



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110578255 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 02

(21) 申请号 201910497553.5

C08F 220/34 (2006.01)

(22) 申请日 2019.06.10

C08F 8/44 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110578255 A

(43) 申请公布日 2019.12.17

(30) 优先权数据

18176916.7 2018.06.11 EP

(73) 专利权人 尚科纺织企业工业及贸易公司

地址 土耳其布尔萨

(72) 发明人 G·卡普兰 L·赞琪 S·卡赞克

M·泽瑞克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

专利代理师 江磊 余颖

(51) Int. Cl.

D06M 15/564 (2006.01)

D06P 1/52 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106480741 A, 2017.03.08

US 2003199419 A1, 2003.10.23

CN 101478976 A, 2009.07.08

AU 2011232810 A1, 2011.11.03

Semih KAZANÇ等. “Multi-Functional Textile Coatings Based on Polymeric Materials”.《MARMARA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE》.2015, 第49-52页.

Semih KAZANÇ等. “Multi-Functional Textile Coatings Based on Polymeric Materials”.《MARMARA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE》.2015,

审查员 李丹萌

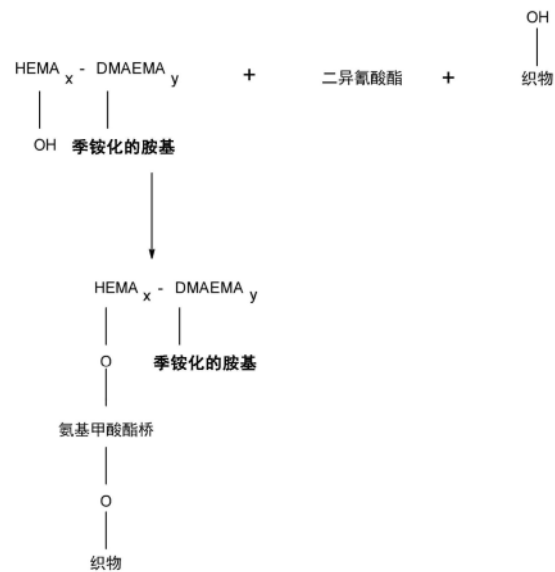
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

为纺织品提供抗微生物效果和抗起球效果以及改进染料吸收的方法、新型共聚物和纺织品

(57) 摘要

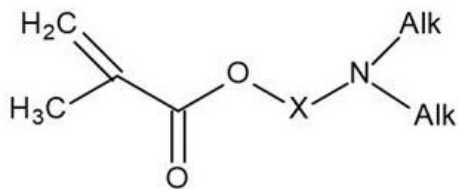
本发明涉及一种为纺织品提供抗微生物效果和抗起球效果以及改进纺织品染料吸收的方法。本发明还涉及在本发明方法中使用的新型共聚物以及涉及新型纺织品。



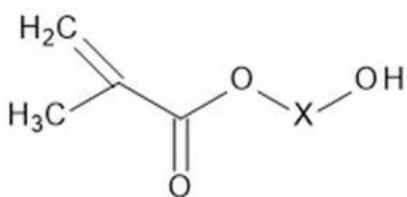
1. 一种为纺织品提供抗微生物效果和抗起球效果以及改进染料吸收的方法,所述方法包括:

(i) 用含有如下物质的水性溶液对所述纺织品进行处理:

a) 由通式 (I) 的单体或其混合物以及由通式 (II) 的单体或其混合制成的至少一种共聚物



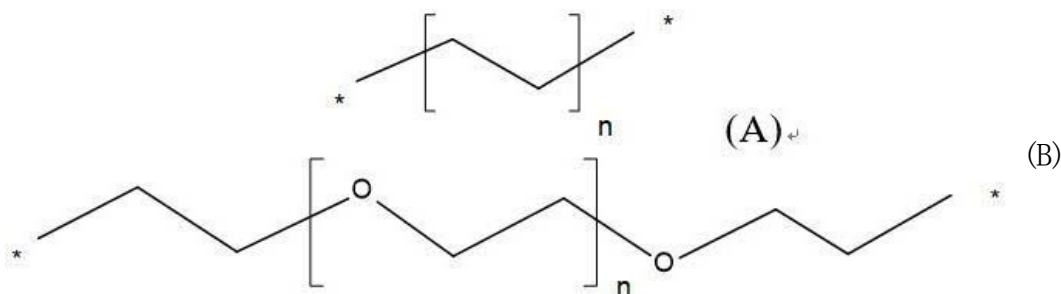
(I),



(II),

其中,

-X各自独立地选自以下链 (A) 或链 (B)



- 星号表示与式 (I) 和式 (II) 单体中的氧原子和氮原子连接的键;

- n各自独立地是1-10的整数;并且

- Alk是C₁-C₄烷基基团;

并且其中,式 (I) 中的叔氨基用卤代长链烷基部分地季铵化;

和

b) 至少一种脂族或脂环族二异氰酸酯;

以及

(ii) 任选地对所述纺织品进行干燥和/或加热固定;

所述式 (I) 的单体/式 (II) 的单体的摩尔比为95-85/5-15;并且

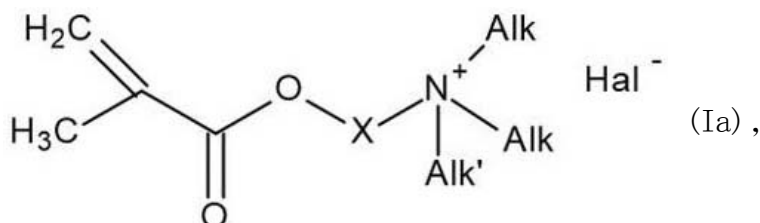
所述共聚物中20%-40%的叔氨基是季铵化的。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述加热在170-190°C的温度下进行。

3. 如权利要求1至2中任一项所述的方法,其特征在于,所述式 (I) 的单体/式 (II) 的单体的摩尔比为90/10。

4. 如权利要求1至2中任一项所述的方法,其特征在于,所述共聚物中30%的叔氨基是季铵化的。

5. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述共聚物中30%的叔氨基是季铵化的。
6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,Alk是饱和直链或支化C₁-C₄烷基基团。
7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,Alk是甲基。
8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,n是1至8的整数。
9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,n是1。
10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,式(I)中的氮原子被季铵化以提供式(Ia)的单体:



其中,Alk' 是C₆至C₂₂烷基,并且Hal⁻表示卤素抗衡离子。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,Alk' 是C₈至C₂₀烷基。
12. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,Alk' 是C₁₀烷基、C₁₂烷基、C₁₄烷基、C₁₆烷基或C₁₈烷基。
13. 如权利要求10至12中任一项所述的方法,其特征在于,Ha1⁻表示Br⁻或Cl⁻。
14. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述脂族或脂环族二异氰酸酯选自:封闭的脂族或脂环族二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、和亚甲基-双(4-环己基异氰酸酯)。
15. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述共聚物由甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(DMAEMA)和甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)制成。
16. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述纺织品选自适用于制造纺织制品的材料。
17. 如权利要求16所述的方法,其特征在于,所述纺织品是牛仔布。
18. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,通过脂族或脂环族二异氰酸酯提供的氨基甲酸酯桥使得所述共聚物和所述纺织品至少部分共价连接。
19. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,所述共聚物是甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(DMAEMA)和甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)的共聚物,DMAEMA/HEMA的摩尔比是95-85/5-15,并且20%-40%的叔氨基被季铵化以提供式(Ia)的单体。
20. 如权利要求19所述的方法,其特征在于,甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(DMAEMA)和甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)的摩尔比是90/10,并且30%的叔氨基被季铵化以提供式(Ia)的单体。
21. 一种纺织品,用如权利要求1-20中任一项所述的方法处理过。
22. 如权利要求21所述的纺织品,其特征在于,所述纺织品是牛仔布。

为纺织品提供抗微生物效果和抗起球效果以及改进染料吸收的方法、新型共聚物和纺织品

发明摘要

[0001] 本发明涉及一种为纺织品提供抗微生物效果和抗起球效果以及改进纺织品染料吸收的方法。本发明还涉及在本发明方法中使用的新型共聚物以及涉及新型纺织品。

背景技术

[0002] 抗微生物、特别是抗菌纺织品是本领域中已知的,其通常通过向所述纺织品或纱线施加抗微生物物质来制备。所述抗微生物当然必须是对人类皮肤无毒性的且不会致敏的。

[0003] 现在的抗微生物物质通常选自季铵化合物(QAC)、三氯生、金属离子、氧化物、一些无机化合物和盐(例如,Ag、TiO₂、Cu、Ni、Pd、Ag(I)、Pd(II)络合物)和天然聚合物(例如,壳聚糖、几丁质)。

[0004] 在上述化合物中,QAC被广泛使用,例如,用于棉花、聚酯、尼龙和羊毛上。QAC的抗微生物效果高度依赖于烷基链的长度和阳离子型铵基团的数量。

[0005] 很容易理解的是所施加的抗微生物物质必须显示出对纺织品的强烈附着性,特别是因为对于一些工业纺织品制造过程(例如牛仔布)而言,洗涤是服装生产不可避免的阶段。

[0006] 目前,可用的抗微生物物质不满足必要的稳定性要求并且容易从纺织品表面浸出和/或显示出水解不稳定性和/或其抗微生物活性随时间降低和/或使纺织品的拉伸强度降低。

[0007] Kazanc等人[马尔马拉纯粹与应用科学杂志(Marmara Journal of Pure and Applied Sciences),2015,特刊-I:49-52]公开了通过如下获得的聚氨酯:带有羟基官能团的单体和带有季铵化叔胺部分的单体进行共聚,并且随后存在于共聚物中的羟基官能团与异氰酸酯交联以形成聚氨酯膜。如文献中报道的不溶的所述膜通过季铵化官能团和带负电荷的靛蓝分子之间的正负电荷相互作用而被施加到未染色的靛蓝织物上并粘附至其表面上。然而,所述相互作用较弱,且所施加的涂层在使用和洗涤时浸出。

[0008] 起球是由例如磨损和洗涤引起的纺织品的常见缺陷,其随着时间的推移促使纤维松散。起球是纺织领域需要解决的重要问题。

[0009] 因此,需要新的抗微生物物质,其克服现有技术的缺点,例如上面公开的那些缺点,并且有希望为纺织品提供更多引人注目和有用的性质,例如抗起球效果等。

[0010] 发明目的

[0011] 本发明的第一个目的是提供一种通过用已知的和新型共聚物和二异氰酸盐/酯处理的方式,来为纺织品提供抗微生物效果和抗起球效果以及改进染料吸收的方法。

[0012] 本发明的另一目的是提供新型共聚物及其在本发明方法和源自所述方法的纺织品、服装和纱线中的用途。

[0013] 本发明的另一目的是提供纺织品,优选牛仔布,其中,所述纺织品上的羟基基团通

过氨基甲酸酯桥的方式与所述的和新型共聚物共价连接。

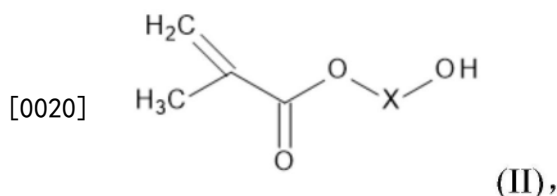
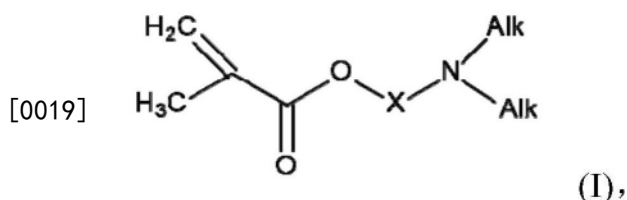
[0014] 这些目的和其它目的通过本申请中所公开和要求保护的发明来实现。

[0015] 发明详述

[0016] 根据本发明的方面之一,本发明涉及一种为纺织品提供抗微生物和抗起球效果以及改进染料吸收的方法,所述方法包括:

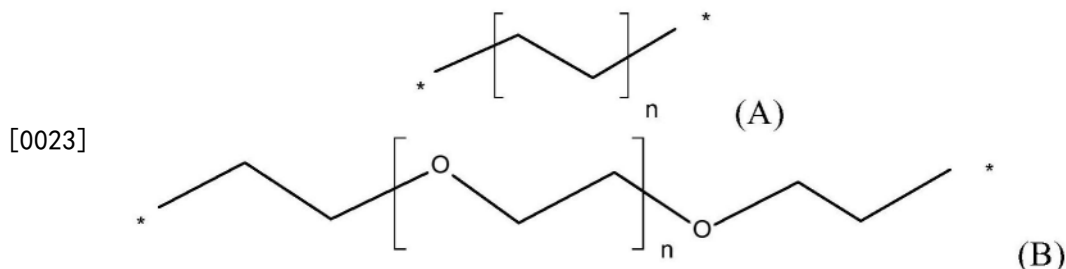
[0017] (i) 用含有如下物质的水性溶液对所述纺织品进行处理:

[0018] a) 由通式 (I) 的单体或其混合物以及通式 (II) 的单体或其混合制成的至少一种共聚物



[0021] 其中,

[0022] -X各自独立地选自以下链(A)或链(B)



[0024] -星号表示与式 (I) 和式 (II) 单体中的氧原子和单原子连接的键;

[0025] -n各自独立地是1-10的整数;并且

[0026] -Alk是C₁-C₄烷基基团;

[0027] 并且其中,式 (I) 中的叔氨基任选地用卤代长链烷基部分地季铵化;

[0028] 和

[0029] b) 至少一种脂族或脂环族二异氰酸酯;

[0030] 和

[0031] (ii) 任选地对所述纺织品进行干燥和/或固定(fix)。

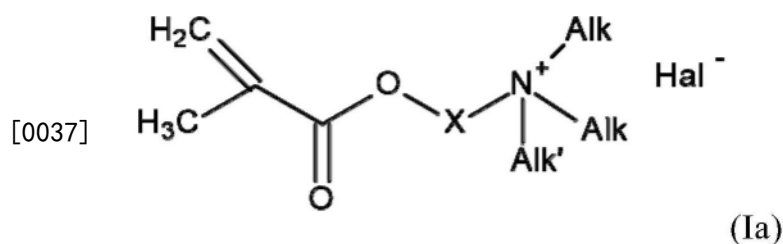
[0032] 根据一个优选实施方式,本发明方法的特征是通过脂族或脂环族二异氰酸酯提供的氨基甲酸酯桥使得共聚物(a)和纺织品至少部分共价连接。

[0033] 根据本发明的方法,用上述组分(a)和(b)处理纺织品在通式(II)单体中的游离羟基和存在于所述纺织品中的游离羟基之间形成了氨基甲酸酯桥,如图1所示。

[0034] 本文中术语“Alk”是指饱和的直链或支化C₁-C₄烷基,优选直链烷基,更优选甲基或乙基,特别优选甲基。

[0035] 根据一优选实施方式,n是1至8的整数,例如1、2、3或4,优选n是1或2,有利地n是1。

[0036] 语句“其中,式(I)中的叔氨基任选地用卤代长链烷基部分地季铵化”是指季铵化的铵基可以存在于共聚物中,这通过共聚物与卤代长链烷基反应实现,以使得所获得的式(I)的单体是式(Ia)的单体,



[0038] 其中,X和Alk为如上所定义,Alk⁺是C₆至C₂₂烷基,优选C₈至C₂₀烷基,例如,C₁₀、C₁₂、C₁₄、C₁₆或C₁₈,并且Hal⁻表示卤素抗衡离子,例如,Br⁻或Cl⁻,优选Br⁻。

[0039] 语句“脂族或脂环族二异氰酸酯”对于本领域技术人员来说是不言自明的,并且本文优选包括六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基-双(4-环己基异氰酸酯),特别优选六亚甲基二异氰酸酯。然而,在本发明的方法中可以使用其它二异氰酸酯,只要其能够与共聚物的羟基和纺织物的羟基反应产生氨基甲酸酯桥即可。

[0040] 根据本发明,二异氰酸酯可以是封闭的二异氰酸酯,例如,用二甲基吡唑、己内酰胺、丁酮肟、1,2-吡唑、1,2,4-三唑、二异丙胺、3,5-二甲基吡唑和丙二酸二乙酯封闭的二异氰酸酯。封闭的二异氰酸酯是本领域已知的,并且本领域技术人员完全能够选择合适的封闭的二异氰酸酯来实施本发明的方法。

[0041] 上述单体和化合物是本领域已知的,或其可根据已知和常规方法制备。

[0042] 本文中的术语“纺织品”是指适用于制造织物和服装的任意材料,并且包括纤维、纤丝、纱线、织物、待染色织物和任意纺织制品(例如,服装、衣物和基于织物的制品)。语句“待染色织物”是指已经经过退浆、丝光工艺(或漂白)和洗涤步骤的织物。

[0043] 根据一优选实施方式,本发明的纺织品是靛蓝纺织品,例如牛仔布。

[0044] 根据一优选实施方式,式(I)单体/式(II)单体的摩尔比为约95-85/5-15,优选约90/10。

[0045] 根据一优选实施方式,共聚物中20%-40%、最优选30%的叔氨基是季铵化的。

[0046] 优选地,在共聚物中仅存在一种类型的式(I)的单体和仅一种类型的式(II)的单体。

[0047] 优选地,在本发明方法中仅使用一种类型的二异氰酸酯。

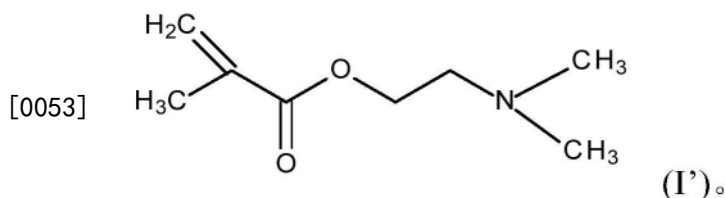
[0048] 根据一优选实施方式,本发明涉及一种为纺织品(例如,如上所定义的纺织品)提供抗微生物和抗起球效果方法,所述方法包括:用包含如下物质的水性溶液涂覆所述纺织品:

[0049] a') 甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(DMAEMA)和甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)的至少一种共聚物,所述共聚物任选地被卤代长链烷基季铵化;以及

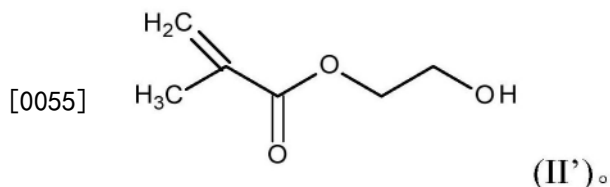
[0050] b') 至少一种脂族或脂环族二异氰酸酯;

[0051] 从而在HEMA中的游离羟基和存在于所述纺织品中的游离羟基之间形成氨基甲酸酯桥。

[0052] DMAEMA具有以下化学式(I'):



[0054] HEMA具有以下化学式(II')：



[0056] 根据一优选实施方式,DMAEMA/HEMA的摩尔比为约95-85/5-15,优选约90/10。

[0057] 根据一优选实施方式,如上所公开的,20%-40%、最优选30%的叔氨基是季铵化的。

[0058] 上文公开的方法的上述优选实施方式也可以应用于涉及上述DMAEMA和HEMA的方法。

[0059] 除了如上所定义的共聚物(a)和二异氰酸酯(b)之外,本发明方法中所用的水性溶液(本文中也称为“涂料组合物”)还可以含有其它组分,例如,润湿剂和增稠剂,例如,市售的润湿剂以及/或者市售的增稠剂,所述市售的润湿剂即现在以商品名Leonil KS、Mersitol 2334AQ、Mercerol QWLF销售的那些,这些润湿剂优选以相对于溶液总体积约1体积%来使用;所述市售的增稠剂例如现在以商品名Pirusulan DCA 24ST、Pirusulan DCA 130销售的那些,使用这些增稠剂以优选将粘度调整到约20-24d.cP。

[0060] 本文中的术语“涂覆”是指溶液在纺织品上的任意可能施加情况,包括但不限于轧涂、浸渍、印刷等

[0061] 在将上述水性溶液施加到纺织品后,使得经涂覆的织物干燥,例如,通过加热进行干燥,温度取决于纺织品的类型。例如,对于牛仔布,干燥步骤可以在100-160℃下进行数分钟,例如在150℃下进行数分钟。经涂覆的纺织品也可以进行固定一分钟或更长时间,例如在较高温度下(例如170-190℃)下固定一分钟或更长时间。

[0062] 根据一优选实施方式,水性溶液中的共聚物浓度为约2至约15g/L。

[0063] 使用本发明的方法,令人惊讶地发现,当将包含如上定义的共聚物(a)和二异氰酸酯(b)(或(a')和(b'))的水性溶液施加至纺织品时,二异氰酸酯分子与共聚物中存在的羟基和纺织品表面上存在的羟基反应,从而产生将共聚物共价结合到纺织品的氨基甲酸酯桥。

[0064] 这在纺织品上得到了稳定的共聚物涂层,该涂层甚至在多次洗涤(工业洗涤,如石洗,以及家庭洗衣洗涤)后也不会浸出。

[0065] 由于季铵化铵基团的存在,该共聚物涂层提供了非常引人注意的效果,例如,抗微生物效果,还有抗起球效果。

[0066] 还观察到本发明的共聚物涂层允许获得较暗的色度,其可由于共聚物涂层激活了染料吸收的增加而获得。

[0067] 制备本发明共聚物的反应可根据如下文献进行:Kazanc等人的马尔马拉纯粹与应

用科学杂志(Marmara Journal of Pure and Applied Sciences),2015,特刊-I:49-52。如该文章所述,将包含与脂族异氰酸酯交联的HEMA/DMAEMA共聚物的预形成的不溶性聚氨酯膜施加到未染色的靛蓝织物上,通过正-负电荷相互作用使所述膜附着于织物表面。与之不同的是,本发明的方法涉及在纺织品上施加含有DMAEMA/HEMA共聚物和异氰酸酯的水溶液,以获得通过氨基甲酸酯桥与纺织品至少部分共价连接的涂层。

[0068] 一个可能的替代方法在下文的实验部分中公开。

[0069] 根据本发明的另一方面,本发明涉及一种由DMAEMA和HEMA制成的新型共聚物,其特征是DMAEMA/HEMA的摩尔比是95-85/5-15,优选约90/10,并且20%-40%、最优选约30%的叔氨基用如上所定义的取代基(C)季铵化。

[0070] 根据本发明的另一方面,本发明涉及如本文定义的至少一种共聚物在根据本发明方法来涂覆纺织品中的用途,优选地,涉及本发明的新型共聚物在根据本发明方法来涂覆纺织品中的用途。

[0071] 根据本发明的另一方面,本发明涉及包含如本文所定义的至少一种共聚物(包括本发明的新型共聚物)和如本文所定义的至少一种脂族或脂环族二异氰酸酯的水性溶液在根据本发明方法来涂覆纺织品中的用途。

[0072] 根据本发明的另一方面,本发明涉及包含如本文所定义的至少一种共聚物(包括本发明的新型共聚物)和如本文所定义的至少一种脂族或脂环族二异氰酸酯的水性溶液(本文中也称为“涂料组合物”)为纺织品提供如本文所定义的抗微生物和抗起球效果的用途。

[0073] 根据本发明的另一方面,本发明涉及包含如本文所定义的至少一种共聚物(包括本发明的新型共聚物)和如本文所定义的至少一种脂族或脂环族二异氰酸酯的水性溶液用于改进如本文所定义的纺织品的染料吸收,从而可以获得较暗的色调的用途。优选地,纺织品是牛仔布。

[0074] 根据本发明的另一方面,本发明涉及通过本发明方法处理的纺织品,优选牛仔布,织物和服装。

[0075] 根据本发明的另一方面,本发明涉及纺织品(优选牛仔布),其中,所述纺织品上的羟基通过氨基甲酸酯桥的方式与由如上所定义的至少一种式(I)或(I')的单体和至少一种式(II)或(II')的单体制成的共聚物至少部分共价连接。

[0076] 根据一优选实施方式,本发明涉及纺织品,优选织物和服装,特别是牛仔布织物和服装,其中,所述纺织品上的羟基通过氨基甲酸酯桥的方式与由如上所定义的至少一种式(I)或(I')的单体和至少一种式(II)或(II')的单体制成的共聚物至少部分共价连接,所述氨基甲酸酯桥通过如本文所定义的至少一种脂族或脂环族二异氰酸酯产生。

[0077] 已进行实验测试以显示本发明涂层的抗微生物效果。详细内容在下文的实验部分中给出。

[0078] 专家用抗起球效果检测和测量方法来评估抗起球效果。在该方法中,涂料组合物显示出非常引人注意的结果。

[0079] 以下实验部分对本发明的代表性实施方式进行说明而非限制。

附图说明

[0080] 图1显示在本发明方法中发生的反应的示意图,其中n和m代表存在于共聚物中的单体数量。

[0081] 图2A和2B显示了本发明的代表性季铵化共聚物的抗微生物效果。

[0082] 实验部分

[0083] 实施例1

[0084] 共聚物的制备

[0085] 制备含有100mmol HEMA和900mmol DMAEMA的单体溶液,并将10% (v/v) 的所述溶液添加到设定为70℃的反应器中。随后,将50ml的蒸馏水添加到反应器中,并且在搅拌的同时以2ml/分钟的速率进料单体混合物溶液、过硫酸铵溶液(将22g的过硫酸铵溶解于100ml的水中)、和焦亚硫酸钠溶液(将19g的焦亚硫酸钠溶解于100ml的水中)。从反应器收集共聚物,并用热水(70-80℃)进行洗涤,以去除未反应的单体、过硫酸铵和焦亚硫酸钠。

[0086] 实施例2

[0087] 季铵化过程:

[0088] 存在于实施例1的共聚物中的25-30% DMAEMA残留物通过以下过程用卤代烷进行季铵化:将50g共聚物溶解于300ml无水乙醇中,加入75mmol卤代烷(优选1-溴癸烷),然后将溶液在室温下搅拌24小时。通过常规的后处理步骤使乙醇蒸发以收集季铵化的共聚物。

[0089] 实施例3

[0090] 涂覆过程:

[0091] 根据以下过程,用水、实施例2的季铵化共聚物、六亚甲基二异氰酸酯、润湿剂和增稠剂来制备涂料溶液:将2.5g季铵化共聚物(共聚物中10%HEMA)以及50-75mg二异氰酸酯、6-8g润湿剂和一定量的增稠剂溶于1L水中,所述增稠剂的量使得粘度为20-24d.cP。然后将溶液施加至织物上。例如,这可以通过涂覆或浸渍来完成。在涂覆方法中,向溶液中加入增稠剂以获得所需的粘度是有用的,而在浸渍过程中不需要增稠剂。机械预缩处理机也可用于将溶液施加于织物。经涂覆的织物在150℃干燥约3分钟,随后在170℃固定约1分钟。

[0092] 实施例4

[0093] 抗微生物效果

[0094] 根据ASTM E2149-01用测试实施例2的共聚物和用其涂覆的织物对以下物质的抗菌效果:

[0095] -ATCC 35218[大肠杆菌(*Escherichia coli*)]

[0096] -ATCC 6538[金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)]

[0097] 结果显示:实施例2的季铵化共聚物显示出对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗微生物效果,如图2A和2B所示。

[0098] 图2A和2B显示了两个皮氏培养皿,每个培养皿分成八个部分。在图2A和2B中,皮氏培养皿的八个部分中的每一个对应于所测试共聚物的不同浓度。从图2A和2B可以观察到,实施例2的季铵化共聚物的测试浓度为:0.0195g/L、0.039g/L、0.078g/L、0.156g/L、0.3125g/L、0.625g/L、1.25g/L和2.5g/L。

[0099] 从图中可以看出,即使使用非常低的共聚物浓度(从0.0195g/L开始)也能获得对金黄色葡萄球菌的抗微生物效果,并且从1.25g/L开始获得对大肠杆菌的抗微生物效果,并

且在2.5g/L时效果令人非常满意。

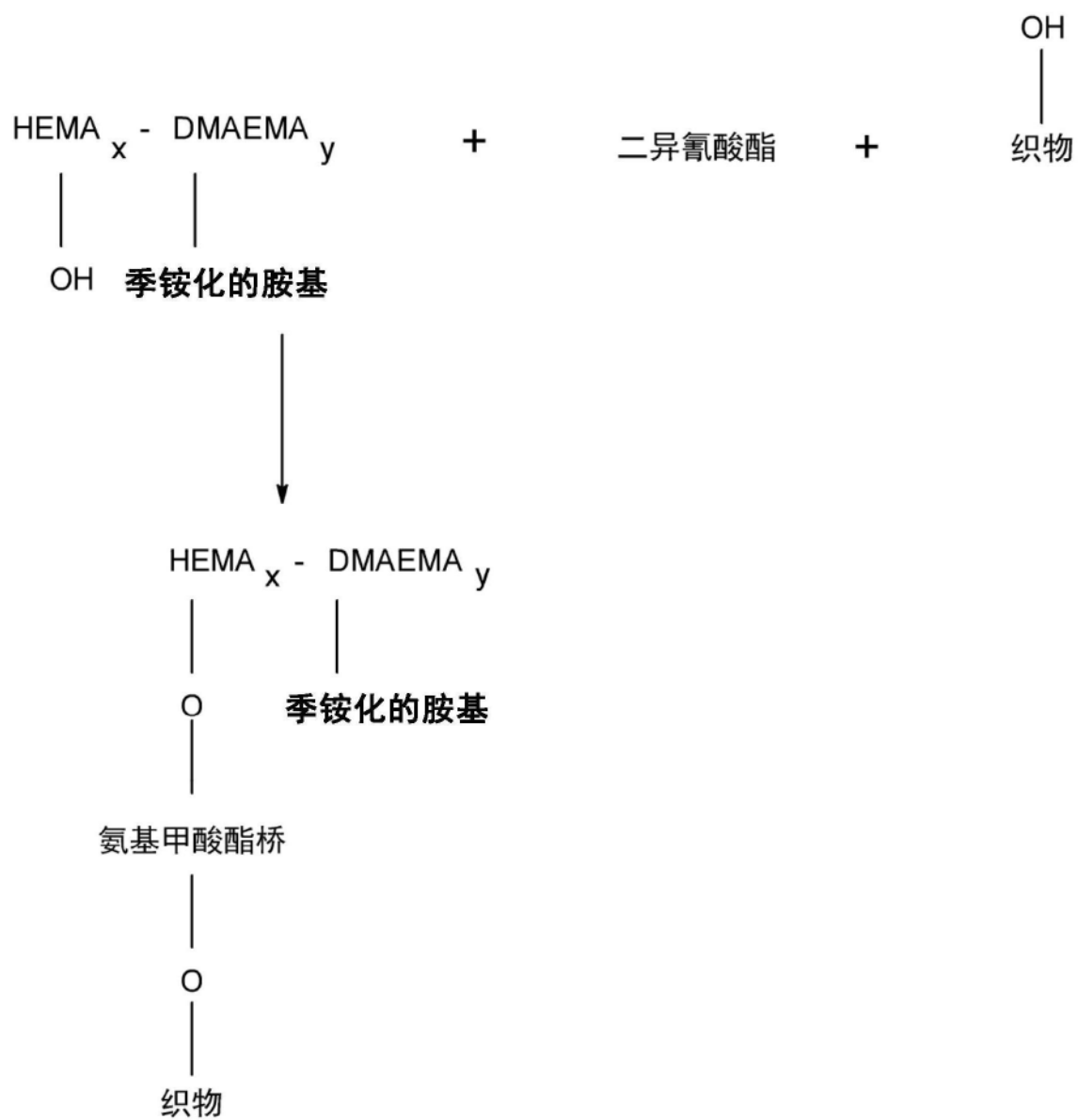


图1

金黄色葡萄球菌 (ATCC 6538)

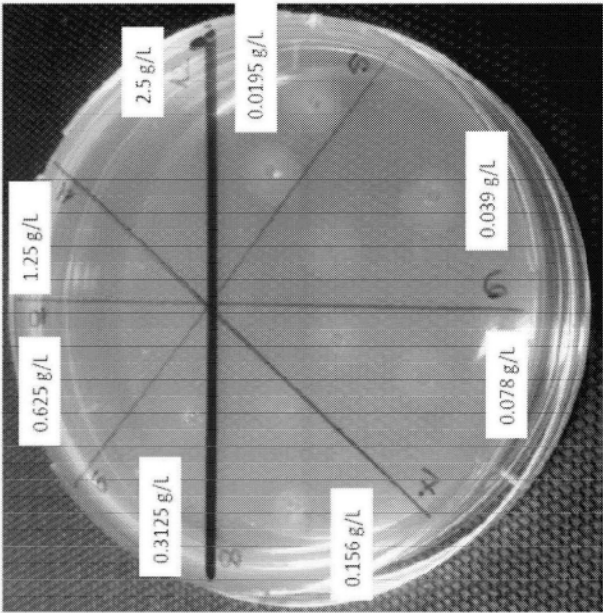


图2A

大肠杆菌 (ATCC 35218)

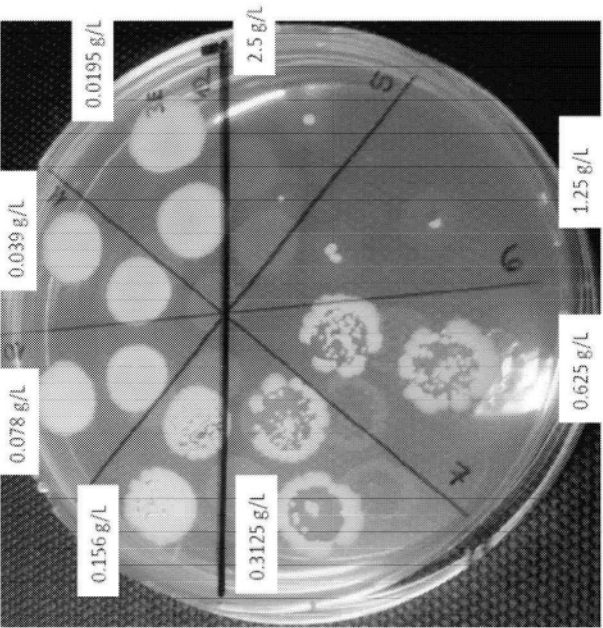


图2B