



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102584794 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201110445365. 1

(22) 申请日 2011. 12. 28

(73) 专利权人 泰兴锦云染料有限公司

地址 225404 江苏省泰州市泰兴经济开发区
新港路 10 号

(72) 发明人 赵卫国 苏金奇 鞠苏华 王国民

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 徐冬涛

(56) 对比文件

CN 101486844 A, 2009. 07. 22, 全文.

CN 1709981 A, 2005. 12. 21, 全文.

审查员 杨志培

(51) Int. Cl.

C07D 401/14(2006. 01)

C09B 62/51(2006. 01)

C09B 67/22(2006. 01)

C09B 67/24(2006. 01)

D06P 1/384(2006. 01)

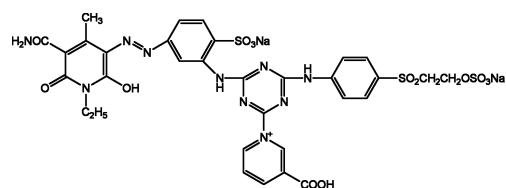
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

活性嫩黄 LA 及其制备工艺

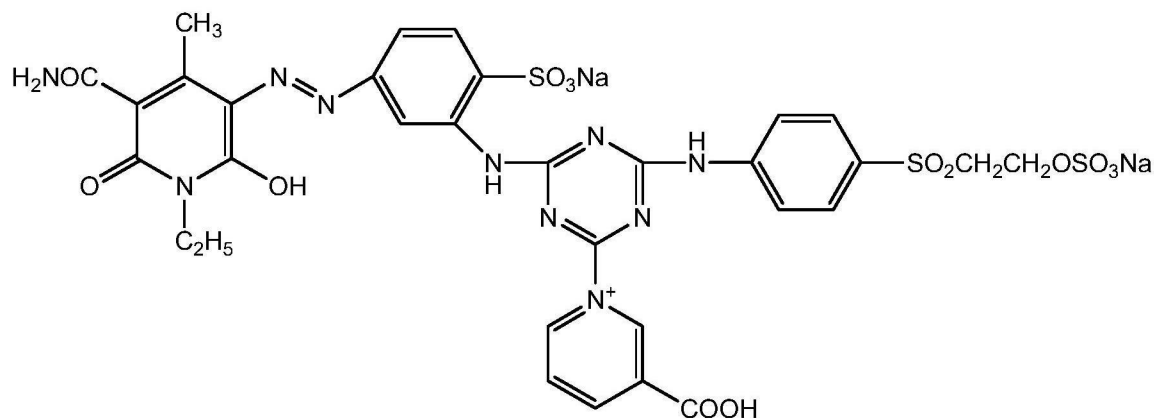
(57) 摘要

本发明公开了一种活性嫩黄 LA 及其制备工艺,该活性嫩黄 LA 具有式 (I) 结构。本发明所合成的活性嫩黄 LA 及复配制成的活性黑 LA、活性棕 LA 能和分散染料一浴法染色,染色具有微碱固色,纯碱用量仅为传统用量的 1/8-1/20;上染速率低,不易色花;染色温度、PH 值低,水解染料少,能提高各项牢度;布面净洗性好,废水排放少;溶解度高、直接性高、优良的配伍性和染色稳定性,确保了重现性和一次染成率等优点,尤其是绝对固色率高于现有活性黄 M-3RE5-10%,耐日晒、水洗及耐摩擦牢度高于现有品种 1-2 级。



(I)

1. 一种式 (I) 结构的化合物,



(I)。

2. 权利要求 1 所述化合物的制备工艺,其特征在于:三聚氯氰依次与 4-(β-羟乙基磺硫酸酯)苯胺、烟酸和 2,4-二氨基苯磺酸钠进行三次缩合反应,所得缩合物与湿润剂、盐酸和亚硝酸钠反应生成重氮盐,该重氮盐再与 1-乙基-3-氨基甲酰基-4-甲基-6-羟基-吡啶酮进行碱性偶合;

其中三聚氯氰与 4-(β-羟乙基磺硫酸酯)苯胺的第一次缩合反应的温度为 0~10℃,反应 pH 值为 2.0~4.5;所述烟酸参与的第二次缩合反应中,反应温度为 40℃~50℃,反应 pH 值为 5.0~6.5;所述 2,4-二氨基苯磺酸钠参与的第三次缩合反应中,反应温度为 90℃~105℃,反应 pH 值为 2.0~5.5;所述盐酸的浓度为 30%。

3. 根据权利要求 2 所述化合物的制备工艺,其特征在于:各原料三聚氯氰、4-(β-羟乙基磺硫酸酯)苯胺、烟酸、2,4-二氨基苯磺酸钠、湿润剂、盐酸、亚硝酸钠与 1-乙基-3-氨基甲酰基-4-甲基-6-羟基-吡啶酮的质量比为 18.5~19:29~30:12~13:20~21:0.08~0.15:24~25:6.5~7:18~19。

4. 根据权利要求 2 所述化合物的制备工艺,其特征在于:缩合物与湿润剂、盐酸和亚硝酸钠的反应温度为 0~10℃。

5. 根据权利要求 2 所述化合物的制备工艺,其特征在于:所述碱性偶合反应中,反应温度为 10℃~15℃,pH 值为 5~7。

6. 权利要求 1 所述的化合物在作为活性嫩黄低碱染料方面的应用。

活性嫩黄 LA 及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工领域,具体涉及一种可以作为活性嫩黄 LA 低碱染料的化合物及其制备方法。

背景技术

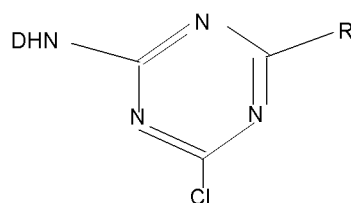
[0002] 随着科学技术的迅速发展,人类生活水平的不断提高,特别是生态环境保护受到前所未有的重视,现代纺织工业有了飞速的发展,纺织品的组成和结构有了明显的变化,已从传统的棉、毛、丝、天然纤维或涤纶、腈纶、粘胶等化纤的一种和两种纤维组成的产品,发展到多种纤维组成产品,不少纺织品由 7 ~ 8 种纤维所组成。纺织品中纤维组成的组合有三种途径,即通过纺丝、混纺和编织或交织,可得到多组分纤维、多组分纱线和多组分织物。由这些多组分纤维、纱线和织物开发了一大批新产品。

[0003] 多组分纺织品染色难度很大,不仅有纤维和染料因为化学和物理结构不同带来的染色矛盾,因此染色效率低,加工工序长,耗能耗水多、污水排放也多。进行一浴法染色可以大大节能减排,但是活性和分散染料一浴法染色存在许多矛盾,主要有以下几点:活性染料上染和固色温度较低,通常在 40℃ ~ 95℃,温度过高,染料水解速率加快,固色率降低,温度在 100℃ 以上时,部分染料还会遭到还原、水解破坏。分散染料染色,由于聚酯纤维难容胀,结构紧密,分散染料水溶性很低,所以上染温度都较高, PET 纤维在 130℃ 左右, PTT 和 PLA 等新型纤维染色温度虽然较低,也在 110℃ ~ 120℃ 范围,故两类染料很难有相同的最佳染色温度。适合分散和活性染料一浴法染色的染料应该是“一高三低”的染料。一高就是高上染率或固色率的染料,无论是分散染料,或是活性染料均应如此,三低则是低温、低碱(或中性)和低盐染色的染料,低温主要指分散染料,低碱和低盐则主要指活性染料。

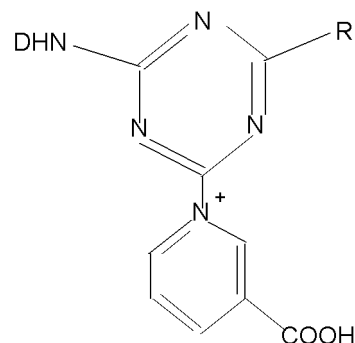
[0004] 近年来开发了不少高直接性、高反应性和高固色率的活性染料,主要是通过合成新的结构和改进商品加工来实现。包括多种类别的染料,单以烟酸基为离去基的染料为例,也有了不少研究。典型的一氯均三嗪类(MCT)和一烟酸均三嗪类(MNT)染料的结构分别如下:

[0005]

MCT

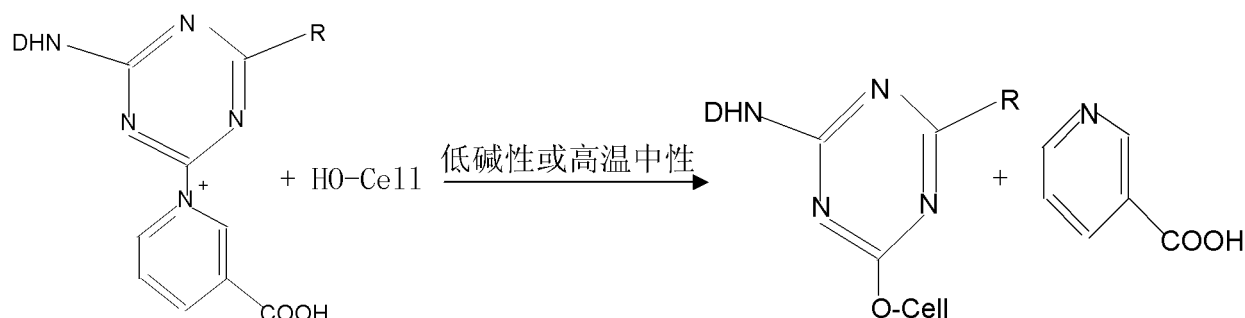


MNT



[0006] 它和一氯均三嗪染料结构类似,不同之外它是具有烟酸离去基,由于烟酸阳离子吸电子能力比氯原子强,所以它反应性比一氯均三嗪染料强,高温下可以进行低碱或中性固色,这类染料与纤维素分子的反应如下:

[0007]



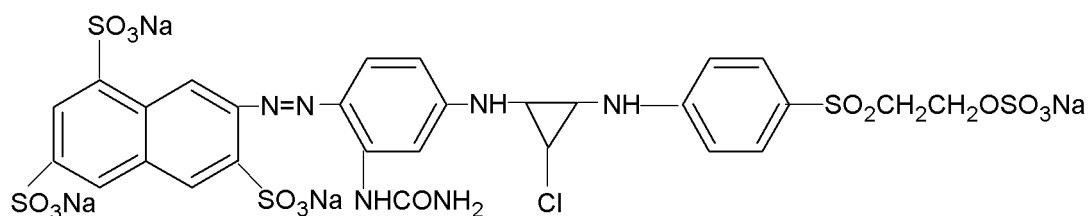
[0008] 许多其它叔胺与一氯均三嗪染料反应后也可以形成具有阳离子基的均三嗪活性染料,反应性均可大大提高,使染料可以进行低碱和中性固色,但固色效率不尽相同,因为一些染料固色速度虽然提高了,而其它一些性能,例如直接性、扩散性也会发生变化,在水解速度提高的同时,固色效率较低,甚至低于一氯均三嗪结构的母体染料,由一些低分子叔胺改性的这类染料还会出现脆布,释放出的叔胺气味很重,污染织物和环境,所以这类染料目前还主要是以烟酸均三嗪类的染料。

[0009] 这类染料分子中烟酸阳离子基在反应后被取代离去,使水解染料直接性是暂时性的,即暂时性“直接性”,不提高水解染料的直接性,有利于它从纤维上洗去。由以上可知,具有烟酸均三嗪基的染料不仅适合低碱、中性固色,也有利于低温、低盐染色。这些染料能够得到应用的原因,除了如前所述,烟酸均三嗪活性基具有反应性强、不消耗固色碱剂可以降低盐用量外,还在整个分子设计上有所发展,以提高它们的稳定性。

[0010] 由于活性黄 M-3RE 和分散染料一浴法染色时温度、PH 值过高,染料水解速率加快,上染率和固色率降低,水解染料多且不易从纤维上洗去。

[0011] 活性黄 M-3RE (C. I 活性黄 176) 最大吸收波长 λ_{\max} 为 414nm,其结构式如下:

[0012]



(II)

[0013] 现有技术中,制备活性黄 M-3RE 的工艺:3,6,8-三磺酸在盐酸及亚硝酸钠作用下形成重氮组份,与间脲酰氨基苯胺偶合,偶合物与三聚氯氰进行一次缩合,再与 4-(β-羟乙基砒硫酸酯)苯胺二次缩合,喷烘后得到产品。

[0014] 活性染料染色时要求要有足够的直接性,同时上染后要充分被纤维所固色,特别应该产生高固色牢度的染色,染色后各项牢度性能要好。上述工艺合成的活性黄 M-3RE(最大吸收波长 λ_{\max} 为 414nm) 在 110℃ 一浴法染涤棉的绝对固色率只有 45-52%,偏低;而且耐日晒牢度 3-4 级,耐水洗牢度只有 3 级、耐摩擦牢度只有 2-3 级,不能达到与分散染料一浴法染色的要求。

发明内容

[0015] 本发明的目的是为了克服现有技术的不足,提供一种可以作为低碱染料的活性嫩黄 LA 化合物。

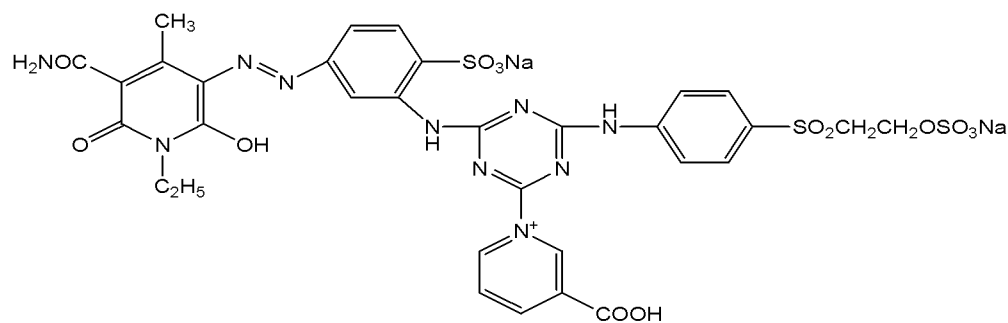
[0016] 本发明的另一目的是提供一种上述化合物的制备方法。

[0017] 本发明还有一个目的是提供一种上述化合物的用途。

[0018] 本发明的目的可以通过以下措施达到:

[0019] 一种活性嫩黄 LA 低碱染料,其为具有式 (I) 结构的化合物:

[0020]



(I)。

[0021] 该化合物作为活性嫩黄 LA 低碱染料时可与分散染料一浴法进行染色,具有微碱固色,纯碱用量仅为传统用量的 1/8-1/20;又可作为普通活性染料进行染色、印花;上染速率低,不易色花;染料水解少,能提高各项牢度;快速省时、安全;布面净洗性好,废水排放少;溶解度高、直接性高、优良的配伍性和染色稳定性,确保了重现性和一次染成率等优点,尤其是绝对固色率高于现有活性黄 M-3RE5-10%,耐日晒、水洗及耐摩擦牢度高于现有品种 1-2 级。其最大吸收波长为 λ_{\max} 为 426nm。

[0022] 式 (I) 化合物的一种制备方法(工艺)为:

[0023] 将三聚氯氰依次与 4-(β-羟乙基砒硫酸酯)苯胺、烟酸(吡啶-3-羧酸)和间双(2,4-二氨基苯磺酸)进行三次缩合反应,所得缩合物与湿润剂、盐酸和亚硝酸钠反应生成

重氮盐,该重氮盐再与 1-乙基-3-甲酰氨基-4-甲基-6-羟基-吡唑酮进行碱性偶合。

[0024] 其中各原料三聚氯氰、4-(β-羟乙基砒硫酸酯)苯胺、烟酸、间双、湿润剂、盐酸、亚硝酸钠与 1-乙基-3-甲酰氨基-4-甲基-6-羟基-吡唑酮的质量比为 18.5~19:29~30:12~13:20~21:0.08~0.15:24~25:6.5~7:18~19。三聚氯氰与 4-(β-羟乙基砒硫酸酯)苯胺的第一次缩合反应的温度为 0℃~10℃,反应 pH 值为 2.0~4.5,采用 4-(β-羟乙基砒硫酸酯)苯胺替代 3-(β-羟乙基砒硫酸酯)苯胺与三聚氯氰进行一次缩合反应,水解染料少。所述烟酸参与的第二次缩合反应中,反应温度为 40℃~50℃,反应 pH 值为 5.0~6.5;烟酸的加入使这类染料可适应 80~130℃高温中性固色。所述间双固体参与的第三次缩合反应中,反应温度为 90℃~105℃,反应 pH 值为 2.0~5.5,该反应可提高反应物浓度和速度。

[0025] 缩合物与湿润剂、盐酸和亚硝酸钠的反应温度为 0~10℃。所述湿润剂为 JS 或 MF 系列湿润剂,所述盐酸的浓度优选为 30%。在碱性偶合反应中,反应温度为 10℃~15℃,pH 值为 5~7。上述各反应的溶液可直接采用水。

[0026] 式 (I) 化合物的一种具体制备方法(工艺)为:

[0027] 在缩合桶中,加入适量冰水、三聚氯氰打浆 0.5~1.5 小时,加入对位酯(4-(β-羟乙基砒硫酸酯)苯胺)打浆 1~1.5 小时,小苏打调节 pH=2.0~4.5,温度 0~10℃,反应 2~4 小时;向到达终点的一次缩合液中加入烟酸,搅拌均匀后,升,调节 pH=5~6.5,反应 3~5 小时;然后再加入间双,升温至 90~105℃,调节 PH=2~5.5,反应 4~6 小时;终点到达后夹套降温 10~15℃待重氮。

[0028] 向降温后的缩合液中加入湿润剂,加冰降温至 5℃以下,加入盐酸和亚硝酸钠进行重氮反应,控制温度为 0~10℃反应 1 小时。

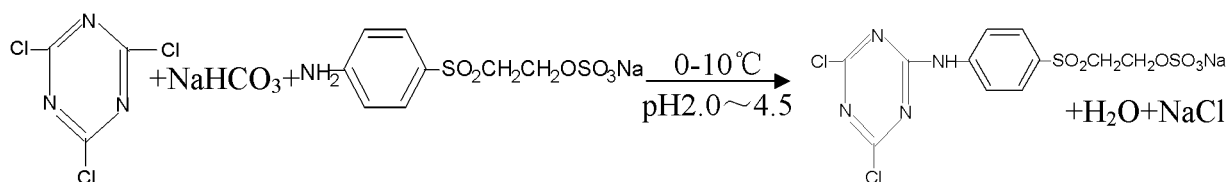
[0029] 将定量的 1-乙基-3-甲酰氨基-4-甲基-6-羟基-吡唑酮加入到重氮盐中,搅拌均匀后用纯碱水调节 pH 值,控制温度为 10~15℃,pH 值为 5~7,反应 2~3 小时。碱性偶合后,过滤,收集滤液,直接喷雾干燥得半成品,即式 (I) 化合物(其最大吸收波长 λ_{\max} 为 426nm),还可向其中加入稳定助剂。本法中的各原料及用量如上所述。

[0030] 本化合物的一种具体合成方程式如下:

[0031] 活性嫩黄 LA 的反应方程式如下:

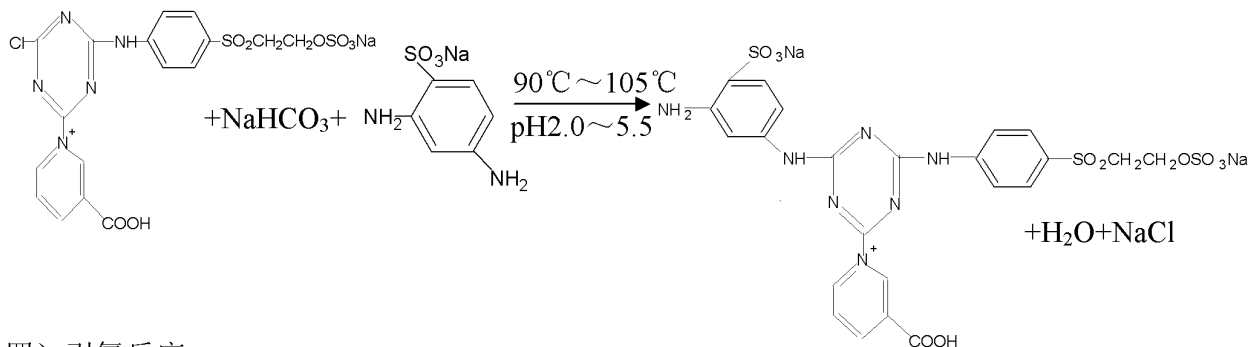
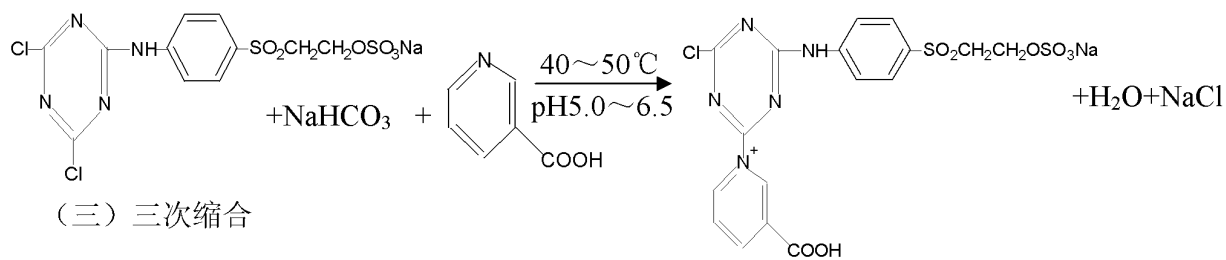
[0032] (一) 一次缩合

[0033]

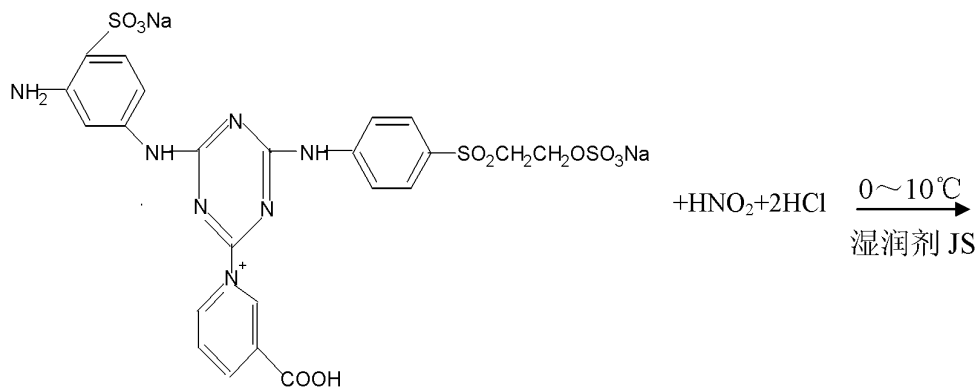


[0034] (二) 二次缩合

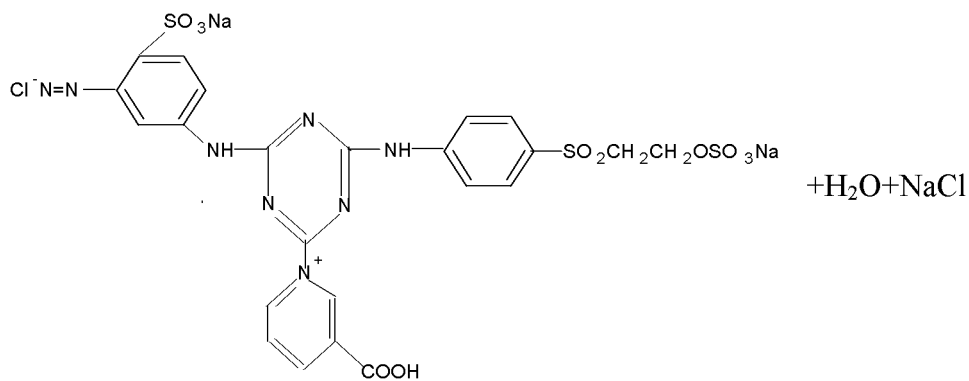
[0035]



四) 引氮反应

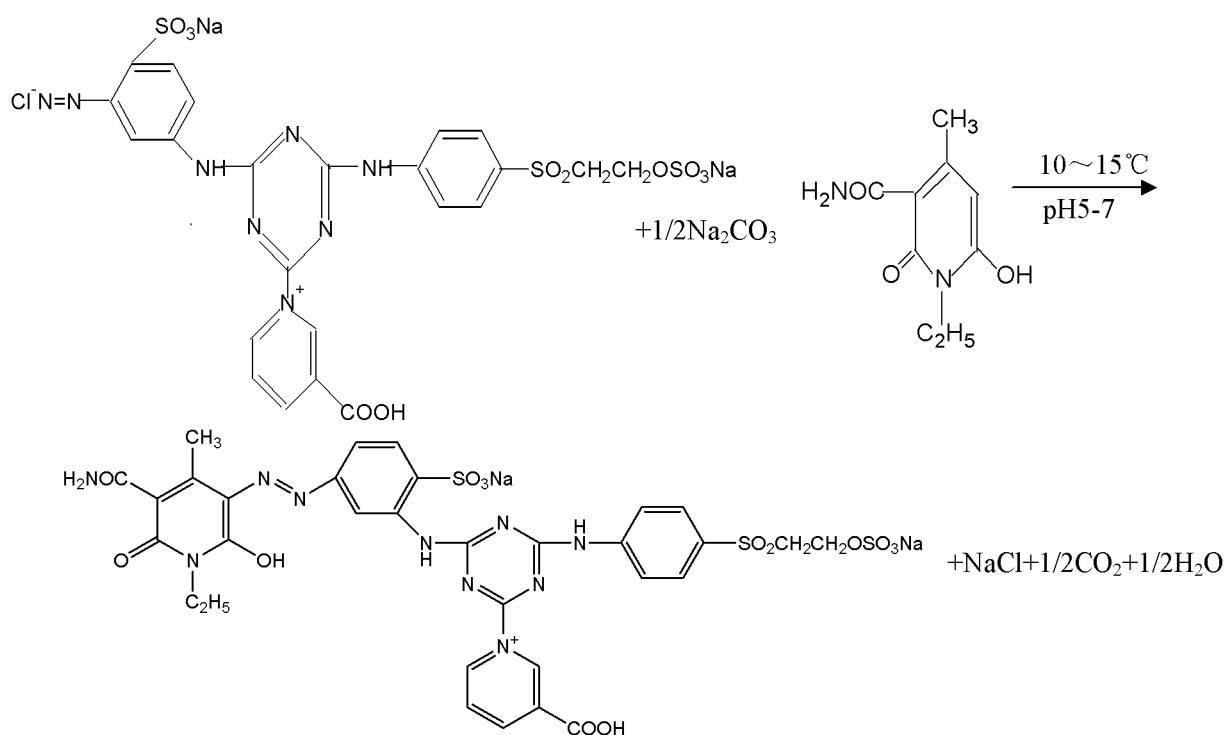


[0036]



[0037] (五) 偶合反应

[0038]



[0039] 本发明涉及式 (1) 活性嫩黄 LA 的制备工艺,包括下列反应:缩合反应、引氮反应、偶合反应。

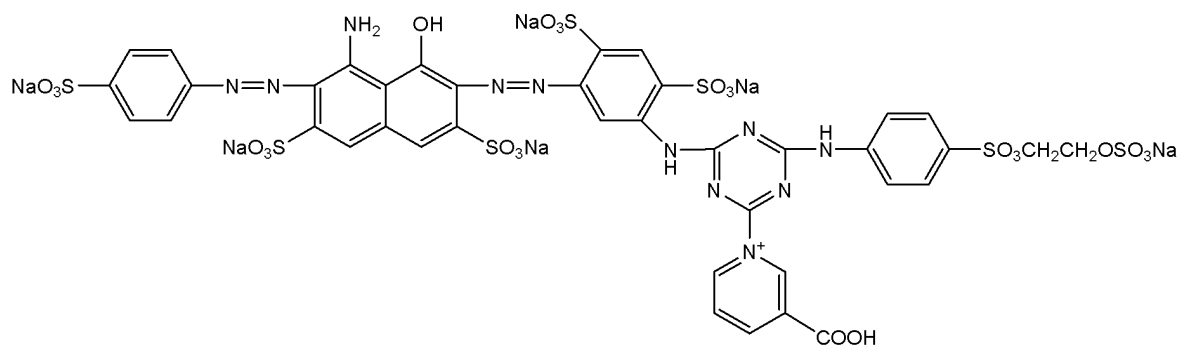
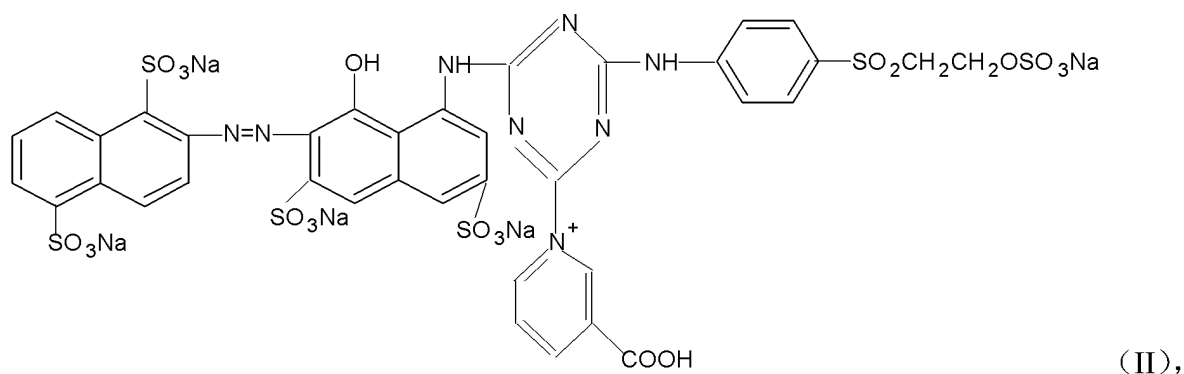
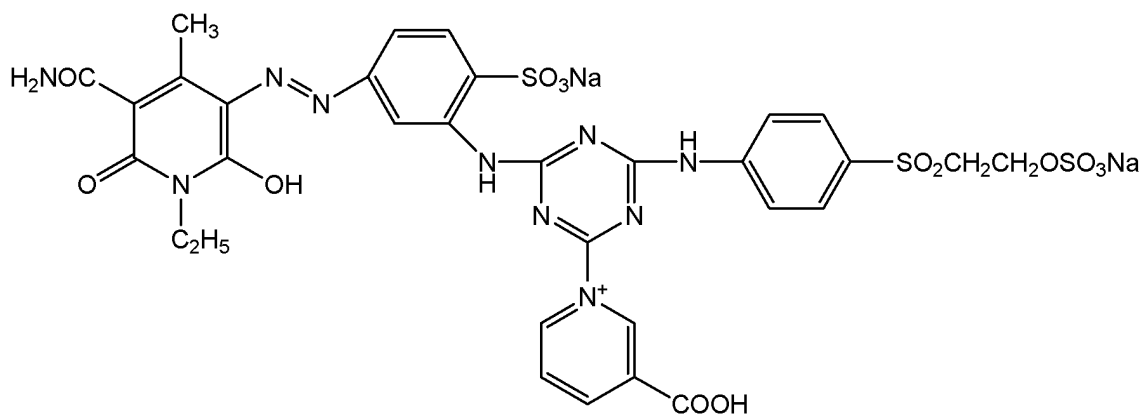
[0040] 本发明涉及的缩合反应改变传统的反应顺序:先制成母体染料再与活性基反应,产品的纯度低,造成固色率和其它各项牢度比较差。本发明采用原子经济理论先合成含活性基的中间体,再重氮与偶合组份偶合制成母体染料,提高了反应的转化率,产品的收率和纯度都提高。

[0041] 引氮反应改变传统方法:先将芳胺溶解,再降温加盐酸析出后,加入亚硝酸钠反应生成重氮组份。本发明采用将芳胺在冰水及少量湿润剂作用下形成溶液,再加入盐酸及亚硝酸钠反应生成重氮组份,节约了碱和酸的用量,制得的重氮组份异构体量少,再由其制得的活性嫩黄 LA 副产少,提高了其绝对固色率和其它各项牢度。

[0042] 本发明优选出最佳配比,合成得到比以前已知低碱染料性能更稳定的活性嫩黄 LA。

[0043] 本发明还提供了一种黑色或棕色染料,其包括活性组分化合物 (I)、化合物 (II) 和化合物 (III),三者的质量比为 20 ~ 40 : 10 ~ 20 : 40 ~ 70 ;

[0044]



[0045] 该黑色或棕色复配染料依然具有用碱量少,牢度高,重现性、一次染成率、固色率、稳定性好等优点。

[0046] 本化合物可以作为活性嫩黄 LA 低碱染料。其作为低碱染料染色时,具有微碱固色,纯碱用量仅为传统用量的 1/8-1/20;上染速率低,不易色花;染料水解少,能提高各项牢度;快速省时、安全;布面净洗性好,废水排放少;溶解度高、直接性高、优良的配伍性和染色稳定性,确保了重现性和一次染成率等优点,尤其是绝对固色率高于现有活性黄 M-3RE5-10%,耐日晒、水洗及耐摩擦牢度高于现有品种 1-2 级。

附图说明

[0047] 图 1 为活性嫩黄 LA 的生产工艺流程图。

[0048] 图 2 为活性黄 M-3RE 的生产工艺流程图。

[0049] 图 3 为活性黄 M-3RE、活性嫩黄 LA 的 UV 曲线对比图。

具体实施方式

[0050] 实施例 1：

[0051] 一、缩合反应

[0052] 向 1000ml 的烧瓶中,加入重量 50 份(质量份,下同)冰水、18.5 份三聚氯氰打浆 1 小时,加入 29.2 份对位酯工业品打浆 1-1.5 小时,小苏打 13 份调节 $\text{PH} = 2.0$,温度 $0 \sim 10^{\circ}\text{C}$,反应 3 小时;向到达终点的一次缩合液中加入 12.1 份烟酸,搅拌均匀后,升温至 40°C ,10.5 份小苏打调节 $\text{PH} = 5$,反应 4 小时;然后再加入 20.6 份间双,升温至 90°C ,5.8 份小苏打调节 $\text{PH} = 2$,反应 6 小时;终点到达后夹套降温 $10-15^{\circ}\text{C}$ 待重氮。

[0053] 二、引氮反应

[0054] 将重量份 0.1 份 JS-C 湿润剂(江阴市云亭产)加入到降温 $10-15^{\circ}\text{C}$ 的缩合液中,加入 20 份冰降温至 5°C ,加入 24.3 份 30% 盐酸及 6.55 份亚硝酸钠反应后形成重氮盐组份,反应 1 小时,用少量的氨基磺酸消除微过量的亚硝酸。

[0055] 三、偶合反应

[0056] 向上述重氮盐中加入 18.1 份 1-乙基-3-甲酰氨基-4-甲基-6-羟基-吡唑酮,搅拌均匀后用 10% 的纯碱水调节 pH 值,控制温度为 $15 \sim 20^{\circ}\text{C}$,pH 值为 $5 \sim 7$,反应 2-3 小时至重氮盐消失。过滤、收集滤液,将滤液直接喷雾干燥得半成品 128 份,加元明粉制成商品样为 179 份。

[0057] 其中部分半成品用无水乙醇重结晶后,进行检测：

[0058] m/e : 919.08(100.0%), 920.09(35.5%), 921.08(15.9%), 921.09(9.0%), 920.08(6.1%), 922.08(5.7%), 922.09(2.1%), 923.08(1.5%)。

[0059] C, 41.79; H, 3.18; N, 15.23; Na, 5.00; O, 24.35; S, 10.46。

[0060] 实施例 2：

[0061] 一、缩合反应

[0062] 向 1000ml 的烧瓶中,加入重量 50 份冰水、18.5 份三聚氯氰打浆 1 小时,加入 29.2 份对位酯工业品打浆 1-1.5 小时,小苏打 13.5 份调节 $\text{PH} = 2.5$,温度 $0 \sim 10^{\circ}\text{C}$,反应 3 小时;向到达终点的一次缩合液中加入 12.1 份烟酸,搅拌均匀后,升温至 45°C ,10.8 份小苏打调节 $\text{PH} = 5.5$,反应 4 小时;然后再加入 20.65 份间双,升温至 95°C ,5.93 份小苏打调节 $\text{PH} = 3$,反应 5.5 小时;终点到达后夹套降温 $10-15^{\circ}\text{C}$ 待重氮。

[0063] 二、引氮反应

[0064] 将重量份 0.1 份 JS-C 湿润剂(江阴市云亭产)加入到降温 $10-15^{\circ}\text{C}$ 的缩合液中,加入 20 份冰降温至 5°C ,加入 24.3 份 30% 盐酸及 6.57 份亚硝酸钠反应后形成重氮盐组份,反应 1 小时,用少量的氨基磺酸消除微过量的亚硝酸。

[0065] 三、偶合反应

[0066] 向上述重氮盐中加入 18.13 份 1-乙基-3-甲酰氨基-4-甲基-6-羟基-吡唑酮,搅拌均匀后用 10% 的纯碱水调节 pH 值,控制温度为 $15 \sim 20^{\circ}\text{C}$,pH 值为 6,反应 2-3 小时至重氮盐消失。过滤、收集滤液,将滤液直接喷雾干燥得半成品 129 份,加元明粉制成商品样为 181 份。

[0067] 实施例 3：

[0068] 一、缩合反应

[0069] 向 1000ml 的烧瓶中,加入重量 50 份冰水、18.5 份三聚氯氰打浆 1 小时,加入 29.2 份对位酯工业品打浆 1-1.5 小时,小苏打 13.8 份调节 PH = 3.0,温度 5 ~ 10℃,反应 3 小时;向到达终点的一次缩合液中加入 12.14 份烟酸,搅拌均匀后,升温至 45℃,10.85 份小苏打调节 PH = 5.5,反应 4 小时;然后再加入 20.7 份间双,升温至 100℃,6.1 份小苏打调节 PH = 4.5,反应 5 小时;终点到达后夹套降温 10-15℃待重氮。

[0070] 二、引氮反应

[0071] 将重量份 0.1 份 JS-C 湿润剂(江阴市云亭产)加入到降温 10-15℃的缩合液中,加入 20 份冰降温至 5℃,加入 24.3 份 30% 盐酸及 6.6 份亚硝酸钠反应后形成重氮盐组份,反应 1 小时,用少量的氨基磺酸消除微过量的亚硝酸。

[0072] 三、偶合反应

[0073] 向上述重氮盐中加入 18.18 份 1-乙基-3-甲酰氨基-4-甲基-6-羟基-吡啶酮,搅拌均匀后用 10% 的纯碱水调节 pH 值,控制温度为 15 ~ 20℃,pH 值为 6.5,反应 2-3 小时至重氮盐消失。过滤、收集滤液,将滤液直接喷雾干燥得半成品 129.4 份,加元明粉制成商品样为 181.6 份。

[0074] 实施例 4:

[0075] 一、缩合反应

[0076] 向 1000ml 的烧瓶中,加入重量 50 份冰水、18.5 份三聚氯氰打浆 1 小时,加入 29.2 份对位酯工业品打浆 1-1.5 小时,小苏打 14 份调节 PH = 3.5,温度 0 ~ 10℃,反应 3 小时;向到达终点的一次缩合液中加入 12.18 份烟酸,搅拌均匀后,升温至 50℃,11.2 份小苏打调节 PH = 6,反应 4 小时;然后再加入 20.79 份间双,升温至 105℃,6.26 份小苏打调节 PH = 5.5,反应 4.5 小时;终点到达后夹套降温 10-15℃待重氮。

[0077] 二、引氮反应

[0078] 将重量份 0.1 份 JS-C 湿润剂(江阴市云亭产)加入到降温 10-15℃的缩合液中,加入 20 份冰降温至 5℃,加入 24.3 份 30% 盐酸及 6.62 份亚硝酸钠反应后形成重氮盐组份,反应 1 小时,用少量的氨基磺酸消除微过量的亚硝酸。

[0079] 三、偶合反应

[0080] 向上述重氮盐中加入 18.22 份 1-乙基-3-甲酰氨基-4-甲基-6-羟基-吡啶酮,搅拌均匀后用 10% 的纯碱水调节 pH 值,控制温度为 15 ~ 20℃,pH 值为 6.5,反应 2-3 小时至重氮盐消失。过滤、收集滤液,将滤液直接喷雾干燥得半成品 130 份,加元明粉制成商品样为 182.4 份。

[0081] 实施例 5:活性艳红 LA

[0082] 一、缩合反应

[0083] 向 1000ml 的烧杯中,加入重量 50 份冰水、18.5 份三聚氯氰打浆 1 小时,加入 29.2 份对位酯工业品打浆 1-1.5 小时,小苏打 13.4 份调节 PH = 3.0,温度 0 ~ 10℃,反应 3 小时;向到达终点的一次缩合液中加入 33.7 份 H 酸粉末,搅拌均匀后,升温至 40℃,10.6 份小苏打调节 PH = 4.5,反应 4 小时;然后再加入 12 份烟酸,升温至 80℃,5.3 份小苏打调节 PH = 3.5,反应 6 小时;终点到达后降温 20-25℃待偶合。

[0084] 二、引氮反应

[0085] 将重量份 29.6 份 1,5-二磺酸-2-萘胺加入到 40 份冰水、0.1 份 JS-C 湿润剂中打浆 1 小时,加入 11.3 份 30% 盐酸及 6.8 份亚硝酸钠反应后形成重氮盐组份,控制温度 5℃,反应 1-2 小时。

[0086] 三、偶合反应

[0087] 向降温到 20℃ 的缩合组份中加入 12.5 份小苏打,搅拌均匀后将上述重氮盐组份快速加入其中进行碱性偶合,温度控制在 15-18℃,pH 值为 6.0,反应至重氮盐消失。过滤、收集滤液,将滤液直接喷雾干燥得式 (II) 化合物活性艳红 LA158 份。

[0088] 将活性艳红用无水乙醇重结晶后,进行检测:

[0089] m/e:1222.89(100.0 %),1223.89(45.9 %),1224.88(27.3 %),1224.89(15.7 %),1225.89(13.9 %),1226.89(4.0 %),1226.88(3.6 %),1223.88(3.0%),1225.88(1.9%),1227.88(1.5%),1225.90(1.1%),1227.89(1.0%)。

[0090] C,36.31;H,1.98;N,9.15;Na,9.39;O,27.45;S,15.72.

[0091] 实施例 6:活性深兰 LA

[0092] 一、引氮、酸偶反应

[0093] 在 1000ml 的烧杯中,加入适量 45 份冰水、17.3 份对氨基苯磺酸钠与 0.2 份促进剂打浆 1 小时,加 20 份冰降温至 5℃,加入 30.4 份 30% 盐酸和 7.1 份亚硝酸钠进行重氮反应,控制温度为 0~10℃ 反应 1 小时,用少量氨基磺酸消除微过量的亚硝酸。

[0094] 在搅拌下向重氮盐中细流加入浓度为 341 份 10% 的 H 酸溶液,控制温度小于 5℃,加入时间 1.5 小时,加完后控制温度 5℃ 反应 20 小时至重氮盐消失,用 10% 的纯碱水调节 PH = 6.5,溶清待碱偶。

[0095] 二、缩合反应

[0096] 向 1000ml 的烧瓶中,加入重量 50 份冰水、18.5 份三聚氯氰打浆 1 小时,加入 29.2 份对位酯工业品打浆 1-1.5 小时,小苏打 13 份调节 PH = 2.0,温度 0~10℃,反应 3 小时;向到达终点的一次缩合液中加入 12.1 份烟酸,搅拌均匀后,升温至 40℃,10.5 份小苏打调节 PH = 5,反应 4.5 小时;然后再加入 20.6 份间双,升温至 90℃,5.84 份小苏打调节 PH = 2.3,反应 6 小时;终点到达后夹套降温 10-15℃ 待重氮。

[0097] 三、引氮反应

[0098] 将重量份 0.1 份 JS-C 湿润剂(江阴市云亭产)加入到降温 10-15℃ 的缩合液中,加入 20 份冰降温至 5℃,加入 24.3 份盐酸及 6.55 份亚硝酸钠反应后形成重氮盐组份,反应 1 小时,用少量的氨基磺酸消除微过量的亚硝酸。

[0099] 四、碱偶反应

[0100] 将重氮盐加入到调节好 PH 值的偶合液中,搅拌均匀后用 10% 纯碱水 41 份缓慢调节 PH = 6.5,控制温度为 10℃,pH 值为 6.5 反应至重氮盐消失。过滤、收集滤液,将滤液直接喷雾干燥得式 (III) 活性深兰 LA151 份。

[0101] 将活性深兰用无水乙醇重结晶后,进行检测:

[0102] m/e:1409.85(100.0 %),1410.86(43.4 %),1411.85(33.8 %),1412.85(16.8 %),1411.86(16.8 %),1410.85(9.7 %),1412.86(4.8 %),1413.84(4.3%),1413.86(3.8%),1413.85(3.1%),1414.85(2.2%),1414.86(1.3%)。

[0103] C,33.20;H,1.86;N,10.92;Na,9.78;O,28.35;S,15.91.

[0104] 实施例 7 :采用活性嫩黄 LA20 份,活性艳红 LA10 份和活性深兰 LA70 份进行复配制成活性黑 LA。

[0105] 实施例 8 :

[0106] 采用活性嫩黄 LA20 份,活性艳红 LA20 份和活性深兰 LA60 份进行复配制成活性棕 LA。

[0107] 实施例 1、2、3、4、5、6 中所用对位酯、烟酸和间双含量要每批严格分析,确保反应终点到达,成品色光纯正。半成品色光偏差通过烟酸和间双的用量调整。如烟酸的用量增加,产品的色光就偏黄光;如间双的用量增加,产品的色光就偏红光。另外绝对固色率、耐日晒、水洗及耐摩擦牢度等都有所提高。具体情况见表 1。

[0108] 通过实例 1-4 所合成的活性嫩黄 LA 与现有技术合成的活性黄 M-3RE 相比具有下列特性:活性嫩黄 LA 能和分散染料一浴法染色,染色具有微碱固色,纯碱用量仅为传统用量的 1/8-1/20;上染速率低,不易色花;染色温度、PH 值低,水解染料少,能提高各项牢度;布面净洗性好,废水排放少;溶解度高、直接性高、优良的配伍性和染色稳定性,确保了重现性和一次染成率等优点,尤其是绝对固色率高于现有活性黄 M-3RE5-10%,耐日晒、水洗及耐摩擦牢度高于现有品种 1-2 级。通过实例 1-4 合成的活性嫩黄 LA 与实例 5 合成的活性艳红 LA、实例 6 合成的活性深兰 LA 按不同的比例进行复配制成活性黑、活性棕。

[0109] 表 1

[0110]

| 技术指标 品 种 | 染色温度 (度) | 碱用量 g/l | 提升力 | 绝对固 色率 | 耐日晒 牢度 | 耐水洗 牢度 | 耐摩擦 牢度 |
|-------------|-------------|------------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 活性黄 M-3RE | 110 | 20 | 6% | 46% | 3-4 | 3 | 2-3 |

[0111]

| | | | | | | | |
|-------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| 实施例 1 | 110 | 2.0 | 8% | 56% | 4-5 | 4-5 | 3-4 |
| 实施例 2 | 110 | 2.2 | 8% | 59% | 5-6 | 4-5 | 3-4 |
| 实施例 3 | 110 | 2.5 | 8% | 61% | 5-6 | 5 | 3-4 |
| 实施例 4 | 110 | 2.5 | 8% | 60% | 5-6 | 5 | 3-4 |

[0112] 在表一性能指标的测试过程中,采用了以下标准:

[0113] GB/T2374-1994 染料染色测定的一般条件规定

[0114] GB/T2381-1994 染料中不溶物含量的测定方法

[0115] GB/T2387-1980 活性染料染色色光和强度的测定方法

[0116] GB/T2389-1980 活性染料中水解染料与标准样品相对含量的测定方法

[0117] GB/T2391-1980 活性染料吸色率和固色率的测定方法

[0118] GB/T3671.1-1996 水溶性染料溶解度和溶解稳定性的测定

[0119] GB/T4841.1-1984 1/1 染料染色标准深度色卡

[0120] GB/T6678-1986 化工产品采样总则

[0121] GB/T8427-1998 纺织品 色牢度试验 耐人造光色牢度:氙弧

[0122] GB/T3920-2008 纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度

[0123] GB/T3921.2-1998 纺织品 色牢度试验 耐洗色牢度:试验 2

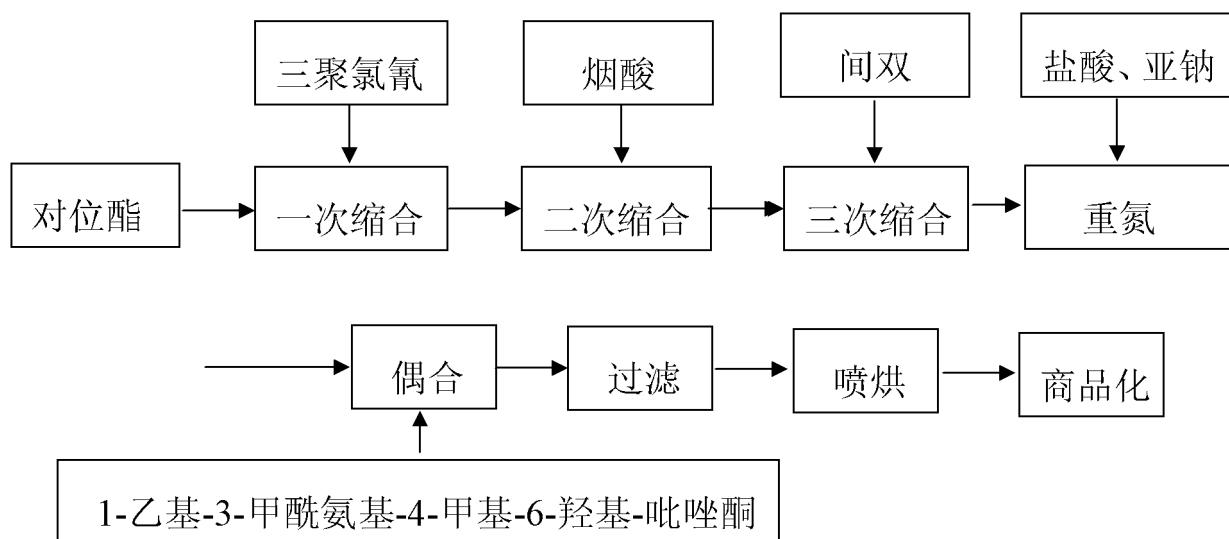


图 1

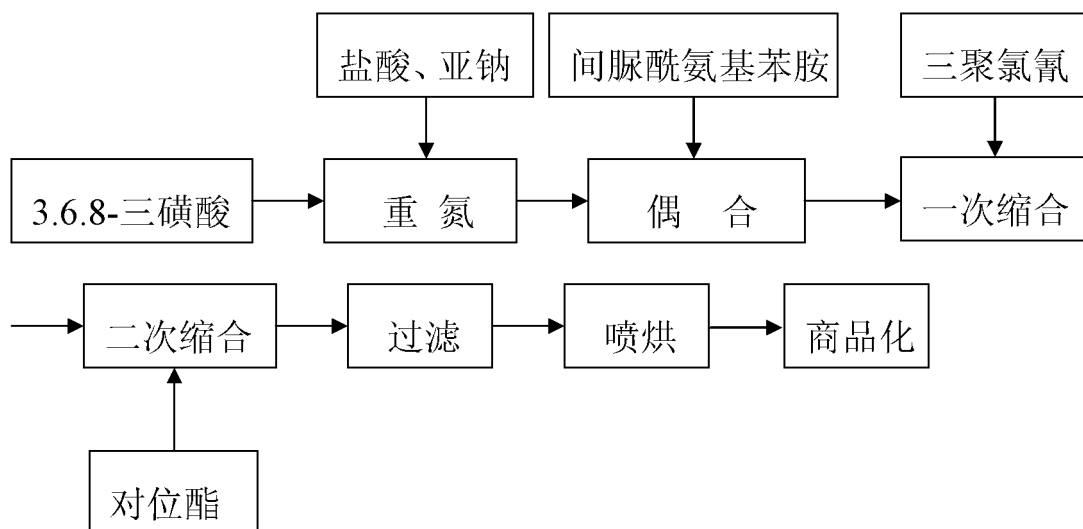


图 2

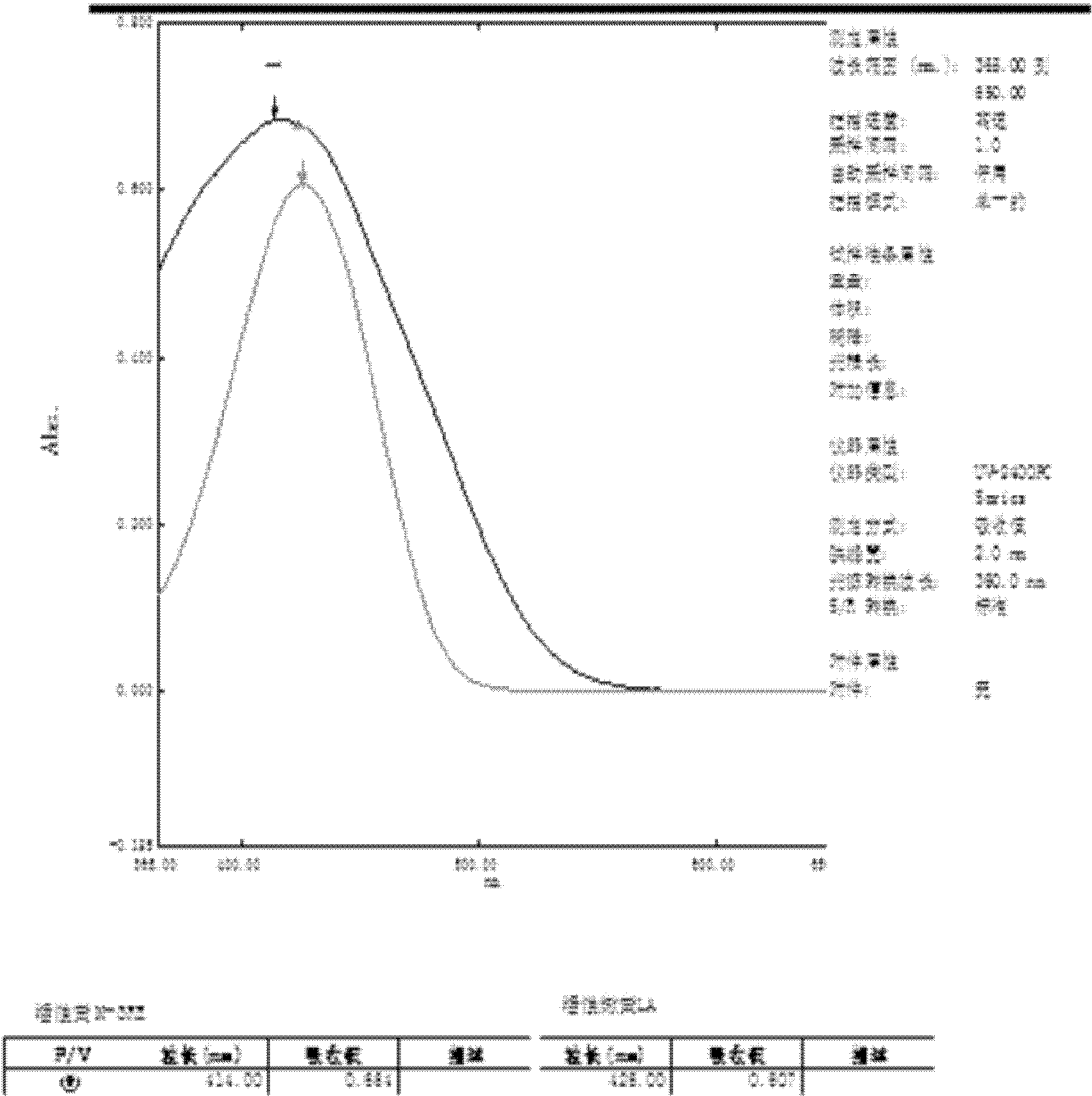


图 3