

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09B 1/16 (2006.01)
C09B 1/467 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610161403.X

[43] 公开日 2007年6月6日

[11] 公开号 CN 1974673A

[22] 申请日 2006.12.7

[21] 申请号 200610161403.X

[71] 申请人 徐州开达精细化工有限公司

地址 221009 江苏省徐州市南郊积水坝

[72] 发明人 尚庆合 项德芝 邵颖

[74] 专利代理机构 徐州市三联专利事务所

代理人 周爱芳

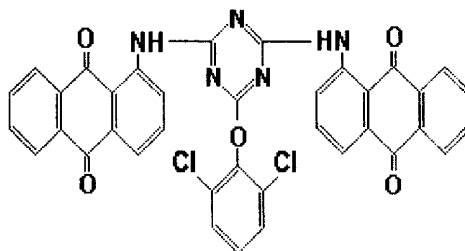
权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

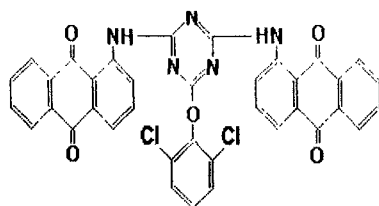
蒽醌三嗪型还原染料 2-(2',6'-二氯苯氧基)-4,6-二(1''-蒽醌氨基)-1,3,5-三嗪及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了下列新颖结构通式的蒽醌三嗪型还原染料 2-(2',6'-二氯苯氧基)-4,6-二(1''-蒽醌氨基)-1,3,5-三嗪：它是由三聚氯氰依次与 2,6-二氯苯酚、1-氨基蒽醌反应，生成 2-(2',6'-二氯苯氧基)-4,6-(1''-蒽醌氨基)-1,3,5-三嗪；该染料作为还原染料染棉、分散染料热熔法染涤纶，还可以作为有机颜料用于油漆、清漆、油墨和有机物的着色。该染料具有亲和力高，匀染性好的优点。



1、蒽醌三嗪型还原染料 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-(1''-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪, 其特征是其结构通式为:



(A)

2、一种权利要求 1 所述结构通式 (A) 还原染料的制备方法, 其特征是以三聚氯氰为原料, 在邻二氯苯或硝基苯溶剂中, 三聚氯氰与 2, 6-二氯苯酚反应, 制得 2, 4-二氯-6-(2', 6'-二氯苯氧基)-1, 3, 5-三嗪, 再与 1-氨基蒽醌反应, 制得 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1''-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪还原染料, 具体包括如下步骤:

(1) 三聚氯氰与 2, 6-二氯苯酚在邻二氯苯或硝基苯中, 无论有无缚酸剂的存在下, 发生取代反应, 脱去一两分子氯化氢生成 2, 4-二氯-6-(2', 6'-二氯苯氧基)-1, 3, 5-三嗪 (B); 其中:

各反应物摩尔比为: 三聚氯氰: 2, 6-二氯苯酚: =1: 0.9~1.2;

反应条件为: 反应压力为-0.01~0Mpa; 反应温度为 0~50℃; 反应时间为 1~8 小时;

(2) 在同一反应器中, 由步骤 (1) 反应得到的 (B) 与 1-氨基蒽醌在有无缚酸剂的存在下, 反应脱去两分子氯化氢、生成 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1''-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪 (A)。

反应物的摩尔比为: 三聚氯氰: 1-氨基蒽醌=1: 1.9~2.3;

反应温度为 130~200℃, 反应压力为-0.01~0Mpa; 反应时间为 2~10 小时。

3、根据权利要求 2 所述的还原染料的制备方法, 其特征是步骤 (1) 所述的配比 (摩尔比) 为: 三聚氯氰: 2, 6-二氯苯酚: =1: 0.95~0.99; 反应压力为-0.01~-0.005Mpa; 反应时间为 2~3 小时。

4、根据权利要求 2 所述的还原染料的制备方法, 其特征是步骤 (2) 所述的配比 (摩尔比) 为: 三聚氯氰: 1-氨基蒽醌=1: 2.1; 反应压力为-0.02~

-0.01Mpa; 温度为 140~160℃; 反应时间为 4~6 小时; 反应收率以三聚氯氰计为 90~95%。

5、根据权利要求 2 所述的还原染料的制备方法,其特征是步骤(1)和步骤(2)反应是在邻二氯苯或硝基苯中进行的。

6、根据权利要求 2 所述的还原染料的制备方法,其特征是步骤(1)和步骤(2)反应中可以使用缚酸剂碳酸钠以脱去反应生成的氯化氢,最适宜的方法是保持反应器中呈微负压状态以转移反应生成的氯化氢。

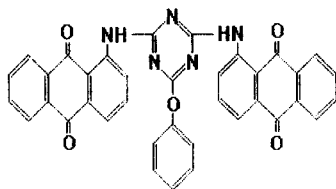
蒽醌三嗪型还原染料 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1'-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪及其制备方法

技术领域

本发明属于染料，特别是蒽醌三嗪型还原染料，具体是 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1'-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪及其制备方法

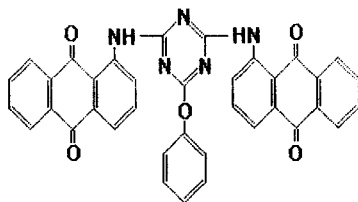
背景技术

美国专利 3, 040, 045 介绍，在常温下，在硝基苯溶剂中，三聚氯氰与 1-氨基蒽醌反应制得 2, 4-双(1'-蒽醌氨基)-6-氯-1, 3, 5-三嗪，再与苯酚和氢氧化钠溶液反应，得到 2-苯氧基-4, 6-二(1'-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪还原染料，染棉为黄色。具体结构为：



该专利方法制得的染料中含有较多的杂质，色光萎暗，不鲜艳。

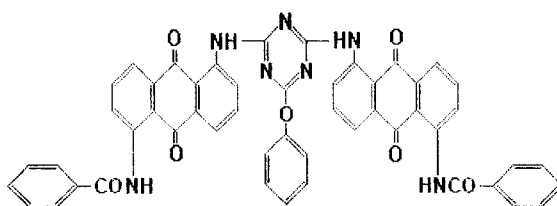
英国专利 1, 029, 444 介绍，在常温下，于无水邻二氯苯溶剂中，苯酚钠与三聚氯氰反应，得到 2, 4-二氯-6-苯氧基-1, 3, 5-三嗪，的混合液，再与 1-氨基蒽醌于邻二氯苯中反应，得到 2-苯氧基-4, 6-二(1'-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪还原染料，染棉为黄色。具体结构为：



该专利方法使用的苯酚钠是由苯酚与氢氧化钠反应制得的，其制备工序为：中和、滚筒干燥、粉碎。能耗高，不经济。

美国专利 3, 262, 933 介绍，在硝基苯溶剂中，2, 4-二氯-6-苯氧基-1, 3, 5-三嗪和无水 1-氨基-5-苯甲酰胺基蒽醌反应，得到金黄色的 2, 4-二(5'-苯甲酰胺基蒽醌-1'-氨基)-6-苯氧基-1, 3, 5-三嗪，作为还原染料，染棉为很强的金黄色，它同样可以作为一种金黄色的颜料用来为有机物着色，比如塑料，以及特别地适

用于油漆及清油漆工业中。具体的染料结构为：

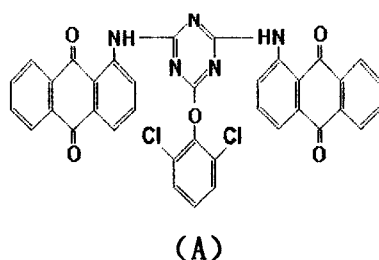


该专利方法中没有说明其中间产物 2, 4-二氯-6-苯氧基-1, 3, 5-三嗪的具体制备方法, 另一中间体 1-氨基-5-苯甲酰胺基蒽醌不易得到, 其最终制得的染料的颜色为金黄色。

发明内容

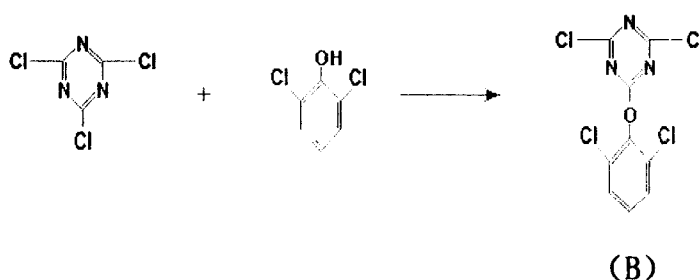
本发明的目的是提供一种蒽醌三嗪型还原染料及其制备方法, 即 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1''-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪还原染料及其方法。该染料作为还原染料染棉为黄色, 还可以作为分散染料用于涤纶纤维的热熔法染色, 以及作为有机颜料用于油漆、清漆、油墨和有机物的着色。

其技术方案如下: 以三聚氯氰为原料, 在邻二氯苯或硝基苯溶剂中, 三聚氯氰与 2, 6-二氯苯酚反应, 制得 2, 4-二氯-6-(2', 6'-二氯苯氧基)-1, 3, 5-三嗪, 再与 1-氨基蒽醌反应, 制得 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1''-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪还原染料。2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1''-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪还原染料的结构通式为:

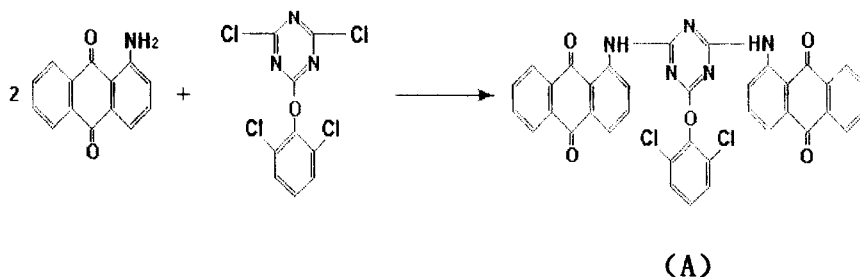


以三聚氯氰为原料制备上述染料的反应如下:

(1) 三聚氯氰与 2, 6-二氯苯酚发生取代反应生成 2, 4-二氯-6-(2', 6'-二氯苯氧基)-1, 3, 5-三嗪 (B);



(2) 在同一反应容器中 2, 4-二氯-6-(2', 6'-二氯苯氧基)-1, 3, 5-三嗪 (B) 再与 1-氨基蒽醌反应, 生成 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1''-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪 (A):



具体制备步骤如下:

1、取代反应生成 2, 4-二氯-6-(2', 6'-二氯苯氧基)-1, 3, 5-三嗪。

该反应是以邻二氯苯或硝基苯为溶剂, 加入或不加入铜盐催化剂和缚酸剂, 由三聚氯氰、2, 6-二氯苯酚在压力为 $-0.01\sim 0$ MPa 和温度为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 条件下反应, 脱去 1mol 氯化氢而制得。反应物的配比(摩尔比)为三聚氯氰: 2, 6-二氯苯酚=1: 0.9~1.2, 最佳配比(摩尔比)为 1: 1; 反应适宜温度为 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$, 最适宜温度为 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$; 反应适宜的压力为 $-0.01\sim 0$ MPa, 最适宜压力为 $-0.01\sim -0.005$ MPa; 反应时间为 1~8 小时, 最适宜时间为 2~3 小时。

2、取代反应生成 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1''-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪。

在同一反应容器中, 由 2, 4-二氯-6-(2', 6'-二氯苯氧基)-1, 3, 5-三嗪和 1-氨基蒽醌反应脱去 2mol 氯化氢, 生成 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1''-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪。反应物 2, 4-二氯-6-(2', 6'-二氯苯氧基)-1, 3, 5-三嗪与 1-氨基蒽醌的摩尔比为 1: 1.9~2.3, 最适宜配比(摩尔比)为 1: 2.1; 取代反应是在常压或微负压下进行的, 反应温度为 $130\sim 180^{\circ}\text{C}$, 最适宜温度为 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$; 反应收率以三聚氯氰计为 90~95%。

由于三聚氯氰极易水解, 所使用的各种原料均需无水。

所得产物为 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1''-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪, 经过检测其氮含量为 8.0%, 氯含量为 10.5%, 产品染棉、涤纶为鲜艳的纯黄色, 匀染性上佳, 对棉、涤纶的亲合力好, 各项染色坚牢度优异。

本发明的有益效果是: 该染料具有亲和力高, 匀染性好, 适宜于棉、涤纶的染色, 还适宜于丝、粘胶及其混纺织物的染色和印花, 适宜于棉纤维的染色和棉织物的印花, 还可用于染粘胶纤维、蚕丝和维棉织物以及涤纶、涤纶粘物染色。

具体实施方式

下面结合实施例及应用实例进一步阐述本发明的方法及效果。

实施例 1

在 500ml 三口烧瓶（装温度计、回流冷凝器，冷凝器内通入冷水，上附排气管及尾气吸收装置，以排除生成的 HCl 气体）中加入新鲜的或过滤回收的邻二氯苯 375g（约为 160ml），三聚氯氰 9.3 g，溶解后再加入 2, 6-二氯苯酚 8.2g。开启搅拌，在 40℃ 温度下搅拌 2~3 小时，取样测反应终点。终点到后加入 1-氨基蒽醌 20 g，升温至 150~155℃，保温反应 6 小时。降温至 100℃，过滤并用 50ml 150~60℃ 的新鲜邻二氯苯分三次洗涤，再将滤饼用水蒸气蒸馏至无邻二氯苯，过滤，用水洗涤至中性，干燥得 2-（2'，6'-二氯苯氧基）-4, 6-二（1''-蒽醌氨基）-1, 3, 5-三嗪。产品经检测其氮含量为 7.8 %（理论值为 8.0%），氯含量为 10.8 %（理论为 10.5%），产品染棉为鲜艳的纯黄色。

实施例 2

调整 1-氨基蒽醌用量为 22 g，按实施例 1 进行反应和处理，得到 2-（2'，6'-二氯苯氧基）-4, 6-二（1''-蒽醌氨基）-1, 3, 5-三嗪。产品经检测其氮含量为 8.2 %（理论值为 8.0%），氯含量为 10.2 %（理论为 10.5%），产品染棉为鲜艳的纯黄色，与实例 1 的样品比具有更大的红光。

实施例 3

使用实施例 1 过滤回收的邻二氯苯作溶剂，按实施例 1 的用量及条件进行反应和处理，得到 2-（2'，6'-二氯苯氧基）-4, 6-二（1''-蒽醌氨基）-1, 3, 5-三嗪。产品经检测其氮含量为 8.3 %（理论值为 8.0%），氯含量为 10.2 %（理论为 10.5%），产品染棉为鲜艳的纯黄色，与实例 1 的样品比具有更大的红光。

实施例 4

调整三聚氯氰用量为 9.5 g，按实施例 1 进行反应和处理，得到 2-（2'，6'-二氯苯氧基）-4, 6-二（1''-蒽醌氨基）-1, 3, 5-三嗪。产品经检测其氮含量为 7.9 %（理论值为 8.0%），氯含量为 10.4 %（理论为 10.5%），产品染棉为鲜艳的纯黄色，与实例 1 的样品比趋向蓝绿光。

实施例 5

调整 2, 6-二氯苯酚用量为 9.1 g，按实施例 1 进行反应和处理，得到 2-（2'，6'-二氯苯氧基）-4, 6-二（1''-蒽醌氨基）-1, 3, 5-三嗪。产品经检测其氮含量为 7.8 %（理论值为 8.0%），氯含量为 10.9 %（理论为 10.5%），产品染棉为鲜艳的纯黄

色，与实施例 1 的样品比趋向蓝绿光。

对照实例：用本发明原料、背景技术中所述美国专利 3, 040, 045 方法制作。

在 500ml 三口烧瓶（装温度计、回流冷凝器，冷凝器内通入冷水，上附排气管及尾气吸收装置，以排除生成的 HCl 气体）中加入新鲜的或过滤回收的邻二氯苯 375g（约为 160ml），三聚氯氰 9.3 g，溶解后再加入 1-氨基蒽醌 20 g。开启搅拌，升温至 130~150℃，保温反应 2~3 小时。加入 2, 6-二氯苯酚 8.2g，升温至 150~155℃，保温反应 6 小时。降温至 100℃，过滤并用 50ml 150~60℃ 的新鲜邻二氯苯分三次洗涤，再将滤饼用水蒸气蒸馏至无邻二氯苯，过滤，用水洗涤至中性，干燥得 2-(2', 6'-二氯苯氧基)-4, 6-二(1"-蒽醌氨基)-1, 3, 5-三嗪。产品经检测其氮含量为 8.5%（理论值为 8.0%），氯含量为 9.2%（理论为 10.5%），产品染棉为黄色，与实施例 1 的样品比色光萎暗，不鲜艳。

应用实例 1

在 300ml 陶瓷染缸中加入 1 份实例 1 的染料，20 份 5% 拉开粉溶液，18 份乙醇，加入含保险粉 0.085g，氢氧化钠 1.1g 的还原液 2000 份，升温至 60℃，还原 15 分钟，加入 50 份棉织物，在 60℃ 染色 45 分钟。将织物洗涤，空气氧化，用 0.5% 皂液皂煮 15 分钟，洗净，晒干，得到鲜艳的纯黄色染色品。

应用实例 2

在 400ml 烧杯中中加入 1 份实例 1 的染料，加少许水调成浆状，再加水 200ml，充分搅拌，使染料完全分散均匀，然后移入 500 ml 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，备用。用乙酸或乙酸钠调节染浴 PH=5~6，将处理的 50 份涤纶织物浸入染缸中，将染缸移入高温高压染色机中，加盖密闭进行染色，在自动搅拌下加热升温，约 45 分钟内将温度升至 130℃（压力为 1.7~1.8kg/cm²），保温染色 45 分钟，染毕，停止加热，将染机内蒸汽缓慢放出，当机内压力为常压、温度为 60℃ 以下时开启机盖，取出染样，充分水洗，绞干；

后处理：染料在下列条件下进行还原处理，将染样置于含有 85% 保险粉 1g 和 38% 氢氧化钠 1.5ml 的 500 ml 还原液中，在 70℃ 处理 15 分钟，取出洗净、绞干，在 70℃ 以下干燥、整理，得到鲜艳的纯黄色染色品。