



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102660114 A

(43) 申请公布日 2012.09.12

(21) 申请号 201210161387.X

A01N 59/16(2006.01)

(22) 申请日 2012.05.23

A01N 25/08(2006.01)

(71) 申请人 福建越特新材料科技有限公司

A01P 1/00(2006.01)

地址 351111 福建省莆田市涵江区松东工业  
区

(72) 发明人 许明洪

(74) 专利代理机构 福州君诚知识产权代理有限  
公司 35211

代理人 戴雨君

(51) Int. Cl.

C08L 75/04(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08K 3/08(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种塑料抗菌剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种塑料抗菌剂的制备方法，其包括以下步骤：1) 将白云母粉置于双氧水中浸渍，再经处理得到膨胀型白云母粉体；2) 将步骤1得到的膨胀型白云母粉体加入到磷酸三钠溶液中，经搅拌溶解、过滤，洗涤、烘干，得到固体产物；3) 将步骤2烘干得到的固体产物加入到 $\text{AgNO}_3$ 溶液中，经搅拌及后处理得到固载银云母抗菌粉剂；4) 将步骤3得到的固载银云母抗菌粉剂加入稀释剂和偶联剂的混合溶液中混合，再搅拌得到所述的塑料抗菌剂。本发明的制备方法工序简单，易操作，后处理方便，制备的塑料抗菌剂适合于聚氨酯等塑料生产上的应用，解决了抗菌剂的抗菌性、加工过程热稳定性、性能与成本之间的均衡。

1. 一种塑料抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括以下步骤:

1) 将白云母粉置于 80℃的 30% 双氧水中浸渍 50-70 分钟后,依次过滤、洗涤、烘干,得到膨胀型白云母粉体;

2) 按重量比 1 : 1 ~ 3 将步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到磷酸三钠溶液中,在 65 ~ 70℃下搅拌溶解 4 ~ 6 小时,然后过滤,固体产物用水洗涤至洗液中无  $\text{PO}_4^{3+}$  后烘干待用;

3) 按重量比 1:10 将步骤 2 烘干得到的固体产物加入到  $\text{AgNO}_3$  溶液中,在温度为 55 ~ 60℃、PH 值为 6 ~ 8 的条件下搅拌反应 3-5 小时,再离心分离得固体产物,蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无  $\text{Ag}^+$  后,在 100℃烘干,得到固载银云母抗菌粉剂;

4) 先将稀释剂和偶联剂按重量比 3 : 1 混合得到混合溶液,再将步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液按重量比 1 : 0.2-0.5 混合,然后在高速混合机中搅拌 20 ~ 30 分钟,得到所述的塑料抗菌剂。

2. 根据权利要求 1 所述的塑料抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述步骤 1 中的白云母粉的目数为 200-400。

3. 根据权利要求 1 所述的塑料抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述步骤 2 中的磷酸三钠溶液浓度为 0.25 mol / L。

4. 根据权利要求 1 所述的塑料抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述步骤 3)中的  $\text{AgNO}_3$  溶液浓度为 0.05 mol / L。

5. 根据权利要求 1 所述的塑料抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述步骤 4)中的稀释剂为合成聚氨酯用扩链剂。

6. 根据权利要求 5 所述的塑料抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述步骤 4)中的稀释剂为下列中的一种:1,4-丁二醇、乙二醇、丙二醇或新戊二醇。

7. 根据权利要求 1 所述的塑料抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述步骤 4)中的偶联剂为硅烷化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的塑料抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述步骤 4)中的偶联剂为下列硅烷偶联剂中的一种:乙烯基硅烷、氨基硅烷或甲基丙烯酰氧基硅烷。

9. 根据权利要求 1-8 之一所述的塑料抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括以下步骤:

1) 将 325 目的白云母粉置于 80℃的 30% 双氧水中浸渍 60 分钟后,依次过滤、洗涤、烘干,得到膨胀型白云母粉体;

2) 按重量比 1 : 1 ~ 3 将步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到浓度为 0.25 mol / L 的磷酸三钠溶液中,在 65 ~ 70℃下搅拌溶解 4 ~ 6 小时,然后过滤,固体产物用水洗涤至洗液中无  $\text{PO}_4^{3+}$  后烘干待用;

3) 按重量比 1:10 将步骤 2 烘干得到的固体产物加入到浓度为 0.05 mol / L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液中,在温度为 55 ~ 60℃、PH 值为 6 ~ 8 的条件下搅拌反应 4 小时,云母粉与  $\text{AgNO}_3$  溶液发生离子交换和吸附作用,再离心分离得固体产物,蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无  $\text{Ag}^+$  后,在 100℃烘干,得到固载银云母抗菌粉剂;

4) 先将稀释剂和硅烷偶联剂按重量比 3 : 1 混合得到混合溶液,再将步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液按重量比 1 : 0.2-0.5 混合,然后在高速混合机中

搅拌 20 ~ 30 分钟, 得到所述的塑料抗菌剂。

## 一种塑料抗菌剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及抗菌剂,尤其涉及塑料抗菌剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 抗菌剂一般分为无机类和有机类两大类。前者以银、锌、铜等为主原料,制成无机抗菌剂,耐高温性能好。后者以酯类、醇类、酚类为主要原料,耐高温性较低,一般在200℃以下,杀菌时间短,但在制品中偶有析出等现象。现经实验发现,银、铜、锌、镍、钴等金属离子都具有抗菌能力,但铜、镍、钴等金属离子带有颜色,将影响产品的美观;锌有一定的抗菌性,但其抗菌强度仅为银离子的1/1000。银无毒、耐腐蚀、不燃烧,并且不会导致细菌产生耐药性,其稳定的化学性能以及较高的抗菌效率使得银成为食品加工和医疗设备工业用塑料抗菌剂的首选。银基抗菌剂主要通过离子交换机理抗菌,银以缓慢的速度释放银离子,银离子在微生物表面与键合点发生反应,从而组织微生物繁殖。

[0003] 很多无机化学品都有抗微生物破坏的能力,但很少适合用于塑料,添加到塑料中的抗菌剂不仅需要满足低成本的要求,而且要有极好的相容性,并能在加工过程中保持高热稳定性。此外,抗菌剂还必须能够迁移到塑料表面,阻止微生物生长。

[0004] 目前的抗菌剂应用于塑料时的主要缺点为:

- 1、对人体、动物和环境(包括生产过程和使用环境中)存在一定的毒性;
- 2、与生产聚氨酯等塑料的原材料以及其他添加剂不具有良好的相容性和分散性;
- 3、应用条件较复杂;
- 4、抗菌剂对塑料产品的性能或外观产生消极的影响;
- 5、在加工过程热稳定性不好。

### 发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种抗菌性、加工过程热稳定性、性能与成本之间均衡的塑料抗菌剂的制备方法。

[0006] 本发明的技术方案为:一种塑料抗菌剂的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

1) 将白云母粉置于80℃的30%双氧水中浸渍50~70分钟后,依次过滤、洗涤、烘干,得到膨胀型白云母粉体;

2) 按重量比1:1~3将步骤1得到的膨胀型白云母粉体加入到磷酸三钠溶液中,在65~70℃下搅拌溶解4~6小时,然后过滤,固体产物用水洗涤至洗液中无 $\text{PO}_4^{3-}$ 后烘干待用;

3) 按重量比1:10将步骤2烘干得到的固体产物加入到 $\text{AgNO}_3$ 溶液中,在温度为55~60℃、PH值为6~8的条件下搅拌反应3~5小时,再离心分离得固体产物,蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无 $\text{Ag}^+$ 后,在100℃烘干,得到固载银云母抗菌粉剂;

4) 先将稀释剂和偶联剂按重量比3:1混合得到混合溶液,再将步骤3得到的固载银

云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液按重量比 1 :0. 2-0. 5 混合, 然后在高速混合机中搅拌 20 ~ 30 分钟, 得到所述的塑料抗菌剂。

[0007] 本发明中, 所述步骤 1 中的白云母粉的目数为 200-400, 优选为 325 目。因为 325 目的白云母改性后具有较好的分散性和流动性, 尤其具有较好的性价比。

[0008] 所述步骤 2 中的磷酸三钠溶液浓度为 0.25 mol / L。该浓度下的磷酸三钠的磷酸根阴离子更易于在白云母粉体层间渗透, 可增强白云母粉体对 Ag<sup>+</sup> 的吸引力和络合力, 对提高固载银云母抗菌粉剂的抗菌性有较明显的作用。

[0009] 所述步骤 3) 中的 AgNO<sub>3</sub> 溶液浓度为 0.05 mol / L。

[0010] 所述步骤 4) 中的稀释剂为合成聚氨酯用扩链剂, 这样制备的抗菌剂与生产聚氨酯等塑料的原辅材料的相容性和分散性好, 可应用于聚氨酯等塑料生产上。

[0011] 所述步骤 4) 中的稀释剂为下列中的一种: 1,4-丁二醇、乙二醇、丙二醇或新戊二醇。所述步骤 4) 中的稀释剂优选为 1,4-丁二醇, 因为在本方案中 1,4-丁二醇是一种活性稀释剂, 既是硅烷偶联剂的稀释剂, 又是聚氨酯的扩链剂。

[0012] 所述步骤 4) 中的偶联剂为下列硅烷偶联剂中的一种: 乙烯基硅烷、氨基硅烷或甲基丙烯酰氧基硅烷。由于硅烷偶联剂与聚氨酯分子有较强的亲和力, 与白云母粉体表面有较好的反应性, 所以优先选用硅烷偶联剂。

[0013] 所述的塑料抗菌剂的制备方法具体包括以下步骤:

1) 将 325 目的白云母粉置于 80℃的 30% 双氧水中浸渍 60 分钟后, 依次过滤、洗涤、烘干, 得到膨胀型白云母粉体;

2) 按重量比 1 : 1 ~ 3 将步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到磷酸三钠溶液中, 在 65 ~ 70℃下搅拌溶解 4 ~ 6 小时, 然后过滤, 固体产物用水洗涤至洗液中无 PO<sub>4</sub><sup>3+</sup> 后烘干待用;

3) 按重量比 1:10 将步骤 2 烘干得到的固体产物加入到 AgNO<sub>3</sub> 溶液中, 在温度为 55 ~ 60℃、PH 值为 6 ~ 8 的条件下搅拌反应 3-5 小时, 再离心分离得固体产物, 蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无 Ag<sup>+</sup> 后, 在 100℃烘干, 得到固载银云母抗菌粉剂;

4) 先将稀释剂和硅烷偶联剂按重量比 3 : 1 混合得到混合溶液, 再将步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液按重量比 1 :0. 2-0. 5 混合, 然后在高速混合机中搅拌 20 ~ 30 分钟, 得到所述的塑料抗菌剂。

[0014] 本发明的制备方法工序简单, 易操作, 后处理方便, 制备的塑料抗菌剂适合于聚氨酯等塑料生产上的应用, 解决了抗菌剂的抗菌性、加工过程热稳定性、性能与成本之间的均衡; 改善和提高了固载银云母抗菌粉剂与生产聚氨酯等塑料的原辅材料的相容性和分散性, 充分发挥该抗菌粉剂的抗菌性能。

## 具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0016] 本发明的技术方案为: 一种塑料抗菌剂的制备方法, 所述制备方法包括以下步骤:

1) 将白云母粉置于 80℃的 30% 双氧水中浸渍 50-70 分钟后, 依次过滤、洗涤、烘干, 得到膨胀型白云母粉体;

2) 按重量比 1 : 1 ~ 3 将步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到磷酸三钠溶液中, 在 65 ~ 70℃ 下搅拌溶解 4 ~ 6 小时, 然后过滤, 固体产物用水洗涤至洗液中无  $\text{PO}_4^{3+}$  后烘干待用;

3) 按重量比 1:10 将步骤 2 烘干得到的固体产物加入到  $\text{AgNO}_3$  溶液中, 在温度为 55 ~ 60℃、PH 值为 6 ~ 8 的条件下搅拌反应 3~5 小时, 再离心分离得固体产物, 蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无  $\text{Ag}^+$  后, 在 100℃ 烘干, 得到固载银云母抗菌粉剂;

4) 先将稀释剂和偶联剂按重量比 3 : 1 混合得到混合溶液, 再将步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液按重量比 1 : 0.2~0.5 混合, 然后在高速混合机中搅拌 20 ~ 30 分钟, 得到所述的塑料抗菌剂。

#### [0017] 实施例 1

1) 将 200 目的白云母粉置于 80℃ 的 30% 双氧水中浸渍 50 分钟后, 依次过滤、洗涤、烘干, 得到膨胀型白云母粉体;

2) 将 300g 步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到 300g 浓度为 0.25 mol / L 的磷酸三钠溶液中, 在 65 ~ 70℃ 下搅拌溶解 4 小时, 然后过滤, 固体产物用水洗涤至洗液中无  $\text{PO}_4^{3+}$  后烘干待用;

3) 将 303g 步骤 2 烘干得到的固体产物加入到 3030g 浓度为 0.05 mol / L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液中, 在温度为 55 ~ 60℃、PH 值为 6 的条件下搅拌反应 4 小时, 云母粉与  $\text{AgNO}_3$  溶液发生离子交换和吸附作用, 再离心分离得固体产物, 蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无  $\text{Ag}^+$  后, 在 100℃ 烘干, 得到固载银云母抗菌粉剂;

4) 先将 46g 稀释剂 1,4-丁二醇和 15.3g 乙烯基硅烷偶联剂混合得到混合溶液, 再将 306g 步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液混合, 然后在高速混合机中搅拌 20 分钟, 得到所述的塑料抗菌剂。

#### [0018] 实施例 2

1) 将 400 目的白云母粉置于 80℃ 的 30% 双氧水中浸渍 70 分钟后, 依次过滤、洗涤、烘干, 得到膨胀型白云母粉体;

2) 将 300g 步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到 900g 浓度为 0.25 mol / L 的磷酸三钠溶液中, 在 65 ~ 70℃ 下搅拌溶解 6 小时, 然后过滤, 固体产物用水洗涤至洗液中无  $\text{PO}_4^{3+}$  后烘干待用;

3) 将 310g 步骤 2 烘干得到的固体产物加入到 3100g 浓度为 0.05 mol / L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液中, 在温度为 55 ~ 60℃、PH 值为 8 的条件下搅拌反应 4 小时, 云母粉与  $\text{AgNO}_3$  溶液发生离子交换和吸附作用, 再离心分离得固体产物, 蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无  $\text{Ag}^+$  后, 在 100℃ 烘干, 得到固载银云母抗菌粉剂;

4) 先将 117g 稀释剂新戊二醇和 39g 氨基硅烷偶联剂混合得到混合溶液, 再将 312g 步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液混合, 然后在高速混合机中搅拌 30 分钟, 得到所述的塑料抗菌剂。

#### [0019] 实施例 3

1) 将 325 目的白云母粉置于 80℃ 的 30% 双氧水中浸渍 60 分钟后, 依次过滤、洗涤、烘干, 得到膨胀型白云母粉体;

2) 将 300g 步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到 400g 浓度为 0.25 mol / L 的磷酸

三钠溶液中,在65~70℃下搅拌溶解5小时,然后过滤,固体产物用水洗涤至洗液中无 $\text{PO}_4^{3+}$ 后烘干待用;

3)将305g步骤2烘干得到的固体产物加入到3050g浓度为0.05 mol / L的 $\text{AgNO}_3$ 溶液中,在温度为55~60℃、PH值为7的条件下搅拌反应4小时,云母粉与 $\text{AgNO}_3$ 溶液发生离子交换和吸附作用,再离心分离得固体产物,蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无 $\text{Ag}^+$ 后,在100℃烘干,得到固载银云母抗菌粉剂;

4)先将92.4g稀释剂乙二醇和30.8g甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂混合得到混合溶液,再将308g步骤3得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液混合,然后在高速混合机中搅拌25分钟,得到所述的塑料抗菌剂。

#### [0020] 实施例 4

1)将325目的白云母粉置于80℃的30%双氧水中浸渍60分钟后,依次过滤、洗涤、烘干,得到膨胀型白云母粉体;

2)将300g步骤1得到的膨胀型白云母粉体加入到600g浓度为0.25 mol / L的磷酸三钠溶液中,在65~70℃下搅拌溶解5小时,然后过滤,固体产物用水洗涤至洗液中无 $\text{PO}_4^{3+}$ 后烘干待用;

3)将306g步骤2烘干得到的固体产物加入到3060g浓度为0.05 mol / L的 $\text{AgNO}_3$ 溶液中,在温度为55~60℃、PH值为7的条件下搅拌反应4小时,云母粉与 $\text{AgNO}_3$ 溶液发生离子交换和吸附作用,再离心分离得固体产物,蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无 $\text{Ag}^+$ 后,在100℃烘干,得到固载银云母抗菌粉剂;

4)先将69.75g稀释剂丙二醇和23.25g甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂混合得到混合溶液,再将310g步骤3得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液混合,然后在高速混合机中搅拌25分钟,得到所述的塑料抗菌剂。