



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106866872 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(21)申请号 201710144408.X

(22)申请日 2017.03.09

(71)申请人 浙江康德新材料有限公司

地址 324000 浙江省衢州市柯城区乐园路
566号

(72)发明人 胡曙辉 陈建林

(51)Int. Cl.

C08F 220/18(2006.01)

C08F 220/28(2006.01)

C08F 214/06(2006.01)

D06M 15/263(2006.01)

D06M 15/643(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

防水处理用组合物分散液

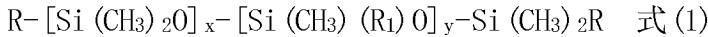
(57)摘要

本发明公布一种防水处理用组合分散液,含有:非氟丙烯酸酯类聚合物,所述聚合物含有至少59wt%以上的C₁₄₋₃₀烷基的丙烯酸酯单元和至多40wt%的C₁₋₁₂烷基的丙烯酸酯单元,还含有1wt%以上的交联单体单元;包含式R-[Si(CH₃)₂O]_x-[Si(CH₃)(R₁)O]_y-Si(CH₃)₂R所示的表面活性剂组合物,其中,R₁为含有聚醚基团的一价有机基团,R为R₁或C₁₋₄的烷基,x、y为正整数;助溶剂;水。本发明的防水处理用组合物分散液稳定性好,在浸渍过织物后进行扎布时不粘辊,处理过的织物防水性能优良,耐洗性好,且可以较好的保持处理织物原有的手感,另外分散液的连续加工性能优良。

1. 一种防水处理用组合物分散液, 不包括含氟化合物、包含含硅化合物, 其特征在于, 含有:

1) 非氟丙烯酸酯类聚合物, 所述聚合物含有至少59wt%以上的C₁₄₋₃₀烷基的丙烯酸酯单元和至多40wt%的C₁₋₁₂烃基的丙烯酸酯单元, 还含有1wt%以上的交联单体单元;

2) 包含式(1)所示的表面活性剂组合物



其中, R₁为含有聚醚基团的一价有机基团, R为R₁或C₁₋₄的烷基, x、y为正整数;

3) 助溶剂;

4) 水。

2. 根据权利要求1所述的织物防水处理用组合物分散液, 其特征在于: 所述的C₁₄₋₃₀烷基的丙烯酸酯优选为(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸二十二酯等中的一种或其混合物, 所述的C₁₋₁₂烃基的丙烯酸酯优选为(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯等中的一种或其混合物。

3. 根据权利要求1所述的防水处理用组合物分散液, 其特征在于: 所述的交联单体选自N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸脲基酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、3-氯-2-羟基-丙基甲基丙烯酸酯等中的一种。

4. 根据权利要求3所述的防水处理用组合物分散液, 其特征在于: 所述的交联单体优选为丙烯酸羟乙酯。

5. 根据权利要求1所述的防水处理用组合物分散液, 其特征在于: 所述的表面活性剂组合物优选含有H(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH₂CH₂Si(CH₃)₂O[Si(CH₃)₂O]_mSi(CH₃)₂CH₂CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_nH、(CH₃)₃SiO[Si(CH₃)₂O]_x[Si(CH₃)(CH₂CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_nH)O]_ySi(CH₃)₃中的一种, 其中m、x、y为正整数, n为大于等于4的整数。

6. 根据权利要求1所述的防水处理用组合物分散液, 其特征在于: 所述的助溶剂选自丙酮、异丙醇、三乙二醇、二丙二醇、甘油等中的一种或其混合。

7. 根据权利要求6所述的防水处理用组合物分散液, 其特征在于: 所述的助溶剂优选为三乙二醇。

8. 一种包含权利要求1~7任一项所述的防水处理用组合物分散液的复配乳液, 其特征在于: 该复配乳液还包括含氟聚合物分散液。

9. 一种织物防水处理的方法, 其特征在于: 该处理方法包括用权利要求1~8任一项所述的防水处理组合物分散液对织物进行处理的步骤。

10. 一种通过权利要求1~8任一项防水处理用组合物分散液处理过的织物制品。

防水处理用组合物分散液

技术领域

[0001] 本发明公布一种防水处理用组合物分散液,属于织物防水处理助剂生产技术领域。

背景技术

[0002] 含氟聚合物在表面活性、防水、防油、防污、耐热性和耐腐蚀性等方面有着无可比拟的优点,可赋予产品良好的拨水拨油性。然而,这类含氟聚合物通常含有长链氟烷基,尤其是C₈的全氟烷基化合物为PFOA或PFOS的衍生物,由于其在环境中具有高持久性和累积性,存在潜在的危险,因而在许多国家尤其是发达国家受到严格限制。另外,含氟聚合物价格也比较昂贵。因此,开发无氟防水剂成为发展趋势。

[0003] 长链烷烃丙烯酸酯聚合物具有防水性,常被用来做防水剂。专利CN201080-0095707公布了一种由丙烯酸酯类单体、苯乙烯或甲基苯乙烯、偏氯乙烯和/或氯乙烯、任选的3-氯-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯和/或缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯构成的共聚物,具有58℃~80℃熔程的石蜡,分散剂和水组成的水分散体。专利CN201310505870X公开了一种由无氟疏水聚合物、(改性)聚乙烯蜡、表面活性剂、助剂和水组成的无氟防水剂。专利CN2015105776865公开了一种由无氟聚合物、聚氨酯、石蜡、表面活性剂、助剂和水组成的无氟防水剂。专利CN201510729297X公开了一种由无氟聚合物、(改性)聚乙烯蜡、化学修饰的壳聚糖、助剂和水组成的无氟防水剂。上述防水剂由于石蜡的存在,处理过的织物存在黄变问题;(改性)聚乙烯蜡能使黄变问题有所改善,但黄变依然存在。另外,上述防水剂在上机生产时,还存在粘辊现象,防水效果也有待于进一步改善,处理过的织物手感较涩。

[0004] 专利CN2015109014343公布了一种由核-壳型疏水(甲基)丙烯酸酯共聚物、助乳化剂、乳化剂和有机醇溶剂组成的环保型疏水整理剂组合物。专利CN2014-800636903公布了一种由具有长链(甲基)丙烯酸酯单体重复单元的非氟聚合物,具有酰胺基和氨基的一者或两者的表面活性化合物,和含水的液态介质组成的表面处理剂。上述防水剂同样存在粘辊现象,处理过的织物手感较涩,防水效果也有待于进一步改善。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种防水处理用组合物分散液,该分散液不含氟化物,包含含硅化合物,其防水性能优良,耐洗性好,基本保持了织物原有的手感。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

[0007] 一种防水处理用组合物分散液,不包括含氟化合物、包含含硅化合物,含有:

[0008] 1) 非氟丙烯酸酯类聚合物,所述聚合物含有至少59wt% (wt%为质量百分数,下同)以上的C_{14~30}烷基的丙烯酸酯单元和至多40wt%的C_{1~12}烷基的丙烯酸酯单元,还含有1wt%以上的交联单体单元;

[0009] 2) 包含式(1)所示的表面活性剂组合物

[0010] $R-[Si(CH_3)_2O]_x-[Si(CH_3)(R_1)O]_y-Si(CH_3)_2R$ 式(1)

[0011] 其中,R₁为含有聚醚基团的一价有机基团,R为R₁或C_{1~4}的烷基,x、y为正整数;

[0012] 3) 助溶剂;

[0013] 4) 水。

[0014] 所述的 $C_{14\sim 30}$ 烷基的丙烯酸酯优选为(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸二十二酯等中的一种或其混合物,所述的 $C_{1\sim 12}$ 烃基的丙烯酸酯优选为(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯等中的一种或其混合物。

[0015] 所述的交联单体选自N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸脲基酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、3-氯-2-羟基-丙基甲基丙烯酸酯等中的一种。

[0016] 进一步,所述的交联单体优选为丙烯酸羟乙酯。

[0017] 所述的表面活性剂组合物优选含有 $H(OCH_2CH_2)_nOCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_x[Si(CH_3)(CH_2CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH)O]_ySi(CH_3)_3$ 中的一种,其中m、x、y为正整数,n为大于等于4的整数。

[0018] 所述的助溶剂选自丙酮、异丙醇、三乙二醇、二丙二醇、甘油等中的一种或其混合。

[0019] 进一步,所述的助溶剂优选为三乙二醇。

[0020] 本发明的另一目的是提供一种前述防水处理用组合物分散液与含氟聚合物分散液的复配乳液。

[0021] 本发明的又一目的是提供一种织物处理的方法,该方法包括用本发明的防水处理用组合物分散液或其与含氟聚合物分散液的复配乳液对织物进行处理的步骤。

[0022] 本发明的再一目的是提供一种由本发明的防水处理用组合物分散液或其与含氟聚合物分散液的复配乳液处理过的织物制品。

[0023] 本发明的防水处理用组合物分散液,不包括含氟化合物、包含含硅化合物,含有非氟丙烯酸酯类聚合物、含硅表面活性剂组合物、助溶剂和水。

[0024] 非氟丙烯酸酯类聚合物含有至少59wt%以上的 $C_{14\sim 18}$ 烷基的丙烯酸酯单元和至多40wt%的 $C_{1\sim 12}$ 烃基的丙烯酸酯单元,还含有1wt%以上的交联单体单元。

[0025] 所述 $C_{14\sim 30}$ 烷基的丙烯酸酯单元如(甲基)丙烯酸十四酯、(甲基)丙烯酸十六酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸二十二酯等,其中优选为(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸二十二酯等中的一种混其混合物。

[0026] 所述的 $C_{1\sim 12}$ 烃基的丙烯酸酯单元如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、异冰片丙烯酸酯等,其中优选为(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯中的一种。

[0027] 通常 C_{14} 及以上的长链丙烯酸酯可以赋予聚合物拨水性,而 C_{12} 及以下的短链丙烯酸酯可以调节聚合物的成膜性能及成膜手感、提高聚合物的防水性能。

[0028] 非氟丙烯酸酯类聚合物还含有具有活性基团的交联单体单元,该单体不含氟。交联单体通常为含有碳碳双键和至少一个具有反应活性基团的单体,具有反应活性的基团如羟基基团、环氧基团、异氰酸酯基团或封端异氰酸酯基团、氨基等,但不能为阴离子型的活性基团,如羧基。这样的单体有丙烯酸羟乙酯、3-氯-2-羟基-丙基甲基丙烯酸酯、烯丙醇、烯丙基羟基乙基醚、N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基异氰酸酯、异氰酸酯丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酰胺、甲基丙烯酸脲基酯、双丙酮丙烯酰胺等。

[0029] 非氟丙烯酸酯类聚合物还可以含有除C₁₄~18烷基的丙烯酸酯、C₁~12烃基的丙烯酸酯和交联单体以外的其它非氟单体单元,如苯乙烯、氯代苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯乙烯、偏氯乙烯等。

[0030] 交联单体单元和其它单体单元或通过化学键与处理织物形成连接或通过通过热压作用与处理织物较强的粘接或通过改善成膜物质的特性来形成较强的附着,提高了处理织物的耐洗性能。

[0031] 表面活性剂组合物包含了式(1)所示的化合物

[0032] $R-[Si(CH_3)_2O]_x-[Si(CH_3)(R_1)O]_y-Si(CH_3)_2R$ 式(1)

[0033] 其中,R₁为至含有聚醚基团的一价有机基团,R为R₁或C₁~4的烷基,x、y为正整数。含有聚醚基团的一价有机基团如-CH₂CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_nH、-CH₂CH₂COO(CH₂CH₂O)_nH、-CH₂CH(CH₃)COO(CH₂CH₂O)_nH、-CH₂CH₂COO(CH(CH₃)CH₂O)₁(CH₂CH₂O)_nH、-CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH(CH₃)COO(CH₂CH₂O)_nH、-CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH(CH₃)COO(CH(CH₃)CH₂O)₁(CH₂CH₂O)_nH、-CH₂CH₂CH₂N[(CH₂)₆][CH₂CH(CH₃)COO(CH₂CH₂O)_nH],其中n、1为大于等于4的整数。如式(1)所示的表面活性剂可以由含氢硅油与CH₂=CHCH₂O(CH₂CH₂O)_nH、CH₂=CHCOO(CH₂CH₂O)_nH、CH₂=C(CH₃)COO(CH₂CH₂O)_nH等含羟基单体经硅氢加成制备,或由氨基硅油与CH₂=C(CH₃)COO(CH₂CH₂O)_nH等含羟基单体经迈克尔加成反应制备。式(1)所示的表面活性剂可以在聚合反应前加入,起到对单体组合物乳化的作用;也可以在聚合反应后加入,起到辅助稳定聚合乳胶粒子的作用。另外,式(1)所示的表面活性剂与非氟丙烯酸酯类聚合物相互配合,进一步提高了组合物的防水性能,且可以有效克服扎布时的粘辊现象。其加入量一般占聚合物质量分数的1%~10%。

[0034] 表面活性剂组合物优选含有H(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH₂CH₂Si(CH₃)₂O[Si(CH₃)₂O]_mSi(CH₃)₂CH₂CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_nH、(CH₃)₃SiO[Si(CH₃)₂O]_x[Si(CH₃)(CH₂CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_nH)]_ySi(CH₃)₃中的一种,其中m、x、y为正整数,n为大于等于4的整数。

[0035] 表面活性剂组合物还含有其它含硅表面活性剂或非硅非氟的表面活性剂,其它含硅表面活性剂优选阳离子型或两性表面活性剂,非硅非氟的表面活性剂优选非离子型、阳离子性或两性表面活性剂。非硅非氟型非离子表面活性剂通常含有非氟聚醚和/或多羟基基团的亲水段和非氟烃基的疏水段,亲水段和疏水段通过酯键、醚键、氮原子等连接,聚醚基团和多羟基基团通过醚键连接。非离子表面活性剂可列举如下:斯盘系列(S-80、S-40等)、吐温系列(T-60、T-20等)、脂肪醇聚氧乙烯醚/聚氧丙烯醚(AEO-5、AEO-9、AEO-15、异构醇醚E-1306等)、脂肪酸聚氧乙烯/聚氧丙烯酯(LAE-9、聚氧乙烯油酸酯A-105、SG-100等)、脂肪胺聚氧乙烯醚(AC-1810、AC-1820等)。非硅非氟阳离子表面活性剂通常含有季铵盐阳离子基团的亲水段和非氟烃基的疏水段,如十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵等。非硅非氟两性表面活性剂如甜菜碱型表面活性剂等。

[0036] 助溶剂选自与水混溶的有机溶剂,如丙酮、异丙醇、丙三醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、二丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、三丙二醇、5-癸炔-4,7-二醇-2,4,7,9-四甲基、3-甲基-3-甲基-1-丁醇等中的一种或其混合,其用量优选为单体质量用量的3%以上。所述的助溶剂优选为三乙二醇。

[0037] 本发明的防水处理用组合物分散液可以通过乳液聚合法直接制备,也可以通过溶液共聚法获得非氟丙烯酸酯类聚合物再加水乳化除去溶剂而获得,优选直接通过乳液聚合法获得。

[0038] 乳液聚合是在乳化剂存在下,使单体在水中乳化,然后升温至50~95℃的反应温度搅拌聚合3~15h。聚合可以采用油性引发剂或水性引发剂。油性引发剂如偶氮类的偶氮二异丁腈,过氧类的过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物等。水性引发剂如过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、偶氮二异丁基酰胺盐、双氧水、3-羧基丙烯基过氧化物等。相对于100质量份的单体,引发剂用量为0.05~5wt%。当选用油性引发剂时,优选将引发剂加入单体中再进行乳化;但选用水性引发剂时,优选在单体乳化后,再加入引发剂。另外,选用水性引发剂时,但乳化剂中含有阳离子型乳化剂时,引发剂优选阳离子型或非离子型。

[0039] 为了得到分散均匀、存储稳定性好的分散液,优选在单体乳化后进一步进行高压均质、超声破碎或高压过膜等处理。上述处理设备可以产生强度的破碎能量,单体微滴进一步微细化,且稳定性增强。

[0040] 聚合体系中还可以加入链转移剂,以调节聚合物分子量的大小。链转移剂可选自烷基硫醇化合物如丁基硫醇、辛基硫醇、2-巯基乙醇、十二烷基硫醇等,或次磷酸钠、亚硫酸氢钠等无机盐,其中优选为十二烷基硫醇。其用量优选为单体质量用量的0.1~3%。

[0041] 根据需要还可以在聚合前或聚合后向体系中添加PH调节剂,如醋酸、醋酸钠、醋酸铵、盐酸、磷酸、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠等。

[0042] 本发明的防水处理用组合物分散液可以单独使用,也可以同其它的防水处理液配合使用。其它的防水处理液可以是无氟防水处理液也可以是含氟防水处理液,但应保证与本发明的分散液复配的处理液在离子性上保持一直,否则可能复配液可能发生沉淀。

[0043] 本发明的防水处理用组合物分散液可以采用常用的方法作用于被处理织物上。通常如下:将分散液用水稀释,再通过浸渍涂布、喷雾涂布等方法是处理液黏着于织物上,织物经过压扎、高温干燥得到处理后的织物。另外,处理液中也可以复配入封端异氰酸酯交联剂乳液,在压扎和高温处理后产生交联,使耐洗性进一步提高。也可以根据需要加入柔软剂、防腐剂等其它助剂。通常可将组合物稀释至0.03~3%的质量浓度。

[0044] 可用本发明的织物防水处理用组合物分散液处理的织物,可列举如下:天然纤维织物(棉纤、麻、动物毛皮等),合成纤维织物(聚酯纤维、聚酰胺纤维、涤纶纤维、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等),半合成纤维织物(人造丝、醋酸纤维等),无机纤维织物(玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维等),也可以为它们的混合纤维织物。

[0045] 本发明由于采用了上述技术方案,具有以下有益效果:

[0046] 本发明的防水处理用组合物分散液乳液稳定性好,在浸渍过织物后进行扎布时不粘辊,处理过的织物防水性能优良,耐洗性好,且可以较好的保持处理织物原有的手感,另外分散液的连续加工性能优良。

具体实施方式

[0047] 样品制备

[0048] 将分散液稀释至0.5%的浓度,然后对测试织物布料进行处理,再用压机进行压扎,之后150℃的温度热处理布料2分钟,即得到测试样品。

[0049] 测试方法

[0050] (1) 防水性测试

[0051] 防水性评价标准按GB/T 4745-1997纺织织物表面抗湿性测定沾水试验执行,详见表1;

[0052] 表1 防水性评价标准:GB/T 4745-1997纺织织物表面抗湿性测定沾水试验。

[0053]

防水等级	状态
5	表面无湿润
4	表面少量湿润
3	表面部分湿润
2	表面湿润
1	表面全部湿润

[0054] (2) 耐洗涤性测试

[0055] 按GB 12799-91抗油抗水防护服安全卫生性能要求中的洗涤试验方法进行洗涤,然后再进行防水性测试。

[0056] (3) 连续加工性能测试

[0057] 配制1Kg浓度为0.5%的分散液,将待处理布料裁剪成20cm×20cm大小,按照样品的制备方法对第一片布料进行处理,之后在按照同样的方法依次对第2~6片布料进行处理。并测试每片布料防水性能,通过防水性能评价分散液的连续加工性。

[0058] 式(1)所示表面活性剂的合成

[0059] $H(OCH_2CH_2)_nOCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2]_mSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ (表面活性剂a)由 $HSi(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2O]_mSiH$ 与 $CH_2=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ 硅氢加成而成,其中m约为30,n约为15。

[0060] $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_x[Si(CH_3)(CH_2CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH)O]_ySi(CH_3)_3$ (表面活性剂b)由 $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_x[SiH(CH_3)O]_ySi(CH_3)_3$ 与 $CH_2=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ 硅氢加成而成,其中x约为25,y约为7,n约为15。

[0061] 实施例1

[0062] 将70质量份丙烯酸十八酯、27质量份丙烯酸十二基酯、3质量份丙烯酸羟乙酯、5质量份三乙二醇、4质量份AE0-9、2质量份的E-1306、1质量份AC-1810、3质量份十八烷基三甲基氯化铵、5质量份表面活性剂a、0.5质量份醋酸及210质量份水加入反应釜,升温至40~45℃进行预乳化。然后在30MPa的压力下高压均质30分钟,将均质液转移至反应釜,开启搅拌。将0.5质量份引发剂AIBA融入2质量份的水中形成均以溶液,加入反应釜。然后升温至70~75℃反应5h,得到本发明的防水处理用组合物分散液。

[0063] 实施例2

[0064] 采用与实施例1相同的工艺,具体配方详见表2。

[0065] 实施例3

[0066] 将60质量份甲基丙烯酸十八酯、10质量份的甲基丙烯酸二十二酯、10质量份甲基丙烯酸十二酯、10质量份甲基丙烯酸叔丁酯、3质量份丙烯酸羟乙酯、10质量份三乙二醇、5.5质量份AE0-9、3质量份E-1306、1.5质量份AC-1810、0.5质量份醋酸及210质量份水加入反应釜,升温至40~45℃进行预乳化。然后在30MPa的压力下高压均质30分钟,将均质液转移至反应釜,开启搅拌。将0.5质量份引发剂AIBA融入2质量份的水中形成均以溶液,加入反应釜。然后升温至70℃开始计时反应,并于反应开始后1h内通入7质量份的氯乙烯。继续聚合反应5h,再补加如1质量份的表面活性剂a,得到本发明的防水处理用组合物分散液。

[0067] 实施例4~6

[0068] 采用与实施例3相同的工艺,具体配方和表面活性剂a、b的加入时机详见表2。

[0069] 表2 工艺配方表(表中为质量份数)

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
[0070] 配 料	丙烯酸十八酯	70			60	40	
	甲基丙烯酸十八酯		59	60		25	70

[0071]	甲基丙烯酸二十二酯			10			
	丙烯酸二十二酯				5		
	甲基丙烯酸十二酯			10			10
	丙烯酸十二酯	27			10	10	
	甲基丙烯酸叔丁酯		40		15		10
	丙烯酸叔丁酯			10		15	
	丙烯酸羟乙酯	3	1	3	5	8	2
	氯乙烯			7	5	2	8
	三乙二醇	5	5	10	3	5	10
	AEO-9	4	4	5.5	5.5	4	5.5
	E-1306	2	2	3	3	2	3
	AC-1810	1	1	1.5	1.5	1	1.5
	十八烷基三甲基氯化 铵	3	3			3	
	表面活性剂 a	5 (前)		1 (后)		5 (后)	
	表面活性剂 b		3 (前)		10 (前)		3 (后)
	醋酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	AIBA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	212	212	212	212	212	212	
测 试	水洗前防水等级	5	5	5	5	5	5
	洗涤 5 次后的防水等 级	5	5	5	5	5	5

[0072]	洗涤 6 次后的防水等级	4+	5	4+	5	5	4+
	洗涤 7 次后的防水等级	4	4	4	4	4+	4
	手感	与原布料相仿					
	压机压扎是否粘辊	不粘辊					

[0073] AIBA为偶氮二异丁基脒盐酸盐；“前”指反应前加入，“后”指反应后加入。

[0074] 对比例1~6

[0075] 其中对比例1~3和5采用与实施例1相同的工艺,对比例4和6采用与实施例3相同的工艺,具体配方和表面活性剂a、b的加入时机详见表3。

[0076] 表3 工艺配方表(表中为质量份数)

		对比例	对比例	对比例	对比例	对比例	对比例	
		1	2	3	4	5	6	
[0077]	配 料	丙烯酸十八酯	47			60	40	
		甲基丙烯酸十八酯		95	60		20	70
		甲基丙烯酸二十二酯			10			
		丙烯酸二十二酯				5	5	
		甲基丙烯酸十二酯			20			19
		丙烯酸十二酯	50			10	14.2	
		甲基丙烯酸叔丁酯				15		10.2
		丙烯酸叔丁酯			10		20	
		丙烯酸羟乙酯	3	5		5	0.8	0.3
		氯乙烯				5		0.5

[0078]	三乙二醇	5	5	10	3	5	10
	AEO-9	4	4	5.5	5.5	4	5.5
	E-1306	2	2	3	3	2	3
	AC-1810	1	1	1.5	1.5	1	1.5
	十八烷基三甲基氯化铵	3	3			3	
	表面活性剂 a	5 (前)		1 (后)			3 (后)
	表面活性剂 b		3 (前)			0.5 (后)	
	醋酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	AIBA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水	212	212	212	212	212	212
测试	水洗前防水等级	3	5	5	4+	5	5
	洗涤 5 次后的防水等级		4+	3	4+	2	3
	洗涤 6 次后的防水等级		4+		4		
	洗涤 7 次后的防水等级		4		4		
	手感	与原布料相仿	较硬	与原布料相仿	较硬	与原布料相仿	与原布料相仿
	压机压扎是是否粘辊	粘辊					

[0079] AIBA为偶氮二异丁基脒盐酸盐；“前”指反应前加入，“后”指反应后加入。

[0080] 表4 连续加工性评价

防水等级	实施例						鲁道夫 ECO	大金 XF-5001
	1	2	3	4	5	6		
第 1 片布料	5	5	5	5	5	5	5	5
第 2 片布料	5	5	5	5	5	5	5	5
第 3 片布料	5	5	5	5	5	5	4	4
第 4 片布料	4+	4+	5	5	5	5	4-	4-
第 5 片布料	4	4	5	5	5	5	3	3
第 6 片布料	4-	4-	4+	4+	4+	4+	---	---

[0082] 实施例7

[0083] 将40质量份全氟辛基乙基丙烯酸酯、20质量份甲基丙烯酸十八酯、10质量份的甲基丙烯酸二十二酯、10质量份甲基丙烯酸十二酯、10质量份甲基丙烯酸叔丁酯、3质量份丙烯酸羟乙酯、10质量份三乙二醇、5.5质量份AEO-9、3质量份E-1306、1.5质量份AC-1810、0.5质量份醋酸及210质量份水加入反应釜，升温至40~45℃进行预乳化。然后在30MPa的压力下高压均质30分钟，将均质液转移至反应釜，开启搅拌。将0.5质量份引发剂AIBA融入2质量份的水中形成均以溶液，加入反应釜。然后升温至70℃开始计时反应，并于反应开始后1h内通入7质量份的氯乙烯。继续聚合反应5h，得到防水处理用含氟组合物分散液。

[0084] 表5 与含氟防水剂的复配性能

		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
复配 组成		60wt%	75wt%	40wt%	50wt%	70wt%
		实施例 1	实施例 2	实施例 5	实施例 4	实施例 6
		40wt%	25wt%	60wt%	50wt%	30wt%
		实施例 7	实施例 7	大金 581	大金 581	传化 528A
稳定性		稳定，未发现沉淀物				
防水 等级	水洗前	5	5	5	5	5
	洗涤 7 次后	4+	5-	5-	4+	4
手感		与原布料相仿				
压机压扎时 是否粘辊		不粘辊				

[0086] 注：传化528A为传化集团生产的含氟防水剂，大金581为大金公司生产的含氟防水剂。

[0087] 以上仅为本发明的具体实施例，但本发明的技术特征并不局限于此。任何以本发

明为基础,为解决基本相同的技术问题,实现基本相同的技术效果,所作出地简单变化、等同替换或者修饰等,皆涵盖于本发明的保护范围之内。