



(10) 授权公告号 CN 109891019 B

(45) 授权公告日 2023.05.02

(21) 申请号 201680090445.0

M.西布鲁克

(22) 申请日 2016.09.01

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

(65) 同一申请的已公布的文献号

司 72001

申请公布号 CN 109891019 A

专利代理师 徐晶 黄念

(43) 申请公布日 2019.06.14

(51) Int.Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

D06M 15/285 (2006.01)

2019.04.26

D06M 15/431 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/070586 2016.09.01

(56) 对比文件

CN 1124803 A,1996.06.19

CN 102666969 A,2012.09.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/041351 EN 2018.03.08

CN 1145428 A,1997.03.19

CN 87107734 A,1988.05.04

(73) 专利权人 罗地亚经营管理公司

审查员 张子浩

地址 法国巴黎

(72) 发明人 G.伍德沃德 G.汉德 R.希克林

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

具有低甲醛含量的经阻燃剂处理的织物

(57) 摘要

本发明涉及一种纺织制品,该纺织制品包含经阻燃剂处理的织物,该织物包含氧化聚合物,该氧化聚合物由氨固化以下项的缩合物:(i)四(羟基有机基)磷盐;和(ii)脲或硫脲;接着将存在于该固化的缩合物上的磷基团的至少一部分氧化成氧化磷基团而获得,其中所述经阻燃剂处理的织物:-旨在用作稳定基底,在该稳定基底中随着时间的推移的甲醛的形成受到抑制;并且-含有基于该经阻燃剂处理的织物的总重量按重量计小于1%的存在于磷基团中的磷。

1. 一种纺织制品,该纺织制品包含至少一种经阻燃剂处理的织物,该织物包含氧化聚合物,该氧化聚合物由氨固化以下项的缩合物:(i) 四(羟基有机基)磷盐;和(ii) 脲和/或硫脲;接着将存在于该固化的缩合物上的磷基团的至少一部分氧化成氧化磷基团而获得,其中所述经阻燃剂处理的织物:

- 旨在用作稳定基底,在该稳定基底中随着时间的推移的甲醛的形成受到抑制;并且
- 含有基于该经阻燃剂处理的织物的总重量按重量计小于1%的存在于磷基团中的磷,其中,所述氧化包括在低于4的pH下用焦亚硫酸盐处理和/或所述氧化之后是该处理。

2. 根据权利要求1所述的纺织制品,其中,该经阻燃剂处理的织物含有基于该经阻燃剂处理的织物的总重量按重量计小于0.9%的存在于磷基团中的磷。

3. 根据权利要求1或2所述的纺织制品,该纺织制品旨在与皮肤间接接触,在该经阻燃剂处理的表面与皮肤之间有一层服装,该纺织制品包含小于300ppm的游离甲醛。

4. 根据权利要求3所述的纺织制品,其中,该纺织制品包含小于200ppm的游离甲醛。

5. 根据权利要求1或2所述的纺织制品,该纺织制品旨在与皮肤直接接触,该纺织制品包含小于75ppm的游离甲醛。

6. 根据权利要求1中所述的纺织制品,其中,该四(羟基有机基)磷盐是四(羟基有机基)氯化磷THPC。

7. 根据权利要求1中所述的纺织制品,其中,该四(羟基有机基)磷盐是四(羟基有机基)硫酸磷THPS。

8. 根据权利要求6所述的纺织制品,其中所述氨固化步骤与具有12个或更多个碳原子的脂肪族胺一起进行。

9. 根据权利要求8的纺织制品,其中该脂肪族胺选自:正十二烷基胺、正十八烷基胺、正十六烷基胺、正二十烷基胺及其混合物。

10. 根据权利要求6至9中任一项的纺织制品,其中所述焦亚硫酸盐具有1.5至2.5的pH。

11. 根据权利要求10的纺织制品,其中所述焦亚硫酸盐包括pH为1.8至2.2的焦亚硫酸钠。

12. 一种用于制备根据权利要求1至11中任一项所述的纺织制品的方法,该方法包括以下步骤:

(a)

• 步骤1:

用以下项的一种缩合物浸渍一种织物:(i) 四(羟基有机基)磷盐;和(ii) 脲或硫脲;并且可选地,与具有12个或更多个碳原子的脂肪族胺一起;

• 步骤2:

用氨固化该经步骤1的缩合物浸渍的织物;并且

• 步骤3:

氧化该由步骤2的氨固化产生的聚合物,其中所述氧化包括在低于4的pH下用焦亚硫酸盐处理含有氧化聚合物的织物和/或所述氧化之后是该处理;并且可选地,

(b) 分析该磷基团在该织物中的含量,如果分析示出该织物含有基于该经阻燃剂处理的织物的总重量的1%或更多的存在于磷基团中的磷,则接着重复这些步骤(a3)和(b)的顺序。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述氧化包括在低于3的pH下用焦亚硫酸盐处理含有氧化聚合物的织物和/或所述氧化之后是该处理。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中,该焦亚硫酸盐具有1.5至2.5的pH,且其中在步骤(b)中,如果该分析示出该氧化聚合物含有基于该经阻燃剂处理的织物的总重量的0.9%或更多的存在于磷基团中的磷,则在该分析之后重复步骤(a3)和(b)的顺序。

15. 根据权利要求1至11中任一项所述的或如根据权利要求12至14中任一项所获得的纺织制品作为对抗甲醛形成的稳定化的基底用于与皮肤长期接触的用途。

16. 根据权利要求15所述的用途,其中,该对抗甲醛形成的稳定化的用于与皮肤长期接触的基底是一种经阻燃剂处理的织物,其中与皮肤长期接触从超过一年至至少3年。

## 具有低甲醛含量的经阻燃剂处理的织物

[0001] 本发明涉及纺织制品,这些纺织制品包含(或包括)通过阻燃剂聚合物处理的织物,该聚合物由氨固化以下项的缩合物:(i)四(羟基有机基)磷盐(也称为“THP<sup>+</sup>盐”);和(ii)脲和/或硫脲(在此称为“(硫)脲”);接着将存在于该固化的缩合物上的磷基团的至少一部分氧化成氧化磷基团而获得。

[0002] 这种类型的阻燃剂处理是众所周知的,并且已经描述于例如欧洲专利申请EP 0 709 518中。在这些处理中,通常用THP<sup>+</sup>盐和(硫)脲(任选地与胺一起,如在EP 0 709 518中描述的,如具有12个或更多个碳原子的脂肪族胺,如正十二烷基胺、正十八烷基胺、正十六烷基胺、和/或正二十烷基胺)的缩合物浸渍有待处理的织物,并且典型地,然后将该织物干燥并且然后用氨(NH<sub>3</sub>)固化,由此在该织物的纤维内产生基于磷的聚合物,该聚合物被机械固定到该织物上。固化之后,将该获得的聚合物氧化以便使至少一部分三价磷(由该磷基团携带的)转化成五价磷(氧化磷基团)。根据这种方法处理的织物及由其制成的纺织制品和衣服的实例是在商标PROBAN<sup>®</sup>下出售的那些。

[0003] 在本发明的范围内,诸位发明人现已发现,根据上述方法处理的织物随着时间的推移倾向于产生甲醛。具体地,在许多情况下,游离HCOH含量随着时间增加并且通常在几年内变得大于100ppm或甚至大于300ppm。如在本说明书中使用的,术语“游离HCOH含量”是指如根据欧洲标准号EN ISO 14184-1测量的织物中游离甲醛(HCOH)的含量。

[0004] 由于甲醛的毒性,这种指定的甲醛形成构成了潜在的障碍。特别地,旨在与人类皮肤接触的织物应具有非常低的HCOH含量,对于间接接触(在织物与皮肤之间有另一件衣服)典型地小于300ppm、更优选地小于200ppm、并且小于100ppm、优选小于75ppm。

[0005] 本发明目的在于提供一种利用产生低含量甲醛(随着时间的推移仍然低)的材料的阻燃剂处理方法。

[0006] 为此,本发明提出利用上述方法,但在具体条件下,已经发现随着时间的推移抑制甲醛形成。即,诸位发明人现已出人意料地发现,在经处理的织物中的三价磷(即与氧化磷基团>P=O的五价磷对立的磷基团的磷)的含量的限制导致甲醛的形成强烈减少。

[0007] 特别地,诸位发明人现已示出,当织物具有基于该经阻燃剂处理的织物的总重量按重量计小于1%的三价磷(即存在于磷基团中的磷)的含量时,那么随着时间的推移基本上不产生甲醛HCOH。当三价磷的含量低于0.9%时,抑制HCOH的形成是甚至更有效的,并且当三价磷的含量低于0.8%时,抑制HCOH的形成是甚至更有效的。

[0008] 在此基础上,根据第一方面,本发明的一个主题是一种纺织制品(如一件服装),该纺织制品例如包含至少一种经阻燃剂处理的织物,该织物包含氧化聚合物,该氧化聚合物由氨固化以下项的缩合物:(i)四(羟基有机基)磷盐;和(ii)脲和/或硫脲;接着将存在于该固化的缩合物上的磷基团的至少一部分氧化成氧化磷基团而获得,

[0009] 其中所述经阻燃剂处理的织物:

[0010] -旨在用作例如用于与皮肤长期接触的稳定基底,在该稳定基底中随着时间的推移的甲醛的形成受到抑制;并且

[0011] -含有基于经阻燃剂处理的织物的总重量按重量计小于1%、优选按重量计小于

0.9%并且甚至更优选按重量计小于0.8%的存在于磷基团中的磷(三价磷)。

[0012] 在根据本发明的纺织制品中,三价磷(如存在于磷基团中的)与五价磷(如存在于磷酰胺基团中的)的摩尔比P3:P5典型地是小于60%、例如约50%。磷在根据本发明的织物中的总含量典型地是基于该经阻燃剂处理的织物的总重量的约2%。

[0013] 本发明的另一个主题是一种用于制备上述纺织制品的方法,该方法包括:

[0014] (a) 阻燃剂处理该织物,该处理包括:

[0015] (a1) 用以下项的该缩合物浸渍所述织物:(i) 四(羟基有机基)磷盐;和(ii) 脲或硫脲

[0016] (a2) 用氨固化该经浸渍的缩合物;

[0017] (a3) 典型地用 $H_2O_2$ 氧化由该固化产生的聚合物

[0018] (b) 分析该磷基团在该织物中的含量,如果分析示出该织物含有基于该经阻燃剂处理的织物的总重量的1%或更多的存在于磷基团中的磷,则接着重复这些步骤(a3)和(b)的顺序。

[0019] 步骤(a3)之后可以是洗涤步骤(a3)中获得的氧化织物,典型地通过浸入在至少一个(例如2或3个)洗涤槽、典型地含水的洗涤槽中。

[0020] 在本发明的方法中,步骤(b)包括其中检查并调整(如果需要)三价磷的含量的分析。该分析可以例如通过 $^{31}P$  NMR进行,其允许区分在约25ppm处的磷峰以及在约47ppm处的氧化胺峰。

[0021] 如果需要,将步骤(a3)和(b)的顺序重复多次,直到所寻求的三价磷含量不低于所寻求的值。

[0022] 根据具体的实施例,甚至在已经获得低于所寻求的值的含量(例如如果寻求到非常低的三价磷的含量)之后,仍可以重复步骤(a3)和(b)的顺序。

[0023] 根据可能的实施例,在步骤(b)中,如果该分析示出该氧化聚合物含有基于该经阻燃剂处理的织物的总重量的0.9%或更多的存在于磷基团中的磷,则该分析之后是重复步骤(a3)和(b)的顺序。

[0024] 根据又另一方面,本发明涉及经阻燃剂处理的织物作为对抗甲醛形成的稳定化的基底例如用于与皮肤长期接触的用途,该经阻燃剂处理的织物含有基于该经阻燃剂处理的织物的总重量按重量计小于1%、优选按重量计小于0.9%并且甚至更优选按重量计小于0.8%的存在于磷基团中的磷(三价磷)。

[0025] 表述与皮肤“长期”接触尤其包括在合成该氧化聚合物之后与皮肤接触,优选超过一年、更优选超过2年、并且甚至更优选至少3年。

[0026] 在本发明的范围内,诸位发明人现已示出,在一些具体条件下,步骤(a)系统地允许获得三价磷(即存在于磷基团中的磷)的所寻求含量,基于经阻燃剂处理的织物的总重量小于1%的存在于磷基团中的磷。更确切地,现已出人意料地发现,当氧化步骤(a3)在使用小于4的pH的焦亚硫酸盐存在下进行时(典型地当使用 $H_2O_2$ 的氧化之后是使用焦亚硫酸盐在小于4的pH下的处理,与通常条件相反,在通常条件下使用但在至少5、典型地至少6的pH下的焦亚硫酸盐作为清除剂),那么步骤(a)系统地产生小于1%(在pH为约2下的焦亚硫酸钠的情况下,该含量是约0.8%)的三价磷含量。因此,当步骤(a)在这些具体条件下进行时,不需要步骤(b)。

[0027] 因此,本发明的另一个具体主题是一种直接允许获得根据本发明的经阻燃剂处理的织物的方法,该经阻燃剂处理的织物含有基于该经阻燃剂处理的织物的总重量按重量计小于1%、通常按重量计小于0.9%并且在大部分情况下按重量计小于0.8%的存在于磷基团中的磷(三价磷)。这种不需要实施如以上定义的“检查”步骤(b)的具体方法含有阻燃剂处理,该处理包括以下步骤:

[0028] **■步骤1:**用以下项的该缩合物浸渍所述织物:(i)四(羟基有机基)磷盐;和(ii)脲或硫脲,优选地接着干燥

[0029] **■步骤2:**用氨固化该经浸渍的缩合物;

[0030] **■步骤3:**典型地用 $H_2O_2$ 氧化由该固化产生的聚合物,所述氧化包括在低于4、优选低于3的pH下,例如在1.5至2.5(例如从1.8至2.2、典型地约2)的pH下用焦亚硫酸盐(优选焦亚硫酸钠)处理和/或所述氧化之后是该处理。

[0031] 典型地,在步骤3中,首先使用过氧化氢 $H_2O_2$ 或另一种氧化剂进行氧化,并且然后将经处理的织物在低于4、优选3的pH下,例如在1.5至2.5的pH下用焦亚硫酸盐(优选焦亚硫酸钠)处理,典型地在约2的pH下用SMBS处理。

[0032] 在后文更详细地描述了本发明的不同特征和具体实施例:

[0033] 根据第一变体,本发明的纺织制品旨在与皮肤间接接触(即在经处理的表面与皮肤之间有一层服装)。在那种情况下,有利的是该纺织制品包含如根据欧洲标准号EN ISO 14184-1测量的小于300ppm、优选小于200ppm的游离甲醛。

[0034] 根据第二变体,本发明的纺织制品旨在与皮肤直接接触。那么,高度优选的是该纺织制品包含如根据欧洲标准号EN ISO 14184-1测量的小于75ppm的游离甲醛。

[0035] 根据具体实施例,四(羟基有机基)磷盐是四(羟基有机基)氯化磷(THPC)。可替代地,可有利的是四(羟基有机基)磷盐是四(羟基有机基)硫酸磷(THPS)。

[0036] 经处理的织物有利地包含纤维素纤维,例如天然纤维素纤维,如棉、亚麻、黄麻或粗麻布的纤维;或再生纤维素材料。

[0037] 根据具体实施例,经处理的织物主要包含(典型地至少95%)纤维素纤维。

[0038] 根据另一个实施例,织物可包含纤维素纤维与非纤维素纤维一起的混合物,所述非纤维素纤维例如是天然纤维如羊毛或蚕丝,或合成纤维如聚酯、聚酰胺、或芳族聚酰胺。作为实例,织物可包含60%棉和40%聚酯的混合物。

[0039] 现将通过以下说明性实例进一步说明本发明。

[0040] 实例1

[0041] 已经比较了两种具有基于经阻燃剂处理的织物的总重量的2%的总磷含量的经处理的织物:

[0042] 织物1:对比

[0043] 含有以基于经阻燃剂处理的织物的总重量多于1%的含量的三价磷

[0044] 织物2:根据本发明

[0045] 含有以基于经阻燃剂处理的织物的总重量的0.9%的含量的三价磷

[0046] 已经测量了织物上的游离HCOH含量并将该含量报告于下表中:

		游离 HCOH 含量 (ppm)	
	时间 (年)	织物 1 (对比)	织物 2 (本发明)
[0047]	0	100	100
	0.5	125	100
	1	150	100
[0048]	2	205	100
	3	305	100

[0049] 实例2

[0050] 为了说明本发明方法的步骤1至步骤3的连续的优点,已经在根据标准工业程序用 PERFORM 化学品处理、氨固化并且用过氧化氢氧化化的织物上使用焦亚硫酸钠 (SMBS) 在5的pH下,以及在相同的织物上但是使用焦亚硫酸钠 (SMBS) 在2的pH下进行对比测试。

[0051] 更确切地,已经如下进行织物处理:

[0052] **■浸渍**

[0053] 将514g的织物浸入在具有以下组成的浴中:481g的PERFORM CC (在苏威公司 (Solvay) 下可获得的) 在519g的作为溶剂的水中。

[0054] 然后使织物立即通过轧染机并进入在120°C下的烘箱中干燥大约1分钟。

[0055] **■氨固化**

[0056] 然后使PERFORM CC处理的织物通过氨固化单元经受氨气氛持续15秒。

[0057] 取样后,这导致577g的经浸渍和固化的织物。

[0058] **■H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化**

[0059] 然后将577g的经固化的织物浸入在具有以下组成的浴中持续10分钟:2L的35%过氧化氢在8L的作为溶剂的水中。

[0060] 然后将该织物浸入在具有以下组成的另一个浴中持续15分钟:100g的苏打灰在10L的作为溶剂的水中。

[0061] 然后将该织物浸入在具有以下组成的另一个浴中持续45分钟:10L的水。

[0062] 然后将该织物浸入在具有以下组成的另一个浴中持续5分钟:10L的水,由此获得本体氧化织物 (BOF)。

[0063] **■焦亚硫酸钠处理**

[0064] 作为对比测试,将如在如以上定义的处理步骤之后获得的BOF的第一样品 (样品1) 在pH为5下处理。

[0065] 作为本发明的说明,已经在BOF的第二样品 (样品2) 上进行了相同处理,在与样品1的完全一样的条件下,但其中在pH为2下处理。

[0066] 样品1 (对比测试)

[0067] 将13.4g的BOF (= 样品1) 浸入在70°C下的具有以下组成的浴中持续5分钟:27.4g

的40%焦亚硫酸钠在1L的作为溶剂的水中,其中所得pH为5。

[0068] 然后将样品1浸入在80℃下的具有以下组成的另一个浴中持续5分钟:1L的水。

[0069] 然后将样品1浸入在80℃下的具有以下组成的另一个浴中持续5分钟:1L的水。

[0070] 然后将样品1浸入在20℃下的具有以下组成的浴中持续5分钟:1L的水。

[0071] 样品2(说明性的)

[0072] 将13.9g的B0F(=样品2)浸入在大约70℃下的具有以下组成的浴中持续5分钟:27.4g的40%焦亚硫酸钠加上40g的1M HCl在1L的作为溶剂的水中,其中所得pH为2。

[0073] 然后将样品2浸入在大约80℃下的具有以下组成的另一个浴中持续5分钟:1L的水。

[0074] 然后将样品2浸入在大约80℃下的具有以下组成的另一个浴中持续5分钟:1L的水。

[0075] 然后将样品2浸入在20℃下的具有以下组成的另一个浴中持续5分钟:1L的水。

[0076] 因此,当在pH=2下使用SMBS时,根据本发明(样品2),已经获得了小于1%(0.84%)的三价磷含量。

[0077] 另一方面,在标准条件下使用SMBS(样品1),已经获得了多于1%(1.26%)的含量。

[0078] 在如根据本发明获得的小于1%的含量的情况下,当HCOH的游离含量用标准处理条件随时间增加时(样品1),该HCOH的游离含量随着时间的推移仍然很低且稳定(样品2)。