〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1063914A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91102526.X

[51] Int.Cl[5]
D06M 13/282

〔43〕公开日 1992年8月26日

[22]申请日 91.4.12

[30]优先权

[32]90.4.12 [33]GB [31]9008420.3

[71]申请人 阿尔布赖特一威尔逊公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 穆赫辛·扎基克汉尼
罗伯特·科尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌 朱建震

D06M 13/432 D06M 13/44
//D06M101:32 D06M101:04

说明书页数: 10 附图页数:

[54]发明名称 织物处理方法

[57]摘要

一种织物特别是聚酯棉的处理方法，该方法用THP化合物特别是其与脲缩合物处理织物，然后热固化，氨固化(也可不用)，得到的织物的阻燃性比相应的只用氨固化的织物要高得多。

权　利　要　求　书

1. 一种含活性基团的有机纤维底物的阻燃方法，其特征在于:

（a）将底物浸渍在有机磷化合物的水溶液中，

（b）干燥底物，

（c）浸渍过的底物在至少100℃的温度下加热固化。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于在加热前尤其是在加热后用氨得到（c）固化。

3. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于有机纤维底物主要包括纤维素纤维如天然棉、苎麻、亚麻、纸板、粘胶或铜铵纤维、或乙酸纤维素或丙酸纤维素。

4. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于有机纤维底物包括纤维素纤维和非纤维素纤维如聚酯、聚酰胺或丙烯酸纤维。

5. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于有机纤维底物主要含非纤维素纤维。

6. 根据权利要求 1—5 中任一种方法，其特征在于浸渍（a）由四（羟基有机）鏻化合物取得，特别是所述羟基有机基团是1—9个碳原子的α—羟基有机基团，尤其是所述α—羟基有机基团的通式为HO—C（$R'R^2$），其中 R' 和 R^2 可以相同或不同，各自是氢或1—4个碳原子的烷基，尤其是四（羟甲基）鏻（THP）化合物，或者其水溶性自缩合物，或者其与有机氮化合物如脲、缩二脲、胍、密胺或羟甲基化密胺的水溶性缩合物，或者所述有机氮化合物与鏻化物或缩合物或自缩合物的混合物。

7. 根据权利要求 1—6 中任一种方法，其特征在于浸渍（a）由下列方法获得：溶液包括 THP 盐和有机氮化合物的预缩合物，有机氮化合物与 THP 之摩尔比为0.05:1—0.8:1，特别是0.25:1至0.6:1，尤其

是0.4:1—0.6:1，其中所述溶液PH为2—7.5，特别是4—5，其中在所述的浸渍液中有机磷化合物的浓度为 5—70%(重量) ，有机磷化合物表达为THP^+离子，浸渍液还包括一种或多种下列添加剂:

(i) 润湿剂，特别是所述润湿剂是非离子的，所述润湿剂的用量为所述浸渍液重量的0.05—0.5%。

(ii) 织物柔软剂， 特别是所述织物柔软剂的用量为浸渍液重量的0.1—2%。

(iii) 催化剂，特别是所述催化剂包括强酸弱碱盐，例如，铵或碱土金属氯化物或硝酸盐或酸式磷酸铵，所述催化剂用量为浸渍液重量的0.1—5%。

8.根据权利要求 1—7 的任一种方法，其特征在于浸渍(a) 由所述浸渍液处理所述底物而获得，有机磷作为THP^+离子吸附量小于所述底物原重量的40%，特别是20—30%。

9.根据权利要求 8 的方法，其特征在于湿底物挤压后的湿吸附量为所述底物原重量的50—130%。

10.根据权利要求 1—7 的任一种方法，其特征在于通过最小添加技术，特别是发泡技术用浓缩浸渍液浸渍处理过的底物，其中湿吸附量为所述底物原重量的10—50%。

11.根据权利要求 1—10 的任一种方法，其特征在于固化(c) 在拉幅炉或烤炉中进行，温度为100—180℃，固化时间为 10—0.5分钟。

12.根据权利要求1—11 的任一种方法，其特征在于使处理过的底物中的固化树脂进一步不溶解化。

13.根据权利要求1—12 的任一种方法，其特征在于固化的底物再进行氧化， 其中所述氧化由使用过量的氧化剂而获得， 氧化时间为0.1—10分钟，温度为0—40℃，其中所述氧化剂是过氧化氢水溶液，浓度为 0.5—15%(重量) ，或者高硼酸钠水溶液，浓度为 1—10%

（重量）。

14. 根据权利要求1—12的任一种方法，其特征在于固化的底物再进行氧化，方法是借助含分子氧化的气体抽吸或吹过底物。

说　　明　　书

织物处理方法

本发明涉及一种织物处理方法，具体地说是在织物上涂覆有机磷化合物阻燃剂的方法。

美国专利 2983623、4068026、4078101、4145463和4494951介绍了用阻燃剂四(羟甲基)鏻化合物(下文叫做 THP化合物) 或者该化合物与脲的预缩合物处理棉织物的方法。该处理方法包括将织物浸在化学品的水溶液中，随后干燥，为了使织物上的鏻化合物变得不可溶，用氨处理使得磷化合物固化，最后氧化洗涤得到处理好的织物，该织物在使用过程中经多次洗涤仍保持阻燃性。

然而，固化率(织物上的磷变得不溶的固化作用的量度) 往往不理想，用于浸渍步骤的价格昂贵的磷化学品中有相当百分量没有固化。这样固化和洗涤后，没有固化的部分就从织物上洗掉而浪费了，特别是棉聚酯织物和聚酯棉织物。在某些情况下，THP 化合物不能提供给后者足够的阻燃性。此外，尽管使用某些技术使得第一次固化时能提供给织物必要的阻燃性，但是重复洗涤时，那些性能往往大大降低。

我们已经发现了一种方法，该方法能够增加固定在底物上的磷化合物量，特别是包括非纤维素纤维的织物，该方法能够提供给织物(包括非纤维素纤维织物如棉聚酯的混纺织物) 足够的阻燃性。

本发明提供含活性基团的有机纤维底物的阻燃处理方法，该方法包括将所述底物浸渍在有机磷化合物水溶液中，浸渍底物在至少 100℃下加热进行干燥和固化。

有机纤维底物主要包括纤维素纤维，纤维素纤维最好是天然棉纤维、也可以是苎麻、亚麻、纸或纸板或再生纤维(如粘胶纤维或铜铵

纤维）或部分醚化或酯化纤维素（如乙酸纤维素或丙酸纤维素）。底物可以是基本全纤维素和如100%棉，或者是含纤维素和非纤维素两者的有机纤维，或者只含非纤维素有机纤维如100%聚酯纤维。无机纤维如玻璃纤维通常不在其内。

非纤维素纤维最好是聚酯纤维或聚酰胺纤维，也可以是丙烯酸纤维。聚酰胺可以是脂族的，例如多元胺（如二胺，最好是如4—12个碳原子的亚烷基二胺和多元羧酸（例如含4—14个碳原子的二元羧酸）的共聚物（如尼龙66），或者聚内酰胺如尼龙6。或者，聚酰胺可以是芳族的，如基于芳族二羧酸和苯二胺的芳族聚酰胺。丙烯酸聚合物可以是聚丙烯腈均聚物或者与氯乙烯的共聚物（作为变性丙烯酸纤维）。底物可含至少20%的纤维素纤维和不超过80%的可共纺纤维，例如10—80%，尤其是25—80%的可共混纺纤维（如聚酰胺）。然而，较好的底物包括纤维素纤维和聚酯纤维。底物通常含不超过80%（如不超过70%）的聚酯纤维和超过20%（如超过30%）的纤维素纤维，例如1—80%或1—70%（如15—70%，特别是22—38%或45—75%）的聚酯纤维和20—99%或30—99%（如30—85%，特别是62—78%或25—55%）纤维素纤维。

底物包括至少45%非纤维素纤维（如45—100%聚酯纤维）较好，如含30—78%纤维素纤维和22—70%聚酯纤维，或30—62%纤维素纤维和38—70%聚酯纤维。聚酯通常是含脂肪醇（如二元醇，尤其是乙二醇或丁二醇或其混合物）和芳香二羧酸（如对苯二甲酸或与其他二羧酸的混合物，如间苯二甲酸或癸二酸）结构单元的缩合物。

底物纤维可以是线经纱纬平纹织物或无纺织物的形式，但以纺织物较好。如纤维素纤维与其他纤维的交织物可以是紧密或非紧密交织物，但纤维采用纤维素纤维与其他纤维（如聚酯纤维）的混纺纱形式较好，用以如棉／聚酯或聚酯／棉短纤维的共混纺纱，也可采用其他

纤维作芯的包芯纱形式如棉纤维包聚酯。在一种织物中，经纱和纬纱纤维相同为好，但可以不同，例如，一种可以是棉纤维而另一种可以是聚酯／棉纤维。因而在本说明书中，“混纺纱”一词还包括交织物和交织物／混纺织物以及皮芯纤维。底物最好是重量为 0.05—1.0kg／m^2的织物，例如，0.150—0.40kg／m^2，或 0.05—0.20kg／m^2。例子有聚酯／棉衬衫料子或床单或帘布织物。

底物用有机磷化合物处理。在四(羟基有机)鏻化合物中，每个羟基有机基团最好是1—9个碳原子的α—羟基有机基团。特别的所述α—(羟基有机)基团是式 HOC($R'R^2$)之一，其中R'和R^2(这些可以相同或不同)各自代表氢或1—4个碳原子烷基如甲基或乙基。如在四(羟甲基)鏻(THP)化合物中，R'最好是氢，R^2最好是甲基特别是氢。

通常使用四羟基有机鏻化合物，在下文将举例说明用 THP化合物与用相应摩尔量的其他化合物代替YHP化合物的情况。

底物用浸渍液处理，浸渍液是 THP盐与可与之缩合的氮化合物混合形成的水溶性预缩合物的水溶液、或所述盐和氮化合物预缩合物的溶液，或THP盐溶液、或它的水溶性自缩聚物、或至少部分中和的THP盐(如 THP氢氧化物)的含氮或不含氮化合物。浸渍液可包括所述预缩合物溶液、还有氮化合物(如脲)溶液，如在溶液中总氮化合物(游离的和结合的)与THP基团(游离的和结合的)之摩尔比为0.8—2:1，例如0.8—1.5:1。氮化合物最好至少含两个NH基团(如2—4个)，但含两个NH特别是两个 NH_2较为有利，氮化合物通常是双官能团的，可以是胺，但最好是酰胺。适合的氮化合物例子有缩二脲、胍、密胺和羟甲基化的密胺，但本发明优选脲，特别是缺乏密胺或羟甲基化密胺时。脲是较好的氮化合物，只要预缩合物中用氮化合物，则选用脲最好。

在本发明的一个优选实施例中，溶液含 THP盐(如氯化物或硫酸盐) 和氮化合物的预缩聚物，氮化合物与THP的摩尔比为0.05—0.8:1(如0.05—0.06:1) 或0.22—0.8:1(如0.25—0.6:1特别是0.4—0.6:1) 。所述溶液PH通常为2—7.5，例如4—6.5(如4—5) 。浸渍液中，氮化合物或缩合物中的总氮原子与 THP盐或缩合物中的总磷原子之原子比通常不大于4:1，.例如1—3:1。

在本发明的一个优选实施例中，用浸渍液处理织物，织物包括含有任意的纤维素纤维的非纤维素纤维，浸渍液包括有机磷化合物和双官能团氮化合物(如脲) 的水溶性缩合物。这些化合物的摩尔比为1:0.25—0.6 较好。随后加热固化所述的织物，最好再氨固化。在另一个实施例中，当进行热固化和氨固化时，浸渍液含未反应的或完全反应的或部分反应的有机磷化合物和氮化合物。

水溶液中有机磷化合物的浓度可以为5—70%如5—35%或35—70%(重量，表示为THP 离子) 但20—35%较好。

必要时， 溶液可含润湿剂[如非离子润湿剂，用量为浸渍液的0.05—0.5%(重量)] 、织物柔软剂[如聚乙烯，用量为 0.1—2%(重量) 较好] 和用作热固化催化剂的强酸弱碱盐[如氨或碱土金属氯化物或硝酸盐或酸式磷酸铵，用量为0.1—5%(重量)] 。

被处理底物浸渍后，有机磷的吸附量小于40%如10—40%(如10—30%) ，特别是20—30%(基于原底物重量的 THP离子含量) 。底物可以用溶液来浸渍，湿的底物(如织物，通常是挤压过的) 的有机磷湿吸附量为50—130%(如60—100%，基于原底物重量) 。被处理底物还可以通过最小添加(如泡沫) 技术用浓缩浸渍液浸渍，得到湿吸附量10—50%。

然后将有机磷浸渍过的底物经两步分别操作或一步连续操作进行干燥和热固化。干燥可以在拉幅炉中或加热炉(如蒸汽加热炉) 中进

行，干燥条件包括80—160℃下10分钟—10秒（如在100—120℃下3分钟—30秒）。热固化可以在拉幅炉或烤炉中进行，温度至少为100℃如100—200℃或100—180℃（如130—170℃），时间为10—0.5分钟如7—1分钟。对于含至少主要是纤维素纤维特别是100%棉的底物应避免高温和长时间的固化。

在本发明的一个优选实施例中，底物用氨、通常是氨气作进行一步固化处理，方法是让氨气扩散通常底物和/或强迫氨气通过底物，例如，将织物从多孔芯管上方通过，氨从管内喷出。适合于氨固化的技术和设备的例子见美国专利4145463、4068026和4494951（本文引作参考文献）。必要时氨固化可以在热固化之前进行，或者只进行热固化，但在热固化之后进行氨固化较好。

固化的底物通常含附加固体10—50%或10—40%如10—30%（如10—25%或15—30%）尤其是20—30%（占原底物的重量），基于有机磷化合物的总吸附量为16—36%如20—28%（表示为THP离子基于原底物重量）。

然后将固化的底物经过至少一种下列操作。氧化（为了在固化树脂中至少使部分三价磷转化为五价磷）；进一步使处理过的底物中的固化树脂不可溶；或者用碱溶液洗涤然后用水洗涤。

上述氧化最好用氧化剂水溶液进行，氧化剂最好是过氧化物。例如0.5—15%（象1—5%）浓度的过氧化氢水溶液，或例如1—10%浓度的高硼酸钠溶液，通常使用过量的氧化剂，在0—40℃氧化0.1—10分钟。

可以用含分子氧的气体（空气较好）进行氧化，特别是用抽气或吹气的方法使之通过底物；这样织物形式的底物可以通过真空槽或多孔芯管，气体从多孔芯管中吹出或吸进。

经氧化（或其替代步骤）后，固化的底物可以用水介质洗涤，碱

（如碳酸钠）的水溶液较好，并／或用水漂洗。氧化能较好地减少固化底物中甲醛的残留量。固化底物还可以简单地用水漂洗或者进行其他操作以减少其水溶性物质含量。最后干燥固化织物，得到最终底物。

最终底物（如织物）可以用来制作工作服如工装裤、连衫裤工作服和保护服包括制服，特别是30—70%（如55—70%）棉和70—30%（如45—30%）聚酯的底物，30—70%（如30—60%）棉和40—70%聚酯的底物可用作家用织物如床单和窗帘。

用含热固化和氨固化的本发明方法处理的织物（包括非纤维素织物）的燃烧性结果通常比只用氨固化的燃烧性结果要好，该方法能使织物通过比其他试验更严格的燃烧性试验如BS6249（1989年）。由本发明方法得到的固化底物的强度降低也较小。

在本说明书中（除非有其他说明），份数和百分数都以重量计。

下列实施例对本发明作了说明：

在实施例中，使用了A—D 4种织物，详述如下。所有的织物事先都经过脱浆处理。

织物	质地	重量kg／m
A	聚酯	0.140
B	67／33聚酯棉	0.095
C	100%棉	0.280
D	67／33聚酯棉	0.285

聚酯棉织物是紧密共混纺纱。

实施例1—8

在PH为4.5，THP氯化物和脲之摩尔比为 1:0.5的预缩合物水溶液［溶液中预缩合物含量相应于THP^+离子为25.2%（重量）］中，浸渍

织物A、B和C得到约55—95%湿吸附量。然后浸渍过的织物在100℃的炉中干燥1.5分钟，随后在下述条件下热固化。在实施例8中，热固化后，通过在控湿室中过夜达到平衡，织物的水含量恢复正常。然后实施例 8的热固化织物用氨气进一步固化，氨气通过织物的方法方式见美国专利4145463，固化时间量4秒。实施例1—7的热固化步骤和实施例8的氨固化步骤之后，织物用5%的过氧化氢水溶液氧化 5分钟，在2g／l碳酸钠溶液中60℃下洗涤 5分钟，然后用冷水漂洗5分钟。漂洗过的织物干燥后得到最终织物。然后分析最终织物的磷和氮，并根据BS5438(1989年) 试验2A测试阻燃性；在实施例 1和4—6中，还试验了织物在93℃下经50次洗涤后的情况，按DIN 53920方法1介绍的方法用软水进行洗涤。结果如下:

实施例	织物	热固化 分钟	温度℃	固体% 吸附量	固化率	碳化长度 mm	最终织物 磷%	磷%固化率
1	A	4	150	19.7	62.0	109*	1.34*	53.2
2	B	4	150	12.1	69.5	99	1.93	85.2
3	C	2	150	26.0	36.9	92	1.82	57.6
4	C	3	140	26.0	34.3	63		
5	C	4	140	26.2	35.9	52		
6	C	6	140	26.2	44.7	72		
7	B	2	180	17.0	72.3	110		
8	B	2	180	19.0	74.0	140		

*表示经50次洗涤后的数据。

经50次洗涤后，实施例4—6的最终织物相应的焦化带长分别为85、48和65mm。

固化率是指最终固化的固体占吸附的固体的百分数。磷固化率是指最终织物中的磷占织物吸附的磷的百分数。

实施例9和10

将织物D浸渍在摩尔比为1:2的脲和四(羟甲基)鏻氯化物缩合物的水溶液中，与实施例1—8相同，从织物中拧去多余的液体。

在实施例9和10中，织物随后被干燥，并在150℃下经4分钟一步热固化。在实施例10中，允许热固化的织物在控湿室中静置过夜以平衡它的湿含量，然后用氨气进一步固化，氨气通过织物的方法方式见美国专利4145463;

实施例9的热固化步骤和实施例10的氨固化步骤之后，织物用10%过氧化氢溶液氧化，水漂洗，用碳酸钠水溶液洗涤，然后漂洗、干燥，得到最终织物。

然后分析最终织物的磷和氮含量，并试验其阻燃性。对于实施例10，分别试验在93℃下洗涤40次的前后情况，按 DIN 5390方法1介绍的方法用软水进行洗涤。按照BS 5438 1989年试验2A的方法进行试验并且测定碳化长度。分析结果如下:

实施例织物	磷 %	氮 %	碳化长度
实施例9最终织物	1.93	1.36	106
实施例10最终织物	2.33	1.97	64
洗涤40次后	2.01	1.87	

实施例11—13

在这些实施例中，织物用THP预缩合物的浸渍方法同实施例1，但是，浸渍水溶液中预缩合物的浓度相当于32.76% THP 离子(重量)，在热固化前浸渍过的织物不在 100℃下进行干燥。实施例11—13的其他方面重复实施例1—8采用热固化，实施例12和13在热固化后再进行氨固化，按照美国专利 4145463介绍的方式方法使氨气通过织物，固化时间为 4秒。实施例11的织物热固化、实施例12和13的织物氨固化

后按实施例1—8方法进行氧化、洗涤、漂洗和干燥。然后分析最终织物的磷%并且试验阻燃性，方法同实施例1。结果如下：

实施例	织物	热固化		固体%	固化率	碳化	最终织物	磷%固化率
		分钟	温度℃	吸附量		长度 mm	磷%	
11	A	2	150	27.0	63.0	130	2.53	77.7
12	A	2	150	26.1	71.7	110	2.69	84.8
13	B	2	150	22.5	77.8	108	2.68	95.3

实施例14和15

用另一种100%聚酯织物（E）（0.140kg／m^2）和紧密混纺的60:40棉聚酯织物（F）（0.268kg／m^2）重复实施例9和10的方法。最终织物和经20次洗涤后的织物全部通过了燃烧性试验。

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说明书	3	14	YHP	THP
	4	3	0.05－0.06:1	0.05－0.6:1
	5	7	扩散通常	扩散通过
		16－18	下列操作……树脂不可溶；	下列操作，进一步使处理过的底物中的固化树脂不可溶；氧化（为了在固化树脂中至少使部分三价磷转化为五价磷）
	7	5	时间量	时间是
		倒 5	焦化带	碳化带
		倒 3	磷固化率	磷化率
	8	11	DIN 5390	DIN 53920