

⑬中华人民共和国专利局

⑭ Int. Cl.
D 06M 15/01



⑫发明专利申请公开说明书

⑪ CN 85 1 08817 A

CN 85 1 08817 A

⑬公开日 1986年5月10日

⑰申请号 85 1 08817

⑱申请日 85.12.4

⑳优先权 ㉓ 84.12.7 ㉔ 日本 (J P) ㉕ 259743/84

㉖申请人 第一工业制药株式会社

地址 日本京都府京都市

㉗发明人 田中照夫 田中照也 北村真乡

㉘专利代理机构 中国国际贸易促进委员会
专利代理部

代理人 陈季壮 罗英铭

㉙发明名称 织物透湿防水涂料

㉚摘要

制备一种透湿防水涂层，是用含有水溶性聚合物的水基涂料组份涂布织物，然后用能选择的降解水溶性聚合物的酶处理织物。

242/8600624/12

权 利 要 求 书

1.一种织物透湿防水涂层的制备方法，它包括以下步骤：配制含有成膜聚合物和水溶性聚合物的水基涂料组份，而聚合物所占的比例为该涂料组份总固体含量重量的5%至70%；干燥或热处理该织物以便形成薄膜，将织物浸渍在含有能选择的降解该水溶性聚合物的酶的水槽中，由此在织物上形成一种微孔薄膜。

2.根据权利要求1的方法，另外包括在涂布上述涂料组份前，用抗水剂进行处理织物的步骤。

3.根据权利要求1的方法，另外包括在含所述酶的水槽中浸渍后，用抗水剂进行处理的步骤。

4.根据权利要求1的方法，其中所述的水溶性聚合物是一种水溶性纤维素衍生物，所述的酶是纤维素酶。

5.根据权利要求1的方法，其中所述的水溶性聚合物是淀粉或其水溶性衍生物，所述的酶是淀粉酶。

6.根据权利要求1的方法，其中所述的水溶性蛋白质，所述的酶是蛋白质酶。

7.根据权利要求1的方法，其中所述的水溶性聚合物是藻酸钠，所述的酶是藻酸酶。

8.根据权利要求1的方法，其中所述的水溶性聚合物的比例占所述涂料组份总固体含量重量的10%至50%。

9.根据权利要求1的方法，其中所述的成膜聚合物是聚胺酯、聚丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯、天然或合成橡胶乳液、聚硅酮或这些聚合物的混合物。

10.根据权利要求2的方法，其中所述的抗水剂是（聚）硅酮或碳氟化合物。

11. 根据权利要求3的方法,其中所述的抗水剂是(聚)硅酮或碳氧化合物。

织物透湿防水涂料

本发明涉及织物透湿防水涂料的制备方法。

已经推荐多种方法制备织物透湿防水涂料。大多数已知的方法可归类为“湿凝固工艺”，是将成膜聚合物和水溶性溶剂组成的溶液涂布到织物上，然后在水槽中浸渍织物，使聚合物凝固成微孔涂层。其它已知的方法包括所谓“干凝固工艺”，是利用含发泡剂的涂料组份，加热能产生 N_2 或 CO_2 的气体，或利用可以用水洗出的制孔剂。另一种已知的方法包括以下步骤配制成膜弹性体的水乳化液，猛烈搅动乳化液，使生成的泡沫乳化液涂布于织物上，然后进行干燥。

但是，所有这些已知的方法都具有共同的缺点，即得到的防水涂层的孔径往往变化很大，因此在防水性和透湿性相宜的比较均匀孔络分布的范围内，很难控制孔径。此外，溶剂基的干凝固工艺对于系统溶剂的回收等等需要很大的投资。

因此，本发明目的在于提供一种在织物上形成一种透湿防水涂层而无上述缺点的改进方法。更确切的说，本发明提供一种生产透湿防水织物的改进方法，这种织物手感良好，由于使用水基防水涂料组份，使其具有抗湿洗和干洗性。

按照本发明，提供了织物透湿防水涂层的制备方法。该方法包括以下步骤：配制含有成膜聚合物和水溶性聚合物的水基涂料组份，其聚合物的量占该涂料组份总固体含量的5% -70%，在织物上涂布上述涂料组份，干燥或加热织物以便形成薄膜，然后在含有能选择性地降解该水溶性聚合物的酶的水槽中浸渍织物，由此在织物上形成一种微孔薄膜。

水溶性聚合物（如淀粉）在生产织物微孔薄膜中已作为制孔剂使用。

但由于它们以固体粒子掺混进涂料组份中然后用水洗出的，因此得到的薄膜孔径决定于初始膜中的聚合物粒度。

令人惊奇的发现，通过使用冷水溶性聚合物的水基涂料组份涂布织物，制成了透湿防水涂层，然后用能选择性降解水溶性聚合物的酶处理得到的薄膜。这种薄膜具有比较均匀的孔径分布，范围约为1-10微米，因此可同时得到高透湿性和高防水性。一些微孔具有三种构型，这促进了涂覆织物手感柔软。

作为基础的成膜组份，任何常用的水基弹性体组份都可以使用。其例子包括丙烯酸乳化液、聚胺酯乳化液、聚乙酸乙烯酯乳化液、聚硅酮乳化液、天然和人工橡胶乳液、热致活性水溶性聚胺酯类及其这些组份的混合物。

掺混到基础涂料组份的水溶性聚合物可以是任一水溶性聚合物，它通过具体的酶的作用被降解。其例子包括淀粉、糊精、羧甲基淀粉、藻酸钠、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、刺槐豆胶、瓜尔胶、罗望子胶、水溶性蛋白质和这些聚合物水溶性衍生物。

水溶性聚合物在涂料组份中所占比例可以根据目的用途改变，一般在5% -70% 之间，最好占涂料组份总固体含量重量的10% -50% 。

涂料组份可以含有其它常用添加剂，例如硅或碳氟化合物抗水剂、增稠剂等等。

最好选择这些成份，以便得到的涂料组份稳定贮存，从而产生手感柔软的防水涂层。

涂布到织物上的涂层组份的量并不严格，但一般在干基上为5-400g/m 之间，最好在10-200g/m 之间。

按照本发明的方法，可以加工各种合成或天然纤维制成的织物，例如尼纶、聚酯、丙烯酸、乙酸酯、棉花、亚麻布、羊毛以及这些纤维的混合物。最好将这些织物用常用的抗水剂(如硅或碳氟化合物抗水剂)进行预

处理，以便使得到的织物的抗水性得到改善。

涂料组份涂布之后，将织物加热形成一层薄膜，然后在含有选择性降解水溶性聚合物的酶的水槽中浸渍。通过这种处理，薄膜中的水溶性聚合物可以降解成低分子量产物并且用水抽提出。

各种酶是已知和市售的，它有选择地作用于相应的水溶性聚合物。其例子包括对纤维素和其衍生物起作用的纤维素酶，对淀粉和其衍生物起作用的淀粉酶，对蛋白质起作用的蛋白质酶，对藻酸盐起作用的藻酸盐酶，对羧甲基纤维素起作用的羧甲基纤维素酶，等等。

水槽中酶的浓度随水溶性聚合物的含量变化而改变，一般在0.1% - 2.0% (按重量计)之间。当然，对于特殊的酶，酶溶液的温度和PH值应在最佳范围调节。浸渍的时间并不严格，但一般在5至30分钟之间。酶溶液可以含有表面活性剂、无机物组份、碱、酸、或水溶性溶剂，以便促进水溶性聚合物的抽提，只要添加的这些加溶剂不抑制酶的活性。

如果需要的话还可以将酶掺混到涂料组份中，在这种情况下，酶可能由于热而失去活性，因此用酶处理必须按常规进行。

在用酶溶液处理后，将织物彻底冲洗、干燥，如果需要的话用抗水剂处理，以便进一步使得的织物抗水性得到改善。

按照本发明制备的织物可以在各种领域中得到应用，例如运动服、雨衣、帐篷、袋、鞋、菱形花纹盖布和其它生产线，这些领域中除了防水性外还要求透湿性。

下面用实施例说明本发明，其中所有份数和百分率均以重量计。

实施例1

将尼纶塔夫稠织品浸渍在2%的ELAGUARD100(DA I- ICH I KOGYO SEIYAKU CO., LTD 出售的碳氟化合物、抗水剂)的水溶液中，用研光机挤干并且在120℃热处理3分钟。

一种涂料组份含有下述成份：

ELASTRON CT-7

(PIA-ICHI KOGYO SEIYAKU 30份
CO., LTD 出售的热致活性水溶性聚胺酯)

M-2010

(DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU 30份
CO., LTD. 出售的改性聚胺酯)

POLON MF-5

(SHIN-ETSU CHEMICAL CO., 5份
LTD. 出售的聚硅酮乳化液)

ELASTRON CAT 32

(DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU 1份
CO., LTD 出售的有机催化剂)

32% FINEGUM HEL的水溶液(DIA-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD 出售的羧甲基纤维素钠)

将该组份用滚涂机均匀涂布在织物上,其在干基的涂料量为 $30\text{g}/\text{m}^2$ 。
然后,织物在 130°C 热处理4分钟。

在环境温度下,在水中将织物浸渍1分钟,然后转移到含有0.3% ENZYLOX CA-40 (RAKUTO KASEI KOGYO CO., LTD 出售的酶纤维素)的水溶液中,并且在 50°C 浸渍约20分钟,间或搅拌。在用酶溶液处理后,织物在 80°C 的水槽中浸渍,以便消除酶的活性,用水彻底冲洗并干燥。得到的织物受到后抗水处理,所使用的组份含5%的ELASGUARD 100, 5%的D-1009-5 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD) 出售的聚胺酯交联剂)和0.1%的ELASTRON CAT32。

得到的织物的物理性质在表 I 中示出。

作为对照,除了用无酶(温度 40°C)的耗水抽提水溶性聚合物外,重

复同样的处理过程。表 I 还表明了这种对照织物的物理性质。

表 I

	织物	
	用酶处理	用纯水处理
透湿性 ¹⁾		
(g. H ₂ O/m ² ·24小时)		
处理后立刻	5500	3500
洗涤后 ³⁾	5300	3600
干洗后 ⁴⁾	5500	3500
防水性 ²⁾		
(mm H ₂ O/cm ²)		
处理后立刻	1000	550
洗涤后	950	480
干洗后	850	450
手感		
处理后立刻	非常柔软	柔软
洗涤后	非常柔软	柔软
干洗后	非常柔软	柔软

1)透湿性是数据 J I S Z 0208 测量的。

2)防水性是根据 J I S Z 1092 测量的。

3)洗涤是在家用洗衣机中进行,所使用的溶液含有1g/l 的合成洗涤剂,温度为40℃,时间为十分钟,浴比为1 : 30。此后,在40℃下织物用水漂洗10分钟然后干燥。这些工序重复五遍。

4)在室温下用含有0.25%的NEOCOL SW- C和0.25%的NO IGEN EA-120 (这两种阴离子洗涤剂是D IA- ICH I KOGYO SE IYAKU CO., LTD出售的)的过氧乙烯干洗10分钟。然

后用纯过氯乙烯漂洗织物然后干燥。这些工序重复三遍。

实施例2

将聚酯塔夫稠织物用如实施例1所述的抗水剂预处理。

一种涂料组份含有如下成份：

UONCOAT R 3310 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, 50份 INC. 出售的聚丙烯酸酯)	
(聚)硅酮乳化液 (TORAY SILICONE CO., LTD.)	10份
20% 的淀粉水溶液	30份
ELASGUARD 100	5份

将该组合物均匀的涂布到如实施例1的织物上，干基上的涂层量为 $50\text{g}/\text{m}^2$ ，然后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理3分钟。

织物浸渍在含有0.5% TERMAMYL 60 L (NOVO出售的淀粉酶 (amylase)) 的水溶液槽中约10分钟。用酶溶液处理后，织物在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水槽中浸渍并间或搅拌，用水彻底冲洗并且干燥。得到的织物受到如实施例1的后抗水处理。表II中表明了得到的织物的物理性质以及使用纯水代替酶的对照的物理性质。

表II

	织物	
	用酶处理	用纯水处理
透湿性 (g. $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2$ 24小时)		
处理后立刻	4500	3000
洗涤后	4200	3500
干洗后	4000	3100

防水性

(mm H₂O/cm²)

处理后立刻 600 500

洗涤后 500 250

干洗后 490 230

手感

处理后立刻 非常柔软 柔软

洗涤后 非常柔软 柔软

干洗后 非常柔软 柔软

实施例3

使用如实施例1 的抗水溶液预处理棉絨面呢。

配制具有下列组份的涂料液：

M-2010 60份

POLON MF-6 10份

20% FINEGUM SP-1的水溶液

(DAI- ICHI KOGYO SEIYAKU 30份
CO. , LTD 出售的羧甲基纤维素钠)

ENZYLON CA-40 0.2份

(RAKUTO KASEI KOGYO CO. , LTD
出售的纤维素)

涂料液配制20分钟以后，将上面的涂料组份按实施例1 涂布到织物上，120 °C下干燥3 分钟并且以同样的方式使用实施例1 所用的同样的酶溶液进行处理。得到的织物受到后抗水处理，所使用的 POLON MF-16 的水溶液(SHIN- ETSU CHEMICAL CO. , LTD. 出售的(聚)硅酮乳化液)含有5 % 的 CAT FZ-31(SHIN- ETSU IL CHEMICAL CO. , LTD出售的催化剂)。

得到的织物物理性质以及使用纯水代替酶溶液的对照的物理性质在表Ⅲ中示出。

表Ⅲ

	织物	
	用酶处理	用纯水处理
透湿性		
(g. H ₂ O/m ² . 24小时)		
处理后立刻	4000	3200
洗涤后	4800	3300
干洗后	4500	3000
防水性		
(mm H ₂ O/cm ²)		
处理后立刻	500	400
洗涤后	450	210
干洗后	400	220
手感		
处理后立刻	非常柔软	柔软
洗涤后	非常柔软	柔软
干洗后	非常柔软	柔软