

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

D06M 13/282

D06M 13/328

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93119530.6

[45]授权公告日 1999年6月23日

[11]授权公告号 CN 1043797C

[22]申请日 93.10.22 [24]颁证日 99.3.4
 [21]申请号 93119530.6
 [30]优先权
 [32]92.10.22 [33]GB [31]9222190.2
 [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 雷小平 D·W·施皮克
 M·萨基汉尼
 [56]参考文献
 US-4424172 - -
 US-49454603 - -
 审查员 高德洪

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 杨丽琴 田舍人

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 织物的阻燃和防水处理方法

[57]摘要

本发明涉及织物的阻燃处理方法。将织物用四(羟基有机)盐和诸如脲等一些化合物的缩合物进行浸泡,浸泡液中加入一种或多种经质子化了的并经中和后的胺以提高纤维内盐的固定效果,改善其在系统内部的均匀分布,从而提高织物的阻燃和防水性能。

ISSN 1000-84274

权 利 要 求 书

1.一种使织物具有阻燃性和防水性的处理方法，所述方法包括将织物浸泡于含有多(羟基烷基)磷化合物的水溶液中，其特征在于，在浸泡溶液中加入了一种或多种含 12 至 20 个碳原子的脂肪族的伯胺、仲胺或叔胺，所述胺在加入前已通过有机弱酸的反应而被质子化和被中和。

2.按照权利要求 1 的方法，其特征在于，所述被质子化和被中和的胺在所述溶液中的浓度范围是 0.05-3 重量%。

3.按照权利要求 2 的方法，其特征在于，所述被质子化和被中和的胺在所述溶液中的浓度范围是 0.1-1 重量%。

4.按照权利要求 2 的方法，其特征在于，所述被质子化和被中和的胺在所述溶液中的浓度范围是 0.3 重量%左右。

5.按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，所述被质子化和被中和的胺主要包含正十八烷基胺。

6.按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，所述多(羟基烷基)磷化合物是四(羟基烷基)磷化合物，如四(羟基烷基)磷盐。

7.按照权利要求 1 的方法，其特征在于，所述胺是通过与醋酸反应以进行质子化和中和的。

8.按照权利要求 6 的方法，其特征在于，所述被质子化和被中和的胺是一种胺盐，所述胺盐主要包含十八烷基胺醋酸盐。

说 明 书

织物的阻燃和防水处理方法

本发明涉及一种处理织物的改进方法，利用该法可使被处理织物具有阻燃和防水性。

对于包括纤维素纤维(如棉花)织物在内的各种织物的阻燃处理，已知的方法包括把织物用多(羟基有机)磷化物如四(羟基有机)磷化物的水溶液进行浸泡处理。或者，该多(羟基有机)磷化物中包含与含氮的化合物的缩合物如脲等。浸透后，把织物进行干燥，然后用氨固化，使得织物的纤维内机械地固定上固化的、不溶于水的聚合物。固化后，把聚合物进行氧化，变三价磷为五价磷，然后把织物进行清洗和干燥。按照这种方法处理的织物以及由这种织物制成的服装在市场有售，注册商标为“PROBAN”，生产单位为 Albright & Wilson limited。

现在我们发现在浸泡溶液中加入一种或多种质子化了的及已中和了的胺可以提高纤维内磷化物的固化效果。促进系统内磷化物的均匀分布，从而提高阻燃和防水性能。

因此，本发明提供一种织物的阻燃和防水处理的方法，所述的方法包括用含多(羟基烷基)磷化物的水溶液浸泡织物，其中浸泡溶液中加入含12至20个碳原子的脂族的伯胺、仲胺或叔胺，所述胺在加入前已质子化并已被中和。

本发明也提供用刚在前面段落中述及的方法处理的阻燃和防水的织物。

在浸泡液中，质子化并中和了的胺的适合的浓度范围按重量计是0.05%至3%，0.1%至1%以内则更好，0.3%左右则最好。

在本发明优选的实施方案中，质子化并中和了的胺主要包括正十八烷胺。

在另一个可供选择的本发明的实施方案中，质子化了的并中和了的胺包括16至18个碳的脂族伯胺的混合物。

适合的多(羟烷基)磷化物是四(羟烷基)磷(下文简称THP)化合物，如 $[THP]^+$ 盐。

按照本发明，可用有机弱酸如醋酸对新用的胺质子化和进行中和。因此质子化并中和后的胺可能主要包括十八烷胺醋酸盐。

所用胺可以配成已质子化和经中和后的状态待用。

或者，所用胺也可以简单地与足够量的醋酸混和以进行质子化和中和，然后把这样处理的胺加入浸泡溶液中。

下面将用实例来说明本发明。

下列织物按本发明进行处理：

A号样品：一种缎织物，含60%棉纤维和40%聚酯纤维，每平方米重280克。

B号样品：一种斜纹织物，含60%棉纤维和40%聚酯纤维，每平方米重245克。

C号样品：一种斜纹织物，含60%棉纤维和40%聚酯纤维，每平方米重315克。

D号样品：一种平纺涂料印花织物，含100%棉纤维，每平方米重200克。

按照本方法，将织物泡入水溶液中，水溶液含有下列重量百分比的氯化四(羟甲基)磷和脲的预缩合物，另外还有质子化了的并中和了的胺。缩合物中氯化磷和脲的摩尔数比率是2:1。

- A: 42.25%(重量)
- B: 42.25%(重量)
- C: 39%(重量)
- D: 32.5%(重量)

把浸泡后的织物挤干，使织物含水量相对于原织物重量达到下列水平：

- A: 80%
- B: 80%
- C: 80%
- D: 90%
- A: 80%

然后将织物在120℃下干燥并在常温下放置过夜，使其最后的含水量为4%到8%，最好达到5%到8%。

干燥后的织物用氨气处理将预缩合物固化在织物的纤维内，然后用过氧化氢进行氧化，接着进行清洗和干燥。

表1列出了按DIN66083 s-b对织物进行阻燃性测定的结果。

表1

样品号	测定方向	燃烧时间 (sec)	余焰 (sec)	余辉 (sec)	炭化长度 (mm)	
A	经	3	0	0	7	
		15	0	0	125	
		3	0	0	6	
		15	0	0	75	
		3	0	0	5	
		15	0	0		
	纬	3	0	0	7	
		15	0	0	87	
		3	0	0	8	
		15	0	0	75	
		3	0	0	7	
		15	0	0	75	
	B	经	3	0	0	20
			15	0	0	110
3			0	0	13	
15			0	0	103	
3			5	0	70	
15			-	-	-	
纬		3	0	0	12	
		15	0	0	95	
		3	0	0	15	
		15	0	0	82	
		3	0	0	20	
		15	0	0	103	

表1 (续)

C	经	3	0	0	5
		15	0	0	112
		3	0	0	5
		15	0	0	88
		3	0	0	5
		15	0	0	100
	纬	3	0	0	5
		15	0	0	86
		3	0	0	5
		15	0	0	98
		3	0	0	5
		15	0	0	71

表1 (续)

样品号	测定方向	燃烧时间 (sec)	余焰 (sec)	余辉 (sec)	炭化长度 (mm)
D	经	3	0	0	15
		15	0	0	76
		3	0	0	10
		15	0	0	70
		3	0	0	10
		15	0	0	75
		3	0	0	10
		15	0	0	70
	纬	3	0	0	15
		15	0	0	67
		3	0	0	7
		15	0	0	74
		3	0	0	20
		15	0	0	75
		3	0	0	10
		15	0	0	74

表2列出了按NFG07-184和BS6249对织物进行阻燃性测定的结果。

表2

样品号		NFP 07-184 损伤面积 cm ²	炭化长度 mm	-----BS 6249-----	
				余焰 (sec)	余辉 (sec)
A	经	25	50	0	0
	纬	26	50	0	0
B	经	35	82	0	0
	纬	31	62	0	0
C	经	36	40	0	0
	纬	33	50	0	0
D	经	29	64	0	0
	纬	24	53	0	0

表3列出了在93℃下清洗40次后织物中磷和氮含量的测定结果。

表3

加入固体量 (%)	NH ₃ 固化后		处理后		清洗后	
	P%	N%	P%	N%	P%	N%
A: 0 (对照)	3.66	3.92	2.87	2.64	2.50	2.40
0.3	3.61	3.96	3.46	2.23	3.33	3.01
B: 0 (对照)	3.69	4.08	3.15	2.97	2.82	2.60
0.3	3.68	4.29	3.63	3.37	3.24	2.89
C: 0 (对照)	3.33	3.40	3.09	2.75	2.89	2.51
0.3	3.42	3.98	3.33	3.14	3.12	2.87
D: 0 (对照)	3.21	3.89	2.94	2.94	2.74	2.51
0.3	3.41	4.40	3.31	3.28	3.00	2.84

* 十八烷胺醋酸盐

表4 中列出了按本发明处理的织物的防水性测定结果。

表4

样品	防水性 (cm 水)
未处理织物 (对照1):	4
没用质子化了的胺处理 (对照2)	5
用质子化了的胺处理	16

上述所用的测试样品是C号样品 (见上)。

在另一例中，下述织物按本发明方法进行处理：

C号样品：（如前所述）

E号样品：一种斜纹织物，含60%棉纤维和40%聚酯纤维，每平方米重240克。

按照本方法将织物泡入水溶液中，水溶液中含有下列重量百分比的氯化四（羟甲基）脲的预缩合物，另外还有质子化了的、经中和后的胺。缩合物中氯化脲和脲的摩尔数比是2:1。

C: 40.95%(重量)

E: 37.05%(重量)

把浸泡后的织物挤干，使织物含水量相对于原织物重量来说达到下列水平：

C: 77%

E: 99%

然后将织物在120℃下干燥，使织物含水量达到14—18%。

干燥后的织物按下列方式用氨气进行处理：

C1: 一步完成

C2: 二阶段，一步接一步

E1: 一步完成

E2: 二阶段，一步接一步

然后用过氧化氢进行氧化，最后再清洗和干燥。

表5列出了按DIN66083 s-b对织物进行阻燃性测定的结果。

样品号	测定方向	燃烧时间	余焰 (sec)	余辉 (sec)	碳化长度 (mm)
C1	经	3	1	0	7
		15	0	0	110
		3	1	0	9
		15	0	0	70
	纬	3	0	0	5
		15	0	0	70
		3	0	0	5
		15	0	0	75
C2	经	3	0	0	5
		15	0	0	65
		3	1	0	5
		15	0	0	60
	纬	3	1	0	7
		15	0	0	60
		3	1	0	5
		15	0	0	55
E1	经	3	1	0	11
		15	0	0	65
		3	2	0	11
		15	0	0	70
	纬	3	1	0	11
		15	0	0	65
		3	0	0	8
		15	0	0	75
E2	经	3	1	0	8
		15	0	0	65
		3	0	0	7
		15	0	0	72
	纬	3	0	0	5
		15	0	0	70
		3	1	0	8
		15	0	0	85

表6列出了按NFG 07-184对织物进行阻燃性测定的结果。

表6

样品号	测定方向	损伤面积 (cm ²)
C1	经	21
	纬	23
C2	经	21
	纬	22
E1	经	27
	纬	25
E2	经	24
	纬	22

表7中列出了用含5%过硼酸钠的洗洁剂在90℃下洗涤40次前后的织物磷和氮含量的测定结果。

表7

样品号	NH ₃ 固化后		处理后		清洗后	
	P%	N%	P%	N%	P%	N%
C1	3.53	3.92	3.47	3.23	3.28	3.10
C2	3.52	4.42	3.53	3.39	3.53	3.43
E1	4.01	4.68	3.56	3.44	3.65	3.59
E2	3.98	5.00	3.86	3.70	3.85	3.76

在另一个织物实例中，C号和E号织物在标准混合物中浸泡后，在120℃下干燥至织物含水量为9-12%。按一步方式将织物用氨气固化，然后在130℃下进行热固化。然后将织物用过氧化氢进行氧化，接着进行清洗和干燥。（样品号分别为C和E）。

在工厂中，也在上面条件下对织物（C号）进行了大批量的处理（这种大批量处理的织物样品号为CM）。

表8中列出了按照DIN66083对阻燃性进行测定的结果。

表8

样品号	测定方向	燃烧时间	余焰 (sec)	余辉 (sec)	炭化长度 (mm)
C3	经	3	0	0	5
		15	0	0	90
		3	0	0	5
		15	0	0	95
	纬	3	0	0	5
		15	0	0	75
		3	0	0	5
		15	0	0	90
CM	经	3	1	0	5
		15	0	0	110
		3	0	0	5
		15	0	0	76
	纬	3	1	0	5
		15	0	1	50
		3	1	0	5
		15	0	1	55
E3	经	3	0	0	5
		15	0	0	70
		3	0	0	5
		15	0	0	75
	纬	3	0	0	5
		15	0	0	70
		3	0	0	5
		15	0	0	98

表9 中列出了按照NFG07-184 进行阻燃性测试的结果。

表9

样品号	测试方向	损伤面积 (cm ²)
C3	经	28
	纬	26
CM	经	27
	纬	25
E3	经	27
	纬	26

表10 中显示了在93℃下清洗40次后织物中的磷和氮含量的测定结果。

表10

样品号	热固化后		处理后		清洗后	
	P%	N%	P%	N%	P%	N%
C3	3.82	4.04	3.54	3.21	3.31	2.91
CM	3.53	3.57	3.24	2.88	3.07	2.69
E3	4.10	4.50	3.73	3.62	3.43	3.18

按照本发明处理的织物，适合的是主要由纤维素纤维如棉花纤维构成的织物。

或者，该织既包含纤维素纤维也包含非纤维素纤维如聚酰胺纤维、丙烯酸纤维、芳酰胺纤维，聚酯纤维或聚苯并咪唑纤维。

在这种织物中，非纤维素纤维适宜的最高含量是70%，例如织物中可含60%的棉纤维和40%的聚酯纤维。

按照本发明处理的织物的合适的重量范围是每平方米0.05至1.0公斤。