



(10) 授权公告号 CN 115073743 B

(45) 授权公告日 2023.09.08

(21) 申请号 202210918180.6

D06M 101/06 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.01

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

KR 20040019503 A, 2004.03.06

申请公布号 CN 115073743 A

CN 101747358 A, 2010.06.23

(43) 申请公布日 2022.09.20

CN 107141481 A, 2017.09.08

(73) 专利权人 杭州琼天新材料科技有限公司

CN 101089032 A, 2007.12.19

地址 310000 浙江省杭州市萧山区宁围街  
道祥腾财富中心2幢302-1(自行分割)

US 4533714 A, 1985.08.06

JP 2001192455 A, 2001.07.17

(72) 发明人 朱春华 陈红梅

表面活性剂和洗涤剂行业生产力促进中心  
等. 公知-1.《2017中国表面活性剂行业年鉴》. 中  
国轻工业出版社, 2017, 第295-297页.

(74) 专利代理机构 杭州君锐达知识产权代理有  
限公司 33544

审查员 喻丽莎

专利代理师 黄欢娣

(51) Int. Cl.

C08G 77/388 (2006.01)

D06M 15/643 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

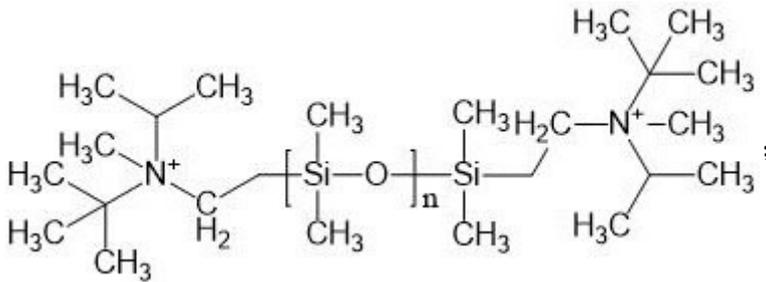
(54) 发明名称

一种改性有机硅高分子材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于纺织品整理剂技术领域, 特别涉及一种改性有机硅高分子材料及其制备方法。通过将乙烯基封端二甲基聚硅氧烷与氯化氢气体发生加成反应, 然后加入N-异丙基-N-甲基叔丁胺, 进一步发生季铵化反应后得到改性有机硅高分子材料, 将其应用在织物整理剂中, 具有亲水性好、抗菌性好的特点。

1. 一种改性有机硅高分子材料的制备方法,其特征在于:  
所述改性有机硅高分子材料结构式为:



所述制备方法为:将乙烯基封端二甲基聚硅氧烷与氯化氢气体发生加成反应,然后加入N-异丙基-N-甲基叔丁胺,进一步发生季铵化反应后得到改性有机硅高分子材料;

具体地,所述制备方法包括以下步骤:

S1、在含有溶剂的反应器中加入乙烯基封端二甲基聚硅氧烷,加热并搅拌均匀,向其中通入惰性气体,排出反应器中的空气,向其中加入催化剂A,升高温度,混合均匀后向其中通入氯化氢气体,在通入氯化氢气体时,将氯化氢气体通入反应器中混合液内部,令氯化氢气体与混合液充分接触,使得反应更加充分,反应完成后减压蒸馏得到中间体I;

S2、以二甲基乙酰胺为溶剂加入中间体I和催化剂B,升高温度,在搅拌状态下加入N-异丙基-N-甲基叔丁胺,N-异丙基-N-甲基叔丁胺分少量多次添加,在30min内添加完成,继续反应,反应完成后减压蒸馏得到改性有机硅高分子材料;

在步骤S1中,所述溶剂为醋酸丁酯,所述惰性气体为氮气,所述催化剂A由氯化亚铜和砷酸汞按质量比1:1混合而成;

在步骤S2中,所述催化剂B为三氟化硼。

2. 根据权利要求1所述的一种改性有机硅高分子材料的制备方法得到的改性有机硅高分子材料在纺织品柔顺剂中的应用。

## 一种改性有机硅高分子材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纺织品整理剂技术领域,具体涉及一种改性有机硅高分子材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 织物在织造、前处理等工艺过程中,很多因素可能使织物变得手感粗糙,需要加入柔软剂提高手感。柔软剂是一种能赋予衣物和织物在手感、穿着和使用时有柔软愉悦感觉的日用化工产品。柔软剂的平滑、柔软作用主要是由于柔软剂吸附在纤维表面以后,防止纤维与纤维直接接触,降低了纤维与纤维之间的动摩擦系数和静摩擦系数,减少织物组分间的阻力和织物与人体之间的阻力,以达到手感柔软、清爽、穿着舒适的效果。

[0003] 有机硅柔软剂具有优良的滑爽性、柔软性和成膜性等突出优点,广泛用于多种纺织物整理中,其中以氨基改性有机硅柔软剂手感最佳。但是因其疏水性、经其整理的织物穿着闷热、高温泛黄等缺点,限制其在织物上的应用。

[0004] 申请号为201810627351.3的中国专利公开了一种封闭型异氰酸酯改性季铵化有机硅共聚物的制备方法,将端环氧基的聚硅氧烷与含三级胺基团的化合物反应,然后加入二异氰酸酯,聚醚多元醇或者聚醚胺进行逐步聚合反应,最后加入封闭剂封端,得到含季铵盐聚氨酯改性有机硅共聚物,能有效解决异氰酸酯基改性有机硅的储藏性以及织物的亲水耐洗性能,工艺较为简单,操作条件易于控制。

[0005] 申请号为202111555483.8的中国专利公开了一种氨基改性有机硅整理剂及其制备方法,其中组分A是采用含丰富的聚醚和氨基活性官能团的聚氨酯与有机硅通过化学接枝反应制得;组分B首先采用D4和3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷合成得到侧链含氨基的有机硅,然后利用氨基与氯化苄的取代反应引入苯环结构,之后通过与 $\gamma$ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷季铵化反应获得有机硅季铵盐,制备的有机硅整理剂用于纺织物时能有效提高柔软性,减少织物间的摩擦系数,提高抗起毛球性,手感较好。

[0006] 但现有技术中,氨基改性有机硅在使用过程中容易出现黄变现象,且亲水性、透气性较差。

### 发明内容

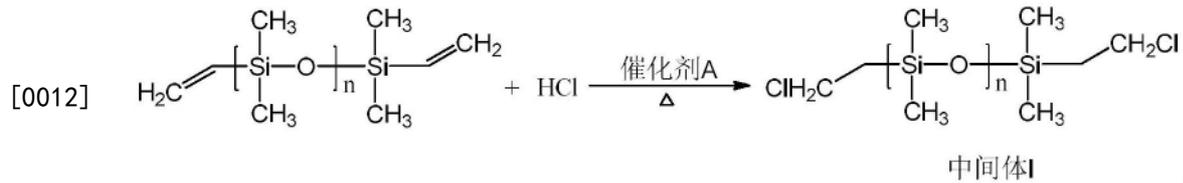
[0007] 为了解决上述问题,本发明将乙烯基封端二甲基聚硅氧烷与氯化氢气体发生加成反应,然后加入N-异丙基-N-甲基叔丁胺,进一步发生季铵化反应后得到改性有机硅高分子材料,将其应用在织物整理剂中,具有亲水性好、抗菌性好的特点。

[0008] 本发明解决上述问题的技术方案如下:

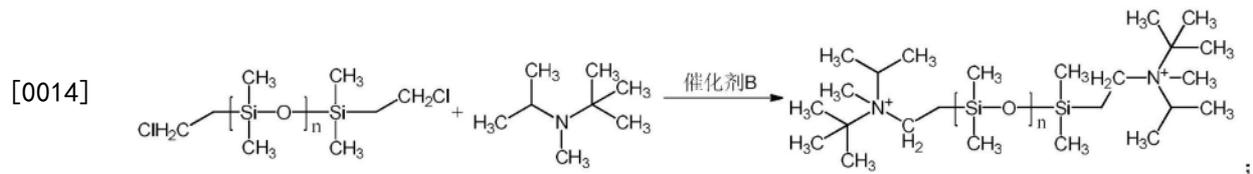
[0009] 一种改性有机硅高分子材料,将乙烯基封端二甲基聚硅氧烷与氯化氢气体发生加成反应,然后加入N-异丙基-N-甲基叔丁胺,进一步发生季铵化反应后得到改性有机硅高分子材料。

[0010] 进一步地,具体制备过程为:

[0011] S1、在含有溶剂的反应器中加入乙烯基封端二甲基聚硅氧烷,加热并搅拌均匀,向其中通入惰性气体,排出反应器中的空气,向其中加入催化剂A,升高温度,混合均匀后向其中通入氯化氢气体,反应完成后减压蒸馏得到中间体I,反应过程如下:



[0013] S2、以二甲基乙酰胺为溶剂加入中间体I和催化剂B,升高温度,在搅拌状态下加入N-异丙基-N-甲基叔丁胺,继续反应,反应完成后减压蒸馏得到改性有机硅高分子材料,反应过程如下:



[0015] 进一步地,所述溶剂为甲苯、二甲苯、醋酸丁酯、环己烷中的任意一种,优选为醋酸丁酯;所述惰性气体为氮气或氩气,优选为氮气,通入惰性气体的目的在于排出反应器中的空气,减少反应过程中副反应的生成;所述催化剂A为氯化亚铜、砷酸汞、硫化汞、硫酸汞中的一种或两种混合;所述催化剂B为三氟化硼、三溴化硼、三氯化硼中的任意一种,优选为三氟化硼。

[0016] 进一步地,一种改性有机硅高分子材料在纺织品柔顺剂中的应用。

[0017] 本发明具有如下有益效果:

[0018] 制备的改性有机硅高分子材料由于铵基上无活泼氢,应用在织物上时不会因为氧化等反应使织物黄化,而且由于季铵盐的引入,其作为带有正电荷的高分子化合物,能够与纤维上的阴离子基团结合提高耐水洗牢度,而作为主链的聚硅氧烷基团能够保证在使用过程中具有较佳的手感。同时季铵盐阳离子能够通过静电作用吸附到带有阴离子电荷的菌体表面,不断地发生渗透与扩散,对细胞膜结构进行破坏,导致菌体死亡。

### 具体实施方式

[0019] 下面将结合本申请实施例,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

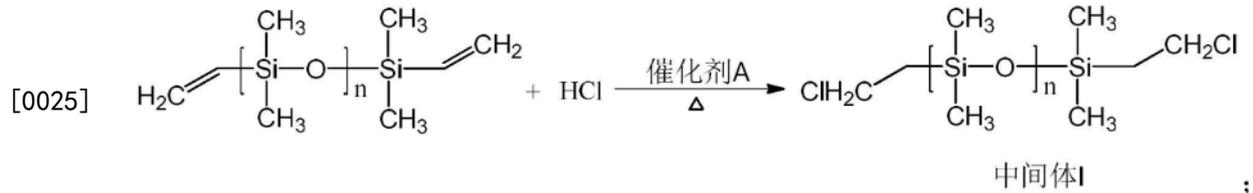
[0020] 本发明使用的乙烯基封端二甲基聚硅氧烷购买自阿拉丁化学试剂网,CAS号:68083-19-2;N-异丙基-N-甲基叔丁胺购买自阿拉丁化学试剂网,CAS号:85523-00-8。

[0021] 实施例1

[0022] 一种改性有机硅高分子材料,将乙烯基封端二甲基聚硅氧烷与氯化氢气体发生加成反应,然后加入N-异丙基-N-甲基叔丁胺,进一步发生季铵化反应后得到改性有机硅高分子材料。

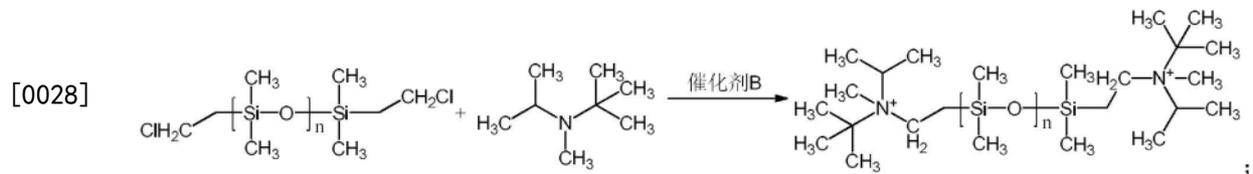
[0023] 具体制备过程为:

[0024] S1、在含有65重量份醋酸丁酯的反应器中加入35重量份乙烯基封端二甲基聚硅氧烷,加热至55℃并搅拌均匀,向其中通入氮气,排出反应器中的空气,待反应器中的空气完全排净后,向其中加入5重量份催化剂A,其中,催化剂A由氯化亚铜和砷酸汞按质量比1:1混合而成,升高温度至65℃,混合均匀后向其中通入氯化氢气体,反应6h,反应完成后减压蒸馏得到中间体I,反应过程如下:



[0026] 其中,在通入氯化氢气体时,将氯化氢气体通入反应器中混合液内部,令氯化氢气体与混合液充分接触,使得反应更加充分。

[0027] S2、以二甲基乙酰胺为溶剂加入30重量份中间体I和3重量份催化剂B三氟化硼,升高温度至75℃,在搅拌状态下加入35重量份N-异丙基-N-甲基叔丁胺,添加完成后,保持该温度继续反应8h,反应完成后减压蒸馏得到改性有机硅高分子材料,反应过程如下:



[0029] 其中,N-异丙基-N-甲基叔丁胺少量多次添加,在30min内添加完成,采用该种添加方式,可以保证N-异丙基-N-甲基叔丁胺混合的较为均匀进而使得N-异丙基-N-甲基叔丁胺与其他反应物接触较为充分,保证反应能够充分发生。

### [0030] 实施例2

[0031] 与实施例1相比,制备过程中各物质添加的量及部分反应条件不同,具体为:

[0032] 在步骤S1中,在含有55重量份醋酸丁酯的反应器中加入22重量份乙烯基封端二甲基聚硅氧烷,加热至45℃并搅拌均匀,向其中通入氮气,排出反应器中的空气,待反应器中的空气完全排净后,向其中加入3重量份催化剂A,其中,催化剂A为氯化亚铜,升高温度至55℃,混合均匀后向其中通入氯化氢气体,反应4h,反应完成后减压蒸馏得到中间体I;

[0033] 在步骤S2中,以二甲基乙酰胺为溶剂加入18重量份中间体I和2重量份催化剂B三氟化硼,升高温度至65℃,在搅拌状态下加入25重量份N-异丙基-N-甲基叔丁胺,添加完成后,保持该温度继续反应6h,反应完成后减压蒸馏得到改性有机硅高分子材料。

[0034] 其余制备过程参照实施例1。

### [0035] 实施例3

[0036] 与实施例1相比,制备过程中各物质添加的量及部分反应条件不同,具体为:

[0037] 在步骤S1中,在含有80重量份醋酸丁酯的反应器中加入45重量份乙烯基封端二甲基聚硅氧烷,加热至65℃并搅拌均匀,向其中通入氮气,排出反应器中的空气,待反应器中的空气完全排净后,向其中加入7重量份催化剂A,其中,催化剂A为砷酸汞,升高温度至70℃,混合均匀后向其中通入氯化氢气体,反应6h,反应完成后减压蒸馏得到中间体I;

[0038] 在步骤S2中,以二甲基乙酰胺为溶剂加入35重量份中间体I和5重量份催化剂B三

氟化硼,升高温度至80℃,在搅拌状态下加入45重量份N-异丙基-N-甲基叔丁胺,添加完成后,保持该温度继续反应10h,反应完成后减压蒸馏得到改性有机硅高分子材料。

[0039] 其余制备过程参照实施例1。

[0040] 对比例1

[0041] 与实施例1相比,采用步骤S1制备得到的中间体I作为改性有机硅高分子材料。其中中间体I的制备过程参照实施例1。

[0042] 对比例2

[0043] 与实施例1相比,在步骤S2制备过程中,将N-异丙基-N-甲基叔丁胺更换为十二烷基二甲基叔胺,其余制备过程参照实施例1。

[0044] 对比例3

[0045] 与实施例1相比,在步骤S2制备过程中,将N-异丙基-N-甲基叔丁胺更换为N-甲基正戊胺,其余制备过程参照实施例1。

[0046] 对比例4

[0047] 与实施例1相比,在步骤S2制备过程中,将N-异丙基-N-甲基叔丁胺更换为N-甲基异丁胺,其余制备过程参照实施例1。

[0048] 对比例5

[0049] 与实施例1相比,在步骤S2制备过程中,在添加N-异丙基-N-甲基叔丁胺时,采用一次性加入的方式进行添加,其余制备过程参照实施例1。

[0050] 相关测试

[0051] 将实施例1-3及对比例1-5制备的改性有机硅高分子材料配制成20%的水溶液,空白布样为纯白色针织棉布,用量为10g/L,一浸一轧,在160℃定形烘干90s。

[0052] 手感测试:

[0053] 评价方法:手感主要从柔软性和平滑性方面综合考察,由5名专家盲摸,5级最好,1级最差,最后取评级结果的平均值作为测试结果。

[0054] 亲水性测试:

[0055] 织物经过回潮后(65%±2%),按照AATCC Test Method 79-2000标准,用滴管滴一滴水并计时,水滴不再反光时,记录时间,取不同的5个点做5次平行测试,取平均值。

[0056] 测试结果如表1所示。

[0057] 表1

样品	洗 10 次前		洗 10 次后	
	手感	亲水	手感	亲水
空白样	1	13.43	1	15.33
实施例 1	5	5.41	5	6.42
[0058] 实施例 2	5	6.24	4	8.31
实施例 3	4	7.40	4	10.36
对比例 1	2	22.28	1	26.37
对比例 2	2	18.42	1	20.32
对比例 3	3	16.41	2	18.41
[0059] 对比例 4	4	12.49	3	14.42
对比例 5	4	9.34	3	10.34

[0060] 由测试结果可以发现,实施例1-3整体性能要优于对比例1-3和空白样,尤其地,实施例1的效果最佳。由实施例1和对比例2-4的测试结果可以发现,当将N-异丙基-N-甲基叔丁胺分别更换为十二烷基二甲基叔胺、N-甲基正戊胺和N-甲基异丁胺后,其手感及亲水性有所下降,这可能是由于十二烷基二甲基叔胺、N-甲基正戊胺和N-甲基异丁胺相比于N-异丙基-N-甲基叔丁胺其支链化程度小,密度将有所增大,硬度也随之增加,但韧性将降低,表现在织物的应用中其手感有所下降;在本发明中由于制备的改性有机硅高分子材料中含有大量的季铵盐结构,能够提高织物的亲水性,但由于十二烷基二甲基叔胺、N-甲基正戊胺和N-甲基异丁胺其支链化程度较低,因此由其改性得到的有机硅高分子链之间接触较为紧密,密堆积程度较高,由于其高分子链上的烷基为疏水基团,因而长链烷基的存在将会对分子链上存在的季铵盐结构形成一定的遮蔽作用,降低高分子链上季铵盐结构与织物间的接触,从而降低织物的亲水性。而在实施例1中采用的是N-异丙基-N-甲基叔丁胺对中间体I进行改性,由于N-异丙基-N-甲基叔丁胺相比于十二烷基二甲基叔胺、N-甲基正戊胺和N-甲基异丁胺其支链化程度较高,尤其地在含有的季铵盐结构附近连接有较多支链,具有较大的空间位阻,能够有效的降低高分子间的密堆积程度,暴露出更多的季铵盐结构,从而保证了在应用过程中织物的亲水性。进一步对比对比例2-4的测试结果可以发现,随着分子链的逐渐增长,其手感和亲水性逐渐降低,这可能是由于分子链越长,支链越少高分子链之间的密堆积程度越高,硬度将越大,手感就越差;而随着高分子链之间的密堆积程度的增高,将降低高分子链上季铵盐结构的暴露率,从而影响其亲水性。

[0061] 抗菌性能测试

[0062] 将金黄色葡萄球菌接种到处理后的织物上,经2h后进行菌落培养,在36℃下培养

96h, 稀释后计算杀菌率: 杀菌率(%) = (空白组活菌浓度 - 试验组活菌浓度) / 空白组活菌浓度 × 100%。测试结果如表2所示。

[0063] 表2

样品	金黄色葡萄球菌	
	存活菌落数/(个·mL <sup>-1</sup> )	杀菌率/%
空白组	6250	-
实施例 1	45	99.3 ± 0.2
实施例 2	88	98.6 ± 0.5
实施例 3	96	98.5 ± 0.4
对比例 1	4650	25.6 ± 0.5
对比例 2	415	93.3 ± 0.2
对比例 3	302	95.2 ± 0.4
对比例 4	208	96.7 ± 0.3
对比例 5	128	98.0 ± 0.2

[0065] 由上述测试可以发现, 本发明制备的改性有机硅在纺织品的应用过程中还具有一定的抗菌性能。整体来看, 实施例1-3的抗菌效果要优于对比例1-5, 其中实施例1的抗菌效果最好, 对比例1的抗菌效果最差。对比实施例1和对比例2-4的测试数据发现, 采用N-异丙基-N-甲基叔丁胺改性后其抗菌效果最好, 进一步对比对比例2-4的测试数据发现, 改性后的高分子链长越长、支链越少其抗菌性越差, 这可能是由于线型高分子链越长、支链越少其分子间密堆积程度越高, 从而导致高分子链上季铵盐结构暴露率降低, 进而抗菌性减弱。

[0066] 现有技术中, 由于氨基硅油能够提供柔软的织物手感而被广泛应用, 氨基硅油中的-NH<sub>2</sub>能够与纤维紧密的结合在一起, 但正因为-NH<sub>2</sub>基团的存在, 当遇到光、热、氧等条件时极易发生氧化产生黄变现象, 影响织物外观或改变有色织物色光, 另外, 由于氨基硅油结构中缺乏亲水性基团, 因此亲水性及透气性较差。在本发明中, 以醋酸丁酯为溶剂将乙烯基封端二甲基聚硅氧烷与氯化氢气体在催化剂的作用下发生加成反应得到中间体I, 进一步地, 以二甲基乙酰胺为溶剂, 在催化剂三氟化硼的存在下加入N-异丙基-N-甲基叔丁胺, 进一步

发生季铵化反应,最终得到改性有机硅高分子材料。而且在制备过程中,在通入氯化氢气体时,将氯化氢气体通入反应器混合液内部,使得氯化氢气体与乙烯基封端二甲基聚硅氧烷接触更加充分;同时在添加N-异丙基-N-甲基叔丁胺时采用少量多次的添加的模式,进一步提高了其在混合过程中的分散程度,保证了反应的充分发生。另外制备的改性有机硅高分子材料由于铵基上无活泼氢,应用在织物上时不会因为氧化等反应使织物黄化,而且由于季铵盐的引入,其作为带有正电荷的高分子化合物,能够与纤维上的阴离子基团结合提高耐水洗牢度,而作为主链的聚硅氧烷基团能够保证在使用过程中具有较佳的手感。由手感和亲水性测试结果可以发现,实施例1具有较好的手感和亲水性,这是因为制备的改性有机硅高分子材料主链可以在纤维表面成膜,其分子结构本身的特性能够使织物的柔软度和滑度得到提升,进而具有较佳的手感,同时制备的改性有机硅高分子材料具有大量的季铵盐结构,能够大幅度提升亲水性;另外在抗菌性能试验过程中,实施例1-3表现出了优异的抗菌性能,这是因为季铵盐阳离子能够通过静电作用吸附到带有阴离子电荷的菌体表面,而高分子结构中疏水链段与胞壁融合,不断地发生渗透与扩散,对细胞膜结构进行破坏,使细胞膜破裂,细胞内容物泄露,导致菌体死亡。

[0067] 需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0068] 尽管已经示出和描述了本申请的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本申请的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本申请的范围由所附权利要求及其等同物限定。