[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*C09B 67/22 (2006.01)*
*D21H 21/28 (2006.01)*

# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580041748.5

[43] 公开日 2007 年 11 月 14 日

[11] 公开号 CN 101072836A

[22] 申请日 2005.11.28
[21] 申请号 200580041748.5
[30] 优先权
[32] 2004.12.6 [33] EP [31] 04106313.2
[86] 国际申请 PCT/EP2005/056255 2005.11.28
[87] 国际公布 WO2006/061333 英 2006.6.15
[85] 进入国家阶段日期 2007.6.5
[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司
地址 瑞士巴塞尔
[72] 发明人 A·凯瑟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 李连涛

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

染料混合物的水性制剂

[57] 摘要

本发明涉及一种染料混合物的水性制剂，包括至少一种阴离子染料、至少一种衍生自阳离子结构单元的阳离子染料和/或酸染料、和任选的至少一种制剂助剂，还涉及制剂的制备和在染色天然或合成纤维，尤其是纸或纸板中的应用。

1、一种水性制剂，其包括:

a）基于制剂总重量，5-25％重量的至少一种阴离子染料，该阴离子染料选自阴离子直接染料、活性染料、包括它们的水解形式和酸染料，只要它们不含阳离子基团或结构单元;

b）基于制剂总重量，1-10％重量的至少一种碱性阳离子染料和/或酸染料，其衍生自阳离子结构单元，其中阳离子电荷被存在的一种或多种酸基团补偿或过补偿，条件是排除了 C.I.酸性红 52，C.I.酸性红 92 和 C.I.酸性蓝 9;

c）基于制剂总重量，0-10％重量的至少一种制剂助剂；和

d）水，至100％。

2、根据权利要求1的水性制剂，其包括:

a）基于制剂总重量，8-15％重量的至少一种阴离子染料;

b）基于制剂总重量，2-6％重量的至少一种碱性阳离子染料和/或酸染料;

c）基于制剂总重量，0-1％重量的至少一种制剂助剂；和

d）水，至100％。

3、根据权利要求1或2的水性制剂，其中组分b）是选自单-、双-、和三氮杂半菁的碱性阳离子染料。

4、根据权利要求1或2的水性制剂，其中酸染料选自含有磺酸基团的二苯基-和三苯基甲烷和夹氧杂蒽。

5、根据权利要求4的水性制剂，其中酸染料是被两个磺酸基取代的三苯甲烷。

6、根据前述任一项权利要求的水性制剂，其中制剂助剂选自增溶剂、水溶助长剂、粘性调节剂、分散剂、杀微生物剂和pH调节剂。

7、一种制备根据前述任一项权利要求的制剂的方法，通过以任何所需顺序混合各个组分。

8、根据权利要求1-6任一项的制剂的用途，用于染色天然或合成材料，尤其是纤维质材料。

9、根据权利要求8的用途，用于染色纸或纸板。

10、由根据权利要求 1-6 任一项的制剂染色的纸或纸板。

# 染料混合物的水性制剂

本发明涉及染料混合物的水性制剂，包括至少一种阴离子染料、至少一种阳离子染料和/或衍生自阳离子结构单元的酸染料、和任选的至少一种制剂助剂，本发明还涉及制剂的制备方法和在染色天然或合成纤维，尤其是纸或纸板中的应用。

阴离子和阳离子直接染料已经在纸的染色中广泛应用。然而，阴离子直接染料一般的特征在于高的亲和力，尤其对于漂白的纸浆，和相对高的耐光性，但是仅仅具有中等的着色强度和亮度(brilliance)，阳离子染料，如本发明中限定的，通常显示出高的着色强度和亮度，但是对漂白纸浆仅具有中等的亲和力和弱的光稳定性。

因此，为了以可接受的成本生产能够通过高竭染(exhaustion)度将纸染色成亮色调以产生具有优异牢度性质的染色的染料系统，将两种类型染料的理想性质结合起来是非常有利的。

而且，在近些年，由于与粉末形式的染料相比具有的优点，染料的浓缩水溶液的使用已经变得非常重要，尤其对于纸的染色。因此，例如溶液的使用避免了形成尘埃的困难并且减轻了使用者将染料粉末溶解到水中的耗时且频繁的困难。连续染色工艺的发展也促进了浓缩溶液的使用，因为在这些工艺中将溶液直接计量加入纸浆料流中或在造纸工艺的一些其它合适的点上加入是非常方便的。然而这种溶液应当是生态和毒理学可接受的、储存稳定、还处于浓缩形式且甚至在相对低的温度下易于泵抽。

因此，染料的这种结合的另一必须条件是它们能够被制备成可稳定储存，优选浓缩的水溶液和悬浮液。

然而，通常可以预期水性介质中的阴离子和阳离子染料的结合将导致沉淀，因此降低了染色亮度和着色强度，产生了不稳定的水性液体制剂和对纸的亲和力非常弱的染料混合物。

特殊的直接染料和酸染料、活性染料和酸染料与酸、直接和活性染料的结合已经作为适用在喷墨印刷中的混合物在 US 2003/0116056 A1 和 US 2003/0019393 A1 中要求保护。然而实际上仅仅描述了含有 5%的最大染料浓度和相当量的溶剂和其它有机添加剂的制剂。

适用于喷墨记录材料的黄色直接和酸染料的混合物也已经在日本专利公开 11-012514 中公开。然而合适的酸染料都是偶氮染料衍生物，而不是衍生自阳离子发色团。

然而，令人惊奇的是已经发现适当染料的合适结合并不会遇到上述问题，而且结合了各自组分的理想效果，而且，可以容易地作为储存稳定的水性制剂而获得。

因此，本发明涉及一种水性制剂，包括:

a) 基于制剂总重量的 5-25％重量，优选 8-15％重量的至少一种阴离子染料，选自阴离子直接染料、活性染料、包括它们的水解形式和酸染料，只要它们不含阳离子基团或结构单元;

b) 基于制剂总重量的 1-10％重量,优选 2-6％重量的至少一种碱性阳离子染料和/或酸染料，其衍生自阳离子结构单元，其中阳离子电荷被存在的一种或多种酸基团补偿或过补偿(over-compensated)，条件是排除了 C.I. 酸性红 52, C.I. 酸性红 92 和 C.I. 酸性蓝 9;

c) 基于制剂总重量 0-10％重量，优选 0-1％重量的至少一种制剂助剂；和

d) 水，至100％。

同时阴离子染料，即制剂的组分 a）选自阴离子直接染料、活性染料，包括它们的水解形式和酸染料，只要它们不含阳离子基团或结构单元，最优选为阴离子直接染料。

合适的阴离子直接染料的例子公开在颜色索引（Colour Index）中，名称是“C.I. 直接”，然后是颜色和合适的数量。

这种直接染料可以衍生自很多种化学实体（entity），但是含有至少一个磺酸基，由此磺酸基的数量是变化的，以得到最优的亲和力，同时确保足够的水溶性。除了磺酸基团外，也可以存在羧酸和膦酸基团。最优选的化学实体是芪衍生物，尤其是偶氮化合物。

适合用作制剂的组分 a)的具体例子是C.I. 直接黄 11, 47, 50, 84, 137, 157 和 160, C.I.直接橙 29, C.I. 直接红 80, 239 和 254, C.I. 直接紫 9 和 51 和 C.I.直接蓝 290，尽管这些例子本质上并不作为限制的目的。

非源自阳离子发色团的合适酸染料为例如由酸性基团取代的单-或双-偶氮染料和其金属配合物，这也公开在Colour Index 中，名称是“C.I. Acid”，

然后是颜色和合适的数量。

关于制剂的组分 b），其是碱性阳离子染料和/或衍生自阳离子结构单元的酸染料，其中阳离子电荷通过存在的一种或多种酸基团得到补偿或过补偿。

优选地，碱性阳离子染料选自单-、双-、和三氮杂半菁(triazahemicyanine)，并且示例性的是 C.I. 碱性红 46，C.I. 碱性蓝 3 和 41。

酸染料优选选自含有磺酸基团的二苯基-和三苯基甲烷和夹氧杂蒽，例如 C.I. 酸性蓝 1，83 和 90，其都是三苯甲烷阳离子染料，其中阳离子电荷通过存在的两种磺酸基团得到过补偿，这种类型的染料尤其优选，从而产生了载有净负电荷的酸染料，尽管最初的发色团是阳离子染料的发色团。进一步优选的例子是 C.I. 酸性紫 17 和 45。

优选地，阴离子染料和酸染料以易溶于水的盐的形式存在。因此，合适的盐是碱金属盐，例如锂钾或尤其是钠盐、或铵盐、单-、二-、三-或四 $C_1$-$C_4$烷基铵盐或 $C_2$-$C_4$羟烷基铵盐或其混合物。

同样地，在阳离子染料的情况下，反离子应当确保足够水溶性。这种情况的优选的盐是例如卤化物，尤其是氯化物，硫酸盐，甲硫酸盐，和尤其低级脂肪族羧酸盐，例如甲酸盐、乙酸盐和乳酸盐。

如果必须使用配制试剂，则这些试剂选自通常用于提供制剂应用所需的性质的那些试剂。因此这些试剂可以选自增溶剂、水溶助长剂、粘性调节剂、分散剂、杀微生物剂和 pH 调节剂。

制剂的 pH 值通常在 5-12 之间，但是优选为 6-10 之间。

此外，用于制剂制备的染料可以含有少量副产物和/或由其合成产生的添加剂，尤其是矿物盐，例如氯化钠、硫酸钠、碳酸钠或蚁酸、乙酸、和乳酸的钠盐。

可以简单地按任何所需顺序通过混合以上所述的各个组分来制备制剂。然而优选地，阴离子染料，即制剂的组分 a）首先被纯化，尤其是通过膜分离技术例如微滤或超滤，以除去副产物和降低盐含量。第二染料，即潮湿滤饼形式的制剂的组分 b），其也可以被纯化，被加入到阴离子染料（组分 a））的低盐浓缩水溶液中，如果需要，随后加入配制试剂。随后将在混合物 30-80℃，优选 40-60℃的温度下搅拌，直到完全溶解。如果需要，混合物可以进行膜分离过程，

以除去残留的盐，在冷却到 20-30℃后，溶液可以视需要被澄清。

本发明的制剂适合以任何所需色度（shade）对天然或合成材料，尤其是纤维质材料染色。具体而言，制剂适用于染色纸和纸板。

因此，在另一方面，本发明涉及一种纸的染色方法，通过使用在前定义的液体组合物处理纸。任选在用水稀释后用液体配制品来染色纸或纸板，由此这些材料可以例如在纸浆中通过刷涂或浸渍或通过涂覆或喷雾施加到纸表面上而染色，或应用在连续染色工艺中，由此用本发明的液体组合物染色的纸或纸板构成了本发明的另一方面。

以下实施例用来举例说明本发明，但本质上不作为限定目的。除非另外声明，份数和百分比都是基于重量。

实施例 1

向 200g 含有 12％的 C.I. 直接蓝 290 (Pergasol® Blue 2R-Z 液体)的水性混合物中添加 10.6g 的含有 40％C.I. 碱性蓝 41 (Maxilon® Blue GRL 300% 粉末)的粉末制剂，并且在 60℃搅拌混合物 30 分钟。在冷却整夜后，混合物被澄清。

得到的溶液将纸染成亮蓝色色度，比单独的直接蓝 290 更亮，具有优异的竭染度和水牢度。

制剂在-10 至 50℃的温度能够稳定储存若干个月的时期。

实施例 2

如果在实施例 1 中用 5.0g 的 Maxilon® Blue 5G-GR 200% (C.I. 碱性蓝 3)代替 10.6g 的 Maxilon® Blue GRL 300% 粉末，可以得到相似的良好结果。

实施例 3

如果在实施例 1 中用 5.0g 的 Polar® Blue G-01 300% (C.I. 酸性蓝 90)代替 10.6g 的 Maxilon® Blue GRL 300% 粉末，可以得到相似的良好结果。

实施例 4

向 200g 含有 13％的 C.I. 直接紫 9 (Pergasol® Violet BN-Z 液体)的水性混合物中添加 8.3g 的含有 40％C.I. 碱性蓝 41 (Maxilon® Blue GRL 300% 粉末)的粉末制剂，并且在 60℃将混合物搅拌 30 分钟。在冷却整夜后，混合物被澄清。

得到的溶液将纸染成亮蓝色色度，比单独的直接紫 9 更亮，具有优异的竭染度和水牢度。

制剂在-10 至 50℃的温度能够稳定储存若干个月的时期。

实施例 5

如果在实施例 4 中用 5.0g 的 Maxilon® Blue 5G-GR 200% (C.I. 碱性蓝 3)代替 8.3g 的 Maxilon® Blue GRL 300% 粉末，可以得到相似的良好结果。

实施例 6

如果在实施例 4 中用 2.5g 的 C.I. 酸性蓝 1 代替 8.3g 的 Maxilon® Blue GRL 300% 粉末，可以得到相似的良好结果。

实施例 7

如果在实施例 4 中用 2.0g 的 C.I. 酸性蓝 83 代替 8.3g 的 Maxilon® Blue GRL 300% 粉末，可以得到相似的良好结果。

实施例 8

如果在实施例 4 中用 3.0g 的 C.I. 酸性蓝 90 代替 8.3g 的 Maxilon® Blue GRL 300% 粉末，可以得到相似的良好结果。

实施例 9

如果在实施例 4 中用 5.0g 的 C.I. 酸性紫 17 代替 8.3g 的 Maxilon® Blue GRL 300% 粉末，可以得到相似的良好结果。

实施例 10

向 350g 含有 12%的 C.I. 直接蓝 290 (Pergasol® Blue 2R-Z 液体)的水性混合物中添加 131g 的含有 13%C.I. 直接紫 9 (Pergasol® Violet BN-Z 液体)和 9g 潮湿的低盐滤饼的 C.I. 碱性蓝 41 (相当于 14.8g Maxilon® Blue GRL 300% 粉末的强度（strength）)的液体制剂，并且在 60℃搅拌混合物 30 分钟。在冷却整夜后，混合物被澄清。

得到的溶液将纸染成亮品蓝色色度，具有优异的竭染度和水牢度。

制剂在-10 至 50℃的温度能够稳定储存若干个月的时期。

实施例 11

将 150g 30%C.I. 直接黄 11 (Pergasol® Yellow S-Z 液体)的水性制剂与 4.5g 的 C.I.酸性紫 49、35g 的 10.5% C.I. 直接红 239 (Pergasol® Red G 液体)的水性制剂、1.0g 的 C.I. 碱性 红 46 (Maxilon® Red GRL 200%

粉末)和 50g 的水在 60℃下混合，并过滤混合物。

得到的溶液将纸染成褐色色调，具有优异的竭染度，给染色赋予了优异的牢度性质。

制剂在-10 至 50℃的温度能够稳定储存若干个月的时期。

实施例 12

将 150g 30%C.I. 直接黄 11 (Pergasol® Yellow S-Z 液体)的水性制剂与 5.0g 的 C.I.酸性紫 49、35g 的 10.5% C.I. 直接红 239 (Pergasol® Red G 液体)的水性制剂和 20g 的水在 60℃下混合，并过滤混合物。

得到的溶液将纸染成褐色色调，具有优异的竭染度，给染色赋予了优异的牢度性质。

制剂在-10 至 50℃的温度能够稳定储存若干个月的时期。

实施例 13

如果在实施例 12 中用 Polar® Blue G-01 300% (C.I. 酸性蓝 90)代替 C.I. 酸性紫 49，可以得到相似的良好结果。