[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09B 62/505
C09B 1/34

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95109172.7

[45]授权公告日 2001 年 10 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1072249C

[22]申请日 1995.6.22
[21]申请号 95109172.7
[30]优先权
[32]1994.6.24 [33]DE [31]P4422160.6
[73]专利权人 赫彻斯特股份公司
地址 联邦德国法兰克福
[72]发明人 A·V·D·埃尔茨
[56]参考文献
CN10086832A 1994. 5.18 C09B62/503
审查员 王守彦

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

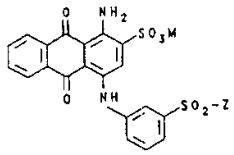
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 活性染料的制备方法

[57]摘要

制备 C. I. 活性蓝 19

其中在元素铜和磷酸盐缓冲剂存在下使溴胺酸与 3－硫酸根乙基砜—苯胺反应 。

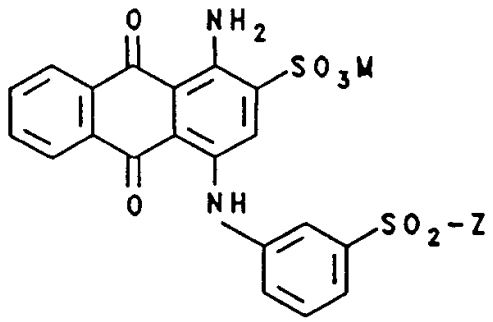


(I)

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

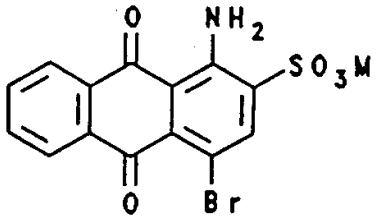
1. 式(*I*)的活性染料的制备方法



(I)

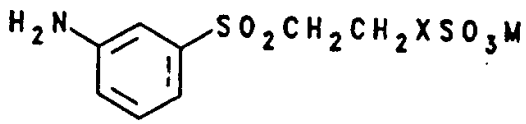
其中 Z 为式$-CH_2CH_2-OSO_3M$，$-CH=CH_2$ 或$-CH_2CH_2-SSO_3M$ 基团和 M 为氢或碱金属

其特征在于：使式(*II*)的溴胺酸



(II)

与式(III)的 3—(硫酸根乙基砜)苯胺



(III)

其中 X 有 O 或 S 的含意，

在有元素铜和磷酸盐缓冲剂存在的情况下进行反应，并将生成的

00.10.23

产品进行离析。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：Z 为式 $-CH_2CH_2-OSO_3M$，其中 M 为氢，钠或钾。

3. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：在开始反应时反应介质的 pH 值小于或等于 7。

4. 按照权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于：将以粉碎形式作为铜球或铜屑加入元素铜或在产生上述反应之前通过还原和沉淀新制备。

5. 按照权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于：所加入的元素铜的量为 4 至 16%（重量），以溴胺酸的量为基准计。

6. 按照权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于：在载体材料上加铜或做成铜丝网。

7. 按照权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于：将 NaH_2PO_4 和 $NaHPO_4$ 构成的混合物用作磷酸盐缓冲剂。

8. 按照权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于：通过加入磷酸和苛性钠溶液来制备磷酸盐缓冲剂。

9. 按照权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于：使用磷酸盐缓冲剂的浓度以溴胺酸为基计是 5 至 15%（重量）。

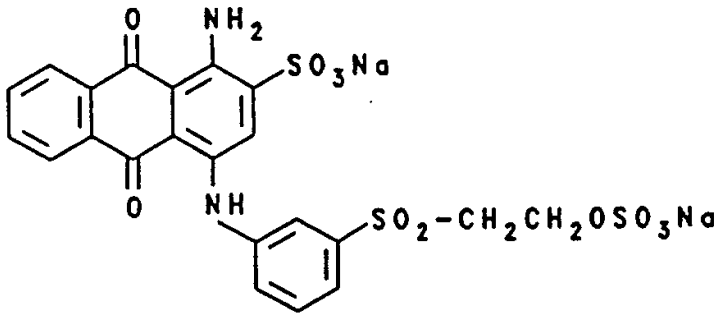
10. 按照权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于：反应温度为 60 至 95℃。

00·10·23

说　明　书

活性染料的制备方法

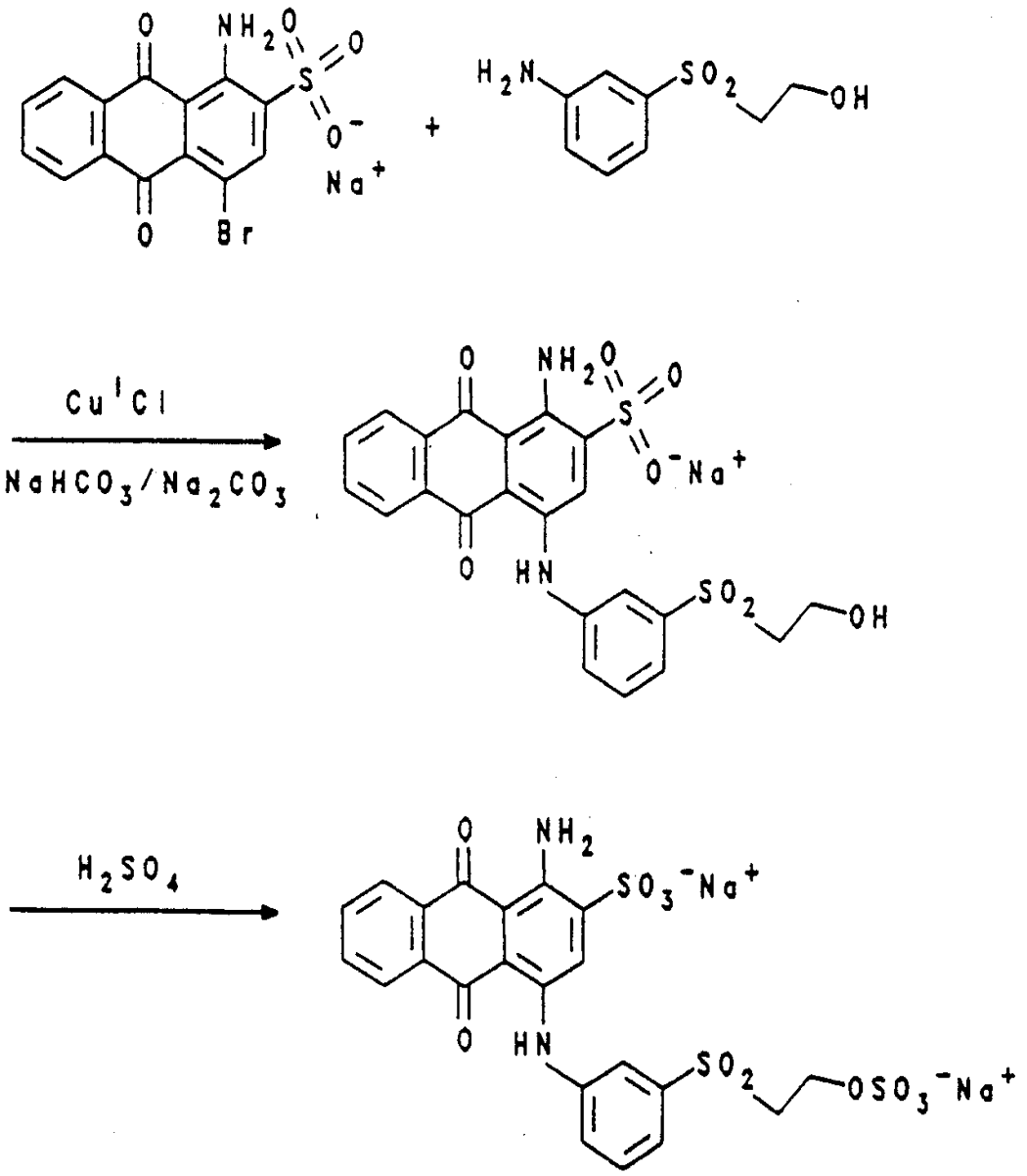
本发明属于活性染料领域。第一次公开在西德专利 *DE— A—* 965902 中的 *C. I.* 活性蓝 19 是用于制备纺织品上的亮蓝染色的最重要的活性染料之一。



这种染料的重要性一方面是牢度高，另一方面是染色鲜艳度高。

在参考资料中大量介绍的合成方法是从溴胺酸出发，溴胺酸与 3—羟乙基磺酰基苯胺缩合。其中得到了叫作羟基磺蓝的有色的化合物，必须或多或少投入费用采用一些方法对该化合物进行离析和提取(净化)，为了紧接着还要同硫酸产生酯化作用。

该合成过程如下：



将Cu^1 Cl用作催化剂，这要看是否在有氮的情况下加入附加物，或加少量的铜粉。大量的实验(如：T. D; Tuong, M, Hida

Ba11. Chem. soc. Japan, 43 (1970年，第1763页)报导了，在这种情况下的活性催化剂是一种Cu^{1}-化合物。一些公开的文献I 如：(CAS Nr.70:79158; 和CAS43: 6193g)也提到了如同$CuCo_3$的Cu^{11}-盐，但是它的最高收率为50%。

在T. D, Tuong, M. Hida, J, C, S Perkins 11, (1974年)第676页中报导出：PH值最高到10反应比率提高。在这种情况下显然使用了某种不同的化学计算法，因为当PH—值超过9时出现许多羟基胺酸就成了不需要的副产品。并因此降低了所需的染料收率。此外，在某一用Cu^{1}一些催化的体系中当PH—值较高时反应速度下降。

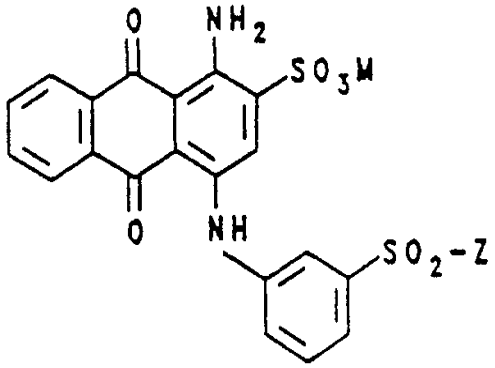
在Z. Vrba, Collect, Czech. Commun., 46(1) (1981年) 的杂志中报导出反应比率与所加入的碳酸盐的量的关系。 在同一篇公开的文献中还描述了同磷酸盐进行反应， 而不是同醋酸盐反应会发生这样好的效率。 所有这些反应在Zollinger， Color. Chemistry, VCH. Verlagsgesellschaft, Weinheim, 205-208, (1991年)中有报导。

所有例举的这些公开文献描述了有关羟基磺蓝的制备方法并且使用类似的催化剂体系。中国专利1034012A 还提到了由澳胺酸与3-(硫酸根乙基砜)-苯胺直接合成C. I. 活性蓝19。这种3-(硫酸根乙基砜)- 苯胺在其进行试验时当然不能提供可再制备的收率且很难控制。未提到使用催化剂的问题。 那里最好的方法是用3-(羟乙基疏基)-苯胺。

本发明目的在于：提供制备C. I. 活性蓝19的改进方法， 这种方法可克服现有技术中的上述缺点。

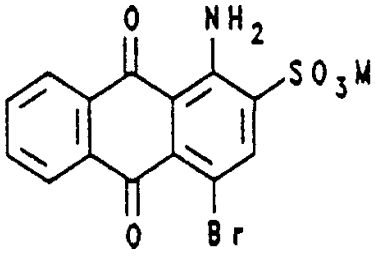
本方案的解决方式是出人意料的，即，把精细状的即具有大表面的元素铜作为催化剂体系使用，而磷酸盐缓冲剂作为缓冲体系使用并且最好在PH一值小于或关于7的情况下进行反应。

本发明目的就是提供一种制备式(I)的活性染料的方法



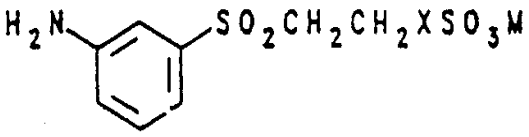
(I)

其中Z为式$-CH_2\ CH_2-OSO_3M$，$-CH=CH_2$或$-CH_2\ CH_2-SSO_3M$基团，而M为氢或碱金属，最好是锂，钠或钾，其特征在于：让式(II)中的溴胺酸



(II)

与式(III)中的3-(硫酸根乙基砜)-苯胺



(III)

其中X为O或S，

在元素铜与磷酸盐缓冲剂的存在下进行反应并离析生成的产品。

业已发现：本发明的反应也受到催化剂的量，缓冲剂浓度，PH一值，温度与反应物(Reaktanden)浓度的影响。最好是式(1)中的染料是以其硫酸酯的形式出现的，即其中Z有-$CH_2CH_2OSO_3M$的含量。意思是当PH值明显大于7时出现乙烯基形式，即Z是指- $CH=CH_2$。所以最好是PH一值等于或少于7时，特别是PH值为6.0至6.8时开始反应。

说明：精细分散的Cu^0催化反应的方式是出现60% 以上的硫酸酯形式和20%的乙烯基形式。这种铜可以其它粉状形式加入，如铜球，或铜屑或反应之前通过还原和沉淀来新制备，且必要时用合适的试剂如二甲基甲酰胺或EDTA进行活性化。待加入的元素铜的量以溴胺酸为基计适宜为4至16%(重量)，优选5至8%(重量)。也可以将Cu^0加到各种载体材料上，如陶瓷或塑料上，或做成铜丝网，这样，就可以大大降低用铜量，如可降低到4至6%(重量)，在做铜网时的实际消耗很难测定。

把由NaH_2PO_4和Na_2HPO_4组成的混合物当作磷酸盐缓冲剂使用比较合适，这样可将PH一值调整到所需要的范围。以溴胺酸为基计优选磷酸盐缓冲剂浓缩5%至15%(重量)。也可用与苛性钠溶液中和的且调整到某一规定PH值的磷酸替代盐。也可考虑磷酸盐缓冲

剂与例如草酸钠的混合物。

除了所需的主要产品(硫酸酯形式)之外，在实施本发明方法时也出现了上述染料的乙烯基形式，如副产品 4-H-1-氨基-2-磺基-蒽醌和4-羟基-1-氨基-2-磺基-蒽醌。当时的组成可控制得范围更宽些即，如果反应温度和用铜量降低，则反应时间就长些，但是副产品的浓度就低些。当然如果反应时间延长必然出现很多乙烯基形式。可获得的硫酸酯的最大值为70%。如果也让式(III)的最初化合物的最后残物进行最终反应，则另外一部分的硫酸酯—染料会产生乙烯基化作用。根据产品要求可通过使用的化学计算法和温度来控制该体系。

为了使硫酸酯达到好的收率，应使(II) 和(III) 的反应物(Reaktanden)的比例为1:1至1:1.3，优选1:1至1:1，1，且反应温度为60至95°C，优选70至90°C。反应时间则为5至45分钟。

分离反应溶液最好加入过滤助剂，如硅藻土用于过滤并将该透明溶液浓缩，接着进行干燥，最好用喷式(雾)干燥，这样可获得所需染料的钠盐(M=Na)。如果需要继续清洗(提纯)纳盐，则加上特殊的膜(Membranen)，如市售的由纤维素醋酸酯做的纳过滤膜。标准的气孔尺寸约为1nm。

如果纯度要求较高，尤其要求特别好的质量时，可将该染料通过加入KCl进行盐析，但是这样会形成难以溶解的钾盐。

当进行下一次反应时，该滤渣可再次使用。这样，磷酸盐缓冲剂的加入量就可大大降低。

当氧化反应成铜盐时，部分加入后的铜被消耗掉，并且这部分铜可根据电化学方法从该溶液中分离。但是对于本发明方法来

说无论如何要求：使铜主要以金属形式(Cu^0加入反应。但是可容许有少量的到5%(重量百分比)的Cu^{+1}盐。

合成实施例：

取0.1摩尔(71.8g，53.2%重量)溴胺酸加入到0.1摩尔(31.66g，88.75%重量)溶解的3-(硫酸根乙基砜)-苯胺(PH6.3)之中并搅拌直至出现均匀的分散。此外，再加入0.12摩尔磷酸二氢钠，0.2摩尔磷酸氢二钠和6g铜粉。将该混合物加热至90°C，同时使PH 一值降到5.6。当反应结束时PH值保持不变。15分钟之后反应结束。加入醋酸纤维素并且澄清过滤。接着对滤液进行喷式干燥或用KCl进行盐析。

收率(以溴胺酸当基计)：	～70%
纯度(HPLC)：	60.71%硫酸酯染料
[滤液]	19.44%乙烯基染料

当重新使用滤渣时， 需要一定量的缓冲剂且可能溴胺酸伴有少量的沉积物。

如果反应沉积物的浓度较适宜，这时溶解的部分(酯基染料，乙烯基染料)可以过滤。该滤渣中含有溴胺酸和铜及磷酸盐。这时应注意：不是变溴胺酸为不可能再有其它反应的苯胺酸。

通过加入铜粉和3-(硫酸根乙基砜)-苯胺可使滤渣继续反应。