



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103061125 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201310016707. 7

(22) 申请日 2013. 01. 17

(71) 申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道
1800 号

(72) 发明人 任学宏 李蓉 马凯凯 李静

(74) 专利代理机构 无锡华源专利事务所 32228

代理人 冯智文

(51) Int. Cl.

D06M 13/418(2006. 01)

C07D 233/82(2006. 01)

D06M 101/06(2006. 01)

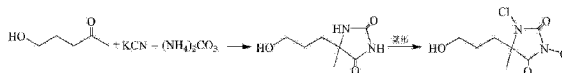
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

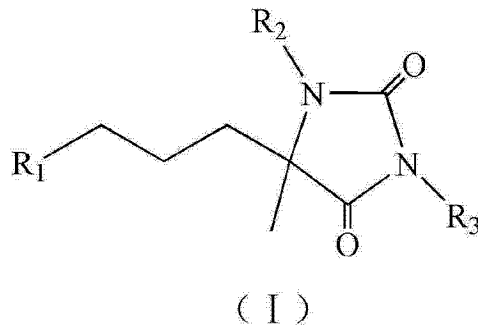
一种含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂及其制备方法和应用。该卤胺类抗菌剂为式(I)所示结构的化合物;制备方法:以含有反应性官能团的酮类化合物、氰化钾、碳酸铵为合成原料制得式(II)所示结构的卤胺类抗菌剂前驱体,再与次氯酸钠溶液反应制得卤胺类抗菌剂成品;在纺织品抗菌整理中的应用:将待处理纺织品浸渍于等摩尔的卤胺类抗菌剂前驱体和 BTCA 配制的整理液中,二浸二轧,烘干,于 160~180℃ 焙烘,经卤化反应制得抗菌纺织品。本发明方法反应条件温和,反应时间短、温度低,工艺操作简便,所选原料廉价易得,生产成本低,所制卤胺类抗菌剂安全无毒,将其应用于纺织品抗菌整理,可制得具有良好抗菌性能的抗菌纺织品。



1. 一种含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂,其特征在于:为式(I)所示结构的化合物:



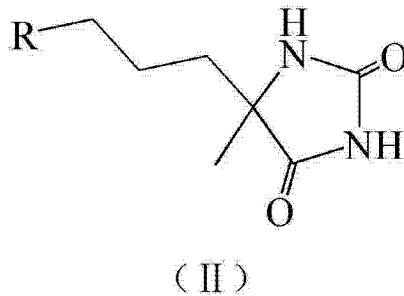
式中, R_1 代表羟基、氨基或氯;

R_2 和 R_3 代表氢、氯或溴。

2. 权利要求 1 所述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂的制备方法,其特征在于:将含有反应性官能团的酮类化合物与氰化钾、碳酸铵三者溶于水或水与乙醇的混合溶液,于 $25 \sim 80^\circ\text{C}$ 温度下反应 $8 \sim 96\text{h}$;反应结束,减压蒸馏去除产物溶液中的溶剂、提纯、干燥,得到卤胺类抗菌剂前驱体;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 ,反应结束,过滤、烘干,得到卤胺类抗菌剂成品;所述含有反应性官能团的酮类化合物选自 5-羟基-2-戊酮、5-氨基-2-戊酮或 5-氯-2-戊酮。

3. 根据权利要求 2 所述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述含有反应性官能团的酮类化合物与氰化钾、碳酸铵三者的摩尔比为 $1:2:4$ 。

4. 根据权利要求 2 所述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂的制备方法,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:



式中, R 代表羟基、氨基或氯。

5. 根据权利要求 2 所述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂的制备方法,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 所述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用,其特征在于:将等摩尔的所述卤胺类抗菌剂前驱体和 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸溶于水配制整理液,再将待处理纺织品浸渍于该整理液中 $15 \sim 30\text{min}$,二浸二轧,取出并烘干,于 $160 \sim 180^\circ\text{C}$ 焙烘 $2 \sim 5\text{min}$,水洗并烘干,最后将其浸渍于含有活性卤素的溶液中进行卤化反应,取出并烘干,制得抗菌纺织品。

7. 根据权利要求 6 所述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用,其特征在于:所述卤胺类抗菌剂前驱体的用量为所述待处理纺织品重量的 $20 \sim 80\%$ 。

8. 根据权利要求 6 所述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应

用,其特征在于:所述待处理纺织品包括棉、麻或黏胶纺织品。

9. 根据权利要求6所述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用,其特征在于:所述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0.1~1.0%。

一种含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于卤胺类化合物的合成以及抗菌技术领域,具体涉及一种含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂及其制备方法和该抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用。

背景技术

[0002] 细菌和霉菌等微生物对纺织品如棉、麻等织物的危害非常大,可使其产生不良气味,甚至褪色变质,机械强度降低,影响其服用性能,因此,对纺织品进行抗菌整理十分必要。抗菌整理主要有物理掺和法和化学交联法,物理掺和是在纺织品制造过程中将抗菌剂掺入纺织纤维中,所制织物虽具有一定的抗菌能力,但随着时间的延长,抗菌能力会迅速下降或消失;化学交联法是通过共价键将抗菌剂连接到织物上,所得织物具有抗菌效果好、耐洗涤、抗菌效果持久等优点。

[0003] 用于织物整理的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抗菌剂等。目前传统的抗菌剂有重金属类、苯氯类、季铵盐类和纳米材料类等,但这些抗菌剂存在价格昂贵、抗菌能力弱、杀菌速度慢、会产生对人体有害毒副产物等缺点。新近发展起来的卤胺类抗菌剂弥补了上述抗菌剂的不足,杀菌速度快、杀菌效率高、杀菌谱广、稳定、长效、抗菌功能可再生、不会产生有毒副产物,对人体和环境安全。

[0004] 但是,现有卤胺类抗菌剂在实际应用中还存在以下问题:合成原料价格较昂贵;反应条件苛刻(如需高温,反应时间长),生产工艺复杂,成本较高;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的问题;抗菌性能和杀菌效率还有待提高。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂,该抗菌剂具有优越的抗菌性能,无甲醛释放,安全无毒。

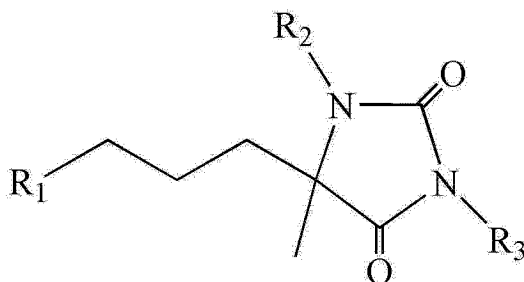
[0006] 本发明的另一目的在于提供上述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂的制备方法,该方法反应条件温和,反应时间短、温度低,工艺操作简便,所选用原料廉价易得,生产成本低。

[0007] 本发明的再一目的在于提供上述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用,可制得具有良好抗菌性能的抗菌纺织品。

[0008] 本发明的目的通过下述技术方案来实现:

[0009] 一种含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂,为式(I)所示结构的化合物:

[0010]



(I)

[0011] 式中, R_1 代表羟基、氨基或氯;

[0012] R_2 和 R_3 代表氢、氯或溴。

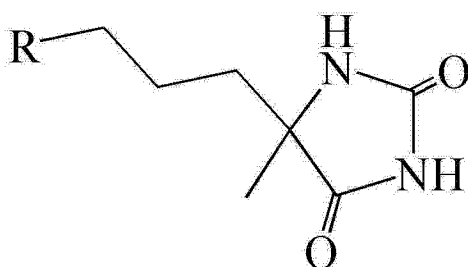
[0013] 本发明提供一种上述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂的制备方法, 步骤如下: 将含有反应性官能团的酮类化合物与氰化钾、碳酸铵溶于水或水与乙醇的混合溶液, 于 $25 \sim 80^\circ\text{C}$ 温度下反应 $8 \sim 96\text{h}$; 反应结束, 减压蒸馏去除产物溶液中的溶剂、提纯、干燥, 得到卤胺类抗菌剂前驱体; 将该前驱体溶解于次氯酸钠、次氯酸钙或次溴酸钠溶液中, 于室温反应 1h , 反应结束, 过滤、干燥, 得到卤胺类抗菌剂成品; 所述含有反应性官能团的酮类化合物选自 5-羟基-2-戊酮、5-氨基-2-戊酮或 5-氯-2-戊酮。

[0014] 其进一步的技术方案为:

[0015] 所述含有反应性官能团的酮类化合物与氰化钾、碳酸铵三者的摩尔比为 $1:2:4$ 。

[0016] 所述卤胺类抗菌剂前驱体为式(II)所示结构的化合物:

[0017]



(II)

[0018] 式中, R 代表羟基、氨基或氯。

[0019] 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 $1 \sim 5\%$ 。

[0020] 本发明提供一种上述含有反应性官能团的卤胺类抗菌剂在纺织品抗菌整理中的应用, 其特征在于: 将等摩尔的所述卤胺类抗菌剂前驱体和 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸(BTCA)溶于水配制成整理液, 再将待处理纺织品浸渍于该整理液中 $15 \sim 30\text{min}$, 二浸二轧(轧余率 $70 \sim 120\%$), 取出并烘干, 于 $160 \sim 180^\circ\text{C}$ 焙烘 $2 \sim 5\text{min}$, 水洗并烘干, 最后将其浸渍于含有活性卤素的溶液中进行卤化反应, 取出并烘干, 制得抗菌纺织品。

[0021] 其进一步的技术方案为:

[0022] 所述卤胺类抗菌剂前驱体的用量为所述待处理纺织品重量的 $20 \sim 80\%$, 优选为 $40 \sim 50\%$ 。

[0023] 所述待处理纺织品包括棉、麻或黏胶纺织品。

[0024] 所述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 0.1 ~ 1.0%。

[0025] 本发明的有益技术效果在于:

[0026] 本发明选用含有反应性官能团的酮类化合物(5-羟基-2-戊酮、5-氨基-2-戊酮或 5-氯-2-戊酮)以及氰化钾、碳酸铵作为合成原料,采用一步法合成卤胺类抗菌剂前驱体,再与次氯酸钠/次氯酸钙/次溴酸钠溶液反应生成卤胺类抗菌剂,该抗菌剂含有一个三嗪环且带有一个反应性官能团(羟基,氨基或氯)及两个抗菌官能团,可通过化学反应快速接枝在织物纤维上,并同时赋予织物优良的抗菌性能。

[0027] 与现有卤胺类抗菌剂及其制备工艺相比,本发明具有如下优点:

[0028] 1. 本发明所选原料廉价易得,生产成本低。

[0029] 2. 本发明反应条件温和,反应时间短、温度低,工艺操作简便。

[0030] 3. 本发明卤胺类抗菌剂及其前驱体在合成及使用过程中无甲醛释放,安全无毒,对人体和环境无害。

[0031] 4. 通过本发明应用工艺制得的抗菌纺织品具有优异的抗菌性能,抗菌效率高,其活性氯含量可达 0.25%,与接种细菌接触后,抗菌织物在 5min 内对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌 O157:H7 的抗菌率即可超过 99.9%,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 99.998%。

附图说明

[0032] 图 1 为本发明实施例 1 中卤胺类抗菌剂前驱体以及卤胺类抗菌剂的合成路线图。

[0033] 图 2 为本发明应用实施例 1 中卤胺类抗菌剂杀菌和再生原理示意图。

具体实施方式

[0034] 以下结合附图,并通过实施例对本发明进行具体说明。

[0035] 如图 1 所示,在室温条件下,5-羟基-2-戊酮与氰化钾及碳酸铵发生 Bucherer-Bergs 反应生成卤胺类抗菌剂前驱体 5-甲基-5-(3-羟丙基)海因,最后经过氯化反应,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抗菌剂 2,4-二氯-5-甲基-5-(3-羟丙基)海因。

[0036] 如图 2 所示,一方面,连接于纺织品纤维的卤胺类抗菌剂 2,4-二氯-5-甲基-5-(3-羟丙基)海因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。

[0037] 卤胺类抗菌剂及其合成方法实施例:

[0038] 实施例 1

[0039] 卤胺类抗菌剂 2,4-二氯-5-甲基-5-(3-羟丙基)海因的制备

[0040] 称取 11.16g 5-羟基-2-戊酮于 500mL 圆底烧瓶中,加入 200mL 水,然后加入 13.42g 氰化钾和 38.62g 碳酸铵,于室温(25℃)反应 96h;反应结束,通过减压蒸馏去除产物溶液中的水,将所得溶质溶解于乙醇,过滤提纯,滤液经减压蒸馏得到固体产物,将获得的固体在 60℃,0.2MPa 的条件下置于真空干燥箱中干燥 12h,得到卤胺类抗菌剂前驱体 5-甲基-5-(3-羟丙基)海因;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(同上), 得到卤胺类抗菌剂成品 2, 4- 二氯 -5- 甲基 -5- (3- 羟丙基) 海因。

[0041] 实施例 2

[0042] 卤胺类抗菌剂 2, 4- 二氯 -5- 甲基 -5- (3- 氯丙基) 海因的制备

[0043] 称取 6. 24g 5- 氯 -2- 戊酮于 300mL 微型反应釜中, 加入 50mL 水和 50ml 乙醇组成的混合溶液中, 然后加入 6. 71g 氰化钾和 19. 21g 碳酸铵, 于 80℃ 反应 8h ; 反应结束, 通过减压蒸馏去除产物溶液中的水和乙醇, 将所得溶质溶解于丙酮, 过滤提纯, 滤液经减压蒸馏得到固体产物, 将获得的固体在 60℃, 0. 2MPa 的条件下置于真空干燥箱中干燥 12h, 得到卤胺类抗菌剂前驱体 2, 4- 二氯 -5- 甲基 -5- (3- 氯丙基) 海因 ; 将该前驱体溶解于质量百分浓度为 5% 的次氯酸钙溶液中, 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(同上), 得到卤胺类抗菌剂成品。

[0044] 卤胺类抗菌剂应用实施例 :

[0045] 应用实施例 1

[0046] 称取 1. 0g 实施例 1 所制卤胺类抗菌剂前驱体 5- 甲基 -5- (3- 羟丙基) 海因以及等摩尔的 1, 2, 3, 4- 丁烷四羧酸(BTCA), 将其完全溶解于 40mL 水中配制成整理液, 再将 2g 待处理棉织物(购自浙江冠东印染服饰有限公司)浸渍于上述整理液中 15min, 二浸二轧(轧余率 100%); 取出织物, 置于烘干机中于 100℃ 烘干 5min, 然后于 180℃ 在焙烘机中焙烘 2min ; 取出织物, 将其浸泡于质量百分浓度为 0. 5% 的清洗剂溶液中 15min, 取出水洗并烘干 ; 将烘干后的棉织物浸渍于质量百分浓度为 0. 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. 25%。

[0047] 应用实施例 2

[0048] 称取 1. 0g 实施例 1 所制卤胺类抗菌剂前驱体 5- 甲基 -5- (3- 羟丙基) 海因以及等摩尔的 1, 2, 3, 4- 丁烷四羧酸(BTCA), 0. 5g 次亚磷酸钠(反应催化剂), 将其完全溶解于 40mL 水中配制成整理液, 再将 2g 棉织物(同上)浸渍于上述整理液中 15min, 二浸二轧(轧余率 100%); 取出织物, 置于烘干机中于 100℃ 烘干 5min, 然后于 160℃ 在焙烘机中焙烘 5min ; 取出织物, 将其浸泡于质量百分浓度为 0. 5% 的清洗剂溶液中 15min, 取出水洗并烘干 ; 将烘干后的棉织物浸渍于质量百分浓度为 1% 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. 20%。

[0049] 纺织品抗菌性能测试 : 根据修正 AATCC100-1999 抗菌性能测试标准所述方法进行测试。

[0050] 取应用实施例 1 中相同棉织物一份, 第一份按照应用实施例 1 所述方法进行抗菌整理((测试样品), 第二份处理方法同第一份, 但不进行卤化处理(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。

[0051] 表 1 抗菌纺织品对金黄色葡萄球菌的抗菌性能

	接触时间 (min)	抗菌率(%)
[0052] 空白样品	30	91.83
[0052] 抗菌棉织物	1	97.25
	5	99.99
	10	99.995
	30	100

[0053] 注：金黄色葡萄球菌的接种浓度： 1.00×10^7 cfu。

[0054] 表 2 抗菌纺织品对大肠杆菌 0157:H7 的抗菌性能

	接触时间 (min)	抗菌率(%)
[0055] 空白样品	30	2.55
[0055] 抗菌棉织物	1	29.95
	5	99.94
	10	99.997
	30	99.998

[0056] 注：大肠杆菌 0157:H7 的接种浓度： 2.20×10^7 cfu。

[0057] 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，抗菌棉织物在 5min 内对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌 0157:H7 的抗菌率即可超过 99.9%，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 99.998%。

[0058] 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)。

[0059] 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。

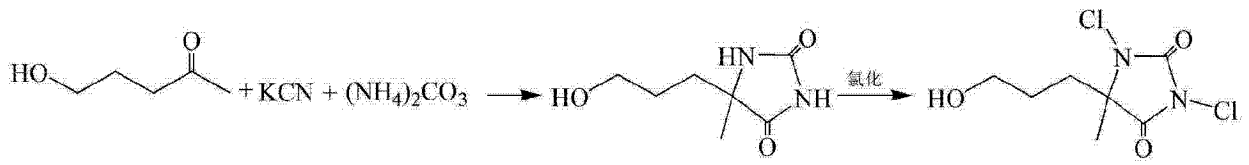


图 1

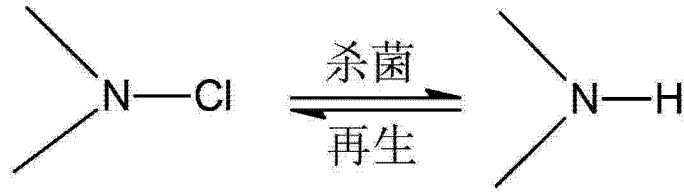


图 2