

合成纤维纺织品防污、防皱、
抗静电整理英、美专利
文献资料汇编

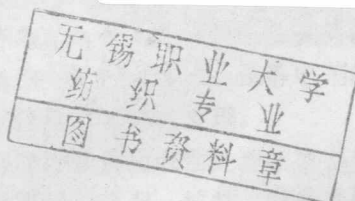
无锡职业大学
纺织专业
图书资料章

合成纤维纺织品防污、防皱、 抗静电整理英、美专利 文献资料汇编

江南大学图书馆



91274892



北京纺织工程学会

一九八四年九月

目 录

一. 内容提要

二. 前言

三. 第一章——抗静电概说

1. 静电产生的理论及防止方法。
2. 抗静电剂分类。
3. 抗静电剂按离子型分类。
4. 涤纶分子结构及抗静电整理作用

四、第二章——合纤抗静电整理英国专利文献。

1. 涤纶长丝织物防污、抗静电剂的制备及整理工艺。
2. 涤纶织物抗静电整理。
3. 合成纤维表面改性处理改善其抗静电性能。
4. 改进锦纶吸湿、抗污、抗静电性的方法。
5. 涤纶、涤/棉、涤/毛混纺织物，在干洗过程中进行易去污抗静电整理。

五、第三章——合纤机织物、针织物易去污抗静电整理美国专利文献。

1. 涤纶针织物易去污、耐久压烫树脂整理工艺。
2. 锦纶织物抗静电整理。

六、第四章——纺织品后整理的新进展。

一、内 容 提 要

目前合纤纺织品（包括针织品），存在着易吸尘污、静电大等缺点，消费者反应很大，有些单位虽正在研究，但还未有产品，为了更好地学习国外先进经验，少走弯路，本书主要介绍涤纶长丝、锦纶长丝及混纺的纺织品防污、抗静电整理的部分英、美专利文献资料。并介绍国外纺织品后整理的新进展。可供国内化纤、纺织针织印染、化工、轻工等工业科技人员及大专学校科研人员参考。

二、前 言

近年来由于合成纤维的发展，特别是各种变形丝的出现，促使纺织、针织工业开发品种很快。如涤纶机织、针织物各种服装、外衣套装，锦纶的各种运动服装。主要由于合纤有较高的服用性能。合纤织物经过热定型，尺寸稳定，制成服装适体美观，大大地丰富了纺织品市场。但是美中仍不足，合纤织物静电大，易吸尘污，给消费者带来很多麻烦。据近年来医学界专家们研究认为静电可能有碍人体健康。因此对合纤织物的抗静电及防污整理，需进一步予以重视。特别是目前由于人民生活水平不断提高，市场商品丰富，由卖方市场，变为买方市场，所以努力提高产品质量，实行优质优价，势在必行。

合成纤维是疏水性和亲油性纤维，容易产生静电，特别易沾污，涤/棉混纺织物，经过抗皱树脂整理后，棉纤维的羟基受到一定程度的封闭，也降低了亲水性，因此也增加了沾污性。合纤抗静电整理与易去污整理，在某种程度上实际是一回事。防污整理主要是增加纤维亲水性，降低静电的产生，从而减少对油污的吸附性，即使沾污后易洗去，在洗涤时也不易再沾污。

为了更好地了解国外合纤抗静电剂性能，我们选择几篇有关抗静电剂制造与应用的英、美专利文献资料，由于国外专利文献有非常严格的法律性，故内容重复性较强，但为了使读者了解文献作者完整的思想体系（如专利中较详细介绍

抗静电剂作用及所用的各种化合物性质并介绍实验工艺条件等)，虽然文章中重复性强，我们都进行直译，以便使不同对象的读者更好地理解，从中取其精华，洋为中用。

本书在译编中承蒙，陈福旭工程师、俞学彦工程师，在百忙工作中帮助审校。在此特表示感谢。由于编者水平所限，难免有错误和不妥之处，尚请广大读者予以帮助指正。

译编者马福英·1983年

三、第一章 抗静电概说

1. 静电产生的理论及防止方法

根据近代的量子论观点，在接触的两物体之间由于电子或离子电荷的移动，形成双电层而产生接触电位差，这种理论称为“量子论”。根据量子论所指出，形成的双电层不是平面状，而是由一定程度分散的吸附层和相反离子的扩散层所构成的，因此又提出了一种在两层物体之间，因发生离子移动而产生电荷的所谓“离子论”，然而那种理论还都不能说明复杂的产生静电的机理，而且没有测定双电层形成时带电量的方法。而coehn法则却是一个很有价值的经验公式：

$$\text{即 } Q = K (D_1 - D_2)$$

Q：带电量 K：常数

D_1, D_2 ：为两种物体的介电常数

严格的说，即使介电常数相同的同一物体，由于表面状态、结晶度、含杂质量以及摩擦形式不同，实际上还是有静电产生。

防止静电的方法：

消除产生静电的起因，或将产生的静电泄漏，前者实际上不可能，而后者是防止静电的基本方法。目前，泄漏静电的方法主要有以下几种：

- (1) 接地法：将产生的静电，通过金属接地泄漏掉。
- (2) 给湿法：提高相对湿度、降低物体的表面电阻。
- (3) 中和法：与带有相反电荷的物体一起使用，使静电相互中和。
- (4) 空气离子化法：用放射线和电晕放电，使带电体周围空气离子化，直接消除静电。
- (5) 用抗静电剂：用吸湿剂和表面活性剂，提高物体表面导电率。

2. 抗静电剂分类、纤维用抗静电剂—

表面活性剂抗静电作用

抗静电剂分类：

防止静电方法虽很多，但表面活性剂法最有效。目前最常用的抗静电剂大致可分为三类：

(1) 外用抗静电剂：一般有外部喷洒、浸渍和涂层等方法，但时间长久，效果明显衰退，属于暂时性抗静电剂。

(2) 外用耐久性抗静电剂：这类抗静电剂主要在纤维后加工过程中加入，具有耐水洗和干洗性能，并要求其耐久性不受使用时间和摩擦因素的影响。一般采用阳离子线型高分子化合物，或含有交键基的高分子化合物，它们在纤维中或因同、异的离子互相吸引而固着，或因热处理发生交联作用，而具有耐洗涤性。

(3) 内用抗静电剂：在制造合成纤维过程中，将抗静电剂混合到合成纤维树脂内部。这类抗静电剂效果耐久，但

要求对成型稳定性,可加工性与树脂相溶性,以及染色性,对金属的腐蚀性等有无不良影响,故要求条件较高。

纤维用抗静电剂—表面活性剂抗静电作用:

以涤纶纤维为例,采用非离子型中的 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}$ 、
阴离子型中的 $\text{—SO}_3\text{Na}$ 、和阳离子型的 —N— 一部分都是易导电的亲水基,而烷基R是不导电的疏水基,涤纶疏水性很强,在用有抗静电作用的表面活性剂处理时,对涤纶有亲合力的疏水基指向涤纶表面,形成定向排列,这样在纤维表面上形成一层容易导电的连续膜,因此静电产生时就会沿薄膜泄漏,起到抗静电作用。若将各类表面活性剂,与吸湿性的无基盐有机盐和多元醇一起使用,因两种作用相结合,通过调整适当的配比,可得到优异的抗静电作用。

3. 抗静电剂按离子型分类:

表1中列出具有抗静电作用的表面活性剂通式;其抗静电效果,取决于环氧乙烷分子数、烷基的链长和季铵盐的种类。

表2为高分子表面活性剂,分子中的官能团与抗静电效果的关系。

4. 涤纶的分子结构及抗静电剂作用

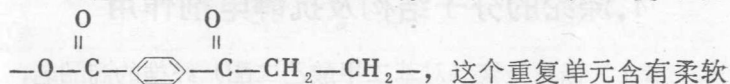
(1) 涤纶是聚(对苯二甲酸乙二酯)纤维的商品名, 分子结构可分为分子链结构和超分子结构。分子链结构是用化学元素来表示涤纶的化学分子式, 它反应了纤维的本质, 决定了纤维的主要性能。超分子结构很复杂, 包括内容较多, 但与分子链结构相比, 对纤维性质的影响较小, 故不予叙述。涤纶分子链结构用分子式:

$$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

表示, 从分子式可看出, 涤纶大分子结构的两端存在两个羟乙基, 中间有一个苯环, 两个单元通过酯基互相连接。涤纶是对称的苯环结构线型大分子, 大分子长键上官能团的排列很整齐, 没有支链, 这与组成它的单体对苯二甲酸和乙二醇分子的对称性有关, 假若单体对苯二甲酸的羧基位置改变, 将导致结构性能的很大差异, 由于涤纶树脂分子链结构的改变, 其熔点、结晶性和成纤维性能有显著不同, 见下表:

羧基位置	聚 合 结 晶	熔点(°C)	玻璃化温度(°C)	成 纤 性
对位—  —	良好	260°~265°C	69	良好
间位—  —	不良	102°—107°C	51	有
邻位—  —	不结晶	低	>25	无

由分子链结构看出,涤纶大分子中存在着重复单元



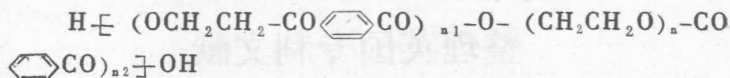
这个重复单元含有柔软的链段和活动困难的苯环,在这个单元中,由于酯基与苯环间形成了一个共轭体系,使它成为一个整体。在大分子链围绕这个刚性基团自由转动,因转动能阻力较大,它只能作为一个整体而振动,所以涤纶大分子的刚性较大。与锦纶相比,涤纶在结构上不同之处,主要是纤维冷却成型时并不结晶,仅在拉伸和热处理时才形成结晶。

要求具有一定强度的涤纶,其大分子应相是相当长的链状分子,通常分子链的必要长度在1,000个原子以上,纤维用树脂的分子量大约为20,000~30,000数量级,其大分子的长度为1000~2000Å。涤纶分子空间结构的特点,是大分子链上的苯核几乎处在同一平面上,这样使相邻大分子的凹凸部分,便于彼此镶嵌,从而具有紧密敛集能力。从分子结构可以看出,不仅分子链长,有紧密敛集能力,而且化学规整性和几何规整性皆高。

涤纶由于分子链结构具有紧密的敛集能力和高的结晶度,故吸湿性很差。在温度20°C和65%相对湿度下,其回潮率为0.4%,因其吸湿性低,所以导电性很差,当摩擦时产生静电荷,而且不易消失,易吸尘污。随着化学纤维及整理技术的进步,用改性方法将会得到改善。

(2) 目前国内外介绍的涤纶抗静电剂种类很多,其耐久性也不同,英国ICI公司Permalose T, TG, TM, 型抗静电剂,对纯合纤及其混纺织物,有较好的耐洗效果。(对苯二甲酸乙二酯)纤维它在无水和无二氧化碳条件下,能与聚

乙二醇酸盐发生接枝共聚反应，使涤纶产生吸湿层，能赋予涤纶具有一定的亲水性和抗静电性，根据此原理，用对苯二甲酸二甲酯，乙二醇和聚乙二醇嵌段共聚物：



这种共聚物，除具有表面活性剂的通性外，含有能结晶，但不能形成纤维的聚（对苯二甲酸乙二醇酯）组分和醚组分，其中酯组分的结晶与涤纶分子组分组成单元的结晶形态相同，在高温时能产生共结晶，因此成为一个共组成部分，亲水性的醚组分则在纤维外层，使纤维表面改性具有亲水性质，所以纤维有持久的抗静电和易去污性能。Permalose T 和TG的区别在于酯、醚的组分不同，此类树脂除对涤纶织物抗静电整理以外，还可以与某些树脂混用（如DMDHEU，DMEU，DMPU）用于涤/棉，涤/粘等混纺织物的抗皱抗静电整理。

四、第二章 合成纤维抗静电

整理英国专利文献

1. 涤纶长丝织物防污、抗静电剂的

制备及整理工艺

此文叙述合成线性聚酯纤维表面改性处理,以改善其服用性能。

对线性可结晶聚酯纤维,用某种化学剂对纤维表面进行改性处理,能改变纤维的性能,特别是抗静电性,是众所周知的。一般改善纤维抗静电性有两种方法,一种方法是将化学剂通过新形成的共价键与纤维表面永久连接。具体方法象基团接枝中用异氰酸盐处理,以及碱或酸催化处理。如我们在英国专利148903/62、No.1,068,832和14589/63、No.1,072,484中提出的。另一种方法是由极化,或由表面张力,或其它较低能量的一种力,将化学剂轻轻吸附在纤维上。由于聚酯纤维有相当的非极性性能,在第二种方法中用化学剂进行表面处理,不能产生高的吸附力。因此表面处理很难得到耐久的效果以及很强的耐水洗、耐煮练、耐干洗等性能和其它可能遇到的加工条件。

我们发现一种方法,可以使纤维,主要是线性可结晶聚酯纤维表面改性,使其具有永久性的耐水洗,耐煮练、耐干

洗和其它加工条件下的耐久改性，但都不与纤维表面形成新的共价键。

我们所说的被处理物，是指长丝、薄膜、和各种织物。

内 容 摘 要：

本专利提供一种聚合物，对合成线性可结晶聚酯纤维的表面改性处理方法。使聚酯的表面结构含有活性基团。而这种活性基团，通过含有酯键或酰胺键的基团，与聚酯的重复单元相交链。该重复单元与聚酯结晶链段重复单元相一致。由于它和聚酯内在的结构结晶链形成共结晶，而吸附在聚酯纤维结构内。所指的活性基团，至少从以下几种物质中选择一种：含磺酸、磷酸、羧酸或离子盐的酸性基团；含氮碱性基团或离子盐；水溶性聚合的聚氧烷撑基团；抗氧剂基团；含有机硅、氟基抗水基团；含大多数羟基醇和含大多数 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 基团的聚合基团。

根据此专利，我们提供一种合成线性可结晶聚酯纤维表面改性的方法。将其在高于 90°C 和低于纤维熔化点温度下，与一非水溶性的聚合物密切接触进行热处理。此聚合物的性质是：

(1) 用隐丝双折射温度仪测量的结晶熔化点高于 100°C 的物料。

(2) 它的可结晶链段重复单元，与形成聚酯纤维的可结晶部分重复单元相一致。

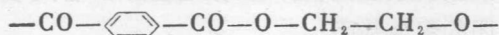
(3) 它至少有一个与(2)内可结晶链段交链的活性基团，含酯或酰胺键。供改进纤维表面用的活性基团，应至少从下例几种化学试剂中选择一种：如下面所述的水溶性聚

合的聚氧烷撑基团；包括磺酸、膦酸、羧酸或离子盐的酸性基团；含氮碱基或其离子盐；抗氧剂基团，含硅或氟的抗水的基团；含大多数羟基醇和大多数—CO—NH—基的聚合基团。

有关非水溶性可结晶嵌段或接枝共聚物，见专利25673/65（序号1092435）。

我们预计被处理物除了聚酯纤维以外，可能有其它原料。例如聚酯和棉混纺或聚酯和粘胶纤维混纺等。

可用我们发明的方法处理线性可结晶聚酯纤维，包括形成纤维和薄膜的聚酯和共聚酯。它们从以下几种原料衍生物：聚（对苯二甲酸乙二酯）；聚（四甲撑对苯二甲酸酯）；聚（1,4—双甲撑环己烷对苯二甲酸酯）；聚（乙烯-2,6—二羧化物）；聚（乙烯对苯乙烯氧-4,4—二羧化物）。如果是聚（对苯二甲酸乙二酯）中，可结晶重复单元的结构是：



如果共聚酯含有足够高的对苯二甲酸乙二酯单元，则结晶重复单元也与此一样。至少含有80%（分子）的聚（对苯二甲酸乙二酯）的聚酯和共聚酯，已在商业证明是很成功的。特别是聚（对苯二甲酸乙二酯）共聚物已找到工业用途。

本专利的方法可能推广用于以下几方面：可能包括用己二酸盐、癸二酸盐、异酞酸盐、或磷酸异酞酸盐，代替对苯二甲酸盐；氧化乙烯或聚（氧化乙烯）代替乙烯；对一氧乙炔苯酸盐或对一氧化苯酸盐，代替对苯二甲酸盐；引入季戊四醇、甘油或其衍生物形成枝链位置；引入单烷基聚（氧化乙烯乙二醇），以限制链的长度。聚（1,4—双甲撑—环己烷对苯二甲酸酯）也已成为商品。所谓“线性”，我们的

意思是：聚酯是非支链的，或有少量支链，使聚酯不溶于溶剂中。

当我们提出，一个含有足够的重复单元的可结晶聚合物，与被处理的聚酯形成可结晶部分相一致，则与聚合物形成共结晶。无论这个聚合物的性质是共聚的或齐聚的。在结晶检查时，产生的 x 衍射图反射，与聚酯结晶产生的主要反射相同。 x 衍射图也可能由于聚合物中存在其它任何结晶化合物造成的。例如：含有结晶聚（氧化乙烯）链段，其反射也出现于聚合物的 x 衍射图。如果用的化合物是齐聚性的，或齐聚物的混合物，低分子量齐聚物可能增加反射光谱，或可能彼此增加一定的反射。例如：一个有活性末端基团的低分子量聚酯，实际是一个有活性末端基团的齐聚混合物。它除含有可供本发明用的，每分子足够的对苯二酰单元的化合物外，尚有含不足够的单元。混合物的 x 衍射图包括的反射物，除由于这些低分子量化合物以外，尚由于与本发明应用的组分相一致的化合物。

当聚酯链段（重复单元的连续）是短的，相应其结晶度也低，则很难得到 x 线衍射图。化合物是否合用，可用偏光显微镜在热态测定聚合物结晶的隐丝双折射温度来决定。例如存在的另一种结晶化合物，是聚氧化乙烯链段，其熔点低于 70°C ，而测得的隐丝双折射温度在 100°C 以上熔化，这个结晶物必须是从聚酯链段衍生出的。因共聚物使聚酯表面产生高的稳定性，双折射最后消失的温度必须在 100°C 以上，最好 150°C 以上。如含有高温熔化的其它结晶链段，例如：当有一个聚酯 / 聚酰胺嵌段共聚物，所用的聚酯和聚酰胺链段都是可结晶的。其隐丝双折射温度仪不能测出

有无聚酯结晶存在，则必须检验结晶物质的 x 射线衍射光谱，以决定是否聚酯结晶存在，然后决定其是否适合进行稳定性处理。

存在于可结晶聚合物中的活性基，可能是简单的或聚合的，也可以是连在分子的一个端基，或附在一个或几个位置上的其他基团。可结晶化合物分子内，可能有一个以上的活性基团，以及对结晶度和表面改性不起作用的其它基团。

可结晶聚合物中加入一个酸性基团起到活性基团的作用，能使被处理纤维表面具有易接受碱性物质的性能，例如碱性聚合物和共聚物或碱性染料。反之，可结晶聚合物中加入一个碱性基团作为活性基团，能使被处理纤维表面具有易接受酸性物质的性能，例如酸性聚合物和共聚物或酸性染料。可结晶聚合物中加入的酸性或碱性基团，可用其能离子化的盐代替未中和的酸或碱。

酸性基团或盐可能从单体原料衍生，可结晶化合物可能含酸性末端基团，如含对一磺化苯酯基团；或含酸性二重机能基团，例如间苯二酸—5—磺酸酯，酸性基团或盐可能从聚合原料衍生，例如聚乙烯间苯二酸—5—磺酸酯，可结晶化合物可能是嵌段或接枝共聚物。

含氮碱基团可能从单体原料衍生，可结晶化合物可能含碱性末端基团，如 N_1N —二甲基脒基或二甲基氨基酯末端基团；或含碱基二重机能基团，如 N —甲基乙二醇胺酯基团。含氮碱基团，可能从聚合物原料衍生，如聚乙撑亚胺，或聚（氨基噻唑）。在那种情况下，可结晶化合物可能是嵌段或接枝共聚物。含氮碱基团可以是含伯、仲、叔或季的碱性基