

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410093245. X

[51] Int. Cl.

D06P 5/22 (2006.01)

D06M 14/06 (2006.01)

D06M 14/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347373C

[22] 申请日 2004. 12. 17

[21] 申请号 200410093245. X

[73] 专利权人 中国科学院上海应用物理研究所

地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路 2019 号

[72] 发明人 谢雷东 刘瑞芹 姚思德 侯铮迟
虞 鸣 邓 波 俞铁民

[56] 参考文献

CN1265166A 2000. 8. 30

JP52 - 152600A 1977. 12. 19

JP63 - 270864A 1988. 11. 8

JP62 - 298359A 1987. 12. 25

苏州丝绸工学院学报. 王乃敦, 11. 19
页, 丝绸后整理 一蚕丝纤维的接枝共聚. 1984
审查员 王趁红

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 薛 琦

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 6 页

[54] 发明名称

真丝绸的染色方法

[57] 摘要

本发明公开一种真丝绸的染色方法, 其主要先将真丝绸通过与阳离子型单体或其低聚物溶液进行紫外光辐照接枝反应而接枝阳离子型单体或其低聚物, 除去未反应之接枝单体或其低聚物, 然后在 15℃ 以上的温度下将接枝处理的真丝绸用酸性染料进行常规染色处理。该方法可以改善真丝绸与酸性染料阴离子的结合, 提高酸性染料在真丝绸上的上染率和染色深度, 降低染色加工温度; 且不需使用光引发剂和光敏剂, 降低了成本, 具有染色效率高, 可连续处理的效果, 并更符合环保、节能要求。

1、一种真丝绸的染色方法，其特征在于先将真丝绸通过与阳离子型单体溶液经紫外光辐照接枝反应而接枝阳离子型单体，除去未反应之接枝单体，然后在 15℃ 以上的温度下将接枝处理的真丝绸用酸性染料进行常规染色处理；其中所述的阳离子型单体为含氨基的丙烯酸酯单体。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于该真丝绸接枝阳离子型单体的接枝率为 4~25%。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于该含氨基的丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸乙基-2-二甲基胺酯或甲基丙烯酸丙基-2-二甲基胺酯。

4、根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于该甲基丙烯酸乙基-2-二甲基胺酯浓度为 0.12~1.66M，浸轧浴比为：丝绸：溶液=1：20~1：40，浸轧率为：100±2%。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于该阳离子型单体溶液的 pH 值为 2~7。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于该阳离子型单体溶液的 pH 值为 4~7。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于该紫外光辐照的光源采用低压汞灯，辐照时间为 3~40 分钟。

8、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于该紫外光辐照时，在空气中或充以惰性保护气体中反应。

9、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于该酸性染料为偶氮染料、三苯甲烷染料或蒽醌染料，该染色温度为 50~90℃。

真丝绸的染色方法

技术领域

本发明涉及染色领域，特别涉及一种真丝绸的染色方法。

背景技术

真丝绸的原料是蚕丝，其主要成分是丝素。丝素是由约 18 种氨基酸以一定规律缩合而成的蛋白质，其中结构简单的甘氨酸和丙氨酸含量最高(60%左右)；因此，丝素蛋白质肽链的空间位阻小，有利于形成紧凑的 β -折叠结构，纤维结晶度较高（结晶部分约占丝素总量的 40%~60%）（周宏湘.真丝绸染整新技术. 北京：中国纺织出版社，1997，1-7，99-101）。与其它蛋白质一样，丝素在水中呈两性，其等电点 pH 为 3.5~5.2，不耐碱和强酸。

目前广泛用于丝绸染色的是酸性染料，其中尤以弱酸性染料为常用，如偶氮类染料、三苯甲烷类染料、蒽醌类染料等，因为弱酸性染料的溶解性和上染性适中，染浴 pH 值适宜。但是，由于染料分子无法进入结构紧密的纤维结晶区，而且蚕丝纤维非结晶区中能与染料分子结合的活性基（上染位置）也较少，造成真丝绸染色性能差。主要表现为：上染率低，形成大量染料废水，增加环境压力；染色温度高，须在接近沸点的染液中染色，能耗高，容易损伤丝绸；得色率低，难以染成深色；色牢度低，不耐洗涤，影响了丝绸的使用（周宏湘.提高真丝绸附加价值的途径，丝绸，1995，6：28-30）。

丝绸印染整理的重点是解决上染率、色度和色牢度问题。现有技术主要从染料和助剂角度来提高真丝绸的染色性能。但是，由于丝绸不耐碱和强酸，不耐高温，使很多类型的染料和助剂的使用受到限制。一些染色牢度较好的染料，如：活性染料、还原染料、不溶性偶氮染料、硫化（缩聚）染料、分散染料等，由于需要碱性处理或亲和性等原因，难以使用。例如：采用活性

染料染丝绸，染色过程中染料会发生水解，上染率低，染料浪费大，且其上染须在碱性染液中进行，蚕丝纤维易受染液损伤 (Chen,GQ; Xing, TL; Huang, CR; Zhou, X. Grafting of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) onto silk in aqueous alcoholic solution, Chinese Journal of Polymer Science, 2003, 21(1):51-56.)。

而目前通过氧化-还原体系或过氧化物引发剂热引发接枝共聚反应使真丝绸改性，以期改善其染色性能，但其反应速率不均匀且不易控制，反应温度仍需 90~95℃左右的较高温，且反应时间长，效率低，难以实现连续处理。另一方面，在紫外光辐照接枝领域，由于其能量较低，常需光引发剂、光敏剂才能引发接枝共聚反应，本发明人曾成功研发紫外光直接辐照真丝绸形成接枝共聚物的方法，该方法可避免使用光引发剂和光敏剂（参见申请号为 03151467.7，发明名称为“紫外光直接辐照真丝绸形成接枝共聚物的方法”的中国专利申请），但尚未研究上述方法在真丝绸染色方面的应用。

发明内容

本发明要解决的技术问题即为上述课题，即提供一种真丝绸的染色方法。

上述技术问题是通过下列技术方案来解决：一种真丝绸的染色方法，其主要先将真丝绸通过与阳离子型单体或其低聚物溶液进行紫外光辐照接枝反应而接枝阳离子型单体或其低聚物，除去未反应之接枝单体或其低聚物，然后在 15℃以上的温度下将接枝处理的真丝绸用酸性染料进行常规染色处理。

当真丝绸紫外光辐照接枝阳离子型单体或其低聚物的接枝率为 4~25% 时，本发明方法的染色效果最佳。

按常规方法：对水溶性接枝单体或其低聚物，可直接配制成水溶液；对水不溶性接枝单体或其低聚物，可配制成水与有机溶剂组成的混合溶液或水

和表面活性剂组成的乳液，有机溶剂或表面活性剂的选择以能够均匀分散单体为准；该阳离子型单体或其低聚物水溶液、混合溶液或乳液在本发明中通称为阳离子型单体或其低聚物溶液。

其中，该阳离子型单体优选含氨基的丙烯酸酯类。其中较佳的是：甲基丙烯酸乙基-2-（二甲基胺）酯[2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate，简称为DMAEMAA]或甲基丙烯酸丙基-2-（二甲基胺）酯或其衍生物、取代物、或其低聚物。

该甲基丙烯酸乙基-2-（二甲基胺）酯浓度为 0.12~1.66M，浸轧（或浸渍）浴比为：丝绸：溶液=1：20~1：40，浸轧（或浸渍）率为：100±2%。

上述阳离子型单体或其低聚物溶液的 pH 值较佳的为 2~7。更佳的为 4~7。

本发明方法中的紫外光辐照的光源可采用低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、金属卤化物汞灯、氙灯、氙灯或碘镓灯等，其中低压汞灯因其价廉、寿命长、紫外发光效率高及发热量极低而最佳；而辐照时间一般为 3~40 分钟。

紫外光辐照时，除在空气中反应外，还可以同其他光接枝反应一样，为除氧而在辐照装置中充以惰性保护气体，如氮气、二氧化碳或同种单体气氛等。

而所说的酸性染料一般为偶氮类染料、三苯甲烷类染料或蒽醌类染料，该染色温度一般为 50~90℃。

本发明的积极进步效果是：真丝绸接枝阳离子型的有机单体或低聚物，形成接枝共聚物，利用接枝物上的阳离子基团与酸性染料阴离子结合的特点，提高酸性染料在真丝绸上的染色性能，即上染率和染色深度，降低染色加工温度的下限至 15℃；且不需使用光引发剂和光敏剂，降低了成本，具有染色效率高，可连续处理的效果，并更符合环保、节能要求。

附图说明

图 1 为 90℃ 下本发明真丝绸接枝率与弱酸性艳红 B 染色上染率 E 的关系图。

图 2 为 90℃ 下本发明真丝绸接枝率与弱酸性艳红 B 染色色差值 DE^* 的关系图。

图 3 为 75℃ 下真丝绸接枝率与弱酸性艳红 B 染色上染率 E 的关系图。

图 4 为 50℃ 下真丝绸接枝率与弱酸性艳红 B 染色上染率 E 的关系图。

图 5 为 90℃ 下真丝绸接枝率与酸性红 G 染色上染率 E 的关系图。

图 6 为 90℃ 下真丝绸接枝率与酸性红 G 染色色差值 DE^* 的关系图。

图 7 为 80℃ 下真丝绸接枝率与酸性红 G 染色上染率 E 的关系图。

图 8 为 50℃ 下真丝绸接枝率与酸性红 G 染色上染率 E 的关系图。

图 9 为 15℃ 下真丝绸接枝率与酸性红 G 染色上染率 E 的关系图。

图 10 为 90℃ 下真丝绸接枝率与酸性湖蓝 A 染色上染率 E 的关系图。

图 11 为 90℃ 下真丝绸接枝率与酸性湖蓝 A 染色色差值 DE^* 的关系图。

图 12 为 75℃ 下真丝绸接枝率与酸性湖蓝 A 染色上染率 E 的关系图。

图 13 为 90℃ 下真丝绸接枝率与弱酸性艳绿 GS 染色上染率 E 的关系图。

图 14 为 75℃ 下真丝绸接枝率与弱酸性艳绿 GS 染色上染率 E 的关系图。

具体实施方式

为更好地说明本发明的方法及功效，用下列实施例及效果实施例来进一步说明之。其具体流程为：①在真丝绸紫外光辐照接枝阳离子型单体或低聚物后，清洗除去未反应之单体或低聚物。②烘干，用称重法（哈鸿飞，吴季兰. 高分子辐射化学—原理与应用. 北京：北京大学出版社，2002，55-56）按下式计算接枝率：

$$Yg = (W - W_0) / W_0 \times 100\%$$

其中 W_0 、 W 分别为织物接枝前后的质量。③然后在不同温度下，按常规方法用酸性染料染色。④染色后用紫外分光光度计测量最大吸收波长时染液的吸光度，按如下公式计算上染率：

$$\text{上染率 } E(\%) = \frac{A_0 - A_u}{A_0} \times 100$$

其中 A_0 为染浴中原有的染液吸光度, A_u 为染浴中未上染的残留染液的吸光度; 并在丝绸烘干后, 用分光测色仪测定染色样品与标准白板之间的色差 DE^* 值, 以表征染色深度。

由于本发明侧重于研究真丝绸紫外光辐照接枝阳离子型单体或低聚物的方法在染色方面的应用和功效。因此本发明并不受下列实施例限制, 特别是其中具体的真丝绸紫外光辐照接枝阳离子型单体方面, 更多有关这方面的实施例可详见上述本发明人申请号为 03151467.7 的在前专利申请。

下列实施例中选用的紫外光源为低压汞灯, 功率密度为 0.075 W/cm^2 , 照射距离为: 8cm。

实施例 1

接枝单体选用甲基丙烯酸乙基-2-(二甲基胺)酯 (DMAEMAA), 其浓度为 0.32 mol/L , 溶剂为乙醇和水的混合液 (体积比为 4: 1), 用稀盐酸调节 pH 值至 2, 浸轧 (或浸渍) 浴比为: 丝绸: 溶液 = 1: 40, 浸轧 (或浸渍) 率为: $100 \pm 2\%$; 紫外光辐照时间为 20 分钟, 得到真丝绸接枝率为 6.5% 左右。

实施例 2

接枝单体溶液 pH 值调至 4, 余同实施例 1, 得到真丝绸接枝率为 8.6% 左右。

实施例 3

接枝单体溶液 pH 值调至 7, 余同实施例 1, 得到真丝绸接枝率为 9.1% 左右。

实施例 4

接枝单体浓度为 0.12 mol/L , 溶液 pH 值为 4.5, 其他条件同实施例 1, 得到真丝绸接枝率为 4.2% 左右。

实施例 5

接枝单体浓度为 0.71 mol/L，溶液 pH 值为 4.5，其他条件同实施例 1，得到真丝绸接枝率为 17.6%左右。

实施例 6

接枝单体浓度为 1.66 mol/L，溶液 pH 值为 4.5，其他条件同实施例 1，得到真丝绸接枝率为 26.1%左右。

实施例 7

接枝单体浓度为 0.24 mol/L，溶液 pH 值为 4.5，紫外光辐照时间为 3 分钟，其他条件同实施例 1，得到真丝绸接枝率为 4.3%左右。

实施例 8

接枝单体浓度为 0.24 mol/L，溶液 pH 值为 4.5，紫外光辐照时间为 20 分钟，其他条件同实施例 1，得到真丝绸接枝率为 6.8%左右。

实施例 9

接枝单体浓度为 0.24 mol/L，溶液 pH 值为 4.5，紫外光辐照时间为 40 分钟，其他条件同实施例 1，得到真丝绸接枝率为 7.8%左右。

实施例 10

接枝单体浓度为 0.71 mol/L，溶液 pH 值为 4.5，浸轧（或浸渍）浴比为：丝绸：溶液=1：20；，紫外光辐照时间为 10 分钟，其他条件同实施例 1，得到真丝绸接枝率为 8.3%左右。

按上述实施例方法对真丝绸进行接枝处理，然后对真丝绸进行染色，染料分别为弱酸性艳红 B、酸性红 G、酸性湖蓝 A、弱酸性艳绿 GS，染料浓度为：0.02%，浴比为 50：1，染液 pH 值为 4~6，并与同样条件下进行染色的未接枝处理的真丝绸进行染色性能比较，具体请结合附图（图中接枝率 $Y_g=0$ 的数据，代表未经接枝处理的真丝绸）由下列效果实施例具体说明。

效果实施例 1 本发明对偶氮类酸性染料——弱酸性艳红 B 染色性能的影响

1) 染色温度为 90°C，染色时间 30 分钟，其上染率 E 与色差值 DE^* 如图 1、2 所示，说明本发明将真丝绸经紫外光辐照接枝处理后与未接枝的比

较，上染率与染色深度明显改善。

2) 染色温度为 75°C，染色时间 30 分钟，其上染率 E 如图 3 所示，说明本发明将染色温度降低至 75°C 后上染率仍明显改善。

3) 染色温度为 50°C，染色时间 30 分钟，其上染率 E 如图 4 所示，说明本发明将染色温度降低至 50°C 后上染率仍明显改善。

效果实施例 2 本发明对偶氮类酸性染料——酸性红 G 染色性能的影响

1) 染色温度为 90°C，染色时间 30 分钟，其上染率 E 与色差值 DE^* 如图 5、6 所示，说明本发明将真丝绸经紫外光辐照接枝处理后与未接枝的比较，上染率与染色深度明显改善。

2) 染色温度为 80°C，染色时间 30 分钟，其上染率 E 如图 7 所示，说明本发明将染色温度降低至 80°C 后上染率仍明显改善。

3) 染色温度为 50°C，染色时间 30 分钟，其上染率 E 如图 8 所示，说明本发明将染色温度降低至 50°C 后上染率仍明显改善。

4) 染色温度为 15°C，染色时间 15 小时，其上染率 E 如图 9 所示，说明本发明将染色温度降低后至 15°C 上染率仍明显改善。

效果实施例 3 本发明对三苯甲烷类酸性染料——酸性湖蓝 A 染色性能的影响

1) 染色温度为 90°C，染色时间 30 分钟，其上染率 E 与色差值 DE^* 如图 10、11 所示，说明本发明将真丝绸经紫外光辐照接枝处理后与未接枝的比较，上染率与染色深度明显改善。

2) 染色温度为 75°C，染色时间 30 分钟，其上染率 E 如图 12 所示，说明本发明将染色温度降低至 75°C 后上染率仍明显改善。

效果实施例 4 本发明对蒽醌类酸性染料——弱酸性艳绿 GS 染色性能的影响

1) 染色温度为 90°C，染色时间 30 分钟，其上染率 E 如图 13 所示，说明本发明将真丝绸经紫外光辐照接枝处理后与未接枝的比较，上染率与染色深度明显改善。

2) 染色温度为 75°C, 染色时间 30 分钟, 其上染率 E 如图 14 所示, 说明本发明将染色温度降低至 75°C 后上染率仍明显改善。

从上述效果实施例及附图可以看出, 接枝率 4~25% 可取得较佳的染色效果。

上述实施例及效果实施例中所用的试剂及染料均为常规市售产品。

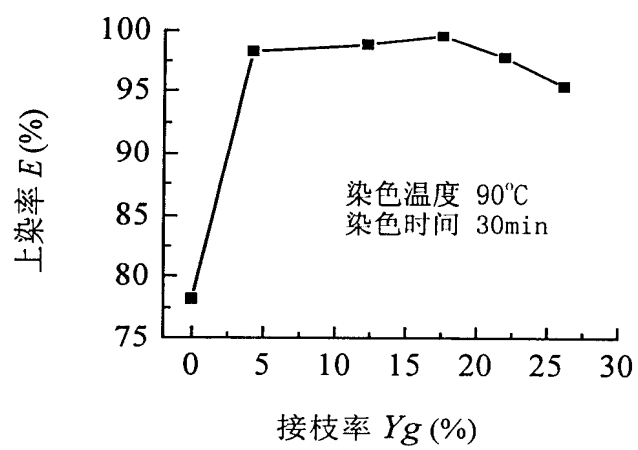


图 1

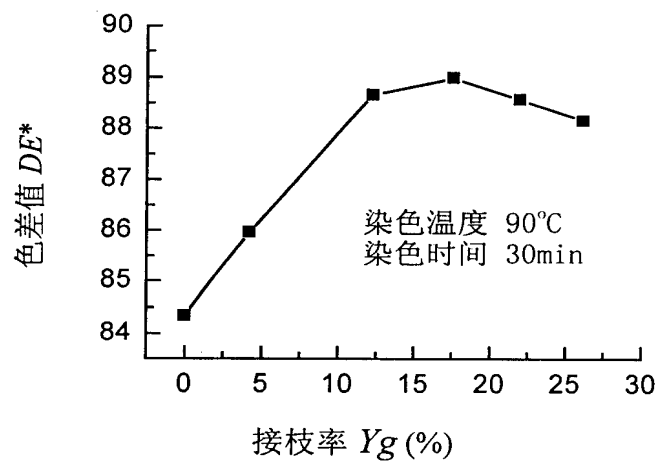


图 2

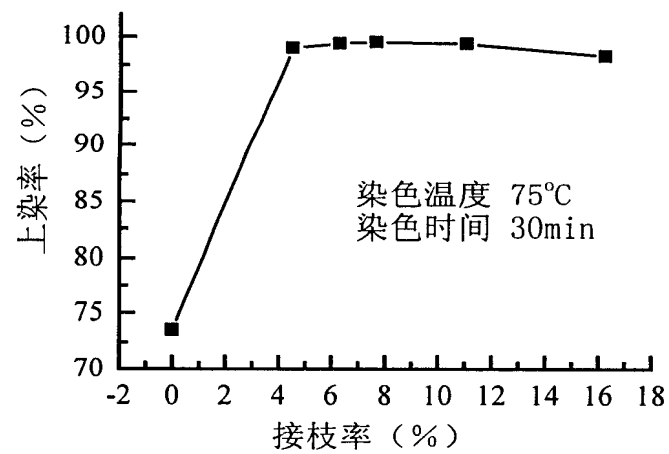


图 3

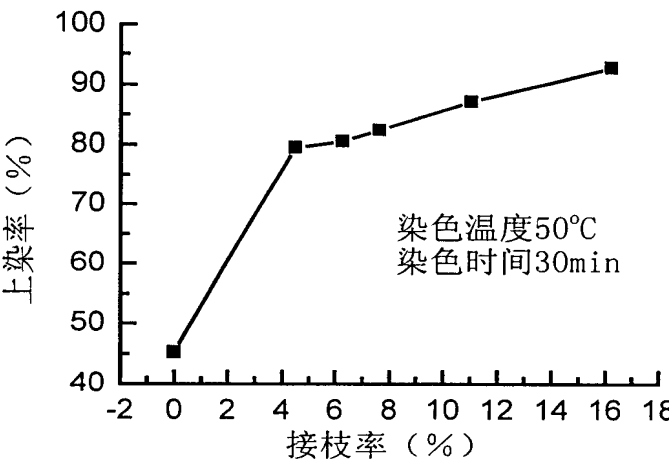


图 4

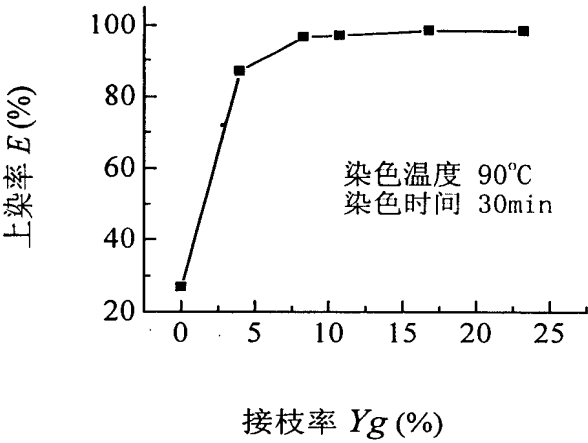


图 5

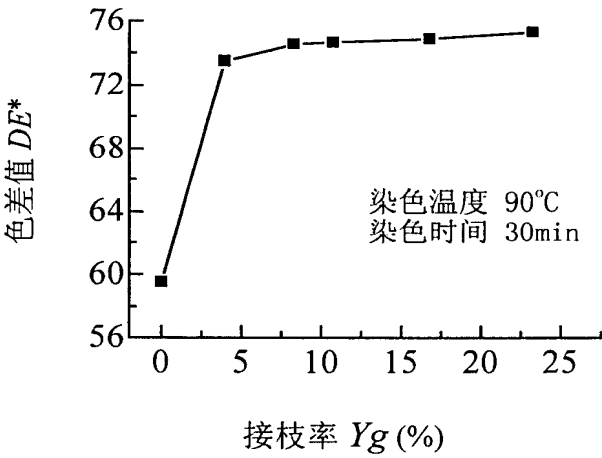


图 6

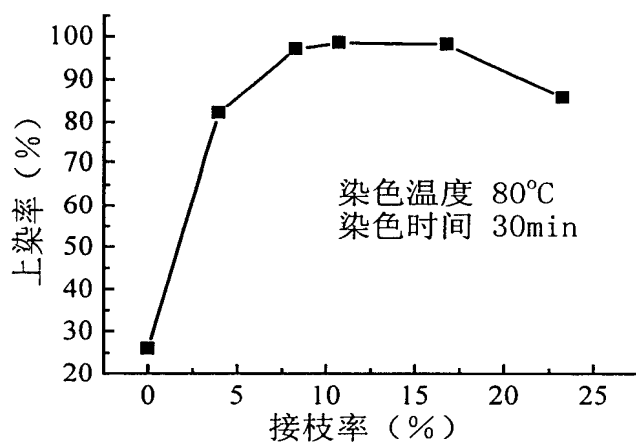


图 7

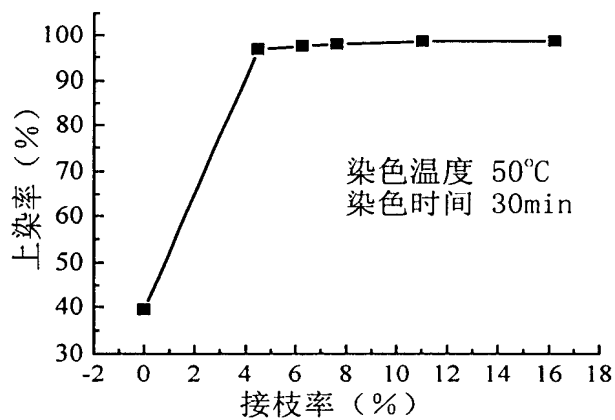


图 8

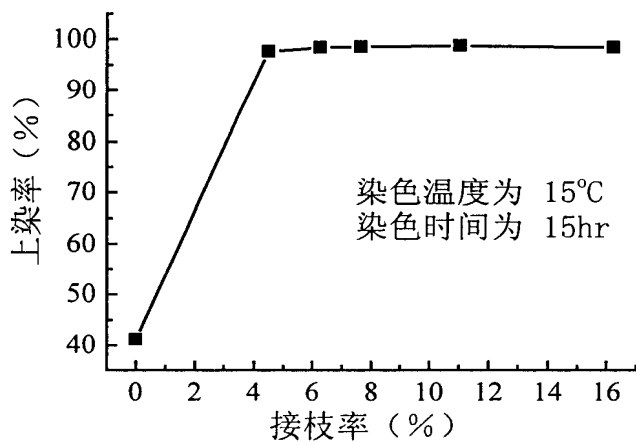


图 9

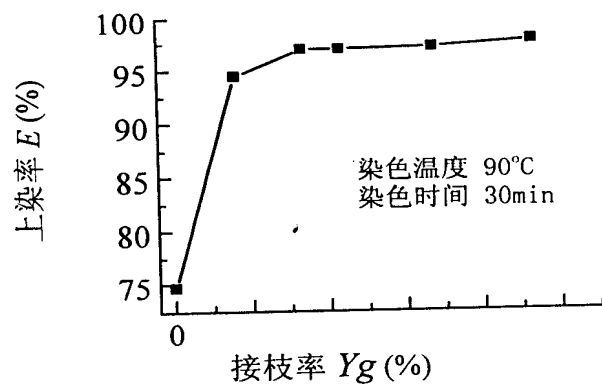


图 10

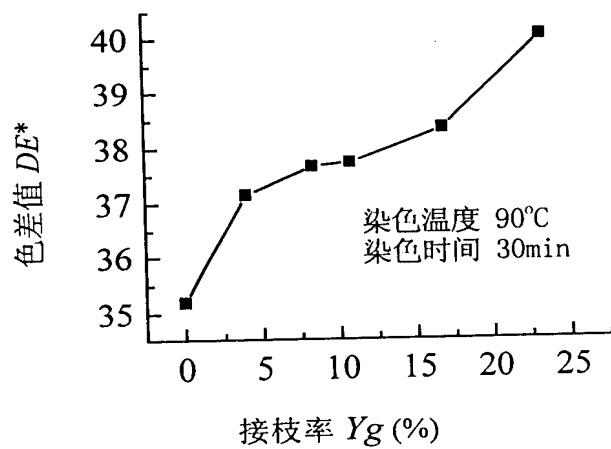


图 11

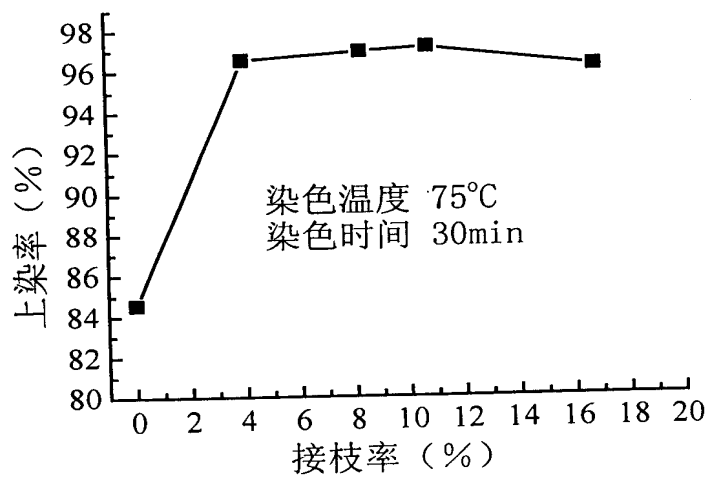


图 12

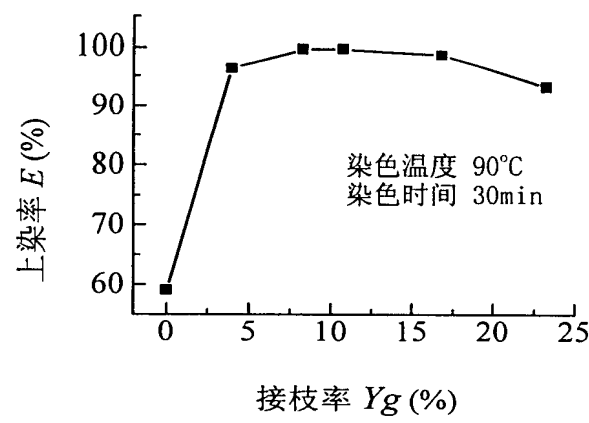


图 13

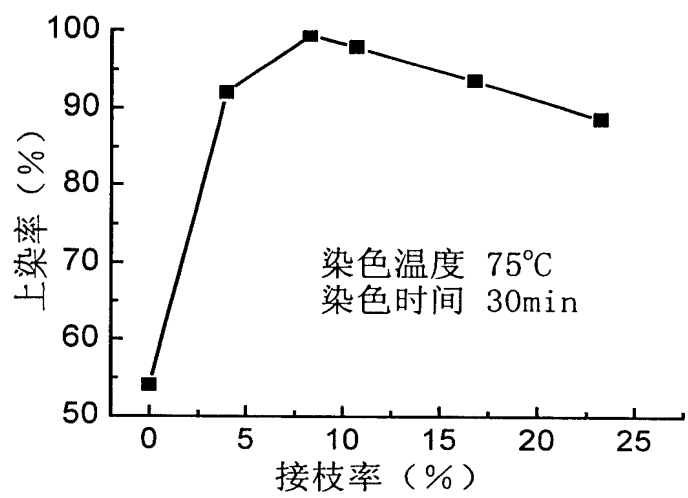


图 14