

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 13/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380107383.2

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100374193C

[22] 申请日 2003.12.23

[21] 申请号 200380107383.2

[30] 优先权

[32] 2002.12.24 [33] US [31] 10/327,034

[86] 国际申请 PCT/CN2003/001106 2003.12.23

[87] 国际公布 WO2004/058390 英 2004.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.23

[73] 专利权人 纳米运动技术有限公司

地址 中国香港

[72] 发明人 刑建伟 李毅 爱德华·牛顿

审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 黄健

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 5 页

[54] 发明名称

包囊相变链烷烃化合物的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种对相变链烷烃化合物进行微胶囊包封的方法。为了实施微胶囊包封，采用了平均分子量超过 400 的聚丙二醇作为有助于链烷烃化合物乳化的表面张力改性剂，还采用了能溶于相变材料的多异氰酸酯以促进三聚氰胺、部分羟甲基化三聚氰胺和三聚氰胺-甲醛预缩合物在疏水性油滴上的沉积。制得的微胶囊化相变材料乳液能成功的涂布在织物上，经涂布的织物显示有较好的热调节功能。

1、一种包囊含有能发生相变的链烷烃化合物的芯组分的方法，该方法包括下列步骤：

A. 将第一单体溶于芯组分中形成第一溶液，所述第一单体形成第一聚合物；

B. 将第一溶液分散在第二水性溶液中以形成乳液；

C. 将所述乳液添加到含三聚氰胺-甲醛预缩合物的第三水性溶液中以形成包囊混合物，

其特征在于：

所述第一单体是平均分子量高于约 400 的聚丙二醇，多异氰酸酯可溶于所述芯组分中。

2、权利要求 1 的方法，其中所述第二溶液包括至少一种具有至少一个阴离子官能基团的聚合物保护胶体。

3、权利要求 2 的方法，其中所述阴离子官能基团选自羧酸阴离子基团、磺酸阴离子基团、磷酸阴离子基团或它们的混合物。

4、权利要求 3 的方法，其中所述阴离子官能基团是羧酸阴离子基团。

5、权利要求 2 的方法，其中所述保护胶体用量相对于第二溶液的重量为约 1-3 重量%。

6、权利要求 4 的方法，其中所述保护胶体用量相对于第二溶液的重量为 1.5-2.5 重量%。

7、权利要求 2 的方法，其中所述第二溶液的 pH 值为约 4-7。

8、权利要求 7 的方法，其中所述第二溶液的 pH 值为约 4.7-6。

9、权利要求 8 的方法，其中所述第二溶液的 pH 值为约 5.5-5.7。

- 10、权利要求 1 的方法，其中所述多异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯或它们的混合物。
- 11、权利要求 10 的方法，其中所述多异氰酸酯用量相对于芯组分重量为约 0.2-3 重量%。
- 12、权利要求 11 的方法，其中所述多异氰酸酯用量相对于芯组分重量为约 0.3-1 重量%。
- 13、权利要求 1 的方法，其中所述多异氰酸酯是在温度高于芯组分熔点约 5°C 的温度下溶于芯组分中。
- 14、权利要求 1 的方法，其中第一溶液是在高于芯组分熔点约 5°C 的温度下分散在第二溶液中。
- 15、权利要求 1 的方法，其中第一溶液是在搅速为每分钟约 2000 转、搅拌时间为约 10-15 分钟条件下分散在第二溶液中。
- 16、权利要求 1 的方法，其中三聚氰胺与甲醛的摩尔比为约 1: 3。
- 17、权利要求 16 的方法，其中三聚氰胺与甲醛的摩尔比为约 1: 2。
- 18、权利要求 17 的方法，其中三聚氰胺与甲醛的摩尔比为约 1: 1.3 - 1: 1.8。
- 19、权利要求 1 的方法，其中三聚氰胺和甲醛是在约 70°C 下混合约 1-1.5 小时形成预缩合物。
- 20、权利要求 1 的方法，其中乳液是在每分钟约 400-600 转的搅速下添加到第三溶液中。
- 21、权利要求 1 的方法，其中包囊混合物的 pH 值调整至约 4-7。
- 22、权利要求 21 的方法，其中包囊混合物的 pH 值调整至约 4.7-6。

23、权利要求 22 的方法，其中包囊混合物的 pH 值调整至约 5.5-5.7。

24、权利要求 1 的方法，其特征在于还包括将包囊混合物的温度升高到约 70-80℃的步骤。

25、权利要求 24 的方法，其特征在于还包括将包囊混合物在约 70-80℃保温约 1-5 小时的步骤。

26、权利要求 25 的方法，其中包囊混合物在约 70-80℃下保温约 2-4 小时。

27、权利要求 24 的方法，其特征在于还包括向包囊混合物添加至少一次甲醛清除剂。

28、权利要求 27 的方法，其中甲醛清除剂选自亚乙基脒、二甘醇或它们的混合物。

29、权利要求 28 的方法，其中甲醛清除剂的用量相对于乳液混合物重量为 0.1-1 重量%。

30、权利要求 28 的方法，其中甲醛清除剂的用量相对于乳液混合物重量为 0.3-0.6 重量%。

31、权利要求 27 的方法，其中甲醛清除剂是在包囊混合物于约 70-80℃的保温步骤終了前约 0.5-1 小时添加的。

32、权利要求 31 的方法，其特征在于还包括在包囊混合物于约 70-80℃的保温步骤終了后，将包囊混合物的 pH 值调整至约 7.5 的步骤。

包囊相变链烷烃化合物的方法

技术领域

本发明涉及包封相变链烷烃化合物的方法，以及由此制得的微胶囊。

背景技术

众所周知，各种热相变材料的热特征在于它们发生相变过程中会吸收或释放潜热，而材料的温度保持恒定。添加有相变材料（特别是以微胶囊形态添加）的纺织品或其它制品能在该改性物品周围建立以所采用相变材料（PCM）熔点为温度范围的微气候环境，因而可满足舒适感的要求。微胶囊化 PCM 的用途可在美国专利 4,756,985 和 5,290,904 中查到。

美国专利 5,456,852 和 5,916,478 都介绍了原位聚合制备微胶囊的方法，其中所采用的甲醛会对环境造成危害。

适用的具有固有阻燃性的相变材料的实例包括含 10-22 个碳原子的卤化链烷烃，更具体地说是一氯化或多氯化或溴化链烷烃如溴十八烷、溴十五烷、溴十九烷、溴二十烷、溴二十二烷等。在本发明的整个研究中，业已发现，对链烷烃进行微胶囊包封较其它芯材料困难得多，这主要是由于链烷烃化合物的独特性能所致。具体地说，这类 PCM 的熔点为 20-110℃，还存在溶解度相容性的问题。

Pause 的美国专利 6,077,579 介绍了可形成一种包含三层的交互性绝热体系。第一层是包含涂有聚合物粘合剂的基材的高密度层，其中，粘合剂中分散有许多含相变材料的微球。第二层是低密度纤维网，纤维网中各个纤维含有多数个被分散的包含相变材料的微球。第三层是一柔韧的基材。纤维层是夹在涂粘合剂层与第三层之间的。

虽然上述微胶囊化方法可能是很有意义的，但它们仍可能存在一些缺点。按上述方法制备的微胶囊外壳可能会有些渗透性，尤其是在干燥状态下高温加热（例如 130℃ 和高于 130℃）时更为明显，而高温加热对于织物涂层的固化步骤是必需的。此外，在乳液中的残余甲醛也不可能有效地得到控制。

发明目的

因此，本发明的一个目的是解决所述现有技术中至少一个或多个问题。就最低限度来说，本发明的目的是为公众提供一种有用的选择。

发明概述

因此，本发明提供一种包囊含有能发生相变的链烷烃化合物的芯组分的方法，该方法包括下列步骤：

- A. 将第一单体溶于芯组分中形成第一溶液，所述第一单体形成第一聚合物；
- B. 将第一溶液分散在第二水性溶液中以形成乳液；
- C. 将所述乳液添加到含三聚氰胺-甲醛预缩合物的第三水性溶液中以形成包囊混合物，

本发明方法的特征在于所述第一单体是平均分子量高于约 400 的聚丙二醇，并且多异氰酸酯可溶于所述芯组分中。

优选的是，第二溶液包括至少一种具有至少一个阴离子官能基团的聚合物保护胶体。更优选的是，该阴离子官能基团选自羧酸阴离子基团、磺酸阴离子基团、磷酸阴离子基团或它们的混合物。而且，优选的所述阴离子官能基团是羧酸阴离子基团。

优选的是，所述多异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯或它们的混合物。所述多异氰酸酯的用量为约 0.2-3 重量%，更优选约 0.3-1

重量% (相对于芯组分重量)。

另一方面,所述多异氰酸酯可在温度高于芯组分熔点约 5℃ 的温度下溶于芯组分中。

优选的是,第一溶液可在温度高于芯组分熔点约 5℃ 下分散在第二溶液中。

本发明的方法也可以有如下选择:

第二溶液的 pH 值为约 4-7, 优选约 4.7-6, 而更优选为约 5.5-5.7;

保护胶体用量为约 1-3 重量%, 更优选为 1.5-2.5 重量% (相对于第二溶液的重量);

在每分钟约 2000 转的搅速下将第一溶液分散在第二溶液中, 并搅拌约 10-15 分钟;

三聚氰胺与甲醛的摩尔比为约 1: 3, 优选为 1: 2, 而更优选为 1: 1.3-1: 1.8 (三聚氰胺: 甲醛);

将三聚氰胺与甲醛在约 70℃ 混合约 1-1.5 小时形成预缩合物;

在每分钟约 400-600 转的搅速下将乳液添加到第三溶液中;

将包囊混合物的 pH 值调整至约 4-7, 优选为 4.7-6, 而更优选为 5.5-5.7。

优选的是, 本发明方法还可包括将包囊混合物的温度升高至约 70-80℃ 的步骤, 以及将包囊混合物在约 70-80℃ 温度下保温约 1-5 小时, 更优选约 2-4 小时的附加步骤。选择性地, 本发明方法还可包括向包囊混合物添加至少一次甲醛清除剂的步骤, 其中甲醛清除剂选自亚乙基脲、二甘醇或它们的混合物。甲醛清除剂的适宜用量为 0.1-1%, 优选为 0.3-0.6 重量% (相对于乳液混合物重量)。此外, 在包囊混合物在约 70-80℃ 保温步骤終了之前约 0.5-1 小时添加甲醛清除剂。在包囊混合物于约 70-80℃ 保温步骤終了后, 将包囊混合物的 pH 值调整至约 7.5。

附图说明

现通过实施例和相关的附图对本发明的优选实施方案加以说明，其中：

图 1 是根据实施例 1 制备的微胶囊化十八烷的扫描电子显微镜照片。

图 2 是根据本发明方法制备的微胶囊在损坏的织物中的状态的扫描电子显微镜照片。

图 3 是根据本发明方法制备的微胶囊在织物的表面的状态的扫描电子显微镜照片。

图 4 所示的是微胶囊含量与 Q_{max} 之间的关系。

图 5 所示的是微胶囊含量与热导率之间的关系。

具体实施方式

下文将通过实施例及相关附图对本发明进行说明。

本说明书中所用的术语“链烷烃化合物”是既指链烷烃化合物也指它们的溴衍生物。“相变链烷烃化合物”是指能发生相变的链烷烃化合物。优选的是具有 10-22 个碳原子的直链分子链烷烃化合物以及它们的溴衍生物。

由于微胶囊化的链烷烃化合物可通过涂布而施加在纺织织物上，相变又只在微胶囊内发生，因此微胶囊外壳在常温和高温下应具有低的渗透性。对于这种情况来说，以常规原位缩合法实施（以三聚氰胺与甲醛作为单体）微胶囊化是适宜的，因而是可选用的。在本发明整个研究过程中业已发现，具有不同长度的直链烷基链的链烷烃化合物，由于它们的表面张力较低而难以被充分乳化，因此，应当添加表面张力改性剂以达到令人满意的乳化效果。另一方面，采用了能溶于链烷烃化合物中的多异氰酸酯，因为它们能与三聚氰胺、羟甲基化三聚氰胺及三聚氰胺-甲醛预缩合物中的自由氨基基团相反应而形成第一层外壳层。连续相中的三聚氰胺预缩合物在随着缩合作用而可溶性降低时，对上述第一层的亲和性会比单一链烷烃化合物微

小油滴表面的亲和性高得多，因而会更易于沉积在“预包封的”微滴上。

下面所述的步骤包括制备微胶囊乳液和涂布织物的步骤。

制造微胶囊的第一制备步骤是合成三聚氰胺-甲醛预缩合物。

该制备过程包括将三聚氰胺、甲醛和水混合形成预缩合物或称第三溶液。优选的是，对该混合物体系加热至 70℃ 并搅拌 1-1.5 小时以促进预缩合物的形成。然后，使预缩合物即第三溶液冷却至室温并存放以供下步使用。

业已发现，制备预缩合物时三聚氰胺与甲醛的分子比对于本发明的微胶囊包封是很重要的。在常规原位缩合方法中，以三聚氰胺和甲醛作为预缩合物单体，三聚氰胺与甲醛的摩尔比可以从 1: 1 至 1: 6。然而，低的三聚氰胺与甲醛比可能不适于本发明的链烷烃化合物 PCM。低的三聚氰胺与甲醛比所形成的预缩合物可能会太亲水而导致沉积不充分。根据本发明的发现，缩合物制备中应当采用较高的三聚氰胺与甲醇的摩尔比以使预缩合物能充分地沉积在芯材料的微滴上。适宜的二聚氰胺与甲醛的摩尔比为 1: 3，更优选为 1: 2，而更优选为 1: 1.3-1: 1.8。确信这样可使预缩合物中在三聚氰胺环上有更多的自由氨基基团，但在酸性条件下，氨基基团可能也会影响本发明中保护胶体的选择，有关这方面情况将在后面讨论。

第二步制备步骤是将足够量的保护胶体溶解于水中，制备第二溶液作为乳化介质。

采用三聚氰胺、甲醛为单体形成的氨基塑料作为微胶囊的外壳在本领域中是已知的。通常，将包含溶解有三聚氰胺和羟甲基化三聚氰胺的三聚氰胺-甲醛预缩合物的预制备水性溶液添加到已乳化的芯材料中，并在酸性条件下继续进行缩合。随着缩合作用的进行，形成的氨基塑料分子变得足够大，以致不那么溶解在水性连续相中，于是它们会沉积在芯材料微滴上，然后继续缩合而形成聚合物外壳。在该过程中，不应采用具有能与三聚氰胺环上 N-羟甲基基团相反应的基团的保护胶体，以防止保护胶体与部分羟

甲基化的三聚氰胺、三聚氰胺-甲醛预缩合物之间发生反应。根据上述限制，任何天然或合成的阴离子聚合物如含阴离子官能基团的聚合物都可用作保护胶体。按本文规定，“阴离子官能基团”是指具有净负电荷的官能基团。代表性的阴离子官能基团包括羧酸阴离子、磺酸阴离子、磷酸阴离子、它们的烷基化衍生物等。阴离子官能基团的选择应根据包括形成聚合物与体系中的反应剂（包括三聚氰胺）的反应性以及成本诸因素而定。

适用作保护胶体的天然聚合物的实例是阿拉伯树胶和藻酸。半合成阴离子聚合物的实例是羧甲基纤维素、邻苯二甲酸化明胶、硫化淀粉、纤维素硫酸酯以及木素磺酸。可用于本发明的合成阴离子聚合物包括马来酸酐基共聚物（包括那些水解的共聚物），丙烯酸基均聚物和共聚物（包括甲基丙烯酸基均聚物和共聚物），乙烯基苯磺酸基均聚物和共聚物以及羧基改性的聚乙烯醇。

在本发明的研究工作中，采用了苯乙烯与马来酸（或马来酸酐）的共聚物及聚丙烯酸。业已发现，羧基基团对乳化浴的 pH 值是很敏感的，低 pH 值会发生聚集现象从而形成较大的微粒。乳化浴的 pH 值也会明显影响乳化作用，通常将 pH 值调整到 4-7。在本发明的研究工作中，缩合浴的 pH 值应调整到 4.7-6.0，优选为 5.5-5.7。保护胶体的添加量是有限制的，因为过量的保护胶体会对微胶囊的形成产生不利的影 响。对苯乙烯与马来酸（或马来酸酐）的共聚物及聚丙烯酸来说，它们的添加量应限制在 1.0%-3.0%，优选为 1.5%-2.5%（以连续相重量计）。

如上所述，在预缩合物的三聚氰胺环上可能存在较多的自由氨基基团。这对于连续缩合可能是必要的，但质子化的氨基基团可与保护胶体分子上的阴离子集团相反应而会干扰沉积过程。为此，具有羧基基团的保护胶体因在酸性条件下为弱阴离子基团，所以是优选的，因此，在本发明的研究中选择了具有羧基基团的苯乙烯与马来酸（或马来酸酐）的共聚物和聚丙烯酸。

上述两个制备步骤不必按照特定顺序进行。

第一制造步骤是将多异氰酸酯和聚丙二醇溶于 PCM 链烷烃化合物中以形成第一溶液。

优选的是，该步骤应在温度至少高于链烷烃化合物熔点 5℃ 下进行，并使混合体系充分混合。合乎要求、可选的多异氰酸酯和聚丙二醇应当都能溶于所采用的链烷烃化合物中。

如果选择了乳化作用不良的乳化剂，则很难制得细粒微胶囊。因此，改善芯材料的表面张力对达到充分乳化是至关重要的。表面张力改性剂应当是那些与链烷烃化合物相容的、极性的且使用安全的有机化学品。在本发明的研究工作中发现，平均分子量高于 400 的聚丙二醇是实施上述目的的适用乳化剂。当待乳化的疏水性混合物中添加有 0.2%-3.0%，优选 0.3%-1.0%（以芯材料重量计）的聚丙二醇时，就可顺利地达到较好的乳化效果。据认为，这是由于改进了表面张力的芯材料微滴在亲水环境中变得稳定得多。较少量二醇进入芯相不会明显影响链烷烃化合物的相变性能。

适用的多异氰酸酯将在下面几节中讨论。

多异氰酸酯的添加量范围为 0.01%-5%，优选为 0.05%-0.2%（以芯材料重量计）。丙二醇的用量为 0.2%-3.0%，优选为 0.3%-1.0%（以芯材料重量计）。

第二制造步骤是将有机芯组合物（不连续相即第一溶液）添加到保护胶体介质中（连续相即上面制备的第二溶液），并对它们进行乳化以形成乳液。

优选的是，该乳化步骤是在温度至少高于链烷烃化合物熔点 5℃ 下，借助搅拌进行 10-15 分钟。当不连续相中存在有能使乳化作用容易得多的表面张力改性剂聚丙二醇时，采用实验室常用的搅拌速度为 2000rpm 的搅拌机，能获得平均直径为 4-5 微米或更小的微油滴。然而，为形成乳液，搅拌该混合物 10-15 分钟可能是优选的。

第三制造步骤是在温和搅拌（常用 400-600rpm）下将制备的预缩合物第三溶液添加到乳液中。在这一过程中，温和搅拌是很重要的，因为强烈搅拌会对三聚氰胺、部分甲氧基化三聚氰胺及预缩合物在乳液中微油滴的沉积产生不利的影响，也会危及新形成的微胶囊。

在添加预缩合物溶液后，使体系酸化是优选的，通常将体系的 pH 值调整至 4-7，优选 4.7-6，而更优选为 5.5-5.7。

为了便于包囊过程，可将包囊混合物的温度升至较高的温度并保持足够的时间。对于温度的升高没有任何限制，但温度优选为约 70-80℃使缩合反应开始并使反应继续维持约 1-5 小时，优选 2-4 小时。

此外，优选在反应終了前约 0.5-1 小时，可添加甲醛清除剂如亚乙基脲和二甘醇。亚乙基脲或二甘醇的添加量为约 0.1%-1%，优选为 0.3%-0.6%（相对于微胶囊乳液重量）。

最后，在反应終了，通过添加适用的碱如氢氧化钾或氢氧化钠溶液，羧酸盐或其它容易得到的强碱或弱碱，将包囊混合物的 pH 值调整至约 6.5-8.0，优选 7.0-7.8，然后在温和搅拌下将混合物冷却至室温。所用碱的类型并不重要，只是为调整 pH 值。

下文所述方法是用来检验本发明包囊方法所获得的结果。然而，当然也可采用其它是适用的检验方法或过程。

将一滴制成的微胶囊乳液涂布在玻璃载片上，然后在 60℃的实验室烘箱中将玻璃载片烘干，接着在 130℃固化 4 分钟，取一些乳液并与粘合剂、柔软剂和水以适当比例相混合，制成涂布织物用的稳定的涂料乳液。按前面所讨论的，将乳液的 pH 值调整至约 7.5。将制成的涂料乳液涂布在织物试样上，然后经干燥、固化以使微胶囊固定在织物试样上。这一过程通常是按与常规涂布方法相同的步骤进行的。对于最终产品如毯类等，优选采用喷涂技术。用扫描电子显微镜观察玻璃载片和织物试样上微胶囊的状态。

为了对试样的瞬时表面温度的动态变化进行科学试验，将 PCM 微胶囊涂布在一组织物试样上，然后使试样与环境温度 20℃ 平衡，再与模拟人体皮肤温度的 33℃ 热板相接触，采用红外热成像照相机测定表面温度变化。与对照试样作比较，发现两者表面温度有明显的差别。同样，客观地测定对照织物的冷却指数 Q_{max} ，也观察到它们之间有明显的差别。这些结果显示，与常规微胶囊相比，本发明制造的 PCM 微胶囊能改善织物的热调节功能。

在原位缩合的微胶囊包封过程中，使第三溶液中三聚氰胺-甲醛预缩合物沉积在乳液中的芯材料微滴上是至关重要的。业已发现，在本发明方法中，第三溶液中不是所有预缩合物都沉积在待包封的微滴上，其中某些预缩合物会自缩合成聚合物而存在于连续相即第三溶液中。这一缺点可能导致形成很薄的胶囊壳体，而更为严重的是可导致一些芯材料未被包裹。因此，促进三聚氰胺-甲醛预缩合物沉积到油质微滴上，对于达到全部被包裹是很重要的。

首先，如上所述，在预缩合物的制备中三聚氰胺与甲醛的摩尔比相对较低，为的是降低预缩合物与疏水性油质芯材料之间的界面张力。而且，在酸性条件下，预缩合物与分子主链上连有阴离子基团的保护胶体之间可能存在强的离子相互作用。这就是为什么第二溶液与包裹混合物都优选保持低的 pH 值的原因。因此，可能需要采取一些手段来促进少许甲氧基化的预缩合物沉积在油质微滴上。

其次，三聚氰胺环上较丰富的氨基基团容易与芯中多异氰酸酯反应而在疏水性微滴周围形成聚脲层，聚脲层与连续相中预缩合物之间亲和力是比较高的。

第三，聚脲层内未反应的多异氰酸酯可与聚丙二醇反应而形成另一聚氨酯层，这一层能通过异氰酸酯官能度与聚脲层相连接。

因此，油质芯材料可为三层所包裹：聚氨酯层（由未反应的多异氰酸酯与聚丙二醇形成的），聚脲层（由未反应的多异氰酸酯与三聚氰胺形成

的)和氨基塑料层(由三聚氰胺与甲醛形成的)。于是可获得具有高保持性的微胶囊。

然而,某些多异氰酸酯特别是具有两个以上异氰酸酯基团的多异氰酸酯是与本发明所用的链烷烃化合物不相容的。应采用可溶于芯材料中的多异氰酸酯。切实适用于微胶囊制造的优选多异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯和1,6-己二异氰酸酯。在微胶囊制造的最后阶段,添加环状脲(如亚乙基脲)和聚二醇(如二甘醇)作为在酸性条件下的甲醛清除剂,以降低残留甲醛量。

微胶囊化链烷烃化合物乳液的使用通常是比较方便的,可在许多领域中用作温度调节的介质。例如,本发明制备的微胶囊可用来处理纺织织物,而微胶囊成品是稳定的中性乳液。织物涂料所需的粘合剂、柔软剂和其它添加剂能以一定比例与上述乳液混合成稳定的涂料乳液。与微胶囊乳液相容的织物涂料用粘合剂的添加量可根据对坚牢度和织物手感的要求而有所不同。柔软剂主要是聚硅氧烷及其衍生物的乳液,其添加量主要取决于对织物手感的要求。可采用各种常规方法来实施对织物的涂布,而对于毯类及类似产品的处理,采用喷涂法是优选的。

实施例

下文将通过实施例对本发明进行说明,不能认为这些实施例是对本发明的限定。

实施例 1: 三聚氰胺-甲醛预缩合物的制备

将 2.5 克三聚氰胺添加在 3.6 克甲醛(35-39%水溶液)中,然后加入 5 克水。在 70℃下搅拌约 1 小时,形成透明溶液。将该溶液冷却至 33℃。

实施例 2: 采用 PSMS 作为保护胶体,TDI 作为沉积促进剂的微胶囊乳液的制备

将 2.5 克聚(苯乙烯-交替-马来酸)钠盐(平均分子量 Mw 约 120000,

30%水溶液)加到 57.5 克水中,然后,将该水溶液的 pH 值调整至 5。

将 30 克十八烷在 33℃下熔融,然后,依次添加 0.15 克聚丙二醇(平均分子量约 2000)和 0.1 克甲苯二异氰酸酯,TDI,(80%)。充分混合该熔融混合物,并保存在恒温器中。然后将制备的芯组合物添加到 31-33℃的保护胶体水溶液中,并以 2000rpm 的搅速强烈搅拌 10-15 分钟。然后将搅速降至 400-600rpm,并向该乳化浴逐渐添加三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液,再继续搅拌 10 分钟。检查该乳化浴的 pH 值,并根据需要将其调整至 5.6。其后,将乳化浴的温度升高至 70℃继续反应 2 小时。接着,向该乳化浴添加 0.4 克亚乙基脲并继续反应 1 小时。最后将乳化浴的 pH 值调整至 7.5,在温和搅拌下将其冷却至室温。取一滴微胶囊乳液,将其涂布在玻璃载片上。在 60℃下对所涂玻璃载片进行干燥,然后在 130℃固化 4 分钟。制成的微胶囊的扫描电子显微镜照片如图 1 所示。

实施例 3: 采用 PSMS 作为保护胶体, HDI 作为沉积促进剂的微胶囊乳液的制备

除了用 0.1 克 1,6-己二异氰酸酯, HDI 代替 TDI 作为沉积促进剂外,其余所有步骤与实施例 2 相同。

实施例 4: 采用聚丙烯酸作为保护胶体, TDI 作为沉积促进剂的微胶囊乳液的制备

除了用 3.5 克聚丙烯酸(平均分子量 Mw 约 230000, 25%水溶液)代替 PSMS 作为保护胶体外,其余步骤与实施例 2 相同。

实施例 5: 采用聚丙烯酸作为保护胶体, HDI 作为沉积促进剂的微胶囊乳液的制备

除了用 0.1 克 HDI 代替 TDI 作为沉积促进剂外,其余所有步骤与实施例 4 相同。

实施例 6: 采用 PSMS 和聚丙烯酸作为保护胶体而不使用多异氰酸酯沉积促进剂的微胶囊乳液的制备

除了不添加沉积促进剂的任何一种多异氰酸酯外, 其余所有步骤分别与实施例 2 和实施例 4 相同。在最后的乳化浴中可观察到白色固体小片, 这些小片是三聚氰胺-甲醛预缩合物经自缩合形成的产物。

实施例 7: 采用微胶囊乳液的织物涂料

对每种微胶囊化的链烷烃化合物乳液按下表配比制成 6 种不同微胶囊含量的涂料乳液, 并将它们的 pH 值调整至 7.5。在该实施例中所用的粘合剂是聚丙烯酸共聚物乳液, 柔软剂是环氧改性的聚硅氧烷乳液。

配方	1	2	3	4	5	6
微胶囊 (20%, g)	0	0	5	8.5	13	17
微胶囊含量 (g/m ²)	0	0	20	40	60	80
粘合剂 (g)	0	2	2	2	2	2
柔软剂 (g)	0	3	3	3	3	3
H ₂ O (g)	0	35	30	26	22	18
干燥	110°C, 8 min					
固化	130°C, 4 min					

将每种乳液分别涂布在织物试样上, 然后在实验室用固化机上于 110°C 干燥 8 分钟和在 130°C 固化 4 分钟。采用扫描电子显微镜观察织物上微胶囊的状态。图 2 和图 3 分别是它们的典型照片。

业已发现, 在固化期间, 从未加任何作为沉积促进剂的多异氰酸酯的微胶囊化十八烷涂布的织物试样中挥发出少许烟雾, 而且该涂布过的织物试样有油腻感。而那些添加了多异氰酸酯的试样没有任何挥发性烟雾, 且经涂布过的织物都是干燥的。这一结果表明, 采用多异氰酸酯作为沉积促进剂可降低微胶囊外壳的渗透性或提高微胶囊的保持性。

实施例 8: 涂布织物的热调节功能的测定

该项测定是按前面所述方法实施的, 测定结果分别如图 4、表 1、图 5、表 2 所示。

表 1、微胶囊含量对 Q_{\max} 的影响

变差来源	平方和	自由度 df	均方差	方差比 F	显著性 Sig.
校正模型	0.278	11	2.527E-02	260.990	0.000
截距	4.610	1	4.610	47616.118	0.000
织物	8.299E-03	1	8.299E-03	85.716	0.000
PCM	.264	5	5.273E-02	544.670	0.000
织物*PCM	5.985E-03	5	1.197E-03	12.364	0.000
误差	5.809E-03	60	9.682E-05		
总和	4.894	72			
校正总和	0.284	71			

$$R^2 = 0.980 \quad (\text{调整的 } R^2 = 0.976)$$

因变量: PCM 处理过的表面的 Q_{\max}

表 2、微胶囊含量对热导率的影响

变差来源	平方和	自由度 df	均方差	方差比 F	显著性 Sig.
校正模型	1.670E-06	11	1.518E-07	26.482	.000
截距	2.017E-04	1	2.017E-04	35176.889	0.000
织物	8.550E-07	1	8.550E-07	149.129	0.000
PCM	6.611E-07	5	1.322E-07	23.062	0.000
织物*PCM	1.540E-07	5	3.081E-08	5.373	0.000
误差	3.440E-07	60	5.733E-09		
总和	2.037E-04	72			
校正总和	2.014E-06	71			

$$R^2 = 0.829 \quad (\text{调整的 } R^2 = 0.798)$$

因变量: PCM 处理过的表面的热导率

虽然已通过实施例对本发明优选实施方案作了详细的说明，但本发明还可能有各种变体和修改，这对技术熟练人员来说是显而易见的。此外，不应认为本发明的实施方案只限于这些实施例或数据。然而，应清楚地了解这类变体和修改都属于附后的权利要求所列的本发明的范围内。例如，作为一个实施方案的一部分的所说明的特征可用在另一个实施方案中，从而可产生再一个实施方案。因此，可以预期本发明扩及这些包括在权利要求及其等同方法范围内的各种变体和变更。

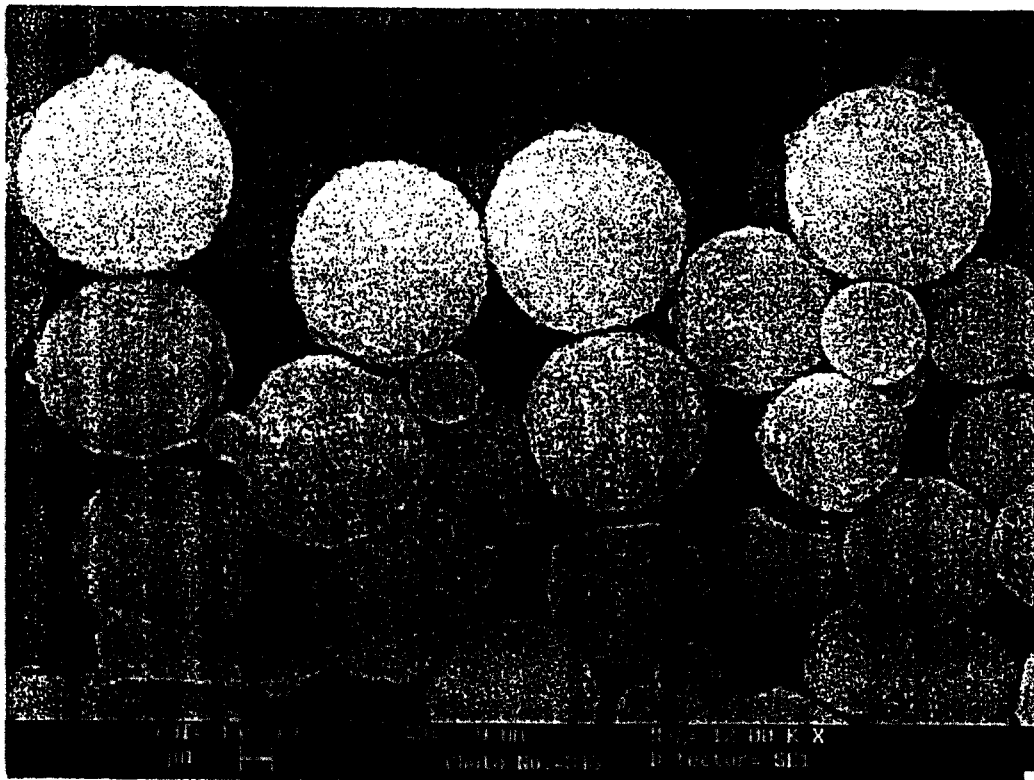


图 1



图 2



图 3

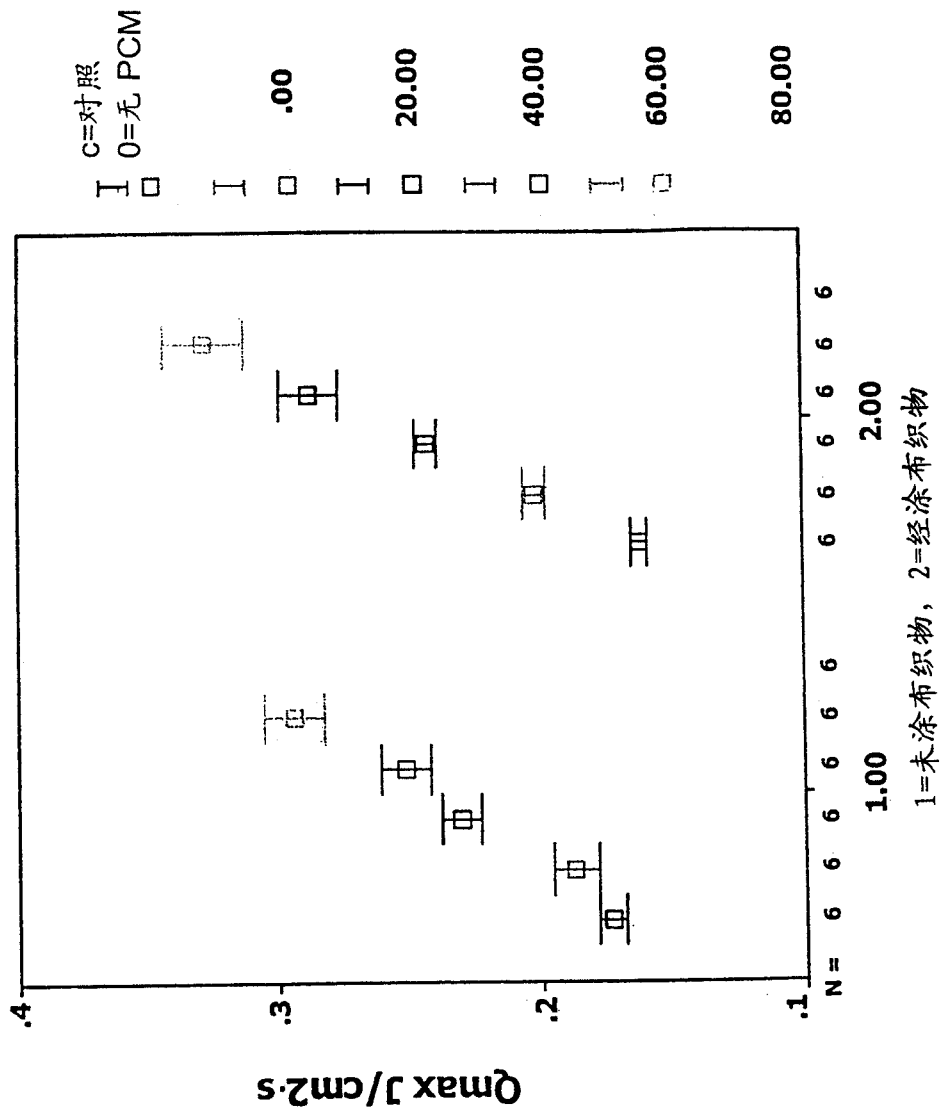


图 4

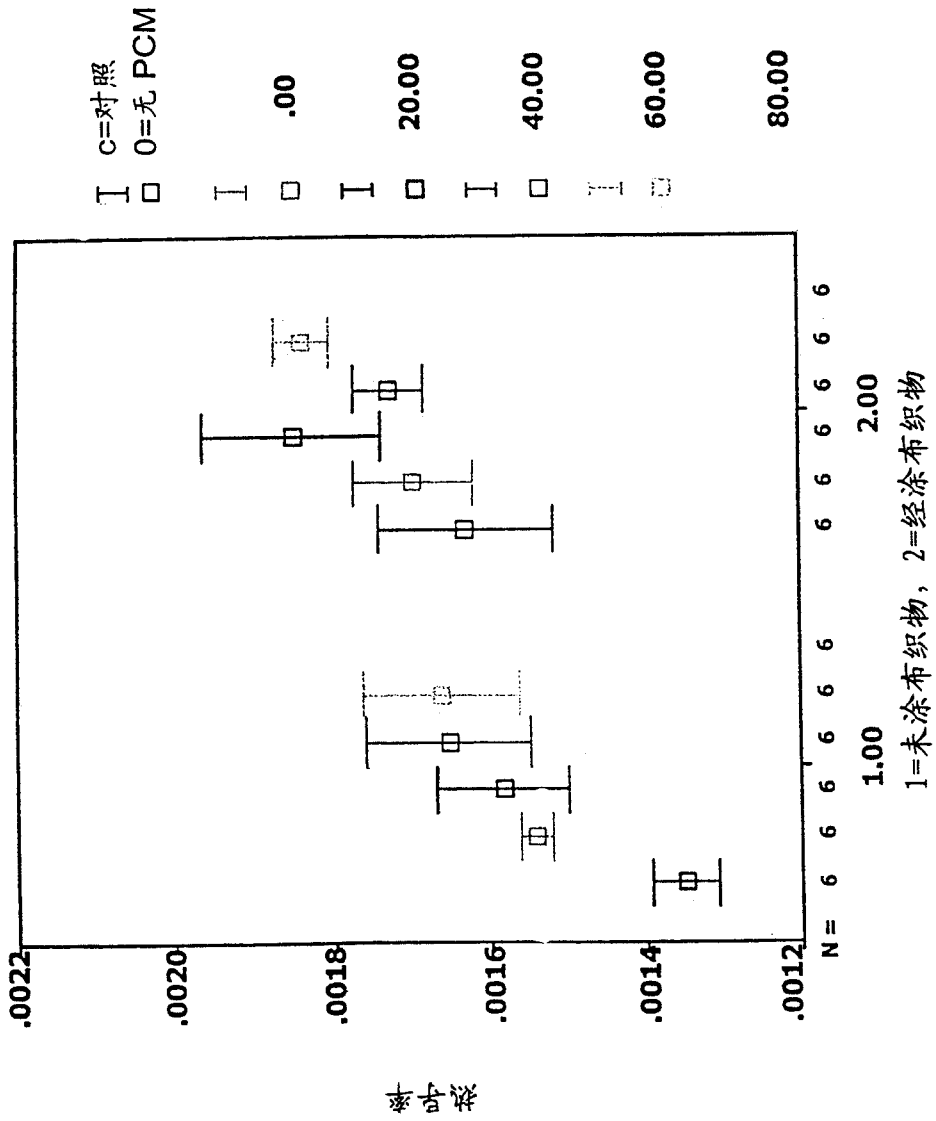


图 5