(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106560476 B
(45)授权公告日 2020.06.19

(21)申请号 201610878922.1

(22)申请日 2016.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106560476 A

(43)申请公布日 2017.04.12

(30)优先权数据
15188403.8 2015.10.05 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 A·阿克 N·奥科尔
H·N·巴拉克 A·哈米特贝利

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 陈文青 江磊

(51)Int.Cl.
C08F 8/30(2006.01)
C08F 116/06(2006.01)
D06M 15/333(2006.01)
D06M 101/06(2006.01)

审查员 郑富元

权利要求书2页 说明书11页 附图28页

(54)发明名称

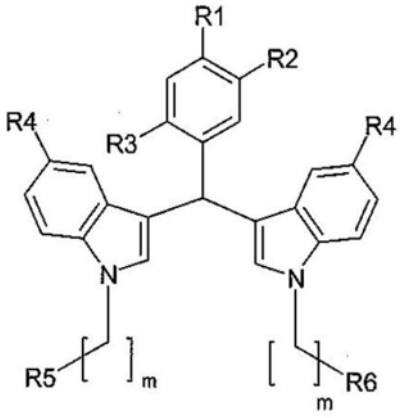
新颖的二吲哚甲烷、它们的制备方法以及它们的用途

(57)摘要

本发明涉及新颖的二吲哚甲烷、它们的制备方法以及它们在产业用纺织品和PPE(个人防护装备)的制造中的用途,即在防UV和抗感染纺织品和服装的制造中的用途。

CN 106560476 B

1.一种式(I)的化合物：



(I)，

其中，

当R_2和R_3为H时，R_1选自氢、卤素原子、未取代的直链或支化的非环状C1～C10烷基；以及未取代的、直链或支化的非环状C1～C10烷氧基；

当R_1为H且R_3为如上定义的烷基或烷氧基时，R_2选自氢、未取代的直链或支化的非环状C1～C10烷基、以及未取代的、直链或支化的非环状C1～C10烷氧基；

当R_1为H且R_2为如上定义的卤素、烷基或烷氧基时，R_3选自氢、卤素原子、未取代的直链或支化的非环状C1～C10烷基、以及未取代的、直链或支化的非环状C1～C10烷氧基；

R_4选自未取代的直链或支化的非环状C1～C10烷基、以及未取代的、直链或支化的非环状C1～C10烷氧基；

R_5选自卤素原子、聚乙烯醇、聚乙烯胺和纤维素-聚合物；

R_6选自卤素原子、聚乙烯醇、聚乙烯胺和纤维素-聚合物；

m为3、4或5。

2.如权利要求1所述的化合物，其特征在于，R_2为氢；R_1和R_3皆为氯；R_4和R_5皆为甲基；R_5和R_6皆为溴，且m为4。

3.如权利要求1所述的化合物，其特征在于，R_1为氢；R_2和R_3皆为甲氧基；R_4为甲基；R_5和R_6皆为溴，且m为4。

4.如权利要求1所述的化合物，其特征在于，R_1为氟；R_2和R_3皆为氢；R_4为甲基；R_5和R_6皆为溴，且m为4。

5.如权利要求1所述的化合物，其特征在于，R_2为氢；R_1和R_3皆为氯；R_4为甲基；R_5为溴，R_6为聚乙烯醇，且m为4。

6.如权利要求1所述的化合物，其特征在于，R_1为氢；R_2和R_3皆为甲氧基；R_4为甲基；R_5为溴，R_6为聚乙烯醇，且m为4。

7.如权利要求1所述的化合物，其特征在于，R_1为氟；R_2和R_3皆为氢；R_4为甲基；R_5为溴，R_6为聚乙烯醇，且m为4。

8.如权利要求1、5、6和7中任一项所述的化合物，其特征在于，PVA的分子量为100000～130000克/摩尔，聚合度：2700且水解比例：86～88％。

9.权利要求1～8中任一项所述的化合物用途，其用于纺织品领域，用于防晒和抗感染织物的制造。

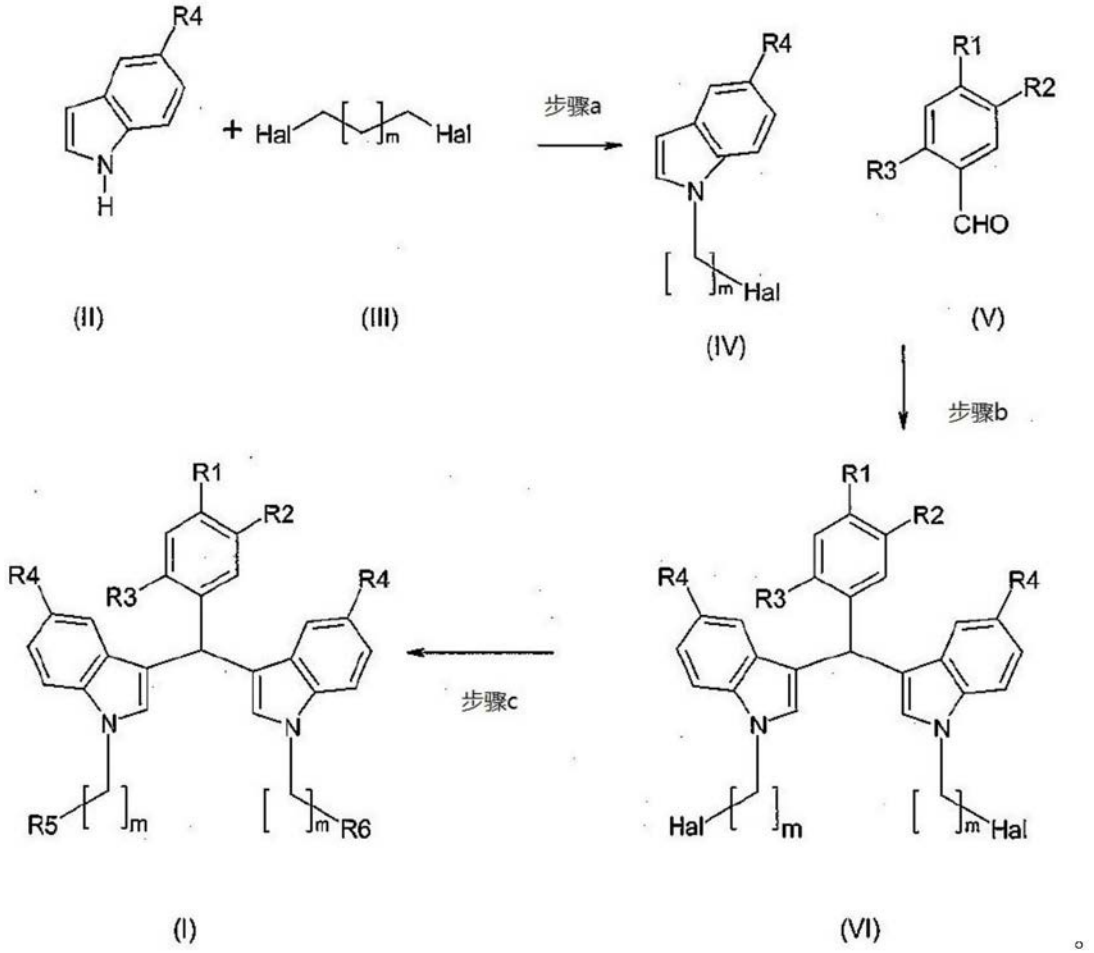
10.如权利要求9所述的用途,其特征在于,所述织物为棉织物。

11.如权利要求9所述的用途,其特征在于,所述织物为牛仔布。

12.一种使织物成为防晒和抗感染织物的方法,其包括用权利要求1～8中任一项所述的化合物中的至少一种对所述织物进行处理。

13.一种织物、服装和PPE,其特征在于,经过权利要求1～8中任一项所述的化合物中的至少一种的处理。

14.一种制备权利要求1～8中任一项的化合物的方法,其包括按照以下方案使式(II)和(III)的化合物反应:



15.如权利要求14所述的方法,其特征在于,在步骤(a)中,在存在强碱的条件下,使式(II)的化合物与式(III)的化合物在适当的溶剂中反应,化合物(II)/化合物(III)/碱的摩尔比为1/4/2。

16.如权利要求14或15所述的方法,其特征在于,在步骤(b)中,在存在催化量的1,3-二溴-5,5-二甲基海因(DBDMH)且不存在任何溶剂的条件下,使式(IV)的化合物与式(V)的苯甲醛以式(IV)的化合物/式(V)的苯甲醛至少为2/1的摩尔比反应。

17.如权利要求14或15所述的方法,其特征在于,在步骤(c)中,在存在碱的条件下,使化合物(VI)与选自聚乙烯醇、聚乙烯胺和纤维素-聚合物的反应物在合适的溶剂中反应。

18.如权利要求14或15所述的方法,其特征在于,Hal为溴,且R_4为甲基。

19.如权利要求14或15所述的方法,其特征在于,R_5为溴,且R_6为PVA。

新颖的二吲哚甲烷、它们的制备方法以及它们的用途

[0001] 本发明涉及新颖的二吲哚甲烷、它们的制备方法以及它们在产业用纺织品和PPE(个人防护装备)的制造中的用途,即在防UV和抗感染纺织品和服装的制造中的用途。

技术背景

[0002] 紫外辐射(UVA和UVB)会导致晒伤、皮肤老化、眼损伤和皮肤癌。所以避免过度暴露于阳光之下以及通过在皮肤上施用防晒霜的重要性受到广泛认同。

[0003] 近来,防晒服装正日趋流行,所述防晒服装被称为PPE(个人防护装备)。

[0004] 在一些情况中,PPE还能够保护身体免于感染,在穿着者与病菌之间形成一道屏障,这对于医疗卫生或生物实验室工作者而言特别有用。

[0005] 事实上,PPE被设计成降低在危险下的暴露,这些危险由阳光或其它UV源的暴露而导致,或者由细菌、真菌、病毒等导致。

[0006] 需要开发一种改进的用于制造PPE的织物,其能够在穿着者与环境之间形成更有效的屏障。

[0007] 发明范围

[0008] 本发明的一个范围是提供新的具有二吲哚部分的化合物。

[0009] 本发明的另一个范围是提供新的能够赋予纺织品以防晒和抗感染效果的化合物。

[0010] 本发明的另一个范围是提供被赋予防晒和抗感染效果且由本发明的新化合物制成的服装和PPE。

[0011] 本发明的另一个范围是提供本发明的新化合物的制备方法。

[0012] 这些以及其它范围将会通过本文所要公开的发明主题实现。

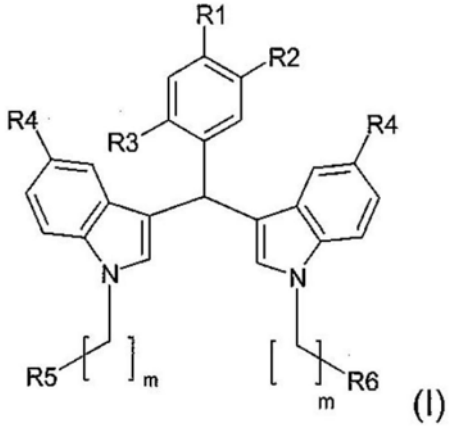
[0013] 附图的简要说明

[0014] 图1～24显示了实施例的化合物的分析数据。

[0015] 图25～28显示了未经处理的织物和经过处理的织物的UPF测试结果。

发明内容

[0016] 根据各方面中的一个,本发明涉及新的式(I)的化合物:

[0017] 

(I),

[0018] 其中,

[0019] 当R_2和R_3为H时，R_1选自氢、卤素原子、未取代的、饱和或不饱和的、直链或支化的非环状C1～C10烷基；以及未取代的、饱和或不饱和的、直链或支化的非环状C1～C10烷氧基；

[0020] 当R_1为H且R_3为如上定义的烷基或烷氧基时，R_2选自氢、未取代的、饱和或不饱和的、直链或支化的非环状C1～C10烷基、以及未取代的、饱和或不饱和的、直链或支化的非环状C1～C10烷氧基；

[0021] 当R_1为H且R_2为如上定义的卤素、烷基或烷氧基时，R_3选自氢、卤素原子、未取代的、饱和或不饱和的、直链或支化的非环状C1～C10烷基、以及未取代的、饱和或不饱和的、直链或支化的非环状C1～C10烷氧基；

[0022] R_4选自未取代的、饱和或不饱和的、直链或支化的非环状C1～C10烷基、以及未取代的、饱和或不饱和的、直链或支化的非环状C1～C10烷氧基；

[0023] R_5选自卤素原子、聚乙烯醇、聚乙烯胺和纤维素-聚合物；

[0024] R_6选自卤素原子、聚乙烯醇、聚乙烯胺和纤维素-聚合物；

[0025] m为3～5。

[0026] 优选地，烷基为直链C1～C4烷基。根据一种优选的实施方式，烷基为甲基。

[0027] 优选地，烷氧基为直链C1～C4烷氧基。根据一种优选的实施方式，烷氧基为甲氧基。

[0028] 术语“卤素”是指氯、溴、碘和氟。优选为氯和溴。

[0029] 本文中的聚乙烯醇限定一种聚乙烯醇的残基，其通过氧原子结合至烷基链。优选的PVA分子量约为100000～130000克/摩尔，Pw:2700(聚合度)且水解比例:86～88％。上述PVA是市售可得的。

[0030] 优选的实施方式如下所示：

[0031] —R_2为氢且R_1和R_3皆为卤素，优选皆为氯；

[0032] —R_1为氢且R_2和R_3皆为烷氧基，优选皆为甲氧基；

[0033] —R_2和R_3皆为氢且R_1为卤素，优选为氟；

[0034] —R_4为甲基；

[0035] —R_5和R_6皆为卤素，优选为溴；

[0036] —R_5为溴且R_6为聚乙烯醇；

[0037] —m为4。

[0038] 特别优选式(I)的化合物中：

[0039] —R_2为氢；R_1和R_3皆为氯；R_4和R_5皆为甲基；R_5和R_6皆为溴；m为4；

[0040] —R_1为氢；R_2和R_3皆为甲氧基；R_4为甲基；R_5和R_6皆为溴；m为4；

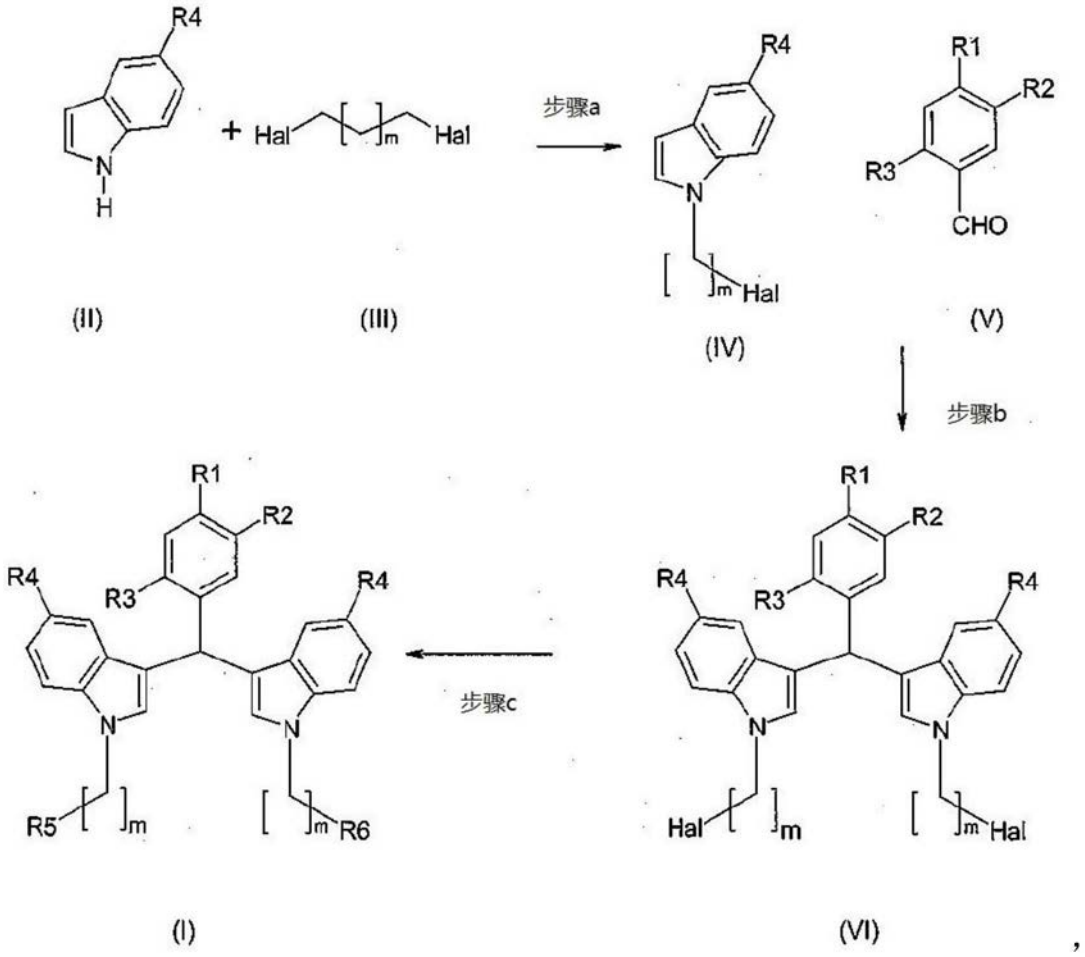
[0041] —R_1为氟；R_2和R_3皆为氢；R_4为甲基；R_5和R_6皆为溴；m为4；

[0042] —R_2为氢；R_1和R_3皆为氯；R_4为甲基；R_5为溴且R_6为聚乙烯醇；m为4；

[0043] —R_1为氢；R_2和R_3皆为甲氧基；R_4为甲基；R_5为溴且R_6为聚乙烯醇；m为4；

[0044] —R_1为氟；R_2和R_3皆为氢；R_4为甲基；R_5为溴且R_6为聚乙烯醇；m为4；

[0045] 本发明的化合物可通过以下方案的方法制备：

[0046] 

[0047] 其中，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6和m如上述限定，Hal为卤素原子，且m为1～3。

[0048] 上述方法代表本发明的另一个主题。

[0049] 式(II)和(III)的化合物是本领域已知的，或可通过已知方法制备。

[0050] 在本发明的方法中，式(II)的化合物与二卤代亚烷基(III)在存在强碱的条件下在适当的溶剂中反应。

[0051] 优选地，溶剂选自烷酮，例如2-丁酮。然而，也可使用具有相似极性的有机溶剂。

[0052] 优选地，碱为氢氧化物，例如碱金属氢氧化物，例如KOH或NaOH。

[0053] 化合物(II)/化合物(III)/碱的摩尔比优选约为1/4/2。

[0054] 优选在诸如氮气或氩气这样的惰性环境中进行反应。

[0055] 反应温度介于室温与反应混合物的回流温度之间，优选在40～80℃之间，优选约为50～60℃。

[0056] 反应在约1～6小时的数小时内完成。然而，本领域技术人员能够跟踪可通过例如使用TLC(薄层层析)技术来确定的反应流程的进展和结束时间。

[0057] 分离式(IV)的化合物，且如果有必要或希望，还可在使其与式(V)的苯甲醛反应之前对其进行纯化，其与所述苯甲醛的反应优选在至少2/1的摩尔比下、在存在催化量的1,3-二溴-5,5-二甲基海因(DBDMH)的条件下进行。反应优选在无任何溶剂的情况下进行。

[0058] 优选在诸如氮气或氩气这样的惰性环境中进行反应。

[0059] 反应温度介于室温与反应混合物的回流温度之间，优选在40～80℃之间，优选约为50～60℃。

[0060] 反应在约1～6小时的数小时内完成。然而，本领域技术人员能够通过使用诸如色谱技术这样的常规方法来跟踪反应的进程。

[0061] 分离式(VI)的化合物，且如果有必要或希望，还可按照已知技术对其进行纯化。化合物(VI)相当于R_6为卤素时的化合物(I)。

[0062] 为了制备R_6选自聚乙烯醇、聚乙烯胺和纤维素-聚合物的化合物(I)，进行以下反应。

[0063] 在惰性气氛以及在至少100℃～120℃的温度下加热的条件下，向聚乙烯醇(PVA)或聚乙烯胺或纤维素-聚合物的在诸如二甲基甲酰胺(DMF)这样的合适的溶剂中的溶液中添加诸如碳酸钾(K_2CO_3)这样的碱，并对混合物进行诸如1或2小时这样的数小时的搅拌。向该混合物中添加化合物(VI)，并在诸如TLC这样的色谱控制下对该反应进行数小时的搅拌，例如2～4小时。使溶剂蒸发，并通过过滤分离所需的化合物(I)。优选地，在过滤之前对混合物进行离心。

[0064] 上述反应的具体实施例在本说明书的实验部分阐述。

[0065] 式(I)的化合物可用于赋予纺织品以防晒和抗感染效果。

[0066] “防晒效果”这一表述是指用其制成的纺织品和服装能够保护穿着者免受UV辐射。

[0067] “抗感染效果”这一表述是指纺织品和服装能够保护身体免受感染，在穿着者与病菌之间形成屏障，所述病菌是例如细菌，特别是革兰氏(+)菌和/或真菌和/或病毒和/或原生动物和/或寄生虫。

[0068] 事实上，发现用本发明的化合物涂覆织物能够提高UPF(紫外线防护系数)标签值，并且赋予织物以抗微生物效果，特别是抗菌效果，特别是抗革兰氏(+)菌效果。

[0069] 这是一项有价值的技术成果，其允许将经过处理的织物用于i.a.PPE的生产。

[0070] 式(I)的化合物在纺织品领域、在防晒和抗感染织物的制造和PPE的制造中的用途、以及特别是用式(I)的化合物涂覆的织物、服装和PPE也是本发明的主题。

[0071] 本发明的另一个主题是一种使织物成为防晒和抗感染织物的方法，其包括用式(I)的化合物处理、特别是涂覆所述织物。

[0072] 这些织物可通过将本发明的化合物溶解于诸如二氯甲烷这样的合适的溶剂中，并将溶液加入常规的印染糊料中，然后将其施用于织物上来得到。

[0073] 术语“处理”或“进行处理”是指用本发明的化合物对织物或服装等进行涂覆或浸泡。

[0074] 这些织物可通过将本发明的化合物溶解于合适的溶剂中，即溶解于诸如二氯甲烷这样的能够溶解式(I)的化合物的溶剂中，并将溶液加入常规的印染糊料中，然后将其施用于织物上来得到。

[0075] 可使用用于印染应用的平板网印法，其中，可在印染糊料中使用丙烯酸类和改性的聚合物树脂、以及常规的交联剂。然后可优选地使织物例如在130℃下固化3～5分钟。

[0076] 任何种类的织物都可用本发明的化合物进行涂覆，包括编织织物、结织织物和无纺织物。

[0077] 优选地，织物为棉织物，优选为100％的棉织物。

[0078] 织物还可以是牛仔布。

[0079] 为了确定UV辐射是否被纺织品阻挡或穿过纺织品，随后进行了已知的方法AATCC

183。该方法的详情在本说明书的实验部分阐述。

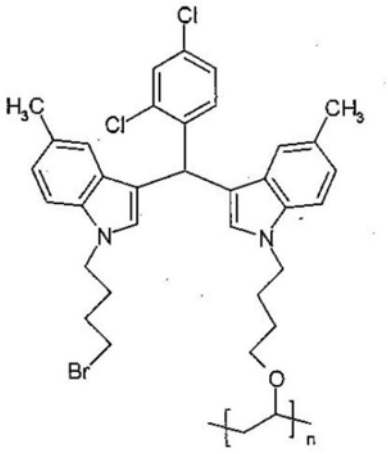
[0080] 从实验部分可以发现，用本发明的化合物处理过的织物展现出惊人的杰出的UPF，所有的UPF都远远高于为了被包括在“优异的UV防护类别”中而限定的UPF值，即UPF 40。

[0081] 为了确定纺织品织物是否具有抗微生物活性，随后进行了洗涤标准：BSEN ISO 6330 5A和抗菌测试标准：AATCC 147:2011。该方法的详情在本说明书的实验部分阐述。

[0082] 实验部分

[0083] 合成化合物的分析谱图示于附图。

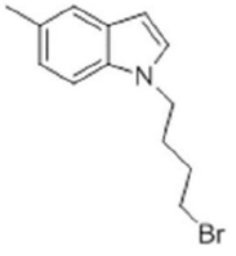
[0084] 实施例1

[0085] 

[0086] 在存在KOH的条件下，在N_2中于55℃下使5-甲基吲哚与1,4-二溴丁烷(5-甲基吲哚/1,4-二溴丁烷/KOH的摩尔比＝1/4/2)在2-丁酮中反应3小时。通过使用以硅胶作为固相以及1/10：乙酸乙酯/正己烷作为洗脱体系的柱色谱对中间化合物(IV)进行纯化。在存在催化量的1,3-二溴-5,5-二甲基海因(DBDMH)的条件下，在N_2气氛中于55℃下使经过纯化的中间化合物与2,4-二氯苯甲醛(摩尔比为2/1)反应2小时，以得到产率为67％的中间化合物(VI)。通过使用以硅胶作为固相以及1/15：乙酸乙酯/正己烷作为洗脱体系的柱色谱对该中间化合物进行纯化。在120℃下，在N_2中于回流温度下使PVA(分子量约为100000～130000克/摩尔，Pw：2700，水解比例：86～88％)溶于二甲基甲酰胺(DMF，60mg/3mL)中。在添加70mg的K_2CO_3之后，对反应混合物进行1小时的搅拌。然后，将中间化合物(V，100mg/2mL DMF)加入混合物中。利用TLC控制使反应在3小时内结束。除去DMF，对反应混合物进行离心，对沉淀下来的聚合物进行过滤并在干燥炉中于45℃下对其进行干燥，以得到产率为47％的标题化合物。

[0087] 分析数据

[0088] 中间化合物

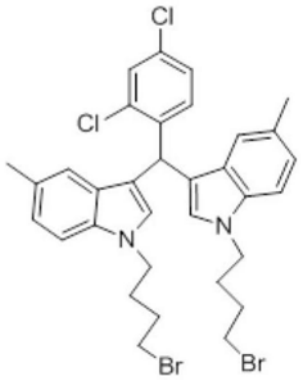
[0089] 

[0090] FTIR(ATR)：v＝3032和3011(芳族，＝CH伸缩)，2918ve 2851(脂族，CH伸缩)，1673(C＝C伸缩)，1488，1445ve 1355(脂族，平面内，CH弯曲)cm^{-1}。

[0091] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,500MHz):δ:1.72(p,J:6.62Hz,2H,CH$_2$),1.88(p,J:6.9Hz,2H,CH$_2$),2.36(s,3H,CH$_3$),3.25(t,J:6.62Hz,2H,CH$_2$),4.02(t,J:6.62Hz,2H,CH$_2$),6.32(d,J:3.15Hz,1H,芳族),6.94(d,J:3.15Hz,2H,芳族),7.13(d,J:8.51Hz,1H,芳族),7.33(s,1H,芳族)ppm。

[0092] GC-MS(EI,70eV):m/z=265(M$^+$)

[0093] 化合物

[0094] 

[0095] 白色晶体;m.p=141～142℃;R$_f$=0.32(1:5,乙酸乙酯/正己烷);产率:55%。

[0096] FTIR(ATR):v=3081和3012(芳族,=CH伸缩),2927、2874和2856(脂族,CH伸缩),1585(C=C伸缩),1463ve 1359(脂族,平面内,CH弯曲),1100(C-N摆动)cm^{-1}。

[0097] ^{1}H NMR(DMSO-d$_6$,500MHz):δ=1.64～1.80(m,8H,CH$_2$),2.27(s,6H,CH$_3$),3.47(t,J=6.62Hz,4H,CH$_2$),4.10(t,J=6.62Hz,4H,CH$_2$),6.05(s,1H,CH),6.70(s,2H,H芳族),6.94(d,J=8.19Hz,2H,芳族),7.00(s,2H,H芳族),7.15(d,J=8.51Hz,1H,芳族),7.31(dd,J=2.20;8.51Hz,1H,H芳族),7.35(d,J=8.19Hz,2H,H芳族),7.63(s,1H,H芳族)ppm。

[0098] ^{13}C NMR(CDCl$_3$,125MHz):δ=21.14(2×CH$_3$),28.42(2×CH$_2$),34.52(2×CH$_2$),35.68(CH),44.41(CH$_2$),109.77(=CH),114.75(Cq),118.39(2×CAr),122.89(2×CAr),126.97(Cq),127.15(Cq),127.25(CAr),128.73(CAr),131.13(CAr),133.60(Cq),134.79(Cq),140.80(Cq)ppm。

[0099] UV(λ$_{最大}$,CH$_2$Cl$_2$):295nm(c=3.5×10^{-4},A=1.52,ε=4×10^{-3})

[0100] 实施例1的化合物

[0101] 橙色聚合物,产率:47%

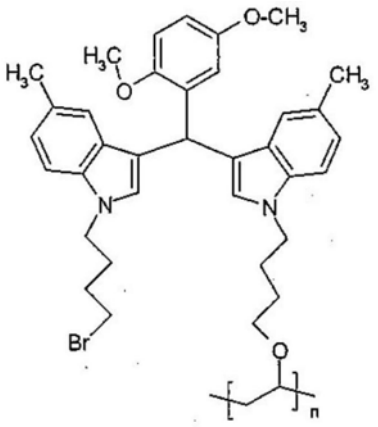
[0102] FTIR(ATR):v=3348(OH伸缩),3026(芳族,=CH伸缩),2930ve2874(脂族,CH伸缩),1557ve 1486(C=C伸缩),1367(脂族,分子内,CH弯曲),1165(C-O伸缩),1049(C-N摆动)cm^{-1}。

[0103] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,500MHz):^{1}H NMR(DMSO-d$_6$,500MHz):δ=1.41～1.47(p,4H,CH$_2$),1.78～1.84(p,4H,CH$_2$),1.93(d,J=18.91Hz,2H,CH$_2$),2.32(s,6H,CH$_3$),3.50(t,J=6.30Hz,4H,CH$_2$),3.97(t,J=6.62Hz,1H,CH),4.07(t,J=6.93Hz,4H,CH$_2$),6.15(s,1H,CH),6.53(s,2H,芳族),6.98(d,J=8.19Hz,2H,芳族),7.03(s,2H,芳族),7.17(d,J=4.72Hz,1H,芳族),7.27(d,J=8.51Hz,1H,芳族),7.35(d,J=1.57Hz,2H,芳族)ppm。

[0104] UV(λ最大,CH$_2$Cl$_2$):295nm

[0105] 参见图1～10

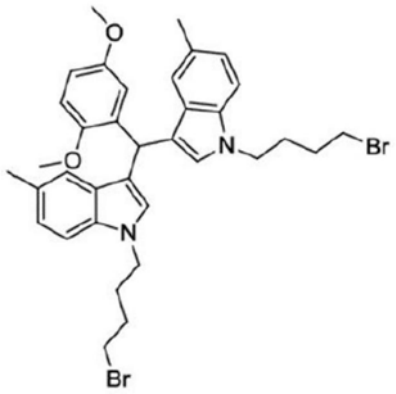
[0106] 实施例2

[0107] 

[0108] 除了使用2,5-二氯苯甲醛替代2,4-二氯苯甲醛以外,按照实施例1的方式进行实验,得到标题的化合物(产率49%)。

[0109] 分析数据

[0110] 化合物

[0111] 

[0112] 白色晶体;m.p=102℃;R_f=0.12(1:15,乙酸乙酯/正己烷);产率:42%。

[0113] FTIR(ATR):v=3022和3000(芳族,=CH伸缩),2939、2862和2831(脂族,CH伸缩),1616、1588和1545(C=C伸缩),1489、1450和1363(脂族,平面内,CH弯曲),1024(C-N摆动)cm^{-1}。

[0114] ^1H NMR(DMSO-d_6,500MHz):δ=1.72~1.76(p,4H,CH_2),1.80~1.85(p,4H,CH_2),2.32(s,6H,CH_3),3.53(t,J=6.62Hz,4H,CH_2),3.62(s,3H,OCH_3),3.79(s,3H,OCH_3),4.15(t,J=6.62Hz,4H,CH_2),6.13(s,1H,CH),6.66(d,J=2.83Hz,1H,芳族),6.76(s,2H,芳族),6.80(dd,J=3.15;8.82Hz,1H,芳族),6.97(d,J=8.51Hz,2H,芳族),7.01(d,J=8.82Hz,1H,芳族),7.07(s,2H,芳族),7.37(d,J=8.51Hz,2H,芳族),ppm。

[0115] ^{13}C NMR($CDCl_3$,125MHz):δ=21.5(2×CH_3),28.8(2×CH_2),30.0(2×CH_2),32.1(CH),33.1(2×CH_2),45.3(2×CH_2),55.5(CH_3),56.6(CH_3),108.8(CAr),110.6(CAr),111.8(CAr),116.5CAr),117.6(Cq),119.9(CAr),122.9(CAr),127.2(CAr),127.7(Cq),128.0(Cq),134.3(Cq),135.0(Cq),151.4(Cq),153.4(Cq)ppm。

[0116] UV($\lambda_{最大}$,CH_2Cl_2):285nm(c=2.4×10^{-4},A=1.77,ε=7.2×10^3)。

[0117] 实施例2的化合物

[0118] 橙色聚合物,产率:47%

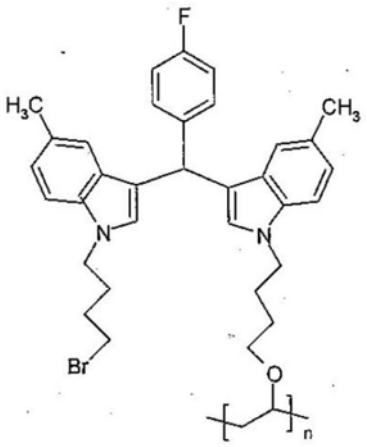
[0119] FTIR(ATR):=3372(OH伸缩),3019(芳族,=CH伸缩),2933和2871(脂族,CH伸缩),

1661、1589ve 1547(C＝C伸缩),1460和1366(脂族,平面内,CH弯曲),1211(C-O伸缩),1094(C-N摆动)cm^{-1}。

[0120] UV($\lambda_{最大}$,CH_2Cl_2):295nm。

[0121] 参见图11～17

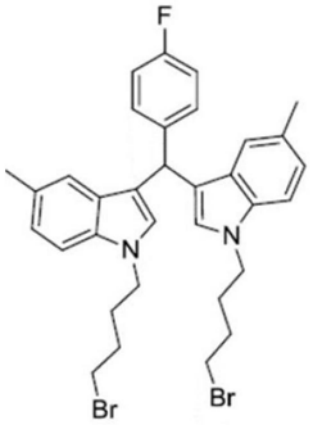
[0122] 实施例3

[0123] 

[0124] 除了使用4-氟代苯甲醛替代2,4-二氯苯甲醛以外,按照实施例1的方式进行实验,得到标题的化合物(产率45%)。

[0125] 分析数据

[0126] 化合物

[0127] 

[0128] 白色晶体;m.p＝118～119℃;R_f＝0.22(1:15,乙酸乙酯/正己烷);产率:67%。

[0129] FTIR(ATR):＝3028ve 3009(芳族,＝CH伸缩),2957、2920和2854(脂族,CH伸缩),1602、1549和1504(C＝C伸缩),1485、1453和1359(脂族,平面内,CH伸缩),1012(C-N摆动)cm^{-1}。

[0130] ^1H NMR(DMSO-d_6,500MHz):δ＝1.67～1.71(p,4H,CH_2),1.75～1.80(p,4H,CH_2),2.27(s,6H,CH_3),3.48(t,J＝6.62Hz,4H,CH_2),4.10(t,J＝6.62Hz,4H,CH_2),5.78(s,1H,CH),6.75(s,2H,芳族),6.92(d,J＝8.19Hz,2H,芳族),7.06(s,2H,芳族),7.10(d,J＝8.82Hz,2H,芳族),7.31～7.34(m,4H,芳族)ppm。

[0131] ^{13}C NMR($CDCl_3$,125MHz):δ＝21.5(2×CH_3),28.8(2×CH_2),30.0(2×CH_2),32.1(CH),33.1(2×CH_2),45.3(2×CH_2),55.5(CH_3),56.6(CH_3),108.8(CAr),110.6(CAr),111.8(CAr),116.5(CAr),117.6(Cq),119.9(CAr),122.9(CAr),127.2(CAr),127.7(Cq),128.0

(Cq),134.3(Cq),135.0(Cq),151.4(Cq),153.4(Cq)ppm。

[0132] UV($\lambda_{最大}$,CH_2Cl_2):300nm(c＝2.2×10^{-4},A＝1.42,ε＝6.4×10^3)。

[0133] 实施例3的化合物

[0134] 棕色聚合物,产率:52%

[0135] FTIR(ATR):＝3340(OH伸缩),3043(芳族,＝CH伸缩),2932ve2855(脂族,CH伸缩),1661、1600ve 1504(C＝C伸缩),1485和1363(脂族,平面内,CH伸缩),1217(C-O伸缩),1091(C-N摆动)cm^{-1}。

[0136] UV($\lambda_{最大}$,DMSO):295nm。

[0137] 参见图18～24

[0138] 实施例4

[0139] UPF测试

[0140] AATCC 183-2004方法

[0141] 在分光光度计上测量已知波长区间内的穿过试样的紫外线辐射的(UV-R)透射。

[0142] 紫外线防护系数(UPF)以无试样的检测器处的红斑加权紫外线辐射(UV-R)的辐照度比存在试样的检测器处的红斑加权UV-R的辐照度的比值的形式计算。

[0143] 无试样的检测器处的红斑加权UV-R的辐照度等于所测光谱辐照度的波长区间之间的加合乘以相关红斑作用谱的相对光谱效率乘以适当的日光辐射光谱的UV-R加权函数乘以合适的波长区间。

[0144] 存在试样的检测器处的红斑加权UV-R的辐照度等于所测光谱辐照度的波长区间之间的加合乘以相关红斑作用谱的相对光谱效率乘以试样的光谱透射率乘以波长区间。

[0145] UVA和UVB辐射的阻挡百分比还以AATCC 183-2004中所述的方式计算。

[0146] 结果

[0147] 穿过织物AATCC 183:2014的红斑加权紫外线辐射的透射率或阻挡。

[0148] 条件

[0149] 测试前:温度为21±1℃且相对湿度为65±2%。

[0150] 测试时:温度为21℃且相对湿度为66%。

[0151] 紫外线防护标签值(按照ASTM D 6603-未经准备的试样):1324

[0152] 防护分类:优异的UV防护类别,UPF值为40或更大。

[0153] 结果如附图所示,其中:

[0154] —图25显示了未经处理的浅褐色编织织物样品的结果。

[0155] —图26显示了用实施例1的化合物处理过的淡粉色编织样布样品的结果;

[0156] —图27显示了用实施例2的化合物处理过的淡粉色编织样布样品的结果;

[0157] —图28显示了用实施例3的化合物处理过的粉色编织样布样品的结果;

[0158] 从附图中的数据可以发现,经过处理的样品展现出优异的UV防护,而未经处理的样品则没有做到。

[0159] 实施例5

[0160] 抗微生物测试

[0161] 使用洗涤标准:BS EN ISO 6330 5A和抗菌测试标准:AATCC 147:2011进行抗菌测试。

[0162] 结果如下所示。

[0163]

抑制区域 mm 平均值	细菌生长	评价
>1 0-1 0	无	效果好
0	轻微	效果有限
0 0	中等偏严重	效果不足

[0164] 用实施例1的化合物处理过的染成黄色的编织织物样品的测试。

[0165]

抑制区域mm(1)	细菌生长(2)
0	(-)

[0166] (-)未在接触区域中的经过处理的样品的正下方观察到细菌集落。

[0167] 抑制区域存在—效果好

[0168] (1)抑制清洁区域的宽度(单位为mm)

[0169] (2)(-)经过处理的样品的正下方无细菌集落

[0170]

微生物	金黄色葡萄球菌ATCC 6538革兰氏(+)
样品尺寸	25×50mm
培养温度	37℃±2℃
培养时间	18-24小时
洗涤次数	-
洗涤方法	-

[0171] 用实施例2的化合物处理过的粉红色的编织织物样品的测试。

[0172]

抑制区域mm(1)	细菌生长(2)
0	(-)

[0173] (-)未在接触区域中的经过处理的样品的正下方观察到细菌集落。

[0174] 抑制区域存在—效果好

[0175] (3)抑制清洁区域的宽度(单位为mm)

[0176] (4)(-)经过处理的样品的正下方无细菌集落

[0177]

微生物	金黄色葡萄球菌ATCC 6538革兰氏(+)
样品尺寸	25×50mm
培养温度	37℃±2℃
培养时间	18-24小时
洗涤次数	-
洗涤方法	-

[0178] 用实施例3的化合物处理过的粉红色的编织织物样品的测试。

[0179]

抑制区域mm(1)	细菌生长(2)
0	(-)

[0180] (-)未在接触区域中的经过处理的样品的正下方观察到细菌集落。

[0181] 抑制区域存在—效果好

[0182] (5)抑制清洁区域的宽度(单位为mm)

[0183] (6)(-)经过处理的样品的正下方无细菌集落

[0184]

微生物	金黄色葡萄球菌ATCC 6538革兰氏(+)
样品尺寸	25×50mm
培养温度	37℃±2℃
培养时间	18-24小时
洗涤次数	-
洗涤方法	-

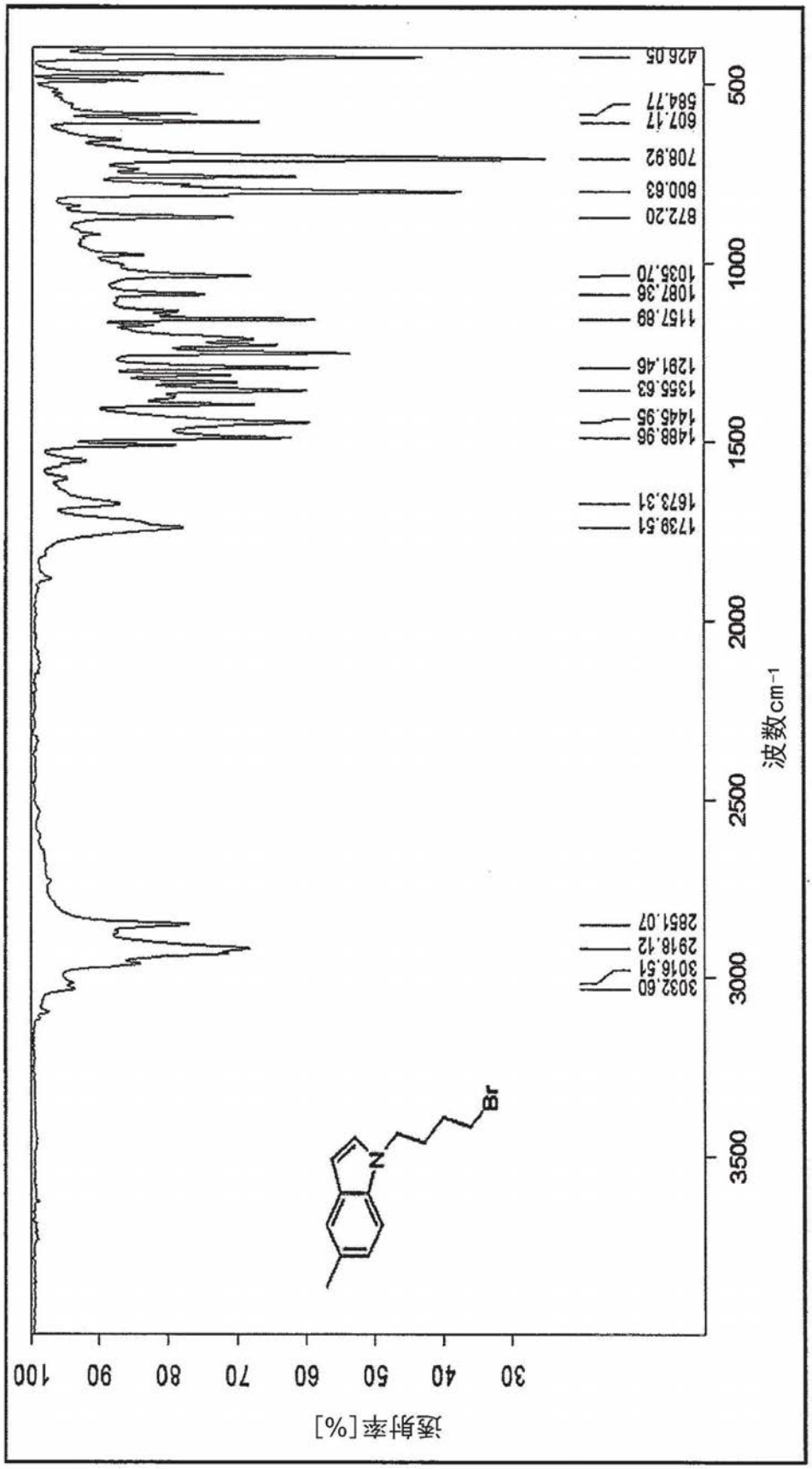

FTIR (ATR) 谱
透射率[%]
波数cm-1
Br
N
426.05
584.77
607.17
708.92
800.63
872.20
1035.70
1087.36
1157.89
1281.46
1355.63
1445.95
1488.96
1673.31
1739.51
2851.07
2918.12
3016.51
3032.60

图1

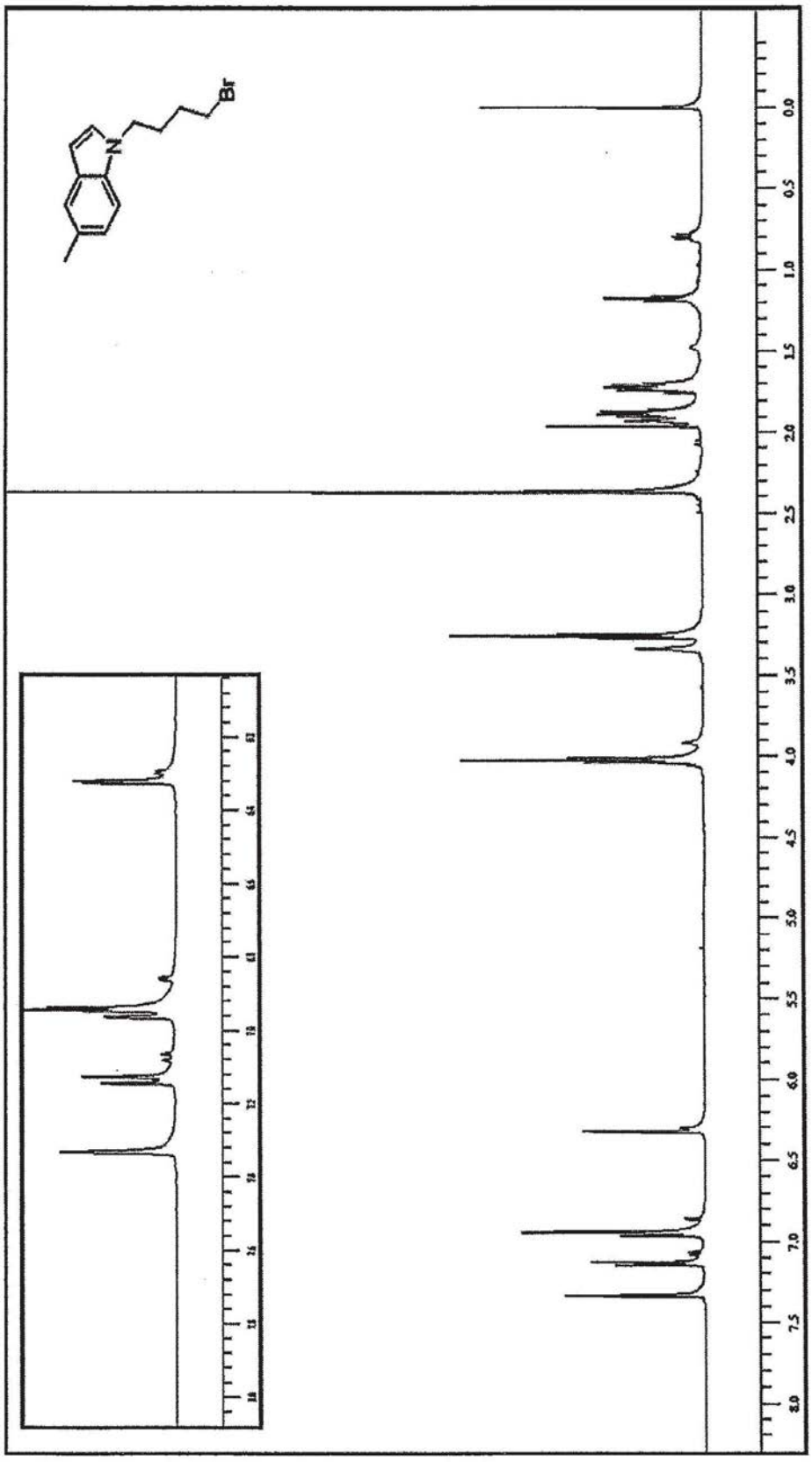


图2

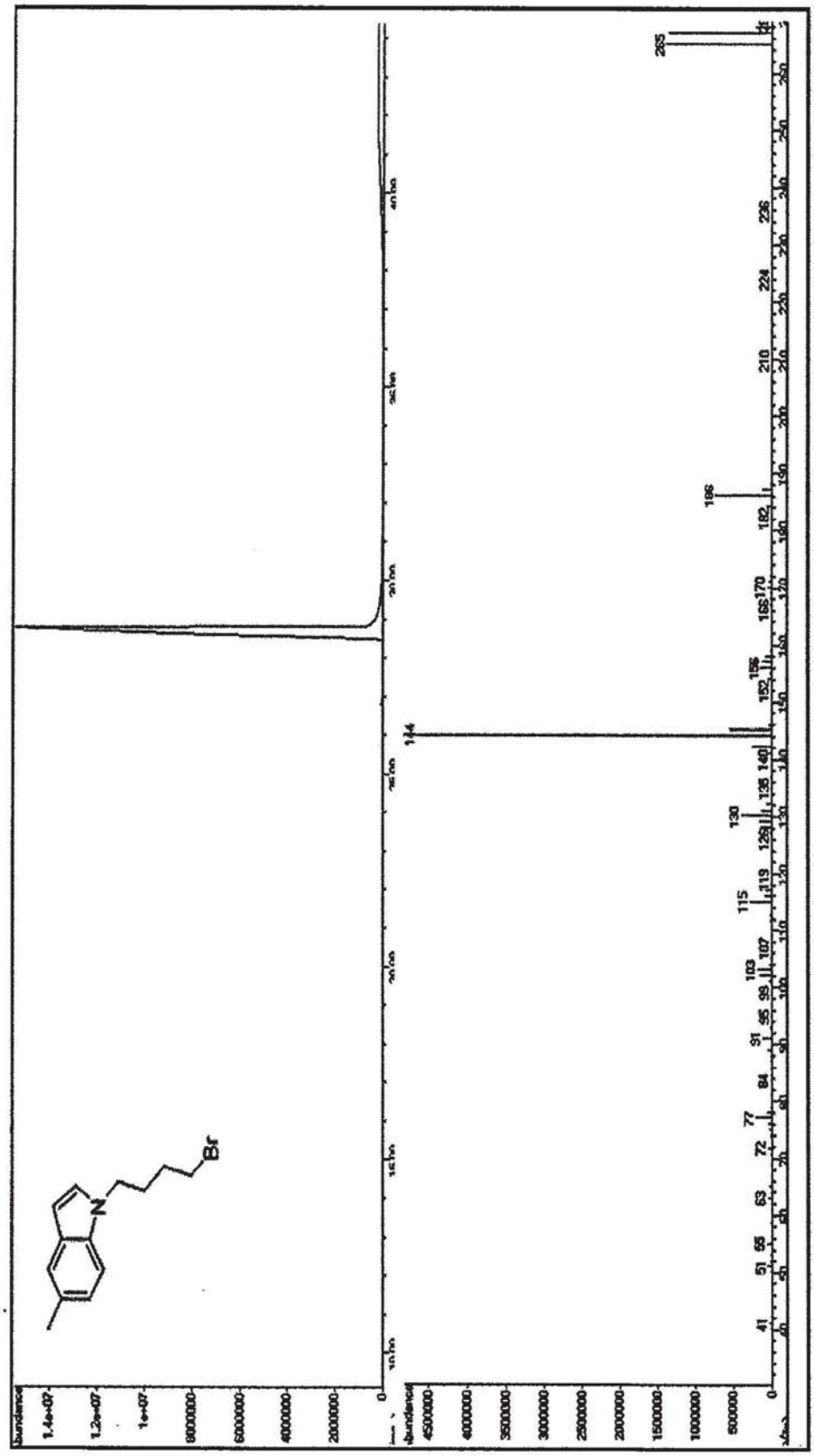


图3

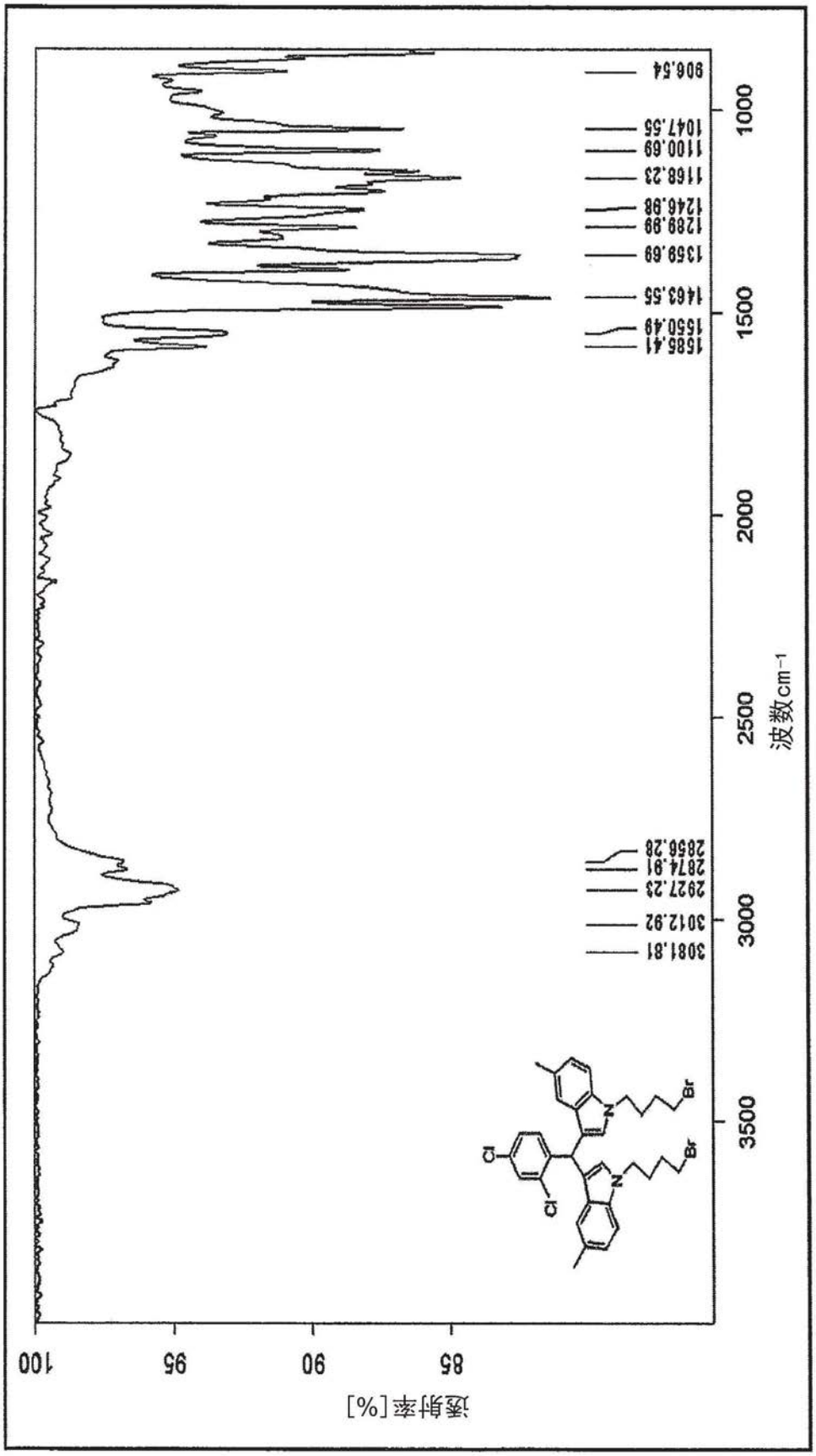

FTIR (ATR) 谱
透射率[%]
100
95
90
85
波数cm⁻¹
3500
3000
2500
2000
1500
1000
906.54
1047.55
1100.69
1168.23
1246.98
1289.89
1359.69
1463.55
1550.49
1585.41
2856.28
2874.81
2927.23
3012.92
3081.81
Cl
Cl
Br
Br
N
N

图4

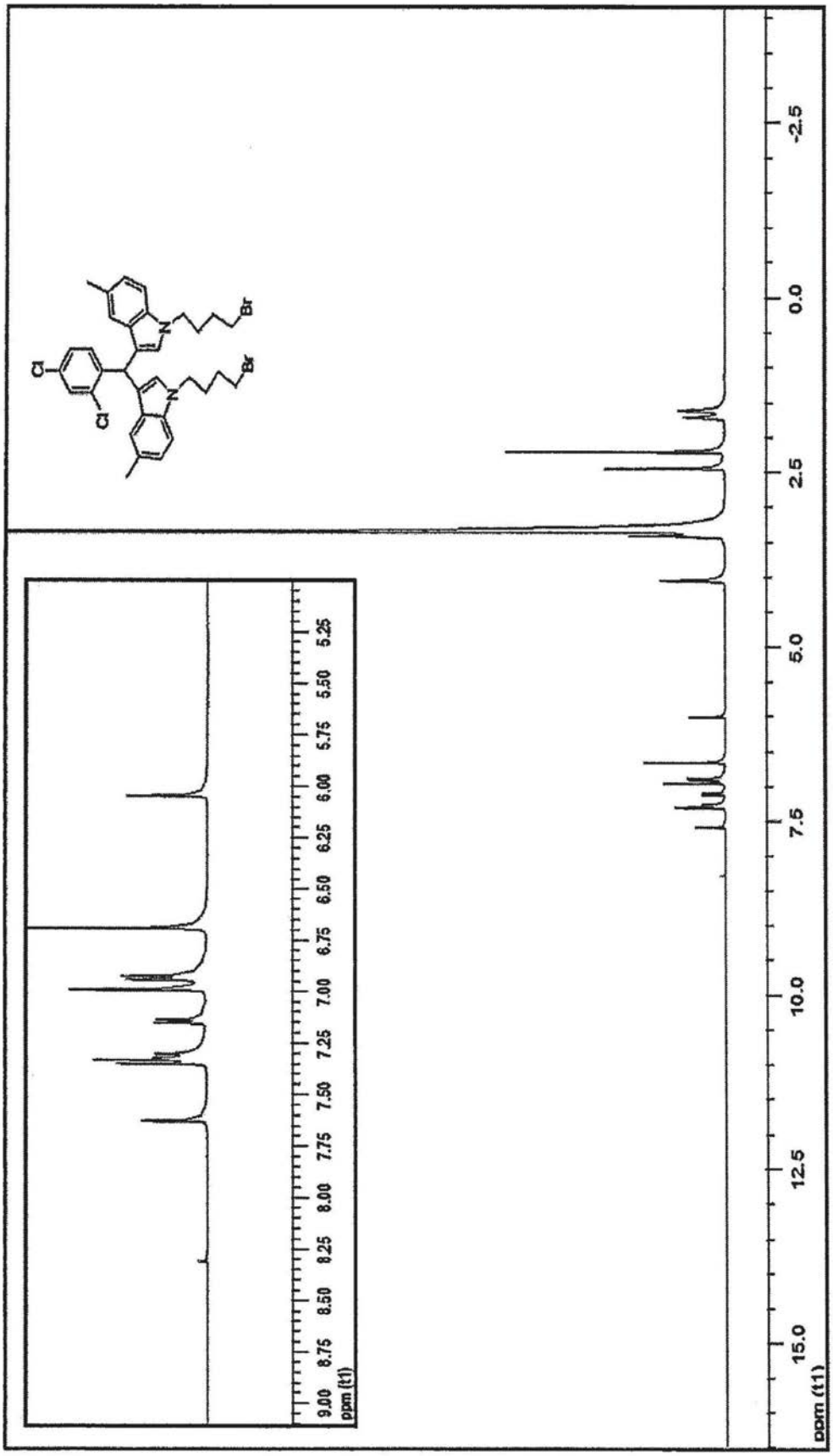

Cl
Cl
Br
Br
N
N
9.00 8.75 8.50 8.25 8.00 7.75 7.50 7.25 7.00 6.75 6.50 6.25 6.00 5.75 5.50 5.25
ppm (t1)
15.0 12.5 10.0 7.5 5.0 2.5 0.0 -2.5
ppm (t1)
1H NMR 谱

图5

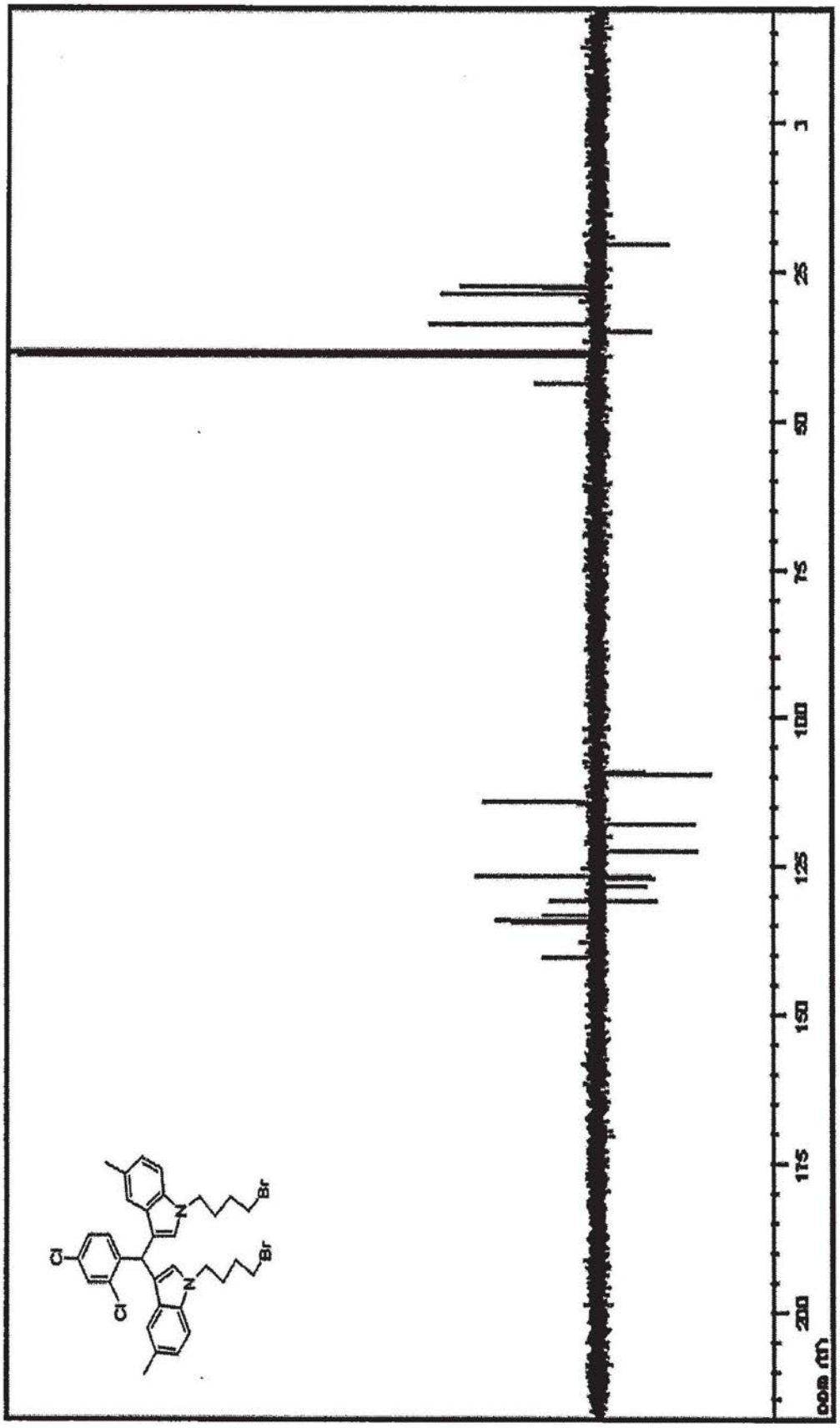


图6

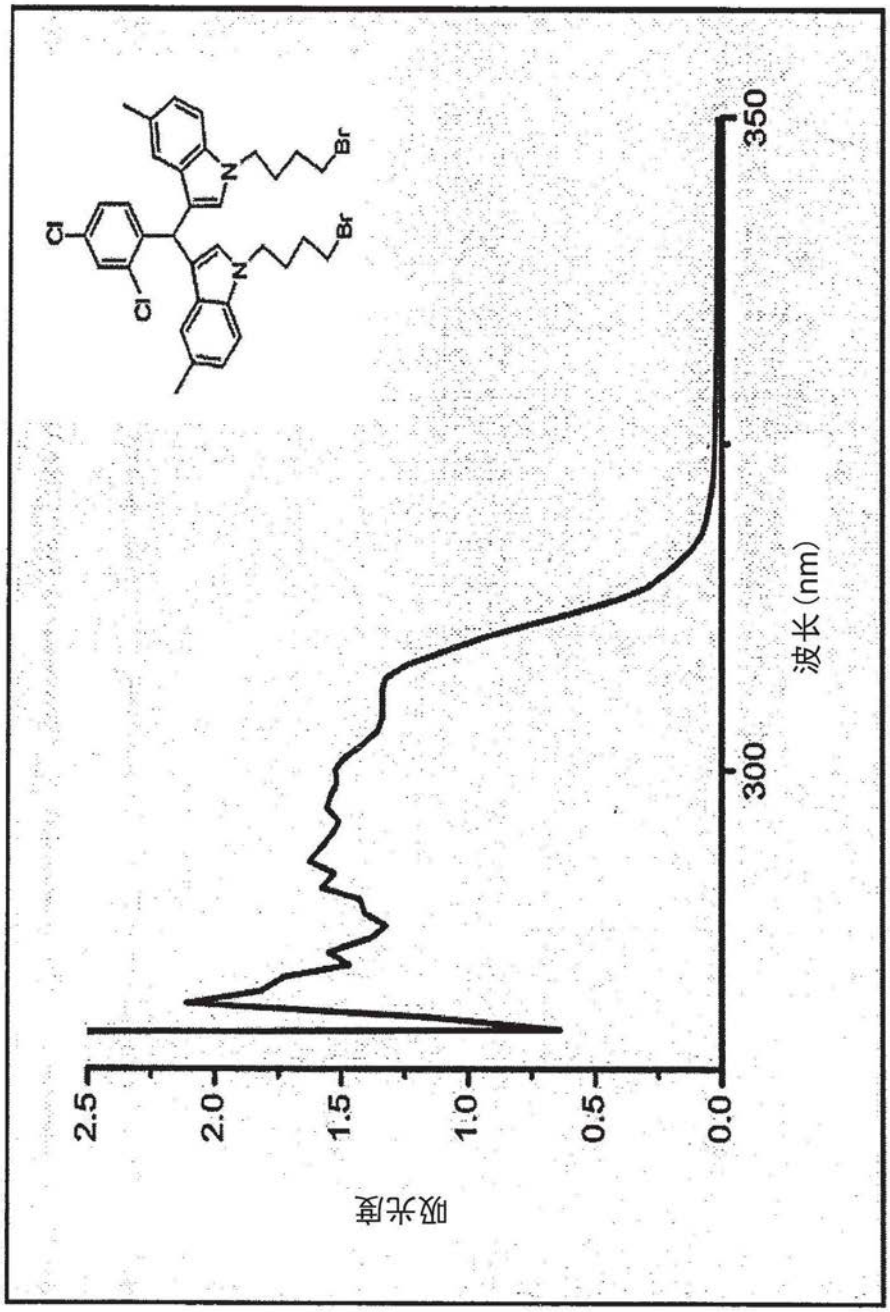


图7

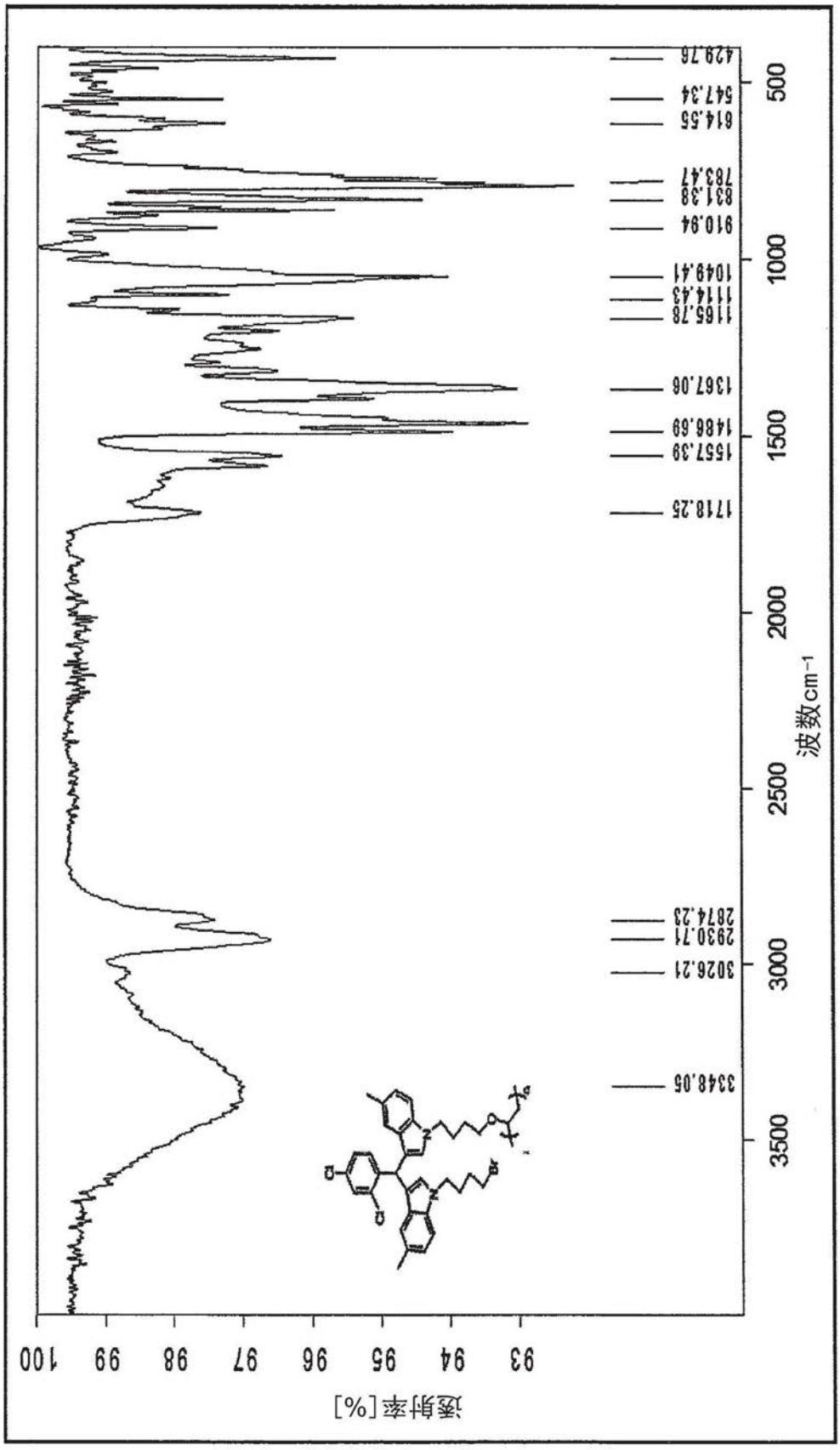
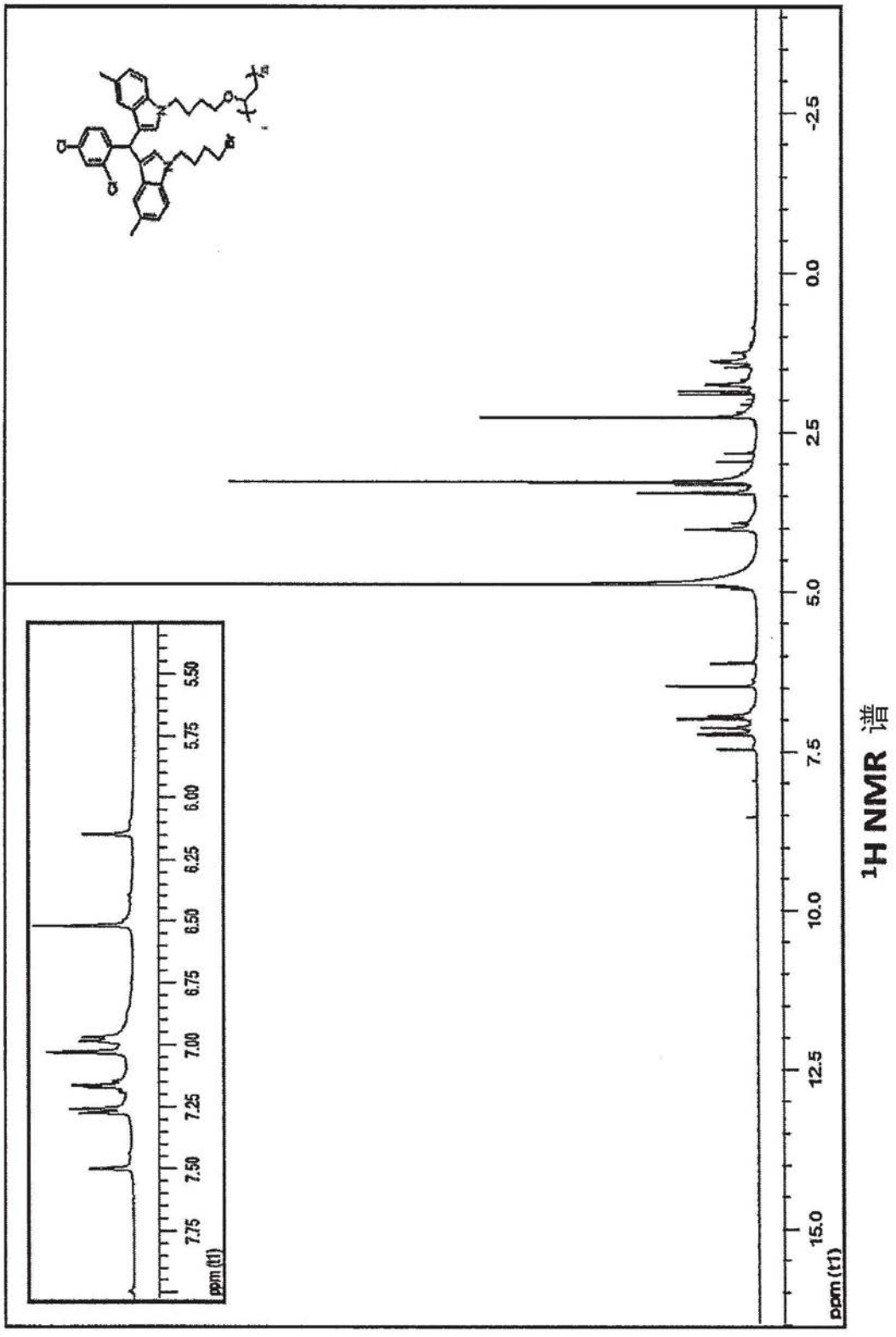

FTIR (ATR) 谱
透射率[%]
波数cm-1
429.76
547.34
614.56
783.47
831.38
910.94
1049.41
1114.43
1165.78
1367.06
1486.69
1557.39
1718.25
2874.23
2930.71
3026.21
3348.05

图8


ppm (t1)
7.75
7.50
7.25
7.00
6.75
6.50
6.25
6.00
5.75
5.50
15.0
12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0.0
-2.5
ppm (t1)

^{1}H NMR 谱

图9

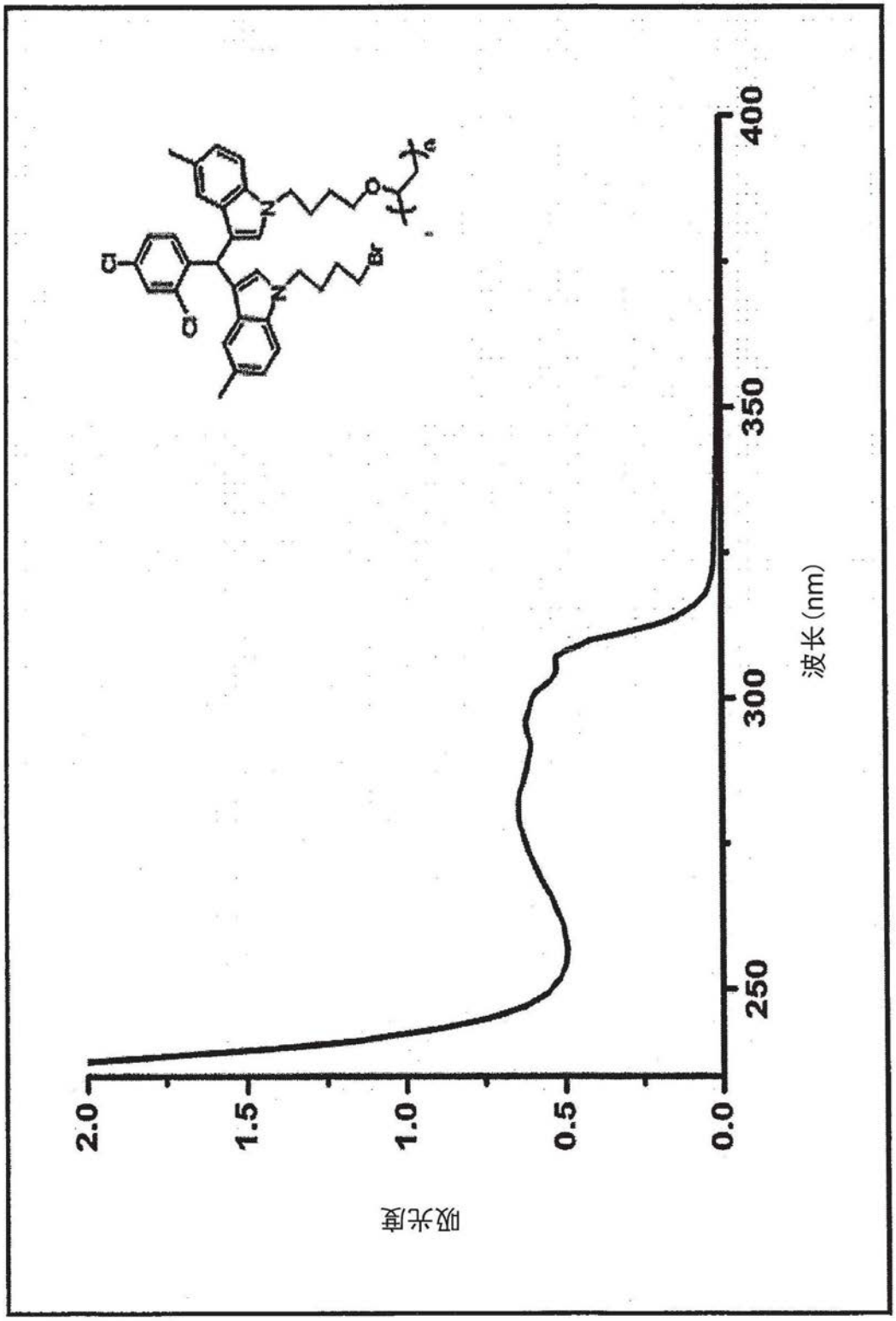


图10

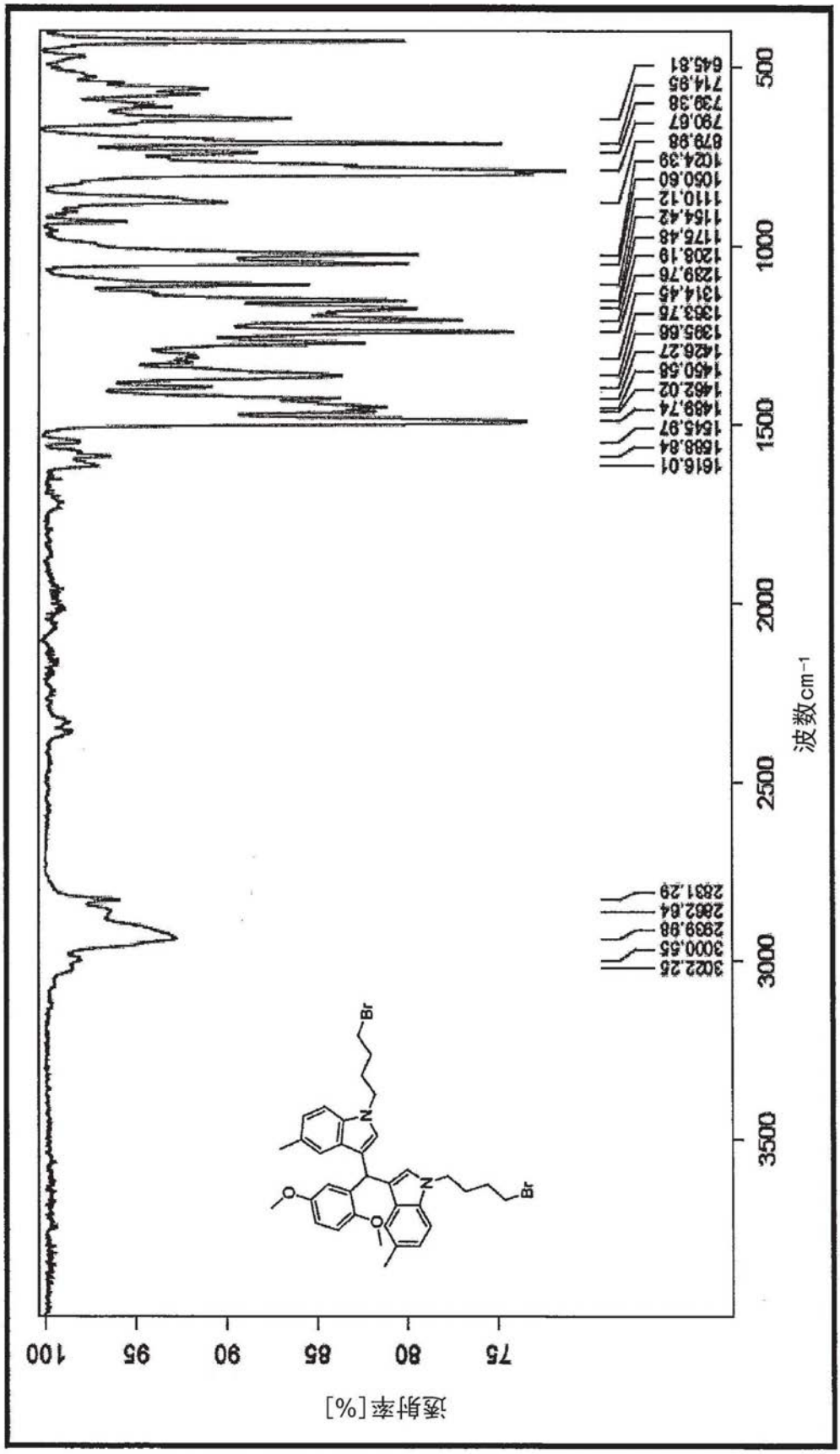
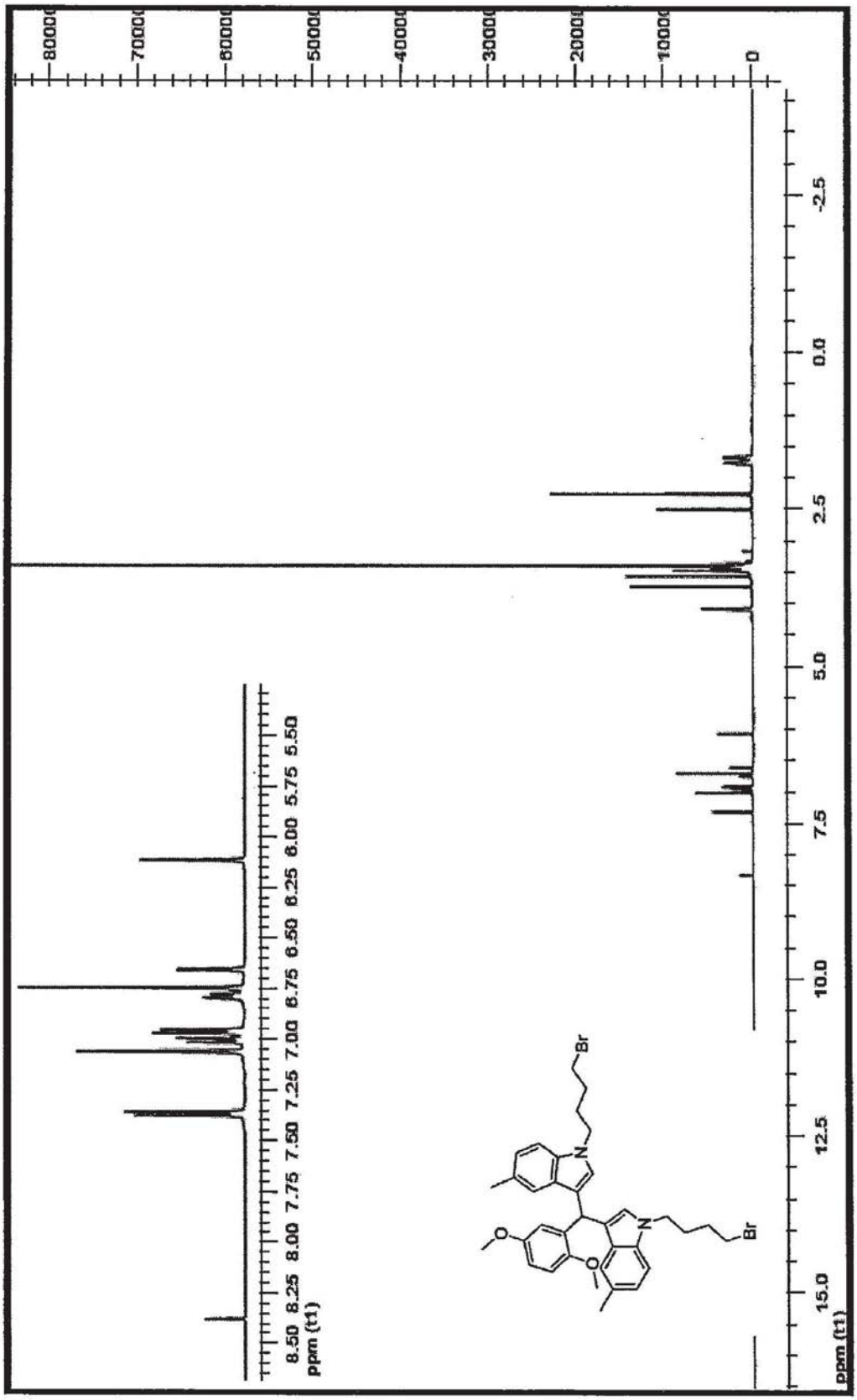

FTIR (ATR) 谱
透射率[%]
100
95
90
85
80
75
波数cm⁻¹
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
3022.25
3000.55
2939.98
2862.84
2831.29
1616.01
1588.84
1545.97
1489.74
1462.02
1450.58
1426.27
1395.66
1353.75
1314.45
1289.76
1208.19
1176.48
1154.42
1110.12
1050.60
1024.39
879.98
790.67
739.38
714.85
645.81
Br
N
O
O
N
Br

图11


8.50 8.25 8.00 7.75 7.50 7.25 7.00 6.75 6.50 6.25 6.00 5.75 5.50
ppm (t1)
15.0 12.5 10.0 7.5 5.0 2.5 0.0 -2.5
ppm (t1)
Br
N
O
O
N
Br

1H NMR 谱

图12

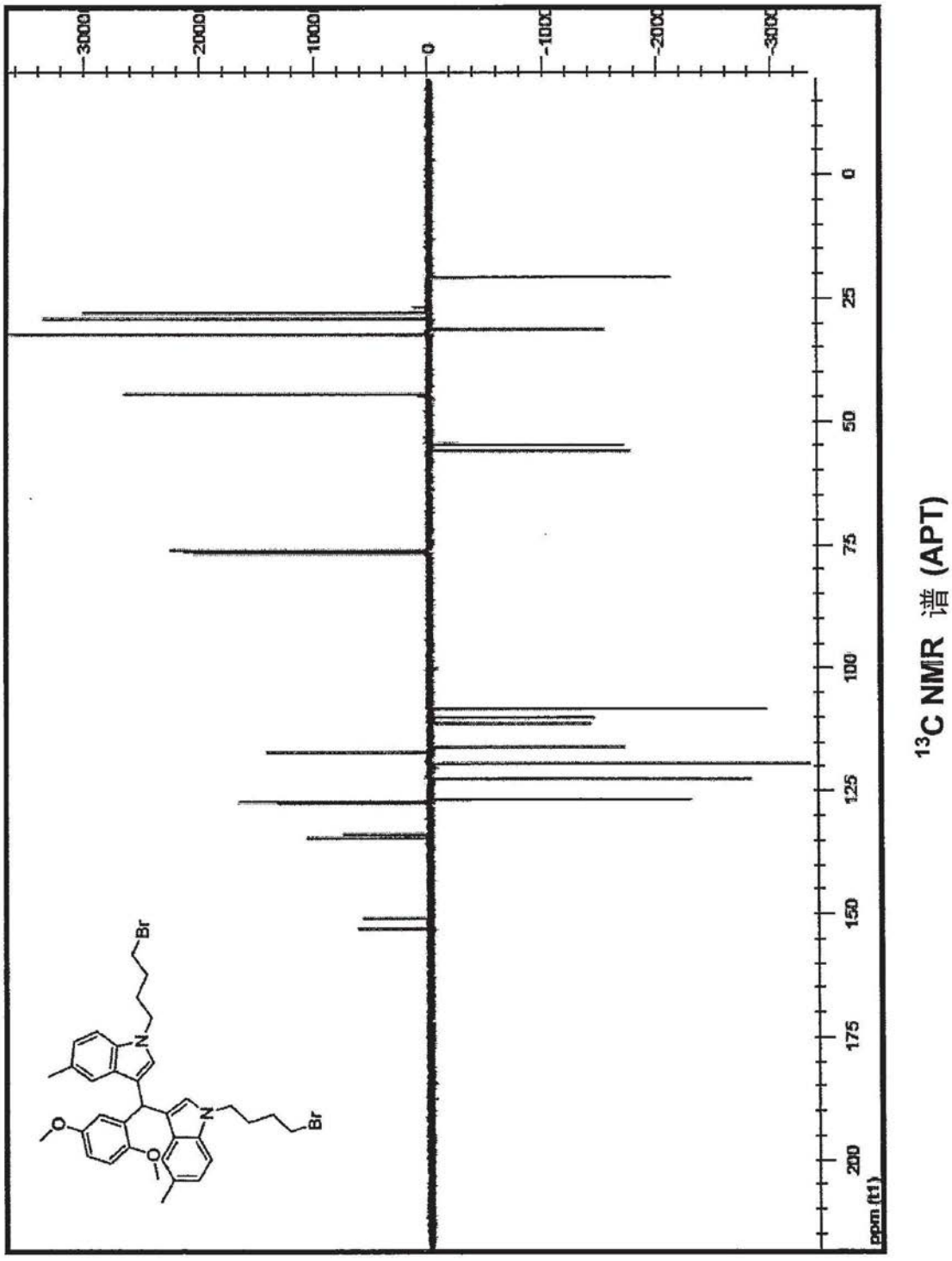

3000
2000
1000
0
-1000
-2000
-3000
0
25
50
75
100
125
150
175
200
ppm (t1)
^{13}C NMR 谱 (APT)
Br
N
O
O
N
Br

图13

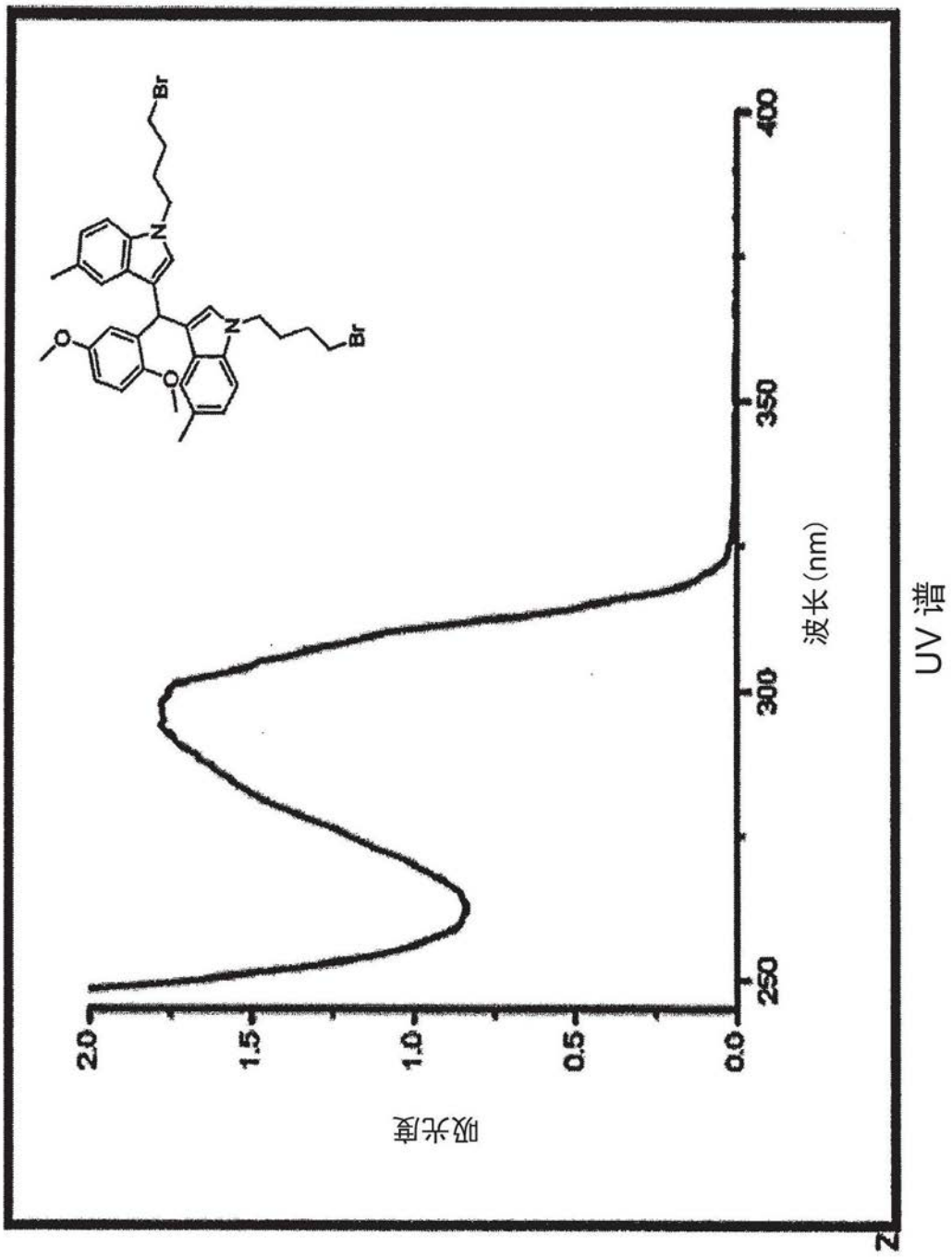
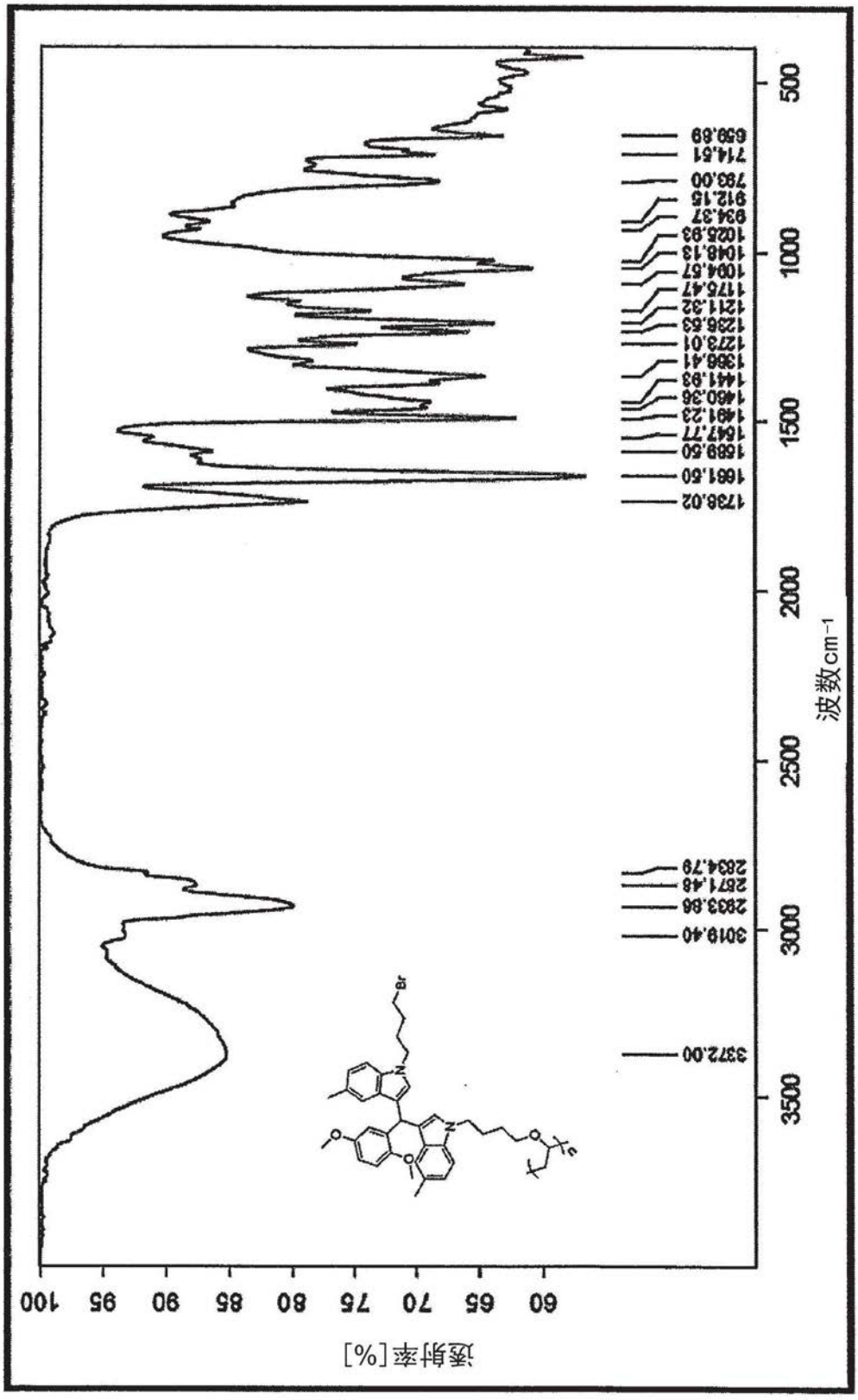


图14



FTIR (ATR) 谱

图15

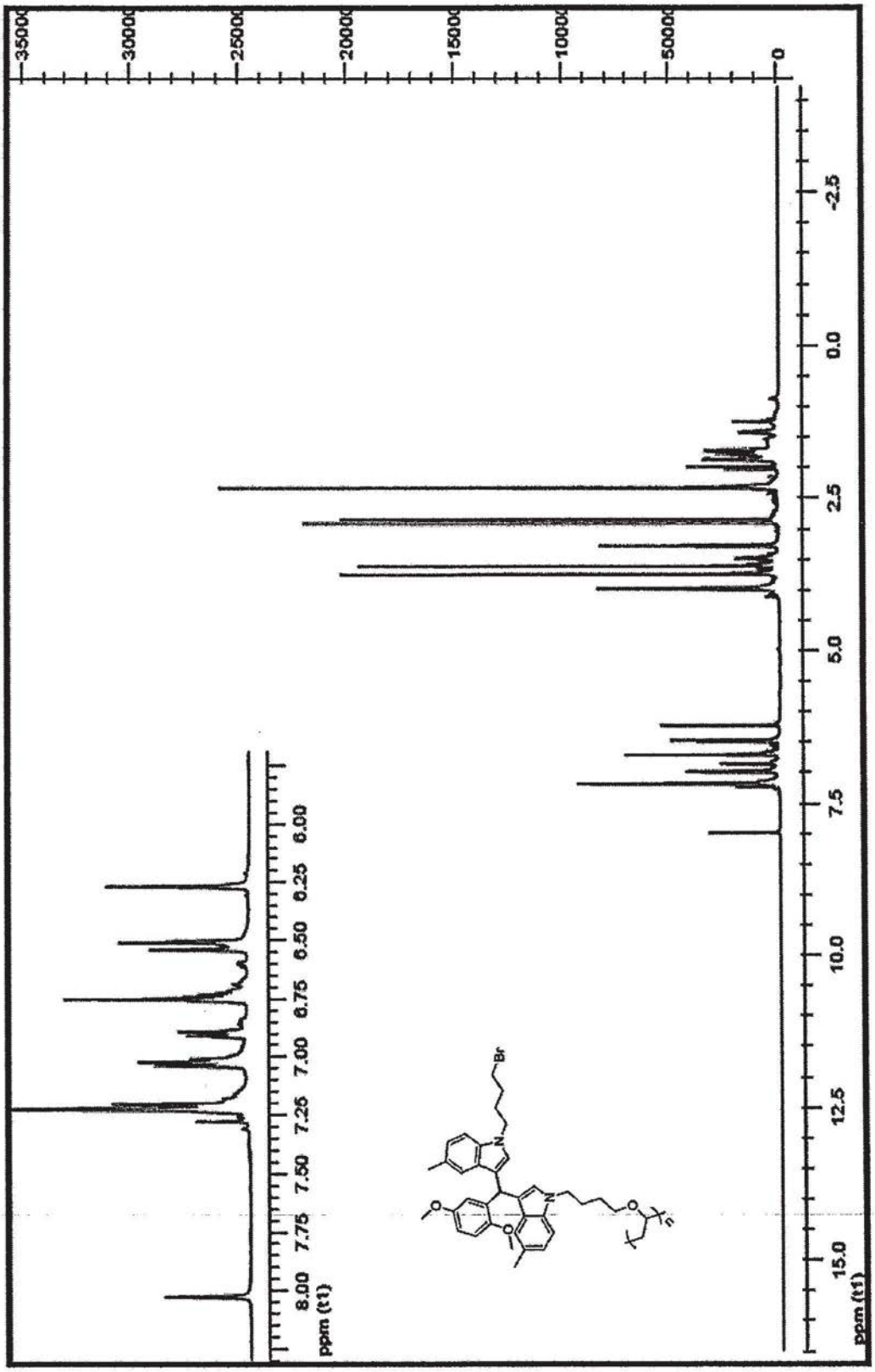

35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
-2.5
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
ppm (t1)
8.00
7.75
7.50
7.25
7.00
6.75
6.50
6.25
6.00
ppm (t1)
Br
1H NMR 谱

图16

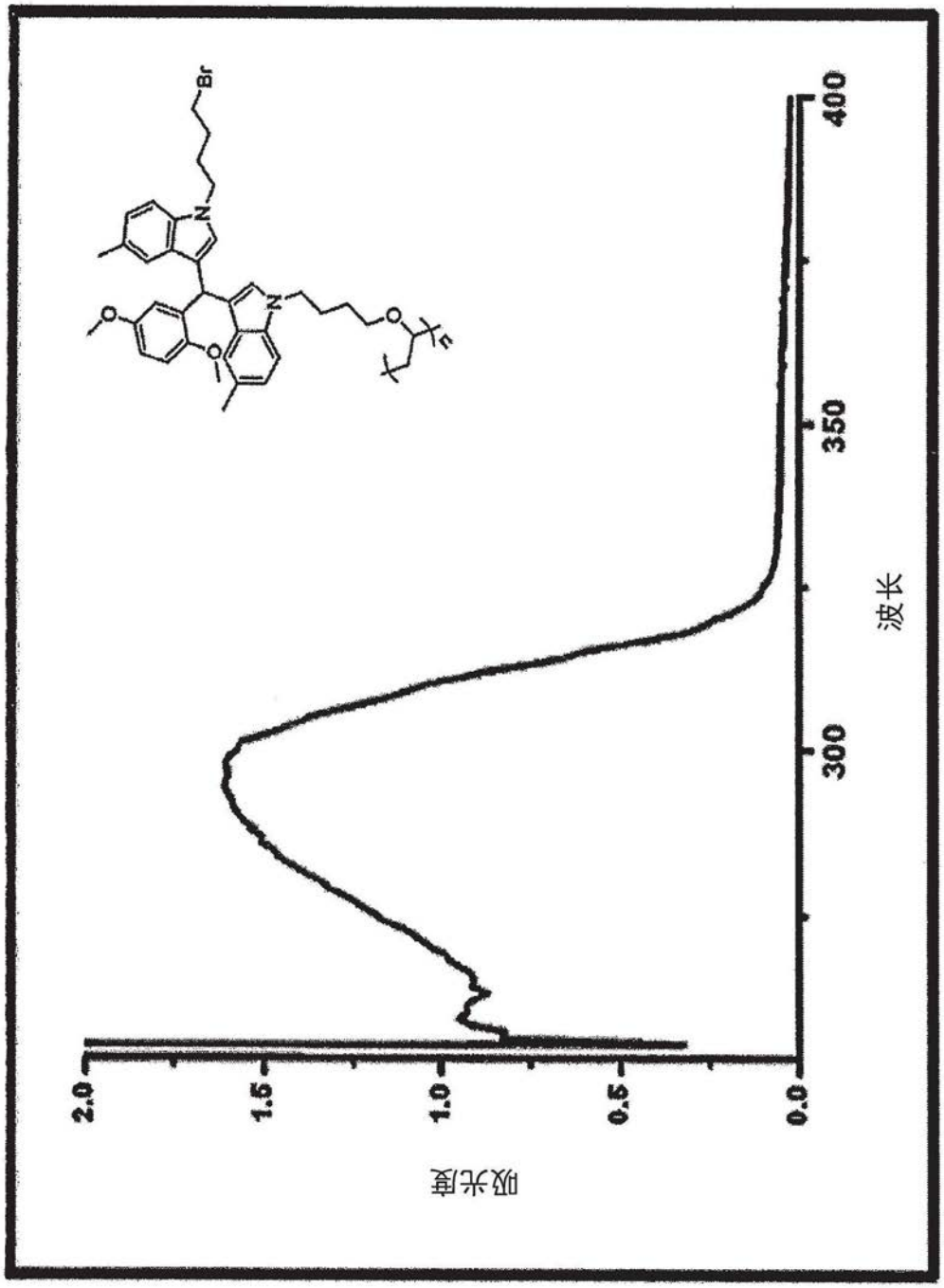


图17

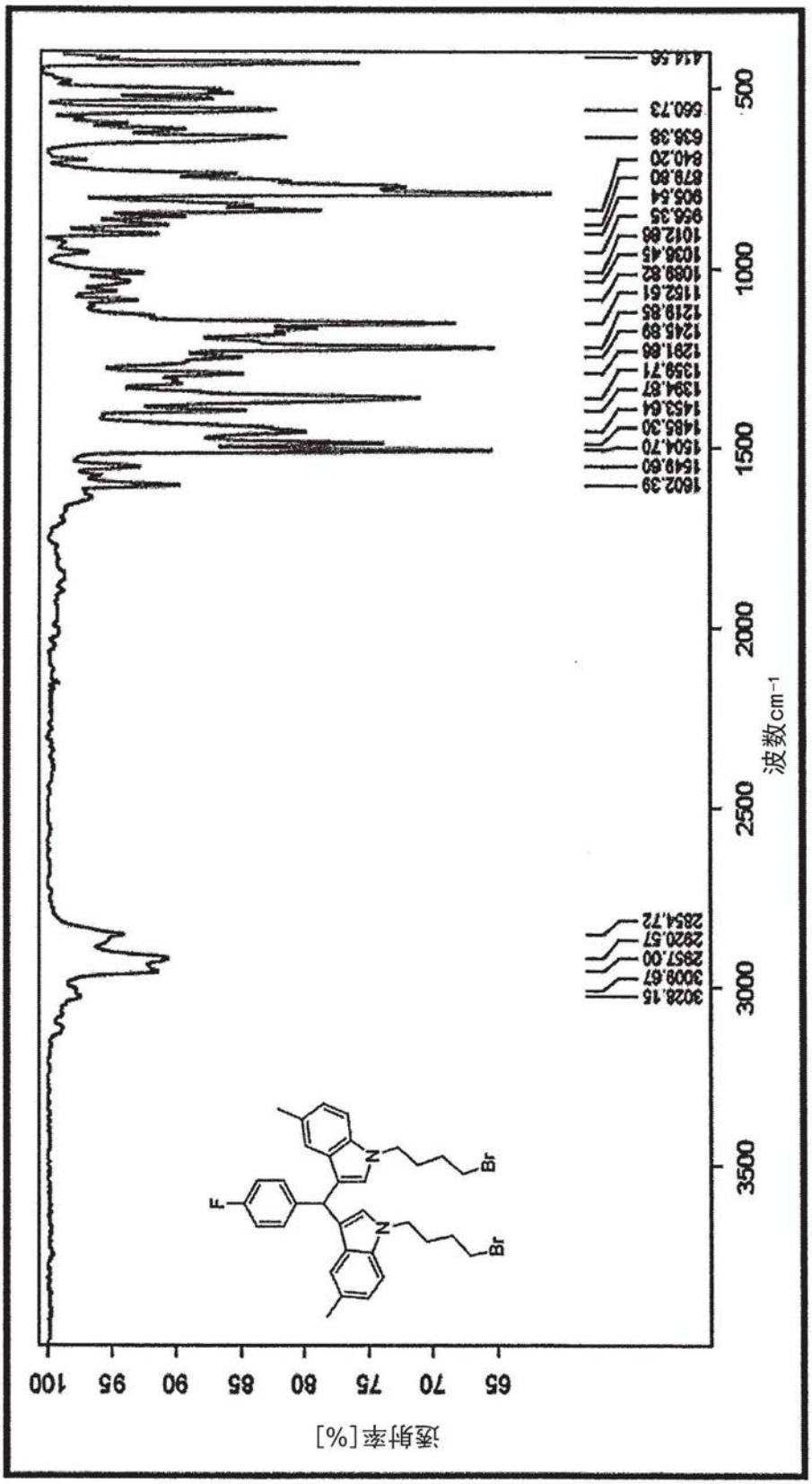
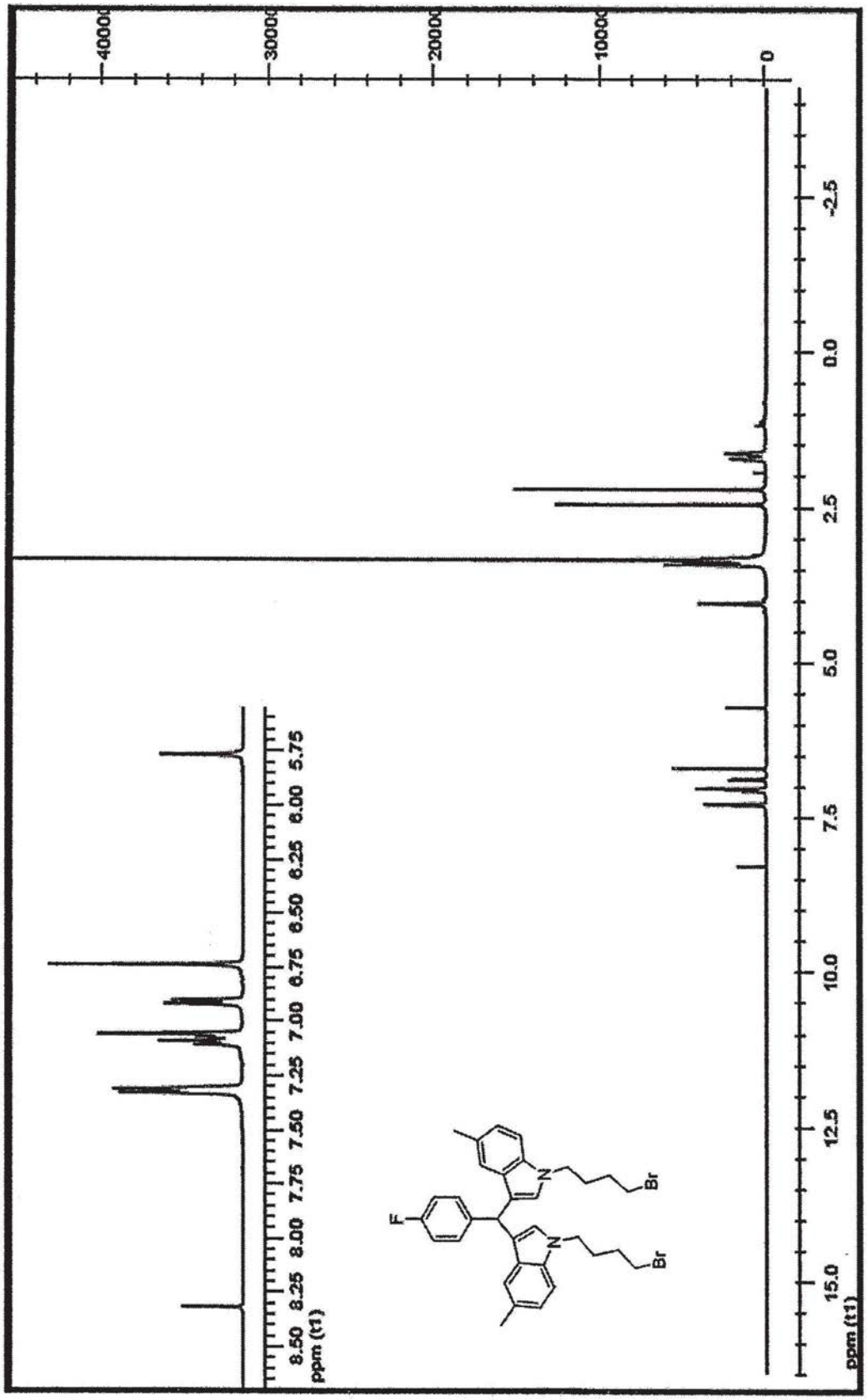


图18


40000
30000
20000
10000
0
8.50 8.25 8.00 7.75 7.50 7.25 7.00 6.75 6.50 6.25 6.00 5.75
ppm (t1)
F
N
Br
N
Br
15.0 12.5 10.0 7.5 5.0 2.5 0.0 -2.5
ppm (t1)

1H NMR 谱

图19

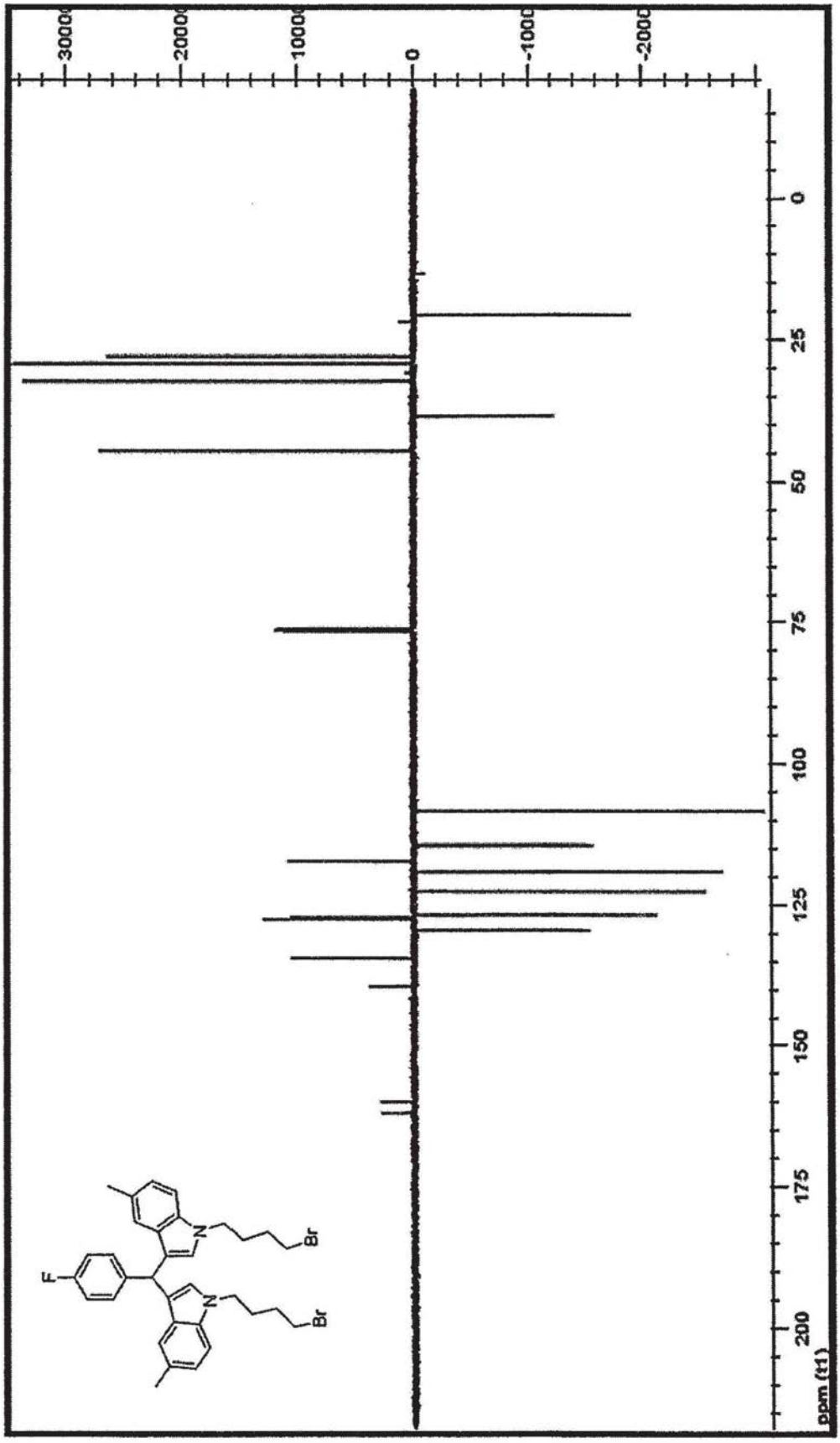

3000
2000
1000
0
-1000
-2000
0
25
50
75
100
125
150
175
200
ppm (t1)
F
N
Br
N
Br
13C NMR 谱

图20

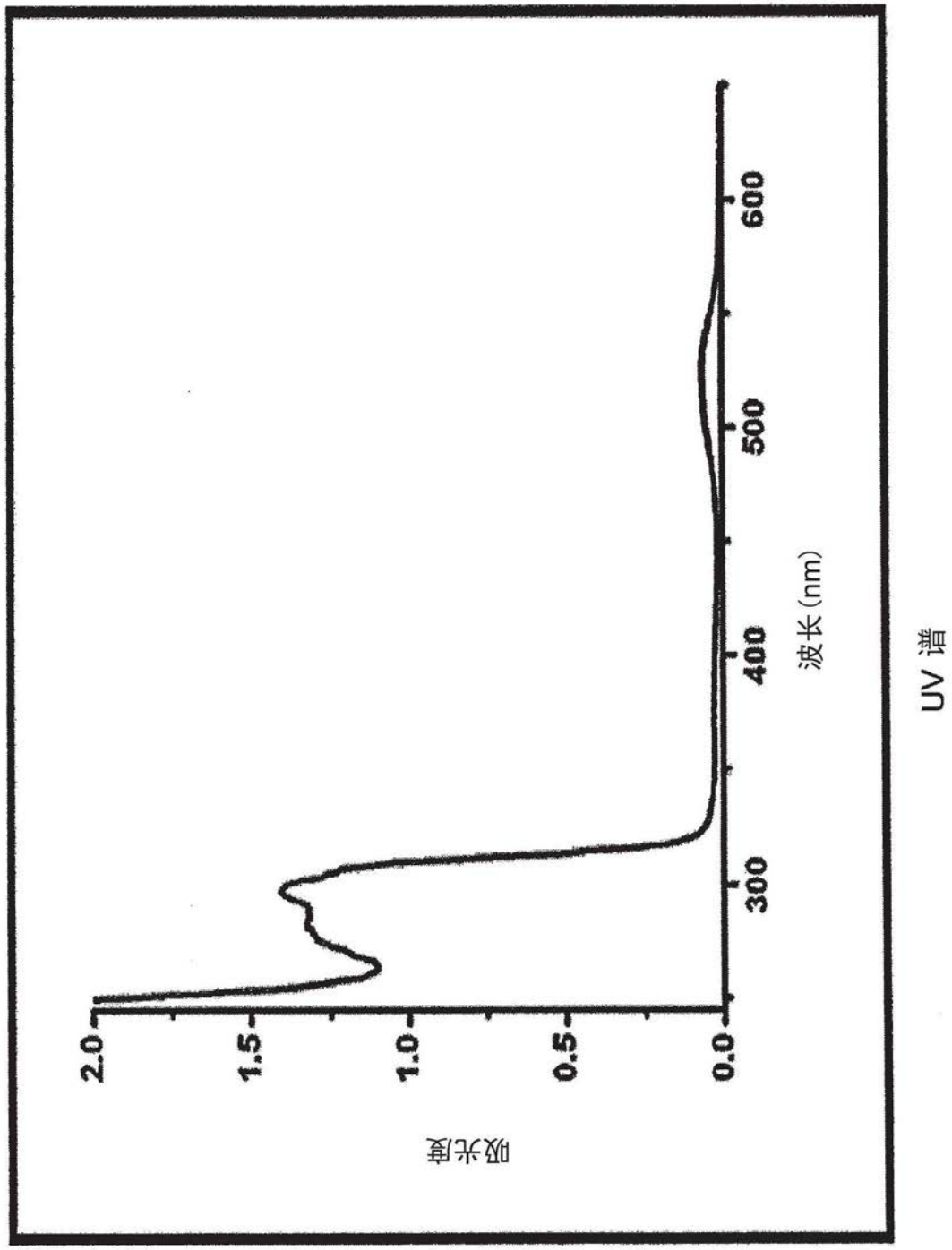


图21

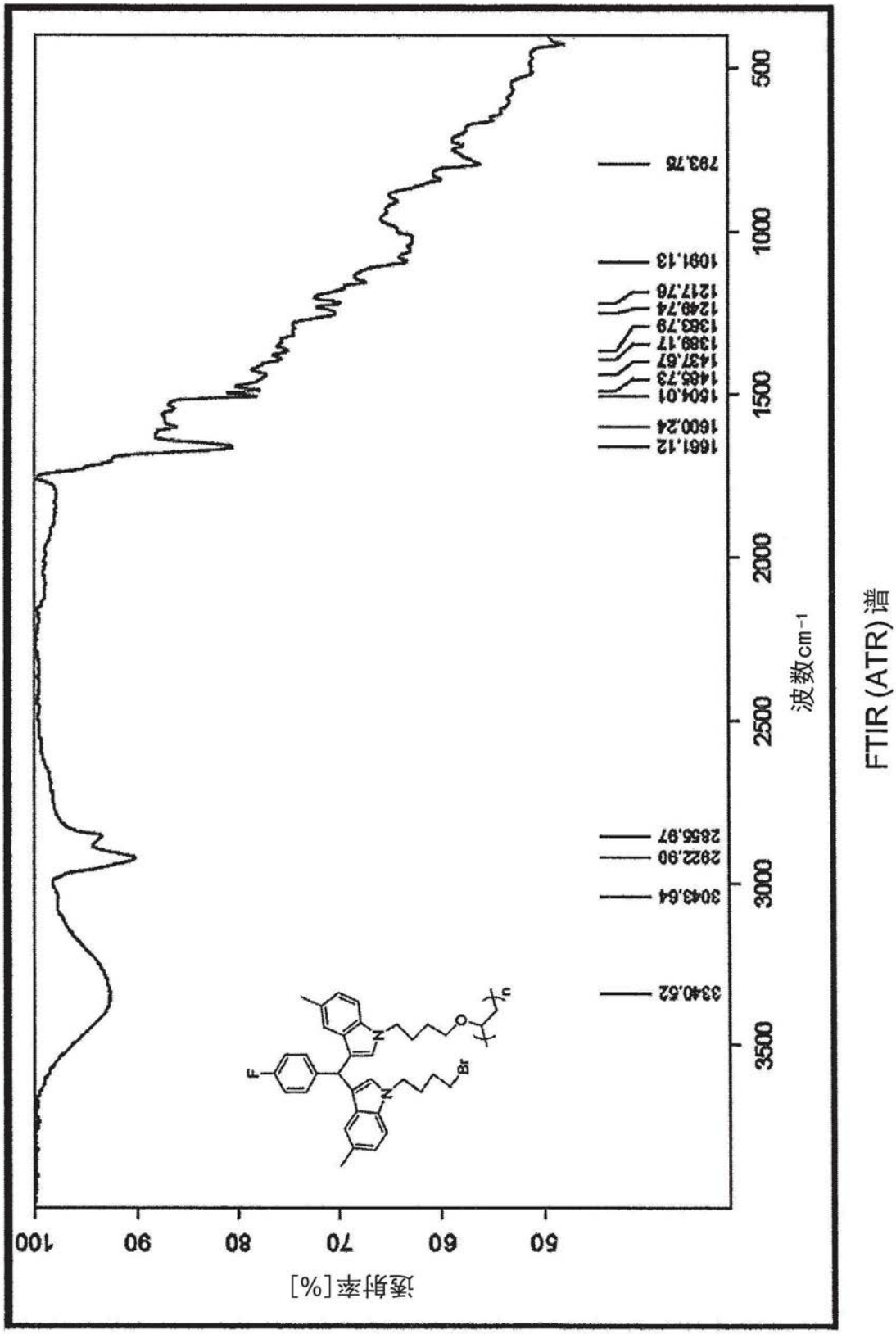
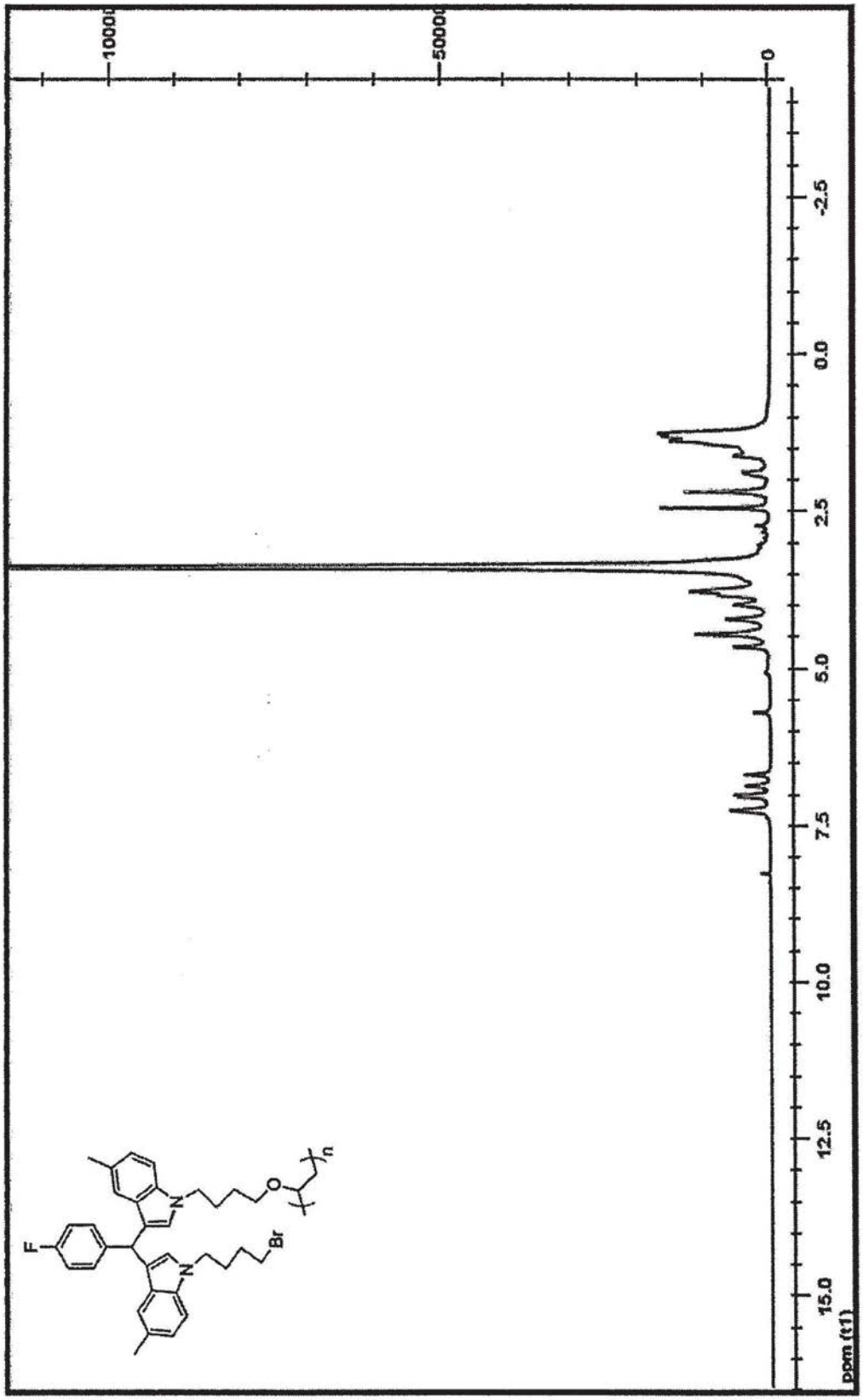

FTIR (ATR) 谱
透射率[%]
波数cm⁻¹
793.76
1091.13
1217.76
1249.74
1363.79
1389.17
1437.67
1485.73
1504.01
1600.24
1661.12
2856.97
2922.90
3043.64
3340.62
F
Br
O
n

图22



1H NMR 谱

图23

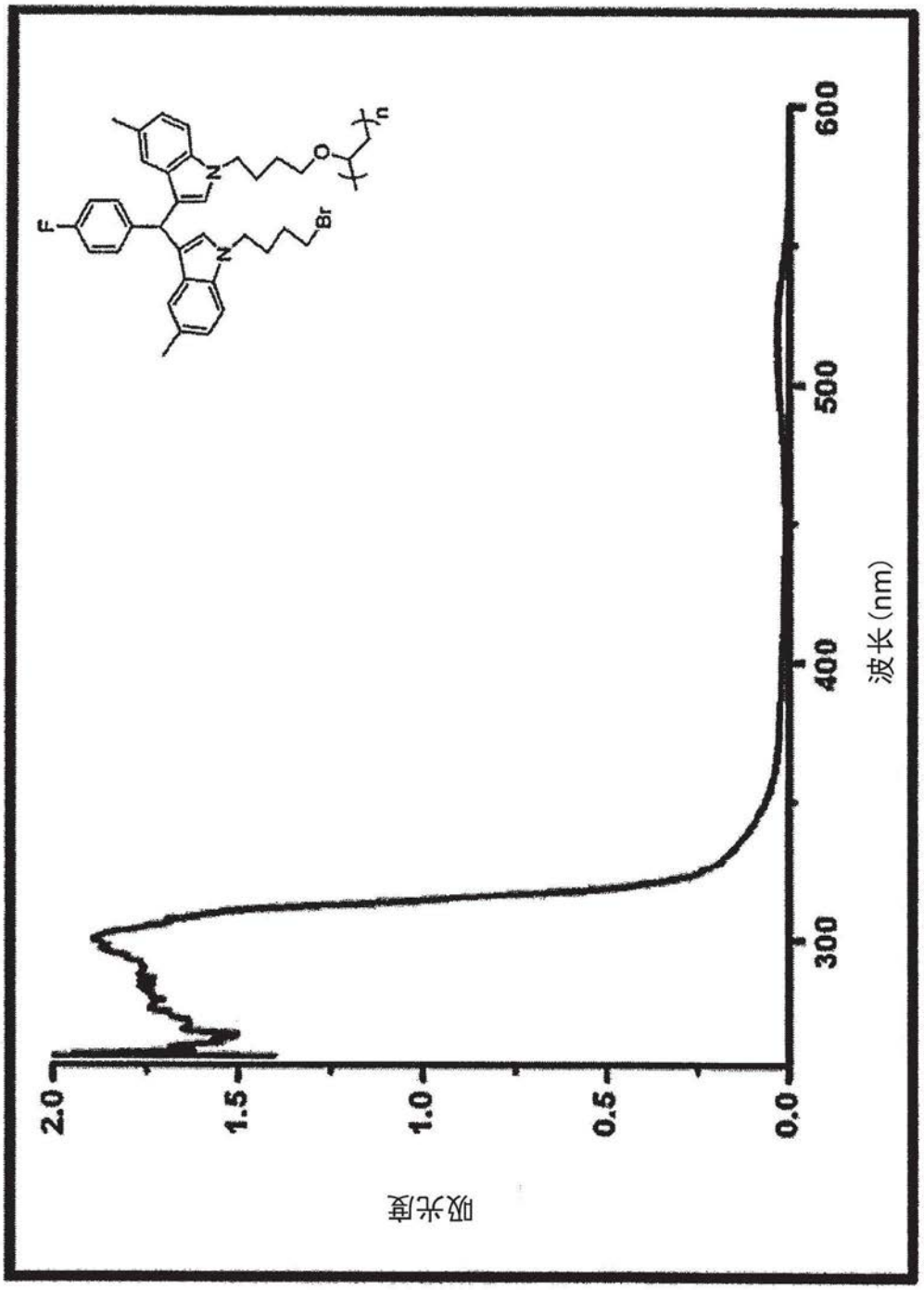


图24

试样编号	UVA透射率（315～400 nm）（%）	UVB透射率（280～315 nm）	紫外线防护系数（UPF）	UVA阻挡率（%）	UVB阻挡率（%）
1	6.1	2.3	28.6	93.9	97.7
2	5.2	1.6	39.7	94.8	98.4
3	4.9	1.8	36.4	95.1	98.2
4	6.7	2.5	27.3	93.3	97.5
5	4.8	1.8	38.2	95.2	98.2
6	6.2	2.1	30.0	93.8	97.9
平均值	5.65	2.02	33.37	94.35	97.98
标准偏差	0.79	0.34	5.36	0.79	0.34

紫外线防护标签值（按照ASTM D 6603-未经准备的试样）：27

防护分类

良好的UV防护类别：15～24的UPF值

很好的UV防护类别：25～39的UPF值

优异的UV防护类别，UPF值为40或更大

图25

干燥的

试样编号	UVA透射率（315～400 nm）	UVB透射率（280～315 nm）	紫外线防护系数（UPF）	UVA阻挡率（%）	UVB阻挡率（%）
1	0.2	0.1	516.0	99.8	99.9
2	0.2	0.1	1929.3	99.8	99.9
3	0.2	0.1	1379.4	99.8	99.9
4	0.6	0.1	735.6	99.6	99.9
5	0.3	0.1	1868.5	99.7	99.9
6	0.3	0.1	1371.9	99.7	99.9
平均值：	0.30	0.10	1300.12	99.7	99.9
标准偏差：	0.15	0.00	576.87	0.15	0.00
*紫外线防护标签系数			+40		

防护分类
良好的UV防护类别：15～24的UPF值
很好的UV防护类别：25～39的UPF值
优异的UV防护类别，UPF值为40或更大

图26

干燥的

试样编号	UVA透射率（315～400 nm）	UVB透射率（280～315 nm）	紫外线防护系数（UPF）	UVA阻挡率（%）	UVB阻挡率（%）
1	2.0	0.2	250.6	98.0	99.8
2	2.2	0.2	223.4	97.8	99.8
3	2.3	0.2	171.1	97.7	99.8
4	2.2	0.2	230.1	97.8	99.8
5	2.1	0.2	255.1	97.9	99.8
6	2.1	0.3	170.3	97.9	99.7
平均值：	2.15	0.22	216.77	97.85	99.78
标准偏差：	0.10	0.04	37.63	0.10	0.04
*紫外线防护标签系数	+40				

防护分类

良好的UV防护类别：15～24的UPF值

很好的UV防护类别：25～39的UPF值

优异的UV防护类别，UPF值为40或更大

图27

干燥的

试样编号	UVA透射率（315～400 nm）	UVB透射率（280～315 nm）	紫外线防护系数（UPF）	UVA阻挡率（%）	UVB阻挡率（%）
1	3.2	0.3	166.7	96.8	99.7
2	3.0	0.4	157.2	97.0	99.6
3	3.1	0.4	153.2	96.9	99.6
4	2.9	0.4	140.2	97.1	99.6
5	3.5	0.4	128.6	96.5	99.6
6	3.6	0.4	130.8	96.4	99.6
平均值：	3.22	0.38	146.12	96.79	99.62
标准偏差：	0.28	0.04	15.32	0.29	0.04
*紫外线防护标签系数	+40				

防护分类

良好的UV防护类别：15～24的UPF值

很好的UV防护类别：25～39的UPF值

优异的UV防护类别，UPF值为40或更大

图28