



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115894783 B

(45) 授权公告日 2023.10.27

(21) 申请号 202211623601.9

C08F 220/58 (2006.01)

(22) 申请日 2022.12.16

C08F 2/26 (2006.01)

D06P 1/52 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115894783 A

(56) 对比文件

CN 102753671 A, 2012.10.24

CN 106758392 A, 2017.05.31

CN 115612032 A, 2023.01.17

EP 0013836 A1, 1980.08.06

(43) 申请公布日 2023.04.04

(73) 专利权人 浙江震东新材料有限公司

地址 312030 浙江省绍兴市柯桥区滨海工  
业区启源路与双闸路交叉口

审查员 王换方

(72) 发明人 姚敏敏 李正雄

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限

公司 11243

专利代理师 金鲜英

(51) Int. Cl.

C08F 220/28 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

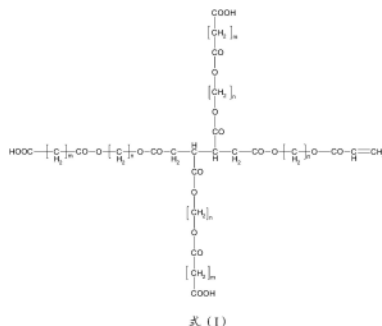
权利要求书3页 说明书7页

(54) 发明名称

高性能分散增稠剂共聚物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种高性能分散增稠剂共聚物及其制备方法。该共聚物包括如下共聚单元：1) 55-85重量%来自式(I)所示的改性丙烯酸共聚单元；2) 5-35重量%来自丙烯酸酯的共聚单元；3) 5-20重量%来自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的共聚单元。该共聚物侧链中引入了阴离子，可与阳离子及非离子基团共同作用而提高耐盐性。制备出的增稠剂稳定性好，耐盐，可用作涤纶分散印花，印花后织物印花得色量高，鲜艳度好，色块均匀，线条清晰锐利，织物手感好。式(I)中，m为1-8的整数，n为2-8的整数。

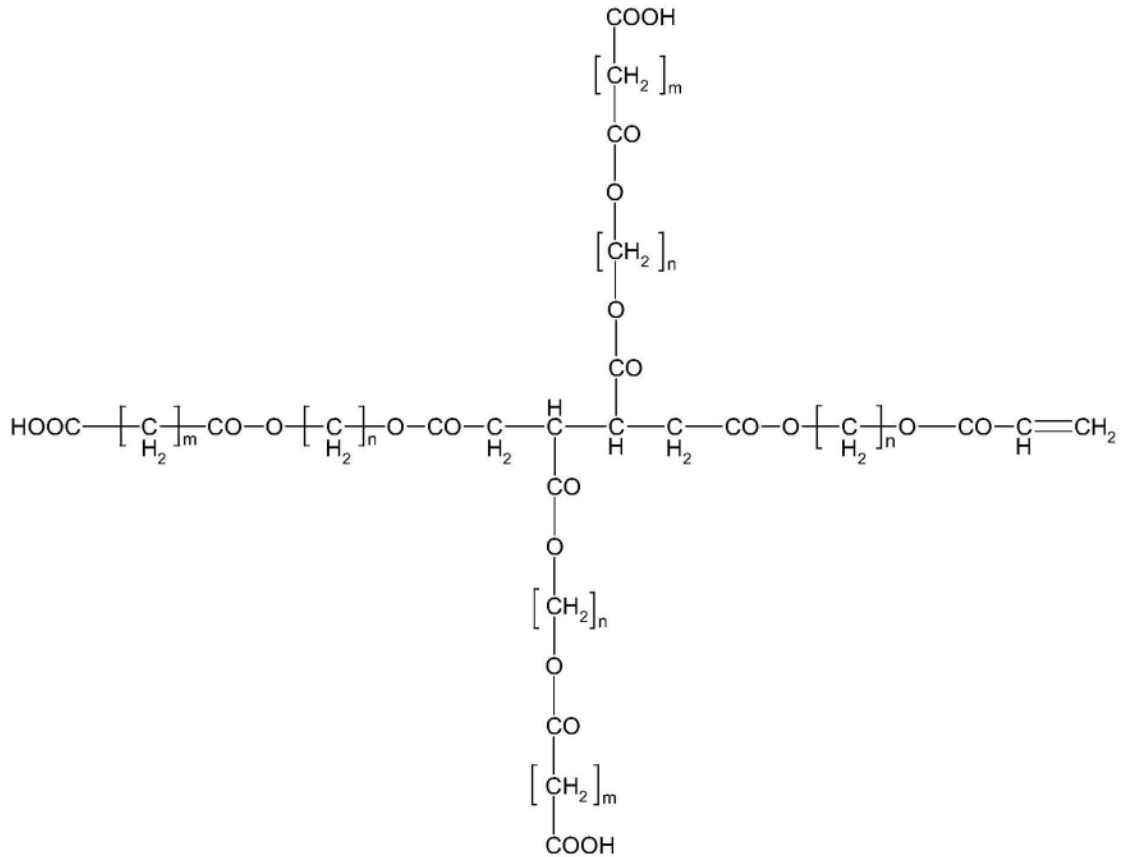


1. 一种高性能分散增稠剂共聚物,它包括如下共聚单元:

1) 55-85重量%来自式(I)所示的改性丙烯酸共聚单元;

2) 5-35重量%来自丙烯酸酯的共聚单元,所述丙烯酸酯是丙烯酸C2-C12酯中的一种或多种;

3) 5-20重量%来自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的共聚单元,



式 (I)

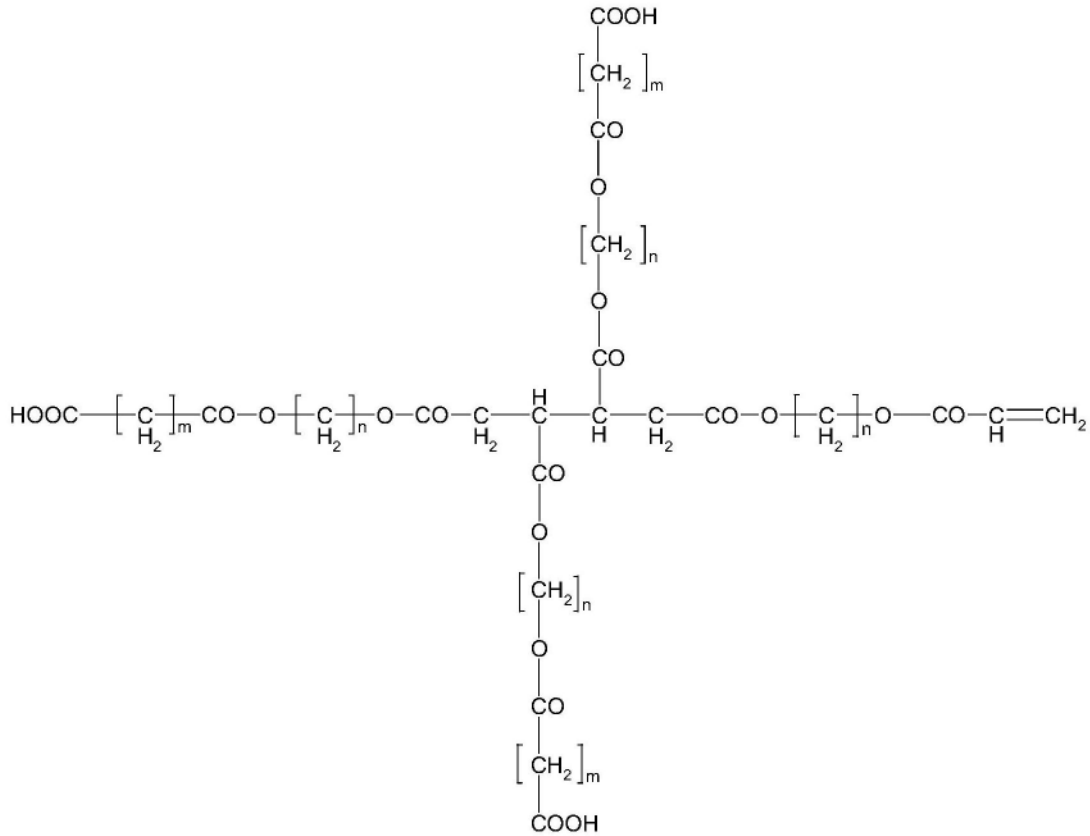
其中,m为1-8的整数,n为2-8的整数。

2. 一种高性能分散增稠剂共聚物,它包括如下共聚单元:

1) 60-80重量%来自式(I)所示的改性丙烯酸共聚单元;

2) 10-30重量%来自丙烯酸酯的共聚单元;

3) 7-15重量%来自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的共聚单元,



式 (I)

其中,  $m$  为 1-8 的整数,  $n$  为 2-8 的整数。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的高性能分散增稠剂共聚物, 其特征在于, 所述改性丙烯酸是由丁烷四羧酸与烷基二醇缩聚后, 与烷基二酸缩聚, 再与丙烯酸缩聚而得, 其中, 按照摩尔比, 丁烷四羧酸: 烷基二醇: 烷基二酸: 丙烯酸 = 1: 3.5-4.5: 2.5-3.5: 0.5-1.5。

4. 如权利要求 3 所述的高性能分散增稠剂共聚物, 其特征在于, 按照摩尔比, 丁烷四羧酸: 烷基二醇: 烷基二酸: 丙烯酸 = 1: 3.8-4.2: 2.8-3.2: 0.8-1.3。

5. 权利要求 1-4 中的任一项所述的高性能分散增稠剂共聚物的制备方法, 该方法包括以下几个步骤:

步骤 1) 将非离子表面活性剂、可聚合阴离子表面活性剂和水混合均匀, 升温至 50-60°C 溶解后加入全部共聚单体, 搅拌得到预乳液, 所述可聚合阴离子表面活性剂为  $\alpha$ -烯基磺酸钠;

步骤 2) 取 30-35% 的步骤 1) 的预乳液升温至 60°C, 经 0.5-1h 加入 30-35% 引发剂引发反应;

步骤 3) 升温至 75-80°C, 经 2-4h 将剩余的步骤 1) 的预乳液及剩余的引发剂同时滴加, 滴加完毕后保温 2-4h;

步骤 4) 降温至室温, 过滤除残渣, 收料, 得到共聚物乳液。

6. 如权利要求 5 所述的高性能分散增稠剂共聚物的制备方法, 所述非离子乳化剂为 E0 数为 5-20 的脂肪醇聚氧乙烯醚、E0 数为 3-10 的异构 C10-C13 醇聚氧乙烯醚、司盘 20、司盘 40、司盘 60、司盘 80、吐温 20、吐温 40、吐温 60、吐温 80 或它们的混合物。

7. 如权利要求5所述的高性能分散增稠剂共聚物的制备方法,所述可聚合阴离子表面活性剂为 $\alpha$ -烯基磺酸钠AOS14-16。

8. 如权利要求5所述的高性能分散增稠剂共聚物的制备方法,所述引发剂为过硫酸铵或过硫酸钾。

## 高性能分散增稠剂共聚物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纺织助剂领域,尤其涉及高性能分散增稠剂共聚物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 涤纶是世界产量最大、应用最广泛的合成纤维品种。目前涤纶占世界合成纤维产量的60%以上,大量用于衣料、床上用品、各种装饰布料、国防军工特殊织物等纺织品等。分散印花,主要涉及纯涤纶印花产品,包括涤纶梭织和涤纶针织物两类,具有挺括、清爽、快干、耐穿等优点,受到市场的广泛欢迎。分散印花增稠剂种类多,耗量大,价格悬殊,性能各异。

[0003] 天然高分子化合物如植物淀粉和海藻酸钠及改性天然产物存在诸如产地限制,价格高,粘附性差等缺点;乳化糊等又由于含有有机挥发物,在更注重环保的今天,也不再是发展的重点。随着涤纶分散印花的市场需求不断的扩大,对分散增稠剂的需求也在不断的扩大,合成类增稠剂用量省,易洗净,粘度带触变性,印花得色表现优于天然糊料,价格低廉,迅速成为分散印花领域的主流产品。

[0004] 由于分散染料中含有大量的阴离子型分散剂,电解质含量比较高,会大幅降低增稠剂的粘度,故要求合成分散增稠剂要有优异的耐电解质性能,并且市场上大部分合成增稠剂手感都会比天然糊料硬。

[0005] 本发明旨在克服目前市场分散增稠剂的缺点,提供一种增稠好、耐电解质、手感好的分散印花增稠剂。

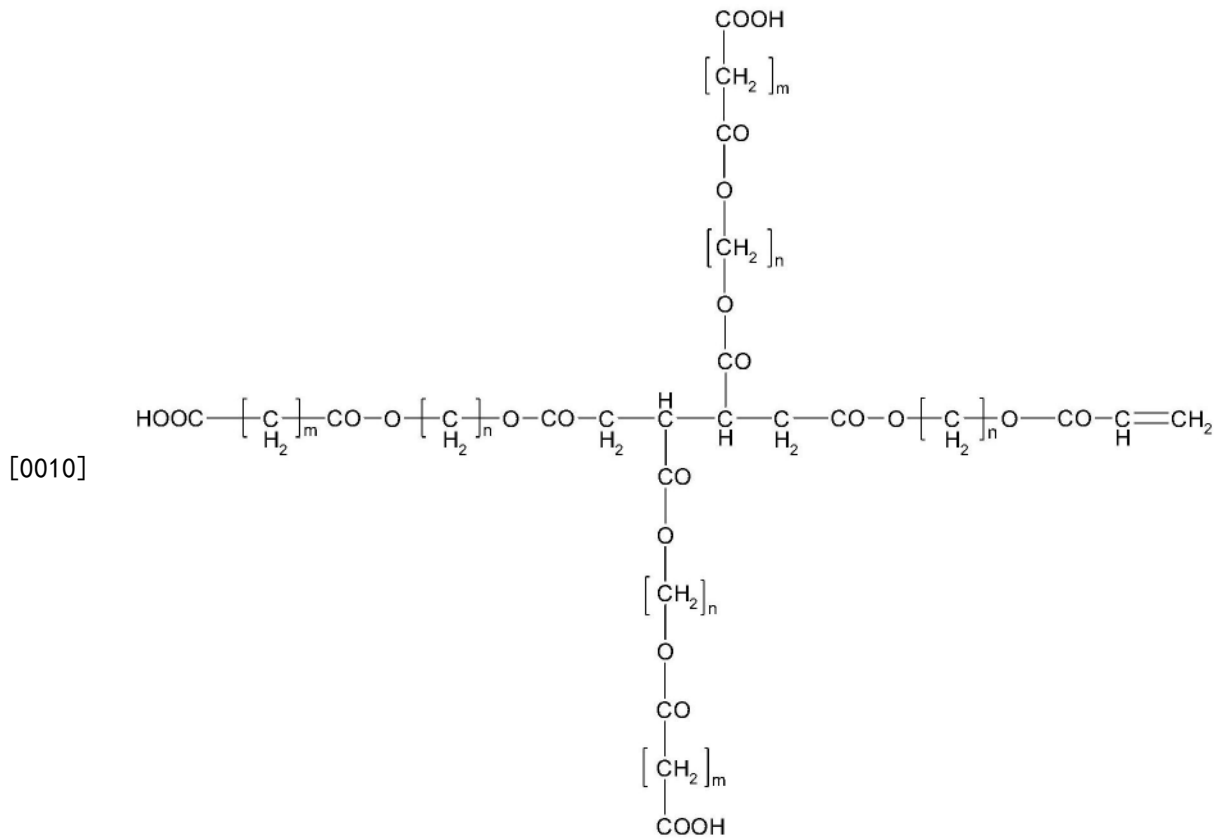
### 发明内容

[0006] 本发明的一个方面在于提供一种高性能分散增稠剂共聚物,它包括如下共聚单元:

[0007] 1) 55-85重量%来自式(I)所示的改性丙烯酸的共聚单元;

[0008] 2) 5-35重量%来自丙烯酸酯的共聚单元;

[0009] 3) 5-20重量%来自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的共聚单元。



式 (I)

[0011] 其中,m为1-8的整数,n为2-8的整数。

[0012] 本发明的另一个方面在于提供上述的高性能分散增稠剂共聚物的制备方法,它包括如下步骤:

[0013] 步骤1)将非离子表面活性剂、可聚合阴离子表面活性剂和水混合均匀,升温至50-60℃溶解后加入全部共聚单体,搅拌得到预乳液;

[0014] 步骤2)取30-35%的步骤1)的预乳液升温至60℃,经0.5-1h加入30-35%引发剂引发反应;

[0015] 步骤3)升温至75-80℃,经2-4h将剩余的步骤1)的预乳液及剩余的引发剂同时滴加,滴加完毕后保温2-4h;

[0016] 步骤4)降温至室温,过滤除残渣,收料,得到共聚物乳液。

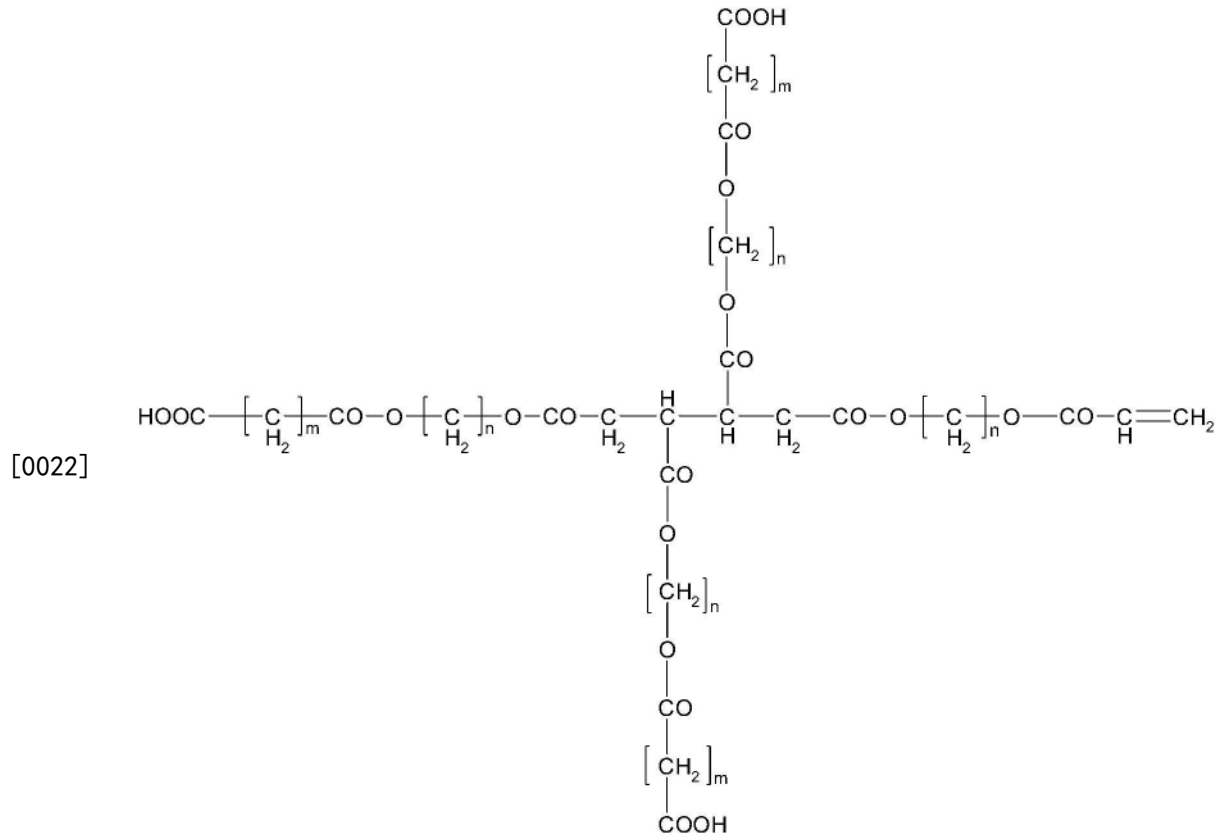
[0017] 与现已公开的增稠剂及其制备方法相比,本发明的高性能分散增稠剂共聚物乳液,采用改性大分子丙烯酸单体,支化度高,增加空间位阻,提高了抱水性,与少量的疏水丙烯酸酯共聚,形成了亲-疏缔合,提高了吸水性。同时,引入了可聚合阴离子表面活性剂,既可作为乳化剂,又能提供磺酸盐基,使其与酰胺基团、及与共聚物侧链中的羧基、酯基等基团共同作用,也即各阴离子、弱阳离子及非离子基团共同作用,使得提高耐盐性及吸水速率。

### 具体实施方式

[0018] 在一个优选的实施方式中,本发明高性能分散增稠剂共聚物乳液包括如下共聚单

元:

- [0019] 1) 60-80重量%来自式(I)所示的改性丙烯酸的共聚单元;  
 [0020] 2) 10-30重量%来自丙烯酸酯的共聚单元;  
 [0021] 3) 7-15重量%来自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的共聚单元。



式 (I)

[0023] 其中,m为1-8的整数,n为2-8的整数。

[0024] 在一个优选的实施方式中式(I)所示的改性丙烯酸由丁烷四羧酸与烷基二醇缩聚后,与烷基二酸缩聚,再与丙烯酸缩聚而得。其中,按照摩尔比,丁烷四羧酸:烷基二醇:烷基二酸:丙烯酸=1:3.5-4.5:2.5-3.5:0.5-1.5,更优选1:3.8-4.2:2.8-3.2:0.8-1.3。

[0025] 在一个优选的实施方式中,所述丙烯酸酯是丙烯酸C2-C12酯中的一种或多种。

[0026] 在一个优选的实施方式中,本发明的高性能分散增稠剂共聚物的制备方法包括以下几个步骤:

[0027] 步骤1)将非离子表面活性剂、可聚合阴离子表面活性剂和水混合均匀,升温至50-60°C溶解后加入全部共聚单体,高速搅拌得到预乳液;

[0028] 步骤2)取30-35%的步骤1)的预乳液升温至60°C,经0.5-1h加入30-35%引发剂引发反应;

[0029] 步骤3)升温至75-80°C,经2-4h将剩余的步骤1)的预乳液及剩余的引发剂同时滴加,滴加完毕后保温2-4h;

[0030] 步骤4)降温至室温,过滤除残渣,收料,得到共聚物乳液。

[0031] 在一个优选的实施方式中,所述非离子乳化剂为EO数为5-20的脂肪醇聚氧乙烯

醚、EO数为3-10的异构C10-C13醇聚氧乙烯醚、司盘20、司盘40、司盘60、司盘80、吐温20、吐温40、吐温60、吐温80,或它们的混合物。

[0032] 在一个优选的实施方式中,所述可聚合阴离子表面活性剂为 $\alpha$ -烯基磺酸钠(AOS),优选为AOS14-16(C14-16烯基磺酸钠)。

[0033] 在一个优选的实施方式中,所述引发剂是过硫酸铵或过硫酸钾,优选为过硫酸钾。

[0034] 本发明中制备的增稠剂共聚物乳液,采用改性大分子丙烯酸单体,支化度高,增加空间位阻,提高了抱水性,与少量的疏水丙烯酸酯共聚,形成了亲-疏缔合,提高了吸水性。同时,引入了可聚合阴离子表面活性剂,既可作为乳化剂,又能提供磺酸盐基,使其与酰胺基团、及与共聚物侧链中的羧基、酯基等基团共同作用,也即各阴离子、弱阳离子及非离子基团共同作用,提高了耐盐性及吸水速率。使增稠剂抱水能力更强,增稠效果更好,印花得色量高,鲜艳度好,色块均匀,线条清晰锐利。

[0035] 实施例

[0036] 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。

[0037] 各实施例中,所有原料、织物均为市售。

[0038] 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:

[0039] 1.面料:涤纶梭织布(市售)

[0040] 2.印花配方及工艺:

[0041] 配方

[0042] 增稠剂	X%
分散染料	3%
水	Y%
合计	100%

[0043] 工艺:

[0044] 印花→烘干(100℃×2min)→汽蒸(175℃×8min)→冷水洗→冷水洗→还原清洗(60℃,保险粉2g/L;氢氧化钠2g/L)→还原清洗(60℃,保险粉2g/L;氢氧化钠2g/L)→冷水洗→冷水洗→烘干。

[0045] 3.性能测试

[0046] 3.1增稠性能

[0047] 配制200g 5质量%的增稠剂白浆(增稠剂5质量份、水95质量份),用Brookfield RVDV-II+Pro,#6转子,20rpm,25℃测定白浆粘度为 $\eta_{(水)}$ 。

[0048] 3.2耐盐性能

[0049] 在200g 5质量%的增稠剂白浆中分别加入0.1g、0.2g、0.3g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,测得粘度为 $\eta_{(盐)}$ ,测试其粘度保留率:粘度保留率= $\eta_{(盐)}/\eta_{(水)} \times 100\%$ 。粘度保留率越高,说明耐盐性能越好。

[0050] 3.3印花粘度指数的测定

[0051] 配制200g 5%质量的增稠剂白浆,测定两剪切速率相差10倍的表现粘度之比值,



即PVI值:  $PVI值 = \eta(60) / \eta(6)$ 。

[0052] 3.4印花深度(力度值)

[0053] 按照2中配方及工艺使用Datacolor 400测色仪测定印花织物的得色量。与参照样对比,力度值越大,说明色量越高。

[0054] 3.5脱糊率

[0055] 脱糊率 =  $(W1 - W2) / (W1 - W0) \times 100\%$

[0056] 式中W0、W1、W2分别表示印花前织物干重、印花后织物干重、脱糊后织物干重。

[0057] 3.6手感评估

[0058] 以原布手感为1分,综合5人的手感评定结果(1-5分,1分最差,5分最好)

[0059] 实施例1

[0060] 23.4g丁烷四羧酸(M=234)、48.4g 1,6-己二醇在0.12g钛酸四正丁酯的催化下,在220℃反应4h,再加入32g丙二酸、0.1g钛酸四正丁酯,在220℃反应3h,再加入7.6g丙烯酸和0.1g钛酸四正丁酯、0.4g对苯二酚,在220℃反应3h,降至室温,得到共聚单体1。

[0061] 将3.3g $\alpha$ -烯基磺酸钠AOS14-16、1g司盘40、2.4g吐温80和49.1g去离子水加入四口瓶中,升温至60℃,搅拌溶解,再加入26g共聚单体1、11g丙烯酸乙酯、3g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,增加搅拌速度至高剪切,高剪切1h,得预乳液1。

[0062] 取32g预乳液1升温至60℃,经0.5h缓慢加入1.4g 10%的过硫酸钾水溶液引发反应,升温至80℃,经2h将剩余的预乳液1及剩余2.8g 10%的过硫酸钾水溶液同时滴加,滴加完毕后,保温4h,降至室温,过滤,得到共聚乳液1。

[0063] 实施例2

[0064] 23.4g丁烷四羧酸(M=234)、60g 1,8-辛二醇在0.12g钛酸四正丁酯的催化下,在220℃反应4h,再加入45g己二酸、0.1g钛酸四正丁酯,在220℃反应3h,再加入7.6g丙烯酸和0.1g钛酸四正丁酯、0.4g对苯二酚,在220℃反应3h,降至室温,得到共聚单体2。

[0065] 将3.3g $\alpha$ -烯基磺酸钠AOS 14-16、1.5g司盘60、2g异构十三醇聚氧乙烯醚(E0数为5)和49g去离子水加入四口瓶中,升温至60℃,搅拌溶解,再加入31g共聚单体1、5g丙烯酸月桂酯、4g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,增加搅拌速度至高剪切,高剪切1.5h,得预乳液2。

[0066] 取32g预乳液2升温至60℃,经1h缓慢加入1.4g 10%的过硫酸钾水溶液引发反应。

[0067] 升温至80℃,经3h将剩余的预乳液1及剩余2.8g 10%的过硫酸钾水溶液同时滴加,滴加完毕后,保温2h,降至室温,过滤,得到共聚乳液2。

[0068] 实施例3

[0069] 23.4g丁烷四羧酸(M=234)、25.5g乙二醇在0.12g钛酸四正丁酯的催化下,在220℃反应4h,再加入54g辛二酸、0.1g钛酸四正丁酯,在220℃反应3h,再加入7.6g丙烯酸和0.1g钛酸四正丁酯、0.4g对苯二酚,在220℃反应3h,降至室温,得到共聚单体3。

[0070] 将3.3g $\alpha$ -烯基磺酸钠AOS 14-16、3.3g吐温60和49g去离子水加入四口瓶中,升温至60℃,搅拌溶解,再加入28.5g共聚单体3、6g丙烯酸己酯、5.5g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,增加搅拌速度至高剪切,高剪切1h,得预乳液3。

[0071] 取32g预乳液3升温至60℃,经1h缓慢加入1.4g 10%的过硫酸钾水溶液引发反应。

[0072] 升温至80℃,经4h将剩余的预乳液1及剩余2.8g 10%的过硫酸钾水溶液同时滴加,滴加完毕,保温2h,降至室温,过滤,得共聚乳液3。

[0073] 将实施例和市售增稠剂的性能测试结果示于表1-2中。

[0074] 表1增稠及耐盐性能

指标		实施例 1	实施例 2	实施例 3	市售增稠剂	
增稠剂用量		5%	5%	5%	5%	
色浆	分散翠	粘度 (cps)	5900	5500	6250	1700
	兰 S-GL	PVI	0.33	0.36	0.34	0.28
	分散红	粘度 (cps)	5150	5000	5150	1200
	SW-B	PVI	0.35	0.35	0.34	0.30
	分散兰	粘度 (cps)	5250	5450	5100	1450
	183	PVI	0.33	0.32	0.35	0.24
[0075] 白浆	粘度 (cps)	22300	23600	21900	20600	
	PVI	0.31	0.35	0.34	0.25	
粘度保留率% (白浆加入 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 耐盐)	0.1g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48%	41%	44%	19%	
	0.2g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40%	32%	38%	11%	
	0.3g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35%	28%	31%	7%	
气味		无刺激性气味	无刺激性气味	无刺激性气味	煤油味	

[0076] 表2增稠剂印花效果

染料	指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3	市售增稠剂
增稠剂用量			3%	3%	3%
分散翠兰 S-GL	力度	108.27	106.36	110.84	100 (基准)
	脱糊率	91.25%	92.06%	92.08%	86.03%
	印花清晰度	边界清晰, 无露白, 无渗化	边界清晰, 无露白, 无渗化	边界清晰, 无露白, 无渗化	边界不清晰, 少量渗化
	手感	2.4	2.6	2.2	<1
分散红 SW-B	力度	104.6	108.2	107.9	100 (基准)
	脱糊率	88.95%	89.17%	90.06%	81.13%
	印花清晰度	边界清晰, 无露白, 无渗化	边界清晰, 无露白, 无渗化	边界清晰, 无露白, 无渗化	边界不清晰, 少量渗化
	手感	2.1	2.5	2.2	<1
分散兰 183	力度	104.37	106.82	108.13	100 (基准)
	脱糊率	89.11%	89.45%	88.26%	82.13%
	印花清晰度	边界清晰, 无露白, 无渗化	边界清晰, 无露白, 无渗化	边界清晰, 无露白, 无渗化	边界清晰, 无露白, 无渗化
	手感	2.3	2.8	2.4	<1

[0077] 其中,分散翠兰S-GL、分散红SW-B及分散兰183分别为青岛双桃精细化工集团有限公司、上海雅运纺织化工股份有限公司及浙江闰土股份有限公司的染料。

[0078] 如表1及表2所示,与市售增稠剂相比,本发明各实施例增稠效果好,耐盐。用量为市售样60%时即可达到所需粘度,印花得色量高,鲜艳度好,色块均匀,线条清晰锐利,手感好。本发明产品综合性能优异。