



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106634185 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201611022119.4

(22)申请日 2016.11.21

(71)申请人 芜湖市创源新材料有限公司

地址 241000 安徽省芜湖市繁昌县峨山镇  
柏树工业园

(72)发明人 高恒东

(74)专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理  
有限公司 34112

代理人 方峥

(51)Int.Cl.

C09D 11/102(2014.01)

C09D 11/03(2014.01)

C08G 18/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨  
及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨,它是由下述重量份的原料组成的:微细二氧化硅气凝胶4-5、十二烷基二甲基甜菜碱1-2、桐油4-6、丙三醇17-20、甲醇钠0.1-0.2、柠檬酸6-8、乙二胺0.7-1、甲苯二异氰酸酯50-60、聚酯二元醇60-70、二月桂酸二丁基锡0.8-2、二羟甲基丙酸1-2、聚乙烯吡咯烷酮2-3、水性颜料10-17、十二烷基硫酸钠3-4、二甲基硅油1-2、肉豆蔻酸钠皂3-4、氟钛酸钾2.4-3、二水石膏粉1-2、双咪唑烷基脲0.8-1、二茂铁甲酸0.1-0.3、96-98%的硫酸0.1-0.2。

1. 一种无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨,其特征在于,它是由下述重量份的原料组成的:

微细二氧化硅气凝胶4-5、十二烷基二甲基甜菜碱1-2、桐油4-6、丙三醇17-20、甲醇钠0.1-0.2、柠檬酸6-8、乙二胺0.7-1、甲苯二异氰酸酯50-60、聚酯二元醇60-70、二月桂酸二丁基锡0.8-2、二羟甲基丙酸1-2、聚乙烯吡咯烷酮2-3、水性颜料10-17、十二烷基硫酸钠3-4、二甲基硅油1-2、肉豆蔻酸钠皂3-4、氟钛酸钾2.4-3、二水石膏粉1-2、双咪唑烷基脲0.8-1、二茂铁甲酸0.1-0.3、96-98%的硫酸0.1-0.2。

2. 一种如权利要求1所述的无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将上述十二烷基二甲基甜菜碱加入到其重量17-20倍的去离子水中,加入氟钛酸钾,升高温度为60-70℃,保温搅拌8-10分钟,滴加4-6mol/l的盐酸,调节pH为2-3,搅拌混合20-30分钟,得酸性分散液;

(2) 将上述双咪唑烷基脲加入到丙三醇中,搅拌均匀,在50-60℃下预热4-10分钟,加入上述桐油、甲醇钠,送入到反应釜中,通入氮气,在200-210℃下搅拌反应4-5小时,出料,加入反应后物料重量1.8-2倍的饱和氯化钠水溶液,静置分层,取上层油溶液,得桐油改性二元醇;

(3) 将上述肉豆蔻酸钠皂加入到其重量10-13倍的无水乙醇中,升高温度为70-75℃,加入二茂铁甲酸,保温搅拌10-16分钟,滴加上述96-98%的硫酸,搅拌反应30-40分钟,得预混料;

(4) 将上述柠檬酸、乙二胺混合,加入到混合料重量38-40倍去离子水中,送入聚四氟乙烯反应釜内,在180-190℃下保温5-6小时,冷却,10000-12000转/分离心27-30分钟,取上清液,得碳量子点溶液;

(5) 将上述微细二氧化硅气凝胶加入到其重量20-30倍的去离子水中,超声1-2分钟,加入酸性分散液,搅拌均匀,得硅胶分散液;

(6) 将上述聚乙烯吡咯烷酮加入到其重量200-300倍的去离子水中,与上述碳量子点溶液混合,超声2-3分钟,得碳量子点分散液;

(7) 将上述聚酯二元醇在100-105℃的真空干燥箱中干燥10-11小时,出料冷却,送入反应釜中,通入氮气,调节反应釜温度为40-50℃,滴加甲苯二异氰酸酯,滴加完毕后保温20-30分钟,加入上述预混料、二月桂酸二丁基锡,升高温度为60-70℃,保温反应100-120分钟,加入上述二羟甲基丙酸,保温搅拌100-110分钟,加入桐油改性二元醇,搅拌反应1-2小时,冷却至室温,加入上述碳量子点分散液、硅胶分散液,2000-2300转/分剪切乳化20-30分钟,得改性乳液;

(8) 将上述改性乳液与剩余各原料混合,研磨均匀,即得。

## 一种无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及油墨技术领域,尤其涉及一种无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 水性油墨是以水为溶剂的油墨,水作为溶剂的优点在于:无毒、无异味、不燃,并且大幅度地降低了 VOC 的排放量,减少了对环境的污染,因此得到了飞速的发展。而作为水性油墨中的一种水性聚氨酯油墨,不光具有水性油墨安全环保的特点,而且兼具优异的耐磨性、耐水性、耐化学性以及软硬度可调性的聚氨酯特有的优势,因而水性聚氨酯在油墨中的应用领域越来越广泛;但是水性聚氨酯由于分子结构中含有亲水性基团,因而具有耐水性先天性不足的弱点,水性聚氨酯的性能无法与传统的溶剂型聚氨酯媲美。同时随着石油资源的日益枯竭,人们开始寻求一种天然可再生的资源来代替传统的不可再生的石油类原料来制备绿色高分子材料;

桐油是我国特有的天然可再生资源,其来源丰富,绿色环保,桐油分子结构中含有三个不饱和共轭双键,可将其引入水性聚氨酯分子链中,利用固化成膜过程中桐油的氧化交联反应使线性的水性聚氨酯形成一定的交联结构,这样不仅可以提高水性聚氨酯的耐水性以及综合性能,同时可以提高生物质可再生资源在聚氨酯领域中的应用,符合绿色环保的发展要求;

针对水性聚氨酯的耐水性、耐溶剂性方面存在的缺陷以及为了进一步提高其综合性能,许多研究者都进行了卓有成效的开创性的研究工作,目前的研究主要集中在对其改性上。交联改性是提高水性聚氨酯抗水性、抗溶剂性、提高力学性能和热性能等最有成效的方法。基于此,本发明利用桐油基的常温氧化自交联的特性,通过在聚氨酯主链中引入桐油基制备桐油改性水性聚氨酯,并以此为油墨连接料制备了水性聚氨酯印刷油墨;

有研究通过微波辅助法制备了高质量的荧光碳量子点,并展示了碳量子点荧光油墨在皮肤上的荧光字符和印在纸上的指纹。将其制备的荧光量子点涂敷在纸张上,空气中自然干燥,其荧光发射明显增强(由 14% 增强 40%)。这一现象与碳量子点溶液沉积在玻璃、金属、硅片或塑料基底上由于团聚导致的荧光淬灭现象正好相反。并且,碳量子点涂覆的纸张仍具有激发波长依赖性,这表明,此碳量子点溶液可以作为一种新型的荧光油墨。不同于其他荧光油墨,碳量子点油墨具有荧光激发波长依赖性这一显著特点,可以取代传统油墨,用于防伪和信息识别碳量子点具有无毒、价廉、制备简单、良好的生物相容性和易于表面功能化等优点,特别是其优越的荧光性能和生物相容性,使其在生物成像、传感和光电器件等领域有着广泛的应用前景。但考虑到碳量子点在干燥或聚集态易发生较强的荧光淬灭,使其在固态荧光设备的应用受到限制。为了保持碳量子点的物理和化学稳定性,防止其在酸或离子状态下团聚,碳量子点的应用一般都需要将其进一步与基质材料复合,在以往的研究中大都是半导体量子点与聚合物复合,但其与标记的大分子一般是采用非共价键连接,结构很不稳定,加之半导体量子点自身的环境危害性,使半导体量子点标记的荧光聚合物在

生物医药等许多领域的应用受到限制。作为半导体量子点的绿色替代品,碳量子点与聚合物的复合应运而生;

本发明在制备良好荧光性能的碳量子点的基础上,将其与水性聚氨酯复合成为一种新型的兼具荧光性与温度响应性的多功能复合凝胶,同时克服碳量子点在固态易荧光淬灭的缺点。此外,通过此方法制备碳基水凝胶纳米油墨,并通过涂覆或凹版印刷,在不同衬底上印制荧光图案。

## 发明内容

[0003] 本发明目的就是为了弥补已有技术的缺陷,提供一种无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨及其制备方法。

[0004] 本发明是通过以下技术方案实现的:

一种无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨,它是由下述重量份的原料组成的:

微细二氧化硅气凝胶4-5、十二烷基二甲基甜菜碱1-2、桐油4-6、丙三醇17-20、甲醇钠0.1-0.2、柠檬酸6-8、乙二胺0.7-1、甲苯二异氰酸酯50-60、聚酯二元醇60-70、二月桂酸二丁基锡0.8-2、二羟甲基丙酸1-2、聚乙烯吡咯烷酮2-3、水性颜料10-17、十二烷基硫酸钠3-4、二甲基硅油1-2、肉豆蔻酸钠皂3-4、氟钛酸钾2.4-3、二水石膏粉1-2、双咪唑烷基脲0.8-1、二茂铁甲酸0.1-0.3、96-98%的硫酸0.1-0.2。

[0005] 一种所述的无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将上述十二烷基二甲基甜菜碱加入到其重量17-20倍的去离子水中,加入氟钛酸钾,升高温度为60-70℃,保温搅拌8-10分钟,滴加4-6mol/l的盐酸,调节pH为2-3,搅拌混合20-30分钟,得酸性分散液;

(2) 将上述双咪唑烷基脲加入到丙三醇中,搅拌均匀,在50-60℃下预热4-10分钟,加入上述桐油、甲醇钠,送入到反应釜中,通入氮气,在200-210℃下搅拌反应4-5小时,出料,加入反应后物料重量1.8-2倍的饱和氯化钠水溶液,静置分层,取上层油溶液,得桐油改性二元醇;

(3) 将上述肉豆蔻酸钠皂加入到其重量10-13倍的无水乙醇中,升高温度为70-75℃,加入二茂铁甲酸,保温搅拌10-16分钟,滴加上述96-98%的硫酸,搅拌反应30-40分钟,得预混料;

(4) 将上述柠檬酸、乙二胺混合,加入到混合料重量38-40倍去离子水中,送入聚四氟乙烯反应釜内,在180-190℃下保温5-6小时,冷却,10000-12000转/分离心27-30分钟,取上清液,得碳量子点溶液;

(5) 将上述微细二氧化硅气凝胶加入到其重量20-30倍的去离子水中,超声1-2分钟,加入酸性分散液,搅拌均匀,得硅胶分散液;

(6) 将上述聚乙烯吡咯烷酮加入到其重量200-300倍的去离子水中,与上述碳量子点溶液混合,超声2-3分钟,得碳量子点分散液;

(7) 将上述聚酯二元醇在100-105℃的真空干燥箱中干燥10-11小时,出料冷却,送入反应釜中,通入氮气,调节反应釜温度为40-50℃,滴加甲苯二异氰酸酯,滴加完毕后保温20-30分钟,加入上述预混料、二月桂酸二丁基锡,升高温度为60-70℃,保温反应100-120分钟,加入上述二羟甲基丙酸,保温搅拌100-110分钟,加入桐油改性二元醇,搅拌反应1-2小时,

冷却至室温,加入上述碳量子点分散液、硅胶分散液,2000-2300转/分剪切乳化20-30分钟,得改性乳液;

(8)将上述改性乳液与剩余各原料混合,研磨均匀,即得。

[0006] 本发明的优点是:本发明采用桐油改性二元醇作为合成聚氨酯的原料,使得桐油改性后的聚氨酯体系中含有共轭双键,在固化成膜过程中发生自动氧化交联,使得线性的水性聚氨酯分子结构中形成交联或部分交联结构,从而大大提高了水性聚氨酯的耐水性;同时经过改性后的水性聚氨酯在分子链结构中形成了交联点,变成了三维网络结构,提高了其耐热性,本发明通过改变碳前驱体-柠檬酸和乙二胺,在碳量子点表面引入了氨基,填补碳量子点表面的缺陷或使其表面产生能量势阱,使荧光发射更稳定,从而提高荧光产量,使碳量子点的荧光性能大大提高,本发明的水性油墨可以通过涂覆、凹版印刷技术在黑纸、石英片、聚酰亚胺薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜衬底上制备不同荧光图案印制不同的荧光图案

本发明的油墨光滑度较好,附着力较大,无卤耐久性好,综合品质高。

### 具体实施方式

[0007] 一种无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨,它是由下述重量份的原料组成的:

微细二氧化硅气凝胶4、十二烷基二甲基甜菜碱1、桐油4、丙三醇17、甲醇钠0.1、柠檬酸6、乙二胺0.7、甲苯二异氰酸酯50、聚酯二元醇60、二月桂酸二丁基锡0.8、二羟甲基丙酸1、聚乙烯吡咯烷酮2、水性颜料10、十二烷基硫酸钠3、二甲基硅油1、肉豆蔻酸钠皂3、氟钛酸钾2.4、二水石膏粉1、双咪唑烷基脲0.8、二茂铁甲酸0.1、96%的硫酸0.1。

[0008] 一种所述的无卤耐久性水性聚氨酯凹印荧光油墨的制备方法,包括以下步骤:

(1)将上述十二烷基二甲基甜菜碱加入到其重量17倍的去离子水中,加入氟钛酸钾,升高温度为60℃,保温搅拌8分钟,滴加4mol/l的盐酸,调节pH为2,搅拌混合20分钟,得酸性分散液;

(2)将上述双咪唑烷基脲加入到丙三醇中,搅拌均匀,在50℃下预热4分钟,加入上述桐油、甲醇钠,送入到反应釜中,通入氮气,在200℃下搅拌反应4小时,出料,加入反应后物料重量1.8倍的饱和氯化钠水溶液,静置分层,取上层油溶液,得桐油改性二元醇;

(3)将上述肉豆蔻酸钠皂加入到其重量10倍的无水乙醇中,升高温度为70℃,加入二茂铁甲酸,保温搅拌10分钟,滴加上述96%的硫酸,搅拌反应30分钟,得预混料;

(4)将上述柠檬酸、乙二胺混合,加入到混合料重量38倍去离子水中,送入聚四氟乙烯反应釜内,在180℃下保温5小时,冷却,10000转/分离心27分钟,取上清液,得碳量子点溶液;

(5)将上述微细二氧化硅气凝胶加入到其重量20倍的去离子水中,超声1分钟,加入酸性分散液,搅拌均匀,得硅胶分散液;

(6)将上述聚乙烯吡咯烷酮加入到其重量200倍的去离子水中,与上述碳量子点溶液混合,超声2分钟,得碳量子点分散液;

(7)将上述聚酯二元醇在100℃的真空干燥箱中干燥10小时,出料冷却,送入反应釜中,通入氮气,调节反应釜温度为40℃,滴加甲苯二异氰酸酯,滴加完毕后保温20分钟,加入上述预混料、二月桂酸二丁基锡,升高温度为60℃,保温反应100分钟,加入上述二羟甲基丙

酸,保温搅拌100分钟,加入桐油改性二元醇,搅拌反应1小时,冷却至室温,加入上述碳量子点分散液、硅胶分散液,2000转/分剪切乳化20分钟,得改性乳液;

(8)将上述改性乳液与剩余各原料混合,研磨均匀,即得。

[0009] 利用凹印印刷适性仪打印了本发明的水性油墨样张,在印刷过程中水性油墨没有出现飞墨,堵墨的现象,油墨在墨辊上转移良好,印后样张网点清晰,墨色鲜明;

性能测试:

附着力:≥1级;

光泽度:88°;

初干性:14.7mm/30s;

耐水性:合格。