



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101175826 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200680017074. X

(22) 申请日 2006. 05. 08

(30) 优先权数据

05104146. 5 2005. 05. 18 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 11. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/062107 2006. 05. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02006/122887 EN 2006. 11. 23

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 H·劳滕巴克 A·凯瑟

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘元金 段家荣

(51) Int. Cl.

C09B 67/26(2006. 01)

C09B 67/34(2006. 01)

D21H 21/28(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2000229820 A, 2000. 08. 22, 摘要.

US 2002139957 A1, 2002. 10. 03, 说明书第
0011-0016、0024、0029、0037、0046、0050-0053, 实
施例 3-5.

审查员 曲在丹

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

作为染料配方助剂的 1- 苯氧基-2- 丙醇

(57) 摘要

本发明涉及一种染料水溶液, 包含 a) 5 ~ 30wt % 一种阴离子型或阳离子型直接染料, b) 0. 1 ~ 10wt % 1- 苯氧基-2- 丙醇, c) 0 ~ 20wt % 一种无机酸或有机酸, d) 0 ~ 20wt % 进一步的添加剂, 和 e) 使总量为 100% 的水, 该溶液的制备方法, 及其用于纸染色的用途。

1. 一种染料水溶液, 包含
 - a) 5 ~ 30wt% 一种阴离子型直接染料,
 - b) 0.1 ~ 10wt% 1- 苯氧基 -2- 丙醇,
 - c) 0 ~ 20wt% 一种无机酸或有机酸,
 - d) 0 ~ 20wt% 进一步的添加剂, 和
 - e) 使总量为 100% 的水,

其中所述阴离子型直接染料选自含有至少一个磺酸基和 / 或羧酸基的染料, 而且选自下列染料类别: 无金属或金属的单偶氮、二偶氮和多偶氮染料, 和酞菁染料。

2. 按照权利要求 1 的染料水溶液的制备方法, 该方法包含将该染料与水、1- 苯氧基 -2- 丙醇和希望时按照权利要求 1 的成分 c) 和 d) 的混合物一起搅拌, 和必要时过滤。

3. 按照权利要求 1 的染料水溶液用于纸染色的用途。

4. 用按照权利要求 1 的染料水溶液染色的纸。

作为染料配方助剂的 1- 苯氧基 -2- 丙醇

[0001] 本发明涉及直接染料即阴离子型染料和阳离子型染料两者或碱性染料的贮存稳定的浓水溶液,其制备方法及其用于纸染色的用途。

[0002] 近年来,染料的浓水溶液的用途、尤其用于纸染色变得更加重要,这是由于这样的溶液当与粉末形式的染料比较时所具有的优点的缘故。例如,溶液的使用避免了与粉尘形成相联系的困难,也使使用者摆脱了染料粉末在水中的费时且往往困难的溶解。浓溶液的使用也由于连续染色法的发展而受到促进,因为在这些方法中将该溶液直接计量到浆粕流中或在造纸过程期间的某些其它适用点上添加它是方便的。然而,这样的溶液应当是生态学上和毒理学上可接受的、贮存时稳定的、也呈浓制剂形式,而且可容易地泵送,即使在相对低温下也如此。

[0003] 解决这一问题的一个最新尝试已公开于 EP1, 235, 881B1, 其中,发现的是,水溶性阴离子型染料的浓水溶液可以通过添加可多达 4% 苄醇获得,该溶液既对贮存稳定,尽管没有公开贮存稳定性的确切定义,而且也显示出所希望的流动性能,尽管又没有透露任何数值数据。进而,这篇文献也总结了以前通过添加例如脲、脲 /N- 甲基吡咯烷酮 / 苄醇混合物、醇类包括二醇和二醇醚和进一步的有机溶剂来提供贮存稳定的染料水溶液的各种尝试及其在使用上的缺点。

[0004] 尽管苄醇显然会是为制备阴离子型染料的贮存稳定水性配方而选择的添加剂,但一个明显的缺点是苄醇的所不希望气味,即使以相对少量利用时也如此。

[0005] 令人惊讶的是,现已发现,1- 苯氧基 -2- 丙醇作为配方助剂的使用提供了阴离子型直接染料和阳离子型直接染料两者的无臭配方,这些配方对于长期贮存是稳定的,而且其流动性能优于先有技术上公开的、含有苄醇的那些配方。

[0006] 因此,本发明涉及一种染料水溶液,包含

[0007] a) 5 ~ 30wt%、较好 10 ~ 25wt% 一种阴离子型或阳离子型直接染料,

[0008] b) 0.1 ~ 10wt%、较好 0.5 ~ 5wt%、最好 0.5 ~ 3wt% 1- 苯氧基 -2- 丙醇,

[0009] c) 0 ~ 20wt% 一种无机酸或有机酸,

[0010] d) 0 ~ 20wt% 进一步的添加剂,和

[0011] e) 使总量为 100% 的水。

[0012] 在本发明的溶液是阴离子型染料的溶液的情况下,那些直接染料较好选自含有至少一个磺酸基和 / 或羧酸基的染料,而且是从下列染料类别衍生的:无金属或金属的单偶氮、二偶氮和多偶氮染料,吡啶啉酮染料,噻吨酮染料、噁嗪染料,芪染料,甲臞染料,蒽醌染料,硝基染料,次甲基染料,三苯甲烷染料,咕吨酮染料,萘茜染料,苯乙烯基染料,氮杂苯乙烯基染料,萘并花酮染料,奎诺酞酮染料,和酞菁染料。

[0013] 阴离子型直接染料的典型实例列于 Colour Index International, Fourth Edition Online(url:<http://www.colour-index.org>) 而且可以选自 C. I. 直接黄 1-177、C. I. 直接橙 1-122、C. I. 直接红 1-277、C. I. 直接紫 1-108 和 C. I. 直接蓝 1-313。

[0014] 在本发明的溶液是阳离子型染料的溶液的情况下,这些阳离子型直接染料是碱性染料。这些所谓碱性染料选自下列类别:吡啶染料,蒽醌染料,吡嗪染料,偶氮次甲基染料,

偶氮苯乙烯基染料,单偶氮,二偶氮和多偶氮染料,苯并咪唑染料,苯并噻唑染料,花青染料,二芳基和三芳基甲烷染料,酮亚胺染料,甲烷和多次甲基染料,萘并苯乙烯基染料,硝基染料,嘧啶和二嘧啶染料,酞菁染料,喹啉染料,奎诺酞酮染料,噻嗪染料,噻唑染料,和咕吨衍生物染料。

[0015] 阳离子型直接染料的典型实例列于 Colour Index International, Fourth Edition Online(url:http://www.colour-index.org) 而且可以选自 C. I. 碱性黄 1-108、C. I. 碱性橙 1-69、C. I. 碱性红 1-118、C. I. 碱性紫 1-51 和 C. I. 碱性蓝 1-164。

[0016] 本发明尤其可用于特定染料的溶液,例如 C. I. 碱性黄 99 和 106, C. I. 碱性红 111, C. I. 碱性蓝 100 和 153, C. I. 直接黄 11、50 和 84, C. I. 直接橙 29 和 102, C. I. 直接红 23、80、81、239、254 和 262, C. I. 直接紫 9、35 和 51, 和 C. I. 直接蓝 75、86、87、199、290 和 301。

[0017] 在本发明的组合物含有有机酸或无机酸的情况下,特别适用的那些酸可以选自例如盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙醇酸、葡萄糖酸、甲磺酸、柠檬酸、琥珀酸、乳酸、谷氨酸、己二酸、或扁桃酸。这些酸中任何一种都可以单独使用,也可以以酸混合物使用,尽管甲酸是最好的。

[0018] 尽管本发明组合物中酸的添加是任选的,但以该组合物的总重量为基准,较好该酸是以 1 ~ 20wt%、最好 1 ~ 5wt% 的数量存在的。

[0019] 按照本发明的染料溶液还可以进一步含有作为成分 d) 的添加剂,例如水溶性有机增溶剂,其实例是脲,甲酰胺,ε-己内酰胺,糖类如糊精、麦芽糖或乳糖,羧基纤维素类如黄原胶,二甲基甲酰胺,1,2-二氨基丙烷,2-(4-氨基苯基)-6-甲基苯并噻唑-7-磺酸及其盐,和多元醇如乙二醇或甘油,ε-己内酰胺,和 2-(4-氨基苯基)-6-甲基苯并噻唑-7-磺酸及其盐是较好的。本发明的溶液中可以存在的进一步添加剂是,例如,水溶长剂、粘度调节剂、分散剂、杀微生物剂尤其杀真菌剂、和 pH 调整剂。

[0020] 作为 pH 调整剂,可以使用惯常的且通常用于染料配方的 pH 调整的酸、碱或缓冲剂,例如无机酸如盐酸、硫酸或磷酸,低分子量脂肪族羧酸例如有 1 ~ 6 碳原子的脂肪族羧酸如甲酸、乙酸、乳酸或柠檬酸,或者碱,例如碱金属氢氧化物或碳酸盐,或脂肪族低分子量胺,例如可用于上述酸基的相应盐生成的那些如氨、二乙醇胺、三乙醇胺或 N-甲基乙醇胺。作为缓冲剂,可以采用例如磷酸一钠或二钠、乙酸钠或硫酸铵。

[0021] 因此,该浓染料溶液的 pH 可以按要求调整,因所涉及的具体染料而异。然而,较好,该溶液的 pH 一般在 3 ~ 11 范围内,因而在阳离子型染料的情况下 4 ~ 6 的范围是较好的,而在阴离子型染料的情况下 6 ~ 8 的 pH 是较好的。

[0022] 较好,该水溶液也含有通常用于防护微生物的有害效应的已知产品,主要是那些能抑制微生物生长的产品,或者也含有杀微生物剂、尤其杀真菌剂。这些可以以诸如 0.01 ~ 1%、尤其 0.05 ~ 0.5% 范围内的低浓度采用。

[0023] 尽管在本发明的组合物中这样的添加剂的添加是任选的,但以该组合物的总重量为基准,较好它们的存在量为 1 ~ 20wt%、最好为 1 ~ 10wt%。

[0024] 除染料合成可能带来的少量杂质和盐外,本发明的溶液较好基本上没有除 1-苯氧基-2-丙醇外的其它溶剂、尤其醇类。

[0025] 在一个进一步方面,本发明涉及一种染料溶液的制备方法,该方法包含在室温与 90°C 之间、较好 30 ~ 60°C 之间的温度搅拌该染料与水、1-苯氧基-2-丙醇和希望时如上所

述的成分 c) 和 d) 的混合物,和必要时过滤。该染料可以以相应干染料的形式 – 如同以掺合商品形式存在那样 – 或较好作为湿滤饼或干燥滤饼、或作为事先用微滤或超滤进行精制的溶液采用。

[0026] 较好,阴离子型染料是以易水溶性盐的形式存在的。因此,适用的盐是碱金属盐例如锂盐、钾盐、或尤其钠盐,或铵盐、一、二、三或四 C_1 - C_4 烷基铵盐或 C_2 - C_4 羟烷基铵盐、或其混合物。

[0027] 类似地,在阳离子型染料的情况下,抗衡离子应当是能确保足够水溶性者。在这种情况下较好的盐是,例如,卤化物尤其氯化物、硫酸盐、甲磺酸盐、和尤其低级脂肪族羧酸盐如甲酸盐、乙酸盐和乳酸盐。

[0028] 本发明的配方适用于天然材料或合成材料尤其纤维素材料以任何所希望色调染色。具体地说,该配方适用于纸和纸板的染色。

[0029] 因此,在一个进一步方面,本发明涉及该溶液通过用以上所定义的液体组合物处理纸进行该纸的染色的用途。该液体制剂是任选地在用水稀释之后用于纸或纸板的染色的,因而这些材料可以诸如在浆粕的情况下通过刷涂或浸涂染色,或通过涂布或喷涂施用到纸表面上染色,或以连续染色法施用,因此,已经用本发明的液体组合物染色的纸或纸板构成本发明的又一个进一步方面。

[0030] 以下实施例用来说明本发明,而无意具有限制性。份额和百分率是以重量计的,除非另有说明。

[0031] 实施例 1

[0032] 由 100 份 ϵ -己内酰胺、30 份 1-苯氧基-2-丙醇、18 份甲酸、和 270 份水组成的混合物搅拌并加热到 40°C。然后,添加 600 份事先在 pH9.0 沉淀、洗涤得没有无机盐、含有 37.5% 以下化学式的染料 C. I. 碱性蓝 100 的湿滤饼

[0033] $CuPC\{[SO_2NH(CH_3)_2]_{2-3}SO_3H\}_{1.2}$ (101),

[0034] 式中 PC 代表酞菁。在 60°C 搅拌 2h 之后,将混合物冷却、过滤,得到一种含有 22.5% 式 (101) 的染料、10% ϵ -己内酰胺、1.8% 甲酸、和 3% 1-苯氧基-2-丙醇的溶液。该溶液显示出 5°C 动态粘度为 300mPas,容易用水稀释,而且在 -10 ~ 50°C 之间的温度在 6 个月以上的时间内的贮存是稳定的。

[0035] 采用 1 ~ 5% 范围内不同数量的 1-苯氧基-2-丙醇得到类似稳定的配方,因而,因醇的使用量而异,所得到的溶液的动态粘度在 1500 ~ 200mPas 范围内。

[0036] 此外,得到含有 1 ~ 5% (代替 1.8%) 甲酸的类似稳定配方,因而,因该酸的添加量而异,该溶液的 pH 在 3 ~ 6 之间变化。

[0037] 从该染料的含盐滤饼也得到稳定的配方,因而该溶液的粘度稳有增加。

[0038] 比较例 2 ~ 6

[0039] 通过像实施例 1 中所述那样进行,但用 30 份表 1 中所示添加剂代替 30 份 1-苯氧基-2-丙醇,得到一些溶液,测定其动态粘度,结果汇总于以下表 1 中:

[0040] 表 1

[0041]

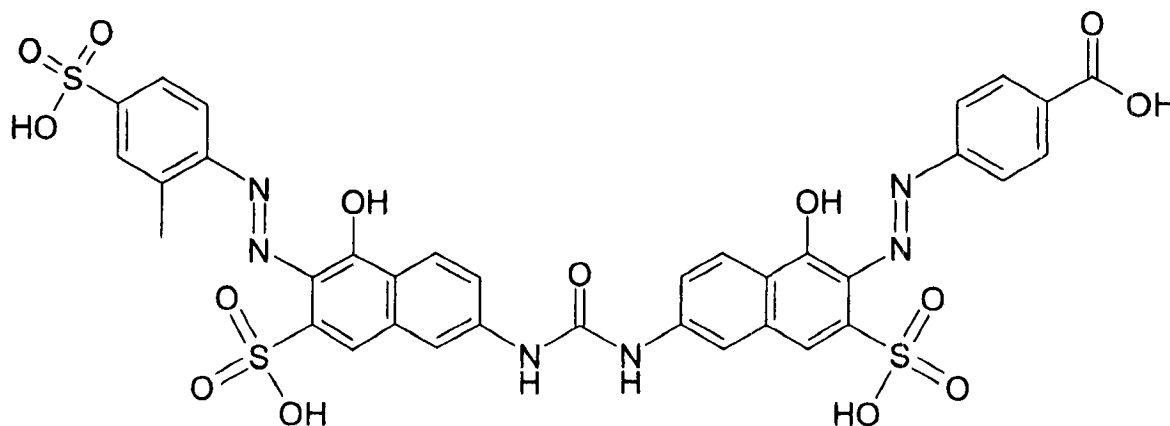
实施例号	添加剂	5℃动态粘度
2	二聚丙二醇一丁醚	4000mPas
3	三聚丙二醇一丁醚	4200mPas
4	1- 丁氧基 -2- 丙醇	2800mPas
5	苕醇	600mPas
6	脲	高粘的

[0042] 从以上结果显而易见,这些溶液的粘度实质上高于实施例 1 的溶液的粘度。

[0043] 实施例 7

[0044] 直接从合成得到并进行全过滤 (diafiltration) 的下式的染料 C. I. 直接橙 102 : 1 的无盐浓缩物

[0045]



(102),

[0046] 用 1- 苯氧基 -2- 丙醇处理,用水稀释,得到一种含有 1% 1- 苯氧基 -2- 丙醇和 14% 式 (102) 化合物的溶液。

[0047] 所得到的溶液在 25℃ 显示出动态粘度为 50mPas,并在 -10℃ ~ 50℃ 之间的温度贮存 6 个月以上的时间时没有显示出任何沉降。

[0048] 比较例 8 ~ 18

[0049] 像实施例 7 中所述那样进行,但用相同数量的表 2 中所示添加剂代替 1- 苯氧基 -2- 丙醇,得到一些溶液,测定其动态粘度,结果汇总于以下表 2 中:

[0050] 表 2

[0051]

实施例号	添加剂	25℃动态粘度
8	二甘醇一丁基醚	75mPas
9	1- 甲氧基 -2- 丙醇	140mPas

10	乙酸 1- 甲氧基 -2- 丙酯	127mPas
11	1- 乙氧基 -2- 丙醇	110mPas
12	乙酸 1- 乙氧基 -2- 丙酯	99mPas
13	1- 丁氧基 -2- 丙醇	94mPas
14	二聚丙二醇一丁基醚	105mPas
15	三聚丙二醇一丁基醚	90mPas
16	γ - 丁丙酯	135mPas
17	脲	> 100mPas
18	苣醇	65mPas

[0052] 从以上结果显而易见,这些溶液的粘度实质上高于实施例 7 的溶液的粘度。