



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106928158 B

(45)授权公告日 2019.11.15

(21)申请号 201511025785.9

(22)申请日 2015.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106928158 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙红磡

(72)发明人 忻浩忠 何亮 高畅

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003
代理人 吴小瑛 姜涛

(51)Int.Cl.

C07D 251/26(2006.01)

C07D 251/38(2006.01)

C07D 251/44(2006.01)

C07C 317/34(2006.01)

C07C 315/04(2006.01)

C07D 239/34(2006.01)

C07D 239/38(2006.01)

C07D 239/42(2006.01)

C07D 401/12(2006.01)

D06M 13/463(2006.01)

D06M 13/477(2006.01)

D06M 101/06(2006.01)

(56)对比文件

GB 2153399 A,1985.08.21,

CN 101760963 A,2010.06.30,

CN 105019236 A,2015.11.04,

CN 106029973 A,2016.10.12,

CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE.RN 160584-

86-1, 157392-45-5, 135860-50-3, 130034-07-0, 130017-09-3.《STN Registry数据库》.1995,RN 160584-86-1, 157392-45-5, 135860-50-3, 130034-07-0, 130017-09-3.

程鸿昊.新型水溶性壳聚糖的制备、结构表征及性能分析.《深圳大学硕士学位论文》.2015, 17-22、35-42.

曾仁昌,等.甜菜碱聚合物研究进展.《高分子材料科学与工程》.2013,第29卷(第3期), 186-190.

吴惠英,等.抗菌技术在纺织材料中的应用.《针织工业》.2006,56-59.

Shiguo Chen,等.Environmentally Friendly Antibacterial Cotton Textiles Finished with Siloxane Sulfopropylbetaine.《ACS Appl. Mater. Interfaces》.2011,第3卷1154-1162.

审查员 陈晓美

权利要求书3页 说明书12页

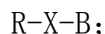
(54)发明名称

抗菌化合物及其在纺织工业中的应用

(57)摘要

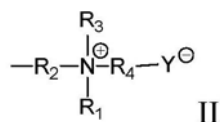
本申请提供了新型的抗菌化合物,具有活性基团(R)作为可反应性官能团和甜菜碱基团(B)作为抗菌官能团,具有通式R-X-B结构,其中X为连接桥基。该类抗菌剂能够与纺织品纤维发生共价性的化学键合,不易从纺织品纤维表面脱落或溶出,具有良好的稳定性,从而赋予纺织品持久的抗菌活性。同时,该类抗菌剂的制备工艺简单,条件温和,易于产业化,适合纺织品染整同步,尤其适用于纺织工业中,具有广泛的应用前景。

1. 一种抗菌化合物,其特征在于:所述抗菌化合物由甜菜碱官能团(B)、桥基(X)、反应性官能团(R)三部分组成,其由通式I表示:



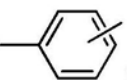
其中,所述反应性官能团R选自均三嗪反应性官能团、乙烯砜反应性官能团、嘧啶反应性官能团以及它们的任意组合;

甜菜碱官能团(B)的结构由以下通式II表示:



其中,

R_1 是-H或 $-(CH_2)_mCH_3$,其中m选自0~17中的整数;

R_2 选自 $-(CH_2)_q$,其中q=1~6中的整数;或;

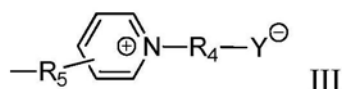
R_3 是-H或 $-(CH_2)_mCH_3$,其中m=0~17中的整数;

R_4 选自 $-(CH_2)_r$,其中r=1~6中的整数;

Y选自 $-COO$ 或 $-SO_3$;

取代基 R_1 和 R_3 是相同的基团或不同的基团;或

甜菜碱官能团(B)的结构由以下通式III表示:



其中,

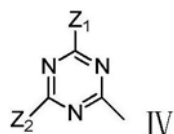
R_4 选自 $-(CH_2)_r$,其中r=1~6中的整数;

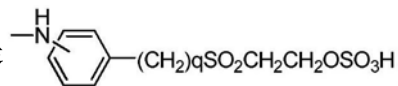
Y选自 $-COO$ 或 $-SO_3$;

R_5 选自-O、-S或-NH;

所述抗菌化合物中的桥基X为-NH-、-O-、-S-或不存在;

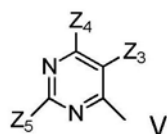
所述反应性官能团R是均三嗪反应性官能团,其具有通式IV:



其中, $Z_1=F, Cl$; $Z_2=F, Cl$;或者 Z_1, Z_2 有一个为F或Cl;另一个是,

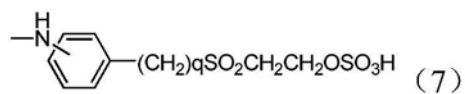
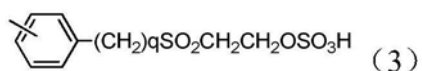
其中q=0;或

所述反应性官能团R是嘧啶反应性官能团,具有通式V:



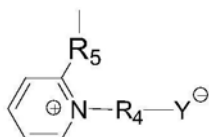
其中, $Z_3=F, Cl$; $Z_4=F, Cl$; $Z_5=F, Cl$;

所述乙烯砜反应性官能团由以下结构式表示：



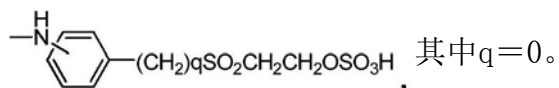
其中, q选自0~6中的整数。

2. 根据权利要求1所述的抗菌化合物, 其特征在于: 所述甜菜碱官能团 (B) 的结构由下式表示:



其中, R₄、R₅和Y的定义同权利要求1。

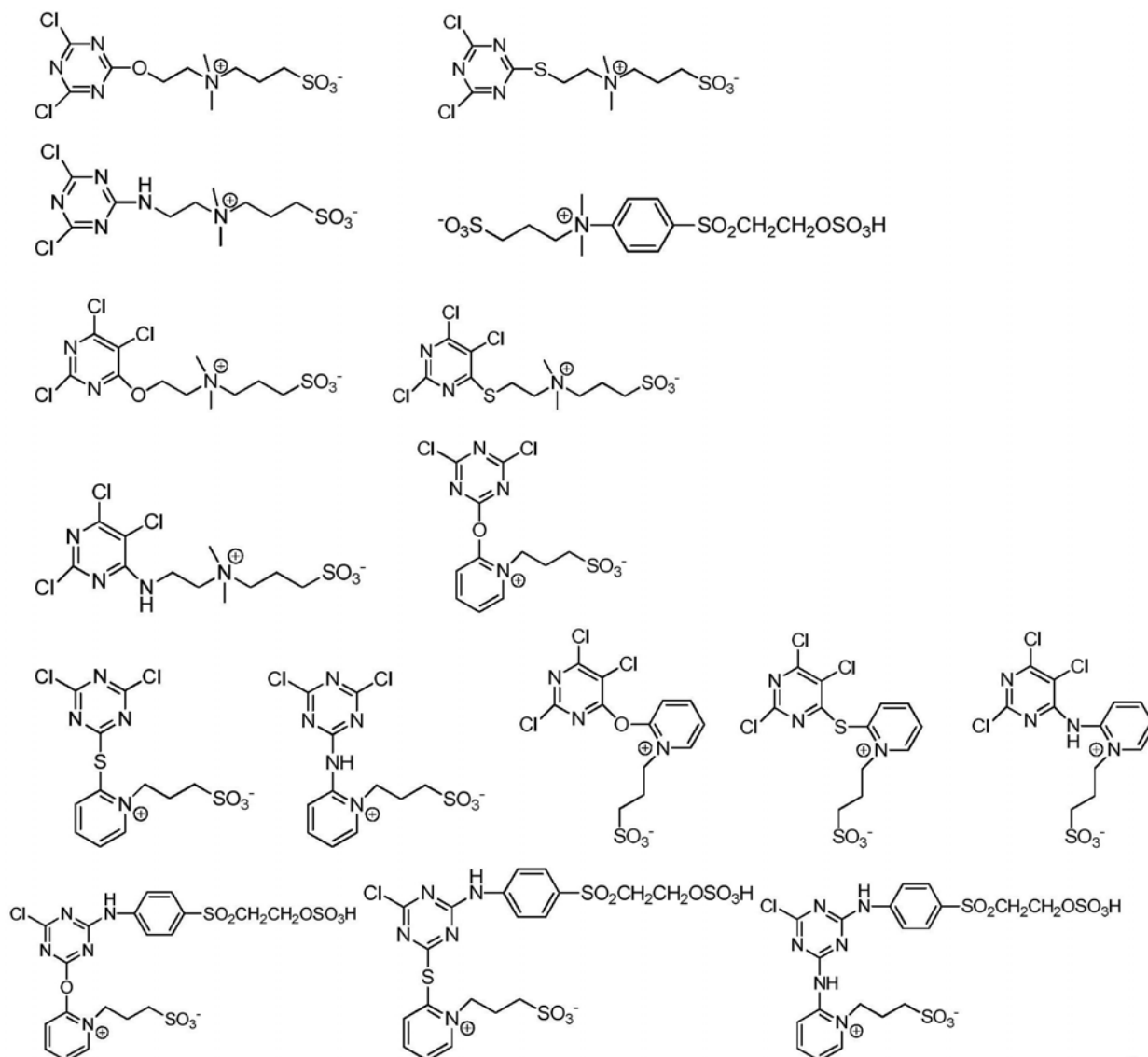
3. 根据权利要求1所述的抗菌化合物, 其特征在于: 所述的乙烯砜反应性官能团为



4. 根据权利要求1所述的抗菌化合物, 其特征在于:

在式IV中, Z₁、Z₂相同, 都为Cl; 在式V中, Z₃~Z₅相同, 都为Cl。

5. 根据权利要求1所述的抗菌化合物, 其选自以下化合物:



6. 权利要求1至5中任意一项所述的抗菌化合物的制备方法,其包括以下步骤:

制取含有羟基、巯基或氨基的含甜菜碱官能团的化合物,并将其与权利要求1所述的反应性官能团结构在温度0~70℃的条件下反应1~48小时;然后反应液经过盐析、过滤或离心进行分离提纯,即制得目标产物。

7. 根据权利要求6所述的抗菌化合物的制备方法, 其特征在于, 所述的含有羟基、巯基或氨基的含甜菜碱官能团的化合物是通过下述方法制得: 将含有叔胺或吡啶的化合物与酸化合物在温度10~120℃的条件下反应1~72小时;

上述的酸化合物选自丙磺酸内酯、丁磺酸内酯、丙烯酸、β-丙酸内酯、 $X_1(CH_2)_uSO_3^-$ 或 $X_1(CH_2)_uCO_2^-$ 中的一种,其中 X_1 是F、Cl、Br或I, u 为等于或大于1的整数。

8. 权利要求1至5中任意一项所述的抗菌化合物在纺织工业中的应用。

抗菌化合物及其在纺织工业中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种抗菌化合物,该抗菌化合物可持久地与纺织品结合,还涉及该抗菌化合物的制备方法及其在纺织工业中的应用。

背景技术

[0002] 在一定的温度和湿度环境下,在纺织品上非常容易滋生微生物以及细菌,大量繁殖后,不仅容易使织物发霉、脆化,对织物的穿着和使用造成影响;而且大量微生物及细菌在织物上的附着,容易引起人体皮肤的异味、瘙痒、红肿、过敏、发炎等症状的发生,对人体健康带来不利的影响。随着社会的发展进步以及生活水平的提高,人们对日常纺织品的抗菌性能产生了极大的需求。因此,开发具有持久的优异抗菌性能的纺织品具有极大的迫切性和必要性。在人们日常生活中使用的纺织品以及穿着的衣物中,绝大部分都是天然纤维类的纺织品,尤其是以棉纤维为代表的纤维素纤维纺织品,因此主要是开发具有抗菌性能的棉织物。

[0003] 抗菌纺织品,通常是指使用抗菌剂对纺织品进行整理,使经过整理后的纺织品能够让附着在纺织品上的细菌类微生物死亡,或者能够抑制细菌类微生物在纺织品上的生长繁殖。目前,国内外使用的抗菌剂主要包括四类:(1)无机类抗菌剂;(2)有机类抗菌剂;(3)天然类抗菌剂;(4)大分子抗菌剂。

[0004] 无机类抗菌剂,主要是一些无机物质的微纳米颗粒,常用的包括二氧化钛,银、金等重金属。其抗菌性能主要来源于这些微纳粒子作用于细菌酶蛋白中的活性巯基,破坏细菌酶蛋白的活性。但是,这类抗菌剂在纺织品上的附着牢度低,在纺织品的使用过程中容易发生脱落,不仅降低抗菌性能,而且脱落的这些微纳粒子容易对人体造成伤害。另外,这些无机的微纳粒子整理在纺织品上后,容易堵塞纺织品纤维的微小缝隙,增加纺织品的硬度,影响纤维的透气性、手感,从而影响纺织品的穿着舒适性。

[0005] 有机类抗菌剂,主要包括季铵盐、N-卤胺、三氯酚、双胍等类型。这一类型的抗菌剂具有广谱的抗菌性能,主要是通过破坏细胞膜结构来产生抗菌性能。但是,这类抗菌剂容易从纺织品上脱落,从而降低纺织品的抗菌活性。另外,季铵盐类抗菌剂皮肤刺激性较强;N-卤胺类抗菌剂在使用中容易产生残留的卤素容易使纺织品发黄,并产生不好的异味;三氯酚类抗菌剂容易产生含氯的致癌物,已经在很多国家和地区被禁止使用;而双胍类抗菌剂的耐光性、耐氯漂性能较差。

[0006] 天然类抗菌剂,主要是一些天然提取物,最常见的是壳聚糖,具有较好的生物相容性,其抗菌机理主要是抑制细菌蛋白质DNA的合成。但是,这类抗菌剂的pH耐受能力较差,抗菌活性相对较低,而且水溶性较差。

[0007] 高分子类抗菌剂主要包括两种类型,一种是对天然类抗菌剂进行结构改性而得到的抗菌剂,另一类是依据有机抗菌剂以及天然抗菌剂的结构特点,合成结构类似的高分子聚合物作为抗菌剂。这一类抗菌剂的热稳定性较差,也存在溶出性的问题。

[0008] 上述这些类型的抗菌剂在使用中,一般是通过整理的方法应用到纺织品上得到抗

菌纺织品,整理过程分为染前整理和染后整理。经过整理后,抗菌剂通过物理作用的方式附着在纺织品上。在纺织品的使用过程中,这些未经固定化的抗菌剂容易从纺织品上流失,导致纺织品的抗菌活性缺乏持久性,而且流失的抗菌剂进入环境中也会给环境造成负面影响。将抗菌剂以化学键的形式固定在纺织品的纤维上,抗菌剂在纺织品上就不会出现溶出性的流失问题,可以赋予纺织品持久的抗菌性能,同时避免流失问题对环境的负面影响。克服目前的抗菌剂在应用过程中存在的诸种问题,开发一类新型的可固定化的具有持久性抗菌性能的抗菌剂是抗菌剂领域的新发展要求。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种新型的抗菌化合物,该类化合物能够通过分子结构中的反应性官能团以化学键的方式与纺织品纤维牢固的结合,从而使纺织品获得持久的抗菌性能。

[0010] 根据本申请的一个方面,本发明提供的可反应性甜菜碱抗菌化合物由甜菜碱官能团(B)、桥基(X)、反应性官能团(R)三部分组成,具有通式I:

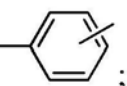
[0011] $R-X-B$ 。

[0012] 根据本申请的一些实施方式,在通式I中,所述的甜菜碱官能团(B)可以具有通式II的结构:

[0013]
$$\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -R_2-N^+-R_4-Y^- \\ | \\ R_1 \end{array}$$
 其中

[0014] R_1 是-H或 $-(CH_2)_mCH_3$,其中 $m=0\sim 17$ (例如 $m=0、1、2$ 或3);

[0015] R_2 选自 $-(CH_2)_nNH(CH_2)_p$,其中 $n, p=0\sim 6$; $-(CH_2)_q$,其中 $q=1\sim 10$ (例如 $q=1、2、3、$

4、5或6); ;

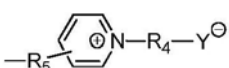
[0016] R_3 是-H或 $-(CH_2)_mCH_3$,其中 $m=0\sim 17$ (例如 $m=0、1、2$ 或3);

[0017] R_4 选自 $-(CH_2)_r$,其中 $r=1\sim 6$ (如 $r=3$),或者 $-(CH_2)_sNH(CH_2)_t$,其中 $s, t=1\sim 10$ (如 $1\sim 6$);

[0018] Y选自 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 。

[0019] 上述通式II中,取代基 R_1 和 R_3 是相同的基团或不同的基团。

[0020] 根据本申请的一些实施方式,在上述通式I中,所述的甜菜碱官能团(B)也可以具有通式III的结构:

[0021] 

[0022] 其中,

[0023] R_4 选自 $-(CH_2)_r$,其中 $r=1\sim 6$ (例如 $r=3$);或选自 $-(CH_2)_sNH(CH_2)_t$,其中 $s, t=1\sim 10$ (如 $1\sim 6$);

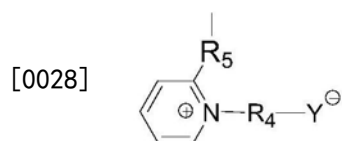
[0024] Y选自 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$;

[0025] R_5 选自-O、-S或-NH、或者为 R_2 ;其中, R_2 的定义同式II。

[0026] 根据本申请的一些实施方式,在上述通式I中,所述的可反应性甜菜碱抗菌化合物

中的桥基官能团X为-NH-、-O-、-S-或不存在；

[0027] 根据一些实施方式，本申请的抗菌化合物由下式表示：

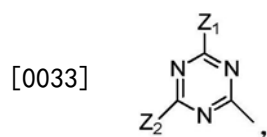


[0029] 其中，R₄、R₅和Y的定义同如上的式III中所定义。

[0030] 在一些实施方式中，式IV中的R₅为-NH-、-O-或-S-。

[0031] 根据本申请的一些实施方式，在上述通式I中，所述的反应性官能团R包括：均三嗪类、乙烯砜类、嘧啶类以及它们的组合。

[0032] 在上述通式I中，所述的反应性官能团R可以是均三嗪反应性官能团，具有通式IV：

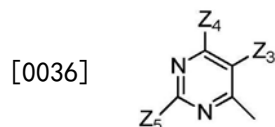


[0034] 其中，Z₁=F, Cl；Z₂=F, Cl (Z₁、Z₂可以相同，例如都为Cl)；或者Z₁、Z₂有一个为F或Cl；另

一个是通式II或III中所述的乙烯砜反应性官能团，例如是 -(XCH₂CH₂)_qSO₂CH₂CH₂OSO₃H，

其中q=0。

[0035] 在上述通式I中，所述的反应性官能团R也可以是嘧啶反应性官能团，具有通式V：

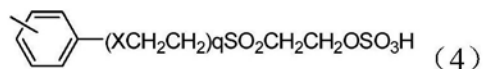
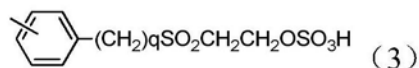
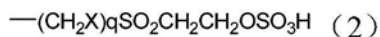
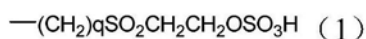


[0037] 其中，Z₃=F, Cl；Z₄=F, Cl；Z₅=F, Cl (Z₃~Z₅可相同，例如都为Cl)；或者Z₃、Z₄、Z₅中有一

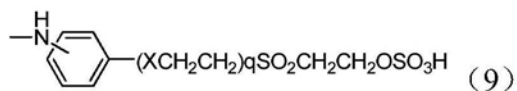
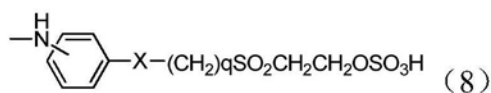
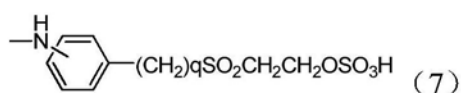
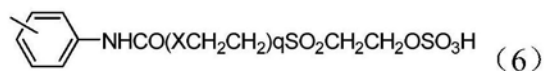
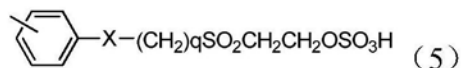
个或两个为通式II或III中所述的乙烯砜反应性官能团，例如是 -(XCH₂CH₂)_qSO₂CH₂CH₂OSO₃H，

其中q=0；其余是F或Cl。

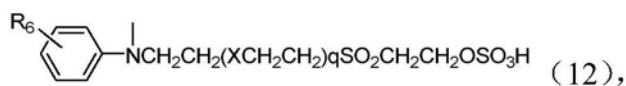
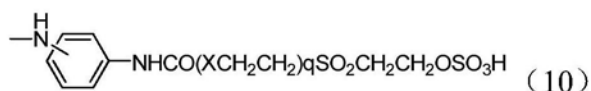
[0038] 在上述通式I中，所述的反应性官能团R也可以是乙烯砜反应性官能团，具有如下结构(通称为通式VI)：



[0039]



[0040]

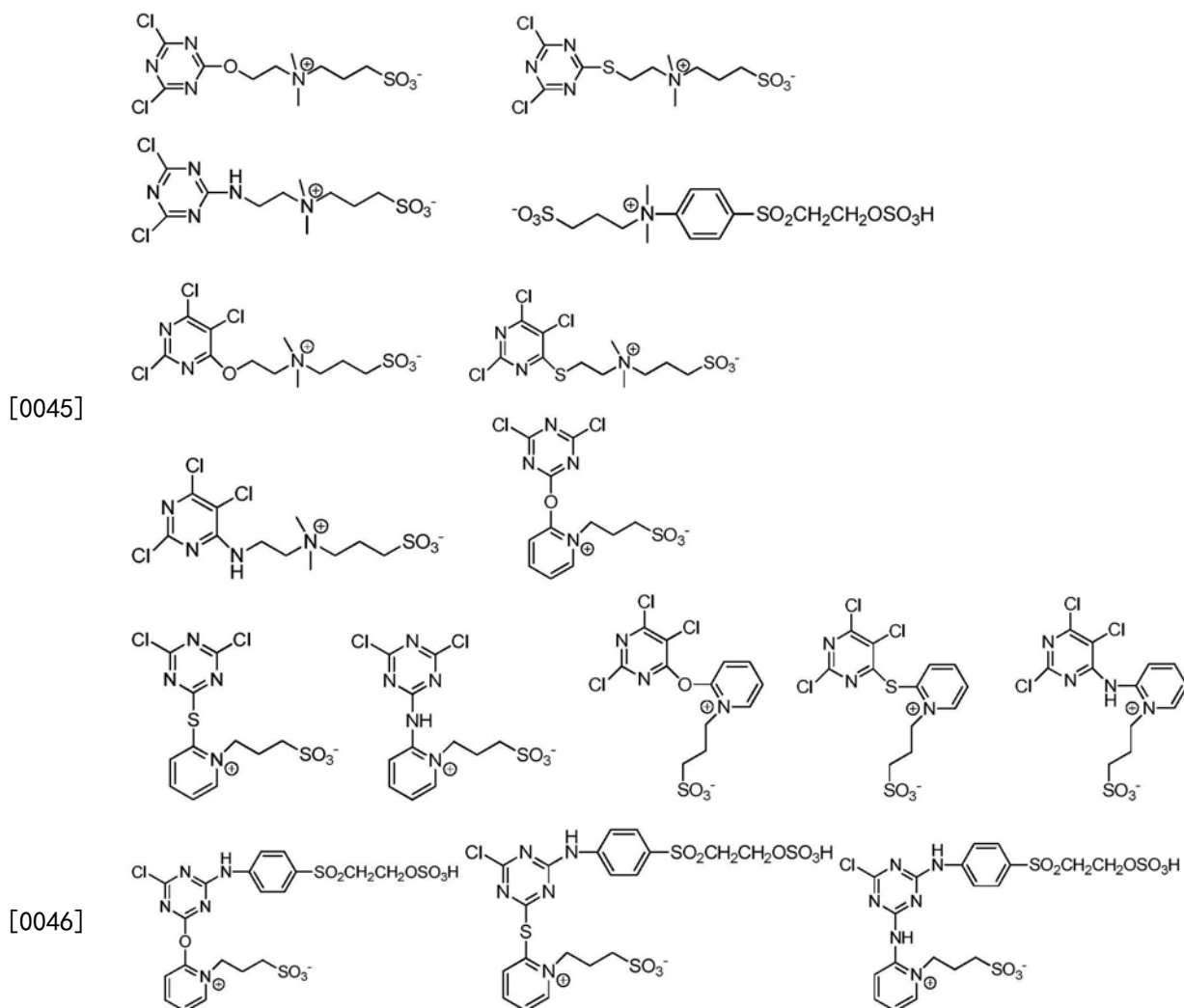


[0041] 上述各式中, X选自-NH-、-O-或-S-; q选自0~10;

[0042] R₆选自-OH, -NH₂, -NO₂, -O(CH₂)_mCH₃, -(CH₂)_mCH₃, -(XCH₂CH₂)_mCH₃; 其中, X选自-NH-或-O-; m选自0~17。

[0043] 根据本申请的一些实施方式, 通式VI中, 当q=0时, 表示数目为q的基团不存在; 当q=1~10时, q例如可以是1~6, 1~2。类似地, 当m=0时, 表示数目为m的基团不存在, 当m=1~17时, m例如可以是1~6, 1~2)。

[0044] 根据一些实施方式, 本申请的抗菌化合物选自以下化合物:



[0047] 根据本申请的另一方面,本申请提供了一种上述可反应性甜菜碱抗菌化合物的制备方法,其包括步骤:

[0048] 制取含有羟基或氨基的甜菜碱化合物结构,并将其与通式IV、V、VI中所述的提供反应性官能团结构的反应物在温度0~70℃的条件下反应1~48小时。将上述反应物经过盐析、过滤或离心分离提纯,即制得目标产物。

[0049] 上述的含有羟基或氨基的甜菜碱化合物的制备方法为:将含有叔胺或吡啶的化合物与酸化合物在温度10~120℃的条件下反应1~72小时。上述的酸化合物是选自丙磺酸内酯,丁磺酸内酯,丙烯酸,β-丙酸内酯, $X_1(CH_2)_uSO_3^-$ 或 $X_1(CH_2)_uCO_2^-$ 中的一种,其中 X_1 是F、Cl、Br或I,u为等于或大于1的整数(如1-10,1-6的整数)。

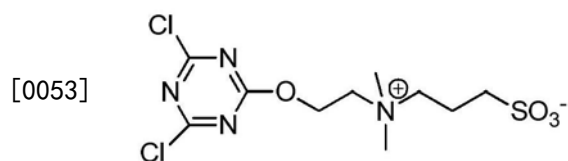
[0050] 本申请的新型抗菌化合物具有反应性官能团——活性基,能够与纺织品纤维发生共价键合,从而避免抗菌剂的溶出和丢失,赋予经过整理的纺织品材料持久的抗菌性能。该类新型的抗菌剂的合成工艺简单,条件温和,易于控制,具有广泛的产业化应用前景。可见,本申请的抗菌化合物可用于纺织工业中,尤其是纺织品中。

实施例

[0051] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步的详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用

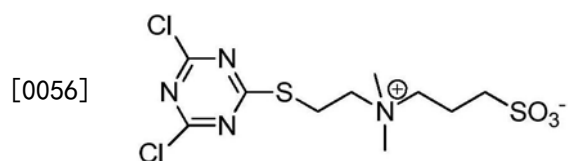
于限定本发明。

[0052] 实施例1



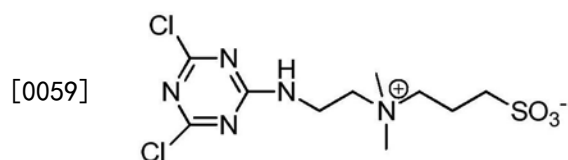
[0054] 称取44.6g N,N-二甲基乙醇胺溶解于150mL无水乙醇中,并加入到带有机机械搅拌和回流装置的圆底烧瓶里,在搅拌下加入含有61.5g丙磺酸内酯的无水乙醇溶液300mL。加完后室温继续搅拌2h,得到白色沉淀物,经过离心分离、洗涤纯化、乙醇回收后,得到含有羟基的叔胺甜菜碱。将该叔胺甜菜碱溶于500mL去离子水并加入到带有机机械搅拌的圆底烧瓶里,冷却至5~10℃,在搅拌下加入92g三聚氯氰细粉末。搅拌均匀后,在搅拌下分批次加入26g碳酸钠溶于50mL去离子水的溶液。加完后继续反应2~3h。然后向该反应液中慢慢加入醋酸钾至产物析出,经过过滤、并用无水乙醇洗涤后,真空干燥,得到具有三聚氯氰活性基的叔胺甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定饱和C-H吸收峰 2992cm^{-1} 、三嗪环吸收峰 1600cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1193 和 1036cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0055] 实施例2



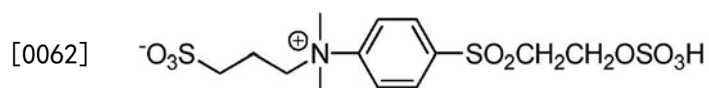
[0057] 采用N,N-二甲胺基乙硫醇盐酸盐替代实施例1中的N,N-二甲基乙醇胺,可以制得上述抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定饱和C-H吸收峰 2991cm^{-1} 、三嗪环吸收峰 1599cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1193 和 1037cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0058] 实施例3



[0060] 采用N-BOC-N,N-二甲基乙二胺替代实施例1中的N,N-二甲基乙醇胺,可以制得甜菜碱抗菌剂。将其溶解于水中,调节溶液pH至1左右,搅拌2小时后,冷却至5~10℃,在搅拌下加入等摩尔量的三聚氯氰细粉末和碳酸钠溶液。反应完后,根据实施例1的处理方法后处理,得到上述结构的甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定N-H吸收峰 3474cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2993cm^{-1} 、三嗪环吸收峰 1601cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1193 和 1036cm^{-1} ,与上述结构一致。

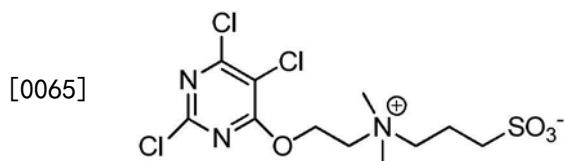
[0061] 实施例4



[0063] 称取103g 4-(N,N-二甲基氨基)苯基-β-羟乙基砷硫酸酯溶解于300mL无水乙醇中,并加入到带有机机械搅拌和回流装置的圆底烧瓶里,保持搅拌。在室温下加入含有41g丙磺酸内酯的无水乙醇溶液200mL。加完后继续反应3h,得到白色沉淀物,经过离心分离、洗涤

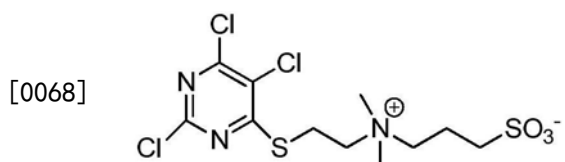
纯化、乙醇回收后,得到含有乙烯砜活性基叔胺甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定不饱和C-H吸收峰 3042cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2778cm^{-1} 、芳环吸收峰 1608cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1155 和 1037cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0064] 实施例5



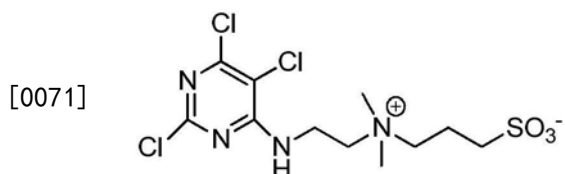
[0066] 根据实施例1的方法制备得到含有羟基的叔胺甜菜碱。将该叔胺甜菜碱溶于500mL去离子水并加入到带有机机械搅拌的圆底烧瓶里,冷却至约 10°C 。在搅拌下加入108.5g 2,4,5,6-四氯嘧啶细粉末,搅拌均匀后,在搅拌下分批次加入26g碳酸钠溶于50mL去离子水的溶液。加完后继续反应3~5h。然后向该反应液中慢慢加入醋酸钾至产物析出,经过过滤、并用无水乙醇洗涤后,真空干燥,得到具有三氯嘧啶活性基的叔胺甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定饱和C-H吸收峰 2993cm^{-1} 、嘧啶环吸收峰 1598cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1192 和 1034cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0067] 实施例6



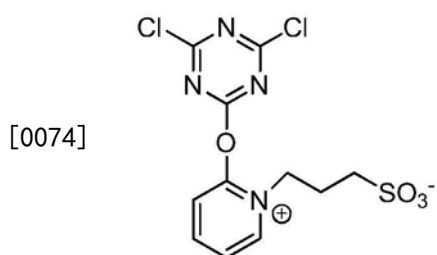
[0069] 用2,4,5,6-四氯嘧啶替代三聚氯氰,根据实施例2的方法制备得到本甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定饱和C-H吸收峰 2951cm^{-1} 、嘧啶环吸收峰 1599cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1193 和 1034cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0070] 实施例7



[0072] 用2,4,5,6-四氯嘧啶替代三聚氯氰,根据实施例3的方法制备得到本甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定N-H吸收峰 3481cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2990cm^{-1} 、嘧啶环吸收峰 1600cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1193 和 1035cm^{-1} ,与上述结构一致。

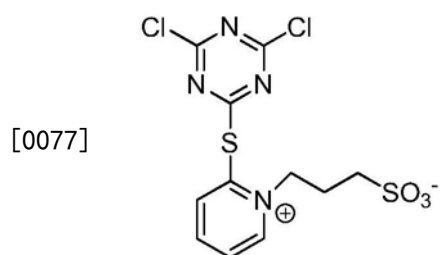
[0073] 实施例8



[0075] 称取95.1g 2-羟基吡啶溶解于300mL无水乙醇中,并加入到带有机机械搅拌和回流

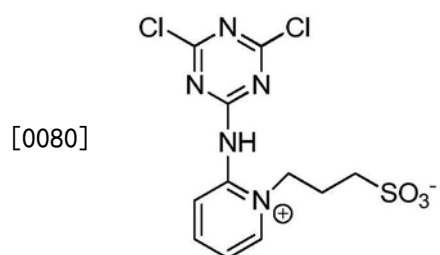
装置的圆底烧瓶里,在搅拌下加入含有123g丙磺酸内酯的无水乙醇溶液600mL。加完后在45~50℃继续反应2h,得到白色沉淀物,经过离心分离、洗涤纯化、乙醇回收后,得到含有羟基的吡啶甜菜碱。将该吡啶甜菜碱溶于1000mL去离子水并加入到带有机械搅拌的圆底烧瓶里,冷却至5~10℃,在搅拌下加入184g三聚氯氰细粉末,搅拌均匀后,在搅拌下分批次加入53g碳酸钠溶于100mL去离子水的溶液。加完后继续反应3~4h。然后向该反应液中慢慢加入醋酸钾至产物析出,经过过滤、并用无水乙醇洗涤后,真空干燥,得到具有三聚氯氰活性基的吡啶甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定不饱和C-H吸收峰 3045cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2828cm^{-1} 、芳杂环吸收峰 1605cm^{-1} 、磺酸基吸收峰1153和 1032cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0076] 实施例9



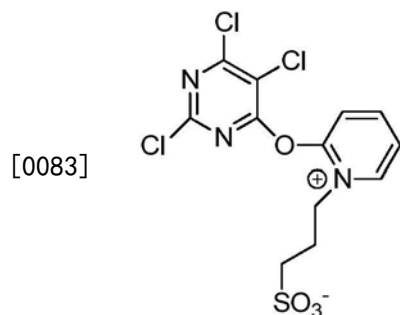
[0078] 用2-巯基吡啶替代2-羟基吡啶,根据实施例8的方法制备得到本甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定不饱和C-H吸收峰 3044cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2829cm^{-1} 、芳杂环吸收峰 1604cm^{-1} 、磺酸基吸收峰1153和 1032cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0079] 实施例10



[0081] 用N-BOC-2-氨基吡啶替代N-BOC-N,N-二甲基乙二胺,根据实施例3的方法制备得到本甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定不饱和C-H吸收峰 3045cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2808cm^{-1} 、芳杂环吸收峰 1603cm^{-1} 、磺酸基吸收峰1154和 1032cm^{-1} ,与上述结构一致。

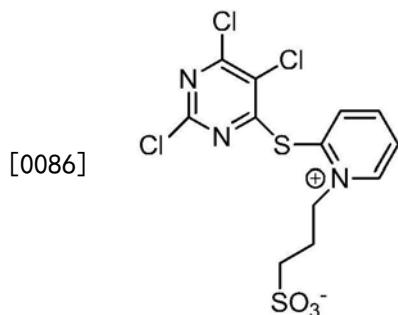
[0082] 实施例11



[0084] 根据实施例8的方法制备得到含有羟基的吡啶甜菜碱。将该吡啶甜菜碱溶于750mL

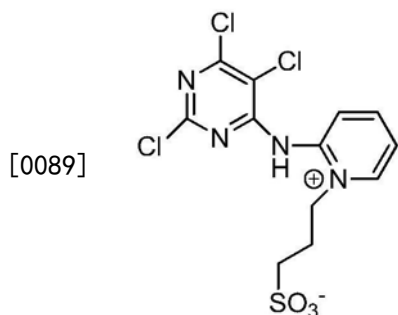
去离子水并加入到带有机械搅拌的圆底烧瓶里,冷却至约10℃。在搅拌下加入217g 2,4,5,6-四氯嘧啶细粉末,搅拌均匀后,在搅拌下分批次加入53g碳酸钠溶于80mL去离子水的溶液。加完后继续反应约5h。然后向该反应液中慢慢加入醋酸钾至产物析出,经过过滤、并用无水乙醇洗涤后,真空干燥,得到具有三氯嘧啶活性基的吡啶甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定不饱和C-H吸收峰 3039cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2835cm^{-1} 、芳杂环吸收峰 1610cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1155 和 1037cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0085] 实施例12



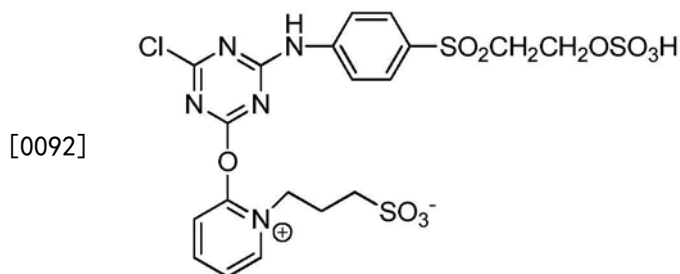
[0087] 用2,4,5,6-四氯嘧啶替代三聚氯氰,根据实施例9的方法制备得到本甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定不饱和C-H吸收峰 3044cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2830cm^{-1} 、芳杂环吸收峰 1611cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1155 和 1032cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0088] 实施例13



[0090] 用2,4,5,6-四氯嘧啶替代三聚氯氰,根据实施例10的方法制备得到本甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定不饱和C-H吸收峰 3081cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2837cm^{-1} 、芳杂环吸收峰 1613cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1155 和 1032cm^{-1} ,与上述结构一致。

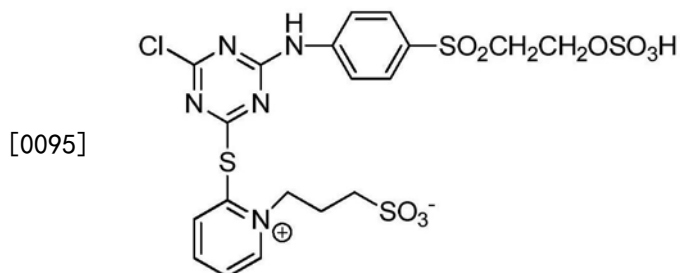
[0091] 实施例14



[0093] 根据实施例8的方法制备得到具有三聚氯氰活性基的吡啶甜菜碱抗菌剂。称取1/4份实施例4制备的产物,溶解在800mL去离子水中。然后,向该反应液中加入70.3g 4-氨基苯基-β-羟乙基砒硫酸酯和13.3g碳酸钠的水溶液,在50~55℃下继续反应3h。反应完成后,向该反应液中慢慢加入醋酸钾至产物析出,经过过滤、并用无水乙醇洗涤后,真空干燥,得到

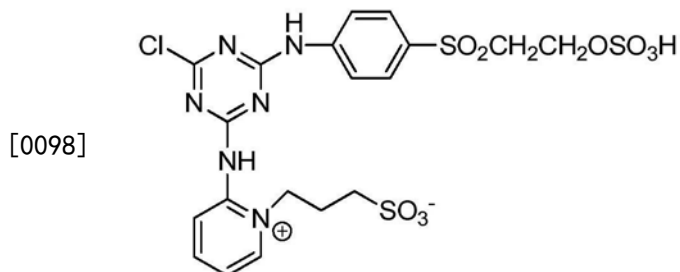
具有三聚氯氰活性基和乙烯砜基活性基的双活性基甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定不饱和C-H吸收峰 3044cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2826cm^{-1} 、芳环吸收峰 1606cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1153 和 1034cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0094] 实施例15



[0096] 用2-巯基吡啶替代2-羟基吡啶,根据实施例8和14的方法制备得到本甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定不饱和C-H吸收峰 3044cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2778cm^{-1} 、芳环吸收峰 1607cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1154 和 1036cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0097] 实施例16



[0099] 用N-BOC-2-氨基吡啶替代2-羟基吡啶,根据实施例8和14的方法制备得到本甜菜碱抗菌剂。采用红外光谱对其特征官能团结构进行分析,确定不饱和C-H吸收峰 3045cm^{-1} 、饱和C-H吸收峰 2829cm^{-1} 、芳环吸收峰 1606cm^{-1} 、磺酸基吸收峰 1153 和 1032cm^{-1} ,与上述结构一致。

[0100] 抗菌活性的测试

[0101] 将待整理的棉织物浸渍于上述实施例所得化合物1.5%的水溶液中,3分钟后取出 60°C 烘干,经过清洗、晾干后得到具有持久抗菌活性的棉织物。根据AATCC的测试方法(每次洗涤9分钟),采用菌落计数法测试了其抗菌活性,结果如表1所示。

[0102] 表1实施例1-16的抗菌化合物的抗菌活性分析

[0103]

样品	菌种	洗涤次数		
		0	10	20
实施例 1	<i>E. coli</i>	99.9%	99.4%	98.3%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	99.1%	97.8%
实施例 2	<i>E. coli</i>	99.9%	99.5%	98.2%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	99.6%	97.6%
实施例 3	<i>E. coli</i>	99.9%	99.7%	97.0%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	99.4%	98.2%
实施例 4	<i>E. coli</i>	99.9%	99.3%	98.5%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	99.1%	98.9%
实施例 5	<i>E. coli</i>	99.9%	97.5%	95.9%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	98.9%	96.2%
实施例 6	<i>E. coli</i>	99.9%	98.2%	96.3%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	97.8%	95.4%
实施例 7	<i>E. coli</i>	99.9%	98.6%	97.1%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	98.9%	96.8%
实施例 8	<i>E. coli</i>	99.9%	99.5%	98.4%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	99.1%	98.0%
实施例 9	<i>E. coli</i>	99.9%	97.9%	95.5%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	98.2%	94.9%
实施例 10	<i>E. coli</i>	99.9%	98.9%	96.3%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	99.0%	95.8%
实施例 11	<i>E. coli</i>	99.9%	98.0%	94.7%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	96.8%	95.2%

[0104]

实施例 12	<i>E. coli</i>	99.9%	96.9%	94.9%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	97.2%	95.1%
实施例 13	<i>E. coli</i>	99.9%	98.1%	96.5%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	98.2%	95.2%
实施例 14	<i>E. coli</i>	99.9%	99.2%	99.0%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	99.5%	99.1%
实施例 15	<i>E. coli</i>	99.9%	98.8%	95.3%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	97.9%	96.0%
实施例 16	<i>E. coli</i>	99.9%	99.1%	97.1%
	<i>S. aureas</i>	99.9%	98.9%	96.6%

[0105] *E. coli*: 大肠杆菌 8099; 金黄色葡萄球菌 (*S. aureas*): ATCC 6538.

[0106] 以上所述的实施例仅是本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出其它若干改进和变化, 这些都是属于本发明的保护范围。