

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 3 月 12 日 (12.03.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/032020 A1

- (51) 国际专利分类号:
D06P 1/38 (2006.01) *D06P 5/02* (2006.01)
D06P 1/94 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/082832
- (22) 国际申请日: 2013 年 9 月 3 日 (03.09.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 苏州大学 (SOOCHOW UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。
- (72) 发明人: 龙家杰 (LONG, Jiajie); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。
许红梅 (XU, Hongmei); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。
崔创龙 (CUI, Chuanglong); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。
陈峰 (CHEN, Feng); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。
魏晓晨 (WEI,

Xiaochen); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。

- (74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市沧浪区干将西路 93 号 5 楼陶海锋, Jiangsu 215002 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH,

[见续页]

(54) Title: PHASE-TRANSFER CATALYTIC COLOUR FIXATION PROCESSING METHOD FOR TEXTILE

(54) 发明名称: 纺织品的一种相转移催化固色加工方法

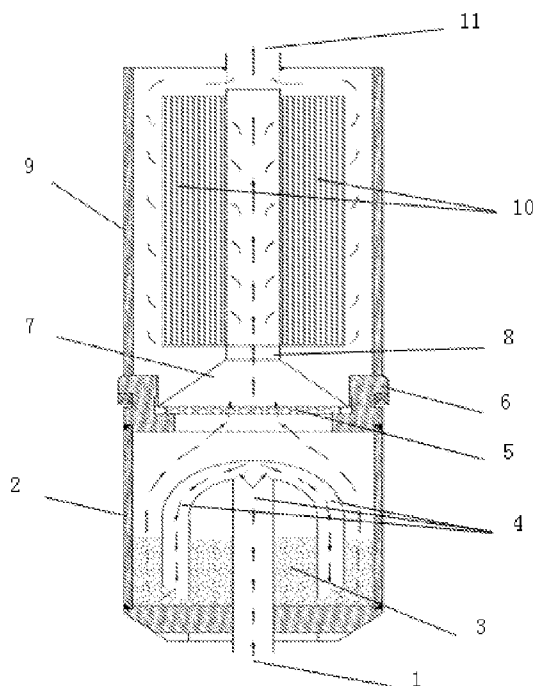


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a phase-transfer catalytic colour fixation processing method for a textile. The processing method comprises the following steps: dyeing a natural fibre textile in a supercritical carbon dioxide fluid waterless dyeing system using a disperse reactive dye, and then realising a reaction fixation of the dye on the fibres using a phase-transfer catalyst in the supercritical carbon dioxide fluid. Since the method utilises the action of the phase-transfer catalyst in the colour fixation stage, an ionized colour fixation reaction accelerator and the like is effectively is transferred to the supercritical carbon dioxide colour fixation fluid and solid-phase fibres, thus improving the nucleophilic reactivity of the functional group on the fibres, achieving the colour fixation reaction between the fibres and the dye in the supercritical carbon dioxide fluid conditions, and improving the colour fixation efficiency of the dye on the fibres. The technical method provided by the invention realises the reaction fixation of the dye on the fibres in hydrophobic fluid conditions, and has the advantages of a high colour fixation efficiency, a simple process, being green and environmentally friendly and the like.

(57) 摘要:

[见续页]



CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明涉及纺织品的一种相转移催化固色加工方法。将天然纤维纺织品采用分散活性染料在超临界二氧化碳流体无水染色系统中完成上染后，再在超临界二氧化碳流体中利用相转移催化剂实现纤维上染料反应固着。由于该方法在固色阶段利用了相转移催化剂的作用，将离子化的固色反应促进剂等有效转移到超临界二氧化碳固色流体及固相纤维中，从而改善了纤维上官能团的亲核反应性，实现了超临界二氧化碳流体条件下纤维与染料的固色反应，提高了纤维上染料的固色效率。本发明的技术方法实现了疏水性流体条件下染料在纤维上的反应固着，具有固色效率高，工艺简单，绿色环保等优点。

纺织品的一种相转移催化固色加工方法

技术领域

本发明涉及纺织品的一种相转移催化固色加工方法，特别涉及一种在超临界二氧化碳流体中采用分散活性染料对纺织品、尤其是对天然纤维纺织品实行相转移催化固色的方法，属纺织染整技术领域。

背景技术

传统的纺织印染行业作为工业废水排放的主要大户之一，其不但耗水量大，而且其产生的印染废水成分复杂多变，色度深，COD 值高，常含有多种有毒有害物质，对淡水资源及生态环境的污染及危害日益严重。采用和推广超临界二氧化碳流体代替传统水浴对纺织品进行无水染色加工，具有生态、环保、清洁生产的特点，对促进传统纺织印染行业的升级改造和突破其发展受用水和排污限制等瓶颈问题意义深远。

但超临界CO₂流体中天然纤维纺织品的染固色，如棉、真丝、羊毛等，依然还存在需解决的技术性难题。由于超临界二氧化碳流体的疏水性，从而在很大程度上限制了传统离子型或高极性染料或/及助剂的应用，而且亲水性纤维在疏水性的超临界CO₂流体中无法获得足够的润湿膨化，因而染料在纤维上的吸附和在纤维内的扩散都受到了较大影响。近年来，众多研究者采用不同手段或方法，对此进行了广泛的研究（参见文献：Dyeing of modified cotton fibres with disperse dyes from supercritical carbon dioxide Lewis J Soc Dyers Colour 114 5/6 (1998), pp. 169 - 173; Dyeing natural fibres with disperse dyes in supercritical carbon dioxide. Text Res J. 64 7 (1994), pp. 371 - 374; Dyeing wool without water—possibilities and limits of supercritical CO₂. In: Wenclawiak B, Padberg S, editors. 4th International symposium extraction for sample preparation - SFE - (X)SE - SPME— Book of abstracts

1999. Siegen: University GH of Siegen; 1999. p. 29 – 30; 真丝织物的TCT改性及其在超临界CO₂中的染色[J].丝绸, 2005(7): 32-34)。现有技术的研究和实践表明, 经过结构优化设计的分散活性染料, 是实现超临界二氧化碳流体中纺织品染色、尤其是实现天然纤维纺织品染固色的可行且有效的途径之一 (参见文献: Dyeing of cotton fabric with a reactive disperse dye in supercritical carbon dioxide, The journal of supercritical fluids, 2012, 69: 13-20; Solubility of a reactive disperse dye in supercritical carbon dioxide, Coloration technology, 2012, 128: 127-132)。由于这类染料的母体结构具有分散染料的疏水特性, 有效解决了染料在超临界CO₂流体中的溶解性问题; 同时经优化设计后的该类染料分子结构较小, 亲水性纤维可不经膨化等预处理, 在干态下也可使染料获得较好的吸附和扩散上染; 染料分子结构中的活性基, 在一定条件下可与纤维上的官能团反应, 从而实现染料与纤维以共价键结合并固着的目的, 大大提高了染色品的色牢度。

然而, 在纺织品染色过程中, 尤其是在天然纤维纺织品染固色加工时, 通常由于超临界二氧化碳流体本身呈弱酸性, 从而使纤维与染料上活性基团的固色反应难以进行。因而, 如何提高超临界二氧化碳流体中纤维上各类官能团, 如棉、麻等纤维上羟基 (-OH) 的反应性, 从而提高染料固色效率, 降低固色反应温度、缩短处理时间等, 具有非常重要的意义。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术存在的不足, 提供一种能有效实现在超临界二氧化碳流体中对纺织品、尤其是对天然纤维纺织品进行分散活性染料染固色的加工方法。

实现本发明目的所采用的技术方案是提供纺织品的一种相转移催化固色加工方法, 包括如下步骤:

1、采用分散活性染料将纺织品置于超临界二氧化碳流体中进行无水介质状态下的干态上染；

2、将纺织品置于相转移催化固色装置中，循环的超临界二氧化碳流体以相转移催化为载体，将呈离子态的固色催化碱性物质从水溶液转移到疏水性的超临界二氧化碳流体中，与纺织品纤维上的官能团充分接触并与分散活性染料进行催化固色反应；所述呈离子态的固色催化碱性物质为氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠，或它们在微水环境中水解或受热分解产生氢氧根 OH^- 的物质，所述固色催化碱性物质在水溶液中的浓度为 $0.1\text{g/L} \sim 20\text{g/L}$ ；所述相转移催化剂为全氟辛基季铵盐，或含 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 脂肪链或芳香基的季铵盐。

本发明所述分散活性染料的活性基的结构为乙烯砜、乙烯基、均三嗪、烟酸，或它们的衍生物。

对于纺织品在超临界二氧化碳流体中进行无水介质状态下的干态上染工艺条件，本发明的一个优选方案为：系统压力 $8.0\text{MPa} \sim 30.0\text{MPa}$ ，温度 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ ，处理时间 $30\text{min} \sim 180\text{min}$ 。

对于催化固色反应的工艺条件，本发明的一个优选方案为：温度 $60^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ ，压力 $8.0\text{MPa} \sim 30.0\text{MPa}$ ，反应时间 $20\text{min} \sim 180\text{min}$ 。

本发明技术方案所述的纺织品的一种相转移催化固色加工方法，采用的相转移催化固色装置包括超临界二氧化碳流体系统，固色液储存釜和固色釜，固色液储存釜置于固色釜的下部，通过连接装置密封连通；所述的固色液储存釜为圆柱形空腔，内置流体分布器，所述的流体分布器由相互连通的若干个管道组成，管口弯向下方，其中的一个管道为循环流体入口管，与超临界二氧化碳流体系统连通，其余管道为循环流体出口管；所述的固色釜为圆柱形空腔，顶部开有循环流体出口，与超临界二氧化碳流体处理系统连通，

固色釜的底部安装多孔过滤器，流体导流罩的下部为喇叭形开口，罩在多孔过滤器的上面，流体导流罩的上部开口与纺织品卷绕轴的下端口连通；所述的纺织品卷绕轴为圆柱形空心轴，上端口封闭，轴身开有通孔。

由于上述技术方案的运用，本发明与现有技术相比具有的优点是：在超临界二氧化碳流体中对纺织品、尤其是天然纤维纺织品采用分散活性染料染固色时，由于在固色系统中利用了相转移催化原理，使得只能在极性水溶液中存在的固色碱性促进剂，也因此可能进入疏水性流体相，并进而与固相纤维上的官能团发生作用，从而提高了纤维上官能团与染料的反应活泼性；并最终提高了染料在纤维上的催化固色效率；同时，还有利于降低固色反应温度，缩短固色处理时间等；因此，本发明技术方案在纺织品、尤其是天然纤维纺织品的超临界二氧化碳流体无水染固色加工中具有广阔的应用前景。

附图说明

图 1 是本发明实施例提供的超临界二氧化碳流体中纺织品相转移催化固色加工的装置的原理图；

图 2 是本发明实施例提供的超临界二氧化碳流体中固色促进剂 (Na_2CO_3) 与相转移催化剂 (FC-134) 混合液用量 (含固量 10%； Na_2CO_3 : FC-134 为 3:1) 对纺织品固色表面色深值 $\left[\frac{K}{S}\right]_{\lambda_{\text{max}}}$ 和固色效率 (Fix, %) 的影响比较；

图 1 中：1、循环流体入口管；2、固色液储存釜；3、固色混合溶液；4、流体分布器；5、过滤器；6、连接装置；7、流体导流罩；8、纺织品卷绕轴；9、固色釜；10、卷绕纺织品；11、循环流体出口。

具体实施方式

以下结合附图和实施例对本发明技术方案作进一步描述。

实施例 1

本实施例提供纺织品的一种相转移催化固色加工方法，所采用的被染纤维纺织品为干态纯棉机织物（ 102.0g/m^2 ）；所用染料为分散活性红染料（含一个乙烯基活性基团，由台湾永光化学品有限公司提供，用量为 $0.2\% \text{ o.m.f}$ ）。

本实施例中，纺织品的超临界二氧化碳流体染色用装置系统及其方法，参见公开号为 CN102296469A 的中国发明专利“在超临界二氧化碳流体中天然纤维的染色方法”。

参见附图 1，它是本实施例提供的超临界二氧化碳流体中纺织品相转移催化固色加工装置的原理图；它包括固色液储存釜、固色釜和带循环泵的超临界二氧化碳流体处理系统，图中省略了带循环泵的超临界二氧化碳流体处理系统。固色液储存釜 2 为圆柱形空腔，内设有倒置“山”型管状流体分布器 4，它由相互连通的三个管道组成，管口弯向下方，其中的两个管道为循环流体出口管，位于中心的管道为循环流体入口管 1，经固色液储存釜下端的开口与超临界二氧化碳流体系统连通，固色液储存釜与固色釜 9 经连接装置 6 连为一体。固色釜为圆柱形空腔，下端在连接装置处设有过滤器 5 和喇叭形流体导流罩 7，顶部设有循环流体出口 11，固色釜内按装卷有待处理纺织品的纺织品卷绕轴 8，纺织品卷绕轴的下端为开口状，与其下方的流体导流罩连通，轴的上端为封闭式，纺织品卷绕轴的轴身上开有通孔，轴身材料为特氟龙或非导热性材质，或其内外表面材料为特氟龙或非导热性材质，固色液储存釜和固色釜通过其上的循环流体入口和循环流体出口实现与超临界二氧化碳流体系统的连接。加工时，将固色混合溶液 3 加入到固色液储存釜中，流体分布器的循环流体出口管道的管口置于溶液中，待处理纺织 10 呈松式状态平整地卷绕在纺织品卷绕轴上。在本实施例中，过滤器为布满

50~2000 目微孔的单层或多层板状材料。将完成活性分散染料上染的纤维纺织品置于固色釜中，并按附图 1 中顺序将纺织品卷绕轴、流体导流罩、过滤器进行组装。同时在固色液储存釜中加入固色促进剂 (Na_2CO_3) 与相转移催化剂 (FC-134) 的混合溶液 5.50g (含固量 10%; Na_2CO_3 与 FC-134 的摩尔比为 3:1)。然后将固色液储存釜与固色釜通过连接装置进行连接密封。在系统压力为 20MPa、温度为 100℃ 的条件下，使超临界二氧化碳循环流体自下而上经循环流体入口管和流体分布器后进入固色混合溶液时，溶液中的固色促进剂在相转移催化剂的转移作用下进入超临界二氧化碳流体相；并随流体经过滤器、流体导流罩进入纺织品卷绕轴，然后随流体穿透织物层时与纤维接触并进行物质交换，使转移的碱性促进剂等物质与纤维上羟基等官能团作用，从而提高其与染料活性基的亲核反应性，起到对固色反应的促进或催化作用。最后穿透织物层并与纤维完成物质交换后的流体从循环流体出口处流出而进入下一周期的循环。其中流体循环与静止处理交替进行，其时间比为 1:10。固色釜中纺织品经相转移催化固色反应处理 60min 后泄压，对系统中的 CO_2 气体及残余固色催化剂进行回收。同时在上述其它条件不变的情况下，进行无固色促进剂 (Na_2CO_3) 与相转移催化剂 (FC-134) 存在的空白对照实验。并将上述完成染料固色后的棉织物用于染料固着情况的分析测试。

参照上述处理步骤及工艺，经本实施例方法加工后棉织物上分散活性红染料的固着分析测试及其结果如下：

为分析织物上染料的固着率，将固色棉织物在脂肪提取器中采用丙酮萃取法，于 81℃、30min 的条件下对未固着的浮色染料进行萃取。并利用织物萃取前后表面色深值 (K/S) 之比来评价染料在织物上的固着情况。Fix(%) 为染料在织物上的固色效率，其固色效率计算公式为：

$$Fix(\%) = \frac{(\overline{K/S})_{\lambda_{max}}}{(\overline{K/S})_{0,\lambda_{max}}} \times 100\%$$

其中, $(\overline{K/S})_{\lambda_{max}} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n (K/S)_{i,\lambda_{max}}$ 为试样萃取后的平均表面色深值

(分别为织物正反面的头尾、边中、内中外的算术平均值;或称为固色表面色深值), n 为测量的总次数 ($n=12$), $(K/S)_{i,\lambda_{max}}$ 为在最大特征吸收波长处 (λ_{max}) i 次测量(采用Ultrascan PRO型自动测色配色仪测试, HunterLab. Ltd, 美国; 试样折叠 8 层)的表面色深值(K/S 值); $(\overline{K/S})_{0,\lambda_{max}}$ 为试样萃取前的平均表面色深值。结果参见附图 2 所示。

实施例 2

按实施例 1 提供的相转移催化固色加工装置及方法, 在进行相转移催化固色时, 在固色液储存釜中加入固色促进剂 (Na_2CO_3) 与相转移催化剂 (FC-134) 的混合溶液量为 11.00g (含固量 10%; Na_2CO_3 与FC-134 的摩尔比为 3:1)。所得结果参见附图 2。

实施例 3

按实施例 1 提供的相转移催化固色加工装置及方法, 在进行相转移催化固色时, 在固色液储存釜中加入固色促进剂 (Na_2CO_3) 与相转移催化剂 (FC-134) 的混合溶液量为 13.75g (含固量 10%; Na_2CO_3 与FC-134 的摩尔比为 3:1)。所得结果参见附图 2。

实施例 4

按实施例 1 提供的相转移催化固色加工装置及方法, 在进行相转移催化固色时, 在固色液储存釜中加入固色促进剂 (Na_2CO_3) 与相转移催化剂 (FC-134) 的混合溶液量为 16.50g (含固量 10%; Na_2CO_3 与FC-134 的摩尔比为 3:1)。所得结果参见附图 2。

实施例 5

按实施例 1 提供的相转移催化固色加工装置及方法, 在进行相转移催化固色时, 在固色液储存釜中加入固色促进剂 (Na_2CO_3) 与相转移催化剂 (FC-134) 的混合溶液量为 19.25g (含固量 10%; Na_2CO_3 与 FC-134 的摩尔比为 3:1)。所得结果参见附图 2。

实施例 6

按实施例 1 提供的相转移催化固色加工装置及方法, 在进行相转移催化固色时, 在固色液储存釜中加入固色促进剂 (Na_2CO_3) 与相转移催化剂 (FC-134) 的混合溶液量为 22.00g (含固量 10%; Na_2CO_3 与 FC-134 的摩尔比为 3:1)。所得结果参见附图 2。

由图 2 结果可看出, 在无固色促进剂的空白对照实验中, 活性分散红染料在棉纤维上的固色表面色深值和固色效率都比较低, 分别只有 0.16 和 50%。而在固色系统中加入固色促进剂 (Na_2CO_3) 与相转移催化剂 (FC-134) 的混合溶液时, 染料在纤维上的固色表面色深值 $\{\overline{K/S}\}_{\lambda, \text{max}}$ 和固色效率都随其用量出现显著提高; 且当固色混合液用量达到 16.5g 时, 染料在纤维上的固色表面色深值 $\{\overline{K/S}\}_{\lambda, \text{max}}$ 和固色效率都达到最大, 分别达到 0.296 和 92.4%, 表现出非常明显的相转移催化固色效果。但当继续增大固色混合液用量时, 染料在纤维上的固色表面色深值 $\{\overline{K/S}\}_{\lambda, \text{max}}$ 和固色效率却出现降低, 这可能与固色系统中固色混合液过量后, 碱性促进剂也会引起成键染料的断键或水解有关。而实验过程中也发现, 在固色混合液用量过多后, 固色织物上含湿率较高, 尤其当织物接触到固色混合液后, 其颜色显著变浅。

实施例 7

按实施例 1 提供的相转移催化固色加工装置及方法, 在进行相转移催化

固色时，系统压力为 8.0MPa、温度为 140℃，在固色液储存釜 2 中加入固色促进剂（ Na_2CO_3 ）与相转移催化剂（FC-134）的混合溶液量为 11.00g（含固量 10%； Na_2CO_3 与FC-134 的摩尔比为 3:1）。所得结果参见表 1。

表 1 是采用本实施例所述的方法，对纯棉机织物采用分散活性红染料（0.2% o.m.f）进行相转移催化固色加工的实验结果。

表 1

相转移催化固色反应条件	$(K/S)_{\lambda_{\text{max}}}$ ($\lambda_{\text{max}}=480\text{nm}$)	$(K/S)_1$ ($\lambda_{\text{max}}=480\text{nm}$)	Fix (%) (固色效率)
8MPa×140℃×60min	0.320	0.225	70.3

表 1 结果可以看到，在超临界二氧化碳流体中分散活性红染料在干态纯棉机织物也可获得良好上染效果；且在近临界的低压超临界二氧化碳流体中，固色促进剂在相转移催化剂的作用下，能促使纤维上官能团与染料发生固色反应，从而使其固色表面色深值 $(K/S)_{\lambda_{\text{max}}}$ 和固色效率得到提高。

实施例 8

按实施例 1 提供的相转移催化固色加工装置及方法，在进行相转移催化固色时，系统压力为 20.0MPa、温度为 160℃，在固色液储存釜 2 中加入固色促进剂（ Na_2CO_3 ）与相转移催化剂（FC-134）的混合溶液量为 11.00g（含固量 10%； Na_2CO_3 与FC-134 的摩尔比为 3:1）。所得结果参见表 2。

表 2 是采用本实施例所述的方法，对纯棉机织物采用分散活性红染料（0.2% o.m.f）进行相转移催化固色加工的测试结果。

表 2

相转移催化固色反应条件	$(\overline{K/S})_{0, \lambda_{\max}}$ ($\lambda_{\max}=480\text{nm}$)	$(\overline{K/S})_{1, \lambda_{\max}}$ ($\lambda_{\max}=480\text{nm}$)	Fix (%) (固色效率)
20MPa×160℃×60min	0.320	0.219	68.4

由表 2 结果可以看到, 经超临界二氧化碳流体中分散活性红染料上染的干态纯棉机织物, 在较高压力和温度的固色流体中, 固色促进剂也可在相转移催化剂的作用下, 到达织物纤维并促使纤维上官能团与染料活性基发生反应, 从而有效提高织物的固色表面色深值 $(\overline{K/S})_{1, \lambda_{\max}}$ 和染料固色效率。

实施例 9

按实施例 1 提供的相转移催化固色加工装置及方法, 在进行相转移催化固色时, 系统压力为 12.0MPa、温度为 140℃, 在固色液储存釜中加入固色促进剂 (Na_2CO_3) 与相转移催化剂 (FC-134) 的混合溶液量为 16.50g (含固量 10%; Na_2CO_3 与 FC-134 的摩尔比为 3:1)。分别进行 40min、60min、100min 的固色处理, 流体循环与静止交替处理时间比为 1:5。所得结果参见表 3。

表 3 是采用本实施例所述的方法, 对纯棉机织物采用分散活性红染料 (0.2% o.m.f) 进行不同时间的相转移催化固色加工的测试结果。

表 3

相转移催化固色反应时间 (min)	$(\overline{K/S})_{0, \lambda_{\max}}$ ($\lambda_{\max}=480\text{nm}$)	$(\overline{K/S})_{1, \lambda_{\max}}$ ($\lambda_{\max}=480\text{nm}$)	Fix (%) (固色效率)
40min	0.320	0.222	69.4
60min	0.320	0.308	96.3
100min	0.320	0.310	96.9

由表 3 结果可以看到, 采用超临界二氧化碳流体中的相转移催化反应, 可有效提高分散活性红染料在干态纯棉机织物的固色表面色深值 $(\overline{K/S})_{1, \lambda_{\max}}$ 和

固色效率。在本实验条件下，相转移催化固色处理 40min 时，染料在纤维上的固色表面色深值 $\overline{K/S}_{\lambda_{max}}$ 可达到 0.222，固色效率可提高到 69.4%。并随催化固色时间延长到 60min 或 100min 时，其固色表面色深值 $\overline{K/S}_{\lambda_{max}}$ 有明显提高，且其固色效率可超过 96%。

本发明实施例 1~9 的固色效果可以看出，本发明对超临界二氧化碳流体中经分散活性染料完成上染的纺织品、尤其是天然纤维棉纺织品，在固色阶段时采用相转移催化原理将混合固色液中的固色促进剂带入疏水性的流体中，并使其与织物上纤维发生物质交换，以提高纤维上官能团的反应性来促进染料与纤维的固色反应，从而有效提高染料在纤维上的固色表面色深值 $\overline{K/S}_{\lambda_{max}}$ 和固色效率等。因而与现有技术相比，本发明方法具有显著改善疏水性超临界二氧化碳流体中纺织品上官能团的亲核反应性，提高分散活性染料在纺织品上的固色效率、缩短固色时间等优点，且工艺简单，操作方便，因而其应用前景广阔。

1. 纺织品的一种相转移催化固色加工方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 采用分散活性染料将纺织品置于超临界二氧化碳流体中进行无水介质状态下的干态上染；

(2) 将纺织品置于相转移催化固色装置中，循环的超临界二氧化碳流体以相转移催化为载体，将呈离子态的固色催化碱性物质从水溶液转移到疏水性的超临界二氧化碳流体中，与纺织品纤维上的官能团充分接触并与分散活性染料进行催化固色反应；所述呈离子态的固色催化碱性物质为氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠，或它们在微水环境中水解或受热分解产生氢氧根 OH^- 的物质，所述固色催化碱性物质在水溶液中的浓度为 $0.1\text{g/L} \sim 20\text{g/L}$ ；所述相转移催化剂为全氟辛基季铵盐，或含 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 脂肪链或芳香基的季铵盐。

2. 根据权利要求 1 所述的纺织品的一种相转移催化固色加工方法，其特征在于：所述分散活性染料的活性基的结构为乙烯砜、乙烯基、均三嗪、烟酸，或它们的衍生物。

3. 根据权利要求 1 所述的纺织品的一种相转移催化固色加工方法，其特征在于：所述的纺织品在超临界二氧化碳流体中进行无水介质状态下的干态上染工艺条件为，系统压力 $8.0\text{MPa} \sim 30.0\text{MPa}$ ，温度 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ ，处理时间 $30\text{min} \sim 180\text{min}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的纺织品的一种相转移催化固色加工方法，其特征在于：催化固色反应的工艺条件为，温度 $60^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ ，压力 $8.0\text{MPa} \sim 30.0\text{MPa}$ ，反应时间 $20\text{min} \sim 180\text{min}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的纺织品的一种相转移催化固色加工方法，其特征在于：所述的相转移催化固色装置包括超临界二氧化碳流体系统，固色液储存釜 (2) 和固色釜 (9)，固色液储存釜 (2) 置于固色釜 (9) 的下部，通过连接装置 (6) 密封连通；所述的固色液储存釜 (2) 为圆柱形空腔，内置流体分布器 (4)，所述的流体分布器 (4) 由相互连通的若干管道组成，管口弯向下方，其中的一个管道为循环流体入口管 (1)，与超临界二氧化碳流体系统连通，其余管道为循环流体出口管；所述的固色釜 (9) 为圆柱形空腔，顶部开有循环流体出口 (11)，与超临界二氧化碳流体处理系统连通，固色釜 (9) 的底部安装多孔过滤器 (5)，流体导流罩 (7) 的下部为喇叭形开口，罩在多孔过滤器 (5) 的上面，流体导流罩 (7) 的上部开口与纺织品卷绕轴 (8) 的下端口连通；所述的纺织品卷绕轴 (8) 为圆柱形空心轴，上端口封闭，轴身开有通孔。

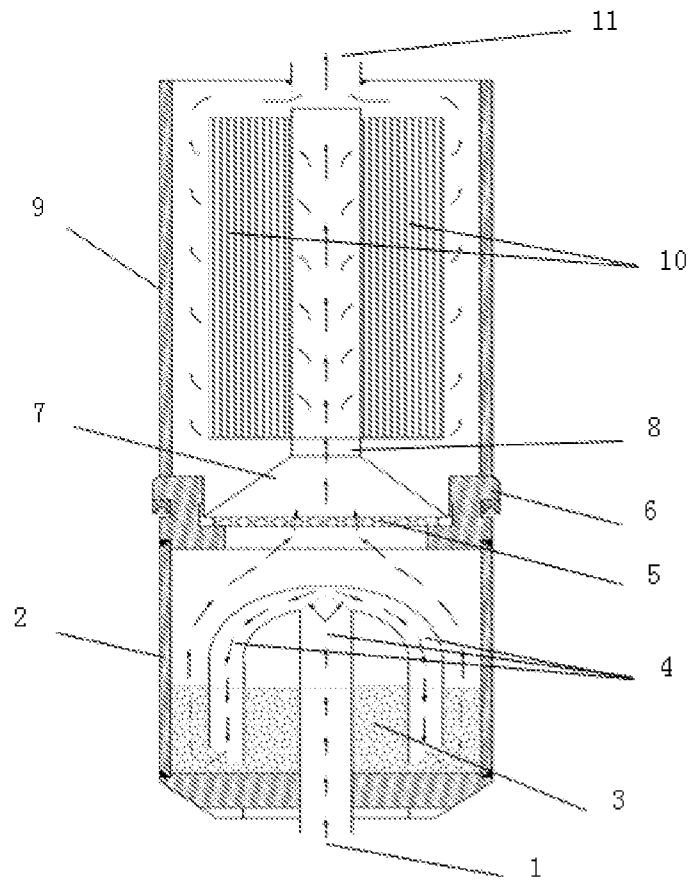


图 1

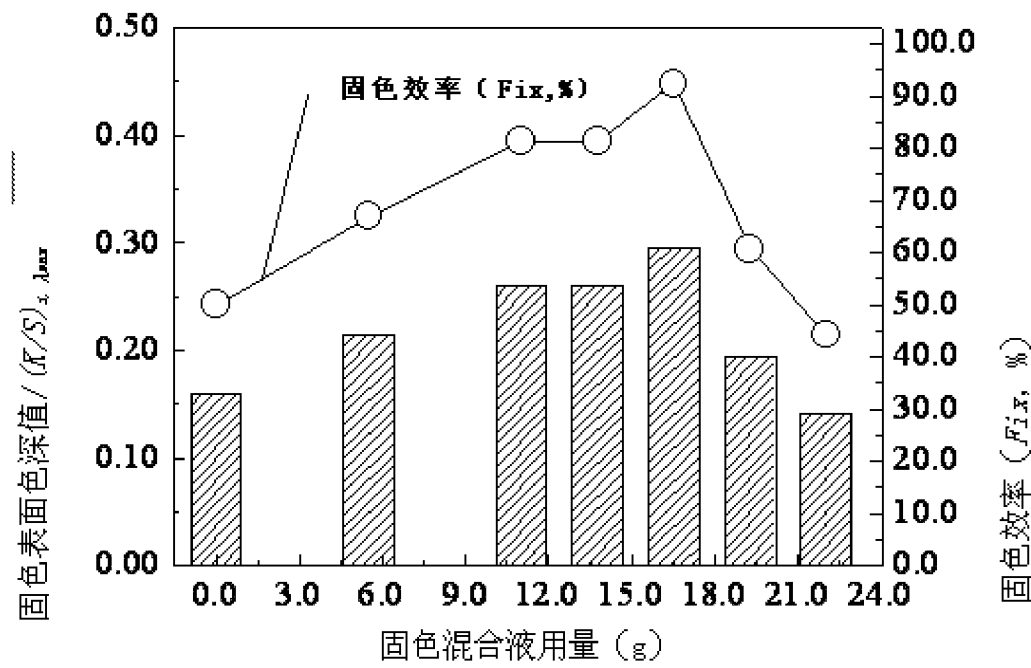


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/082832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06P 1/38 (2006.01) i ; D06P 1/94 (2006.01) i ; D06P 5/02 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D06P

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

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

VEN; CNTXT; CNABS: supercritical, transfer+, ammonium, dispers+, fix+, reactive, phase

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102392367 A (UNIV SOOCHOW) 28 March 2012 (28.03.2012) claim 1, description, paragraphs [0007] and [0022] and example 2	1-4
Y	JP 4197418 B2 (ASAHI KASEI SENI KK) 17 December 2008 (17.12.2008) description, paragraphs [0011], [0012] and 0014 and example 4	1-4
A	JP 2004300588 A (HOWA KK et al.) 28 October 2004 (28.10.2004) the whole document	1-5
A	CN 102817194 A (GUANGDONG CHUSE ANHYDROUS PRINTING TECHN) 12 December 2012 (12.12.2012) the whole document	1-5
A	CN 1310257 A (STORK BRABANT BV et al.) 29 August 2001 (29.08.2001) the whole document	1-5

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

☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search
19 May 2014

Date of mailing of the international search report
28 May 2014

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
WANG, Chenhong
Telephone No. (86-10) 62084566

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/082832

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102392367 A	28 March 2012	CN 102392367 B	24 July 2013
JP 4197418 B2	17 December 2008	JP 2004107804 A	08 April 2004
JP 2004300588 A	28 October 2004	None	
CN 102817194 A	12 December 2012	CN 102817194 B	26 March 2014
CN 1310257 A	29 August 2001	TW 552335 B	11 September 2003
		CN 1229542 C	30 November 2005
		JP 4922494 B2	25 April 2012
		JP 2001316988 A	16 November 2001
		NL 1014395 C2	20 August 2001
		EP 1126072 A2	22 August 2001
		EP 1126072 A3	19 September 2001
		US 2001020311 A1	13 September 2001
		US 6620211 B2	16 September 2003

A. 主题的分类		
D06P 1/38(2006.01)i; D06P 1/94(2006.01)i; D06P 5/02(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
D06P		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNTXT;CNABS;VEN:supercritical, transfer+, ammonium, dispers+, fix+, reactive, phase, 相转移, 催化, 氢氧化钠, 碱, 固色, 碳酸钠, 超临界, 季铵盐, 磷酸钠		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 102392367A (苏州大学) 2012年 3月 28日 (2012 - 03 - 28) 权利要求1, 说明书第[0007]段、[0022]段, 实施例2	1-4
Y	JP 4197418B2 (ASAHI KASEI SENI KK) 2008年 12月 17日 (2008 - 12 - 17) 说明书第0011-0012、0014段, 实施例4	1-4
A	JP 2004300588A (HOWA KK等) 2004年 10月 28日 (2004 - 10 - 28) 全文	1-5
A	CN 102817194A (广东出色无水印染科技有限公司) 2012年 12月 12日 (2012 - 12 - 12) 全文	1-5
A	CN 1310257A (斯托克印刷股份有限公司) 2001年 8月 29日 (2001 - 08 - 29) 全文	1-5
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2014年 5月 19日		2014年 5月 28日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		王趁红
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084566

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/082832

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 102392367A	2012年 3月 28日	CN 102392367B	2013年 7月 24日
JP 4197418B2	2008年 12月 17日	JP 2004107804A	2004年 4月 08日
JP 2004300588A	2004年 10月 28日	无	
CN 102817194A	2012年 12月 12日	CN 102817194B	2014年 3月 26日
CN 1310257A	2001年 8月 29日	TW 552335B	2003年 9月 11日
		CN 1229542C	2005年 11月 30日
		NL 1014395C2	2001年 8月 20日
		JP 4922494B2	2012年 4月 25日
		JP 2001316988A	2001年 11月 16日
		EP 1126072A2	2001年 8月 22日
		EP 1126072A3	2001年 9月 19日
		US 2001020311A1	2001年 9月 13日
		US 6620211B2	2003年 9月 16日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)