

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 8 月 6 日 (06.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/155292 A1

(51) 国际专利分类号:
D06M 15/568 (2006.01) *C08G 18/12* (2006.01)
D06M 15/572 (2006.01) *C08G 18/67* (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/077205

(22) 国际申请日: 2019 年 3 月 6 日 (06.03.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910077947.5 2019 年 1 月 28 日 (28.01.2019) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 杜金梅(DU, Jinmei); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。 王少飞(WANG, Shaofei); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。 许长海(XU, Changhai); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。 姚安康(YAO, Ankang);

中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。 周攀飞(ZHOU, Panfei); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。 逢赠媛(FENG, Zengyuan); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省哈尔滨市松北区科技一街 99 号 18 栋 E501 张勇, Heilongjiang 150028 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: POLYURETHANE-ACRYLIC ESTER WATER REPELLENT PREPARED BY USING DOUBLE BONDS IN SIDE CHAINS

(54) 发明名称: 一种利用侧链双键制备的聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂

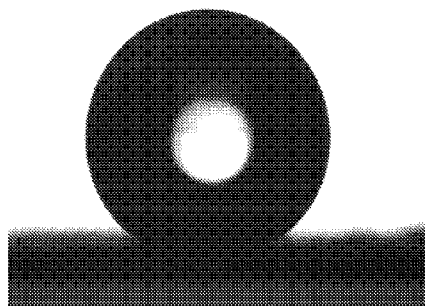


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a polyurethane-acrylic ester water repellent prepared by using double bonds in side chains, belonging to the technical field of environmental-friendly polymers. In the present invention, a bis-hydroxyl small molecule chain extender having a carbon chain structure and containing carbon-carbon double bonds is used to introduce the carbon-carbon double bonds to side chains of polyurethane to adjust the number of double bonds on the waterborne polyurethane segment that participate in a free radical polymerization with acrylate monomer, such that a branched structure is produced, thereby improving the compatibility of polyurethane and acrylate. By means of combining an oxime-terminated structure and fabric, the fabric's fastness is increased. The polyurethane-acrylic ester water repellent prepared by the invention is non-toxic and low in VOCs. After finishing, the physical and chemical properties of the fabric are significantly improved and the fabric has excellent application prospects.

(57) 摘要: 本发明公开了一种利用侧链双键制备的聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂, 属于环保型高分子技术领域。本发明利用具有碳链结构的含碳碳双键的双羟基小分子扩链剂在聚氨酯侧链引入碳碳双键, 调节水性聚氨酯链段上与丙烯酸酯单体参与自由基聚合的双键数目, 产生支化结构, 改善聚氨酯与丙烯酸酯相容性; 通过肟类封端结构与织物结合, 增加织物牢度。经本发明制备的聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂无毒、低 VOC, 整理后织物的物理、化学性能明显改善, 有较好应用前景。



WO 2020/155292 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种利用侧链双键制备的聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂

技术领域

本发明涉及一种利用侧链双键制备的聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂，属于环保型高分子技术领域。

背景技术

随着社会的发展进步，在纺织品的应用中，人们对纺织品的服用性能要求越来越高，不仅仅限于穿着舒适性，还要具备拒水、防紫外、阻燃等功能，因此功能纺织品的研究发展越来越受到人们的关注。拒水纺织品属于功能纺织品的一种，具备防水、防污及自清洁功能，经拒水整理后的织物表面不能被水所润湿，但仍保持了织物的透湿透气性能，达到服用要求。氟元素具有较低的表面能，在拒水的同时还有拒油的作用。在使用时，难于被各种液体润湿或附着，具有较高的热稳定性和化学稳定性。含氟化合物虽具有低浓高效的特质，但是成本较高，洗涤时会影响织物的色光，而且随着环境保护越来越受重视，全球正全面禁止含有全氟辛酸铵（PFOA）、全氟辛烷磺酰基化合物（PFOS）的防水剂，大力推荐无氟防水剂。因此研发无毒、低 VOC 含量、对环境友好的无氟拒水剂以替代目前的含氟类拒水剂已是当前国际上的发展趋势。

水性聚氨酯（WPU）具有不易燃烧、成本低、环保等优点，已广泛应用于水性油墨、涂料、胶黏剂、皮革涂饰剂等领域。然而水性聚氨酯存在耐水性差、光泽牢度低、价格昂贵等缺点，限制了其广泛的应用。科研人员多采用丙烯酸酯类单体与聚氨酯接枝改性制备拒水剂。在制备聚氨酯/丙烯酸酯拒水剂中，由于聚合物中两种组分相容性较差，大多采用化学改性的方法，将水性聚氨酯和丙烯酸酯类单体以化学键结合，提高其牢度。目前多采用向聚氨酯大分子链段末端引入活性双键，再与丙烯酸酯单体发生自由基聚合，从而改善聚氨酯/丙烯酸酯组分的相容性。根据聚氨酯异氰酸根的反应特性，向其分子链段上引入活性双键最常用的方法是在形成聚氨酯预聚体后，加入单羟基的不饱和有机物，如丙烯酸羟甲酯、丙烯酸羟乙酯等，利用其含有的羟基对预聚物的端异氰酸酯基团封端，即在大分子链段末端引入碳碳双键；另一种方法是在聚氨酯分子链段内部引入碳碳双键，加入两端含活泼羟基的不饱和有机化合物，如乙二醇、丁烯二醇、3-己烯-1,6-二醇等，利用活泼羟基将上述单体以扩链的形式引入到大分子链段上。

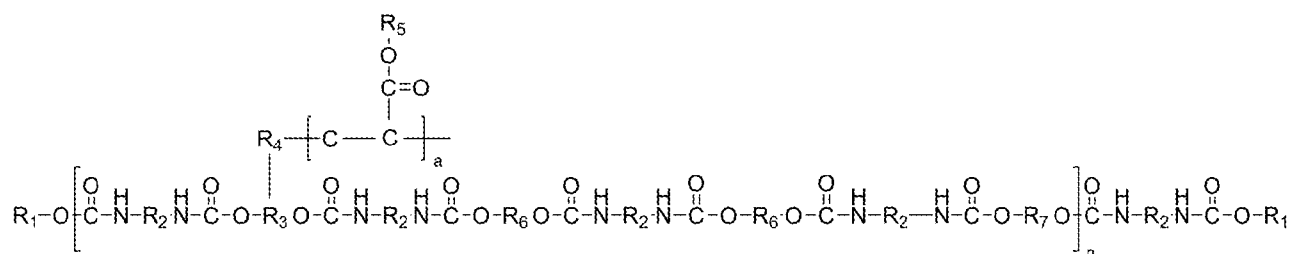
上述两种引入碳碳双键的方法，在一定程度上解决了聚氨酯/丙烯酸酯相容性差的问题，但是同样存在很大弊端，前者引入碳碳双键的方法位于聚氨酯链段的末端，由于异氰酸根基

团已经被部分封端，因此较难获得较大平均分子量的聚氨酯分子，同时分子结构的限制，导致获得的聚氨酯分子上最多只能获得两个活性双键，使得接入的丙烯酸酯单体的数量有限。后者虽在引入更多活性双键的同时在一定程度上获得较大分子量聚氨酯，改善了聚氨酯/丙烯酸酯的相容性，但较大分子量的聚氨酯分子链会使得碳碳双键活性降低，与丙烯酸酯单体不易发生接枝聚合。因此，开发一种新型大分子且双键活性高的拒水剂是有迫切需求的。

发明内容

针对上述问题，本发明通过含碳碳双键的双羟基小分子扩链剂（式II），在聚氨酯分子侧链引入碳碳双键，在增加分子量的同时引入更多的碳碳双键，使得侧链的碳碳双键裸露在外端，便于与丙烯酸酯单体的双键发生自由基聚合。为解决传统拒水剂耐水洗牢度差的问题，本发明采用肟类有机化合物对聚氨酯预聚体末端裸露的异氰酸根封端，可在一定温度下发生解封闭反应。经本发明制备的拒水剂整理后的织物，在焙烘过程中释放出的异氰酸根与含活泼氢的其他基团及织物发生化学反应，建立了聚合物分子间的交联及与织物之间的化学键，赋予产品较高的牢度。

本发明的第一个目的是提供一种聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂，所述拒水剂是在聚氨酯侧链引入碳碳双键，其结构式如式（I）所示：



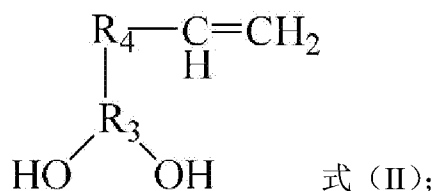
式（I）；

其中， R_1 为肟类封端剂； R_2 为二异氰酸酯单体； R_3 选自任意碳原子数的烷基、苯基、环基、酰基、酯基、羰基、醚基； R_4 选自烷基、环基及其衍生物、苯基及其衍生物； R_5 为碳原子个数 1-18 的碳链； R_6 为聚醚或聚醇多元有机化合物； R_7 为亲水性扩链剂； a ， n 为 1-100 的自然数。

在本发明的一种实施方式中， R_1 为肟类封端剂结构单元； R_2 为二异氰酸酯单体中含脂肪族或芳香族结构单元； R_3 选自任意碳原子数的烷基、苯基、环基、酰基、酯基、羰基、醚基； R_4 选自烷基、环基及其衍生物、苯基及其衍生物； R_5 为碳原子个数 1-18 的碳链； R_6 为聚醚或聚醇多元有机化合物结构单元； R_7 为亲水性扩链剂结构单元； a ， n 为 1-100 的自然数。

本发明的第二个目的是提供上述聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂的制备方法，所述方法包括：

- (1) 利用二异氰酸酯、部分亲水性扩链剂和聚合物多元醇制备聚氨酯预聚体；
- (2) 聚氨酯预聚体与含双碳碳双键的双羟基小分子扩链剂、剩余亲水性扩链剂继续反应一段时间得到侧链含有碳碳双键的水性聚氨酯乳液；所述含双碳碳双键的双羟基小分子扩链剂为式(II)所示化合物；
- (3) 加入肟类封端剂，对异氰酸根封端 ($\text{NCO}\% \leq 0.5\%$)；
- (4) 降温，加入中和剂调节 $\text{pH}=7\sim 8.5$ ；
- (5) 加入去离子水进行乳化得到侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液；
- (6) 将侧链含碳碳双键的聚氨酯乳液与丙烯酸酯类单体在引发剂条件下自由基聚合，得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂；



其中， R_3 选自任意碳原子数的烷基、苯基、环基、酰基、酯基、羰基、醚基； R_4 选自烷基、环基及其衍生物、苯基及其衍生物。

在本发明的一种实施方式中，所述含碳碳双键的双羟基小分子扩链剂包括以下任意一种或多种的混合：、7-辛烯-1,2-二醇、季戊四醇二丙烯酸酯、6-庚烯-2,4-二醇、3-烯丙氧基-1,2-丙二醇、甲基丙烯酸甘油酯 (GM)、三羟甲基丙烷单烯丙基醚、2,2-双羟基甲基丁酸-3-羟基-2-(2-甲基丙烯酰氧基)-丙酯、2-(3-异氰酸根合甲基)-3,5,5-三甲基环己基氨基甲酰基氧)丙烯酸乙酯。

本发明的一种实施方式中，所述步骤(1)中聚氨酯预聚体的异氰酸根与羟基的摩尔比值为 1.1~1.7。

本发明的一种实施方式中，所述步骤(1)中亲水性扩链剂占单体总质量的 4%~11%。

本发明的一种实施方式中，所述步骤(2)中的含碳碳双键的双羟基小分子扩链剂占单体总质量的 1%~10%。

本发明的一种实施方式中，所述步骤(3)中的封端剂与未反应的异氰酸根的摩尔比值为 1.5~2。

本发明的一种实施方式中，所述步骤(4)中的中和度为 80%~100%。

本发明的一种实施方式中，所述步骤(5)加水自乳化按照固含量 20%~40%搅拌而得。

本发明的一种实施方式中，所述步骤(6)中丙烯酸酯单体与侧链含碳碳双键的聚氨酯自乳液中含固量的质量比为 (1~4):1。

本发明的一种实施方式中，所述步骤（6）中丙烯酸酯单体为酯基碳原子数 1-18 的丙烯酸酯。

本发明的一种实施方式中，所述步骤（6）是将丙烯酸酯单体加入到水性聚氨酯乳液内，搅拌乳化一段时间后，加入引发剂聚合得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂。

在本发明的一种实施方式中，所述的二异氰酸酯包括以下任意一种或多种的混合：异氟尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、六次甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、十二烷基苯-2,4-二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯。

在本发明的一种实施方式中，所述的聚合物多元醇包括分子量为 300~2000 的聚醚多元醇、聚酯多元醇的一种或几种的混合：聚四氢呋喃二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚癸二酸二元醇酯二醇、聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇、聚-ε-己内酯二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚碳酸酯二醇、聚丁二烯二醇、丙烯酸酯多元醇。

在本发明的一种实施方式中，所述亲水性扩链剂包括以下任意的一种或几种的混合 2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基丙酸、N-甲基二乙醇胺、二乙烯三胺、三乙醇胺、酒石酸、二羟基半酯、二羟甲基丙酸、二羟基半酯、甲基二乙醇胺、乙二胺基乙磺酸钠。

在本发明的一种实施方式中，所述封端剂包括以下任意一种或几种的混合：丁酮肟、丁脒肟、丙酮肟、甲乙酮肟、甲醛肟、溴酚肟、环己酮肟、正庚醛肟、二甲基乙二肟、四甲基环丁二酮单肟。

在本发明的一种实施方式中，所述中和剂包括三乙胺、氨水、氢氧化钠、盐酸、醋酸、N,N-二甲基乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺的一种或几种混合。

在本发明的一种实施方式中，所述步骤（1）中聚氨酯预聚体的制备方法具体包括：

将聚合物多元醇（占单体总质量的 79%~95%）、亲水性扩链剂（占单体总质量的 4%~11%）、含碳碳双键的双羟基小分子扩链剂（占单体总质量的 1%~10%）在 80~90℃ 下真空干燥出水 3~4 小时。按照异氰酸根与羟基比值在 1.1~1.7，取部分亲水性扩链剂（占亲水性扩链剂总量的 30%~40%）、聚合物多元醇，加入二月桂酸二丁基锡（占参与反应总单体质量的 0.08%），在氮气保护、温度 70~80℃ 下滴加二异氰酸酯，采用二正丁胺法当测定反应体系内-NCO% 值达到理论值后进行下一步（异氰酸根理论剩余量≤32~36%）。

本发明的一种实施方式中，所述步骤（2）具体包括：

在温度 60~65℃ 下加入含碳碳双键的小分子扩链剂（式 II），采用二正丁胺法测定反应体系内-NCO% 含量达到理论值后进行下一步（异氰酸根理论剩余量≤12~16%）。再加入剩余亲

水性扩链剂直到反应体系内-NCO 含量达到理论值（异氰酸根理论剩余量 $\leq 8\%$ ）。

在本发明的一种实施方式中，所述步骤（3）具体包括：

降低温度至 50~60℃，按照加入封端剂对扩链后的聚氨酯封端（封端剂与未反应异氰酸根摩尔比值在 1.5~2），测定 $\text{NCO}\% \leq 0.5\%$ ，完成聚氨酯封端。

在本发明的一种实施方式中，所述步骤（4）、（5）具体包括：

降低温度至室温，加入中和剂（中和度 80%~100%）调节反应 pH（ $\text{pH}=7.5 \pm 0.5$ ），按照固含量 20%~40%加入去离子水并高速搅拌（ $r=1000 \sim 1600 \text{r/min}$ ）自乳化获得水性聚氨酯自乳液。

在本发明的一种实施方式中，所述步骤（6）具体包括：

在温度 40~50℃下，将酯基碳原子数为 1-18 的丙烯酸酯单体缓慢加入到水性聚氨酯乳液内（丙烯酸酯单体总质量与侧链含碳碳双键的聚氨酯固含量比值在（1~4）:1，在高速搅拌机下搅拌 15~20min（ $r=4000 \sim 5000 \text{r/min}$ ），然后静置 1~1.5h 后升高温度至 75~80℃，在 3~4 小时内缓慢滴加引发剂（占丙烯酸酯单体总质量的 0.6~0.8%），保温 2~3h 后降温出料，得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂（WPUA）。

本发明的第三个目的是制备一种疏水织物，所述织物包含上述聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂。

在本发明的一种实施方式中，所述疏水织物的制备工艺包括：采用轧-烘-焙工艺，织物以轧余率 70-150%，浸轧浓度为 20-180g/L，拒水剂乳液后在 60-100℃预烘 1-5min，在 120-160℃焙烘 1-5min。

本发明有益效果：

1、本发明通过含碳碳双键的双羟基小分子扩链剂（式 II），将碳碳双键引入聚氨酯大分子侧链，利用聚氨酯侧链上的活性双键与丙烯酸酯类单体发生自由基聚合，制备聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂。在引入更多活性双键的同时获得较大分子量聚氨酯，使得参与接枝反应的丙烯酸酯单体增加，覆盖在聚氨酯分子链侧端，避免了因大分子链聚氨酯相互缠绕导致聚氨酯分子主链上的碳碳双键活性降低，增大了疏水基团在分子链中的含量，产生支化结构，提高了聚氨酯/丙烯酸酯相容性，获得性能稳定的拒水剂。

2、本发明采用无毒、低 VOC 含量、对环境友好的水性聚氨酯作为乳化剂与丙烯酸酯单体制备拒水剂，在聚氨酯末端采用脲类有机化合物对聚氨酯的异氰酸根封端，其在一定温度下发生解封闭发应，使得裸露在外端的异氰酸根与织物上的活泼氢基团发应，在拒水剂与织物之间通过化学键相互交联，解决了含氟类拒水剂环境污染问题以及长碳链拒水剂耐水洗牢度差的问题，使得织物的接触角高达 152°以上、25 次家庭洗衣机水洗的织物静态水接触角均高于 140°。

附图说明

图 1: 经处理的织物的静态水接触角图。

具体实施方式

下面结合具体实例对本发明作进一步地说明, 所举实例只用于解释本发明, 并非用于限定本发明的范围。

实施例 1

考察不同异氰酸根与羟基摩尔比值对拒水剂的影响:

按以下步骤制备一种聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂并整理织物:

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂的制备:

侧链含碳碳双键的水性聚氨酯自乳液的制备:

(1) 聚四氢呋喃 ($M_n=850$ 、占羟基总质量的 95%)、2,2-二羟甲基丁酸 (占羟基总质量的 4%)、1,5-己二烯-3,4-二醇 (占羟基总质量的 1%) 70℃ 下真空干燥除水 3-4h 后。在氮气保护和催化剂二月桂酸二丁基锡 (占参与反应总单体质量的 0.08%) 存在下, 将异氟尔酮二异氰酸酯缓慢滴加到含有聚四氢呋喃和 30% 的 2,2-二羟甲基丁酸 (异氰酸根与羟基摩尔比值分别为 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7), 反应温度 80℃, 采用二正丁胺法测定反应体系内-NCO 含量达到理论值后进行下一步 (异氰酸根理论剩余量 $\leq 32\%$)。

(2) 降低温度至 60℃, 缓慢滴加三羟甲基丙烷单烯丙基醚 (占羟基总质量的 1%), 测定-NCO% 值达到理论值后 (异氰酸根理论剩余量 $\leq 12\sim 16\%$) 加入 2,2-二羟甲基丁酸 (占羟基总质量的 4%) 保温反应, 直到反应体系内-NCO 含量达到理论值 (异氰酸根理论剩余量 $\leq 8\%$);

(3) 降低温度至 50℃, 丁酮肟对聚氨酯封端 (反应体系内剩余异氰酸根含量与加入封端剂羟基摩尔比值为 1.5), 测定 NCO% $\leq 0.5\%$ 后进行下一步;

(4) 降低温度至室温, 加入三乙胺 (中和度 80%) 调节反应 pH ($pH=7.5\pm 0.5$), 按照固含量 20% 加入去离子水并高速搅拌 ($r=1000r/min$) 自乳化获得水性聚氨酯自乳液。

丙烯酸酯与侧链含碳碳双键水性聚氨酯自乳液反应制备拒水剂:

取上述侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液升温至 50℃, 按照丙烯酸十二酯: 丙烯酸丁酯: 甲基丙烯酸甲酯摩尔比=1:1:1, (丙烯酸酯单体与侧链含碳碳双键聚氨酯自乳液中含固量的质量比为 1:1) 逐滴加入到聚氨酯乳液内, 在高速搅拌机下搅拌 15min ($r=4000r/min$), 然后静置 1h 后升高温度至 75℃, 在 3 小时内缓慢滴加过硫酸钾引发剂 (占丙烯酸酯单体总质量的 0.6%), 保温 3h 后降温出料, 得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂 (WPUA)。

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂处理织物:

采用轧-烘-焙工艺，织物以轧余率 70%，浸轧浓度为 180g/L，拒水剂乳液后在 100℃预烘 3min，在 140℃焙烘 3min。处理后织物相关参数见表 1。

表 1 不同异氰酸根与羟基摩尔比值制备的拒水剂性能

不同异氰酸根与羟基摩尔比值		1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
接触角/°		-	158	156	157	154	153	-
耐静水压/Kpa		-	20.9	20.7	19.9	21.0	20.6	-
磨损量/%		-	0.82	0.81	0.79	0.83	0.80	-
透湿量/g/（m2.24h）		-	913	920	917	914	915	-
抗起毛起球性能		-	5 级	5 级	5 级	5 级	5 级	-
白度		-	84	83	84	82	85	-
断裂强力/N	经向	-	610	621	617	621	614	-
	纬向	-	582	594	587	593	587	-
耐水洗/°	5	-	151	153	152	150	150	-
	10	-	149	151	150	149	149	-
	15	-	148	148	147	146	147	-
	20	-	145	144	146	144	145	-
	25	-	142	141	145	141	143	-

注：耐水洗测试根据 AATCC Test Method 61-2010《耐洗色牢度》中的 2A 测试标准进行，一次 AATCC 2A 标准的皂洗相当于 5 次普通家庭洗衣机的洗涤；在异氰酸根与羟基比值在 1.1 时，预聚体不易乳化，得到以异氰酸根封端的聚氨酯预聚体；在比值为 1.7 时，聚氨酯预聚体分子量过大，体系内残留-NCO 含量增多，加水乳化是生成较多拒水性强脲基，乳液粒径过大，储存稳定性变差。

产品疏水效果：对比在不同比值下制备的聚氨酯丙烯酸酯拒水剂，当比值为 1.1 或 1.7 时，制备出的聚氨酯乳液不稳定，无法有效与丙烯酸酯类单体发生自由基聚合。比值在 1.2-1.6 时，拒水剂稳定，拒水效果较好，具备良好的抗起毛起球性能。

产品耐水洗牢度：在比值为 1.2-1.6 时制备的拒水剂乳液整理织物后，经过相当于 25 次家庭洗衣机水洗的织物静态水接触角（疏水性）均高于 140°，具备较高的疏水性，说明利用本发明制备的拒水剂整理的织物具有较高的耐水洗牢度。

产品疏水效果重复性：利用异氰酸根与羟基摩尔比值为 1.2-1.6 时整理织物，经 10 次分批次整理，每次整理织物的静态水接触角的范围误差为±1°，由接触角数据可知，织物疏水效果重复性好。

实施例 2

考察丙烯酸酯与水性聚氨酯自乳液的反应条件对拒水剂的影响：

聚氨酯自乳液的制备：选择异氰酸根与羟基摩尔比值为 1.3，其他条件参照实施例 1，制备得到聚氨酯自乳液。

丙烯酸酯与侧链含碳碳双键水性聚氨酯自乳液反应制备拒水剂：

取上述侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液升温至 50℃，将丙烯酸十二酯：丙烯酸丁酯：甲基丙烯酸甲酯摩尔比分别替换为 2:1:0，1:2:0，0:2:1，0:1:2（丙烯酸酯单体与侧链含碳碳双键聚氨酯自乳液中含固量的质量比为 1:1）逐滴加入到聚氨酯乳液内，在高速搅拌机下搅拌 15min（ $r=4000\text{r/min}$ ），然后静置 1h 后升高温度至 75℃，在 3 小时内缓慢滴加过硫酸钾引发剂（占丙烯酸酯单体总质量的 0.6%），保温 3h 后降温出料，得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂（WPUA）。

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂处理织物：

采用轧-烘-焙工艺，织物以轧余率 70%，浸轧浓度为 180g/L，拒水剂乳液后在 100℃预烘 3min，在 140℃焙烘 3min。处理后织物相关参数见表 2。

表 2 不同丙烯酸酯单体反应制备的拒水剂性能

丙烯酸十二酯：丙烯酸丁酯：甲基丙烯酸甲酯摩尔比值		2:1:0	1:2:0	0:2:1	0:1:2
接触角/°		156	158	154	157
耐静水压/Kpa		20.8	21.0	20.9	21.1
磨损量/%		0.78	0.76	0.77	0.80
透湿量/g/（m ² .24h）		927	930	931	929
抗起毛起球性能		5 级	5 级	5 级	5 级
白度		82	83	85	81
断裂强力/N	经向	678	680	687	681
	纬向	625	620	631	627
耐水洗/°	5	152	153	152	155
	10	150	151	148	151
	15	149	149	145	147
	20	147	147	143	145
	25	144	143	142	143

注：耐水洗测试根据 AATCC Test Method 61-2010《耐洗色牢度》中的 2A 测试标准进行一次 AATCC 2A 标准的皂洗相当于 5 次普通家庭洗衣机的洗涤。

产品疏水效果：对比在不同丙烯酸酯单体比值下制备的聚氨酯丙烯酸酯拒水剂，拒水剂稳定，整理织物拒水效果较好，具备良好的抗起毛起球性能。

产品耐水洗牢度：对比在不同丙烯酸酯单体比值下制备的聚氨酯丙烯酸酯拒水剂，经过相当于 25 次家庭洗衣机水洗的织物静态水接触角（疏水性）均高于 142° ，具备较高的疏水性，说明利用本发明制备的拒水剂整理的织物具有较高的耐水洗牢度。

产品疏水效果重复性：对比在不同丙烯酸酯单体比值下制备的聚氨酯丙烯酸酯拒水剂，经 10 次分批次整理，每次整理织物的静态水接触角的范围误差为 $\pm 1^{\circ}$ ，由接触角数据可知，织物疏水效果重复性好。

实施例 3

按以下步骤制备一种聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂并整理织物：

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂的制备：

侧链含碳碳双键的水性聚氨酯自乳液的制备：

(1) 聚丙二醇 ($M_n=2000$ 、占羟基总质量的 79%)、2,2-二羟甲基丙酸 (占羟基总质量的 11%)、7-辛烯-1,2-二醇 (占羟基总质量的 10%) 70°C 下真空干燥除水 3-4h 后。在氮气保护和催化剂二月桂酸二丁基锡 (占参与反应总单体质量的 0.08%) 存在下，将对苯二异氰酸酯缓慢滴加到含有聚丙二醇和 30% 的 2,2-二羟甲基丙酸 (异氰酸根与羟基摩尔比值为 1.3)，反应温度 80°C ，采用二正丁胺法测定反应体系内-NCO 含量达到理论值后进行下一步 (异氰酸根理论剩余量 $\leq 32\%$)。

(2) 降低温度至 65°C ，缓慢滴加 7-辛烯-1,2-二醇 (占羟基总质量的 10%)，测定-NCO% 值达到理论值后 (异氰酸根理论剩余量 $\leq 12\%$) 加入 2,2-二羟甲基丁酸 (占羟基总质量的 11%) 保温反应，直到反应体系内-NCO 含量达到理论值 (异氰酸根理论剩余量 $\leq 8\%$)；

(3) 降低温度至 60°C ，正庚醛肟对聚氨酯封端 (反应体系内剩余异氰酸根含量与加入封端剂羟基摩尔比值为 2)，测定 $\text{NCO}\% \leq 0.5\%$ 后进行下一步；

(4) 降低温度至室温，加入三乙胺 (中和度 100%) 调节反应 pH ($\text{pH}=7.5 \pm 0.5$)，按照固含量 40% 加入去离子水并高速搅拌 ($r=1600\text{r/min}$) 自乳化获得水性聚氨酯自乳液。

丙烯酸酯与侧链含碳碳双键水性聚氨酯自乳液反应制备拒水剂：

取上述侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液升温至 40°C ，按照丙烯酸十八酯：丙烯酸十四酯：甲基丙烯酸甲酯=2:1，(丙烯酸酯单体与侧链含碳碳双键聚氨酯自乳液中含固量的质量比为 4:1) 逐滴加入到聚氨酯乳液内，在高速搅拌机下搅拌 20min ($r=5000\text{r/min}$)，然后静置 1.5h 后升高温度至 80°C ，在 4 小时内缓慢滴加过硫酸钾引发剂 (占丙烯酸酯单体总质量的 0.8%)，保温 2h 后降温出料，得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂 (WPUA)。

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂处理织物：

采用轧-烘-焙工艺，织物以轧余率 150%，浸轧浓度为 20g/L，拒水剂乳液后在 60°C 预烘

5min, 在 160℃焙烘 1min。处理后织物相关参数见表 3。

实施例 4

按以下步骤制备一种聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂并整理织物:

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂的制备:

侧链含碳碳双键的水性聚氨酯自乳液的制备:

(1) 聚-ε-己内酯二醇 (Mn=300、占羟基总质量的 80%)、2,2-二羟甲基丁酸 (占羟基总质量的 10%)、6-庚烯-2,4-二醇 (占羟基总质量的 10%) 70℃下真空干燥除水 3-4h。在氮气保护和催化剂二月桂酸二丁基锡 (占参与反应总单体质量的 0.08%) 存在下, 将二苯基甲烷二异氰酸酯缓慢滴加到含有聚-ε-己内酯二醇和 30%的二羟甲基丙酸 (异氰酸根与羟基摩尔比值为 1.3), 反应温度 75℃, 采用二正丁胺法测定反应体系内-NCO 含量达到理论值后进行下一步 (异氰酸根理论剩余量≤32%);

(2) 降低温度至 60℃, 缓慢滴加 6-庚烯-2,4-二醇 (占羟基总质量的 10%), 测定-NCO% 值达到理论值后 (异氰酸根理论剩余量≤14%) 加入 2,2-二羟甲基丁酸 (占羟基总质量的 10%) 保温反应, 直到反应体系内-NCO 含量达到理论值 (异氰酸根理论剩余量≤8%);

(3) 降低温度至 50℃, 环己酮肟对聚氨酯封端 (反应体系内剩余异氰酸根含量与加入封端剂羟基摩尔比值为 1.8), 测定 NCO%≤0.5%后进行下一步;

(4) 降低温度至室温, 加入三乙胺 (中和度 90%) 调节反应 pH (pH=7.5±0.5), 按照固含量 30%加入去离子水并高速搅拌 (r=1600r/min) 自乳化获得水性聚氨酯自乳液。

丙烯酸酯与侧链含碳碳双键水性聚氨酯自乳液反应制备拒水剂:

取上述侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液升温至 50℃, 按照甲基丙烯酸十二酯: 丙烯酸丁酯=1:2, (丙烯酸酯单体与侧链含碳碳双键聚氨酯自乳液中含固量的质量比为 3:1) 逐滴加入到聚氨酯乳液内, 在高速搅拌机下搅拌 15min (r=4500r/min), 然后静置 1h 后升高温度至 75℃, 在 3.5 小时内缓慢滴加偶氮二异丁腈引发剂 (占丙烯酸酯单体总质量的 0.7%), 保温 3h 后降温出料, 得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂 (WPUA)。

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂处理织物:

采用轧-烘-焙工艺, 织物以轧余率 100%, 浸轧浓度为 120g/L, 拒水剂乳液后在 90℃预烘 3min, 在 140℃焙烘 2min。处理后织物相关参数见表 3。

实施例 5

按以下步骤制备一种聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂并整理织物:

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂的制备:

侧链含碳碳双键的水性聚氨酯自乳液的制备:

(1) 聚己二酸乙二醇酯二醇 ($M_n=1500$ 、占羟基总质量的 85%)、N-甲基二乙醇胺 (占羟基总质量的 10%)、季戊四醇二丙烯酸酯 (占羟基总质量的 5%) 70°C 下真空干燥除水 3-4h。在氮气保护和催化剂二月桂酸二丁基锡 (占参与反应总单体质量的 0.08%) 存在下, 将 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯缓慢滴加到含有聚己二酸乙二醇酯二醇和 30% 的 N-甲基二乙醇胺 (异氰酸根与羟基摩尔比值为 1.3), 反应温度 80°C , 采用二正丁胺法测定反应体系内-NCO 含量达到理论值后进行下一步 (异氰酸根理论剩余量 $\leq 32\%$)。

(2) 降低温度至 50°C , 缓慢滴加季戊四醇二丙烯酸酯 (占羟基总质量的 5%), 测定-NCO% 值达到理论值后 (异氰酸根理论剩余量 $\leq 14\%$) 加入 N-甲基二乙醇胺 (占羟基总质量的 10%) 保温反应, 直到反应体系内-NCO 含量达到理论值 (异氰酸根理论剩余量 $\leq 8\%$);

(3) 降低温度至 60°C , 丁酮肟对聚氨酯封端 (反应体系内剩余异氰酸根含量与加入封端剂羟基摩尔比值为 1.6), 测定 $\text{NCO}\% \leq 0.5\%$ 后进行下一步;

(4) 降低温度至室温, 加入盐酸 (中和度 85%) 调节反应 pH ($\text{pH}=7.5\pm 0.5$), 按照固含量 35% 加入去离子水并高速搅拌 ($r=1600\text{r/min}$) 自乳化获得水性聚氨酯自乳液。

丙烯酸酯与侧链含碳碳双键水性聚氨酯自乳液反应制备拒水剂:

取上述侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液升温至 45°C , 按照丙烯酸十八酯: 丙烯酸丁酯=2:1, (丙烯酸酯单体与侧链含碳碳双键聚氨酯自乳液中含固量的质量比为 2:1) 逐滴加入到聚氨酯乳液内, 在高速搅拌机下搅拌 20min ($r=5000\text{r/min}$), 然后静置 1.5h 后升高温度至 80°C , 在 4 小时内缓慢滴加偶氮二异丁腈引发剂 (占丙烯酸酯单体总质量的 0.6%), 保温 2h 后降温出料, 得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂 (WPUA)。

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂处理织物:

采用轧-烘-焙工艺, 织物以轧余率 80%, 浸轧浓度为 160g/L, 拒水剂乳液后在 70°C 预烘 5min, 在 150°C 焙烘 4min。处理后织物相关参数见表 3。

实施例 6

按以下步骤制备一种聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂并整理织物:

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂的制备:

侧链含碳碳双键的水性聚氨酯自乳液的制备:

(1) 聚乙二醇 ($M_n=600$ 、占羟基总质量的 90%)、二乙烯三胺 (占羟基总质量的 4%)、甲基丙烯酸甘油酯 (占羟基总质量的 6%) 70°C 下真空干燥除水 3-4h。在氮气保护和催化剂二月桂酸二丁基锡 (占参与反应总单体质量的 0.08%) 存在下, 将间苯二异氰酸酯缓慢滴加到含有聚乙二醇和 30% 的二乙烯三胺 (异氰酸根与羟基摩尔比值为 1.3), 反应温度 70°C , 采用二正丁胺法测定反应体系内-NCO 含量达到理论值后进行下一步 (异氰酸根理论剩余量 $\leq 32\%$)。

(2) 降低温度至 60℃, 缓慢滴加甲基丙烯酸甘油酯(占羟基总质量的 6%), 测定-NCO% 值达到理论值后(异氰酸根理论剩余量≤14%)加入二乙烯三胺(占羟基总质量的 4%)保温反应, 直到反应体系内-NCO 含量达到理论值(异氰酸根理论剩余量≤8%);

(3) 降低温度至 50℃, 二甲基乙二肟对聚氨酯封端(反应体系内剩余异氰酸根含量与加入封端剂羟基摩尔比值为 1.5), 测定 NCO%≤0.5%后进行下一步;

(4) 降低温度至室温, 加入盐酸(中和度 95%)调节反应 pH (pH=7.5±0.5), 按照固含量 25%加入去离子水并高速搅拌(r=1600r/min)自乳化获得水性聚氨酯自乳液。

丙烯酸酯与侧链含碳碳双键水性聚氨酯自乳液反应制备拒水剂:

取上述侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液升温至 40℃, 按照丙烯酸己酯: 甲基丙烯酸己酯: 甲基丙烯酸辛酯=1:1:1, (丙烯酸酯单体与侧链含碳碳双键聚氨酯自乳液中含固量的质量比为 3:1) 逐滴加入到聚氨酯乳液内, 在高速搅拌机下搅拌 15min (r=5000r/min), 然后静置 1 h 后升高温度至 75℃, 在 4 小时内缓慢滴加过硫酸钾引发剂(占丙烯酸酯单体总质量的 0.7%), 保温 3h 后降温出料, 得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂(WPUA)。

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂处理织物:

采用轧-烘-焙工艺, 织物以轧余率 70%, 浸轧浓度为 180g/L, 拒水剂乳液后在 60℃预烘 5min, 在 150℃焙烘 2min。处理后织物相关参数见表 3。

对照例 1

按以下步骤制备**嵌段式水性聚氨酯改性丙烯酸酯类拒水剂**并整理织物:

末端含碳碳双键水性聚氨酯自乳液的制备:

(1) 聚四氢呋喃(Mn=850、占羟基总质量的 95%)、2,2-二羟甲基丁酸(占羟基总质量的 4%)、丙烯酸羟乙酯(占羟基总质量的 1%) 70℃下真空干燥除水 2-3h 后。在氮气保护和催化剂二月桂酸二丁基锡(占参与反应总单体质量的 0.08%)存在下, 将异氟尔酮二异氰酸酯缓慢滴加到含有聚四氢呋喃和 30%的 2,2-二羟甲基丁酸(异氰酸根与羟基摩尔比值为 1.3), 反应温度 80℃, 采用二正丁胺法测定反应体系内-NCO 含量达到理论值后进行下一步(异氰酸根理论剩余量≤32%)。

(2) 降低温度至 60℃, 缓慢滴加入 2,2-二羟甲基丁酸(占羟基总质量的 4%)保温反应, 直到反应体系内-NCO 含量达到理论值(异氰酸根理论剩余量≤8%);

(3) 降低温度至 50℃, 加入丙烯酸羟乙酯对聚氨酯封端(反应体系内剩余异氰酸根含量与加入封端剂羟基摩尔比值为 1.5), 测定 NCO%≤0.5%后进行下一步;

(4) 降低温度至室温, 加入三乙胺(中和度 80%)调节反应 pH (pH=7.5±0.5), 按照固含量 20%加入去离子水并高速搅拌(r=1000r/min)自乳化获得水性聚氨酯自乳液。

丙烯酸酯与侧链含碳碳双键水性聚氨酯自乳液反应制备拒水剂：

取上述侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液升温至 50℃，按照丙烯酸十二酯：丙烯酸丁酯：甲基丙烯酸甲酯=1:1:1，（丙烯酸酯单体与侧链含碳碳双键聚氨酯自乳液中含固量的质量比为 1:1）逐滴加入到聚氨酯乳液内，在高速搅拌机下搅拌 15min（ $r=4000\text{r/min}$ ），然后静置 1h 后升高温度至 75℃，在 3 小时内缓慢滴加过硫酸钾引发剂（占丙烯酸酯单体总质量的 0.6%），保温 3h 后降温出料，得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂（WPUA）。

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂处理织物：

采用轧-烘-焙工艺，织物以轧余率 70%，浸轧浓度为 180g/L，拒水剂乳液后在 100℃预烘 3min，在 140℃焙烘 3min。处理后织物相关参数见表 3。

对照例 2

按以下步骤制备**接枝式水性聚氨酯改性丙烯酸酯类拒水剂**并整理织物：

主链内部含碳碳双键水性聚氨酯自乳液的制备：

（1）聚四氢呋喃（ $M_n=850$ 、占羟基总质量的 95%）、2,2-二羟甲基丁酸（占羟基总质量的 4%）、丁烯二醇（占羟基总质量的 1%）70℃下真空干燥除水 2-3h 后。在氮气保护和催化剂二月桂酸二丁基锡（占参与反应总单体质量的 0.08%）存在下，将异氟尔酮二异氰酸酯缓慢滴加到含有聚四氢呋喃和 30%的 2,2-二羟甲基丁酸（异氰酸根与羟基摩尔比值为 1.3），反应温度 80℃，采用二正丁胺法测定反应体系内-NCO 含量达到理论值后进行下一步（异氰酸根理论剩余量 $\leq 32\%$ ）。

（2）降低温度至 60℃，缓慢滴加丁烯二醇（占羟基总质量的 1%），测定-NCO%值达到理论值后（异氰酸根理论剩余量 $\leq 14\%$ ）加入 2,2-二羟甲基丁酸占羟基总质量的 4%）保温反应，直到反应体系内-NCO 含量达到理论值（异氰酸根理论剩余量 $\leq 8\%$ ）；

（3）降低温度至 50℃，加入丁酮肟对聚氨酯封端（反应体系内剩余异氰酸根含量与加入封端剂羟基摩尔比值为 1.5），测定 $\text{NCO}\% \leq 0.5\%$ 后进行下一步；

（4）降低温度至室温，加入三乙胺（中和度 80%）调节反应 pH（ $\text{pH}=7.5 \pm 0.5$ ），按照固含量 20%加入去离子水并高速搅拌（ $r=1000\text{r/min}$ ）自乳化获得水性聚氨酯自乳液。

丙烯酸酯与主链含碳碳双键水性聚氨酯自乳液反应制备拒水剂：

取上述侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液升温至 50℃，按照丙烯酸十二酯：丙烯酸丁酯：甲基丙烯酸甲酯=1:1:1，（丙烯酸酯单体与侧链含碳碳双键聚氨酯自乳液中含固量的质量比为 1:1）逐滴加入到聚氨酯乳液内，在高速搅拌机下搅拌 15min（ $r=4000\text{r/min}$ ），然后静置 1h 后升高温度至 75℃，在 3 小时内缓慢滴加过硫酸钾引发剂（占丙烯酸酯单体总质量的 0.6%），保温 3h 后降温出料，得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂（WPUA）。

聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂处理织物：

采用轧-烘-焙工艺，织物以轧余率 70%，浸轧浓度为 180g/L，拒水剂乳液后在 100℃ 预烘 3min，在 140℃ 焙烘 3min。处理后织物相关参数见表 3。

对照例 3

参照实施例 6，其他条件不变，将含双羟基的双键单体替换为 1,5-己二烯-3,4-二醇，制备得到疏水织物。相关测试结果见表 3。

表 3 不同拒水剂处理后的织物相关参数

	实施例	实施例	实施例	实施例	对照例	对照例	对照例
	3	4	5	6	1	2	3
接触角/°	157	158	154	156	135	140	145
耐静水压/Kpa	20.8	21.0	20.9	20.7	18.4	19.0	19.5
磨损量/%	0.79	0.72	0.78	0.80	2.1	1.6	1.2
透湿量/g/(m ² ·24h)	930	928	921	924	706	821	843
抗起毛起球性能	5 级	5 级	5 级	5 级	3 级	4 级	4 级
白度	81	82	84	87	65	72	75
断裂强力	经向	678	676	690	684	521	621
	/N 纬向	623	619	617	624	501	598
耐水洗/°	5	154	154	153	154	130	138
	10	151	153	150	151	125	137
	15	150	150	149	148	120	135
	20	148	147	146	145	118	132
	25	145	143	144	143	115	131

注：耐水洗测试根据 AATCC Test Method 61-2010《耐洗色牢度》中的 2A 测试标准进行。一次 AATCC 2A 标准的皂洗相当于 5 次普通家庭洗衣机的洗涤。

产品疏水效果：本发明利用含双碳碳双键的双羟基小分子扩链剂在聚氨酯侧链引入碳碳双键（实施例 1-6），与在聚氨酯末端引入碳碳双键（对照例 1）以及在聚氨酯主链内部引入碳碳双键（对照例 2、对照例 3）相比，按照实施例 1-6 步骤所制备拒水剂较稳定，整理织物拒水效果较好，具备良好的抗起毛起球性能。

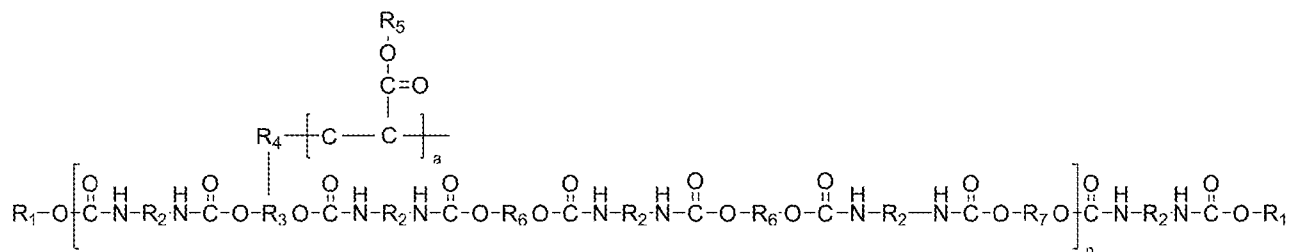
产品耐水洗牢度：对比实施例 1-6 在不同丙烯酸酯单体比值下制备的聚氨酯丙烯酸酯拒水剂，经过相当于 25 次家庭洗衣机水洗的织物静态水接触角（疏水性）均高于 142°，具备较高的疏水性，说明利用本发明制备的拒水剂整理的织物具有较高的耐水洗牢度。

产品疏水效果重复性：对比实施例 1-6 在不同丙烯酸酯单体比值下制备的聚氨酯丙烯酸酯拒水剂，经 10 次分批次整理，每次整理织物的静态水接触角的范围误差为±1°，由接触角

数据可知，织物疏水效果重复性好。

以上所述，仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

1、一种聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂，其特征在于，所述拒水剂是在聚氨酯侧链引入碳碳双键，其结构式如式 (I) 所示：



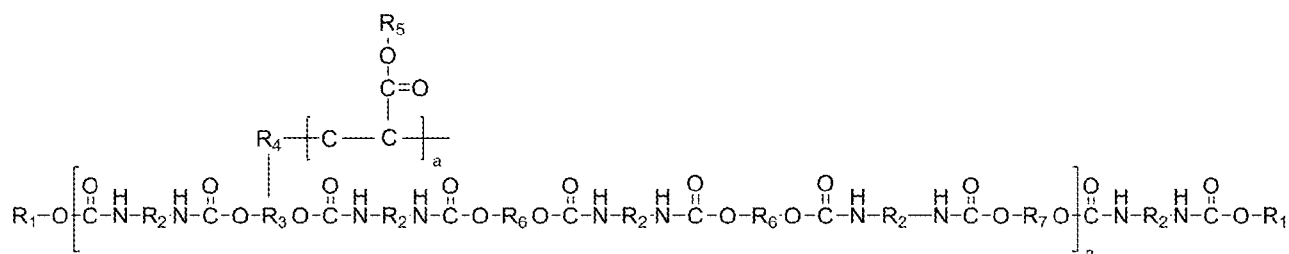
式 (I)；

其中， R_1 为脰类封端； R_2 为二异氰酸酯单体； R_3 选自任意碳原子数的烷基、苯基、环基、酰基、酯基、羰基、醚基； R_4 选自烷基、环基及其衍生物、苯基及其衍生物； R_5 为碳原子个数 1-18 的碳链； R_6 为聚醚或聚醇多元有机化合物； R_7 为亲水性扩链剂； a ， n 为 1-100 的自然数；

所述拒水剂是利用如下方法制备得到的：

- (1) 利用二异氰酸酯、部分亲水性扩链剂和聚合物多元醇制备聚氨酯预聚体；
- (2) 聚氨酯预聚体与含双碳碳双键的双羟基小分子扩链剂、剩余亲水性扩链剂继续反应一段时间得到侧链含有碳碳双键的水性聚氨酯乳液；所述含双碳碳双键的双羟基小分子扩链剂包括以下任意一种或多种的混合：7-辛烯-1,2-二醇、季戊四醇二丙烯酸酯、6-庚烯-2,4-二醇、3-烯丙氧基-1,2-丙二醇、甲基丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷单烯丙基醚、2,2-双羟基甲基丁酸-3-羟基-2-(2-甲基丙烯酰氧基)-丙酯、2-(3-异氰酸根合甲基)-3,5,5-三甲基环己基氨基甲酰基(氧)丙烯酸乙酯；
- (3) 加入脰类封端剂，对异氰酸根封端 ($\text{NCO}\% \leq 0.5\%$)；
- (4) 降温，加入中和剂调节 $\text{pH}=7\sim 8.5$ ；
- (5) 加入去离子水进行乳化得到侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液；
- (6) 将侧链含碳碳双键的聚氨酯乳液与丙烯酸酯类单体在引发剂条件下自由基聚合，得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂。

2、一种聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂，其特征在于，所述拒水剂是在聚氨酯侧链引入碳碳双键，其结构式如式 (I) 所示：

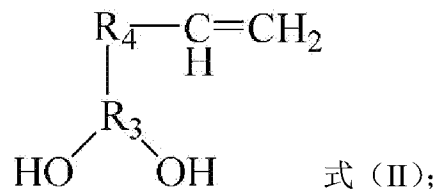


式 (I);

其中, R_1 为肟类封端剂; R_2 为二异氰酸酯单体; R_3 选自任意碳原子数的烷基、苯基、环基、酰基、酯基、羰基、醚基; R_4 选自烷基、环基及其衍生物、苯基及其衍生物; R_5 为碳原子个数 1-18 的碳链; R_6 为聚醚或聚醇多元有机化合物; R_7 为亲水性扩链剂; a, n 为 1-100 的自然数。

3、一种权利要求 2 所述的聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂的制备方法, 其特征在于, 所述方法包括:

- (1) 利用二异氰酸酯、部分亲水性扩链剂和聚合物多元醇制备聚氨酯预聚体;
- (2) 聚氨酯预聚体与含双碳碳双键的双羟基小分子扩链剂、剩余亲水性扩链剂继续反应一段时间得到侧链含有碳碳双键的水性聚氨酯乳液; 所述含双碳碳双键的双羟基小分子扩链剂为式 (II) 所示化合物;
- (3) 加入肟类封端剂, 对异氰酸根封端 ($NCO\% \leq 0.5\%$);
- (4) 降温, 加入中和剂调节 $pH=7\sim 8.5$;
- (5) 加入去离子水进行乳化得到侧链含碳碳双键的水性聚氨酯乳液;
- (6) 将侧链含碳碳双键的聚氨酯乳液与丙烯酸酯类单体在引发剂条件下自由基聚合, 得到聚氨酯-丙烯酸酯类拒水剂;



其中, R_3 选自任意碳原子数的烷基、苯基、环基、酰基、酯基、羰基、醚基; R_4 选自烷基、环基及其衍生物、苯基及其衍生物。

4、根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 所述含碳碳双键的双羟基小分子扩链剂包括以下任意一种或多种的混合: 7-辛烯-1,2-二醇、季戊四醇二丙烯酸酯、6-庚烯-2,4-二醇、3-烯丙氧基-1,2-丙二醇、甲基丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷单烯丙基醚、2,2-双羟基甲基丁酸-3-羟基-2-(2-甲基丙烯酰氧基)-丙酯、2-(3-异氰酸根合甲基)-3,5,5-三甲基环己基氨基甲酰基氧) 丙烯酸乙酯。

5、根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 中聚氨酯预聚体的异氰酸根与羟基的摩尔比值为 1.1~1.7。

6、根据权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 中聚氨酯预聚体的异氰酸根与羟基的摩尔比值为 1.1~1.7。

7、根据权利要求3所述的方法，其特征在于，所述步骤（1）中亲水性扩链剂占单体总质量的4%~11%。

8、根据权利要求4所述的方法，其特征在于，所述步骤（2）中的含碳碳双键的双羟基小分子扩链剂占单体总质量的1%~10%。

9、根据权利要求3所述的方法，其特征在于，所述步骤（5）加水自乳化按照固含量20%~40%搅拌而得。

10、根据权利要求4所述的方法，其特征在于，所述步骤（5）加水自乳化按照固含量20%~40%搅拌而得。

11、根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述步骤（5）加水自乳化按照固含量20%~40%搅拌而得。

12、根据权利要求6所述的方法，其特征在于，所述步骤（5）加水自乳化按照固含量20%~40%搅拌而得。

13、根据权利要求7所述的方法，其特征在于，所述步骤（5）加水自乳化按照固含量20%~40%搅拌而得。

14、根据权利要求8所述的方法，其特征在于，所述步骤（5）加水自乳化按照固含量20%~40%搅拌而得。

15、根据权利要求3-14任一所述的方法，其特征在于，所述步骤（6）中丙烯酸酯单体与侧链含碳碳双键的聚氨酯自乳液中含固量的质量比为（1~4）:1。

16、权利要求2所述的拒水剂在疏水技术领域中的应用。

17、一种疏水织物，其特征在于，将织物浸渍于含有权利要求2所述的拒水剂的处理液中进行处理后，轧烘焙后即得疏水织物。

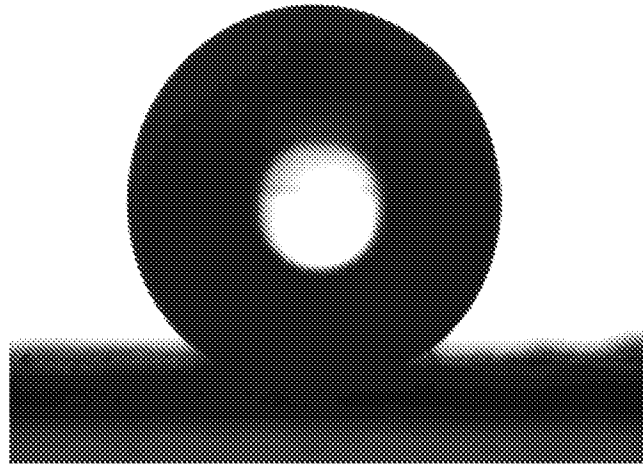


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/077205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER D06M 15/568(2006.01)i; D06M 15/572(2006.01)i; C08G 18/10(2006.01)i; C08G 18/12(2006.01)i; C08G 18/67(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D06M; C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNKI; CNABS; WPI; EPODCOC; ISI Web of Knowledge: 拒水剂, 聚氨酯, 丙烯酸酯, 扩链剂, 增链剂, 二醇, 三羟甲基丙烷单烯丙基醚, 江南大学, repellent, polyurethane, acrylate, chain extender, diol, trihydroxymethyl propane allyl ether																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 108978226 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 11 December 2018 (2018-12-11) entire document</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101475679 A (ZHONGSHAN DAQIAO CHEMICAL INDUSTRY GROUP CO., LTD.) 08 July 2009 (2009-07-08) entire document</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104611933 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 13 May 2015 (2015-05-13) entire document</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105064036 A (DYMATIC CHEMICALS, INC.) 18 November 2015 (2015-11-18) entire document</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	CN 108978226 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 11 December 2018 (2018-12-11) entire document	1-17	A	CN 101475679 A (ZHONGSHAN DAQIAO CHEMICAL INDUSTRY GROUP CO., LTD.) 08 July 2009 (2009-07-08) entire document	1-17	A	CN 104611933 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 13 May 2015 (2015-05-13) entire document	1-17	A	CN 105064036 A (DYMATIC CHEMICALS, INC.) 18 November 2015 (2015-11-18) entire document	1-17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	CN 108978226 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 11 December 2018 (2018-12-11) entire document	1-17															
A	CN 101475679 A (ZHONGSHAN DAQIAO CHEMICAL INDUSTRY GROUP CO., LTD.) 08 July 2009 (2009-07-08) entire document	1-17															
A	CN 104611933 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 13 May 2015 (2015-05-13) entire document	1-17															
A	CN 105064036 A (DYMATIC CHEMICALS, INC.) 18 November 2015 (2015-11-18) entire document	1-17															
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 25 June 2019		Date of mailing of the international search report 09 October 2019															
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/077205

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108978226	A	11 December 2018	None			
CN	101475679	A	08 July 2009	CN	101475679	B	18 May 2011
CN	104611933	A	13 May 2015	CN	104611933	B	07 September 2016
CN	105064036	A	18 November 2015	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/077205

A. 主题的分类 D06M 15/568(2006.01)i; D06M 15/572(2006.01)i; C08G 18/10(2006.01)i; C08G 18/12(2006.01)i; C08G 18/67(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) D06M; C08G 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNKI;CNABS;WPI;EPDOC;ISI Web of Knowledge:拒水剂, 聚氨酯, 丙烯酸酯, 扩链剂, 增链剂, 二醇, 三羟甲基丙烷单烯丙基醚, 江南大学, repellent, polyurethane, acrylate, chain extender, diol, trihydroxymethyl propane allyl ether																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 108978226 A (江南大学) 2018年 12月 11日 (2018 - 12 - 11) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101475679 A (中山大桥化工集团有限公司) 2009年 7月 8日 (2009 - 07 - 08) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104611933 A (北京理工大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105064036 A (广东德美精细化工股份有限公司) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 108978226 A (江南大学) 2018年 12月 11日 (2018 - 12 - 11) 全文	1-17	A	CN 101475679 A (中山大桥化工集团有限公司) 2009年 7月 8日 (2009 - 07 - 08) 全文	1-17	A	CN 104611933 A (北京理工大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 全文	1-17	A	CN 105064036 A (广东德美精细化工股份有限公司) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 全文	1-17
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
A	CN 108978226 A (江南大学) 2018年 12月 11日 (2018 - 12 - 11) 全文	1-17															
A	CN 101475679 A (中山大桥化工集团有限公司) 2009年 7月 8日 (2009 - 07 - 08) 全文	1-17															
A	CN 104611933 A (北京理工大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 全文	1-17															
A	CN 105064036 A (广东德美精细化工股份有限公司) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 全文	1-17															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2019年 6月 25日		国际检索报告邮寄日期 2019年 10月 9日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 李晨 电话号码 62084450															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/077205

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108978226	A	2018年 12月 11日	无	
CN	101475679	A	2009年 7月 8日	CN 101475679	B 2011年 5月 18日
CN	104611933	A	2015年 5月 13日	CN 104611933	B 2016年 9月 7日
CN	105064036	A	2015年 11月 18日	无	