



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102391299 A

(43) 申请公布日 2012.03.28

(21) 申请号 201110224177.6

A23B 9/14(2006.01)

(22) 申请日 2011.08.06

(71) 申请人 江苏迅扬环保新材料有限公司

地址 214434 江苏省无锡市江阴市开发区澄  
江中路 159 号 C901

(72) 发明人 王雪平 薛永强 王渊

(74) 专利代理机构 江阴市同盛专利事务所  
32210

代理人 唐纫兰 曾丹

(51) Int. Cl.

C07F 7/10(2006.01)

C09D 5/14(2006.01)

D06M 13/513(2006.01)

D21H 21/36(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

有机硅季铵盐组合物的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种有机硅季铵盐组合物的制备方法及其应用,其特征在于:采用原料摩尔配比为:单长链烷基二甲基叔胺:r-氯丙基三甲氧基硅烷:混合溶剂=1.0:1.03-1.05:7.0-8.0;所述混合溶剂为甲醇和乙二醇,制备单长链烷基有机硅季铵盐。将多种单长链烷基有机硅季铵盐单体,按比例进行组合,并加入一定比例的季铵盐微胶囊制成有机硅季铵盐组合物。本发明的有机硅季铵盐组合物在具体的应用中,会同时产生三个作用,一是将稀释液体涂于物体表面,会对该表面已存在的致病菌起到消毒杀灭作用,使之无害化;二是待表面涂层干燥后,会产生永久性的自洁抑菌作用;三是组合物中的微胶囊季铵盐缓慢释放,起到主动杀菌的作用。

1. 一种有机硅季铵盐单体的合成方法,其特征在于:所述单体的合成方法中的原料的摩尔配比为:不同碳链(烷基)二甲基叔胺:r-氯丙基三甲氧基硅烷:混合溶剂=1.0:1.03-1.05:7.0-8.0;

所述混合溶剂为甲醇和乙二醇,其中甲醇占溶剂总重量 80-90%,乙二醇为 10-20%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种有机硅季铵盐单体的合成方法,其特征在于:所述不同碳链(烷基)二甲基叔胺为十二烷基二甲基叔胺、十四烷基二甲基叔胺、十六烷基二甲基叔胺或者十八烷基二甲基叔胺。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种有机硅季铵盐单体的合成方法,其特征在于:所述方法包括如下步骤:

步骤 1、按摩尔比计算各反应物料的加入量,并计量好;

步骤 2、将计量好的 r-氯丙基三乙氧基硅烷和混合溶剂先加入到带冷凝和回流装置的反应釜中,密闭,开启反应釜升温,搅拌速度 50-70 转/分,升温至 40-50℃时,开始滴加不同碳链(烷基)二甲基叔胺,滴加时间为 2-3 小时;升温至 60-75℃,保持恒温,在密闭和混合溶剂回流状态下反应 50-70 小时,用电位滴定法测定 [Cl<sup>-</sup>] 含量并计算反应进程,以不同碳链(烷基)二甲基叔胺为基准,反应至 90% 为终点,自滴加完叔胺后反应 50-70h,即可反应完全,得到不同碳链(烷基)有机硅季铵盐单体;

步骤 3、降至常温后,用冰乙酸调整釜内不同碳链(烷基)有机硅季铵盐的 PH 至 5.5-6.5,均质搅拌 5-10min,然后用 600-800 目硅藻土过滤脱色、去除杂质,出釜罐装,即得不同碳链(烷基)有机硅季铵盐单体成品。

4. 一种有机硅季铵盐单体的组合物,其特征在于:将采用权利要求 3 方法合成的十二烷基有机硅季铵盐单体、十四烷基有机硅季铵盐单体、十八烷基有机硅季铵盐单体,按以下重量百分比进行组合,并加入一定比例的季铵盐微胶囊,其中:

十二烷基有机硅季铵盐单体	5-20%
十四烷基有机硅季铵盐单体	5-20%
十八烷基有机硅季铵盐单体	50-70%
百盾牌 1210 季铵盐微胶囊	10-30%

然后逐一放入反应釜内,均质搅拌,用电位滴定方法测定 [Cl<sup>-</sup>] 含量,用甲醇调整季铵盐含量,即为本发明有机硅季铵盐组合物成品。

5. 一种如权利要求 4 所述的有机硅季铵盐单体的组合物的应用,其特征在于:所述的有机硅季铵盐单体的组合物应用于作表面防疫涂层。

6. 一种如权利要求 4 所述的有机硅季铵盐单体的组合物的应用,其特征在于:所述的有机硅季铵盐单体的组合物应用于抗感染纺织品。

7. 一种有机硅季铵盐单体的组合物,其特征在于:按重量百分比取十四烷基有机硅季铵盐单体 40-60%,余量为十八烷基有机硅季铵盐单体,放入反应釜内,混合搅拌,然后用电位滴定方法测定 [Cl<sup>-</sup>] 含量,用甲醇调整季铵盐含量,制得有机硅季铵盐组合物成品,其中,十四烷基有机硅季铵盐单体和十八烷基有机硅季铵盐单体均采用权利要求 3 的方法制得。

8. 一种如权利要求 7 所述的有机硅季铵盐单体的组合物的应用,其特征在于:所述的有机硅季铵盐单体组合物用于防霉菌。

9. 根据权利要求 7 所述的一种有机硅季铵盐单体的组合物的应用,其特征在于:所述

防霉菌为粮仓粮库或者食品包装纸及纸箱表面的防霉。

10. 一种如权利要求 7 所述的有机硅季铵盐单体的组合物的应用,其特征在于:所述的有机硅季铵盐单体组合物应用于鞋材内衬涤纶纤维的防臭。

## 有机硅季铵盐组合物的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种不同碳链优化筛选组合、双性、高效有机硅季铵盐的制备方法及其应用,属于表面防疫技术及公共卫生领域。

### 背景技术

[0002] 为说明本发明“有机硅季铵盐优化组合物”的技术特征及与现有技术的区别,首先需澄清两个容易混淆的专业性技术和概念问题:(一)非溶出性抗菌表面技术具有典型的化学键合特征和自洁性抗菌功能,但是不具备主动杀菌或防疫功能。(二)非溶出性表面抗菌技术所采用的评价方法与标准是“AATCC 烧瓶震荡法”,即在实验室烧瓶震荡条件下产生的非溶出接触性杀菌作用,而在实际应用中无法不具备“震荡”条件,所以,非溶出性表面抗菌产品难以达到实际的杀菌效果。典型代表例为美国道康宁公司生产的 DC-5700 十八烷基单长链有机硅季铵盐、美国银基防护系统公司生产的金属银离子型“安全消毒板”和法国居里夫研究所发明的专利号为 97197592.2 “高级表面杀菌剂”等,均属于单纯的非溶出性表面抗菌技术。

[0003] 本发明所述的有机硅季铵盐优化组合物是由不同碳链季铵盐组合而成,并添加有缓释型微胶囊季铵盐。因此,具有非溶出和缓释的双重特性,同时具有表面自洁和高效主动杀菌的功能,这是本发明与现有技术的实质性区别。

[0004] 另外,本发明“有机硅季铵盐优化组合物”的表面杀菌作用评价方法也与单纯非溶出性抗菌表面不同,除采用烧瓶震荡试验法外,同时还采用中国卫生部 2002 年版《消毒技术规范》中 P104 “悬液定量杀菌试验方法 2.1.10.2.3”和 P33 中的“载体浸泡定量杀菌试验方法 2.1.1.7.5”。还有,受试菌种也与 DC-5700 有机硅季铵盐及其它非溶出性表面抗菌技术不同,受试菌种除选用细菌繁殖体外,还包括枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)和 SARS 病毒。

[0005] 据计算机查新,目前国内外尚未见有本发明所述的不同碳链组合的双性有机硅季铵盐表面杀菌剂。

[0006] 众所周知,商品名为 DC-5700 单长链十八烷基有机硅季铵盐( $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})]^+\text{Cl}^-$ )最早由美国道康宁公司(DOW Corning)研制和生产,属于典型的非溶出性表面自洁抗菌技术。(注:不具备主动防疫和杀菌功能)

由于 DC-5700 产品具有独特的化学结构、非溶出特性和优异的表面自洁性抗菌作用,同时,使用的安全性非常好。八十年代初,DC-5700 产品被日本广泛应用于自洁性卫生纺织品的开发,包括抗菌服装、防臭鞋或袜、医用床单等。

[0007] 2003 年爆发“SARS 病毒”及 2008 年爆发“H1N1 型禽流感”疫情之后,DC-5700 有机硅季铵盐的应用研究达到了新的高潮。

[0008] 截止 2011 年 6 月,互联网上可见有机硅季铵盐合成(中文)文献约 46 篇,应用研究文献 80 余篇,中国发明专利 1 篇。但是,如果从专业技术的角度仔细分析可发现,多数研究者未能真正了解有机硅季铵盐的表面抗生特性,忽视了 DC-5700 单长链十八烷基有机硅季

铵盐在“非震荡接触”条件下没有主动杀菌作用的问题与原因。所以,至今未见有对有机硅季铵盐进行实质性改进的发明技术,多数研究是重复性或没有实际意义的研究。以中国发明专利 200510045294.0 有机硅季铵盐为例,其发明核心是用无水乙醇替代了甲醇,最终目标物和产品的性质、效能、用途等,均没有实质性的改进,仍是单长链十八烷基有机硅季铵盐。

[0009] 2003 年爆发“SARS 病毒”疫情之后,曾有企业宣称“DC-5700 有机硅季铵盐及金属银离子表面对病毒和芽孢有防疫作用,是高效型杀菌剂……”。我们曾采用 2002 年版《消毒技术规范》中 P104 “悬液定量杀菌试验方法 2.1.10.2.3”和 P33 中的“载体浸泡定量杀菌试验方法 2.1.1.7.5”。对 DC-5700 有机硅季铵盐组合物及所制载体进行了实验验证,结果表明,无论是 DC-5700 有机硅季铵盐(甲醇溶剂),或是中国发明专利 200510045294.0 有机硅季铵盐(乙醇溶剂),或是法国居里夫研究所发明的“高级表面杀菌剂”97197592.2 号专利,以及美国银基公司生产的“银系消毒板”,它们仅具有表面自洁性抗菌作用,所谓的杀菌作用多依赖于实验室里的“烧瓶震荡”辅助条件。另外,即使是在实验室“烧瓶震荡”辅助条件下,单纯的表面抗菌技术对抗性较强的枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)(如炭疽杆菌)及病毒也没有作用。

[0010] 另外,许多学术论文或是中国发明专利 200510045294.0 文献,均描述有采用碘化钾作有机硅季铵盐合成的催化剂。但是,在实际生产应用中发现,碘化钾对有机硅季铵盐的催化反应作用并不明显,加入碘化钾的反应时间仍不低于 100h。另外还发现,采用碘化钾催化合成的有机硅季铵盐在处理纺织品时,容易导致纺织品变黄。

[0011] 根据中国.卫生部 2002 年版《消毒技术规范》对化学消毒剂效能评定标准和术语解释:“仅对细菌繁殖体具有杀灭作用的化学消毒剂为低效类产品;对枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)具有杀灭作用的产品可定为高效型类产品。”。依次类推,DC-5700 有机硅季铵盐等非溶出表面抗菌技术与功效,对枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)和病毒没有作用,不具备高效和防疫消毒的技术要求。由此,应归属于自洁性卫生用品类。

[0012] 发明人经过大量实验研究,并比对国际和国内有关化学消毒、杀菌、抗(抑)菌技术标准与要求,发现 DC-5700 有机硅季铵盐等单纯的表面抗菌产品技术的真正技术缺陷是:(1)单一的非溶出特性,决定了其单一的表面自洁性功能;(2)单一的有机硅季铵盐碳链结构,决定了其抗生效能低下和应用的局限性。

## 发明内容

[0013] 本发明的目的是针对现有 DC-5700 有机硅单长链季铵盐、美国银基防护系统公司生产的“银系安全消毒板”、法国居里研究所发明的 97197592.2 号“高级表面杀菌剂”及中国 200510045294.0 发明专利存在的化学结构单一、性质单一、作用单一、抗生效能低、合成时间长、生产成本低、用途受限、处理后的纺织品易变黄等技术缺陷,提供了一种有机硅季铵盐不同碳链的优化组合与制备方法,包括采用混合溶剂反应和优化组合应用的方法。

[0014] 本发明不但改变了现有有机硅季铵盐的单一碳链结构,由单长链改为多碳链的优化组合,同时改变了现有有机硅季铵盐的单一性质,由单纯的非溶出性改变为双性,即具有非溶出特性,又具有一定的缓释性。由此,不但具有良好的表面自洁性卫生功能,而且增加了对枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)和病毒的作用及表面防疫功能,真正改变了现有有机硅

季铵盐的结构、性质和抗生效能,拓宽了其适用范围。

[0015] 另外,本发明采用混合溶剂替代碘化钾催化剂,使有机硅季铵盐的反应时间由原来的 110h 缩短至 50-70h。

[0016] 本发明共包括三部分内容,一是有机硅季铵盐单体的合成方法;二是有机硅季铵盐单体的组合应用;三是产品的应用,下面分别作以叙述。

[0017] 一、有机硅季铵盐单体的合成方法

本发明采用混合溶剂和一步法工艺,分别合成十二、十四和十八烷基等三个不同碳链的有机硅季铵盐单体,然后将有机硅季铵盐单体进行优化组合,再添加一定比例的缓释型微胶囊季铵盐,即可实现本发明有机硅季铵盐优化组合物的目的。具体方法如下。

[0018] (一) 十二烷基有机硅季铵盐单体的合成与制备步骤:

1、按摩尔比计算各反应物料的加入量,其中,十二烷基二甲基叔胺:r-氯丙基三甲氧基硅烷:混合溶剂=1.0:1.03-1.05:7.0-8.0。所用原料为工业级,所述混合溶剂为甲醇和乙二醇,其中甲醇占溶剂总量 80-90%,乙二醇为 10-20%。

[0019] 2、将计量好的 r-氯丙基三乙氧基硅烷和混合溶剂先加入到带冷凝和回流装置的反应釜中,密闭,开启反应釜升温,搅拌速度 50-70 转/分。升温至 40℃时,开始滴加十二烷基二甲基叔胺,滴加时间为 2-3 小时。升温至 60-70℃,保持恒温,在密闭和混合溶剂回流状态下反应 50-70 小时,用电位滴定法测定 [Cl<sup>-</sup>] 含量并计算反应进程,以十二烷基二甲基叔胺为基准,反应至 90% 为终点。通常情况下,自滴加完叔胺后反应 50-70h,即可反应完全,得到十二烷基有机硅季铵盐单体。

[0020] 3、降至常温后,用冰乙酸调整釜内十二烷基有机硅季铵盐的 PH 至 5.5-6.5,均质搅拌 10min,然后用 800# 硅藻土过滤脱色、去除杂质,出釜罐装,即得十二烷基有机硅季铵盐单体成品,备用。其分子式为:  $[(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-N(CH_3)_2-C_{12}H_{25}]^+Cl^-$  分子量为:412.13。

[0021] (二) 十四烷基有机硅季铵盐单体的合成与制备步骤:

1、按摩尔比计算各反应物料的加入量,其中,十四烷基二甲基叔胺:r-氯丙基三甲氧基硅烷:混合溶剂(甲醇和乙二醇)=1.0:1.03-1.05:7.0-8.0。所用原料为工业级,所述混合溶剂为甲醇和乙二醇,其中甲醇占溶剂总量的 80-90%,乙二醇为 10-20%。

[0022] 2、将计量好的 r-氯丙基三乙氧基硅烷和混合溶剂先加入反应釜中,密闭,开启反应釜升温,搅拌速度 50-70 转/分。升温至 50℃时,开始滴加十四烷基二甲基叔胺,滴加时间为 2-3 小时。升温至 60-75℃,保持恒温,在密闭和甲醇混合溶剂回流状态下反应 50-70 小时,用电位滴定法测定 [Cl<sup>-</sup>] 含量并计算反应进程,以十四烷基二甲基叔胺为基准,反应至 90% 即为完全。通常情况下,滴加完叔胺后反应 50-70h,即可反应完全。

[0023] 3、反应到终点,反应釜降至常温后,用冰乙酸调整釜内有机硅季铵盐的 PH 至 5.5-6.0,均质搅拌 10min,然后用 800# 硅藻土过滤脱色、去除杂质,出釜罐装,即得十四烷基有机硅季铵盐单体成品,备用。其分子式为:  $[(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-N(CH_3)_2-C_{14}H_{29}]^+Cl^-$ ; 分子量为:440.18。

[0024] (三) 十八烷基有机硅季铵盐单体的合成与制备步骤:

1、按摩尔比计算各反应物料的加入量,其中,十八烷基二甲基叔胺:r-氯丙基三甲氧基硅烷:混合溶剂(甲醇和乙二醇)=1.0:1.03-1.05:7.0-8.0。所用原料为工业级,所述混合溶剂为甲醇和乙二醇,其中甲醇占溶剂总量的 80-90%,乙二醇为 10-20%。

[0025] 2、将计量好的 r- 氯丙基三乙氧基硅烷和混合溶剂先加入反应釜中, 密闭, 开启反应釜升温, 搅拌速度 50-70 转 / 分。升温至 50℃ 时, 开始滴加十八烷基二甲基叔胺, 滴加时间为 1-3 小时。升温至 60-75℃, 保持恒温, 在密闭和甲醇混合溶剂回流状态下反应 50-75 小时, 用电位滴定法测定 [Cl<sup>-</sup>] 含量和物料反应进程, 以十八烷基二甲基叔胺为基准, 反应至 90% 即为完全。通常情况下, 滴加完叔胺后反应 50-75h 即可。

[0026] 3、待反应完全后降至常温, 用冰乙酸调整釜内有机硅季铵盐的 PH 至 5.5-6.5, 均质搅拌 10min, 然后用 800# 硅藻土过滤脱色、去除杂质, 出釜罐装, 即得十八烷基有机硅季铵盐单体成品, 备用。其分子式为:  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_{18}\text{H}_{37}]^+\text{Cl}^-$ ; 分子量为: 496.29。

## [0027] 二、有机硅季铵盐单体的优化组合应用

将上述合成的十二烷基有机硅季铵盐单体、十四烷基有机硅季铵盐单体、十八烷基有机硅季铵盐单体, 按以下重量百分比进行组合, 并逐一放入反应釜内, 混合搅拌 10-20min, 然后用电位滴定方法测定 [Cl<sup>-</sup>] 含量, 用甲醇调整季铵盐含量为 40%, 即为本发明有机硅季铵盐优化组合物成品。本发明优化组合物各成分分配比比例如下:

十二烷基有机硅季铵盐单体	5-20%
十四烷基有机硅季铵盐单体	5-20%
十八烷基有机硅季铵盐单体	50-70%
百盾牌 1210 季铵盐微胶囊	10-30%

按上述优化组合后的有机硅季铵盐, 同时具有表面缓释和非溶出双重性质, 并具有高效主动防疫和自洁双重效能, 对抗性较强的枯草黑色杆菌芽孢 (ATCC9372) 和病毒具有可靠的抑制或杀灭作用。

[0028] 本发明的有机硅季铵盐组合物在具体的应用中, 会同时产生三个作用, 一是将稀释液体涂于物体 (品) 表面, 会对该表面已存在的致病菌起到消毒杀灭作用, 使之无害化; 二是待表面涂层干燥后, 会产生永久性的自洁抑菌作用; 三是组合物中的微胶囊季铵盐缓慢释放, 起到主动杀菌的作用。

[0029] 第一作用, 可以通过中国卫生部 2002 年版《消毒技术规范》细菌定量杀灭试验法测定; 第二作用, 可以通过 JIS Z 2801:2000《抗菌加工制品抗菌性试验方法和抗菌效果》测定; 第三作用, 可以通过中国 GB15979-2002 附录 C《产品杀菌性能、抑菌性能与稳定性测试方法》测定。

[0030] 本发明所述的百盾牌 1210 季铵盐微胶囊系由山西巴盾环境保护技术研究所研制并生产的商品。

## 具体实施方式

### [0031] 一、有机硅季铵盐单体的合成实施例

合成实施例 1: 十二烷基有机硅季铵盐单体的制备

1、以容量 300L 并带有冷凝和回流装置的反应釜为例, 按摩尔比计算各反应物料的加入量。其中, 十二烷基二甲基叔胺 : r- 氯丙基三甲氧基硅烷 : 混合溶剂 (甲醇和乙二醇) = 1.0 : 1.03 : 7.0。

[0032] 投料量按 201.94Kg 计: 十二烷基二甲基叔胺加入量为 66.03 Kg; r- 氯丙基三甲

氧基硅烷加入量为 64.57 Kg ;混合溶剂加入量为 69.40 Kg。所述混合溶剂为甲醇和乙二醇(其中甲醇和乙二醇的重量配比是 85:15,即 80% 为甲醇,15% 为乙二醇)。所用原料为工业级,纯度 $\geq 98\%$ 。

[0033] 2、将 r- 氯丙基三乙氧基硅烷和混合溶剂先加入反应釜中,密闭,开启反应釜升温,搅拌速度 60 转 / 分。升温至 50℃ 时,开始滴加十二烷基二甲基叔胺,2 小时滴加完毕。继续升温至 66℃,保持恒温,在密闭和混合溶剂回流状态下反应至 58 小时,用电位滴定法测定 [Cl] 含量为 55%,达到理论值的 90% 为终点。

[0034] 3、停机,降至常温后,用冰乙酸调整釜内有机硅季铵盐的 PH 至 6.0,均质搅拌 10 分钟,然后用 800# 硅藻土过滤脱色并去除杂质,出釜罐装,即得本发明十二烷基有机硅季铵盐单体成品,备用。

[0035] 合成实施例 2 :十四烷基有机硅季铵盐单体的制备

1、以容量 300L 并带有冷凝和回流装置的搪瓷反应釜为例,按摩尔比计算各反应物料的加入量。其中,十四烷基二甲基叔胺 :r- 氯丙基三甲氧基硅烷 :混合溶剂(甲醇和乙二醇)=1.0:1.03 :7.0。

[0036] 按总投料 201.94Kg 计 :十四烷基二甲基叔胺加入量为 66.03 Kg ;r- 氯丙基三甲氧基硅烷加入量为 64.57 Kg ;混合溶剂加入量为 69.40 Kg (甲醇为 56Kg ;乙二醇为 6.9Kg)。所用原料为工业级,纯度 $\geq 98\%$ 。

[0037] 2、将 r- 氯丙基三乙氧基硅烷和混合溶剂先加入反应釜中,密闭,开启反应釜升温,搅拌速度 60 转 / 分。升温至 50℃ 时,开始滴加十四烷基二甲基叔胺,2 小时内滴加完毕。继续升温至 70℃,保持恒温,在密闭和混合溶剂回流状态下反应至 58 小时,用电位滴定法测定 [Cl] 含量为 55%,反应至终点。

[0038] 3、停机,降至常温后,用冰乙酸调整釜内有机硅季铵盐的 PH 至 6.0,均质搅拌 10 分钟,然后用 800# 硅藻土过滤脱色并去除杂质,出釜罐装,即得本发明十四烷基有机硅季铵盐单体成品,备用。

[0039] 合成实施例 3 :十八烷基有机硅季铵盐单体的制备

1、以容量 300L 并带有冷凝和回流装置的搪瓷反应釜为例,按摩尔比计算各反应物料的加入量。

[0040] 总投料量按 101.62Kg 计,按摩尔比计算各反应物料的加入量。其中,十八烷基二甲基叔胺 :r- 氯丙基三甲氧基硅烷 :混合溶剂(甲醇和乙二醇)=1.0:1.03 :7.0,即 :十八烷基二甲基叔胺加入量为 40.73 Kg ;r- 氯丙基三甲氧基硅烷加入量为 28.55 Kg ;混合溶剂加入量为 30.71 Kg (其中甲醇和乙二醇的重量配比是 80:20,即 80% 为甲醇,20% 为乙二醇),所用原料全部为工业级。

[0041] 2、将 r- 氯丙基三乙氧基硅烷和混合溶剂先加入反应釜中,密闭,开启反应釜升温,搅拌速度 70 转 / 分。升温至 50℃ 时,开始滴加十八烷基二甲基叔胺,2 小时内滴加完毕。继续升温至 70℃,保持恒温,在密闭和混合溶剂回流状态下反应至 65 小时,用电位滴定法测定 [Cl] 含量为 54%,反应到终点。

[0042] 3、停机,降至常温后,用冰乙酸调整釜内有机硅季铵盐的 PH 至 6.0,均质搅拌 10 分钟,然后用 800# 硅藻土过滤脱色并去除杂质,出釜罐装,即得本发明十八烷基有机硅季铵盐单体成品,备用。



[0043] 本发明制备的十八烷基有机硅季铵盐单体试样与美国道康宁公司的 DC-5700 性能对比试验：

(一) 载体： $\Phi$ 5mm 中华滤纸片

(二) 所用抗菌液滴

(1) 用本实施例制作的十八烷基有机硅季铵盐单体，调整其浓度为 0.42%，用该浓度溶液制备载体试样。

[0044] (2) 用美国道康宁公司的 DC-5700 0.42% 浓度的溶液制备试载体样，作为对照组。

[0045] (三) 试样制备

先将已灭菌处理的滤纸片放入直径 90mm 平皿中，每个平皿中放入 4 个直径为 5mm 的试验滤纸片，1 个空白对照，然后用微量移液器吸 20  $\mu$ l 抗菌溶液滴于 4 个滤纸片上，中间 1 片为空白对照，

然后放在 37℃ 恒温培养箱中干燥。

[0046] (四) 实验菌种

金黄色葡萄球菌(ATCC 6539) 第 10 代营养琼脂培养基斜面新鲜培养物

白色念珠菌(ATCC 10231) 第 6 代沙堡罗氏琼脂培养基斜面新鲜培养物

(五) 实验依据

卫生部 2002 年《消毒技术规范》P88 抗(抑)菌实验方法，实验结果见表 1、表 2

抑菌环定性试验结果表 1

受试菌种	编号	抑菌环直径 (mm)				平均 (mm)
金葡	本实施例	10.8	10.6	10.5	10.7	10.65
	DC-5700	9	8.5	7.7	8	8.3
白念	本实施例	9.5	11	11	9.5	10.25
	DC-5700	6	7.7	6	6	6.425
	空白对照	0	0	0	0	

抑菌环定性试验结果表 2

受试菌种	编号	抑菌环直径 (mm)				平均 (mm)
金葡	本实施例	10	10	10.5	10	10.125
	DC-5700	7.8	8	7	6.2	7.25
白念	本实施例	14	11	11	8.5	11.125
	DC-5700	8.5	7.5	9	12	9.25
	空白对照	0	0	0	0	

实验结论：

根据卫生部 2002 年《消毒技术规范》P88 抗(抑)菌实验方法，抑菌环直径大于 7mm 可判断为有抑菌作用。表 1 和表 2 的抑菌环直径显示，浓度为 0.42% 的本发明十八烷基有机硅季铵盐单体溶液所制载体试样的抑菌环比 DC-5700 所制载体试样的抑菌环大 2mm 左右。

[0047] 上述同样的制备方法，还可以生产十六烷基有机硅季铵盐单体。

[0048] 二、有机硅季铵盐单体组合应用实施例

**应用实施例 1：**

按重量百分比计,称取十二烷基有机硅季铵盐单体 10 Kg; 十四混合烷基有机硅季铵盐单体 30 Kg; 十八烷基有机硅季铵盐单 50 Kg; 百盾牌 1210 季铵盐微胶囊商品 10 Kg, 组成 100 Kg 含有十二、十四、十八有机硅季铵盐优化组合物,然后逐一放入反应釜内,均质搅拌 10min,用电位滴定方法测定 [Cl<sup>-</sup>] 含量,用甲醇调整季铵盐含量为 42%,即为本发明有机硅季铵盐优化组合物成品。

[0049] 按照中国卫生部 2002 年版《消毒技术规范》抑菌环定性试验法,检测稀释 300 倍的本发明有机硅季铵盐组合物所制载体,受试菌种为枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌,试验结果表明:(1)本发明具有缓释性能;(2)抑菌环直径平均为 9.5mm,表明对受试菌种有明显抑制效果。

[0050] 除外,采用中国卫生部 2002 年版《消毒技术规范》P382.1.1.10“病毒灭活试验法”试验,本发明物质稀释 300 倍,作用 20min,对 SARS 病毒灭活率达 100%。

[0051] 采用同样的试样方法和受试菌种,DC-5700 有机硅季铵盐和中国发明专利 200510045294.0 有机硅季铵盐,对枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)和 SARS 病毒均没有作用。

**[0052] 应用实施例 2：**

按重量百分比计,适当调整有机硅季铵盐单体和百盾牌季铵盐微胶囊配比比例,不会改变本发明的实质内容,同样可达到比 DC-5700 单长链有机硅季铵盐进步的效果。举例如下:

称取本发明十二烷基有机硅季铵盐单体 5Kg; 十四烷基有机硅季铵盐单体 40Kg; 十八烷基有机硅季铵盐单 30 Kg; 百盾牌 1210 季铵盐微胶囊商品 25Kg, 组成 100 Kg 含有十二、十四、十八有机硅季铵盐优化组合物,逐一放入反应釜内,混合搅拌 8min,然后用电位滴定方法测定 [Cl<sup>-</sup>] 含量,用甲醇调整季铵盐含量为 42%,即为本发明有机硅季铵盐优化组合物成品。

[0053] 按照抑菌环载体定性试验法,用稀释 300 倍的有机硅季铵盐组合物制备 5mm 滤纸片载体,受试菌种包括枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌,抑菌环平均直径为 9mm,试验结果表明,本发明物质具有缓释和非溶出双重特性,并对抗性较强的细菌芽孢表现出良好的抑制效果。

[0054] 采用 AATCC《烧瓶震荡试验法》试验,方法是先用本发明有机硅季铵盐浸渍处理中华滤纸上并经 110℃干燥固化处理,再经超声洗脱试验载体,然后经震荡摇床震荡 10min,受试菌种为枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)。结果表明:作用 10min,对枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)的抗菌率可达 90%。该试验结果同时表明,本发明的有机硅季铵盐组合物具有非溶出性质。

[0055] 采用同样的试样方法、受试菌种、作用时间,DC-5700 有机硅季铵盐和中国发明专利 200510045294.0 有机硅季铵盐,对枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)没有作用。

**[0056] 应用实施例 3：**

适当加减各组合物成分,不失本发明主体和应用。以防霉技术应用为例:

按重量百分比计,称取本发明十四烷基有机硅季铵盐单体 50Kg; 十八烷基有机硅季铵盐单体 50 Kg, 然后逐一放入反应釜内,均匀搅拌 10min,然后用电位滴定方法测定 [Cl<sup>-</sup>] 含量,用甲醇调整季铵盐含量为 42%,即为不含有十二烷基有机硅季铵盐单体和百盾牌缓释

微胶囊季铵盐成分的防霉组合物,可以达到比美国道康宁公司生产的 DC-5700 单长链有机硅季铵盐防霉菌效果更好的应用结果,防霉性能符合美国合成聚材料防霉性的测定 ASTM G21-96(2002) 标准。

[0057] 按照中国 GB/T 1741-2007《漆膜耐霉菌测定法》,试验 200 倍蒸馏水稀释不含有十二烷基有机硅季铵盐单体和百盾牌缓释微胶囊季铵盐成分的防霉组合物,并用该稀释液制备试验用载体。采用同样的方法,用 DC-5700 有机硅季铵盐稀释 200 倍并制备试样载体,经对比试验发现,本发明十四烷基和十八烷基两种有机硅季铵盐组合物比 DC5700 单长链有机硅季铵盐的抗霉菌效果明显要好,十四和十八组合的有机硅季铵盐对 8 个标准霉菌菌种的耐霉等级均可达到最好的 0 级,而 DC577 仅对 6 个霉菌菌种达到最好的 0 级。

[0058] 除外,本应用实施例所述的组合物应用于鞋材内衬涤纶纤维的防臭加工,同样收到了比 DC5700 更好、更快、更稳定和明显的防臭效果。

### [0059] 三、产品应用实施例

#### 1、“表面防疫涂层”的应用

取本发明“应用实施例 1”的有机硅季铵盐优化组合物 1Kg,加去离子水或蒸馏水 99Kg,制成有效含量为 0.4% 的组合物水溶液。然后,可用喷涂或刷涂方法,涂施于室内墙壁、地面、物品、医院门把扶手、电梯按钮等物体(品)表面,用电吹风、红外灯加热干燥 1-3min,即可得到表面防疫涂层,有效抑制和主动杀灭表面有害细菌。

[0060] 经抑菌环方法和烧瓶震荡法测试证明,该表面具有非溶出特性和缓释溶出双重特性,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草黑色杆菌芽孢(ATCC9372)、病毒等致病微生物有主动抑作用,有利改善公共环境卫生质量和控制传染病感染机率,尤其适用于医院门诊、手术室、病房的感染控制,同时适用于复杂的公共场所的环境防疫,如民航候机楼、火车候车室、列车车厢、飞机客舱、桑拿等人员流动频繁的场所。

#### [0061] 2、抗感染纺织品的应用

取本发明“应用实施例 2”的有机硅季铵盐优化组合物 1Kg,加去离子水或蒸馏水 99Kg,可制成有效含量为 0.4% 的纺织品抗感染整理液。然后,可用浸渍或二浸二轧印染工艺对纺织品进行抗感染功能整理加工,干燥温度为 60℃,交联温度为 120℃,3min。

经测试,处理后的纺织品表面,即可产生高效、主动防疫杀菌功效。如此,可实现本发明有机硅季铵盐优化组合物制备抗感染纺织品的应用目标。

[0062] 采用本发明有机硅季铵盐组合物处理后的纺织品,与目前国内外市场已有的“抗菌纺织品”最大的区别是:该纺织品除具有一般的自洁性抗菌功能外,其表面更具有独特的缓释(主动)杀菌和防疫功能,尤其适用于部队反生物战和高危感染环境下工作人员的防疫,包括医院、微生物实验、CDC 等高危工作的职业防护。

#### [0063] 3、粮仓粮库的防霉应用

取本发明“应用实施例 3”的有机硅季铵盐优化组合物 1Kg,加去离子水或蒸馏水 99Kg,制成有效含量为 0.4% 的防霉涂层。然后,用喷涂或刷涂方法,涂施于粮仓粮库物品、物体、墙地体表面,自然干燥,即可在粮库形成一个无霉菌生长和繁殖的环境,涂层本身无毒无味,有利粮食的安全保存,减少因霉变引起的损失。

[0064] 按照中国 GB/T 1741-2007《漆膜耐霉菌测定法》实验检测粮库环境表面应用效果,采用本发明所制防霉涂层涂施粮库环境表面,对 8 种霉菌菌种均有抑制作用,持效期可达 3

年,对粮食无害无污染,可减少仓储环境霉菌用药,提高粮食储存安全系数。

#### [0065] 4、食品包装纸及纸箱表面的防霉防腐的应用

取本发明“应用实施例 3”的有机硅季铵盐优化组合物 1Kg,加去离子水或蒸馏水 99Kg,制成有效含量为 0.4% 的防霉涂层工作液。然后,用喷涂的方法,涂施于食品包装纸张或纸箱表面,80℃干燥,即可使表面产生持效的防霉防腐作用。用该防霉纸张或纸箱包装水果、蔬菜、食品,可减少细菌污染食品事故的发生,可预防食品的发霉及腐败变质,延长食品保质期。

[0066] 按照中国 GB/T 1741-2007 《漆膜耐霉菌测定法》实验检测纸张和纸箱包装防霉应用效果,本防霉涂层表面对常见 8 种霉菌均有持效和可靠的抑制作用,符合 GBT 4768-1995 防霉包装技术要求。

[0067] 综上所述,本发明产品与技术,除在实验室得到实验验证外,还通过工业化试生产的应用验证,证明该发明技术成熟,工艺先进,配方科学,较已有技术反应时间缩短 30-50h,产品的抗生效能显著提高,生产成本下降 40% 左右,除具有表面非溶出自洁性外,同时具有表面缓释杀菌和主动防疫的作用。在工业、农业、种植、养殖、医疗卫生、公共卫生安全、卫生纺织品、食品防霉防腐包装等领域,具有宽阔的应用前景。