



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109575170 A

(43)申请公布日 2019.04.05

(21)申请号 201811503490.1 *C08F 220/32*(2006.01)  
(22)申请日 2018.12.10 *C08F 220/58*(2006.01)  
(71)申请人 怀化学院 *C08F 214/06*(2006.01)  
地址 418000 湖南省怀化市鹤城区怀东路 *C08F 2/44*(2006.01)  
180号 *C08K 3/36*(2006.01)  
(72)发明人 向德轩 徐伟 陈迪钊 胡扬剑  
欧阳跃军 陈宇豪 刘振威 汤艳  
吴峰 罗琼林 舒友  
(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理  
有限公司 44224  
代理人 黄晓庆  
(51)Int.Cl.  
*C08F 120/24*(2006.01)  
*C08F 220/24*(2006.01)  
*C08F 220/18*(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液

(57)摘要

一种氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,包括如下质量份的各组分:表面活性剂2份至15份;水215份至263份;氟硅杂化聚丙烯酸酯,其中,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯包含C4~6的含氟烷基丙烯酸酯单体单元,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯通过40份至63.5份的非亲水型硅溶胶与85份至100份的C4~6的含氟烷基丙烯酸酯单体经共乳化后聚合获得。上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液具有较好的防水性能和持久防水性能,且上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液稳定性好,经测试,上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液作用于纺织品后其防油效果可达到6级,表明其具有较好的防油效果。

1. 一种氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其特征在于,包括如下质量份的各组分:

表面活性剂 2份至15份;

水 215份至263份;

氟硅杂化聚丙烯酸酯,其中,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯包含C<sub>4~6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体单元,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯通过40份至63.5份的非亲水型硅溶胶与85份至100份的C<sub>4~6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体经共乳化后聚合获得。

2. 根据权利要求1所述的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其特征在于,还包括助溶剂,所述助溶剂的质量份为0.1份至15份。

3. 根据权利要求2所述的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其特征在于,所述的助溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯和丙二醇甲醚醋酸酯中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其特征在于,所述C<sub>4~6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体的分子式为CH<sub>2</sub>=CR<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub>,其中R<sub>1</sub>为H、Cl或C<sub>1~4</sub>的直链烷烃,R<sub>2</sub>为C<sub>4~6</sub>的含氟烷基。

5. 根据权利要求4所述的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其特征在于,所述C<sub>4~6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体为全氟己基乙基甲基丙烯酸酯和全氟丁基乙基甲基丙烯酸酯中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其特征在于,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯还包括C<sub>12~18</sub>烷基的丙烯酸酯单体单元。

7. 根据权利要求6所述的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其特征在于,C<sub>12~18</sub>烷基的丙烯酸酯单体的分子式为CH<sub>2</sub>=CR<sub>3</sub>COOR<sub>4</sub>,其中R<sub>3</sub>为H或C<sub>1~4</sub>的直链烷烃,R<sub>4</sub>为C<sub>12~18</sub>的烷基。

8. 根据权利要求7所述的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其特征在于,C<sub>12~18</sub>烷基的丙烯酸酯单体选自甲基丙烯酸十二酯和丙烯酸十六酯中的一种。

9. 根据权利要求1所述的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其特征在于,所述的聚丙烯酸酯还包含交联单体单元,交联单体为丙烯酸缩水甘油酯和双丙酮丙烯酰胺中的至少一种。

10. 根据权利要求1所述的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其特征在于,所述表面活性剂为非离子表面活性剂或由非离子表面活性剂与阳离子表面活性剂复配形成的混合表面活性剂。

## 氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及防水处理技术领域,特别是涉及一种氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液。

### 背景技术

[0002] 丙烯酸酯聚合物具有一定的防水性能,尤其是含氟丙烯酸酯聚合物防水性更佳,常被用于防水处理技术领域。现已证明C8含氟丙烯酸酯与C6及以下的含氟丙烯酸酯相比,具有更加优良的防水效果,且防油性能优良。但C8由于存在全氟辛酸(Perfluorooctanoic Acid, PFOA)或全氟辛烷磺酰基化合物(perfluorooctane sulphonate, PFOS)的问题,面临被禁用的风险,在欧美日等发达国家已经被禁用。因此,采用C6及以下的含氟丙烯酸酯替代C8已经成为学者研究的热点问题。目前,采用C6及以下的含氟丙烯酸酯已可以获得同C8相近的防水性能,但是防油性能、耐洗性能等仍待进一步提高。

### 发明内容

[0003] 基于此,有必要提供一种防水性能较好、防水持久性较长以及防油效果较好的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液。

[0004] 一种氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,包括如下质量份的各组分:

[0005] 表面活性剂 2份至15份;

[0006] 水 215份至263份;

[0007] 氟硅杂化聚丙烯酸酯,其中,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯包含C<sub>4~6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体单元,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯通过40份至63.5份的非亲水型硅溶胶与85份至100份的C<sub>4~6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体经共乳化后聚合获得。

[0008] 在其中一个实施例中,氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液还包括助溶剂,所述助溶剂的质量份为0.1份至15份。

[0009] 在其中一个实施例中,所述的助溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯和二丙二醇甲醚醋酸酯中的至少一种。

[0010] 在其中一个实施例中,所述C<sub>4~6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体的分子式为CH<sub>2</sub>=CR<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub>,其中R<sub>1</sub>为H、Cl或C<sub>1~4</sub>的直链烷烃,R<sub>2</sub>为C<sub>4~6</sub>的含氟烷基。

[0011] 在其中一个实施例中,所述C<sub>4~6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体为全氟己基乙基甲基丙烯酸酯和全氟丁基乙基甲基丙烯酸酯中的至少一种。

[0012] 在其中一个实施例中,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯还包括C<sub>12~18</sub>烷基的丙烯酸酯单体单元。

[0013] 在其中一个实施例中,C<sub>12~18</sub>烷基的丙烯酸酯单体的分子式为CH<sub>2</sub>=CR<sub>3</sub>COOR<sub>4</sub>,其中R<sub>3</sub>为H或C<sub>1~4</sub>的直链烷烃,R<sub>4</sub>为C<sub>12~18</sub>的烷基。

[0014] 在其中一个实施例中,C<sub>12~18</sub>烷基的丙烯酸酯单体选自甲基丙烯酸十二酯和丙烯酸十六酯中的一种。

[0015] 在其中一个实施例中,所述的聚丙烯酸酯还包含交联单体单元,交联单体为丙烯

酸缩水甘油酯和双丙酮丙烯酰胺中的至少一种。

[0016] 在其中一个实施例中,所述表面活性剂为非离子表面活性剂或由非离子表面活性剂与阳离子表面活性剂复配形成的混合表面活性剂。

[0017] 上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,通过采用氟硅杂化聚丙烯酸酯,其包含C<sub>4-6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体单元,氟硅杂化聚丙烯酸酯通过非亲水型硅溶胶与C<sub>4-6</sub>烷基丙烯酸酯单体经共乳化后聚合获得,使得氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液具有较好的防水性能和持久防水性能,且上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液稳定性好,经测试,上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液作用于纺织品后其防油效果可达到6级,表明其具有较好的防油效果。本发明的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液乳液稳定性好,其处理过的织物防水性能和持久防水性能优良。

### 具体实施方式

[0018] 为了便于理解本发明,为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,给出了本发明的较佳实施方式。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施方式。相反地,提供这些实施方式的目的是使对本发明的公开内容理解的更加透彻全面。本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进,因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“及/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0019] 一实施例中,一种氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,包括如下质量份的各组分:

[0020] 表面活性剂 2份至15份;

[0021] 水 215份至263份;

[0022] 氟硅杂化聚丙烯酸酯,其中,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯包含C<sub>4-6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体单元,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯通过40份至63.5份的非亲水型硅溶胶与85份至100份的C<sub>4-6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体经共乳化后聚合获得。其中,C<sub>4-6</sub>含氟烷基即为C<sub>4</sub>至C<sub>6</sub>的含氟烷基,其余实施例以此类推。

[0023] 上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,通过采用氟硅杂化聚丙烯酸酯,其包含C<sub>4-6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体单元,氟硅杂化聚丙烯酸酯通过非亲水型硅溶胶与C<sub>4-6</sub>烷基丙烯酸酯单体经共乳化后聚合获得,使得氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液具有较好的防水性能和持久防水性能,且上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液稳定性好,经测试,上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液作用于纺织品后其防油效果可达到6级,表明其具有较好的防油效果。本发明的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液乳液稳定性好,其处理过的织物防水性能和持久防水性能优良。需要说明的是,本申请中的氟硅杂化聚丙烯酸酯,其为非亲水型硅溶胶与C<sub>4-6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体经共乳化后聚合获得,因此并未表征其质量。例如,一实施例中,一种氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,包括如下质量份的各组分:

	表面活性剂	2份至15份;
[0024]	非亲水型硅溶胶	40份至63.5份;
	C <sub>4-6</sub> 的含氟烷基丙烯酸酯单体	85份至100份;
[0025]	水	215份至263份。

[0026] 一实施例中,表面活性剂为非离子表面活性剂或所述表面活性剂为由非离子表面活性剂与阳离子表面活性剂复配形成的混合表面活性剂。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烷基的疏水段,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。例如,非离子表面活性剂包括但不限于:斯盘(亦称司盘或斯潘)系列(S-80、S-40、S-60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、聚氧乙稀油酸酯A-105、SG-100等)、脂肪胺聚氧乙烯醚(AC-1810、AC-1820等)。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烷基的疏水段,例如,阳离子表面活性剂包括但不限于:十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、二十八烷基二甲基氯化铵、吉米奇季铵盐等。需要说明的是,表面活性剂用量相对于聚丙烯酸酯有一定限制,通常以不影响产品的防水性能为准,优选的质量用量不超过氟硅杂化聚丙烯酸酯的质量的15%。需要说明的是,氟硅杂化聚丙烯酸酯的质量,可以根据非亲水型硅溶胶及C<sub>4-6</sub>烷基丙烯酸酯单体的总质量得出,如,氟硅杂化聚丙烯酸酯的质量为非亲水型硅溶胶和C<sub>4-6</sub>烷基丙烯酸酯单体的质量的总和。当后续氟硅杂化聚丙烯酸酯中还含有其它单体单元时,也需要将其它单体的质量算上,即,氟硅杂化聚丙烯酸酯的质量为非亲水型硅溶胶、C<sub>4-6</sub>烷基丙烯酸酯单体和其它单体的质量的总和。本实施例中,通过加入表面活性剂,能够进一步改善氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液与基材的结合界面,使得结合较为均匀,且吸附较为牢固。

[0027] 在其中一个实施例中,所述C<sub>4-6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体的分子式为CH<sub>2</sub>=CR<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub>,其中R<sub>1</sub>为H、Cl或C<sub>1-4</sub>的直链烷基,R<sub>2</sub>为C<sub>4-6</sub>的含氟烷基。在其中一个实施例中,C<sub>4-6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体包括但不限于:全氟己基乙基甲基丙烯酸酯、全氟己基乙基丙烯酸酯、全氟己基乙基- $\alpha$ -氯代丙烯酸酯(CH<sub>2</sub>=CClCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)、全氟丁基乙基甲基丙烯酸酯、全氟丁基乙基丙烯酸酯、全氟丁基乙基- $\alpha$ -氯代丙烯酸酯(CH<sub>2</sub>=CClCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)。在其中一个实施例中,所述C<sub>4-6</sub>的含氟烷基丙烯酸酯单体为全氟己基乙基甲基丙烯酸酯和全氟丁基乙基甲基丙烯酸酯中的至少一种。

[0028] 本申请中,通过采用非亲水型硅溶胶,能够较好地保证硅杂化聚丙烯酸酯的防水性能。需要说明的是,若采用亲水型硅溶胶,将影响杂化聚合物的防水效果和持久防水性。在其中一个实施例中,所述非亲水型硅溶胶为溶剂基硅溶胶,所述溶剂基硅溶胶的溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯(PMA)和二丙二醇甲醚醋酸酯(DPMA)中的至少一种。需要说明的是,溶剂基硅溶胶可以从市场购买获得,如张家港楚人新材料科技有限公司生产的溶剂型硅溶胶CR-23PMA;当然,溶剂基硅溶胶也可以采用文献报道方法合成,如《电镀与涂布》期刊第35卷第6期“疏水改性硅溶胶的制备与应用”中报道的制备方法:向醇分散型硅溶胶中加入一定量的疏水改性剂,进行疏水改性,反应完成后加入PMA或DPMA,然后蒸出醇,即得到目标溶剂型硅溶胶产品。以上仅为举例说明,溶剂基硅溶胶的制备并不限于上述方法。例如,溶胶质量用量不超过氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液总质量的20%。如此,能够较好地保证氟硅杂化

聚丙烯酸酯分散液的防水性能和放油性能。

[0029] 需要说明的是,本申请通过采用含 $C_{4-6}$ 的含氟烷基丙烯酸酯单体,其与非亲水型硅溶胶共乳化后聚合获得氟硅杂化聚丙烯酸酯,如此,能够较好地改善传统 $C_6$ 及以下的含氟丙烯酸酯防水性、防油性及耐洗性能较差的问题。能够使得 $C_6$ 及以下的含氟丙烯酸酯较好地替代 $C_8$ 含氟丙烯酸酯,能够较好地避免PFOA及PFOS的风险。

[0030] 为了使得氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液能够较好地被稀释使用,且能够较好地吸附在基材上,在其中一个实施例中,氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液还包括助溶剂,所述助溶剂的质量份为0.1份至15份。如此,通过向上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液中加入0.1份至15份的助溶剂,能够使得氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液能够较好地被稀释使用,且能够较好地吸附在基材上,进而进一步提高其防水性能和放油性能。例如,所述助溶剂水溶性溶剂,例如,所述助溶剂包括但不限于:丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、甘油、丙二醇、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-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯等。优选的,助溶剂至少包含丙二醇甲醚醋酸酯(PMA)、二丙二醇甲醚醋酸酯(DPMA)中的一种。如此,能够使得氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液能够较好地被稀释使用,且能够较好地吸附在基材上,进而进一步提高其防水性能和放油性能。

[0031] 如上任一实施例中所述的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液采用氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液的制备方法制备得到。一实施例中,氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液的制备方法为乳液聚合法或者溶液共聚法。即,氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液的制备方法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丙烯酸酯类聚合物再加水乳化除去溶剂而获得,优选的,氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液的制备方法采用乳液聚合法制备。

[0032] 一实施例中,乳液聚合法制备过程如下:在乳化剂存在下,使单体在水中乳化,然后升温至 $50^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 的反应温度搅拌聚合3小时 $\sim$ 15小时。聚合可以采用油性引发剂或水性引发剂。油性引发剂包括但不限于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。水性引发剂包括但不限于过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、偶氮二异丁基醚盐酸盐、双氧水、3-羧基丙基过氧化物等。相对于100质量份的单体,引发剂用量为0.05 $\sim$ 5wt%。当选用油性引发剂时,优选地,将引发剂加入单体中再进行乳化。当选用水溶性引发剂时,优选地,在单体乳化后,再加入引发剂。另外,当采用水溶性引发剂时,且乳化剂中含有阳离子型乳化剂时,引发剂优选阳离子型引发剂或非离子型引发剂。需要说明的是,本实施例中的单体包括 $C_{4-6}$ 的含氟烷基丙烯酸酯单体,和/或单体还包括 $C_{12-18}$ 烷基的丙烯酸酯单体、交联单体、非 $C_{4-6}$ 的含氟烷基丙烯酸酯单体和非交联非丙烯酸酯型含双键单体中的至少一种,当含有上述成分时,其总称为单体。

[0033] 为了得到分散均匀、存储稳定性好的分散液,一实施例中,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。如此,能够产生较高强度的破碎能量,使得单体微滴进一步微细化,且稳定性增强,进而能够进一步提高聚合物稳定性。

[0034] 一实施例中,氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液中还加入链转移剂,以调节聚合物分子量的大小。例如,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,优选的,链转移剂为十二烷基硫醇。例如,当链转移剂为十二烷基硫醇时,其用量为单体质量用量的0.1% $\sim$ 3%。

[0035] 一实施例中,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,即,氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液中还包括pH调节剂,pH调节剂包括但不限于醋酸、醋酸钠、醋酸铵、盐酸、磷酸、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠等。

[0036] 本发明的氟硅杂化聚丙烯酸酯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。

[0037] 为了进一步提高氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液的防水性能和防油性能,在其中一个实施例中,氟硅杂化聚丙烯酸酯还包括 $C_{12\sim 18}$ 烷基的丙烯酸酯单体单元、交联单体单元、非 $C_{4\sim 6}$ 的含氟烷基丙烯酸酯单体单元和非交联非丙烯酸酯型含双键单体单元中的至少一种。当包括 $C_{12\sim 18}$ 烷基的丙烯酸酯单体单元时,所述氟硅杂化聚丙烯酸酯通过40份至63.5份的非亲水型硅溶胶与85份至100份的 $C_{4\sim 6}$ 的含氟烷基丙烯酸酯单体和10份至20份的 $C_{12\sim 18}$ 烷基的丙烯酸酯单体。其它依次类推。例如,交联单体的质量份为3份。例如,非 $C_{4\sim 6}$ 的含氟烷基丙烯酸酯单体的质量份为20份。例如,非交联非丙烯酸酯型含双键单体的质量份为2份。如此,能够进一步提高氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液的防水性能和防油性能。

[0038] 一实施例中, $C_{12\sim 18}$ 烷基的丙烯酸酯单体的分子式为 $CH_2=CR_3COOR_4$ ,其中 $R_3$ 为H或 $C_{1\sim 4}$ 的直链烷烃, $R_4$ 为 $C_{12\sim 18}$ 的烷基。 $R_4$ 包括但不限于十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、十二烯基、十八烯基、 $C_{12\sim 18}$ 的环烷基等的烷基。例如, $C_{12\sim 18}$ 烷基的丙烯酸酯单体包括但不限于(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十四酯、(甲基)丙烯酸十六酯、(甲基)丙烯酸十八酯等。优选的, $C_{12\sim 18}$ 烷基的丙烯酸酯单体选自甲基丙烯酸十二酯和丙烯酸十六酯中的一种。

[0039] 需要说明的是,交联单体通常为含有两个及以上碳碳双键的单体或含有碳碳双键和至少一个非双键反应活性基团的单体,具有反应活性的基团如羟基基团、羧基基团、环氧基团、异氰酸酯基团或封端异氰酸酯基团、氨基基团等。一实施例中,交联单体包括但不限于:季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、(甲基)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、(甲基)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。如此,通过加入交联单体,在聚合物中生成交联单体单元,对于改善氟硅杂化聚丙烯酸酯与基材的结合牢度有一定影响,选择合适的交联单体能够进一步提高结合牢度。优选的,交联单体优选为丙烯酸缩水甘油酯或双丙酮丙烯酰胺中的一种。

[0040] 一实施例中,非 $C_{4\sim 6}$ 的含氟烷基丙烯酸酯单体单元,即为非前述 $C_{4\sim 6}$ 的氟烷基丙烯酸酯单体单元,非 $C_{4\sim 6}$ 的含氟烷基丙烯酸酯单体单元包括但不限于:(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。

[0041] 一实施例中,非交联非丙烯酸酯型含双键单体包括但不限于:苯乙烯、甲基苯乙烯、氯乙烯、偏氯乙烯等。

[0042] 上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,通过采用氟硅杂化聚丙烯酸酯,其包含 $C_{4\sim 6}$ 的含氟烷基丙烯酸酯单体单元,氟硅杂化聚丙烯酸酯通过非亲水型硅溶胶与 $C_{4\sim 6}$ 烷基丙烯酸酯

单体经共乳化后聚合获得,使得氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液具有较好的防水性能和持久防水性能,且上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液稳定性好,经测试,上述氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液作用于纺织品后其防油效果可达到6级,表明其具有较好的防油效果。本发明的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液乳液稳定性好,其处理过的织物防水性能和持久防水性能优良。

[0043] 本发明的氟硅杂化聚丙烯酸酯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。

[0044] 本发明的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液可以采用常用的方法作用于被处理基底上。通常如下:将氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液用水稀释得到处理液,再通过浸渍涂布、喷雾涂布等方法以将处理液黏着于基底上,再经过压扎及/或高温干燥工艺得到防水处理基底。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,使持久防水性进一步提高。也可以根据产品要求加入其它需要助剂。通常可将组合物稀释至0.03%~3%的质量浓度。也可以理解为,本申请氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液需要稀释至0.03%~3%的质量浓度。即,氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液与处理液的质量比为0.03%~3%。

[0045] 下面结合具体实施例继续对本发明的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液予以说明。

[0046] 一、水型硅溶胶的准备

[0047] 非亲水型硅溶胶A:张家港楚人新材料科技有限公司生产的溶剂型硅溶胶CR-23PMA,其硅溶胶有效成分含量为30%,溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯。

[0048] 非亲水型硅溶胶B:称取100g甲醇硅溶胶倒入250ml三口烧瓶中,在60℃水浴搅拌条件下缓慢加入总体系质量为10g的三甲氧基硅烷,恒温反应1h,再加入2g甲基乙氧基硅油继续反应1h,然后加入100g二丙二醇甲醚醋酸酯(DPMA)溶剂,混合均匀后转移至旋转蒸发器上,减压除去甲醇,得到DPMA分散的疏水改性硅溶胶。经测试,其硅溶胶有效成分含量31.5%。

[0049] 二、各具体实施例及对比例

[0050] 各具体实施例及对比例分散液的配方见表1所示。

[0051] 原料代号:

[0052] 全氟己基乙基甲基丙烯酸酯:C6

[0053] 全氟丁基乙基甲基丙烯酸酯:C4

[0054] 甲基丙烯酸十二酯:LMA

[0055] 丙烯酸十六酯:CA

[0056] 丙烯酸缩水甘油酯:GA

[0057] 双丙酮丙烯酰胺:DAAM

[0058] 十八烷基三甲基氯化铵:1831

[0059] 表1各实施例及各对比例的工艺配方表(表中为质量份数)

[0060]

配料		实施例					对比例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
C <sub>4-6</sub> 的含氟烷基 丙烯酸酯单体	C6	100	80	80	80		100	80	80	80
	C4	/	/	/	/	85	/	/	/	/
非亲水型硅溶胶	非亲水型 硅溶胶 A	50	/	40	/	/	/	/	/	/
	非亲水型 硅溶胶 B	/	63.5	/	40	40	/	/	/	/
C <sub>12-18</sub> 烷基的丙 烯酸酯单体	LMA	/	20	/	/	/	/	20	/	/
	CA	/	/	17	15	10	/	/	17	15
交联单体	GA	/	/	/	3	3	/	5	/	3
	DAAM	/	/	3	/	/	/	/	3	/
非交联非丙烯酸 酯型含双键单体	氯乙烯	/	/	/	2	2	/	/	/	2
助溶剂	PMA	/	/	/	/	/	35	/	28	/
	DPMA	/	/	/	/	/	/	43.5	/	27.4
	三丙二醇	/	/	/	15	15	/	/	/	15
表面活性剂	S-60	2	2	3	2	2	2	2	3	2
	AEO-9	3	3	4.5	3	3	3	3	4.5	3

[0061]

	AC-1810	2	2	3	2	2	2	2	3	2
	1831	3	3	4.5	3	3	3	3	4.5	3
pH 调节剂	醋酸	/	0.5	0.5	/	/	/	0.5	0.5	/
引发剂	AIBA/水	0.5/5	0.5/5	0.5/5	0.5/5	0.5/5	0.5/5	0.5/5	0.5/5	0.5/5
水	水	250	255	263	238	238	215	208	235	209

[0062] 注:以上实施例和对比例均为30wt%的理论固含量。

[0063] 实施例1

[0064] 将100质量份的C6、50质量份的非亲水型硅溶胶A、2质量份的S-60、3质量份的AEO-

9、2质量份的AC-1810、3质量份的1831及250质量份的水加入反应釜,升温至40℃~45℃进行预乳化。然后高压均质30分钟,将均质液转移至反应釜,开启搅拌。将0.5质量份的引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)溶于5质量份的水中形成均匀溶液,加入反应釜。然后升温至70℃~75℃反应5h,得到本实施例的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液。

[0065] 实施例2~3和对比例1~3采用与实施例1相同的工艺,具体配方详见表1。即先将除了引发剂以外的成分加入反应釜,升温至40~45℃进行预乳化。然后高压均质30分钟,将均质液转移至反应釜,开启搅拌。然后将引发剂中的水和AIBA混合形成均匀溶液后加入反应釜。然后升温至70~75℃反应5h,分别得到实施例2~3和对比例1~3的分散液。

[0066] 实施例4

[0067] 将80质量份的C6、40质量份的非亲水型硅溶胶A、15质量份的CA、3质量份的GA、15质量份的三丙二醇、2质量份的S-60、3质量份的AE0-9、2质量份的AC-1810、3质量份的1831及238质量份的水加入反应釜,升温至40~45℃进行预乳化。然后高压均质30分钟,将均质液转移至反应釜,开启搅拌。将0.5质量份的引发剂AIBA溶于5质量份的水中形成均以溶液,加入反应釜。然后升温至65℃开始计时反应,并于反应开始后1h内通入2质量份的氯乙烯。升温至70~75℃继续聚合反应5h,得到本发明的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液。

[0068] 实施例5和对比例4采用与实施例4相同的工艺,具体配方详见表2。即,先将除引发剂和氯乙烯以为的成分加入反应釜,升温至40~45℃进行预乳化。然后高压均质30分钟,将均质液转移至反应釜,开启搅拌。将引发剂中的水和AIBA混合形成均匀溶液后加入反应釜,然后升温至65℃开始计时反应,并于反应开始后1h内通入氯乙烯。升温至70~75℃继续聚合反应5h,分别得到实施例5和对比例4的分散液。

[0069] 三、实验测试

[0070] 将各实施例及对比例的分散液稀释至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1分钟,即得到测试样品。分别对个测试样品进行防水防油性测试和耐洗涤性测试。测试方法如下:

[0071] (1) 防水防油性测试:

[0072] 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2:

[0073] 表2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

[0074]

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

[0075] 防油性评价标准按GB/T 19977-2005纺织品拒油性抗碳氢化合物试验执行,相见表3:

[0076] 表3防油性评价标准:GB/T 19977-2005纺织品拒油性抗碳氢化合物试验

[0077]

等级编号	试验液组成	表面张力(N/m,25℃)
8	正庚烷	0.0198

[0078]

7	正辛烷	0.0214
6	正癸烷	0.0235
5	正十二烷	0.0247
4	正十四烷	0.0264
3	正十六烷	0.0273
2	正十六烷 35 / 白矿物油 65 混合液	0.0296
1	白矿物油	0.0315

[0079] (2)耐洗涤性测试: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。测试结果如表4所示:

[0080] 表4各实施例及各对比例的分散液处理后的测试样品的测试结果

[0081]

名称		实施例					对比例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
测 试	初始防水等级	5级	5级	5级	5级	5级	4级	4级	4级	4级
	防水等级为5- 的临界洗涤次数n	7次	8次	11次	15次	10次	2次	2次	4次	7次
	防油等级	6级	6级	6级	6级	6级	4级	3级	3级	3级

[0082] 注:临界洗涤次数n是指,洗涤n次时的防水等级为5-,洗涤n+1次时的防水等级将降低至5-以下。

[0083] 由上可以看出,本申请的各实施例的氟硅杂化聚丙烯酸酯分散液,其处理后的测试样品均具有较好的防水性和持久防水性,具有较好的耐洗涤效果。且具有较好的防油效果,防油等级均能达到六级以上。

[0084] 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。以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术

特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。需要说明的是,本申请的“一实施例中”、“例如”、“又如”等,旨在对本申请进行举例说明,而不是用于限制本申请。以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。