



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1891869 B

(45) 授权公告日 2011.05.11

(21) 申请号 200610101336.2

段.

(22) 申请日 2006.07.07

US 6841244 B2, 2005.01.11, 第10栏第2段至第18栏倒数第2段.

(30) 优先权数据

60/697,170 2005.07.07 US

审查员 赵晓娣

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 T·高希 B·维恩斯坦

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 徐迅

(51) Int. Cl.

D01F 1/10 (2006.01)

D01F 8/00 (2006.01)

D02G 3/02 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 03025266 A1, 2003.03.27, 权利要求1-17.

EP 0905289 A2, 1999.03.31, 实施例1-2.

CN 1178232 A, 1998.04.08, 说明书第2页第5段至第4页第2段, 第6页第2段, 第10页第3

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

包含抗菌组合物的纤维

(57) 摘要

持久性地包含抗菌材料的纤维,使得在使用过程中,这些抗菌材料可以抗磨脱或抗洗脱。所述纤维中包含的抗菌材料不易产生细菌的耐药菌株。还揭示了该纤维的制备和应用方法。

1. 一种纤维,其包含组分聚合物组合物和抗菌组合物,所述抗菌组合物包含与配位聚合物配位的金属,所述金属选自铜、银、金、锡、锌及其组合;所述配位聚合物包含 1- 乙烯基咪唑与至少一种不含不饱和杂环或芳族杂环基团的单体形成的共聚物,所述共聚物中 1- 乙烯基咪唑与所述至少一种不含不饱和杂环或芳族杂环基团的单体的比例为 60 : 40 至 40 : 60,且其中所述配位聚合物的数均分子量为 500-5000。

2. 如权利要求 1 所述的纤维,其特征在于,所述纤维是多组分纤维。

3. 一种多组分纤维,其包含两种或更多种组分聚合物组合物,所述两种或更多种组分聚合物组合物各自具有不同的化学性质或物理性质,所述组分聚合物组合物中的至少一种包含一种抗菌组合物,该抗菌组合物包含与配位聚合物配位的金属,所述金属选自铜、银、金、锡、锌及其组合;所述配位聚合物包含 1- 乙烯基咪唑与至少一种不含不饱和杂环或芳族杂环基团的单体形成的共聚物,所述共聚物中 1- 乙烯基咪唑与所述至少一种不含不饱和杂环或芳族杂环基团的单体的比例为 60 : 40 至 40 : 60,且其中所述配位聚合物的数均分子量为 500-5000。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的多组分纤维,其特征在于,所述多组分纤维的横截面结构选自鞘 / 芯结构、并列结构、盘形楔结构、空心盘形楔结构、分段带状结构、分段交叉结构、海岛型结构、尖顶三叶形结构和成对结构。

5. 如权利要求 2 或 3 所述的多组分纤维,其特征在于,所述多组分纤维的横截面为鞘 / 芯结构,所述鞘包含抗菌组合物。

6. 如权利要求 1 所述的纤维,其特征在于,在形成纤维之前将所述抗菌组合物结合入组分聚合物组合物中。

7. 一种织物,该织物包含权利要求 1 所述的纤维。

8. 一种纺织品,该纺织品包含权利要求 7 所述的织物。

9. 如权利要求 8 所述的纺织品,其特征在于,所述纺织品选自服装、服装衬里、室内装饰品、地毯、衬垫、背衬、饰墙布、屋顶产品、房间覆盖物、绝缘体、被褥、抹布、毛巾、手套、毛毯、帷帘、长条桌布、纺织袋、遮阳蓬、汽车罩、船罩、帐篷、农业覆盖物、土工织物、车首缆、过滤器、封皮、包头、标签、尿布、女性卫生用品、洗衣用品和医疗护理产品。

10. 一种制备纤维的方法,该方法包括:

(a) 提供至少一种组分聚合物组合物;

(b) 提供至少一种抗菌组合物,该抗菌组合物包含与配位聚合物配位的金属,所述金属选自铜、银、金、锡、锌及其组合;至少一种配位聚合物包含 1- 乙烯基咪唑与至少一种不含不饱和杂环或芳族杂环基团的单体形成的共聚物,所述共聚物中 1- 乙烯基咪唑与所述至少一种不含不饱和杂环或芳族杂环基团的单体的比例为 60 : 40 至 40 : 60,且其中配位聚合物的数均分子量为 500-5000;

(c) 将 (a) 的组分聚合物组合物与 (b) 的抗菌组合物混合起来;

(d) 使用 (c) 的产物形成纤维。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其特征在于,所述纤维是多组分纤维。

12. 如权利要求 8 所述的纺织品,其特征在于,所述纺织品是伤口护理产品。

包含抗菌组合物的纤维

技术领域

[0001] 本发明涉及包含抗菌组合物的纤维,及其制备和应用方法。

背景技术

[0002] 微生物在我们周围无处不在。由于其中许多微生物对人类健康的潜在影响,使得抗菌制剂成为了商用和居家清洁与消毒过程中普遍存在的一部分。其中一些影响可包括例如,由于可能存在于我们的衣物和其他日常接触和使用的织物中,并在其中快速增殖的金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、肺炎克雷伯氏杆菌 (*Klebsiella pneumoniae*)、酵母菌和其他单细胞有机体导致的疾病和皮肤感染。然而,许多常规的抗菌组合物不适于持久性地用于这种织物表面之上。因此,对于用这些抗菌组合物制备的具有抗菌性质的纤维和织物存在需求。

[0003] Foss 等在美国专利第 6841244 号中提供了一种具有抗菌性的纤维的制备方法。Foss 等揭示了一种抗菌合成纤维,这种纤维以双组分形式包含各种热塑性聚合物和添加剂,为芯-鞘结构或并列结构。在 Foss 等揭示的纤维中包含分散在纤维的某些区域中的无机抗菌添加剂,以减少抗菌剂的用量,从而降低该纤维的成本。Foss 等揭示的抗菌剂是包含铜、锌、锡和 / 或银的无机化合物。Foss 等指出使用银的沸石类物质可获得最佳的结果。

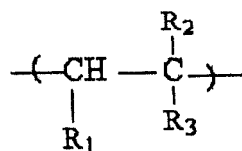
[0004] 然而,仍然需要持久性地包含抗菌材料的新型纤维和织物,使得在它们预期的使用过程中,这些抗菌材料可以抗磨脱和抗洗脱。还需要持久性地包含抗菌材料的新型纤维和织物,所述材料不易产生细菌的耐药菌株。

发明内容

[0005] 在本发明一个方面,提供了一种包含组分聚合物组合物 (component polymercomposition) 和抗菌组合物的纤维,所述抗菌组合物包含与配位聚合物配位的金属,所述金属选自铜、银、金、锡、锌及其组合;所述配位聚合物包含选自残基 A、残基 B、残基 C 及其组合的单体残基;任选地带有以下条件:所述配位聚合物中残基 B 的单体残基的含量 ≤ 99.5 重量% (或 ≤ 99 重量%;或 ≤ 98 重量%;或 ≤ 95 重量%;或 \leq 重量 90%;或 ≤ 85 重量%;或 ≤ 80 重量%;或 ≤ 75 重量%;或 ≤ 70 重量%);

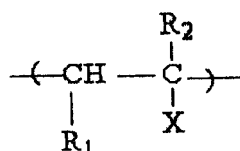
[0006] 其中残基 A 是

[0007]



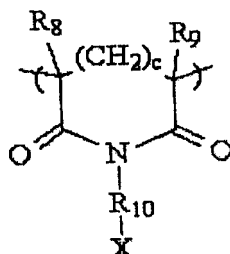
[0008] 其中残基 B 是

[0009]



[0010] 其中残基 C 是

[0011]



[0012] 式中

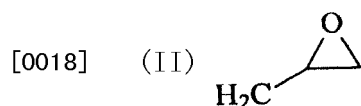
[0013] X 是包含至少一个选自 N、O 和 S 的杂原子的不饱和杂环或芳族杂环；

[0014] c 是 0 或 1；

[0015] R₁ 选自 H、CH₃ 和 -CO₂R₄；其中 R₄ 选自 H、CH₃、C₂H₅、C₃-C₂₄ 烷基；

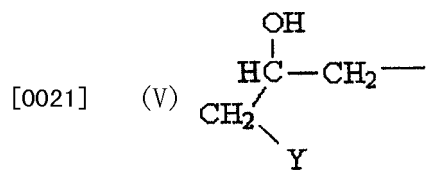
[0016] R₂ 选自 H、CH₃、C₂H₅、苯基、-CH₂CO₂R₅ 和 -CO₂R₅；其中 R₅ 选自 (I)-(V)，

[0017] (I)H；



[0019] (III)-(CH₂CH(R₁₁)O)_nH；

[0020] (IV)-(CH₂CH(R₁₁)O)_nCOCH₂COCH₃；



[0022] 式中 R₁₁ 选自 H、甲基和苯基；n 是 1-20 的整数；Y 选自 OH、SO₃Z 和 X；Z 选自 H、钠、钾和 NH₄⁺；条件是：当聚合物包含 0 重量%残基 B 的单体残基和 0 重量%残基 C 的单体残基时，R₂ 是 -CH₂CO₂R₅ 或 -CO₂R₅，R₅ 是 (V)，Y 是 X；

[0023] R₃ 选自 H、甲基、苯基、磺化苯基、苯酚、乙酸酯基、羟基、O-R₁ 片段（其中 R₁ 是如上所定义的基团）、-CO₂R₁₂ 和 -CONR₆R₇；其中 R₆ 和 R₇ 独立地选自 H、甲基、乙基、C(CH₃)₂CH₂SO₃Z，其中 Z 是如上所定义的基团、C₃-C₈ 烷基和结合的 (combined) 环结构，R₁₂ 选自 H、CH₃、C₂H₅ 和 C₃-C₂₄ 烷基；

[0024] R₈ 和 R₉ 独立地选自氢、甲基、乙基和 C₃-C₄ 烷基；

[0025] R₁₀ 选自 C₁-C₈ 烷基、C₂-C₈ 链烯基、C₆-C₁₀ 不饱和和无环基团、C₆-C₁₀ 环状基团、C₆-C₁₀ 芳香族基团、C₂-C₄ 烯化氧基团和聚 (C₂-C₄ 亚烷基)_b 氧化物基团；其中 b 是 2-20 的整数。

[0026] 在本发明另一方面，提供了一种多组分纤维，该纤维包含至少一种组分聚合物组合物和至少一种抗菌组合物。

[0027] 在本发明另一方面，提供了一种多组分纤维，该纤维包含两种或更多种组分聚合

物组合物和一种上述本发明的抗菌组合物。

[0028] 在本发明另一方面,提供了一种包含本发明的纤维或多组分纤维的织物。

[0029] 在本发明另一方面,提供了一种包含本发明织物的纺织品。

[0030] 在本发明另一个方面,提供了一种本发明纤维或多组分纤维的制造方法,该方法包括:

[0031] (a) 提供组分聚合物组合物;

[0032] (b) 提供如上所述的本发明的抗菌组合物;

[0033] (c) 将 (a) 的组分聚合物组合物与 (b) 的抗菌组合物混合;

[0034] (d) 使用 (c) 的产物形成纤维。

具体实施方式

[0035] 在本文和所附的权利要求书中,术语“纤维”表示一种能够纺成纱线,或者通过例如机织、针织、编织、毡合、捻转或织网之类的各种方法粘合或交织成织物的物质单元;纤维是纺织品的基本结构元素。

[0036] 在本文和所附的权利要求书中,形容任选的“一种或多种另外的纤维”是“起初不含……的”,表示在与本发明的纤维或多组分纤维结合形成织物之前,所述一种或多种另外的纤维不含本发明的抗菌组合物。然而,应当注意,在被结合入包含本发明纤维或多组分纤维的织物中之后,本发明的一些抗菌组合物可迁移入所述一种或多种另外的纤维中。

[0037] 在本文和所附的权利要求书中,术语“纱线”表示其形式适合用来通过机织、针织、编织、毡合、捻转、织网或其它方法制成织物的一股纺织纤维。

[0038] 在本文和所附的权利要求书中,术语“织物”表示由任何天然或合成的纤维、纱线或其替代品通过机织、针织、毡合、或其它方法、或这些方法的组合制成的任何材料。

[0039] 在本文和所附的权利要求书中,术语“鞘/芯结构”包括多组分纤维同心鞘/芯结构和不同中心的鞘/芯结构。

[0040] 在本文和所附的权利要求书中,术语“并列结构”表示多组分纤维不同中心的鞘/芯结构的一种扩展结构,在此结构中所述多组分纤维的组分聚合物占据多组分纤维表面的一部分。

[0041] 在本文中,术语“芯壳结构”可与术语“鞘/芯结构”互换使用。

[0042] 在本文和所附的权利要求书中,术语“烷基”同时包括直链烷基、支链烷基和环烷基。

[0043] 在本文和所附的权利要求书中,术语“链烯基”同时包括直链烯基和支链烯基。

[0044] 在本文和所附的权利要求书中,术语“(甲基)丙烯酸酯”同时包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。

[0045] 在一些实施方式中,本发明的组分聚合物组合物包含选自以下的聚合物:聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯);卤代聚合物(例如聚氯乙烯);聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT));聚醚;聚酰胺(例如尼龙6和尼龙6,6);聚氨酯;乙酸钠;人造丝;丙烯酸类塑料;聚苯硫(PPS);及其均聚物、共聚物、多元聚合物和混合物。在这些实施方式的一些方面中,本发明的组分聚合物组合物包含选自以下的聚合物:聚酰胺;聚丙烯;聚乙烯;聚对苯二甲酸乙二酯;及其均聚物、共聚物、多元聚合物和混合物。

在这些实施方式的一些方面中,所述组分聚合物组合物包含选自以下的聚合物:尼龙 6;尼龙 6,6;聚丙烯;聚乙烯;及其均聚物、共聚物、多元聚合物和混合物。在这些实施方式的一些方面中,所述组分聚合物组合物包含选自以下的聚合物:聚乙烯;聚丙烯;及其均聚物、共聚物、多元聚合物和混合物。

[0046] 在本发明一些实施方式中,所述抗菌组合物包含选自铜、银、金、锡、锌及其组合的金属。在这些实施方式的一些方面中,金属选自铜、银、金及其组合。在这些实施方式的一些方面中,金属选自铜、银、锌及其组合。在这些实施方式的一些方面中,金属是铜和银的组合。在这些实施方式的一些方面中,金属是锌和银的组合。在这些实施方式的一些方面中,金属是银。

[0047] 在本发明一些实施方式中,所述配位聚合物包含至少一种具有至少一个不饱和基团或芳族杂环基团的单体。适用于本发明的不饱和杂环或芳族杂环基团包括例如:具有一定不饱和度的五元至七元杂环;包含至少一个选自 N、O 和 S 原子的杂原子的芳族杂环;这些杂环的异构体及其组合。其他适用于本发明的杂环基团包括:例如稠合在一起,形成包含至少一个 N、O 或 S 原子的九元至十四元的较大杂环的五元至七元杂环;这些杂环的异构体及其组合。其他适用于本发明的杂环基团包括与碳环稠合形成九元至十四元的较大杂环的五元至七元杂环。

[0048] 在本发明一些实施方式中,所述配位聚合物包括至少一种选自以下的不饱和杂环或芳族杂环基团:咪唑噻吩;吡咯;噁唑;噻唑及它们各自的异构体(例如噻唑-4-基、噻唑-3-基和噻唑-2-基);四唑;吡啶;哒嗪;嘧啶;吡嗪;吡咯;吡啶;三唑及它们各自的异构体(例如 1,2,3-三唑和 1,2,4-三唑);及其组合,例如咪唑 1,2,3-三唑-1,2,4-三唑;苯并三唑;甲基-苯并三唑;苯并噻唑;甲基苯并噻唑;苯并咪唑和甲基苯并咪唑。在这些实施方式的一些方面中,所述配位聚合物包含至少一个选自咪唑、苯并三唑和苯并咪唑的杂环基团。在这些实施方式的一些方面中,所述配位聚合物包含咪唑。

[0049] 在一些实施方式中,本发明的配位聚合物包含以下 (a) 和 (b) 的共聚物:(a) 包含不饱和基团或芳族杂环基团的单体,(b) 不含不饱和杂环或芳族杂环基团的单体。在这些实施方式的一些方面中,配位聚合物中 (a) 的单体与 (b) 的单体之比为 95 : 5 至 5 : 95,或者 80 : 20 至 20 : 80;或者 60 : 40 至 40 : 60。在这些实施方式的一些方面中,(a) 的单体是 1-乙烯基咪唑。在这些实施方式的一些方面中,所述 (a) 的单体是 1-乙烯基咪唑,(a) 的单体与 (b) 的单体之比为 95 : 5 至 5 : 95,或者 80 : 20 至 20 : 80;或者 60 : 40 至 40 : 60。

[0050] 在本发明一些实施方式中,所述抗菌组合物包含一种与银配合的配位聚合物,该聚合物含有至少一种含不饱和基团或芳族杂环基团的单体。在这些实施方式的一些方面中,所述包含不饱和杂环或芳族杂环基团的至少一种单体与银的重量比为 95 : 5 至 5 : 95,或者 90 : 10 至 10 : 90;或者 80 : 20 至 20 : 80。在这些实施方式的一些方面中,银与包含不饱和基团或芳族杂环基团的单体的摩尔比为 10 : 1 至 1 : 10;或者 4 : 1 至 1 : 4;或者 2 : 1 至 1 : 2。在这些实施方式的一些方面中,所述包含不饱和杂环或芳族杂环基团的至少一种单体是 1-乙烯基咪唑。

[0051] 在本发明的一些实施方式中,所述配位聚合物还任选包含交联材料。在这些实施方式的一些方面中,所述配位聚合物中交联材料的含量可至少为 0.5 重量%;或者 > 2 重

量% ;或者 > 5 重量% ;或者 > 8 重量% ;或者 > 10 重量% ;或者 > 20 重量% ;或者 > 30 重量% ;或者 > 40 重量% ;或者 > 50 重量% ;或者 < 60 重量% ;或者为 0.5-60 重量% ;或者 < 0.1 重量% ;或者为 0 重量%。

[0052] 适用于本发明的交联材料包括任何已知的交联材料,只要包含该交联材料时基本不会影响所述抗菌组合物的物理稳定性和化学稳定性即可。在本发明一些实施方式中,所述抗菌组合物可包含含有选自以下的多官能(甲基)丙烯酸酯交联材料的聚合物:甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA);二乙烯基苯(DVB);二丙烯酸乙二酯(EGDA);二甲基丙烯酸乙二酯(EGDMA);二甲基丙烯酸 1,3-丁二酯(BGDMA);二甲基丙烯酸二乙二酯(DEGDMA);二丙烯酸三丙二酯(TRPGDA);三甲基丙烯酸三羟甲基丙酯(TMPTMA);三丙烯酸三羟甲基丙酯(TMPTA)及其组合。在这些实施方式的一些方面中,所述抗菌组合物可包含含有选自 TMPTMA、TMPTA 及其组合的交联材料的聚合物。在这些实施方式的一些方面中,所述抗菌组合物可包含 TMPTA 交联材料。

[0053] 在本发明一些实施方式中,所述抗菌组合物的平均粒度 \leq 200 纳米;或 \leq 150 纳米;或 \leq 100 纳米;或 \leq 75 纳米;或 \leq 50 纳米;或 \leq 25 纳米;或 \leq 20 纳米;或 \leq 15 纳米;或 \leq 10 纳米;或为 1-10 纳米;或为 1-8 纳米;或 \leq 5 纳米。

[0054] 在本发明一些实施方式中,所述抗菌组合物的平均粒度小于或等于包含该抗菌组合物的纤维平均横截面积的 33%。

[0055] 在本发明一些实施方式中,所述抗菌素组合物包含一种配位聚合物,该聚合物的数均分子量 \leq 500000;或 \leq 100000;或 \leq 50000;或 \leq 10000;或为 1000-10000;或为 5000-10000;或为 500-5000。

[0056] 在本发明一些实施方式中,所述抗菌组合物包含银。在这些实施方式的一些方面中,所述抗菌组合物中的金属含量为 0.5-60 重量%;或 0.5-15 重量%;或为 20-100000ppm;或 \geq 20ppm;或为 20-4000ppm;或为 20-1500ppm;或为 30-75ppm;或 \geq 50ppm。在这些实施方式的一些方面中,所述金属选自铜、银、锌及其组合。在这些实施方式的一些方面中,所述金属是铜和银的组合。在这些实施方式的一些方面中,所述金属是锌和银的组合。在这些实施方式的一些方面中,所述金属是银。

[0057] 在本发明一些实施方式中,所述抗菌组合物包含银和含有以下(a)和(b)的共聚物的配位聚合物:(a) 1-乙烯基咪唑,(b) 至少一种不含不饱和杂环或芳族杂环基团的单体。

[0058] 在本文和所附的权利要求书中,术语“银”表示结合入本发明抗菌组合物中的银金属。尽管不希望对结合入抗菌组合物中的银的氧化态(Ag^0 、 Ag^{1+} 或 Ag^{2+})进行限制,但是可通过在银溶液(例如硝酸银溶于去离子水(“DI”)的溶液)中洗涤聚合物,将银加入抗菌组合物中。除了 DI 以外,还可使用其他液体介质,例如水、缓冲水溶液、以及聚醚或醇之类的有机溶液。其它的银源包括但不限于乙酸银、柠檬酸银、碘化银、乳酸银、苦味酸银和硫酸银。这些溶液中银的浓度可在以下范围内变化:向抗菌组合物中加入已知量的银所需要的浓度至饱和银溶液。

[0059] 在本发明一些实施方式中,所述纤维或多组分纤维中的抗菌组合物含量 \geq 0.01 重量%;或者为 0.01-30 重量%;或者为 0.01-20 重量%;或者为 0.1-15 重量%;或者为 0.1-10 重量%。

[0060] 在本发明一些实施方式中,所述纤维或多组分纤维中的金属浓度 $\geq 10\text{ppm}$;或为 $10\text{--}1000\text{ppm}$;或为 $10\text{--}500\text{ppm}$;或为 $10\text{--}400\text{ppm}$;或为 $10\text{--}300\text{ppm}$;或为 $10\text{--}250\text{ppm}$;或为 $10\text{--}200\text{ppm}$;或为 $10\text{--}150\text{ppm}$;或为 $10\text{--}100\text{ppm}$ 或小于 100ppm ;或为 $10\text{--}50\text{ppm}$ 。在这些实施方式的一些方面中,所述金属选自铜、银、锌及其组合。在这些实施方式的一些方面中,所述金属是铜和银的组合。在这些实施方式的一些方面中,所述金属是锌和银的组合。在这些实施方式的一些方面中,所述金属是银。

[0061] 在本发明一些实施方式中,所述纤维或多组分纤维还包含选自以下的至少一种添加剂:阻燃剂、着色剂、颜料、染料、染色剂、抗静电剂、增白化合物、成核剂、抗氧化剂、UV稳定剂、填料、软化剂、润滑剂、固化促进剂、亲水性材料、疏水性材料、防污材料、除臭材料、抗菌剂、消毒剂。

[0062] 在本发明一些实施方式中,所述纤维或多组分纤维还可任选包含上述的抗菌剂。合适的抗菌剂可包括,例如任意常规的抗菌剂,只要其基本不会影响纤维或多组分纤维的物理稳定性和化学稳定性即可。在这些实施方式的一些方面中,所述抗菌剂可选自3-异噻唑啉酮(isothiazolone);氨基甲酸3-碘-2-丙炔基丁酯;2-溴-2-硝基丙二醇;戊二醛;2-正辛基-3-异噻唑啉酮;4,5-二氯-2-正辛基-3-异噻唑啉酮;2-吡啶硫羟基-1-氧化(2-pyridinethiol-1-oxide)钠;2-吡啶硫羟基-1-氧化锌;氧二吩噁嗪;对羟基苯甲酸烷基酯;三(羟甲基)硝基甲烷;二羟甲基二甲基乙内酰脲(hydantion);苯并异噻唑啉酮;聚六亚甲基二胍;2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚;磷酸银钠氢锆(例如购自Milliken&Company的AlphaSan[®]);银沸石(例如购自Sinanen的Zeomic[®]AJ);交换在磷酸钙上的银(例如购自Sangi的Apiscider[®]);银玻璃(例如购自Ishizuka Glass的Ionopure[®])及其组合。

[0063] 在本发明一些实施方式中,所述纤维或多组分纤维还可任选地包含消毒剂。合适的消毒剂可包括例如任何常规消毒剂,只要其基本不会影响纤维或多组分纤维的物理稳定性和化学稳定性即可。在这些实施方式的一些方面中,所述消毒剂可选自醇(例如乙醇)、季铵消毒剂、酚类消毒剂、基于卤化物的消毒剂(例如氯基消毒剂和溴基消毒剂)、双胍消毒剂、洗必太消毒剂、碘递体消毒剂、柠檬酸消毒剂、过氧化物消毒剂及其组合,在这些实施方式的一些方面中,消毒剂可选自基于卤化物的消毒剂(例如N-卤代胺)。在这些实施方式的一些方面中,所述消毒剂可选自N-卤代胺、漂白剂、乙内酰脲及其组合。

[0064] 在本发明一些实施方式中,所述多组分纤维包含至少一种组分聚合物组合物和至少一种抗菌组合物。在这些实施方式的一些方面中,将所述至少一种组分聚合物组合物中的至少一种与所述至少一种抗菌组合物中的至少一种进行混合。

[0065] 在本发明一些实施方式中,所述多组分纤维包含两种或更多种组分聚合物组合物和至少一种抗菌组合物。在这些实施方式的一些方面中,所述两种或更多种组分聚合物组合物表现出不同的化学性质或物理性质。在这些实施方式的一些方面中,将所述两种或更多种组分聚合物组合物中的至少一种与所述至少一种抗菌组合物中的至少一种进行混合。

[0066] 在本发明一些实施方式中,所述多组分纤维的横截面结构选自鞘/芯结构、并列结构、盘形楔(pie wedge configuration)结构、空心盘形楔结构、分段带状(segmented ribbon)结构、分段交叉结构、海岛型结构、尖顶三叶形(tipped trilobal)结构和成对结

构。在这些实施方式的一些方面中,多组分纤维具有鞘/芯结构。在这些实施方式的一些方面中,多组分纤维的横截面结构选自盘形楔结构;空心盘形楔结构和海岛形结构。

[0067] 在本发明一些实施方式中,所述多组分纤维具有鞘/芯结构,其中鞘包含抗菌组合物。在这些实施方式的一些方面中,鞘中的金属浓度 $\geq 10\text{ppm}$;或为 $10\text{--}1000\text{ppm}$;或为 $10\text{--}500\text{ppm}$;或为 $10\text{--}400\text{ppm}$;或为 $10\text{--}300\text{ppm}$;或为 $10\text{--}250\text{ppm}$;或为 $10\text{--}200\text{ppm}$;或为 $10\text{--}150\text{ppm}$;或为 $10\text{--}100\text{ppm}$;或小于 100ppm ;或为 $10\text{--}50\text{ppm}$ 。在这些实施方式的一些方面中,所述金属选自铜、银、锌及其组合。在这些实施方式的一些方面中,所述金属是铜和银的组合。在这些实施方式的一些方面中,所述金属是锌和银的组合。在这些实施方式的一些方面中,所述金属是银。

[0068] 在本发明一些实施方式中,所述多组分纤维具有鞘/芯结构,其中抗菌组合物的平均粒度小于或等于鞘平均厚度的 33% ;或 $\leq 25\%$;或 $\leq 20\%$;或 $\leq 15\%$ 。

[0069] 在本发明一些实施方式中,多组分纤维具有鞘/芯结构,其中鞘中抗菌组合物的含量 ≥ 0.01 重量%;或者为 $0.01\text{--}100$ 重量%;或者为 $0.01\text{--}90$ 重量%;或者为 $0.01\text{--}80$ 重量%;或者为 $0.01\text{--}75$ 重量%;或者为 $0.01\text{--}70$ 重量%;或者为 $0.01\text{--}50$ 重量%;或者为 $0.01\text{--}30$ 重量%;或者为 $0.01\text{--}20$ 重量%;或者为 $0.1\text{--}15$ 重量%;或者为 $0.1\text{--}10$ 重量%。

[0070] 在本发明一些实施方式中,多组分纤维具有鞘/芯结构,其中鞘占多组分纤维平均横截面积的比例 $\leq 80\%$;或 $\leq 75\%$;或 $\leq 70\%$;或 $\leq 60\%$;或 $\leq 50\%$;或 $\leq 40\%$;或 $\leq 30\%$;或 $\leq 25\%$;或 $\leq 20\%$;或 $\leq 10\%$;或 $\geq 30\%$ 。

[0071] 在本发明一些实施方式中,多组分纤维具有鞘/芯结构,其中鞘占多组分纤维的重量百分数 ≤ 30 重量%;或 ≤ 25 重量%;或 ≤ 20 重量%;或 ≤ 15 重量%;或 ≤ 10 重量%;或 ≤ 5 重量%。

[0072] 在本发明一些实施方式中,所述多组分纤维的横截面结构选自盘形楔结构、空心盘形楔结构和海岛状结构。在这些实施方式的一些方面中,所述多组分纤维的横截面结构选自盘形楔结构和空心盘形楔结构,其中多组分纤维中包括 ≥ 2 个;或者 ≥ 4 个;或者 ≥ 6 个;或者 ≥ 8 个;或者 $2\text{--}64$ 个;或者 $2\text{--}32$ 个;或者 $2\text{--}16$ 个;或者 $2\text{--}8$ 个;或者 $16\text{--}32$ 个盘形楔区段。在这些实施方式的一些方面中,具有海岛形结构横截面的多组分纤维包括 ≥ 300 个;或者 $2\text{--}1200$ 个;或者 $2\text{--}650$ 个;或者 $2\text{--}500$ 个;或者 $2\text{--}400$ 个;或者 $50\text{--}400$ 个;或者 $100\text{--}400$ 个;或者 $200\text{--}400$ 个;或者 $300\text{--}400$ 个岛。在这些实施方式的一些方面中,每个盘形楔区段或岛包含 ≥ 0.01 重量%;或者 $0.01\text{--}30$ 重量%;或者 $0.01\text{--}20$ 重量%;或者 $0.1\text{--}15$ 重量%;或者 $0.1\text{--}10$ 重量%的抗菌组合物。

[0073] 本发明的纤维和多组分纤维可用于许多种织物和纺织品。

[0074] 在本发明一些实施方式中,提供了包含本发明的纤维或多组分纤维的织物。在这些实施方式的一些方面中,所述织物还可任选地包含至少一种另外的纤维,其中所述至少一种另外的纤维是起初不含抗菌组合物的。在这些实施方式的一些方面中,本发明的纤维或多组分纤维与至少一种另外的纤维相混合。

[0075] 在本发明的一些实施方式中,所述至少一种另外的纤维可包括例如天然纤维、合成纤维、无机纤维及其组合和混合。所述另外的纤维的纤度可以是任意旦;可以是多纤丝的或单纤丝的;可以是假捻的或捻合的;可通过捻合和/或熔合将多旦纤丝结合入单股纱线中;可以是具有任意种类横截面的多组分纤维,所述横截面种类包括例如鞘/芯结构、并列

结构、盘形楔结构、分段带状结构、分段交叉结构、尖顶三叶形结构和成对结构。

[0076] 适用于本发明的天然纤维可包括例如丝、棉、毛、亚麻、软毛、毛发、纤维素、苧麻、大麻、亚麻、木质纸浆及其组合。

[0077] 适用于本发明的合成纤维可源自以下材料：包括例如聚烯烃，例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯；卤代聚合物，例如聚氯乙烯；聚芳酰胺，例如聚对苯二甲酰对苯二甲胺（例如可购自 DuPont 的 Kevlar[®] 纤维），聚对苯二甲酰间苯二甲胺（例如购自 DuPont 的 Nomex[®] 纤维）；三聚氰胺和三聚氰胺衍生物（例如购自 BasofilFibers, LLC 的 Basofil[®] 纤维）；聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯/聚醚；聚酰胺，例如尼龙 6 和尼龙 6,6；聚氨酯，例如购自 Noveon 的 Tecophilic[®] 脂族热塑性聚氨酯；乙酸酯；丙烯酸类人造丝；及其组合。

[0078] 适用于本发明的无机纤维可包括例如玻璃纤维、硼纤维和褐块石棉。

[0079] 在本发明一些实施方式中，所述织物中本发明纤维或多组分纤维的含量为 100 重量%；或者 ≤ 75 重量%；或者 ≤ 50 重量%；或者 ≤ 40 重量%；或者 ≤ 30 重量%；或者 ≤ 20 重量%；或者 ≤ 10 重量%；或者 ≤ 5 重量%。在这些实施方式的一些方面中，所述至少一种另外的纤维选自棉、毛、聚酯、丙烯酸类塑料、尼龙、丝及其组合和混合。

[0080] 在本发明一些实施方式中，提供了包含本发明织物的纺织品。在这些实施方式的一些方面中，所述纺织品选自服装、服装衬里、室内装饰品、地毯、衬垫、背衬、饰墙布、屋顶产品、房间覆盖物、绝缘体、被褥、抹布、毛巾、手套、毛毯、小地毯、帷帘、桌布、长条桌布、纺织袋、遮阳篷、汽车罩、船罩、帐篷、农业覆盖物、土工织物、车首缆、过滤器、封皮、包头、标签、尿布、女性卫生用品（例如卫生巾、卫生棉条）、洗衣用品（例如织物干燥器-板）、伤口护理产品和医疗护理产品（例如消毒外套、帽子、袍子、面罩、围裙）。

[0081] 在本发明一些实施方式中，提供了包含本发明多组分纤维的过滤器介质。在这些实施方式的一些方面中，多组分纤维的横截面结构选自盘形楔结构、空心盘形楔结构和海岛形结构。在这些实施方式的一些方面中，过滤器介质可用于空气过滤。在这些实施方式的一些方面中，所述过滤器介质可用来过滤水。

[0082] 在本发明一些实施方式中，所述纤维或多组分纤维是非导电性的。在这些实施方式的一些方面中，用 AATCC 测试法 76-1978 所述的步骤测得，所述纤维或多组分纤维的电阻 ≥ 10000 欧姆；或者 ≥ 1000000 欧姆；或者 ≥ 1 × 10⁹ 欧姆。

[0083] 在本发明一些实施方式中，在形成所述纤维或多组分纤维之前，将至少一种组分聚合物组合物和至少一种抗菌组合物混合起来。

[0084] 在本发明的一些实施方式中，在所述纤维或多组分纤维的形成过程中，将至少一种组分聚合物组合物和至少一种抗菌组合物混合起来。

[0085] 可以使用已知的适用于特定组分聚合物组合物的纤维形成技术制备本发明的纤维和多组分纤维。一些最普遍的纤维形成技术包括例如挤出法、熔融吹制法、湿纺法和干纺法。在这些各种方法中，将纤维原料软化至可流动的状态，通过作用力使其通过模头 (die) 和 / 或喷丝头形成基础纤维 (basic fiber)，然后通常通过机械加工形成所需的产品纤维或多组分纤维。例如，可以对基础纤维进行拉伸。在典型的挤出操作中，首先将组分聚合物组合物熔融，然后通过作用力使其通过模头和 / 或喷丝头形成基础纤维，然后在冷却之前进行机械加工，使其形成所需的多组分纤维的产品纤维。在典型的熔融吹制操作中，首先

将包含热塑性材料的组分聚合物组合物熔融,然后吹气通过模头和 / 或喷丝头形成基础纤维,然后将基础纤维冷却生成产物纤维。在典型的湿纺操作中,通过施加作用力使一种或多种组分聚合物组合物和溶剂的溶液通过模头和 / 或喷丝头形成基础纤维,然后使基础纤维通过凝固浴(例如硫酸钠水溶液)形成产物纤维。在通常的干纺操作中,通过施加作用力使一种或多种组分聚合物组合物和溶剂的溶液通过模头和 / 或喷丝头进入空气中形成固态纤维。通过这些方法形成的纤维可以、而且通常是收集在带材之类的表面上,形成非织造网状物,或者进行其它的化学处理或机械加工以改变或提高其物理性质和化学性质。

[0086] 在以下实施例中详细描述本发明的一些实施方式。除非另外说明,否则以下实施例中的所有分数和百分数均以重量计。

[0087] 实施例

[0088] 实施例 1 :交联的聚合物产物的制备

[0089] 采用以下过程制备了一种聚合物产物:(a) 向一个 1 升的烧瓶内加入 280 克试剂级醇溶液(90 重量% EtOH,5 重量% MeOH,5 重量% PrOH),该烧瓶装配有搅拌器、具有氮气吹扫出口的水冷回流冷凝器、与 I²R Tow TC Adapter 型 TCA/1 温控器相连的热电偶、用 Harvard Apparatus22 注射驱动装置控制的共进料管道、以及用装有 1/4 英寸管子的 QG-50 FMI 泵控制的单体进料管道;(b) 在恒定的温和搅拌下将烧瓶内的物料加热至 80°C;(c) 在 2 小时内以恒定的速率向该烧瓶内加入包含溶于试剂级醇溶液(25 克)的 40 克丙烯酸月桂酯、40 克 1- 乙烯基咪唑、10 克丙烯酸和 10 克三丙烯酸三羟甲基丙酯单体混合物,同时在 2 小时内以恒定的速率向该烧瓶内加入溶于试剂级醇溶液(30 克)的过氧化新戊酸叔戊酯(2 克)(购自 Akzo Noble Polymer Chemicals 的 Triganox[®] 125-C75)溶液();(d) (c) 的产物在恒定的温和搅拌下在 80°C 保持 30 分钟;(e) 向该烧瓶加入过氧化新戊酸叔戊酯(2 克);(f) (e) 的产物在恒定的温和搅拌下在 80°C 保持 30 分钟;(g) 向该烧瓶加入过氧化新戊酸叔戊酯(2 克);(h) (g) 的产物在恒定的温和搅拌下在 80°C 保持 30 分钟;(i) 向该烧瓶加入过氧化新戊酸叔戊酯(2 克);(j) (i) 的产物在恒定的温和搅拌下在 80°C 保持 30 分钟;(k) 使(j) 的产物冷却至室温,制得的聚合物产物是包含 21 重量%聚合物固体的聚合物溶液。

[0090] 实施例 2 :抗菌组合物的制备

[0091] 通过如下步骤制备了一种抗菌组合物,该组合物包含与含交联的咪唑的聚合物配位的银:(a) 向 10 克实施例 1 的产物聚合物溶液的均匀样品中加入 2.0 克氢氧化铵水溶液(28 重量%);(b) 在搅拌下向(a) 的产物加入硝酸银水溶液(0.43 克 AgNO₃ 溶于 0.5 克去离子水),形成含 2.13 重量%银的澄清浅黄色产物溶液;(c) (b) 的产物在真空烘箱内以 60°C 干燥 48 小时,得到包含 8.98 重量%的银、具有类似精制食盐的均匀粒度的干燥固体。

[0092] 实施例 3 :非交联的聚合物产物的制备

[0093] 采用以下步骤制备聚合物产物:(a) 向一个 1 升的烧瓶内加入 280 克试剂级醇溶液(90 重量% EtOH,5 重量% MeOH,5 重量% PrOH),该烧瓶装配有搅拌器、具有氮气吹扫出口的水冷回流冷凝器、与 I²R Tow TC Adapter 型 TCA/1 温控器相连的热电偶、用 Harvard Apparatus22 注射驱动装置控制的共进料管道、以及用装有 1/4 英寸管子的 QG-50 FMI 泵控制的单体进料管道;(b) 在恒定的温和搅拌下将烧瓶内的物料加热至 80°C;(c) 在 2 小时内以恒定的速率向该烧瓶内加入包含溶于试剂级醇溶液(25 克)的 45 克丙烯酸月桂酯、45

克 1- 乙烯基咪唑、10 克丙烯酸单体混合物,同时在 2 小时内以恒定的速率向该烧瓶内加入溶于试剂级醇溶液 (30 克) 的过氧化新戊酸叔戊酯 (2 克) (购自 Akzo Noble Polymer Chemicals 的 Triganox[®] 125-C75) 溶液 () ;(d) (c) 的产物在恒定的温和搅拌下在 80°C 保持 30 分钟 ;(e) 向该烧瓶内加入过氧化新戊酸叔戊酯 (2 克) ;(f) (e) 的产物在恒定的温和搅拌下在 80°C 保持 30 分钟 ;(g) 向该烧瓶加入过氧化新戊酸叔戊酯 (2 克) ;(h) (g) 的产物在恒定的温和搅拌下在 80°C 保持 30 分钟 ;(i) 向该烧瓶内加入过氧化新戊酸叔戊酯 (2 克) ;(j) (i) 的产物在恒定的温和搅拌下在 80°C 保持 30 分钟 ;(k) 使 (j) 的产物冷却至室温,制得的聚合物产物是包含 21 重量%聚合物固体的聚合物溶液。

[0094] 实施例 4 :抗菌组合物的制备

[0095] 通过如下步骤制备了一种抗菌组合物,该组合物包含与含交联的咪唑的聚合物配位的银 : (a) 向 10 克实施例 3 的产物聚合物溶液的均匀样品中加入 2.0 克氢氧化铵水溶液 (28 重量%) ;(b) 在搅拌下向 (a) 的产物中加入硝酸银水溶液 (0.40 克 AgNO₃ 溶于 0.5 克去离子水),形成含 1.96 重量%银的澄清浅黄色产物溶液 ;(c) (b) 的产物在真空烘箱内以 60°C 干燥 48 小时,得到包含 7.77 重量%的银、具有类似精制食盐的均匀粒度的干燥固体。

[0096] 实施例 5 :用于挤出的聚丙烯的制备

[0097] 用于各挤出试验 (实施例 6-10) 的聚丙烯是购自 Sigma-Aldridge 有限公司的等规立构聚丙烯 (CAS#9003-07-0),其重均分子量 M_w 约为 250000,数均分子量 M_n 约为 67000,据报道熔体指数 (ASTM D 1238, 230°C /2.16 千克) 为 12.0 克 /10 分钟。所得的等规立构聚丙烯为小球形式,使用 Waring 搅拌器用干冰研磨,制得与精制食盐类似的均匀粒度。

[0098] 实施例 6-10 :挤出

[0099] 使用装备了线料模头的 RCP-0625 型单螺杆 Randcastle Microtruder 进行各挤出试验。所述 Randcastle Microtruder 的特征是,沿其圆筒具有 3 个可控的温度区,在模头有一个可控的温度区。在各挤出试验中,在挤出过程中将所有的可控温度区都保持在 350°C。在挤出过程中,挤出试验的螺杆速度在 10-50rpm 之间变化。在所有的挤出试验中,手工将挤出体从染料 (dye) 中拉出以收集产物纤维。在所有的挤出试验中,产物纤维具有均匀的一致性。用 ICP 分析测得的产物纤维的银浓度列于表 B。

[0100] 各挤出试验的步骤如下 :

[0101] (a) 对于各挤出试验,将具有表 A 所列组成的混合物加入 Randcastle Microtruder 中 ;

[0102] (b) 将使用 (a) 的进料混合物制备的产物纤维从染料中手工拉出。

[0103] 表 A

[0104]

组分	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
实施例 2 的产物	0.17 克	0.85 克	0 克	0 克	0 克
实施例 4 的产物	0 克	0 克	0.19 克	0.95 克	0 克
实施例 5 的产物	150 克	150 克	150 克	150 克	150 克

[0105] 表 B

[0106]

源自以下实施例的产物纤维	银含量
实施例 6	67ppm
实施例 7	345ppm
实施例 8	97ppm
实施例 9	443ppm
实施例 10	0ppm