



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97197277.X

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1146684C

[22] 申请日 1997.6.19 [21] 申请号 97197277.X

[30] 优先权

[32] 1996.6.21 [33] AT [31] A1107/1996

[86] 国际申请 PCT/AT1997/000132 1997.6.19

[87] 国际公布 WO97/49856 德 1997.12.31

[85] 进入国家阶段日期 1999.2.12

[71] 专利权人 连津格股份公司

地址 奥地利连津格

[72] 发明人 M·埃布尔

审查员 宋琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

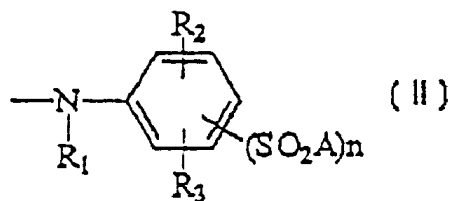
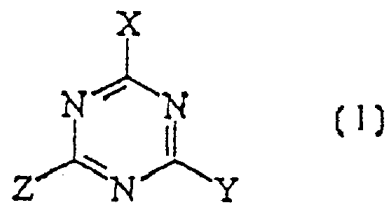
代理人 卢新华 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 9 页

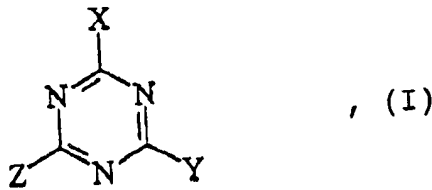
[54] 发明名称 处理纤维素纤维及以此纤维制成的纤维制品的方法

[57] 摘要

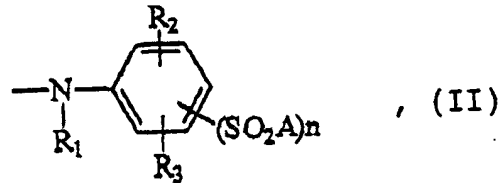
本发明涉及一种处理 Lyocell 型纤维素纤维的方法，其中使纤维与纺织助剂相接触，其特征在于采用的纺织助剂是通式 (I) 的化合物或者其碱金属盐。其中 X 表示卤素、有 1-4 个碳原子的烷基、氨基、有 1-4 个碳原子的烷基氨基、羟基磺酰基或 1-烟碱酰基；Y 的通式为 (II)，其中 n 是整数 1 或 2；R₁ 表示氢、有 1-4 个碳原子的烷基或苯基；R₂ 和 R₃ 是氢、羟基磺酰基、羟基、卤素、有 1-4 个碳原子的烷基或羧基；A 表示乙烯基或 -C₂H₄B，其中 B 是能够在碱性条件下可解离的基团；Z 是 Y 或者 X。



1. 一种处理 Lyocell 型纤维素纤维的方法，其中使纤维与纺织助剂相接触，其特征在于采用的纺织助剂是有下列通式的化合物

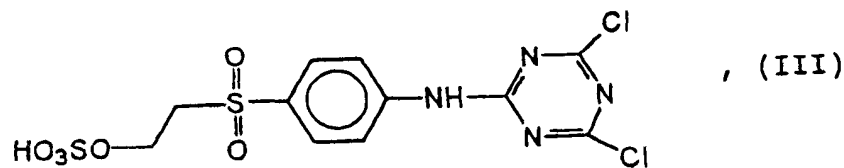


5 或者其碱金属盐，其中 X 是卤素、有 1-4 个碳原子的烷氧基、氨基、有 1-4 个碳原子的烷基氨基、羟基磺酰基或 1-烟碱酰基；
Y 的通式为



10 其中 n 是整数 1 或 2；R₁ 是氢、有 1-4 个碳原子的烷基或苯基；
R₂ 和 R₃ 是氢、羟基磺酰基、羟基、卤素、有 1-4 个碳原子的烷基或羧基；A 是乙烯基或 -C₂H₄B，其中 B 是能够在碱性条件下可解离的基团；Z 是 Y 或者 X。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于使用化合物



15 或者其碱金属盐作为纺织助剂。

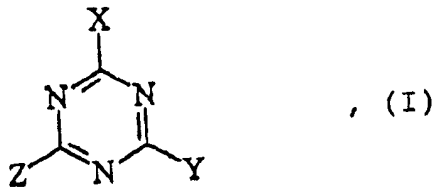
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于使用未染色的纤维。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于该纤维同时被染

色。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于上述纤维以纤维制品的形式存在。

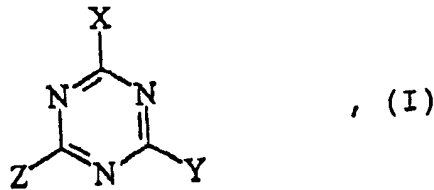
6. 一种将如下通式的化合物



5

或其碱金属盐用作处理 Lyocell 型纤维的纺织助剂的应用，其中 X、Y 和 Z 的含义如权利要求 1 所述。

7. 一种将如下通式的化合物



10 或其碱金属盐用作处理 Lyocell 型纤维制品的纺织助剂的应用，其中 X、Y 和 Z 的含义如权利要求 1 所述。

8. 如权利要求 7 所述应用，其特征在于将纱线或平面织物制品用作上述纤维制品。

15 9. 如权利要求 8 所述应用，其特征在于上述平面织物制品是织物或针织物。

10. 如权利要求 9 所述应用，用以改进上述平面织物的起球性能。

11. 如权利要求 9 所述应用，用以降低上述平面织物的起球程度。

12. 如权利要求 9 所述应用，用以改进上述平面织物制品的磨白性能。

20 13. 一种根据权利要求 1 或 2 所述方法得到的 Lyocell 型纤维。

14. 一种根据权利要求 5 所述方法得到的纤维制品。

处理纤维素纤维及以
此纤维制成的纤维制品的方法

5 本发明涉及一种处理纤维素纤维以及用这种纤维制成的纤维制品的方法，该方法使纤维和纤维制品与纺织助剂相接触，以便改进纤维的性能。本发明进一步还涉及一种新的用本发明方法得到的纤维制品，如纱线和平面纺织制品。

10 近几年来报导了一系列替代粘液法的方法，其中将未衍生化的纤维素溶解在有机溶剂、有机溶剂与无机盐的混合物或盐水溶液中。由这种溶液制得的纤维素纤维被 BISFA（人造纤维标准化国际局）命名为属名 Lyocell。Lyocell 被 BISFA 定义为从有机溶剂中通过纺纱方法得到的纤维素纤维。“有机溶剂”被 BISFA 定义为有机化合物和水的混合物。“溶剂纺纱”的意思是溶解和纺纱，而没有衍生化。

15 然而，迄今为止，仅有一种制造属名为 Lyocell 的纤维素纤维的方法能在工业上实现。在该方法中，使用叔胺-氧化物，特别是 N-甲基吗啉-N-氧化物（NMMO）作为溶剂。这种方法已经在例如 US-A-4,246,221 中描述过，该方法提供了一种具有高强度、高湿模量和高互勾强度的纤维。

20 然而，由这种纤维制得的成形平面例如织物的使用性，由于纤维在湿态下极其容易原纤化而大大地受到限制。原纤化应理解为，在湿态由于机械应力而使湿纤维在长度方向裂开，因此纤维的外观变得多毛、多绒。用这种纤维制造和染色的织物在洗涤几次后会大大地损失颜色强度。此外，在摩擦边和皱褶边还会形成浅色的条纹。原纤化的原因是纤维由在纤维方向排列的细纤维组成，在它们之间仅有小的横向交联。

25 此外，当对绳状纤维制品进行染色时，也会生成条纹。在平面纺织制品中，干摩擦会在平面纺织制品上形成小绒点，该特征称为“起球”。

30 W092/07124 披露了一种制造具有低原纤化倾向的纤维的方法。根据该方法，将新纺制的尚未干燥的纤维用阳离子聚合物处理。这种聚合物是带有咪唑基和氮杂环丁基的的聚合物。另外，还可以用可乳化

的聚合物，例如聚乙烯或乙酸乙烯酯进行处理，或者还可以与乙二醛进行交联。

1993年在瑞典Lund召开的CELLUCON会议上，S.Mortimer所作的报告中指出，原纤化倾向随着纤维的逐渐伸长而上升。

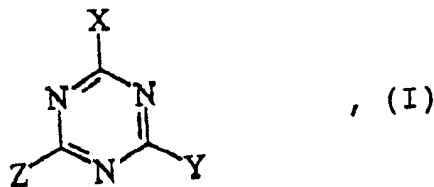
5 EP-A-0 538 977 和 WO 94/09191 都描述了开头所提到的方法，其中，使Lyocell型纤维与纺织助剂相接触，以便减少它们的原纤化倾向。

10 WO 94/24343 描述了一种制造具有低原纤化倾向的纤维素纤维的方法，在该方法中，将叔胺氧化物溶液中的纤维素纺成纤维，将新纺制的纤维与至少带有两个反应性基团的纺织助剂相接触，并用含水缓冲剂洗涤，但不能用乙二醛作为纺织助剂。根据该方法，最好使新纺制的纤维在碱性介质中与纺织助剂相接触。

另外还已知，由Lyocell型纤维制得的纤维制品可以与羟甲基化合物交联，以便生产出耐洗的纺织物和针织物。然而，已经显示出，所用的这些化合物在染色过程中，不能防止摩擦边的形成。为了防止15 出现这些问题，必须在染色之前或者至少在染色过程中进行交联。然而，羟甲基化合物以及其它常规高品质的整理剂很难满足这种用途。羟甲基化合物的另一个缺点是生成了污染工作场所的甲醛。

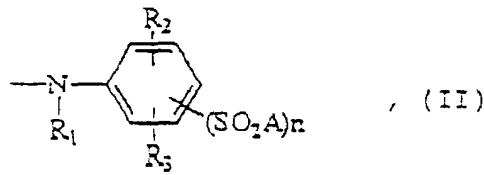
20 本发明的一个目的是提供一种易于操作的处理Lyocell型纤维素纤维以及用这种纤维制成的纤维制品的方法，该方法能使处理后的纤维具有低原纤化倾向，并能使处理后的纤维制品或含有处理后纤维的纤维制品具有改进的摩擦性和起球度。

根据本发明的处理纤维素纤维的方法，其中使纤维与纺织助剂相接触，其特征在于采用的纺织助剂是有下列通式的化合物



25 或者其碱金属盐，其中X是卤素、有1-4个碳原子的烷氧基、氨基、有1-4个碳原子的烷基氨基、羟基磺酰基或1-烟碱酰基；Y的通式为

5



10

其中 n 是整数 1 或 2; R_1 是氢、有 1-4 个碳原子的烷基或苯基; R_2 和 R_3 是氢、羟基磺酰基、羟基、卤素、有 1-4 个碳原子的烷基或羧基; A 是乙烯基或 $-C_2H_4B$, 其中 B 是能够在碱性条件下可解离的基团; Z 是 Y 或者 X .

15

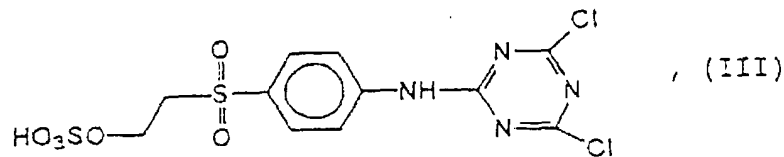
根据 DE-OS 37 40 650 和 Ullmann's 工业化学百科全书 (Encyclopedia of Industrial Chemistry), 第 5 版, 第 A22 卷, 第 652-654 页, 和 Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 第 4 版, 第 20 卷, 第 114-117 页, 可以知道这些化合物的制备过程. DE-OS 37 40 650 将这种化合物中的某些化合物描述为纤维反应性非色基胺.

20

根据本发明, 该方法优选实施方式的特征在于, 在碱性介质中, 使 Lyocell 型纤维与本发明所用的纺织助剂相接触. 在反应性染料染色过程中, 可使用在碱性介质中有效的交联剂.

本发明的优选实施方式由下列方案在于, 使用具有下列通式的化合物

25



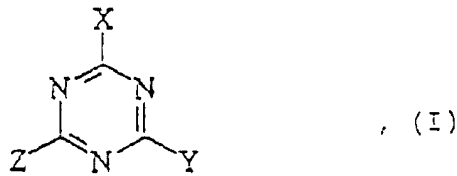
或者其碱金属盐作为纺织助剂. DE OS-37 40 650 描述了这种化合物的制备过程.

30

本发明另一优选实施方式由下列方案在于, 在不染色状态下使用纤维, 或者在给纤维染色的同时进行处理, 或者纤维以纤维制品的形式出现.

本发明进一步还涉及应用一种具有下列通式

5



10

的化合物或其碱金属盐，其中 X、Y 和 Z 的含义如上所述，它们可用作处理 Lyocell 型纤维或者处理 Lyocell 型纤维制品的纺织助剂，优选地纤维制品是是纱线或平面织物制品。对于平面织物制品，尤其合适的是

15

的纺织物或针织物。
本发明进一步还涉及一种具有上述通式 (I) 的化合物的用途，用以改进起球性能，降低平面织物的起球程度，并改进平面织物制品的磨损性能。

20

本发明进一步还涉及一种由本发明方法得到的 Lyocell 型纤维，以及纱线和含有这种纤维的纤维制品。

根据本发明，可在染色前、在染色过程中或者在染色之后，用上述化合物处理纤维、纱线或纤维制品。下面用实施例详细描述采用通式 (III) 化合物的本发明的优选实施方式。所有百分数都用重量%表示。

25

1) 纤维素纤维的制造

EP-A-0 356 419 和 WO 93/19230 描述了生产 Lyocell 型纤维素纤维的方法。可用已知方法将这些纤维继续加工成织物。用通式 (III) 的化合物对纤维进行处理。在下文中，该化合物被称作“物质 I”。

2) 一般的染色程序

30

在 40℃ 的温度下，将织物浸渍在浴比为 1:20 的 6% 反应性染料 (Remazol 亮兰 BB 或 Remazol 黑 B) 中 10 分钟。染浴中含有 0.3ml/l 的防皱剂 (如 Biavin 109)。此后，在 20 分钟的时间内分批加入 50g/l Na₂SO₄。然后加入 5g/l Na₂CO₃，并加热到 60℃。在大于 15 分钟以后，加入 0.25ml/l NaOH，并再进行 20 分钟的染色。此后，对其进行热漂洗，用乙酸将 pH 值调整到 5.5，并随后进行冷漂洗、煮沸漂洗和最后的再冷却漂洗。下文中除非另有说明，都在 60℃ 温度下，用 1ml/l 的柔软剂 (Basosoft, Avivan GSA) 对织物进行精整。

实施例 1

在 30℃ 下(浴比 1:15), 用 1g/l 洗涤剂(Kiralon Jet)、2g/l Na_2CO_3 处理 4 延米 Single Jersey (100% Lyocell, 1.7 dtex, Nm 50) 10 分钟。此后, 加入 3% (以产品的重量计) 的物质 I。在 10 分钟后, 5 加入 20g/l Na_2SO_4 , 并将温度升高到 40℃。再过 10 分钟之后, Na_2CO_3 的浓度被升高到总共 5g/l, 并加热到 80℃。在 15 分钟之后, 根据上述程序进行冷漂洗、热漂洗和染色。

实施例 2

在 30℃ 下(浴比 1:15), 用 1g/l 洗涤剂(Kiralon Jet)、2g/l Na_2CO_3 10 处理 4 延米 Single Jersey (100% Lyocell, 1.7 dtex, Nm 50) 10 分钟。此后, 加入 3% (以产品的重量计) 的物质 I。在 10 分钟后, 将温度升高到 40℃。再过 10 分钟之后, Na_2CO_3 的浓度被升高到总共 5g/l, 并加热到 80℃。在 15 分钟之后, 根据上述程序进行冷漂洗、热漂洗和染色。

15 实施例 3 (比较例)

在 30℃ 下(浴比 1:15), 用 1g/l 洗涤剂(Kiralon Jet)、2g/l Na_2CO_3 处理 4 延米 Single Jersey (100% Lyocell, 1.7 dtex, Nm 50) 10 分钟。在 10 分钟后, 将温度升高到 80℃。再过 30 分钟之后, 根据上述程序进行冷漂洗、热漂洗和染色。

20 实施例 1-3 的结果

洗涤试验

在染色后, 在 60℃ 下, 对在实施例 1-3 中得到的样品洗涤 10 次, 然后在滚筒 (根据 DIN 53920 和 ISO 6330, 不带预洗涤的 DIN26330) 中进行干燥。

25 在 5 次洗涤和 10 次洗涤后评价起球度和磨白程度。在洗涤过程中产生的起球表示湿态下的性能。

根据 EMPA 照片样式评分, 起球度从 1 (起球明显; 也即坏) 到 5 (起球不明显; 也即好), 并将结果归纳在下表中:

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
5 次洗涤后起球	4.5	4.5	4.5
10 次洗涤后起球	3.5	3.0	1.5
5 次洗涤后磨白	5.0	5.0	3.0
10 次洗涤后磨白	5.0	4.0	2.0

从表 1 可以看出, 在 5 次和 10 次洗涤后, 用物质 I 处理后的样品起球和磨白程度明显减少。

实施例 4

该实施例与实施例 1 相似, 只是替代 Single Jersey 采用了下列纤维: 100% Lyocell, 1.7 dtex, 斜纹织物, 纬纱线和经纱线的纱线支数 Nm50, 长 150cm, 宽 30cm。

实施例 5

该实施例与实施例 2 相似, 只是替代 Single Jersey 采用了下列纤维: 100% Lyocell, 1.7 dtex, 斜纹织物, 纬纱线和经纱线的纱线支数 Nm50, 长 150cm, 宽 30cm。

实施例 6 (比较例)

该实施例与实施例 3 相似, 只是替代 Single Jersey 采用了下列纤维: 100% Lyocell, 1.7 dtex, 斜纹织物, 纬纱线和经纱线的纱线支数 Nm50, 长 150cm, 宽 30cm。

将实施例 4、5 和 6 中得到织物缝在一起, 并根据上述染色程序, 在实验室喷射器 (Mathis, 喷嘴 40mm, 1 转/分) 中进行染色。

实施例 6 的织物由于磨损边而明显发亮, 而实施例 4 和 5 的织物则没有条纹。

至于起球和磨白程度, 实施例 4 和 5 的织物明显比实施例 6 的织物片要好。

实施例 7

在 95℃ 下在染纱装置 (交替进行泵送: 从内侧到外侧 4 分钟; 从外侧到内侧 6 分钟) 中, 用 2g/l 洗涤剂 (Kiralon OLB) 和 2g/l Na_2CO_3 处理 4 公斤纱线 (100% Lyocell, 1.7 dtex, Nm 50) 30 分钟。随后

进行热漂洗和冷漂洗。在最后漂洗浴中，借助于乙酸将 pH 值调整到 6.0。

在 30℃ 的温度下，用 10% 的物质 I (基于织物的重量) 浸渍纱线 15 分钟。然后加入 6% 反应性染料 (Remazol 黑 B)。加热到 50℃，并在 55 分钟的时间内分批加入 50g/l Na_2SO_4 。然后加入 2.5g/l Na_2CO_3 ，并加热到 60℃。在大于 15 分钟以后，再加入 7.5g/l Na_2CO_3 。15 分钟后，加入 0.25ml/l NaOH，并再进行染色 30 分钟。此后，对其进行热漂洗，用乙酸将 pH 值调整到 5.5，并随后进行漂洗 (冷漂洗、煮沸漂洗和最后的再冷却)。

下文中除非另有说明，都在 60℃ 温度下，用 1ml/l 的柔软剂 (Basosoft, Avivan GSA) 对纱线进行精整和浸蜡。

用由此得到的纱线织成 Single Jersey 和短袜。

实施例 8 (比较例)

在 95℃ 下在染纱装置 (交替进行泵送: 从内侧到外侧 4 分钟; 从外侧到内侧 6 分钟) 中，用 2g/l 洗涤剂 (Kiralon OLB) 和 2g/l Na_2CO_3 处理 4 公斤纱线 (100% Lyocell, 1.7 dtex, Nm 50) 30 分钟。随后进行热漂洗和冷漂洗。在最后漂洗浴中，借助于乙酸将 pH 值调整到 6.0。

在 30℃ 的温度下，用 6% 反应性染料 (Remazol 黑 B) 浸渍纱线 15 分钟。加热到 50℃，并在 55 分钟的时间内分批加入 50g/l Na_2SO_4 。然后加入 2.5g/l Na_2CO_3 ，并加热到 60℃。在大于 15 分钟以后，再加入 7.5g/l Na_2CO_3 。15 分钟后，加入 0.25ml/l NaOH，并再进行染色 30 分钟。此后，对其进行热漂洗，用乙酸将 pH 值调整到 5.5，并随后进行漂洗 (冷漂洗、煮沸漂洗和最后的再冷却)。

下文中除非另有说明，都在 60℃ 温度下，用 1ml/l 的柔软剂 (Basosoft, Avivan GSA) 对纱线进行精整和浸蜡。

用由此得到的纱线织短袜。

实施例 9

将实施例 7 的 Single Jersey 和由同样的未经过处理的纱线制得的 Single Jersey 一起，在实验室喷射器 (Mathis, 喷嘴 40mm, 1 转/分) 中根据上述染色程序进行染色，由此分别得到了织物 9a 和 9b。

染色后的 Single Jersey 9a 没有出现条纹或磨损点。相反，在

Single Jersey 9b 中可清楚地看到磨损边和变灰。

在 40℃ 下，重复洗涤这些短袜。每一次干燥都在滚筒中进行。在 5 个洗涤周期之后，用实施例 8 纱线织得的短袜明显地发灰。相反，用实施例 7 纱线织得的短袜没有任何发灰，也没有磨损边。

5

表 2

	实施例 7	实施例 8
5 次洗涤后起球	4.5	2.0
5 次洗涤后磨白	5.0	1.0

甚至在 20 次洗涤后，实施例 7 短袜的起球度还是 4.5，磨白度还是 5。

10

起球试验

在干燥条件下，按 SN 198525 进行起球试验。

15

借助于比较图象，根据标准用目测进行评价。5 分表示起球程度低，而 1 分表示起球非常严重。在下表 3 中，“起球 125”、“起球 500”和“起球 2000”分别意味着在 125、500 和 2000 个洗涤周期后的起球程度。

20

表 3

	起球 125	起球 500	起球 2000
实施例 9a	4.5	4.0	4.0
实施例 9b	3.5	2.5	1.0

25

实施例 10 (与三丙烯酰六氢化三嗪(TAHT)相比较)

将用反应性染料染过的 lyocell 织物(斜纹织物, 1.7 dtex, Nm50)浸渍在压染机的染液(染液吸收:80%)中, 该染液含有 10g/l 交联剂和 3ml 湿润剂(Leonil SR)。然后在 60℃ 的温度下干燥, 随后再在含有 10g/l 交联剂(物质 I 或 TAHT)、3ml 湿润剂(Leonil SR)、10g/l 柔软剂(Sandolub NV)、10g/l Na₂CO₃ 和 1ml/l NaOH 的染液中浸渍(染液吸收: 80%)。

30

此后, 在 70℃ 温度下, 将织物连接成薄片, 静置 16 小时。此后对织物进行漂洗(冷漂洗、热漂洗, 最后蒸煮), 并加入乙酸, 在 60℃ 下

干燥。得到的磨白结果如表 4 所示。

表 4

5	交联剂	磨	白
		3 次洗涤后	5 次洗涤后
	TAHT	1.0	1.0
	物质 I	3.0	2.0