



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103524652 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 22

(21) 申请号 201310460988. 5

C08F 120/58(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 09. 30

A01N 33/12(2006. 01)

(71) 申请人 江南大学

A01P 1/00(2006. 01)

地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道
1800 号

D06M 101/06(2006. 01)

(72) 发明人 任学宏 刘颖 刘殷

(74) 专利代理机构 无锡华源专利事务所(普通
合伙) 32228

代理人 冯智文

(51) Int. Cl.

C08F 120/60(2006. 01)

C08F 8/20(2006. 01)

D06M 15/285(2006. 01)

D06M 15/356(2006. 01)

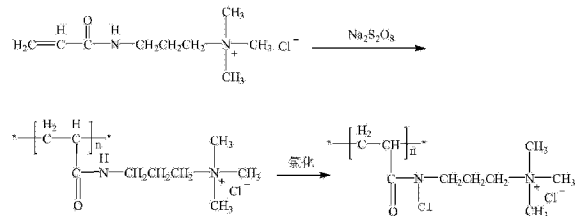
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂及其制备方法和应用

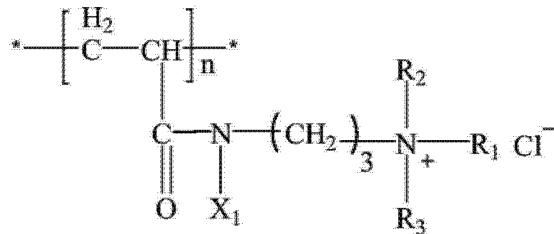
(57) 摘要

本发明公开一种含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂及其制备方法和应用。该化合物为式(I)所示结构的化合物;制备方法为:以3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵为单体反应原料,以过硫酸钠为引发剂,以水为溶剂进行反应,除去产物溶液中的溶剂,提纯、干燥,得前驱体,经卤化,过滤、烘干,得抗菌剂成品;在纺织品抗菌整理上的应用:将纺织品置于去离子水中浸泡,再置于抗菌剂前驱体溶液中,然后浸泡于同浓度聚合阴离子溶液中,洗涤,烘干后即完成1次组装,重复上述方法,共组装5~20次,卤化后即得抗菌织物。本发明抗菌性能优越,无甲醛释放,安全无毒,将本发明抗菌剂应用于纺织品抗菌整理,所制得抗菌棉织物具有良好的抗菌性能,抗菌效率高。



CN 103524652 A

1. 一种含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂,其特征在于为式(I)所示结构的化合物:



(I)

式中, R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立地选自 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基;

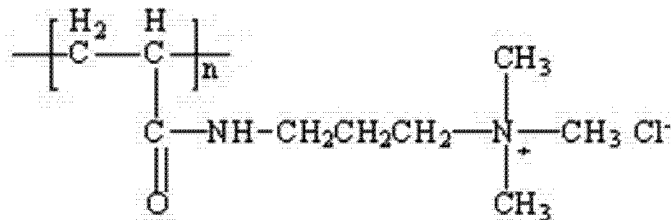
X_1 选自氯或溴;

n 为聚合度。

2. 权利要求 1 所述含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂的制备方法,其特征在于:以 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵为单体反应原料,以过硫酸钠为引发剂,以水为溶剂,通入氮气,于 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 下进行自由基反应 $8 \sim 12\text{h}$;反应结束,减压蒸馏除去产物溶液中的溶剂,提纯、干燥,得卤胺类聚合物抗菌剂前驱体;将该前驱体溶解于次氯酸钠、次氯酸钙或次溴酸钠溶液中,于室温反应 1h ,过滤、烘干,得卤胺类聚合物抗菌剂成品。

3. 如权利要求 2 所述含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵与过硫酸钠的摩尔比为 $100:1$ 。

4. 如权利要求 2 所述含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述卤胺类抗菌剂前驱体为式(II)所示结构的化合物:



(II)

式中, n 为聚合度。

5. 如权利要求 2 所述含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述次氯酸钠、次氯酸钙或次溴酸钠溶液的质量百分浓度为 $1 \sim 5\%$ 。

6. 权利要求 1 所述含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用,其特征在于:将待处理纺织品置于去离子水中浸泡 $1 \sim 3\text{h}$ 后取出,再置于浓度为 $50 \sim 100\text{mg/mL}$ 的卤胺类聚合物抗菌剂前驱体溶液中浸泡 $10 \sim 30\text{min}$,取出后用去离子水洗涤,烘干,然后浸泡于同浓度的聚合阴离子溶液中 $10 \sim 30\text{min}$,取出后用去离子水洗涤,烘干后即完成 1 次组装,重复上述方法,共组装 $5 \sim 20$ 次,所述聚合阴离子溶液的选自聚 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸或聚苯乙烯磺酸钠;最后经卤化反应制得抗菌织物。

7. 如权利要求 6 所述含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应

用,其特征在于:所述卤胺类聚合物抗菌剂前驱体的用量为所述待处理纺织品重量的 50 ~ 200%。

8. 如权利要求 6 所述含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用,其特征在于:所述卤化反应的的反应液为含有活性卤素的溶液,包括次氯酸钠、次氯酸钙或次溴酸钠溶液,其质量百分浓度为 1 ~ 10%。

9. 如权利要求 6 所述含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用,其特征在于所述聚 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸合成方法如下:以 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸为单体反应原料,以过硫酸钠为引发剂,以水为溶剂,通入氮气,于 60 ~ 80℃ 下进行自由基反应 5 ~ 12h, 反应结束,减压蒸馏去除产物溶液中的溶剂、提纯、干燥,即得,所述 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸与引发剂过硫酸钠两者的摩尔比为 100:1。

10. 如权利要求 7 所述含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用,其特征在于:所述卤胺类聚合物抗菌剂前驱体的用量为所述待处理纺织品重量的 100 ~ 160%。

一种含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于卤胺类抗菌剂合成技术领域,具体涉及一种含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂、制备方法及其在纺织品抗菌涂层整理上的应用。

背景技术

[0002] 人类生存环境中存在大量致病致霉微生物,而棉、麻等纺织物能为这些有害微生物的滋生和繁殖提供营养物质,因此,对纺织材料进行抗菌整理,使其具有良好的抑菌抗菌功能显得尤为重要。

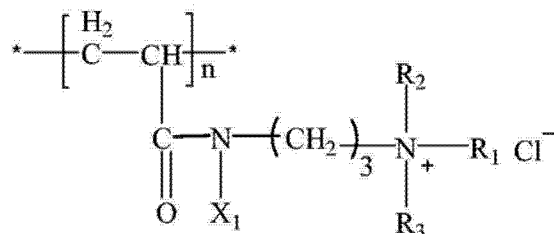
[0003] 目前常见的织物抗菌剂主要包括无机抗菌剂、有机抗菌剂、天然抗菌剂以及高分子类抗菌剂等,但这些抗菌剂菌存在一定缺点,比如抗菌能力弱、杀菌速度慢、价格较昂贵、会产生对人体有害的毒副产物等。近二十年来,美国奥本大学的 Worley 教授和加州大学的 Gang Sun 教授开发出一类新型卤胺类抗菌剂,具有杀菌速率快,抗菌性能持久、可再生,对人体和环境无负面影响等优点,并在近几年得到迅速发展。

[0004] 然而,上述卤胺类抗菌剂在实际应用中也存在一些问题:合成原料昂贵;合成反应温度高,条件较为苛刻;部分合成中间/终产物水溶性差,使用过程中需加入有机溶剂助溶,限制了工业应用;部分氯胺类抗菌剂以 N-羟甲基为活性基团,在使用过程中仍存在甲醛释放问题。综合考虑目前已有的各种用于抗菌整理的卤胺类抗菌剂存在的问题,开发一款综合性能优越的新型卤胺类抗菌剂十分有必要。

发明内容

[0005] 针对现有卤胺类抗菌剂存在各方面缺点,本发明的目的之一在于提供一种抗菌性能优越,无甲醛释放,安全无毒的含季铵盐基团的卤胺类聚合物抗菌剂,该抗菌剂为式(I)所示结构的化合物:

[0006]



[0007]

(I)

[0008] 式中, R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立地选自 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基;

[0009] X_1 选自氯或溴;

[0010] n 为聚合度。

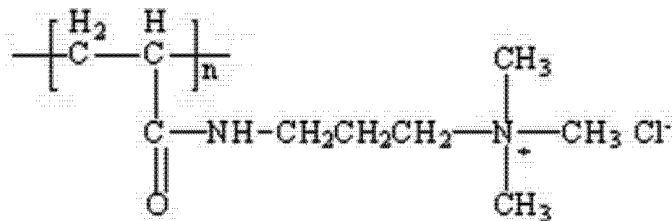
[0011] 本发明的另一目的在于提供一种上述卤胺类聚合物抗菌剂的制备方法,以 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵为单体反应原料,以过硫酸钠为引发剂,以水为溶剂,通入氮气,于 60 ~ 80°C 下进行自由基反应 8 ~ 12h;反应结束,减压蒸馏除去产物溶液中的溶剂,提纯、干燥,得卤胺类聚合物抗菌剂前驱体;将该前驱体溶解于次氯酸钠、次氯酸钙或次溴酸钠溶液中,于室温反应 1h,过滤、烘干,得卤胺类聚合物抗菌剂成品。

[0012] 其进一步的技术方案为:

[0013] 所述 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵与过硫酸钠的摩尔比为 100:1。

[0014] 所述卤胺类抗菌剂前驱体为式(II)所示结构的化合物:

[0015]



(II)

[0016] 式中, n 为聚合度。

[0017] 所述次氯酸钠、次氯酸钙或次溴酸钠溶液的质量百分浓度为 1 ~ 5%。

[0018] 本发明的的再一目的在于提供上述卤胺类聚合物抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用,将待处理纺织品置于去离子水中浸泡 1 ~ 3h 后取出,再置于浓度为 50 ~ 100mg/mL 的卤胺类聚合物抗菌剂前驱体溶液中浸泡 10 ~ 30min,取出后用去离子水洗涤,烘干,然后浸泡于同浓度的聚合阴离子溶液中 10 ~ 30min,取出后用去离子水洗涤,烘干后即完成 1 次组装,重复上述方法,共组装 5 ~ 20 次,所述聚合阴离子溶液的选自聚 2-丙烯酰胺 -2-甲基丙磺酸或聚苯乙烯磺酸钠;最后经卤化反应制得抗菌织物。

[0019] 所述卤胺类聚合物抗菌剂前驱体的用量为所述待处理纺织品重量的 50 ~ 200%,优选为 100 ~ 160%。

[0020] 所述卤化反应的的反应液为含有活性卤素的溶液,包括次氯酸钠、次氯酸钙或次溴酸钠溶液,其质量百分浓度为 1 ~ 10%。

[0021] 所述聚 2-丙烯酰胺 -2-甲基丙磺酸合成方法如下:以 2-丙烯酰胺 -2-甲基丙磺酸为单体反应原料,以过硫酸钠为引发剂,以水为溶剂,通入氮气,于 60 ~ 80°C 下进行自由基反应 5 ~ 12h,反应结束,减压蒸馏去除产物溶液中的溶剂、提纯、干燥,即得,所述 2-丙烯酰胺 -2-甲基丙磺酸与引发剂过硫酸钠两者的摩尔比为 100:1。

[0022] 本发明卤胺类聚合物抗菌剂还可用于合成纤维、活性炭、涂料、橡胶、硅胶、金属氧化物或硅藻土等材料的抗菌整理。

[0023] 本发明具有如下有益技术效果:

[0024] 本发明选用含有季铵盐基团的烯烴类化合物——3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵为原料,以过硫酸钠为引发剂进行自由基引发聚合反应,制备出具有一定聚合度的卤胺类抗菌剂前驱体聚 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵,再与次氯酸钠 / 次氯酸钙 / 次溴酸钠反应生成卤胺类聚合物抗菌剂聚 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵,该抗菌剂每个重复单

元含有一个季铵基团和一个抗菌官能团,可通过静电组装方式组装至含有负电性的纤维织物上,因此赋予织物优越的抗菌性能。

[0025] 与现有卤胺类抗菌剂及制备工艺相比,本发明具有如下优点:

[0026] 1. 选合成原料廉价易得,生产成本低;

[0027] 2. 合成反应条件温和,反应时间短,工艺操作简单;

[0028] 3. 抗菌剂及其前驱体在合成和使用过程中无甲醛释放,安全无毒,对人体和环境无害;

[0029] 4. 中间产物前驱体和终产物抗菌剂均具有很好的水溶性,使用过程中无需加入有机溶剂助溶,安全方便;

[0030] 5. 由本发明抗菌剂进行抗菌整理制得的纺织品具有优异的抗菌性能,杀菌速率快,抗菌效率高,其活性氯含量可达 0.40%,在 30min 内对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到 100%,在 30min 内对大肠杆菌 O157:H7 的抗菌率达到 99.73%。

附图说明

[0031] 图 1 为本发明实施例 1 中卤胺类聚合物抗菌剂前驱体以及卤胺类聚合物抗菌剂的合成路线图。

[0032] 图 2 为本发明实施例 1 中卤胺类聚合物抗菌剂杀菌和抗菌性能再生原理示意图。

具体实施方式

[0033] 以下结合附图,并通过实施例对本发明进行具体说明。

[0034] 如图 1 所示,单体 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵在过硫酸钠引发下产生自由基,并进一步链增长,生成具有一定聚合度(聚合度随机)的卤胺类聚合物抗菌剂前驱体聚 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵,最后经氯化反应,在该前驱体上引入氧化性氯原子,生成具有抗菌性能的卤胺类聚合物抗菌剂聚 3-丙烯酰氯基丙基三甲基氯化铵。

[0035] 如图 2 所示,一方面,纺织品纤维上的卤胺类聚合物抗菌剂通过氯原子发挥抗菌功效,另一方面,由于杀菌而消耗掉的氯原子可由含活性氯的溶液补充得以再生。

[0036] 卤胺类聚合物抗菌剂及其前驱体合成实施例

[0037] 实施例 1

[0038] 称取 27.56g70~80%的 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵于三口烧瓶中,加入 150mL 水,然后加入 0.12g 过硫酸钠,通入氮气 30min 后,升温至 80℃,反应 8h;反应结束后,通过减压蒸馏去除产物溶液中的水,将所得溶质用乙醇纯化,将获得的产物在 60℃,0.2MPa 的条件下置于真空干燥箱中干燥 12h,得到卤胺化合物前驱体聚 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵;将该前驱体溶解于质量百分浓度为 1%的次氯酸钠溶液中,于室温静置反应 1h,反应结束,按照常规操作方法进行过滤、干燥,得到卤胺类聚合物抗菌剂成品聚 3-丙烯酰氯基丙基三甲基氯化铵。

[0039] 实施例 2

[0040] 称取 27.56g70~80%的 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵于三口烧瓶中,加入 150mL 水,然后加入 0.12g 过硫酸钠,通入氮气 30min 后,升温至 60℃,反应 12h;反应结束后,通过减压蒸馏去除产物溶液中的水,将所得溶质用乙醇纯化,将获得的产物在 60℃,

0.2MPa 的条件下置于真空干燥箱中干燥 12h, 得到卤胺化合物前驱体聚 3- 丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵 ; 将该前驱体溶解于质量百分浓度为 5% 的次氯酸钠溶液中, 于室温静置反应 1h, 反应结束, 按照常规操作方法进行过滤、干燥, 得到卤胺类聚合物抗菌剂成品 3- 丙烯酰氯基丙基三甲基氯化铵。

[0041] 卤胺类聚合物抗菌剂应用实施例

[0042] 应用实施例 1

[0043] 称取 8.0g 实施例 1 中所制得卤胺类聚合物抗菌剂前驱体聚 3- 丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵溶于 100mL 水中, 搅拌使其完全溶解, 配置成阳离子卤胺类整理液 ; 再将 8.0g 聚 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸溶解于 100mL 水中, 用 10% 的 NaOH 溶液调 pH 至中性, 搅拌均匀, 制备成阴离子卤胺类整理液 ; 将 5g 待处理棉织物 (购自浙江冠东印染服饰有限公司) 置于去离子水中浸泡 1h 后取出, 再置于阳离子卤胺类整理液中浸泡 10min, 取出后在去离子水中洗涤 5min, 烘干 ; 然后将棉织物置于阴离子卤胺类整理液中, 浸渍 10min, 取出后在去离子水中洗涤 5min, 烘干后完成 1 次组装, 重复上述方法, 组装 5 次 ; 将烘干后的棉织物浸泡于质量百分浓度为 1% 的次氯酸钠溶液中, 1h 后取出该棉织物, 于 45℃ 在烘干机中烘干 2h, 制得抗菌棉织物。用碘量法测定该抗菌棉织物的活性氯含量, 其含氯量为 0.35%。

[0044] 上述聚 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸制备方法如下 : 以 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸为单体反应原料, 以过硫酸钠为引发剂, 以水为溶剂, 通入氮气, 于 60℃ 下进行自由基反应 12h, 反应结束, 减压蒸馏去除产物溶液中的溶剂、提纯、干燥, 即得, 所述 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸与引发剂过硫酸钠两者的摩尔比为 100:1。

[0045] 应用实施例 2

[0046] 称取 8.0g 实施例 2 中所制得卤胺类抗菌剂前驱体聚 3- 丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵于 100mL 水中, 搅拌使其完全溶解, 配置成阳离子卤胺类整理液 ; 再将 8.0g 聚苯乙烯磺酸钠溶解于 100mL 水中, 搅拌均匀, 制备成阴离子整理液 ; 将 8.0g 待处理棉织物 (同上) 在去离子水中浸泡 3h 后取出, 再置于阳离子卤胺类整理液中浸泡 30min, 取出后在去离子水中洗涤 5min, 烘干 ; 然后将棉织物置于阴离子整理液中浸泡 30min, 取出后在去离子水中洗涤 5min, 烘干后完成 1 次抗菌剂组装, 重复上述方法, 组装 5 次 ; 将烘干后的棉织物浸泡于质量百分浓度为 10% 的次氯酸钙溶液中, 1h 后取出该棉织物, 于 45℃ 在烘干机中烘干 2h, 制得抗菌棉织物。用碘量法测定该抗菌棉织物的活性氯含量, 其含氯量为 0.40%。

[0047] 纺织品抗菌性能测试

[0048] 根据修正 AATCC100-1999 抗菌性能测试标准所述方法进行测试。

[0049] 取应用实施例 1 中相同棉织物三份, 第一份不做任何处理 (空白棉布); 第二份按照应用实施例 1 所述方法进行抗菌整理 (测试样品), 第三份处理方法同第二份, 但不进行氯化处理 (空白样品); 接种细菌为金黄色葡萄球菌和大肠杆菌 0157:H7, 测试结果分别参见表 1 和表 2。

[0050] 表 1 抗菌纺织品对金黄色葡萄球菌的抗菌性能

[0051]

	接触时间 (min)	减少百分数 (%)
空白棉布	30	41.71
空白样品	1	78.56
	5	82.58
	10	83.92
	30	91.63
测试样品	1	76.55
	5	77.89
	10	98.46
	30	100

[0052] 注：金黄色葡萄球菌的接种浓度： 1.00×10^6 cfu。

[0053] 表 2 抗菌纺织品对大肠杆菌 O157:H7 的抗菌性能

[0054]

	接触时间 (min)	减少百分数 (%)
空白棉 布	30	0.74
空白样 品	1	13.15
	5	18.11
	10	30.52
	30	33
测试样 品	1	55.33
	5	67.74
	10	76.67
	30	99.73

[0055] 注：大肠杆菌 0157 :H7 的接种浓度： 2.70×10^6 cfu。

[0056] 表 1 和表 2 的测试数据表明，将本发明抗菌剂应用于纺织品抗菌整理，所制得抗菌棉织物具有良好的抗菌性能，抗菌效率高；与接种细菌接触后，在 30min 内对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到 100%，在 30min 内对大肠杆菌 0157 :H7 的抗菌率达到 99.73%。

[0057] 以上实施例和应用实施例所涉及原料和试剂均为市售产品，所使用生产设备均为本领域常规设备，其中，金黄色葡萄球菌和大肠杆菌 0157 :H7 购自美国模式培养物集存库 (ATCC)。

[0058] 上所述的仅是本发明的优选实施方式，本发明不限于以上实施例。可以理解，本领域技术人员在不脱离本发明的精神和构思的前提下直接导出或联想到的其他改进和变化，均应认为包含在本发明的保护范围之内。

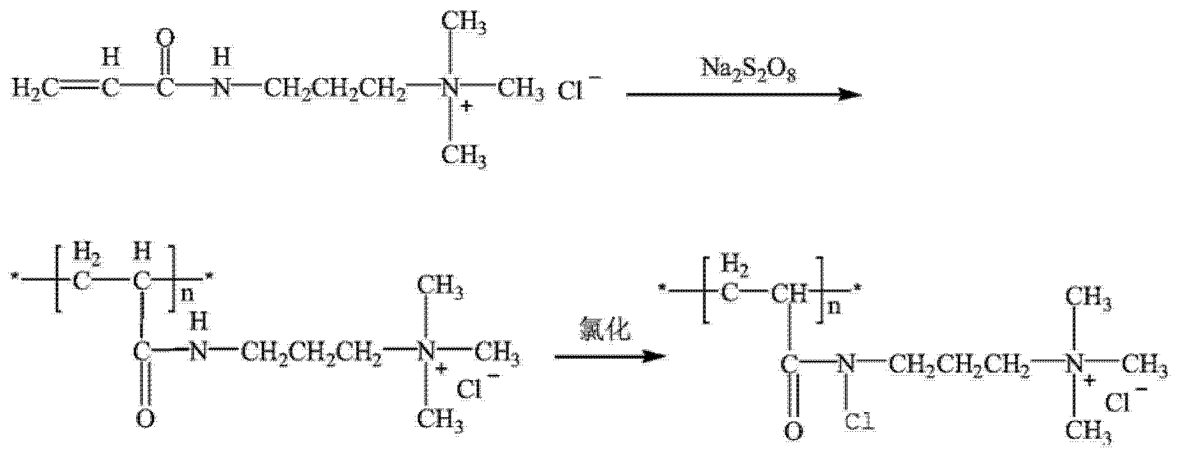


图 1

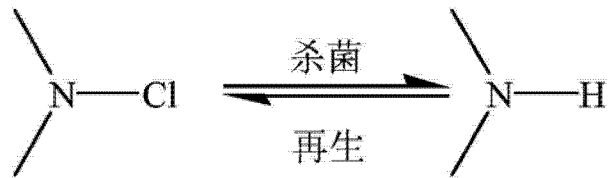


图 2