[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
D06M 13/477

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98117262.8

[43]公开日 1999年3月17日

[11]公开号 CN 1210918A

[22]申请日 98.6.3 [21]申请号 98117262.8
[30]优先权
[32]97.6.4 [33]CH [31]1337/97
[71]申请人 希巴特殊化学控股公司
地址 瑞士巴塞尔
[72]发明人 P·沙伊伯里
P·艾施里曼

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书6页 说明书24页 附图页数0页

[54]发明名称 纤维素纤维材料的交联

[57]摘要

一种用于交联纤维素纤维材料的方法，特别是用于为20—100%(重量)天然或再生纤维素纤维的纤维素纤维材料，包括向其中的纤维素纤维含有天然或再生纤维素的该纤维素纤维材料施用至少一种式(1)的产物，其中A是无色的脂族、芳族或杂环芳族基团，R是纤维反应的基团，n是1、2、3或4，前提条件是基团[R]n含有至少两个纤维反应性基团，以及该方法用于获得永久的整理效果，如易处理性、尺寸稳定性和防缩性。



(1),

权 利 要 求 书

1.一种用于交联纤维素纤维材料的方法，该方法包括向其中的纤维素纤维含有天然或再生纤维素的该纤维素纤维材料施用至少一种通式（1）的产物

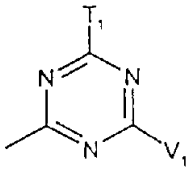


(1),

其中 A 是无色的脂族、芳族或杂环芳族基团， R 是纤维反应性基团， n 是 1， 2， 3 或 4，前提条件是基团$[R]_n$含有至少两个纤维反应性基团。

2.权利要求 1 的方法，其中的所用的纤维材料为 20-100%（重量）纤维素。

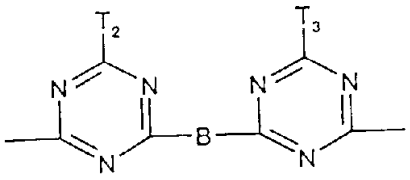
3.权利要求 1 或 2 的方法，其中式（1）中的 R 是下式基团:



(2)

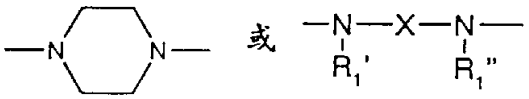
其中 T_1 是氟、氯或羧基吡啶鎓，而 V_1 是氟、氯、$-NH_2$、 C_1-C_6 烷基氨基、N， N-二-C_1-C_6 烷基氨基、环己基氨基、 N， N-二环己基氨基、苄基氨基、苯乙基氨基、苯基氨基、萘基氨基、萘乙基氨基、 N-C_1-C_6 烷基-N-环己基氨基或 N-C_1-C_6 烷基-N-苯基氨基，或者是吗啉代、哌啶子基、哌嗪基、肼基或脲氨基，或者是由呋喃、噻吩、吡唑、吡啶、嘧啶、喹啉、苯并咪唑、苯并噻唑或苯并 恶唑基团取代的氨基。

4.权利要求 1 或 2 的方法，其中式（1）中的 R 是下式基团:



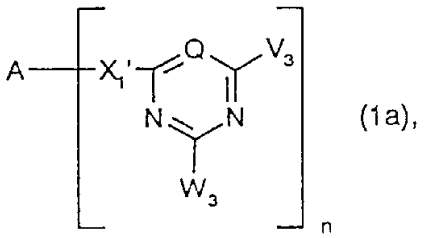
(2')

其中 T_2 和 T_3 独立地氟、氯或羧基吡啶鎓， B 是下列通式的桥键



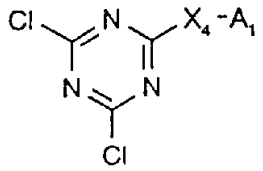
其中 R_1'和 R_1''独立地是氢或者未取代的或由下列基团取代的 C_1-C_4 烷基：卤素、羟基、氰基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、羧基、氨磺酰基、磺基或硫酸根合，而 X 是未取代的或被下列基团取代的 C_2-C_6 亚烷基或 C_5-C_9 环亚烷基：羟基、磺基、硫酸根合、 C_1-C_4 烷氧基、羧基、或卤素，或者 X 是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、磺基、卤素或羧基取代的亚苯基、亚联苯基、或亚萘基。

5.权利要求 1 的方法，其中所用的化合物具有式（ 1a ）



其中 A 如权利要求 1 的定义， Q 是 C-Y 基团，或氮原子， Y 是氯， V_3 和 W_3 分别独立地是氟、氯、 R_2-X_2'-、 R_3-X_3'-或羟基， R_2 和 R_3 分别独立地是具有或不具有插入的氧原子的无色脂族基团，而特别是 C_1-C_8 烷基，芳族基团，特别是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、或磺基取代的苯基，或者是杂环芳基， X_1'、 X_2'和 X_3'分别独立地是-S-、-N（ R_4 ）-, -NH — CO-phen-NH-或-NH-CO-phen-CO-NH-， R_4 是氢， C_1-C_5 烷基、 C_5-C_6 环烷基或苯基， phen 是未取代的或取代的亚苯基， n 是 1， 2， 3 或 4，前提条件是通式（ 1a ）中的 $[R]_n$ 基团含有至少 2 个纤维反应性基团。

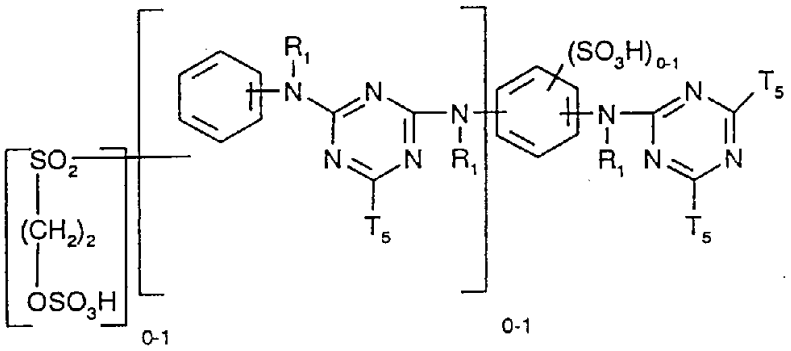
6.权利要求 5 的方法，其中使用下式化合物



(6)

其中 X_4 是-NR_5-或-S-， A_1 是具有 1-18 个碳原子的脂族基团，而不是磺基， R_5 是氢或 C_1-C_4 烷基或者具有 A_1 的含义。

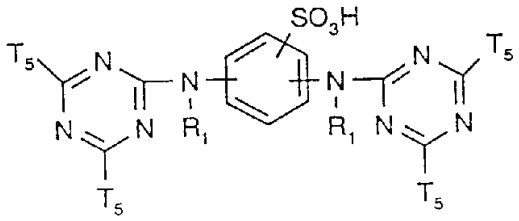
7.权利要求 1 或 2 的方法，其中式（ 1 ）化合物是下面结构式化合物:



(1b)

其中 T_5 是氟或特别是氯， R_1 是氢、甲基或乙基。

8.权利要求 1 的方法，其中所用的化合物为式（ 1C ）化合物:



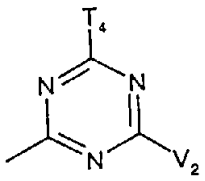
(1c),

其中 T_5 和 R_1 的含义如权利要求 7 中的定义。

9.权利要求 1-5 之一的方法，其中式（ 1 ）中的 A 是芳族基团，特别是苯基。

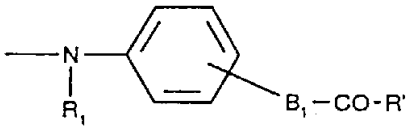
10.权利要求 9 的方法，其中式（ 1 ）中的 A 被至少一个水溶性基团，特别是至少一个磺基取代。

11.权利要求 1 或 2 的方法，其中在式（ 1 ）中的 R 是下式基团:



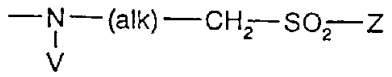
(3),

其中 T_4 是氟、氯或羧基吡啶锡，而 V_2 是下列通式的基团:

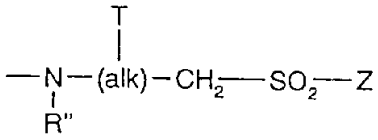


(4)

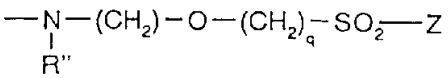
其中 R_1 是氢或 C_1-C_4 烷基，它可被卤素、羟基、氰基、 C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷氧基羰基、羧基、氨磺酰基、磺基或硫酸根合取代， B_1 是直接的链或-$[CH_2]$-$_m$ 或-O-$[CH_2]$-$_m$ 基团， m 是 1， 2， 3， 4， 5 或 6，而 R' 是下式的基团:



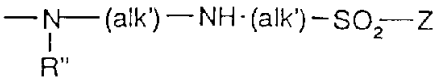
(4a)



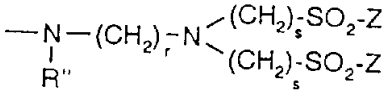
(4b)



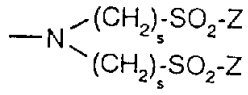
(4c)



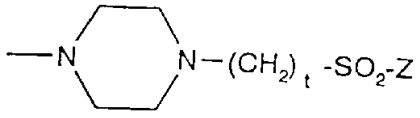
(4d)



(4e)

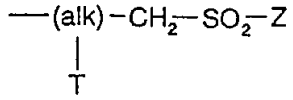


(4f)



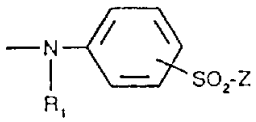
(4g)

其中 R''是氢或 C_1-C_6 烷基， alk 是具有 1-7 碳原子的亚烷基基团， T 是氢、卤素、羟基、硫酸根合、羧基、氰基、 C_1-C_4 烷酰氧基、 C_1-C_4-烷氧基羰基、氨基甲酰基或-SO_2-Z 基团， V 是氢、取代的或未取代的 C_1-C_4 烷基或通式



(4h)

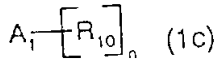
的基团，其中（ alk ）定义如上，每个 alk'独立地是具有 2-6 个碳原子的聚亚甲基， Z 是β-硫酸根合乙基、β-硫代硫酸根合乙基、β-磷酸根乙基、β-酰氧基乙基、β-卤代乙基或乙烯基， r 和 t 每个独立地是 1， 2， 3， 4， 5 或 6， S 是 2， 3， 4， 5，或 6；并且通式（ 4 ）中的苯环还可含有取代基；其中 V_2 是通式（ 4a ）、（ 4b ）、（ 4c ）、（ 4d ）（ 4e ）、（ 4f ）或（ 4g ）的直接连接的基团，（这些通式中的 R'、 T、 alk、 V、 alk'、 Z、 p、 q、 r、 s 和 t 的定义如上）；或者其中 V_2 是通式



(4')

的基团，其中 R_1 和 Z 分别如上定义，并且该苯环还可被取代。

12.权利要求 1 的方法，其中使用式（ 1C ）化合物:



(1c)

其中 A_1 是未取代的或磺基取代的苯基， R_{10} 是式（ 2 ）、（ 2'）或（ 3 ）的基团，或者其中 R_{10} 是-SO_2-Z 基团，其中 Z 定义如上，并且 n 是 1、 2、

3 或 4 .

13.权利要求 1-12 之上的方法，其中将式（ 1 ）化合物与反应性染料一起施用于纤维。

14.权利要求 1 处理的纤维素纤维材料。

15.一种水浴液或分散液，含有至少一种权利要求 1 中的式（ 1 ）化合物。

说　　明　　书

纤维素纤维材料的交联

本发明涉及用于交联纤维素纤维材料的方法。将纤维素纤维材料交联使其具有永久的整理效果，例如防皱性、免烫性、尺寸稳定性以及防缩性。

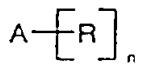
已知的是用能使纤维素纤维材料具有永久整理效果（如防缩性和防皱性）的产品处理纤维素纤维材料如织物。用于该目的的产品例如包括通过将甲醛加至酰胺中而得到的产品。这些 N-羟甲基化合物通常含有剩余的游离的甲醛，通过进行热处理可将甲醛脱除到一定程度，这会造成烦人的且不能忍受的臭味。通过使用低甲醛或不含甲醛的产品作为纤维素交联剂可以减少或回避 N-羟甲基化合物的缺点。所期望的产品具有醚化了的 N-羟甲基基团或者根本不含-N-CH_2-O 基团。后一种化合物的例子是 N,N'-二烷基-4,5-二羟基-咪唑啉酮（ N,N'-二烷基二羟基亚乙基脲），这是将 N,N'-二烷基脲与乙二醛反应得到的。类似地，最后提及的化合物与多元醇的醚化产物也是已知的纤维素材料的交联剂。

现有技术中的不含甲醛的纤维素交联剂的缺点是在所有情况下都不能得到所希望的效果水平。另外，对于与纤维素的水性交联反应来说，已知的产品通常需要约 160 ℃或更高的温度，这是所不希望的。还有，现有技术的不含甲醛的交联剂需要相当大或非常大的用量，并且经常造成所处理的纤维材料发黄，这也是不希望的。

本发明的目的是提供一种用于交联纤维素纤维材料的方法，例如可以实现不用甲醛的对纤维材料的高效整理，但不存在上述的缺点。该方法可以使交联剂与纤维素的反应（固化）在相对较低的温度（即小于 150 ℃）下进行，并且产生比迄今已知不含甲醛的交联剂所能达到的效果更高的防皱性或免烫性。

该目的通过交联纤维素纤维材料，特别是 20%-100%（重量）天然或再生纤维素的纤维素纤维材料的方法，可实现该目的，该交联方法包括向

其中的纤维素纤维含有天然或再生纤维素的纤维素纤维材料施加至少一种通式（1）的产物:



其中 A 是无色的脂族、芳族或杂环芳族基团， R 是纤维-反应性基团， n 是 1， 2， 3 或 4，前提条件是该基团$[R]_n$至少包括两个纤维一反应性基团。

A 优选是未取代或取代的芳基，其中的取代基是 C_1-C_4 烷基如甲基或乙基、 C_1-C_4 烷氧基如甲氧基或乙氧基、卤素如氟、溴或特别是氯、羧基或优选一个或多个可水溶性基因。合适的水溶性基团特别是包括磺基（-SO_3H）。芳基 A 优选是可被一个或两个磺基取代的苯基。芳基 A 也优选地不是水溶性基团，如果至少一个基团 R 含有水溶性基团，例如硫酸根合基团。

脂族 A 例如可以是 C_1-C_{18} 烷基，优选是 C_2-C_{12} 烷基，该基团可以插入一个或多个杂原子如氧，并且可以被一个或多个水溶性基团取代。该水溶性基团的例子是磺基或羟基。

杂芳基 A 例如是可被取代的如被卤素取代的吗啉代、嘧啶或三嗪基团。

纤维反应性基团是能与纤维素的羟基、与毛料或丝绸的氨基、羧基、羟基或硫羟基或者与合成聚酰胺的氨基和可能的羧基反应形成共价化学键的基团。纤维反应性基团通常直接或通过桥而连接在无色基团 A 上。合适的纤维反应性基团的例子包括含有至少一个位于脂族、芳族或杂环芳族基团上的那些可被去除取代基的那些基团，或者在上述基团中含有适合与纤维材料反应的基团，如三嗪基团。

纤维反应性基团的例子包括含有碳或被可去除原子或基团取代的杂环 4-、 5-或 6-环的纤维反应性基团。杂环基团的例子包括含有至少一个可去除的取代基（连接在杂环上）的杂环基团；以及含有至少一个连接在 5-或 6-元杂环上反应性取代基的那些，这些杂环例如单嗪、二嗪、三嗪、

吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噻嗪、 恶嗪、或者不对称或对称的三嗪环。所述的杂环纤维反应性基团还可含有通过直接键或桥的纤维反应性基团，如所指出的基团。

纤维反应性基团还包括具有至少一个活性不饱和基团或至少一个可聚合的环系的那些，所述的活性不饱和基团特别是不饱和的脂族基团如乙烯基、卤代乙烯基、苯乙烯基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基。这种基团的例子是卤素取代的不饱和基团，例如卤代马来酸根和卤代丙酸根，α-或β-溴代-或-氯代丙烯酰基，卤代乙烯基鲸蜡基，卤代巴豆酰基或卤代甲基丙烯酰基。其他合适的基团例如是通过将卤化氢除去而易转化成含卤素的不饱和基团，例如二氯-或二溴-丙酰基。此文所指的卤素不仅是氟、氯、溴和碘原子，而且还包括假卤素原子，例如氰基。本发明的方法利用含α-溴代丙烯酰基的化合物得到了好的结果。在含有可聚合的双键的化合物中，优选的是含有至少一个丙烯酰基、甲基丙烯酰基、α-溴代丙烯酰基、α-氯代丙烯酰基、乙烯基或乙烯基磺酰基的那些，最优选的是含有至少一个丙烯酰基、α-溴代丙烯酰基或乙烯基磺酰基的那些。

其它可去除的原子和基团的例子是铵包括钎 硫酸根合、硫代硫酸根合、磷酸根、乙酸基、丙酰氧基或羧基吡啶鎓。

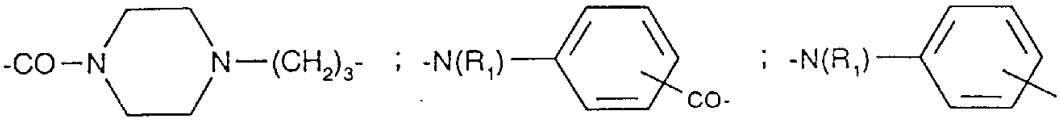
在通式（ 1 ）中， 1 至 4 个反应性基团不必全连接在基团 A 上，相反，也可以是两个或 3 个反应性基团彼此直接连接在一起或通过桥键连接在一起。

在无色基团 A 和纤维反应性基团之间的桥键或者两个或 3 个纤维反应性基团间的桥键不仅可以是直接的键，也可以是很多种基团中的一个。该桥键例如是脂族、芳族或杂环的基团，该桥键也可以由各种该基团组合形成。该桥键可含有至少一个官能基，例如羧基或氨基，其中该氨基可以被未取代的或取代的 C_1-C_4 烷基取代，其中取代 C_1-C_4 烷基的取代基是卤素、羟基、氰基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、羧基、氨磺酰基、磺基、或硫酸根合。合适的脂族基团是具有 1-7 个碳原子的亚烷基或其支链异构体。该亚烷基的碳链可插入杂原子如氧原子。合适的芳族基团是苯基，它可以被 C_1-C_4 烷基如甲基或乙基、 C_1-C_4 烷氧基如甲氧基或乙氧

基、卤素如氟、溴或特别是氯、羧基或磺基取代。合适的杂环基团的例子是哌嗪基。这种桥键的例子是下列基团:

$-CO-N(R_1)-(CH_2)_{2-3}-$; $-CO-N(R_1)-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$; $-N(R_1)-CO-(CH_2)_3-$; $-N(R_1)-$;

$-N(R_1)-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$; $-O-(CH_2)_2-$; $-CH_2-N(R_1)-$; $-CO-N\begin{matrix}-(CH_2)_2-\\-(CH_2)_2-\end{matrix}$;



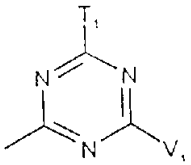
在上述结构式中，R_1是氢或C_1-C_4烷基，它可被卤素、羟基、氰基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷氧基羰基、羧基、氨磺酰基、磺基或硫酸根合取代。

通式（1）中的基团 A 和$[R]_n$优选地通过含有氨基-N（R_1）-的桥键彼此连接，特别优选地是通过-N（R_1）-桥键连接，其中R_1定义如上。

“基团$[R]_n$含有至少两个纤维反应性基团”这一前提条件是指式（1）化合物含有至少两个上述的纤维反应性基团，例如，当 n=1 时，具有两个可去除的卤原子的二氯代或二氟代三嗪基团（它们都能与纤维素纤维反应），或者当 n=2 时，例如含有在 6 位上的纤维反应性基团如乙烯基磺酰基（它直接或通过桥键连接）的 4-单氯或 4-单氟-三嗪-2-基。

重要的反应性基团 R 含有 1 个或 2 个氟代或氯代三嗪基团和非强制性的脂族反应基团，特别是乙烯基磺酰基型，或者含有 2 个乙烯基磺酰基反应性基团。在重要的式（1）化合物中，无色反应性基团 A 是未取代的或磺基取代的苯基，并且纤维反应性基团 R 含有一个或二个氟代或氯代三嗪基团，它通过桥键连接在一起，并且还可含有通过桥键连接的反应性基团，特别是乙烯基磺酰基。在另一重要的式（1）化合物中，无色基团 A 是未取代的或磺基取代的苯基，并且纤维反应性基团 R 含有两个直接连接的或通过桥键连接的乙烯基硫酰基。

令人感兴趣的反应性基团是通式

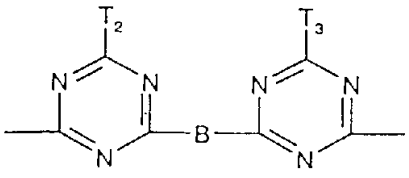


(2),

的 1， 3， 5-三嗪基团，其中 T_1 是氟、氯或羧基吡啶鎓，而取代基 V_1 或三嗪环是氟、氯、$-NH_2$、C_1-C_6 烷基氨基、N，N-二-C_1-C_6 烷基氨基、环己基氨基、N，N-二环己基氨基、苄基氨基、苯乙基氨基、苯基氨基、萘基氨基、萘乙基氨基、N-C_1-C_6 烷基-N-环己基氨基或 N-C_1-C_6 烷基-N-苯基氨基，或者是吗啉代、哌啶子基、哌嗪基、肼基或脲氨基，或者是由呋喃、噻吩、吡唑、吡啶、嘧啶、喹啉、苯并咪唑、苯并噻唑或苯并噁唑基团取代的氨基。上述的烷基、环烷基、芳烷基和芳基基团以及杂环基团还可被 C_1-C_4 烷基如甲基或乙基、C_1-C_4 烷氧基如甲氧基或乙氧基、卤素如氟、溴或特别是氯、羧基或磺基取代。上述的前提条件“基团 $[R]_n$ 含有至少二个纤维反应性基团”意指当 n=1 时 V_1 是氟或氯并且 R 是通式（2）的基团。

通式（2）中的 V_1 特别优选地是氟、氯、苯基氨基或 N-C_1-C_4 烷基-N-苯基氨基，其中的苯环可以被卤素如氟、氯或溴、硝基、氰基、三氟甲基、氨磺酰基、氨基甲酰基、C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、酰基氨基如乙酰基氨基或苯甲酰基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基或特别是磺基取代。

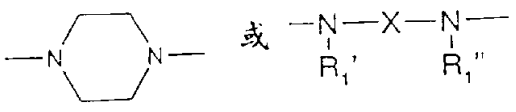
感兴趣的纤维反应性基团还包括如通式



(2'),

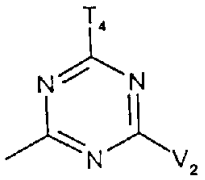
的那些，其中 T_2 和 T_3 独立地是氟、氯或羧基吡啶鎓，B 是桥键。

通式（2'）中的桥键 B 例如可以是通式

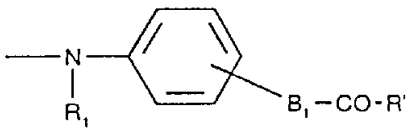


其中 R_1'和 R_1''独立地是氢或者未取代的或由下列基团取代的 C_1-C_4 烷基：卤素、羟基、氰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷氧基羰基、羧基、氨磺酰基、磺基或硫酸根合，而 X 是未取代的或被下列基团取代的 C_2-C_6 亚烷基或 C_5-C_9 环亚烷基：羟基、磺基、硫酸根合、C_1-C_4 烷氧基、羧基、或卤素，或者 X 是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、磺基、卤素或羧基取代的亚苯基、亚联苯基、或亚萘基。

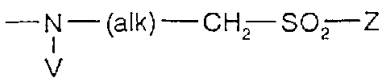
另一感兴趣的反应性基团是下列通式的那些：

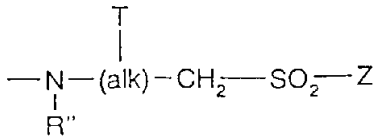

(3),

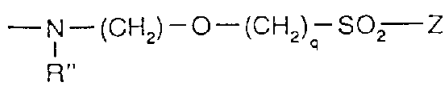
其中 T_4 是氟、氯或羧基吡啶鎓，而 V_4 是下列通式的基团：

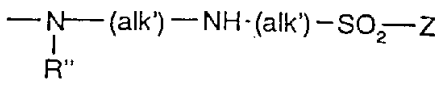

(4)

其中 R_1 是氢或 C_1-C_4 烷基，它可被卤素、羟基、氰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷氧基羰基、羧基、氨磺酰基、磺基或硫酸根合取代，B_1 是直接的链或-$[CH_2]$-$_m$ 或-O-$[CH_2]$-$_m$ 基团，m 是 1，2，3，4，5 或 6，而 R' 是下式的基团：

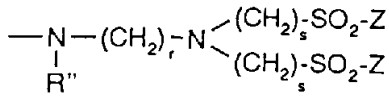

(4a)


(4b)

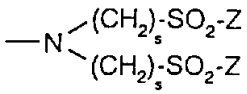

(4c)



(4d)

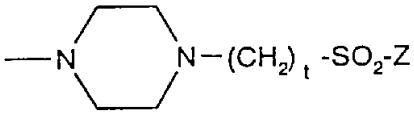


(4e)



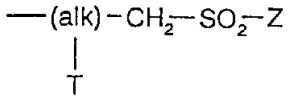
(4f)

或



(4g)

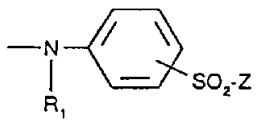
其中 R''是氢或 C_1-C_6 烷基， alk 是具有 1-7 碳原子的亚烷基基团， T 是氢、卤素、羟基、硫酸根合、羧基、氰基、 C_1-C_4 烷酰氧基、 C_1-C_4-烷氧基羰基、氨基甲酰基或-SO_2-Z 基团， V 是氢、取代的或未取代的 C_1-C_4 烷基或通式



(4h)

的基团，其中（ alk ）定义如上，每个 alk'独立地是具有 2-6 个碳原子的聚亚甲基， Z 是β-硫酸根合乙基、β-硫代硫酸根合乙基、β-磷酸根乙基、β-酰氧基乙基、β-卤代乙基或乙烯基， r 和 t 每个独立地是 1， 2， 3， 4， 5 或 6， S 是 2， 3， 4， 5，或 6；并且通式（ 4 ）中的苯环还可含有取代基；其中 V_2 是通式（ 4a ）、（ 4b ）、（ 4c ）、（ 4d ）、（ 4e ）、（ 4f ）或（ 4g ）（这些通式中的 R'、 T 、 alk 、 V 、 alk'、 Z 、 p 、 q 、 r 、 s 和 t 的定义如上）的直接连接的基团；或者其中 V_2

是通式



(4')

的基团，其中 R_1 和 Z 分别如上定义，并且该苯环还可被取代。

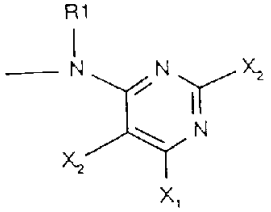
通式（ 4 ）和（ 4'）化合物的苯环的可能的取代基还有卤素如氟、氯或溴、硝基、氰基、三氟甲基、氨磺酰基、氨基甲酰基、 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、酰基氨基如乙酰基氨基或苯甲酰基氨基、脲基、羟基、羧基、磺基甲基和磺基。

基团 B_1 含有 1-6 个碳原子，优选 1-4 个碳原子。 B_1 的例子是亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚甲氧基、亚乙氧基、亚丙氧基和亚丁氧基。当 B1 是-O-（ CH_2 ）-$_m$ 时，它通过氧原子连接在苯环上。 B_1 优选是直接的键。

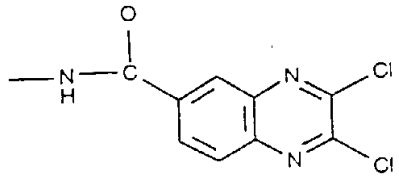
β-卤代乙基 Z 优选是β-氯代乙基，而β-酰氧基 Z 基乙优选是β-乙酰氧基乙基。亚烷基基团 alk 优选是亚甲基、亚乙基、甲基亚甲基、亚丙基、或亚丁基。烷酰氧基 T 特别是乙酰氧基、丙酰氧基或丁酰氧基，烷氧基羰基 T 特别是甲氧基羰基、乙氧基羰基或丙氧基羰基。烷基 V 可以是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。 R''的例子是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基和优选的氢。该聚亚甲基 alk'基团优选是亚乙基、亚丙基或亚丁基。指数 t 优选是 2， 3 或 4 。 r 和 t 分别优选地是 2 。

优选的基团 V_2 是满足下列条件的通式（ 4 ）的那些，即其中 B_1 是直接键， R 是通式（ 4a ）基团，或者其中 V_2 是直接连接在三嗪环上的式（ 4b ）、（ 4c ）或（ 4f ）的基团，或者 V_2 是通式（ 4'）的基团。

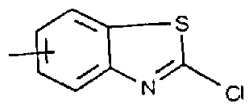
还感兴趣的反应性基团是下式:



(4i)

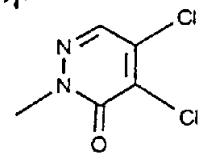


(4j)



(4k)

和



(4l)

其中 R_1 定义如上，X_1 或 X_2 都是氯，或者 X_1 是氯，而 X_2 是氟，前提条件是通式（ 1 ）中的基团 $[R]_n$ 含有至少两个纤维反应性基团。

优选的脂族反应性基团是下列通式的那些:

$-SO_2Z$ (5a),

$-SO_2-NH-Z$ (5b),

$-NH-CO-(CH_2)_3-SO_2Z$ (5c),和

$-CO-NH-CH_2CH_2-SO_2Z$ (5d)

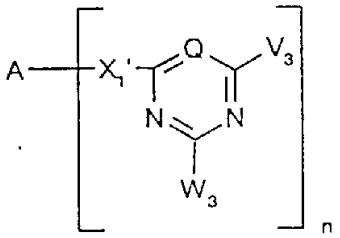
$-NH-CO-Z_1$ (5e),

其中 Z 定义如上，Z_1 具有 Z 的含义，并且还可以是卤代甲基或α、β-二卤代乙基。

在卤代甲基、β-卤代乙基或α，β-二卤代乙基中的卤素特别合适地是氯或溴。

特别优选脂族反应性基团是通式（ 5a ）的那些，还有通式（ 5c ）和（ 5d ）的那些。这里的 Z 特别是β-硫酸根合乙基或β-卤代乙基。

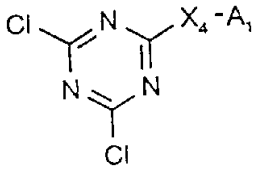
优选的是，通式（ 1a ）化合物



(1a),

其中 Q 是 C-Y 基团，或者特别是氮原子， Y 是氯， V_3 和 W_3 分别独立地是氟、氯、 R_2-X_2'-、 R_3-X_3'-或羟基， R_2 和 R_3 分别独立地是具有或不具有插入的氧原子的无色脂族基团，而特别是 C_1-C_8 烷基，芳族基团，特别是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、或磺基取代的苯基，或者是杂环芳基， X_1'、 X_2'和 X_3'分别独立地是-S-、-N（ R_4 ）-，-NH—CO-phen-NH-或-NH-CO-phen-CO-NH-， R_4 是氢， C_1-C_5 烷基、 C_5-C_6 环烷基或苯基， phen 是未取代的或取代的亚苯基， n 是 1， 2， 3 或 4，前提条件是通式（ 1a ）中的 $[R]_n$ 基团含有至少 2 个纤维反应性基团。通式（ 1a ）中 A 的定义如同在通式（ 1 ）中的。

优选的其中 A 是脂族基团的通式（ 1a ）化合物例如符合下面通式



(6),

其中 X_4 是-NR_5-或-S-， A_1 是无磺基的 1-18 个碳原子的脂族基团， R_5 是氢或 C_1-C_4 烷基或者独立地具有 A_1 的含义。

具有 1-18 个碳原子的脂族基团 A_1 例如是 C_1-C_{18} 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基，其中该烷基可被如羟基或烷氧基取代，并且烷基链可以插入一个或多个氧、硫、氨基、羧氨基、氨基羧基、脲基、亚磺酰氨基、氨基磺酰基、羧基和羰氧基。

C_1-C_4 烷基 R_5 是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔

丁基和异丁基。

A_1优选是被-OR_6取代的直链或支链C_1-C_{18}烷基，特别是C_1-C_8烷基，其中该烷基链中可以插入一个或多个基团-Q-，或者A_1是直链或支链C_1-C_{18}烷基，特别是C_1-C_8烷基，其中该烷基链中可以插入一个或多个基团-Q_1-，其中的-Q_1-是-O-，-S-，-NR_7-，-$CONR_7$-，-NR_7CO-，-NR_7-CO-NR_7-，-SO_2NR_7-，-NR_7SO_2-，-COO-，-OCO-，-NR_7COO-或-OCOO-，R_6是氢或C_1-C_4烷基，而R_7是氢或C_1-C_4烷基。

C_1-C_{18}烷基或C_1-C_8烷基A_1可以任意地被一个或多个取代基如羧基、羧氨基或亚磺酰氨基取代。

X_4优选是-NR_5-。

R_5优选是甲基和特别优选是氢。

C_1-C_4烷基R_4是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或异丁基。

C_1-C_4烷基R_7是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或异丁基。

R_6优选是甲基而特别优选是氢。

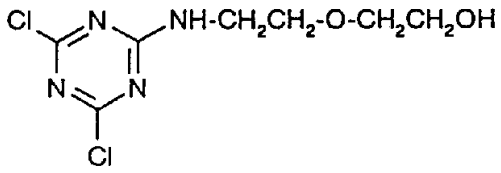
R_7优选是氢。

-Q_1-优选是-O-，-S-，或-NH-。

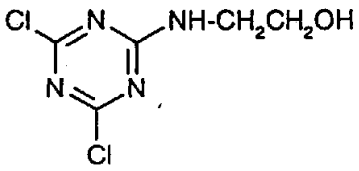
本发明工艺所特别感兴趣的其中的-X_4-A_1代表下列基团的式（b）化合物：

-$NHCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$, -$NHCH_2CH_2CONHCH_2CH_2OH$, -$NHCH_2CH_2CH_2CONHCH_2CH_2OH$,
-$NHCH_2CONHCH_2CH_2CH_2OH$, -$NHCH_2CONHCH_2CH_2CH_2OH$, -$NHCH_2CON(CH_2CH_2OH)_2$,
-$NHCH_2CH_2NHCOCH_2CH_2CH_2OH$, -$NHCH_2CH_2CH_2NHCOCH_2CH_2CH_2OH$,
-$NHCH_2CH_2CH_2CONHCH_2CH_2CH_2OH$.

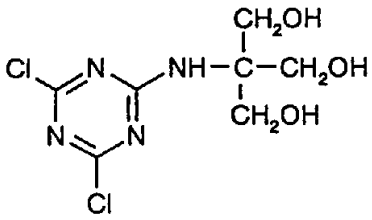
用于本发明工艺的特别重要的是下式化合物：



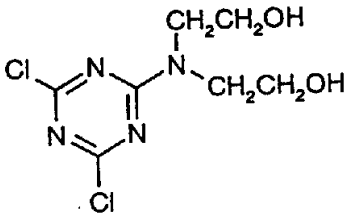
(6a),



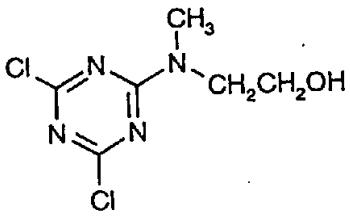
(6b),



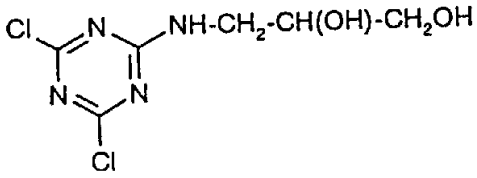
(6c),



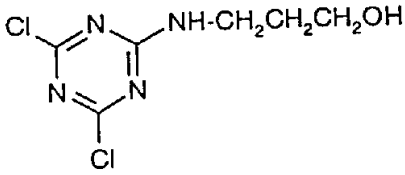
(6d),



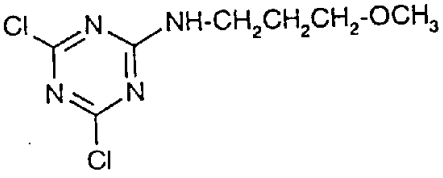
(6e),



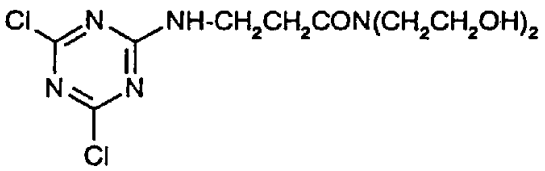
(6f),



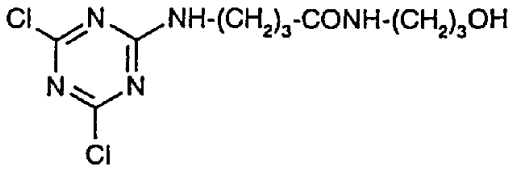
(6g),



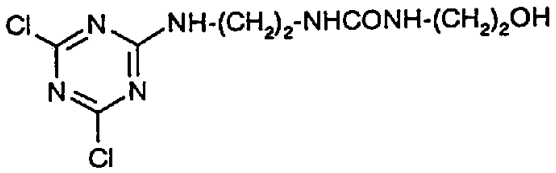
(6h),



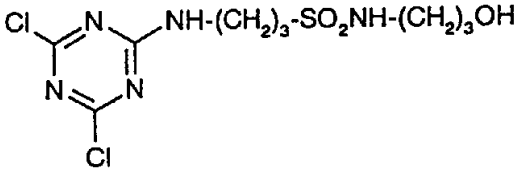
(6i),



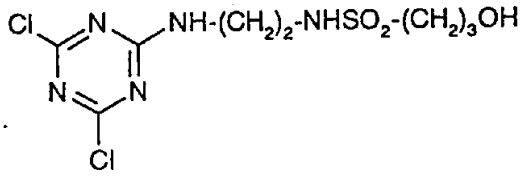
(6j),



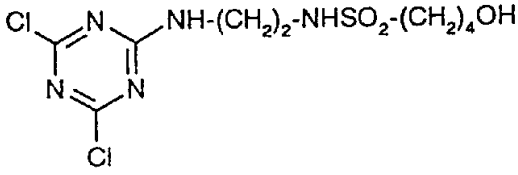
(6k),



(6l),



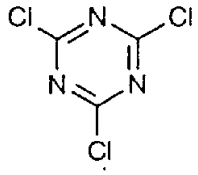
(6m),



(6n).

式（ 6f ）和（ 6g ）化合物是本发明方法中最重要的化合物。

用于本发明方法中的式（ 6 ）化合物按常规方法制备，例如通过将下式



(7)

三氯代三嗪与等摩尔量的式

$$HX_4\text{-}A_1 \qquad (8)$$

化合物反应，其中 X_4 和 A_1 分别如式（6）中的定义，并且分离最终的式（6）产物。

式（6a）至（6n）的新化合物按类似方法通过将式（7）三氯代三嗪与如下式的胺反应而制得:

$NH_2\text{-}CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (8a),

$NH_2\text{-}CH_2CH(OH)CH_2OH$ (8b),

$NH_2\text{-}CH_2CH_2CON(CH_2CH_2OH)_2$ (8c),

$NH_2\text{-}CH_2CH_2CH_2CONHCH_2CH_2CH_2OH$ (8d),

$NH_2\text{-}CH_2CH_2NHCONHCH_2CH_2OH$ (8e),

$NH_2\text{-}CH_2CH_2CH_2SO_2NHCH_2CH_2CH_2OH$ (8f),

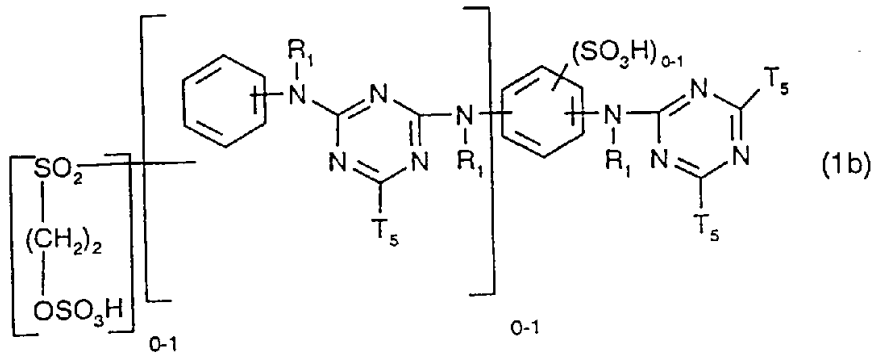
$NH_2\text{-}CH_2CH_2NHSO_2CH_2CH_2CH_2OH$ (8g) 或

$NH_2\text{-}CH_2CH_2NHSO_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (8h)

式（8a）至（8h）的胺或是已知的或是按已知方法制备的。

最优选的式（1）化合物含有至少一个式（2）、（2'）、（3）、（4i）至（4l）、（5a）至（5e）和（6）的反应基团，其中 A、A_1、R_1、T_1、T_2、T_3、T_4、V_1、V_2、B、X_1、X_2、X_4、Z 和 Z_1 每个均定义如上。特别感兴趣的是其中含有至少一个式（2）、（2'）、（3）、（4i）至（4l）和（5a）至（5e）反应基团的式（1）的那些化合物，其中的 R_1、T_1、T_2、T_3、T_4、V_1、V_2、B、X_1、X_2、Z 和 Z_1 分别定义如下。

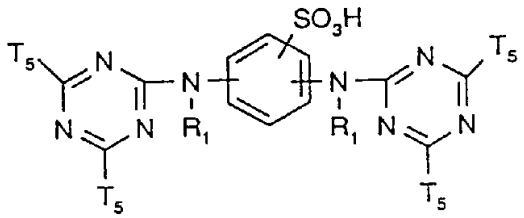
给出一个特别参数的式（1b）化合物:



(1b)

其中 T_5 是氟或尤其是氯，而 R_1 是氢、甲基或乙基。

本发明方法中优选的另一化合物是式（ 1C ）：



(1c),

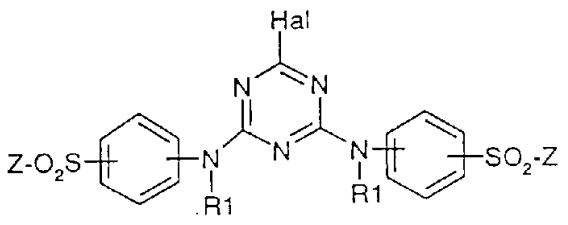
其中 T_5 和 R_1 与式（ 1b ）中的定义相同。在特别优选的本发明方法实施例中，使用 T_5 是氯而 R_1 是氢的式（ 1c ）化合物。更特别地，两个-NR_1-位于苯环的间位和对位上。

本发明的工艺优选使用通式

$$-A_2-[R_{10}]_n \qquad (1d)$$

的化合物进行，其中 A_2 是未取代的或磺基取代的苯基， R_{10} 是式（ 2 ）、（ 2'）、或（ 3 ）的基团，或者其中 R_{10} 是-SO_2-Z 基团。其中 Z 定义如上，以及 n 是 1 、 2 、 3 或 4 ，前提条件是基团 $[R_{10}]_n$ 含有至少两个纤维反应性基团。

当 A 是杂环芳基时，还感兴趣的用于本发明方法的化合物是下面通式的化合物



(1e)

其中 R_1 和 Z 与通式（ 4 ）或（ 4h ）中定义的相同，并且 Hal 是卤素，优选氯。在式（ 1e ）中， Hal 特别是氯， R_1 是氢， $-SO_2-Z$ 与氨基为间位或对位分布并且是β-硫酸根合乙基磺酰基。

本发明的方法用于使含有不少于 20%（重量）天然或再生纤维素的纤维材料获得永久整理效果，特别是改善防皱性、免烫性、尺寸稳定性和防缩性。当纤维素纤维的含量小于 20%（重量）时，则本发明产生的优点即整理效果太小。该纤维材料可包括与其他纤维混合的纤维素纤维，特别地包括聚酯或聚酰胺，或者它们可全部由纤维素纤维组成。合适的纤维素纤维不仅包括天然纤维如棉而且还包括由再生纤维素如粘胶人造短纤维组成的纤维。其他合适的是黄代尔纤维如富纤，和铜氨（ Cupro ）纤维。在本发明的方法中不使用莱塞尔（ Lyocell ）纤维。

用本发明方法进行处理特别是后处理的合适的纤维材料尤其是纺织的机织物或针织物。但是，也希望用本发明的方法使纱的拉伸强度增加。本发明重要的和优选的应用领域是毛巾材料。大量毛巾具有减少的纤维脱落，尤其是在洗衣干燥机中使用之后。对于粘胶纤维，本发明的方法可以防止或者至少减少纤维表面的任何变化，例如是由于染色工艺造成的变化。

本发明的方法具有很多优点。应用了上述产物的纤维材料只需在 80-130 ℃温度干燥即可得到良好的易处理效果。而不必使用高达 150 ℃或更高的温度，在已知的不含甲醛的交联剂的情况下如此高的温度是必需的。在本发明的方法中，可以通过湿法间歇处理技术施用碱性交联剂液，在施用和挤压（ pinching ）工艺后，例如在浸轧过程中，例如以纺织织物形式的纤维材料于室温在防止干燥的地方贮存，在一定停留时间（如 20 小时）后，用水漂洗并干燥。在湿态停留时间内至少会发生部分交联。

本发明方法也可用于减少干燥起球，特别重要的是对于覆盖家具的织物。

在湿法交联方法中施用该交联剂后，经整理和干燥的纤维材料通常具有较已知方法（包括热定形）更好的白度。另外，经整理的纤维材料的抗烂性通常较已知方法的更好。另外，本发明的方法与其他工艺相结合是具

有优越性的，例如与在碱性介质中的反应性染色或者其他的在碱性介质中进行的工艺相结合。本发明的方法与染色和反应性染料固色相结合具有非常好的优越性。另外，本发明方法与现有工艺相比通常具有较轻地降低直接和反应性染色的耐光性之优点。

在本发明方法中，至少将式（1）的一种产物施用于纤维材料上，该纤维材料优选地是纺织机织物或针织物。但是，也可以用式（1）包括的多种产物的混合物。另外，其他所希望的产物也可与一种或多种式（1）产物同时施用于这些纤维材料，例如这些所希望的产物是防水剂、防油剂或阻燃剂。

通过单一处理液可以有效地施用这种产物的混合物，例如通过浸轧，当这些产物混合物是均匀混合物时，其中纤维吸液率一般不小于 50%，优选 60-80%。出于经济和生态原因考虑，以这种方式进行本发明工艺特别具有优越性，即将式（1）产物或产物混合物以这种产物或这些产物的碱性水液或分散液的形式施用于纤维材料，随后再将纤维材料干燥。优选地是在 80-130 ℃范围内干燥，例如用热空气干燥，但是，如果需要，也可用其它温度，如高达 140 ℃。如上所述，可以在该处理液中加入其它产物，本发明方法的优选实施例包括在一步中同时进行反应性染色。在该情况下，该处理液包括反应性染料以及一种或多种式（1）产物，并还可任意含有其他产物。本发明的该优选实施例中所用的碱性处理液于 20 ℃时的 pH 优选为 7-13 。

为了稳定该溶液或分散液，在本发明方法中使用的浴液或分散液（优选为水性浴液或分散液）于贮存态的 pH 为大于 7.0 至小于 10.0，有些情况不要小于 9.0 。可以用 Na_2CO_3、K_2CO_3、$KHCO_3$ 或 $NaHCO_3$ 来调整或稳定所希望的 pH，例如 pH 在 7-10 范围内。应该在使用前很短的时间内加入用于处理该纤维材料（与纤维素的交联反应）和/或用于反性性染色所需的碱（如 NaOH 或 KOH ）量。

在碱性水液中存在的以及在式（1）范围内包括的以及用于本发明方法中的金属盐可以是一价或多价金属阳离子的盐。特别优选的一价金属或金属阳离子是钠和钾。特别优选的是水溶性式（1）化合物的钠或钾盐。

因此本发明方法的优选实施例包括使用式（1）的水溶性产物，这些水溶性产物特别是用于水性整理液的钠或钾盐。如果只用这些钠或钾盐，它们优选是碱性水浴液。如果存在水不浴液性而是水可分散性的其他添加剂时，本发明的方法优选用水性分散液进行。对该技术领域中的技术人员来说，用于将这种添加的整理剂分散于水中的分散剂是公知的。含有其他产物及至少一种式（1）化合物的水性分散液优选地具有 7-13 个碱性 pH 值。

可以通过已知的方法用本发明工艺进行纤维材料的处理。特别优选地是用浸轧方法施用含至少一种式（1）化合物的浴液或分散液。优选用含 1-12%（重量）（基于总液量）的一种或多种式（1）产物的水液进行这种处理。一般地，在随后的挤压处理后，该纤维材料含有约 1-6%（重量）式（1）产物，基于整理的纤维材料总量。可以在已知装置如用热空气进行随后的干燥，并且优选在 80-130 ℃范围内进行。在干燥工艺中可存在温度梯度。干燥过程中伴随式（1）产物与纤维素的反应（交联）。通过存在碱性 pH 可实现该反应。除了用热空气干燥之外，也可以用饱和蒸汽在 98-105 ℃温度进行处理，例如或者结合热空气处理和饱和蒸汽处理。

通过存在碱性化合物可实现纤维素的 OH 基团的交联。甚至在本发明方法使用碱性的式（1）化合物如式（1）化合物的水溶性金属盐，在处理液中再加入碱性化合物也是合适的。对于该目的来说，氢氧化钠和氢氧化钾是特别有用的。代替在处理液中额外地包括这些碱性化合物，本发明的方法也可分为两段进行。例如这可以通过在第一阶段将第一种水性处理液施用于纤维材料而完成，该处理液含有式（1）产物，且具有如 pH7-10 的使该处理液高度稳定的 pH。该第一种水性处理液可含有其它产物如反应性染料。该第一种处理液可以用浸轧方法施用。在浸轧后，将纤维材料干燥。第二阶段包括施用第二种处理液，该处理液含有与纤维素交联所需量的碱性化合物。该碱性化合物优选是氢氧化钠或氢氧化钾。在施用第二种处理液后进行干燥，如在 80-130 ℃干燥，在干燥期间发生交联。该第二种处理液例如可以是相当高浓度如 30-60%（重量）的氢氧化钠或氢氧化钾水浴液。

在所用温度如 80-130 ℃下，存在的碱性化合物引起与纤维素的交联（固化）。为此原因，优选在 pH 值 7-13（在 20 ℃测量）范围内用处理液处理纤维材料。

用本发明方法处理的纤维材料具有显著的永久整理效果，尤其是易处理性，尺寸稳定性和防缩性。

用于本发明方法的化合物可施加于纤维材料以及以多种方式固定在纤维上，特别是以水液的形式，优选用浸染方法。在固定之后，并冷水和热水充分洗涤，可选择性地在存在具有分散作用和促进未固定部分扩散的试剂的条件下洗涤。

含有水溶性基团如磺基或硫酸根合基团的式（ 1 ）化合物或者以其游离酸的形式存在，或者优选地以其盐如碱金属盐，碱土金属盐或铵盐或有机胺盐的形式存在。例子是钠盐、钾盐、锂盐或铵盐，或者三乙醇胺的盐。

式（ 1 ）化合物或者是已知的或者是类似已知化合物而制备的。例如，式（ 1 ）化合物是在 WO96/00399 中所公开的反应性染料前体，或者可类似地制备。

对于本发明的方法，在处理液中（特别是染色浴中）与染料（优选反应性染料）一起使用的式（ 1 ）化合物的用量可以在宽范围内变化。通常，0.01-20%（重量）、特别是 0.1-15%（重量）（基于纤维重量）的用量有利的。

优选用浸染方法进行本发明方法的处理。通常在浴比为 2： 1 至 60： 1（特别是 5： 1 至 20： 1 ）的水液介质中进行该处理。处理温度例如为 20-100 ℃，特别是 40-90 ℃，优选 55-80 ℃。

在本发明方法的特别优选实施例中，纤维素纤维的交联在染色前进行，或者与染色一起进行，特别是在纤维制造之后。

在本发明方法的特别优选实施例中，纤维素纤维材料的交联与其染色一起进行。

式（ 1 ）化合物具有高的反应率、好的固着力以及非常好的提升力。因此可以在低染色温度下用浸染方法将该化合物施用。其固着效率高，并且未固着部分易被洗掉，浸染程序和固着程度之间的差别非常小，即水解

损失非常小。

下面的实施例说明本发明。所给出的温度为摄氏度。除另有说明，所用份数和百分数以重量计。重量份与体积份之比为公斤与升之比。

实施例 1

将 10g 粘胶织物在 50 ℃下夹在实验室用浸染机中，该浸染机中装有 100ml 含有 8g 结晶硫酸钠和 1g 如表 1 的式（ 100 ）的无色化合物。于 50 ℃搅拌 10 分钟后，以两份加入 2g 无水碳酸钠。再将粘胶织物搅拌 20 分钟。将液体温度升至 60 ℃，再加入 0.2ml 30%的氢氧化钠浴液。 20 分钟后，将浴液弃掉，并将粘胶织物淋洗冷却，在沸点洗出，并且再淋洗冷却一次并干燥。所得结果是粘胶织物具有更高的尺寸稳定性和更高防吸潮性。

实施例 2

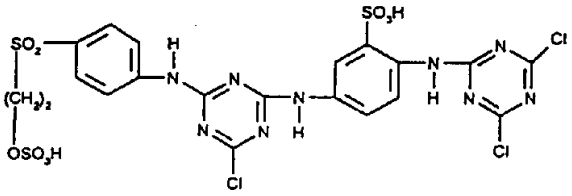
将 10g 粘胶织物在 50 ℃下在实验室用浸染机中，该浸染机中装有 100ml 含有 8g 结晶硫酸钠和 1g 如表 1 的式（ 100 ）的无色化合物以及 0.1g 表 2 中式（ 200 ）的染料。于 50 ℃搅拌 20 分钟后，以两份加入 2g 无水碳酸钠。再将粘胶织物搅拌 10 分钟。将液体温度升至 60 ℃，再加入 0.2ml 30%的氢氧化钠浴液。 20 分钟后，将浴液弃掉，并将粘胶织物淋洗冷却，在沸点洗出，并且再淋洗冷却一次并干燥。所得结果是藏青色粘胶织物具有更高的尺寸稳定性和更高防吸潮性。

用表 1 中的其他化合物代替实施例 1 中的式（ 100 ）化合物，能得到具有所述优越性能的粘胶织物。

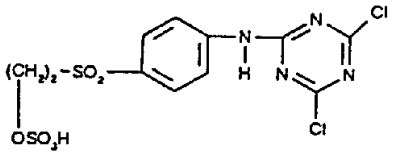
用式（ 201 ）的染料代替实施例 2 中的式（ 200 ）染料，得到具有所述优越性能的红色粘胶织物。

用表 1 中指出的其他化合物代替实施例 2 中的式（ 100 ）化合物，能得到具有所述优越性能的粘胶织物。

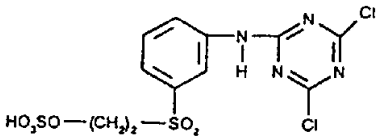
表 1. 游离酸形式的式（ 1 ）的无色化合物



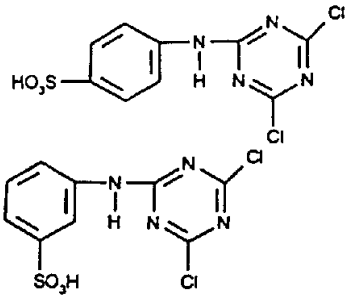
(100)



(101)

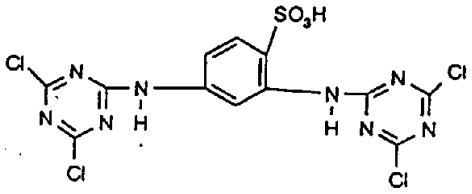


(102)

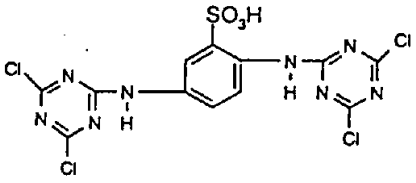


(103)

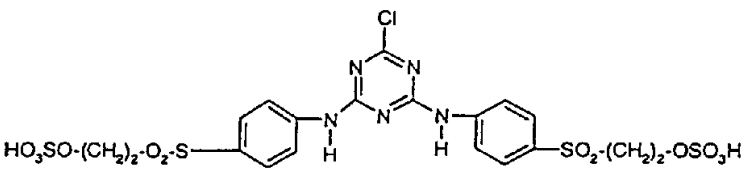
(104)



(105)

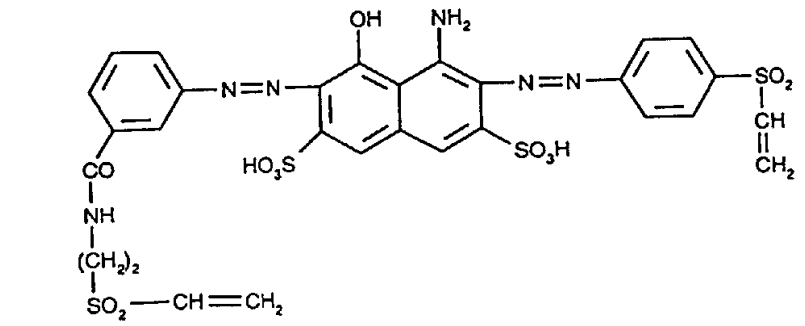


(106)

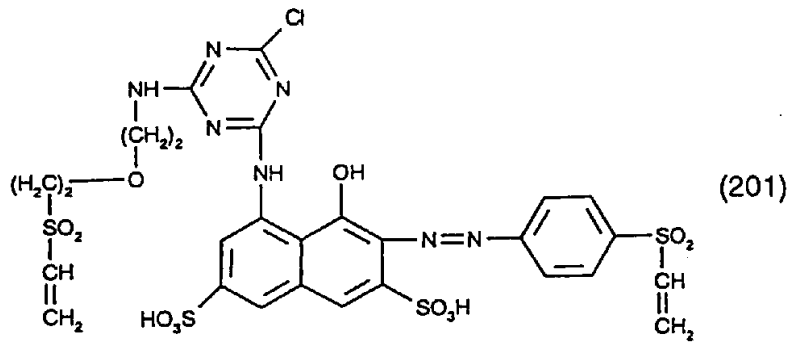


(107)

表 2. 下列通式的游离酸形式的染料



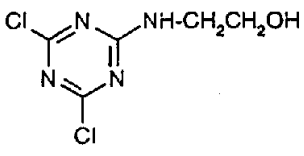
(200)



(201)

实施例 3

将 18.5g 氰尿酸氯加入由 100g 细冰粒和 50ml 含 0.6g 商购表面活性剂的水组成的混合物中，并湿润 15 分钟。然后，伴随充分搅拌，以保持该混合物的 pH 约为 8 的方式滴加 6.1g 乙醇胺。在乙醇胺滴加完成后，以保持 pH 约为 8 的方式滴加约 8g 50%NaOH 水浴液。将所得最终悬浮液过滤并干燥，得到结构式为



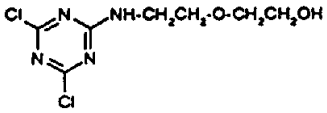
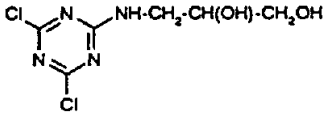
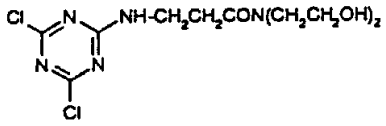
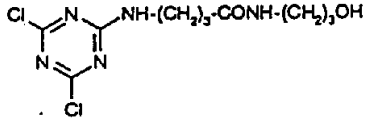
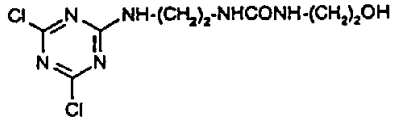
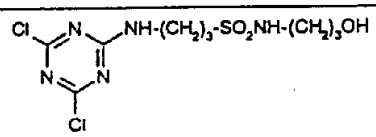
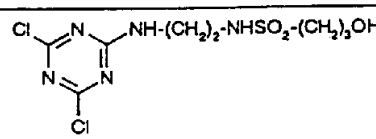
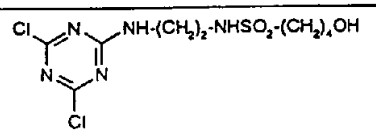
(108).

的 15.5g 白色粉状化合物.

实施例 4

用等量的表 3 中所列的各种胺来代替 6.1g 乙醇胺，重复实施例 3 .可以得到表 3 所列的化合物.

表 3

胺	化合物
NH_2-$CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	
NH_2-$CH_2CH(OH)CH_2OH$	
NH_2-$CH_2CH_2CON(CH_2CH_2OH)_2$	
NH_2-$CH_2CH_2CH_2CONHCH_2CH_2CH_2OH$	
NH_2-$CH_2CH_2NHCONHCH_2CH_2OH$	
NH_2-$CH_2CH_2CH_2SO_2NHCH_2CH_2CH_2OH$	
NH_2-$CH_2CH_2NHSO_2CH_2CH_2CH_2OH$	
NH_2-$CH_2CH_2NHSO_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	

实施例 5

将 10g 粘胶织物在 50 ℃下在实验室用浸染机中，该浸染机中装有 100ml 含有 8g 结晶硫酸钠和 1g 如表 3 的第一化合物以及 0.1g 表 2 中式（ 200 ）的染料。于 50 ℃搅拌 20 分钟后，以两份加入 2g 无水碳酸钠。再将粘胶织物搅拌 10 分钟。将液体温度升至 60 ℃，再加入 0.2ml 30%的氢氧化钠浴液。 20 分钟后，将浴液弃掉，并将粘胶织物淋洗冷却，在沸点洗出，并且再淋洗冷却一次并干燥。所得结果是藏青色粘胶织物具有更高的尺寸稳定性和更高防吸潮性。

实施例 6：

将每升含有 85g 式（ 100 ）的无色化合物的水悬浮液混合在等体积份数的每升含 140ml 38° Be 水光泽剂（ watergloss ）和 20g 氢氧化钠的碱性水液中，然后立即以 70-75%的吸液率将该混合物浸染在棉织物上。然后用 110 ℃热空气立即处理所处理的织物 5 分钟，用冷水和热水漂洗来回收碱，然后将织物再干燥一次。所得结果是该织物具有明显改善的防皱性。

实施例 7

将每升含有 85g 式（ 100 ）的无色化合物的水悬浮液混合在等体积份数的每升含 60g 锻烧的碳酸钠的碱性水液中，然后立即以 70-75%的吸液率，将该混合物浸染在棉织物上。然后用 130 ℃热空气立即干燥该处理的织物 2 分钟，再于 102 ℃用饱和蒸汽处理 8 分钟，用冷水和热水漂洗来回收碱，再将织物干燥一次。所得结果是该织物具有明显改善的防皱性。