

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710028057.2

[51] Int. Cl.

*D06M 15/564 (2006.01)*

*D06P 1/00 (2006.01)*

*D06M 101/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2007 年 11 月 14 日

[11] 公开号 CN 101070676A

[22] 申请日 2007.5.18

[21] 申请号 200710028057.2

[71] 申请人 广东德美精细化工股份有限公司

地址 528305 广东省佛山市顺德高新区科技  
产业园朝桂南路广东德美精细化工股  
份有限公司

[72] 发明人 顾学平 杨澄宇 张艳军

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

一种纤维材料改质的方法及其染色工艺

[57] 摘要

本发明为纺织印染行业提供了一种全新的纤维材料改质方法及环保型染色方法，其特征在于：将含有活泼氢和反应型功能团的预聚物加入至纤维材料里，预聚物之间经化学反应后连结成大分子链聚合物，并固化在纤维材料上，预聚物的氮含量为：5-45%，该预聚物中至少含有羟基、胺基及亚胺基等活泼氢基团的一种，及至少含有异氰酸酯(包括含保护基)、环氧基、氯甲基、羟甲基、环胺基、多元羧酸及 3-羟基氮杂环丁烷基等反应型功能团的一种。改质后的纤维材料在无盐、无碱、无尿素环境下与阴离子型染料或涂料进行常规工艺染色。本发明具有工艺简单，染料利用率高，助剂用量少，既降低了生产成本，节省了大量能源，又减少了对环境的污染。

1、一种纤维材料改质的方法及其染色工艺，其特征在于：所述纤维材料改质的方法是：将含有活泼氢和反应型功能团的预聚物加入至纤维材料里，预聚物分子量 150-80000，预聚物之间经化学反应后连结成大分子链聚合物，并固化在纤维材料上，预聚物的氮含量为：5-45%，该预聚物中至少含有羟基、胺基及亚胺基等活泼氢基团的一种，及至少含有异氰酸酯(包括含保护基)、环氧基、氯甲基、羟甲基、环胺基、多元羧酸及 3-羟基氮杂环丁烷基等反应型功能团的一种。

2、根据权利要求 1 所述纤维材料改质的方法及其染色工艺，其特征在于：所述纤维材料包括棉、麻、涤纶、维纶、锦纶、氨纶、尼龙、羊毛、丝绸、腈纶、粘胶纤维、铜氨纤维、纤维素酯纤维、人造蛋白质纤维、玻璃纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、珍珠纤维、海藻纤维、圣麻纤维、再生纤维素纤维、牛奶蛋白纤维、大豆纤维、聚乳酸纤维、竹纤维、氯纶、芳纶、氟纶、碳纤维及棉/涤、毛/涤等天然纤维及合成纤维，以及混纺纤维、梭织布、针织布、无纺布、成衣、纱线、散棉及散毛等纺织品，以及皮革、纸张和木材等。

3、根据权利要求 1 所述纤维材料改质的方法及其染色工艺，其特征在于：所述预聚物中含活泼氢的化合物包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、己二胺、乙二醇、丙二醇、山梨酸、甘油、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、季戊四醇、蔗糖、二乙胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、多烯多胺、聚乙烯亚胺等以上化合物的其中一种或任意组合。

4、根据权利要求 1 所述纤维材料改质的方法及其染色工艺，其特征在于：所述预聚物中含反应型功能团的化合物包括甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)等异氰酸酯(包括含保护基)，环氧溴丙烷、环氧氯丙烷、1,3-二氯异丙醇、己二酸、乙二酸、二羟甲基二羟基环乙烯脲、3-羟基氮杂环丁烷基，多元羧酸、酸酐、聚马来酐、二氯均三嗪、三氯均三嗪、氯氟均三嗪、双氰胺、三羟甲基三聚氰胺等以上化合物的其中一种或者任意组合。

5、根据权利要求 1 所述纤维材料改质的方法及其染色工艺，其特征在于：所述含活泼氢的化合物和含反应型功能团的化合物的反应摩尔比为：1:0.05-20；反应温度：室温至 160℃；反应时间：10 分钟-200 分钟；反应溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、水等以上常规溶剂的其中一种或者上述

常规溶剂的任意组合。

6、根据权利要求1所述纤维材料改质的方法及其染色工艺，其特征在于：所述纤维材料的改质方法为：浸渍法：含活泼氢及含反应型功能团的预聚物0.1-15% (owf) 与纤维材料充分混和浸润，浴比：1: 1-50；温度及时间：室温-130℃，10-90分钟。

7、根据权利要求1所述纤维材料改质的方法及其染色工艺，其特征在于：所述纤维材料的改质方法为：浸轧法（或喷涂、涂层法）：含活泼氢及含反应型功能团的预聚物：1-100克/升；浸轧后，室温-180℃干燥。

8、根据权利要求1所述纤维材料改质的方法及其染色工艺，其特征在于：所述改质后的纤维材料在无盐、无碱、无尿素环境下与阴离子型染料或涂料进行常规工艺染色。

## 一种纤维材料改质的方法及其染色工艺

### 技术领域

本发明涉及一种纤维材料改质的方法，具体来说是一种纤维材料染色前的预处理方法及其染色工艺。

### 背景技术

现有的棉染色工艺中，一般使用阴离子型活性染料为主。但是，活性染料中的阴离子基团对棉纤维有静电力排斥作用，阻碍了染料向纤维材料扩散，导致染色过程中上染速度慢，上染率低。因而现有的染色工艺中，均需要在印染过程中使用大量的电解质（盐）来克服静电排斥力。同时，现有活性染料必须在碱性条件下才能与棉等纤维素纤维材料上的羟基发生化学反应。碱剂存在下的反应环境不可避免的导致活性染料大量水解，大幅度降低了染料的利用率及上染率，而渗透到纤维内部的水解染料及未反应的染料又会造成纤维材料染色后的染色牢度下降。因此，在染色工序完成后必须通过皂洗工序除去纤维材料里未反应的染料，甚至还需要进一步使用固色剂来提高染料的洗涤牢度。由于化学品的使用量过大，工艺繁琐，造成纺织印染、皮革、造纸等行业污染严重、能耗大、生产成本高等问题。

为了解决上述的技术难题，法国 Protex 公司 1976 年开发的名为 Glytac A 的商品，其主要成分是低分子反应型季胺盐化合物的阳离子改性剂。在印染过程中使用该阳离子改性剂，可以实现活性染料在染色时不使用盐的目的，但阳离子改性工艺只能解决对阴离子染料的吸附问题，而不能改变活性染料与棉等纤维的反应性及染料水解问题。同时存在着改性剂使用工艺繁琐以及改性剂本身水解的问题。因此，至今还没有被国内、外印染业广泛接受具有实用价值的纤维材料改性方法及其染色工艺。

### 发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足，提供一种可简化染色工艺、染料固色率高、染色效果好的纤维材料改质的方法。

本发明的另一个发明目的在于克服现有技术的不足，提供一种工序简单、能耗小、污染小且可节省大量染色助剂的改质纤维材料的染色工艺。

本发明的发明目的是这样实现的：一种纤维材料改质的方法及其染色工艺，其特征在于：所述纤维材料改质的方法是：将含有活泼氢和反应型功能团的预聚物加入至纤维材料里，预聚物分子量 150-80000，预聚物之间经反应后连结成大分子链聚合物，并固化在纤维材料上，预聚物的氮含量为：5-45%，该预聚物中至少含有羟基、胺基及亚胺基等活泼氢基团的一种，及至少含有异氰酸酯、环氧基、氯甲基、羟甲基、环胺基、多元羧酸及 3-羟基氮杂环丁烷基等反应型功能团的一种。

所述纤维材料包括棉、麻、涤纶、维纶、锦纶、氨纶、尼龙、羊毛、丝绸、腈纶、粘胶纤维、铜氨纤维、纤维素酯纤维、人造蛋白质纤维、玻璃纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、珍珠纤维、海藻纤维、圣麻纤维、再生纤维素纤维、牛奶蛋白纤维、大豆纤维、聚乳酸纤维、竹纤维、氯纶、芳纶、氟纶、碳纤维及棉/涤、毛/涤等天然纤维及合成纤维，以及混纺纤维、梭织布、针织布、无纺布、成衣、纱线、散棉及散毛等纺织品，以及皮革、纸张和木材等。

所述预聚物中含活泼氢的化合物包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、己二胺、乙二醇、丙二醇、山梨酸、甘油、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、季戊四醇、蔗糖、二乙胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、多烯多胺、聚乙烯亚胺等化合物其中一种或任意组合。

所述预聚物中含反应型功能团的化合物包括甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯 (MDI)、1, 6-己二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 等异氰酸酯 (包括含保护基)，以及环氧溴丙烷、环氧氯丙烷、1, 3-二氯异丙醇、己二酸、乙二酸、二羟甲基二羟基环乙脲、3-羟基氮杂环丁烷基，多元羧酸、酸酐、聚马来酐、二氯均三嗪、三氯均三嗪、氯氟均三嗪、双氰胺、三羟甲基三聚氰胺等化合物的一种或任意组合。

所述含活泼氢的化合物和含反应型功能团的化合物的反应摩尔比为：1: 0.05-20；反应温度：室温至 160℃；反应时间：10 分钟-200 分钟；反应溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、水等以上常规溶剂的其中一种或者上述常规溶剂的任意组合。

所述纤维材料的改质方法为：浸渍法：含活泼氢及含反应型功能团的预聚物 0.1-15% (owf) 与纤维材料充分混和浸润，浴比：1: 1-50；温度及时间：

室温-130℃，10-90分钟。

所述纤维材料的改质方法为：浸轧法（或喷涂、涂层法）：含活泼氢及含反应型功能团的预聚物：1-100克/升；浸轧后，室温-180℃干燥。

所述改质后的纤维材料在无盐、无碱、无尿素等常用助剂的环境下与阴离子型染料或涂料进行常规工艺染色。

本发明具有以下优点：

本发明的纤维材料改质的方法中，先把纤维材料与含活泼氢及含反应型功能团的预聚物进行混合，预聚物互相之间反应，并联结成大分子链，固化在纤维材料内部。因改质后的纤维上含有大量阳离子基团，活泼氢（染座）基团及反应型功能团，对阴离子型活性染料的吸附效果显著，对活性染料有优异的反应能力，因此在染色过程中无需加入电解质（盐），无需加入碱，节省了大量的染色助剂，既降低了生产成本，节省了大量能源，又减少了对环境的污染。

### 具体实施方式

本发明的纤维材料改质的方法及其染色工艺中，纤维材料改质的方法是：将含有活泼氢和反应型功能团的预聚物加入至纤维材料里，预聚物分子量为150-80000，预聚物之间经反应后联结成大分子链聚合物，并固化在纤维材料上，预聚物氮含量为：5-45%，该预聚物中至少含有羟基、胺基及亚胺基等活泼氢基团的其中一种或含有上述成分的任意组合，及至少含有异氰酸酯、环氧基、氯甲基、羟甲基、环胺基、多元羧酸及3-羟基氮杂环丁烷基等反应型功能团的其中一种或含有上述成分的任意组合。其中，预聚物中含活泼氢的化合物包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、己二胺、乙二醇、丙二醇、山梨酸、甘油、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、季戊四醇、蔗糖、二乙胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、多烯多胺、聚乙烯亚胺等以上聚合物的其中一种或者上述聚合物的任意组合。而预聚物中含反应型功能团的化合物包括甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯基甲烷-4，4'-二异氰酸酯（MDI）、1，6-己二异氰酸酯（HDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）等异氰酸酯（包括含保护基），以及环氧溴丙烷、环氧氯丙烷、1，3-二氯异丙醇、己二酸、乙二酸、二羟甲基二羟基环乙烯脲、多元羧酸、酸酐、聚马来酐、二氯均三嗪、三氯均三嗪、氯氟均三嗪、双氰胺、三羟甲基三聚氰胺等以上化合物的其中一种或者上述化合物的任意组合。含活泼氢和含反应型功能团化合物

的反应摩尔比为：1：0.05-20；反应温度：室温至 160℃；反应时间：10 分钟-200 分钟；反应溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、水等以上常规溶剂的其中一种或者上述常规溶剂的任意组合。适合改质的纤维材料包括棉、麻、涤纶、维纶、锦纶、氨纶、尼龙、羊毛、丝绸、腈纶、粘胶纤维、铜氨纤维、纤维素酯纤维、人造蛋白质纤维、玻璃纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、珍珠纤维、海藻纤维、圣麻纤维、再生纤维素纤维、牛奶蛋白纤维、大豆纤维、聚乳酸纤维、竹纤维、氯纶、芳纶、氟纶、碳纤维及棉/涤、毛/涤等天然纤维及合成纤维，以及混纺纤维、梭织布、针织布、无纺布、成衣、纱线、散棉及散毛，以及皮革、纸张和木材等纺织品。

纤维材料改质工艺主要有两种：

1、浸渍法：含活泼氢及含反应型功能团的预聚物 0.1-15% (owf) 与纤维材料充分混和浸润，浴比：1：1-50；温度及时间：室温-130℃，10-90 分钟。其实施方案中，含活泼氢及含反应型功能团的预聚物的含量以 0.5-5% (owf)；浴比以 1：1-10；温度及时间：98℃，30 分钟效果较好。

2、浸轧法(或喷涂、涂层法)：含活泼氢及含反应型功能团的预聚物：1-100 克/升；干燥条件：室温-180℃，其实施方案中，含活泼氢及含反应型功能团的预聚物：10-20 克/升；干燥条件：100℃。

下面根据表 1 对各个实施例进行详细说明，但并不因此把本发明限制在所述实施例范围内：

实施例 1 (浸渍法)：

纤维种类：全棉针织半漂布

配方：含活泼氢及含反应型功能团的预聚物 (20%) 5% (owf)

浴比：1:10

温度：2℃/分钟升至 98℃

时间：保温 30 分钟

后续工序：清水洗。

实施例 2 (浸渍法)：

纤维种类：全棉针织半漂布

配方：含活泼氢及含反应型功能团的预聚物 (10%) 5% (owf)

NaOH

1 克/升

渗透剂

0.5 克/升

浴比: 1:20

温度: 2℃/分钟升至 98℃

时间: 保温 30 分钟

后续工序: 清水洗。

实施例 3 (浸渍法):

纤维种类: 全棉针织布

配方: 己二胺	0.5-2% (owf)
二乙醇胺	0.5-2.5% (owf)
二苯基甲烷-4, 4' 一二异氰酸酯	0.5-2.5% (owf)

浴比: 1:20

温度: 2℃/分钟升至 98℃

时间: 保温 30 分钟

后续工序: 脱水。

实施例 4 (浸轧法):

纤维种类: 全棉机织半漂布、纯涤纶机织半漂布、涤/棉机织半漂布

配方: 含活泼氢及含反应型功能团的预聚物 (20%) 50 克/升

浸轧次数: 二浸二轧

干燥温度: 100℃。

实施例 5 (浸轧法):

纤维种类: 涤纶机织半漂布

配方: 乙醇胺	0-5 克/升
二乙烯三胺	10-30 克/升
环氧氯丙烷	5-40 克/升

浸轧次数: 二浸二轧

干燥温度: 100℃。

通过在纤维材料里加入含活泼氢及含反应型功能团的预聚物, 预聚物分子量为 150-80000, 使预聚物能顺利渗入至纤维材料的内部。经浸渍法或浸轧法使预聚物在纤维材料内部互相反应, 预聚物之间经反应后连结成大分子链聚合物或网状聚合物, 并固化在纤维材料上, 大分子链聚合物氮含量为: 5-45%, 以保证染色过程中能提供足够多的活性氢。由于该大分子链聚合物为反应型阳离子化合物, 对各种纤维的材料都具有优异的吸附力, 且对阴离子型活性染料



的吸附效果显著，因此其染色的固色率高，染色效果好。此外，在染色过程中可以节省大量的染色助剂（如电解盐、碱等）。

表1 纤维材料改质方法

		实施例 1	实施例 2	实施例 3
浸 渍 法	纤维种类	全棉针织半漂布	全棉针织布	全棉针织布
	配 方	含活泼氢及含反应型 功能团的预聚物 (20%) 5% (owf)	含活泼氢及含反应型功 能团的预聚物 (10%) 5% (owf)	二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯 0.5-2.5% (owf)
			NaOH 1克/升	二乙醇胺 0.5-2.5% (owf)
			渗透剂 0.5克/升	己二胺 0.5-2% (owf)
	浴比	1:10	1:20	1:20
	温度	2℃/分钟升至 98℃	2℃/分钟升至 98℃	2℃/分钟升至 98℃
	时间	保温 30 分钟	保温 30 分钟	保温 30 分钟
后续 工序	清水洗	清水洗	清水洗	
		实施例 4	实施例 5	
浸 轧 法	纤维种类	全棉机织半漂布、 纯涤纶机织半漂布、 涤/棉机织半漂布	涤纶机织半漂布	
	配 方	含活泼氢及含反应型 功能团的预聚物 (20%) 50 克/升	乙醇胺 0-5 克/升	
			二乙烯三胺 10-30 克/升	
			环氧氯丙烷 5-40 克/升	
浸轧 次数	二浸二轧	二浸二轧		
干燥 温度	100℃	100℃		

本发明的改质纤维材料的染色工艺中，其染色工艺主要有浸渍法和浸轧法两种。改质后的纤维材料染色工艺可以采用常规的浸渍法、浸轧法或喷涂法，印染时除了使用染料外，不需要使用盐、碱、尿素等常用助剂。因大分子链聚

合物上有胺基、羟基及反应型功能团，因此，被吸入纤维内部的阴离子型活性染料能与胺基、亚胺基快速反应。同时，染料上的胺基也能与大分子链聚合物上的反应基团产生化学反应，因而在实际染色时，染料被改质后的纤维材料吸附的同时，反应也基本完成。而大分子链聚合物上的阳离子基团对阴离子染料也有固色作用。浸渍法的染色温度是 60-130℃，时间是 10-90 分钟，染色后可以皂洗或清水洗，也可以不洗，直接进入后整理工序。如果使用浸轧法或喷印法，浸轧后可以室温阴干，也可以 100-180℃烘干，然后根据情况决定是否需要皂洗，或清水洗，或不洗。

下面结合表 2 对各个实施例进行详细说明，但并不因此把本发明限制在所述实施例范围内：

#### 实施 6（浸渍法）

使用纤维：实施例 1 中的改质后的全棉针织半漂布

染色配方：活性艳蓝 KN-R 1-2% (owf)

浴比：1: 20

温度：2℃/分钟升到 98℃

时间：保温 30 分钟

后续工序：常规工艺皂洗后烘干

测试结果：皂洗牢度 4-5 级，皂洗变色 4 级。

#### 实施例 7：（浸轧法）

使用纤维：实施例 4 中的改质后的涤纶机织布

染色配方：活性艳蓝 K-3R 10 克/升

浸轧次数：二浸二轧

温度及时间：100℃烘干，180℃，30 秒焙烘

后续工序：常规工艺皂洗

测试结果：皂洗牢度为 3-4 级，皂洗变色 4 级。

#### 实施例 8：（浸轧法）

纤维材料：实施例 4 中的改质后的锦纶/氨纶混纺针织布

染色配方：活性翠蓝 KN-G 10 克/升

浸轧次数：二浸二轧

温度及时间：100℃烘干

后续工序：常规工艺皂洗

测试结果：皂洗牢度 4-5 级。

实施例 9：（浸轧法）

纤维材料：实施例 4 中的改质后的涤/棉混纺机织布

浸轧配方：活性艳蓝 K-3R 10 克/升

浸轧次数：二浸二轧

温度及时间：100℃烘干，180℃，30 秒焙烘

后续工序：常规工艺皂洗

测试结果：皂洗牢度 4-5 级。

表 2 改质后纤维材料的染色方法

	实施例 6(浸渍法)	实施例 7(浸轧法)	实施例 8(浸轧法)	实施例 9(浸轧法)
纤维种类	实施例 1 中的改质后的全棉针织半漂布	实施例 4 中的改质后的涤纶机织布	实施例 4 中的改质后的锦纶/氨纶混纺针织布	实施例 4 中的改质后的涤/棉混纺机织布
染色配方	活性艳蓝 KN-R 1-2% (owf)	活性艳蓝 K-3R 10 克/升	活性翠蓝 KN-G 10 克/升	活性艳蓝 K-3R 10 克/升
浴比	1:20			
温度	2℃/分钟升到 98℃	二浸二轧 100℃烘干，	二浸二轧 100℃烘干	二浸二轧 100℃烘干，
时间	保温 30 分钟	180℃，30 秒焙烘		180℃，30 秒焙烘
后续工序	常规工艺 皂洗	常规工艺皂洗	常规工艺皂洗	常规工艺皂洗
测试结果	皂洗牢度 4-5 级，皂洗变色 4 级	皂洗牢度为 3-4 级，皂洗变色 4 级	皂洗牢度 4-5 级	皂洗牢度 4-5 级