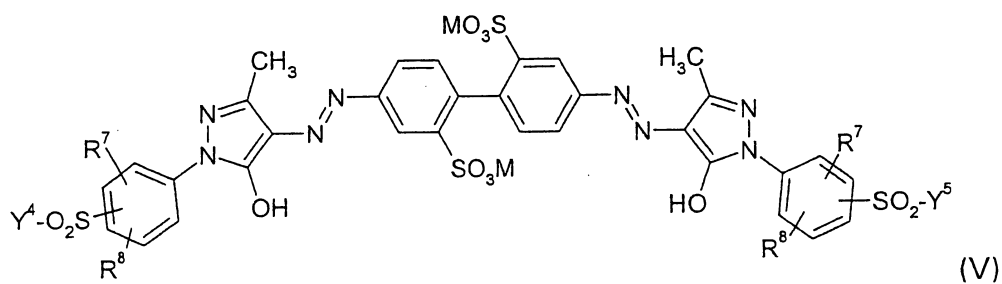
R^6 係表示氫、甲基或甲氧基；

Y^2 及 Y^3 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

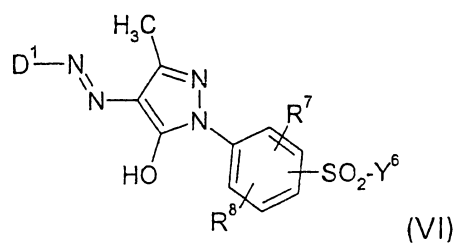
M 係表示氫、鈉或鉀；

及 / 或

c) 染黃色之染料混合物，其包含至少一種具有通式 (V) 之染料



及至少一種具有通式 (VI) 之染料

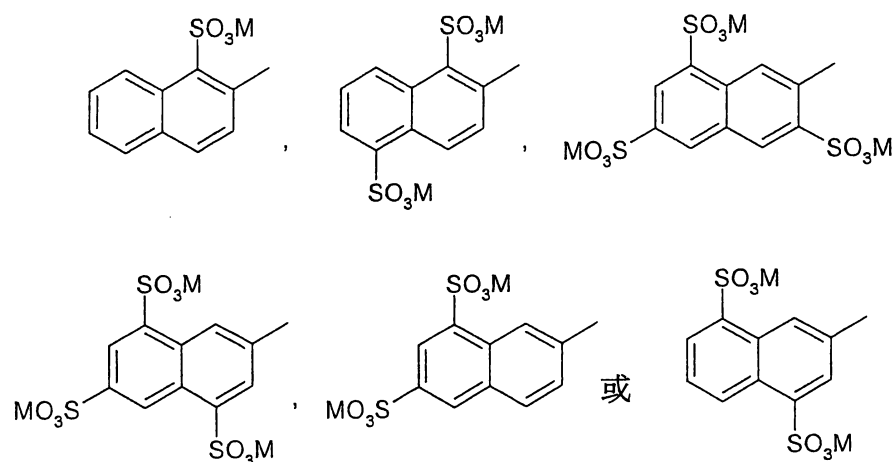


其中

R^7 及 R^8 係表示氫、甲基、甲氧基或 $-SO_3M$ ；

Y^4 、 Y^5 及 Y^6 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；

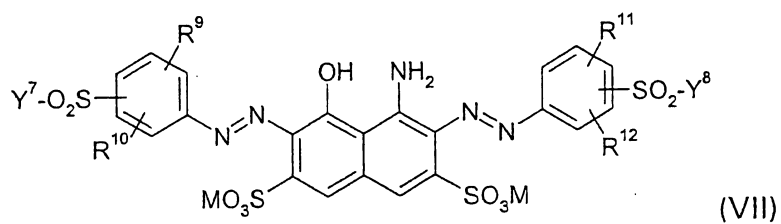
D^1 係表示下式之基團



且

M 係表示氫、鈉或鉀。

較佳本發明方法中，染藍色之染料混合物 a) 在通式 (I) 及 (II) 之染料之外係進一步包含通式 (VII) 之染料



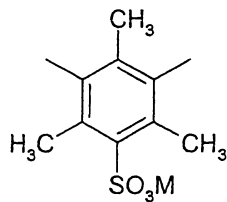
其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 個別表示氫、甲基、甲氧基

或 氫 ；

Y^7 及 Y^8 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

M 係表示氫、鈉或鉀。

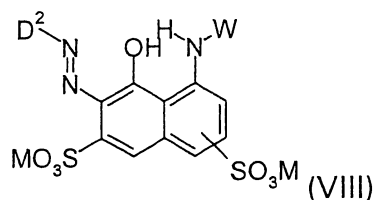
特佳之本發明方法中，染藍色之染料混合物 a) 包含通式 (I)、(II) 及 (VII) 之染料，其中基團 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 係表示氫， R^4 係表示 $-SO_3M$ 且 B^1 係表示下式之基團



當染藍色之染料混合物 a) 僅包含通式 (I) 及 (II) 之染料時，通式 (I) 之染料的分率較佳係介於 10 重量%至 90 重量%範圍內，介於 20 重量%至 80 重量%範圍內更佳，通式 (II) 之染料的分率較佳係介於 10 重量%至 90 重量%範圍內，介於 20 重量%至 80 重量%範圍內更佳，百分比各係以染料總含量計。當染藍色之染料混合物 a) 在通式 (I) 及 (II) 之染料之外係進一步包含通式 (VII) 之染料時，通式 (I) 之染料的分率較佳係介於 20 重量%至 70 重量%範圍內，通式 (II) 之染料的分率較佳係介於 10 重量%至 50 重量%範圍內，且通式 (VII) 之染料的分率較佳係介於 1 重量%至 50 重量%範圍內，所有百分比皆係以染料總含量計。

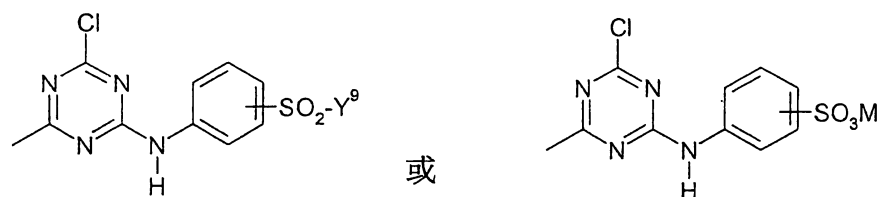
(7)

另一較佳本發明方法中，染紅色之染料混合物 b) 在通式 (III) 及 (IV) 的染料之外係進一步包含通式 (VIII) 之染料

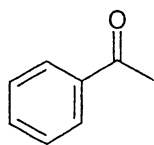


其中

W 係表示下式之基團



且可另外表示下式之基團

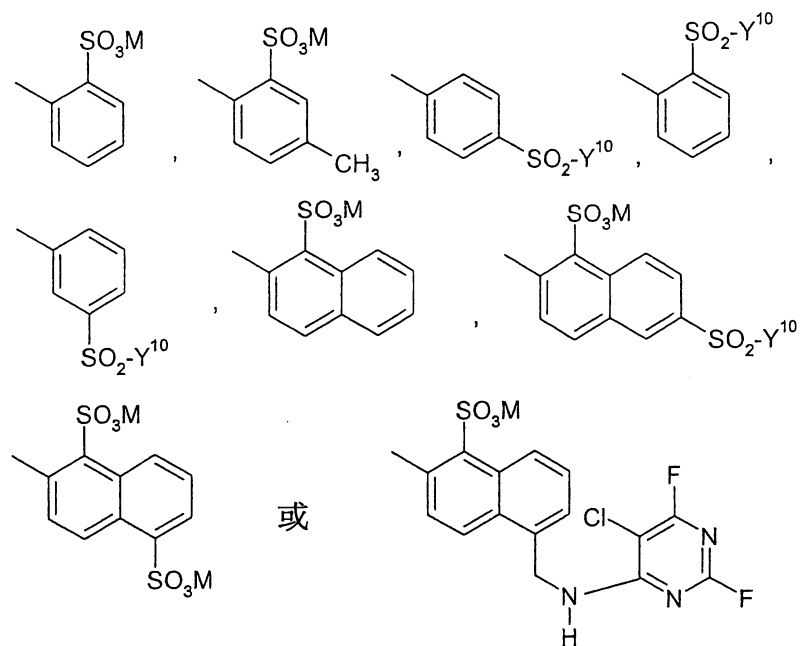


當 D₂ 包含纖維反應性基團時

Y⁹ 表示乙烯基或 β-硫酸根絡乙基；

D² 表示下式之基團

(8)



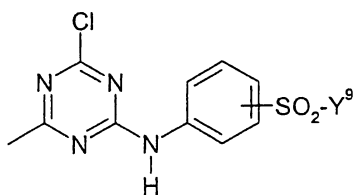
且

M 係表示氫、鈉或鉀。

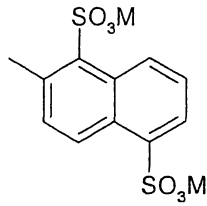
特佳之本發明方法中，該染紅色之染料混合物 b) 係包含通式 (III)、(IV) 及 (VIII) 之染料，其中

R^5 係表示 $-\text{SO}_3\text{M}$ 且 R^6 表示氫，

W 表示下式基團



且 D^2 表示下式基團

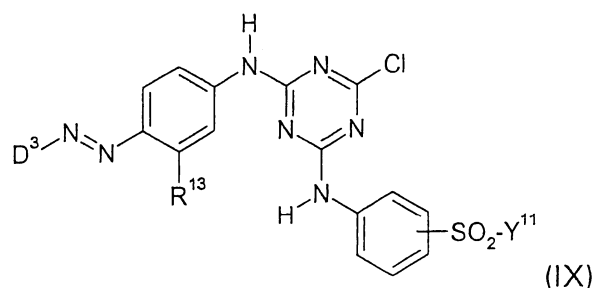


其中 Y^9 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基，且 M 係表示氫、鈉或鉀。

當染紅色之染料混合物 b) 僅包含通式 (III) 及 (IV) 之染料時，通式 (III) 之染料的分率較佳係介於 20 重量%至 80 重量%範圍內，介於 30 重量%至 75 重量%範圍內更佳，通式 (IV) 之染料的分率較佳係介於 20 重量%至 80 重量%範圍內，介於 25 重量%至 75 重量%範圍內更佳，百分比各係以染料總含量計。

當染紅色之染料混合物 a) 及通式 (III) 及 (IV) 之染料進一步包含通式 (VIII) 之染料時，通式 (III) 之染料的分率較佳係介於 30 重量%至 60 重量%範圍內，通式 (IV) 之染料的分率較佳係介於 10 重量%至 25 重量%範圍內，且通式 (VIII) 之染料的分率較佳係介於 30 重量%至 45 重量%範圍內，所有百分比皆係以染料總含量計。

另一較佳本發明方法中，染黃色之染料混合物 c) 在通式 (V) 及 (VI) 的染料之外係進一步包含通式 (IX) 之染料



其中

R^{13} 係表示 (C₂-C₄)-烷醯基胺基、脲基、胺基磺醯基或乙醯基；

Y^{11} 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

D^3 具有 D^1 定義中之一。

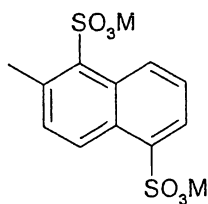
另一特佳本發明方法中，染黃色之染料混合物 c) 係包含通式 (V) 及 (VI) 之染料

其中

R^7 及 R^8 係表示氫；

Y^4 、 Y^5 及 Y^6 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；

D^1 係表示下式基團



且

M 係表示氫、鈉或鉀。

當染黃色之染料混合物 c) 僅包含通式 (V) 及 (VI) 之染料時，通式 (V) 之染料的分率較佳係介於 10

重量%至 90 重量%範圍內，介於 50 重量%至 80 重量%範圍內更佳，通式 (VI) 之染料的分率較佳係介於 10 重量%至 90 重量%範圍內，介於 20 重量%至 85 重量%範圍內更佳，百分比各係以染料總含量計。

當染黃色之染料混合物 b) 及通式 (V) 及 (VI) 之染料進一步包含通式 (IX) 之染料時，通式 (V) 之染料的分率較佳係介於 10 重量%至 30 重量%範圍內，通式 (VI) 之染料的分率較佳係介於 20 重量%至 50 重量%範圍內，且通式 (IX) 之染料的分率較佳係介於 20 重量%至 70 重量%範圍內，所有百分比皆係以染料總含量計。

通式 (I) 至 (IX) 之染料可存在為染料混合物形式，其僅有基團 Y^I 至 Y^{II} 之定義相異。因此，通式 (I) 至 (IX) 之染料可存在為乙烯基磺染料形式或 β -硫酸根絡乙磺醯基染料形式或為兩者之混合物的形式。通式 (I) 至 (IX) 之染料較佳係存在為乙烯基磺染料及 β -硫酸根絡乙磺醯基染料之混合物的形式，其中乙烯基磺醯基染料對 β -硫酸根絡乙磺醯基染料之分率係介於 2:98 及 98:2 之莫耳比之間。

本發明方法之較佳實施例係採用包含通式 (III)、(IV) 及 (VIII) 之染料的染紅色染料混合物 b) 及包含通式 (V)、(VI) 及 (IX) 之染料的染黃色染料混合物 c)。染紅色及染黃色染料混合物之間之重量比較佳係介於 1:10 000 至 10 000:1 之範圍內，更佳係介於 1:1000 至 1000:1 範圍內。

本發明方法之另一較佳實施例採用包含通式 (I)、(II) 及 (VII) 之染料的染藍色染料混合物 a) 及包含通式 (III)、(IV) 及 (VIII) 之染料的染紅色染料混合物 b)。染藍色及染紅色染料混合物之間的重量比較佳係介於 1:10 000 至 10 000:1 之範圍內，更佳係介於 1:1000 至 1000:1 範圍內。

本發明方法之另一較佳實施例採用包含通式 (I)、(II) 及 (VII) 之染料的染藍色染料混合物 a) 及包含通式 (V)、(VI) 及 (IX) 之染料的染黃色染料混合物 b)。染藍色及染黃色染料混合物之間的重量比較佳係介於 1:10 000 至 10 000:1 之範圍內，更佳係介於 1:1000 至 1000:1 範圍內。

本發明方法之特佳實施例係採用包含通式 (I)、(II) 及 (VII) 之染料的染藍色染料混合物 a)、包含通式 (III)、(IV) 及 (VIII) 之染料的染紅色染料混合物 b) 及包含通式 (V)、(VI) 及 (IX) 之染黃色染料混合物 c)。染藍色、染紅色或染黃色之染料混合物相對於所用之其他兩種染料混合物之總和的重量比較佳係介於 1:10 000 至 10 000:1 之範圍內，更佳係介於 1:1000 至 1000:1 範圍內。

本發明方法可使用習用染色及印染方法進行，其係描述於文獻或為熟習此技術者已知（參照例如 H.K. Rouette, Handbuch der Textilveredelung, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Main）。

染色液體及印染漿可含有其他添加劑與通式 (I) 至 (IX) 之染料及水。添加劑有例如潤濕劑、消泡劑、勻染劑及影響織物性質之藥劑，諸如軟化劑、阻燃劑及排污、排水及排油劑或水軟化劑。尤其印染漿亦可包含天然或合成增稠劑，例如藻酸鹽及纖維素醚。

染浴及印染漿中染料數量可大幅變化，視所需之色澤濃度而定。通式 (I) 至 (IX) 之染料的存在量範圍通常各為 0.01 重量%至 15 重量%，尤其是各 0.1 重量%至 10 重量%，個別以纖維及印染漿之重量計。

本發明方法較佳係為藉 (尤其是) 浸染法進行。染色 pH 以 3 至 7 範圍內為佳，尤其是 4 至 6 範圍內。浴比可介於寬幅範圍內，例如介於 1:5 及 1:50 之間，以 1:5 及 1:30 之間為佳。染色溫度以 70 至 110°C 範圍內為佳，尤其是 80 至 105°C 範圍內。為增進染色材料之耐濕牢度，未固色之染料可在後處理中移除。此後處理尤其是在 8 至 9 之 pH 及例如 75 至 85°C 之溫度下進行。

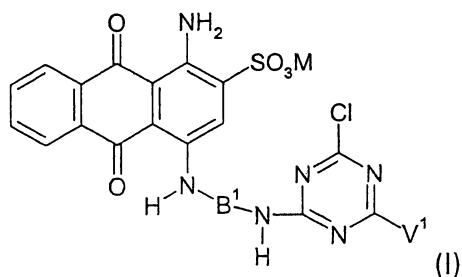
本發明方法，不論是以染色方法或印染方法形式進行，皆具有通式 (I) 至 (IX) 染料之均勻染料積聚、良好之上染及固色性能及良好之色澤濃度的特色。特別之優點係為所述之染料的相容性極佳。所得之染色及印染亦因良好牢度，尤其是良好之耐磨、耐濕、耐濕磨及耐光牢度而引人注目。

本發明方法可用於將天然及合成聚醯胺纖維材料染色及印染。天然聚醯胺纖維材料主要指羊毛，此情況下本發

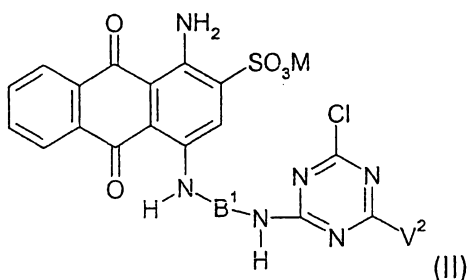
明方法特別可用於可以機器洗滌之羊毛。合成之聚醯胺纖維材料係為例如包含耐綸-6或耐綸-6,6者。所述之聚醯胺纖維材料可存在各式各樣之處理形式，例如纖維、紗、機織織物或成環針織織物，但特別是地毯形式。

本發明方法所採用之染料混合物 a)、b) 及 c) 係新穎且亦形成本發明之一部分標的。

本發明因此亦提供一種染藍色之染料混合物，其包含至少一種具有通式 (I) 之染料



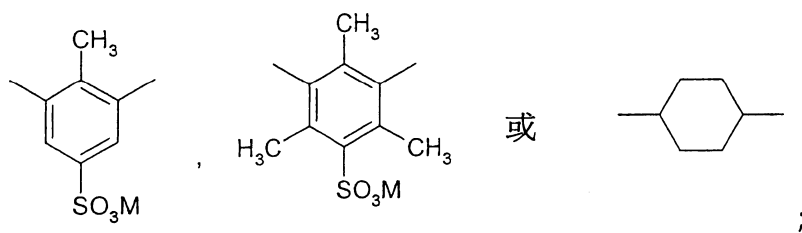
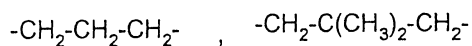
及至少一種具有通式 (II) 之染料



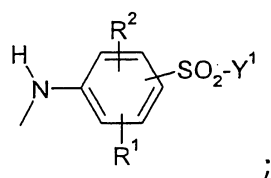
其中

B¹ 係表示下式之基團

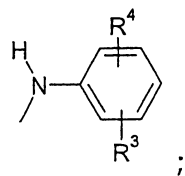
(15)



V^1 係表示下式之基團



V^2 係表示下式之基團



R^1 、 R^2 及 R^3 個別表示氫、甲基、甲氧基或氯；

R^4 係表示氫或 $-\text{SO}_3\text{M}$ ；

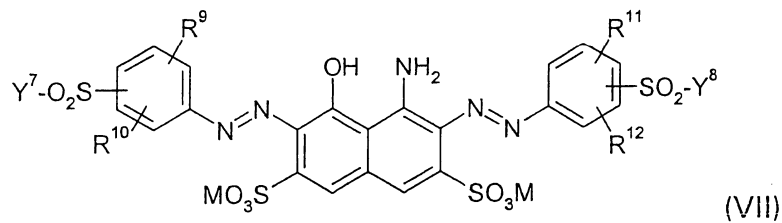
Y^1 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

M 係表示氫、鈉或鉀。

通式 (I) 及 (II) 之染料的重量比以介於 1:9 至 9:1 範圍內為佳，介於 1:4 至 4:1 範圍內更佳。

本發明染藍色之染料混合物較佳係進一步包含通式

(VII) 之染料

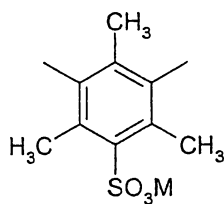


其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 個別表示氫、甲基、甲氧基或氯；

Y^7 及 Y^8 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

M 係表示氫、鈉或鉀。

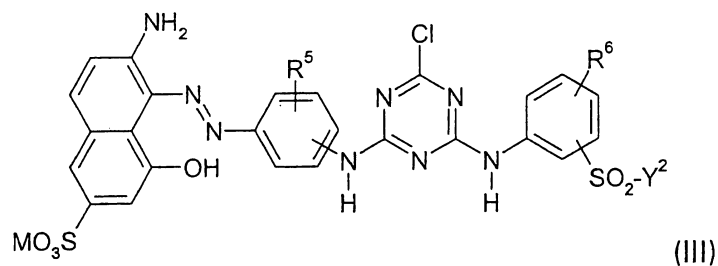
本發明特佳之染藍色染料混合物係包含通式 (I)、(II) 及 (VII) 之染料，其中基團 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 係表示氫， R^4 係表示 $-\text{SO}_3\text{M}$ 且 B^1 係表示下式之基團



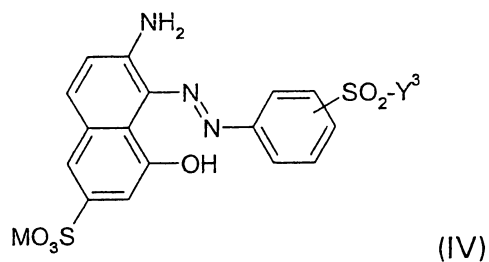
在本發明染藍色之染料混合物中，其在通式 (I) 及 (II) 染料外亦包含通式 (VII) 之染料，通式 (I) 染料之存在量以 20 重量%至 70 重量%為佳，通式 (II) 染料之存在量以 10 重量%至 50 重量%為佳，而通式 (VII) 染料之存在量以 1 重量%至 50 重量%為佳，所有百分比皆以染

料總含量計。

本發明另提供一種染紅色之染料混合物，其包含至少一種具有通式（III）之染料



及至少一種具有通式（IV）之染料



其中

R^5 係表示氫、 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 、甲基或氯；

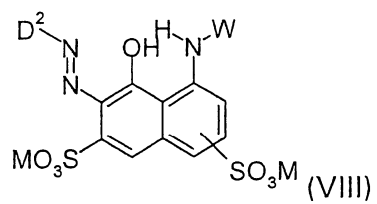
R^6 係表示氫、甲基或甲氧基；

Y^2 及 Y^3 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

M 係表示氫、鈉或鉀。

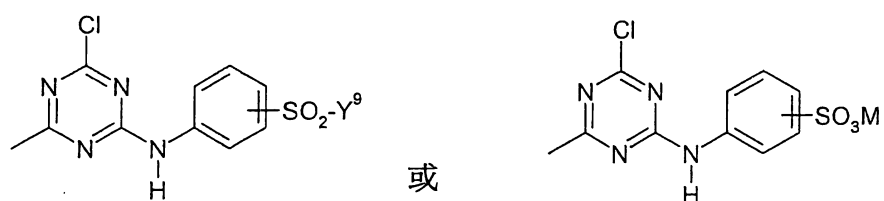
通式（III）及（IV）之染料的重量比以介於 1:4 至 4:1 範圍內為佳，而介於 1:2.3 至 3:1 範圍內更佳。

本發明染紅色之染料混合物以進一步包含通式（VIII）之染料為佳

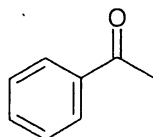


其中

W 係表示下式之基團



且可另外表示下式之基團

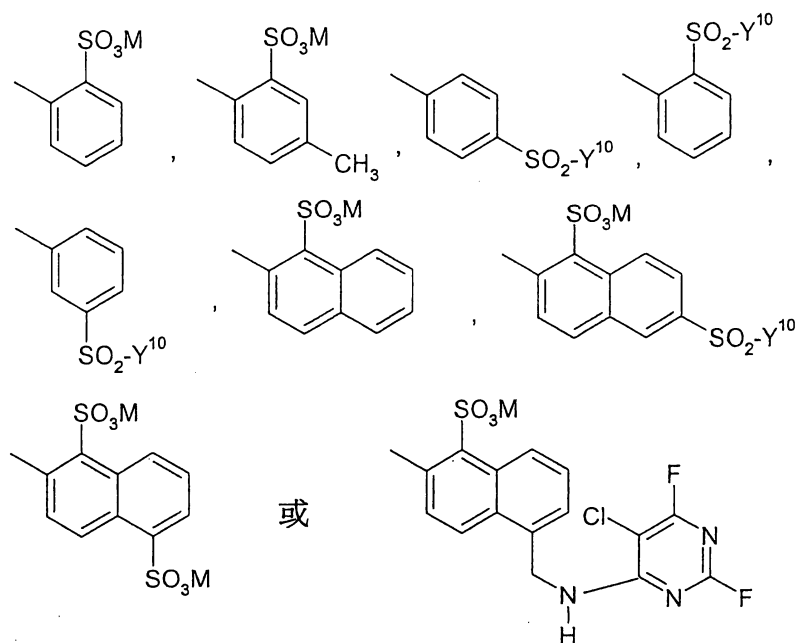


當 D₂ 包含纖維反應性基團時

Y⁹ 表示乙烯基或 β-硫酸根絡乙基；

D² 表示下式之基團

(19)

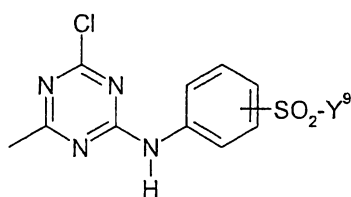


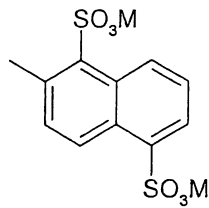
且

M 係表示氫、鈉或鉀。

本發明特佳之染紅色染料混合物係包含通式 (III)、
(IV) 及 (VIII) 之染料，其中 R^5 係表示 $-\text{SO}_3\text{M}$ 且 R^6 表
示氫，

W 表示下式基團

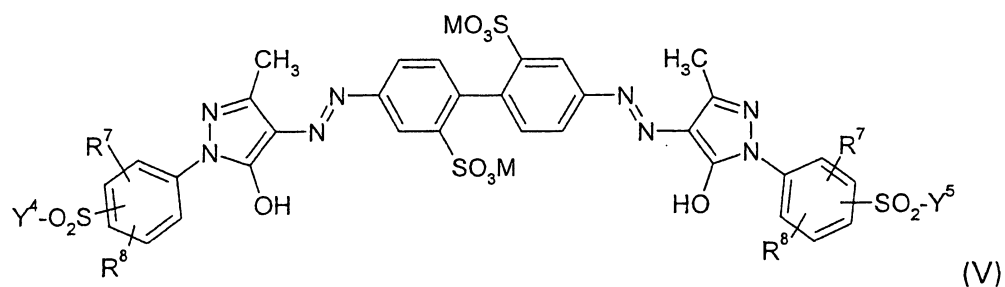
且 D^2 表示下式基團



其中 Y^9 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基，且 M 係表示氫、鈉或鉀。

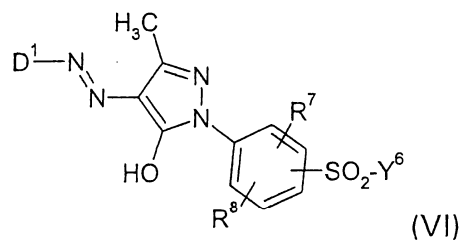
本發明除通式 (III) 及 (IV) 之染料外亦包含通式 (VIII) 之染料的染紅色之染料混合物中，通式 (III) 之染料的存在量較佳係介於 30 重量%至 60 重量%範圍內，通式 (IV) 之染料的存在量較佳係介於 10 重量%至 25 重量%範圍內，且通式 (VIII) 之染料的存在量較佳係介於 30 重量%至 45 重量%範圍內，所有百分比皆係以染料總含量計。

本發明最後亦提供一種染黃色之染料混合物，其包含至少一種具有通式 (V) 之染料



及至少一種具有通式 (VI) 之染料

(21)

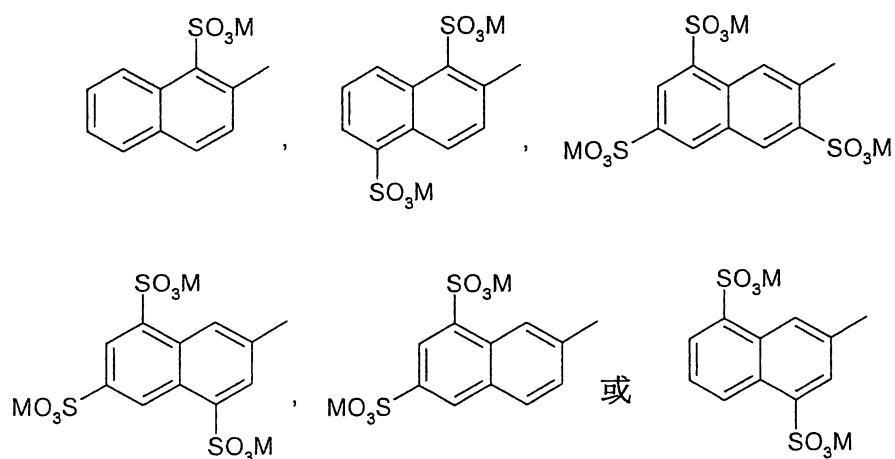


其中

R^7 及 R^8 係表示氫、甲基、甲氧基或 $-SO_3M$ ；

Y^4 、 Y^5 及 Y^6 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；

D^1 係表示下式之基團

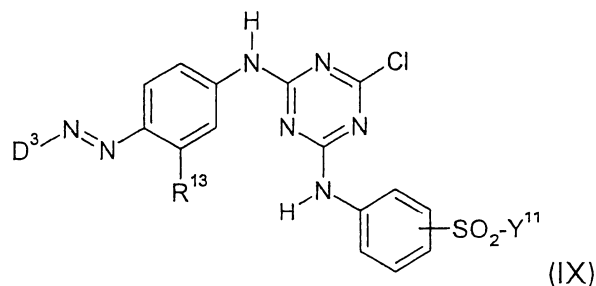


且

M 係表示氫、鈉或鉀。

通式 (V) 及 (VI) 染料之重量比以介於 1:9 至 9:1 範圍內為佳，而介於 1:5.7 至 4:1 範圍內更佳。

本發明染黃色染料混合物較佳係進一步包含通式 (IX) 之染料



其中

R^{13} 係表示 (C₂-C₄)-烷醯基胺基、脲基、胺基磺醯基或乙醯基；

Y^{11} 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

D^3 具有 D^1 定義中之一。

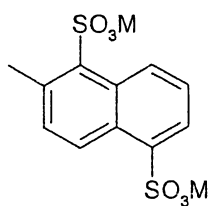
本發明特佳之染黃色染料混合物係包含通式 (V) 及 (VI) 之染料

其中

R^7 及 R^8 係表示氫；

Y^4 、 Y^5 及 Y^6 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；

D^1 係表示下式基團



且

M 係表示氫、鈉或鉀。

染黃色之染料混合物除包含通式 (V) 及 (VI) 之染料外亦包含通式 (IX) 之染料，通式 (V) 之染料的存在

量較佳係介於 10 重量%至 30 重量%範圍內，通式 (VI) 之染料的存在量較佳係介於 20 重量%至 50 重量%範圍內，且通式 (IX) 之染料的存在量較佳係 20 重量%至 70 重量%，所有百分比皆以染料總含量計。

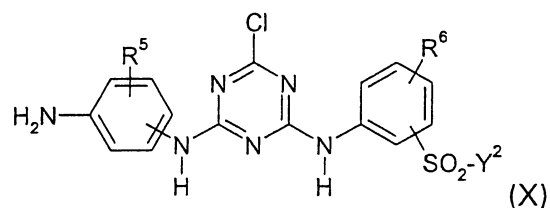
本發明染料混合物可存在為固體或液體（溶解）形式之製劑。在固體形式時，其通常包含習用於水溶性且尤其是纖維反應性染料之電解質鹽，諸如氯化鈉、氯化鉀及硫酸鈉，且可進一步包含習用於市售染料之助劑，諸如可將水溶液之 pH 設定於 3 及 8 之間的緩衝物質，諸如乙酸鈉、硼酸鈉、碳酸氫鈉、磷酸二氫鈉及磷酸氫二鈉，少量乾燥劑或促溶解劑，諸如已知之萘磺酸甲醛縮合產物，或當其存在為液體、水溶液（包括存有習用於印染漿中之增稠劑）時，有確定此等製劑之耐久性的物質，諸如例如防黴劑。

通常，本發明染料混合物係存在為乾燥粉末形式，其包含電解質鹽且具有以染料粉末或製劑計介於 20 重量%至 70 重量%範圍內之染料總含量。此等染料粉末/製劑可進一步包含前述緩衝物質，以染料粉末計之總量最高達 5 重量%。當本發明染料混合物存在於水溶液中時，此等水溶液之染料總含量最高達約 50 重量%，例如介於 5 重量%至 40 重量%之間，此情況下此等水溶液之電解質鹽含量以水溶液計低於 10 重量%為佳；該水溶液（液體製劑）可包含通常最高達 5 重量%且較佳最高達 2 重量%之量的前述緩衝物質。

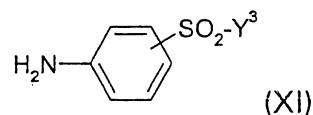
本發明亦提供製備本發明染料混合物的方法。此等本發明染料混合物可例如藉著機械混合所需比例之個別染料而製得。此目的所需之該個別染料係已知或可藉已知方法製備。

或本發明染料混合物可藉化學合成法製備。此係藉著將所需比例之重氮基組份的混合物重氮化且隨之偶合於偶合組份上而達成。若需要，則其他染料可於所需比例下添加於形成之反應溶液。必要之重氮化及偶合反應係已知，且形成熟習此技術者之工具套組的一部分。

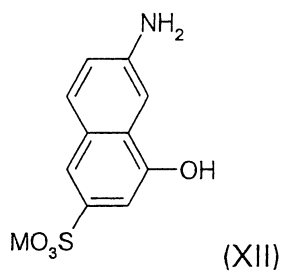
例如，本發明染紅色之染料混合物可藉著通式 (X) 之重氮基組份



與通式 (XI) 之重氮基組份



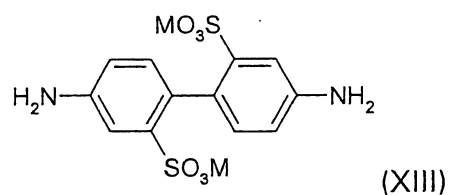
其中 R^5 、 R^6 、 Y^2 及 Y^3 如前定義，之混合物同時重氮化且偶合於通式 (XII) 之偶合組份上而製備



其中 M 係如前定義。

此反應提供本發明通式 (III) 及 (IV) 之染料的混合物。當此染料混合物另外包含通式 (VIII) 之染料時，其可於所需比例下添加於初偶合之反應溶液。

本發明染黃色之染料混合物可例如藉著通式 (XIII) 之重氮基組份

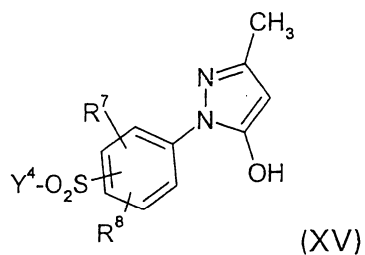


與通式 (XIV) 之重氮基組份



其中 M 及 D^1 係如前文定義，

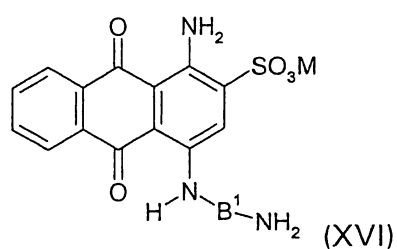
之混合物共同重氮化且偶合於通式 (XV) 之偶合組份上而製備



其中 R^7 、 R^8 及 Y^4 係如前定義。

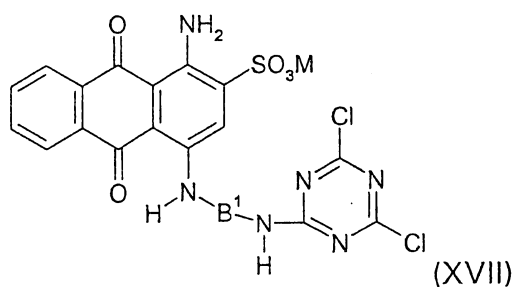
此反應提供本發明通式 (V) 及 (VI) 之染料的染料混合物。當此染料混合物另外包含通式 (IX) 之染料時，其可於所需比例下添加於初偶合之反應溶液。

最後，本發明染藍色之染料混合物之製備係例如藉著使通式 (XVI) 之化合物

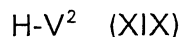
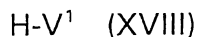


其中 B^1 及 M 係如前定義，

依習用方式與 1,3,5-三氯三嘒反應以形成通式 (XVII) 之化合物



且進一步依習用方式與所需混合比例之通式 (XVIII) 及 (XIX) 之化合物的混合物反應



其中 V^1 及 V^2 係如前定義而達成。

此反應提供本發明通式 (I) 及 (II) 之染料的染料混合物。當此染料混合物進一步包含通式 (VII) 之染料時，其可於所需比例下添加於在與通式 (XVIII) 及 (XIX) 化合物反應期間所製得之反應溶液中。

製備本發明染料混合物所需之通式 (X) 至 (XIX) 化合物係已知或可藉已知方法製備。

【實施方式】

以下實施例係用以說明本發明。份數及百分比係以重量計，除非另有陳述。實施例中以通式描述之化合物係以鈉鹽形式表示，因其通常係以其鹽形式製備、單離及使用，以鈉或鉀鹽為佳。以下實施例（尤其是表例）所提及之起始化合物可於游離酸或同樣於其鹽形式（以鹼金屬鹽為佳，諸如鈉或鉀鹽）下使用於合成。

製備例 1

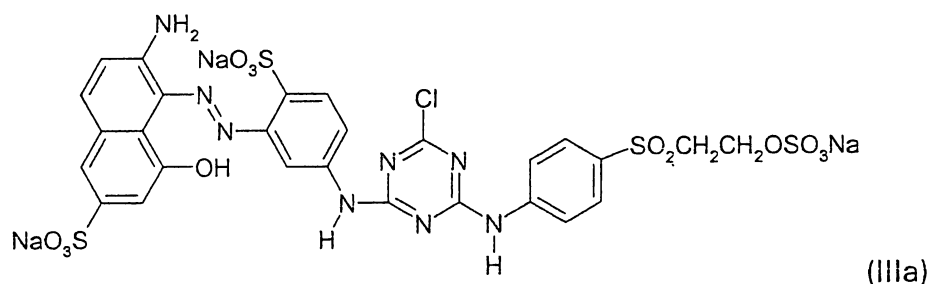
281.3 份 4- (β -硫酸根絡乙磺醯基) 苯胺於 800 份具

有 4 至 4.5 之 pH 的水中之溶液以 30 分鐘添加於 188 份氰尿醯氯於 1000 份水及 1000 份冰中之懸浮液中。醯化係於 10 至 13℃ 之溫度及 4.1 至 4.2 之 pH 下進行。反應結束後，添加 188.2 份 2,4-二胺基苯胺磺酸。

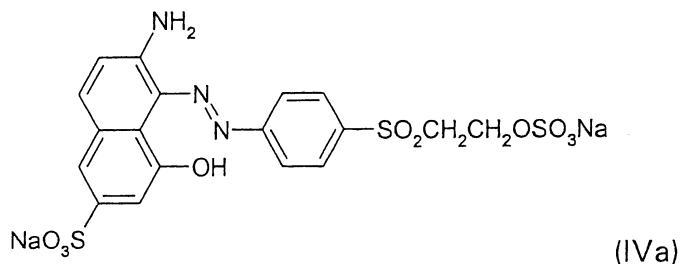
後續醯化係於 20℃ 溫度及 6.2 至 6.3 之 pH 下進行。反應結束後，灑入 140.6 份 4- (β - 硫酸根絡乙磺醯基) 苯胺。

反應混合物於 12℃ 及 pH 0.8-0.9 下藉著添加 268 份 40% 亞硝酸鈉水溶液而重氮化。反應結束後，將 351.7 份 7-胺基-1-萘酚-3-磺酸灑入該反應混合物內。於 pH 3.5 及 20℃ 下進行偶合。反應結束後，將 pH 設定於 6.0。蒸發此染料溶液產生染料混合物，其於羊毛及耐綸上提供紅色染色及印染。

該染料混合物包含 897.0 份式 (IIIa) 之染料



及 288 份式 (IVa) 之染料



或所得之染料溶液亦可藉著添加磷酸鹽緩衝劑而於 pH 5.5-6 緩衝，且進一步稀釋或濃縮以提供具有所界定強度之液體產品。

製備例 2

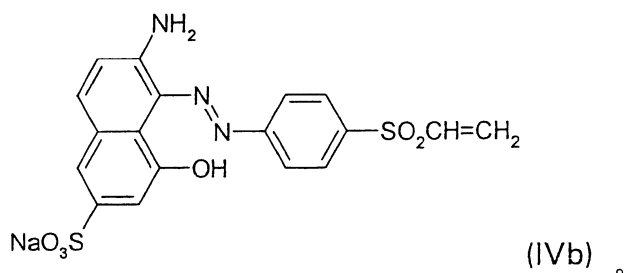
281.3 份 4- (β -硫酸根絡乙磺醯基) 苯胺於 800 份具有 4 至 4.5 之 pH 的水中之溶液以 30 分鐘添加於 188 份氰尿酸於 1000 份水及 1000 份冰中之懸浮液中。醯化係於 10 至 13℃ 之溫度及 4.1 至 4.2 之 pH 下進行。反應結束後，添加 188.2 份 2,4-二胺基苯胺磺酸。

後續醯化係於 20℃ 溫度及 6.2 至 6.3 之 pH 下進行。反應結束後，添加 140.6 份 4- (β -硫酸根絡乙磺醯基) 苯胺及包含 92 克 4-乙烯基磺醯基苯胺的水溶液。

反應混合物如常於 12℃ 及 pH 0.8-0.9 下藉著添加 357 份 40% 亞硝酸鈉水溶液而重氮化。反應結束後，將 478 份 7-胺基 -1-萘酚 -3-磺酸灑入該反應混合物內。於 pH 3.5 及 20℃ 下進行偶合。反應結束後，將 pH 設定於 6.0。蒸發此染料溶液產生染料混合物，其於羊毛及耐綸上提供紅色染色及印染。

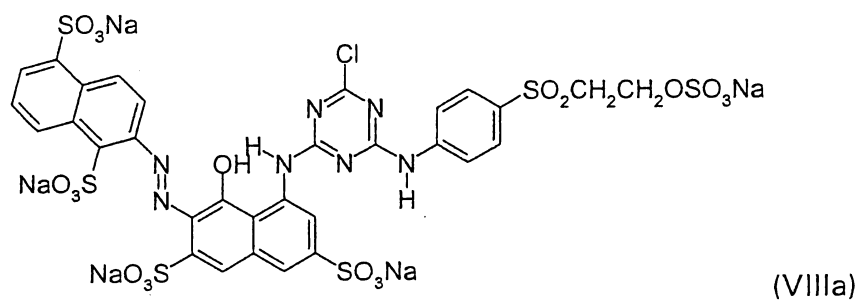
該染料混合物包含 897 份式 (IIIa) 之染料、288 份

式 (IVa) 之染料及 239 份式 (IVb) 之染料



製備例 3

在如製備例 1 般製得之反應溶液中溶解 987 份含電解質之染料粉末，其包含分率為 50% 之式 (VIIIa) 紅色偶氮基染料



所得之染料溶液調整至 pH 5.5 至 6.5。蒸發此染料溶液產生染料混合物，其於羊毛及耐綸上提供紅色染色及印染。

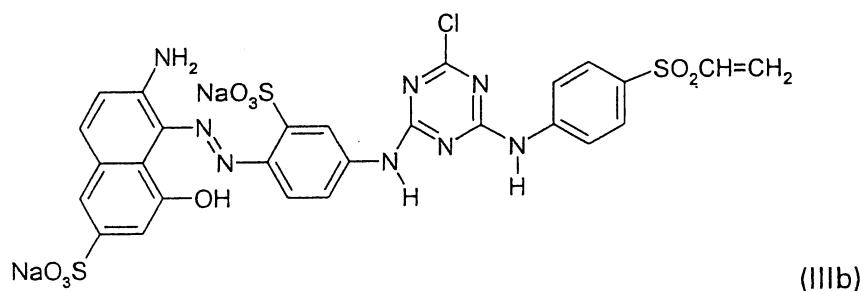
製備例 4

52 份電解質染料粉末（其包含 70% 分率之式 (IIIa) 紅色偶氮基染料）及 13 份含電解質之染料粉末（其包含

70%分率之式 (IVa) 紅色偶氮基染料) 及 35 份含電解質之染料粉末 (其包含 70%分率之式 (IVb) 紅色偶氮基染料) 彼此機械混合。形成之本發明染料混合物於羊毛及耐綸上提供紅色之染色及印染。

製備例 5

128 份包含 70%分率之式 (IIIb) 之紅色偶氮基染料的含電解質之染料粉末



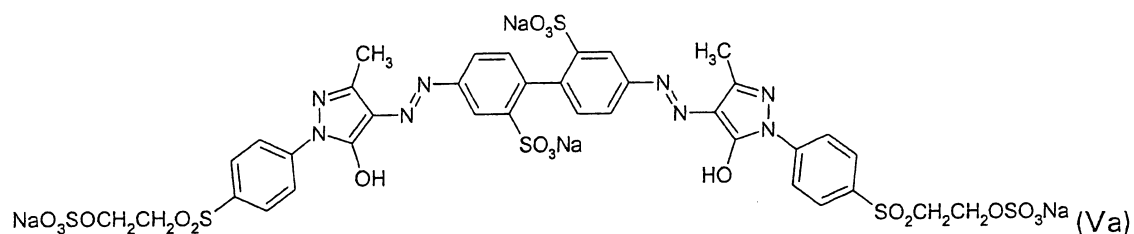
)、41 份包含 70%分率之式 (IVa) 紅色偶氮基染料的含電解質染料粉末彼此機械混合。形成之本發明染料混合物於羊毛及耐綸上提供紅色染色及印染。

製備例 6

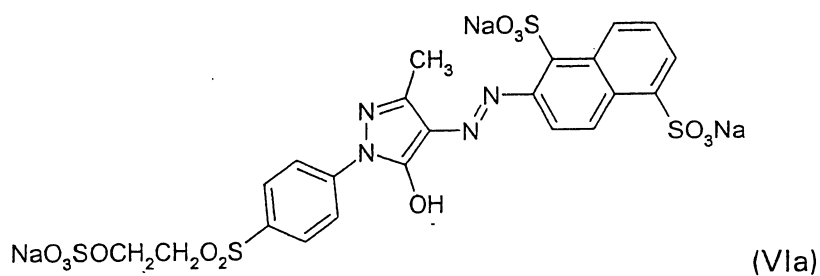
229 份聯苯胺-2,2'-二磺酸及 202 份 2-萘基胺-1,5-二磺酸於 2800 份 pH 約 5.5 之水中的溶液與 345 份 40%亞硝酸鈉溶液摻合。形成之溶液逐滴添加於 2000 份冰與 580 份 31%鹽酸之混合物中。反應結束後，移除過量之亞硝酸鈉。於重氮化混合物中添加 724 份 1-(4-[β-硫酸根絡乙

磺基]苯基)-5-羥基-3-甲基-1H-吡唑。偶合係於 pH 4.0 及 40 至 45°C 溫度下藉著添加 15% 碳酸鈉溶液而完成。

蒸發此染料溶液產生包含 784 份式 (Va) 之染料



及 446 份式 (VIa) 之染料的染料混合物

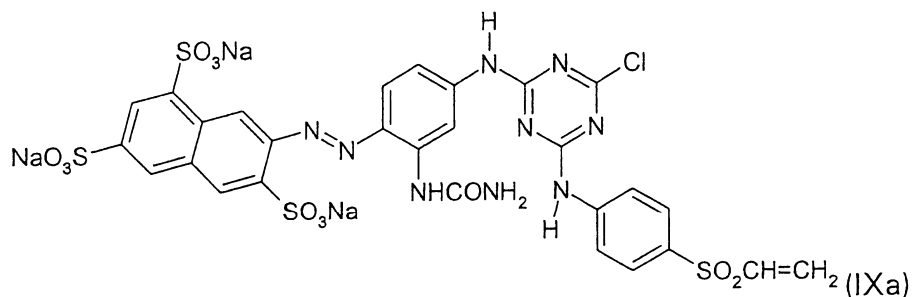


所得之染料混合物將羊毛及耐綸染成黃色。

製備例 7

在製備例 6 之預蒸發反應混合物中溶解 2900 份包含 60% 分率之式 (IXa) 黃色偶氮基染料的含電解質染料粉末

(33)



pH 調整至 6.0 且溶液蒸發產生染料混合物，其於羊毛及耐綸上提供黃色染色及印染。

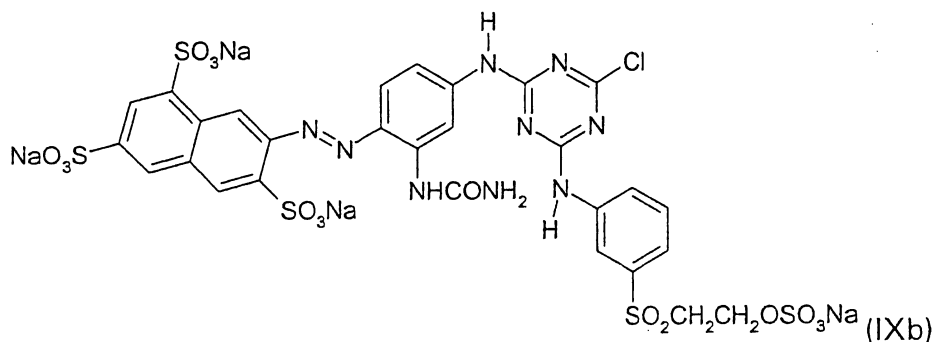
製備例 8

57 份包含 60%分率之式 (IXa) 黃色偶氮基染料的電解質染料粉末及 14 份包含 60%分率之式 (Va) 黃色偶氮基染料的含電解質染料粉末及 29 份包含 50%分率之式 (VIa) 黃色偶氮基染料的含電解質染料粉末彼此機械混合。

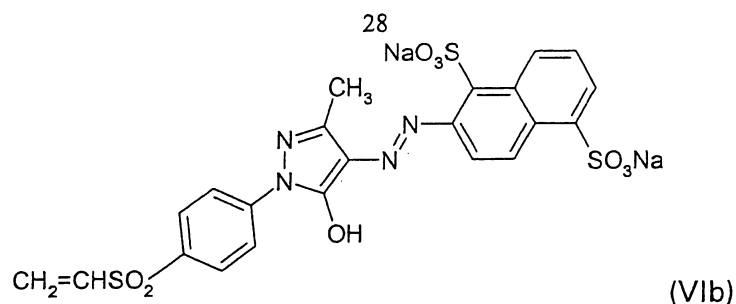
形成之本發明染料混合物於羊毛及耐綸上提供黃色染色及印染。

製備例 9

57 份包含 50%分率式 (IXb) 之黃色偶氮基染料



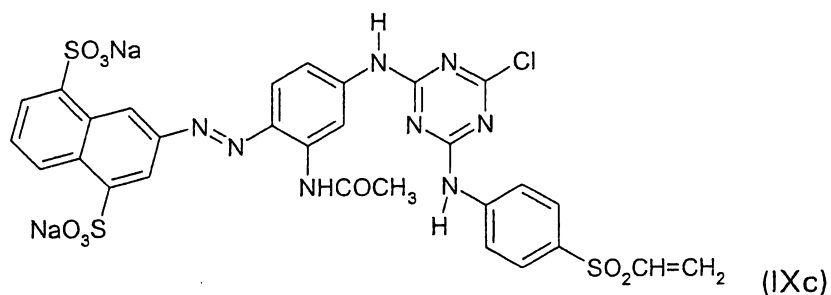
之含電解質染料粉末、14 份包含 60%分率之式 (Va) 黃色偶氮基染料的含電解質染料粉末及 29 份包含 70%分率之式 (Vib) 黃色偶氮基染料



的含電解質染料粉末係機械混合。形成之本發明染料混合物於羊毛及耐綸上提供黃色染色及印染。

製備例 10

75 份包含 50%分率之式 (IXc) 黃色偶氮基染料

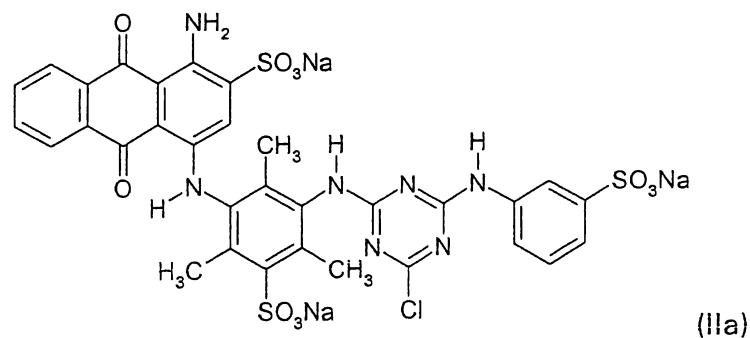


之含電解質染料粉末、10 份包含 60%分率之式 (Va) 黃色偶氮基染料的含電解質染料粉末及 20 份包含 50%分率之式 (VIa) 黃色偶氮基染料的含電解質染料粉末係機械

混合。形成之本發明染料溶液於羊毛及耐綸上提供黃色之染色及印染。

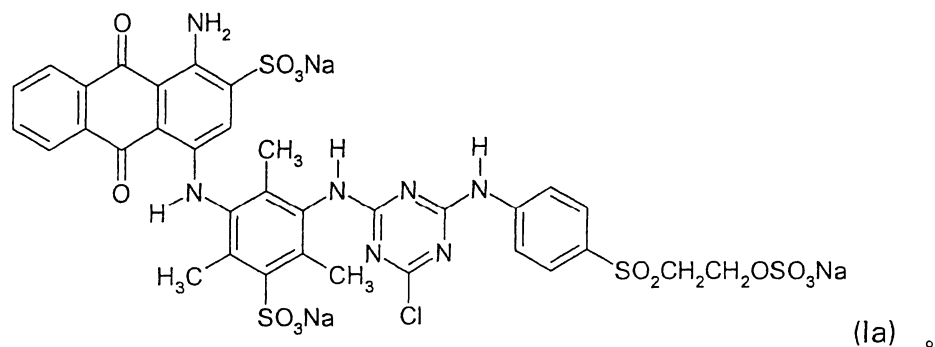
製備例 11

159.3 份 1-胺基-4-(2',4',6'-三甲基-3'-胺基-5'-磺基苯基-1-)胺基-蒽醌-2-磺酸使用 20% 氫氧化鈉溶液於 pH 6.5 至 7.0 下溶解於 550 份水中。溶液以 30 分鐘添加於 58.7 份氰尿醯氯、225 份冰及 0.4 份 Leophen 分散劑於 225 份水中之懸浮液中。醯化係於 0 至 5°C 溫度及 6.5 至 7.0 pH 下進行。反應結束後，添加 59 份 4-(β-硫酸根絡乙磺醯基)苯胺及 17.2 份苯胺-3-磺酸。後續醯化係於 pH 5.5 至 6.0 及溫度 60 至 65°C 下進行。反應結束後，蒸發此染料溶液產生染料混合物，其包含 79.7 份式 (IIa) 之染料



及 208.9 份式 (Ia) 之染料

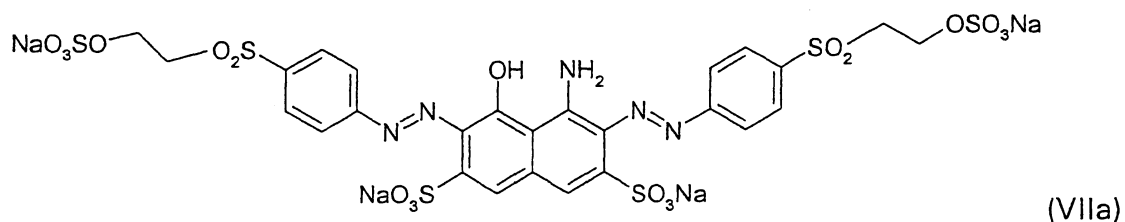
(36)



該染料混合物於羊毛及耐綸上提供藍色染色及印染。
或所得之染料溶液可藉著進一步稀釋或濃縮而調配成具有
界定之強度的液體產品。

實施例 12

在實施例 11 所得之反應溶液中溶解 41 份包含 70% 分
率之式 (VIIa) 的藍色偶氮基染料

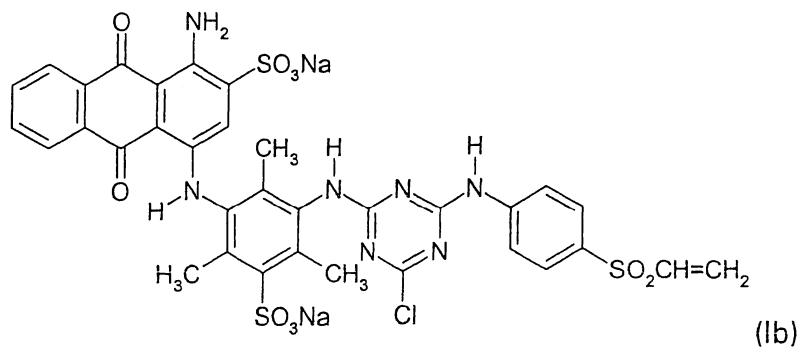


。該染料溶液蒸發產生染料混合物，其於羊毛及耐綸上提
供藍色染色及印染。

實施例 13

70 份包含 60% 分率式 (1b) 之藍色染料的含電解質染
料粉末

(37)



、20 份包含 65%分率之式 (IIa) 藍色染料的含電解質染料粉末及 10 份包含 60%分率之式 (VIIa) 藍色偶氮基染料的含電解質染料粉末係機械混合。形成之本發明染料混合物於羊毛及耐綸上提供藍色染色及印染。

染色例 1

1 份製備例 1 之染料混合物溶解於 2000 份水中，添加 50 份硫酸鈉、1 份勻染助劑（以高級脂族胺及氧化乙烯之縮合產物為主）及 5 份乙酸鈉。pH 以乙酸（80%）調至 4.5。染浴加熱至 50℃ 歷經 10 分鐘，之後置入 100 份機織羊毛織物。溫度於 50 分鐘期間升高至 100℃，於 100℃ 進行染色歷經 60 分鐘。之後冷卻至 90℃，取出已染色之材料。該羊毛織物以熱水及冷水洗滌，之後脫水並乾燥。

所得之紅色染色具有良好之耐光及耐濕牢度，亦具良好之纖維勻染性。

染色例 2

1 份製備例 1 之染料混合物溶解於 2000 份水中，添加 1 份勻染助劑（以高級脂族胺及氧化乙烯之縮合產物為

主) 及 5 份乙酸鈉。pH 以乙酸 (80%) 調至 5。染浴加熱至 50℃ 歷經 10 分鐘，之後置入 100 份機織耐綸織物。溫度於 50 分鐘期間升高至 110℃，於 100℃ 進行染色歷經 60 分鐘。之後冷卻至 60℃，取出已染色之材料。該耐綸織物以熱水及冷水洗滌，皂洗，之後脫水並乾燥。

所得之紅色染色具有良好之耐光及耐濕牢度，亦具良好之纖維勻染性。

製備例 2 至 13 之所有染料係如同染色例 1 及 2 般地進行染色。

得到不同色澤之其他染色例 (依染色例 1 及 2) 係列於下表例中。

染 色 例	份 數	染 料 混 合 物 之 實 施 例	色 澤
3	0.28	2	暗 棕 色
	0.8	6	
	0.46	12	
4	0.45	3	橘 色
	0.4	7	
5	0.4	3	紫 色
	0.5	12	
6	0.6	7	綠 色
	0.6	12	
7	0.45	3	棕 色
	0.4	12	
	0.7	7	

五、中文發明摘要

發明之名稱：天然或合成聚醯胺纖維材料之單、二或三色染色或印染

本發明有關天然或合成聚醯胺纖維材料之單、二或三色染色或印染的方法，此等方法係採用

- (a) 染藍色之染料混合物，
- (b) 染紅色之染料混合物及/或
- (c) 染黃色之染料混合物，

亦有關染藍色、染紅色及染黃色之染料混合物及其製備方法。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

Mono-, di- or trichromatic dyeing or printing of natural or synthetic polyamide fiber materials

The present invention relates to processes for mono-, di- or trichromatic dyeing or printing of natural or synthetic polyamide fiber materials, these processes utilizing

- a) blue-dyeing dye mixture,
- b) a red-dyeing dye mixture and/or
- c) a yellow-dyeing dye mixture,

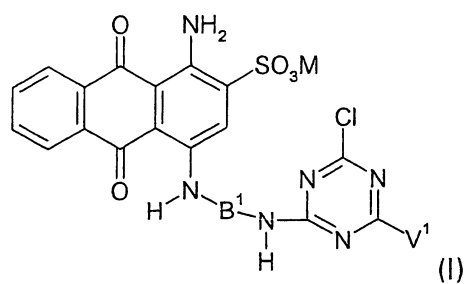
and also blue-dyeing, red-dyeing and yellow-dyeing dye mixtures and processes for their preparation.

(1)

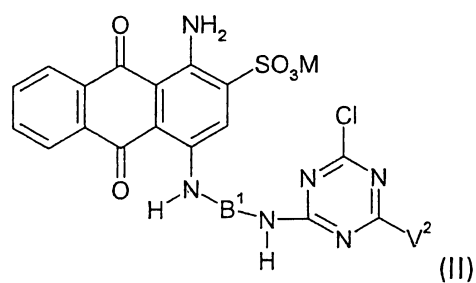
十、申請專利範圍

1. 一種天然及合成聚醯胺纖維材料之單、二或三色染色及印染方法，其包括採用

a) 染藍色之染料混合物，其包含至少一種具有通式 (I) 之染料



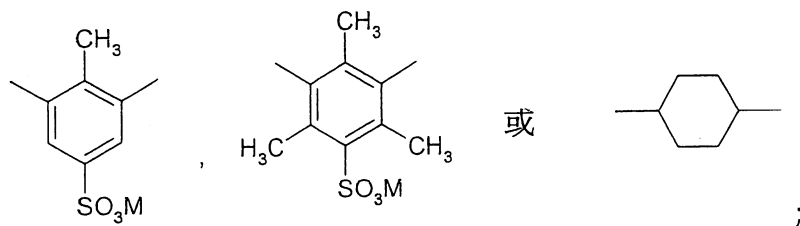
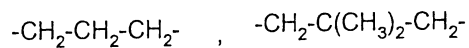
及至少一種具有通式 (II) 之染料



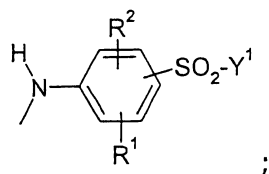
其中

B^1 係表示下式之基團

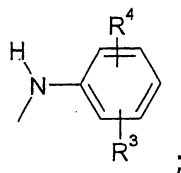
(2)



V^1 係表示下式之基團



V^2 係表示下式之基團



R^1 、 R^2 及 R^3 個別表示氫、甲基、甲氧基或氯；

R^4 係表示氫或 $-\text{SO}_3\text{M}$ ；

Y^1 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

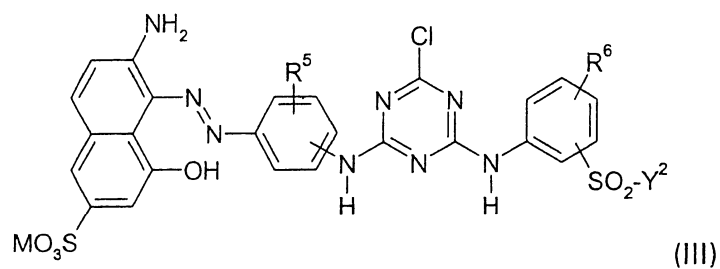
M 係表示氫、鈉或鉀；

及 / 或

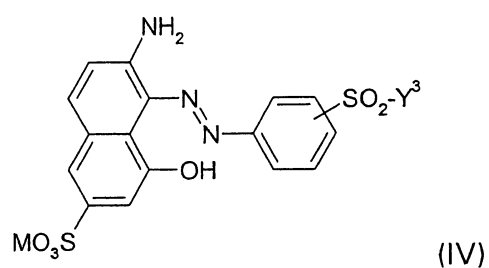
b) 染紅色之染料混合物，其包含至少一種具有通式

(III) 之染料

(3)



及至少一種具有通式 (IV) 之染料



其中

R^5 係表示氫、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、甲基或氯；

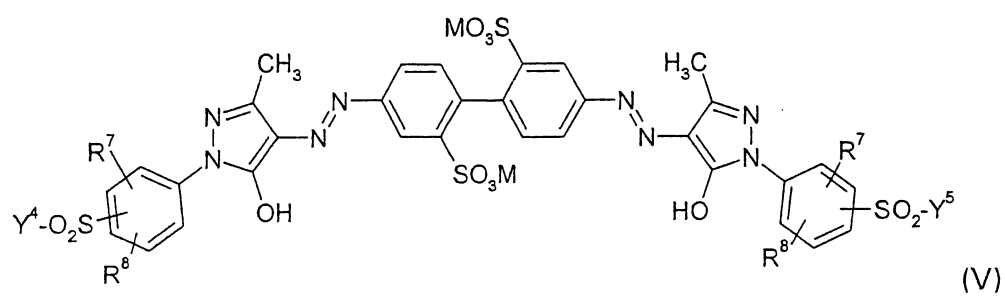
R^6 係表示氫、甲基或甲氧基；

Y^2 及 Y^3 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

M 係表示氫、鈉或鉀；

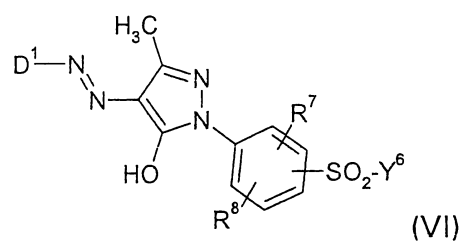
及/或

c) 染黃色之染料混合物，其包含至少一種具有通式 (V) 之染料



(4)

及至少一種具有通式 (VI) 之染料

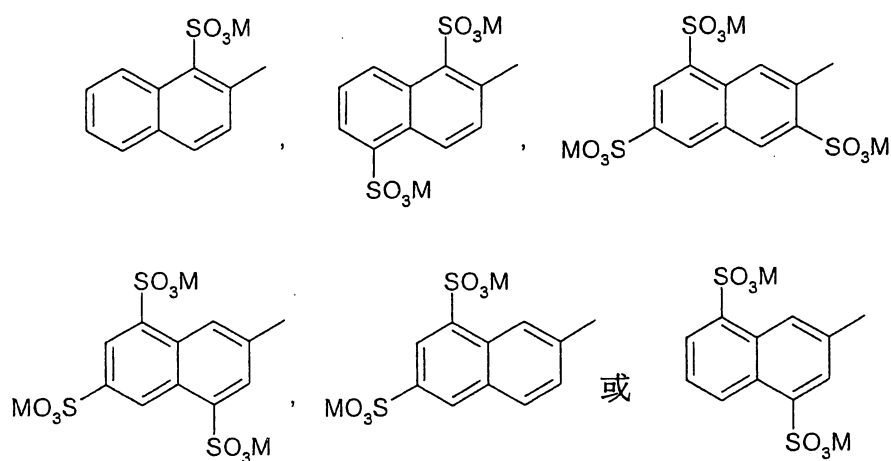


其中

R^7 及 R^8 係表示氫、甲基、甲氧基或 $-SO_3M$ ；

Y^4 、 Y^5 及 Y^6 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；

D^1 係表示下式之基團

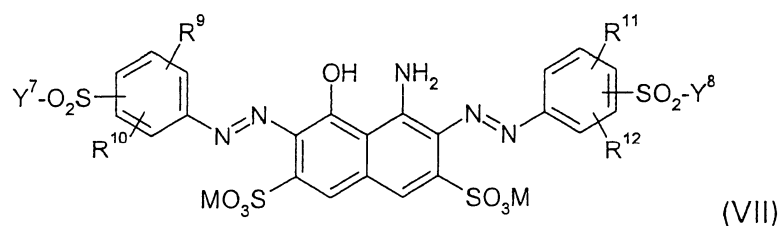


且

M 係表示氫、鈉或鉀。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該染藍色之染料混合物 a) 在通式 (I) 及 (II) 之染料之外係進一步包含通式 (VII) 之染料

(5)

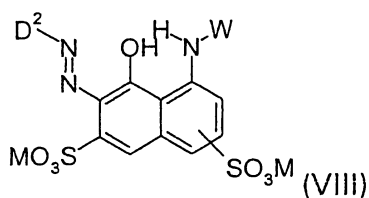


其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 個別表示氫、甲基、甲氧基或氯；

Y^7 及 Y^8 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

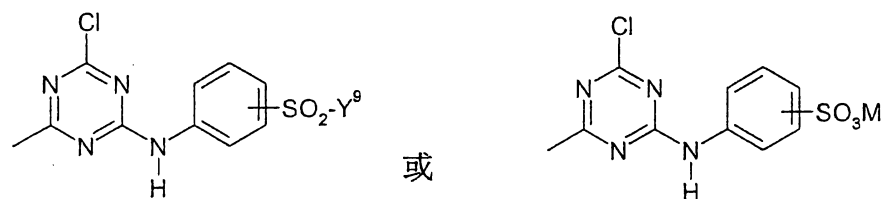
M 係表示氫、鈉或鉀。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該染紅色之染料混合物 b) 在通式 (III) 及 (IV) 的染料之外係進一步包含通式 (VIII) 之染料



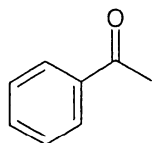
其中

W 係表示下式之基團



且可另外表示下式之基團

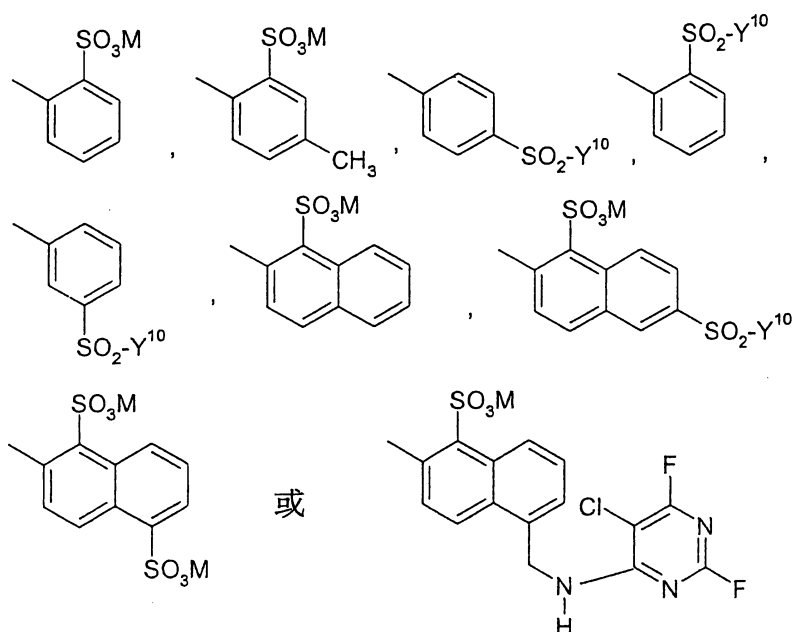
(6)



當 D_2 包含纖維反應性基團時

Y^9 表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；

D^2 表示下式之基團

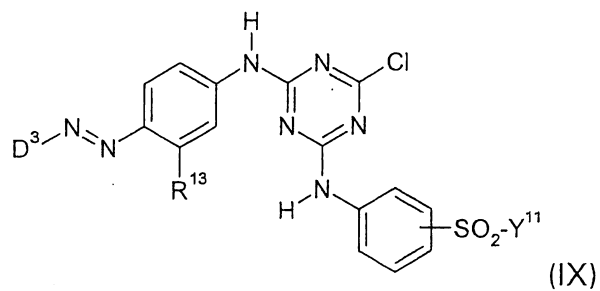


且

M 係表示氫、鈉或鉀。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該染黃色之染料混合物 c) 在通式 (V) 及 (VI) 的染料之外係進一步包含通式 (IX) 之染料

(7)



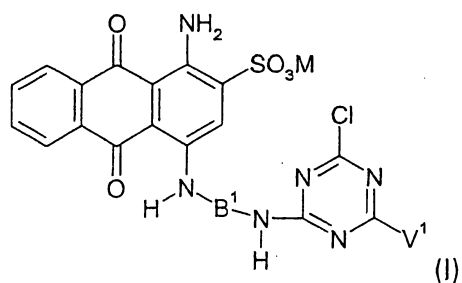
其中

R^{13} 係表示 (C₂-C₄)-烷醯基胺基、脲基、胺基磺醯基或乙醯基；

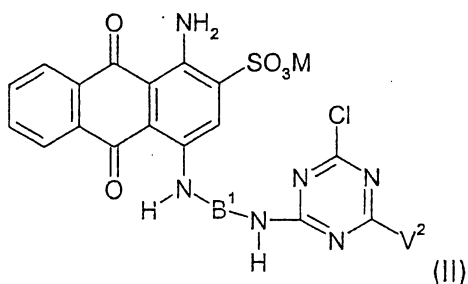
Y^{11} 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

D^3 具有 D^1 定義中之一。

5. 一種染藍色之染料混合物，其包含至少一種具有通式 (I) 之染料

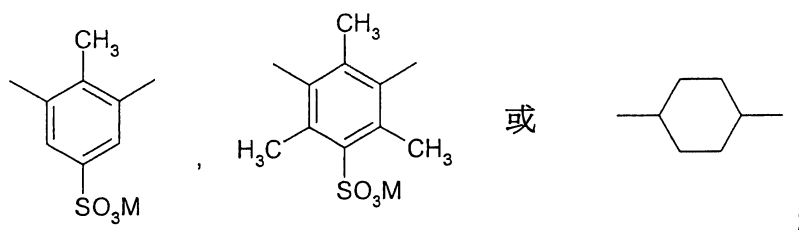
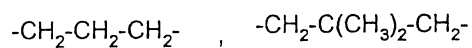
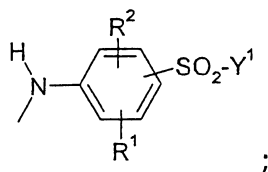
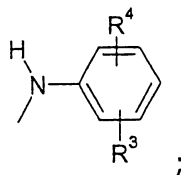


及至少一種具有通式 (II) 之染料



(8)

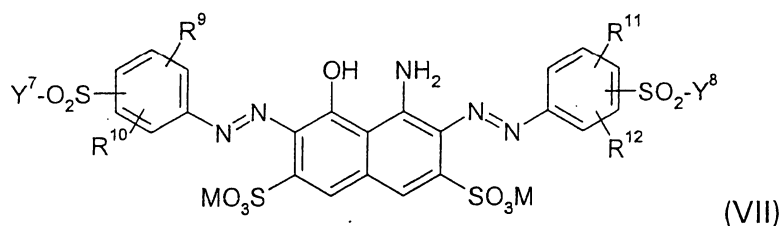
其中

 B^1 係表示下式之基團 V^1 係表示下式之基團 V^2 係表示下式之基團 R^1 、 R^2 及 R^3 個別表示氫、甲基、甲氧基或氫； R^4 係表示氫或 $-\text{SO}_3\text{M}$ ； Y^1 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且 M 係表示氫、鈉或鉀。

6.如申請專利範圍第 5 項之染料混合物，其包含通式

(9)

(VII) 之染料

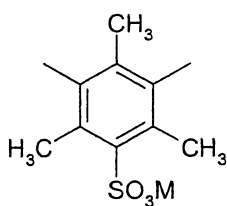


其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 個別表示氫、甲基、甲氧基或氯；

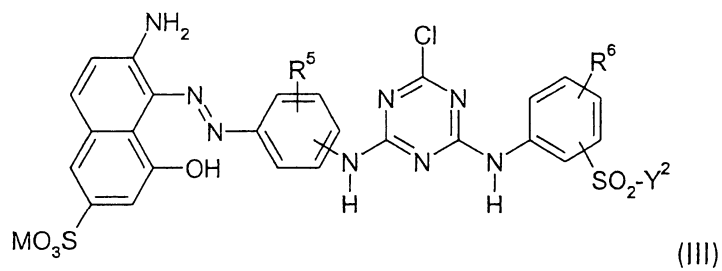
Y^7 及 Y^8 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

M 係表示氫、鈉或鉀。

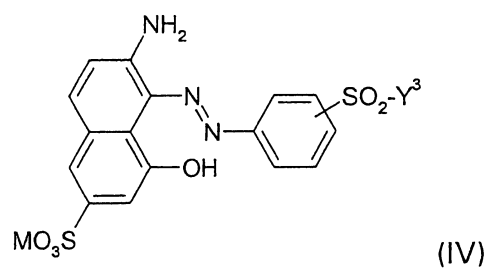
7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之染料混合物，其包含通式 (I)、(II) 及 (VII) 之染料，其中基團 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 係表示氫， R^4 係表示 $-\text{SO}_3\text{M}$ 且 B^1 係表示下式之基團



8. 一種染紅色之染料混合物，其包含至少一種具有通式 (III) 之染料



及至少一種具有通式 (IV) 之染料



其中

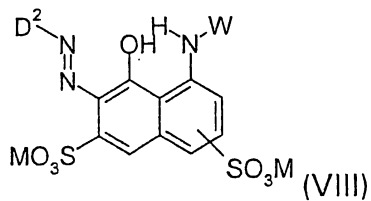
R^5 係表示氫、 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 、甲基或氯；

R^6 係表示氫、甲基或甲氧基；

Y^2 及 Y^3 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

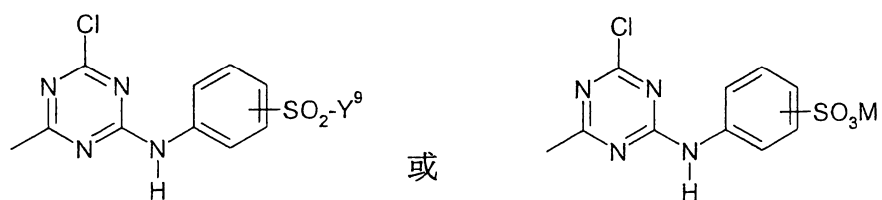
M 係表示氫、鈉或鉀。

9. 如申請專利範圍第 8 項之染料混合物，其包含通式 (VIII) 之染料

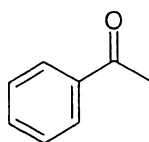


其中

W 係表示下式之基團



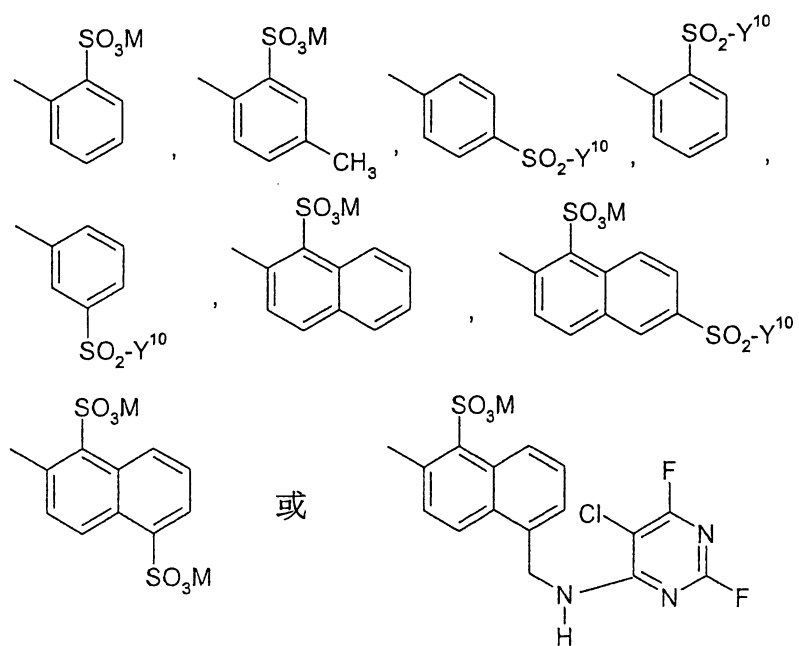
且可另外表示下式之基團



當 D_2 包含纖維反應性基團時

Y^9 表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；

D^2 表示下式之基團



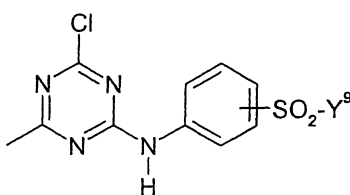
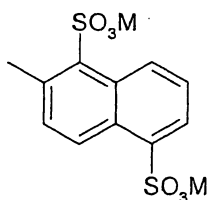
(12)

且

M 係表示氫、鈉或鉀。

10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之染料混合物，其係包含通式 (III)、(IV) 及 (VIII) 之染料，其中 R^5 係表示 $-SO_3M$ ， R^6 表示氫，

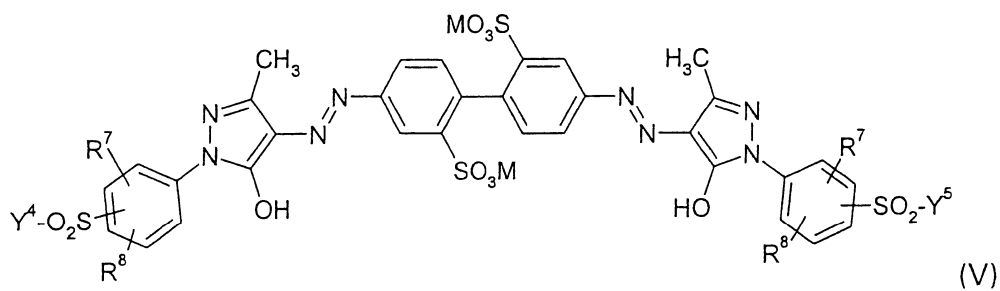
W 表示下式基團

且 D^2 表示下式基團

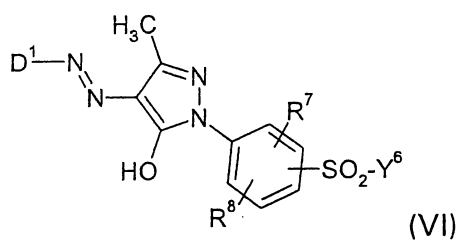
其中 Y^9 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基，且 M 係表示氫、鈉或鉀。

11. 一種染黃色之染料混合物，其包含至少一種具有通式 (V) 之染料

(13)



及至少一種具有通式 (VI) 之染料

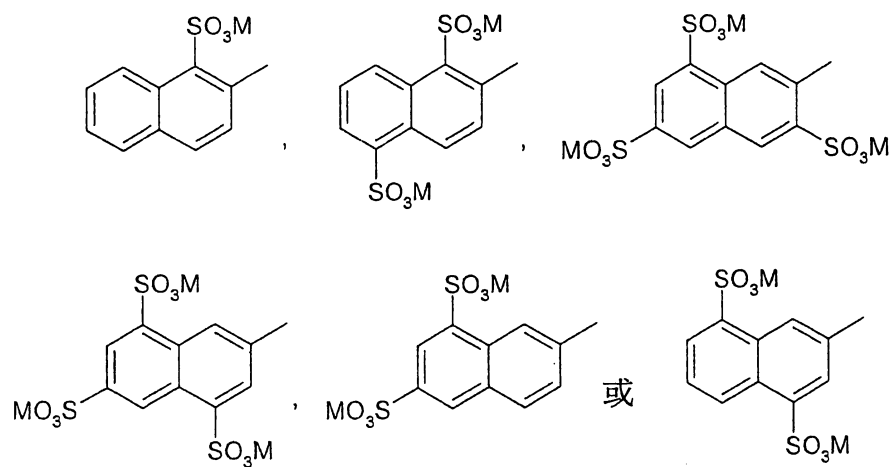


其中

R^7 及 R^8 係表示氫、甲基、甲氧基或 $-SO_3M$ ；

Y^4 、 Y^5 及 Y^6 個別表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；

D^1 係表示下式之基團

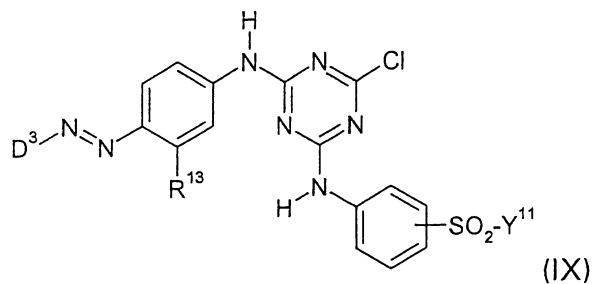


且

(14)

M 係表示氫、鈉或鉀。

12. 如申請專利範圍第 11 項之染料混合物，其係包含通式 (IX) 之染料



其中

R^{13} 係表示 (C₂-C₄)-烷醯基胺基、脲基、胺基磺醯基或乙醯基；

Y^{11} 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；且

D^3 具有 D^1 定義中之一。

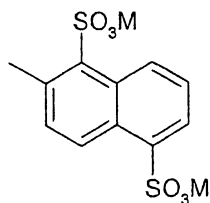
13. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之染料混合物，其係包含通式 (V) 及 (VI) 之染料

其中

R^7 及 R^8 係表示氫；

Y^4 、 Y^5 及 Y^6 係表示乙烯基或 β -硫酸根絡乙基；

D^1 係表示下式基團



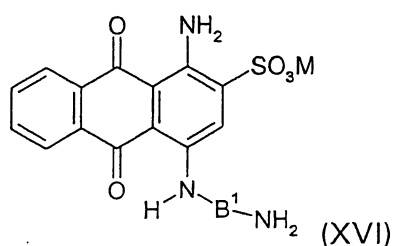
(15)

且

M 係表示氫、鈉或鉀。

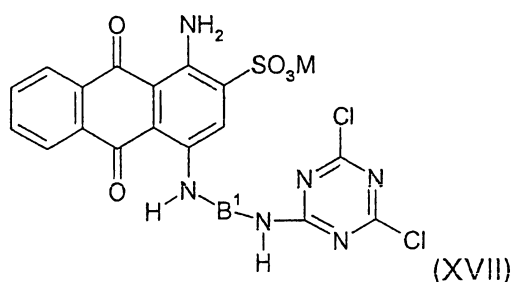
14. 一種製備如申請專利範圍第 5 至 13 項中一或多項之染料混合物的方法，其包括機械混合所需比例之個別染料。

15. 一種製備如申請專利範圍第 5 至 7 項中任一項之染藍色染料混合物的方法，其包括使通式 (XVI) 之化合物



其中 B^1 及 M 係如申請專利範圍第 5 項所定義，

與 1,3,5-三氯三嘒反應以形成通式 (XVII) 之化合物

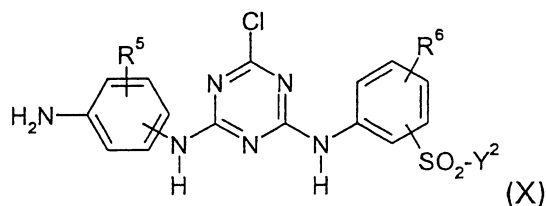


且進一步與所需混合比例之通式 (XVIII) 及 (XIX) 之化合物的混合物反應

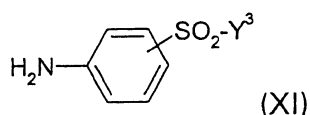
H-V¹ (XVIII)H-V² (XIX)

其中 V¹ 及 V² 係如申請專利範圍第 5 項所定義，且若適當，則將所需比例之其他通式 (I)、(II) 及 (VIII) 的染料添加於反應溶液中。

16. 一種製備如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之染紅色染料混合物的方法，其包括使通式 (X) 之重氮基組份

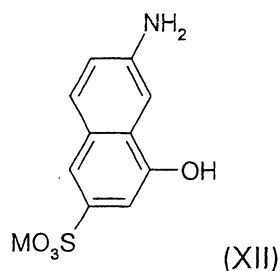


與通式 (XI) 之重氮基組份



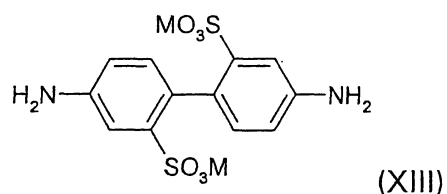
其中 R⁵、R⁶、Y² 及 Y³ 如申請專利範圍第 8 項所定義，之混合物同時重氮化且偶合於通式 (XII) 之偶合組份上

(17)



其中 M 係如申請專利範圍第 8 項所定義，且若適當，則將所需比例之其他通式 (III)、(IV) 及 (VIII) 的染料添加於反應溶液中。

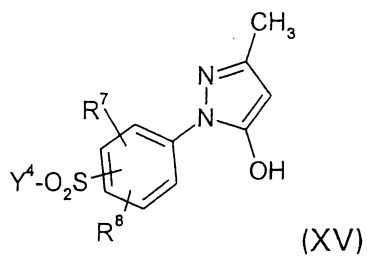
17. 一種製備如申請專利範圍第 11 至 13 項中任一項之染黃色染料混合物的方法，其包括使通式 (XIII) 之重氮基組份



與通式 (XIV) 之重氮基組份



其中 M 及 D^1 係如申請專利範圍第 11 項所定義，之混合物共同重氮化且偶合於通式 (XV) 之偶合組份上



其中 R^7 、 R^8 及 Y^4 係如申請專利範圍第 11 項所定義，且若適當，則將所需比例之其他通式 (V)、(VI) 及 (IX) 的染料添加於反應溶液中。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無