

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 9/09 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580007927.7

[43] 公开日 2007 年 3 月 14 日

[11] 公开号 CN 1930177A

[22] 申请日 2005.3.2

[21] 申请号 200580007927.7

[30] 优先权

[32] 2004.3.17 [33] EP [31] 04006338.0

[86] 国际申请 PCT/IB2005/000569 2005.3.2

[87] 国际公布 WO2005/090366 英 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.12

[71] 申请人 克莱里安特财务 (BVI) 有限公司

地址 英国英属维尔京群岛

[72] 发明人 M·容根

[74] 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司
代理人 赵苏林

权利要求书 2 页 说明书 12 页

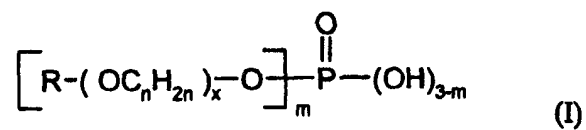
[54] 发明名称

液体纺织品预处理剂

[57] 摘要

本发明涉及适用于所有连续和间歇预处理操作的液体纺织品预处理剂, 其为基于烷氧化 Guerbet 醇的磷酸酯并且不但制剂形式/而且液体形式均对碱非常稳定。所述纺织品预处理剂通常以具有 40 - 70% 重量的活性内含物、有或无 0.1 - 3.5% 重量的其他辅助物质 (例如表面活性剂、杀生物剂、消泡剂或抑泡剂) 的含水组合物形式使用。

1. 一种式(I)化合物



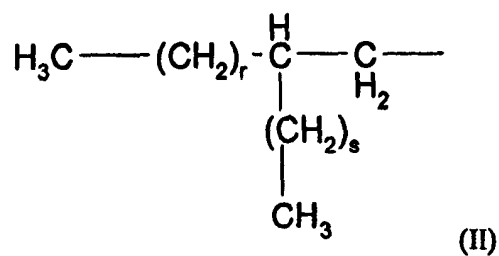
其中:

m 为 1 到 3;

n 为 2 或 3;

x 为 6 到 8; 且

R 为式(II)基团



其中:

r 为 2 到 6;

s 为 0 到 4;

(r + s) 的总和为 5 到 7; 且

各烷基链可独立为线形或支化的烷基链。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中

m 为 1 到 2;

n 为 2;

x 为 7;

r 为 4;

s 为 2; 且

(r + s) 的总和为 6。

3. 一种制备权利要求 1 或 2 的式(I)化合物的方法, 其特征在于将 Guerbet 醇 R-OH 烷氧基化且随后磷酸化, 其中 R 具有式(II)的含义。

4. 权利要求 3 的方法, 其特征在于使 C₁₀-Guerbet 醇与环氧乙烷反应, 接着与五氧化二磷反应。

5. 一种组合物, 所述组合物包含一种或多种权利要求 1 或 2 的式(I)化合物和其他助剂的水溶液。

6. 权利要求 5 的组合物, 所述组合物包含 40-70%重量的化合物(I), 2-4%重量的化合物(I)呈钠盐形式, 和 0.1-3.5%重量的表面活性剂、杀生物剂、消泡剂或抑泡剂。

7. 一种制备权利要求 5 或 6 的组合物方法, 其特征在于将所述式(I)化合物与其他组分在含水介质中混合。

8. 权利要求 1 或 2 的式(I)化合物或权利要求 5 或 6 的组合物用于预处理纺织品的用途。

9. 权利要求 8 的用途, 其特征在于所述预处理包括在碱性条件下的连续或间歇预处理操作。

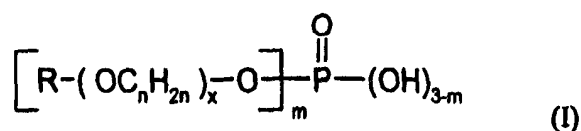
液体纺织品预处理剂

本发明涉及适用于所有连续和间歇预处理操作的液体纺织品预处理剂，其为基于烷氧化 Guerbet 醇的磷酸酯并且不但制剂形式而且液体形式均对碱非常稳定。

在坯布转化中，对天然或合成纤维材料的预处理构成进一步加工的重要基础。各种操作(例如退浆、煮练、漂白或丝光)使用各种各样的纺织化学品，所述纺织品化学品的实例有表面活性剂、分散剂、乳化剂、漂白剂、抑泡剂或消泡剂。在各种必要条件中，已知这些助剂必须满足对碱高度稳定，特别在机织棉织物的碱洗过程中。因此，仍需要具有合适的性能概况的新活性化合物。

现在已令人惊奇地发现，特定的烷氧化 Guerbet 醇的磷酸酯非常适用于连续和间歇预处理纺织材料。这样的烷氧化 Guerbet 醇例如自 WO 03/091192 A1 已知。虽然该专利已公开将各种制剂用于纺织工业，但是并没有给出各种磷酸酯的优异且令人惊奇的性质。

因此，本发明提供了式(I)化合物：



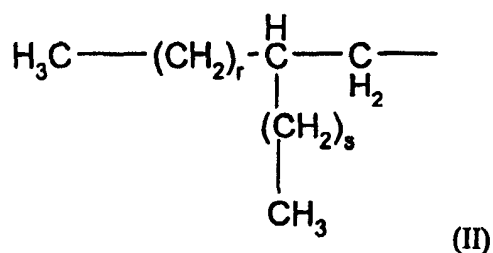
其中：

m 为 1 到 3；

n 为 2 到 4；

x 为 4 到 12；且

R 为式(II)基团：



其中:

r 为 0 到 8;

s 为 0 到 8;

(r + s) 的总和为 4 到 8; 且

各烷基链可独立为线形或支化的烷基链。

本发明的化合物为非常稳定的表面活性剂, 其可以高浓度(例如 60% 溶液)而无需任何添加剂在水中存在。所述化合物结合了良好可润湿性和低成泡性, 从而具有独特的性能。特别是这些化合物不但制剂形式而且液体形式均对碱具有极高的稳定性, 从而注定这些化合物在碱煮练过程中不但可用作分散剂, 还可能用作乳化剂或消泡剂组分。

以下化合物也非常适合, 其中

m 为 1 到 3;

n 为 2 或 3;

x 为 6 到 8;

r 为 2 到 6;

s 为 0 到 4; 且

(r + s) 的总和为 5 到 7。

以下化合物显示特别好的性质, 其中

m 为 1 到 2;

n 为 2;

x 为 7;

r 为 4;

s 为 2; 且

(r + s)的总和为 6。

指数 m 为平均值, 特别优选的 m 值为 1.2 到 1.3。

本发明的化合物通过如 WO 03/091192 A1 所述将适当的 Guerbet 醇烷氧基化, 随后优选用五氧化二磷磷酸化来制备。所使用的 Guerbet 醇的环氧烷单元主要为环氧乙烷或环氧丙烷单元, 但主要为与低分数环氧丙烷组合的环氧乙烷单元, 或者仅为环氧乙烷单元。

磷酸化在 90-120℃下在空气存在下通过分批加入磷化剂 4-24 小时完成在期间。

本发明的化合物可以本身或以水性组合物形式用于预处理纺织品。

因此, 本发明还提供了包含一种或多种式(I)化合物和其他助剂的水溶液的组合物。

所述水性组合物优选包含 40-70%重量的化合物(I), 尽管约 2-4%重量的化合物(I)还可以钠盐形式存在。所述组合物还可包含 0.1-3.5%重量的其他助剂物质, 例如表面活性剂、杀生物剂、消泡剂或抑泡剂。

本发明的组合物可由简单混合其组分而得到。

式(I)化合物或上述水性组合物的优选用途为在碱性条件下连续或批操作地预处理纺织品。

下列实施例说明本发明。

实施例

现如下描述所使用的烷氧基化 Guerbet 醇、通过磷酸化由其得到的产物、由其制备的水性制剂和统计表格中的所得的应用结果。

使用下列试验方法:

碱稳定性

在各情况下用总共 100ml 液体试验 5g/l 表面活性剂的碱稳定性。所述试验在室温 20-25℃ 下进行。将所需量的氢氧化钠水溶液称量入玻璃烧杯中且用去离子水制成 95ml。在搅拌下向所述碱批料中加入 5ml 10% 表面活性剂溶液。在不搅拌的情况下将玻璃烧杯在室温下静置 24 小时。

24 小时之后试验溶液的稳定性。尤其注意形成乳状液及沉淀物，容许无明显沉淀物的混浊。确定在多大浓度下该表面活性剂仍稳定。记录碱稳定性 X°Bé-NaOH。

Ross-Miles 泡沫试验

在自一定高度倾入一定量的液体之后立即及一分钟之后测量泡沫体积。

使用内径为 60mm 且内部高度为 430mm 的 1000ml 量筒。允许所述试验液体从 2 l 分液漏斗中经长度为 70mm、内径为 2mm 的毛细管从 600mm 的高度(从毛细管的出口到量筒底部测量)流出。

将待试验的 500ml 溶液填充到分液漏斗中且使其经毛细管以受控的流出速率约 0.17l/min 流到量筒中。一旦所有溶液都流出，则开动秒表计时，读出量筒刻度的整个体积(泡沫体积加溶液体积)。一分钟后重复读数。

使用浓度为 2g/l 的表面活性剂的 2°Bé NaOH 去离子水溶液测试碱性泡沫性能，其中 2°Bé NaOH 相当于 12g/l NaOH 固体或 30ml/l NaOH 36°Bé。试验温度为 20-25℃。

碱润湿性

该试验方法测定织物样品下沉到装有表面活性剂溶液的容量为 1 升、高度为 14cm、直径为 10cm 的玻璃烧杯底部的所需的秒数。所使用的织物样品是得自 St. Gallen, Switzerland 的 EMPA Testmaterialien

AG 的试验棉布。将该布模切成直径为 3.5cm 的圆盘形且与特定的夹具一起浸入表面活性剂溶液中。在 25℃、2°Bé NaOH 下测试润湿作用。

表 1

使用烷氧基化 Guerbet 醇和其他醇

序号	醇	EO	PO	剩余醇
1	不少于 70% 2-丙基-1-庚醇、 不多于 30% 2-丙基异庚醇	7	0	6
2	不少于 70% 2-丙基-1-庚醇、 不多于 30% 2-丙基异庚醇	10	0	2
3	不少于 70% 2-丙基-1-庚醇、 不多于 30% 2-丙基异庚醇	7	1	≤ 1
V1	异十一醇(标准)	7	0	低
V2	Exxal-C11 (得自 Exxon 的 i-C11)	7	0	低
V3	i-C12/C14	7	0	低

EO、PO = 环氧乙烷、环氧丙烷；V1-V3 为比较用醇。

表 2

磷酸化

醇序号		1/4P4O10	磷酸化温度	磷酸酯序号
	摩尔比	摩尔比	℃	
1	1	1.25	6 小时 100℃	I
1	1	1.25	24 小时 115℃	II
2	1	1.25	6 小时 100℃	III
3	1	1.25	6 小时 100℃	IV
3a	0.9 醇 3 + 0.1 异癸醇	1.25	6 小时 100℃	V
比较测试				
V1	1	1.25	6 小时 100℃	VI
V2	1	1.25	6 小时 100℃	VII
V3	1	1.25	6 小时 100℃	VIII

表 3

含水制剂

制剂序号	次编号	组分名称	浓度(%重量)	备注
I	a	磷酸酯 I	60.00%	-无问题制剂 -无增溶剂 -无抑泡剂
		苛性钠	12.80%	-无消泡剂
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	
		水	27.10%	
			100.00%	
I	b	磷酸酯 I	60.00%	-无问题制剂
		SagTex DSA	0.50%	-无增溶剂

		苛性钠	12.80%	
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	
		水	26.60%	
			100.00%	
I	c	磷酸酯 I	60.00%	-无问题制剂 -无增溶剂
		ZJ 834(异壬酰胺)	3.00%	-无消泡剂
		苛性钠	12.80%	-仅抑泡剂(不含 Si)
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	
		水	24.10%	
			100.00%	
I	d	磷酸酯 I	60.00%	-无问题制剂
		SagTex DSA	0.20%	-无增溶剂
		ZJ 834(异壬酰胺)	1.00%	
		苛性钠	12.80%	
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	
		水	25.90%	
			100.00%	
II	a	磷酸酯 II(24 小时 115℃)	60.00%	-除 24 小时外, 类似于 Ib
		SagTex DSA	0.50%	-在 115℃ 下进行磷酸化 -粘度稍高
		苛性钠	12.80%	-与 Ib 相同
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	
		水	26.60%	
			100.00%	
III	a	磷酸酯 III	60.00%	-粘稠液体
		SagTex DSA	0.50%	

		苛性钠	12.20%	
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	
		水	27.20%	
			100.00%	
III	b	磷酸酯 III	60.00%	-粘稠液体
		ZJ 834(异壬酰胺)	3.00%	
		苛性钠	12.20%	
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	
		水	24.70%	
			100.00%	
IV	a	磷酸酯 IV	60.00%	-无色到黄色液体
		SagTex DSA	1.00%	-取决于磷酸化有时还可 为糊膏状
		苛性钠	7.50%	-增加的消泡剂含量
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.00%	
		水	31.50%	
			100.00%	
V	a	磷酸酯 V	60.00%	-无色液体
		SagTex DSA	1.00%	-除在磷酸化醇中还有 10%异癸醇外,类似于 IV
		苛性钠	7.50%	-与 IV 相比较具有 降低的碱稳定性, 因此不再进行任何 另外试验
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.00%	
		水	31.50%	
			100.00%	

比较制剂				
VI	a	磷酸酯 VI	60.00%	-褐色糊膏
		SagTex DSA	0.50%	
		苛性钠	12.20%	
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	
		水	27.20%	
			100.00%	
VI	b	磷酸酯 VI	60.00%	-褐色糊膏
		ZJ 834(异壬酰胺)	3.00%	
		苛性钠	12.20%	
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	
		水	24.70%	
			100.00%	
VII	a	磷酸酯 VII	60.00%	-褐色糊膏
		SagTex DSA	0.50%	
		苛性钠	12.20%	
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	
		水	27.20%	
			100.00%	
VII	b	磷酸酯 VII	60.00%	-褐色糊膏
		ZJ 834(异壬酰胺)	3.00%	
		苛性钠	12.20%	
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.10%	

		水	24.70%	
			100.00%	
VIII	a	磷酸酯 VIII	30.00%	-褐色糊膏
		SagTex DSA	0.25%	-在 60%形式下不可搅拌，因此不可配制
		苛性钠	6.10%	-一半浓度
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.05%	
		水	63.60%	
			100.00%	
VIII	b	磷酸酯 VIII	30.00%	-褐色糊膏
				-在 60%形式下不可搅拌，因此不可配制
		ZJ 834(异壬酰胺)	1.50%	
		苛性钠	6.10%	-一半浓度
		杀生物剂(Acticid MBS)	0.05%	
		水	62.35%	
			100.00%	

表 4

应用结果

磷酸酯序号	制剂*	外观	粘度	碱稳定性	Ross-Miles 泡沫, 碱(2°Bé)		润湿性, 碱
					直接	保持 1 分钟	
			cPs	°Bé	ml	ml	s
Ia		澄清、无色	225	16	175	90	46
Ib		稍微混浊、无色	225	16	0	0	42
Ic		澄清、无色	215	16	65	10	40
Id		稍微混浊、无色	220	16	40	0	41
IIa		适度粘稠	470	16	0	0	50
IIIa		稳定、粘稠	960	>17	20	0	78
IIIb		稳定、粘稠	800	>17	60	10	78
IVa	1%消泡剂	稳定、液体	n.b.	15	50	10	50
Va	1%消泡剂	稳定、液体	n.b.	10	n.b.	n.b.	n.b.
比较试验							
VIa		褐色糊膏	1700	17	10	0	85
VIb		褐色糊膏	1700	17	40	20	79
VIIa		褐色糊膏	1500	15	50	5	60
VIIb		褐色糊膏	1400	17	20	0	59
VIIIa	30%AS, 所应用量的两倍	褐色糊膏	高度粘稠	>17	20	0	约 200
VIIIb	30%AS, 所应用量的两倍	褐色糊膏	高度粘稠	>17	80	50	约 200

* 除非明确提到，否则所有制剂均含有 60%活性物和 0%增溶剂，且所有的浊点均大于 80℃(应用优势)；

n.b. 未确定；

AS 活性物质

所述实施例清楚地显示某些 Guerbet 醇的新型磷酸酯的本发明制剂具有非常好的性能概况，即对碱的高度稳定性、极微的起泡性和良好的润湿性。