



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117024990 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202311001694.6

(22) 申请日 2023.08.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 117024990 A

(43) 申请公布日 2023.11.10

(73) 专利权人 宇虹颜料股份有限公司  
地址 253000 山东省德州市德城区天衢工  
业园果园路6号  
专利权人 德州学院

(72) 发明人 吕东军 陈都民 李秀景 陈雪  
张晓蕾

(74) 专利代理机构 山东竹森智壤知识产权代理  
有限公司 37382  
专利代理师 刘文容

(51) Int. Cl.

C09B 67/46 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

C08G 65/331 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 109627803 A, 2019.04.16

US 2002144626 A1, 2002.10.10

沈倩等. 酚类化合物的甲酰化反应. 《上海染料》. 2023, 第51卷(第2期), 1-7.

审查员 庄亚丽

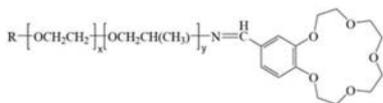
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

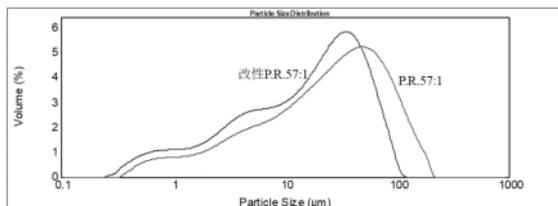
一种聚醚胺-冠醚化合物在偶氮类颜料改性中的应用

(57) 摘要

本发明提供了一种聚醚胺-冠醚化合物在偶氮类颜料改性中的应用,属于颜料改性技术领域,所述聚醚胺-冠醚化合物的结构如式(I)所示,其中R为CH<sub>3</sub>或H,x为25~35,y为8~12;该类聚醚胺-冠醚化合物可以用于偶氮类颜料的改性,改性后的偶氮类颜料粒径明显减小且粒径分布更加集中,在水性体系中的着色力和光泽度明显提高,粘度显著降低,水性体系中更容易分散,且具有良好的贮存稳定性。

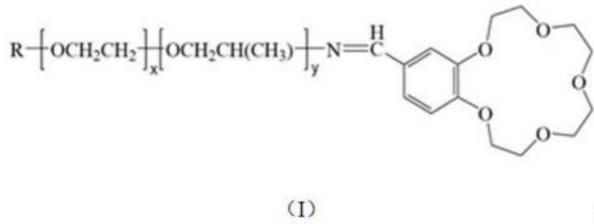


(I)



1. 一种聚醚胺-冠醚化合物在偶氮类颜料改性中的应用,应用方法包括如下步骤:在偶氮类颜料的合成过程中,将所述聚醚胺-冠醚化合物溶于水后加入偶合液中,得偶合组分;将重氮液加入偶合组分中进行偶合反应,得反应液;将反应液经过后处理,得改性偶氮类颜料;

所述聚醚胺-冠醚化合物的结构如式(I)所示,



其中,R为 $\text{CH}_3$ 或H;x为25~35,y为8~12。

2. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述R为 $\text{CH}_3$ 。

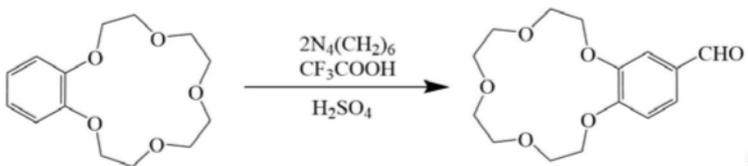
3. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述x为32,y为10。

4. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述聚醚胺-冠醚化合物的添加量为偶氮类颜料质量的3~5%。

5. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述聚醚胺-冠醚化合物的制备方法包括如下步骤:

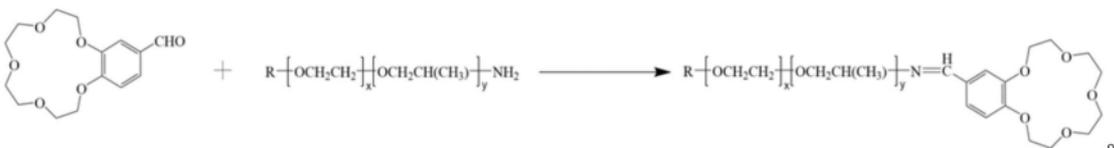
(1) 4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5的制备:

在反应容器中加入苯并-15-冠醚-5,六亚甲基四胺和三氟乙酸,充分溶解后升温至85~95℃,氩气保护下、酸性环境反应22~26h,得反应物1;将反应物1在冰浴下降温至0~3℃,加入0~3℃的碳酸氢钠饱和溶液将pH调至6.5~7.5;用二氯甲烷萃取三次,将下层有机相收集至旋蒸瓶中,旋蒸除去二氯甲烷,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5;步骤(1)反应示意图如下:



(2) 聚醚胺-冠醚化合物的制备:

在反应容器中加入乙醇,将步骤(1)制备的4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5在乙醇中充分溶解,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液;将4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液转移至恒压漏斗中,缓慢滴加入聚醚胺溶液中并充分混合,得混合液;将混合液在氩气保护下升温至75~85℃,回流反应2~2.5h,得反应物2;将反应物2转移至旋蒸瓶中,旋蒸除去乙醇,得聚醚胺-冠醚化合物;步骤(2)反应示意图如下:



6. 如权利要求5所述的应用,其特征在于,所述步骤(1)和步骤(2)反应过程中分别用薄层色谱检测反应进展情况;所述薄层色谱的检测方法为:取反应物少许,加入反应物5~7倍

体积的甲醇稀释,同时将原料苯并-15-冠醚-5或4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5也用5~7倍体积的甲醇稀释,展开剂用乙酸乙酯;当薄层色谱检测到化合物 $R_f$ 值如下时反应完成:苯并-15-冠醚-5, $R_f=0.7$ ;4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5, $R_f=0.2$ ;聚醚胺-冠醚化合物, $R_f=0.4$ 。

7.如权利要求5所述的应用,其特征在于,所述步骤(1)中苯并-15-冠醚-5、六亚甲基四胺和三氟乙酸的摩尔比为1:2~4:9.3~20。

8.如权利要求5所述的应用,其特征在于,所述步骤(2)中聚醚胺溶液的制备方法为,将一定量的聚醚胺溶解于乙醇中,得聚醚胺溶液。

9.如权利要求5所述的应用,其特征在于,所述4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5、聚醚胺和乙醇的质量比为1:6~7:18~35。

10.如权利要求8所述的应用,其特征在于,所述聚醚胺为亲水性聚醚胺。

11.如权利要求8所述的应用,其特征在于,所述聚醚胺为L-207或M41中的一种。

12.一种改性偶氮类颜料,其特征在于,是由权利要求1所述的聚醚胺-冠醚化合物对偶氮类颜料进行改性得到。

## 一种聚醚胺-冠醚化合物在偶氮类颜料改性中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及颜料改性技术领域,具体是一种聚醚胺-冠醚化合物在偶氮类颜料改性中的应用。

### 背景技术

[0002] 颜料根据化学组成可分为无机颜料和有机颜料两大类,有机颜料按颜料分子的发色体不同又分为偶氮类颜料和非偶氮类颜料两类;其中,偶氮类颜料是分子结构中含有偶氮基的不溶性的有机化合物,色泽鲜艳、着色力强,但牢度往往较差,但由于其制造方便,价格低,现仍被广泛使用,主要用于塑料、印刷油墨及办公用品等。如今,随着印刷机的印刷速度越来越快,对印刷油墨的着色强度、粘度和贮存稳定性也有着越来越高的要求。印刷油墨分为油性油墨和水性油墨等,是将偶氮类颜料应用于油性体系或水性体系中进行分散制备而成;其中,水性油墨由于将水作为溶解载体,相比于油性体系有着显著的环保和安全优势,无毒无害,几乎无挥发性有机气体的产生,因此特别适用于烟、酒、食品、饮料、药品、儿童玩具等卫生条件要求严格的包装印刷产品。

[0003] 但是,将普通的偶氮类颜料应用于油性体系中所表现出来的稳定性较高,但如果将其应用于水性体系,则存在体系粘度较高,贮存稳定性较差等缺点,从而导致印刷品质量不稳定。目前,为增强颜料在体系中的分散稳定性,添加分散剂法是较为广泛且分散效果较好的一种方法。

[0004] 专利公开号为“CN101959976A”的发明专利申请中公开了一种包含三嵌段共聚物的分散剂,该共聚物具有包括与萘甲酸反应的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的第一嵌段、包括(甲基)丙烯酸烷基酯的第二嵌段和包括(甲基)丙烯酸烷基酯的第三嵌段,该分散剂适合用于包含平均一次粒度小于100nm的颜料颗粒的纳米颗粒分散体;专利公开号为“CN107207722B”的发明专利公开了一种具有低熔点的取代聚醚胺,该类取代聚醚胺可作为原油破乳剂应用于喷墨颜料分散体中;为了提高UV喷墨油墨的分散稳定性,李富生等利用高酸值固体丙烯酸树脂Joncryl 678和聚醚胺Jeffamine M2070进行接枝反应,制备了一种可用于UV喷墨油墨的超支化分散剂,在有良好分散效果的同时,也具有良好的热稳定性。

[0005] 但是,上述分散剂均更适用于油性体系且具有相应的适用条件限制。采用现有的分散剂不能满足高质量印刷需求,因此,亟待开发性价比高、应用性能优的分散剂对颜料表面进行改性,以提高偶氮类颜料在水性体系中的分散稳定性。

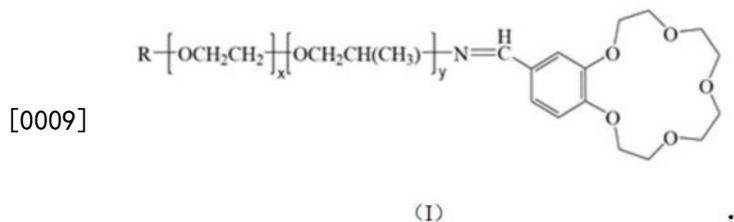
### 发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种聚醚胺-冠醚化合物在偶氮类颜料改性中的应用,改性后的偶氮类颜料粒径明显减小且粒径分布更加集中,在水性体系中的着色力和光泽度明显提高,粘度显著降低,水性体系中更容易分散,且具有良好的贮存稳定性。

[0007] 本发明技术方案如下:

[0008] 一种聚醚胺-冠醚化合物在偶氮类颜料改性中的应用,所述聚醚胺-冠醚化合物的

结构如式(I)所示,



[0010] 其中,R为CH<sub>3</sub>或H;x为25~35,y为8~12。

[0011] 优选的,所述R为CH<sub>3</sub>。

[0012] 优选的,所述x为32,y为10。

[0013] 优选的,所述聚醚胺-冠醚化合物在偶氮类颜料改性中的应用,应用方法包括如下步骤:在偶氮类颜料的合成过程中,将一定量的聚醚胺-冠醚化合物溶于水后加入偶合液中,得偶合组分;将重氮液加入偶合组分中进行偶合反应,得反应液;将反应液经过后处理,得改性偶氮类颜料。

[0014] 优选的,所述聚醚胺-冠醚化合物的添加量为偶氮类颜料质量的3~5%。

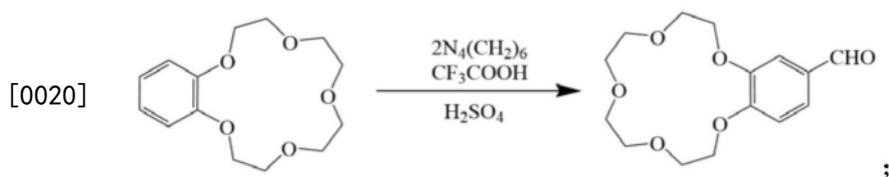
[0015] 优选的,所述后处理的方法包括:热处理、过滤,然后干燥。

[0016] 一种聚醚胺-冠醚化合物的制备方法,是由苯并-15-冠醚-5、六亚甲基四胺在三氟乙酸中反应生成4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5,所述4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5与聚醚胺在乙醇中反应生成聚醚胺-冠醚化合物。

[0017] 所述聚醚胺-冠醚化合物的制备方法,具体包括如下步骤:

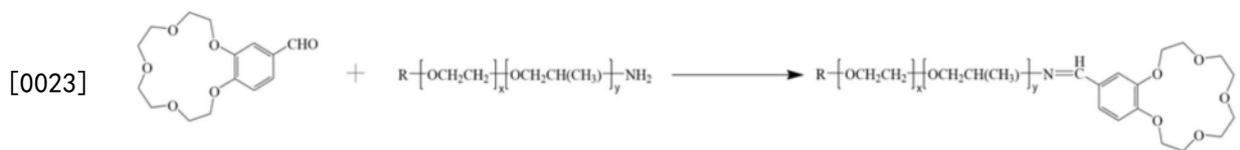
[0018] (1)4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5的制备:

[0019] 在反应容器中加入苯并-15-冠醚-5,六亚甲基四胺和三氟乙酸,充分溶解后升温至85~95℃,氩气保护下、酸性环境反应22~26h,得反应物1;将反应物1在冰浴下降温至0~3℃,加入0~3℃的碳酸氢钠饱和溶液将pH调至6.5~7.5;用二氯甲烷萃取三次,将下层有机相收集至旋蒸瓶中,旋蒸除去二氯甲烷,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5;步骤(1)反应示意图如下:



[0021] (2)聚醚胺-冠醚化合物的制备:

[0022] 在反应容器中加入乙醇,将步骤(1)制备的4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5在乙醇中充分溶解,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液;将4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液转移至恒压漏斗中,缓慢滴加入聚醚胺溶液中并充分混合,得混合液;将混合液在氩气保护下升温至75~85℃,回流反应2~2.5h,得反应物2;将反应物2转移至旋蒸瓶中,旋蒸除去乙醇,得聚醚胺-冠醚化合物;步骤(2)反应示意图如下:



[0024] 优选的,所述步骤(1)和步骤(2)中的反应容器为三口瓶。

[0025] 优选的,所述步骤(1)和步骤(2)反应过程中分别用薄层色谱检测反应进展情况;其中,所述薄层色谱的检测方法为:取反应物少许,加入反应物5~7倍体积的甲醇稀释,同时将原料苯并-15-冠醚-5或4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5也用5~7倍体积的甲醇稀释,展开剂用乙酸乙酯;当薄层色谱检测到化合物 $R_f$ 值如下时反应完成:苯并-15-冠醚-5, $R_f=0.7$ ;4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5, $R_f=0.2$ ;聚醚胺-冠醚化合物, $R_f=0.4$ 。

[0026] 优选的,所述步骤(1)中苯并-15-冠醚-5、六亚甲基四胺和三氟乙酸的摩尔比为1:2~4:9.3~20。

[0027] 优选的,所述步骤(2)中聚醚胺溶液的制备方法为,将一定量的聚醚胺溶解于乙醇中,得聚醚胺溶液。

[0028] 优选的,所述步骤(2)中4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5、聚醚胺和乙醇的质量比为1:6~7:18~35。

[0029] 聚醚胺(PEA)是一类主链为聚醚结构,末端活性官能团为胺基的聚合物;优选的,所述步骤(2)中的聚醚胺为亲水性聚醚胺。

[0030] 优选的,所述聚醚胺为L-207或M41中的一种。

[0031] 有益效果:

[0032] 本发明提供了一种聚醚胺-冠醚化合物在偶氮类颜料改性中的应用,采用该化合物改性后的偶氮类颜料粒径相比于其它改性颜料粒径明显减小且粒径分布更加集中,改性后颜料着色力提高5.68~12.70%,光泽度提高26.82~43.48%,在水性体系中的粘度降低12~36%,因此在水性体系中更容易分散,并且具有良好的贮存稳定性。

## 附图说明

[0033] 图1为改性前、后颜料红57:1的粒径分布图;

[0034] 图2为改性前、后颜料红48:1的粒径分布图;

[0035] 图3为改性前、后颜料黄83的粒径分布图;

[0036] 图4为改性前、后颜料黄14的粒径分布图。

## 具体实施方式

[0037] 下面结合具体实施例进行说明:

[0038] 实验材料来源说明:

[0039] 苯并-15-冠醚-5:购自上海麦克林生化科技股份有限公司;

[0040] 聚醚胺L-207:购自亨斯迈公司, $M_w$ (分子量)为2000,商品牌号L-207;

[0041] 聚醚胺M41:购自科莱恩公司, $M_w$ (分子量)为2000,商品牌号M41;

[0042] 聚醚胺衍生物BYK-190:购自德国毕克化学,商品牌号DISPERBYK-190;

[0043] 脂肪醇聚氧乙烯醚:购自江苏海安石油化工厂,商品牌号O-15;

[0044] 脂肪胺聚氧乙烯醚:购自江苏海安石油化工厂,商品牌号AC-1820;

[0045] 色酚AS-IRG:购自南通醋酸化工股份有限公司;

[0046] 4B酸(3-甲基-6-氨基苯磺酸):购自吴江市屯村颜料厂;

[0047] 2B酸(2-氨基-4-氯-5-甲基苯磺酸):购自吴江市屯村颜料厂;

[0048] 2,3-酸(2-羟基-3-萘甲酸):购自济宁阳光化学有限公司。

[0049] 实施例1:

[0050] 聚醚胺-冠醚化合物改性颜料红57:1(P.R.57:1)

[0051] (1)4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5的制备

[0052] 在50mL三口反应瓶中分别加入1.53g苯并-15-冠醚-5,1.58g六亚甲基四胺和3.9mL三氟乙酸,搅拌溶解后升温至90℃,氩气保护下反应24h,得反应物1,反应过程中用薄层色谱检测反应进展情况;反应完毕后将反应物1在冰浴下降温至0℃,加入0~3℃的碳酸氢钠饱和溶液将pH调至7.0;用二氯甲烷萃取三次,将下层有机相收集至旋蒸瓶,旋蒸除去二氯甲烷,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5,产量1.8g;

[0053] (2)聚醚胺-冠醚化合物的制备

[0054] 搅拌情况下将1.0g步骤(1)所制备的4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5加入25mL无水乙醇中充分溶解,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液;将7.0g聚醚胺L-207加入25mL无水乙醇中充分溶解,得聚醚胺溶液;将4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液转移至恒压漏斗中,缓慢滴加入聚醚胺溶液中并充分混合,得混合液;将混合液在氩气保护下升温至80℃,回流反应2h,得反应物2,反应过程中用薄层色谱检测反应进展情况;将反应物2转移至旋蒸瓶中,旋蒸除去无水乙醇,得聚醚胺-冠醚化合物,产量7.98g;

[0055] (3)改性颜料的制备

[0056] ①重氮液的制备:在500mL烧杯中分别加入150mL水、2.4g氢氧化钠、11.22g 4B酸,室温下溶解至清澈,然后加入50mL由4.4g亚硝酸钠配制成的水溶液,将烧杯置于冰浴中,再向烧杯内加入碎冰约150g,快速降温至3℃以下;降温完成后快速加入19.4g盐酸,加水调整烧杯内的溶液终体积至400mL,调节温度为2℃,搅拌30min,得重氮液;

[0057] ②偶合液的制备:在2000mL烧杯中分别加入150mL水、6.0g氢氧化钠和15.6g 2,3-酸,搅拌溶解至清澈,然后加入40mL松香溶液,调整温度至11℃,加入50mL由1.0g聚醚胺-冠醚化合物配制成的水溶液,加水调整终体积至400mL,得偶合液;

[0058] 其中,所述松香溶液的制备方法为:1.0g松香、0.3g氢氧化钠、40mL水,加热溶解至清澈,得松香溶液;

[0059] ③偶合:将步骤①中的重氮液加入到步骤②中的偶合液中进行反应,控制加入时间为15min以内,控制反应温度为11~14℃,其中反应终点温度为13~14℃,反应终点pH为6.5~7.0,得偶合反应液;

[0060] ④后处理:将步骤③中的偶合反应液用质量分数为30%的氢氧化钠溶液调整pH为12,温度为14℃;搅拌15min后,pH为11.8,温度为18℃;30min后加入60mL由23g氯化钙配制成的水溶液,此时pH为10.2;用质量分数为30%的氢氧化钠溶液调整pH为11.8,温度为19℃;搅拌15min后,升温至75℃,加入10g氯化锶,继续升温至95℃,保温0.5h;降温至75℃,用硫酸铝溶液(0.1g/mL)调整pH为6.0~6.5,搅拌15min;依次经过抽滤、水洗和85℃烘干,得改性颜料红57:1。

[0061] 实施例2:

[0062] 聚醚胺-冠醚化合物改性颜料红48:1(P.R.48:1)

[0063] (1)4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5的制备

[0064] 在50mL三口反应瓶中分别加入1.53g苯并-15-冠醚-5,3.17g六亚甲基四胺和

8.4mL三氟乙酸,搅拌溶解油浴升温至90℃,氩气保护下反应24h,得反应物1,反应过程中用薄层色谱检测反应进展情况;反应完毕后将反应物1在冰浴下降温至0℃,加入0~3℃的碳酸氢钠饱和溶液将pH调至7.0;用二氯甲烷萃取三次,将下层有机相收集至旋蒸瓶,旋蒸除去二氯甲烷,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5,产量为1.8g;

[0065] (2) 聚醚胺-冠醚化合物的制备

[0066] 搅拌情况下将1.0g步骤(1)所制备的4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5加入25mL无水乙醇中充分溶解,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液;将6.0g聚醚胺M41加入25mL无水乙醇中充分溶解,得聚醚胺溶液;将4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液转移至恒压漏斗中,慢慢滴加入聚醚胺溶液中并充分混合,得混合液;将混合液在氩气保护下升温至80℃,回流反应2h,得反应物2,反应过程中用薄层色谱检测反应进展情况;将反应物2转移至旋蒸瓶中,旋蒸除去无水乙醇,得聚醚胺-冠醚化合物产品,产量6.98g;

[0067] (3) 改性颜料的制备

[0068] ①重氮液的制备:在500mL烧杯中分别加入100mL水、2.5g氢氧化钠、12.5g 2B酸,升温至95℃溶解至清澈,此时pH为9.0;降温至80℃,并在降温后5min内加入16.8g盐酸酸析;将烧杯置于冰浴中,烧杯内加碎冰降温至0℃;降温完成后加入20mL由4.0g亚硝酸钠配制成的水溶液,此时温度为5℃;继续加入适量亚硝酸钠溶液调整至可以使KI试纸微蓝,加水调整烧杯内的溶液终体积为350mL,搅拌60min,得重氮液;

[0069] ②偶合液的制备:在2000mL烧杯中分别加入150mL水、5.2g氢氧化钠和10.5g 2,3酸,搅拌溶解至澄清,降温至5℃,加入50mL由1.0g聚醚胺-冠醚化合物配制成的水溶液,加水调整终体积至350mL,得偶合液;

[0070] ③偶合:将步骤①中的重氮液加入到步骤②中的偶合液中进行反应,控制加入时间为15min,控制反应温度为8~12℃,反应pH为9.2,得偶合反应液;

[0071] ④后处理:在步骤③中的偶合反应液中加入溶解至清澈的30mL松香溶液(松香溶由1.5g松香、0.45g氢氧化钠和30mL水加热溶解而成),调整pH为10,搅拌60min;调整pH为8.5,升温至90℃,在升温后20min内滴加入80mL由16.0g氯化钡配制成的水溶液,90℃保温30min;降温至60℃,加入硫酸铝溶液(0.1g/mL)调整pH为6.0~6.5,搅拌15min;依次经过过滤、水洗和85℃烘干,得改性颜料红48:1。

[0072] 实施例3:

[0073] 聚醚胺-冠醚化合物改性颜料黄83(P.Y.83)

[0074] (1) 4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5的制备

[0075] 在50mL三口反应瓶中分别加入1.53g苯并-15-冠醚-5,2.84g六亚甲基四胺和6.0mL三氟乙酸,搅拌溶解后油浴升温至90℃,氩气保护下反应24h得反应物1,反应过程中用薄层色谱检测反应进展情况;反应完毕后将反应物1在冰浴下降温至0℃,加入0~3℃的碳酸氢钠饱和溶液将pH调至7.0;用二氯甲烷萃取三次,将下层有机相收集至旋蒸瓶,旋蒸除去二氯甲烷,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5,产量为1.8g;

[0076] (2) 聚醚胺-冠醚化合物的制备:

[0077] 搅拌情况下将1.0g步骤(1)所制备的4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5加入25mL无水乙醇中充分溶解,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液;将6.45g聚醚胺M41加入25mL无水乙醇中充分溶解,得聚醚胺溶液;将4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液转移至恒压漏斗中,缓慢滴加

入聚醚胺溶液中并充分混合,得混合液;将混合液在氩气保护下升温至80℃,回流反应2h,得反应物2,反应过程中用薄层色谱检测反应进展情况;将反应物2转移至旋蒸瓶中,旋蒸除去无水乙醇,得聚醚胺-冠醚化合物,产量7.41g;

[0078] (3) 改性颜料的制备

[0079] ①重氮液的制备:在500mL烧杯中分别加入100mL水、16g盐酸、10g 3,3'-二氯联苯胺,打浆60min;将烧杯置于冰浴中,烧杯内加碎冰降温至0℃,降温完毕在10min内加入30mL由5.8g亚硝酸钠配制成的水溶液,搅拌60min;加入氨基磺酸去除过量的亚硝酸钠,继续加入少量氨基磺酸调整溶液至可以使KI试纸微蓝,加水调整烧杯内的溶液终体积为350mL,温度为0℃,得重氮液;

[0080] ②偶合液的制备:在500mL烧杯内分别加入220mL水、3.75g氢氧化钠和22.5g色酚AS-IRG,搅拌溶解至澄清,加碎冰降温至0℃,加入50mL由1.0g聚醚胺-冠醚化合物配制成的水溶液,加水调整终体积至350mL,得偶合液;

[0081] ③酸析液的制备:在500mL烧杯中加入14.55g醋酸和3.6g氢氧化钠,搅拌5min,调整烧杯内溶液的终体积至200mL,温度为0℃,此时有少量浮冰,得酸析液;

[0082] ④酸析:将步骤②中的偶合液加入步骤③中的酸析液中,控制加入时间在30~40min以内,控制终点温度为12℃以内,终点pH为5.6~6.0;搅拌30min,得偶合组分;

[0083] ⑤偶合:将步骤④中的偶合组分升温至38℃,将步骤①中的重氮液缓慢滴入步骤④中的偶合组分中,控制加入时间在60~70min内,偶合过程中用调节碱控制pH为4.5~5.0;偶合临近结束时,放慢偶合速度,并多次测量反应液中重氮盐的含量,避免重氮盐过量,得偶合反应液;

[0084] ⑥后处理:将步骤⑤中的偶合反应液搅拌30min,然后升温至95℃,完成转色,保温30min;降温至70℃,抽滤、漂洗至电导率在100 $\mu$ S/cm以内,90℃干燥,得改性颜料黄83。

[0085] 实施例4:

[0086] 聚醚胺-冠醚化合物改性颜料黄14(P.Y.14)

[0087] (1) 4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5的制备

[0088] 在50mL三口反应瓶中分别加入1.53g苯并-15-冠醚-5,2.38g六亚甲基四胺和7.0mL三氟乙酸,搅拌溶解后油浴升温至90℃,氩气保护下反应24h,得反应物1,反应过程中用薄层色谱检测反应进展情况;反应完毕后将反应物1在冰浴下降温至0℃,加入0~3℃的碳酸氢钠饱和溶液将pH调至7.0;用二氯甲烷萃取三次,将下层有机相收集至旋蒸瓶,经旋蒸除去二氯甲烷,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5,产量1.8g;

[0089] (2) 聚醚胺-冠醚化合物的制备

[0090] 搅拌情况下将1.0g步骤(1)所制备的4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5加入25mL无水乙醇中充分溶解,得4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液;将6.8g聚醚胺L-207加入25mL无水乙醇中充分溶解,得聚醚胺溶液;将4'-甲酰基苯并-15-冠醚-5溶液转移至恒压漏斗中,慢慢滴加入聚醚胺溶液中并充分混合,得混合液;将混合液在氩气保护下升温至80℃,回流反应2h,得反应物2,反应过程中用薄层色谱检测反应进展情况;将反应物2转移至旋蒸瓶中,旋蒸除去无水乙醇,得聚醚胺-冠醚化合物产品,产量7.76g;

[0091] (3) 改性颜料的制备

[0092] ①重氮液的制备:在500mL烧杯中分别加入100mL水、16.6g盐酸、10g 3,3'-二氯联

苯胺,打浆30min;将烧杯置于冰浴中,烧杯内加碎冰降温至0℃,加入30mL由5.8g亚硝酸钠配制成的水溶液,搅拌60min;加入氨基磺酸去除过量的亚硝酸钠,继续加入少量氨基磺酸调整溶液至可以使KI试纸微蓝,加水调整烧杯内的溶液终体积为300mL,温度为0℃,得重氮液;

[0093] ②偶合组分的制备:在2000mL烧杯中分别加入200mL水、13.4g质量分数为30%的氢氧化钠、15.6g邻甲基乙酰苯胺,搅拌溶解,加入50mL由1.0g聚醚胺-冠醚化合物配制成的水溶液,加水调整烧杯内的溶液终体积为300mL,得偶合液;加8.0g醋酸酸析,酸析完毕后pH为5.6~6.0,温度为15℃,得偶合组分;

[0094] ③偶合:将步骤①中的重氮液滴入步骤②中的偶合组分中,控制滴入时间在80~90min内,期间用碱液控制pH为4.0~5.0;偶合临近结束时,放慢偶合速度,并多次测量反应液中重氮盐的含量,避免重氮盐过量,得偶合反应液;

[0095] ④后处理:将步骤③中的偶合反应液搅拌30min,调节pH为9.0,升温至80℃,然后加入30mL由0.3g硫酸铝配制成的水溶液,调节pH为6.0,继续升温90℃,保温30min;降温至65℃,抽滤,80℃干燥,得改性颜料黄14。

[0096] 对比例1:

[0097] 与实施例1不同的是,本对比例是在偶合液的制备过程中加入1.0g聚醚胺衍生物BYK-190,其余步骤与实施例1相同。

[0098] 对比例2:

[0099] 与实施例2不同的是,本对比例在偶合液的制备过程中加入1.0g脂肪醇聚氧乙烯醚,其余步骤与实施例2相同。

[0100] 对比例3:

[0101] 与实施例3不同的是,本对比例在偶合液的制备过程中加入1.0g聚醚胺L-207,其余步骤与实施例3相同。

[0102] 对比例4:

[0103] 与实施例4不同的是,本对比例在偶合液的制备过程中加入1.0g脂肪胺聚氧乙烯醚,其余步骤与实施例4相同。

[0104] 将实施例1~4和对比例1~4中所制备得到的改性颜料分别进行产品性能测试,测试内容如下:

[0105] (1)采用马尔文激光粒度仪对改性颜料干粉的粒径进行检测和比较,检测结果分别如图1~4和表1所示;其中,d(0.1)、d(0.5)和d(0.9)分别为体积分数达到10%、50%和90%所对应的颗粒直径,d(0.5)可被认为是体积平均粒径。

[0106] 表1.改性颜料干粉粒径检测结果

组别	粒径 (μm)		
	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
实施例 1	1.599	17.472	55.974
对比例 1	2.598	26.440	93.938

[0107]

[0108]	实施例 2	0.865	9.463	32.581
	对比例 2	0.877	10.790	38.594
	实施例 3	1.632	17.044	55.524
	对比例 3	2.547	25.290	87.842
	实施例 4	2.244	23.267	61.829
	对比例 4	2.852	26.474	68.445

[0109] 由表1和图1~4可得,实施例1~4中改性颜料干粉各体积分数所对应的粒径均明显小于对比例1~4,且粒径分布更加集中,这意味着颜料的着色力及光泽度将随之提高。

[0110] (2) 改性颜料制成的水性墨性能测试

[0111] 称取改性颜料5.0g、水性树脂液11.5g、氧化锆珠50g放入密封容器中震荡60min,得水性墨;

[0112] ①色相检测:对水性墨刮样,使用测色仪测色相,获得色相数据;

[0113] ②光泽度检测:对水性墨刮样,使用光泽度仪测光泽度,获得光泽度数据;

[0114] ③着色力检测:称取水性墨1.0g,加入水性白墨19.0g混合均匀,刮样,使用测色仪测着色力,获得着色力数据;

[0115] ④粘度检测:对刚制得的水性墨测粘度;将震荡好的水性墨密封,并于55℃烘箱中放置5天,取出将其置于室温,再次测粘度。

[0116] 将上述测得的各组数据进行记录,结果如表2所示。

[0117] 表2. 改性颜料制成的水性墨性能测试

组别	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta h^*$	着色力 (%)	光泽度	粘度 (厘泊)	
								初始粘度	55℃放置5天
实施例 1	0.80	-2.22	36.3	-0.38	0.68	105.68	36.3	50.03	52.44
对比例 1	标准					100	25.3	69.93	102.3
实施例 2	0.20	0.65	-0.67	-0.05	-0.67	106.30	56.7	36.74	47.22
对比例 2	标准					100	41.8	48.37	97.91
实施例 3	-0.09	-0.72	-0.32	-0.40	0.44	108.73	90.8	86.26	88.65
对比例 3	标准					100	71.6	97.91	109.73
实施例 4	0.11	0.35	-0.43	-1.40	-0.35	112.70	46.4	24.65	31.86
对比例 4	标准					100	36.2	38.37	58.49

[0120] 由表2可得,经聚醚胺-冠醚化合物改性后的颜料相比于经其它聚醚胺衍生物或聚氧乙烯醚类表面活性剂改性后颜料的色相、着色力和光泽度有明显提高(高光泽、高粘度是P.Y.83颜料的特性,因此实施例3和对比例3中数值较高);其中,颜料着色力提高5.68~

12.70%，光泽度提高26.82~43.48%；且经聚醚胺-冠醚化合物改性后的颜料在水性墨体系中的粘度降低12~36%，即使在55℃放置5天后，粘度也明显低于对比例中的初始粘度，改性颜料在水性体系中的放置稳定性明显优于对比例。

[0121] 综上，本发明提供了一种聚醚胺-冠醚化合物的制备方法及其在改性偶氮类颜料中的应用，改性后的偶氮类颜料粒径明显减小且粒径分布更加集中，色相、着色力和光泽度明显提高，在水性体系中的粘度显著降低，具有良好的贮存稳定性。

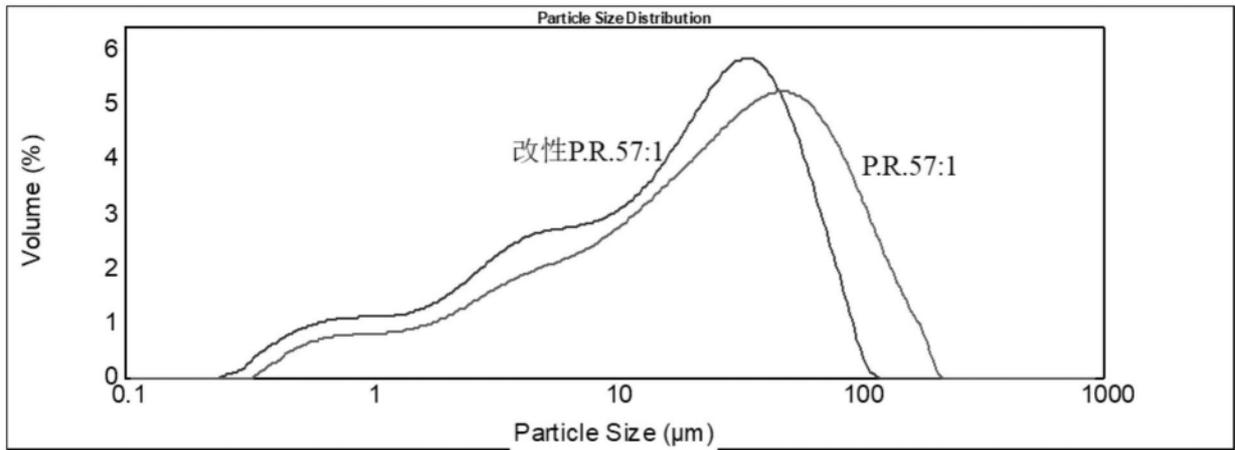


图1

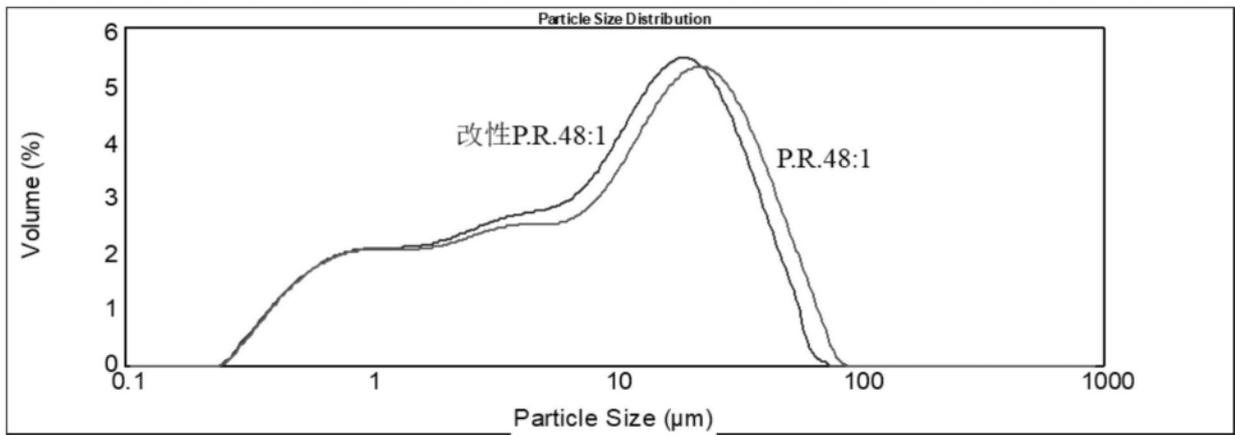


图2

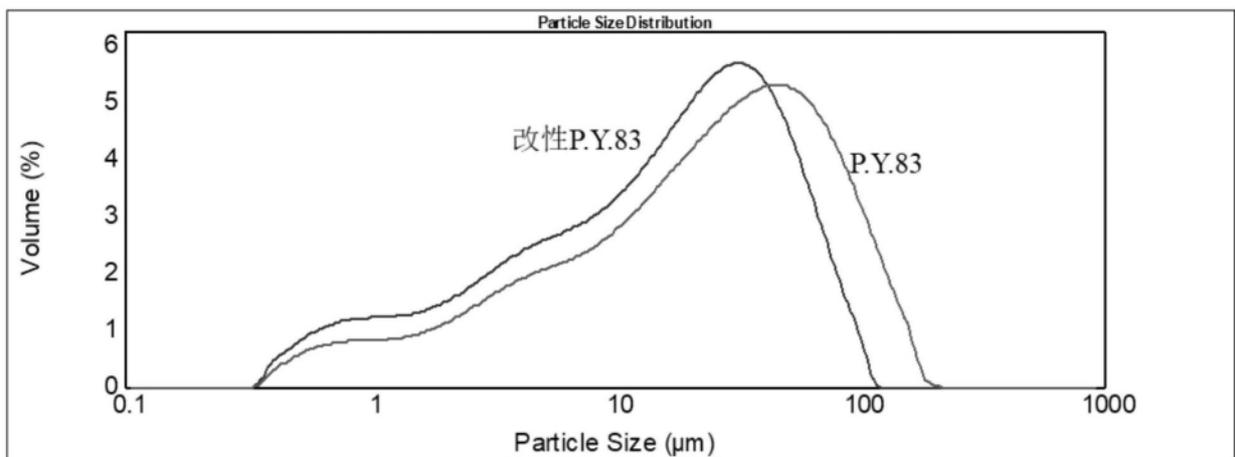


图3

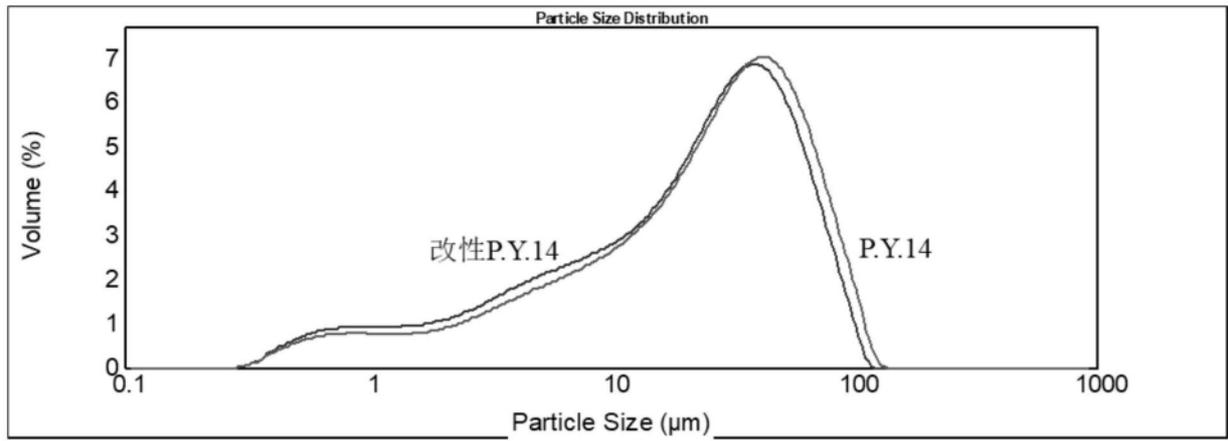


图4