

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2022 年 2 月 3 日 (03.02.2022)



(10) 国际公布号  
**WO 2022/021908 A1**

(51) 国际专利分类号:

*C08L 23/12* (2006.01) *C08K 9/08* (2006.01)  
*C08L 23/06* (2006.01) *C08K 3/28* (2006.01)  
*C08K 13/06* (2006.01) *C08K 3/24* (2006.01)  
*C08K 9/12* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/083305

(22) 国际申请日: 2021 年 3 月 26 日 (26.03.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202010726246.2 2020 年 7 月 25 日 (25.07.2020) CN

(71) 申请人: 陈志益 (CHEN, Zhiyi) [CN/CN]; 中国浙江省台州市黄岩区东城街道花园巷 3 弄 4 号, Zhejiang 318020 (CN)。

(72) 发明人: 胡森川 (HU, Senchuan); 中国浙江省台州市经济开发区滨海工业园区滨富路 188 号, Zhejiang 318000 (CN)。 杨曦 (YANG, Xi); 中国浙江省台州市路桥区路北街道银安小区 14 幢 202 室, Zhejiang 318050 (CN)。 罗万象 (LUO, Wanxiang); 中国浙江省台州市黄岩区西城街道青年西路 85 号, Zhejiang 318020 (CN)。 陈志益 (CHEN, Zhiyi); 中国浙江省台州市黄岩区东城街道花园巷 3 弄 4 号, Zhejiang 318020 (CN)。

(74) 代理人: 蓝天知识产权代理 (浙江) 有限公司 (LANTIAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国浙江省台州市椒江区市府大道东段 201 号 11 楼, Zhejiang 318000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

(54) **Title:** NANO ANTIBACTERIAL AND ANTIFOULING PLASTIC PARTICLES FOR TABLES AND CHAIRS AND PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒及制备方法

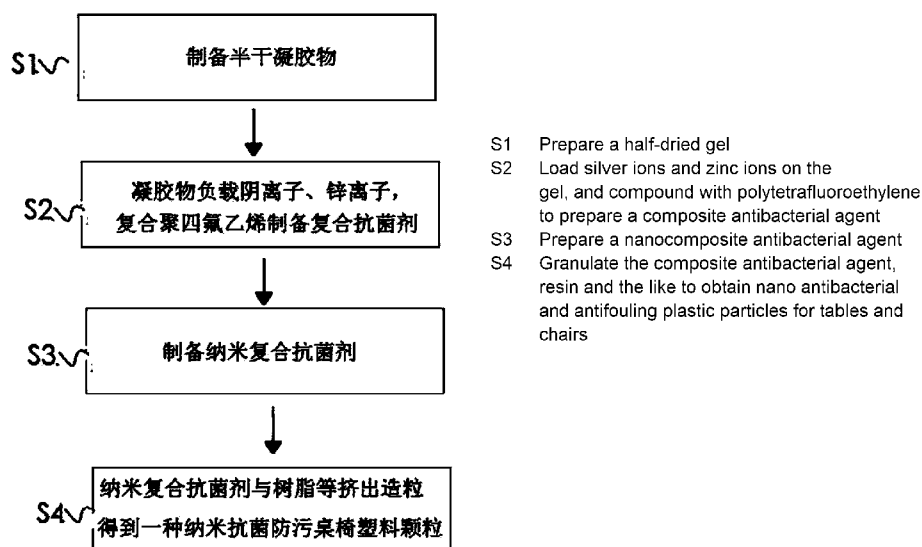


图 1.

(57) **Abstract:** The invention belongs to the technical field of functional plastics and specifically relates to nano antibacterial and antifouling plastic particles for tables and chairs and a preparation method. Specifically: first, prefabricating a nanocomposite antibacterial agent and loading silver ions and zinc ions in nano-pores of a silica gel hydrolyzed by sodium methyl silicate, treating same by using a polytetrafluoroethylene emulsion and obtaining a nanocomposite antibacterial agent by means of centrifugal spray drying and sand milling. The nanocomposite antibacterial agent has both antibacterial properties and hydrophobic, self-cleaning properties. The nanocomposite antibacterial agent, polypropylene, high-density polyethylene, and the like are further granulated to obtain nano antibacterial and antifouling plastic particles for tables and chairs. Furthermore, zinc tungstate is compounded in the nanocomposite

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

antibacterial agent. The present invention better aims at the basic performance requirements of plastic tables and chairs and, by means of a reasonable formula, cooperatively prepares nano antibacterial and anti-fouling plastic particles for tables and chairs. After an antibacterial plastic product is prepared, the nanocomposite antibacterial agent provides antibacterial and self-cleaning antifouling functions in a product and has stable and long-lasting antibacterial properties.

(57) 摘要: 本发明属于功能塑料技术领域, 具体涉及一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒及制备方法。具体的: 首先预制了一种纳米复合抗菌剂, 在甲基硅酸钠水解为二氧化硅凝胶的纳米微孔中负载银离子、锌离子, 并利用聚四氟乙烯乳液处理, 通过离心喷雾干燥和砂磨机获得纳米复合抗菌剂, 纳米复合抗菌剂兼具抗菌的同时具有疏水自洁性; 进一步和聚丙烯、高密度聚乙烯等复合造粒得到一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒; 另外, 在纳米复合抗菌剂中复合了钨酸锌; 本发明较佳的针对塑料桌椅的基本性能要求, 通过合理的配方协同配合制备了纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒, 制备抗菌塑料制品后, 纳米复合抗菌剂在制品中形成抗菌和自洁防污功能; 具有稳定、长效的抗菌性。

## 一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒及制备方法

### 技术领域

本发明属于功能塑料技术领域，具体涉及一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒及制备方法。

### 背景技术

随着塑料功能化的发展，很多家具利用塑料材质替代木质材质被广泛使用。特别是一些公共场合的桌椅如幼儿园的桌椅、床都是塑料材质；公交车的座椅、医院的座椅等使用塑料材质较多。塑料制品在人们的日常生活中占有十分重要的地位。

但塑料材质的桌椅在使用过程中由于与人接触频繁，容易滋生细菌，从而成为传播疾病的源头。抗菌塑料是目前解决塑料桌椅细菌污染的较好手段。为防止塑料桌椅表面附着的细菌，通常采用在塑料中添加抗菌剂制成抗菌塑料制品，使塑料本身具有抗菌性，可在一定时间内将粘附在塑料上的细菌杀死或抑制细菌繁殖。抗菌塑料的开发为保护人类健康起到了良好的示范作用。尤其是随着抗菌剂、抗菌技术的不断发展，在塑料制品的多个领域得到了快速的应用。除桌椅等易污染的塑料制品使用抗菌塑料外，还有家用空调、冰箱抽屉、汽车内饰等广泛使用抗菌塑料。

目前针对抗菌塑料的研究形成了完善的技术链，从抗菌剂的种类、抗菌的分散、抗菌效果都有较多的涉及。如目前的抗菌剂有无机抗菌剂、有机抗菌剂、天然抗菌剂以及多种抗菌剂的协同复合抗菌剂等。但在塑料制品中使用时，抗菌剂抗菌效果并不理想。具体表现在：无机抗菌剂满足塑料的高温热加工，耐久性好，但抗菌效果有限；有机抗菌剂抗菌效果明显，但耐塑料热加工性较差，

容易在高温下降解分解，且抗菌持久性较差。

具体使用无机抗菌剂用于抗菌塑料时，无机类抗菌剂多为金属离子类抗菌剂，由载体和抗菌成分组成。载体主要为二氧化钛、多孔沸石粉等，抗菌有效成分为银离子、锌离子、铜离子等。无机抗菌剂的抗菌机理是金属离子易与蛋白质结合，破坏了蛋白质、酶的空间结构和活性，使微生物的新陈代谢终止。因此，为了较好的实现抗菌，希望无机抗菌剂在塑料制品表面与细菌接触抗菌效果最佳。然而，更多的时候，负载型的抗菌剂难以使塑料制品附着的细菌及时消杀。为了使抗菌剂在塑料中具有持久的抗菌效果，目前通过将银离子等无机抗菌剂负载在超细的二氧化硅或二氧化钛上添加于塑料中应用，这种以物理掺混为主，无机抗菌剂容易渗出，还影响抗菌持久性。

尤其是，在塑料桌椅制品中，我们不但要求优异的抗菌性，还要求防污。塑料桌椅制品长期与人体接触，人体的汗液等污物极容易在塑料桌椅制品的表面滞留，助长滋生细菌。因此通过抗菌剂和防污协同处理，对提升塑料桌椅制品的抗菌、抑菌具有重要意义。

## 发明内容

为了获得具有优异抗菌防污效果的塑料桌椅，本发明提出一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒；进一步提供获得该塑料颗粒的制备方法。将纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒经注塑或模压等工艺制备的桌椅具有持久的抗菌效果，而且能够有效阻止污物的表面的滞留，长期保持洁净。

为实现上述目的，采用如下具体的技术方案：

首先，本发明提供一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备方法，其特征在于，具体制备方法如下：

S1、将甲基硅酸钠加入水中高速分散,高速分散的同时加入柠檬酸调整 pH 在 3-5, 高速搅拌形成凝胶液; 将凝胶液静置 1-2h, 得到凝胶物, 然后用去离子水清洗并真空过滤, 得到半干凝胶物;

S2、将步骤 S1 得到的半干凝胶物与六水合硝酸锌、硝酸银、去离子水搅拌均匀, 然后加入聚四氟乙烯乳液, 分散均匀后喷雾干燥, 得到复合抗菌剂;

S3、将步骤 S2 得到的复合抗菌剂、钨酸锌、白油配制为浆体, 送入砂磨机, 以 0.03mm 的氧化锆为研磨介质研磨 2-4h, 离心分离, 得到纳米复合抗菌剂;

S4、将步骤 S3 得到的纳米复合抗菌剂加入熔化的 58#石蜡, 超声分散, 然后与聚丙烯、高密度聚乙烯、无机填料、分散剂、抗静电剂、阻燃剂、抗氧化剂、色料在高速混合机中分散均匀, 送入双螺杆挤出机挤出、热模面切粒、风冷、振动筛筛分, 得到一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒。

作为优选, S1 中高速分散的速度控制在 800-1200rpm; 由于甲基硅酸钠为碱性, 且难以溶于水中, 通过高速搅拌使甲基硅酸钠在水中分散开, 并利用酸性柠檬酸不断调整体系至酸性, 从而使甲基硅酸钠水解为二氧化硅凝胶。

作为优选, S2 中的半干凝胶物具有丰富的纳米微孔和吸附性, 其作为载体吸附负载六水合硝酸锌、硝酸银, 进一步加入聚四氟乙烯乳液喷雾干燥, 使得到的复合抗菌剂中锌离子、银离子被充分分散在纳米微孔; 同时聚四氟乙烯乳液作为疏水自洁材料、粘合材料在微孔中、凝胶颗粒表面充分包覆、粘结、固定防止锌离子、银离子的脱附。

进一步优选的, S2 中所述半干凝胶物、六水合硝酸锌、硝酸银、去离子水、聚四氟乙烯乳液的加入量为: 半干凝胶物 10-15 重量份、六水合硝酸锌 3-5 重量份、硝酸银 1-3 重量份、去离子水 30-50 重量份、聚四氟乙烯乳液 3-6 重量份。

其中聚四氟乙烯乳液为固体含量在 40% (wt) 的乳液，其不但具有良好的粘合性，而且粘合后形成的材料具有疏水自洁性，用于抗菌塑料能够有效防止塑料制品被污物污染。

作为优选，S2 中所述喷雾干燥采用离心喷雾干燥机，通过 25000rpm 的高速旋转使分散液在离心作用下以雾状分散开并喷射，进入干燥室与热空气接触快速干燥，经旋风分离器收集，得到复合抗菌剂。

作为优选，S3 中将复合抗菌剂、钨酸锌、白油以质量比 4-8:1-2:40-60 配制为浆体；复合抗菌剂尽管负载、固定了锌离子、银离子，但颗粒较粗，通过以 0.03mm 的氧化铝为研磨介质，在白油辅助下利用砂磨机砂磨，使颗粒达到纳米级，利于抗菌效果的提升；砂磨分离后白油可以回收重复利用，少量的白油分散在纳米抗菌剂，白油是塑料常用润滑剂，不会影响后期使用。进一步优选的，所述砂磨机选用双动力离心式纳米砂磨机（实验机为东莞琅菱机械有限公司的 NT-V10S 型）。

作为优选，S4 中所述各原料按照该重量份配制，其中，纳米复合抗菌剂 3-5 份、58#石蜡 3-5 份、聚丙烯 60-70 份、高密度聚乙烯 10-15 份、无机填料 5-8 份、分散剂 0.5-1 份、抗静电剂 0.1-0.2 份、阻燃剂 1-2 份、抗氧化剂 0.05-0.1 份、色料 0.1-5 份。

由于纳米复合抗菌剂使用量少，难以分散，直接与大宗原料混合影响混合效果和分散性，本发明通过超声分散，将纳米复合抗菌剂预先分散在熔化为液态的 58#石蜡，利于纳米复合抗菌剂在大宗原料中分散。

进一步优选的，S4 中所述高速混合机为塑料预混常规设备，高速混合机的温度设为 80-100℃，转速控制在 600-800rpm。

进一步优选的，S4 中所述聚丙烯选用牌号为 K7726H；所述高密度聚乙烯选用牌号为 HDPE8050；所述无机填料选用滑石粉、云母粉、硅灰石粉中的至少一种；所述分散剂选用聚乙烯蜡、乙撑基双硬脂酰胺中的一种；所述抗静电剂为单硬脂酸甘油酯、植物甘油酯中的一种；所述阻燃剂选用三氧化二锑、氢氧化镁、氢氧化铝中的一种或多种；所述抗氧化剂选用抗氧剂 1010、抗氧剂 168、抗氧剂 DSTP 中的一种；所述色料根据具体产品颜色要求选用塑料专用颜料或色母料，不做特殊限定。

进一步优选的，S4 中所述双螺杆挤出机挤出为同向双螺杆挤出机，双螺杆挤出机设置五段温控，由进料到出料分别为：第一段 130-150℃、第二段 170-180℃、第三段 190-200℃、第四段 170-180℃、第五段 160-165℃。

进一步优选的，S4 中所述双螺杆挤出机采用螺杆长径比 L/D 为 45 的同向双螺杆挤出机。

再者，本发明提供由上述方法制备得到的一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒。鉴于塑料桌椅制品残留细菌容易造成交叉感染的风险，本发明制备了一种专用于塑料桌椅的抗菌塑料颗粒，其突出的表现在：首先预制了一种纳米复合抗菌剂，在甲基硅酸钠水解为二氧化硅凝胶的纳米微孔中负载银离子、锌离子，并利用聚四氟乙烯乳液处理，通过离心喷雾干燥和砂磨机获得纳米复合抗菌剂，纳米复合抗菌剂兼具抗菌的同时具有疏水自洁性，用于制备抗菌塑料制品后，纳米复合抗菌剂在制品中形成抗菌和自洁防污功能；进一步的，在纳米复合抗菌剂中复合了钨酸锌，钨酸锌为半导体同时含锌离子，一方面钨酸锌的锌离子抗菌，一方面，其光催化作用可以进一步抗菌、杀菌。另外，本发明较佳的针对塑料桌椅的基本性能要求，通过合理的配方协同配合制备了纳米抗菌防污桌

椅塑料颗粒，可以直接用于注塑制备桌椅，具有稳定、长效的抗菌性。

一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒及制备方法，其突出的特点和显著的优势在于：

(1) 本发明通过在甲基硅酸钠水解为二氧化硅凝胶的纳米微孔中负载银离子、锌离子，并利用聚四氟乙烯乳液处理，通过离心喷雾干燥和砂磨机获得纳米复合抗菌剂，纳米复合抗菌剂兼具抗菌的同时具有疏水自洁性，该协同作用有利于防止细菌在塑料桌椅表面滋生，提高抗菌性。

(2) 本发明在纳米复合抗菌剂中复合了钨酸锌，同时利用钨酸锌的锌离子抗菌和光催化杀菌，协同提升了抗菌效果。

(3) 本发明纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的配方进行了协同配合，颗粒可以直接注塑制备塑料桌椅，使用方便，得到的塑料桌椅具有长效的抗菌抑菌以及自洁防污功能。

(4) 本发明制备方法工艺易控，关键是离心喷雾和砂磨获取纳米复合抗菌剂，离心喷雾干燥、砂磨占地少，不会为生产企业增加负担；其余设备为塑料挤出加工常用设备。因此，该技术容易快速上马，规模化稳定生产。1、本发明的。

## 附图说明

以下结合附图对本发明的有益效果进行进一步说明：

图1 是本发明一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备工艺流程简图。

图2 是实施例1方法制备得到的一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒，粒料色白、光滑，可以直接住宿制备抗菌桌椅。

## 具体实施方式

下面通过实施例旨在进一步描述本发明内容，而不是对本发明权利要求的保护范围的限制。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。在不影响使用的前提下，常规原料可以通过市售购买获得，如色料可以是厂家根据颜色需要预配的色粉或色母料。

## 实施例 1

S1、将甲基硅酸钠加入水中通过 800rpm 的高速分散使甲基硅酸钠分散在水中，在高速分散的同时逐步将柠檬酸加入，并不断利用试纸测试，直至 pH 在 4，继续搅拌 15min，形成凝胶液；将凝胶液静置 2h，得到凝胶物，然后用去离子水清洗并真空过滤，排除凝胶吸附的大部分水，得到半干凝胶物；

S2、将步骤 S1 得到的半干凝胶物 10kg、六水合硝酸锌 3kg、硝酸银 1kg、去离子水 30kg 混合搅拌均匀，然后加入 3kg 固体含量在 40% (wt) 的聚四氟乙烯乳液，分散均匀后送入离心喷雾干燥机，通过 25000rpm 的高速旋转使分散液在离心作用下以雾状分散开并喷射，进入干燥室与热空气接触快速干燥，经旋风分离器收集，得到复合抗菌剂；

S3、将步骤 S2 得到的复合抗菌剂、钨酸锌、白油以质量比 8:1:40 配制为浆体，取 10kg 浆体，在 NT-V10S 型双动力离心式纳米砂磨机（东莞琅菱机械有限公司的设备），以 0.03mm 的氧化锆为研磨介质研磨 2h，离心分离，得到纳米复合抗菌剂；

S4、将步骤 S3 得到的纳米复合抗菌剂 3 重量份加入 5 重量份熔化的 58#石蜡，超声分散 10min，然后与 70 重量份聚丙烯 K7726H、15 重量份高密度聚乙烯 HDPE8050、粒径为 10 μm 的滑石粉 5 重量份、分散剂聚乙烯蜡 0.5 重量份、抗静电剂单硬脂酸甘油酯 0.2 重量份、阻燃剂氢氧化镁 2 重量份、抗氧剂 1010

取 0.05 重量份、钛白粉色母料 0.2 重量份在高速混合机中分散均匀，高速混合机的温度设为 100℃，转速控制在 600rpm；然后送入长径比为 45 的 65 型同向双螺杆挤出机，双螺杆挤出机设置五段温控，由进料到出料分别为：第一段 150℃、第二段 170℃、第三段 190℃、第四段 180℃、第五段 160℃；经挤出、热模面切粒、风冷、振动筛筛分，得到一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒。如附图 2 所示。是实施例 1 方法制备得到的一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒，粒料色白、光滑，可以直接住宿制备抗菌桌椅。

## 实施例 2

S1、将甲基硅酸钠加入水中通过 1200rpm 的高速分散使甲基硅酸钠分散难在水中，在高速分散的同时逐步将柠檬酸加入，并不断利用试纸测试，直至 pH 在 5，继续搅拌 15min，形成凝胶液；将凝胶液静置 2h，得到凝胶物，然后用去离子水清洗并真空过滤，排除凝胶吸附的大部分水，得到半干凝胶物；

S2、将步骤 S1 得到的半干凝胶物 15kg、六水合硝酸锌 5kg、硝酸银 2kg、去离子水 50kg 混合搅拌均匀，然后加入 3kg 固体含量在 40% (wt) 的聚四氟乙烯乳液，分散均匀后送入离心喷雾干燥机，通过 25000rpm 的高速旋转使分散液在离心作用下以雾状分散开并喷射，进入干燥室与热空气接触快速干燥，经旋风分离器收集，得到复合抗菌剂；

S3、将步骤 S2 得到的复合抗菌剂、钨酸锌、白油以质量比 6:2:60 配制为浆体，取 10kg 浆体，在 NT-V10S 型双动力离心式纳米砂磨机（东莞琅菱机械有限公司的设备），以 0.03mm 的氧化锆为研磨介质研磨 2h，离心分离，得到纳米复合抗菌剂；

S4、将步骤 S3 得到的纳米复合抗菌剂 3-5 重量份加入 3-5 重量份熔化的 58#

石蜡，超声分散 10min，然后与 70 重量份聚丙烯 K7726H、15 重量份高密度聚乙烯 HDPE8050、粒径为 10  $\mu\text{m}$  的云母粉 5 重量份、分散剂乙撑基双硬脂酰胺 0.5 重量份、抗静电剂植物甘油酯 0.2 重量份、阻燃剂三氧化二锑 1 重量份、抗氧化剂 DSTP 0.1 重量份、钴蓝色料 0.1 重量份在高速混合机中分散均匀，高速混合机的温度设为 80℃，转速控制在 600rpm；送入长径比为 45 的 65 型同向双螺杆挤出机，双螺杆挤出机设置五段温控，由进料到出料分别为：第一段 130℃、第二段 170℃、第三段 200℃、第四段 180℃、第五段 165℃；经挤出、热模面切粒、风冷、振动筛筛分，得到一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒。

### 实施例 3

S1、将甲基硅酸钠加入水中通过 800rpm 的高速分散使甲基硅酸钠分散难在水中，在高速分散的同时逐步将柠檬酸加入，并不断利用试纸测试，直至 pH 在 5，继续搅拌 10min，形成凝胶液；将凝胶液静置 1-2h，得到凝胶物，然后用去离子水清洗并真空过滤，排除凝胶吸附的大部分水，得到半干凝胶物；

S2、将步骤 S1 得到的半干凝胶物 12kg、六水合硝酸锌 3kg、硝酸银 3kg、去离子水 50kg 混合搅拌均匀，然后加入 3kg 固体含量在 40% (wt) 的聚四氟乙烯乳液，分散均匀后送入离心喷雾干燥机，通过 25000rpm 的高速旋转使分散液在离心作用下以雾状分散开并喷射，进入干燥室与热空气接触快速干燥，经旋风分离器收集，得到复合抗菌剂；

S3、将步骤 S2 得到的复合抗菌剂、钨酸锌、白油以质量比 8:2:60 配制为浆体，取 10kg 浆体，在 NT-V10S 型双动力离心式纳米砂磨机（东莞琅菱机械有限公司的设备），以 0.03mm 的氧化锆为研磨介质研磨 4h，离心分离，得到纳米复合抗菌剂；

S4、将步骤 S3 得到的纳米复合抗菌剂 5 重量份加入 5 重量份熔化的 58#石蜡，超声分散 10min，然后与 65 重量份聚丙烯 K7726H、15 重量份高密度聚乙烯 HDPE8050、粒径为 10  $\mu\text{m}$  的滑石粉无机填料 8 重量份、分散剂乙撑基双硬脂酰胺 0.5 重量份、抗静电剂单硬脂酸甘油酯 0.2 重量份、阻燃剂氢氧化铝 2 重量份、抗氧剂 168 0.1 重量份、钴蓝色料 0.1 重量份在高速混合机中分散均匀，高速混合机的温度设为 100℃，转速控制在 600rpm；送入长径比为 45 的 65 型同向双螺杆挤出机，双螺杆挤出机设置五段温控，由进料到出料分别为：第一段 150℃、第二段 180℃、第三段 200℃、第四段 170℃、第五段 160℃；经挤出、热模面切粒、风冷、振动筛筛分，得到一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒。

### 对比例 1

S1、将甲基硅酸钠加入水中通过 800rpm 的高速分散使甲基硅酸钠分散在水中，在高速分散的同时逐步将柠檬酸加入，并不断利用试纸测试，直至 pH 在 4，继续搅拌 15min，形成凝胶液；将凝胶液静置 2h，得到凝胶物，然后用去离子水清洗并真空过滤，排除凝胶吸附的大部分水，得到半干凝胶物；

S2、将步骤 S1 得到的半干凝胶物 10kg、六水合硝酸锌 3kg、硝酸银 1kg、去离子水 30kg 混合搅拌均匀，送入离心喷雾干燥机，通过 25000rpm 的高速旋转使分散液在离心作用下以雾状分散开并喷射，进入干燥室与热空气接触快速干燥，经旋风分离器收集，得到复合抗菌剂；

S3、将步骤 S2 得到的复合抗菌剂、钨酸锌、白油以质量比 8:1:40 配制为浆体，取 10kg 浆体，在 NT-V10S 型双动力离心式纳米砂磨机（东莞琅菱机械有限公司的设备），以 0.03mm 的氧化锆为研磨介质研磨 2h，离心分离，得到纳米复合抗菌剂；

S4、将步骤 S3 得到的纳米复合抗菌剂 3 重量份加入 5 重量份熔化的 58#石蜡，超声分散 10min，然后与 70 重量份聚丙烯 K7726H、15 重量份高密度聚乙烯 HDPE8050、粒径为 10  $\mu\text{m}$  的滑石粉 5 重量份、分散剂聚乙烯蜡 0.5 重量份、抗静电剂单硬脂酸甘油酯 0.2 重量份、阻燃剂氢氧化镁 2 重量份、抗氧剂 1010 取 0.05 重量份、钛白粉色母料 0.2 重量份在高速混合机中分散均匀，高速混合机的温度设为 100℃，转速控制在 600rpm；然后送入长径比为 45 的 65 型同向双螺杆挤出机，双螺杆挤出机设置五段温控，由进料到出料分别为：第一段 150℃、第二段 170℃、第三段 190℃、第四段 180℃、第五段 160℃；经挤出、热模面切粒、风冷、振动筛筛分，得到一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒。

对比例 1 在制备复合抗菌剂时没有加入聚四氟乙烯乳液粘接固定银离子、锌离子，一方面会影响抗菌的持久性，如在热水煮沸一段时间后，塑料制品的银离子、锌离子等会损失，影响抗菌性；另一方面，由于缺少聚四氟乙烯的疏水自洁性，塑料制品容易滋生细菌。

## 对比例 2

S1、将甲基硅酸钠加入水中通过 800rpm 的高速分散使甲基硅酸钠分散在水中，在高速分散的同时逐步将柠檬酸加入，并不断利用试纸测试，直至 pH 在 4，继续搅拌 15min，形成凝胶液；将凝胶液静置 2h，得到凝胶物，然后用去离子水清洗并真空过滤，排除凝胶吸附的大部分水，得到半干凝胶物；

S2、将步骤 S1 得到的半干凝胶物 10kg、六水合硝酸锌 3kg、硝酸银 1kg、去离子水 30kg 混合搅拌均匀，然后加入 3kg 固体含量在 40% (wt) 的聚四氟乙烯乳液，分散均匀后送入离心喷雾干燥机，通过 25000rpm 的高速旋转使分散液在离心作用下以雾状分散开并喷射，进入干燥室与热空气接触快速干燥，经旋

风分离器收集，得到复合抗菌剂；

S3、将步骤 S2 得到的复合抗菌剂、白油以质量比 8:40 配制为浆体，取 10kg 浆体，在 NT-V10S 型双动力离心式纳米砂磨机(东莞琅菱机械有限公司的设备)，以 0.03mm 的氧化锆为研磨介质研磨 2h，离心分离，得到纳米复合抗菌剂；

S4、将步骤 S3 得到的纳米复合抗菌剂 3 重量份加入 5 重量份熔化的 58#石蜡，超声分散 10min，然后与 70 重量份聚丙烯 K7726H、15 重量份高密度聚乙烯 HDPE8050、粒径为 10  $\mu\text{m}$  的滑石粉 5 重量份、分散剂聚乙烯蜡 0.5 重量份、抗静电剂单硬脂酸甘油酯 0.2 重量份、阻燃剂氢氧化镁 2 重量份、抗氧剂 1010 取 0.05 重量份、钛白粉色母料 0.2 重量份在高速混合机中分散均匀，高速混合机的温度设为 100℃，转速控制在 600rpm；然后送入长径比为 45 的 65 型同向双螺杆挤出机，双螺杆挤出机设置五段温控，由进料到出料分别为：第一段 150℃、第二段 170℃、第三段 190℃、第四段 180℃、第五段 160℃；经挤出、热模面切粒、风冷、振动筛筛分，得到一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒。

对比例 2 没有在砂磨细化时加入钨酸锌，对抗菌性能有一定的影响。

### 对比例 3

S1、将甲基硅酸钠加入水中通过 800rpm 的高速分散使甲基硅酸钠分散在水中，在高速分散的同时逐步将柠檬酸加入，并不断利用试纸测试，直至 pH 在 4，继续搅拌 15min，形成凝胶液；将凝胶液静置 2h，得到凝胶物，然后用去离子水清洗并真空过滤，排除凝胶吸附的大部分水，得到半干凝胶物；

S2、将步骤 S1 得到的半干凝胶物 10kg、六水合硝酸锌 3kg、硝酸银 1kg、去离子水 30kg 混合搅拌均匀，然后加入 3kg 固体含量在 40% (wt) 的聚四氟乙烯乳液，分散均匀后送入离心喷雾干燥机，通过 25000rpm 的高速旋转使分散液

在离心作用下以雾状分散开并喷射，进入干燥室与热空气接触快速干燥，经旋风分离器收集，得到复合抗菌剂；

S3、将步骤 S2 得到的复合抗菌剂、钨酸锌、白油以质量比 8:1:40 配制为浆体，取 10kg 浆体，在球磨机中球磨 2h，离心分离，得到复合抗菌剂；

S4、将步骤 S3 得到的复合抗菌剂 3 重量份加入 5 重量份熔化的 58#石蜡，超声分散 10min，然后与 70 重量份聚丙烯 K7726H、15 重量份高密度聚乙烯 HDPE8050、粒径为 10  $\mu\text{m}$  的滑石粉 5 重量份、分散剂聚乙烯蜡 0.5 重量份、抗静电剂单硬脂酸甘油酯 0.2 重量份、阻燃剂氢氧化镁 2 重量份、抗氧剂 1010 取 0.05 重量份、钛白粉色母料 0.2 重量份在高速混合机中分散均匀，高速混合机的温度设为 100℃，转速控制在 600rpm；然后送入长径比为 45 的 65 型同向双螺杆挤出机，双螺杆挤出机设置五段温控，由进料到出料分别为：第一段 150℃、第二段 170℃、第三段 190℃、第四段 180℃、第五段 160℃；经挤出、热模面切粒、风冷、振动筛筛分，得到一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒。

对比例 3 没有采用砂磨机研磨成纳米级的复合抗菌剂，球磨后的复合抗菌剂为微米级，在塑料中使用时界面较少，同等添加量的抗菌剂在塑料中的抗菌性能有明显的差别。

将实施例 1-3、对比例 1-3 得到的塑料颗粒进行注塑制备平整测试样板，注塑工艺为：料筒温度 200℃，射嘴 190℃，螺杆转速 120RPM，获得平整的测试样，裁切为标准的 50mm×50mm 板材用于抗菌性测试。并对各样品在油水混合液中煮沸 15min，测试煮沸前后的抗菌性能。

参考 QB/T2591《抗菌塑料的抗菌性能试验方法》，利用贴膜法，通过空白样对照，计算对金黄色葡萄球菌、大肠埃希氏菌的抗菌率。通过接种细菌于待

检样品上，用贴膜的方法使细菌均匀接触样品，经过 48h 的培养后，测得样品中的活菌数，并计算出样品的抗菌率。

$$R(\%) = (B - C) / B \times 100$$

式中：

R—抗菌率（%）；

B—空白对照样品平均回收菌数（cfu/片）；

C—抗菌塑料样品平均回收菌数（cfu/片）。

抗菌率如表 1 所示。

表 1：

| 检测样品  | 煮沸处理前抗菌率（%） | 煮沸处理后抗菌率（%） |
|-------|-------------|-------------|
| 实施例 1 | 96          | 95          |
| 实施例 2 | 94          | 94          |
| 实施例 3 | 97          | 96          |
| 对比例 1 | 96          | 81          |
| 对比例 2 | 90          | 89          |
| 对比例 3 | 92          | 91          |

通过测试，本发明抗菌塑料制备的样品据偶遇良好的抗菌性，而且在油水混液中煮沸处理后，抗菌剂没有损失，特有的自洁性使得油脂物难以粘附塑料，仍然保持较佳的抗菌性。对比例 1 由于没有采用聚四氟乙烯处理抗菌剂，导致油脂粘附塑料，以及抗菌的阴离子、锌离子损失，影响抗菌效果。

## 权 利 要 求 书

1. 一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备方法，其特征在于，具体制备方法如下：

S1、将甲基硅酸钠加入水中高速分散，高速分散的同时加入柠檬酸调整 pH 在 3-5，高速搅拌形成凝胶液；将凝胶液静置 1-2h，得到凝胶物，然后用去离子水清洗并真空过滤，得到半干凝胶物；

S2、将步骤 S1 得到的半干凝胶物与六水合硝酸锌、硝酸银、去离子水搅拌均匀，然后加入聚四氟乙烯乳液，分散均匀后喷雾干燥，得到复合抗菌剂；

S3、将步骤 S2 得到的复合抗菌剂、钨酸锌、白油配制为浆体，送入砂磨机，以 0.03mm 的氧化锆为研磨介质研磨 2-4h，离心分离，得到纳米复合抗菌剂；

S4、将步骤 S3 得到的纳米复合抗菌剂加入熔化的 58#石蜡，超声分散，然后与聚丙烯、高密度聚乙烯、无机填料、分散剂、抗静电剂、阻燃剂、抗氧化剂、色料在高速混合机中分散均匀，送入双螺杆挤出机挤出、热模面切粒、风冷、振动筛筛分，得到一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备方法，其特征在于：S1 中高速分散的速度控制在 800-1200rpm。

3. 根据权利要求 1 所述一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备方法，其特征在于：S2 中所述半干凝胶物、六水合硝酸锌、硝酸银、去离子水、聚四氟乙烯乳液的加入量为：半干凝胶物 10-15 重量份、六水合硝酸锌 3-5 重量份、硝酸银 1-3 重量份、去离子水 30-50 重量份、聚四氟乙烯乳液 3-6 重量份

4. 根据权利要求 1 所述一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备方法，其

特征在于：S2 中所述聚四氟乙烯乳液为固体含量在 40% (wt) 的乳液。

5. 根据权利要求 1 所述一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备方法，其特征在于：S2 中所述喷雾干燥采用离心喷雾干燥机，通过 25000rpm 的高速旋转使分散液在离心作用下以雾状分散开并喷射，进入干燥室与热空气接触快速干燥，经旋风分离器收集，得到复合抗菌剂。

6. 根据权利要求 1 所述一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备方法，其特征在于：S3 中将复合抗菌剂、钨酸锌、白油以质量比 4-8:1-2:40-60 配制为浆体。

7. 根据权利要求 1 所述一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备方法，其特征在于：S4 中所述各原料按照该重量份配制，其中，纳米复合抗菌剂 3-5 份、58#石蜡 3-5 份、聚丙烯 60-70 份、高密度聚乙烯 10-15 份、无机填料 5-8 份、分散剂 0.5-1 份、抗静电剂 0.1-0.2 份、阻燃剂 1-2 份、抗氧化剂 0.05-0.1 份、色料 0.1-5 份。

8. 根据权利要求 1 所述一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备方法，其特征在于：S4 中所述聚丙烯选用牌号为 K7726H；所述高密度聚乙烯选用牌号为 HDPE8050；所述无机填料选用滑石粉、云母粉、硅灰石粉中的至少一种；所述分散剂选用聚乙烯蜡、乙撑基双硬脂酰胺中的一种；所述抗静电剂为单硬脂酸甘油酯、植物甘油酯中的一种；所述阻燃剂选用三氧化二锑、氢氧化镁、氢氧化铝中的一种或多种；所述抗氧化剂选用抗氧剂 1010、抗氧剂 168、抗氧剂 DSTP 中的一种。

9. 根据权利要求 1 所述一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒的制备方法，其特征在于：S4 中所述双螺杆挤出机挤出为同向双螺杆挤出机，双螺杆挤出机

设置五段温控，由进料到出料分别为：第一段 130–150℃、第二段 170–180℃、第三段 190–200℃、第四段 170–180℃、第五段 160–165℃；所述双螺杆挤出机采用螺杆长径比 L/D 为 45 的同向双螺杆挤出机。

10. 一种纳米抗菌防污桌椅塑料颗粒，其特征是由权利要求 1–9 任一项所述的方法制备得到。

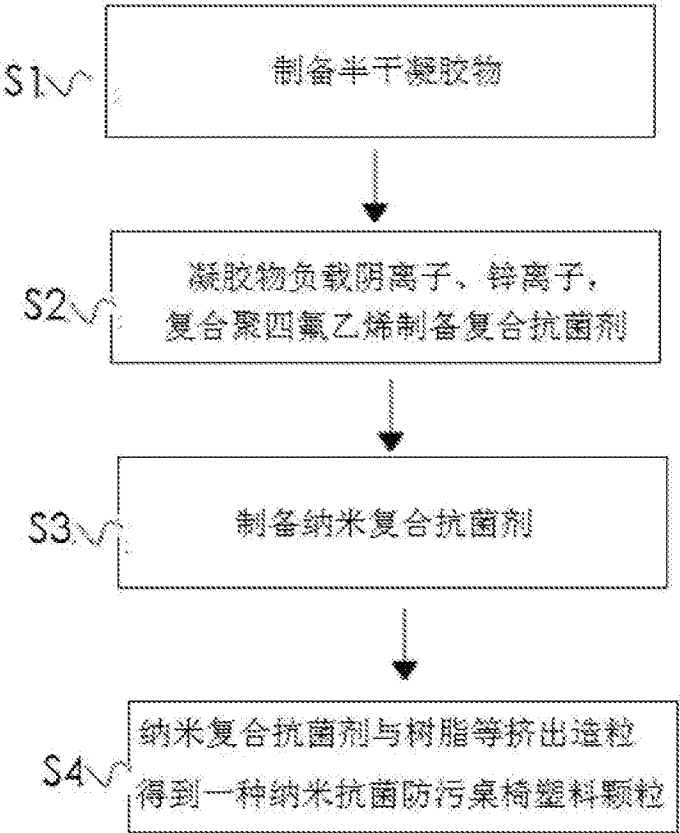


图 1

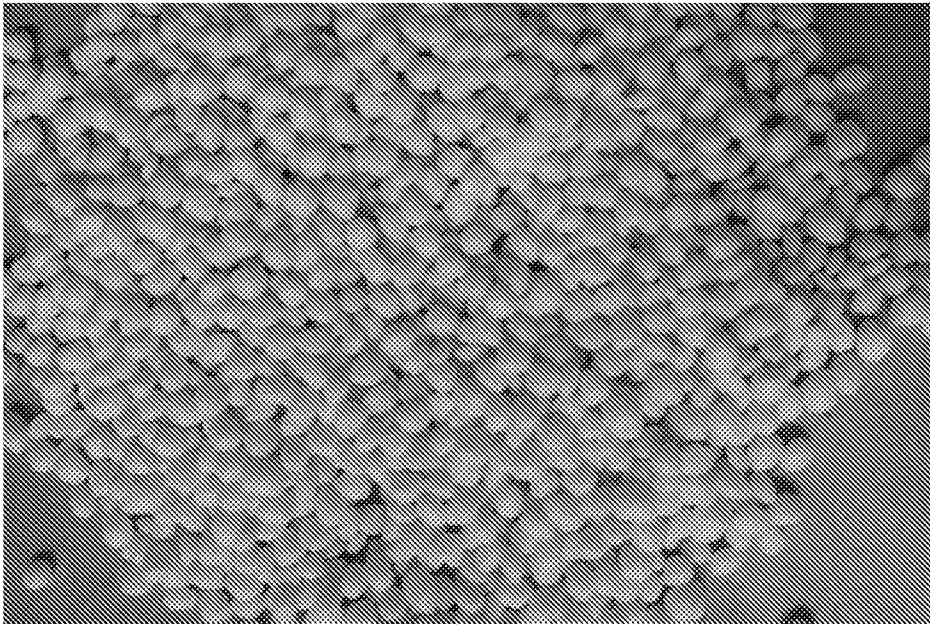


图 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/083305

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08L 23/12(2006.01)i; C08L 23/06(2006.01)i; C08K 13/06(2006.01)i; C08K 9/12(2006.01)i; C08K 9/08(2006.01)i;  
C08K 3/28(2006.01)i; C08K 3/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L23/-; C08K9/-; C08K13/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, CNKI, 万方, ISI Web of Science: 聚丙烯, 聚乙烯, 聚四氟乙烯, 特氟龙, 特富隆, 硅酸钠, 水玻璃, 凝胶, 银, 钨酸锌, 抗菌, 杀菌, 抑菌, 抗微生物, polypropylene, PP, polyethylene, PE, PTFE, fluoroethylene, silicone, silica, silane, gel, fungi, bacterial, disinfect, Ag, silver, ZnWO<sub>4</sub>

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 111875883 A (CHEN, Zhiyi) 03 November 2020 (2020-11-03)<br>entire document                                                                                                                                         | 1-10                  |
| Y         | CN 109627553 A (CHENGDU NEW KELI CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 April 2019 (2019-04-16)<br>description, paragraphs 6-20                                                                                            | 1-10                  |
| Y         | 冯乃谦 等 (FENG, Naiqian et al.). "银型无机抗菌剂的发展及其应用 (Ag-type Inorganic Antibacterial Agents and Their Applications)"<br>材料导报 (Materials Review), Vol. 12, No. 2, 30 April 1998 (1998-04-30),<br>ISSN: 1005-023X,<br>pp. 1-3 | 1-10                  |
| Y         | CN 101983930 A (HEBEI UNITED UNIVERSITY) 09 March 2011 (2011-03-09)<br>description, paragraph [0004]                                                                                                                  | 1-10                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 2021

Date of mailing of the international search report

17 June 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/  
CN)  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing  
100088  
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/083305

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | 黄玲 等 (HUANG, Ling et al.). "微胶囊抗菌剂在织物整理中的应用 (Application of Microcapsulation Antibacterial Reagent in Textile Finishing)"<br><i>印染助剂 (Textile Auxiliaries)</i> , Vol. 29, No. 2, 29 February 2012 (2012-02-29),<br>ISSN: 1004-0439,<br>pp. 1-3                                 | 1-10                  |
| Y         | 邵佳敏 等 (SHAO, Jiamin et al.). "纤维级无机纳米抗菌剂及抗菌母粒的开发应用 (Development and Applications of Fiber Grade Inorganic Nano Antimicrobial Powders and Antimicrobial Masterbatches)"<br><i>塑料 (Plastics)</i> , Vol. 29, No. 02, 30 April 2000 (2000-04-30),<br>ISSN: 1001-9456,<br>pp. 13-15 | 1-10                  |
| A         | CN 1623898 A (CHINA LEKAI FILM GROUP CO.) 08 June 2005 (2005-06-08)<br>entire document                                                                                                                                                                                         | 1-10                  |
| A         | JP 04243805 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 31 August 1992 (1992-08-31)<br>entire document                                                                                                                                                                              | 1-10                  |
| A         | EP 0732052 A2 (HAGIWARA RESEARCH CORP et al.) 18 September 1996 (1996-09-18)<br>entire document                                                                                                                                                                                | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/083305**

| Patent document<br>cited in search report |           |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |           |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------|----|--------------------------------------|-------------------------|-----------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 111875883 | A  | 03 November 2020                     | None                    |           |    |                                      |
| CN                                        | 109627553 | A  | 16 April 2019                        | None                    |           |    |                                      |
| CN                                        | 101983930 | A  | 09 March 2011                        | CN                      | 101983930 | B  | 09 May 2012                          |
| CN                                        | 1623898   | A  | 08 June 2005                         | CN                      | 1274595   | C  | 13 September 2006                    |
| JP                                        | 04243805  | A  | 31 August 1992                       | JP                      | H04243805 | A  | 31 August 1992                       |
| EP                                        | 0732052   | A2 | 18 September 1996                    | US                      | 5698212   | A  | 16 December 1997                     |
|                                           |           |    |                                      | JP                      | 3038133   | B2 | 08 May 2000                          |
|                                           |           |    |                                      | AU                      | 691090    | B2 | 07 May 1998                          |
|                                           |           |    |                                      | CA                      | 2171379   | A1 | 15 September 1996                    |
|                                           |           |    |                                      | DE                      | 69605957  | T2 | 17 August 2000                       |
|                                           |           |    |                                      | EP                      | 0732052   | B1 | 05 January 2000                      |
|                                           |           |    |                                      | CA                      | 2171379   | C  | 25 June 2002                         |
|                                           |           |    |                                      | AU                      | 4803596   | A  | 26 September 1996                    |
|                                           |           |    |                                      | JP                      | H08253690 | A  | 01 October 1996                      |
|                                           |           |    |                                      | DE                      | 69605957  | D1 | 10 February 2000                     |
|                                           |           |    |                                      | EP                      | 0732052   | A3 | 19 March 1997                        |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/083305

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                        |                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| <b>A. 主题的分类</b><br>C08L 23/12(2006.01)i; C08L 23/06(2006.01)i; C08K 13/06(2006.01)i; C08K 9/12(2006.01)i; C08K 9/08(2006.01)i; C08K 3/28(2006.01)i; C08K 3/24(2006.01)i<br>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                        |                                  |
| <b>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br>C08L23/-; C08K9/-; C08K13/06<br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))<br>CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, CNKI, 万方, ISI Web of Science: 聚丙烯, 聚乙烯, 聚四氟乙烯, 特氟龙, 特富隆, 硅酸钠, 水玻璃, 凝胶, 银, 钨酸锌, 抗菌, 杀菌, 抑菌, 抗微生物, polypropylene, PP, polyethylene, PE, PTFE, fluoroethylene, silicone, silica, silane, gel, fungi, bacterial, disinfect, Ag, silver, ZnW04 |                                                                                                        |                                  |
| <b>C. 相关文件</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                        |                                  |
| 类 型*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                                      | 相关的权利要求                          |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | CN 111875883 A (陈志益) 2020年 11月 3日 (2020 - 11 - 03)<br>全文                                               | 1-10                             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | CN 109627553 A (成都新柯力化工科技有限公司) 2019年 4月 16日 (2019 - 04 - 16)<br>说明书第6-20段                              | 1-10                             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 冯乃谦等. "银型无机抗菌剂的发展及其应用"<br>材料导报, 第12卷, 第2期, 1998年 4月 30日 (1998 - 04 - 30),<br>ISSN: 1005-023X,<br>第1-3页 | 1-10                             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | CN 101983930 A (河北联合大学) 2011年 3月 9日 (2011 - 03 - 09)<br>说明书[0004]段                                     | 1-10                             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 黄玲等. "微胶囊抗菌剂在织物整理中的应用"<br>印染助剂, 第29卷, 第2期, 2012年 2月 29日 (2012 - 02 - 29),<br>ISSN: 1004-0439,<br>第1-3页 | 1-10                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                        |                                  |
| * 引用文件的具体类型:<br>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)<br>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件<br>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件<br>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性<br>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性<br>"&" 同族专利的文件                     |                                                                                                        |                                  |
| 国际检索实际完成的日期<br>2021年 6月 10日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                        | 国际检索报告邮寄日期<br>2021年 6月 17日       |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                        | 授权官员<br>郑富元<br>电话号码 010-62084454 |

## C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                                             | 相关的权利要求 |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Y    | 邵佳敏等. “纤维级无机纳米抗菌剂及抗菌母粒的开发应用”<br>塑料, 第29卷, 第02期, 2000年 4月 30日 (2000 - 04 - 30),<br>ISSN: 1001-9456,<br>第13-15页 | 1-10    |
| A    | CN 1623898 A (中国乐凯胶片集团公司) 2005年 6月 8日 (2005 - 06 - 08)<br>全文                                                  | 1-10    |
| A    | JP 04243805 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 1992年 8月 31日 (1992 - 08 - 31)<br>全文                            | 1-10    |
| A    | EP 0732052 A2 (HAGIWARA RESEARCH CORP等) 1996年 9月 18日 (1996 - 09 - 18)<br>全文                                   | 1-10    |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/083305

| 检索报告引用的专利文件 |           |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | 公布日<br>(年/月/日)           |
|-------------|-----------|----|----------------|------|--------------------------|
| CN          | 111875883 | A  | 2020年 11月 3日   | 无    |                          |
| CN          | 109627553 | A  | 2019年 4月 16日   | 无    |                          |
| CN          | 101983930 | A  | 2011年 3月 9日    | CN   | 101983930 B 2012年 5月 9日  |
| CN          | 1623898   | A  | 2005年 6月 8日    | CN   | 1274595 C 2006年 9月 13日   |
| JP          | 04243805  | A  | 1992年 8月 31日   | JP   | H04243805 A 1992年 8月 31日 |
| EP          | 0732052   | A2 | 1996年 9月 18日   | US   | 5698212 A 1997年 12月 16日  |
|             |           |    |                | JP   | 3038133 B2 2000年 5月 8日   |
|             |           |    |                | AU   | 691090 B2 1998年 5月 7日    |
|             |           |    |                | CA   | 2171379 A1 1996年 9月 15日  |
|             |           |    |                | DE   | 69605957 T2 2000年 8月 17日 |
|             |           |    |                | EP   | 0732052 B1 2000年 1月 5日   |
|             |           |    |                | CA   | 2171379 C 2002年 6月 25日   |
|             |           |    |                | AU   | 4803596 A 1996年 9月 26日   |
|             |           |    |                | JP   | H08253690 A 1996年 10月 1日 |
|             |           |    |                | DE   | 69605957 D1 2000年 2月 10日 |
|             |           |    |                | EP   | 0732052 A3 1997年 3月 19日  |