[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D06M 15/643 (2006.01)
D06M 13/184 (2006.01)
B01F 3/12 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03803928.1

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1309898C

[22] 申请日 2003.2.5 [21] 申请号 03803928.1

[30] 优先权

[32] 2002. 2.14 [33] US [31] 60/357,477

[32] 2002. 8.30 [33] US [31] 10/230,630

[86] 国际申请 PCT/US2003/003715 2003.2.5

[87] 国际公布 WO2003/069049 英 2003.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.13

[73] 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 L·库克 R·吉 V·奥尼尔
G·藤 J·尤 F·马丁斯

[56] 参考文献

WO9302751A1 1983.8.8

WO8203086A1 1982.9.16

US3951849A 1976.4.20

EP0350035A2 1990.1.10

审查员 王勤耕

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

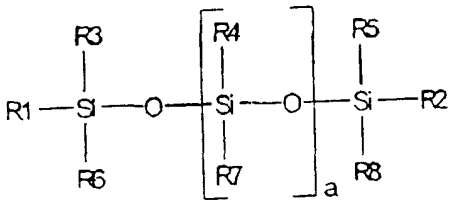
[54] 发明名称

用于合成纤维处理的纺织液体

[57] 摘要

一种制备脂肪酸固体盐在低极性液体中的分散体的方法，其中对脂肪酸固体盐在低极性液体中的至少 50％的浓混合物施加高剪切力，直到脂肪酸固体盐的平均粒径小于 3 微米。 然后用低极性液体稀释分散体至更低浓度。 脂肪酸固体盐最优选硬脂酸镁，低极性液体优选粘度小于 100 厘沲(mm^2/s)的聚二甲基硅氧烷。

1. 一种浓缩料制备方法，包括下述步骤：首先制备脂肪酸固体盐在低极性液体中的分散体作为浓缩混合物，其中该浓缩混合物含有在低极性液体中的至少 50％的脂肪酸固体盐；对该浓缩混合物施加高剪切力直至低极性液体中的脂肪酸固体盐的平均粒径小于 3 微米；然后在低极性液体中的脂肪酸固体盐的粒径达到所需要的降低后，用所述低极性液体稀释浓缩混合物至在低极性液体中含有 1-50%脂肪酸固体盐的较低浓度，其中所述低极性液体是具有下述结构的聚硅氧烷聚合物：



其中 a 为足以使所述聚硅氧烷聚合物的粘度为 1-100 厘沲的值，R1-R8 是含 1-6 个碳原子的烷基，所述脂肪酸固体盐选自硬脂酸镁、棕榈酸钠、硬脂酸钠、硬脂酸钾、棕榈酸钾、肉豆蔻酸钾、肉豆蔻酸钠、硬脂酸钙、月桂酸钙和硬脂酸锌。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中高剪切步骤过程中，脂肪酸固体盐在浓缩混合物中的浓度为至少 60％，此时保持该混合物在接近室温和大气压的状态下，所述脂肪酸固体盐是硬脂酸镁，和低极性液体是粘度低于 100 厘沲的聚二甲基硅氧烷液体。

3. 权利要求 2 所述的方法，其中高剪切步骤的持续时间小于 1 小时。

4. 权利要求 3 所述的方法，其中高剪切步骤的持续时间小于 30 分钟。

用于合成纤维处理的纺织液体

本发明涉及制备用作合成纤维的纺织纤维整理剂的纺织液体中的皂分散体的改进方法，特别是用在 Spandex®和相关纤维上的硬脂酸镁在硅氧烷液体中的分散体。

Spandex®型纤维已经存在好多年了，对这些纤维、它们的加工和应用已经作出了许多改进。在美国专利 3039895（1962 年 6 月 19 日）中，描述了由含有微细皂颗粒的纺织用油组成的纤维整理剂。由于 3039895 专利定义了纺织用油，因此它试图覆盖包括矿物油和硅油在内的大量油。3039895 专利还描述了大量皂，包括要求以细分粉末供应的那些。

后来的专利和文献对纺织用油领域进行了改进，如美国专利 3296063（1967 年 1 月 3 日）中所述的添加含有戊基的硅氧烷。其它实例包括美国专利 3896032（1975 年 7 月 22 日）、美国专利 4105567（1978 年 8 月 8 日）和美国专利 4217228（1980 年 8 月 12 日）。这些后来的每一篇专利都涉及 3039895 专利中称作纺织用油的新的和改进形式。

对这些分散体组合物的其它一些改进实例出现在美国专利 5135575（1992 年 8 月 4 日）中，其中描述了通过加入醇制备包括硬脂酸镁的颗粒在有机和硅氧烷基液体中的更稳定分散体的方法。在美国专利 5595675（1997 年 1 月 21 日）中，描述了利用硅氧烷树脂添加剂稳定分散体的纤维处理组合物。

因此，可以看出，存在油和皂的许多组合。然而，令人惊奇的是，该技术是对这些纤维整理剂日益增长的需求的一部分，在公共领域中，还没有对最早在 3039895 专利中描述的皂-油分散体处理的任何关注。这似乎说明了，制备这些物质的人利用了被认为是标准分散技术的技

术。例如，Perry 的 Chemical Engineers Handbook, 第 5 版，第 8-25 页示出了适于制备这些类型的皂-油分散体的典型磨机的几个实例。

美国专利 3951849（1976 年 4 月 20 日）中记载了另一个实例，其为另一工业上使用的方法，类似于制备这些类型的纺织整理剂的两步浓缩料方法，其中描述了一种浆料制备方法，该方法中，首先预混固体物质、载体和解聚剂，然后使预混物经过胶体磨。

另一个实例是美国专利 4416790（1983 年 11 月 22 日），它描述了类似浆料的阻尼介质，用于阻抑机械和/或声音震动，该介质基于硅油、聚二醇、矿物油和热稳定的脂肪族或芳族羧酸酯、微细固体物质、用于降低表面张力的试剂和用于增加特性粘度的试剂。

这仅能推断本领域的制造商是如何制备这些类分散体的，而且有可能他们在位于世界上几个国家的几个地方的小加工设备中制备油-皂分散体，或者他们在一个或几个大型加工设备中制备油-皂分散体，随后将分散体运送到世界各地并到达需要用此物质处理纤维的国家。然而，这两种方法在全球市场上存在内在的经济劣势。本发明提供了一种新的改进模式。

因此，根据本发明，在世界上的一个地方制备皂-油单一浓缩料(masterbatch)或浓缩液。然后，将来自这个大型产地的浓缩料运送到邻近最终纤维生产地点的多个地方，并将该浓缩料转变成所需要的最终纤维处理产品。这允许制造商在大型设备中制备浓缩料组合物，然后在世界上的多个地方的更小、更简单、更低廉的生产设备中转变为一系列最终产品。

因此，本发明的实质是用特别方法制备浓缩料或浓缩液，该浓缩料或浓缩液随后可以运往世界上的任何地方，并在非常简单的混合器中，不需要使用特别的磨碎设备，稀释成最终产品。事实上，意外且令人惊奇地是，通过制备浓缩液，可以一种方法完成固体粒径的减小和所需要的解聚，然后将浓缩液移至另一工艺方法中，在这里，在非常便宜的设备中完成纺织用油的最终稀释，而不需要粒径减小设备。

本发明相比现有技术中使用的制备方法存在的其它优点在于制造

商可同其它纺织用油稀释剂一起，将浓缩料运往世界各个国家。当这些物质进口到一个国家，浓缩料组合物比相似的成品需要更低的关税利率，因为最终的稀释将在当地国家内进行。相反，如果制造商在大型集中的工艺方法中制备最终的皂-油分散体，则当将分散体运往其它国家时，相应的关税利率要高得多，这是因为在目的地国家不对产品进行进一步加工来得到成品。尽管运费是相当的，但是根据本发明的理念即浓缩料，成品液体的进口关税将更低。

本发明的浓缩料技术比集中成品生产模式具有其它优点，这是因为浓缩料组合物可以运往任何最终生产地点，然后转变成任何独特的地方化配方。甚至可以卖给用户配方设计师，然后由他们加入专门的稀释添加剂，这使得产品能够卖给当地终端用户。这种实施方案可以在高的生产效率下进行浓缩料方法以制备一种中间体，然后很容易地利用廉价的加工设备，将这种中间体变成大量最终产品。

另外，本发明的浓缩料技术相比全球生产战略（即在全球很多地方将原始的非浓缩原料直接变成他们的最终产品）具有优点。因此，世界范围内的任何地方仅仅需要最简单的混合设备，且实际上不需要粉末处理设备。相反，在每个地方加工非浓缩原料要求每个地方都要有粉末处理能力以及复杂的混合和磨碎体系来降低纺织用油中固体皂颗粒的粒径。利用浓缩料方法，制造商能够利用世界上的唯一高生产能力方法和世界范围内的许多廉价且简单的稀释体系。这比在全球安装大量小型磨碎和混合体系相比，整体上费用更低。

由于纺织液体往往在世界上的少量几个高生产能力加工设备上生产，因此优选的是，浓缩料工艺方法应当位于靠近主要纺织用油的来源。在最优选实施方案中，浓缩料工艺方法应当位于靠近硅氧烷液体产地，因此，实际上可直接由硅氧烷液体工艺将硅氧烷液体转化为浓缩料，而不需要任何进一步的包装、储存或运输。

本发明涉及脂肪酸固体盐在低极性液体中的分散体的制备方法。对在低极性液体中的至少 50％的脂肪酸固体盐的浓缩混合物施加高剪切力，直到脂肪酸固体盐的平均粒径小于 3 微米。然后，将分散体

立即或在以后任何时间用更多低极性液体稀释至含约 1-50％的脂肪酸固体盐的更低浓度。

特别地，在施加高剪切力的过程中，脂肪酸固体盐在浓缩混合物中的浓度优选至少 60％，其中施加高剪切力的过程是在接近室温和大气压下进行的。脂肪酸固体盐最优选硬脂酸镁，而低极性液体是粘度低于约 100 厘沲(mm^2/s)的聚二甲基硅氧烷液体。该方法中，施加高剪切力的时间低于 1 小时，优选低于约 30 分钟。本发明的这些和其它特征在发明详述中将变得显而易见。

附图说明

图 1 是实施例 2 和对比例 1 和 2 中得到的结果的图示，说明了在较高浓度下高剪切混合的有益效果。

发明详述

意外且令人惊奇地发现，室温下，对在 10 厘沲(mm^2/s)聚二甲基硅氧烷液体中的至少 50％的硬脂酸镁的浓缩混合物施加高剪切力，可简单快速地制备粒径小于 3 微米的硬脂酸镁(MgSt)在 10 厘沲(mm^2/s)聚二甲基硅氧烷液体中的分散体。尤其是发现，浓度越高可得到的粒径越小，并且比现有已知的的剪切时间短得多。

在低于 25℃至约 250℃的宽温度范围内，可实现本发明的在高度浓缩的混合物中利用高剪切力的理念。然而，由于在温度约 10-50℃下制备费用节约，因此接近室温是最优选的。为了节约成本，可将分散体维持在 50%或高于 50％，然后，通过加入更多稀释剂和混合而简单地稀释。通过改变剪切设备如胶体磨和换罐捏合机施加的剪切强度，可以改变和控制分散体的粒径。

根据美国专利 5135575（1992 年 8 月 4 日），已知有几个因素影响悬浮液即分散体的稳定性，并且通常认为，如沉降的斯托克斯定律所预测的那样，这些因素中最重要的是悬浮或分散物质的粒径。因此，粒径越小，比悬浮介质密度更大的悬浮物质的沉降速率越慢。

在 5135575 专利中，例如实施例 I 示出了本领域的惯例，通常得到稳定性差的分散体。该实施例中，尽管在实施例 I 中没有给出粒径

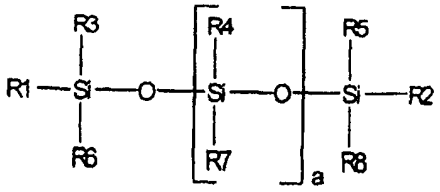
数据，但是显然，由于所用的粒径太大，5135575 专利的实施例 I 在下述方法中使用了聚二甲基硅氧烷油和聚戊基硅氧烷油的混合物，其中所述方法为（i）将两份 MgSt 与一份聚二甲基硅氧烷油和聚戊基硅氧烷油的混合物混合，即 66％MgSt，和(ii)然后在聚二甲基硅氧烷油和聚戊基硅氧烷油的混合物中稀释成 4％的 MgSt 悬浮液。然后将 5135575 专利中的悬浮液通过辊式捏合机(roll mill)混合至均匀。

然而，应当说明，66％的 MgSt 悬浮液在辊式捏合机中没有被施加高剪切力，直到被稀释成 4％的 MgSt 浓度。5135575 专利的实施例 I 给出了对照组合物，其中，通过混合制备了 4％的 MgSt 悬浮液，但是没有进行辊式捏合机的剪切作用。从沉降的百分比来看，含有硅油的组合物和对照组合物都表现出差的稳定性，其中放置 3 天后，澄清的上面部分的百分比分别为 25 和 47。

美国专利 5595675（1997 年 1 月 21 日）是支持将有机硅氧烷树脂引入到纤维处理组合物的代表，其中所述纤维处理组合物含有脂肪酸的金属盐、粘度为 2-100 厘沲(mm^2/s)的二甲基聚硅氧烷和有机硅氧烷树脂。根据 5595675 专利，该组合物可以通过简单混合所述三种组分而制备，但是该组合物优选地通过预先混合脂肪酸盐和有机聚硅氧烷树脂制备。

然而，5595675 专利的所有实施例（包括对比例 4）都是以 2-3 种组分开始，其中这 2-3 种组分按照(i)6 份 10 厘沲(mm^2/s)聚二甲基硅氧烷液体，(ii)6 份 MgSt，和(iii)0 至 10 份有机硅氧烷树脂的比例组合并混合 15 分钟。然后，通过加入 10 厘沲(mm^2/s)聚二甲基硅氧烷液体并混合 15 分钟，将该组合物稀释至 6％MgSt 浓度。然而，5595675 专利中没有涉及粒径，也没有涉及对高浓缩悬浮液进行高剪切力以在比更低浓度所需要的更短处理时间内得到更小的粒径的任何有益效果。

本发明的低极性液体是下面通式的聚硅氧烷聚合物：



其中，a 是足以使聚合物的粘度在约 1-100 厘沲(mm^2/s)范围内的数值。R1 至 R8 典型地为含 1 至 6 个碳原子的烷基，或者 R1 至 R8 可以是芳基如苯基。通常，a 为 1-125 范围内的数值。一些示例性的聚硅氧烷是聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷、聚甲基戊基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷和聚二苯基硅氧烷。优选的是粘度为约 10 至低于约 100 厘沲(mm^2/s)的聚二甲基硅氧烷。最优选的是粘度为 10 厘沲(mm^2/s)的聚二甲基硅氧烷液体。聚二甲基硅氧烷（PDMS）是指上面通式中每个 R4 和 R7 分别包括甲基的聚硅氧烷聚合物。

应当理解的是，本发明中不想将低极性液体仅仅限定为具有该通式的聚硅氧烷聚合物。不含有硅原子的其它低极性液体也可以使用，如上述一个或多个美国专利中所提到的低极性液体。代表性的低极性液体可以是例如动物脂油、环烷油、硫化和磺化油、芳香油、植物油和石蜡油；其中优选为矿物油、蓖麻油、牛蹄油和花生油。

尽管硬脂酸镁是本发明所用的最优选的脂肪酸固体盐，但是可以使用其它常用的脂肪酸固体盐如棕榈酸钠、硬脂酸钠、硬脂酸钾、棕榈酸钾、肉豆蔻酸钾、肉豆蔻酸钠、硬脂酸钙、月桂酸钙和硬脂酸锌。

为了更详细地说明本发明，给出下面的实施例。

实施例 1

在约 45℃的温度下，将 100 份硬脂酸镁（MgSt）和 100 份粘度为 10 厘沲(mm^2/s)的聚二甲基硅氧烷液体的混合物（含有 50％MgSt），在换罐捏合机中施加高剪切力半小时。用附加量的 10 厘沲(mm^2/s)聚二甲基硅氧烷液体稀释所得分散体样品，用于进行粒径分析。测试的

体积加权平均粒径（D(0.5)）为 2.67 微米，大粒径或粒径分布的尾部(D(0.9))为 8.68 微米。

为了说明进一步剪切和更长的加工时间几乎没有益处，将分散体再剪切 8.5 小时，即总共 9 小时，再次测试粒径。测试的体积加权平均粒径（D(0.5)）为 2.28 微米，大粒径或粒径分布的尾部(D(0.9))为 7.75 微米。将部分分散体进一步用 10 厘泊(mm^2/s)聚二甲基硅氧烷液体稀释至 6％MgSt，并在放置 3 天后测试沉降百分数。沉降百分数为 5.6。

实施例 2

除了起始混合物含有 150 份 MgSt 和 100 份 10 厘泊(mm^2/s)的聚二甲基硅氧烷液体以使该混合物含有 60％MgSt 之外，按照实施例 1 制备分散体。换罐捏合机的剪切条件分别为 600/50/600rpm。测试的体积加权平均粒径（D(0.5)）为 1.97 微米，大粒径或粒径分布的尾部(D(0.9))为 4.64 微米。

对比例 1

除了起始混合物含有 66.67 份 MgSt 和 100 份 10 厘泊(mm^2/s)的聚二甲基硅氧烷液体以使该分散体包括 40％MgSt 之外，按照实施例 2 制备分散体。测试的体积加权平均粒径（D(0.5)）为 3.29 微米，大粒径或粒径分布的尾部(D(0.9))为 8.77 微米。

对比例 2

除了起始混合物含有 25 份 MgSt 和 100 份 10 厘泊(mm^2/s)的聚二甲基硅氧烷液体以使该分散体包括 20％MgSt 之外，按照实施例 2 制备分散体。测试的体积加权平均粒径（D(0.5)）为 7.74 微米，大粒径或粒径分布的尾部(D(0.9))为 14.75 微米。

参考图 1，它清楚地表明，随着硬脂酸镁在硅油中浓度的增加，硬脂酸镁的粒径减小，该结果归因于实施本发明思想所得到的效果。

在不偏离本发明本质特征的前提下，可以对本发明所述化合物、组合物和方法进行多种改进。本文中具体说明的本发明实施方案仅仅是举例说明性的，不想限定本发明的范围，本发明的范围只能通过所附权利要求书进行限定。

图1

在小型换罐捏合机中，
在600/50/600 rpm下0.5小时
剪切后MgSt浓度对粒径的影响

