



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101347124 B

(45) 授权公告日 2011.05.18

(21) 申请号 200810123070.0

WO 2007085052 A1, 2007.08.02, 全文.

(22) 申请日 2008.06.20

JP 8333135 A, 1996.12.17, 全文.

(73) 专利权人 中国高岭土公司

审查员 白优爱

地址 215151 江苏省苏州市高新区浒墅关徐家桥

(72) 发明人 陈丽昆 尤振根 叶祖望 浦正行
李勇 张忠飞

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 马明渡

(51) Int. Cl.

A01N 59/20 (2006.01)

A01N 59/16 (2006.01)

A01N 59/00 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1831048 A, 2006.09.13, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法

(57) 摘要

一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法,属于化学功能材料技术领域。该方法首先将银盐、磷酸二氢钠、铜盐、水制得溶液然后在搅拌的条件下与高岭土原料混合,最后加入氯化铵和磷酸二氢铵,经过干燥,粉碎,煅烧和再粉碎步骤,得到载银离子和铜离子高岭土抗菌剂。本发明采用低温煅烧的高岭土吸附银离子和铜离子的方法,具有工艺简单、效果好、易实现产业化和无环境污染的优点。

1. 一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法,其特征在于:由下列步骤依次组成:

(1) 将铜盐、磷酸二氢钠、银盐、水按质量比为 $2 \sim 2.4 : 6 \sim 6.3 : 7.7 \sim 8.3 : 100$ 进行混合,对其进行搅拌制得溶液;搅拌容器和搅拌机与溶液接触的部分采用陶瓷或者玻璃制品以避免银变色;所述银盐为硝酸银或者柠檬酸银;所述铜盐为硫酸铜、醋酸铜、氯化铜或者硝酸铜;

(2) 在搅拌的条件下,向所述溶液中加入高岭土原料,并且继续搅拌,使高岭土充分吸收银离子和铜离子,得到料液,其中,高岭土原料与水的质量比例为 $0.9 \sim 1.2 : 1$;高岭土原料的具体要求为:二氧化硅质量含量在 54% 以下,三氧化二铁质量含量在 0.5% 以下,三氧化二铝质量含量为 45%~50%,白度为 88~92%,平均粒径为 0.6~0.8 微米;

(3) 向所述料液中加入氯化铵和磷酸二氢铵,搅拌使其溶解分散到料液中,于 $100^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥,粉碎得到粉末,该粉末的堆比重为 $0.3 \sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$,其中,氯化铵、磷酸二氢铵与高岭土原料的质量比为 $2.6 \sim 1.8 : 2.6 \sim 1.9 : 100$;

(4) 将所述粉末在 $925^{\circ}\text{C} \sim 980^{\circ}\text{C}$ 条件下煅烧,以固化吸附的银离子和铜离子;最后粉碎即得载银离子和铜离子高岭土抗菌剂。

一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无机抗菌剂的制备方法,特别涉及一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法,属于化学功能材料技术领域。

背景技术

[0002] 随着科技的发展和人们生活水平的提高,人们对卫生和健康的要求越来越高,抗菌产品也逐渐从军用品转变为民用品而迅速发展起来。抗菌塑料、抗菌纤维、抗菌陶瓷及抗菌钢铁等抗菌材料均已面市,应用于各个领域,深受消费者欢迎。无机抗菌剂是利用银、铜、锌、钛等金属及其离子的杀菌或抑菌能力制得的一类抗菌剂。无机抗菌剂具有耐热性好、抗菌谱广、有效期长等特点,应用最为广泛。金属离子的抗菌机理研究主要有光催化反应和金属离子溶出两种学说。金属离子溶出机理认为,抗菌制品中的金属离子与细菌接触反应后,造成微生物固有成分破坏或产生功能障碍,当微量的银、铜等离子到达微生物细胞膜时,因后者带负电荷,依靠库仑引力,使两者牢固吸附,金属离子穿透细胞膜进入细胞内,并与巯基(-SH)反应,使蛋白质凝固,破坏细胞合成酶的活性,从而细胞丧失分裂增殖能力而死亡。当菌体失去活性后,金属离子又会从菌体中游离出来,重复进行杀菌活动。光催化反应机理认为,在光的作用下,金属离子能起到催化活性中心的作用,激活水和空气中的氧,产生羟基自由基(OH)和活性氧离子(O^{2-}),活性氧离子具有很强的氧化能力,能在短时间内破坏细菌的增殖能力而使细胞死亡,从而达到抗菌的目的。

[0003] 在所有的金属离子中银离子是最低抑菌浓度最小的种类之一,而且无毒无色,十分适合用于制备抗菌剂。由于银盐具有很强的光敏反应,遇光或长期保存都极易变色,而且直接添加银盐制备的抗菌材料,在接触到水时, Ag^+ 易析出而导致抗菌有效期短,在接触有机物和较高温度材料时快速变色,很难具有应用价值。

[0004] 公告号为CN1831048的中国专利公开了一件名称为《载银微米高岭土及其制备方法》的发明专利申请,该申请采用无机载体插层后吸附银,高岭土原料经酸或碱法预处理,然后有机物加温插层,吸附洗涤固化银。该方法的加工工艺复杂,残留的酸和碱需要后处理,因此环保要求高。

发明内容

[0005] 本发明提供一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法,目的是解决现有技术存在的工艺条件复杂,易污染环境等问题。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法,由下列步骤依次组成:

[0007] (1) 将银盐、磷酸二氢钠、铜盐、水按质量比为 $2 \sim 2.4 : 6 \sim 6.3 : 7.7 \sim 8.3 : 100$ 进行混合,对其进行搅拌制得溶液;搅拌容器和搅拌机与溶液接触的部分采用陶瓷或者玻璃制品以避免银变色;所述银盐为硝酸银或者柠檬酸银;所述铜盐为硫酸铜、醋酸铜、氯化铜或者硝酸铜;

[0008] (2) 在搅拌的条件下,向所述溶液中加入高岭土原料,并且继续搅拌,使高岭土充分吸收银离子和铜离子,得到料液,其中,高岭土原料与水的质量比例为 0.9 ~ 1.2 : 1;高岭土原料的具体要求为:二氧化硅质量含量在 54% 以下,三氧化二铁质量含量在 0.5% 以下,三氧化二铝质量含量为 45% ~ 50%,白度为 88 ~ 92%,平均粒径为 0.6 ~ 0.8 微米;

[0009] (3) 向所述料液中加入氯化铵和磷酸二氢铵,搅拌使其溶解分散到料液中,于 100°C ~ 110°C 条件下干燥,粉碎得到粉末,该粉末的堆比重为 0.3 ~ 0.5g/cm³,其中,氯化铵、磷酸二氢铵与高岭土原料的质量比为 2.6 ~ 1.8 : 2.6 ~ 1.9 : 100;

[0010] (4) 将所述粉末在 925°C ~ 980°C 条件下煅烧,以固化吸附的银离子和铜离子;最后粉碎即得载银离子和铜离子高岭土抗菌剂。

[0011] 上述技术方案中的有关内容解释如下:

[0012] 1、上述方案中,磷酸二氢铵、氯化铵可使粉体在经过高温煅烧后仍然蓬松,氯化铵还具有还原剂的功效,前加工过程中若银发生氧化反应,氯化铵可使其还原成离子状态。

[0013] 2、上述方案中,所述白度是指试样本身对 457nm 蓝光的反射值。检测标准:GB/T 5950 建筑材料与非金属矿产品白度试验方法通则。

[0014] 2、上述方案中,堆比重就是指一堆物体正常堆放时它的单位体积的重量(含其中空隙体积)。

[0015] 本发明工作原理是:

[0016] 本发明采用内部有空洞结构而能牢固负载金属离子的材料或能与金属离子形成稳定的螯合物的材料作为载体负载金属离子等手段来解决银离子变色问题,控制离子释放速度,提高离子在材料中的分散性以及离子和材料的相容性的问题。

[0017] 高岭土是一种白色的粘土矿物,化学式 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$,主要由小于 2 微米的微小片状或具有空心管状的埃洛石组成,具有良好的抗酸溶性、强的离子吸附性。特别是煅烧高岭土,具有活性好、比表面积大的性质。高岭土经高温煅烧后失去结构水,产生大量的空间,此空间可吸附金属离子,因此具备载体特征。

[0018] 高岭土中常伴有含铁、钛等矿物杂质,同时还伴有一定量的有机质。杂质及有机质含量不等,导致高岭土的外观色泽不一,必须精选。精选得到的高岭石其结构为 1 : 1 型的 Si-O 四面体和 Al-O(OH) 八面体的层状结构,典型表达式为 $Si_2O_5(OH)_4Al_2$,在吸附银离子和铜离子前必须破坏其结构,使其形成高活性的无定形硅铝结构的偏高岭石,其反应式如下:

[0019] $550^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$

[0020] $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$

[0021] (高岭石) (偏高岭石)

[0022] $925^\circ\text{C} \sim 980^\circ\text{C}$

[0023] $2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + SiO_2$

[0024] (偏高岭石) (硅铝尖晶石)

[0025] 偏高岭石是带有缺陷相的,其原始结构的硅氧四面体被大量保持而毗连的 Al-O 由原八面体结构中被分离出来,形成最大浓度的 4 到 5 配位铝氧结构和最小浓度的 6 配位铝氧结构,此时土的化学活性呈现最大。应特别注意选择适宜的大型高温焙烧炉,原则上是希望焙烧炉的炉膛温度差愈小愈好,否则会引起局部地区过热而另一部分地区又烧不到适

宜的温度,温度过高将使高岭土变成莫来石和方石英或似莫来石而丧失活性,温度过低将使高岭土不能呈现最大活性无定形硅铝结构。

[0026] 银是最好的无机抗菌剂,但是用银离子制作抗菌剂时,总有少量的银离子游离在载体边缘,这些离子在经历 $260^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ 的有机物熔体时,往往在十分钟内就变色,变成氧化银,抗菌效果大大减弱,从而影响了抗菌剂的使用效果和范围。如果有一种化合物,使银离子转变形态,当遇有机物时不会使之变色,或者只是不明显的变色,或者大大减缓变色速度,这就是制备银抗菌材料的技术关键。我们尝试了用多种化合物来络合 Ag^+ 离子,改变 Ag^+ 的结合形态,并应用颜色的互补原理,用硫酸铜 (Cu^+ 离子也具有抗菌作用,抗菌性仅次于银离子) 的蓝色来遮盖褐色,这种方法所制备的抗菌材料,在接触化纤、塑料等有机物时变色很浅,拉丝或制成抗菌材料后几乎看不出,用于抗菌纤维和抗菌塑料取得了较好的效果。

[0027] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点和效果:

[0028] 1、本发明采用低温煅烧的高岭土吸附银离子和铜离子的方法,具有工艺简单、效果好、易实现产业化和无环境污染的优点。

[0029] 2、本发明用硫酸铜的蓝色来遮盖可能出现的银的变色。

[0030] 3、本发明加入磷酸二氢钠,由于钠离子较银离子活泼,因此两者发生置换反应,使得游离的银变多。

[0031] 4、本发明加入磷酸二氢铵、氯化铵可使粉体在经过高温煅烧后仍然蓬松,并还原可能氧化的银、铜离子。

[0032] 具体实施方式

[0033] 下面结合实施例对本发明作进一步描述:

[0034] 实施例一:一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法

[0035] 将二氧化硅质量含量在 46% 以下,三氧化二铁质量含量在 0.5% 以下,三氧化二铝质量含量为 37% ~ 50%,白度为 83 ~ 85%,平均粒径为 0.6 ~ 0.8 微米;直径在 2 微米以下的颗粒大于 85%,325 目筛上物小于 0.01%,水分含量小于 0.5%,堆比重为 0.3 ~ 0.5g/cm³ 的较纯净的高岭土干粉,在 $550^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 煅烧(此温度是高岭土失去结构水的温度,失水后产生大量空间,可以大大提高银吸附量),制得二氧化硅质量含量在 54% 以下,三氧化二铁质量含量在 0.5% 以下,三氧化二铝质量含量为 45% ~ 50%,白度为 88 ~ 92%,平均粒径为 0.6 ~ 0.8 微米;水分含量小于 0.3%,堆比重为 0.4 ~ 0.6g/cm³ 的的煅烧高岭土干粉

[0036] 在烧杯中加入蒸馏水 600ml,置于陶瓷或玻璃叶片(金属和有机材料的叶片遇硝酸银容易腐蚀变色)的搅拌机上,加入 48g(与高岭土的质量比为 8 : 100) 硝酸银,搅拌溶解,再加入磷酸二氢钠 35g(与硝酸银的质量比最小为 0.7 : 1),硫酸铜 12g(与硝酸银的质量比最小为 0.25 : 1) 搅拌成溶液,搅拌条件下缓慢到入 600g 煅烧超细的高岭土,继续搅拌 1 小时(速度不小于 800 转/分,使物料充分翻转)以上,使吸银量达到最大(可以用不同搅拌时间下洗涤吸银铜的高岭土,滤液中银铜离子含量最低时吸附量最大的方法判断),再加入 15g 氯化铵和 15 克磷酸二氢铵, 105°C 恒温烘箱干燥,打碎,磨粉,放入马弗炉于 925°C 煅烧,固化吸附的金属离子,粉碎、磨粉即得载银铜离子的高岭土抗菌粉。 $925 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 煅烧(此温度是高岭土转化为偏高岭土晶体晶化的温度)是固化已吸附在高岭土结构中的银、

铜离子,产品含银离子 > 2.5%,含铜离子 > 0.5%,白度 > 88%,+325 目 < 0.01%,抗霉菌有效率:抗菌粉浓度为 1%的溶液 24 小时抗霉菌 > 99.9%。

[0037] 实施例二:一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法

[0038] 制作材料为蒸馏水 600ml,14.3 克硫酸铜,37 克磷酸二氢钠、49 克硝酸银,11 克氯化铵,14 克磷酸二氢铵。具体制作步骤与实施例一相同。

[0039] 实施例三:一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法

[0040] 制作材料为蒸馏水 600ml,12.5 克醋酸铜,36.5 克磷酸二氢钠、49.5 克柠檬酸银,13 克氯化铵,12.3 克磷酸二氢铵。具体制作步骤与实施例一相同。

[0041] 实施例四:一种载银离子和铜离子高岭土抗菌剂的制备方法

[0042] 制作材料为蒸馏水 600ml,13 克氯化铜,37.6 克磷酸二氢钠、46.8 克硝酸银,14 克氯化铵,11 克磷酸二氢铵。具体制作步骤与实施例一相同。

[0043] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。