



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101092493 B

(45) 授权公告日 2010.09.29

(21) 申请号 200710126219.6

CN 1762218 A, 2006.04.26, 全文.

(22) 申请日 2007.06.22

Ying Chen 等. Study on Novel

(30) 优先权数据

2006-172327 2006.06.22 JP

Antibacterial Materials (I) Preparation of Zeolite Antibacterial Agents and

Antibacterial Polymer Composite and their

Antibacterial Properties. Journal of

Polymer Materials 20 3. 2003, 20(3), 279-284.

(73) 专利权人 株式会社品燃洁而美客

地址 日本爱知县名古屋市

(72) 发明人 栗原靖夫 三宅公光子 内田真志

审查员 刘庆

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 刘锴 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08K 7/00 (2006.01)

A01N 59/16 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4307010 A, 1981.12.22, 全文.

JP 昭 60-100504 A, 1985.06.04, 全文.

US 4938958 A, 1990.07.03, 全文.

CN 1253729 A, 2000.05.24, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

抗菌沸石和抗菌树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供了抗菌沸石颗粒,其可离子交换离子完全地或部分地由银离子和锌离子替换,其中抗菌沸石颗粒中银离子浓度(A)对锌离子浓度(B)的比率(A/B)沿着每一沸石颗粒的深度方向增加.该抗菌沸石颗粒显示出杰出的耐变色性特征,同时保持杰出的抗菌活性.因此,该抗菌沸石颗粒可以合适地用于要求具有抗菌性能的所有种类的产品。

1. 抗菌沸石颗粒, 该颗粒的可离子交换的离子已经全部或者部分地由银离子和锌离子替换, 其中它们具有如下的比率: X/Y 小于 1, 其中 X 代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从 0 至 1nm 延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率; 以及 Y 代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从 5 至 10nm 延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率。

2. 如权利要求 1 所限定的抗菌沸石颗粒, 其中所述比率: X/Y 为 0.6-0.4, 其中 X 代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从 0 至 1nm 延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率; 以及 Y 代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从 5 至 10nm 延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率。

3. 一种抗菌树脂组合物, 其包括如权利要求 1-2 中任何一项所限定的抗菌沸石颗粒。

4. 如权利要求 3 限定的抗菌树脂组合物, 其中所述组合物包括 0.05-80 质量% 的抗菌沸石颗粒, 基于树脂组合物的总质量。

抗菌沸石和抗菌树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及抗菌沸石颗粒和包含该颗粒的抗菌树脂组合物。更具体地,本发明涉及及本发明涉及抗菌沸石颗粒和包含该颗粒的抗菌树脂组合物,其具有耐变色特性。

背景技术

[0002] 已经公知存在抗菌沸石颗粒,其通过由抗菌金属离子(例如银、铜和/或锌离子)代替沸石颗粒中存在的可离子交换的金属离子而制得,还公知包含这样的沸石颗粒的抗菌组合物。然而,就这一点来说,已公知的是通过将这样的抗拒沸石颗粒引入树脂而获得的抗菌树脂组合物随着时间的流逝经历变色。作为解决此类与常规的抗菌沸石颗粒有关的问题随着时间改变这一问题的手段,已经研发出了一种技术,其中将铵离子引入抗菌沸石颗粒(参见随后说明的专利文献1)。

[0003] 在该专利文献1中公开的抗菌沸石颗粒确实可以用作优异的抗菌剂,且更具体地,后者在其被放置在空气中或者水中时,其在抗菌性能或强度上具有优异的耐久性,并且其不会经历任何质量退化,即使是其通过捏合被引入到树脂中。在普通的使用条件下,该抗菌沸石颗粒不会有任何过大的颜色变化,但是当其暴露于严苛的条件时,例如,由强烈的紫外光射线进行长时期的辐射,则所述沸石颗粒将遭受如下问题:其将随着时间经历颜色改变。尽管沸石本身不会由于这些颜色变化而失去其抗菌性能,但加入了该抗菌沸石颗粒的树脂产品可能常常会经历颜色改变。这又会导致取决于其种类的树脂产品的商业价值发生相当大的降低。

[0004] 专利文献1:日本未审专利公开 Sho63-265809。

发明内容

[0005] 因此,本发明的目的之一是提供具有抗变色特性的抗菌沸石颗粒,并且其又可以引入树脂中以提供随着时间流逝较少经历颜色改变的抗菌树脂组合物。

[0006] 本发明的另一目的是提供包括上述抗菌沸石颗粒的抗菌树脂组合物。

[0007] 本发明的发明人已经进行了各种研究以实现上述目的,并且结果是已经发现,具有优异的耐变色特性的抗菌沸石颗粒可以通过如下获得:控制抗菌沸石颗粒中银离子浓度(A)对锌离子浓度(B)的比率,其中所述抗菌沸石颗粒的可离子交换的离子已经全部或者部分地由银离子和锌离子替换,其替换方式使得所述比率(A/B)沿着每一沸石颗粒的深度方向增加。本发明已基于这样的发现完成。

[0008] 本发明因此在此处提供了如下的抗菌沸石颗粒和包含该颗粒的抗菌树脂组合物:

[0009] (1) 抗菌沸石颗粒,该颗粒的可离子交换的离子已经全部或者部分地由银离子和锌离子替换,其中抗菌沸石颗粒中银离子浓度(A)对锌离子浓度(B)的比率(A/B)沿着每一沸石颗粒的深度方向增加;

[0010] (2) 抗菌沸石颗粒,该颗粒的可离子交换的离子已经全部或者部分地由银离子和

锌离子替换,其中它们具有如下的比率:(X/Y)小于1,其中(X)代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从0至1nm延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率;以及(Y)代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从5至10nm延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率;

[0011] (3)如以上第(2)项所设定的抗菌沸石颗粒,其中所述比率:(X/Y)为0.6-0.4,其中(X)代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从0至1nm延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率;以及(Y)代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从5至10nm延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率;

[0012] (4)一种抗菌树脂组合物,其包括如前述(1)-(3)项中任何一项所设定的抗菌沸石颗粒;和

[0013] (5)如前述第(4)项设定的抗菌树脂组合物,其中所述组合物包括0.05-80质量%的抗菌沸石颗粒,基于树脂组合物的总质量.

[0014] 本发明的抗菌沸石颗粒显示出优异的如将在随后的实施例中所描述的优异的耐变色特性.因此,本发明可以适宜地应用于需要具有抗菌性能的所有种类的产品(抗菌产品).

具体实施方式

[0015] 本发明将在下文中更加具体地描述.

[0016] 本发明涉及抗菌沸石颗粒,该颗粒的可离子交换的离子已经全部或者部分地由银离子和锌离子替换,其中抗菌沸石颗粒中银离子浓度(A)对锌离子浓度(B)的比率(A/B)沿着每一沸石颗粒的深度方向增加.

[0017] 构成本发明抗菌颗粒的所述“沸石”可以是任何天然沸石或合成沸石.

[0018] 一般地,沸石是具有三维框架结构的铝硅酸盐(alumonosilicate),并由如下通式表示: $xM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$.在该通式中,M代表可离子交换的n价离子并且其通常为单价或二价金属离子;x代表金属氧化物的摩尔数;y代表二氧化硅的摩尔数;以及z代表结晶水的摩尔数.

[0019] 沸石材料的具体实例为沸石A、沸石X、沸石Y、沸石T、具有高二氧化硅含量的沸石、钠沸石、丝光沸石、方沸石、斜发沸石、菱沸石和毛沸石,然而本发明并不限于这些具体的沸石材料.

[0020] 本发明抗菌沸石颗粒的粒度并不限于任何特定的范围,但是从由于其提高的表面积而带来的增强的抗菌效果以及其引入树脂的便利性角度来看,所述沸石颗粒具有0.1-20 μm 的粒度,优选0.4-9.0 μm 且特别优选0.7-3.5 μm .就这一点来说,沸石的粒度可以根据使用了激光的粒度分布测定技术来确定.

[0021] 这些沸石材料的离子交换容量典型地为:对沸石A来说为7meq/g,对沸石X来说为6.4meq/g,对沸石Y来说为5meq/g,对沸石T来说为3.4meq/g,对钠沸石来说11.5为meq/g,对丝光沸石来说2.6为meq/g,对方沸石来说为5meq/g,以及对毛沸石来说为3.8meq/g.所有这些沸石材料所拥有的离子交换容量完全足以经历与银和锌离子的离子交换.

[0022] 沸石材料中存在的可离子交换离子的实例为钠离子、钙离子、钾离子、镁离子和/

或铁离子。

[0023] 在本发明中,沸石中存在的全部或部分可离子交换的离子全部或部分地由用作抗菌金属离子的银和锌离子替换(离子交换),以由此为沸石材料赋予抗菌性能。

[0024] 抗菌沸石颗粒中的银离子浓度大于或等于 0.02 质量%是足够的,但考虑到沸石颗粒的抗菌性能,其优选范围为 0.1-15 质量%。在本发明说明书中,用于表达沸石颗粒中存在的离子浓度的单位“%”意味着“质量%”,其基于在 110℃ 的温度下干燥的沸石的质量。

[0025] 类似地,抗菌沸石颗粒中锌离子浓度大于或等于 0.05 质量%是足够的,但考虑到沸石颗粒的抗菌性能,其优选范围为 0.1-8 质量%。

[0026] 在本发明的抗菌沸石颗粒中,颗粒中银离子浓度(A)对锌离子浓度(B)的比率(A/B)(下文中也称作“银/锌离子浓度比率”)沿着每一沸石颗粒的深度方向增加。因此,所述抗菌沸石颗粒可获得更加优异的耐变色特性。就这点来说,此处使用的术语“沿着颗粒的深度方向”意味着从颗粒表面朝向其内部的方向。

[0027] 银/锌离子浓度比率的增加可以通过在抗菌沸石颗粒内建立两个区域来评估,这两个区域在距离颗粒表面彼此不同的深度上,在这两个区域中测定银/锌离子浓度比率并对其进行比较。例如,银/锌离子浓度比率的增加可以如下评估:将这两个区域限定为其中一个自沸石颗粒的表面在 0-1nm 深度范围内延伸,而另一个自沸石颗粒的表面在 5-10nm 深度范围内延伸,测定这两个区域内的银和锌离子浓度,计算这两个区域中的银/锌离子浓度比率并随后将所得浓度比率彼此间进行比较。

[0028] 在该情况中,比率:(X/Y)应该小于 1,其中(X)代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从 0 至 1nm 延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率;以及(Y)代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从 5 至 10nm 延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率。比率(X/Y)优选地为 0.6-0.2 且特别优选地为 0.6-0.4。

[0029] 当以如下方式调节比率(X/Y)时抗菌沸石颗粒可获得特别优异的耐变色性能:使得该比率处于 0.6-0.3 内的范围,其中(X)代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从 0 至 1nm 延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率;以及(Y)代表沸石颗粒中对于从沸石颗粒表面沿着深度从 5 至 10nm 延伸的区域所测定的银离子浓度对锌离子浓度的比率。

[0030] 位于每一抗菌沸石颗粒内的特定区域(从沸石颗粒表面沿着深度从 0 至 1nm 延伸的区域和从沸石颗粒表面沿着深度从 5 至 10nm 延伸的区域)中的离子浓度可以通过由酸处理所述抗菌沸石颗粒由此溶解每一相应区域并随后测定存在于所得液相中每一离子浓度而确定。该方法利用了如下的现象:通过离子交换操作引入沸石颗粒的离子由于构成该沸石的铝组分相对容易受到酸的侵蚀这一沸石性能而溶解于液相中。

[0031] 测定这些离子浓度的步骤将在下文中详细地描述,通过实施例的方式。

[0032] 每一抗菌沸石颗粒内从沸石颗粒表面沿着深度从 0 至 1nm 延伸的区域中的银和锌离子可以根据包括如下步骤的方法测定:

[0033] (1) 向 50mL 硝酸的 0.0001N 水溶液加入 5g 粉末状抗菌沸石颗粒(平均粒径为 2.5 μm),然后在 20℃ 搅拌所得混合物一小时,以由此将自沸石颗粒表面从 0 到 1nm 深度范围延伸的地区从颗粒溶解出来;

[0034] (2) 通过膜滤器 (孔隙直径: $0.05 \mu\text{m}$) 过滤所得固-液混合物并用水洗涤膜滤器以由此产生液相 (滤液 + 洗液);

[0035] (3) 分别定量地检验所得液相的银和锌离子浓度.

[0036] 此外, 每一抗菌沸石颗粒内从沸石颗粒表面沿着深度从 5 至 10nm 延伸的区域中的银和锌离子可以根据包括如下步骤的方法测定:

[0037] (1) 向 50mL 硝酸的 0.0003N 水溶液加入 5g 粉末状抗菌沸石颗粒 (平均粒径为 $2.5 \mu\text{m}$), 然后在 20°C 搅拌所得混合物 4 小时, 以由此将自沸石颗粒表面从 0 到 5nm 深度范围延伸的地区从颗粒溶解出来;

[0038] (2) 通过膜滤器 (孔隙直径: $0.05 \mu\text{m}$) 过滤所得固-液混合物并进一步由水洗涤膜滤器以由此产生抗菌沸石颗粒, 该颗粒从沸石颗粒表面 0-5nm 深度范围延伸的区域已溶解掉;

[0039] (3) 将上述步骤 (2) 获得的沸石颗粒引入 50mL 硝酸的 0.001N 水溶液并随后在 20°C 搅拌所得混合物 1.5 小时;

[0040] (4) 通过膜滤器 (孔隙直径: $0.05 \mu\text{m}$) 过滤所得固-液混合物并由水进一步洗涤膜滤器以由此产生液相 (滤液 + 洗液); 和

[0041] (5) 分别定量地检验所得液相的银和锌离子浓度.

[0042] 以上所描述的步骤不仅可对上述具有 $2.5 \mu\text{m}$ 平均粒径的沸石颗粒实施, 而且可用于其它具有不同粒径的颗粒 (例如, 具有 $0.1-20 \mu\text{m}$ 粒径的颗粒).

[0043] 在这一点上, 液相中的银离子浓度可以根据例如原子吸收光谱测定. 液相中的锌离子浓度同样可以根据例如原子吸收光谱测定.

[0044] 上述方法使得能够对从沸石颗粒表面沿着深度从 0 至 1nm 延伸的区域和从沸石颗粒表面沿着深度从 5 至 10nm 延伸的区域中的所需离子浓度分别进行精确测定. 这将在以下各处的参考实施例中得以展示.

[0045] 其银 / 锌离子浓度比率沿着颗粒的深度方向增加的抗菌沸石颗粒可以通过使用以下三种方法中的任何一种进行制备, 通过由所需离子对沸石颗粒中存在的可离子交换离子进行替换. 但是, 用于制造抗菌沸石颗粒的方法并不限于这些具体的种类.

[0046] 1. 一种方法, 其包括如下步骤: 由银和锌离子替换可离子交换离子, 同时使用银离子浓度对锌离子浓度的比率随着时间逐渐改变的反应溶液;

[0047] 2. 一种用银和锌离子替换可离子交换离子的方法, 其包括如下步骤: 首先在仅有银离子存在下进行离子交换处理, 并随后在银和锌离子同时存在下进行离子交换处理; 和

[0048] 3. 一种用银和锌离子替换可离子交换离子的方法, 其中根据如下两个阶段进行离子交换处理: 使用含银离子的反应溶液进行的第一离子交换阶段; 以及使用含锌离子的反应溶液进行的第二离子交换阶段.

[0049] 在第一种方法中, 由银和锌离子替换存在于沸石颗粒中可离子交换离子使用一种反应溶液进行, 该反应溶液中银离子浓度对锌离子浓度的比率随着时间逐渐改变.

[0050] 例如, 如将在随后给出的实施例 1 中所述的, 第一种方法可以通过如下实施: 使用具有所需的银和锌离子浓度的反应溶液引发离子交换反应, 并随后继续进行离子交换反应, 同时随着时间仅仅升高反应溶液的锌离子浓度.

[0051] 可以在连续或间歇过程中使沸石颗粒与反应溶液接触, 温度为 $10-70^\circ\text{C}$, 优选

30-60°C, 时间为 3-24 小时, 优选 10-24 小时。

[0052] 在本发明中, 适当的是将反应溶液的 pH 值调节为 3-10, 且优选 5-8。反应溶液的 pH 调节是优选的, 因为这可以防止沸石颗粒表面上和 / 或颗粒中存在的细孔中例如氧化银的沉淀。

[0053] 一般地, 每种离子均可以其盐的形式提供至反应溶液。可以使用例如硝酸银、硫酸银、高氯酸银、乙酸银、硝酸二胺银和硫酸二胺银将银离子供应给反应溶液。可以使用例如硝酸锌、硫酸锌、高氯酸锌、乙酸锌和硫代铁酸 (thioironate) 锌将锌离子供应给反应溶液。

[0054] 在第二种方法中, 离子交换处理首先在仅有银离子存在下进行, 和然后离子交换处理在银和锌离子的同时存在下进行。就这点来说, 对于两次离子交换反应的条件 (时间和温度) 彼此可以相同或不同。

[0055] 在银离子存在下的第一次离子交换可以在 10-95°C 的温度下进行, 优选 50-85°C, 时间为 3-24 小时, 优选 8-16 小时。

[0056] 在银和锌离子同时存在下的第一次离子交换可以在 10-95°C 的温度下进行, 优选 35-65°C, 时间为 3-24 小时, 优选 3-10 小时。

[0057] 如将在随后给出的实施例 2 中所描述的, 第二种方法可以通过如下进行: (1) 最初使含沸石颗粒的浆料与含银离子的溶液 (条件是所述溶液不含锌离子) 在 80°C 下混合 10 小时以引起它们之间的反应, 并因此由银离子替换沸石中的可离子交换离子; 和然后 (2) 向所得浆料中加入含锌离子的溶液以在银和锌离子同时存在于 50°C 引起它们之间的反应 6 小时, 并因此由银和锌离子替换沸石中的可离子交换离子。

[0058] 在这点上, 每种离子可以使用相应离子的盐供应至反应溶液, 例如以上关于第一种方法所述的那些。

[0059] 在第三种方法中, 沸石颗粒中存在的可离子交换离子可以根据以下两个阶段由银和锌离子替换: 使用含银离子的反应溶液进行的第一离子交换阶段; 以及使用含锌离子的反应溶液进行的第二离子交换阶段。

[0060] 例如, 如将在随后给出的实施例 3 中所描述的, 第三种方法可以通过如下进行: 分别制备含有银离子的第一种反应溶液和含有锌离子的第二种反应溶液, 首先在沸石颗粒中使用第一种反应溶液由银离子替换可离子交换离子, 并随后在沸石颗粒中使用第二种反应溶液由锌离子替换可离子交换离子。

[0061] 沸石颗粒与每种反应溶液进行接触的温度为 10-70°C, 优选 30-60°C, 时间为 3-24 小时, 优选 10-24 小时, 根据连续或间歇过程。

[0062] 每种反应溶液的 pH 值被适当地调节为 3-10 的水平, 且优选 5-7。反应溶液的 pH 调节是优选的, 因为这可以防止沸石颗粒表面上和 / 或颗粒中存在的细孔中例如氧化银的沉淀。

[0063] 在这点上, 每种离子可以使用含有相应离子的盐供应至反应溶液, 例如以上关于第一种方法所述的那些。

[0064] 在离子交换处理之后获得的沸石颗粒由水进行充分的洗涤并随后干燥。沸石颗粒优选在常压和 105-115°C 的温度下进行干燥, 或者在 133Pa (1 托) - 4000Pa (30 托) 的降低的压力和 70-90°C 的温度下进行。

[0065] 为了提高抗菌沸石颗粒的抗菌性能,除了上述银和锌离子之外还可以浆其它抗菌金属离子引入沸石颗粒中,并且其具体例子为铜离子、汞离子、铅离子、锡离子、铋离子、镉离子、铬离子和铊离子。

[0066] 通常,这些离子可以以其盐的形式引入反应溶液。铜离子可以使用例如以下形式引入反应溶液:硝酸铜、硫酸铜、高氯酸铜、乙酸铜和四氰基铜酸钾(potassium tetracyano-cuprate)。汞离子可以使用例如以下形式引入反应溶液:硝酸汞、高氯酸汞和乙酸汞。铅离子可以使用例如以下形式引入反应溶液:硫酸铅和硝酸铅。锡离子可以使用例如硫酸锡引入反应溶液。铋离子可以使用例如以下形式引入反应溶液:氯化铋和碘化铋。钙离子可以使用例如以下形式引入反应溶液:高氯酸钙、硫酸钙、硝酸钙和乙酸钙。铬离子可以使用例如以下形式引入反应溶液:高氯酸铬、硫酸铬铵和硝酸铬。此外,铊离子可以使用例如以下形式引入反应溶液:高氯酸铊、硫酸铊、硝酸铊和乙酸铊。

[0067] 就这点来说,当使用诸如锡和铋离子之类的离子(其仅仅具有较少数目的适合的水溶性盐)进行离子交换处理时,离子交换处理可以使用有机溶剂(例如醇或丙酮)中的溶液进行,并由此可以完成离子交换处理而不会伴随着难溶碱性盐的沉淀。

[0068] 为了改善沸石颗粒的耐变色特性,除了银和锌离子之外,还可以将铵离子、胺离子和氢离子等引入沸石颗粒。

[0069] 通常,这些离子可以以其盐的形式引入反应溶液。铵离子可以使用例如以下形式引入反应溶液:硝酸铵、硫酸铵、乙酸铵、高氯酸铵、硫代硫酸铵和磷酸铵。氢离子可以使用例如以下形式引入反应溶液:硝酸、硫酸、乙酸、高氯酸和磷酸。此外,氢离子同样可以通过铵离子的热分解引入反应溶液。

[0070] 从改善所得抗菌沸石颗粒的耐变色特性的观点来说,沸石颗粒中铵离子的浓度范围合意地是0.10-2.0质量%,并且其中氢离子的浓度范围合意地是0.10-2.0质量%。

[0071] 由此获得的本发明抗菌沸石颗粒具有对于多种常见细菌、真菌和酵母的抗菌活性(包括预防和控制这些细胞的产生和增殖并将其消灭)。就这点来说,此处使用的术语“抗菌性能(效果)”还包括预防和控制真菌和/或藻类的产生和增殖的效果以及将其杀死的效果(霉菌防护和抗藻类效果)。

[0072] 沸石颗粒的抗菌活性可以通过对各种常见细菌、真菌和酵母的最低生长抑制浓度(MIC)的测定进行评估。MIC值可以定义为例如如下测定的值:将用于接种细菌的溶液涂抹到平皿培养介质的表面上,该介质含有任意浓度的每种候选抗菌沸石,然后培育接种的介质以由此测定对于抑制这些微生物的任何生长所需的抗菌沸石最低浓度。

[0073] 本发明的抗菌沸石颗粒可以引入树脂以由此提供抗菌树脂组合物。就这点来说,此处可用的这样的树脂实例包括热塑性和可热固化树脂,例如聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯树脂、ABS树脂、聚酯、聚偏二氯乙烯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚缩醛、聚乙烯醇、聚碳酸酯、丙烯酸树脂、聚氨酯、酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、含氟塑料、人造纤维、铜铵人造纤维、乙酸酯树脂、各种弹性体以及天然和合成橡胶材料。

[0074] 本发明的抗菌树脂组合物可以例如通过如下制备:将前述抗菌沸石颗粒直接引入上述树脂中的一种,或者由所述抗菌沸石颗粒涂覆树脂的表面。抗菌树脂组合物中抗菌沸石颗粒的含量合意地为0.05-80质量%且优选地为0.1-80质量%,基于抗菌树脂组合物的总质量,考虑到对于树脂的抗细菌、抗真菌和/或抗藻类功能的贡献。在这点上,抗菌树脂

组合物的 MIC 值可以通过与上述相同的方法进行评估。

[0075] 此外,考虑到防止树脂的任何颜色改变,抗菌树脂组合物抗菌沸石的含量优选地为 0.1-3 质量%。

[0076] 除了上述树脂之外,本发明的上述抗菌沸石颗粒还可以引入纤维性材料中。这样的纤维材料的实例为纸。

[0077] 进一步地,本发明的上述抗菌沸石颗粒和抗菌树脂组合物可用于广泛的领域中。特别地,本发明的抗菌树脂组合物将很难随着时间引起变色,并因而其可以适合于具有灰白色(白得较为柔和(white topastel))初始外观的产品中。

[0078] 例如,在含水体系领域中,它们可以用作抗菌和/或抗藻类剂,以在例如水净化剂或用于水冷却塔及各种冷却水中使用,并且它们也可用作生物醃剂用于摘花。

[0079] 在涂料和清漆领域,它们可以为涂覆层的表面带来抗菌、抗真菌和/或抗藻类功能,例如,通过直接将它们引入各种涂料和清漆中,例如油基的、瓷漆(lacquer)、清漆(varnish)、烷基树脂类型的、环氧树脂类型的、尿烷树脂类型的、水性乳化树脂类型的、粉末涂料、氯化橡胶涂料和酚醛树脂类型的,或者通过将沸石颗粒或树脂组合物施加到涂覆层的表面。

[0080] 在建筑领域,其可以为建筑材料(例如连接材料、墙壁材料和砖瓦)的表面带来抗菌、抗真菌和/或抗藻类功能,通过将它们引入这些建筑材料或将它们施加到这些建筑材料的表面完成。

[0081] 在造纸或纸工业领域,其可以为各种纸材料(例如湿绵纸、纸包装材料、瓦楞纸板、用于扩展的纸片材和保鲜纸)带来抗菌、抗真菌和/或抗藻类功能,通过将所述沸石颗粒或树脂组合物在制造纸材料的过程中引入这些纸材料,或将它们施加到这些纸材料的表面完成。或者,特别是还可以使用沸石颗粒或者树脂组合物作为腐浆(slime)控制剂。

[0082] 除了上述领域之外,本发明的抗菌沸石颗粒和抗菌树脂组合物还可以被应用到要求抑制和/或防止各种微生物(例如各种常见细菌、真菌、酵母和藻类)的产生和生长或增殖,和/或将其消灭。

[0083] 本发明将随后参考以下实施例更加详细地描述,但本发明并不限于这些实施例。

[0084] 实施例

[0085] 参考实施例

[0086] 在叙述实施例之前,首先确认通过酸的抗菌沸石颗粒处理是否使得能够测定盐沸石颗粒的深度延伸一定范围的特定区域中的离子浓度(从沸石颗粒表面沿着深度从 0 至 1nm 延伸的区域和从沸石颗粒表面沿着深度从 5 至 10nm 延伸的区域)。

[0087] 作为用于测定的样品,使用了通过如下获得的沸石颗粒:由银离子完全替换沸石 A 颗粒中存在的可离子交换离子(换句话说,银离子均匀地分布于颗粒内)(银离子浓度:47.5 质量%;密度:2.1g/cm³;形状:立方体;平均粒度(每一侧的长度):1.5 μm)(该样品在下文中称作“银-沸石颗粒”)。

[0088] 该验证通过如下进行:将经过酸处理测得的银离子含量(测定或发现值)与基于化学理论计算得到的值(理论值)进行比较。

[0089] 1. 通过酸处理进行银-沸石颗粒中 Ag 离子含量的测定:

[0090] (1) 从颗粒表面 0-1nm 深度范围内延伸的区域中的 Ag 离子含量:

[0091] 向 50mL 硝酸的 0.0001N 水溶液中加入 5g 银-沸石颗粒（以粉末形式），然后在 20°C 搅拌所得混合物一小时（搅拌速度：150rpm）。将所得固-液混合物通过膜滤器（孔隙直径：0.05 μm）过滤并进一步由水洗涤膜滤器以由此产生液相（滤液+洗液）。按照原子吸收光谱法定量地检验所得液相的银离子浓度。结果，发现银离子含量（测定值）是 9.34mg。

[0092] (2) 从颗粒表面 5-10nm 深度范围内延伸的区域中的 Ag 离子含量：

[0093] 向 50mL 硝酸的 0.0003N 水溶液中加入 5g 银-沸石颗粒（以粉末形式），然后在 20°C 搅拌所得混合物 4 小时（搅拌速度：150rpm）。通过膜滤器（孔隙直径：0.05 μm）过滤所得固-液混合物并进一步由水洗涤膜滤器。将残留在膜滤器上的全部颗粒引入 50mL 硝酸的 0.001N 水溶液并随后在 20°C 搅拌所得混合物 1.5 小时（搅拌速度：150rpm）。将所得固-液混合物通过膜滤器（孔隙直径：0.05 μm）过滤并进一步由水洗涤膜滤器以由此产生液相（滤液+洗液）。按照原子吸收光谱法定量地检验所得液相的银离子浓度。结果，发现银离子含量（测定值）是 46.7mg。

[0094] 2. 基于化学理论的银-沸石颗粒中 Ag 离子含量的计算：

[0095] 银离子均匀地分布在银-沸石颗粒内。因此，在从颗粒表面沿深度延伸的区域中存在的银离子的量可以基于从颗粒表面沿深度延伸的区域的体积相对于颗粒“总体积”的比率进行计算。

[0096] 从颗粒表面沿深度 0-1nm 范围内延伸的区域的体积相对于银-沸石颗粒的总体积是 0.4% 且计算出在该区域内存在的银离子是 9.5mg。

[0097] 从颗粒表面沿深度 5-10nm 范围内延伸的区域的体积相对于银-沸石颗粒的总体积是 2.0% 且计算出在该区域内存在的银离子的量是 47.5mg。

[0098] 下表显示了通过将根据酸处理测定的银离子的量（测定值）与基于化学理论的计算值（理论值）进行比较所获得的结果。

[0099]

	测量值 (mg)	理论值 (mg)
从颗粒表面沿深度 0-1nm 范围内延伸的区域内存在的银离子的量	9.34	9.5
从颗粒表面沿深度 5-10nm 范围内延伸的区域内存在的银离子的量	46.7	47.5

[0100] 列于上表中的结果清楚地表明，根据酸处理所测定的银离子的量几乎与基于化学理论的计算值一致。因此，基于该结果可以得到以下结论：抗菌沸石颗粒的沿一定深度范围（从颗粒表面沿深度 0-1nm 范围内延伸的区域和从颗粒表面沿深度 5-10nm 范围内延伸的区域）中某一具体区域内的每一特定的离子浓度可以根据上述酸处理方法测定。

[0101] 在以下实施例和对比实施例中，使用了以下原料：

[0102] 使用的沸石材料为沸石 A ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，具有 1.5 μm 的平均粒径和 7meq/g 的离子交换容量)；沸石 X ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，具有 2.5 μm 的平均粒径和 6.4meq/g 的离子交换容量)；以及沸石 Y ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，具有 0.7 μm 的平均粒径和 5meq/g 的离子交换容量)。

[0103] 硝酸银 (AgNO_3) 用于向反应溶液供应银离子。

[0104] 硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) 用于向反应溶液供应锌离子。

[0105] 此外，为了提高抗菌沸石颗粒的耐变色性能，使用了铵离子。硝酸铵 (NH_4NO_3) 用于

向反应溶液供应铵离子。

[0106] 在以下实施例和对比实施例中，每一抗菌沸石颗粒内从沸石颗粒表面沿深度 0-1nm 范围延伸的区域中的银和锌离子浓度根据包括以下步骤的方法测定：

[0107] (1) 向 50mL 硝酸的 0.0001N 水溶液加入 5g 抗菌沸石颗粒（以粉末形式），然后在 20°C 搅拌所得混合物一小时，以由此将自沸石颗粒表面从 0 到 1nm 深度范围延伸的区域从颗粒溶解出来；

[0108] (2) 通过膜滤器（孔隙直径：0.05 μ m）过滤所得固-液混合物并用水洗涤膜滤器以由此产生液相（滤液+洗液）；和

[0109] (3) 分别定量地检验所得液相的银和锌离子浓度。

[0110] 根据原子吸收光谱法定量地测定所得液体样品中的银和锌离子浓度。

[0111] 在以下实施例和对比实施例中，每一抗菌沸石颗粒内从沸石颗粒表面沿深度 5-10nm 范围延伸的区域中的银和锌离子浓度通过包括以下步骤的方法测定：

[0112] (1) 向 50mL 硝酸的 0.0003N 水溶液加入 5g 抗菌沸石颗粒（以粉末形式），然后在 20°C 搅拌所得混合物 4 小时，以由此将自沸石颗粒表面从 0 到 5nm 深度范围延伸的区域从颗粒溶解出来；

[0113] (2) 通过膜滤器（孔隙直径：0.05 μ m）过滤所得固-液混合物并进一步由水洗涤膜滤器以由此产生抗菌沸石颗粒，该颗粒从沸石颗粒表面 0-5nm 深度范围延伸的区域已被溶解掉；

[0114] (3) 将上述步骤 (2) 获得的沸石颗粒引入 50mL 硝酸的 0.001N 水溶液并随后在 20°C 搅拌所得混合物 1.5 小时；

[0115] (4) 通过膜滤器（孔隙直径：0.05 μ m）过滤所得固-液混合物并由水进一步洗涤膜滤器以由此产生液相（滤液+洗液）；和

[0116] (5) 分别定量地检验所得液相的银和锌离子浓度。

[0117] 根据原子吸收光谱法定量地测定所得液体样品中的银和锌离子浓度。

[0118] 实施例 1

[0119] 在该实施例 1 中，使用其中银和锌离子浓度随时间变化的反应溶液制备了 5 种抗菌沸石颗粒样品（1-5 号样品）。

[0120] 1 号样品的制备：

[0121] (1) 向 1kg 通过在 110°C 加热干燥的沸石 A 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料，随后搅拌该浆料以使其脱气，进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入该浆料以由此产生 1.8L 浆料，其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0122] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 1.5L 包含 1.5mole/L 硝酸铵和 0.01mole/L 硝酸银的溶液（30°C）以产生浆料液体并且后者随后被搅拌 16 小时。

[0123] (3) 向上述阶段 (2) 制备的浆料液体中加入 1.5L 0.15mole/L 的硝酸锌溶液（30°C）以产生具有 4.8L 的总体积的浆料液体（反应溶液）。发现反应溶液的 pH 值为 7.3。

[0124] (4) 阶段 (3) 中制备的反应溶液在 30°C 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。在离子交换反应期间，将硝酸锌溶于反应溶液以由此提高该反应溶液的硝酸锌浓度。

[0125] (5) 通过过滤从在上述阶段 (4) 获得的反应溶液分离出沸石相，以及然后通过由

保持在 15-60°C 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0126] (6) 通过在 110°C 加热来干燥在上述阶段 (5) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 1 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0127] 2 号样品的制备：

[0128] (1) 向 1kg 通过在 110°C 加热干燥的沸石 A 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料，随后搅拌该浆料以使其脱气，进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入该浆料以由此产生 1.8L 浆料，其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0129] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 1.5L 包含 1.0mole/L 硝酸铵和 0.08/L 硝酸银的溶液 (30°C) 以产生浆料液体并且后者随后被搅拌 16 小时。

[0130] (3) 向上述阶段 (2) 制备的浆料液体中加入 1.5L 0.10mole/L 的硝酸锌溶液 (30°C) 以产生具有 4.8L 的总体积的浆料液体 (反应溶液)。发现该反应溶液的 pH 值为 7.1。

[0131] (4) 阶段 (3) 中制备的反应溶液在 30°C 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。在离子交换反应期间，将硝酸锌溶于反应溶液以由此提高该反应溶液的硝酸锌浓度。

[0132] (5) 通过过滤从在上述阶段 (4) 获得的反应溶液分离出沸石相，以及然后通过由保持在 15-60°C 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0133] (6) 通过在 110°C 加热来干燥在上述阶段 (5) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 2 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0134] 3 号样品的制备：

[0135] (1) 向 1kg 通过在 110°C 加热干燥的沸石 A 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料，随后搅拌该浆料以使其脱气，进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入该浆料以由此产生 1.8L 浆料，其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0136] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 1.5L 包含 0.15mole/L 硝酸银的溶液 (30°C) 以产生浆料液体并且后者随后被搅拌 16 小时。

[0137] (3) 向上述阶段 (2) 制备的浆料液体中加入 1.5L 0.15mol/L 的硝酸锌溶液 (30°C) 以产生具有 4.8L 的总体积的浆料液体 (反应溶液)。发现该反应溶液的 pH 值为 7.3。

[0138] (4) 阶段 (3) 中制备的反应溶液在 30°C 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。在离子交换反应期间，将硝酸锌溶于反应溶液以由此提高该反应溶液的硝酸锌浓度。

[0139] (5) 通过过滤从在上述阶段 (4) 获得的反应溶液分离出沸石相，以及然后通过由保持在 15-60°C 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0140] (6) 通过在 110°C 加热来干燥在上述阶段 (5) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 3 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0141] 4 号样品的制备：

[0142] (1) 向 1kg 通过在 110°C 加热干燥的沸石 X 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料，随后搅拌该浆料以使其脱气，进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入该浆料以由此产生 1.8L 浆料，其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0143] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 1.5L 包含 1.2mole/L 硝酸铵和

0.10mole/L 硝酸银的溶液 (30°C) 以产生浆料液体并且后者随后被搅拌 16 小时。

[0144] (3) 向上述阶段 (2) 制备的浆料液体中加入 1.5L 0.10mole/L 的硝酸锌溶液 (30°C) 以产生具有 4.8L 的总体积的浆料液体 (反应溶液)。发现该反应溶液的 pH 值为 7.4。

[0145] (4) 阶段 (3) 中制备的反应溶液在 30°C 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。在离子交换反应期间, 将硝酸锌溶于反应溶液以由此提高该反应溶液的硝酸锌浓度。

[0146] (5) 通过过滤从在上述阶段 (4) 获得的反应溶液分离出沸石相, 以及然后通过由保持在 15-60°C 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0147] (6) 通过在 110°C 加热来干燥在上述阶段 (5) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 4 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0148] 5 号样品的制备:

[0149] (1) 向 1kg 通过在 110°C 加热干燥的沸石 Y 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料, 随后搅拌该浆料以使其脱气, 进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入该浆料以由此产生 1.8L 浆料, 其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0150] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 1.5L 包含 0.30mole/L 硝酸银的溶液 (30°C) 以产生浆料液体并且后者随后被搅拌 16 小时。

[0151] (3) 向上述阶段 (2) 制备的浆料液体中加入 1.5L 0.30mole/L 的硝酸锌溶液 (30°C) 以产生具有 4.8L 的总体积的浆料液体 (反应溶液)。发现该反应溶液的 pH 值为 7.1。

[0152] (4) 阶段 (3) 中制备的反应溶液在 30°C 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。在离子交换反应期间, 将硝酸锌溶于反应溶液以由此提高该反应溶液的硝酸锌浓度。

[0153] (5) 通过过滤从在上述阶段 (4) 获得的反应溶液分离出沸石相, 以及然后通过由保持在 15-60°C 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0154] (6) 通过在 110°C 加热来干燥在上述阶段 (5) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 5 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0155] 涉及由此获得的 1-5 号样品的各种数据概括在下表 1 中:

[0156] 表 1:

[0157]

样品 编号	产率 (g)	从颗粒表面沿深度0-1 nm范围内延伸的区域内的离子 浓度(质量%)			
		NH ₄	Ag	Zn	Ag/Zn (X)
1	940	1.2	0.3	10.2	0.029
2	940	0.8	1.9	11.0	0.173
3	940	--	3.0	15.5	0.194
4	950	0.4	2.4	5.9	0.407
5	940	--	8.6	14.6	0.589

[0158] 表1(续)

[0159]

样品 编号	从颗粒表面沿深度5- 10nm范围内延伸的区域内的离子 浓度(质量%)				(X/Y)*
	NH ₄	Ag	Zn	Ag/Zn (Y)	
1	1.4	0.5	7.5	0.066	0.439
2	1.0	2.6	7.7	0.338	0.512
3	--	5.5	12.0	0.458	0.424
4	0.6	3.7	3.6	1.028	0.396
5	--	12.0	11.9	1.008	0.584

[0160] * :这表示比率 (X/Y), 其中 X 代表对于沸石颗粒内从该沸石颗粒表面沿深度 0-1nm 范围内延伸的区域中测定的银离子浓度对锌离子浓度比率, 和 Y 代表对于沸石颗粒内从该沸石颗粒表面沿深度 5-10nm 范围内延伸的区域中测定的银离子浓度对锌离子浓度比率。

[0161] 所有这些 1-5 号样品每一个具有小于 1 的 X/Y 值。这清楚地表明银离子浓度 (A) 对锌离子浓度 (B) 的比率 (A/B) 沿着每一沸石颗粒的深度方向增加。

[0162] 实施例 2

[0163] 在该实施例 2, 通过首先在银离子的存在下和随后在银和锌离子的同时存在下对起始沸石颗粒实施离子交换处理制备三种抗菌沸石颗粒样品 (6-8 号样品)。

[0164] 6 号样品的制备:

[0165] (1) 向 1kg 通过在 110°C 加热干燥的沸石 A 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料, 随后搅

拌后者以使其脱气,进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入后者以由此产生 1.8L 浆料,其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0166] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 1.5L 包含 1.5mole/L 硝酸铵和 0.01mole/L 硝酸银的溶液 (80°C) 以产生浆料液体并且后者随后被搅拌 10 小时,以由此使沸石颗粒在可离子交换平衡条件下经受离子交换反应。

[0167] (3) 向上述阶段 (2) 制备的浆料液体中加入 1.5L 2.0mole/L 的硝酸锌溶液以产生具有 4.8L 的总体积的浆料液体。发现该浆料液体的 pH 值为 7.4。

[0168] (4) 阶段 (3) 中制备的浆料液体在 50°C 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 6 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。

[0169] (5) 通过过滤从在上述阶段 (4) 获得的浆料液体分离出沸石相,以及然后通过由保持在 15-60°C 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0170] (6) 通过在 110°C 加热来干燥在上述阶段 (5) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 6 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0171] 7 号样品的制备:

[0172] (1) 向 1kg 通过在 110°C 加热干燥的沸石 X 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料,随后搅拌后者以使其脱气,进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入后者以由此产生 1.8L 浆料,其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0173] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 1.5L 包含 1.2mole/L 硝酸铵和 0.10mole/L 硝酸银的溶液 (80°C) 以产生浆料液体并且后者随后被搅拌 10 小时,以由此使沸石颗粒在可离子交换平衡条件下经受离子交换反应。

[0174] (3) 向上述阶段 (2) 制备的浆料液体中加入 1.5L 1.0mole/L 的硝酸锌溶液以产生具有 4.8L 的总体积的浆料液体。发现该浆料液体的 pH 值为 7.4。

[0175] (4) 阶段 (3) 中制备的浆料液体在 50°C 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 6 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。

[0176] (5) 通过过滤从在上述阶段 (4) 获得的浆料液体分离出沸石相,以及然后通过由保持在 15-60°C 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0177] (6) 通过在 110°C 加热来干燥在上述阶段 (5) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 7 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0178] 8 号样品的制备:

[0179] (1) 向 1kg 通过在 110°C 加热干燥的沸石 Y 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料,随后搅拌后者以使其脱气,进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入后者以由此产生 1.8L 浆料,其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0180] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 1.5L 包含 0.30mole/L 硝酸银的溶液 (80°C) 以产生浆料液体并且后者随后被搅拌 10 小时,以由此使沸石颗粒在可离子交换平衡条件下经受离子交换反应。

[0181] (3) 向上述阶段 (2) 制备的浆料液体中加入 1.5L 3.0mole/L 的硝酸锌溶液以产生具有 4.8L 的总体积的浆料液体。发现该浆料液体的 pH 值为 7.1。

[0182] (4) 阶段 (3) 中制备的浆料液体在 50°C 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 6 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。

[0183] (5) 通过过滤从在上述阶段 (4) 获得的浆料液体分离出沸石相, 以及然后通过由保持在 15-60°C 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0184] (6) 通过在 110°C 加热来干燥在上述阶段 (5) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 8 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0185] 涉及由此获得的 6-8 号样品的各种数据概括在下表 2 中:

[0186] 表 2

[0187]

样品 编号	产率 (g)	从颗粒表面沿深度 0-1 nm 范围内延伸的区域内的离子 浓度 (质量%)			
		NH ₄	Ag	Zn	Ag/Zn (X)
6	930	1.0	0.3	10.3	0.029
7	940	0.4	2.5	5.5	0.455
8	940	--	8.7	14.6	0.596

[0188] 表 2 (续)

[0189]

样品 编号	从颗粒表面沿深度 5- 10nm 范围内延伸的区域内的离子 浓度 (质量%)				(X/Y)
	NH ₄	Ag	Zn	Ag/Zn (Y)	
6	1.6	0.5	7.9	0.063	0.460
7	0.7	3.5	3.9	0.897	0.507
8	--	12.0	12.0	1.000	0.596

[0190] 所有这些 6-8 号样品每一个具有小于 6 的 X/Y 值。这清楚地表明银离子浓度 (A) 对锌离子浓度 (B) 的比率 (A/B) 沿着每一沸石颗粒的深度方向增加。

[0191] 实施例 3

[0192] 在该实施例 3 中, 通过以下两阶段离子交换反应制备了三种抗菌沸石颗粒样品 (9-11 号样品): 由包含银离子的反应溶液 (第一反应溶液) 的第一离子交换反应; 和由包含锌离子的反应溶液 (第二反应溶液) 的第二离子交换反应。

[0193] 9 号样品的制备:

[0194] (1) 向 1kg 通过在 110°C 加热干燥的沸石 A 颗粒辅助的水以产生 1.3L 浆料, 随后搅拌后者以使其脱气, 进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水辅助的后者以由此产生 1.8L 浆料, 其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0195] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 3.0L 包含 1.5mole/L 硝酸铵和 0.01mole/L 硝酸银的溶液 (30℃) 以产生具有 4.8L 总体积的浆料液体 (第一反应溶液)。发现第一反应溶液的 pH 值为 7.4。

[0196] (3) 第一反应溶液在 30℃ 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。

[0197] (4) 通过过滤从在上述阶段 (3) 中获得的第一反应溶液分离出沸石相。

[0198] (5) 向上述阶段 (4) 回收的沸石相中加入 3.0L 2.0mole/L 的硝酸锌溶液以产生浆料液体 (第二反应溶液)。发现第二反应溶液的 pH 值为 7.4。

[0199] (6) 第二反应溶液在 30℃ 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。

[0200] (7) 通过过滤从第二反应溶液中分离出沸石相, 以及然后通过由保持在 15-60℃ 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0201] (8) 通过在 110℃ 加热来干燥在上述阶段 (7) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 9 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0202] 10 号样品的制备:

[0203] (1) 向 1kg 通过在 110℃ 加热干燥的沸石 X 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料, 随后搅拌后者以使其脱气, 进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入后者以由此产生 1.8L 浆料, 其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0204] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 3.0L 包含 1.2mole/L 硝酸铵和 0.10mole/L 硝酸银的溶液 (30℃) 以产生具有 4.8L 总体积的浆料液体 (第一反应溶液)。发现第一反应溶液的 pH 值为 6.8。

[0205] (3) 第一反应溶液在 30℃ 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。

[0206] (4) 通过过滤从在上述阶段 (3) 中获得的第一反应溶液分离出沸石相。

[0207] (5) 向上述阶段 (4) 回收的沸石相中加入 3.0L 1.0mole/L 的硝酸锌溶液以产生浆料液体 (第二反应溶液)。发现第二反应溶液的 pH 值为 6.8。

[0208] (6) 第二反应溶液在 30℃ 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。

[0209] (7) 通过过滤从第二反应溶液中分离出沸石相, 以及然后通过由保持在 15-60℃ 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0210] (8) 通过在 110℃ 加热来干燥在上述阶段 (7) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 10 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0211] 11 号样品的制备:

[0212] (1) 向 1kg 通过在 110℃ 加热干燥的沸石 Y 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料, 随后搅拌后者以使其脱气, 进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入后者以由此产生 1.8L 浆料, 其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0213] (2) 向上述阶段 (1) 制备的浆料液体中加入 3.0L 包含 0.30mole/L 硝酸银的溶液 (30℃) 以产生具有 4.8L 的总体积的浆料液体 (第一反应溶液)。发现第一反应溶液的 pH 值为 6.5。

[0214] (3) 第一反应溶液在 30°C 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。

[0215] (4) 通过过滤从在上述阶段 (3) 中获得的第一反应溶液分离出沸石相。

[0216] (5) 向上述阶段 (4) 回收的沸石相中加入 3.0L3.0mol/L 的硝酸锌溶液以产生浆料液体 (第二反应溶液), 发现第二反应溶液的 pH 值为 6.5。

[0217] (6) 第二反应溶液在 30°C 和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。

[0218] (7) 通过过滤从第二反应溶液中分离出沸石相, 以及然后通过由保持在 15-60°C 温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0219] (8) 通过在 110°C 加热来干燥在上述阶段 (7) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 11 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0220] 涉及由此获得的 9-11 号样品的各种数据概括在下表 3 中:

[0221] 表 3

[0222]

样品 编号	产率 (g)	从颗粒表面沿深度 0-1 nm 范围内延伸的区域内的离子 浓度 (质量%)			
		NH ₄	Ag	Zn	Ag/Zn (X)
9	940	1.1	0.3	10.7	0.028
10	940	0.5	2.6	5.4	0.481
11	950	--	8.7	14.6	0.596

[0223] 表 3 (续)

[0224]

样品 编号	从颗粒表面沿深度 5- 10nm 范围内延伸的区域内的离子 浓度 (质量%)				(X/Y)
	NH ₄	Ag	Zn	Ag/Zn (Y)	
9	1.7	0.5	7.8	0.064	0.438
10	0.6	3.3	3.7	0.892	0.539
11	--	11.7	11.7	1.000	0.596

[0225] 所有这些 9-11 号样品的每一个具有小于 1 的 X/Y 值, 这清楚地表明银离子浓度 (A) 对锌离子浓度 (B) 的比率 (A/B) 沿着每一沸石颗粒的深度方向增加。

[0226] 对比实施例

[0227] 0号样品的制备：

[0228] (1) 向 1kg 通过在 110℃加热干燥的沸石 A 颗粒加入水以产生 1.3L 浆料，随后搅拌后者以使其脱气，进一步将适量的 0.5N 硝酸溶液和水加入后者以由此产生 1.8L 浆料，其 pH 值被调节至 5-7 的水平。

[0229] (2) 向在上述阶段 (1) 制备的浆料中加入 1.5L 包含 1.5mole/L 硝酸铵和 0.01mole/L 硝酸银的溶液 (30℃) 以产生浆料液体并且后者随后被搅拌 16 小时。

[0230] (3) 向上述阶段 (2) 制备的浆料液体中加入 1.5L 2.0mole/L 的硝酸锌溶液 (30℃) 以产生具有 4.8L 的总体积的浆料液体 (反应溶液)。发现该反应溶液的 pH 值为 7.3。

[0231] (4) 阶段 (3) 中制备的反应溶液在 30℃和 150rpm 的搅拌速度下搅拌 16 小时以由此使沸石颗粒经受在可离子交换的平衡条件下经受离子交换反应。

[0232] (5) 通过过滤从在上述阶段 (4) 获得的反应溶液分离出沸石相，以及然后通过由保持在 15-60℃温度范围内的水洗涤过滤的沸石相来除去过量的银离子和锌离子。

[0233] (6) 通过在 110℃加热来干燥在上述阶段 (5) 中获得的沸石相以由此形成在下文中称为 0 号样品的抗菌沸石颗粒。

[0234] 涉及由此获得的 0 号样品的各种数据概括在下表 4 中：

[0235] 表 4

[0236]

样品 编号	产率 (g)	从颗粒表面沿深度 0-1 nm 范围内延伸的区域内的离子 浓度 (质量%)			
		NH ₄	Ag	Zn	Ag/Zn (X)
0	940	1.2	0.5	9.5	0.053

[0237] 表 4 (续)

[0238]

样品 编号	从颗粒表面沿深度 5- 10nm 范围内延伸的区域内的离子 浓度 (质量%)				(X/Y)
	NH ₄	Ag	Zn	Ag/Zn (Y)	
0	1.2	0.5	9.5	0.053	1.000

[0239] 0 号样品具有等于 1 的比率 (X/Y)，其中 X 代表对于沸石颗粒内从该沸石颗粒表面沿深度 0-1nm 范围内延伸的区域中测定的银离子浓度对锌离子浓度比率，和 Y 代表对于沸石颗粒内从该沸石颗粒表面沿深度 5-10nm 范围内延伸的区域中测定的银离子浓度对锌离子浓度比率。因此，该 0 号样品相当于对本发明来说的对比样品。

[0240] 测试实施例 1

[0241] 在实施例和对比实施例中获得的抗菌沸石颗粒对霉菌的耐受性基于针对以下三种霉菌的 MIC 值 (ppm) 进行评估。

[0242] 所用的菌株如下:Aspergillus niger(NBRC6341);桔青霉 (Penicillium citrinum) (NBRC6352);和球毛壳菌 (Chaetomiumglobosum) (NBRC6347)。由此获得的结果概括在下表 5 中。

[0243] 表 5

[0244]

样品编号	MIC (ppm)		
	Aspergillus niger	桔青霉	球毛壳菌
1	500	500	500
2	500	500	500
3	500	500	500
4	500	500	500
5	250	250	250
6	500	500	500
7	500	500	500
8	250	250	250
9	500	500	500
10	500	500	500
11	250	250	250
0	500	500	500

[0245] 表 5 中列举的数据清楚地表明实施例中制备的所有抗菌沸石颗粒 (1-11 号样品) 的每一个均具有小于或等于 500ppm 的 MIC 值。因此从该事实应该理解的是本发明的抗菌沸石颗粒显示出对霉菌杰出的耐受性。

[0246] 测试实施例 2

[0247] 在实施例和对比实施例中获得的抗菌沸石颗粒的抗菌活性通过针对以下二种细菌的 MIC 值 (ppm) 的测定进行检验。

[0248] 在这里使用的菌株如下:大肠杆菌 (菌株保藏编号:NBRC3972) 和金黄色葡萄球菌 (菌株保藏编号:NBRC12732)。

[0249] 在实施例和对比实施例中获得的抗菌沸石颗粒通过加热 (在 200℃下 3 小时) 干燥,然后将每一沸石产品通过捏合以 1 质量%的量引入列于下表 6 中的各种树脂,且将包含该沸石的所得树脂注射模塑 (使用注射模塑机 PLUS250,可以从 TOSHIBA MACHINE CO.,LTD

获得) 为各自对应的树脂模制品样品。

[0250] 在测试中使用由此形成的树脂模制品的每一样品以根据 JIS Z2801 检验抗菌活性。下表 6 显示了被用来形成模制品的各种树脂以及在抗菌活性测试中获得的结果。

[0251] 表 6

[0252]

样品 编号	所用树脂种类	抗菌活性值	
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
1	聚乙烯	4.7	3.7
2	聚丙烯	4.0	3.5
3	ABS	4.1	3.7
4	聚酰胺	3.9	3.8
5	聚乙烯	4.6	4.2
6	聚乙烯	3.7	3.4
7	聚酰胺	4.0	3.5
8	聚乙烯	4.6	4.1

[0253]

9	聚乙烯	3.7	3.6
10	聚酰胺	3.7	3.6
11	聚乙烯	4.2	4.2
0	聚乙烯	3.0	2.9

[0254] 注:聚乙烯:可以从 Tosoh Corporation 获得的 Petrocene207R

[0255] 聚丙烯:可以从 Grand Polymer Co.Ltd. 获得的 J707WT

[0256] ABS:可以从 Asahi Kasei Corporation 获得的 Srylack220

[0257] 聚酰胺:可以从 Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation 获得的 Novamid 1010

[0258] 聚乙烯:可以从 Nippon Unicar Company Limited 获得的 NUC8009

[0259] 如列于表 6 中的数据表明的,从实施例的抗菌沸石颗粒(1-11 号样品)制备的全部树脂模制品均显示出大于或等于 2.0 的抗菌活性(高于或等于 99%的灭绝率)。因此从该事实应该理解的是,包含本发明抗菌沸石颗粒的树脂组合物具有杰出的抗菌活性(抗菌性能)。

[0260] 测试实施例 3(为检验变色进行的测试)

[0261] 在该测试实施例中,使混入了实施例和对比实施例的抗菌沸石颗粒产物的树脂遭

受长时间的强烈紫外光辐射以由此检验树脂的耐变色性能。

[0262] 在实施例和对比实施例中获得的抗菌沸石颗粒通过加热（在 200℃下 3 小时）干燥，然后将每一沸石产品通过捏合以 1 质量%的量引入列于下表 7 中的各种树脂，且将包含该沸石的所得树脂注射模塑（使用注射模塑机 PLUS250，可以从 TOSHIBA MACHINE CO., LTD 获得）为各自对应的树脂模制品样品。

[0263] 所得树脂模制品的每一样品由紫外光照射 100 小时，所述紫外光自黑光（100w；可以从 TOSHIBA LIGHTING & TECHNOLOGY CORPORATION 获得）射出，该黑光排列在距离样品 15 厘米的点。

[0264] 对观察到的变色进行评估，同时使用在光辐射处理前后观察到的 $L^* - a^* - b^*$ 计色系统中各色值之间的色差 ΔE 。在这方面，使用 MINOLTA 比色分析色差仪 CR-300 对放置在白色制图纸（Kent）上的每一样品测定各自的色值。

[0265] 下表 7 显示了被用来形成模制品的各种树脂和变色测试中获得的结果。

[0266] 表 7

[0267]

样品编号	所用的树脂种类	色差 ΔE
1	聚乙烯	0.05
2	聚丙烯	0.05
3	ABS	0.04
4	聚酰胺	0.02
5	聚乙烯	0.09
6	聚乙烯	0.06
7	聚酰胺	0.06
8	聚乙烯	0.12
9	聚乙烯	0.05
10	聚酰胺	0.04
11	聚乙烯	0.11
0	聚乙烯	7.02

[0268] 使用对比实施例的 0 号样品制备的树脂模制品经历了变色，并因此具有大的色差 ΔE 。另一方面，使用实施例的 1-11 号样品制备的所有树脂模制品没有经历任何变色，并具有非常小的色差 ΔE 。因此按照该事实应该理解的是，包含本发明抗菌沸石颗粒的树脂组合物具有杰出的耐变色性能。

[0269] 同样应该理解的是，根据在上述测试实施例 1-3 中获得的结果，包含本发明颗粒的抗菌沸石颗粒和树脂组合物显示出了杰出的耐变色性能，同时保持着杰出的抗菌性能。

[0270] 工业实用性

[0271] 本发明的抗菌沸石颗粒可以用作制备抗菌产品的原料。