



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1777509 B

(45) 授权公告日 2011.07.20

(21) 申请号 200480011035. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2004.03.15

B32B 27/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

10/421,057 2003.04.23 US

US 6641829 B1, 2003.11.04, 第5栏第4行-第29行、第59行, 第10栏第14行.

(85) PCT申请进入国家阶段日

WO 0194687 A2, 2001.12.13, 说明书的第4页第24行-第6页第16行, 第9页第9行-16行, 第14页第5行-第16行, 第20页第5行-第31页第15行.

2005.10.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/007923 2004.03.15

(87) PCT申请的公布数据

W02004/094715 EN 2004.11.04

US 5709870 A, 1998.01.20, 第1栏第3行-第5行, 第4栏第31行-第51行.

(73) 专利权人 美利肯公司

审查员 周述江

地址 美国南卡罗来纳州

(72) 发明人 J·克赖德尔 S·李

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

用交联粘合剂体系局部应用银基整理剂改进高温洗涤耐久性的织物

(57) 摘要

本发明提供局部应用银离子处理(例如像磷酸铝这样的离子交换化合物、玻璃和/或沸石)的织物在高温洗涤耐久性和褪色水平上的改进。这样的固体化合物通常由于其固体性质易于褪色,典型地易于从局部表面应用中脱除,特别是在高温下洗涤时。本发明的处理要求存在特定的交联粘合剂,其可以作为银离子外涂层,也可以作为与银离子抗菌化合物混合的交联粘合剂的(填充)组分。另外,可以利用特定的金属卤化物添加剂(优选基本无钠离子)来防止典型的这种银离子配方的褪色。结果,高温洗涤耐久性、褪色水平或二者可以提高到这样一种程度,即很多次标准洗涤和干燥之后,发明的处理并不会以任何可察觉的量损耗,处理的颜色基本上保持与最初应用时相同。本发明还包括了特别的处理方法以及经处理的织物。

1. 一种具有表面且部分表面用不导电的整理剂涂覆的织物基质,其中所述的整理剂包括至少一种选自银磷酸锆的含银离子的化合物和至少一种选自聚氨酯粘合剂的交联粘合剂材料,且所述交联粘合剂材料用选自环氧树脂基化合物的交联剂交联。

2. 根据权利要求 1 所述的织物基质,其中银离子释放保持水平至少为 80%。

3. 根据权利要求 1 所述的织物基质,其中所述的交联粘合剂用至少一种 WPE 小于 500 的选自环氧树脂基化合物的交联剂交联。

4. 根据权利要求 3 所述的织物基质,其中所述的交联剂具有小于 250 的 WPE。

5. 一种具有表面且部分表面用不导电的整理剂涂覆的织物基质,其中所述的整理剂包括至少一种选自银磷酸锆的含银离子的化合物和至少一种选自聚氨酯粘合剂的交联粘合剂材料,且所述的交联粘合剂材料用选自环氧树脂基化合物的交联剂交联;其中所述的涂覆织物根据 AATCC 测试方法 100-1993 在暴露 24 小时后显示出对金黄色葡萄球菌的对数杀灭率至少为 1.5,其中所述的对数杀灭率在至少洗涤 10 次后测量,所述洗涤是在至少 120° F 下根据作为改进的 AATCC 测试方法 130-1981 部分的洗涤程序进行。

6. 根据权利要求 5 所述的织物基质,其中所述的交联粘合剂用至少一种 WPE 小于 500 的选自环氧树脂基化合物的交联剂交联。

7. 根据权利要求 6 所述的织物基质,其中所述的交联剂具有小于 250 的 WPE。

8. 一种具有表面且部分表面用整理剂涂覆的织物基质,其中所述的整理剂包括至少一种选自银磷酸锆的含银离子的化合物、至少一种选自聚氨酯粘合剂的交联粘合剂材料和至少一种含卤离子的化合物;其中所述的交联粘合剂材料用选自环氧树脂基化合物的交联剂交联,其中卤离子与银离子的摩尔比在 1 : 10 至 5 : 1 的范围内,并且其中所述的整理剂基本无碱金属离子。

9. 根据权利要求 8 所述的织物基质,其中所述的整理剂基本无钠离子。

10. 根据权利要求 8 所述的织物基质,其中所述的交联粘合剂用至少一种 WPE 小于 500 的选自环氧树脂基化合物的交联剂交联。

11. 根据权利要求 10 所述的织物基质,其中所述的交联剂具有小于 250 的 WPE。

用交联粘合剂体系局部应用银基整理剂改进高温洗涤耐久性的织物

技术领域

[0001] 本发明涉及对局部应用银离子处理（例如像磷酸铝这样的离子交换化合物、玻璃和 / 或沸石）的织物在高温洗涤耐久性和褪色水平上的改进。这样的固体化合物由于其固体性质通常易于褪色，典型地易于从局部表面应用中脱除，特别是在高温下洗涤时。本发明的处理需要存在特定的交联粘合剂，可以作为银离子保护涂层，也可以作为与银离子抗菌化合物混合的交联粘合剂的填充（padded-on）组分。另外，可以利用特定的金属卤化物添加剂（优选基本不含钠离子）来防止典型的这种银离子配方的褪色。结果，高温洗涤耐久性、褪色水平或二者可以提高到这样一种程度，即很多次标准洗涤和干燥之后，发明的处理并不会以任何可察觉的量损耗，并且处理的颜色基本保持与最初应用时相同。本发明还包括了具体的处理方法以及经处理的织物。

[0002] 背景技术

[0003] 近年来，人们对潜在的日常暴露引起细菌污染的危害给予了大量关注。这种关注值得注意的例子包括由于快餐厅的半生牛肉中发现的大肠杆菌 (*Eschericia coli*) 的某些菌株导致的食物中毒的致命后果；半生和未清洗的禽类食品引起的致病沙门氏菌 (*Salmonella*) 污染；以及归因于金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、肺炎克雷白杆菌 (*Klebsiellapneumoniae*)、酵母和其它单细胞生物体的疾病和皮肤感染。随着消费者对这一领域的关注日渐增加，制造商已经开始向各种家用产品和物品中引入抗菌剂。例如，某些品牌的聚丙烯砧板、液体肥皂等均含有抗菌化合物。用于这些物品最常见的抗菌剂是三氯生。尽管这种化合物与液体或聚合介质的结合相对简单，但是已证明包括纺织品和纤维在内的其它基质较难结合。长久以来需要为纺织品表面，尤其是在衣料和薄膜表面上提供有效、耐用和持久的抗菌特性。提出的这种应用用三氯生极难实现，尤其是当必须具有洗涤耐久性时（三氯生很容易从任何表面上洗掉）。而且，尽管已证明三氯生作为抗菌化合物有效，但是将其暴露于氯漂，即便没有脱除，也大大降低了效力，这使得其在服装用途的纤维、薄膜和织物上的应用高度不理想。而且，有市售的包括与三氯生共挤出的丙烯酸和 / 或醋酯纤维的纺织品产品（例如 Celanese 出售的名为 Microsafe™ 的醋酯织物，以及 Acordis 以商品名 Amicor™ 出售的丙烯酸纤维）。然而，这种应用局限于这些纤维类型；它对于聚酯、聚酰胺、棉、斯潘德克斯等织物并在其中不会特别地起作用。而且，这种共挤出工序非常昂贵。

[0004] 最近已开发了含银的无机杀菌剂，并在多种不同基质和表面上及内部作为抗菌剂使用。特别地，这种杀菌剂适于结合在熔纺合成纤维内，如未审查的日本专利申请第 H11-124729 号中所教导，提供选择性地和内在具有抗菌特性的某种织物。而且，为了在织物和纱线表面上应用这种专门的杀菌剂，已经做了尝试，从耐用性的观点来讲很少成功。用这种化合物的局部处理作为在织物或纱线基质上的耐久性整理或涂覆从未取得成功应用。尽管这种银基试剂提供优异、耐久抗菌的性能，目前为止这是现有技术中提供持久、耐洗的银基抗菌纺织品唯一可采用的方式。但是，由于与这种化合物从纤维自身内向其表面迁移

的特性有关,需要大量的银基化合物以提供足够的抗菌活性,制造这种熔纺纤维昂贵。局部涂覆对于纺织品和薄膜的应用是所希望的,尤其是对目标织物或薄膜进行整理之后。这种局部工序使得可以对织物的单根纤维在机织、针织等之前或之后进行处理,以便不改变其物理性质为目标纱线提供更大的通用性。然而,这种涂覆,尤其是对于衣料,必须证明是耐洗涤的,尤其是高温洗涤程序(更快清洗,以及增加的细菌和/或其它微生物污染的机会),使其在功能上可接受。而且,为了避免某些问题,非常希望这样的金属化处理在目标织物、纱线和/或薄膜表面上是不导电的。过去,在金属和金属离子的存在下,还没有得到这种耐洗的不导电涂层。因此这种改进在纺织品、纱线和薄膜技术上提供了重要进步。尽管抗菌活性是发明的金属处理的织物、纱线或薄膜的一个期望的特性,但是这并不是发明的物品的必要性能。气味降低、保暖、清晰的色彩、褪色减少、改进的纱线和/或织物强度、耐尖锐边缘等,均为可以给予这一发明的经处理的纱线、织物或薄膜的用户单独或组合的性能。

[0005] 而且,由于银离子本身的氧化,银离子基化合物的局部应用通常表现出美学上令人不快的褪色。典型地,在暴露于大气条件期间或之后许多色调(从黄色到灰色到黑色)是显著的。因此,仍需要提供对这种局部处理的改进。到目前为止,褪色的困难已得到关注,但是仍未解决。

发明内容

[0006] 因此本发明的目的是提供一种用高度耐洗涤、抗菌的含银离子的处理对纺织品进行有效处理的简单方式。本发明的另一目的是提供美学上令人愉悦的经金属离子处理的纺织品,其在高温洗涤程序中高度耐洗涤,基本上不褪色,对皮肤无刺激,并且提供抗菌和/或气味控制性能。因此,本发明包括具有表面且部分表面用整理剂涂覆的不导电织物基质,其中所述的整理剂包括至少一种选自银磷酸锆、银沸石、银玻璃及其任何混合物的含银离子的化合物,和至少一种交联粘合剂材料;其中,任选地,所述经处理的织物表现出至少5%的银离子释放保持水平,可用银离子的起始量根据磷酸盐缓冲液对比测试测量至少为1000ppb,其中所述的银离子释放保持水平在洗涤至少10次后测量,所述洗涤在至少120°F下根据作为改进的AATCC测试方法130-1981的一部分的洗涤程序进行。本发明还包括具有表面且部分表面用不导电的整理剂涂覆的织物基质,其中所述的整理剂包括至少一种选自银磷酸锆、银沸石、银玻璃及其任何混合物的含银离子的化合物,和至少一种交联粘合剂材料;其中所述的涂覆织物暴露24小时之后表现出对金黄色葡萄球菌的对数杀灭率根据AATCC测试方法100-1993至少为1.5,其中所述的对数杀灭率在洗涤至少10次后测量,所述洗涤在至少120°F下根据作为改进的AATCC测试方法130-1981的一部分的洗涤程序进行。本发明进一步包括具有表面且部分表面用整理剂涂覆的织物基质,其中所述的整理剂包括至少一种选自银磷酸锆、银沸石、银玻璃及其任意混合物的含银离子的化合物,至少一种选自至少一种聚氨酯粘合剂、至少一种丙烯酸粘合剂及其任意混合物的交联粘合剂材料,和至少一种含卤离子的化合物,其中卤离子与银离子的摩尔比在1:10至5:1的范围内,并且其中所述的整理剂基本没有碱金属离子。

[0007] 本领域普通技术人员应当理解,上文提及的洗涤耐久性测试是标准的,并非规定为必需的,或者对本发明进行限定。这样的测试方法仅仅提供了一个标准,即根据其进行10次洗涤后,发明的经处理基质的不导电金属整理剂的损失量不可察觉。

[0008] 现有技术中还没有公开、使用或明确提出这样一种特定的处理基质或其制造方法。最接近的技术是以 X-STATIC®商品名出售的产品,其作为一种无电镀银涂层的织物制品。这样的织物是高度导电的,并用于净电耗散。并且,涂层可选地作为可除去的银粉整理剂在多种表面上存在。上文提到的对于 Kuraray 的日本专利公开局限于通过熔纺纤维技术将银基化合物结合在内的纤维。目前还没有提及或暗示要求保护这样一种耐洗涤的局部处理。

[0009] 任何织物可以用作本申请的基质。因此,天然(棉、羊毛等)或合成纤维(聚酯、聚酰胺、聚烯烃等)均可以构成目标基质可以通过其本身或以合成材料、天然材料或混合材料或两种类型材料的任何组合或混合物构成目标基质。对于合成型,举例来说,并非规定加以任何限定,聚烯烃例如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯,卤化聚合物例如聚氯乙烯,聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚酯/聚醚,聚酰胺例如尼龙6和尼龙6,6,聚氨酯,聚芳酰胺例如来自杜邦(DuPont)的 KEVLAR®和 NOMEX®,以及均聚物、共聚物或这样单体的任何组合的三元共聚物等,均可以在本发明中使用。特别是由于这种交联体系提供的表面改性,用本发明的交联粘合剂体系特别优选尼龙6、尼龙6,6、聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯(聚酯)。因而,最优选机织织物作为这些纤维的基质,针织结构和无纺的也有可能,只是程度较低。另外,目标织物可以用任意数的不同薄膜涂覆,包括下文更详细列举的薄膜。而且,基质可以使用任何类型的着色剂例如聚氧化烯着色剂,以及颜料、染料、染色剂等进行染色或着色,以便为最终用户提供其它美学特性。目标织物或纱线上和/或内也可以存在其它添加剂,包括抗静电剂、增亮化合物、成核剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、填料、耐久压烫整理剂、柔化剂、润滑剂、固化促进剂等。发明织物尤其需要的任选或补充整理剂是提高织物可湿性和可洗性的去污剂。优选的去污剂包括为聚酯表面提供亲水性的去污剂。另外,用这样的改性表面,织物通过芯吸湿气,使穿戴者更加舒适。美国专利 3,377,249;3,540,835;3,563,795;3,574,620;3,598,641;3,620,826;3,632,420;3,649,165;3,650,801;3,652,212;3,660,010;3,676,052;3,690,942;3,897,206;3,981,807;3,625,754;4,014,857;4,073,993;4,090,844;4,131,550;4,164,392;4,168,954;4,207,071;4,290,765;4,068,035;4,427,557和4,937,277中可以找到本发明期望的优选去污剂。因此,这些专利在此引入作为参考。另外,其它潜在的添加剂和/或整理剂可以包括憎水碳氟化合物及其衍生物、硅氧烷、蜡和其它类似的防水材料。

[0010] 特别处理必须包括至少一种类型的含银离子化合物,或其不同类型的混合物。术语含银离子的化合物所包括的化合物可以是离子交换树脂、沸石,或是可能取代的玻璃化合物(其在其它阴离子种的存在下释放出其上结合的特定金属离子)。本发明优选的含银离子化合物是 Milliken & Company 提供的商品名为 ALPHASAN®的抗菌银磷酸锆。本发明其它潜在优选的含银离子抗菌剂是银沸石,例如可从 Sinanen 得到的商品名为 ZEOMIC® AJ,或者银玻璃例如可从 Ishizuka Glass 得到的商品名为 IONPURE®,均可以除优选物之外使用或作为其替代品使用。通常,这样的金属化合物以特定处理组合物总重量约 0.01 至约 40%的量加入;更优选约 0.05 至约 30%;最优选约 0.1 至约 30%。优选地,该金属化合物的存在量为约 0.01 至约 5% owf,优选约 0.05 至约 3% owf,更优选约 0.1 至约 2% owf,最优选约 1.0% owf。处理本身包括任何许多必需的粘合剂、用于这种粘

合剂的交联剂、匀染剂、胶粘体、增稠剂等,以约 0.01 至约 10% owf 的量加入到基质。尤其有趣的是抗污再沉积聚合物,例如可从 Milliken&Company 得到的某些乙氧基化聚酯 PD-92 和 DA-50,或可从 Clariant 得到的 MILEASE®。

[0011] 交联的粘合剂材料为发明的纱线提供高度有益的耐久性。该成分优选为聚氨酯基粘合剂,尽管例如耐久压烫类树脂或丙烯酸类树脂的其它类型也可以尤其是与减少褪色的任选卤离子添加剂结合使用。此处使用的交联剂可以选自脲基类型、封端异氰酸酯、环氧树脂基化合物、蜜胺-甲醛、烷氧基烷基蜜胺及其任意混合物。本发明特别优选多官能交联剂。这样的化合物通常具有平均每个分子至少三个反应基团,因此使得对更强和更可靠的交联能力可以有更高的效力和密度。本发明中有用的具体类型的交联剂包括(括号内为这种具体类型的非限制性例子)改性亚乙基脲(例如来自 Freedom Textile Chemical 的固体含量约 44% 的 FREEREZ® PFK),封端异氰酸酯(例如 Mitsubishi International Corporation 的固体含量约 36% 的 REPEARL® MF)、聚异氰酸酯(例如 Bayer 的固体含量约 99.8% 的 BAYHYDUR® 302)、环氧树脂(例如 Resolution Performance Products 的固体含量约 55% 的 EPIREZ® 5003)、蜜胺-甲醛缩合物(例如 Noveon 的固体含量约 80% 的 AEROTEX® M3)、甲基化蜜胺-甲醛(例如 Cytec Industries 的固体含量约 98% 的 CYMEL® 301)和六甲氧基甲基蜜胺(例如固体含量约 80% 的 CYMEL® 385)和碳二亚胺。环氧树脂对于该用途尤其有效。作为例子,EPIREZ 型(如上文所列)如以上提及,对于更强的交联能力具有三官能度,因此对于这些期望的特性异常好。另外可选地,具有每单位重量高浓度反应基团的双官能交联剂也是可能的。例如,含有一克当量环氧化物的一定的树脂重量(克)(也称为 WPE)表征环氧化物反应基团的浓度。上述 EPIREZ 5003 的 WPE 为 200,如所指出的,为高度有效的。WPE 测量为 500 或更低的这种树脂、环氧树脂或其它树脂将因此适用于本发明。更优选的是 WPE 低于约 250 的树脂。

[0012] 通常催化剂对于实现目标粘合剂材料的适当交联是必需的,除非交联剂是自催化的(如上文中的 REPEARL®、EPIREZ®和 BAYHYDUR®型)。优选上述环氧树脂。尽管以下实施例中为了这一目的使用了 King Industries 的 NACURE® 2547 作为加入的化合物,可能的催化剂在数目上是相当广泛的。其它的类型包括例如氯化镁的路易斯酸化合物和叔胺(例如卞基二甲胺)。这种催化剂当存在于目标织物中时通常以交联剂重量 0.5-2% 的量存在(如果必须有这样的催化剂)。氯化镁(或其它非碱金属阳离子)可以因此以足够的量加入,如本文进一步所描述,以提供催化和减少褪色(例如如果需要的话,它可以起这样的双重作用)。

[0013] 本质上,通过将银粘附到目标纱线和/或织物表面,这种交联树脂用交联聚氨酯提供了高温耐洗性,到升高的温度并不会离解交联剂的程度,从而防止了在洗涤过程中粘合剂材料的脱除。由于粘合剂保留在原地,银离子活性抗菌剂也更容易保留,从而为这种高温应用提供了洗涤耐久性结果。

[0014] 选择的底物可以是包括织物中使用的任何典型来源的单根纤维或纱线的任何织物,包括天然纤维(棉、羊毛、麻、苧麻纤维、大麻、亚麻等)、合成纤维(聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚芳酰胺、醋酸酯、丙烯酸纤维等)、无机纤维(玻璃纤维、硼纤维等)及其任意混合物。优选聚酰胺/棉、聚芳酰胺、棉和聚酯。纱线或纤维可以为任何旦尼尔,可以是复丝或单丝

的,可以是假捻或加捻的,或者可以通过加捻、熔融等将多旦尼尔的纤维或长丝并入单纱线。目标织物可以由相同类型的上述纱线制成,包括其任意混合物。这样的织物可以为任何标准结构,包括针织、机织或无纺的形式。发明的织物可以用于任何适当用途,包括但不限于服装、室内装饰、床上用品、抹布、毛巾、手套、地毯、小地毯、毛织物、餐桌用布、酒吧长条桌布、织物袋、遮棚、车罩、船罩、帐篷等。发明的织物可以涂覆、印花、着色、染色等。

[0015] 使用含银离子的化合物例如 ALPHASAN®、ZEOMIC®或 IONPURE®作为优选化合物(尽管也可以使用提供银离子的任何相似类型的化合物)的优选工序,在浸轧浴中将其与粘合剂和交联剂混合,然后在高温下(即约 50°C 以上)将目标织物浸入其中。随后,根据织物终端应用的性质,将经处理的织物通过轧辊挤压,并在 160 至 400° F 的温度下干燥。

[0016] 在洗涤耐久性方面,通过最初对于这种含金属离子的化合物在织物表面上附着能力的理解所做的尝试,开发了这样的工序。这样,首先将 ALPHASAN®的样品从染料浴中排到目标聚酯织物表面。经处理的织物表现出优异的对数杀灭率特性;然而,一经用标准洗涤方法洗涤(例如 AATCC 测试法 130-1981),抗菌活性急剧降低。这种有希望的最初结果导致了发明的耐洗涤的抗菌处理,其中期望的含金属离子的化合物在目标织物表面上与粘合剂树脂混合或涂覆。最初确定适当的粘合剂树脂可以选自非离子耐久压烫粘合剂(即交联的粘合促进化合物,包括但不限于可从 Sequa 得到的商品名为 PERMAFRESH®的交联咪唑烷酮)或轻度阴离子粘合剂(包括但不限于丙烯酸类聚合物,例如 Rohm & Haas 的 RHOPLEX® TR3082)。其它非离子剂或轻度阴离子,包括蜜胺甲醛、蜜胺脲、乙氧基化聚酯(例如 Rhodia 提供的 LUBRILQX™)等也是可能的。然而,发现这种经处理的织物的洗涤耐久性(至少在银离子保持方面)有限。确定这种类型的应用需求有较大的耐久性。因此,对各种其它类型的先前这些对比处理进行了测量。最后,发现了某些聚氨酯粘合剂(例如优选来自 Noveon 的 FREECAT®和来自 Crompton Corporation 的 WITCOBOND®)和丙烯酸粘合剂(例如 BFGoodrich 的 HYSTRETCH®)使得粘附在目标织物表面的固体银离子化合物具有甚至更好的洗涤耐久性,下面将更详细地讨论。然而,用某些机织或针织物,仍然存在一些问题,特别是高温洗涤程序(例如 120° F 及更高)中的洗涤耐久性。因此,必须开发更稳定、更可靠、更不受高温影响的粘合剂体系。这导致了当前发明的当前交联粘合剂体系。

[0017] 在特定的局部应用过程中,优选在最初应用银离子化合物(优选 ALPHASAN®)之后,涂覆薄的交联聚氨酯基粘合剂树脂,以便为银离子基抗菌剂和/或气味减少处理提供期望的高温洗涤耐久性特性。采用这种特定的交联聚氨酯基粘合剂材料,经处理的织物的抗菌特性,即使在多达 10 次高温洗涤程序之后对于纤维仍然非常有效。

[0018] 与上述粘合剂树脂外涂覆相比,大多数情况下,同样可能并更为有效,但是提供耐洗涤、抗菌的经金属处理的织物表面的可接受的方法是应用来自浸轧浴混合物的含银离子的化合物/聚氨酯基粘合剂树脂,其后是轧辊绞出过量液体及其高温干燥。从抗菌活性的观点来看,这种组合的接触不如其它外涂覆有效,但是,它又仍然提供了具有可接受的抗菌益处的耐洗涤处理。该化合物/树脂的混合物还可以通过喷雾、浸渍、尽染等应用。尽管在此描述的或其后的所有实施例,发明实施例或对比实施例使用了这种浸轧浴方法,但该方

法决不是要限定本发明要求保护的范围。

[0019] 在褪色方面,注意到在暴露于大气条件后银离子局部处理有时容易发黄、发棕、发灰,并可能发黑。由于银离子通常与游离阴离子是高度反应性的,而且大多数与银离子反应的阴离子产生颜色,如果不完全防止一经银离子与游离阴离子相互作用便产生问题颜色的话,尤其是在染料浴液体中,则需要一种减弱的方式。因此,理论上说非常需要包括一种添加剂,其本身不褪色,不会有害地与交联粘合剂和 / 或银离子化合物发生反应,而且明显地,不受任何特定科学理论的束缚,与银离子以一种提供无色盐的方式发生反应。卤离子例如来自金属卤化物(如氯化镁)或氢卤酸(如 HCl) 提供了这样的结果,明显地,除了应当避免钠离子(其与银离子化合价相同,与银离子竞争与卤离子反应)的存在,因为这种组分阻止无色卤化银的产生,使游离银离子具有其后与不希望的阴离子发生反应的能力。因此这种单价钠离子(以及其它单价碱金属离子,有时例如钾、铯和铷)的存在不提供褪色减少的必要水平至所需的程度。通常,整理剂组合物中,尤其是溶剂(如水)中 1000ppm 或更大的钠离子量对于发明的局部应用处理的防止褪色是有害的。因此,当它任选地与本发明有关时,术语“基本不含钠离子”包含了这一阈值量。而且,如果在整理剂组合物中以充足的量存在时,二价或三价(和一些单价)金属卤化物抵消了钠离子暴露的一些影响。因此,钠离子或类碱金属离子在整理剂组合物中的存在量越高,则将其抵消到可以完全防止褪色的程度的金属卤化物(如氯化镁)的量越高。此外,所有与卤离子(作为例子,例如氯、溴、碘,最优选氯)结合的其它金属离子(二价、三价等,最优选二价例如镁),以及酸(HCl 及 HBr 等)是本发明中防止褪色的潜在添加剂。氯离子的量(浓度)应当根据与含银离子的化合物中可用游离银离子的摩尔比来测量。对于适当的活性,应当满足从 1 : 10(氯离子比银离子)至 5 : 1(氯离子比银离子)的比例范围;该范围优选为 1 : 2 至约 2.5 : 1。此外,可以加入与银离子的摩尔比更高量的金属卤化物,以抵消在整理剂组合物本身内任何过量的碱金属离子。

[0020] 下面更详细地讨论这些发明的织物处理(其是否耐洗涤、不褪色或二者)的优选实施方式。

具体实施方式

[0021] 下列实施例进一步说明本发明,但是应当认为这些实施例并限定本文所附的权利要求所定义的发明。除非另外说明,这些实施例中给出的份数和百分比均为重量。

[0022] 首先,制成 ALPHASAN® (Milliken & Company 提供的银离子基离子交换化合物)溶液,用于通过浸轧浴应用到目标织物的局部应用。这些溶液以及其对比如下:

[0023] 发明实施例 1

[0024] 组分 量(重量%)

[0025] 水 95.1

[0026] EPIREZ® 5003 0.12

[0027] Witcobond 293 4.04

[0028] Alphasan RC5000 0.69

[0029] 发明实施例 2

[0030] 组分 量(重量%)

[0031]	水	96.35
[0032]	EPIREZ® 5003	0.61
[0033]	Witcobond 281	2.49
[0034]	Alphasan RC5000	0.56
[0035]	发明实施例 3	
[0036]	<u>组分</u>	<u>量 (重量%)</u>
[0037]	水	96.35
[0038]	EPIREZ® 5003	0.61
[0039]	Witcobond 281	2.49
[0040]	Alphasan RC5000	0.56
[0041]	发明实施例 4	
[0042]	<u>组分</u>	<u>量 (重量%)</u>
[0043]	水	96.35
[0044]	EPIREZ® 5003	0.61
[0045]	Witcobond 293	2.49
[0046]	Alphasan RC5000	0.56
[0047]	发明实施例 5	
[0048]	<u>组分</u>	<u>量 (重量%)</u>
[0049]	水	96.35
[0050]	EPIREZ® 5003	0.61
[0051]	Witcobond 296	2.49
[0052]	Alphasan RC5000	0.56
[0053]	发明实施例 6	
[0054]	<u>组分</u>	<u>量 (重量%)</u>
[0055]	水	95.10
[0056]	EPIREZ® 5003	0.61
[0057]	Witcobond 736	4.17
[0058]	Alphasan RC5000	0.56
[0059]	发明实施例 7	
[0060]	<u>成分</u>	<u>量 (重量%)</u>
[0061]	水	94.67
[0062]	EPIREZ® 5003	0.39
[0063]	Witcobond 293	4.23
[0064]	氯化镁	0.01
[0065]	Alphasan RC5000	0.71
[0066]	对比实施例 1	
[0067]	<u>成分</u>	<u>量 (重量%)</u>
[0068]	水	95.27
[0069]	Witcobond 281	4.04

[0070]	ALPHASAN® RC5000	0.69
[0071]	对比实施例 2	
[0072]	<u>成分</u>	<u>量 (重量%)</u>
[0073]	水	95.27
[0074]	Witcobond 293	4.04
[0075]	ALPHASAN® RC5000	0.69
[0076]	对比实施例 3	
[0077]	<u>成分</u>	<u>量 (重量%)</u>
[0078]	水	95.27
[0079]	Witcobond 296	4.04
[0080]	ALPHASAN® RC5000	0.69
[0081]	对比实施例 4	
[0082]	<u>成分</u>	<u>量 (重量%)</u>
[0083]	水	95.27
[0084]	Witcobond 736	4.04
[0085]	ALPHASAN® RC5000	0.69

[0086] 然后将这些溶液通过浸轧和轧辊应用于样品织物 (如下文提及的着色), 得到约 85-90% owf 的吸液率。活性 ALPHASAN® 化合物在目标织物上的上染率约为 Alphasan 混合浓度的 55-65%, 在各织物表面上过量 800ppb。然后分析整理的样品和对比织物的许多不同性能, 主要是根据在一定次数洗涤之前和之后进行测量。对于以下各洗涤测试, 织物样品根据改进的 AATCC 测试法 130-1981 洗涤, 基本用装有温度控制器设置在 120+/-5° F 或者更高温度 140+/-5° F 洗涤的标准家用型洗衣机 (Sears Kenmore® 重载, 超容量)。漂洗温度设为冷水 (70+/-5° F)。对于中等负载, 在正常周期 (10 分钟洗涤周期; 28 分钟总周期) 使用量约 100g 的汰渍 (Tide) 洗衣粉。然后取出样品织物, 并在标准家用烘干机中棉的设置下干燥 10 分钟。以上产生的织物均没有表现出任何导电性。

[0087] 在洗涤耐久性方面, 将以上所有实施例应用于不同的织物样品, 并通过磷酸盐缓冲液对比测试来测试生物可用的银。为了抗菌对数杀灭率, 发明实施例 1 和 7 还应用于 Nomex 和尼龙 / 棉混纺织物。

[0088] 表面可得的银测试测量了从基质表面自由离解以执行所需功能 (如气味控制或降低的抗菌活性或对数杀灭效力) 的活性金属离子的量, 并可以在经洗涤或未经洗涤的样品上进行, 以监测可释放的活性成分, 在这种情况下为银离子的耐久性。接着进行表面测量, 以显示目标织物在这些目的上的功效, 因为置入在纤维和织物内的银离子对于抗菌和 / 或抗味特性是不可利用的, 直到将它们通常通过增强的湿气暴露而被驱赶到目标纤维和 / 或织物的表面 (例如, 较多次数的洗涤, 发现银离子从纤维和 / 或织物中被驱赶到表面, 用于抗菌等目的)。测试本身包括使样品 (本例中为 4 英寸 × 4 英寸大小的织物样片) 经受通过将 14.446g 七水磷酸氢二钠与 7.118g 磷酸二氢钾混合并用去离子水稀释至 1000g 制成的磷酸盐缓冲溶液。首先称量样品, 至四位有效数字, 之后将样品织物暴露于该溶液。暴露实际上是在溶液中浸渍 8 小时。暴露时间后, 然后将样品干燥, 再次称重; 然后任何重量的损失代表了银离子活性成分的释放。计算结果表示为活性成分占样品织物重量的 ppm (该

测试在本文中称为“磷酸盐缓冲液对比测试”)。下文提供了样品织物的结果。

[0089] 该局部应用的新型粘合剂体系有效性的另一个指征是洗涤一定次数后测量局部整理剂的抗菌活性。这种银离子基整理剂表现出优异的抗菌活性,其可以导致其它好处中的期望的气味控制、细菌杀灭。优选地,当样品织物表现出对肺炎克雷白氏杆菌的对数杀灭率至少为 1.5,优选高于 2.0,更优选高于 3.0 时,可以得到有效的整理剂保持(银离子释放保持),二者均在上述洗涤至少 10 次,优选更多次后,根据改进的 AATCC 测试方法在高温下(如 120-140° F)暴露 24 小时测量。结果如下。

[0090] 织物处理

[0091] 以非限制性方式以显示本发明优点所使用的织物全部为如下的机织结构:重量为 6.5oz/yd² 的蓝色 50/50 尼龙/棉防破裂织物(NyCo),棕褐色 6oz/yd² NOMEX®芳族聚酰胺(Nomex),6.9oz/yd² 棕褐色斜纹棉织物(棉)和重量为 7.5oz/yd² 的白色斜纹聚酯(PE)。

[0092] 这些织物用上文列出的发明实施例和对比实施例中的选择的配方进行处理,用于测试。处理基本上包括将样品配方浸轧在经处理的织物上,随后轧辊。样品配方置于浸轧浴中,并在 350-420° F,优选 370-400° F 之间的温度下干燥和/或固化(如果存在的话用于适当交联)。

[0093] 下表列举了用于测试的具体织物和应用其上的样品配方。

[0094] 被处理的织物表

[0095] 织物 # 织物类型 处理配方(来自以上)

[0096] 10 Nomex 发明 1

[0097] 11 NyCo 发明 2

[0098] 12 PE 发明 3

[0099] 13 PE 发明 4

[0100] 14 PE 发明 5

[0101] 15 棉 发明 6

[0102] 16 NyCo 发明 7

[0103] 17 Nomex 发明 7

[0104] (对比)

[0105] 18 Nomex 对比 2

[0106] 19 NyCo 对比 2

[0107] 20 PE 对比 1

[0108] 21 PE 对比 2

[0109] 22 PE 对比 3

[0110] 23 棉 对比 4

[0111] 实验表 1

[0112] 表面可得银的测量

[0113] 织物 # # 洗涤 (120° F) Ag 离子保持水平 (ppb) % Ag 离子保持

[0114] 10 0 2115 -----

[0115] 10 5 354 16.7

[0116] 10 10 548 25.9

[0117]	11	0	1311	-----
[0118]	11	5	698	53.2
[0119]	11	10	570	43.5
[0120]	11	20	231	17.6
[0121]	12	0	4180	-----
[0122]	12	10	506	12.1
[0123]	12	20	238	5.7
[0124]	13	0	3890	-----
[0125]	13	10	562	14.4
[0126]	13	20	251	6.5
[0127]	14	0	4290	-----
[0128]	14	10	630	14.7
[0129]	14	20	271	6.3
[0130]	15	0	2150	-----
[0131]	15	10	463	21.5
[0132]	15	20	167	7.8
[0133]	16	0	2050	-----
[0134]	16	5(140° F)	719	35.1
[0135]	16	10(“)	446	21.8
[0136]	16	15(“)	446	21.8
[0137]	16	20(“)	293	14.3
[0138]	16	25(“)	208	10.1
[0139]	16	30(“)	208	10.1
[0140]	16	35(“)	151	7.4
[0141]	17	0	2370	-----
[0142]	17	5(140° F)	2277	96.1
[0143]	17	10(“)	1387	58.5
[0144]	17	15(“)	9193	8.7
[0145]	17	20(“)	668	28.2
[0146]	17	25(“)	680	28.7
[0147]	(对比)			
[0148]	18	0	2114	-----
[0149]	18	5	242	11.4
[0150]	18	10	275	13.0
[0151]	19	0	2019	-----
[0152]	19	5	435	21.5
[0153]	19	10	442	21.9
[0154]	19	20	181	8.9
[0155]	20	0	4300	-----

[0156]	20	10	131	3.0
[0157]	20	20	55	1.3
[0158]	21	0	4020	-----
[0159]	21	10	361	9.0
[0160]	21	20	192	4.8
[0161]	22	0	4190	-----
[0162]	22	10	283	6.8
[0163]	22	20	216	5.2
[0164]	23	0	2212	-----
[0165]	23	10	222	10.0
[0166]	23	20	57	2.6

[0167] 因此,发明处理比非交联样品在相似织物上相似粘合剂体系的高温洗涤耐久性测试显示出更可靠的银离子保持。

[0168] 某些织物也在磷酸盐缓冲液对比测试下,然而根据在染色和印花织物制造的不同阶段,测试了生物可用的银。因此,NyCo 织物在其原坯状态用抗菌剂进行如上处理,然后用还原染料顺序染色和印花,然后根据上述改进的高温洗涤方法在洗涤 10 次之后测试银离子保持(织物 #30)。另一织物首先进行还原染色(原坯之后),然后进行抗菌处理,然后印花,然后测试银离子保持(织物 #31)。另一织物首先进行还原染色和印花,然后进行抗菌处理,然后测试银离子保持(织物 #32)。又一织物,这次为溶液染色 Nomex(如上),用抗菌剂进行处理,然后测试(织物 #33)。结果如下:

[0169] 实验表 2

[0170] 不同织物整理阶段中表面可得银离子的测量

[0171] 织物 # # 洗涤 (120° F) Ag 离子保持水平 (ppb) % Ag 离子保持

[0172]	30	0	2221	-----
[0173]	30	5	1121	50.5
[0174]	30	10	849	38.2
[0175]	31	0	1118	-----
[0176]	31	5	829	74.2
[0177]	31	10	612	54.7
[0178]	32	0	4880	-----
[0179]	32	5	1332	27.3
[0180]	32	10	669	13.7
[0181]	33	0	2629	-----
[0182]	33	5	1319	50.2
[0183]	33	10	820	31.2

[0184] 因此,目标织物上的抗菌应用可以在织物整理工艺的任何阶段进行,在银离子保持方面仍然提供有效的效力。通常,银离子保持的百分率越高,气味和 / 或抗菌控制越有效。

[0185] 如上文所述,对发明实施例 1 和 7,从而即织物 10 和 16 进行对肺炎克雷白杆菌的

实际对数杀灭率测试。结果如下（对照样品为未添加抗菌剂）：

[0186] 实验表 3

[0187] 对肺炎克雷白杆菌的对数杀灭率

[0188]	织物 #	# 洗涤 (120° F)	对肺炎克雷白氏杆菌对数杀灭率
[0189]	10	25	3.26
[0190]	10	50	4.09
[0191]	16	5	1.69
[0192]	16	10	2.26
[0193]	16	15	4.60
[0194]	16	20	2.92
[0195]	对比		
[0196]	Nomex 对照	-----	-0.95
[0197]	NyCo 对照	-----	-0.53

[0198] 因此,这些样品发明织物也表现出了极好的高温洗涤耐久性,尤其是在实际微生物降低方面。

[0199] 当然,有许多确定为包括在以下权利要求的精神和范围之内的另外可选的本发明的实施方式和修改。