



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1886045 B

(45) 授权公告日 2012.07.04

(21) 申请号 200480035134.1

A01N 25/34 (2006.01)

(22) 申请日 2004.11.23

A61L 29/04 (2006.01)

A61L 31/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

10/722,928 2003.11.26 US

(56) 对比文件

CN 1320378 A, 2001.11.07, 全文.

CN 1393137 A, 2003.01.29, 全文.

US 5866264 A, 1999.02.02, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.05.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/039541 2004.11.23

审查员 索翌

(87) PCT申请的公布数据

W02005/053397 EN 2005.06.16

(73) 专利权人 阿奇化工公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 B·B·桑德尔 R·H·杜马斯

P·A·特雷

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51) Int. Cl.

A01N 25/10 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

塑料结构体的抗菌保护

(57) 摘要

公开了一种组合物和提供塑料结构体,例如塑料盖板、铺板、栏杆和面板抗菌保护的方法。该方法包括施加水溶性抗微生物剂到含金属的结构体上,并使可溶的抗微生物剂转化成吸附在该塑料材料的表面上或者多孔结构内的水不溶的金属抗微生物剂盐。不溶抗菌剂从所述塑料结构体的表面上或者从孔隙内缓慢释放提供该塑料结构体抗菌保护。

1. 将杀菌剂的金属盐掺入到挤出或模塑塑料产品的外表面上或者多孔的里面部分内的方法,其特征在于下述步骤:

(a) 在挤出机或模具内,在升高的温度下,挤出或模塑含金属的形成塑料的组合物,以提供含金属的挤出或模塑产品,

(b) 使来自步骤(a)的挤出或模塑的产品与水溶性抗微生物剂的水溶液接触,以便引起水溶性抗微生物剂与在温热的挤出或模塑产品的外表面上或者多孔的里面部分内的至少一部分金属反应或螯合,从而在其表面上和/或在其多孔的里面部分内形成具有抗微生物剂的水不溶性金属盐的抗菌保护的塑料产品;

其中水溶性抗微生物剂选自巯氧吡啶酸、巯氧吡啶钠、巯氧吡啶钾、二硫化巯氧吡啶硫酸镁、2-羟基吡啶 N-氧化物、N-亚硝基-N-环己基羟胺、8-羟基喹啉、硫代氨基甲酸盐、二硫代氨基甲酸盐及其结合;

其中金属选自钙、锌、铁、铜、银、钛、锰及其结合;以及

其中金属以氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硼酸盐、硅酸盐、氯化物、硫酸盐、硬脂酸盐、月桂酸盐或其结合形式存在。

2. 权利要求1的方法,其特征在于基于挤出或模塑的塑料产品的外表面积或者多孔的里面部分,金属以 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ - $20\text{g}/\text{m}^2$ 的用量存在于挤出产品的表面上,和/或多孔的里面部分内。

3. 权利要求1的方法,其特征在于金属是钙,和基于挤出塑料的表面积,钙以 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ - $100\text{g}/\text{m}^2$ 的用量存在于挤出产品的表面上或多孔结构内。

4. 权利要求1的方法,其特征在于金属是锌,和基于塑料结构的表面积,锌以 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ - $20\text{g}/\text{m}^2$ 的用量存在于模塑或挤出产品的表面上或多孔的里面部分内。

5. 权利要求1的方法,其特征在于水不溶性金属抗微生物剂在水中的溶解度为 $0.05\text{mg}/\text{l}$ - $10\text{g}/\text{l}$ 。

6. 权利要求1的方法,其特征在于水不溶性金属抗微生物剂在水中的溶解度为 $0.05\text{mg}/\text{l}$ - $1000\text{mg}/\text{l}$ 。

7. 权利要求1的方法,其特征在于水不溶性金属抗微生物剂在水中的溶解度为 $0.05\text{mg}/\text{l}$ - $100\text{mg}/\text{l}$ 。

8. 权利要求1的方法,其特征在于基于挤出或模塑塑料产品的总表面积,水不溶性金属抗微生物剂的表面浓度为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ - $20\text{g}/\text{m}^2$ 。

9. 权利要求1的方法,其特征在于形成塑料的组合物包括适合于挤出或模塑的未用过的或循环的树脂,其选自未用过的或循环的聚乙烯、聚丙烯、异质同晶聚合物、聚缩醛、聚酰胺、聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚氯乙烯、聚氟乙烯、乙基乙酸乙烯酯共聚物及其结合。

10. 权利要求9的方法,其特征在于聚乙烯是选自低密度聚乙烯、高密度聚乙烯及其结合中的未用过的或循环的聚乙烯。

11. 权利要求1的方法,其特征在于模塑或挤出的塑料产品或形成塑料的组合物另外包括选自碎木屑、木纤维、木粉、木屑、报纸、稻壳、稻草、花生壳、苜蓿、棉花、黄麻及其结合中的至少一种纤维素填料。

12. 权利要求1的方法,其特征在于模塑或挤出的塑料产品或形成塑料的组合物另外

包括选自玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、尼龙和芳族聚酰胺纤维、纤维素纤维及其结合中的增强纤维,从而提供增强的塑料产品。

13. 一种抗菌保护的含金属的塑料结构体,其通过下述步骤产生:使所述金属的至少一部分与水溶性抗微生物剂反应,在该制品的外表面上或者在该制品的多孔的里面部分内形成抗微生物剂的水不溶性金属盐,其中与水溶性抗微生物剂的释放速度相比,所述抗微生物剂中的水不溶性金属盐显示出从制品的表面或者里面部分抗微生物剂的缓慢释放速度;

其中水溶性抗微生物剂选自巯氧吡啶酸、巯氧吡啶钠、巯氧吡啶钾、二硫化巯氧吡啶硫酸镁、2-羟基吡啶 N-氧化物、N-亚硝基-N-环己基羟胺、8-羟基喹啉、硫代氨基甲酸盐、二硫代氨基甲酸盐及其结合;

其中金属选自钙、锌、铁、铜、银、钛、锰及其结合;以及

其中金属以氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硼酸盐、硅酸盐、氯化物、硫酸盐、硬脂酸盐、月桂酸盐或其结合形式存在。

14. 权利要求 13 的塑料结构体,其特征在于基于挤出塑料的表面积,金属以 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ - $20\text{g}/\text{m}^2$ 或更大的用量存在于挤出或模塑产品表面上。

15. 权利要求 13 的塑料结构体,其特征在于金属是钙,和基于挤出塑料的表面积,钙以 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ - $100\text{g}/\text{m}^2$ 的用量存在于挤出产品的表面上或多孔结构内。

16. 权利要求 13 的塑料结构体,其特征在于金属是锌,和基于塑料结构的表面积,锌以 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ - $20\text{g}/\text{m}^2$ 的用量存在于模塑或挤出产品的表面上或多孔的里面部分内。

17. 权利要求 13 的塑料结构体,其特征在于水不溶性金属抗微生物剂在水中的溶解度为 $0.05\text{mg}/\text{l}$ - $10\text{g}/\text{l}$ 的水。

18. 权利要求 13 的塑料结构体,其特征在于水不溶性金属抗微生物剂在水中的溶解度为 $0.05\text{mg}/\text{l}$ - $1000\text{mg}/\text{l}$ 的水。

19. 权利要求 13 的塑料结构体,其特征在于在结构体的表面上,水不溶性金属抗微生物剂在水中的溶解度为 $0.05\text{mg}/\text{l}$ - $100\text{mg}/\text{l}$ 。

20. 权利要求 13 的塑料结构体,其特征在于水不溶性金属抗微生物剂的表面浓度为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ - $20\text{g}/\text{m}^2$ 。

21. 权利要求 13 的塑料结构体,其特征在于塑料包括适合于挤出或模塑的未用过的或循环的树脂。

22. 权利要求 21 的塑料结构体,其特征在于所述树脂为聚乙烯、聚丙烯、异质同晶聚合物、聚缩醛、聚酰胺、聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚氯乙烯、聚氟乙烯、乙基乙酸乙烯酯共聚物及其结合。

23. 权利要求 13 的塑料结构体,它另外含有选自碎木屑、木纤维、木粉、木屑、报纸、稻壳、稻草、花生壳、苜蓿、棉花、黄麻及其结合中的至少一种纤维素填料。

24. 权利要求 13 的塑料结构体,其特征在于塑料包括选自聚酯、聚丙烯酸酯及其结合中的适合于模塑的未用过的或循环的树脂。

25. 权利要求 13 的塑料结构体,它另外包括选自玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、尼龙和芳族聚酰胺纤维、纤维素纤维及其结合中的增强纤维,从而提供增强的塑料结构体。

塑料结构体的抗菌保护

发明领域

[0001] 本发明一般地涉及提供挤出或模塑塑料结构体例如塑料盖板、铺板和栏杆以及纤维增强的面板抗菌保护的组合物和方法。该方法包括将一种或多种水溶性抗微生物剂如巯氧吡啶、2-羟基吡啶 N-氧化物、8-羟基喹啉、N-亚硝基-N-环己基羟胺、硫代氨基甲酸和二硫代氨基甲酸的钠和钾盐施涂到含金属的结构体上,并使可溶的抗微生物剂转化成吸附在该结构体表面上或者其孔隙内的水不溶的抗微生物剂盐或配合物。

[0002] 发明背景

[0003] 近年来,在使用塑料和塑料复合材料作为木材替代品用于各种各样的建筑产品应用中的进展快速。例如,纤维素材料(例如,木粉)和聚合物,例如聚乙烯、聚丙烯、异质同晶聚合物、聚缩醛、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯和聚氨酯的混合物当挤出时提供木材的良好替代品用于盖板、栏杆、仪表板和其它建筑产品用途。除了塑料树脂和任选的纤维素材料以外,形成塑料的组合物典型地还含有任选的添加剂,例如填料和润滑剂。许多填料、颜料和润滑剂添加剂,以及其它功能添加剂含有诸如钙、锌、铁、铜、银、钛、锰之类的金属或其结合。木粉/塑料复合材料典型地提供良好的耐久性,和其它吸引人的特征,例如低的维护成本,这是因为木粉组分封闭在耐水的塑料材料内,从而降低了木材组分腐烂的倾向。尽管相对于未处理的木材,腐烂和损失结构强度的倾向大大地下降,但仍倾向于出现暗斑,这是由于在复合结构体的表面上微生物生长(例如真菌或藻类)所致。

[0004] 举例来说,美国专利 5866264 公开了由纤维素纤维聚合物复合材料制造的挤出的合成木材。

[0005] 作为另一例子,纤维增强的塑料(FRP)广泛用于许多消费产品中,以提供具有所需表面外观的坚固塑料结构体。例如,将 FRP 掺入到在家庭、宾馆、医院、饭店和其中这种产品连续暴露于水和各种化学品下的其它民用或商用环境中使用的浴缸、水池和洗涤水槽内。在另一实例中,将 FRP 掺入到在汽车和娱乐车辆中使用的面板内以及掺入到海洋船只,例如商用和娱乐渔船的外壳、桌子和内部中。可采用聚酯树脂,例如聚甲基丙烯酸酯或聚丙烯酸酯制造 FRP,以提供具有拉伸强度、冲击强度、耐热性、耐化学性和高质量表面涂层的复合材料。这些是所需的物理和机械特征,从而使得这些产品适合于在宽范围的各种环境中使用。

[0006] 与应用无关的是,这些塑料产品的表面典型地在制造、储存、分配过程中暴露于环境内存在的细菌、真菌和微生物下。一些应用,例如用于浴室、厨房、医院等的浴缸和水池尤其与病原体的形成和繁殖有关。在环境中存在湿度或湿气使得病原体易于生长和繁殖。同样,在海洋应用,例如轮船中使用这些塑料产品提供在盐水和淡水环境下的暴露,这种环境是藻类以及水生病原体,其中包括海藻、真菌和细菌生长的天堂。这些细菌、真菌和其它病原体可在塑料产品的表面上生长并繁殖,和随着时间流逝可累积严重程度的微生物污染。

[0007] 迄今为止,将抗菌剂掺入到塑料和塑料复合材料内的方法典型地牵涉在挤出之前,将其共混到塑料前体内,以提供含抗菌剂的塑料。使用这一方法时,混合抗菌剂,例如异噻唑啉酮、三氯森、10,10'-氧基双苯氧基肼、银化合物。硼酸锌或巯氧吡啶锌与树脂或树

脂和木粉的混合物,并挤出。由于使用这一方法处理整批形成塑料的组合物,因此它消耗相对大量的抗菌材料,即使通常仅仅塑料产品的表面受到真菌进攻。在其中基于形成塑料的组合物的重量,使用大于或等于 10% 的抗微生物剂的情况下,可产生表面缺陷,和在较高的浓度下,产品的尺寸强度可能受到负面影响。此外,在挤出机中有机抗菌剂暴露于升高的温度下(典型地 1-5 分钟的时间段)使抗菌剂经历可能引起变色、分解和损失效率的热历史。

[0008] 作为挤出的替代方法,合适地通过模塑生产一些塑料产品。美国专利 5919554 公开了形成具有聚酯组合物的含聚酯的 FRP 复合材料的多步方法,该方法包括下述步骤:(a) 选择抗菌剂和与聚酯树脂组合物相容的增溶剂载体体系,(b) 结合该增溶剂与所选择的抗菌剂,(c) 将抗菌剂掺入到聚酯树脂组合物内,(d) 在模具内沉积聚酯树脂和高模量纤维,和(e) 固化含有高模量纤维的聚酯树脂。抗菌剂(它是氯化苯酚)因此掺入到含 FRP 复合材料的聚合物材料内。所得复合结构体据说显示出控制的迁移经过聚合物材料并到达 FRP 复合材料的表面上。对于抗菌剂来说,使用增溶剂的一个缺点是需要随后除去溶剂以及额外的工艺物流,和与溶剂弃置有关的环境危险与花费。

[0009] 在美国专利 6149927 中公开了塑料的抗菌处理的再一方法。'927 专利公开了一种固体组合物,其包括氢氧化锌和杀虫化合物,例如巯氧吡啶钠或巯氧吡啶锌,其中一旦该固体组合物被加入到待保护的场所中,则据说该组合物提供杀虫化合物的控制释放。遗憾的是,这种固体组合物必须掺入到要求抗菌保护的整批材料内或者加入到然后将施涂于表面上的油漆或其它涂料内。在前一情况下,有机抗微生物剂在挤出或模塑过程中仍经历热分解。在后一情况下,必须配制抗菌涂料并施涂到所制造的塑料表面上。进一步的缺点是在可施涂抗菌涂料之前,该表面要求预先加工。

[0010] 在塑料工业中仍需要在没有添加抗微生物剂到塑料前体内或者施涂含有抗菌组合物的配制涂料的情况下,将抗菌组合物掺入到塑料产品的表面上和多孔结构体内的方法。一旦掺入到塑料产品的表面上和多孔结构内,则紧跟在挤出或模塑之后和在储存、分配和使用该产品过程中,抗菌剂应当显示出控制释放和充足的效率以保护产品。本发明提供一种方式满足这些需求。

[0011] 发明概述

[0012] 一方面,本发明涉及将抗微生物剂的不溶金属盐或配合物掺入到挤出塑料产品的表面或者多孔结构内的方法,该方法包括下述步骤:

[0013] (a) 在挤出机内,在升高的温度下,挤出含金属的形成塑料的组合物,以提供含金属的挤出产品,

[0014] (b) 使挤出(最好是新挤出的)的产品与水溶性抗微生物剂的水溶液接触,以使得水溶性抗微生物剂与在温热产品内的至少一部分金属反应或螯合,从而形成在多孔结构或其表面上具有抗微生物剂的水不溶性金属盐或配合物的抗菌保护的塑料产品。形成不溶性金属盐的水溶性抗微生物剂的实例是二巯氧吡啶硫酸镁;巯氧吡啶、2-羟基吡啶 N-氧化物、N-亚硝基-N-环己基羟胺、8-羟基喹啉、硫代氨基甲酸和二硫代氨基甲酸的钠和钾盐。所述抗微生物剂的钙、锌、铜和铁的配合物通常特征在于溶解度范围为 0.05mg/l-10g/l,或小于或等于 1wt%。

[0015] 另一方面,本发明涉及将抗微生物剂的金属盐或配合物掺入到含金属的模塑塑料产品的表面上或者多孔结构内的方法。该方法包括使模塑的塑料产品与水溶性抗微生物剂

的水溶液接触,以便引起水溶性抗微生物剂与模塑塑料产品内的至少一部分金属反应或螯合,从而形成在其表面或多孔结构内具有抗微生物剂的水不溶性金属盐的抗菌保护的模塑塑料产品。形成不溶性金属盐和配合物的水溶性抗微生物剂的实例是二巯氧吡啶硫酸镁;巯氧吡啶(pyriithione)、2-羟基吡啶 N-氧化物、N-亚硝基-N-环己基羟胺、8-羟基喹啉、硫代氨基甲酸和二硫代氨基甲酸的钠和钾盐。所述抗微生物剂的钙、锌、铜和铁的配合物通常特征在于溶解度范围为 0.05mg/l-10g/l,或小于或等于 1wt%。

[0016] 一旦阅读了本发明的下述详细说明,这些和其它方面将变得显而易见。

[0017] 发明详述

[0018] 现已令人惊奇地发现,根据本发明,塑料产品和形成塑料的组合物合适地与在抗菌剂水溶液内的水溶性抗菌剂,例如巯氧吡啶钠接触。水溶性抗菌剂通过与在塑料产品的外表面上和/或内部的多孔部分内存在的金属离子螯合,从而合适地转化成水不溶性抗菌剂(例如,巯氧吡啶锌)。所得抗菌剂的水不溶性金属盐(或配合物)(例如巯氧吡啶锌)显示出从塑料产品中缓慢释放,从而紧跟着在挤出或模塑之后,和在储存、分配和使用过程中,提供塑料材料抗菌保护。所得含抗菌剂的塑料产品抵抗损害表面的微生物,例如真菌、细菌和藻类的生长,同时使得能使用相对低含量的抗菌剂组分,优选基于塑料产品的表面积,介于 0.01g/m² 至 20g/m² 的活性成分。这一低的使用含量范围提供成本有效的抗菌处理,这种处理不需要在整个塑料中掺入抗菌剂(所谓抗菌剂的“整批使用”),并降低当使用水溶性抗菌剂保护塑料时,可能发生的抗菌剂非所需地损失到环境中的危险。

[0019] 此处所使用的术语“水不溶性”是指在水中的溶解度范围为约 0.05mg-约 10g/l,优选约 0.05mg-约 1000mg/l,最优选约 0.05mg-约 100mg/l 的抗微生物剂。例举的水不溶性抗微生物剂的实例是巯氧吡啶锌(水中溶解度为 6mg/l)和巯氧吡啶铜(水中溶解度为 0.1mg/l)。相反,“水溶性”抗微生物剂具有较高的水中溶解度。作为例举,巯氧吡啶钠在水中的溶解度为 450g/l。

[0020] 通过本发明提供的抗菌保护利用下述事实:形成塑料的组合物,和塑料产品典型地含有将与水溶性抗微生物剂,例如巯氧吡啶酸、巯氧吡啶钠或钾、二巯氧吡啶硫酸镁,2-羟基吡啶 N-氧化物、N-亚硝基-N-环己基羟胺、8-羟基喹啉、硫代氨基甲酸和二硫代氨基甲酸的酸形式和钠或钾盐及其结合反应,与其键合(bind)或类似地与其螯合的金属。有时借助填料和/或颜料,或借助功能添加剂,例如润滑剂,或者借助无机抗微生物剂或增强剂,将金属掺入到形成塑料的组合物内。或者,金属可作为循环塑料组分的一部分存在。典型的金属包括钙、锌、铁、铜、银、钛、锰及其结合。这些金属典型地以金属盐,例如硬脂酸盐、月桂酸盐、硼酸盐、碳酸盐、硅酸盐、氯化物、硫酸盐及其结合形式存在于塑料内或表面上。或者,金属可以以元素形式或者以氧化物或氢氧化物形式存在。优选的金属是锌和钙,和例举的盐包括单独或其它金属盐结合的硬脂酸锌、月桂酸锌、氧化锌、硼酸锌、碳酸锌、碳酸钙、硼酸钙、氧化铁、氧化铜及其结合。优选地,基于塑料组合物的重量,金属盐以约 0.01%-约 20%或更大的用量和以足够的浓度存在于形成塑料的组合物或塑料产品内,以提供约 0.01g/m²-约 20g/m² 或更大的表面金属浓度。

[0021] 通过常规的工序,例如喷雾、浸涂、浸润、浸渍等等,将水溶性抗微生物剂,例如巯氧吡啶,合适地掺入到塑料产品的表面上。

[0022] 若使用挤出制造塑料产品,则挤出的产品优选浸渍在含有水溶性抗微生物剂,例

如巯氧吡啶,或其与另一水溶性抗菌剂的结合的浴内。挤出制品在该浴内的停留时间合适地介于 1 至 10 分钟左右。较短的停留时间可要求在该浴内较高的抗微生物剂浓度。优选在水溶性抗微生物剂溶液存在下进行可能需要的额外的表面处理,例如梳理或切割塑料表面。

[0023] 若使用模塑产生塑料产品的话,则在模塑操作之中或之后,使形成塑料的组合物合适地与水溶性抗微生物剂接触。

[0024] 在水溶性抗微生物剂与合适的金属在塑料表面上反应或螯合之后,在塑料产品的外表面上或者在多孔结构内形成抗微生物剂的金属盐,例如巯氧吡啶锌、巯氧吡啶铜、巯氧吡啶铁、巯氧吡啶钙、巯氧吡啶银、巯氧吡啶钛、巯氧吡啶锰、羟基喹啉锌或铜、二甲基二硫代氨基甲酸锌、N-亚硝基-N-环己基羟胺铜或其结合。一旦掺入到塑料产品内或其上,则紧跟着在挤出或模塑之后和在储存、分配和使用该产品的过程中,抗微生物剂中的抗菌的金属盐通过缓慢释放抗微生物剂,保护塑料产品以免微生物污染。

[0025] 形成塑料的组合物合适地包括树脂,例如聚乙烯(例如,低密度聚乙烯(“LDPE”)或高密度聚乙烯(“HDPE”))、聚丙烯、异质同晶聚合物、聚缩醛、聚酰胺、聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(“ABS”)、聚氯乙烯、乙基乙酸乙烯酯共聚物及其结合。塑料树脂可以是未用过的树脂或循环材料,或其结合。基于形成塑料的组合物的总重量,树脂的总量优选包括约 10%至约 90%。

[0026] 形成塑料的组合物合适地含有任选的添加剂,例如填料。合适的填料包括碎木屑、木纤维、木粉、木屑或其它木材产品。其它纤维素材料,例如报纸、稻壳、稻草、花生壳、苜蓿(alfalfa)、棉花、黄麻及其结合合适地用作填料。形成塑料的组合物中的其它任选的组分包括增强添加剂,例如玻璃或碳纤维。若使用的话,则基于形成塑料的组合物的总重量,合适地以 10% - 约 90wt%的总量使用填料或增强剂。可视需要基于形成塑料的组合物的总重量,合适地以约 0.1%至约 10%的总量使用其它添加剂,例如发泡剂、润滑剂、热稳定剂、石蜡、滑石、发泡催化剂(kicker)、颜料、肥皂、抗氧化剂、交联剂及其结合。

[0027] 润滑剂的实例包括硬脂酸锌、硬脂酸钙和石蜡,及其结合。为了挤出形成塑料的组合物,视需要合适地使用挤出助剂,例如促进剂、抑制剂、加强剂、相容剂、发泡剂及其结合。

[0028] 通过下述实施例进一步阐述本发明。除非另有说明,“份”和“%”分别是“重量份”和“重量百分数”。

[0029] 尽管以上参考本发明的具体实施方案描述了本发明,但显而易见的是,可在没有脱离此处披露的本发明的概念的情况下,作出许多变化、改性和改变。因此,拟包括落在所附权利要求的精神和宽的范围内的所有这种变化、改性和改变。

[0030] 下述实施例拟阐述,决不限制本发明的范围。

[0031] 实施例 1

[0032] A 部分 - 样品的制备

[0033] 加热含橡树粉、聚乙烯树脂、填料和 2.5%硬脂酸锌的复合材料到挤出温度,然后在含有 2%巯氧吡啶钠的冷却浴内冷却 2 分钟的时间段。从处理浴中取出该制品,并用水漂洗,以除去任何没有附着的巯氧吡啶钠。在完全冷却到室温之后,在 65°C 烘箱内干燥该样品(样品 A)到恒重,并提供用于微生物挑战。

[0034] 使用上述方法,但使用含有 0.8%巯氧吡啶钠的冷却浴,制备样品 B。

[0035] 使用上述方法,但使用含有 0.4% 巯氧吡啶钠的冷却浴,制备样品 C。

[0036] 使用上述方法,但使用含有 0.2% 巯氧吡啶钠的冷却浴,制备样品 D。

[0037] 使用上述方法,但使用仅仅含有水和不含巯氧吡啶钠的冷却浴,制备样品 E。

[0038] B 部分 - 使用微生物挑战测试样品

[0039] 将从污染的盖板上分离的 7 株真菌喷洒在上述样品上。培养该样品 4 周并不时地检测真菌的生长。样品 E 在培养 4 天之后显示出肉眼容易可见的生长。样品 B-D 在 1 周之后通过显微镜检查时,开始显示出痕量的生长。样品 A 当在第 2 周时在显微镜下检查时显示出生长,但没有肉眼可见的生长。在第 4 周末,样品 A-D 容易与样品 E 相区分,其中后者显示出严重的微生物生长。

[0040] 实施例 2

[0041] A 部分 - 样品的制备

[0042] 加热含橡胶粉、聚乙烯树脂、填料和作为润滑剂的 2.5% 硬脂酸锌的 4 种复合材料到挤出温度。在含有 1.9% 巯氧吡啶钠的冷却浴内冷却其中 2 个样品 5 分钟的时间段,同时其余 2 个样品在含有 0.19% 巯氧吡啶钠的浴内也冷却 5 分钟的时间段。从处理浴中取出该制品,并用水漂洗,以除去任何没有附着的巯氧吡啶钠。在完全冷却到室温之后,干燥该样品到恒重。

[0043] B 部分 - 使用表面分析和 HPLC 分析的样品表征

[0044] 在与复合材料接触之前和之后,通过 HPLC 分析测定在 0.19% 和 1.9% 冷却浴内的巯氧吡啶钠浓度。通过差值计算巯氧吡啶的表面掺入度,并除以样品的表面积,得到巯氧吡啶锌的表面覆盖率 (g/m^2)。

[0045]

试验	起始浴 NaPT 浓度, %	最终浴 NaPT 浓度, %	表面覆盖率 ZnPT g/m^2
1	0.19	0.12	10.8
2	0.19	0.11	11.5
1	1.90	1.69	2.1
2	1.90	1.52	12.3

[0046] 浸渍的复合材料另外通过表面分析技术 (ESCA) 表征,并与没有浸渍过的复合材料的对照样品比较。尽管在对照样品表面上没有检测到硫,但 ESCA 证明在接触过冷却浴的样品表面上存在硫。巯氧吡啶中的硫在此情况下起到特征标记的作用,并清楚地证明巯氧吡啶掺入到表面上。通过这一方法,测定巯氧吡啶锌的表面浓度为 1-2wt%。这一表面浓度在通过常规配制的抗菌涂层提供的范围内,取决于应用领域,所述范围典型地为约 0.1% - 约 15% 的抗微生物剂。

[0047] 表面浓度 (wt%)

[0048]

	未浸渍的对照样品	0.19%试验 1	0.19%试验 2	1.90%试验 1	1.90%试验 2
N	1.2	2.8	3.7	3.2	2.5
Zn	2.5	1.0	1.0	1.0	1.0
S	0	0.25	0.5	0.25	0.5
ZnPT	0	1	2	1	2