

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09B 62/024

D06P 1/382

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97111397.1

[45]授权公告日 2001年1月10日

[11]授权公告号 CN 1060493C

[22]申请日 1997.6.18 [24]颁证日 2000.10.21

[21]申请号 97111397.1

[73]专利权人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工路2号

[72]发明人 吴祖望 王桂娟 林莉 李鹏

[56]参考文献

CN1095389A 1994.11.23 C09B62/028

EP0625549A1 1994.11.23 C09B62/04

审查员 王守彦

[74]专利代理机构 大连理工大学专利事务所

代理人 史学松

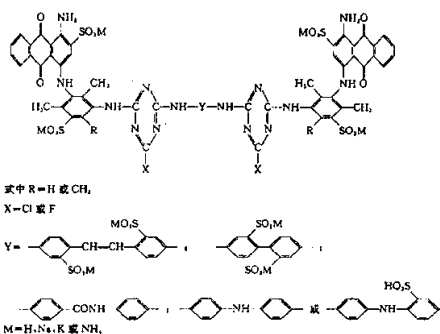
权利要求书3页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 一类含双活性基的蒽醌型艳蓝色活性染料

[57]摘要

本发明涉及一类含双活性基的蒽醌型艳蓝色活性染料,具有下列通式结构:

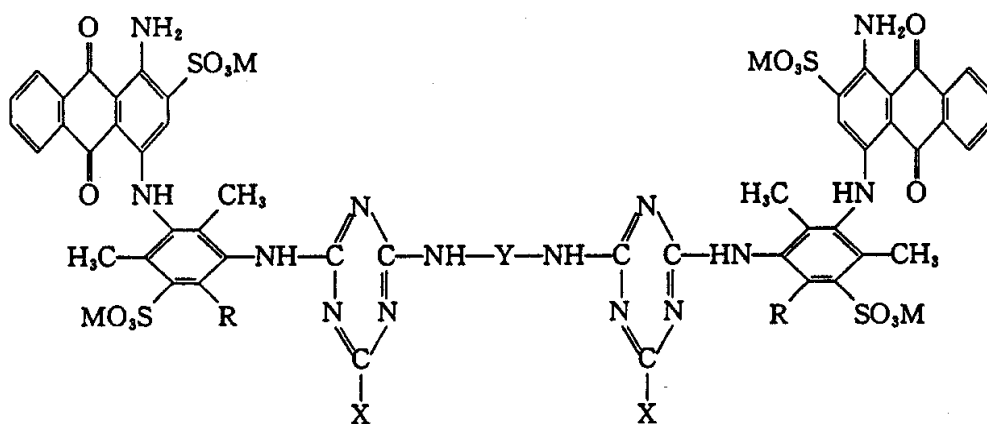
这类染料在棉、麻等纤维素纤维或毛、丝等蛋白质纤维上染色后,呈鲜艳的红光蓝色,有较好的上色率、固色率和耐洗、耐汗等湿处理牢度及耐日晒牢度。也可用于上述纤维的直接印花。



ISSN 1008-4274

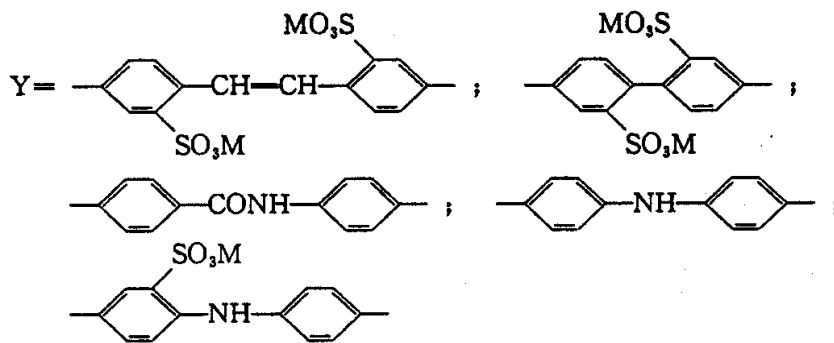
权 利 要 求 书

1. 一类含双活性基的蒽醌型艳蓝色活性染料,其特征在于这类染料具有下列结构通式:



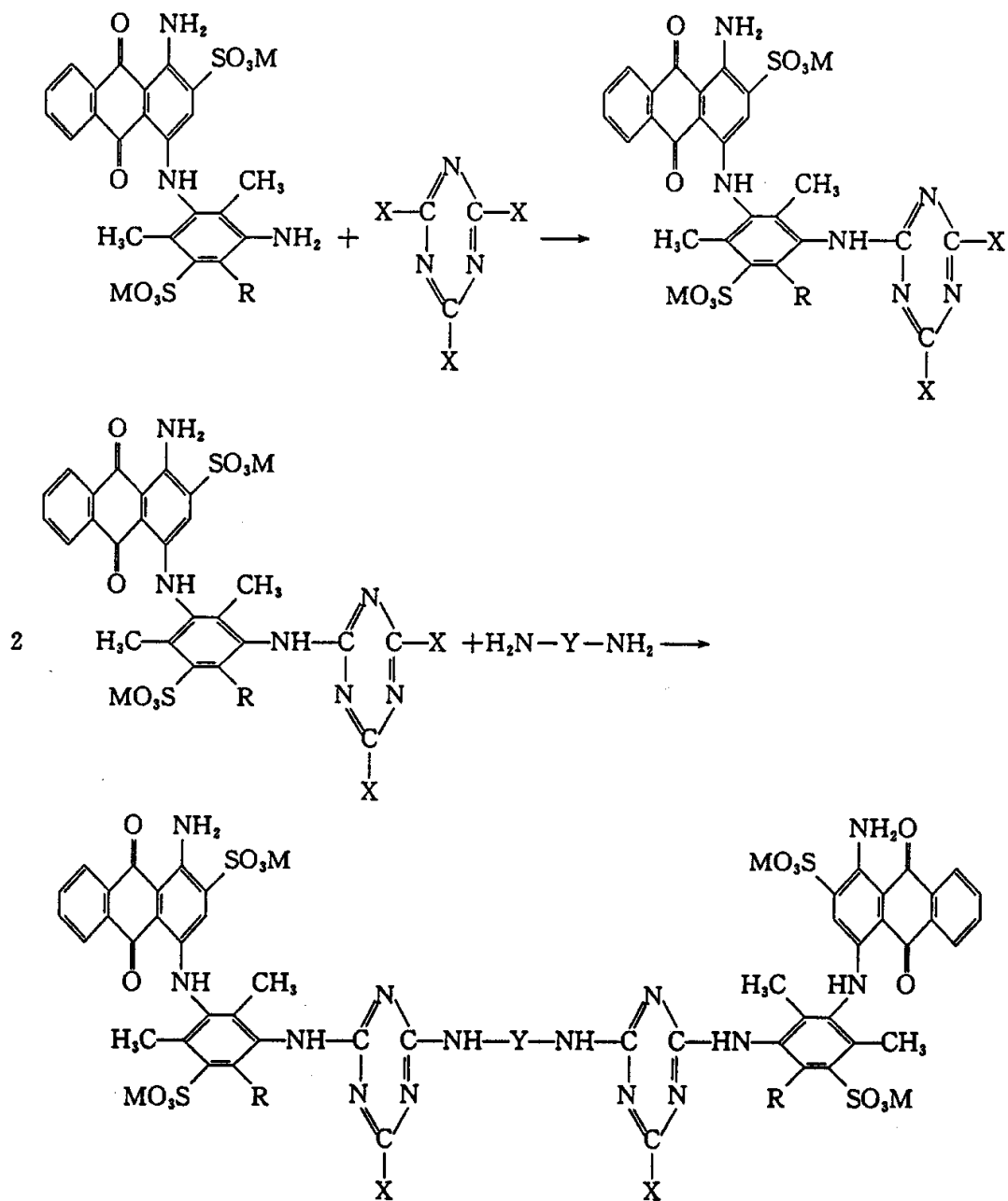
式中 R=H 或 CH₃,

X=Cl 或 F



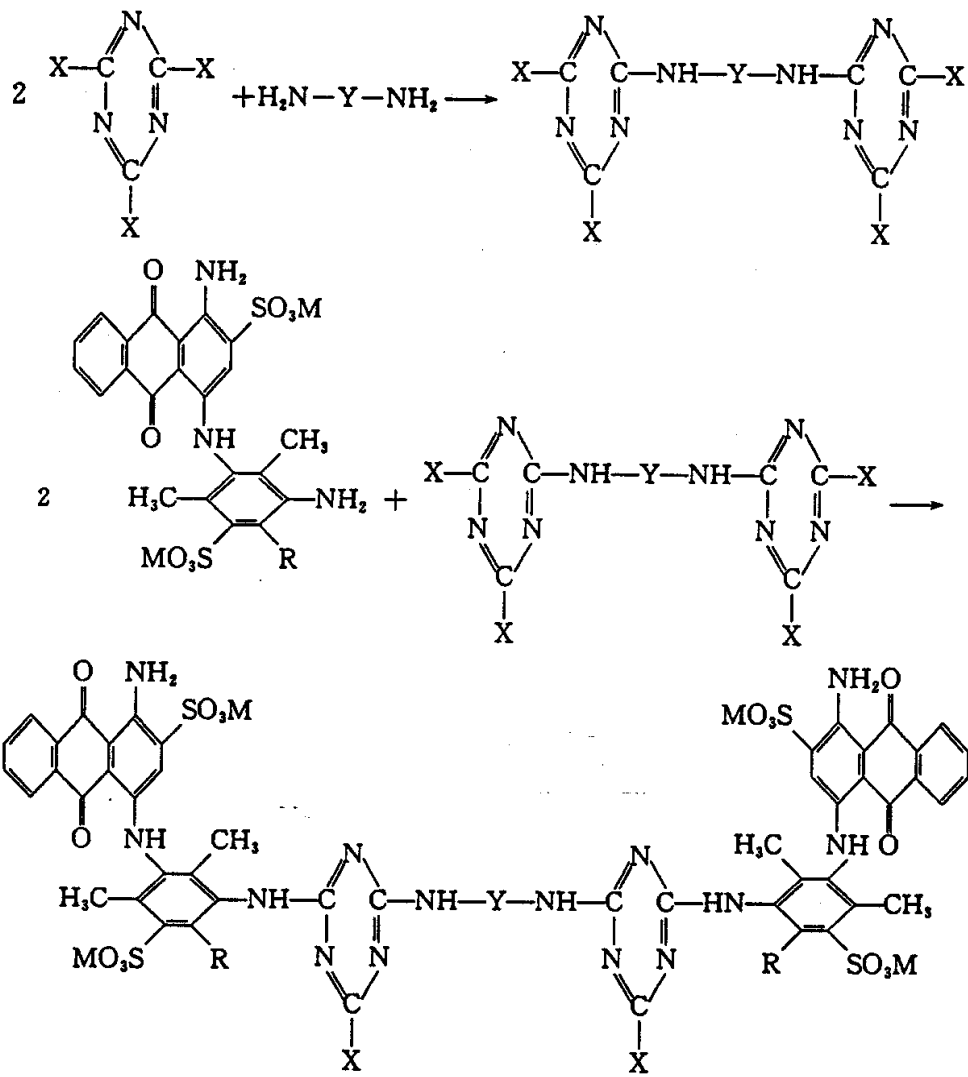
M=H, Na, K 或 NH₄

2. 一类含双活性基的蒽醌型艳蓝色活性染料的制备方法,其特征在于染料可用 1-氨基-4(2',6'-二甲基-3'-氨基-5'-磺基苯胺基)-蒽醌-2-磺酸或其 4'-甲基衍生物先与卤代均三嗪,进行第一次缩合后,再与作为桥基的二氨基化合物进行第二次缩合反应而制得,第一次缩合温度为-5~10℃,pH=2~6;第二次缩合温度为 0~50℃,pH=3~7,即:



式中的 R、X、Y、M 与权利要求 1 中给出的定义相同。

3. 一类含双活性基的蒽醌型艳蓝色活性染料的制备方法,其特征在于可用两分子卤代三嗪先与作为桥基的二氨基化合物缩合,然后再与两分子母体染料 1-氨基-4-(2',6'-二甲基-3'-氨基-5'-磺基苯胺基)蒽醌-2-磺酸或其 4'-甲基衍生物反应而制得,第一次缩合温度为 $0\sim 10^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2\sim 6$;第二次缩合温度为 $30\sim 55^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5\sim 7$,即:



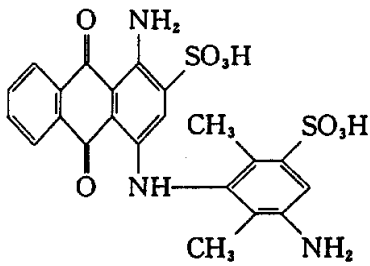
式中R、X、Y、M 的含义同权利要求1

说明书

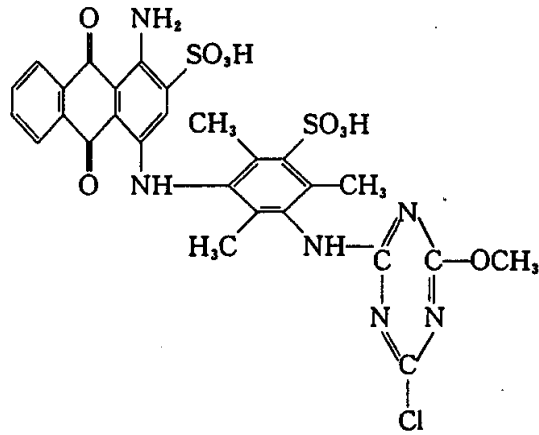
一类含双活性基的蒽醌型艳蓝色活性染料

本发明涉及一类含双活性基的蒽醌型艳蓝色活性染料。

目前市场上在纤维素纤维上呈红光艳蓝色的染色用活性染料尚无满意的商品应市。以 1-氨基-4-(2',6'二甲基-3'-氨基-5'-磺基-苯胺基-)蒽醌-2-磺酸及其衍生物(I)为发色体骨架的染料,因苯环 2',6'二个甲基的空间障碍,使染料具有十分鲜艳的红光蓝色,例如 C. I. 活性蓝 74(II):



(I)

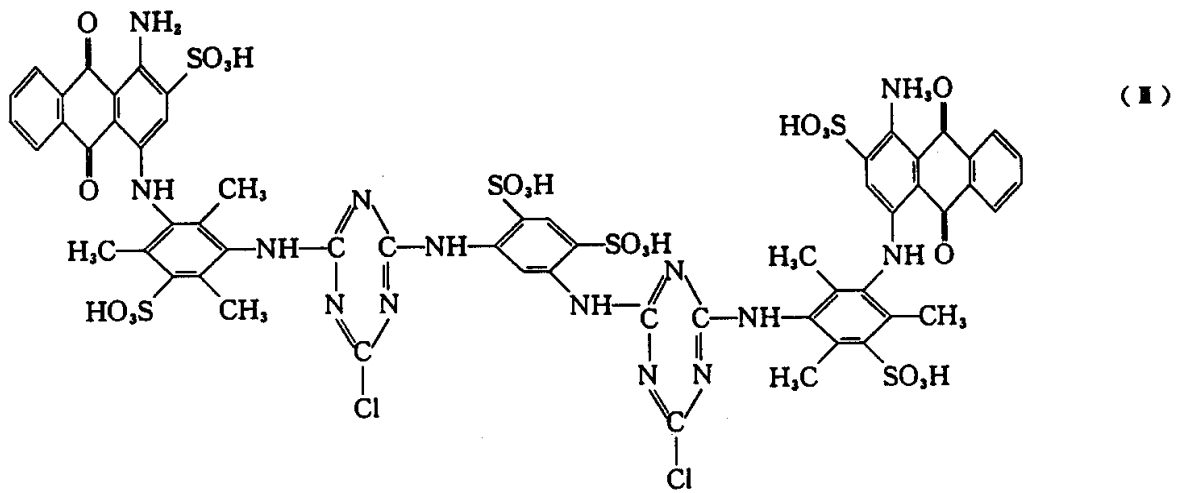


(II)

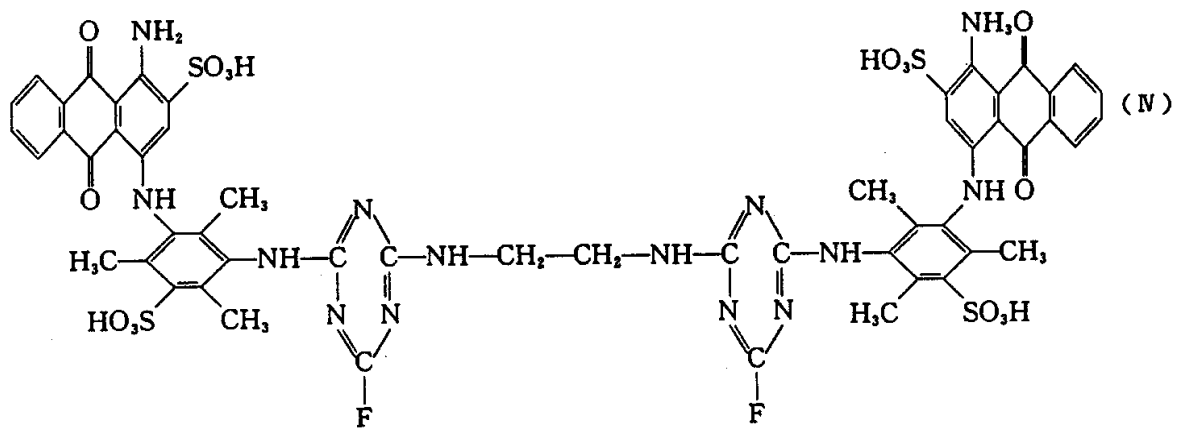
式中:R=H或CH₃

(II)用于纤维素纤维印花呈艳蓝色, λ_{max} 在 580nm 附近,易洗涤性好,牢度高,但在纤维素纤维上直接性较差,上色率和固色率很低。

Eur. Pat 584045 和 Eur. Pat 625429 中,涉及过以(I)为母体骨架的染料,通过一个脂肪族二氨基化合物间苯二胺双磺酸或对苯二胺双磺酸为桥基相连的双活性基染料,例如,(III)和(IV):



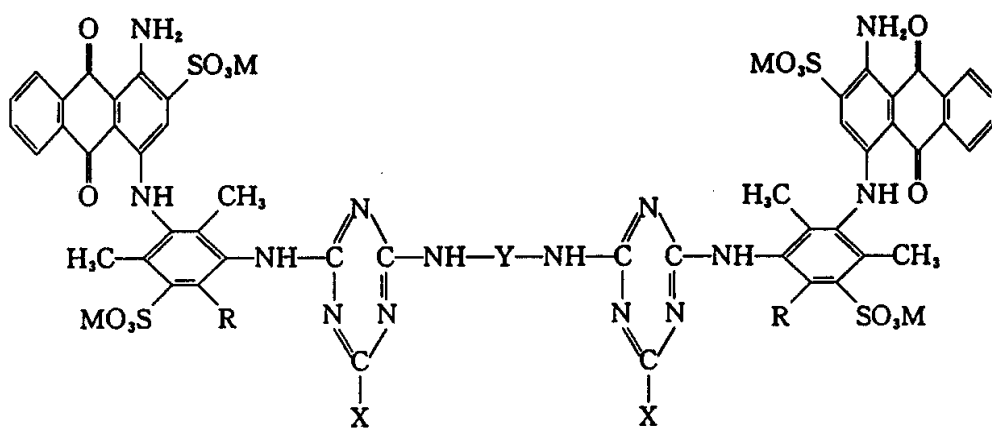
Eur. Pat. 584045 例 28



Eur. Pat 625549 例 1

引入桥基后,由于分子加大,直接性有所提高,但由于脂肪链柔性过大,苯胺双磺酸的水溶性太大,作为染色用染料仍不理想。

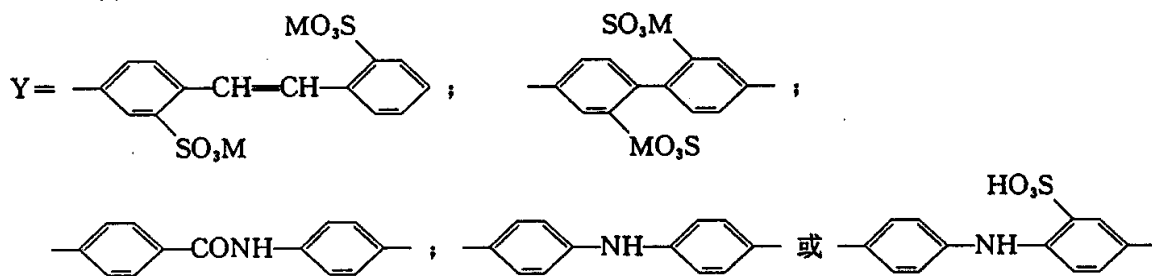
本发明中的双活性基活性染料,在两个三嗪环之间连结直接性相对较大的桥基,当用于纤维素纤维的竭染染色时,具有较高的上染率和固色率。染料结构的通式如下:



(V)

式中 R=H 或 CH₃,

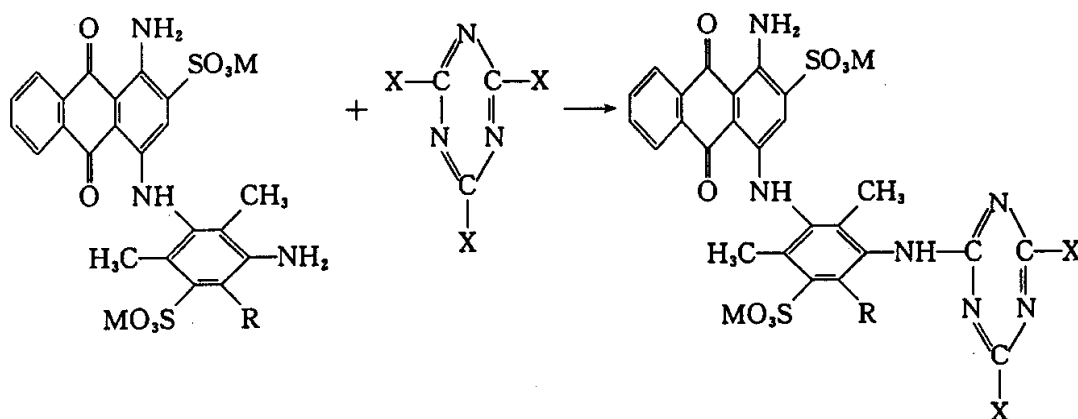
X=Cl 或 F

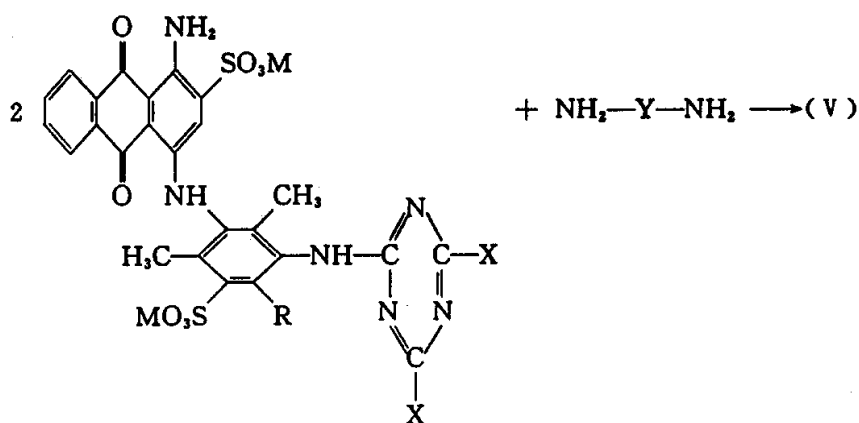


M=H, Na, K 或 NH₄

上述染料可以通过两条路线合成:

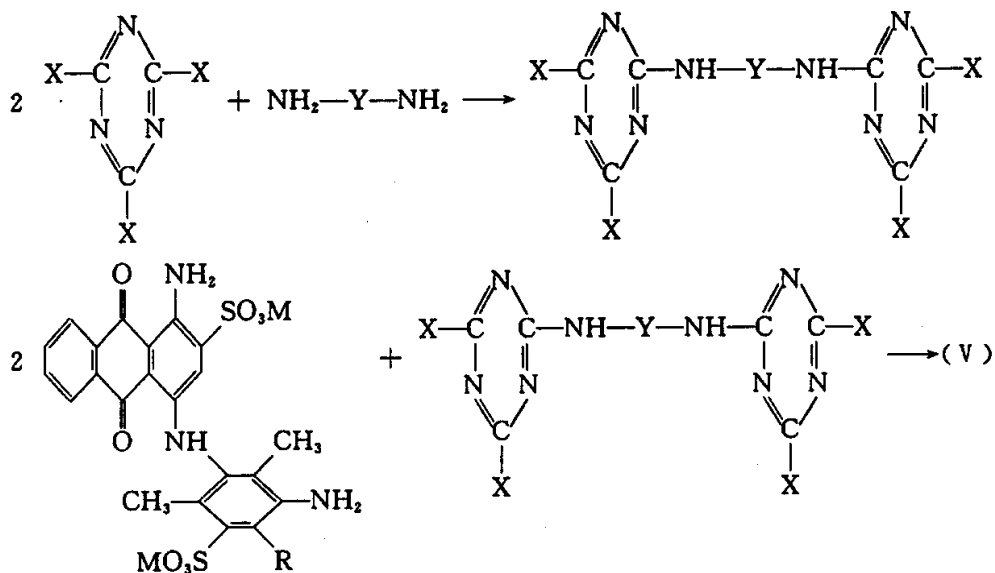
(1)染料母体 1-氨基-4-(2', 6'-二甲基-3'-氨基-5'-磺基-苯胺基)-蒽醌-2-磺酸或其 4' 甲基衍生物先与卤代均三嗪进行第一次缩合后,再与作为桥基的二氨基化合物进行第二次缩合反应。第一次缩合温度 -5~10℃, 反应 pH2-6; 第二次缩合温度 0-50℃, 反应 pH3-7。即:





式中 R, X, Y, M 的含义同前。

(2) 两分子卤代三嗪先与作为桥基的二氨基化合物缩合, 然后再与两分子母体染料 1-氨基-4-(2', 6'-二甲基-3'-氨基-5'-磺基苯胺基) 蒽醌-2-磺酸或其 4'-甲基衍生物反应而得。第一次缩合的温度为 0~10℃, 反应 pH2-6; 第二次缩合温度为 30~55℃, 缩合 pH5-7。即:



式中 R, X, Y, M 的含义同前。

本发明所涉及的染料在 20~80g/L 元明粉促染下, 中性介质中对棉、麻等纤维素纤维于 85~100℃ 竭染染色, 然后用 10~35g/L 纯碱固色染料, 具有较高的上色率和固色率, 被染纤维呈红光艳蓝色, 耐皂洗、耐汗渍、耐水浸坚牢度好。由于其艳丽的色泽和透染性相对较好, 特别在麻纤维上比较适用。该系列染料在毛、丝纤维染色也有较满意的结果。

本发明所述的双活性基蒽醌型艳蓝色活性染料的特点为:

(1)以芳胺 2',6'位有甲基存在的 1-氨基-4-芳胺基蒽醌衍生物为发色基骨架,由于 2',6'位的空间障碍使芳胺和蒽醌共平面性遭到破坏,从而赋予被染织物具艳丽红光蓝色和一定的耐晒牢度。

(2)以亲和力和反应性较强的卤代均三嗪为活性基同时由于两个活性基团具有一致的反应活性,使染料具有较高的反应率和湿处理牢度。

(3)以相对刚性较大的芳香二胺为桥基,在桥基上引入(或不引入)适量的水溶性基,以保证染料具有较好的直接性,从而保证了较高的上色率和固色率。

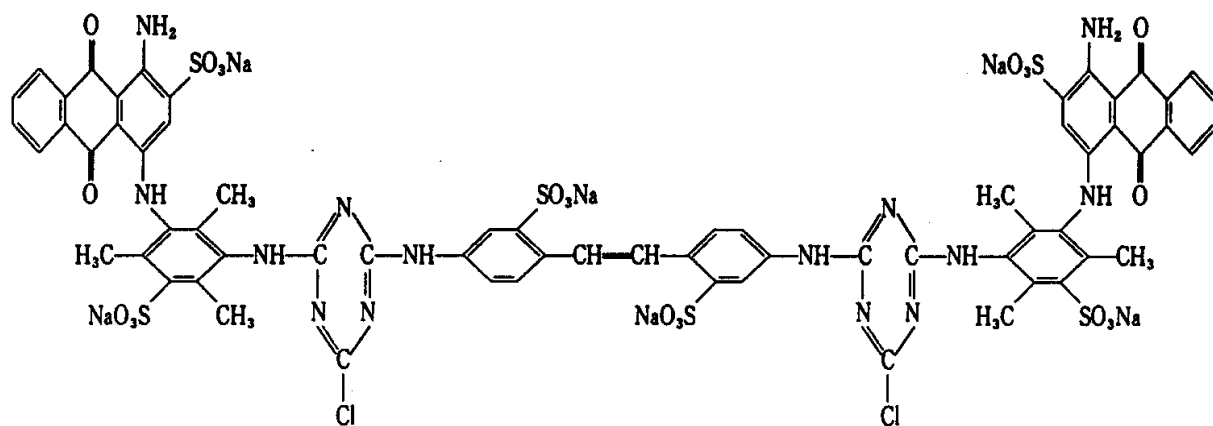
本文实施例中涉及的份数均为重量份数,除专门标明浓度的溶液外,均折算成纯品计。

实 施 例 1

1-氨基-4-(2',4',6'三甲基-3-氨基-5-磺基苯胺基)-蒽醌-2-磺酸双钠盐 57.5 份(0.1 摩尔)加 300 份水溶解,冷至 5℃以下,此蓝色基溶液备下步缩合用。

18.45 份三聚氯氰(0.1 摩尔)和 100 份冰、20 份水混合,搅拌 20 分钟后,将上述蓝色基溶液加入,在 0~5℃下反应,缩合过程中用 150g/L 碳酸钠溶液控制反应液为 6-6.5,用色层法鉴定至蓝色基全部消失为终点。

18.5 份 4,4'-二氨基-二苯乙烯-2,2'二磺酸(0.05 摩尔)加 100mL 水,用 150g/L 碳酸钠溶液调至溶液 pH 为 7,使之全溶。将溶液倒入上述一次缩合液中,在 5~10℃反应,缩合过程中用 150g/L 碳酸钠调节反应液 pH 为 6.5-7,用色层法控制至 4,4'二氨基-二苯乙烯 2,2'二磺酸基本消失为终点。用氯化钠盐析,过滤,干燥。得到的艳蓝色染料具下述结构,染棉或麻织物呈鲜艳的红光蓝色和良好的耐湿处理及耐日晒牢度。



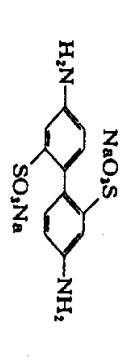
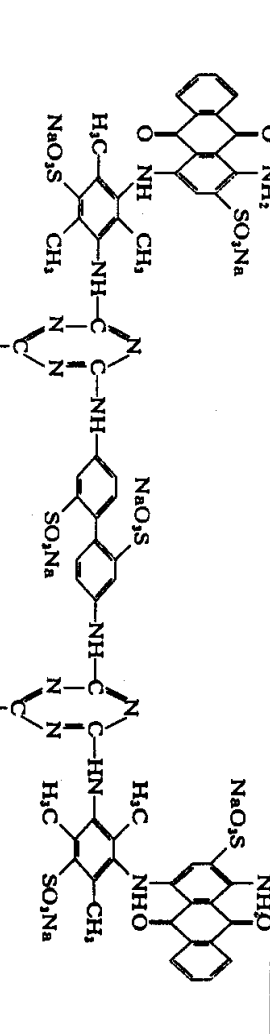
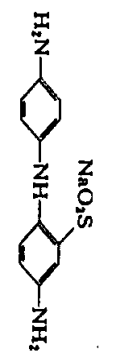
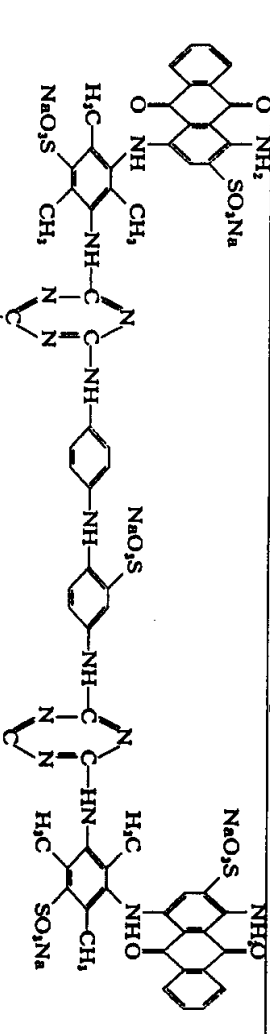

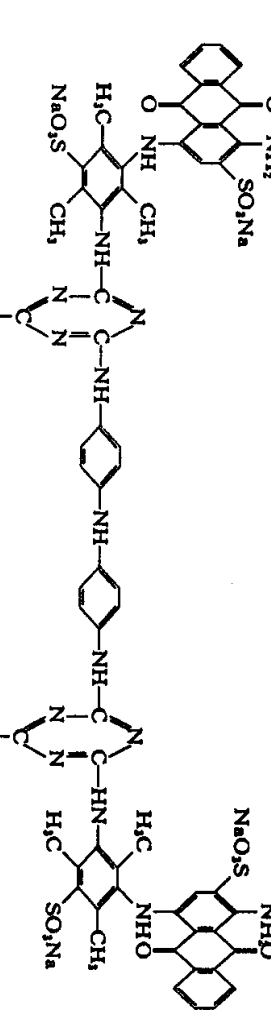

实 施 例 2-5

分别用下列表 1 不同的二氨基芳胺作为桥基代替实施例 1 中的 4,4'-二氨基-二苯乙烯-2,2'二磺酸钠盐溶液,得到了下列结构的艳蓝色活性染料:(合成方法同实施例 1,桥基的用量均为 0.05 摩尔)。

实 施 例 6

实施例 1 所得染料按 3% o. w. f. 用量,液比 1:20,在 60g/L 元明粉促染下,染予先煮练过的亚麻织物,95~98℃下用 20g/L 碳酸钠固色、水洗、皂煮、水洗、干燥。在麻上呈鲜艳的红光蓝色。固色率约 70%。耐皂洗、汗渍、日晒。

表 1 用不同桥基合成的艳蓝色活性染料

实施例	二氨基化合物	染料结构
2	 <p>2,6-二氨基二苯基磺酸钠</p>	
3	 <p>2,4-二氨基二苯基磺酸钠</p>	
4	 <p>2,4-二氨基二苯基肼钠盐</p>	
5	 <p>4-氨基苯甲酰胺盐酸盐</p>	