

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

D06P 1/22 (2006.01)

D06P 1/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01805856.6

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289748C

[22] 申请日 2001.3.1 [21] 申请号 01805856.6
[30] 优先权
 [32] 2000.3.2 [33] DE [31] 10010059.7
[86] 国际申请 PCT/EP2001/002308 2001.3.1
[87] 国际公布 WO2001/065000 德 2001.9.7
[85] 进入国家阶段日期 2002.8.30
[73] 专利权人 德意志戴斯达纺织品及染料两合公司
 地址 德国法兰克福
[72] 发明人 T·贝克托德 S·莫尔
 N·格朗德 W·施拉特
 W·海博奇
审查员 飞竹玲

[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 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

基于混合的金属配合物的染料还原介体体系

[57] 摘要

一种介体体系，其通过将一种或多种能够形成多种价态的金属的盐与至少一种含氨基的配位剂 (K1) 和至少一种含羟基但是不含氨基的配位剂 (K2) 在碱性含水介质中混合形成，所述的配位剂同样可作为盐存在，体系中 K1 对金属离子的摩尔比是 0.1 : 1 至 10 : 1，K2 对金属离子的摩尔比是 0.1 : 1 至 5 : 1。该体系用于给纤维素织物染色。

1. 一种介体体系，其通过将一种或多种能够形成多种价态的金属的盐与至少一种含氨基的配位剂 K1 和至少一种含羟基但是不含氨基的配位剂 K2 在碱性含水介质中混合形成，所述的配位剂同样可作为盐存在，体系中 K1 对金属离子的摩尔比是 0.1:1 至 10:1，K2 对金属离子的摩尔比是 0.1:1 至 5:1。

2. 权利要求 1 的介体体系，其含有铁(II)离子和/或铁(III)离子。

3. 权利要求 1 或 2 的介体体系，其中所述的配位剂 K1 是脂族氨基化合物，其含有至少两个含至少一个羟基的可配位基团。

4. 权利要求 1 的介体体系，其中所述的配位剂 K1 是醇胺。

5. 权利要求 1 的介体体系，其中所述的配位剂 K2 是脂族羟基化合物，其具有至少两个可配位基团，所述的脂族羟基化合物可含有多个羟基和/或醛基、酮基和/或羧基。

6. 权利要求 1 的介体体系，其中所述的配位剂 K2 是含羟基的脂族羧酸。

7. 权利要求 1 的介体体系，其中金属离子是铁(II/III)离子，所述的配位剂 K1 是三乙醇胺，所述的配位剂 K2 是葡糖酸和/或庚葡糖酸。

8. 一种使用权利要求 1 的介体体系在碱性含水介质中电化学还原染料的方法，所述介体体系的用量不超过染料还原化学计量所要求的用量。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述染料是还原染料和硫化染料。

10. 一种在作为介体的金属配合物存在下用还原染料或硫化染料通过电化学染料还原给纤维素织物染色的方法，其包括使用权利要求1的介体体系。

11. 权利要求10的方法，其中染料以预还原的形式加入到染色浴中，在染色期间通过空气接触再次氧化的染料部分借助介体体系电化学还原。

12. 通过权利要求10的方法染色得到的纤维素织物。

基于混合的金属配合物的 染料还原介体体系

本发明涉及介体体系，其通过将一种或多种能够形成多种价态的金属的盐与至少一种含氨基的配位剂(K1)和至少一种含羟基但是不含氨基的配位剂(K2)在碱性含水介质中混合形成，所述的配位剂同样可作为盐存在，体系中 K1 对金属离子的摩尔比是 0.1:1 至 10:1，K2 对金属离子的摩尔比是 0.1:1 至 5:1。

本发明还提供一种还原染料的方法，用这些介体体系给纤维素织物染色的方法和用这些方法染色的纤维素织物。

还原染料和硫化染料是织物染料的重要类型。

还原染料对于纤维素纤维染色非常重要，特别是因为染色的高的不褪色性。为了使用这些染料，不溶性的氧化染料必须通过还原步骤转化为其碱性可溶的隐色体形式。该还原形式对纤维素纤维有高亲和性，接近纤维并且一旦在纤维上就通过氧化步骤转化为其不溶的形式。

硫化染料对于生产具有平均不褪色要求的廉价染料特别重要。硫化染料的应用同样涉及需要进行还原步骤和氧化步骤以便将染料固定在织物上。

文献描述了大量应用于工业规模的还原剂，例如连二亚硫酸钠、有机亚磺酸、有机羟基化合物，诸如葡萄糖或羟基丙酮。在一些国家，还使用硫化物和聚硫化物还原硫化染料。

这些还原剂共有的性质是缺少适当的方法再生它们的还原效果，使得这些化合物在使用后与染色浴一起被排放到废水中。加上使用的新鲜化合物的费用，这同样增加了额外的用于处理产生的废水所需的费用。

这些还原剂的其它重大缺点是在染色浴中的应用条件下对它们的还原效果或它们的氧化还原电位的影响手段非常有限，并且缺少用于

调节染色浴电位的简单控制技术。

在铁(II)配合物中发现了另一组还原剂。已知铁(II)配合物是与下述化合物形成的配合物：三乙醇胺(WO-A-90/15182、WO-A-94/23114)，N-二(羟乙基)甘氨酸(N,N-二(2-羟基乙基)甘氨酸)(WO-A-95/07374)，三异丙醇胺(WO-A-96/32445)，以及可含有多个羟基并可另外被醛基、酮基或羧基官能化的脂族羟基化合物，诸如二醇和多元醇、二羟基醛和多羟基醛、二羟基酮和多羟基酮、二羟基糖类和多羟基糖类、二和多羟基的一元和二元羧酸还有羟基三元羧酸，优选糖基化合物，特别是其酸和盐，例如葡糖酸和庚葡糖酸(heptagluconic acid)和柠檬酸(DE-A-4206929、DE-A-4320866、DE-A-4320867、在本申请优先权日前未公开的在先的德国专利申请 DE-A-19919746 和 WO-A-92/09740)。

这些铁(II)配合物具有对染料还原足够的还原作用，其通过在碱溶液中确定的铁(II):铁(III)摩尔比下测定的(负的)氧化还原电位加以描述。这些铁(II)配合物的多数，例如与三乙醇胺、N-二(羟乙基)甘氨酸、葡糖酸和庚葡糖酸的配合物，还具有电化学可再生的优点，因此在染料的电化学还原中和电化学染色工艺中用作介体。

但是，这些铁配合物有特定的缺点。例如，使用三乙醇胺或 N-二(羟乙基)甘氨酸作为配位剂，阴极还原可在高阴极电流密度下作为扩散控制的电极反应进行，但是相应的铁配合物在更弱的碱性范围 $\text{pH} \leq 11.5$ 内稳定性不足，这大大地限制了它们在生产斜纹粗棉布的靛蓝染色浴中作为电化学可再生性还原剂的应用。的确，葡糖酸盐或庚葡糖酸盐的铁配合物在 10-12 的 pH 范围非常稳定，但是用这些配合物得到的阴极电流密度并不能令人满意，从而相应地必须使用更大的电解池和/或必须增加铁配合物的浓度，从能量需求、化合物消耗、成本和废水负载方面考虑，这对用户是不利的。

从 *Textil Praxis International*, 47, p44-49(1992)和 *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 113, p135-144(1997)还已知使用这些铁配合物的混合物作为还原剂。例如，所述的第一篇文献中描述了摩尔比 1:12.4:0.02 的硫酸亚铁(II)、三乙醇胺和柠檬酸的混合物作为还原

剂用于靛蓝的分析确定。第二篇文献建议使用摩尔比为 1(基于铁):6.3:0.04 的硫酸铁(III)、三乙醇胺和葡糖酸钠的混合物作为介体用于使用靛蓝的碘化学染色。

但是,也观察到这些混合物具有与各个配合物相关的缺点,特别是在较低的 pH 缺乏稳定性。

本发明的目的是克服上述缺点,并且能够以有利的、经济的方法还原染料。

我们已经发现该目的可通过在开始定义的介体体系实现。

本发明还提供一种在碱性含水介质中电化学还原染料的方法,还提供一种使用还原染料或硫化染料在作为介体的金属配合物存在下的通过电化学染料还原染色纤维素织物的方法,它们分别包括使用在开始定义的介体体系。

本发明最后提供已经通过这种方法染色的纤维素织物。

根据本发明的介体体系的基本性质是将金属离子和配位剂 K1 和 K2 结合, K1 对金属离子的摩尔比是 0.1:1 至 10:1, 优选 0.5:1 至 6:1, K2 对金属离子的摩尔比是 0.1:1 至 5:1, 优选 0.5:1 至 3:1。

根据本发明的介体体系是通过在碱性含水介质中混合各个成分得到的,各成分可以是其水溶性盐的形式。金属离子在该过程中变成配位的,通用的 pH 一般为约 10-14,取决于优先形成特定的最有利的配合物。

金属离子 M1 不但可以低价形式使用,也可以较高价的形式使用。例如,在特别优选的金属离子的情况下,不但可使用铁(II)盐,还可使用铁(III)盐,铁(III)盐在开始容易地电化学还原为铁(II)。

对于本发明,有用的含氨基的配位剂 K1 包括特定的脂族胺,其具有至少两个含至少一个羟基的可配位基团,在水或含水有机介质中可溶或与可混溶于水或含水有机介质。

配位剂 K1 可另外含有羧基。优选的配位剂 K1 的例子是醇胺,特别是一元、二元或三元醇(特别是链烷醇)胺,诸如三乙醇胺和三异丙醇胺,还有一、二和多羟基氨基羧酸,诸如 N,N-二(2-羟基乙基)甘氨酸。

特别优选的配位剂 K1 是三异丙醇胺，尤其是三乙醇胺。

应认识到可使用配位剂 K1 的混合物。

为实现本发明的目的，有用的含羟基不含氨基的配位剂 K2 特别包括脂族羟基化合物，其具有至少两个可配位基团，同样地可溶于水或含水有机介质或混溶于水或含水有机介质，它们可含有多个羟基和/或醛基、酮基和/或羧基。优选的配位剂 K2 的特定例子是：

- 二和多元醇类，诸如乙二醇、二甘醇、季戊四醇、2,5-二羟基-1,4-二噁烷；特别是糖醇类，诸如丙三醇，丁糖醇，诸如赤藓醇，戊糖醇，诸如木糖醇和阿糖醇，己糖醇，诸如甘露糖醇、卫矛醇、山梨醇和半乳糖醇；
- 二和多羟基醛类，诸如甘油醛、丙糖还原酮，特别是糖类(醛糖)，诸如甘露糖、半乳糖和葡萄糖；
- 二和多羟基酮类，诸如特别是糖类(酮糖)，诸如果糖；
- 二和多糖类，诸如蔗糖、麦芽糖、乳糖、纤维素和糖蜜；
- 二和多羟基一元羧酸类，诸如甘油酸，特别是衍生自糖类的酸，诸如葡糖酸、庚葡糖酸、半乳糖酸和抗坏血酸；
- 二和多羟基二元羧酸类，诸如苹果酸，特别是糖酸类，诸如葡糖二酸、甘露糖二酸(mannaric acid)和半乳糖二酸；
- 羟基三元羧酸，诸如柠檬酸。

特别优选的配位剂 K2 是衍生自糖类的一元羧酸(特别是葡糖酸和庚葡糖酸)和它们的盐、酯和内酯。

应领会到还可使用配位剂 K2 的混合物。其特别有用的例子是葡糖酸和庚葡糖酸的混合物，优选是 0.1:1 至 10:1 摩尔比的混合物，其产生了在高温特别稳定的铁配合物。

在根据本发明特别优选的介体体系中，其中金属离子是铁(II/III)离子，所述的配位剂 K1 是三乙醇胺，所述的配位剂 K2 是葡糖酸和/或庚葡糖酸。

根据本发明的介体体系的突出优点是电化学染料的还原可在较低的低价金属离子浓度并因此在较低的活性配合物浓度下进行并且结合

了高阴极电流密度，同时，配位的体系即使在较低的 pH，通常 ≤ 10 下稳定存在。出乎意料地，可达到的电流密度和配合物稳定性实质上超过了对两个单独体系(金属离子/K1 和金属离子/K2)的混合物所期望的结果。

对于由铁离子、葡糖酸盐离子和三乙醇胺组成的介体体系，在 NaOH 浓度为 0.175mol/l，通过循环伏安法使用悬汞电极和电压供给率 200mV/s，这通过测定的阴极峰电流的比较表示。

测量 编号	铁 mol/l	葡糖酸盐 mol/l	三乙醇胺 mol/l	pH	峰电位 mV	阴极峰电流 mA
1	0.010	0.020	0.060	12.9	-1010	43.0
2	0.010	0.020	0.030	13.1	-1005	43.0
3	0.010	0.020	0.010	12.9	-1000	38.6
4	0.010	0.020	0.002	12.9	-1000	22.4
C1	0.010	-	0.060	12.9	-1010	42.8
C2	0.010	0.020	-	12.9	-1000	5.5

本发明的介体体系对于染料的电化学还原非常有用。

本发明的方法对于还原还原染料和硫化染料特别重要，尤其是靛类染料、蒽醌类染料、基于高度稠合芳环体系的染料和硫蒸煮和烘烤染料。还原染料的例子是靛蓝和其溴衍生物，5,5'-二溴靛蓝和 5,5',7,7'-四溴靛蓝，以及硫代靛蓝、乙酰氨基蒽醌、蒽醌吡咯、二蒽醌亚胺、二蒽醌亚胺吡啶、邻苯二甲酰吡啶酮、苯并蒽酮、靛蒽酮，还有茈醌、二苯并[cd,jk]茈-5,10-二酮、皮蒽酮染料、醋二蒽酮 (acedianthrone) 和茈衍生物。特别重要的硫化染料的例子是 C.I. 硫化黑 1 和 C.I. 隐色体硫化黑 1 和硫化还原染料，诸如 C.I. 还原蓝 43。

用于还原染料的本发明方法通常使用介体的量不大于大约的染料还原化学计算量的要求。因此，每分子需要 2 个电子转化为隐色体形式的 1 摩尔氧化的染料通常需要 2 摩尔根据本发明的介体体系，这是

基于提供 1 个电子的氧化还原活性金属离子。应认识到介体的电化学生物再生可降低该介体的量(在用还原染料染色的情况下,基于 1 升染色浴,每摩尔染料通常降至约 0.1-1 摩尔还原的介体)介体体系的不足越严重,就需要满足越高的电解池要求。

本发明的还原方法可有利地成为用还原染料或硫化染料对纤维素织物染色的类似发明方法的一部分。优选在该情况下,染料以预还原的形式加入染色浴中,例如以催化还原的靛蓝的碱溶液的形式,在染色期间通过空气接触再次氧化的染料部分通过根据本发明的介体体系电化学生物还原。

染色本身可按照开始引用的参考文献中所述的进行。可使用任何已知的连续和间歇染色方法,例如浸染和轧染。

因为不同的染色方法和染色机在允许空气进入的程度上不同,在一些情况下,必须使用适当量的介体体系以处理来自空气的氧。例如,用还原染料浸染至中等深度的明暗程度,每摩尔染料额外需要约 1-10 摩尔还原的介体,用靛蓝连续染色,每摩尔靛蓝额外需要约 2-10 摩尔还原的介体。

其余的工艺条件,诸如纺织助剂的类型、用量、染色条件、电解池类型和染色整饰,可选自常规和开始引用的参考文献中所述的条件。

本发明的染色方法为所有纤维素织物提供了益处。例子是由棉、再生纤维素,诸如粘胶纤维、莫代尔纤维和韧皮纤维(诸如亚麻、大麻和黄麻)组成的。有用的加工形式包括例如纤维、丝束、纱、线、纺织物、拉圈针织物、成圈针织物和成品片(made-up pieces)。机器形式可以是包体系、绞丝、卷装、经轴、织物轴和绳状的或宽度不限的片状产品。

实施例

纱染色

实施例 1

在与电解池相连的纱染色装置中,用 18.2g Indanthren®

Brillantviolett 3B(C.I.还原紫 9)将 1.8kg 由纤维素纤维(中等成色)组成的可染色预处理的纱在两个交叉卷绕卷装上染色。

电解池是多阴极电解池(10 个电极, 0.18m^2 平面表面积, 总表面积 4.3m^2)。使用的阳极电解液是 2 重量% 氢氧化钠溶液(添加 50 重量% 氢氧化钠溶液, 符合流入的电荷量以保持电解池电压恒定)。阴极电解液(染色浴)和阳极电解液通过阳离子交换膜分隔。使用的阴极是不锈钢网, 使用的阳极是被铂混合的氧化物覆盖的钛电极。

染色进行如下:

180 l 的染色浴的组分:

0.015mol/l 的氯化铁(III)(40 重量% 水溶液; 4.3ml/l),

0.068mol/l 的三乙醇胺(85 重量% 水溶液; 12g/l),

0.005mol/l 的葡糖酸钠(99% 浓度; 1g/l),

0.37mol/l 的氢氧化钠水溶液(50 重量% 水溶液; 14.8g/l),

1g/l 从市场购买的湿润剂,

1.2g/l 从市场购买的分散剂,

0.7g/l 从市场购买的水处理整合剂,

循环通过纱卷装(30 l/kg min)和电解池(100 l/min), 在开始染色前被还原。

在 45A 电流强度的阴极还原在开始从染色浴除去氧。达到电位 -650mV 后, 电解池电流降低至约 2A 以使染色浴电位保持低于染料的隐色体电位。

当染色浴温度已经达到 80°C 后, 加入染料。在约 -700 至 -750mV 的氧化还原电位染色 10 分钟后, 电解池电流升高到 9A, 以使染料通过间接电解一致地转化为其还原形式。在该过程中, 氧化还原电位在 30 分钟期间升高至 -920mV , 然后通过调整电解池电流稳定在 -930 和 940mV 之间。在这些条件下再继续进行染色 30 分钟。同时, 铁(II)配合物连续电化学再生。

以常规方式, 通过氧化、清洗、皂洗和中和, 进行染色整饰。

染色的结果与在相同条件下使用常规还原剂得到的结果在色调、

明暗程度的深度和级别上相当。

实施例 2

在实施例 1 的纱染色装置中, 用 18.2g Indanthren® Brillantviolett 3B(C.I.还原紫 9)将 3.6kg 由纤维素纤维(中等成色)组成的可染色预处理的纱在四个交叉卷绕卷装包上染色。

染色进行如下:

180 l 染色浴的组分:

0.040mol/l 的氯化铁(III)(40 重量% 水溶液; 11.5ml/l),

0.068mol/l 的三乙醇胺(85 重量% 水溶液; 12g/l),

0.031mol/l 的葡糖酸钠(99% 浓度; 6.8g/l),

0.5mol/l 的氢氧化钠水溶液(50 重量% 水溶液; 20g/l),

1g/l 从市场购买的匀染助剂,

1g/l 从市场购买的湿润剂,

1g/l 从市场购买的分散剂,

0.5g/l 从市场购买的水处理整合剂,

循环通过纱卷装(30 l/kg min)和电解池(100 l/min), 在开始染色前被还原。

在 45A 电流强度的阴极还原在开始从染色浴除去氧。达到电位 -700mV 后, 电解池电流降低至约 1A 以使染色浴电位保持低于染料的隐色体电位。

当染色浴温度已经达到 80℃ 后, 加入染料。在约 -765 至 -780mV 的氧化还原电位染色 30 分钟后, 电解池电流升高到 30A, 以使染料通过间接电解一致地转化为其还原形式。在该过程中, 氧化还原电位在 20 分钟期间升高至 -920mV, 然后通过调整电解池电流稳定在 -930 和 940mV 之间。在这些条件下再继续进行染色 40 分钟。同时, 铁(II)配合物连续电化学再生。

以常规方式, 通过氧化、清洗、皂洗和中和, 进行染色整饰。

染色的结果与在相同条件下使用常规还原剂得到的结果在色调、

明暗程度的深度和级别上相当。

实施例 3

在实施例 1 的纱染色装置中，用 247.1g Indanthren Black 5589、85.3g Indanthren Navy G (C.I.还原蓝 16)、64.9g Indanthren Orange RRTS(C.I.还原橙 2)和 17.2g Indanthren Olivgrün(C.I.还原绿 3)组成的染料混合物将 3.6kg 由纤维素纤维(中等成色)组成的可染色预处理的纱在四个交叉卷绕卷装上染色。

染色进行如下：

180 l 染色浴的组分：

0.024mol/l 的氯化铁(III)(40 重量% 水溶液； 6.8ml/l)，

0.051mol/l 的三乙醇胺(85 重量% 水溶液； 9g/l)，

0.017mol/l 的葡糖酸钠(99% 浓度； 3.7g/l)，

0.34mol/l 的氢氧化钠水溶液(50 重量% 水溶液； 13.7g/l)，

1g/l 从市场购买的匀染助剂，

1g/l 从市场购买的湿润剂，

1g/l 从市场购买的分散剂，

0.5g/l 从市场购买的水处理整合剂，

循环通过纱卷装(30 l/kg min)和电解池(100 l/min)，在开始染色前被还原。

在 40A 电流强度的阴极还原在开始从染色浴除去氧。达到电位 -670mV 后，电解池电流降低至约 1A 以使染色浴电位保持低于染料的隐色体电位。

当染色浴温度已经达到 80℃后，加入染料。在约 -765 至 -780mV 的氧化还原电位染色 30 分钟后，电解池电流升高到 40A，以使染料通过间接电解一致地转化为其还原形式。在该过程中，氧化还原电位在 60 分钟期间升高至 -920mV，然后通过保持电解池电流恒定将其稳定在 -950 mV 之间。同时，铁(II)配合物连续电化学再生。

以常规方式，通过氧化、清洗、皂洗和中和，进行染色整饰。

染色的结果与在相同条件下使用常规还原剂得到的结果在色调、明暗程度的深度和级别上相当。

实施例 4

在实施例 1 的纱染色装置中, 用 49.7g Indanthren Blue BC(C.I.还原蓝 6)将 1.8kg 由纤维素纤维(中等成色)组成的可染色预处理的纱在二个交叉卷绕卷装包上染色。

染色进行如下:

180 l 染色浴的组分:

0.010mol/l 的氯化铁(III)(40 重量% 水溶液; 2.8ml/l),

0.068mol/l 的三乙醇胺(85 重量% 水溶液; 12g/l),

0.005mol/l 的葡糖酸钠(99% 浓度; 1g/l),

0.37mol/l 的氢氧化钠水溶液(50 重量% 水溶液; 14.8g/l),

0.25g/l 从市场购买的分散剂,

循环通过纱卷装(30 l/kg min)和电解池(100 l/min), 在开始染色前被还原。

在 30A 电流强度的阴极还原在开始从染色浴除去氧。染色浴温度达到 60°C 和电位达到 -910mV 后, 在 10 分钟内添加染料。在该过程中, 将氧化还原电位保持在 -910 至 -920mV 之间。在全部染料添加完后, 通过调节电解池电流将氧化还原电位保持在 -930 和 -940mV 之间。在这些条件下再继续进行染色 30 分钟。同时, 铁(II)配合物连续电化学再生。

以常规方式, 通过氧化、清洗、皂洗和中和, 进行染色整饰。

染色的结果与在相同条件下使用常规还原剂得到的结果在色调、明暗程度的深度和级别上相当。