

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
D06M 15/564



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410047647.6

[43] 公开日 2005年12月7日

[11] 公开号 CN 1704523A

[22] 申请日 2004.5.27

[21] 申请号 200410047647.6

[71] 申请人 香港理工大学

地址 香港九龙红磡

[72] 发明人 胡金莲 刘冶球

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 高龙鑫 王颖

权利要求书3页 说明书9页

[54] 发明名称 反应型水性聚氨酯织物整理剂，其制备方法及应用

[57] 摘要

本发明涉及一种具有封端或不饱和键结构的水性聚氨酯的生产过程和对织物防皱、保型的整理方法，其作为织物整理剂的应用是一种新的应用。采用预聚物聚合及封端技术，制得具有反应型端基的稳定的水性聚氨酯，其乳胶粒径分布在50-500nm可调控。具有粘接强度高、抗冲性能优良、耐水解性好以及形状记忆的功能。稀释后作为织物整理，能使织物获得防皱以及折痕保留等功能，同时保留良好的柔软性、手感度和较佳的白度，具有极佳的耐水洗性，无明显的强力损失。使用形状记忆水性聚氨酯整理剂，还可以使织物在热水或热空气中能恢复日常穿着或洗涤中产生的折皱，具有明显的形状记忆功能。

1. 一种织物整理剂，其特征在于，其为：

(1) 反应型水性聚氨酯与去离子水的混合物，其中反应型水性聚氨酯与去离子水的体积比为：1：1~5，或

5 (2) 反应型水性聚氨酯、交联剂、以及催化剂的混合物，其中反应型水性聚氨酯：交联剂：催化剂的重量比为 1：0.05~0.2：0.005~0.01；

其中所述的反应型水性聚氨酯是具有封端或不饱和键结构的水性聚氨酯。

2. 权利要求 1 所述的织物整理剂，其中：

所述的交联剂选自三乙醇胺、二乙醇胺、甘油和三羟甲基丙烷；

10 所述的催化剂为辛酸亚锡。

3. 一种织物整理剂的制备方法，其包含下述步骤：

(1) 制备具有封端或不饱和键结构的水性聚氨酯：

(1a) 制备含亲水基的聚氨酯预聚物；

(1b) 加入封端剂或不饱和单体制备反应型聚氨酯；

15 (1c) 加入离子化试剂和去离子水制备反应型水性聚氨酯；

所得的反应型水性聚氨酯是一种乳液，乳胶粒径分布在 50-500nm 范围内且可调控；

(2) 利用上述(1) 的方法制备的具有封端或不饱和键结构的水性聚氨酯来制备织物整理剂，其通过：

20 (2a) 反应型水性聚氨酯与去离子水以体积比为 1：1~5 的比例进行混合来制得，或者

(2b) 反应型水性聚氨酯：交联剂：催化剂的重量比为 1：0.05~0.2：0.005~0.01 的比例进行混合来制得。

4. 权利要求 3 所述的制备方法，其中(2b)步骤中：

25 所述的聚氨酯预聚物由重量比为 1：0.2~0.5：0.03~0.06：0.1~0.5 的多异氰酸酯、多元醇、亲水性单体扩链剂及少量稀释溶剂反应制得，反应条件为：反应温度为 50~90°C，反应时间为 1~5 小时。

5. 权利要求 4 所述的制备方法，其中：

(1) 所述的多异氰酸酯选自 TDI、MDI、HDI、IPDI、TMXDI；

- (2) 所述的多元醇选自有聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯、聚己内酯、蓖麻油以及环氧树脂；
- (3) 所述的亲水性单体扩链剂为二羟甲基丙酸；
- (4) 所述的稀释溶剂选自二甲基甲酰胺、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、二甲基
- 5 亚砷。
6. 权利要求 3 所述的制备方法，其中在步骤(1b)中：
所述的封端剂为含单官能团的活性氢原子的化合物；
所述的不饱和单体为马来酸酐以及带有羟基的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯；
制备反应型聚氨酯的条件为：反应温度为 50~90°C，反应时间为 1~5
- 10 小时。
7. 权利要求 6 所述的制备方法，其中：
所述的封端剂选自丁酮肟、亚硫酸氢钠、水杨酸甲酯、苯甲醇、邻羟基苯甲酸、乙酰乙酸乙酯、己内酯；
所述的不饱和单体选自马来酸酐、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯。
- 15 8. 权利要求 3 所述的制备方法，其中在步骤(1c)中：
(1) 先在反应型聚氨酯溶液中加入离子化试剂制备离子型聚氨酯，反应温度为 40~50°C，反应时间为 1~2 小时，离子化试剂与聚氨酯中羧基的比例在 1: (0.5~1.1)；
(2) 然后在离子型聚氨酯中加入去离子水制备反应型水性聚氨酯，其为一种乳液，乳胶粒径分布在 50-500nm 可调控，所得反应型水性聚氨酯中聚氨酯固含量在 10~40%。
- 20 9. 权利要求 8 所述的制备方法，其中所用的离子化试剂为三元胺。
10. 一种对织物进行整理的方法，其包括采用权利要求 1-2 任意一项所述的织物整理剂或采用权利要求 3-9 任意一项所述方法制备的织物整理剂通过
- 25 二浸二轧法对织物进行整理。
11. 权利要求 10 所述的对织物进行整理的方法，其还包括对织物进行后处理的步骤，其中所述的后处理步骤为：
(i) 使用凝聚剂对织物进行后交联处理，或
(ii) 采用等离子技术后整理织物。
- 30 12. 权利要求 11 所述的方法，其中：

在后交联处理的步骤中,所述的凝聚剂选自金属盐、有机或无机酸及其混合物。

13. 权利要求 12 所述的方法, 其中:

所述金属盐为铝盐, 铁盐, 钙盐, 镁盐, 锌盐, 锡盐, 钠盐, 或钾盐;

5 所述无机酸为盐酸, 硫酸, 硝酸, 或磷酸;

所述有机酸为乙酸。

14. 权利要求 11 所述的方法, 其中等离子技术后整理织物的条件为:

氧气气氛, 反应室压力为 $0.3\sim 1.5*133.32\text{Pa}$, 功率 300W, 照射时间 30~300S。

10 15. 权利要求 10 所述的方法, 其中二浸二轧法整理织物的条件为:

织物二浸二轧浸轧整理液, 轧液率 70%~120%;

80~110°C 烘干 1~3 分钟、140~170°C 烘培 2~5 分钟。

16. 权利要求 10-15 任意一项所述的方法, 其中所述的织物选自棉纤维、麻纤维、合成纤维、及混纺织物。

反应型水性聚氨酯织物整理剂，其制备方法及应用

技术领域

5 本发明涉及一种新型的织物整理剂，尤其涉及一种由具有封端或不饱和键结构的水性聚氨酯构成的织物整理剂。本发明还涉及这种织物整理剂的制备方法以及采用所述整理剂对织物进行整理的方法。

背景技术

10 目前传统的织物防皱整理剂大多采用甲醛类树脂，如 DMEHU、2D 等，用这类纺织品后整理剂对织物进行整理后，可以一定程度的改善织物的防皱防缩性能；但该类整理剂存在一个很大的缺陷，即在整理和穿着过程会释放出严重损害人体健康的甲醛。用环氧树脂、双羟乙基砒、有机硅类、乙烯类单体接枝剂等对织物进行整理，虽然可以解决甲醛的释放问题，但由于这些整理剂与
15 织物纤维形成的交联度不够甚至只是简单的包覆，使织物的防皱防缩耐久性差，特别是不耐高温水洗。在催化剂条件下用多元羧酸对织物进行交联整理，可以达到很好的防皱效果。但是交联的多元羧酸降低了织物的撕裂强度，同时产生泛黄效应。

水性聚氨酯以水为分散介质，具有对环境无污染、不燃、成本低等有点，
20 在涂料和粘合剂领域应用广泛，但织物整理的应用方面较少。采用普通型水性聚氨酯整理织物，可以有效提高织物柔顺性和防皱防缩性，但是这种改良的效果不能持久，特别是不耐水洗，从而限制了其在织物整理方面的应用。

目前尚未见有关形状记忆织物的报道，织物在穿着或洗涤过程中产生的皱痕需经熨烫等过程才能恢复到原来的平整状态，采用本发明制备的反应型水性
25 聚氨酯织物整理剂整理织物，能使织物获得防皱以及折痕保留等功能，同时保留良好的柔软性、手感度和较佳的白度，具有极佳的耐水洗性，无明显的强力损失。特别是采用本发明制备的具有形状记忆功能的水性聚氨酯织物整理剂整理织物后，织物在热水或热空气中能恢复日常穿着或洗涤中产生的折皱，具有明显的形状记忆功能。

由上可知，如能以水性聚氨酯为基础制备出一种新的织物整理剂，克服目前水性聚氨酯效果不持久、不耐水洗的缺点，同时具有水性聚氨酯的上述优点，可以使织物产生形状记忆功能，则这种织物整理剂将具有广阔的应用前景。

5 发明内容

本发明的目的在于克服上述这些纺织品防皱防缩整理剂的缺陷，提供一种无毒无害、具有良好吸湿透气性、手感柔软、防皱耐久性好、耐高温水性、具有形状记忆功能的织物整理剂。

因此，本发明首先欲提供一种低泛黄、稳定、便于使用的反应型水性聚氨酯织物整理剂；

本发明还欲提供上述反应型水性聚氨酯的制备方法；

本发明同时欲提供利用上述反应型水性聚氨酯对织物进行整理的方法。

本发明的上述目的是这样实现的：

一种织物整理剂，其特征在于，其为：

(1) 反应型水性聚氨酯与去离子水的混合物，其中反应型水性聚氨酯与去离子水的体积比为 1 : 1~5；

(2) 反应型水性聚氨酯、交联剂、以及催化剂的混合物，其中反应型水性聚氨酯：交联剂：催化剂的重量比为 1 : 0.05~0.2 : 0.005~0.01；

其中所述的反应型水性聚氨酯是具有封端或不饱和键结构的水性聚氨酯。

所述的交联剂可选自三乙醇胺、二乙醇胺、甘油和三羟甲基丙烷；所述催化剂可以为辛酸亚锡。

所述的具有封端或不饱和键结构的水性聚氨酯是通过下述方法制备的：(1) 制备含亲水基的聚氨酯预聚物；(2) 加入封端剂或不饱和单体制备反应型聚氨酯；(3) 加入离子化试剂和去离子水制备反应型水性聚氨酯；

所得的反应型水性聚氨酯是一种乳液，乳胶粒径分布在 50-500nm 范围内且可调控，这种调控是通过控制亲水基含量来选择性制备粒径大小在 50-500nm 之间的不同乳液来实现的。

在上述制备方法中，所述的聚氨酯预聚物可由多异氰酸酯、多元醇、亲水性单体扩链剂及少量稀释溶剂反应制得，其重量比分别为 1 : 0.2~0.5 : 0.03~0.06 : 0.1~0.5，反应条件可以为：反应温度为 50~90°C，反应时间为

1~5小时, 制得带羧基的聚氨酯预聚物。

其中, 所述的多异氰酸酯可选自甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、四亚甲基二异氰酸酯(TMXDI); 所述的多元醇可选自有聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯、聚己内酯、蓖麻油以及环氧树脂; 所述的亲水性单体扩链剂可为二羟甲基丙酸; 所述的稀释溶剂可选自二甲基甲酰胺、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、二甲基亚砷。

将封端剂或不饱和单体加入到上述聚氨酯预聚物中, 对预聚物的异氰酸酯端基进行封端, 制得反应型聚氨酯。所述的封端剂可以为含单官能团的活性氢原子的化合物, 所述的不饱和单体可以为马来酸酐以及带有羟基的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯, 制备反应型聚氨酯的条件可以为: 反应温度为50~90°C, 反应时间为1~5小时。

其中, 所述的封端剂可选自丁酮肟、亚硫酸氢钠、水杨酸甲酯、苯甲醇、邻羟基苯甲酸、乙酰乙酸乙酯、己内酯; 所述的不饱和单体可以选自马来酸酐、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯。

加入离子化试剂中和上述反应型聚氨酯, 反应温度为40~50°C, 反应时间为1~2小时, 离子化试剂与聚氨酯中羧基的比例在1:(0.5~1.1); 制得离子型聚氨酯, 然后在离子型聚氨酯中加入去离子水, 在高强力搅拌下在水中分散, 蒸馏脱除溶剂, 制得自乳化并且含封端或双键的反应型水性聚氨酯, 其作为一种阴离子乳液, 其乳胶粒径分布在50-500nm可调控, 聚氨酯固含量在10~40%。

上述所用的离子化试剂可以为三元胺。

本发明还提供了一种对织物进行整理的方法, 其是利用上述的反应型水性聚氨酯作为织物整理剂来完成的, 其中的织物可选自棉纤维、麻纤维、合成纤维、及混纺织物。

本发明所述的水性聚氨酯应用在织物整理时, 可单独使用, 也可与交联剂、催化剂等调合使用, 所述交联剂, 可以是三乙醇胺、二乙醇胺、甘油和三羟甲基丙烷; 所述催化剂为辛酸亚锡。水性聚氨酯中不含或只含极少量的溶剂, 对环境无污染, 对人体无毒害作用; 聚氨酯分子链中氨基甲酸酯的存在使其具有强的极性和粘接强度, 与织物纤维表现出很好的相容性和结合力。

本发明所述的水性聚氨酯由于含有封端结构或不饱和键,在一定条件下可以活化发生交联或接枝反应,因而是一种反应型水性聚氨酯。所述的水性聚氨酯,可以具备或不具备形状记忆的功能。

上述对织物进行整理的方法可包括下述步骤:(1)采用上述的整理剂二浸二轧法整理织物;(2)使用凝聚剂对织物进行后交联处理,或采用等离子技术后整理织物,从而对织物进行后处理。

将上述封端型聚氨酯整理剂用一定量的水(水性聚氨酯与去离子水的体积比为 1:1~5)稀释后,用二浸二轧法整理织物,轧液率 70%~120%,经烘干(80~110°C, 1~3 分钟)、烘培(140~170°C, 2~5 分钟)后获得产品。在烘干特别是烘培阶段,聚氨酯解封端释放出异氰酸酯基,异氰酸酯基可以自身或与交联剂发生交联或在一定的催化条件下与织物纤维上的活性羟基发生反应,该聚氨酯整理剂还有可能渗入织物纤维内部沉积固化,从而赋予织物优良的防皱耐久性、耐水洗性、尺寸稳定性,织物具有良好的手感,无明显强力损失,160°C 熨烫 3 分钟无明显变黄,表现出良好的整理效果。

对上述整理过的织物用凝聚剂进行后处理,可以进一步提高织物的干、湿折皱弹性、耐洗性和耐久性,所述凝聚剂可以是铝盐,铁盐,钙盐,镁盐,锌盐,锡盐,钠盐,钾盐等各种金属盐;或是盐酸,硫酸,硝酸,磷酸,乙酸等各种有机或无机酸;或是上述凝聚剂中所构成的混合物。配置 1~5%的凝聚剂,用一浸一轧法后处理织物,温度在 100~120°C,织物具有良好的折皱耐久性、耐水性和耐化学品性。

也可采用等离子技术进一步后处理织物,反应室压力为 0.3~1.5*133.32Pa,功率 300W,照射时间 30~300S,在氧气等离子体的作用下,聚氨酯的双键打开聚合,形成一定程度的交联,同时双键打开后形成的活性种可能与织物表面结合,形成一定程度的接枝,这种交联和接枝极大程度的提高了织物与聚氨酯之间的粘接强度,表现出良好的润湿性、耐磨性、耐水洗性和折皱耐久性。

将上述具备形状记忆功能的水性聚氨酯整理织物,织物在洗涤过程中当水温在 10°C~90°C 时,可以恢复到原来的平整状态,不经熨烫即可穿着。

本发明的创新之处在于首次将封端型和不饱和型聚氨酯应用于织物整理,

并采用加热解封端或等离子体后处理技术使聚氨酯分子间发生内部交联以及聚氨酯与织物间通过接枝反应产生化学联结,显著提高聚氨酯与织物的粘接强度,使织物获得优良的防皱耐久性、耐水洗性和尺寸稳定性。织物在热水或热空气中能恢复日常穿着或洗涤中产生的折皱,具有明显的形状记忆功能。

- 5 本发明的反应型水性聚氨酯织物整理剂能够赋予织物良好的防皱以及折痕保留等功能,在 10~90°C 水中具有特别优良的回复功能,同时具有极高的耐水洗性,60°C 以下热水和洗衣机洗涤 50 次以上仍保持良好的平展性和折痕保留,因此是一种优良的织物整理剂。

10 下面,结合具体实施例对本发明作进一步详细说明。然而下述实施例仅是为了更好的理解本发明而并非为对本发明做出限制,亦不应将本发明限制在实施例所公开的具体内容。

具体实施方式

15 实施例 1

 将 100 g 聚丙二醇(分子量 2000,已干燥)、40g 异佛尔酮二异氰酸酯和 6.7g 二羟甲基丙酸依次投入装有回流冷凝管、温度计、搅拌机的四口园底烧瓶,通入氮气保护,搅拌,加入二甲基甲酰胺溶剂 30ml,恒温 75°C 反应 2-3 个小时,制得 PU 预聚体。升温至 85°C 加入 6g 甲乙酮肟,加入两滴月桂酸二丁基锡催化剂,反应 2 小时。降低反应物的温度到 50°C,加入 4.5g 的三乙胺中和,并加水搅拌转相,获得固含量为 25% 的封端型水性聚氨酯。

实施例 2

25 将 50 g 聚四氢呋喃(分子量 2000,已干燥)、22g 二苯基甲烷二异氰酸酯和 6g 二羟甲基丙酸依次投入装有回流冷凝管、温度计、搅拌机的四口园底烧瓶,通入氮气保护,搅拌,加入丁酮溶剂 50ml,恒温 80°C 反应 2-3 个小时,制得 PU 预聚体。升温至 85°C 加入 2g 甲基丙烯酸羟乙酯,反应至 NCO 根特征吸收峰(2270cm⁻¹)消失。降低反应物的温度到 50°C,加入 4.5g 的三乙胺中和,并加水搅拌转相,最后减压抽出丁酮,获得固含量为 30% 的含双键的水性聚氨酯。

30

实施例 3

将 95g 聚己内酯（分子量 4000，已干燥），21g 二苯基甲烷二异氰酸酯、5.5g 二羟甲基丙酸和 100ml 二甲基甲酰胺溶剂，依次投入装有回流冷凝管、温度计、搅拌机的四口园底烧瓶，通入氮气保护，搅拌，恒温 80℃ 反应 2-3 个小时，制得 PU 预聚体。升温至 90℃ 加入 4g 苯甲醇，反应至 NCO 根特征吸收峰（2270cm⁻¹）消失。降低反应物的温度到 50℃，加入少量丙酮或不需加溶剂。加入 4g 的三乙胺中和，并加水搅拌转相，获得固含量为 15% 的封端型水性聚氨酯。

10

实施例 4

取实施例 1 的固含量为 25% 的水性聚氨酯，加入三乙醇胺固化剂、辛酸亚锡催化剂和去离子水（其重量比为 1 : 0.07 : 0.005 : 3）配成整理液，将待整理织物浸入到整理液中，用二浸二轧工艺进行整理，轧余率为 80%，100℃ 烘干，150℃ 定型 2 分钟，布样放置 30 天后，用美国 AATCC 评价标准测试折皱保留等级和平展性，用织物强力机进行织物的力学性能测试。

15

	棉布		纱布	
	原样	整理后	原样	整理后
白度	85	85	78	78
折痕保留等级(热水 50℃)	1.0	3.5	1.0	2.0
织物平展性(热水 50℃)	2.5	4.0	1.0	1.5
折皱回复角（干）	188	236	140	150
撕破强力保留率 (%)	100	104	100	99

实施例 5

取实施例 1 的固含量为 25% 的水性聚氨酯，用 3 倍重量的水配成整理液，将待整理织物浸入到整理液中，用二浸二轧工艺进行整理，轧余率为 80%，100℃ 烘干，150℃ 定型 2 分钟，布样放置 30 天后，用美国 AATCC 评价标准测试折皱保留等级和平展性，用织物强力机进行织物的力学性能测试。

20

	棉布		纱布	
	原样	整理后	原样	整理后
白度	85	85	78	78
折痕保留等级(热水 50°C)	1.0	3.2	1.0	1.8
织物平展性(热水 50°C)	2.5	4.3	1.0	2.0
折皱回复角 (干)	188	241	140	170
撕破强力保留率 (%)	100	98	100	98

实施例 6

取实施例 2 的固含量为 30% 的水性聚氨酯，加入 3 倍重量的水稀释，将待整理织物浸入到整理液中，用二浸二轧工艺进行整理，轧余率为 80%，100°C 烘干，150°C 定型 2 分钟，采用等离子技术进一步后处理织物，反应室压力为 1.0*133.32Pa，功率 300W，照射时间 60S，布样放置 30 天后，用美国 AATCC 评价标准测试折皱保留等级和平展性。

	棉布		纱布	
	原样	整理后	原样	整理后
折皱回复角 (干)	188	244	140	160
皂洗 20 次折皱回复角 (干)	153	220	130	147
织物平展性 (热水 50°C)	2.5	4.0	1.0	2.5
皂洗 20 次织物平展性(热水 50°C)	2.4	3.8	1.0	2.3

10

实施例 7

取实施例 2 的固含量为 30% 的水性聚氨酯，加入 3 倍重量的水稀释，将待整理织物浸入到整理液中，用二浸二轧工艺进行整理，轧余率为 80%，100°C 烘干，150°C 定型 2 分钟，配置 2% 的氯化镁水溶液凝聚剂，用一浸一轧法后处理织物，120°C 定型 3 分钟，放置 30 天后，用美国 AATCC 评价标准测试折皱保留等级和平展性。

15

	棉布		纱布	
	原样	整理后	原样	整理后
折皱回复角(干)	188	250	140	180
皂洗 20 次折皱回复角(干)	153	170	130	135
织物平展性(热水 50°C)	2.5	4.0	1.0	2.7
皂洗 20 次织物平展性(热水 50°C)	2.4	2.8	1.0	1.5

实施例 8

- 取实施例 3 的固含量为 15% 的水性聚氨酯，加入 1 倍重量的去离子水配成整理液，将待整理织物浸入到整理液中，用二浸二轧工艺进行整理，轧余率为 75%，100°C 烘干，150°C 定型 2 分钟，布样放置 30 天后，用美国 AATCC 评价标准测试织物的平展性。

	棉布		纱布	
	原样	整理后	原样	整理后
织物平展性(冷水 15°C)	2.5	3.0	1.0	1.5
织物平展性(冷水 25°C)	2.4	3.0	1.0	1.5
织物平展性(热水 40°C)	2.4	3.8	1.0	2.2
织物平展性(热水 60°C)	2.5	4.3	1.0	2.7

10

以上结果表明，采用本发明的反应型水性聚氨酯织物整理剂整理织物，特别是等离子技术后处理织物，其整理工艺的应用以及整体的整理效果都是一个崭新的突破，其具有以下几个特点：

- 所述反应型水性聚氨酯运用预聚法和封端方法制备，具有不饱和或封端结构，在一定条件可以与织物发生反应产生化学联结；

- 采用上述封端型水性聚氨酯配合交联剂和催化剂整理织物，或采用上述不饱和型聚氨酯配合等离子技术后处理工艺，使聚氨酯与织物之间产生接枝反应，同时聚氨酯本身也存在一定程度的化学交联；

-
- 所述的整理后织物具有防皱、防缩耐久性好，手感舒适，良好透湿透气性，耐水洗性优良的特点；
 - 所述的整理剂对环境友好，生产及穿着过程中无甲醛释放。
 - 使用形状记忆水性聚氨酯整理剂，还可以使织物在热水或热空气中能
- 5 恢复日常穿着或洗涤中产生的折皱，具有明显的形状记忆功能。