

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
D06P 1/16
D06P 3/82
D06B 5/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01104655.4

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1229542C

[22] 申请日 2001.2.16 [21] 申请号 01104655.4
[30] 优先权
[32] 2000. 2.16 [33] NL [31] 1014395
[71] 专利权人 斯托克印刷股份有限公司
地址 荷兰博克斯梅尔
[72] 发明人 W·J·T·弗格尔斯
G·F·武尔莱 H·古杰
J·W·赫里茨森
审查员 刘 静

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 张宜红

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 在超临界流体中对纺织材料染色的方法

[57] 摘要

本发明揭示了用一种或多种可与纤维反应的分散性染料在超临界或几乎临界的流体例如 CO₂ 中对纺织材料染色的方法，其中纺织材料选自丝绸、羊毛和纤维素及其混合物和其中一种或多种与合成纤维例如聚酯和/或聚酰胺的混合物。染色期间流体的相对湿度为 10 - 100%。借助于该方法染色的纺织材料具有这样的性能：其至少与采用可溶于水的染料以传统方式进行染色的同类型纺织材料的性能相等。本发明也揭示了实施该染色方法的设备。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种对纺织材料染色的方法，它采用一种或多种纤维反应性分散染料在超临界或几乎临界的流体中对纺织材料进行染色，其中纺织材料选自丝绸、羊毛和纤维素及其混合物和其中一种或多种与合成纤维的混合物，其特征在于染色期间流体的相对湿度为 10—100%。
5
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述染色期间流体的相对湿度为 50—100%。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述染色期间流体的相对湿度为 75%。
10
4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述超临界流体选自 CO₂、N₂O、乙烷、丙烷或其混合物。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于流体的相对湿度通过向超临界流体中加入含水湿润剂来调节。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于流体的相对湿度通过从超临界流体中抽取水份来调节。
15
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于染色之前，采用含水的湿润剂实施湿润步骤以预湿润纺织材料。
8. 如权利要求 5 或 7 所述的方法，其特征在于含水的湿润剂含有提高染料在纤维中可及度的助剂。
20
9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述的助剂选自：蜜胺、尿素或硫代二甘醇。
10. 如权利要求 5 或 7 所述的方法，其特征在于含水的湿润剂含有可促进反应性分散染料与纺织材料之间反应的促进剂。
11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述的促进反应的助剂选自吡啶或铵盐。
25
12. 如权利要求 5 或 7 所述的方法，其特征在于所述的含水湿润剂含有氨化剂。
13. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述染色在 20—220℃ 的温度范围下实施。
30

14. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述染色在 $90-150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围下实施。

15. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述染色在 $5\times 10^6-5\times 10^7$ 帕 的压力下实施。

5 16. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述染色在 $2\times 10^7-3\times 10^7$ 帕的压力下实施。

17. 一种在超临界或几乎临界的流体中染色纺织材料的设备, 它包括容纳要染色的纺织材料的耐压容器和供应流体到耐压容器内的装置, 其特征在于所述设备也装有调节装置, 以调节流体的相对湿度; 该调节装置包含在耐压容器
10 内测量实际相对湿度的测量装置。

18. 如权利要求 17 所述的设备, 其特征在于所述的调节装置包含供应水汽的供应装置。

19. 如权利要求 17 或 18 所述的设备, 其特征在于所述的调节装置包含从超临界流体中抽取水份的装置。

在超临界流体中对纺织材料染色的方法

- 5 本发明涉及用一种或多种纤维反应性分散染料，在超临界或几乎临界的流体中对纺织材料染色的方法，所述纺织材料选自丝绸、羊毛和纤维素及其混合物，和其中一种或多种与合成纤维的混合物。

DWI Reports122(1996) 中的文章“Wolle färben ohne Wasser. Möglichkeiten und Grenzen überkritischer Fluide”介绍了这种对羊毛和含羊毛的织物进行染色的方法。该文阐述了用水对超临界的二氧化碳改性虽然会增高常规羊毛染料在超临界流体中的可溶性并可观地提高染色，但是在高于 100℃的染色温度下会损害纤维。为了提高染色速率，希望提高温度。纤维反应性分散染料不会遇到可溶性过低的问题。据报道，纤维反应性分散染料的最重要优点是具有优良的耐洗性和摩擦牢度。

- 15 DE-A1-3906724 已介绍了纺织材料在超临界流体中的染色。在该已知方法中，含有一种或多种染料的超临界流体流到和透过被处理的纺织基材上。在这种情况下，这种流体为染色体系的函数，该体系由染料和纺织材料的类型所决定。可为极性染色体系选择任选改性的极性(偶极)超临界流体或其混合物，例如水溶性活性染料、酸性染料和碱性染料。改变超临界二氧化碳极性的改性剂的一个例子是水，它可使所用的染料较好地溶解于超临界流体中。非极性流体用于非极性染色体系中，例如分散染料体系。对于同时含有非极性和极性两种纤维而且因此用不同类型染料染色的纺织材料，DE-A-3906724 中提出对这些材料进行多步染色，每步都使用一种染料体系和适合于一种纤维的超临界流体。对于由聚酯和醋酯纤维制成的纺织材料以二氧化碳作为非极性超临界流体，采用分散性染料染色，可获得优良的结果，DE-A1-4332219 中也有描述。假设二氧化碳溶解于纺织材料的憎水纤维例如上述聚酯和醋酯纤维中，那么这些纤维会膨胀(参看 EP-B1-0222207，其中描述了该作用)，使分散性染料的吸收量增高。然而，上述技术不能现成地用于亲水性纤维例如羊毛、丝绸和纤维素(棉、粘胶纤维)，等使用常规可溶于水的酸性或活性染料或分散性染料的染色方法中。为了可能染色含有羊毛、丝绸或纤维素，
- 20
- 25
- 30

- 和合成纤维例如聚酰胺纤维或聚酯纤维混合的纺织材料，DE-A1-4332219 建议在超临界二氧化碳中用分散染料染色之前，用憎水性整理剂（“Ausrustmittel”）预处理纺织材料。该预处理可作为独立步骤以下述方式实施：使纺织材料开始与整理剂的水溶液接触，如果需要的话还要加热。然后，充分挤压预处理过的纺织材料，并在使憎水性整理剂固化或与纤维交联的条件下干燥。用整理剂进行的预处理也可以直接在高压釜中在超临界二氧化碳的气氛下进行。然而，以这种方式预处理过并经染色的纺织材料的耐洗性和摩擦牢度比所要求的低，而且用可溶于水的常规酸性或活性染料就能够达到。该缺点在 DE-A1-4422707 中有描述。附带地，有人指出，酸和碱性染料不会形成共价键，而是非常弱的离子键。当用这种染料染色的织物漂洗或洗涤时，由于染料对织物的附着力差，会发生沾染。根据后一申请所述的染色方法，用纤维反应性分散染料在超临界二氧化碳中对含纤维素的基材染色时，预先用含氨基的化合物改性基材，可获得耐洗性和摩擦牢度优良的均匀和不褪色的颜色。所用的纤维反应性分散染料是不含纤维反应性基团以外的使它们可溶于水的任何基团，纤维反应性基团自身不是或不含有使染料可溶于水的基团或。“纤维反应性”一词通常指可以与羧基例如纤维素、或与氨基和硫醇基团例如羊毛和丝绸，合成纤维例如聚酰胺和与胺处理的纤维素反应并形成共价键的分子部分。由此，染料与纤维反应，使染料与纤维之间形成共价键。这类可与纤维反应的分散性染料可以以化学结构为基础，很好地附着于纤维素和聚酯材料内。然而，染料在聚酯材料内的附着是基于染料渗入膨胀的聚酯纤维内，当染色过程结束，膨胀消失时，染料就机械地“固定”在纤维内。在 DE-A1-4422707 的实施例内描述的方法中，根据 EP-A1-0546476 所述步骤对含棉的织物进行预处理，接着干燥，然后在装有染料和大量固态二氧化碳的反应釜内实施超临界染色。
- 25 目前，对含有不同原料的纺织材料的需求和开发越来越多，例如纯天然纤维材料如 80%棉和 20%丝绸或羊毛，或这种天然纤维材料与合成纤维材料例如聚酯和聚酰胺的混合物。

因此，还要需要改善并/或简化超临界流体内纺织材料的染色方法，尤其对含有天然纤维尤其是纤维素（棉、粘胶）的混合纺织材料的染色方法。

- 30 本发明的目的是提供使用一种或多种纤维反应性分散染料，对含有纤维素、羊毛或丝绸中的至少一种的多种纺织材料进行染色的较简单和经济的方

法，其形成的不褪色性和耐洗性比得上或好于通常用于水中染色的活性染料所获得的结果。

根据本发明，以前言中所述的该方法的特征在于染色过程中流体的相对湿度为 10—100%。

- 5 超临界流体一词可理解为这样的流体：其中压力和/或温度高于作为被讨论流体特征的临界压力和/或临界温度。可能使用的超临界流体的例子尤其包括 CO₂、N₂O、低级烷如乙烷和丙烷及其混合物。在操作中，爆炸极限和毒性值也在流体组分中起重要作用。

- 10 本发明的染色方法在超临界或几乎临界的条件下进行。这与 W0 97/1743 所述相反，其中揭示了将织物处理组分连续施加到纺织材料上的方法。其中织物处理组分例如偶极的水溶性 CI 染料溶解于超临界流体中。然而，施加步骤就在大气条件下进行。

- 15 当实施本发明的方法时，要保证存在许多水，并保留在超临界流体中，使流体的相对湿度在 10-100%的范围内，100%指超临界流体中极限水分子的可溶性。如果流体相对湿度低于 10%，那么天然纺织材料就会过干，因而染料的吸收量不足。业已发现，干燥 CO₂ 能够抽取天然存在于纺织材料内的部分水份，使纤维更不易于吸收染料，因此使它们不能上染，或仅轻微上染。各种纺织材料的天然的正常含水量，以干燥的纺织基材为基重，约为：

羊毛	14.5%(重量)
棉	11.0%(重量)
粘胶纤维	13.5%(重量)
丝绸	10.5%(重量)
聚酯	0.5%(重量)
聚酰胺	4.0%(重量)

- 20 这些水份含量是根据下式以干燥纺织材料的重量为基重而算得的：

$$\text{水份含量}(\%) = \frac{m_v - m_d}{m_d} \times 100\%$$

其中 m_v 是微湿或湿态的纺织材料质量， m_d 是正常气候条件 ($T=20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 和 $\text{RH}=65\%\pm 2\%$) 下干态纺织材料的质量。

如果流体相对湿度高于 100%进行染色，那么体系内就会有游离水，会在

纺织材料内/或纺织材料上形成环。甚至在纺织材料上还会有(极性)液体膜, 它会使非极性染料难以迁移。

染色过程中保持流体的相对湿度为 10—100%, 可使纺织材料保持充分湿润, 由此, 可充分吸收染料, 并保持充分吸收染料。而且, 猜测含水的棉会
5 比干燥棉具有更强的亲核反应力以固定染料。

如果要获得优良的耐洗性和摩擦牢度, 那么染料必需很好地固着。因此, 利用染料的反应基团与纤维之间的亲核反应而产生固着, 而且这种反应需要水份, 并且, 这种反应可使染料以共价键连接到纺织材料的纤维上。

在该方法中, 设定并保持流体的相对湿度为 10—100%的方式并不关键。
10 包括可将水注入超临界流体中、用水预处理纺织材料并借助于例如分子筛或凝气器析出水。相对湿度可以采用电容计测量。

气体的相对湿度有利地为 50—100%, 更优选 60%, 尤其优选约 75%。考虑到上染和固着, 业已发现流体相对湿度约 75%对棉和丝绸的染色是有利的。虽然考虑到固着, 约 75%的相对湿度是再次优选的($T=115^{\circ}\text{C}$, $p=260$ 巴), 但是
15 是对羊毛和粘胶的染色, 60—100%的流体相对湿度是有利的。

借助于本发明的方法, 可获得很好的对羊毛和丝绸的固着, 95—99%染料以共价键固着上去。

为了获得用于本发明方法的纤维反应性分散染料对含纤维素的纺织材料的优良固着, 有利的是将纤维素的反应基团进行改性, 例如上述公开的 DE-A1
20 —4422707 所述, 染色之前对基材改性。R. B. M. Holweg 等在“反应性棉”(第 18 届 IFATCC 大会 1999, 哥本哈根, 1999 年 9 月 8—10, 第 58—64 页)中对棉改性作了更全面的描述。对于这种改性, 用了所谓的氨化剂, 这种氨化剂含有可与纤维素纤维反应并由此通过共价键固着在纤维素纤维上的氨基。用于 CO_2 时, 通常使用带伯和/或仲氨基的氨化剂, 纤维反应性分散染料的反应
25 基团可与所述氨基反应, 并形成共价键。这种试剂的一个例子是购自 Clariant 的脂肪族聚胺, 它可给予纤维素纤维仲氨基。这些氨化剂也可以是小分子量的, 如 US-A-1779970 所述。

严格地讲, 对于合成纤维(如果存在于纺织材料内的话), 例如聚酯和聚酰胺, 不必使流体相对湿度保持在 10—100%间, 因为, 由于超临界流体溶解
30 于合成纤维内, 所以染料对这些材料已经具有了较大的可及性。发现采用本发明的方法染色聚酯时, 不论是染色还是固着, 都不会产生不好结果。因此

也可能使含有天然纤维和合成纤维混合物的纺织材料同时并在相同条件下染色，尤其可用相同流体和染料染色。

对于纤维素，在染色之前用含水湿润剂将纺织材料预湿润，有利于设置所要求的流体相对湿度。含水湿润剂可以例如是水，如果要求，也可以向其中加入添加剂。

湿润步骤可以采用例如浸轧法(轧染机)实施，其中纺织材料经过含水湿润剂的溶液，然后，挤压材料，直至达到所要求的水份含量。

含水湿润剂可以含有至少一种助剂。湿润剂尤其可含有一种或多种可提高染料对纺织材料的纤维的可及性的助剂，例如优选的蜜胺、尿素或含硫代二甘醇。

另一种可考虑用于湿润剂内的助剂是可促进反应性分散染料与纺织材料之间反应的促进剂。这些助剂的例子尤其包括吡啶或铵盐。这些反应促进剂常常含有叔氨基和季氨基。上述氨化剂也可以加入到湿润剂中。然后，根据本发明的方法染色纺织材料。

如果要求，也可以在超临界流体中加入促进纤维反应性分散染料可溶性的试剂例如丙酮或乙醇。

根据要染色的纺织材料选择染色条件。温度通常为 20—220℃，优选 90—150℃。染色过程中施加的压力应当至少足够高，使流体在现行的温度下处于超临界或几乎临界状态。压力通常为 5×10^6 — 5×10^7 帕(50—500 巴)，更优选 2×10^7 — 3×10^7 帕(200—300 巴)。对于染棉，作为非限制性例子，可以提到的温度是约 140℃，压力是约 2.5×10^7 帕(250 巴)，而对于染羊毛，温度优选 110℃，压力优选约 2.5×10^7 帕(250 巴)。

除了上述浸轧法外，当纺织材料已经处于所用染色设备的染色容器内时也可以在实际染色工序之前实施湿润。

如果必要，也可以在染色过程中设置水份含量，例如将水或蒸汽注入循环流体中，还可以向循环流体中加入必要的添加剂。

在本说明书中，应当指出，DE-A-3906724 介绍为了增大极性染色体系的超临界流体的极性，可加入水作为改性剂，结果增大了超临界流体中极性染料的可溶性。然而，在本发明的方法中，纤维反应性分散染料体系是非极性的。该类体系中存在游离水。形成对比的是，在本发明中，水具有保障溶解的染料对纤维的可及作用，使纤维能够吸收染料。

从专门领域可以了解到适用于本发明方法的染色设备，例如发表于 Melland International(3)1998、题为“Experience with the Uhde CO₂-dyeing plant on technical scale”的文章中有描述。

能够用于本发明方法中的反应性分散性染料可以从在例如下述专利申请
5 说明书中提到的染料中选择：DE-A1-4422707、DE-A-2008811、US-A-3974160、US-A-5498267、US-A-4969951、CH-A-564515 和日本公开的专利 JP-3-247665、JP92/059347、JP91/035342、JP91/032585 和 JP91/032587。

本发明也涉及在超临界或几乎临界的流体中染色纺织材料的设备，它包
10 括容纳要染色的纺织材料的耐压容器和供应流体到耐压容器内的装置，其中所述设备也装有调节装置，以调节流体的相对湿度。在使用本发明的设备期间，通过用合适的测量装置例如电容计测量实际的相对湿度，来调节流体的相对湿度。当实际值偏离所要求数值时，或者加入水份或者抽取水份进行调节。对于该用途，调节装置可以包括供应水汽到超临界流体的供应装置和/或
15 从超临界流体中抽取水份的装置。供应装置可以直接与耐压容器连接，但也可以与超临界流体的供应装置连接。该类供应装置包括例如注入蒸汽的注入装置。从超临界流体吸取水份的装置的例子，包括凝气器和分子筛材料床。该装置可以布置在超临界流体的循环管网络内。

下面参照实施例说明本发明。在这些实施例中，根据适用的 ISO 标准 105
20 -C06，通过 95℃洗涤，确定上染率(固着量的测定)，和用水和丙酮混合物(体积比 4:1，t=0.5 小时)，采用煮沸萃取来确定。

实施例 1(D-III)

将一片天然水份含量约 11%(重量)的重量为 21.5 克长方形丝光棉，用
25 4.8%(重量)脂肪族聚胺(Sandene)/水的混合物进行预湿润。脱除预湿润片内水，直至它的重量为 43.0 克。将片折叠 3 次，使它分成 8 等份，并悬挂在直径 12 厘米、高 45 厘米的圆筒高压容器内约 25 厘米的高度。将桔黄色反应性分散染料(购自 Ciba Geigy)放置在容器底部的两个过滤板之间。过滤孔尺寸比粉末颗粒的尺寸小，只有溶解的染料能流过过滤孔，并与布料接触。密封
30 容器，然后，借助于喂料泵将 CO₂ 喂入容器内。一旦达到 180 巴的压力，就激活循环泵，使超临界流体以 110 升/小时的流速循环经过容器。当达到 210 巴

的压力时, 停止供应 CO_2 。继续使 CO_2 循环 2 小时。加热容器外侧, 使压力升高到 284 巴, 温度从 99°C 升高到 116°C 。平均压力和温度是 270 巴和 108°C 。流体的平均相对湿度是 58%, 棉的水份含量为 8.8%(重量)。首先, 循环 CO_2 首先与染料粉末接触, 使 CO_2 满载染料, 然后开始与悬挂的棉片接触, 染料转移到棉片上。2 小时之后, 停止循环泵, 排出 CO_2 。棉片是充分的桔黄色, 而且被均匀染色。接着, 用丙酮与水的混合物, (在该混合物的沸点), 对棉片上的一小部分进行萃取测试。结束萃取之后, 发现 80%的染料仍在棉片上。对棉片的另一部分进行 95°C 洗涤测试。水洗结束时, 发现 94%的染料仍存在于棉片上。这些测试结果说明染料有非常好的固着性。

10 当实施相似测试, 对含有作为氨化剂的脂肪族聚胺和作为助剂的蜜胺的水湿润棉片, 接着, 用反应性分散染料在流体平均相对湿度 70%、平均压力为 259 巴、平均温度为 112°C 下染色, 可获得 78%的固着度(D-XI 测试), 但比实施例 1 要染得深。

15 当染色之前用脂肪族聚胺/苛性钠溶液在 50°C 下处理棉, 接着, 在未固着的聚胺被漂洗出之后, 根据下述实施例 2, 用 1.3%(重量)的蜜胺水溶液湿润, 就可提高固着度。

实施例 2(D-X)

20 将一片重 21.5 克的长方形丝光棉, 用 9.1%(重量)脂肪族聚胺/ NaOH 的混合物在 50°C 下预湿润。接着, 将棉片放入含有 98.7%(重量)水和 1.3%(重量)蜜胺的浴液中。然后从以该方式预处理过的棉片内脱除水, 直至它的重量为 43.6 克。将该棉片悬挂在实施例 1 所用的圆筒容器中央, 重复该实施例中所所述的进一步的步骤。平均压力和温度分别为 267 巴和 113°C 。流体的平均相对湿度是 54%, 棉的水份含量为 7.9%(重量)。棉片呈充分的桔黄色, 而且被均匀染色。接着, 用丙酮与水的混合物, (在该混合物的沸点), 对棉片的一部分进行萃取试验。结束萃取之后, 发现 92%的染料仍在棉片上。将棉片的另一部分进行 95°C 洗涤试验。结束时, 发现 96%的染料仍存在于棉片上。这些试验结果说明染料的固着(平均 94%)。

30 在本测试中, 对用脂肪族聚胺处理的小片粘胶布料、丝绸、羊毛和聚酯也进行了染色(参看实施例 3), 获得的平均固着值分别为 93%、94%、99%和 93%。

当本测试在较低相对湿度(5%)、 $T=110^\circ\text{C}$ 和 $p=263$ 巴(测试 D-XIII)下重

复进行时，预处理过的棉只被轻微染色，固着度为 36%。同时处理的丝绸片几乎不上色，羊毛片被轻微染色，固着度为 82%，聚酯染色良好，固着度为 91%。

实施例 3(D-I)

将一片重 24.6 克的长方形干燥丝光棉片，用 98.8%(重量)的水和 1.2%(重量)的蜜胺的混合物湿润。另外将一片重 0.4 克的长方形丝绸、一片重 0.3 克的针织羊毛、和一片重 0.3 克聚酯用上述水与蜜胺的混合物处理。将这三片放入预处理过的棉片内。脱除水之后，棉片重 47.3 克。然后，以与实施例 1 相同的方式染色该整套样品。平均压力和温度分别为 272 巴和 112℃。流体的平均相对湿度是 74%，棉的水份含量为 12.3%(重量)。染色过程结束之后，用 10 丙酮与水的混合物(在该混合物的沸点)对纺织材料片的一部分进行萃取试验。萃取之后发现，95%的染料留在丝绸上，97%的染料留在羊毛上，97%的染料留在聚酯上，34%的染料留在棉上。