



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103319909 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201310243553. 5

*C08F 220/32* (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 19

*C08F 220/06* (2006. 01)

*C08F 2/26* (2006. 01)

(71) 申请人 大连福思达专用化学有限公司

地址 116023 辽宁省大连市大连高新区正礼  
贤街 32 号海外学子创业园 B 座 106 室

(72) 发明人 彭孝军 秦学孔 毕晨光 尉雷  
崔庆玲

(74) 专利代理机构 大连科技专利代理有限责任  
公司 21119

代理人 龙锋

(51) Int. Cl.

*C09B 43/20* (2006. 01)

*C09B 23/10* (2006. 01)

*C09B 1/06* (2006. 01)

*C09B 69/10* (2006. 01)

*C08F 212/08* (2006. 01)

*C08F 220/18* (2006. 01)

*C08F 212/12* (2006. 01)

*C08F 220/14* (2006. 01)

权利要求书3页 说明书10页

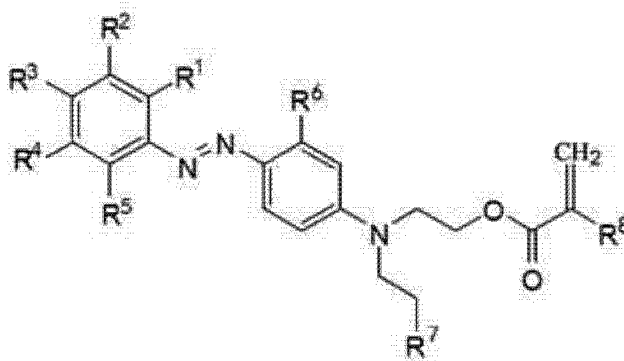
(54) 发明名称

带有可聚合基团的染料及含有该染料微球的  
制备

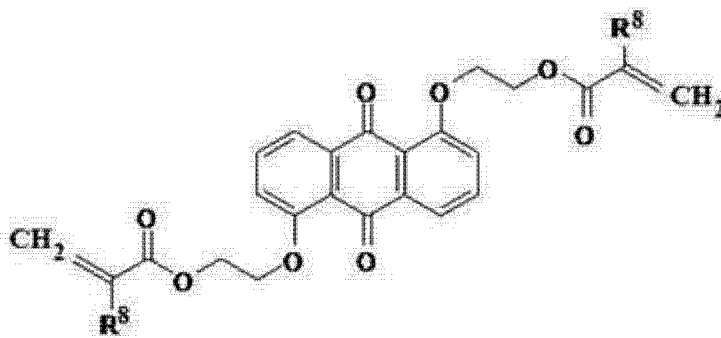
(57) 摘要

本发明带有可聚合基团的染料及含有该染料微球的制备,将染料分子共价结合于树脂中,与树脂、石蜡等其它疏水体系“相容”,克服了颜料粒子在分散体系难相容的问题,染料以分子状态存在于色粉中,完全能消除无色粒子,提高产品品质。本发明利用膜乳化法形成乳液,再聚合得到的聚合物微球大小形状均一性好,具有较窄的粒径分布,并且微球颗粒形状规则、色彩鲜艳、有光泽度。

1. 带有可聚合基团的染料，其特征在于具有通式（I）或通式①的结构：



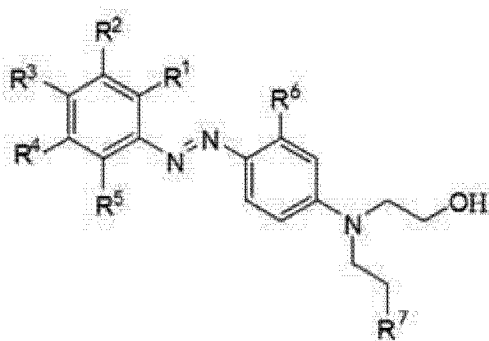
通式（I）



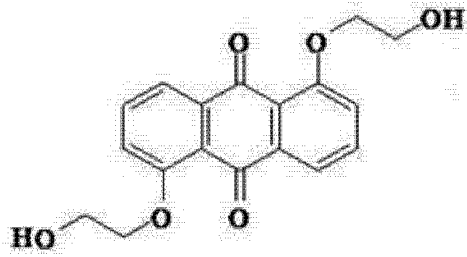
通式①

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 相同或不同，分别独立地代表氢、羟基、卤素、C1-C18 的直链烷基或支链烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的带有可聚合基团的染料，其特征在于，通过通式（II）化合物或通式②化合物：

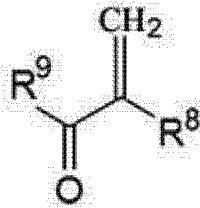


通式（II）



通式②

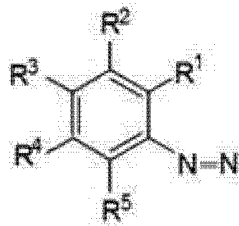
分别与通式(III)化合物：



通式(III)

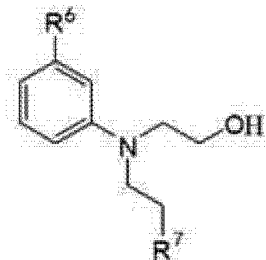
进行酯化反应来制备所述通式(I)化合物或所述通式①化合物；所述R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>和R<sup>8</sup>的定义同权利要求1通式(I)中的定义，所述R<sup>9</sup>代表卤素；所述酯化反应是将通式(II)化合物或通式②化合物、三乙胺和乙腈置于反应器中混合均匀，在50℃~60℃温度下滴加通式(III)化合物，滴加完毕，回流反应3~12小时，所述通式(II)化合物、通式(III)化合物、三乙胺和乙腈的摩尔比为1:1~3:2.5~5:5~50。

3. 根据权利要求2所述的带有可聚合基团的染料，其特征在于，所述通式(II)化合物由通式(IV)化合物：



通式(IV)

和通式(V)化合物：

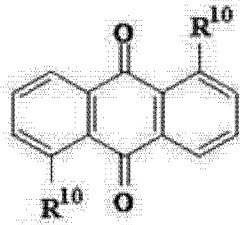


通式(V)

进行偶合反应制得，所述R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>的定义同权利要求1通式(I)中的定

义；所述偶合反应是将通式(IV)化合物滴加到通式(V)化合物中，滴加过程控制反应温度不高于20℃，滴加完毕，反应1~20小时，所述通式(V)化合物与通式(IV)化合物的摩尔比为1:1~1.2。

4. 根据权利要求2或3所述的带有可聚合基团的染料，其特征在于，所述通式②化合物由通式③化合物：



通式③

和氢氧化钾、乙二醇进行亲和取代反应制得，R<sup>10</sup>代表卤素。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的带有可聚合基团的染料，其特征在于，所述R<sup>1</sup>和R<sup>5</sup>相同或不同，分别独立地代表-H、-Cl或-Br；所述R<sup>6</sup>和R<sup>8</sup>相同或不同，分别独立地代表-H或-CH<sub>3</sub>；所述R<sup>3</sup>代表-H、-NO<sub>2</sub>或-CN，所述R<sup>7</sup>代表-H或-CN。

6. 一种微球，其特征在于含有权利要求1-5任一项所述的带有可聚合基团的染料。

7. 根据权利要求6所述的微球的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

① 配制含有乳化剂的水相，每100重量份的水中加入乳化剂0.01~0.15重量份；配制含有单体和引发剂的油相，配制含有单体和引发剂的油相，引发剂0.5~5重量份，单体20.0~50.0重量份，带有可聚合基团的染料0.5~5重量份；

② 采用膜乳化法，在膜的一侧加压，将油相和水相的混合液压过膜得到均一的乳液，所述油相与水相的体积比为1:3~1:5；加压的压力为0.01~0.3MPa；

③ 将②形成的乳液在60~100℃条件下聚合反应10~24个小时，得到聚合物微球。

8. 根据权利要求7所述的微球的制备方法，其特征在于所述单体为苯乙烯、α-甲基苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸特丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸特丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸中的至少一种；所述引发剂为偶氮引发剂、过氧类引发剂中的至少一种；所述乳化剂为阴离子乳化剂。

9. 根据权利要求8所述的微球的制备方法，其特征在于其特征在于，所述每100重量份的水相中还含有乳化稳定剂0.1~1.5重量份、缓冲剂0.01~0.15重量份和反应终止剂0.01~0.05重量份；所述乳化稳定剂为聚乙烯醇、聚环氧乙烷中的至少一种，所述缓冲剂为硫酸钠、碳酸氢钠、柠檬酸钠中的至少一种；所述反应终止剂为对苯二酚。

10. 根据权利要求7所述的微球的制备方法，其特征在于其特征在于，所述膜的孔径选自3~20μm，孔径均一。

## 带有可聚合基团的染料及含有该染料微球的制备

### 技术领域

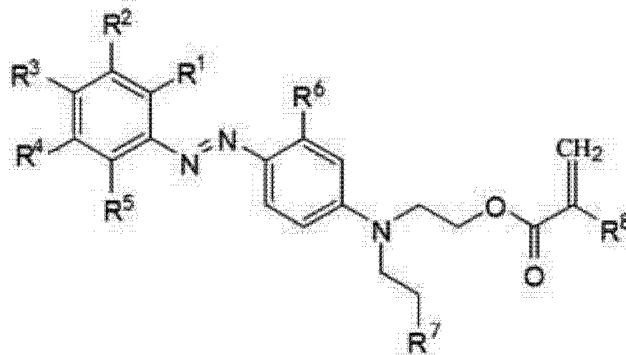
[0001] 本发明涉及染料合成技术领域,特别涉及带有可聚合基团的染料及含有该染料的微球。这些彩色微球可以用于激光打印机的墨粉,涂料、塑料、橡胶、纤维的着色、防止染料迁移和增韧。

### 背景技术

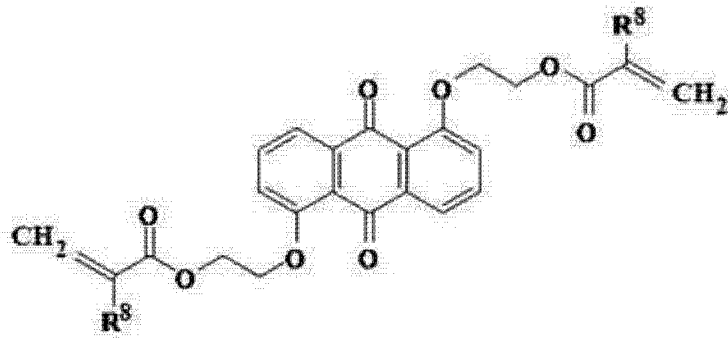
[0002] 彩色碳粉的传统制备方法是“熔融法”,即树脂(主要为苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物)、着色剂(颜料或染料)、添加剂(电荷调节剂、离型剂等)经过混合均匀后高温混融,然后挤出、冷却、破碎、超细粉碎、分级,最后再加入一些能改变其流动性的外部添加剂研磨而得到粒度约 $10\mu\text{m}$ 的彩色碳粉。然而,这种制备方法过程复杂、能耗大、成本高,所得产品的粒径较大、粒径分布较宽、粒子的形状极不规则、各组分的分布不均匀等,都影响了彩粉的打印效果。而随着激光打印机和彩色高速复印机的大量使用及更新换代,对彩粉提出了更高的要求,因此新型的彩粉制备方法也被不断的研究和开发出来,近年来采用直接聚合的方法制备彩粉的研究得到充分的发展。但是现有国外的聚合法墨粉制备主要采用乳液聚合-颜料分散-石蜡融合法,其实质为颜料与原位合成树脂的包覆,得到的树脂与颜料相容性较差,打印时也存在颜料容易脱落等问题。

### 发明内容

[0003] 为了克服现有技术的局限性,本发明提供一种合成了带有可聚合基团的染料,其特征在于具有通式(I)或通式①的结构:



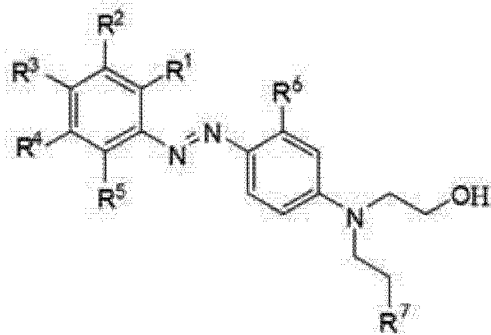
通式(I)



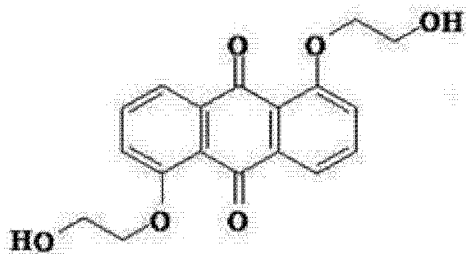
通式①

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  相同或不同，分别独立地代表氢、羟基、卤素、C1-C18 的直链烃基或支链烃基。

[0004] 通过通式 (II) 化合物或通式②化合物：

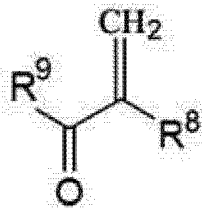


通式 (II)



通式②

分别与通式(III)化合物：



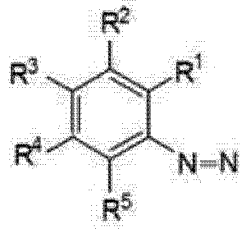
通式(III)

进行酯化反应来制备所述通式 (I) 化合物或所述通式①化合物；所述  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  的定义同权利要求 1 通式 (I) 中的定义，所述  $R^9$  代表卤素。

[0005] 所述酯化反应是将通式 (II) 化合物或通式②化合物、三乙胺和乙腈置于反应器中混合均匀，在  $50^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$  温度下滴加通式(III) 化合物，滴加完毕，回流反应 3~12 小时，所

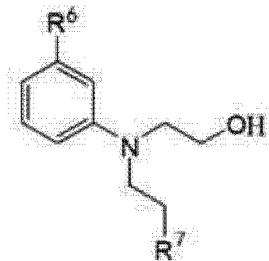
述通式(II)化合物、通式(III)化合物、三乙胺和乙腈的摩尔比为 1:1~3:2.5~5:5~50。

[0006] 所述通式(II)化合物由通式(IV)化合物：



通式(IV)

和通式(V)化合物：

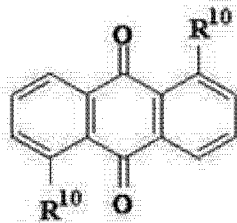


通式(V)

进行偶合反应制得,所述 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 的定义同权利要求 1 通式(I)中的定义。

[0007] 所述偶合反应是将通式(IV)化合物滴加到通式(V)化合物中,滴加过程控制反应温度不高于 20℃,滴加完毕,反应 1~20 小时,所述通式(V)化合物与通式(IV)化合物的摩尔比为 1:1~1.2。

[0008] 所述通式②化合物由通式③化合物：



通式③

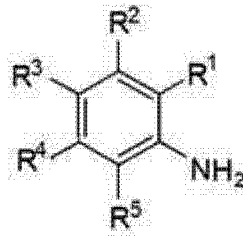
和氢氧化钾、乙二醇进行亲和取代反应制得, R<sup>10</sup> 代表卤素。

[0009] 所述亲和取代反应是将氢氧化钾、乙二醇和通式③化合物在 120℃~150℃温度下反应 20~24 小时,所述通式③化合物、氢氧化钾、乙二醇的摩尔比为 1:1~5:1~100。

[0010] 所述 R<sup>1</sup> 和 R<sup>5</sup> 相同或不同,分别独立地代表 -H、-Cl 或 -Br;所述 R<sup>6</sup> 和 R<sup>8</sup> 相同或不同,分别独立地代表 -H 或 -CH<sub>3</sub>;所述 R<sup>3</sup> 代表 -H、-NO<sub>2</sub> 或 -CN,所述 R<sup>7</sup> 代表 -H 或 -CN。

[0011] 所述 R<sup>10</sup> 和 R<sup>9</sup> 为氯元素。

[0012] 所述通式(IV)化合物由以下方法制得:将有机酸,水,通式(VI)化合物置于反应器中混合,在 -5℃温度下滴加亚硝酸钠溶液,滴加过程保持温度不高于 0~5℃,滴加完毕,0~50℃反应 0.5~5 小时,所述有机酸为盐酸或硫酸：



通式 (VI)。

[0013] 一种微球,含有上述的带有可聚合基团的染料。

[0014] 微球的制备方法,包括以下步骤:

① 配制含有乳化剂的水相,每 100 重量份的水中加入乳化剂 0.01~0.15 重量份;配制含有单体和引发剂的油相,配制含有单体和引发剂的油相,引发剂 0.5~5 重量份,单体 20.0~50.0 重量份,带有可聚合基团的染料 0.5~5 重量份;

② 采用膜乳化法,在膜的一侧加压,将油相和水相的混合液压过膜得到均一的乳液,所述油相与水相的体积比为 1:3~1:5;加压的压力为 0.01~0.3MPa;优选采用膜乳化器进行膜乳化;

③ 将②形成的乳液在 60~100℃条件下聚合反应 10~24 个小时,得到聚合物微球,优选聚合反应在搅拌条件下进行,转速优选为 90~160 r/min。

[0015] 所述单体为苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸特丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸特丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸中的至少一种;所述引发剂为偶氮引发剂、过氧类引发剂中的至少一种;所述乳化剂为阴离子乳化剂。

[0016] 所述每 100 重量份的水相中还含有乳化稳定剂 0.1~1.5 重量份、缓冲剂 0.01~0.15 重量份和反应终止剂 0.01~0.05 重量份;所述乳化稳定剂为聚乙烯醇、聚环氧乙烷中的至少一种,所述缓冲剂为硫酸钠、碳酸氢钠、柠檬酸钠中的至少一种;所述反应终止剂为对苯二酚。

[0017] 所述膜的孔径选自 3~20 $\mu$ m,孔径均一。

[0018] 本发明的优势在于:

1、将染料分子共价结合于树脂中,与树脂、石蜡等其它疏水体系“相容”,克服了颜料粒子在分散体系难相容的问题,染料以分子状态存在于色粉中,完全能消除无色粒子,提高产品品质。

[0019] 2、本发明利用膜乳化法,可以得到稳定乳液,并且工艺更为简单、可靠,降低了能耗。

[0020] 3、本发明制备聚合物微球,可通过采用不同孔径大小的膜以及调整压力大小来得到任意较窄粒径分布的色彩鲜艳的球形固体颗粒。

[0021] 4、本发明膜乳化法形成乳液,再聚合得到的聚合物微球大小形状均一性好,具有较窄的粒径分布:聚合物微球的粒径相差 0~2 $\mu$ m,并且微球颗粒形状规则、色彩鲜艳、有光泽度。



### 具体实施方式

[0022] ①先通过重氮化偶合反应合成带有羟乙基基团的染料,然后再将染料与双键酰氯反应得到带有双键基团的可聚合染料;

②将氯代蒽醌先与乙二醇进行亲核取代反应,然后在于双键酰氯反应得到带有双键基团的蒽醌类可聚合染料。

[0023] ①步骤为:

1) 重氮盐的制备:将有机酸,水,带有取代基的苯胺置于反应器中混合,  $-5^{\circ}\text{C}$  滴加亚硝酸钠溶液,滴加过程保持温度不高于  $0^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕,  $0-5^{\circ}\text{C}$  反应  $0.5\sim 3$  小时得到重氮盐。

[0024] 2) 偶合反应:将所制得的重氮盐溶液加入到带有取代基的羟基乙苯胺中,滴加过程控制反应温度不高于  $20^{\circ}\text{C}$ ,滴加完成后,反应  $1\sim 10$  个小时,得到带有羟乙基基团的染料。

[0025] 3) 将带有羟乙基基团的染料,三乙胺,乙腈置于反应器中混合均匀,  $50^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$  滴加双键酰氯,滴加完毕后,回流反应  $3\sim 12$  小时,得到带有双键官能团的可聚合染料;

②步骤为:

1) 亲和取代反应:将氢氧化钾,乙二醇和氯代蒽醌置于反应器内,  $120^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$  反应  $20\sim 24$  小时,得到带有羟乙基基团的染料。

[0026] 2) 将带有羟乙基基团的染料,三乙胺,乙腈置于反应器中混合均匀,  $50^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$  滴加双键酰氯,滴加完毕后,回流反应  $3\sim 12$  小时,得到带有双键官能团的可聚合染料。

[0027] 染料制备实施例 1

在反应瓶里加入水  $20\sim 60$  份,37% 的浓盐酸  $3\sim 5$  份,苯胺 1 份,室温下搅拌溶解,将反应瓶内温度降到  $-5^{\circ}\text{C}$  时,滴加亚硝酸钠溶液,滴加过程保持温度不高于  $0^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕后,保持釜内温度  $0\sim 5^{\circ}\text{C}$  反应  $0.5\sim 3$  小时得到重氮盐。向反应瓶中加入水  $5\sim 10$  份,N-乙基-N-羟乙基间甲基苯胺  $0.85\sim 1$  份,充分搅拌后,用恒压滴定管滴加做好的重氮盐,滴加过程控制反应温度不高于  $20^{\circ}\text{C}$ ,滴加完成后,反应  $1\sim 10$  个小时后过滤,滤饼纯化后和三乙胺  $1.2\sim 2.5$  份,乙腈  $5\sim 25$  份置于反应器中混合均匀,  $50^{\circ}\text{C}$  滴加甲基丙烯酰氯  $2.5\sim 5$  份,滴加完毕后,回流反应  $3\sim 7$  小时,得到的带有双键官能团的可聚合染料称为可聚合染料 1。

[0028] 染料制备实施例 2

在反应瓶里加入水  $20\sim 60$  份,37% 的浓盐酸  $3\sim 5$  份,苯胺 1 份,室温下搅拌溶解,将反应瓶内温度降到  $-5^{\circ}\text{C}$  时,滴加亚硝酸钠溶液,滴加过程保持温度不高于  $0^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕后,保持釜内温度  $0\sim 5^{\circ}\text{C}$  反应  $2\sim 3$  小时得到重氮盐。向反应瓶中加入水  $5\sim 10$  份,N-乙基-N-羟乙基苯胺  $0.9\sim 1$  份,充分搅拌后,用恒压滴定管滴加做好的重氮盐,滴加过程控制反应温度不高于  $20^{\circ}\text{C}$ ,滴加完成后,反应  $5\sim 20$  个小时后过滤,滤饼纯化后和三乙胺  $2\sim 3$  份,乙腈  $30\sim 50$  份置于反应器中混合均匀,  $60^{\circ}\text{C}$  滴加甲基丙烯酰氯  $2.5\sim 5$  份,滴加完毕后,回流反应  $10\sim 12$  小时,得到的带有双键官能团的可聚合染料称为可聚合染料 2。

[0029] 染料制备实施例 3

在反应瓶里中将  $5\sim 10$  份亚硝酸钠加到  $60\sim 80$  份 98% 硫酸和  $15\sim 20$  份水的混合物中,再在  $35\sim 40^{\circ}\text{C}$  加入含有  $10\sim 20$  份水和 1 份 2-氯-4-硝基苯胺的混合物。将混合物在  $40\sim 50^{\circ}\text{C}$  搅拌  $4\sim 5$  小时得到重氮盐化合物。向反应瓶中加入醋酸水溶液  $5\sim 10$  份,2-((2-羟基乙基)(苯基)氨基)乙腈  $0.83\sim 1.0$  份,充分搅拌后,用恒压滴定管滴加做好的重氮盐,滴加过程控制反应温度保持在  $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ ,滴加完成后,反应  $2\sim 10$  个小时后过滤,滤饼纯化后和三乙胺

1.0~2.5 份,乙腈 25~50 份置于反应器中混合均匀,55℃滴加丙烯酰氯 2.5~5 份,滴加完毕后,回流反应 6~12 小时,得到的带有双键官能团的可聚合染料称为可聚合染料 3。

#### [0030] 染料制备实施例 4

在反应瓶里中将 5~10 份亚硝酸钠加到 60~80 份 98% 硫酸和 15~20 份水的混合物中,再在 35~40℃加入含有 10~20 份水和 1 份 2,6-二氯-4-硝基苯胺的混合物。将混合物在 35~40℃搅拌 2.5~4 小时得到重氮盐化合物。向反应瓶中加入醋酸水溶液 5~10 份,N-乙基-N-羟乙基间甲基苯胺 0.85~1.0 份,充分搅拌后,用恒压滴定管滴加做好的重氮盐,滴加过程控制反应温度保持在 0~5℃,滴加完成后,反应 10~15 个小时后过滤,滤饼纯化后和三乙胺 2.0~2.5 份,乙腈 35~50 份置于反应器中混合均匀,60℃滴加甲基丙烯酰氯 2.5~5 份,滴加完毕后,回流反应 3~5 小时,得到的带有双键官能团的可聚合染料称为可聚合染料 4。

#### [0031] 染料制备实施例 5

在反应瓶里中将 5~10 份亚硝酸钠加到 60~80 份 98% 硫酸和 15~20 份水的混合物中,再在 35~40℃加入含有 10~20 份水和 1 份 2,6-二溴-4-硝基苯胺的混合物。将混合物在 25~50℃搅拌 4~5 小时得到重氮盐化合物。向反应瓶中加入醋酸水溶液 5~10 份,N-乙基-N-羟乙基间甲基苯胺 0.95~1.0 份,充分搅拌后,用恒压滴定管滴加做好的重氮盐,滴加过程控制反应温度保持在 0~5℃,滴加完成后,反应 1~6 个小时后过滤,滤饼纯化后和三乙胺 1.0~1.2 份,乙腈 5~30 份置于反应器中混合均匀,55℃滴加丙烯酰氯 2.5~5 份,滴加完毕后,回流反应 5~7 小时,得到的带有双键官能团的可聚合染料称为可聚合染料 5。

#### [0032] 染料制备实施例 6

在反应瓶里加入水 20~60 份,37% 的浓盐酸 3~5 份,苯胺 1 份,室温下搅拌溶解,将反应瓶内温度降到 -5℃时,滴加亚硝酸钠溶液,滴加过程保持温度不高于 0℃。滴加完毕后,保持釜内温度 0~5℃反应 0.5~1 小时得到重氮盐。向反应瓶中加入 5~10 份,N-乙基-N-羟乙基苯胺 0.83~0.9 份,充分搅拌后,用恒压滴定管滴加做好的重氮盐,滴加过程控制反应温度不高于 20℃,滴加完毕后,反应 15~20 个小时后过滤,滤饼纯化后和三乙胺 1.5~2.0 份,乙腈 20~50 份置于反应器中混合均匀,53℃滴加丙烯酰氯 2.5~5 份,滴加完毕后,回流反应 5~12 小时,得到的带有双键官能团的可聚合染料称为可聚合染料 6。

#### [0033] 染料制备实施例 7

在反应瓶里加入水 20~60 份,37% 的浓盐酸 3~5 份,苯胺 1 份,室温下搅拌溶解,将反应瓶内温度降到 -5℃时,滴加亚硝酸钠溶液,滴加过程保持温度不高于 0℃。滴加完毕后,保持釜内温度 0~5℃反应 1~4 小时得到重氮盐。向反应瓶中加入 5~10 份,N-乙基-N-羟乙基间甲基苯胺 0.9~1.0 份,充分搅拌后,用恒压滴定管滴加做好的重氮盐,滴加过程控制反应温度不高于 20℃,滴加完成后,反应 10~20 个小时后过滤,滤饼纯化后和三乙胺 1.0~2.8 份,乙腈 5~30 份置于反应器中混合均匀,60℃滴加丙烯酰氯 2.5~5 份,滴加完毕后,回流反应 8~12 小时,得到的带有双键官能团的可聚合染料称为可聚合染料 7。

#### [0034] 染料制备实施例 8

将 4~6 份 KOH、10~20 份乙二醇和 1 份 1,5-二氯蒽醌加至反应瓶内,搅拌升温至 120~150℃,保温反应 22~24 小时。得到产品和三乙胺,乙腈置于反应器中混合均匀,50℃滴加丙烯酰氯 2.5~5 份,滴加完毕后,回流反应 3~5 小时,得到的带有双键官能团的可聚合染料称为可聚合染料 8。

**[0035] 染料制备实施例 9**

将 4~6 份 KOH、10~20 份乙二醇和 1 份 1,5-二氯蒽醌加至反应瓶内,搅拌升温至 120~140℃,保温反应 20~24 小时。得到产品和三乙胺,乙腈置于反应器中混合均匀,50℃滴加甲基丙烯酰氯 2.5~5 份,滴加完毕后,回流反应 3~5 小时,得到的带有双键官能团的可聚合染料称为可聚合染料 9。

**[0036] 彩色微球的制备实施例 1**

水相的制备:将聚乙烯醇 0.1~1.5 g 和去离子水 100ml 在 80 °C 搅拌 2 小时后,冷却至室温。再向聚乙烯醇的水溶液中加入十二烷基硫酸钠 0.01~0.15 g,硫酸钠 0.01~0.15 g,对苯二酚 0.01~0.05 g,室温搅拌 3 小时至溶解得到水相。

**[0037] 油相的制备:**将苯乙烯 15~30 g、丙烯酸丁酯 5~10g 和过氧化二苯甲酰 0.5~5 g 加入烧杯中,缓慢搅拌至溶清,再加入 0.5~5 g 可聚合染料 1,继续搅拌至溶解得到油相。

**[0038] 彩色微球的制备:**

将上述制得的水相和油相混合,加入到膜乳化器中,经过 3~5 次膜乳化操作(压力控制 0.01~0.30 MPa),得到乳液。再将得到的乳液倒入带有搅拌器,温度计和氮气的三口烧瓶中,先将转速调制 90~100 r/min,通入氮气 30~60 分钟,然后停止通氮气,将反应液温度升至 60~100℃,将转速调制 150~160 r/min,反应 10~24 小时。停止反应,将反应液冷却至室温,用离心机离心,将固体移至烧杯中,用乙醇洗 3 次,再用温水洗 3 次。加热减压干燥。得到的彩色微球称为彩色微球 1。

**[0039] 彩色微球的制备实施例 2**

水相的制备:将聚乙烯醇 0.1~1.5 g 和去离子水 100ml 在 80 °C 搅拌 2 小时后,冷却至室温。再向聚乙烯醇的水溶液中加入十二烷基硫酸钠 0.01~0.15 g,柠檬酸钠 0.01~0.15 g,对苯二酚 0.01~0.05 g,室温搅拌 3 小时至溶解得到水相。

**[0040] 油相的制备:**将  $\alpha$ -甲基苯乙烯 15~30 g、丙烯酸丁酯 5~10 g 和过氧化二苯甲酰 0.5~5 g 加入烧杯中,缓慢搅拌至溶清,再加入 0.5~5 g 可聚合染料 2,继续搅拌至溶解得到油相。

**[0041] 彩色微球的制备:**将上述制得的水相和油相混合,加入到膜乳化器中,经过 3~5 次膜乳化操作(压力控制 0.01~0.30 MPa),得到乳液。再将得到的乳液倒入带有搅拌器,温度计和氮气的三口烧瓶中,先将转速调制 90~100 r/min,通入氮气 30~60 分钟,然后停止通氮气,将反应液温度升至 60~100℃,将转速调制 150~160 r/min,反应 10~24 小时。停止反应,将反应液冷却至室温,用离心机离心,将固体移至烧杯中,用乙醇洗 3 次,再用温水洗 3 次。加热减压干燥。得到的彩色微球称为彩色微球 2。

**[0042] 彩色微球的制备实施例 3**

水相的制备:将聚乙烯醇 0.1~1.5 g 和去离子水 100ml 在 80℃搅拌 2 小时后,冷却至室温。再向聚乙烯醇的水溶液中加入十二烷基硫酸钠 0.01~0.15 g,硫酸钠 0.01~0.15 g,对苯二酚 0.01~0.05 g,室温搅拌 3 小时至溶解得到水相。

**[0043] 油相的制备:**将苯乙烯 15~30 g、丙烯酸异丁酯 5~10 g 和过氧化二苯甲酰 0.5~5 g 加入烧杯中,缓慢搅拌至溶清,再加入 0.5~5 g 可聚合染料 8,继续搅拌至溶解得到油相。

**[0044] 彩色微球的制备:**将上述制得的水相和油相混合,加入到膜乳化器中,经过 3~5

次膜乳化操作(压力控制0.01~0.30 MPa),得到乳液。再将得到的乳液倒入带有搅拌器,温度计和氮气的三口烧瓶中,先将转速调制90~100 r/min,通入氮气30~60分钟,然后停止通氮气,将反应液温度升至60~100℃,将转速调制150~160 r/min,反应10~24小时。停止反应,将反应液冷却至室温,用离心机离心,将固体移至烧杯中,用乙醇洗3次,再用温水洗3次。加热减压干燥。得到的彩色微球称为彩色微球3。

#### [0045] 彩色微球的制备实施例4

水相的制备:将聚乙烯醇0.1~1.5 g和去离子水100ml在80℃搅拌2小时后,冷却至室温。再向聚乙烯醇的水溶液中加入丁二酸二辛醋磺酸钠0.01~0.15 g,硫酸钠0.01~0.15 g,对苯二酚0.01~0.05 g,室温搅拌3小时至溶解得到水相。

[0046] 油相的制备:将苯乙烯15~30 g、甲基丙烯酸甲酯5~10 g和偶氮二异丁腈0.5~5 g加入烧杯中,缓慢搅拌至溶清,再加入0.5~5 g可聚合染料5,继续搅拌至溶解得到油相。

[0047] 彩色微球的制备:将上述制得的水相和油相混合,加入到膜乳化器中,经过3~5次膜乳化操作(压力控制0.01~0.30 MPa),得到乳液。再将得到的乳液倒入带有搅拌器,温度计和氮气的三口烧瓶中,先将转速调制90~100 r/min,通入氮气30~60分钟,然后停止通氮气,将反应液温度升至60~100℃,将转速调制150~160 r/min,反应10~24小时。停止反应,将反应液冷却至室温,用离心机离心,将固体移至烧杯中,用乙醇洗3次,再用温水洗3次。加热减压干燥。得到的彩色微球称为彩色微球4。

#### [0048] 彩色微球的制备实施例5

水相的制备:将聚环氧乙烷0.1~1.5 g和去离子水100ml在80℃搅拌2小时后,冷却至室温。再向聚乙烯醇的水溶液中加入十二烷基硫酸钠0.01~0.15 g,硫酸钠0.01~0.15 g,对苯二酚0.01~0.05 g,室温搅拌3小时至溶解得到水相。

[0049] 油相的制备:将甲基丙烯酸甲酯15~30 g、丙烯酸丁酯5~10 g和偶氮二异丁腈0.5~5 g加入烧杯中,缓慢搅拌至溶清,再加入0.5~5 g可聚合染料3,继续搅拌至溶解得到油相。

[0050] 彩色微球的制备:将上述制得的水相和油相混合,加入到膜乳化器中,经过3~5次膜乳化操作(压力控制0.01~0.30 MPa),得到乳液。再将得到的乳液倒入带有搅拌器,温度计和氮气的三口烧瓶中,先将转速调制90~100 r/min,通入氮气30~60分钟,然后停止通氮气,将反应液温度升至60~100℃,将转速调制150~160 r/min,反应10~24小时。停止反应,将反应液冷却至室温,用离心机离心,将固体移至烧杯中,用乙醇洗3次,再用温水洗3次。加热减压干燥。得到的彩色微球称为彩色微球5。

#### [0051] 彩色微球的制备实施例6

水相的制备:将聚乙烯醇0.1~1.5 g和去离子水100ml在80℃搅拌2小时后,冷却至室温。再向聚乙烯醇的水溶液中加入十二烷基硫酸钠0.01~0.15 g,碳酸氢钠0.01~0.15 g,对苯二酚0.01~0.05 g,室温搅拌3小时至溶解得到水相。

[0052] 油相的制备:将苯乙烯15~30 g、甲基丙烯酸缩水甘油酯5~10 g和过氧化二苯甲酰0.5~5 g加入烧杯中,缓慢搅拌至溶清,再加入0.5~5 g可聚合染料9,继续搅拌至溶解得到油相。

[0053] 彩色微球的制备:将上述制得的水相和油相混合,加入到膜乳化器中,经过3~5

次膜乳化操作(压力控制0.01~0.30 MPa),得到乳液。再将得到的乳液倒入带有搅拌器,温度计和氮气的三口烧瓶中,先将转速调制90~100 r/min,通入氮气30~60分钟,然后停止通氮气,将反应液温度升至60~100℃,将转速调制150~160 r/min,反应10~24小时。停止反应,将反应液冷却至室温,用离心机离心,将固体移至烧杯中,用乙醇洗3次,再用温水洗3次。加热减压干燥。得到的彩色微球称为彩色微球6。

#### [0054] 彩色微球的制备实施例7

水相的制备:将聚乙烯醇0.1~1.5 g和去离子水100ml在80℃搅拌2小时后,冷却至室温。再向聚乙烯醇的水溶液中加入十二烷基硫酸钠0.01~0.15 g,硫酸钠0.01~0.15 g,对苯二酚0.01~0.05 g,室温搅拌3小时至溶解得到水相。

[0055] 油相的制备:将苯乙烯15~30 g、丙烯酸月桂酯5~10 g和偶氮二异丁腈0.5~5 g加入100 ml烧杯中,缓慢搅拌至溶清,再加入0.5~5 g可聚合染料4,继续搅拌至溶解得到油相。

[0056] 彩色微球的制备:将上述制得的水相和油相混合,加入到膜乳化器中,经过3~5次膜乳化操作(压力控制0.01~0.30 MPa),得到乳液。再将得到的乳液倒入带有搅拌器,温度计和氮气的三口烧瓶中,先将转速调制90~100 r/min,通入氮气30~60分钟,然后停止通氮气,将反应液温度升至60~100℃,将转速调制150~160 r/min,反应10~24小时。停止反应,将反应液冷却至室温,用离心机离心,将固体移至烧杯中,用乙醇洗3次,再用温水洗3次。加热减压干燥。得到的彩色微球称为彩色微球7。

#### [0057] 彩色微球的制备实施例8

水相的制备:将聚乙烯醇0.1~1.5 g和去离子水100ml在80℃搅拌2小时后,冷却至室温。再向聚乙烯醇的水溶液中加入月桂酸钾0.01~0.15 g,硫酸钠0.01~0.15 g,对苯二酚0.01~0.05 g,室温搅拌3小时至溶解得到水相。

[0058] 油相的制备:将苯乙烯15~30 g、丙烯酸3~10 g和过氧化二苯甲酰0.5~5 g加入100 ml烧杯中,缓慢搅拌至溶清,再加入0.5~5 g可聚合染料6,继续搅拌至溶解得到油相。

[0059] 彩色微球的制备:将上述制得的水相和油相混合,加入到膜乳化器中,经过3~5次膜乳化操作(压力控制0.01~0.30 MPa),得到乳液。再将得到的乳液倒入带有搅拌器,温度计和氮气的三口烧瓶中,先将转速调制90~100 r/min,通入氮气30~60分钟,然后停止通氮气,将反应液温度升至60~100℃,将转速调制150~160 r/min,反应10~24小时。停止反应,将反应液冷却至室温,用离心机离心,将固体移至烧杯中,用乙醇洗3次,再用温水洗3次。加热减压干燥。得到的彩色微球称为彩色微球8。

#### [0060] 彩色微球的制备实施例9

水相的制备:将聚乙烯醇0.1~1.5 g和去离子水100ml在80℃搅拌2小时后,冷却至室温。再向聚乙烯醇的水溶液中加入十二烷基硫酸钠0.01~0.15 g,硫酸钠0.01~0.15 g,对苯二酚0.01~0.05 g,室温搅拌3小时至溶解得到水相。

[0061] 油相的制备:将苯乙烯15~30 g、丙烯酸丁酯5~10 g和过氧化二苯甲酰0.5~5 g加入100 ml烧杯中,缓慢搅拌至溶清,再加入0.5~5 g可聚合染料7,继续搅拌至溶解得到油相。

[0062] 彩色微球的制备:将上述制得的水相和油相混合,加入到膜乳化器中,经过3~5

次膜乳化操作(压力控制0.01~0.30 MPa),得到乳液。再将得到的乳液倒入带有搅拌器,温度计和氮气的三口烧瓶中,先将转速调制90~100 r/min,通入氮气30~60分钟,然后停止通氮气,将反应液温度升至60~100℃,将转速调制150~160 r/min,反应10~24小时。停止反应,将反应液冷却至室温,用离心机离心,将固体移至烧杯中,用乙醇洗3次,再用温水洗3次。加热减压干燥。得到的彩色微球称为彩色微球9。

[0063] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。