



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103571231 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201310549676. 1

(22) 申请日 2013. 11. 07

(71) 申请人 褚平忠

地址 225300 江苏省泰州市高港区江平东路  
188 号泰州市恒源化织厂

(72) 发明人 褚平忠

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限  
公司 11212

代理人 赖定珍

(51) Int. Cl.

*C09B 67/22* (2006. 01)

*C09B 67/24* (2006. 01)

*D06P 1/384* (2006. 01)

*D06P 3/66* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

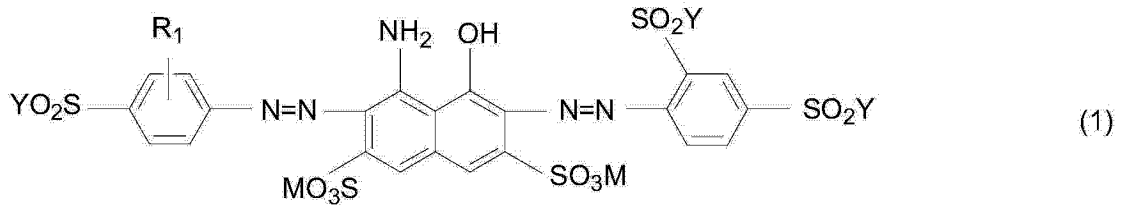
具有高固色率的深黑色活性染料

(57) 摘要

本发明涉及具有高固色率的深黑色活性染料,属于化工染料技术领域,由藏青色、红色、黄色活性染料组成,其特征在于包含通式结构的藏青色、红色和黄色组分,上述三原色活性染料组分的配比是:藏青:红:橙黄的重量百分比为(50~80):(6~25):(6~20)。本发明黑色复合活性染料适宜于染天然纤维,如棉、麻、再生纤维,也同样适用于蛋白质纤维和聚酰胺纤维。上述纺织品纤维可呈各种形式,如纤维、纱、织物或针织品。浸染是将被染物在指定配方的染浴中吸附后,再用碱处理固色,染色和固色温度为50~70℃,该染料的匀染性、提升好,三组分的配伍性好,染色过程中色光较稳定,具有很好的乌黑度。

1. 一种具有高固色率的深黑色活性染料,由藏青色、红色、黄色活性染料组成,其特征在于包含下述通式的藏青色、红色和黄色组分,

(一) 藏青色活性染料组分为通式(1)所示的结构:

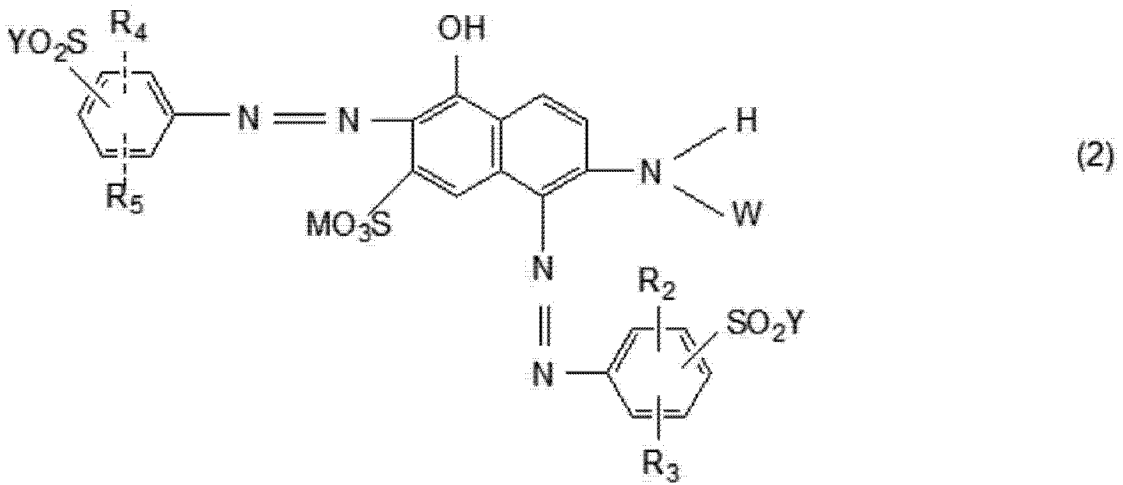


R<sub>1</sub>=H、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>M 或 Cl ;

Y=Cl、-CH=CH<sub>2</sub> 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub> ;

M=H、Na、Li 或 K ;

(二) 红色活性染料组分为 1 ~ 2 种通式(2)中所示结构:



通式(2)

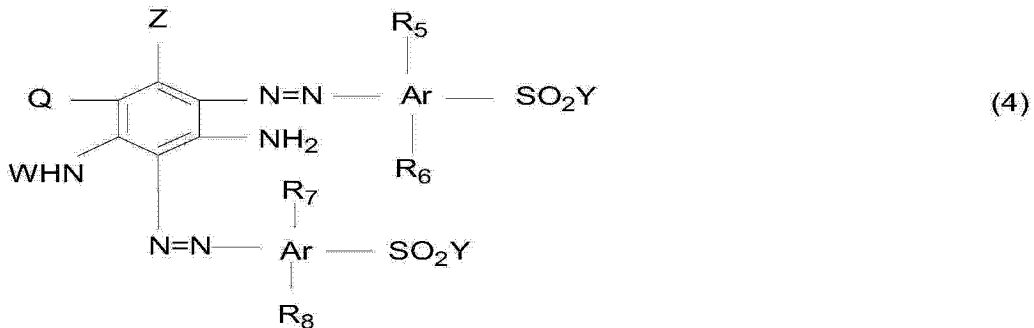
M=H、Na、Li 或 K ;

W=H、CH<sub>3</sub> 或 CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M ;

X=SO<sub>3</sub>M 或 SO<sub>2</sub>Y ;

Y=Cl、-CH=CH<sub>2</sub> 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H ;

(三) 黄色活性染料组分为 1 ~ 2 种通式(4)中所示的结构:



通式(4)中:

Ar- 苯环或萘环 ;

R<sub>5</sub> ~ R<sub>8</sub>=H、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>M 或 Cl ;

M=H、Na、Li 或 K；

Q=H、SO<sub>3</sub>M、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 或 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>M；

W=H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M；

Y=Cl、-CH=CH<sub>3</sub> 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H；

Z=H 或 COOH；

上述三原色活性染料组分的配比是,藏青色:红色:橙黄色的重量百分比为(40~85):  
(5~30):(5~25)。

## 具有高固色率的深黑色活性染料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化工染料技术领域,尤其是一种精细化工领域的活性染料。

### 背景技术

[0002] 黑色活性染料是染料中应用较多、产量较大的品种。21 世纪以来,大量的活性黑专利问世,但迄今为止,商品活性染料中绝大多数仍是以 C. I. 活性黑 5 为藏青色组分,与红色和黄色组分复配,得到乌黑度较好的活性黑。例如 Cibacron Black WNN, Cibacron Supra Black G, Supra Black R 等。这些染料的优点除了染色织物具有较好的乌黑度外,还有三原色的上染曲线趋势一致,相容性较好等。于此相关的专利有 CN200510047135. 4, CN200510047136. 9, W02004069937, US6537332, USP5849887 等。

[0003] 但是,上述染料的主要不足是染料的固色率只有 60% ~ 65%,染色残液的色度高,大量未固着和水解的染料残留在染色废液中,不仅影响了经济效益,而且造成了环境污染。

### 发明内容

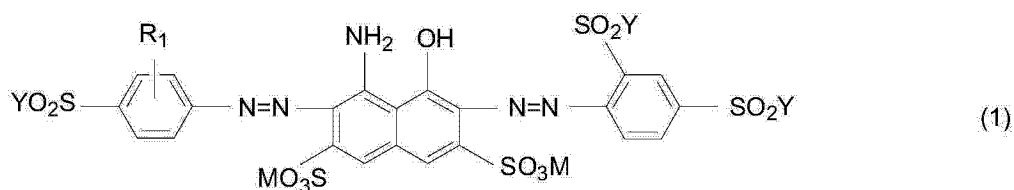
[0004] 提高活性黑固色率,降低染色废液中染料含量,是本发明改进黑色活性染料的主要目的。

[0005] 本发明提供一组具有优良的染色性能、乌黑度、匀染性和提升力好、固色率高、合成方便、原料易得的三原色组份组成的多组分复合黑色活性染料。至少由下述通式(1)的藏青色组份,通式(2)的品红色组份,通式(3)的黄色活性染料组成。其性能特征在于各组分染料良好的配伍性和提升力。其染色织物具有优异的乌黑度和染色匀染性。

[0006] 本发明的复合染料结构特征在于三原色组分染料的结构具有非常接近的亲水性、亲油性,其中包含下述通式的藏青色、品红和橙黄色组分。

[0007] 藏青色活性染料组分为通式(1)所示的结构:

[0008]



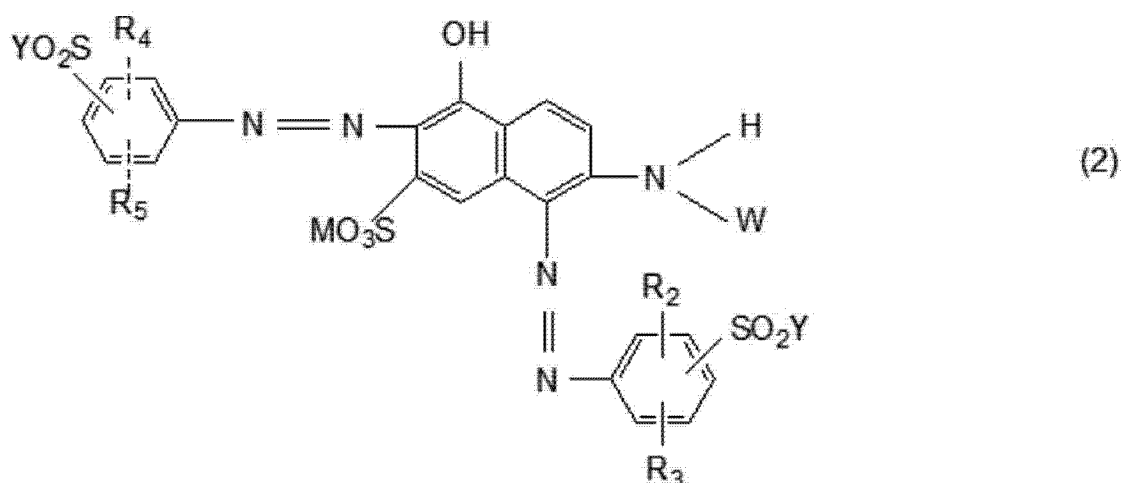
[0009]  $R_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{SO}_3\text{M}$  或  $\text{Cl}$  ;

[0010]  $Y = \text{Cl}, -\text{CH}=\text{CH}_2$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3$

[0011]  $M = \text{H}, \text{Na}, \text{Li}$  或  $\text{K}$

[0012] 红色活性染料组分为 1 ~ 2 种通式(2)中所示结构:

[0013]



[0014] 通式(2)

[0015]  $R_2 \sim R_5 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{SO}_3\text{M}$  或  $\text{Cl}$  ;

[0016]  $R_2 \sim R_5 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{SO}_3\text{M}$  或  $\text{Cl}$  ;

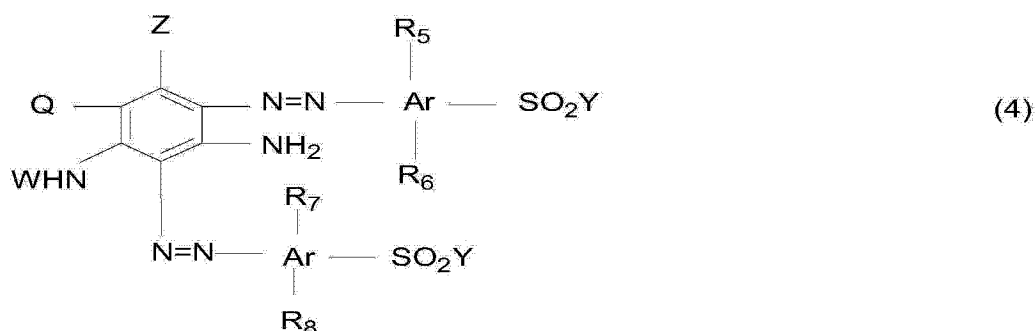
[0017]  $\text{M} = \text{H}, \text{Na}, \text{Li}$  或  $\text{K}$  ;

[0018]  $\text{W} = \text{H}, \text{CH}_3$  或  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$  ;

[0019]  $\text{Y} = \text{Cl}, -\text{CH}=\text{CH}_2$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$

[0020] 黄色活性染料组分为 1 ~ 2 种通式(4)中所示的结构 :

[0021]



[0022] 通式(4)中 :

[0023] Ar- 苯环或萘环 ;

[0024]  $R_5 \sim R_8 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{SO}_3\text{M}$  或  $\text{Cl}$  ;

[0025]  $\text{M} = \text{H}, \text{Na}, \text{Li}$  或  $\text{K}$  ;

[0026]  $\text{Q} = \text{H}, \text{SO}_3\text{M}, \text{C}_6\text{H}_5$  或  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{M}$  ;

[0027]  $\text{W} = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$  ;

[0028]  $\text{Y} = \text{Cl}, -\text{CH}=\text{CH}_2$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  ;

[0029]  $\text{Z} = \text{H}$  或  $\text{COOH}$  ;

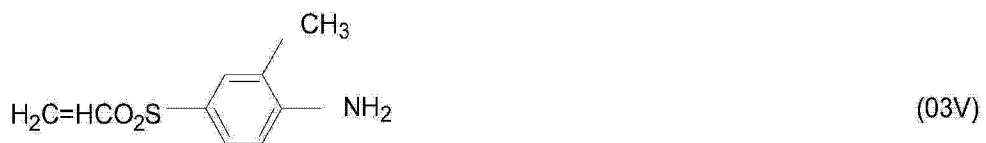
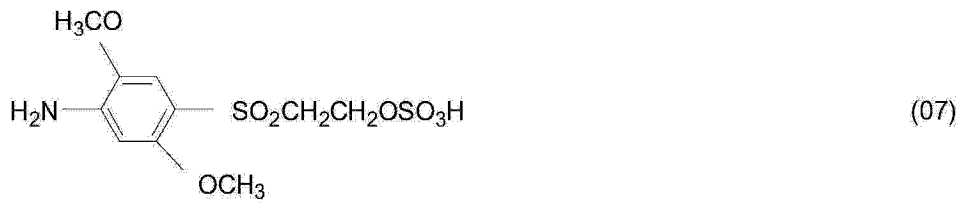
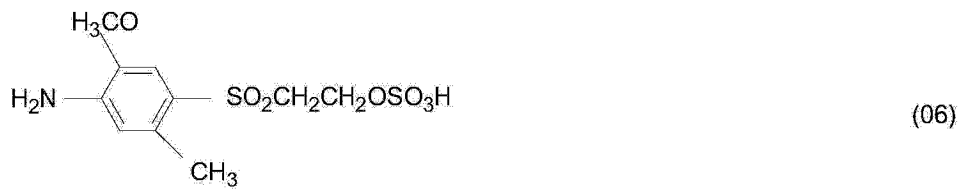
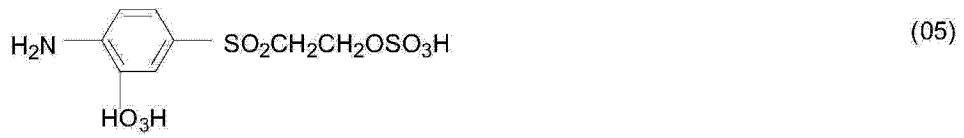
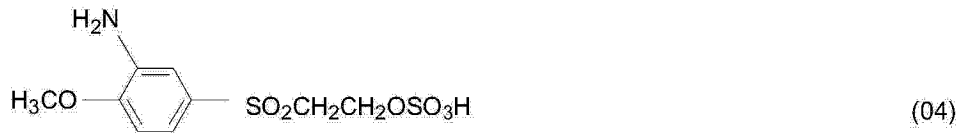
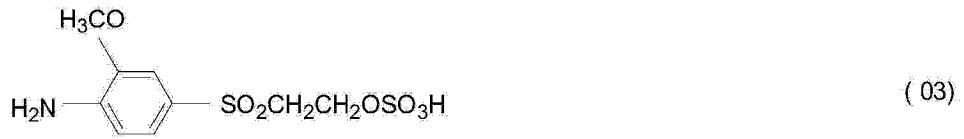
[0030] 上述三原色活性染料组分的配比是, 藏青 : 品红 : 橙黄 的重量百分比为 (50 ~ 80) : (6 ~ 25) : (6 ~ 20)。

[0031] 作为黄、品、青三原色组分染料的活性重氮组分如苯系化合物的(01-13) :

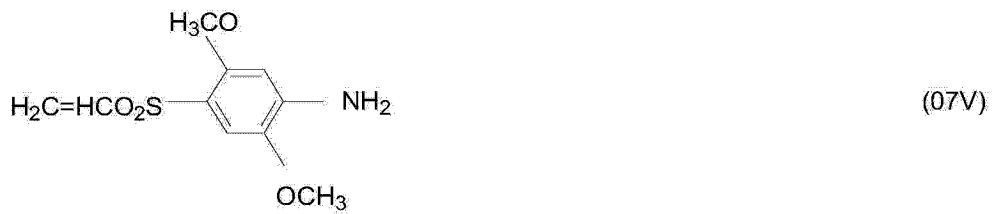
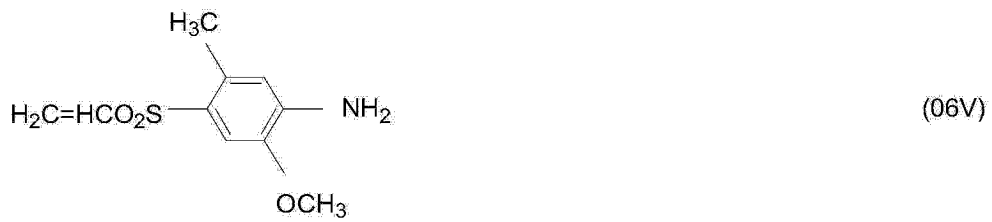
[0032]



[0033]

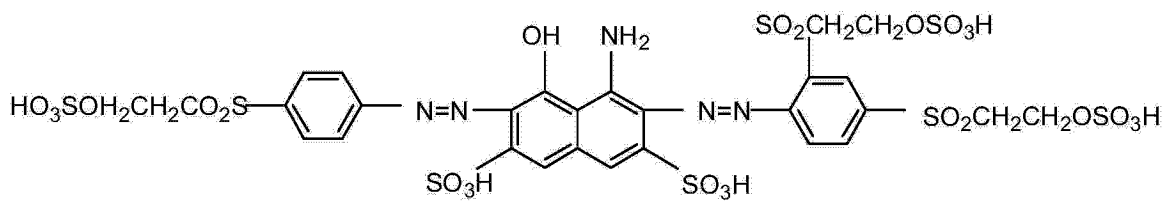


[0034]



[0035] 藏青色组分染料的结构具有前面通式(1)结构特征。

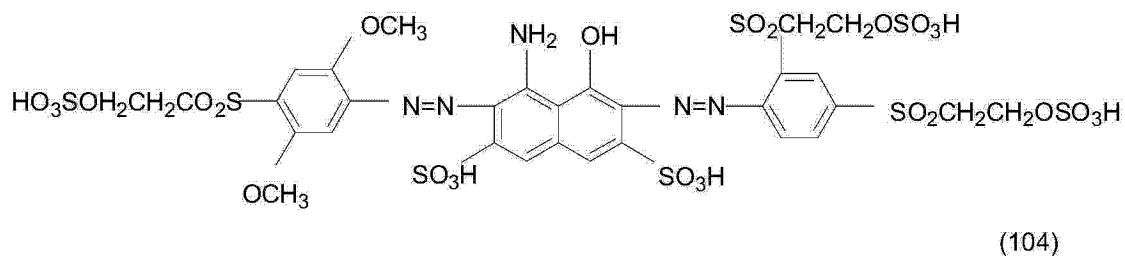
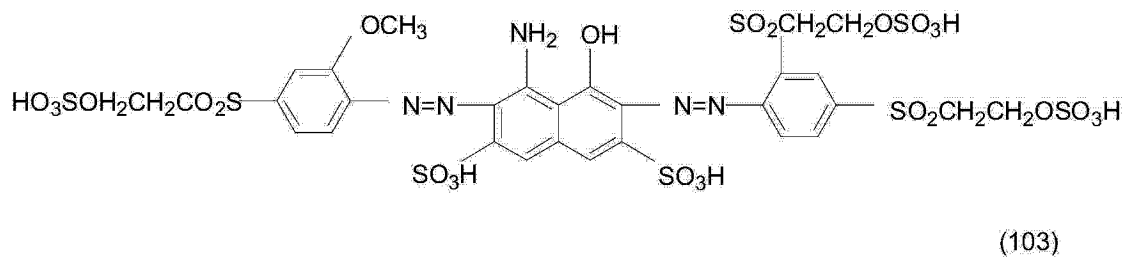
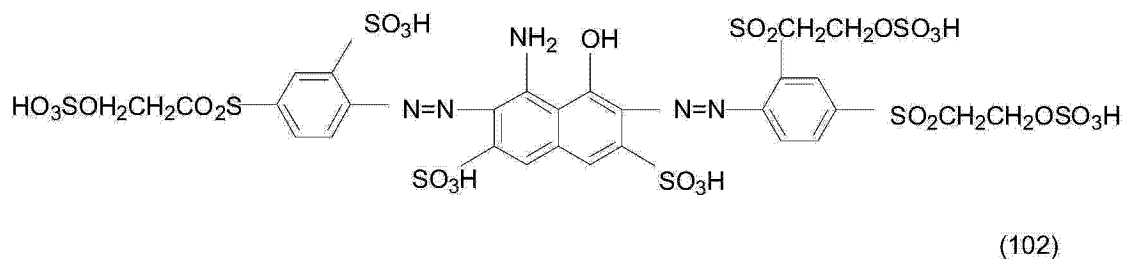
[0036]



(101)

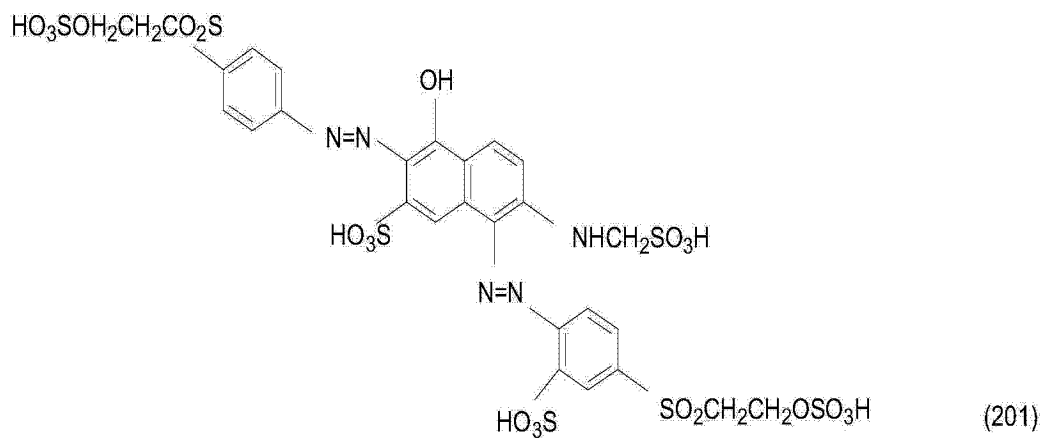
[0037]



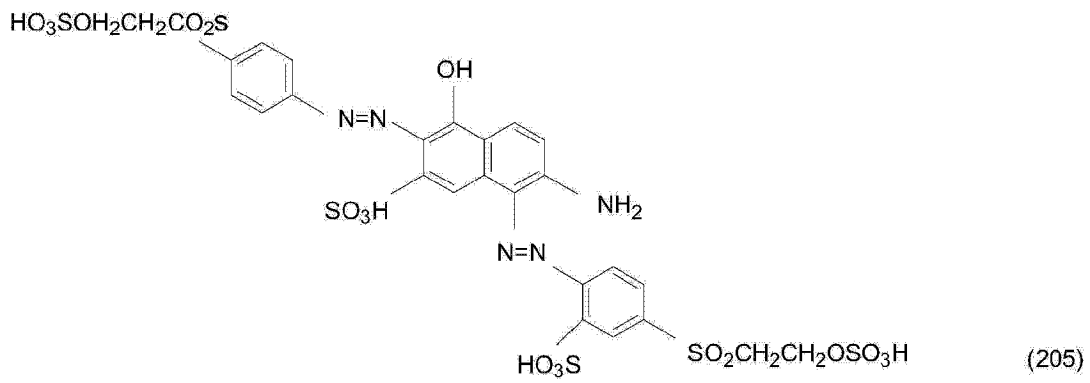
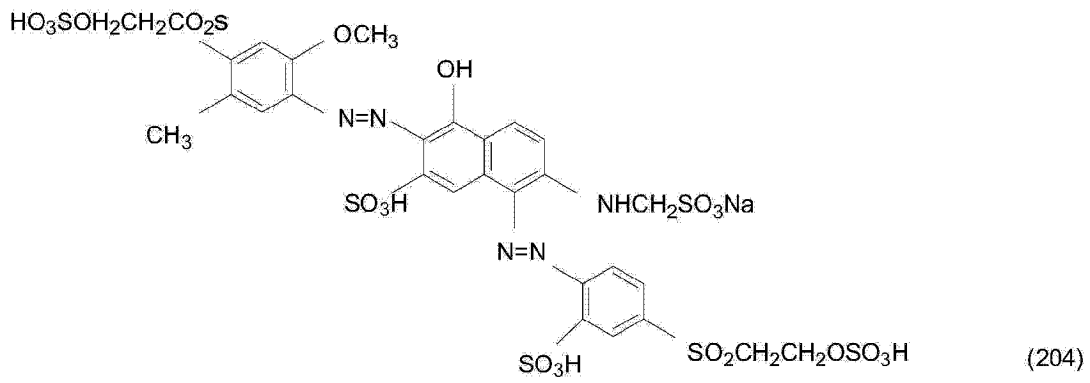
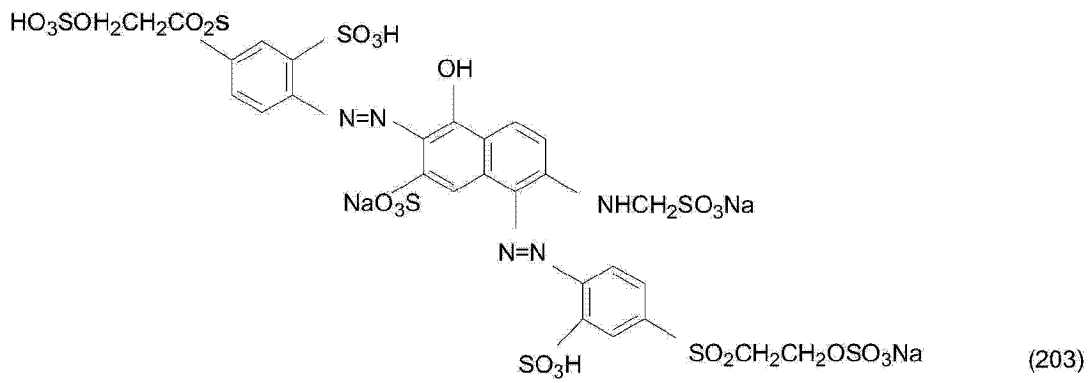
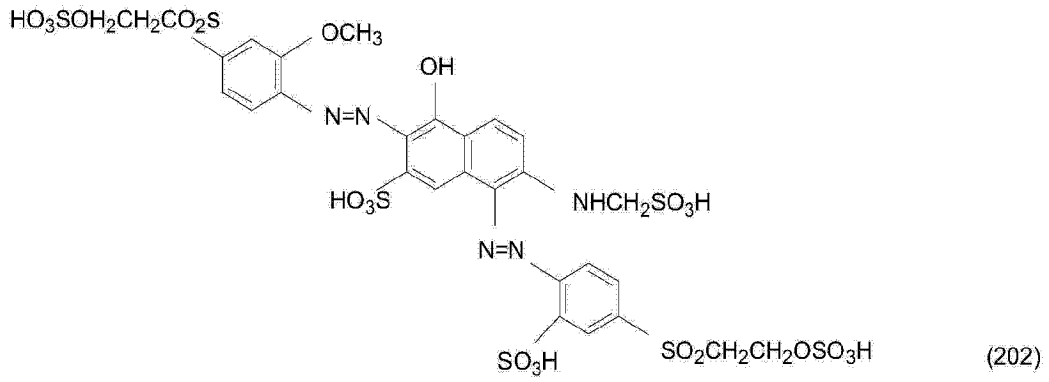


[0038] 红色组分染料至少为具有通式(2)或下列染料 201-207 特征的一个或两个红色染料。例如下面：

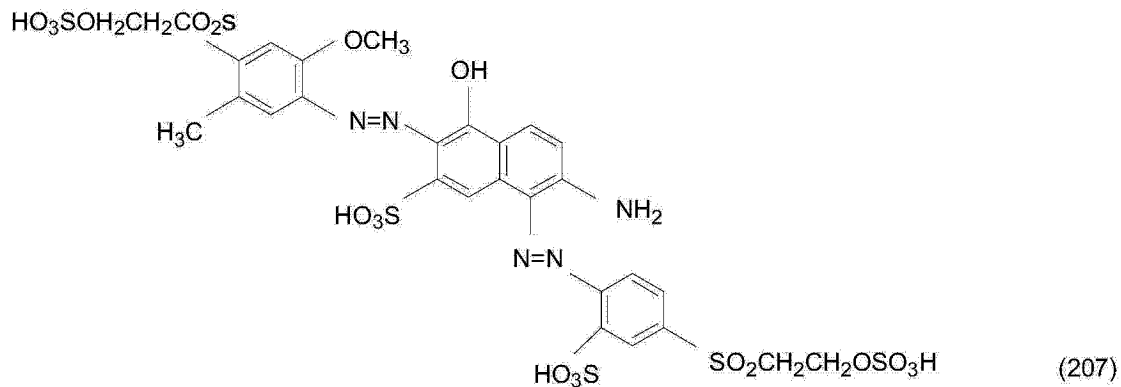
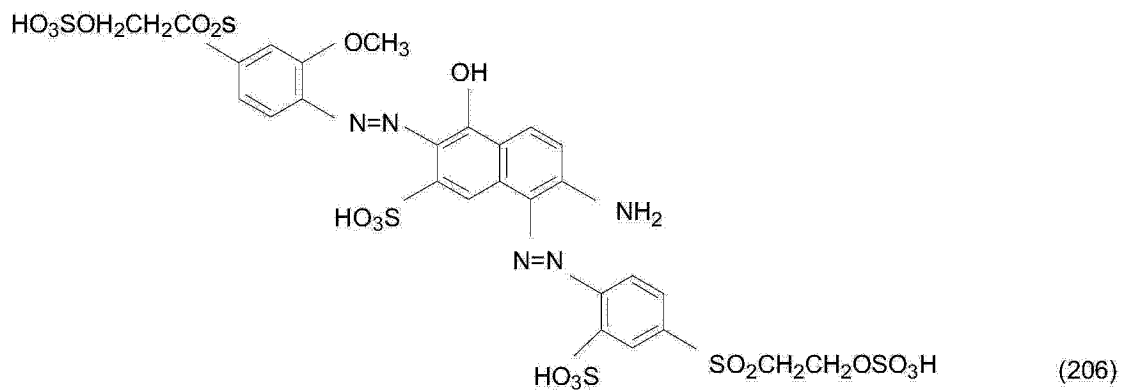
[0039]



[0040]

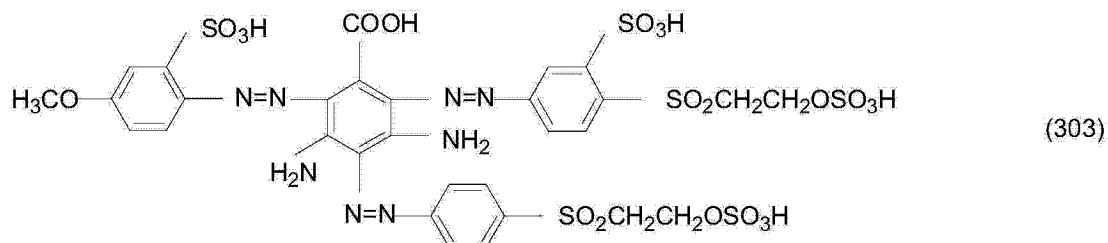
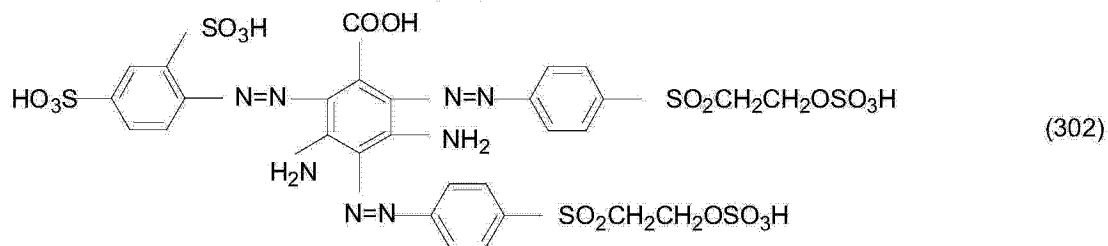
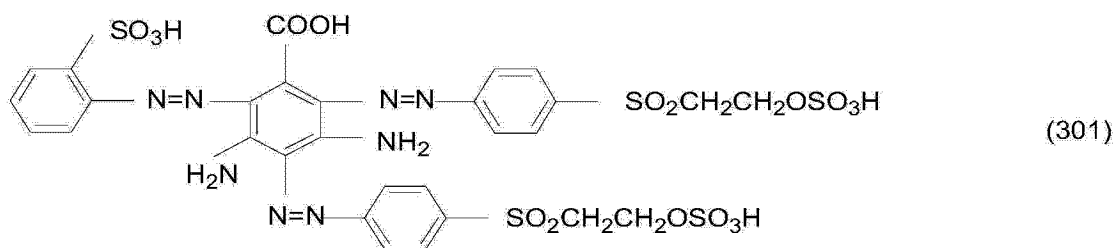


[0041]

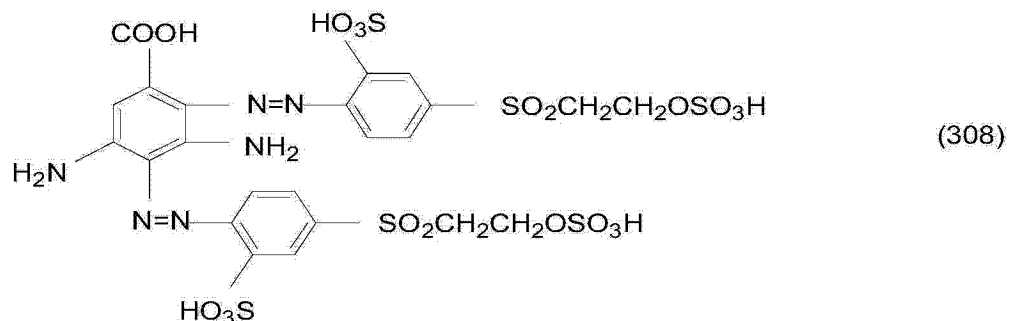
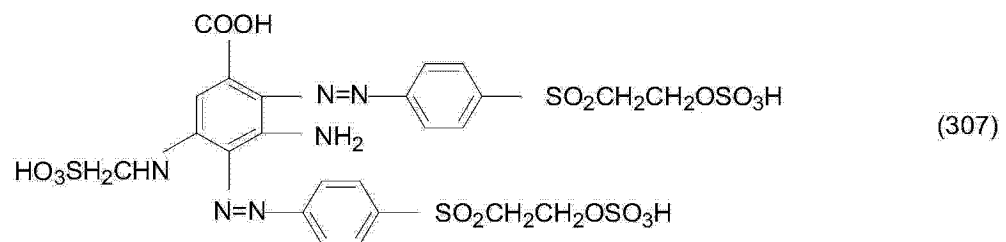
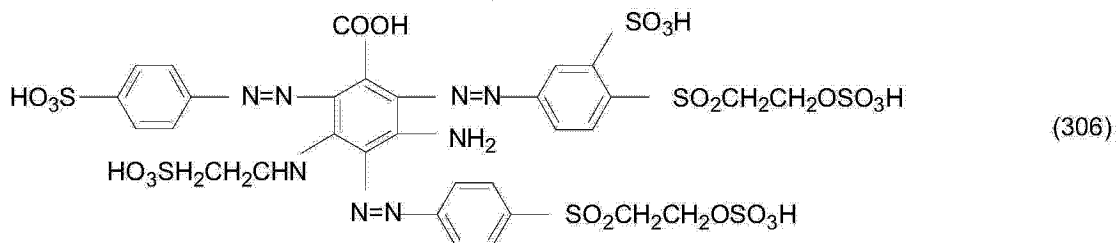
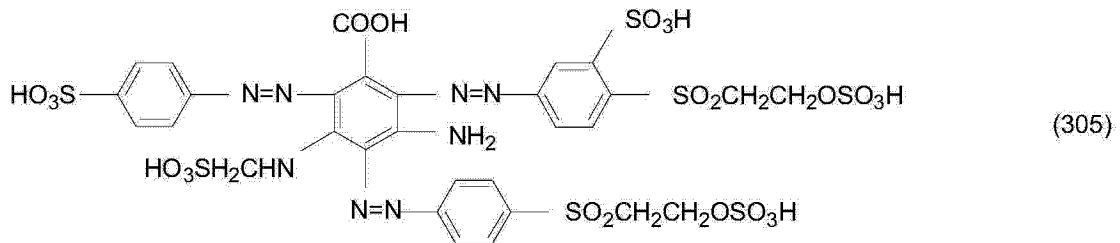
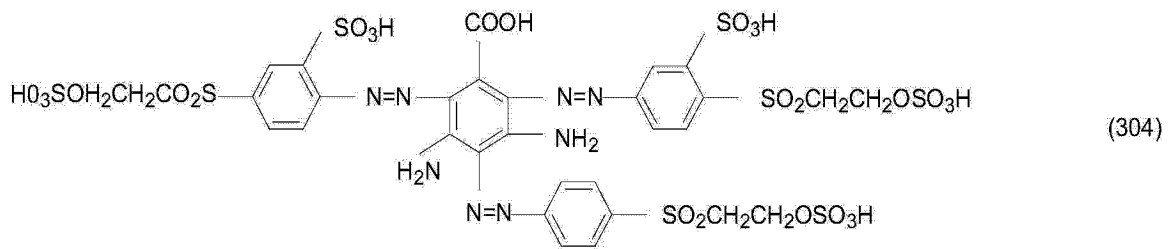


[0042] 黄色组分染料至少一个或两个具有式(3)的结构。举例如下列染料(301-308)：

[0043]



[0044]



[0045] 上述各组染料可以常规的重氮化、偶合方法制备。必要时可以通过膜分离除盐浓缩，以制的高浓度的染料。

[0046] 黑色染料可通过橙黄、品红、藏青组分按一定比例复配，制得高固色率的活性黑。三原色各组分可为一个染料，也可以是两个染料的混合物。所得活性黑的特点是三原色组分的相容性好，上染速度接近，固色率高，染色残液的色度较浅。复配的方法可以是各组分粉状染料在混合机中(干法)互相混合，也可按指定比例重新溶解后(湿法)喷雾干燥。

[0047] 藏青、品红、橙黄三原色组分的配比范围一般为(50~80):(6~25):(6~20)。

[0048] 本发明的有益效果，相对于现有技术，本发明的黑色复合性活性染料适宜于染天然纤维，如棉、麻、再生纤维，也同样适用于蛋白质纤维和聚酰胺纤维。上述纺织品纤维可呈各种形式，如纤维、纱、织物或针织品。浸染是将被染物在指定配方的染浴中吸附后，再用碱处理固色，染色和固色温度为50~70℃，该染料的匀染性、提升好，三组分的配伍性好，染

色过程中色光较稳定,具有很好的乌黑度。

### 具体实施方式

[0049] 下述实施例中,如无特别标明,指的均为折百重量份数(以 g 或 kg 计量)。

[0050] 实施例 1

[0051] 将 0.1mol 对位酯(化合物 01)和 0.15mol 盐酸混合,加入 350g 冰水混合物,打浆 30min,在 0~5℃从液面下滴加 30%NaNO<sub>2</sub> 溶液 0.1mol,滴加和反应过程中保持 NaNO<sub>2</sub> 过量。重氮化到终点后,过量的 NaNO<sub>2</sub> 用氨基磺酸破坏。

[0052] 0.1mol-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸(H 酸)溶液加入上述重氮盐中,5~8℃下进行酸性偶合。反应完成后,把 0.1mol 的 2,4-二(β-羟乙磺基硫酸酯)苯胺重氮盐滴加到上述酸性偶合的单偶氮染料反应液中,维持 10℃、PH6~6.5 反应到终点。膜分离除盐、喷雾干燥后制得藏青色组分染料 101。

[0053] 实施例 2

[0054] 于 10%J 酸溶液(0.1mol)中,加入 15g 甲基磺酸钠,在 50℃以下反应 4h,得 2-磺甲基-5-萘酚-7-磺酸溶液。0.1mol 对位酯重氮盐溶液加入上述偶合组分中,控制 PH≤2,在 0~5℃下偶合至反应完全。0.2mol 对位酯重氮盐溶液滴加到上述一次偶和液中,在室温下、PH 逐步提高到 6~6.2 至反应完全。盐析、干燥粉碎,得黄色组分染料 301。

[0055] 实施例 4

[0056] 45 份染料(101),15 份染料(202),12 份染料(301)和 10 份萘磺酸甲醛缩合物在混合桶中进行干粉混合,或共同溶解后喷雾干燥,得到黑色染料染棉为深黑色。具有良好的上染性能和满意的染色牢度。

[0057] 实施例 5

[0058] 参照实施例 1 的合成工艺,将 0.1mol 磺化对位酯(化合物 05)代替化合物 01,合成藏青组分染料 102。

[0059] 实施例 6

[0060] 0.1mol 磺化对位酯(化合物 05)重氮盐溶液中加入 0.1mol2-氨基-5-萘酚-溶液,控制 PH<2,在 0~5℃下偶合至反应完全。PH 调到 5~6 再将 0.1mol2-甲基-5-甲氧基对位酯(化合物 06)重氮盐滴加到此单偶氮染料中。控制 PH=6~6.5,二次偶合反应至完全后,脱盐、喷雾干燥,得到红色组分染料 207。

[0061] 实施例 7

[0062] 藏青色组分染料 102、红色组分染料 202、黄色组分染料 301 以重量比 55:18:17 进行复配,得到染料 901 份及助剂甲基萘磺酸甲醛缩合物 10 份按实施例 4 的方法混合后,得到活性黑三原色相容性好,染纤维素纤维具有很好的乌黑度、较高的固色率和满意的色牢度,染色残夜色度低。

[0063] 实施例 8

[0064] 藏青色组分染料 101、红色组分染料 204、黄色组分染料 304 依次以重量比 60:20:12 进行复配,得到染料 90 份及助剂甲基萘磺酸甲醛缩合物 8 份按实施例 4 的方法混合后,得到的活性黑三原色相容性好,染纤维素纤维具有很好的乌黑度、较高的固色率和满意的色牢度,染色残夜色度低。

[0065] 实施例 9-18

[0066] 实施例 9-18 的染料合成及复配工艺可参照实施例 1-4 的方法进行。所用的组分染料如下表所示。黑色染料中各组分染料的配比可根据所需色光在本发明给出的 0-85 比例范围进行调整。

[0067]

实施例	藏青染料	红色染料	黄色染料
9	101	203	302
10	102	201	303
11	103	204	301
12	104	207	301
13	102	205	304
14	103	207	303
15	102	207	305
16	104	202	302
17	103	207	301
18	101	206	302

[0068] 实施例 19

[0069] 在低浴比型液体流动染色机里, 装上 100 份棉纱制的针织物, 浴比和水温分别被调到 1:6 和 60°C。然后把 6 份实施例 4 得到的活性染料组合物溶于水, 把所得到的溶液加到染色机的染浴里, 并把浴温在 60°C 保持一段时间。把 40 份无水硫酸钠加到浴中, 在该温度下把针织物处理 20 分钟。此后, 把 8 份碳酸钠加到浴中, 然后, 在该温度下把针织物处理 60 分钟, 从而结束染色。再按照传统方法洗涤, 染液废水色度明显低于传统染料, 得到有极好匀染性的黑色针织物。