



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98103228.1

[43]公开日 1998 年 12 月 23 日

[11] 公开号 CN 1202549A

[22]申请日 98.6.16

[30]优先权

[32]97.6.17 [33]CH[31]1473 / 97

[71]申请人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 R·拉克洛依科斯 M·梅德勒
P·夏伯利

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 唐伟杰

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 根据喷墨印花法对纺织纤维材料进行印花的方法

[57]摘要

根据喷墨印花法对纺织纤维材料进行印花的方法，其中用水性墨对纤维材料进行印花，该水性墨含有：

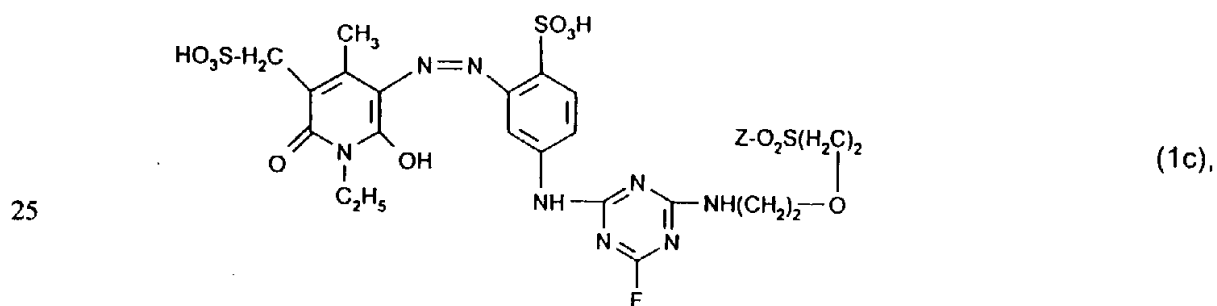
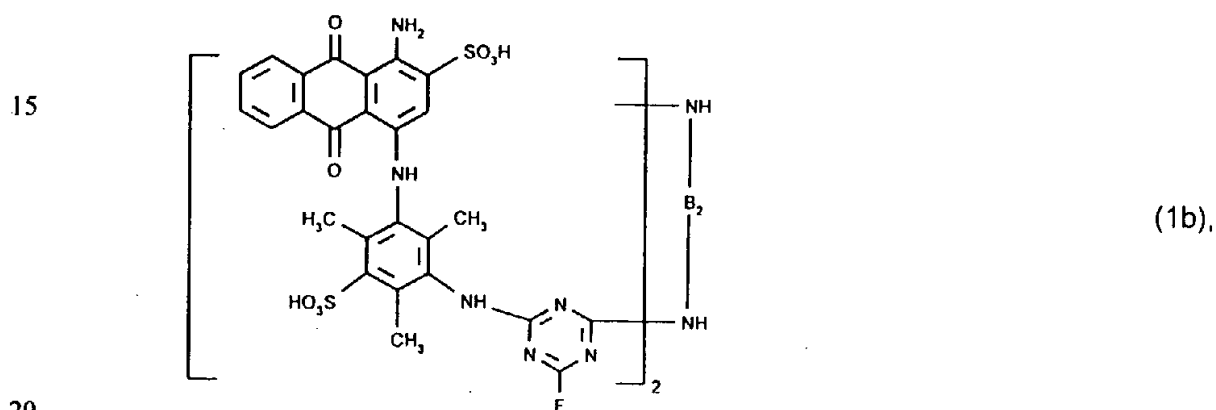
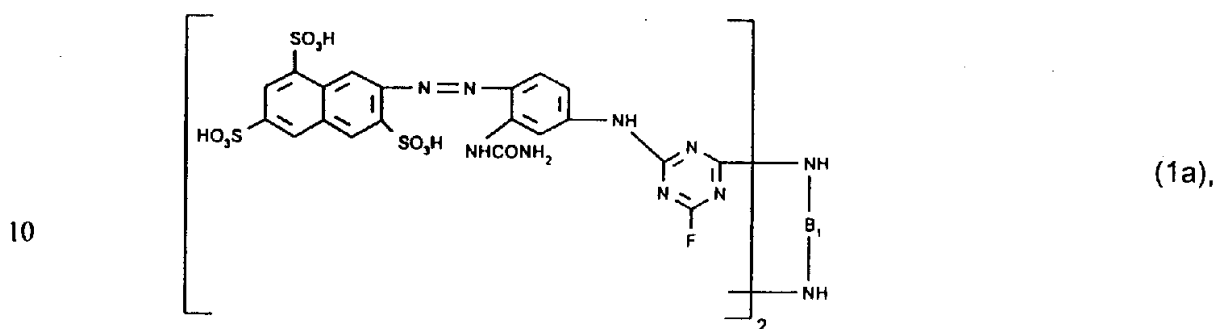
- a) 至少一种根据权利要求 1 的通式为 (1a) - (1i) 的活性染料，以及
- b) 1, 2-丙二醇或 N-甲基-2-吡咯烷酮。

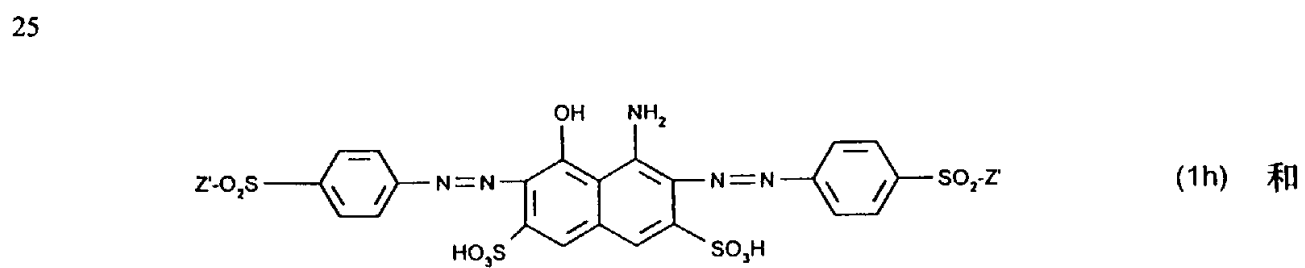
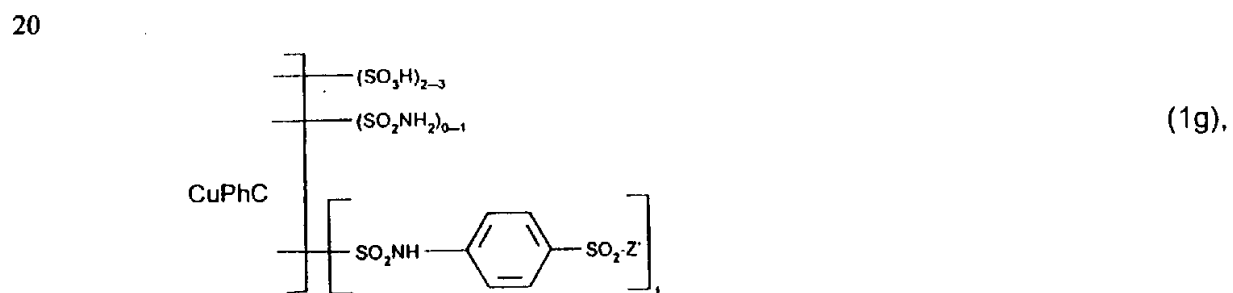
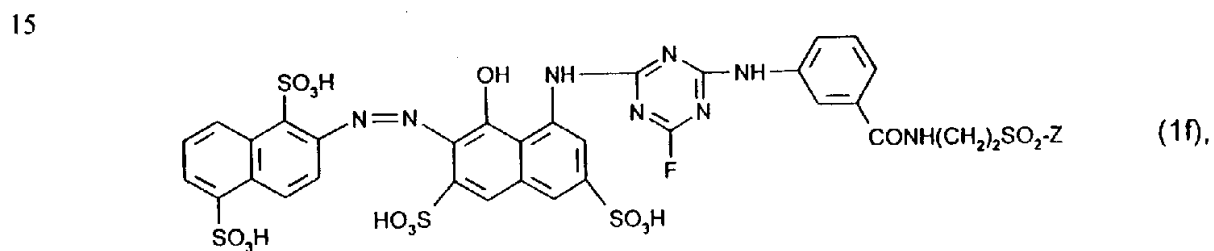
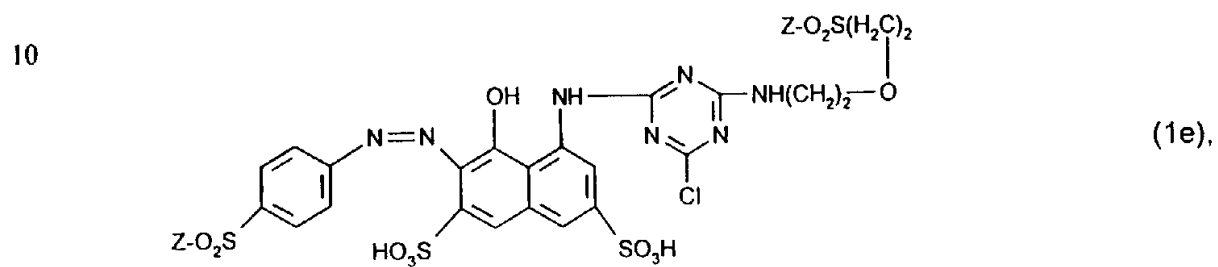
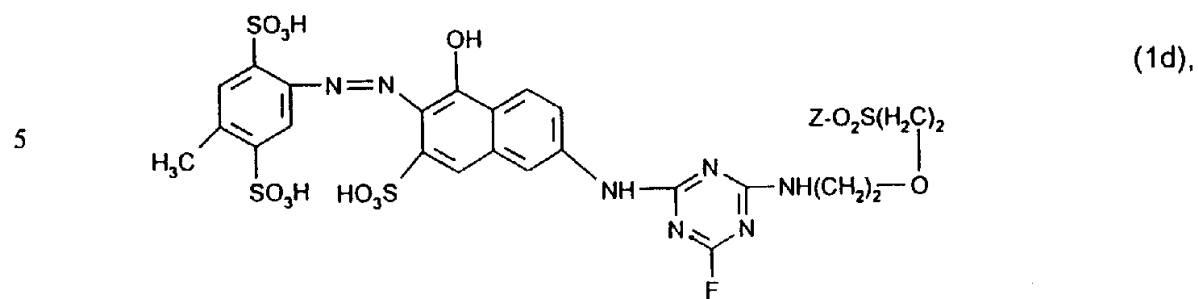
该方法尤其适合于对纤维素纤维材料进行印花。所获得的印花布具有良好的坚牢度性能，同时具有高的给色量。

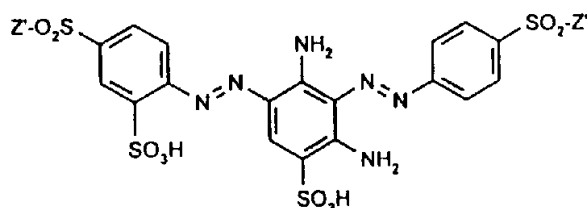
权 利 要 求 书

1、根据喷墨印花法对纺织纤维材料进行印花的方法，其中用水性墨对纤维材料进行印花，该水性墨含有：

5 a)至少一种具有如下通式的活性染料：







(1i),

其中

Z 和 Z' 各自分别是乙烯基或化学式为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ 的基团,

B₁ 和 B₂ 各自是 C₂-C₁₂ 的亚烷基, 所述亚烷基可插入 1、2 或 3 个 -O- 链节, 并且所述亚烷基是未取代的或被羟基、磺基、硫酸根合、氰基或被羧基取代的亚烷基,

CuPhC 是铜酞菁基团, 以及

b) 1,2-丙二醇或 N-甲基-2-吡咯烷酮。

2、权利要求 1 的方法, 其中 Z 是乙烯基。

3、权利要求 1 或 2 的方法, 其中 Z' 是化学式为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ 的基团。

4、权利要求 1 至 3 中任何一项所述的方法, 其中 B₁ 和 B₂ 各自是 C₂-C₆ 的亚烷基。

5、权利要求 1 至 4 中任何一项所述的方法, 其中 B₁ 是 1,3-亚丙基, B₂ 是 1,2-亚乙基, Z 是乙烯基, Z' 是化学式为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ 的基团。

6、权利要求 1 至 5 中任何一项所述的方法, 其中所使用的墨中通式为 (1a)-(1i) 的活性染料的总含量为 5-35% (重量)。

7、权利要求 1 至 6 中任何一项所述的方法, 其中所使用的墨含有 5-30% (重量) 的 N-甲基-2-吡咯烷酮或 1,2-丙二醇。

8、权利要求 1 至 7 中任何一项所述的方法, 其中所使用的墨含有 5-30% (重量) 的 1,2-丙二醇。

9、权利要求 1 至 8 中任何一项所述的方法, 其中所使用的墨的粘度为 1-40mPa·s, 尤其是 1-10mPa·s。

10、权利要求 1 至 9 中任何一项所述的方法, 其中所使用的墨含有缓冲物质。

11、权利要求 1 至 10 中任何一项所述的方法, 其中是对纤维素纤维材料, 尤其是棉或粘胶纤维进行印花。

说明书

根据喷墨印花法对纺织纤维材料 进行印花的方法

5

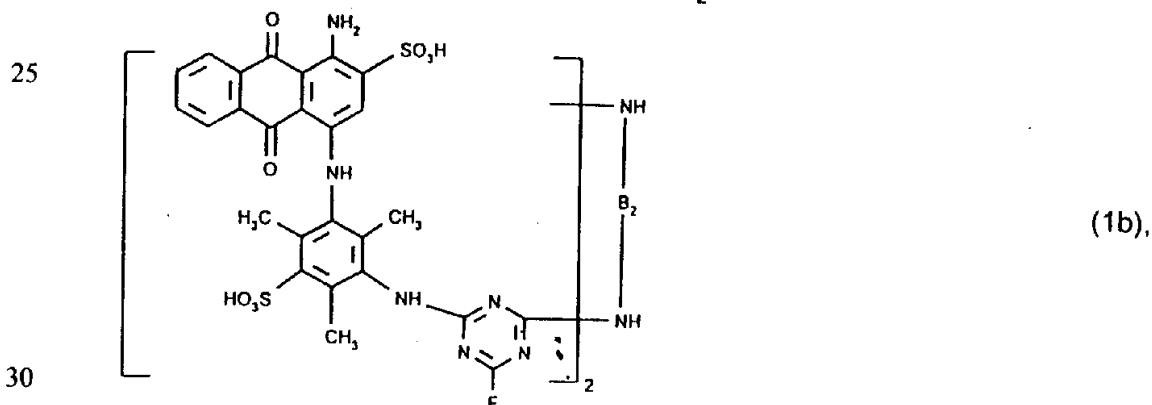
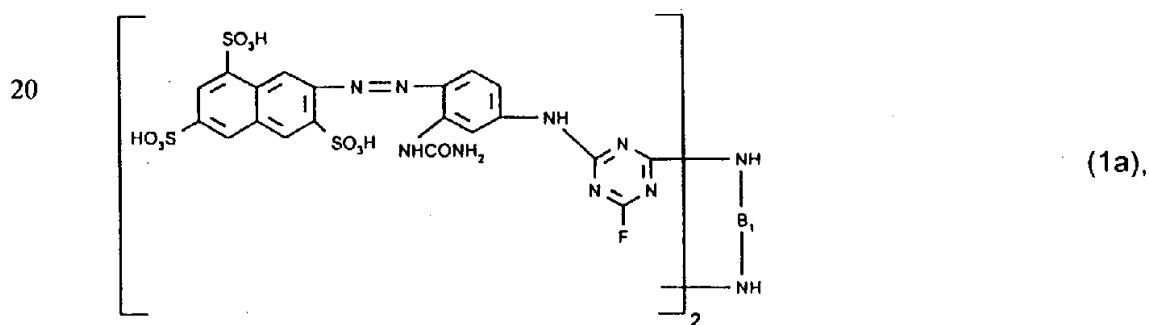
本发明涉及根据喷墨印花法（喷射和喷墨法）用活性染料对纺织纤维材料进行印花的方法，并涉及相应的印花墨。

10 喷墨印花法在纺织工业中已使用多年。该方法能够省去通常的印花筛框的制造，从而能够节省大量成本和时间。尤其对于花样模型制造的情况，能够在明显更短的时间内响应所要求的变化。

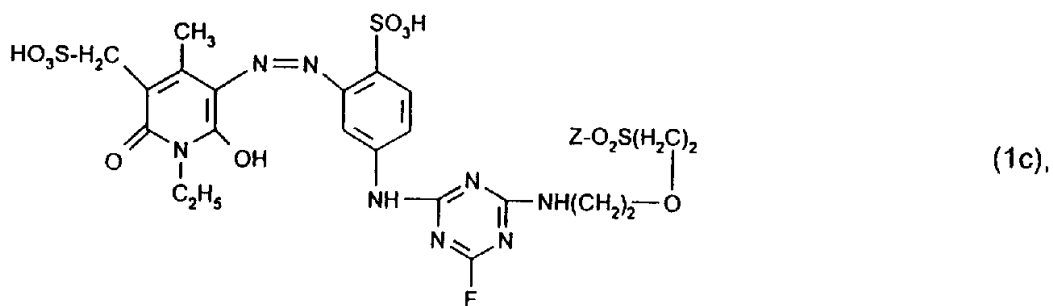
从应用技术的角度看，这种喷墨印花法尤其应当具有最佳特性。在这方面，可提到的特性如所用墨的粘度、稳定性、表面张力和传导性。此外，对所得到的印花布的质量提出更高的要求，如在着色强度、纤维-染料的粘合稳定性和耐润湿牢度等方面。已知的方法在所有特性上都不能满足这些要求，因而仍
15 需要新的用于纺织品喷墨印花的方法。

本发明涉及根据喷墨印花法对纺织纤维材料印花的方法，其中纤维材料用水性墨印花，包括

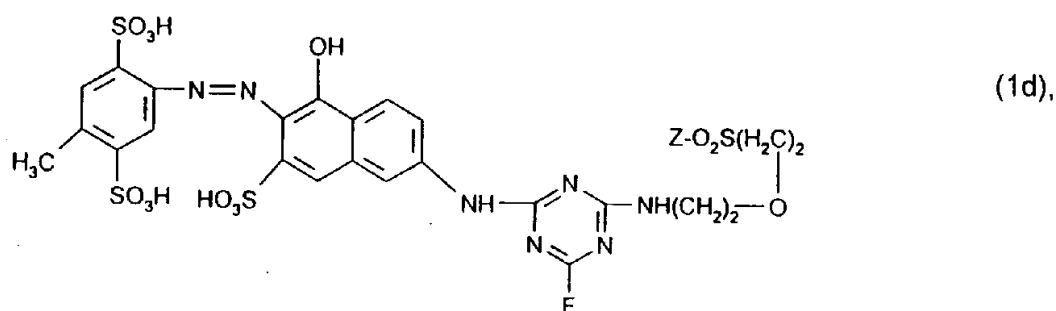
a)至少一种具有如下通式的活性染料



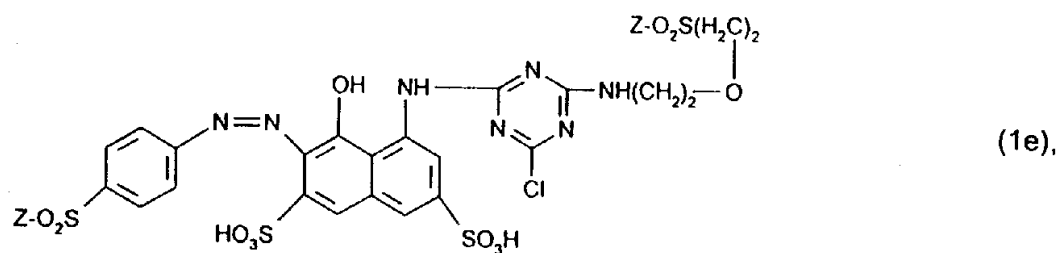
5



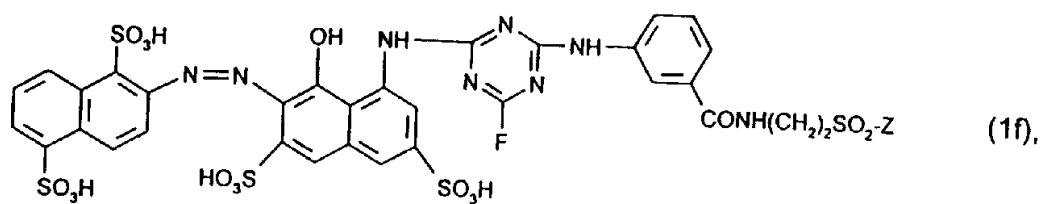
10



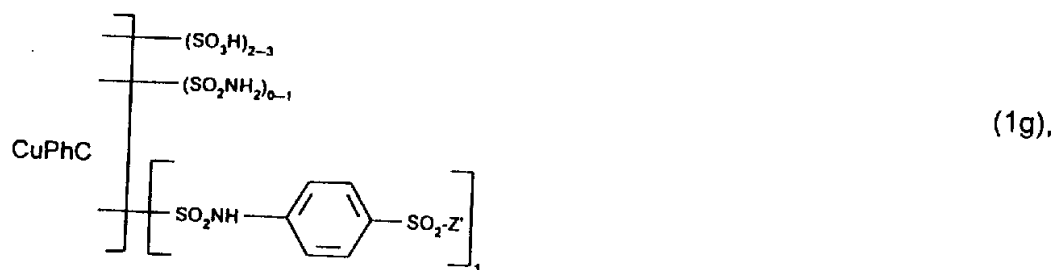
15



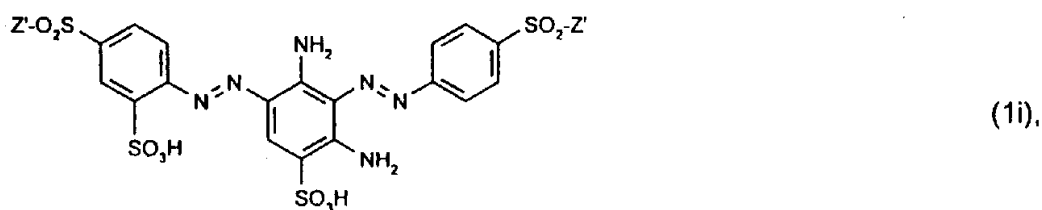
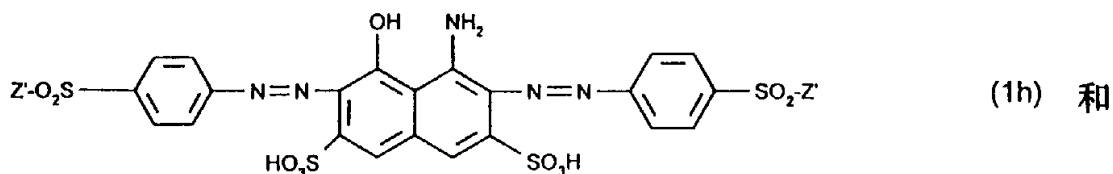
20



25



30



其中

Z 和 Z' 各自分别是乙烯基或基团-CH₂-CH₂-OSO₃H,

15 B₁ 和 B₂ 各自是 C₂-C₁₂ 的亚烷基, 所述亚烷基中可插入 1、2 或 3 个-O-链节, 并且所述亚烷基是未取代的或被羟基、磺基、硫酸根合、氰基或羧基取代的亚烷基

CuPhC 是铜酞菁基团, 以及

b)1,2-丙二醇或 N-甲基-2-吡咯烷酮。

20 B₁ 和 B₂ 各自优选地是 C₂-C₁₂ 的亚烷基, 所述亚烷基中可插入 1 或 2 个-O-链节, 并且所述亚烷基是未取代的或被羟基取代的亚烷基。

B₁ 和 B₂ 各自尤其是 C₂-C₆ 的亚烷基。更尤其地, B₁ 是 1,3-亚丙基, B₂ 是 1,2-亚乙基。

Z 优选是乙烯基。优选的 Z' 是化学式为-CH₂-CH₂-OSO₃H 的基团。

25 优选地, B₁ 是 1,3-亚丙基, B₂ 是 1,2-亚乙基, Z 是乙烯基, 以及 Z' 是化学式为-CH₂-CH₂-OSO₃H 的基团。

优选用于本发明方法的活性染料是通式(1a)-(1g)的染料, 尤其是通式(1a)-(1f)的, 更尤其是通式(1a)、(1b)、(1d)和(1f)的染料。

通式(1a)-(1i)的活性染料是公知的, 或可通过类似于公知化合物的方式获得, 如通过常用的重氮化作用、偶合和缩合反应获得。

30 墨中使用的通式为(1a)-(1i)的活性染料优选应当具有低的含盐量, 也就是说

以染料的重量计，活性染料应当具有低于 0.5%(重量)的总含盐量。由于制备所产生的和/或由于后续添加稀释剂所产生的具有相对高含盐量的活性染料可进行脱盐，例如通过膜分离方法，诸如超滤、反渗透或渗析法。

墨优选地仅仅含有上述通式(1a)-(1i)的那些作为染料。

5 以墨的总重量计，墨优选地含有总含量为 5-35%(重量)、尤其 10-35%(重量)、更尤其 10-20%(重量)的上述通式(1a)-(1i)的活性染料。

以墨的总重量计，墨中 N-甲基-2-吡咯烷酮或 1,2-丙二醇的含量通常为 5-30%(重量)、尤其 5-20%(重量)、更尤其 10-20%(重量)。

10 优选地，墨含有 1,2-丙二醇，以墨的总重量计，1,2-丙二醇的含量通常为 5-30%(重量)、尤其 5-20%(重量)、更尤其 10-20%(重量)。

墨还可含有缓冲物质，例如硼砂、硼酸盐或柠檬酸盐。可提到的实例包括硼砂、硼酸钠、四硼酸钠和柠檬酸钠。为得到例如 4-9，尤其 4-8 的 pH 值，以墨的总重量计，缓冲物质的用量尤其为 0.1-3%(重量)、优选 0.1-1%(重量)。

15 作为其它添加剂，墨可含有例如藻酸盐或尤其水溶性非离子纤维素醚。合适的水溶性非离子纤维素醚包括例如甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、羟丙基纤维素以及羟丙基甲基纤维素。优选的是甲基纤维素，尤其是羟乙基纤维素。合适的藻酸盐尤其是碱金属藻酸盐，优选藻酸钠。以墨的总量计，墨中使用的纤维素醚和藻酸盐的用量通常为 0.01-2%(重量)，尤其 0.01-1%(重量)，更尤其 0.01-0.5%(重量)。水溶性非离子纤维素醚和藻酸盐均被用作所谓的增稠剂，使能够获得规定粘度的墨。

20 用于本发明方法的优选墨是粘度为 1-40 mPa·s、尤其 1-20 mPa·s、更尤其 1-10mPa·s 的墨。

该墨还可含有常用添加剂，如消泡剂或特别是能抑制霉菌和/或细菌生长的物质。以墨的总量计，这些添加剂通常的用量为 0.01-1%(重量)。

25 该墨可用常用的方法通过将各成分在需要量的水中混合来制备。

30 本发明还涉及根据喷墨印花法对纺织纤维材料进行印花的方法，其中用含有至少一种上述通式(1a)、(1b)、(1d)和(1f)的活性染料的水性墨对所述纤维材料印花。也可能使用这样的水性墨，该水性墨含有至少一种上述通式(1a)-(1i)、尤其通式(1a)-(1f)的活性染料，任选地还含有至少一种用于该墨的上述添加剂，并不含硫代二醇和优选地不含另外的添加剂。进行上述优选。

对本发明的纺织纤维材料进行印花的方法可通过使用喷墨印花机得到实现，所述喷墨印花机本身是公知的并适合于纺织品的印花。

在喷墨印花中，用受控方式使每滴墨从喷嘴喷射到底布上。为此目的，主要使用连续喷墨法和按需滴入法。在连续喷墨法中，液滴连续产生，并将任何印花所不需要的液滴输送给收集容器，并进行循环。然而，在按需滴入法中，根据5 需要制造液滴并印花，也就是说只有当印花需要时才制造液滴。液滴的制造可以通过例如压力喷墨头的方式或通过热能的方式（喷泡）完成。对于本发明的方法，优选根据连续喷墨法或按需滴入法进行印花。

值得考虑的纺织纤维材料尤其是含羟基的纤维材料。优选的是全部或部分由纤维素构成的纤维素纤维材料。其实例是天然纤维材料如棉、亚麻和大麻；以及再生纤维材料如粘胶纤维。特别优选粘胶纤维和 lyocell，尤其是棉。所述纤维材料优选为片状的纺织机织织物、针织物或纤维网的形式。

根据本发明的优选实施方式，在对纤维材料印花之前对其进行预处理，其中待印花的纤维材料首先用水性碱液处理，并任选地干燥处理后的纤维材料。

15 水性碱液包括至少一种在常规的活性印花法中用于使活性染料固色的常用的碱。所使用的碱量例如为液体量的 10-100g/l，优选 10-50g/l。合适的碱是例如碳酸钠、氢氧化钠、磷酸氢二钠、磷酸钠、乙酸钠、丙酸钠、碳酸氢钠、氨水或诸如氯乙酸钠或甲酸钠的碱源。优选使用碳酸氢钠、碳酸钠或水玻璃与碳酸钠的混合物。碱液的 pH 值通常为 7.5-13.5，优选 8.5-12.5。除碱外，水性20 碱液还可以包括其他添加剂，例如水溶增溶剂。优选使用的水溶增溶剂是脲，其用量例如为液体量的 25-200g/l，优选 50-150g/l。

优选地，在经过上述预处理后，对纤维材料进行干燥。

印花后，纤维材料有益地优选在 150 °C 以下的温度、尤其在 80-120 °C 的温度下进行干燥，然后为了完成印花（即为了使染料固色），再进行热处理步骤。

25 热处理可通过例如热间歇法、热溶胶法或优选通过汽蒸法的方式进行。

对于汽蒸法的情况，印花纤维材料在例如蒸汽机中用蒸汽进行处理，该蒸汽任选地是过热、有益地为 95-180 °C 的蒸汽，更尤其是饱和蒸汽。

随后，通常对印花纤维材料按常规方式用水进行冲洗以除去未固色的染料。

30 本发明还涉及用于喷墨法的水性印花墨，该墨包括：

a)5-35% (重量) 的至少一种上述通式(1a)-(1i)的活性染料, 以及

b)5-30% (重量) 的 N-甲基-2-吡咯烷酮或 1,2-丙二醇。

对印花墨和通式(1a)-(1i)的活性染料进行定义和上述优选。

根据本发明方法获得的印花布具有良好的综合性能, 例如, 它们在酸性和碱性范围内具有高度的纤维-染料粘合稳定性, 具有良好的日晒牢度, 良好的耐润湿牢度例如耐冲洗牢度、耐水牢度、耐海水牢度、耐交染牢度和耐湿气牢度, 以及具有良好的耐氯牢度、耐摩擦牢度、耐热压烫牢度和耐敏褶牢度, 以及具有清晰的轮廓和高的着色强度。所使用的印花墨表现出良好的稳定性和良好的粘度特性。

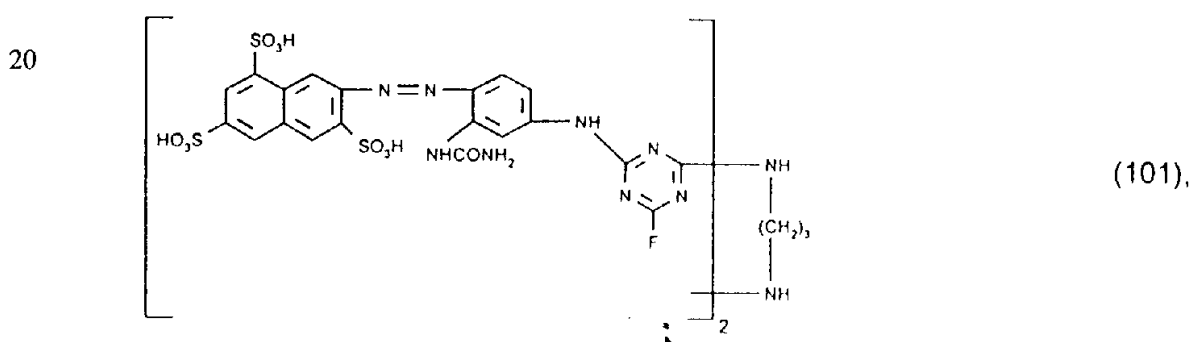
下面的实施例用于描述本发明。除另外说明, 给出的温度为摄氏温度, 份数为重量份, 百分数涉及重量百分数。重量份涉及用千克与升的比表示的体积份。

实施例 1:

a)丝光处理后的棉缎纹织物用含有 30g/l 碳酸钠的液体轧染 (液体轧液率 70%), 并干燥。

b)用粘度为 2mPa·s 的水性墨, 使用按需滴加喷墨头 (喷泡) 对根据步骤 a) 预处理棉缎纹织物印花, 所述墨含有:

-15% (重量) 的具有如下化学式的活性染料,



-15% (重量) 的 1,2-丙二醇,

-0.5% (重量) 的硼砂, 以及

-69.5% (重量) 的水。

使印花布充分干燥, 并在 102 °C 的饱和蒸汽中固色 4 分钟, 冷漂洗, 沸水清洗, 再漂洗, 并干燥。得到具有良好耐洗牢度的黄色印花布。

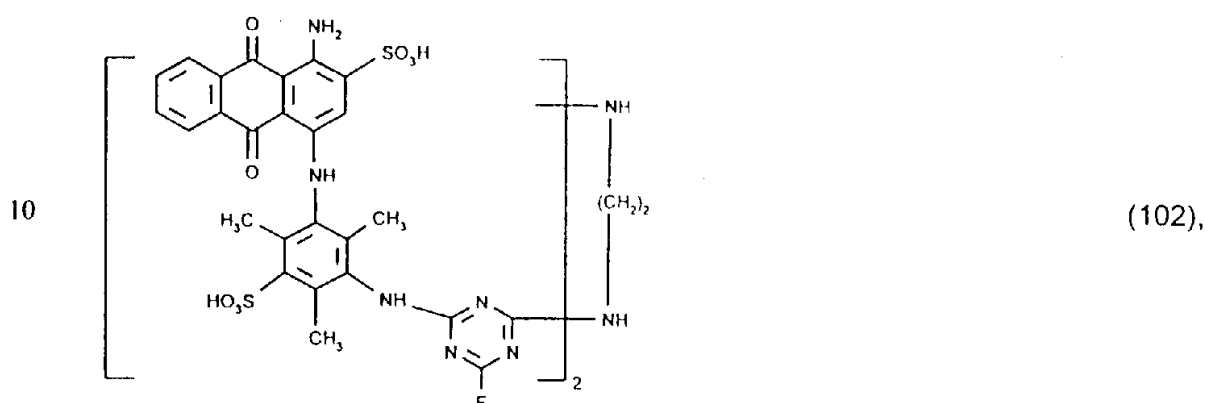
实施例 2:

a)丝光处理后的棉缎纹织物用含有 30g/l 碳酸钠和 50g/l 脲的液体轧染（液体轧液率 70%），并干燥。

b)用粘度为 2mPa·s 的水性墨，使用按需滴加喷墨头（喷泡）对根据步骤 a)

5 预处理后的棉缎纹织物印花，所述墨含有：

-15%（重量）的具有如下化学式的活性染料，



-15%（重量）的 1,2-丙二醇，

15 -0.5%（重量）的硼砂，以及

-69.5%（重量）的水。

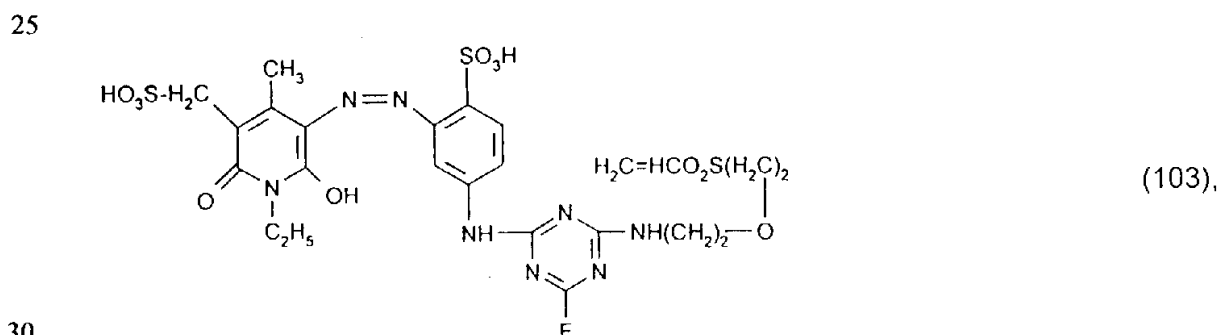
使印花布充分干燥，并在 102 °C 的饱和蒸汽中固色 4 分钟，冷漂洗，沸水清洗，再漂洗，并干燥。得到具有良好耐洗牢度的蓝色印花布。

实施例 3:

20 a)苛化处理后的机织粘胶织物用含有 30g/l 碳酸钠和 100g/l 脲的液体轧染（液体轧液率 70%），并干燥。

b)用粘度为 2mPa·s 的水性墨，使用按需滴加喷墨头（喷泡）对根据步骤 a) 预处理后的苛化处理机织粘胶织物印花，所述墨含有：

-15%（重量）的具有如下化学式的活性染料，



-15% (重量) 的 1,2-丙二醇,
-0.5% (重量) 的硼砂, 以及
-69.5% (重量) 的水。

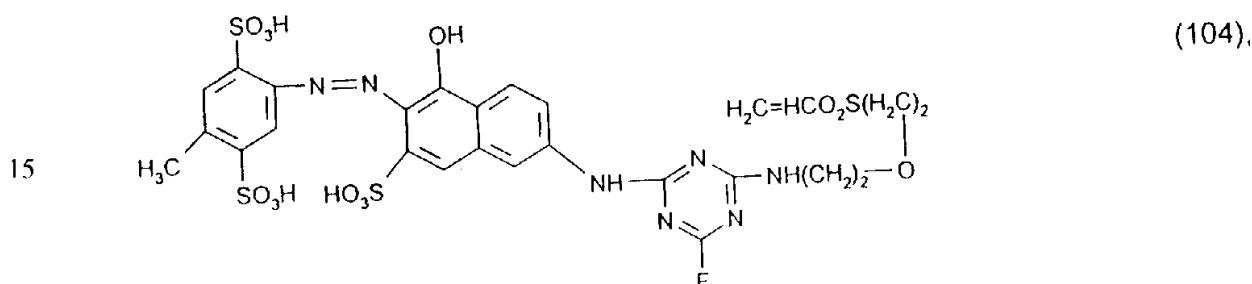
使印花布充分干燥, 并在 102 °C 的饱和蒸汽中固色 4 分钟, 冷漂洗, 沸水清洗,
5 再漂洗, 并干燥。得到具有良好耐洗牢度的黄色印花布。

实施例 4:

a) 苛化处理后的机织粘胶织物用含有 30g/l 碳酸钠和 150g/l 脲的液体轧染
(液体轧液率 70%), 并干燥。

b) 用粘度为 2mPa·s 的水性墨, 使用按需滴加喷墨头 (喷泡) 对根据步骤 a)
10 预处理后的苛化处理机织粘胶织物印花, 所述墨含有:

-15% (重量) 的具有如下化学式的活性染料,



-15% (重量) 的 1,2-丙二醇,
20 -0.5% (重量) 的硼砂, 以及
-69.5% (重量) 的水。

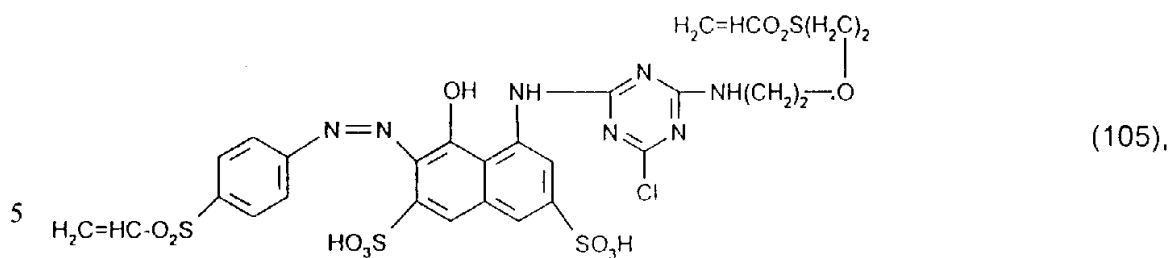
使印花布充分干燥, 并在 102 °C 的饱和蒸汽中固色 4 分钟, 冷漂洗, 沸水清洗,
再漂洗, 并干燥。得到具有良好耐洗牢度的橙色印花布。

实施例 5:

25 a) 丝光处理后的棉缎纹织物用含有 30g/l 碳酸钠的液体轧染 (液体轧液率 70%), 并干燥。

b) 用粘度为 2mPa·s 的水性墨, 使用按需滴加喷墨头 (喷泡) 对根据步骤 a)
预处理后的棉缎纹织物印花, 所述墨含有:

-15% (重量) 的具有如下化学式的活性染料,



-15% (重量) 的 1,2-丙二醇, 以及

-70% (重量) 的水。

使印花布充分干燥,并在 102 ℃ 的饱和蒸汽中固色 4 分钟,冷漂洗,沸水清洗,

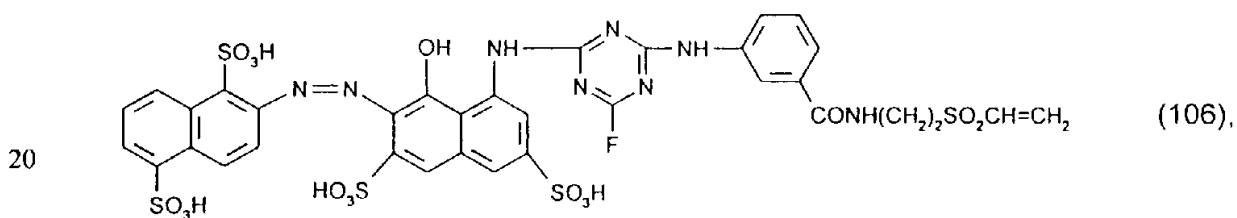
10 再漂洗，并干燥。得到具有良好耐洗牢度的红色印花布。

实施例 6:

a)丝光处理后的棉缎纹织物用含有 30g/l 碳酸钠和 50g/l 脲的液体轧染(液体轧液率 70%), 并干燥。

15 预处理后的棉缎纹织物印花, 所述墨含有:

-15% (重量) 的具有如下化学式的活性染料,



-15% (重量) 的 1,2-丙二醇,

-0.5% (重量) 的硼砂, 以及

25 -69.5% (重量) 的水。

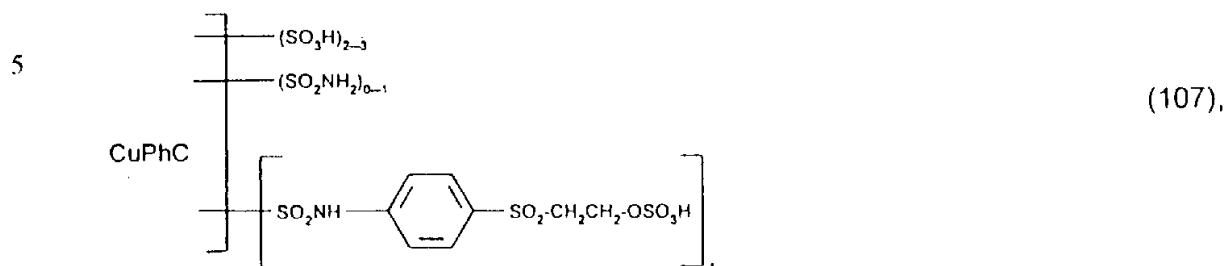
使印花布充分干燥,并在 102 ℃ 的饱和蒸汽中固色 4 分钟,冷漂洗,沸水清洗,再漂洗,并干燥。得到具有良好耐洗牢度的红色印花布。

实施例 7:

a)丝光处理后的棉缎纹织物用含有 30g/l 碳酸钠和 50g/l 脲的液体轧染（液体轧液率 70%），并干燥。

b)用粘度为 2mPa·s 的水性墨，使用按需滴加喷墨头（喷泡）对根据步骤 a) 预处理后的棉缎纹织物印花，所述墨含有：

-15%（重量）的具有如下化学式的活性染料，



- 10 -15%（重量）的 1,2-丙二醇，
 -0.5%（重量）的柠檬酸钠，以及
 -69.5%（重量）的水。

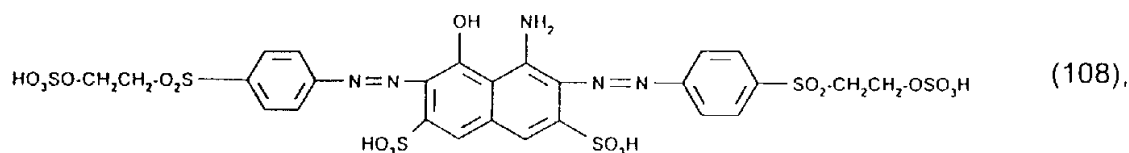
使印花布充分干燥，并在 102 ℃ 的饱和蒸汽中固色 4 分钟，冷漂洗，沸水清洗，再漂洗，并干燥。得到具有良好耐洗牢度的着绿松石色的印花布。

15 实施例 8：

a)丝光处理后的棉缎纹织物用含有 30g/l 碳酸钠和 50g/l 脲的液体轧染（液体轧液率 70%），并干燥。

b)用粘度为 2mPa·s 的水性墨，使用按需滴加喷墨头（喷泡）对根据步骤 a) 预处理后的棉缎纹织物印花，所述墨含有：

- 20 -15%（重量）的具有如下化学式的活性染料，



- 25 -15%（重量）的 1,2-丙二醇，以及
 -70%（重量）的水。

使印花布充分干燥，并在 102 ℃ 的饱和蒸汽中固色 4 分钟，冷漂洗，沸水清洗，再漂洗，并干燥。得到具有良好耐洗牢度的蓝色印花布。

实施例 9：

- 30 a)丝光处理后的棉缎纹织物用含有 30g/l 碳酸钠的液体轧染（液体轧液率

70%)，并干燥。

b)用粘度为 2mPa·s 的水性墨，使用连续流动喷墨头对根据步骤 a)预处理后的棉缎纹织物印花，所述墨含有：

- 15%（重量）的具有化学式为(101)的活性染料，
- 5 -0.5%（重量）的硼砂，以及
- 84.5%（重量）的水。

使印花布充分干燥，并在 102 ℃的饱和蒸汽中固色 4 分钟，冷漂洗，沸水清洗，再漂洗，并干燥。得到具有良好耐洗牢度的黄色印花布。

实施例 10：

- 10 a)丝光处理后的棉缎纹织物用含有 30g/l 碳酸钠和 50g/l 脲的液体轧染（液体轧液率 70%），并干燥。

b)用粘度为 2mPa·s 的水性墨，使用连续流动喷墨头对根据步骤 a)预处理后的棉缎纹织物印花，所述墨含有：

- 15%（重量）的具有化学式为(102)的活性染料，
- 15 -0.5%（重量）的硼砂，以及
- 84.5%（重量）的水。

使印花布充分干燥，并在 102 ℃的饱和蒸汽中固色 4 分钟，冷漂洗，沸水清洗，再漂洗，并干燥。得到具有良好耐洗牢度的蓝色印花布。

实施例 11：

- 20 a)苛化处理后的机织粘胶织物用含有 30g/l 碳酸钠和 150g/l 脲的液体轧染（液体轧液率 70%），并干燥。

b)用粘度为 2mPa·s 的水性墨，使用连续流动喷墨头对根据步骤 a)预处理后的苛化处理后的机织粘胶织物印花，所述墨含有：

- 15%（重量）的具有化学式为(104)的活性染料，
- 25 -0.5%（重量）的硼砂，以及
- 84.5%（重量）的水。

使印花布充分干燥，并在 102 ℃的饱和蒸汽中固色 4 分钟，冷漂洗，沸水清洗，再漂洗，并干燥。得到具有良好耐洗牢度的橙色印花布。

实施例 12：

- 30 a)丝光处理后的棉缎纹织物用含有 30g/l 碳酸钠和 50g/l 脲的液体轧染（液

体轧液率 70%)，并干燥。

b)用粘度为 2mPa·s 的水性墨，使用连续流动喷墨头对根据步骤 a)预处理后的棉缎纹织物印花，所述墨含有：

- 15% (重量) 的具有化学式为(106)的活性染料，
- 5 -0.5% (重量) 的硼砂，以及
- 84.5% (重量) 的水。

使印花布充分干燥，并在 102 °C 的饱和蒸汽中固色 4 分钟，冷漂洗，沸水清洗，再漂洗，并干燥。得到具有良好耐洗牢度的红色印花布。

实施例 13 到实施例 20

- 10 按照实施例 1 至 8 任何一个所述的方法，所不同的是用 15% (重量) 的 N-甲基-2-吡咯烷酮代替 15% (重量) 的 1,2-丙二醇，得到具有良好耐洗牢度的类似印花布。