

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380104574.3

[51] Int. Cl.

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

D06P 1/52 (2006.01)

D06M 15/295 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年11月29日

[11] 授权公告号 CN 1286873C

[22] 申请日 2003.11.28

[21] 申请号 200380104574.3

[30] 优先权

[32] 2002.12.2 [33] IT [31] VA2002A000064

[86] 国际申请 PCT/EP2003/050909 2003.11.28

[87] 国际公布 WO2004/050736 英 2004.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.30

[71] 专利权人 蓝宝迪有限公司

地址 意大利阿比扎特

[72] 发明人 V·阿兰佐 A·迪科斯莫

D·孔蒂 G·利巴希

审查员 贺 勇

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 4 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

非离子封端多异氰酸酯的稳定水分散体

[57] 摘要

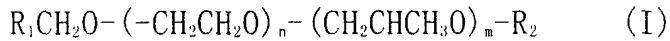
本发明涉及非离子封端多异氰酸酯的稳定水分散体及其制备方法，所述水分散体由多异氰酸酯、封端剂和非离子烷氧基化二醇制得；本发明还涉及这些水分散体在纺织品印刷糊剂以及在纺织品防油和/或防水整理加工中的应用。

1. 一种非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯的水分散体，它由：

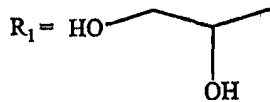
(i) 多异氰酸酯，

(ii) 可热解除封端的-N=C=O 封端剂，它选自脲类或吡唑类封端剂；

(iii) 非离子烷氧基化二醇的反应制得，所述烷氧基化二醇具有通式 I：

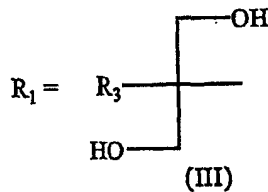


式中，



(II)

或，



(III)

R_2 和 R_3 相同或不同，选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基；

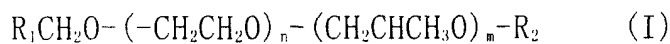
n 是 0-40 的数字；

m 是 0-40 的数字；

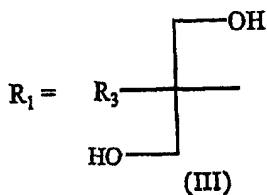
$n+m$ 是 20-80 的数字。

2. 如权利要求 1 所述非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯的水分散体，其特征在于， $n+m$ 是 20-40 的数字。

3. 如权利要求 1 或 2 所述非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯的水分散体，其特征在于，所述非离子烷氧基化二醇(iii)具有通式 I：



式中，



(III)

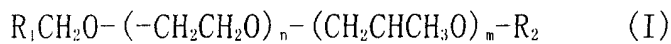
R_2 是甲基， R_3 是乙基， n 是 15-30 的数字， m 是 0-10 的数字。

4. 如权利要求 1 所述的非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯的水分散体, 其特征在于, 所述多异氰酸酯(i)是由 1, 6-六亚甲基二异氰酸酯制得的异氰脲酸酯以及三羟甲基丙烷和甲苯二异氰酸酯类的反应产物, 所述甲苯二异氰酸酯中 2, 4-和 2, 6-异构体的重量比为 80:20。

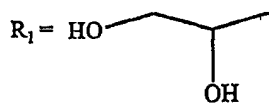
5. 如权利要求 1 所述的非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯的水分散体, 其特征在于, 所述封端剂(ii)是 3, 5-二甲基吡唑。

6. 一种制备非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯类的水分散体的方法, 所述方法包括如下步骤:

a. 在 30-120°C 下使多异氰酸酯(i)和具有以下通式的非离子烷氧基化二醇(ii)反应, 其当量比率使所得低聚物中游离的异氰酸酯基的百分数为 3-10; 乙氧基的重量百分比为 10-40%;

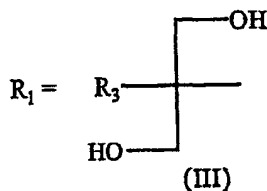


式中,



(II)

或



R_2 和 R_3 相同或不同, 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基;

n 是 0-40 的数字;

m 是 0-40 的数字;

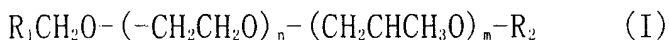
$n+m$ 是 20-80 的数字;

b. 由此制得的低聚物与使低聚物的异氰酸酯基和封端剂的当量比率为 1:0.98 到 1:1.30 的量的封端剂反应, 所述封端剂选自脲类或吡唑类封端剂;

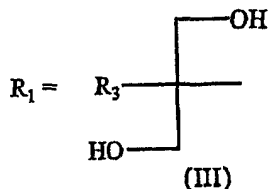
c. 在剧烈搅拌下, 将由此制得的混合物分散到水中, 制得固体含量为 20-40 重量%的分散体。

7. 如权利要求 6 所述制备非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯类的水分散体的方法,

其特征在于，所述非离子烷氧基化二醇(iii)具有通式 I：



式中，



R_2 是甲基， R_3 是乙基， n 是 15-30 的数字， m 是 0-10 的数字。

8. 如权利要求 6 或 7 所述制备非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯类的水分散体的方法，其特征在于，所述多异氰酸酯(i)是由 1, 6-六亚甲基二异氰酸酯制得的异氰脲酸酯以及三羟甲基丙烷和甲苯二异氰酸酯的反应产物，所述甲苯二异氰酸酯中 2, 4-和 2, 6-异构体的重量比为 80:20。

9. 如权利要求 6 或 7 所述制备非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯类的水分散体的方法，其特征在于，所述步骤 b 之前是用 0.10-0.50 重量份的可与水混合的极性溶剂稀释步骤 a 中制得的反应混合物。

10. 如权利要求 9 所述制备非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯类的水分散体的方法，其特征在于，所述可与水混合的极性溶剂选自甲乙酮、丙酮、环己酮。

11. 如权利要求 6 或 7 所述制备非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯类的水分散体的方法，其特征在于，在步骤 a 中，多异氰酸酯(i)和烷氧基化二醇(iii)的当量比率使乙氧基的重量百分数为 20-30%。

12. 如权利要求 6 或 7 所述制备非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯类的水分散体的方法，其特征在于，所述封端剂(ii)选自丁酮肟和 3, 5-二甲基吡唑。

13. 如权利要求 6 或 7 所述制备非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯类的水分散体的方法，其特征在于，所述封端剂(ii)的量使低聚物的异氰酸酯基和封端剂(ii)的当量比率为 1:1 到 1:1.2。

14. 如权利要求 6 或 7 所述制备非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯类的水分散体的方法，其特征在于，在步骤 c 中，所述混合物在剧烈搅拌下分散到水中，制得固体含量为 25-35 重量%的分散体。

15. 纺织品防油/防水整理加工的步骤，其特征在于，使用所述水性组合物作为整理加工剂，以所述组合物的总重量计，所述水性组合物包含至少一种有机全氟化聚合物和 0.1-10 重量%的权利要求 1-5 任一项所述非离子-N=C=O 封端多异氰酸酯类的水

分散体，所述水分散体的固体部分和有机全氟化聚合物的重量比率为 1:1 到 1:15。

16. 纺织品印刷糊剂，其特征在于，它们包含 0.3-5 重量%的权利要求 1-5 任一项所述的水分散体。

17. 如权利要求 16 所述的纺织品印刷糊剂，其特征在于，它们包含 1-3.5 重量%的权利要求 1-5 任一项所述的水分散体。

非离子封端多异氰酸酯的稳定水分散体

说明

本发明涉及制备非离子封端多异氰酸酯的稳定水分散体的方法以及由此制得的分散体。本发明所述的水分散体尤其适于和纺织品防油/防水整理加工中的有机全氟化聚合物混合使用，使所述有机全氟化聚合物极好地固定在纺织品上，并提供高的整理洗涤稳定性。

本发明方法提供非离子封端多异氰酸酯水分散体，它不像类似的离子化合物，它和纺织品整理加工中常用的其它助剂具有良好的相容性，这一点和其电离度无关。

而且，本发明的水分散体可用作纺织品印刷糊剂用交联剂。

非离子封端多异氰酸酯的水分散体制剂中常遇到的一个问题是其稳定性差。

本发明的方法可以制得稳定性高的非离子封端多异氰酸酯的水分散体。

在本文中，短语“稳定的分散体”是指平均粒径小于 1000nm 且在室温下 7 天之后不会出现沉降的分散体。

已有技术说明

熟知封端多异氰酸酯水分散体在纺织品、油漆和涂料工业中的应用。

在纺织品工业，尤其是纺织品整理加工中，这些分散体通常和其它产品(主要是碳氟化合物乳液和/或分散体)共同配制，并通过热处理施加到制件上。

在加热步骤中，所述封端多异氰酸酯离解，使异氰酸酯基可以和纤维材料和/或全氟化聚合物中所含的活性氢原子反应。

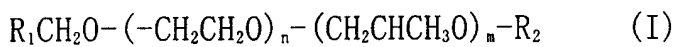
如 WO 9952961 所述，离子稳定化的封端多异氰酸酯类的分散体存在如下缺点：它们不一定和纺织品整理加工中常用的相反离子性的其它产物相容，因此，它们不能和它们混合使用。

为了克服这种问题，WO 9952961 公开了非离子封端多异氰酸酯类的应用和制备，不幸的是它们存在如下的缺点：在分散到水中之后不能稳定存在，并且不容易用于工业应用。

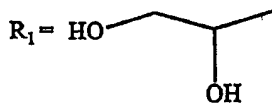
US5693737 说明了同时存在离子基(例如磺化二醇)和烷氧基化的单官能长链醇可以稳定封端多异氰酸酯类的水分散体;不幸的是,US5693737 中所用的磺化二醇在市场上不容易获得,并且其合成并不简单。

详述

现在,已经惊奇地发现由多异氰酸酯、封端剂和非离子烷氧基化二醇的反应制得的非离子封端多异氰酸酯的水分散体是稳定的,尤其适于用在纺织品领域;上述烷氧基化二醇具有通式 I:

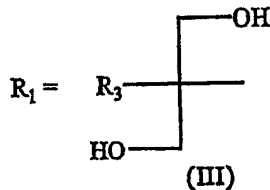


式中,



(II)

或,



(III)

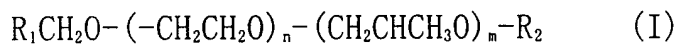
R_2 和 R_3 相同或不同,选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基;

n 是 0-40 的数字;

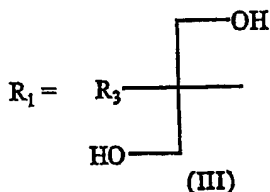
m 是 0-40 的数字;

$n+m$ 是 20-80 的数字,较好是 20-40。

本发明优选的非离子烷氧基化二醇具有通式 I:



式中,



(III)

R_2 是甲基, R_3 是乙基, n 是 15-30 的数字, m 是 0-10 的数字;所述二醇的例子是市售的 Tegomer® D-3403 和 Tegomer® D-3123, 购自 Th. Goldschmidt AG (DE)。

本发明所述水分散体的稳定性是意想不到的，因为使用类似的单官能醇来代替非离子烷氧基化二醇，导致获得不适于工业应用的不稳定分散体。

本发明可用的多异氰酸酯是市售的每分子中包含 2-10 异氰酸酯基的那些，它们可以是芳族的，或脂族的，或者脂环族的，或者是混合类型。

合适多异氰酸酯类的例子包括：

A) 二异氰酸酯类，如 1, 6-六亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸酯基-3-异氰酸酯基-甲基-3, 5, 5-三甲基-环己烷(或异佛尔酮二异氰酸酯)、4, 4'-二环己基-甲烷二异氰酸酯、2, 4-甲苯二异氰酸酯，它们可以单独使用，或者和 2, 6-甲苯二异氰酸酯、4, 4'-二苯基-甲烷二异氰酸酯、间四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯或它们的混合物混合使用；

B) 三官能化和更高官能化的多异氰酸酯类，如通过使三羟甲基丙烷或其它具有 3 个以上官能度的多元醇与 A) 中所述二异氰酸酯类进行缩合所制得的化合物；

C) 通过 A) 和 B) 中所述每分子中包含至少 3 个异氰酸酯基的多异氰酸酯类的三聚作用、缩二脲化作用(biuretisation)、氨基甲酸酯化(urethanisation)或脲基甲酸酯化制得的化合物。

在本发明中，所述优选的多异氰酸酯类是由 1, 6-六亚甲基二异氰酸酯制得的异氰脲酸酯以及三羟甲基丙烷和甲苯二异氰酸酯(其异构体 2, 4 和 2, 6, 重量比为 80:20)的反应产物。

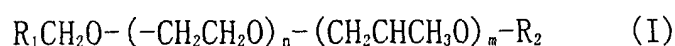
用于本发明的封端剂是常用的可逆型封端剂，它们是可热解除封端的，如包含活性亚甲基(methylenic group)的化合物(如丙二酸及其酯、乙酰丙酮、乙酰乙酸及其酯的衍生物)，脞类， ϵ -己内酰胺类和内酰胺类，吡唑类，咪唑类。

所述优选的封端剂是可以在 90-160°C 下解除封端的封端剂。

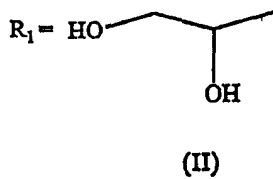
尤其适用于本发明的是脞类和吡唑类，更好是丁酮脞和 3, 5-二甲基吡唑。

本发明主要提供制备非离子封端多异氰酸酯类的水分散体的方法，所述方法包括如下步骤：

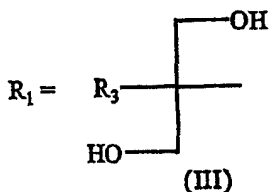
a. 在 0-120°C 下使多异氰酸酯和具有以下通式的非离子烷氧基化二醇反应，其当量比率使所得低聚物中游离的异氰酸酯基的百分数为 3-10，乙氧基的重量百分比为 10-40%，较好是 20-30%；



式中，



或



R_2 和 R_3 相同或不同, 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基;

n 是 0-40 的数字;

m 是 0-40 的数字;

$n+m$ 是 20-80 的数字, 较好是 20-40;

b. 由此制得的低聚物和一定量的封端剂反应, 使得低聚物的异氰酸酯基和封端剂的当量比率为 1:0.98 到 1:1.30, 较好为 1:1 到 1:1.20;

c. 在剧烈搅拌下, 将由此制得的混合物分散到水中, 制得固体含量为 20-40 重量%, 较好是 25-35 重量%的分散体。

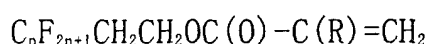
较好的是, 本发明方法所述步骤 b 之前是用 0.10-0.50 重量份的可与水混合的极性溶剂稀释步骤 a 中制得的反应混合物, 所述溶剂在完成步骤 c 之后蒸馏除去; 所述优选的可与水混合的极性溶剂是脂族酮类, 如甲乙酮、丙酮、环己酮。

本发明所述方法可以直接制备非离子封端多异氰酸酯类, 该异氰酸酯类在室温下可以稳定存在至少 6 个月, 无需加入乳化剂、表面活性剂或外部分散剂。

本发明所述方法制得的分散体较好用于制备纺织品整理加工助剂, 尤其适于制备包含有机全氟化聚合物的组合物, 所述组合物用于纺织品防油和/或防水整理加工。

所述聚合物是这些应用常用的聚合物, 例如:

1) 具有以下通式的丙烯酸类单体均聚物:



式中, R 是甲基或氢, n 是 5-12 的数字;

2) 具有以下通式的丙烯酸类单体均聚物:



式中，R 和 R' 是烷基或氢，n 是 5-12 的数字。

3) 上述氟化丙烯酸类单体和以下共聚单体的共聚物：丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、卤代乙烯(如氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯)、乙烯酯(如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯)、乙烯基甲基酮、酯或丙烯酸或甲基丙烯酸(如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯或甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯或甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯)、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、N-取代的马来酰亚胺、分子量小于 2000 道尔顿的乙氧基化醇的丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类或其混合物。

为了制备用于纺织品防油和/或防水整理加工的组合物，以所述组合物的总重量计，本发明所述分散体的常用量为 0.1-10 重量%。

较好的是，本发明所述分散体的固体组分和所述防油和/或防水组合物的有机全氟化聚合物之间的重量比为 1:1 到 1:15，更好是 1:2 到 1:7。

所述整理加工步骤可通过在 80-110°C 下用常规技术例如浸渍或喷涂技术来进行，之后在 130-200°C 下热处理 0.5-6 分钟。

所述包含本发明水分散体的纺织品防油和/或防水整理加工用的组合物是稳定的，所述组合物整理后的纺织品呈现整理加工的高洗涤稳定性。

而且，本发明所述水分散体尤其适于用作纺织品印刷糊剂用交联剂。

所述印刷有所述印刷糊剂的纺织品包含本发明所述作为交联剂的水分散体，它显示高的色牢度以及耐洗性。

为了制备所述印刷糊剂，以所述糊剂的总重量计，本发明所述水分散体的用量为 0.3-5 重量%，较好是 1-3.5 重量%。

以下实施例用于更好地说明本发明。

在所述实施例中，使用以下化合物：

聚醚 1= Tegomer® D-3403，本发明所述乙氧基化二醇，分子量为 1220g/mol，具有通式 I，式中，R₁ 是 (III)，R₂ 是甲基，R₃ 是乙基，m=0；从 Th. Goldschmidt AG (DE) 购得；

聚醚 2= Tegomer® D-3123，本发明所述乙氧基化和丙氧基化二醇 (EO/PO=85/15)，分子量为 1180g/mol，具有通式 I，式中，R₁ 是 (III)，R₂ 是甲基，

R₃是乙基；从 Th. Goldschmidt AG (DE) 购得；

聚醚 3= 聚醚单醇，通过使丁醇乙氧基化来制得，分子量为 1400g/mol；

聚醚 4= 聚醚单醇，通过使丁醇乙氧基化来制得，分子量为 2000g/mol；

多异氰酸酯 1= Polurene® AD，三羟甲基丙烷和甲苯二异氰酸酯(异构体 2,4 和 2,6 的混合物，比率为 80:20，以重量计)的反应产物，NCO 含量为 13.0±0.5 重量%，在乙酸乙酯中(活性含量为 75 重量%)，购自 S. A. P. I. C. I. S. p. A. (Italy)；

多异氰酸酯 2= Tolonate® HDT LV2，1,6-二异氰酸酯基己烷的异氰脲酸酯化产物，NCO 含量为 23.0±1 重量%(活性含量为 100 重量%)，购自 Rhodia(France)。

实施例 1

在室温下，在氮气气氛下将 200.0g(609.756 毫当量)多异氰酸酯 1 和 43.4gN-甲基吡咯烷酮加入装有内部温度计、搅拌器和冷却器的反应器中，然后在搅拌条件下加入 67.0g(109.756 毫当量)的聚醚 1。所述反应温度升至 60℃，并保持在 60-65℃ 下约 2 小时，直到游离 NCO-基的滴定测定值为 6.8 重量%(在这一实施例及其它实施例中按照标准方法 ASTM D2572 测定的值)。

所述反应混合物用 100.0g 丙酮稀释，之后在约 1 小时内滴加 52.2g(600.000 毫当量)的丁酮肟，所述反应温度不超过 70℃。

在反应 1 小时之后，在约 60℃ 下使用 I. R. 光谱检查所述预聚物，为 NCO-负；在高速搅拌下加入 564.3g 去矿物质的水。

所述有机溶剂(乙酸乙酯和丙酮)在真空中蒸馏。制得稳定的细分的分散体，固体含量为 30 重量%，pH=5.58，平均粒径为 41.4nm(通过 Coulter N4 Plus 确定)。

以环氧乙烷基的重量%计，固体=25%。

IR(cm⁻¹): 3278、2921、1727、1671、1600、1536、1224、1073、997、954、893、819、766、635、471。

实施例 2

在室温下，在氮气气氛下将 200.0g(609.756 毫当量)多异氰酸酯 1 和 43.0gN-甲基吡咯烷酮加入装有内部温度计、搅拌器和冷却器的反应器中，然后在搅拌条件下加入 64.8g(109.756 毫当量)的聚醚 2。

所述反应温度升至 60℃，并保持在 60-65℃ 下约 2 小时，直到游离 NCO-基的滴定测定值为 6.8 重量%

所述反应混合物然后用 100.0g 丙酮稀释，之后在约 1 小时内滴加 52.2g (600.000 毫当量)的丁酮肟，所述反应温度不超过 70℃。

在反应 1 小时之后，使用 I. R. 光谱检查所述预聚物，为 NCO-负；在约 60℃下在高速搅拌下加入 559.6g 去矿物质的水。

所述有机溶剂(乙酸乙酯和丙酮)在真空中蒸去。制得稳定的乳白色分散体，固体含量为 30 重量%，pH=4.86，平均粒径为 59.7nm(通过 Coulter N4 Plus 测定)。

环氧乙烷基相对固体的重量% =21%。

实施例 3

在室温下，在氮气气氛下将 200.0g (609.756 毫当量)多异氰酸酯 1 和 44.2gN-甲基吡咯烷酮加入装有内部温度计、搅拌器和冷却器的反应器中，然后在搅拌条件下加入 67.0g (109.756 毫当量)的聚醚 1。

所述反应温度升至 60℃，并保持在 60-65℃下约 2 小时，直到游离 NCO-基的滴定测定值为 6.8 重量%

所述反应混合物然后用 100.0g 丙酮稀释，之后加入 48.0g (500.000 毫当量)的 3, 5-二甲基吡啶。

在反应 1 小时之后，使用 I. R. 光谱检查所述预聚物，为 NCO-负；在高速搅拌下加入 574.0g 去矿物质的水。

所述有机溶剂(乙酸乙酯和丙酮)在真空中蒸去。制得稳定的乳白色分散体，固体含量为 30 重量%，pH=5.84，平均粒径为 287.4nm(通过 Coulter N4 Plus 确定)。

环氧乙烷基相对固体的重量%=25%。

IR(cm^{-1}):3270、2921、1727、1669、1601、1534、1451、1413、1376、1346、1283、1225、1086、1001、968、883、817、764、744、678、658、624、508、473、457、426。

实施例 4(对比例)

在室温下，在氮气气氛下将 200.0g (609.756 毫当量)多异氰酸酯 1 和 57.9gN-甲基吡咯烷酮加入装有内部温度计、搅拌器和冷却器的反应器中，然后在搅拌条件下加入 153.7g (109.756 毫当量)的聚醚 3。

所述反应温度升至 60℃，并保持在 60-65℃下。在反应过程中，所述溶液的粘度越来越大，导致凝胶化；加入 100.0g 丙酮仅暂时降低粘度，所述反应不可逆地

终止。

实施例 5

在室温下，在氮气气氛下将 150.0g(819.672 毫当量)多异氰酸酯 2 和 49.7gN-甲基吡咯烷酮加入装有内部温度计、搅拌器和冷却器的反应器中，然后在搅拌条件下加入 90.0g(147.541 毫当量)的聚醚 1。

所述反应温度升至 60℃，并保持在 60-65℃下约 2 小时，直到游离 NCO-基的滴定测定值为 9.8 重量%。之后，在约 1 小时内滴加 64.3g(739.344 毫当量)的丁酮肟，所述反应温度不超过 70℃。

在反应 1 小时之后，使用 I. R. 光谱检查所述预聚物，为 NCO-负；在高速搅拌下将所述反应混合物分散到 640.9g 去矿物质的水中。

制得固体含量为 30%的分散体，pH=5.58，平均粒径为 275.9nm(通过 Coulter N4 Plus 确定)。

环氧乙烷基相对固体的重量%=30%。

实施例 6(对比例)

在室温下，在氮气气氛下将 75.0g(409.836 毫当量)多异氰酸酯 2 和 42.5gN-甲基吡咯烷酮加入装有内部温度计、搅拌器和冷却器的反应器中，然后在搅拌条件下加入 147.5g(73.770 毫当量)的聚醚 4。

所述反应温度升至 60℃，并保持在 60-65℃下约 2 小时，直到游离 NCO-基的滴定测定值为 5.3 重量%。

之后，缓慢加入 32.3g(336.066 毫当量)的 3, 5-二甲基吡唑，所述反应温度不超过 70℃。

在反应 1 小时之后，使用 I. R. 光谱检查所述预聚物，为 NCO-负；在高速搅拌下加入 552.1g 去矿物质的水中。

制得粗的乳白色分散体，固体含量为 30%，pH=6.19。

24 小时之后，出现明显的沉降，并且不能测量其平均粒径，这是因为其超过仪器的上限(3000nm)。

环氧乙烷基相对固体的重量%=58%。

为了便于评议，实施例 1-6 所得分散体的最重要的参数列于下表(表 1)中。

表 1

实施例	多异氰酸酯	聚醚	R _{eq} NCO/OH	封端剂	%NCO ¹⁾	分散体稳定性
1	多异氰酸酯 1	聚醚 1	10/1.8	MEKO ³⁾	8.1	稳定
2	多异氰酸酯 1	聚醚 2	10/1.8	MEKO ³⁾	8.1	稳定
3	多异氰酸酯 1	聚醚 1	10/1.8	3,5-DMP ⁴⁾	7.9	稳定
4	多异氰酸酯 1	聚醚 3	10/1.8	MEKO ³⁾	6.1	不稳定
5	多异氰酸酯 2	聚醚 1	10/1.8	MEKO ³⁾	9.5	稳定
6	多异氰酸酯 2	聚醚 4	10/1.8	3,5-DMP ⁴⁾	5.5	不稳定 ²⁾

- 1) 以在解除封端之后有效的异氰酸酯基%计算
- 2) 在约 2 个月之后, 完全分离所述分散体
- 3) 丁酮肟
- 4) 3,5-二甲基吡唑

应用实施例

纺织品整理加工

实施例 7-9 概述从使用所述组合物进行纺织品防油和防水整理加工的应用试验获得的数据, 所述组合物由实施例 1、2、3、5 所述的分散体制备。使用以下所述试验方法确定所述防油和防水效果。

防水性: 按照 AATCC-22 所述评价纺织品样品(喷涂试验)。

按照以下等级给出防水性:

100	未润湿, 表面上没有水滴
90	未润湿, 但表面上有小水滴
80	在喷涂点表面润湿
70	表面部分润湿
50	表面完全润湿
0	在整个表面和背面均润湿

防油性: 按照 AATCC-118 评价所述纺织品样品。

按照以下等级将所述防油值分类, 这种试验方法基于成品织物的防润湿性, 上

述织物用表面张力不同的 8 种不同液体烃类润湿；这一试验方法中的评价标准包括等级 1-8，级 8 是最好的(防油效果最佳)。

防油性	组成
1	液态烷烃(kaydol)
2	65:35-Nujol:正十六烷烃
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷
6	正癸烷
7	正辛烷
8	正庚烷

纺织品印刷

实施例 10 记录了由应用试验获得的结果，所述试验在用所制备的印刷糊剂印刷的纺织品样品上进行，所述印刷糊剂用实施例 1、2 和 5 的水分散体作为交联剂来制备。

按照 UNI5153 确定印刷物的色牢度，所述 UNI5153 说明了确定磨损并必然使颜色染在其它织物上时印刷物在各质地的织物上的色牢度的方法。

也按照 UNI7639 确定色牢度，所述 UNI7639 说明了一种确定不同质地织物上的印刷物在人工光源作用下的色牢度。

UNI5153 说明由于织物产生磨损的试验，以及由湿织物产生磨损的试验。在上述两个试验中，值大表明印刷物的色牢度大。

按照 UNI5153，所述值为 1-5；按照 UNI7639，所述值为 1-8。也确定所述耐洗性。所述纺织品样品在 40℃ 下洗涤 3 次(家用洗涤)，中间没有进行干燥，并通过肉眼进行观察。

实施例 7

用以下水性组合物在 Foulard 处浸渍棉织物，用于确定织物的防油/防水整理加工(表 2，用 g/l 表示)，浸染机中挤压，吸取约 50%的液体，在 150℃ 下干燥和

烘烤 1.5 分钟。

表 2

	组合物 A	组合物 B	组合物 C	组合物 D	组合物 E
UNIDYNE®TG470 ⁽¹⁾	27	27	27	27	27
MADEOL® NRW3 ⁽²⁾	1	1	1	1	1
乙酸(水溶胶 10%)	1	1	1	1	1
实施例 1		5			
实施例 2			5		
实施例 3				5	
实施例 5					5

- (1) 购自 DAIKIN INDUSTRIES LTD (JP) 的碳氟化合物乳液；
- (2) 购自 Cesalpinia Chemicals SpA (Italy) 的表面活性剂。

在室温下调节 24 小时之后，对所述织物进行防油和防水试验。

在重复洗涤循环之后还试验所述织物。

所述洗涤在 40°C 下，在家用洗衣机中，使用家用洗涤剂进行，并在各洗涤循环之后在约 80°C 的滚筒机中干燥 60 分钟。

在下表(表 3)中列出了试验结果。

表 3

	试验方法	洗涤次数			
		0	1	3	5
组合物 A	AATCC 22	100	90	70/80	0
	AATCC 118	4	4	2	2
组合物 B	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	4	6	4	3/4
组合物 C	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	4	6	3/4	4
组合物 D	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	4	6	3/4	3/4
组合物 E	AATCC 22	100	100	90	70
	AATCC 118	3/4	4	3	2

实施例 8

用以下水性组合物在 Foulard 处浸渍聚酰胺织物，用于确定织物的防油/防水整理加工(表 4，用 g/l 表示)，浸染机中挤压，吸取约 40%的液体，在 150℃下干燥和烘烤 1.5 分钟。

表 4

	组合物 A	组合物 B	组合物 C	组合物 D	组合物 E
UNIDYNE®TG470 ⁽¹⁾	27	27	27	27	27
MADEOL® NRW3 ⁽²⁾	1	1	1	1	1
乙酸(水溶胶 10%)	1	1	1	1	1
实施例 1		5			
实施例 2			5		
实施例 3				5	
实施例 5					5

(1) 购自 DAIKIN INDUSTRIES LTD (JP)的碳氟化合物乳液；

(2) 购自 Cesalpinia Chemicals SpA (Italy)的表面活性剂。

在室温下调节 24 小时之后，对所述织物进行防油和防水试验。

在重复洗涤之后还试验所述织物。所述洗涤在 40℃下，在家用洗衣机中，使用家用洗涤剂进行，并在各洗涤循环之后在约 80℃的滚筒机中干燥 60 分钟。在下表(表 5)中列出了试验结果。

表 5

	试验方法	洗涤次数			
		0	1	3	5
组合物 A	AATCC 22	100	100	100	100/90
	AATCC 118	3	2	1	0
组合物 B	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	3/4	2/3	1/2	1/2
组合物 C	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	3/4	2/3	1	0
组合物 D	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	3	1/2	1	1/2
组合物 E	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	2	1	1	1

实施例 9

用以下水性组合物在 Foulard 处浸渍聚酯织物，用于确定织物的防油/防水整理加工(表 6，用 g/l 表示)，浸染机中挤压，吸取约 30%的液体，在 150℃下干燥和烘烤 1.5 分钟。

表 6

组合物	组合物 A	组合物 B	组合物 C	组合物 D	组合物 E
UNIDYNE®TG470 ⁽¹⁾	27	27	27	27	27
MADEOL® NRW3 ⁽²⁾	1	1	1	1	1
乙酸(水溶胶 10%)	1	1	1	1	1
实施例 1		5			
实施例 2			5		
实施例 3				5	
实施例 5					5

(1) 购自 DAIKIN INDUSTRIES LTD (JP)的碳氟化合物乳液;

(2) 购自 Cesalpinia Chemicals SpA (Italy)的表面活性剂。

在室温下调节 24 小时之后, 对所述织物进行防油和防水试验。

在重复洗涤循环之后还试验所述织物。所述洗涤在 40℃下, 在家用洗衣机中, 使用家用洗涤剂进行, 并在各洗涤循环之后在约 80℃的滚筒机中干燥 60 分钟。

在下表(表 7)中列出了试验结果。

表 7

整理加工	试验方法	洗涤之后			
		0	1	3	5
组合物 A	AATCC 22	80	0	0	0
	AATCC 118	4	1	0	0
组合物 B	AATCC 22	100	90	80	70
	AATCC 118	3/4	2	1/2	1
组合物 C	AATCC 22	100	90/80	80	70/50
	AATCC 118	3/4	1	1	0
组合物 D	AATCC 22	100	90/80	70	70/50
	AATCC 118	3	1	1	0
组合物 E	AATCC 22	90	70	0	0
	AATCC 118	1	1	1	0

实施例 10

按照表 8 中所列的组成制备印刷糊剂(糊剂 A、B、C 和 D)。

由此制得的印刷糊剂用于在四个棉织物上进行丝网印刷。

用 55 根丝/厘米的丝网, 通过 6mm 的辊以 50(级 10÷100)的速度和 3(级 1÷6)的压力在 Zimmer 磁性工作台上进行单步印刷。

在 80℃ 下干燥之后, 所述印刷物在 160℃ 下固定 3 分钟。

下表 9 中列出用于用印刷糊剂 A-D 印刷的四个棉织物的色牢度。

表 8

g	糊剂 A	糊剂 B	糊剂 C	糊剂 D
水	782	782	782	782
DEFOMEX SI ⁽¹⁾	3	3	3	3
氨 28 Bè	5	5	5	5
粘结剂 Neoprint L 45 ⁽²⁾	150	150	150	150
透明 DP-GP ⁽³⁾	20	20	20	20
蓝色 Neoprint LBS ⁽⁴⁾	40	40	40	40
Lerisene VHF ⁽⁵⁾	15			
实施例 1		25		
实施例 2			25	
实施例 5				25

(1) 购自 Lamberti S. p. A(Italy)的消泡剂

(2) 活性含量为 45%的丙烯酸乙酯水分散体, 购自 Lamberti S. p. A. Italy)。

(3) 用氨部分中和的合成聚丙烯酸盐增稠剂, 购自 Lamberti S. p. A. (Italy)。

(4) 有机颜料的水分散体(C. I. 颜料蓝 15:1), 购自 Lamberti S. p. A. (Italy)。

(5) 固体含量为 50%的蜜胺树脂, 购自 Lamberti S. p. A. (Italy)。

表 9

	试验方法	评价	
		干	湿
用糊剂 A 印刷 的织物 (对比)	UNI5153	1/2	4
		>6*	
	UNI7639	>6*	
用糊剂 B 印刷 的织物	UNI5153	3/4	3/4
		>6*	
	UNI7639	>6*	
用糊剂 C 印刷 的织物	UNI5153	3/4	4
		>6*	
	UNI7639	>6*	
用糊剂 D 印刷 的织物	UNI5153	4	4
		>6*	
	UNI7639	>6*	

* 在曝光 141 小时之后，蓝色标准织物 n° 6 开始降解，而用糊剂 A-D 印刷的棉织物没有显示任何可见的降解。

用本发明的分散体制备的印刷糊剂(糊剂 B、C 和 D)印刷的棉织物显示其耐洗性和用糊剂 A 印刷的织物相等，糊剂 A 包含作为交联剂的标准蜜胺树脂；因此它们具有良好的耐洗性。