



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 88103032.5

〔51〕 Int.Cl⁴
D06M 13/20

〔43〕 公开日 1989年3月29日

〔22〕申请日 88.5.20

〔30〕优先权

〔32〕87.5.20 〔33〕US 〔31〕052,842

〔32〕87.5.20 〔33〕US 〔31〕053,606

〔32〕87.7.8 〔33〕US 〔31〕071,032

〔32〕88.5.2 〔33〕US 〔31〕188,643

〔71〕申请人 西点佩珀雷尔有限公司

地址 美国佐治亚西点

〔72〕发明人 约瑟夫 A·帕锡芬雪

〔74〕专利代理机构 上海专利事务所

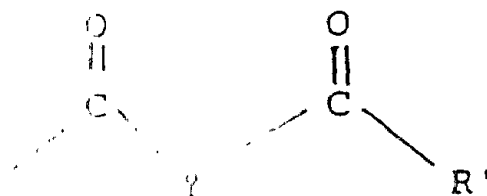
代理人 全永留 张绮霞

说明书页数: 31 附图页数: 2

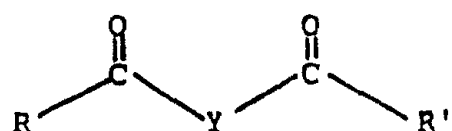
〔54〕发明名称 用作甲醛清除剂的水溶性活性亚甲基

〔57〕摘要

用取代或未取代的多元醇对丙二酸二乙酯或乙酰乙酸乙酯进行酯基转移,以得到水溶性活性亚甲基化合物(分子式参见摘要附图),由此制备甲醛清除剂。分子式中 R 是 $-\text{CH}_3$ 或 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_n-\text{O}-$; R' 是 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_{n'}-\text{O}-$; m 和 / 或 m' 是 1-3; n 和 / 或 n' 是 1-19; Y 是 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 。所述的活性亚甲基化合物对于降低用含有 N-羟甲基交联剂的永久定形整理剂处理后的织物及碎料板中甲醛释放率方面有独特的功效,而且不影响织物或碎料板的性能。



1、一种用于由以下一般式表示的水溶性活性亚甲基化合物组成的甲醛清除剂的组合物，



其特征在于所说的一般式中：

R为-CH₃或者H[O(CH₂)_m]_n-O-，

R'为-CH₃或者H[O(CH₂)_{m'}]_{n'}-O-，

m和(或)m'为1—3,n和(或)n'为1—19,

y为-CH₂-或者-CH₂-CO-CH₂-。

2、根据权利要求1所述的组合物，其特征在于n和(或)n'为1—3。

3、根据权利要求1所述的组合物，其特征在于n和(或)n'为2。

4、根据权利要求1所述的组合物，其特征在于R为H[O(CH₂)_m]_n-O-，

R'为H[O(CH₂)_{m'}]_{n'}-O-，

m和(或)m'为2,n和(或)n'为2，

y为-CH₂-和水溶性活性亚甲基化合物为双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯。

5、根据权利要求1所述的组合物，其特征在于R为-CH₃，

R'为H[O(CH₂)_{m'}]_{n'}-O-，m为2,n'为2，

y为-CH₂-和水溶性活性亚甲基化合物为双(2-羟基乙氧基乙基)乙酰乙酸乙酯。

6、一种制备水溶性活性亚甲基化合物的方法，其特征在于所说的方法包括用取代的或者未取代的多元醇使丙二酸二烷基酯酯基转移。

7、根据权利要求6所述的组合物，其特征在于所说的方法包括以下步骤：

(a) 在无水的条件下，使丙二酸二烷基酯、取代的或者未取代的多元醇以及酯基转移的催化剂混合在一起；

(b) 加热和搅拌该混合物，以获得水溶性活性的亚甲基化合物。

8、根据权利要求7所述的方法，其特征在于以1摩尔丙二酸二烷基酯:2.2摩尔取代的或者未取代的多元醇的比例，使丙二酸二烷基酯和取代的或者未取代的多元醇混合。

9、根据权利要求7所述的方法，其特征在于以0.2毫升催化剂:1摩尔丙二酸二烷基酯的比例，加入酯基转移催化剂。

10、根据权利要求7所述的方法，其特征在于将所说的混合物加热到95℃~100℃的温度范围。

11、根据权利要求7所述的方法，其特征在于丙二酸二烷基酯为丙二酸二乙基酯。

12、根据权利要求7所述的方法，其特征在于取代的或者未取代的多元醇为二甘醇。

13、根据权利要求7所述的方法，其特征在于酯基转移催化剂为浓H₂SO₄ (99%)。

14、根据权利要求7所述的方法，其特征在于用一吸气器把所说的混合物置于真空中。

15、一种制备水溶性活性亚甲基化合物的方法，其特征在于所说的方法包括用取代的或者未取代的多元醇使乙酰乙酸烷基酯酯基转移。

16、根据权利要求15所述的制备水溶性活性亚甲基化合物方法，其特征在于所说的方法包括以下步骤：

(a) 在无水条件下，使乙酰乙酸烷基酯、取代的或者未取代的多元醇和酯基转移催化剂混合在一起，

(b) 加热和搅拌所说的混合物，以获得水溶性活性亚甲基化合物。

17、根据权利要求16所述的方法，其特征在于以1 摩尔乙酰乙酸烷基酯:2.2摩尔取代的或者未取代的多元醇的比例，使乙酰乙酸烷基酯和取代的或者未取代的多元醇混合。

18、根据权利要求16所述的方法，其特征在于以0.2 毫升催化剂:1摩尔乙酰乙酸烷基酯的比例，加入酯基转移催化剂。

19、根据权利要求16所述的方法，其特征在于将所说的混合物加热到95℃~100℃的温度范围。

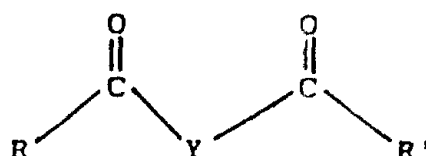
20、根据权利要求16所述的方法，其特征在于乙酰乙酸烷基酯为乙酰乙酸乙酯。

21、根据权利要求16所述的方法，其特征在于取代的或者未取代的多元醇为二甘醇。

22、根据权利要求16所述的方法，其特征在于酯基转移催化剂为浓 $\text{H}_2\text{S O}_4$ (99%)。

23、根据权利要求16所述的方法，其特征在于采用吸气器把所说的混合物置于真空下。

24、一种降低自完全或者部分纤维素纤维构成的织物中释放的甲醛量的方法，其特征在于所说的织物用包含以一般式表示的水溶性活性亚甲基化合物的永久定形整理剂处理，



其特征在于R为 $-\text{CH}_3$ 或者 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_n-\text{O}-$,

R' 为 $-\text{CH}_3$, $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_{m'}]_{n'}-\text{O}-$,

m 和 (或) m' 为1 —3, n 和 (或) n' 为1 —19,

y 为 $-\text{CH}_2-$ 或者 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 。

25、根据权利要求24所述的方法, 其特征在于n 和 (或) n' 为1 —3 。

26、根据权利要求24所述的方法, 其特征在于n 和 (或) n' 为2 。

27、根据权利要求24所述的方法, 其特征在于R为 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_n-\text{O}-$,

R' 为 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_{m'}]_{n'}-\text{O}-$, m 和 (或) m' 为2,

n 和 (或) n' 为2,

y 为 $-\text{CH}_2-$ 以及水溶性活性亚甲基化合物为双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯。

28、根据权利要求24所述的方法, 其特征在于R为 $-\text{CH}_3$,

R' 为 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_{m'}]_{n'}-\text{O}-$,

m' 为2, n' 为2, y 为 $-\text{CH}_2-$ 以及水溶性活性亚甲基化合物为(2-羟基乙氧基乙基)乙酰乙酸酯。

29、根据权利要求24所述的方法, 其特征在于制备所说的水溶性活性亚甲基化合物为所说的永久定形整理剂的1.25—10%(重量)。

30、根据权利要求29所述的方法, 其特征在于所说的水溶性活性亚甲基化合物的制备在永久定形整理剂被用于浸轧织物时, 则为所说的永久定形整理剂的1.25—5%(重量)。

31、根据权利要求29所述的方法, 其特征在于所说的水溶性活性亚甲基化合物的制备为被用于发泡整理织物的所说的永久定形整理剂

的2.25—10%(重量)。

32、根据权利要求24所述的方法，其特征在于永久定形整理剂包括N-羟甲基交联剂。

33、根据权利要求32所述的方法，其特征在于N-羟甲基交联剂为DM D H E U或者改性的DM D H E U树脂系统。

34、一种制备包括水溶性活性亚甲基化合物的永久定形整理剂的方法，其特征在于所说的方法包括以下步骤：

(a) 在无水条件下，使丙二酸二烷基酯、取代的或者未取代的多元醇以及酯基转移催化剂混合在一起；

(b) 加热和搅拌所说的混合物，以获得水溶性活性的亚甲基化合物，

(c) 稀释水溶性活性亚甲基化合物，以形成水溶性活性亚甲基溶液；

(d) 中和水溶性活性亚甲基溶液

(e) 把水溶性活性亚甲基溶液结合到永久定形整理剂中。

35、根据权利要求34所述的方法，其特征在于以1摩尔丙二酸二烷基酯:2.2摩尔取代的或者未取代的多元醇的比例，使丙二酸二烷基酯和取代的或者未取代的多元醇混合

36、根据权利要求34所述的方法，其特征在于以0.2毫升催化剂:1摩尔丙二酸二烷基酯的比例，加入酯基转移催化剂。

37、根据权利要求34所述的方法，其特征在于将所说的混合物加热到95℃~100℃的温度范围内。

38、根据权利要求34所述的方法，其特征在于丙二酸二烷基酯为丙二酸二乙酯。

39、根据权利要求34所述的方法，其特征在于取代的或者未取代的多元醇为二甘醇。

40、根据权利要求34所述的方法，其特征在于酯基转移催化剂为浓 H_2SO_4 (99%)。

41、根据权利要求34所述的方法，其特征在于采用一吸气器，把所说的混合物置于真空下。

42、根据权利要求34所述的方法，其特征在于使水溶性活性亚甲基化合物稀释到含50% 固体物质。

43、根据权利要求34所述的方法，其特征在于使水溶性活性亚甲基溶液中和到pH值为6 ~ 7。

44、根据权利要求43所述的方法，其特征在于使水溶性活性亚甲基溶液中和到pH值为6.75。

45、根据权利要求34所述的方法，其特征在于以1.25~10% 固体物质owb 的量，把水溶性活性亚甲基溶液加到永久定形整理剂中。

46、根据权利要求45所述的方法，其特征在于当永久定形整理剂被用于浸轧织物时，以1.25~5.00% 固体物质owb 的量，把水溶性活性亚甲基溶液加到永久定形整理剂中。

47、根据权利要求45所述的方法，其特征在于当永久定形整理剂被用于发泡整理织物时，以2.5 — 10% 固体物质owb 的量，把水溶性活性亚甲基溶液加到永久定形整理剂中。

48、根据权利要求34所述的方法，其特征在于永久定形整理剂包括N-羟甲基交联剂。

49、根据权利要求48所述的方法，其特征在于N-羟甲基交联剂为DMDEU或者改性DMDEU树脂系统。

50、一种制备包括水溶性活性亚甲基化合物的永久定形整理剂的方法，其特征在于所说的方法包括以下步骤：

(a) 在无水条件下，使乙酰乙酸烷基酯、取代的或者未取代的多元醇以及酯基转移催化剂混合在一起；

(b) 加热和搅拌所说的混合物，以获得水溶性活性亚甲基化合物，

(c) 稀释水溶性活性亚甲基化合物，以形成水溶性活性亚甲基溶液，

(d) 中和水溶性活性亚甲基溶液，

(e) 把水溶性活性亚甲基溶液加到永久定形整理剂中。

51、根据权利要求50所述的方法，其特征在于以1 摩尔乙酰乙酸烷基酯:2.2摩尔取代的或者未取代的多元醇的比例，使乙酰乙酸烷基酯和取代的或者未取代的多元醇混合。

52、根据权利要求50所述的方法，其特征在于以0.2 毫升催化剂:1摩尔乙酰乙酸烷基酯的比例，加入酯基转移催化剂。

53、根据权利要求50所述的方法，其特征在于把所说的混合物加热到95℃—100℃的温度范围。

54、根据权利要求50所述的方法，其特征在于烷基乙酸乙酯为乙基乙酸乙酯。

55、根据权利要求50所述的方法，其特征在于取代的或者未取代多元醇为二甘醇。

56、根据权利要求50所述的方法，其特征在于酯基转移催化剂为浓 H_2SO_4 (99%)。

57、根据权利要求50所述的方法，其特征在于采用一吸气器，把所说的混合物置于真空下。

58、根据权利要求50所述的方法，其特征在于使水溶性活性亚甲基化合物稀释到含50% 固体物质。

59、根据权利要求50所述的方法，其特征在于使水溶性活性亚甲基溶液中和到 pH 值为6—7。

60、根据权利要求59所述的方法，其特征在于使水溶性活性亚甲

基溶液中和到 pH 值为 6.75。

61、根据权利要求 50 所述的方法，其特征在于以 1.25—10% 固体物质 owb 的量，把水溶性活性亚甲基溶液加到永久定形整理剂中。

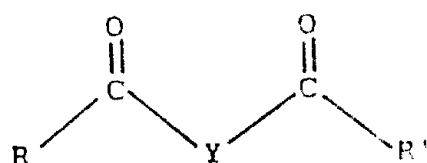
62、根据权利要求 61 所述的方法，其特征在于当永久定形整理剂被用于浸轧织物时，以 1.25—5.00% 固体物质 owb 的量，把水溶性活性亚甲基溶液加到永久定形整理剂中。

63、根据权利要求 61 所述的方法，其特征在于当永久定形整理剂被用于发泡整理织物时，以 2.5—10% 固体物质 owb 的量，把水溶性活性亚甲基溶液加到永久定形整理剂中。

64、根据权利要求 50 所述的方法，其特征在于永久定形整理剂包括 N-羟甲基交联剂。

65、根据权利要求 64 所述的方法，其特征在于 N-羟甲基交联剂为 DM D H E U 或者改性 DM D H E U 树脂系统。

66、一种完全或者部分由纤维素纤维构成的织物且由包括以一般式表示的水溶性活性亚甲基化合物的永久定形整理剂处理的织物，一般式以下式表示：



其特征在于 R 为 $-\text{CH}_3$ ，或者 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_n-\text{O}-$ ，

R' 为 $-\text{CH}_3$ ，或者 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_{m'}]_{n'}-\text{O}-$ ，

m 和 (或) m' 为 1—3, n 和 (或) n' 为 1—19，

y 为 $-\text{CH}_2-$ 或者 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 。

67、根据权利要求 66 所述的织物，其特征在于 n 和 (或) n' 为 1

68、根据权利要求66所述的织物，其特征在于n 和(或)n' 为2。

69、根据权利要求66所述的织物，其特征在于R为 $H[O(CH_2)_m]_n-O-$ ，R' 为 $H[O(CH_2)_{m'}]_{n'}-O-$ ，m 和(或)m' 为2,n 和(或)n' 为2,y 为 $-CH_2-$ 以及水溶性活性亚甲基化合物为双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯。

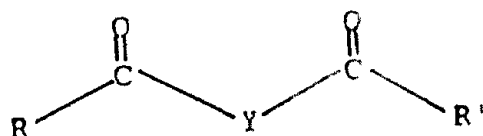
70、根据权利要求66所述的织物，其特征在于R为 $-CH_3$ ，R' 为 $[O(CH_2)_{m'}]_{n'}-O-$ ，

m' 为2 ,n' 为2 ,y 为 CH_2 以及水溶性活性亚甲基化合物为(2-羟基乙氧基乙基)乙酰乙酸酯。

71、根据权利要求66所述的织物，其特征在于永久定形整理剂包括N-羟甲基交联剂。

72、根据权利要求71所述的织物，其特征在于N-羟甲基交联剂为DM D H E U或者改性DM D H E U树脂系统。

73、一种制作碎料板的方法，所说的方法包括使木材与脲-甲醛树脂混合，通过加热使树脂进行固化；通过把一种清除剂加入到脲-甲醛树脂中降低自碎料板释放的甲醛量；其特征在于所说的清除剂选自以下一般式组成的组，



式中，R为 $-CH_3$ ，或者 $H[O(CH_2)_m]_n-O-$ ，

R' 为 $-CH_3$ ，或者 $H[O(CH_2)_{m'}]_{n'}-O-$ ，

m 和(或)m' 为1—3,n 和(或)n' 为1—19，

y 为 $-CH_2-$ 或者 $-CH_2-CO-CH_2-$ 。

74、根据权利要求73所述的方法，其特征在于n 和(或)n' 为1

—3。

75、根据权利要求73所述的方法，其特征在于 n 和（或） n' 为2。

76、根据权利要求73所述的方法，其特征在于R为 $H[O(CH_2)_m]_n-O-$ ， R' 为 $H[O(CH_2)_{m'}]_{n'}-O-$ ，

m 和（或） m' 为2， n 和（或） n' 为2，

y 为 $-CH_2-$ 以及水溶性活性亚甲基化合物为双（2-羟基乙氧基乙基）丙二酸酯。

77、根据权利要求73所述的方法，其特征在于R为 $-CH_3$ ， R' 为 $H[O(CH_2)_{m'}]_{n'}-O-$ ， m' 为2， n' 为2， y 为 $-CH_2-$ 以及水溶性活性亚甲基化合物为（2-羟基乙氧基乙基）乙酰乙酸酯。

用作甲醛清除剂的水溶性活性亚甲基

本发明是1987年5月20日提交的，申请号为053,606,1987年5月20日提交的，申请号为052,842以及1987年7月8日提交的，申请号为071,032的每一申请案的部分继续申请，它们分别是1986年9月2日提交的，申请号为902,750的申请案的继续申请，分案申请和部分继续申请。本发明也是1988年5月2日提交的，申请号还未知的申请案的部分继续申请，它是1987年7月8日提交的，申请号071,032的申请案的继续申请，后者又是1986年9月2日提交的，申请号为902,750的申请案的部分继续申请。

本发明涉及可用于减少诸如从经耐久定形处理的织物和在制作碎料板的过程中释放的甲醛量的组合物。更具体地说，本发明涉及可用于对减少从经永久定形处理的织物和在制作碎料板过程中释放的甲醛量特别有效而且其后不降低织物或者碎料板的性能的甲醛清除剂的组合物。

本文中所用的术语“织物”是指由天然织物，例如黄麻、剑麻、青麻、大麻和棉花以及许多有机合成纤维，例如粘胶纤维、纤维素酯、乙烯基树脂纤维、聚丙烯腈及其共聚物、烯烃聚合物和共聚物，例如乙烯、聚酰亚胺或者尼龙类等等制成的产品和物品。所用的织物可以是单组分的织物或者多种纤维的混纺织物。

本文中所用的术语“经永久定形处理的织物”是指采用整理剂，例如乙二醛树脂、福尔马林、脲醛树脂、二羟甲基脲、脲甲醛的二甲醚、蜜胺甲醛树脂、环亚乙基脲醛树脂，例如二羟甲基脲、三嗪甲醛树脂、三嗪酮甲醛树脂以及在本发明领域中公知的而不需在此详细叙

述的类似物，通过加热、干燥以及固化，在干和湿的条件下具有抗折痕和皱折性能的如上所述的织物。

本文中所用的术语“碎料板”是指建筑物结构中所用的制品。它由使混有一种树脂的锯屑加压以及加热使该树脂固化来制作。通常，该树脂为甲醛树脂。

甲醛和甲醛衍生产物主要用于纺织工业的现代化化学整理和碎料板工业的干法制作工艺。然而，伴随这些产品的应用，在整理后的织物或者饰面中和在碎料板制作的加热过程中，特别是如果经整理的板暴露在热和（或）湿气中，会形成游离的或者可释放的甲醛。

释放的甲醛对眼、粘膜以及皮肤有严重的刺激。如果吸入会中毒，长期处于该环境中可能会致癌。因此，环境、消费者和劳工团体越来越强烈要求使诸如从经化学处理的织物或者碎料板中释放的甲醛量降至最小。目前，美国职业安全与健康管理局[The federal

Occupational Safety and Health Administration

(“O S H A”)]正在研究一些要求把工作场所空气中的甲醛限制在低达0.1 ~ 0.5ppm的提议。联邦年鉴, 24 C. F. R., Part 3280采用F S M—2 大室试验方法(Large Chamber Test Method), 认为碎料板目前可接受的甲醛散发量，其上限为0.3ppm。

采用甲醛和甲醛衍生物的化学整理工艺主要用于由或者完全或者部分的纤维素纤维，即棉花和粘胶纤维构成的织物。这些纤维在化学上具有反应活性部位(羟基)，它使纤维本身能化学改性和处理。这方面特别重要的是粘胶纤维和含棉织物用能够使包括纤维的纤维素链化学交联的双官能试剂进行的处理。这样的反应会提高纤维的弹性，从而增强抗皱折和复原，以及使经处理的织物具有永久定形特性。

现代永久定形整理法是紧接于基于水溶的羟甲基脲的原有的T B L(Tootal , Broadhurst , Lee) 法出现的。被处理的织物

经浸轧，发泡整理，或相反，用含有甲醛衍生的交联剂和固化催化剂的整理化学药品的溶液连续浸渍。整理剂通常含有附加的组分，例如重助洗剂和手感改性剂，如柔软剂和硬化剂。浸渍之后，织物经撑干定型并且在高温下固化。可以认为，以这种方法制成的织物具有弹性复原性。例如，经交联的平而干的织物当有机会在转动干燥器中把其皱折弄掉时，将又回复到洗后那状态。

自1965年热情的顾客接受从应用环状脲，即链烯基脲、糖醛和三嗪酮向应用甲醛释放较低和更抗水解的一种交联系统转移而推动的耐压制品以来，美国使用中的主要交联剂一直是脲-乙二醛甲醛加合物，1,3-二羟甲基-4,5-二羟基亚乙基脲(DMDHEU)。DMDHEU即一种N-羟甲基交联剂在用于完全或者部分由纤维素纤维构成的织物方面代表目前最佳的交联剂。可以认为，DMDHEU与纤维素的交联反应主要是通过DMDHEU N-羟甲基侧基与纤维素的羟基反应呈现的。

在1965年之前，对未洗的经整理的产品来说释放3,000—5,000ppm甲醛是极平常的，数据用AATCC试验法112—1978〔密封瓶法(Sealed Jar Method)〕。密封瓶法是按照由存放在注满水的密封瓶内的织物在49℃下经20小时或者65℃下经4小时所释出的蒸汽来测定释放的甲醛。释放的甲醛降低到2,000ppm及以后到1,000ppm在极大的程度上是通过在永久定形法中采用DMDHEU作为主要交联剂来达到的。

还可以用动态室式试验法(dynamics chamber test method)在环境空气条件下(温度:23 ° ± 1 °，相对湿度:55% ± 2%)从织物中散出的蒸汽测定释放的甲醛量。(Roberts, Eugene C. and Rossano, Anthony J, Tr, AATCC, Volume 16, No.3, P.29, 1984)。

众所周知，通过把一种或者多种多元醇，例如二甘醇和山梨醇添加到整理剂中使DMDEU改性或者烷基化能够进一步降低经永久定形处理的织物所释放的甲醛量。由多元醇封端DMDEU N-羟甲基侧基可防止整理剂中游离甲醛的形成，可减少释放的甲醛高达50%。尽管如此，自用改进的或者烷基化的DMDEU处理的织物中释放的甲醛量仍高于环境、消费者以及劳工团体可接受的水平。此外，在织物的化学处理中，一般来说，DMDEU并不是游离甲醛的唯一来源。通常，染色和整理的化学要求，增补了甲醛或者甲醛衍生的化学药品，如固色剂、手感改性剂等，说明甲醛的释放可以大大高于由仅仅交联剂和催化剂组成的单一的永久定形整理剂所获得的甲醛释放。

众所周知，把甲醛清除剂结合在永久定形整理剂和脲-甲醛树脂中可以分别降低经永久定形处理的织物和碎料板中释放的甲醛量。据报道，甲醛清除剂通过两种机理起作用。第一种机理中，甲醛清除剂可与整理剂或者脲-甲醛树脂中的游离甲醛起作用，形成在固化温度下稳定的加成化合物。另一机理，甲醛清除剂可以通过封端DMDEU N-羟甲基侧基和通过交联水解生成游离N-羟甲基来防止整理剂中游离甲醛的形成。

在整理剂中用的一种有效的甲醛清除剂必须是水溶性的和可在反应部位渗透纤维。此外，一种有效的甲醛清除剂必须在固化条件下是不挥发的，以及与整理剂或者脲-甲醛树脂组合物的化学药品相容。它不必为这样的碱性，以致使催化剂失活和促进N-羟甲基水解成N-H和甲醛。同时，它也不必为这样的酸性，以致使密封瓶试验中交联水解。一种甲醛清除剂不得有损于织物的性能，例如手感，收缩、缪伦耐破度（mullins burst）和色泽或白度或者碎料板的力学性能。当然，它在生产中使用是经济的，在适当的含量下就有效，例如固体

物占浸液重量(“owb”)的1—3%。

至今,现有技术尚未揭示一种甲醛清除剂,该剂适用于织物的永久定形处理或者适用于保持碎料板,而它在把释放的甲醛降低到目前要求的低水平而对织物或者碎料板性能无有害影响是有效的。目前,在永久定形整理剂中得到广泛应用的甲醛清除剂是多元醇,如二甘醇和山梨醇,在制作碎料板中应用的是含氮的化合物诸如尿素、蜜胺、二嗪、三嗪和胺化合物(美国专利第4,559,097号)。然而,这些化合物在把甲醛含量降低到目前要求的低水平并不十分有效。

具体地说,众所周知,诸如尿素、乙烯基脲以及碳酰肼的含氮化合物能有效地降低甲醛量,但仅以牺牲织物的性能为代价。经处理的织物中的酰胺残基($-CONH$)会引起氯的保留和能使织物泛黄以及某些偶氮染料的耐晒性降低。这些副作用妨碍含氮化合物在永久定形整理过程中广泛地用作甲醛清除剂。此外,脲-甲醛树脂组合物的含氮化合物和树脂组分可降低碎料板的强度。这些副作用也妨碍了含氮化合物在碎料板中广泛地在用作甲醛清除剂。

在 *Textile Chemist and Colorist*, Vol,16, No,12 Dec.1985 中, Thomasino 等人业已提出1,3-丙酮二羧酸二甲酯、丙二酸二乙酯和乙酰乙酸乙酯,这三种活性亚甲基化合物,由于1,3-丙酮二羧酸二甲酯在实验室条件下对降低甲醛释放特别有效,可作^为甲醛清除剂。在实验试验中,发现这些化合物对降低用包含 DMDHEU 的永久定形整理剂处理的织物释放的甲醛量是有效的,并且对织物的性能没有有害的影响。然而,这些化合物不溶于水,故而不适用于本永久定形整理法。

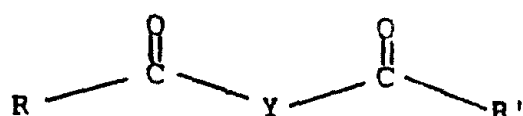
因此,本发明的一个目的在于提供一种用于甲醛清除剂的新型的组合物,它能有效地降低例如从经永久定形处理的织物中释放的甲醛量并且无损于织物的性能以及从碎料板中释放的甲醛量而无损于碎料

板的力学性能。

本发明的另一个目的在于提供一种降低例如从经永久定形处理的织物中释放的甲醛量而无损于织物的性能以及从碎料板中释放的甲醛量而无损于碎料板的力学性能的方法。

参照以下的叙述和权利要求，可以对本发明的这些目的及别的目的以及其优点有更完全的理解。

按照本发明，上述目的是通过将含有分子式为



的水溶性活性亚甲基化合物之新颖组合物作为甲醛清除剂来实现的，式中 R 是 $-\text{CH}_3$ 或 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_n\text{O}-$ ，R' 是 $-\text{CH}_3$ 或 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_{m'}]_{n'}\text{O}-$ ，m 和 / 或 m' 是 1-3，n 和 / 或 n' 是 1-19；Y 是 $-\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ，但最好 m 和 / 或 m' 是 2，n 和 / 或 n' 是 1-3，Y 是 $-\text{CH}_2$ 。本发明的组合物适用于永久定形工艺及碎料板制造工艺。

按照本发明，所说的水溶性活性亚甲基化合物是通过在无水条件下，将丙二酸二烷基酯或乙酰乙酸烷基酯与取代或未取代的多元醇，以及合适的酯基转移催化剂 [如浓硫酸 (99%)] 边加热，边搅拌，以使上述丙二酸二烷基酯或乙酰乙酸烷基酯发生酯基转移。在以上所述的酯基转移过程中，较佳的丙二酸二烷基酯和乙酰乙酸烷基酯分别为丙二酸二乙酯和乙酰乙酸乙酯；而较佳的取代或未取代的多元醇是二甘醇。然而，反应并不限于以烷基酯作为起始物料。本发明主要使用这类酯是因为它们可以从市场上购得，价格亦不贵。上述混合物被加热和搅拌。也可将上述反应混合物置于真空下，以便于去除酯化过程中产生的链烷醇。通过对混合物取样，并检验其水溶性来确定反应的完

全程度。另外，包括乙酰乙酸酯在内的酯化合物类也可通过双烯酮（乙烯基乙酰- β -内酯）与合适的取代或未取代的多元醇的加成反应来制备。

所得的水溶性活性亚甲基化合物可按类似于已知甲醛清除剂的方式使用。例如，对于包括双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯在内的酯化合物类，可将水溶性活性亚甲基化合物稀释至含固量约为90%的溶液，而对于包括(2-羟基乙氧基乙基)乙酰乙酸酯的酯化合物类，则可稀释至含固量约为50%。所产生的溶液被中和至pH值6—7，以将残余的硫酸（树脂催化剂）转化至 M_2SO_4 ，借此避免发生处理后织物泛黄之类的问题。可将水溶性活性亚甲基溶液加到含有N-羟甲基交联体系（诸如DMDEU或改性DMDEU）之类的永久定形整理剂中。

部分或全部由纤维素纤维组成的织物可用永久定形整理剂浸轧、泡沫整理（form finished）或浸渍。

若用永久定形整理剂浸轧织物时，所说整理剂的组成如下：

表 1

组分	含固量(%) _{owb}	较佳含固量(%)
DMDEU	3 — 10	8
催化剂	0.5 — 3	1.6
二甘醇	1 — 5	
双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯溶液	1.25 — 5	1.9
(2-羟基乙氧基乙基)乙酰乙酸酯	1 — 4	

当用永久定形整理剂对织物进行泡沫整理时，泡沫溶液被高度浓缩，溶液中各组分的浓度按比例增加。例如，各组分的浓度可以是浸

轧溶液中相应各组分浓度的2倍，在此种情况下，系将水溶性活性亚甲基溶液加到整理剂中，所添加的量对于双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯类化合物来说，其范围在2—10%(含固量,owb)，而对于诸如(2-羟基乙氧基乙基)乙酰乙酸酯之类的化合物而言，其量为2—8%(含固量,owb)。

经整理剂处理后的织物按通常方式进行干燥和烘焙固化(cure)。

在另一例子中，活性亚甲基化合物可直接加到用于制造碎料板的脲甲醛树脂中，或者用水稀释后，在碎料板压制前喷涂在其表面。所施加或添加的清除剂量取决于添加到碎料板中树脂的性质，以及固化条件。然而，任何将特定情况下的正确用量可通过对不同用量的清除剂进行试验，并测定板所释放的甲醛量来确定。

本发明的水溶性活性亚甲基化合物在降低诸如用永久定形整理剂处理后的织物中甲醛释放量，以及包括碎料板在内的脲甲醛树脂中甲醛的释放量方面，具有独特的功效。所说整理剂可包含DM D H E U或改性DM D H E U之类的N-羟甲基交联剂。这类整理剂或甲醛树脂中的游离甲醛与甲醛清除剂中的活性亚甲基基团在固化条件下进行反应，形成稳定的加成化合物，如亚甲基丙二酸酯、亚甲基乙酰乙酸酯或其聚合物。用按照本发明所制备的永久定形整理剂处理过的织物所释放的甲醛量，以及其中脲甲醛树脂业已用本发明之化合物处理过的碎料板的制造过程中释放的甲醛量均降低至可接受的低水平。甲醛的量降低至100ppm以下，对于织物应用中的诸如手感、收缩、缪纶耐破度和色泽或洁白度之类的织物性质无不利影响，而甲醛的量降低至原始量的65%，对甲醛催化剂附着和或失活有影响，但在碎料板应用中，对其强度并无有害影响。

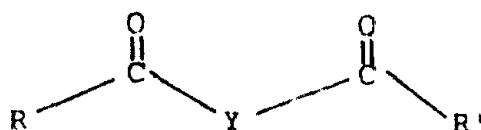
此外，本发明的活性亚甲基化合物可用于制备纤维板和其他纤维制品(如硬质纤维板、隔音板) 粗纸板、胶合板、定向纤维板

(oriented strand board) 和平板。

以下非限制性实施例系用以说明本发明的组成、方法和产品，以及它们的优点。

实施例1

在下述方法中，用二甘醇对乙酰乙酸乙酯进行酯基转移，以制备分子式为



的(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰乙酸酯，一种水溶性活性亚甲基化合物，式中R是- CH₃，Y是- CH₂-，R' 是H [O (CH₂)_{m'}]_n- O-，m 为2，以及n'为2 。

将乙酰乙酸乙酯与二甘醇以1:1.1 的摩尔比混合，以防止形成多聚物。然后在上述混合物中加入一定量的99% 浓硫酸(0.2毫升硫酸:1摩尔乙酰乙酸乙酯)，以对反应起催化作用。在搅拌下将混合物的温度加热至95℃至100℃。使用水流抽气器，以有助于除去酯化过程中所产生的乙醇。通过取样测定反应混合物的水溶性来确定反应是否进行完毕。

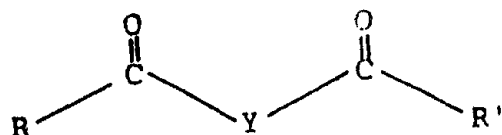
最终以高的收率获得(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰乙酸酯产物。该产物的结构由FTIR以及质子和碳13核磁共振得以证实。

(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰乙酸酯是具有中等粘度的透明液体，易溶于水而形成溶液，将其稀释至含固量为90% 的溶液，并中和至pH为6.75，即可付之使用。

实施例2

用二甘醇对丙二酸二乙酯进行酯基转移，以制备双(2- 羟基乙氧

基乙基)丙二酸酯,一种水溶性活性亚甲基化合物,其分子式为



式中, R是 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_n-\text{O}-$, Y是 $-\text{CH}_2-$, R' 是 $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_{m'}]_{n'}-\text{O}-$, m 和 / 或 m' 是 2, 以及 n 和 / 或 n' 是 2。

将丙二酸二乙酯与二甘醇以 1:2.2 的摩尔比混合, 然后加入一定量的浓硫酸 (0.2 毫升硫酸:1 摩尔丙二酸二乙酯), 以对反应起催化作用。在搅拌下将混合物的温度加热至 $95^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$ 。使用水流抽气器以有助于除去酯化过程中所产生的乙醇。通过对反应混合物取样, 并测定其水溶性来确定反应是否进行完毕。

最终以高的收率得到双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯产物。该产物的结构由 FTIR, 以及质子和碳13核磁共振得以证实。

双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯是一种具有中等粘度的透明液体, 易溶于水而形成溶液, 将其稀释至含固量为 50% 的液体, 并中和至 pH 为 6.75, 即可付之使用。

实施例3

用漂白的白色双罗纹编织织物进行一系列试验, 以确定(2-羟基乙氧基乙基)乙酰乙酸酯对于降低业已用含有 DM D H E U 的永久定形整理剂处理过的织物中甲醛释放量方面的功效。

永久定形整理剂的组成如下:

表 2

组分	含固量(%) _{owb}
DM D H E U	8.0
催化剂	1.4
手感增效助剂(Hand Builder)	5.5
柔软剂	1.4
(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰	1.4
乙酸酯溶液	(参见表3)

将织物试样置于 Fab Con 圆机针织树脂浸渍段(Fab Con tubular Knit resinating range) 中处理。每一批产品中50% (1000个/ 批) 用含有(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰乙酸的永久定形整理剂浸轧, 而其余50% 作为对照织物。漂白聚酯棉双罗纹编织织物试样在 275 ° F 的温度下干燥, 并在 310 ° F 下循环(loop)烘焙固化。按 A A T C C 试验法112 —1984的规定对固化后的试样进行测试。测试结果归纳在表3 。

表 3

产品	双(2- 羟基乙氧基	甲醛释放	甲醛释放量的
试验	乙基) 乙酰乙酸酯	量(ppm)	降低值(%)
	溶液含固量(%) _{owb}		

1. 白色双罗纹	0(对照)	393	0
编织织物	1.4	252	36

条件: 用树脂浸渍, 并在275 ° F 下干燥; 循环烘焙固化在310 ° F 下进行。

对上述数据的分析表明, 在试验1 中, 用含有(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰乙酸酯的永久定形整理剂处理后的织物, 其甲醛的释放率显著降低。由于将双(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰乙酸酯加到永久定形整

理剂中，甲醛的释放率降低至可接受的低水平。

实施例4

用漂白 P C 双罗纹编织织物进行一系列试验，以确定双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯对于在二甘醇存在下用 D M D H E U 处理后织物中甲醛释放率的功效。

永久定形整理剂的组成如下：

表 4

组分	含固量 (%)owb
D M D H E U (树脂相)	8
催化剂	1.6
二甘醇	2.0
双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯	1.25 —5.00

用含有双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯溶液(含固量为1.25—5.00%owb)的永久定形整理剂浸轧织物试样至80% W P U(湿润时附着量),将浸轧后的试样一起置于250 ° F下干燥,接着再分别地在295 ° F— 310 ° F的固化烘箱中进行固化,时间为30秒至120 秒。

固化后试样按 A A T C C 试验法112 —1984的规定进行测试。这一试验法与 A A T C C 试验法112 —1987相似,但用铬变酸比色法代替纳希(Nash)试剂来测定保温后试样瓶中甲醛的含量。试验结果归纳在表5 。

表 5

实验室 试验	双(2- 羟基乙氧 基乙基) 丙二酸 酯溶液, 含固量 (%) _{owb}	1	固化 温度 (° F)	固化 时间 (秒)	甲醛 释放量 (ppm)	甲醛释放 量的降低 值(%)
			0 (对照物)		310	120
231	0					
	1.25		310	120	152	34
	2.50		310	120	102	56
2	0 (对照物)		310	30	628	0
	2.5		310	30	437	30.4
	0 (对照物)		310	60	634	0
	2.5		310	60	320	49.8
	0 (对照物)		310	120	245	0
	0 (对照物)		310	120	176	39.2
3	0 (对照物)		295	80	376	0
	1.25		295	80	273	27.4
	2.50		295	80	185	50.8
	3.75		295	80	176	53.2
	5.00		295	80	154	59.0

对上述数据的分析表明, 在所有试验中, 用含有双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯的永久定形整理剂处理后的织物, 其甲醛释放量显著减少。

如实验室试验编号1 所示, 通过将双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二

酸酯加到永久定形整理剂中，可使由该整理剂处理后织物的甲醛释放量减少50%以上。

在实验室试验编号2中可以观察到固化时间为30秒和60秒的未完全固化的织物试样上获得了有效的甲醛清除效果。由于在生产过程中织物的固化百分率不尽相同，而双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯却能在相当大的固化百分率范围内保持其功效，这一性质是至关重要的。

如实验室试验编号3所示，少量的双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯即显示出其功效。在整理剂中双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯溶液的最佳用量为2.5%(固体)owb。

将双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯掺入整理剂中并不影响处理后的性能。用含有双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯的永久定形整理剂处理后的织物试样，其手感和洁白度均与对照织物相同。

在二甘醇存在下，用双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯所获得的甲醛释放显著降低表明，降低甲醛释放量的机理在于双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯与整理剂中的游离甲醛进行反应，形成稳定的加成化合物。在取代或未取代的多元醇（如二甘醇）存在下，用双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯将DMDEU—N-羟甲基侧基封端；预计会降低功效，其原因是醇与DMDEU争夺与甲醛清除剂的反应。

在二甘醇存在下，用双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯所获得的甲醛释放量的显著降低还表明，双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯作为甲醛清除剂的功效在于甲醛清除剂中的活性亚甲基部位，而不是反应混合物中未反应的二甘醇，或者双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯中的乙氧基乙酯基团。

实施例5

用粉红色双罗纹编织织物进行一系列试验，以确定（2-羟基乙氧基乙基）乙酰乙酸酯对于降低用含有改性DMDH EU的永久定形整理剂处理后织物中甲醛释放量的功效。

上述永久定形整理剂的组成如下：

表 6

组分	含固量 (%) owb
改性DMDH EU (预催化)	9.88
手感增效助剂	5.5
柔软剂	1.4
(2-羟基乙氧基乙基)	1.4
乙酰乙酸酯溶液	(参见表7)

将织物试样置于 Fab Con圆机编织树脂浸渍段中进行处理。每一批(1,000个/批)中50%用含有（2-羟基乙氧基乙基）乙酰乙酸酯的永久定形整理剂浸轧，其余50%用作对照织物。粉红色双罗纹编织织物试样在275 °F温度下进行干燥，接着在310 °F下循环固化。固化后试样按AATCC试验法112—1984中的规定进行测试。试验结果归纳在表7。

表 7

产品	(2-羟基乙氧基乙基)乙酰乙酸酯溶液含固量 (%) owb	甲醛释放量 (ppm)	甲醛释放量的降低值 (%)
1. 粉红 色双罗纹 编织织物	0 (对照物) 1.4	98 43	0 56

条件：在275 ° F下进行树脂浸渍和干燥，循环固化在320 ° F下进行。

对上述数据的分析表明，在试验1 中，用含有（2-羟基乙氧基乙基）乙酰乙酸酯的永久定形整理剂处理后的织物，其甲醛释放量显著降低。由于（2-羟基乙氧基乙基）乙酰乙酸酯加到永久定形整理剂中，甲醛的释放量被降低至可接受的低水平。

实施例6

用漂白 P C和火红色双罗纹编织织物进行一系列试验，以确定双（2-羟基乙氧基乙基）丙二酸酯对于降低用改性预催化DM D H E U树脂处理后织物中甲醛释放量方面的功效。

上述永久定形整理剂的组成归纳在表8 。

表 8

组分	含固量(%)owb
改性DM D H E U (预催化)	9.88
手感增效助剂	5.5
柔软剂	1.4
双(2-羟基乙氧基 乙基)丙二酸酯 溶液	2.2—2.5

将织物试样置于 Fab Con圆机编织树脂浸渍段中进行处理。每一批(1000 个/批)中10% 用含有双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯的永久定形整理剂浸轧，而其余90% 用作对照织物。火红色织物试样在275 ° F下干燥，而循环固化在320 ° F下进行，漂白的白色织物试样在275 ° C下干燥，循环固化在310 ° F下进行。固化试样按 A A

AATCC试验法112—1978中的规定进行测试。试验结果归纳在表9。

表 9

产品	(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯溶液含固量 (%) _{owb}	甲醛释放量 (ppm)	甲醛释放量的降低植 (%)
----	---	-------------	---------------

1.火红色双罗纹编织物	0 (对照物)	190	0
	2.2	80	58

(条件：在275 ° F下进行树脂浸渍和干燥，循环固化在320 ° F下进行)

2.白色双罗纹编织物	0(对照物)	248	0
	2.5	95	62

(条件：在275 ° F下进行树脂浸渍和干燥，循环固化在310 ° F下进行)

对上述数据的分析表明，在每一试验中，用含有双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯的永久定形整理剂处理后的织物，其甲醛释放量均显著降低。由于双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯加到永久定形整理剂中，在上述任一试验中的甲醛释放率降低50%以上。处理后织物的甲醛释放量降低至少可接受的低水平，在100ppm以下。

用含有双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯的永久定形整理剂处理后的织物，其性能与对照织物基本相同。试验结果归纳在表10。

表 10

生产试验	收缩	缪伦耐破度	色调	手感
1、火红色双罗纹 编织织物	1 × 5	76	无变化	无变化
对照织物	1.5 × 5	81		
2、白色双罗纹编 织织物	3 × 4	89	无变化	无变化
对照织物	2 × 4	85		

由表10中所示的结果可明显看出，在整理剂中结合入双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯对于经处理的织物的性能没有不利的影响。

在改性 N，N'-二羟甲基二羟基亚乙基脲 (DM D H E U) 存在下双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯的效果表明，释放的甲醛量降低的机理在于在固化温度下所述整理剂中游离甲醛的吸收，在双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯上的活性亚甲基位置与游离甲醛反应以形成一种稳定的加成化合物，例如亚甲基丙二酸酯或其聚合形式。

4、7 例7

采用经漂白的白色双罗纹50/50(P C) 编织织物，进行了一系列试验以确定双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯和(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰醋酸酯在减少由用蜜胺树脂处理的织物中释放的甲醛的数量方面的效果，永久定形整理剂的组成如下：

表 11

组分	固体百分数(以浸液重量为基准owb)
蜜胺	9
催化剂	2.4
双(2-羟基乙氧基乙基)	1.9(见表X II)
丙二酸酯	
(2-羟基乙氧基乙基)乙	1.4 — 2.7(见表X II)
酰醋酸酯	

在80%wpu下，用包括双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯和(2-羟基乙氧基乙基)乙酰醋酸酯溶液的永久定形整理剂对织物试样浸轧，在265 ° F下将经浸轧的试样在一起干燥，并在320 ° F下分别对其焙烘固化120 秒。根据美国纺织染化工作者协会试验方法112 — 1984，将这些经焙烘固化的试样送去试验。表12总结了结果：

表 12

实验室 试验	双(2-羟基乙氧基 乙基)丙二酸酯 %固体owb	(2-羟基乙氧基乙基)释放的 乙酰醋酸酯 % 固体owb	释放的 甲醛 ppm	释放的 甲醛 减少%
1	0 (对照)	0 (对照)	3420	0
	1.9	0	3488	0
	0	1.9	2577	25
2	--	0 (对照)	3323	0
	--	1.4	2672	20
	--	2.8	2599	22

4.8 例8

使用漂白的白色50/50(P C)双罗纹编织织物进行一系列试验以确定(2-羟基乙氧基乙基)乙酰醋酸酯在减少由用DM D H E U型树脂基整理剂处理的织物中释放的甲醛的数量方面的效果,并确定对于双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯的效率。

耐久定形整理剂为以下组成:

表 13

组分	固体百分数(owb)
DM D H E U(树脂基料)	8
催化剂	1.6
双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯	1.9(见表X IV)
(2-羟基乙氧基乙基)乙酰醋酸酯	1—4(见表X IV)

在80%wpu下,用包含浓度为1.9%固体(owb)的双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯溶液或浓度为1—4%固体(owb)的(2-羟基乙氧基乙基)乙酰醋酸酯的永久定形整理剂对织物试样浸轧,在265 ° F下将经浸轧的试样在一起干燥,并在320 ° F的焙烘炉中分别对其焙烘固化120秒。根据美国纺织染化工作者协会试验方法112—1984,将这些焙烘试样送去试验,这种方法与美国纺织染化工作者协会试验方法112—1978相似,所不同的是,铬变酸比色方法被用作用于确定保温后在试样瓶中甲醛的含量的纳希(Nash)试剂的替代物,试验结果总结在表14中。

表 14

实验室 试验	双(2-羟基乙氧基(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯 乙基) 丙二酸酯 %固体owb	双(2-羟基乙氧基(2-羟基乙氧基乙基)乙酰醋酸酯 乙基) 丙二酸酯 % 固体owb	释放的 甲醛 ppm	释放的 甲醛 减少%
1	0 (对照)	0 (对照)	593	0
	1.9	0	489	18
	0	1.9	359	39
2	0 (对照)	0 (对照)	635	0
	1.9	0	460	28
	0	1.9	298	53
3	0 (对照)	0 (对照)	776	0
	1.9	0	472	39
	0	1.9	362	53
4		0 (对照)	616	0
	--	1	424	31
	--	2	336	45
	--	4	211	66
(条件: 在265 ° F下预干燥, 在320 ° F下焙烘220 秒)				
5*	--	0 (对照)	515	0
	--	1	313	39
	--	2	213	59
	--	3	125	76
6**	--	0 (对照)	702	0
	--	1.4	413	41
	--	2.8	290	59

* 试验是由一个独立的实验室在50/50 P C薄板上进行的。试样

在350 ° F下焙烘1.5 分钟。

**由我的1986.9.2申请的美国申请系列号902,750 中揭示的方法制备。

对这些数据的分析表明，在各个试验中，由用包含双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯和(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰醋酸酯的永久定形整理剂处理的织物中达到了释放的甲醛的减少。

在实验室试验1 —3 中，在1.9%固体(owb) 浓度下对两种清除剂进行比较，结果在这个水平上(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰醋酸酯比双(2-羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯更有效。

实验室试验1 —5 表明，对于DM D H E U树脂，(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰醋酸酯清除剂的最佳值为约2%(owb) 。

4.9 例9

使用漂白过的白色50/50 P C双罗纹纤维，进行了一系列试验以确定双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯和(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰醋酸酯在减少由用改性预催化DM D H E U树脂处理的织物中释放的甲醛量方面的效果，并确定相对于各自的两种清除剂的效率。永久定形整理剂组成如下。

表 15

组分	固体百分数(owb)
改性DM D H E U(预催化)	8
双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯	1.9 (见表16)
(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰醋酸酯	1.4 —2.8(见表16)

在80%wpu下，用包含浓度为1.9%固体(owb) 的双(2- 羟基乙氧基

乙基) 丙二酸酯或浓度为1.4 —2.8%固体(owb) 的(2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰醋酸酯的永久定形整理剂对试样浸轧, 在265 ° F下对经浸轧的试样干燥, 并在320 ° F下在焙烘炉内对其焙烘固化120 秒。根据美国纺织染化工作者协会试验方法112 —1984, 将这些经焙烘固化的试样送去试验, 试验结果总结于表16中。

表 16

实验室 试验	双(2- 羟基乙氧基乙基) 丙二酸酯 %固体owb	(2- 羟基乙氧基乙基) 释放的 乙酰醋酸酯 % 固体owb	释放的 甲醛 ppm	释放的 甲醛 减少%
1	0 (对照)	0 (对照)	197	0
	1.9	0	153	22
	0	1.9	70	64
2	0 (对照)	0 (对照)	90	0
	1.9	0	65	28
	0	1.9	28	69
3	0 (对照)	0 (对照)	101	0
	1.9	0	74	27
	0	1.9	20	80
4	--	0 (对照)	105	0
	--	1.4	5	95
	--	2.8	0	100

(条件: 在265 ° F下预干燥, 在320 ° F下焙烘120 秒)

对这些数据的分析表明, 在各个试验中, 当浓度水平为1.9%固体和使用改性DM D H E U预催化树脂时, (2- 羟基乙氧基乙基) 乙酰

醋酸酯清除剂在减少释放的甲醛方面比双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯有效得多。

4.10 例10

使用八种不同的织物组，其中四种为对照组，进行一系列试验以确定双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯(FSD-90)在减少由用包含DMDH EU的永久定形整理剂处理的织物中释放的甲醛数量方面的效果。

永久定形整理剂由下列组成：

表 17

组分	固体百分数(owb)
DMDH EU	9.88
对照组分	5.5
软化剂	1.4
双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯溶液	2

织物试样在费伯·柯恩(Fab Con)圆机针织树脂浸渍范围进行，八个不同的织物组(1000/组)用包含双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯的永久定形整理剂浸轧，其中四个织物组是对照组。将所述八个不同的织物组在275 °F下干燥并在310 °F下循环焙烘固化，将经焙烘固化的试样送去进行根据美国纺织染化工作者协会试验方法112—1984和动态室试验方法所述的试验，将所述织物组试验脱气96小时，试验结果总结于表18和图1和2中。

表 18

生产试验	释放的甲醛	释放的甲醛 ppm				
	ppm	(动态室试验方法)				
	(A A T C C-112)	抽气时间(小时)				
		1	24	48	72	96
A. 对照						
1. 白色	237	.78	.30	.20	.17	.11
2. 粉红色	105	.25	.11	.08	.06	.05
3. 红色	136	.44	.18	.13	.09	.08
4. 蓝色	230	.40	.21	.15	.13	.09
B. 试验						
5. 白色	125	.44	.22	.16	.13	.10
6. 白色	123	.54	.18	.12	.08	.07
7. 黄色	53	.15	.07	.05	.04	.03
8. 红色	85	.20	.11	.08	.07	.06

当如表18所示的关于释放的甲醛量的数据以织物的颜色(例如白色织物对于经染色的)分组和平均时,由动态室试验方法测量的对照织物在1小时取样中释放0.57ppm 甲醛,而作为一组的在整理剂中含有2%(owb)水平的双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯的试验织物则给出了0.33ppm 或甲醛释出量减少42%。通常可期望白色织物的甲醛水平较高,因为漂白的白色织物在比经染色织物低得多的温度下焙烘,从而防止了热褪色。白色织物的有气味的甲醛数据,当分组和平均时,表示出释出的甲醛量减少了46%。

试验的数据清楚地表明,双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯当用在标准树脂混合物(DMDHEU型)中时,确实减少了织物中的有

气味的甲醛水平，这就换算为从所述织物中甲醛释出量的减少。

4.11 例11

以工厂规模根据下列方式制造24,000磅碎料板：

将6 磅（以溶液重量为基准约为0.3%）例2 中的甲醛清除剂加入到250 加仑脲甲醛树脂（65%固体）和蜡（约2.3%，以固体为基准）的混合物中，并将其喷在细粒锯末颗粒上。

然后由转移器将锯末分散到料盘上，使两层细颗粒层位于板的表面处，而粗颗粒位于核心，随后在375 ° F下将其热压4 分钟。

根据标准24小时干燥器方法对焙烘固化过的试样进行试验，所述干燥器方法是一种质量控制试验，其每个机器运行并参照大室试验方法（Large Chamber Test Method）F TM—2,1987。释放的甲醛（0.1ppm）减少了35% 。

4.12 例12

以工厂规模根据下列方式制造24,000磅碎粉板：

将6 磅（约0.3%，以溶液重量为基准）例1 或例2 中的甲醛清除剂加入到250 加仑脲甲醛树脂（65%固体）和蜡（约2%，以固体为基准）的混合物，并将其喷在细粒锯末颗粒上。

然后由转移器将锯末分散到粉盘上，使两层细颗粒层位于板的表面处，而粗颗粒位于核心，随后在375 ° F下将其热压4 分钟。

采用二小时干燥器方法完成对两种清除剂双（2- 羟基乙氧基乙基）丙二酸酯和（2- 羟基乙氧基乙基）乙酰醋酸酯在三种使用水平、两种焙烘固化时间和两种树脂类型下的释放的甲醛减少量的测量，低发烟和高发烟树脂型分别具有的摩尔比为，甲醛：脲=1.1:1和1.5:1 。

试验结果总结在表19,20 和21中：

表 19

采用二小时干燥器方法，对高摩尔和低摩尔比树脂，与两种压制时间下压制的三层碎料板对照比较的三种浓度下的两种甲醛清除剂释出的甲醛的测量的结果。

板编号	树脂摩尔比	清除剂		压出时间 (分钟)	甲醛确定 量平均值 ($\mu\text{g/ml}$)
		鉴别	浓度 %		
73,75,77	1.1:1	对照	0	3.5	0.762
79,81,83	1.1:1	对照	0	4.5	0.873
1,13,25	1.1:1	F S D*	0.5	3.5	0.531
37,49,61	1.1:1	F S D	0.5	4.5	0.547
5,17,29	1.1:1	F S D	1.0	3.5	0.602
41,53,65	1.1:1	F S D	1.0	4.5	0.513
9,21,33	1.1:1	F S D	1.5	3.5	0.674
45,57,69	1.1:1	F S D	1.5	4.5	0.602
3,15,27	1.1:1	F S D-2 ⁺	0.5	3.5	0.426
39,51,63	1.1:1	F S D-2	0.5	4.5	0.489
7,19,31	1.1:1	F S D-2	1.0	3.5	0.582
43,55,67	1.1:1	F S D-2	1.0	4.5	0.522
11,23,35	1.1:1	F S D-2	1.5	3.5	0.604
47,59,71	1.1:1	F S D-2	1.5	4.5	0.510
74,76,78	1.5:1	对照	0	3.5	4.246
80,82,84	1.5:1	对照	0	4.5	4.118
2,14,26	1.5:1	F S D	0.5	3.5	3.621

续上表

清除剂

板编号	树脂摩尔比	鉴别	浓度 %	压出时间 (分钟)	甲醛确定 量平均值 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
38,50,62	1.5:1	F S D	0.5	4.5	4.486
6,18,30	1.5:1	F S D	1.0	3.5	3.828
42,54,66	1.5:1	F S D	1.0	4.5	4.102
10,22,34	1.5:1	F S D	1.5	3.5	3.444
46,58,70	1.5:1	F S D	1.5	4.5	3.719
4,16,28	1.5:1	F S D-2	0.5	3.5	4.541
40,52,64	1.5:1	F S D-2	0.5	4.5	4.352
8,20,32	1.5:1	F S D-2	1.0	3.5	3.682
44,56,68	1.5:1	F S D-2	1.0	4.5	3.438
12,24,36	1.5:1	F S D-2	1.5	3.5	3.603
48,60,72	1.5:1	F S D-2	1.5	4.5	4.292

* F S D - 双(2-羟基乙氧基乙基)丙二酸酯

F S D-2-(2-羟基乙氧基乙基)乙酰醋酸酯

表 20

采用二小时干燥器方法，对高摩尔和低摩尔比树脂，与两种压制时间下压制的三层碎料板对照比较的三种浓度下的两种甲醛清除剂释出的甲醛的测量的结果的邓肯分类。

鉴别	平均值	邓肯 (Duncan) 分组
	1.1:1树脂	A
清除剂		
无	0.817	A
F S D	0.578	B
F S D-2	0.522	B
清除剂浓度		
0%	0.817	A
0.5%	0.498	B
1.0%	0.555	B
1.5%	0.597	B
压制时间		
3.5分钟	0.597	A
4.5分钟	0.579	A
	1.5:1树脂	B
清除剂		
无	4.182	A
F S D	3.867	A
F S D-2	3.985	A
清除剂浓度		
0%	4.182	A
0.5%	4.250	A
1.0%	3.763	A
1.5%	3.764	A

压制时间

3.5分钟	3.852	A
4.5分钟	4.073	A

****相同字母的平均值没有很大不同**

表20中，邓肯试验(邓肯，大卫 B.，多范围和多 F 试验，生物统计，三月，新海文(New Haven)，CT，页1—42(1955)；钢，罗伯特 G. D. 和詹姆斯 H. 托尼，统计原理和过程，第二版，麦克格老-黑尔(Mc Graw-Hill)图书股份有限公司，纽约，纽约，页187—188(1980))被用于确定在采用高摩尔比和低摩尔比树脂，与两种压制时间下压制的三层碎料板相对照比较的三种浓度的两种甲醛清除剂的甲醛测量之间是否存在统计上的差别。

邓肯试验将各种处理平均值与其他每个处理平均值进行比较，并确定那些差别是显著性的，为了防止发现错误的显著性差别，用特殊保护水平的概念代替了显著性水平的概念，这些水平基于自由度的处理、当相应的真实平均值相等时在任意两个平均值间发现统计意义上的显著性差别的概率是小于或等于用作这个试验的表中阐述的显著性水平，其名为“用于5%和1%水平的新多范围试验的显著性司都顿(Studentized)范围”。

在报道数据时，用字母来辨别所比较的平均值，那些具有相同字母辨认的，例如 A，在5%水平上没有统计意义上的差别；而那些由不同字母加以区别的，例如 B，则在5%水平上有统计意义上的差别。

表 X X 中的试验结果表明，用于树脂的甲醛：脲的摩尔比、在0—1.5%范围内使用的甲醛清除剂量在决定释放的甲醛量方面是统计意义上显著性的参数。另一方面也表明采用3.5—4.5分钟范围内的压制时间对释放的甲醛量没有统计学上的影响。

表21总结了在最大使用水平上的减少量百分数。

表 21
减少百分数

<u>低发烟树脂</u>			<u>高发烟树脂</u>		
	<u>减少量%</u>			<u>减少量%</u>	
焙烘时间	F S D	F S D-2	焙烘时间	F S D	F S D-2
3.5 分钟	30.3	44.1	3.5 分钟	18.9	15.1
4.5 分钟	37.3	44.9	4.5 分钟	12.4	无
对照	.762	.873	对照	4.246	4.118
($\mu\text{g/ml}$)			($\mu\text{g/ml}$)		

高发烟树脂是一类通常不用在木制品工业的树脂类型，其原因是由于有气味的甲醛(4.1—4.2 $\mu\text{g/ml}$)的高含量水平。数据表明对于这些树脂来说 F S D和 F S D- 2 的极小减少，如表 X X I 所示的数据表明，使用二小时干燥器方法，在0.5%(owb) 水平下低发烟树脂给出了最好的结果，其甲醛减少量为大于 44%。

以上所述的例子是为了说明(但不限止) 本发明水溶性甲醛清除剂的组成、它们的制备和其在不损害织物或碎料板性能前提下减少由织物和碎料板中释放出的甲醛量方面的使用，但应该知道，在不脱离本发明范围前提下，可在此如下列权利要求所限定的那样作一些变化。

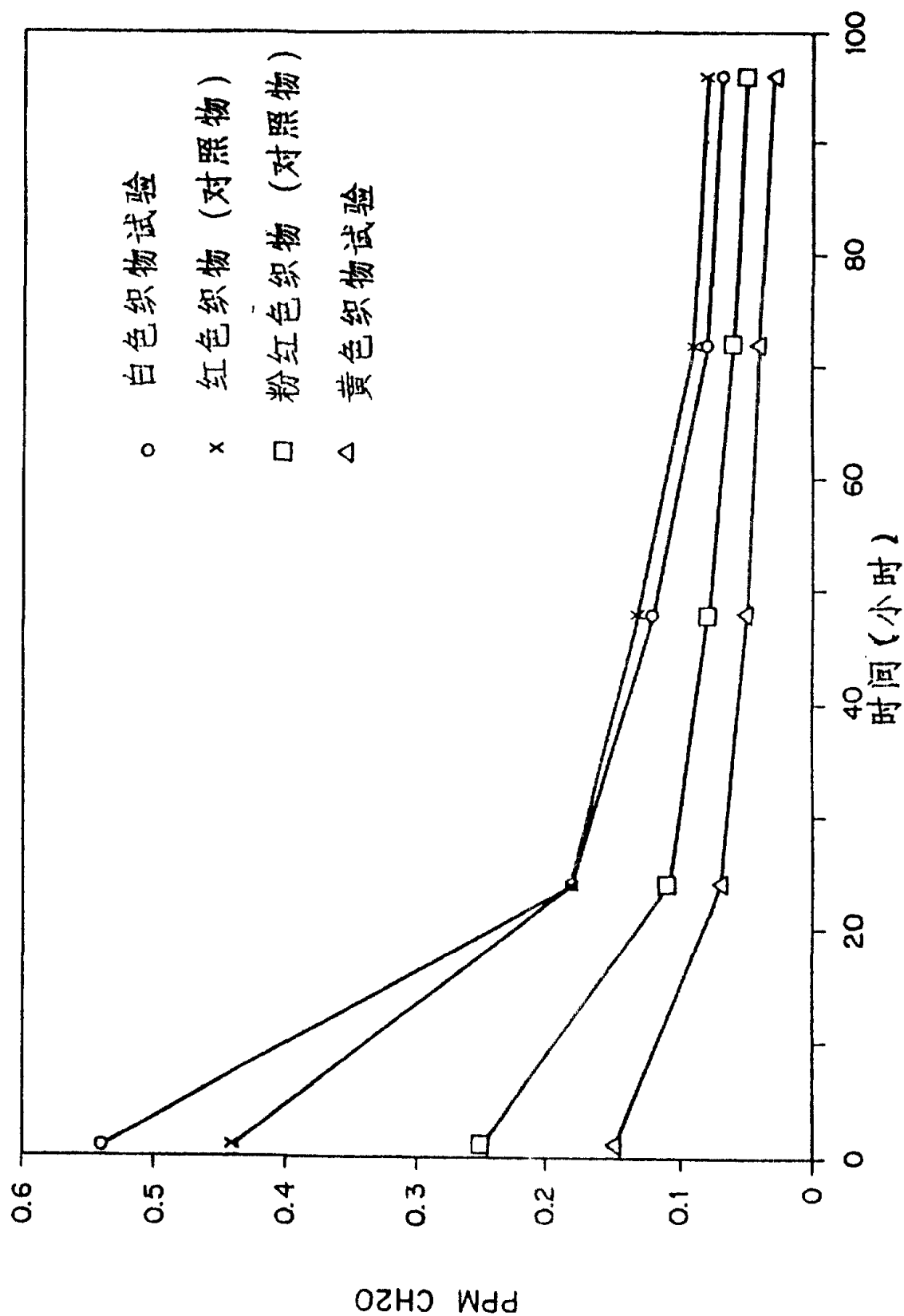


图1

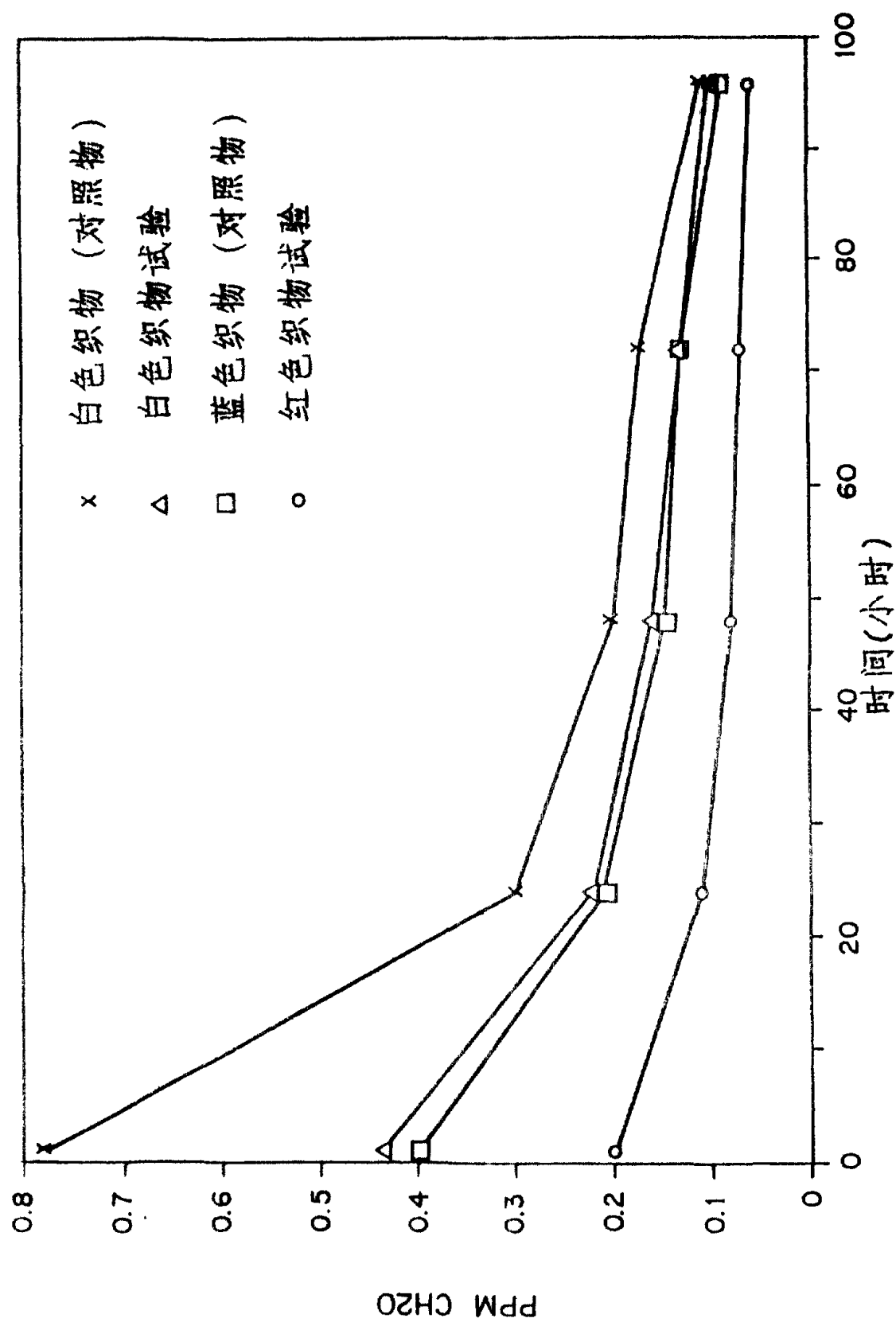


图2