

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B32B 23/08

B32B 27/10 D04H 1/58

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801834.9

[43]公开日 2000年2月2日

[11]公开号 CN 1243473A

[22]申请日 1998.1.12 [21]申请号 98801834.9

[30]优先权

[32]1997.1.14 [33]US [31]08/783,487

[86]国际申请 PCT/US98/00315 1998.1.12

[87]国际公布 WO98/30387 英 1998.7.16

[85]进入国家阶段日期 1999.7.14

[71]申请人 佐治亚大学研究基金会股份有限公司

地址 美国佐治亚州

[72]发明人 C·Q·杨

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

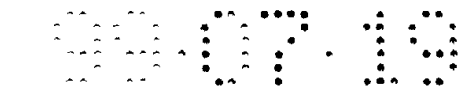
权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 纤维素织物的交联剂

[57]摘要

如棉织物和纸的纤维素材料可用一种组合物交联,这种组合物包含(A)烯键 不饱和聚羧酸单体或其盐的聚合物,所述单体有一个或多个位于毗邻碳原子上的二羧基;(B)饱和  $\alpha$ -羟基多羧酸或其盐;和(C)一种或多种固化催化剂。加热并通过纤维素羟基与(A)和(B)的反应产物中的羧基的反应引起 酯化和交联。

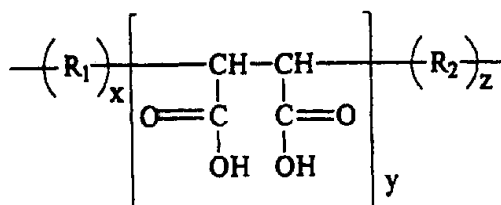
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



# 权 利 要 求 书

1.一种交联的纤维素材料，它包含可用(A)一种或多种烯键不饱和多羧酸单体或其盐的聚合物；与(B)一种或多种饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸或其盐的反应产物上的羧基进行酯化的纤维素羟基，(A)中所述单体有一个或多个位于毗邻碳原子上的二羧基；所述(B)中的至少两个羧基连接在毗邻的碳原子上。

2.如权利要求1所述的纤维素材料，其特征在于，所述烯键不饱和多羧酸单体的聚合物(A)有下面结构式：



10 其中， $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地是H、取代或未取代的C1-C5烷基或芳基， $x$ 和 $z$ 是正的有理数或0， $y$ 是正有理数， $x + y + z = 1$ 。

3.如权利要求2所述的纤维素材料，其特征在于 $y$ 是1。

4.如权利要求2所述的纤维素材料，其特征在于，所述的 $R_1$ 是丙烯酸或其酯的残基， $R_2$ 是一个或多个除丙烯酸或其酯以外的乙烯基单体的残基， $y$ 约为0.5-0.9。

5.如权利要求1所述的纤维素材料，其特征在于，所述一种或多种饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)选自柠檬酸、马来酸或酒石酸单琥珀酸。

6.如权利要求1所述的纤维素材料，其特征在于，所述(A)烯键不饱和多羧酸聚合物与(B)饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸的重量比值为1:0.1至1:20。

7.如权利要求1-6中任一权利要求所述的纤维素材料，其特征在于，所述聚合物(A)是马来酐的水解共聚物、或马来酐、乙酸乙烯酯和丙烯酸乙酯的水解共聚物，所述饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)是柠檬酸或其盐。

8.一种用于处理纤维状纤维素材料的组合物，该组合物包含：

(A)一种或多种烯键不饱和多羧酸单体或其盐的聚合物，所述单体有一个或多个位于毗邻碳原子上的二羧基；(B)一种或多种饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸或其盐，其中至少两个羧基连接在毗邻碳原子上；和任选的(C)一种或多种固化催化剂。

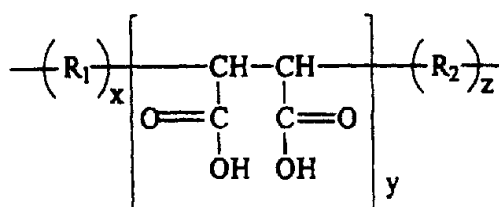
9.如权利要求8所述的组合物，其特征在于，混合所述聚合物(A)和所述 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)，形成干混合物。

10.如权利要求 8 所述的组合物, 其特征在于, 将所述聚合物(A)和所述 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)分散在含水介质中。

11.如权利要求 8 所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物还包含一种或多种固化催化剂。

5 12.如权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于, 所述一种或多种固化催化剂选自碱金属次磷酸盐、碱金属亚磷酸盐、碱金属多磷酸盐、碱金属磷酸二氢盐、碱金属磷酸氢盐、碱金属磷酸盐或它们的混合物。

13.如权利要求 8 所述的组合物, 其特征在于, 所述烯键不饱和多羧酸单体的聚合物(A)有下面结构式:



10

其中,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  各自独立地是 H、取代或未取代的 C1-C5 烷基或芳基,  $x$  和  $z$  是正的有理数或 0,  $y$  是正有理数,  $x + y + z = 1$ 。

14.如权利要求 13 所述的组合物, 其特征在于  $y$  是 1。

15 15.如权利要求 13 所述的组合物, 其特征在于, 所述的  $\text{R}_1$  是丙烯酸或其酯的残基,  $\text{R}_2$  是除丙烯酸或其酯以外的乙烯基单体的残基,  $y$  为 0.5-0.9。

16.如权利要求 8 所述的组合物, 其特征在于, 所述一种或多种 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)选自柠檬酸、马来酸或酒石酸单琥珀酸。

17.如权利要求 8 所述的组合物, 其特征在于, 所述(A)烯键不饱和多羧酸单体聚合物与(B)饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸的重量比值为 1:0.1 至 1:20。

20 18.如权利要求 8-17 中任一权利要求所述的组合物, 其特征在于, 所述聚合物(A)是马来酐的水解共聚物、或马来酐、乙酸乙烯酯和丙烯酸乙酯的水解共聚物, 所述 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)是柠檬酸或其盐。

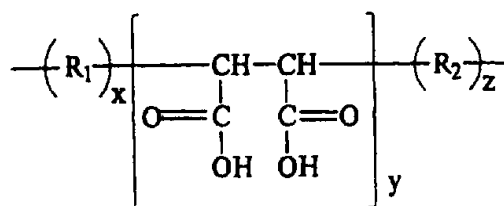
19.一种用于处理纤维织物的方法, 该方法包括下列步骤:

25 使纤维素材料与一种组合物接触, 该组合物包含(A)一种或多种烯键不饱和多羧酸单体的聚合物或其盐, 所述单体有一个或多个位于毗邻碳原子上的二羧基; (B)一种或多种饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸或其盐; 和(C)一种或多种固化催化剂;

加热该材料使纤维素材料中的羟基与该材料的羧基产生酯化和交联。

20.如权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 所述烯键不饱和多羧酸单体的聚合物(A)有下面结构式:

2017.19



其中， $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地是H、取代或未取代的C1-C5烷基或芳基， $x$ 和 $z$ 是正的有理数或0， $y$ 是正有理数， $x + y + z = 1$ 。

- 21.如权利要求20所述的方法，其特征在于 $y$ 是1。
- 22.如权利要求20所述的方法，其特征在于，所述的 $R_1$ 是丙烯酸或其酯的残基， $R_2$ 是一个或多个除丙烯酸或其酯以外的乙烯基单体， $y$ 为0.5-0.9。

23.如权利要求19所述的方法，其特征在于，所述一种或多种 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)选自柠檬酸、马来酸或酒石酸单琥珀酸。

- 24.如权利要求19所述的方法，其特征在于，所述一种或多种固化催化剂(C)选自碱金属次磷酸盐、碱金属亚磷酸盐、碱金属多磷酸盐、碱金属磷酸二氢盐或它们的混合物。

25.如权利要求19所述的方法，其特征在于，所述(A)烯键不饱和多羧酸单体聚合物与(B)饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸的重量比值为1:0.1至1:20。

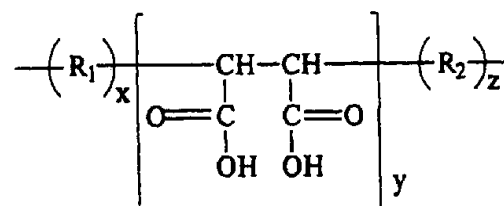
- 26.如权利要求19-25中任一权利要求所述的方法，其特征在于，所述聚合物(A)是马来酐的水解共聚物、或马来酐、乙酸乙烯酯和丙烯酸乙酯的水解共聚物，所述 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)是柠檬酸或其盐。

27.交联的纤维素织物，可采用包括下列步骤的方法生产：

- 使纤维状纤维素织物与一种组合物接触，该组合物包含(A)一种或多种烯键不饱和多羧酸单体或其盐的聚合物，所述单体有一个或多个位于毗邻碳原子上的二羧基；(B)一种或多种饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸或其盐；和(C)一种或多种固化催化剂；

加热该织物使织物的纤维素上的羧基发生酯化反应和交联。

28.如权利要求27所述的纤维素织物，其特征在于，所述烯键不饱和多羧酸单体的聚合物(A)有下面结构式：



- 25 其中， $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地是H、取代或未取代的C1-C5烷基或芳基， $x$ 和 $z$ 是正的有理数或0， $y$ 是正有理数， $x + y + z = 1$ 。

29.如权利要求 28 所述的纤维素织物, 其特征在于  $y$  是 1.

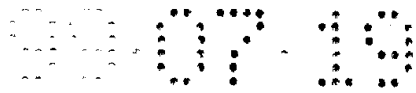
30.如权利要求 28 所述的纤维素织物, 其特征在于, 所述的  $R_1$  是丙烯酸或其酯的残基,  $R_2$  是除丙烯酸或其酯以外的乙烯基单体的残基,  $y$  约为 0.5-0.9.

5 31.如权利要求 27 所述的纤维素织物, 其特征在于, 所述一种或多种 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)选自柠檬酸、马来酸或酒石酸单琥珀酸.

32.如权利要求 27 所述的纤维素织物, 其特征在于, 所述一种或多种固化催化剂(C)选自碱金属次磷酸盐、碱金属亚磷酸盐、碱金属多磷酸盐、碱金属磷酸二氢盐或它们的混合物.

10 33.如权利要求 27 所述的纤维素织物, 其特征在于, 所述(A)烯键不饱和多羧酸单体聚合物与(B)饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸的重量比值为 1:0.1 至 1:20.

34.如权利要求 27-33 中任一权利要求所述的纤维素织物, 其特征在于, 所述聚合物(A)是马来酐的水解共聚物、或马来酐、乙酸乙烯酯和丙烯酸乙酯的水解共聚物, 所述 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)是柠檬酸或其盐.



## 说明书

### 纤维素织物的交联剂

5

#### 发明领域

本发明涉及用无甲醛的组合物处理纤维素材料的方法、无甲醛的组合物以及处理后的材料。

#### 本发明背景

10 纤维素材料，如织物和纸的物理性能经常可以通过化学处理使纤维素分子交联来增强。对织物，这样的处理可以提供抗皱性、防缩性、免烫和折缝耐久性，对纸类，可提高湿强度。

由于甲醛类试剂的相对低廉和有效性，过去一直使用甲醛类试剂，如二羟甲基二羟基亚乙基脲(DMDHEU)进行处理，为纤维素织物提供有用的特性。脲-甲醛和蜜胺-甲醛试剂可用作湿增强剂，增强纸的湿性能。然而，甲醛是一种刺激物和已知的致癌物。另外，用甲醛类试剂处理的纤维素织物会严重损失其强度。

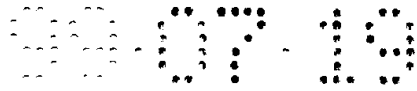
因此，自80年代以来，寻找用于纤维素织物的非甲醛交联剂一直是织物整理工业的焦点。研究的新型交联剂中有聚羧酸。许多种聚羧酸一直作为有效的耐久性熨烫整理剂。

20 例如，1,2,3,4-丁烷四甲酸(BTCA)为纤维素纺织品提供了有效的交联，使织物具备高抗皱性和耐洗性。虽然人们尽了很大的努力使用BTCA作为非甲醛的耐久性熨烫整理剂，代替传统的甲醛类试剂，但是BTCA过高的成本使它不能在纺织工业得以广泛应用。

25 尽管我们知道，其羧酸基团与分子骨架中毗邻的碳原子键合的聚羧酸在酯化纤维素中比其羧酸基团与相隔碳原子键合的聚羧酸更有效；这类聚羧酸的有效性仍不能满足大规模生产的需求。

也曾经尝试以柠檬酸作为纤维素织物的交联剂。然而，事实上柠檬酸仅具有中等效果，并且耐洗性差，织物会泛黄而无法使用，因此，不希望使用柠檬酸。

30 迫切需要能提供满意的交联性和优良的织物强度保持率的成本有效的非甲醛交联剂。本发明满足了这一需求。申请人已经发现价格相对低廉的聚羧酸和 $\alpha$ -羟基多羧酸的独特组合，当它们在催化剂存在下就地反应时，能提供优良的纤维素交联以及纤维素织物的强度保持率。用组合的聚羧酸和 $\alpha$ -羟基多羧酸处理纸也显



著改善了纸的湿性能。

### 发明概述

5 本发明第一方面提供了交联的纤维素材料，其中的纤维素羟基可通过由(A)烯键不饱和多羧酸单体或其盐的聚合物和(B)饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸或其盐就地反应产生的羧基进行酯化，烯键不饱和多羧酸单体有一个或多个位于毗邻碳原子上的二羧基。

10 本发明第二方面提供了用于纤维素材料的可水分散的处理溶液或干混合物，它们包含(A)烯键不饱和多羧酸单体或其盐的聚合物，所述单体有一个或多个位于毗邻碳原子上的二羧基，和(B)饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸或其盐。溶液或干混合物中还可以存在一种固化催化剂(C)，或在处理时，在处理溶液中加入固化催化剂。

15 本发明第三方面提供了处理纤维素材料的方法，该方法包括下列步骤：使含羟基的纤维素材料与一种组合物接触，所述组合物包含(A)烯键不饱和多羧酸单体或其盐的聚合物，所述单体有一个或多个位于毗邻碳原子上的二羧基，(B)饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸或其盐，和(C)固化催化剂；加热该材料，使饱和酸(B)与聚合物(A)反应，和酯化和交联纤维素织物中的羟基。本发明还包括经这种处理后的纤维素材料。

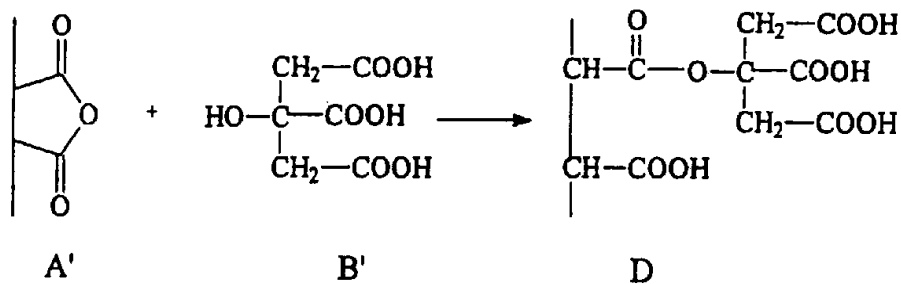
### 优选实施方案的详细描述

20 本发明基于这一令人惊奇的发现，即在处理的纤维素织物的固化条件下，烯键不饱和的多羧酸单体或其盐的聚合物，其单体有一个或多个位于毗邻碳原子的二羧基，本文中被称作多羧酸聚合物(A)会与(B)饱和 $\alpha$ -羟基多羧酸就地反应，能协同改善纤维素织物的抗皱性，还能提高其他纤维素材料的性能，如纸产品的性能。

25 本发明的多羧酸聚合物(A)能独立地与纤维素材料的羟基反应，然而，为了能与纤维素反应，多羧酸聚合物(A)必须具有足够的流动性，以便与纤维素中的羟基反应。较大的多羧酸聚合物缺乏流动性，或者当多羧酸聚合物与纤维素羟基之间形成酯键时，其流动性下降，使织物不能达到最佳的耐久熨烫整理。

30  $\alpha$ -羟基多羧酸(B)也能和纤维素羟基反应。然而，已经观察到 $\alpha$ -羟基会阻碍羧酸对纤维素羟基的酯化。

虽然不希望受任何特定理论的束缚，我们相信，本发明得到的会产生增强协同效果的反应式示于图1。



反应式 I

其中， A'代表本发明多羧酸聚合物(A)， B'代表本发明α-羟基多羧酸(B)。

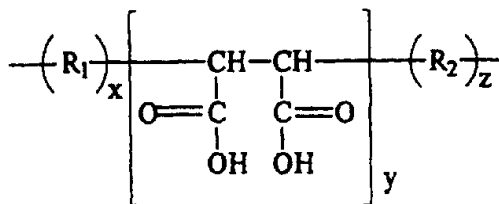
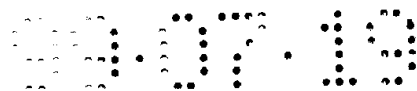
5 因此， α-羟基多元酸如柠檬酸(B')通过与多羧酸聚合物(A')反应， 由三官能物质转变为四官能态(D)， 形成纤维素材料的更柔性的支链交联剂(D)， 由此明显增强了织物的耐久熨烫性能和机械强度。

10 本发明可应用于纤维状的纤维素材料， 包括棉花、 亚麻、 黄麻、 大麻、 苧麻和再生的未取代的木质纤维素， 如人造纤维。 公开的方法可应用于机织物、 非织造片或网或针织织物形式的纤维状纤维素材料， 也可应用于纤维、 纱线或长丝。 本发明还可应用于纸类产品， 如由湿的纤维素纸浆生产的产品， 包括文具和纸板产品、 卡片纸和包装材料、 高耐磨纸(如纸币原材料)。 公开的方法对含不小于 30 % 纤维素纤维的材料特别有用； 尤其是含约 50-100 % 棉花的材料。

15 如上所述， 本发明聚合物(A)基于有一个或多个位于毗邻碳原子上的二羧基的二羧酸单体。 多羧酸聚合物(A)任选有一个或多个不相邻的羧基或非羧基活性氢基团。 这类非羧基基团包括羟基、 伯胺基、 仲胺基、 硫醇和它们的组合。

20 这类多羧酸聚合物(A)是加成聚合物， 可以从马来酸和富马酸， 或它们的酐中至少一种单独形成， 或与一种或多种其它能与之聚合的单体共聚合制得， 如丙烯酸、 甲基丙烯酸、 巴豆酸、 衣康酸、 阿康酸(和它们的酯)、 丙烯腈、 丙烯酰胺、 乙酸乙烯酯、 苯乙烯、 α-甲基苯乙烯、 甲基乙烯基酮、 乙烯醇、 丙烯醛、 乙烯和丙烯。 例如， 在美国专利 3,810,834、 4,126,549 和 5,427,587 中描述了对本发明有用的多羧酸聚合物及其制备方法。 优选实施方案中， 多羧酸聚合物(A)是马来酐均聚物的水解产物。 本发明其它的实施方案中， 多羧酸聚合物(A)是源自马来酐和一种或多种其它单体共聚物的水解产物。 例如， 较好的是马来酐、 乙酸乙烯酯和 25 丙烯酸乙酯的三元共聚物的水解产物。 本发明的一些实施方案中， 马来酐与其它单体的摩尔比值在约 2.5:1 至 9:1 的范围。

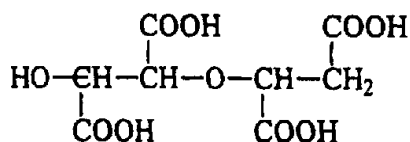
本发明较好的多羧酸聚合物(A)有下面通式：



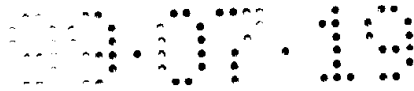
其中， $R_1$  和  $R_2$  各自独立地是 H、取代或未取代的 C1-C5 烷基或芳基， $x$  和  $z$  是正的有理数或 0， $y$  是正有理数， $x + y + z = 1$ 。本发明的有些方面， $y$  大于 0.5，即大于 50% 的聚合物(A)。当要求较低的羧基密度以提高酞基的流动性时， $y$  小于 0.9，即 90% 聚合物(A)为佳。因此  $y$  的合适范围约为 0.5-0.9。在此使用的烷基指饱和、不饱和、支链和无支链的烷基。烷基上的取代基或聚合物(A)上的取代基包括但不限于羧基、羟基、烷氧基、氨基和烷硫基取代基。

本发明的聚合物(A)的数均分子量约为 400-1,000,000，尽管本领域的技术人员会认为某些分子量会更适合用于一些特定的纤维素基材。优选数均分子量约为 400-4,000 的聚合物较适用于纤维素纺织品。数均分子量在约 40,000-1,000,000 范围的聚合物更适用于纸类纤维素基材。

饱和  $\alpha$ -羟基多羧酸(B)含有至少两个连接在毗邻碳原子上的羧基。优选的实施方案中，羧酸包含一个或多个 C2-C9 的聚羧酸，各聚羧酸含有至少两个，或多至四个或更多的羧基。这样的  $\alpha$ -羟基多羧酸的例子包括，但不限于柠檬酸、马来酸和有以下结构式的酒石酸单琥珀酸(tartrate monosuccinic acid):



有些情况下，为了提高处理溶液的 pH 以改善浴液或添加剂的相容性和/或用于改善强度保持率，部分组分(A)和(B)中一种或两者以盐的形式使用，尤其是作为水溶性盐。适合这一目的是组分的碱金属盐。或者，A 或 B 的任一种以盐的形式结合起来使用，可提高处理溶液的 pH 值，或者通过加入碱使溶液部分中和，碱以水溶性碱为佳，如碱金属氢氧化物、氢氧化铵或胺。这样，pH 可升高至约 2.3-5，约 2.5-4 为宜。然而，如果使用浓度相对较高的处理溶液，如固含量约 10-30% 的溶液，优选以组分(A)和(B)的酸形式，或至少以组分(A)的酸形式形成处理溶液，如果需要，然后按照所述的方式提高处理溶液的 pH。其原因是组分的盐，至少是组分(A)的盐在高浓度时会沉淀。这种趋势(组分(A)的这种趋势大于组分(B))随处理溶液的稀释而减小。



可以理解最终产品抗皱性的部分损失是由于 pH 升高和使用盐形式的组分(A)或(B)，或两者的结果。然而，如果保持或改善了其它重要性能，如强度或抗撕裂性，这样的损失还是可以接受的。

5 聚合物烯键不饱和羧酸或其盐(A)与 $\alpha$ -羟基多羧酸混合物(B)的重量比值一般为 1:0.1 至 1:20，1:3 至 1:5 为佳。

本发明的催化剂(C)是分子量小于 1000 的化合物，例如碱金属次磷酸盐、碱金属亚磷酸盐、碱金属多磷酸盐、碱金属磷酸二氢盐、碱金属磷酸盐、碱金属磷酸氢盐、多磷酸、次磷酸、磷酸、烷基次磷酸(alkyl phosphinic acid)或它们的两种或多种的混合物。固化催化剂还可以是含有亚磷基团的低聚物或聚合物，例如，在  
10 次磷酸钠存在下形成的丙烯酸和/或马来酸的加成聚合物、在亚磷酸盐链转移剂或终止剂存在下由烯键不饱和单体制得的加成聚合物、和含酸官能单体残余物的加成聚合物，例如美国专利 4,820,307 和 5,427,587 中所述，共聚的甲基丙烯酸磷酸乙酯和类似的亚磷酸酯、共聚的乙烯基磺酸单体及其盐。本发明的有些方面也考虑到这样的两种或多种催化剂的混合物。本发明的有些方面特别优选次磷酸钠。

15 催化剂(C)的用量，可为多羧酸聚合物和 $\alpha$ -羟基多羧酸的总重量的约 2-100 %。约为 10-60 % 为佳。

如上指出，可用常规的混合技术混合组分(A)、组分(B)和催化剂(C)，将它们分散在含水介质中形成溶液，或形成干混合物。

此外，溶液或干混合物还可含有常规的处理组分，如织物柔软剂、润湿剂、  
20 乳化剂、防泳移剂和抗菌剂。

本发明的方法为首先使纤维素材料，如织物，与含多羧酸聚合物(A)、 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)和一种或多种固化催化剂(C)的处理溶液接触。纤维素材料可任选与溶剂、任选的添加剂，如织物柔软剂、润湿剂、和/或其它添加剂接触。例如，可通过浸轧、浸渍、喷雾等进行接触。例如，将纤维素织物浸在处理溶液中，形成溶  
25 液的溶剂优选水，尽管可以使用任何可以溶解或均匀分散多羧酸聚合物(A)、 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)和一种或多种固化催化剂(C)的其他惰性挥发溶剂。织物柔软剂可以是乳化的非离子型或离子型物质，如聚乙烯和/或硅柔软剂。

纤维素材料在处理浴中被完全润湿后，从挤压辊间通过，或旋转除去过量的液体，或在确定的时间内在足以除去溶剂的合适温度下，用加热箱干燥。然后在  
30 加热箱内约 130-210 °C 固化约 5 秒-30 分钟。

本领域的技术人员会理解固化时间和温度部分取决于固化材料的厚度。例如，对片型厚度的织物，可在约 150-210 °C 加热约 30 秒-2 分钟，使多羧酸聚合物



(A)和 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)发生反应,并使纤维素酯化和交联,对较厚的织物要求更高温度和更长的加热时间。较厚织物宜在烘箱内,于约 150-190 °C 下固化约 1.0-15.0 分钟,在约 160-185 °C 固化约 1.0-15.0 分钟最好,使聚羧酸聚合物(A)和 $\alpha$ -羟基多羧酸(B)发生反应,纤维素发生酯化和交联。这种方法对材料在形成或不形成具体形状并且在以后再固化时也是有用的。

如果需要,固化后的材料随后用水漂洗,以除去未反应的试剂和固化催化剂,然后再干燥。

在使产品褪色时,可以用含 0.5-5 % (重量)褪色剂的水溶液,如单过苯二甲酸镁、过硼酸钠、四硼酸钠、硼酸、氢硼化钠或次氯酸钠水溶液浸湿材料进行处理。材料浸在褪色剂溶液中,于室温下浸渍 5-120 分钟,或者,如果必要,还可加热该溶液但不超过 60 °C。材料随后用水漂洗,以除去过量的化学品和溶解的着色产物,然后干燥。

按照这种方式处理后的纤维素织物可用于耐久性熨烫服装。本发明还可用于制备性能改善的波纹纸板、纸盒和其它纸类产品、以及包含特性化的纤维素织物卫生用品。

### 实施例

下面实施例仅作为说明,对本发明不构成限制。说明书和权利要求书中,除非特别指出,所有的份和百分数均按重量计。

### 材料

用于固化(cure)前整理和固化后整理的棉织物是由 Miliken, Blacksburgh, South Carolina 提供的 3 × 1 斜纹组织的 100 % 棉织物(8 盎司/码<sup>2</sup>),用还原染料(S/5570 C/45551 Khaki)染色。用于成衣整理的棉织物是由 Mt. Vernon Mill, Trion, Georgia 提供的 Excalibur 斜纹组织的 100 % 棉织物, WHTW 型,用还原染料(9119 Khaki)染色。牛皮纸(74 克/米<sup>2</sup>)由 Georgia Pacific 生产。由 FMC 公司提供聚(马来酸)(PMA)和马来酸、丙烯酸乙酯和乙酸乙烯酯的三元共聚物(5:1:1 的摩尔比)(TPMA),它们是数均分子量分别约为 800-1000 和约 1200-1500 的约 50 % 固含量的水溶液。TPMA 溶液的羧基浓度由酸碱滴定法测定。经测定, TPMA 为 5.56 毫摩尔羧基/克和 34.7 % 活性组分浓度(w/w)。表 1 提供了试剂的名称和生产商。



表 1

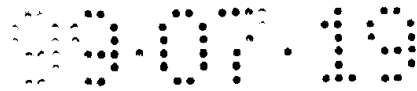
试剂的名称和生产商

名称	说明	生产商
马来酸三元共聚物 (TPMA)	共交联剂	FMC 公司
柠檬酸(CA)	共交联剂	ADM
1,2,3,4-丁烷四羧酸 (BTCA)	交联剂	Aldrich(Milwallkee, Wisconsin)
Permafresh EFC	预催化 DMDHEU 基耐久性熨烫系统	Sequa(Chester, South Carolina)
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2$	催化剂	Occidental Chemical
Discores LFR	自催化 DMDHEU 基耐久性熨烫系统	Callaway Chemical(Columbus, Georgia)
Mykon HD	高密度聚乙烯织物柔软剂	Sequa Chemicals(Chester South Carolina)
Discosoft NIP	高密度聚乙烯织物柔软剂	Callaway Chemicals(Columbus, Georgia)
Protosil NYS	硅烷基织物柔软剂	Sybron(Wellford, South Carolina)
Discosoft WRS	硅烷基织物柔软剂	Callaway Chemicals(Columbus, Georgia)
Wet 16	润湿剂	Sequa Chemicals(Chester South Carolina)
Callaterge CNN	润湿剂	Callaway Chemicals(Columbus, Georgia)
甘油	柔软剂	Aldrich(Milwalkee, Wisconsin)
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	pH 调节剂	Aldrich(Milwallkee, Wisconsin)

### 织物处理

#### 5 固化前整理

首先将棉织物浸在含交联剂、催化剂、润湿剂和织物柔软剂的整理浴中。用磷酸三钠调节该整理液的 pH。采用已知的两次浸液两次挤压法，在 Cromax 实验室浸染机的挤压辊间挤压浸渍后的织物样品。浸渍后织物的湿吸液率(wet pick-up)



在 70-77 % 范围，织物在 85 °C 干燥 5 分钟，然后在 Mathis 固化箱内固化。

除非特别指出，处理后的棉织物在 185 °C 固化 3 分钟。

### 成衣整理

- 5 将棉织物裁制成 30 × 9 英寸的裤腿。将约 15 磅的成衣放入加有整理溶液的 Unimac 设备中。设备运转 8 分钟，脱液 1 分钟。浸渍的成衣脱水 37 秒，以保持 ~70 % 湿吸液率。处理后的成衣在 50 磅 Huebsch 烘干机内滚动烘干 12 分钟，达到 ~13 % 湿含量。在专门的蒸汽熨烫设备中选用长周期熨烫这些成衣。最后，在 Despath Model LT2-12 固化炉内，在特定温度下处理这些成衣。

10

### 纸的处理

- 15 首先将纸切割成 25 × 25 厘米的片。每一片浸在含酸和催化剂(次磷酸钠)(酸与催化剂比值为 2:1w/w)的溶液中。浸渍后的纸在两个挤压辊之间，在 40psi 下挤压除去过量的溶液，然后在转鼓烘干机中于 80 °C 烘干以防卷曲。处理后的片在强制通风箱内固化，然后在水中漂洗 15 分钟，除去未反应的酸和催化剂，最后在 80 °C 干燥。

### 织物性能的评价

- 20 根据下面的标准方法评价整理后的棉织物的公定折皱回复角(WRA)、耐久熨烫(DP)率、抗张强度、抗撕裂强度和耐屈曲磨损性：WAR：AATCC 试验法 66-1990；DP 率：AATCC 试验法 124-1992；抗张强度：ASTM 试验法 D5035-90；抗撕裂强度：ASTM 试验法 D1424-83；和耐磨损性：ASTM 试验法 D3885-92。评价一次家用洗涤/烘干周期(HLWD)后织物的所有性能。还评价了在不同家用洗涤/烘干周期次数后整理的织物性能。根据 AATCC 标准法 124-1992 进行家用洗涤步骤。
- 25

### 纸的性能评价

- 30 根据下面的 TAPPI 标准法：T404 om-87、T456 om-87、T489 om-86 和 T511 om-88，分别评价纸的干抗张强度、湿抗张强度、湿硬挺度和耐折度(MIT 试验机)。测量纸张加工方向上的机械性能。测量垂直加工方向的尺寸稳定性(DS)。1.5 × 10 厘米的纸带在 50 % 相对湿度下调节 24 小时，然后测定纸带的长度。将纸带浸在水中 24 小时，然后测定浸渍后的纸带长度。浸渍前的纸带长度减去浸渍后纸



带长度，可计算出线性的尺寸变化(L)。用下面公式可计算尺寸稳定性：

$$DS = [(L_u - L_t) / L_u] \times 100 \%$$

其中， $L_u$  和  $L_t$  是未处理纸带和用酸溶液处理后纸带的线性尺寸变化。每种纸样品测 10 个试样，获得平均 DS。

5

### 新的耐久性熨烫整理操作：固化前整理

表 1 所示为不同马来酸三元共聚物/柠檬酸比值的整理液配方。各整理溶液的羧基浓度约等于 8 % CA。由酸碱滴定测定 TPMA 的羧基浓度。用含有 4 %  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  的整理溶液处理棉织物。

10 用表 2 溶液处理的织物的性能列于表 3。这些数据表明，TPMA/CA 羧基摩尔比值为 1:1.45(17/83 重量比)的整理溶液可提供最大 WRA 和优良的强度保持率。

表 2

织物整理溶液

样品	TPMA/CA(COOH 摩尔比)	CA 羧基摩尔 %	CA 重量 %
A1	1:0	0	0
A2	1:0.5	33	34
A3	1:1	50	51
A4	1:2	67	68
A5	1:3	75	76
A6	1:3.5	78	79
A7	1:4	80	81
A8	1:4.5	82	83
A9	1:5	83	84
A10	0:1	100	100



表 3

干的棉织物的 WRA、抗撕裂强度和抗张强度保持率

样品	TPMA/CA COOH 摩尔比	WRA(度) (W+F)	抗撕裂强度(%)		抗张强度(%)	
			W	F	W	F
A1	1:0	243	59	46	76	56
A2	1:1	255	57	43	70	49
A3	1:2	247	58	44	66	44
A4	1:3	157	56	43	65	44
A5	1:3.5	259	56	42	66	46
A6	1:4	257	56	42	64	47
A7	1:4.5	261	56	43	67	48
A8	1:5	253	56	44	64	46
A9	0:1	258	57	43	66	43
对照	0	162	100	100	100	100

没有柔软剂下比较 TPMA/CA 与 BTCA 和 DMDHEU

- 5 表 4 所示为新的耐久性熨烫整理系统与 BTCA 和 DMDHEU 的比较, TPMA 提供了优于 DMDHEU 的 WRA 和织物强度, 能与 BTCA 相媲美的 WRA 和织物强度。

表 4

整理液配方和用不同整理系统整理的棉织物的性能

样品	整理系统	总整理浓度 (%, owf)	催化剂浓度 (%, owf)	固化温度 (°C)	固化时间 (分钟)	WRA (W+F) 度	抗撕裂强度保持率(%)		抗张强度保持率(%)	
							W	F	W	F
B1	TPMA/CA (pH2.11) <sup>A</sup>	8.0	4.0	185	3.0	264	52	41	68	42
B2	TPMA/CA (pH2.45) <sup>A</sup>	8.0	4.0	185	3.0	262	51	42	66	50
B3	BTCA	6.2	4.0	180	1.5	262	60	47	63	44
B4	DMDHEU	8.0	自催化	170	3.0	234	36	31	43	31

- 10 A: TPMA/CA 配方含 1:4.5TPMA/CA 的羧基摩尔比。用 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 调节 TPMA/CA 溶液的 pH 至 2.45。使用 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 作为 TPMA/CA 和 BTCA 液的催化

剂。

B: 永久新鲜的(Permafresh) EFC(自催化的耐久性熨烫整理)用于 DMDHEU 系统。

### 加入织物柔软剂的效果

5 用 TPMA/CA 系统处理的棉织物性能与在织物柔软剂和润湿剂存在下用 DMDHEU 处理的性能作了比较。用磷酸三钠将 TPMA/CA 系统的 pH 调节至 2.4 和 2.7。TPMA/CA、BTCA 和 DMDHEU 的整理配方列于表 5。

10 表 6 列出了用不同系统处理的棉织物的固化温度、固化时间、WRA、DP 率、抗张强度、抗撕裂强度和耐屈曲磨损。用 pH 为 2.4 和 2.7 的 TPMA/CA 配方整理的两个织物样品表明，其 WRA 和 DP 率大大高于用 DMDHEU 系统整理的织物，其抗张强度和抗撕裂强度可以和用 DMDHEU 整理的织物相媲美。pH 为 2.7 的 TPMA/CA 整理液比 pH 为 2.4 的同样整理液有更高的织物抗张强度和抗撕裂强度。用 TPMA/CA(pH=2.7)处理的织物的耐屈曲磨损性可与用 DMDHEU 处理的相媲美。

15 表 7 列出了 30 次家庭洗涤/烘干周期(HLWD)后整理的棉织物的抗张强度保持率、抗撕裂强度保持率和耐屈曲磨损性。观察到 30 次 HLWD 周期后，用两种 TPMA/CA 配方整理的织物，其抗张强度、抗撕裂强度和耐屈曲磨损性优于用 BTCA 和 DMDHEU 整理的织物。

表 5

TPMA/CA、BTCA 和 DMDHEU 系统的配方

配方	组分	溶液浓度(%), w/w
TPMA/CA (pH2.4)	TPMA(100%)	2.0
	CA	9.4
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6.8
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	1.5
	Mykon HD	3.0
	Wet 16	0.2
TPMA/CA (pH2.7)	TPMA(100%)	2.0
	CA	9.4
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6.8
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	3.0
	Mykon HD	3.0
	Wet 16	0.2
BTCA	BTCA	8.6
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6.8
	Mykon HD	3.0
	Wet 16	0.2
DMDHEU	(Permafresh) EFC	11.4
	Mykon HD	3.0
	Protosil NYS	3.0
	Wet 16	0.2
	水	82.4

表 6

洗涤前，在柔软剂存在下，用不同系统整理的棉织物的公定折皱回复角、抗张强度保持率、抗撕裂强度保持率和耐屈曲磨损性

样品	整理系统	固化温度 (°C)	固化时间 (分钟)	WRA (W+F) 度	DP 率	抗撕裂强度保持率(%)		抗张强度保持率(%)		耐屈曲磨损性	
						W	F	W	F	W	F
C1	TPMA/CA (pH=2.4)	185	3.0	285	4.1	93	75	65	44	176	750
C2	TPMA/CA (pH=2.7)	185	3.0	283	4.1	97	83	62	46	228	880
C3	BTCA	180	2.0	303	4.2	99	74	62	43	174	680
C4	DMDHEU	170	3.0	261	3.6	100	77	53	43	226	824
对照	-	185	3.0	176	1.0	100	100	100	100	338	1317

5

表 7

不同系统处理 30 次 HLMD 周期后，棉织物的抗强度保持率、抗撕裂强度保持率和耐屈曲磨损性

样品	整理系统	抗撕裂强度保持率(%)		抗张强度保持率(%)		耐屈曲磨损性	
		W	F	W	F	W	F
C1	TPMA/CA (pH=2.4)	73	70	63	52	221	1082
C2	TPMA/CA (pH=2.7)	75	71	64	55	343	1119
C3	BTCA	64	59	64	49	195	923
C4	DMDHEU	56	55	54	49	229	820

整理后的棉织物的耐洗性

10 表 8 和 9 列出了棉织物经不同整理系统处理后的耐洗性。30 个洗涤/烘干周期后，TPMA/CA 处理的织物的 WRA 仍比 DMDHEU 处理织物高 20 度(表 8)。洗涤/烘干过程后，TPMA/CA 处理的织物的外觀光滑度也高于用 DMDHEU 处理的织物(表 9)。这些数据表明，30 个 HLWD 周期后，TPMA/CA 系统处理的棉织物显示满意的耐洗性，能保持高于 DMDHEU 处理织物的 DP 性能和机械强度。

表 8

30 个 HLWD 周期中不同整理系统处理的棉织物的 WRA

样品	整理系统	HLWD 周期次数				
		0	5	10	20	30
C1	TPMA/CA(pH=2.4)	285	276	263	255	250
C2	TPMA/CA(pH=2.7)	283	267	250	249	247
C3	BTCA	303	281	266	262	262
C4	DMDHEU	261	245	247	226	226

5

表 9

30 个 HLWD 周期中不同整理系统处理的棉织物的 DP 率

样品	整理系统	HLWD 周期次数				
		0	5	10	20	30
C1	TPMA/CA(pH=2.4)	4.1	3.9	3.7	3.4	3.4
C2	TPMA/CA(pH=2.7)	4.1	3.6	3.4	3.3	3.2
C3	BTCA	4.2	3.8	3.7	3.6	3.5
C4	DMDHEU	3.6	3.1	3.1	3.0	3

整理后的棉织物的性能：成衣

表 10 列出了用于成衣整理的 TPMA/CA 系统和 DMDHEU 系统的整理配方。

10

表 11 中比较了用 TPMA/CA 系统处理的棉质长裤和用 DMDHEU 类系统处理的成衣的性能。数据很清楚地表明：用 TPMA/CA 系统处理的成衣，其耐折皱性和机械性能(抗张强度，抗撕裂强度和耐屈曲磨损性)均优于用常规 DMDHEU 类整理系统处理的成衣。

表 10

用于成衣整理的 TPMA/CA 和 DMDHEU 系统的配方

整理系统	组分	溶液浓度(%), w/w
TPMA/CA (pH=2.4)	TPMA(100%)	2.0
	CA	9.4
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6.8
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	1.5
	Mykon HD	~3.0
	Discosoft WRS	4.0
	Wet 16	0.2
TPMA/CA (pH=2.7)	TPMA(100%)	2.0
	CA	9.4
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6.8
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	~3.0
	Mykon HD	3.0
	Discosoft WRS	4.0
	Wet 16	0.2
DMDHEU	Discores LFR	12.0
	Discosoft NIP	3.0
	Discosoft WRS	4.0
	Callaterge CNN	0.1

表 11

用不同整理系统处理的成衣的性能比较

样品	固化温度 (°C)	固化时间 (分钟)	调整后折皱回复角 (W+F,度)		抗撕裂强度 保持率(%)		抗张强度 保持率(%)		耐屈曲 磨损性	
			洗涤前	10个HLWD 周期后	W	F	W	F	W	F
TPMA/CA (pH=2.4)	165	8	327	290	54	39	78	76	110	677
TPMA/CA (pH=2.7)	165	8	322	291	53	47	83	83	146	795
	165	10	327	287	59	42	84	84	107	598
	170	6	330	282	57	41	74	79	120	736
DMDHEU	160	8	290	274	38	32	57	53	102	443
对照	-	-	198	-	100	100	100	100	309	467

处理后的牛皮纸的性能

5 牛皮纸用含总浓度为 6 %，但柠檬酸(CA)和聚(马来酸)(PMA)比例不同以及催化剂的溶液处理。处理后的样品纸在 170 °C 固化 2 分钟。表 12 中列出了用不同 CA/PMA 比值的溶液处理后的牛皮纸的干抗张强度(D)、湿抗张强度(W)、湿抗张强度百分数( $[W/D] \times 100$ )。这种处理对纸的干强度几乎没有影响。然而处理后纸的湿强度明显增强。通过混合 CA 和 PMA 处理后纸的性能得到增强。当酸溶液含有 20 % PMA 时，湿强度保持率从 51.2 % 提高到 63.1 %。进一步提高酸混合物中 PMA 量，对处理后纸的湿性能没有太大的影响。发现处理后的纸的耐折性下降。

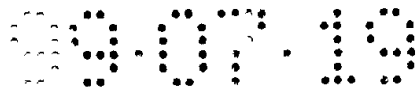


表 12

用不同 CA/PMA 比例的溶液处理后并化 170 °C 固化 2 分钟后  
牛皮纸的干强、湿强、湿强保持率和耐折性

CA-PMA 比值 (W/W)	对照*	1:0	4:1	2:1	1:1	1:2	1:4	0:1
总酸中的 PMA % (W/W)	-	0	20	33	50	67	75	100
干强度(千克)	7.53	7.66	7.24	7.35	7.25	7.59	7.65	7.79
湿强度(千克)	0.67	3.92	4.57	5.07	5.19	5.55	5.75	5.99
W/D(%)	13.8	51.2	63.1	69.0	71.6	73.1	75.2	76.9
耐折性	327	31	16	8	7	6	6	6

\*对照组用水处理，在相同温度下固化。

5

### 总酸浓度的影响

牛皮纸样品用含混合 PMA 和 CA(CA-PMA 比值为 4:1)以及催化剂的溶液处理。总酸浓度在 0.5-8.0 % (W/W)范围。处理后的样品纸在 170 °C 固化 2 分钟。干抗张强度、湿抗张强度、湿强度保持率百分数、尺寸稳定性和耐折性列于表 11。由表 11 可知，提高总酸量会显著提高处理后的纸的湿强度、湿强度保持率和尺寸稳定性。纸的湿性能的提高伴随着耐折性的明显下降，尤其是在加入大量酸时。在加入较少量酸，如用总酸浓度为 2 % 的溶液处理纸时耐折性没有明显损失，同时能适当提高纸的湿性能(表 13)。

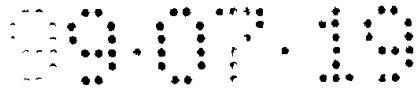
10

表 13

用不同浓度的 CA/PMA 溶液\*处理牛皮纸，并在 170 °C 固化 2 分钟后，其干强度、湿强度、湿强度保持率、尺寸稳定性和耐折性

纸性能	总酸浓度(%, W/W)						
	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
干强度(千克)	7.53	7.18	7.08	7.34	7.61	7.24	7.62
湿强度(千克)	1.04	1.48	1.62	2.56	3.68	4.57	5.10
W/D%	13.8	20.6	22.9	34.9	48.4	63.1	66.9
尺寸稳定性(%)	9.1	12.8	20.5	31.8	43.0	50.2	58.7
耐折性(时间)	327	319	285	172	36	19	7

15



\*所有溶液的 CA/PMA 比为 4:1，含有催化剂。

### 柔软剂的作用

通过在酸溶液中加入柔软剂(如甘油)可以提高处理后纸的耐折性。表 14 中所列为用有甘油和没有甘油的两种 CA/PMA 溶液处理后的纸的干抗张强度、湿抗张强度、湿抗张强度保持率和耐折性。数据表明：使用甘油后稍微降低处理后纸的湿强度，但明显提高了耐折性。

表 14

用有柔软剂和没有柔软剂的 CA/PMA 溶液\*处理牛皮纸，并在 170 ℃ 固化 2 分钟后，其干强度、湿强度、湿强度保持率、尺寸稳定性和耐折性

10

甘油浓度 (%, W/W)	干强度 (千克)	湿强度 (千克)	W/D (%)	耐折性	尺寸稳定性
0.0	7.41	5.48	74.0	6	71.7
20.0	6.88	3.31	48.1	205	41.3

\*两种溶液的总酸浓度相同，为 6%，CA-PMA 比值相同，为 2:1。