



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115058890 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 31

(21) 申请号 202210748136.5

D06M 13/165 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.29

D06M 13/148 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

D06M 15/277 (2006.01)

申请公布号 CN 115058890 A

D06M 101/06 (2006.01)

D06M 101/32 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.09.16

D06M 101/34 (2006.01)

(73) 专利权人 北京中纺化工股份有限公司

(56) 对比文件

地址 100176 北京市大兴区亦庄经济技术

US 2021324116 A1, 2021.10.21

开发区中和街22号

CA 2097238 A1, 1993.11.30

专利权人 海西纺织新材料工业技术晋江研  
究院

CN 103787612 A, 2014.05.14

CN 104727149 A, 2015.06.24

(72) 发明人 李翔 郑小佳 贡旺 李英超

CN 104674559 A, 2015.06.03

项东晓 陈震雷 李建华 高殿权

CN 104447845 A, 2015.03.25

CN 102492087 A, 2012.06.13

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限  
公司 11245

CN 114163561 A, 2022.03.11

CN 112458755 A, 2021.03.09

专利代理师 吴爱琴

CN 111479963 A, 2020.07.31

US 4987180 A, 1991.01.22

(51) Int. Cl.

D06M 13/513 (2006.01)

D06M 13/463 (2006.01)

审查员 耿晓晨

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种鞋面材料用复合功能整理剂及其制备  
方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种鞋面材料用复合功能整理剂及其制备方法与应用。以质量份数计,包括下述组份:长链硅烷化合物4-6份;阳离子化长链烷基硅烷化合物4-6份;二醇类化合物5-8份;乳化剂1-5份;水16-25份;含氟丙烯酸酯乳液50-70份;消泡剂0.3-0.6份;稳定剂0.1-0.5份。本发明通过优选长链硅烷化合物与具有抗菌效果的阳离子化长链烷基硅烷化合物相结合,制备的A乳液与含氟丙烯酸酯乳液具有优异的配伍性,能够形成有效的互穿网络结构,A乳液可以有效改善含氟丙烯酸酯乳液的成膜性,并提升抗菌性能所制备的复合功能整理剂同时具有耐动态弯折抗吸水、防污、抗菌的功能。

1. 复合功能整理剂,以质量份数计,包括下述组份:

长链硅烷化合物4-6份;

阳离子化长链烷基硅烷化合物4-6份;

二醇类化合物5-8份;

乳化剂1-5份;

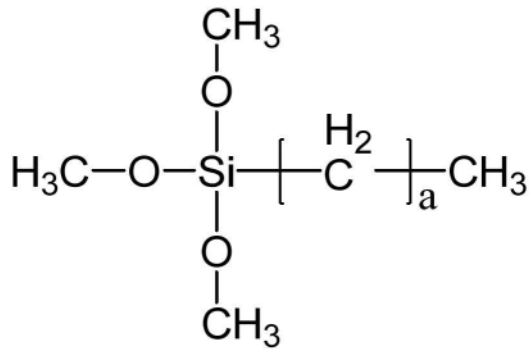
水16-25份;

含氟丙烯酸酯乳液50-70份;

消泡剂0.3-0.6份;

稳定剂0.1-0.5份;

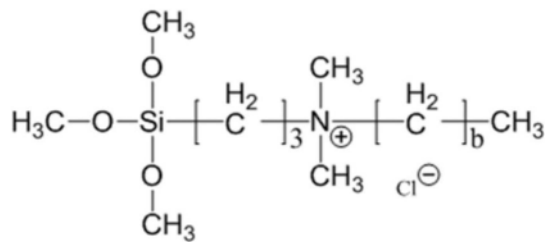
所述长链硅烷化合物的结构式如式I所示:



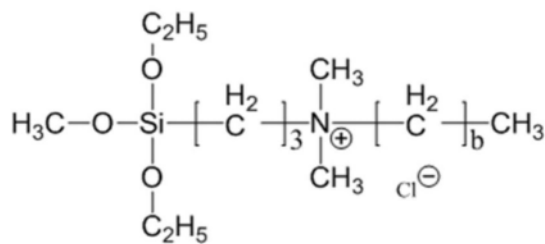
式 I

式I中,a为11-17之间的自然数;

所述阳离子化长链烷基硅烷化合物的结构式如式II-1或式II-2所示:



式 II-1



式 II-2

式II-1、式II-2中,b为11-17之间的自然数;

所述含氟丙烯酸酯乳液为市售C6含氟三防整理剂。

2. 根据权利要求1所述的复合功能整理剂,其特征在于,所述二醇类化合物为丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、二丙二醇甲醚中的一种或几种;

所述乳化剂为含有长链烷基的季铵盐型乳化剂;

所述消泡剂为有机硅消泡剂；

所述稳定剂为低分子量多元醇共聚物。

3. 制备权利要求1或2所述的复合功能整理剂的方法,包括如下步骤:

1) 将长链硅烷化合物、阳离子化长链烷基硅烷化合物、二醇类化合物和乳化剂在水中分散乳化,得到水包油型乳液,即得到A乳液;

2) 将所得A乳液冷却,加入含氟丙烯酸酯乳液、消泡剂、稳定剂,搅拌混合,过滤出料,即得。

4. 权利要求1或2所述的复合功能整理剂在鞋面材料耐动态弯折抗吸水、防污、抗菌整理中的应用。

5. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于:所述鞋面材料为由涤纶、尼龙、棉材料及其混纺织物制备的超纤合成革、飞织成形、经编网格、帆布鞋面材料。

6. 一种鞋面材料整理方法,为通过浸渍工艺或浸轧工艺将权利要求1或2所述的复合功能整理剂施加到鞋面材料上,即可。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:通过浸渍工艺将所述复合功能整理剂施加到鞋面材料上的操作为:

将鞋面材料浸渍在复合功能整理剂工作液中,持续转动,待鞋面材料充分浸渍后脱水,干燥,即可;

其中,所述复合功能整理剂工作液的配比为:

复合功能整理剂 1-3%

浴比 1: 10-1:20;

所述持续转动的转速为30-70转/分钟;

所述浸渍的时间为10-20分钟;

烘干的温度为100-140℃;

烘干的时间为30-60分钟。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:通过浸轧工艺将所述复合功能整理剂施加到鞋面材料上的操作为:将鞋面材料通过复合功能整理剂浸轧工作液,将浸轧处理过的鞋面材料热定型,即可,

其中所述复合功能整理剂浸轧工作液的配比为:

复合功能整理剂30-60g/L;

将鞋面材料以车速10-40米/分钟通过所述复合功能整理剂浸轧工作液,随后使用轧车挤出多余工作液;

鞋面材料的带液率为50-100%;

所述热定型的温度为150-170℃;所述热定型的时间为60-120秒。

## 一种鞋面材料用复合功能整理剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于功能鞋材领域,具体涉及一种鞋面材料用复合功能整理剂及其制备方法与应用,尤其涉及鞋面材料的耐动态弯折抗吸水、防日常污渍及抗菌性能。

### 背景技术

[0002] 含氟功能整理剂具有拒水、拒油、防污、去污等优异性能,被广泛用于窗帘、雨伞、帐篷、地毯、滤材、工装、防护服和户外运动服等领域。国内相关领域早在十多年前就有一定的研究,但市面上含氟功能整理剂应用多以服用面料、装饰材料为主,在耐动态弯折抗吸水、防日常污渍、抗菌等高性能鞋材细分领域存在技术短板。

[0003] 鞋类材料对穿着舒适性要求较高,往往会使用孔隙率较高的面料,但在雨水季节往往会因为虹吸效应将雨水吸入鞋内导致鞋内潮湿,滋生大量细菌,导致发臭,但完全无气孔的鞋材会使得穿着舒适度大大降低,因此保留气孔的同时做好耐动态弯折抗吸水、防日常污渍和抗菌处理是解决这一问题的关键所在。

[0004] 通过传统防吸水处理后的鞋材,从接触角测试可以发现在气孔周围形成的低表面能区域能够使得水珠无法穿透气孔,但水蒸气可以通过气孔排出到鞋外,如公开号为CN104420331A,名称为“环保防水防油超纤合成革及其制备方法”的中国发明专利申请公开了一种环保防水防油超纤合成革及其制备方法,采用AATCC118测试方法测得防水性能5-6级,防油性能4-5级,但该技术鞋类材料领域的主要“瓶颈”为耐动态弯折测试上,该类方法处理的鞋材只能达到静态不吸水的要求,但鞋材在实际应用中往往是处于动态,该类整理剂存在缺陷。

[0005] 解决鞋材动态弯折防水性能的传统方法一般采用涂层或覆合工艺,如公开号为CN106866911A,名称为“一种鞋材整理剂及其制备方法”的中国发明专利申请公开了一种低温成膜性好,且成膜结构强度高水性聚氨酯树脂(PU),采用刷涂涂层工艺处理后的鞋材面料具有较高的静水压性能,较好的耐折牢度及优异的耐酚黄变性能,但由于该水性聚氨酯树脂低温连续成膜性较好会封闭鞋材原有的气孔,使得鞋面透气率大幅度降低,虽然该专利未公布鞋材的透视率但从较高的静水压测试性能可以看出该类鞋材密闭性较好,透湿量不高,穿着舒适度上会有所下降。采用覆膜工艺也能解决鞋材动态弯折防水性能,如公开号为CN212036274U,名称为“一种具有动态防水效果的防水透气鞋”的中国实用新型专利公开了一种面料层、TPU防水透气层和底层三层复合的典型结构。如公开号为CN210407300U,名称为“一种具有动态防水效果的防水透气鞋”的中国实用新型专利公开了一种更为复杂的覆合结构,采用11层结构来实现鞋材动态弯折防水性能。另外也有同时使用涂层和覆合工艺的方案,如公开号为CN206109853U,名称为“一种动静态防水合成革”的中国实用新型专利公开了一种在基材上采用湿法PU涂层后再涂覆干法PU膜和防水膜。此类涂层、覆合工艺对面基材有一定的要求。采用PU涂层会使得鞋面透湿量大幅度降低,夏季容易出现闷热捂脚,发臭的情况,该类鞋材虽然动态弯折防水性能优异,但穿着舒适度不佳;另外,采用多层覆合工艺最终成品形成的是多层结构,加工工艺相对复杂,层间结构也会成为鞋面的薄

弱环节,长期使用会出现开胶情况,此类鞋面材料通常作为户外登山鞋使用,鞋面整体较为厚重,且风格单一。

[0006] 因此,开发一款能够同时解决:耐动态弯折抗吸水,防日常污渍,具有一定抗菌性能,同时保持材料高透湿量,适用于合成革、飞织、经编、帆布面料的鞋面材料用复合功能整理剂意义重大。

### 发明内容

[0007] 本发明的一个目的是提供一种在鞋面材料上使用的复合功能整理剂及其制备方法与应用。该复合功能整理剂具有优异的耐动态弯折抗吸水性,防日常污渍,抗菌性能,可将鞋面材料的抗吸水、防污、抗菌的分布染整工序统一,制备的功能鞋面材料具有耐动态弯折性能,在提高生产效率的同时提升鞋面材料的耐久性能,符合“绿色、低碳、环保”理念。

[0008] 本发明所提供的复合功能整理剂,以质量份数计,包括下述组份:

[0009] 长链硅烷化合物4-6份;

[0010] 阳离子化长链烷基硅烷化合物4-6份;

[0011] 二醇类化合物5-8份;

[0012] 乳化剂1-5份;

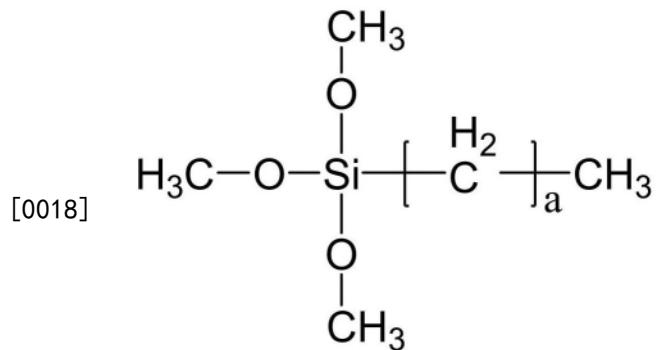
[0013] 水16-25份;

[0014] 含氟丙烯酸酯乳液50-70份;

[0015] 消泡剂0.3-0.6份;

[0016] 稳定剂0.1-0.5份;

[0017] 其中,所述长链硅烷化合物的结构式如式I所示:

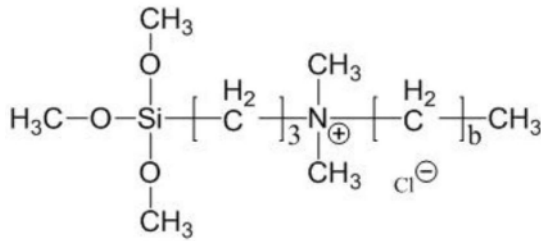


式 I

[0019] 式I中,a为11-17之间的自然数,

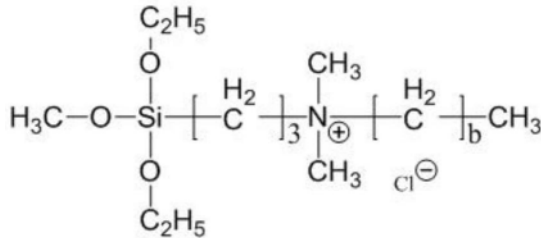
[0020] 所述长链硅烷化合物具体可为十二烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷中的一种或几种,优选十八烷基三甲氧基硅烷;

[0021] 所述阳离子化长链烷基硅烷化合物的结构式如式 II - 1或式 II - 2所示:



式 II-1

[0022]



式 II-2

[0023] 式 II-1、式 II-2 中, b 为 11-17 之间的自然数,

[0024] 所述阳离子化长链烷基硅烷化合物具体可为十二烷基二甲基[3-(三乙氧基硅烷)丙基]氯化铵、十四烷基二甲基[3-(三甲氧基硅基丙基)氯化铵、十六烷基二甲基[3-(三乙氧基硅烷)丙基]氯化铵、十八烷基二甲基[3-(三甲氧基硅烷)丙基]氯化铵、十八烷基二甲基[3-(三羟基硅烷)丙基]氯化铵中的一种或几种, 优选十八烷基二甲基[3-(三羟基硅烷)丙基]氯化铵;

[0025] 所述二醇类化合物可为丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、二丙二醇甲醚中的一种或几种, 优选二缩三丙二醇;

[0026] 所述乳化剂可为含有长链烷基的季铵盐型乳化剂, 具体可为十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的一种或几种, 优选十八烷基三甲基溴化铵;

[0027] 所述水为去离子水;

[0028] 所述含氟丙烯酸酯乳液为市售 C6 含氟三防整理剂, 具体可为北京中纺化工股份有限公司的拒水拒油整理剂 CTA-566TDX、日本大金公司的 TG-5601 或德国鲁道夫化工三防整理剂 RUCO-GUARD AFH6;

[0029] 所述消泡剂为有机硅消泡剂, 具体可为北京中纺化工股份有限公司的拒水拒油专用消泡剂 FK-300;

[0030] 所述稳定剂为低分子量多元醇共聚物, 具体可为北京中纺化工股份有限公司的稳定剂 TGS-01;

[0031] 本发明所提供的复合功能整理剂通过包括如下步骤的方法制备得到:

[0032] 1) 将长链硅烷化合物、阳离子化长链烷基硅烷化合物、二醇类化合物和乳化剂在水中分散乳化, 得到水包油型乳液, 即得到 A 乳液;

[0033] 2) 将所得 A 乳液冷却, 加入含氟丙烯酸酯乳液、消泡剂、稳定剂, 搅拌混合, 过滤出料, 即得。

[0034] 上述方法步骤 1) 中, 所述分散乳化为常规乳化工艺, 具体可为高速剪切乳化、超声分散乳化、高压均质乳化中的一种或多种组合。

- [0035] 上述方法步骤2)中,将所得A乳液冷却至25-40℃,
- [0036] 所述搅拌的转速可为100-300转/分钟,具体可为150转/分钟;
- [0037] 所述混合的时间可为30-60分钟,具体可为30分钟,45分钟或60分钟;
- [0038] 所述过滤为采用300目滤网过滤。
- [0039] 上述复合功能整理剂用于鞋面材料实现鞋面材料的耐动态弯折抗吸水、防污、抗菌整理。
- [0040] 所述鞋面材料可为由涤纶、尼龙、棉等材料及其混纺织物制备的超纤合成革、飞织成形、经编网格、帆布等鞋面材料。
- [0041] 本发明还提供一种利用上述复合功能整理剂进行鞋面材料整理的方法。
- [0042] 本发明所提供的利用所述复合功能整理剂进行鞋面材料整理的方法,为通过浸渍工艺或浸轧工艺将所述复合功能整理剂施加到鞋面材料上。
- [0043] 将上述的复合功能整理剂通过浸渍工艺施加到鞋面材料上的操作为:
- [0044] 将鞋面材料浸渍在复合功能整理剂工作液中,持续转动,待鞋面材料充分浸渍后脱水,干燥,即可;
- [0045] 所述复合功能整理剂工作液的配比为:
- [0046] 复合功能整理剂1-3%(对鞋面材料重)
- [0047] 浴比1:10-1:20;
- [0048] 所述持续转动的转速为30-70转/分钟,具体可为60转/分钟;
- [0049] 所述浸渍的时间为10-20分钟,具体可为15分钟;
- [0050] 所述烘干的温度为100-140℃,具体可为120℃;
- [0051] 所述烘干的时间为30-60分钟,具体可为45分钟。
- [0052] 在浸渍之前,还需对鞋面材料进行漂洗。
- [0053] 所述漂洗为:使用北京中纺化工股份有限公司的高效净洗剂FK-9503热水中漂洗,以去除鞋面材料上附着的多种污物及各种油脂,
- [0054] 所述高效净洗剂FK-9503用量为2-10g/L,具体可为4g/L;浴比1:20;
- [0055] 45-65℃热水中漂洗,具体可为50℃热水。
- [0056] 将上述的复合功能整理剂通过浸轧工艺施加到鞋面材料上的操作为:将鞋面材料通过复合功能整理剂浸轧工作液,将浸轧处理过的鞋面材料热定型,即可。
- [0057] 所述的复合功能整理剂浸轧工作液的配比为:
- [0058] 复合功能整理剂30-60g/L。
- [0059] 具体地,将鞋面材料以车速10-40米/分钟(具体可为20米/分钟)通过所述复合功能整理剂浸轧工作液,随后使用轧车挤出多余工作液;
- [0060] 鞋面材料的带液率为50-100%,具体可为70%;
- [0061] 所述热定型的温度可为150-170℃,具体可为160℃;所述热定型的时间可为60-120秒,具体可为90秒;
- [0062] 在浸轧之前,还需对鞋面材料进行漂洗。
- [0063] 所述漂洗为:使用北京中纺化工股份有限公司的高效净洗剂FK-9503热水中漂洗,以去除鞋面材料上附着的多种污物及各种油脂,
- [0064] 所述高效净洗剂FK-9503用量为2-10g/L,具体可为4g/L;浴比1:20;

[0065] 45-65℃热水中漂洗,具体可为50℃热水。

[0066] 由经上述复合功能整理剂整理后的鞋面材料制成的鞋也属于本发明的保护范围。

[0067] 至今,关于功能鞋材复合功能整理剂研究甚少,一些已公开的鞋材功能整理剂存在性能单一、不耐动态弯折抗吸水性、对不同材质的鞋面材料适用性不佳,而另一些已公开的功能鞋材面料具有复杂的层间结构,存在透气性不佳或对加工工艺条件要求较高。本发明开发的鞋面材料上使用的复合功能整理剂具有如下优势和创新点:

[0068] 1) 本发明通过优选长链硅烷化合物与具有抗菌效果的阳离子化长链烷基硅烷化合物相结合,选用了与含氟丙烯酸酯乳液类似的长链烷基阳离子乳化体系,因此制备的A乳液与含氟丙烯酸酯乳液具有优异的配伍性,能够形成有效的互穿网络结构,改善含氟丙烯酸酯乳液的成膜性,提高其耐动态弯折性能,A乳液中的添加的阳离子化长链烷基硅烷化合物可以提升抗菌性能。所制备的复合功能整理剂同时具有耐动态弯折抗吸水、防污、抗菌的功能;

[0069] 2) 本发明的复合功能整理剂采用浸渍工艺、浸轧工艺施在实现了涤纶、尼龙、棉等材料及其混纺织物制备的超纤合成革、飞织成形、经编网格、帆布等鞋面材料一浴法整理可获得耐1万次动态弯折吸水增重率 $\leq 20\%$ 、擦拭法防污 $\geq 4$ 级、广谱抑菌率达 $\geq 90\%$ 的综合性能,能够满足功能鞋材的基本需求;

[0070] 3) 本发明所制备的多功能整理剂属于环保含氟整理剂,不含全氟辛酸酸PFOA,对生物和环境无危害。本发明所采用的制备方法均为成熟的工业化工艺,具有较好的产业前景。

## 具体实施方式

[0071] 下面结合具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述,给出的实施例仅为了阐明本发明,而不是为了限制本发明的范围。以下提供的实施例可作为本技术领域普通技术人员进行进一步改进的指南,并不以任何方式构成对本发明的限制。

[0072] 下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

### [0073] 实施例1

[0074] 将18g十二烷基三甲氧基硅烷、18g十二烷基二甲基[3-(三乙氧基硅烷)丙基]氯化铵、24g丙二醇和15g十二烷基三甲基氯化铵和75g去离子水在塑料量杯中准确称量,使用高速剪切机进行分散乳化,剪切速度为3000转/分钟,剪切时间为15分钟,得到稳定的水包油型乳液(A乳液);将上述乳液(A乳液)冷却至室温25℃,倒入带有搅拌装置的容器内,加入150g拒水拒油整理剂CTA-566TDX、1.5g拒水拒油专用消泡剂FK-300、0.9g稳定剂TGS-01,保持搅拌器转速在100转/分钟,混合30分钟,使用300目滤网过滤出料,即得到所述鞋面材料上使用的复合功能整理剂。

[0075] 上述复合功能整理剂,A乳液与氟丙烯酸酯乳液的质量比为1:1,其中长链硅烷化合物占6%,阳离子化长链烷基硅烷化合物占6%,二醇类化合物占8%,乳化剂占5%,去离子水占25%。

### [0076] 实施例2



[0077] 将16.5g十六烷基三甲氧基硅烷、16.5g十八烷基二甲基[3-(三甲氧基硅烷)丙基]氯化铵、21g一缩二丙二醇和12g十六烷基三甲基溴化铵和69g去离子水在塑料量杯中准确称量,使用高速剪切机与高压均质机进行分散乳化,剪切速度为3000转/分钟,剪切时间为5分钟,得到预乳液,使用高压均质机,30Mpa高压均质10分钟,得到稳定的水包油型乳液(A乳液);将上述乳液(A乳液)冷却至40℃,倒入带有搅拌装置的容器内,加入165g拒水拒油整理剂CTA-566TDX、1.5g拒水拒油专用消泡剂FK-300、0.9g稳定剂TGS-01,保持搅拌器转速在200转/分钟,混合40分钟,使用300目滤网过滤出料,即得到所述鞋面材料上使用的复合功能整理剂。

[0078] 上述复合功能整理剂,A乳液与氟丙烯酸酯乳液的质量比为9:11,其中长链硅烷化合物占5.5%,阳离子化长链烷基硅烷化合物占5.5%,二醇类化合物占7%,乳化剂占4%,去离子水占23%。

[0079] 实施例3

[0080] 将15g十八烷基三甲氧基硅烷、18g十八烷基二甲基[3-(三乙氧基硅烷)丙基]氯化铵、18g二缩三丙二醇和9g十八烷基三甲基溴化铵和60g去离子水在塑料量杯中准确称量,使用高速剪切机与高压均质机进行分散乳化,剪切速度为3000转/分钟,剪切时间为5分钟,得到预乳液,使用高压均质机,20Mpa高压均质5分钟,30Mpa高压均质5分钟,得到稳定的水包油型乳液;将上述乳液冷却至30℃,倒入带有搅拌装置的容器内,加入180g拒水拒油整理剂CTA-566TDX、1.5g拒水拒油专用消泡剂FK-300、0.9g稳定剂TGS-01,保持搅拌器转速在150转/分钟,混合45分钟,使用300目滤网过滤出料,即得到所述鞋面材料上使用的复合功能整理剂。

[0081] 上述复合功能整理剂,A乳液与氟丙烯酸酯乳液的质量比为2:3,其中长链硅烷化合物占5%,阳离子化长链烷基硅烷化合物占6%,二醇类化合物占6%,乳化剂占3%,去离子水占20%。

[0082] 实施例4

[0083] 将12g十八烷基三甲氧基硅烷、15g十四烷基二甲基(3-三甲氧基硅基丙基)氯化铵、18g二丙二醇甲醚和6g十八烷基三甲基溴化铵和54g去离子水在塑料量杯中准确称量,使用超声分散机与高压均质机进行分散乳化,超声功率为1.5KW,剪切时间为30分钟,得到预乳液,使用高压均质机,20Mpa高压均质5分钟,30Mpa高压均质5分钟,得到稳定的水包油型乳液;将上述乳液冷却至30℃,倒入带有搅拌装置的容器内,加入195g TG-5601、1.5g拒水拒油专用消泡剂FK-300、0.9g稳定剂TGS-01,保持搅拌器转速在300转/分钟,混合45分钟,使用300目滤网过滤出料,即得到所述鞋面材料上使用的复合功能整理剂。

[0084] 上述复合功能整理剂,A乳液与氟丙烯酸酯乳液的质量比为7:13,其中长链硅烷化合物占4%,阳离子化长链烷基硅烷化合物占5%,二醇类化合物占6%,乳化剂占2%,去离子水占18%。

[0085] 实施例5

[0086] 将15g十八烷基三甲氧基硅烷、18g十六烷基二甲基[3-(三乙氧基硅烷)丙基]氯化铵、18g二缩三丙二醇和9g十八烷基三甲基溴化铵和60g去离子水在塑料量杯中准确称量,使用高速剪切机与高压均质机进行分散乳化,剪切速度为3000转/分钟,剪切时间为5分钟,得到预乳液,使用高压均质机,20Mpa高压均质5分钟,30Mpa高压均质5分钟,得到稳定的水

包油型乳液;将上述乳液冷却至30℃,倒入带有搅拌装置的容器内,加入210g RUCO-GUARD AFH6、1.5g拒水拒油专用消泡剂FK-300、0.9g稳定剂TGS-01,保持搅拌器转速在150转/分钟,混合45分钟,使用300目滤网过滤出料,即得到所述鞋面材料上使用的复合功能整理剂。

[0087] 上述复合功能整理剂,A乳液与氟丙烯酸酯乳液的质量比为3:7,其中长链硅烷化合物占4%,阳离子化长链烷基硅烷化合物占4%,二醇类化合物占5%,乳化剂占1%,去离子水占16%。

[0088] 对比例1

[0089] 将33g十八烷基三甲氧基硅烷、18g二缩三丙二醇和9g十八烷基三甲基溴化铵和60g去离子水在塑料量杯中准确称量,使用高速剪切机与高压均质机进行分散乳化,剪切速度为3000转/分钟,剪切时间为5分钟,得到预乳液,使用高压均质机,20Mpa高压均质5分钟,30Mpa高压均质5分钟,得到稳定的水包油型乳液,记作A-1乳液;将上述乳液冷却至30℃,倒入带有搅拌装置的容器内,加入180g拒水拒油整理剂CTA-566TDX、1.5g拒水拒油专用消泡剂FK-300、0.9g稳定剂TGS-01,保持搅拌器转速在150转/分钟,混合45分钟,使用300目滤网过滤出料,即得到对比例1乳液。

[0090] 上述对比例1乳液,与实施例3不同之处在于不含阳离子化长链烷基硅烷化合物,A-1乳液与氟丙烯酸酯乳液的质量比为2:3,其中长链硅烷化合物占11%,二醇类化合物占6%,乳化剂占3%,去离子水占20%。

[0091] 对比例2

[0092] 将33g十八烷基二甲基[3-(三乙氧基硅烷)丙基]氯化铵、18g二缩三丙二醇和9g十八烷基三甲基溴化铵和60g去离子水在塑料量杯中准确称量,使用高速剪切机与高压均质机进行分散乳化,剪切速度为3000转/分钟,剪切时间为5分钟,得到预乳液,使用高压均质机,20Mpa高压均质5分钟,30Mpa高压均质5分钟,得到稳定的水包油型乳液,记作A-2乳液;将上述乳液冷却至30℃,倒入带有搅拌装置的容器内,加入180g拒水拒油整理剂CTA-566TDX、1.5g拒水拒油专用消泡剂FK-300、0.9g稳定剂TGS-01,保持搅拌器转速在150转/分钟,混合45分钟,使用300目滤网过滤出料,即得到对比例2乳液。

[0093] 上述对比例2乳液,与实施例3不同之处在于不含长链硅烷化合物,A-2乳液与氟丙烯酸酯乳液的质量比为2:3,其中阳离子化长链烷基硅烷化合物占11%,二醇类化合物占6%,乳化剂占3%,去离子水占20%。

[0094] 对比例3

[0095] 将6g十八烷基三甲氧基硅烷、27g十八烷基二甲基[3-(三乙氧基硅烷)丙基]氯化铵、18g二缩三丙二醇和9g十八烷基三甲基溴化铵和60g去离子水在塑料量杯中准确称量,使用高速剪切机与高压均质机进行分散乳化,剪切速度为3000转/分钟,剪切时间为5分钟,得到预乳液,使用高压均质机,20Mpa高压均质5分钟,30Mpa高压均质5分钟,得到稳定的水包油型乳液,记作A-3乳液;将上述乳液冷却至30℃,倒入带有搅拌装置的容器内,加入180g拒水拒油整理剂CTA-566TDX、1.5g拒水拒油专用消泡剂FK-300、0.9g稳定剂TGS-01,保持搅拌器转速在150转/分钟,混合45分钟,使用300目滤网过滤出料,即得到对比例3乳液。

[0096] 上述对比例3乳液,与实施例3不同之处在于:长链硅烷化合物占比减少,阳离子化长链烷基硅烷化合物的占比增多,A-3乳液与氟丙烯酸酯乳液的质量比为2:3,其中长链硅烷化合物占2%,阳离子化长链烷基硅烷化合物占9%,二醇类化合物占6%,乳化剂占3%,

去离子水占20%。

[0097] 实施例6复合功能整理剂在鞋材面料上的整理应用

[0098] 将上述实施例1-5制备的复合功能整理剂、对比例1-3制备的乳液和市售C6含氟三防整理剂CTA-566TDX对涤纶、尼龙、棉等材料及其混纺织物制备的超纤合成革、飞织成形、经编网格、帆布等鞋面材料的耐动态弯折抗吸水、防污、抗菌整理。

[0099] (1) 飞织成形鞋材采用浸渍工艺

[0100] 预处理工艺:将飞织成形鞋材放入4g/L高效净洗剂FK-9503,浴比1:20,50℃热水中漂洗15分钟,去除鞋面材料上附着的多重污物及各种油脂。

[0101] 工作液的配比为:

[0102] 整理剂 2% (对鞋面材料重)

[0103] 浴比 1:20

[0104] 整理工艺:将洗净后的鞋面材料浸泡在浸渍复合功能整理剂工作液中,保持60转/分钟持续转动,将鞋面材料充分浸渍,浸渍时间15分钟,脱水后使用烘干设备进行干燥,烘干温度为120℃,烘干时间为45分钟。

[0105] (2) 超纤合成革、经编网格、帆布鞋材采用浸轧工艺

[0106] 预处理工艺:将飞织成形鞋材放入4g/L高效净洗剂FK-9503,浴比1:20,50℃热水中漂洗15分钟,去除鞋面材料上附着的多重污物及各种油脂。

[0107] 工作液的配比为:

[0108] 整理剂50g/L

[0109] 将洗净后的鞋面材料以车速20米/分钟通过复合功能整理剂浸轧工作液,使用轧车挤出多余工作液后保持鞋面材料的带液率70%,然后将浸轧处理过的鞋面材料在定型机上进行热定型,热定型温度可为160℃,热定型时间可为90秒;

[0110] 耐动态弯折抗吸水测试采用HS-5071-MW皮革动态防水试验机按照ASTM-D2099《Standard Test Method for Dynamic Water Resistance of Shoe Upper Leather by the Maeser Water Penetration Tester》标准测试上述处理鞋材面料耐动态弯折抗吸水,设定弯折次数1万次,在水中弯折1万次后若未漏水测试鞋材面料吸水率。

$$[0111] \quad \text{吸水率}(\%) = \frac{\text{水中1万次弯折后鞋材质量} - \text{初始鞋材质量}}{\text{初始鞋材质量}} \times 100$$

[0112] 防污测试采用FZ/T 01118-2012《纺织品防污性能的检测和评价易去污》标准中的擦拭法进行测定,标准污渍为高盐稀态发酵酱油(老抽),测试结果使用灰色样卡进行评级,最高为5级。

[0113] 抗菌性能采用GB/T 20994.3-2007《纺织品抗菌性能的评价第3部分振荡法》标准测试,测试为标准菌种包括白色念珠菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌,测试上述处理鞋材面料的抑菌率。

$$[0114] \quad \text{抑菌率}(\%) = \frac{\text{对照样细菌数} - \text{测试样细菌数}}{\text{对照样细菌数}} \times 100$$

[0115] 本发明实施例1-5、对比例1-3和市售C6含氟三防整理剂的耐动态弯折抗吸水测试结果如下:

鞋材种类 整理剂	ASTM-D2099 标准 1 万次后鞋材面料吸水率 (%)			
	超纤合成革 (涤纶)	飞织成形 (尼龙)	经编网格 (涤纶)	帆布 (涤棉)
实施例 1	19	19	20	20
实施例 2	15	17	19	18
实施例 3	12	18	19	17
实施例 4	18	18	20	20
实施例 5	12	18	19	19
对比例 1	15	18	20	19
对比例 2	25	×	30	×
对比例 3	23	30	32	35
CTA-566TDX	25	×	33	×

[0117] ×表示鞋材在测试中弯折未达到1万次时就出现渗水导致测试终止

[0118] 由上表可知,市售C6含氟三防整理剂在尼龙飞织成形、涤棉帆布鞋材上耐动态弯折性能不佳,通过实施例1-5和对比例1-3可以看出长链硅烷化合物可以改善整理剂的成膜性能,但过量的阳离子化长链烷基硅烷化合物带有的亲水基团会减弱整理剂的拒水性能。

[0119] 本发明实施例1-5、对比例1-3和市售C6含氟三防整理剂的防污测试结果如下:

鞋材种类 整理剂	FZ/T 01118-2012 擦拭法 标准污渍老抽 易去污等级 (级)			
	超纤合成革 (涤纶)	飞织成形 (尼龙)	经编网格 (涤纶)	帆布 (涤棉)
实施例 1	4	4	4	4-5
实施例 2	4	4	4	4-5
实施例 3	4-5	4-5	4-5	5
实施例 4	4	4	4	4-5
实施例 5	4	4	4	4-5
对比例 1	4	4	4	4
对比例 2	4-5	4-5	4-5	5
对比例 3	4-5	4-5	4-5	5
CTA-566TDX	3-4	4	3-4	4-5

[0121] 由上表可知,含有阳离子化长链烷基硅烷化合物的整理剂擦拭法易去污测试结果略好,在选取的四类鞋材面料上易去污等级均 $\geq$ 4级。

[0122] 本发明实施例1-5、对比例1-3和市售C6含氟三防整理剂的抑菌测试结果如下:

鞋材种类 整理剂	GB/T 20994.3 振荡法 抗菌性能 抑菌率 (%)			
	白色念珠菌			
	超纤合成革 (涤纶)	飞织成形 (尼龙)	经编网格 (涤纶)	帆布 (涤棉)
实施例 1	95	99	98	96
实施例 2	95	95	96	96
实施例 3	97	96	95	97
实施例 4	96	94	93	96
实施例 5	92	90	93	95
对比例 1	30	20	15	32
对比例 2	98	99	97	98
对比例 3	98	98	96	98
CTA-566TDX	42	30	20	23

[0123]

鞋材种类 整理剂	GB/T 20994.3 振荡法 抗菌性能 抑菌率 (%)			
	大肠杆菌			
	超纤合成革 (涤纶)	飞织成形 (尼龙)	经编网格 (涤纶)	帆布 (涤棉)
实施例 1	96	98	98	96
实施例 2	96	94	96	94
实施例 3	97	98	95	96
实施例 4	96	95	96	95
实施例 5	91	91	94	92
对比例 1	34	24	28	31
对比例 2	98	98	96	98
对比例 3	97	98	96	97
CTA-566TDX	32	21	22	28

[0124]

鞋材种类 整理剂	GB/T 20994.3 振荡法 抗菌性能 抑菌率 (%)			
	金黄色葡萄球菌			
	超纤合成革 (涤纶)	飞织成形 (尼龙)	经编网格 (涤纶)	帆布 (涤棉)
实施例 1	99	99	99	99
实施例 2	99	99	99	99
实施例 3	99	99	99	99
实施例 4	99	99	99	99
实施例 5	99	99	99	99
对比例 1	23	25	28	23
对比例 2	99	99	99	99
对比例 3	99	99	99	99
CTA-566TDX	18	24	26	20

[0125]

[0126] 由上表可知,含有阳离子化长链烷基硅烷化合物的整理剂可以有效提升广谱抑菌性能,在选取的四类鞋材面料上抑菌率 $\geq 90\%$ ,具有一定的抗菌效果。

[0127] 通过上述对比测试,本发明的复合功能整理剂,通过引入长链硅烷化合物与阳离

子化长链烷基硅烷化合物,并优化了其配比,提高了传统C6三防整理剂的成膜柔软性,并赋予了其抗菌性能。采用一浴浸渍法或浸轧法工艺,在涤纶、尼龙、棉等材料及其混纺织物制备的超纤合成革、飞织成形、经编网格、帆布等多种鞋面材料上均有较好的应用,使用较少的整理工艺步骤,获得了耐1万次动态弯折吸水增重率 $\leq 20\%$ 、擦拭法防污 $\geq 4$ 级、广谱抑菌率达 $\geq 90\%$ 综合性能优异的功能鞋材面料,对功能鞋材面料的制备和推广具有重大意义。

[0128] 以上对本发明进行了详述。对于本领域技术人员来说,在不脱离本发明的宗旨和范围,以及无需进行不必要的实验情况下,可在等同参数、浓度和条件下,在较宽范围内实施本发明。虽然本发明给出了特殊的实施例,应该理解为,可以对本发明作进一步的改进。总之,按本发明的原理,本申请欲包括任何变更、用途或对本发明的改进,包括脱离了本申请中已公开范围,而用本领域已知的常规技术进行的改变。