

[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 200410002551.8

[51] Int. Cl.

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

D06M 15/572 (2006.01)

D06N 3/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年3月7日

[11] 授权公告号 CN 1303124C

[22] 申请日 2004.1.30

[21] 申请号 200410002551.8

[73] 专利权人 香港理工大学
地址 香港九龙红磡

[72] 发明人 胡金莲 范浩军

[56] 参考文献

CN1406996 2003.4.2

US5239037A 1993.8.24

CN1054991 1991.10.2

US5234525A 1993.8.10

WO9402526A1 1994.2.3

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邹雪梅 庞立志

权利要求书4页 说明书12页

[54] 发明名称

水基嵌段聚氨酯、其制法及由其制备的防水、保暖、透湿性材料

[57] 摘要

本发明提供一种水基嵌段聚氨酯及其制备方法,其特征在于它含有由用于形成软段相的(A)组组分的反应产物与用于形成硬段相的(B)组组分的反应产物所形成的预聚物在水中继续反应所得的聚合物。(A):催化剂0.01—0.2重量份;聚醚或聚酯二元醇30—100重量份;芳香族或脂肪族二异氰酸酯5—30重量份;扩链剂短链脂肪族二元醇2—10重量份;(B):芳香族二异氰酸酯5—20重量份;交联剂三羟基多元醇0.1—2.0重量份;扩链剂短链脂肪族二元醇2—10重量份;含羧基的短链脂肪族二元醇2—10重量份;短链脂肪族有机叔胺类中和剂2—10重量份。本发明还提供通过施用所述聚氨酯所得的具有防水、保暖、透湿性的材料。

1. 一种水基嵌段聚氨酯, 其特征在于它含有由用于形成软段相的 (A) 组组分的反应产物与用于形成硬段相的 (B) 组组分的反应产物所形成的预聚物在水中继续反应所得到的聚合物

(A):

催化剂	0.01-0.2 重量份;
聚醚或聚酯二元醇	30-100 重量份;
芳香族或脂肪族二异氰酸酯	5-30 重量份; 和
扩链剂短链脂肪族二元醇	2-10 重量份;

(B):

芳香族二异氰酸酯	5-20 重量份;
交联剂三羟基多元醇	0.1-2.0 重量份,
扩链剂短链脂肪族二元醇	2-10 重量份;
含羧基的短链脂肪族二元醇	2-10 重量份, 和
短链脂肪族有机叔胺类中和剂	2-10 重量份。

2. 权利要求 1 的聚氨酯, 其中以固体含量为基准计, 硬段相的质量百分含量为 10%-90%, 软段相的质量百分含量为 90%-10%。

3. 权利要求 1 的聚氨酯, 其中以固体含量为基准计, 硬段相的质量百分含量为 20%-50%, 软段相的质量百分含量为 80%-50%。

4. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯, 其中以固体含量为基准计, 羧基的质量百分含量为 1.0%-1.5%, $-NCO/-OH$ 的摩尔数比为 1.0-1.5。

5. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯, 其特征在于聚醚或聚酯二元醇为平均数均相对分子质量为 1000~4000 的聚己二酸乙二醇酯二醇或聚己二酸丙二醇酯二醇、平均数均相对分子质量为 1000~6000 的聚己二酸丁二醇酯二醇、平均数均相对分子质量为 1250~8000 的聚己内酯二醇、平均数均相对分子质量为 200~6000 的聚乙二醇、平均数均相对分子质量为 200~4000 的聚四氢呋喃二醇或平均数均相对分子质量为 1000~4000 的聚丙二醇或其组合。

6. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯, 其特征在于芳香族或脂肪族二异氰酸酯选自 2,4-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯或其组合。

7. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯, 其特征在于交联剂三羟基多元醇选

自丙三醇、蓖麻油、三羟甲基丙烷和/或平均数均相对分子质量为300-3000的聚丙二醇中的至少一种。

8. 权利要求1或2的聚氨酯,其特征在于扩链剂短链脂肪族二元醇选自1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇和/或一缩二乙二醇中的至少一种。

9. 权利要求1或2的聚氨酯,其特征在于含羧基的短链脂肪族二元醇为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸和/或酒石酸中的至少一种。

10. 权利要求1或2的聚氨酯,其特征在于短链脂肪族有机叔胺类中和剂为三乙胺、三亚乙基二胺和/或*N,N*-二甲基环己胺中的至少一种。

11. 权利要求1或2的聚氨酯,其特征在于有机溶剂为二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺、丙酮和/或甲乙酮中的至少一种。

12. 权利要求1或2的聚氨酯,其中软段相的玻璃化转变温度 $T_{g,s}$ 或熔点温度 $T_{m,s}$ 在 10-50℃ 之间,或其中硬段相的玻璃化转变温度 $T_{g,h}$ 高于 100℃。

13. 权利要求1或2的聚氨酯,其特征在于该聚氨酯为半透明至透明状水乳液,固体含量为 5% ~ 40% 重量。

14. 权利要求1或2的聚氨酯,其中催化剂为月桂酸二丁基锡,辛酸亚锡和/或三亚乙基二胺中的至少一种。

15. 一种权利要求1至14中任一项所述的水基嵌段聚氨酯的制备方法,其包括下列步骤:

(1) 使包括 0.01-0.2 重量份催化剂、30-100 重量份聚醚或聚酯二元醇、5-30 重量份芳香族或脂肪族二异氰酸酯和 2-10 重量份短链脂肪族二元醇的软段相组分在反应器中反应,得到具有软段相结构的聚氨酯预聚物;

(2) 加入包括 5-20 重量份芳香族二异氰酸酯、2-10 重量份短链脂肪族二元醇、2-10 重量份含羧基的短链脂肪族二元醇和 0.1-2.0 重量份交联剂三羟基多元醇的硬段相组份,继续反应,获得包含软段相和硬段相的具有嵌段结构的聚氨酯预聚物;和

(3) 用 2-10 重量份短链脂肪族有机叔胺类中和剂来中和该预聚物,并将该预聚物分散于水中。

16. 权利要求15的制备方法,其中在步骤(1)中,反应在搅拌下,

在环境温度至 120℃ 的温度下进行，反应时间为 10 分钟至 10 小时。

17. 权利要求 15 的方法，其中在步骤 (1) 中，反应在 40-100℃ 的温度下进行，反应时间为 30 分钟至 6 小时。

18. 权利要求 15 的方法，其中在步骤 (1) 中，反应在 60-85℃ 的温度下进行，反应时间为 2-3 小时。

19. 权利要求 15 的方法，其中在步骤 (2) 中，继续反应是在室温至 85℃ 的温度下进行的。

20. 权利要求 15 的方法，其中在步骤 (2) 中，继续反应是在 50-70℃ 的温度下进行的。

21. 权利要求 15 的方法，其中在步骤 (2) 和 (3) 中，在 50-60℃ 下加入 9-30 重量份芳香族二异氰酸酯、2-10 重量份扩链剂短链脂肪族二元醇及 2-10 重量份含羧基的短链脂肪族二元醇、0.1-2.0 重量份交联剂三羟基多元醇，然后控温 55-70℃，反应 3-4 小时，再降温到 30-40℃，加入短链脂肪族有机叔胺类中和剂 2-10 份，反应 20-30 分钟。

22. 权利要求 15 的方法，其中所述预聚物的分散是常温或更高的温度下，在高剪切力作用下进行的，所述的水是去离子水。

23. 权利要求 15 的方法，其中包括在步骤 (3) 加入 5-20 重量份有机溶剂以降低粘度。

24. 权利要求 15 的方法，它还包括把步骤 (3) 中得到的聚氨酯乳液进行干燥的步骤 (4)。

25. 一种具有防水、保暖、透湿性的材料，它是通过采用权利要求 1-14 中任一项的聚氨酯乳液对多孔性基材进行层压、涂覆或整理而得到的。

26. 权利要求 25 的材料，当环境温度低于 T_{ss} 或 T_{ms} 时的透湿量 $< 2.0 \times 10^1 \text{ g}/24\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot 10^5\text{Pa}$ ，当环境温度高于 T_{ss} 或 T_{ms} 时的透湿量 $> 5.0 \times 10^3 \text{ g}/24\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot 10^5\text{Pa}$ 。

27. 权利要求 25 的材料，其中所述的多孔性基材包括纺织或非纺织织物、纸张、天然皮革或人造皮革。

28. 权利要求 1-14 中任一项的聚氨酯在多孔性基材处理中的用途。

29. 权利要求 28 的用途，其中所述处理包括层压、涂覆或整理。

30. 权利要求 28 的用途, 其中所述多孔性基材包括纺织或非纺织织物、纸张、天然皮革或人造皮革。

水基嵌段聚氨酯、其制法及 由其制备的防水、保暖、透湿性材料

技术领域

本发明涉及一种含有软段相(可逆相)和硬段相(固定相)的具有两相结构的水基嵌段聚氨酯及其制备方法;本发明还涉及通过使用这种聚氨酯对多孔性基材进行层压、涂覆或功能性整理等处理而得到的具有防水、保暖、透湿性能的材料以及这种聚氨酯在多孔性基材处理中的用途。

背景技术

常见的防水、透湿性织物是由织物经层压或涂覆一层防水的透气性膜而制备的。这类膜材料有聚氨酯(参见专利 US 5,234,525、US 5,208,313、US 5,239,037、US 5,283,112、US 5,239,036、US 5,238,732、US 5,521,273、US 5,389,430、US 5,461,122、US 5,428,123、US 5,756,632、US 5,439,733)和聚四氟乙烯(参见 CN 1,414,169:一种防水透气织物及其制备方法;CN 2,546,479:防水透气薄膜复贴面料;CN 2,409,047:防水防风透气透湿化纤织物复合面料等)等。

例如 US 5,234,525 公开了专门适用于生产具有防水和可透水汽特征的无孔膜的聚氨酯组合物以及使用该涂层剂组合物进行薄膜涂覆的具有涂覆织物和织物层压物,这些织物防水和可透水汽的特征,可用于帐篷、雨具以及防水和透气性有特殊要求的场合;US5,461,122 公开了一种包含至少四个软段:聚氧化四亚甲基、聚氧化亚乙基和聚己内酯-聚二甲基硅氧烷-己内酯的具有防水和可透水汽特征的线形聚氨酯-脲聚合物,其中软段用二异氰酸酯连接在一起,用一种作二胺扩链剂,该聚合物用于各种织物材料的涂层,该文献还描述了给织物涂覆的各种方法;US 5,428,123 和 US 5,756,632 公开了包含 5-45%重量硬段和 95-55%重量软段的生物相容的亲水的嵌段共聚物,该聚合物可用于形成半透膜;US 5,439,733 涉及一种透气但不透水的泡沫聚合物,可作为织物底物的镶

嵌夹层用于织物中，该文献还公开了易于生产透气的带夹层织物的方法。

但这些材料都是溶剂基产品，在膜形成或涂覆的过程中，释放出大量的溶剂，既造成了严重的环境污染，又增加了生产成本。尽管美国宝立泰公司宣称已研制出水溶性聚氨酯防水透湿性涂层剂，但未见有相关的专利报道(张建春等，织物防水透湿原理与层压织物生产技术，中国纺织出版社，2003年，第17页)。另外，上述膜材料的透湿性不能通过温度，特别是通过体温加以调节，严重地影响了这类材料的低温保暖作用和穿着的舒适性。本发明的目的是获得一种可用于制备防水、保暖、透湿材料的水基聚氨酯以及一种生产这种水基聚氨酯的有效方法，在此基础上开发出综合了防水、保暖、透湿性能的材料。

发明内容

为了克服现有技术的缺点，本发明人在进行了深入的研究和大量的试验基础上开发了一种水基嵌段聚氨酯，其特征在于它含有由用于形成软段相的(A)组组分的反应产物与用于形成硬段相的(B)组组分的反应产物所形成的预聚物在水中继续反应所得的聚合物

(A)：

催化剂	0.01-0.2 重量份
聚醚或聚酯二元醇	30-100 重量份
芳香族或脂肪族二异氰酸酯	5-30 重量份
扩链剂短链脂肪族二元醇	2-10 重量份；

(B)：

芳香族二异氰酸酯	5-20 重量份
交联剂三羟基多元醇	0.1-2.0 重量份
扩链剂短链脂肪族二元醇	2-10 重量份
含羧基的短链脂肪族二元醇	2-10 重量份
短链脂肪族有机叔胺类中和剂	2-10 重量份。

本发明进一步提供了一种上述水基嵌段聚氨酯的制备方法，其包括下列步骤：

(1) 使包括 0.01-0.2 重量份催化剂、30-100 重量份聚醚或聚酯二元醇、5-30 重量份芳香族或脂肪族二异氰酸酯和 2-10 重量份短链

脂肪族二元醇的软段相组分在反应器中反应，得到具有软段相结构的聚氨酯预聚物；

(2) 加入包括 5-20 重量份芳香族二异氰酸酯、2-10 重量份短链脂肪族二元醇、2-10 重量份含羧基的短链脂肪族二元醇和 0.1-2.0 重量份交联剂三羟基多元醇的硬段相组份，继续反应，获得包含软段相和硬段相的具有嵌段结构的聚氨酯预聚物；和

(3) 用 2-10 重量份短链脂肪族有机叔胺类中和剂来中和该预聚物，并将该预聚物分散于水中。

本发明还提供了一种具有防水、保暖、透湿性的材料，它是通过采用本发明的上述水基嵌段聚氨酯对多孔性基材进行层压、涂覆或整理而得到的。

本发明还提供了上述水基嵌段聚氨酯在多孔性基材处理中的用途。

具体实施方式

通过分子设计制备一种由固定相(也称硬段相)和可逆相(也称软段相)组成的水基嵌段聚氨酯，其中固定相有很好的耐热性，而可逆相在 10-50℃ 温度范围内有明显的结晶融熔温度(T_m)或玻璃化转变温度(T_g)。通过使用本发明的水基嵌段聚氨酯对多孔性基材进行处理，例如通过层压、涂覆或整理等方式可以使本发明的聚氨酯在多孔性基材上形成薄膜材料或涂层，从而改变多孔性基材的表面状态，得到具有改善防水、保暖和透湿性能的材料。例如对织物而言，可以把 T_m 或 T_g 设定为人体穿着不适(舒服)的温度，当环境温度低于 T_m 或 T_g 时，聚合物分子链段的运动被冻结，聚合物处于结晶态或玻璃态，分子链的致密排列阻止了热的传递，因此，这种聚氨酯在低温下具有良好的保暖性；而当环境温度高于 T_m 或 T_g 时，聚合物的大分子链段解冻而处于橡胶态，高分子的链间间隙(自由体积)明显增大，聚合物薄膜材料或涂层的透气、透湿性显著提高。即使在环境温度高于 T_m 或 T_g 状态下，聚合物薄膜的空隙直径仍小于 $2\mu\text{m}$ ，能够阻止水滴(平均直径 $100\mu\text{m}$)，却能允许水蒸气分子(平均直径为 $0.0004\mu\text{m}$)通过。因此材料的保暖、透湿性即穿着的舒适性可通过体温调节，从而实现了防水、保暖、透湿的完美结合。

本发明的水基聚氨酯可以是水乳液的形式(例如在从刚制备出来到用到多孔性基材上之前的时期),也可以是干态的形式(例如干态膜经过层压而附着在多孔性基材上时)。当用于多孔性基材处理时,这种乳液既可作为涂层剂对多孔性基材进行涂覆,也可作为整理剂对多孔性基材进行功能性整理,由于是水基的,因此不产生污染,操作方便,应用面宽,具有广阔的市场前景和显著的经济效益。

以下对本发明的水基聚氨酯及其制备方法和用途作更加具体的描述,通过这些描述,本发明的特点和优点将更加清楚地表现出来。其中所述原料均为工业化产品,设备为通用聚氨酯的生产设备,所述的原料份数除特别说明外,均为重量份数。

本发明水基聚氨酯的软段相和硬段相之间的比例可以在很宽的范围内变化,没有特定的限制。但是为了更好地实现本发明的目的,以固体含量为基准计,优选硬段相的质量百分含量是10%-90%,软段相的质量百分含量是90%-10%;更优选硬段相的质量百分含量是20%-50%,软段相的质量百分含量是80%-50%。在本发明的另一种优选的实施方式中,水基嵌段聚氨酯中羧基的质量百分含量是1.0%-1.5%, $-NCO/-OH$ 的克分子数比为1.0-1.5。

优选地,本发明所得的水基嵌段聚氨酯为半透明至透明状乳液,其中含有有机溶剂5-20份,去离子水200-600份,其固体含量(有效成份)为5%~40%,且具有明显的两相结构,优选其中软段相(可逆相)的玻璃化转变温度($T_{g,r}$)或熔点温度(T_m)在10~50℃之间,硬段相(固定相)的玻璃化转变温度($T_{g,h}$)高于100℃。

可以使用本发明的水基嵌段聚氨酯对多孔性基材进行处理以改善其防水性、保暖性和透湿性,例如经过本发明的水基嵌段聚氨酯整理或层压后的多孔性基材在软段相的转变温度左右,其透气、透湿性发生明显的变化,当环境温度低于 $T_{g,r}$ 或 T_m 时透湿量 $< 2.0 \times 10^1$ (g/24h. m^2 . 10^5 Pa),当环境温度高于 $T_{g,r}$ 或 T_m 时透湿量 $> 5.0 \times 10^3$ (g/24h. m^2 . 10^5 Pa)。对多孔性基材进行处理(例如层压、涂覆、整理等)的方法是多孔性基材处理领域中已知的,例如参见US 5,234,525、US 5,238,732和US 5,521,273,其全部内容在此引入作为参考。

在本发明的水基聚氨酯的软段相(可逆相)合成中所用的催化剂可以是能够促进软段相组分的异氰酸酯基与醇羟基之间的反应的任何物

质, 优选有机锡、有机锗、有机锌化合物和多元胺, 特别优选使用月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡和三亚乙基二胺及其组合。

聚醚或聚酯二元醇优选为聚己二酸乙二醇酯二醇 (PHEP)、聚己二酸丁二醇酯二醇 (PHB)、聚己内酯二醇 (PCL)、聚乙二醇 (PEG)、聚四氢呋喃二醇 (PTMG) 和/或聚丙二醇 (PPG) 中的至少一种, 特别优选平均数均相对分子质量为 1000~4000 的聚己二酸乙二醇酯二醇 (PHEP)、平均数均相对分子质量为 1000~6000 的聚己二酸丁二醇酯二醇 (PHB)、平均数均相对分子质量为 1250~8000 的聚己内酯二醇 (PCL)、平均数均相对分子质量为 200~6000 的聚乙二醇 (PEG)、平均数均相对分子质量为 200~4000 的聚四氢呋喃二醇 (PTMG) 和平均数均相对分子质量为 1000~4000 的聚丙二醇 (PPG) 及其组合。

芳香族或脂肪族二异氰酸酯优选为 2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 中的至少一种。

交联剂三羟基多元醇优选为丙三醇、蓖麻油、三羟甲基丙烷和聚丙二醇 (PPG-303、PPG-330, 其平均数均相对分子质量分别为 300 和 3000) 中的至少一种。

扩链剂优选为短链脂肪族二元醇, 例如 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、乙二醇、丙二醇和一缩二乙二醇中的至少一种, 更优选 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇和一缩二乙二醇及其组合。

含羧基的短链脂肪族二元醇优选为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸和酒石酸中的至少一种。

短链脂肪族有机叔胺类中和剂优选为三乙胺、三亚乙基二胺和 *N,N*-二甲基环己胺中的至少一种。

有机溶剂优选为二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙酮和甲乙酮中的至少一种。

具体地, 本发明的水基嵌段聚氨酯制备方法可包括下列步骤, 一般先合成软段相, 再合成硬段相并制成乳液:

(1) 使包括 0.01-0.2 重量份催化剂、30-100 重量份聚醚或聚酯二元醇、5-30 重量份芳香族或脂肪族二异氰酸酯和 2-10 重量份短链脂肪族二元醇的软段相组分在反应器中反应, 得到具有软段相结构的聚氨酯预聚物;

(2) 加入包括 5-20 重量份芳香族二异氰酸酯、2-10 重量份短链脂肪族二元醇、2-10 重量份含羧基的短链脂肪族二元醇和 0.1-2.0 重量份交联剂三羟基多元醇的硬段相组份，继续反应，获得包含软段相和硬段相的具有嵌段结构的聚氨酯预聚物；和

(3) 用 2-10 重量份短链脂肪族有机叔胺类中和剂来中和该预聚物，并将该预聚物分散于水中，最终制得聚合物乳液。

在步骤(3)中，任选加入 5-20 重量份有机溶剂以降低粘度。

在一个具体实施方案中，本发明还包括把步骤(3)中得到的聚氨酯乳液进行干燥的步骤(4)。

需要特别指出的是，将本发明的制备水基嵌段聚氨酯的方法划分为上述三步仅仅是为了便于理解本发明的技术内容，实际上软段相、硬段相的合成和乳液的制备与上述步骤(1)至(3)之间并没有严格意义上的对应关系，例如软段相的合成可能从步骤(1)延续到步骤(2)，而硬段相的合成则可能贯穿于步骤(2)和(3)的整个过程。

优选地，步骤(1)的反应在搅拌下，在带有回流冷凝器的反应釜中，在环境温度至 120℃下，优选 40-100℃下，更优选 60-85℃下进行。反应时间取决于反应温度和具体的反应进程，一般为 10 分钟至 10 小时，优选为 30 分钟至 6 小时，最优选为 2-3 小时

优选地，在步骤(2)中，继续反应是在室温至 85℃的温度下进行的。更优选地，继续反应是在 50-70℃的温度下进行的。在一种优选的实施方式中，其中在步骤(2)和(3)中，硬段相组份是分次加入的，并且在相同或不同的温度下反应相同或不同的时间。更优选地，在步骤(2)和(3)中，在 50-60℃下加入 9-30 重量份芳香族二异氰酸酯、2-10 重量份扩链剂短链脂肪族二元醇及 2-10 重量份含羧基的短链脂肪族二元醇、0.1-2.0 重量份交联剂三羟基多元醇，然后控温 55-70℃，反应 3-4 小时，再降温到 30-40℃，加入短链脂肪族有机叔胺类中和剂 2-10 份，反应 20-30 分钟。

任选地，在步骤(3)中，溶剂为水溶性的有机溶剂，如二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，丙酮和甲乙酮等。

优选地，在步骤(3)中，预聚物的分散是常温或更高的温度下，在高剪切力作用下进行的，所述的水是去离子水。在一种特别优选的实施方式中，在一种高剪切乳化釜中，加入 200-600 份去离子水，在常

温下,将上述步骤(2)中得到的聚氨酯预聚物在0.5~1.0小时内放入釜中乳化,放料完毕,继续乳化0.5~1.0小时而获得可用于制备防水、保暖、透湿织物的水基嵌段聚氨酯。

本发明包括一种具有防水、保暖、透湿性的材料,它是通过采用上述聚氨酯对多孔性基材进行层压、涂覆或整理而得到的。优选当环境温度低于 T_{s1} 或 T_{s2} 时的透气量 $<2.0 \times 10^1$ (g/24h·m²·10⁵Pa),当环境温度高于 T_{s1} 或 T_{s2} 时的透气量 $>5.0 \times 10^3$ (g/24h·m²·10⁵Pa)。

本发明还提供了上述聚氨酯在多孔性基材处理中的用途,优选其中所述处理包括层压、涂覆或整理。

本发明所采用的多孔性基材包括纺织或非纺织织物、纸张、天然皮革或人造皮革。

与现有技术的聚氨酯相比,本发明的水基嵌段聚氨酯在结构和性能上都有显著的特点:

(1) 结构特点:

一方面,引入了亲水基团,实现了从溶剂基向水基的转化;另一方面,引入了明显的两相结构(嵌段结构),其中可逆相在10~50℃范围内具有一明显的相态转变温度,根据在相转变温度前后聚合物分子的自由体积发生显著变化的特性,使经过本发明的水基聚氨酯整理后的多孔性基材的透湿性(即多孔性基材如织物穿着的舒适性)具有随温度的变化而自动调节的功能。

(2) 性能特点:

软段相(可逆相)的玻璃化转变温度或熔点温度范围为: $10^\circ\text{C} < T_{s1}$ 或 $T_{s2} < 50^\circ\text{C}$ 。当环境温度低于 T_{s1} 或 T_{s2} 时,透气量 $<2.0 \times 10^1$ (g/24h·m²·10⁵Pa);

当环境温度高于 T_{s1} 或 T_{s2} 时,透气量 $>5.0 \times 10^3$ (g/24h·m²·10⁵Pa);

外观:为半透明至透明状乳体;有效成分(固态)的百分含量为5%~40%。

基于上述特点,本发明的水基聚氨酯既可用于制备防水、透湿性膜材料,后者经过与多孔性基材层压可用于制备具有防水、保暖、透湿性的材料,也可直接用作多孔性基材的功能性涂层剂或通过多孔性基材的功能性整理来制备防水、保暖、透湿性材料,并使材料具有保暖性和透湿性(对织物而言即穿着的舒适性)能通过温度自动调节。

总之,本发明的创新之处在于:(1)提供了具有嵌段结构的聚氨酯,它具有明显的两相结构,可逆相在 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内具有一明显的相态转变温度,在相转变温度前后,聚合物分子的自由体积发生显著变化,因此,经其整理后的多孔性基材其透气、透气性也会发生明显的突跃,这也是材料的透湿性随温度调节的本质原因;(2)本发明提供的聚氨酯为水基型产品,在制备和使用过程中基本无“三废”排放,对环境友好,是精细化工追求的目标之一;(3)经过本发明的聚氨酯处理过的材料能将保暖、透湿、防水完美地结合起来,并且织物等材料穿着的舒适性可通过体温调节,具有明显的智能特征。

下面通过具体的实施例对本发明进行更加具体的描述。有必要在此指出的是,这里的实施例只用于对本发明作进一步说明,丝毫不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员可以根据本发明的内容,在不超出本发明的保护范围的情况下对本发明的内容作出一些非本质的和其它方面的改进和调整。

但有几点要说明:

(1) 本发明所涉及的原料均为已工业化原料,使用前需经脱水处理;所使用的设备亦为常用工业聚氨酯的生产设备。

(2) 与常见的用于制备防水、透湿性材料的聚氨酯相比,本发明所提供的是水基嵌段聚氨酯,在结构上存在差别,其一是引入了亲水基团,实现了从溶剂基向水基的转化;其次是设计了明显的两相结构(嵌段结构),其可逆相在 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内具有一明显的相态转变温度,根据在相转变温度前后,聚合物分子的自由体积发生显著变化的特性,使整理后的材料其透气、透气性具有随温度变化而自动调节的功能。

(3) 由于结构上的特殊性,故本实验提供的合成工艺采用分步合成法,一般先合成可逆相嵌段,再合成固定相嵌段。合成方法主要为本体聚合法,有时需加入适量溶剂以调节聚合物的粘度,这些溶剂为水溶性的有机溶剂,如二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺,丙酮和甲乙酮等。

(4) 聚氨酯乳液的性能采用中华人民共和国行业标准 GB/2958-82 进行测试;嵌段结构的相态分析和可逆相、固定相的相转变温度采用热分析仪 DSC 或 DMA(PE 公司)进行测试;材料的表面防水拒水性采用中华人民共和国行业标准 GB/T 4745(1997)进行测试;薄膜或整理材

料的透气、透湿性采用中华人民共和国行业标准 GB/T12704(1991)进行测试；织物的抗渗水性采用中华人民共和国行业标准 FZ/T01004(1991)进行测试。

实施例

实施例 1

将可逆相组份月桂酸二丁基锡 0.02 千克、聚己内酯二醇(平均数均相对分子质量 3000) 60 千克、2,4-甲苯二异氰酸酯 8.5 千克、1,4-丁二醇 2.7 千克加入 500L 带有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应釜中，于温度 70-80℃ 下反应 2 小时。然后降温至 50-55℃，加入固定相组份 1,4-丁二醇 2.7 千克、三羟甲基丙烷 0.6 千克、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 21 千克及二羟甲基丙酸 4.2 千克，控温 55-60℃，反应 3-4 小时后，降温至 30-40℃，加入三乙胺中和剂 3.3 千克，反应 20 分钟。加入二甲基甲酰胺 8 千克，丙酮 4.0 千克，调节粘度，获得淡黄色、粘稠状聚氨酯预聚物。

在另一 1000L 桨式高剪切乳化釜中，加入 300 千克去离子水，调节转速 80-90 rpm，在常温下，于 1.0 小时内将上述聚氨酯预聚物放入釜中乳化，放料完毕，调节电机转速至 60 rpm，继续乳化 40 分钟，获得半透明状水基嵌段聚氨酯。

经过测定，在本实施例中所得预聚物的 -NCO : -OH = 1:1.23 (克分子数比，采用二正丁胺法测定)；羧基的质量百分含量和硬段的质量百分含量通过理论计算分别为 1.54% 和 31.3%；可逆相的结晶熔点温度和固定相的玻璃化转变温度采用 PE 公司的 DSC 热分析仪测试分别为 38℃ 和 112℃；薄膜的透气、透湿性采用中华人民共和国行业标准 GB/T12704(1991)进行测试，当测试温度为 23℃ ($T_m - 15^\circ\text{C}$) 时聚氨酯薄膜的透湿量约 1.34×10^1 (g/24h · m² · 10⁵Pa)；当测试温度为 53℃ ($T_m + 15^\circ\text{C}$) 时，透湿量为 5.23×10^3 (g/24h · m² · 10⁵Pa)。

实施例 2

将辛酸亚锡 0.03 克、聚己内酯二醇(平均数均相对分子质量 3000) 30 克、聚丙二醇(平均数均相对分子质量 2000) 6 克、一缩二乙二醇 2.0 克、六亚甲基二异氰酸酯 3.5 克加入 250mL 带有搅拌器、温度计

和回流冷凝器的反应瓶中，于温度 65~70℃ 下反应 2 小时。然后降温至 55~60℃，加入 1,4-丁二醇 2.7 克、蓖麻油 0.9 克、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 13 克及二羟甲基丁酸 2.2 克，控温 60~65℃，反应 3 小时后，降温至 30~40℃，加入三亚乙基二胺中和剂 3.9 克，反应 25 分钟，加入二甲基乙酰胺 6 克、甲乙酮 6 克调节粘度，获得淡黄色、粘稠状聚氨酯预聚物。

在另一 1000mL，配有交叉式搅拌装置的反应瓶中，加入 300 克去离子水，调节电机转速至 100~120rpm，在 25~30℃ 下，将上述聚氨酯预聚物在 40 分钟内放入釜中乳化，放料完毕，调节电机转速至 80/mim，继续乳化 40 分钟，获得淡蓝色、透明状水基嵌段聚氨酯。

经过测定，在本实施例中所得预聚物的 -NCO : -OH = 1:1.14 (克分子数比，采用二正丁胺法测定)；羧基的质量百分含量和硬段的质量百分含量经理论计算分别为 1.14% 和 31.3%；可逆相的结晶熔点温度和固定相的玻璃化转变温度采用 PE 公司的 DSC 热分析仪测试分别为 34℃ 和 106℃；薄膜的透气、透湿性采用中华人民共和国行业标准 GB/T12704 (1991) 进行测试，当测试温度为 24℃ ($T_{0.1}$ - 10℃) 时其透湿量约 1.64×10^1 (g/24h · m² · 10⁵Pa)，当测试温度为 44℃ ($T_{0.1}$ 10℃) 时透湿量为 6.03×10^3 (g/24h · m² · 10⁵Pa)。

实施例 3

将辛酸亚锡 0.03 千克、聚己二酸丁二醇酯二醇 (平均数均相对分子质量 4000) 40 千克、聚乙二醇 (平均数均相对分子质量 600) 6 千克、异佛尔酮二异氰酸酯 6.5 千克和 1,6-己二醇 2.0 千克加入 300L 带有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应釜中，于温度 78~80℃ 下反应 2~3 小时。然后降温至 55~60℃，加入 1,6-己二醇 2.5 千克、丙三醇 0.45 千克、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 15.9 千克及酒石酸 3.8 千克，控温 60~65℃，反应 3 小时后，降温至 30~40℃，加入 *N,N*-二甲基环己胺 4.6 千克，反应 25 分钟，加入二甲基乙酰胺 4 千克，丙酮 4 千克调节粘度，获得淡黄色、粘稠状聚氨酯预聚物。

在另一 1000L 配有桨式高剪切装置的乳化釜中，加入 350 千克去离子水，调节电机转速 90~100 rpm，在常温下，将上述聚氨酯预聚物在 30 分钟内放入釜中乳化，放料完毕，调节电机转速 60~70rpm，

继续乳化 30 分钟，获得淡蓝色、半透明状水基嵌段聚氨酯。

在本实施例中所得预聚物的 $-NCO : -OH = 1:1.08$ (克分子数比，采用二正丁胺法测定)；羧基的质量百分含量和硬段的质量百分含量通过理论计算分别为 1.27% 和 29.43%；可逆相的结晶熔点温度和硬段相的玻璃化转变温度采用 PE 公司的 DSC 或 DMA 热分析仪测试分别为 46℃ 和 113℃；薄膜的透气、透湿性采用中华人民共和国行业标准 GB/T12704 (1991) 进行测试，当测试温度为 36℃ ($T_{\text{e}} - 10^\circ\text{C}$) 时其透湿量约 1.82×10^1 ($\text{g}/24\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot 10^5\text{Pa}$)，当测试温度为 56℃ ($T_{\text{e}} + 10^\circ\text{C}$) 时透湿量为 6.68×10^3 ($\text{g}/24\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot 10^5\text{Pa}$)。

实施例 4

将月桂酸二丁基锡 0.02 千克、聚己二酸乙二醇酯二醇 (平均数均相对分子质量 6000) 15 千克、聚乙二醇 10 千克、聚四氢呋喃醚二醇 10 千克 (平均数均相对分子质量 1000)、1,4-丁二醇 2.0 千克和 2,4-甲苯二异氰酸酯 7.5 千克加入 300L 带有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应釜中，于温度 75~80℃ 下反应 2 小时。然后降温至 50~55℃，加入 1,4-丁二醇 2.0 千克，聚丙二醇 (PPG303，平均数均相对分子质量 300) 3.0 千克、乙二醇 0.6 千克、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 19.1 千克及二羟甲基丙酸 2.5 千克，控温 65~70℃，反应 2.5 小时后，降温至 30~40℃，加入三乙胺中和剂 2.1 千克，反应 20 分钟，加入二甲基甲酰胺 8 千克、丙酮 8 千克调节粘度，获得淡黄色、粘稠状聚氨酯预聚物。

在另一 500L 配有桨式高剪切装置的乳化釜中，加入 250 千克去离子水，调节电机转速至 80~90 rpm，在 25~30℃ 下，将上述聚氨酯预聚物在 40 分钟内放入釜中乳化，放料完毕，调节电机转速至 80 rpm，继续乳化 30~40 分钟，获得淡蓝色、透明状水基嵌段聚氨酯。

在本实施例中所得预聚物的 $-NCO : -OH = 1:1.23$ (克分子数比，采用二正丁胺法测定)；羧基的质量百分含量和硬段的质量百分含量经理论计算分别为 1.20% 和 39.03%；可逆相的玻璃化转变温度和固定相的玻璃化转变温度经 PE 公司的 DSC 或 DMA 热分析仪测试，分别为 42℃ 和 126℃；薄膜的透气、透湿性采用中华人民共和国行业标准 GB/T12704 (1991) 进行测试，当测试温度为 32℃ ($T_{\text{e}} - 10^\circ\text{C}$) 时，聚

氨酯薄膜的透湿量为 1.21×10^1 (g/24h · m² · 10⁵Pa); 当测试温度为 52℃ 时 (T_{ss} + 10℃) 时, 透湿量为 7.21×10^3 (g/24h · m² · 10⁵Pa)。

实施例 5

取实施例 4 所制备的乳液 60 份, 有机硅类手感改良剂 5 份, 去离子水 35 份, 配成整理液。将经过脱蜡处理后的棉或麻布样放入整理液中浸渍 3-5 分钟, 再通过辊压机辊压后, 于 80℃ 干燥 3 分钟, 重复上述操作 2-3 次, 使涂布量达到 26-30 克 (固体聚合物) /平方米。最后将样品在 150℃ 左右固化 3 分钟。所制备的防水、透湿织物, 其透湿性采用中华人民共和国行业标准 GB/T12704 (1991) 进行测试, 当测试温度为 32℃ (T_{ss} - 10℃) 时, 透湿量为 1.52×10^1 (g/24h · m² · 10⁵Pa); 当测试温度为 52℃ 时 (T_{ss} + 10℃) 时, 透湿量为 5.43×10^3 (g/24h · m² · 10⁵Pa); 织物的抗渗水性采用中华人民共和国行业标准 FZ/T01004 (1991) 进行测试, 25℃ 时的耐静水压为 90-120kPa (9-12m 水柱高)。