



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116623445 A

(43) 申请公布日 2023.08.22

(21) 申请号 202310531701.7

D06M 13/463 (2006.01)

(22) 申请日 2023.05.11

D06M 11/42 (2006.01)

D06M 101/06 (2006.01)

(71) 申请人 盐城工学院

地址 224007 江苏省盐城市亭湖区希望大道中路1号

(72) 发明人 潘江 于文慧 田家龙 杨东惠  
王春霞 祁珍明 陆振乾 高大伟  
贾高鹏 马志鹏

(74) 专利代理机构 南京灿烂知识产权代理有限公司 32356

专利代理师 王江南

(51) Int. Cl.

D06P 1/16 (2006.01)

D06P 3/60 (2006.01)

D06M 11/38 (2006.01)

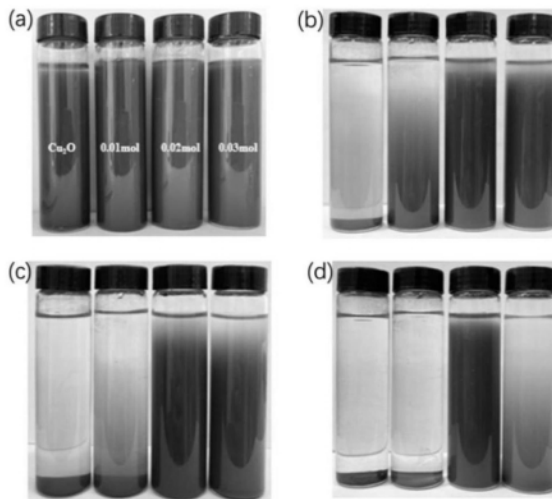
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种氧化亚铜分散染料的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种氧化亚铜分散染料的制备方法及应用,制备甲基丙烯磺酸钠溶液,加入3-巯丙基三乙氧基硅烷、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,在氙灯的照射下搅拌反应,得到溶液1;制备氧化亚铜混悬液,将所述溶液1加入到氧化亚铜混悬液中,搅拌反应,离心,将沉淀烘干,得到氧化亚铜分散染料。本发明采用化学改性制备了氧化亚铜分散染料,使其能与织物产生共价键,得到染色均匀、不易氧化变色的改性氧化亚铜棉织物。本发明中,制备的氧化亚铜分散染料在水中具有优良分散性,而且能与织物产生共价键结合,使得整理的织物具有优异的抗菌抑菌性。



1. 一种氧化亚铜分散染料的制备方法,其特征在于:由以下步骤组成,  
制备甲基丙烯磺酸钠溶液,加入3-巯丙基三乙氧基硅烷、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,在氙灯的照射下搅拌反应,得到溶液1;  
制备氧化亚铜混悬液,将所述溶液1加入到氧化亚铜混悬液中,搅拌反应,离心,将沉淀烘干,得到氧化亚铜分散染料。
2. 根据权利要求1所述的氧化亚铜分散染料的制备方法,其特征在于:所述制备甲基丙烯磺酸钠溶液,是将0.32g的甲基丙烯磺酸钠溶解到含有25毫升的乙醇和5毫升水的混合溶液中。
3. 根据权利要求2所述的氧化亚铜分散染料的制备方法,其特征在于:所述加入3-巯丙基三乙氧基硅烷,是加入0.48g的3-巯丙基三乙氧基硅烷。
4. 根据权利要求3所述的氧化亚铜分散染料的制备方法,其特征在于:所述2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,是加入0.1g 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。
5. 根据权利要求4所述的氧化亚铜分散染料的制备方法,其特征在于:所述制备氧化亚铜混悬液,是将0.5g的氧化亚铜,加入含有65毫升乙醇和5毫升水的溶液中。
6. 根据权利要求5所述的氧化亚铜分散染料的制备方法,其特征在于:所述将溶液1加入到氧化亚铜混悬液中,2-甲基-3-((3-(三乙氧基硅烷基)丙基)硫代)丙烷-1-磺酸钠的量为0.02~0.03mol。
7. 根据权利要求5所述的氧化亚铜分散染料的制备方法,其特征在于:所述在氙灯的照射下搅拌反应,反应时间为30~40min;所述将溶液1加入到氧化亚铜混悬液中,搅拌反应,反应时间为18~20h。
8. 权利要求1所述的制备方法得到的氧化亚铜分散染料在棉织物整理中的应用,其特征在于:由以下步骤组成,  
棉织物的阳离子改性;  
称取所述的氧化亚铜分散染料加入到水中,配制成0.5%的氧化亚铜分散染料混悬液,加入阳离子改性后的棉织物,放置于震荡水浴锅中进行染色,先在染色温度为40℃下染色30~60min,然后升温至80℃继续染色30~60min,烘干。
9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于:所述棉织物的阳离子改性,是将棉织物按照浴比为1:40浸入到170g/L的NaOH水溶液中,震荡40~60min,水洗烘干,之后将处理过的棉织物按照浴比为1:30浸入到阳离子改性剂中,在染色振荡机中,80℃,振荡处理40~60min,取出棉织物,清洗,烘干得到阳离子改性棉织物;  
其中,阳离子改性剂的配方为:浓度为50g/L的3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、浓度为15g/L的NaOH的水溶液。

## 一种氧化亚铜分散染料的制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于染料制备技术领域,具体涉及一种氧化亚铜分散染料的制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 随着生活水平逐步提高,人们服装的功能性要求也越来越高。抗菌纺织品就是功能性纺织品的一种。常用的抗菌剂大致分为三种:天然抗菌剂、有机抗菌剂和无机抗菌剂。天然抗菌剂虽然无毒、有良好的生物相容性,但是抗菌时效短且耐热性差,同时有机抗菌剂的缺陷有耐热性差、具有一定毒性等,因此无机抗菌剂的改良与发展迫在眉睫。无机抗菌剂应用较早、范围较广,用于制造内衣、床单、医护人员工作服和公共场所的纺织制品等。无机抗菌剂主要有 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等,对人体相对安全,且抗菌作用显著、耐热性能良好、耐酸碱。其中铜作为金属抗菌剂是无机抗菌剂的一种,可以在两个小时内消灭表面99%的细菌,有较好的抗菌抑菌效果,并且毒性较低、成本也相对较低,可以应用于与人体密切接触的医疗卫生领域。它的抗菌原理是细菌的细胞内部和外部有电压差,铜的表面与细菌外膜相互作用,在细胞膜表面发生短路,削弱细胞膜,直至细胞膜破裂,铜表面继续作用于细菌外膜上的破洞,使细菌的细胞失去营养物质和水分后萎缩。但是氧化亚铜分散性差,与水和氧气接触,易变色。

### 发明内容

[0003] 本部分的目的在于概述本发明的实施例的一些方面以及简要介绍一些较佳实施例。在本部分以及本申请的说明书摘要和发明名称中可能会做些简化或省略以避免使本部分、说明书摘要和发明名称的目的模糊,而这种简化或省略不能用于限制本发明的范围。

[0004] 作为本发明其中一个方面,本发明提供一种氧化亚铜分散染料的制备方法,其由以下步骤组成,

[0005] 制备甲基丙烯磺酸钠溶液,加入3-巯丙基三乙氧基硅烷、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,在氙灯的照射下搅拌反应,得到溶液1;

[0006] 制备氧化亚铜混悬液,将所述溶液1加入到氧化亚铜混悬液中,搅拌反应,离心,将沉淀烘干,得到氧化亚铜分散染料。

[0007] 作为本发明所述的氧化亚铜分散染料的制备方法的一种优选方案:所述制备甲基丙烯磺酸钠溶液,是将0.32g的甲基丙烯磺酸钠溶解到含有25毫升的乙醇和5毫升水的混合溶液中。

[0008] 作为本发明所述的氧化亚铜分散染料的制备方法的一种优选方案:所述加入3-巯丙基三乙氧基硅烷,是加入0.48g的3-巯丙基三乙氧基硅烷。

[0009] 作为本发明所述的氧化亚铜分散染料的制备方法的一种优选方案:所述2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,是加入0.1g 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。

[0010] 作为本发明所述的氧化亚铜分散染料的制备方法的一种优选方案:所述制备氧化

亚铜混悬液,是将0.5g的氧化亚铜,加入含有65毫升乙醇和5毫升水的溶液中。

[0011] 作为本发明所述的氧化亚铜分散染料的制备方法的一种优选方案:所述将溶液1加入到氧化亚铜混悬液中,2-甲基-3-((3-(三乙氧基硅烷基)丙基)硫代)丙烷-1-磺酸钠的量为0.02~0.03mol。

[0012] 作为本发明所述的氧化亚铜分散染料的制备方法的一种优选方案:所述在氙灯的照射下搅拌反应,反应时间为30~40min;所述将溶液1加入到氧化亚铜混悬液中,搅拌反应,反应时间为18~20h。

[0013] 本发明还提供所述的制备方法得到的氧化亚铜分散染料在棉织物整理中的应用,其由以下步骤组成,

[0014] 棉织物的阳离子改性;

[0015] 称取所述的氧化亚铜分散染料加入到水中,配制成0.5%的氧化亚铜分散染料混悬液,加入阳离子改性后的棉织物,放置于震荡水浴锅中进行染色,先在染色温度为40℃下染色30~60min,然后升温至80℃继续染色30~60min,烘干。

[0016] 其中,所述棉织物的阳离子改性,是将棉织物按照浴比为1:40浸入到170g/L的NaOH水溶液中,震荡40~60min,水洗烘干,之后将处理过的棉织物按照浴比为1:30浸入到阳离子改性剂中,在染色振荡机中,80℃,振荡处理40~60min,取出棉织物,清洗,烘干得到阳离子改性棉织物;

[0017] 其中,阳离子改性剂的配方为:浓度为50g/L的3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、浓度为15g/L的NaOH的水溶液。

[0018] 本发明的有益效果:本发明采用化学改性制备了氧化亚铜分散染料,使其能与织物产生共价键,得到染色均匀、不易氧化变色的改性氧化亚铜棉织物。本发明中,制备的氧化亚铜分散染料在水中具有优良的分散性,而且能与织物产生共价键结合,使得整理的织物具有优异的抗菌抑菌性。

## 附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。其中:

[0020] 图1为分散溶液静置情况。

[0021] 图2为氧化亚铜的SEM图。

[0022] 图3为棉织物的SEM图。

[0023] 图4为X射线衍射结果。

[0024] 图5为研究例1氧化亚铜分散染料图。

[0025] 图6为研究例2氧化亚铜分散染料图。

[0026] 图7为研究例4氧化亚铜分散染料图。

## 具体实施方式

[0027] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合具体实施例对

本发明的具体实施方式做详细的说明。

[0028] 实施例1:

[0029] (1) 分散染料的制备:将0.32g的甲基丙烯磺酸钠溶解到装有25毫升的乙醇和5毫升的蒸馏水混合溶液中,再称取0.48g的3-巯丙基三乙氧基硅烷加入到溶液中,搅拌至完全溶解。称取0.1g 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮加入上述溶液,在氙灯的照射下边搅拌边反应半小时,得到含有0.02mol 2-甲基-3-((3-(三乙氧基硅烷基)丙基)硫代)丙烷-1-磺酸钠的溶液。

[0030] 按照同样方法,制备含有0.01mol 2-甲基-3-((3-(三乙氧基硅烷基)丙基)硫代)丙烷-1-磺酸钠的溶液,和含有0.03mol 2-甲基-3-((3-(三乙氧基硅烷基)丙基)硫代)丙烷-1-磺酸钠的溶液。

[0031] 称量0.5克的氧化亚铜,加入含有65毫升乙醇和5毫升水的带塞锥形瓶中,超声半小时后,把氙灯照射过的上述含量分别为0.01mol、0.02mol、0.03mol的2-甲基-3-((3-(三乙氧基硅烷基)丙基)硫代)丙烷-1-磺酸钠溶液加入到氧化亚铜悬浊液中,常温下搅拌反应18小时,搅拌速度300转每分钟。将反应18小时后的溶液取出,离心,将溶液和沉淀分离,将沉淀60度烘3小时,取出后研磨,得到改性的氧化亚铜分散染料。

[0032] (2) 棉织物的阳离子改性:将棉织物裁剪成60mm×90mm大小的布样,先将剪好的织物洗净,然后80℃烘干,称重,按照浴比为1:40,将棉织物浸入到170g/L的NaOH水溶液,在室温下,震荡处理织物40min,水洗烘干,之后将处理过的棉织物按照浴比为1:30浸入到阳离子改性剂中,阳离子改性剂的配方为:3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵浓度为50g/L、NaOH浓度为15g/L的水溶液,在染色振荡机中,80℃,振荡处理40min。取出棉织物,洗去布面上为反应的改性剂和碱剂,烘干得到阳离子改性棉织物。

[0033] (3) 阳离子改性棉织物的整理:取0.5g步骤(1)得到的氧化亚铜分散染料超声分散到100毫升的去离子水中,充分搅拌使其均匀分散后加入1g阳离子改性棉织物,放置于震荡水浴锅中进行染色,先在染色温度为40℃下染色30min,然后升温至80℃继续染色30min。染色结束后,将织物放入烘箱60℃进行烘干。最后将染色完成的织物进行皂洗、烘干、水洗最后再烘干。

[0034] 未改性的氧化亚铜和0.01mol、0.02mol、0.03mol改性后的氧化亚铜分散染料在100ml水中静置前后的分散情况如图1所示。如图1(a)可知,超声振荡30min后的氧化亚铜和不同摩尔量的改性氧化亚铜均可分散在水中,形成均匀稳定的分散溶液。如图1(b)所知,静置1日后氧化亚铜基本全部沉淀在瓶底,0.01mol改性的氧化亚铜出现部分沉淀,0.02mol和0.03mol的氧化亚铜几乎没有下沉。如图1(c)是静置1周后的分散情况,氧化亚铜和0.01mol的氧化亚铜基本全部沉淀,0.02和0.03mol的氧化亚铜略有沉淀。1(d)可看出,除0.02mol的氧化亚铜仍较为均匀的分散在水中,其余基本沉淀在瓶底。说明改性后的氧化亚铜储存稳定性提高,并且0.02mol的改性氧化亚铜在水中具有良好的分散性。图1为分散溶液静置情况:(a)静置前;(b)静置1日后;(c)静置1周后;(d)静置1月后。

[0035] 表1为氧化亚铜和0.01mol、0.02mol、0.03mol 2-甲基-3-((3-(三乙氧基硅烷基)丙基)硫代)丙烷-1-磺酸钠改性的氧化亚铜的粒径、Zeta电位与PDI值。分别将氧化亚铜和0.01mol、0.02mol、0.03mol改性氧化亚铜分散在去离子水中,超声振荡30min得到分散溶液。用Nano-ZS粒度及zeta电位分子量分析仪测定其在水中团聚颗粒粒径大小、PDI、Zeta

电位的数值。将各个样品分别测试5次,然后取平均值。Zeta电位是胶体分散稳定性的重要指标,当分子或分散粒子越小,Zeta电位的绝对值越高,体系越稳定。从表1可以看出,未改性的氧化亚铜电位值为-9.22mV,稳定性很差,当改性氧化亚铜的摩尔量为0.01时,电位值为-16.8mV,较为改性的氧化亚铜稳定性有所提高,但仍不稳定。0.02mol改性氧化亚铜具有较优异的稳定性,液体分散染料的粒径最小,为2151nm,此时染料小颗粒之间的空间位阻最大,位能较大,所以粒径最小,PDI值最小。继续增加改性氧化亚铜的摩尔量后,电位值的绝对值减小,液体分散染料的粒径增大,稳定性下降。

[0036] 表1氧化亚铜和0.01mol、0.02mol、0.03mol 2-甲基-3-((3-(三乙氧基硅烷基)丙基)硫代)丙烷-1-磺酸钠改性氧化亚铜的粒径、Zeta电位与PDI值

样品	粒径(nm)	Zeta 电位 (mV)	PDI
氧化亚铜	2472±175	-9.22±1.31	0.890
0.01mol 改性氧化亚铜	2479±161	-16.8±2.12	0.606
0.02mol 改性氧化亚铜	2151±105	-32.8±1.14	0.576
0.03mol 改性氧化亚铜	3187±139	-28.7±3.19	0.973

[0038] 氧化亚铜和0.02mol改性棉织物的表面形貌如图2所示。从图2(a)、(b)可以看出,氧化亚铜基本为不规则球状结构和立方体结构,0.02mol改性后的氧化亚铜如图2(c)和图2(d)所示,出现鳞片状,与为改性的棉织物出现较大差异,可以判断氧化亚铜被成功改性。图2所示为原棉和0.02mol改性氧化亚铜整理棉织物,原棉表面平滑光整,未出现任何颗粒,但整理后的棉织物表面明显附着了一些颗粒,证明分散性氧化亚铜很好的附着在棉织物上。图2为氧化亚铜的SEM图:(a)氧化亚铜(×25000);(b)0.02mol改性氧化亚铜(×10000);(c)氧化亚铜(×25000);(d)0.02mol改性氧化亚铜(×10000)。图3为棉织物的SEM图:(a)原棉(×2500);(b)0.02mol改性氧化亚铜整理棉织物(×2500)。

[0039]  $\text{Cu}_2\text{O}$ 和0.02mol改性 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的X射线衍射结果如图4所示,样品在衍射角 $2\theta$ 分别 $29.682^\circ$ 、 $36.581^\circ$ 、 $42.481^\circ$ 、 $61.599^\circ$ 、 $73.740^\circ$ 和 $77.640^\circ$ 处存在强吸收峰, $\text{Cu}_2\text{O}$ 和0.02mol改性 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的曲线基本一致,没有杂峰的出现且衍射峰尖锐表明材料的结晶性好。

[0040] 研究例1:

[0041] 氧化亚铜分散染料的制备:将0.5g氧化亚铜与1g EDTA一起研磨,充分研磨后,加入100毫升水中超声分散半小时,加1g单宁酸,继续超声半小时后放入磁力搅拌三小时,得到氧化亚铜分散染料。

[0042] 氧化亚铜分散染料静置前后的分散情况如图5所示,静置半小时后有明显沉淀出现。

[0043] 研究例2:

[0044] 将0.5g氧化亚铜与2.5g单宁酸一起研磨,研磨10分钟后,加入100毫升水中超声分

散半小时,然后磁力搅拌半小时,得到氧化亚铜分散染料,如图6所述,静置半小时后有明显分层现象。

[0045] 将单宁酸调整为1.5g,静置半小时后仍有明显分层现象。

[0046] 研究例3:

[0047] 先在100毫升水中加入2.5g单宁酸,超声溶解后再加入0.5g氧化亚铜,超声30min,搅拌30min,静置半小时后有沉淀。

[0048] 研究例4:

[0049] 将0.356g的巯基丙磺酸溶解到装有25毫升的乙醇和5毫升的蒸馏水溶液中,再称取0.38g的VTES倒入上述溶液。称取0.1g光引发剂溶解到上述混合溶液,磁力搅拌10分钟后,在紫外光交联仪中边搅拌边反应半小时。继续称量0.5g的氧化亚铜,加入含有65毫升乙醇和5毫升水的带塞锥形瓶中,超声半小时后,把紫外交联后的溶液加入氧化亚铜悬浊液中,继续搅拌半小时,加入0.4g氨水,40℃反应24小时,搅拌速度300转每分钟。将反应24小时的溶液取出,离心,将溶液和沉淀分离,将沉淀60度烘2小时,取出后研磨。如图7所示。静置半小时后有沉淀且溶液上半部分变成绿色。

[0050] 应说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

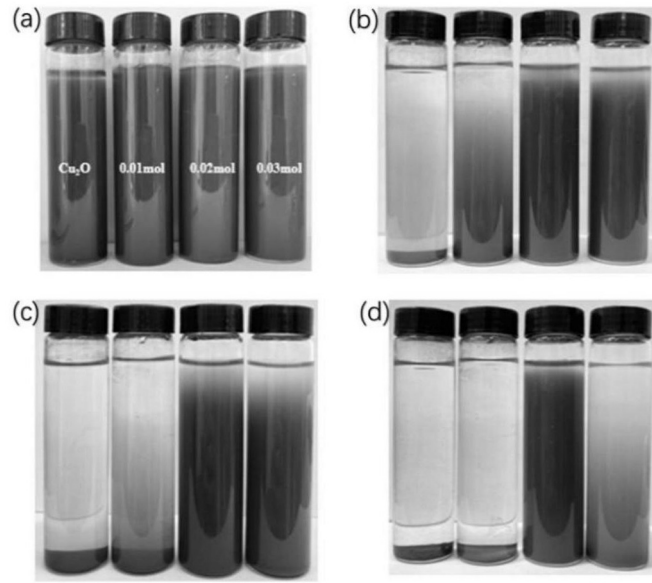


图1

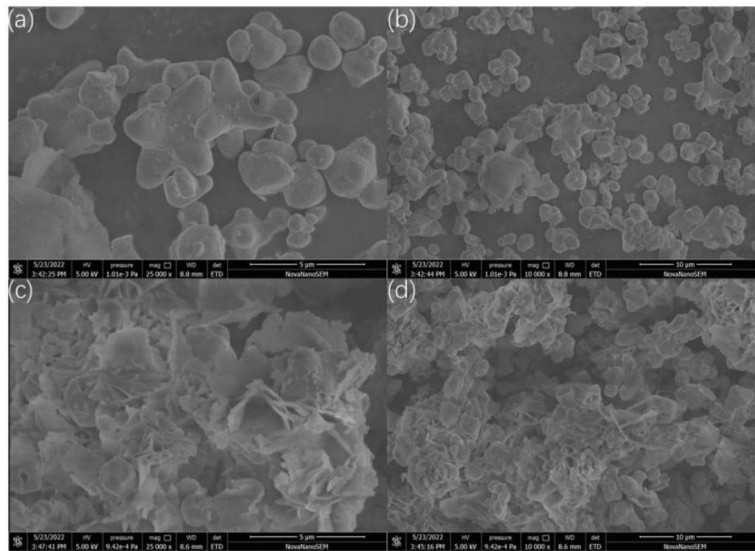


图2



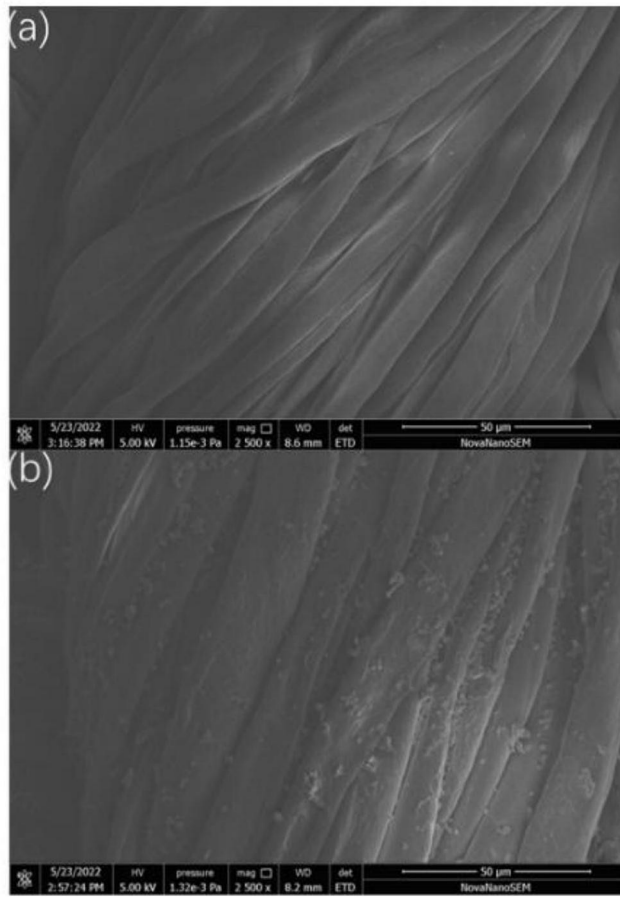


图3

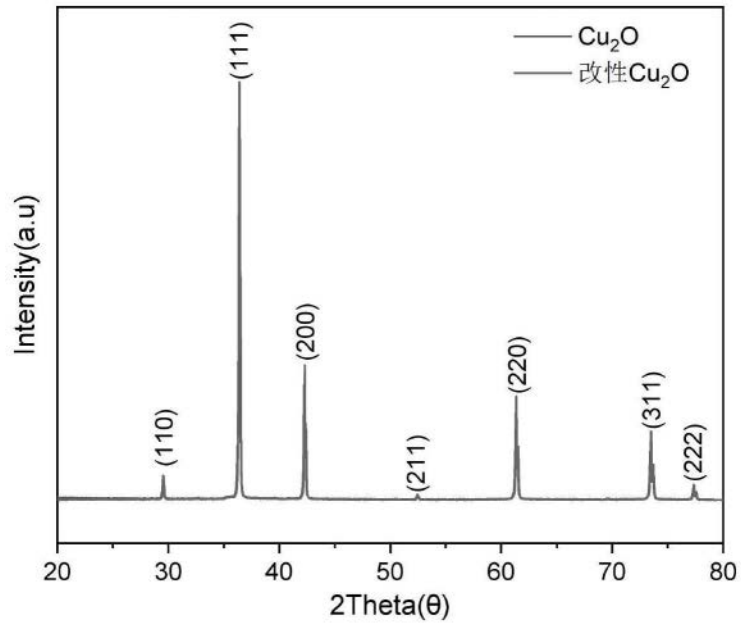


图4



图5



图6



图7