

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D06M 16/00

D06M 15/03



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01815672. X

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211528C

[22] 申请日 2001.9.6 [21] 申请号 01815672. X

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 14 [33] EP [31] 00810825.0

[32] 2001. 4. 30 [33] EP [31] 01810424.0

[86] 国际申请 PCT/EP2001/010283 2001.9.6

[87] 国际公布 WO2002/022941 英 2002.3.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.14

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 J·毛 A·斯特林 D·奥赫斯

V·P·艾柳

审查员 姚文

[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 庞立志

权利要求书 7 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 纤维材料的抗菌处理方法

[57] 摘要

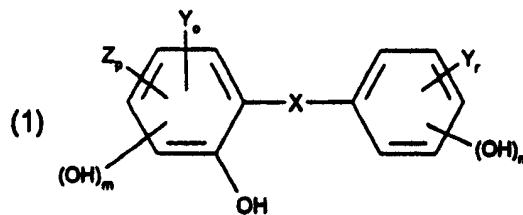
纤维材料的抗菌处理方法，包括向纤维材料施用纤维反应性环糊精衍生物与抗菌剂的包含配合物，该抗菌剂选自(a) 卤代-邻-羟基联苯化合物或非卤代羟基二苯醚化合物；(b) 苯酚衍生物；(c) 苄醇类；(d) 氯己菌素和其衍生物；(e) C₁₂₋₁₄ 烷基甜菜碱和 C₈-C₁₈ 脂肪酸酰氨基烷基甜菜碱；(f) 两性表面活性剂；(g) 三卤-N-碳酰苯胺；(h) 季铵和聚季铵化合物；以及(i) 噻唑化合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 纤维材料的抗菌处理方法，包括向纤维材料施用纤维反应性环糊精衍生物与抗菌剂的包含配合物，该抗菌剂选自

- (a) 卤代-邻-羟基联苯化合物或非卤代的羟基二苯醚化合物；
- (b) 苯酚衍生物；
- (c) 苜醇类；
- (d) 氯己菌素和其衍生物；
- (e) C_{12-14} 烷基甜菜碱和 C_8-C_{18} 脂肪酸酰氨基烷基甜菜碱；
- (f) 两性表面活性剂；
- (g) 三卤-N-碳酰苯胺；
- (h) 季铵和聚季铵化合物；以及
- (i) 噻唑化合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中抗菌剂 (a) 是如下结构式的化合物



其中

X 是氧、硫或 $-CH_2-$ ，

Y 是氯或溴，

Z 是 SO_2H 、 NO_2 或 C_1-C_4 烷基

r 是 0~3，

o 是 0~3，

p 是 0 或 1，

m 是 0 或 1 并且

n 是 0 或 1；

而且 r 或 o 中的至少一个不等于 0。

3. 权利要求 2 的方法，其中抗菌剂 (a) 是结构式 (1)

化合物，其中

X 是氧、硫或 $-\text{CH}_2-$ ，并且

Y 是氯或溴，

m 是 0，

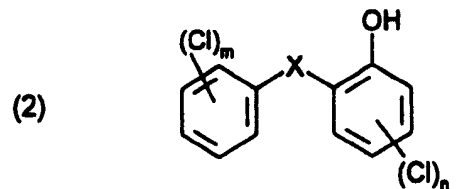
n 是 0 或 1，

o 是 1 或 2，

r 是 1 或 2 并且

p 是 0。

4. 权利要求 2 或 3 的方法，其中抗菌剂 (a) 是如下结构式的化合物



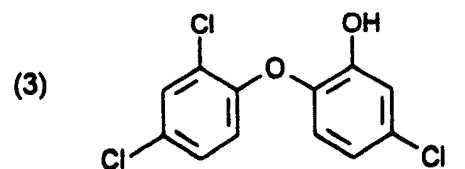
其中

X 是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2-$ ；

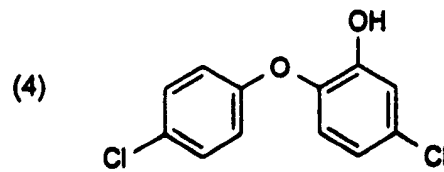
m 是 1~3；并且

n 是 1 或 2。

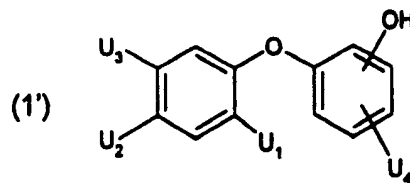
5. 权利要求 1 的方法，其中抗菌剂 (a) 是如下结构式的化合物



6. 权利要求 1 的方法，其中抗菌剂 (a) 是如下结构式的化合物



7. 权利要求 1 的方法，其中抗菌剂 (a) 是如下结构式的化合物



其中

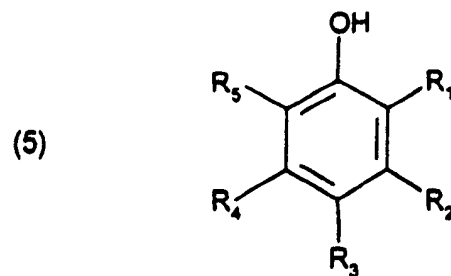
U_1 和 U_2 彼此独立地是氢、羟基、未取代或羟基取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_1-C_6 烷基羰基、 C_1-C_{20} 烷氧基、苯基或苯基- C_1-C_3 -烷基；

U_3 是氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基或 C_1-C_6 烷基羰基；并且

U_4 是氢、未取代或羟基取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、羟基、甲酰基、丙酮基、 C_1-C_6 烷基羰基、 C_2-C_{20} 链烯基、羧基、羧基 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷基羰基 C_1-C_3 烷基或羧基烯丙基。

8. 权利要求 7 的方法，其中 U_1 和 U_3 是 C_1-C_4 烷基而 U_2 和 U_4 是氢。

9. 权利要求 1 的方法，其中抗菌剂 (b) 是如下结构式的化合物



其中

R_1 是氢、羟基、 C_1-C_4 烷基、氯、硝基、苯基或苄基，

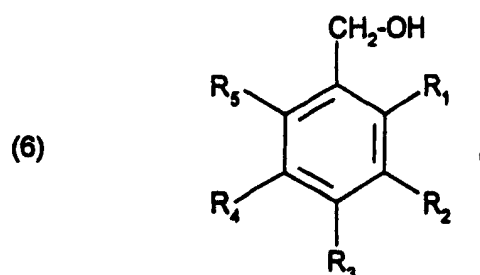
R_2 是氢、羟基、 C_1-C_6 烷基或卤素，

R_3 是氢、 C_1-C_6 烷基、羟基、氯、硝基或碱金属盐或铵盐形式的磺基，

R_4 是氢或甲基，并且

R_5 是氢或硝基。

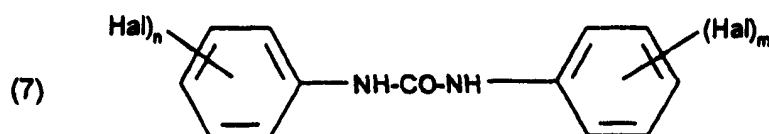
10. 权利要求 1 的方法，其中抗菌剂 (c) 是如下结构式的化合物



其中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地是氢或氯。

11. 权利要求 1 的方法，其中抗菌剂 (g) 是如下结构式的化合物



其中

Hal 是氯或溴，

n 和 m 是 1 或 2，并且

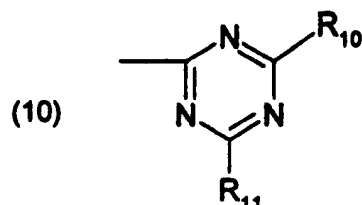
$n+m$ 是 3。

12. 权利要求 1 的方法，其中环糊精衍生物的纤维反应性基团是含氮杂环，其具有至少一个选自卤素和未取代或取代吡

吡啶的取代基。

13. 权利要求 1 的方法，其中环糊精衍生物的纤维反应性基团是

a) 如下结构式的三嗪基团



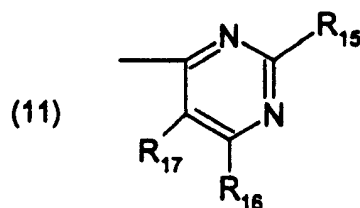
其中

R₁₀ 是氟、氯或未取代或羧基取代的吡啶，和

R₁₁ 与前述 R₁₀ 定义相同或者是结构式 -OR₁₂ 或 -N(R₁₃)R₁₄ 的基团，其中 R₁₂ 是氢、碱、未取代或者被羟基或 C₁-C₄ 烷氧基所取代的 C₁-C₈ 烷基，并且

R₁₃ 和 R₁₄ 彼此独立地是氢；未取代或者被 C₁-C₄ 烷氧基、羟基、磺基、硫酸根合或羧基所取代的 C₁-C₈ 烷基；或者未取代或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、硝基、羧基或磺基所取代的苯基；

b) 或者如下结构的嘧啶基团

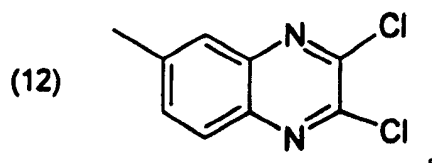


其中

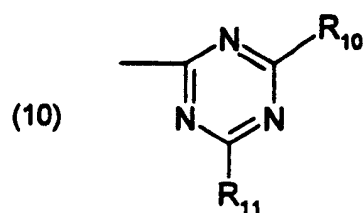
R₁₅ 和 R₁₆ 基团之一是氟或氯而 R₁₅ 和 R₁₆ 基团中的另一个是氟、氯或者前述定义结构式 -OR₁₂ 或 -N(R₁₃)R₁₄ 的基团，并且

R₁₇ 是 C₁-C₄ 烷基磺酰基、C₁-C₄ 烷氧基磺酰基、C₁-C₄ 烷氧基羰基、C₂-C₄ 烷酰基、氟、硝基、氰基、羧基或羟基；

c) 或者如下结构式的二氯喹啉基团



14. 权利要求 1 的方法, 其中环糊精衍生物的纤维反应性基团是如下结构式的三嗪基团



其中

R_{10} 是氯, 并且

R_{11} 是结构式 $-OR_{12}$ 基团, 其中 R_{12} 是氢、碱或 C_1-C_8 烷基, 优选碱。

15. 权利要求 1 的方法, 其中环糊精衍生物含有 2~3 个纤维反应性基团。

16. 权利要求 1 的方法, 其中包含配合物的施用在含有 2~100g/L 包含配合物的含水介质中进行。

17. 权利要求 1 的方法, 其中包含配合物在 pH 值 4~7 下进行施用。

18. 权利要求 1 的方法, 其中包含配合物通过轧染技术施用。

19. 权利要求 1 的方法, 其中纤维材料在施用完包含配合物之后在温度 100~200℃ 下进行处理。

20. 权利要求 1 的方法, 其中纤维材料是天然或合成的聚酰胺纤维材料或纤维素纤维材料。

21. 包含纤维反应性环糊精衍生物与抗菌剂的包含配合物

的含水组合物，该抗菌剂选自

- (a) 卤代-邻-羟基联苯化合物或非卤代的羟基二苯醚化合物；
- (b) 苯酚衍生物；
- (c) 苜醇类；
- (d) 氯己菌素和其衍生物；
- (e) C_{12-14} 烷基甜菜碱和 C_8-C_{18} 脂肪酸酰氨基烷基甜菜碱；
- (f) 两性表面活性剂；
- (g) 三卤-N-碳酰苯胺；
- (h) 季铵和聚季铵化合物；以及
- (i) 噻唑化合物。

22. 纤维反应性环糊精衍生物与抗菌剂的包含配合物，该抗菌剂选自

- (a) 卤代-邻-羟基联苯化合物或非卤代的羟基二苯醚化合物；
- (b) 苯酚衍生物；
- (c) 苜醇类；
- (d) 氯己菌素和其衍生物；
- (e) C_{12-14} 烷基甜菜碱和 C_8-C_{18} 脂肪酸酰氨基烷基甜菜碱；
- (f) 两性表面活性剂；
- (g) 三卤-N-碳酰苯胺；
- (h) 季铵和聚季铵化合物；以及
- (i) 噻唑化合物。

23. 制备权利要求 1 的包含配合物的方法，其包括在 pH 值 > 9 下形成纤维反应性环糊精衍生物与至少一种抗菌剂的权利要求 1 的包含配合物。

24. 制备权利要求 1 的包含配合物的方法，其包括
a) 形成环糊精与至少一种抗菌剂的权利要求 1 的包含配合物；
然后
b) 向 a) 所获得的包含配合物中引入至少一种纤维反应性基团。

25. 权利要求 24 的方法，其中步骤 a) 所获得的包含配合物不经过中间干燥步骤就直接加工。

纤维材料的抗菌处理方法

5 本发明涉及以纤维反应性环糊精衍生物与特定抗菌剂的包含配合物处理纤维材料的方法、包含这些包含配合物的含水组合物以及新型的包含配合物。

10 在各种织物相关的应用中已越来越重视使用抗菌剂。某些抗菌物质对棉等织物基材没有良好的直接性。经常发现织物材料上所施用的抗菌剂在经过几个洗衣循环之后就会被洗去而且会降低抗菌活性。因此，找到延长耐洗性的方法或配制剂不但很有学术价值而且也有商业前景。令人惊奇的是，发现特定抗菌剂可以与纤维反应性环糊精衍生物进行配合。后者的特点是存在着由其特殊分子构型所形成的空腔。而且，这类纤维反应性环糊精衍生物可以按共价方式结合到棉基材上。因此，可以获得缓释系统，由此反应性环糊精既可作为纤维材料的结合物又可作为有关抗菌物质的载体。

15 已经发现抗菌剂/环糊精配合物在引入纤维材料时可提供延长的耐洗性。延长所引入的抗菌剂在纤维材料上的存留时间会使得基材更加卫生、减少交叉传染并且更为清新。后一特点源自于所选的抗菌剂能够抑制某些微生物的生长，特别是革兰氏阳性菌，这类细菌据说能够通过代谢汗液和织物基材上存在的其他物质中的某些成分而产生臭味。

20 另一个重要的特点是，这种配合物能够增强因抗菌剂存在而赋予的抑制臭味形成的能力。因为环糊精本身具有一定的吸收少量致臭味分子的能力。因此，该配合物在向纤维材料上引入时能够抑制因为细菌新陈代谢而产生的臭味，而且还能够吸收织物制品使用环境中存在的其它臭味，比如烟味。

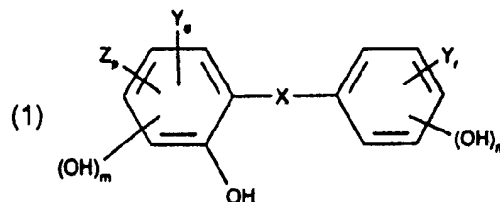
25 而且，由于同单纯的抗菌剂相比，配合物的物理性质发生了变化，因此可以增强抗菌剂与各种织物基材的直接性。如果抗菌剂是在洗衣过程中使用的，那么该特性就非常重要。传统上都是将抗菌剂引入到洗涤剂中并且用于洗衣过程中的。但是由于所选择的抗菌剂与基材的直接性很差，所以很大一部分抗菌剂不能为基材所吸收而且还连同洗衣液一起被冲洗掉。因此，改进抗菌剂使其处于载体系统中从如下几

个方面而言是有益的：提高抗菌剂的使用效率、减少排放液中的抗菌剂并且因此而降低对生态环境的毒害作用、稳定性更佳并且减少抗菌剂与洗涤剂中常见的其他药剂之间的反应。

因此，本发明涉及纤维材料的抗菌处理方法，包括向纤维材料施用纤维反应性环糊精衍生物与抗菌剂的包含配合物，该抗菌剂选自

- (a) 卤代-邻-羟基联苯化合物或非卤代的羟基二苯醚化合物；
- (b) 苯酚衍生物；
- (c) 苜醇类；
- (d) 氯己菌素 (chlorohexidine) 和其衍生物；
- 10 (e) C_{12-14} 烷基甜菜碱和 C_8-C_{18} 脂肪酸酰氨基烷基甜菜碱；
- (f) 两性表面活性剂；
- (g) 三卤-N-碳酰苯胺；
- (h) 季铵和聚季铵化合物；以及
- (i) 噻唑化合物。

15 用作抗菌剂的卤代-邻-羟基联苯化合物优选选自以下结构式的化合物



其中

- 20 X 是氧、硫或 $-CH_2-$ ，
- Y 是氯或溴，
- Z 是 SO_2H 、 NO_2 或 C_1-C_4 烷基
- r 是 0~3，
- o 是 0~3，
- 25 p 是 0 或 1，
- m 是 0 或 1 并且
- n 是 0 或 1；
- 而且 r 或 o 中的至少一个不等于 0。

本发明方法中优选采用结构式(1)抗菌剂, 其中

X是氧、硫或 $-\text{CH}_2-$, 并且

Y是氯或溴,

m是0,

5 n是0或1,

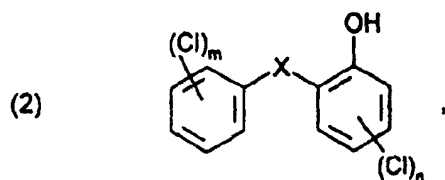
o是1或2,

r是1或2并且

p是0.

特别适宜作为结构式(1)抗菌剂的是以下结构式的化合物

10

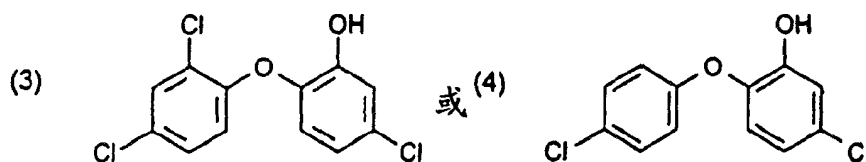


其中

X是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2-$;

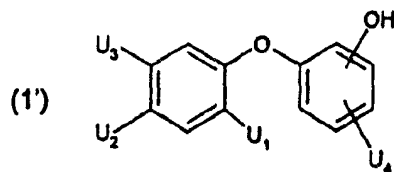
m是1~3; 并且

15 n是1或2, 而且最优选以下结构式的化合物



作为抗菌剂的非卤代羟基二苯醚化合物优选选自如下结构式的化合物

20



其中

U_1 和 U_2 彼此独立地是氢、羟基、未取代或羟基取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_1-C_6 烷基羰基、 C_1-C_{20} 烷氧基、苯基或苯基- C_1-C_3 -烷基；

U_3 是氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基或 C_1-C_6 烷基羰基；并且

- 5 U_4 是氢、未取代或羟基取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、羟基、甲酰基、丙酮基、 C_1-C_6 烷基羰基、 C_2-C_{20} 链烯基、羧基、羧基 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷基羰基 C_1-C_3 烷基或羧基烯丙基。

- 10 作为 C_1-C_{20} 烷基时 U_1 、 U_2 、 U_3 和 U_4 是直链或支化烷基，比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、环己基、庚基、辛基、异辛基、壬基或癸基等。

作为 C_1-C_{20} 烷氧基时 U_1 、 U_2 和 U_3 是直链或支化烷氧基，比如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、叔戊氧基、庚氧基、辛氧基、异辛氧基、壬氧基或癸氧基等。

- 15 作为 C_1-C_6 烷基羰基时 U_1 、 U_2 、 U_3 和 U_4 是直链或支化羰基，比如乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基或新戊酰基等。

- 20 作为羟基取代 C_1-C_{20} 烷基时 U_1 、 U_2 和 U_4 比如是，羟基甲基、羟基乙基、羟基丙基、羟基丁基、羟基戊基、羟基己基、羟基庚基、羟基辛基、羟基壬基或羟基癸基等。

优选采用结构式 (1') 化合物，其中 OH 处于醚键的对位。

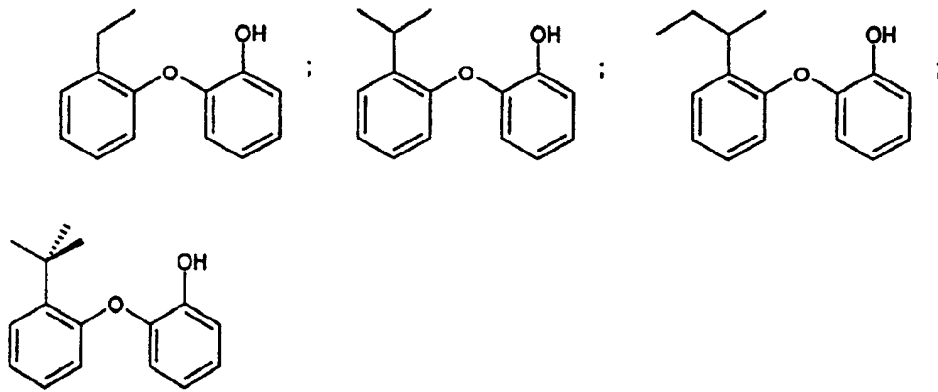
U_1 和 U_2 彼此独立地优选是氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_6 烷基羰基或 C_1-C_{20} 烷氧基。

U_3 优选氢、 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_{20} 烷氧基。

- 25 U_4 优选氢、 C_1-C_{20} 烷基、羟基、甲酰基、丙酮基、烯丙基、羧基甲基、羧基烯丙基、羟基取代的 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_6 烷基羰基。

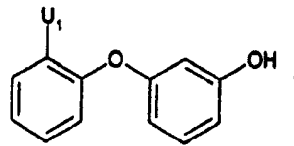
优选结构式 (1') 化合物，其中 U_1 和 U_3 是 C_1-C_4 烷基且 U_2 和 U_4 是氢。

特别适宜的结构式 (1') 化合物包括如下：

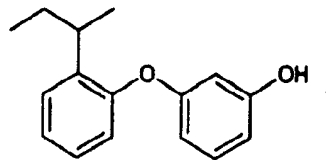


其它特别适宜的结构式(1')化合物包括如下:

5

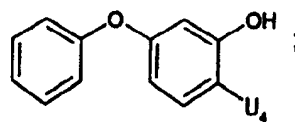


其中 U_1 是 C_1-C_5 烷基; 比如如下结构式化合物

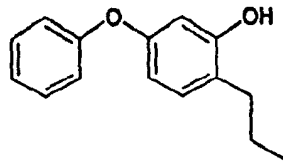


如下结构式化合物也是适宜的

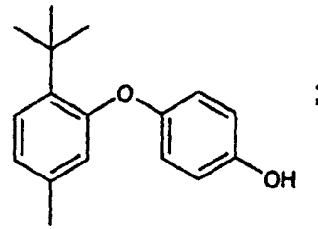
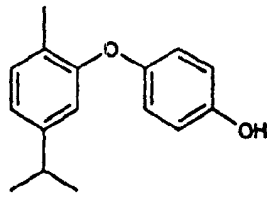
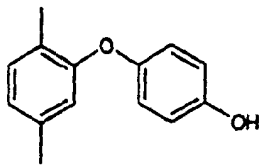
10



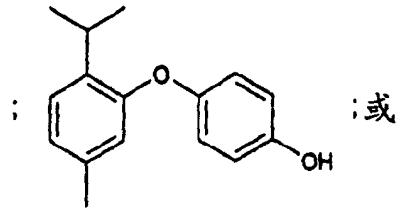
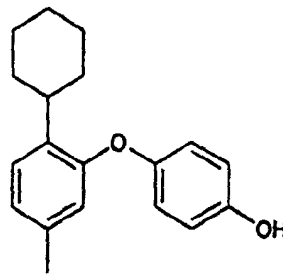
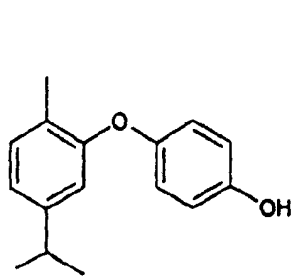
其中 U_4 是 C_1-C_5 烷基, 比如如下结构式的化合物



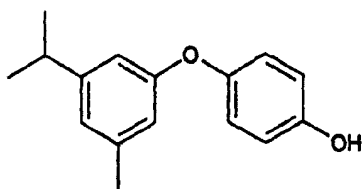
特别适宜的化合物包括如下:



5

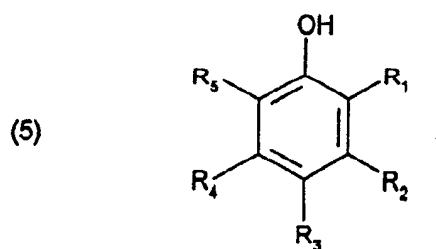


;或



结构式(1')化合物是已知的或者可以按照与已知化合物类似的方法制备。

优选的苯酚衍生物(b)相应于以下结构式

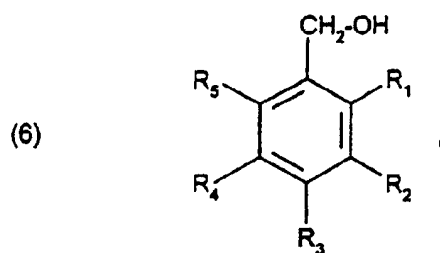


其中

- R_1 是氢、羟基、 C_1-C_4 烷基、氯、硝基、苯基或苄基，
 5 R_2 是氢、羟基、 C_1-C_6 烷基或卤素，
 R_3 是氢、 C_1-C_6 烷基、羟基、氯、硝基或碱金属盐或铵盐形式的磺基，
 R_4 是氢或甲基，并且
 R_5 是氢或硝基。

- 这类化合物典型地是氯代苯酚类（邻-、间-、对-氯苯酚）、2,4-
 10 二氯苯酚、对-硝基苯酚、苦味酸、二甲苯酚、对-氯-间-二甲苯酚、
 甲酚类（邻-、间-、对-甲酚）、对-氯-间-甲酚、邻苯二酚、间苯二
 酚、苔黑酚、4-正己基间苯二酚、连苯三酚、间苯三酚、香芹酚、百
 里酚、对-氯百里酚、邻-苯基苯酚、邻-苄基苯酚、对-氯-邻-苄基苯
 酚、4-苯酚磺酸、羟基联苯类及其盐。

- 15 典型的抗菌剂 (c) 相应于如下结构式



其中

- R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地是氢或氯。
 20 结构式 (6) 化合物的说明性实例是苄醇、2,4-、3,5-或 2,6-二
 氯苄醇和三氯苄醇。

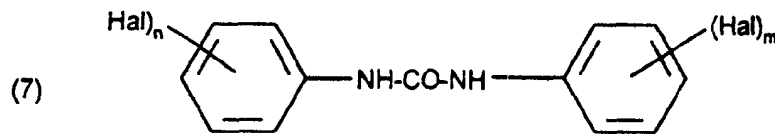
抗菌剂 (d) 典型地是氯己菌素和其盐，比如 1,1'-六亚甲基-双-

(5-(对-氯苯基)-双胍)，连同有机酸和无机酸，以及氯己菌素衍生物比如二乙酸盐、二葡萄糖酸盐或二盐酸盐化合物。

抗菌剂 (e) 典型地是 C₈-C₁₈ 椰油酰氨基 (cocamido) 丙基甜菜碱。

作为抗菌剂 (f) 的两性表面活性剂适宜地是 C₁₂-烷基氨基酸和 C₁-C₃ 烷羧酸，比如烷基氨基乙酸盐或烷基氨基丙酸盐。

可用作抗菌剂 (g) 的典型的三卤-N-碳酰苯胺是如下结构的化合物



10 其中

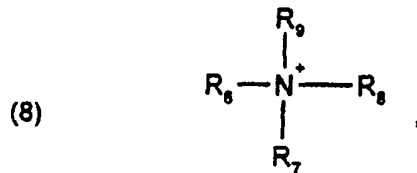
Hal 是氯或溴，

n 和 m 是 1 或 2，并且

n+m 是 3。

对应于抗菌剂 (h) 的季铵和聚季铵化合物典型地是如下结构式

15

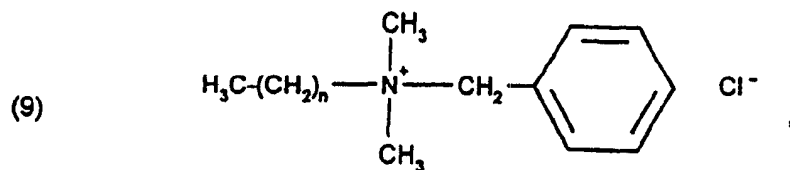


其中

R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 彼此独立地是 C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₈ 烷氧基或苯基低级烷基，并且

20 Hal 是氯或溴。

在这些盐中，非常特别优选如下结构的化合物



其中

n 是 7~17 的整数。

进一步的化合物实例是十六烷基三甲基乙基溴化铵或聚(六亚甲基双胍)盐酸盐。

5 抗菌剂 (i) 典型地是甲基氯异噻唑酮、甲基异噻唑酮、辛基异噻唑酮和苜基异噻唑酮。特别适宜作为抗菌剂 (i) 的是甲基氯异噻唑啉。

有用的抗菌剂的进一步实例是 2-巯基吡啶氧化锌、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、咪唑烷基脲、2-苯氧基乙醇(苯氧基乙醇)、
10 1, 3-双(羟基甲基)-5, 5-二甲基-2, 4-咪唑烷二酮 (DMDM 乙内酰脲) 和 3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯。

非常优选的是抗菌剂 (a)。

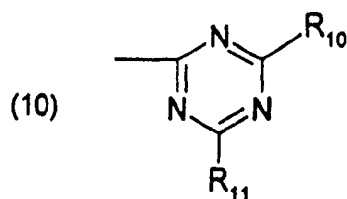
环糊精衍生物的纤维反应性基团是能够与纤维材料反应的基团，比如与丝毛的纤维素羟基、氨基、羧基、羟基或巯基或者与合成聚酰胺的氨基和可能的羧基通过形成共价化学键而发生反应。纤维反应性
15 基团一般直接或通过桥连单元结合到环糊精衍生物的碳原子上。适宜的纤维反应性基团的实例包括这些，其在脂肪族、芳香族或优选杂环基团上含有至少一个可离去的取代基或者所述基团含有适宜与纤维材料反应的基团。适宜的桥连单元的实例是 -O-CO- 并且优选 -O-，借由其纤维反应性基团可以结合到环糊精衍生物的碳原子上。
20

纤维反应性基团的实例包括含有 4-、5-或 6-碳环或杂环的纤维反应性基团，这些环可以被可离去原子或基团所取代。杂环基团的实例包括含有至少一个与杂环结合的可离去取代基的杂环基团；以及含有至少一个与 5-或 6-元杂环结合的反应性取代基的那些，比如与三
25 嗪、吡啶或嘧啶结合。经由直接键或桥连单元，所述纤维反应性杂环基团进一步含有其它纤维反应性基团。

环糊精衍生物的纤维反应性基团优选是含氮杂环，其具有至少一个选自卤素，特别是氟或氯，和未取代或取代吡啶鎓的取代基。

这类纤维反应性基团的实例是

30 a) 如下结构式的三嗪基团



其中

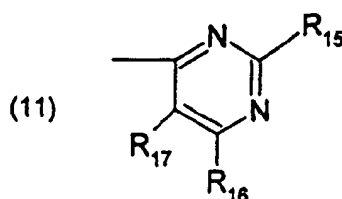
R_{10} 是氟、氯或未取代或羧基取代的吡啶鎓，以及

- 5 R_{11} 与前述 R_{10} 定义相同或者是结构式 $-OR_{12}$ 或 $-N(R_{13})R_{14}$ 的基团，其中 R_{12} 是氢、碱、未取代或者被羟基或 C_1-C_4 烷氧基所取代的 C_1-C_8 烷基，并且

R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地是氢；未取代或者被 C_1-C_4 烷氧基、羟基、磺基、硫酸根合或羧基所取代的 C_1-C_8 烷基；或者未取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-

- 10 C_4 烷氧基、卤素、硝基、羧基或磺基所取代的苯基；

b) 或者如下结构式的嘧啶基团

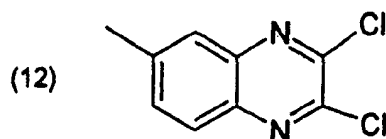


其中

- 15 R_{15} 和 R_{16} 基团之一是氟或氯而 R_{15} 和 R_{16} 基团中的另一个是氟、氯或者前述定义结构式 $-OR_{12}$ 或 $-N(R_{13})R_{14}$ 的基团，并且

R_{17} 是 C_1-C_4 烷基磺酰基、 C_1-C_4 烷氧基磺酰基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、 C_2-C_4 烷酰基、氟、硝基、氰基、羧基或羟基；

c) 或者如下结构的二氯喹啉基团



20

非常优选的是结构式(10)基团,特别是 R_{10} 是氯。 R_{11} 优选结构- OR_{12} 的基团,其中 R_{12} 是氢、碱或 C_1-C_8 烷基。优选的基团 R_{11} 是结构式- OR_{12} 的那些,其中 R_{12} 是氢、碱或 C_1-C_4 烷基,特别是氢或碱。非常优选碱。碱优选钠。

5 环糊精衍生物含有优选2~3个纤维反应性基团。

纤维反应性环糊精衍生物是已知的并且可按照已知方法来制备这类纤维反应性环糊精衍生物(比如参见US-A-5,728,823)。

比如三氯三嗪或三氟三嗪可以与结构式 $H-R_{10}$ 和/或 $H-R_{11}$ 化合物发生缩合反应,并且使所得到的含有至少一个氯或氟取代基的纤维反应性基团与环糊精衍生物发生进一步的缩合反应。缩合反应可以在温度0~25℃下在含水介质中进行。缩合反应优选在pH值受控条件下在微碱性介质中进行。

优选的环糊精是 β -环糊精。

包含配合物可以按照已知方法进行制备。比如,包含配合物的制备可以是,使含有纤维反应性环糊精和水的混合物A)与含有抗菌剂和有机溶剂的混合物B)组合。优选分多次添加混合物A)或混合物B)。添加可以在室温下进行。混合物A)中环糊精/水的重量比一般是0.1/1~1/0.1,特别是0.5/1~1/0.5。混合物A)优选重量比约1/1。混合物B)中抗菌剂/有机溶剂的重量比一般为0.1/1~1/0.1,特别是0.5/1~1/0.5。混合物B)优选重量比约1/1。可以选择有待组合的混合物A)和B)的量,以使抗菌剂/环糊精的摩尔比一般为0.1/1~1/0.1,特别是0.5/1~1/0.5。优选摩尔比约1/1。优选的有机溶剂是甲醇并且特别是乙醇。包含配合物比如可以在pH值 ≥ 7 ,优选 ≥ 9 并且特别是 ≥ 10 下进行制备。适宜的pH值上限比如是12。

25 在混合物A)和B)组合之中或组合之后,将所得到的混合物进行搅拌,或根据需要捏合之,时间比如为1~24h。然后在温度40~100℃下除掉溶剂,比如干燥之。

纤维反应性包含配合物的制备一般是,首先制备纤维反应性环糊精,然后引入有待配合的药剂。但是,该方法的缺点是纤维反应性基团要历经全部反应步骤,因此纤维反应性基团可能会发生较程度的水解。而且,通常做法是将未配合的纤维反应性环糊精在制备之后进行干燥,然后再次溶解在水中以制备包含配合物。该方法的缺点是纤

维反应性基团可能会在附加的干燥步骤中再次发生水解。

现已发现，如果采用包含如下步骤的方法就可最大限度地减少水解：

- a) 形成环糊精与至少一种抗菌剂的前述包含配合物；然后
- 5 b) 向步骤 a) 所获得的包含配合物中引入至少一种纤维反应性基团。

步骤 a) 所获得的包含配合物优选不经过中间干燥步骤就直接加工。

步骤 a) 一般在温度 20~80℃，特别是 40~70℃下在含有非反应性环糊精和抗菌剂的含水介质中进行。环糊精/抗菌剂的重量比一般为 0.1/1~1/0.05，特别是 0.5/1~1/0.1。优选重量比约 1/1~1/0.1。制备之后，优选分离出非反应性包含配合物，比如过滤之，或者将步骤 a) 所获得的反应混合物直接使用。所获得的产物在进行步骤 b) 之前优选不加以干燥。这意味着过滤后所获得的湿滤饼可直接用于步骤 b)，或者步骤 a) 所获得的反应混合物可直接用于步骤 b)。

15 步骤 b) 一般在温度 0~40℃，特别是 0~25℃下在含有步骤 a) 所获得的非反应性包含配合物和纤维反应性基团的含水介质中进行。非反应性包含配合物/纤维反应性基团的重量比一般为 0.1/1~1/0.05，特别是 0.5/1~1/0.1，更优选 1/1~1/0.1。

纤维反应性包含配合物在制备之后，产物可以进行干燥，优选在温和的条件下，以便最大限度降低纤维反应性基团的水解。该干燥比如可以通过低压（比如 0.01~0.9bar，特别是 0.01~0.2bar）蒸发来进行，或者在桨式干燥机或喷粉塔中。干燥步骤所采用的温度取决于所用的干燥方法。对于蒸发法或桨式干燥机干燥法而言，优选温度比如是 20~80℃。喷粉塔干燥比如可以在温度 100~200℃下进行。

25 包含配合物的施用一般在含水介质中进行。包含配合物在含水浴中的浓度优选 0.1~100g/L，特别是 2~100g/L。非常优选浓度 2~50g/L，特别是 2~25g/L。包含配合物的施用优选在 pH 值为 4~7 下进行。

施用可以按照已知的织物相关方法进行；比如常规的轧染方法。30 比如，将纤维材料输送过含有包含配合物的含水液，压挤织物材料至规定的吸液率，然后根据需要进行加热处理。吸液率一般为 40 重量%~200 重量%，特别是 50 重量%~150 重量%，基于纤维材料的重量。

加热处理可以在温度 60~200℃ 下进行，特别是 90~200℃。优选的温度是 150~200℃。加热处理之前，优选干燥纤维材料。

轧染法一般按连续法进行，使纤维材料连续通过含有包含配合物的含水液。

5 而且，施用也可以按照已知的尽染法进行。根据该方法，将纤维材料浸入浴中。所用的温度是 20~100℃。

10 可以用包含配合物处理的纤维材料是这类纤维材料，比如包含天然或合成聚酰胺（比如毛、丝、尼龙）和所有的含纤维素织物，比如再生或者尤其是天然纤维素纤维，比如棉、亚麻、黄麻、大麻、青麻和聚酯；或者含有前述纤维材料的混合物，比如聚酰胺/聚酯、聚酯/棉和聚酯/毛。

优选的纤维材料包含毛、合成聚酰胺并且特别是含纤维素纤维，优选棉。

15 纤维材料的存在形式可以不同，可以是织造或针织织物或者按码出售的织物比如针织品、非织造织物、地毯、纱或人造棉。

而且，本发明涉及包含前述包含配合物的含水组合物。前述表述和优选情况也适用于这些组合物。

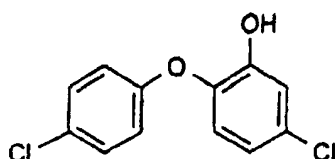
本发明的另一个目的是前述的包含组合物。前述表述和优选情况也适用于这些包含组合物。

20 在如下实施例中，百分数以重量计。

实施例 1（包含配合物的制备）

25 混合 38.5g Cavasol W7 MCT[®]（β-环糊精，含有 2~3 个被 -ONa 取代并且通过结构式 -O- 桥连单元与环糊精结合的纤维反应性一氯三嗪基团；市售自 Wacker Chemie AG, Germany）和 33.5g 去离子水，以形成混合物 A）。

混合 7.5g 如下结构式的抗菌剂与 7.5g 乙醇，以形成混合物 B）。



(101)

将混合物 A) 转移到 Kenwood 捏合机中并且在捏合过程中分多次添加混合物 B)。添加完所有的混合物 B) 之后, 继续捏合 4h。将所得到的产物放入干燥机中并且在温度 60℃ 下蒸发溶剂。最后, 在研钵中研磨产物。

5

实施例 2 (施用按实施例 1 制备的包含配合物)

a) 包含配合物配制剂的制备

将 10.03g 实施例 1 制备的包含配合物溶解在 500ml 水中并且添加约 8ml 乙酸酸化之, 使 pH 值为 5。

10 b) 施用 a) 所制备的配制剂

在每种情况下, 将配制剂通过轧染法施用在未染色的棉织物上, 吸液率为 100%。调节压力使吸液率为 100% (1.8bar)。然后按照如下方法处理下表 1 第一列所给出的样品:

样品 1: 室温干燥/未洗涤 (参照)

15 样品 2: 首先室温干燥, 然后 150℃ 干燥 5min/未洗涤

样品 3: 首先室温干燥, 然后 170℃ 干燥 5min/未洗涤

样品 4: 室温干燥/洗涤 20 次 (参照)

样品 5: 首先室温干燥, 然后 150℃ 干燥 5min/洗涤 20 次

20 样品 6: 首先室温干燥, 然后 170℃ 干燥 5min/洗涤 20 次

样品 7: 室温干燥/洗涤 30 次 (参照)

样品 8: 首先室温干燥, 然后 150℃ 干燥 5min/洗涤 30 次

样品 9: 首先室温干燥, 然后 170℃ 干燥 5min/洗涤 30 次

25 c) 洗涤试验

将织物在如下洗涤条件下洗涤 20 次 (或者 30 次, 分别地):

洗涤剂: 30g IEC 456-A (标准洗涤剂)

洗衣机: Wascator FOM 71MP LAB

温度: 40℃

30 d) 抗菌试验 (测试受测纤维的抗菌效率)

在琼脂扩散试验中测试样品的抗菌活性。

- 微生物评价:** 根据细菌生长抑制试验测定抑菌活性。
- 原理:** 在无菌条件下将处理过的棉样品片切割成直径20mm, 然后施用到含有细菌(来自过夜培养物, 制备 1:500 (金黄色葡萄球菌) 和 1:1000 (大肠杆菌) 稀释物并且向 500ml 熔融琼脂中添加 3.5ml) 的固态琼脂顶层。培养之后, 测量抑制带并且在表 1 中给出所获得的结果。
- 试验细菌:** 金黄色葡萄球菌 ATCC 9144
大肠杆菌 NCTC 8196
- 培养基:** 酪素大豆粉胨琼脂 (两层琼脂: 15ml 无微生物底层和 6ml 含细菌顶层)
- 温育:** 37℃ 下 18-24h

表 1 (所有试验均进行两次并且在表中给出两次的结果)

棉样品和施用配制剂后的处理样品	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌
	ZI	ZI
1: RT 干燥/未洗涤 (参照)	28/28	21/22
2: RT 干燥+150℃干燥 5min/未洗涤	26/27	19/19
3: RT 干燥+170℃干燥 5min/未洗涤	26/27	20/21
4: RT 干燥/洗涤 20 次 (参照)	4/5	3/3
5: RT 干燥+150℃干燥 5min/40℃洗涤 20 次	10/9	7/7
6: RT 干燥+170℃干燥 5min/40℃洗涤 20 次	10/10	6/7
7: RT 干燥/洗涤 30 次 (参照)	4/3	1/1
8: RT 干燥+150℃干燥 5min/40℃洗涤 30 次	7/8	4/5
9: RT 干燥+170℃干燥 5min/40℃洗涤 30 次	10/10	6/6

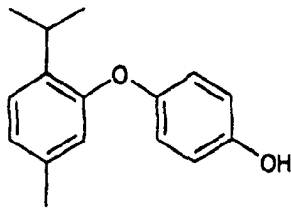
代号: RT=室温
ZI=样片周围的抑制带, mm

5

实施例 3 (包含配合物的制备)

将 38.4g Cavasol W7 MCT® (市售自 Wacker Chemie AG, Germany) 和 33.5g 水混合在一起, 以形成混合物 A。

将 7.5g 如下结构的抗菌剂与 7.5g 乙醇混合在一起，以形成混合物 B。



(102)

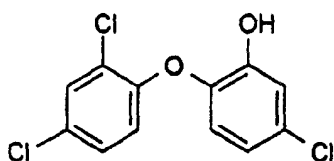
5 将混合物 A 转移到 Kenwood 捏合机中并且在捏合过程中分多次添加混合物 B。添加完混合物 B 之后，捏合过程继续进行约 4h。然后将膏体放入约 60℃（真空）干燥机中，以蒸发溶剂和水。最后，在研钵中研磨干燥的产物，而获得可流动的粉末。

10 实施例 4（包含配合物的制备）

将 24g Cavasol W7 MCT[®]（市售自 Wacker Chemie AG, Germany）在搅拌下添加到 70g 水中。继续搅拌 1h 以形成溶液。然后添加 2.5g 磷酸氢二钠将 pH 值调整为 7.5。在搅拌下添加 4g 结构式（101）抗菌剂，并且在温度 40℃ 下继续搅拌 16h。然后吸滤该外观浑浊的溶液，
15 并且将所得到的澄清溶液在压力 50mbar 和温度约 40℃ 下在桨式干燥机（Venulett）中进行干燥。获得了 28g 白色产物，可按照实施例 2 给出的程序将其施用到棉织物上。

实施例 5（包含配合物的制备）

20 将 24g Cavasol W7 MCT[®]（市售自 Wacker Chemie AG, Germany）在搅拌下添加到 70g 水中。添加少量消泡剂并且继续搅拌 1h 以形成溶液。然后添加 2.5g 磷酸氢二钠将 pH 值调整为 7.5。在搅拌下添加 4.5g 如下结构的抗菌剂，



(103)

25

并且在温度 40℃下继续搅拌 10h。然后将该外观浑浊的溶液输送通过压滤机，并且将所得到的澄清溶液在喷粉干燥机中以入口温度 180℃进行干燥。获得了 29g 白色产物，可按照实施例 2 给出的程序将其施用到棉织物上。

5

实施例 6 (包含配合物的制备)

将 24g Cavasol W7 MCT® (市售自 Wacker Chemie AG, Germany) 在搅拌下添加到 70g 水中。继续搅拌 1h 以形成溶液。然后添加适量氢氧化钠将 pH 值调整为 10。在搅拌下添加 4g 结构式 (101) 抗菌剂，
10 并且在温度 40℃下继续搅拌 16h。添加氢氧化钠使 pH 值保持 10。然后吸滤该外观浑浊的溶液，并且将所得到的澄清溶液在压力 50mbar 和温度约 40℃下在桨式干燥机 (Venulett) 中进行干燥。获得了 28g 白色产物，可按照实施例 2 给出的程序将其施用到棉织物上。

15 实施例 7 (包含配合物的制备)

a) 在温度 60℃下在搅拌下向 1000g 去离子水中添加 31g 的 β -环糊精，继续搅拌 15min 以形成溶液。然后添加 7g 结构式 (101) 抗菌剂，并且在温度 60℃下搅拌该溶液 2h。随后将溶液冷却至 20℃。吸滤所得到的白色悬浮体。将所获得的湿滤饼溶解在 40g 水和 9.5g 氢氧化钠
20 溶液 (36%) 中。

b) 向 60g 水与 60g 冰的混合物中添加 12.4g 氰脲酰氯和少量消泡剂，制备另一溶液。该混合物在温度 0~5℃下保温 5h，并且 pH 值保持 9~11 (添加氢氧化钠溶液，36%)。

c) 在 2h 内将 a) 所制备的溶液添加到 b) 所制备的溶液中，使 pH 值
25 保持约 10~12。继续搅拌 3h，过滤混合物并且用旋转蒸发器在温度约 40℃和压力 50mbar 下干燥该澄清溶液。获得了 50g 白色产物，可按照实施例 2 给出的程序将其施用到棉织物上。

实施例 8 (包含配合物的制备)

30 a) 在温度 0~5℃下向 100g 水、90g 冰和少量消泡剂的混合物中添加 20g 氰脲酰氯，制备另一溶液。混合物在温度 0~5℃下保温约 5h，并且 pH 值保持 9~12 (添加氢氧化钠溶液，36%)。

b) 向 40g 水和 15.6g 氢氧化钠溶液的混合物中添加 30.8g 的 β -环糊精，制备进一步的溶液。

c) 在 3h 内向 a) 所制备的溶液中添加 b) 所制备的溶液，使 pH 值保持 10~12。在 pH 值 8~10 下继续搅拌 3h。过滤混合物并且向该澄清溶液中添加 14g 结构式 (103) 抗菌剂和 4.5g 磷酸二氢钠。在温度 40℃ 下继续搅拌 16h。吸滤所得到的外观浑浊溶液，然后将所得到的澄清溶液在压力 50mbar 和温度约 40℃ 下在桨式干燥机 (Venulett) 中进行干燥。获得了 60g 白色产物，可按照实施例 2 给出的程序将其施用到棉织物上。