



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105061685 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201510472547. 6

C08F 2/26(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 07. 31

C09B 69/10(2006. 01)

(71) 申请人 安徽建筑大学

地址 230601 安徽省合肥市经济技术开发区
紫云路 292 号

(72) 发明人 胡先海 丁运生 程从亮 刘瑾
陈建利

(74) 专利代理机构 合肥市浩智运专利代理事务
所(普通合伙) 34124

代理人 丁瑞瑞

(51) Int. Cl.

C08F 283/00(2006. 01)

C08F 220/56(2006. 01)

C08F 220/10(2006. 01)

C08F 212/08(2006. 01)

C08F 2/30(2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法,制备含有黄色发色团的黄色丙烯酰胺;通过聚合物二元醇、二异氰酸酯、亲水性扩链剂和含羟基的丙烯酸酯单体合成含羟基的水性阳离子聚氨酯;以含羟基的水性阳离子聚氨酯作为种子乳液,往乳液中加入引发剂、丙烯酸酯类单体和合成的黄色丙烯酰胺染料进行聚合,制得黄色聚氨酯丙烯酸酯染料。本发明制备的黄色聚氨酯丙烯酸酯染料具有优异的耐摩擦、耐迁移、耐候、耐迁移和安全性高特点。在处理带有负电荷的基质如皮革、织物、涂料和胶粘剂和纸张表面时有着很好的应用前景。黄色聚氨酯丙烯酸酯染料对水硬度不敏感的优点,且可在酸性条件下应用。

1. 一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

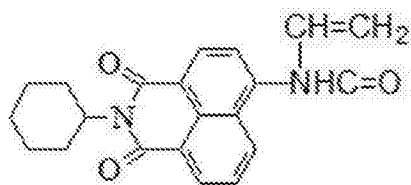
(1) 制备含有黄色发色团的黄色丙烯酰胺,并使用该黄色丙烯酰胺部分或全部替代丙烯酸酯类单体;

(2) 通过聚合物二元醇、二异氰酸酯、亲水性扩链剂和含羟基的丙烯酸酯单体合成含羟基的水性阳离子聚氨酯;

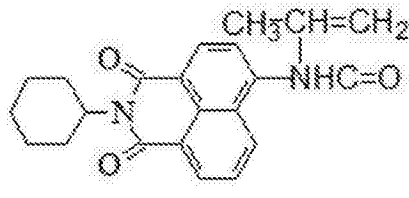
(3) 以含羟基的水性阳离子聚氨酯作为种子乳液,往乳液中加入引发剂、丙烯酸酯类单体和合成的黄色丙烯酰胺染料进行聚合,制得黄色聚氨酯丙烯酸酯染料。

2. 根据权利要求1所述的一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,黄色丙烯酰胺的制备方法如下:

按摩尔比1:1~5:1~10将溶剂黄85、丙烯酰氯、三乙胺加入适量二甘醇至完全溶解,保持25~35℃反应12~24h,过滤的沉淀物用丙酮洗涤后干燥至恒重,得到丙烯酰胺溶剂黄85,结构式为:



3. 根据权利要求1所述的一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,黄色丙烯酰胺的制备方法如下:按摩尔比1:1~5:1~10将溶剂黄85、甲基丙烯酸酰氯、三乙胺加入适量二甘醇至完全溶解,保持25~35℃反应12~24h,过滤的沉淀物用丙酮洗涤后干燥至恒重,得到甲基丙烯酸酰胺溶剂黄85,结构式为:



4. 根据权利要求1所述的一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,水性阳离子聚氨酯乳液的制备方法如下:

(21) 按质量计,将12~25%聚合物多元醇和1~2.5%亲水扩链剂混合,升温至100~140℃,真空度 ≤ 0.1 MPa条件下,脱水处理1~2h,通入氮气冷却至50~70℃,加入6~15%异氰酸酯单体和0.01~0.03%催化剂,升温至80~100℃,恒温2~4h;

(22) 按质量计,加入1~2.0%含羟基的丙烯酸酯单体反应80~100℃,恒温2~4h,反应结束后,加入10~20%的有机溶剂调节黏度,加入1~3%的成盐剂,搅拌10~30min,加入50~75%的去离子水高速分散10~30min,然后在真空条件下脱去有机溶剂得到含羟基水性阳离子聚氨酯乳液。

5. 根据权利要求4所述的一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法如下:

取2/3体积的水性阳离子聚氨酯乳液,按质量计,加入1.5~2.5%的复合乳化剂在40~50℃乳化0.5~1h,温度升至60~80℃,缓慢加入剩余1/3体积水性阳离子聚氨酯乳液、相对水性阳离子聚氨酯乳液质量的10~20%的丙烯酸酯类单体、相对水性阳离子聚

氨酯乳液质量的 5 ~ 10% 的黄色丙烯酰胺染料、0.1 ~ 0.5% 的引发剂和 0.5 ~ 1.0% 复合乳化剂, 2 ~ 4h 加完, 恒温 2 ~ 3h, 得到黄色聚氨酯丙烯酸酯染料。

6. 根据权利要求 4 所述的一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (21) 中, 聚合物多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇中一种或两种;

亲水扩链剂选自 N- 甲基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2, 3- 二溴丁二酸中的一种或多种;

异氰酸酯单体选自芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯中的任一种;

催化剂为有机锡类、叔胺类中的一种或两种。

7. 根据权利要求 4 所述的一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (22) 中, 含羟基的丙烯酸酯单体选自丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯中的任一种;

有机溶剂选自丙酮、丁酮、甲乙酮、二氧六环、N, N- 二甲基酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯中的一种或多种;

成盐剂选自盐酸、醋酸、乙二酸、三乙胺、 CH_3SO_4 、 CH_3I 中的一种或多种。

8. 根据权利要求 5 所述的一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (3) 中, 丙烯酸酯类单体选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯中的任一种;

复合乳化剂为质量比例 0.5 ~ 5:1 的聚乙二醇辛基苯基醚 OP-10 与十二烷基硫酸钠 SDS;

引发剂选自过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵中的一种或多种。

一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚氨酯丙烯酸酯染料,尤其涉及的是一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯染料具有良好的物理机械性能、优异的耐寒性、弹性、高光泽等优点,在稳定性保光性、耐水性等方面也有一些不足。与聚氨酯染料相比,聚丙烯酸酯染料具有较好的保光性、耐水性、耐侯性,但硬度大、不耐溶剂等缺点。通过聚氨酯染料和聚丙烯酸酯染料复合能克服各自的缺点,发挥各自的优点。

[0003] 中国发明专利 CN200410014913.5,用于涂料、织物、人造革、皮革的水性聚氨酯染料的制备方法,公开了一种水性聚氨酯染料的制备方法,采用接枝反应工艺,将染料接入聚氨酯分子链上,制得水性聚氨酯染料。中国发明专利申请 CN201210376000.2,彩色聚氨酯乳液的制备方法,公开了一种彩色聚氨酯乳液的制备方法,通过合成的小分子彩色二元醇作为扩链剂制得彩色水性聚氨酯乳液。合成的水性聚氨酯染料尽管耐摩擦、耐迁移性有所提高,但存在保光性、耐水性不足。

[0004] 中国《涂料工业》(2007年32卷第2期19-21页)报道了在利用含有 $-NH_2$ 的单体与染料分子中的 $-Cl$ 进行亲核取代反应,通过化学反应将染料分子接到聚合物链中,得到彩色丙烯酸酯乳液。合成彩色丙烯酸酯乳液具有较好的耐水性,耐侯性,但硬度大、不耐溶剂等缺点。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供了一种黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法,制备得到基于丙烯酸酯中带有黄色发色团的黄色聚氨酯丙烯酸酯染料。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:本发明包括以下步骤:

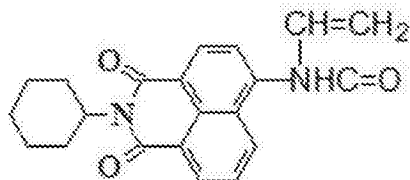
[0007] (1) 制备含有黄色发色团的黄色丙烯酰胺,并使用该黄色丙烯酰胺部分或全部替代丙烯酸酯类单体;(2) 通过聚合物二元醇、二异氰酸酯、亲水性扩链剂和含羟基的丙烯酸酯单体合成含羟基的水性阳离子聚氨酯;

[0008] (3) 以含羟基的水性阳离子聚氨酯作为种子乳液,往乳液中加入引发剂、丙烯酸酯类单体和合成的黄色丙烯酰胺染料进行聚合,制得黄色聚氨酯丙烯酸酯染料。

[0009] 所述步骤(1)中,黄色丙烯酰胺的制备方法如下:

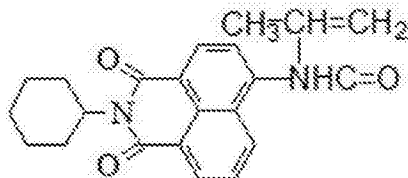
[0010] 按摩尔比1:1~5:1~10将溶剂黄85、丙烯酰氯、三乙胺加入适量二甘醇至完全溶解,保持25~35℃反应12~24h,过滤的沉淀物用丙酮洗涤后干燥至恒重,得到丙烯酰胺溶剂黄85,结构式为:

[0011]



[0012] 所述步骤 (1) 中,黄色丙烯酰胺的制备方法如下:按摩尔比 1:1 ~ 5:1 ~ 10 将溶剂黄 85、甲基丙烯酸酰氯、三乙胺加入适量二甘醇至完全溶解,保持 25 ~ 35℃ 反应 12 ~ 24h,过滤的沉淀物用丙酮洗涤后干燥至恒重,得到甲基丙烯酸酰胺溶剂黄 85,结构式为:

[0013]



[0014] 所述步骤 (2) 中,水性阳离子聚氨酯乳液的制备方法如下:

[0015] (21) 按质量计,将 12 ~ 25% 聚合物多元醇和 1 ~ 2.5% 亲水扩链剂混合,升温至 100 ~ 140℃,真空度 ≤ 0.1MPa 条件下,脱水处理 1 ~ 2h,通入氮气冷却至 50 ~ 70℃,加入 6 ~ 15% 异氰酸酯单体和 0.01 ~ 0.03% 催化剂,升温至 80 ~ 100℃,恒温 2 ~ 4h;

[0016] (22) 按质量计,加入 1 ~ 2.0% 含羟基的丙烯酸酯单体反应 80 ~ 100℃,恒温 2 ~ 4h,反应结束后,加入 10 ~ 20% 的有机溶剂调节黏度,加入 1 ~ 3% 的成盐剂,搅拌 10 ~ 30min,加入 50 ~ 75% 的去离子水高速分散 10 ~ 30min,然后在真空条件下脱去有机溶剂得到含羟基水性阳离子聚氨酯乳液。

[0017] 所述步骤 (3) 中,黄色聚氨酯丙烯酸酯染料的制备方法如下:

[0018] 取 2/3 体积的水性阳离子聚氨酯乳液,按质量计,加入 1.5 ~ 2.5% 的复合乳化剂在 40 ~ 50℃ 乳化 0.5 ~ 1h,温度升至 60 ~ 80℃,缓慢加入剩余 1/3 体积水性阳离子聚氨酯乳液、相对水性阳离子聚氨酯乳液质量的 10 ~ 20% 的丙烯酸酯类单体、相对水性阳离子聚氨酯乳液质量的 5 ~ 10% 的黄色丙烯酰胺染料、0.1 ~ 0.5% 的引发剂和 0.5 ~ 1.0% 复合乳化剂,2 ~ 4h 加完,恒温 2 ~ 3h,得到黄色聚氨酯丙烯酸酯染料。

[0019] 所述步骤 (21) 中,聚合物多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇中一种或两种;

[0020] 亲水扩链剂选自 N-甲基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2,3-二溴丁二酸中的一种或多种;

[0021] 异氰酸酯单体选自芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯中的任一种;

[0022] 催化剂为有机锡类、叔胺类中的一种或两种。

[0023] 所述步骤 (22) 中,含羟基的丙烯酸酯单体选自丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯中的任一种;

[0024] 有机溶剂选自丙酮、丁酮、甲乙酮、二氧六环、N,N-二甲基酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯中的一种或多种;

[0025] 成盐剂选自盐酸、醋酸、乙二酸、三乙胺、CH₃SO₄、CH₃I 中的一种或多种。

[0026] 所述步骤 (3) 中,丙烯酸酯类单体选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯

酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯中的任一种；

[0027] 复合乳化剂为质量比例 0.5 ~ 5:1 的聚乙二醇辛基苯基醚 OP-10 与十二烷基硫酸钠 SDS；

[0028] 引发剂选自过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵中的一种或多种。

[0029] 本发明首先通过一种黄色染料分子结构中所含氨基与丙烯酰氯或甲基丙烯酸酰氯反应制得两种黄色丙烯酰胺。然后，在催化剂存在下，通过聚合物二元醇、二异氰酸酯、亲水性扩链剂和含羟基的丙烯酸酯单体合成含羟基的水性阳离子聚氨酯。再以含羟基的水性阳离子聚氨酯作为种子乳液。往乳液中加入引发剂、丙烯酸酯类单体和使用先前合成黄色丙烯酰胺染料进行聚合，制得阳离子型黄色聚氨酯丙烯酸酯染料。

[0030] 由于黄色丙烯酰胺染料可部分或全部替代其它的丙烯酸酯类单体，可根据需要控制黄色丙烯酰胺染料在聚丙烯酸酯分子链中的含量，同时由于黄色丙烯酰胺染料是通过化学键入的方式进入到染料的分子链中，可显著提高染料耐摩擦、耐迁移性、耐候、耐水和安全性。又由于黄色聚氨酯丙烯酸酯染料以丙烯酸酯化学改性水性聚氨酯，使两者之间以化学键形式结合，使得合成的黄色聚氨酯丙烯酸酯染料同时具有聚氨酯和丙烯酸酯两者的优异性能。

[0031] 本发明相比现有技术具有以下优点：本发明制备的黄色聚氨酯丙烯酸酯染料具有优异的耐摩擦、耐迁移、耐候、耐迁移和安全性高特点。由于黄色聚氨酯丙烯酸酯染料是阳离子型，带有正电荷，在处理带有负电荷的基质如皮革、织物、涂料和胶粘剂和纸张表面时有着很好的应用前景。此外，黄色聚氨酯丙烯酸酯染料对水硬度不敏感的优点，且可在酸性条件下应用。

具体实施方式

[0032] 下面对本发明的实施例作详细说明，本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0033] 实施例 1

[0034] 取 0.05mol 聚氧化丙烯二醇 1000 (PPG-1000)、0.03mol N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 加入装备有温度计、搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中升温至 120℃，脱水，1h 后，通入氮气降温至 60℃，加入 0.1mol 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和 0.0003mol 辛酸亚锡 (T_9)，升温至 90℃，恒温 3h，降温到 70℃，加入 0.02mol 丙烯酸羟丙酯 (HPA)，反应 3h 左右，封端反应结束后，加入 40ml 丙酮调节黏度，然后再加入 0.033mol 冰醋酸，高速搅拌 15min 左右。加入 200g 去离子水高速分散 30min。在 60℃，0.6MPa 下脱溶剂，制得水性阳离子聚氨酯乳液。

[0035] 取上述 2/3 体积的水性阳离子聚氨酯乳液，加入 5g 复合乳化剂在 40 ~ 50℃ 乳化 0.5 ~ 1h。本实施例的复合乳化剂中聚乙二醇辛基苯基醚 (OP-10) 与十二烷基硫酸钠质量比 3:1。温度升至 70℃，缓慢加入剩余 1/3 体积水性阳离子聚氨酯乳液、30g 丙烯酰胺溶剂黄 85、30g 丙烯酸酯、30g 苯乙烯、3.6g 过硫酸钾和 3g 复合乳化剂，大约 3h 加完，恒温 2 ~ 3h，自然降至室温，即得到黄色聚氨酯丙烯酸酯染料乳液。所得乳液平均粒径 112nm，pH = 6.0，固含量为 46%，粘度 45mPa·s。

[0036] 实施例 2

[0037] 取 0.05mol 聚四氢呋喃二醇 (PTMG-1000)、0.03mol N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 加入装备有温度计、搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中升温至 120℃,脱水,1h 后,通入氮气降温至 60℃,加入 0.1mol 的 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和 0.0003mol 二月桂酸二丁基锡 (T_{12}),升温至 80℃,恒温 3h,降温到 70℃,加入 0.02mol 丙烯酸羟丙酯 (HPA),反应 3h 左右,封端反应结束后,加入 40ml 丙酮调节黏度,然后再加入 0.033mol 冰醋酸,高速搅拌 15min 左右。加入 200g 去离子水高速分散 30min。在 60℃,0.6MPa 下脱溶剂,制得水性阳离子聚氨酯乳液。

[0038] 取上述 2/3 体积的水性阳离子聚氨酯乳液,加入 5g 复合乳化剂在 40 ~ 50℃ 乳化 0.5 ~ 1h。本实施例的复合乳化剂中,聚乙二醇辛基苯基醚 (OP-10) 与十二烷基硫酸钠质量比 2.5:1。温度升至 70℃,缓慢加入剩余 1/3 体积水性阳离子聚氨酯乳液、20g 甲基丙烯酸酰胺溶剂黄 85,20g 甲基丙烯酸甲酯、20g 苯乙烯、3.6g 过硫酸钾和 2.5g 复合乳化剂,大约 3h 加完,恒温 2 ~ 3h,自然降至室温,即得到黄色聚氨酯丙烯酸酯染料乳液。所得乳液平均粒径 92nm, pH = 6.5, 固含量为 41%, 粘度 48mPa · s。

[0039] 实施例 3

[0040] 取 0.025mol 聚四氢呋喃二醇 (PTMG-1000)、0.025mol 聚氧化丙烯二醇 1000 (PPG-1000)、0.02mol N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 加入装备有温度计、搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中升温至 120℃,脱水,1h 后,通入氮气降温至 60℃,加入 0.1mol 的 2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和 0.0003mol 二月桂酸二丁基锡 (T_{12}),升温至 80℃,恒温 3h,降温到 70℃,加入 0.03mol 丙烯酸羟丙酯 (HPA),反应 3h 左右,封端反应结束后,加入 40ml 丙酮调节黏度,然后再加入 0.022mol 冰醋酸,高速搅拌 15min 左右。加入 200g 去离子水高速分散 30min。在 60℃,0.6MPa 下脱溶剂,制得水性阳离子聚氨酯乳液。

[0041] 取上述 2/3 体积的水性阳离子聚氨酯乳液,加入 6g 复合乳化剂在 40 ~ 50℃ 乳化 0.5 ~ 1h。本实施例的复合乳化剂中,聚乙二醇辛基苯基醚 (OP-10) 与十二烷基硫酸钠质量比 3.5:1。温度升至 70℃,缓慢加入剩余 1/3 体积水性阳离子聚氨酯乳液、10g 丙烯酰胺溶剂黄 85、10g 甲基丙烯酸酰胺溶剂黄 85,20g 丙烯酸丁酯、20g 苯乙烯、2.6g 过硫酸钾和 2g 复合乳化剂,大约 3h 加完,恒温 2 ~ 3h,自然降至室温,即得到黄色聚氨酯丙烯酸酯染料乳液。所得乳液平均粒径 82nm, pH = 6.0, 固含量为 40%, 粘度 82mPa · s。

[0042] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。