



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104262570 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201410472297.1

C09B 67/22(2006.01)

(22)申请日 2014.09.16

审查员 廖杨

(73)专利权人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路  
96号

(72)发明人 张兴元 孙伟 许海燕

(74)专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有  
限责任公司 34101

代理人 汪祥虬

(51) Int. Cl.

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C09B 43/28(2006.01)

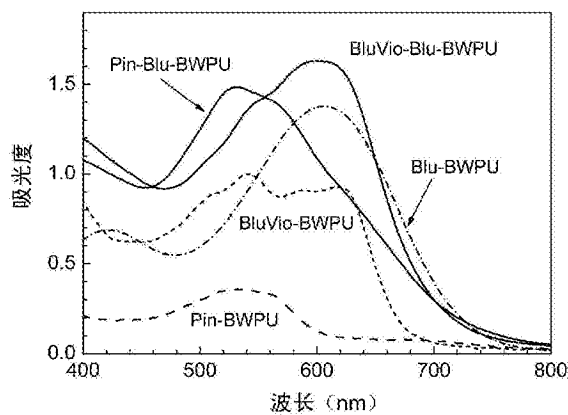
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种黑色水性聚氨酯染料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种基于二元醇中黑色发色团的黑色水性聚氨酯染料的制备方法,特征是先通过三种黑色染料分子结构中所含氨基或羟基中的活性氢与氯乙醇反应制得三种黑色二元醇,再使用该黑色二元醇与小分子二元醇进行组合,部分或全部替代小分子二元醇,然后通过与二异氰酸酯、大分子二元醇和亲水扩链剂进行反应,制备出黑色水性聚氨酯染料。采用本方法由于黑色二元醇可部分或全部替代其它的小分子扩链剂,乳液的固含量分布宽且可调,能根据需要控制黑色发色团在聚氨酯分子链中的含量,同时黑色发色团是通过化学键入的方式进入到染料的分子链中,可充分发挥高分子染料的耐高温性、耐溶剂性和耐迁移性特点,染料持久性好,色牢度高,安全性好。

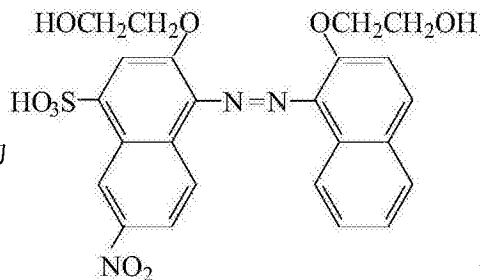


1. 一种黑色水性聚氨酯染料的制备方法,其特征在于:先制备含有黑色发色团的黑色二元醇,再使用该黑色二元醇与小分子二元醇进行组合,部分或全部替代小分子二元醇,然后通过二异氰酸酯、大分子二元醇和亲水扩链剂进行反应,制备出黑色水性聚氨酯;

所述含有黑色发色团的黑色二元醇的制备,包括:采用含有粉红光黑发色团的黑色染料铬黑T,或采用含有蓝光黑发色团的黑色染料苏丹黑B,或采用含有蓝紫光黑发色团的黑色染料氨基黑10B,分别通过染料分子结构中所含氨基或羟基中的活性氢与氯乙醇反应制得三种黑色二元醇;

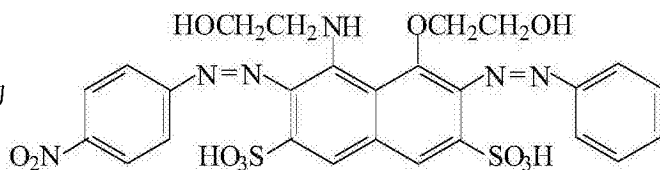
当所述黑色染料为铬黑T或氨基黑10B时,按摩尔比1:10-20:1-1.5:0.1-0.2将所述黑色染料、氯乙醇、碳酸钾和碘化钠加入适量水至其完全溶解,保持90℃反应12-24小时,再向反应液中缓慢滴加与黑色染料摩尔比为3-6:1的质量百分比浓度为36-38%的浓盐酸,待反应结束后于60℃、0.01MPa真空条件下抽去所加入水的70%-80%,过滤的沉淀物用水洗涤

后置于真空烘箱中干燥至恒重,分别得到结构式为



的铬

黑T型粉红光黑色二元醇,或结构式为

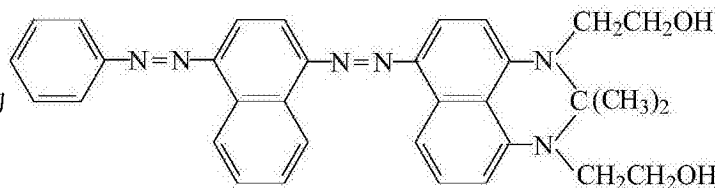


的氨

基黑10B型蓝紫光黑色二元醇;

当所述黑色染料为苏丹黑B时,将黑色染料溶于适量50~60℃热丙酮中至其完全溶解,然后将与黑色染料摩尔比为10-20:1-1.5:0.1-0.2:1的氯乙醇、碳酸钾和碘化钠加入到上述黑色染料的丙酮溶液中,保持60℃反应12-24小时;反应结束后加入水至析出沉淀,过滤的沉淀物用水洗涤后置于真空

烘箱中干燥至恒重,得到其结构式为



的苏

丹黑B型蓝光黑色二元醇;

然后进行黑色水性聚氨酯染料的制备:

当采用阳离子型亲水扩链剂N-甲基二乙醇胺与二异氰酸酯、大分子二元醇、小分子二元醇反应时,则得到阳离子型黑色水性聚氨酯染料,具体操作步骤如下:

以水性聚氨酯中非水性和非溶剂性组分的质量为基准,将按该基准质量40-80%的大分子二元醇在110-120℃脱水0.5-1.5小时,再按该基准质量的15-50%加入二异氰酸酯,在80-90℃反应2-4小时后,加入该基准质量0.2-10%的黑色二元醇、0-11%的小分子二元醇、0.01-0.08%的二月桂酸二丁基锡和20-50%的丙酮或丁酮,在60-80℃反应2-4小时;将按基准质量6-12%的阳离子型亲水扩链剂N-甲基二乙醇胺溶于10-50%的丙酮或丁酮中,滴

加该溶液,滴完后在40-60℃反应2小时;然后在2000-4000转/分的转速剪切和0-40℃的条件下加入基准质量3.2-6.5%的乙酸,反应1-5分钟后加入基准质量200-300%的水和0-5%的二元胺扩链剂,搅拌5-30分钟后,将反应产物转入旋转蒸发仪,在40-50℃、真空条件下脱去丙酮或丁酮,即得到阳离子型黑色水性聚氨酯染料;

当采用阴离子型亲水扩链剂二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸与二异氰酸酯、大分子二元醇和小分子二元醇反应时,则得到阴离子型黑色水性聚氨酯染料,具体操作步骤如下:

以水性聚氨酯中非水性和非溶剂性组分的质量为基准,将按该基准质量40-80%的大分子二元醇在110-120℃脱水0.5-1.5小时,再按该基准质量的15-50%加入二异氰酸酯,在80-90℃反应2-4小时后,加入该基准质量4-8%的阴离子型亲水扩链剂、0.2-10%的黑色二元醇、0-11%的小分子二元醇、0.01-0.08%的二月桂酸二丁基锡和20-50%的丙酮或丁酮,在70-80℃反应3-8小时;然后在2000-4000转/分的转速剪切和0-40℃的条件下加入3-6%的三乙胺,反应1-5分钟后,加入基准质量200-300%的水和0-5%的二元胺扩链剂,搅拌5-30分钟后,将反应产物转入旋转蒸发仪,在40-50℃、真空条件下脱去丙酮或丁酮,即得到阴离子型黑色水性聚氨酯染料。

2.如权利要求1所述黑色水性聚氨酯染料的制备方法,特征在于所述大分子二元醇选自聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇、聚己内酯二元醇、聚碳酸酯二元醇、聚四氢呋喃醚二元醇或聚丙二醇。

3.如权利要求1所述黑色水性聚氨酯染料的制备方法,特征在于所述二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯。

4.如权利要求1所述黑色水性聚氨酯染料的制备方法,特征在于所述小分子二元醇选自乙二醇、1,4-丁二醇或一缩二乙二醇。

5.如权利要求1所述黑色水性聚氨酯染料的制备方法,特征在于所述二元胺扩链剂选自乙二胺或异佛尔酮二胺。

## 一种黑色水性聚氨酯染料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水性聚氨酯技术领域,特别涉及具有黑色发色团二元醇的合成及应用该二元醇部分或全部替代常用二元醇来形成黑色水性聚氨酯染料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在纺织、印刷、印染、皮革等领域,小分子黑色染料作为用量最大的染料之一被广泛使用。由于一般小分子染料通常是通过离子键、氢键、范德华力等被固定在被染材料上,因此与被染物结合力不强,在放置、水洗、干洗、使用等过程中,易迁移至材料表面,造成不断脱落和褪色。此外,由联苯胺衍生的偶氮类黑色染料,虽然具有乌黑度好、上染率和固色率高等优点,但在生产与使用过程中会释放出具有强致癌作用的中间体联苯胺,因此该类由联苯胺衍生的直接和酸性品种的黑色染料都相继被禁用。

[0003] 高分子染料是指通过一定的化学反应将小分子染料中的发色团引入高分子的主链或侧链而形成的一类有色高分子聚合物,其既具有高分子的高强度、易成膜性、耐溶剂性、耐迁移性、耐热性和可加工性,又具有小分子染料对光的强吸收性和多彩性。中国专利00124423.X公开的一种聚合物重氮偶合法合成环氧树脂类高分子染料的方法,以及中国专利201010028937.1提出的用重氮偶合法制备水溶性乙烯砜型聚氨酯类高分子活性染料的方法,都是通过先合成出高分子骨架的先驱体,将芳胺制备成重氮盐,然后将重氮盐与高分子类先驱体进行重氮偶合反应制备出偶氮类高分子染料。但其在合成过程中需使用N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等有机溶剂,反应过程比较复杂,分离提纯困难,且染料发色团在聚合物中的含量也难以在较宽范围内控制。

[0004] 水性聚氨酯由于其突出的环保优势和优良的综合性质,已广泛应用于涂料、皮革、粘合剂、油墨、建筑等行业。中国专利201210376000.2公开了一种彩色聚氨酯乳液的制备方法,通过合成有色小分子二元醇扩链剂,并利用其参与扩链反应制得彩色水性聚氨酯乳液,但其并不包括黑色系的水性聚氨酯乳液。中国《功能材料》(2011年42卷第2期351-354页)报道了在利用酸性媒介黑T(EBT)结构中含有的活性双羟基可作为扩链剂使用的基础上,通过将EBT的发色团引入聚氨酯分子链中,制备出了TDI型黑色水性聚氨酯染料(EBT-PU),不过由于酚羟基的活性较低,发色团的接入量有限且不可控。

### 发明内容

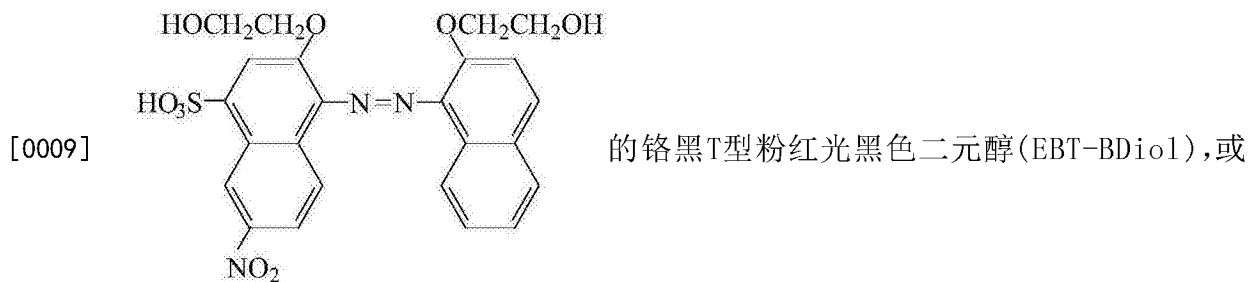
[0005] 本发明的目的是提供一种基于二元醇中黑色发色团的黑色水性聚氨酯染料的制备方法,将水性聚氨酯合成时必须使用的扩链剂二元醇赋予黑色功能,合成出具有黑色发色团的二元醇,部分或全部替代现行的常用小分子二元醇,使制备出的水性聚氨酯为黑色,可作为黑色高分子染料使用。

[0006] 本发明黑色水性聚氨酯染料的制备方法,其特征在于:先制备含有黑色发色团的黑色二元醇,再使用该黑色二元醇与小分子二元醇进行组合,部分或全部替代小分子二元醇,然后通过二异氰酸酯、大分子二元醇和亲水扩链剂进行反应,制备出黑色水性聚氨酯

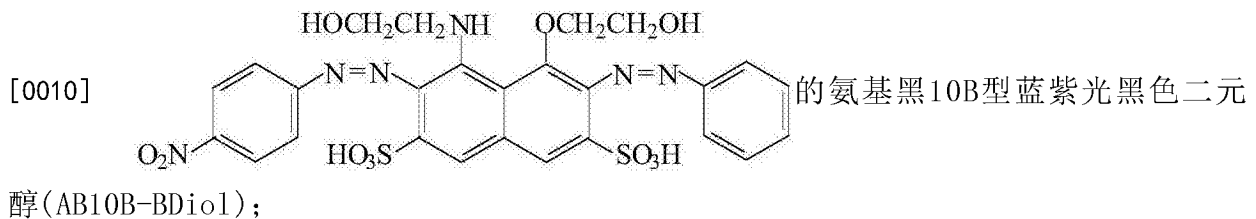
(BWPU);

[0007] 所述含有黑色发色团的黑色二元醇的制备,包括:采用含有粉红光黑发色团的黑色染料铬黑T(EBT),或采用含有蓝光黑发色团的黑色染料苏丹黑B(SBB),或采用含有蓝紫光黑发色团的黑色染料氨基黑10B(AB10B),分别通过染料分子结构中所含氨基或羟基中的活性氢与氯乙醇反应制得三种黑色二元醇;

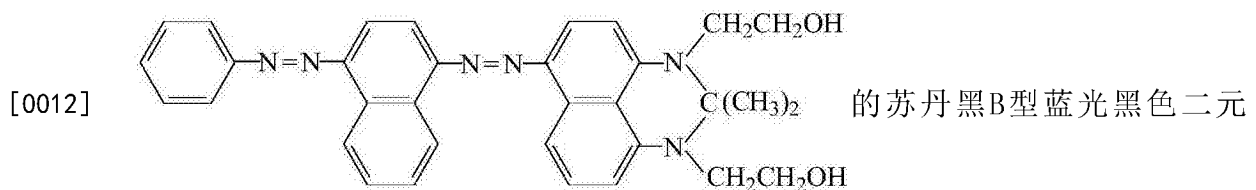
[0008] 当所述黑色染料为铬黑T或氨基黑10B时,按摩尔比1:10-20:1-1.5:0.1-0.2将所述黑色染料、氯乙醇、碳酸钾和碘化钠加入适量水至其完全溶解,保持90℃反应12-24小时,再向反应液中缓慢滴加与黑色染料摩尔比为3-6:1的质量百分比浓度为36-38%的浓盐酸,待反应结束后于60℃、0.01MPa真空条件下抽去所加入水的70%-80%,过滤的沉淀物用水洗涤后置于真空烘箱中干燥至恒重,分别得到结构式为



结构式为



[0011] 当所述黑色染料为苏丹黑B时,将黑色染料溶于适量50-60℃热丙酮中至其完全溶解,然后将与黑色染料摩尔比为10-20:1-1.5:0.1-0.2:1的氯乙醇、碳酸钾和碘化钠加入到上述黑色染料的丙酮溶液中,保持60℃反应12-24小时;反应结束后加入水至析出沉淀,过滤的沉淀物用水洗涤后置于真空烘箱中干燥至恒重,得到其结构式为



醇(SBB-BDiol);

[0013] 然后进行黑色水性聚氨酯染料的制备:

[0014] 根据制备水性聚氨酯时所采用的亲水基团类型,将所述黑色水性聚氨酯染料分为阳离子型黑色水性聚氨酯染料和阴离子型黑色水性聚氨酯染料两种类型;

[0015] 当采用阳离子型亲水扩链剂N-甲基二乙醇胺(MDEA)与二异氰酸酯、大分子二元醇和小分子二元醇反应时,则得到阳离子型黑色水性聚氨酯染料,具体操作步骤如下:

[0016] 以水性聚氨酯中非水性和非溶剂性组分的质量为基准,将按该基准质量40-80%的大分子二元醇在110-120℃脱水0.5-1.5小时,再按该基准质量的15-50%加入二异氰酸酯,在80-90℃反应2-4小时后,加入该基准质量0.2-10%的黑色二元醇、0-11%的小分子二

元醇、0.01-0.08%的二月桂酸二丁基锡(DBTDL)和20-50%的丙酮或丁酮,在60-80℃反应2-4小时;将按基准质量6-12%的阳离子型亲水扩链剂N-甲基二乙醇胺溶于10-50%的丙酮或丁酮中,滴加该溶液,滴完后在40-60℃反应2小时;然后在2000-4000转/分的转速剪切和0-40℃的条件下加入基准质量3.2-6.5%的乙酸,反应1-5分钟后加入基准质量200-300%的水和0-5%的二元胺扩链剂,搅拌5-30分钟后,将反应产物转入旋转蒸发仪,在40-50℃、真空条件下脱去丙酮或丁酮,即得到阳离子型黑色水性聚氨酯染料;

[0017] 当采用阴离子型亲水扩链剂二羟甲基丙酸(DMPA)或二羟甲基丁酸(DMBA)与二异氰酸酯、大分子二元醇和小分子二元醇反应时,则得到阴离子型黑色水性聚氨酯染料,具体操作步骤如下:

[0018] 以水性聚氨酯中非水性和非溶剂性组分的质量为基准,将按该基准质量40-80%的大分子二元醇在110-120℃脱水0.5-1.5小时,再按该基准质量的15-50%加入二异氰酸酯,在80-90℃反应2-4小时后,加入该基准质量4-8%的阴离子型亲水扩链剂、0.2-10%的黑色二元醇、0-11%的小分子二元醇、0.01-0.08%的二月桂酸二丁基锡和20-50%的丙酮或丁酮,在70-80℃反应3-8小时;然后在2000-4000转/分的转速剪切和0-40℃的条件下加入3-6%的三乙胺(TEA),反应1-5分钟后,加入基准质量200-300%的水和0-5%的二元胺扩链剂,搅拌5-30分钟后,将反应产物转入旋转蒸发仪,在40-50℃、真空条件下脱去丙酮或丁酮,即得到阴离子型黑色水性聚氨酯染料。

[0019] 所述大分子二元醇选自聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇(PBA)、聚己内酯二元醇(PCL)、聚碳酸酯二元醇(PCDL)、聚四氢呋喃醚二元醇(PTMG)或聚丙二醇(PPG);

[0020] 所述二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯(TDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI);

[0021] 所述小分子二元醇选自乙二醇(EG)、1,4-丁二醇(BDO)或一缩二乙二醇(DEG);

[0022] 所述二元胺扩链剂选自乙二胺(EDA)或异佛尔酮二胺(IPDA)。

[0023] 以上所述的本发明黑色水性聚氨酯染料的制备方法,实际上是采用制备出的黑色二元醇部分或全部替代现行的常用小分子二元醇,与二异氰酸酯、大分子二元醇和亲水扩链剂等反应,将发不同类型光的黑色发色团以化学键入的方式引进大分子链中从而合成出黑色水性聚氨酯。当所述黑色二元醇使用EBT-Bdiol时可制备出具有粉红光特性的黑色水性聚氨酯染料(Pin-BWPU);当所述黑色二元醇使用AB10B-Bdiol时可制备出具有蓝紫光特性的黑色水性聚氨酯染料(BluVio-BWPU);当所述黑色二元醇使用SBB-BDiol时可制备出具有蓝光特性的黑色水性聚氨酯染料(Blu-BWPU)。

[0024] 本发明制备方法与现有技术相比具有以下优点:

[0025] 1.采用本发明方法制备的黑色水性聚氨酯染料,由于黑色发色团是通过化学键入的方式进入到染料的分子链中,与一般小分子染料相比可充分发挥高分子染料的耐高温性、耐溶剂性和耐迁移性特点,在对纤维及其织物染色时,被染物中染料的耐磨擦性和耐洗涤性会显著提高,染料持久性好,色牢度高。

[0026] 2.采用本发明方法制备的黑色水性聚氨酯染料,由于黑色二元醇是作为扩链剂之一使用的,可部分或全部替代其它的小分子扩链剂,很容易根据需要控制黑色发色团在聚氨酯分子链中的含量;另外,由于乳液的固含量分布宽且可调,所以水性聚氨酯染料的黑色发色团的含量可在较宽的范围得到控制。

[0027] 3.采用本发明方法制备的黑色水性聚氨酯染料,可通过组合使用不同发光种类的

黑色二元醇改变发色团种类的配比,也可通过不同发光种类黑色聚氨酯染料共混拼色,增加色谱。

[0028] 4.采用本发明方法制备的黑色水性聚氨酯染料,由于以水为介质,与使用小分子黑色染料相比,不会导致某些致癌、有害物质的析出,也可避免有机溶剂和色浆的使用以及复杂的染色过程,对环境 and 操作人员的健康有利。

[0029] 5.采用本发明方法制备的黑色水性聚氨酯染料,由于使用高分子水性聚氨酯为基体,与使用小分子黑色染料相比,当用于化妆品如发蜡、睫毛膏等着色时,可发挥高分子染料难以透过细胞膜的特点,提高化妆品的安全性。

### 附图说明

[0030] 图1为本发明实施例1所制备的铬黑T型粉红光黑色二元醇(EBT-BDiol)、实施例2所制备的氨基黑10B型蓝紫光黑色二元醇(AB10B-BDiol)和实施例3所制备的苏丹黑B型蓝光黑色二元醇(SBB-BDiol)的红外光谱图。

[0031] 图2为本发明实施例中所制备的5种发光特性的黑色水性聚氨酯染料:粉红光特性的黑色水性聚氨酯染料(Pin-BWPU)、蓝紫光特性的黑色水性聚氨酯染料(BluVio-BWPU)、蓝光特性的黑色水性聚氨酯染料(Blu-BWPU)、复合I型黑色水性聚氨酯染料(Pin-Blu-BWPU)和复合II型黑色水性聚氨酯染料(BluVio-Blu-BWPU)的紫外可见光吸收光谱图。

[0032] 图3为本发明实施例中所制备的5种发光特性的黑色水性聚氨酯染料(固含量为25%)BluVio-BWPU、Blu-BWPU、Pin-BWPU、Pin-Blu-BWPU、BluVio-Blu-BWPU和稀释10倍后的外观图以及染料所成膜(厚度0.5mm)的外观图。

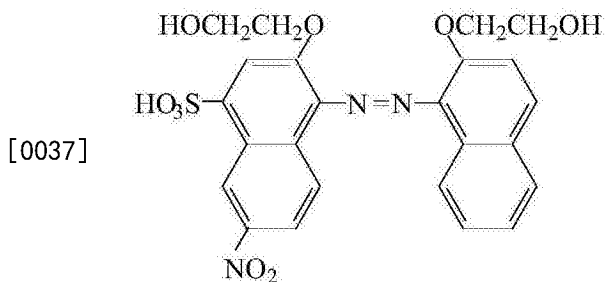
### 具体实施方式

[0033] 实施例1:

[0034] 将2.65克氯乙醇、0.25克氢氧化钠、0.05克碘化钠和1.21克铬黑T加入70毫升水中,待完全溶解后保持90℃反应12小时,向反应体系中缓慢滴加1.5毫升质量百分比浓度为37%的浓盐酸;反应结束后于60℃、0.01MPa真空条件下抽去所加入水的70%,过滤的沉淀物用10ml水洗涤后置于真空烘箱中干燥至恒重,得到黑色固体铬黑T型粉红光黑色二元醇EBT-BDiol;

[0035] 将14克数均分子量 $M_n$ 为2000的PTMG在110℃下脱水1小时后冷却至50℃,加入7克IPDI,于80℃搅拌反应2小时后加入0.48克上述制备的EBT-BDiol、1.5克DMPA、0.9克BD0、0.01克DBTDL及10克丁酮,恒温在70℃搅拌反应6小时后降温至20℃;将反应产物转入高速剪切分散机,在2000-4000转/分(本实施例中具体采用3000转/分)的转速剪切条件下加入1.13克TEA和10克丙酮,反应3分钟后加入55克水,再搅拌5分钟后转入旋转蒸发仪,在50℃、0.01MPa真空条件下脱去丙酮,得粉红光特性的黑色水性聚氨酯染料Pin-BWPU。

[0036] 附图1中标注EBT-BDiol的曲线为本实施例合成制备的EBT-BDiol的红外光谱数据图,箭头所指的位置为羟乙基的亚甲基伸缩振动峰,可证实氯乙醇与铬黑T已成功反应,得到黑色二元醇EBT-BDiol,其结构式为:



[0038] 附图2中标注Pin-BWPU的曲线为本实施例合成制备的Pin-BWPU染料在EBT-BDiol发色团浓度为 $5 \times 10^{-5}$  mol/L时的紫外可见光吸收光谱图,表明了EBT-BDiol发色团的接入,体现出Pin-BWPU染料的粉红光特性。

[0039] 附图3中标注Pin-BWPU的图为本实施例合成制备的Pin-BWPU染料的外观图,稀释10倍的外观图和染料膜外观图,表明黑色染料的合成,并显示出强黑色特性。

[0040] 如保持其它条件不变,通过调节PTMG、TPDI、DMPA与EBT-BDiol的物质的量之比,可得到EBT-BDiol在水性聚氨酯中非水性非溶剂性物质中含量不同的阴离子型黑色水性聚氨酯染料。

[0041] 若本实施例的其它条件不变,而将PTMG替换成PCDL,也可得到稳定的阴离子型黑色水性聚氨酯染料。

[0042] 若本实施例的其它条件不变,而将DMPA替换成DMBA,也可得到稳定的阴离子型黑色水性聚氨酯染料。

[0043] 若本实施例的其它条件不变,而将BDO分别替换成EG或DEG,也可得到稳定的阴离子型黑色水性聚氨酯染料。

[0044] 若本实施例的其它条件不变,而将EBT-BDiol分别替换成AB10B-BDiol或SBB-BDiol,也可得到稳定的阴离子型黑色水性聚氨酯染料。

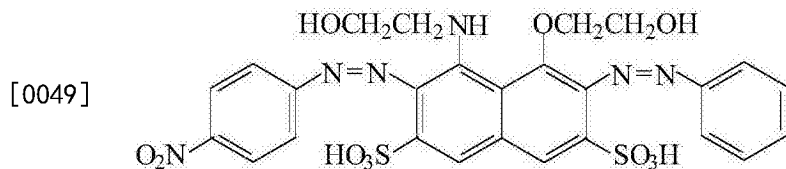
[0045] 实施例2:

[0046] 将2.84克氯乙醇、0.2克氢氧化钠、0.05克碘化钠和1.25克氨基黑10B加入70毫升水中,待完全溶解后保持90℃反应24小时;向反应体系中缓慢滴加2毫升质量百分比浓度为37%的浓盐酸;反应结束后于60℃、0.01MPa真空条件下抽去所加入水的80%;过滤的沉淀物用10ml水洗涤后置于真空烘箱中干燥至恒重,得到黑色固体氨基黑10B型蓝紫光黑色二元醇AB10B-BDiol;

[0047] 将14克数均分子量 $M_n$ 为2000的PPG在110℃脱水1小时后冷却至50℃,加入5.45克TDI,于80℃搅拌反应2小时后加入0.48克上述制备的AB10B-BDiol、1.5克DMPA、1.05克DEG、0.01克DBTDL及10克丙酮,恒温在70℃搅拌反应4小时后降温至20℃;将反应产物转入高速剪切分散机,在3000转/分的条件下加入1.13克TEA和10克丙酮,反应5分钟后加入55克水,然后加入0.1克EDA反应20分钟后将反应产物转入旋转蒸发仪,在50℃、0.01MPa真空条件下脱去丙酮,得蓝紫光特性的黑色水性聚氨酯染料BluVio-BWPU。

[0048] 附图1中标注AB10B-BDiol的曲线为本实施例合成制备的AB10B-BDiol的红外光谱数据图,箭头所指的位置为羟乙基的亚甲基伸缩振动峰,可证实氯乙醇与氨基黑10B已成功反应,得到黑色二元醇AB10B-BDiol,其结构式为:





[0050] 附图2中标注BluVio-BWPU的曲线为本实施例合成制备的BluVio-BWPU染料在AB10B-BDiol发色团浓度为 $5 \times 10^{-5}$ mol/L时的紫外可见光吸收光谱图,表明了AB10B-BDiol发色团的接入,体现出BluVio-BWPU染料的蓝紫光特性。

[0051] 附图3中标注BluVio-BWPU的图为本实施例合成制备的BluVio-BWPU染料的外观图,稀释10倍的外观图和染料膜外观图,表明了黑色染料的合成,并显示出强黑色特性。

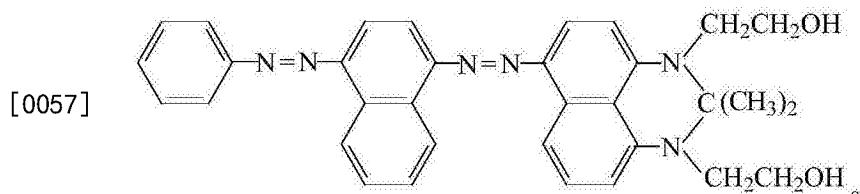
[0052] 如保持其它条件不变,通过调节PPG、TDI、DMPA与AB10B-BDiol的物质的量之比,可得到AB10B-BDiol在水性聚氨酯中非水性非溶剂性物质中含量不同的阴离子型黑色水性聚氨酯染料。

[0053] 实施例3:

[0054] 将1.3克氯乙醇、0.25克碳酸钾、0.04克碘化钠和0.75克苏丹黑B加入70毫升丙酮中,升温至 $60^{\circ}\text{C}$ 保温反应18小时;反应结束后向反应体系中加入200毫升水至析出沉淀,过滤的沉淀物用20ml水洗涤后置于真空烘箱中干燥至恒重,得到黑色固体苏丹黑B型蓝光黑色二元醇SBB-BDiol;

[0055] 将14克数均分子量 $M_n$ 为2000的PCL在 $110^{\circ}\text{C}$ 下脱水1小时后冷却至 $50^{\circ}\text{C}$ ,加入7克IPDI,于 $80^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应2小时后加入0.42克上述制备的SBB-BDiol、0.4克BDO、0.01克DBTDL及10克丙酮,恒温在 $70^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应5小时后降温至 $55^{\circ}\text{C}$ ;然后在2小时内滴加1.9克MDEA与5克丙酮的混合溶液, $50^{\circ}\text{C}$ 反应2小时后降温至 $20^{\circ}\text{C}$ ;将反应产物转入高速剪切分散机,在3000转/分的条件下加入1克乙酸和5克丙酮,反应2分钟后加入55克水,再搅拌5分钟后转入旋转蒸发仪,在 $50^{\circ}\text{C}$ 、0.01MPa真空条件下脱去丙酮,得蓝光特性的黑色水性聚氨酯染料Blu-BWPU。

[0056] 附图1中标注SBB-BDiol的曲线为本实施例合成制备的SBB-BDiol的红外光谱数据图,箭头所指的位置为羟乙基的亚甲基伸缩振动峰,可证实氯乙醇与苏丹黑B已成功反应,得到黑色二元醇SBB-BDiol,其结构式为:



[0058] 附图2中标注Blu-BWPU的曲线为本实施例合成制备的Blu-BWPU染料在SBB-BDiol发色团浓度为 $5 \times 10^{-5}$ mol/L时的紫外可见光吸收光谱图,表明了SBB-BDiol发色团的接入,体现出Blu-BWPU染料的蓝光特性。

[0059] 附图3中标注Blu-BWPU的图为本实施例合成制备的Blu-BWPU染料的外观图,稀释10倍的外观图和染料膜外观图,表明了黑色染料的合成,并显示出强黑色特性。

[0060] 如保持其它条件不变,通过调节PCL、IPDI、MDEA与SBB-BDiol的物质的量之比,可得到SBB-BDiol在水性聚氨酯中非水性非溶剂性物质中含量不同的阳离子型黑色水性聚氨酯染料。

[0061] 若本实施例的其它条件不变,而将PCL分别替换成PBA、PPG或PCDL,也可得到稳定的阳离子型黑色水性聚氨酯染料。

[0062] 若本实施例的其它条件不变,而将BDO分别替换成EG或DEG,也可得到稳定的阳离子型黑色水性聚氨酯染料。

[0063] 若本实施例的其它条件不变,而将SBB-BDio1分别替换成AB10B-BDio1或EBT-BDio1,也可得到稳定的阳离子型黑色水性聚氨酯染料。

[0064] 实施例4:

[0065] 将14克数均分子量 $M_n$ 为2000的PTMG在110℃下脱水半小时后冷却至50℃,加入7克IPDI,于90℃搅拌反应2小时后加入1克EBT-BDio1、0.3克SBB-BDio1、1.9克DMPA、0.5克BDO、0.01克DBTDL及10克丙酮,恒温在60℃搅拌反应7小时后降温至20℃;将反应产物转入高速剪切分散机,在2500转/分的条件下加入1.43克TEA和10克丙酮,反应3分钟后加入85克水,再搅拌5分钟后转入旋转蒸发仪,在50℃、0.01MPa真空条件下脱去丙酮,得复合I型黑色水性聚氨酯染料Pin-Blu-BWPU。

[0066] 附图2中标注Pin-Blu-BWPU的曲线为本实施例合成制备的Pin-Blu-BWPU染料在SBB-BDio1发色团浓度为 $5 \times 10^{-5}$ mol/L时的紫外可见光吸收光谱图,表明了通过组合使用不同发光种类的黑色二元醇改变发色团种类的配比,可以增加色谱。

[0067] 附图3中标注Pin-Blu-BWPU的图为本实施例合成制备的Pin-Blu-BWPU染料的外观图,稀释10倍的外观图和染料膜外观图,表明了黑色染料的合成,并显示出强黑色特性。

[0068] 若本实施例的其它条件不变,而将PTMG分别替换成PCDL、PCL、PBA或PPG,也可得到稳定的复合型黑色水性聚氨酯染料。

[0069] 若本实施例的其它条件不变,而将DMPA替换成DMBA,也可得到稳定的复合型黑色水性聚氨酯染料。

[0070] 若本实施例的其它条件不变,而将BDO分别替换成EG或DEG,均可得到稳定的复合型黑色水性聚氨酯染料。

[0071] 实施例5:

[0072] 将14克数均分子量 $M_n$ 为2000的PTMG在110℃下脱水1小时后冷却至50℃,加入7克IPDI,于90℃搅拌反应2小时后加入0.3克AB10B-BDio1、0.3克SBB-BDio1、1.5克DMPA、0.8克BDO、0.01克DBTDL及10克丙酮,恒温在60℃搅拌反应8小时后降温至20℃;将反应产物转入高速剪切分散机,在2500转/分的条件下加入1.13克TEA和10克丙酮,反应3分钟后加入55克水,再搅拌5分钟后转入旋转蒸发仪,在50℃、0.01MPa真空条件下脱去丙酮,得复合II型黑色水性聚氨酯染料BluVio-Blu-BWPU。

[0073] 附图2中标注BluVio-Blu-BWPU的曲线为本实施例合成制备的BluVio-Blu-BWPU染料在SBB-BDio1发色团浓度为 $5 \times 10^{-5}$ mol/L时的紫外可见光吸收光谱图,表明了通过组合使用不同发光种类的黑色二元醇改变发色团种类的配比,可以增加色谱。

[0074] 附图3中标注BluVio-Blu-BWPU的图为本实施例合成制备的BluVio-Blu-BWPU染料的外观图,稀释10倍的外观图和染料膜外观图,表明了该黑色染料的合成,并显示出强黑色特性。

[0075] 若本实施例的其它条件不变,而将PTMG分别替换成PCDL、PCL、PBA或PPG,也可得到稳定的复合型黑色水性聚氨酯染料。

[0076] 若本实施例的其它条件不变,而将DMPA替换成DMBA,也可得到稳定的复合型黑色水性聚氨酯染料。

[0077] 若本实施例的其它条件不变,而将BDO分别替换成EG或DEG,均可得到稳定的复合型黑色水性聚氨酯染料。

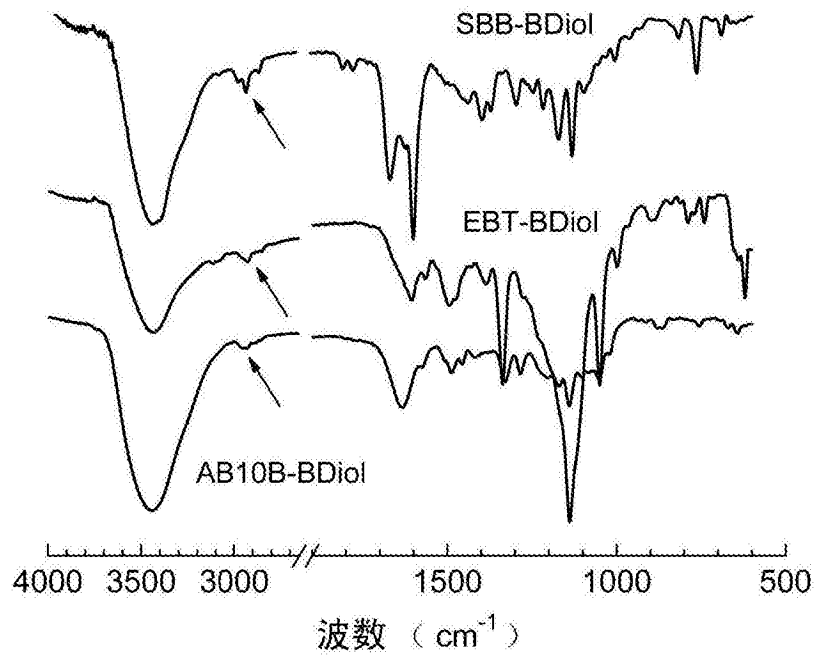


图1

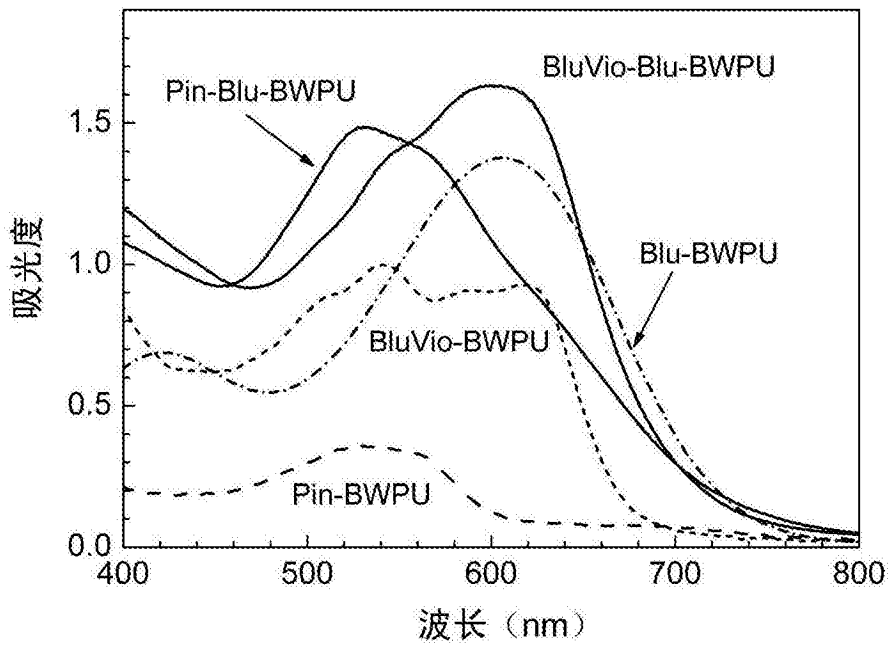


图2

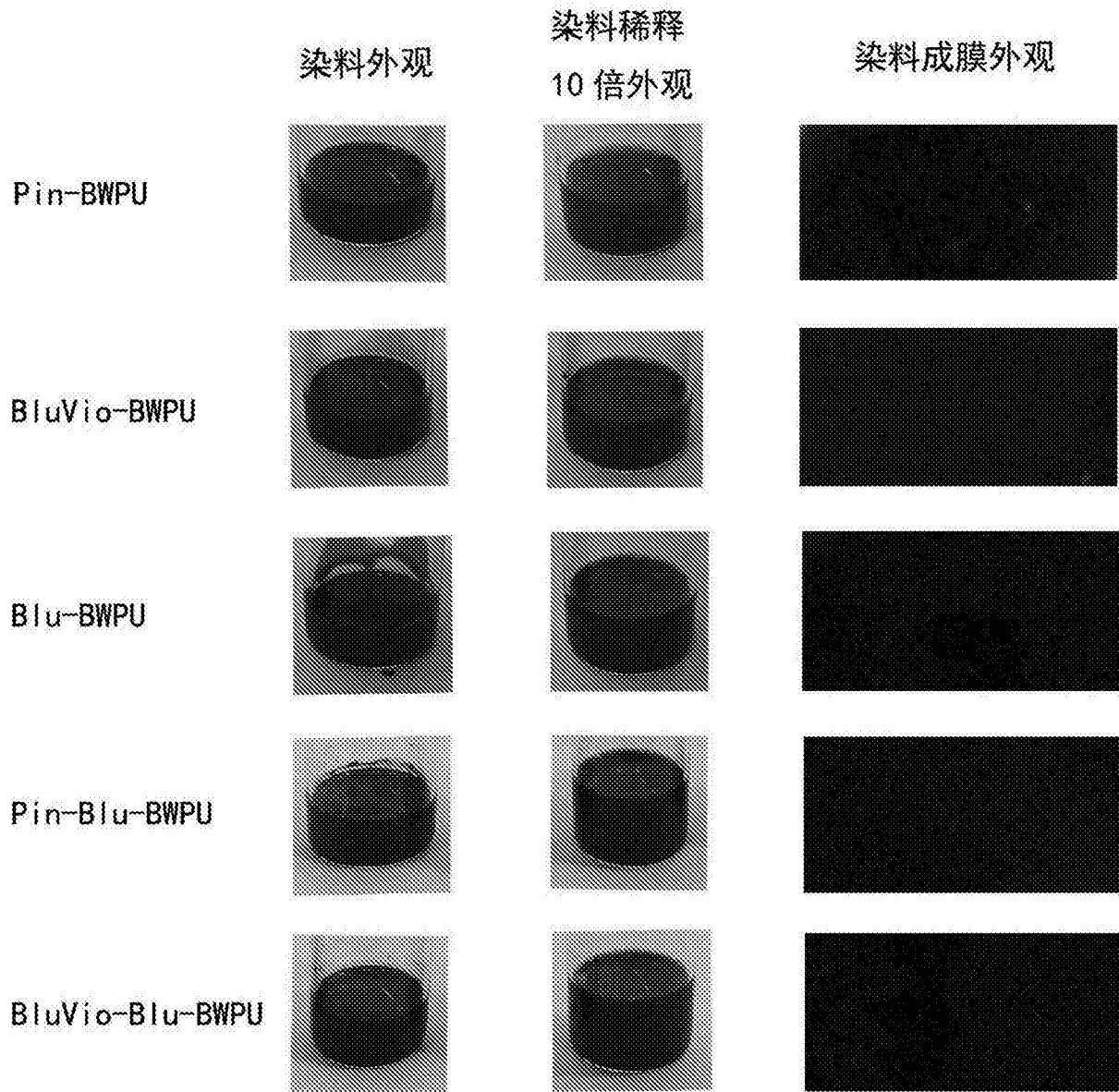


图3