



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103665934 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201310582889. 4

CN 102492309 A, 2012. 06. 13,

(22) 申请日 2013. 11. 19

GB 948694 A, 1964. 02. 05,

(73) 专利权人 大连理工大学

US 3364186 A, 1968. 01. 16,

地址 116024 辽宁省大连市高新园区凌工路
2 号

US 3920855 A, 1975. 11. 18,

审查员 郑帅

(72) 发明人 张淑芬 唐炳涛

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任
公司 21212

代理人 赵淑梅 李馨

(51) Int. Cl.

C09B 69/10(2006. 01)

C08F 226/02(2006. 01)

C08F 220/44(2006. 01)

C08F 8/00(2006. 01)

D06P 1/00(2006. 01)

D06P 3/60(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101230494 A, 2008. 07. 30,

权利要求书4页 说明书11页 附图1页

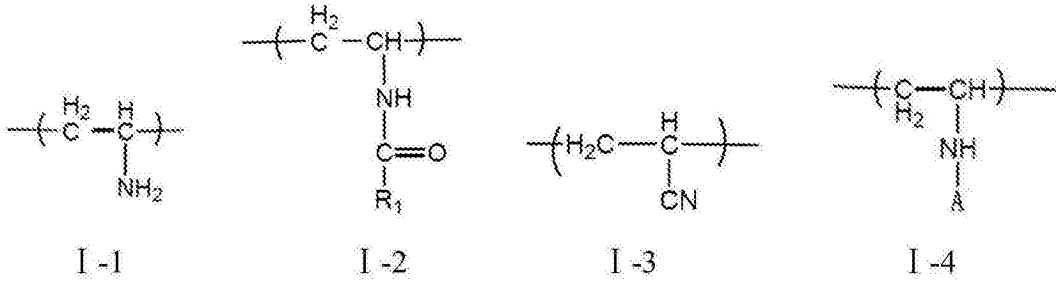
(54) 发明名称

一种聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料, 其
制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供了一种聚乙烯胺-co-丙烯腈型
自交联染料, 其制备方法及应用, 是一类以氨基乙
烯基与丙烯腈共聚物为主链, 在其氨基上部分引
入二氯均三嗪型小分子发色体的大分子自交联染
料的制备方法。该类染料是大分子侧链中含有氨
基、酰亚胺和氰基和二氯均三嗪型小分子发色体,
染色纤维后具有自交联的特点。所开发染料适用
于纤维素纤维的染色, 在染色过程中不使用交联
剂, 减少生产成本, 简化染色工艺, 并提高染色纤
维的日晒牢度。

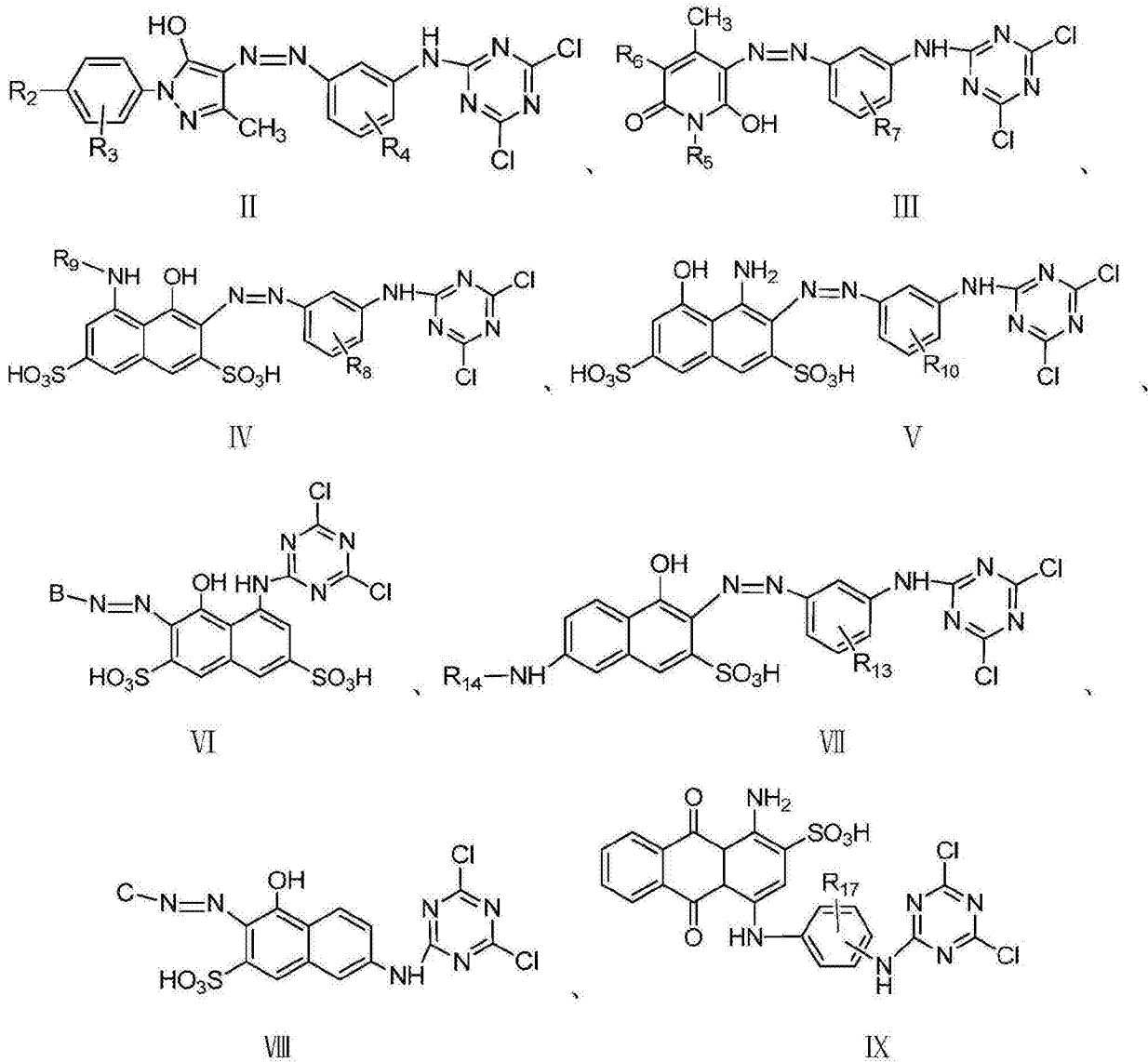
1. 一种聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料,由化学通式 I -1、I -2、I -3 和 I -4 的四种结构单元组成:

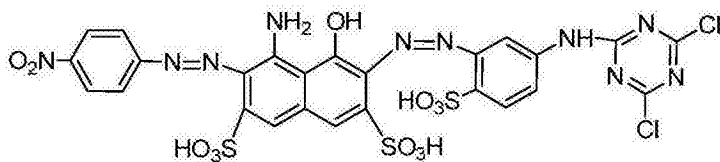


其中 R_1 选自 H 或甲基;

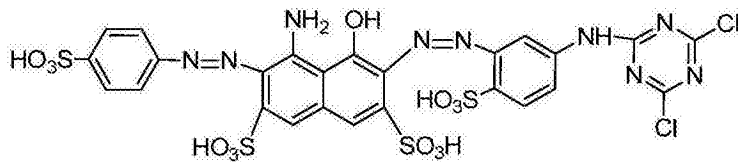
化学通式 I -1、I -2、I -3 和 I -4 的结构单元分别有 n_1 、 n_2 、 n_3 和 n_4 个, $n_1 = 1 \sim 200$, $n_2 = 0 \sim 100$, $n_3 = 1 \sim 200$, $n_4 = 1 \sim 100$, n_1 、 n_2 、 n_3 和 n_4 均为整数,四种结构单元嵌段、交替连接或以任意顺序无规连接;所述聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料分子量在 1000 ~ 100000 之间;

A 为小分子发色基团,其发色母体选自具有以下结构通式的小分子发色体中的一种:

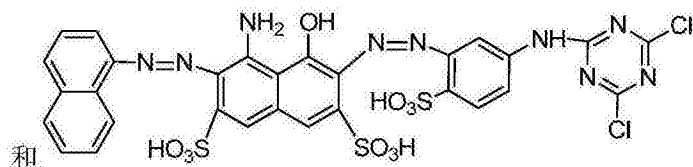




21#



22#



23#。

3. 一种权利要求1所述的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料的制备方法,包括以下步骤:

①聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物的制备:将单体N-酰基乙烯胺和丙烯腈溶于DMF中,加入偶氮二异丁腈引发进行共聚,将所得产物加去离子水和浓盐酸,水解,析出固体,制得聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物;

②聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料的制备:将步骤①制备的聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物溶于水,调pH值至10~11,将基于聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物中伯胺基团摩尔含量0.05~0.5倍的所述发色母体溶于水中,在0.5~2小时内滴加至聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物的水溶液中进行反应,反应结束后,用盐酸调pH值至6~7,在甲醇中析出固体,过滤、用甲醇洗涤、干燥,制得所述聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料。

4. 权利要求1所述的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料在纤维染色上的应用。

5. 根据权利要求4所述的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料在纤维染色上的应用,其特征在于所述纤维染色的工艺为:按色度0.5~4%,浴比1:5~30取所述聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料配成溶液,用10%碳酸钠调pH值至7,将棉纤维在上述染料溶液中浸润,两浸两轧,布样经培烘后水洗,皂煮后取出布样水洗。

6. 根据权利要求5所述的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料在纤维染色上的应用,其特征在于所述纤维染色的工艺中,色度为2%,浴比为1:20。

一种聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料,其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种染料,尤其涉及一种主链为碳氢链,侧链中含有直接连在主链次甲基上的伯胺基与氰基可反应性基团的水溶性高分子染料,特别涉及一种分子结构中含有氰基且三嗪环上保留一个氯原子的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料。

背景技术

[0002] 活性染料在运输、存储以及染色过程中活性基团易发生水解,造成染料的损失。由于活性基团水解造成活性染料损失率在 20%~50% 之间,这些水解染料存在于染色残液中,增加了废水处理的难度。研究发现,将一些可反应基团如 $-NH_2$, $-SO_2NH_2$ 等引入染料分子结构中,通过含有活性基团的交联剂与纤维发生交联反应而共价键结合可以解决活性染料水解引起的诸多问题,该类含有可反应基团的染料通常称为交联染料。

[0003] 虽然交联染料解决了活性染料的水解问题,但是由于可交联基团含量有限且直接连接在染料的发色母体上,经过交联剂的交联固色后,会引起色泽上的变化,往往使染色织物的色泽都偏深、偏暗,产生程度不等的色差,通常称之为色变。例如对所有 Indosol 染料进行试验,发现 Indosol 黄 SF-2RL 和 SF-GL 的色变为 3~4;其他色泽的染料都有较大的色变,一般为 2 级(章杰. 交链染料的色变现象分析 [J]. 印染, 1985, 4:20-22.)。由于这些交联染料中的可反应基团含量较少,因此仍未达到高固色率。如除 Indosol 黄 SF-GL 外,其他 Indosol 染料的固色率都低于 90%(Hensel H R, Lutz G. New cotton dyes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1965, 4(4):312-321.)。此外,这些交联染料所配套的交联剂也存在问题,如 Basazol 交联染料用交联剂 N, N', N'' - 三丙烯基六氢化均三嗪容易自聚不稳定; Indosol 交联染色配套交联剂会释放甲醛等。

[0004] 利用含有氨基的大分子作为主链,在其分子中引入发色体可以得到多胺型可交联染料(唐炳涛. 聚胺型可交联高分子染料的合成与应用:(博士学位论文) [D]. 大连:大连理工大学, 2005.)。在这些多胺型可交联染料结构中,分子中含有多个氨基,均可通过交联剂与纤维共价键结合,且只要其中一个氨基参与反应,整个染料分子就可以共价结合到纤维上,反应概率大大提高,为实现染料在纤维上近 100% 的固色提供了可能。

[0005] 聚乙烯胺是一类伯胺基团直接连接在碳氢骨架上的水溶性高分子,最初主要是在造纸、水处理、油田、金属离子络合等领域中得到应用。由于其分子结构中含有大量的氨基,因此可进一步用于合成聚乙烯胺型可交联染料。Dawson 等将对乙酰氨基苯磺酰氯在 THF 和水的混合溶液中通过 Schotten-Baumann 反应接枝到聚乙烯胺上并在强酸性条件下回流 6 小时除去酰胺基团,得到芳环上含有伯胺的大分子中间体;接着将大分子中间体重氮化,得到大分子重氮盐后与小分子偶合组分反应合成聚乙烯胺型染料(Dawson D J, Gless R D, Wingard R E. Poly(vinylamine hydrochloride). Synthesis and utilization for the preparation of water-soluble polymeric dyes [J]. Journal of the American Chemical Society, 1976, 98(19):5996-6000.)。胡志勇等首先通过聚丙烯酰胺的 Hofmann 降解反应

制备了聚丙烯酰胺-co-乙烯胺,与非水溶性发色体 2,4-二硝基氯苯和 1,4-二羟基蒽醌反应,合成了黄和蓝色聚丙烯酰胺-co-乙烯胺型可交联染料(胡志勇.可交联高分子染料的合成与染色性能研究:(博士学位论文)[D].大连:大连理工大学,2002.)。将酸性染料磺酰氯化后与聚丙烯酰胺-co-乙烯胺反应,也可合成了聚丙烯酰胺-co-乙烯胺型可交联染料。此外,聚乙烯胺与活性红 X-3B 和活性蓝 X-BR 通过亲核取代反应可制备聚乙烯胺型可交联染料。杨晶晶等合成了一系列溶解性可控的聚丙烯酰胺-co-乙烯胺型交联染料,研究了染料的分子结构中氨基与磺酸基比例、染料浓度以及电解质等对该类染料的溶解性能的影响规律,并将其用于指导染料在棉纤维上的染色研究(杨晶晶.溶解性可控的聚丙烯酰胺-co-乙烯胺型交联染料的合成及性能研究:(博士学位论文)[D].大连:大连理工大学,2012.)。

[0006] 上述聚乙烯胺型可交联染料用于纤维染色时,还需通过交联剂固色来实现在纤维上高的固色率。常用的交联剂主要有三聚氯氰与间苯二胺双磺酸的缩合产物(固色剂 M);三聚氯氰与对位酯的缩合产物以及三聚氯氰与聚乙二醇的缩合产物等(汤艳峰,交联染色用交联剂的合成与应用性能研究:(博士学位论文)[D].大连:大连理工大学,2006.)。交联剂的使用不仅增加了生产成本也增加了应用工艺的复杂性。以二氯均三嗪型小分子发色体接枝到聚乙烯胺链上制备的聚乙烯胺型染料,其三聚氯氰环上还含有一个活性氯原子,可利用该活性基团与纤维上的可反应基团如羟基(-OH)、氨基(-NH₂)等反应,而无需通过交联剂作用可实现在纤维上的固色,而目前还没有关于这种多胺型自交联染料的研究。

[0007] 研究发现,经聚乙烯胺型可交联染料染色的纤维,其日晒牢度往往较相应小分子发色体染色后的纤维低。特别是以 H 酸为母体的红色聚乙烯胺型染料,其染色纤维的日晒牢度往往偏低。通常染色纤维的褪色都是由于光氧化机理引起,可以尝试向染料分子结构中引入吸电基团来解决,特别是具有强吸电子能力的氰基。因此将氰基引入聚乙烯胺型染料中,可获得高日晒牢度的染料。

[0008] 近年来,将 N-乙酰基甲酰胺与丙烯腈共聚后再水解可制备含有氨基和氰基的大分子(Hai L;Mutsumi K;Kenji H. J Appl Polym Sci 2002, 85, 1378)。含有氨基和氰基的大分子为主链可制备高日晒牢度的大分子染料,而目前没有关于以该类大分子为主链制备自交联染料的研究。

[0009] 因此,本发明的目的是开发一种新的高日晒牢度的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料,即高分子主链为碳氢链,侧链中同时含有直接连在主链次甲基上的伯胺基与氰基的大分子为原料,使之与二氯均三嗪型小分子发色体反应,合成系列新型自交联染料。将之应用于纤维素纤维的染色或数码印花,在固色过程中不使用交联剂,减少生产成本,简化着色工艺,并赋予染色纤维好的日晒牢度。

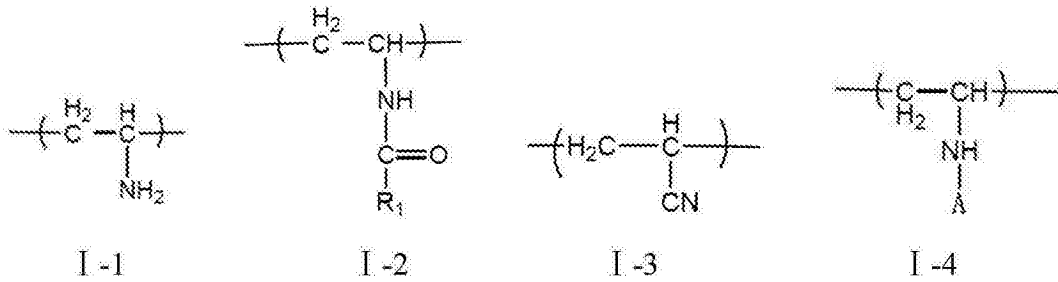
发明内容

[0010] 为解决以上交联染料固色率低、日晒牢度低、染色工艺复杂需要交联剂等问题,本发明提供一种具有氨基和氰基的氨基乙烯基与丙烯腈共聚物为主链,在其氨基上部分引入二氯均三嗪型小分子发色体的大分子自交联染料,并公开其制备方法;本发明制备的交联染料固色率和日晒牢度均较好,且不需要交联剂固色,简化了染色工艺,降低了成本。

[0011] 本发明的技术目的通过以下技术方案实现:

[0012] 一种聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料,包括化学通式 I -1、I -2、I -3 和 I -4 的四种结构单元:

[0013]

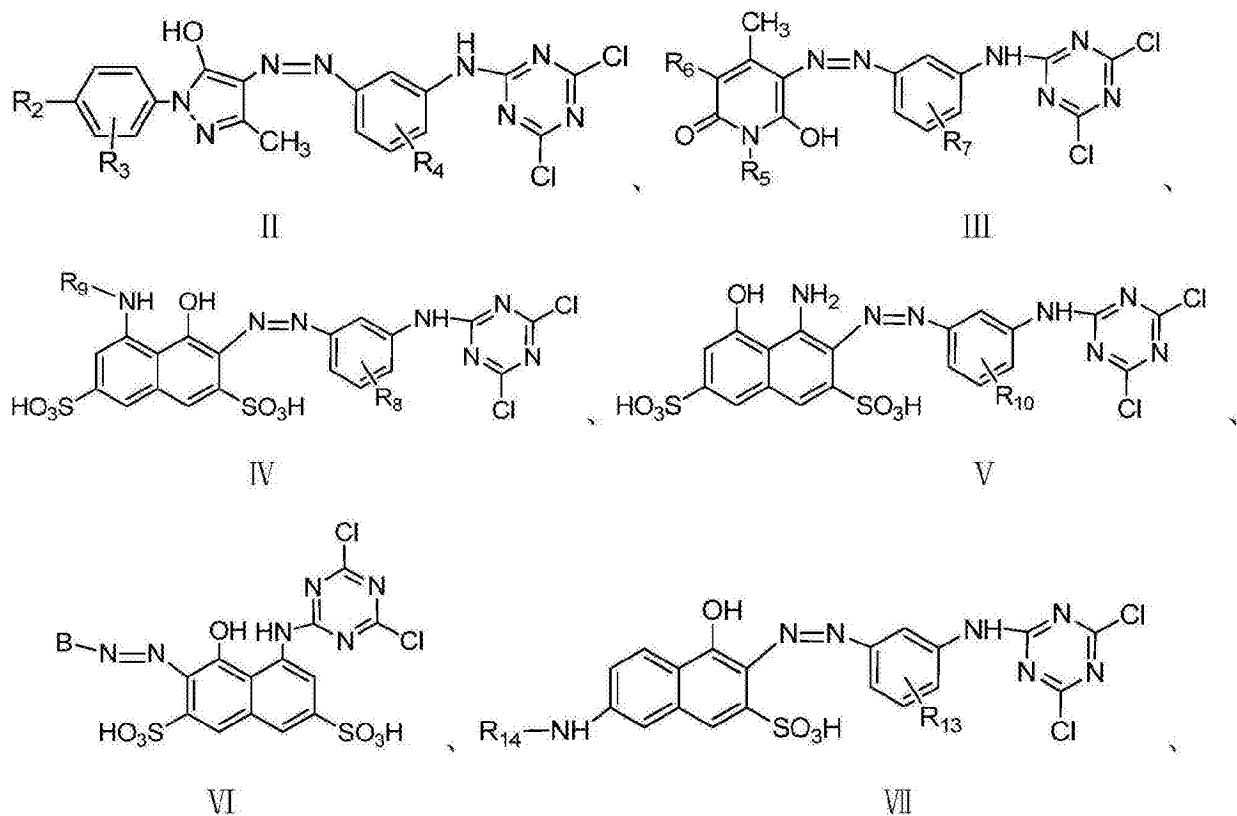


[0014] 其中 R₁选自 H 或甲基;

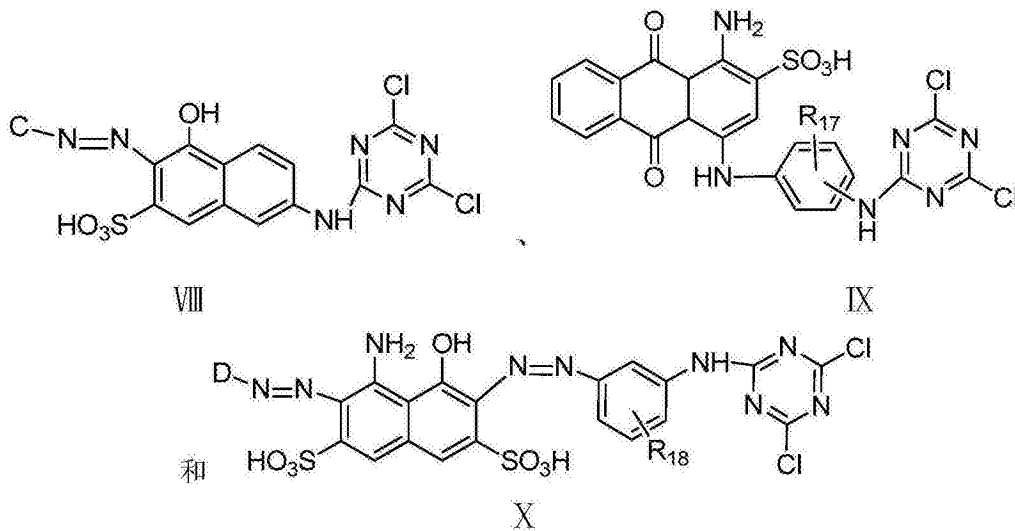
[0015] 化学通式 I -1、I -2、I -3 和 I -4 的结构单元分别有 n₁、n₂、n₃和 n₄个, n₁=1 ~ 200, n₂=0 ~ 100, n₃=1 ~ 200, n₄=1 ~ 100, n₁、n₂、n₃和 n₄均为整数,四种结构单元嵌段、交替连接或以任意顺序无规连接;所述聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料分子量在 1000 ~ 100000 之间;

[0016] A 为小分子发色基团,其发色母体选自具有以下结构通式的小分子发色体中的一种:

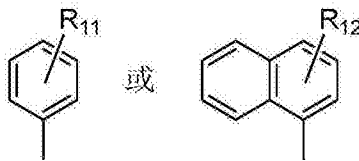
[0017]



[0018]

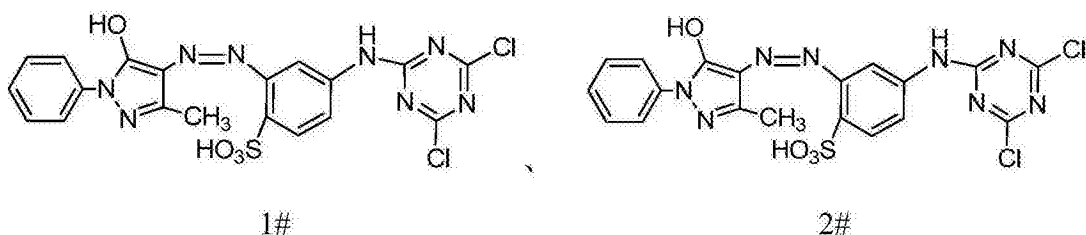


- [0019] 其中： R_2 、 R_4 、 R_7 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{13} 、 R_{17} 和 R_{18} 均分别选自H或磺酸基；
- [0020] R_3 选自H或氯；
- [0021] R_5 选自H、 C_{1-4} 烷基或羟乙基；
- [0022] R_6 选自H、氰基或甲酰胺基；
- [0023] R_9 选自H、乙酰基或苯甲酰基；
- [0024] R_{14} 选自H、乙酰基或苯甲酰基；
- [0025] B、C和D均分别选自：
- [0026]

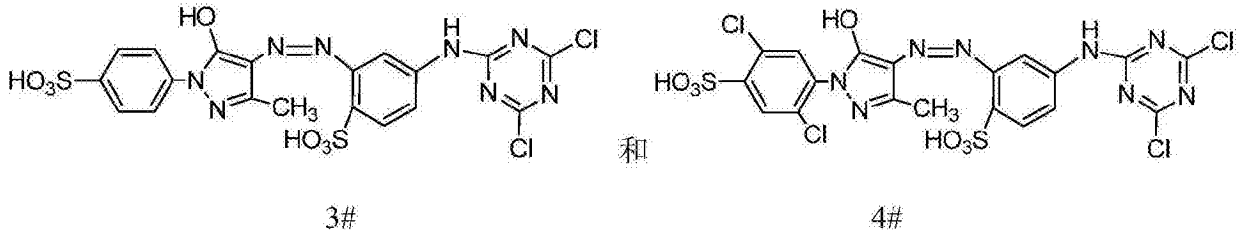


- [0027] 其中： R_{11} 和 R_{12} 均分别选自H、烷基、烷氧基、磺酸基、羧基、硝基、氰基、酰胺基或卤素；
- [0028] 所述发色母体通过其结构通式中二氯均三嗪六元环上的任意一个氯原子被取代形成化学通式为I-4的结构单元。
- [0029] 其中结构通式为II的发色母体为吡啶啉酮型小分子黄色发色体；III为吡啶酮型小分子黄色发色体；IV、V和VI为H酸型小分子红色发色体；VII和VIII为J酸型小分子橙色发色体；IX为溴氨酸型小分子蓝色发色体；X为H酸型小分子蓝色发色体。
- [0030] 本发明所述的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料优选所述发色母体选自以下化合物中的一种：

- [0031] ①吡啶啉酮型小分子黄色发色体：
- [0032]

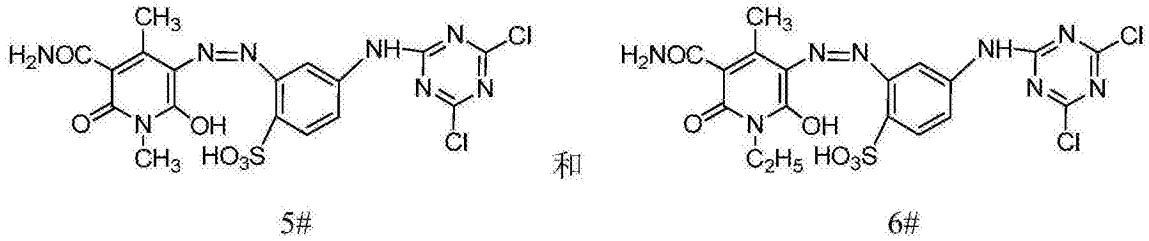


[0033]



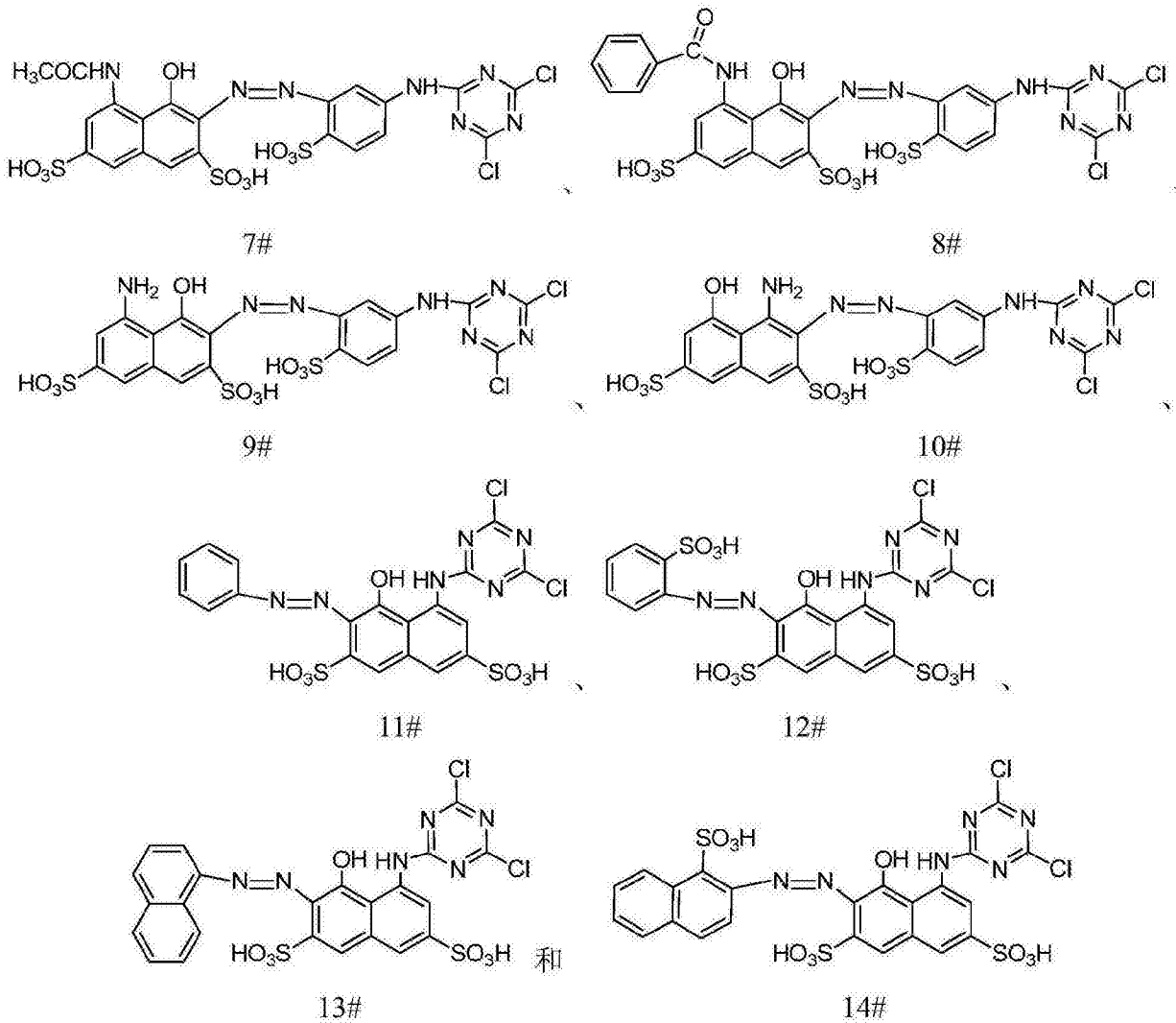
[0034] ②吡啶酮型小分子黄色发色体：

[0035]



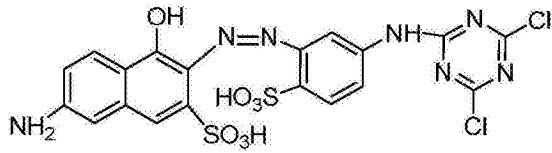
[0036] ③H 酸型小分子红色发色体：

[0037]

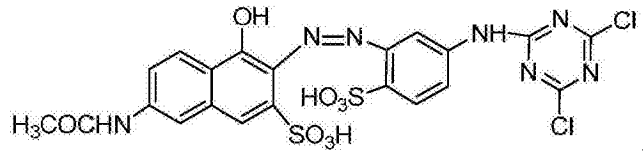


[0038] ④J 酸型小分子橙色发色体

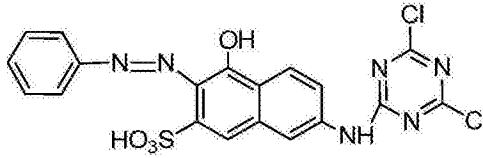
[0039]



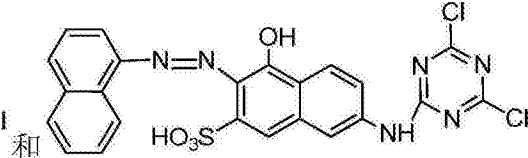
15#



16#



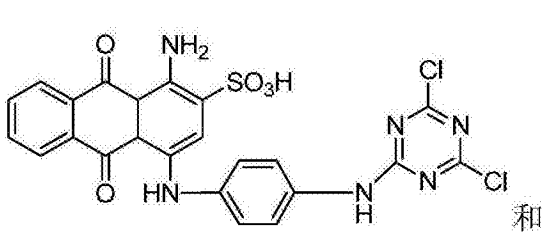
17#



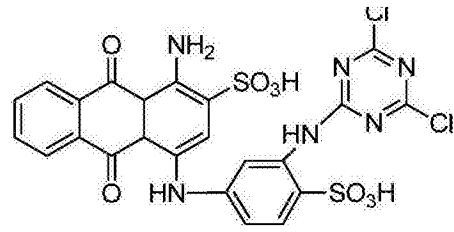
18#

[0040] ⑤ 溴氨酸型小分子蓝色发色体：

[0041]



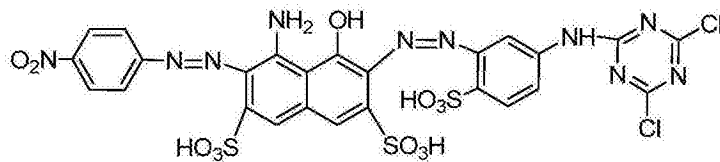
19#



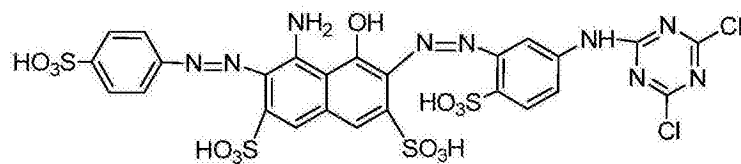
20#

[0042] ⑥ H 酸型小分子蓝色发色体：

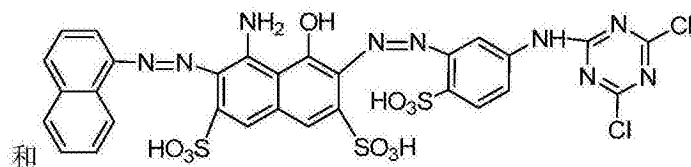
[0043]



21#



22#



23#

[0044] 本发明所述的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料的制备方法,包括以下步骤:

[0045] ① 聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物的制备:将单体 N-酰基乙烯胺和丙烯腈溶于 DMF 中,加入偶氮二异丁腈引发进行共聚,将所得产物加去离子水和浓盐酸,水解,析出固体,制

得聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物；

[0046] ②聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料的制备：将步骤①制备的聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物溶于水，调 pH 值至 10 ~ 11，将基于聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物中伯胺基团摩尔含量 0.05 ~ 0.5 倍的所述发色母体溶于水中，在 0.5 ~ 2 小时内滴加至聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物的水溶液中进行反应，反应结束后，用盐酸调 pH 值至 6 ~ 7，在甲醇中析出固体，过滤、用甲醇洗涤、干燥，制得所述聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料。

[0047] 所述步骤①制备的共聚物的伯胺基团，其含量可通过电导滴定测定胺化度确定。

[0048] 本发明所述的制备方法步骤①中聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物按照现有技术中的常规合成方法，具体原料的加入量和工艺条件可参考以下制备过程：将单体 N-酰基乙烯胺和丙烯腈按质量比为 1 ~ 10 : 1 ~ 10 混合，溶于 DMF 中，通氮气，升温至 50 ~ 90℃，再加入两种单体总质量的 0.01 ~ 20% 的偶氮二异丁腈引发进行共聚，反应 1 ~ 72 小时后，将反应液倒入去离子水中析出固体，过滤、干燥，得共聚物；然后将共聚物加水、浓盐酸，升温至 70 ~ 100℃，水解 1 ~ 10 小时，倒在甲醇中析出固体，过滤、干燥，制得聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物。

[0049] 在水解过程中，甲酰胺基逐渐被水解成氨基及游离的甲酸，且随水解时间的延长，水解程度越大，当甲酰胺基完全水解成氨基时，分子结构中不含结构单元 I -2，即 $n_2=0$ 。

[0050] 本发明所制备的聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物，根据反应条件的不同，各单体之间的连接顺序不同；根据水解程度的不同，胺化度也不相同；而且在与发色母体反应时，发色母体的接枝取代度也不相同，因此所得到的自交联染料中各结构单元通常是以任意顺序无规连接的，少数情况下是嵌段或交替连接的。

[0051] 本发明所述的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料作为染色剂在本技术领域具有广泛的应用，如纤维染色、数码印花、喷墨打印、染发等方面的应用。

[0052] 尤其，本发明所述染料在纤维染色上的应用效果较好。

[0053] 所述纤维染色的工艺为：按色度 0.5 ~ 4%，优选为 2%，浴比 1:5 ~ 30，优选为 1:20，取所述聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料配成溶液，用 10% 碳酸钠调 pH 值至 7，将棉纤维在上述染料溶液中浸润，两浸两轧，布样经培烘后水洗，皂煮后取出布样水洗。

[0054] 本发明的有益效果：

[0055] ①本发明所制备的自交联染料将氰基引入染料分子结构中，利用氰基的强吸电子能力，以含有氨基和氰基的大分子作为主链，赋予染料较高的固色率和染色纤维较好的日晒牢度，解决传统交联染料固色率低、日晒牢度低的问题；

[0056] ②本发明所制备的自交联染料应用于纤维素纤维的染色或数码印花，在固色过程中不使用交联剂，降低了生产成本，且简化了着色工艺，解决了传统交联染料染色工艺复杂、需要交联剂等问题。

附图说明

[0057] 本发明附图 2 幅，

[0058] 图 1. 实施例 1 中水解之前的聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物的红外谱图；

[0059] 图 2. 实施例 1 中水解后的聚乙烯胺-co-丙烯腈共聚物的红外谱图。

具体实施方式

[0060] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0061] 实施例 1

[0062] 在装有温度计、回流冷凝管和机械搅拌的四口瓶内,加入 10g 单体 N- 乙烯基甲酰胺(NVF)、10g 单体丙烯腈(AN)和 N,N- 二甲基甲酰胺(DMF),搅拌条件下通氮气 30 分钟。升温至 60℃,氮气保护条件下加入两种单体总质量 10% 的偶氮二异丁腈(AIBN)引发聚合,反应 10h,将反应液在水中析出固体,过滤干燥得产品,所得产品的红外谱图如图 1 所示,在 2243cm⁻¹检测到氰基的特征峰,在 1667cm⁻¹处检测到酰胺羰基吸收峰,2820cm⁻¹处检测到醛基吸收峰,说明发生了共聚,得到了相应的未水解处理的聚乙烯胺-co- 丙烯腈共聚物。

[0063] 称取 10g 上述制备的聚乙烯胺-co- 丙烯腈共聚物置于三口瓶中,加入 100mL 水与 10mL 浓盐酸,升温至 100℃,水解 10h 后,在甲醇中析出固体,过滤干燥得高分子侧链含有氨基和氰基的高分子产品,产品红外谱图如图 2 所示,在 1667cm⁻¹处的酰胺羰基吸收峰存在,但 2820cm⁻¹处的醛基吸收峰消失,说明共聚物中的 N- 甲酰基发生了水解,生成了直接联结在碳氢主链上的氨基,根据聚合及水解条件的不同,产品利用电导滴定测定的胺化度为 90%,GPC 测定其重均分子量为 3000,分子量分布指数为 1.2。

[0064] 实施例 2 ~ 5

[0065] 1# ~ 4# 吡唑啉酮型小分子黄色发色体的制备:

[0066] 在 100mL 烧杯中加入 1.90g 三聚氯氰(0.0103mol),20g 冰和 2mL 水,打浆 30 分钟。将 20mL 含有 1.84g 间苯二胺单磺酸的水溶液(0.01mol)慢慢滴加到上述打浆液中,反应温度为 0 ~ 5℃。滴加过程中用 10% 的碳酸钠溶液调节反应的 pH 值在 4 ~ 5,反应终点用薄层色谱(TLC)检测,展开剂为异丁醇:正丙醇:乙酸乙酯:水=2:4:1:3,产物的 R_f 值为 0.65。

[0067] 向上述三聚氯氰一缩产物中加入 2.5mL 浓盐酸(36%),冷却到 0 ~ 5℃后加入 0.71g 亚硝酸钠(0.0103mol),加完后的溶液可使淀粉碘化钾试纸变蓝色。30 分钟后,使用埃利希试剂检测反应终点,用氨基磺酸破坏过量的亚硝酸。然后将上述重氮盐滴加到含有 1- (4- 磺酸苯基)-3- 甲基-5- 吡唑啉酮(2.54g,0.01mol)的偶合液中,保持反应温度在 0 ~ 5℃,使用 10% 碳酸钠溶液保持 pH 值为 7 左右,渗圈检测反应终点,产物的 R_f 值为 0.35。反应结束后加入乙酸钾析出染料,过滤,滤饼使用乙醇淋洗除去乙酸钾,干燥得黄色固体(4# 小分子发色体),产率 87.4%。改变不同吡唑啉酮衍生物的偶合液,可得到相应的小分子发色体 1# ~ 3#。

[0068] 实施例 6 ~ 15

[0069] 5# ~ 10#、15# ~ 18# 小分子发色体的制备:

[0070] 方法同实施例 2,即利用发色母体吡啉酮、H 酸及其衍生物、J 酸代替实施例 2 中的吡唑啉酮发色母体,得到相应的小分子发色体 5# ~ 10#,15# ~ 18#,其他条件与实施例 2 一致。

[0071] 实施例 16 ~ 19

[0072] 11# ~ 14# 小分子发色体的制备:

[0073] 在 100mL 烧杯中加入 1.90g 三聚氯氰(0.0103mol),20g 冰和 2mL 水,打浆 30 分

钟。将 20mL 含有 3.41g H 酸的水溶液(0.01mol)慢慢滴加到上述打浆液中,反应温度为 0~5℃。滴加过程中用 10% 的碳酸钠溶液调节反应的 pH 值在 4~5,反应终点用薄层色谱(TLC)检测,展开剂为异丁醇:正丙醇:乙酸乙酯:水=2:4:1:3,产物的 Rf 值为 0.55。

[0074] 1.73g 邻氨基苯磺酸(0.01mol)溶于水并调至中性,加入 0.71g 亚硝酸钠(0.0103mol)溶于上述溶液中。将该混合液加入到冷却至 0~5℃的酸性水溶液中(含 2.5mL 浓盐酸),加完后的溶液应保持淀粉碘化钾试纸变蓝色。30 分钟后,使用埃利希试剂检测反应终点,用氨基磺酸破坏过量的亚硝酸。然后将上述重氮盐滴加到三聚氯氰与 H 酸的一缩物中,保持反应温度在 0~5℃,使用 10% 碳酸钠溶液保持 pH 值为 7 左右,渗圈检测反应终点。反应结束后加入乙酸钾析出染料,过滤,滤饼使用乙醇淋洗除去乙酸钾,干燥得红色固体(12#),产率 95%。改变不同小分子重氮盐,可得到相应的小分子发色体 11#,13#~14#。

[0075] 实施例 20~21

[0076] 19#、20# 小分子发色体的制备:

[0077] 在 100mL 装有搅拌器和温度计的四口瓶中,加入 3.82g 溴氨酸(0.01mol)和 40mL 水,搅拌下升温至 90℃溶解,加入 20mL 含有 1.84g 间苯二胺单磺酸的水溶液(0.01mol)和 3.2g,在良好搅拌下,于 85℃加入适量 CuCl 溶液作催化剂,用 10% 的碳酸钠溶液调节反应的 pH 值在 8~9,反应 1 小时,反应结束后,加入定量活性炭吸附,热过滤,滤液经过处理后盐析,过滤,烘干得前染料产品。

[0078] 在 100mL 烧杯中加入 1.90g 三聚氯氰(0.0103mol),20g 冰和 2mL 水,打浆 30 分钟。将 40mL 含有前染料产品的水溶液(0.01mol)慢慢滴加到上述打浆液中,反应温度为 0~5℃。滴加过程中用 10% 的碳酸钠溶液调节反应的 pH 值在 5~6,渗圈检测反应终点。反应结束后加入乙酸钾析出染料,过滤,滤饼使用乙醇淋洗除去乙酸钾,干燥得蓝色固体(20#),产率 85%。用对苯二胺代替间苯二胺单磺酸,其它条件相同,可得到相应的小分子发色体 19#。

[0079] 实施例 22~24

[0080] 21#~23# 小分子发色体的制备:

[0081] 1.38g 对硝基苯胺,20ml 水,2.5ml 浓盐酸加热溶解后立刻冷却至 0~5℃,析出黄色细小颗粒。0.71g 亚硝酸钠(0.0103mol)溶于 3mL 水中一次性加入到对硝基苯胺悬浮液中,加完后的溶液应保持淀粉碘化钾试纸变蓝色。30 分钟后,使用埃利希试剂检测反应终点,用氨基磺酸破坏过量的亚硝酸。将上述重氮盐滴加到含有 H 酸(3.41g,0.01mol)溶液中,保持反应温度在 0~5℃,保持 pH 值为 2~3,渗圈检测反应终点,得到对硝基苯胺与 H 酸氨基邻位偶合的单偶氮红色发色体,产物的 Rf 值为 0.53。

[0082] 在 100mL 烧杯中加入 1.90g 三聚氯氰(0.0103mol),冰和少量水,打浆 30 分钟。将 20mL 含有 1.84g 间苯二胺单磺酸的水溶液(0.01mol)慢慢滴加到上述打浆液中,反应温度为 0~5℃。滴加过程中用 10% 的碳酸钠溶液调节反应的 pH 值在 4~5,反应终点用薄层色谱(TLC)检测,展开剂为异丁醇:正丙醇:乙酸乙酯:水=2:4:1:3,产物的 Rf 值为 0.65。

[0083] 向上述三聚氯氰一缩产物中加入 2.5mL 浓盐酸(36%),冷却到 0~5℃后加入 0.71g 亚硝酸钠(0.0103mol),加完后的溶液应保持淀粉碘化钾试纸变蓝色。30 分钟后,使用埃利希试剂检测反应终点,用氨基磺酸破坏过量的亚硝酸。然后将上述重氮盐滴加到含有 H 酸氨基邻位偶合的单偶氮红色发色体中,保持反应温度在 0~5℃,使用 10% 碳酸钠溶

液保持 pH 值为 7 左右, 渗圈检测反应终点, 产物的 Rf 值为 0.37。反应结束后加入乙酸钾析出染料, 过滤, 滤饼使用乙醇淋洗除去乙酸钾, 干燥得蓝色固体(21#), 产率 86.4%。改变不同小分子重氮盐, 可得到相应的小分子蓝色发色体 22#, 23#。

[0084] 实施例 25 ~ 29

[0085] 4# 对应的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料的制备:

[0086] 将 2.0g 实施例 1 制备的高分子共聚物和 20mL 水加入 100mL 三口烧瓶中, 用 10% 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 10 ~ 11, 调控温度至 10 ~ 15℃。取 5.25g 的 4# 小分子发色体分多批溶于水, 慢慢滴加入上述共聚物溶液中。反应过程中使用 10% 氢氧化钠溶液控制 pH 值在 10 ~ 11 范围内。薄层色谱(TLC)检测反应终点, 展开剂为异丁醇: 正丙醇: 乙酸乙酯: 水 = 2:4:1:3, 所得产物的 Rf 值为 0.0。反应结束后, 用 6mol/L 的 HCl 溶液调反应体系的 pH 值至中性, 在甲醇中析出产物, 过滤, 用甲醇洗涤后干燥得黄色固体产物, 产品利用紫外可见光谱标准曲线法测定的小分子发色体接枝取代度为 35%。根据接枝条件的不同, 改变 4# 小分子发色体的接枝量分别为 0.75g、2.25g、3.75g、6.75g, 可得到不同取代度的 4# 对应的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料产品, 利用紫外可见光谱标准曲线法测定小分子发色体接枝取代度依次为 5%、15%、25%、45%。

[0087] 实施例 30 ~ 36

[0088] 方法同实施例 25, 分别用以上实施例制备的小分子发色体 5#、7#、12#、16#、17#、20# 和 21# 代替实施例 25 中的 4# 小分子发色体与实施例 1 制备的高分子共聚物反应, 得到相应的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料。产品利用紫外可见光谱标准曲线法测定的小分子发色体接枝取代度均为 35% 左右。

[0089] 实施例 37

[0090] 取适量实施例 25 制备的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料, 配制成 20g/L 的溶液并用 10%Na₂CO₃溶液调节溶液 pH=7。取准确称量的棉纤维(1g)在 20mL 高分子染料溶液中浸润, 两浸两轧, 得布样在 90℃焙烘 10min。染色结束后, 布样水洗并收集残液, 测定吸光度。将水洗后布样置于 0.2% 的皂液中, 95℃皂煮 10min, 取出布样再充分水洗, 收集残液, 测其吸光度。另取原染液 1mL 稀释至 100mL, 测其吸光度。最后利用朗伯-比尔定律求解其固色率为 90%。

[0091] 实施例 38 ~ 44

[0092] 方法同实施例 37, 即将实施例 30 ~ 36 制备的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料配成溶液, 采用两浸两轧、高温焙烘等染色工艺染对棉纤维进行染色, 染色结束后, 布样经水洗、皂洗等步骤, 并分别测定原液、残液及皂洗液的吸光度值, 测得固色率分别为 91%、87%、86%、90%、89%、94%、95%。

[0093] 实施例 45 ~ 46

[0094] 将实施例 37 及实施例 38 中染料染色工艺处理的织物按 GB/T8427-1998 标准作日晒牢度测试, 测得其日晒牢度等级均为 4 ~ 5。

[0095] 实施例 47 ~ 52

[0096] 方法同实施例 45, 即将实施例 39 ~ 44 中制备的染料染色工艺处理的织物作日晒牢度测试, 测得其日晒牢度等级分别为 5 ~ 6、5 ~ 6、4 ~ 5、4 ~ 5、6 ~ 7、6 ~ 7。

[0097] 结论

[0098] 本发明开发了一种新的高日晒牢度的聚乙烯胺-co-丙烯腈型自交联染料,并将其应用于纤维素纤维的染色等方面,在固色过程中不使用交联剂,减少了生产成本,简化了着色工艺,并赋予染色纤维好的日晒牢度,有效地解决传统交联染料固色率低、日晒牢度低、染色工艺复杂需要交联剂等问题。

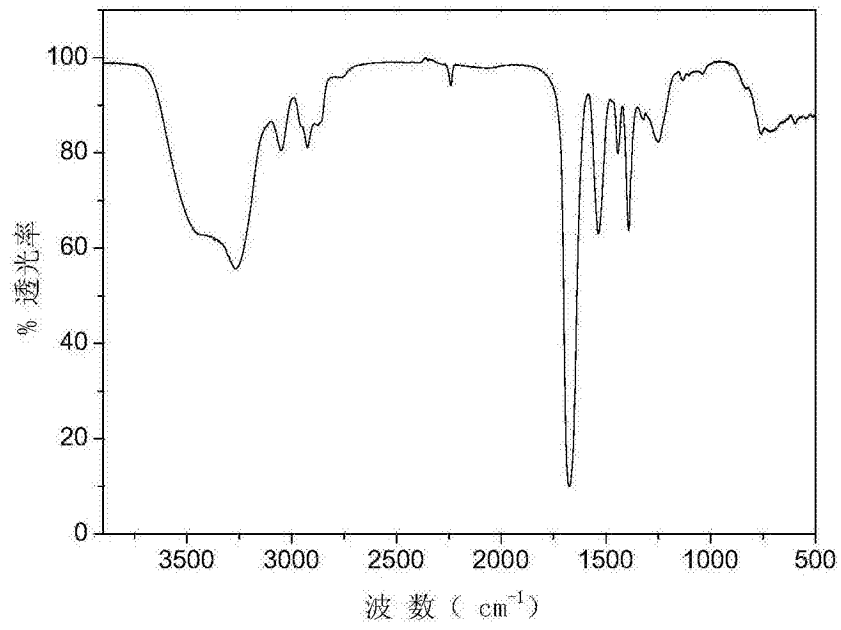


图 1

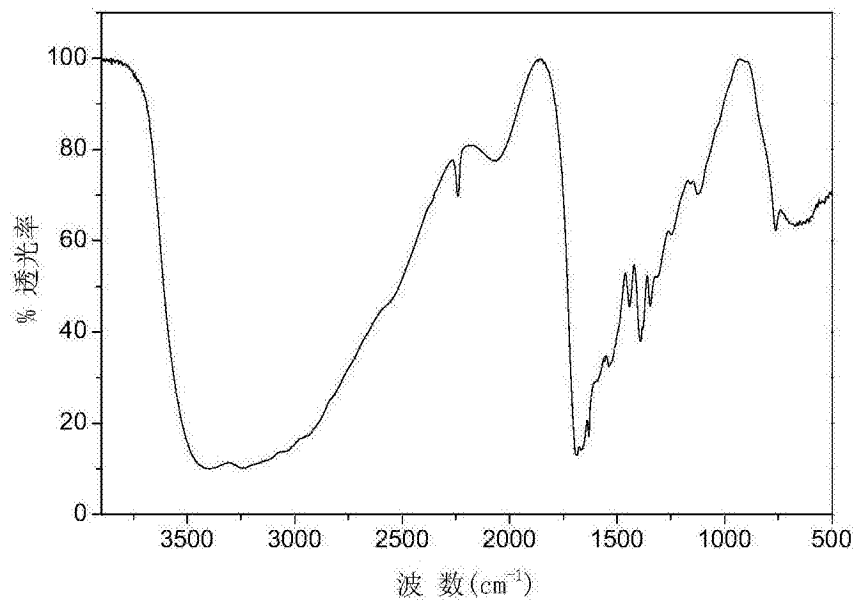


图 2