〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1038136A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89103689.X

[51] Int.Cl⁴
D06P 1/02

〔43〕公开日 1989年12月20日

[22]申请日 89.5.27

[30]优先权

[32]88.5.28 [33]DE [31]P3818182.7

[71]申请人 BASF公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 克劳斯·格里托尔

曼弗雷德·道比茨

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金

D06P 1/13

说明书页数: 10 附图页数:

[54]发明名称 天然或合成聚酰胺的染色方法

[57]摘要

应用含磺基偶氮或偶氮甲碱染料1:1铬配合物的甜菜碱将天然和合成聚酰胺进行染色。

权　利　要　求　书

1．一种应用含磺基偶氮或偶氮甲碱染料1:1 铬配合物的染液将天然或合成聚酰胺染色的方法，该方法包括应用甜菜碱形式的该染料的铬配合物。

2．按权利要求1 的方法，其中聚酰胺是在pH值为3-7 条件下进行染色的。

3．按权利要求1 的方法，其中所用的天然聚酰胺是羊毛。

4．按权利要求1 的方法，其中所用的天然聚酰胺是皮革。

说　　明　　书

天然或合成聚酰胺的染色方法

本发明涉及天然或合成聚酰胺染色的新方法，该方法是使用甜菜碱形式的含磺基偶氮或偶氮甲碱染料的1:1 铬配合物。

应用以偶氮或偶氮甲碱为基础的1:1 铬配合物染料使羊毛染色已为公知。通常是采用钠盐形式的该种染料在强酸性介质中处理羊毛。所用水基染液的pH值一般在 2左右。

然而在这样的染色条件下，羊毛受到不可复原的损坏。另方面，还必须维持这样的条件，否则染色效果达不到足够的匀染度(J. Soc. Dyers Calour. 104 (1988)，12和H. Zollinger，Color Chemistry，p.122，1987，Verlag Chemie，Weinheim)。

本发明的目的是提供一种方法，用这种方法可使准备染色的材料实质上能保持原样不变，同时使染料的转移达到足够匀染度。

本发明人已发现，在天然或合成聚酰胺染色时，使用含磺基的偶氮或偶氮甲碱染料的1:1 铬配合物制成水基染液，并且若该染料的铬配合物是以它们的甜菜碱形式使用，则可顺利地达到本发明的目的。

因为迄今为止1:1 铬配合物染料的甜菜碱一向被认为是无用的，特别是不能应用于纺织业，所以上述发现是令人惊异的(Fortschr. Chem. Forsch. 7(1966/67)，684)。

本发明的方法实际上可应用一切含磺基偶氮或偶氮甲碱染料的1:1 铬配合物的甜菜碱。优先采用含一个或二个磺基的甜菜碱。

此类1:1 铬配合物染料的甜菜碱的制备已为公知，例如在Ullmanns

Enzyklopadie der technischen Chemie, Vol. 16, p 565, 4th Ed, 1978中有所描述。

其中所描述的方法可用于制备基本上全部所提到的铬配合物染料的甜菜碱。

适用于制成1:1 铬配合物的偶氮或偶氮甲碱染料例如有含羟基的苯胺或氨基萘衍生物（它们可以被卤素、C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、硝基、羧基、氨磺酰基或C_1-C_4 单烷基或二烷基氨磺酰基所取代）作为其重氮基或氨基部分。

偶合部分例如有含羟基和/或氨基的苯、萘或喹啉衍生物，它们可以被卤素、C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、硝基、羧基、氨磺酰基或C_1-C_4 单烷基或二烷基氨磺酰基所取代；未取代的或被C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、硝基或卤素取代的1-苯基-3-甲基吡唑啉-5-酮，乙酰基乙酰胺或未取代的或被C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、硝基或卤素取代的N-乙酰基乙酰苯胺。

醛部分例如有含羟基的苯甲醛或萘甲醛衍生物，它们可以被卤素、C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基或硝基所取代；或未取代的或被C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、硝基或卤素取代的1-苯基-3-甲基-4-甲酰吡唑啉-5-酮。

不难明白，对于偶氮染料的情况，其重氮基部分或偶合部分必须至少有一个磺基；对于偶氮甲碱的情况，其氨基部分或醛部分必须至少有一个磺基。

可用于本新颖方法的甜菜碱形式的含磺基偶氮或偶氮甲碱染料1:1铬配合物其中重要的例如有C.I.酸性黄99，C.I.酸性黄104，C.I.酸性黄176，C.I.酸性橙72，C.I.酸性橙74，C.I.酸性红179，C.I.酸性红183，C.I.酸性红186，C.I.酸性红214，C.I.酸性紫58，C.I.酸性蓝156，C.I.酸性蓝158，C.I.酸性蓝161，C.I.酸性绿12，C.I.酸性绿

35，C.I.酸性黑54。

可应用本发明方法染色的天然聚酰胺例如有皮革和纺织纤维材料。纺织纤维材料中主要是羊毛。但是也可以用于羊毛/聚酰胺、羊毛/聚酯、羊毛/纤维素或羊毛/聚丙烯腈混纺物或蚕丝的染色。这些纤维材料可以是多种形式的，例如可以是散纤维、毛条、纱、匹料或地毯。

可应用本发明方法染色的合成聚酰胺包括一切适用于此用途的已知合成聚酰胺。这些纤维材料可以是多种形式的，例如散纤维、头道粗纱、纱、匹料或地毯。

优选的是应用本新颖方法将羊毛或皮革染色。

本发明方法的有利实施方式例如将固体形式或水悬浮液形式的该种甜菜碱加入到染液中。按该染液的重量计，铬配合物染料的含量例如为0.0004-0.5%,优选为0.001-0.15%。

染液的pH值一般应为3-7，优选是3-6,最好是3.5-5。采用加入适量无机或有机酸的方法调节pH值。适用的酸例如有硫酸、甲酸和乙酸。以使用甲酸为优选。

在染液中还可以含有本技术领域惯用和已知的助剂和添加剂，例如消泡剂、润湿剂或防褶皱剂。

然后把准备染色的材料加入到染液中，加入量按染液重量计例如为2-20%，优选为5-10%，温度为80-100℃。染色时间一般为1-3小时，染色完毕后，将已染色的材料从染浴中取出，水洗并干燥。

本发明方法的一项优点是在本发明的条件下将羊毛染色时，对于羊毛带来的损坏就是有也是很小的，因为是在接近于羊毛的等电点条件下进行处理的。另一项优点是实际应用的染色工艺与现有的染色工艺迥然不同，也就是不需要把1:1铬配合物染料的钠盐溶解在水中。这个步骤一般是很耗费时间的。此外，在溶解时常导致染料结块，引起匀染度不佳。

最后，因为可在的较高pH条件下染色，染浴中需加入的酸量也显著减少。

令人惊异的是，对于天然和合成聚酰胺都可以达到很高的匀染度。在已知该等甜菜碱的水中溶解度很低的情况下，是未能预料到的。进一步令人惊异之处是，这种新颖染色方法能达到更优的染浴中尽染程度，与常规染色法相比，在染色完毕时染液中余下的染料要少得多。

由以下实例进一步阐明本发明。

实例1

C.I.酸性蓝161（C.I. No.15706,染料索引号15706)甜菜碱之制备

将3000毫升水和 120克氢氧化钠加热至60℃。加入 320克2-萘酚并使之溶解。然后加入90克硫酸铵。随后在60℃和pH-11 条件下用45分钟加入 500克1-重氮基萘-2- 酚-4- 磺酸。总共加入 100克氢氧化钠，维持pH为10.5-11,偶合反应于30分钟期间完毕。加入 500毫升稀释至一半浓度的盐酸，使pH值降至1.0 。然后加入甲酸铬（含 100克铬）溶液。然后在一个压力容器中于 130℃搅拌4-5 小时。冷却后吸滤并干燥。

实例2

染色方法（羊毛）

水基染液中含2%（重量）的一种以乙氧基化油胺为基础的助剂，含5%（重量）$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 和5%（重量）甲酸（重量浓度85%)。向该染液中加入0.6%（重量）实例1 所制的C.I.酸性蓝161 (C.I. No.15706)的甜菜碱。于98-100℃温度将羊毛织物在此染浴中处理 1小时。染液pH值为3.2 。然后从染浴中取出织物，水洗并烘燥，匀染度良好。

实例3

染色方法（羊毛）

用实例2 的方法将羊毛织物染色。所用染料为0.35%（重量）C.I.酸性红183 (C.I. No.18800）的甜菜碱。也得到匀染度良好的染色效果。

实例4

染色方法（手套革）

- 预处理

手套革经常规方法鞣制、加油乳液处理和干燥。

- 染色步骤

以下所述百分率均为以手套革干重量为基准。

于50℃将手套革在含2%氨和1%润湿剂的100%水基药液中处理 .120分钟，该润湿剂是以油胺的环氧乙烷加合物为主要成份。然后滴去该药液，并将准备染色的手套革从该染色容器中取出。然后在染色容器中加入600%该水基药液和4%C.I.酸性蓝161 (C.I. No.15706) 的甜菜碱。再次将该手套革放入该染色容器中并进行转鼓染色60分钟。在将4%甲酸(重量浓度85%)分二份隔开15分钟加入之后，继续进行转鼓染色30分钟。然后滴去染液，将皮革水洗。然后按常规方式加工，即平展、干燥、回湿和拉软。

实例5

染色方法(鞋面革)

- 预处理

按常规方式将鞋面革复鞣和洗涤。

- 染色步骤

以下所述百分率均为以鞋面革干重量为基准。

先加入200% 30℃的水。加入2% C.I. 酸性蓝161 (C.I. No.15706)的甜菜碱。将皮革放入此染液中进行转鼓染色60分钟。随后加入4%市售加油乳液，继续进行转鼓染色60分钟，再加入1%甲酸(重量浓度85%)，再将该皮革进行转鼓染色30分钟。然后滴去染液，将皮革水洗。

按常规方式将皮革加工，即平展、干燥、回湿和拉软。

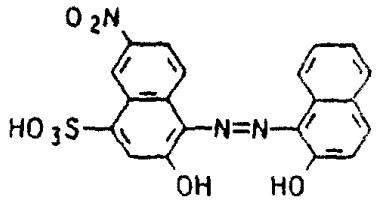
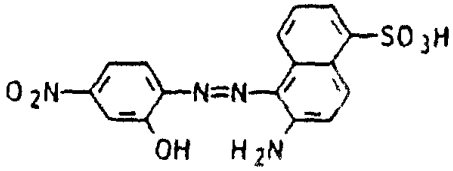
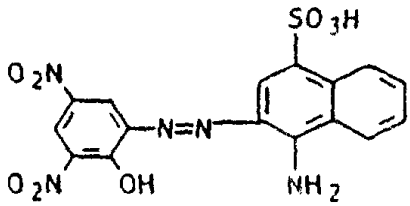
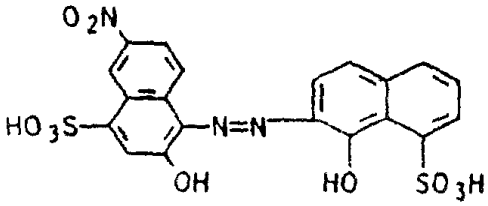
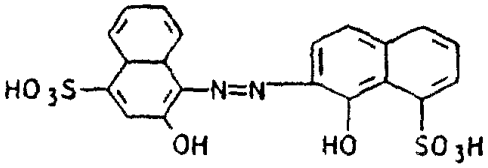
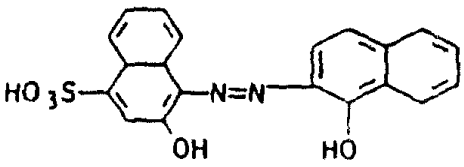
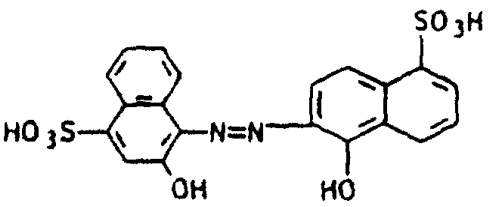
实例6

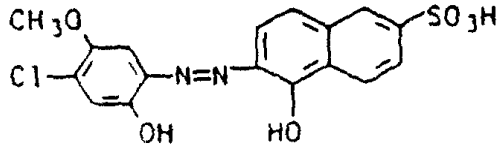
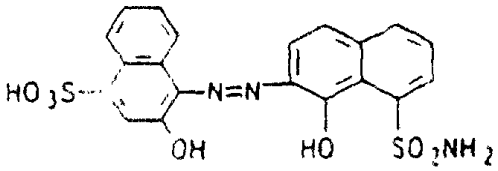
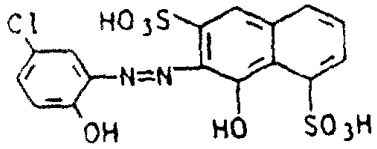
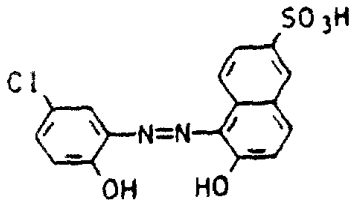
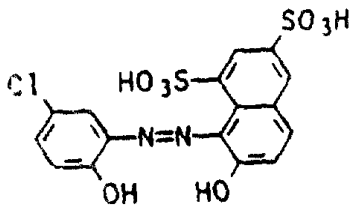
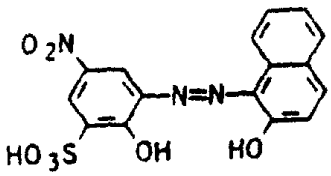
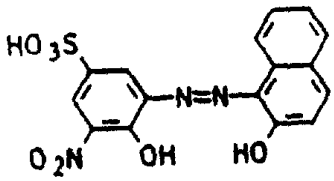
按实例4 的方法将手套革染色，所用染料为4% C.I. 酸性红183 (C.I. No.18800) 的甜菜碱。

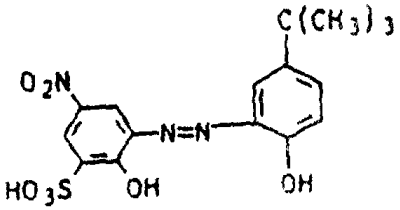
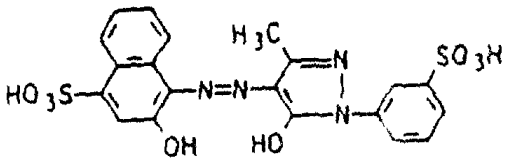
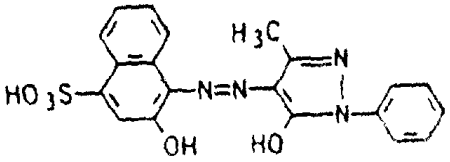
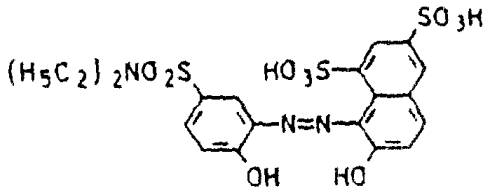
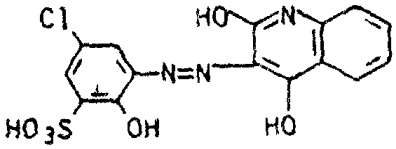
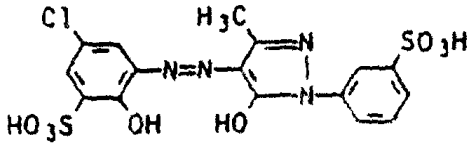
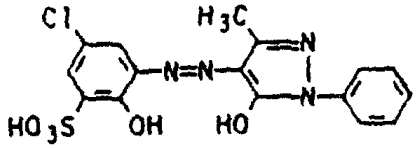
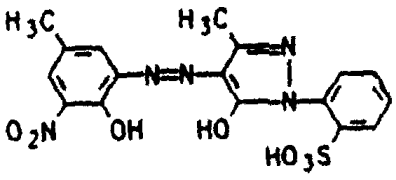
实例7

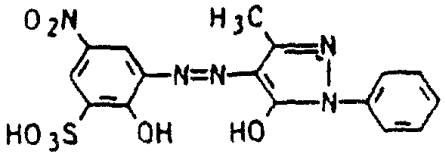
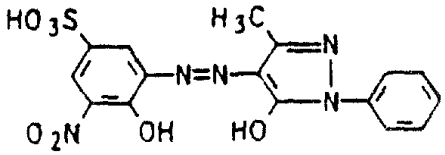
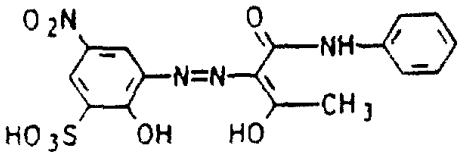
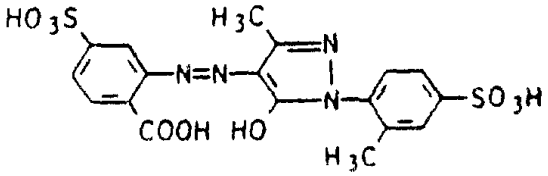
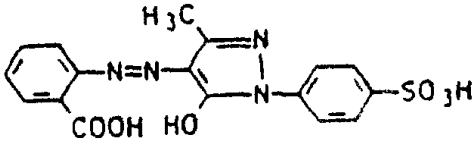
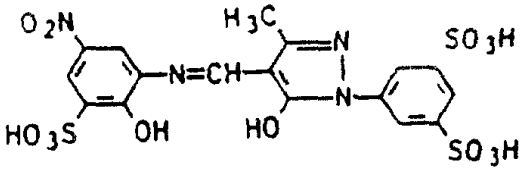
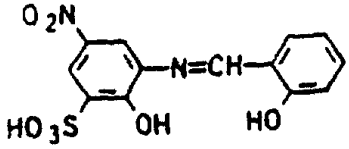
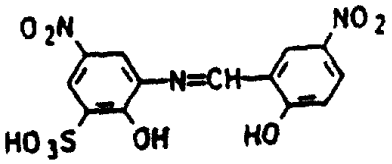
按实例5 的方法将鞋面革染色，所用染料为2% C.I. 酸性红183 (C.I. No.18800) 的甜菜碱。

下列实例8-37的表中所列的染料可以用实例1 的方法转化为其1:1 铬配合物的甜菜碱并应用于如实例2-7 所述的染色工艺中。

实例号	染　　料	羊毛或皮革的色彩
8		黑
9		绿
10		绿
11		黑
12		蓝
13		蓝
14		蓝

实例号	染　　料	羊毛或皮革的色彩
15		蓝
16		蓝
17		蓝
18		紫
19		紫
20		棕
21		棕黑

实例号	染　　料	羊毛或皮革的色彩
22		棕
23		粉红
24		粉红
25		暗蓝红
26		暗蓝红
27		红
28		红
29		红

实例号	染　　料	羊毛或皮革的色彩
30		橙
31		橙
32		黄
33		黄
34		黄
35		黄
36		黄
37		黄