



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103703180 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201280022941. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 03. 30

D06M 11/56 (2006. 01)

(30) 优先权数据

D06M 11/66 (2006. 01)

RM2011A000166 2011. 03. 31 IT

D06M 15/03 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

D06M 16/00 (2006. 01)

2013. 11. 12

D06M 23/10 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08L 5/16 (2006. 01)

PCT/IT2012/000096 2012. 03. 30

C09D 105/16 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C09J 105/16 (2006. 01)

W02012/131745 EN 2012. 10. 04

C11D 3/22 (2006. 01)

(71) 申请人 基亚尼斯有限公司

地址 意大利普拉托省

(72) 发明人 N·特拉瓦格里尼 G·尼斯特里

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

粘合剂及制备含所述粘合剂固定的环糊精的织物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种粘合剂(包含氨基磺酸、氨基磺酸铵和硫酸铵)及一种制备包含固定至所述粘合剂的环糊精的织物的方法。更具体的,本发明可将一种粘合剂固定至天然的、合成的或人造的纤维,以及通过加热过程将环糊精固定至该相同的粘合剂,从而产生能包含活性成分并随时间将它们释放的织物。所述粘合剂的独特特征在于它能与多种织物(不取决于它们的组分)相互作用、以及与多种类型的环糊精相互作用。本发明的其他特征包括:能用不改变所述织物本来性质的方法,制备适于负载所需分子并随时间逐渐将它们释放的功能化的织物;可多次重复负载这样的分子,因此可把这样的织物定义为“可再次负载的”或“可再次加料的”。

1. 用于将环糊精粘合至织物的粘合剂组合物,其特征在于,所述粘合剂组合物是液体混合物,所述液体混合物包括占所述液体混合物重量百分数 0.8 和 1.2 之间的氨基磺酸、占所述液体混合物重量百分数 1.2 和 1.6 之间的氨基磺酸铵、以及占所述液体混合物重量百分数 2.8 和 3.2 之间的硫酸铵。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述氨基磺酸以占所述整体混合物重量百分数 0.9 和 1.1 之间存在、所述氨基磺酸铵以占所述整体混合物重量百分数 1.3 和 1.5 之间存在、以及所述硫酸铵以占所述整体混合物重量百分数 2.9 和 3.1 之间存在。

3. 如权利要求 2 所述的组合物,其特征在于,所述氨基磺酸以占所述整体混合物重量百分数基本上等于 1.0 存在、所述氨基磺酸铵以占所述整体混合物重量百分数基本上等于 1.5 存在、以及所述硫酸铵以占所述整体混合物重量百分数基本上等于 3.0 存在。

4. 如权利要求 1 至 3 任一项所述的组合物,其特征在于,所述混合物包含水作为溶剂。

5. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的组合物,其特征在于,所述液体混合物包括由氨基磺酸、氨基磺酸铵和硫酸铵组成的酸和盐。

6. 一种制备能吸附和释放活性成分的织物的方法,其特征在于,所述方法使用粘合剂和至少一种环糊精和 / 或其衍生物,所述粘合剂是如权利要求 1 至 5 任一项所定义的粘合剂,且所述方法的特征还在于包括以下步骤:

A. 将所述织物放入浴中,所述织物 / 粘合剂的重量 / 体积比不大于 1/10 且温度范围为 30-80°C ;

B. 将至少一种环糊精和 / 或其衍生物放入浴中,并将这样的混合物在与步骤 A 相同的温度下持续搅拌 60 分钟以上的时间;

C. 排出所述浴并用冷水冲洗所述织物;

所述时间和温度取决于组成所述织物的纤维组成以及所述环糊精的类型。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述织物 / 粘合剂的重量 / 体积在 1/10 和 1/15 之间。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的方法,其特征在于,所述温度在 60 和 80°C 之间,更优选的在 65 和 75°C 之间。

9. 如权利要求 6 至 8 任一项所述的方法,其特征在于,至少一种环糊精和 / 或其衍生物以 20 和 40% 之间的浓度存在于合适的溶剂中,优选的为 25 和 35% 之间,所述合适的溶剂例如是二甲亚砜。

10. 如权利要求 6 至 9 任一项所述的方法,其特征在于,在步骤 B 中的所述时间为 60 和 120 分钟之间,优选的为 80 和 100 分钟之间。

11. 如权利要求 6 至 10 所述的方法,其特征在于,在步骤 B 中所述温度等于或大于 50°C。

12. 适于吸附和释放活性成分的织物,其特征在于,所述织物是利用如权利要求 1 至 5 任一项所定义的粘合剂,以及执行如权利要求 6 至 11 任一项所定义的方法步骤制备的。

13. 具有易于以逐渐和可控的方式释放的活性成分的织物,其特征在于,所述织物是权利要求 12 的织物,用下面的任一方法处理:

- 室温下将所述活性成分放入浴,并在轻微搅拌下将其在浴中维持不短于 30 分钟的时间段,然后干燥;或者

- 将具有所述活性成分的溶液雾化至所述织物上,等待几分钟以使其吸附。
- 14. 根据权利要求 12 或 13 所述织物用于活性成分的可控释放的应用。
- 15. 根据权利要求 14 所述织物用于活性成分的真皮内可控释放的应用。

粘合剂及制备含所述粘合剂固定的环糊精的织物的方法

[0001] 本发明涉及一种粘合剂及一种制备包含用所述粘合剂固定的环糊精的织物的方法。

[0002] 更具体的,本发明可将一种粘合剂固定至纺织纤维,天然的、合成的或人造纤维,以及通过加热过程将环糊精固定至该相同的粘合剂,从而产生能包含活性成分并随时间释放它们的织物。本发明的特性包括:制备适于负载感兴趣的分子并随时间逐渐将它们释放的功能化的织物,不改变所述织物本来的性质;可多次重复负载这样的分子,因此可把这样的织物定义为“可再次负载的”或“可再次加料的”;识别一种可与不同类型织物相互作用而不取决于它们的组成的粘合剂;识别一种可与多种类型环糊精相互作用的粘合剂。

[0003] 当前技术水平

[0004] 众所周知,环糊精是通过淀粉的酶水解产生的环寡糖。该反应后,形成了包括自身闭合成环的6、7或8吡喃葡萄糖苷分子的低聚单元,产生独特截头圆锥形式。

[0005] 这些环结构分子具有亲水性外部结构和疏水性内腔,可包封或复合大量不同性质的分子,改性它们的化学物理性质并允许其以可控方式随时间释放。

[0006] 分子和环糊精之间的相互作用可同时通过将分子包含进内腔以及通过所述分子自身外面的电学亲和性发生。这样形成的复合物处于自由和复合物形式之间平衡持续变化的动态,导致所述分子逐步和可控的从该复合物释放。

[0007] 由于它们具有形成这样的复合物的特殊能力,环糊精广泛应用于制药、化妆品和食物领域以及洗涤剂产品领域。

[0008] 多亏了市售的多种衍生和功能化的环糊精,引入具体的取代基可适当的改性它们的特征,根据具体情况可升高或降低它们在水中的溶解度、复合能力、溶解效率、化学稳定性等等,已进一步延伸了环糊精可能的应用。

[0009] 现在,由于它们的生物可降解性、无毒性、以及应用多样性,环糊精代表了一组重要的纺织助剂。

[0010] 包括含环糊精的、且能以可控方式复合和释放如药物、信息素、化妆品物质、香水等活性成分的纺织纤维基材(具体为纤维和织物)已是文献所熟知的,且用于制备它们的不同方法也是熟知的。

[0011] 因此例如,已知一种将环糊精包括进纤维或基于纤维材料的方法,其包括在150至220°C的范围中加热,将环糊精或相关复合物、聚羧酸、聚羧酸酐以及最后催化剂的固体混合物应用至一材料或纤维上(WO-A-00/47811)。

[0012] 尽管这个方法容易实现,但它的缺点是负面影响被处理织物的柔软性和弹性。此外,这样的方法只可应用于其纤维能抵抗这些温度或不进行降解现象的支撑体。

[0013] 德国专利申请DE-A-19810951提供了通过作为桥梁的聚合物链将环糊精粘合至纤维。该方法的缺点是限制了将环糊精应用于自身能与所述聚合物链粘合的材料或纤维。此外,这样的聚合物链与所述环糊精的官能团可能发生相互作用,可通过中和和改变它们粘合和包括所述活性成分的能力,因此改变它们复合分子的效率。

[0014] 意大利专利申请VR2001A000114讲述了一种用于制备包括含环糊精的基材的方

法,该基材可以可控的方式吸附和释放所述活性成分。虽然这个方法使用了环糊精可包含进入聚合物基质且与后者、基材一起创建新固体结构的能力,但它不是没有缺点。实际上它的应用仅限于具有这些特征的聚合物基质。此外,该聚合物基质可与所述环糊精的官能团相互作用,因此降低了它们粘合和包括所述活性成分的能力。

[0015] 已被证明可以以物理或化学方法,通过使用具有烷基链或其他疏水性取代基的环糊精将环糊精固定至合成的或天然的纤维(DE-A-4035378)。因为环糊精自身外面具有亲水性性质的事实,所述链运动进入纤维但环糊精仍然留在所述纤维的表面。此外,可通过环糊精的官能团与纤维的官能团反应化学固定环糊精。例如,如果环糊精具有酸基,那么与酸染料类似,可将它固定在聚酰亚胺纤维上。对于羊毛纤维上的锚定,环糊精与一适当的反应性基团一起使用。

[0016] 此外,还描述了用表氯醇作为交联剂将环糊精固定在纤维素纤维上(美国专利4,357,468)。但是,描述的环糊精固定的例子总是在包含反应性官能团的纺织材料上进行的。聚丙烯的情况非常不同,因为没有反应性或带电官能团,非常难以建立相互作用的形式。很少的例子涉及将环糊精固定至这样的织物,其中有基于电子束或微波辐射技术的方法(勒肖特(Le Thuaut),1999;米拉本蒂尼(Mirabedini)等,2004)。

[0017] 已知技术的另一问题是所述功能化对洗涤的抵抗,可能会损失所述织物本来的质量,而这只在真正存在环糊精化学固定的情况下或至少当所述环糊精与所述织物的相互作用是在相当极端的温度和/或pH条件下实施的时才被要求权利保护。

[0018] 本发明的目的和主题内容

[0019] 本发明的目的是提供一种用于不同类型织物(不取决于织物性质)的粘合剂,从而可在织物上负载环糊精或它们的衍生物,这解决了已知技术的问题并克服了已知技术的缺点。实际上,本发明的优点包括所述粘合剂可有助于环糊精与包括聚丙烯的不同类型织物的相互作用的事实。本发明的另一优点包括所述粘合剂允许粘合多种类型的环糊精,没有像熟知技术那样将它自身仅限于一种类型。

[0020] 本发明的另一具体目的是提供一种制备能吸附和释放活性成分的织物的方法,且所述织物是可再次负载的并因此允许多次重复吸附和释放活性成分的操作。

[0021] 本发明的方法的优点是可用相当温和的反应条件来功能化所述织物,因此不会改性其本来的性质但至少有助于所述功能化对洗涤有更久的抵抗。

[0022] 本发明的另一具体目的是织物,所述织物用本发明的方法制备、易于负载活性成分或具有不同性质和作用的其他物质且随时间逐渐释放它们。

[0023] 本发明的另一具体目的是织物,所述织物是本发明的目的,负载了所述活性成分。

[0024] 本发明的主题内容是用于将环糊精粘附至织物的粘合剂组合物,其特征在于所述粘合剂是液体混合物,所述液体混合物包括占所述液体混合物重量百分数0.8和1.2之间的氨基磺酸、占所述液体混合物重量百分数1.2和1.6之间的氨基磺酸铵、以及占所述液体混合物重量百分数2.8和3.2之间的硫酸铵。

[0025] 优选的,根据本发明,所述氨基磺酸以占所述整体混合物重量百分数0.9和1.1之间存在、所述氨基磺酸铵以占所述整体混合物重量百分数1.3和1.5之间存在、以及所述硫酸铵以占所述整体混合物重量百分数2.9和3.1之间存在。

[0026] 优选的,根据本发明,所述氨基磺酸以占所述整体混合物重量百分数基本上等于

1.0 存在、所述氨基磺酸铵以占所述整体混合物重量百分数基本上等于 1.5 存在、以及所述硫酸铵以占所述整体混合物重量百分数基本上等于 3.0 存在。

[0027] 优选的,根据本发明,所述混合物包含水作为溶剂。

[0028] 优选的,根据本发明,所述液体混合物包括由氨基磺酸、氨基磺酸铵和硫酸铵组成的酸和盐。

[0029] 本发明的具体主题内容是一种制备能吸附和释放活性成分的织物的方法,其特征在于,所述方法使用粘合剂和至少一种环糊精和 / 或其衍生物,所述粘合剂是如权利要求 1 至 5 任一项所定义的粘合剂,且所述方法的特征还在于包括以下步骤:

[0030] A. 将所述织物放入浴中,所述织物 / 粘合剂的重量 / 体积比不大于 1/10 且温度范围为 30–80°C ;

[0031] B. 将至少一种环糊精和 / 或其衍生物放入浴中,并将这样的混合物在与步骤 A 相同的温度下持续搅拌 60 分钟以上的时间;

[0032] C. 排出所述浴并用冷水冲洗所述织物;

[0033] 所述时间和温度取决于组成所述织物的纤维组成以及所述环糊精的类型。

[0034] 优选的,根据本发明,所述织物 / 粘合剂的重量 / 体积在 1/10 和 1/15 之间。

[0035] 优选的,根据本发明,所述温度在 60 和 80°C 之间,更优选的在 65 和 75°C 之间。

[0036] 优选的,根据本发明,至少一种环糊精和 / 或其衍生物以 20 和 40% 之间的浓度存在于合适的溶剂中,更优选的为 25 和 35% 之间,所述合适的溶剂例如是二甲亚砜。

[0037] 优选的,根据本发明,在步骤 B 中的所述时间为 60 和 120 分钟之间,优选的为 80 和 100 分钟之间。

[0038] 优选的,根据本发明,在步骤 B 中的所述温度等于或大于 50°C。

[0039] 本发明的具体主题内容是适于吸附和释放活性成分的织物,其特征在于,所述织物是利用本发明的主题内容定义的粘合剂,以及执行如本发明所定义的方法步骤制备的。

[0040] 本发明的具体主题内容是具有易于以逐渐和可控的方式释放的活性成分的织物,其特征在于,所述织物是根据本发明主题内容的织物,用下面的任一方法处理:

[0041] - 室温下将所述活性成分放入浴,并在轻微搅拌下将其在浴中维持不短于 30 分钟的时间段,然后干燥;或者

[0042] - 将具有所述活性成分的溶液雾化至所述织物上,等待几分钟以使其吸附。

[0043] 本发明的具体主题内容是将根据本发明主题内容的所述织物用于活性成分可控释放的应用。

[0044] 优选的,根据本发明,所述应用是活性成分的真皮内可控释放。

[0045] 本发明将参考一些优选的实施方式进行描述,只是说明性的而非限定性的。

[0046] 本发明的粘合剂用于预处理所述织物。

[0047] 一旦被处理,所述粘合剂自身仍然留在所述织物上,有助于与环糊精的相互作用,因此使其以持久的方式结合至所述织物。

[0048] 所述环糊精依次能吸附以后将以逐渐和可控的方式释放的活性成分。

[0049] 这样的织物一旦被用过后,可洗涤和通过简单的浴再次负载所述活性成分。所述再次负载过程可重复许多次,因为所述织物在洗涤后仍然是功能化的,因为所述粘合剂和所述环糊精仍然在所述织物上的事实。

[0050] 根据本发明，“粘合剂”是指自身能粘合至所述织物、有助于所述织物与所述环糊精的相互作用、且自身能与所述环糊精相互作用的所有物质。涉及的相互作用力可以是范德华力(Van Deer Waals)、静电力、离子键、氢键、共价键。

[0051] 根据一具体的实施方式，所述粘合剂主要但不排它的由无机铵盐和无机酸的混合物组成。

[0052] 据发明人所知，这样的物质本身不适于用作粘合剂，但它们可作为所述织物的软化剂，赋予其弱亲水性性质以及有助于将所述环糊精俘获在所述织物网眼中。

[0053] 总是根据本发明的一具体实施方式，这样的软化效应与浴温度的软化效应联用以固定所述粘合剂，从而最大化环糊精与所述织物的相互作用以使环糊精长时间保留结合至所述织物。

[0054] 根据本发明，可用的环糊精可以是天然的和衍生的，中性的和阳离子的或阴离子的，聚合的和功能化的，本身或作为其混合物。

[0055] 在一具体的实施方式中，使用了功能化的 β -环糊精的衍生物。

[0056] 根据本发明，可负载的物质可有不同的性质，例如药物、信息素、集成子(integrators)、美容物质、香水、精油；也可包括驱虫物质、杀菌剂；所述织物还可具有防雾功能。因此，所述织物可同时用于真皮内目的或其他目的。

[0057] 在本发明中，下面的被认为是纺织物：织物、无纺织物、有缝或无缝管状织物、毡、填絮、顶蓬、纱线、服装、内衬、聚合物支撑件、聚氨酯膜。

[0058] 根据本发明，应用的所述方法可应用于转臂、喷射印染机、普通印染机、洗涤篮、且可整合进入染色、吹扫、漂白、填绒等过程。用于制备功能化的和负载的纺织物的方法包括下面的 3 步骤：

[0059] 在第一步骤中包括将所述粘合剂固定至所述纤维，在适当温度值下，以适当的重量纺织物 / 浴比例将所述纺织物与粘合剂一起插入机器。

[0060] 在第二步骤中包括固定所述环糊精，在持续搅拌适当时间间隔和合适的温度值下将所述环糊精插入浴中，所述时间间隔和温度值是组成所述纺织物的纤维组成以及所用环糊精的类型的函数。该步骤结束时，排出所述浴并在冷水中执行冲洗。

[0061] 第三步骤提供在所述纺织物中引入活性成分，根据下面 2 种不同的可选的技术：

[0062] - 室温下将活性成分插入浴中并轻微搅拌合适时间，然后干燥；

[0063] - 将所述活性成分溶液喷雾至所述纺织物上，等待几分钟以使其吸附。

[0064] 具体实施方式的描述

[0065] 下面，说明性而非限定性的描述本发明的一具体实施方式。

[0066] 根据本发明的方法，通过将它们同时插入机器将所述粘合剂固定至所述纺织物，纺织物 / 粘合剂的重量 / 体积比例为 1/10 且温度值为 70°C（所述温度应等于或大于 30°C，优选的等于或大于 50°，且在任何情况下都不得超过 100°C，优选的低于 80°C）。

[0067] 根据本具体实施方式，所述粘合剂由液体混合物组成，所述液体混合物包括溶剂（方便的为水，或甚至例如二甲亚砜）以及：氨基磺酸、氨基磺酸铵以及硫酸铵，其重量比例为 1:1.5:3。

[0068] 在本发明的描述中，通过 X:Y:Z 来表示相同混合物中 3 主要组分占整体混合物的重量百分数，即，氨基磺酸占整体混合物的重量百分数等于(约) X、氨基磺酸铵占整体混合

物的重量百分数等于(约)Y、以及硫酸铵占整体混合物的重量百分数等于(约)Z。如果这些百分数在一范围内变化,将使用综合标注 $X_1-X_2:Y_1-Y_2:Z_1-Z_2$, 因此,氨基磺酸占整体混合物的重量百分数在(约) X_1 和(约) X_2 之间、氨基磺酸铵占整体混合物的重量百分数在(约) Y_1 和(约) Y_2 之间、以及硫酸铵占整体混合物的重量百分数在(约) Z_1 和(约) Z_2 之间。

[0069] 仍然根据本具体实施方式,所述纺织物由 90% 的聚丙烯和 10% 的弹性体一起组成。

[0070] 该情况使用的溶液是二甲亚砜。

[0071] 然后,通过在 70°C 的温度下持续搅拌 90 分钟的时间段将环糊精引入浴中,固定所述环糊精,然后在冷水中洗涤。

[0072] 在本具体的实施方式中,使用了 β -环糊精的烷基衍生物。

[0073] 之后,所述纺织物的功能化完成,通过室温下将活性成分插入浴中并轻微搅拌 40 分钟,然后干燥,引入将被释放的活性成分。

[0074] 一般的,浴的时间段可根据纤维和所要取得的结果而变化。

[0075] 在本实施方式中,将集成子的混合物用作所述纺织物可再次负载的可能物质的模型。

[0076] 根据本实施方式,进行了测试以评估所述纺织物功能化的有效容量。

[0077] 还进行了测试以评估根据本发明功能化的纺织物对所述集成子混合物的加料容量。

[0078] 此外,还进行了测试以评估所述纺织物在多次洗涤后维持功能化的容量,并因此验证所述纺织物再次加料的有效容量。

[0079] 下面的表格总结了重复三次测试得到的结果,表达为每一组分仍然与所述纺织物结合的量与其初始引入量相比的百分数。

[0080]

所述纺织物功能化容量的评估	
结合至所述纺织物的粘合剂	29.0±3%
结合至所述纺织物的环糊精	6.4±0, 6%
根据本发明功能化的纺织物加料容量的评估	
结合至根据本发明功能化的纺织物的集成子	74.8±1, 7%
所述纺织物维持用于再次负载的功能化的容量的评估	
在第一次洗涤后仍然结合至所述纺织物的环糊精	3.9±0, 8%
在第一次洗涤、再次负载后结合至功能化的所述纺织物的集成子	75.2±1, 2%
在 3 次洗涤后仍然结合至所述纺织物的环糊精	3.1±0, 2%
在 3 次洗涤、再次负载后结合至功能化的所述纺织物的集成子	74.5±1, 1%

[0081] 第一次洗涤后环糊精降低,是因为在插入步骤中仍然留在表面的所述环糊精被消除,且在洗涤中几乎全部被消除。

[0082] 结果表明,粘合剂容量允许在相当温和条件下的纺织物功能化。

[0083] 结果还表明了根据本发明功能化的所述纺织物的高加料容量。事实上,它可以粘合引入浴中的约 75% 的集成子混合物。

[0084] 还已表明所述纺织物甚至在洗涤后仍维持高水平功能化的容量。实际上,在第一次洗涤后,再次负载后在所述纺织物表面的集成子数量总是约为 75%。

[0085] 此外,在第三次洗涤后,仍然粘合至所述织物的环糊精数量允许再次负载额外的集成子。

[0086] 因此,根据之前描述的实施方式,可正确的将根据本发明功能化的所述织物定义为具有逐渐释放活性成分的纺织物,且可在家庭环境中再次负载。

[0087] 其他实施方式详述

[0088] 下面列出的所有纤维都以 100%与 5%的弹性体一起检测,得到相同的结果。所述粘合剂组合物与之前的实施方式相似,只改变了重量比例。涉及环糊精应用的温度和应用时间,参见前面的实施例。

[0089] 羊毛:粘合剂组合物 0.8:1.6:3.1;温度 65℃;应用时间 60 分钟。

[0090] 棉:粘合剂组合物 1:1.4:3.1;温度 65℃;应用时间 60 分钟。

[0091] 尼龙(Nylon):粘合剂组合物 1:1.5:3;温度 70℃;应用时间 90 分钟。

[0092] 聚酯:粘合剂组合物 1:1.3:3.2;温度 80℃;应用时间 120 分钟。

[0093] 粘胶纤维:粘合剂组合物 1.2:1.2:2.8;温度 60℃;应用时间 60 分钟。

[0094] 腈纶/莱卡:粘合剂组合物 1.1:1.2:2.8;温度 70℃;应用时间 70 分钟。

[0095] 此类实施提供了可与聚丙烯(在实验室中通过有色试剂演示)相比的功能性结果,因为所述粘合剂自身可粘合至具有前述组成变化和在功能性范围内的所有纤维。

[0096] 本发明的应用领域可以是:纺织物、制药、化妆品、兽医、农业、航海、建筑和家具工业,鞋子和衣服制造业、反事故工业。

[0097] 前面已描述了优选的实施方式,但是,本领域技术人员可以在不偏离所附权利要求所限定的相关保护范围的情况下对本发明进行修改。