



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111206430 B

(45) 授权公告日 2022.12.06

(21) 申请号 201811394573.1

D06M 15/507 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.21

D06M 15/05 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

(56) 对比文件

申请公布号 CN 111206430 A

CN 101429407 A, 2009.05.13

(43) 申请公布日 2020.05.29

CN 102399348 A, 2012.04.04

(73) 专利权人 太仓宝霓实业有限公司

CN 106749956 A, 2017.05.31

地址 215421 江苏省苏州市太仓港港口开

CN 107938357 A, 2018.04.20

发区石化区滨州路11号

CN 106149381 A, 2016.11.23

CN 106008893 A, 2016.10.12

(72) 发明人 姚敏敏 李正雄

审查员 张超

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

专利代理师 乐洪咏

(51) Int. Cl.

D06M 15/564 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

低温织物硬挺整理剂组合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种低温织物硬挺整理剂组合物及其制备方法。该硬挺剂包括:1) 15-35重量% 聚氨酯改性的聚丙烯酸酯;2) 10-25重量% 水溶性聚酯;3) 0.2-3重量% 纳米微晶纤维素;4) 1-5重量% 促进剂;和5) 35-60重量% 水,以所述低温织物硬挺整理剂组合物的总重量为基准。本发明制备的织物硬挺整理剂不含甲醛,稳定性好,低温成膜强度高,致密性与连续性好,适应性广,可用于多种织物的硬挺整理。整理后织物具有良好的硬挺效果,不回软,弹性好,耐洗性好,不影响织物的湿摩擦牢度。

1. 一种低温织物硬挺整理剂组合物,它包括:

- 1) 15-35重量%聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯;
- 2) 10-25重量%水溶性聚酯;
- 3) 0.2-3重量%纳米微晶纤维素;
- 4) 1-5重量%促进剂;和
- 5) 35-60重量%水,以所述温织物硬挺整理剂组合物的总重量为基准,

其中所述的聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯是聚氨酯改性的支链化聚(甲基)丙烯酸酯,所述的聚氨酯改性的支链化聚(甲基)丙烯酸酯包含(甲基)丙烯酸羟C₁₋₃烷酯改性的水性聚氨酯共聚单元、(甲基)丙烯酸C₁₋₁₂烷酯共聚单元和多元酯多(甲基)丙烯酸酯共聚单元,所述三种共聚单元的质量比为25-50:45-65:5-15;所述的水溶性聚酯是聚苯二甲酸C₂₋₄烷二醇酯,溶于水后粒径小于100nm;所述的纳米微晶纤维素溶于水后粒径小于100nm;所述的促进剂为解封温度低于100℃的酮肟封端的芳族二异氰酸酯。

2. 如权利要求1所述的低温织物硬挺整理剂组合物,其特征在于,它包括:

- 1) 20-30重量%水性聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯;
- 2) 15-20重量%水溶性聚酯;
- 3) 0.5-2重量%纳米微晶纤维素;
- 4) 2-3重量%促进剂;和
- 5) 40-55重量%水,以所述温织物硬挺整理剂组合物的总重量为基准。

3. 如权利要求1或2所述的低温织物硬挺整理剂组合物,其特征在于,所述的聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯的重均分子量为10000-40000。

4. 如权利要求1或2所述的低温织物硬挺整理剂组合物,其特征在于,所述(甲基)丙烯酸C₁₋₁₂烷酯包括(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸(异)丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、和(甲基)丙烯酸异冰片酯或它们的混合物,所述多元酯多(甲基)丙烯酸酯包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和3-(乙氧基)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或它们的混合物。

5. 如权利要求1或2所述的低温织物硬挺整理剂组合物,其特征在于,所述的水溶性聚酯溶于水后粒径为20-80nm,重均分子量为5000—25000。

6. 如权利要求1或2所述的低温织物硬挺整理剂组合物,其特征在于,所述的纳米微晶纤维素溶于水后粒径为20-80nm。

7. 如权利要求1所述的低温织物硬挺整理剂组合物,其特征在于,所述的促进剂为甲乙酮肟封端的甲苯二异氰酸酯或甲乙酮肟封端的苯二异氰酸酯。

8. 如权利要求1-7所述的低温织物硬挺整理剂组合物的制备方法,它包括如下步骤:

- 1) 制备水性聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯乳液,
- 2) 向上述步骤1)中的聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯乳液中加入水溶性聚酯、纳米微晶纤维素、促进剂和水,和
- 3) 搅拌均匀后得到所述低温织物硬挺整理剂组合物。

9. 如权利要求1-7所述的低温织物硬挺整理剂组合物在织物硬挺整理方面的应用。

低温织物硬挺整理剂组合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种织物硬挺整理剂组合物及其制备方法和应用,特别涉及一种低温织物硬挺整理剂组合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 织物硬挺整理剂是一种重要的风格整理助剂,它广泛应用于装饰织物,尤其是对窗帘布、箱包布和经编织物的后整理。目前国内常用的硬挺剂有三聚氰胺树脂类、聚醋酸乙烯酯类和聚丙烯酸酯类硬挺剂等。

[0003] 经三聚氰胺树脂类硬挺剂整理后的织物硬挺度会很高,但整理后的织物容易释放游离甲醛,如专利公开CN 105178004A公开了一种低甲醛释放的三聚氰胺类硬挺剂,该硬挺剂虽然为低甲醛硬挺剂,但其甲醛释放量仍高于100ppm,会影响生产者和使用者的健康。

[0004] 专利公开CN103757909A公开了一种聚醋酸乙烯酯硬挺剂,该硬挺剂含有大量的醋酸乙烯酯,硬挺性好。但聚醋酸乙烯酯乳液耐寒性比较差,低温易破乳发生凝结,耐机械稳定性差,储存期较短,乳液成膜固化后韧性差,整理后织物手感粗硬、耐划痕性能差。

[0005] 专利公开CN106749956A公开了一种聚丙烯酸酯硬挺剂,聚丙烯酸酯具有较好的耐水性、耐气候性和力学性能,成膜性好,粘着力强等优点,但是该硬挺剂是以苯乙烯为主要硬单体,若反应不完全易残留苯乙烯单体,不利于产品的使用,并且聚丙烯酸酯具有热粘冷脆的缺陷,因此使用也受到一定限制。

[0006] 专利公开CN105019249A公开了一种水性聚氨酯硬挺剂,水性聚氨酯具有粘结力强,良好的柔韧性、弹性、耐磨性、拉伸性和附着力等一系列优点,但在耐水性、耐溶剂性等性能方面存在不足。

[0007] 通常,技术人员很容易将聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚醋酸乙烯酯类硬挺剂相结合,这似乎可以弥补各类硬挺剂自身的缺陷,解决现有不足。但是,上述硬挺剂使用温度要高于150℃才能成膜以获得良好的硬挺效果,整理后织物耐洗性仍不足,久置后会吸潮回软,硬挺度严重降低。

[0008] 因此,本领域中迫切需要一种不含甲醛、稳定性好、硬挺效果好、不回软、弹性好、耐洗性好、织物湿摩擦牢度高,并可在低于100℃下成膜的织物硬挺整理剂组合物。

发明内容

[0009] 为了达到上述目的,本发明的一个方面在于提供一种低温织物硬挺整理剂组合物,它包括:

[0010] 1) 15-35重量%聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯;

[0011] 2) 10-25重量%水溶性聚酯;

[0012] 3) 0.2-3重量%纳米微晶纤维素;

[0013] 4) 1-5重量%促进剂;和

[0014] 5) 35-60重量%水,以所述低温织物硬挺整理剂组合物的总重量为基准。

[0015] 本发明的另一个方面在于提供上述低温织物硬挺整理剂组合物的制备方法,它包括如下步骤:

[0016] 1) 制备水性聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯乳液。

[0017] 2) 向上述步骤1)中的聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯乳液中加入水溶性聚酯、纳米微晶纤维素、促进剂和水,和

[0018] 3) 搅拌均匀后得到所述低温织物硬挺整理剂组合物。

[0019] 本发明的另一个方面在于提供上述低温织物硬挺整理剂组合物在织物硬挺整理方面的应用。

[0020] 本发明的织物硬挺整理剂,不含甲醛,稳定性好,与聚酯、促进剂、纳米微晶纤维素共同作用在织物上,成膜强度高,致密性与连续性好。可在低于100℃下使用和成膜,降低能耗。该硬挺剂适应性广,可用于多种织物的硬挺整理,整理后织物具有良好的硬挺效果,不回软,弹性好,耐洗性好并且不影响织物的湿摩擦牢度。

[0021] 与现已公开的硬挺剂方法相比,本发明独创性表现在如下几个方面:1) 不含甲醛;2) 将水性聚氨酯与聚(甲基)丙烯酸酯相结合,取二者优点,所得硬挺剂稳定性好,成膜强度高,弹性好;3) 引入交联单体及促进剂,使制备的水性聚氨酯改性丙烯酸酯硬挺剂在织物上的交联密度高,附着力好,耐洗性好,使用后不影响织物的湿摩擦牢度;4) 引入纳米水溶性聚酯,能够深入织物内部,促进成膜进一步提高织物硬挺性;5) 引入纳米微晶纤维素,提高乳液的稳定性,提高织物的耐摩擦牢度。本发明制备过程容易控制,制备的织物硬挺整理剂在织物上有良好的硬挺效果,耐洗性良好。

具体实施方式

[0022] 在一个优选的实施方式中,本发明低温织物硬挺整理剂组合物包括:

[0023] 1) 20-30重量%水性聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯;

[0024] 2) 15-20重量%水溶性聚酯;

[0025] 3) 0.5-2重量%纳米微晶纤维素;

[0026] 4) 2-3重量%促进剂;和

[0027] 5) 40-55重量%水,以所述温织物硬挺整理剂组合物的总重量为基准。

[0028] 在一个更优选的实施方式中,所述的水性聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯,重均分子量为10000-40000,优选为12000-30000。所述水性聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯优选是水性聚氨酯改性的支链化聚(甲基)丙烯酸酯。

[0029] 在一个特别优选的实施方式中,所述的聚氨酯改性的支链化聚(甲基)丙烯酸酯包含(甲基)丙烯酸羟C₁₋₃烷酯改性的水性聚氨酯共聚单元、(甲基)丙烯酸C₁₋₁₂烷酯共聚单元和多元酯多(甲基)丙烯酸酯共聚单元,所述三种共聚单元的质量比为25-50:45-65:5-15。

[0030] 在一个更特别优选的实施方式中,所述(甲基)丙烯酸C₁₋₁₂烷酯包括(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸(异)丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、和(甲基)丙烯酸异冰片酯或它们的混合物。所述多元酯多(甲基)丙烯酸酯包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和3-(乙氧基)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或它们的混合物。

[0031] 在一个特别优选的实施方式中,所述的水性聚氨酯改性的支链化聚丙烯酸酯可通

过(甲基)丙烯酸羟 C_{1-3} 烷酯改性的水性聚氨酯、(甲基)丙烯酸 C_{1-12} 烷酯和多元酯多(甲基)丙烯酸酯的乳液聚合制得,例如可用包括如下步骤的方法制备:

[0032] 1) 在60-80℃,向水性聚氨酯预聚体中滴加计量好的(甲基)丙烯酸羟 C_{1-3} 烷酯的醇溶液,保温1-3h,反应过程中用丙酮调节体系黏度,降温至40-50℃并用三乙胺中和,反应0.5-1h,降至室温,加水高速搅拌进行水分散,最后减压脱出丙酮,得到(甲基)丙烯酸羟 C_{1-3} 烷酯改性的水性聚氨酯分散体。

[0033] 2) 向上述步骤1)中加入(甲基)丙烯酸 C_{1-12} 烷酯共聚单体、多元酯多(甲基)丙烯酸酯交联单体,升温至70℃,搅拌溶胀1-3h,得到水性聚氨酯改性的支链化聚(甲基)丙烯酸酯预乳液。

[0034] 3) 取1/3上述步骤2)中预乳液升温至70-90℃,滴加1/3量自由基引发剂,0.5-1h内滴完,保温1-3h,然后将剩余预乳液及引发剂同时滴加,0.5-2h内滴完,保温1-3h,得到水性聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯乳液。

[0035] 然后,向上述步骤中制得的水性聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯乳液中加入水溶性聚酯、纳米微晶纤维素和促进剂,搅拌均匀后即得到本发明的织物硬挺整理剂组合物。

[0036] 在一个优选的实施方式中,所述的水溶性聚酯是聚苯二甲酸 C_{2-4} 烷二醇酯,如由对苯二甲酸及乙二醇缩聚而成的水性聚酯。溶于水后粒径小于100nm,优选为20-80nm。重均分子量为5000-25000,优选为8000-20000。

[0037] 在一个优选的实施方式中,所述纳米微晶纤维素溶于水后粒径小于100nm,优选为20-80nm。所述纳米微晶纤维素优选通过所述微晶纤维素经无机强酸(如浓硫酸)酸解后获得。

[0038] 在一个优选的实施方式中,所述的促进剂为解封温度低于100℃的酮肟封端的芳族二异氰酸酯,优选为脂族或脂环族酮肟封端的芳族二异氰酸酯,如甲乙酮肟封端的甲苯二异氰酸酯或甲乙酮肟封端的苯二异氰酸酯。

[0039] 本发明的低温织物硬挺整理剂组合物,反应平稳,产率高,乳液稳定性好,成膜强度高,致密性与连续性好,在织物上有良好的硬挺效果,耐洗性好。

[0040] 实施例

[0041] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0042] 各实施例中所用的原料:水性聚氨酯预聚体为甲苯二异氰酸酯(TDI)聚酯型预聚体,购自烟台万华公司;聚对苯二甲酸乙二醇酯,重均分子量为10000-15000,溶于水后粒径为75nm,购自济南唐彩化工;纳米微晶纤维素为自制,是微晶纤维素经浓硫酸酸解后获得的,粒径为70nm(制备方法参考:陈怡秀,赵群,阎克路.纤维素晶须在羊毛防毡缩整理中的应用[J].毛纺科技,2013,41(3):6-9);封端异氰酸酯为甲乙酮肟封端的甲苯二异氰酸酯(TDI)(制备方法参考:李阿峰,樊国栋,李会宁等.甲乙酮肟封闭水性多异氰酸酯的合成及表征[J].化工新型材料,2013,41(8):151-153.)。织物:涤/棉纱卡:126*60 210g/m²;棉纱卡:126*60 210g/m²;涤纶牛津布:600*600 200g/m²;黑色/红色平纹:133*100 135g/m²;黑色/红色绒布:32S 200g/m²。

[0043] 各实施例中的性能测定及应用效果按照如下方法测定和评价:

[0044] 1. 储存稳定性

[0045] 室温条件下保存,6个月后观察是否分层或发生沉淀。

[0046] ○不分层 完全没有沉淀

[0047] △分层 轻微沉淀

[0048] ×分层 很多沉淀

[0049] 2. 织物处理工艺:

[0050] 硬挺剂用量为50g/l.

[0051] 工艺一:一浸一轧90°C*2min。

[0052] 工艺二:一浸一轧160°C*2min。

[0053] 3. 所制得的产品硬挺性测试标准及方法

[0054] 硬挺性测试方法按照《GB/T 18318-2001纺织品纺织品织物弯曲长度的测定》测定;

[0055] 湿摩擦牢度测试方法按《GB/T 3920-2008纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》测定。

[0056] 4. 洗涤方法按照AATCC 135进行。

[0057] 5. 重均分子量测定:采用HLC-8320GPC型凝胶渗透色谱仪(日本东曹株式会社)测定,25°C时流动相为DMF,以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为参比。

[0058] 实施例1

[0059] 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口烧瓶中加入上述水性聚氨酯预聚体50g,升温至70°C,滴加3g丙烯酸羟乙酯的乙醇溶液,滴加完毕保温1.5h,反应过程中用丙酮调节体系黏度,降温至40-50°C并用三乙胺中和,反应1h,降至室温,加180g水高速搅拌进行水分散,最后减压脱出丙酮,得到甲基丙烯酸酯改性水性聚氨酯分散体。

[0060] 向上述分散体中加入50g甲基丙烯酸甲酯、8g丙烯酸丁酯、9g季戊四醇三丙烯酸酯,搅拌使之溶胀,得到硬挺剂预乳液。

[0061] 取100g上述预乳液升温至80°C,滴加0.5g溶于5g水的偶氮二异丁脒盐酸盐,0.5h内滴完,保温2h,然后将剩余200g预乳液及1g溶于10g水的偶氮二异丁脒盐酸盐同时滴加,1h内滴完,保温2.5h。降至室温(按上述方法测得的分离得到的聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯产物的重均分子量为15000-25000,加入70g聚对苯二甲酸乙二醇酯,5g纳米微晶纤维素,48.5g水,搅拌溶解,降至室温加入10g低温解封的甲乙酮肟封端的甲苯二异氰酸酯(TDI),得到硬挺剂1,性能及应用效果见附表。

[0062] 实施例2

[0063] 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口烧瓶中加入上述水性聚氨酯预聚体32g,升温至70°C,滴加2g丙烯酸羟丙酯的乙醇溶液,滴加完毕保温1h,反应过程中用丙酮调节体系黏度,降温至40-50°C并用三乙胺中和,反应0.5h,降至室温,加190g水高速搅拌进行水分散,最后减压脱出丙酮,得到(甲基)丙烯酸酯改性水性聚氨酯分散体。

[0064] 向上述分散体中加入53g甲基丙烯酸甲酯、7g丙烯酸环己酯、5g丙烯酸异冰片酯,8g三羟甲基丙烷三丙和3g 3-(乙氧基)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,搅拌使之溶胀,得到硬挺剂预乳液。

[0065] 取100g上述预乳液升温至75°C,滴加0.7g溶于7g水的偶氮二异丁脒盐酸盐,0.5h

内滴完,保温1.5h,然后将剩余200g预乳液及1.3g溶于13g水的偶氮二异丁脒盐酸盐同时滴加,1.5内滴完,保温3h,降至室温(按上述方法测得的聚氨酯改性的聚(甲基)丙烯酸酯产物的测重均分子量为14000-26000,加入85g聚对苯二甲酸乙二醇酯,8g纳米微晶纤维素,23g水溶解后降至室温,再加入12g低温解封的甲乙酮肟封端的甲苯二异氰酸酯(TDI),得到硬挺剂2,性能及应用效果见附表。

[0066] 各实施例与市售硬挺剂对比如表1-4所示。

[0067] 表1涤/棉纱卡

[0068] 硬挺度cm

产品	储存稳定性	整理工艺	洗前	水洗10次	未洗放置1个月	未洗放置3个月
实施例1	○	90℃*2min	8.54	8.12	8.33	8.26
		160℃*2min	8.50	8.04	8.41	8.32
[0069] 实施例2	○	90℃*2min	8.08	7.75	7.97	7.81
		160℃*2min	8.14	7.83	8.02	7.93
市售样	○	90℃*2min	2.01	<1	1.48	<1
		160℃*2min	8.13	2.21	5.22	4.15
空白样	—	90℃*2min	<1			
		160℃*2min				

[0070] 表2棉纱卡

[0071] 硬挺度cm

产品	整理工艺	洗前	水洗10次	未洗放置1个月	未洗放置3个月
实施例1	90℃*2min	7.65	7.23	7.48	7.36
	160℃*2min	7.74	7.35	7.58	7.42
[0072] 实施例2	90℃*2min	7.44	7.12	7.29	7.19
	160℃*2min	7.31	7.02	7.15	7.11
市售样	90℃*2min	1.65	<1	<1	<1
	160℃*2min	7.62	2.08	4.11	2.95
空白样	90℃*2min	<1			

[0073]	160℃*2min	
--------	-----------	--

[0074] 表3涤纶牛津布

[0075] 硬挺度cm

产品	整理工艺	洗前	水洗10次	未洗放置 1个月	未洗放置 3个月
[0076] 实施例1	90℃*2min	7.26	6.78	7.05	6.82
	160℃*2min	7.15	6.72	6.93	6.80
实施例2	90℃*2min	7.03	6.51	6.85	6.66
	160℃*2min	7.12	6.70	6.96	6.85
市售样	90℃*2min	1.84	<1	<1	<1
	160℃*2min	6.83	2.01	3.16	2.25
空白样	90℃*2min	<1			
	160℃*2min				

[0077] 表4湿摩擦牢度

产品	整理工艺	湿摩擦牢度/级							
		使用硬挺剂前				使用硬挺剂后			
		黑色 平纹	黑色 绒布	红色 平纹	红色 绒布	黑色 平纹	黑色 绒布	红色 平纹	红色 绒布
[0078] 实施例1	90℃*2min	3-4	3-4	3-4	4	3-4	3-4	3-4	4
实施例2	90℃*2min					3-4	3-4	3-4	4
市售样	160℃*2min					2	2-3	2	2-3

[0079] 从表1-3的数据可以看出,与市售硬挺剂相比,用本发明制备的低温硬挺剂对不同织物进行整理时,90℃下与160℃下处理后硬挺效果基本一致,而市售样,在90℃处理时硬挺效果明显下降。并且,本发明硬挺剂经过10次家庭洗涤后及不洗涤放置后,织物基本未回软,依然保持了良好的硬挺度,显示了良好的耐久性。

[0080] 从表4的数据可以看出,与市售硬挺剂相比,用本发明制备的低温织物硬挺整理剂整理后,不会影响织物的湿摩擦牢度,并且整理后织物手感挺弹。