



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109594139 B

(45) 授权公告日 2021.11.09

(21) 申请号 201811576636.5

(22) 申请日 2018.12.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109594139 A

(43) 申请公布日 2019.04.09

(73) 专利权人 三河市京纳环保技术有限公司
地址 065201 河北省廊坊市三河市燕郊开
发区迎宾北路神威环岛东北角创业大
厦B210室

(72) 发明人 李泽国 姜虹娟 苏尚海 周升勇
李秋敏

(51) Int. Cl.

D01F 6/46 (2006.01)

D01F 6/48 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103601959 A, 2014.02.26

CN 101720785 A, 2010.06.09

CN 102453273 A, 2012.05.16

CN 102898727 A, 2013.01.30

CN 104372432 A, 2015.02.25

EP 2112200 A1, 2009.10.28

US 2016069001 A1, 2016.03.10

CN 101724284 A, 2010.06.09

审查员 赵硕

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒
及其制备方法与它的用途

(57) 摘要

本发明涉及一种聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒及其制备方法与它的用途。该方法取专利号ZL201310571129.3所述的纳米银无机抗菌母粒、胍盐聚合物、聚烯烃载体树脂、稳定剂和分散剂混合后通过双螺杆熔融挤出造粒,制得速效抗菌功能母粒。本发明制备的速效抗菌功能母粒在聚烯烃丝状材料加工过程中拉丝或纺丝性能好,换网周期以及更换纺丝组件的周期跟其他同类抗菌母粒相比,周期比较长。本发明方法制得的抗菌聚烯烃丝状材料因含有纳米银和胍盐聚合物二元复合增效抗菌组分,故抗菌速效性能高,并且水洗耐久性能好,白度好,适用于生产加工一次性医疗卫生用品非织造布、洗浴用浴球、澡巾、人造草坪丝、地毯等抗菌制品。

1. 一种聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒的制备方法,其特征在于该方法的步骤如下:

(1) 制备纳米银无机抗菌母粒,步骤如下:

A: 把1-5重量份银盐与95-99重量份含有活性羟基或酮基易挥发溶剂加到带有回流装置的反应釜中,在温度35-60℃下进行搅拌60-180min,使所述的银盐完全溶于所述的溶剂中,得到一种均匀透明的溶液;所述银盐是硝酸银、乙酸银、柠檬酸银或酒石酸银,所述含有活性羟基或酮基易挥发溶剂是甲醇、乙醇或丙酮;

B: 将5-20重量份步骤A得到的均匀透明溶液、93-100重量份高透明聚烯烃载体树脂、1-5重量份聚乙烯吡咯烷酮或聚乙二醇和0.5-2重量份的低分子量离聚物一起加入放入带有加热和溶剂回收设备的高速搅拌机中,在温度60-80℃的条件下进行高速混合搅拌处理30-60min,同时烘除、回收90%左右的多余溶剂;所述聚乙烯基吡咯烷酮是45000-130000的聚乙烯基吡咯烷酮,所述聚乙二醇是分子量为200-4000的聚乙二醇;

C: 将步骤B充分混合处理好的料加入长径比是40:1至64:1的双螺杆挤出机中,在加工温度是150-240℃的条件下,通过熔融挤出造粒,即得银粒子含量为600-2000ppm、纳米银粒子粒径为5-100nm的纳米银无机抗菌母粒;

(2) 制备速效抗菌功能母粒以重量份计,称取下述组分:

聚烯烃载体树脂67.5-13份

纳米银无机抗菌母粒30-70份

胍盐聚合物1-10份

稳定剂0.5-2份

分散剂1-5份

所述的稳定剂是二氧化硅超细粉末;

所述的分散剂是一种离子交联聚合物;

首先取所述的纳米银无机抗菌母粒、聚烯烃载体树脂、胍盐聚合物、稳定剂、分散剂一起加入高速搅拌机中低速搅拌2-4min,高速搅拌3-5min,然后加入双螺杆挤出机中,在加工温度是150-240℃的条件下,熔融挤出造粒,制备得到聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒;

所述的二氧化硅超细粉末是沉淀二氧化硅、气相二氧化硅或超细二氧化硅凝胶中的一种;所述的二氧化硅的纯度达98%以上,所述的二氧化硅的比表面积为100~500m²/g;所述的离子交联聚合物是一种带Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺或Zn²⁺金属离子的乙烯-丙烯酸共聚物,所述共聚物190℃下的布洛克菲尔德粘度为4000-7000cps。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述的聚烯烃载体树脂是聚乙烯、聚氯乙烯或聚丙烯。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述的胍盐聚合物是聚六亚甲基单胍盐酸盐、聚六亚甲基双胍盐酸盐、聚六亚甲基单胍磷酸盐或聚六亚甲基双胍磷酸盐中的一种。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述的双螺杆挤出机的螺杆转速是200-350rpm,所述的双螺杆挤出机配有强力脱挥装置。

5. 一种根据权利要求1-4任一所述的制备方法制备的聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能

母粒。

6. 如权利要求5所述的聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒,其特征在於所述速效抗菌功能母粒的纳米银粒子含量是400-1400ppm,所述的纳米银粒子的粒径是5-100nm。

7. 如权利要求5所述的聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒,其特征在於所述速效抗菌功能母粒的胍盐聚合物含量是重量比1-10%。

8. 一种聚烯烃丝状材料,其特征在於,包含有如权利要求5-7中任一所述的速效抗菌功能母粒。

9. 如权利要求8所述的聚烯烃丝状材料,其特征在於,其中的纳米银粒子含量是15-100ppm,胍盐聚合物含量是重量比0.04-0.5%。

10. 如权利要求8或9所述的聚烯烃丝状材料,其特征在於,所述的聚烯烃基体树脂是聚乙烯、聚氯乙烯或聚丙烯。

11. 如权利要求8或9所述的聚烯烃丝状材料,其特征在於其中纳米银颗粒和胍盐聚合物复合抗菌组分和大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌接触1min,抗菌率即达99%以上。

12. 如权利要求11所述的聚烯烃丝状材料,其特征在於其中纳米银颗粒和胍盐聚合物复合抗菌组分和大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌接触1min,抗菌率即达99%以上。

一种聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒及其制备方法与它的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及抗菌材料技术领域。更具体地,本发明涉及一种聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒,还涉及所述速效抗菌功能母粒的制备方法,还涉及所述速效抗菌功能母粒的用途。

背景技术

[0002] 抗菌材料作为一类具有抑菌和杀菌功能的新材料,在人们日常生活中得到应用,可以很好的建立一道绿色屏障,改善生活环境,减少疾病。如一次性医疗卫生用品非织造布、一次性防护服非织造布、农业用布、家具用布、制鞋业的衬里、洗浴用浴球\澡巾、人造草坪丝、地毯等材料,在生产制造过程中通过添加一种或几种特定抗菌剂,就可制得抗菌产品。当下市场所用的抗菌剂主要是以无机抗菌剂为主,其无机抗菌剂一般是负载银、铜、锌等金属离子的沸石、磷酸盐、可溶性玻璃、羟基磷灰石等载体化合物,金属离子抗菌成分因其载体介孔或层间作用而具有缓释效果,表现出优异的抗菌长效性。但是以上所述的负载型银抗菌剂因其颗粒尺寸控制在微米级,一般是1-10 μm ,添加到聚烯烃丝状材料中工艺控制难度较大,拉丝困难,并且制备得到抗菌丝状产品在测试时一般按抗菌纤维制品吸收法或震荡法进行,因聚烯烃丝状产品吸水性差,特别是较粗的丝状物吸水性更差,造成其中抗菌成分和测试菌种得不到充分接触,材料抗菌效果难以有效发挥,其抗菌率难以达标。特别是,对于一次性卫生用品在实际使用过程中,接触时间段(一般要求接触20min内),抗菌效果要求速效,而以上所提的常规无机载银抗菌成分抗菌效果的发挥需接触4h以上方可。为了达到目的,研究人员往往通过加入杀菌效率高的有机抗菌剂达到目的,但是季胺盐类、季磷盐类、咪唑类、吡啶类、有机金属类等有机抗菌剂存在耐热性差,易析出,安全性低等缺点,可应用的很少。近年来,一种胍盐聚合物类(聚胍)抗菌剂,由于其抗菌高效性、抗菌广谱性、安全性高、稳定性好、环保性、耐热性高等优点,成为一种很有应用前景的塑料抗菌添加剂。例如,文献Synthesis and antimicrobial activity of polymeric guanidine and biguanidine salts, Polymer 40 (1999) 6189—6198 报道了聚六亚甲基(双)胍盐酸盐和聚六亚甲基(双)胍硬脂酸盐在280 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,对多种细菌和真菌仍具有很好的杀菌效果,因此可以用于聚丙烯、尼龙等热塑性聚合物的抗菌处理。

[0003] 专利CN1569923A、CN1445270A 和US 7282538B2 介绍了一种先将胍盐聚合物作成抗菌母粒,然后用其制备抗菌塑料的加工方法,单一的胍盐聚合物组分析出较快,不能满足涉水产品抗菌耐久性要求高的制品性能要求。

[0004] 专利CN1282698C介绍了一种聚烯烃功能母粒的制备方法,其通过接枝工艺将胍盐聚合物组分添加到聚烯烃材料中,工艺控制难度大,产品稳定性差。

[0005] 专利CN101724284B介绍了一种抗菌热塑性塑料组合物及其制备方法,其复合抗菌组分包含有微纳米的无机或有机粒子和胍盐聚合物,该复合抗菌剂助剂组成复杂,体系可满足塑料加工工艺要求,但对丝状物加工无法满足。

[0006] 专利CN102644162B介绍了一种基于纳米银单质抗菌剂的抗菌非织造布的制备方法,该方法制备得的含纳米银的抗菌母粒在非织造布加工工艺性能好,抗菌效果优良,卫生安全性极高,但是在应用实践中发现制备过程中80-100nm纳米银单质粉体控制要求较高,产品性能稳定性不佳。

[0007] 目前,市场上始终需要一种生产工艺简单、生产效率高、节能环保、性能稳定的聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒材料的制备方法,并且该速效抗菌功能母粒在聚烯烃丝状材料加工过程中,要求拉丝顺畅,不堵网,并且制得抗菌聚烯烃丝状材料抗菌活性高、水洗耐久性能优良、卫生安全性高。为此,本发明人经过大量试验终于完成了本发明。

发明内容

[0008] 要解决的技术问题]

[0009] 本发明的目的是提供一种聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒的制备方法。

[0010] 本发明的另一个目的是提供所述速效抗菌功能母粒的制备方法。

[0011] 本发明的另一个目的是提供所述速效抗菌功能母粒的用途。

[0012] 技术方案]

[0013] 本发明是通过下述技术方案实现的。

[0014] 本发明涉及一种聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒,其特征在于所述速效抗菌功能母粒的纳米银粒子含量是400-1400ppm,所述的纳米银粒子的粒径是5-100nm;所述速效抗菌功能母粒的胍盐聚合物含量是重量比1-10%。

[0015] 本发明还涉一种聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒的制备方法。该方法步骤如下:

[0016] (1)制备纳米银无机抗菌母粒

[0017] 取专利号ZL201310571129.3所述的纳米银无机抗菌母粒。

[0018] (2)制备速效抗菌功能母粒

[0019] 以重量份计,称取下述组分:

[0020] 聚烯烃载体树脂 67.5-13份

[0021] 纳米银无机抗菌母粒 30-70份

[0022] 胍盐聚合物 1-10份

[0023] 稳定剂 0.5-2份

[0024] 分散剂 1-5份

[0025] 所述的稳定剂是二氧化硅超细粉末;

[0026] 所述的分散剂是一种离子交联聚合物;

[0027] 首先取所述的纳米银无机抗菌母粒、聚烯烃树脂、胍盐聚合物、稳定剂、分散剂一起加入高速搅拌机中低速搅拌2-4min,高速搅拌3-5min,然后加入双螺杆挤出机中,熔融挤出造粒,制备得到聚烯烃速效抗菌功能母粒。

[0028] 根据本发明的一种优选实施方式,所述的聚烯烃载体树脂是聚乙烯、聚氯乙烯或聚丙烯。

[0029] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的胍盐聚合物是聚六亚甲基单胍盐酸盐、聚六亚甲基双胍盐酸盐、聚六亚甲基单胍磷酸盐或聚六亚甲基双胍磷酸盐中的一种;

[0030] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的二氧化硅超细粉末是沉淀二氧化硅、气相二氧化硅或超细二氧化硅凝胶中的一种。

[0031] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的离子交联聚合物是一种带 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 金属离子的乙烯-丙烯酸共聚物,所述共聚物 190°C 下的布洛克菲尔德粘度为4000-7000cps。

[0032] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的的双螺杆挤出机的螺杆转速是200-350rpm,所述的双螺杆挤出机配有强力脱挥装置。

[0033] 本发明所依据的原理是:纳米银和胍盐聚合物均具有非常高的杀菌/抑菌活性,通过塑料熔融挤出工艺将二者复合到一起,达到增效抗菌的目的;并且稳定剂二氧化硅超细粉末的多孔结构对纳米银和胍盐聚合物具有很强附着作用,延缓其快速析出,提高杀菌/抑菌时效;另外胍盐聚合物的特殊胍基结构 $(\text{NH})_2\text{C}(\text{=NH})$ 对纳米银具有稳定作用,使其不易变色泛黄;本发明采用纳米银和胍盐聚合物复合组分,抗菌活性高,在聚烯烃丝状材料中添加比例少,分散均匀,可以保证聚烯烃拉丝时不断丝、不堵网;并且本发明方法生产工艺简单、效率高、生产成本低,适合大批量生产速效抗菌、颜色白、耐水耐久性能高的聚烯烃功能母粒。

[0034] 下面将更详细地描述本发明。

[0035] 本发明涉及一种聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒,其特征在于所述抗菌功能母粒的纳米银粒子含量是400-1400ppm,所述的纳米银粒子的粒径是5-100nm,所述抗菌功能母粒的胍盐聚合物含量是重量比1-10%。

[0036] 人们知道,纳米银(Nano Silver)是粒径为纳米级的金属银单质。研究发现纳米银是比抗菌素更强的杀菌剂,可迅速直接杀死650多种细菌,使其丧失繁殖能力;纳米银具有渗透性强、能够促进伤口愈合、细胞生长及受损细胞修复;抗菌持久、安全无毒,对皮肤也无任何刺激反应;无耐药性等特点。

[0037] 胍盐聚合物作为一种环保型高分子聚合物,其结构种得亲水基部分含有强烈的正电性,吸附通常呈负电性的各类细菌、病毒,进入细胞膜,抑制膜内脂质体合成,造成菌体调亡,达到最佳的杀菌效果;具有杀菌广谱;有效浓度低;作用速度快;性质稳定;长期抑菌、无副作用;无腐蚀性;无色、无嗅;无毒;不燃、不爆、使用安全;价格适中;运输方便。

[0038] 根据本发明的一种优选实施方式,所述的聚烯烃材料是聚乙烯、聚氯乙烯或聚丙烯

[0039] 本发明还涉一种聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒的制备方法。该方法步骤如下:

[0040] (1)制备纳米银无机抗菌母粒

[0041] 取专利号ZL201310571129.3所述的纳米银无机抗菌母粒。

[0042] 在该步骤中,专利号ZL201310571129.3所述的纳米银无机抗菌母粒的银粒子含量含600-2000ppm,所述银粒子粒径为5-100nm。

[0043] 上述专利记载了该纳米银无机抗菌母粒的制备方法,步骤如下:

[0044] A:把1-5重量份银盐与95-99重量份含有活性羟基或酮基易挥发溶剂加到带有回流装置的反应釜中,在温度 $35-60^\circ\text{C}$ 下进行搅拌60-180min,使所述的银盐完全溶于所述的溶剂中,得到一种均匀透明的溶液;

[0045] B:将5-20重量份步骤A得到的均匀透明溶液、93-100重量份高透明聚烯烃载体树脂、1-5重量份聚乙烯吡咯烷酮或聚乙二醇和0.5-2重量份的地分子量离聚物一起加入放入带有加热和溶剂回收设备的高速搅拌机中,在温度60-80℃的条件下进行高速混合搅拌处理30-60min,同时烘除、回收90%左右的多余溶剂;

[0046] C:将步骤B充分混合处理好的料加入长径比是40:1至64:1的双螺杆挤出机的双螺杆挤出机中,在加工温度是150-240℃的条件下,通过熔融挤出造粒,即得银粒子含量为600-2000ppm、纳米银粒子粒径为5-100nm的纳米银无机抗菌母粒;

[0047] 在上述专利中,所述的所述银盐是硝酸银、乙酸银、柠檬酸银或酒石酸银。

[0048] 在上述专利中,所述的所述含有活性羟基或酮基易挥发溶剂是甲醇、乙醇或丙酮。

[0049] 在上述专利中,所述的所述聚乙烯基吡咯烷酮是45000-130000的聚乙烯基吡咯烷酮;

[0050] 在上述专利中,所述的所述聚乙二醇是分子量为200-4000的聚乙二醇。

[0051] 在上述专利中,所述的聚烯烃载体树脂是聚乙烯、聚氯乙烯或聚丙烯、。

[0052] (2)制备速效抗菌功能母粒

[0053] 以重量份计,称取下述组分:

[0054] 聚烯烃载体树脂 67.5-13份

[0055] 纳米银无机抗菌母粒 30-70份

[0056] 胍盐聚合物 1-10份

[0057] 稳定剂 0.5-2份

[0058] 分散剂 1-5份

[0059] 所述的稳定剂是二氧化硅超细粉末;

[0060] 所述的分散剂是一种离子交联聚合物。

[0061] 首先取所述的纳米银无机抗菌母粒、聚烯烃载体树脂、胍盐聚合物、稳定剂、分散剂一起加入高速搅拌机中低速搅拌2-4min,高速搅拌3-5min,然后加入双螺杆挤出机中,熔融挤出造粒,制备得到聚烯烃速效抗菌功能母粒。

[0062] 根据本发明的一种优选实施方式,所述的聚烯烃载体树脂是聚乙烯、聚氯乙烯或聚丙烯,均为市售原料。

[0063] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的胍盐聚合物是聚六亚甲基单胍盐酸盐、聚六亚甲基双胍盐酸盐、聚六亚甲基单胍磷酸盐或聚六亚甲基双胍磷酸盐中的一种,均为市售原料。

[0064] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的二氧化硅超细粉末是沉淀二氧化硅、气相二氧化硅或超细二氧化硅凝胶中的一种。

[0065] 二氧化硅,俗称白炭黑,是多孔性物质,其组成可用 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示,其中 $n\text{H}_2\text{O}$ 是以表面羟基的形式存在。能溶于苛性碱和氢氟酸,不溶于水、溶剂和酸(氢氟酸除外)。耐高温、不燃、无味、无嗅、具有很好的电绝缘性、吸水性、多孔性;内表面积大,具有很好的补强和增粘作用,良好的分散、悬浮性、振动液习性。其作为一种环保、性能优异的助剂,主要用于橡胶制品(包括高温硫化硅橡胶)、纺织、造纸、农药、食品添加剂领域。

[0066] 其中所述的二氧化硅超细粉末均为市售常规产品,其纯度要求达98%以上,比表面积要求为100~1000 m^2/g 。本发明所用二氧化硅为新安化工集团或山东省寿光昌泰微纳化工

厂生产销售的产品。

[0067] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的离子交联聚合物是一些低分子量离聚物,其是一种含有若干附有聚合物链的离子基团的聚合物,主链单体为烯烃(乙烯、丁二烯等),离子基团是羧基(COO⁻)和磺酸基(SO₃⁻),它是由低相对分子质量的乙烯-丙烯酸共聚物经过中和而制备的,其所带金属离子是Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺或Zn²⁺。本发明所用的低分子量离聚物是美国霍尼韦尔(Honeywell)公司生产的AClyn201A、246A、272A、295A或291A等牌号产品,所述共聚物190℃下的布洛克菲尔德粘度为4000-7000cps。

[0068] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的双螺杆挤出机属于高长径比机型,并且必须是带有强力脱挥装置的普通同向双螺杆挤出机或脱灰型专用双螺杆挤出机。本发明所用同向双螺杆挤出机是南京达力特挤出机械有限公司生产的TE-65型机或南京立轩机械设备有限公司生产的大容量脱挥型双螺杆挤出机。

[0069] 根据本方法的另一种优选实施方式,所述的螺杆转速是200-350rpm。优选地,所选的螺杆转速是250-300rpm。螺杆转速低于200rpm可以保证物料在螺杆中的停留时间,但会影响生产效率;而螺杆转速高于350rpm后,物料在螺杆产生强剪切会破坏纳米银颗粒和胍盐聚合物的结构,影响抗菌活性。

[0070] 根据本方法的另一种优选实施方式,所述的螺杆挤出机的加工温度为150-240℃。当其温度低于150℃时,不利于胍盐聚合物均匀分散;而当温度高于240℃时,容易造成胍盐聚合物分解。

[0071] 根据本方法的另一种优选实施方式,所述的双螺杆挤出机配有强力脱挥装置,其目的是通过该装置将在高温加热熔融过程中产生的少量有毒有害的气体及时抽提出去,收集到专用废气回收储罐中,使所得抗菌母粒使用更加安全。

[0072] 本发明还涉及所述的速效抗菌功能母粒或根据本发明方法得到的速效抗菌功能母粒的用途,其主要通过挤出机熔融挤出拉丝或纺丝工艺而应用于聚烯烃丝状制品中,如一次性医疗卫生用品非织造布、一次性防护服非织造布、农业用布、家具用布、制鞋业的衬里、洗浴用浴球\澡巾、人造草坪丝、地毯等。

[0073] 本发明还涉及所述的速效抗菌功能母粒或根据本发明方法得到的速效抗菌功能母粒应用到聚烯烃丝状材料中,其中的纳米银粒子含量是15-100ppm,胍盐聚合物含量是重量比0.04-0.5%,而其中纳米银颗粒和胍盐聚合物复合抗菌组分和大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌接触1min,抗菌率即达99%以上,并且所得抗菌聚烯烃丝状制品抗菌耐久性能优异,有技术资料显示其有效抗菌时间甚至超过10年。

[0074] 下面详细说明本发明制备的速效抗菌功能母粒的性能检测试验。

[0075] 检测方法与检测结果如下。

[0076] A、本发明速效抗菌功能母粒应用的拉丝挤出评价试验(以聚烯烃PE浴球材料为例):

[0077] 将本发明的PE基速效抗菌功能母粒按一定比例和聚烯烃PE树脂混合均匀后经螺杆熔融挤出拉丝制成较粗丝,所制PE丝材料中的纳米银粒子含量是40ppm,胍盐聚合物含量是重量比0.3%,而所得抗菌PE丝丝径为0.2mm。选取由常规抗菌组份磷酸锆载银超细粉末抗菌剂制备得的PE抗菌母粒进行拉丝对比评价实验,同时也制备了不添加纳米银无机抗菌成分而仅添加0.3%胍盐聚合物单一抗菌剂的抗菌PE丝,作为另外对试样,备用。

[0078] 加工试验表明,在生产同样规格(丝径为0.2mm)的PE丝时添加了本发明所得速效抗菌母粒的PE拉丝加工周期长:换网周期—— ≥ 1 片/48小时;换组件周期—— ≥ 45 天;而添加了磷酸锆载银抗菌剂的拉丝加工周期为:换网周期—— ≥ 1 片/12小时;换组件周期—— ≥ 20 天。

[0079] B、本发明速效抗菌功能母粒应用的抗菌性能评价试验(以聚烯烃PE浴球材料为例):

[0080] 对以上A中制得的抗菌PE丝,按照标准GB15979-2002《一次性使用卫生用品标准附录C震荡法》进行测试,结果表明该抗菌丝和大肠杆菌(ATCC25922)、金黄色葡萄球菌(ATCC6538)和白色念珠菌(ATCC10231)接触作用1min,抗菌率即达99%以上。

[0081] C、本发明速效抗菌功能母粒应用的抗菌耐久性能评价试验(以聚烯烃PE浴球材料为例):

[0082] 对以上A中制得的抗菌PE丝,按照标准FZ/73023-2006《抗菌针织品 附录C抗菌织物试样洗涤试验方法》进行测试,结果表明该抗菌PE丝经水洗涤100次后,对大肠杆菌(ATCC25922)、金黄色葡萄球菌(ATCC6538)和白色念珠菌(ATCC10231)抗菌率仍达90%以上;同时对以上A中仅添加单一胍盐聚合组分抗菌PE丝进行水洗测试实验发现,水洗前抗菌丝对大肠杆菌(ATCC25922)、金黄色葡萄球菌(ATCC6538)和白色念珠菌(ATCC10231)抗菌率仍达99%以上,采用同样方法水洗100次后,其对大肠杆菌(ATCC25922)、金黄色葡萄球菌(ATCC6538)和白色念珠菌(ATCC10231)抗菌率分别为50%、30%、28%,抗菌率降低很多,因为胍盐聚合物水溶性好,由其单一组分制成的抗菌丝在水中析出较快,水洗耐久性差。这对比实验进一步说明本发明方法制备的抗菌功能母粒中配方组分搭配水洗耐久性更加优良。

[0083] D、本发明速效抗菌功能母粒应用所得抗菌丝材白度评价试验(以聚烯烃PE浴球材料为例):

[0084] 对以上A中制得的抗菌PE丝,按照标准GB/T17644-2008《纺织纤维白度色度试验方法》进行测试,结果表明该抗菌PE白度W为76.5760%,和未添加抗菌成分制得空白PE丝白度77.4870%相比,相差很小。

[0085] 本发明纳米银组分取自专利ZL201310571129.3,在此专利中记载了该纳米银颗粒粒径5-100nm,分布比较均匀,并且安全性高,抗菌性能好,稳定性极佳;同时本发明抗菌母粒制备过程中增加了环保高效的胍盐聚合物杀菌剂成分,进一步提高材料抗菌活性,达到速效目的。通过上述试验评价测试,测试结果也清楚地表明,本发明制备的速效抗菌功能母粒的抗菌活性非常高,在复合抗菌组分为纳米银粒子含量是15-100ppm和胍盐聚合物含量是重量比0.1-0.5%条件下,所制得的抗菌聚烯烃丝状材料和和大肠杆菌(ATCC25922)、金黄色葡萄球菌(ATCC6538)和白色念珠菌(ATCC10231)接触作用1min,抗菌率即达99%以上,并且经水洗涤100次后,其抗菌率仍达90%以上。同时本发明所得速效抗菌功能母粒在聚烯烃拉丝或纺丝加工过程中适用性强,加工周期长。另外,由本发明所得速效抗菌功能母粒制得抗菌聚烯烃丝状材料白度好,满足高品质抗菌产品技术要求。

[0086] **【有益效果】**

[0087] 本发明具有下述有益效果:

[0088] 使用设备少,工艺简单,对环境友好,便于大规模工业化生产;本发明制备的速效抗菌功能母粒使用安全性高,抗菌高效速效,特别适用于吸水性差的较粗丝状聚烯烃材料

制品,如添加了本发明抗菌母粒的聚烯烃PE浴球丝和大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌接触作用1min,抗菌率即达99%以上,并且水洗耐久性能优良;本发明速效抗菌功能母粒的生产成本低,具有很强的市场竞争力。

[0089] 【具体实施方式】

[0090] 通过下述这些实施例将更好地理解本发明。

[0091] 实施例1

[0092] (1) 制备纳米银无机抗菌母粒

[0093] 取专利号ZL201310571129.3说明书中实施例2的记载,制得银粒子含量含1200ppmLDPE基纳米银无机抗菌抗菌母粒。

[0094] (2) 制备速效抗菌功能母粒

[0095] 以重量份计,称取下述组分:

[0096] LDPE载体树脂 59.5份

[0097] 纳米银无机抗菌母粒 33.5份

[0098] 聚六亚甲基单胍盐酸盐 3份

[0099] 气相法二氧化硅 1份

[0100] 201A 离聚物 3份

[0101] 首先取所述的纳米银无机抗菌母粒、LDPE载体树脂、聚六亚甲基单胍盐酸盐、气相法二氧化硅、201A 离聚物一起加入高速搅拌机中低速搅拌2min,高速搅拌4min,然后加入双螺杆挤出机中,在150-170℃加工温度和250rpm转速下熔融挤出造粒,制备得到银粒子含量为400ppm、聚六亚甲基单胍盐酸盐含量为重量百分比3%的PE速效抗菌功能母粒。

[0102] 实施例2

[0103] (1) 制备纳米银无机抗菌母粒

[0104] 取专利号ZL201310571129.3说明书中实施例2的记载,制得银粒子含量含1200ppmLDPE基纳米银无机抗菌抗菌母粒。

[0105] (2) 制备速效抗菌功能母粒

[0106] 以重量份计,称取下述组分:

[0107] LLDPE聚乙烯载体树脂 22份

[0108] 纳米银无机抗菌母粒 67份

[0109] 聚六亚甲基双胍盐酸盐 5份

[0110] 沉淀法二氧化硅 2份

[0111] 291A 离聚物 4份

[0112] 首先取所述的纳米银无机抗菌母粒、LLDPE载体树脂、聚六亚甲基双胍盐酸盐、沉淀法二氧化硅、291A 离聚物一起加入高速搅拌机中低速搅拌4min,高速搅拌5min,然后加入双螺杆挤出机中,在150-170℃加工温度和250rpm转速下熔融挤出造粒,制备得到银粒子含量为800ppm、聚六亚甲基双胍盐酸盐含量为重量百分比5%的LLDPE速效抗菌功能母粒。

[0113] 实施例3

[0114] (1) 制备纳米银无机抗菌母粒

[0115] 取专利号ZL201310571129.3说明书中实施例3的记载,制得银粒子含量含1800ppmPP基纳米银无机抗菌抗菌母粒。

[0116] (2)制备速效抗菌功能母粒

[0117] 以重量份计,称取下述组分:

[0118] PP聚丙烯载体树脂 52.5份

[0119] 纳米银无机抗菌母粒 40份

[0120] 聚六亚甲基双胍磷酸盐 5份

[0121] 超细二氧化硅凝胶 0.5份

[0122] 201A 离聚物 2份

[0123] 首先取所述的纳米银无机抗菌母粒、PP聚丙烯载体树脂、聚六亚甲基双胍磷酸盐、超细二氧化硅凝胶、201A 离聚物一起加入高速搅拌机中低速搅拌2min,高速搅拌4min,然后加入双螺杆挤出机中,在190-220℃加工温度和300rpm转速下熔融挤出造粒,制备得到银粒子含量为720ppm、聚六亚甲基双胍磷酸盐含量为重量百分比5%的PP速效抗菌功能母粒。

[0124] 实施例4

[0125] (1)制备纳米银无机抗菌母粒

[0126] 取专利号ZL201310571129.3说明书中实施例3的记载,制得银粒子含量含1800ppmPP基纳米银无机抗菌抗菌母粒。

[0127] (2)制备速效抗菌功能母粒

[0128] 以重量份计,称取下述组分:

[0129] PP聚丙烯载体树脂 16份

[0130] 纳米银无机抗菌母粒 70份

[0131] 聚六亚甲基单胍磷酸盐 8份

[0132] 气相法二氧化硅 2份

[0133] 201A 离聚物 4份

[0134] 首先取所述的纳米银无机抗菌母粒、PP聚丙烯载体树脂、聚六亚甲基单胍磷酸盐、气相法二氧化硅、201A 离聚物一起加入高速搅拌机中低速搅拌4min,高速搅拌5min,然后加入双螺杆挤出机中,在190-220℃加工温度和300rpm转速下熔融挤出造粒,制备得到银粒子含量为1260ppm、聚六亚甲基单胍磷酸盐含量为重量百分比8%的PP速效抗菌功能母粒

[0135] 实施例5

[0136] (1)制备纳米银无机抗菌母粒

[0137] 取专利号ZL201310571129.3说明书中实施例4的记载,制得银粒子含量含1500ppmPVC基纳米银无机抗菌抗菌母粒。

[0138] (2)制备速效抗菌功能母粒

[0139] 以重量份计,称取下述组分:

[0140] PVC聚氯乙烯载体树脂 42份

[0141] 纳米银无机抗菌母粒 50份

[0142] 聚六亚甲基双胍盐酸盐 4份

[0143] 气相法二氧化硅 1份

[0144] 246A 离聚物 3份

[0145] 首先取所述的纳米银无机抗菌母粒、PVC聚氯乙烯载体树脂、聚六亚甲基双胍酸盐、气相法二氧化硅、246A 离聚物一起加入高速搅拌机中低速搅拌2min,高速搅拌4min,然

后加入双螺杆挤出机中,在160-190℃加工温度和250rpm转速下熔融挤出造粒,制备得到银粒子含量为750ppm、聚六亚甲基双胍盐酸盐含量为重量百分比4%的PVC速效抗菌功能母粒。

[0146] 采用本说明书中描述的测试方法,测试了本实施例1-5制备的聚烯烃丝状材料用速效抗菌功能母粒的性能,其测试结果列于表1中。

表 1: 实施例 1-5 制备的速效抗菌功能母粒的试验结果

[0147]

项目		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
拉丝挤出工艺评价	换网周期	≥1 片/48 小时	≥1 片/50 小时	≥1 片/60 小时	≥1 片/60 小时	≥1 片/48 小时
	换组件周期	≥45 天	≥50 天	≥55 天	≥60 天	≥45 天
抗菌率%(抗菌聚烯烃丝,接触时间 tmin)	ATCC25922	99.90	99.10	99.99	99.45	99.99
	ATCC6538	99.35	99.00	99.98	99.00	99.92
	ATCC10231	99.99	99.99	99.99	99.92	99.95
抗菌率%(水洗 100 次抗菌聚烯烃丝)	ATCC25922	93.90	92.10	94.99	91.45	90.99
	ATCC6538	96.60	93.00	99.98	93.00	91.92
	ATCC10231	98.90	96.99	96.99	90.92	90.15
白度%(抗菌聚烯烃丝)		76.5760	77.2280	76.5890	76.4490	77.3850

注:各实施例所得抗菌聚烯烃丝抗菌组分选择浓度分别为实施例 1 纳米银 40ppm、聚六亚甲基单胍盐酸盐 0.3%;实施例 2 纳米银 32ppm、聚六亚甲基双胍盐酸盐 0.2%;实施例 3 纳米银 28.8ppm、聚六亚甲基双胍磷酸盐 0.2%、实施例 4 纳米银 50ppm、聚六亚甲基双胍盐酸盐 0.32%、实施例 5 纳米银 37.5ppm、聚六亚甲基双胍盐酸盐 0.2%。