

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

D06M 13/244

D06B 3/10

B05D 1/18 B05D 3/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88103830.X

[45]授权公告日 1997 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1036670C

[22]申请日 88.6.3 [24]颁证日 97.9.20

[21]申请号 88103830.X

[30]优先权

[32]87.6.5 [33]GB[31]8713224

[73]专利权人 阿尔布赖特-威尔逊英国有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 杰弗里·威谦·史密夫

[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

[56]参考文献

GB2106944

审查员 高德洪

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 织物处理方法

[57]摘要

一种将纤维素纤维和其他纤维,例如聚酯纤维的混纺织物进行阻燃处理的方法,此法包括将此种混纺织物用四羟基有机基磷化合物或其缩聚物进行浸渍,然后再用氨进行固化,其操作是在至少二个步骤中进行,而在第一步骤中是将 5—20%的有机磷化合物(用 THP⁺离子表示)浸渍在该混纺织物上。

权 利 要 求 书

1. 一种纺织材料的阻燃处理方法，该纺织材料含有纤维素和可与其共混合的纤维，所述方法主要包括下列步骤：

(a) 将所述纺织材料用下列物质的水溶液浸渍：

(i) 一种四羟基有机基磷化合物；

或(ii) (i) 的四羟基有机基磷化合物与一种含有机氮化合物的水溶性缩聚物，该有机氮化合物对磷化合物的摩尔比为 0.5 至 0.6:1 ；

或(iii) (i) 的四羟基有机基磷化合物与所述含有机氮化合物的混合物；

以提供一种按所述材料的原重量计含有 5%至20%重量的四羟基有机基磷离子(以下简称为“THP ” 离子) 的浸渍材料，

(b) 将所述浸渍材料干燥；

(c) 将(b) 的所述干材料用氨处理使所述四羟基有机基磷化合物固化为一种固化基质，其特征在于，所述方法还包括：

(d) 重覆上述步骤(a)、(b)和(c) 以提供一种二次固化的纺织材料。

2. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，在步骤(d) 的浸渍作用中使按该材料的原重量计算并用THP 离子的重量表示为5-20%的有机磷物质浸渍在该材料上，以提供一种按该材料的原重量计算有15-30%重量的树脂总添加率的固化材料。

3. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，在步骤(d) 中是将所浸渍的总磷的30-70% 浸渍在该材料上。

4. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，在步骤(d) 中用水溶液

浸渍该材料，所述水溶液含有用THP 离子表示为10-22% 重量的有机磷化合物。

5. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，在实施步骤(d) 之前，将从步骤(c) 得到的处理过的材料进行氧化，使该磷化合物中的至少一部分三价磷转化为五价磷。

6. 根据权利要求5 的方法，其特征在于，在进行所述氧化作用后，将该材料用水介质清洗，并在进行步骤 (d) 之前进行干燥。

7. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，将从步骤(d) 得到的固化材料进行氧化，使该磷化合物中的至少一部分三价磷转化为五价磷。

8. 根据权利要求5 或7 的方法，其特征在于，所述氧化作用是用过氧化氢的水溶液进行的。

9. 根据权利要求1 的方法，其中所说的纤维是聚酯纤维、聚酰胺纤维或其混合物。

10. 根据权利要求1 的方法，其中所说的有机氮化合物是脲。

11. 根据权利要求1 的方法，其中所说浸渍材料中四羟基有机基磷离子含量为5 %至15 %重量。

织 物 处 理 方 法

本发明涉及纺织材料的阻燃性处理。

在美国专利第2,983,623、4,068,026、4,078,101、4,145,463和4,494,951号中,叙述了用四羟甲基磷化合物或它们与脲的预缩聚物,将棉织物进行阻燃性处理。此种处理方法,包括用一种化学物质的水溶液浸渍该棉织物,然后进行干燥,用氨进行处理来固化该磷化合物,以便使该磷化合物不溶解在该织物上,最后再进行氧化和洗涤,以制得一种处理过的织物,此种织物即使在使用中经过多次洗涤后仍然保留其阻燃性。

在将此种方法用于棉混纺物时,发现固化效率(此种固化效率是一种衡量使该种磷化合物不溶解的固化作用的有效性的标志)降低了。我们已经发现对于棉混纺织物,例如棉聚酯混合物缔织物,用什么办法可以提高该固化效率。

本发明提供一种由各种纤维(此种纤维是纤维素纤维与其他纤维,例如,一种可与纤维素共混纺的纤维的混纺物)组成的基质的阻燃性处理的方法,此种方法包括下列步骤:

a)将所述基质用一种有机磷化合物的水溶液来浸渍,此种有机磷化合物是一种四羟基有机基磷化合物,尤其是一种四羟甲基磷化合物(以下简称“THP”化合物)或此种四羟基有机基磷化合物与一种含有机氮的化合物的水溶性缩合物,或所述磷化合物与所述有机氮化合物的混合物,以提供一种含有5-20%有机磷物质(用THP离子表示,并按基质的原重量计算)的经过浸渍的基质,然后将所制得的经过浸渍的基质进行

干燥，随后再用氨处理该干燥的经过浸渍的基质来使该有机磷化合物固化，以提供一种处理过的基质，然后，

b)用一种有机磷化合物将该处理过的基质进行再浸渍，此种有机磷化合物是一种四羟基有机基磷化合物，尤其是一种THP 化合物或此种四羟基有机基磷化合物与一种有机氮化合物的缩聚物，或所述磷化合物与所述氮化合物的混合物，然后将所制得的经过浸渍的基质进行干燥，随后再用氨处理该干燥的基质来使该有机磷化合物固化，以提供一种经过固化的基质。

在四羟基有机磷化合物中，较好的是，每个羟基有机基是一种1-9个碳原子的 α 羟基有机基基团，而最好是一种 $\text{HOC}-(\text{R}'\text{R}^2)-$ 化学式的 α 羟基有机基基团，其中 R' 和 R^2 可以是相同的或者是不同的，并表示是氢或者一个1至4个碳原子的烷基，例如甲基或乙基。较好的是， R' 是氢，而最好是，例如，就象在四羟基甲基磷(THP)化合物中那样， R' 和 R^2 都是氢。一般来说，下文将用THP 化合物来举例说明四羟基有机基磷化合物的应用，并用所用的其他化合物的相应摩尔量而不用THP 化合物的摩尔量。

较好的是，该非纤维素纤维是聚酯纤维或聚酰胺纤维，但是也可以是丙烯腈系纤维，而最好是改性聚丙烯腈纤维。聚酰胺可以是脂肪族的，例如亚烷基二胺和亚烷基二羧基的共聚物，例如耐纶66或聚内酰胺，例如耐纶6，或者可以是芳香族的，例如，由芳族二羧酸和亚苯基二胺形成的芳族聚酰胺。该基质可含有至少30%的纤维素纤维和高达70%的可混纺纤维，例如10-70%，而最好是25-60%的可混纺纤维，例如聚酰胺。但是，最好的是，该基质是由纤维素纤维和聚酯纤维组成的。该基质通常含有高达70%，例如达到60%的聚酯纤维和30%的例如40%以上的纤维素纤维，例如1-70%或1-60%，例如5-55%或15-60%，而最好的是15-30%或22-38%或38-60%的聚酯纤维和30-99%或40-99%，例如45-95%或40

-85%，而最好的是70-85%或62-78%或40-62%的纤维素纤维。优选的基质是由40-78%的纤维素纤维和22-60%的聚酯纤维组成或由30-62%的纤维素纤维和38-70%的聚酯纤维组成。该纤维素纤维较好的是天然棉花，但是也可参是苧麻、亚麻或再生纤维（例如粘胶纤维或铜氨纤维。该聚酯通常是一种含有脂族醇，例如二元醇，尤其是乙二醇和一种芳族二羧酸，例如对苯二甲酸的结构单元的缩聚产物。

该基质织物可以是以线的形式或非织造织物的形式，但较好的是以织造织物的形式。纤维素纤维和其他纤维可以是一种均匀的或不均匀的混合物，但是该基质纤维较好的是以一种纤维素纤维和其他纤维，例如聚酯纤维的混纺物形的形式，就象在例如棉聚酯人造短纤维的共混纺物中的情况那样，但是也可以是以一种具有其他纤维的芯的包芯纱形式，例如聚酯纤维被包覆在棉纤维中。在一种织物中，经纱和纬纱的纤维最好是相同的，但是也可以是不相同的，例如，其中一种可以用棉纤维而另一种则可以用聚酯棉纤维。因此，在本说明书中，“混纺物”一词还包括交织和交织/混纺织物和皮芯纤维。该基质较好的是一种具有重量为100-1000克/米²，例如150-400克/米²的织物，例如棉聚酯本色细平布或阔幅平布或窗帘织物。

浸渍溶液是一种THP盐和可与其缩聚的一种氮化合物，例如三聚氰胺或羟甲基化三聚氰胺或脲的水溶液，或是一种所述盐和氮化合物的预缩聚物的溶液，或是一种THP盐或至少是部分中和的THP盐，例如THP氢氧化物与该氮化合物的溶液或无该氮化合物的溶液。

该溶液最好是含有一种THP盐，例如THP氯化物或THP硫酸盐和脲（脲与THP的摩尔比为0.05-0.8:1，例如0.05-0.6:1，例如0.05-0.35:1或0.35-0.6:1）的预缩聚物，此溶液一般的pH为4-6.5，例如4-5。

在步骤(a)中，有机磷化合物在水溶液中的浓度可以是5-35%（用THP离子的重量表示），例如25-35%，但是，较好的是低于25%，一般为

5-25%,例如10-22%,而最好的是10-15%或15-22%。在步骤(b)中,有机磷化合物在水溶液中的浓度也可以是5-35%(用THP离子的重量表示),例如25-35%,但是,较好的也是低于25%,一般为5-25%,例如10-22%,而最好的是10-15%或15-22%。

一般来说,在步骤(a)和(b)中的至少一个步骤中,有机磷化合物的浓度(用THP离子的重量表示)低于25%,较好的是至少在步骤(a)中的有机磷化合物的浓度低于25%,而最好的是在二个步骤中,有机磷化合物的浓度均低于25%。最方便的是,在步骤(a)中,将该基质浸渍在装有含5-25%有机磷化合物的水溶液的浸渍浴中,然后再在步骤(b)中,用上述相同的溶液进行再浸渍。

在需要时,该浸渍溶液可含有一种润滑剂,例如一种非离子型润滑剂或阴离子型润湿剂。

在浸渍溶液中的有机磷化合物的浓度(用THP离子的重量表示)低于25%时,在步骤(a)中,将该基质用该浸渍溶液浸渍,然后一般再将该湿织物挤压至湿吸液率为50-130%,例如60-100%(用基质的原重量表示)。对于有机磷化合物的浓度(用THP离子的重量表示)为25-35%的溶液来说,可以应用超挤压或一种最低添加率技术,来提供30-50%的湿吸液率。该基质在浸渍后一般具有低于20%,例如5-20%,较好的是5-15%,而最好的是10-15%的有机磷化合物吸取率(用THP离子和基质的原重量表示)。

然后将该浸渍基质干燥至,例如含湿量为0-20%,例如5-15%,而较好的是大约10%,此含湿量的百分率是根据织物重量的增加和浸渍上去的化学物质重量来推算出来的。干燥操作可在一套拉幅烘干机或过热烘干机,例如蒸汽圆筒烘干机中进行,也可在80-120℃下加热10至1分钟。然后将干燥的基质用氨处理来进行固化,所用的氨通常是气态氨,它扩散通过该基质和/或将该织物通过一条穿孔管,而氨气则从该穿孔管喷入,

从而将该氨气强制通过该基质。在美国专利第4,145,463、4,068,026和4,494,951号中，叙述了适用于氨固化作用的设备和技术的实例。

在进行步骤(a)后，该处理过的基质通常具树脂的添加率为5-20%，例如8-15%，而最好的是10-15%（用原基质的重量来表示）。

在步骤(a)中处理过的基质可直接在步骤(b)中进行再浸渍。但是，为了降低在步骤(a)中处理过的基质上的残留物影响浸渍作用和/或步骤(b)中的浸渍液，从而影响步骤(a)中的固化树脂的任何作用，通常，最好的是进行一次包括下列至少一种操作的中间步骤：进一步使步骤(a)中处理过的基质中的固化树脂不溶解，氧化，以便将固化树脂中的至少一部分三价磷氧化为五价磷，用碱水洗涤和用水洗涤。氧化作用较好的是与一种氧化剂的水溶液接触，较好的是一种过氧化物，例如过氧化氢水溶液，例如0.5-10%浓度，较好是1-5%浓度，或者是过硼酸钠，例如1-10%浓度，通常是应用过量的和在0-40℃下氧化0.1-10分钟。另外一种可供选择的方式是，该氧化作用可用含有分子氧的气体来进行，较好的气体是空气，而最好的是将该气体吹出或吹入该基质，因此，可将以织物形式的基质通过一个减压狭缝或穿孔管，并将该气体吹入或从其中抽出。

在进行氧化后，或者并未进行该氧化作用，可将该处理过的基质用一种水基介质来洗涤，较好的是用一种碱的水溶液，例如碳酸钠溶液和/或用水来冲洗。氧化作用，较好的是可降低在处理过的基质上的甲醛的残余含量。另外一种可供选择的方式是，可简单地将该处理过的基质用水来冲洗，或进行其他操作来降低该基质中的水溶性物质的含量。

如果在中间处理过程中，例如在水溶液氧化过程中，已经将处理过的基质润湿，那么较好的是将其，例如干燥到含湿量为0-10%，不过也可以不进行此干燥步骤。然后可将处理过的织物进行步骤(b)中的操作过程，即如上所述的浸渍、干燥、固化操作过程，以提供一种经过固化

的基质。步骤(b)的操作,通常可提供低于20%,例如5-20%,较好的是5-15%,而最好的是10-15%(用THP离子和基质的原重量来表示)的进一步的有机磷化合物吸取率。在步骤(a)和(b)中的总有机磷化合物吸取率,一般是16-36%,例如20-28%(用THP离子和基质的原重量来表示)。在步骤(a)和(b)中的氨固化作用,此作用在低于100℃的温度下进行,可使非常大百分率的所浸渍的有机磷化合物固化,例如至少75%。在氨固化处理后,然后通常是将该固化的基质进行如上所述的氧化和洗涤。在需要时,步骤(b)的操作过程,可反复进行一次或多次,较好的是,还进行如上所述的中间氧化和洗涤操作,对于具有较高的其他纤维与纤维素纤维比例和用有机磷化合物稀溶液来浸渍的基质来说,进行三次或四次处理是有好处的。最后,将该固化基质进行干燥,但是,避免了在100℃以上,例如在100-150℃长时间地将干燥的经过固化的基质(而不用氨来进行固化)加热来进行热固化。经过固化的基质一般具有15-30%,例如20-27%(用基质的原重量来表示)的总树脂添加率,尤其是对于重量为150-400克/米²的具有22-70%聚酯纤维和30-78%棉纤维的织物。在步骤(a)中一般可浸渍20-85%,而较好的是30-70%的磷化合物,但在步骤(b)中一般可浸渍80-15%,而较好的是70-30%的磷化合物。

该固化基质,例如织物,可用来制造工作服,例如工装裤、锅炉工套装和防护工作服(其中包括制服),尤其是用30-70%,例如55-70%的棉和70-30%,例如45-30%的聚酯制成的经过固化的基质,和家用织物,例如被单和窗帘,尤其是用45-70%,例如45-55%棉和55-45%聚酯制成的家用织物。

对于一种用恒定的总重量的磷化合物浸渍的基质来说,经过本发明的步骤b)浸渍的经过固化的基质,尤其是在步骤(a)和(b)中,当有机磷化合物在水溶液中的浓度是5-25%(用THP离子的重量表示),以及

在步骤(a)和(b)之间进行中间氧化操作步骤时,一般具有较高百分率的结合磷,并可具有比应用浓浸渍溶液以一个浸渍步骤、干燥和用氨固化所制得的经过固化的基质更好的手感。因此,磷化合物的消耗量少。

用本发明的方法制得的经过固化的基质,还可具有足够的固化和结合树脂,使其能够达到最严格的阻燃标准,例如BS3120标准,应用相同的原基质,在用浓浸渍溶液进行一步浸渍处理、干燥和用氨进行固化后的固化基质,就不能通过此标准。用本发明的方法制得的经过固化的基质,与在高于 100℃ 下进行加热固化的相应基质相比,还具有改进的手感和较少的强度降低。

下列实例说明本发明的方法。

一般处理方法

在实例中所用的织物是一种用共纺棉聚酯混纺纱织成的工作服织物,首先进行酶化退浆,然后用碱煮洗和冲洗。然后将该织物用pH为4.5的THP氯化物和脲的摩尔比为1:0.5的预缩聚物的水溶液浸渍至55-95%的湿吸液率,在实例1至5中,该溶液含有缩聚物的量相当于20.2或13.8%的THP离子,而在对比实例A至E中,则相当于34.3或27.2%的THP离子。然后将浸渍过的织物在100℃烘箱中干燥4分钟,随后在按美国专利第4,145,463号中所叙述的强制气流加氨器中,用气态氨来进行固化。然后将该经过固化的织物用约3%过氧化氢水溶液在室温下浸轧,并令其放置1分钟,用碳酸钠溶液中和,用水冲洗,并在上述相同的条件下进行再干燥,以制得一种处理过的织物。称量该织物的重量,即可得出固化后的树脂添加率。

在实例3至5中,将上述步骤(a)的过程所浸渍的处理过的织物,在步骤(b)中用相同的溶液进行再浸渍、干燥、氨固化、氧化、中和、冲洗和如上所述进行干燥。然后再称量该织物的重量。还采用实例1和2中的相同额外步骤,但是不同的是应用一种装有缩聚物的含量相当于

18.2% THP 离子的更稀的浸渍浴。

然后将实例1 至5 的二步法所制得的织物和对比实例A 至E 的一步法所制得的织物，在93℃下，在40次洗涤的前后，试验其阻燃性，洗涤的方法是根据德国工业标准53920 中所叙述的步骤，用软水进行洗涤。所用的试验方法是根据英国标准BS3119进行的，并测量烧焦长度。

结果列于表1 中。树脂添加率是按原织物重量，也就是步骤(a) 开始时的织物重量的百分率表示。结果显示，应用稀THP 浸渍浴的二步骤处理可获得比应用浓THP 浸渍浴的一步骤处理好得多的结果。

实例6-1

应用其他的织物和其他的THP 浓度，在步骤(a) 和(b) 中的浸渍浴中，重复进行实例1 至5 中的方法。

结果列于表2 和3 中。

结果

表 1

	1	2	3	4	5
	染橄榄 绿色的	染暗黄 绿色的			
织物	斜纹布	缎	斜纹布	斜纹布	斜纹布
混纺的棉与聚酯的重量比	50/50	50/50	70/30	65/35	55/45
重量，克/ 米 ²	225	200	240	238	233
步骤(a)					
在浸渍浴中的THP ⁺ 离子，%	20.2	20.2	13.8	13.8	13.8
湿吸液率(a)，%	63.8	59.6	87.8	88.0	88.0
THP ⁺ 吸取率(a)，%	12.9	12.0	12.1	12.1	12.1
树脂添加率(a)，%	12.9	11.9	11.8	12.1	12.1
步骤(b)					

在浸渍浴中的THP ⁺ 离子, %	18.2	18.2	13.8	13.8	13.8
湿吸液率(b), %	61.2	57.9	97.0	93.4	97.9
THP ⁺ 吸取率(b), %	11.1	10.5	13.4	12.9	13.5
树脂添加率, %	11.8	11.8	12.1	11.7	12.5
在步骤(a)+(b) 中的THP ⁺ 总吸取率	24.0	22.5	25.5	25.0	25.6
在步骤(a)+(b) 中的树脂总添加率	24.7	23.7	23.9	23.8	24.6
烧焦长度, 毫米					
BS3119方法,最后加工后	82	72	65	72	76
洗涤40次后	95	80	70	70	75
对比实例	A	B	C	D	E
在浸渍浴中的THP ⁺ 离子, %	34.3	34.3	27.2	27.2	27.2
湿吸液率, %	65.2	61.2	83.4	82.8	85.2
THP ⁺ 吸取率, %	22.4	21.0	22.7	22.5	23.2
树脂添加率, %	15.2	12.2	11.0	16.7	11.9
烧焦长度, 毫米					
BS3119方法, 最后加工后	Bc	Bc	94	Bc	Bc
洗涤40次后	Bc	Bc	Bc	Bc	Bc

注: BC—完全燃烧.

表 2

实例	6	7
织物	斜纹布	斜纹布
棉与聚酯的混纺物的重量比,	55/45	75/25
重量, 克/ 米 ²	260	260
步骤(a)		
THP ⁺ 浸渍浴浓度, %	17.6	15.1
湿吸液率, %	62	74
THP ⁺ 吸取率, %	10.9	11.2
步骤(b)		
THP ⁺ 浸渍浴浓度, %	21.2	18.6
湿吸液率, %	53	60
THP ⁺ 吸取率, %	11.2	11.2
步骤(a)+(b)		
THP ⁺ 总吸取率, %	22.1	22.4
P, %, 最后加工后	3.60	3.46
可燃性	合格	合格

注: 可燃性试验是按DIN66083 S-b类的步骤, 对在93℃下洗涤40次后的织物进行的试验。

表 3

实例	8	9	10	11
织物	被 单	斜纹布	斜纹布	斜纹布
棉与聚酯的混纺物的重量比	50/50	33/67	65/35	60/40
重量, 克/ 米 ²	160	230	270	350
步骤(a)				
THP ⁺ 浸渍浴浓度, %	17.1	17.6	12.6	14.6
湿吸液率, %	65	62	88	76
THP ⁺ 吸取率, %	11.1	10.6	11.1	11.1
步骤b)				
THP ⁺ 浸渍浴浓度, %	17.6	18.1	13.1	14.6
湿吸液率, %	63	60	86	75
THP ⁺ 吸取率, %	11.1	10.9	11.3	11.0
步骤(a)+(b)				
THP ⁺ 总吸取率, %	22.2	21.8	22.4	22.1
P, %, 最后加工后	3.18	3.35	2.93	3.07
可燃性标准				
BS3120	D	A	C	C
BS6249指数(B)	NT	C	C	C
AFNOR G07-184 (B) 类	NT	B	C	C

注: N.T.表示未进行试验。

根据通过相当的试验, 证明是合格织物, 可将可燃性标准结果分为 4 个等级, 即 (A) 最后加工后, (B) 在 93℃ 洗涤 12 次后, (C) 在 93℃ 洗涤 50 次后, (D) 在 74℃ 洗涤 200 次后。93℃ 洗涤试验是按 DIN 53920 的步骤, 而 74℃ 洗涤则是按 BS 5651 步骤 7.5.4.。

实例12-15 和对比实例F

应用重量为 174克/米² 的50/50 聚酯棉斜纹布织物，重复进行实例1-5 中的方法，可获得基本上是恒定的THP⁺离子总吸取率，但是步骤(a) 和(b) 之间的比例是不相同的。在90℃下干燥时间为 1分钟。

结果

实例	表 4				对比例F
	12	13	14	15	
步骤(a)					
在浸渍浴中的THP ⁺ , %	10	15	20	25	30
THP ⁺ 吸取率, %	5.8	9.0	12.3	15.9	19.8
THP ⁺ 固化树脂添加率, %	3.3	6.6	8.6	9.1	9.2
步骤(b)					
在浸渍浴中的THP ⁺ , %	20	15	10	5	-
THP ⁺ 吸取率, %	14.4	11.1	7.5	3.7	-
树脂添加率, %	8.9	7.8	5.6	2.9	-
步骤(a)+(b)					
THP ⁺ 总吸取率, %	20.2	20.1	19.8	19.6	19.8
树脂添加率, %	12.2	14.4	14.2	12.0	9.2