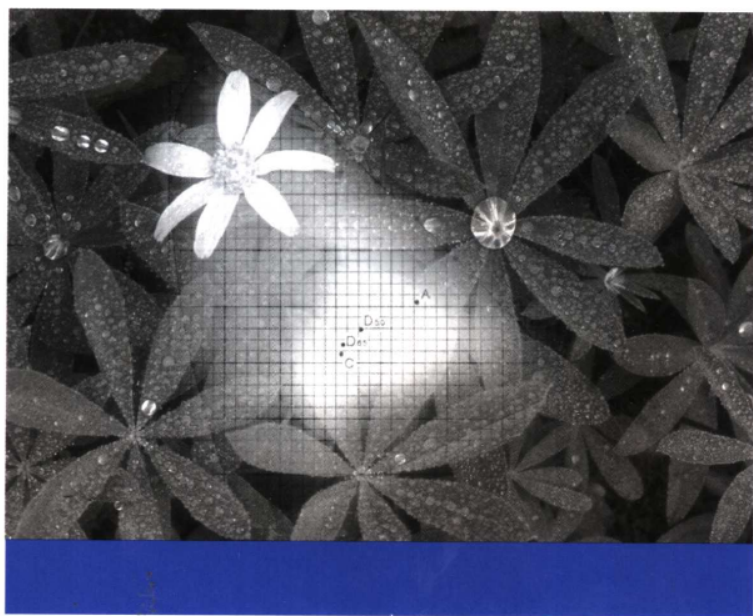


尹志刚 宫国梁 赵德丰 著

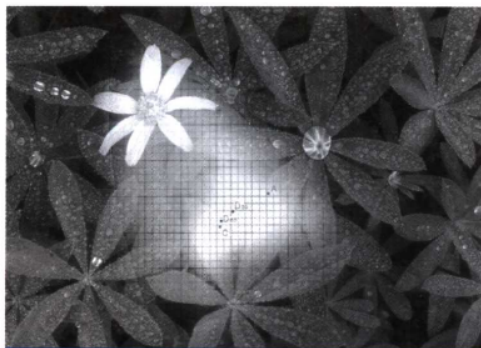
非诱变性芳胺中间体 及其偶氮染料



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心



非诱变性芳胺中间体及其偶氮染料

ISBN 7-5025-5462-9



9 787502 554620 >

ISBN 7-5025-5462-9/TQ · 1973 定价：36.00元

销售分类建议：化工/精细化工

非诱变性芳胺中间体 及其偶氮染料

尹志刚 宫国梁 赵德丰 著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

非诱变性芳胺中间体及其偶氮染料/尹志刚, 宫国梁, 赵德丰著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 4
ISBN 7-5025-5462-9

I. 非… II. ①尹…②宫…③赵… III. 偶氮染料-研究 IV. TQ613.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 041679 号

非诱变性芳胺中间体及其偶氮染料

尹志刚 宫国梁 赵德丰 著

责任编辑: 胡全胜 路金辉

责任校对: 顾淑云 战河红

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京兴顺印刷厂印刷

北京兴顺印刷厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 16 1/4 字数 287 千字

2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5462-9/TQ·1973

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

偶氮染料品种多、色谱全，是最大的一类工业染料。偶氮染料除了用于纺织材料、化学纤维、纸张、皮革等的染色外，还用于食品、药物、化妆品甚至皮肤的染色。近年来，偶氮染料也用于液晶显示、染料激光以及生命科学中的DNA分子荧光探针等现代高科技领域。

然而，研究发现，相当多的偶氮染料在其生产与使用过程中，会发生偶氮键的还原开裂形成致癌性芳胺，有些偶氮染料本身就致癌或者对人体具有过敏性。自20世纪70年代开始，世界各国相继开始禁止或限制一些有毒或被怀疑有毒的芳胺中间体及其偶氮染料的生产与使用。近年来，世界染料制造工业的生态及毒理协会(ETAD)又公布了一些具有潜在危险性的活性染料，其中，大部分品种为偶氮染料。中国是偶氮染料和纺织品生产与出口最多的国家之一，中国生产的染料品种中有104种被列为世界禁用染料，这严重影响了中国的染料生产与纺织品出口创汇，同时也给中国人民的生存环境造成不良影响。传统偶氮染料及其芳胺中间体的生产与使用正面临强大冲击，必须由目前的“污染环境型”生产工艺转变为“安全清洁型”生产工艺。所以，设计并合成新型的、染色性能优异的非诱变性芳胺中间体及其衍生的偶氮染料是全世界的染料工作者所面临的一大挑战，也是整个精细化工研究领域内一个非常重要和迫切的研究课题。在此情形下，作者与美国北卡大学合作，研究开发了取代联苯胺、苯系二胺、磷杂吡嗪环系氨基衍生物等一系列非诱变性芳胺中间体，由这些环境友好的芳胺中间体合成了相应的偶氮染料，并对其进行诱变性和染色性能研究，取得了很好的研究成果。作者将这些研究成果编撰成书——《非诱变性芳胺中间体及其偶氮染料》，填补了中国在此研究领域的空白，对中国环保染料的研制和开发提供了非常有益的借鉴。书中的取代联苯胺系列中间体将广泛用于印染、皮革等轻化工行业；苯二胺系列中间体是营养洗发、染发剂等的有效成分；书中还涉及到科学研究中，如何发现问题和怎样解决问题等研究思路。本书适合从事染料行业以及与染料相关学科的广大工作人员，特别是科研开发人员、大专院校的教师、研究生以及大学高年级学生使用。

栢锦宗

中国工程院院士

2004年2月于大连

前 言

偶氮染料具有合成工艺简单、成本低廉、色谱齐全（从红、黄、橙等浅色一直到蓝、猩红、绿、紫、棕、黑等深色）等优点，使其无论在品种或是在数量上均为最大的一类工业染料（约占世界染料市场的 60%~70%）。偶氮染料除了用于纺织材料、化学纤维、纸张、皮革等的染色外，还用于食品、药物、化妆品甚至皮肤的染色。近十几年来，偶氮染料又越来越多地用于液晶显示、染料激光、可擦重写光盘的记录介质，制造高密度、大容量和耐疲劳的三维“海量”光存储元件，以及生命科学中的 DNA 分子荧光探针等现代高科技领域。显然，偶氮染料是染料工业的主干，没有偶氮染料，整个染料工业就会黯然失“色”。

然而，相当多的偶氮染料在其生产与使用过程中，会发生偶氮键的还原开裂形成致癌性芳胺，有些偶氮染料本身就致癌或者对人体具有过敏性。这使得世界各国自 20 世纪 70 年代起相继开始禁止或限制一些有毒或被怀疑有毒的芳胺中间体及其偶氮染料的生产与使用。而且随着人们环境意识的增强，禁用偶氮染料的范围不断拓宽。1994 年 7 月 15 日德国政府颁布了禁用在特定条件下能够分解释放出 20 种致癌芳胺的偶氮染料法令（即《德国日用消费品法第二修正案》），后来，欧共体重申这一法令，并将释放出致癌芳胺的品种增加至 22 种，共涉及禁用的偶氮染料 118 支。近年来，世界染料制造工业的生态及毒理协会（ETAD）又公布了一些具有潜在危险性的活性染料，其中，大部分品种为偶氮染料。中国是偶氮染料和纺织品生产与出口最多的国家之一，中国生产的染料品种中有 104 种被列为世界禁用染料，这严重影响了中国的染料生产与纺织品出口创汇，同时也给中国人民的生存环境造成不良影响。基于此，我们与美国北卡大学（North Carolina University）的 Harold S. Freeman 教授合作，研究开发了非诱变性联苯胺、苯系二胺以及磷杂吡嗪环系氨基衍生物等非诱变性中间体及其偶氮染料，对它们的诱变性以及染色性能进行了深入研究，取得了一些阶段性成果，并编撰成此书，希望该书能够对中国环保染料的研制、开发提供一些借鉴。

本书共由 5 章组成，第 1 章主要向读者介绍了世界偶氮染料的生产、发展、繁荣以及面临的社会问题；第 2 章则根据前人已经研究的有关偶氮染料及其芳胺中间体的毒性、致癌以及诱变性数据，详细讨论了毒性、致癌、诱变性

等构效关系，并依据这些构效关系提出了非诱变芳胺中间体及其偶氮染料分子的设计原则与方法；第3章依据设计原则，详细研究了磷杂吡嗪环系氨基衍生物的合成、诱变性以及由这些非诱变性芳胺中间体形成偶氮染料的应用性能；第4章则根据芳胺致癌机理，设计合成了取代联苯胺，并用它们合成了双偶氮染料与三偶氮染料，从分子结构角度对这些环境友好的偶氮染料进行了直接性与应用性能研究，并从中筛选出一支性能优异的直接黑染料；第5章分为两部分，前半部分详细讨论了染发用苯系二胺中间体的合成、诱变性以及诱变性构效关系；后半部分则研究了金属络合染料的合成、诱变性以及诱变性构效关系。

本书曾得到河南省自然科学基金（0411020400）与河南省中青年骨干教师资助计划（20030606013）资助，对此作者深表谢意。

本书在编著过程中，得到中国工程院杨锦宗院士的鼓励和支持，台北科技大学赵豫洲教授的无私帮助，上海染料公司章杰先生的电话指点，大连理工大学精细化工国家重点实验室的周宇涵博士、修景海博士、张蓉女士等的特别帮助以及郑州轻工业学院附属学校李普老师的理解与支持。在此，对他们的关心、理解、帮助和支持表示最诚挚的感谢！另外，由于编著时间仓促，不妥之处希望读者批评指正。

E-mail: yinck@zzuli.edu.cn

yinck@263.net

尹志刚 宫国梁 赵德丰

2004年4月于郑州

内 容 提 要

本书是三位作者对多年染料研究工作的总结。本书首先对禁用染料进行了分析,在此基础上提出了非诱变性芳胺及其偶氮染料分子的设计思想。然后对磷杂吡嗪系非诱变性芳胺和非诱变性联苯胺以及由它们形成的偶氮染料在性能、合成设计、工艺过程、分析检验等方面作了详细阐述。最后又对苯系二胺类偶氮染料及其金属络合染料进行了诱变性分析和评价。

本书适合染料以及相关行业的工作人员,特别是科技人员和大专院校师生参考使用。

目 录

1 偶氮染料面临的挑战	1
1.1 偶氮染料的产生与发展	1
1.2 偶氮染料面临的挑战	3
1.2.1 偶氮染料致癌问题的发现及其应对	3
1.2.2 偶氮染料禁用法令涵义分析	9
1.2.3 偶氮染料禁用趋势分析	11
1.2.4 偶氮染料禁用引起的世界反映	13
1.2.5 偶氮染料禁用对中国染料工业的影响	14
致谢	16
参考文献	16
2 非诱变性芳胺及其偶氮染料分子设计	18
2.1 偶氮染料分子致癌机理探讨	18
2.1.1 偶氮还原开裂代谢过程	18
2.1.2 芳胺代谢过程	21
2.2 芳胺及其偶氮染料分子的安全性评价	24
2.2.1 毒性评价	24
2.2.2 致癌性评价	25
2.2.3 诱变性评价	25
2.3 毒性和诱变性与结构的关系	32
2.3.1 苯胺系列中间体	32
2.3.2 苯系二胺与联苯二胺	35
2.3.3 萘胺(酚)系列中间体	37
2.3.4 偶氮染料结构与毒性和诱变性的关系	38
2.4 非诱变偶氮染料分子设计方法	40
2.4.1 非诱变偶氮染料分子设计的总体原则	40
2.4.2 非诱变偶氮染料分子设计的具体方法	41
2.5 小结	44
参考文献	45
3 磷杂吡嗪环系非诱变性芳胺及其形成的偶氮染料	48

3.1 磷杂吡嗪环系构成	48
3.1.1 引言	48
3.1.2 5,10-二氢磷杂吡嗪成环机理	49
3.1.3 二氢磷杂吡嗪-10-氧化物的互变异构现象	51
3.1.4 磷杂吡嗪环系构成中的副产物	52
3.2 5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化物及其衍生物的合成	54
3.2.1 10-羟基-5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化物合成工艺改进	54
3.2.2 改进的合成工艺与文献合成工艺比较	57
3.2.3 改进合成工艺稳定性考察	58
3.2.4 改进的合成工艺操作条件	58
3.3 10-羟基-5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化物的烷基化作用	58
3.3.1 O-烷基化反应概述	58
3.3.2 10-烷氧基-5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化物合成	60
3.3.3 10-烷氧基-5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化物的双熔点现象	63
3.3.4 10-甲氧基-5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化物甲基迁移现象	66
3.3.5 甲基迁移产物的证实	72
3.3.6 中间体合成	74
3.4 5,10-二氢磷杂吡嗪环系烷基衍生物的硝化	77
3.4.1 引言	77
3.4.2 5,10-二氢磷杂吡嗪环系烷基衍生物的单硝化	78
3.4.3 5,10-二氢磷杂吡嗪环系烷基衍生物的二硝化	79
3.4.4 硝基衍生物的其他物化性能	79
3.4.5 单硝基中间体合成	80
3.4.6 10-甲氧基-2,8-二硝基-5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化物和 10-甲氧基-5-甲基-2,8-二硝基-5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧 化物的合成	80
3.4.7 10-羟基-5-甲基-2,8-二硝基-5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化 物的合成	81
3.4.8 小结	81
3.5 5,10-二氢磷杂吡嗪环系氨基衍生物的合成及其诱变性	82
3.5.1 5,10-二氢磷杂吡嗪环系氨基衍生物的合成	82
3.5.2 5,10-二氢磷杂吡嗪环系氨基衍生物的诱变性	87
3.5.3 5,10-二氢磷杂吡嗪环系氨基物合成	88
3.5.4 5,10-二氢磷杂吡嗪环系氨基物的诱变性测试	89

3.5.5 小结	89
3.6 磷杂吡嗪系偶氮染料的合成及其应用性能研究	90
3.6.1 单偶氮染料的合成	90
3.6.2 双偶氮染料的合成	93
3.6.3 染料的提纯	94
3.6.4 染料结构鉴定	95
3.6.5 合成染料的光谱特性	96
3.6.6 合成染料的应用性能	98
3.6.7 合成染料的测色研究	104
3.6.8 染料的合成及其应用性能测试	107
3.6.9 小结	109
参考文献	110
4 非诱变性联苯胺系直接染料	113
4.1 概述	113
4.1.1 直接染料概述	113
4.1.2 联苯胺系直接染料	114
4.1.3 直接染料面临的挑战及发展趋势	117
4.2 联苯胺及其染料的代用	119
4.2.1 联苯胺衍生物及其染料	120
4.2.2 4,4'-二氨基苯甲酰替苯胺及其染料	122
4.2.3 4,4'-二氨基二苯脲及其染料	124
4.2.4 4,4'-二氨基苯磺酰替苯胺	126
4.2.5 DSD 酸 (4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸)	128
4.2.6 4,4'-二氨基二苯胺-2-磺酸及其染料	129
4.2.7 氨基芳基杂环化合物及其染料	131
4.2.8 小结	132
4.3 几种联苯胺代用中间体的结构特征	132
4.3.1 联苯胺及其非诱变替代物的分子力学计算结果	134
4.3.2 两苯环平面间二面角与能量的关系	136
4.4 联苯胺系双偶氮染料的结构与直接性关系	143
4.4.1 8 支对称双偶氮染料的颜色性能	143
4.4.2 8 支对称双偶氮染料染棉的直接性	145
4.4.3 染料阴离子的分子力学计算结果	147
4.4.4 染料结构与直接性的关系	151

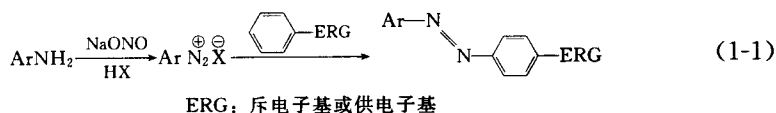
4.5	C. I. 直接黑 38 及其非诱变替代品的性能对比	158
4.5.1	联苯胺系三偶氮染料的染色及牢度性能	159
4.5.2	上染曲线	162
4.5.3	染料测色研究	166
4.6	结论	169
	参考文献	169
5	非诱变性芳二胺形成的偶氮染料与金属络合染料	172
5.1	非诱变性苯系二胺及其形成的偶氮染料	172
5.1.1	概述	172
5.1.2	苯系二胺设计合成及其诱变性能研究	174
5.1.3	苯二胺系偶氮染料的合成、诱变性能及其应用性能研究	182
5.2	非诱变性金属络合偶氮染料	187
5.2.1	概述	187
5.2.2	金属络合偶氮染料的合成及其光谱特性	190
5.2.3	金属络合染料的诱变性评价	196
5.2.4	金属络合偶氮染料展望	207
	参考文献	208
	附录 世界禁用的偶氮染料一览表	211

1 偶氮染料面临的挑战

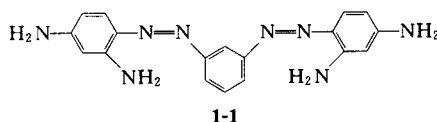
1.1 偶氮染料的产生与发展

人们常常用“五彩缤纷”来描述人类生活的世界，说明人类的生活已经离不开颜色。从史前时期的洞穴人到古埃及、古希腊、古罗马一直到现代，颜色一直是人类追逐的东西。例如，史前时期的洞穴人一般用彩色动物来装饰他们洞穴的墙壁。古埃及、古希腊、古罗马则用无机颜料装饰他们生活的环境或者生活用品。直至 19 世纪，人们所用的染料一直来自天然，其中大部分来自植物，例如树木、地衣（lichen），少部分来自昆虫与软体动物（molluscs）。然而天然染料不仅难以获得，色谱不全，而且其应用性能较差，所以，数千年来，彩色服装一直是统治阶级权利与地位的象征。

早在 1834 年，Mitscherlich^[1]就用氢氧化钾与硝基苯在乙醇溶液中作用，制备了偶氮苯（在碱性介质中，用锌、铁/葡萄糖或锌（II）盐使硝基苯还原成偶氮苯更加方便）。但是偶氮化合物作为染料使用则是 1858 年之后的事情。1858 年 Johann 发现了重氮化反应^[2]，偶氮染料的研究正式开始。因为重氮化反应形成的重氮盐很容易与富电子芳烃发生偶合反应形成偶氮染料 [参见式 (1-1)]。

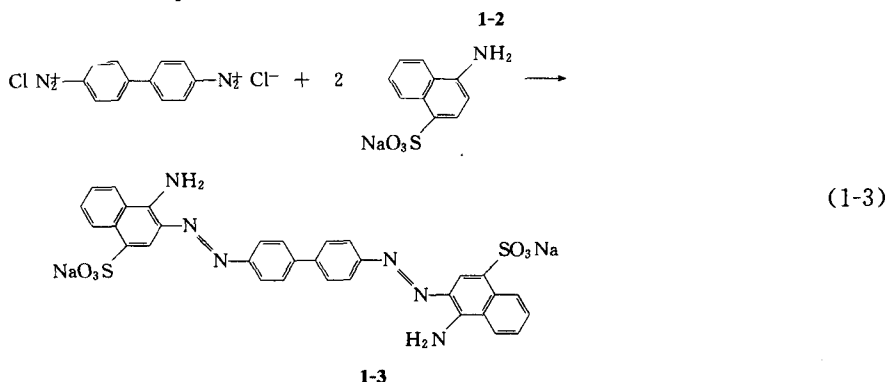
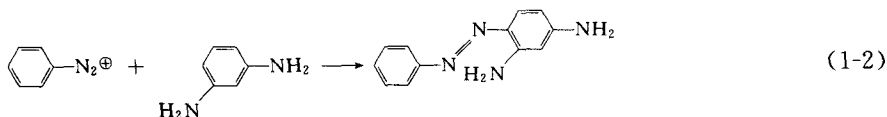


1863 年，Martius 就成功地实现了首例商品化偶氮染料 Bismark Brown (1-1)^[3]，从此，偶氮染料的工业化生产与开发正式开始。

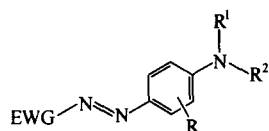


1875 年，曾经受聘于巴斯夫（BASF）公司的德国化学家 Caro 发现，将苯胺重氮化后，与间苯二胺偶合可以得到碱性菊橙（Chrysoidine）(1-2) [参

见式 (1-2)]。碱性菊橙是第一个用于羊毛纤维染色的偶氮染料。1884 年, Bottigers 等人^[4] 又用联苯胺作原料, 经过重氮化后, 所形成的双重氮盐与 4-氨基-1-萘磺酸偶合 [参见式 (1-3)], 制备出染棉及纸张用的偶氮直接染料——刚果红 (Congo Red) (1-3)。从此, 人们对偶氮染料的研究更为活跃。



刚果红的合成, 可以说是偶氮染料发展史上的一个里程碑。第一, 在刚果红出现之前所用的染料, 无论是天然染料或是合成染料, 在染色时必须加入合适触媒。但是刚果红出现后, 偶氮染料印染工艺大大简化 (不需要加触媒)。第二, 可以通过不同重氮组分与不同偶合组分相结合获得不同的色谱 (偶氮染料从红、黄、橙等浅色一直到蓝、猩红、绿、棕、黑等深色, 是色谱最为齐全的一类)。第三, 在偶氮染料分子中可以引入不同基团从而达到不同印染目的。总之, 偶氮染料因合成工艺简单、成本低廉、染色性能突出等优点, 使其无论在品种或是在数量上均为最大的一类工业染料^[3], 据统计, 在 1998 年, 世界染料市场上偶氮染料约占 60%~70%^[5,6]。目前, 偶氮染料除主要用于纺织材料的染色外, 还可以用于化学纤维、纸张、皮革、食品、化妆品以及其他各种各样的工业产品的染色。



1-4 a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{EWG} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (p)

b $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{EWG} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (p)

c $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{EWG} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (p)

d $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R} = \text{NH}_2$ (m), $\text{EWG} = \text{H}$

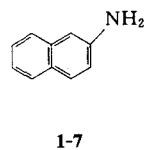
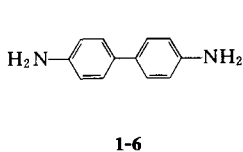
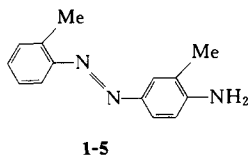
20 世纪 80 年代以来, 人们通过研究发现, 具有 (1-4) 结构类型的许多

偶氮染料具有光致变色特点, 因此用偶氮染料掺杂高分子薄膜后, 可以用作可擦重写光盘的记录介质^[7,8]。利用其光致变色原理, 可以设计和研制高密度、大容量和耐疲劳度高的三维“海量”光存储元件^[9~12]。也可以用偶氮染料与金属络合后制备三阶非线性光学材料^[13]。此外偶氮染料还用于液晶显示、染料激光以及生命科学中的 DNA 分子荧光标记等现代高科技领域。因此, 毫不夸张地讲, 没有偶氮染料, 整个染料工业就失去主干, 就会黯然失“色”。

1.2 偶氮染料面临的挑战

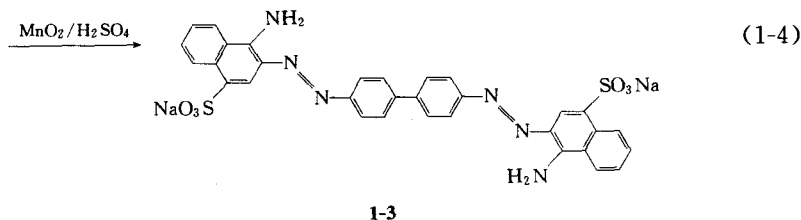
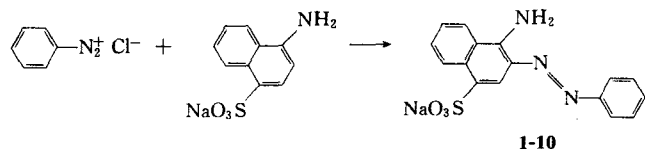
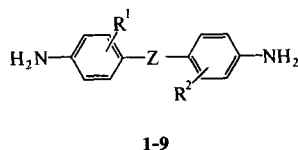
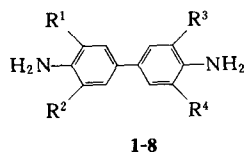
1.2.1 偶氮染料致癌问题的发现及其应对

1895 年, 在瑞士巴塞尔地区, 德国内科医生 Rehn^[14]发现, 那些长期从事品红 (fuchin 或 magenta) 生产的工人易患膀胱癌 (bladder cancer), 他认为这是工人长期接触或吸入苯胺蒸气的缘故, 因而当时称之为“苯胺癌”。但这一发现当时并未引起社会的足够重视。直到 20 世纪 30 年代日本人 Yoshida^[15]发现溶剂黄 (C. I. Solvent Yellow) (1-5) 可引起老鼠肝细胞癌变 (hepatomas) 后, 人们才意识到偶氮染料及其中间体在其生产与使用过程中的危险性。实际上, 在 1905 年, 德国卫生部门从染料品红、金胺和萘胺中已经确认一些芳香胺的致癌作用, 以后各国在发展煤焦油染料化工中都先后发现了一些芳香胺的致癌病历, 其发作时间大多数在从事染料生产 15~20 年之后。随着染料化工的高速发展, 这种情况进一步恶化, 到 20 世纪 60 年代, 据不完全统计, 世界各国因从事染料化工而患上膀胱癌的病例就超过 3000 例。1968 年, 国际上专门召开会议对芳香胺致癌病因进行分析, 并于 1969 年在日本东京召开的第十六届国际职业卫生会议上进行讨论, 人们一直认为, 偶氮染料生产中用量最大的中间体联苯胺 (1-6) 和 β -萘胺 (1-7) 对人体的致癌作用最为严重, 由它们所衍生的一系列偶氮染料也因为含有未分离完全的联苯胺中间体以及 β -萘胺也具有比较强的致癌作用。从此, 人们对偶氮染料造成的环境问题更加重视^[2,4~6,14,16~20]。



自 20 世纪 70 年代开始, 世界上的主要染料制造商 (主要指德国) 首先自发地签定了停止生产和在市场上销售联苯胺以及由联苯胺为母体的偶氮染料的协议。其

实，德国政府早在 1958 年就成立了 MAK（即最大的工作场所允许浓度）委员会，并自 1958 年开始，每年发布一份 MAK 表。他们考虑到芳香胺并非都具有致癌性，致癌芳香胺的作用强度也不一样，因此在其第三部分把致癌物质做了分类，合成偶氮染料中相当数目的芳胺都被列入 MAKⅢA1 和 MAKⅢA2 中^[19]。MAK 委员会指出，用这些致癌芳胺合成的偶氮染料受到人体肠道中细菌以及偶氮还原酶的作用，易于发生偶氮还原开裂，重新释放出致癌芳香胺，从而产生致癌作用^[21]。因此，德国 MAK 委员会在 20 世纪 70 年代初，对如何处理这类物质提出了建议，以防止操作人员暴露在工作场所受到伤害，再加上当时瑞士 Ciba 公司在从事染料生产的职工中发现了不少血癌患者，于是，世界各国相继开始禁止或限制一些有毒或被怀疑有毒的氨基中间体的生产与使用^[19]，特别是联苯胺与乙萘胺的生产与使用。之后，世界各国染料工作者相继开始了联苯胺的代用研究，一方面采用毒性较低的联苯胺衍生物来替代联苯胺，例如，德国、瑞士、日本和英国先后开发出 30 多种联苯胺代用品^[22]，这些代用品大约分为下面两个类别 [参见结构式 (1-8) 和 (1-9)]，其中 R 和 Z 分别代表取代基、取代原子（或者杂环）。详细结构参见第 2 章（非诱变偶氮染料分子设计）内容；另一方面，开发不用联苯胺制造联苯胺偶氮染料的技术，例如，当时世界著名的 BASF 化学工业公司曾经用苯胺重氮盐与 4-氨基-1-萘磺酸偶合先得到单偶氮染料 (1-10)，然后用二氧化锰 (MnO₂) 将 (1-10) 氧化（脱氢、缩合）得到刚果红 (1-3) [参见式 (1-4)]，并就此技术申请了多项专利^[22]；此外，染料生产者加强了自动化与密封遥控等技术在生产中的应用。



在 20 世纪 70 年代, 中国许多染料科学工作者对芳胺致癌机理、致癌芳胺的代用进行了广泛的讨论^[22], 特别是进入 90 年代之后, 随着人们环境意识的加强, 在这方面的研究更加广泛深入^[23~39]。

随着对染料中间体研究的深入, 科学工作者们又发现了许多新的致癌芳胺。例如, 1973 年 5 月, 美国国家安全与健康管理机构又宣布了对 14 种致癌化学品的临时紧急措施, 要求达到零接触水平, 其中, 联苯胺盐酸盐、3,3'-双氯联苯胺均被列入清单之中。1974 年 1 月美国环境保护机构又公布了 9 类有毒物质的排放标准。同年, 欧洲成立了染料制造工业的生态学毒理学协会, 即 ETAD, 从而有组织地研究染料和有机颜料的生态学与毒理学, 并把所有研究数据汇编在材料安全数据表中。1979 年, 德国 Bayer 和 Hoechst 两家公司相继停止了有关禁用染料的生产, 德国的大多数染整厂基于健康及安全的考虑也从 20 世纪 70 年代起, 不再使用能够还原裂解释放出致癌芳胺的偶氮染料。尽管致癌性偶氮染料的生产与使用在德国急剧下降, 但是因为德国对偶氮染料需求量的 80% 以上依赖进口, 这使得德国市场上用此类染料染色和印花的服装仍然占有相当高的比例, 而且其中不少来自亚洲。同时, ETAD 通过 3 对 4400 多支染料和有机颜料进行极性毒性、反复接触毒性、刺激性、过敏性、诱变性、致癌性、水解毒性与生物降解性等实验, 发现相当多的偶氮染料在某种条件下会分解释放出致癌性芳胺, 大约有 50~60 种, 其中, 20 种致癌活性特别突出。于是 1988 年, 德国 MAK 委员会强调指出, 某些偶氮染料在特定生物还原条件下能够分解释放出致癌芳胺。1990 年, 德国先是以非官方形式禁用了若干被怀疑能够致癌的染料品种, 1992 年, 德国纺织界部分人员进一步呼吁禁用致癌偶氮染料, 在这种情况下, 德国政府考虑到这些有害染料存在着从纺织品上转移到消费者的皮肤上, 甚至为消费者吸入等可能, 特别对喜欢咬嚼衣物的幼儿来说, 这种通过唾液吸入有毒染料的可能性更大, 于是在 1992 年 4 月颁布了《日用消费品法令》, 在其第一款中写上了有关禁用染料的内容, 但是不很明确。1994 年 7 月 15 日, 德国政府再次就有关条款进行了更为详细的补充公布, 即德国《日用消费品法令》第二修正案, 这就是通常所说的禁用部分偶氮染料的法律。该修正案第一次十分明确地规定了在纺织服装与鞋帽上禁止使用某些偶氮染料, 因为这些偶氮染料的偶氮键会在某些特定条件下释放出 MAK III A1 和 MAK III A2 中列举的 20 种致癌芳胺 (表 1-1)。具体来说, 该法令就有关偶氮染料的规定包括三方面内容: 第一, 禁止使用那些会还原裂解产生致癌性芳胺的偶氮染料; 第二, 纺织品加工者不得使用任何禁用的偶氮染料; 第三, 在必要的时候, 纺织品加工者应该做出不使用任何禁用偶氮染料的保证^[6,20]。根据这一法律, 德国政府不仅禁止国内在纺织服装及鞋帽