

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101828551 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201010158445. 4

审查员 崔明波

(22) 申请日 2010. 04. 28

(73) 专利权人 广州康盛生物科技有限公司

地址 510660 广东省广州市广州科学城神州
街 8 号

(72) 发明人 陈校园 杨正根 许春生 张旭锋

(74) 专利代理机构 珠海智专专利商标代理有限
公司 44262

代理人 许淑文

(51) Int. Cl.

A01N 37/16(2006. 01)

A01N 25/22(2006. 01)

A01P 1/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1081568 A, 1994. 02. 09, 权利要求 1.

US 2006/0198876 A1, 2006. 09. 07, 说明书第
1 页第 0003-0007 段 .

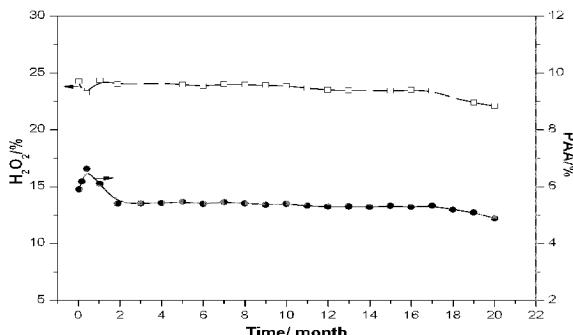
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种稳定的过氧乙酸消毒剂

(57) 摘要

本发明涉及一种稳定的过氧乙酸消毒剂的配制方法，该消毒剂由过氧化氢、过氧乙酸、乙酸、一种有机或无机磷酸与水解马来酸酐共聚物组成的复配稳定剂、表面活性剂和水组成。该消毒剂具有组成稳定性好、消毒灭菌效果好、腐蚀性小、无残留和毒害作用，以及生产工艺简单、操作安全和成本低廉等特点。既是广谱的消毒灭菌剂，又能满足医疗器械或食品包装等行业的特殊需求。



1. 一种稳定的过氧乙酸消毒剂,其特征在于包括重量百分含量的以下组分

过氧化氢 :15-26%

过氧乙酸 :1. 8-12%

冰醋酸 :2. 9-6. 20%

硫酸 :1-3%

表面活性剂 :0. 05-2%

水解马来酸酐共聚合物与磷化物复配物 :0. 05-2%

余量为水 ;

其中所述水解马来酸酐共聚合物与磷化物复配比例为 1 :3. 0 ~ 2. 0 :1. 0 ;所述水解马来酸酐共聚物为马来酸酐与乙烯基单体共聚后的水解产物 ;所述磷化物为乙二胺四甲基磷酸、羟基甲苯叉二磷酸、羟基乙烷叉二磷酸、二乙烯三胺五甲叉磷酸、二甲氨基甲烷叉二磷酸、焦磷酸钠、六偏磷酸钠和多聚磷酸或上述磷化物的组合物。

2. 权利要求 1 所述过氧乙酸消毒剂,其特征在于所述表面活性剂为阴离子表面活性剂。

3. 权利要求 2 所述过氧乙酸消毒剂,其特征在于所述阴离子表面活性剂为正癸烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基甲苯磺酸钠、十二烷基二甲苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基苯磺酸钠或其组合物。

4. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的过氧乙酸消毒剂的制备方法,其特征在于将基于过氧乙酸消毒剂组合物重量为 26-31. 5% 的过氧化氢和 8-15% 的冰醋酸混合均匀,然后将溶解有基于过氧乙酸消毒剂组合物重量为 0. 05-2% 的表面活性剂、0. 05-2% 的水解马来酸酐共聚合物与磷化物复配物和 1-3% 的硫酸的水溶液加入上述过氧化氢和冰醋酸的混合溶液中,混合均匀,静置 30 天。

一种稳定的过氧乙酸消毒剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稳定的过氧乙酸消毒剂的配制方法。该消毒剂是以水解聚马来酸或马来酸酐共聚物与磷化物复配稳定的一种过氧乙酸消毒剂。

技术背景

[0002] 过氧乙酸是一种高效消毒剂,具有杀灭速度快,效率高和无分解残留物等优点。但由于过氧乙酸稳定性差的特点,因此,自上世纪 70 年代以来,如何保持体系中的过氧乙酸稳定是过氧乙酸类消毒剂的研究热点。解决的一个方法是使用高浓度的过氧化氢与冰醋酸反应(例如 US4297298, US4743447 和 US5349083),从而使反应后的体系中含有过量的过氧化氢来稳定过氧乙酸。采用这一方法虽然能一定程度上解决过氧乙酸的稳定性问题,但由于高浓度的过氧化氢的强氧化性,给生产加工操作和安全带来一定的危险性,同时也使生产成本大大提高。同时发展起来的另一个解决方法是在体系中加入各种助剂作为稳定剂如有机磷化物(US4501059, US5656302, US5508046, CN200510037372. 2)、无机磷化物(US5508046)、烷基醇(US5489706, US6790380, US3345221, US3649194)、小分子羧酸类(US5349083, US3864271, GB1119969, US3587359)、羟基喹啉(CN200310113429. 3)等。为了提高消毒剂对目标消毒物表面的浸润性和附着性,往往需要在消毒剂中加入一定量的表面活性剂和生物活性的中高分子量的聚合物增稠剂(US6828294, CN200310113429. 3)。

[0003] 现有技术中所加入的过氧乙酸稳定剂或其他添加剂均是单一功能的,为实现过氧乙酸消毒剂稳定性往往需要添加一些表面活性剂或发泡剂等作为润湿剂,但这些表面活性剂或发泡剂的引入通常会在一定程度上降低消毒剂的稳定剂(GB1561680),使得产品的稳定性不易控制。同时有些用作稳定剂的物质如 8-羟基喹啉(CN200310113429. 3)和乙酸乙酯(CN200510042902. 2)等小分子的引入虽然一定程度上可以增加过氧乙酸的稳定性,但像 8-羟基喹啉已被证明是一种致癌物质,在欧洲一些国家已明令禁止使用 8-羟基喹啉作为消毒剂的稳定剂,而乙酸乙酯等小分子有机溶剂的引入在一定程度影响了过氧乙酸消毒剂在某些领域如医疗器械、食品包装材料消毒上的应用。

[0004] 本发明所提供的过氧乙酸消毒剂的配制方法简单,稳定性好,消毒灭菌效果好、腐蚀性小、无残留和无毒害作用。既是广谱的消毒灭菌剂,又能满足医疗器械或食品包装等行业的特殊需求。

发明内容

[0005] 本发明目的是提供了一种配制稳定的过氧乙酸消毒剂。该消毒剂组成简单、稳定性好、消毒灭菌效果好、腐蚀性小、无残留和毒害作用。

[0006] 这种稳定的过氧乙酸消毒剂其技术方案在于包括重量百分比的以下组分:过氧化氢:15-26%过氧乙酸:1.8-12%冰醋酸:2.9-6.20%硫酸:1-3%表面活性剂:0.05-2%水解马来酸酐共聚合物与磷化物复配物:0.05-2%余量为水。

[0007] 上述过氧乙酸消毒剂,其特征在于水解马来酸酐共聚合物与磷化物复配物中水解

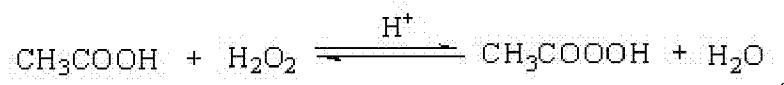
马来酸酐共聚合物与磷化物的复配比例为 1 : 3.0 ~ 2.0 : 1.0 ; 上述过氧乙酸消毒剂中水解马来酸酐共聚物为马来酸酐与乙烯基单体共聚后的水解产物 ; 所述磷化物为有机磷化物如乙二胺四甲基磷酸, 羟基甲苯叉二磷酸, 羟基乙烷叉二磷酸, 二乙烯三胺五甲叉磷酸, 二甲氨基甲烷叉二磷酸, 或无机磷化物如焦磷酸钠, 六偏磷酸钠和多聚磷酸, 或上述磷化物的组合物 ; 所述的乙烯基单体为选自苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 醋酸乙烯酯, N-乙烯基吡啶等乙烯基单体中的一种或两种。

[0008] 上述过氧乙酸消毒剂, 其中表面活性剂为阴离子表面活性剂, 具体为 C_{6-18} 的磺酸类或硫酸类表面活性剂。

[0009] 所述表面活性剂优选为正癸烷基(苯)磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基甲苯磺酸钠、十二烷基二甲苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基苯磺酸钠、或其组合物。

[0010] 上述过氧乙酸消毒剂可通过以下方法制得 : 将重量比为 26~31.5% 的过氧化氢和 8~15% 的冰醋酸混合均匀, 然后将溶解有重量比为 0.05~2% 的表面活性剂、0.05~2% 的水解马来酸酐共聚合物与磷化物复配物和 1~3% 的硫酸的水溶液加入上述过氧化氢和冰醋酸的混合溶液中, 混合均匀, 静置 30 天。

[0011] 消毒剂中过氧乙酸是经下述反应后得到 :



[0012] 水解马来酸酐共聚物可以按照中国专利 (CN200310115329.4) 报道的方法制备, 所得共聚物的粘均分子量为 500 ~ 5000, 分子链上大量的羧基可用于络合金属离子。

[0013] 本发明与现有技术相比具有以下优势 : 1、本发明所用的水解马来酸酐共聚物为马来酸酐与乙烯基单体共聚后的水解产物, 且具有优异的亲水性, 能保持过氧乙酸消毒剂本身无残留, 无毒害的优点。

[0014] 2、明所用的水解马来酸酐共聚物分子链上具有大量可供络合金属离子羧基, 处于同一分子链上的羧基间对金属离子的络合具有协同作用, 与同样具有络合金属离子络合作用的磷化物形成复配稳定剂后能使消毒剂具有更好的稳定性 ; 3、本发明所用的水解马来酸酐共聚物与磷化物的复配物比单独使用磷化物具有更明显的稳定效果, 且对复配的磷化物没有明显的选择性 ; 同时对表面活性剂也有广泛的相容性, 且表面活性剂的加入不会对消毒剂的稳定性产生明显的影响, 具有较好的广谱性。

附图说明

[0015] 图 1 为实施例 12 过氧化氢 (H_2O_2) 和过氧乙酸 (PAA) 随时间的变化曲线。

[0016] 图 2 为对照实验 3 过氧化氢 (H_2O_2) 和过氧乙酸 (PAA) 随时间的变化曲线。

[0017] 具体实施方式以下为本发明具体实施例, 但本发明并不局限于此。

[0018] 实施例 1。

[0019] 过氧乙酸消毒剂配方如下 : 过氧化氢 : 26% 冰醋酸 : 15% 硫酸 : 2% 十二烷基硫酸钠 : 0.05% 水解马来酸酐共聚合物与乙二胺四甲基磷酸复配物 (1 : 1) : 0.05% 余量为水。

[0020] 实施例 1 中水解马来酸酐共聚物是通过如下方式制备得到的 : 称取 4.96g 马来酸酐和 4.36g 醋酸乙烯酯, 加入装有到 40mL 乙酸丁酯和正庚烷的混和溶剂三口烧瓶中, 待马来酸酐溶解后, 加入 0.15g 偶氮二异丁氰, 待完全溶解后置于 80℃ 水浴中反应 6 小时。反

应结束后取出抽滤干燥待用。称取 2g 干燥后的马来酸酐 - 醋酸乙烯酯共聚物, 经 40℃ 下 1mol/L 的氢氧化钠水溶液水解, 再经甲醇沉淀后置于 80 度烘箱干燥过夜, 保存待用。

[0021] 称取 0.025g 上述水解马来酸酐共聚物和 0.025g 乙二胺四甲基磷酸混合并溶于水 8.9g 水中即得到 0.05% 的复配物 (1 : 1)。

[0022] 然后将 0.05g 的十二烷基硫酸钠溶于上述复配物水溶液中, 待完全溶解后将所得溶液加入到 74.29g 浓度为 35% 的过氧化氢水溶液中, 摆匀。然后称取 15g 冰醋酸和 1g 硫酸加入到上述过氧化氢的溶液中, 置于 200r/min 的摇床上摇 1h。取出后置于室温下平衡 30 天, 测定过氧乙酸和过氧化氢的含量。结果见表 1。

[0023] 对照实验 1。

[0024] 将下列配方按照实施例 1 的方法配制: 过氧化氢 : 26% 冰醋酸 : 15% 硫酸 : 2% 十二烷基硫酸钠 : 0.05% 水解马来酸酐共聚合物 : 0.05% 余量为水, 于室温下平衡 30 天后, 测定过氧乙酸和过氧化氢的含量。结果见表 1。

[0025] 对照实验 2。

[0026] 消毒剂配方如下: 过氧化氢 : 26% 冰醋酸 : 15% 硫酸 : 2% 十二烷基硫酸钠 : 0.05% 乙二胺四甲基磷酸 : 0.05% 余量为水。

[0027] 将实施例 1 中的水解马来酸酐共聚合物与乙二胺四甲基磷酸复配物 (1 : 1) 用乙二胺四甲基磷酸 : 0.05 克代替, 其它组分一致, 配置过程一致, 平衡 30 天后过氧乙酸和过氧化氢含量列于表 1 中。

[0028] 比较实施例 1 和两个对照实验可以发现, 单独用有机磷酸或水解马来酸酐共聚物作为稳定剂都能使体系稳定, 且过氧化氢和过氧乙酸含量较高, 但以机磷酸和水解马来酸酐共聚物为稳定剂时两者的含量最大, 即以机磷酸和水解马来酸酐共聚物为稳定效果较好。

[0029] 实施例 2。

[0030] 消毒剂配方如下: 过氧化氢 : 26% 冰醋酸 : 15% 硫酸 : 2% 十二烷基硫酸钠 : 0.05% 水解马来酸酐共聚合物与乙二胺四甲基磷酸复配物 (1 : 3) : 0.05% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 平衡 30 天后过氧乙酸和过氧化氢含量列于表 2 中。

[0031] 实施例 3。

[0032] 过氧化氢 : 26% 冰醋酸 : 15% 硫酸 : 2% 十二烷基硫酸钠 : 0.05% 水解马来酸酐共聚合物与乙二胺四甲基磷酸复配物 (2 : 1) : 0.05% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 平衡 30 天后过氧乙酸和过氧化氢含量列于表 2 中。

[0033] 从实施例 1 到实施例 3 及表 2 的结果可以看到, 当水解马来酸酐共聚物与乙二胺四甲基磷酸比例由 1 : 3 变化到 2 : 1 时, 过氧化氢和过氧乙酸的含量经历先增大后减小的过程, 以两者的比例为 1 : 1 时最高, 分别为 15% 和 12%。

[0034] 实施例 4。

[0035] 过氧化氢 : 31.5% 冰醋酸 : 8% 硫酸 : 2% 十二烷基硫酸钠 : 1% 水解马来酸酐共聚合物与二乙烯三胺五甲叉磷酸 (1 : 1) : 2% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 平衡 30 天后过氧乙酸和过氧化氢含量列于表 3 中。

[0036] 实施例 5。

[0037] 过氧化氢 : 31.5% 冰醋酸 : 8% 硫酸 : 2% 十二烷基硫酸钠 : 1% 水解马来酸酐共聚合物与六偏磷酸钠复配物 (1 : 1) : 2% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 平衡 30 天后过氧乙

酸和过氧化氢含量列于表 3 中。

[0038] 实施例 6。

[0039] 过氧化氢 :31.5% 冰醋酸 :8% 硫酸 :2% 十二烷基硫酸钠 :1% 水解马来酸酐共聚合物与乙二胺四甲基磷酸复配物 (1 : 1) :2% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 平衡 30 天后过氧乙酸和过氧化氢含量列于表 3 中。

[0040] 实施例 7。

[0041] 过氧化氢 :31.5% 冰醋酸 :8% 硫酸 :2% 十二烷基硫酸钠 :1% 水解马来酸酐共聚合物与羟基乙烷叉二磷酸复配物 (1 : 1) :2% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 平衡 30 天后过氧乙酸和过氧化氢含量列于表 3 中。

[0042] 从实施例 4 到实施例 7 以及表 3 的结果可以看到, 固定投料量, 而改变与水解马来酸酐共聚物复配的磷化物时, 所得到的过氧化氢和过氧乙酸的平衡组成分别在 25.89 ~ 26.00% 和 1.80 ~ 1.92% 的范围内变化, 平衡组成稳定, 即与水解马来酸酐共聚物对复配的磷化物没有明显的选择性, 具有较好的广谱性。

[0043] 实施例 8。

[0044] 过氧化氢 :29.75% 冰醋酸 :10% 硫酸 :3% 十二烷基苯磺酸钠 :2% 水解马来酸酐共聚合物与乙二胺四甲基磷酸复配物 (1 : 1) :1% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 平衡 30 天后过氧乙酸和过氧化氢含量列于表 4 中。

[0045] 实施例 9。

[0046] 过氧化氢 :29.75% 冰醋酸 :10% 硫酸 :3% 十二烷基二甲苯磺酸钠 :2% 水解马来酸酐共聚合物与乙二胺四甲基磷酸复配物 (1 : 1) :1% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 平衡 30 天后过氧乙酸和过氧化氢含量列于表 4 中。

[0047] 实施例 10。

[0048] 过氧化氢 :29.75% 冰醋酸 :10% 硫酸 :3% 十二烷基硫酸钠 :2% 水解马来酸酐共聚合物与乙二胺四甲基磷酸复配物 (1 : 1) :1% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 平衡 30 天后过氧乙酸和过氧化氢含量列于表 4 中。

[0049] 实施例 11。

[0050] 过氧化氢 :29.75% 冰醋酸 :10% 硫酸 :3% 十二烷基苯磺酸钠与十二烷基硫酸钠组合物 (1 : 1) :2% 水解马来酸酐共聚合物与乙二胺四甲基磷酸复配物 (1 : 1) :1% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 平衡 30 天后过氧乙酸和过氧化氢含量列于表 4 中。

[0051] 从实施例 8 到实施例 11 以及表 4 的结果可以看到, 固定其它投料量, 而改变所使用的表面活性剂时, 所得到的过氧化氢和过氧乙酸的平衡组成分别在 24.51 ~ 24.60% 和 3.92 ~ 4.02% 的范围内变化, 平衡组成稳定, 即以水解马来酸酐共聚物与磷化物复配物稳定的过氧乙酸消毒剂时, 对不同的表面活性剂有较好的相容性。

[0052] 实施例 12。

[0053] 过氧化氢 :27% 冰醋酸 :12% 硫酸 :1% 十二烷基硫酸钠 :1% 水解马来酸酐共聚合物与二乙烯三胺五甲叉磷酸复配物 (1 : 1) :1% 余量为水, 配制过程同实施例 1, 每隔一定时间取样测定过氧乙酸和过氧化氢含量结果见附图 1 和附图 2。

[0054] 对照试验 (Contr. 3)。

[0055] 过氧化氢 :27% 冰醋酸 :12% 硫酸 :2% 十二烷基硫酸钠 :1% 二乙烯三胺五甲叉磷

酸 :1%余量为水,配制过程同实施例 1,每隔一定时间取样测定过氧乙酸和过氧化氢含量结果见附图 1 和附图 2。

[0056] 实施例 12 和对照实验三考察了本发明技术与只加入磷化物为稳定剂过氧乙酸消毒剂的稳定性。采取每隔相同时间取样测定过氧乙酸和过氧化氢含量对比研究两者的稳定性,过氧乙酸和过氧化氢随时间的变化情况分别如附图 1 和附图 2 所示。对比附图 1 和附图 2 发现,与只加二乙烯三胺五甲叉磷酸为稳定剂的现有技术相比,以水解马来酸酐共聚合物与二乙烯三胺五甲叉磷酸复配物稳定的过氧乙酸消毒剂在 18 个月内均有较好的稳定性,而对照实验的过氧化氢和过氧乙酸的含量在 12 个月后开始急剧下降。可见水解马来酸酐共聚合物与二乙烯三胺五甲叉磷酸复配物对过氧乙酸的稳定能力要大于使用二乙烯三胺五甲叉磷酸的稳定能力。

[0057] 表 1 过氧乙酸和过氧化氢平衡浓度

	EX1	Contr. 1	Contr. 2
过氧化氢含量 (%)	15.00	14.12	14.25
过氧乙酸含量 (%)	12.00	10.10	10.36
醋酸 (%)	2.90	3.87	3.61

表 2 不同水解马来酸酐共聚物与磷化物配比时过氧乙酸和过氧化氢平衡浓度

	EX1	EX2	EX3
过氧化氢含量 (%)	15.00	13.89	14.85
过氧乙酸含量 (%)	12.00	10.38	10.98
醋酸 (%)	2.90	4.20	4.36

表 3 不同磷化物与水解马来酸酐共聚物复配时过氧乙酸和过氧化氢平衡浓度

	EX4	EX5	EX6	EX7
过氧化氢含量 (%)	26.00	25.96	25.92	25.89
过氧乙酸含量 (%)	1.85	1.92	1.80	1.90
醋酸 (%)	6.02	6.00	6.20	6.05

表 4 不同表面活性剂对过氧乙酸和过氧化氢平衡浓度的影响

	EX8	EX9	EX10	EX11
过氧化氢含量 (%)	24.51	24.58	24.55	24.60
过氧乙酸含量 (%)	4.02	3.96	3.98	3.94
醋酸 (%)	5.96	5.93	5.97	6.03

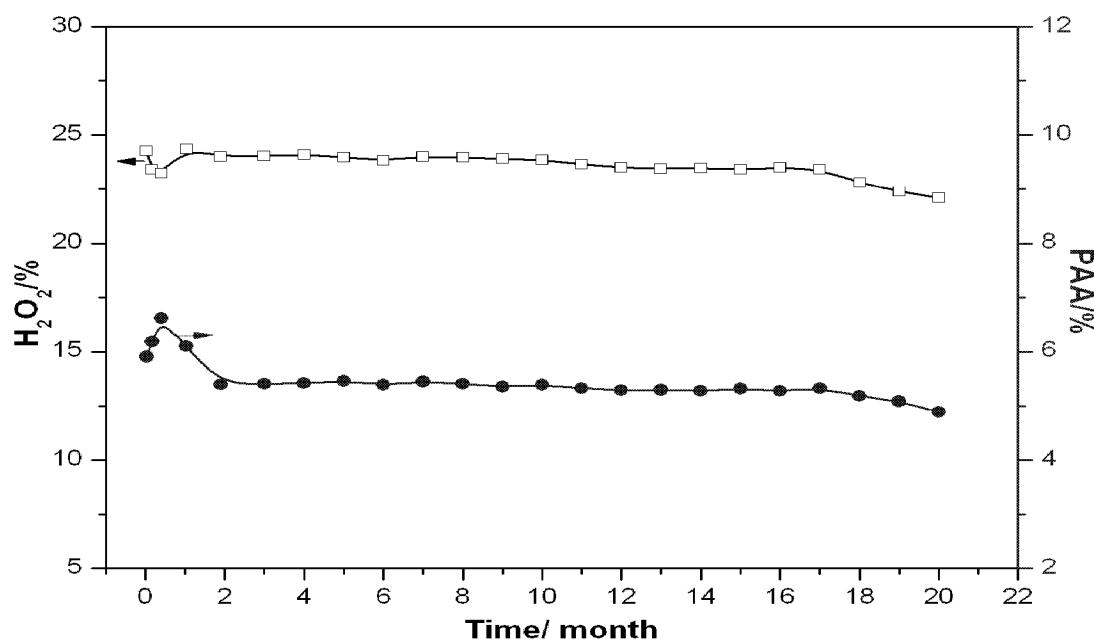


图 1

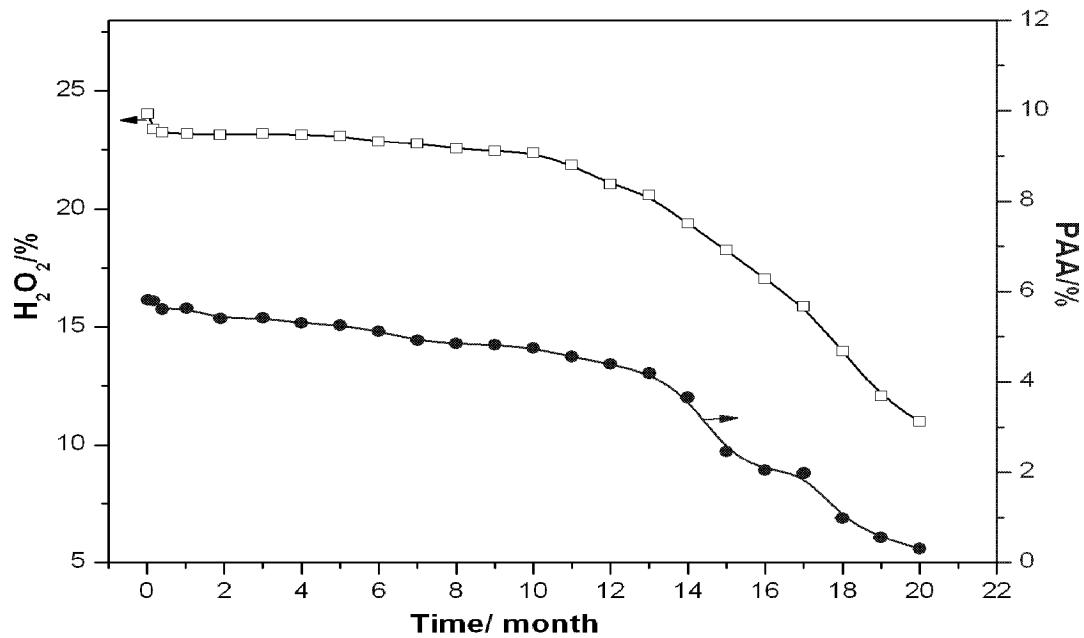


图 2