

[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 200410002552.2

[51] Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

D06M 15/564 (2006.01)

D06N 7/06 (2006.01)

D04H 3/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年8月5日

[11] 授权公告号 CN 100523038C

[22] 申请日 2004.1.30

[21] 申请号 200410002552.2

[73] 专利权人 香港理工大学

地址 香港九龙红堪

[72] 发明人 胡金莲 杨卓鸿

[56] 参考文献

US5145935A 1992.9.8

CN1361799A 2002.7.31

JP1282209A 1989.11.14

CN1408742A 2003.4.9

PHBA/BD/MDI 体系形状记忆聚氨酯材料研究. 陈少军等. 湘潭大学社会科学学报, 第27卷, 2003

化学交联型形状记忆聚氨酯材料研究. 喻春红等. 机械科学与技术, 第20卷第1期. 2001

具有热致形状记忆功能的热塑性多嵌段聚氨酯. 李凤奎等. 高分子学报, 第4期. 1996  
形状记忆聚氨酯的结构与性能研究. 严冰等. 聚氨酯工业, 第18卷第3期. 2003

审查员 汤冬梅

[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5页 说明书11页

[54] 发明名称

具有形状记忆性的聚氨酯、含其的组合物及形状记忆织物

[57] 摘要

本发明涉及具有形状记忆性的聚氨酯、水性形状记忆聚氨酯组合物及其制备方法、形状记忆织物及其制备方法。所述聚氨酯为将下列组分反应制备的预聚物在水中继续反应所得到的聚合物：二异氰酸酯；含羟基低聚物；含有活泼的氢基团的扩链剂和含羧基的扩链剂；含有碱性基团的中和剂；封端剂；交联剂以及任选的催化剂，其摩尔比为二异氰酸酯：含羟基低聚物：扩链剂：中和剂：封端剂：交联剂：催化剂=0.8~1.6：0.2~0.8：0.4~1：0.2~0.6：0~1.2：0~0.4：0~0.02 其特征在于所述聚氨酯以不同摩尔数量的异氰酸根和羟基(NCO/OH=0.8~1.6)封端，所述聚氨酯具有在-30~100℃范围内的形状转变温度，当该聚氨酯高于所述形状记忆转变温度时会改变形状，并在冷却至

低于该温度时定型，然后在加热到高于该温度时能恢复原始形状。

1. 一种聚氨酯，其重均分子量在 10000 至 100000 之间，其特征在于，该聚氨酯是将下列组分反应制备的预聚物在水中继续反应所得到的聚合物：

- 1) 二异氰酸酯；
- 2) 含羟基低聚物，其中所述含羟基低聚物选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯及其混合物；
- 3) 含有活泼的氢基团扩链剂和含羧基的扩链剂；
- 4) 含有碱性基团的中和剂；
- 5) 封端剂；
- 6) 交联剂，以及
- 7) 任选的催化剂，

其特征在于所述聚氨酯以  $\text{NCO}/\text{OH}=0.8\sim 1.6$  的不同摩尔数量比例的异氰酸根和羟基封端，其中，并且所述组分摩尔比例为，二异氰酸酯：含羟基低聚物：扩链剂：中和剂：封端剂：交联剂：催化剂= $0.8\sim 1.6:0.2\sim 0.8:0.4\sim 1:0.2\sim 0.6:0\sim 1.2:0\sim 0.4:0\sim 0.02$ ，所述聚氨酯具有在  $-30\sim 100^\circ\text{C}$  范围内的形状转变温度，当该聚氨酯高于所述形状记忆转变温度时会改变形状，并在冷却至低于该温度时定型，然后在加热到高于该温度时能恢复原始形状。

2. 如权利要求 1 所述的聚氨酯，其特征在于，所述二异氰酸酯与含羟基低聚物的摩尔比例为 1.1-2.5。

3. 如权利要求 1 所述的聚氨酯，其特征在于，所述二异氰酸酯选自脂肪族二异氰酸酯、芳香族二异氰酸酯及其混合物。

4. 如权利要求 3 所述的聚氨酯，其特征在于，所述脂肪族二异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和 1,6-六亚甲基二异氰酸酯。

5. 如权利要求 3 所述的聚氨酯，其特征在于，所述芳香族二异氰酸酯选自 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯。

6. 如权利要求 1 所述的聚氨酯，其特征在于，所述含有活泼的氢基团的扩链剂选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、环己胺、乙二醇和双酚 A。

7. 如权利要求1所述的聚氨酯, 其特征在于, 所述含羧基的扩链剂选自二羟甲基丙酸。

8. 如权利要求1所述的聚氨酯, 其特征在于, 所述中和剂选自水溶性的三元胺、碱金属氢氧化物及其混合物, 并且所述中和剂和聚氨酯中所含羧基的比例在1:0.5到1:1.2之间。

9. 如权利要求1所述的聚氨酯, 其特征在于, 所述交联剂选自水溶性的小分子多元醇以及多元醇胺。

10. 如权利要求9所述的聚氨酯, 其特征在于, 所述交联剂选自丙三醇、二乙醇胺、三乙醇胺、三羟甲基丙烷、乙二胺和己二胺。

11. 如权利要求1所述的聚氨酯, 其特征在于, 所述封端剂选自丁酮肟、亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、苯甲醇、邻羟基苯甲酸和乙酰乙酸乙酯。

12. 一种聚氨酯组合物, 其包括权利要求1-11中任一项的聚氨酯和水, 所述组合物的固含量为5重量%-50重量%。

13. 如权利要求12所述的聚氨酯组合物, 其特征在于, 不含有超过30重量%的可以与水混溶的有机溶剂。

14. 如权利要求12所述的聚氨酯组合物, 其特征在于, 不含有任何的有机溶剂。

15. 如权利要求1-11中任一项所述的聚氨酯的制备方法, 包括如下步骤:

a) 把含羟基低聚物与过量的二异氰酸酯混合并对所得的混合物进行加热, 其中所述含羟基低聚物选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯及其混合物;

b) 在反应过程中加入含有活泼的氢基团的扩链剂和含羧基的扩链剂;

c) 加入封端剂;

d) 加入碱性中和剂和交联剂, 使反应液pH值在6-7之间; 以及

e) 将步骤d)中所得预聚物分散于水中, 使之继续反应。

16. 如权利要求15所述的制备方法, 其特征在于, 所述二异氰酸酯与含羟基低聚物的比例为1.1-2.5。

17. 如权利要求15所述的制备方法, 其特征在于, 所述二异氰酸酯选自脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯及其混合物。

18. 如权利要求 17 所述的制备方法, 其特征在于, 所述脂肪族二异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸酯、4, 4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和 1, 6-六亚甲基二异氰酸酯。

19. 如权利要求 17 所述的制备方法, 其特征在于, 所述芳香族二异氰酸酯选自 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯。

20. 如权利要求 15 所述的制备方法, 其特征在于, 所述含有活泼的氢基团的扩链剂选自 1, 4-丁二醇、1, 3-丙二醇、环己胺、乙二醇和双酚 A。

21. 如权利要求 15 所述的制备方法, 其特征在于, 所述含有羧基的扩链剂为二羟甲基丙酸。

22. 如权利要求 15 所述的制备方法, 其特征在于, 所述中和剂选自水溶性的三元胺、碱金属氢氧化物及其混合物, 并且所述中和剂和聚氨酯中所含羧基的比例在 1:0.5 到 1:1.2 之间。

23. 如权利要求 15 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 e) 中使用的水是去离子水, 并且该去离子水的温度在 5-80℃。

24. 如权利要求 15 所述的制备方法, 其特征在于, 所述交联剂选自水溶性的小分子多元醇以及多元醇胺。

25. 如权利要求 24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述交联剂选自丙三醇、二乙醇胺、三乙醇胺、三羟甲基丙烷、乙二胺和己二胺。

26. 如权利要求 15 所述的制备方法, 其特征在于, 所述封端剂选自丁酮肟、亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、苯甲醇、邻羟基苯甲酸和乙酰乙酸乙酯。

27. 一种形状记忆织物的制备方法, 包括使用包含如权利要求 1-11 中任一项的聚氨酯的整理剂对基底织物进行整理。

28. 如权利要求 27 所述的制备方法, 其特征在于, 所述整理方法包括如下步骤: a) 用整理剂浸轧基底织物; b) 烘干; 和 c) 烘培。

29. 如权利要求 27 所述的制备方法, 其特征在于, 所述整理方法包括如下步骤: a) 用整理剂浸轧基底织物, 二浸二轧, 轧液率 100%~150%; b) 在 80~90℃烘干 1~3 分钟; 和 c) 在 140~170℃烘培 1~3 分钟。

30. 如权利要求 27-29 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所

述整理剂包括如下成分: 4-10%重量份的聚氨酯; 1-3%重量份的柔软剂; 和 1-3%重量份的渗透剂。

31. 如权利要求 27-29 中任一项所述的制备方法, 所述基底织物为纺织纤维或无纺纤维。

32. 如权利要求 27-29 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述纤维为天然纤维、人造纤维、合成纤维或者是这些纤维的混纺纤维。

33. 一种形状记忆织物的制备方法, 包括使用含如权利要求 1-11 中任一项所述的聚氨酯的涂层剂对基底织物进行涂覆。

34. 如权利要求 33 所述的制备方法, 其中还包括用凝聚剂处理已涂覆的基底织物。

35. 如权利要求 33 所述的制备方法, 其中涂覆以刮涂、滚涂或浸渍方式进行。

36. 如权利要求 33 所述的制备方法, 其中所用涂层剂中固含量为 10-60 重量%。

37. 如权利要求 33 所述的制备方法, 其中所用涂层剂中固含量为 20-50 重量%。

38. 如权利要求 33 所述的制备方法, 其中以致使织物上涂层量以干增重计为 10-200 g/m<sup>2</sup> 的量涂覆涂层剂。

39. 如权利要求 33 所述的制备方法, 其中以致使织物上涂层量以干增重计为 20-100 g/m<sup>2</sup> 的量涂覆涂层剂。

40. 如权利要求 34 所述的制备方法, 其中所用的凝聚剂为选自铝盐、铁盐、钙盐、镁盐、锌盐、锡盐、钠盐、钾盐的金属盐, 或者选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、乙酸的有机或无机酸, 或者选自所述物质构成的混合物。

41. 如权利要求 34 所述的制备方法, 其中所述凝聚剂的浓度按重量计为 0.5-40%。

42. 如权利要求 34 所述的制备方法, 其中所述凝聚剂的浓度按重量计为 1-20%。

43. 如权利要求 34 所述的制备方法, 其中已涂覆的基底织物在凝聚剂中处理时间为 10 秒至 10 分钟。

44. 如权利要求 34 所述的制备方法, 其中已涂覆的基底织物在凝聚剂中处理时间为 1 至 5 分钟。

45. 如权利要求 33 所述的制备方法，其特征在于，所述基底织物为纺织纤维或无纺纤维。

46. 如权利要求 33 所述的制备方法，其特征在于，所述纤维为天然纤维、人造纤维、合成纤维或者是这些纤维的混纺纤维。

47. 一种形状记忆织物，其特征在于，其包括基底织物和权利要求 1-11 中任一项的聚氨酯，其中所述基底织物之上经整理或涂覆含有所述聚氨酯。

48. 权利要求 47 所述的织物，其特征在于，所述基底织物为纺织纤维或无纺纤维。

49. 如权利要求 47 所述的织物，其特征在于，所述纤维为天然纤维、人造纤维、合成纤维或者是这些纤维的混纺纤维。

## 具有形状记忆性的聚氨酯、含其的组合物及形状记忆织物

### 技术领域

本发明涉及一种具有形状记忆性的聚氨酯及其在制备形状记忆织物中的应用。更具体而言，本发明涉及具有形状记忆性的聚氨酯、水性形状记忆聚氨酯组合物及其制备方法、形状记忆织物及其制备方法。

### 背景技术

通常，具有形状记忆性的聚氨酯制作的泡沫材料已被广泛应用（日本公开特许公报平 2-113016，1990，三菱重工业株式会社）。形状记忆聚氨酯具有形变恢复量大和热绝缘性，这些特性已被广泛地应用到各种商品中。这些发泡体可以在一定的形状要求下和一定的模型下被二次成型。成型的形状记忆聚合物在高于其形状记忆转变温度下但低于流变温度下改变形状，当聚合物以改变后的状态冷却到低于形状记忆转变温度时，改变的形状的就固定了。形状记忆的利用方法是将改变的形状加热到高于形状记忆转变温度从而恢复原始状态。也就是说形状记忆聚合物定型于一定的模型变形于一定的温度变化。

PCT 国际申请公开 WO01/07499 和中国专利申请公开 CN1361799A 公开了形状记忆聚氨酯或聚氨酯-脲聚合物的制备方法，其玻璃化转变温度在 20~100℃ 范围，聚氨酯软段单体采用聚硅氧烷大分子二元醇，单体成本较高，主要应用于医疗器材。另还有一些专利和文献报道聚氨酯基的形状记忆材料，它们在玩具、医疗、汽车等方面具有一定的用途。

防皱整理是织物重要的后整理工艺，传统的防皱整理剂主要为 N-羟甲基酰胺类化合物，在织物整理时会释放出大量甲醛；整理后的织物，在存放或穿着过程中，还会分解或释放出甲醛。目前开发的无甲醛整理剂主要有环氧树脂、双羟乙基砒、二甲基脲乙二醛、1,2,3,4-四羧酸丁烷（BTCA）等。但最具有应用前景的为 1,2,3,4-四羧酸丁烷（BTCA），美国专利 4,975,209、4,820,307 和 5,221,285 中披露了多元羧酸在催化剂的作用下交联到织物上起到防皱的作用。但是交联的多元羧酸降低了织物的撕裂强度，并且整理成本太高。

研究中我们发现水性形状记忆聚氨酯组合物应用到纺织品和衣物上,具有形状记忆效果。到目前为止,至今还尚未见关于水性形状记忆聚氨酯组合物以及有关形状记忆织物的报道。更进一步,到目前为止,国内和国外还没有关于通过引进羧基基团来制备水性形状记忆聚氨酯的论述、报告和专利。

为克服现有技术的局限,并针对传统的抗皱概念提出新的理解,本发明的目的在于提供具有形状记忆功能的织物,这种形状记忆织物在形状记忆转变温度上具有良好的防皱功能,尤其在水洗过程中能恢复产生的各种折皱即恢复其原始形状并同时保持其弹性。这种织物经由水性形状记忆聚氨酯组合物整理或涂覆而得。

#### 发明内容

为实现上述目的,本发明首先提供了一种聚氨酯,其重均分子量在10000至100000之间,其特征在于,该聚氨酯是将下列组分反应制备的预聚物在水中继续反应所得到的聚合物:

- 1) 二异氰酸酯;
- 2) 含羟基低聚物;
- 3) 含有活泼的氢基团的扩链剂和含羧基的扩链剂;
- 4) 含有碱性基团的中和剂;
- 5) 封端剂;
- 6) 交联剂, 以及
- 7) 任选的催化剂,

其特征在于所述聚氨酯以不同摩尔数量的异氰酸根和羟基(NCO/OH=0.8~1.6)封端,并且所述组分摩尔比例为,二异氰酸酯:含羟基低聚物:扩链剂:中和剂:封端剂:交联剂:催化剂=0.8~1.6:0.2~0.8:0.4~1:0.2~0.6:0~1.2:0~0.4:0~0.02,所述聚氨酯具有在-30~100℃范围内的形状转变温度,当该聚氨酯高于所述形状记忆转变温度时会改变形状,并在冷却至低于该温度时定型,然后在加热到高于该温度时能恢复原始形状。

本发明进一步提供了一种聚氨酯组合物,其含有如上所述的聚氨酯和水,所述组合物的固含量为5%-50%(重量)。

本发明还提供了如上所述的聚氨酯的制备方法,包括如下步骤:



- a) 把含羟基低聚物与过量的二异氰酸酯混合并对所得的混合物进行加热;
- b) 在反应过程中加入含有活泼的氨基团的扩链剂和含羧基的扩链剂;
- c) 加入封端剂;
- d) 加入碱性中和剂和交联剂, 使反应液 pH 值在 6-7 之间; 以及
- e) 将步骤 d) 中所得预聚物分散于水中, 使之继续反应。

本发明进一步提供了一种形状记忆织物的制备方法, 包括使用包含如如上所述的聚氨酯的整理剂对基底织物进行整理。

本发明还提供了另外一种形状记忆织物的制备方法, 包括使用含如上所述的聚氨酯的涂层剂对基底织物进行涂覆。

本发明进一步提供了一种形状记忆织物, 其包括基底织物和如上所述的聚氨酯。

本发明的一个优点在于, 所述形状记忆聚氨酯具有改进的机械性能、透明性、生物稳定性、抗老化性、抗氧化性、抗候性、无甲醛释放及对环境友好性。

本发明的另一优点在于, 采用的形状记忆织物的生产工艺(包括整理和涂覆)与目前常见的后整理工艺相比较, 没有任何复杂的步骤, 并且由于没有采用强酸性催化剂以及长时间高温烘培, 对织物的强力以及手感舒适性没有损伤。

本发明的优点更体现在所述形状记忆织物能在 30-100℃热空气或热水中恢复穿着或折叠过程中产生的折痕, 回复到织物的原始形状。所述形状记忆织物在烘培过程中可以解封封端的异氰酸根, 使之自身发生交联或者与织物纤维上的活泼基团发生反应, 增强织物的形状记忆功能、耐水洗性以及耐化学品性。所述形状记忆织物具有织物形状记忆保留、防皱、防缩定型、无强力损失、手感舒适、透湿透气性、环境友好、无甲醛释放的特点。整理的织物手感柔软, 基本可以保持原始的状态。织物无论在放置或长时间穿着时产生褶皱或变形, 把该织物加热到形状记忆转变温度以上, 织物会比较容易的恢复到它所记忆的原始状态而消除产生的褶皱或变形。因此经此种方法整理的织物可以作为衬衣的面、背、袖。总之, 经过不同的整理配方处理的织物可以在衬衣的不同部位使用, 具有很高的应用价值。

## 具体实施方式

本发明提供了一种具有形状记忆性的聚氨酯，其重均分子量在 10000 至 100000 之间，其特征在于，该聚氨酯是将下列组分反应制备的预聚物在水中继续反应所得到的聚合物：

- 1) 二异氰酸酯；
- 2) 含羟基低聚物；
- 3) 含有活泼的氢基团的扩链剂和含羧基的扩链剂；
- 4) 含有碱性基团的中和剂；
- 5) 封端剂；
- 6) 交联剂，以及
- 7) 任选的催化剂，

其特征在于所述聚氨酯以不同摩尔数量的异氰酸根和羟基 ( $\text{NCO}/\text{OH}=0.8\sim 1.6$ ) 封端，并且所述组分摩尔比例为，二异氰酸酯：含羟基低聚物：扩链剂：中和剂：封端剂：交联剂：催化剂 =  $0.8\sim 1.6: 0.2\sim 0.8: 0.4\sim 1: 0.2\sim 0.6: 0\sim 1.2: 0\sim 0.4: 0\sim 0.02$ ，所述聚氨酯具有在  $-30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内的形状转变温度，当该聚氨酯高于所述形状记忆转变温度时会改变形状，并在冷却至低于该温度时定型，然后在加热到高于该温度时能恢复原始形状。

优选二异氰酸酯与含羟基低聚物的比例为 1.1-2.5。其中，优选地，所述二异氰酸酯可选自脂肪族二异氰酸酯、芳香族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯及其混合物，所述脂肪族二异氰酸酯可选自异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和 1,6-六亚甲基二异氰酸酯，所述芳香族二异氰酸酯可选自 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯；所述含羟基低聚物可选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯、聚己内酯及其混合物；所述含有活泼的氢基团的扩链剂可选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、环己胺、乙二醇和双酚 A；所述含羧基的扩链剂为二羟甲基丙酸；所述中和剂可选自水溶性的三元胺、碱金属氢氧化物及其混合物，并且所述中和剂和聚氨酯中所含羧基的比例在 1:0.5 到 1:1.2 之间；所述交联剂选自水溶性的小分子多元醇以及多元醇胺；所述交联剂可选自丙三醇、二乙醇胺、三乙醇胺、三羟甲基丙烷、乙二胺和己二胺；所述封端剂选自丁酮肟、亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、苯甲醇、邻羟基苯甲酸和乙酰乙酸乙酯。

本发明还提供了一种具有形状记忆性的聚氨酯组合物,其包括如上所述的聚氨酯和水,所述组合物的固含量为5%-50%(重量),优选所述组合物不含有超过30%(重量)的可以与水混溶的有机溶剂,更优选所述组合物不含有任何的有机溶剂。

本发明还提供了如上所述的聚氨酯的制备方法,包括如下步骤:

- a) 把含羟基低聚物与过量的二异氰酸酯混合并对所得的混合物进行加热;
- b) 在反应过程中加入含有活泼的氢基团的扩链剂和含羧基的扩链剂;
- c) 加入封端剂;
- d) 加入碱性中和剂和交联剂,使反应液pH值在6-7之间;以及
- e) 将步骤d)中所得预聚物分散于水中,使之继续反应。

本发明提供了一种形状记忆织物的制备方法,包括使用包含如上所述的聚氨酯的整理剂对基底织物进行整理。

在本发明的一个实施方案中,所述整理方法包括如下步骤: a) 用整理剂浸轧基底织物; b) 烘干; 和 c) 烘培, 优选包括如下步骤: a) 用整理剂浸轧基底织物, 二浸二轧, 轧液率100%~150%; b) 在80~90℃烘干1~3分钟; 和 c) 在140~170℃烘培1~3分钟。

在本发明的一个实施方案中,所述整理剂包括如下成分: 4-10%重量份的聚氨酯; 1-3%重量份的柔软剂; 和1-3%重量份的渗透剂。

本发明还提供了另一种形状记忆织物的制备方法,包括使用含如上所述的聚氨酯的涂层剂对基底织物进行涂覆,优选还包括用凝聚剂处理已涂覆的基底织物,其中涂覆以刮涂、滚涂或浸渍方式进行。优选地其中所用涂层剂中固含量为10-60重量%,优选20-50重量%,以致使织物上涂层量以干增重计为10-200 g/m<sup>2</sup>的量涂覆涂层剂,优选20-100 g/m<sup>2</sup>。

优选地,其中所用的凝聚剂选自铝盐、铁盐、钙盐、镁盐、锌盐、锡盐、钠盐、钾盐等金属盐,或者选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、乙酸等有机或无机酸,或者选自所述物质构成的混合物,其中所述凝聚剂的浓度按重量计为0.5-40%,优选为1-20%;其中已涂覆的基底织物在凝聚剂中处理时间为10秒至10分钟,优选为1至5分钟。

本发明还提供了一种形状记忆织物,其包括基底织物和如上所述的聚氨酯。

在上述方法和织物中所用的基底织物为纺织纤维或无纺纤维,所述纤维优选为天然纤维、人造纤维、合成纤维或者是这些纤维的混纺纤维。

与传统形状记忆聚氨酯在形状记忆转变点以上具有弹性以及一般得到的形状记忆聚氨酯以羟基封端不同,本发明的形状记忆聚氨酯以不同摩尔数量的异氰酸根和羟基 ( $\text{NCO}/\text{OH}=0.8\sim 1.6$ )封端,重均分子量在10000至100000之间,具有在 $-30\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内的形状转变温度,当该聚氨酯高于所述形状记忆转变温度时会改变形状,并在冷却至低于该温度时定型,然后在加热到高于该温度时能恢复原始形状。该形状记忆聚氨酯在高于形状记忆转变温度 $10^\circ\text{C}$ 时的张力模量与低于形状记忆转变温度 $10^\circ\text{C}$ 时的张力模量比为50-400。

本发明包含所述形状记忆聚氨酯的水性形状记忆聚氨酯组合物的固含量在5%-50%(重量)之间。该组合物优选不含有超过30%(重量)的可以与水混溶的有机溶剂,例如甲基甲酰胺、丙酮等,更优选不含有任何的有机溶剂。

本发明的形状记忆聚氨酯的制备方法包括如下反应步骤:

- a) 把含羟基低聚物与过量的二异氰酸酯混合并对所得的混合物进行加热;
- b) 在反应过程中加入含有活泼的氢基团的扩链剂;
- c) 加入封端剂;
- d) 加入碱性中和剂和交联剂,使反应液pH值在6-7之间;以及
- e) 通过在高速搅拌下加入去离子水使步骤d)中所得产物在水中均匀分散,优选使用 $5^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 去离子水。

该方法采用预聚体合成法制备形状记忆聚氨酯,首先,二异氰酸酯与多元醇按一定的摩尔配比  $A=[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  反应生成预聚物。接着加入扩链剂。经过几个小时反应后,加入封端剂以反应未反应的异氰酸根,然后加入中和剂以及交联剂,离子化聚合物,生成阴离子形状记忆聚氨酯。在反应的过程中,异氰酸(NCO)根基团与羧基基团会发生反应,但是其反应的速率慢于异氰酸(NCO)根基团与羟基基团的反应。然而在一定的反应条件下异氰酸(NCO)根基团与羧基基团发生反应,产生一些氨基化合键,分子中形成交联键。事实上交联键在合成的预聚物的阶段就已经产生一些。形状记忆聚氨酯的水分散体系可以比较容易地由如上所述的聚氨酯的预聚体准备获得。通常包括几个步骤:1)用中和剂

中和羧基基团, 2) 加入保护剂保护异氰酸根, 3) 加入水分散离子化的预聚体, 4) 扩链的预聚物在搅拌的情况下加入水或加入含有多元胺(官能度在 2.2-4) 的水。这几个步骤可以一次完成。

在所述形状记忆聚氨酯的制备方法所使用的反应物反应原料包括相对过量的二异氰酸酯, 低聚多元醇, 扩链剂, 封端剂, 交联剂, 中和剂和保护剂, 必要时还可以在反应过程中加入少量的催化剂如二丁基锡二月桂酸酯等。

可用于本发明的二异氰酸酯的分子式通式是:  $\text{OCN-R-NCO}$ , R 代表一个或两个苯环或者只含有多个亚甲基和脂肪环, 包括, 但不限于, 脂肪族二异氰酸酯、芳香族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯及其混合物。适宜脂肪族二异氰酸酯的具体例子包括异佛尔酮二异氰酸酯、4, 4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和 1, 6-六亚甲基二异氰酸酯。适宜芳香族二异氰酸酯的具体例子包括 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯。

可用于本发明的含羟基低聚物的包括, 但不限于, 聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯、聚己内酯及其混合物。适宜含羟基低聚物的具体例子包括: 聚丙二醇或聚氧化丙烯醚二醇、聚丁二醇、聚四亚甲基二醇、聚乙烯醇、聚己内酯(二醇)、聚双酚 A 等多元醇。

所述二异氰酸酯与含羟基低聚物的比例一般为 1.1-2.5。

可用于本发明的含有活泼的氢基团的扩链剂的分子通式是:  $\text{OH-R''-OH}$ , R''代表 2-12 的亚甲基、1-2 的六元环或者含有 1-2 的羧酸根, 包括, 但不限于, 含羧基的二醇、1, 4-丁二醇、1, 3-丙二醇、环己胺、乙二醇和双酚 A。优选的扩链剂为二羟甲基丙酸。

可用于本发明的中和剂选自水溶性的三元胺、碱金属氢氧化物及其混合物, 包括三乙醇胺, 三乙胺, 氢氧化钠, 氢氧化钾以及它们的混合物。

可用于本发明的交联剂包括, 但不限于, 水溶性的小分子多元醇以及多元醇胺。适宜的交联剂的具体例子包括丙三醇、二乙醇胺、三乙醇胺、三羟甲基丙烷、乙二胺和己二胺。

可用于本发明的封端剂包括, 但不限于, 弱酸性的盐或其它有机封端剂。适宜的封端剂的具体例子包括丁酮肟、亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、苯甲醇、邻羟基苯甲酸和乙酰乙酸乙酯。

在中和反应中, 中和剂的用量要能够中和预聚体中所含有的羧基基

团。聚氨酯中所含羧基基团与中和剂的摩尔比在 1: (0.5-1.2)。

本发明所提供的一种形状记忆织物的制备方法包括使用包含本发明水性形状记忆聚氨酯组合物的整理剂对基底织物进行整理。整理剂可以采用如下配方：4-10%重量的聚氨酯；1-3%重量的柔软剂；和 1-3%重量的渗透剂。整理方法可以采用如下步骤进行：

- a) 织物浸轧整理剂（二浸二轧，轧液率 100% ~ 150%）；
- b) 烘干（80~90℃，1~3分钟）；和
- c) 烘培（140~170℃，1~3分钟）。

本发明所提供的另一种形状记忆织物的制备方法包括使用包含本发明水性形状记忆聚氨酯组合物的涂层剂对基底织物进行涂覆。涂覆过程可以以刮涂、滚涂或浸渍方式进行。所用涂层剂中固含量为一般为 10-60%（重量），优选固含量为 20-50%（重量），以保证在织物上涂层量以干增重计一般为 10-200 g/m<sup>2</sup>，优选为 20-100 g/m<sup>2</sup>。

在所述方法中，进一步包括用凝聚剂处理涂层织物。在本发明中可用的凝聚剂包括，但不限于，铝盐、铁盐、钙盐、镁盐、锌盐、锡盐、钠盐、钾盐等金属盐，和盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、乙酸等有机或无机酸，以及这些物质构成的混合物。在使用时，所述凝聚剂的浓度按重量计一般为 0.5-40%，优选为 1-20%。已涂覆基底织物在凝聚剂中处理时间一般为 10 秒至 10 分钟，优选为 1 至 5 分钟。

可用于本发明形状记忆织物制备方法的基底织物包括，但不限于，无纺布和纺织物，优选为天然纤维、人造纤维或合成纤维或者是混纺纤维。

本发明所提供形状记忆织物，其特征在于，其上经整理或涂覆含有本发明的形状记忆聚氨酯。其中所述水性形状记忆聚氨酯上封端的异氰酸根可以在烘培温度下解封，自身发生交联或与织物纤维上的活泼基团发生反应，增强了织物的形状记忆功能以及耐水性性和耐化学品性。

下面结合具体实施例对本发明进行进一步的说明。

## 实施例

### 水性形状记忆聚氨酯的制备

往一个配有机械搅拌器、干燥氮气保护、冷凝管的四口烧瓶中加入低聚二元醇，二异氰酸酯，少量的溶剂二甲基甲酰胺或不需加溶剂。在

氮气保护下，加热到 80℃-90℃并在此条件下反应 2-3 小时，得到聚氨酯的预聚体。然后加入扩链剂以及包括含有羧基的扩链剂并继续反应 2 小时，再加入一定量的封端剂以反应其余的异氰酸根。

在上述的反应混合物中加入中和剂和交联剂，中和剂的数量在理论上能够完全中和扩链剂中的羧基基团。中和剂在 50℃左右与反应混合物反应 10-20 分钟。降温反应物到室温 0℃-5℃加入保护剂，在高速搅拌器（1000-2000 rpm）的作用下，缓慢地加入水到聚合物中。为了更好地分散聚合物，有时可以加入少量的丙酮。最终聚合物的含量在 20%-60%。溶液中含有的溶剂通过减压蒸馏去除。

### 实施例 1

加 120g 的聚己内酯（PLACCEL240, Daciel Chemical Industries, LTD.）（分子量 4000，已干燥），和 30g 的二苯基甲烷二异氰酸酯于 500 毫升、带机械搅拌、连接氮气通口的四口玻璃烧瓶中。通入干燥氮气，机械搅拌，保持在 80℃~90℃温度下反应 3 个小时。然后依次加入 2.7g 二羟甲基丙酸和 4.5g 的 1,4-丁二醇作为扩链剂在保持 80℃~90℃之间的条件下，继续反应 2 小时。这反应过程中可加入少量的二甲基甲酰胺。接着降低反应物的温度到 50℃，加入 2.2g 的三乙胺以中和反应物中的羧基。最后在搅拌器的高速搅拌（1000rpm）下加入含有 4.2g 亚硫酸钠的去离子水 250 毫升，获得含固量为 25% 的无色透明的水性形状记忆聚氨酯。本实施例中，二异氰酸酯：含羟基低聚物：扩链剂：中和剂：封端剂的摩尔比=120：30：70：22：40。经本实施例制得的形状记忆薄膜转变温度为 45℃。形状记忆性能测试：以该聚氨酯制备得到的膜经 55℃拉伸一倍，然后降温至 35℃定型，在 45℃的水浴中完全恢复至初始形状。

### 实施例 2

加 48g 的聚丙二醇（分子量 2000，已干燥），和 20g 的二苯基甲烷二异氰酸酯到 500 毫升、带机械搅拌、连接氮气通口的四口玻璃烧瓶中。通入干燥的氮气，在搅拌器的作用下，保持温度 80℃~90℃反应 3 个小时。然后依次加入 3.2g 二羟甲基丙酸和 1.5g 的 1,4-丁二醇作为扩链剂在保持 80℃~90℃之间的条件下，继续反应 2 小时，然后加入

2.8g 丁酮肟继续反应 2 小时。这反应过程中可加入少量的二甲基甲酰胺。接着降低反应物的温度到 50℃，加入 2.6g 的二乙醇胺中和反应物中的羧基。最后在搅拌器的高速搅拌（1000 rpm）下加入去离子水 100 毫升，获得含固量为 40%（重量）的水性形状记忆聚氨酯。本实施例中，二异氰酸酯：含羟基低聚物：扩链剂：中和剂：封端剂：交联剂的摩尔比=80：24：40：26：32。经本实施例制得的形状记忆薄膜转变温度为 10℃。形状记忆性能测试：以该聚氨酯制备得到的膜经 20℃拉伸一倍，然后降温至 0℃定型，在 10℃的水浴中完全恢复至初始形状。

### 形状记忆织物整理液的制备

将实施例 1 所得到的水性形状记忆聚氨酯用去离子水稀释，并添加柔软剂和渗透剂，以配制成固含量 6%，柔软剂（SG-6，江苏海安石油化工厂）2%，渗透剂（JFC，江苏海安石油化工厂）2% 的形状记忆织物整理液。

### 形状记忆织物的制备

#### 实施例 3

将待整理织物（42/43”，30s×30s，68×68，100%棉，已经漂白）浸入到上述制备的水性形状记忆聚氨酯整理液中（固含量 6%，柔软剂 2%，渗透剂 2%，二浸二轧，轧液率重量比为 100%，然后在 85℃烘箱中预烘 3 分钟，再在 150℃烘培 2 分钟，冷却至室温即得形状记忆织物。

#### 实施例 4

将预处理织物（42/43”，30s×30s，68×68，100%棉，已经漂白）以刮涂、滚涂或浸渍方式均匀地涂上如实施例 2 制备的水性形状记忆聚氨酯涂层剂（固含量 40 重量%），在涂层未干之际浸入盛有硫酸铝凝聚剂水溶液的凝聚浴 40℃中进行湿法成膜（凝聚液浓度 2%，2 分钟），然后将涂布在 80℃烘干，然后在 0~60℃的水中浸泡 5~30 分钟，以除去涂布上残留的凝聚剂和其它可溶物，即得膜厚度为 0.5 毫米的形状记忆织物成品。



### 形状记忆织物的测试 (样品采用上述实施例 3、4 制备的产品)

表 1 形状记忆织物在室温的防皱性能

	实施例 3	实施例 4
增重率 (%)	6.2	5.8
干折皱回复角 (经向和纬向)	280 度	270 度
断裂强力保留率 (%)	96	95
DP 等级	4.3	4.2

注: 未处理织物的干折皱回复角为 210 度, 采用 AATCC 66-1996 标准以及 DAIEI KAGAKU SEIKI LTD. 的折皱回复仪测量折皱回复角, 采用 Instron 4411 仪器测量强力保留率。

从表 1 可以看出, 形状记忆织物在室温具有良好的防皱性能和强力保留性能。

表 2 形状记忆织物在高温中的防皱性能

	原始	实施例 3	实施例 4
增重率 (%)	--	6.2	5.8
折痕保留等级 (热水 50℃)	1.3	3.9	3.8
织物平展性 (热水 50℃)	2.5	4.2	4
折痕保留等级 (热空气 70℃)	1.2	3.9	3.8
织物平展性 (热空气 70℃)	2.3	4.1	4
断裂强力保留率 (%)	100	102	98

注: 折痕保留等级与织物平展性运用美国 AATCC-88C 和 AATCC-124 评价标准, 织物折痕预先于 140℃ 高温中用熨斗熨烫折痕三分钟。

从表 2 可以看出, 形状记忆织物在高温时的折痕得到很好的保留。

本发明的保护范围并不限于上述实施例, 而应以权利要求中限定的内容为准。本领域技术人员可以根据本发明的公开, 对本发明的具体实施例或参数等作各种改变以实施本发明, 而不必付出创造性的劳动。因此, 本发明的保护范围应当理解为包含这些常规的变化和改变。