



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104499278 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201410784093. 1

(22) 申请日 2014. 12. 16

(71) 申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城区人民  
北路 2999 号

(72) 发明人 阎克路 齐欢

(74) 专利代理机构 上海天翔知识产权代理有限  
公司 31224

代理人 吕伴

(51) Int. Cl.

D06M 13/224(2006. 01)

D06M 15/643(2006. 01)

D06M 15/227(2006. 01)

D06M 11/38(2006. 01)

D06M 101/06(2006. 01)

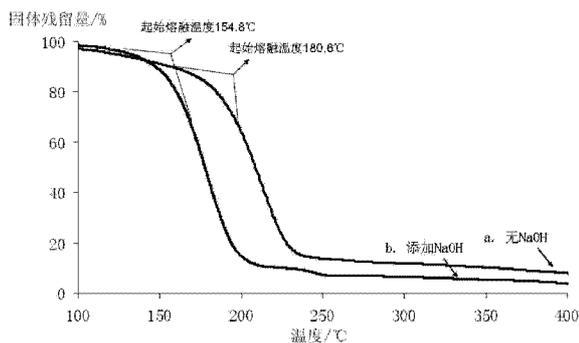
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织  
物无甲醛抗皱整理方法

(57) 摘要

本发明公开一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催  
化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法。丙烯酰琥珀  
酸用于棉织物抗皱整理,使用氢氧化钠替代含磷  
催化剂次亚磷酸钠,无需再添加其他催化剂,整理  
工艺操作简便,易于控制;对环境友好,降低生产  
成本。经本发明工艺整理后织物有较好抗皱性能,  
强力保持良好。



1. 一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 抗皱整理液的配制;

抗皱整理液组成:丙烯酰琥珀酸 0.6 ~ 0.8mol/L, NaOH 2 ~ 5g/L;

(2) 抗皱整理;

采用轧烘焙整理工艺进行抗皱整理,整理后棉织物的折皱回复角在 170 ~ 230° 之间;经向和纬向撕破强力保留率均在 45% ~ 85% 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,其特征在于,所述丙烯酰琥珀酸为丙烯酰苹果酸、丙烯酰酒石酸中的一种或两种的复配物。

3. 根据权利要求 1 所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,其特征在于,当所述丙烯酰琥珀酸为丙烯酰苹果酸和丙烯酰酒石酸的复配物时,两者的摩尔比为 1:0 ~ 1.5。

4. 根据权利要求 1 所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,其特征在于,所述抗皱整理液还包括强力保护剂,用量 ≤ 20g/L。

5. 根据权利要求 4 所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,其特征在于,所述强力保护剂是聚乙烯乳液或有机硅乳液,乳液固含量为 30 ~ 50wt%。

6. 根据权利要求 1 所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,其特征在于,所述采用轧烘焙整理工艺是指常温浸轧,二浸二轧,轧余率 70 ~ 90%,85 ~ 100℃ 预烘干 3 ~ 10min,160 ~ 190℃ 焙烘 2 ~ 5min。

7. 根据权利要求 1 所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,其特征在于,所述棉织物为纯棉织物或者含棉量在 60wt% 以上的混纺 / 交织织物。

## 一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属纺织化学与染整工程技术领域,涉及一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,特别是涉及一种采用氢氧化钠作为催化剂的基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法。

### 背景技术

[0002] 棉织物有许多优良服用性能,如具有柔软,舒适,透气,吸湿性好,极好的服用性能和价格便宜等优点使其备受人们青睐。但棉织物在穿着和洗涤过程中容易起皱、不能保持平整外观、需要经常熨烫,因此给人们的生活带来诸多不便。为克服全棉服装在穿着过程中的起皱缺陷,需要对棉织物进行抗皱整理。

[0003] 目前染整行业中用于棉织物抗皱的整理剂主要为 N-羟甲基酰胺类整理剂,其中广泛应用的是环亚乙基脲-甲醛树脂,也称 2D 树脂。经 2D 树脂整理后织物有很好的抗皱性能,优良的表面平整度和耐水洗性能。但是 2D 树脂最大缺点是结构中含有羟甲基,在加工过程中以及整理到织物上后存在甲醛释放问题,危害人体健康。虽然醚化 2D 树脂的甲醛释放量显著降低,但是仍未能从根本上解决甲醛释放这一问题。随着人们对绿色生活的要求越来越高,开发无甲醛整理剂迫在眉睫。【Dehabadi V A, Buschmann H J, Gutmann J S. Durable press finishing of cotton fabrics: An overview[J]. Textile Research Journal, 2013, 83(18):1974-1995.】

[0004] 关于无甲醛抗皱整理剂的研究有很多,但目前公认最具有工业应用前景的当属多元羧酸类整理剂。其中有人将含双键不饱和羧酸马来酸(MA)和衣康酸(ITA)用于棉织物的抗皱整理,研究发现 MA 或 ITA 在自由基引发剂过硫酸钾、过硫酸铵和酯交联催化剂次亚磷酸钠的共同作用下,可以赋予织物抗皱性能。目前最常用的自由基引发剂为过硫酸钾和过硫酸铵,二者均为过氧化物,属于强氧化剂,引发剂的使用会使织物泛黄且强力降低明显,对织物氧化损伤严重【Choi H M. Nonformaldehyde Polymerization-Crosslinking Treatment of Cotton Fabrics for Improved Strength Retention1[J]. Textile research journal, 1992, 62(10):614-618.】。此后有人研究了不添加引发剂而单添加次亚磷酸钠用于马来酸和衣康酸的抗皱整理【Peng, H., C. Q. Yang, and S. Wang, Carbohydrate Polymers, Vol. 87, 2012, pp491-499】,次亚磷酸钠起到酯交联催化剂和交联剂的作用,酯交联反应和磷氢交联反应共同作用赋予棉织物抗皱性能。

[0005] 在传统的多元羧酸用于棉织物抗皱整理中,次亚磷酸钠 SHP 是应用最广泛且最有效的催化剂,然而要赋予棉织物好的抗皱效果, SHP 的用量较大,成本高,难以被工厂接受,不利于多元羧酸的工业化应用。此外,含磷催化剂的使用对水体污染严重,含磷废水大量排放会使水体富营养化,进而导致水体变腥变臭、透明度降低、深水层溶解氧降低、有毒物质释放、湖泊生态平衡破坏,不利于环境保护。【贾晓燕. 废水除磷技术的研究进展 [J]. 重庆环境科学, 2003, (12):191-192.】因此研究和开发新的无磷催化抗皱交联体系具有重要意义

义。

## 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,解决含磷催化剂使用问题。丙烯酰琥珀酸为单取代烯烃,相较于马来酸 MA 和衣康酸 ITA 二取代烯烃,空间位阻小,双键反应活性高,在热引发条件下易于发生加成反应,同时所含有的二羧酸结构可与纤维素上羟基反应成酯,二者的共同作用赋予棉织物抗皱性能。多元羧酸与棉织物的反应分两步进行,首先多元羧酸脱水成酐,然后生成的中间体酸酐再与纤维素上羟基发生酯化交联。本发明中,NaOH 的加入,可降低丙烯酰琥珀酸起始熔融温度,利于丙烯酰琥珀酸的二羧酸脱水成酐。以 NaOH 作为催化剂,丙烯酰琥珀酸用于棉织物无甲醛抗皱整理属于新型无磷抗皱交联体系,可赋予棉织物较好的抗皱效果。

[0007] 本发明一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 抗皱整理液的配制;

[0009] 抗皱整理液组成:丙烯酰琥珀酸 0.6 ~ 0.8mol/L, NaOH 2 ~ 5g/L;

[0010] (2) 抗皱整理;

[0011] 采用轧烘焙整理工艺进行抗皱整理,整理后织物的折皱回复角在 170° ~ 230° 之间,例如对于原样未整理织物折皱回复角 118°,提高百分率约为 45% ~ 90%;经向和纬向撕破强力保留率均在 45% ~ 85% 之间。

[0012] 作为优选的技术方案:

[0013] 如上所述的所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,所述丙烯酰琥珀酸为丙烯酰苹果酸、丙烯酰酒石酸中的一种或两种的复配物。

[0014] 如上所述的所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,当所述丙烯酰琥珀酸为丙烯酰苹果酸和丙烯酰酒石酸的复配物时,两者的摩尔比为 1:0 ~ 1.5。

[0015] 如上所述的所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,所述抗皱整理液还包括强力保护剂,用量 ≤ 20g/L。

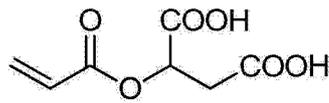
[0016] 如上所述的所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,所述强力保护剂是聚乙烯乳液或有机硅乳液,乳液固含量为 30 ~ 50wt%。

[0017] 如上所述的所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,所述采用轧烘焙整理工艺是指常温浸轧,二浸二轧,轧余率 70 ~ 90%,85 ~ 100°C 预烘干 3 ~ 10min,160 ~ 190°C 焙烘 2 ~ 5min。

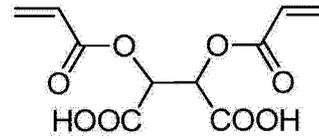
[0018] 如上所述的所述的一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,所述棉织物为纯棉织物或者含棉量在 60wt% 以上的混纺 / 交织织物。

[0019] 所述丙烯酰琥珀酸单体为丙烯酰苹果酸单体、丙烯酰酒石酸单体,结构式分别为:

[0020]



丙烯酰苹果酸



丙烯酰酒石酸

[0021] 在应用化学领域,丙烯基类单体是最为常用的聚合单体。本发明是基于丙烯酰琥珀酸,使用 NaOH 替代传统含磷催化剂次亚磷酸钠用于棉织物抗皱整理。丙烯酰琥珀酸为单取代烯烃,相较于马来酸 MA 和衣康酸 ITA 二取代烯烃,空间位阻小,双键反应活性高,在热条件下易于发生加成反应。同时所含有的二羧酸结构可与纤维素上羟基反应成酯。

[0022] 有益效果

[0023] 1. 本发明中基于丙烯酰琥珀酸,使用 NaOH 替代传统含磷催化剂次亚磷酸钠用于棉织物无甲醛抗皱整理,实现无磷催化交联;

[0024] 2. 经本发明产品整理后织物有较好的抗皱性能,强力保持良好。

### 附图说明

[0025] 图 1 为丙烯酰苹果酸的热重分析曲线, $N_2$ 保护气,流速 30mL/min,升温速率  $10^\circ C / min$ ;

[0026] 图 2 为丙烯酰苹果酸焙烘的红外分析谱图。

[0027] a. 无 NaOH,纯丙烯酰苹果酸;b. 丙烯酰苹果酸 +NaOH。

### 具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不用来限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0029] 折皱回复角 WRA 测定标准为 AATCC 66-2003,采用折皱角测试仪 (Crease Recovery Tester and Loading Device, TNG01, 美国 TONNY Instrument Co.Ltd) 进行测试;白度按照 AATCC110-2005《纺织品的白度测定》方法,采用电脑测色配色仪 Datacolor-650(美国 Datacolor 公司)测试。傅里叶红外光谱在型号为 AVATAR 380(美国热电集团)的红外光谱仪上测试;撕破强力按照 ASTM D 1424-1996《冲击摆锤法测定织物的撕破强力》,在织物撕破强力仪 Pro-Tear(美国 Thwing-Albert instrument Company)上测试。

[0030] 对丙烯酰苹果酸进行热重分析表明(如附图 1 所示):曲线 a 为未加入 NaOH 的丙烯酰苹果酸的热重分析曲线,起始熔融温度为  $182.4^\circ C$ ;曲线 b 为添加了 NaOH 的丙烯酰苹果酸热重分析曲线,起始熔融温度为  $156.7^\circ C$ 。数据分析表明 NaOH 的加入可以明显降低丙烯酰苹果酸起始熔融温度,利于丙烯酰苹果酸的二羧酸脱水成酐。据此前 Charles Yang 的相关研究,多元羧酸与棉织物的反应分两步进行,首先多元羧酸脱水成酐,然后生成的中间体酸酐再与纤维素上羟基发生酯化交联。

[0031] 对丙烯酰苹果酸进行红外分析表明(如附图 2 所示):曲线 a 为未加入 NaOH 的丙

烯酰苹果酸,在经 180℃ \*2min 焙烘后的红外谱图,如图所示在 1850cm<sup>-1</sup>附近无酞峰出现;而曲线 b 为添加了 NaOH 的丙烯酰琥珀酸,在经 180℃ \*2min 焙烘后的红外谱图,如图所示在 1850cm<sup>-1</sup>和 1780cm<sup>-1</sup>附近出现酸酞羰基振动吸收峰,证明 NaOH 的加入有利于酸酞的生成,而生成的酸酞可进一步与纤维素上的羟基反应成酯。

[0032] 实施例 1

[0033] 一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,包括:

[0034] 将丙烯酰苹果酸 0.8mol/L,催化剂 NaOH 5g/L 混合配制成抗皱整理液;将纯棉织物在常温下两浸两轧,轧余率为 90%,85℃ 烘干 5min,160℃ 焙烘 3min,整理后棉织物的折皱回复角为 172°,提高百分率为 45.8%。白度值 65.86(原样白度 69.52),经向和纬向撕破强力保留率分别为 82.2%、83.5%。

[0035] 实施例 2

[0036] 一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,包括:

[0037] 将丙烯酰苹果酸 0.6mol/L,催化剂 NaOH 2g/L 混合配制成抗皱整理液;将纯棉织物在常温下两浸两轧,轧余率为 70%,100℃ 烘干 5min,170℃ 焙烘 5min,整理后织物的折皱回复角为 224°,提高百分率为 76.3%。白度值 40.41,经向和纬向撕破强力保留率分别为 47.5%、45.7%。

[0038] 实施例 3

[0039] 一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,包括:

[0040] 将丙烯酰酒石酸 0.7mol/L,催化剂 NaOH 4g/L,乳液固含量为 40wt% 的聚乙烯乳液 10g/L 混合配制成整理液;将纯棉织物在常温下两浸两轧,轧余率为 80%,90℃ 烘干 10min,160℃ 焙烘 4min,整理后织物的折皱回复角为 199°,提高百分率为 68.6%。白度值 58.83,经向和纬向撕破强力保留率分别为 67.9%、76.5%。

[0041] 实施例 4

[0042] 一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,包括:

[0043] 将丙烯酰苹果酸和丙烯酰酒石酸 0.8mol/L,催化剂 NaOH 4g/L,乳液固含量为 30wt% 的聚乙烯乳液 20g/L 混合配制成整理液,其中丙烯酰苹果酸和丙烯酰酒石酸的摩尔比为 1:1.5;将含棉量在 60wt% 混纺织物在常温下两浸两轧,轧余率为 85%,85℃ 烘干 8min,180℃ 焙烘 2min,整理后织物的折皱回复角为 210°,提高百分率为 78.0%。白度值 46.92,经向和纬向撕破强力保留率分别为 49.3%、51.9%。

[0044] 实施例 5

[0045] 一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,包括:

[0046] 将丙烯酰苹果酸和丙烯酰酒石酸 0.6mol/L,催化剂 NaOH 2g/L,乳液固含量为 50wt% 的聚乙烯乳液 15g/L 混合配制成整理液,其中丙烯酰苹果酸和丙烯酰酒石酸的摩尔比为 1:1;将纯棉织物在常温下两浸两轧,轧余率为 75%,95℃ 烘干 3min,180℃ 焙烘 3min,整理后织物的折皱回复角为 207°,提高百分率为 75.4%,白度值 43.09,经向和纬向撕破强力保留率分别为 51.4%、53.1%。

[0047] 实施例 6

[0048] 一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,包括:

[0049] 将丙烯酰酒石酸 0.8mol/L,催化剂 NaOH 2g/L 混合配制成整理液;将含棉量在

80wt%交织织物在常温下两浸两轧,轧余率为70%,85℃烘干10min,190℃焙烘2min,整理后织物的折皱回复角为224°,提高百分率为89.8%,白度值40.67,经向和纬向撕破强力保留率分别为47.8%、44.1%。

[0050] 实施例7

[0051] 一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,包括:

[0052] 将丙烯酰苹果酸和丙烯酰酒石酸0.8mol/L,催化剂NaOH 4g/L,乳液固含量为40wt%的有机硅乳液20g/L混合配制成整理液,其中丙烯酰苹果酸和丙烯酰酒石酸的摩尔比为1:1.5;将含棉量在60wt%混纺织物在常温下两浸两轧,轧余率为85%,85℃烘干8min,180℃焙烘2min,整理后织物的折皱回复角为210°,提高百分率为78.0%。白度值46.92,经向和纬向撕破强力保留率分别为49.3%、51.9%。

[0053] 实施例8

[0054] 一种基于丙烯酰琥珀酸的无磷催化用于棉织物无甲醛抗皱整理方法,包括:

[0055] 将丙烯酰苹果酸和丙烯酰酒石酸0.75mol/L,催化剂NaOH 2g/L,乳液固含量为50wt%的有机硅乳液8g/L混合配制成整理液,其中丙烯酰苹果酸和丙烯酰酒石酸的摩尔比为1:1.5;将含棉量在60wt%混纺织物在常温下两浸两轧,轧余率为85%,85℃烘干8min,180℃焙烘2min,整理后织物的折皱回复角为215°,提高百分率为79.0%。白度值47.29,经向和纬向撕破强力保留率分别为48.3%、52.5%。

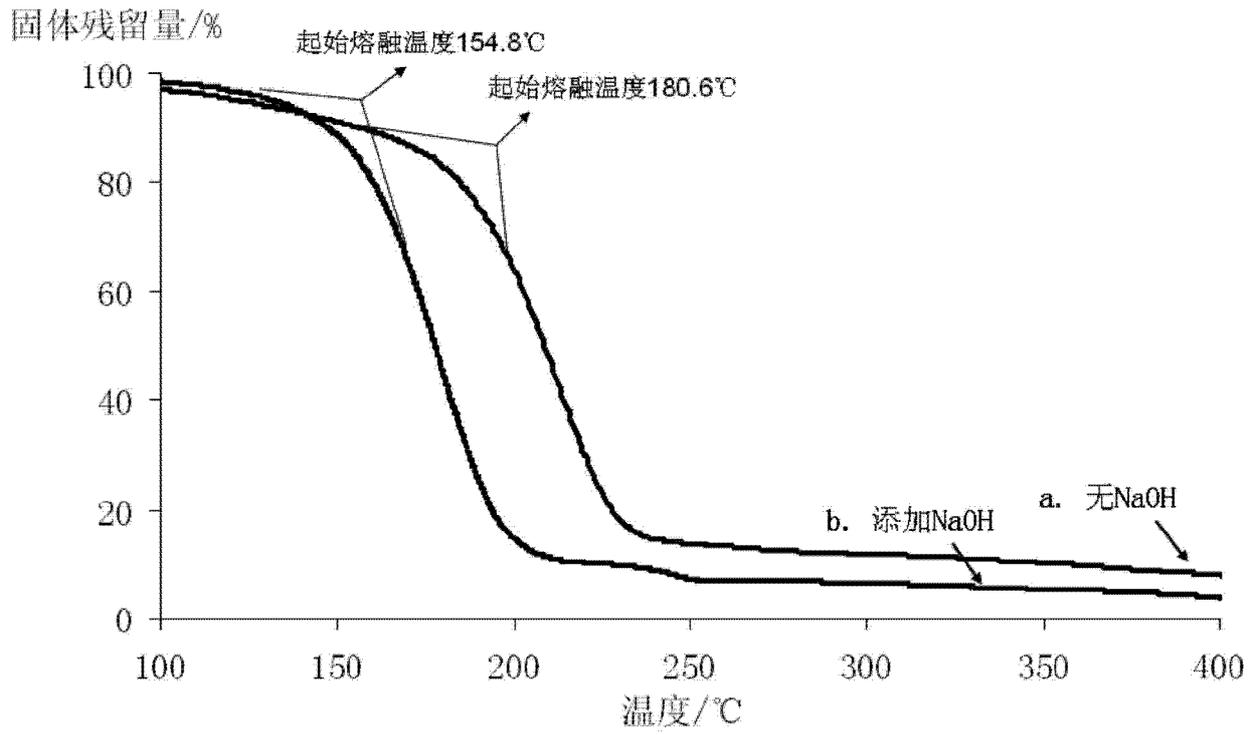


图 1

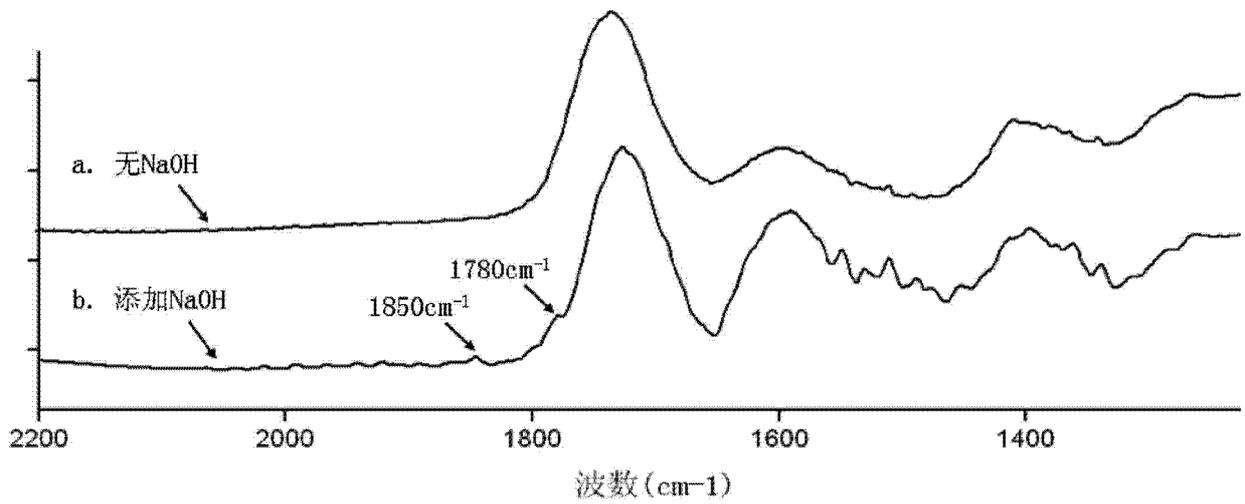


图 2