



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108130759 B

(45)授权公告日 2020.03.31

(21)申请号 201711403789.5

(22)申请日 2017.12.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108130759 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(73)专利权人 浙江理工大学  
地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区2号大街5号

(72)发明人 江华 蔡金芳 胡倩 陈维国  
崔志华 徐天伟

(74)专利代理机构 杭州中成专利事务有限公司 33212

代理人 金祺

(51)Int.Cl.

D06P 3/06(2006.01)

D06P 1/673(2006.01)

(56)对比文件

CN 101781855 A,2010.07.21,

CN 101891967 A,2010.11.24,

CN 103741507 A,2014.04.23,

US 6124441 A,2000.09.26,

CN 106543027 A,2017.03.29,

CN 102702772 A,2012.10.03,

WO 2007057079 A1,2007.05.24,

CN 1643081 A,2005.07.20,

张瑞萍等.羊毛染色新方法.《南通工学院学报》.1996,

Hitendra M.Patel,et al.Synthesis, characterization and dyeing assessment.《Journal of Saudi Chemical Society》.2011,

王宗乾等.氨基蒽醌的重氮化及其对蚕丝素的偶合修饰染色性能.《化工新型材料》.2017,第45卷(第1期),

审查员 冯静

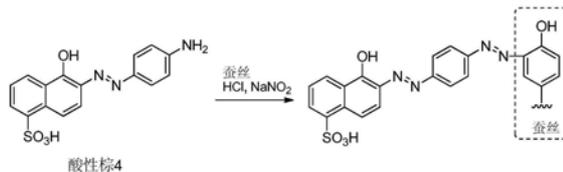
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法

(57)摘要

本发明公开了一种实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法,包括以下步骤:将蛋白质纤维织物与芳伯胺染料混合后,先热水同浴,再冷却至0~5℃后加酸、亚硝酸钠水溶液震荡搅拌;调节pH至7~8后于30~60℃中震荡搅拌10~30分钟,得染色后织物;将染色后织物经洗涤后晾干。本发明的染色方法,具有操作简便、能耗低、污染小、染色织物色牢度高等优点。



1. 实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法,其特征是包括以下步骤:

1)、将蛋白质纤维织物与芳伯胺染料混合后,预先在80~100℃的热水同浴加热15±3分钟;然后冷却至0~5℃;

所述芳伯胺染料为蛋白质纤维质量的0.1~5%,染色浴比为1:20~1:100;

芳伯胺染料为以下任一:分子结构中含有苯胺基团的染料、分子结构中含有 $\alpha$ -萘胺或 $\beta$ -萘胺基团的染料、分子结构中含有1-氨基蒽醌基团的染料;

所述分子结构中含有苯胺基团的染料为C.I. 酸性黄9、C.I. 酸性黄66、C.I. 酸性黄69、C.I. 酸性棕4、C.I. 酸性棕85、C.I. 酸性棕145、C.I. 酸性棕265、C.I. 酸性棕395、C.I. 酸性紫3、C.I. 酸性蓝21、C.I. 酸性黑20、C.I. 酸性黑23、C.I. 酸性黑93和C.I. 酸性黑210;

所述分子结构中含有 $\alpha$ -萘胺或 $\beta$ -萘胺基团的染料,其结构选自于C.I. 酸性红30、C.I. 酸性红32、C.I. 酸性红33、C.I. 酸性红34、C.I. 酸性红42、C.I. 酸性红54、C.I. 酸性红74、C.I. 酸性红104、C.I. 酸性红231、C.I. 酸性红266、C.I. 酸性红440、C.I. 酸性紫1、C.I. 酸性紫14、C.I. 酸性蓝6、C.I. 酸性蓝29、C.I. 酸性蓝42、C.I. 酸性蓝87、C.I. 酸性蓝128、C.I. 酸性绿12、C.I. 酸性绿19、C.I. 酸性绿33、C.I. 酸性绿35、C.I. 酸性绿45、C.I. 酸性棕9、C.I. 酸性黑1、C.I. 酸性黑7、C.I. 酸性黑16、C.I. 酸性黑17和C.I. 酸性黑27;

所述分子结构中含有1-氨基蒽醌基团的染料,其结构选自于C.I. 酸性紫36、C.I. 酸性紫41、C.I. 酸性紫51、C.I. 酸性紫63、C.I. 酸性蓝23、C.I. 酸性蓝25、C.I. 酸性蓝40、C.I. 酸性蓝41、C.I. 酸性蓝43、C.I. 酸性蓝45、C.I. 酸性蓝47、C.I. 酸性蓝51、C.I. 酸性蓝52、C.I. 酸性蓝53、C.I. 酸性蓝62、C.I. 酸性蓝78、C.I. 酸性蓝96、C.I. 酸性蓝129、C.I. 酸性蓝183和C.I. 酸性蓝230;

2)、于0~5℃的保温条件下,在步骤1)的所得物中加酸,再加入亚硝酸钠水溶液震荡搅拌30±5分钟;所述酸为质量分数为36%的盐酸、质量分数为70%~98%的硫酸或质量分数为40%的氟硼酸,步骤1)中的芳伯胺染料与所述酸的料液比为1g/2~4ml;所述亚硝酸钠与步骤1)中的芳伯胺染料的质量比为1~1.5:1;

然后调节pH至7~8,于30~60℃中震荡搅拌10~30分钟,得染色后织物;

3)、将染色后织物经洗涤后晾干。

2. 根据权利要求1所述的实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法,其特征是所述步骤2)中:所述亚硝酸钠水溶液的浓度为2~20%。

3. 根据权利要求2所述的实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法,其特征是:所述步骤3)的洗涤为:将染色后织物投入含浓度为1g/L的皂粉及浓度为1g/L的纯碱的水溶液在80±5℃水洗5±1分钟,浴比1:40~1:60,随后用清水冲洗。

4. 根据权利要求3所述的实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法,其特征是所述蛋白质纤维织物为以下任意一种:天然纤维织物、人造纤维织物、天然纤维与人造纤维混合制成的混纺织物;

所述天然纤维为真丝、羊毛、羽绒;

所述人造纤维为大豆纤维、牛奶纤维。

## 实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于印染加工领域,具体涉及一种可实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的改进方法。

### 背景技术

[0002] 蛋白质纤维织物的传统染色方法主要有直接染料染色、酸性染料染色和活性染料染色。其中,直接染料和酸性染料与纤维之间主要依靠分子间作用力和离子键结合,亲和力较低,容易造成染色织物的湿处理牢度尤其是耐摩擦色牢度、耐水洗色牢度、耐汗渍色牢度等低的问题;而活性染料通过共价键形式与纤维结合,牢度大大提升,不过活性染料价格昂贵,同时存在固色率低和易水解等缺点,易造成染料利用率低和污染严重等问题。因此,开发染色性能好、成本低廉且节能减排的新型染色方法具有重要意义。

[0003] 组成蛋白质大分子的各类氨基酸中,酪氨酸的酚羟基邻位被证明具有较高的反应活性,能够与芳胺重氮盐发生偶合反应,使芳胺母体与蛋白质分子形成偶氮键共价结合(参考文献:Biomaterials,2008,29,2829-2838)。且所生成的偶氮结构具有一定的共轭体系,因此能够产生特定的颜色。根据该机理,专利(公开号:CN101781855A)报道了一种蛋白质材料的染色方法,即将蛋白质纤维织物投入到简单芳胺化合物的无色重氮盐溶液中,使蛋白质纤维织物获得了颜色。专利(公开号:CN106543027A)则报道了1-氨基蒽醌结构化合物重氮化后对丝素蛋白偶合染色的例子。利用芳胺化合物的重氮盐对蛋白质纤维织物进行偶合反应染色的方法具有诸多优点,实现了蛋白质纤维的共价着色,进而提升了染色织物的各项色牢度,如干湿摩擦色牢度、耐水洗色牢度、耐溶剂萃取色牢度等;染色过程中,偶合反应灵敏迅速,绝大多数芳胺重氮盐均能参与反应,利用率高;整个染色过程均在低温下进行,节能降耗。

[0004] 然而,前述染色方法仍然有不足之处。首要问题即是颜色色谱过于单调。因所用重氮组分为简单芳胺,偶合组分为酪氨酸残基(即对甲苯酚衍生物)且无法改变,形成的单偶氮苯共轭体系难以扩展,从而使色谱集中在黄、橙等浅色色谱。若使用分子结构体系过大的芳胺,则因其较难溶于水,不易重氮化,或只能部分重氮化而使共价着色困难。

[0005] 传统直接染料和酸性染料类别中,有众多含有芳胺基团且颜色不同的染料,且均含有磺酸基,具有较好的水溶性。若能将此类芳伯胺染料制备成重氮盐经偶合反应与蛋白质纤维进行共价结合,则能大幅拓展偶合染色的应用范围。然而实际应用时发现,采用前述专利所述方法并不能如简单芳胺重氮盐一样将芳伯胺染料很好地通过偶氮键结合到蛋白质纤维上,染色效率低下、利用率低。

[0006] 上述专利提供的技术方案均是先单独制备芳胺重氮盐溶液,再与蛋白质纤维织物接触,从而使织物获得颜色。且蛋白质纤维织物需要预先进行碱处理。从染色效果上来看,颜色较为单一,多为浅色系颜色。

## 发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是提供一种可实现芳伯胺染料对蛋白质纤维共价结合染色的改进方法。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法,包括以下步骤:

[0009] 1)、将蛋白质纤维织物与芳伯胺染料混合后,预先在80~100℃的热水同浴加热15±3分钟;然后冷却至0~5℃;

[0010] 所述芳伯胺染料为蛋白质纤维质量的0.1~5%,染色浴比为1:20~1:100;

[0011] 2)、于0~5℃的保温条件下,在步骤1)的所得物中加酸,再加入亚硝酸钠水溶液震荡搅拌30±5分钟;所述酸为质量分数为36%的盐酸、质量分数为70%~98%的硫酸或质量分数为40%的氟硼酸,步骤1)中的芳伯胺染料与所述酸的料液比为1g/2~4ml;所述亚硝酸钠与步骤1)中的芳伯胺染料的质量比为1~1.5:1;

[0012] 然后调节(利用碳酸钠粉末进行调节)pH至7~8,于30~60℃中震荡搅拌10~30分钟,得染色后织物;

[0013] 3)、将染色后织物经洗涤(从而除去吸附在蛋白质纤维表面的各种物质)后晾干。

[0014] 作为本发明的实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法的改进,步骤2)中:所述亚硝酸钠水溶液的浓度为2~20%。

[0015] 作为本发明的实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法的进一步改进,所述步骤3)的洗涤为:将染色后织物投入含浓度为1g/L的皂粉及浓度为1g/L的纯碱(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)的水溶液在80±5℃水洗5±1分钟,浴比1:40~1:60(较佳为1:50),随后用清水冲洗(在室温水洗3分钟)。

[0016] 作为本发明的实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法的进一步改进,所述蛋白质纤维织物为以下任意一种:天然纤维织物、人造纤维织物、天然纤维与人造纤维混合制成的混纺织物、天然纤维与非蛋白质纤维所制成的混纺织物、人造纤维与非蛋白质纤维所制成的混纺织物。

[0017] 作为本发明的实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法的进一步改进,所述天然纤维为真丝、羊毛、羽绒;

[0018] 所述人造纤维为大豆纤维、牛奶纤维。

[0019] 作为本发明的实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法的进一步改进,芳伯胺染料为分子结构中含有芳胺基团的染料。

[0020] 作为本发明的实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法的进一步改进,芳伯胺染料为以下任一:分子结构中含有苯胺基团的染料、分子结构中含有α-萘胺或β-萘胺基团的染料、分子结构中含有1-氨基蒽醌基团的染料。

[0021] 作为本发明的实现芳伯胺染料对蛋白质纤维织物共价结合染色的方法的进一步改进,

[0022] 所述分子结构中含有苯胺基团的染料为C.I.酸性黄9、C.I.酸性黄66、C.I.酸性黄69、C.I.酸性棕4、C.I.酸性棕85、C.I.酸性棕145、C.I.酸性棕265、C.I.酸性棕395、C.I.酸性紫3、C.I.酸性蓝21、C.I.酸性黑20、C.I.酸性黑23、C.I.酸性黑93和C.I.酸性黑210;

[0023] 所述分子结构中含有α-萘胺或β-萘胺基团的染料,其结构选自于C.I.酸性红30、

C.I. 酸性红32、C.I. 酸性红33、C.I. 酸性红34、C.I. 酸性红42、C.I. 酸性红54、C.I. 酸性红74、C.I. 酸性红104、C.I. 酸性红231、C.I. 酸性红266、C.I. 酸性红440、C.I. 酸性紫1、C.I. 酸性紫14、C.I. 酸性蓝6、C.I. 酸性蓝29、C.I. 酸性蓝42、C.I. 酸性蓝87、C.I. 酸性蓝128、C.I. 酸性绿12、C.I. 酸性绿19、C.I. 酸性绿33、C.I. 酸性绿35、C.I. 酸性绿45、C.I. 酸性棕9、C.I. 酸性黑1、C.I. 酸性黑7、C.I. 酸性黑16、C.I. 酸性黑17和C.I. 酸性黑27；

[0024] 所述分子结构中含有1-氨基蒽醌基团的染料，其结构选自于C.I. 酸性紫36、C.I. 酸性紫41、C.I. 酸性紫51、C.I. 酸性紫63、C.I. 酸性蓝23、C.I. 酸性蓝25、C.I. 酸性蓝40、C.I. 酸性蓝41、C.I. 酸性蓝43、C.I. 酸性蓝45、C.I. 酸性蓝47、C.I. 酸性蓝51、C.I. 酸性蓝52、C.I. 酸性蓝53、C.I. 酸性蓝62、C.I. 酸性蓝78、C.I. 酸性蓝96、C.I. 酸性蓝129、C.I. 酸性蓝183和C.I. 酸性蓝230。

[0025] 发明人在发明过程中首先推测：CN101781855A和CN106543027A效果不佳的原因可能包括以下几个方面：首先，芳伯胺染料上的磺酸基易于与氨基结合，阻碍了部分氨基的重氮化反应；其次，前述专利所述方法需要在强碱性条件下染色，而强碱性条件下蛋白质纤维通常呈电负性，不利于水溶性良好的染料扩散吸附到纤维上，而且，重氮盐在强碱性条件下极其不稳定，在与纤维结合之前很有可能即已分解。因此，为使芳伯胺染料也能对蛋白质纤维有良好的共价染色性能，有必要对前述专利方法进行改进。

[0026] 根据酸性染料染色的机理，酸性染料的磺酸基阴离子能够与蛋白质纤维上的氨基正离子之间形成离子键。本发明人将芳伯胺染料预先与蛋白质纤维同浴加热，使染料均匀分布在蛋白质纤维上，同时，染料上的绝大部分磺酸基被占用，而氨基得到游离释放（如步骤1所述）。随后纤维上的染料通过重氮化-偶合反应，立即与纤维形成偶氮键共价键合（如步骤2所述）。由于共轭体系增加，染色过程通过颜色变化即可判断是否完成。染色结束后洗去纤维表面杂质和浮色，晾干即可获得高色深值的染色织物。

[0027] 即，本发明利用芳伯胺染料分子上的磺酸基预先被蛋白质纤维上的氨基碱性基团所吸收，形成离子键，从而使染料上的氨基能够顺利完成重氮化反应，形成染料重氮盐。另外，离子键的形成也能够拉近染料与纤维之间的距离，使得所形成的重氮盐能够快速与纤维进行反应，加快染色速率。染色过程时间短，染料利用率高，染色织物色牢度高。

[0028] 与现有技术相比，本发明具有如下技术优势：

[0029] 本发明将芳伯胺染料与蛋白质纤维织物同浴高温加热，使染料预先上染到织物上，随即进行重氮化-偶合反应，使生成的染料重氮盐能够立即与蛋白质纤维反应形成共价键。该方法解决了采用前述专利技术时芳伯胺染料在形成重氮盐后不能及时上染织物的问题，实现了芳伯胺染料对蛋白质纤维织物的共价结合染色，色谱范围大幅增加。此外，该改进方法中蛋白质纤维织物无需进行脱胶、碱浴浸轧等预处理。

[0030] 综上所述，本发明所描述的染色改进方法将蛋白质纤维偶合染色方法拓展到染料领域，实现了芳伯胺染料对蛋白质纤维的共价结合染色，大大拓展色谱范围。染色织物无需提前进行碱预处理。特别的，由于偶氮键的形成，染色织物上形成了新的共轭体系，使得染料在织物上表现出与染料本身不同的颜色。本方法通过选择不同颜色的芳伯胺染料来获得各种颜色。该染色方法具有操作简便、能耗低、污染小、染色织物色牢度高等优点。

## 附图说明

[0031] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细说明。

[0032] 图1为C.I.酸性棕4的分子结构及其与蛋白质纤维形成共价键机理图；

[0033] 图2为采用不同方法使用C.I.酸性棕4对蚕丝织物染色布样K/S曲线；

[0034] a本发明所述方法染色布样；b本发明所述方法染色布样剥色后；

[0035] c未改进工艺(对比例1-1)染色布样；d未改进工艺染色布样剥色后；

[0036] e采用酸性染料染色法(对比例1-2)所得布样；f采用酸性染料染色法所得布样剥色后。

[0037] 图3 C.I.酸性红440的分子结构及其与蛋白质纤维形成共价键机理图；

[0038] 图4采用不同方法使用C.I.酸性红440对蚕丝织物染色布样K/S曲线

[0039] a本发明所述方法染色布样；b本发明所述方法染色布样剥色后；

[0040] c未改进工艺(对比例2-1)染色布样；d未改进工艺染色布样剥色后；

[0041] e采用酸性染料染色法(对比例2-2)所得布样；f采用酸性染料染色法所得布样剥色后。

[0042] 图5 C.I.酸性蓝25的分子结构及其与蛋白质纤维形成共价键机理图

[0043] 图6采用不同方法使用C.I.酸性蓝25对蚕丝织物染色布样K/S曲线

[0044] a本发明所述方法染色布样；b本发明所述方法染色布样剥色后；

[0045] c采用酸性染料染色法(对比例3-2)所得布样；d采用酸性染料染色法所得布样剥色后。

## 具体实施方式

[0046] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此:

[0047] 分别选取C.I.酸性棕4、酸性红440和酸性蓝25作为苯胺类、萘胺类和1-氨基蒽醌类芳伯胺染料的代表,蚕丝作为蛋白质纤维织物的代表进行阐述。

[0048] 实施例1:将C.I.酸性棕4对蚕丝织物共价染色

[0049] 将10g蚕丝织物浸入到0.5g C.I.酸性棕4的194mL水溶液中,加热到80℃,保持15分钟。随后冷却至室温,并放置于冰水浴中,继续降温至0℃。滴加1mL浓盐酸(质量分数为36%的盐酸)并摇匀,继续滴加亚硝酸钠的水溶液(由0.15g亚硝酸钠和5mL水配成),保持反应体系于0~5℃震荡搅拌30分钟后,使用碳酸钠粉末将pH调节至7~8,加热至40℃震荡搅拌,保持10分钟。随后将织物取出,将染色织物投入含浓度为1g/L的皂粉及浓度为1g/L的纯碱水溶液在80℃水洗5分钟,浴比1:50;随后用清水在室温水洗3分钟。晾干(自然干燥至恒重),得到深紫红色蚕丝织物。

[0050] 实验一、取1g上述染色织物浸入10mLDMF(N,N-二甲基甲酰胺)溶液中,加热至100℃剥色,每隔10分钟更换一次DMF溶液,直至DMF剥色溶液透明澄清。随后取出剥色织物,用大量清水清洗除去DMF,晾干。

[0051] 采用Data color测色仪测试剥色前后的颜色曲线。采用国家标准(GB/T3920-1997、GB/T3921.3-1997)测试剥色前的干湿摩擦牢度和皂洗牢度。结果见表1。

[0052] 对比例1-1:C.I.酸性棕4对蚕丝织物在未改进工艺条件下进行重氮化-偶合染色

[0053] 参照专利(公开号:CN101781855A)所述方法进行。在烧杯中放置10mL5%的氢氧化钠溶液及1.2g C.I. 酸性棕4染料,温热使溶。另溶0.8g亚硝酸钠于6mL水中,加入上述烧杯中,然后转入100mL三口瓶中,用冰水浴冷却到0~5℃。在不断搅拌下,将3mL浓盐酸与10mL水配成的溶液缓慢滴加到上述混合液中,控制温度在5℃以下。滴加完后用淀粉-碘化钾试纸检验。然后在冰水浴中放置15分钟以保证反应完全。过量的亚硝酸用尿素破坏。

[0054] 将10g蚕丝织物浸入500mL含氢氧化钠为0.2g/L、碳酸钠为3.5g/L的水溶液中,并冷却至3℃,然后向体系中滴加上述重氮盐溶液,滴加完毕后在3℃下保温100分钟,然后升温至室温并保温30分钟,取出织物经热水洗和冷水洗,除去吸附在织物上的各种物质,然后晾干,得到浅紫红色蚕丝织物。

[0055] 采用DMF对上述所染织物进行剥色,方法同实验一所述。

[0056] 采用Data color测色仪测试剥色前后的颜色曲线。采用国家标准(GB/T3920-1997、GB/T3921.3-1997)测试剥色前的干湿摩擦牢度和皂洗牢度。结果见表1。

[0057] 对比例1-2:C.I. 酸性棕4对蚕丝织物在酸性条件下染色

[0058] 将10g蚕丝织物投入200mL染液中(由0.5g C.I. 酸性棕4、0.05g平平加0、2g无水硫酸钠、0.1mL醋酸和200mL水配制而成),于40℃入染,然后以1℃/分钟的速率升温至90℃,保温60分钟,取出织物,然后用大量清水冲洗、晾干,得到深棕色蚕丝织物。

[0059] 采用DMF对上述所染织物进行剥色,方法同实验一所述。

[0060] 采用Data color测色仪测试剥色前后的颜色曲线。采用国家标准(GB/T3920-1997、GB/T3921.3-1997)测试剥色前的干湿摩擦牢度和皂洗牢度。结果见表1。

[0061] 表1采用不同染色方法将C.I. 酸性棕4对蚕丝织物染色性能数据

样品	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	K/S	剥色后		摩擦牢度		皂洗牢度	
			K/S	剥色率	干	湿	变色	丝沾色
[0062] 实施例 1	540	21.43	20.95	2.2%	5	4-5	4-5	4-5
对比例 1-1	540	2.747	2.278	17.1%	4-5	4-5	4-5	4-5
对比例 1-2	470	20.92	1.124	94.6%	4	3-4	3	3

[0063] 由表1和图2数据可知,相对于对比例1-2,即与传统酸性染料染色方法相比,本发明方法所得染色织物具有更高的耐溶剂萃取色牢度、干湿摩擦色牢度以及耐皂洗色牢度;由于形成了偶氮共价键,具有了新的更大共轭体系,共价结合染色的蚕丝织物的K/S曲线发生了红移,织物的颜色也发生了相应的改变。相对于对比例1-1,即与未改进的偶合染色方法相比,本发明方法所得染色织物能够大幅提升染色深度,染料利用率提高,剥色率也有大幅下降。即本发明所述方法可将芳伯胺化合物对蛋白质纤维的偶合显色方法拓展到染料领域,极大地拓宽了应用范围与使用效果。

[0064] 将本发明所述的其余分子结构中含有苯胺基团的染料,按照上述实施例1和对比例1-1所述方法进行染色,然后按照实验一所述方法进行检测,采用本发明的方法均能获得色深值较高的染色织物,且具有比采用酸性染料染色方法所得染色织物更高的耐溶剂萃取色牢度、干湿摩擦色牢度以及耐皂洗色牢度。

[0065] 实施例2、采用本发明所述方法将C.I. 酸性红440对蚕丝织物共价染色

[0066] 将实施例1中的C.I.酸性棕4改成C.I.酸性红440,重量不变;其余等同于实施例1;对蚕丝织物进行偶合共价染色,得到深棕色蚕丝织物。

[0067] 使用DMF对上述所染织物进行剥色,方法同实验一所述。

[0068] 采用Data color测色仪测试剥色前后的颜色曲线。采用国家标准(GB/T3920-1997、GB/T3921.3-1997)测试剥色前的干湿摩擦色牢度和耐皂洗色牢度。结果见表2。

[0069] 对比例2-1:C.I.酸性红440对蚕丝织物在未改进工艺条件下进行重氮化-偶合染色

[0070] 参照专利(公开号:CN101781855A)所述方法进行,得到浅橙色蚕丝织物。

[0071] 使用DMF对上述所染织物进行剥色,方法同实验一所述。

[0072] 采用Data color测色仪测试剥色前后的颜色曲线。采用国家标准(GB/T3920-1997、GB/T3921.3-1997)测试剥色前的干湿摩擦牢度和皂洗牢度。结果见表2。

[0073] 对比例2-2:C.I.酸性红440对蚕丝织物在酸性条件下染色

[0074] 采用如对比例1-2所述方法将C.I.酸性红440对蚕丝织物进行染色,得到红色蚕丝织物。

[0075] 采用DMF对上述所染织物进行剥色,方法同实验一所述。

[0076] 采用Data color测色仪测试剥色前后的颜色曲线。采用国家标准(GB/T3920-1997、GB/T3921.3-1997)测试剥色前的干湿摩擦色牢度和耐皂洗色牢度。结果见表2。

[0077] 表2采用不同染色方法将C.I.酸性红440对蚕丝织物染色性能数据

样品	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	K/S	剥色后		摩擦牢度		皂洗牢度	
			K/S	剥色率	干	湿	变色	丝沾色
[0078] 实施例 2	530	20.67	19.74	4.5%	4-5	4-5	4-5	4-5
对比例 2-1	490	6.14	3.25	47%	4-5	4	4-5	4
对比例 2-2	470	21.71	0.78	96.4%	3-4	3	3	3

[0079] 由表2和图4数据可以看出,本发明所述改进方法同样可将萘胺类芳伯胺染料通过偶氮键共价结合到蚕丝织物上。染色织物色深值高、耐溶剂萃取性能好、耐摩擦色牢度和耐皂洗色牢度优异。

[0080] 将本发明所述的其余分子结构中含有 $\alpha$ -萘胺或 $\beta$ -萘胺基团的染料,按照上述实施例2和对比例2-1所述方法进行染色,然后按照实验一所述方法进行检测,采用本发明的方法均能获得均能获得色深值较高的染色织物,且具有比采用酸性染料染色方法所得染色织物更高的耐溶剂萃取色牢度、干湿摩擦色牢度以及耐皂洗色牢度。

[0081] 实施例3:C.I.酸性蓝25对蚕丝织物共价染色

[0082] 将10g蚕丝织物浸入到0.5gC.I.酸性蓝25的194mL水溶液中,加热到80℃,保持15分钟。随后冷却至室温,并放置于冰水浴中,继续降温至0℃。滴加1mL浓盐酸(质量分数为36%的盐酸)并摇匀,继续滴加亚硝酸钠的水溶液(由0.15g亚硝酸钠和5mL水配成),保持反应体系0~5℃。30分钟后,采用碳酸钠粉末将pH调节至7~8,加热至50~60℃中震荡搅拌,保持30分钟。随后将织物取出,将染色织物投入含浓度为1g/L的皂粉及浓度为1g/L的纯碱的水溶液在80℃水洗5分钟,浴比1:50;随后用清水在室温水洗3分钟。晾干,得到深绿色蚕

丝织物。

[0083] 使用DMF对上述所染织物进行剥色,方法同实验一所述。

[0084] 采用Data color测色仪测试剥色前后的颜色曲线。采用国家标准(GB/T3920-1997、GB/T3921.3-1997)测试剥色前的干湿摩擦色牢度和耐皂洗色牢度。结果见表3。

[0085] 对比例3-1:C.I.酸性蓝25对蚕丝织物在未改进工艺条件下进行重氮化-偶合染色

[0086] 参照专利(公开号:CN106543027A)所述方法进行。将4mmol亚硝酸钠在10℃下溶解在20倍当量的浓硫酸中,搅拌溶解后,加热至70℃并保温15分钟,然后,冷却至室温,得到亚硝酰硫酸,待用;另在三口烧瓶中注入8mL醋酸,缓慢加入4mmol C.I.酸性蓝25,搅拌溶解后,降温至10℃以下,将前述所制备的亚硝酰硫酸溶解在醋酸中,制备成0.1mol/L的亚硝酰硫酸溶液,逐滴滴加亚硝酰硫酸溶液40mL,溶液立即由蓝色变绿,最终变成黄色溶液;保持温度低于10℃反应60分钟,再缓慢滴加冰水20mL,继续反应15分钟;将预先脱胶处理(在10g/L的碳酸钠溶液中脱胶,浴比为50:1,温度70℃,时间80分钟)的蚕丝织物进行浸轧处理(在10g/L的氢氧化钠溶液中浸轧,轧液率为100%),剪取2g置于染料重氮盐中,在10℃水浴中进行染色,浴比为45:1,采用质量分数为10%的醋酸及30%的碳酸钠溶液调控染浴pH值为3.5,染色时间60分钟,结束后取出,清水漂洗织物,结果并没有得到具有颜色的蚕丝织物。

[0087] 对比例3-2:C.I.酸性蓝25对蚕丝织物在酸性条件下染色

[0088] 采用如对比例1-2所述方法将C.I.酸性蓝25对蚕丝织物进行染色,得到蓝色蚕丝织物。

[0089] 采用DMF对上述所染织物进行剥色,方法同实验一所述。

[0090] 采用Data color测色仪测试剥色前后的颜色曲线。采用国家标准(GB/T3920-1997、GB/T3921.3-1997)测试剥色前的干湿摩擦色牢度和耐皂洗牢度。结果见表3。

[0091] 表3采用不同染色方法将C.I.酸性蓝25对蚕丝织物染色性能数据

样品	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	K/S	剥色后		摩擦牢度		皂洗牢度	
			K/S	剥色率	干	湿	变色	丝沾色
[0092] 实施例 3	600	16.35	9.79	40.1%	4-5	4	4-5	4-5
对比例 3-1	—	—	—	—	—	—	—	—
对比例 3-2	610	20.50	0.32	98.4%	4	3-4	3-4	3-4

[0093] 由表3和图6数据可知,本发明所述改进方法同样可将1-氨基蒽醌类芳伯胺染料通过偶氮键共价结合到蚕丝织物上。染色织物具有较好的耐溶剂萃取性能、优异的耐摩擦牢度和耐皂洗牢度。专利(公开号:CN106543027A)只公开了1-氨基蒽醌和C.I.酸性蓝25的重氮化方法,以及1-氨基蒽醌的重氮盐对蚕丝织物的染色结果,却并没有描述C.I.酸性蓝25的重氮盐对蚕丝织物染色结果。本发明采用该专利所述方法将预处理的蚕丝织物投入C.I.酸性蓝25的重氮盐溶液,却并没有得到染得颜色的蚕丝织物。

[0094] 将本发明所述的其余分子结构中含有1-氨基蒽醌基团的染料,按照上述实施例3和对比例3-1所述方法进行染色,然后按照实验一所述方法进行检测,采用本发明的方法均能获得色深值较高的染色织物,且具有比采用酸性染料染色方法所得染色织物更高的耐溶剂萃取色牢度、干湿摩擦色牢度以及耐皂洗色牢度。

[0095] 对比实验1、将实施例1中的“加热到80℃，保持15分钟”改成“加热到50℃，保持40分钟。”其余内容同实施例1。如同实验一进行检测。

[0096] 对比实验2、将实施例1中的“加热到80℃，保持15分钟”改成“加热到30℃，保持60分钟。”其余内容同实施例1。如同实验一进行检测。

[0097] 对比实验3、将实施例1中的“使用碳酸钠粉末将pH调节至7~8”改成调节至6；其余内容同实施例1。如同实验一进行检测。

[0098] 对比实验4、将实施例1中的“使用碳酸钠粉末将pH调节至7~8”改成调节至9；其余内容同实施例1。如同实验一进行检测。

[0099] 对比实验5、将实施例1中的“使用碳酸钠粉末将pH调节至7~8”改成调节至12；其余内容同实施例1。如同实验一进行检测。

[0100] 对比实验6、将实施例1中的“加热至40℃震荡搅拌，保持10分钟”改成“加热至40℃震荡搅拌，保持3分钟”；其余内容同实施例1。如同实验一进行检测。

[0101] 对比实验7、将实施例1中的“加热至40℃震荡搅拌，保持10分钟”改成“加热至40℃震荡搅拌，保持60分钟”；其余内容同实施例1。如同实验一进行检测。

[0102] 上述所有对比实验的结果如下表4所示。

[0103] 表4

	染色织物最高 K/S 值
实施例 1	21.43
对比实验 1	16.23
对比实验 2	7.50
[0104] 对比实验 3	12.25
对比实验 4	17.62
对比实验 5	5.66
对比实验 6	15.30
对比实验 7	21.00

[0105] 最后,还需要注意的是,以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。

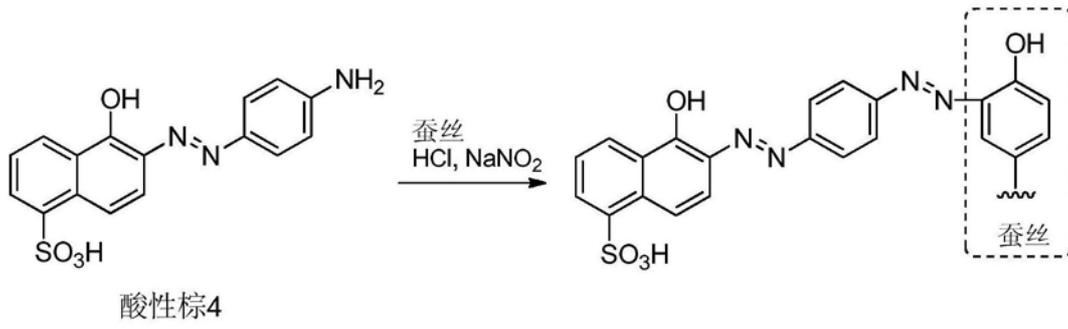


图1

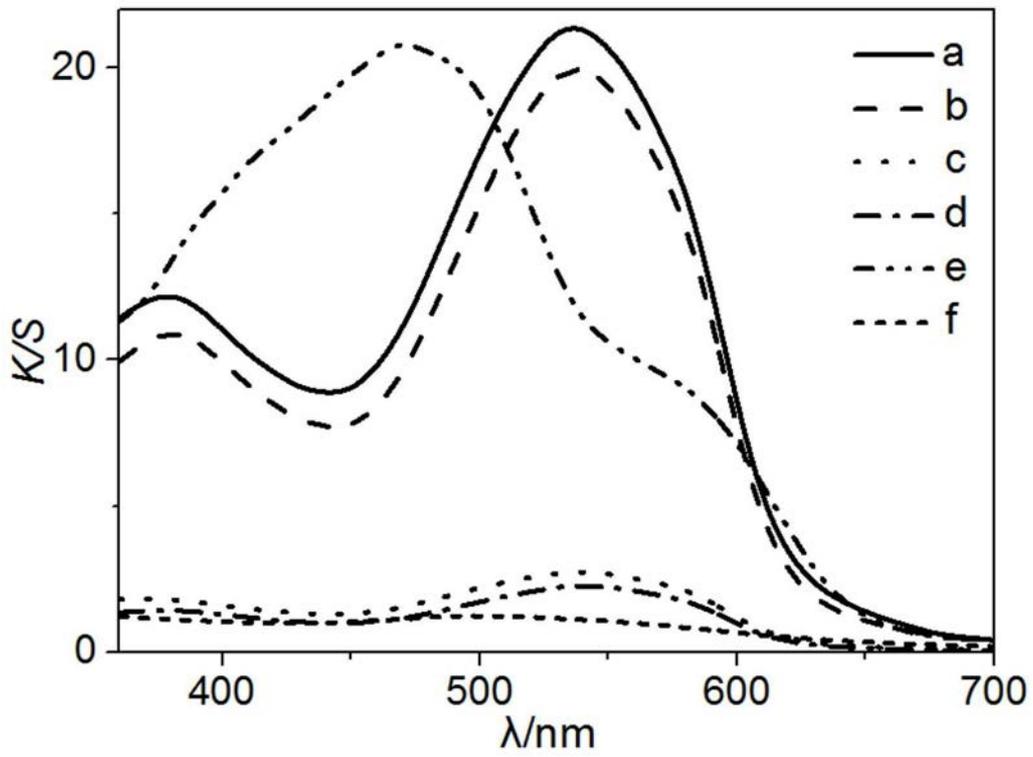


图2

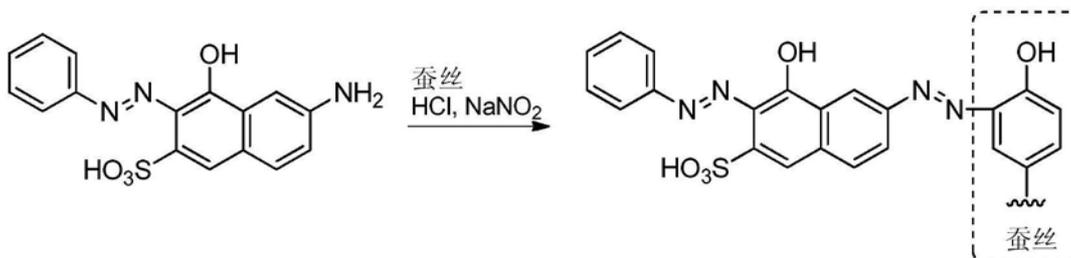


图3

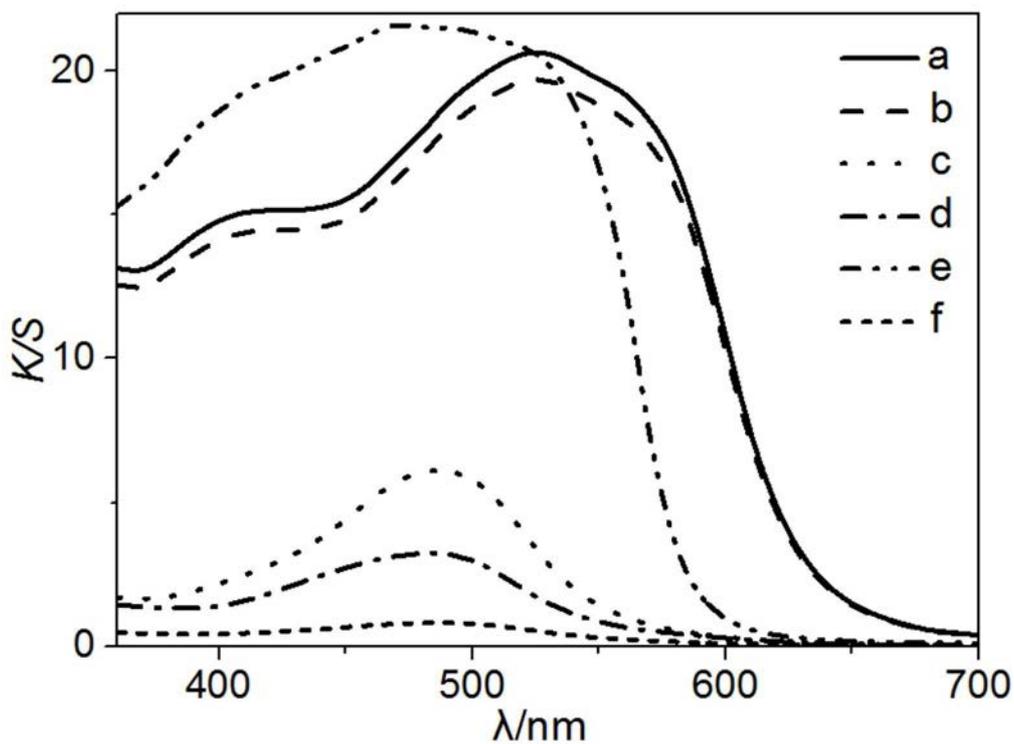


图4

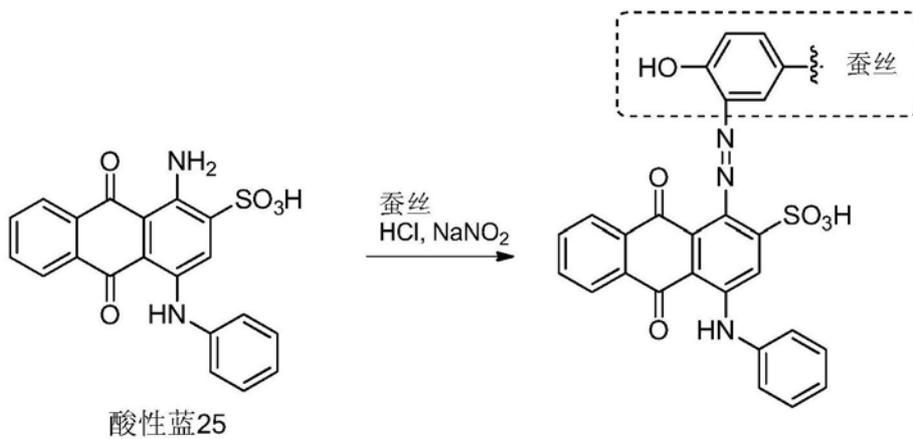


图5

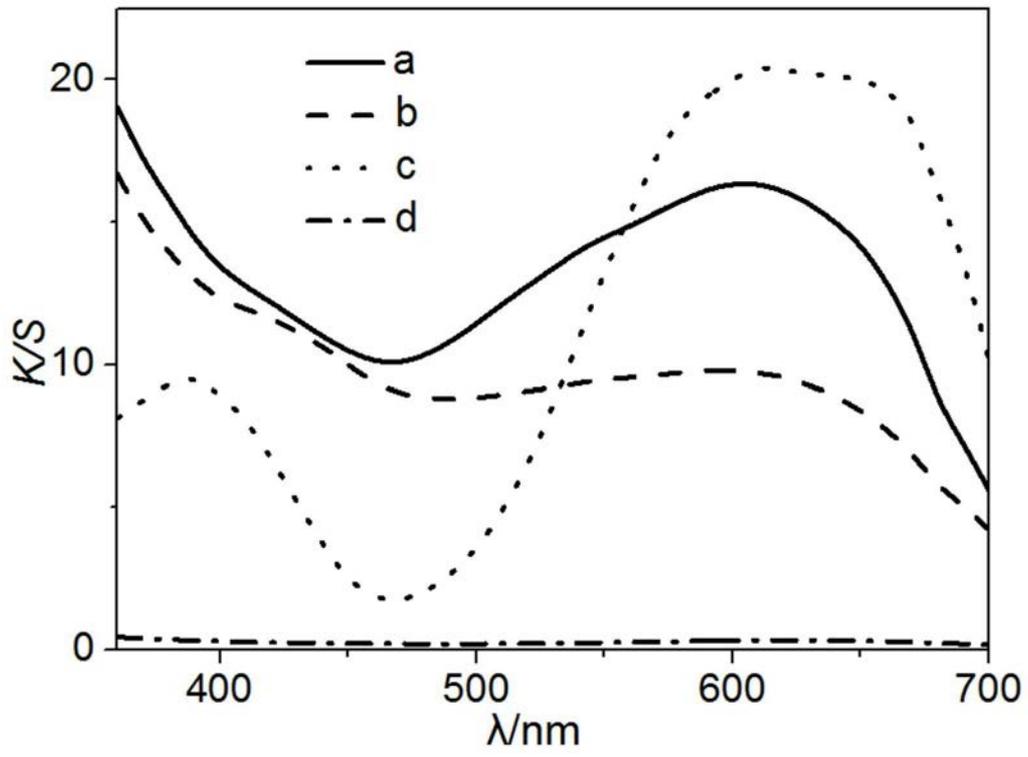


图6