



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115612029 A

(43) 申请公布日 2023. 01. 17

(21) 申请号 202211306797.9

C08F 214/06 (2006.01)

(22) 申请日 2022.10.24

D06M 15/248 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

(71) 申请人 杭州传化精细化工有限公司

D06M 15/564 (2006.01)

地址 311231 浙江省杭州市萧山区萧山经济技术开发区鸿达路125号

D06M 101/06 (2006.01)

D06M 101/32 (2006.01)

申请人 浙江传化功能新材料有限公司
传化智联股份有限公司

D06M 101/34 (2006.01)

(72) 发明人 江小平 乐翔 储昭华 杨欣
马世聪 王勇 游爱鸳

(74) 专利代理机构 杭州华进联浙知识产权代理有限公司 33250

专利代理师 盛影影

(51) Int. Cl.

C08F 283/00 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

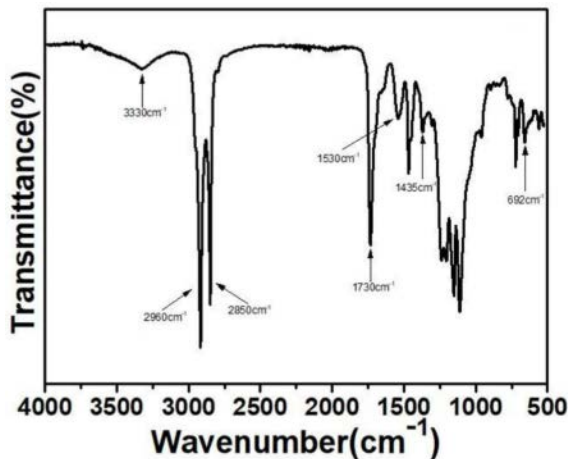
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

改性阳离子型水性聚氨酯分散体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及改性阳离子型水性聚氨酯分散体及其制备方法和应用。其中,改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,包括以下步骤:制备阳离子型聚氨酯预聚体;将阳离子型聚氨酯预聚体与羟基丙烯酸酯单体反应,得到第一改性阳离子型聚氨酯预聚体;向第一改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入烷烃类丙烯酸酯单体、乳化剂、氯乙烯单体以及引发剂并进行反应,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体;向第二改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入中和剂调节至酸性,然后经过剪切乳化和脱去溶剂,得到改性阳离子型水性聚氨酯分散体。本发明制备的改性阳离子型水性聚氨酯分散体在使用时,可均匀、牢固的分散于纺织基材表面,具有优异的拒水效果、耐洗性以及抗剥离强度。



1. 一种改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将聚合物多元醇进行脱水处理;

向脱水后的聚合物多元醇中加入溶剂、二异氰酸酯和催化剂进行预聚反应,再加入阳离子型扩链剂进行扩链反应,得到阳离子型聚氨酯预聚体;

将所述阳离子型聚氨酯预聚体与羟基丙烯酸酯单体反应,得到第一改性阳离子型聚氨酯预聚体;

向所述第一改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入烷烃类丙烯酸酯单体、乳化剂、氯乙烯单体以及引发剂并进行反应,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体;

向所述第二改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入中和剂调节至酸性,然后经过剪切乳化和脱去溶剂,得到改性阳离子型水性聚氨酯分散体。

2. 根据权利要求1所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于,向所述第一改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入烷烃类丙烯酸酯单体、乳化剂、氯乙烯单体以及引发剂并进行反应的步骤中,先加入所述烷烃类丙烯酸酯单体与所述第一改性阳离子型聚氨酯预聚体发生自由聚合,然后再加入所述氯乙烯单体继续反应。

3. 根据权利要求1或2所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于,所述羟基丙烯酸酯单体选自丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯和丙烯酸羟丁酯中的一种或多种;

及/或,所述烷烃类丙烯酸酯单体选自月桂酸酯、丙烯酸十六酯、丙烯酸十八酯和丙烯酸二十二酯中的一种或多种;

及/或,所述乳化剂选自阳离子型乳化剂,所述阳离子型乳化剂选自十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵或十八烷基三甲基氯化铵中的一种或多种。

4. 根据权利要求1或2所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于,向所述第二改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入中和剂调节至pH为3-6;

及或,所述中和剂选自冰乙酸、柠檬酸或乙酸酐中的一种。

5. 根据权利要求1或2所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于,在聚合物多元醇进行脱水处理的步骤中,温度为110℃-130℃,时间为1h-2h。

6. 根据权利要求1或2所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于,向脱水后的聚合物多元醇中加入溶剂、二异氰酸酯和催化剂进行预聚反应中,先将脱水后的聚合物多元醇降温至55℃-65℃,在预聚反应的过程中,预聚反应温度为55℃-65℃,预聚反应时间为3h-4h,在扩链反应的过程中,扩链反应温度为55℃-60℃,扩链反应时间为0.5h-1h。

7. 根据权利要求1或2所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于,所述二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和四甲基苯二甲基二异氰酸酯中的一种或多种;

及/或,所述阳离子型扩链剂选自二乙醇胺或N-甲基二乙醇胺;

及/或,所述聚合物多元醇选自聚酯二元醇、聚醚多元醇或聚碳酸酯二元醇中的一种。

8. 根据权利要求1或2所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于,按照质量百分数计,各组分用量如下:所述聚合物多元醇10%-35%,所述二异氰酸酯8%-24%,所述阳离子型扩链剂1.5%-8%,所述羟基丙烯酸酯单体2%-10%,所述烷烃类

丙烯酸酯单体18%-40%，所述乳化剂2%-10%，所述氯乙烯单体3%-12%，所述中和剂3%-9.2%。

9. 一种改性阳离子型水性聚氨酯分散体，其特征在于，所述改性阳离子型水性聚氨酯分散体由权利要求1-8任一项所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法制备而成。

10. 一种如权利要求9所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体作为拒水剂在纺织物中的应用。

改性阳离子型水性聚氨酯分散体及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及面料整理剂技术领域,特别是涉及改性阳离子型水性聚氨酯分散体及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 拒水剂是一种面料功能性整理剂,广泛用于家饰、雨伞、帐篷、鞋材等纺织领域。目前,无氟拒水剂由于具有绿色环保,防水性能好的特点,已逐步在运动服饰、沙发面料等纺织基材领域上推广使用。但是,传统的无氟拒水剂在用于纺织基材的整理时,往往难以均匀以及牢固的分散于纺织基材表面,从而导致其存在拒水效果较差、耐洗性差以及抗剥离强度低等缺陷。

发明内容

[0003] 基于此,有必要针对上述问题,提供一种改性阳离子型水性聚氨酯分散体及其制备方法和应用,所述制备方法制备的改性阳离子型水性聚氨酯分散体在使用时,可均匀、牢固的分散于纺织基材表面,具有优异的拒水效果、耐洗性以及抗剥离强度。

[0004] 一种改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,包括以下步骤:

[0005] 将聚合物多元醇进行脱水处理;

[0006] 向脱水后的聚合物多元醇中加入溶剂、二异氰酸酯和催化剂进行预聚反应,再加入阳离子型扩链剂进行扩链反应,得到阳离子型聚氨酯预聚体;

[0007] 将所述阳离子型聚氨酯预聚体与羟基丙烯酸酯单体反应,得到第一改性阳离子型聚氨酯预聚体;

[0008] 向所述第一改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入烷烃类丙烯酸酯单体、乳化剂、氯乙烯单体以及引发剂并进行反应,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体;

[0009] 向所述第二改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入中和剂调节至酸性,然后经过剪切乳化和脱去溶剂,得到改性阳离子型水性聚氨酯分散体。

[0010] 在其中一个实施例中,向所述第一改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入烷烃类丙烯酸酯单体、乳化剂、氯乙烯单体以及引发剂并进行反应的步骤中,先加入所述烷烃类丙烯酸酯单体与所述第一改性阳离子型聚氨酯预聚体发生自由聚合,然后再加入所述氯乙烯单体继续反应。

[0011] 在其中一个实施例中,所述羟基丙烯酸酯单体选自丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯和丙烯酸羟丁酯中的一种或多种;

[0012] 及/或,所述烷烃类丙烯酸酯单体选自月桂酸酯、丙烯酸十六酯、丙烯酸十八酯和丙烯酸二十二酯中的一种或多种;

[0013] 及/或,所述乳化剂选自阳离子型乳化剂,所述阳离子型乳化剂选自十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵或十八烷基三甲基氯化铵中的一种或多种。

[0014] 在其中一个实施例中,向所述第二改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入中和剂调节

至pH为3-6;

[0015] 及或,所述中和剂选自冰乙酸、柠檬酸或乙酸酐中的一种。

[0016] 在其中一个实施例中,在聚合物多元醇进行脱水处理的步骤中,温度为110°C-130°C,时间为1h-2h。

[0017] 在其中一个实施例中,向脱水后的聚合物多元醇中加入溶剂、二异氰酸酯和催化剂进行预聚反应中,先将脱水后的聚合物多元醇降温至55°C-65°C,在预聚反应的过程中,预聚反应温度为55°C-65°C,预聚反应时间为3h-4h,在扩链反应的过程中,扩链反应温度为55°C-60°C,扩链反应时间为0.5h-1h。

[0018] 在其中一个实施例中,所述二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和四甲基苯二甲基二异氰酸酯中的一种或多种;

[0019] 及/或,所述阳离子型扩链剂选自二乙醇胺或N-甲基二乙醇胺;

[0020] 及/或,所述聚合物多元醇选自聚酯二元醇、聚醚多元醇或聚碳酸酯二元醇中的一种。

[0021] 在其中一个实施例中,按照质量百分数计,各组分用量如下:所述聚合物多元醇10%-35%,所述二异氰酸酯8%-24%,所述阳离子型扩链剂1.5%-8%,所述羟基丙烯酸酯单体2%-10%,所述烷烃类丙烯酸酯单体18%-40%,所述乳化剂2%-10%,所述氯乙烯单体3%-12%,所述中和剂3%-9.2%。

[0022] 一种改性阳离子型水性聚氨酯分散体,所述改性阳离子型水性聚氨酯分散体由上述所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法制备而成。

[0023] 一种如上述所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体作为拒水剂在纺织物中的应用。

[0024] 本发明中,通过在阳离子型聚氨酯预聚体分子链上引入羟基丙烯酸酯单体、烷烃类丙烯酸酯单体以及氯乙烯单体制备得到改性阳离子型水性聚氨酯分散体,其具有更好的成膜性,在使用时,可均匀、牢固的分散于纺织基材的表面,具有优异的拒水效果、耐洗性以及抗剥离强度。

附图说明

[0025] 图1为本发明实施例1制备的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的傅里叶红外光谱图。

具体实施方式

[0026] 以下将对本发明提供的改性阳离子型水性聚氨酯分散体及其制备方法和应用作进一步说明。

[0027] 本发明提供的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 将聚合物多元醇进行脱水处理;

[0029] 向脱水后的聚合物多元醇中加入溶剂、二异氰酸酯和催化剂进行预聚反应,再加入阳离子型扩链剂进行扩链反应,得到阳离子型聚氨酯预聚体;

[0030] 将所述阳离子型聚氨酯预聚体与羟基丙烯酸酯单体反应,得到第一改性阳离子型

聚氨酯预聚体；

[0031] 向所述第一改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入烷烃类丙烯酸酯单体、乳化剂、氯乙烯单体以及引发剂并进行反应，得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体；

[0032] 向所述第二改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入中和剂调节至酸性，然后经过剪切乳化和脱去溶剂，得到改性阳离子型水性聚氨酯分散体。

[0033] 具体的，本发明中，将所述阳离子型聚氨酯预聚体与羟基丙烯酸酯单体反应，可为阳离子型聚氨酯预聚体分子链中引入活性的碳碳双键，该碳碳双键可与后续引入的烷烃类丙烯酸酯单体发生自由基聚合，使得烷烃类丙烯酸酯单体作为疏水基团接枝共聚于第一改性阳离子型聚氨酯预聚体的分子链上，从而提高了烷烃类丙烯酸酯与第一改性阳离子型聚氨酯预聚体之间的相容性，提高了改性阳离子型水性聚氨酯分散体的拒水效果。

[0034] 与此同时，氯乙烯单体的引入，使得氯乙烯单体在引发剂的作用下，可自身发生自由基聚合或与烷烃类丙烯酸酯单体发生自由基聚合，且自由基聚合形成的聚氯乙烯大量极性氯原子可与聚氨酯组分中氨基甲酸酯基的氢原子形成氢键，使得聚氯乙烯接枝共聚于含有疏水基团的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体分子链的主链上，从而提高了烷烃类丙烯酸酯单体、氯乙烯单体以及聚氨酯分子链界面之间的相容性，进而提高了改性阳离子型水性聚氨酯分散体的成膜效果。

[0035] 本发明中，氯乙烯单体的接枝共聚，一方面，其可与纺织基材表面中的羧基、氨基等形成非共价作用结合，即与聚氨酯结构一起与纺织基材表面发生非共价结合，协同增加了与纺织基材之间的作用力，提高了纺织品的力学粘结强度，从而提高了改性阳离子型水性聚氨酯分散体的耐洗性以及抗剥离强度；另一方面，可有效减弱改性阳离子型水性聚氨酯分散体结构中聚链段长链烷烃的翻转，从而增加了疏水基团（烷烃类丙烯酸酯共聚物）在改性阳离子型水性聚氨酯分散体结构中的稳定性；且结合聚氨酯优异的成膜性，继而再次减弱了聚链段烷烃在纺织基材表面的滑动，使得疏水基团可牢固的分散于纺织基材表面。因而，本发明的改性阳离子型水性聚氨酯分散体具有更好的成膜性，可均匀、牢固的分散于纺织基材的表面，具有优异的拒水效果、耐洗性以及抗剥离强度。

[0036] 另，考虑到纺织基材在水中呈现负电性，使得常规的阴离子型聚氨酯产品无法与纺织基材进行紧密吸附，本发明的改性阳离子型水性聚氨酯分散体，由于呈正电性，可有效避免常规的阴离子型聚氨酯产品无法与织物紧密吸附的问题，从而更有利于改性阳离子型水性聚氨酯分散体在纺织基材表面的成膜均匀性，进而提高其耐洗性以及抗剥离强度。

[0037] 可见，采用本发明方法制备而成的改性阳离子型水性聚氨酯分散体，通过在阳离子型聚氨酯分子链上引入羟基丙烯酸酯单体、烷烃类丙烯酸酯单体以及氯乙烯单体，使其具有更好的成膜性，在使用时，可均匀、牢固的分散于纺织基材的表面，具有优异的拒水效果、耐洗性以及抗剥离强度。

[0038] 考虑到烷烃类丙烯酸酯单体和氯乙烯单体在聚氨酯分子链中的竞聚率相差很大，为了保证氯乙烯单体顺利的接枝共聚，本发明优选的，向所述第一改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入烷烃类丙烯酸酯单体、乳化剂、氯乙烯单体以及引发剂并进行反应的步骤中，先加入所述烷烃类丙烯酸酯单体与所述第一改性阳离子型聚氨酯预聚体发生自由聚合，然后再加入所述氯乙烯单体继续反应。该设置，使得烷烃类丙烯酸酯单体共聚到第一改性阳离子型聚氨酯预聚体的侧端后，氯乙烯单体可顺利的引入到第一改性阳离子型聚氨酯预聚体

的分子链上,同时,氯乙烯单体的引入可为第一改性阳离子型聚氨酯预聚体引入更多的碳碳双键,该碳碳双键的引入可与更多的烷烃类丙烯酸酯单体发生聚合,从而提高了烷烃类丙烯酸酯单体在改性阳离子型水性聚氨酯分散体的含量,进而提高了改性阳离子型水性聚氨酯分散体的拒水效果。

[0039] 为了更好的保证烷烃类丙烯酸酯单体和氯乙烯单体共聚于第二改性阳离子型聚氨酯预聚体上以及二者之间的自由基聚合反应,将所述第一改性阳离子型聚氨酯预聚体置于高压反应釜中,于保护气氛中,加入溶剂搅拌均匀,调节反应体系的粘度,加入所述烷烃类丙烯酸酯单体和所述乳化剂,并通入所述氯乙烯单体,升温至60℃-65℃,加入溶解于溶剂中的所述引发剂,反应2h-3h,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体。在该步骤中,通过加入乳化剂,可保证整个体系的稳定性,防止体系发生分层以及沉淀的产生。

[0040] 本发明优选的,所述引发剂逐步滴加至反应体系中,滴加时间为0.5h-1h,滴加结束后,体系继续反应1h-2h。采用逐步滴加引发剂的方式,则可有效保证烷烃类丙烯酸酯单体、氯乙烯单体与阳离子型聚氨酯预聚体之间充分发生自由基聚合,更好的实现烷烃类丙烯酸酯单体与聚氨酯分子链上的化学键结合,以及聚氯乙烯在含有疏水基团的聚氨酯分子链上的接枝共聚。

[0041] 本发明优选的,溶剂可为丙酮、甲乙酮或甲基吡咯烷酮中的一种。本发明优选为丙酮。进一步的,保护气氛为氮气或其它惰性气体。

[0042] 本发明优选的,所述羟基丙烯酸酯单体选自丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯和丙烯酸羟丁酯中的一种或多种。

[0043] 本发明优选的,所述烷烃类丙烯酸酯单体选自含有碳数大于或者等于8的支链的丙烯酸酯化合物,进一步的,所述烷烃类丙烯酸酯单体选自月桂酸酯、丙烯酸十六酯、丙烯酸十八酯和丙烯酸二十二酯中的一种或多种。

[0044] 本发明优选的,所述乳化剂选自阳离子型乳化剂,所述阳离子型乳化剂选自十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵或十八烷基三甲基氯化铵中的一种或多种。该乳化剂在保证体系稳定性的同时,也可以进一步强化体系中的正电荷性,使得聚氨酯分散体具有较强的正电性,进而使其与水中的纺织基材表面有着紧密的吸附。

[0045] 为了保证改性阳离子型水性聚氨酯分散体的稳定性以及强化整个聚氨酯体系的正电性。本发明优选的,将所述第二改性阳离子型聚氨酯预聚体置于高速剪切釜中,向所述第二改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入中和剂调节至pH为3-6,于剪切转速为3000rpm-5000rpm下,加入去离子水乳化,然后低压蒸馏脱去溶剂,过滤,得到改性阳离子型水性聚氨酯分散体。进一步的,所述中和剂选自冰乙酸、柠檬酸或乙酸酐中的一种。

[0046] 本发明优选的,在聚合物多元醇进行脱水处理的过程中,将聚合物多元醇置于烧瓶中,然后于脱水温度为110℃-130℃下,真空脱水1h-2h,得到脱水后的聚合物多元醇;通过真空脱水,可避免去水对后续反应中的组分二异氰酸酯内NCO官能团的消耗。

[0047] 本发明优选的,在向脱水后的聚合物多元醇中加入溶剂、二异氰酸酯和催化剂进行预聚反应中,先将脱水后的聚合物多元醇降温至55℃-65℃,该设置可以避免高温对于后续加入的溶剂以及其他反应原料的影响;然后再向脱水后的聚合物多元醇加入溶剂,其中溶剂优选为丙酮。

[0048] 本发明优选的,在预聚反应的过程中,预聚反应温度为55℃-65℃,预聚反应时间

为3h-4h,在扩链反应的过程中,扩链反应温度为55℃-60℃,扩链反应时间为0.5h-1h。该反应温度以及反应时间的限定,可以使得各个组分之间进行充分的反应。

[0049] 本发明优选的,所述二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和四甲基苯二甲基二异氰酸酯中的一种或多种。

[0050] 本发明优选的,所述阳离子型扩链剂选自二乙醇胺或N-甲基二乙醇胺,选择上述小分子阳离子型扩链剂,可以保证得到阳离子型聚氨酯预聚体,进而保证后续制备的改性阳离子型水性聚氨酯分散体呈正电性,可以更好的紧密吸附于纺织基材的表面,进而提高其耐洗性。

[0051] 本发明优选的,所述催化剂选自二月桂酸二丁基锡和辛酸亚锡中的至少一种。

[0052] 本发明优选的,所述聚合物多元醇选自聚酯二元醇、聚醚多元醇或聚碳酸酯二元醇中的一种;本发明优选的,所述聚合物多元醇的分子量为1000-3000。该设置一方面有助于后续反应中形成的预聚体的乳化,同时,避免过多的亲水基引入到聚氨酯分散体结构中,对拒水性能造成影响。

[0053] 为了保证改性阳离子型水性聚氨酯分散体呈正电性、具有优异的拒水效果以及耐洗性,本发明中,按照质量百分数计,各组分用量如下:所述聚合物多元醇10%-35%,所述二异氰酸酯8%-24%,所述阳离子型扩链剂1.5%-8%,所述羟基丙烯酸酯单体2%-10%,所述烷烃类丙烯酸酯单体18%-40%,所述乳化剂2%-10%,所述氯乙烯单体3%-12%,所述中和剂3%-9.2%。

[0054] 本发明优选的,本发明优选引发剂的用量为所述羟基丙烯酸酯单体、所述烷烃类丙烯酸酯单体和所述氯乙烯单体混合后的总质量的0.8%-3%。该用量的限定,可以保证上述各单体以及各单体之间的自由基聚合反应。进一步的,引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过硫酸铵和过硫酸钾中的一种或多种。

[0055] 为了更好的在阳离子型聚氨酯预聚体分子链的末端引入活性的碳碳双键,实现后续第一改性阳离子型聚氨酯预聚体分子链与烷烃类丙烯酸酯单体之间的化学键结合,本发明优选的,在所述阳离子型聚氨酯预聚体与羟基丙烯酸酯单体反应的过程中,先对阳离子型聚氨酯预聚体进行搅拌,然后,逐步滴入羟基丙烯酸酯单体。

[0056] 本发明优选的,在向所述第二改性阳离子型聚氨酯预聚体中加入中和剂的过程中,先将所述第二改性阳离子型聚氨酯预聚体降温至小于或等于30℃,连续抽真空10min-20min,并冷凝回收未反应的氯乙烯单体。该设置可以实现氯乙烯单体的循环回收。

[0057] 本发明提供的改性阳离子型水性聚氨酯分散体,由上述所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体的制备方法制备而成。该改性阳离子型水性聚氨酯分散体具有更好的成膜性,在使用时,可均匀、牢固的分散于纺织基材的表面,具有优异的拒水效果、耐洗性以及抗剥离强度。

[0058] 本发明提供的如上述所述的改性阳离子型水性聚氨酯分散体作为拒水剂在纺织物中的应用。该改性阳离子型水性聚氨酯分散体作为拒水剂应用于纺织物中,可使得本发明制备的纺织物具有优异的拒水效果、耐洗性以及抗剥离强度。

[0059] 以下,将通过以下具体实施例对所述改性阳离子型水性聚氨酯分散体及其制备方法和应用做进一步的说明。

[0060] 实施例1

[0061] 称取25g聚酯二元醇于四口烧瓶中,于110℃温度下进行真空脱水,脱水1h后,降温至60℃,加入24g丙酮,搅拌均匀后,在氮气气氛保护下,加入16.8g异佛尔酮二异氰酸酯,两滴辛酸亚锡,反应3h;保温下,加入4.9gN-甲基二乙醇胺,继续反应0.5h,得到阳离子型聚氨酯预聚体。然后,升温至65℃,逐步滴加5.8g丙烯酸羟丙酯,滴加完后,恒温搅拌继续反应1h,得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体。接着,将得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体置于高压反应釜中,于氮气气氛保护下,补加20g丙酮后,加入28.8g丙烯酸十八酯和5.5g十八烷基三甲基氯化铵,抽真空,通入8.8g氯乙烯单体,升温到65℃,逐步滴加0.2g溶解于丙酮溶剂的偶氮二异丁腈,滴加结束后,反应2.5h,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体。然后,降温到30℃以下,连续抽真空15min,冷凝回收未反应氯乙烯单体;同时将得到的第二改性阳离子型聚氨酯预聚体转移至高速剪切釜中,加入7.4g冰乙酸搅拌均匀,调节pH为3,于3000rpm转速下,加入268g去离子水进行乳化,低压脱除丙酮,过滤得到浅黄色的改性阳离子型水性聚氨酯分散体。

[0062] 本发明采用傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪对实施例1制备的改性阳离子型水性聚氨酯分散体进行红外透射扫描,得到图1所示的傅里叶红外光谱图。从图1可知,692 cm^{-1} 出现C-Cl伸缩振动峰,1435 cm^{-1} 为聚氯乙烯C-H对称伸缩振动峰;3330 cm^{-1} 为N-H振动吸收峰,1530 cm^{-1} 为氨基甲酸酯结构中N-H弯曲振动和C-N伸缩振动组合吸收峰,2850 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 为C-H伸缩振动峰,1730 cm^{-1} 为C=O伸缩振动峰。由此可知,本发明实施例1中制备的改性阳离子型水性聚氨酯分散体已被成功合成。

[0063] 实施例2

[0064] 称取25g聚酯二元醇于四口烧瓶中,于110℃温度下进行真空脱水,脱水1h后,降温至60℃,加入24g丙酮,搅拌均匀后,在氮气气氛保护下,加入16.8g异佛尔酮二异氰酸酯,两滴辛酸亚锡,反应3h;保温下,加入4.9gN-甲基二乙醇胺,继续反应0.5h,得到阳离子型聚氨酯预聚体。然后,升温至65℃,逐步滴加5.8g丙烯酸羟丙酯,滴加完后,恒温搅拌继续反应1h,得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体。接着,将得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体置于高压反应釜中,于氮气气氛保护下,补加20g丙酮后,加入16.4g丙烯酸十八酯和5.5g十八烷基三甲基氯化铵,抽真空,通入8.8g氯乙烯单体,升温到60℃,逐步滴加0.2g溶解于丙酮溶剂的偶氮二异丁腈,滴加结束后,反应2h,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体。然后,降温到30℃以下,连续抽真空15min,冷凝回收未反应氯乙烯单体;同时将得到的第二改性阳离子型聚氨酯预聚体转移至高速剪切釜中,加入7.4g冰乙酸搅拌均匀,调节pH为3,于3000rpm转速下,加入268g去离子水进行乳化,低压脱除丙酮,过滤得到浅黄色的改性阳离子型水性聚氨酯分散体。

[0065] 实施例3

[0066] 称取25g聚酯二元醇于四口烧瓶中,于110℃温度下进行真空脱水,脱水1h后,降温至60℃,加入24g丙酮,搅拌均匀后,在氮气气氛保护下,加入16.8g异佛尔酮二异氰酸酯,两滴辛酸亚锡,反应3h;保温下,加入4.9gN-甲基二乙醇胺,继续反应0.5h,得到阳离子型聚氨酯预聚体。然后,升温至65℃,逐步滴加5.8g丙烯酸羟丙酯,滴加完后,恒温搅拌继续反应1h,得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体。接着,将得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体置于高压反应釜中,于氮气气氛保护下,补加20g丙酮后,加入28.8g丙烯酸十八

酯和2.5g十八烷基三甲基氯化铵,抽真空,通入8.8g氯乙烯单体,升温到60℃,逐步滴加0.2g溶解于丙酮溶剂的偶氮二异丁腈,滴加结束后,反应2h,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体。然后,降温到30℃以下,连续抽真空15min,冷凝回收未反应氯乙烯单体;同时将得到的第二改性阳离子型聚氨酯预聚体转移至高速剪切釜中,加入7.4g冰乙酸搅拌均匀,调节pH为3,于3000rpm转速下,加入268g去离子水进行乳化,低压脱除丙酮,过滤得到浅黄色的改性阳离子型水性聚氨酯分散体。

[0067] 实施例4

[0068] 称取13.6g聚酯二元醇于四口烧瓶中,于110℃温度下进行真空脱水,脱水1h后,降温至60℃,加入24g丙酮,搅拌均匀后,在氮气气氛保护下,加入9.7g异佛尔酮二异氰酸酯,两滴辛酸亚锡,反应3h;保温下,加入4.9gN-甲基二乙醇胺,继续反应0.5h,得到阳离子型聚氨酯预聚体。然后,升温至65℃,逐步滴加5.8g丙烯酸羟丙酯,滴加完后,恒温搅拌继续反应1h,得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体。接着,将得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体置于高压反应釜中,于氮气气氛保护下,补加20g丙酮后,加入28.8g丙烯酸十八酯和5.5g十八烷基三甲基氯化铵,抽真空,通入8.8g氯乙烯单体,升温到60℃,逐步滴加0.2g溶解于丙酮溶剂的偶氮二异丁腈,滴加结束后,反应2h,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体。然后,降温到30℃以下,连续抽真空15min,冷凝回收未反应氯乙烯单体;同时将得到的第二改性阳离子型聚氨酯预聚体转移至高速剪切釜中,加入7.4g冰乙酸搅拌均匀,调节pH为3,于3000rpm转速下,加入268g去离子水进行乳化,低压脱除丙酮,过滤得到浅黄色的改性阳离子型水性聚氨酯分散体。

[0069] 实施例5

[0070] 称取25g聚酯二元醇于四口烧瓶中,于110℃温度下进行真空脱水,脱水1h后,降温至60℃,加入24g丙酮,搅拌均匀后,在氮气气氛保护下,加入16.8g异佛尔酮二异氰酸酯,两滴辛酸亚锡,反应3h;保温下,加入4.9gN-甲基二乙醇胺,继续反应0.5h,得到阳离子型聚氨酯预聚体。然后,升温至65℃,逐步滴加5.8g丙烯酸羟丙酯,滴加完后,恒温搅拌继续反应1h,得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体。接着,将得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体置于高压反应釜中,于氮气气氛保护下,补加20g丙酮后,加入28.8g丙烯酸十八酯和5.5g十八烷基三甲基氯化铵,抽真空,通入4.2g氯乙烯单体,升温到65℃,逐步滴加0.2g溶解于丙酮溶剂的偶氮二异丁腈,滴加结束后,反应2h,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体。然后,降温到30℃以下,连续抽真空15min,冷凝回收未反应氯乙烯单体;同时将得到的第二改性阳离子型聚氨酯预聚体转移至高速剪切釜中,加入7.4g冰乙酸搅拌均匀,调节pH为3,于3000rpm转速下,加入268g去离子水进行乳化,低压脱除丙酮,过滤得到浅黄色的改性阳离子型水性聚氨酯分散体。

[0071] 实施例6

[0072] 称取24g聚碳酸酯二元醇于四口烧瓶中,于110℃温度下进行真空脱水,脱水1.5h后,降温至60℃,加入25g丙酮,搅拌均匀后,在氮气气氛保护下,加入15.5g甲苯二异氰酸酯,两滴二月桂酸二丁基锡,反应3.5h;保温下,加入7.5g二乙醇胺,继续反应0.8h,得到阳离子型聚氨酯预聚体。然后,升温至65℃,逐步滴加4g丙烯酸羟乙酯,滴加完后,恒温搅拌继续反应1.3h,得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体。接着,将得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体置于高压反应釜中,于氮气气氛保护下,补加25g丙酮后,加入30g丙烯

酸十六酯和5.5g十六烷基三甲基氯化铵,抽真空,通入7.5g氯乙烯单体,升温到65℃,逐步滴加0.2g溶解于丙酮溶剂的偶氮二异丁腈,滴加结束后,反应2.6h,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体。然后,降温到30℃以下,连续抽真空15min,冷凝回收未反应氯乙烯单体;同时将得到的第二改性阳离子型聚氨酯预聚体转移至高速剪切釜中,加入6.5柠檬酸搅拌均匀,调节pH为4.5,于3000rpm转速下,加入270g去离子水进行乳化,低压脱除丙酮,过滤得到浅黄色的改性阳离子型水性聚氨酯分散体。

[0073] 实施例7

[0074] 与实施例1相比,区别仅在于,实施例7中,将得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体置于高压反应釜中,于氮气气氛保护下,补加20g丙酮后,加入28.8g丙烯酸十八酯和5.5g十八烷基三甲基氯化铵以及0.2g溶解于丙酮溶剂的偶氮二异丁腈,升温到65℃,反应1h后,通入8.8g氯乙烯单体,继续反应1.5h,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体。

[0075] 对比例1

[0076] 与实施例1相比,区别仅在于,对比例1中,将得到透明的第一改性阳离子型聚氨酯预聚体置于高压反应釜中,于氮气气氛保护下,补加20g丙酮后,通入8.8g氯乙烯单体,加入0.2g溶解于丙酮溶剂的偶氮二异丁腈以及5.5g十八烷基三甲基氯化铵,升温到65℃,反应1h后,再加入28.8g丙烯酸十八酯,继续反应1.5h,得到第二改性阳离子型聚氨酯预聚体。

[0077] 对比例2

[0078] 与实施例1相比,区别仅在于,对比例2中不通入氯乙烯单体。

[0079] 对比例3

[0080] 与实施例1相比,区别仅在于,对比例3中采用阴离子型扩链剂二羟甲基丁酸替换阳离子型扩链剂N-甲基二乙醇胺。

[0081] 本发明对由实施例1-7制备得到的聚氨酯分散体进行高温稳定性测定,具体方法如下:分别取相同重量的由实施例1-7制备得到的聚氨酯分散体作为样品,并统一静止放置在55℃烘箱内,14天后观察是否分层或有沉淀,测试结果如表1所示。

[0082] 表1高温稳定测定结果

评价样品	高温放置前		高温放置后	
	粒径/nm	分层或沉淀	粒径/nm	分层或沉淀
实施例 1	135	无分层或沉淀	140	无分层或沉淀
实施例 2	107	无分层或沉淀	115	无分层或沉淀
实施例 3	180	有沉淀	260	分层, 沉淀多
实施例 4	124	无分层或沉淀	130	无分层或沉淀
实施例 5	101	无分层或沉淀	108	无分层或沉淀
实施例 6	120	无分层或沉淀	125	无分层或沉淀
实施例 7	129	无分层和沉淀	141	无分层或沉淀

[0083] 由表1结果可知,采用本发明制备方法得到改性阳离子型水性聚氨酯分散体,具有非常好的高温放置稳定性。结合实施例1和实施例3可知,当乳化剂量很少时,会对改性阳离子型水性聚氨酯分散体的稳定性造成很大的影响,导致其高温放置会分层导致沉淀。

[0084] 应用性能测试

[0085] 本发明取实施例1-7和对比例1-3制备得到的聚氨酯分散体以及市售国外样品无氟防水剂R3,分别稀释到60g/L,作为工作整理液,总共11份;同时,取相同尺寸大小的春亚纺、塔丝隆、棉斜纹三种面料,每种面料均与11份工作整理液对应设有11份,然后在同等条件下,将不同种类的面料分别对应置于11份工作整理液中进行一浸一轧,轧余率为50-85%,80℃下预干燥6分钟后,再在170℃下定型1分钟,回潮,得到对应的拒水织物。

[0086] 本发明分别对经过实施例1-7和对比例1-3制备得到的聚氨酯分散体以及无氟防水剂R3作为整理工作液处理过的春亚纺、塔丝隆、棉斜纹面料得到的对应的拒水织物,分别进行拒水性能以及剥离强度性能测试。

[0087] 其中,本发明按照AATCC 22-2014测试标准分别对上述拒水织物进行对应的拒水性能测试,以及,按照AATCC 135-2018t测试标准分别对上述拒水织物进行耐洗性测试,拒水性能与耐洗性能测试结果如表2和表3所示。

[0088] 本发明将上述得到的拒水织物,分别自动涂层刮浆机进行涂层,其中涂层胶上浆量保持在6-8g/m²,贴条,然后按照FZ/T 01085-2018测试标准进行剥离强度性能的测试。剥离强度性能测试结果如表4和表5所示。

[0090] 表2

样品	春亚纺		塔丝隆		棉斜纹	
	洗涤前	洗涤10次后	洗涤前	洗涤10次后	洗涤前	洗涤10次后
实施例 1	100	90	100	90	100	85
实施例 2	80	75	80	70	70	50
实施例 3	100	80	100	90	100	75
实施例 4	100	70	100	70	100	80
实施例 5	100	70	100	70	95	75
实施例 6	100	85	100	80	95	80
实施例 7	100	95	100	95	100	90

[0093] 表3

样品	春亚纺		塔丝隆		棉斜纹	
	洗涤前	洗涤10次后	洗涤前	洗涤10次后	洗涤前	洗涤10次后
对比例 1	80	60	90	70	80	50
对比例 2	70	0	70	0	50	0
对比例 3	0	0	0	0	0	0
无氟防水剂 R3	100	80	100	90	100	80

[0095] 表4

样品	剥离强度 (N)		
	春亚纺	塔丝隆	棉斜纹
实施例 1	18.7	18.0	15.6
实施例 2	19.4	18.5	15.4
实施例 3	17.4	16.6	13.7
实施例 4	14.9	14.3	12.9
实施例 5	14.1	13.4	12.5
实施例 6	18.4	18.9	15.8
实施例 7	19.5	18.1	16.7

[0096] 表5

样品	剥离强度 (N)		
	春亚纺	塔丝隆	棉斜纹
对比例 1	17.6	17.4	14.8
对比例 2	8.9	10.6	8.3
对比例 3	5.5	7.4	5.1

[0098]

无氟防水 剂 R3	8.6	8.1	7.3
--------------	-----	-----	-----

[0100] 由表2-3和表4-5测试结果可知,由本发明制备方法制备的改性阳离子型水性聚氨酯分散体对纺织基材表面整理后,拒水效果好,且洗涤十次后依然能保持90分,具有优异的耐洗性,与国外样品无氟防水剂R3相当。同时,经过本发明的改性阳离子型水性聚氨酯分散体整理过的织物进行后道涂层测试剥离强度达12N以上,剥离性能远好于市售无氟防水剂R3。

[0101] 具体的,结合实施例1与实施例7数据可知,通过限定烷烃类丙烯酸酯单体与氯乙烯单体的反应顺序,有利于改善改性阳离子型水性聚氨酯分散体的拒水效果、耐洗性以及抗剥离强度。同时,结合实施例1与对比例2数据可知,氯乙烯单体的引入,进一步提高了改性阳离子型水性聚氨酯分散体的拒水效果、耐洗性以及抗剥离强度。此外,结合实施例1与对比例3数据可知,本发明的改性阳离子型水性聚氨酯分散体,相比于常规的阴离子型聚氨酯乳液,可与纺织基材表面具有更好的紧密吸附,具有更好的耐洗性以及抗剥离强度。

[0102] 可见,采用本发明方法制备而成的改性阳离子型水性聚氨酯分散体,通过在阳离子型聚氨酯分子链上引入羟基丙烯酸酯单体、烷烃类丙烯酸酯单体以及氯乙烯单体,使其具有更好的成膜性,在使用时,可均匀、牢固的分散于纺织基材的表面,不仅具有优异的拒水效果,且耐洗性好、抗剥离强度高。

[0103] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0104] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

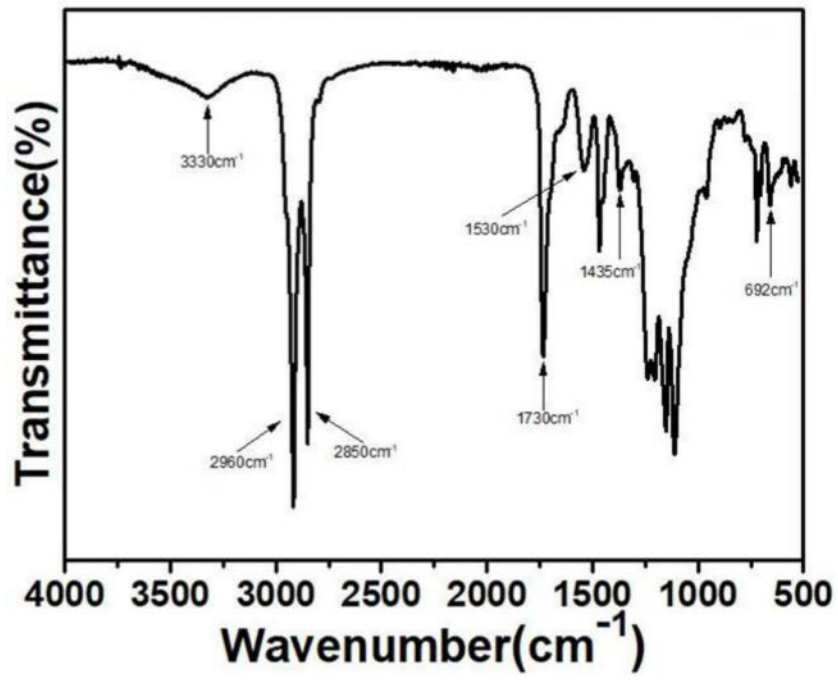


图1