



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105732886 B

(45)授权公告日 2018.05.22

(21)申请号 201610093426.5

(22)申请日 2016.02.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105732886 A

(43)申请公布日 2016.07.06

(73)专利权人 苏州依司特新材料科技有限公司

地址 215228 江苏省苏州市吴江区盛泽镇
西二环路1188号中国·盛泽纺织科创
园23-226

(72)发明人 周向东 易辉 李福泉 林江

黄斌

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

限公司 32103

代理人 陶海锋

(51)Int.Cl.

C08F 220/22(2006.01)

C08F 216/14(2006.01)

C08F 220/28(2006.01)

D06M 15/277(2006.01)

(56)对比文件

CN 101302277 A,2008.11.12,

CN 102433750 A,2012.05.02,

审查员 黄玥

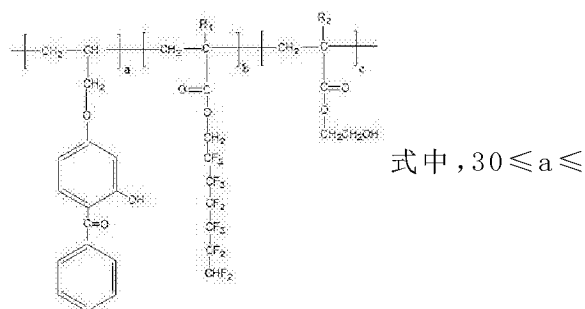
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

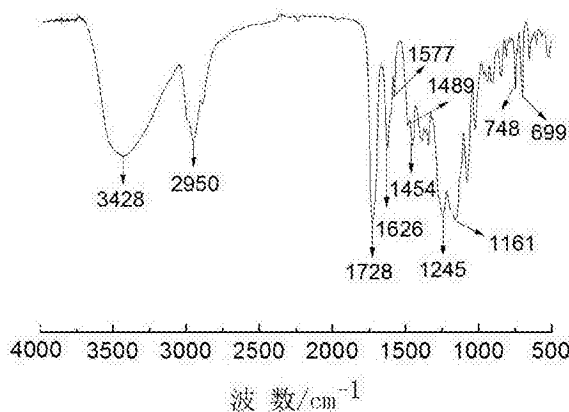
一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂、制备方法及其应用

(57)摘要

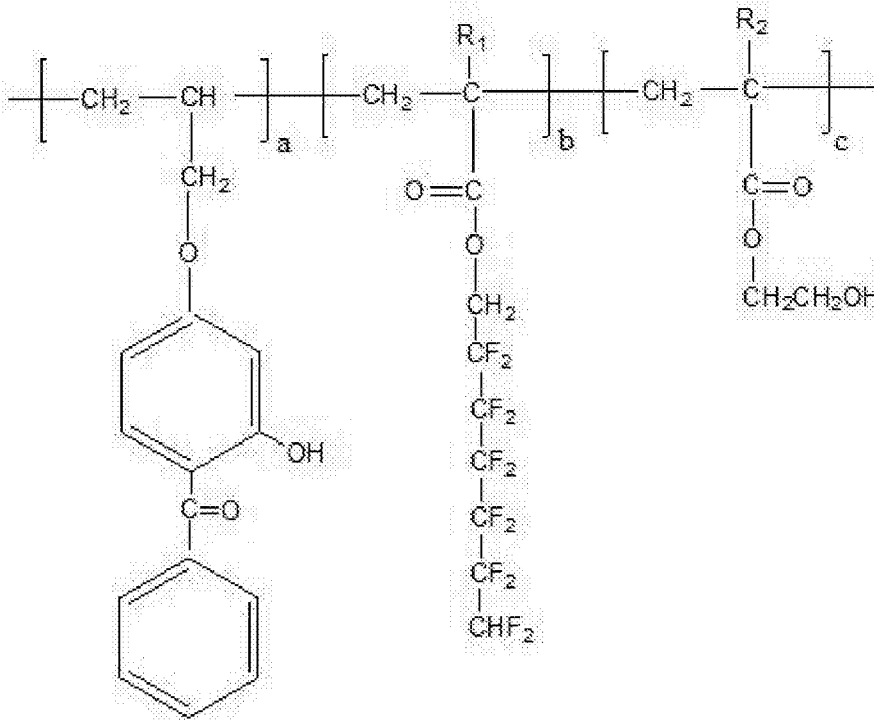
本发明公开了一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂,其结构通式为:



40, $40 \leq b \leq 50$, $20 \leq c \leq 25$; R_1, R_2 为H或 CH_3 。本发明工艺简单,反应过程便于控制,所得产品性能稳定,可使整理后的织物具有优异的拒水性能和抗紫外性能,且不含PFOA/PFOS等禁用物质。



1. 一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂,其特征在于:它的结构通式如下:



式中, $30 \leq a \leq 40$, $40 \leq b \leq 50$, $20 \leq c \leq 25$; R_1, R_2 为 H 或 CH_3 ; R_1, R_2 相同或不同。

2. 根据权利要求书1所述的一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂,其特征在于: R_1 为 CH_3 , R_2 为 CH_3 。

3. 如权利要求1所述的一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮溶于无水乙醇,制得质量百分比浓度为20%的4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮的乙醇溶液;将过硫酸铵配成质量百分比浓度为10%的水溶液;

(2) 单体乳液的制备:按质量计,将10~12份含氟丙烯酸酯、25~30份4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮的乙醇溶液、1.6~2份(甲基)丙烯酸羟乙酯、1.5~2份乳化剂和22~28份去离子水混合于高压均质机中,乳化60~90min,得到单体乳液;

(3) 聚合反应:在装有搅拌装置、回流装置、温度计的反应容器中加入步骤(2)制得的单体乳液,开启搅拌,在氮气气氛下,逐步升温至70~75℃,滴加占反应物含氟丙烯酸酯、4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮和(甲基)丙烯酸羟乙酯总质量10~15%的质量百分比浓度为10%的过硫酸铵水溶液,2~3小时滴加完毕后升温至80~85℃,保温2~3小时,得到一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂。

4. 根据权利要求3所述的一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂的制备方法,其特征在于:所述乳化剂包括按质量比为2~3:1的异构十三醇聚氧乙烯醚类乳化剂和阳离子季铵盐类乳化剂的混合物。

5. 根据权利要求4所述的一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂的制备方法,其特征在于:所述异构十三醇聚氧乙烯醚类乳化剂为按质量比1:2~2.5的 T0-5和T0-8的混合物。

6. 根据权利要求4所述的一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂的制备方法,其特征

在于：所述阳离子季铵盐类乳化剂为十二烷基二甲基苄基氯化铵或十六烷基三甲基氯化铵。

7. 如权利要求1所述的一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂在对涤纶、锦纶和棉织物的拒水整理和抗紫外整理中的应用。

一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂及其制备方法,具体涉及用于涤纶、锦纶等织物的防水整理和抗紫外整理。

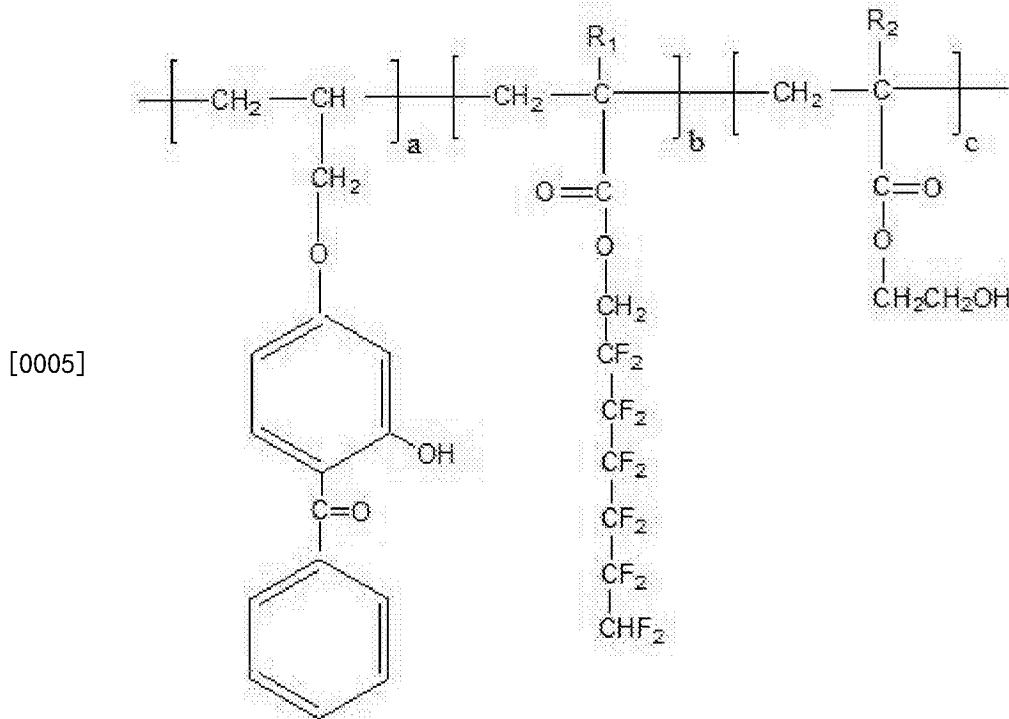
背景技术

[0002] 目前,拒水、抗紫外等多功能纺织品已广泛应用于服装面料(户外运动面料、防晒服等)和生活用布(伞布、帐篷布等)。通常,拒水整理采用的是含8碳氟拒水整理剂,此类拒水整理剂含有PFOA/PFOS等有害物质,对生态不友好,已被欧盟REACH法规禁用。抗紫外整理大多采用的是无机盐类的抗紫外整理剂,这类整理剂很难牢固地吸附在织物上,且不耐水洗。在加工过程中,拒水与抗紫外整理之间相互影响较大,很难使这两种功能在纺织品上协同达到较好的效果。传统的整理工艺包括一步法和两步法。一步法为拒水整理剂和抗紫外整理剂同时加入工作液中,经轧→烘→焙工艺整理到织物上,这种加工工艺很难使织物同时获得较好的拒水和抗紫外性能。两步法加工工艺中,先做拒水整理会使抗紫外整理时带液率低,吸附在织物上的抗紫外整理剂较少,很难使织物进一步获得较好的抗紫外性能,并且后面的抗紫外整理对原来的拒水效果影响较大;如先做抗紫外整理再做拒水整理,抗紫外效果也会很差。

发明内容

[0003] 本发明针对现有技术存在的不足,提供一种用于纺织品如棉、涤纶、锦纶等的拒水与抗紫外整理剂,使其整理后的织物具有持久的拒水性能和抗紫外性能,且整理后的织物不含PFOA/PFOS等禁用物质,符合生态环保要求。

[0004] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是提供一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂,其结构通式如下:



[0006] 式中, $30 \leq a \leq 40$, $40 \leq b \leq 50$, $20 \leq c \leq 25$; R_1, R_2 为 H 或 CH_3 ; R_1, R_2 相同或不同。

[0007] 一个优选的方案是: R_1 为 CH_3 , R_2 为 CH_3 。

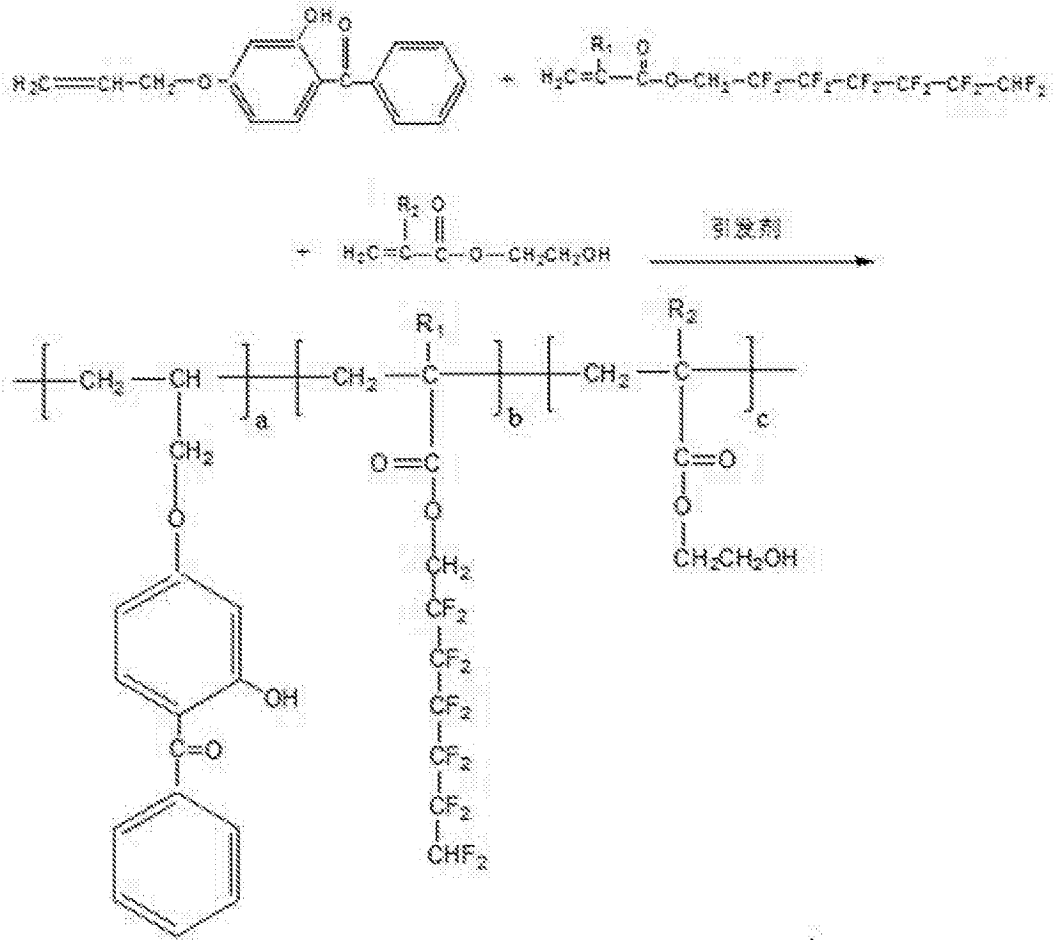
[0008] 本发明技术方案还提供一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂的制备方法, 包括以下步骤:

[0009] (1) 将 4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮溶于无水乙醇, 制得质量百分比浓度为 20% 的 4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮的乙醇溶液; 将过硫酸铵配成质量百分比浓度为 10% 的水溶液;

[0010] (2) 单体乳液的制备: 按质量计, 将 10~12 份含氟丙烯酸酯、25~30 份 4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮的乙醇溶液、1.6~2 份 (甲基) 丙烯酸羟乙酯、1.5~2 份乳化剂和 22~28 份去离子水混合于高压均质机中, 乳化 60~90 min, 得到单体乳液;

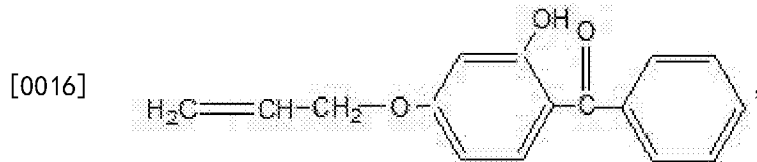
[0011] (3) 聚合反应: 在装有搅拌装置、回流装置、温度计的反应容器中加入步骤 (2) 制得的单体乳液, 开启搅拌, 在氮气气氛下, 逐步升温至 70~75℃, 滴加占反应物含氟丙烯酸酯、4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮和 (甲基) 丙烯酸羟乙酯总质量 10~15% 的质量百分比浓度为 10% 的过硫酸铵水溶液, 2~3 小时滴加完毕后升温至 80~85℃, 保温 2~3 小时, 得到一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂。

[0012] 其反应过程可用以下反应式表示:

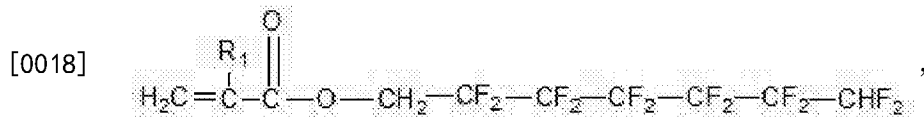


[0014] 式中, $30 \leq a \leq 40$, $40 \leq b \leq 50$, $20 \leq c \leq 25$; R_1, R_2 为 H 或 CH_3 , R_1, R_2 相同或不同。

[0015] 本发明技术方案中,能带来抗紫外线功能的单体为步骤(1)中的4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮,其结构式为:

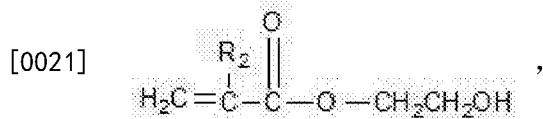


[0017] 能带来拒水功能的单体为步骤(2)中的含氟丙烯酸酯,其结构式为:



[0019] 式中, R_1 为 H 或 CH_3 。

[0020] 能提高耐洗牢度的交联单体为步骤(3)中的(甲基)丙烯酸羟乙酯,其结构式为:



[0022] 式中, R_2 为 H 或 CH_3 。

[0023] 本发明所述乳化剂为异构十三醇聚氧乙烯醚类乳化剂和阳离子季铵盐类乳化剂

的混合物,且异构十三醇聚氧乙烯醚类乳化剂和阳离子季铵盐类乳化剂的质量比为2~3:1。一个优选的具体方案是:异构十三醇聚氧乙烯醚类乳化剂为T0-5和T0-8的混合物,且T0-5和T0-8的质量比为1:2~2.5;阳离子季铵盐类乳化剂为十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227)或十六烷基三甲基氯化铵(1631)。

[0024] 本发明技术方案还包括一种用于纺织品的拒水与抗紫外整理剂在对涤纶、锦纶和棉织物的拒水整理和抗紫外整理中的应用。

[0025] 由于上述技术方案的运用,本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0026] 1、本发明获得的拒水与抗紫外整理剂是一种不含PFOA/OFOS的环保型多功能整理剂,其外观为乳白色液体,性能稳定。经该整理剂整理后的织物拒水效果可达90分以上,抗紫外性能的UPF值可达50⁺,且织物获得的拒水与抗紫外性能具有较好的耐洗性。

[0027] 2、本发明工艺较简单,反应过程便于控制,适合工业化生产。

附图说明

[0028] 图1是本发明实施例1提供的目标产品的红外图谱;

[0029] 图2是本发明实施例2提供的目标产品的红外图谱;

[0030] 图3是本发明实施例3提供的目标产品的红外图谱。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和实施例对本发明技术方案作进一步阐述。

[0032] 实施例1

[0033] (1)将20g 4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮溶于80g无水乙醇,制得质量百分比浓度为20%的4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮的乙醇溶液;将10g过硫酸铵溶于90g去离子水,配成质量百分比浓度为10%的过硫酸铵水溶液。

[0034] (2)单体乳液的制备,将50g含氟丙烯酸酯、125g 质量百分比浓度为20%的4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮的乙醇溶液、8g(甲基)丙烯酸羟乙酯、1.5g T0-5、3.5g T0-8、2.5g 1227和110g去离子水混合于高压均质机中,乳化90min,得到单体乳液。

[0035] (3)聚合反应,在装有搅拌装置、回流装置、温度计的反应容器中加入300.5g上述单体乳液,开启搅拌,在氮气气氛下,逐步升温至70℃,滴加9.05g 质量百分比浓度为10%的过硫酸铵水溶液,2小时滴加完毕后升温至80℃,保温3小时,得到目标产品。

[0036] 参见附图1,它是本实施案例的红外谱图;有图可知3428cm⁻¹为-OH的吸收峰;2950cm⁻¹为-CH₂、-CH₃的吸收峰;1728cm⁻¹为饱和-COO-中的C=O伸缩振动峰;1626cm⁻¹可归为芳基酮的C=O伸缩振动峰;1577cm⁻¹、1489cm⁻¹、1454cm⁻¹为苯环的骨架振动吸收峰;1245cm⁻¹、1161cm⁻¹可归为-C-O-C-的对称伸缩振动与含氟丙烯酸酯中-CF₂、-CF₃中的C-F伸缩振动的重叠峰;另外,在指纹区748cm⁻¹、699cm⁻¹出现了C-F变形振动峰,在1645cm⁻¹~1635cm⁻¹附近的C=C伸缩振动峰消失。表明生成物与目标产物相吻合。

[0037] 取该拒水与抗紫外整理剂,配成3组30g/L的水溶液,分别整理涤纶、锦纶和棉织物,按AATCC 22-2001淋水测试法测试其拒水性能,按AS/NZS 4399-1996测试其抗紫外性能,按GB/T3921.1-1997,BS,AS标准测试其耐洗性能,试验结果如表1所示:

[0038] 表1 棉/涤纶/锦纶织物整理后的拒水和抗紫外性能

[0039]	织物	整理后		整理后经 30 次水洗	
		拒水性能 (分)	抗紫外 (UPF 值)	拒水性能 (分)	抗紫外 (UPF 值)
	棉	90	40+	80	30+
	涤纶	100	50+	90	40+
	锦纶	100	40+	90	30+

[0040] 实施例2

[0041] (1) 将20g 4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮溶于80g无水乙醇, 制得质量百分比浓度为20%的4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮的乙醇溶液。将10g过硫酸铵溶于90g去离子水, 配成质量百分比浓度为10%的过硫酸铵水溶液。

[0042] (2) 单体乳液的制备, 将55g含氟丙烯酸酯、140g质量百分比浓度为20%的4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮的乙醇溶液、9g(甲基)丙烯酸羟乙酯、2g T0-5、4.5g T0-8、2.5g 1631和125g份去离子水混合于高压均质机中, 乳化75min, 得到单体乳液。

[0043] (3) 聚合反应, 在装有搅拌装置、回流装置、温度计的反应容器中加入338g上述单体乳液, 开启搅拌, 在氮气气氛下, 逐步升温至72℃, 滴加13.2g质量百分比浓度为10%的过硫酸铵水溶液, 2.5小时滴加完毕后升温至83℃, 保温2.5小时, 得到目标产品。

[0044] 参见附图2, 它是本实施案例的红外谱图; 有图可知 3466cm^{-1} 为-OH的吸收峰; 2943cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰; 1730cm^{-1} 为饱和-COO-中的C=O伸缩振动峰; 1625cm^{-1} 可归为芳基酮的C=O伸缩振动峰; 1577cm^{-1} 、 1491cm^{-1} 、 1448cm^{-1} 为苯环的骨架振动吸收峰; 1246cm^{-1} 、 1161cm^{-1} 可归为-C-O-C-的对称伸缩振动与含氟丙烯酸酯中 $-\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 中的C-F伸缩振动的重叠峰; 另外, 在指纹区 747cm^{-1} 、 700cm^{-1} 出现了C-F变形振动峰, 在 $1645\text{cm}^{-1} \sim 1635\text{cm}^{-1}$ 附近的C=C伸缩振动峰消失。表明生成物与目标产物相吻合。

[0045] 取该拒水与抗紫外整理剂, 配成3组30g/L的水溶液, 分别整理涤纶、锦纶和棉织物, 按 AATCC 22-2001淋水测试法测试其拒水性能, 按AS/NZS 4399-1996测试其抗紫外性能, 按GB/T3921.1-1997, BS, AS标准测试其耐洗性能, 试验结果如表2所示:

[0046] 表2 棉/涤纶/锦纶织物整理后的拒水和抗紫外性能

[0047]	织物	整理后		整理后经 30 次水洗	
		拒水性能 (分)	抗紫外 (UPF 值)	拒水性能 (分)	抗紫外 (UPF 值)
	棉	100	50+	90	30+
	涤纶	100	50+	90	40+
	锦纶	100	40+	90	30+

[0048] 实施例3

[0049] (1) 将20g4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮溶于80g无水乙醇, 制得质量百分比浓度为20%的4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮的乙醇溶液。将10g过硫酸铵溶于90g去离子水, 配成质量百分比浓度为10%的过硫酸铵水溶液。

[0050] (2) 单体乳液的制备, 将60g含氟丙烯酸酯、150g 质量百分比浓度为20%的4-丙烯

氧基-2-羟基二苯甲酮的乙醇溶液、10g(甲基)丙烯酸羟乙酯、2.5g T0-5、5g T0-8、2.5g 1631和140g去离子水混合于高压均质机中,乳化60min,得到单体乳液。

[0051] (3) 聚合反应,在装有搅拌装置、回流装置、温度计的反应容器中加入370g上述单体乳液,开启搅拌,在氮气气氛下,逐步升温至75℃,滴加16.5g 质量百分比浓度为10%的过硫酸铵水溶液,2.3小时滴加完毕后升温至85℃,保温2小时,得到目标产品。

[0052] 参见附图3,它是本实施案例的红外谱图;有图可知3461 cm^{-1} 为-OH的吸收峰;2946 cm^{-1} 为-CH₂、-CH₃的吸收峰;1726 cm^{-1} 为饱和-COO-中的C=O伸缩振动峰;1625 cm^{-1} 可归为芳基酮的C=O伸缩振动峰;1580 cm^{-1} 、1492 cm^{-1} 、1452 cm^{-1} 为苯环的骨架振动吸收峰;1244 cm^{-1} 、1158 cm^{-1} 可归为-C-O-C-的对称伸缩振动与含氟丙烯酸酯中-CF₂、-CF₃中的C-F伸缩振动的重叠峰;另外,在指纹区747 cm^{-1} 、693 cm^{-1} 出现了C-F变形振动峰,在1645 cm^{-1} ~1635 cm^{-1} 附近的C=C伸缩振动峰消失。表明生成物与目标产物相吻合。

[0053] 取该拒水与抗紫外整理剂,配成3组30g/L的水溶液,分别整理涤纶、锦纶和棉织物,按 AATCC 22-2001淋水测试法测试其拒水性能,按AS/NZS 4399-1996测试其抗紫外性能,按GB/T3921.1-1997,BS,AS标准测试其耐洗性能,试验结果如表3所示:

[0054] 表3 棉/涤纶/锦纶织物整理后的拒水和抗紫外性能

织物	整理后		整理后经 30 次水洗	
	拒水性能(分)	抗紫外 (UPF 值)	拒水性能(分)	抗紫外 (UPF 值)
棉	100	40+	80	30+
涤纶	100	50+	90	40+
锦纶	100	40+	90	30+

[0055]

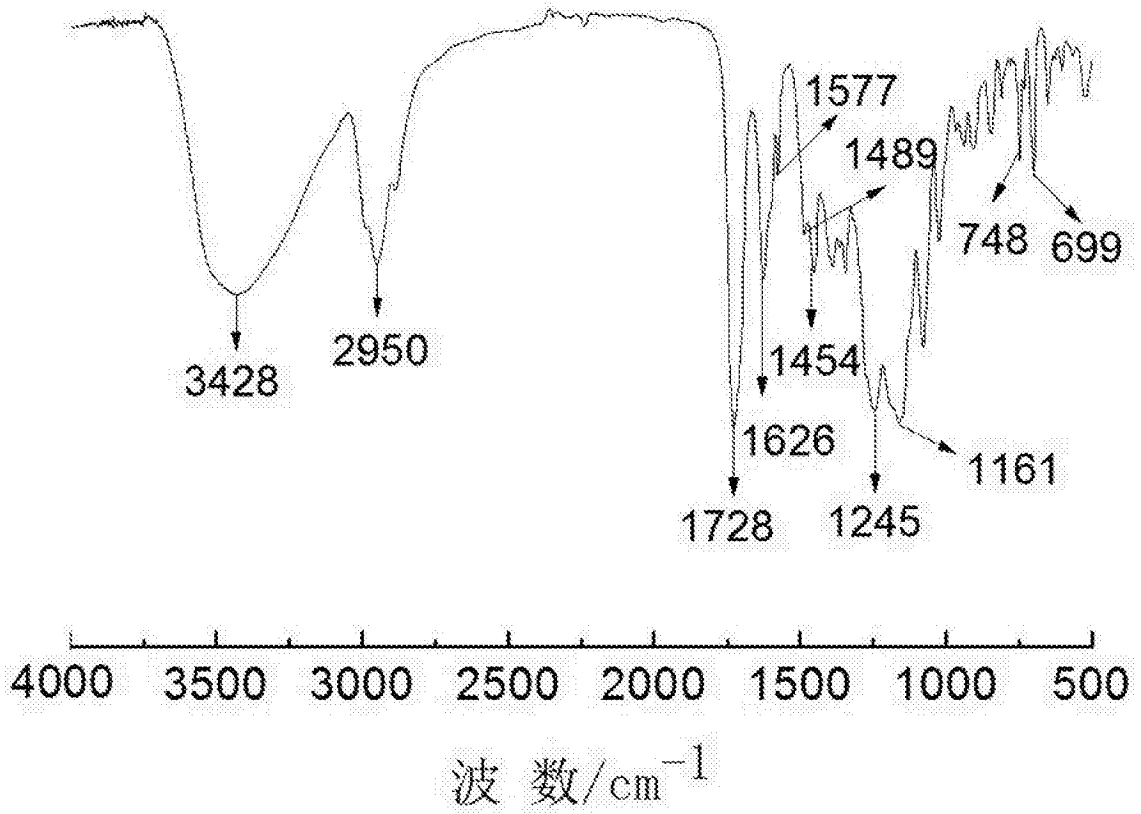


图1

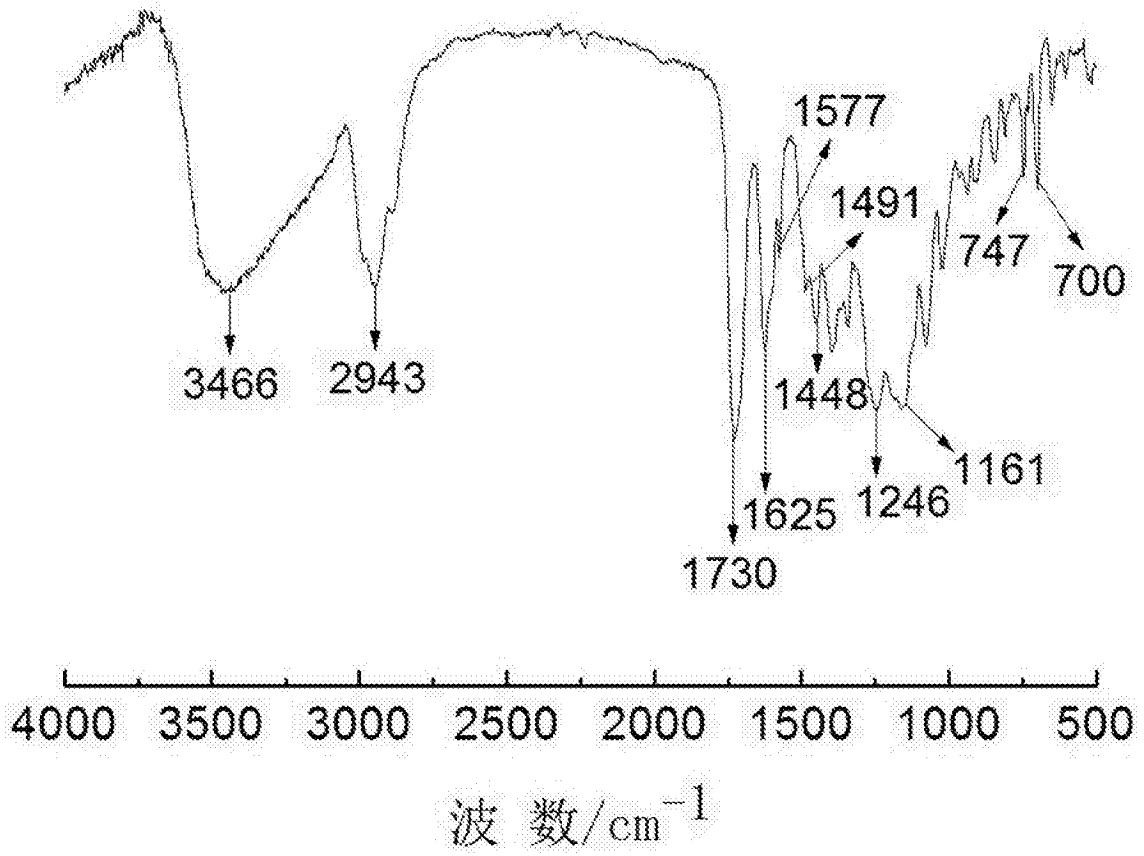


图2

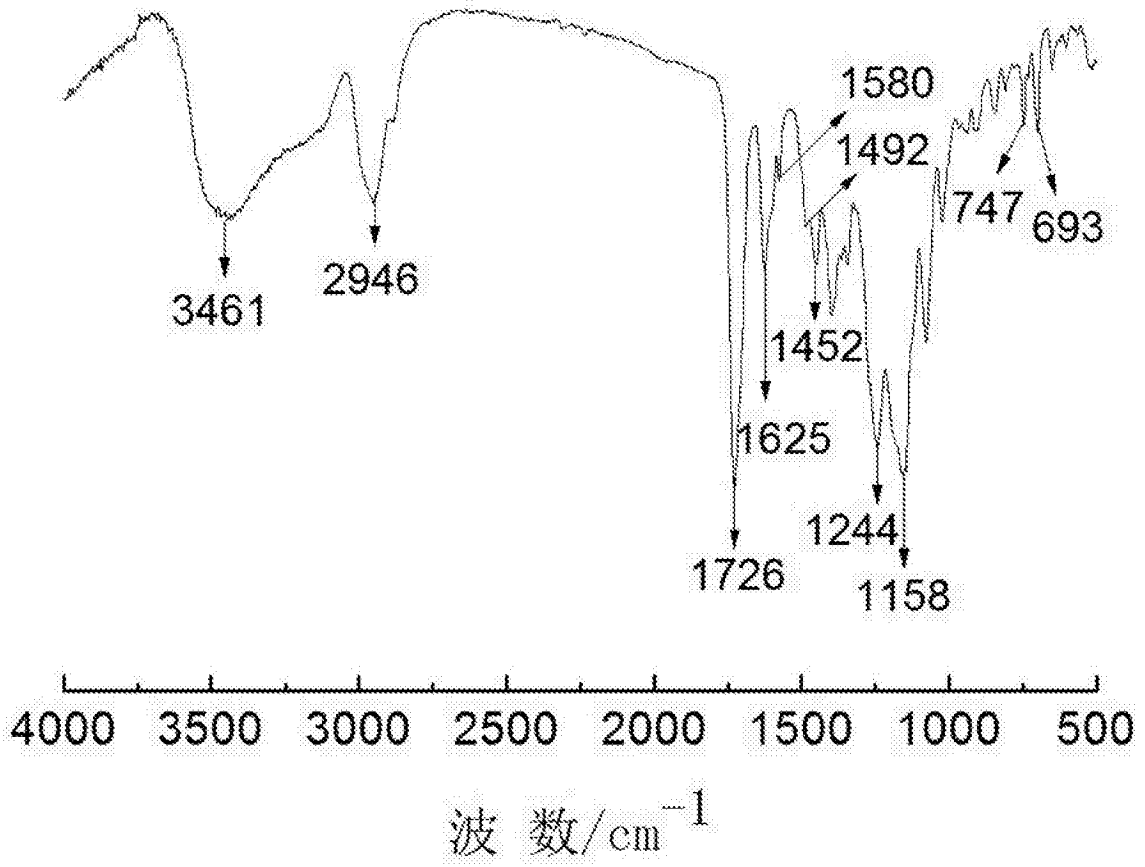


图3