



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104685121 B

(45)授权公告日 2016.11.30

(21)申请号 201380048053.4

(72)发明人 J·L·达文波特 T·S·德弗里斯

(22)申请日 2013.09.18

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104685121 A

11256

代理人 吴亦华 吕小羽

(43)申请公布日 2015.06.03

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/704062 2012.09.21 US

D06P 5/00(2006.01)

G07C 217/08(2006.01)

D06P 5/22(2006.01)

D06P 1/66(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.16

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/060275 2013.09.18

US 4506081 A, 1985.03.19,

GB 514861 A, 1939.11.20,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/047099 EN 2014.03.27

US 4778813 A, 1988.10.18,

CN 102573773 A, 2012.07.11,

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

审查员 叶亚格

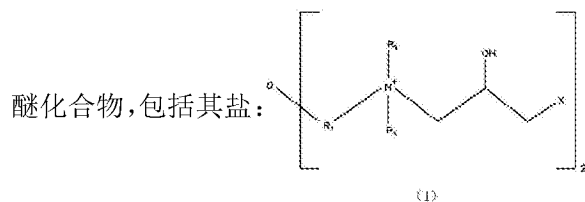
权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

染料固定剂和方法

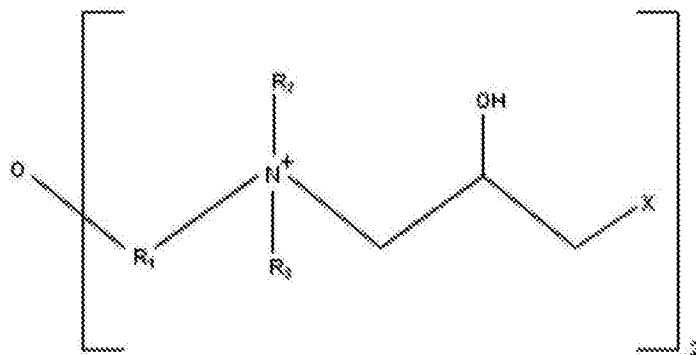
(57)摘要

本发明描述的是染料固定剂,其包含式I的



其中,R₁在每次出现时独立地为C1-C6烷基;R₂和R₃在每次出现时独立地为任选经取代的C6烷基;且X在每次出现时独立地为Cl、Br或I。

1. 一种处理织物的方法,其包括向所述织物施加染料固定剂,所述染料固定剂包含式I的醚化合物:



(I)

其中,

R₁在每次出现时独立地为C1-C6烷基;

R₂和R₃在每次出现时独立地为任选经取代的C1-C6烷基;且

X在每次出现时独立地为Cl、Br或I。

2. 根据权利要求1所述的方法,其条件是当R₁在其第一次出现时是-CH₂CH₂-时,R₁在其第二次出现时不是-CH₂CH₂-。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中R₂和R₃在至少两次出现时是相同的。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中R₂和R₃在所有四次出现时是相同的。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中R₂和R₃在至少两次出现时是不相同的。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述式I的醚化合物是对称的。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述式I的醚化合物是不对称的。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中X为Cl。

染料固定剂和方法

[0001] 相关申请案的交叉参考

[0002] 本申请案要求2012年9月21日提交的美国临时专利申请案第61/704,062号的优先权,所述申请案以全文引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 以下本发明大体上涉及纺织物处理方法,且更确切地说涉及染料固定剂(dye fixative agent)。

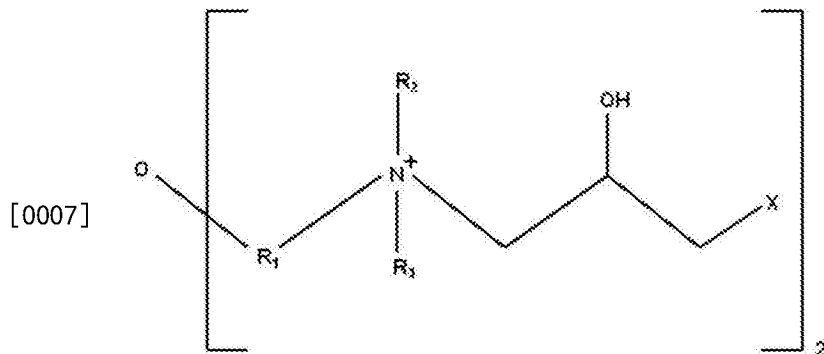
背景技术

[0004] 众所周知通过将正电荷引入到棉织物或纺织物中来形成“阳离子棉花”以便增加染料摄取。最常用方法之一是使用基于环氧化物的铵化合物,如氯化3-氯-2-羟基丙基三甲基铵(以商标CR-2000市售),将电荷加入到棉花的纤维素聚合物主链中。

[0005] 然而,所属领域中尚未满足的需求是增加相对染料摄取,在棉织物处理中产生更少的废物以及提供与常规添加剂相比更低的处理成本。

发明内容

[0006] 在一个实施例中,本发明包括一种染料固定剂,其包含式I的醚化合物,包括其盐:



(I)

[0008] 其中,

[0009] R₁在每次出现时独立地为C1-C6烷基;

[0010] R₂和R₃在每次出现时独立地为任选经取代的C1-C6烷基;且

[0011] X在每次出现时独立地为Cl、Br或I。

[0012] “染料固定剂”意指将正电荷引入到棉织物或纺织物中以便增加染料摄取(因为染料粒子是阴离子)的试剂。为了比较,CR-2000的反应效率大于7%(参见实例3),且因此,具有至少相等性能的式I化合物是染料固定剂。

[0013] “任选经取代”意指所述基团未经取代或经一或多个选自卤素、羟基、氨基或羧基的基团、原子团或部分取代。“氨基”打算包括经C1-C3烷基进一步取代的氨基,优选为三甲基氨基(-N⁺(CH₃)₃)。当所述基团经一个以上取代基取代时,所述取代基可相同或不同。在一

个实施例中,任选的取代基是一或多个羟基。

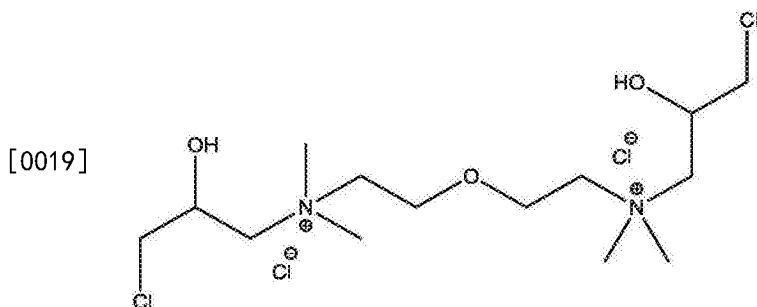
[0014] “烷基”意指饱和单价直链或支链脂肪族烃基团。代表性实例包括(但不限于)甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、异己基等。

[0015] 盐意指存在相对离子,优选为卤素,更优选为 Cl^- 。

[0016] 在一个优选实施例中,X是Cl。

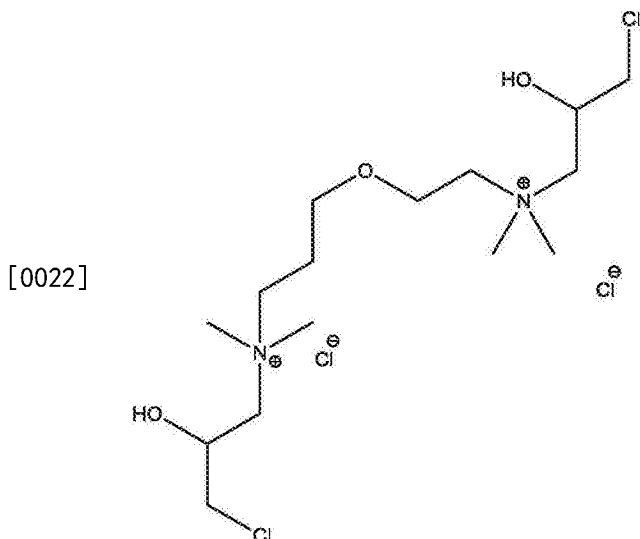
[0017] 在一个实施例中, R_2 和 R_3 在至少两次出现时是相同的。在一个实施例中, R_2 和 R_3 在至少两次出现时是不相同的。在一个实施例中, R_2 和 R_3 在所有四次出现时是相同的。

[0018] 在一个实施例中,式I的醚化合物是对称的。换句话说,两次 R_1 出现是相同的,两次 R_2 出现是相同的,两次 R_3 出现是相同的,且两次X出现是相同的。这一实施例的一个非限制性实例是双[2-(N,N-二甲基氨基)乙基]醚与表氯醇的反应产物:



[0020] 氯化N,N'-(氧基双(乙烷-2,1-二基))双(3-氯-2-羟基-N,N-二甲基丙-1-胺)

[0021] 在一个实施例中,式I的醚化合物是不对称的。换句话说,以下中的至少一者:两次 R_1 出现是不相同的,两次 R_2 出现是不相同的,或两次 R_3 出现是不相同的。在一个实施例中,当 R_1 在其第一次出现时是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 时,在其第二次出现时不是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。这一实施例的一个非限制性实例是表氯醇与3-(2-(二甲基氨基)乙氧基)-N,N-二甲基丙-1-胺反应,产生氯化3-氯-N-(3-(2-((3-氯-2-羟基丙基)二甲基铵)乙氧基)丙基)-2-羟基-N,N-二甲基丙-1-胺。

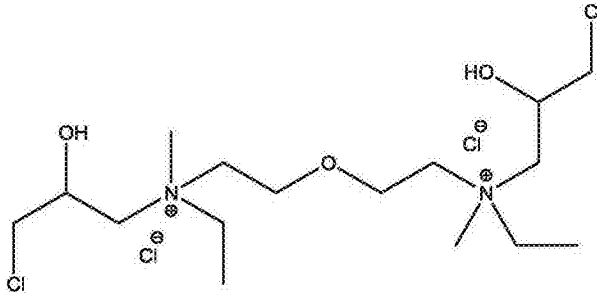


[0023] 氯化3-氯-N-(3-(2-((3-氯-2-羟基丙基)二甲基铵)乙氧基)丙基)-2-羟基-N,N-二甲基丙-1-胺

[0024] 这一实施例的另一非限制性实例是表氯醇与2,2'-氧基双(n-乙基-N-甲基乙胺)

反应,产生N,N'-(氧基双(乙烷-2,1-二基))双(3-氯-N-乙基-2-羟基-N-甲基丙-1-胺)

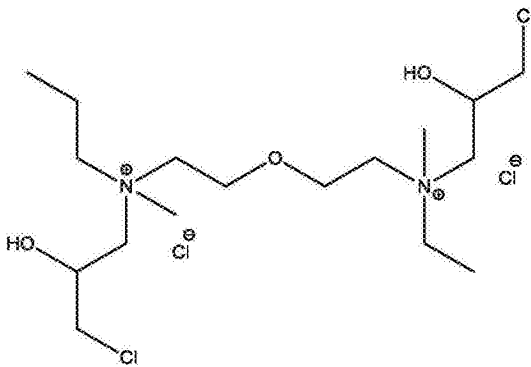
[0025]



[0026] N,N'-(氧基双(乙烷-2,1-二基))双(3-氯-N-乙基-2-羟基-N-甲基丙-1-胺)

[0027] 这一实施例的另一非限制性实例是表氯醇与N-(2-(2-(乙基(甲基)氨基)乙氧基)乙基)-N-甲基丙-1-胺反应,产生氯化3-氯-N-(2-(2-((3-氯-2-羟基丙基)(乙基)(甲基)胺)乙氧基)乙基)-2-羟基-N-甲基-N-丙基丙-1-胺。

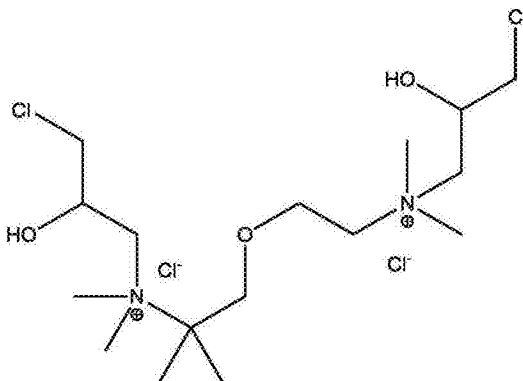
[0028]



[0029] 氯化3-氯-N-(2-(2-((3-氯-2-羟基丙基)(乙基)(甲基)胺)乙氧基)乙基)-2-羟基-N-甲基-N-丙基丙-1-胺

[0030] 这一实施例的另一非限制性实例是表氯醇与1-(2-(二甲基氨基)乙氧基)-N,N,2-三甲基丙-2-胺反应,产生氯化3-氯-N-(2-(2-((3-氯-2-羟基丙基)二甲基胺)-甲基丙氧基)乙基)-2-羟基-N,N-二甲基丙-1-胺

[0031]



[0032] 氯化3-氯-N-(2-(2-((3-氯-2-羟基丙基)二甲基胺)-2-甲基丙氧基)乙基)-2-羟基-N,N-二甲基丙-1-胺

[0033] 在使用中,本发明染料固定剂用于处理织物的方法,所述方法包含向织物施加所述染料固定剂。

具体实施方式

[0034] 实例

[0035] 以下实例说明本发明的一些实施例。

[0036] 实例1

[0037] 双[2-(N,N-二甲基氨基)乙基]醚与表氯醇反应。将二胺和蒸馏水混合(10.84g二胺(0.07摩尔)/23.12g水),且用浓盐酸将pH调节到8.5。将温度调节到25℃,且经60分钟时间添加99.9%表氯醇(20.84g(0.22摩尔))。将温度在25℃下保持2小时,接着升高到50℃后持续2小时。用浓盐酸将pH降低到<2.0,且将温度升高到70℃后持续1小时。接着冷却反应,且在温度下降到低于50℃之后用50%NaOH溶液将pH调节到4-6。用二氯甲烷进行萃取七次(1体积:1体积),接着常规地去除残余二氯甲烷。批次1的活性固体是39.4%。

[0038] 产物的¹³C NMR证实形成氯化N,N'-(氧基双(乙烷-2,1-二基))双(3-氯-2-羟基-N,N-二甲基丙-1-胺),此后被称为批次1。

[0039] 实例2

[0040] 对于颜色分析,棉花样品用实质上根据实例1的组合物(批次1)和比较物(可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)的CR-2000)处理。

[0041] 以摩尔浓度计,处理含量大致相同。棉花使用Ahiba IR染色机和与50g/L CR-2000处理相比大致等摩尔量的每一化合物反应。相对于季铵化合物使用等摩尔量的氢氧化钠和额外催化量的0.24摩尔NaOH/摩尔棉花(基于162克/摩尔单体mw)。与棉花的反应以8:1液体比率在70℃下进行一小时。将处理的样品浸渍在一烧杯水、一烧杯1g/L乙酸和最后一烧杯水中,随后在50℃烘箱中干燥。所用氢氧化钠的量足以使存在的氯代醇成为环氧化物,且作为催化剂的额外量活化纤维素中的一些羟基。

[0042] 使用LECO®氮分析仪和方法(LECO表第203-821-140号,“纺织物、织物和棉花中的碳和氮(Carbon, and Nitrogen in Textile, Fabric, and Cotton)”,08/10 rev 2)分析来自每一候选物的处理的棉花的氮百分比。理论取代程度(“Theo DS”)是试剂的摩尔除以棉花中脱水葡萄糖单体单元的摩尔。CR-2000的Theo DS是0.226,且批次1的Theo DS是0.223。氮百分比(“N%”)通过在LECO®氮分析仪上分析样品来测定。CR-2000的N%是0.135,且批次1的N%是0.242。

[0043] 处理的样品接着用1.7g/L酸红1染色。处理的棉花样品在80℃下在Ahiba IR染色机中以4℃/分钟的减速时间染色20分钟。染色的棉花用自来水冲洗总共三次。第一次冲洗在30℃下持续10分钟,随后两次热冲洗各自在80℃下持续10分钟。样品在50℃烘箱中干燥过夜。染色的样品通过Hunter Lab MiniScan EZ分光光度计(型号4500L)分析以测定L*、a*和b*。每一样品的色值展示在表1中:

[0044] 表1

[0045]

	L*	a*	b*
(比较)CR-2000处理的	39.58	57.89	24.25
批次1处理的	34.54	53.61	28.58

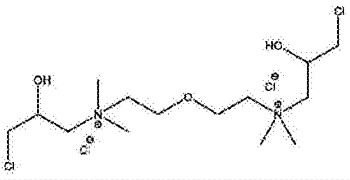
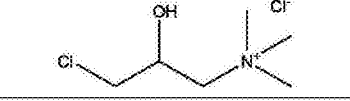
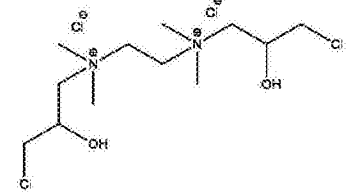
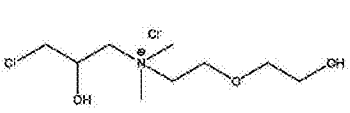
[0046] 批次1与CR-2000相比具有更深的红色色调,如由更低L*值指示,L*值指示颜色的亮度(0是黑色且100是白色)。

[0047] 实例2

[0048] 对于染料反应效率分析,棉花样品用表2中描述的组合物处理:

[0049] 表2

[0050]

	结构	N%	实际 DS	理论 DS	RE
批次 1		0.140	0.0068	0.044	15.3%
比较 CR-2000		0.058	0.0040	0.046	8.6%
比较 氯化 N ¹ ,N ² -双(3-氯-2-羟基丙基)-N ¹ ,N ¹ ,N ² ,N ² -四甲基乙烷-1,3-二胺		0.078	0.0031	0.045	7.0%
比较 氯化 3-氯-2-羟基-N-(2-(2-羟基乙氧基)乙基)-N,N-二甲基丙-1-胺		0.061	0.0043	0.045	9.7%

[0051] 将表2中所用的每一试剂的量调节为等于约0.045摩尔/摩尔棉花(理论DS)。使用实质上根据实例2的处理方案,包括染料。出人意料的是尽管比较醚和比较季胺(单胺或二胺)相当等效地起作用,但批次1(偶合两个胺的醚)显著更好地起作用。

[0052] “RE”意指反应效率且通过将实际取代程度除以理论取代程度来计算。实际DS意指实际取代程度且是反应到棉花摩尔上的试剂摩尔。理论DS意指理论取代程度且是试图反应到棉花摩尔上的试剂摩尔。