



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92100635.7

[51] Int.Cl<sup>5</sup>  
C07D211/14

(43) 公开日 1992年11月4日

[22]申请日 92.1.3

[30]优先权

[32]P1.1.3 [33]US [31]637,085

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 萨姆尔·E·舍巴 拉叶·J·美塔

阿·迟-彤·舒

马格特·M·宝尔思-戴尼斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部

代理人 李 瑛

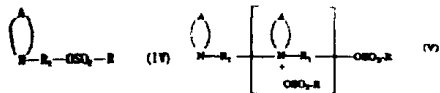
A01N 43/40

说明书页数: 24 附图页数:

[54]发明名称 抗微生物的聚合季铵盐

[57]摘要

本发明一方面涉及一些化合物,使用它们的方法,含有上述化合物的组合物,以及上述组合物的用途。下述公开的内容显示出,这些目的和其它方面的获得,一方面是通过本发明含有式(IV)的化合物,其中R, A和R<sub>1</sub>的定义详见说明书。本发明另一方面涉及本发明含有式(V)的聚合物。



<20>

# 权 利 要 求 书

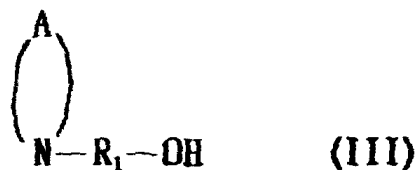
## 1、具有下式的单醇



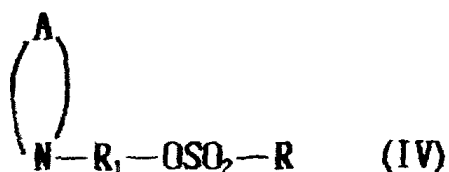
其中 $R_1 = -(CH_2)_m-$ ,  $-(CH_2CH_2-O)_n-CH_2CH_2-$ , 或  $-(CH_2CH_2CH_2-O)_n-CH_2CH_2CH_2-$ ; 其中 $m=7$ 到 $24$ ,  $n=1$ 到 $10$ ; 且其中 $X=Br, Cl$ 或 $OSO_2R$ , 其中 $R$ 是烷基, 环烷基, 芳基, 取代芳基, 在芳基部分被任意取代的烷基芳基或在芳基部分被任意取代的芳基烷基,  $R$ 具有至多 $20$ 个碳原子, 且可以是任意的支链, 与过量摩尔的下式的仲环胺



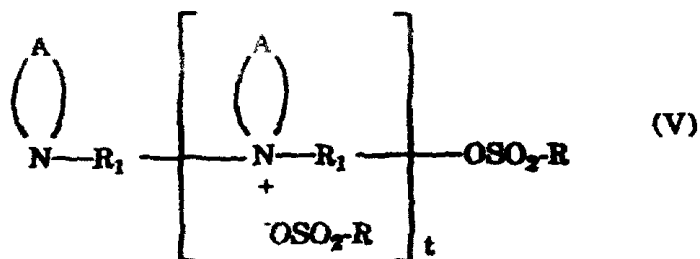
其中 $A$ 是 $(CH_2)_p$ ,  $(CH_2)_q-O-(CH_2)_r$ , 或 $(CH_2)_q-S-(CH_2)_r$ , 或它的 $(C_{1-3})$ 烷基取代的类似物, 其中 $p=2$ 到 $8$ ,  $q=1$ 到 $8$ 以及 $r=1$ 到 $8$ , 反应形成下列化合物



且式III的化合物与 $X'SO_2R$ 反应, 其中 $R$ 是烷基, 环烷基, 芳基, 取代芳基, 在芳基部分被任意取代的烷基芳基或在芳基部分被任意取代的芳烷基,  $R$ 具有至多 $20$ 个碳原子且是任意的支链, 且其中 $X'$ 是 $Cl$ 或 $Br$ , 生成下式单体的方法



2、根据权利要求1生成的式(IV)的聚合单体生成下式聚合物的方法



其中t=1到100。

- 3、根据权利要求2的方法，其中 $\text{R}_1 = (\text{CH}_2)_m$ ，其中m=11或12。
- 4、根据权利要求2的方法，其中 $\text{R}_1 = (\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n - \text{CH}_2\text{CH}_2$ ，其中n=3或4。
- 5、根据权利要求2的方法，其中 $\text{R}_1 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ，其中n=2或3。
- 6、根据权利要求2的方法，其中t=大约4到10。
- 7、根据权利要求2的方法，其中m是大约10到16。
- 8、根据权利要求2的方法，其中n是大约2到5。
- 9、根据权利要求2的方法，其中 $\text{A} = (\text{CH}_2)_p$ ，其中p=4，或5或6。
- 10、根据权利要求2的方法，其中R选自包括P-甲苯基，苯基，P-甲苯基，P-氯苯基，P-硝基苯基和甲基的一组基团。
- 11、含有权利要求2到10中通式(V)的聚合物杀微生物剂组合物。
- 12、根据权利要求11的组合物抑制有害真菌，细菌，或藻类生长的方法。
- 13、对病原微生物侵染的植物使用包括权利要求4的组合物，并对植物具有低毒性的抑制植物病原微生物的方法。
- 14、根据权利要求12的方法，其中被抑制的植物病原体选自包

括细菌性疫病 (Xanthomonas) 属一组微生物。

15、根据权利要求12的方法，其中把含有助剂的组合物直接喷雾。

16、根据权利要求15的方法，其中所述的助剂选自包括EDTA和十二烷醇钠 的一组化合物。

抗微生物的聚合季铵盐

本发明涉及微生物控制的领域。

根据Knorr和Roth, Ber., 39, 1425(1906)的报导, 自1906年始研究溴乙基二甲胺自身反应生成具有一个六元环的季铵环状化合物起, 已研究了各种溴烷基胺的自缩合作用。

Kern和Brenneisen, J. Prakt. Chem, 159, 193(1941), 报导了用二叔胺与二卤化物反应生成其它类型的线性多四级化物。所有的起始物都是可以得到的。

Carothers, JACS, 51, 2548(1929) 提出了从溴烷胺得到的聚合的季化物。

Marvel等人, JACS, 49, 2299(1927)提出了溴丁基二甲基胺形成季铵环的内环化作用。Marvel和同事们的其它报道发表于JACS, 52, 287(1930), JACS, 55, 753(1933), JACS, 55, 1977(1933), JACS, 56, 725(1934), 和JACS, 57, 1127(1935)。

均转让给杜邦公司的美国专利2,261,002(Ritter)和美国专利2,271,378(Searle等人)公开了具有农药作用的聚合的四级化物(杀真菌剂, 杀虫剂, 消毒剂)。

Rembaum等人在Polymer Letters 6, 159, (1968) 中把两种类型的四级化物命名为“脂肪族的紫罗烯”。

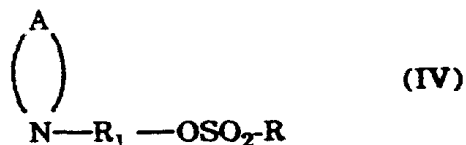
Noguchi等人在Poly. Prepr. ACS DEV. Polym. Chem, 10, 718(1969)中综述了环, 线性和聚合的铵盐。

Bortel等人发表了有关“氯代—紫罗烯的研究”；“主链具有醚键的氯化紫罗烯。其反应速率常数，反应次序和分子量的测定”Ma Kromol. Chem., 182, 3099-3108(1981), 和“从二氯化物和叔二胺生成的紫罗烯”Ma Kromol. Chem., 188, 2019(1987)的研究。

本发明的一个目的是提供控制微生物的新化合物。

本发明进一步的目的是提供制备上述化合物的方法，使用它们的方法，含有上述化合物的组合物，以及上述组合物的用途。

下述公开的内容显示出，这些目的和其它的方面的获得，一方面是通过本发明含有下式的化合物

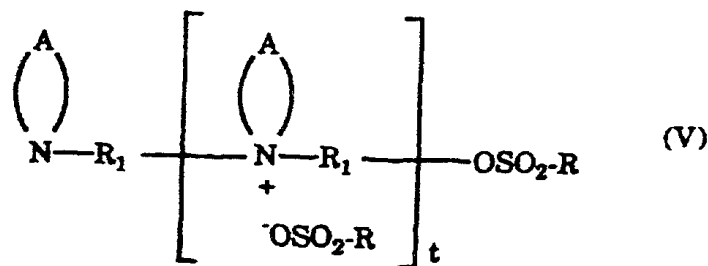


其中R是烷基，环烷基，芳基，取代芳基，在芳基部分被任意取代的烷芳基或在芳基部分被任意取代的芳烷基，R具有最多20个碳原子且是任意支链的，且

A是 $(\text{CH}_2)_p$ ， $(\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{(CH}_2)_r$ ，或 $(\text{CH}_2)_q-\text{S}-\text{(CH}_2)_r$ ，其中 $p=2$ 到 $8$ ， $q=1$ 到 $8$ ，且 $r=1$ 到 $8$ 。

$\text{R}_1=-\text{(CH}_2)_m-$ ， $-\text{(CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，或  
 $-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

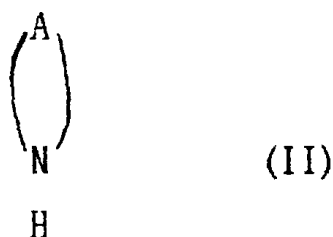
另一方面是通过本发明含有下式的聚合物



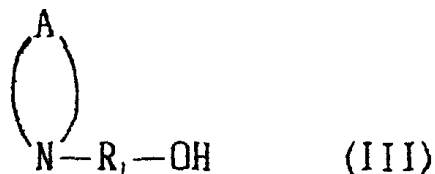
本发明的另一方面包括具有下式的一元醇



其中 $\text{R}_1 = -(\text{CH}_2)_m-$ ,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , 其中 $m=7$ 到 $24$ ,  $n=1$ 到 $10$ ; 且其中 $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ 或 $\text{OSO}_2\text{R}$ , 其中 $\text{R}$ 是烷基, 环烷基, 芳基, 取代芳基, 在芳基部分被任意取代的烷基芳基或在芳基部分被任意取代的芳基烷基,  $\text{R}$ 具有最多 $20$ 个碳原子, 且可以是任意的支链, 与过量摩尔的下式的第二个环胺反应生成式III化合物

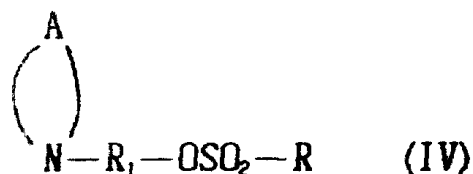


其中 $\text{A}$ 是 $(\text{CH}_2)_p$ ,  $(\text{CH}_2)_p-\text{O}-(\text{CH}_2)_q$ , 或 $(\text{CH}_2)_p-\text{S}-(\text{CH}_2)_q$ , 或它的 $(\text{C}_{1-3})$ 烷基取代的类似物, 其中 $p=2$ 到 $8$ ,  $q=1$ 到 $8$ , 且 $r=1$ 到 $8$ ,

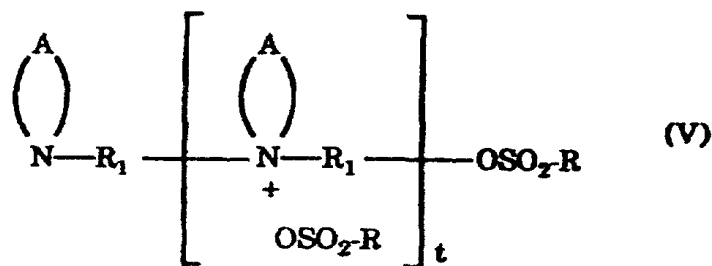


且式III的化合物与 $\text{X}'\text{SO}_2\text{R}$ 其中 $\text{R}$ 是烷基, 环烷基, 芳基, 取代芳基, 在芳基部分被任意取代的烷基芳基或在芳基部分被任意取代的芳烷

基，R具有最多20个碳原子且是任意的支链，且其中X<sup>2</sup>是Cl或Br，反应生成下式单体



本发明进一步的方面是具有式(IV)聚合单体形成下式聚合物的方法



其中t=1到约100。

本领域技术人员清楚地知道，期望的聚合物(V)的链长与单体聚合时间的长短有关。较短的聚合时间将得到较短的链长，同时较长的聚合时间将得到较长的链长。另外，用适当溶剂稀释样品或冷却样品将减慢聚合，容易得到短链聚合物；同时加热样品将减少完全聚合所需要的时间。

进一步的方面是使用含有聚合物和/或单体化合物的组合物，或聚合物和/或单体化合物本身。保护选自下组的产品免受微生物侵害，这组产品包括木材，漆，胶合剂，胶，纸，纺织品，革，塑料，纸板，润滑剂，化妆品，食品，嵌缝胶，饲料和工业冷却水。

本发明通式IV和V化合物如前所述。较优选的具体化合物是其中R<sub>1</sub>是-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-，m是11或12，R是p-甲苯，A=(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>，其中p=4, 5



或6且t=大约4到10的通式V的聚合物。

优选的(A)是哌啶，吡咯烷，或六亚甲基亚胺。



聚合物和单体化合物可用于控制植物病原微生物并对所述植物低毒。通过对病原微生物侵染的植物施用通式V的聚合物或含有聚合物的组合物而获得这种控制作用。可特别有效地用于防治细菌性疫病(xanthomonas)属的植物病害。

通式V的聚合物也可用于与如EDTA或十二烷醇钠的助剂一起直接喷雾。

如前所述含有根据通式V聚合物和其它农业上适合载体，装饰剂，切削油，肥皂和合成洗涤剂，稳定剂，成像材料，或类似物的组合物在防治和控制包括真菌、细菌、水藻，病毒和酵母菌的多种微生物上具有广泛范围的用途。组合物优选的用途是保护木材，漆，胶合剂，胶，纸，纺织品，皮革，塑料，纸板，润滑剂，化妆品，食品，嵌缝胶，饲料和工业冷却水不受微生物侵害。

我们发现本发明的聚合物是非常有活性的。本聚合物与市售的四级杀生剂不同，在有机物存在下不丧失活性；它们不腐蚀金属且无泡沫。

下面列出了具体的工业及化合物或组合物的应用

<u>工业</u>	<u>应用</u>
胶合剂，密封胶	胶合剂
	嵌缝胶
	密封胶
农业/食品链	辅助保藏

	农业活性成分
	农业化学品防腐剂
	农业配方保藏
	动物饲料保藏
	牛奶房化学品
	肥料保藏
	食品保藏
	食品工艺化学品
	谷物保藏
	收获后产品保护
	制糖工艺
	烟草
建筑品	沥青/混凝土
	水泥改善剂
	建筑品
	顶灰
	合成灰泥
	墙灰
	连接水泥
化妆品和梳妆用品	化妆品
	化妆、梳妆的基本产品
	梳妆品
消毒剂、防腐剂	防腐剂
	消毒剂
乳化剂、分散剂	水分散剂

	颜料分散
	橡胶
	摄影乳液
	颜料浆液
	聚合橡胶
家庭配方产品	织物软化剂
	擦光剂
	蜡
	洗手盆清洁剂
	基本产品
	液体清洁剂
	洗手用肥皂
各方面的工业	电沉积漆，电镀，漂洗。
工艺	电沉积预处理，后漂洗
	工业流体保藏
	低热灭菌浴
	工艺辅助物保藏
工业水处理	气流洗涤
	冷却塔
	冷却水
	水冷却
	保藏/处理冷却塔木板
	条和结构部分
	罐头 加热器
	酿酒厂低热灭菌

	闭合电路水冷却系统
洗衣	家庭洗涤产品 洗涤的物品 洗涤中洗水 消毒洗涤
革、革制品	革和生皮 革和生皮制品
润滑剂、液压 系统助剂	自动润滑和流体 输送机润滑剂 滑脂 液压系统液体 润滑剂
医疗设备	酶诊断试验 诊断药盒 医疗设备
金属加工和有关 的应用	切削液体 金属清洁 金属加工液体
防嗅(活性成分)	空气环境 动物衬垫 猫废物 化妆品制备物 除嗅剂 湿润剂 工业除嗅剂

油漆和涂料的  
覆盖  
纸和纸浆，它  
们的产品

造纸厂

精炼石油，燃料

卫生制剂  
马桶  
乳液  
漆  
纸和纸浆的吸收物  
纸和纸浆的包装物  
纸  
纸制品  
纸处理  
肥皂包装纸  
纸浆  
纸浆制品  
造纸厂去粘剂 (papermill  
Slimicides)  
纸浆和纸稀浆  
航空燃料 (喷气发动  
机燃料，精炼汽油)  
原油  
燃烧器，柴油机和涡  
轮机燃料油  
煤浆  
柴油机燃料添加剂  
柴油机燃料  
燃料

	汽油
	加热油
	碳氢化物
	煤油
	液化石油气
	石油原料
	石油制品, 贮藏, 运输和生产
	回收石油产品
	残留燃料油
	涡轮机油
摄影化学品和工艺	摄影工艺—洗液, 冲洗
	照相工艺
	照相底片工艺化学 (显影, 定影等)
印刷	贮墨器溶液 (印刷)
	墨水成分 (颜料, 树脂, 溶剂等)
	墨水
清洁剂 (活性)	清洁剂
	牛奶房清洁剂
	牙齿清洁剂
	发酵清洁剂

肥皂, 洗涤剂, 清  
洁剂

纺织 纺织品

食品制备清洁剂

食品制备工艺

医药清洁剂

涂抹清洁剂

兽医清洁剂

清洁剂

洗涤剂

室内清洁剂

工业清洁剂

液体肥皂

油和油脂去除剂

粉末肥皂

清洁品的原料

肥皂

表面活性剂

粘着织品

粗麻布

帆布

帆布品

地毯里

地毯

衣服

有涂层的织品

窗帘

	布匹
	机器纺织品
	织品
	乔治织品 (geotextiles)
	纺织品制造的商品
	编织品
	网织品
	无纺布品
	绳
	毯
	附属织品
	纺织产品
	纺织品
	家具覆盖饰物
	纺织织品
	纱线
纺织工艺	染料固定剂
	染料
	纤维润滑剂
	手感调节剂
	胶
	纺织工艺液
治疗学 (活性或贮藏品)	动物健康/兽医
	水培养



水的纯化

牙齿  
人体健康  
药理学/治疗学  
木炭床  
去电离树脂  
滤器  
膜  
反渗透膜  
超滤器  
水的纯化

木材应用

水纯化管, 容器  
lazures (木材染色)  
木材  
木材制品

各方面的

醇  
衬垫结合水或胶  
陶瓷  
接触透镜沥滤壳  
电子线路  
电子化学品  
酶—食品生产  
酶  
酶—工业品  
胶垫

海上防污剂  
防霉剂  
木材  
塑料  
洗衣  
开采  
天然橡胶浆  
包括促进回收灌注液，  
钻井，裂缝和结束液  
的油田灌注液  
管道  
塑料  
聚合物体系  
聚合物和树脂（合成和  
天然）  
贮藏剂  
橡胶  
橡胶制品  
皮膜洗涤剂  
固体保护/装饰膜  
染料  
游泳池  
废物处理  
水床

根据用途确定化合物的用量，对特殊用途的用量与使用其它杀微生物化合物相似。

本化合物可以与其它杀微生物剂混合使用。本文采用的“杀微生物剂”一词，可认为与“抗微生物剂”等同。

使用式I化合物的适当方法控制真菌，细菌，藻，病毒，酵母菌和类似物质，其用量和载体等都是现有技术已知的。

下述提出的实施例例证了本发明几个具体的方面。除非另外指明，所有的份数百分含量都以重量计。

用下述的方法评价生物活性；

在没有有益营养的合成硬水中培养本试验用细菌。用1.0%的斜面管使Ps. fl. 生长，并用4ml无菌水冲洗试斜面管，把洗涤液稀释到密度为60到80NTU(传递性单位数目)。

用SHW稀释上述细菌培养液，把1.5ml培养液加入到100mlSHW中。用含有细菌种的SHW填充微滴井。

1、把1.5ml斜面冲洗的密度为60—80NTU的细菌培养液加入到100ml元菌的合成硬水(SHD)中，并混合均匀。

2、用8槽微吸管，把100 $\mu$ l的混合液从单一的贮藏盘中移到微滴盘的每个小井中，再加90 $\mu$ l第一排井中，使得第一排的总量为190 $\mu$ l。

3、对每列顶部的井中加入10 $\mu$ l制备的化合物，因而6个化合物，一个空白样，一个标准样，沿着A行排列。10 $\mu$ l的5,000ppm制备物加入到190 $\mu$ l的Ps. fl. SHW中使化合物的浓度为250ppm。

4、用8槽微吸管，把100 $\mu$ l液体从第一排的小井中取出，混合并移至第二排，把6个化合物按1:1稀释到125ppm并于第二排中标定。

5、重复上述操作,把上一排连续的按1:1稀释至末端一排。

6、把盘孵化4小时。

7、在每个井中制备含有 $100\mu\text{l}$ TSB的微滴盘。四小时后用clonemaster从SHW盘的每个小井中转移 $5\mu\text{l}$ 到TSB盘以恢复活细胞。

8、在记录SHW盘中每个化合物杀死细胞浓度之前,把恢复盘在 $30^{\circ}\text{C}$ 保温24hr,得到清澈的井孔或TSB恢复盘中相应的井中没有生长物。

#### A 完全致死实验设计

1、在tryptocase大豆肉汤上培养Psae。

2、放入 $100\mu\text{l}/10\text{ml}$ 含有 $0.05\text{MN}$ —三[羟甲基] 甲基—2—氨基乙醇磺酸的 $\text{PH}7.0$ 缓冲液的 $0.85\%$ 食盐水。

3、除了含有 $190\mu\text{l}$ 的井2的顶排井,用 $100\mu\text{l}$ 的井2充满微滴盘。

4、在0时加入 $10\mu\text{l}$ 供试化合物然后连续稀释2倍。

5、用96针(每针 $1.5\mu\text{l}$ )Dynatech接种,用96针接触琼脂后使tryptocase大豆肉汤琼脂盘恢复原状。

6、在 $30^{\circ}\text{C}$ 温育48小时。

7、辨认针点上没有发生生长处,这是在一定时间内用一定浓度/供试化合物开始全部杀死微生物的点。

#### C、如下述进行致死速率("SOK")试验

1、在tryptocase大豆肉汤琼脂斜面上培养Psae或Saur或Sal Chlo。

2、用含有 $0.05\text{MN}$ —三[羟甲基]—甲基—2—氨基乙醇磺酸的 $\text{PH}7.0$ 缓冲液的 $10\text{ml}0.85\%$ 盐水冲洗斜面。

- 3、把井2倒入无菌小瓶
- 4、涡旋井3。
- 5、用搅拌棒把10ml井4加入到无菌2盎司广口瓶中。
- 6、从移入100ml井5至triptocase大豆肉汤时开始计时。
- 7、加入所需浓度的供试化合物。
- 8、以一定时间间隔移入助剂至100ml无菌triptocase大豆肉汤。
- 9、把盘倒入到无菌的triptocae大豆肉汤琼脂培养基上计数井8的细胞数。
- 10、在30° 温育琼脂盘72小时。
- 11、计算存活细胞减少的对数值。

D、 如下所述通过把肉汤连续两倍的稀释试验测得最小抑制浓度(MIC)值:用供试化合物的储液或分散液, 典型的是1%浓度, 以丙酮、甲醇和水比例为5: 3: 2为溶剂。 把一定体积的储液分散到培养介质中, 使最初开始实验时化合物的浓度为500ppm。

准备进行实验时, 除了第一个容器外, 稀释系列中的每个容器中含有等体积的空白肉汤。第一个容器中含有两倍体积的肉汤, 和起始浓度的供试化合物。第一个容器的一半液体培养基被移至第二个容器, 经过混合后把所得体积的一半以第二个容器移至第三个容器。足够量地重复这种完整的循环, 得到连续浓度的总数为250, 125, 63, 31, 16, 8, 和4, 2, 1, 0. 5, 0. 25, 和0. 12ppm。

然后用适当的供试生物的细胞悬浮液在每个容器中接种。细菌在肉汤中, 真菌在琼脂斜面上在适当的温度生长一定时间, 对供试种进行培养; 且水藻是生长在营养介质中的绿藻和兰—绿细菌的混合物。在生长的最后阶段, 细菌的情况是, 涡流肉汤分散细胞。

真菌的情况是，把水滴入到斜面上，用无菌的环把孢子刮下获得真菌孢子。通过控制温育时间，温度和稀释液的体积使细胞/孢子悬浮液标准化。然后把该悬浮液用于接种到含有液体培养基化合物的容器中。

水藻培养物包括绿藻和兰—绿细菌，从Spring House, Pennsylvania的冷却塔中得到，在有荧光灯的室内，把水藻培养物在旋转振荡器上的Allen's介质中。把培养物进一步用Allen's介质稀释然后加入到供试容器中。

然后把容器在适当温度下进行孵育，孵育后检查容器生长/或未生长的情况。最小抑制浓度(MIC)定义为能够完全抑制供试生物生长的最低的化合物浓度。

为证实生物活性的供试微生物包括：

细菌

荧光假单胞菌(PSFL)，格兰氏阴性

铜绿假单胞菌(PSAE)，格兰氏阴性

大肠杆菌(ECOL)，格兰氏阴性

金黄色葡萄球菌(SAUR)，格兰氏阴性

真菌

黑曲霉(*Aspergillus niger*) (ANIG)

*Aureobasidium pullulans* (APUL)

### 实施例1

A、11-(N-哌啶基)十一烷-1-(P-甲基)磷酸酯的合成

把11-溴十一醇(11.00g, 43.79mmol)溶于100ml哌啶中并加热

回流18小时。使反应混合物冷却，通过过滤移去大部分吡啶氢溴化物沉淀，过量的吡啶通过简单蒸馏除去并把所得固体残留物从乙醇和水中重结晶，干燥后，得到1-羟-11-(N-吡啶基)十一烷10.78g (产率96.3%)。

m. p. 62-65°C,  $^1\text{H-NMR}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ =1.2-1.7ppm, m, 24H; 2.10, 宽s, 1H; 2.20-2.45, m, 6H; 3.63, t, 2H。

把1-羟-11-(N-吡啶基)十一烷(10.70g, 41.89mmol)溶于200ml无水二氯甲烷中。用冰浴把溶液冷却至0°C，用4-(N,N-二甲基氨基)吡啶(5.12g, 41.91mmole)接着用P-甲苯磺酰氯(7.99g, 41.91mmol)处理。在0°C 搅拌反应混合物18小时或至通过硅胶薄层色谱确定所有起始物被消耗时。反应完成后，把反应混合物用水，饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤。二氯甲烷溶液用硫酸镁充分干燥，过滤并减压浓缩得到粘稠油状的11-(N-吡啶基)十一烷-1-(P-甲基)磺酸酯(15.91g, 产率92.1%)， $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ =1.10-1.75ppm, m, 24H; 2.15-2.65, m, 6H; 2.46, s, 3H; 4.01, t,  $J=6.4\text{Hz}$ , 2H; 7.35, d,  $J=8.3\text{Hz}$ ; 2H; 7.80, d,  $J=8.3\text{Hz}$ , 2H。  $^1\text{H-NMR}$  (200MHz.,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ =1.10-1.80ppm, m, 24H; 2.10-2.70, m, 6H; 2.46, s, 3H; 4.01, t,  $J=6.2\text{Hz}$ , 2H; 7.44, d,  $J=8.2\text{Hz}$ , 2H; 7.78, d,  $J=8.2\text{Hz}$ , 2H。 IR(纯品) 2925, 2880, 2800, 2760, 1610, 1450, 1360, 1175, 1100, 960, 840, 670 $\text{cm}^{-1}$ 。

#### B、11-(N-吡啶基)十一烷-1-(P-甲苯)磺酸酯的聚合

采用现有技术中任何适当的方法进行聚合。用两种具体方法聚合。

1、自缩合：在室温下不需加任何催化剂，上述单体反应超过1

—4周形成水溶性聚合季铵盐: 聚(11-基啶 翁十一烷P-甲苯磺酸酯) m. p. 95—106°C。

2、加热自缩合: 已发现加热刚制备的上述单体可加速聚合过程。样品的NMR分析表明, 在50~60°C加热4小时的聚合作用与样品在室温反应3天一样快, 当进一步把样品再加热24小时时, 通过NMR分析发现样品几乎完全聚合。

本实施例聚合物的平均链长度为7。

C、与市售的四级杀生剂相比聚(11-(N-吡啶基)十一烷-1-(P-甲苯)磺酸酯)的生物活性。

在中级的MIC/SOK试验(4—16ppm范围)的复合介质中, 聚11-(N-吡啶基)十一烷-1-(P-甲苯)磺酸酯存在着出人意料突出的生物效力。在与市售四级化合物的对比实验中, 在复合介质(Triptocase)大豆肉汤中, 聚11-(N-吡啶基)十一烷-1-(P-甲苯)磺酸酯保持优越的效力。特别值得注意的是本发明聚合物的完全致死实验数据, 和在有机介质存在下它具有活性的事实。市售的四级化物不是环中含有季铵的化合物。

表 1

		<u>MIC杀生物实验数据(ppm)</u>								
完全致死		(G-)	(G-)	(G-)	(G+)	(F)	(F)	校正的		
季化物	实验	PSFL	PSAE	ECOL	SAUR	ANIG	APUL	全部		
									死亡数据	
实施例1	4	4	16	8	4	16	4	8		
(本发明)										



对比例A	63	>250	250	250	>250	250	>250
对比例B	16	1	8	8	1	4	8
对比例C	16	1	63	16	2	4	1

对比例A=清菌噻唑77<sup>™</sup>聚[氧亚乙基(二甲基亚氨)亚乙基(二甲基亚氨)亚乙基二氯化物

对比例B=除菌季胺1600<sup>™</sup>烷基二甲基苯甲基铵氯化物

对比例C=除菌季胺3500<sup>™</sup>烷基二甲基苯甲基胺氯化物

本发明=聚11-(N-吡啶基)十一烷-1-(P-甲苯)磺酸酯

### 实施例2

用12-溴十二烷醇代替实施例1A和B中11-溴十一烷醇采用实施例1的方法制备聚合物2。

### 实施例3

用苯磺酰氯代替实施例1A和B中的P-甲苯磺酰氯，采用实施例1的方法制备聚合物3。

### 实施例4

用硝基苯基磺酰氯代替P-甲苯磺酰氯，根据实施例1A和B的方法制备聚合物4。

### 实施例5

用甲烷磺酰氯，采用实施例1A和B的方法制备根据通式IV的结晶形式和单体5。

### 实施例6

采用P-氯苯基磺酰氯代替P-甲苯磺酰氯，采用实施例1A和B

的方法制备聚合物6。

#### 实施例7

采用六亚甲基亚氨代替哌啶，采用实施例1A和B中的方法制备聚合物7。

#### 实施例8

用吡咯烷代替哌啶，采用实施例1A和B中的方法制备聚合物8。

#### 实施例9

用12-溴十二烷醇代替11-溴十一醇和用六亚甲基亚胺代替哌啶，采用实施例1A和B的方法制备聚合物9。

#### 实施例10

用12-溴十二醇和吡咯烷，采用实施例1A和B的方法制备聚合物10。

#### 实施例11

采用12-溴十二醇，吡咯烷，和苯基磺酰氯，用实施例1A和B的方法制备聚合物11。

#### 实施例12

采用12-溴十二醇，六亚甲基亚氨，和苯基磺酰氯，用实施例1A和B的方法制备聚合物12。

### 实施例13

采用吗啉代替哌啶，采用实施例1A和B的方法制备聚合物13。

### 实施例14

实施例2到13的聚合物或单体的试验结果列于表2

表 2

实验*	MIC(ppm)							完全致死试验	校正的全部致死
	Pase	Ecol	Saur	Anig	Apul	Chlor	Psae	(ppm)4小时	10分钟结果
2	63	4	4	4	1	0.5	>250		16
3	16	8	4	8	4	<0.12	-8		8
4	>250	>250	8	32	16	<0.12	>250		>500
5	>250	>250	>250	250	125	>250	>250		>500
6	16	16	63	16	8	250	8		8
7	32	16	8	4	0.5	<0.12	16		16
8	16	8	16	4	0.25	0.25	16		8
9	32	8	4	4	0.5	0.5	125		32
10	4	4	2	1	1	8	32		8
11	4	4	2	4	2	2	16		8
12	63	16	8	16	8	8	250		16
13	>250	>250	63	63	16	-	16		-

\*在10分钟内杀死 $2.2 \times 10^4$ CFU。

### 实施例15

测定了实施例1和11的SOK，下述是用100ppm供试化合物抗Psae Saur，和Schlo的log/3的结果。

<u>实施例</u>	<u>SOK</u>		
	<u>Pase</u>	<u>Saur</u>	<u>Schlo</u>
1	4	2	2
11	6	4	5