



102年12月9日修正頁(※)
 102年12月9日

102年12月9日替換頁

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97121495

C08L 23/00 (2006.01)

※ 申請日期：97.6.10

※IPC 分類：

67/00 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

5/06 (2006.01)

抗微生物聚烯烴與聚酯組成物

A01N 59/16 (2006.01)

Antimicrobial Polyolefin and Polyester Compositions

B06M 11/83 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

汽巴控股公司

CIBA HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 華特 克雷維恩 / KLEEWEIN, WALTER

2. 沛卓 庫菲爾 / QUERFELD, PETRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4057 巴塞爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / Switzerland

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 約克 羅伊克爾 / LEUKEL, Jörg

2. 堤 桃 里菲爾 / RIEFFEL, Thi Thoa

3. 泰德 戴森羅夫 / DEISENROTH, Ted

4. 林義強 / LIN, I-Chyang

5. 約瑟夫 詹姆斯 飛 / FAY, Joseph James

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 / Germany
2. 法國 / France
3. 美國 / USA
4. 美國 / USA
5. 美國 / USA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國專利 、 2007.06.11 、 60/934,140

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

所揭示者為具有優良耐久抗微生物活性之聚烯烴或聚酯纖維，膜和模製元件。聚烯烴和聚酯具有併入其內之一或多種銀抗微生物添加劑以及一或多種可濕性添加劑。銀抗微生物劑例如為承載於沸石上之銀，承載於玻璃上之銀，元素銀，微米或奈米規格之元素銀，分散於聚矽氧油中之元素銀，氯化銀，硝酸銀，硫酸銀，磷酸銀，鋇酸銀或磷灰石銀。可濕性添加劑例如為乙氧基化醇類 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ ，其中 a 為 6 至 25 且 b 為 1 至 100 或為式 RSO_3M 之烷基金屬磺酸鹽，其中 M 為鈉，鉀或鋰，且 R 為 6 至 32 個碳子之直鏈或支鏈烷基或為 6 至 32 個碳子之直鏈或支鏈烯基。本發明組成物在重覆使用之後保有抗微生物活性。

六、英文發明摘要：

Disclosed are polyolefin or polyester fibers, films and molded parts that have excellent durable antimicrobial activity. The polyolefins and polyesters have incorporated therein one or more silver antimicrobial additives and one or more wettability additives. The silver antimicrobials are for example silver supported on a zeolite, silver supported on a glass, elemental silver, micro or nano scaled elemental silver, elemental silver dispersed in silocone oil, silver

chloride, silver nitrate, silver sulfate, silver phosphate, silver zirconate or silver apatite. The wettability additives are for instance ethoxylated alcohols $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ where a is 6 to 25 and b is 1 to 100 or are alkyl metal sulfonates of formula RSO_3M , where M is Na, K or Li and R is straight or branched chain alkyl of 6 to 32 carbon atoms or is straight or branched chain alkenyl of 6 to 32 carbon atoms. The present compositions retain antimicrobial activity after repeated insults.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於抗微生物聚烯烴及聚酯組成物，例如聚烯烴及聚酯膜、纖維或模製元件。聚烯烴和聚酯經由併入其內銀抗微生物添加劑和某種可濕性添加劑之組合而提供優良耐久抗微生物活性。

【先前技術】

背景

承載於沸石之銀被揭示於美國專利第 4,775,585 號；4,911,898 號；4,911,899 號以及 6,071,542 號。

承載於沸石之銀亦被揭示於美國專利第 6,585,989。

承載於玻璃之銀被揭示於例如美國第 2005/0233888 號申請案。

美國專利第 6,984,392 號教示奈米規格之抗微生物銀。

WO2006/051048 教示抗微生物聚合物組成物。

美國專利第 6,784,235 號以及美國公開申請案第 2002/0169429 號教示某些烷氧基化醇作為用於聚烯烴之可濕性添加劑。

國公開申請案第 2006/0020066 號係關於包括烷基金屬磺酸酯之可濕性聚酯組成物。

頃發現包括銀抗微生物添加劑和某種可濕性添加劑之聚烯烴及聚酯組成物可提供優良耐久抗微生物活性。

【發明內容】

發明概要

所揭示為一種具備耐久抗微生物活性之聚烯烴或聚酯組成物，其包括

聚烯烴或聚酯基材，以及

併入其內之

銀抗微生物添加劑和可濕性添加劑，可濕性添加劑係選自由乙氧基化醇和烷基金屬磺酸鹽。

亦揭示為一種對聚烯烴或聚酯組成物提供耐久抗微生物活性之方法，該方法包括

對聚烯烴或聚酯基材併入

銀抗微生物添加劑和可濕性添加劑，可濕性添加劑係選自由乙氧基化醇和烷基金屬磺酸鹽組成之群。

【實施方式】

詳細揭示

銀抗微生物劑可為任何習知抗微生物形式之銀，其例如可為銀抗微生物劑例如為承載於沸石上之銀，承載於玻璃上之銀，元素銀，微米或奈米規格之元素銀，分散於聚矽氧油中之元素銀，氯化銀，硝酸銀，硫酸銀，磷酸銀，鋇酸銀或磷灰石銀。

承載於沸石上之銀例如教示於美國專利第 4,775,585 號；4,911,898 號；4,911,899 號；6,071,542 號或者 6,585,989 號，其相關揭示內容以引用方式併入本文。

沸石通常為具有三度空間之生長骨架結構之鋁矽酸鹽，且一般係由 $xM_{2/n} \cdot OAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ 所代表，以 Al_2O_3 標示為基礎，其中 M 代表可離子交換之金屬離子，其通常為單價或二價金屬離子；n 相當於金屬之價數；x 為金屬氧化物係數；y 為二氧化矽係數；以及 z 為結晶水數目。本發明之沸石具有至少 $150m^2/g$ 之比表面積。本發明沸石承載抗微生物銀，亦即，銀係保留於沸石之可離子交換之位置。

承載於沸石上之銀可為根據美國專利第 6,071,542 號之承載於沸石上之表面經改良之銀。

承載於玻璃上之銀亦可包括鋅，亦即其可為銀玻璃或銀鋅玻璃。玻璃承載銀如教示於美國專利第 5,049,139 號及第 6,143,318 號以及公開美國申請案第 2005/0233888 號，其等揭示內容以引用方式併入本文。

元素銀可為例如微米規格或奈米規格。奈米規格之抗微生物銀係揭示於美國專利第 6,822,034 號，其揭示內容以引用方式併入本文。奈米規格銀亦教示於美國專利第 6,984,392 號，其等揭示內容以引用方式併入本文。

使用銀之數量例如為自約 0.001 至約 15 重量百分比銀，其係以聚烯烴或聚酯之重量為基準。例如，所用銀之數量可自約 0.005 至約 5.0 重量百分比銀或自約 0.005 至約 1.0 重量百分比銀，其係以聚烯烴或聚酯之重量為基準。使用銀之數量例如為自約 0.01、約 0.05 或約 0.1 重量百分比銀，其係以聚烯烴或聚酯之重量為基準。

例如，使用元素銀之數量自約 0.01 至約 5.0 重量百分比，其係以聚合物重量為基準。例如，使用元素銀之數量自約 0.01 至約 2.0 重量百分比或自約 0.01 至約 1.0 重量百分比，其係以聚合物重量為基準。

例如，所使用承載銀之數量例如為自約 0.001 至約 0.2 重量百分比，其係以聚合物重量為基準。例如，所使用承載銀之數量例如為自約 0.01 至約 0.2 重量百分比或自約 0.05 至約 0.2 重量百分比，其係以聚合物重量為基準。此等重量水平係以銀為基準。

所用銀可為以上討論之抗微生物銀形式之某些混合物。

進一步之抗微生物劑亦可用於本發明組成物，例如 3,5-二甲基 1-四氫-1,3,5-2H-硫二嗪-2-硫酮，雙-三丁基氧化錫，4,5-二氯-2-正-辛基-4-異噻唑啉-3-酮，N-丁基-苯異噻唑啉，10,10'-氧基雙苯氧基肼，鋅-2-吡啶硫醇-1-氧化物，2-甲基硫-4-環丙基胺基-6-(α , β -二甲基丙基胺基)-s-三嗪，2-甲基硫-4-環丙基胺基-6-三級-丁基胺基-s-三嗪，2-甲基硫-4-乙基胺基-6-(α , β -二甲基丙基胺基)-s-三嗪，2,4,4'-三氯-2'-羥基二苯基醚，IPBC，多菌靈或噻菌靈。

本發明另一標的為銀抗微生物劑可被其他習知抗微生物劑所取代，例如 2-苯基酚，2,4,4'-三氯-2'-羥基二苯基醚，4,4'-二氯-2-，2,2'-羥基二苯基醚伸甲基雙-(4-氯-酚)，4-(2-三級-丁基-5-甲基苯氧基)-酚，3-(4-氯苯基)-1-(3,4-二氯-苯基)-尿素或 2,4,6-三氯酚。

烷基金屬磺酸鹽為式 RSO_3M ，

其中 M 為 Na，K 或 Li 且 R 為 6 至 32 個碳原子之直鏈或支鏈烷基或為 6 至 32 個碳原子之直鏈或支鏈烯基。

例如，M 為 Na，K 或 Li 且 R 為 12 至 15 個碳原子之直鏈或支鏈烷基或為 12 至 18 個碳原子之直鏈或支鏈烯基。

烷基為支鏈或非支鏈基團，例如 1-甲基戊基，1,3-二甲基丁基，正-己基，1-甲基己基，正-庚基，異庚基，1,1,3,3-四甲基丁基，1-甲基庚基，3-甲基庚基，正-辛基，2-乙基己基，1,1,3 三甲基己基，1,1,3,3-四甲基戊基，壬基，癸基，十一烷基，1-甲基十一烷基，十二烷基，1,1,3,3,5,5-六甲基己基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基，二十烷基或二十二烷基。

烯基為未飽和型態之烷基，例如己烯基，庚烯基和類似者。

乙氧基化醇類為下式



其中 a 為 6 至 25 且 b 為 1 至 100。

在下式之化合物中，
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ ，“a”用語例如為 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 或 25。“b”用語例如為每一個自 1 至 100 之整數，例如為 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 或 10 等等。“b”用語例如為自 1 至 10。

本發明可濕性添加劑存在數量自約 0.001% 至約 15% 重量，其係以聚烯烴或聚酯之重量為基準。例如，可濕性添加劑存在數量為自約 0.1% 至約 10% 重量，自約 1% 至約 8% 重量，或自約 1% 至約 7% 重量，係以聚烯烴或聚酯之重量為基準。

聚烯烴或聚酯可為任何形式，例如纖維，細絲，膜或模製元件。

較佳之組成物為編織或非編織織物。此等可為例如編織或非編織聚烯烴或聚酯織物。

本發明方法製造例如纖維或細絲，其係經針織、編織或經結合成針織、編織或非編織織物。

本發明熔融擠出方法可形成纖維或長絲。根據習知技術，例如用於紗線或短纖之連續長絲紡絲以及非編織方法例如紡黏製造和熔噴製造，藉由熔融聚合物經過小孔之擠出而形成纖維或長絲。一般而言，如此形成之纖維或長絲然後經抽取或拉伸而引導分子定向和進行結晶，導致直徑減少和物理性質之改良。在非編織方法中，例如紡黏和熔噴方法，纖維或長絲被直接沉積而形成具小孔之表面，例如移動扁平輸送帶且被任何多種黏結方式至少部分固化。對發明技術領域中具有通常知識者而言，結合方法或來自不同方法之織物以製造具備某些所欲特徵之複合物係習知的。此實例為結合紡黏和熔噴方法以製造積層織物。額外地，此等方法之任一或二者可以任何排列方式與短纖梳理方法或者來自非編織短纖梳理方法之黏結織物。在此類所

述積層織物中，此層一般至少部分固化。

非編織織物可具有經梳理纖維結構或包括其中纖維或長絲係以任意陣列分佈之墊。織物可藉由多種習知方法中之任何一種形成，包括水刺纏結或水刺技術，或藉由氣流成網或熔噴長絲、技術，棉絮牽引(batt drawing)，縫編等，視將由該織物所製成之物件之終端用途而定。

本發明亦適用於熔融擠出二成份纖維，其中組份之一為本發明之聚烯烴或聚酯。

對希望型態之織物最有用的紡黏長絲尺寸為自約 1.0 至約 3.2 丹尼。熔噴纖維一般具有纖維直徑為小於 15 微米且對希望應用之最常見者為直徑小於 5 微米，範圍直至次微米水平。在複合物結構中之網路可以範圍廣泛之基礎重量加工。

聚烯烴纖維一般在自約 210°至約 240°C 的溫度範圍被擠出。聚烯烴纖維旋紡可在高達約 300°C 之溫度下進行。聚酯纖維一般在自約 285°至約 300°C 之溫度範圍下擠出。

根據本發明，抗微生物銀和某些乙氧基化醇類或某些烷基金屬磺酸鹽被併入熔融物中之聚烯烴或聚酯，其經擠出成為例如丸狀或顆粒或最終為纖維，膜或模製物件。

本發明之銀添加劑和可濕性添加劑可與即將被熔融擠出之聚合物丸狀物混練。為了改良加工性，添加劑可經預先調配或混練成為亦可包含小量無機粉末例如滑石，及/或其他傳統安定劑之聚合物。

本發明銀和可濕性添加劑經混合成為聚烯烴或聚酯，

可藉由常用之技術例如在 Banbury 型態混合機中輾壓、混合，或者在擠出筒和類似物中將其混合成為熔融聚合物。可藉由混合添加劑與未經加熱之聚合物粒子而縮短熱史(維持在高溫下之時間)，以達到該試劑實質上平均分布於聚合物中，藉此減少在熔融溫度密切混合之時間。

合宜地，本發明添加劑亦可在實質上同時或接續地與在某些情況下係所欲的其他添加劑添加。本發明添加劑亦可與其他添加劑預摻合，然後將該摻合物加入聚合物。考慮到在一些情況下，本發明之添加劑可能具有輔助其他添加劑變得更容易或更平均地分散或溶解於聚合物中之額外優點。對簡易批次對批次控制品質而言，較佳使用聚合物/添加劑摻合物之濃縮母質混合物，其接續經分批摻合至額外數量的聚合物以達成最終所欲的調配物。此母質混合物或純添加劑，可被注射入剛製成而仍然為熔融之聚合物，且在其離開聚合容器或列車之後，以及在熔融聚合物被冷卻至固體或被帶往作進一步加工之前進行摻合

本發明之母質混合物包含抗微生物銀添加劑和可濕性添加劑，其濃度例如為自約 1%至約 75%，自約 2%至約 50%或自約 5%至約 40%重量，以聚烯烴或聚酯之重量為基準。

併入本發明抗微生物銀添加劑和可濕性添加劑提供永久的抗微生活性。亦即，本發明之聚烯烴和聚酯具有耐久抗微生物活性，以致於由其所製成之纖維、膜或模製元件經老化或處理時不會失去其抗微生物活性。經過重覆考驗，抗微生物活性仍呈穩定而不會損失其性能，即使在超

過長時間亦如此。

本發明係關於例如非編織聚烯烴或聚酯織物。本發明亦關於用於供傳統紡織方法中之編織或針織之線或紗。

本發明之添加劑之有效性與其他會影響非編織織之性質無關，例如基礎重量、纖維直徑、纖維之結合程度和型態和協乘效應而影響複合結構。

本發明並不限於單一組分纖維。聚烯烴或聚酯二組份纖維，特別是聚烯烴或聚酯之側對側或鞘-殼纖維將被預期證明與任一型態之單一組份纖維的實際優點相同。特別有效的係僅包括熔融添加劑於單一組份中。

本發明方法可用於中空纖維，例如美國專利第 4,357,390 及 4,666,764 號中所揭示者，其相關揭示內容以引用方式併入本文。美國專利第 4,351,738 號亦以引用方式被併入本文。

由本發明之纖維或長絲所製成之抗微生物織物特別有用地作為與皮膚接觸之衛生物件之內襯織物，特別是單一使用尿布，學習褲，女用衛生產品或尿失禁產品。該織物亦可用於濕和乾式尿布，用於醫院環境之傷口敷料，手術服，手術口罩，過濾器，紡織及類似物。

另一較佳具體實例為本發明之組成物，其係為模製元件。

另一較佳具體實例為本發明之組成物，其係為膜形式。抗微生物膜被用作例如食品包裝。

尿布之結構被敘述於例如美國專利第 5,961,504 號，

6,031,147 號及 6,110,849 號，所有皆以引用方式併入本文。

通常希望將抗微生物性和可濕性賦予熔融物擠出聚烯烴或聚酯膜。此類為多孔形式之膜被廣泛地作為衛生物件之覆蓋片。

本發明之織物可經暴於約 0.5 至約 10 百萬雷得之 γ 照射而消毒。以 γ 照射消毒被用於醫院和類似者。

聚酯具有二羧酸重覆單位，其係選自由具有 8 至 14 個碳原子之芳香族二羧酸、具有 4 至 12 個碳原子之脂肪族二羧酸、具有 8 至 12 個碳原子之環脂肪族二羧酸及其混合物。

例如，諸如二酸為對苯二甲酸，間苯二甲酸，鄰-苯二甲酸，萘二羧酸，環己烷二羧酸，環己烷二乙酸，二苯基-4,4'-二羧酸，琥珀酸，順丁烯二酸，戊二酸，己二酸，癸二酸和其混合物。

例如，二酸為對苯二甲酸，間苯二甲酸和 2,6-萘二羧酸。

聚酯之二醇或乙二醇部分係衍生自通式 HO-G-OH ，其中 G 為 2 至 18 個碳原子之脂肪族，環脂肪族或芳香族部分。

例如，此類二醇或乙二醇為乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，丙烷-1,3-二醇，丙烷-1,2-二醇，丁烷-1,4-二醇，戊烷-1,5-二醇，己烷-1,6-二醇，1,4-環己烷二甲醇，3-甲基戊烷-2,4-二醇，2-甲基戊烷 1,4-二醇，2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇，1,4-二-(羥基乙氧基)苯，2,2-雙(4-羥基環己基)-丙烷，

2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷，2,2-雙-(3-羥基乙氧基苯基)丙烷，2,2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)乙烷和其混合物。

二醇例如為乙二醇或1,4-環己烷二甲醇。

聚酯例如為聚(對苯二甲酸乙二醇酯)PET 或聚對苯二甲酸丁二醇酯基或聚(乙烯 2,6-萘-2,6-二羧酸酯)PEN。

亦認為聚酯亦為聚酯或包括上述組份之共聚酯之摻合物。

聚烯烴之實例為：

1.單烯烴類及二烯烴類之聚合物，例如，聚丙烯、聚異丁烯、聚丁-1 烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚異戊二烯或聚丁二烯，以及環烯烴類之聚合物，例如環戊烯或原冰片烯之聚合物，聚乙烯(可視情況被交聯)，例如高密度聚乙烯(HDPE)，高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)，高密度及超高分子量之聚乙烯(HDPE-UHMW)，中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)，以及線性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)及(ULDPE)。

聚烯烴類，亦即單烯烴之聚合物，如前段之實例所述，特別是聚乙烯和聚丙烯，可藉由各種方法、特別是以下方法製備：

i)藉自由基聚合方法(通常在高壓及高溫下)；

ii)在觸媒存在下，觸媒通常包含一或多種周期表 IVb、Vb、Vib 或 VIII 族金屬。那些金屬一般含有一或多種取代基或配位體，例如氧化物、鹵化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基及/或芳基，其可為 p-或 s-定位。此類金屬錯合

物可為不具載體或固定於載體，例如固定於經活化氯化鎂、氯化鈦 (III)、氧化鋁或氧化矽。此類觸媒可溶於或不溶於聚合介質中。觸媒可在聚合作用中呈活性或可進一步使用活化劑，例如使用金屬烷基、金屬氫化物、金屬烷基鹵化物、金屬烷基氧化物或金屬烷基環氧乙烷。此特別適用於周期表 Ia、IIa 和 / 或 IIIa 族金屬。活化劑可經改良，例如經酯、醚、胺或矽烷基醇改良。此類觸媒系統通常指的是 Phillips, Standard Oil Indian, 齊格勒(-鈉塔)、TNZ(杜邦)，二茂金屬或單位觸媒(SSC)。

2. 上述 1) 所提到的聚合物之混合物，例如聚丙烯與聚異丁烯之混合物、聚丙烯與聚乙烯之混合物 (PP/HDPE, PP/LDPE) 及不同型態聚乙烯之混合物 (例如 LDPE/HDPE)。

3. 單烯烴和二烯烴互相之間或與其它乙烯基單體之共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物、線性低密度聚乙烯(LLDPE) 和其與低密度聚乙烯(LDPE)之混合物，丙烯/丁-1-烯共聚物、丙烯/異丁烯共聚物、乙烯/丁-1-烯-共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、丙烯/丁二烯共聚物、異丁烯/異戊二烯共聚物、乙烯/烷基丙烯酸酯共聚物、乙烯/烷基甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物及其共聚物與一氧化碳或乙烯/丙烯酸共聚物和其鹽類(離子體)，以及乙烯與丙烯及二烯之三聚物，例如己二烯，二環戊二烯或亞乙基原冰片烯；以及此類共聚物互相之間或與 1) 所提到的聚合物的混

合物，例如聚丙烯-乙烯/丙烯共聚物，LDPE-乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)，LDPE-乙烯/丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA，LLDPE/EAA、以及交替或任意地結構化聚伸烷基-一氧化碳共聚物以及其與其它聚合物之混合物，例如聚醯胺。

本發明之聚烯烴例如為聚丙烯均-和共聚物和聚乙烯均-和共聚物。例如，聚丙烯，高密度聚乙烯(HDPE)，直鏈低密度聚乙烯(LLDPE)以及聚丙烯任意和衝擊共聚物。

本發明之範圍在於使用烯烴聚合物之摻合物或合金。

本發明之烯烴或聚酯纖維，膜或模製元件亦可併入或施用於合適的添加劑例如紫外線吸收劑，位阻胺光安定劑，抗氧化劑，加工助劑和其他添加劑。

例如，本發明組成物可另外包括一或多個添加劑，其係選自由位阻酚系抗氧化劑，有機含磷安定劑，羥基胺安定劑，苯並呋喃酮安定劑，位阻胺光安定劑和羥基苯基三嗪，羥基苯基苯並三唑或羥基二苯甲酮紫外線吸收劑組成之群。

進一步更詳細關於有用之安定劑和添加劑也可參考WO 04/106311第55至65頁，其係以引用方式併入本文中。

例如，本發明聚烯烴或聚酯材料可視需要包含約0.01至約10%，較佳自約0.025至約5%，以及特別自約0.1至約3%重量之一或多個此類另外安定劑或添加劑，係以聚合材料之重量為基準。

本發明實施例進一步例示本發明。除非另外說明，份

和百分比皆為重量。

實施例 1

所採用可濕性添加劑為乙氧基化醇類 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ 之混合物，其中 a 為 13 且 b 為 2 及 3。

所使用之抗微生物銀為奈米規格之元素銀。

製備以下之聚丙烯(PP)調配物。每百萬份數(ppm)及重量百分比皆為以 PP 為基礎之重量計。

- 1) 空白聚丙烯
- 2) 含 3%乙氧基化醇類之聚丙烯
- 3) 含 100 ppm 銀之聚丙烯
- 4) 含 500 ppm 銀之聚丙烯
- 5) 含 1000 ppm 銀之聚丙烯
- 6) 含 100 ppm 銀及 1.8%乙氧基化醇類之聚丙烯
- 7) 含 500 ppm 銀及 1.8%乙氧基化醇類之聚丙烯
- 8) 含 1000 ppm 銀及 1.8%乙氧基化醇類之聚丙烯

試驗品種：金黃色葡萄球菌 ATCC 9144

大腸桿菌 NCTC 8196

材料：無菌培養皿(55 毫米)

濕度箱(>96%)

無菌吸移管，無菌過濾嘴

馬錶

無菌鉗

拍打式勻漿器 80

絨胃袋

培養箱 37°C

中和劑：磷酸鹽緩衝劑:0.07 莫耳，pH 7.4，包含 1%

tween 80 及 0.3%卵磷脂(10 毫升/樣品)

稀釋介質：無菌去離子水，pH 7.4

介質：胰酪朊大豆瓊脂，包含 3% tween 80，0.3%卵磷脂及 0.1% L-組氨酸(Merckoplate)，供測量總細菌數目

接觸時間：接種之後立即及在 37°C 經過 24 小時之後

培養板：在 37°C 經過 48 小時

在以下條件之下使用纖維紡線製造連續聚丙烯多長絲纖維：擠出器溫度為 240°C，40 根長絲。旋紡泵速度被調整到製具有特定 2.0 dpf 重量之纖維。此纖維被針織成為短襪。

將樣品(2 個直徑 40 毫米的碟片)被切割且置於無菌培養皿。然後，此試驗樣品被接種在 0.5 毫升經稀釋之細菌懸浮液(於 NaCl 0.85% + 0.05% Caso 肉湯中)(造成最終細胞密度為約 10^5 cfu/樣品)，被置於濕度箱中且在 37°C 培養。

接種之後立即(樣品 1 及 2)以及在 37°C 經過 24 小時，將所有經接種之樣品在 10 毫升磷酸鹽緩衝液中搖晃 1 分鐘，以期從樣品再懸浮試驗微生物(拍打式勻漿器 80)。

搖晃之後，在無菌去離子水中製備經稀釋 1:10 至稀釋 10^{-3} 的稀釋液(樣品 1 及 2，直到 10^{-4})。從未經稀釋樣品和從稀釋液，藉由加速細菌接種儀將 100 微升樣品置於瓊脂平板上。在培養經接種之瓊脂平板之後，計算菌落並以 cfu/

樣品報導。

取出樣品 1 及 2 供計算在接觸 24 小時之後的對數減少 (log reductions)。

在以下條件下清洗聚丙烯短襪：

30 克清洗劑 ECE 98 / 公斤紡織物

液體比例 6:1 (此意謂著 6 升飲用自來水 / 公斤紡織物)

在 40°C 經過 20 分鐘

儀器：來自 ATLAS 試驗材料 (ATLAS Testing Materials)

之水洗色牢度測試儀 (Linitest)

在自來水中潤洗 30 秒

擠壓旋紡 30 秒，以及

在 60°C 線上 (烘箱中) 乾燥 (經過每一次清洗循環之後)

結果如下所示：

金黃色葡萄球菌 ATCC 9144 之對數減少與清洗循環之關係

樣品	清洗之前	1循環	2循環	5循環	10循環	15循環
1	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長
2	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長
3	< 1	<1				
4	>5	<1				
5	>5	<1				
6	<1	2.1	<1	<1		
7	>5	>5	>5	4.7	<1	
8	>5	>5	>5	>5	3.8	<1

St growth = 強烈生長

大腸桿菌 NCTC 8196 之對數減少與清洗循環之關係

樣品	清洗之前	1 循環	2 循環	5 循環	10 循環	15 循環
1	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長
2	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長	強烈生長
3	<1	<1				
4	>5	<1				
5	>5	<1				
6	強烈生長	<1	<1	<1		
7	>5	>5	>5	<1	<1	
8	>5	>5	>5	<1	<1	

St growth = 強烈生長

細菌活性優良(高於 5 對數減少)，所有樣品包含至少 500 ppm 元素銀。然而，在不含乙氧基化醇類添加劑之下，此效應對清洗循環之下並不持久。乙氧基化醇類添加劑之存在明顯提供更耐久的抗微生物活性。

實施例 2

重覆實施例 1，使用對苯二甲酸乙二醇酯非編織織物以及作為可濕性添加劑之一級及二級烷基磺酸鈉鹽 RSO_3Na 其中 $\text{R} = \text{C14}$ (64%)， C15 (31%)及 C16 (5%)之混合物。

本發明調配物達到優良的耐久抗微生物活性。

實施例 3

所採用可濕性添加劑為乙氧基化醇類 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ (其中 a 為 13 且 b 為 2 及 3) 與硬脂基 2 莫耳乙氧基化物之 1:1 重量混合物。

所採用抗微生物銀為微米規格元素銀或經沸石承載之離子銀。

製備以下聚丙烯 (PP) 調配物。重量百分比係以聚丙烯之重量為基礎。

- 1) 空白聚丙烯
- 2) 包含 1.8% 乙氧基化醇類之聚丙烯
- 3) 包含 1% 經沸石承載之銀之聚丙烯
- 4) 包含 1% 經沸石承載之銀及 1.8% 乙氧基化醇類之聚丙烯

使用 Brabender 球混合機，藉由將抗微生物銀併入聚丙烯基材而製備試驗樣品，接著在 372°F 進行壓縮 6 分鐘。

試驗方法為 JISZ 2801。

試驗品種：大腸桿菌 ATCC 10536

材料：無菌培養皿 (90 毫米及 55 毫米)

無菌可棄置吸移管 1 毫升 & 100 微升

無菌玻璃吸移管

無菌試管

聚乙烯膜 (4 x 4 公分) 或取代物

濕度 / 真空箱

Heidolph 震盪器

絨胃袋

無菌鉗

Vortex 混合機

IUL “Eddy Jet” spiralometer & counter

本生燈

不同燒杯

培養器 (37°C)

液體介質

製備菌苗之**培養基**：

營養肉湯：牛肉萃取物	3.0 克
蛋白胨	10 克
氯化鈉	5.0 克
蒸餾水	1000 毫升

失活培養基：

SCDLP 肉湯：酪蛋白蛋白胨	17 克
大豆酪蛋白	3.0 克
氯化鈉	5.0 克
磷酸氫二鈉	2.5 克
葡萄糖	2.5 克
卵磷脂	1.0 克
蒸餾水	1000 毫升

在混合之後，加入 7 克 Tween 80，並使其溶解。

稀釋培養基：

磷酸鹽緩衝生理食鹽水

將 34 克磷酸二氫鉀溶於 500 毫升純化水中，並以氫氧

化鈉溶液調整 pH 至 6.8-7.2(25°C)。加入 500 毫升純化水至 1000 毫升。以生理食鹽水(0.85%氯化鈉)稀釋磷酸鹽緩衝溶液 800 倍(磷酸鹽緩衝液：氯化鈉溶液為 1：800)。如果緩衝液在製備之後不立即使用，則將其保存在 5-10°C。

固體介質

用於測定細菌細胞計數及製備菌苗的平板計數瓊脂：

酵母萃取物	2.5 克
胰蛋白胨	5.0 克
葡萄糖	1.0 克
瓊脂	15 克
純化水	1000 毫升

酪蛋白-大豆粕蛋白胨瓊脂，其係用於測定菌苗細菌細胞計數之：

來自 Merck #18360 的胰蛋白大豆瓊脂：2%蛋白胨(來自酪蛋白和大豆粕)，0.5%氯化鈉，1.5%包含 3% Tween® 80, 0.3%卵磷脂以及 0.1% L-組氨酸之瓊脂-瓊脂 (培養皿含 18 毫升瓊脂)

試驗程序：

將試片(5 x 5 cm)面朝上置於無菌培養皿中間。樣品被接種經去離子水稀釋 1/500 營養肉湯的 0.4 毫升細菌溶液(得到最終濃度 $\sim 10^5$ cfu)並以膜覆蓋之。每個抗微生物表面有二個樣品接種且在 37°C 濕度箱內培養 24 小時。

培養之後，將 10 毫升失活緩衝液加入試驗樣品並震盪 1 至 2 分鐘。為了之後的稀釋，將每個培養皿內之 1 毫升

液體內容物取出並逐步稀釋於磷酸鹽緩衝生理食鹽水液，從 1:10 至 10^{-5} 。將 1 毫升未稀釋的懸浮液及 1:10 及 1:1000 之稀釋液轉移至培養皿，加入 15 至 20 毫升平板計數瓊脂。然後將此等平板於 37°C 培養 48 小時。培養之後，為可見的菌落計數，根據下式將結果記為菌落形成單位/樣品 [cfu/sample]

$$\text{cfu/平板} \times \text{稀釋因子} \times 10$$

此方法之檢偵限制為 <10 細胞/樣品，如果沒有細菌菌落出現在未稀釋之懸浮液之平板上。

在 0 小時之起始值係以不具任何抗微生物性質之未經處理樣品測定。此處，菌苗被分佈於樣品上，經覆蓋膜且立即加入 10 毫升失活緩衝液。將 1 毫升轉移至無菌培養皿和 15-20 毫升平板計數瓊脂。

結果如下所示。

大腸桿菌 ATCC 10536 對數減少

樣品	24 小時之後
1	強烈生長
2	強烈生長
3	強烈生長
4	>4

st growth=強烈生長

細菌活性優良(高於 4 對數減少)，所有樣品包含 1%經沸石承載之銀及 1.8%乙氧基化醇類。含乙氧基化醇類添加劑之存在明顯提供強的協乘抗微生物活性。

實施例 4

重覆實施例 3，其係使用聚乙烯以及使用一級和二級烷基磺酸鈉鹽 RSO_3Na (其中 $\text{R} = \text{C14}$ (64%)， C15 (31%)及 C16 (5%))之混合物作為可濕性添加劑。

樣品如下所示。

- 1) 空白聚丙烯
- 2) 包含 2%烷基磺酸鈉鹽之聚丙烯 PP
- 3) 包含 2%元素銀之聚丙烯
- 4) 包含 1%經沸石承載之銀之聚丙烯
- 5) 包含 2%元素銀及 2%烷基磺酸鈉鹽之聚丙烯
- 6) 包含 1%經沸石承載之銀及 2%烷基磺酸鈉鹽之聚

丙烯

大腸桿菌 ATCC 10536 對數減少

樣品	24 小時之後
1	強烈生長
2	強烈生長
3	強烈生長
4	強烈生長
5	>4
6	>4

st growth = 強烈生長

細菌活性優良(高於 4 對數減少)，所有樣品包含任一形式之銀加上 2%烷基磺酸鈉鹽。經沸石承載之銀及 1.8%乙氧基化醇類。烷基磺酸鈉鹽添加劑之存在提供強的協乘抗微生物活性。

實施例 5

重覆實施例 4，其係使用聚乙烯以及使用一級和二級烷基磺酸鈉鹽 RSO_3Na (其中 $\text{R} = \text{C14}$ (64%), C15 (31%)及 C16 (5%))之混合物作為可濕性添加劑。所用之功效試驗係如 Nature Medicine, Vol. 6, No. 8, 2000 年 9 月. p. 1053 所述。

樣品如下所示。

1) 空白聚丙烯

- 2) 包含 2%烷基磺酸鈉鹽之聚丙烯 PP
- 3) 包含 2%元素銀之聚丙烯
- 4) 包含 1%經沸石承載之銀之聚丙烯
- 5) 包含 2%元素銀及 2%烷基磺酸鈉鹽之聚丙烯
- 6) 包含 1%經沸石承載之銀及 2%烷基磺酸鈉鹽之聚
丙烯

表皮葡萄球菌 DMS 18857

樣品	24 小時之後
1	-
2	-
3	-
4	-
5	+
6	-

“+” = 開始 OD 小時 > 6 小時 (抗微生物臨界)

包含 2%元素銀及 2%烷基磺酸鈉鹽之樣品的細菌活性強(12.1 小時)。烷基磺酸鈉鹽添加劑之存在清楚的提供協乘抗微生物活性。

大腸桿菌 DMS 682/ATCC 10536

樣品	24 小時之後
1	-
2	-
3	++
4	-
5	+++
6	+

“+” = 開始 OD 小時 > 6 小時 (抗微生物臨界)

包含任一形式之銀加上 2%烷基磺酸鈉鹽之樣品的細菌活性強(12.1 小時)。烷基磺酸鈉鹽添加劑之存在清楚地提供協乘抗微生物活性。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1.一種具備耐久抗微生物活性之聚烯烴或聚酯組成物，其包括

聚烯烴或聚酯基材，以及

併入其內之

銀抗微生物劑和可濕性添加劑，其係選自由乙氧基化醇類 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ 組成之群，其中 a 是 6 至 25 且 b 是 1 至 100，

其中該銀抗微生物劑係以基於該聚烯烴或聚酯之重量從 0.001 至 15 重量百分比銀存在，且

其中該可濕性添加劑係以基於該聚烯烴或聚酯之重量以重量計從 0.001% 至 15% 存在。

2.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其包括聚丙烯或聚乙烯基材。

3.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其包括聚對苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate)，聚對苯二甲酸丁二醇酯 (polybutylene terephthalate)，或聚乙烯 2,6-萘-二羧酸酯基材。

4.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其係為編織或非編織織物，膜或模製元件。

5.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中銀抗微生物劑係選自由承載於沸石上之銀，承載於玻璃上之銀，元素銀，分散於聚矽氧油中之元素銀，氯化銀，硝酸銀，硫酸銀，磷酸銀，鋇酸銀或磷灰石銀組成之群。

6.根據申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該元素銀為微米或奈米規格之元素銀。

7.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中銀抗微生物劑為承載於沸石上之銀，承載於玻璃上之銀，微米規格之元素銀或奈米規格之元素銀。

8.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中銀抗微生物劑的存量為自 0.005 至 1 重量百分比銀，其係以聚烯烴或聚酯之重量為基準。

9.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中可濕性添加劑係選自由乙氧基化醇類 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ 組成之群，其中 a 為 6 至 25 且 b 為 1 至 10。

10.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中可濕性添加劑的存量為以重量計自 1% 至 7%，其係以聚烯烴或聚酯之重量為基準。

11.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其進一步包括添加劑，其係選自由位阻酚系抗氧化劑，有機磷安定劑，羥基胺安定劑，苯並呋喃酮安定劑，位阻胺光安定劑和羥基苯基三嗪(triazine)，羥基苯基苯並三唑或羥基二苯甲酮紫外線吸收劑組成之群。

12.一種對聚烯烴或聚酯組成物提供耐久抗微生物活性之方法，該方法包括

對聚烯烴或聚酯基材併入

銀抗微生物劑和可濕性添加劑，其係選自由乙氧基化

醇類 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ 組成之群，
其中 a 是 6 至 25 且 b 是 1 至 100，

其中該銀抗微生物劑係以基於該聚烯烴或聚酯之重量
從 0.001 至 15 重量百分比銀存在，且

其中該可濕性添加劑係以基於該聚烯烴或聚酯之重量
以重量計從 0.001% 至 15% 存在。

13. 一種銀抗微生物劑和可濕性添加劑之用途，其係用
於賦予聚烯烴或聚酯組成物抗微生物活性，可濕性添加劑
係選自由乙氧基化醇類組成之群，

其中該乙氧基化醇類是
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ ，其中 a 是 6 至 25
且 b 是 1 至 100，

其中該銀抗微生物劑係以基於該聚烯烴或聚酯之重量
從 0.001 至 15 重量百分比銀存在，且

其中該可濕性添加劑係以基於該聚烯烴或聚酯之重量
以重量計從 0.001% 至 15% 存在。

十一、圖式：

無