

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F220/22

D06M 15/263



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310109968. X

[43] 公开日 2004 年 10 月 27 日

[11] 公开号 CN 1539860A

[22] 申请日 2003. 11. 3

[21] 申请号 200310109968. X

[71] 申请人 长春赛纳纳米服饰有限公司

地址 130031 吉林省长春市东环城路 205 号

[72] 发明人 曾繁杰 周华起 张洪伟 简波

江雷

[74] 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司

代理人 王恩远

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种纳米材料改性的织物整理剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明的一种纳米材料改性的织物整理剂及其制备方法属于高分子合成领域，特别涉及一种具有杀菌性能和长效拒水抗油性能的水乳型含氟共聚物分散液的制备方法及其应用。其特征在于采用电解法路线合成含氟单体。将丙烯酸 2-全氟辛酰胺基乙酯与丙烯酸异辛酯、丙烯酸羟乙酯和偏二氯乙烯，用阳离子和非离子表面活性剂混合物作乳化剂，和加入纳米载银抗菌剂，进行四元共聚。所制得的含氟共聚物乳液用作动植物天然纤维织物和化学纤维织物后整理剂，也可处理各种纤维本身，其原料来源容易、工艺方法简单、制作成本较低；具有耐洗涤性耐磨性和良好的稳定性，具有拒水抗油和杀菌等功能，性能价格比高。

ISSN 1008-4274

1、一种纳米材料改性的织物整理剂，其特征在于：以重量百分比计的组成和含量为：

氟烷基丙烯酸酯	20—25%
非氟代烷基丙烯酸酯	9—11%
烯烃化合物	1—2%
链转移剂	0.08—0.2%
乳化剂	2.5—4%
水溶性有机溶剂	5—6%
纳米抗菌剂	0.5—3%
聚合引发剂	0.05—0.2%
去离子水	50—60%。

2、如权利要求 1 所述的纳米材料改性的织物整理剂，其特征在于：所述的氟烷基丙烯酸酯是丙烯酸-2-全氟辛酰胺基乙酯或丙烯酸-2-N，N-甲基全氟辛磺酰胺基乙酯或它们的混合物；非氟代烷基丙烯酸酯是丙烯酸异辛酯，丙烯酸十八酯，丙烯酸羟乙酯；烯烃化合物是偏二氯乙烯或/和氯乙烯；链转移剂是十二或十六硫醇；乳化剂是十六或十八烷基三甲基氯化铵和辛基酚聚氧乙烯醚 OP—10 或曲拉通 X—100 的混合物；水溶性有机溶剂是二缩三乙二醇或二缩三丙二醇；纳米抗菌剂是载银纳米硅基氧化物 MFS305 或载银纳米磷酸盐 HTB-03；聚合引发剂是水可溶的 2、2—偶氮二（2—甲基丙脒）二氯化氢盐。

3、一种权利要求 1 所述的纳米材料改性的织物整理剂的制备方法，其特征在于，以重量百分比计，将氟烷基丙烯酸酯 20—25%，非氟代烷基丙烯酸酯 9—11%，链转移剂 0.05—0.2%，乳化剂 2.5—4%，水溶性有机溶剂 5—6%，纳米抗菌剂 0.5—3%和去离子水 50—60%混合后，用高剪切乳化分散机进行乳化；脱气后转移入高压反应釜，加入烯烃化合物 1—2%和聚合引发剂 0.05—0.2%，在氮气压力 1.5—2.5MPa 和 50—55℃反应 10—15 小时，制得产品。

一种纳米材料改性的织物整理剂及其制备方法

技术领域

本发明属于高分子合成领域，特别涉及一种水乳型含氟聚合物纤维织物后整理剂及其制备方法，还特别涉及具有拒水抗油污和杀菌多功能织物制造方法。

背景技术

天然或化学纤维或混纺织物后整理是在织物上施加一种整理剂，它能改变织物的表面性能，从而赋予织物特殊的功能。含氟织物后整理剂不仅具有拒水抗油功能，而且还具有防污和易去污功能。用含氟聚合物织物整理剂，后整理过的织物还保持原有的色泽、手感、透气性、穿着舒适性、并显示一般有机聚硅氧烷和烃类防水剂所不具备的抗油性。因此，含氟织物整理剂应用被化工、纺织和商业部门所共同关注。但是，这类能大大地提高纺织品的品位的含氟织物整理剂，目前世界上能规模生产的厂家并不很多。可能因其生产所用关键含氟单体合成较难和太贵。

虽说在我国市场上已进口了几种品号的含氟织物整理剂。但是，在使用过程中，发现其拒水抗油性能的耐洗涤性，大多没有达到要求，甚至有的经摩擦等物理作用，也出现降低拒水抗油效果。所述的拒水抗油是以有限的润湿为条件的，表示经过处理的织物在不经受任何外力作用的静态条件下，对抗液体油污渗透作用的能力，但毛细管作用和液滴的重力作用除外。

至今，有关含氟聚合物织物整理剂组成的公开专利很多，大部分研究工作是改变其分子中非氟代基团的结构性能。而关于改变氟烷基结构的工作，往往受生产含氟单体中间体路线的限制，选择的余地不大。聚合物中含氟拒水抗油剂的主体，公开专利的实施例都应用调聚法路线合成 1H, 1H,2H,2H 全氟烷基丙烯酸酯 $C_nF_{2n-1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$, $n=4,5,6\cdots\cdots 14$ 的混合物。

发明内容

本发明要解决的技术问题在于克服所用含氟织物整理剂的耐洗涤性不够理想，提供一种原料本土化，其性能价格比高的含氟拒水和抗油污织物整理剂及其制备方法。本发明还提供同时具有拒水抗油和杀菌等多功能织物的制造方法。

本发明制备的含氟织物整理剂这一关键单体，是由电解法路线合成的丙烯酸-2-全氟辛酰胺基乙酯 $C_7F_{15}CONHCH_2CH_2OCOCH=CH_2$ ，丙烯酸 2-N，N-甲基全氟辛磺酰胺基乙酯 $C_8F_{17}SO_2(CH_3)N-CH_2CH_2-OCOCH=CH_2$ 。

全氟烷基丙烯酸酯的均聚物，往往不能作为织物整理剂应用。一般情况下，为赋予成膜性，与纤维的接合性，都由几种非氟代乙烯基系单体进行多元共聚。本发明选定丙烯酸异辛酯，丙烯酸 2-羟乙酯和偏二氯乙烯。前者能赋予拒水性，成膜性，柔软性；丙烯酸羟乙酯使聚合物结构带有羟基，它能与纤维上反应基团发生交联或自交联，形成强韧的坚膜，提高整理剂在织物上的附着牢固，改善耐洗涤性；偏二氯乙烯能赋予耐磨性，耐洗涤性，能改变丙烯酸酯聚合物某些本性，使含氟聚合物整体性能更加完善。本发明通过这一技术方案来实现本发明的上述目的。

本发明的另一目的——提供同时具有拒水抗油和杀菌等多功能织物的制造方法，主要通过在上述含氟聚合物织物整理剂里添加纳米载银磷酸盐杀菌剂来实现的。

本发明含氟织物整理剂的组成和含量，以重量百分比计为：

氟烷基丙烯酸酯	20—25%
非氟代烷基丙烯酸酯	9—11%
烯烃化合物	1—2%
链转移剂	0.08—0.2 %
乳化剂	2.5—4%
水溶性有机溶剂	5—6%
纳米抗菌剂	0.5—3%
聚合引发剂	0.05—0.2%

去离子水

50—60%

所述的氟烷基丙烯酸酯是丙烯酸 2-全氟辛酰胺基乙酯，丙烯酸 2-N，N-甲基全氟辛磺胺基乙酯或它们的混合物。本公司产品。

所述的非氟代烷基丙烯酸酯是丙烯酸异辛酯，丙烯酸十八酯，丙烯酸羟乙酯，均为北京东方亚科力化工科技有限公司产品。

所述的烯烃化合物是工业氯乙烯，偏二氯乙烯。

所述的链转移剂是十二或十六硫醇。

所述的乳化剂是十二或十六烷基三甲基氯化铵和辛基酚聚氧乙烯醚 OP—10 或曲拉通 X—100 的混合物，化学纯产品。

所述的水溶性有机溶剂是二缩三乙二醇，二缩三丙二醇，化学纯产品。

所述的纳米抗菌剂是载银纳米硅基氧化物 MFS350，舟山明日纳米材料有限公司产品；载银纳米磷酸盐 HTB—03，是南京海泰纳米材料有限公司产品。

所述的聚合引发剂是水可溶的 2、2—偶氮二（2—甲基丙脒）二氯化氢盐，是进口 Aldrich 化学试剂。

本发明的含氟织物整理剂的制备方法，以重量百分比计：以重量百分比计，将氟烷基丙烯酸酯 20—25%，非氟代烷基丙烯酸酯 9—11%，链转移剂 0.05—0.2%，乳化剂 2.5—4%，水溶性有机溶剂 5—6%，纳米抗菌剂 0.5—3%和去离子水 50—60%混合后，用高剪切乳化分散机进行乳化；脱气后转移入高压反应釜，加入烯烃化合物 1—2%和聚合引发剂 0.05—0.2%，在氮气压 1.5—2.5MPa 和 50—55℃反应 10—15 小时，制得所需要的含氟织物整理剂乳液。用去离子水稀释成浓度 20%（固物含量）乳液，作为储备产品。

在高压反应釜加入烯烃化合物和聚合引发剂后，可以在搅拌下反应 10—15 小时。

本发明的含氟织物整理剂组成物，使用时用去离子再稀释成 1—5%浓度的乳液来使用。在必要时，加入交联剂如三聚氰胺树脂，乙二醛树脂等，和交联催化剂如氯化镁。也可以与杀菌防虫剂，防静电剂，防皱剂等其它药剂并用。织物处理，采用浸轧法：一浸一轧，风干或在 105—120℃烘干，而后在

156—180℃焙烘 1~3min。当和树脂同浴使用时，需要洗涤处理，并于 150—170℃烘干。

本发明的含氟织物整理剂原料来源容易、工艺方法简单、制作成本较低，具有耐洗涤性耐磨性和良好的稳定性，具有拒水抗油和杀菌等多功能，性能价格比高。可应用于真丝，羊毛、棉、麻等动植物天然纤维织物，也可用于各种化纤织物的整理；也可处理各种纤维本身，使之具有拒水抗油污和杀菌等多功能，再制成纺织制品。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步的描述。

实施例 1

在 1 个容量 500ml 长型塑料杯里，加入丙烯酸 2-全氟辛酰胺基乙酯 60 克，丙烯酸 2-乙基己酯 27 克，丙烯酸羟乙酯 3 克，丙烯酸 0.4 克，十二硫醇 0.2 克，十六烷基三甲基氯化铵 0.5 克，曲拉通 X—100 3.5 克，二缩三丙二醇 8 克，纳米载银硅基氧化物抗菌粉 MFS350 2 克，去离子水 180 克。用机械搅拌混合预分散后，再用高剪切分散乳化机（上海弗鲁克机电设备有限公司产品 FA25 型）以 13000rpm 速度进行乳化。用水泵抽真空脱气后的分散乳液，装进不锈钢高压反应釜里，通氮气和冷却至 20℃以下，加入偏二氯乙烯 2 克，偶氮二异丁脒二氯化氢盐 0.25 克。用高纯氮气加压至 2MPa，关闭系统，加热至 55℃，不断搅拌下进行共聚。反应 14 小时便得到 270 克聚合物含量 33%的乳白色分散液，pH 值 3.4。用去离子水稀释成浓度 20%（固物含量）乳液，作为储备产品。在 40℃保存 30 天无沉降现象，说明具有良好的稳定性。

本发明的上述含氟聚合物乳液在整理真丝织物时，用去离子水再配成固物含量 2—3%和含载银纳米磷酸盐 HTB—03 1.5%的分散乳液使用。在整理其它纤维织物如棉，聚酯棉混纺布等时，使用聚合物含量 3—5%乳液和加纳米抗菌材料 2%，乙二醛树脂 2—3%和氯化镁 1%的混合分散乳液。在室温将织物浸泡

使之湿润，一浸一轧，风干或烘干（150℃），焙烘（165—170℃）1~3min，用电熨斗烫熨，即得本发明长效拒水抗油污和广谱抗菌织物。

用下述方法评价本发明制得的多功能织物的性能：

1、拒水性能

(1) 水接触角，用德国 Datphysics 公司光学接触角系统（OCS）仪器测定。

(2) 表面抗湿性测定，按国家标准 GB4745-97，用 250ml 水喷淋，观察织物表面沾湿程度，评价分五级，以 5 级最高，即表示无湿润迹象，4 级表示有 3—4 点湿迹，3 级表面有部分湿润。

2、抗油性能

按国家标准 GB12799—91，采用评分法，用不同配比的白矿物油与正庚烷混合液，小心地轻轻滴到试样上，在规定时间内，观察试剂液滴底部织物反光发亮，表示没有浸润，如发暗表示织物浸润。

3、抗机油倾复渗漏

按国家标准 GB12799—91，在织物上用 5ml 机油，食用调和油，缓慢倾复在二块试样中心并用玻璃杯复盖静置 24 小时，吸净试样表面浮油，再用滤纸擦除后，观察试样背面和衬滤纸上的渗油情况。

4、耐洗涤性

洗涤方法按国家标准 GB12799—91，用含表面活性剂的洗衣粉，浓度 2g/L，浴比（织物：洗液）1：30，在洗液温度 30℃搅动洗涤 10min，排水，自来水漂洗 2min，脱水，晾干或烘干，此为一次。如此反复洗 20 次（HL20）。然后进行上述拒水抗油试验。

5、抗菌性能

(1) 菌种选用大肠杆菌 ATCC25922 株，和金黄色葡萄球菌 ATCC6538 株。

(2) 试验材料为营养琼脂，生理盐水按国家标准《消毒技术规范》配制。

(3) 杀菌试验方法

用本发明含氟织物整理剂处理过的织物，剪成试验片 25×50mm 放入试管里，加入 10ml 灭菌生理盐水，滴入 1 滴湿润剂，用 1 支灭菌玻璃棒使试样润湿，再在 120℃ 高压灭菌后，加入浓度 1.5×10^6 cfu/ml 的菌液 1ml，在 20—25℃ 作用 24h 吸取上述液体做倾注培养进行活菌计数。对照组用未经本发明处理过的相同材料做同样试验进行活菌计数和计算杀菌率。

本发明制备的试样性能测试结果列示表 1。

表 1 本发明实验试样的拒水抗油和杀菌性测试结果

织 物 名 称	拒水抗油性能						抗机油 渗漏， 静置 24h	杀菌 率， 作用 24h
	初期			洗涤 20 次后				
	HL—O			HL—24				
	水接触 角	拒水， 级	抗油， 分	水接触 角	拒水， 级	抗油， 分		
真丝	138 。	5	130	141 。	5	120	无渗漏	100%
纯棉	134 。	5	130	133 。	4	120	无渗漏	100%
涤/棉	131 。	5	130	130 。	4	130	无渗漏	100%

结果表明本发明的水乳型含氟聚合物织物整理剂，用整理各种纤维织物能获得很好的长效拒水抗油和抗菌性能。