



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102138569 A

(43) 申请公布日 2011.08.03

(21) 申请号 201010103741.4

(22) 申请日 2010.01.28

(71) 申请人 广东炜林纳功能材料有限公司

地址 528521 广东省佛山市高明区沧江工业
园西园

(72) 发明人 郑德 陈俊 姚有为 陈采巧

钱玉英 魏静 刘小梅

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司

44202

代理人 戴建波

(51) Int. Cl.

A01N 59/16 (2006.01)

A01N 59/20 (2006.01)

A01N 25/08 (2006.01)

A01N 25/34 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种稀土类复合抗菌剂及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种含有稀土类物质的新型复合抗菌剂及其应用。本发明的稀土复合抗菌剂包括一种以上的镧系元素无机化合物以及一种以上的抗菌离子化合物,该稀土复合抗菌剂还进一步包括载体,该载体包括一种以上的无机片层材料和/或多孔材料,其中,镧系元素无机化合物和抗菌离子化合物是负载于无机片层状材料和/或多孔状材料上。本发明制得的稀土复合抗菌剂具有较好的耐色变性、耐热性、抗菌性,具有抗菌持久的特点,同时在塑料等高分子材料中应用不影响材料的力学性能和耐热性。

1. 一种稀土复合抗菌剂,该稀土复合抗菌剂包括一种以上的镧系元素无机化合物、一种以上的抗菌离子化合物以及载体,其特征在于,所述的载体包括一种以上的无机片层材料和 / 或多孔材料,其中,所述的镧系元素无机化合物和所述的抗菌离子化合物是负载于所述的无机片层状材料和 / 或多孔状材料上;以重量百分比计,在所述的稀土复合抗菌剂中,所述的镧系元素无机化合物、抗菌离子化合物以及载体的含量分别为 3-33%、3-30%和 40-95%;优选地,以重量百分比计,在所述的稀土复合抗菌剂中,所述的镧系元素无机化合物、抗菌离子化合物以及载体的含量分别为 5-30%、5-30%和 45-90%。

2. 如权利要求 1 所述的稀土复合抗菌剂,其特征在于,所述的载体为一种以上的无机片层状材料。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的稀土复合抗菌剂,其特征在于,所述的无机片层材料包括粘土、蒙脱土、滑石、蛭石、金属氧化物(如 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 等)、有机膦酸盐沸石和金属二硫化物(如 TiS_2 、 MoS_2 等)。

4. 如权利要求 3 所述的的稀土复合抗菌剂,其特征在于,所述的无机片层材料为纳米水滑石和 / 或纳米蒙脱土。

5. 如权利要求 1 所述的稀土复合抗菌剂,其特征在于,所述的载体为一种以上的无机多孔材料。

6. 如权利要求 1 或 5 所述的稀土复合抗菌剂,其特征在于,所述的多孔材料包括硅藻土、沸石、多孔蛭石、多孔氧化铝、多孔陶瓷、磷酸锆、硅石和磷酸钙。

7. 如权利要求 6 所述的稀土复合抗菌剂,其特征在于,所述的多孔材料为泡沸石和 / 或磷酸锆。

8. 如权利要求 1 所述的稀土复合抗菌剂,其特征在于,所述的镧系元素无机化合物是镧、铈、镨、钕和 / 或钷的化合物。

9. 如权利要求 1 所述的稀土复合抗菌剂,其特征在于,所述的抗菌离子化合物是银离子、锌离子、铜离子的硝酸盐、硫酸盐或氯化物,优选为银离子的化合物。

10. 一种高分子材料制品,其特征在于,该高分子材料制品含有如权利要求 1-9 之一所述的稀土复合抗菌剂。

一种稀土类复合抗菌剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土复合抗菌剂,具体地讲,本发明涉及一种用于塑料、橡胶、涂料等的稀土复合抗菌剂。

背景技术

[0002] 抗菌塑料是抗菌材料中的一个分支,是一类具有抗菌功能的材料,通常是指在塑料中添加抗菌剂,使塑料本身具有抗菌性。可在一定时间内抑制或杀死玷污在塑料上的细菌,与常规的化学和物理方法相比,使用抗菌塑料杀菌时效长,既经济又方便。

[0003] 抗菌塑料的研究工作开始于上个世纪 80 年代。近年来日本,美国和西欧等发达国家抗菌塑料研究与应用都有很大的发展。特别是日本,抗菌塑料已经广泛应用到家电、食品包装、文化用品、厨房用品、汽车配件和电线电缆等许多方面,现在他们又将抗菌塑料应用于建筑材料和室内装饰材料中,同时他们也在积极开拓海外市场,将抗菌产品出口到一些东南亚国家和欧洲国家。

[0004] 我国抗菌塑料的研究和利用是近几年才发展起来的,起初是由海尔集团推出的抗菌冰箱,随后各家电冰箱厂家纷纷效仿,如新飞、长岭、雪花等都推出了他们的抗菌产品,形成了强大的“抗菌家电”冲击波。如今抗菌冰箱、抗菌空调等一系列的抗菌产品已经广泛出现在人们的日常生活当中了,这种市场的需求极大地推动了抗菌塑料的相关应用研究。

[0005] 抗菌塑料的抗菌效果主要取决于所采用的抗菌剂。抗菌剂在塑料中的添加量一般很少,在不改变塑料的常规性能和加工性能前提下,起到抗菌功效。应用于塑料制品中的抗菌剂可分为无机、有机、天然和复合等几大类。理想的抗菌剂应具备以下条件:对人体无毒,抗菌能力强、抗菌谱广、稳定持久和良好的加工适应性,并且要求价格便宜,容易获取。而目前应用最广泛的是耐热性好、抗菌谱广、有效期长的无机抗菌剂。无机抗菌剂是通过载体的缓慢释放抗菌离子来完成抗菌目的,其载体及金属离子都具有很低的毒性,它最突出的特点是耐久性及其安全性好。

[0006] 例如,中国专利 01125125.5 公开了一种无机抗菌剂及其生产工艺,该无机抗菌剂采用素瓷粉为主要原料,经过烘干、加水搅拌、再加入硝酸铵、硝酸锌、硝酸银水溶液搅拌、清洗、过滤、烘干、粉碎而成,并可用于塑料、陶瓷、搪瓷、涂料、纸、纺织、洗涤等产品。

[0007] 再如,中国专利 99111380.2 公开了一种利用稀土激活产生负离子的空气净化及抗菌材料,其配方为 AgNO_3 :0 ~ 1.6%, CaCO_3 :25 ~ 35%, $\text{Al}(\text{OH})_3$:20 ~ 25%, ZnO :20 ~ 28%, $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$:0.3 ~ 1.6% H_3PO_4 :4.7 ~ 8.8%;其制造工艺为:混料、酸溶反应、球磨、清洗、过滤、干燥、研磨、分级。该专利的抗菌材料能净化空气、抗菌、产生负离子,可应用于陶瓷、涂料、塑料等领域。

[0008] 又如,中国专利 03117960.6 公开了一种稀土负载型纳米二氧化钛抗菌剂及其制备方法,其特点是利用稀土离子作为抗菌活性组份以及稀土激活纳米锐钛矿型 TiO_2 光催化抗菌活性。该专利的抗菌剂由稀土元素和半导体载体组成,其中,将纳米锐钛矿型 TiO_2 80 ~ 99 份、 $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ 10.7 ~ 0.3 份、浓度 85% 的 HNO_3 9.3 ~ 0.7 份,经混合、恒温搅拌、过滤、干

燥、焙烧、研磨,获得稀土负载型纳米二氧化钛抗菌剂,获得产品的平均粒径 = 1 μ m, 纳米锐钛矿型 TiO_2 含量为 75 ~ 98%, Re_2O_3 含量为 0.2 ~ 2%。

[0009] 中国专利 200510029595.4 公开了一种稀土激活载银系无机抗菌剂及其制备方法,该银系无机化学抗菌剂以磷酸复合盐作为载体,同时载持几种抗菌离子如银、锌、铜离子,并用稀土元素的激活特性来改善其抗菌性和耐变色性能,稀土元素可采用镧、钇等元素。该专利的抗菌剂具有抗菌能力强、耐紫外光照射性好、不易变色发黑等优点,适用于各种家居用品和住房装潢材料。

[0010] 中国专利申请 200710031749.2 则公开了一种含锌 - 稀土的无机复合抗菌剂及其制备方法和应用,该抗菌剂是以天然的或化学合成的离子交换材料为载体,通过离子交换法负载锌离子和稀土离子双活性中心,锌离子的含量为 6.0 ~ 8.0wt%,稀土离子的含量为 2.0 ~ 4.0wt%。该抗菌剂是通过液相或固相离子交换法将锌离子和稀土离子交换至载体中,然后经过后处理制得无机复合抗菌剂。

[0011] 而中国专利申请 200910039119.9 则提供了一种铜 - 稀土复合抗菌剂及其制备方法和应用。该申请中,抗菌剂采用以化学合成的磷酸铝钠和天然电气石按重量比 (1.2 ~ 5.7) : 1 配制的复合载体,通过离子交换法负载铜离子和稀土离子,铜离子的含量为 3.4-9.0wt%,稀土离子的含量为 1.5-4.5wt%,稀土包括 La、Ce、Nd、Sm 和 Eu。在其制备方法中,通过液相或固相离子交换法将铜离子和稀土离子交换至载体中,然后经过适当的后处理制得复合抗菌剂。

[0012] 总之,银系抗菌材料是目前最常见的无机抗菌材料,但这些载有银离子的抗菌剂,存在几个很大的缺点:其一,贵金属银作为抗菌性成分会导致抗菌剂的生产成本过高,从而影响它在大范围内的推广使用;其二,载银抗菌剂耐候性差,银离子化学性质活泼,对热和光比较敏感,特别是抗菌剂经紫外线照射后容易变黑,从而影响白色或浅色制品的外观。在紫外光、偏碱性或加热条件下,其抗菌制品如各种塑料制品、建材等容易变色发黑,变色问题严重制约了其在制品中的应用。其三,对霉菌和真菌几乎没有抗菌效果。

[0013] 除此之外,目前通常的抗菌剂产品形态常处于一种抗菌材料的自然状态,一般为粉末、粉末状微晶或液体,实际应用中通过特殊的结构设计的抗菌剂较为少见。抗菌剂的结构对抗菌剂抗菌性能的发挥、抗菌剂和基体材料的亲和性、使用抗菌剂对材料物理性能、力学性能的影响均有重要的作用,因此寻求新的抗菌元素以及通过对抗菌剂的结构设计可以明显提高抗菌剂的效率。

[0014] 因此,有必要开发一种高效、低成本、具有特定结构设计的复合抗菌剂。

发明内容

[0015] 本发明的目的之一在于提供一种高效、低成本、而且具有特定结构设计的稀土复合抗菌剂。

[0016] 为了实现上述本发明的目的,本发明提供了一种稀土复合抗菌剂,该稀土复合抗菌剂包括一种以上的镧系元素无机化合物以及一种以上的抗菌离子化合物,该稀土复合抗菌剂还进一步包括载体,该载体包括一种以上的无机片层材料和 / 或多孔材料,其中,镧系元素无机化合物和抗菌离子化合物是负载于无机片层状材料和 / 或多孔状材料上。

[0017] 以重量百分比计,在本发明的稀土复合抗菌剂中,镧系元素无机化合物、抗菌离子

化合物以及载体的含量分别为 3-33%、3-30%和 40-95% ;优选地,以重量百分比计,镧系元素无机化合物、抗菌离子化合物以及载体的含量分别为 5-30%、5-30%和 45-90% ;更优选地,以重量百分比计,镧系元素无机化合物、抗菌离子化合物以及载体的含量分别为 10-20%、15-30%和 50-80%。

[0018] 在本发明的稀土复合抗菌剂中,之所以选择稀土化合物,是因为其具有独特的光、电、磁等性能。由于稀土元素电子层结构具有较多空轨道(4f, 6p, 5d),这些轨道的能级差很小,在外界的光、热或极性化合物的极化作用下,易于杂化形成稳定的络合键。不同稀土元素复合时还会产生特殊的协同作用。稀土元素配位能力很强,以镧为例,其配位数可从 3-12 不等,加之能与稀土元素形成配位化合物的有机配体种类很多,这些都为构筑稀土功能助剂提供了广阔的平台。研究发现,稀土元素在抗菌剂及抗菌高分子材料中的应用非常广泛,稀土元素本身具有明显的抗菌特性。对于稀土的抑菌机理,目前尚没有较好的解释,不过,人们已逐渐从分子水平上来研究稀土的生物活性。研究表明,稀土元素可与细胞壁、细胞膜、酶、蛋白质、DNA、RNA 作用。实验证明,稀土离子有强烈的渗透到生物体内的独特特性。有研究者认为稀土元素的抗菌机理为当带正电的抗菌成分接触到带负电的细菌微生物后,依据库仑力相互吸引,并有效击穿其细胞膜,使细胞蛋白质变性而无法再呼吸、代谢和繁殖,直至细胞死亡而完成灭菌(李敦钊,祝梅,邹志刚,掺杂纳米氧化锌及其制备方法和光催化降解有机物和抗菌的作用,中国专利 CN1772375A.);也有研究者认为稀土铈离子对细菌的抑制作用与细菌的特殊结构有关。铈离子可直接破坏细菌的鞘和壁的结构,引起细菌鞘和壁通透性发生变化。铈离子易进入细菌核心,进入细菌核心后,由于铈离子与钙离子半径相近,且与 O、N、S 的配位能力大于钙离子,是钙离子的优异的拮抗剂,会取代细菌中钙离子的结合位点,在细菌核心中形成更为稳定的配合物。虽然铈离子与钙离子有许多性质相似,但它并不能完成钙离子在微生物体内的生理功能,大量钙离子的流失使细菌的抗性降低,进而使细菌活性受到抑制,甚至引起细菌死亡,达到抗菌作用(霍春芳,张冬艳,刘进荣,等. 稀土对芽孢菌的抑菌机理研究. 化学学报,2002,60(6):1065-1071)。

[0019] 在本发明中,由于载体是无机片层状材料和 / 或多孔材料,而镧系元素无机化合物和抗菌离子化合物是负载于无机片层状材料和 / 或多孔状材料上,这样,本发明的稀土复合抗菌剂在结合到基体如塑料、橡胶等高分子材料中是,具有较好的结构稳定性,因为无论是片层状材料,还是多孔状材料,其与高分子材料都有较高的结构交联。

[0020] 在本发明的稀土复合抗菌剂中,载体可以为一种以上的无机片层状材料。此处,一种以上是指一种或者超过一种。

[0021] 本发明中,无机片层材料可以包括粘土、蒙脱土、滑石、蛭石、金属氧化物(如 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 等)、有机膦酸盐沸石和金属二硫化物(如 TiS_2 、 MoS_2 等)等。优选的无机片层材料为纳米水滑石和 / 或纳米蒙脱土。

[0022] 在本发明的稀土复合抗菌剂中,载体也可以为一种以上的无机多孔材料。此处,一种以上也是指一种或者超过一种。

[0023] 本发明中,多孔材料是指具有微小细孔、质轻、表面积很大的各种天然或人工的无机非金属材料。无机多孔材料具有比表面积大、密度小、热导率小、相对密度小、孔隙率大等特点。其中,天然的多孔材料中以硅藻土和沸石(分子筛)最具代表性。优选的多孔材料包括硅藻土、沸石、多孔蛭石、多孔氧化铝、多孔陶瓷、磷酸锆、硅石和磷酸钙;更优选的多孔

材料为泡沸石和 / 或磷酸铝。

[0024] 在合成的多孔材料中, 多孔氧化铝 (又称活性氧化铝) 可由氢氧化铝脱水而得, 多孔蛭石是蛭石经受热后体积可膨胀 20 ~ 30 倍后形成的, 而多孔陶瓷的造孔方法是在配料中加入一定量的可燃尽物质 (如木炭粉或蔗糖), 在低温下烧成时, 使主体材料间造成孔隙 ; 或者在高温下形成一定量的液相, 在主体材料粘结的同时收缩而造成孔隙。

[0025] 在本发明的稀土复合抗菌剂中, 载体可以既包括一种以上的无机片层状材料, 也包括一种以上的无机多孔材料。例如, 载体包括纳米蒙脱土、泡沸石和 / 或磷酸铝。

[0026] 在本发明的稀土复合抗菌剂中, 镧系元素无机化合物可以是镧、铈、镨、钕和 / 或钇等轻稀土元素的化合物。

[0027] 在本发明的稀土复合抗菌剂中, 抗菌离子化合物可以是银离子、锌离子、铜离子的硝酸盐、硫酸盐或氯化物, 优选为银离子的化合物。

[0028] 另一方面, 作为本发明的另一目的, 本发明还提供了一种高分子材料制品, 该高分子材料制品含有如上所述的稀土复合抗菌剂。由于本发明的稀土复合抗菌剂具有特定的结构设计, 因而, 这种高分子材料制品的力学性能和耐热性不会因添加抗菌剂而受到影响。

[0029] 本发明的稀土复合抗菌剂可应用于塑料、橡胶、涂料等材料中制备抗菌塑料、抗菌橡胶及抗菌涂料, 该类抗菌塑料、抗菌橡胶及抗菌涂料可明显抑制细菌的生长。

[0030] 在本发明中, 可以采用阳离子交换的方式, 将抗菌离子及稀土阳离子附载于纳米蒙脱土、泡沸石及磷酸铝晶格中, 利用稀土光激活及抗菌的特性, 有效提升银离子、铜离子、锌离子的抗菌活性, 发挥各抗菌元素的协同作用。本发明制得的稀土复合抗菌剂具有较好的耐色变性、耐热性、抗菌性, 具有抗菌持久的特点, 同时在塑料、橡胶等高分子材料中应用不影响材料的力学性能和耐热性。另外, 本发明的稀土复合抗菌剂还具有生产简单、成本低廉的特点。

[0031] 下面, 结合具体实施方式, 来进一步说明本发明的内容和特点, 但本发明不局限于这些具体实施方式, 任何在本发明基本精神上的改进或替代, 仍属于本发明权利要求书中所要求保护范围。

具体实施方式

[0032] 本发明未经特别指出说明处, 物料配比均为重量份计。

[0033] 实施例 1

[0034] 常温下, 将 9g 硝酸镧、5g 硝酸银溶于 150g 去离子水中分散, 电动搅拌 4 小时分散完全后, 再加入 15g 纳米蒙脱土搅匀, 加入 0.02 毫升 NaOH, 立即产生黑色沉淀, 停止加入 NaOH, 搅拌 12h 至反应完全后, 用去离子水反复洗涤至中性后, 进行分离, 干燥, 粉碎, 之后过 200 目筛即得样品 1。

[0035] 取 100g 聚丙烯, 0.2g 白矿物油, 2g 样品 1 在双螺杆中混合均匀后切粒。挤出机各段的温度分别为 160-220℃, 螺杆转速为 100-300rpm。造粒干燥后, 在并在平板硫化机上制备国家标准抗菌性能测试样板, 抗菌性能测试中实验菌种选用金黄色葡萄球菌 (ATCC 6538) 和大肠杆菌 (ATCC 25922), 由广东省微生物所菌种保藏中心提供。抗菌性能测试采用贴膜法, 具体按照 QB/T 2591-2003 进行, 菌落计数方法参照 GB/T 4789.2-2003。抗菌率的计算公式为: 抗菌率 = $(a-b)/a \times 100\%$, a- 对照样品回收菌落数, b- 抗菌样品回收菌

落数。所得样板的抗菌性能如表 1 所示。

[0036] 实施例 2

[0037] 在 60–80℃ 下, 将 30g 纳米蒙脱土加入 250g 水搅匀分散, 调节 PH 值为 7, 电动搅拌 4 小时分散完全后, 再加入 4g 硝酸银和 6g 硝酸铈搅拌溶解搅匀, 加入 NaOH, 调节 PH 值为 5 后, 避光持续搅拌 12h 至反应完全后, 用去离子水反复洗涤至中性后, 进行分离, 干燥, 粉碎, 之后过 200 目筛即得样品 2。

[0038] 取 100g 聚丙烯, 0.2g 白矿物油, 2g 样品 2 在双螺杆中混合均匀后切粒。挤出机各段的温度分别为 160–220℃, 螺杆转速为 100–300rpm。造粒干燥后, 在并在平板硫化机上制备国家标准抗菌性能测试样板, 抗菌性能测试中实验菌种选用金黄色葡萄球菌 (ATCC 6538) 和大肠杆菌 (ATCC 25922), 由广东省微生物所菌种保藏中心提供。抗菌性能测试采用贴膜法, 具体按照 QB/T 2591–2003 进行, 菌落计数方法参照 GB/T 4789.2–2003。抗菌率的计算公式为: $\text{抗细菌率} = (a-b)/a \times 100\%$, a- 对照样品回收菌落数, b- 抗菌样品回收菌落数。所得样板的抗菌性能如表 1 所示。

[0039] 实施例 3

[0040] 在 60–80℃ 下, 将 15g 沸石、15g 纳米蒙脱土加入 250g 水搅匀分散, 调节 PH 值为 7, 电动搅拌 4 小时分散完全后, 再加入 4g 氯化铜和 6g 硝酸铈搅拌溶解搅匀, 加入 NaOH, 调节 PH 值为 5 后, 避光持续搅拌 12h 至反应完全后, 用去离子水反复洗涤至中性后, 进行分离, 干燥, 粉碎, 之后过 200 目筛即得样品 3。

[0041] 取 100g 聚丙烯, 0.2g 白矿物油, 2g 样品 3 在双螺杆中混合均匀后切粒。挤出机各段的温度分别为 160–220℃, 螺杆转速为 100–300rpm。造粒干燥后, 在并在平板硫化机上制备国家标准抗菌性能测试样板, 抗菌性能测试中实验菌种选用金黄色葡萄球菌 (ATCC 6538) 和大肠杆菌 (ATCC 25922), 由广东省微生物所菌种保藏中心提供。抗菌性能测试采用贴膜法, 具体按照 QB/T 2591–2003 进行, 菌落计数方法参照 GB/T 4789.2–2003。抗菌率的计算公式为: $\text{抗细菌率} = (a-b)/a \times 100\%$, a- 对照样品回收菌落数, b- 抗菌样品回收菌落数。所得样板的抗菌性能如表 1 所示。

[0042] 实施例 4

[0043] 在 60–80℃ 下, 将 30g 磷酸铝加入 250g 水搅匀分散, 调节 PH 值为 7, 电动搅拌 4 小时分散完全后, 再加入 2g 硝酸锌、2g 氯化铜和 6g 硝酸铈搅拌溶解搅匀, 加入 NaOH, 调节 PH 值为 5 后, 避光持续搅拌 12h 至反应完全后, 用去离子水反复洗涤至中性后, 进行分离, 干燥, 粉碎, 之后过 200 目筛即得样品 4。

[0044] 取 100g 聚丙烯, 0.2g 白矿物油, 2g 样品 4 在双螺杆中混合均匀后切粒。挤出机各段的温度分别为 160–220℃, 螺杆转速为 100–300rpm。造粒干燥后, 在并在平板硫化机上制备国家标准抗菌性能测试样板, 抗菌性能测试中实验菌种选用金黄色葡萄球菌 (ATCC 6538) 和大肠杆菌 (ATCC 25922), 由广东省微生物所菌种保藏中心提供。抗菌性能测试采用贴膜法, 具体按照 QB/T 2591–2003 进行, 菌落计数方法参照 GB/T 4789.2–2003。抗菌率的计算公式为: $\text{抗细菌率} = (a-b)/a \times 100\%$, a- 对照样品回收菌落数, b- 抗菌样品回收菌落数。所得样板的抗菌性能如表 1 所示。

[0045] 实施例 5

[0046] 在 60–80℃ 下, 将 30g 磷酸铝加入 250g 水搅匀分散, 调节 PH 值为 7, 电动搅拌 4

小时分散完全后,再加入 2g 硝酸锌、2g 氯化铜、3g 硝酸镧和 3g 硝酸铈搅拌溶解搅匀,加入 NaOH,调节 PH 值为 5 后,避光持续搅拌 12h 至反应完全后,用去离子水反复洗涤至中性后,进行分离,干燥,粉碎,之后过 200 目筛即得样品 5。

[0047] 取 100g 聚丙烯,0.2g 白矿物油,2g 样品 5 在双螺杆中混合均匀后切粒。挤出机各段的温度分别为 160-220℃,螺杆转速为 100-300rpm。造粒干燥后,在并在平板硫化机上制备国家标准抗菌性能测试样板,抗菌性能测试中实验菌种选用金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)和大肠杆菌(ATCC 25922),由广东省微生物所菌种保藏中心提供。抗菌性能测试采用贴膜法,具体按照 QB/T 2591-2003 进行,菌落计数方法参照 GB/T 4789.2-2003。抗菌率的计算公式为:抗细菌率=(a-b)/a×100%,a-对照样品回收菌落数,b-抗菌样品回收菌落数。所得样板的抗菌性能如表 1 所示。

[0048] 实施例 6

[0049] 在 60-80℃下,将 15g 磷酸锆和 15g 纳米蒙脱土加入 250g 水搅匀分散,调节 PH 值为 7,电动搅拌 4 小时分散完全后,再加入 2g 硝酸锌、2g 氯化铜、3g 硝酸镧和 3g 硝酸铈搅拌溶解搅匀,加入 NaOH,调节 PH 值为 5 后,避光持续搅拌 12h 至反应完全后,用去离子水反复洗涤至中性后,进行分离,干燥,粉碎,之后过 200 目筛即得样品 6。

[0050] 取 100g 聚丙烯,0.2g 白矿物油,2g 样品 6 在双螺杆中混合均匀后切粒。挤出机各段的温度分别为 160-220℃,螺杆转速为 100-300rpm。造粒干燥后,在并在平板硫化机上制备国家标准抗菌性能测试样板,抗菌性能测试中实验菌种选用金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)和大肠杆菌(ATCC 25922),由广东省微生物所菌种保藏中心提供。抗菌性能测试采用贴膜法,具体按照 QB/T 2591-2003 进行,菌落计数方法参照 GB/T 4789.2-2003。抗菌率的计算公式为:抗细菌率=(a-b)/a×100%,a-对照样品回收菌落数,b-抗菌样品回收菌落数。所得样板的抗菌性能如表 1 所示。

[0051] 实施例 7

[0052] 常温下,将 10g 硝酸镧、5g 硝酸银、5g 硝酸锌溶于 260g 去离子水中分散,电动搅拌 4 小时分散完全后,再加入 15g 纳米滑石搅匀,加入 0.02 毫升 NaOH,立即产生黑色沉淀,停止加入 NaOH,搅拌 12h 至反应完全后,用去离子水反复洗涤至中性后,进行分离,干燥,粉碎,之后过 200 目筛即得样品 7。

[0053] 取 2g 样品 7 按实施例 1 中所述的方法进行测试。

[0054] 实施例 8

[0055] 在 60-80℃下,将 15g 磷酸锆和 15g 纳米蒙脱土加入 250g 水搅匀分散,调节 PH 值为 7,电动搅拌 4 小时分散完全后,再加入 1g 硝酸锌和 1g 硝酸铈搅拌溶解搅匀,加入 NaOH,调节 PH 值为 5 后,避光持续搅拌 12h 至反应完全后,用去离子水反复洗涤至中性后,进行分离,干燥,粉碎,之后过 200 目筛即得样品 8。

[0056] 取 2g 样品 8 按实施例 1 中所述的方法进行测试。

[0057] 实施例 9

[0058] 在 60-80℃下,将 15g 磷酸锆和 15g 沸石加入 250g 水搅匀分散,调节 PH 值为 7,电动搅拌 4 小时分散完全后,再加入 5g 氯化铜和 3g 硝酸铈搅拌溶解搅匀,加入 NaOH,调节 PH 值为 5 后,避光持续搅拌 12h 至反应完全后,用去离子水反复洗涤至中性后,进行分离,干燥,粉碎,之后过 200 目筛即得样品 9。

[0059] 取 2g 样品 9 按实施例 1 中所述的方法进行测试。

[0060] 对比例 1

[0061] 取 100g 聚丙烯, 在双螺杆中混合均匀后切粒。挤出机各段的温度分别为 160-220℃, 螺杆转速为 100-300rpm。造粒干燥后, 在并在平板硫化机上制备国家标准抗菌性能测试样板, 抗菌性能测试中实验菌种选用金黄色葡萄球菌 (ATCC 6538) 和大肠杆菌 (ATCC 25922), 由广东省微生物所菌种保藏中心提供。抗菌性能测试采用贴膜法, 具体按照 QB/T 2591-2003 进行, 菌落计数方法参照 GB/T 4789.2-2003。抗菌率的计算公式为: 抗菌率 = $(a-b)/a \times 100\%$, a- 对照样品回收菌落数, b- 抗菌样品回收菌落数。所得样板的抗菌性能如表 1 所示。

[0062] 对比例 2

[0063] 取 100g 聚丙烯, 0.2g 白矿物油, 2g 市售银系抗菌剂在双螺杆中混合均匀后切粒。挤出机各段的温度分别为 160-220℃, 螺杆转速为 100-300rpm。造粒干燥后, 在并在平板硫化机上制备国家标准抗菌性能测试样板, 抗菌性能测试中实验菌种选用金黄色葡萄球菌 (ATCC 6538) 和大肠杆菌 (ATCC 25922), 由广东省微生物所菌种保藏中心提供。抗菌性能测试采用贴膜法, 具体按照 QB/T 2591-2003 进行, 菌落计数方法参照 GB/T 4789.2-2003。抗菌率的计算公式为: 抗菌率 = $(a-b)/a \times 100\%$, a- 对照样品回收菌落数, b- 抗菌样品回收菌落数。所得样板的抗菌性能如表 1 所示。

[0064] 表 1

[0065]

性能	金黄色葡萄糖球菌				大肠杆菌			
	阴性对照样回收菌落数/ 10^5	空白对照样回收菌落数/ 10^5	抗菌样回收菌落数/ 10^5	抗菌率 (%)	阴性对照样回收菌落数/ 10^5	空白对照样回收菌落数/ 10^5	抗菌样回收菌落数/ 10^5	抗菌率 (%)
实施例 1	390	360	130	66.7	380	390	170	55.6
实施例 2	520	560	35	93.3	420	450	40	90.6
实施例 3	390	360	30	92.4	450	420	30	93.3
实施例 4	440	460	28	93.8	390	350	40	89.7
实施例 5	380	400	30	92.0	310	330	31	90.0
实施例 6	420	490	35	91.7	510	560	47	90.7
对比例 1	520	660	/	/	440	470	/	/
对比例 2	520	670	54	89.7	390	360	30	91.7