

[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1028044C



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89104714.X

[51]Int.Cl⁵

[45]授权公告日 1995 年 3 月 29 日

D06P 1/41

[24]颁证日 95.1.8

[21]申请号 89104714.X

[22]申请日 89.5.25

[30]优先权

[32]88.5.25 [33]JP[31]127896/88

[73]专利权人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 越田均 坂川哲雄 中山隆幸

諏访广志 今井正雄 唐泽昭夫

D06P 3/60

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C09B 7/00

代理人 齐曾度

说明书页数:

附图页数:

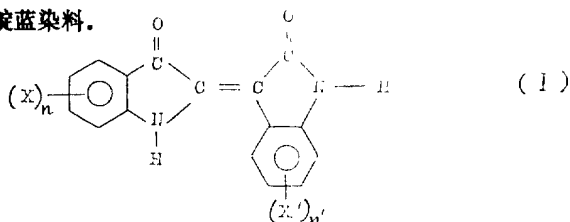
[54]发明名称 用于染粗斜纹布棉纱的染料组合物和染色方法

[57]摘要

本发明涉及用于染粗斜纹布棉纱的染料组合物和染色方法。该组合物含有一种特殊的靛玉红衍生物、一种奎酞酮衍生物和/或靛蓝染料。能适应市场彩色牛仔布要求的着色粗斜纹棉纱是由下列方法实现的,将粗斜纹棉纱浸渍在含有一种染料或染料组合物的染液中,然后挤压和空气氧化着色的纱,并且重复这些步骤。

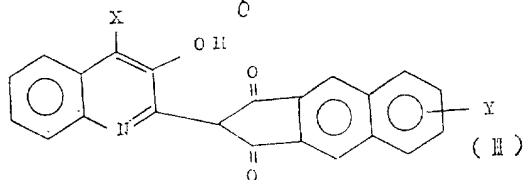
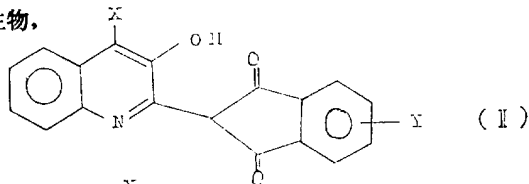
权利要求书

1.一种染粗斜纹棉纱的染料组合物,包括至少一种由分子式(I)所表示的靛玉红衍生物和一种靛蓝染料。



其中X和X'分别是溴或氯原子,并且n和n'分别是0至2的整数。

2.一种染粗斜纹棉纱的染料组合物包括至少一种由分子式(I)所表示的靛玉红衍生物和至少一种由分子式(II)或(III)表示的黄色型奎酞酮衍生物。



其中X表示氢、溴或氯原子,Y表示氢原子、COOR基或COOC₂H₄OR基,其中R为烷基。

3.一种用于染粗斜纹布的染料组合物,包括至少一种由分子式(I)所示的靛玉红衍生物、至少一种由分子式(II)或(III)所示的黄色型奎酞酮衍生物和一种靛蓝染料。

4.根据权利要求3所述的染料组合物,其中靛玉红衍生物、黄色型奎酞酮衍生物和靛蓝的重量比例约为1:3:6。

5.一种用于粗斜纹及棉经纱的绳染方法,包括使粗斜纹棉经纱成绳,在含有分子式(I)所示的靛玉红衍生物的染浴中浸渍,挤压和空气氧化着色的绳,并且重复这一系列操作步骤。

6.一种用于粗斜纹棉经纱的绳染方法,包括使粗斜纹棉经纱成绳,在含有由分子式(II)或(III)表示的黄色型奎酞酮衍生物的染液中浸渍,挤压和空气氧化着色的绳,并且重复这些步骤。

7.一种用于粗斜纹棉经纱的绳染方法,包括使粗斜纹棉经纱成绳,在含有根据权利要求1所述的染料组合物的染液中浸渍,挤压和空气氧化着色的绳,并且重复这些步骤。

8.一种用于粗斜纹棉经纱的绳染方法,包括使粗斜纹棉经纱成绳,在含有根据权利要求2所述的染料组合物的染液中浸渍,挤压和空气氧化该着色的绳,并且重复这些步骤。

9.一种用于粗斜纹棉经纱的绳染方法,包括使粗斜纹棉经纱成绳,在含有根据权利要求3所述的染料组合物的染液中浸渍,挤压和空气氧化着色的绳,并且重复这些步骤。

10.一种用于粗斜纹棉经纱的黑色绳染方法,包括使粗斜纹棉经纱成绳,在含有靛蓝染料的染液中浸渍,挤压和空气氧化着色的绳。重复这些步骤,然后所得的绳再浸渍于含权利要求2所述染料组合物的染液中,挤压、空气氧化这种绳,并且重复这些步骤。

本发明涉及粗斜纹布棉纱的染色,特别是涉及染棉纱如粗斜纹布棉经纱的染料组合物,使用该组合物的染色方法,及使用该组合物染色的着色物品。

粗斜纹布由于它的手感和强度而闻名,且被广泛用于工作服,妇女的宽松长裤和儿童的外套等。

广泛用于服装的由粗斜纹布构成的牛仔布被称为蓝牛仔布、蓝牛仔布如此广泛应用的原因是用靛蓝染料着色的物品由于其独特的色调和随时间流逝色调的改变而受到喜爱。并且使着重于感受而改变的服装发展成为可能。然而,最新流行的多样化和个性化已经不仅是只要求蓝色牛仔布,而且还要求如黄色、红色、黑色的牛仔布。因此,人们希望将用于牛仔布的粗斜纹布染成从灰色至黑色间的色调。在准备彩色粗斜纹布经纱染色时,需要考虑彩色牛仔布的流行情况,将使用硫化染料,还原染料,活性染料和蒽醌染料。然而使用这些染料着色的彩色牛仔布与靛蓝色织物的特性不同,因此,其从着色品到成衣的商业产品的价格也与传统的蓝牛仔布不同。

如上所述,由于蓝斜纹布特有的色调和他们的其他特性,人们喜欢用它作衣物。并且对于着色粗

3

斜纹布来说,也是很理想的。硫化染料,还原染料,活性染料和蒽醌染料都不能使着色品具有这些特性。例如,当使用上述染料时,这些染料的染色特性与靛蓝染料的染色特性不太相同,以致无法加工蓝斜纹绳状染色厂中使用广泛采用的靛蓝染料染色的纱线。因此这些染料用于这样的着色过程十分困难。

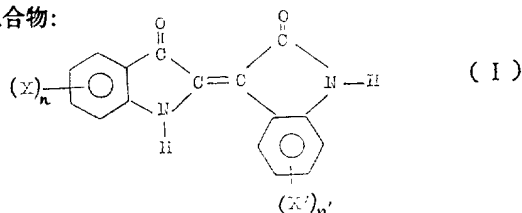
然而,使用这些染料,利用氯气漂白不能起到脱色作用。结果,在漂白由靛蓝,普通黄色和红色染料着色的黑棉纱粗斜纹布时,只有蓝色褪去,留下橙色。这就大大地降低了它的商业价值,换句话说,对于靛蓝与其它包括硫化染料,还原染料、苯酚染料、活性染料等混合染料的绳状染色的产品来说,不能期待达到象蓝粗斜纹布所呈现的褪色效果,这是因为这些染料与靛蓝不同,当使用氯气漂白时呈现很小的褪色效果。因此它们的商业价值是很低的。

如上所述,仍还未发现具有与靛蓝相似的着色特性和相似特性的染料。因此,无论是利用具有这些特性的新型染料的棉纱着色工艺,还是利用这种染料着色棉纱的粗斜纹布作为彩色牛仔布都没有被发现。

本发明的一个目的是提供一种染料组合物,其具有与靛蓝相似的着色特性和在利用氯气漂白时呈现出与靛蓝相似的褪色效果的特性。本发明的另一目的是提供一种利用特殊染料或前述的染料组合物对粗斜纹布棉经纱着色的绳状染色工艺。本发明的再一目的是提供一种利用上述工艺在从黄、红或灰色到黑色的彩色调范围内进行着色的、象彩色粗斜纹布棉经纱的着色物品。

本发明的目的是通过使用特殊的靛玉红衍生物和一种特殊的奎醌衍生物作为染料而实现的。

本发明中靛玉红衍生物如下分子式(I)表示的化合物:

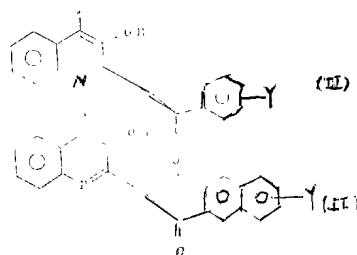


X 和 X' 分别表示溴或氯原子, n 和 n' 分别是 0 至 2 的整数。

奎醌衍生物是由如下分子式(II)或(III)

4

表示的化合物。



其中 X 表示氢、溴或氯原子, Y 表示 COOR, 或 COOC₂H₄OR 基团, 其中的 R 是烷基。

在单独应用时,靛玉红衍生物能将纱线染成单一红色调,而使用奎醌衍生物可获得单一黄色调。另外,当这些红黄染料与靛蓝混合时,就可将纱线染成从灰色到黑色范围内的色调。

使用这些染料,通过类似靛蓝染料工艺能获得类似于靛蓝着色品的、在染料的着色状态中的着色品和着色品的随时间的变化。

分别用靛玉红衍生物,奎醌衍生物或含有靛玉红衍生物和奎醌衍生物和靛蓝的染料组合物对棉纱着色都可利用下述工艺来完成。例如,许多单丝以丝束形式染成线绳,并被卷成一个球。许多球状纱团同时被牵入几个装有挤压辊和烘干装置的染液中。在那里他们受到反复短片段地染色,并被氧化处理,以致他们逐渐地在连续方式中染得更透。换句话说,成绳状的粗斜纹经纱被浸渍在含有靛玉红衍生物、奎醌衍生物和靛蓝染料的染液中。然后再将他们进行挤压和空气氧化。重复这种工艺,以便获得从灰色到黑色范围内的彩色牛仔布。

本发明包括以下事实靛玉红和奎醌衍生物利用染纤维素纤维的工艺通常不具备染棉纤维的能力,然而,意外地,利用重复上述的粗斜纹棉经纱的染色步骤,由分子式(I)表示的靛玉红衍生物和分子式II或III表示的奎醌衍生物能够逐层地分别将棉纱染红或染黄。也即,靛玉红和奎醌衍生物显示了与靛蓝相同的染色行为,因此,利用重复使用浸渍,挤压和氧化步骤能对绳状粗斜纹布棉经纱进行染色。此外,染成的着色品具有良好的耐光性,和显示了与靛蓝着色品相同的氯气漂白褪色效应和与靛蓝相似的随时间变化性。另外,由于衍生物的这些着色特性类似靛蓝的着色特性,其中带有

5

靛蓝的组合染料可使得物品以各种色调着色, 其中包括黑色。这样满足了彩色牛仔布的要求。本发明根据上述发现得以完成。

本发明的黄色型奎酞酮衍生物由前述分子式(II)或(III)表示而且特别包括类似如下列化合物: 2-邻苯二甲酰次甲基-3-羟基喹啉、2-邻苯二甲酰次甲基-3-羟基-4-溴喹啉、2-(乙酯基邻苯二甲酰次甲基)-3-羟基喹啉、2-(甲酯基邻苯二甲酰次甲基)-3-羟基喹啉、2-邻苯二甲酰次甲基-3-羟基-4-氯喹啉和 2-邻苯二甲酰次甲基-3-羟基喹啉。这些衍生物给出了广泛的黄色调范围, 并且利用他们的单一使用满足黄色牛仔布的要求。

红色型靛玉红衍生物由上述分子式 I 表示并且特别包括这些化合物, 例如 2、3'-双吡啶、2、3'-双吡啶二溴取代物、2、3'-双吡啶四溴取代物, 这些衍生物给出了广泛的红到紫的色调范围, 并且利用它们单独使用满足红色牛仔布要求。

关于本发明的染料组合物, 红色型的靛玉红衍生物与黄色型的奎酞酮衍生物混合得到橙色, 而当红色型靛玉红衍生物与靛蓝染料混合则变成紫色, 灰色至黑色可通过混合红色型靛玉红衍生物, 黄色型奎酞酮衍生物和靛蓝色产生。

红色型靛玉红衍生物和黄色型奎酞酮衍生物通常单独地进行混合, 然而, 一种或多种红色型靛玉红衍生物能够与一种或多种黄色型奎酞酮衍生物混合, 从而获得所要求的色调。

包含至少一种红色型靛玉红衍生物和黄色型奎酞酮衍生物及一种靛蓝的组合物, 通过以各种配比混合这些组份, 可得到由灰色到黑色范围的各种颜色。例如, 采用含有 2-邻苯二甲酰次甲基-3-羟基-4-溴喹啉、2、3-双吡啶以及靛蓝三者比例约为 3:1:6 的染料组合物以获得黑色牛仔布。

包括靛蓝、红色靛玉红衍生物和黄色型奎酞酮衍生物的染料组合物的混合配比并不受到严格的限制。这种染料组合物的制备是根据所要求的色调, 通过按所需的比例混合靛蓝、红色型靛玉红衍生物和黄色型奎酞酮衍生物, 以及随后加入的各种添加剂, 如 1~20 份的天然无机盐, 例如无水亚硫酸钠和 20 份或少量的阴离子表面活性剂, 例如含木质素分散剂。

如上所述获得的染料组合物通常为粉末型, 此

6

外, 根据使用的目的, 这种混合物可以为各种型式, 包括粉末状、颗粒状和膏状等。

采用上述衍生物或组合物的本发明工艺包括将粗斜纹布棉经纱成绳, 在含有分子式为(I)的靛玉红衍生物和靛蓝, 所述靛玉红衍生物和前述黄色型奎酞酮衍生物, 所说靛玉红衍生物, 黄色型奎酞酮衍生物和靛蓝的染液中浸渍, 且该染液分别含有每种染料, 然后挤压和空气氧化所得的绳, 并且重复一系列的步骤, 以致进行粗斜纹布棉经纱的绳状染色。

向含有上述染料的染液中加入碱性材料, 如烧碱或含有苏打灰的烧碱。染液中的染料浓度根据被染物品的所需厚度来确定。通常分别制备常有 10~50 克/升浓度的未稀释溶液, 使用这种溶液, 染液的浓度配成 0.5 至 10 克/升的浓度。碱的使用量最好是稍微超过使靛玉红衍生物和/或奎酞酮衍生物能溶解的量, 然而该奎酞酮衍生物并不完全溶于染色液中。

在本发明的工艺中, 单独使用上述靛玉红衍生物, 使得织物染成红色, 而单独使用上述奎酞酮衍生物得到黄色产品。另外, 这些衍生物与靛蓝混合利用实例的方法着色物品可得具有灰色至黑色范围内的所需色调。

为此提供物品在一个含有靛玉红衍生物、奎酞酮衍生物和靛蓝的染液中着色的方法和物品在分开的还原染液中着色、每个染液含有靛玉红衍生物或别的奎酞酮衍生物和靛蓝染料的方法。

对于含有靛玉红衍生物, 奎酞酮衍生物和靛蓝染料共存的染液, 则允许使用单独地加入的靛玉红衍生物, 奎酞酮衍生物和靛蓝染料, 或者选择加入本发明的染料组合物。

当使用单独加入的红色型靛玉红衍生物, 黄色型奎酞酮衍生物和靛蓝时, 首先根据所需色调以所需量加入靛蓝染料。然后以足量地加入碱性物如烧碱, 还原剂如亚硫酸氢盐, 以还原其中的靛蓝染料。所得混合物保持在室温至 70℃ 的温度下还原靛蓝染料。因此制备了一个还原液, 向靛蓝的还原液中加入红色型靛玉红衍生物和黄色型奎酞酮衍生物, 制成三种成份共混的染液。

在使用本发明的染料组合物的情况时, 通过向该组合物中以还原所需的量加入还原剂和碱来制备一个染液。

在该染色工艺中,其中分别制备含有红型靛玉红和黄型奎酞酮衍生物的染液和仅含有靛蓝的还原液,如上所述通过加入碱来制备含有靛玉红和奎酞酮衍生物的染液,同时通过向其浓还原缸中加入烧碱和亚硫酸氢盐,并且以上述方式在从室温至70℃温度的温度下还原靛蓝染料以制备含有靛蓝染料的浓还原液,从而从还原液得到合适浓度的染液。

下面将描述本发明染色工艺的典型的实施例。与常规蓝牛仔布棉经纱情况类似,许多单丝以丝束形式集成线绳,并卷成一个球。许多线球同时牵拉,并且被短时期地浸渍于一对上述制备的染缸中,其中染缸中含有染液或还原液,然后经纱被挤压并被空气氧化。重复这一系列步骤纱线以连续的方式被染色。

当染色分别在含有红型靛玉红黄型奎酞酮衍生物的染液中和含有靛蓝染料的还原液中进行时,粗斜纹布棉经纱被在仅含有靛蓝还原液的染液中浸渍,利用轧辊挤压,然后被空气氧化,这些步骤重复几次将经纱染成深蓝色,所得的经纱再浸渍于含有红型靛玉红和黄型奎酞酮衍生物的碱溶液或碱溶液和亚硫酸氢盐的染液中,这样在深蓝上再染上红色和黄色,当染色在一个含有靛蓝染料,靛玉红衍生物,奎酞酮的染液中进行时,粗斜纹布棉经纱被浸于含有上述染液和碱液以及亚硫酸氢盐的染液中,用轧辊挤压,然后被空气氧化,这样重复几遍,将经纱染成灰至黑色。这些步骤重复几次使得粗斜纹经纱通过套染染成所需的色调。这样的工艺使得粗斜纹棉经纱完全着色,并且对于操作也是适宜的。

本发明的的工艺中,黄型奎酞酮衍生物可以在没有任何特殊还原操作下利用反复在其碱溶液中浸渍逐层地将粗斜纹棉经纱染色,然而象靛蓝情况一样,还原操作能增强其染色效果。

利用本发明染色工艺得到的着色物品具有良好的耐光性和利用氯气漂白的脱色效应,并且漂白后的着色经纱为均匀的浅色。

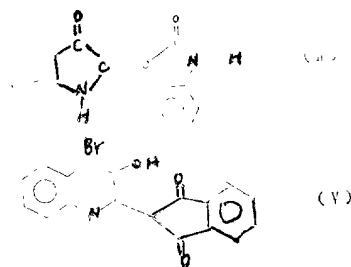
应用本发明的棉粗斜纹经纱的连续绳染,使得经纱染成红、黄色或利用结合使用靛蓝,染成由灰至黑色范围内的颜色。着色品具有良好的耐光性和用氯气漂白的脱色效应,以及显示出随时间消逝色调基本上不改变。

着色的棉纱作为经纱与其它不着色或着色纱来生产彩色粗斜纹布,这种彩色粗斜纹布能够满足市场彩色牛仔布的要求。

参考下列实施例说明本发明,在实施例中由重量表示成份或成份组。

实例 1

50 份的 Mitsui Toatsu 靛蓝纯 EX (由 Mitsui Toatsu 染料有限公司生产的靛蓝)、40 份固体烧碱、45 份的亚硫酸氢盐和水一起配成 1000 份的溶液。溶液在 70℃ 温度下加热 15 分钟得到浓靛蓝还原液。向 60 份的还原溶液中加入 1 份的亚硫酸氢盐、0.5 份烧碱、和其余为水配成 1000 份的靛蓝染液。热水洗过的粗斜纹纱在室温下浸渍于染液中 30 秒钟,由轧辊挤压,接着通气 90 秒钟,浸渍、挤压和通气步骤重复 6 次,然后经纱被浸于 1000 份的靛玉红和奎酞酮衍生物染液中,其中包括 0.5 份的由分子式 (IV) 表示的染料,1.5 份的由分子式 (V) 表示的染料,1.5 份的固体烧碱和其余为水,



在室温下浸渍 30 秒,利用轧辊挤压,然后通气 90 秒。这些步骤重复二次,通过水洗和干燥得到着黑色的粗斜纹棉纱。所得的染品具有良好的耐光性,并且利用在 40℃ 温度下将其浸渍于 3 克/升的、含有 10% 的有效氯的次氯酸钠的水溶液中 20 分钟成为均匀的浅色。

实施例 2

两份由分子式 (IV) 表示的红型靛玉红衍生物,4 份由分子式 (V) 表示的黄型奎酞酮衍生物,12 份的 Mitsui 靛蓝纯 EX (由 Mitsui Toatsu 染料有限公司生产),20 份的亚硫酸氢盐,20 份的烧碱,和水一起制成 1000 份的溶液,该溶液在 70℃ 温度下加热 1.5 分钟,从而获得一种浓的还原溶液。向 250 份的还原溶液中加入 1 份亚硫酸氢盐,0.5 份烧碱和水制备成 1000 份的染液,热水

洗涤的粗斜纹经纱被在室温下在该染液中浸渍 30 秒, 用轧辊挤压并通气 90 秒, 在浸渍, 挤压和通气步骤重复三次以后, 经纱用水洗涤和干燥从而制得黑色粗斜纹棉经纱, 所得的着色品具有良好的耐光性, 且用在 3 克/升的、含有 10% 有效氯的次氯酸钠的水溶液中浸渍, 20 分钟, 温度为 40℃, 呈现褪色效应。染色和褪色步骤示于表 1。

实例 3

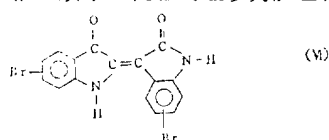
经热水洗涤的粗斜纹布棉经纱在同实例 2 相同的条件被处理, 但靛蓝纯 EX 和黄色奎酮衍生物不被使用, 从而获得红色的粗斜纹棉经纱, 着色的物品具有良好的耐光性, 且用含 3 克/升的、10% 的有效氯的次氯酸钠的水溶液在 40℃ 温度下 20 分钟漂成浅红色。

实例 4

用混合 60 份的靛蓝纯 EX, 10 份的分子式 IV 所表示的红型 2,3'-双吡啶, 30 份的 2-邻苯二甲酰次甲基-3-羟基-4-溴喹啉, 和 5 份的含水硫酸钠制成染料组合物。向 20 份的染料组合物中加入 20 份的固体烧碱, 20 份的亚硫酸氢盐和水制成 1000 份的溶液, 该溶液在 70℃ 下加热 15 分钟制成还原液, 向 250 份这样配制的还原液中加入 1 份亚硫酸氢盐和 0.5 份固体烧碱制成 1000 份的染液, 热水洗涤的粗斜纹棉经纱在室温下浸渍于该染液中 30 秒, 用轧辊挤压, 然后通气 90 秒, 在浸渍、挤压和通气重复 6 次以后, 所得的经纱经水洗和干燥成黑粗斜纹棉经纱, 着色品具有良好的耐光性, 且用 3 克/升的、含 10% 有效氯的次氯酸钠水溶液进行漂白, 所得的物品总体上褪色成为灰色调。

实例 5

一个与实例 1 相同的连续染色方法, 其中使用分子式 (VI) 的红紫色二溴代 2,3'-双吡啶染料取代例 1 中分子式 (IV) 所表示的化合物。所得经纱经过水洗、干燥成类似实例 1 的黑色粗斜纹棉经纱。该经纱具有良好的耐光性, 并且利用 3 克/升的、含 10% 有效氯的次氯酸钠水溶液进行处理, 显示了褪色效果, 褪色的经纱为灰色调。



实例 6

在与实例 3 相同条件下, 用分子式 (VI) 的化合物代替分子式 (IV) 的化合物进行处理, 得到紫红色粗斜纹棉经纱, 着色品具有良好的耐光性, 类似于实例 3 所获得的着色品, 且利用 3 克/升的、含 10% 有效氯的次氯酸钠水溶液在 40℃ 温度下处理 20 分钟, 其被漂成浅红紫色。

对比例 1

用在染料索引中的典型黄色型还原染料还原黄 2 (由 Mitsui Toatsu 染料有限公司生产)、还原红 31 (MiKethren Red F3B S/f, 由 Mitsui Toatsu 染料有限公司生产) 和靛蓝纯 EX (由 Mitsui Toatsu 染料有限公司生产), 按实例 2 相同的方法将棉经纱进行染色。

为了与实例 2 获得的棉经纱进行对比, 根据下列的步骤观察染色状态, 并进行褪色试验。

染色状态: 着色纱用切刀切断, 并观察其断面。

褪色试验: 着色纱用 3 克/升的、含有 10% 有效氯的次氯酸钠水溶液在 40℃ 温度下处理 20 分钟。

结果列于表 1

	对比实例 1	实例 2
着色状态	纤维表面附近着色为黑色, 芯部为棕色	纤维表面附近的一圈着成黑色但芯部未着色, 显示了所谓的白芯状态。
褪色状态	从黑褪成棕色	褪成均匀的浅灰色