

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

A61L 2/16

A01N 25/34



# [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99809251.7

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196500C

[22] 申请日 1999. 1. 29 [21] 申请号 99809251.7

[30] 优先权

[32] 1998. 7. 28 [33] US [31] 09/123,660

[86] 国际申请 PCT/US1999/001930 1999. 1. 29

[87] 国际公布 WO2000/006210 英 2000. 2. 10

[85] 进入国家阶段日期 2001. 1. 31

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 K · R · 莱昂 M · M · 小罗克

审查员 何 瑜

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 1 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 抗微生物制品的制备方法

[57] 摘要

本发明描述了一种制备抗微生物制品的方法，该方法包括提供一种基材；形成包含螯合聚合物和金属离子的溶液；将该溶液沉积到基材上；干燥该基材，形成经涂布的基材；和在经涂布的基材上加入增效剂，形成抗微生物制品。溶液的形成包括：(A)从聚葡糖胺、乙烯丙烯酸共聚物、聚羧酸和聚胺中选出一一种螯合聚合物，(B)将该螯合聚合物溶解在酸中形成酸性溶液，(C)制备金属离子水溶液，和(D)将金属离子水溶液与酸性溶液混合。经涂布基材中加入增效剂是这样实现的：将增效剂溶于水中形成增效剂溶液，用该增效剂溶液处理经涂布的基材，干燥该基材，得到抗微生物成品。本发明提供了处理各种基材以赋予这些基材对某些微生物生长抗性的方法。

1. 一种处理基材以提供抗微生物制品的方法，该方法包括以下步骤：
  - a) 提供基材；
  - 5       b) 制备一包含螯合聚合物和金属离子的溶液，其中金属离子与螯合聚合物形成键或配合物，所述螯合聚合物选自聚葡萄糖胺、乙烯丙烯酸共聚物、聚羧酸和聚胺，所述金属离子选自锌、钴、铁和铜；
  - c) 将该溶液涂布到所述基材上；
  - d) 干燥该经涂布的基材；
  - 10       e) 用含增效剂的另一溶液处理所述经涂布和干燥的基材，形成抗微生物制品，其中增效剂是能与金属离子结合的抗微生物剂，它选自烷基二硫代氨基甲酸盐、噻唑、咪唑、巯氧吡啶或其混合物。
2. 根据权利要求1所述的方法，其中包含螯合聚合物和金属离子的溶液的制备包括：(A)从聚葡萄糖胺、乙烯丙烯酸共聚物、聚羧酸和聚胺中选出一一种螯合聚合物，  
15 (B)将该螯合聚合物溶解在酸中，形成酸性溶液，(C)制备金属离子的水溶液，和(D)将金属离子水溶液与酸性溶液混合。
3. 根据权利要求2所述的方法，其中聚葡萄糖胺是脱乙酰壳多糖。
4. 根据权利要求2所述的方法，其中金属离子水溶液的制备包括选择金属离子的盐并将该盐溶于水中。
- 20       5. 根据权利要求1所述的方法，其中通过将该基材浸泡在溶液中并在浸泡后拧出基材中过量的溶液来将所述溶液沉积到基材上。
6. 根据权利要求1所述的方法，其中基材在烘箱内 105℃-120℃温度范围内干燥。
7. 根据权利要求1所述的方法，其中向经涂布的基材中加入增效剂是这样实现的：  
25       将增效剂溶于水中形成增效剂溶液，用该增效剂溶液处理经涂布的基材，干燥该基材，得到最终的抗微生物制品。

## 抗微生物制品的制备方法

5

本发明涉及抵抗微生物生长的制品的制备方法以及处理基材以赋予受处理基材抗微生物性能的方法。

## 发明背景

10 控制潮湿环境中的霉菌、霉、藻类、真菌和其它微生物或微生物体长期以来一直受到关注。通常采用注入防霉剂、抗微生物剂、防腐剂、消毒剂、卫生洗涤剂、杀菌剂、除藻剂、杀粘菌剂、防污浊剂或防腐剂来除去某表面的微生物并防止它们复发。

用于清洁的吸收性制品(如海绵和擦拭制品)能够携带诸如能在潮湿环境中生存和迅速繁殖的细菌和真菌等微生物。在食品行业和医药工业中,卫生和防止传播感染  
15 是最重要的。因此,希望使用能控制或防止不希望的微生物生长的物质。现已采用了各种方法来解决微生物在诸如海绵和其它擦拭和清洁制品等制品中生长的问题。用杀菌剂和杀生物剂(包括碱金属盐和季铵化合物的组合以及碱金属蒙脱石粘土)处理纤维素海绵已经取得了一些成功。二烷基二硫代氨基甲酸金属盐也已经用作有颜料的海绵的杀生物剂。用这些方法制得的海绵虽然在开始时很有效,但是大都没有长期的抗微  
20 生物活性,因为在用水清洗时或当制品用于清洁应用时,杀生物剂会被洗出海绵。

美国专利 5,541,233(Roenigk)描述了一种将长效抗微生物剂导入吸收性海绵的方法。耐用的长效抗微生物海绵是这样形成的:使金属离子和螯合聚合物的分散液与用来制成海绵的粘胶纤维素混合,然后用加热或酸处理,导致其凝固并再生成海绵。清洗该海绵,留下其中具有螯合聚合物的多孔结构。然后加入认为会与金属离子反应的  
25 增效剂(即抗微生物剂)。

然而,还需要有一种方法来制备耐用的长效抗微生物的制品,该成品不需要再生或进一步加工。

## 发明概述

30 本发明提供了一种制备抗微生物制品的方法。这些制品提供了防止诸如霉菌、霉病、藻类、真菌等各种微生物生长的长期保护作用。

一方面,本发明是一种制备抗微生物制品的方法,该方法包括:

- 提供基材；  
形成包含螯合聚合物和金属离子的溶液；  
将该溶液沉积到该基材上；  
干燥该基材，形成经涂布的基材；和
- 5 在经涂布的基材上加入增效剂，形成抗微生物制品。

溶液形成包括：(A)从聚葡萄糖胺、乙烯丙烯酸共聚物、聚羧酸和聚胺中选出一种螯合聚合物，(B)将该螯合聚合物溶解在酸中，形成酸性溶液，(C)制备金属离子的水溶液，较佳的是选择该金属离子的盐然后将该盐溶于水中，和(D)将金属离子水溶液与酸性溶液混合。特别佳的聚葡萄糖胺是脱乙酰壳多糖。金属离子宜选自锌、镉、铁和

10 铜。

在将溶液沉积到基材上时，各种方法均是适合的，例如将该基材浸泡在溶液中，浸泡后拧出基材中过量的溶液。在经涂布的基材中加入增效剂是这样实现的，将增效剂溶于水中，以形成增效剂溶液，用该增效剂溶液处理经涂布的基材，干燥该基材，从而得到最终的抗微生物制品。增效剂可以选自烷基二硫代氨基甲酸盐、噻唑、咪唑、

15 2-巯基吡啶氧化物(巯氧吡啶)或其混合物。

本发明提供了处理各种基材的方法，从而赋予这些基材抵抗某些微生物生长的作用(从本文实施例提出的测试结果可以看出)。作为例子，本发明提供了将较佳的抗微生物复合物施加到各种基材上的方法。具体地说，可将脱乙酰壳多糖为基的抗微生物复合物施加到这些基材上，以便使这些基材对诸如真菌等微生物生长有高度抗性。具

20 体地说，容易将脱乙酰壳多糖-金属-巯氧吡啶复合物施加到基本上任何基材表面，以提供适用于清洁等应用的具有抗微生物性能的成品，该成品即使在接触大量水后也可反复使用。

本领域技术人员在阅读了包括本文较佳实施方案详述、实施例和所附权利要求等其余公开内容后会进一步理解本发明的用途、新颖性和非显而易见性。

25

#### 较佳实施方案详述

在本发明中，制得金属离子和螯合聚合物的溶液并将其沉积到基材上。在干燥该基材后，加入含有增效剂的溶液，以赋予该基材长效抗微生物的性质。该抗微生物的制品可用于某些清洁用途(例如作为海绵或擦洗片)，或用于抗微生物性质有好处的任何应用。

30

适用于本发明的金属离子能与通常称为配体或螯合剂的分子形成键(例如配位共价键)。合适的金属包括过渡金属(即元素周期表 IB-VIII B 族)的水溶性盐。另外，能

与本发明的螯合聚合物形成复合物的主族金属也是合适的。有用的金属离子包括  $Zn^{+2}$ ,  $Zr^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ 。这些金属离子能以水溶性盐的形式获得, 即例如, 金属的乙酸盐、氯化物和硫酸盐, 包括其水合物。由于水溶性锌盐可从商业途径购得且价格较低, 因此  $Zn^{+2}$  是较佳的金属离子。较佳的锌盐包括乙酸锌和氯化锌。

5 金属离子在溶液中与螯合聚合物形成复合物。适用于本发明的螯合聚合物宜能在涂布到表面上后形成膜。合适的聚合物例如包括聚葡萄糖胺、乙烯丙烯酸共聚物、聚羧酸、烯化亚胺和聚胺。较佳的螯合聚合物称为聚葡萄糖胺, 也称为脱乙酰壳多糖, 它是壳多糖( $\beta$ -(1,4)-聚-N-乙酰-D 葡萄糖胺)的脱乙酰衍生物以及虾和蟹工业的丰富的天然副产物。

10 在本发明中, 螯合聚合物溶解在合适的溶剂中, 该溶剂包括水以及极性有机溶剂如醇和酮。水是较佳的溶剂。在溶解螯合聚合物时, 可能希望加入足量的酸(例如乙酸)或碱(例如氢氧化钠), 以帮助聚合物溶解和产生均一的溶液。当螯合聚合物是脱乙酰壳多糖时, 加入足量的酸以提供酸性 pH, 这样酸使脱乙酰壳多糖的胺基团质子化, 从而使其溶解在溶液中。通常, pH 约为 6 或更低的溶液足以溶解脱乙酰壳多糖。用于溶解脱乙酰壳多糖的合适的酸包括有机和无机酸。合适的有机酸包括但不限于乙酸、己二酸、甲酸、乳酸、苹果酸、丙二酸、丙酸、丙酮酸和琥珀酸。合适的无机酸例如包括盐酸和硝酸。

螯合聚合物以及任何加入的酸或碱通常是通过搅拌足够长的时间(例如数分钟)来溶解到溶液中的。然后在该聚合物溶液中加入固体盐形式或金属盐溶液形式的金属离子。将金属离子加入溶液中的简便方法是, 首先在所需溶剂中制得该金属离子的稀  
20 释液, 然后将该稀释液加入等量的螯合聚合物稀释液中并搅拌。然后, 得到的该离子/聚合物溶液可涂布到基材上。

离子/聚合物溶液中还可任选地包括添加剂。例如, 在离子/聚合物溶液施加到基材上之前, 其中可加入一种或多种颜料、颜料固定剂、加工助剂(例如润湿剂、消泡剂、减粘剂、增稠剂)、粘附性增强剂、抗氧化剂等。在离子/聚合物溶液中可使用颜  
25 料, 以使涂料颜色与基材的颜色匹配, 或可作为抗微生物最终成品的颜色编码的鉴别手段。离子/聚合物溶液中的固定剂将螯合聚合物固定在基材上。合适的固定剂是环氧硅烷。还可采用其它此类固定剂, 如氮丙啶或其它已知的交联剂。不希望受任何具体理论的束缚, 交联剂或固定剂将与脱乙酰壳多糖和基材上的羟基反应, 进而使抗微生物剂与基材结合。离子/聚合物溶液中的较佳添加剂是 3-(三甲氧甲硅烷基)丙基缩水甘油基醚(按照 A-187 商品代号购自 OSi Specialties Inc., Danbury, Connecticut)。  
30

认为离子/聚合物溶液还可与通常用于制备最终成品的可涂布粘合剂类型混合。

例如,在生产无纺制品时,通常需要用粘合剂来使其纤维在交叉和/或接触部位彼此结合并维持最终成品呈较佳的构型。较佳的,粘合剂可与离子/聚合物溶液混溶。当前述粘合剂是最终成品的一个组分时,本发明的离子/聚合物溶液可以和粘合剂在相同的加工步骤中导入生产过程。与本发明的离子/聚合物溶液相容的合适的粘合剂包  
5 括水溶性粘合剂,如聚乙烯醇(PVA)以及丙烯酸或酚醛的分散液或乳状液。即使成品通常不需要使用粘合剂,离子/聚合物溶液也可与这种粘合剂混合,以便改善金属离子/螯合聚合物与基材的粘附性。本领域技术人员应理解,离子/聚合物溶液与粘合剂之比可能因具体应用而异。因此,离子/聚合物溶液和粘合剂的相对用量将根据生产的制品的特征及其用途由经验来确定。

10 离子/聚合物溶液可用各种已知的涂布方法施加到基材上,这些方法包括喷涂、刀涂、辊涂、旋涂、浸涂等。根据特定制品的生产来选择的涂布方法可取决于基材的形式以及本领域技术人员已知的其它因素。通常希望将离子/聚合物溶液沉积到基材的整个可利用的表面上,但是这并不是必需的。所需的涂布量取决于具体基材的类型和应用。根据目前分析方法的灵敏度,增效剂的最低水平约为 30ppm。较低水平的增  
15 效剂可能在某些应用场合仍对某些细菌有效。更佳的,增效剂水平在 1500-3000ppm 之间(根据干燥基材的总重量(克)计)。低于 1500ppm 的水平,抗微生物制品对某些真菌的有效性可能会削弱(通过下文实施例中提出的 ASTM 真菌侵袭实验来确定)。

在将离子/聚合物溶液沉积到基材上后,在室温下或升高温度下干燥涂布的基材足够长时间,以除去溶剂。较佳的,干燥是通过采用常规干燥烘箱加热来实现的,该  
20 烘箱在大约 105-120℃的温度下操作就足以除去溶剂,干燥螯合聚合物并在处理过的基材上形成合适的膜。在高于 120℃的温度下,螯合聚合物会发生一些变色。在低于 105℃的温度下,干燥速度会非常缓慢。

如果在生产制品中已经使用了粘合剂,则离子/聚合物溶液可能已经与粘合剂混合或施加在粘合剂上。在任何一种情况下,通常需要进行热处理来使粘合剂固化。在  
25 这种情况下,温度可在高达约 150℃的范围内,这取决于粘合剂类型和基材厚度。在此时,宜使用颜色较暗的基材以掩盖上述变色。

在制品干燥后,宜用另一含有增效剂的溶液进行处理。本文所用的术语“增效剂”指能与金属离子键合的抗微生物剂。应注意,增效剂的选择取决于金属离子的配位化学。例如,如果螯合聚合物与金属离子之间的键能完全被增效剂取代,则螯合聚合物  
30 内的复合物的耐用会受到损害。因此,不希望使用这样的增效剂。增效剂溶液可用已知的涂布方法来涂布,这些方法例如是上述用于涂布离子/聚合物溶液的那些方法。为了使该方法制得的制品的抗微生物活性最高,宜使涂布基材的全部可利用的表面与

增效剂溶液接触。然而，不涂布全部可利用的表面，也可获得所需水平的抗微生物活性。

合适的增效剂包括但不限于，烷基二硫代氨基甲酸盐(alkyl dithiocarbamate)、噻唑、咪唑、硫氧吡啶及其混合物。合适的烷基二硫代氨基甲酸盐包括烷基氨基甲酸盐的每个烷基有高达大约 8 个碳的那些化合物。烷基可以是直链或支链。典型的二硫代氨基甲酸盐包括二甲基二硫代氨基甲酸盐、二乙基二硫代氨基甲酸盐、二丙基二硫代氨基甲酸盐、二丁基二硫代氨基甲酸盐、二戊基二硫代氨基甲酸盐、二己基二硫代氨基甲酸盐、二辛基二硫代氨基甲酸盐。较佳的烷基二硫代氨基甲酸盐是二甲基二硫代氨基甲酸盐，它可按照商品代号“Vancide 51”购自 R.T. Vanderbilt of Norwalk, Connecticut。咪唑是含有一个 N-H 基团和一个不饱和氮的五元杂环。合适的取代的咪唑例子是 2-(4-噻唑基)苯并咪唑。噻唑是含有氮和硫的五元环。合适的噻唑例子是 2-巯基苯并噻唑。2-巯基苯并噻唑以商品代号“Captax”购自 R.T. Vanderbilt。特别佳的增效剂是 1-羟基-2(1H)-吡啶硫酮，它在本领域中也称为吡啶硫酮或巯氧吡啶。巯氧吡啶通常为钠盐形式的固体，可根据“OMADINE”的商品代号以 40%的水溶液形式购自 Olin Corporation of Cheshire, Connecticut。将足量的增效剂涂布到基材上，从而在成品中产生抗微生物效果(如本文所列举的)。

许多类型的基材适用于本发明。较佳的，基材是那些认为可用于抗微生物活性有好处的场合的基材。这包括过滤应用，如真空清洁袋、炉过滤器和呼吸面具。个人用品如天然或合成的短硬毛制成的头发和化妆刷以及沐浴用海绵也可根据本发明来生产或处理。可能希望根据本发明方法来制备抗微生物塑料片(例如聚乙烯醇(PVC)膜)。清洁、擦洗或擦拭制品非常适合用本发明的方法来生产。这些制品包括刷子、拖把、扫帚和较小的擦拭制品如海绵、无纺织物或垫子、纸制品和常规的纺织织物如毛巾、抹布和围兜。基材可以是无吸收性的，例如用于含有磨料的垫子(例如擦洗片和磨光垫)。基材可包含任何各种天然或合成的材料。特别有用的基材形状是天然和/或合成材料制成的纤维以及用这些纤维制成的制品。合适的天然纤维包括棉、亚麻、大麻、苧麻、人造丝、粗麻布、短绒棉、棉绒和浆状纤维。合适的合成的纤维包括粘胶人造丝、铜铵人造丝等、聚烯烃纤维如聚酯、聚丙烯和聚酰胺纤维、聚乙烯醇、尼龙和丙烯酸纤维。聚合泡沫如聚氨酯泡沫可用作本发明方法中的基材。

无纺织物由于它们在生产清洁和/或擦亮制品中的用途特别适合用作基材。无纺织物可以是吸收性的(例如用于擦拭制品的那些)或无吸收性的(例如用于擦亮或抛光应用的那些)。用于擦亮或抛光应用的无纺织物可以含有磨料颗粒。合适的无纺织物

可以用气流成网的、粗梳的、缝编的、纺粘的、湿法成网的或熔喷的结构制成。典型的无纺织物其特征是开口的、蓬松的、三维气流成网的无纺基材，如 Hoover 等人在美国专利 2,958,593 中描述的那些。另外，无纺织物可以是低密度的无纺制品，其由多个皱缩的单纤维(例如热塑性单纤维)制成，其中基本上所有的单纤维的一端一起连接在第一结合部位，而基本上所有的单纤维的另一端一起连接在第二结合部位，而在第一和第二结合部位之间有单纤维未结合部分的阵列。这种无纺织物在美国专利 4,991,362 和 5,025,596(均授予 Heyer 等人)中有所描述。

无纺织物宜包含第一主要织物表面、第二主要织物表面以及在第一和第二主要织物表面之间伸展的织物中间部分。织物用合适的合成纤维制成，该纤维能耐受浸染树脂和粘合性粘合剂固化时的温度而不会劣化。有用的无纺织物以具有至少约 50 克/平方米的单位面积重量，该单位面积重量可高达 200 克/平方米。

无纺织物可通过纤维缠绕的方法来补强和巩固。这些方法包括针缝(needle tacking)、水缠绕(hydroentangling)等。无纺织物还可以通过缝编或其它常规织物方法来补强。缝编是将至少两个织物或同一织物的至少两层结合在一起的方法。该方法可用来增加无纺织物的厚度，并可提高它们的耐用性。无纺纤维通常通过粘合剂来使它们的交叉和/或接触部分彼此粘合。合成的粘合剂包括树脂型粘附剂，例如热固性水基酚醛树脂。可熔融粘合的纤维可单独或与前述粘合剂组合用于无纺织物中。在接触高温后，可熔融粘合的纤维会软化和/或熔化，并且在冷却后会与织物网中的其它纤维粘合。

此类无纺纤维基材还可含有磨料颗粒。通常，颗粒与粘合剂混合物然后涂布到无纺织物上。或者，磨料颗粒可以涂布到例如熔融粘合剂或经加热而有粘性的粘合剂表面上。研磨颗粒的特征可以是硬的磨料，软的无机磨料或塑料研磨颗粒。常规的硬的研磨颗粒包括氧化铝；金属的碳化物、硼化物和氮化物；熔融的铝锆磨料；和溶胶-凝胶研磨颗粒，以及矿物如金刚石和石榴子石。常规的软的无机研磨颗粒包括氧化硅、氧化铁、氧化铬、氧化铈、氧化锆、氧化钛、硅酸盐和氧化锡以及金属碳酸盐、金属硫酸盐、三水合铝、石墨和金属颗粒。塑性研磨颗粒可以从热塑性材料以及热固性材料(分别是聚氯乙烯或蜜胺甲醛树脂)形成。无纺织物可用两种或多种不同研磨颗粒的混合物涂布。研磨颗粒可经过处理以提高研磨颗粒和粘合剂之间的粘合性。

无纺织物还可包含诸如表面修饰添加剂、固化剂、偶联剂、增塑剂、填料、膨胀剂、纤维、抗静电剂、引发剂、悬浮剂、光敏剂、润滑剂、润湿剂、表面活性剂、颜料、染料、UV 稳定剂和悬浮剂等添加剂。这些材料可能是有用的，这取决于无纺织物中粘合剂的存在和/或取决于织物的用途。本领域技术人员会理解该无纺制品可制

成各种构型和结构,并采用各种材料和组分。总之,本发明的方法能处理所有这些方案。

在实施本发明时用作基材的一种无纺制品是美国专利 No. 5,282,900(McDonell 等人)中描述的无纺制品。该制品是一种开口的、蓬松的、三维的无纺织物,它含有许多热塑性有机纤维,使纤维在相互接触的部位粘合的粘合剂,以及通过粘合剂与纤维粘合的研磨颗粒。研磨颗粒的大小范围在大约 0.1 至 30 微米之间。

用于本发明方法的另一较佳的基材是包含亲水性纤维的无纺织物和包含交联聚乙烯醇(PVA)的粘合剂。该基材在美国专利 5,641,563(Truong 等人)中披露。较佳的亲水性纤维包括下列类型的纤维:纤维素型纤维如 PVA(包括乙烯基酯的水解共聚物,尤其是乙酸乙烯酯的水解共聚物)、棉、胶粘人造丝、铜铵人造丝等;以及热塑性纤维如聚酯、聚丙烯、聚乙烯、尼龙等。用于吸收性擦拭制品的较佳的纤维素型纤维是以人造短纤维形式购得的人造丝和聚乙烯醇(PVA)。

其它有用的基材包括纺织物和针织物以及海绵和擦布。合成的海绵通常由粘胶纤维素组成,并还可含有补强纤维。粘胶纤维素可从任何常规的粘胶技术制得。粘胶纤维素通常是通过对木纸浆进行丝光处理和切碎,然后用二硫化碳进行黄原酸化,用水稀释,最后混合混合物而制得的。在制得粘胶纤维素后,在该粘胶纤维素中加入十水硫酸钠(也称为芒硝)。然后加入补强纤维或其它添加剂。将所得混合物加热至约 100 °C,使纤维素凝固同时使硫酸钠熔融。洗去所得再生海绵中的硫酸钠,留下多孔结构。纺织物和针织物例如包括浴巾、洗碗抹布等。

20

#### 制备过程

在下述实施例中,采用下列制备过程。

##### 过程 A-离子/聚合物溶液

将 10 克冰醋酸加入 480 克水中,并置于混合机内。称取 10 克脱乙酰壳多糖(购自 Vanson Chemical Company of Redmond, Washington)并加入已搅拌的乙酸溶液中,随后充分搅拌直至聚合物溶解。将 10 克二水乙酸锌(Aldrich Chemical Company)溶解在 490 克水中,制得乙酸锌溶液。然后在连续混合下合并脱乙酰壳多糖和乙酸锌溶液,以提供适合生产抗微生物制品的离子/聚合物溶液。

在一些实施例中,用五水硫酸铜或七水硫酸亚铁(II)(均购自 Aldrich Chemical Companies, Milwaukee, Wisconsin)代替离子/聚合物溶液配方中的二水乙酸锌。在所有其它方面,包含铁或铜离子的离子/聚合物溶液与上述锌溶液相同。用于离子/聚合物溶液混合物的锌的重量百分数为 0.298%(重量)锌(1.0%二水乙酸锌)。1 升离子/聚合物

溶液中的七水硫酸亚铁(II)的等价为 14.82 克(0.298%Fe)。同样, 1 升离子/聚合物溶液中的五水硫酸铜的等效量为 11.70 克, 在溶液提供了 0.298%铜。

#### 程序 B-抗微生物溶液

将 7.5 克 40%重量的市售巯氧吡啶钠溶液(Olin Chemical Company, Stanford, Connecticut)加入 1992.5 克水中稀释至巯氧吡啶浓度为 3000ppm。充分搅拌此所得溶液。

#### 程序 C-基材的处理

将基材浸泡在离子/聚合物溶液中大约 1 分钟, 取出用零级清除绞干机(zero clearance wringer)绞干。将经过涂布的基材置于保温在大约 113°C(235°F)的烘箱内, 直至它们充分干燥。将如此处理和干燥获得的基材在巯氧吡啶抗微生物溶液浸泡 1 小时。浸泡 1 小时后, 用水清洗每个基材, 并使其通过零级清除绞干机, 除去基材中的过量未反应的巯氧吡啶。每个基材重复清洗和随后绞干 10 次。使清洗后的基材在烘箱内 60°C下干燥过夜, 使巯氧吡啶与氯化铁试剂反应并用吸收分光光度计(Beckman DU 640 分光光度计, 购自 Beckman Instruments Inc. in Fullerton, California)分析, 以测试连接的巯氧吡啶。

#### 测试方法和材料

根据下列方法评价下列实施例中制得的制品。

##### 细菌杀伤试验

通过测定基材抵抗某些细菌的效果, 以测试基材的抗微生物活性。使测试基材经历水洗过程, 以评价基材的抗微生物处理的耐久性。清洗过程包括使基材在保温在约 130°F(54°C)自来水中饱和, 然后绞干饱和的基材, 对每份样品重复清洗/绞干步骤多达 400 轮。在进行杀伤试验前, 使一些样品在 121°C下高压蒸汽灭菌 30 分钟, 以减少清洗过程可能会引入的细菌污染。将如此制得的基材样品置于无菌样品袋(按照“Tekmar”的商品代号购自 VWR Scientific of Philadelphia, Pennsylvania), 用于细菌试验。

用猪霍乱沙门氏猪霍乱亚种鼠伤寒血清型(*salmonell choleraesuis subsp. choleraesuis serotype typhimurium*, ATCC 14028)在蛋白胨中制得含有大约  $1 \times 10^6$  菌落形成单位(cfu)/毫升的大块接种物。每个基材样品接种 20 毫升悬浮液, 并在 Model 80 Stomacher Lab Blender(购自 VWR Scientific of Philadelphia, Pennsylvania)中高速下放置 2 分钟, 以便将生物体分布到整个基材中。从样品袋中取出 1 毫升溶液, 在蛋白胨水溶液中进行 10 倍连续稀释, 计数可见的生物体。将连续稀释所用的每一试管的 1 毫升样品以及来自无菌样品袋的 1 毫升样品一式两份接种铺平板(采用胰蛋白酶大豆肉

汤琼脂 TSBA)。使平板在 28°C 下培育 2-3 天, 然后检查微生物的生长。每一基材在接种后立即取样, 并在接种后 1 天、3 天和 7 天取样。如上所述, 用绿针假单胞菌 (*Pseudomonas chlororaphis*, CRL ID #3357) 和恶臭假单胞菌 (*Pseudomonas putida*, CRL ID #3352) 的混合悬浮液对另一组基材进行测试。

#### 5 真菌侵袭测试

如细菌杀伤试验中所述, 从其中描述的清洗步骤开始, 制得基材。然后根据标准的 ASTM G211-90 测试方法测试基材, 方法是将浓度已知的混合的真菌孢子悬浮液以雾化形式分散到样品表面上, 在 28°C/95%相对湿度下培育该材料 28 天。将样品以无菌方式置于最低盐(M-9)琼脂板表面上, 然后接种。所用培养基不含碳源。因此, 真菌生长表示样品组分分解。标准测试采用下列 5 中生物体: 黑曲霉(*Aspergillus niger*(ATCC 9642))、嗜松青霉(*Penicillium pinophilum*(ATCC 11797))、球毛壳(*Chaetomium globosum*(ATCC 6205))、绿粘帚霉(*Gliocladium virens*(ATCC 9645))和出芽短梗霉(*Aureogasidium pullulans*(ATCC 15233))。另外, 如上所述制得另一组样品, 用部分特征为对脱乙酰壳多糖-锌-巯氧吡啶复合物明显有免疫力的青霉(*Penicillium*)属接种。每日检查样品上真菌生长的存在, 并间隔一定时间评价生长水平(如本文所述)。用一片无菌滤纸作为阳性对照。

### 实施例

下列非限制性实施例进一步描述了本发明的方面。除非另有特指, 所有分数和百分数均指重量。

#### 实施例 1

根据制备程序 A-C, 用锌/脱乙酰壳多糖作为离子/聚合物溶液, 巯氧吡啶作为抗微生物剂, 制得以商品代号“O-Cel-O All-Purpose Wipes”购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota 的无纺抹布。

#### 25 实施例 2

用购自 Kalle Nalo GmbH of Wiesbaden, Germany 的擦布制得抗微生物制品。制品按照上述制备程序 A-C 来制备, 只是将离子/聚合物溶液制备成包括 0.6%(重量)二水乙酸锌和 0.6%(重量)脱乙酰壳多糖以及 1.0%3-(三甲氧甲硅烷基)丙基缩水甘油醚(以商品代号“A-187”购自 OSi Specialties Inc., Danbury, Connecticut)。

#### 30 实施例 3

用购自 Kalle Nalo GmbH of Wiesbaden, Germany 的擦布制得抗微生物制品。制品按照上述制备程序 A-C 来制备, 只是离子/聚合物溶液是 1.0%聚乙烯亚胺(PEI)(以

“Corcat P-12”的代号购自 Hoechst Celanese of Portsmouth, VA)作为螯合聚合物, 以及 1.0%锌和 1.0%3-(三甲氧甲硅烷基)丙基缩水甘油醚。用在 1 升中浓度为 1000ppm 的巯氧吡啶钠溶液处理该基材。

#### 实施例 4

- 5 用购自 Spontex Company(Columbia, Tennessee)的擦布作为基材, 制得抗微生物制品。如实施例 2 所述处理该基材, 只是离子/聚合物溶液中每个组分为 0.5(重量)%。

#### 实施例 5

- 如实施例 2 所述那样处理购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota 的商品代号为“Niagara”的纤维素海绵, 只是离子/聚合物溶液中的脱  
10 乙酰壳多糖和二水乙酸锌的重量百分数为 0.5%。

#### 实施例 6

如实施例 5 所述那样处理纤维素海绵(购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota 的“Niagara”海绵), 只是离子/聚合物溶液包括了 0.5%3-(三甲氧甲硅烷基)丙基缩水甘油醚。

- 15 实施例 7

根据上述制备程序 A-C, 处理一系列基材, 以描述各种可用本发明的抗微生物处理方法来处理的基材。处理的基材是: (1)聚氨酯海绵, 购自 Dayton Hudson Corporation, Minneapolis, Minnesota; (2)毛圈围巾, 也购自 Dayton Hudson Corporation; (3)丝瓜筋, 根据商品代号“L'Esprit”购自 Suuny Marketing Systems Incorporated, Port Washington,  
20 New York; (4)抹布, 以“Handi Scrub Cloth”的商品代号购自 Kimberly-Clark, Neenah, WI; 和(5)含有微纤维的抹布, 以“3M High Performance Cloth”的商品代号购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota。

#### 实施例 8

- 根据制备程序 A-C, 用铜作为离子/聚合物溶液中的螯合离子, 处理纤维素海绵。  
25 由于铜与巯氧吡啶钠之间发生反应, 因此处理的海绵变成深黑色。

#### 实施例 9

根据制备程序 A-C, 用铁作为离子/聚合物溶液中的螯合离子, 处理纤维素海绵。由于铁与巯氧吡啶钠之间发生反应, 因此处理的海绵变成深黑色。

#### 对比例 A

- 30 用购自 Kalle Nalo GmbH of Wiesbaden, Germany 的未处理的擦布用作本文所述抗微生物测试中的对比例。

#### 对比例 B

用购自 Spontex Company of Columbia, Tennessee 的未处理的擦布用作本文所述比较测试中的对照。

#### 对比例 C

用购自 Colgate-Palmolive Company 的商品代号为“Handi Wipe”的未处理的无纺布作为本文所述对比测试中的对照。

#### 对比例 D

用购自 Navapharm Research(Australia) Pty Ltd.的无纺擦拭制品作为对照。该擦拭制品以抗微生物形式购得，认为它包括了巯氧吡啶锌作为抗微生物剂。

#### 10 实施例 2 和 4 以及对比例 A 和 B

用上述细菌杀伤试验和真菌侵袭测试测试根据实施例 2 和 3 制得的制品。针对沙门氏菌和假单胞菌的细菌杀伤测试数据分别列在表 1 和 2 中。假单胞菌的数据列在表 2 中。

真菌侵袭测试的结果显示在表 3 中。

15 另外，用对锌巯氧吡啶复合物的抗微生物效果有正常免疫力的青霉菌系处理该样品。进行该处理作为对照，预计青霉测试会对所有测试样品(包括根据本发明制得的样品)显示出失败。用青霉进行真菌侵袭的结果列在表 4 中。

#### 实施例 1 和对比例 C 和 D

20 根据细菌杀伤试验和真菌侵袭测试测试根据实施例 1 制得的制品，并与对比例 C 和 D 的制品比较。对沙门氏菌进行细菌杀伤试验，数据列在表 5 和表 6 中。

收集两组数据(表 5 和表 6)是因为认为对比例 D 开始收集的初始数据(0X 和 10X 样品)有错误。

25 对金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus Aureus*(ATCC 6538))进行分开的细菌杀伤试验作为对照。该数据列于表 7 中。

对标准 ASTM G21-90 生物的进行的真菌侵袭测试数据列在表 8 中。表 9 包括了用青霉处理的制品的真菌侵袭数据。已知巯氧吡啶锌对该真菌种类的活性较低，表 9 中收集了其数据作为对照。

表 1  
细菌杀伤试验(沙门氏菌)

| 样品 <sup>1</sup>          | 第 0 天对数变化<br>(标准偏差) | 第 1 天(标准偏<br>差)          | 第 3 天(标准偏<br>差) | 第 7 天(标准偏<br>差) |
|--------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|
| 对比例 A<br>0X <sup>2</sup> | -0.4(0.01)          | +1.1(0.04)               | +1.0(0.08)      | +1.1(0.04)      |
| 10X                      | -0.4(0.01)          | +1.0(0.02)               | +0.7(0.11)      | +0.6(0.08)      |
| 100X                     | -0.5(0.04)          | +0.7(0.19)               | +0.7(0.09)      | +0.6(0.03)      |
| 200X                     | -0.4(0.02)          | +1.1(0.10)               | +0.8(0.12)      | +1.0(0.08)      |
| 300X                     | -0.4(0.03)          | +1.2(0.01)               | +1.0(0.08)      | +1.0(0.02)      |
| 400X                     | -0.5(0.03)          | +1.0(0.06)               | +0.8(0.11)      | +0.8(0.16)      |
|                          |                     |                          |                 |                 |
| 例 2<br>0X                | -0.5(0.04)          | -4.8(0.10)               | -6.7(0.00)      | -6.7(0.00)      |
| 10X                      | -0.7(0.12)          | -4.3(0.48)               | -6.7(0.00)      | -6.7(0.00)      |
| 100X                     | -0.9(0.15)          | -4.7(0.13)               | -6.7(0.00)      | -6.7(0.00)      |
| 200X                     | -0.6(0.14)          | -5.6(0.20)               | -6.7(0.00)      | -6.7(0.00)      |
| 300X                     | -0.6(0.20)          | -6.2(0.63)               | -6.7(0.00)      | -6.7(0.00)      |
| 400X                     | -0.7(0.07)          | -6.3(0.34)               | -6.7(0.00)      | -6.7(0.00)      |
|                          |                     |                          |                 |                 |
| 对比例 B<br>0X <sup>2</sup> | -0.2(0.02)          | -0.5(0.03)               | -1.3(0.09)      | -2.2(0.27)      |
| 10X                      | -0.3(0.03)          | +1.1(0.04)               | +1.0(0.13)      | +1.1(0.07)      |
| 100X                     | -0.3(0.03)          | +1.2(0.04)               | +0.9(0.08)      | +1.0(0.14)      |
| 200X                     | -0.3(0.03)          | +1.2(0.07)               | +1.2(0.03)      | +1.1(0.06)      |
| 300X                     | -0.3(0.02)          | +1.1(0.09)               | +0.9(0.10)      | +0.9(0.04)      |
| 400X                     | -0.2(0.04)          | +1.1(0.05)               | +0.8(0.09)      | +0.9(0.04)      |
|                          |                     |                          |                 |                 |
| 例 4<br>0X                | -0.1(0.02)          | -2.5(0.20)               | -5.0(0.99)      | -5.3(0.66)      |
| 10X                      | -0.2(0.03)          | -4.2(0.13)               | -6.9(0.00)      | -6.9(0.00)      |
| 100X                     | -0.2(0.01)          | -4.5(0.25)               | -6.9(0.00)      | -6.9(0.00)      |
| 200X                     | -0.1(0.04)          | -4.0(0.07)               | -6.8(1.15)      | -6.9(0.00)      |
| 300X                     | -0.1(0.03)          | -3.4(0.03)               | -6.9(0.00)      | -6.9(0.00)      |
| 400X                     | -0.1(0.12)          | -1.3(1.85 <sup>1</sup> ) | +1.2(1.11)      | +1.2(0.04)      |

1. "\_\_\_X"表示基材在测试前的清洗和绞干次数。

2.认为这些样品中已经存在污染。

5

表 2  
细菌杀伤试验(假单胞菌)

| 样品 <sup>1</sup> | 第 0 天对数变化<br>(标准偏差) | 第 1 天(标准偏<br>差)          | 第 3 天(标准偏<br>差)          | 第 7 天(标准偏<br>差)          |
|-----------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 对比例 A           |                     |                          |                          |                          |
| 0X <sup>2</sup> | -0.6(0.05)          | +1.6(0.05)               | +1.7(0.07)               | +1.7(0.06)               |
| 10X             | -0.6(0.06)          | +1.6(0.09)               | +1.6(0.06)               | +1.6(0.05)               |
| 100X            | -0.5(0.05)          | +0.8(0.99)               | +1.7(0.05)               | +1.5(0.14)               |
| 200X            | -0.6(0.08)          | +1.6(0.08)               | +1.7(0.09)               | +1.5(0.03)               |
| 300X            | -0.7(0.17)          | +1.7(0.05)               | +1.7(0.03)               | +1.5(0.05)               |
| 400X            | -0.7(0.04)          | +1.7(0.04)               | +1.8(0.04)               | +1.6(0.05)               |
|                 |                     |                          |                          |                          |
| 例 2             |                     |                          |                          |                          |
| 0X              | -0.9(0.14)          | -6.8(0.00)               | -6.8(0.00)               | -6.8(0.00)               |
| 10X             | -0.8(0.24)          | -4.5(1.48 <sup>1</sup> ) | -2.2(2.88 <sup>1</sup> ) | +1.0(0.58)               |
| 100X            | -1.2(0.30)          | -3.5(0.45)               | +0.3(0.30)               | +0.8(0.10)               |
| 200X            | -1.7(0.09)          | -6.8(0.00)               | -6.8(0.00)               | -6.8(0.00)               |
| 300X            | -2.1(0.36)          | -6.8(0.00)               | -6.8(0.00)               | -2.6(4.86 <sup>1</sup> ) |
| 400X            | -2.0(0.07)          | -5.8(1.21 <sup>1</sup> ) | -2.8(0.52)               | +0.5(0.08)               |
|                 |                     |                          |                          |                          |
| 对比例 B           |                     |                          |                          |                          |
| 0X <sup>2</sup> | -0.2(0.04)          | -1.1(0.05)               | -3.4(0.16)               | -2.8(1.52)               |
| 10X             | -0.2(0.03)          | +1.5(0.06)               | +1.8(0.09)               | +2.2(0.00)               |
| 100X            | -0.2(0.06)          | +1.7(0.09)               | +1.9(0.03)               | +2.0(0.15)               |
| 200X            | -0.2(0.06)          | +1.6(0.05)               | +2.0(0.14)               | +2.2(0.04)               |
| 300X            | -0.2(0.04)          | +1.5(0.06)               | +1.9(0.06)               | +2.1(0.03)               |
| 400X            | -0.2(0.03)          | +1.6(0.07)               | +1.8(0.03)               | +1.8(0.04)               |
|                 |                     |                          |                          |                          |
| 例 4             |                     |                          |                          |                          |
| 0X              | -0.2(0.08)          | -0.4(0.06)               | -1.2(0.04)               | -3.6(0.08)               |
| 10X             | -0.5(0.06)          | -3.7(0.38)               | -0.1(1.73 <sup>1</sup> ) | +1.2(0.05)               |
| 100X            | -0.6(0.12)          | -3.7(0.14)               | +1.1(0.38)               | +1.2(0.05)               |
| 200X            | -0.6(0.06)          | -3.3(0.17)               | +0.9(0.36)               | +1.5(0.02)               |
| 300X            | -0.5(0.06)          | -0.7(1.08 <sup>1</sup> ) | +1.5(0.09)               | +1.6(0.03)               |
| 400X            | -0.5(0.07)          | +1.3(0.03)               | +1.9(0.32)               | +1.8(0.07)               |

1. 两份样品中的一份在另一份之前失效。

2. "\_\_\_X"表示基材在测试前的清洗和绞干次数。

5

表 3  
真菌侵袭(ASTM G21-90)

| 样品 <sup>1</sup> | 失败天数             | 评价 <sup>2</sup> |        |        |        |
|-----------------|------------------|-----------------|--------|--------|--------|
|                 |                  | 第 7 天           | 第 14 天 | 第 21 天 | 第 28 天 |
| 对比例 A           |                  |                 |        |        |        |
| 0X              | 4.0(全部失效)        | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 10X             | 4.0(全部失效)        | 3.3             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 100X            | 4.0(全部失效)        | 3.3             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 200X            | 4.0(全部失效)        | 3.5             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 300X            | 4.0(全部失效)        | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 400X            | 4.0(全部失效)        | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
|                 |                  |                 |        |        |        |
| 例 2             |                  |                 |        |        |        |
| 0X              | 16.0(4 个中 2 个失效) | 0.0             | 0.3    | 0.5    | 0.5    |
| 10X             | 0.0(没有失效)        | 0.0             | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| 100X            | 10.5(4 个中 2 个失效) | 0.3             | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
| 200X            | 7.0(全部失效)        | 1.0             | 1.0    | 1.0    | 1.0    |
| 300X            | 10.7(4 个中 3 个失效) | 0.5             | 0.8    | 1.5    | 2.0    |
| 400X            | 2.3(全部失效)        | 0.0             | 1.0    | 3.0    | 3.8    |
|                 |                  |                 |        |        |        |
| 对比例 B           |                  |                 |        |        |        |
| 0X <sup>2</sup> | 4.0(全部失效)        | 2.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 10X             | 4.0(全部失效)        | 3.0             | 3.0    | 4.0    | 4.0    |
| 100X            | 4.0(全部失效)        | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 200X            | 4.0(全部失效)        | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 300X            | 4.0(全部失效)        | 3.0             | 3.5    | 4.0    | 4.0    |
| 400X            | 4.0(全部失效)        | 3.0             | 3.0    | 4.0    | 4.0    |
|                 |                  |                 |        |        |        |
| 例 4             |                  |                 |        |        |        |
| 0X              | 18.5(全部失效)       | 0.0             | 0.3    | 1.0    | 1.5    |
| 10X             | 12.5(全部失效)       | 0.5             | 1.0    | 1.3    | 1.5    |
| 100X            | 9.0(4 个中 3 个失效)  | 0.3             | 1.0    | 2.5    | 2.0    |
| 200X            | 5.5(全部失效)        | 1.8             | 2.0    | 3.0    | 3.3    |
| 300X            | 4.0(全部失效)        | 2.0             | 2.5    | 3.5    | 3.8    |
| 400X            | 4.0(全部失效)        | 2.0             | 2.0    | 2.5    | 2.8    |

1. “\_\_X” 表示基材在测试前的清洗和绞干次数。

2. 0=没有发现生长

1=微量生长。1-10%的样品表面被霉菌覆盖

2=轻度生长。10-30%的样品表面被霉菌覆盖

3=中度生长。30-60%的样品表面被霉菌覆盖

4=重度生长。60%以上的样品表面被霉菌覆盖

表 4  
真菌侵袭(ASTM G21-90&青霉)

| 样品 <sup>1</sup> | 失败天数            | 评价 <sup>2</sup> |        |        |        |
|-----------------|-----------------|-----------------|--------|--------|--------|
|                 |                 | 第 7 天           | 第 14 天 | 第 21 天 | 第 28 天 |
| 对比例 A           |                 |                 |        |        |        |
| 0X              | 4.0(全部失效)       | 1.3             | 1.8    | 2.3    | 3.3    |
| 10X             | 4.0(全部失效)       | 1.0             | 1.0    | 1.0    | 2.0    |
| 100X            | 4.0(全部失效)       | 1.8             | 2.5    | 3.5    | 3.8    |
| 200X            | 4.0(全部失效)       | 1.5             | 1.8    | 2.3    | 3.0    |
| 300X            | 4.0(全部失效)       | 1.0             | 1.0    | 1.0    | 1.5    |
| 400X            | 4.0(全部失效)       | 1.3             | 1.3    | 1.3    | 2.3    |
| 例 2             |                 |                 |        |        |        |
| 0X              | 4.0(全部失效)       | 0.8             | 0.8    | 0.8    | 0.8    |
| 10X             | 4.0(全部失效)       | 1.0             | 1.0    | 1.0    | 1.0    |
| 100X            | 4.0(全部失效)       | 1.0             | 1.0    | 1.0    | 1.5    |
| 200X            | 4.0(全部失效)       | 1.0             | 1.0    | 1.0    | 2.0    |
| 300X            | 4.0(全部失效)       | 1.0             | 1.0    | 1.0    | 1.0    |
| 400X            | 4.0(全部失效)       | 1.0             | 1.0    | 1.0    | 1.0    |
| 对比例 B           |                 |                 |        |        |        |
| 0X <sup>2</sup> | 4.0(4 个中 3 个失效) | 1.0             | 2.0    | 3.0    | 3.0    |
| 10X             | 4.0(全部失效)       | 1.3             | 1.8    | 4.0    | 4.0    |
| 100X            | 4.0(全部失效)       | 2.0             | 2.0    | 4.0    | 4.0    |
| 200X            | 4.0(全部失效)       | 2.0             | 2.0    | 4.0    | 4.0    |
| 300X            | 4.0(全部失效)       | 1.8             | 2.3    | 4.0    | 4.0    |
| 400X            | 4.0(全部失效)       | 2.0             | 2.0    | 4.0    | 4.0    |
| 例 4             |                 |                 |        |        |        |
| 0X              | 4.0(全部失效)       | 1.3             | 1.3    | 2.3    | 2.3    |
| 10X             | 4.0(全部失效)       | 1.0             | 1.0    | 1.0    | 1.5    |
| 100X            | 4.0(全部失效)       | 1.0             | 1.0    | 1.3    | 2.0    |
| 200X            | 4.0(全部失效)       | 1.0             | 1.0    | 2.0    | 2.0    |
| 300X            | 4.0(全部失效)       | 1.5             | 1.8    | 2.0    | 3.0    |
| 400X            | 4.0(全部失效)       | 1.5             | 1.5    | 1.5    | 3.0    |

1. “\_\_X” 表示基材在测试前的清洗和绞干次数。

2. 0=没有发现生长

1=微量生长。1-10%的样品表面被霉菌覆盖

2=轻度生长。10-30%的样品表面被霉菌覆盖

3=中度生长。30-60%的样品表面被霉菌覆盖

4=重度生长。60%以上的样品表面被霉菌覆盖

表 5  
细菌杀伤试验(沙门氏菌)

| 样品 <sup>1</sup> | 第 0 天对数变化<br>(标准偏差) | 第 1 天(标准偏<br>差) | 第 3 天(标准偏<br>差) | 第 7 天(标准偏<br>差)          |
|-----------------|---------------------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| 对比例 C           |                     |                 |                 |                          |
| 0X              | -0.3(0.02)          | +0.2(0.48)      | +1.1(0.36)      | +1.4(0.14)               |
| 10X             | -0.5(0.01)          | +1.7(0.04)      | +1.9(0.10)      | +1.7(0.01)               |
| 100X            | -0.5(0.02)          | +1.6(0.05)      | +1.5(0.03)      | +1.5(0.07)               |
| 200X            | -0.4(0.02)          | +1.0(0.06)      | +1.1(0.09)      | +1.2(0.06)               |
| 300X            | -0.5(0.03)          | +0.6(0.01)      | +1.1(0.06)      | +0.9(0.08)               |
| 400X            | -0.5(0.02)          | +0.6(0.10)      | +1.3(0.22)      | +1.0(0.12)               |
|                 |                     |                 |                 |                          |
| 例 1             |                     |                 |                 |                          |
| 0X              | -0.2(0.06)          | -1.1(0.10)      | -5.9(1.00)      | -6.7(0.00)               |
| 10X             | -0.4(0.02)          | -0.9(0.17)      | -3.9(0.68)      | -6.5(0.00)               |
| 100X            | -0.6(0.09)          | -1.5(0.08)      | -6.4(0.00)      | -6.4(0.00)               |
| 200X            | -0.8(0.07)          | -1.4(0.51)      | -6.1(0.00)      | -6.1(0.00)               |
| 300X            | -0.7(0.07)          | -2.2(0.06)      | -6.2(0.00)      | -6.2(0.00)               |
| 400X            | -0.9(0.05)          | -1.5(0.20)      | -6.1(0.00)      | -6.1(0.00)               |
|                 |                     |                 |                 |                          |
| 对比例 D           |                     |                 |                 |                          |
| 0X              | -0.3(0.05)          | -0.1(0.07)      | -1.5(0.37)      | -4.6(0.00 <sup>2</sup> ) |
| 10X             | -0.4(0.02)          | -0.4(0.05)      | -0.9(0.08)      | -4.5(0.00)               |
| 100X            | -0.5(0.03)          | -2.2(0.11)      | -5.5(0.13)      | -6.4(0.00)               |
| 200X            | -0.6(0.04)          | -1.7(0.21)      | -5.5(0.28)      | -6.2(0.24)               |
| 300X            | -0.5(0.07)          | -0.7(0.10)      | -1.7(0.64)      | -1.7(0.51)               |
| 400X            | -0.6(0.06)          | -0.6(0.10)      | -1.6(0.11)      | -1.5(0.20)               |

1. “\_\_X”表示基材在测试前的清洗和绞干次数。

2. 两份样品的最低稀释度没有铺平板。接种的最低稀释度为 1: 100, 没有回收  
5 到生物体, 因此这些两份样品实际上显示出平均对数减少值大于 4.5/4.6。

表 6

## 细菌杀伤试验(沙门氏菌)

| 样品 <sup>1</sup> | 第 0 天(标准偏差) | 第 1 天(标准偏差) | 第 3 天(标准偏差) | 第 7 天(标准偏差) |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 对比例 C           |             |             |             |             |
| 0X              | -0.0(0.02)  | +1.4(0.05)  | +1.8(0.13)  | +1.7(0.05)  |
| 10X             | -0.2(0.04)  | +1.9(0.03)  | +2.0(0.03)  | +2.0(0.01)  |
| 100X            | -0.2(0.03)  | +1.7(0.07)  | +1.9(0.07)  | +1.9(0.04)  |
| 200X            | -0.3(0.07)  | +1.7(0.06)  | +1.8(0.04)  | +1.9(0.02)  |
| 300X            | -0.2(0.07)  | +1.2(0.11)  | +1.6(0.03)  | +1.6(0.01)  |
| 400X            | -0.2(0.01)  | +1.0(0.08)  | +1.5(0.05)  | +1.6(0.11)  |
|                 |             |             |             |             |
| 例 1             |             |             |             |             |
| 0X              | +0.0(0.04)  | -0.9(0.08)  | -6.3(0.58)  | -6.8(0.00)  |
| 10X             | -0.3(0.04)  | -0.9(0.06)  | -1.7(0.24)  | -6.5(0.00)  |
| 100X            | -0.4(0.07)  | -0.5(0.02)  | -2.2(0.20)  | -6.4(0.00)  |
| 200X            | -0.2(0.03)  | -0.9(0.22)  | -3.2(0.10)  | -6.5(0.00)  |
| 300X            | -0.3(0.05)  | -1.0(0.03)  | -3.2(0.59)  | -6.5(0.00)  |
| 400X            | -0.4(0.04)  | -0.8(0.11)  | -2.8(0.11)  | -6.4(0.00)  |
|                 |             |             |             |             |
| 对比例 D           |             |             |             |             |
| 0X              | -0.1(0.02)  | -0.2(0.04)  | -0.5(0.11)  | -3.5(0.58)  |
| 10X             | -0.2(0.05)  | -0.3(0.03)  | -0.8(0.10)  | -4.0(0.42)  |
| 100X            | -0.4(0.03)  | -0.7(0.12)  | -2.0(0.15)  | -6.4(0.00)  |
| 200X            | -0.4(0.02)  | -1.1(0.24)  | -3.3(0.41)  | -6.4(0.00)  |
| 300X            | -0.4(0.02)  | -0.9(0.06)  | -3.1(0.36)  | -6.4(0.00)  |
| 400X            | -0.3(0.04)  | -0.7(0.05)  | -3.1(0.26)  | -6.2(0.27)  |

1. “\_\_X”表示基材在测试前的清洗和绞干次数。

表 7  
细菌杀伤试验(金黄色葡萄球菌)

| 样品 <sup>1</sup> | 第 0 天(标准偏差) | 第 1 天(标准偏差) | 第 3 天(标准偏差) | 第 7 天(标准偏差) |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 对比例 C           |             |             |             |             |
| 0X              | -7.1(0.00)  | -7.1(0.00)  | -7.1(0.00)  | -7.1(0.00)  |
| 10X             | -1.6(0.19)  | -5.6(0.00)  | -5.6(0.00)  | -5.6(0.00)  |
| 100X            | -1.2(0.09)  | -3.4(0.09)  | -4.3(0.19)  | -5.8(0.17)  |
| 200X            | -0.5(0.05)  | -1.2(0.06)  | -1.9(0.03)  | -3.4(0.16)  |
| 300X            | -0.5(0.03)  | -0.3(0.02)  | -0.4(0.15)  | -1.2(0.14)  |
| 400X            | -0.5(0.08)  | -0.3(0.09)  | -0.4(0.08)  | -1.4(0.21)  |
|                 |             |             |             |             |
| 例 1             |             |             |             |             |
| 0X              | -0.9(0.19)  | -6.2(0.00)  | -6.2(0.00)  | -6.2(0.00)  |
| 10X             | -0.8(0.17)  | -6.4(0.00)  | -6.4(0.00)  | -6.4(0.00)  |
| 100X            | -0.3(0.06)  | -2.7(0.55)  | -6.9(0.00)  | -6.9(0.00)  |
| 200X            | -0.3(0.08)  | -2.3(0.02)  | -6.8(0.15)  | -6.8(0.00)  |
| 300X            | -0.3(0.04)  | -1.8(0.10)  | -6.4(0.52)  | -6.8(0.15)  |
| 400X            | -0.3(0.06)  | -2.0(0.04)  | -6.4(0.29)  | -6.8(0.00)  |
|                 |             |             |             |             |
| 对比例 D           |             |             |             |             |
| 0X              | -0.6(0.29)  | -6.5(0.00)  | -6.5(0.00)  | -6.5(0.00)  |
| 10X             | -0.3(0.06)  | -6.7(0.00)  | -6.7(0.00)  | -6.7(0.00)  |
| 100X            | -0.2(0.03)  | -5.2(0.29)  | -6.8(0.00)  | -6.8(0.00)  |
| 200X            | -0.1(0.01)  | -2.8(0.21)  | -6.9(0.00)  | -6.9(0.00)  |
| 300X            | -0.2(0.03)  | -2.8(0.06)  | -6.8(0.15)  | -6.9(0.00)  |
| 400X            | -0.1(0.04)  | -1.3(0.47)  | -4.0(0.62)  | -6.9(0.00)  |

1. “\_\_X”表示基材在测试前的清洗和绞干次数。

表 8  
真菌侵袭(ASTM G21-90)

| 样品 <sup>1</sup> | 失败天数       | 评价 <sup>2</sup> |        |        |        |
|-----------------|------------|-----------------|--------|--------|--------|
|                 |            | 第 7 天           | 第 14 天 | 第 21 天 | 第 28 天 |
| 对比例 C           |            |                 |        |        |        |
| 0X              | 2.0(全部失效)  | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 10X             | 1.0(全部失效)  | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 100X            | 1.5(全部失效)  | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 200X            | 2.0(全部失效)  | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 300X            | 2.0(全部失效)  | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 400X            | 2.0(全部失效)  | 3.0             | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
|                 |            |                 |        |        |        |
| 例 1             |            |                 |        |        |        |
| 0X              | 没有失效       | 0.0             | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| 10X             | 没有失效       | 0.0             | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| 100X            | 没有失效       | 0.0             | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| 200X            | 没有失效       | 0.0             | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| 300X            | 没有失效       | 0.0             | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| 400X            | 没有失效       | 0.0             | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
|                 |            |                 |        |        |        |
| 对比例 D           |            |                 |        |        |        |
| 0X              | 没有失效       | 0.0             | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| 10X             | 没有失效       | 0.0             | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| 100X            | 12.0(全部失效) | 0.3             | 0.8    | 2.0    | 3.5    |
| 200X            | 3.5(全部失效)  | 1.5             | 2.5    | 3.3    | 3.8    |
| 300X            | 5.0(全部失效)  | 0.8             | 1.8    | 2.3    | 3.0    |
| 400X            | 5.3(全部失效)  | 0.8             | 1.8    | 2.3    | 3.0    |

1. “\_\_X”表示基材在测试前的清洗和绞干次数。

2. 0=没有发现生长

5

1=微量生长。1-10%的样品表面被霉菌覆盖

2=轻度生长。10-30%的样品表面被霉菌覆盖

3=中度生长。30-60%的样品表面被霉菌覆盖

4=重度生长。60%以上的样品表面被霉菌覆盖

表 9  
真菌侵袭(青霉)

| 样品 <sup>1</sup> | 失败天数      | 评价 <sup>2</sup> |        |        |        |
|-----------------|-----------|-----------------|--------|--------|--------|
|                 |           | 第 7 天           | 第 14 天 | 第 21 天 | 第 28 天 |
| 对比例 C           |           |                 |        |        |        |
| 0X              | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 10X             | 2.0(全部失效) | 2.8             | 3.8    | 3.8    | 3.8    |
| 100X            | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.3    |
| 200X            | 2.0(全部失效) | 1.8             | 2.8    | 3.0    | 3.0    |
| 300X            | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.3    | 2.3    |
| 400X            | 2.0(全部失效) | 1.3             | 2.3    | 2.3    | 2.3    |
|                 |           |                 |        |        |        |
| 例 1             |           |                 |        |        |        |
| 0X              | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 10X             | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 100X            | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 200X            | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 300X            | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 400X            | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
|                 |           |                 |        |        |        |
| 对比例 D           |           |                 |        |        |        |
| 0X              | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 10X             | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 100X            | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 200X            | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 300X            | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
| 400X            | 2.0(全部失效) | 1.0             | 2.0    | 2.0    | 2.0    |

1. “\_\_X” 表示基材在测试前的清洗和绞干次数。

5

2. 0=没有发现生长

1=微量生长。1-10%的样品表面被霉菌覆盖

2=轻度生长。10-30%的样品表面被霉菌覆盖

3=中度生长。30-60%的样品表面被霉菌覆盖

4=重度生长。60%以上的样品表面被霉菌覆盖

#### 实施例 10-16

5 从粗梳的、交叉铺网的和针打孔的无纺布制得无纺抹布，该无纺布由 20% 人造丝纤维(纤维型号“18552”，1.5 丹尼尔×51 毫米，Courtdals Chemical Company, England)和 80%聚(乙烯醇)纤维(纤维类型“VPB 202”，2.0 丹尼尔×51 毫米，Kuraray KK, Japan)组成，基重为 158 克/平方米，厚度为 2.3 毫米。

制得的涂布液含有 45.5 克 10%聚(乙烯醇)水溶液(“R1130”购自 Kuraray KK, Japan), 2.25 克交联剂(“Tyzor 131”，购自 DuPont Company, Wilmington, DE), 0.22 克硅胶(“Nalco 8676”，购自 Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 1.0 克 Orcobrite RED BRYN 6002 颜料(Organic Dyestuffs Corporation, Concord, NC)和 154 克去离子水。

将 15 克 60 目的脱乙酰壳多糖(Vanson, Redmond, WA)溶解在 5%冰醋酸溶液中，然后用过量乙酸锌(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)与脱乙酰壳多糖反应而  
15 不凝胶化，制得离子/聚合物溶液。将测定量的该锌-脱乙酰壳多糖溶液加入前述涂布液中，以使干燥树脂中有所需水平的脱乙酰壳多糖。

用涂布液手工涂布 30.5 厘米×38.1 厘米的混合无纺布片，65.5℃干燥，在 162.7℃下固化 15 分钟。固化完成后，手工洗涤样品，并与 10%巯氧吡啶钠溶液反应 30 分钟。最后用温自来水手工清洗该制品。实施例 11、13 和 15 的制品的最后清洗是使  
20 制品在约 66℃的水中浸泡 3 小时。在最终清洗后，测试每一制品的巯氧吡啶连接并按照真菌侵袭试验抗微生物(抗真菌)效果。这些测试的结果以及根据所述程序制得的每种抹布的描述报道在下表 10 中。描述内容中指出了干树脂中的脱乙酰壳多糖水平。

#### 对比例 E-H

制备其它的制品用作下文报道的测试中的对比例。如实施例 10-15 所述制备制  
25 品，只是织物未经巯氧吡啶钠处理。对比例 E 制成含有 0.7%(重量)脱乙酰壳多糖，对比例 F 制成含有 1.4%(重量)脱乙酰壳多糖，对比例 G 制成含有 1.8%(重量)脱乙酰壳多糖。对比例 E 制成涂布液中不加入脱乙酰壳多糖，而是将脱乙酰壳多糖粉末手工施加到最终成品上。测试数据列于表 10 中。

#### 实施例 17-25

30 从粗梳的、交叉铺网的和针打孔的无纺布制得用于实施例 17-23 以及实施例 25 的丙烯酸乳胶基抹布，该无纺布由 20%人造丝纤维(18552，1.5 丹尼尔×51 毫米，Courtdals Chemical Company, England)和 80%聚(乙烯醇)纤维(VPB 202，2.0 丹尼尔×

51 毫米, Kuraray KK, Japan)组成, 基重为 158 克/平方米, 厚度为 2.3 毫米。

制得的涂布液含有 4.8 克 55.4%苯乙烯化的丙烯酸乳胶的水悬浮液(“T278”, B.F. Goodrich Company, Cleveland, OH), 0.52 克交联剂(“Primid XL-552”, 购自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA), 0.25 克 Orcobrite RED BRYN 6002 颜料(Organic Dyestuffs Corporation, Concord, NC)和 29.6 克去离子水。

将 15 克 60 目的脱乙酰壳多糖(Vanson, Redmond, WA)溶解在 5%冰醋酸溶液中, 然后用过量乙酸锌(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)与脱乙酰壳多糖反应而不凝胶化, 制得离子/聚合物溶液。将测定量的 5%锌-脱乙酰壳多糖溶液加入上述涂布液中, 以使成品的干燥树脂中有所需水平的脱乙酰壳多糖。

10 用涂布液手工涂布 19 厘米×21 厘米的混合无纺织物片, 65.5℃干燥, 在 107.2℃下固化 15 分钟。固化完成后, 洗涤样品, 并与 10%巯氧吡啶钠溶液反应 30 分钟。在最终清洗后, 立即测试一些抹布的巯氧吡啶连接并按照真菌侵袭试验抗微生物(抗真菌)效果。

实施例 24 的制品是根据实施例 10-16 的通用步骤制得的 PVA 基抹布, 其经过锌-脱乙酰壳多糖-巯氧吡啶处理, 且干涂层中的脱乙酰壳多糖浓度为 1.5%(重量)。

#### 对比例 I-L

制备制品用作对比例。对比例 I 和 J 的制品如实施例 17-23 和 25 那样来制备。对比例 K 和 L 的制品如实施例 10-16 所述那样制备。一些制品用添加了锌-脱乙酰壳多糖的涂布液处理, 但随后未用巯氧吡啶处理。其它制品则是用不含锌-脱乙酰壳多糖的涂布液来制得, 然后手工施加具体量的脱乙酰壳多糖干粉。关于制品以及真菌侵袭测试数据的描述列在表 11 中。

#### 实施例 26 和 27

通过浸涂市售的无纺擦刷制品, 制得擦手片。实施例 26 是购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota 的“Scotch-Brite”LP-96 擦手片, 实施例 27 是同样购自 3M 公司的“Scotch-Brite”LP-98 擦手片。该片经锌-脱乙酰壳多糖溶液处理, 并如实施例 17 那样制得。用机械绞干机除去过量的溶液。然后在 120°F 下干燥制品并置于有大约 200 毫升 2000ppm 巯氧吡啶钠溶液的塑料袋中。使制品在室温下静置反应 30 分钟。30 分钟期满后, 用自来水清洗制品, 然后在测试巯氧吡啶摄取和微生物效果前再于 120°F 干燥数小时。

30 根据标准测试程序 ASTM G21-90, 评价这些样品的抗真菌效果 28 天。评价实施例 27 和 28, 实施例 27 的相同二份的等级为 1.5, 实施例 28 的相同二份的等级为 1.0。等级为 1 表示发现有微量生长, 1-10%的样品表面显示出一些真菌生长。等级 2 表示

轻度生长，10-30%的样品被覆盖。

实施例 10-16 和对比例 E-H

根据用 ASTM G21-90 的生物体进行真菌侵袭，测试根据实施例 10-16 和对比例 E-H 制得的制品。在用测试生物体接种 28 天后，收集一式两份样品的数据。数据列于表 10。

表 10  
真菌侵袭测试结果

| 实施例    | 描述                       | 28 天后的等级 |
|--------|--------------------------|----------|
| 实施例 10 | 0.7%脱乙酰壳多糖               | 0.0      |
| 对比例 E  | 0.7%脱乙酰壳多糖               | 4.4      |
| 实施例 11 | 0.7%脱乙酰壳多糖(在 66℃洗涤 3 小时) | 1.1      |
| 对比例 F  | 1.4%脱乙酰壳多糖               | 4.4      |
| 实施例 12 | 1.4%脱乙酰壳多糖               | 0.0      |
| 实施例 13 | 1.4%脱乙酰壳多糖(在 66℃洗涤 3 小时) | 1.0      |
| 实施例 14 | 1.8%脱乙酰壳多糖               | 0.0      |
| 对比例 G  | 1.8%脱乙酰壳多糖               | 4.4      |
| 实施例 15 | 1.8%脱乙酰壳多糖(在 66℃洗涤 3 小时) | 0.0      |
| 实施例 16 | 1.5%脱乙酰壳多糖               | 0.0      |
| 对比例 H  | 撒 0.6 克干脱乙酰壳多糖           | 0.0      |

数据表明，将锌-脱乙酰壳多糖-硫氧吡啶复合物掺入抹布树脂配方能提供优良的抵抗真菌生长的保护作用。认为单用脱乙酰壳多糖(例如没有硫氧吡啶)不足以提供抵抗真菌生长的保护作用。对比例 H 的良好结果与经脱乙酰壳多糖处理但未经硫氧吡啶处理的样品的其它数据不一致。本发明的方法提供了一种经过抗微生物处理的抹布，该处理足以耐受手工洗涤。

实施例 17-25 和对比例 I-L

用标准测试程序 ASTM G21-90 所需的生物进行真菌侵袭试验，测试根据实施例 17-25 和对比例 I-L 制得的制品。在用测试生物体接种后 28 天，收集一式两份的数据。

首先用洗衣机对实施例 21-25 以及对比例 K 和 L 的制品进行洗涤循环，清洗温度在 40-95℃之间。这些制品在市售的洗衣机(以“ASKO 20004”的商品代号购自 ASKO USA, Inc. of Richardson, Texas)中洗涤，该洗衣机是能在 20-95℃的水温下洗衣的前装载式装置。

洗涤后对这些制品进行真菌侵袭测试。测试数据以及每一测试制品的描述信息

(包括干燥树脂中的脱乙酰壳多糖水平)列于表 11 中。

表 11  
真菌侵袭测试结果

| 样品     | 描述                                       | 28 天时的等级 |
|--------|------------------------------------------|----------|
| 对比例 I  | 撒 0.5 克干脱乙酰壳多糖                           | 3.3      |
| 实施例 17 | 干涂层中含 1.5%脱乙酰壳多糖                         | 0.0      |
| 实施例 18 | 干涂层中含 2.0%脱乙酰壳多糖                         | 0.0      |
| 实施例 19 | 干涂层中含 2.0%脱乙酰壳多糖                         | 0.0      |
| 实施例 20 | 干涂层中含 2.0%脱乙酰壳多糖                         | 0.0      |
| 对比例 J  | 干涂层中含 2.0%脱乙酰壳多糖                         | 4.4      |
| 实施例 21 | 干涂层中含 2.0%脱乙酰壳多糖，<br>在 40℃洗涤一次           | 0.0      |
| 实施例 22 | 干涂层中含 2.0%脱乙酰壳多糖，<br>在 60℃洗涤一次           | 4.4      |
| 实施例 23 | 干涂层中含 2.0%脱乙酰壳多糖，<br>在 95℃洗涤一次           | 4.4      |
| 实施例 24 | PVA 基抹布(干涂层中含有 1.5%脱乙酰壳多糖)。<br>在 95℃洗涤一次 | 4.4      |
| 实施例 25 | 干涂层中含有 1.5%脱乙酰壳多糖，<br>在 95℃洗涤一次          | 4.4      |
| 对比例 K  | PVA 基抹布，撒有 0.6 克干脱乙酰壳多糖，<br>于 95℃洗涤一次    | 4.4      |
| 对比例 L  | PVA 基抹布，撒有 0.6 克干脱乙酰壳多糖，<br>于 95℃洗涤两次    | 4.4      |

5 上述结果表明，根据本发明制得的制品具有优良的抵抗真菌生长的保护作用。真菌侵袭数据表明，单用锌-脱乙酰壳多糖没有提供足够的抵抗真菌生长的保护作用。另外，本发明为制品提供的抗微生物处理足以耐受中等温度(例如 40℃)下的清洗/洗涤循环。然而，制品对在更极端的温度(如 60-95℃)下清洗的耐用性较差。

10 尽管前述公开内容描述了本发明的较佳实施方案，但是本领域技术人员可以不脱离如所附权利要求所述的本发明精神和范围而对所公开的实施方案作变化和改动。