

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4358937号
(P4358937)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月14日(2009.8.14)

(51) Int. Cl.		F I	
C09B 67/22	(2006.01)	C09B 67/22	C
C09B 62/51	(2006.01)	C09B 62/51	A
C09B 62/513	(2006.01)	C09B 62/513	
D06P 3/10	(2006.01)	D06P 3/10	
D06P 3/66	(2006.01)	D06P 3/66	B

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-206185
(22) 出願日	平成11年7月21日(1999.7.21)
(65) 公開番号	特開2000-86924(P2000-86924A)
(43) 公開日	平成12年3月28日(2000.3.28)
審査請求日	平成18年7月7日(2006.7.7)
(31) 優先権主張番号	09/123604
(32) 優先日	平成10年7月28日(1998.7.28)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	599052059
	ダイスター・テクスタイルファルベン・ゲ ゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ ハフツング・ウント・コンパニー・ドイッ チュラント・コマンデイトゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、D-60318 フ ランクフルト アム マイン (番地なし)
(74) 復代理人	100090918
	弁理士 泉名 謙治
(74) 代理人	100082887
	弁理士 小川 利春
(74) 代理人	100072774
	弁理士 山本 量三

最終頁に続く

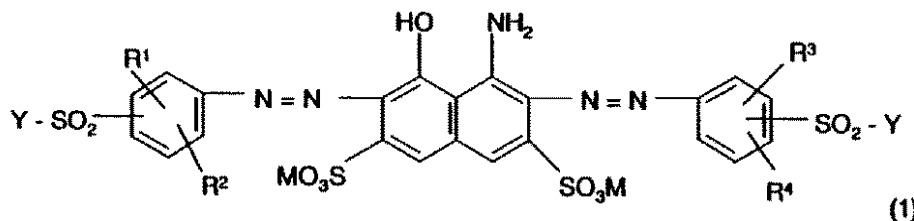
(54) 【発明の名称】 繊維反応性黒色染料混合物ならびにヒドロキシおよび／またはカルボキサミド含有繊維材料を染色するためのそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

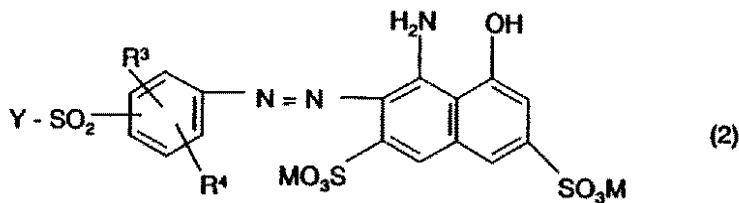
【請求項1】

以下の一般式(1)に適合する1種以上のジスアゾ染料、場合に応じて使用される一般式(2)に適合する1種または2種のモノアゾ染料、一般式(3)に適合する1種以上のモノアゾ染料および一般式(4)に適合する1種以上のジスアゾ染料を含む染料混合物であって、

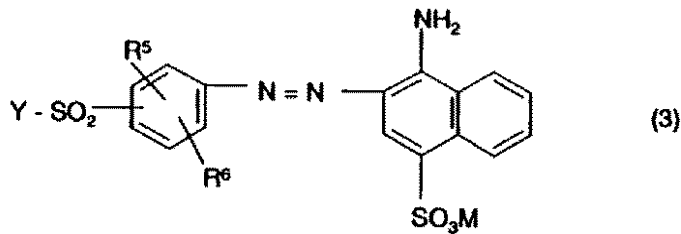
【化1】



【化2】

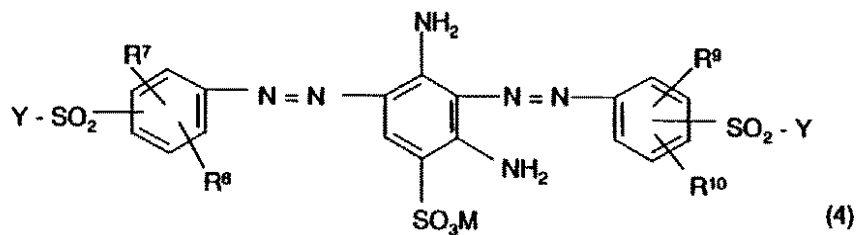


【化3】



10

【化4】



20

〔式中、

- R¹ は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシであり；
 R² は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシであり；
 R³ は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシであり；
 R⁴ は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシであり；
 R⁵ は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシであり；
 R⁶ は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシであり；
 R⁷ は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシであり；
 R⁸ は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシであり；
 R⁹ は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシであり；
 R¹⁰ は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシであり

30

；
 Y は、それぞれの染料において他と独立してビニルであるか、または、エチルであって、該エチルは、 位が置換基で置換されており、アルカリの作用によって該置換基を脱離してビニル基を形成し；

M は水素またはアルカリ金属であり；

40

-SO₂-Y 基は、アゾ基に対してメタ位またはパラ位でベンゼン環に結合する]

一般式(1)、(3)、および(4)で表される染料と、場合に応じて使用される一般式(2)で表される染料とを含む染料混合物100重量%を基準として、一般式(1)で表される染料、または一般式(1)で表される染料と一般式(2)で表される染料とを組み合わせた染料は、65~95重量%の量で混合物中に存在し、一般式(3)の染料は1~25重量%の量で染料混合物中に存在し、一般式(4)で表される染料は1~25重量%の量で染料混合物中に存在し、

一般式(2)で表される染料が染料混合物中に存在する場合、一般式(1)で表される染料と一般式(2)で表される染料の合計重量を基準として、一般式(1)で表される染料および一般式(2)で表される染料は、一般式(1)で表されるジスアゾ染料が99 .

50

5 ~ 9 4 重量%および一般式(2)で表されるモノアゾ染料が0.5 ~ 6 重量%の量となる関係で存在することを特徴とする染料混合物。

【請求項2】

式(1)で表される1種以上のジスアゾ染料および場合に応じて使用される式(2)で表される1種または2種のモノアゾ染料を70 ~ 90 重量%の合計量で、式(3)で表される1種以上のモノアゾ染料を5 ~ 22.5 重量%の量で、ならびに式(4)で表される1種以上のジスアゾ染料を2 ~ 12 重量%の量で含むことを特徴とする請求項1に記載の染料混合物。

【請求項3】

R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 および R^9 は、それぞれ互いに独立して水素またはメトキシであり、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 および R^{10} はそれぞれ水素であることを特徴とする請求項1に記載の染料混合物。

10

【請求項4】

$R^1 \sim R^{10}$ がそれぞれ水素であることを特徴とする請求項1に記載の染料混合物。

【請求項5】

Yは、それぞれの式において他と独立してビニルであるか、あるいは、位が、塩素、チオスルファト、スルファト、2 ~ 5 個の炭素原子のアルカノイルオキシ、ホスファト、スルホベンゾイルオキシまたはp-トルイルスルホニルオキシによって置換されているエチルであることを特徴とする請求項1に記載の染料混合物。

【請求項6】

Yは、それぞれの式において他と独立してビニルまたは -スルファトエチルであることを特徴とする請求項1に記載の染料混合物。

20

【請求項7】

-SO₂-Y基がアゾ基に対してメタ位またはパラ位でベンゼン核に結合していることを特徴とする請求項1に記載の染料混合物。

【請求項8】

-SO₂-Y基がアゾ基に対してパラ位でベンゼン核に結合していることを特徴とする請求項1に記載の染料混合物。

【請求項9】

ヒドロキシおよび/またはカルボキサミド含有繊維材料を染色するための請求項1に記載の染料混合物の使用。

30

【請求項10】

ヒドロキシおよび/またはカルボキサミド含有繊維材料を染色するための方法であって、染料が前記材料に適用され、そして前記染料が熱またはアルカリ、あるいは熱およびアルカリによって固着され、染料として請求項1に記載の染料混合物を使用することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が解決しようとする課題】

競争および環境上の問題により、特に黒色染料の部分における反応性染色原料の使用に対する要件が増大している。現在、染色した製品の品質だけでなく、染色方法の効率および環境への影響が検討されている。繊維上でより高度に固着され、それゆえ経済的に有利な新規の繊維反応性染料についての調査が続いている。

40

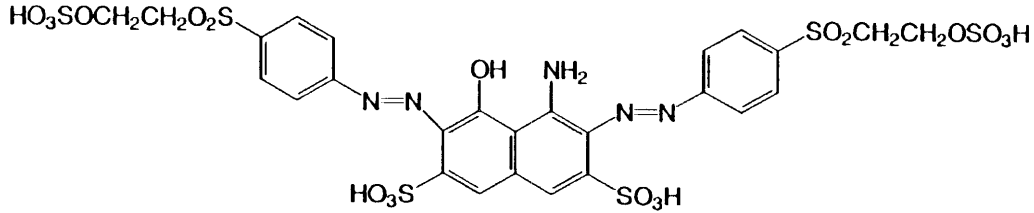
【0002】

【従来の技術】

暗黒色染料混合物は、例えば、特願昭58-160362号により公知であり、以下の式(I)の濃紺色ジスアゾ染料および以下の式(II)の橙色モノアゾ染料に基づく。

【0003】

【化5】

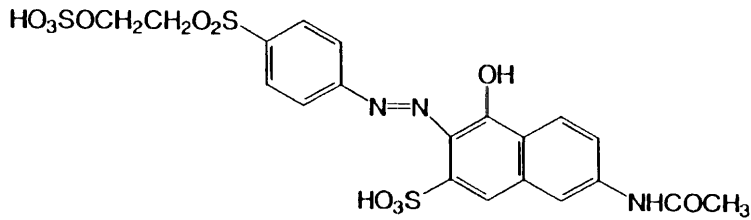


(I)

【 0 0 0 4 】

10

【 化 6 】



(II).

【 0 0 0 5 】

20

【 課題を解決するための手段 】

これらの先行技術による混合物に対し、以下に記載の本発明の染料混合物は、吸尽法によりセルロースに対してより高い固着値を示し、先行の混合物よりも環境上有利である。

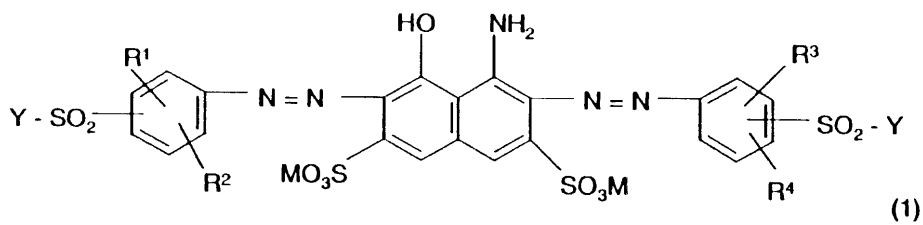
【 0 0 0 6 】

本発明は、特性を改良した黒色染色用染料混合物を提供し、一般式(1)に適合する1種以上(1、2または3等)のジスアゾ染料、場合に応じて使用される一般式(2)に適合する1種または2種のモノアゾ染料、一般式(3)に適合する1種以上(2または3等)のモノアゾ染料および一般式(4)に適合する1種以上(1、2または3等)のジスアゾ染料を含む染料混合物であって、

【 0 0 0 7 】

30

【 化 7 】

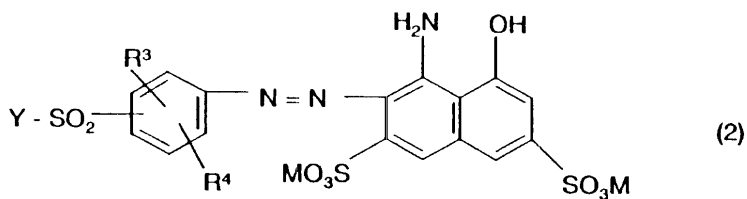


(1)

【 0 0 0 8 】

40

【 化 8 】

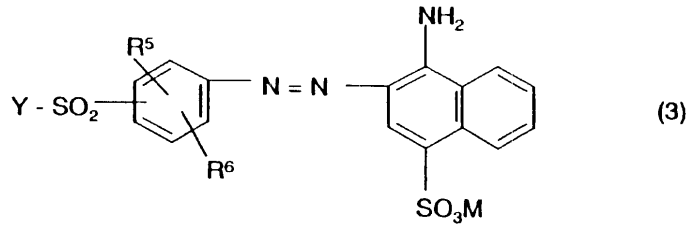


(2)

【 0 0 0 9 】

50

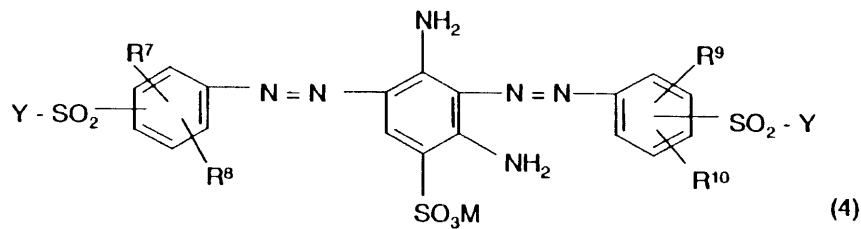
【化9】



【0010】

【化10】

10



20

【0011】

それぞれの式は以下に記載のように定義される。一般式(1)、(3)、および(4)で表される染料と、場合に応じて使用される一般式(2)で表される染料とを含む染料混合物100重量%を基準として、一般式(1)で表される染料、または一般式(1)で表される染料と一般式(2)で表される染料とを組み合わせた染料は、65~95重量%の量で混合物中に存在し、一般式(3)の染料は1~25重量%、好ましくは5~22.5重量%の量で混合物中に存在し、一般式(4)で表される染料は1~25重量%、好ましくは2~12重量%の量で混合物中に存在し、

【0012】

一般式(2)で表される染料が染料混合物中に存在する場合、一般式(1)で表される染料と一般式(2)で表される染料の合計重量を基準として、一般式(1)で表される染料および一般式(2)で表される染料は、一般式(1)で表される染料および一般式(2)で表されるモノアゾ染料が99.5~94重量%および一般式(2)で表されるものアゾ染料が0.5~6重量%の量となる関係で存在することを特徴とする染料混合物。

30

【0013】

式(1)~(4)の記号の要素は以下の通りである：

R¹は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシ、好ましくはメトキシまたは水素、特に水素であり、

【0014】

R²は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシ、好ましくは水素であり、

40

【0015】

R³は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシ、好ましくはメトキシまたは水素、特に水素であり、

【0016】

R⁴は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシ、好ましくは水素であり、

【0017】

R⁵は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシ、好ましくはメトキシまたは水素、特に水素であり、

50

【 0 0 1 8 】

R⁶は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシ、好ましくは水素であり、

【 0 0 1 9 】

R⁷は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシ、好ましくはメトキシまたは水素、特に水素であり、

【 0 0 2 0 】

R⁸は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシ、好ましくは水素であり、

【 0 0 2 1 】

R⁹は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシ、好ましくはメトキシまたは水素、特に水素であり、

【 0 0 2 2 】

R¹⁰は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、スルホまたはカルボキシ、好ましくは水素であり、

【 0 0 2 3 】

Yは、それぞれの染料において他と独立してビニルであるか、または、エチルであって、該エチルは、 $\text{—CH}_2\text{—}$ 位が、塩素、チオスルファト、2～5個の炭素原子のアルカノイルオキシ（アセチルオキシ等）、ホスファト、スルホベンゾイルオキシおよびp-トルイルスルホニルオキシ等の置換基で置換されており、これがアルカリの作用によって脱離してビニル基を形成し、Yは好ましくはビニル、 $\text{—CH}_2\text{—}$ クロロエチル、 $\text{—CH}_2\text{—}$ チオスルファトエチルまたは $\text{—CH}_2\text{—}$ スルファトエチルであり、特に好ましくはビニルおよび $\text{—CH}_2\text{—}$ スルファトエチルであり、

【 0 0 2 4 】

Mは水素、またはリチウム、ナトリウムおよびカリウム等のアルカリ金属であり；

【 0 0 2 5 】

-SO₂-Y基は、アゾ基に対してメタ位または好ましくはパラ位でベンゼン環に結合する。

【 0 0 2 6 】

「スルホ」、「チオスルホ」、「カルボキシ」、「ホスファト」および「スルファト」は、これらの基の酸形態および塩形態の両方を含む。従って、スルホ基は、式-SO₃Mの基であり、チオスルファト基は、式-S-SO₃Mの基であり、カルボキシ基は式-COO Mの基であり、ホスファト基は式-OP O₃M₂の基であり、そしてスルファト基は式-O S O₃Mの基であり、ここで、Mは上記で定義した通りである。

【 0 0 2 7 】

一般式(1)の染料は米国特許第2,657,205号、同第3,387,914号、同第4,072,463号および同第4,257,770号により公知であり、一般式(2)の染料は、例えば、欧州特許出願第0,832,939号により公知である。一般式(3)の染料はドイツ特許公開公報第19 11 427号により公知であり、一般式(4)の染料は韓国特許明細書第90-4223号に記載されている。

【 0 0 2 8 】

一般式(1)、(2)、(3)および(4)の染料は、特に同一の一般式に対応する染料が同一の発色団を有するならば、Yの要素内に構造上異なる繊維反応性基の-SO₂-Yを有することができる。特に、染料混合物は、式(1)に適合する同一の発色団の染料、および/または式(3)および/または(4)に適合する同一の発色団の染料ならびに任意に一般式(2)に適合する同一の発色団の染料を含有することができ、この場合には、繊維反応性基-SO₂-Yの一部はビニルスルホニル基であり、一部は、Yが $\text{—CH}_2\text{—}$ クロロエチルスルホニル、 $\text{—CH}_2\text{—}$ チオスルファトエチルスルホニル、または好ましくは $\text{—CH}_2\text{—}$ スルファトエチルスルホニル基等の上記の $\text{—CH}_2\text{—}$ エチル置換基である基である。染料混合物がビニルスルホニル染料の形態においてそれぞれの染料成分を含有し、 $\text{—CH}_2\text{—}$ クロロまたは $\text{—CH}_2\text{—}$ チ

10

20

30

40

50

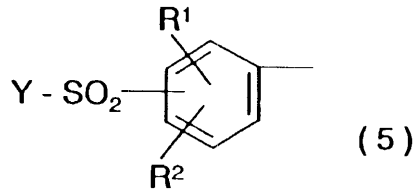
オスルファトまたは -スルファトエチルスルホニル染料等の上記の -エチル置換基である Y を伴うそれぞれの染料に対するそれぞれのビニルスルホニル染料の割合は、約 30 モル%までであり、これは、それぞれの染料発色団に基づく。ここで、染料混合物は、ビニルスルホニル染料対 -エチル置換染料(-スルファトエチルスルホニル染料等)の割合が 5 : 95 ~ 30 : 70 のモル比であることが望ましい。

【 0 0 2 9 】

式 (1)、(2)、(3) および (4) の染料における以下の式 (5)、(6)、(7)、(8) および (9)

【 0 0 3 0 】

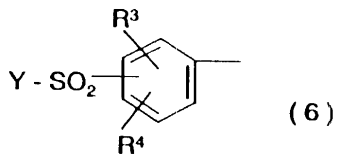
【 化 1 1 】



10

【 0 0 3 1 】

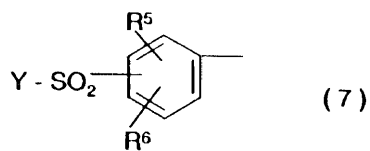
【 化 1 2 】



20

【 0 0 3 2 】

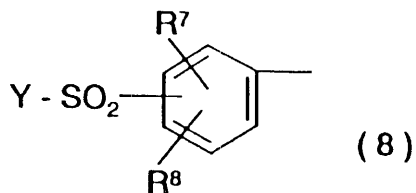
【 化 1 3 】



30

【 0 0 3 3 】

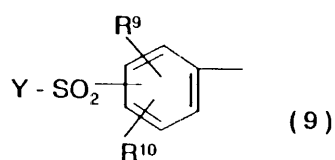
【 化 1 4 】



40

【 0 0 3 4 】

【 化 1 5 】



【 0 0 3 5 】

50

の基としては、例えば、2 - (8 - スルファトエチルスルホニル) フェニル、3 - (8 - スルファトエチルスルホニル) フェニル、3 - または 4 - ビニルスルホニルフェニル、4 - (8 - スルファトエチルスルホニル) フェニル、2 - カルボキシ - 5 - (8 - スルファトエチルスルホニル) フェニル、4 - メトキシ - 3 - (8 - スルファトエチルスルホニル) - フェニル、2 - エトキシ - 4 - または - 5 - (8 - スルファトエチルスルホニル) フェニル、2 - メチル - 4 - (8 - スルファトエチルスルホニル) - フェニル、2 - メトキシ - 5 - または - 4 - (8 - スルファトエチルスルホニル) フェニル、2 , 4 - ジエトキシ - 5 - (8 - スルファトエチルスルホニル) フェニル、2 , 4 - ジメトキシ - 5 - (8 - スルファトエチルスルホニル) フェニル、2 , 5 - ジメトキシ - 4 - (8 - スルファトエチルスルホニル) フェニル、2 - メトキシ - 5 - メチル - 4 - (8 - スルファトエチルスルホニル) フェニル、2 - または 3 - または 4 - (8 - チオスルファトエチルスルホニル) フェニル、2 - メトキシ - 5 - (8 - チオスルファトエチルスルホニル) フェニル、2 - スルホ - 4 - (8 - ホスファトスルファトエチルスルホニル) フェニル、2 - スルホ - 4 - ビニルスルホニルフェニルおよび 3 - または 4 - (- アセトキシエチルスルホニル) フェニルならびにそれらに対応するビニルスルホニル誘導体がある。

10

【 0 0 3 6 】

一般式 (5) ~ (9) の基は、好ましくは互いに独立して 3 - ビニルスルホニルフェニル、4 - ビニルスルホニルフェニル、3 - (- スルファトエチルスルホニル) フェニルおよび 4 - (- スルファトエチルスルホニル) フェニルであり、ビニルスルホニルおよび - スルファトエチルスルホニル基が染料混合物中に存在する場合、ビニルスルホニル部分と - スルファトエチルスルホニル部分とのモル比は 5 : 9 5 ~ 3 0 : 7 0 の間である。

20

【 0 0 3 7 】

本発明の染料混合物は、固体または液体 (溶解) 形態の調製物として存在し得る。固体形態の場合、一般に、それらは、水溶性、特に繊維反応性染料の場合に一般的な塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび硫酸ナトリウム等の電解質塩ならびに市販の染料に一般的な酢酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウムおよびリン酸水素二ナトリウム等の水溶液において 3 ~ 7 の pH を確立し得る緩衝物質、またはそれらが液体の水溶液 (捺染糊において一般的なタイプの増粘剤を含む) である場合、これらの調製物に耐久性を付与する物質 (例えば、防カビ剤) 等の補助剤をも含有する。

30

【 0 0 3 8 】

染料混合物が染料粉末の形態をとる場合、概してそれらは、染料粉末または調製物に基づいて 1 0 ~ 8 0 重量 % の上記のような濃度標準化用無色希釈電解質塩を含有する。これらの染料粉末は、更に、染料粉末に基づいて 5 % までの総量で上記の緩衝物質を含有してもよい。本発明の染料混合物が水溶液において存在する場合、これらの水溶液の全染料含有量は約 5 0 重量 % までであり、これらの水溶液の電解質塩含有量は水溶液に基づいて好ましくは 1 0 重量 % 未満であり、一般に上記の緩衝物質を 5 重量 % まで、好ましくは 2 重量 % までの量で含有することができる。

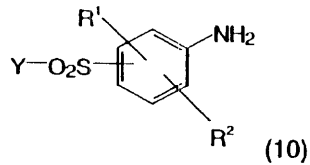
【 0 0 3 9 】

本発明の染料混合物は、たとえば、必要とされる割合で個々の染料を機械的に混合することによるか、または一部は通常のジアゾ化ならびに当業者に公知の方法および必要な割合でジアゾ成分とカップリング成分との適切な混合物を用いるカップリング反応による合成により、従来の方法で得ることができる。方法の 1 つとしては、例えば、ジアゾ成分として 2 つのカップリング成分 1 - アミノ - 8 - ナフトール - 3 , 6 - ジスルホン酸および 1 - アミノ - ナフタレン - 4 - スルホン酸の水溶液ならびに以下の式 (1 0)、(1 1) および (1 2) のアニリン化合物の水溶液を同一の反応バッチにおいて適切な割合で調製し

40

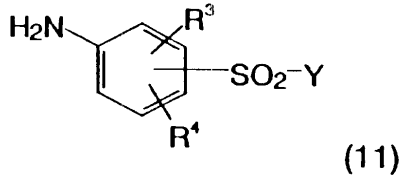
【 0 0 4 0 】

【 化 1 6 】



【 0 0 4 1 】

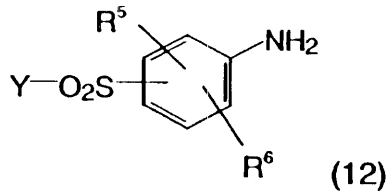
【 化 1 7 】



10

【 0 0 4 2 】

【 化 1 8 】



20

【 0 0 4 3 】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および Y はそれぞれ上記の通りである)、強酸媒体中従来の方法でこれらのアニリンをジアゾ化し、最初は1.5未満のpHで1-アミノ-8-ナフトール-3,6-ジスルホン酸および1-アミノ-ナフタレン-4-スルホン酸のカップリング反応を行って式(2)および(3)のモノアゾ染料を調製し、その後3~6のpHおよび10~20の温度で式(2)のモノアゾ染料との第2のカップリング反応を行って式(1)に適合するジスアゾ染料を形成する。次いで、式(1)および(3)ならびに任意に式(2)の染料の溶液を、通常および既知の方法で調製した式(4)の染料の水溶液と混合する。

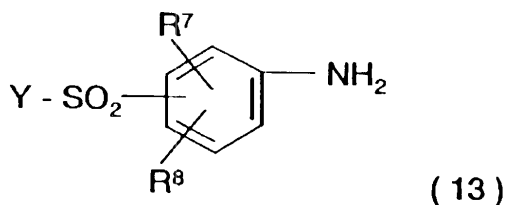
30

【 0 0 4 4 】

本発明の染料混合物のもう1つの合成方法は、適切な割合で化合物1-アミノ-8-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、1-アミノ-ナフタレン-4-スルホン酸および1,3-ジアミノ-ベンゼン-4-スルホン酸の強酸溶液または懸濁液を調製し、上記の一般式(10)、(11)および(12)のジアゾ化アニリン化合物ならびに以下の一般式(13)および(14)の水溶液または懸濁液を添加し

【 0 0 4 5 】

【 化 1 9 】

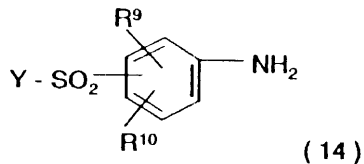


40

【 0 0 4 6 】

【 化 2 0 】

50



【0047】

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および Y は上記の通りであり、式(10)~(14)のアニリンは好ましくは同一の化合物である)、1.5未満のpHおよび10~20の温度で最初のカップリング反応を行い、その後3~6のpHおよび10~20の温度で第2のカップリング反応を行うことであり得る。

10

【0048】

このように得られる本発明の染料混合物は、従来の方法、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウムまたは塩化リチウム等の電解質塩で塩析するか、あるいは噴霧乾燥によって溶液から単離することができる。

【0049】

例えば、 -クロロエチルスルホニル または -チオスルファトエチルスルホニル または -スルファトエチルスルホニル 基だけではなく、所定の割合でビニルスルホニル基を含有する本発明の染料混合物は、上記の方法だけではなく、 Y が -クロロエチル 、 -チオスルファトエチル または -スルファトエチル 基である染料混合物とこれらの基の部分のみに必要な量のアルカリとを反応させ、該置換エチルスルホニル基部分をビニルスルホニル基に変換させることによって調製することができる。本手段は、置換エチルスルホニル基をビニルスルホニル基に変換するための一般に公知の方法によって実施される。

20

【0050】

本発明の染料混合物は、当該技術分野において繊維反応性染料用として多数報告されている適用および固着方法により、ヒドロキシおよび/またはカルボキサミド含有繊維材料を染色する(捺染することを含む)のに適切であり、その結果、良好なビルドアップ性、良好な洗濯堅牢性、および繊維に対する良好な固着性を有する濃い黒色の色調の染色物が得られる。更に、得られた染色は容易に色抜きすることができる。

30

【0051】

従って、本発明はまた、ヒドロキシおよび/またはカルボキサミド含有繊維材料を染色する(捺染することを含む)ための新規な染料混合物の使用およびそのような繊維材料を染色するための方法および染料混合物を溶解形態で基材に適用し、アルカリの作用または熱あるいは両方により繊維上に染料を固着することによって本発明の染料混合物を用いてそのような材料を染色するための方法を提供する。

【0052】

ヒドロキシル含有材料とは、天然または合成材料由来の材料であり、例えば、セルロース繊維材料またはそれらの再生生成物およびポリビニルアルコールである。セルロース繊維材料は好ましくは綿であるが、またリネン、麻、ジュートおよびラミー繊維等の他の植物性繊維であり；再生されたセルロース繊維とは、例えば、ステーブル状ビスコースおよびフィラメント状ビスコースである。

40

【0053】

カルボキサミド含有材料は、特に繊維、例えば、羊毛および他の動物毛、絹、革、ナイロン-6,6、ナイロン-6、ナイロン-11およびナイロン-4の形態での例えば、合成ならびに天然のポリアミドおよびポリウレタンである。

【0054】

本発明の染料混合物の適用は、繊維反応性染料の公知の適用技術による繊維材料を染色および捺染するための一般に公知の方法によって実施される。本発明の染料混合物の染料は互いに相容性が高いため、本発明の染料混合物は吸尽染色法においても優れた有用性を呈

50

する。例えば、本方法においてセルロース繊維に、所定のロング液 (long liquor) 比で、40 ~ 105 の温度で、任意に130 までの温度、加圧下で、そして任意に酸結合剤の使用を伴う通常の染色補助剤、任意に塩化ナトリウムまたは硫酸ナトリウム等の天然の塩の存在下で適用する場合、それらは、優れたビルドアップおよび安定した色調を伴う極めて良好なカラーイーロードで染色をもたらす。1つの可能な手順では、材料を温浴に導入して徐々に浴を所望の染色温度に加熱し、該温度で染色プロセスを完了する。所望であれば、実際の染料温度に達するまで、浴に染料の吸尽を促進する中性塩を添加することができる。

【0055】

同様に、セルロース繊維に対する従来の捺染法は、例えば、重炭酸ナトリウムまたは他のいくつかの酸結合剤および着色料を含有する捺染糊により捺染し、その後100 ~ 103 で蒸熱処理する単一相で、あるいは、例えば、着色料を含有する中性または弱酸性捺染糊により捺染し、続いて捺染された材料を熱電解質含有アルカリ浴に通過させるか、またはアルカリ電解質含有パジング液でオーバーパジングして、その後、こうして処理された材料をバッチング (batching) 処理するかまたは蒸熱もしくは乾熱処理することにより固着させる2相のいずれかで実施することができ、明確な輪郭および明瞭な白地を有する強固な捺染を行うものである。固着条件の変更による捺染結果への影響はほとんど認められない。染色だけではなく、捺染においても、本発明の染色混合物により得られる固着の程度は極めて高度である。従来の熱固着法による乾熱固着で使用される熱風は、120 ~ 200 の温度を有する。101 ~ 103 での従来の蒸気に加えて、過熱蒸気および160 までの温度での高圧蒸気を使用することもできる。

【0056】

セルロース繊維に対して染料の固着を引き起こす酸結合剤は、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と無機酸または有機酸との水溶性塩基性塩、および加熱時にアルカリを遊離する化合物である。アルカリ金属の水酸化物および弱酸性 ~ 中等度の酸性の無機または有機酸のアルカリ金属塩が特に適切であり、好ましいアルカリ金属化合物は、ナトリウムおよびカリウム化合物である。これらの酸結合剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ギ酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウムおよびリン酸水素二ナトリウムがある。熱を伴うまたは伴わずに本発明の染料混合物を酸結合剤で処理すると、該染料は化学的にセルロース繊維に結合する；特に、セルロースに対する染色は、濯ぎによる通常の後処理で未固着の染料部分を除去した後、優れた湿潤堅牢度を示す。何故なら、そのような未固着の染料部分は、冷水に良好な溶解度を呈するために容易に洗浄除去されるからである。

【0057】

ポリウレタンおよびポリアミド繊維の染色は、一般に酸媒体より実施される。染色浴は、例えば、酢酸および/または硫酸アンモニウムおよび/または酢酸および酢酸アンモニウムまたは酢酸ナトリウムを含有して、所望の pH を達成してもよい。許容可能な水準の染色を得るために、例えば、塩化シアヌルと3倍モル量のアミノベンゼンスルホン酸またはアミノナフタレンスルホン酸との反応生成物、あるいは例えばステアリルアミンとエチレンオキシドとの反応生成物に基づく通常の均染助剤を添加することが薦められる。一般に、染色しようとする材料を、約40 の温度で浴に誘導し、そこでしばらくの間攪拌し、次いで染色浴を所望の弱酸性、好ましくは弱酢酸の pH に調節し、60 ~ 80 の温度で実際の染色を行う。しかし、沸騰または120 までの温度で (加圧下で) 染色を行うこともできる。

【0058】

【発明の実施の形態】

以下の実施例は本発明を例示するものである。部および百分率は、他に断らない限り重量あたりで表されている。重量部と容量部との関係は、キログラムとリットルとの関係と同様である。

【0059】

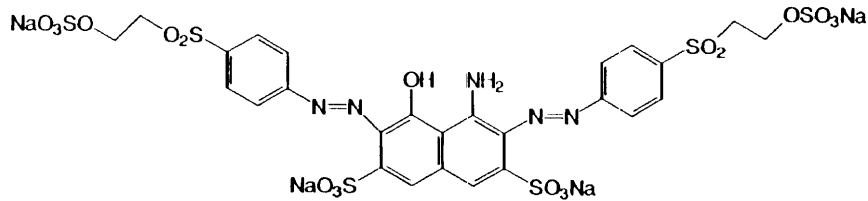
【実施例】

実施例 1

以下の式 (A)

【 0 0 6 0 】

【 化 2 1 】



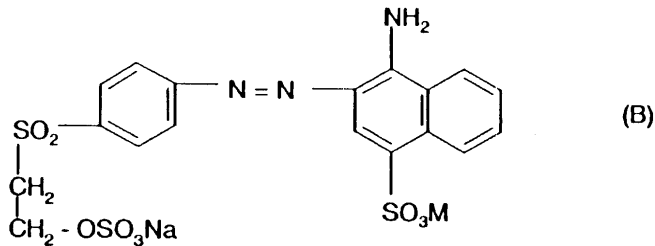
10

【 0 0 6 1 】

の濃紺色染色ジスアゾ染料を 5 0 % の割合で含有する 7 0 0 部の電解質含有染料粉末を、
以下の式 (B)

【 0 0 6 2 】

【 化 2 2 】



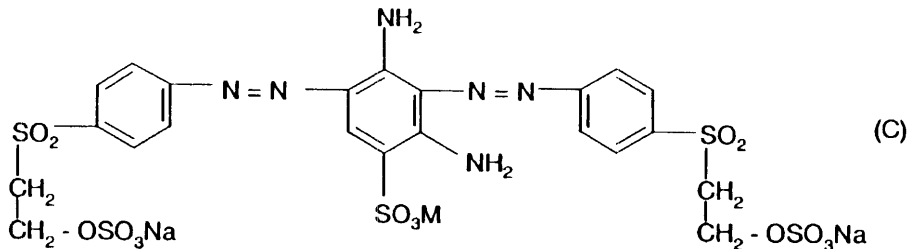
20

【 0 0 6 3 】

の橙色染色モノアゾを 7 0 % の割合で含有する 1 4 3 部の電解質含有染料粉末および以下
の式 (C)

【 0 0 6 4 】

【 化 2 3 】



30

40

【 0 0 6 5 】

の黄色染色ジスアゾを 7 0 % の割合で含有する 7 1 部の電解質含有染料粉末と機械的に混
合する。式 (A)、(B) および (C) の染料を 7 0 : 2 0 : 1 0 % の割合で含有して得
られる本発明の染料混合物は、繊維反応性染料の分野において一般的な適用および固着方
法に従って使用すると、例えば、セルロース繊維材料に対して、暗黒色色調で染色および
捺染をもたらす。

【 0 0 6 6 】

実施例 1 a

本発明の染料混合物は、6 5 0 部の氷水中 2 8 1 部の 4 - (- スルファトエチルスルホ

50

ニル) アニリンおよび 180 部の 30% 塩酸水溶液の懸濁液を 173 部の 40% 亜硝酸ナトリウム水溶液でジアゾ化することによって調製される。112 部の 1-アミノ-8ナフトール-3,6-ジスルホン酸を添加し、1~1.3 の pH、20 未満の温度(約 50 部の重炭酸ナトリウムで pH を維持する)で第 1 のカップリングを行い、次いで、45 部の 1-ナフチルアミン-4-スルホン酸および 9.4 部の 1,3-フェニレンジアミン-4-スルホン酸を添加し、炭酸ナトリウムで pH を徐々に上昇させて pH を 5~6 にし、20 およびその pH 内でカップリング反応を行う。

【0067】

実施例 1 に記載の割合(70% : 20% : 10%)での式(A)、(B)および(C)の染料を含有する暗黒色染料溶液が得られる。

10

【0068】

この染料溶液は、5 部のリン酸ナトリウム緩衝剤を添加することによって pH 4.5 に調製することができる。次いで、水でさらに希釈することによって、または溶液を蒸発させることによって、この液体染料混合物を液体調製物用に所望の濃度に標準化することができる。該染料混合物は、セルロースに対して暗黒色の色調を与える。

【0069】

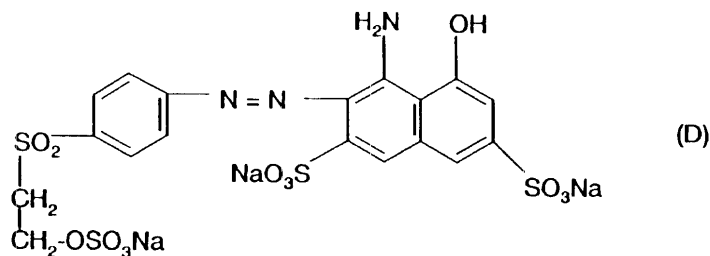
実施例 1 b

本発明の染料混合物を調製するために、実施例 1 a に記載の手順を行うが、但し、281 部ではなく、272 部の 4-(4-スルファトエチルスルホニル)アニリンから調製されるジアゾニウム塩の水酸性懸濁液を使用する。約 69 : 20 : 8 : 3% の割合で、式(A)、(B)および(C)ならびに以下の式(D)

20

【0070】

【化 2 4】



30

【0071】

の染料を含有する暗黒色染料溶液が得られる。また、この染料溶液は、5 部のリン酸ナトリウム緩衝剤を添加することによって pH 4.5 に調製することができる。該溶液を水で希釈、または濃縮してもよく、次いで、液体染料混合物を液体調製物用に所望の濃度に標準化することができる。該染料混合物は、セルロースに対して暗黒色の色調を与える。

【0072】

実施例 2

使用する出発化合物の量を改変することにより、例えば、120 部の量の 1-アミノ-8ナフトール-3,6-ジスルホン酸および 4.7 部の量の 1,3-フェニレンジアミン-4-スルホン酸の量で、実施例 1 a に記載の方法を用いて、同様の染料混合物を調製することができる。その結果、式(A)、(B)、および(C)の染料が約 75% : 20% : 5% の割合で存在する染料混合物が得られる。染料混合物は、例えば、噴霧乾燥により合成溶液から単離することができ、それ以外では染色用液体として直接使用することができる。繊維反応性染料の分野において一般的な適用および固着方法に従って使用すれば、例えば、セルロース繊維材料に対して、暗黒色色調で染色および捺染をもたらす。

40

【0073】

実施例 3

使用する出発化合物の量を改変することにより、例えば、104 部の量の 1-アミノ-8

50

ナフトール - 3 , 6 - ジスルホン酸および 5 6 部の量の 1 - ナフチルアミン - 4 - スルホン酸の量で、実施例 1 a に記載の方法を用いて、同様の染料混合物を調製することができる。その結果、式 (A)、(B) および (C) の染料が約 6 5 % : 2 5 % : 1 0 % の割合で存在する染料混合物が得られる。染料混合物は、例えば、噴霧乾燥により合成溶液から単離することができ、それ以外では染色用液体として直接使用することができる。繊維反応性染料の分野において一般的な適用および固着方法に従って使用すれば、例えば、セルロース繊維材料に対して、暗黒色色調で染色および捺染をもたらす。

【 0 0 7 4 】

実施例 4

使用する出発化合物の量を改変することにより、例えば、1 1 2 部の量の 1 - アミノ - 8 ナフトール - 3 , 6 - ジスルホン酸および 5 0 部の量の 1 - ナフチルアミン - 4 - スルホン酸、および 7 部の量の 1 , 3 - フェニレンジアミン - 4 - スルホン酸の量で、実施例 1 a に記載の方法を用いて、同様の染料混合物を調製することができる。その結果、式 (A)、(B) および (C) の染料が約 7 0 % : 2 2 . 5 % : 7 . 5 % の割合で存在する染料混合物が得られる。染料混合物は、例えば、噴霧乾燥により合成溶液から単離することができ、それ以外では染色用液体として直接使用することができる。繊維反応性染料の分野において一般的な適用および固着方法に従って使用すれば、例えば、セルロース繊維材料に対して、暗黒色色調で染色および捺染をもたらす。

【 0 0 7 5 】

実施例 5

使用する出発化合物の量を改変することにより、例えば、1 4 3 部の量の 1 - アミノ - 8 ナフトール - 3 , 6 - ジスルホン酸および 2 . 2 部の量の 1 - ナフチルアミン - 4 - スルホン酸、および 4 7 部の量の 1 , 3 - フェニレンジアミン - 4 - スルホン酸の量で、実施例 1 a に記載の方法を用いて、同様の染料混合物を調製することができる。その結果、式 (A)、(B) および (C) の染料が約 9 0 % : 1 % : 9 % の割合で存在する染料混合物が得られる。染料混合物は、例えば、噴霧乾燥により合成溶液から単離することができ、それ以外では染色用液体として直接使用することができる。繊維反応性染料の分野において一般的な適用および固着方法に従って使用すれば、例えば、セルロース繊維材料に対して、暗黒色色調で染色および捺染をもたらす。

【 0 0 7 6 】

実施例 6

使用する出発化合物の量を改変することにより、例えば、1 4 3 部の量の 1 - アミノ - 8 ナフトール - 3 , 6 - ジスルホン酸および 1 1 . 1 部の量の 1 - ナフチルアミン - 4 - スルホン酸、および 9 . 4 部の量の 1 , 3 - フェニレンジアミン - 4 - スルホン酸の量で、実施例 1 a に記載の方法を用いて、同様の染料混合物を調製することができる。その結果、式 (A)、(B) および (C) の染料が約 9 0 % : 5 % : 5 % の割合で存在する染料混合物が得られる。染料混合物は、例えば、噴霧乾燥により合成溶液から単離することができ、それ以外では染色用液体として直接使用することができる。繊維反応性染料の分野において一般的な適用および固着方法に従って使用すれば、例えば、セルロース繊維材料に対して、暗黒色色調で染色および捺染をもたらす。

【 0 0 7 7 】

実施例 7

使用する出発化合物の量を改変することにより、例えば、1 3 5 . 5 部の量の 1 - アミノ - 8 ナフトール - 3 , 6 - ジスルホン酸および 1 1 . 1 部の量の 1 - ナフチルアミン - 4 - スルホン酸、および 1 8 . 8 部の量の 1 , 3 - フェニレンジアミン - 4 - スルホン酸の量で、実施例 1 a に記載の方法を用いて、同様の染料混合物を調製することができる。その結果、式 (A)、(B) および (C) の染料が約 8 5 % : 5 % : 1 0 % の割合で存在する染料混合物が得られる。染料混合物は、例えば、噴霧乾燥により合成溶液から単離することができ、それ以外では染色用液体として直接使用することができる。繊維反応性染料の分野において一般的な適用および固着方法に従って使用すれば、例えば、セルロース織

10

20

30

40

50

維材料に対して、暗黒色色調で染色および捺染をもたらす。

【 0 0 7 8 】

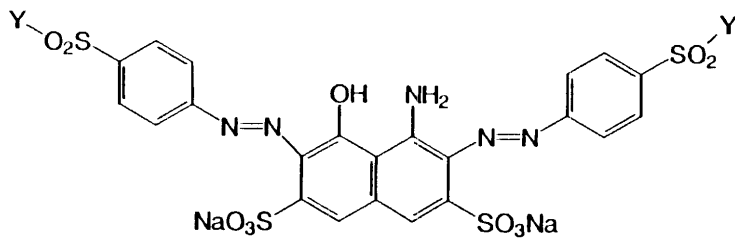
実施例 8

染料のうちの一部が - スルファトエチルスルホニル基を有し、残りがビニルスルホニル基を有する染料混合物を調製する場合、実施例 1 a で調製される新規の染料混合物の溶液を出発点として使用する。この溶液の 25 容量% を分離して、炭酸ナトリウムで 8 ~ 10 の pH に調製し、その後、 - スルファトエチルスルホニル基がビニルスルホニル基に変換される過程において、更に 30 分間、30 ~ 40 で攪拌する。その後、硫酸を用いて pH を 4 . 0 ~ 5 . 0 に下げ、このビニルスルホニル染料混合物の溶液を、もとの - スルファトエチルスルホニル染料混合物の溶液に添加する。以下の式 (A - 1)、(B - 1) および (C - 1) に適合する染料の水溶液が得られる

10

【 0 0 7 9 】

【 化 2 5 】

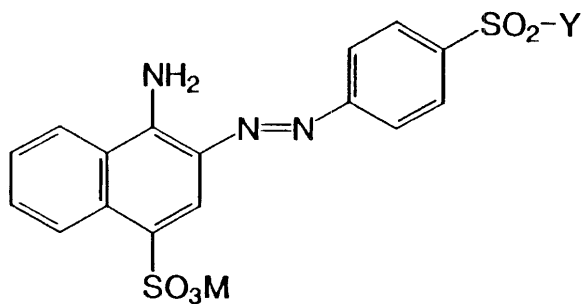


20

(A-1)

【 0 0 8 0 】

【 化 2 6 】

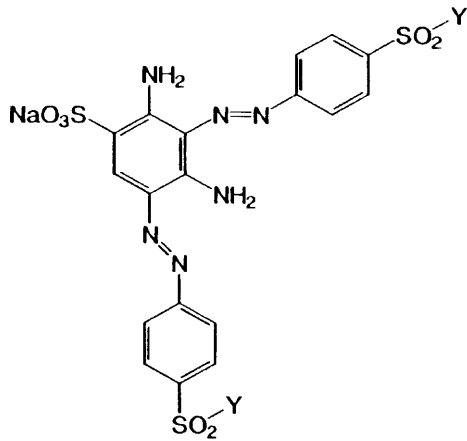


30

(B-1)

【 0 0 8 1 】

【 化 2 7 】



10

(C-1)

【 0 0 8 2 】

式中、Yは、25%がビニル、および75%が -スルファトエチルである。

【 0 0 8 3 】

濾液を5部のリン酸ナトリウム緩衝剤で4.5のpHに調整する。水を添加または蒸発させることによって、この水溶液を液体調製物に所望の濃度に調製することができ、染色に直接使用することができる。繊維反応性染料の分野において一般的な適用および固着方法を使用すれば、暗黒色色調が生じる。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ロナルド ピー . ペデモンテ
ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 7 エプスタイン - フォッケンハウゼン、イン ヒルテンガルテン
7
- (72)発明者 ステファン マイヤー
ドイツ連邦共和国、6 0 5 2 9 フランクフルト アム マイン ガイゼンハイマー ストラッ
セ 8 8

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特開平10 - 279827 (JP, A)
特表2002 - 521548 (JP, A)
米国特許第05611821 (US, A)
特開平09 - 169922 (JP, A)
韓国特許第1990 - 0004223 (KR, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 67/22
C09B 62/513
C09B 62/51
D06P 3/10
D06P 3/66
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)