

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480037115.2

[51] Int. Cl.

D06P 1/613 (2006.01)

D06P 1/60 (2006.01)

D06P 1/651 (2006.01)

D06P 5/00 (2006.01)

G02C 7/04 (2006.01)

B29D 11/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100503962C

[51] Int. Cl. (续)

G02B 1/04 (2006.01)

C08J 7/06 (2006.01)

[22] 申请日 2004.12.6

[21] 申请号 200480037115.2

[30] 优先权

[32] 2003.12.11 [33] US [31] 10/733,111

[86] 国际申请 PCT/US2004/040544 2004.12.6

[87] 国际公布 WO2005/061780 英 2005.7.7

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.12

[73] 专利权人 拜尔材料科学有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·A·派尔斯 R·L·阿奇

D·M·迪里卡特

[56] 参考文献

US5453100A 1995.9.26

JP4-57977A 1992.2.25

WO2004/101881A1 2003.5.8

WO03040461A1 2003.3.15

WO03/083207A1 2003.10.9

CN1093813A 1994.10.19

审查员 冯 洁

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

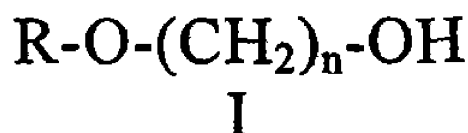
权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图 2 页

[54] 发明名称

对塑料制品染色的方法

[57] 摘要

在本发明方法中，将塑料制品(例如，热塑性聚碳酸酯的模塑制品)至少部分浸在包含一种或多种染料、水、至少一种载体和至少一种二醇的染料浴中。该染料浴含有：(i)至少一种染料(例如，固定染料和/或光致变色染料)；(ii)水；(iii)至少一种用以下通式 I 表示的载体，式中，R 是选自直链或支链 $C_1 - C_{18}$ 烷基、苄基、苯甲酰基和苯基的基，n 是 2 或 3；(iv)选自直链或支链 $C_2 - C_{20}$ 脂族二醇、聚($C_2 - C_4$ 亚烷基二醇)、环上具有 5-8 个碳原子的脂环族二醇、单环芳族二醇、双酚和氢化双酚中的至少一种的二醇。在本发明的一个实施方式中，所述载体是乙二醇丁醚，二醇是二甘醇。本发明还涉及一种通过使染料浴与活性炭微粒接触将染料从染料浴的水、载体和二醇组分中分离出来的方法。



1.一种对塑料制品染色的方法，其包括：

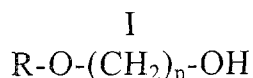
(a)提供一种塑料制品，其包含至少一种选自热塑性聚合物和热固性聚合物的聚合物；

(b)将所述塑料制品的至少一部分浸渍在一染料浴中，所述染料浴包含：

(i)至少一种染料；

(ii)水；

(iii)至少一种用以下通式 I 表示的载体，



式中，R 是直链或支链 C₁-C₉ 烷基，n 是 2 或 3，以及

(iv) 二醇，所述二醇是选自二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇和它们的混合物的聚 C₂-C₄ 亚烷基二醇；

(c)使所述塑料制品的所述部分在所述染料浴中保持一段至少足以形成染色塑料制品的时间；

(d)将所述染色塑料制品从所述浴中取出；其中

所述染料浴通过以下步骤形成：

(i)制备水、所述载体和所述二醇的混合物，

(ii)将所述染料加入到过滤器中，

(iii)使所述混合物在所述染料上通过，并通过所述过滤器，从而形成所述染料浴；并且

使所述染料浴连续通过所述过滤器。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述塑料制品包含一种聚合物，其选自聚酯、聚碳酸酯、聚酯聚碳酸酯共聚物、聚酰胺、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸烷基酯和苯乙烯共聚物中的至少一种。

3.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述染料浴包含：

0.001 至 0.5 重量%的所述染料；

65 至 75 重量%的水；

15至25重量%的所述载体；和

1至15重量%的所述二醇，

这些重量百分数在各情况下都是以所述染料浴的总重量为基准计的。

4.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述染料浴的温度维持在25°C至99°C。

5.如权利要求1所述的方法，其特征在于， n 为2。

6.如权利要求5所述的方法，其特征在于， R 选自正丁基、异丁基和叔丁基。

7.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述染料浴还包含一种表面活性剂，其选自以下表面活性剂中的至少一种：阴离子型表面活性剂；两性表面活性剂；和非离子型表面活性剂，其选自聚 C_2 - C_4 烷氧基化 C_{14} - C_{18} 不饱和脂肪酸、聚 C_2 - C_4 烷氧基化苯酚和聚 C_2 - C_4 烷氧基化 C_1 - C_9 烷基取代的苯酚中的至少一种。

8.如权利要求7所述的方法，其特征在于，以染料浴的总重量为基准计，所述表面活性剂的含量为1至15重量%。

9.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述二醇是二甘醇。

10.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述染料选自固定染料、光致变色染料、和它们的组合。

11.如权利要求10所述的方法，其特征在于，所述染料是选自偶氮染料、二苯胺染料和蒽醌染料的水不溶性固定染料。

12.如权利要求10所述的方法，其特征在于，所述染料是固定染料，所述固定染料选自分散染料、非迁移型固定染料和它们的组合。

13.如权利要求10所述的方法，其特征在于，所述光致变色染料选自螺二氢吲哚吩噻嗪、螺二氢吲哚苯并噻嗪、苯并吡喃、萘并吡喃、有机金属双硫脲盐、俘精酸酐和俘精酰亚胺。

14.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述染料浴还包含紫外稳定剂、荧光增白剂、脱模剂、抗静电剂、热稳定剂、红外吸收剂和抗菌剂中的至少一种。

15.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述塑料制品包含颜料、交联的聚甲基丙烯酸甲酯微球、玻璃微球和金属薄片中的至少一种。

16.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述塑料制品包含一种热塑性聚碳酸酯，其选自热塑性芳族聚碳酸酯和热塑性脂族聚碳酸酯中的至少一种。

17.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述塑料制品是包含热固性聚碳酸酯的模塑制品。

18.如权利要求17所述的方法，所述热固性聚碳酸酯是包含多元醇碳酸烯丙酯单体的可聚合组合物的聚合物。

19.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述塑料制品是选自成形制品的模塑制品。

20.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述塑料制品是选自薄膜和片材的模塑制品。

21.如权利要求19所述的方法，其特征在于，所述模塑制品是选自镜片的成形制品。

22.如权利要求19所述的方法，其特征在于，所述模塑制品是选自光学透镜、遮阳镜、面罩和窗玻璃的成形制品。

23.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述塑料制品选自热塑性粒料和热塑性线料。

24.如权利要求23的方法，还包括：

使所述染色热塑性粒料和所述染色热塑性线料中的至少一种熔融，形成熔融的染色热塑性组合物；以及

将所述熔融的染色热塑性组合物加入到模具中，从而形成染色的成形模塑制品。

25.如权利要求1所述的方法，还包括：

(i)使所述染料浴与活性碳微粒接触，形成所述染料浴与活性碳微粒的混合物；

(ii)从所述混合物中分离出包含水、所述载体和所述二醇的不含染料的

液体；

(iii)向所述不含染料的液体中任选加入至少一种染料，从而形成另一种染料浴。

26.如权利要求 1 所述的方法，还包括：使从所述染料浴中取出的染色塑料制品的至少部分表面与清洗组合物接触，所述清洗组合物包含水、和所述载体(iii)和所述二醇(iv)中任选的至少一种。

27.如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述的苯乙烯共聚物是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。

对塑料制品染色的方法

发明领域

本发明涉及一种对塑料制品染色的方法。将塑料制品(例如,热塑性聚碳酸酯的模塑制品)至少部分浸在包含一种或多种染料、水、至少一种载体(例如,乙二醇丁醚)和二醇(例如,二甘醇)的染料浴中。

发明背景

可通过将颜料和/或染料直接结合(例如,通过配混的方法)到制得制品的聚合材料中来制备有色的塑料制品。这种直接结合的方法可以使着色剂能够充分地分散到整个塑料制品中。直接结合法并不特别适用于制备仅仅略微上色或着色的(例如,比不透明的程度低)模塑制品,例如在制备遮阳镜的情况下。通过直接掺合法通常难以将制备略微上色或着色的塑料制品所需的少量着色剂适当和充分地分散。

虽然染料和树脂的母料可以用来在配混和/或挤出加工的过程中更好地控制掺合的染料的量,但是母料的制备需要额外的步骤。另外,母料树脂要经受至少两个加热周期(一个是在制备母料的过程中,另一个是在制备染色模塑制品的过程中),这会导致最终模塑制品的物理性能变差。

一般来说,通过将染料组合物施涂到塑料制品的表面上来制备有色塑料制品是已知的。这类染色方法更适合制备略微上色或着色的模塑制品,因为只有少量可控制量着色剂掺合到其表面中。染料组合物可以是水性的或非水性的。

从涉及使用有机溶剂的环境问题来看,近来关于开发使用水性染料组合物的染色方法日益受到重视。用水性染料组合物对塑料制品染色的方法通常具有一些缺点,包括例如制品染色不均一和/或不充分、不同批次的相同塑料制品之间在染色程度上不一致。

期望开发对塑料制品染色的新方法，该方法使用水性染料组合物，并且结果形成均一和充分染色的制品。另外，期望此类新方法还可以提供相对于时间的染色一致性。

发明概述

依据本发明，提供一种对塑料制品染色的方法，其包括：

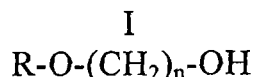
(a)提供一种塑料制品，其包含至少一种选自热塑性聚合物和热固性聚合物的聚合物；

(b)将所述模塑制品的至少一部分浸在染料浴中，所述染料浴包含：

(i)至少一种染料；

(ii)水；

(iii)至少一种用以下通式 I 表示的载体，



式中，R 是选自直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、苄基、苯甲酰基和苯基的基， n 是 2 或 3，

(iv)选自直链或支链 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 脂族二醇、聚($\text{C}_2\text{-C}_4$ 亚烷基二醇)、环上具有 5-8 个碳原子的脂环族二醇、单环芳族二醇、双酚和氢化双酚中的至少一种的二醇；

(c)使所述模塑制品的所述部分在所述浴中保持一段至少足以形成染色塑料制品的时间；

(d)将所述染色模塑制品从所述浴中取出。

除了的操作实施例中，或者另有说明的地方，所有用在说明书和权利要求书中表示组分量、反应条件等的数字应理解为在所有情况下都被术语“约”修饰。

附图简要说明

图 1 是表示染色塑料制品的透光百分率(%T)和雾度百分率(%H)随染料浴中载体含量而变化的曲线图；

图2是表示染色塑料制品的透光百分率(%T)和雾度百分率(%H)随染料浴中二醇含量而变化的曲线图;

发明的详细说明

用在本发明方法中的染料浴包含至少一种依据通式I的载体,如前文所述。通式I的R可从中选择的直链或支链烷基包括,但不限于,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基和它们的结构异构体(例如,异丙基、异丁基、叔丁基等)。

再对于通式I,R还可以选自苄基、苯甲酰基和苯基,它们中的每一个都可以独立地和任选地被1到5个选自卤素(例如,氯、溴和氟)、直链或支链C₁-C₉烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基和壬基)、芳基(例如,苯基)的基团取代。

在本发明的一个实施方式中,关于通式I,n是2,R选自正丁基、异丁基和叔丁基。在本发明的一个特别优选的实施方式中,n是2,R是正丁基。

载体在染料浴中的含量通常小于或等于30重量%、优选小于或等于25重量%、更优选小于或等于20重量%。载体在染料浴中的含量还通常为至少10重量%、优选至少为15重量%、更优选至少为17重量%。载体在染料浴中的含量可以在这些上限和下限值的任意组合之间,包括这些上限和下限值。例如,载体在染料浴中的含量通常为10重量%至30重量%,更优选为15重量%至25重量%,更通常为17重量%至20重量%。这些重量百分数在各情况下都是以染料浴的总重量为基准计的。

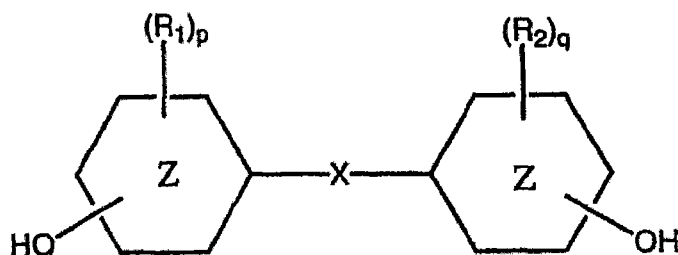
染料浴还可包含选自直链或支链C₂-C₂₀脂族二醇、聚(C₂-C₄亚烷基二醇)、环上具有5-8个碳原子的脂环族二醇、单环芳族醇、双酚和氢化双酚中的至少一种的二醇。直链或支链C₂-C₂₀脂族二醇的例子包括,但不限于,乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-和2,3-丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、十二烷二醇、十三烷二醇、

十四烷二醇、十五烷二醇、十六烷二醇、十七烷二醇、十八烷二醇、十九烷二醇和二十烷二醇。

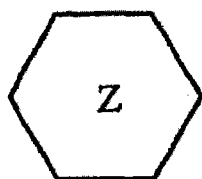
二醇(iv)可从中选择的聚(C₂-C₄)亚烷基二醇的例子包括,但不限于,二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇和更高级的甘醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、五丙二醇和更高级的丙二醇、二丁二醇、三丁二醇、四丁二醇、五丁二醇和更高级的丁二醇。可用作二醇(iv)的具有 5-8 个碳原子的脂环族二醇包括,但不限于,环戊二醇、环己二醇、环己烷二甲醇、环庚二醇和环辛二醇。可用作二醇(iv)的单环芳族二醇的例子包括,但不限于:苯二醇,诸如 1,2-二羟基苯和 1,3-二羟基苯; C₁-C₄ 烷基取代的苯二醇,诸如 4-叔丁基-苯-1,2-二醇、4-甲基-苯-1,2-二醇、3-叔丁基-5-甲基-苯-1,2-二醇和 3,4,5,6-四甲基-苯-1,2-二醇; 卤代的苯二醇,诸如 3,5-二氯苯-1,2-二醇、3,4,5,6-四溴-苯-1,2-二醇和 3,4,5-三氯-苯-1,2-二醇; 和 C₁-C₄ 烷基和卤素取代的苯二醇,诸如 3-溴-5-叔丁基-苯-1,2-二醇、3,6-二氯-4-甲基-苯-1,2-二醇、3-溴-4,5-二甲基-苯-1,2-二醇和 3-氯-4,6-二叔丁基-苯-1,2-二醇。

可用作二醇(iv)的双酚和氢化双酚可用以下通式 II 表示,

通式 II



在通式 II 中: R₁ 和 R₂ 各自独立地进行选择, 且对各个 p 和 q 独立地选自 C₁-C₄ 烷基(例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基)、氯和溴; p 和 q 各自独立地为 0 到 4 的整数; -X-是选自 -O-、-S-、-S(O₂)-、-C(O)-、-CH₂-、-CH=CH-、-C(CH₃)₂-和 -(CH₃)(C₆H₅)-的二价连接基团; 而



表示苯环或环己烷环。可用作二醇(iv)的双酚的例子是 4,4'-异亚丙基双酚(即, 双酚 A)。可用作二醇(iv)的氢化双酚的例子是 4,4'-异亚丙基双环己醇。

在本发明的一个优选实施方式中, 二醇(iv)是选自二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇和它们的混合物的聚(C₂-C₄ 亚烷基)二醇。特别优选的二醇是乙二醇和二甘醇。

二醇在染料浴中的含量通常小于或等于 20 重量%、优选小于或等于 15 重量%、更优选小于或等于 12 重量%。二醇在染料浴中的含量还通常为至少 1 重量%、优选至少 5 重量%、更优选至少 10 重量%。二醇在染料浴中的含量在这些上限值和下限值的任意组合的范围内, 包括这些上限和下限值。例如, 二醇在染料浴中的含量通常为 1 重量%至 20 重量%、更通常为 5 重量%至 15 重量%, 更通常为 10 重量%至 12 重量%。这些重量百分数在各情况下都是以染料浴的总重量为基准计的。

染料浴中所含有的染料可选自固定染料、光致变色染料和它们的组合。本文和权利要求书中所用的术语“固定染料”指当暴露在(或者遮蔽掉)紫外(UV)光后基本上不会改变颜色的染料。本文和权利要求书中所用的术语“光致变色染料”是指当暴露在紫外光中后可以可逆地改变颜色的染料, 如本领域技术人员已知的。通常, 当暴露在特定波长的紫外光中时, 光致变色染料会转变为有色的开放或活性形式(在可见光谱的特定部分内)。在撤掉紫外光源后, 开放/活化的光致变色染料回到不带颜色的封闭/非活化形式, 或者回到至少比活化形式颜色浅的形式。

染料浴中可包含的固定染料包括, 例如, 织物染料和分散染料, 以及本领域已知的适用于对塑料制品如热塑性聚碳酸酯制品着色的染料。合适的分散染料的例子包括, 但不限于, Disperse Blue#3、Disperse Blue#14、Disperse Yellow#3、Disperse Red#13 和 Disperse Red#17。这里根据由 Society of Dyes and Colors 和 the American Association of Textile Chemists and Colorists (1971)联合出版的“*The Colour Index*”第三版(1971)对固定染料的分类和命名进行了陈述, 其通过参考结合于此。根据所需的颜色, 染料一般可用作单一染料组分, 或者用作染料混合物的一种组分。因此, 本

文所用的术语固定染料包括固定染料的混合物。

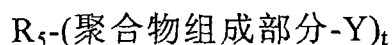
称为 Direct Dyes 的一类固定染料可用在本发明的实施中。Direct Dye 的例子包括,但不限于, Solvent Blue 35、Solvent Green 3 和 Acridine Orange Base。但是,已经观察到 Direct Dyes 通常无法象分散染料(前文中已经进行了描述)一样强地对塑料制品进行上色(着色/染色)。

还合适的固定染料包括,例如,水不溶性偶氮、二苯胺和蒽醌化合物。特别合适的例子包括乙酸酯染料、分散的乙酸酯染料、分散染料和散胶 (dispersol)染料,诸如 Colour Index, 第三版, 第 2 卷, The Society of Dyers and Colourists, 1971, 第 2479 页和第 2187- 2743 页中所揭示的, 各自通过参考全部结合于此。优选的分散染料包括 Dystar's Palanil Blue E-R150(蒽醌/Disperse Blue)和 DIANIX Orange E-3RN (偶氮染料/CI Disperse Orange 25)。在本发明方法中, 已经观察到当塑料制品是热塑性聚碳酸酯时, 苯酚红和 4-苯基偶氮苯酚不能提供所需的染色水平。

在本发明的实施中, 已经观察到当塑料制品是热塑性聚碳酸酯时, 称为直接染料的固定染料或那些称为酸性染料的染料可以提供不大合乎需要的着色水平。但是, 已观察到酸性染料对尼龙是有效的

可用在本发明方法中的另一类合适的固定染料包括非迁移型固定染料(即已经经过化学改性从而使它们从已经结合了该固定染料的塑料制品中迁移出来最少或消除这种迁移的固定染料)。具体的一类非迁移型固定染料可以用以下通式 III 表示,

III



在通式 III 中: R_5 表示有机染料基(或发色团基); 聚合物组成部分对于各(t)独立地选自聚(C_2 - C_4 环氧烷)的均聚物、共聚物和嵌段共聚物, 例如聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的均聚物、聚(环氧乙烷-环氧丙烷)共聚物、以及环氧乙烷和环氧丙烷的二嵌段或更高嵌段共聚物; (t)可以是 1 到 6 的整数; (Y)对于各(t)独立地选自羟基、伯胺、仲胺和硫醇基。聚合物组成部分的分子量可以例如 44 至 1500。(Y)可以从中选择的染料基包括, 但不限于, 亚

硝基、硝基、偶氮(例如,单偶氮、二偶氮和三偶氮)、二芳基甲烷、三芳基甲烷、咕吨、吡啶(acridene)、次甲基、噻唑、吲达胺、吡嗪、噻吩和噻吩染料基。美国专利第 4284729、4640690 和 4812141 号中更详细描述了用通式 III 表示的非迁移型固定染料。

当依据本发明的方法通过吸入或扩散(例如,通过浸渍)来对塑料制品进行染色时,已经发现非迁移型固定染料是有用的。当通过吸入结合到塑料制品中时,过量的非迁移型固定染料可从塑料制品上洗掉,而最少量的已吸入的非迁移型固定染料从塑料制品中流失。已经发现,当对由热塑性聚氨酯制造的塑料制品进行染色(例如,通过浸渍)时,非迁移型固定染料(例如,用通式 III 表示的)在本发明方法中特别有用。

可用在本发明方法中的光致变色染料包括本领域技术人员已知的那些染料。合适的光致变色染料的类型包括,但不限于:螺(二氢吡啶)吩噻吩和螺(二氢吡啶)苯并噻吩(例如,美国专利第 4818096 号中所描述的);色烯,诸如苯并吡喃和萘并吡喃(例如,美国专利第 5274132 号中所描述的),以及在吡喃环 2 位上有取代基和具有任选取代的杂环的苯并吡喃,这些任选取代的杂环例如与苯并吡喃的苯部分稠合的苯并噻吩环或苯并呋喃环(例如,美国专利第 5429774 号中所描述的)。其它类型的光致变色染料包括,例如,俘精酸酐和俘精酰亚胺(fulgimides),诸如 3-呋喃基和 3-噻吩基俘精酸酐(fulgies)和 俘精酰亚胺 (例如,美国专利第 4931220 号中所描述的)。所述专利关于光致变色染料的相关公开内容通过参考结合于此。

在本发明方法中,光致变色染料或它们的混合物可单独使用或与一种或多种固定染料组合使用。通常,将光致变色染料吸入到热塑性制品如热塑性聚碳酸酯制品中,结果得到当暴露在紫外光中或遮蔽掉紫外光后颜色不容易改变的染色塑料制品。虽然不打算受任何理论的限制,但是基于现有的信息认为光致变色染料以开放或封闭的形式被捕获到热塑性聚合物基质中。光致变色染料吸入到由热固性聚合物如热固性聚碳酸酯或热固性聚氨酯制造的塑料制品中,通常会形成具有光致变色性的染色塑料制品。

染料在染料浴中的含量可变化很大。染料在染料浴中的含量通常应足

以形成例如在使用光致变色染料的情况下、当暴露于紫外光后具有肉眼可分辨的色彩效果和/或光致变色效应的染色塑料制品。

染料在染料浴中的实际含量将取决于染料在水、载体和二醇的混合物中的溶解度。染料在染料浴中的溶解度也会受该浴温度的影响。在染料不完全溶于该浴的情况下，染料浴被认为含有饱和量的染料。通过加入超过染料在浴中达到饱和所需量的染料(例如，通过向染料浴连续通过的袋式过滤器中加入)，可以使染料在浴中的含量在染色操作过程中维持在饱和水平。可以通过例如热重分析或分光光度分析来定期或连续地测定染料在浴中的含量(例如，饱和量)。

染料在染料浴中的含量通常为小于或等于 15 重量%、更通常为小于或等于 5 重量%、更通常为小于或等于 1 重量%、还更通常为小于或等于 0.5 重量%。染料在染料浴中的含量还通常为至少 0.001 重量%、优选至少 0.005 重量%、更优选至少 0.01 重量%。染料在染料浴中的含量可以在这些上限值和下限值的任意组合之间变化，包括所述的这些值。例如，染料在染料浴中的含量通常为 0.001 重量%至 15 重量%、更通常为 0.005 重量%至 5 重量%、更通常为 0.01 重量%至 1 重量%、更加通常为 0.01 重量%至 0.5 重量%。在一个实施方式中，染料在染料浴中的含量为 0.03 重量%。这些重量百分数在各情况下都是以染料浴的总重量为基准计的。

在本发明的一个优选的实施方式中，染料浴含有：0.001 重量%至 0.5 重量%的所述染料；65 重量%至 75 重量%的水；15 重量%至 25 重量%的所述载体；1 重量%至 15 重量%的所述二醇。这些重量百分数在各情况下都是以染料浴的总重量为基准计的。

水在染料浴中的含量通常小于或等于 85 重量%、优选小于或等于 80 重量%、更优选小于或等于 75 重量%。水在染料浴中的含量通常为至少 50 重量%或 51 重量%、优选至少 60 重量%、更优选至少 65 重量%。水在染料浴中的含量可在这些上限值和下限值的任意组合之间变化，包括这些上限值和下限值。例如，水在染料浴中的含量通常为 50 或 51 重量%至 85 重量%，更通常为 60 重量%至 87 重量%、更加通常为 65 重量%至 75 重量%

%。这些重量百分数在各情况下都是以染料浴的总重量为基准计的。优选使用的水是去离子水或蒸馏水。

在本发明的一个实施方式中，染料浴还可包含不同于载体和二醇中任何一种的表面活性剂(或乳化剂)。本发明中合适的表面活性剂在倒入水中后易于分散，然后在对其搅拌后能形成乳白色乳液。表面活性剂可选自以下所列中的至少一种：阴离子型表面活性剂；两性表面活性剂；和非离子型表面活性剂，其选自聚(C₂-C₄烷氧基化)C₁₄-C₁₈不饱和脂肪酸、聚(C₂-C₄烷氧基化)苯酚和聚(C₂-C₄烷氧基化)C₁-C₉烷基取代的苯酚中的至少一种。

可用在本发明中的阴离子型表面活性剂的例子包括，例如，羧酸、氨基磺酸或磷酸的胺盐或碱金属盐，诸如十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、木质素磺酸盐、乙二胺四乙酸(EDTA)钠盐和胺的酸盐，诸如盐酸月桂胺或聚(氧-1,2-乙烷二基)、 α -磺基- ω 羟基醚与苯酚 1-(甲基苯基)乙基衍生物的铵盐。

可存在于染料浴中的两性表面活性剂包括，例如，十二烷基磺基甜菜碱；二羟基乙基烷基甜菜碱；基于椰油酸的酰氨基甜菜碱；N-十二烷基氨基丙酸二钠；或二羧酸椰子衍生物的钠盐。

聚(C₂-C₄烷氧基化)C₁₄-C₁₈不饱和脂肪酸的例子包括乙氧基化、丙氧基化和/或丁氧基化的十四烯羧酸。聚(C₂-C₄烷氧基化)苯酚的例子包括乙氧基化、丙氧基化和/或丁氧基化的苯酚。聚(C₂-C₄烷氧基化)C₁-C₉烷基取代的苯酚的例子包括辛基苯氧基聚亚乙氧基乙醇和聚(氧-1,2-乙烷二基)、苯乙烯化的 α -苯基- ω -羟基。

任选的表面活性剂(乳化剂)的用量可以小于或等于 5 重量%。较佳地，任选的表面活性剂在染料浴中的含量为 0.5 重量%至 5 重量%，更优选为 1 重量%至 4 重量%。这些重量百分数在各情况下都是以染料浴的重量为基准计的。

染料浴还包含一种性能增强添加剂，选自例如紫外稳定剂、荧光增白剂、脱模剂、抗静电剂、热稳定剂、红外吸收剂和抗菌剂中的至少一种(化合物或物质)。在染料浴中包含这些任选的性能增强添加剂中的一种或多种

可用来提高染色塑料制品的物理性能/性质。除染料外，当塑料制品浸渍在染料浴中时，任选的添加剂也可以经扩散、浸渍或其它方式被吸入到塑料制品的主体中。例如，在染料浴中包含紫外稳定剂可以提高染色塑料制品的耐紫外性。当塑料制品选自以后将用来制备模塑制品的热塑性粒料和/或热塑性线料时，在染料浴中包含脱模剂是更有利的，文中对此将作进一步讨论。任选的性能增强添加剂可以选自用于制备热塑性和热固性模塑塑料制品中已知的添加剂。

可用在本发明的染料浴中的 UV(紫外)稳定剂(或吸收剂)类型包括，但不限于，水杨酸紫外吸收剂、二苯甲酮紫外吸收剂、苯并三唑紫外吸收剂、氰基丙烯酸酯紫外吸收剂和它们的混合物。苯并三唑紫外吸收剂的更具体的例子包括，但不限于：2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑(可以 Tinuvin®P 从纽约 Tarrytown 的 Ciba 购得)；2-(3'-5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑(可以 Tinuvin®327 从 Ciba 购得)；2(2'-羟基-3'-5'-二叔戊基苯基)苯并三唑(可以 Tinuvin®328 从 Ciba 购得)；苯丙酸，3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-，C_{7,9} 支链烷基酯(可以 Tinuvin®384 从 Ciba 购得)；2-(3',5'-双(1-甲基-1-苯基乙基)-2'-羟基苯基)苯并三唑(可以 Tinuvin®900 从 Ciba 购得)；2-[2-羟基-3-二甲基苄基苯基-5-(1,1,3,3-四甲基丁基)]-2H-苯并三唑(可以 Tinuvin®928 购得)；聚(氧-1,2-乙烷二基)，α-[3-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙基]-ω-羟基和聚(氧-1,2-乙烷二基)，α-[3-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙基]-ω-[3-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙基]-的混合物(可以 Tinuvin®1130 从 Ciba 购得)；和 2-[4-[2-羟基-3-十三烷基氧丙基]氧]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪和 2-[4-[2-羟基-3-十二烷基氧丙基]氧]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪(可以 Tinuvin®400 从 Ciba 购得)。市售的二苯甲酮紫外稳定剂的例子是 2-羟基-4(N-辛氧基)-二苯甲酮(可以 Lowilite®22 从 Great Lakes Chemical Corp.of West Lafayette, Ind.购得)。

可用在本发明中的市售的紫外稳定剂的其它例子包括，但不限于：用

丁基化羟基甲苯(下文中称为“BHT”)稳定的对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯(可以 Uvinul MC 80 从新泽西州 Mount Olive 的 BASF 购得); 未稳定的对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯(可以 Uvinul MC 80 N 从 BASF 购得); 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2'-乙基己酯(可以 Uvinul 539 T 从 BASF 购得); 2-羟基-4-(N-辛氧基)二苯甲酮(可以 Cyasorb UV-501 从新泽西州 West Paterson 的 Cytec 购得); 2-(2'-羟基-3'-5'-二叔戊基苯基)苯并三唑 (可以 Cyasorb UV-2337 从 Cytec 购得); 和 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑(可以 Cyasorb UV-5411 PA 从 Cytec 购得)。

可用在本发明方法中的另一类紫外稳定剂包括用至少一种聚(氧化烯)链改性的紫外稳定剂。此类聚(氧化烯)链改性的紫外稳定剂的特征在于:一旦吸入(或扩散)到塑料制品中后,其具有较低的迁移性质(例如,它们不容易从它们所吸入的塑料制品中浸出)。该聚(氧化烯)链可以是由 C_{2-20} 环氧烷(例如,环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷)反应形成的均聚物、共聚物或嵌段共聚物。聚(氧化烯)基可以被羟基、 C_1-C_{20} 烷基醚基或 C_1-C_{20} 酯基封端。聚(氧化烯)链改性的紫外稳定剂更详细描述在例如美国专利第 6602447 B2 号中。

可包含在本发明方法的染料浴中的荧光增白剂通常吸收波长等于或小于 450 纳米的光,而发射波长更高的光,例如发射波长等于或小于 550 纳米、优选等于或小于 525 纳米的光。较佳的是,发射的光在可见光谱的蓝色区域(例如,发射的光具有至少约 400 纳米到最多约 525 纳米的波长)。最佳的是,发射的光不超过约 500 纳米。

可用在本发明中的荧光增白剂类型包括,但不限于,苯并噁唑衍生物和芪衍生物。可用在本发明中的市售的苯并噁唑衍生物的例子包括,但不限于:

2,2'-(2,5-噁吩二基)双[5-叔丁基苯并噁唑](可以 Uvitex[®]OB 从 Ciba 购得); 如 Blankophor[®]KLA(来自 Bayer of Pittsburgh, Pa.)之类的苯并噁唑衍生物; Hostalux[®]KCB(来自瑞士 Muttenz 的 Clariant); 和 Hostalux[®]KCU(来自 Clariant)。市售的芪衍生物的一个例子是 4,4'-双(2-苯并噁唑基)芪(可以

Eastobrite®OB-1 从 Eastman of Kingsport, Tenn.购得)。可用在本发明中的其它类型的荧光增白剂包括,但不限于: 4,4'-二亚氨基芪-2-2'-二磺酸的衍生物; 香豆素衍生物(例如, 4-甲基-7-二乙基氨基香豆素); 和双-(苯乙烯基)联苯。

可包含在染料浴中的脱模剂的类型包括,但不限于,基于烃的脱模剂、基于脂肪酸的脱模剂、基于脂肪酸酰胺的脱模剂、基于醇的脱模剂、基于脂肪酸酯的脱模剂、基于硅氧烷的脱模剂,以及它们的混合物或组合。基于烃的脱模剂的例子包括合成蜡、聚乙烯蜡和碳氟化合物。可使用的基于脂肪酸的脱模剂包括,例如,硬脂酸和羟基硬脂酸。可使用的基于脂肪酰胺的脱模剂包括,例如,硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺和亚烷基双脂肪酰胺。基于醇的脱模剂的例子包括硬脂醇、十六烷醇和多元醇,诸如聚乙二醇和聚丙三醇。可包含在染料浴中的基于脂肪酸酯的脱模剂的例子是硬脂酸丁酯。

可包含在本发明方法的染料浴中的抗静电剂包括,但不限于,非离子型抗静电剂,例如那些含有碳氟基的化合物和硅油,诸如 BAYSILONE 01 A(可从德国 Bayer AG 购得)。可用在本发明中的抗静电剂的其它例子包括二(十八烷基)羟基胺、三苯基胺、三正辛基氧化膦、三苯基氧化膦、N-氧化吡啶和乙氧基化单月桂酸脱水山梨糖醇酯。

可包含在本发明方法的染料浴中的热(或耐热)稳定剂的类型包括,但不限于,苯酚稳定剂、有机硫醚稳定剂、有机磷化物稳定剂、位阻胺稳定剂、环氧稳定剂和它们的混合物。热稳定剂的具体例子包括,但不限于, 2,6-二叔丁基-对-甲酚、邻-叔丁基-对-甲酚、四(亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)甲烷、 β -萘胺、对苯基二胺和硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基)-4-羟基氢化肉桂酸酯,其可以商品名 IRGANOX 1035 热稳定剂从 Ciba Specialty Chemical 购得)。

可用在本发明方法中的红外(IR)吸收剂包含在光谱的红外区域有吸收的染料。市售的红外吸收剂的例子包括 CYASORB IR-99、IR-126 和 IR-165, 它们可从 Glendale Protective Technologies, Inc., Lakeland, Fla 购得。

可包含在本发明方法的染料浴中的抗菌剂包括,例如,对于微生物如病原微生物具有抗菌活性的物质。本文和权利要求书中所用术语“抗菌剂”也包括防腐剂、消毒剂和抗真菌物质。另外,抗菌剂也可以作为预活化形式使用,例如,以直到引发事件(例如微生物作用于预活化物质上)发生时才具有抗菌活性的形式使用。

可包含在染料浴中的抗菌剂的例子包括,但不限于:喹诺酮,诸如萘啶酸、吡哌酸,西诺沙星、环丙沙星、诺氟沙星、氧氟沙星、培氟沙星和依诺沙星;氨基糖苷,诸如庆大霉素、卡那霉素、阿米卡星、紫苏霉素、妥布霉素和奈替米星;大环内酯,诸如红霉素、克拉霉素和阿奇霉素;多肽,诸如杆菌肽、莫匹罗星、甲状腺菌素(thyrothricin)、短杆菌肽和短杆菌酪肽;林可霉素类,诸如林可霉素和克林霉素;以及抗分支杆菌剂,诸如利福平和夫西地酸。可用在染料浴中的抗菌剂的其它例子包括: 10,10'-氧双苯氧基肿; 2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮; 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚(也命名为 5-氯-2-(2,4-二氯苯氧基)-苯酚,并且常称为三氯生(Triclosan)); N-丁基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮; N-(三氯甲硫基)邻苯二甲酰胺。

如果使用性能增强添加剂的话,其通常以共计小于或等于 15 重量%、优选小于或等于 5 重量%、更优选小于或等于 1 重量%的规定量在染料浴中存在。性能增强添加剂还通常以共计为至少 0.001 重量%、优选至少 0.005 重量%、更优选至少 0.01 重量%的量在染料浴中存在。性能增强添加剂在染料浴中的总含量可以在这些上限值和下限值的任意组合之间变化,包括所述的这些值。例如,性能增强添加剂通常可以共计 0.001 重量%至 15 重量%、更通常 0.005 重量%至 5 重量%、更通常 0.01 重量%至 1 重量%的量在染料浴中存在。这些重量百分数在各情况下都是以染料浴的总重量为基准计的。

本发明的方法涉及对塑料制品染色。该塑料制品可包含至少一种选自热塑性和/或热固性聚合物的聚合物。在本发明的一个实施方式中,塑料制品包含选自(共)聚酯、(共)聚碳酸酯、聚酯聚碳酸酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、聚酰胺、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸烷基酯(例如,聚

甲基丙烯酸甲酯)和苯乙烯共聚物(例如, 苯乙烯丙烯腈共聚物)中的至少一种的聚合物。(共)聚酯、(共)聚碳酸酯、聚酯聚碳酸酯共聚物可以是脂族或芳族聚合物(例如, 含有双酚 A 残基)。这些所述的聚合物按情况可以是热塑性聚合物、热固性聚合物或它们的组合。

本文和权利要求书中所用的术语“热塑性聚合物”以及类似的术语是指具有软化点或熔点的聚合物, 并且基本上不含有由化学活性基团之间(例如, 活性氢原子与游离异氰酸酯基)的共价键所形成的三维交联网状结构。可用在本发明中的热塑性聚合物包括本领域技术人员已知的那些热塑性聚合物, 诸如热塑性(共)聚酯、热塑性(共)聚碳酸酯、热塑性聚酯聚碳酸酯共聚物、热塑性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、热塑性聚酰胺、热塑性聚氨酯、热塑性聚(甲基)丙烯酸烷基酯和热塑性苯乙烯共聚物。

本文和权利要求书中所用的术语“热固性聚合物”以及类似的术语是指具有由化学活性基团之间(例如, 活性氢原子与游离异氰酸酯基或环氧乙烷基, 或者如烯丙基之类的不饱和基团之间)的共价键所形成的三维交联网状结构的聚合物。热固性聚合物通常不具有熔点。可用在本发明中的热固性聚合物包括那些本领域技术人员已知的热固性聚合物, 诸如热固性(共)聚酯、热固性(共)聚碳酸酯、热固性聚酯聚碳酸酯共聚物、热固性聚酰胺、热固性聚氨酯和热固性聚(甲基)丙烯酸烷基酯。

优选的热固性聚合物包括热固性聚碳酸酯。一种优选的热固性聚碳酸酯是包含多元醇(碳酸烯丙酯)单体例如可从 PPG Industries, Inc 购得的 CR-39 二甘醇双(烯丙基碳酸酯)单体的可聚合组合物的聚合物。

塑料制品可含有本领域技术人员已知的添加剂。这类添加剂包括, 但不限于: 脱模剂; 填料; 以纤维或薄片形式的增强剂(例如, 金属薄片, 诸如铝薄片); 阻燃剂; 颜料; 和遮盖剂, 诸如二氧化钛; 光漫射剂, 诸如聚四氟乙烯、氧化锌、可从 Rohm and Haas 购得的 Paraloid EXL-5136, 和交联的聚甲基丙烯酸甲酯微球(诸如来自 Nagase America 的 n-licrospheres); 紫外稳定剂; 水解稳定剂; 热稳定剂; 以及抗菌剂。在一个实施方式中, 塑料制品含有颜料、交联的聚甲基丙烯酸甲酯微球、玻璃微球和金属薄片

的至少一种。

塑料制品可以是模塑塑料制品，该制品通过本领域中公知的方法制备。模塑方法包括，例如，压塑、注塑、滚塑、挤出、注坯和挤坯吹塑、铸塑。模塑塑料制品可以选自成形制品、薄膜(例如，厚度小于 30 密耳(762 微米))、片材(例如，厚度大于或等于 30 密耳(762 微米))。成形模塑制品的例子包括，光学透镜、镜片、遮阳镜、面罩和窗玻璃(例如，交通工具如轿车、卡车和飞行器的窗，住宅和商务楼的窗)。模塑塑料制品的其它例子包括：计算机面板；键盘；仪表前盖和移动电话；所有类型的彩色带条形码的包装和容器；家用和商务照明装置和其部件；片材，例如，用在建筑物和结构中的片材；餐具，包括盘子、杯子和餐饮用具；小型用具以及它们的部件；以及装饰膜，包括用在膜嵌件模塑中的膜。

在本发明的一个实施方式中，塑料制品选自热塑性粒料和/或热塑性线料。热塑性粒料和热塑性线料可通过本领域中公知的方法来制备，诸如挤出或熔融纺丝。对热塑性粒料和/或线料进行染色，然后进一步进行加工。在本发明的一个实施方式中，使染色的热塑性粒料和/或线料熔融(例如，在挤出机中)，形成熔融的染色热塑性组合物，然后将该熔融的染色热塑性组合物加入(例如，注射)到模具中。使模具中所包含的物质冷却，打开模具，从模具中取出经过染色的成形模塑制品。

该进一步加工染色热塑性粒料和/或线料的方法与前文所述的直接掺合方法不同，且这些不同是有利的。对于已染色的热塑性粒料和/或线料，染料已经存在于热塑性聚合物中(而不是分别加入到聚合物中)，这使得生产具有所需且可重复染色水平的模塑制品得到更佳的控制和更好的可靠性。

在本发明的方法中，将待染色的塑料制品(例如，透镜)至少部分浸入染料浴中，浸渍的时间和温度至少应足以有助于使至少一些染料浸渍(扩散或吸入)到塑料制品的主体中，从而实施染色(或着色)。所用的时间和温度通常取决于塑料制品的组成。热固性塑料制品通常比热塑性制品更耐热(例如，前者比后者具有更高的热变形温度)。因此，热固性塑料制品通常可以比热塑性制品浸渍在温度更高的染料浴中。

浸渍时间通常小于或等于 8 小时，更通常小于或等于 4 小时，更加通常小于或等于 1 小时。浸渍时间还通常为至少 5 秒，更通常为至少 30 秒，更加通常至少为 1 分钟。浸渍时间可在这些上限值和下限值的任意组合之间的范围内，包括这些上限值和下限值。在本发明的实施方式中，浸渍时间通常为 5 秒至 8 小时，更通常为 15 或 30 秒至 4 小时，更加通常为 1 分钟至 1 小时(例如，1 分钟至 15 分钟)。

在塑料制品的浸渍过程中，染料浴的温度通常至少为室温(例如，25℃)，并且低于染料浴的沸点和/或分解温度。染料浴的温度维持在 25℃至 99℃，例如 60℃至 97℃，或者 70℃至 95℃。如前文中所述，浸渍的时间和温度至少部分取决于待染色的塑料制品的类型。例如，对于热塑性芳族聚碳酸酯的塑料制品，染色可以在 90℃至 99℃的温度有效进行，浸渍时间通常小于 1 小时，更通常在 1 分钟到 15 分钟的范围内。在某些情况下，可以使染料更迅速和更有效地吸入到软塑料制品中，诸如软热塑性制品，在此情况下较低的染料浴温度通常就已经足够了。例如，由热塑性聚氨酯或热塑性苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)制造的塑料制品可以容易地用与对热塑性芳族聚碳酸酯着色一样的染料浴组成进行染色，但是温度分别为 60℃和 80℃。

然后将经过着色(或染色)的塑料制品从染料浴中取出。可迅速或以较慢的速度(例如，以足以进行梯度着色的速率)将染色塑料制品从染料浴中取出。当形成具有着色梯度的染色塑料制品时，用更多的染料对留在染料浴中更长时间的部分制品进行浸渍，这样表现出更大程度的着色(相对于那些先从染料浴中取出的部分)。

可通过以任意顺序将染料、水、载体、二醇、任选的表面活性剂和任选的性能增强添加剂混合在一起来制备染料浴。例如，可以将载体和二醇与染料混合在一起，然后或者将该混合物加入到水中，或者将水加入到该混合物中。在一个实施方式中，染料浴通过以下步骤形成：(i)制备水、载体和二醇的混合物；(ii)将染料加入到过滤器中；(iii)使该混合物在染料上通过，并通过过滤器，从而形成染料浴。然后通常使该染料浴或至少部分的该染料浴连续通过过滤器。任选地，可以对水、载体和二醇的混合物进行

加热,例如,加热到 25℃至 99℃,或者 60℃至 97℃,或者 70℃至 95℃,然后在过滤器中使加热的混合物与染料接触。

其中加入染料的过滤器可以是本领域技术人员已知的任何合适的过滤器。优选的过滤器类型是袋式过滤器。按此方式制备和维持染料浴,可以确保染料在该浴中的含量能够基本上保持在饱和水平上(如前文所讨论的)。另外,使染料浴连续通过袋式过滤器可用来除去其中的微粒杂质(例如,未溶解的染料颗粒),这些微粒杂质会弄脏通过浸渍在染料浴中所制备的染色塑料制品。

在另一个实施方式中,将染料浴连续地加入到浸渍槽(或容器)中并连续地将其从浸渍槽(或容器)中排出。通常,浸渍槽是回路的一部分,包括一个与泵流体连通(通过进口管)的进口,该泵通过一个出口管与槽的出口流体连通。回路可任选包括至少一个位于带有进口管和/或出口管的管线中的过滤器,例如,前文所述的袋式过滤器。较佳地,浸渍槽的进口和出口位于槽内染料浴的液面以下。

浸渍槽进口可包含一个具有多个孔洞的板(例如,扩散器或扩散板)。通过具有多个孔洞的板将染料浴连续加入到浸渍槽中,来提高浸渍槽内湍流混合的水平,并且改进对浸渍在其中的塑料制品染色的效率和均一性。扩散板中的孔洞可以为任何合适的形状,例如,圆形、椭圆形、多边形或它们的组合。扩散板的孔洞的直径通常为 0.79 毫米至 12.70 毫米,例如,3.17 毫米至 6.35 毫米。扩散板可具有任何合适的构形,例如,它可以是平板形、凹形或凸形。

本发明方法的范围包括一些其它步骤,通过这些步骤来调整染料浴的组成,例如,用后续的一种或多种染料来替代初始的一种或多种染料。在本发明的一个实施方式中,将染料和任选的性能增强添加剂与染料浴的其它组分(例如,水、载体、二醇和任选的表面活性剂)分离。这种分离对于环境来说是有利的,因为这样可以再利用染料浴的非染色组分,例如,与另一种或多种染料或者与一种或多种新鲜的染料一起使用,或者作为对从染料浴中取出的染色塑料制品进行清洗的清洗组合物。另外,如果染料浴的

染料已经受到破坏,例如被氧化或者发生变性(例如,由于温度峰值引起的过热所造成的),则可以实施染料分离方法。

可通过使染料浴与活性碳微粒接触、再从其中分离出含有相对比例与分离步骤前大致相同的水、载体、二醇和任选的表面活性剂的基本上不含染料的液体,这样来实施染料分离方法。然后将不含染料的液体与另一种或多种染料混合,形成一种不同的染料浴。可以通过将染料浴连续通过含有活性碳的床或柱来使染料浴与活性碳接触。

活性碳通常能够基本上保留染料浴的全部染料,优选少于最小量的染料浴的有机液体组分(例如,载体、二醇和任选的表面活性剂)。但是,有机液体组分可能会有些蒸发,需要通过后续加入蒸发组分来调节不含染料的液体。已经发现,当用含有染料、水、载体和二醇的染料浴(不含有任选的表面活性剂和任选的性能增强添加剂)进行染料分离步骤时,基本上没有有机液体组分留在活性碳上。该结果是非常令人惊奇的,因为使用活性碳来从水性组合物中分离有机化合物是已知的。因此,预期染料浴中的染料和大量的有机液体组分都会被保留,但是令人惊奇的是在该情况下却没有观察到这种现象。

在本发明的一个实施方式中,该方法还涉及一种染料分离方法,其包括:

- (i)使染料浴与活性碳微粒接触,形成染料浴与活性碳微粒的混合物;
- (ii)从混合物中分离包含水、载体和二醇的不含染料的液体;
- (iii)向不含染料的液体中任选加入至少一种染料,从而形成另一种染料浴。

如前文中所讨论的,可通过使染料浴通过含有活性碳微粒的床或柱而使染料浴与活性碳微粒接触。用染料分离法分离的不含染料的液体基本上不含有染料,例如,含有用分光光度分析不可检测量的染料。活性碳微粒的粒度通常为200目(例如,粒度为0.075毫米)。可用在本发明中的可商购的活性碳微粒的例子是来自Calgon Carbon Corporation的Filtrisorb 200活性碳。

实现染料分离所需的活性碳的量部分取决于染料浴的温度。一般来说,实现染料分离所需的活性碳的量是:随着染料浴温度的降低而减少;随着染料浴温度的升高而增加。在本发明的实施方式中,使染料浴在 25℃ 与活性碳接触。

任选向不含染料的液体中加入的一种或多种染料选自固定染料、光致变色染料和它们的组合。可加入的固定染料和光致变色染料包括前文所述的那些种类和例子。向不含染料的液体中加入的染料可以是与从染料浴中除去的染料同类的染料,在这种情况下,另一种染料浴是新鲜的或更新的染料浴。或者,向不含染料的液体中加入的染料可与从染料浴中除去的染料不同,在此情况下,另一种染料浴是新的或不同的染料浴。

染料分离方法还可包括向不含染料的液体和/或其它染料浴中加入其它物质。此类其它物质包括,例如,表面活性剂和/或性能增强添加剂,它们可各自选自前文所述的那些种类和例子。

在从染料浴中取出后,通常对染色塑料制品进行清洗,以除去其中过量的染料浴物质。通常通过使染色制品的至少一部分表面与包含水和任选的通式 I 表示的载体和/或二醇的漂洗组合物接触,来实现漂洗步骤。清洗组合物的水可以是去离子水或蒸馏水。可存在于漂洗组合物中的载体和二醇如前文关于染料浴中所述的,可以各自选自前文所述的那些种类和例子。例如,在一个实施方式中,载体是乙二醇单丁醚,二醇是二甘醇。较佳地,漂洗组合物由水、通式 I 表示的载体和二醇(如前文关于染料浴的二醇(iv)中所述的)组成。

可通过例如浸渍(浸入)、喷涂和/或帘式淋涂来使漂洗组合物与染色塑料制品的表面接触。在与染色塑料制品的表面接触后,漂洗组合物可以再循环用于漂洗其它的染色制品。在许多次清洗循环后,染料通常会在再循环的清洗组合物中累积。可通过使再循环的漂洗组合物与活性碳微粒接触而将累积的染料从再循环的漂洗组合物中除去,如同前文关于染料分离方法中所述的那样。在将累积的染料从再循环清洗组合物中分离后,不含染料的再循环清洗组合物接着可用于清洗其它的染色制品。

漂洗组合物的含水量通常为 50(或 51)重量%至 100 重量%，更通常为 60 重量%至 87 重量%，还通常为 65 重量%至 75 重量%。这些重量百分数在各情况下都是以清洗组合物的总重量为基准计的。

如果存在的话，清洗组合物中的载体和/或二醇的含量可选自前文关于染料浴中所述的那些范围和数量。例如，清洗组合物中载体的含量通常为 10 重量%至 30 重量%，更通常为 15 重量%至 25 重量%，更加通常为 17 重量%至 20 重量%。这些重量百分数在各情况下都是以清洗组合物的总重量为基准计的。例如，清洗组合物中二醇的含量通常为 1 重量%至 20 重量%，更通常为 5 重量%至 15 重量%，更加通常为 10 重量%至 12 重量%。这些百分数在各情况下都是以清洗组合物的总重量为基准计的。

在清洗后，通常对染色塑料制品进行干燥。可通过用干布擦拭经过清洗的染色塑料制品和/或通过在室温(25℃)下静置来完成干燥。或者，可通过暴露在升高的温度(超过 25℃)，例如 50℃至 100℃的温度下来干燥经过清洗的染色塑料制品。另外，可以使热空气(例如，温度为 50℃至 100℃)通过经过清洗的染色塑料制品的表面。

在以下实施例中对本发明进行更详细地描述，这些实施例只是说明性的，因为许多修改和变化对本领域技术人员来说是显而易见的。除非另有说明，所有的份数和百分数都是以重量计的。

实施例

在以下实施例中，通过将去离子水、载体和二醇一起在混合槽中混合形成总重量为 26986 克的液体混合物，这样来制备各染料浴。使该液体混合物在 95℃的温度连续通入内部已经装有 50 克染料的袋式过滤器。使含有染料的该加热混合物由混合槽循环通过袋式过滤器，再回到混合槽中，这样进行一段足够的时间，使水、载体和二醇与染料的混合物达到饱和，从而形成染料浴。使染料浴通过小开孔(直径为 4.8 毫米)再循环到混合槽中，以提高染料浴在染色操作中的湍流混合。

为了形成饱和染料浴，初始循环进行约 60 分钟。然后将染料浴通过上

述系统在 95℃ 的温度、以 72 升/分钟的速率连续循环。

在以下实施例中，以染料浴的总重量为基准计(由所用的水、载体、二醇和染料的已知重量计算)，染料浴中染料的量估计为大于零、小于或等于 0.1 重量%的规定量。通常，在各实验完成后，观察到袋式过滤器内有少量染料存在。如上所述制备一染料浴，其含有 70 重量%的去离子水、18 重量%的乙二醇单丁醚(作为载体)和 12 重量%的二甘醇(作为二醇)，这些重量百分数以去离子水、载体和二醇的总重量为基准计。使该液体混合物通过内已装有 50 克 MACROLEX Blue 3R 染料的袋式过滤器。在 95℃ 循环 60 分钟后，用分光光度计分析该染料浴(在 95℃)，发现含有以染料浴的总重量为基准计 0.03 重量%的染料。

实施例 1-5

在以下实施例中，改变水和载体的含量，同时将二醇的含量维持在 10 重量%至 11 重量份之间。用于实施例 1-5 中的染料都是 MACROLEX Blue 3R 染料，可从 Bayer Chemicals Corporation 购得。以 100 重量份为基准计，实施例 1-5 的染料浴组成中水、载体和二醇的重量份数总结在下表 1 中。

表 1

实施例	水	载体 ^(a)	二醇 ^(b)
1	77.8	11.1	11.1
2	73.7	15.8	10.5
3	70.0	20.0	10.0
4	65.0	25.0	10.0
5	60.0	30.0	10.0

(a)载体是乙二醇单丁醚。

(b)所用的二醇是二甘醇。

将尺寸为 5 厘米×7.5 厘米×0.25 厘米的模塑热塑性聚碳酸酯的透明测试样在染料浴中浸渍 3 分钟。所用的热塑性聚碳酸酯是基于双酚 A 的 MAKROLON 2600 均聚碳酸酯，其 MFR 值为 10 至 12 克/10 分钟(根据 ASTM D 1238 测定)，可从 Bayer Polymers LLC 购得。在染色之前，该测试样的透

光百分率为 90.6%，雾度百分率为 0.8(都是依据 ASTM D 1003 测定的)。在从染料浴中取出后，用甲醇和去离子水清洗该染色塑料制品，用软布手工将其擦干。在各实施例中都观察到染色塑料制品是均一染色的。对染色制品的物理性能进行测量，总结在下表 2 中。

表 2

实施例	透光百分率 ^(c)	雾度百分率 ^(c)
1	52.3	0.87
2	33.7	1.78
3	16.2	3.62
4	21.0	4.88
5	18.0	31.6

(c)透光百分率和雾度百分率都根据 ASTM D 1003 测定。

对表 2 的透光百分率和雾度百分率数据随载体的重量份数而变化作图，示于图 1 中。数据表明，随着载体的含量增加，透光百分率降低，而雾度百分率升高。含有 15 重量份至 25 重量份载体的染料浴提供所希望的低透光百分率和低雾度百分率的组合。

实施例 6-11

在实施例 6-11 中，水与载体的比例保持在 3.3 到 3.5 的范围内，同时改变二醇的含量。用于实施例 6-11 中的染料都是 MACROLEX Blue 3R 染料，可从 Bayer Chemicals Corporation 购得。按照与实施例 1-5 基本相同的方法、使用相同的设备制备实施例 6-11 的染料浴。以 100 重量份为基准计，实施例 6-11 的染料浴组成中水、载体和二醇的重量份数总结在下表 3 中。

表 3

实施例	水	载体 ^(a)	二醇 ^(b)
6	75.7	21.6	2.7
7	73.7	21.1	5.3
8	71.8	20.5	7.7
9	70.0	20.0	10.0
10	68.5	20.0	12.5
11	65.0	20.0	15.0

使用与实施例 1-5 所述测试样具有相同尺寸、组成和物理性能的透明热塑性聚碳酸酯测试样。该透明热塑性聚碳酸酯测试样按照与实施例 1-5 中所述相同的条件进行染色。在各实施例中观察到染色塑料制品都是均一染色的。对染色制品的物理性能进行测量，总结在下表 4 中。

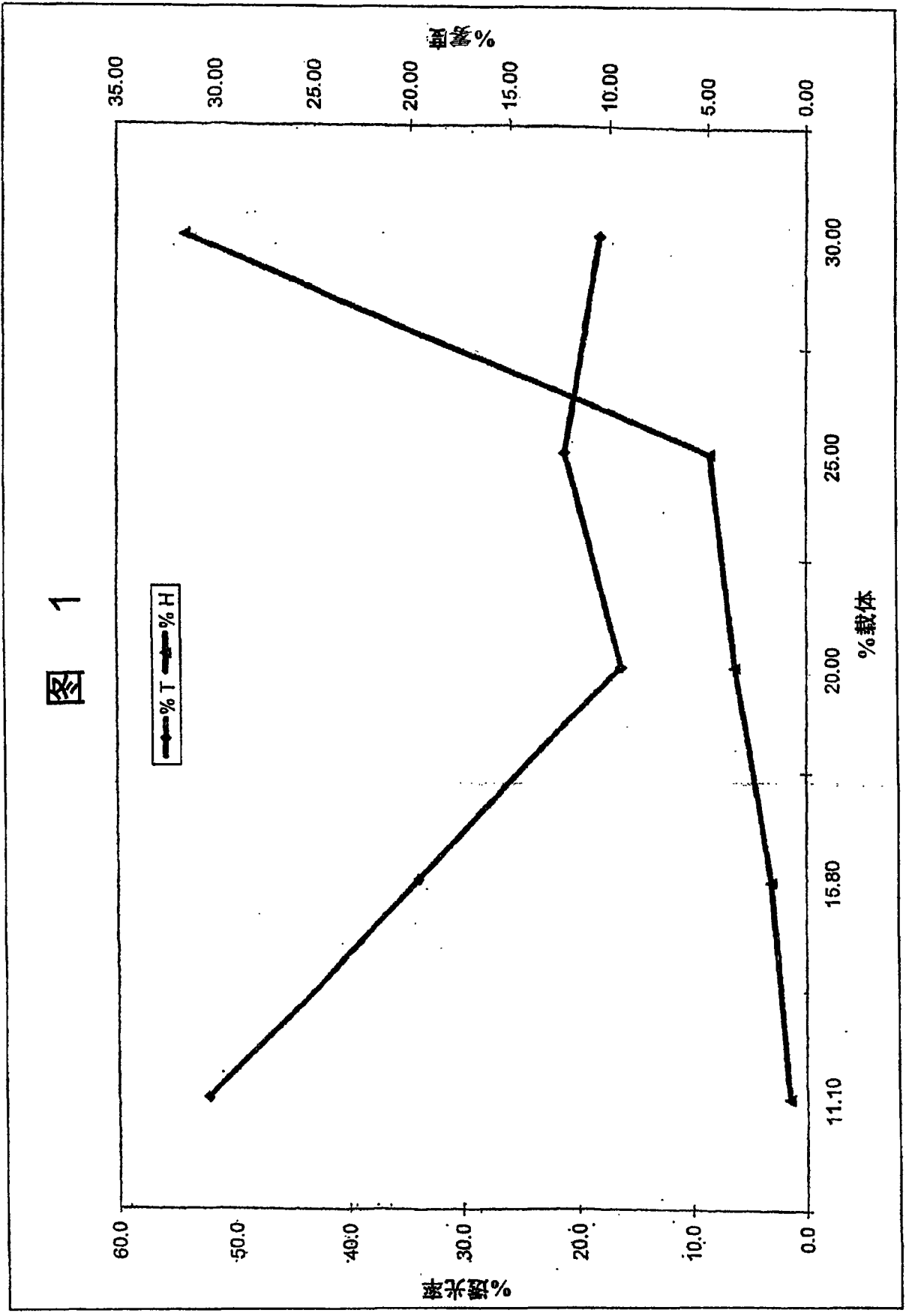
表 4		
实施例	透光百分率 ^(c)	雾度百分率 ^(c)
6	24.9	15.9
7	19.2	16.3
8	23.0	1.3
9	29.0	1.9
10	35.8	1.5
11	49.4	1.6

对表 4 的透光百分率和雾度百分率数据随二醇的重量份数而变化作图，示于图 2 中。数据表明，随着二醇的含量增加，透光百分率升高，而雾度百分率降低。含有约 7 重量份至 10 重量份载体的染料浴提供最佳的低透光百分率和低雾度百分率的组合。

观察到含有水、二醇和染料(不含有载体)的染料浴导致形成未得到染色的热塑性聚碳酸酯制品。观察到含有水、载体和染料(不含有二醇)的染料浴导致形成染色不均一的热塑性聚碳酸酯制品。

参考具体实施方式的具体内容对本发明进行了描述。这些详细描述不应被认为是对本发明范围的限制，除所附权利要求书中所包括的范围和程度以外。

对塑料制品染色的方法



对塑料制品染色的方法

