

〔19〕中华人民共和国专利局

〔51〕Int.Cl.⁴
D06M 15/59



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔11〕CN 87 1 00674 A

CN 87 1 00674 A

〔43〕公开日 1987年8月26日

〔21〕申请号 87 1 00674

〔22〕申请日 87.2.14

〔30〕优先权

〔32〕86.2.14 〔33〕US 〔31〕829,230

〔32〕86.12.31 〔33〕US 〔31〕943,335

〔32〕86.12.31 〔33〕US 〔31〕943,335

〔71〕申请人 纳慕尔杜邦公司

地 址 美国特拉华州

〔72〕发明人 西奥多·阿瑟·利斯

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李维英

〔54〕发明名称 具有防污性能的织物

〔57〕摘要

合成聚酰胺织物基质，在其上沉积改性磺化酚醛缩聚物。该缩聚物包括a)其中约10-25%的聚合物单元含SO₃⁽⁻⁾基，约90-75%的聚合物单元含磺基，和b)其中一部分游离羟基被酰化或醚化。被酰化或醚化的上述羟基的数量应足够多，以便抑制上述缩合物泛黄。但这个数量又不能太多，以不至于过多地减低上述缩合物对于上述合成聚酰胺织物基质提供的防污能力。

1、一种合成聚酰胺织物基质，在其上沉积改性磺化酚醛缩聚物，缩聚物包括 a) 其中约 10—25 % 的聚合物单元含 $\text{SO}_3^{(-)}$ 基，约 90—75 % 的聚合物单元含砒基； b) 其中一部分游离羟基被酰化或醚化，被酰化或醚化的上述羟基的数量应足够多，以便抑制上述缩合物泛黄，但是这个数量又不能太多，以不至于过多地减低上述缩合物对于上述合成聚酰胺织物基质提供的防污能力。

2、权利要求 1 所述的织物基质，其中所述部分的游离羟基用醋酸酐酰化。

3、权利要求 1 所述的织物基质，其中所述部分的游离羟基用氯甲酸乙酯酰化。

4、权利要求 1 所述的织物基质，其中所述部分的游离羟基用硫酸二甲酯醚化。

5、权利要求 1 所述的织物基质，其中所述部分的游离羟基用氯乙酸醚化。

6、制备减低泛黄倾向并能对合成聚酰胺织物基质提供防污性能的改性磺化酚醛缩聚物的方法包括：在 $\text{PH } 7-13$ 之间酰化或醚化磺化酚醛缩合物中的部分游离羟基，以便得到一种不溶于水的改性磺化酚醛缩合物，该缩合物包括： a) 其中约 10—25 % 的聚合物单元含 $-\text{SO}_3^{(-)}$ 基，约 90—75 % 的聚合物单元含砒基及 b) 其中一部分游离羟基被酰化或醚化，被酰化或醚化的上述游离羟基的数量应足够多，以便抑制上述缩合物泛黄，但这个数量又不能太多，以不至于过多地减低上述缩合物对于合成聚酰胺织物基质提供的防污能力。

7、权利要求 6 所述的方法，特征在于在酰化或醚化后，把上述

不溶于水的酰化或醚化的缩合物从酰化或醚化反应时生成的水层中分离出来，加热并溶解于含羟基的物质中。

8、权利要求7所述的方法，其中所述的含羟基物质为乙二醇。

9、权利要求6所述的方法，其中所述部分的游离羟基用醋酸酐酰化。

10、权利要求6所述的方法，其中所述部分的羟基用氯甲酸乙酯酰化。

11、权利要求6所述的方法，其中所述部分的游离羟基用硫酸二甲酯醚化。

12、权利要求6所述的方法，其中所述部分的游离羟基用氯乙酸醚化。

具有防污性能的织物

本发明涉及用改性磺化酚醛缩合物处理的合成聚酰胺织物基质，以便使其具有防污性能。

合成聚酰胺基质，如地毯、装饰织物等，易受到如食品和饮料等各种物品的沾污。通常在制造软饮料时常见的红色染料 No. 40 (美国食品、药物及化妆品法案，FD和C) 是一种特别令人烦恼的沾污剂。为解决污染问题，已经提出了各种不同的处理方法。一种方法是将一种高度氟化的聚合物用于上述基质。另一种方法是使用一种含磺化酚醛缩合物的组合物。

例如，Blyth 和 Ucci 在美国专利号 4,592,940 中描述了用磺化缩聚物水溶液浸渍在地毯上，制造具有防污性能的尼龙地毯的方法，其中，至少有 40% 的聚合物单元含 $-SO_3X$ ，以及至少 40% 的聚合物单元含砷基键。

此外，Ucci 和 Blyth 在美国专利号 4,501,591 中公开了在碱金属的硅酸盐和磺化酚醛缩合物存在下，将聚酰胺地毯纤维连续染色，以便使染色地毯具有防污性。他们还报导，在染色过程中，无论碱性硅酸盐或缩合物都没有使用，或者使用了碱金属硅酸盐以外的其他硅酸盐，他们在试验中均未能得到防沾污的地毯 (第 8 栏第 4—12 行)。

Frickenhaus 等人在美国专利号 3,790,344 中透露了一种方法，即用阴离子或阳离子染料改进合成聚酰胺织物材料的湿加工染色牢度。Frickenhaus 等人把织物材料染色后，用由 4,4'-

二羟基二苯基噻吩，甲醛和苯酚磺酸（或苯磺酸、或亚硫酸钠或亚硫酸氢钠）制备的缩合物处理染色的材料。

但是，磺化酚醛缩合物本身易变色，一般它们变黄。W.H. Hemmpel 在“美国纺织”1982年3月19日的一篇文章中讨论了泛黄问题，文章的题目是“可逆泛黄不是整理者的过失”。Hemmpel 认为泛黄是由于酚基整理剂被暴露于氧化氮和/或紫外辐射的结果。Critchley 等人认为（《耐热聚合物，工业上有用的材料》，Plenum Press, N.Y. 1983）可以采用使酚羟基醚化或酯化的方法来改进酚醛树脂的热氧化稳定性。Orito 等人在日本公开特许公报（Tokukai）昭48-1214中描述了制造阻燃丝的方法：A）把（I）含酚的化合物，（II）苯并胍胺、蜜胺或其羟甲基衍生物和（III）甲醛一起反应；B）把所得聚合物熔融纺得到丝；C）将此丝和酯化剂或醚化剂反应，以便影响丝的颜色变化。例如，将此丝在醋酸酐中浸泡五天，丝颜色由桃红色变成浅黄色。

Meister 等人在英国专利说明书1,291,784 中公开了4,4'-二羟基-二苯基砜、二芳基醚磺酸和甲醛的缩合产物，和用这种缩合产物作鞣剂及改进湿加工染色牢度的试剂，这种试剂是用阴离子或阳离子染料对合成聚酰胺染色时使用的。Meister 等人透露，在酸性PH范围内制备他们的缩合物，用该缩合物鞣制的皮革，在氙灯式耐晒牢度试验仪中，经100小时曝光后，实际上看不出泛黄。

本发明提供了一种防污性的合成聚酰胺织物基质及其制造方法。本发明中的防污基质不像以前的工艺材料那样存在泛黄问题。

根据本发明，将改性的磺化酚醛缩聚物沉积在合成聚酰胺织物基

质上，改性磺化酚醛缩聚物包括 a) 其中约有 10—25 % 的聚合物单元含 $\text{SO}_3^{(-)}$ 基，约 90—75 % 的聚合物单元含砒基； b) 其中一部分游离羟基被酰化或被醚化，被酰化或被醚化的上述羟基的数量应足够多，以使其当被暴露于氧化氮或紫外光时，大大减少变黄的倾向，但这个数量又不能太多，以便不至于过多地减低改性缩合物对于上述合成聚酰胺织物基质提供的防污能力。所用改性缩聚物的量应足以使上述基质具有防污性能。

把磺化酚醛缩合物中的某些游离羟基酰化或醚化，即可完成该缩合物的改性。改性缩合物能用于聚酰胺基质上。进一步改进则更好，方法是从其中分离出引起泛黄的低分子量物质，这些低分子量物质在 PH 约 4—8 之间能溶解在水中，回收在此条件下不溶于水的那部分改性缩合物，并将其用于聚酰胺基质。当酰化或醚化较多酚的游离羟基时，抑制发黄的效果将增加，但同时赋予织物基质的防污性能可能下降。同样，若醚化或酰化程度低，赋予织物基质的防污性能将改进，但抑制发黄的效果可能下降。游离羟基被酰化或醚化的程度可由实验确定，并采用下述的沾污和泛黄检验方法。酰化剂或醚化剂的性质也是一个因素。因之，游离羟基被酰化或醚化的程度将依赖于试剂的性质而改变。醋酸酐是较好的酰化剂，此时在缩合物中约有 50—80 % 的酚羟基能被转化成乙酰氧基，通常约为 55—75 %。另一种特别有兴趣的酰化剂是氯甲酸乙酯，约有 50—65 % 的酚羟基被转化成碳酸乙酯基，通常为 55—62 %；氯乙酸是较好的醚化剂，缩合物中约有 40—60 % 的酚羟基被转化成羧甲基，更好是 45—55 %。上述百分比全部都是用核磁共振法测定的。

在本发明中作为原料的可聚合磺化酚醛缩聚物是在先前工艺中使

用的任何一种防染剂或固色剂，即防染染色试剂或改进聚酰胺纤维染色的湿牢度的试剂。例如参见上述 Blyth 等人，Ucci 等人及 Frichenhaus 等人的专利。适用于本发明的便于找到的商品缩合物是 Mobay 化学公司的 MESITOL NBS（由双（4-羟基苯基）砒、甲醛和苯酚磺酸制备的缩合物，参见美国专利号 3,790,344）及 Erional NW（由萘（单）磺酸、双（羟基苯基）砒和甲醛的混合物缩合制备，见美国专利号 3,716,393）。

将磺化酚醛缩合物溶解在 PH 7 或更高的水中（后者更好），然后将其和酰化剂或醚化剂反应，即可制得本发明中的酰化和醚化缩合物。酰化或醚化以后，约有 10—25% 不溶于水的聚合物单元含 $\text{SO}_3^{(-)}$ 基，和约 90—75% 含砒基。在酰化或醚化之前先将缩合物溶解，其所用的确切 PH 值条件将依赖于酰化剂或醚化剂的性质稍有变化，这种变化对于熟知本领域的人员是明显的。例如用醋酸酐时，PH 值应为 10—13，较好的是至少 PH 值为 11。用硫酸二甲酯时，PH 值应为 10—13。用氯甲酸乙酯时，应使用 PH 约 7—11，一般为 7.6—10.4。用氯乙酸时，PH 应为 11—14，11.5—13.6 较好。通常是在把酰化剂或醚化剂加入到缩合物中之前调节好 PH 值。例如，在一推荐的实例中，把氢氧化钠加到水中，使 PH 值达到约 12—13，其后再加入醋酸酐。另外，我们还可以在加入酰化剂或醚化剂的同时，再加碱以调节 PH 值到 10 或 10 以上，并维持此 PH。

酰化或醚化反应应视情况要在有利于酰化或醚化反应、而不利于产生付产物的反应温度下进行。例如，有某些迹象表明，高温有利于醋酸酐水解，而不利于酚游离羟基的酰化。室温或稍高一点的温度对

大多数酰化或醚化反应是适用的。因而，当用醋酸酐时，所用温度约 $15 - 40^{\circ}\text{C}$ ，约 $20 - 30^{\circ}\text{C}$ 较好。当用氯甲酸乙酯作酰化剂时，可以使用稍高一点的温度，即约 $25 - 50^{\circ}\text{C}$ ， $25 - 35^{\circ}\text{C}$ 较好。当用硫酸二甲酯醚化游离羟基时，温度上限还要高一点，即约 $20 - 70^{\circ}\text{C}$ ， $20 - 35^{\circ}\text{C}$ 较好。当用氯乙酸作醚化剂时，用温度约 $80 - 100^{\circ}\text{C}$ ，约 $85 - 95^{\circ}\text{C}$ 较好。

游离酚羟基的酰化或醚化程度和反应中使用的酰化剂或醚化剂数量无严格依赖关系。所需用的试剂量能很容易地依经验确定，而无需作大量试验。例如用醋酸酐时，其对磺化酚醛缩合物的重量比范围是 $0.35 : 1$ 到 $0.65 : 1$ 之间， $0.5 : 1$ 较好。另外当用氯甲酸乙酯为酰化剂时，使用的重量比为 $0.30 : 1$ 到 $0.36 : 1$ ， $0.33 : 1$ 较好。同样，当用硫酸二甲酯醚化时，硫酸二甲酯对缩合物的重量比可在 $0.35 : 1$ 到 $0.45 : 1$ 之间， $0.41 : 1$ 较好。当用氯乙酸时，氯乙酸和缩合物重量比可在约 $0.67 : 1$ 到 $1 : 1$ 之间， $0.8 : 1$ 和 $0.9 : 1$ 间较好。

在推荐的实例中，一般产生两相体系（当使用氯乙酸为酰化剂时，是均相体系）。其中一相主要由低分子量物质的水溶液组成，而另一相为由酰化或醚化得到的不溶于水的产品。不溶于水的一相可以用如过滤、离心和倾析等许多通常的方法中的一种或多种方法从不需用的水溶液中分离出来。但是，因为有时由酰化或醚化产生的固体是稠状的，当用醋酸酐作酰化剂时，有些像太妃糖一样，用上述方法分离可能存在某些困难。在有机溶剂中加热并溶解酰化或醚化的磺化酚醛缩合物，提供了一种以纯净形式回收这些改性缩合物的有效方法。把不溶于水的改性缩合物从不需用的、引起泛黄的水溶性物质中分离出来

以后，将其溶解在含羟基的物质中。显然，适用于此目的的例子含羟基物质是醇类和二元醇类，例如乙二醇，1，3-丙二醇，1，3-丁二醇等。

改性的缩合物（即酰化的或醚化的）可被用于染色的或未染色的织物基质。同样，在不存在多氟代有机拒油、拒水和/或拒沾污材料时，也能应用于基质上。此外，在使用改性缩合物以前或以后，上述多氟代有机物对于织物基质仍是可用的。用于织物基质的改性缩合物数量可在很大范围内变化。一般而言，使用织物基质重量的0.5—5%，通常不超过2%。和在通常工艺中一样，改性缩合物在PH值为4—5之间被使用，但是当PH降低到2时，可以得到更有效更完全的沉淀。当使用PH值为2时，较好的用量是织物基质重量的约0.6%。

下面的实例是本发明的例证。除另有说明以外，所有份数和百分比均以重量计。在实例及检验方法中所用温度均为摄氏度。在下列实例中，防沾污及泛黄指标用下述方法测定。

沾污检验法

本试验用以测定被商业饮料组合物沾污的地毯沾污程度，其饮料组合物中含红色染料No. 40（美国食品、药物及化妆品法案），它是一种酸性染料。将干燥的固体饮料制剂溶解于去离子水中，使每升水中含0.1克的该染料，把足量的润湿剂（Du pont Merpol SE液体非离子型环氧乙烷缩合物）加入上述染料溶液中，使每升染料溶液含0.5克润湿剂。检验试样为3×3英寸的正方形，重量2.5英两，用未染色的毛圈尼龙6.6在Ty par 纺粘型聚丙烯上簇绒而成，无第二背衬。

把被检验的方形地毯试样，簇面向下放入盛有 40 毫升红色染料 No. 40 沾污混合物的浅水槽里。通常全部沾污混合物将吸入方形检验试样，浸渍 1—2 分钟后，把试样湿透，取出，簇绒面向上放入一浅盘内，然后于空气循环烘箱内将方形试样于 121° 加热 20 分钟。加热后试样不必是干燥的，在大多数情况下它仍是湿的。再把方形试样在温水中漂洗，在 2—3 分钟漂洗中用手挤压试样以尽量除去沾污。漂洗后的试样于 121° 干燥 15 分钟。若 15 分钟后试样仍不干燥，于 121° 下再加热 15 分钟，或所需更长的时间，直到完全干燥。沾污程度用 Minolta 色度计测定，采用 L^*A^*B 试差法，用一套未被沾污地毯的标准试样作对照。“a”值是红色量度，数值 43 是从未被处理的地毯得到的数值。

泛黄检验法

把四个上述尼龙地毯试样面朝上放在厚卡（片）纸上，使其平展的表面暴露在紫外光下。使用两个称为“Blacklight Blue”（Sylvania）的 15 瓦、16 英寸的紫外灯（商品目录 F15T8/BLB），装在带有白色反射镜的标准悬臂式台灯架上。放置的试样应集中在灯下，以使从灯到每块试样表面的竖直距离是 1 英寸，试样在紫外灯下连续曝光 20 小时，用 Minolta 色度计 CR—110 和附带的 DP—100 数据处理机测定，泛黄程度由试样暴露面的光反射度确定，用未曝光、未处理的地毯试样为标准作对照，得到 L^*A^*B 三原色的差值。“b”值作为泛黄程度的量度结果。随“b”正值增加，相当于泛黄程度增大。

Minolta 色度计用于 Hunter L^*A^*B 色差测量法中，
〔Richard Hunter “用三种滤色片的光电比色法” J. Opt.

Soc Am·32, 509—538(1942)]。在该测量方法中，仪器可测定“标准”色和试样颜色之间的色差，标准色的三原色值已输入微处理机作参照，需测定的试样颜色是仪器的测头测出的。在检测试样地毯泛黄和红色染料 No·40（美国食品药物及化妆品法案）的沾污程度时，输入的“标准”色是没有泛黄和没有受到沾污的地毯的颜色。然后用上述仪器测定泛黄和被沾污地毯的反射度。报告如下：

* E 总色差；

* L 光亮度值；

* a 若为正值，则是红色；若为负值，则是绿色；

* b 若为正值，则为泛黄度；若为负值，则是兰色。

实施例 1

在约 20° 下，溶解 550 磅 MESITOL NBS 于氢氧化钠水溶液中（902.6 磅水和 5.4 磅氢氧化钠）。在同一温度下，再加入 1230 磅水。在约同样温度下，再加入 350 磅 30% 的氢氧化钠水溶液。然后加入 280 磅醋酸酐，并用冷却水维持溶液温度在 30° 以下。将所得酰化产物的浆状物于 $25-30^{\circ}$ 搅拌约 1 小时使反应完成，此时 P_H 约 5—6（在此为了产物稳定性， P_H 应为 6 或更低，若 P_H 大于 6，应加入醋酸或醋酸酐调节）。把浆状物加热到 55° ，停止搅拌并继续加热到 70° 时，得到能沉下的软的像太妃糖一样稠的带黄色的白色沉淀。将此产物冷却到 55° 以下，分出上方的盐水层（2500 磅）。核磁共振法（碳谱）证明，产物中约 73—79% 的酚羟基被酰化。把 920 磅乙二醇加入到此像太妃糖样的产品中，并重新加热，于约 $70^{\circ}C$ 使产品熔化。把溶于乙二醇中

的产品于 $80-90^{\circ}$ 搅拌 $0.5-1$ 小时，然后冷到 55° 以下包装。所得产品 PH 值为 $5-6$ 。其中约 15% 的结构单元含 $\text{SO}_3^{(-)}$ 基，而约 85% 含砷基。

实施例 2

将 150 克 MESITOL NBS 溶于 740 毫升 1 N 的氢氧化钠溶液中，再于 $20-30^{\circ}$ 下在约 4 分钟内把 75.5 克醋酸酐加入到上述激烈搅拌着的溶液中，于 $25-30^{\circ}$ 将混合物搅拌约 30 分钟，搅拌完成后 PH 值为 6.7 ，生成的固体在布氏漏斗上过滤并用三份 100 毫升水洗涤，将得到的滤饼于约 40° 真空干燥，再把干燥的滤饼磨成粉末。

实施例 3

将 15 克 MESITOL NBS 溶于 74 毫升 1 N 氢氧化钠溶液中，再于 $26-37^{\circ}$ 下用约 3 分钟把 7.55 克醋酸酐加到激烈搅拌着的上述溶液中，于 $29-37^{\circ}$ 将混合物搅拌约 27 分钟，搅拌完成后 PH 值为 7.2 。将所得到的固体用布氏漏斗过滤并用三份 100 毫升水洗涤，所得到的滤饼于约 40° 真空干燥，并将干燥的滤饼磨成粉末。

实施例 4

将 15 克 MESITOL NBS 溶于 49 毫升 1 N 氢氧化钠溶液中，再将 5.4 克醋酸酐加入到上述激烈搅拌着的溶液中，使温度升至 32° ，约 40 分钟后，加醋酸把 PH 调到 7.0 ，然后在真空下把反应物浓缩至干，并把干燥的滤饼磨成粉末。

实施例 5

将 15 克 MESITOL NBS 溶于 49 毫升 1 N 氢氧化钠溶液中，

在约 25 分钟内滴加 6 : 2 克硫酸二甲酯于上述激烈搅拌着的溶液中，搅拌一小时后，将混合物加热到 $70 - 75^{\circ}$ 并维持此温度两小时，然后在真空下于约 40° 除去水，将残余物磨成粉末。

实施例 6

把足量的 1 N 氢氧化钠加入到 40 毫升溶液 Erional NW 中，使 PH 值提高到 10.4。在激烈搅拌下把 4.4 克醋酸酐加入到上述混合物中，两小时后于 40° 真空除去水，把干燥的滤饼磨成粉末。

实施例 7

把 30 克 MESITOL NBS 加入到 46 毫升 2 N 的氢氧化钠溶液中，再于 $29 - 39^{\circ}$ 下把 10 克氯甲酸乙酯滴加到激烈搅拌着的上述溶液中，然后把温度升高到 50° 并维持 1 小时，在真空下除去水，把干燥的滤饼磨成粉末。

把实施例 3 - 7 的产品用于上述的尼龙 66 地毯，其用量为尼龙地毯重量的 2%，按照上述试验方法评价它们的泛黄和沾污性能。在泛黄检验中，地毯试样和含 MESITOL NBS 粉末的地毯试样（粉末用量为地毯重量的 0.5%）进行对照， $UV_b \leq 2$ 被认为是有益的改进。在沾污检验中，把处理的地毯试样和未处理和未染色的地毯试样进行对照。在实际条件下（如用肉眼判断）， $KA_a \leq 24$ 的材料是有商业价值的。对照 A 是使用了未改性的 MESITOL NBS（用量为 0.5%）的地毯试样，对照 B 是未进行防污或防泛黄处理的地毯试样。

表 I

用 L*A*B 试差法测量的颜色值

实施例	泛 黄 UV _b	沾 污 KA _a
3	0.3	21.6
4	1.2	19.5
5	2.0	20.1
6	0.7	22.6
7	1.8	15.6
对照 A	3.0	
对照 B		43.0

实施例 8

把在 60 毫升水中溶有 11.5 克片状氢氧化钠和 3.0 克 MESITOL NBS 的溶液加热到 90°。在搅拌下，把 45 毫升水中溶有 2.5 克氯乙酸钠的溶液滴加入到上述溶液中，在 90° 下加热并继续搅拌 8 小时，把所得溶液冷却到室温并用 3:1（体积比）的水—硫酸混合物酸化到 PH 为 7.7，将被分离出的固体过滤。干重为 27.9 克，UV 泛黄为 1.9，沾污为 1.4。滤液再用同样的酸溶液酸化到 PH 4.4，可得到另一份固体，干重为 4.1 克，UV 泛黄为 1.5，沾污为 1.7。

实施例 9 （最佳方法）

在约 20° 下把 2035 磅 MESITOL NBS 溶解在 1360 磅 30% 的氢氧化钠水溶液中，在同样温度下，再加入 8157 磅水。加入 1077 磅醋酸酐，使用冷水浴把温度维持在 40° 以下，于 25—

30° 下把得到的酰化产品的浆状物搅拌约 1 小时以完成反应，此时 P_H 约 5.7，(此处为了产品稳定性， P_H 应为 6 或更低，若 P_H 大于 6，用加入醋酸或醋酸酐调节)。把浆状物加热到 55°，停止搅拌并继续加热到 70°，得到能沉下和软的像太妃糖一样稠的淡黄色沉淀，把产品冷却到 55° 以下，除去上方的盐水层(9100 磅)。把 2975 磅乙二醇加入到上述像太妃糖一样的产品中，重新加热于约 70° 将其熔化，在搅拌下于 80—90° 下加热 0.5—1 小时使产品溶解在乙二醇中，然后冷却到 55° 以下，包装。所得产品 P_H 值约为 5.3，沾污 0.9，UV 泛黄为 1.4。