



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107541094 A

(43)申请公布日 2018.01.05

(21)申请号 201710827593.2

C08G 18/76(2006.01)

(22)申请日 2017.09.14

C08G 18/32(2006.01)

(71)申请人 安徽建筑大学

地址 230000 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 刘蔓莉 刘瑾 程从亮
陈建利

(74)专利代理机构 南京申云知识产权代理事务
所(普通合伙) 32274

代理人 邱兴天

(51)Int.Cl.

C09B 69/10(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/75(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种复配聚氨酯基高分子黑色染料及其制
备方法

(57)摘要

本发明公开了一种复配聚氨酯基高分子黑色染料及其制备方法,将聚合物多元醇升温至90~110℃,真空度≤0.1MPa条件下,脱水处理1~2h,通入氮气保护;降温至50~70℃,按重量计,加入多异氰酸酯、溶剂和催化剂在60~90℃下反应1~3h;将小分子红、蓝、紫、黄色染料溶于溶剂中,依次加入,50~90℃下反应6~12h,制得黑色聚氨酯高分子染料溶液;真空脱溶剂,得到复配聚氨酯基高分子黑色染料树脂。本发明利用三基色原理,通过复配技术,将红、蓝、紫、黄染料接入聚氨酯链中制得,不但提高染料乌黑度和利用率,也提高染料的染色性能和色牢度性能。可以直接染色,制备各种涂料,皮革、油漆产品,而且复杂的分散和染色过程也可以省去。

1. 一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将20~60份聚合物多元醇升温至90~110℃,真空度 ≤ 0.1 MPa条件下,脱水处理1~2h,通入氮气保护;

(2) 降温至50~70℃,按重量计,加入10~35份多异氰酸酯、30~50份溶剂和0.1~0.3份催化剂在60~90℃下反应1~3h;

(3) 将3~7份小分子红色染料、3~7份小分子蓝色染料、3~7份小分子紫色染料、3~7份小分子黄色染料溶于溶剂中,依次加入,50~90℃下反应6~12h,制得黑色聚氨酯高分子染料溶液;

(4) 真空脱溶剂,得到复配聚氨酯基高分子黑色染料树脂。

2. 根据权利要求1所述的一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法,其特征在于,所述多异氰酸酯选自芳香族异氰酸酯和脂肪族异氰酸酯中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法,其特征在于,所述聚合物多元醇选自聚醚二元醇和聚酯多元醇中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法,其特征在于,所述溶剂选自丙酮、丁酮、二氧六环、N,N-二甲基酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、乙酸乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、乙二醇甲醚、乙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇单叔丁醚、乙二醇单丁醚中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法,其特征在于,所述催化剂为有机锡类催化剂,选自辛酸亚锡和二月桂酸二丁基锡中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法,其特征在于,所述小分子红色染料选自分散红17、分散红11中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法,其特征在于,所述小分子蓝色染料选自分散蓝60、分散蓝14、分散蓝1中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法,其特征在于,所述小分子紫色染料选自分散紫4BN、溶剂紫59中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法,其特征在于,所述小分子黄色染料为分散荧光黄。

10. 一种使用如权利要求1~9任一项所述的复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法制得的染料,其特征在于,所述染料以总反应物的质量为基准,在聚氨酯链上,含有小分子染料的质量含量为12~28%;在聚氨酯主链上,含有聚醚和/或聚酯链段的质量含量为40~70%。

一种复配聚氨酯基高分子黑色染料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高分子染料,尤其涉及的是一种复配聚氨酯基高分子黑色染料及其制备方法。

背景技术

[0002] 小分子染料结合力不强、染料利用率低,以及耐迁移、耐热和耐溶剂等性能方面的欠缺,并且在使用过程中对环境造成的污染严重,限制了在各种领域中的应用。

[0003] 将传统小分子染料高分子化即可有效解决上述问题。高分子染料是通过一定的化学反应将发色基团引入高分子的主链或侧链上而形成的一类新的有色高分子聚合物,即有高分子的高强度、易成膜性、耐溶剂性、耐迁移性、耐热性和可加工性,又有机染料对光的强吸收性和多彩性,表现出颜色鲜艳、色牢度好、染料利用率高、无毒和使用方便等特点。

[0004] 目前市场上,黑色染料用量约占染料总量的65%,黑色染料在纺织、印染、皮革、涂装、油墨等领域有着举足轻重的地位。早期黑色染料主要是由联苯胺衍生的偶氮染料,具有乌黑度好、上染率和固色率高的优点。但在生产与使用中会释放出致癌中间体联苯胺,严重污染环境,如果这些染料被人体吸收,又会危害人体健康造成严重后果。为此,上世纪70年代由联苯胺衍生的所有品种的黑色染料相继被禁用。

[0005] 目前,黑色染料大多数是单一组分的小分子的分散黑染料存在的乌黑度低、提升力不足、牢度较差以及环境污染严重等主要问题。

[0006] 复配技术是当前染料研究的热点,取得一定进展。通过复配技术获得黑色染料。不但可以提高染料乌黑度和利用率,也可以提高染料的染色性能和牢度性能。

[0007] 《染料与染色》(2015年52卷第4期10-14页)报道了环保型黑色分散染料的复配技术。以C.I.分散紫93、C.I.分散蓝291:1、C.I.分散橙73以及C.I.分散橙44为原料进行复配,获得染色性能更为优越的复配型分散黑染料。

[0008] 《天津纺织科技》(2015年第204期22-25页)报道了复配技术对分散黑染料进行配方设计。经过复配配方设计所得的分散黑ECTT染料具有良好的染色性能,较市场上应用较多的分散黑EX-SF300%在染深性以及染色牢度上均有所提高。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供了一种复配聚氨酯基高分子黑色染料及其制备方法,通过复配技术,将红、蓝、紫、黄染料接入聚氨酯链。

[0010] 本发明是通过以下技术方案实现的:本发明的一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 将20~60份聚合物多元醇升温至90~110℃,真空度 ≤ 0.1 MPa条件下,脱水处理1~2h,通入氮气保护;

[0012] (2) 降温至50~70℃,按重量计,加入10~35份多异氰酸酯、30~50份溶剂和0.1~0.3份催化剂在60~90℃下反应1~3h;

[0013] (3) 将3~7份小分子红色染料、3~7份小分子蓝色染料、3~7份小分子紫色染料、3~7份小分子黄色染料溶于溶剂中,依次加入,50~90℃下反应6~12h,制得黑色聚氨酯高分子染料溶液;

[0014] (4) 真空脱溶剂,得到复配聚氨酯基高分子黑色染料树脂。

[0015] 作为本发明的优选方式之一,所述多异氰酸酯选自芳香族异氰酸酯和脂肪族异氰酸酯中的至少一种。

[0016] 作为本发明的优选方式之一,所述聚合物多元醇选自聚醚二元醇和聚酯多元醇中的至少一种。

[0017] 作为本发明的优选方式之一,所述溶剂选自丙酮、丁酮、二氧六环、N,N-二甲基酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、乙酸乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、乙二醇甲醚、乙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇单叔丁醚、乙二醇单丁醚中的至少一种。

[0018] 作为本发明的优选方式之一,所述催化剂为有机锡类催化剂,选自辛酸亚锡和二月桂酸二丁基锡中的至少一种。

[0019] 作为本发明的优选方式之一,所述小分子红色染料选自分散红17、分散红11(C.I.62015)中的至少一种。

[0020] 作为本发明的优选方式之一,所述小分子蓝色染料选自分散蓝60(C.I.61104)、分散蓝14(C.I.61500)、分散蓝1(C.I.64500)中的至少一种。

[0021] 作为本发明的优选方式之一,所述小分子紫色染料选自分散紫4BN(C.I.62030)、溶剂紫59(C.I.62025)中的至少一种。

[0022] 作为本发明的优选方式之一,所述小分子黄色染料为分散荧光黄(CAS-RN:58232-21-6)。

[0023] 一种复配聚氨酯基高分子黑色染料制备方法制得的染料,所述染料以总反应物的质量为基准,在聚氨酯链上,含有小分子染料的质量含量为12~28%;在聚氨酯主链上,含有聚醚和/或聚酯链段的质量含量为40~70%。

[0024] 本发明相比现有技术具有以下优点:本发明复配得到的聚氨酯基高分子黑色染料树脂,具有优异的耐摩擦、耐迁移、耐候、耐迁移和安全性高特点。本发明制备的聚氨酯基黑色高分子染料,利用三基色原理,通过复配技术,将红、蓝、紫、黄染料接入聚氨酯链中制得,不但提高染料乌黑度和利用率,也提高染料的染色性能和色牢度性能。可以直接染色,制备各种涂料,皮革、油漆产品,而且复杂的分散和染色过程也可以省去。

具体实施方式

[0025] 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。

[0026] 实施例1

[0027] 在N₂保护下,将装有搅拌器、冷凝管、温度计的四口瓶中加入100g,0.1mol聚四氢呋喃二醇,110℃,0.1MPa条件下,脱水处理2h。

[0028] 降温至80℃,滴加44.5g,0.2mol异佛尔酮二异氰酸酯、40ml N-甲基吡咯烷酮和0.02g二月桂酸二丁基锡,90℃下反应3h。

[0029] 将0.023mol 7.9g C.I.分散红17、0.023mol 8.7g分散蓝60、0.023mol 6.5g分散紫4BN、0.023mol 6.7g荧光黄分别溶于20ml丙酮。

[0030] 依次间隔2h加入反应器在80℃下反应10h,制得复配黑色聚氨酯高分子染料溶液。最后减压蒸馏脱出溶剂,制得复配黑色聚氨酯基黑色高分子染料树脂。

[0031] 所得染料,第一个阶段热分解温度280~360℃,第二个阶段热分解温度360~550℃,玻璃化转变温度65℃。

[0032] 实施例2

[0033] 在N₂保护下,将装有搅拌器、冷凝管、温度计的四口瓶中加入100g,0.1mol聚己内酯二醇,110℃,0.1MPa条件下,脱水处理2h。

[0034] 降温至70℃,50g,0.2mol 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、20ml二氧六环和0.02g辛酸亚锡,80℃下反应3h。

[0035] 将0.023mol 7.9g C.I.分散红17、0.023mol 6.1g分散蓝14、0.023mol 9.7g溶剂紫59、0.023mol 6.7g荧光黄分别溶于20ml丙酮。

[0036] 依次间隔2h加入反应器80℃下反应10h,90℃下反应2h,制得复配黑色聚氨酯高分子染料溶液。最后减压蒸馏脱出溶剂,制得复配黑色聚氨酯基黑色高分子染料树脂。

[0037] 所得染料,第一个阶段热分解温度285~380℃,第二个阶段热分解温度380~550℃,玻璃化转变温度68℃。

[0038] 实施例3

[0039] 向装备有温度计、搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗烧瓶内,加入100g,0.1mol聚氧化丙烯二醇,110℃,0.1MPa条件下,脱水处理1.5h。

[0040] 降温至80℃,滴加34.8g,0.2mol甲苯二异氰酸酯、20ml丁酮和0.02g辛酸亚锡,90℃下反应3h。

[0041] 将0.023mol 7.9g C.I.分散红17、0.023mol 6.2g分散蓝1、0.023mol 9.7g溶剂紫59、0.023mol 6.7g荧光黄分别溶于20ml丙酮。

[0042] 依次间隔2h加入反应器80℃下反应10h,90℃下反应2h,制得复配黑色聚氨酯高分子染料溶液。最后减压蒸馏脱出溶剂,制得复配黑色聚氨酯基黑色高分子染料树脂。

[0043] 所得染料,第一个阶段热分解温度227~350℃,第二个阶段热分解温度350~550℃,玻璃化转变温度60℃。

[0044] 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。