



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1729318 B

(45) 授权公告日 2011.04.13

(21) 申请号 200380106967.8

(22) 申请日 2003.11.05

(30) 优先权数据

02/14007 2002.11.08 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.06.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2003/003298 2003.11.05

(87) PCT申请的公布数据

WO2004/044284 FR 2004.05.27

(73) 专利权人 罗迪亚尼尔公司

地址 法国布洛涅 - 比扬古

(72) 发明人 T · 沙博诺 S · 罗沙

(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 王杰

(51) Int. Cl.

D01F 1/10 (2006.01)

D01F 6/60 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 9967451 A, 1999.12.29, 见说明书第 4 页
第 25-31 行, 第 6 页第 6-37 行, 实施例 2.

US 5180585 A, 1993.01.19, 见权利要求 1, 说
明书第 9 栏第 31-43 行.

审查员 刘丹

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

具有抗细菌和抗真菌活性的制品

(57) 摘要

本发明涉及包含硫化锌而具有抗细菌和抗真菌活性的制品。本发明的纱、纤维、丝和制品尤其可用于制造任何容易接触到细菌和 / 或真菌的产品, 例如服装、毯子、窗帘、床上用品和医用纺织品材料。本发明还涉及硫化锌用于生产具有抗细菌和抗真菌性能的纱、纤维、丝和 / 或制品的用途。

1. 聚合物基体中的颗粒形式的硫化锌在制备具有抗细菌和真菌性能的纱、纤维、丝或至少由具有抗细菌和真菌性能的纱、纤维和 / 或丝得到的制品中的应用, 所述颗粒形式的硫化锌不包含无机涂层。

2. 权利要求 1 的应用, 其特征在于, 相对于要用来形成纱、纤维、丝或制品的组合物的总重量, 硫化锌的重量比例为 0.01% -10%。

3. 权利要求 1 或 2 的应用, 其特征在于, 相对于要用来形成纱、纤维、丝或制品的组合物的总重量, 硫化锌的重量比例为 0.2% -5%。

4. 权利要求 1 或 2 的应用, 其特征在于, 聚合物基体是热塑性基体。

5. 权利要求 3 的应用, 其特征在于, 聚合物基体是热塑性基体。

6. 权利要求 1 或 2 的应用, 其特征在于, 聚合物基体包括至少一种选自以下的热塑性聚合物: 聚酰胺, 聚酯; 聚烯烃; PVC; 它们的共聚物和共混物。

7. 权利要求 3 的应用, 其特征在于, 聚合物基体包括至少一种选自以下的热塑性聚合物: 聚酰胺, 聚酯; 聚烯烃; PVC; 它们的共聚物和共混物。

8. 权利要求 4 的应用, 其特征在于, 热塑性基体包括至少一种选自以下的热塑性聚合物: 聚酰胺, 聚酯; 聚烯烃; PVC; 它们的共聚物和共混物。

9. 权利要求 5 的应用, 其特征在于, 热塑性基体包括至少一种选自以下的热塑性聚合物: 聚酰胺, 聚酯; 聚烯烃; PVC; 它们的共聚物和共混物。

10. 权利要求 1 或 2 的应用, 其特征在于, 聚合物基体包括至少一种选自以下的聚酰胺: 聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 4、聚酰胺 4-6、6-10、6-12、6-36 和 12-12; 它们的共聚物和共混物。

11. 权利要求 3 的应用, 其特征在于, 聚合物基体包括至少一种选自以下的聚酰胺: 聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 4、聚酰胺 4-6、6-10、6-12、6-36 和 12-12; 它们的共聚物和共混物。

12. 权利要求 4 的应用, 其特征在于, 热塑性基体包括至少一种选自以下的聚酰胺: 聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 4、聚酰胺 4-6、6-10、6-12、6-36 和 12-12; 它们的共聚物和共混物。

13. 权利要求 5 的应用, 其特征在于, 热塑性基体包括至少一种选自以下的聚酰胺: 聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 4、聚酰胺 4-6、6-10、6-12、6-36 和 12-12; 它们的共聚物和共混物。

14. 权利要求 6 的应用, 其特征在于, 热塑性基体包括至少一种选自以下的聚酰胺: 聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 4、聚酰胺 4-6、6-10、6-12、6-36 和 12-12; 它们的共聚物和共混物。

15. 权利要求 7 的应用, 其特征在于, 热塑性基体包括至少一种选自以下的聚酰胺: 聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 4、聚酰胺 4-6、6-10、6-12、6-36 和 12-12; 它们的共聚物和共混物。

16. 权利要求 8 的应用, 其特征在于, 热塑性基体包括至少一种选自以下的聚酰胺: 聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 4、聚酰胺 4-6、6-10、6-12、6-36 和 12-12; 它们的共聚物和共混物。

17. 权利要求 9 的应用, 其特征在于, 热塑性基体包括至少一种选自以下的聚酰胺:

聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 4、聚酰胺 4-6、6-10、6-12、6-36 和 12-12 ; 它们的共聚物和共混物。

18. 权利要求 1 或 2 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
19. 权利要求 3 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
20. 权利要求 4 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
21. 权利要求 5 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
22. 权利要求 6 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
23. 权利要求 7 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
24. 权利要求 8 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
25. 权利要求 9 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
26. 权利要求 10 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
27. 权利要求 11 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
28. 权利要求 12 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
29. 权利要求 13 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
30. 权利要求 14 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
31. 权利要求 15 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
32. 权利要求 16 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。
33. 权利要求 17 的应用, 其特征在于, 硫化锌是用有机化合物涂覆和 / 或包封的颗粒形式。

具有抗细菌和抗真菌活性的制品

[0001] 本发明涉及包含硫化锌而具有抗细菌和抗真菌活性的制品。本发明的纱、纤维、丝和制品尤其可用于制造任何容易接触到细菌和 / 或真菌的产品, 例如服装、毛毯、窗帘、床上用品和医用纺织品材料。本发明还涉及硫化锌用于生产具有抗细菌和抗真菌性能的纱、纤维、丝和 / 或制品的用途。

[0002] 在众多的应用领域例如纺织品领域中, 为了使人类预防疾病并避免产生不愉快的气味, 人们正设法抑制细菌和真菌的滋生。例如, 在医疗部门, 同样非常重要是防止细菌和真菌在操作工具、建筑材料和服装上生长。

[0003] 长久以来许多具有杀生物性能的试剂已为人们所共知并且应用于各个方面。在这些试剂当中, 基于银、铜或锌之类金属的组分、基于季铵的组分或基于有机物的组分例如三氯生, 通常是最广为人知的。

[0004] 为了使纺织品表面获得杀生物性能, 已开发出大量包含生物活性化合物的整理剂。但是, 这些整理剂的坚牢度总是很有限, 并且经过一次或多次洗涤之后其作用就消失了。因而多数情况下更为有利的是将有效成分直接引入需要拥有生物活性的制品中。

[0005] 已知许多市售的抗细菌和抗真菌剂。不过, 这些试剂不能被引入到聚合物基体中, 因为它们无法承受这些聚合物基体的成型温度, 而且在这样的温度下它们会发生转变或者与基体产生相互作用。

[0006] 人们仍在寻找新型、廉价且易于应用在以聚合物基体为基础的制品中的抗细菌和抗真菌剂。

[0007] 本申请人已经探明, 在其聚合物基体中包含硫化锌 (ZnS) 的纱、纤维、丝和 / 或诸如薄膜之类的制品具有优异的抗细菌和抗真菌性能。这些抗微生物性能是通过向聚合物基体加入硫化锌作为无机填料而带来的。

[0008] 硫化锌很容易分散在聚合物基体中, 由此使得该化合物能够均匀分布在纱、纤维、丝和 / 或制品中。与现有技术中已知用作抗微生物剂的许多基于金属的颗粒不同, 硫化锌在聚合物基体内不会发生聚集。

[0009] 通过扩散和迁移作用, 硫化锌和 / 或锌形式的有效成分被释放在纱、纤维、丝和 / 或制品的表面, 并与包含细菌和真菌的环境接触, 从而获得更为长久的抗细菌和抗真菌活性。洗涤纱、纤维和 / 或丝时, 少量有效成分被从表面除去。然而, 聚合物基体中的有效成分从核心至纱、纤维、丝和 / 或制品表面的扩散作用使得抗细菌和抗真菌活性能够保持恒定。因而尽管洗涤了纱、纤维、丝和 / 或制品, 这种活性仍得以长久保持。

[0010] 硫化锌还有一个优点是能够承受热塑性基体的成型温度。因此硫化锌在这样的温度下不会发生变化或变性。

[0011] 此外, 硫化锌是惰性的, 不会与聚合物基体发生反应, 因而不会导致纱、纤维、丝和 / 或制品发生降解、着色或变黄的问题, 这一点与现有技术的抗微生物剂例如氧化锌 (ZnO) 或银 (Ag) 有所不同。而且, 包含硫化锌的纱、纤维、丝和 / 或制品不具有磨蚀性。

[0012] 在成本、易于使用和容易引入聚合物基体例如热塑性基体方面，硫化锌也能够满足所希望的性能。硫化锌还有一个优点在于它是一种良好的消光剂。

[0013] 术语“抗细菌”是指意欲抑制、减少或消除环境中所存在的细菌的作用。术语“细菌”是指真细菌和古细菌。真细菌包括硬壁细菌、薄壁细菌和 *termicutes*。薄壁细菌包括革兰氏阴性菌，诸如肠杆菌科，例如克氏杆菌属（诸如肺炎杆菌）和埃希氏杆菌属（诸如大肠杆菌）。硬壁细菌包括革兰氏阳性菌，诸如细球菌科，例如葡萄球菌（诸如金黄色葡萄球菌）和包括杆状菌（芽孢杆菌科）在内的形成内生孢子的棒条体，例如环状芽孢杆菌。所有这些参考物均在 Bergey 的系统细菌学手册（Manual of Systematic Bacteriology, Williams & Wilkens 出版，第一版，1-4 卷（1984））中述及。

[0014] 术语“抗真菌”是指意欲抑制、减少或消除环境中所存在的真菌（霉菌）的作用。术语霉菌包括 *Amastigomycota*，例如包括半知菌纲在内的半知菌亚门。半知菌纲包括曲霉菌属（黑曲霉）和念珠菌属（白色念珠菌）。

[0015] 术语“环境”是指任何包含至少细菌和 / 或真菌的介质。该环境可以是液态或气态，优选为空气。术语“减少”是指与引入包含硫化锌的纱之前环境中所存在的数量相比，降低环境中所存在的细菌和 / 或真菌的数量。术语“减少”也表示随着时间的流逝降低环境中新细菌和 / 或新真菌的生长速率。术语“减少”还用来表示降低细菌和 / 或真菌的繁殖率。术语“消除”是指从环境中除去大部分的细菌和 / 或真菌，也即杀死环境中所存在的细菌和 / 或真菌或者使它们处于非活动态。术语“消除”还用来表示阻止新细菌和 / 或新真菌的生长。

[0016] 本发明还涉及聚合物基体中的硫化锌用于制造具有抗细菌和抗真菌性能的纱、纤维、丝和 / 或制品的用途。硫化锌在其中起到抗细菌和抗真菌剂的作用。

[0017] 本发明第一个主题是包含聚合物基体和硫化锌的具有抗细菌和抗真菌性能的纱、纤维和 / 或丝。

[0018] 聚合物基体中硫化锌的存在可以通过本领域技术人员周知的各种各样的方法来测定，例如利用 X- 射线荧光光谱法进行元素锌和硫的直接定性分析；之后任选地，在进行硫酸矿化作用之后利用原子光谱法进行元素锌的定量元素分析，以便由此推导出硫化锌的含量。还可以通过微量分析定量测定元素硫和 / 或将聚合物基体溶解在溶剂中，滤掉添加剂并借助 X- 射线衍射进行分析。

[0019] 相对于意欲用来制成纱、纤维和 / 或丝的组物的总重量而言，硫化锌的重量比例可以是 0.01 % -10 %，优选 0.1 % -7 %，甚至更优选 0.2 % -5 %，并且特别是 0.3 % -3 %。硫化锌在纱、纤维和 / 或丝中的用量可以根据不同标准而变化，例如消光水平、配方、聚合物类型、引入方法、应用方法、有害生物体的本性和环境。

[0020] 作为构成聚合物基体的聚合物的实例，可以提及的是：聚内酯，例如聚（新戊内酯）、聚（己内酯）和相同系列的聚合物；通过二异氰酸酯与线性长链二醇之间的反应而得到的聚氨酯，二异氰酸酯例如 1, 5- 萘二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、2, 4- 甲苯二异氰酸酯、4, 4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、3, 3'- 二甲基-4, 4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、3, 3'- 二甲基-4, 4'- 联苯二异氰酸酯、4, 4'- 二苯基异丙基二异氰酸酯、3, 3'- 二甲基-4, 4'- 二苯基二异氰酸酯、3, 3'- 二甲基-4, 4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、3, 3'- 二甲氧基-4, 4'- 联苯二异氰

酸酯、联甲氧基苯胺二异氰酸酯、甲苯胺二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4, 4' - 二异氰酸二苯基甲烷和相同系列的化合物, 线性长链二醇例如聚(己二酸四亚甲基酯)、聚(己二酸亚乙基酯)、聚(己二酸 1, 4-亚丁基酯)、聚(丁二酸亚乙基酯)、聚(丁二酸 2, 3-亚丁基酯)、聚醚二醇和相同系列的化合物; 聚碳酸酯, 例如聚[甲烷双(4-苯基)碳酸酯]、聚[1, 1-醚双(4-苯基)碳酸酯]、聚[二苯基甲烷双(4-苯基)碳酸酯]、聚[1, 1-环己烷-双(4-苯基)碳酸酯]和相同系列的聚合物; 聚砜; 聚醚; 聚酮; 聚酰胺, 例如聚(4-氨基丁酸)、聚(己二酰己二胺)、聚(ϵ -己内酰胺)、聚(6-氨基己酸)、聚(间亚二甲苯基己二酰二胺)、聚(对亚二甲苯基癸二酰胺)、聚(2, 2, 2-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺)、聚(间亚苯基间苯二甲酰胺)、聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)和相同系列的聚合物; 聚酯, 例如聚(壬二酸亚乙酯)、聚(1, 5-萘二甲酸亚乙酯)、聚(对苯二甲酸 1, 4-环己烷二亚甲酯)、聚(羟苯甲酸亚乙酯)、聚(对羟基苯甲酸酯)、聚(对苯二甲酸 1, 4-亚环己基二亚甲酯)、聚(对苯二甲酸 1, 4-亚环己基二亚甲酯)、聚对苯二甲酸亚乙酯、聚对苯二甲酸亚丁酯和相同系列的聚合物; 聚(氧化亚芳基), 例如聚(2, 6-二甲基-1, 4-亚苯基氧)、聚(2, 6-二苯基-1, 4-亚苯基氧)和相同系列的聚合物; 聚(亚芳基硫醚), 例如聚(亚苯基硫醚)和相同系列的聚合物; 聚醚酰亚胺; 乙烯基聚合物和它们的共聚物, 例如聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯; 聚乙烯醇缩丁醛、聚偏 1, 1-二氯乙烯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物以及相同系列的聚合物; 丙烯酸类聚合物、聚丙烯酸酯和其共聚物, 例如聚丙烯酸乙酯、聚(丙烯酸正丁酯)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚(甲基丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸正丙酯)、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚(丙烯酸)、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/乙醇共聚物、丙烯腈共聚物、甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯共聚物、ABS 和相同系列的聚合物; 聚烯烃, 例如低密度聚(乙烯)、聚(丙烯)、低密度氯化聚(乙烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(乙烯)、聚(苯乙烯)和相同系列的聚合物; 离聚物; 聚(表氯醇); 聚(氨酯)诸如二醇与多异氰酸酯的聚合产物, 二醇例如丙三醇、三羟甲基丙烷、1, 2, 6-己三醇、山梨糖醇、季戊四醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇和同系列的化合物, 多异氰酸酯例如 2, 4-甲苯二异氰酸酯、2, 6-甲苯二异氰酸酯、4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1, 6-六亚甲基二异氰酸酯、4, 4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和同系列的化合物; 以及聚砜, 诸如 2, 2-双(4-羟苯基)丙烷的钠盐与 4, 4'-二氯-二苯基砜的反应产物; 呋喃树脂, 例如聚(呋喃); 纤维素-酯塑料, 例如醋酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、丙酸纤维素和相同系列的聚合物; 硅氧烷, 例如聚(二甲基硅氧烷)、聚(二甲基硅氧烷-共-苯基甲基硅氧烷)和相同系列的聚合物; 至少两种上述聚合物形成的共混物。

[0021] 还可以提及的其他聚合物基体是, 例如, 粘胶、纤维素和醋酸纤维素; 聚酰胺酰亚胺或聚酰亚胺; 胶乳, 诸如丙烯酸类和氨基甲酸酯类胶乳。

[0022] 本发明的聚合物基体还可以是用于粘合剂的聚合物类型, 例如塑料溶胶醋酸乙烯酯的共聚物、丙烯酸类胶乳、氨基甲酸酯类胶乳和塑料溶胶 PVC。

[0023] 聚合物基体优选为热塑性基体。

[0024] 优选地, 本发明的纱、纤维和/或丝包括由热塑性聚合物构成的热塑性基体, 该热塑性聚合物选自以下: 聚酰胺; 聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二

甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚对苯二甲酸亚丙基酯 (PTT)；聚烯烃例如聚丙烯、聚乙烯；聚偏 1, 1- 二氯乙烯 (PVC)，以及它们的共聚物和共混物。

[0025] 优选地，热塑性基体包括至少一种选自以下的聚酰胺：聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 4、聚酰胺 4-6、6-10、6-12、6-36 和 12-12，以及它们的共聚物和共混物，例如聚酰胺 6 和聚酰胺 6, 6 的共混物。也可以使用不同类型的芳族聚酰胺。

[0026] 按照本发明的一个具体变换方式，热塑性基体是包含星形或 H 形大分子链的聚合物，必要时还包含线形大分子链。包含这种星形或 H 形大分子链的聚合物例如描述在文献 FR2743077、FR2779730、US5959069、EP0632703、EP0682057 和 EP0832149 中。

[0027] 本发明的热塑性基体还可以是无规树枝状聚合物类型，优选为拥有无规树枝状结构的共聚酰胺。这些无规树枝状结构的共聚酰胺和制备它们的方法具体描述于文献 WO99/03909 中。本发明的热塑性基体还可以是包含线形热塑性聚合物和如上所述星形、H 形和 / 或树枝状热塑性聚合物的组合物。本发明的热塑性基体也可以包含文献 WO00/68298 中所述的高度支化类型的共聚酰胺。本发明的热塑性基体还可以包含高度支化的共聚酰胺、上述树枝状、H 形或星形热塑性聚合物的任意组合。

[0028] 硫化锌可以是颗粒的形式。硫化锌颗粒可具有小于或等于 5 微米的直径，优选小于或等于 1 微米的直径，更优选 0.1-0.5 微米的直径，特别是约 0.3 微米的直径。

[0029] 优选本发明的纱、纤维和 / 或丝唯一地包含硫化锌作为抗细菌和抗真菌剂。不过，硫化锌可以与至少一种其他的抗微生物剂结合使用，其他的抗微生物剂例如是银、氧化银、卤化银、氧化铜 (I)、氧化铜 (II)、硫化铜、氧化锌和硅酸锌，本领域技术人员能够根据用途、应用方法、有害生物体的本性、纤维、纱、丝和 / 或制品的特性以及环境来选择抗微生物剂的种类和含量比例。

[0030] 加入聚合物基体中的硫化锌可以是既未涂覆也未包封的颗粒形式。但是，这些颗粒也可以是被涂覆和 / 或被包封的。可以用至少一种无机化合物和 / 或有机化合物来涂覆和 / 或包封硫化锌颗粒。可以使用不含无机涂层的硫化锌颗粒。

[0031] 本发明的纱、纤维、丝和 / 或制品也可以含有任何其他可用的添加剂，例如增强填料、阻燃剂、UV 稳定剂、热稳定剂、颜料和消光剂例如二氧化钛。

[0032] 本发明还涉及生产具有抗细菌和抗真菌性能的纱、纤维和 / 或丝的方法，该方法在于将包含聚合物基体（优选热塑性聚合物）和硫化锌的组合物纺丝。

[0033] 可以采用本领域技术人员周知的各种方式来制备硫化锌和聚合物基体的混合物。本发明包含聚合物基体和硫化锌的组合物优选通过将硫化锌加入混合设备内的聚合物熔体中而制得，例如纺丝装置上游的混合设备。它们也可以通过将硫化锌加入聚合物溶液中而制得，例如湿纺装置的上游。还可以通过在聚合物基体（优选热塑性基体）发生聚合（与原材料）之前和 / 或发生聚合期间加入硫化锌而制得该组合物。可以将基于含硫化锌的聚合物基体的浓缩组合物（母料）加入到聚合物基体中。

[0034] 尤其可以使用如下方法，其包括至少以下步骤：

[0035] -a) 使任选地呈熔体形式的聚合物基体与硫化锌和 / 或基于含硫化锌之聚合物基体的浓缩组合物接触；和

[0036] -b) 将步骤 a) 得到的混合物进行纺丝，从而获得纱、纤维和 / 或丝。

[0037] 在聚合之后组合物可以不经中间凝固和再熔融步骤而直接成型为纱、纤维和 / 或丝。也可以将它们成型为细粒,以便进行再熔融而用于接下来的最终成型步骤,例如用于制造模塑制品或用于生产纱、纤维或丝。

[0038] 可以使用任何熔纺加工方法。

[0039] 为了生产复丝丝,不管纺丝速度的高低,都可以考虑一体化或非一体化的纺丝或纺丝-拉伸或纺丝-拉伸-变形工艺。通过以大于 3500m/min 的纺丝速度进行高速纺丝可以生产出纱。这样的加工方法常常用以下术语表示: POY(部分取向的纱)、FOY(完全取向的纱)、ISD(纺丝-拉伸一体化)。

[0040] 为了生产纤维,经纺丝或卷绕、拉伸、变形或起皱以及切断之后可以直接将丝例如以粗纱或棉层(nappe)的形式结合在一起。所得纤维可用于生产无纺布或纤维纱。该组合物也可以用于制造粘胶短纤维(flock)。

[0041] 还可以生产双组分纱、纤维和 / 或丝,其某些部分包含硫化锌。

[0042] 本发明的纱、纤维和 / 或丝可以进行各种各样的处理,例如在连续步骤中进行拉伸或卷绕拉伸、上浆沉淀、加油、交织、变形、起皱、拉伸、固定或松弛热处理、拈丝、捻线和 / 或染色。对于染色,尤其可以提及的是在染色浴中染色或喷射染色的加工方法。优选的染料是酸性染料、含金属的染料或不含金属的染料。

[0043] 本发明还涉及一种至少从以上所述的纱、纤维和 / 或丝制得的具有抗细菌和抗真菌性能的制品。这些制品可以是纺织品表面或织物,诸如编织、针织或非织造表面或毯子。具体来说,纱、纤维、丝、制品和 / 或复合制品都可以用于制造任何容易与细菌和 / 或真菌接触的制品,例如地毯、垫子、家具包饰、表面盖布、沙发、窗帘、床上用品、床垫和枕头、服装和医用纺织品材料。

[0044] 这些制品特别地可以由单一类型的纱、纤维和 / 或丝制成,或者相反,由不同类型的纱、纤维和 / 或丝的共混物制成。这些制品至少部分包括本发明的纱、纤维和 / 或丝。对于给定类型的纱、纤维或丝,例如不含硫化锌的纱、纤维或丝,不同特性的纱、纤维或丝都可用于本发明的制品中。本发明还涉及具有抗细菌和抗真菌性能的复合制品,其包括至少一种本发明的制品。复合制品是多组分制品。这些组分例如可以是短纤维,载体,由纱、纤维或丝制得的制品,例如非织造制品。在本发明的上下文中,复合纺织制品的至少一种组分包含硫化锌。

[0045] 本发明还涉及通过成型基于至少含硫化锌的聚合物基体的组合物而制得的制品。这些制品尤其可以通过选自以下的方法而获得:挤出加工方法,例如片材和薄膜的挤出,模塑加工方法,例如压缩模塑,以及注射加工方法,例如注射模塑。因而借助上述方法利用平口模头可以制得薄膜。优选地,热塑性基体由聚酰胺、聚酯或聚烯烃构成。所得薄膜可进行一个或多个处理步骤,例如一维或二维拉伸、稳定化热处理、抗静电处理或上浆操作。

[0046] **实施例 1: 样品的制备**

[0047] 将相对粘度为 2.6(25℃下以 1g/100mL 在 96% 的硫酸中测量)的标准聚酰胺 66 按照常规方法进行干燥,以使其残留湿度达到 0.09%。然后将其磨成粉末并与 2% 的 ZnS 粉末(从德国 Sachtleben 得到的 Sachtolith HD-S)混合。将所得混合物在挤出机中熔融,并且经拥有 10 个模孔的模头纺丝,由此生产出 10 股长丝,通过用空气(20℃, 66% 相对

湿度)吹而使其冷却。然后将长丝合并,用 8.6%的标准乳液使其加油,之后以 4200m/min 的速度缠绕在管上。其后将总的纱支数为 42dtex 的所得部分取向的纱(POY)用传统针织机织成制品(短袜)。然后将该制品按照下列条件经过染色周期:

[0048] - 在 60℃下利用 1g/L 的阴离子型洗涤剂(从 Ciba 得到的 Invatex CRA)和 1g/L 的碳酸钠进行 20 分钟的脱浆;

[0049] - 在 1.6℃/min 的加热作用下在开放染色浴(体积:7L)中染色,接着在 98℃保持 45 分钟。该配方包含 1%的 Nylosan Blue NBLN(Clariant)、1%的 Sandogen NH(从 Clariant 购得的均衡剂)、1g/L 的 Sandacid VA(从 Clariant 获得的酸给体)和 0.5g/L 的醋酸钠。

[0050] 在相同条件下同样制造出未加入 ZnS 的制品,作为抗细菌和抗真菌试验的对比样品。

[0051] 实施例 2: 抗细菌试验

[0052] 根据 JIS L 1902:1998 标准,按照 Hohenstein 学院(德国)的卫生和生物技术实验室的特定程序来测量抗细菌活性:

[0053] - 使用初始保存为干燥和冷冻形式的细菌:金黄色葡萄球菌 ATCC6538P 和肺炎杆菌 DSM 789。将培养物接种在培养基(LAB8, LabM)上,并在 37℃下培养 48 小时。然后将细菌转移到 250ml 锥形瓶内,在培养基(LAB14, LabM)上并在 37℃下培养 18 小时。用等渗压盐溶液(0.85wt% NaCl+0.05% Tween 80)将培养物稀释成 1/200,如此使得每毫升悬浮液含有大约 10^5 个细菌。

[0054] - 在 18mmx18mm 针织品表面上进行试验。使用正好吸收 0.2ml 悬浮液所需的表面。

[0055] 试验样品是对比样品和本发明的样品。

[0056] 将针织品表面放在 30ml 瓶内。准备好六个包含对比样品的瓶子,三个用于本发明试验样品的瓶子。用薄膜覆盖这些瓶子并使其在 121℃下灭菌 15 分钟。

[0057] 用 0.2ml 细菌悬浮液使细菌接种在瓶内所含的样品上,注意不要使悬浮液与瓶壁接触。接种之后立即向三个含有对比样品的瓶子中加入 20ml 等渗 Tween 80 溶液(0.2wt%),用无菌塞子将它们封住并振动 30 秒。然后计算细菌的数量。

[0058] 将其它的瓶子放在干燥器内,使细菌在 37℃下培养 18 小时。培养之后,以与在零时刻时清点细菌数量的相同方式来计算细菌数量。

[0059] 具体而言确定以下量值:

[0060] A = 在对比样品上接种之后即时的活性细菌平均数

[0061] B = 在对比样品上培养 18 小时之后的活性细菌平均数

[0062] C = 在本发明样品(含 ZnS)上培养 18 小时之后的活性细菌平均数

[0063] F = 生长因子 = $\text{Log}(B) - \text{Log}(A)$ 。如果 $F > 0 \pm 0.5$ 则认为该试验有效。

[0064] S = 比活度 = $\text{Log}(B) - \text{Log}(C)$

[0065] cfu(所形成菌落的计量单位)

[0066] 将对于革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的结果整理在表 1 和 2 中。

[0067] 表 1

[0068] 金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性菌):菌株 ATCC 6538P

[0069]

	样品 1 (cfu)	样品 2 (cfu)	样品 3 (cfu)	平均 (cfu)	平均 (Log cfu)	
对比物 0 小时	4.50×10^5	3.60×10^5	4.50×10^5	4.20×10^5	5.62	
对比物 18 小时	4.64×10^5	8.39×10^5	8.70×10^5	7.25×10^5	5.86	F=0.24
试验品 18 小时	<20	4.07×10^2	<20	1.36×10^2	2.13	S=3.87

[0070] 表 2

[0071] 肺炎杆菌（革兰氏阴性菌）：菌株 DSM 789

[0072]

	样品 1 (cfu)	样品 2 (cfu)	样品 3 (cfu)	平均 (cfu)	平均 (Log cfu)	
对比物 0 小时	2.15×10^5	6.70×10^5	7.40×10^5	5.42×10^5	5.73	
对比物 18 小时	3.58×10^7	4.00×10^7	4.28×10^7	3.95×10^7	7.60	F=1.86
试验品 18 小时	2.28×10^7	2.71×10^7	2.76×10^7	2.58×10^7	7.41	S=0.18

[0073] 由此可以看出，由含 ZnS 的纱制得的制品对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都表现出很高的抗细菌活性。

[0074] 实施例 3：洗涤之后抗细菌活性的持久性

[0075] 按照 EN 26330 标准 - 协议 5A 将如上制备的两种样品（对比样品和本发明样品）各自洗涤 30 次：洗涤温度为 40℃，所用洗涤剂不含光学增白剂，所用机器是标准的家用洗衣机。使样品在室温下干燥。

[0076] 然后按照以上所述的相同方法重新测量抗细菌活性。结果整理在表 3 和 4 中。

[0077] 表 3

[0078] 金黄色葡萄球菌（革兰氏阳性菌）：菌株 ATCC 6538P

[0079]

	样品 1 (cfu)	样品 2 (cfu)	样品 3 (cfu)	平均 (cfu)	平均 (Log cfu)	
对比物 0 小时	3.40×10^5	3.10×10^5	3.80×10^5	3.43×10^5	5.54	
对比物 18 小时	8.10×10^2	<20	<20	2.71×10^2	2.43	F=-3.1
试验品 18 小时	<20	<20	<20	<20	0.01	S=2.42

[0080] 表 4

[0081] 肺炎杆菌（革兰氏阴性菌）：菌株 DSM 789

[0082]

	样品 1 (cfu)	样品 2 (cfu)	样品 3 (cfu)	平均 (cfu)	平均 (Log cfu)	
对比物 0 小时	-	-	-	-	-	
对比物 18 小时	3.00×10^6	2.70×10^7	2.30×10^7	1.77×10^7	7.25	-
试验品 18 小时	1.10×10^6	1.10×10^6	2.30×10^6	1.50×10^6	6.18	S=1.07

[0083] 由此可见，即使在洗涤 30 次以后，由含 ZnS 的纱制得的制品对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌仍表现出高的抗菌活性。

[0084] 实施例 4：抗真菌试验

[0085] 按照 ASTM E 2149-01 标准（摇瓶试验），根据 Hohenstein 学院（德国）的卫生和生物技术实验室针对真菌所采用的程序步骤来测量和评价抗真菌（抗霉菌）活性。将 1g 测试产品与 70ml 无机盐溶液和 $1-3 \times 10^5$ cfu/ml 的 5ml 黑曲霉菌悬浮液在 250ml 锥形瓶中进行接触。按照以下精确组成预先制备出无机盐溶液：

[0086] NaNO_3 2.0g

[0087] KH_2PO_4 0.7g

[0088] K_2HPO_4 0.3g

[0089] KCl 0.5g

[0090] $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5g

[0091] $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01g

[0092] H_2O 1000ml

[0093] Tween 80 0.1g

[0094] 以类似方式准备好含有 1g 对比样品的锥形瓶。室温下以每分钟摇动 300 次的速率摇动锥形瓶。在培养 0 天和 3 天后清点真菌。

[0095] 如下定义减少率 R：

[0096] $R = 100 \times (B-A) / B$

[0097] A = 接触 3 天后含样品的锥形瓶中的 cfu/ml

[0098] B = 与样品接触之前 (0 时刻) 锥形瓶中的 cfu/ml

[0099] 结果列在表 5 中：

[0100] 表 5

[0101] 黑曲霉菌 “von Thieghem”：菌株 ATCC 6275

[0102] (DSM 1957)

[0103]

	时间 0 (cfu/ml)	时间 3 天 (cfu/ml)	R
对比物	$>1.00 \times 10^6$	1.90×10^6	R=-90%(增多)
试验品	8.00×10^5	1.00×10^4	R=99%(减少)

[0104] 因而可以看出，由含 ZnS 的纱制成的制品显示出很高的抗真菌活性。

[0105] 实施例 5：纱卷的制造和表征

[0106] 对含 ZnS 的纱和含 ZnO 的纱进行聚酰胺基体的黄度指数和降解的比较。

[0107] 所用聚酰胺 66 (PA66) 是不含二氧化钛的聚酰胺，它的相对粘度为 2.5 (25℃ 下以 1g/100mL 的浓度在 96% 的硫酸中测量)。

[0108] 将 ZnS 或 ZnO 混合入 PA66。混合物在 100℃ 和大约 50 毫巴的真空下干燥 20 小时，然后将其加入可进行熔融-共混的双螺杆挤出设备中。下表中所给出的 ZnS 或 ZnO 的加入量是相对于组合物的总重量而计算得到的。然后在适当的模头温度下将熔体纺丝，从而获得纱（纺丝温度列于下表中），并且第一收卷点的速度为 4200m/min，以便获得 42dtex 复丝长纱 /10 股丝。复丝或纱由 10 股（模头由 0.38mm 的 10 个孔构成）组成，并且一股的直径大约是 20 微米。

[0109] 通过测量聚酰胺基体的分子量来表征所得纱，借助于 GPC（凝胶渗透色谱法），在二氯甲烷中，用三氟乙酸酐衍生之后相对于标准聚苯乙烯 (PS) 溶液测得聚酰胺基体的分子量。所用检测技术是折射法。根据最大折射峰值来估算基体的分子量。

[0110] 还可以按照 YI DIN 6167 标准（光源：D65）通过测量黄度指数来表征纱。

[0111] 结果列于表 6 中：

[0112] 表 6

[0113]

组成	纺丝温度(℃)	黄度指数	GPC(g/mol equiv. PS)
PA66 对比物	283	8.7	65 000
PA66+0.24%ZnS	283	9.4	65 000
PA66+0.5%ZnS	283	9.2	67 000
PA66+0.2%ZnO	280	13.5	56 000
PA66+0.5%ZnO	271	14.8	52 000

[0114] 可见,从聚酰胺基体的保存和耐变黄性考虑,纱中的 ZnS 比 ZnO 显示出有利得多的能力。因此 ZnS 比因抗微生物性能而出名的 ZnO 更适于加入到基体中而制得纱。

[0115] 实施例 6:与 ZnS 粉末相比的抗真菌试验

[0116] 所用真菌是 Eurotium amstelodami(菌株: CBS 11248)。将其培养在含有 20g/L 麦芽提取物、200g/L 蔗糖和 15g/L 琼脂的介质中。

[0117] 试验样品包含以下基础产品:

[0118] - 相对粘度为 2.6(25℃下以 1g/100mL 在 96%的硫酸中测量)且被研磨至粒度低于 500 微米的聚酰胺 6 粉末;

[0119] - 聚酰胺 6 中含有 40wt% ZnS 的母料(说明:从 Sachtleben 购买的 Sachtolen PA ZS 40,其含有从 Sachtleben 购买的 Sachtolith HD-5),研磨至粒度低于 500 微米;和

[0120] -ZnS 粉末(从 Sachtleben 购买的 Sachtolith HD-S)。

[0121] 制备出 4 种不同的培养介质:

[0122] - 介质 1: 20g/L 麦芽提取物、200g/L 蔗糖和 15g/L 琼脂;

[0123] - 介质 2: 含有 7.5wt% PA 6 粉末的介质 1;

[0124] - 介质 3: 含有 12.5wt% 的 40%母料粉末的介质 1:也即 5%的 ZnS 当量物和 7.5%的 PA 6 当量物;和

[0125] - 介质 4: 含如下粉末混合物的介质 1: 5wt%的 ZnS 粉末和 7.5wt%的 PA 6 粉末(聚酰胺不含 ZnS)。

[0126] 对这四种介质进行无菌处理,然后将它们倒入直径为 85mm 的皮氏培养皿中。

[0127] 从放置 3 周的培养物中收集到 E.amstelodami 孢子,使其悬浮于含 1/1000 的胍和 1/1000 的 Tween 80 的介质中,然后将其稀释而获得 10^6 个孢子/毫升。

[0128] 将 30 微升悬浮液放在每个试验介质的中央。对于每一介质准备 3 个次培养菌。

[0129] 然后使皮氏培养皿在 25℃和恒定的白光下进行培养。

[0130] 培养 12 天和 16 天后,测量每一介质中菌落的直径。将三个次培养菌的平均值列于下表中:

[0131] 表 7

[0132]

	菌落直径 (mm)			
培养天数	介质 1	介质 2	介质 3	介质 4
0	1	1	1	1
12	78	80	55	61
16	85	85	60	69

[0133] 不同次培养菌之间的变率是加或减 1mm。

[0134] 由此可见，PA 6 中所含的 ZnS 使得真菌的生长繁殖大大减少。

[0135] 实施例 7：与 ZnS 粉末相比的抗细菌试验

[0136] 试验样品包含以下基础产品：

[0137] - 相对粘度为 2.6 (25℃ 下以 1g/100mL 在 96% 的硫酸中测量) 的聚酰胺 6 粉末 (以下称为粉末 A)；和

[0138] - ZnS 粉末 (从 Sachtleben 购买的 Sachtolith HD-S)。

[0139] 按照实施例 2 所述的相同方法测量抗细菌活性，不同之处是使粉末与细菌悬浮液进行接触。

[0140] - 对比物：(A) 挤出物：

[0141] 通过挤出粉末 A 而制得的粉末。按如下所述来进行挤出操作：使该粉末在 80℃ 和大约 50 毫巴的真空下干燥 16 小时，然后将其加入双螺杆挤出设备中。该双螺杆挤出机的操作条件如下：熔融温度：约 240℃；熔体停留时间：3 分钟。将挤出设备出口处获得的挤出物浸入约 20℃ 的水中，然后在冷却之后利用 Retsch ZM 1000 超速离心磨机采用干冰将其破碎和研磨。所得粉末的粒度低于 500 微米。

[0142] - 试验品 1：(A+ZnS) 挤出物：

[0143] 将 2wt% 粉末形式的 ZnS 与粉末 A 混合，并按如上所述方法挤出该粉末混合物而获得的粉末。

[0144] 因此，所得粉末包括含 ZnS 的聚酰胺 6 颗粒。

[0145] - 试验品 2：(A) 挤出物 + ZnS

[0146] 将 2wt% 粉末形式的 ZnS 与对比粉末 (A) 挤出物混合而获得的粉末。由此得到的粉末包括聚酰胺 6 颗粒和 ZnS。

[0147] 将结果整理在下表中。

[0148] 表 8

[0149] 金黄色葡萄球菌 (革兰氏阳性菌)：菌株 ATCC 6538P

[0150]

	样品 1 (cfu)	样品 2 (cfu)	样品 3 (cfu)	平均值 (cfu)	平均值 (Log cfu)	
对比物 0 小时	1.20 $\times 10^5$	1.20 $\times 10^5$	1.50 $\times 10^5$	1.3 $\times 10^5$	5.11	
对比物 18 小时	2.90 $\times 10^5$	2.70 $\times 10^5$	3.00 $\times 10^5$	2.87 $\times 10^5$	5.46	
试验品 1 18 小时	1.50 $\times 10^4$	2.50 $\times 10^4$	3.70 $\times 10^4$	2.57 $\times 10^4$	4.41	S=1.05
试验品 2 18 小时	3.10 $\times 10^5$	6.30 $\times 10^5$	5.60 $\times 10^5$	5.00 $\times 10^5$	5.70	S=-0.24

[0151] 出乎意料地，该试验表明，将 ZnS 混合入聚合物基体内时可获得 ZnS 的抗细菌活性。