

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利申请公布说明书

C09B 62/09 (2006.01)  
C09B 62/513 (2006.01)  
C09B 62/475 (2006.01)

[21] 申请号 200580008899.0

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1934194A

[22] 申请日 2005.3.9

[21] 申请号 200580008899.0

[30] 优先权

[32] 2004.3.19 [33] EP [31] 04101144.6

[86] 国际申请 PCT/EP2005/051044 2005.3.9

[87] 国际公布 WO2005/090484 英 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.19

[71] 申请人 亨斯迈先进材料(瑞士)有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·特兹卡斯 G·罗恩特根

H·J·L·克里斯特纳彻

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王颖煜 李炳爰

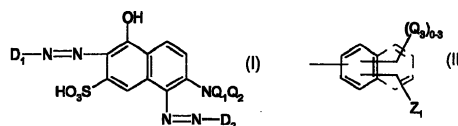
权利要求书6页 说明书43页

[54] 发明名称

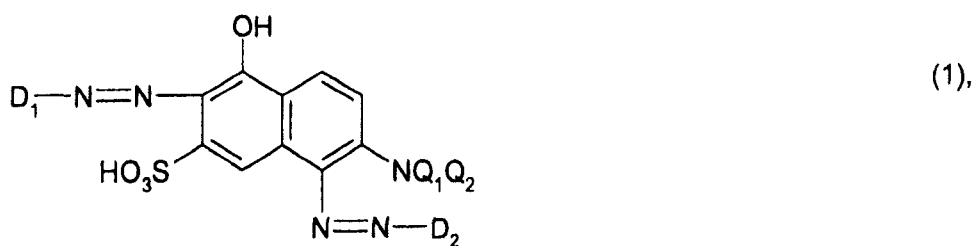
纤维活性染料, 其制备和应用

[57] 摘要

式(I)活性染料适于染色纤维素或含酰胺基纤维材料, 其中 $Q_1$ 和 $Q_2$ 彼此独立地为氢或取代或未取代的 $C_1-C_4$ 烷基,  $D_1$ 为重氮组分基团, 其本身为单或双偶氮染料或含有这种染料,  $D_2$ 具有与 $D_1$ 相同的定义, 或为式(II)基团其中 $(Q_3)_{0-3}$ 表示0-3个选自卤素、 $C_1-C_4$ 烷基、 $C_1-C_4$ 烷氧基、羧基和磺基的相同或不同取代基,  $Z_1$ 为式 $-SO_2-Y$  (3a),  $-NH-CO-(CH_2)_m-SO_2-Y$  (3b),  $-CONH-(CH_2)_n-SO_2-Y$  (3c),  $-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$  (3d) 或  $-NH-CO-C(Hal)-CH_2$  (3e) 的基团,  $Y$ 为乙烯基或 $-CH_2-CH_2-U$ 基团, 并且 $U$ 为碱性条件下可以除去的基团,  $m$ 和 $n$ 彼此独立地为2、3或4, 并且 $Hal$ 为卤素。



## 1. 式(1)的活性染料



其中

$Q_1$  和  $Q_2$  彼此独立地为氢或未取代或取代的  $C_1$ - $C_4$  烷基，  
 $D_1$  为重氮组分基团，其本身为单或双偶氮染料或含有这种染料，  
 $D_2$  具有与  $D_1$  相同的定义，或为下式基团



其中

$(Q_3)_{0-3}$  表示 0-3 个选自卤素、 $C_1$ - $C_4$  烷基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基、羧基和磺基的相同或不同取代基，和  
 $Z_1$  为下式基团



$\text{Y}$  为乙烯基或  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$  基团，并且  $\text{U}$  为碱性条件下可以除去的基团，

$m$  和  $n$  彼此独立地为 2、3 或 4，并且

$\text{Hal}$  为卤素，

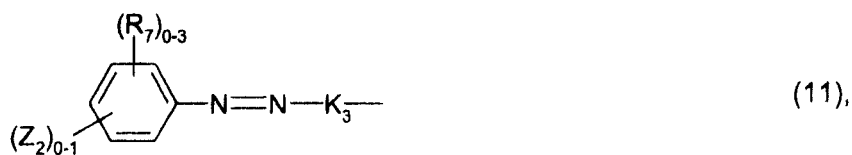
条件是式(1)染料不含有羟基磺酰基甲基。

2. 根据权利要求1的活性染料, 其中  $Q_1$  和  $Q_2$  为氢。

3. 根据权利要求1或2的活性染料, 其中

Y 为  $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OSO}_2-\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基和  $-\text{OSO}_2-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})_2$ 。

4. 根据权利要求1-3中任意一项的活性染料, 其中  $D_1$  相应于式(5)或(11)基团:



其中

$R_5$  为氢或  $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基,

$(R_7)_{0-3}$  表示 0-3 个选自卤素、 $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷氧基、 $\text{C}_2-\text{C}_4$  烷酰基氨基、羧基和磺基的相同或不同取代基,

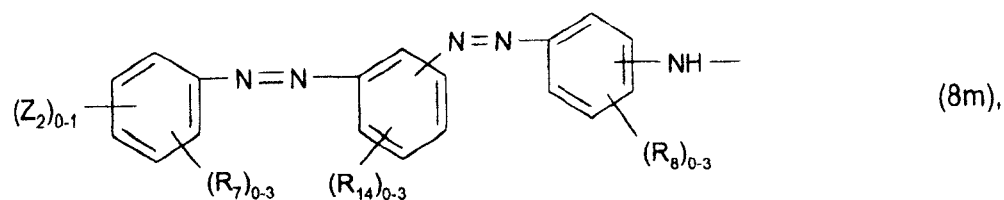
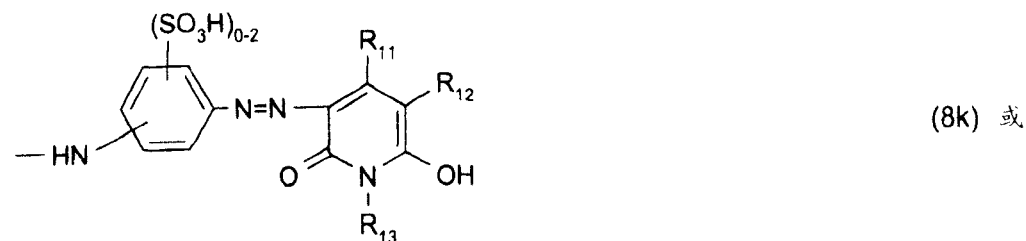
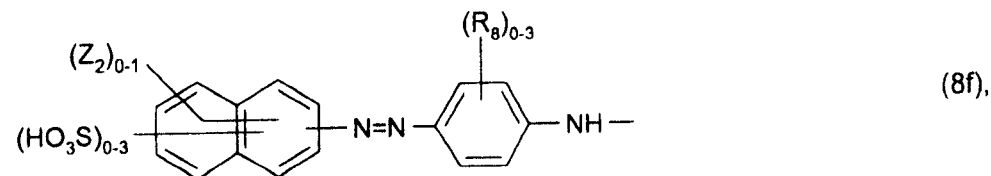
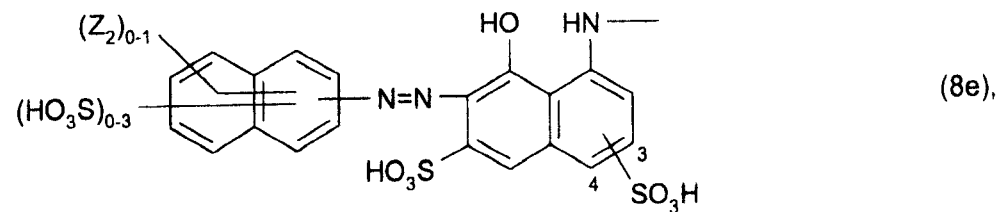
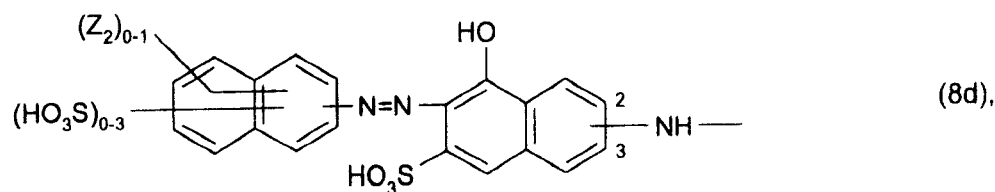
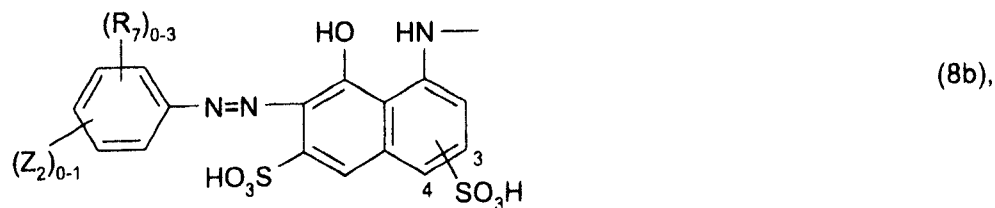
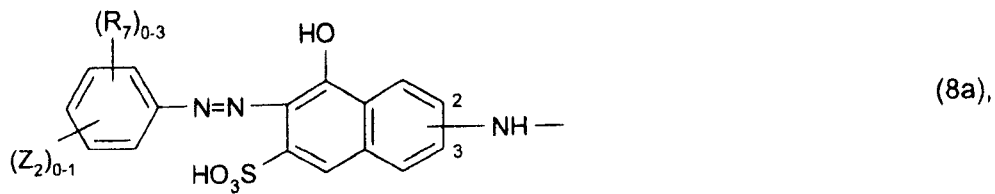
$X_4$  为氟或氯,

$Z_2$  为式(3a)纤维活性基团,



其中 Y 为乙烯基或  $\beta$ -硫酸根合乙基,

$T_3$  为下式基团,



其中

(R<sub>7</sub>)<sub>0-3</sub> 如上面所定义,

$(R_8)_{0-3}$  表示 0-3 个选自下组的相同或不同取代基：卤素、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、 $C_1-C_4$  烷基；未取代或被羟基、硫酸根合或  $C_1-C_4$  烷氧基取代的  $C_1-C_4$  烷氧基；氨基； $C_2-C_4$  烷酰基氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基、 $C_1-C_4$  烷基磺酰基氨基和磺基，

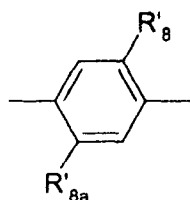
$R_{11}$  和  $R_{13}$  彼此独立地为氢、 $C_1-C_4$  烷基或苯基，

$R_{12}$  为氢、氰基、氨基甲酰基或磺基甲基，

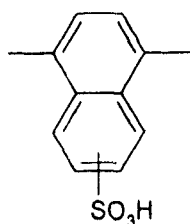
$(R_{14})_{0-3}$  表示 0-3 个选自  $C_1-C_4$  烷基、 $C_1-C_4$  烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同取代基，

$Z_2$  如上面所定义，

$K_3$  为下式偶合组分基团：



(12a) 或

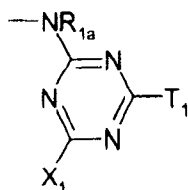


(12b),

其中

$R'_8$  为氢、磺基，或未取代或在烷基部分被羟基或被硫酸根合取代的  $C_1-C_4$  烷氧基，并且

$R'_{8a}$  为氢、 $C_1-C_4$  烷基、 $C_1-C_4$  烷氧基、 $C_2-C_4$  烷酰基氨基、脲基或下式基团，



(3f),

其中

$R_{1a}$  为氢，

$T_1$  为氨基、N-单-或 N,N-二- $C_1-C_4$  烷基氨基，其未取代或在烷基部分被羟基、硫酸根合、或磺基取代；吗啉代；苯氨基，其未取代或在苯环上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代；或 N- $C_1-C_4$  烷基-N-苯氨基，其未取代或者以相同的方式在苯环上被取代，并且其中烷基未取代或被羟基、磺基或被硫酸根合取代；或者萘基氨基，其未取代或被 1-3 个磺基取代，并且

$X_1$  为氯。

5. 根据权利要求 1-4 中任意一项的活性染料，其中

$D_2$  为下式基团：



其中

$Y$  为乙烯基或  $\beta$ -硫酸根合乙基。

6. 制备根据权利要求 1 的式(1)染料的方法，其包括：

(i) 以常规方法将约 1 摩尔当量的式(13)胺重氮化，



并与约 1 摩尔当量式(14)化合物



反应以形成式(15a)化合物



和

(ii) 以常规方法将约 1 摩尔当量的式(16)胺重氮化,



并与根据 (i) 得到的约 1 摩尔当量式(15a)化合物反应以形成根据权利要求 1 的式(1)化合物, 其中  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $Q_1$  和  $Q_2$  分别具有权利要求 1 中给出的定义和优选定义。

7. 根据权利要求 1-5 中任意一项的活性染料或根据权利要求 6 制备的活性染料在含羟基或含氮纤维材料染色和印花中的应用。

8. 根据权利要求 7 的应用, 其中染色或印花纤维素纤维材料, 尤其是含棉纤维材料。

9. 包括根据权利要求 1 式(1)活性染料的含水油墨。

10. 根据喷墨印刷方法印刷纺织纤维材料、纸或塑料薄膜的方法, 其包括使用根据权利要求 9 的含水油墨。

## 纤维活性染料，其制备和应用

本发明涉及纤维活性染料，其制备方法和它们在纺织纤维材料染色或印花中的应用。

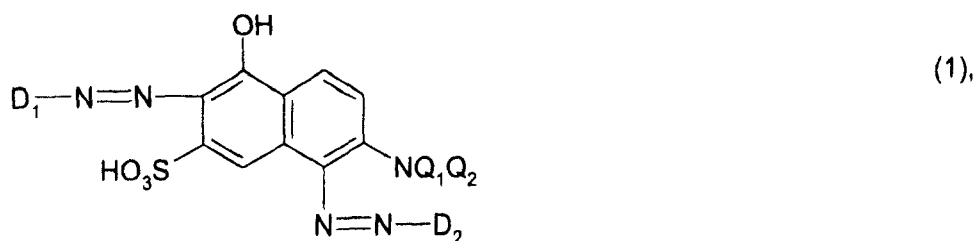
近来，用活性染料的实践已经对染色质量和染色方法的经济效率提出更高的要求。结果，仍然需要具有改进性能，特别是它们的应用方面具有良好性质的新型活性染料。

当前的染色要求活性染料具有充分的直染性，同时易于洗去未固着的染料。它们也应具有良好的得色量和高反应性，其目的是提供固色程度高的染色。已知染料在整体性能上不能满足这些要求。

因此，本发明的主题是寻求对于纤维原料的染色和印花来说具有上述高质量特性的改进了的新活性染料。该新染料尤其特征在于高固色率和高纤维-染料结合稳定性，并且应当能够使不固定在纤维上的染料容易洗去。所述染料还应当产生具有良好全面牢度例如抗光线和抗潮湿特性的染色。

现已发现，此问题很大程度上可由下面所限定的新染料解决。

本发明因此涉及式(1)的活性染料



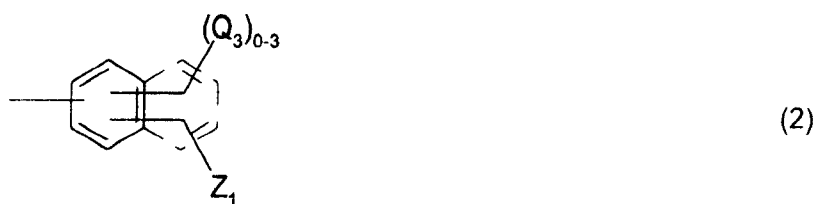
其中

$Q_1$  和  $Q_2$  彼此独立地为氢或取代或未取代的  $C_1$ - $C_4$  烷基，

$D_1$  为偶氮组分基团，其本身为单或双偶氮染料或含有这种染料，

$D_2$  具有与  $D_1$  相同的定义，或为下式基团





其中

$(Q_3)_{0-3}$  表示 0-3 个选自卤素、 $C_1$ - $C_4$  烷基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基、羧基和磺基的相同或不同取代基，

$Z_1$  为下式基团

- SO<sub>2</sub>-Y (3a),
- NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>-Y (3b),
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>-Y (3c),
- NH-CO-CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal (3d) 或
- NH-CO-C(Hal)=CH<sub>2</sub> (3e),

Y 为乙烯基或 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U 基团，并且 U 为碱性条件下可以除去的基团，

m 和 n 彼此独立地为 2、3 或 4，并且

Hal 为卤素，

条件是式 (1) 染料不含有羟基磺酰基甲基。

作为  $Q_1$ 、 $Q_2$  和  $Q_3$  中可以考虑的  $C_1$ - $C_4$  烷基，彼此独立的例如为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基，优选甲基和乙基。烷基  $Q_1$  和  $Q_2$  可未取代，或被例如羟基、磺基、硫酸根合、氰基、羧基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基或苯基取代，优选被羟基、磺基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基或苯基取代。优选相应未取代的基团。

优选  $Q_1$  和  $Q_2$  中的一个基团为氢并且另一个为上述未取代或取代  $C_1$ - $C_4$  烷基之一。

$Q_1$  和  $Q_2$  尤其优选氢。

作为  $Q_3$  中可以考虑的  $C_1$ - $C_4$  烷氧基，例如为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基和叔丁氧基，优选甲氧基和乙氧基，尤其优选甲氧基。

作为  $Q_3$  中可以考虑的卤素，例如为氟、氯、溴和碘，优选氯和溴，

并且尤其优选氯。

(Q<sub>3</sub>)<sub>0-3</sub> 优选表示 0-3 个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基和磺基的相同或不同取代基，尤其优选甲基、甲氧基和磺基。

Hal 例如为氯或溴，尤其为溴，

可以考虑的离去基团 U 例如为 -Cl、-Br、-F、-OSO<sub>3</sub>H、-SSO<sub>3</sub>H、-OCO-CH<sub>3</sub>、-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、-OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基和 -OSO<sub>2</sub>-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基)<sub>2</sub>。U 优选为基团 -Cl、-OSO<sub>3</sub>H、-SSO<sub>3</sub>H、-OCO-CH<sub>3</sub>、-OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 或 -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>，尤其优选 -Cl 或 -OSO<sub>3</sub>H，并且更优选 -OSO<sub>3</sub>H。

合适的基团 Y 的例子因此为乙烯基、β-溴或 β-氯乙基、β-乙酰氧基乙基、β-苯甲酰氧基乙基、β-磷酸根合乙基、β-硫酸根合乙基和 β-硫代硫酸根合乙基。

优选 Y 独立地为乙烯基、β-氯乙基或 β-硫酸根合乙基，尤其优选乙烯基或 β-硫酸根合乙基。

m 和 n 优选彼此独立地为 2 或 3。

m 尤其优选为 3。

n 尤其优选为 2。

Z<sub>1</sub> 优选为式(3a)、(3b)或(3c)基团，尤其优选式(3a)或(3c)基团，并且更优选式(3a)基团，如上给出的定义和优选定义应用于此处变量。

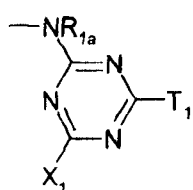
作为基团 D<sub>1</sub> 取代基，可以考虑的是通常用于偶氮染料的取代基。可以提及的例子：C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，其可理解为包括甲基、乙基、正和异丙基、正、异、仲和叔丁基；C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基，其可理解为包括甲氧基、乙氧基、正和异丙氧基、正、异、仲和叔丁氧基；羟基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基；苯氧基；未取代或在烷基部分被羟基或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烷酰基氨基，例如乙酰基氨基、羟基乙酰基氨基、甲氧基乙酰基氨基或丙酰基氨基；未取代或在苯基部分被羟基、磺基、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基取代的苯甲酰基氨基；未取代或在烷基部分被羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基羰基氨基；未取代或在苯基部分被羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基取代的苯氧基羰基氨基；氨基；未取代或在烷基部分被羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基、羰基、氰基、卤素、磺基、硫酸根合、苯基或磺基苯基取代的 N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基-或 N,N-二-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基-氨基，例如甲氨基、乙氨基、N,N-二甲氨基、N,N-二乙氨基、β-氰基乙基氨基、β-羟基乙基氨基、N,N-二-β-羟基乙基氨基、β-磺基乙基

氨基、 $\gamma$ -磺基-正丙基氨基、 $\beta$ -硫酸根合乙基氨基、N-乙基-N-(3-磺基苄基)-氨基、N-( $\beta$ -磺基乙基)-N-苄基氨基；环己基氨基；未取代或在苯基部分被硝基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、羧基、卤素或磺基取代的N-苯基氨基或N- $C_1$ - $C_4$ -烷基-N-苯基氨基； $C_1$ - $C_4$ 烷氧基羰基，例如甲氧基-或乙氧基-羰基；三氟甲基；硝基；氰基；卤素，其可通常理解为包括例如氟、溴并尤其是氯；脲基；羟基；羧基；磺基；磺基甲基；氨基甲酰基；脲基；磺酰氨基；未取代或在苯基部分被磺基或羧基取代的N-苯基磺酰氨基或N- $C_1$ - $C_4$ -烷基-N-苯基磺酰胺基；甲基-或乙基-磺酰基；以及 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基氨基。

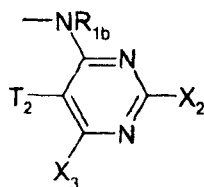
纤维活性基团也是基团  $D_1$  的合适的取代基。

纤维活性基团，例如上述式(3a)至(3e)基团，可理解为是能够与纤维素的羟基，羊毛和丝绸中的氨基、羧基、羟基和硫醇基或与合成聚酰胺中的氨基和可能的羧基反应以形成共价化学键的基团。纤维活性基团通常直接键合于或经过桥接部分键合于染色基团。合适的纤维活性基是例如在脂族、芳香或杂环基上带有至少一个可除去取代基的基团，或者其中上述基团含有适合于与纤维材料反应的基团，例如乙烯基。

在  $D_1$  中存在的纤维活性基团相应于例如上式(3a)、(3b)、(3c)、(3d)或(3e)或下式基团



(3f) 或

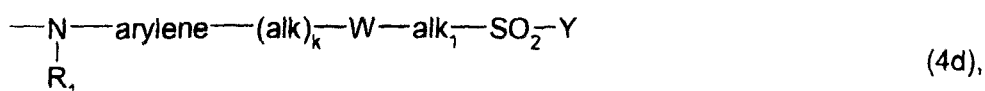


(3g),

其中

$X_1$  为卤素、3-羧基吡啶-1-基或3-氨基甲酰基吡啶-1-基，

$T_1$  独立地具有如  $X_1$  相同的定义，是非纤维活性取代基或下式的纤维活性基团



其中

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_{1a}$  和  $\text{R}_{1b}$  彼此独立地为氢或  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基，

$\text{R}_2$  为氢、未取代或被羟基、磺基、硫酸根合、羧基或氰基取代的

$\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基，或为基团  $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{---alk---SO}_2\text{---Y} \end{array}$ ，

$\text{R}_3$  为氢、羟基、磺基、硫酸根合、羧基、氰基、卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基氧基羰基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷酰基氧基、氨基甲酰基或基团  $\text{-SO}_2\text{-Y}$ ，

$\text{alk}$  和  $\text{alk}_1$  彼此独立地为直链或支链  $\text{C}_1\text{-C}_6$  亚烷基，

$\text{arylene}$  为未取代或被磺基、羧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷氧基或卤素取代的亚苯基或亚萘基，

$\text{Q}$  为基团  $\text{-O-}$  或  $\text{-NR}_1\text{-}$ ，其中  $\text{R}_1$  如上所定义，

$\text{W}$  为  $\text{-SO}_2\text{-NR}_2\text{-}$ 、 $\text{-CONR}_2\text{-}$  或  $\text{-NR}_2\text{CO-}$ ，其中  $\text{R}_2$  如上所定义，

$\text{Y}$  具有上面给出的定义和优选定义，

$\text{Y}_1$  为基团  $\text{-CH(Hal)-CH}_2\text{-Hal}$  和  $\text{-C(Hal)=CH}_2$ ，并且  $\text{Hal}$  具有上面给出的定义和优选定义，

$k$  为 0 或 1，

$X_2$  为卤素或  $C_1$ - $C_4$  烷基磺酰基,

$X_3$  为卤素或  $C_1$ - $C_4$  烷基, 和

$T_2$  为氢、氰基或卤素。

$R_1$ 、 $R_{1a}$  和  $R_{1b}$  优选彼此独立地为氢、甲基或乙基, 并且尤其优选氢。

$R_2$  优选氢或  $C_1$ - $C_4$  烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基, 尤其为氢、甲基或乙基。 $R_2$  尤其优选为氢。

当  $T_1$  为非纤维活性取代基时, 其例如可以为羟基;  $C_1$ - $C_4$  烷氧基; 未取代或被例如羟基、羧基或磺基取代的  $C_1$ - $C_4$  烷硫基; 氨基; 被  $C_1$ - $C_8$  烷基单或二取代的氨基, 其中烷基本身可被例如磺基、硫酸根合、羟基、羧基或苯基取代, 尤其被磺基或羟基取代, 并可被基团-O-中断一次或多次; 环己基氨基; 吗啉代; N- $C_1$ - $C_4$  烷基-N-苯基氨基、苯基氨基或萘基氨基, 其中苯基或萘基未取代或被例如  $C_1$ - $C_4$  烷基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基、 $C_2$ - $C_4$  烷酰基氨基、羧基、磺基或卤素取代, 并且烷基未取代或被例如羟基、磺基或被硫酸根合取代。

合适的非纤维活性取代基  $T_1$  的例子为氨基、甲基氨基、乙基氨基、 $\beta$ -羟乙基氨基、N-甲基-N- $\beta$ -羟乙基氨基、N-乙基-N- $\beta$ -羟乙基氨基、N,N-二- $\beta$ -羟乙基氨基、 $\beta$ -磺基乙基氨基、环己基氨基、吗啉代、2-、3-或 4-氯苯氨基、2-、3-或 4-甲基苯氨基、2-、3-或 4-甲氧基苯氨基、2-、3-或 4-磺基苯氨基、2,5-二磺基苯氨基、2-、3-或 4-羧基苯氨基、1-或 2-萘基氨基、1-磺基-2-萘基氨基、4,8-二磺基-2-萘基氨基、N-乙基-N-苯基氨基、N-甲基-N-苯基氨基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基和羟基。

作为非纤维活性取代基,  $T_1$  优选  $C_1$ - $C_4$  烷氧基;  $C_1$ - $C_4$  烷硫基, 其未取代或被羟基、羧基或磺基取代; 羟基; 氨基; N-单或 N,N-二- $C_1$ - $C_4$  烷基氨基, 其未取代或者在烷基部分被羟基、硫酸根合或磺基取代; 吗啉代; 苯氨基, 其未取代或在苯环上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代; 或 N- $C_1$ - $C_4$  烷基-N-苯氨基, 其未取代或者以与苯氨基中相同的方式在苯环上被取代, 并且其中烷基未取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代; 或者萘基氨基, 其未取代或被 1-3 个磺基取代。

特别优选的非纤维活性取代基  $T_1$  为氨基、N-甲基氨基、N-乙基氨基、N- $\beta$ -羟乙基氨基、N-甲基-N- $\beta$ -羟乙基氨基、N-乙基-N- $\beta$ -羟乙基

氨基、N,N-二- $\beta$ -羟乙基氨基、 $\beta$ -磺基乙氨基、吗啉代、2-、3-或4-羧基苯氨基、2-、3-或4-磺基苯氨基、2,5-二磺基苯氨基和 N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基-N-苯氨基。

X<sub>1</sub> 优选为卤素，例如氟、氯或溴，并且尤其优选氯或氟。

T<sub>2</sub>、X<sub>2</sub> 和 X<sub>3</sub> 为卤素，例如氟、氯或溴，并且尤其优选氯或氟。

作为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基磺酰基，X<sub>2</sub> 例如为乙基磺酰基或甲基磺酰基，尤其是甲基磺酰基。

作为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，X<sub>3</sub> 例如为甲基、乙基、正或异丙基，或正、异或叔丁基，和尤其为甲基。

X<sub>2</sub> 和 X<sub>3</sub> 优选彼此独立地为氯或氟。

T<sub>2</sub> 优选为氟基或氯。

alk 和 alk<sub>1</sub> 彼此独立地例如为亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基或 1,6-亚己基或其支链异构体。

alk 和 alk<sub>1</sub> 优选彼此独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基，尤其优选亚乙基或亚丙基。

Arylene 优选未取代，或例如被磺基、甲基、甲氧基或羧基取代的 1,3-或 1,4-亚苯基，并且尤其优选未取代的 1,3-或 1,4-亚苯基。

Q 优选为基团-NH-或-O-，并且尤其优选-O-。

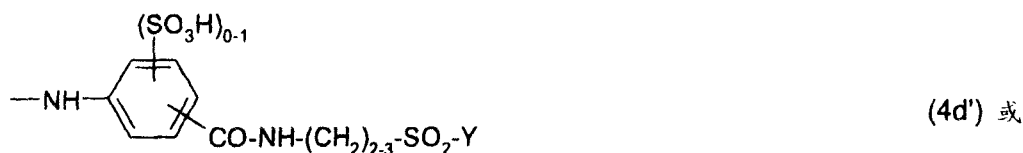
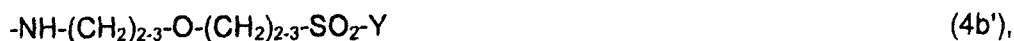
W 优选为式-CONH-或-NHCO-基团，并且尤其优选式-CONH-基团。

k 优选 0。

式(4a)-(4f)的活性基团优选其中 W 为式-CONH-的基团，R<sub>1</sub> 为氢、甲基或乙基，R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 分别为氢，Q 为基团-NH-或-O-，alk 和 alk<sub>1</sub> 彼此独立地为亚乙基或亚丙基，arylene 为未取代或被甲基、甲氧基、羧基或磺基取代的亚苯基，Y 为乙烯基或  $\beta$ -硫酸根合乙基，Y<sub>1</sub> 为-CHBr-CH<sub>2</sub>Br 或-CBr=CH<sub>2</sub> 并且 k 为 0。

存在于 D<sub>1</sub> 中的纤维活性基团优选相应于式(3a)、(3b)、(3c)、(3d)、(3e)或(3f)的基团，其中 Y 为乙烯基、 $\beta$ -氯乙基或  $\beta$ -硫酸根合乙基，Hal 为溴，R<sub>1a</sub> 为氢，m 和 n 彼此独立地为 2 或 3，X<sub>1</sub> 为卤素，T<sub>1</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基；C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷硫基；羟基；氨基；未取代或在烷基部分被羟基、硫酸根合或磺基取代的 N-单-或 N,N-二-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基氨基；吗啉代；未取代或在苯环上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代的苯氨

基或 N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基-N-苯氨基（其中烷基部分未取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代）；或未取代或被 1-3 个磺基取代的萘基氨基，或 T<sub>1</sub> 为下式活性基团：



尤其是(4c')或(4d')，其中

(R<sub>4</sub>)<sub>0-2</sub> 表示 0 - 2 个选自卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基和磺基，优选选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基和磺基的相同或不同取代基，并且尤其优选选自甲基、甲氧基和磺基，

Y 具有上面给出的定义和优选定义，并且

Y<sub>1</sub> 为 -CHBr-CH<sub>2</sub>Br 或 -C(Br)=CH<sub>2</sub>。

在式(4a')和(4b')基团的情况下，Y 优选 β-氯乙基。在式(4c')和(4d')基团的情况下，Y 优选乙烯基或 β-硫酸根合乙基。

本发明的优选实施方案涉及染料，其中 D<sub>1</sub> 相应于下式基团：



其中

$R_5$  具有上面对于  $R_1$ 、 $R_{1a}$  和  $R_{1b}$  给出的定义和优选定义，  
 $X_4$  具有上面对于  $X_1$  给出的定义和优选定义，并尤其为氯，并且  
 $T_3$  为下式的单偶氮氨基或双偶氮氨基



其中

$D_3$  为双偶氮组分、苯或萘系列的基团， $M$  为中心组分、苯或萘系列的基团， $K_1$  为偶合组分、苯、萘、吡唑啉酮、6-羟基吡啶酮-(2)或乙酰基乙酸芳基酰胺系列的基团， $R_6$  具有上面对于  $R_1$ 、 $R_{1a}$  和  $R_{1b}$  给出的定义和优选定义， $u$  为 0 或 1，其中  $D_3$ 、 $M$  和  $K_1$  可带有通常用于偶氮染料的取代基。

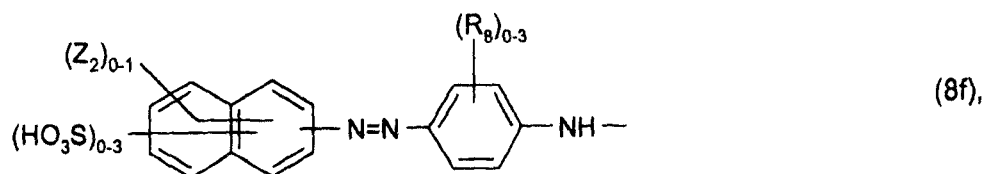
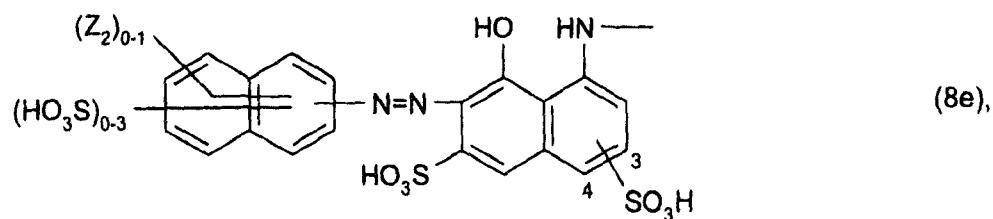
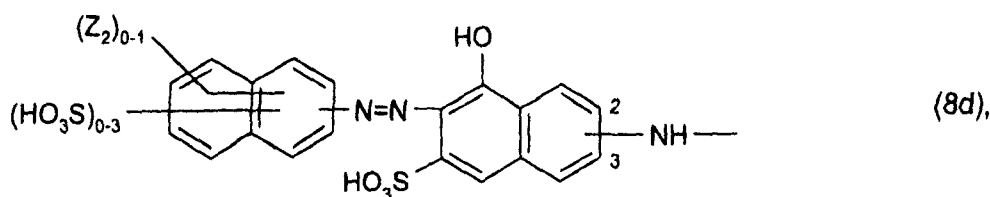
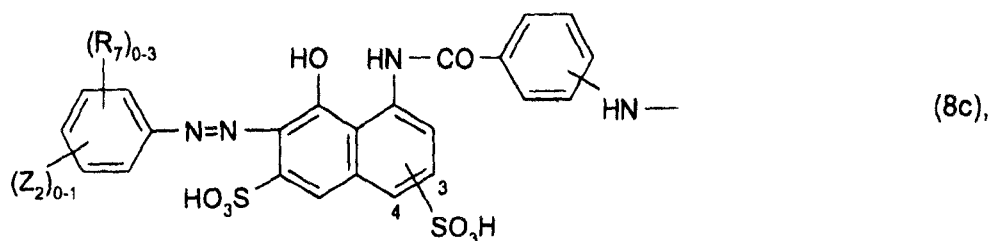
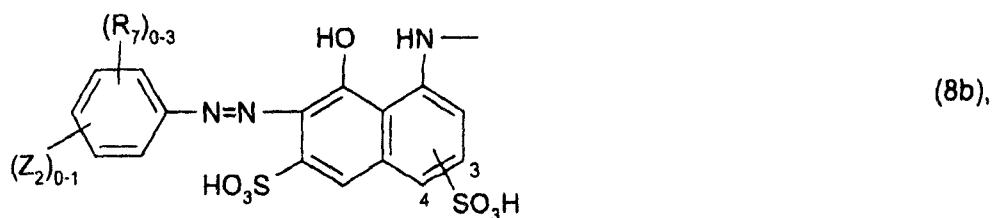
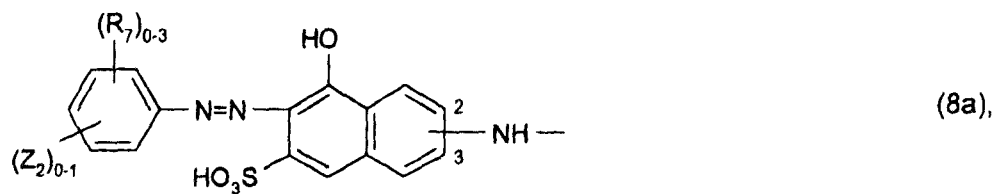
表达“通常可用于偶氮染料的取代基”理解为包括纤维活性或非纤维活性取代基，例如上述用于  $D_1$  的取代基。

作为  $T_3$  中非纤维活性取代基  $D_3$ 、 $M$  和  $K_1$ ，优选考虑  $C_1$ - $C_4$  烷基或  $C_1$ - $C_4$  烷氧基，其本身分别可被羟基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基、磺基或硫酸根合取代；卤素；羧基；磺基；硝基；氰基；三氟甲基；氨磺酰基；氨基甲酰基；氨基；脲基；羟基；磺基甲基； $C_2$ - $C_4$  烷酰基氨基； $C_1$ - $C_4$  烷基磺酰基氨基；未取代或在苯环上被  $C_1$ - $C_4$  烷基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基、卤素或磺基取代的苯甲酰基氨基；和未取代或被  $C_1$ - $C_4$  烷基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基、卤素、羧基或磺基取代的苯基。

式(6)或(7)的单偶氮氨基或双偶氮氨基优选含有至少一个磺基。

优选的单偶氮氨基或双偶氮氨基  $T_3$  为下式基团



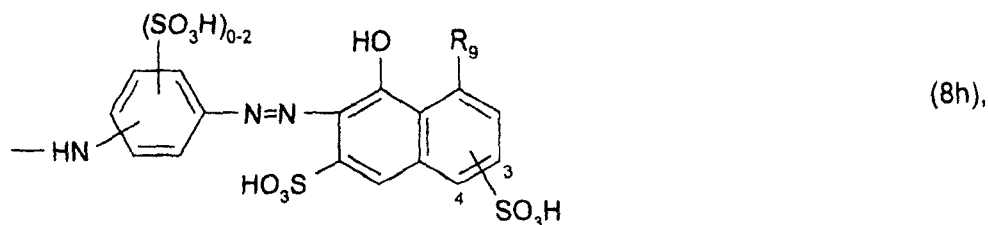
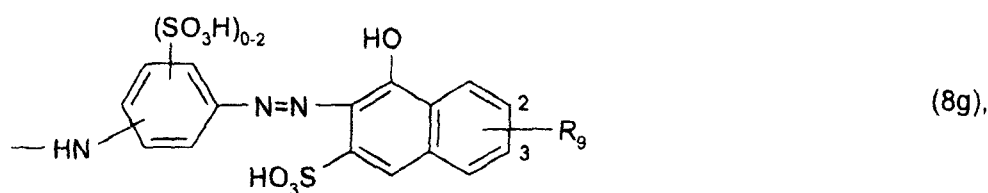


其中 $(R_7)_{0-3}$ 表示 0-3 个选自  $C_1-C_4$  烷基、 $C_1-C_4$  烷氧基、 $C_2-C_4$  烷酰基氨基、卤素、羧基或磺基的相同或不同取代基，

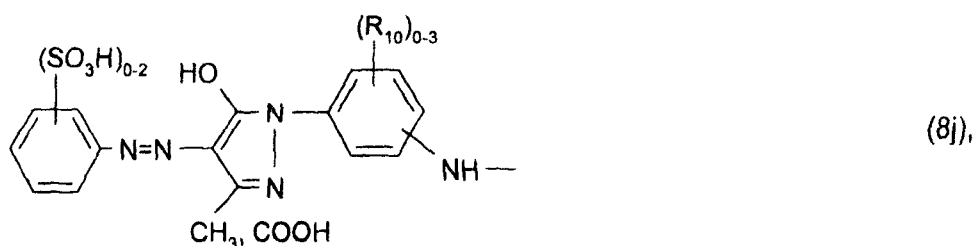
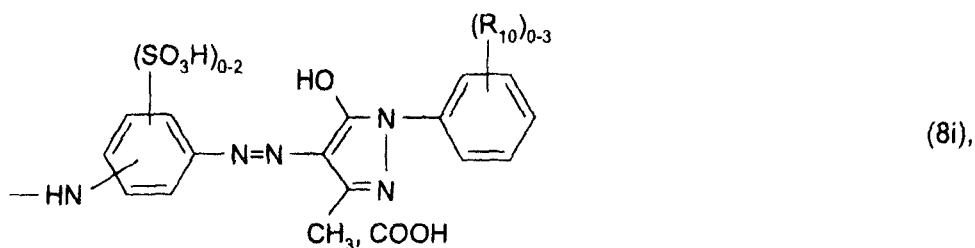
其中 $(R_8)_{0-3}$ 表示 0-3 个选自下组的相同或不同取代基：卤素、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、 $C_1-C_4$  烷基；未取代或被羧基、硫酸根合或  $C_1-C_4$  烷氧基取代的  $C_1-C_4$  烷氧基；氨基； $C_2-C_4$  烷酰

基氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基氨基和磺基；优选选自卤素、 $C_1$ - $C_4$ 烷基；未取代或被羟基、硫酸根合或 $C_1$ - $C_4$ 烷基取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基；氨基； $C_2$ - $C_4$ 烷酰基氨基、脲基和磺基，并且

$Z_2$ 为式(3a)、(3b)、(3c)、(3d)、(3e)或(3f)的基团，优选(3a)、(3b)、(3c)、(3d)或(3e)的基团，并且尤其优选(3a)，所述纤维活性基团具有上述定义和优选定义。

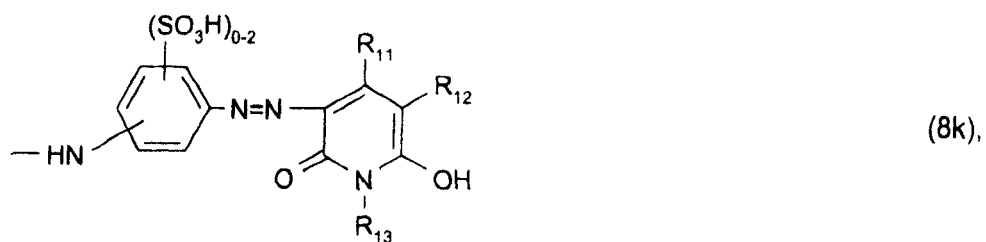


其中  $R_9$  为苯甲酰基氨基、 $C_2$ - $C_4$ 烷酰基氨基，例如乙酰基氨基或丙酰基氨基，或上式(3f)基团，优选  $C_2$ - $C_4$ 烷酰基氨基或苯甲酰基氨基，式(3f)基团中  $R_{1a}$ 、 $T_1$ 和 $X_1$ 分别具有上面给出的定义和优选定义。

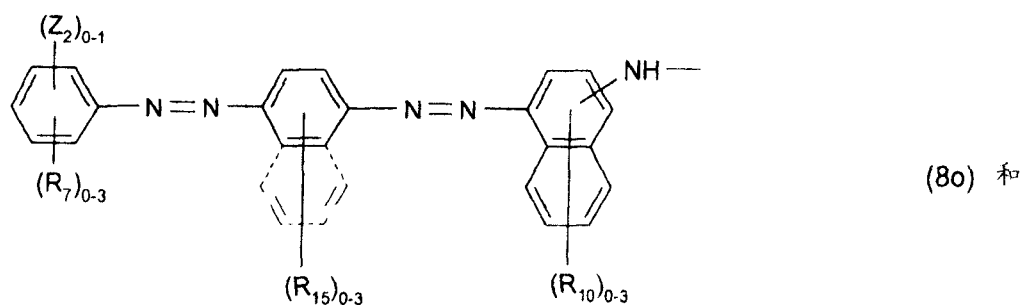
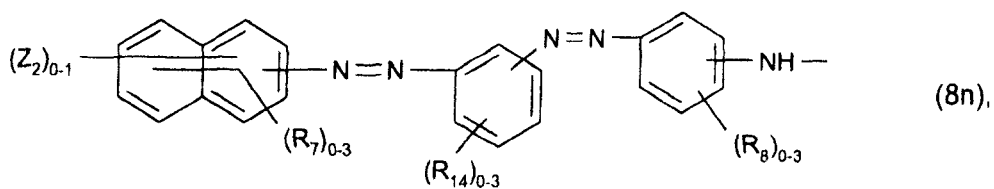
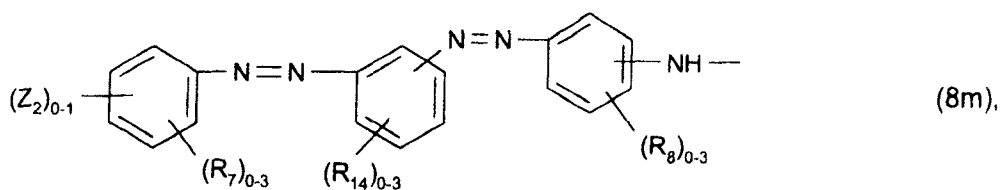


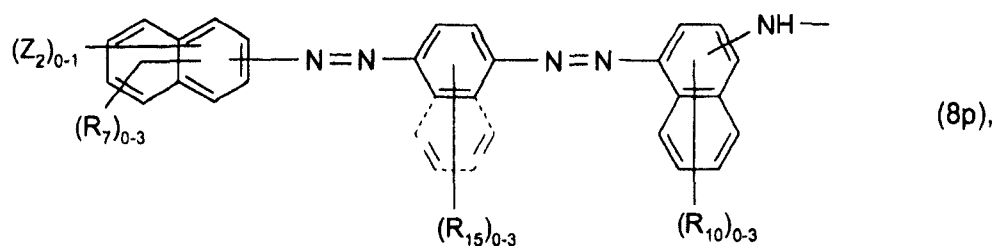
其中 $(R_{10})_{0-3}$ 表示0-3个选自 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、卤素、羧基和

磺基的相同或不同取代基。



其中  $R_{11}$  和  $R_{13}$  彼此独立地为氢、 $C_1$ - $C_4$  烷基或苯基，并且  $R_{12}$  为氢、氰基、氨基甲酰基或磺基甲基，





其中

$(R_7)_{0-3}$ 、 $(R_8)_{0-3}$  和  $(R_{10})_{0-3}$  具有上面给出的定义和优选定义，

$(R_{14})_{0-3}$  和  $(R_{15})_{0-3}$  彼此独立地表示 0-3 个选自  $C_1$ - $C_4$  烷基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同基团，并且  $Z_2$  具有上面给出的定义和优选定义。

在式(8a)、(8b)、(8c)、(8d)、(8e)、(8g)和(8h)基团的萘环上的数值表示优选的键合位置。

在式(8n)和(8p)的双偶氮氨基中的  $(R_7)_{0-3}$  优选表示 0-3 个磺基。

在感兴趣的实施方案中，式(8a)、(8b)、(8c)、(8d)、(8e)、(8f)、(8l)、(8m)、(8n)、(8o)和(8p)基团中的  $Z_2$  为氢。

尤其优选的单偶氮氨基和双偶氮氨基  $T_3$  为式(8a)、(8b)、(8d)、(8e)、(8f)、(8k)和(8m)基团，尤其是(8b)、(8e)、(8k)和(8m)基团。

在本发明另一优选实施方案中， $D_1$  为下式基团：



优选式(10)基团，其中  $D_4$  为重氮组分、苯或萘系列的基团， $K_2$  为偶合组分、苯、萘、吡唑啉酮、6-羟基吡啶酮-(2)或乙酰基乙酸芳酰胺系列的基团，并且  $K_3$  为偶合组分、苯或萘系列的基团，其中  $D_4$ 、 $K_2$  和  $K_3$  可带有常规用于偶氮染料的取代基。

表达“通常可用于偶氮染料的取代基”理解为包括纤维活性或非纤维活性取代基，例如上述用于  $D_1$  的取代基。

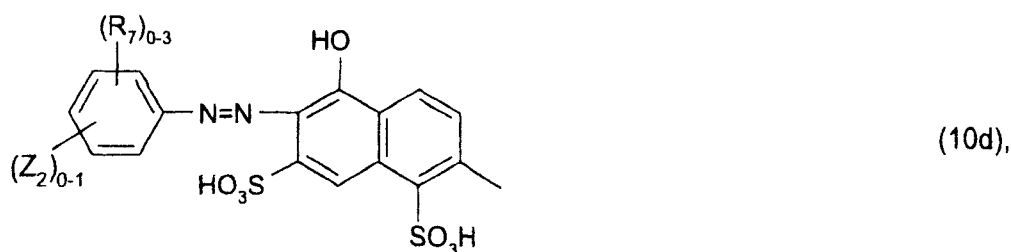
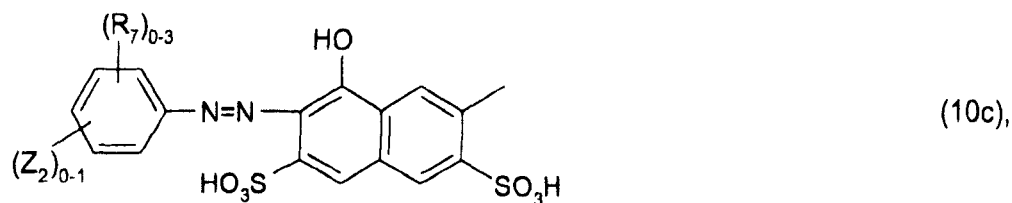
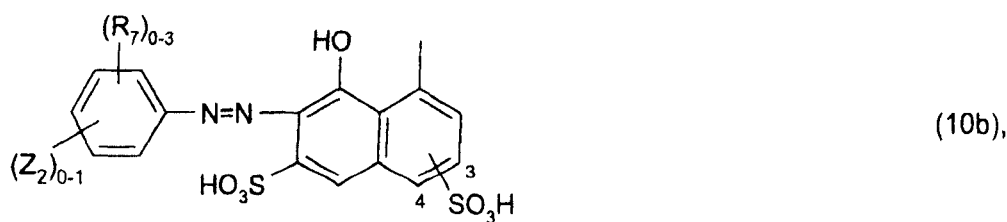
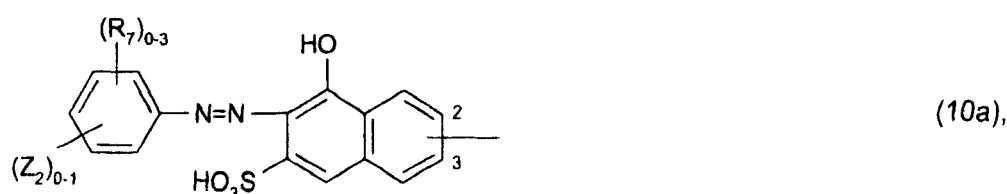
作为  $D_4$ 、 $K_2$  和  $K_3$  的非纤维活性取代基，优选考虑  $C_1$ - $C_4$  烷基或  $C_1$ - $C_4$  烷氧基，其本身分别可被羟基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基、磺基或硫酸根合取代；卤素；羧基；磺基；硝基；氰基；三氟甲基；氨基磺酰基；氨基甲酰基；氨基；脲基；羟基；磺基甲基； $C_2$ - $C_4$  烷酰基氨基； $C_1$ - $C_4$  烷基磺酰基氨基；未取代或在苯环上被  $C_1$ - $C_4$  烷基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基、卤素

或磺基取代的苯甲酰基氨基；和未取代或被 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基、卤素、羧基或磺基取代的苯基。

作为 D<sub>4</sub>、K<sub>2</sub> 和 K<sub>3</sub> 的纤维活性取代基，优选考虑式(3a)、(3b)、(3c)、(3d)、(3e)和(3f)基团，尤其是(3a)和(3f)，更尤其是(3a)的基团，所述基团具有上面给出的定义和优选定义。在感兴趣的实施方案中，式(3a)基团优选作为 D<sub>4</sub> 的纤维活性取代基给出，并且式(3f)基团优选作为 K<sub>3</sub> 的纤维活性取代基给出。

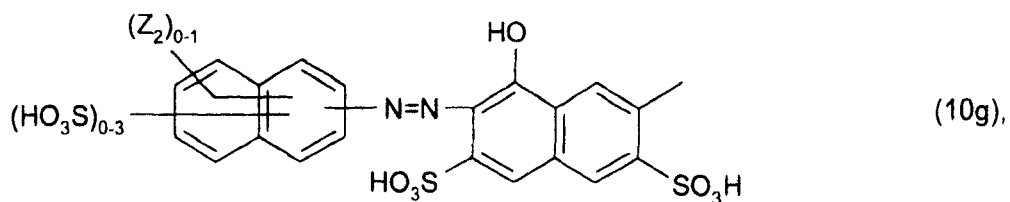
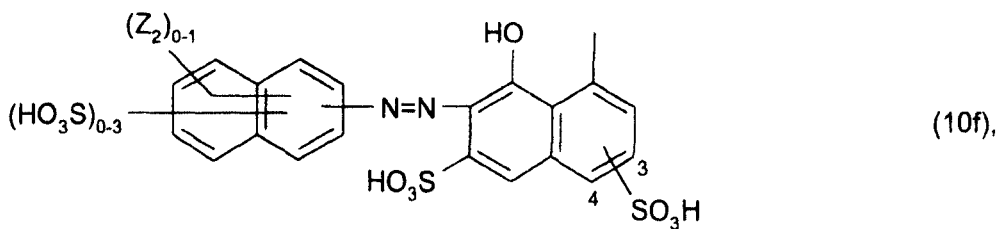
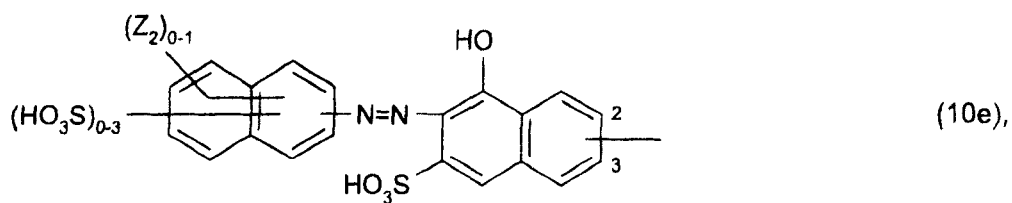
式(9)或(10)的单偶氮基团优选含有至少一个磺基。

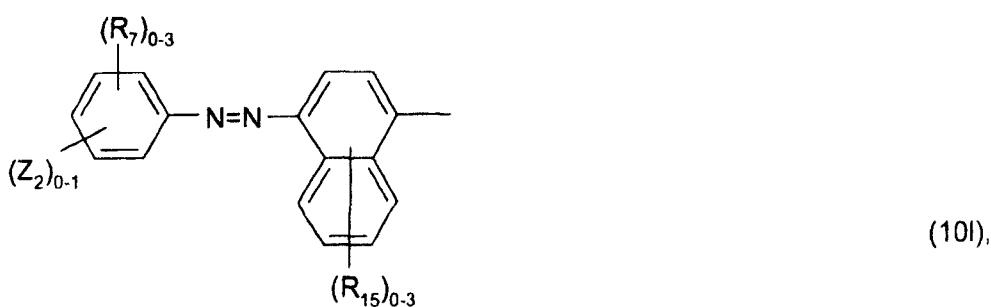
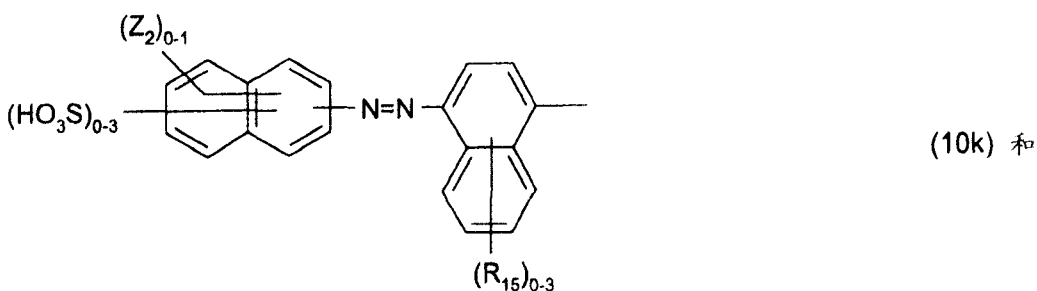
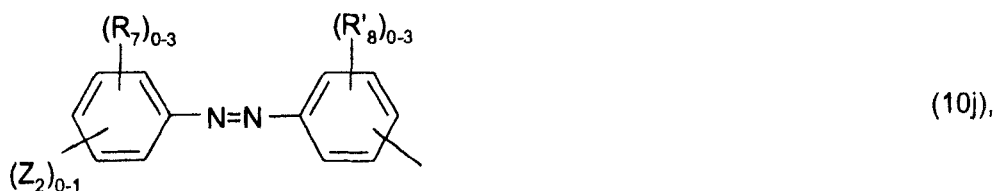
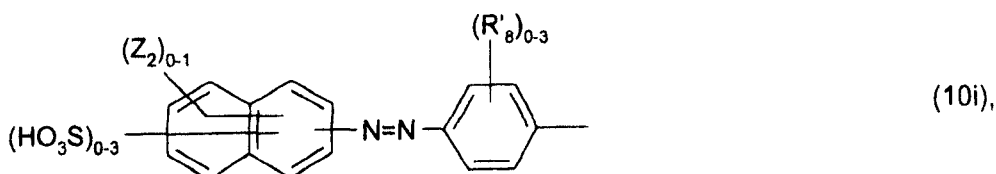
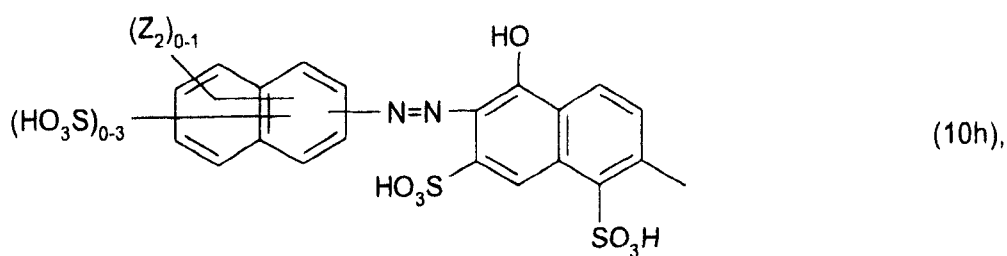
式(10)优选的单偶氮基团 D<sub>1</sub> 相应于下式基团：



其中(R<sub>7</sub>)<sub>0-3</sub>表示0-3个选自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同取代基，并且Z<sub>2</sub>为式(3a)、(3c)、(3d)、(3e)、(3f)或(3g)基团，尤其是(3a)、(3c)、(3d)或(3e)，更尤其是(3a)的纤维活性基团，

其中所述纤维活性基团具有上面给出的定义和优选定义，





其中 $(R_7)_{0-3}$ 具有如上定义， $(R'_8)_{0-3}$ 表示 0-3 个选自下组的相同或不同取代基：卤素、硝基、氰基、三氟甲基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基；未取代或被羟基、硫酸根合或被  $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的  $C_1$ - $C_4$ 烷氧基；氨基； $C_2$ - $C_4$ 烷酰基氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基氨基、磺基和式(3f)纤维活性基团；优选选自  $C_1$ - $C_4$ 烷基；未取代或被羟基、硫酸根合或  $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的  $C_1$ - $C_4$ 烷氧基；氨基；

C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷酰基氨基、脲基、磺基和式(3f)纤维活性基团，其中式(3f)纤维活性基团中的 R<sub>1a</sub>、T<sub>1</sub> 和 X<sub>1</sub> 具有上面给出的定义和优选定义，(R<sub>15</sub>)<sub>0-3</sub> 表示 0-3 个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基、卤素、羧基和磺基的相同或不同取代基并且优选磺基，并且 Z<sub>2</sub> 具有上面给出的定义和优选定义。

式(10a)、(10b)、(10e)和(10f)基团萘环上的数值表示优选的键合位置。

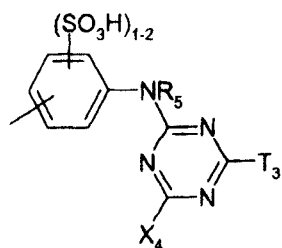
其中 R'<sub>8</sub> 为式(3f)基团，然后尤其是

R<sub>1a</sub> 为氢，

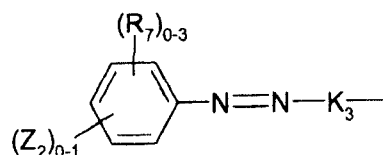
T<sub>1</sub> 为氨基；N-单-或 N,N-二-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基氨基，其未取代或在烷基部分被羟基、硫酸根合、或磺基取代；吗啉代；苯氨基，其未取代或在苯环上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代；或 N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基-N-苯氨基，其未取代或者以与苯氨基中相同的方式在苯环上取代，并且其中烷基未取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代；或者萘基氨基，其未取代或被 1-3 个磺基取代，并且 X<sub>1</sub> 为氯。

作为式(10)基团，D<sub>1</sub> 尤其优选为式(10i)、(10j)、(10k)或(10l)的基团，特别是式(10j)或(10l)基团。

基团 D1 优选相应于式(5)或(11)基团



(5) 或



(11),

其中

R<sub>5</sub> 为氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，优选氢、甲基或乙基，并尤其优选氢，(R<sub>7</sub>)<sub>0-3</sub> 表示 0-3 个选自卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷酰基氨基、羧基和磺基的相同或不同取代基，优选选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基、



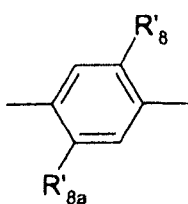
$C_2-C_4$  烷酰基氨基和磺基,

$X_4$  为氟或氯, 优选氯,

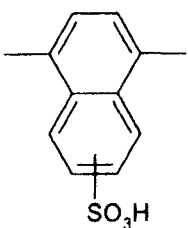
$T_3$  为上式(8a)、(8b)、(8d)、(8e)、(8f)、(8k)或(8m)的基团, 优选(8b)、(8e)、(8k)或(8m), 其中变量具有上面给出的定义和优选定义。

$Z_2$  为式(3a)、(3c)、(3d)、(3e)、(3f)或(3g), 优选(3a)、(3c)、(3d)或(3e), 更尤其是(3a)的纤维活性基团, 其中所述变量具有上面给出的定义和优选定义, 并且

$K_3$  为下式偶合组分基团:



(12a) 或



(12b),

其中

$R'_8$  为氢、磺基, 或未取代或在烷基部分被羟基或被硫酸根合取代的  $C_1-C_4$  烷氧基, 并且

$R'_{8a}$  为氢、 $C_1-C_4$  烷基、 $C_1-C_4$  烷氧基、 $C_2-C_4$  烷酰基氨基、脲基或上式(3f)基团, 优选氢、 $C_1-C_4$  烷基、 $C_1-C_4$  烷氧基、 $C_2-C_4$  烷酰基氨基或脲基, 其中式(3f)基团中的  $R_{1a}$ 、 $T_1$  和  $X_1$  具有上面给出的定义和优选定义, 并且尤其是

$R_{1a}$  为氢,

$T_1$  为氨基、N-单-或 N,N-二- $C_1-C_4$  烷基氨基, 其未取代或在烷基部分被羟基、硫酸根合、或磺基取代; 吗啉代; 苯氨基, 其未取代或在苯环上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代; 或 N- $C_1-C_4$  烷基-N-苯氨基, 其未取代或者以与苯氨基中相同的方式在苯环上取代, 并且其中烷基未取代或被羟基、磺基或硫酸根合取代; 或者萘基氨基, 其未取代或被 1-3 个磺基取代, 并且  $X_1$  为氯。

作为  $C_1$ - $C_4$  烷基,  $R_7$  和  $R'_{8a}$  可以考虑彼此独立地例如为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基和异丁基, 优选甲基和乙基, 尤其优选甲基。

作为  $C_1$ - $C_4$  烷氧基,  $R_7$ 、 $R'_8$  和  $R'_{8a}$  可以考虑彼此独立地例如为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基和异丁氧基, 优选甲氧基和乙氧基。 $R_7$  和  $R'_{8a}$  尤其为甲氧基。 $R'_8$  未取代或可在烷基部分被羟基和硫酸根合取代。

作为卤素,  $R_7$  可以考虑彼此独立地例如为氟、氯和溴, 优选氯和溴, 尤其是氯。

作为  $C_2$ - $C_4$  烷酰基氨基,  $R_7$  和  $R'_{8a}$  可以考虑例如为乙酰基氨基和丙酰基氨基, 尤其是乙酰基氨基。

作为式(3f)基团,  $R'_{8a}$  可以考虑优选为这样的基团, 其中,

$R_{1a}$  为氢,

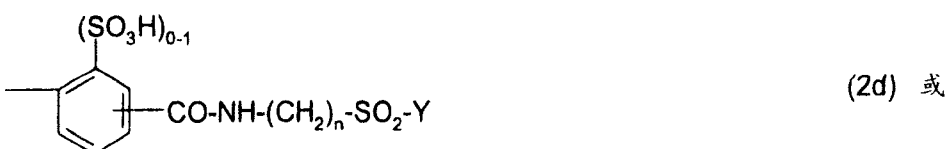
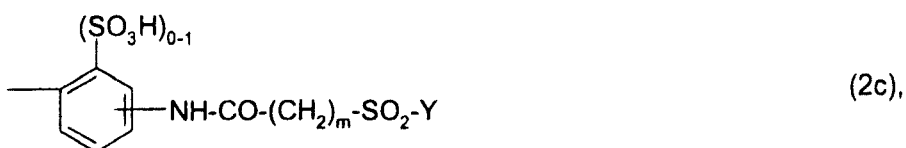
$T_1$  为氨基; N-单-或 N,N-二- $C_1$ - $C_4$  烷基氨基, 其未取代或在烷基部分被羟基、硫酸根合、或被磺基取代; 吗啉代; 苯氨基或 N- $C_1$ - $C_4$  烷基-N-苯氨基, 其未取代或在苯环上被磺基、羧基、乙酰氨基、氯、甲基或甲氧基取代, 并且其中烷基未取代或被羟基、磺基或被硫酸根合取代; 或者萘基氨基, 其未取代或被 1-3 个磺基取代, 并且

$X_1$  为氟或氯, 优选为氯

的基团。

在感兴趣的实施方案中,  $D_2$  相应于式(2)基团, 其中  $(Q_3)_{0-3}$  和  $Z_1$  分别具有上面给出的定义和优选定义。

基团  $D_2$  优选相应于下式基团:



其中 $(R_3)_{0-2}$ 表示 0-2 个选自卤素、 $C_1-C_4$ 烷基、 $C_1-C_4$ 烷氧基和磺基的相同或不同基团，优选选自甲基、甲氧基和磺基，

$Y_1$  为  $-CH(Br)-CH_2-Br$  或  $-C(Br)=CH_2$ ，

$Y$  为乙烯基或  $\beta$ -硫酸根合乙基，

$m$  为 2 或 3，优选 2，

$n$  为 2 或 3，优选 3。

$D_2$  尤其优选上式(2a)、(2b)或(2d)基团，尤其为(2a)基团；

在感兴趣的实施方案中，式(2a)基团为下式基团



其中

$Y$  为乙烯基或  $\beta$ -硫酸根合乙基，并且

式中给出的数值表示-SO<sub>2</sub>-Y可能的键合位置，优选4-位。

本发明优选实施方案涉及式(1)活性染料，

其中

Q<sub>1</sub>和Q<sub>2</sub>为氢，

D<sub>1</sub>相应于上式(5)或(11)基团，

R<sub>5</sub>为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，优选氢、甲基或乙基，并尤其为氢，

(R<sub>7</sub>)<sub>0-3</sub>表示0-3个选自卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烷酰基氨基、羧基和磺基的相同或不同取代基，优选选自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烷酰基氨基和磺基，

X<sub>4</sub>为氟或氯，优选氯，

T<sub>3</sub>为上式(8a)、(8b)、(8d)、(8e)、(8f)、(8k)或(8m)的基团，尤其是(8b)、(8e)、(8k)或(8m)，其中变量具有上面给出的定义和优选定义。

Z<sub>2</sub>为式(3a)、(3c)、(3d)、(3e)、(3f)或(3g)，尤其是(3a)、(3c)、(3d)或(3e)，更尤其是(3a)的纤维活性基团，其中所述变量具有上面给出的定义和优选定义，并且

K<sub>3</sub>为上式(12a)或(12b)偶合组分基团，其中

R'<sub>8</sub>为氢、磺基，或未取代或在烷基部分被羟基或被硫酸根合取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基，并且

R'<sub>8a</sub>为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烷酰基氨基、脲基或上式(3f)基团，其中式(3f)基团中的R<sub>1a</sub>、T<sub>1</sub>和X<sub>1</sub>具有上面给出的定义和优选定义，并且

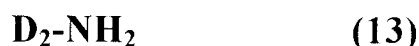
D<sub>2</sub>为上式(2aa)基团，其中

Y为乙烯基或β-硫酸根合乙基，和

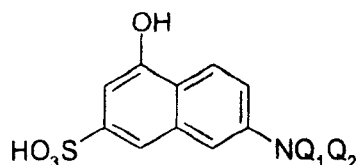
式(2aa)中给出的数值为-SO<sub>2</sub>-Y可能的键合位置，优选4-位。

本发明还涉及制备式(1)染料的方法，其包括

(i) 以常规方法将约1摩尔当量的式(13)胺重氮化，

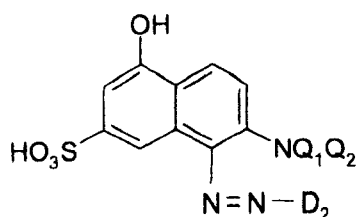


并与约1摩尔当量式(14)化合物



(14)

反应以形成式(15a)化合物



(15a);

和

(ii) 以常规方法将约 1 摩尔当量的式(16)胺重氮化,



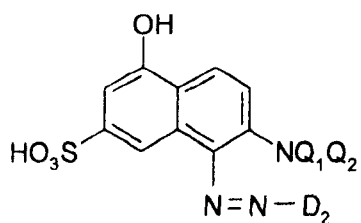
并与根据 (i) 得到的约 1 摩尔当量式(15a)化合物反应以形成式(1)化合物, 其中  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $Q_1$  和  $Q_2$  分别具有上面给出的定义和优选定义。

式(13)和(16)胺的重氮化可通过本身已知的方法进行, 例如使用亚硝酸盐, 例如碱金属亚硝酸盐, 如亚硝酸钠, 在无机酸介质, 例如盐酸介质中在例如  $-5^{\circ}C$  至  $40^{\circ}C$ , 优选在  $0-20^{\circ}C$  的温度下进行。

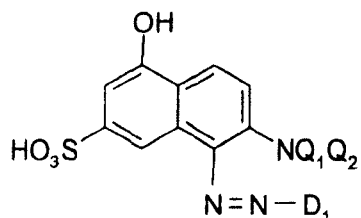
式(14)和(15a)偶合组分的偶合可通过本身已知的方法在酸性或中性或弱碱性 pH 下, 例如 0-8 的 pH 值, 并且在例如  $-5^{\circ}C$  至  $40^{\circ}C$ , 优选在  $0-30^{\circ}C$  的温度下进行。

第一次偶合 (i) 在酸性介质, 例如 0-4 的 pH 进行, 并且第二次偶合 (ii) 在升高 pH, 在略微酸性、中性或弱碱性介质中, 例如在 4-8 的 pH 进行。

通过前述方法, 只不过在每种情况下将步骤 (i) 和 (ii) 中的约 1 摩尔当量式(13)和(16)胺替换为约 1 摩尔当量的至少两种, 优选两种不同胺的混合物, 例如式(13)和(16)化合物摩尔比为 1:1 的混合物, 首先在步骤 (i) 中得到式(15a)和(15b)的混合物,

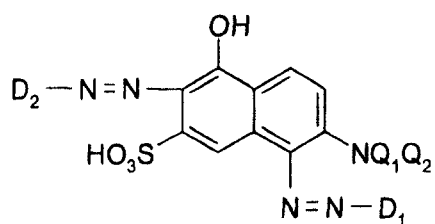


(15a) 和

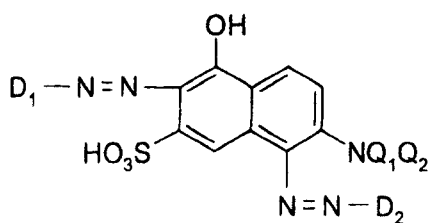


(15b)

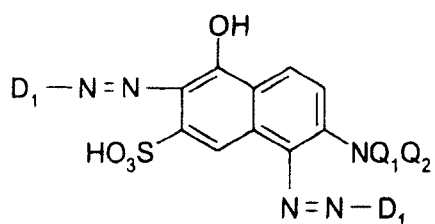
然后式(15a)和(15b)的混合物根据步骤(ii)进一步反应得到式(1a)、(1b)、(1c)和(1d)的染料混合物。



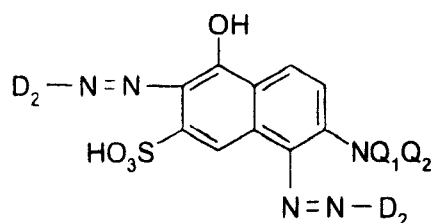
(1a),



(1b),



(1c) 和



(1d).

本发明因此还涉及包括式(1a)和(1b)的至少一种染料以及式

(1c) 和 (1d) 的至少一种染料，特别是式 (1a)、(1b)、(1c) 和 (1d) 各一种染料的混合物，其中  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $Q_1$  和  $Q_2$  分别具有上面给出的定义和优选定义并且  $D_1$  和  $D_2$  不相同。

混合物中式(1a)、(1b)、(1c)和(1d)染料的比例可在较大范围内变化并取决于根据 (i) 和 (ii) 使用的特定胺  $D_1-NH_2$  和  $D_2-NH_2$  的比例。

基于混合物中式(1a)、(1b)、(1c)和(1d)染料的总重量，上述染料混合物中含有例如 5-95 重量%，尤其 10-90 重量% 并优选 20-80 重量% 的式(1a)和/或(1b)染料。

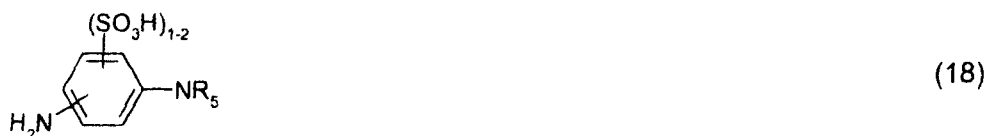
如果合适的话，最终产品可另外进行转化反应。这种转化反应例如为，通过用氢氧化钠稀溶液处理将表示  $-CH_2CH_2-U$  的基团 Y 或其它能够转化为乙烯基部分的活性基团转化为相应的乙烯基形式，例如  $\beta$ -硫酸根合乙基磺酰基或  $\beta$ -氯乙基磺酰基转化为乙烯基磺酰基。这些反应是本身已知的。

式(13)、(14)和(16)化合物本身已知或可通过本身已知的方法得到。

例如， $D_1$  为上式(5)基团的式(16)化合物可如下制备：通过将约 1 摩尔当量 2,4,6-三氯-S-三嗪或 2,4,6-三氟-S-三嗪首先与约 1 摩尔当量式(17)化合物



在中性范围 pH 和低温，例如 0-5℃ 下缩合，然后与约 1 摩尔当量式(18)化合物



在略微酸性至中性的 pH，例如 4.5-7.5 的 pH，在例如 0-30℃ 的温度下反应。

这种缩合反应是已知的并且例如公开在 EP-A-0 260 227 和 US-A-4 841 049 中。

除了式(17)化合物外，例如偶氮组分或偶合组分的初级产品可以作为选择用于方法中，基团  $T_3$  仅仅在其它方法过程中通过相应的重氮化和偶合反应产生。

根据本发明的活性染料或为其游离酸的形式，或优选为其盐形式。可以考虑的盐例如为碱金属、碱土金属和铵盐，以及有机胺的盐。可以提及的例子为钠、锂、钾和铵盐，以及单、二或三乙醇胺盐。

本发明活性染料适于染色或印花很多种原料，尤其是含羟基或含氮纤维材料。这些材料的实例为纸、丝绸、皮革、羊毛、聚酰胺纤维和聚氨酯，尤其是各种纤维素纤维材料。这些纤维材料例如为天然纤维素纤维，例如棉、亚麻和大麻纤维，以及纤维素和再生纤维素。本发明染料还适于染色或印花混纺织物中存在的含羟基纤维，例如棉和聚酯纤维或聚酰胺纤维的混合物。

本发明因此还涉及本发明活性染料在染色或印花含羟基或含氮，特别是含纤维素的纤维原料中的应用。

本发明活性染料可以以多种方式施加到纤维材料并固定在纤维上，尤其是以染料水溶液或染料印花浆料的形式。这些混合物均适于排空法(exhaust method)和根据轧染法的染色，在浸轧汽蒸染色法中，这些染料混合物可以在低染色温度使用并且仅仅需要较短的汽蒸时间。颜色固定程度高，并且不固定的染色可以容易地洗去，在排空度和固定度之间的差异非常小，也就是说皂洗损失非常小。本发明活性染料尤其还适于在棉上印花，并且同样适于印花含氮纤维，例如羊毛或丝绸或含有羊毛的混纺织物。

使用本发明活性染料产生的染色和印花在酸和碱范围内都具有高着色强度和高纤维-染料结合稳定性，并且另外具有良好的光牢度和湿牢度性质，例如对水洗、水、海水、交染和汗的牢度。得到的染色显示出纤维均染性和表面匀染性。

本发明另外涉及包括式(1)活性染料的含水油墨，其中  $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $D_1$  和  $D_2$  分别具有上面给出的定义和优选定义。

油墨中使用的染料优选具有低含盐量，也就是说基于染料的重量其中将含有少于 0.5 重量%的总含盐量。由于制备和/或随后稀释剂加入的结果而具有较高含盐量的染料可以通过例如膜分离方法析出盐分，例如超滤、反向渗透或透析。

基于油墨的总重量，优选油墨具有 1-35 重量%，尤其 1-30 重量%，并且优选 1-20 重量%的总染料含量。在这种情况下优选的下限为 1.5 重量%，优选 2 重量%，尤其优选 3 重量%。



油墨中还可包括水可混溶的有机溶剂，例如 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇或异丁醇；酰胺，例如二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺；酮或酮醇，例如丙酮、二丙酮醇；醚，例如四氢呋喃或二氧六环；含氮杂环化合物，例如 N-甲基-2-吡咯烷酮或 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮；聚烷二醇，例如聚乙二醇或聚丙二醇；C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烷二醇和硫甘醇，例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、硫代二甘醇、己二醇和二乙二醇；其它多元醇，例如丙三醇或 1,2,6-己三醇；多元醇的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基醚，例如 2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙醇或 2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙醇；优选 N-甲基-2-吡咯烷酮、二乙二醇、丙三醇，或尤其是 1,2-丙二醇，基于油墨的总重量通常为 2-30 重量%，尤其为 5-30 重量%，并且优选 10-25 重量%。

并且油墨中还包括增溶剂，例如 ε-己内酰胺。

油墨中可以包括天然或合成来源的增稠剂，尤其是为了调节粘度。

可以提及的增稠剂的例子包括从市场上可买到的海藻酸盐增稠剂、淀粉醚或槐豆粉醚，尤其是海藻酸钠单独或其与改性纤维素的混合物，例如甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、羟丙基纤维素或羟丙基甲基纤维素，尤其是优选 20-25 重量%的羧甲基纤维素。可以考虑的合成增稠剂例如为基于聚(甲基)丙烯酸或聚(甲基)丙烯酰胺的那些。

基于油墨的总重量，油墨中包括例如 0.01-2 重量%，尤其 0.01-1 重量%，并且优选 0.01-0.5 重量%的量的增稠剂。

油墨中还可包括缓冲物质，例如硼砂、硼酸盐、磷酸盐、多磷酸盐或柠檬酸盐。可以考虑的例子是硼砂、硼酸钠、四硼酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、三聚磷酸钠、五聚磷酸钠和柠檬酸钠。为了产生例如 4-9，尤其是 5-8.5 的 pH，基于油墨的总重量其尤其以 0.1-3 重量%，优选以 0.1-1 重量%的量使用。

作为其它添加剂，油墨中可包括表面活性剂或润湿剂。

合适的表面活性剂包括市场上可买到的阴离子或非离子表面活性剂。作为本发明油墨中使用的润湿剂，可以考虑的是例如尿素或乳酸钠（有利地为 50%-60% 水溶液的形式）和丙三醇和/或丙二醇的混合

物，其优选为 0.1-30 重量%，尤其是 2-30 重量%的量。

油墨优选具有 1-40 mPa·s 的粘度，尤其具有 1-20 mPa·s，并且更优选具有 1-10 mPa·s 的粘度。

并且油墨中还可另外包括常用的添加剂，例如消泡剂，或特别是防止真菌和/或细菌滋长的防腐剂。基于油墨的总重量，这些添加剂通常以 0.01-1 重量%的量使用。

通过所需量的水中混和各个组分，本发明可以以常规方式制备。

根据本发明的油墨尤其适用于各种记录系统，其中油墨以液滴的形式从小孔中挤压出来直接到基材上以形成图像。合适的基材例如为纸张、纺织纤维材料或塑料薄膜。合适的记录系统例如为市场上可买到的用于纸张或织物印刷喷墨打印机，或书写工具例如钢笔或圆珠笔并且尤其是喷墨打印机。

根据这种应用，因而必须调节油墨的粘度或其它物理性质，尤其是对于所述基材亲和力具有影响的性质。

作为可使用本发明油墨印刷的纸的例子，可以考虑的是市场上可买到的喷墨纸、像纸、光面纸、塑料涂膜纸，例如爱普生喷墨纸、爱普生像纸、爱普生光面纸、爱普生光面薄膜、惠普专用喷墨纸、Encad 照相光面纸和 Ilford 照相纸。可使用本发明油墨印刷的塑料薄膜的例子例如为透明或朦胧/不透明。合适的塑料薄膜例如为 3M 透明薄膜。

可以考虑的纺织纤维材料例如为含氮或含羟基纤维材料，例如纤维素纺织纤维材料、丝绸、羊毛或合成聚酰胺，优选纤维素的纺织纤维材料。

本发明因此涉及根据喷墨印刷方法印刷纺织纤维材料、纸或塑料薄膜，优选纺织纤维材料或纸，尤其优选纺织纤维材料的方法，其包括使用包括式(1)活性染料的含水油墨，其中  $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $D_1$  和  $D_2$  分别具有上面给出的定义和优选定义。

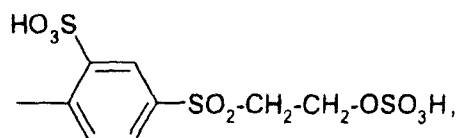
在喷墨印刷方法的情形，各个墨滴以受控方式由喷嘴喷射到基材上。为此目的，主要使用连续喷墨方法和按需喷墨方法。在连续喷墨方法中墨滴连续产生，并且所有印刷中不需要的墨滴被传送到收集桶并回收，然而在按需喷墨方法中，墨滴根据需要产生和印刷，也就是说墨滴仅仅在印刷需要时产生。墨滴的产生例如通过压电喷头或通过

热能（起泡喷墨）产生。对于根据本发明的方法，优选通过压电喷头的印刷，然而也优选根据连续喷墨方法的印刷。

产生的记录，例如印花区别尤其在于高着色强度和高色亮度，以及良好的光牢度和湿牢度性能。

以下实施例用于说明本发明。除非另有说明，温度以摄氏度给出，份为重量份并且百分数涉及重量%。重量份涉及千克与升比值的体积份。

**实施例 1:** 32.5 份式  $D_{10}$ -NH<sub>2</sub> 胺，其中  $D_{10}$  为下式

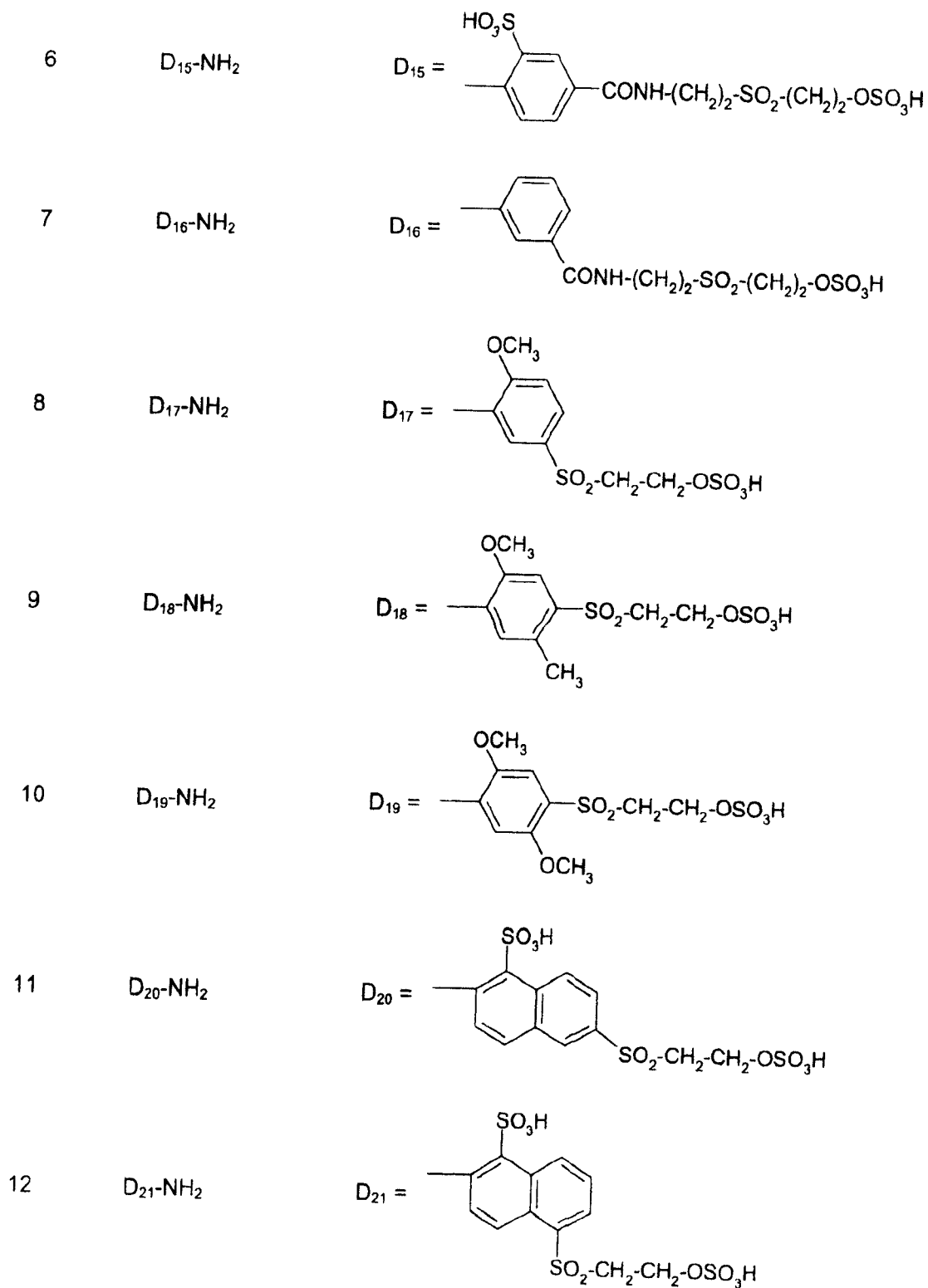


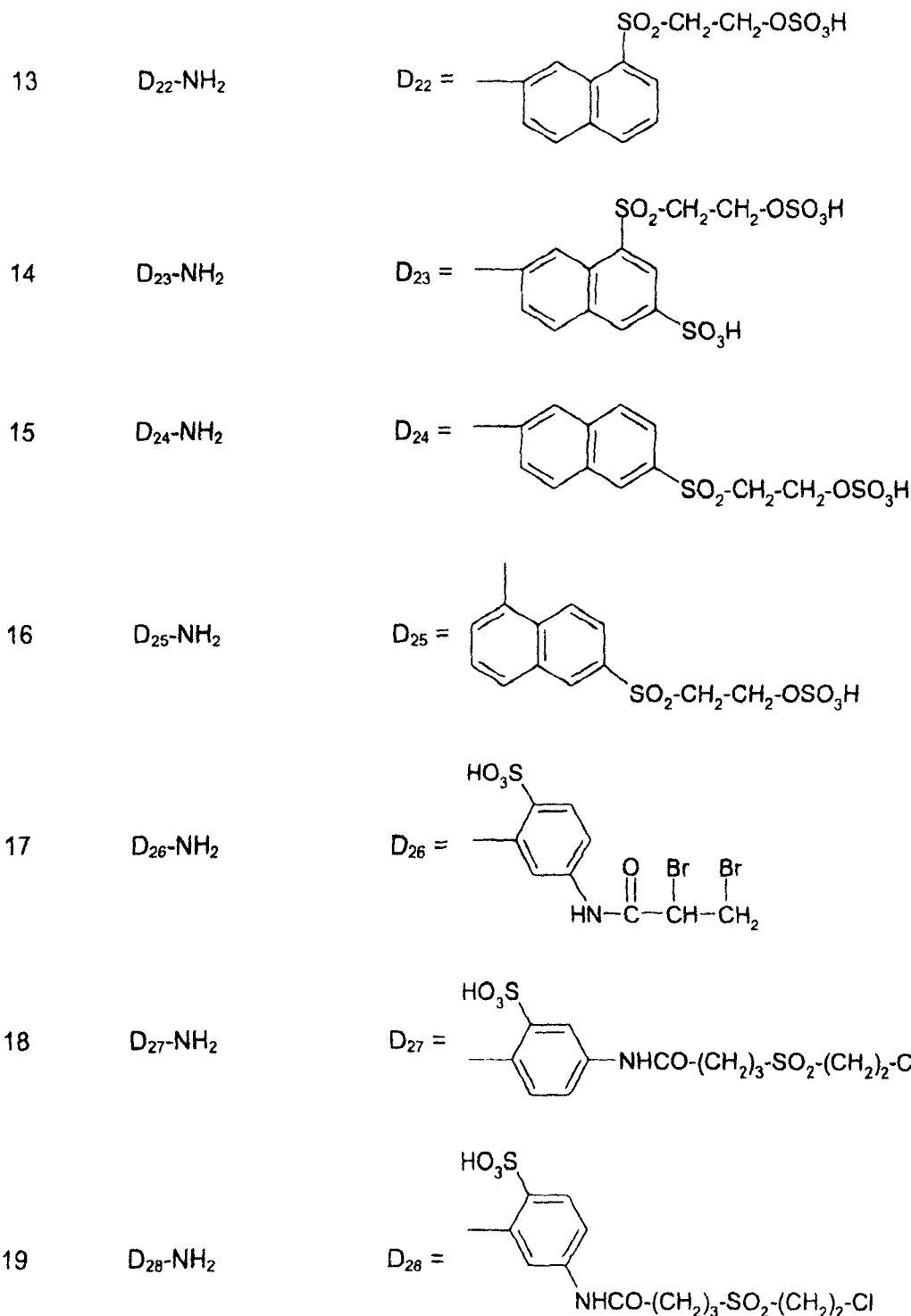
加入到 100 份水中并充分搅拌。在 10℃ 首先向所得悬浮液中加入 22.8 份 4 N 的亚硝酸钠溶液，然后加入 41 份 31% 的萘磺酸溶液。然后在 15-20℃ 持续搅拌 3 小时。

**实施例 2-19:** 通过使用等摩尔量的表 1 中所示的式  $D_{xy}$ -NH<sub>2</sub> 胺代替实施例 1 中提及的式  $D_{10}$ -NH<sub>2</sub> 胺，使用类似于实施例 1 中所述的方法可以制备表 1 中所述胺的重氮化合物。

表 1:

| 实施例 | 胺<br>$D_{xy}$ -NH <sub>2</sub> | $D_{xy}$    |
|-----|--------------------------------|-------------|
| 2   | $D_{11}$ -NH <sub>2</sub>      | $D_{11} = $ |
| 3   | $D_{12}$ -NH <sub>2</sub>      | $D_{12} = $ |
| 4   | $D_{13}$ -NH <sub>2</sub>      | $D_{13} = $ |
| 5   | $D_{14}$ -NH <sub>2</sub>      | $D_{14} = $ |





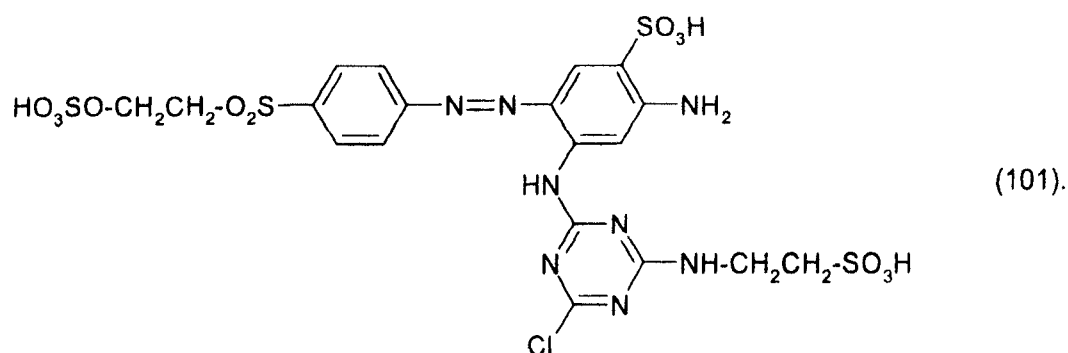
### 实施例 20:

a) 36.9 份氰脲酰氯在 150 份冰/水和少量润湿剂中搅拌。在 0-2℃, 25.25 份牛磺酸在 50 份水中的溶液在 40 分钟内加入, 并且通过滴加 2N 氢氧化钠溶液在 7-8 的 pH 进行缩合。然后在 0-5℃和 7-7.5 的 pH 继续搅拌, 直到不能再检测出氰脲酰氯。然后加入 39.48 份 1,3-苯二胺-4-磺酸在 100 份水中的中性溶液。在 5-20℃的温度下并且在通过加入 2N

氢氧化钠溶液维持在 7-8 的 pH 下进行缩合。当缩合完成时，反应溶液使用 KCl 盐析、过滤并用浓 KCl 溶液洗涤。干燥后得到下式中间体：



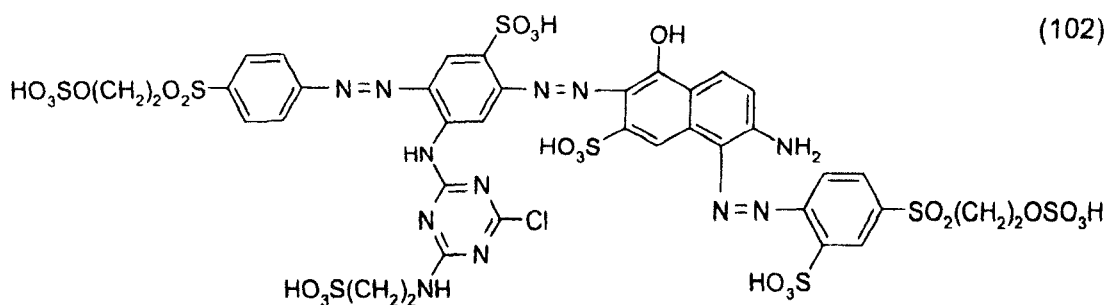
b) 68 份根据 a) 的化合物悬浮在 300 份水中。在 0-5℃，根据实施例 1 由 45 份式 D<sub>12</sub>-NH<sub>2</sub> 胺制备的得自实施例 3 的重氮化的胺在 10 分钟内加入，并使用苏打溶液（20%）将 pH 维持在 6-8.5。当偶合结束时，黄色染料使用 KCl 沉淀，并将所得悬浮液过滤并真空干燥，得到式(101)单偶氮化合物：



c) 83 份根据 b) 的化合物溶于 700 份水中并根据常规方法使用亚硝酸钠和 HCl 在 0-5℃重氮化。

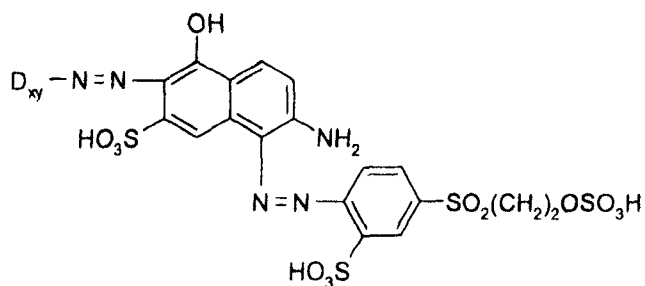
#### 实施例 21:

在 0-5℃，将 21.5 份 2-氨基-5-萘酚-7-磺酸在 250 份水（pH 为 7）的溶液滴加到根据实施例 1 得到的式 D<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub> 胺的重氮化化合物的酸性悬浮液中。然后将混合物加热到室温并搅拌约 5 小时，直到偶合结束（第一次偶合）。然后将反应混合物冷却到 5-10℃，使用碳酸氢钠水溶液将 pH 增加到约 4.5，然后缓慢滴加根据实施例 20c) 得到的重氮化化合物的悬浮液，在滴加期间通过加入碳酸氢钠水溶液将 pH 保持在约 4.5 并将温度保持在约 5℃。滴加结束后，将 pH 调节到 6（第二次偶合）。当偶合结束时，染液通过透渗析除去盐分并且真空蒸发浓缩。以游离酸形式得到的化合物相应于式(102):



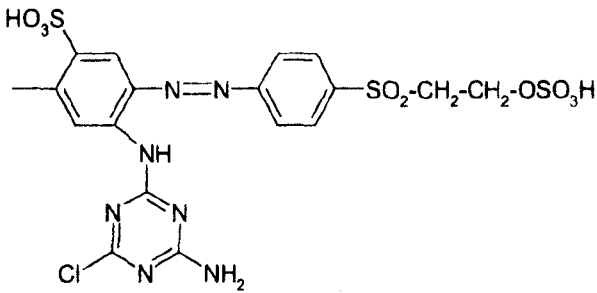
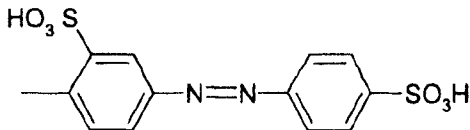
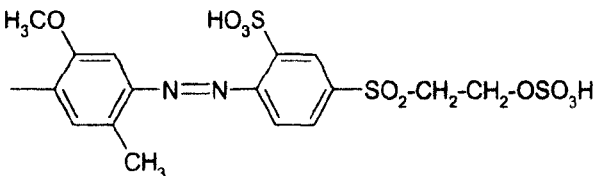
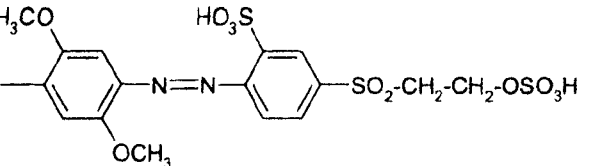
( $\lambda_{\max}$ : 550nm), 其以良好的全面牢度性质以蓝紫色染色羊毛和纤维素。

**实施例 22-39v:** 通过使用等摩尔量的表 2 中所示的一式种  $D_{xy}$ - $NH_2$  胺代替式(101)胺, 使用类似于实施例 21 中所述的方法可以制备下式化合物:

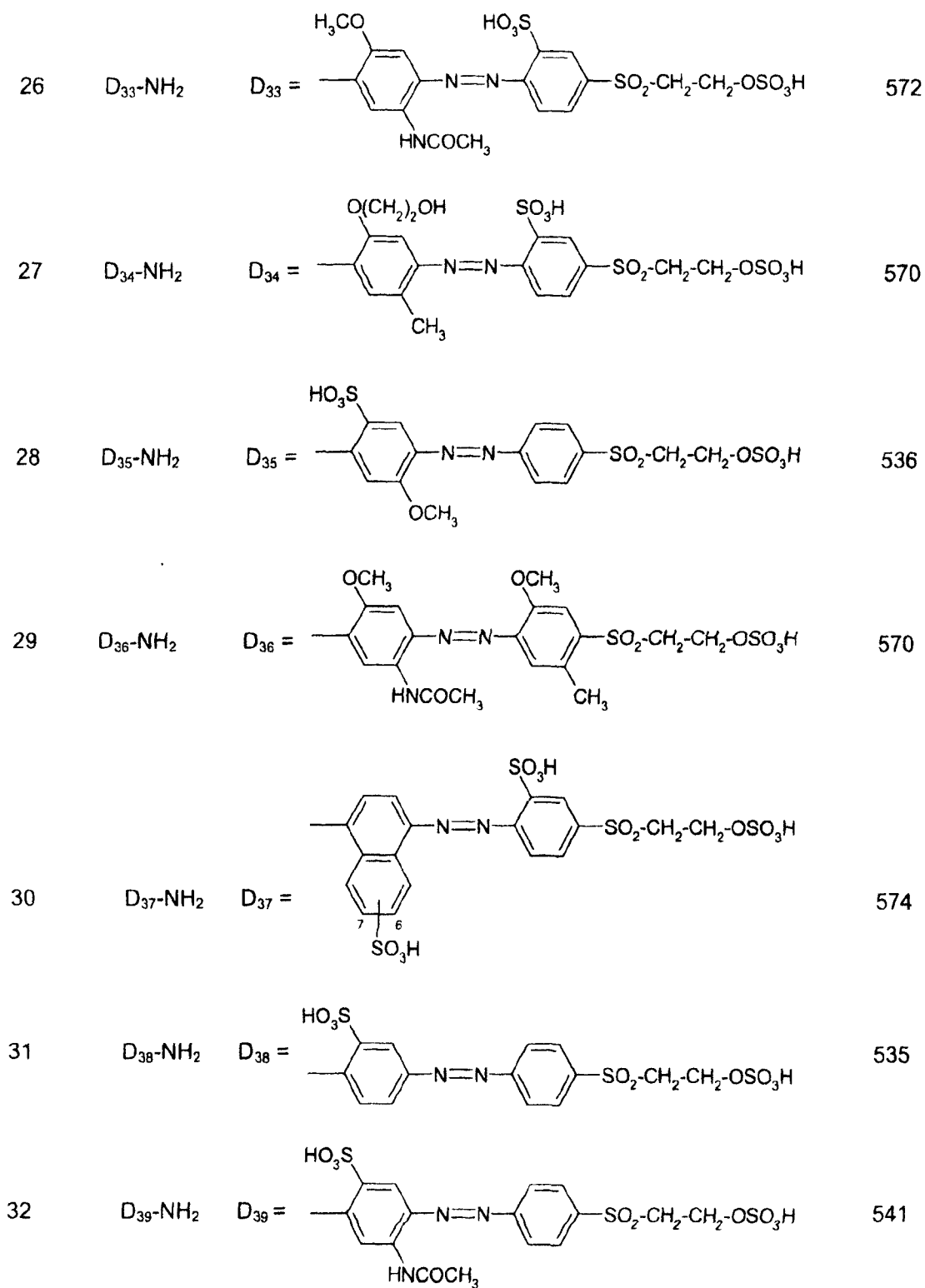


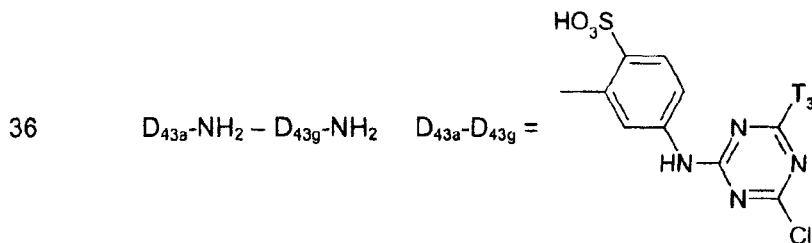
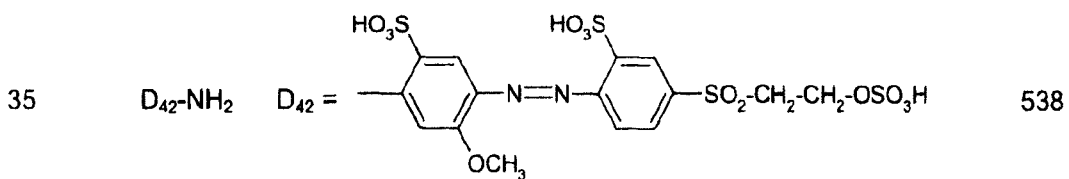
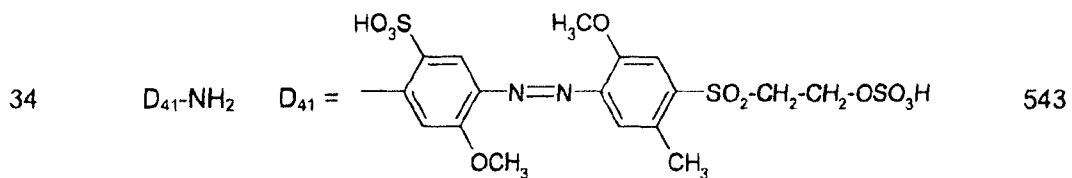
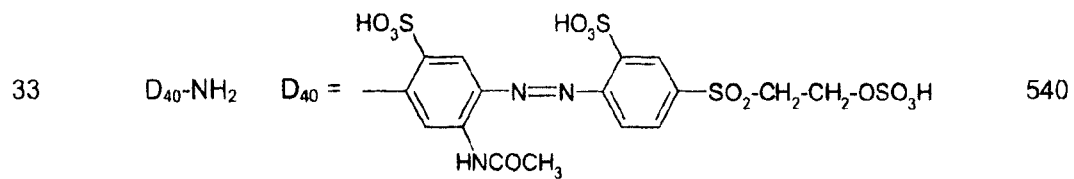
染料以良好的全面牢度性质以橙色至蓝色色泽染色羊毛和纤维素。

表2:

| 实施例 | 胺<br>$D_{xy}$ -NH <sub>2</sub> | $D_{xy}$  | $\lambda_{\max}$<br>[纳米] |
|-----|--------------------------------|---|--------------------------|
| 22  | $D_{29}$ -NH <sub>2</sub>      | $D_{29} =$    | 550                      |
| 23  | $D_{30}$ -NH <sub>2</sub>      | $D_{30} =$    | 536                      |
| 24  | $D_{31}$ -NH <sub>2</sub>      | $D_{31} =$   | 570                      |
| 25  | $D_{32}$ -NH <sub>2</sub>      | $D_{32} =$  | 583                      |

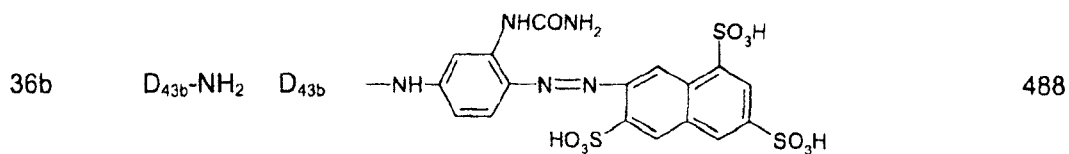
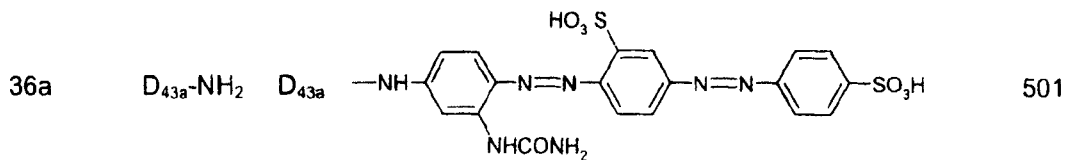


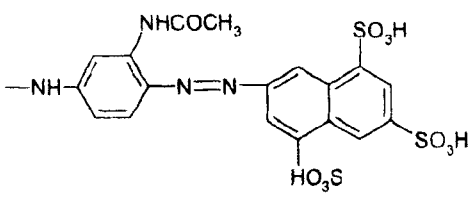
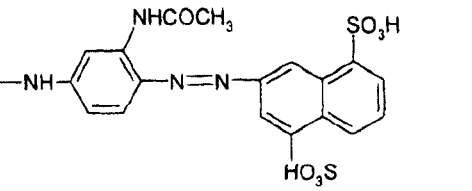
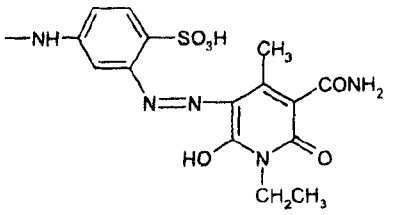
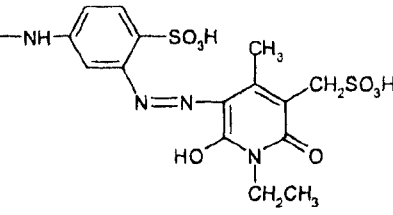
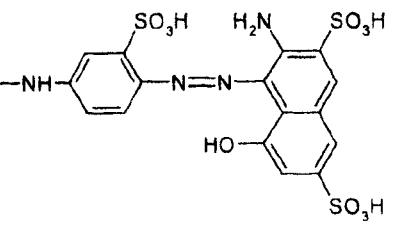
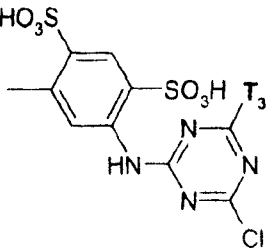




$T_3:$

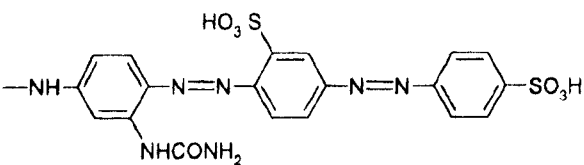
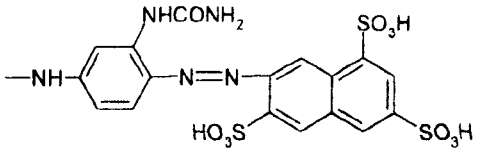
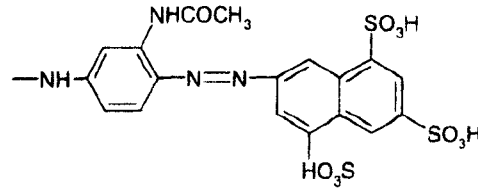
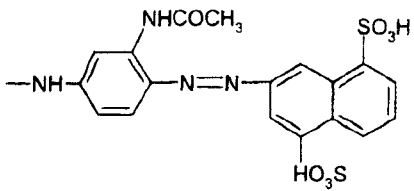
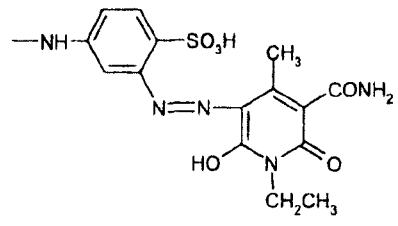
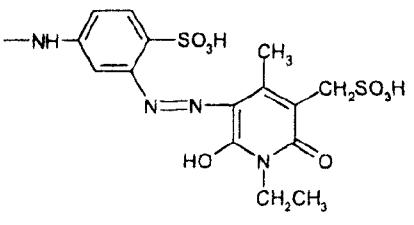
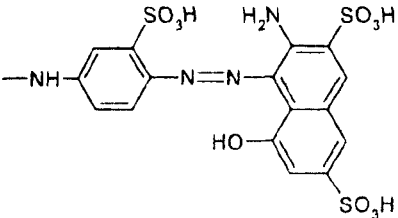
---

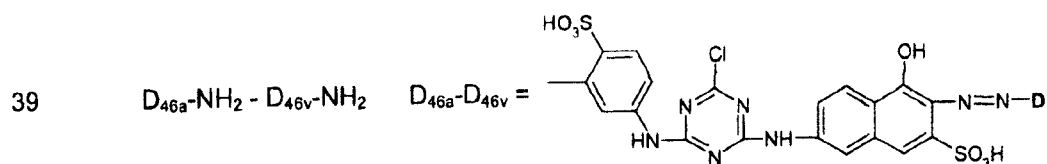
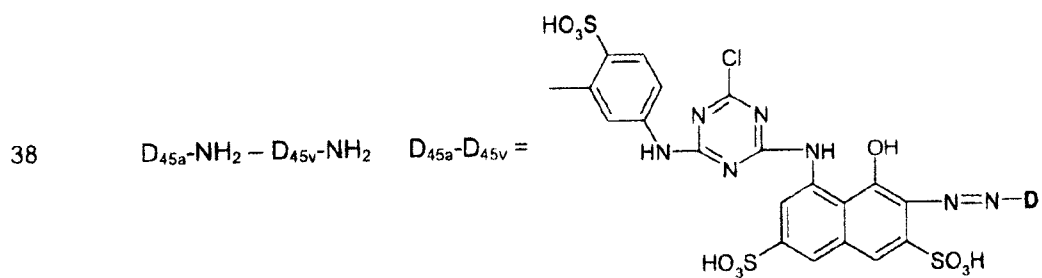


|     |   |                            |  |     |
|-----|---|----------------------------|--|-----|
| 36c | $D_{43c}\text{-NH}_2$                       | $D_{43c}$                  |    | 486 |
| 36d | $D_{43d}\text{-NH}_2$                       | $D_{43d}$                  |    | 505 |
| 36e | $D_{43e}\text{-NH}_2$                       | $D_{43e}$                  |    | 516 |
| 36f | $D_{43f}\text{-NH}_2$                       | $D_{43f}$                  |   | 520 |
| 36g | $D_{43g}\text{-NH}_2$                       | $D_{43g}$                  |  | 520 |
| 37  | $D_{44a}\text{-NH}_2 - D_{44g}\text{-NH}_2$ | $D_{44a}\text{-}D_{44g} =$ |  |     |

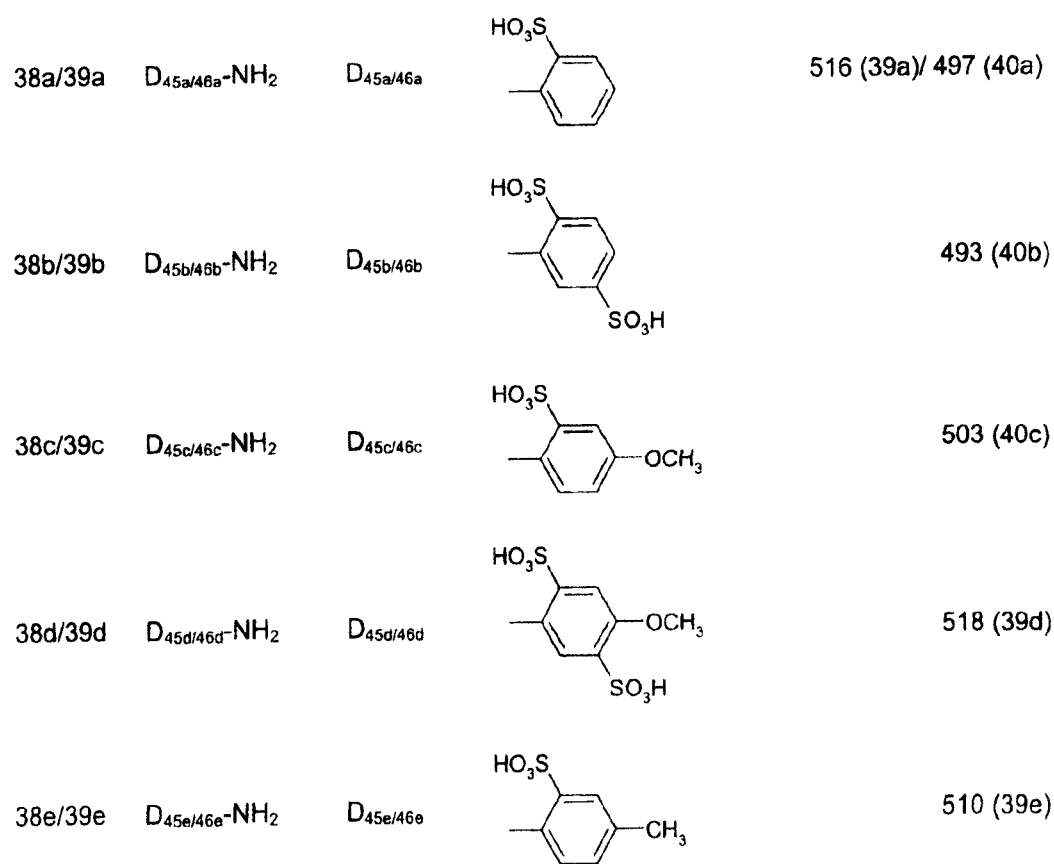
$T_3$ :

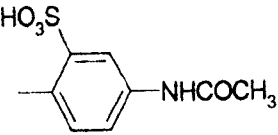
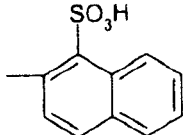
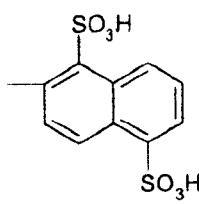
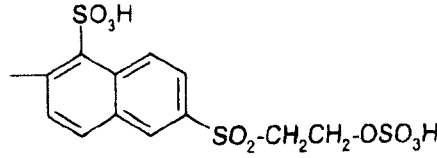
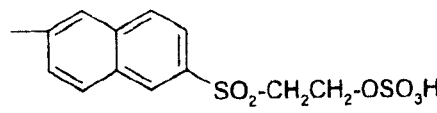
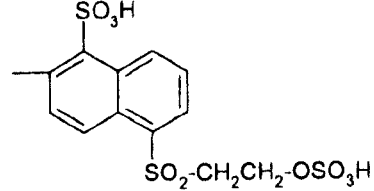
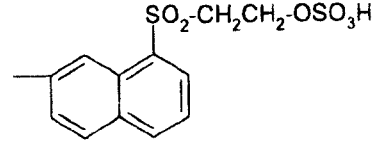
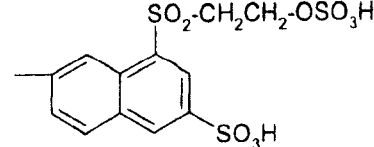
---

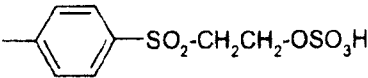
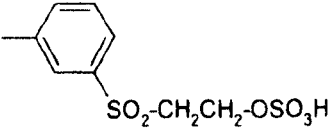
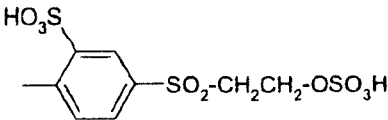
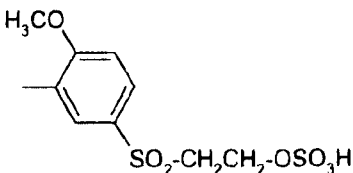
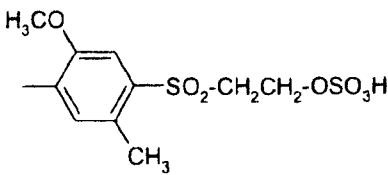
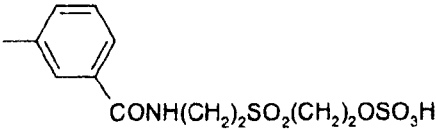
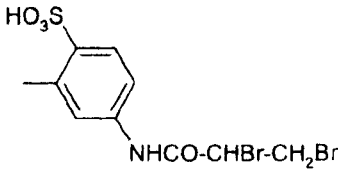
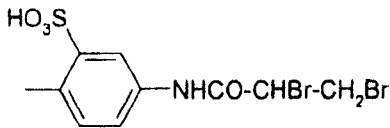
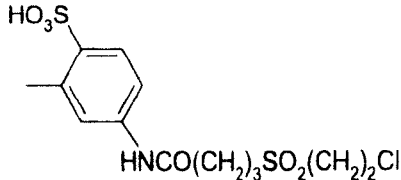
|     |                                   |                  |  |     |
|-----|-----------------------------------|------------------|--|-----|
| 37a | D <sub>44a</sub> -NH <sub>2</sub> | D <sub>44a</sub> |    | 495 |
| 37b | D <sub>44b</sub> -NH <sub>2</sub> | D <sub>44b</sub> |    | 489 |
| 37c | D <sub>44c</sub> -NH <sub>2</sub> | D <sub>44c</sub> |    | 487 |
| 37d | D <sub>44d</sub> -NH <sub>2</sub> | D <sub>44d</sub> |   | 497 |
| 37e | D <sub>44e</sub> -NH <sub>2</sub> | D <sub>44e</sub> |   | 514 |
| 37f | D <sub>44f</sub> -NH <sub>2</sub> | D <sub>44f</sub> |  | 513 |
| 37g | D <sub>44g</sub> -NH <sub>2</sub> | D <sub>44g</sub> |   | 514 |



D:

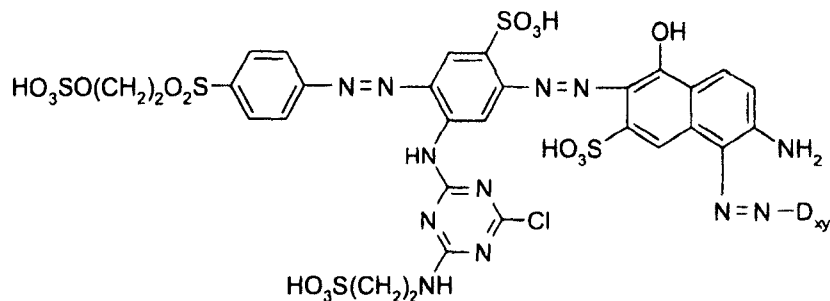


|         |                    |               |  |           |
|---------|--------------------|---------------|--|-----------|
| 38f/39f | $D_{45f/46f}-NH_2$ | $D_{45f/46f}$ |    | 524 (39f) |
| 38g/39g | $D_{45g/46g}-NH_2$ | $D_{45g/46g}$ |     | 520 (39g) |
| 38h/39h | $D_{45h/46h}-NH_2$ | $D_{45h/46h}$ |     | 518 (39h) |
| 38i/39i | $D_{45i/46i}-NH_2$ | $D_{45i/46i}$ |    | 520 (39i) |
| 38j/39j | $D_{45j/46j}-NH_2$ | $D_{45j/46j}$ |  | 528 (39j) |
| 38k/39k | $D_{45k/46k}-NH_2$ | $D_{45k/46k}$ |  | 518 (39k) |
| 38l/39l | $D_{45l/46l}-NH_2$ | $D_{45l/46l}$ |  | 522 (39l) |
| 38m/39m | $D_{45m/46m}-NH_2$ | $D_{45m/46m}$ |  | 520 (39m) |

|         |                    |               |  |           |
|---------|--------------------|---------------|--|-----------|
| 38n/39n | $D_{45n/46n}-NH_2$ | $D_{45n/46n}$ |    | 510 (39n) |
| 38o/39o | $D_{45o/46o}-NH_2$ | $D_{45o/46o}$ |    | 508 (39o) |
| 38p/39p | $D_{45p/46p}-NH_2$ | $D_{45p/46p}$ |    | 512 (39p) |
| 38q/39q | $D_{45q/46q}-NH_2$ | $D_{45q/46q}$ |    | 525 (39q) |
| 38r/39r | $D_{45r/46r}-NH_2$ | $D_{45r/46r}$ |   | 520 (39r) |
| 38s/39s | $D_{45s/46s}-NH_2$ | $D_{45s/46s}$ |  | 519 (39s) |
| 38t/39t | $D_{45t/46t}-NH_2$ | $D_{45t/46t}$ |  | 508 (39t) |
| 38u/39u | $D_{45u/46u}-NH_2$ | $D_{45u/46u}$ |  | 525 (39u) |
| 38v/39v | $D_{45v/46v}-NH_2$ | $D_{45v/46v}$ |  | 514 (39v) |

**实施例 40-57:** 通过使用等摩尔量的式  $D_{xy}-NH_2$  胺的重氮化合物代

替式  $D_{10}$ -NH<sub>2</sub> 胺重氮化合物的酸性悬浮液，使用如实施例 21 中所述的方法得到下式染料，



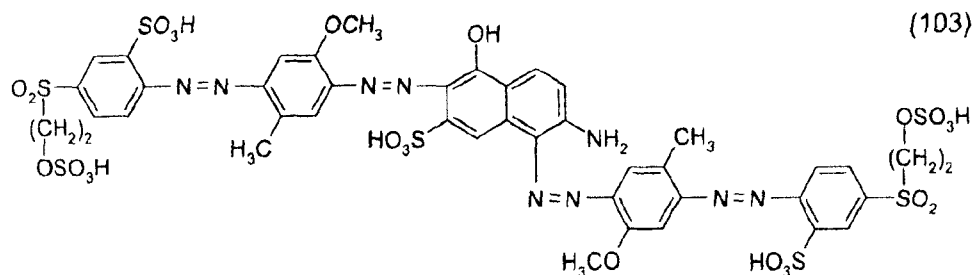
其中  $D_{xy}$  相应于表 3 中列出的一种，表 1 中的定义用于那些取代基。染料以良好的全面牢度性质以蓝紫色色泽染色羊毛和纤维素。

表 3:

| 实施例 | $D_{xy}$ | 实施例 | $D_{xy}$ | 实施例 | $D_{xy}$ |
|-----|----------|-----|----------|-----|----------|
| 40  | $D_{11}$ | 46  | $D_{17}$ | 52  | $D_{23}$ |
| 41  | $D_{12}$ | 47  | $D_{18}$ | 53  | $D_{24}$ |
| 42  | $D_{13}$ | 48  | $D_{19}$ | 54  | $D_{25}$ |
| 43  | $D_{14}$ | 49  | $D_{20}$ | 55  | $D_{26}$ |
| 44  | $D_{15}$ | 50  | $D_{21}$ | 56  | $D_{27}$ |
| 45  | $D_{16}$ | 51  | $D_{22}$ | 57  | $D_{28}$ |

**实施例 58-62:** 使用类似于实施例 21 所述的方法，可以制备下式化合物:

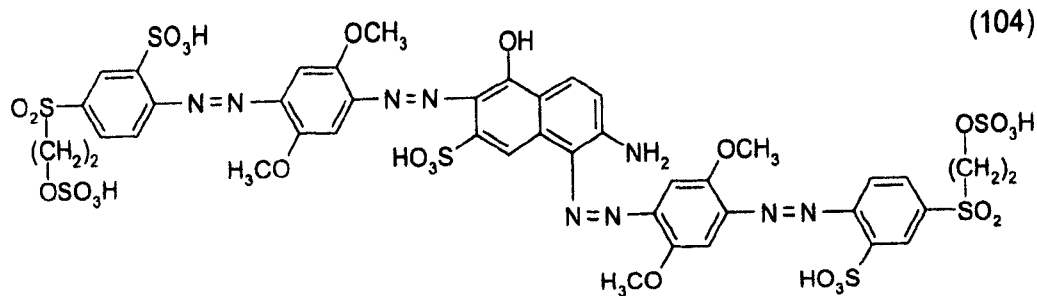
58



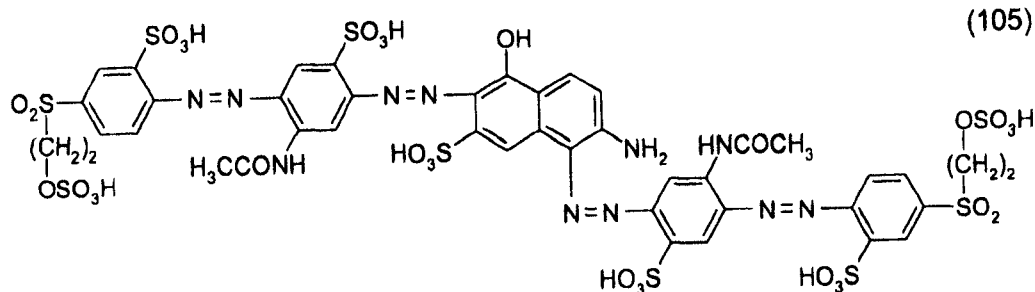
( $\lambda_{max}$ : 588 nm)



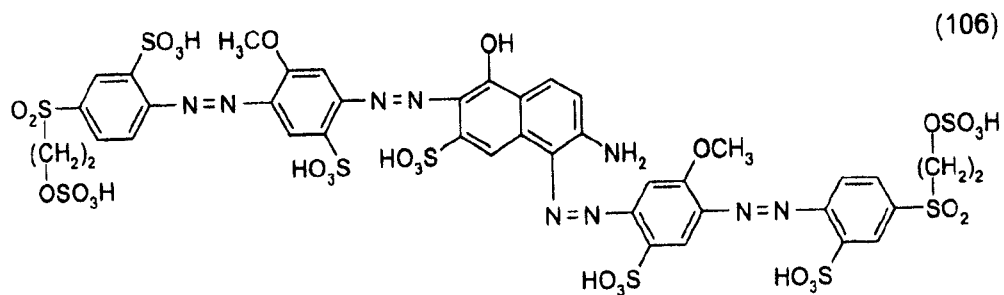
59

 $(\lambda_{\max}: 604 \text{ nm})$ 

60

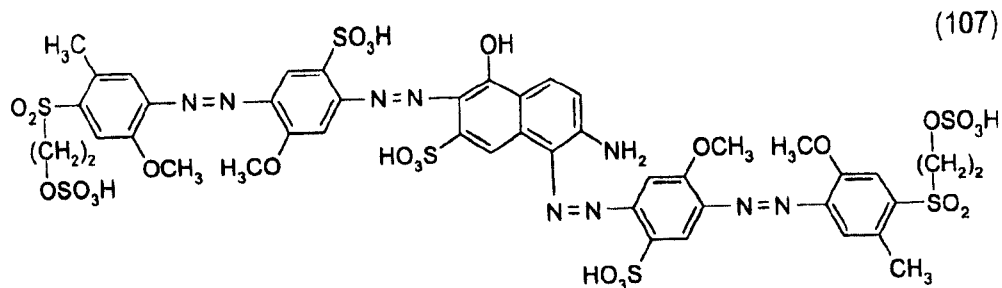
 $(\lambda_{\max}: 554 \text{ nm})$ 

61

 $(\lambda_{\max}: 555 \text{ nm})$ 

和

62



其以良好的全面牢度性质以深蓝色色泽染色羊毛和纤维素。

### 染色过程 I

100 份棉织物在 60℃ 的温度下引入到含有 45 克/升氯化钠和 2 份根据实施例 21 得到的活性染料的 1500 份染浴中。在 60℃ 的温度下 45 分钟后，加入 20 克/升纯碱。在此温度下另外继续染色 45 分钟。然后将色布漂洗、在沸点使用非离子型洗涤剂皂洗四分之一小时，再次漂洗并干燥。

作为上述方法的一种选自，染色可在 80℃ 而不是在 60℃ 进行。

### 染色过程 II

将 0.1 份根据实施例 21 的染料溶于 200 份水中，并加入 0.5 份硫酸钠、0.1 份匀染剂（基于高级脂肪胺和环氧乙烷的缩合产物）和 0.5 份乙酸钠。然后使用乙酸（80%）将 pH 调节到 5.5。将染浴在 50℃ 加热 10 分钟，然后加入 10 份羊毛织物。然后在约 50 分钟内加热到 100℃ 的温度，然后在此温度下进行染色 60 分钟，然后冷却染浴并取出色布。羊毛织物用热水和冷水洗涤，然后旋转并干燥。

### 印花过程 I

将 3 份根据实施例 21 得到的染料在快速搅拌下喷洒到含有 50 份 5% 海藻酸钠增稠剂、27.8 份水、20 份尿素、1 份间硝基苯磺酸钠和 1.2 份碳酸氢钠的 100 份原料增稠剂中。由此得到的印花浆料用于印花棉织物，然后在 102℃ 将所得印制品干燥并在饱和蒸汽中汽蒸 2 分钟。然后将印花的织物漂洗，如果需要的话在沸点皂洗并再次漂洗，随后干燥。

### 印花过程 II

(a) 丝光棉缎使用含有 30 克/升碳酸钠和 50 克/升尿素（吸收 70% 染液）的染液轧染并干燥。

(b) 使用按需喷墨喷墨头（起泡喷射），将根据步骤 (a) 预处理的棉缎用含有以下组成的含水油墨印花：

- 10 重量% 根据实施例 21 的活性染料，
- 20 重量% 1,2-丙二醇，和
- 70 重量% 水。

印花完全干燥并在 102℃ 在饱和蒸汽中固色处理 8 分钟、冷漂、在沸点温度洗去、再次漂洗并干燥。