



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101182689 B

(45) 授权公告日 2010.09.29

(21) 申请号 200710032549.9

CN 1090708 A, 1994.08.17, 摘要.

(22) 申请日 2007.12.14

US 4938958 A, 1990.07.03, 摘要.

(73) 专利权人 华南理工大学

杨飞等. 载银沸石抗菌剂的性能及其对纸张  
性能的影响. 中华纸业 28 7.2007, 28(7), 58-  
60.

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381 号

审查员 王飞

(72) 发明人 杨飞 陈克复 杨仁党 李军

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245

代理人 李卫东

(51) Int. Cl.

D21H 17/69 (2006.01)

D21H 21/36 (2006.01)

D21H 19/64 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1582663 A, 2005.02.23, 摘要.

CN 101023751 A, 2007.08.29, 说明书第 2-5  
页.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

无机载银沸石抗菌纸及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了无机载银沸石抗菌纸及其制备方法, 该方法先将沸石与质量浓度为 20~30% 硝酸钠溶液以 1g/ml 的固液比混合, 在 70~95°C 下反应 1~2 小时, 离心、洗涤, 制得 Na 型沸石; 通过离子交换法加载较高含量的银离子, 制成造纸用无机载银抗菌沸石。然后将此抗菌剂加入湿部抄造纸页或与涂料混合进行表面涂布。按质量百分比含量计算, 该无机载银沸石抗菌纸银含量为 0.05~0.40%。本发明制备的抗菌纸具有较好的抗菌性能、安全性、耐温和耐久性, 且制备工艺简单, 应用方便, 能较好满足生活用纸、食品包装用纸的抗菌要求。

1. 无机载银沸石抗菌纸的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 沸石 Na 离子交换改性:将沸石与质量浓度为 20~30% 硝酸钠溶液以 0.8~1.2g/ml 的固液比混合,在 70~95℃下反应 1~2 小时,离心、重复洗涤,制得 Na 型沸石;

(2) 沸石银离子交换改性:将制得的 Na 型沸石与浓度为 0.15~0.30mol/l 的  $\text{AgNO}_3$  溶液反应,反应固液比为 0.8~1.2g/10ml,反应温度为 60~80℃,反应 pH 值为 6.0~8.0,反应时间为 2~3 小时,洗涤、离心、重复洗涤,再将所得的改性沸石烘干,然后研磨成所需粒径 500~1200 目;

(3) 将相对于颜料质量百分比为 0.25~1% 的载银抗菌沸石与颜料高岭土和碳酸钙添加分散剂一块分散,再添加助剂配成涂料,将涂料涂布到纸上,得抗菌纸,按所涂布的纸的面积计算,涂布量为 20±3g/ $\text{m}^2$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的无机载银沸石抗菌纸的制备方法,其特征在于所述步骤(1)的离心、重复洗涤是采用离心机以 2800~3500r/min,离心 15~25 分钟,倾去上层清液,重复洗涤 2~4 次。

3. 根据权利要求 1 所述的无机载银沸石抗菌纸的制备方法,其特征在于所述步骤(2)的洗涤、离心、重复洗涤是指用去离子水洗涤,采用离心机以 2800~3500r/min,离心 15~25 分钟,倾去上层清液,重复洗涤直至上层清液用氯化钠溶液检验无白色沉淀生成为止。

4. 根据权利要求 1 所述的无机载银沸石抗菌纸的制备方法,其特征在于所述步骤(2)的烘干是指在 100~110℃下烘烤 4~6 小时。

5. 一种无机载银沸石抗菌纸,由权利要求 1 所述方法制备。

6. 根据权利要求 5 所述的无机载银沸石抗菌纸,其特征在于,按质量百分比含量计算,该无机载银沸石抗菌纸中银含量为 0.05~0.40%。

## 无机载银沸石抗菌纸及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及抗菌纸,特别是涉及无机载银沸石抗菌纸及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着经济发展和生活水平的提高,人们对部分生活用纸和工业用纸提出了新的要求,抵抗细菌就是其中之一。抗菌材料是一类具有抑菌和杀菌性能的新型功能材料。“抗菌”是指在一定时间内抑制细菌、真菌等微生物的生长、繁殖和存活。在化学化工和医药领域,有些材料本身具有杀菌和抑菌性,如一些无机金属化合物、有机合成物及天然矿物等。但更多的是,在普通材料中添加或复合一种或几种特定的抗菌成分制得抗菌材料,或者以其他方式将抗菌基团引入到材料当中,使其获得抗菌性,如抗菌塑料、抗菌合成纤维、抗菌不锈钢、抗菌陶瓷等,应用十分广泛。

[0003] 造纸工业运用抗菌防霉剂已有多年历史,主要是使用防霉剂,防止造纸系统中产生腐浆和纸产品的霉变。近年来,造纸工业使用防霉剂的用量也逐年增加,常用的防霉剂有邻苯基苯酚、二硫氰基甲烷、生物抑制 60、防霉剂 A<sub>26</sub>、凯松 CG 等。随着人们生活水平的提高以及卫生意识的增强,人们对纸张的要求增高,抗菌纸具有较大的发展空间。

[0004] 抗菌纸具有抗菌效果是因为在抗菌纸内含有抗菌剂。抗菌剂大体可分为有机抗菌剂和无机抗菌剂。无机抗菌剂主要指银、铜、锌等本身具有抗菌能力的金属或金属离子负载于无机载体上的制剂。与有机抗菌剂相比,无机载体抗菌剂具有安全、持久、耐高温等优点而成为人们研究的热点。

[0005] 近几年,在其它研究领域,采用沸石作为无机抗菌剂载体已逐渐成为研究热点,例如厦门大学在公开号为 CN 1919000A 的发明专利申请中公开一种用于抗菌陶瓷的无机载银铵改性纳米沸石抗菌剂。对于抗菌纸,国内外也有一些初步研究报告,但主要集中于有机抗菌剂的研究。美国专利 US 5,786,282 公开了在纸机湿部添加一种含有聚环己烷缩二脲盐酸盐和一种磷酸盐的杀菌剂,这种杀菌剂在纸幅干燥过程中能与棉浆纤维结合在一起,使纸张具有杀菌功能。

[0006] 这些抗菌纸所用抗菌剂多属于有机抗菌剂,具有耐高温性能和耐久性差,同时具有对人体安全性相对较差的缺点,随着人们生活水平的提高和安全意识的提高,有必要开发新型的安全性、耐高温和耐久性更好的抗菌剂用于现代新型抗菌纸的生产。

### 发明内容

[0007] 本发明目的在于克服现有技术的缺点,提供能使纸张具有良好抗菌性能,并不改变纸张物理性能和印刷性能,且抗菌性能持久、耐高温,对人体安全性高的无机载银沸石抗菌纸的制备方法。

[0008] 本发明另一目的在于提供上述方法制备的无机载银沸石抗菌纸。

[0009] 本发明的目的通过如下技术方案实现:

[0010] 无机载银沸石抗菌纸的制备方法,包括如下步骤和工艺条件:

[0011] (1) 沸石 Na 离子交换改性 : 将沸石与质量浓度为 20 ~ 30% 硝酸钠溶液以 0.8 ~ 1.2g/ml 的固液比混合, 在 70 ~ 95℃ 下反应 1 ~ 2 小时, 离心、重复洗涤, 制得 Na 型沸石;

[0012] (2) 沸石银离子交换改性 : 将制得的 Na 型沸石与浓度为 0.15 ~ 0.30mol/l 的  $\text{AgNO}_3$  溶液反应, 反应固液比为 0.8 ~ 1.2g/10ml, 反应温度为 60 ~ 80℃, 反应 pH 值为 6.0 ~ 8.0, 反应时间为 2 ~ 3 小时, 洗涤、离心、重复洗涤, 再将所得的改性沸石烘干, 然后研磨成所需粒径 500 ~ 1200 目;

[0013] (3) 将相对于绝干浆质量 0.3 ~ 1.0% 的载银抗菌沸石与造纸用填料一起添加, 然后抄造得到抗菌纸; 或将相对于颜料质量百分比为 0.25 ~ 1% 的载银抗菌沸石与颜料高岭土和碳酸钙添加分散剂一块分散, 再添加助剂配成涂料, 将涂料涂布到纸上, 得抗菌纸, 按所涂布的纸的面积计算, 涂布量为  $20 \pm 3\text{g/m}^2$ 。

[0014] 为进一步实现本发明目的, 所述步骤 (1) 的沸石为 500 ~ 1200 目。

[0015] 所述步骤 (1) 的离心、重复洗涤是采用离心机以 2800 ~ 3500r/min, 离心 15 ~ 25 分钟, 倾去上层清液, 重复洗涤 2 ~ 4 次。

[0016] 所述步骤 (2) 的洗涤、离心、重复洗涤是指用去离子水洗涤, 采用离心机以 2800 ~ 3500r/min, 离心 15 ~ 25 分钟, 倾去上层清液, 重复洗涤直至上层清液用氯化钠溶液检验无白色沉淀生成为止。

[0017] 所述步骤 (2) 的烘干是指在 100 ~ 110℃ 下烘干 4 ~ 6 小时。

[0018] 由上述方法制备无机载银沸石抗菌纸; 按质量百分比含量计算, 该无机载银沸石抗菌纸的银含量为 0.05 ~ 0.40%。

[0019] 相对于现有技术本发明具有如下优点和有益效果:

[0020] 无机抗菌剂具有耐温性、耐久性和对人体安全性高的优点。运用于造纸工业, 能提高与人密切接触纸张对人体的安全性。同时, 本发明根据造纸工业特点制备无机载银抗菌沸石, 所得抗菌剂的载银含量高, 达到 3.5 ~ 5.5%, 因此具有较好的抗菌效果。由于发明考虑到造纸工业实际情况, 可以直接作为普通助剂浆内添加或表面涂布使用, 适合传统造纸工业生产要求, 不需要对现有造纸过程进行改动。

## 具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明, 但本发明要求保护的范围并不局限于实施例表示的范围。

[0022] 实施例 1: 将粒径为 500 目的红辉沸石与质量浓度为 27% 硝酸钠溶液以 1g/ml 的固液比混合, 在 95℃ 下反应 1.5 小时, 采用离心机以 3000r/min, 离心 20 分钟, 倾去上层清液, 如此重复洗涤 3 次, 制得 Na 型沸石。将制得的 Na 型沸石与浓度为 0.25mol/l 的  $\text{AgNO}_3$  反应, 反应固液比为 1g/10ml, 反应温度为 70℃, 反应 pH 值为 7.0, 反应时间 2.5 小时, 然后用去离子水洗涤, 采用离心机以 3000r/min, 离心 20 分钟, 倾去上层清液, 如此重复洗涤直至上层清液用氯化钠溶液检验无白色沉淀生成为止, 再将所得的改性沸石置于 105℃ 下烘干 5 小时, 然后研磨成 500 ~ 1200 目。将质量百分比为 0.6% (相对于绝干浆) 的载银抗菌沸石与质量百分比为 20% (相对于绝干浆) 滑石粉一起添加到混浆池中抄造, 浆料采用 30% 针叶木浆与 70% 阔叶木浆, 混合打浆度为 25° SR, 纸张定量为  $22\text{g/m}^2$ , 所抄造纸张中银含量为 0.35wt%。

[0023] 实施例 2 :将粒径为 700 目的沸石与质量浓度为 30% 硝酸钠溶液以 1g/ml 的固液比混合,在 70℃下反应 1.5 小时,采用离心机以 3000r/min, 离心 20 分钟, 倾去上层清液, 如此重复洗涤 3 次, 制得 Na 型沸石。将制得的 Na 型沸石与浓度为 0.2mol/l 的 AgNO<sub>3</sub> 反应, 反应固液比为 1g/10ml, 反应温度为 60℃, pH 值为 8.0, 反应时间 2 小时, 然后用去离子水洗涤, 采用离心机以 3000r/min, 离心 20 分钟, 倾去上层清液, 如此重复洗涤直至上层清液用氯化钠溶液检验无白色沉淀生成为止, 再将所得的改性沸石置于 105℃下烘干 5 小时, 然后研磨成 700 目。将质量百分比为 0.5% (相对于绝干浆) 的载银抗菌沸石与 20% (相对于绝干浆) 滑石粉一起添加到浆池中, 阴离子松香胶用量 0.7%, 硫酸铝用量 3%。按质量百分比计, 浆料配比为 30% 针叶木浆与 70% 阔叶木浆, 打浆度分别为 34° SR 和 36° SR, 纸张定量为 70g/m<sup>2</sup>, 所抄造纸页中银含量为 0.32wt%。

[0024] 实施例 3 :将粒径为 500 目的沸石与质量浓度为 25% 硝酸钠溶液以 1g/ml 的固液比混合, 在 85℃下反应 1 小时, 采用离心机以 3000r/min, 离心 20 分钟, 倾去上层清液, 如此重复洗涤 3 次, 制得 Na 型沸石。将制得的 Na 型沸石与浓度为 0.3mol/l 的 AgNO<sub>3</sub> 反应, 反应固液比为 1g/10ml, 反应温度为 70℃, pH 值为 6.0, 反应时间 2.5 小时, 然后用去离子水洗涤, 采用离心机以 3000r/min, 离心 20 分钟, 倾去上层清液, 如此重复洗涤直至上层清液用氯化钠溶液检验无白色沉淀生成为止, 再将所得的改性沸石置于 100℃下烘烤 6 小时, 然后研磨成 500 目。将质量百分比为 0.5% (相对于绝干浆) 的载银抗菌沸石与 20% (相对于绝干浆) 碳酸钙一起添加到浆池中, AKD 用量 0.27%, 抄纸 pH 值为 7.5 左右。按质量百分比计, 浆料配比为 30% 针叶木浆与 70% 阔叶木浆, 打浆度分别为 34° SR 和 36° SR, 纸张定量为 70g/m<sup>2</sup>, 所抄造纸页中银含量为 0.36wt%。

[0025] 实施例 4 :将 1200 目的沸石与质量浓度为 20% 硝酸钠溶液以 1g/ml 的固液比混合, 在 95℃下反应 2 小时, 采用离心机以 3000r/min, 离心 20 分钟, 倾去上层清液, 如此重复洗涤 3 次, 制得 Na 型沸石。将制得的 Na 型沸石与浓度为 0.15mol/l 的 AgNO<sub>3</sub> 反应, 反应固液比为 1g/10ml, 反应温度为 70℃, pH 值为 7.0, 反应时间 2 小时, 然后用去离子水洗涤, 采用离心机以 3000r/min, 离心 20 分钟, 倾去上层清液, 如此重复洗涤直至上层清液用氯化钠溶液检验无白色沉淀生成为止, 再将所得的改性沸石置于 110℃下烘干 4 小时, 然后研磨成 1200 目。将质量百分比为 0.25% (相对于颜料) 的载银抗菌沸石与高岭土、碳酸钙颜料添加分散剂一块分散, 然后添加消泡剂、润滑剂、抗水剂、CMC, 采用刮刀涂布机对纸张进行涂布, 按所涂布的纸的面积计算, 涂布量为 20±3g/m<sup>2</sup>, 按重量份数计算, 该涂料配方为高岭土 70 份、碳酸钙 30 份、羧基丁苯胶乳 14 份、CMC 0.3 份、聚丙烯酸钠分散剂 0.25 份、硬脂酸钙润滑剂 0.9 份、聚酰胺聚脲树脂抗水剂 0.7 份、有机硅消泡剂 0.03 份。其含银量达到 0.063%, 抗菌剂的加入不改变纸张的书写、印刷性能。

[0026] 实施例 5 :将粒径为 700 目的沸石与质量浓度为 30% 硝酸钠溶液以 1g/ml 的固液比混合, 在 70℃下反应 1.5 小时, 采用离心机以 3000r/min, 离心 20 分钟, 倾去上层清液, 如此重复洗涤 3 次, 制得 Na 型沸石。将制得的 Na 型沸石与浓度为 0.2mol/l 的 AgNO<sub>3</sub> 反应, 反应固液比为 1g/10ml, 反应温度为 60℃, pH 值为 8.0, 反应时间 2 小时, 然后用去离子水洗涤, 采用离心机以 3000r/min, 离心 20 分钟, 倾去上层清液, 如此重复洗涤直至上层清液用氯化钠溶液检验无白色沉淀生成为止, 再将所得的改性沸石置于 105℃下烘干 5 小时, 然后研磨成 700 目。将质量百分比为 0.7% (相对于绝干浆) 的载银抗菌沸石与 15% (相对于

绝干浆)滑石粉一起添加到浆池中,阴离子松香胶用量0.7%,硫酸铝用量3%。按质量百分比计,浆料配比为30%针叶木浆与70%阔叶木浆,打浆度分别为34°SR和36°SR,纸张定量为70g/m<sup>2</sup>,所抄造纸页中银含量为0.39wt%。

[0027] 实施例6:将粒径为500目的沸石与质量浓度为25%硝酸钠溶液以0.8g/ml的固液比混合,在85°C下反应1小时,采用离心机以2800r/min,离心25分钟,倾去上层清液,如此重复洗涤2次,制得Na型沸石。将制得的Na型沸石与浓度为0.3mol/l的AgNO<sub>3</sub>反应,反应固液比为0.8g/10ml,反应温度为70°C,pH值为6.0,反应时间2.5小时,然后用去离子水洗涤,采用离心机以3500r/min,离心15分钟,倾去上层清液,如此重复洗涤直至上层清液用氯化钠溶液检验无白色沉淀生成为止,再将所得的改性沸石置于105°C下烘干5小时,然后研磨成500目。将质量百分比为0.7%(相对于绝干浆)的载银抗菌沸石与15%(相对于绝干浆)碳酸钙一起添加到浆池中,AKD用量0.27%,抄纸pH值为7.5左右。按质量百分比计,浆料配比为30%针叶木浆与70%阔叶木浆,打浆度分别为34°SR和36°SR,纸张定量为70g/m<sup>2</sup>,所抄造纸页中银含量为0.43wt%。

[0028] 实施例7:将1200目的沸石与质量浓度为20%硝酸钠溶液以1.2g/ml的固液比混合,在95°C下反应2小时,采用离心机以3500r/min,离心15分钟,倾去上层清液,如此重复洗涤4次,制得Na型沸石。将制得的Na型沸石与浓度为0.15mol/l的AgNO<sub>3</sub>反应,反应固液比为1.2g/10ml,反应温度为70°C,pH值为7.0,反应时间2小时,然后用去离子水洗涤,采用离心机以2800r/min,离心25分钟,倾去上层清液,如此重复洗涤直至上层清液用氯化钠溶液检验无白色沉淀生成为止,再将所得的改性沸石置于105°C下烘干5小时,然后研磨成1200目。将质量百分比为0.4%的载银抗菌沸石(相对于颜料)与高岭土、碳酸钙颜料添加分散剂一块分散,然后添加消泡剂、润滑剂、抗水剂、CMC,采用刮刀涂布机对纸张进行涂布,按所涂布的纸的面积计算,涂布量为20±3g/m<sup>2</sup>,该涂料配方为高岭土70份、碳酸钙30份、羧基丁苯胶乳14份、CMC0.3份、聚丙烯酸钠分散剂0.25份、硬脂酸钙润滑剂0.9份、聚酰胺聚脲树脂抗水剂0.7份、有机硅消泡剂0.03份。其含银量达到0.093%,抗菌剂的加入不改变纸张的书写、印刷性能。

[0029] 对使用本发明制备的载银沸石抗菌纸进行了抗菌性能的检测,采用大肠杆菌(ATCC8739)对抗菌纸的抗菌性能进行测试,实验分别选取不同抗菌剂用量的纸张进行对比,实施例3所制备纸样抗菌性能实验如表1所示,实施例4所制备纸样抗菌性能如表2所示。抗菌性能检测按如下方法进行:

[0030] 将试验菌配成10<sup>4</sup>-10<sup>8</sup>cfu/ml的菌悬液,备用。本研究中,测定时实验菌液浓度为1.7×10<sup>8</sup>cfu/ml;将待测样品剪成大小为5cm×5cm正方形,置于250ml三角瓶,121°C高温灭菌后,吸取1ml菌悬液均匀地滴加在被测样品上,将被测样品放入三角瓶里,于37±1°C、85%RH恒温恒湿培养箱内培养24h后,以无菌操作在每个样品三角瓶中加入5ml生理盐水,在200r/min摇床振荡15min。用活菌计数法测定其活菌数。

[0031] 将试样和对照样分别接种试验菌,恒温培养24h后,测定两者的活菌数,然后计算出试样的抗菌率。

[0032] 抗菌率=[(A-B)/A]×100%

[0033] 式中:A——24小时对照样品活菌数;B——24小时抗菌样品活菌数。

[0034] 1) 实验纸样按实施例3制备:

[0035] 表 1 中碱性施胶时不施胶时载银沸石抗菌纸抗菌效果

[0036]

| 抗菌剂用量 (%)         | 0                 | 0.3               | 0.5                | 0.7               | 0.9                |
|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 24h 后活菌数 (cfu/ml) | $5.6 \times 10^8$ | $5.1 \times 10^7$ | $3.65 \times 10^5$ | $2.7 \times 10^4$ | $1.09 \times 10^4$ |
| 抗菌率 (%)           | -                 | 95.893            | 99.935             | 99.995            | 99.998             |

[0037] 由表 1 可以看出,当抗菌剂用量为 0.3% 时,纸页已经具有较好的抗菌效果,抗菌率达到 95.893%,当用量大于 0.5% 时,抗菌率都大于 99.9%,抗菌效果良好。

[0038] 2) 实验纸样按实施例 4 制备:

[0039] 由表 2 可以看出,在抗菌剂用量为 0.25 份时,抗菌率就已经达到 99.91%,抗菌效果好。

[0040] 表 2 载银沸石抗菌涂布纸抗菌效果 (瓷土 /GCC = 70/30)

[0041]

| 抗菌剂用量 (份)         | 0                 | 0.25              | 0.50              | 1.00    |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|
| 24h 后活菌数 (cfu/ml) | $3.9 \times 10^6$ | $3.5 \times 10^3$ | $1.8 \times 10^2$ | < 10    |
| 抗菌率 (%)           | -                 | 99.910            | 99.995            | 100.000 |

[0042] 本发明制备的抗菌纸具有较好的抗菌性能以及无机抗菌剂特有的对人体安全性,能够用于卫生用纸、生活用纸、以及食品包装用纸等纸种。