

国内外染整助剂的开发和展望

许尚忠 金玉奎

(上海纺织科学研究所)

提高产品附加值和快速应变能力以及防公害为目的,染整助剂新产品继续向高质量,多功能方向发展,老产品不断更新换代,缩短周期。国内染整助剂在数量上取代国外进口产品等方面有很大发展,但助剂的开发和生产往往注重“通用和简易型”的大路货品种。相比之下,存在不少差距,需要加以改进、发展和提高。

一、前处理助剂^[1~4]

前处理助剂国内在产量上基本能满足现状要求。今后主要是发展新品种,以提高纺织品前处理高效、高速、节约能源。

国产酶剂需在60℃才能活化。当前,国产酶剂有BF7658与2709碱性蛋白酶。现国际标准已开发了能用于低温(20~30℃)的酶剂,如瑞士山道士公司的Bactasol TK,可节约能源。国外以微生物酶为重要,耐热的酶可在130℃下使用,这类耐热性快速退浆酶,可在100~115℃,10~15秒或85~90℃,3分钟完成退浆,如termenyl Rapidase。

氧化退浆剂方面。国内曾用亚溴酸钠,但存在不稳定和导致纤维损脆问题。国外采用过硫酸钠、过硫酸铵为多。PVA浆料裂解性好,去除率高,使用安

全,其中以德国巴斯夫的Lufibrolo和日本洛东化成公司的Ractogen KWC为代表。

高效精练剂、渗透剂方面。国内基本上是不耐高温,不耐强碱。国外近年来相继出现润湿性与净洗能力强,精练效果明显的多功能助剂,属阴离子型、非离子型,如德国巴斯夫公司的Leophen U、日本的Kingoil A-17。

双氧水稳定剂方面。要实现前处理短流程工艺,发展优良双氧水稳定剂和相应的配套助剂是至关重要的。国内稳定剂开发的品种较多,其中如AR-702吸附型稳定剂,FT吸附与螯合型稳定剂、C₇₅螯合型稳定剂、稳定剂-C为络合型有机多元羧酸盐类。国外有瑞士山道士公司的Statlizer C、英国Stabicol A、德国Lastalil U。配套助剂有山道士公司Sandopan CBH、英国Aeopol CWA,都可作为我国开发的参考。通常能在100℃、10~25分钟内实现碱氧一浴法短流程工艺。

二、染色助剂^[5~7]

1. 聚酯纤维高温高压染色用分散匀染剂

这类助剂可获得小浴比、快速、低泡染色,因而引起国内外关注,国内有匀染剂A-10、匀染剂BOF、

匀染剂 FZ-802。国外有日本 Toho Salt UF-350(东邦公司)、Colourzol ACE-21(日本制药公司)、Disper GS-57(明成公司)、Sun Salt 7000 和 1200K(日华公司),上述产品具有良好的高温匀染性和低泡沫,染色时间可节省 1/3 左右。浴比可由传统的 1:20~30 减少为 1:10~15,甚至可降至 1:5~7。从结构上看多为聚氧乙烯烷基酯(非离子型)和聚氧乙烯醚硫酸酯(阴离子型)的复配物。

2. 涤/棉织物高温绳染抗折皱剂

国外商品有美国 Virkler 公司的 Viroosoft、汽巴嘉基公司 Protolon U、日本东邦公司 DH-10,其主要成份是羟基烷撑缩聚物。

3. 热熔染色用防泳移剂

这类助剂对改进分散/还原染料热熔连续染色时的匀染效果及防止色差起积极作用。国外开发一种防泳移剂使微小的染料粒子在干燥时不致由于受热不均而加剧泳移造成各种色差。商品有德国巴斯夫公司的 Primasol AMK V、瑞士山道士公司 Sansopol AM、英国联合胶体公司 Thermaacol AM、日本 Mignone NS、美国大祥公司 Superclean N-100。

4. 尼龙织物染色用匀染剂

尼龙织物结构紧密以及原料批次不同形成条花,造成染色不均。国内起步晚,品种亦少,近期开发的品种有匀染剂 CAN。国外瑞士山道士公司开发了阴离子型如 Lyogenp Sandogen CN。阳离子型如 Sandogen NH。法国的 Sopregal EST 匀染剂,属阴离子型。这类匀染剂可以改善和解决原料差异而引起的条花。

5. 固色剂

(1) 酸性染料固色剂国内尚无性能好的品种,国外商品有 Nylon fix TH,可用于酸性匀染、酸性缩绒、金属络合染料,对染色色光和牢度影响小。真丝染色固色剂国外有 Silk fix 3A,可以有效提高皂洗牢度、摩擦牢度,对色光和日晒牢度没有影响,同时羊毛染色时可以利用酸性染料代替昂贵的媒介染料。不仅可以提高真丝绸产品质量,而且对毛、丝、锦、腈纺织品染色将有较大影响。

(2) 活性染料固色剂国内现有性能尚未能满足发展需求,得色率为 50%,国外通常是 80%,最高可达 90%。如日本日华公司的 Neofix RP70 固色剂,可有效地改善活性染色织物的色牢度,使得色率达到 70~80%,对产品色光影响不大,性能良好。而且对织物手感有所改善。Danfix SOSE 是改进耐氯牢度

固色剂,不仅耐氯效果良好,而且对手感、耐晒牢度等性能没有影响,它是由丙烯基化合物与二氧化硫聚合而成。

(3) 染色设备清洗剂 国外产品有罗塔公司的 Glsapal 119 清洗剂,可在 10 分钟左右完成清洗换色,提高设备的利用率。

三、印花助剂^[8~9]

1. 印染后洗白底沾污剂

白底沾污是影响印花织物质量的突出问题,也是影响印花织物出口的重要因素之一。国内尚缺性能满意的助剂产品,国外比较理想的产品有 Superclear-100。

2. 防风印剂

国内尚未开发,国外的产品有 Gas guard E 等。

3. 涂料印花粘合剂

国内产品质量仍存在摩擦牢度差、手感硬、易堵网、有泛黄、影响鲜艳度等问题,因而,需要开发新的粘合剂。从总体因素考虑,需要一套高温型的自交联粘合剂和一套低温型粘合剂。其高温型粘合剂,可借鉴日本的 MR-96。德国的 Hellizari TS。这类粘合剂的特点是牢度、手感好,用量通常可降至 25%。

4. 涂料印花增稠剂

要向低火油、灭火油的全水溶性型增稠剂发展。借鉴产品有英国联合胶体公司的 Allied Collaid 厂的 Alcoprint PTF 增粘剂。美国格特里奇公司的 Cartopol 846 增粘剂。

5. 防拔染印花助剂

大花织物,因涂印手感硬,可向碱防拔染方向发展,因碱防拔染印花产生的污染小,对设备腐蚀不严重。借鉴助剂有 I、C、I 公司的 Mntoxil PN-AD,属多元醇衍生物。

四、后整理剂^[10~36]

1. 树脂整理剂^[10~14,33]

(1) 开发甲醛捕集剂。国外产品大多是含氮杂环化合物,其主体结构 $O=C \begin{matrix} \diagup NHH_2 \\ \diagdown NHH_2 \end{matrix}$ 性能较佳的产品有大日本油墨公司的 Finetex FCGU-72。

(2) 醚化改性。用醇类进行醚化改性是合成低甲醚树脂的有效办法,产品有日本住友公司 Sumi Resin-16 等。N-羟甲基树脂使用性能效果良好,价格便宜,国内外广泛应用。从加工性能及经济成本综合考虑,我国采用低甲醛整理剂配用捕醛剂是当前较现实的途径。

(3) 开发无醛树脂整理剂。目前国际市场上,无醛树脂整理剂已开发了一定的商品,其主要组分是二甲氨基二羟基乙烯脲类化合物,如日本住友公司 Sumitex NF-113、Becramine RC 980,属环氧丙烯-环氧乙烷改性双羟基化合物。德国拜耳公司 Bayer N Finish 80 UD,属聚氨酯类树脂。

2. 柔软整理剂^[15~17]

(1) 国产已有了第一代有机硅产品(二甲硅乳),第二代产品(含氢和含羟基硅乳)。但因存在稳定性、破乳漂油、泛黄等问题,需继续改进。硅乳的颗粒度及其分布是影响性能的重要因素,国内产品现有颗粒度 $\leq 1\mu$ 一般达85%,以期使颗粒度 $\leq 1\mu$ 达98%以上,才能有效地改善现今存在的问题。

(2) 开发新一代有机硅柔软剂。国外重视改性硅油新一代有机硅柔软剂的研究与开发,并已形成商品。这类整理剂具有良好的水溶性,与树脂同浴,稳定性极佳,而且从根本上避免了破乳、分层、漂油等问题。不仅明显提高织物的回弹性能,而且有效地提高了织物的吸湿性,使织物获得防污和抗静电效果。如美国联合碳化物公司的 Ucarsil EPS,属环氧和聚醚改性硅油。

3. 阻燃整理剂^[18~23]

(1) 棉纤维、聚酯纤维国内已有相应的阻燃仿制产品。前者有上海的 CFR-201、常州 FRC-2,后者有常州 FRC-1。(国外前者为 Pyrovatex CP,后者为 Anfitlage),此类产品在耐洗性、强力、游离甲醛等方面需继续改进提高,其中对中间体提纯和选择适当,整理剂加以复配是改进途径之一。

(2) 国内阻燃剂品种单一。国外相应的品种如聚酰胺有美国 Apex2084 阻燃剂,聚丙烯腈有美国 Apex2084 阻燃剂,T/C混纺织物有 white 公司的 Caliban F/RP-44 阻燃剂。

(3) 国外发展多用途,多功能阻燃剂,英国 Renteval 集团研制的 Aitipru 阻燃剂使处理的织物既防火又防水,既可用于棉,又可用于合纤,具有耐久阻燃性和干洗性。美国 Apex 化学公司的 Apex flame proof 925 阻燃剂,具有防污性。适于棉、合纤、渗透性能好,手感柔韧,耐反复干洗。

4. 防蛀整理剂^[24]

(1) 国内上海、江苏地区,曾先后开发类 Mitti FF 和 Eulanu33 的产品,但未能实际推广使用,其中除需要制订相应法规和有关政策加以扶植外,但在实际使用效果和毒性方面尚需加以研究改进。

(2) 必要的蛀虫虫源需加以引进并建立相应的培植试验基地,为我国防蛀剂的研究开发提供必要的手段。

(3) 国外八十年代已开发了以除虫菊酯为主体的新一代的防蛀剂,具有良好耐洗、干洗和日晒性,是一种稳定、高效、低毒的防蛀剂。国外有英国壳牌公司的 MA-79、日本住友公司的 S-3206 防蛀剂。

5. 防水、防油整理剂^[25~27]

(1) 国内耐久性防水剂已开发了一定的产品,其中常州、宁波、上海开发了脂肪酰胺改性的氨基树脂防水剂,但其实际性能若与瑞士汽巴嘉基公司的 Phobotex FTC 相比尚需提高。上海、北京、浙江开发了有机硅防水剂,如甲基含氢硅氧烷防水剂,但其性能需加以改进提高。

(2) 织物要获得拒水、拒油、低表面能的优良性能,有机氟是最有效的整理剂,国内尚属空白。可考虑引进吸收,消化开发系列产品,如日本住友公司产品 Sumibuoejl EM-11、E-12。德国拜耳公司在有机氟整理剂方面已开发出能赋予各种纤维以多功能效果的最新整理剂 Multima GRC-20。

6. 荧光增白剂

(1) 国内荧光增白剂,有棉增白剂 VBL₂、聚酯增白剂 DT,但不能适应各种纤维生产的需要,因而要进口腈纶、锦纶、羊毛用增白剂。国外有 Beancopher DCB,中性白,在亚氯酸钠中不够稳定;Leucophor KNC 蓝光,在亚氯酸钠中稳定。锦纶方面,国外有 Leucophor WS 荧光增白剂。羊毛、丝绸方面,国外有 Tinopal WS。在棉纤维方面,国外有 Leucophor BCR,可用于轧染,可与树脂整理剂同浴,Leucophor BMB 白度优于 BCR,可用于轧染、浸染。

(2) 近年,在聚酯织物印花上采用了碱性拔染新工艺。为了提高拔白效果,需要开发耐碱荧光增白剂新品种。德国赫斯脱公司的 Hostalux EBU、瑞士汽巴嘉基公司的 Uvitex EBF 具有耐碱性,可用于碱拔印花。

(7) 抗静电整理剂

常规抗静电剂存在耐洗性欠佳等问题,应开发反应型抗静电剂。国外使用环氧基或缩水甘油醚基,其中以 Nonax(Bohme)型抗静电剂,能与纤维基团发生缩合反应,因而耐洗性能好。另一类是环氧乙烷衍生物,国外商品有 Cassappret SR。

8. 涂层整理剂^[28]

(1) 涂层剂国内目前仍以聚丙烯酸酯为主,其效果大多为拒水而不透气。水分散型、溶剂型各有其优缺点。从纺织部进口的后整理剂中,涂层剂占将近25%。品种主要集中在大日本油墨公司的Criscoat P-1000、P-1120,拜耳公司的Dicrylaned。

(2) 聚氨酯涂层剂。既防水又透湿,耐洗性好,手感柔软,国外盛行的防水透湿衣料,主要以聚氨酯为发展方向。但国内需开发性能良好的聚氨酯涂层剂。

(3) 常规拒水剂通常为树脂衍生物和有机硅类。但其拒水、拒油、防污方面应以含氟化合物为最佳,如国外有美国3M公司Scotchgard FC-208产品。为获得最佳效果,国外开发了脂肪改性的树脂防油防水增效剂,如瑞士汽巴嘉基公司的Pholotex FTC,其化学成分是六羟甲基三聚氰胺-脂肪酸酯,国内尚属空白。

9. 毛织物防缩整理剂

高效防缩整理剂的研制,对毛织物向高档产品开发具有极其重要作用。德国拜耳公司开发的羊毛织物高效防缩整理剂Synhappret BAP属阴离子型水溶性聚氨酯化合物,防缩性能优良,值得加以研究。

10. 油剂、浆料方面助剂

(1) 化纤厂使用的油剂,特别是涤纶长丝油剂和高速纺油剂国内主要靠进口。天然纤维用的和毛油有江苏已开发了与汉高公司2001-A的类似产品,浙江已开发了与Shell公司Qxitec-60的类似产品。

(2) 纺织浆料,目前国内仍以淀粉、改性淀粉浆、化学浆PVA为主。因其水溶性欠佳,给实现前处理高效短流程造成困难。国外大力发展水溶性好、室温可溶性大、易于洗除、退浆后织物白度、手感均好的相应助剂,如德国巴斯夫公司的Sizecar。

参 考 资 料

- [1] 《加工技术》,1989,24(11),30~33(日)。
[2] 《染色工业》,1989,37(9),453~462(日)。

- [3] 《染色工业》,1990,38(7),330~348(日)。
[4] 《纤维加工》,1991,43(6),11~17(日)。
[5] U. S. P. 4, 110, 367
[6] 《加工技术》,1990,25(2),92~95(日)。
[7] Praxis,1990,24(4),48~51。
[8] B. P., 1, 358, 430
[9] Amer. Dyestuff Rep., 1990, 79 (2), 25~37。
[10] U. S. P., 2,731, 364
[11] U. S. P., 2, 764, 573
[12] 《加工技术》,1989,24(1),15~19(日)。
[13] Amer. Dyestuff Rep., 1988, 77(8), 36~38。
[14] 《加工技术》,1991,26(6),6~10,12~44(日)。
[15] U. S. P., 2, 674, 619
[16] U. S. P., 2, 304, 113
[17] 《印染助剂》,1987, No. 2, p.29~32。
[18] 《印染》,1987, No. 6, p.43~44。
[19] U. S. P., 2, 989, 406
[20] 《Text. Res. J.》, 1987, 53 (10), 577~583。
[21] U. S. P., 4, 229, 554
[22] 《J. Soci. Dyers Col.》, 1989, 105(10), 346~349。
[23] 《加工技术》,1990,25(3),147~156(日)。
[24] 《J. Soci. Dyers Colourist》, 1990, 106(8), 241~244。
[25] 《加工技术》,1985,19(1),16~18。
[26] U. S. P. 2, 730, 040
[27] U. S. P. 2, 746, 988
[28] 《J. of Coated Fabrics》, 1986, 15 (4), 235~249。
[29] 《Text. Horizons》,1989, 9(11), 46~47。
[30] 《加工技术》,1989,24(8),6~10(日)。
[31] 《Milliand》,1991,72(4),309~312。
[32] Text. D. & P., 1991, 24(16), 31~35。
[33] 《T. R. J.》, 1985, 55, 191~199。
[34] U. S. P. 4, 229, 554
[35] 《J. Soci. Dyers Col.》, 1989, 105(10), 346~349。
[36] 《加工技术》,1990,25(3),147~156(日)。