



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101177547 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200710164443.4

(22) 申请日 2007.11.30

(73) 专利权人 上虞新晟化工工业有限公司
地址 312368 浙江省上虞市道墟镇龙盛集团
专利权人 浙江龙盛集团股份有限公司

(72) 发明人 阮伟祥 陈志鑫 陈建平 欧其
何旭斌 黄晔娣

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公
司 33201
代理人 王兵 黄美娟

(51) Int. Cl.
C09B 67/24 (2006.01)
D06P 3/16 (2006.01)

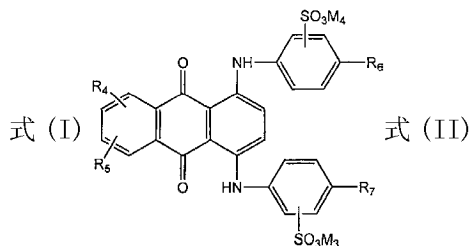
(56) 对比文件
EP 1593709 A1, 2005.11.09, 化合物 (1)-1

到 (1)-3.
EP 1860148 A1, 2007.11.28, 化合物 (1)-1
到 (1)-3.
JP 特开 2005-139445 A, 2005.06.02, 说明书
[0030] 到 [0033] 段.
CN 101027348 A, 2007.08.29, 式 (101) 到
(106) 化合物.
EP 1847375 A1, 2007.10.24, 化合物 2-1 到
2-9.
WO 2007085572 A2, 2007.08.02, 实施例.
CN 1594444 A, 2005.03.16, 说明书第 1 页第
4 段到第 2 页第 1 段.
CN 1459445 A, 2003.12.03, 实施例 1-8.
审查员 吴宏霞

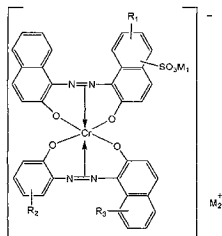
权利要求书 5 页 说明书 9 页

(54) 发明名称
一种酸性灰染料组合物

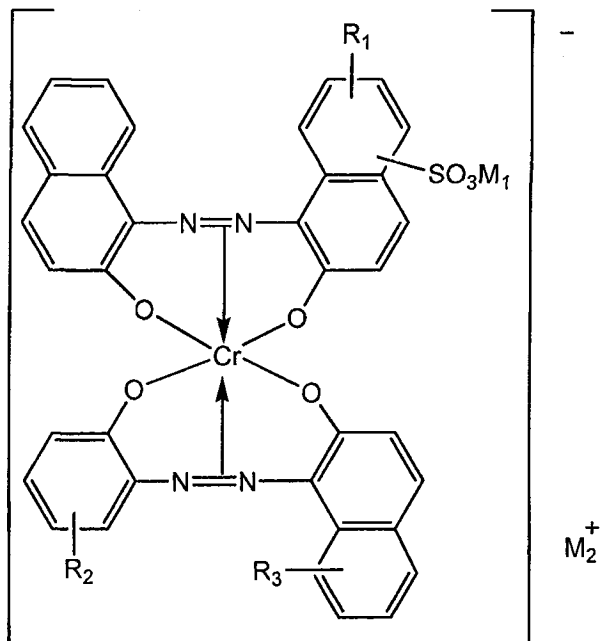
(57) 摘要
本发明公开了一种酸性灰染料组合物, 主要
含有一种或多种结构如式 (I) 所示化合物的组分
A 和一种或多种结构如式 (II) 所示化合物的组分
B, 基于所述的组分 A 和组分 B, 所述组分 A 的重量
百分含量为 60 ~ 95%, 所述组分 B 的重量百分含
量为 5 ~ 40%。由本发明制得的酸性灰染料组
合物配置成的酸性灰染料, 各项坚牢度优良, 热敏性
优异, 且在对蛋白质纤维及其混纺和聚酰胺纤维
及其混纺等这些纤维材料染色时, 均具有良好的



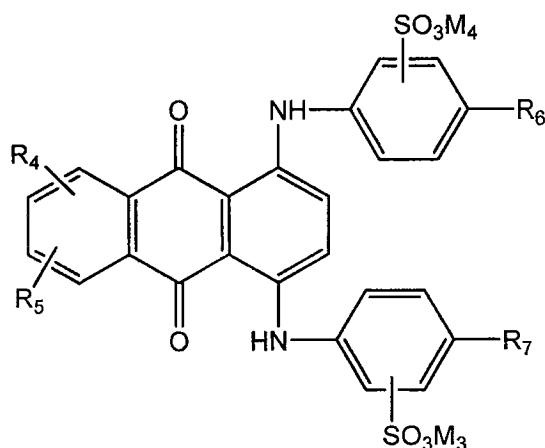
沾色牢度和上染率。



1. 一种酸性灰染料组合物,主要含有一种或多种结构如式(I)所示化合物的组分A和一种或多种结构如式(II)所示化合物的组分B;基于所述的组分A和组分B,所述组分A的重量百分含量为60~95%,所述组分B的重量百分含量为5~40%;



式(I)



式(II)

式(I)中, R_1 、 R_2 各自独立为H或 NO_2 ; M_1 、 M_2 各自独立为K、Na、Li或H; R_3 为H或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基氨基;

式(II)中, R_4 、 R_5 各自独立为H或OH; R_6 、 R_7 各自独立为H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基或环烷基; M_3 、 M_4 各自独立为K、Na、Li或H。

2. 如权利要求1所述的酸性灰染料组合物,其特征在于所述式(I)中 M_1 、 M_2 各自独立为Na或H;式(II)中 M_3 、 M_4 各自独立为Na或H。

3. 如权利要求2所述的酸性灰染料组合物,其特征在于所述式(I)中、式(II)中 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 同时为Na或H。

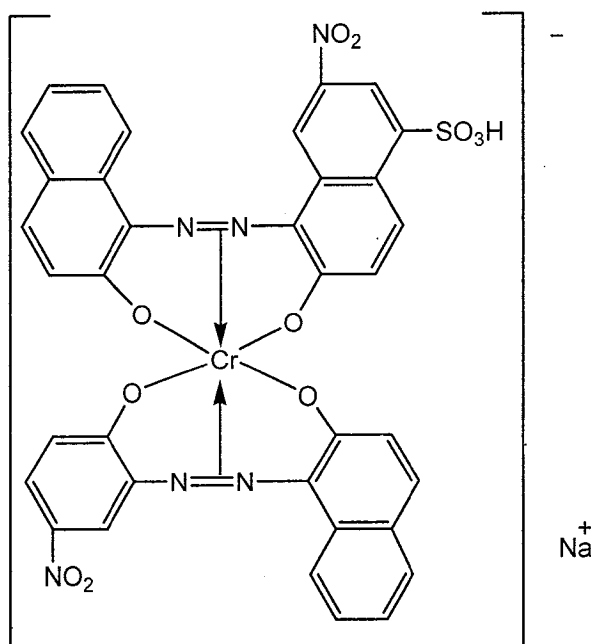
4. 如权利要求1所述的酸性灰染料组合物,其特征在于所述酸性灰染料组合物主要含有一种或多种结构如式(I)所示化合物的组分A和一种或多种结构如式(II)所示化合物的组分B;基于所述组分A和组分B,所述组分A的重量百分含量为70~95%,所述组分B

的重量百分含量为 5 ~ 30%。

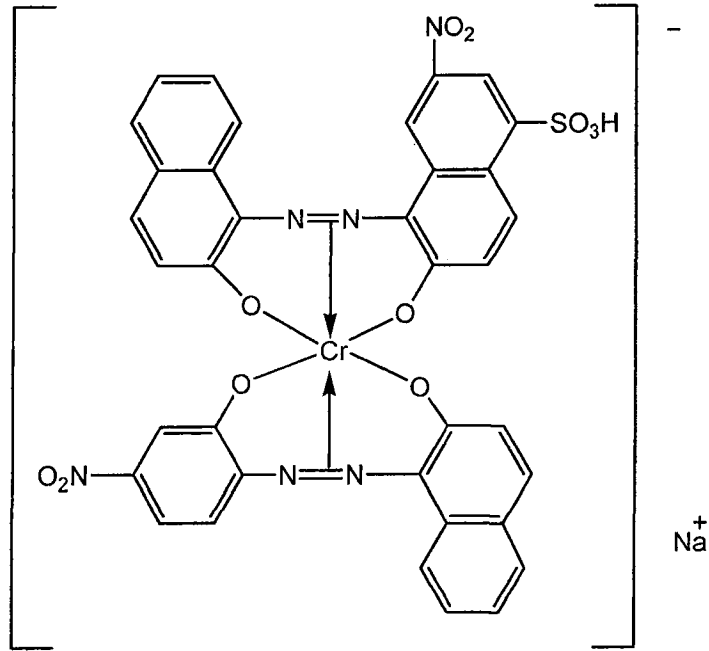
5. 如权利要求 1 所述的酸性灰染料组合物,其特征在于所述的组合物基本上由一种或多种结构如式 (I) 所示的组分 A 和一种或多种结构如式 (II) 所示的组分 B 及助剂组成,基于所述的组分 A 和组分 B,所述组分 A 重量分数为 60 ~ 95%,所述组分 B 重量分数为 5 ~ 40%,所述的助剂的量与组分 A 和组分 B 两者的总重量之比为 0.3 ~ 2 : 1。

6. 如权利要求 1 所述的酸性灰染料组合物,其特征在于所述的酸性灰染料组合物基本上由一种或多种结构如式 (I) 所示的组分 A 和一种或多种结构如式 (II) 所示的组分 B 及助剂组成;基于所述的组分 A 和组分 B,所述组分 A 的重量百分含量为 70 ~ 95%,所述组分 B 的重量百分含量为 5 ~ 30%;所述的助剂的重量与组分 A 与组分 B 总重量之比为 0.3 ~ 2 : 1。

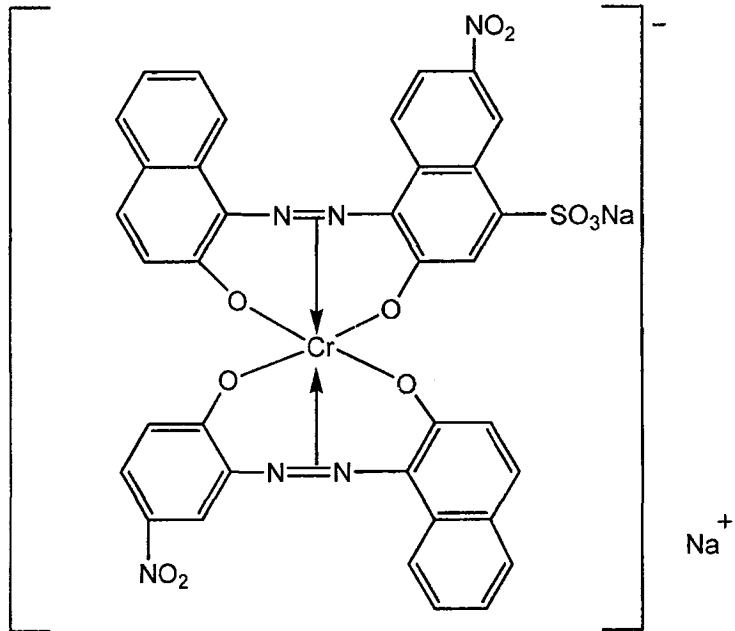
7. 如权利要求 1 所述的酸性灰染料组合物,其特征在于所述的组分 A 为下列式 (I-1) ~ (I-4) 所示化合物中的一种或两种以上的混合物:



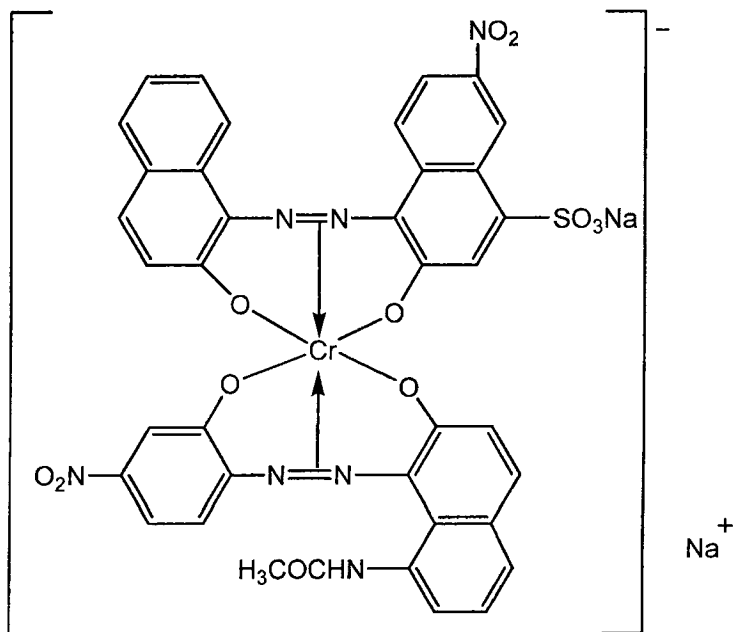
式 (I-1)



式 (I-2)

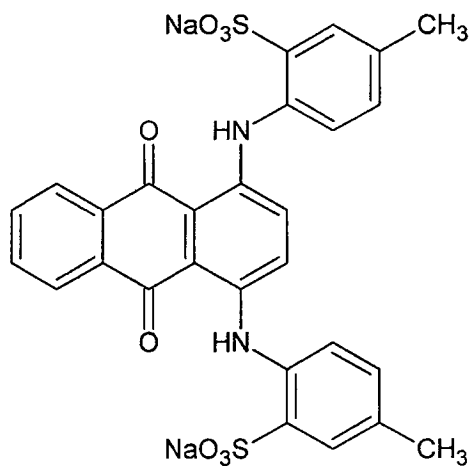


式 (I-3)

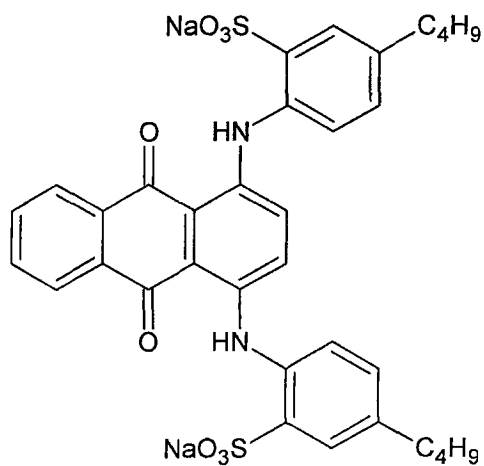


式 (I-4)。

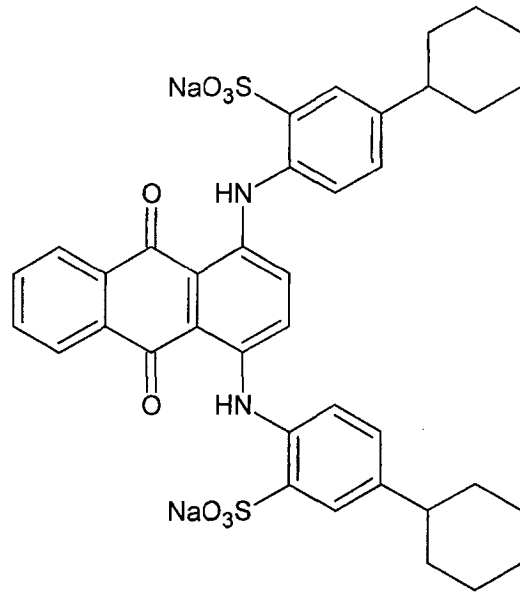
8. 如权利要求 1 ~ 6 之一所述的酸性灰染料组合物,其特征在于所述的组分 B 为下列式 (II-1) ~ (II-5) 所示化合物中的一种或两种以上的混合物:



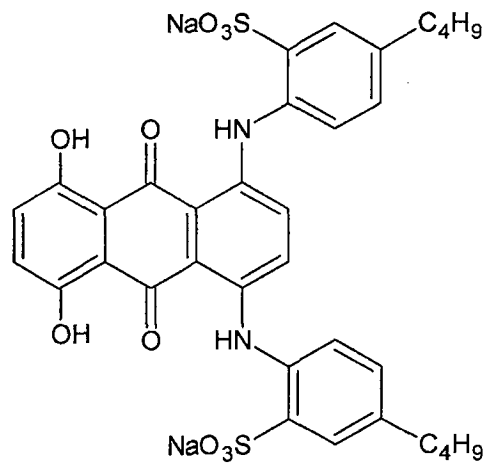
式 (II-1)



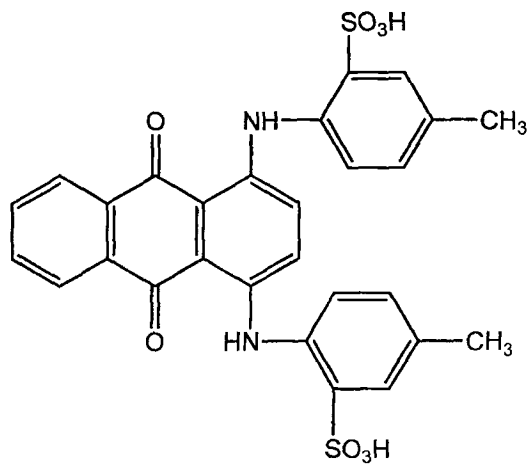
式 (II-2)



式 (II-3)



式 (II-4)



式 (II-5)。

一种酸性灰染料组合物

(一) 技术领域

[0001] 本发明涉及一种酸性灰染料组合物,特别是一种适合印染羊毛及其混纺、丝绸、锦纶等蛋白质纤维及其混纺和聚酰胺纤维及其混纺织物的酸性灰染料组合物。

(二) 背景技术

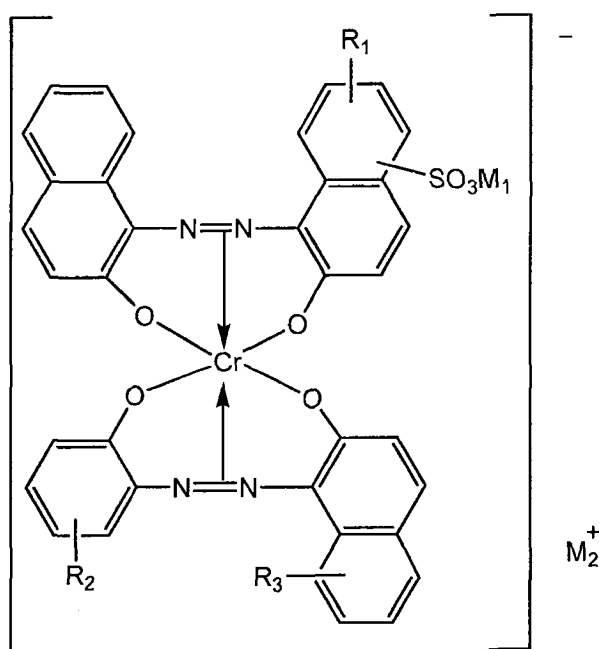
[0002] 目前,印染厂对聚酰胺纤维面料诸如锦纶和尼龙类面料的中浅色染色所使用的灰色染料一般均采用由 C. I. 酸性蓝 324, C. I. 酸性黄 199, C. I. 酸性红 337 所混拼的 A-BL 灰组成,此种弱酸型染料虽然价格便宜,但它的缺陷颇多,不但热敏性差,且日晒牢度和湿牢度也较低,迫切需要提高。中国专利 200610088065.1 和 200410041035.6 分别介绍了两种适合锦纶和尼龙面料的中浅色染色的酸性复合灰染料,它在一定程度上提高了热敏性和聚酰胺类面料的沾色牢度。

(三) 发明内容

[0003] 本发明提供了一种酸性灰染料组合物,由其配置成的酸性灰染料,各项坚牢度优良,热敏性优异,且在对蛋白质纤维及其混纺和聚酰胺纤维及其混纺等这些纤维材料染色时,均具有良好的沾色牢度和上染率。

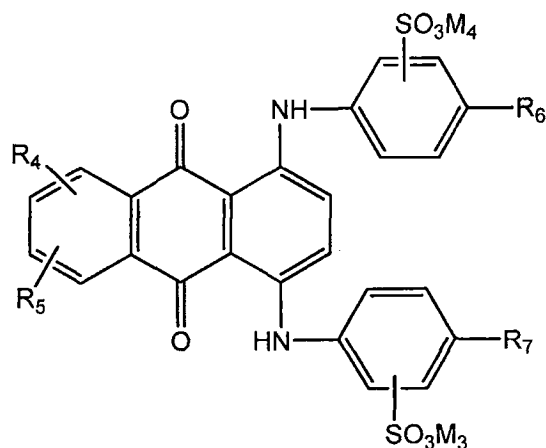
[0004] 本发明解决其技术问题所采取的方法是:一种酸性灰染料组合物,主要含有一种或多种结构如式(I)所示的组分 A 和一种或多种结构如式(II)所示的组分 B;基于所述的组分 A 和组分 B,所述组分 A 的重量百分含量为 60~95%,所述组分 B 的重量百分含量为 5~40%;

[0005]



[0006] 式(I)

[0007]



[0008] 式 (II)

[0009] 式 (I) 中, R_1 、 R_2 各自独立为 H 或 NO_2 ; M_1 、 M_2 各自独立为 K、Na、Li 或 H; R_3 为 H 或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷酰氨基;

[0010] 式 (II) 中, R_4 、 R_5 各自独立为 H 或 OH; R_6 、 R_7 各自独立为 H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基或环烷基; M_3 、 M_4 各自独立为 K、Na、Li 或 H。

[0011] 优选的, 式 (I) 中 M_1 、 M_2 各自独立为 Na 或 H; 式 (II) 中 M_3 、 M_4 各自独立为 Na 或 H。更优选所述式 (I) 中、式 (II) 中 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 同时为 Na 或 H。

[0012] 优选的, 所述酸性灰染料组合物, 主要含有一种或多种结构如式 (I) 所示的组分 A 和一种或多种结构如式 (II) 所示的组分 B, 基于所述组分 A 和组分 B, 所述组分 A 的重量百分含量为 70 ~ 95%, 所述组分 B 的重量百分含量为 5 ~ 30%。

[0013] 上述的酸性灰染料组合物主要含有组分 A 和组分 B, 通常在染料配制时, 是以含有染料组分 A、B 的带电解质的染料粉末进行配制, 会不可避免地带有部分杂质。带电解质的染料粉末是染料行业里习惯的说法, 因为染料在常规合成中有先加酸、后加碱及盐析的过程, 因此一般情况下合成出来的染料滤饼是含有无机盐的, 该盐即为所说的电解质, 所以通常用的原料染料都是带电解质的染料粉末, 配料时按其中化合物的含量来配制, 并不会影响本发明的效果。

[0014] 本发明的发明点在于将组分 A 和组分 B 用于灰色染料的复配, 这两种组合方式是本发明的关键所在, 此外, 在本领域技术人员熟知的范围内, 本发明组合物还可添加少量其他可应用于灰色至黑色染料复配的染料单体, 例如国际染料索引 C. I. 酸性黑 107、C. I. 酸性黑 121、C. I. 酸性黑 122、C. I. 酸性黑 140、C. I. 酸性黑 168、C. I. 酸性黑 170、C. I. 酸性黑 180、C. I. 酸性黑 187、C. I. 酸性黑 215、C. I. 酸性黑 220、C. I. 酸性黑 222 等, 通过这一改变所获得的酸性灰染料组合物, 同样在本发明的保护范围之内。

[0015] 另外, 本发明的酸性灰染料组合物, 应用于染色时需经商品化处理, 一般可以加入一定量本领域熟知的助剂, 推荐所述的组合物基本上由一种或多种结构如式 (I) 所示的组分 A 和一种或多种结构如式 (II) 所示的组分 B 及助剂组成, 基于所述的组分 A 和组分 B, 所述组分 A 重量分数为 60 ~ 95%, 所述组分 B 重量分数为 5 ~ 40%, 所述的助剂的量与组分 A 和组分 B 两者的总重量之比为 0.3 ~ 2 : 1。

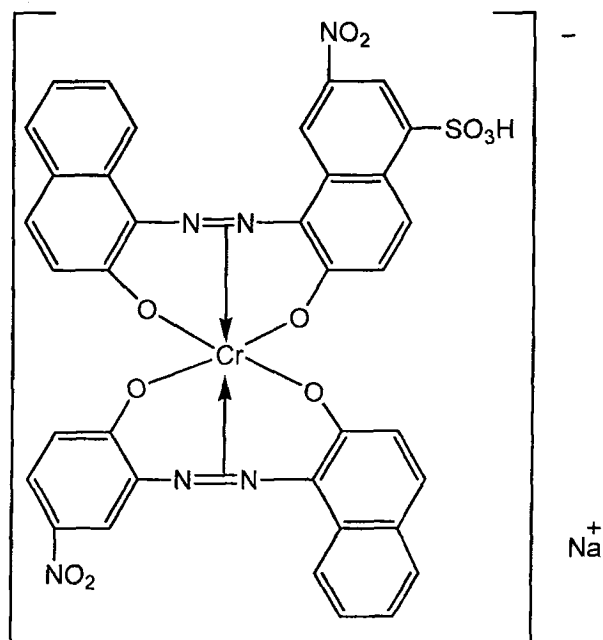
[0016] 优选的, 所述的酸性灰染料组合物基本上由一种或多种结构如式 (I) 所示的组分 A 和一种或多种结构如式 (II) 所示的组分 B 及助剂组成; 基于所述的组分 A 和组分 B, 所述组分 A 的重量百分含量为 70 ~ 95%, 所述组分 B 的重量百分含量为 5 ~ 30%; 所述的助剂

的重量与组分 A 与组分 B 总重量之比为 0.3 ~ 2 : 1。

[0017] 这里所说的“基本上”的含义是指组合物中还不可避免地存在一些杂质,如原料中本身带的电解质盐,这些杂质的存在并不影响本发明的效果。

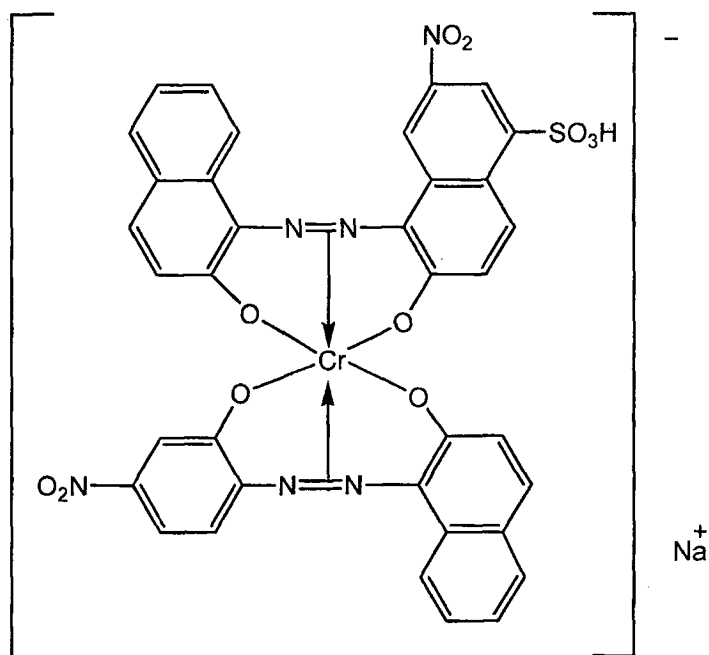
[0018] 进一步,所述的组分 A 优选下列式 (I-1) ~ (I-4) 所示化合物中的一种或两种的混合物:

[0019]



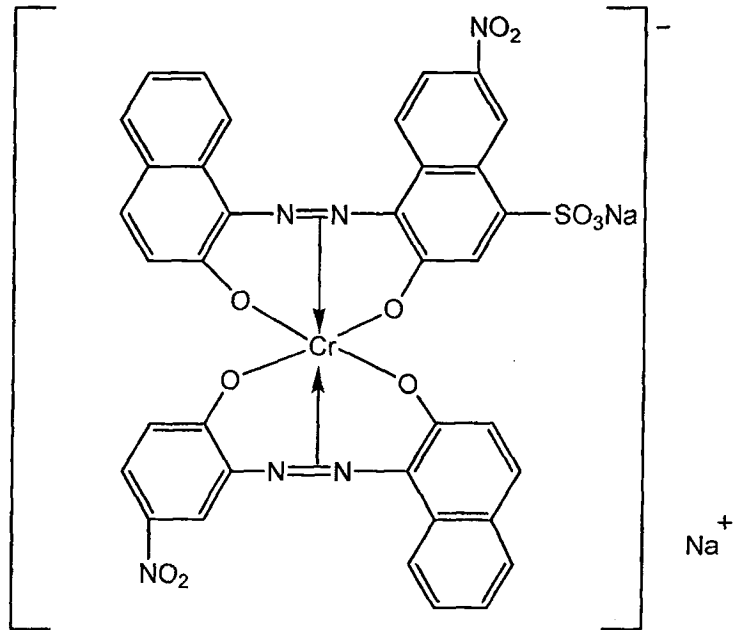
[0020] 式 (I-1)

[0021]



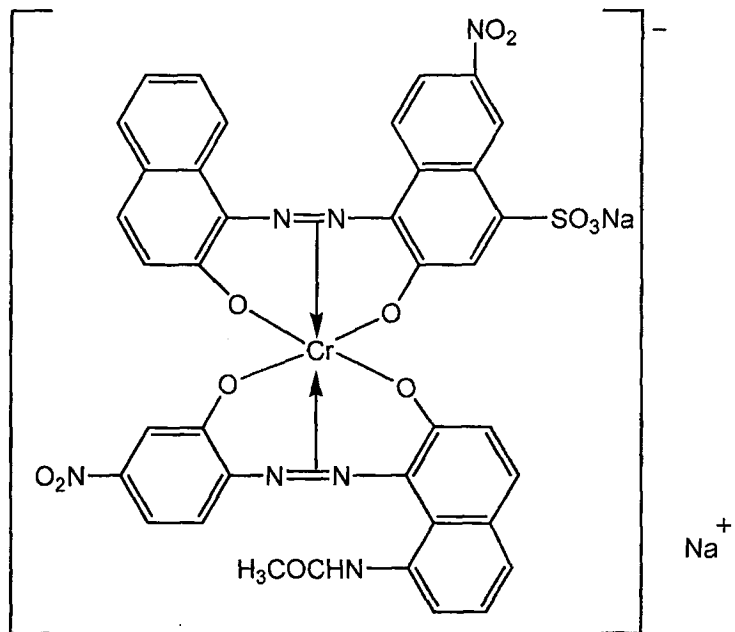
[0022] 式 (I-2)

[0023]



[0024] 式 (I-3)

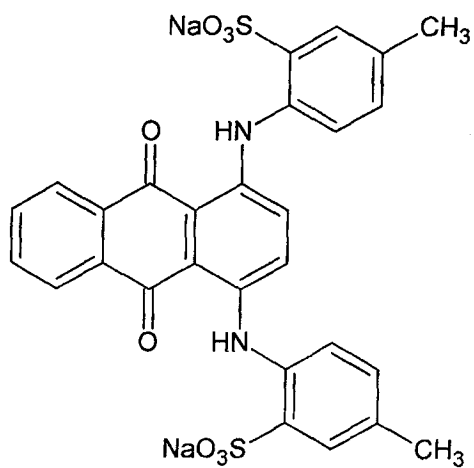
[0025]



[0026] 式 (I-4)

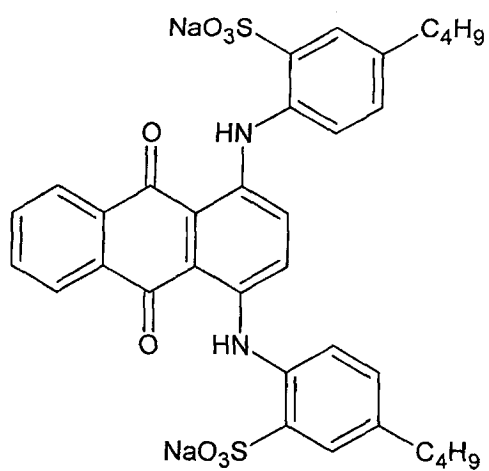
[0027] 所述的组分 B 优选下列式 (II-1) ~ (II-5) 所示化合物中的一种或两种以上的混合物；

[0028]



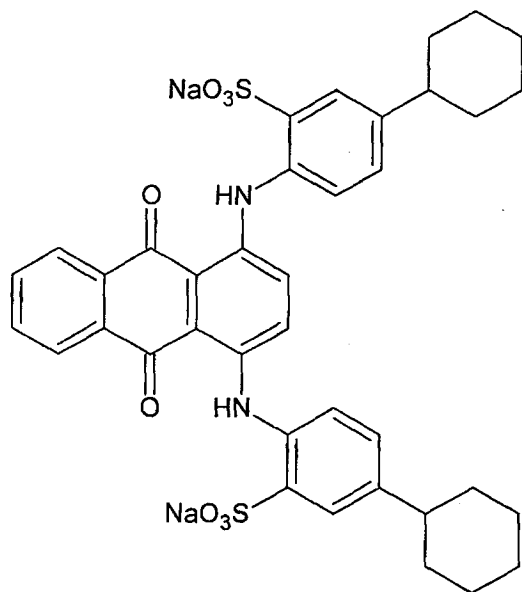
[0029] 式 (II-1)

[0030]



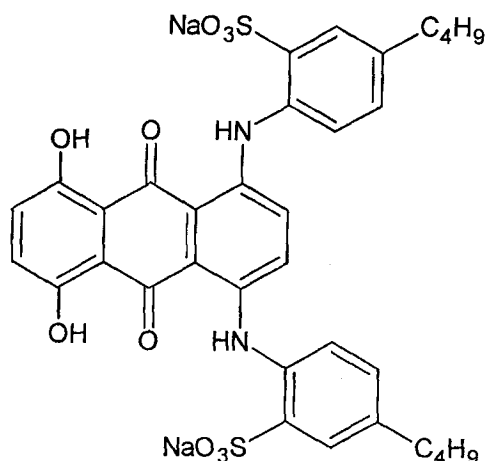
[0031] 式 (II-2)

[0032]



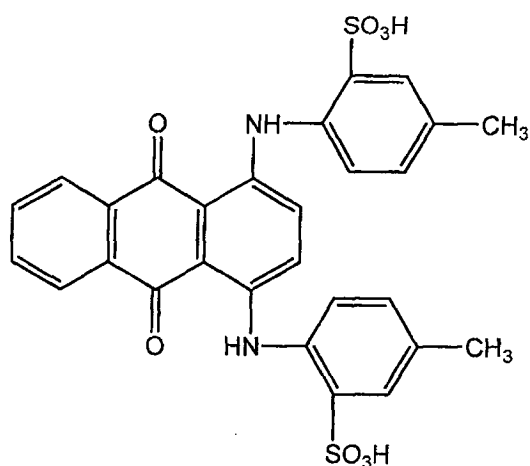
[0033] 式 (II-3)

[0034]



[0035] 式 (II-4)

[0036]



[0037] 式 (II-5)。

[0038] 配制本发明的酸性灰染料组合物,所使用的式 (I-1) ~ (I-4)、式 (II-1) ~ (II-5) 的染料化合物均为公知染料,可方便地按本领域技术人员熟知的方式制备或从染料商品市场采购得到,从而合成本发明所述的灰色的酸性染料组合物。

[0039] 本发明中,所采用的助剂为元明粉或亚甲基二萘磺酸钠 NNO 或两者的混合物。所加助剂的重量与组分 A 和组分 B 的总重量之比为 0.3 ~ 2 : 1,优选的,所加助剂的重量与组分 A 和组分 B 的总重量的之比为 0.3 ~ 1.5 : 1。

[0040] 由于染料行业的特殊性,很难也没有必要制成纯品,通常会带有一些制备过程中的杂质,本发明所述的染料配合物制成成品时也允许含有少量的水分及微量的物理杂质。

[0041] 本发明的酸性灰染料组合物,经商品化处理后,可以微粒子化后的液态、乳膏态或者用喷雾干燥法等进行干燥后的粉状、颗粒状态供给染色。用本发明的制得的复合酸性灰染料特别适合印染羊毛及其混纺、丝绸、锦纶等蛋白质纤维及其混纺和聚酰胺纤维及其混纺织物,在印染上述纤维材料时,通过调整不同组分间的比例,可获得具有热敏性稳定、耐晒、耐洗、耐汗渍等优良性能的灰色染织物,它们均具有良好的沾色牢度和上染率。

(四) 具体实施方式

[0042] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不限于此:

[0043] 实施例中所标识的染料单体用量以折百量计,即按照染料粉末中该染料单体化合物的含量计,各染料单体在各自染料粉末中质量含量如下:化合物 I-1,70%;化合物 I-2,65%;化合物 I-3,60%;化合物 I-4,65%;化合物 II-1,85%;化合物 II-2,75%;化合物 II-3,80%;化合物 II-4,80%;化合物 II-5,80%;操作取量时按照化合物用量,根据化合物含量,换算成染料粉末用量即可。

[0044] 实施例 1:

[0045] 组分 结构式 折百量 (g)

[0046] 组分 A I-1 72

[0047] 组分 B II-1 9

[0048] 助剂 元明粉 45

[0049] 取上述各组分,加水 200g,打浆拼色,校对色光,喷雾干燥,该染料能提供给织物均匀而牢度性能良好的灰色。

[0050] 实施例 2 ~ 16:

[0051] 按照表 1 所示数据,将组分 A、组分 B、助剂加水拼混后,用研磨机进行研磨分散,然后喷雾干燥,制得成品。

[0052] 表 1

[0053]

实施例	组分 A 所含结构式	组分 B 所含结构式	其他微量染料组分 (g)	助剂 (g)	A/B 折百量 (g)
2	I-1	II-2		元明粉 : 60	95/5
3	I-3	II-3		NNO :85	90/10
4	I-2	II-4		元明粉 : 80	80/20
5	I-4	II-5		元明粉 : 75	88/12
6	I-2	II-3		元明粉 : 45 NNO :45	83/17
7	I-1	(II-2)+(II-3)	C. I. 酸性黑 107:0.1	元明粉 : 45 NNO :95	91/(3+6)

实施例	组分 A 所含结构式	组分 B 所含结构式	其他微量染料组分 (g)	助剂 (g)	A/B 折百量 (g)
8	I-2	(II-1)+(II-3)		元明粉 : 45 NNO :55	75/(10+15)
9	I-1	(II-1)+(II-3)		元明粉 : 100 NNO :55	70/(10+20)
10	I-2	(II-2)+(II-3)		元明粉 : 30	65/(20+15)
11	I-1	(II-1)+(II-2)+(II-3)	C. I. 酸性黑 170:0.15	NNO :100	60/ (15+15+10)
12	I-3	(II-1)+(II-2)+(II-3)		元明粉 : 120	77/(10+6+7)
13	(I-1)+(I-2)	(II-1)+(II-2)	C. I. 酸性黑 220:0.14	元明粉 : 100 NNO :100	(30+42)/ (10+18)
14	(I-1)+(I-4)	(II-2)+(II-3)		元明粉 : 120 NNO :65	(35+33)/ (15+17)
15	(I-1)+(I-2)	(II-1)+(II-3)		元明粉 : 100 NNO :50	(35+39)/ (12+14)
16	(I-1)+(I-2)	(II-1)+(II-2)+(II-3)	C. I. 酸性黑 187:0.05	元明粉 : 50 NNO :50	(30+33)/ (17+20)

[0054] 染色实施例 :

[0055] 取 1g 上述实施例 1 ~ 16 制得的染料,置于 150ml 的烧杯中,加入 85℃ 的蒸馏水 100ml,搅拌使其充分溶解,再将其配置成染色深度为 2%,浴比为 1 : 50 的染液,分开分别

放入尼龙面料和丝绸面料,将染缸常温放置打样机内,加热到 40℃,保温 15 分钟,然后以 1℃/min 的速度升温至 100℃,保温 30 分钟,染毕将染缸取出,冷却 10~15 分钟,取出织物经水洗烘干。

[0056] 采用国标 GB/T3921-1997、GB/T3920-1997、GB/T3922-1997、GB/T8427-1998 分别测试其耐洗、耐摩擦、耐汗渍、耐日晒牢度,结果见下表 2:

[0057] 表 2

[0058]

实施 例	牢度等级							
	尼龙布				丝绸			
	耐洗	耐摩 擦	耐汗 渍	耐日 晒	耐洗	耐摩 擦	耐汗 渍	耐日 晒
1	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	6
2	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	6
3	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	6
4	4~5	4~5	4~5	6	4	4~5	4~5	6
5	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	6
6	4~5	4~5	4~5	6	4	4~5	4~5	5~6
7	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	5~6
8	4~5	4~5	4~5	6	4	4~5	4~5	5~6
9	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	5~6
10	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	5~6
11	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	5~6
12	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	5~6
13	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	5~6
14	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	5~6
15	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	5~6
16	4~5	4~5	4~5	5~6	4	4~5	4~5	5~6

[0059]

[0060] 由上表可以看出,本发明的酸性复合染料性能良好,各项坚牢度优良。