



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102660871 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201210112313. 7

(22) 申请日 2012. 04. 13

(73) 专利权人 无锡市恒创嘉业纳米材料科技有  
限公司

地址 214213 江苏省宜兴市屺亭镇后亭村

(72) 发明人 邹玥

(74) 专利代理机构 宜兴市天宇知识产权事务所  
(普通合伙) 32208

代理人 李妙英

(51) Int. Cl.

*D06M 15/263* (2006. 01)

*D06M 15/277* (2006. 01)

*D06M 15/356* (2006. 01)

*D06M 15/29* (2006. 01)

*D06M 11/79* (2006. 01)

*C08F 220/24* (2006. 01)

*C08F 220/12* (2006. 01)

*C08F 220/32* (2006. 01)

*C08F 230/08* (2006. 01)

*C08F 220/58* (2006. 01)

*C08F 2/24* (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101006149 A, 2007. 07. 25, 参见说明书第 3 页第 2-4 段, 第 5 页第 7-8 段, 第 7 页第 5, 11 段, 第 8 页第 3, 6, 8 段, 第 9 页第 4 段, 第 10 页倒数第 3 段-第 11 页第 4 段, 第 11 页第 6-11 段, 第 12 页第 3, 5 段, 实施例 1.

CN 102229777 A, 2011. 11. 02, 参见说明书第 0006-0007, 0010, 0022 段.

CN 101735381 A, 2010. 06. 16, 权利要求 1-5.

US 5346949 A, 1994. 09. 13, 权利要求 1-8.

审查员 赵硕

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

含氟拒水拒油组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含氟拒水拒油组合物及其制备方法。该组合物以单体、无机二氧化硅、乳化剂、溶剂及水为原料经乳化后,在引发剂存在的条件下引发聚合而成。本发明组合物降低了生物毒性与永久积累性,且能显著提高全氟烷基碳链长度小于或等于 6 的含氟织物防水防油剂的防水性能。

1. 一种含氟拒水拒油组合物,其特征在于,以单体、无机二氧化硅、乳化剂、溶剂及水为原料经乳化后,在引发剂存在的条件下引发聚合而成;

其中,单体由单体  $A_1$ 、 $A_2$  和  $A_3$  组成;

单体  $A_1$  为具有碳链长度小于等于 6 的全氟代烷基并具有  $\alpha$ -取代丙烯酸基的含氟单体,单体  $A_1$  占单体总重量的百分数为 10%-61%;

单体  $A_2$  为含有碳链长度等于或大于 12 的直链烷基丙烯酸酯,单体  $A_2$  占单体总重量的百分数为 28%-85%;

单体  $A_3$  为含有能与羟基反应形成化学键的丙烯酸酯单体,单体  $A_3$  占单体总重量的百分数为 3%-15%,

所述的无机二氧化硅占单体总重量的 5%-20%,无机二氧化硅的粒径在 10 纳米到 1 微米之间;所述的乳化剂占单体总重量的 3%-8%,溶剂占单体总重量的 15%-35%,水为单体总重量的 3-6 倍;引发剂为偶氮类、过氧类或氧化还原型水溶性引发剂;乳化剂为阳离子乳化剂、非离子乳化剂或两者的复合物;溶剂为多元醇。

2. 根据权利要求 1 所述的含氟拒水拒油组合物,其特征在于单体  $A_1$  为甲基丙烯酸全氟己基乙基酯或甲基丙烯酸全氟丁基乙基酯。

3. 根据权利要求 1 所述的含氟拒水拒油组合物,其特征在于单体  $A_2$  为丙烯酸十八酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸十六酯或甲基丙烯酸十二酯。

4. 根据权利要求 1 所述的含氟拒水拒油组合物,其特征在于  $A_3$  为甲基丙烯酸缩水甘油酯、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或 N-羟甲基丙烯酰胺。

5. 根据权利要求 1 所述的含氟拒水拒油组合物,其特征在于所述的引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐。

6. 根据权利要求 1 所述的含氟拒水拒油组合物,其特征在于所述的阳离子乳化剂为含有烷基的季铵盐型乳化剂;非离子乳化剂为含有烷基、聚环氧乙烷单元的烷基聚氧乙烯基醚。

7. 根据权利要求 1 所述的含氟拒水拒油组合物,其特征在于所述的溶剂为乙二醇、丙二醇或其两者的二聚体、三聚体。

8. 一种权利要求 1 所述的含氟拒水拒油组合物的制备方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

将单体、无机二氧化硅、乳化剂、溶剂及水经乳化后,在引发剂存在的条件下引发聚合而成,得到水包油型乳液,乳化时间为 10-30 分钟;在通氮气除氧气的条件下,向乳液中加入引发剂,升温至 50-60°C,反应 4-6 小时。

## 含氟拒水拒油组合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属织物功能性整理技术领域,涉及一种含氟拒水拒油剂组合物及其制备方法。当水性含氟树脂乳液进行加工处理时,本技术可以显著提高现有全氟烷基碳链长度小于或等于 6 的含氟织物防水防油剂的防水性能。

### 背景技术

[0002] 含氟高分子具有许多的优异性能,如卓越的拒水与拒油性能。将(甲基)丙烯酸全氟烷基乙酯的共聚物用于拒水拒油整理剂的设计已是众所周知。

[0003] 目前市场上所涉及的(甲基)丙烯酸全氟烷基酯主要是侧链中含有八个碳的全氟链段(以下简称 C8)或是 C8 与其他碳链长度的全氟烷基混合物,这类单体的引入,明显提高了织物的拒水拒油性能。但是,由于含八个碳原子的全氟链段存在生物积累性与一定的生物毒性,目前相关生物累积性及毒性报告的发布,使此类产品存在禁用的风险。短全氟烷基碳链产品的开发成为研究的热点,目前的短全氟烷基碳链产品存在显著的防水性能不足等缺陷,因此,提升短全氟烷基产品的防水性能显得尤为迫切。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种含氟拒水拒油组合物,该含氟拒水拒油组合物提高现有全氟烷基碳链长度小于或等于 6 的含氟织物防水防油剂的防水性能。

[0005] 本发明的含氟拒水拒油组合物为以单体、无机二氧化硅、乳化剂、溶剂及水为原料经乳化后,在引发剂存在的条件下引发聚合而成;单体由单体 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 和 A<sub>3</sub> 组成:单体 A<sub>1</sub> 占单体总重量的百分数为 10% -61%,单体 A<sub>2</sub> 占单体总重量的百分数为 28% -85%,单体 A<sub>3</sub> 占单体总重量的百分数为 3% -15%,优选单体 A<sub>1</sub> 占单体总重量的百分数为 40% -61%,单体 A<sub>2</sub> 占单体总重量的百分数为 30% -50%,单体 A<sub>3</sub> 占单体总重量的百分数为 3% -10% (以单体总重为 100%计)。单体 A<sub>1</sub> 为具有碳链长度小于等于 6 的全氟代烷基并具有  $\alpha$ -取代丙烯酸基的含氟单体,如:甲基丙烯酸全氟己基乙基酯、甲基丙烯酸全氟丁基乙基酯;单体 A<sub>2</sub> 为含有碳链长度等于或大于 12 的直链烷基丙烯酸酯,如:丙烯酸十八酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸十六酯、甲基丙烯酸十二酯;单体 A<sub>3</sub> 为含有能与羟基反应形成化学键的丙烯酸酯单体,如:甲基丙烯酸缩水甘油酯、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-羟甲基丙烯酰胺。使用的无机二氧化硅为气相法或沉淀法生产,颗粒的粒径在 10 纳米到 1 微米之间。

[0006] 本发明的含氟拒水拒油组合物为由单体、无机二氧化硅、乳化剂、溶剂及水经超声波技术乳化,然后在引发剂存在的条件下引发聚合而获得的含氟共聚物在水介质中的乳液。所述的无机二氧化硅占单体总重量的 5% -20%,优选占单体总重量的 8% -16%,乳化剂占单体总重量的 3% -8%,优选占单体总重量的 5% -8%,溶剂占单体总重量的 15% -35%,优选占单体总重量的 30% -35%,水为单体总重量的 3-6 倍,优选为单体总重量的 3-4.5 倍。所述的引发剂可以为偶氮类、过氧类或氧化还原型水溶性引发剂,优选偶氮二异丁腈盐酸盐,用量可为单体重量的 0.4% -0.5%。乳化剂可为阳离子乳化剂、非离子乳

剂,或两者的复合物,阳离子乳化剂优选含有烷基的季铵盐型乳化剂,优选十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵;非离子乳化剂优选含有烷基、聚环氧乙烷单元的烷基聚氧乙烯基醚,优选聚氧乙烯(20)基油醚、十二烷基聚氧乙烯(10)醚。溶剂可为多元醇,优选乙二醇、丙二醇或其两者的二聚体、三聚体,最优选丙二醇、一缩三丙二醇、一缩三丙二醇。该组合物中还可以加入十二烷基硫醇作为链转移剂,用量可为单体重量的0.2%-0.3%。

[0007] 本发明含氟拒水拒油组合物的制备方法包括以下步骤:将单体、无机二氧化硅、乳化剂、溶剂及水经乳化后,在引发剂存在的条件下引发聚合而成,得到水包油型乳液,乳化时间为10-30分钟;在通氮气除氧气的条件下,向乳液中加入引发剂,升温至50-60℃,反应4-6小时。

[0008] 本发明的含氟拒水拒油剂组合物可以用来处理各种纤维制品,如棉、麻、羊毛、聚酰胺、聚丙烯、聚丙烯腈、聚酯等天然动植物纤维或者化学合成纤维。本发明的含氟拒水拒油组合物可以采用浸滞、涂布的方法使其附着在被处理物的表面,再干燥。本发明制备的拒水拒油剂也可以用于一些硬质表面如内外墙防污涂料、船舶涂料、瓦、砖、水泥、混凝土等的涂层。

[0009] 本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0010] 1. 本发明利用短碳链的全氟烷基链段(C4-C6)替代长碳链的全氟烷基链段(C8-C12),降低了其生物毒性与永久积累性。

[0011] 2. 通过引入一定粒径的无机二氧化硅,提高被整理材料表面的粗糙度,进而提升产品的防水性能。

## 具体实施方式

[0012] 以下通过具体实施例进一步说明本发明。但实施例的具体细节仅用于解释本发明,不应理解为对本发明总的技术方案的限定。

[0013] 通过以下的方式测定特性。

[0014] 防水性:织物一浸一轧整理剂(10-50g/L, pH 5.0-7.0, 轧余率70%)→预烘(120℃, 90S)→焙烘(150℃, 3min)或(170℃, 1min)。

[0015] 拒水性能测试:将含氟拒水拒油组合物(整理剂)涂布在织物表面后干燥。使用淋水试验装置,在25~30秒内,将250ml水淋洒在被测物上,观察织物润湿状态,评定拒水性:

[0016] 100分:表面不润湿,水滴不沾附;

[0017] 95分:表面不润湿,但有极少小水滴沾附;

[0018] 90分:表面不润湿,但有小水滴沾附;

[0019] 85分:表面有极少数水滴状润湿;

[0020] 80分:表面有水滴状润湿;

[0021] 70分:表面有相当部分润湿;

[0022] 50分:表面几乎全部润湿;

[0023] 0分:正反面均润湿。

[0024] 实施例1

[0025] 在500ml的烧杯中加入下列组分:甲基丙烯酸全氟己基乙基酯60g、丙烯酸月桂基

酯 60g、亲水性气相二氧化硅 Aerosil 200 (A200) (粒径 10nm-1 μm) 10g、N-羟甲基丙烯酰胺 5g、十二烷基硫醇 0.25g、聚氧乙烯 (20) 基油醚 5g、十八烷基三甲基氯化铵 2g、丙二醇 40g、去离子水 400g, 置于高压均质机中乳化 20 分钟, 得到稳定的水包油型乳液。将乳液加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的玻璃反应器中, 通入氮气除氧, 然后加入引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐 0.5g, 同时水浴升温至 55℃, 反应 5 小时。

[0026] 拒水性能见表 1。

[0027] 实施例 2

[0028] 在 500ml 的烧杯中加入下列组分: 甲基丙烯酸全氟己基乙基酯 60g、丙烯酸十八酯 30g、亲水性气相二氧化硅 Aerosil 300 (A300) (粒径 10nm-1 μm) 15g、甲基丙烯酸缩水甘油酯 9g、十二烷基硫醇 0.25g、十二烷基聚氧乙烯 (10) 醚 5g、十二烷基三甲基氯化铵 2g、一缩二丙二醇 30g, 去离子水 400g, 置于高压均质机中乳化 20 分钟, 得到稳定的水包油型乳液。将乳液加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的玻璃反应器中, 通入氮气除氧, 然后加入引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐 0.5g, 同时水浴升温至 55℃, 反应 5 小时。

[0029] 拒水性能见表 1。

[0030] 实施例 3

[0031] 在 500ml 的烧杯中加入下列组分: 甲基丙烯酸全氟丁基乙基酯 60g、甲基丙烯酸十二酯 30g、沉淀法二氧化硅, 平均粒径 50nm, 20g、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 15g、十八烷基三甲基氯化铵 8g、一缩三丙二醇 25g, 去离子水 400g, 置于高压均质机中乳化 20 分钟, 得到稳定的水包油型乳液。将乳液加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的玻璃反应器中, 通入氮气除氧, 然后加入引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐 0.5g, 同时水浴升温至 60℃, 反应 4 小时。

[0032] 防水性能及持续性能见表 1。

[0033] 对比例 1

[0034] 在 500ml 的烧杯中加入下列组分: 甲基丙烯酸全氟己基乙基酯 60g、丙烯酸月桂基酯 60g、N-羟甲基丙烯酰胺 5g、十二烷基硫醇 0.25g、聚氧乙烯 (20) 基油醚 5g、十八烷基三甲基氯化铵 2g、去离子水 400g, 置于高压均质机中乳化 20 分钟, 得到稳定的水包油型乳液。将乳液加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的玻璃反应器中, 通入氮气除氧, 然后加入引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐 0.5g, 同时水浴升温至 55℃, 反应 5 小时。

[0035] 拒水性能见表 1。

[0036] 对比例 2

[0037] 在 500ml 的烧杯中加入下列组分: 甲基丙烯酸全氟己基乙基酯 60g、丙烯酸十八酯 30g、甲基丙烯酸缩水甘油酯 9 克、十二烷基硫醇 0.25g、聚氧乙烯 (10) 基十二烷基醚 5g、十二烷基三甲基氯化铵 2g、去离子水 400g, 置于高压均质机中乳化 20 分钟, 得到稳定的水包油型乳液。将乳液加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的玻璃反应器中, 通入氮气除氧, 然后加入引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐 0.5g, 同时水浴升温至 55℃, 反应 5 小时。

[0038] 拒水性能见表 1。

[0039] 对比例 3

[0040] 在 500ml 的烧杯中加入下列组分: 甲基丙烯酸全氟丁基乙基酯 60g、丙烯酸十八酯 30g、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 15g、十八烷基三甲基氯化铵 8g、去离子水

400g,置于高压均质机中乳化 20 分钟,得到稳定的水包油型乳液。将乳液加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的玻璃反应器中,通入氮气除氧,然后加入引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐 0.5g,同时水浴升温至 55℃,反应 5 小时。

[0041] 拒水性能见表 1。

[0042] 表 1 实施例 1-3 与对比例 1-3 拒水性能测试结果

[0043]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
拒水性能 <sup>a)</sup>	100 分	100 分	95 分	85 分	85 分	80 分

[0044] a) :浓度 15g/L,20cm\*20cm 的黑色长丝涤纶面料。

[0045] 效果 :本发明组合物具有更加出色的防水性能。