

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3670036号
(P3670036)

(45) 発行日 平成17年7月13日(2005. 7. 13)

(24) 登録日 平成17年4月22日(2005. 4. 22)

(51) Int. Cl.⁷

C09B 67/22

D06P 3/66

F I

C09B 67/22

A

C09B 67/22

B

C09B 67/22

D

D06P 3/66

B

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平6-250071	(73) 特許権者	395017106
(22) 出願日	平成6年9月19日(1994. 9. 19)		ダイスタージャパン株式会社
(65) 公開番号	特開平8-48901		大阪府大阪市中央区安土町一丁目7番20号
(43) 公開日	平成8年2月20日(1996. 2. 20)	(74) 代理人	100070600
審査請求日	平成13年9月17日(2001. 9. 17)		弁理士 横倉 康男
(31) 優先権主張番号	特願平5-286054	(72) 発明者	檜原 利夫
(32) 優先日	平成5年10月20日(1993. 10. 20)		福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		三菱化成ヘキスト株式会社研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-143839	(72) 発明者	関岡 遼一
(32) 優先日	平成6年6月2日(1994. 6. 2)		福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		三菱化成ヘキスト株式会社研究所内
		(72) 発明者	高橋 陽介
			福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
			三菱化成ヘキスト株式会社研究所内
			最終頁に続く

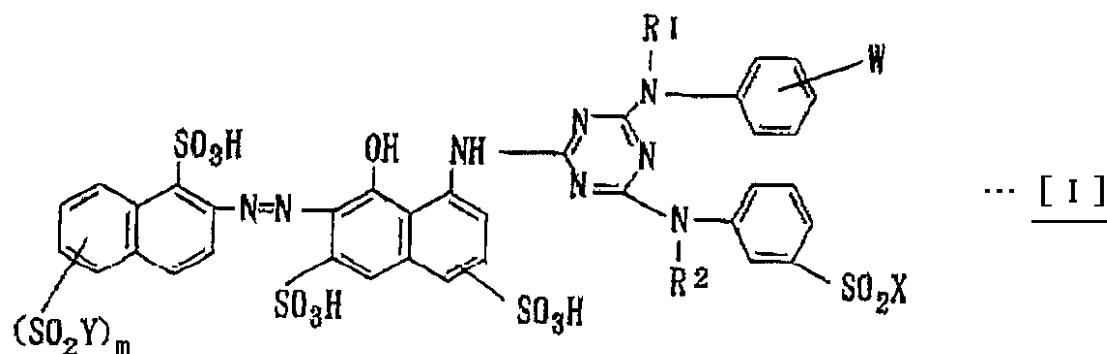
(54) 【発明の名称】 染料組成物及びこれを用いる染色法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遊離酸の形で一般式 [I]

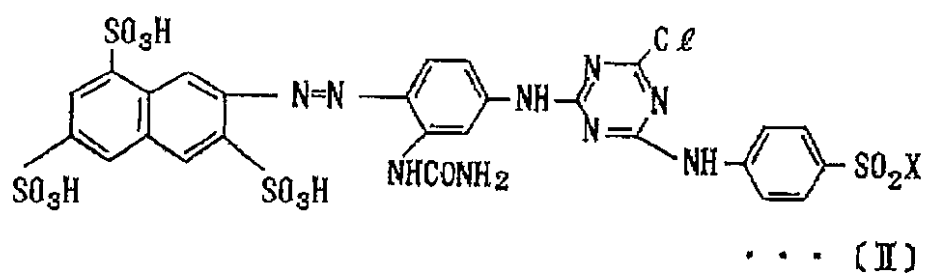
【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又は $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表わし、 X は $-CH=CH_2$ 基、 $-C_2H_4OSO_3H$ 基又は $-C_2H_4Cl$ 基を表わし、 Y は水酸基又は X を表わし、 W は水素原子、カルボキシル基、スルホン酸基又は $-SO_2X$ 基を表わし、 m は0又は1を表わす。)

にて示される赤色反応染料並びに遊離酸の形で一般式 [II]

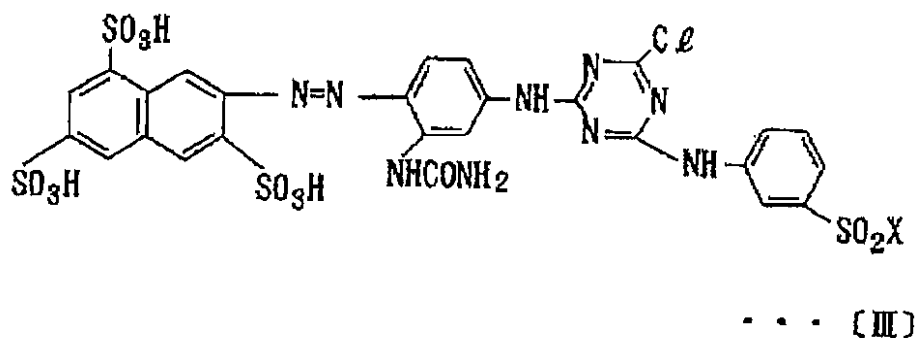
【化 2】



10

(式中、Xは前記一般式 [I] におけると同様の意義を有する。)
にて示される黄色反応染料 80～50重量%及び遊離酸の形で一般式 [III]

【化 3】



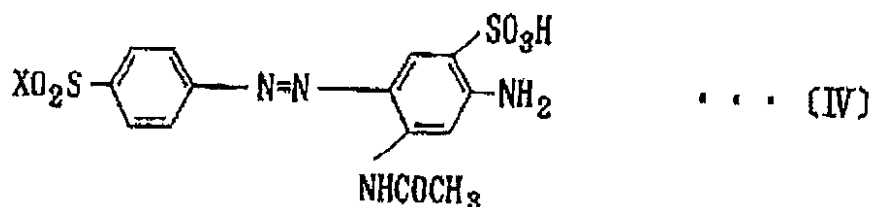
20

(式中、Xは前記一般式 [I] におけると同様の意義を有する。)
にて示される黄色反応染料 20～50重量%からなる二成分黄色反応染料混合物を配合してなる反応染料組成物。

【請求項 2】

二成分黄色反応染料混合物に代えて、二成分黄色反応染料混合物 100重量部に対し、5～30重量部の遊離酸の形で一般式 [IV]

【化 4】



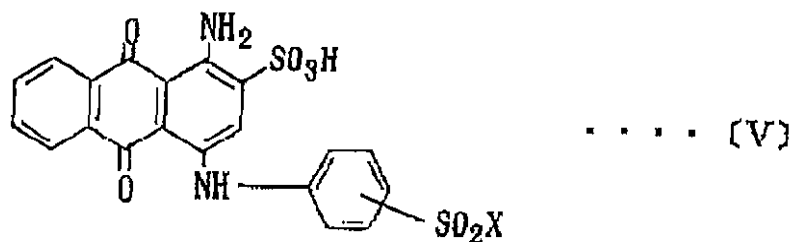
40

(式中、Xは前記一般式 [I] におけると同様の意義を有する。)
にて示される黄色反応染料を配合して得られる三成分黄色反応染料混合物を配合してなる請求項 1 記載の反応染料組成物。

【請求項 3】

黄色反応染料混合物に加えて、遊離酸の形で下記一般式 [V]

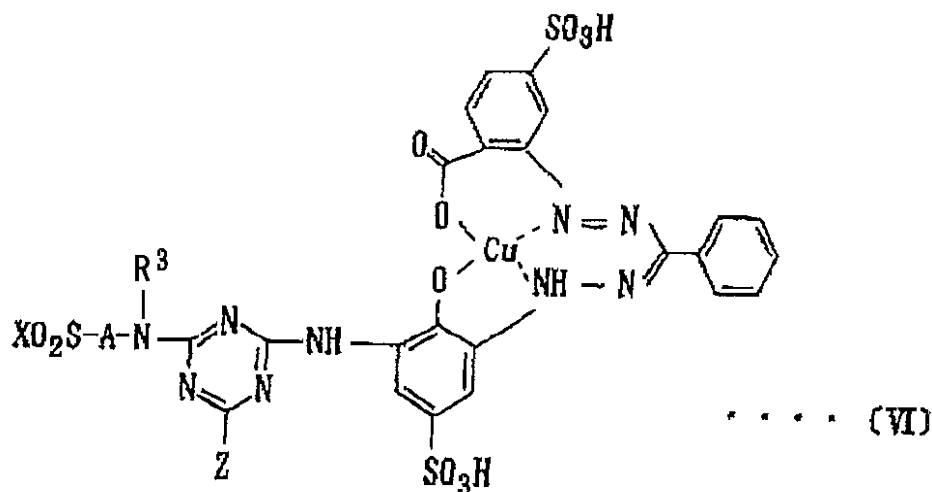
【化 5】



10

(式中、Xは前記一般式〔I〕におけると同様の意義を有する。) 及び遊離酸の形で下記一般式〔VI〕

【化 6】



20

(式中、Zは塩素原子、フッ素原子、水酸基、シアノアミノ基、スルホエチルアミノ基又はスルホフェニルアミノ基を表わし、Aはフェニレン基、C₂～C₃アルキレン基又はC₂～C₃アルキレンオキシC₂～C₃アルキレン基を表わし、R³は水素原子又はC₁～C₃アルキル基、フェニル基又は-A-SO₂X基を表わし、Xは前記一般式〔I〕におけると同様の意義を有する。)

30

で示される青色反応染料の群から選ばれた少なくとも1種の青色反応染料を配合してなる請求項1又は2記載の反応染料組成物。

【請求項 4】

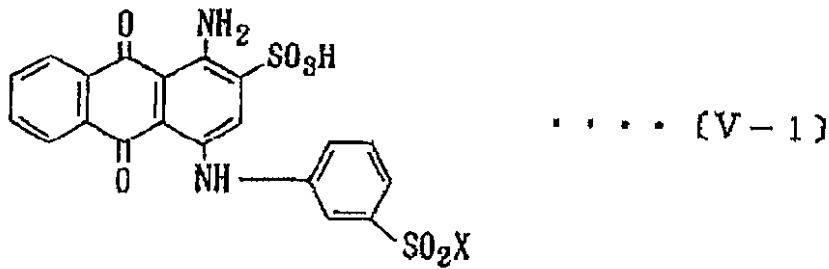
選ばれた青色反応染料が前記一般式〔V〕及び一般式〔VI〕で示される青色反応染料の混合物であって、その混合割合が重量比で35～65：65～35である請求項3記載の染料組成物。

【請求項 5】

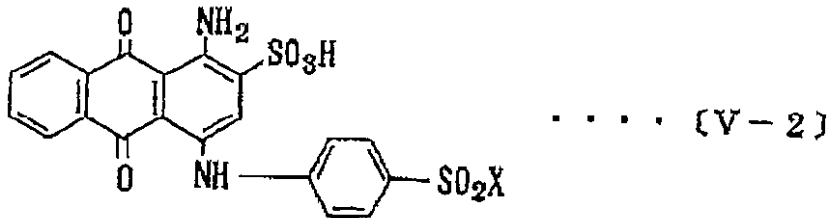
40

前記一般式〔V〕で示される青色反応染料が遊離酸の形で下記一般式〔V-1〕及び〔V-2〕

【化 7】



10



(式中、Xは前記一般式 [I] におけると同様の意義を有する。)

20

で示される青色反応染料の混合物であって、その混合割合が重量比で60～95：40～5である請求項3又は4記載の染料組成物。

【請求項6】

黄色反応染料混合物の赤色反応染料に対する配合割合が、赤色反応染料100重量部当り5～5000重量部である請求項1又は2記載の染料組成物。

【請求項7】

青色反応染料総量の赤色反応染料に対する配合割合が、赤色反応染料100重量部当り5～5000重量部である請求項3～5のいずれかに記載の染料組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の染料組成物を用いることを特徴とするセルロース繊維の染色法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は赤色反応染料と黄色反応染料からなる橙色系反応染料組成物及び更にこれに青色反応染料を配合してなるブラウン系反応染料組成物に関する。更に赤色、黄色及び青色各成分の染料速度が揃った反応染料組成物及びそれを用いる染色法に関する。

【0002】

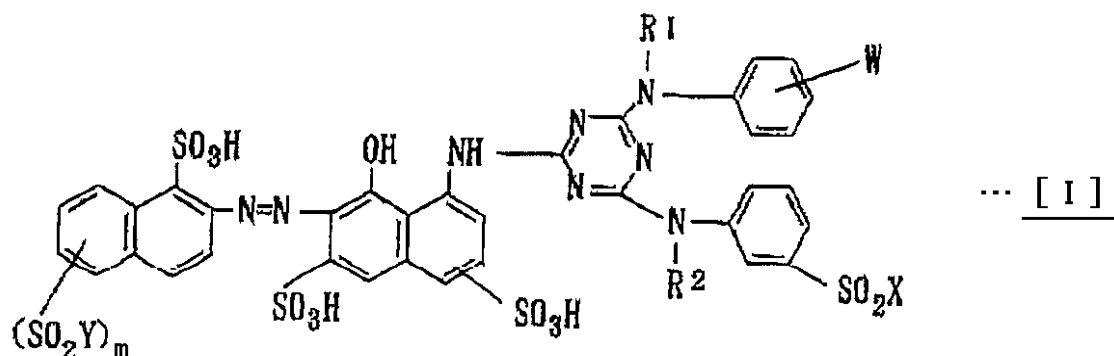
【従来の技術】

反応染料は色相が鮮明で、豊富であり、しかも諸堅牢度に優れているので、広く使用されている。しかし反応染料は、反応基の種類により染色速度が異なっている。更にその構造によってもその染色速度が異なっている。例えば遊離酸の形で一般式 [I]

40

【0003】

【化8】



10

【0004】

(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又は $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表わし、 X は $-CH=CH_2$ 基、 $-C_2H_4OSO_3H$ 基又は $-C_2H_4Cl$ 基を表わし、 Y は水酸基又は X を表わし、 W は水素原子、カルボキシル基、スルホン酸基又は $-SO_2X$ 基を表わし、 m は0又は1を表わす。)

で示されるビニルスルホン系赤色反応染料は吸尽染色法において無機塩の依存性が小さく、塩素堅牢度、ビルドアップ性に優れている。従ってこの優れた特性を活かして巾広い色相の染色に赤色原色として活用する要求は多い。

【0005】

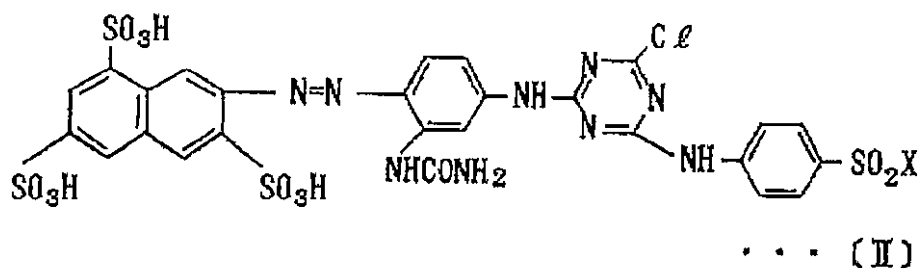
20

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらの染料は染色速度が速く、例えばこの赤色染料を使ってオレンジ色相を得るように黄色染料と配合して染色をした場合、染色速度の違いから、染色時間の経過に伴って色相が変化し、色調の再現性が得にくい。具体的には、例えば遊離酸の形で一般式 [II]

【0006】

【化9】



30

【0007】

(式中、 X は前記一般式 [I] におけると同様の意義を有する。)

で示される黄色反応染料は無機塩の依存性が小さく、耐光性及び塩素堅牢度に優れているが、前記一般式 [I] で示される赤色染料に比べて染色速度が遅く、染色時間の経過に伴って、染布が赤味から黄味へと変化していく。このことは、染色の再現性を得る上で不利である。

40

【0008】

それ故染色速度の揃った黄色反応染料の開発が要望される。このことはオレンジ染色に限らず、ブラウン染色においても、黄色反応染料と共に青色反応染料について染色速度の揃ったものの選択や、開発が要望される。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、かかる要求を満たすよう、種々検討した結果本発明に到達した。

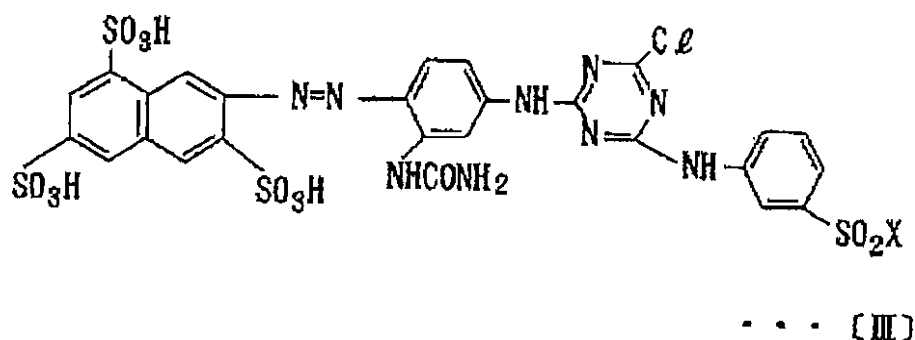
即ち、本発明は遊離酸の形で前記一般式 [I] で示される反応染料を赤色成分として用

50

い、これに黄色成分として、遊離酸の形で上記一般式〔II〕で示される黄色反応染料 80～50 重量%と、遊離酸の形で一般式〔III〕

【0010】

【化10】



10

【0011】

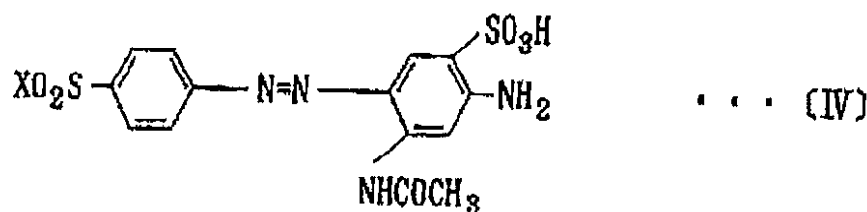
(式中、Xは前記一般式〔I〕におけると同様の意義を有する。)

で示される黄色反応染料 20～50 重量%とからなる二成分黄色反応染料混合物を用いて配合して得られた橙色系染料組成物、或いは前記二成分黄色反応染料混合物に、遊離酸の形で一般式〔IV〕

20

【0012】

【化11】



【0013】

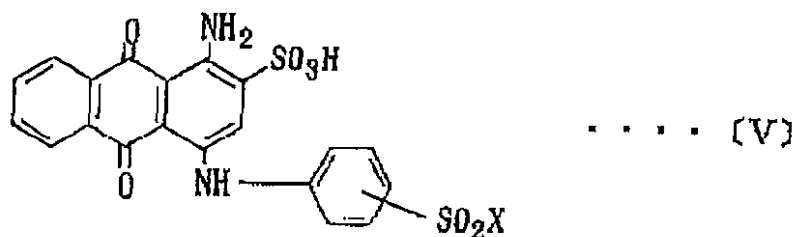
(式中、Xは前記一般式〔I〕におけると同様の意義を有する。)

で示される黄色反応染料を前記二成分黄色反応染料混合物 100 重量部当り最高 30 重量部、好ましくは 5～30 重量部配合してなる三成分黄色反応染料混合物を配合してなるオレンジ系染料組成物、更にこれらのオレンジ系染料組成物に、遊離酸の形で一般式〔V〕

30

【0014】

【化12】



40

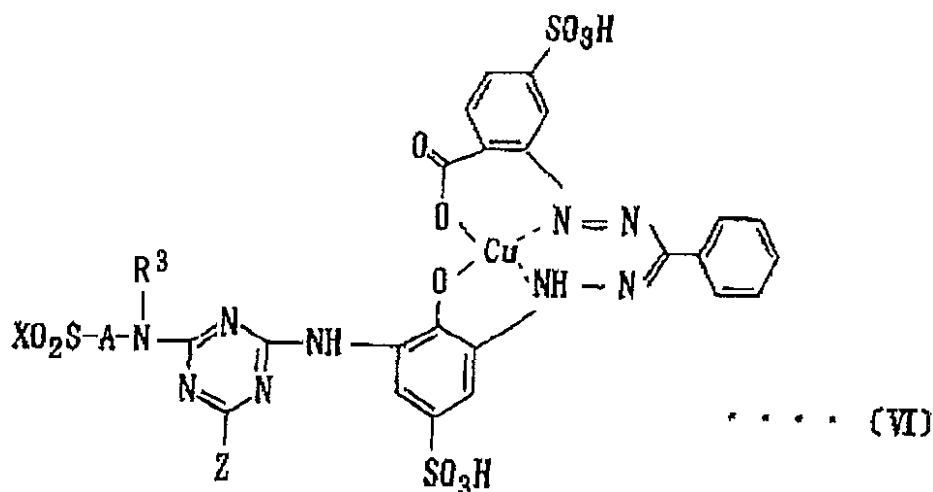
【0014】

(式中、Xは前記一般式〔I〕におけると同様の意義を有する。)

で示される化合物及び、遊離酸の形で一般式〔VI〕

【0015】

【化13】



【0016】

(式中、Zは塩素原子、フッ素原子、水酸基、シアノアミノ基、スルホエチルアミノ基、スルホフェニルアミノ基を表わし、Aはフェニレン基、 $C_2 \sim C_3$ アルキレン基、又は $C_2 \sim C_3$ アルキレンオキシ $C_2 \sim C_3$ アルキレン基を表わし、 R^3 は水素原子又は $C_1 \sim C_3$ アルキル基、フェニル基又は $-A-SO_2X$ 基を表わし、Xは前記一般式 [I] におけると同様の意義を有する。)

で示される化合物の群から選ばれる少なくとも1種の青色反応染料を配合してなるブラウン系染料組成物、及びこれらの染料組成物を用いるセルロース繊維の染色法を要旨とするものである。

【0017】

以下、詳細に本発明を説明する。

前記一般式 [I] 及び [VI] において R^1 、 R^2 及び R^3 で表わされる $C_1 \sim C_3$ アルキル基としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i so-プロピル基が挙げられる。

又、Aで表わされる $C_2 \sim C_3$ アルキレン基または $C_2 \sim C_3$ アルキレンオキシ $C_2 \sim C_3$ アルキレン基の具体例としては $-C_2H_4-$ 基、 $-C_3H_6-$ 基、 $-C_2H_4OC_2H_4-$ 基、 $-C_3H_5OC_3H_6-$ 基が挙げられる。

【0018】

$-A-SO_2X$ 基の具体例としては、 β -(β -クロロエチルスルホニル)エチル基、 γ -(β -クロロエチルスルホニル)プロピル基、 γ -(β -スルファートエチルスルホニル)プロピル基、 β -(ビニルスルホニル)エチル基、 β -[β -(β -クロロエチルスルホニル)エトキシ]エチル基、 γ -[γ -(β -スルファートエチルスルホニル)プロポキシ]プロピル基、 β -[β -(ビニルスルホニル)エトキシ]エチル基等が挙げられる。

特に $-C_2H_4SO_2C_2H_4OSO_3H$ 、 $-C_3H_6SO_2C_2H_4OSO_3H$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4SO_2C_2H_4OSO_3H$ 等が好ましいものとして例示される。

【0019】

本発明の染料組成物における赤色、黄色及び青色の各反応染料の混合割合は以下の通りである。

即ち、先ず、一般式 [I] で示される赤色の反応染料と混合される一般式 [II] 及び [III] で示される黄色反応染料からなる二成分黄色反応染料混合物における両者の混合割合は、一般式 [II] で示される黄色反応染料80～50重量%及び一般式 [III] で示される黄色染料20～50重量%の範囲から選ばれる。特に好ましくは一般式 [II] で示される染料80～60重量%と一般式 [III] で示される染料20～40重量%である。

【0020】

又、一般式 [II]、[III] 及び [IV] で示される染料からなる三成分黄色反応染料混

10

20

30

40

50

化合物を用いる場合、各成分の混合割合は、一般式〔II〕及び〔III〕で示される黄色反応染料からなる二成分黄色反応染料混合物100重量部に対して、一般式〔IV〕で示される黄色反応染料を最高30重量部、好ましくは5～30重量部配合される。好ましい三者の配合割合は、一般式〔II〕で示される黄色反応染料60～50重量%、一般式〔III〕で示される黄色反応染料30～20重量%及び一般式〔IV〕で示される黄色反応染料20～10重量%である。

【0021】

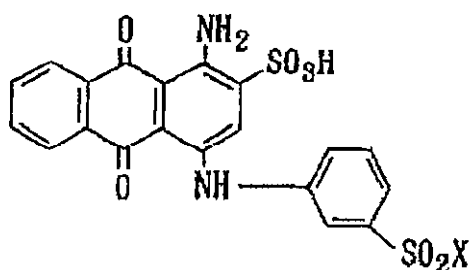
本発明において、赤色反応染料及び黄色反応染料に、更に青色反応染料を配合する場合には、一般式〔V〕及び〔VI〕で示される青色反応染料の少なくとも一種が用いられるが、好ましくは一般式〔V〕で示される青色反応染料35～65重量%と一般式〔VI〕で示さ

10

れる青色反応染料65～35重量%からなる混合物が用いられる。
組成物の溶解性、繊維に対する均染性を考慮すれば、更に一般式〔V〕で示される反応染料が下記一般式〔V-1〕と〔V-2〕

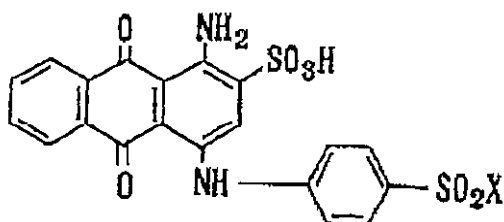
【0022】

【化14】



.....〔V-1〕

20



.....〔V-2〕

30

【0023】

(式中、Xは前記一般式〔I〕におけると同様の意義を有する。) 示される青色反応染料の混合物であって、両者の混合割合が重量比で60～95：40～5のものが特に好ましい。

一方一般式〔VI〕で表わされる青色反応染料においてZがフッ素原子の場合、Aがフェニレン基であると、染色速度が速すぎて好ましくない。

赤色反応染料に配合される黄色反応染料の割合は、赤色反応染料100重量部に対し二成分及び三成分黄色反応染料混合物はいずれも5～5000重量部、好ましくは10～1000重量部である。

40

【0024】

又配合される青色反応染料は全体として赤色反応染料100重量部に対して5～5000重量部、好ましくは10～1000重量部である。

本発明の染料組成物において、色合せのために更に他の赤色系、黄色系或は青色系の反応染料を配合する場合には10重量%までの範囲ならば、その特性に影響は殆んどなく、差支えない。

【0025】

本発明の染料組成物を達成する各反応染料は、いずれも遊離酸又はその塩の形で存在するが、通常、その塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩及びカルシウム塩

50

などのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が好ましい。また、本発明で用いられる前記一般式 [I] ～ [VI] で示される反応染料は公知であり、公知の方法に従って製造することができる。

【0026】

本発明の染色法の対象となるセルロース繊維としては、木綿、ビスコースレーヨン及びキュプラアンモニウムレーヨン、麻等を挙げることができる。これらのセルロース繊維はポリエステル、トリアセテート、ジアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、羊毛及び絹等との混合繊維の形をとっていてもよい。

【0027】

本発明の二原色又は三原色の水溶性反応染料組成物を用いるセルロース繊維の染色法としては吸尽染色法、連続染色法、コールドパッドバッチ法等種々の染色法が適用されるが赤黄及び青色の染色速度が合致しており、いずれの染色法においても良好な染色が施こされる。セルロース繊維を吸尽染色するには、例えば重炭酸ソーダ、炭酸ソーダ、炭酸リチウム、苛性ソーダ、トリエチルアミン等のアルカリ及び例えば芒硝、食塩等の無機塩の存在下に染色する。この際のアルカリの使用量は、通常染色浴1リットル当り10～30gである。また無機塩の使用量は染色浴1リットル当り30～50g程度が適当である。

また、染色温度は40℃～80℃、好ましくは50℃～60℃である。染色後の染色物は、ソーピング及び水洗処理した後乾燥する。

【0028】

【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。尚、各実施例共染料は遊離酸の形で記載しているがすべてナトリウム塩の形のものをを用いた。

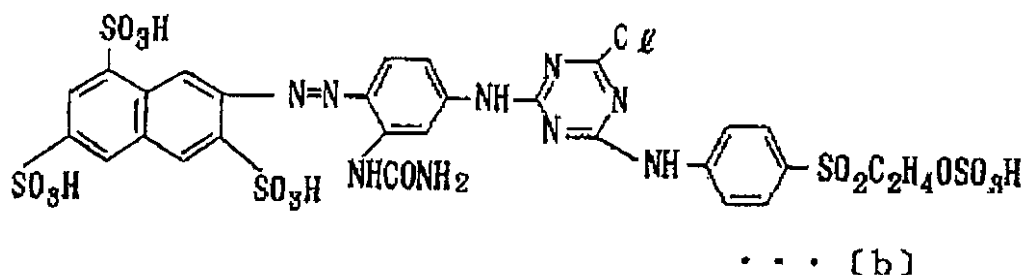
【0029】

実施例 1-1 ～ 1-8

赤色成分として、下記表-1に記載の構造式 1-1 ～ 1-8 で示される反応染料0.05g、黄色成分として、下記構造式 [b]

【0030】

【化15】



【0031】

で示される反応染料0.03g、下記構造式 [c]

【0032】

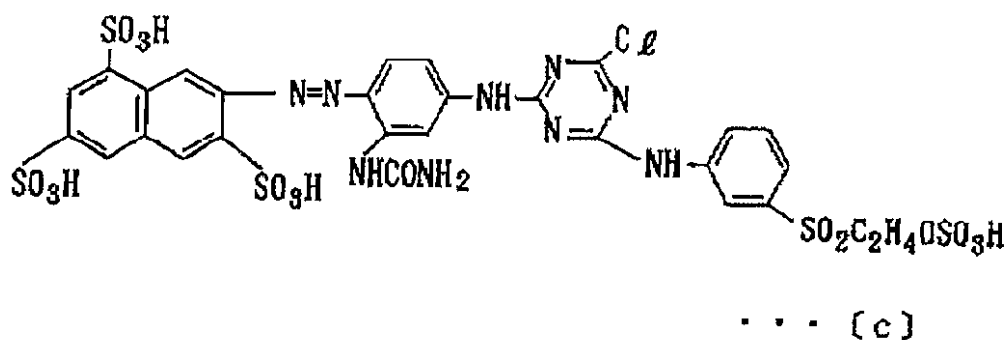
【化16】

10

20

30

40



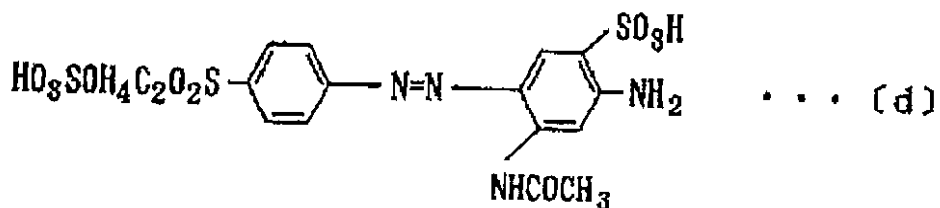
10

【0032】

で示される反応染料0.015g及び下記構造式[d]

【0033】

【化17】



20

【0034】

で示される反応染料0.01gよりなる染料組成物を30℃の水170mlに溶解し、これに芒硝10gを添加し、木綿布10gを挿入し、振盪式染色機にて25分間振盪させ、その後ソーダ灰水溶液100g/lを30ml添加し、5分間、同温度で振盪後、1℃/分の割合で60℃まで30分間かけて昇温した。

【0035】

同様な染浴を6ポット調製し、染色温度が次の温度に達した時点で各染色ポットから木綿布を取り出し、これを水洗、酢酸2g/lの水溶液にて中和、水洗、湯洗後、ヘキストジャパン製HostapalCT-40（登録商標）2g/lのソーピング浴にて100℃、10分間ソーピングし、水洗し、乾燥した。

1) ... 35℃、2) ... 40℃、3) ... 50℃、4) ... 60℃

5) ... 60℃×10分、6) ... 60℃×60分

1)～6)までの染色布は一定の橙色で次第に濃くなっており、赤色染料と黄色染料の染色スピードがよく一致していた。

【0036】

【表1】

30

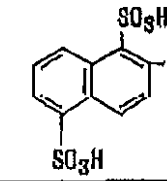
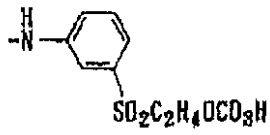
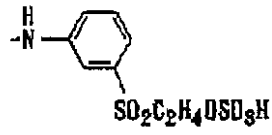
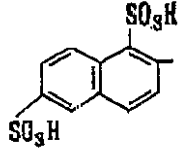
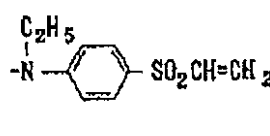
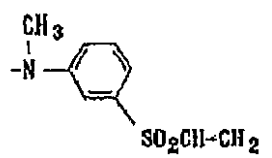
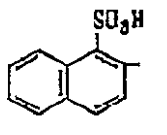
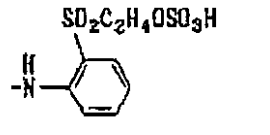
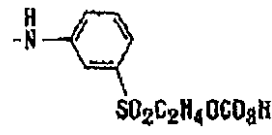
表 - 1

一般式				
実施例 No.		R^1	R^2	$-SO_3H$ の位置
実施例 1 - 1				②
実施例 1 - 2				①
実施例 1 - 3				①
実施例 1 - 4				②
実施例 1 - 5				②

【 0 0 3 7 】

【 表 2 】

表-1 (つづき)

実施例 1-6				①
実施例 1-7				②
実施例 1-8				①

10

【0038】

20

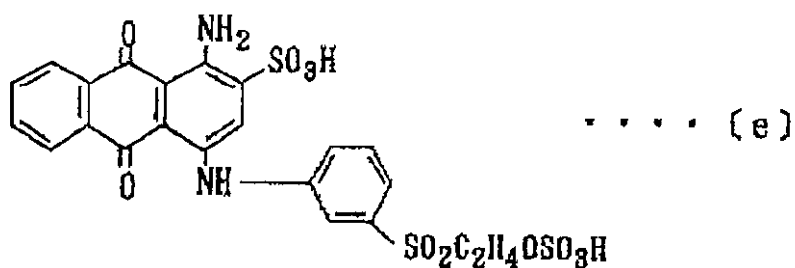
実施例 2-1 ~ 2-3

赤色染料として表-1中実施例1-1、1-3及び1-6に記載の赤色染料を用い、赤色染料0.05g、黄色染料として前記構造式〔b〕で表われる染料0.03g、前記構造式〔c〕で示される染料0.02g及び前記構造式〔d〕で示される染料0.01g、青色染料として、下記構造式〔e〕で示される染料0.03g及び下記構造式〔f〕で示される染料0.03gを配合し、実施例1の方法に準じて操作して染色した。染色布は一定のブラウンが染色時間の経過と共に濃色に移行して行った。これは赤色、黄色及び青色の染料夫々の染色速度がよく一致していることを表わしている。

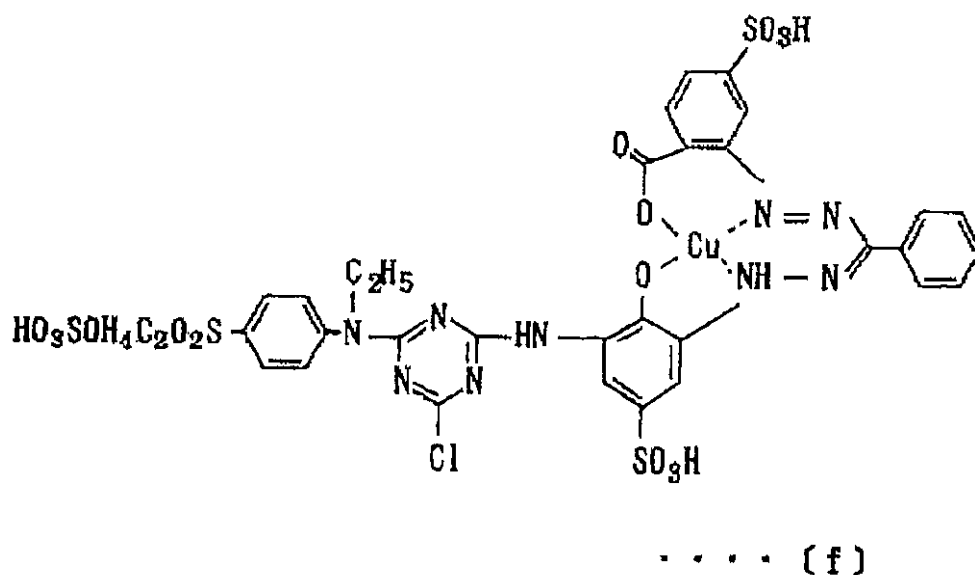
【0039】

【化18】

30



10



20

【0040】

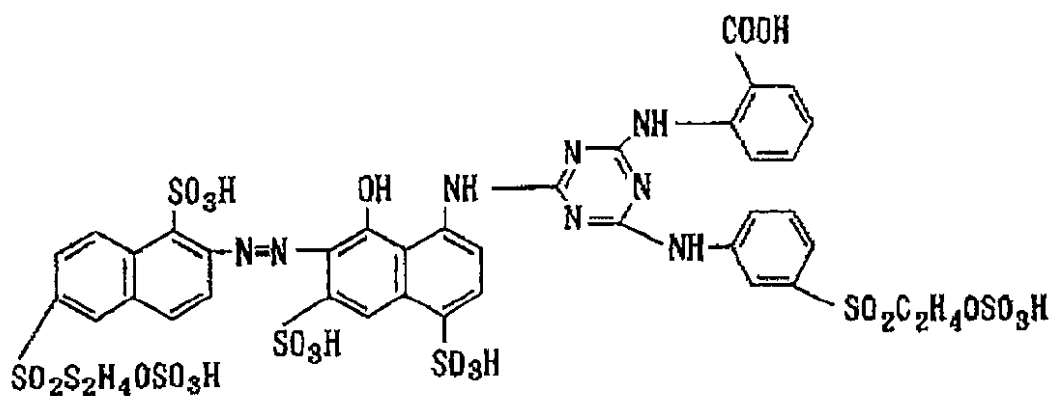
30

実施例 3

赤色成分として下記構造式

【0041】

【化19】



40

【0042】

で示される反応染料0.15g並びに黄色成分として前記構造式〔b〕及び〔c〕で示される反応染料をそれぞれ0.05g用い、実施例1に準じて染色を施し、橙色系の染色物を得た。その結果、赤色成分と黄色成分の染色速度が一致していた。

50

【 0 0 4 3 】

【発明の効果】

本発明の染料組成物は赤色系染料成分と、黄色系染料成分更にこれと青色系染料成分のそれぞれの染色速度が一致しているので、染色時間の長短によって色相が変化しない。

この染料組成物を用いれば、橙色からブラウンに到る色相の再現性が良好な染色が可能である。又本発明組成物は、無機塩の依存性が小さく、耐光性、耐塩素堅牢度に優れている。

フロントページの続き

審査官 松本 直子

- (56)参考文献 特開昭63-112781 (JP, A)
特開昭63-081167 (JP, A)
特開昭63-213573 (JP, A)
特開平05-039433 (JP, A)
特開平08-048900 (JP, A)
特開平07-300567 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09B 67/22
D06P 3/66
CA(STN)
REGISTRY(STN)