



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103073769 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201110330599. 1

CO8K 3/08(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 26

CO8K 3/36(2006. 01)

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

CO8K 3/32(2006. 01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

CO8K 3/34(2006. 01)

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(56) 对比文件

US 2002/0169230 A1, 2002. 11. 14, 说明书第
[0043]-[0045] 段、TABLE1.

(72) 发明人 初立秋 张师军 李杰 张丽英
邵静波 刘涛 邹浩

CN 101724284 A, 2010. 06. 09, 说明书
[0007]-[0031] 段.

审查员 范燕迪

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218

代理人 赵宇

(51) Int. Cl.

CO8L 23/06(2006. 01)

CO8L 9/06(2006. 01)

CO8K 13/06(2006. 01)

CO8K 9/12(2006. 01)

CO8K 5/47(2006. 01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

一种抗菌聚乙烯组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种抗菌聚乙烯组合物。包含共混的聚乙烯树脂和负载型抗菌剂,其中以聚乙烯树脂为 100 重量份计,负载型抗菌剂为 0.5 ~ 40 份;所述负载型抗菌剂为粉末橡胶负载的抗菌剂,包含有机抗菌剂及粉末橡胶,其中抗菌剂负载在粉末橡胶上。所述粉末橡胶包括丁苯粉末橡胶和羧基丁苯粉末橡胶中的至少一种。由将常温液态的有机抗菌剂或是有机抗菌剂溶液与上述粉末橡胶混合至均匀静置,直至粉末橡胶将常温液态有机抗菌剂或是有机抗菌剂溶液吸收后即得到所述负载型抗菌剂。由此得到的抗菌聚乙烯组合物具有抗菌效果好、颜色好、成本低、安全性高等优点,其制备工艺简单、易于操作,适于工业化应用。

1. 一种抗菌聚乙烯组合物, 包含有共混的聚乙烯树脂和负载型抗菌剂, 其中以聚乙烯树脂为 100 重量份计, 负载型抗菌剂为 0.5 ~ 40 份; 所述负载型抗菌剂为粉末橡胶负载的抗菌剂, 包含有机抗菌剂及粉末橡胶, 其中抗菌剂负载在粉末橡胶上; 其由以下方法之一制备而得:

(1) 将常温液态有机抗菌剂与粉末橡胶混合至均匀后静置, 直至粉末橡胶将常温液态有机抗菌剂吸收; 其中粉末橡胶和有机抗菌剂的重量比为 100 : 0.3 ~ 100 : 50;

(2) 将有机抗菌剂溶液与所述粉末橡胶混合至均匀后静置, 直至粉末橡胶将有机抗菌剂溶液吸收; 所述有机抗菌剂溶液为常温液态和 / 或常温固态的有机抗菌剂溶于增塑剂而得到的溶液; 粉末橡胶与有机抗菌剂溶液的重量比为 100 : 1 ~ 100 : 50; 其中常温固态有机抗菌剂与增塑剂的重量比为 1 : 100 ~ 15 : 100; 常温液态有机抗菌剂与增塑剂的重量比为 1 : 100 ~ 100 : 1;

以上的方法中所述粉末橡胶为具有交联结构的粉末橡胶, 其橡胶粒子为均相结构, 凝胶含量大于或等于 60% wt, 平均粒径为 20 ~ 500nm; 所述负载型抗菌剂中粉末橡胶为全硫化丁苯粉末橡胶和全硫化羧基丁苯粉末橡胶中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的抗菌聚乙烯组合物, 其特征在于:

所述负载型抗菌剂的制备方法 (1) 中, 粉末橡胶和常温液态有机抗菌剂的重量比为 100 : 5 ~ 100 : 30。

3. 根据权利要求 2 所述的抗菌聚乙烯组合物, 其特征在于:

所述负载型抗菌剂的制备方法 (1) 中, 粉末橡胶和常温液态有机抗菌剂的重量比为 100 : 10 ~ 100 : 20。

4. 根据权利要求 1 所述的抗菌聚乙烯组合物, 其特征在于:

所述负载型抗菌剂的制备方法 (2) 中, 粉末橡胶与有机抗菌剂溶液的重量比为 100 : 10 ~ 100 : 40。

5. 根据权利要求 4 所述的抗菌聚乙烯组合物, 其特征在于:

所述负载型抗菌剂的制备方法 (2) 中, 粉末橡胶与有机抗菌剂溶液的重量比为 100 : 20 ~ 100 : 30。

6. 根据权利要求 1 所述的抗菌聚乙烯组合物, 其特征在于:

所述负载型抗菌剂的制备方法 (2) 中, 常温固态有机抗菌剂与增塑剂的重量比为 5 : 100 ~ 10 : 100。

7. 根据权利要求 1 所述的抗菌聚乙烯组合物, 其特征在于:

所述负载型抗菌剂的制备方法 (2) 中, 常温液态有机抗菌剂与增塑剂的重量比为 20 : 100 ~ 100 : 50。

8. 根据权利要求 7 所述的抗菌聚乙烯组合物, 其特征在于:

所述负载型抗菌剂的制备方法 (2) 中, 常温液态有机抗菌剂与增塑剂的重量比为 30 : 100 ~ 100 : 100。

9. 根据权利要求 1 所述的抗菌聚乙烯组合物, 其特征在于:

所述负载型抗菌剂中粉末橡胶的橡胶粒子凝胶含量大于或等于 75% wt。

10. 根据权利要求 1 所述的抗菌聚乙烯组合物, 其特征在于:

所述负载型抗菌剂中粉末橡胶的橡胶粒子平均粒径为 30 ~ 200nm。

11. 根据权利要求 1 所述的抗菌热塑性塑料组合物,其特征在于:
所述聚乙烯树脂包括以下物质中的至少一种:高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线形低密度聚乙烯。
12. 根据权利要求 1 所述的抗菌聚乙烯组合物,其特征在于:
其中以聚乙烯树脂为 100 重量份计,负载型抗菌剂为 2 ~ 30 份。
13. 根据权利要求 1 所述的抗菌聚乙烯组合物,其特征在于:
包含以聚乙烯树脂为 100 重量份计,0.05 ~ 0.6 份的辅助抗菌剂;所述辅助抗菌剂包括无机抗菌剂和 / 或有机抗菌剂;所述无机抗菌剂是以杀菌金属元素为杀菌组分,以沸石、磷酸铝或玻璃为载体的抗菌剂,或者所述无机抗菌剂选自羟基磷灰石载 Ag 抗菌剂和羟基磷灰石载 Zn 抗菌剂中的至少一种;所述有机抗菌剂包括噻菌灵、百菌清、多菌灵、吡啶硫酮锌、聚六亚甲基胍盐酸盐、2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚、邻苯基苯酚、10,10'-氧联吩噁吡、3-碘-2-炔丙基丁基氨基甲酸酯中的一种或几种。
14. 根据权利要求 13 所述的抗菌聚乙烯组合物,其特征在于:
包含以聚乙烯树脂为 100 重量份计,0.1 ~ 0.5 份的辅助抗菌剂。
15. 根据权利要求 13 所述的抗菌聚乙烯组合物,其特征在于:
所述无机抗菌剂包括以下物质中的至少一种:沸石载 Ag 抗菌剂、沸石载 Zn 抗菌剂、磷酸铝载 Ag 抗菌剂、磷酸铝载 Zn 抗菌剂、硅酸盐玻璃载 Ag 抗菌剂、硅酸盐玻璃载 Zn 抗菌剂、磷酸盐玻璃载 Ag 抗菌剂、磷酸盐玻璃载 Zn 抗菌剂。
16. 根据权利要求 1 ~ 15 之任一项所述的抗菌聚乙烯组合物,其特征在于:
所述负载型抗菌剂中的常温固态有机抗菌剂为 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮;所述负载型抗菌剂中的常温液态有机抗菌剂选自 2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、正丁基苯并异噻唑啉酮中的至少一种。
17. 根据权利要求 16 所述的抗菌聚乙烯组合物,其特征在于:
所述负载型抗菌剂中的增塑剂包括以下物质中的至少一种:邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二异壬酯、环氧大豆油、环氧油酸丁酯、己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯、磷酸三甲苯酯或三异丙苯基磷酸酯。
18. 根据权利要求 1 ~ 17 之任一项所述的抗菌聚乙烯组合物的制备方法,其特征在于将包括所述聚乙烯树脂和负载型抗菌剂在内的组分按所述用量熔融共混而得所述的抗菌聚乙烯组合物。

一种抗菌聚乙烯组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙烯塑料加工领域,进一步地说,是涉及一种抗菌聚乙烯组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着塑料工业的不断发展,聚乙烯作为通用塑料重要品种之一,已经在人民生活 and 工业生产中得到广泛使用。聚乙烯按照其加工工艺的不同,其产品主要有低密度聚乙烯(LDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、线形低密度聚乙烯(LLDPE)等多个品种。聚乙烯的应用范围除了工业中大量使用的各种板材、管材外,也用来制造各种餐具、儿童玩具、日用生活品、薄膜制品等。近年来研究发现,在温度、湿度等客观条件适宜时,细菌、霉菌等有害微生物就会在聚乙烯制品上滋生蔓延,严重影响了人们的日常生活和身体健康。随着人民生活水平的提高和卫生意识的增强,人们对各种聚乙烯制品的抗菌需求也不断增加。例如,抗菌聚乙烯给水管材具有自洁性,能够有效的抑制细菌、霉菌在其内壁滋生,保证人们安全使用引用水;抗菌聚乙烯制成的保鲜膜、保鲜袋则可以防止食物或食品的腐败变质,提高它们的保存期限。总之,抗菌材料以及抗菌制品在日常生活中的应用范围越来越广,而聚乙烯塑料作为通用塑料中的典型代表,因此,已经成为抗菌塑料研究中的热点。

[0003] 制备抗菌塑料组合物的具体方法是将基体树脂、抗菌剂以及工艺助剂按照一定比例混合均匀,然后直接熔融共混制备具有抗菌功能的改性树脂,最后通过各种塑料成型加工方法(如挤出、注塑、流延、吹塑、吸塑等)制造各种抗菌制品。

[0004] 目前,市场上所采用的抗菌剂主要包括无机、有机抗菌剂两大类。

[0005] 其中,无机抗菌剂主要是负载抗菌性金属离子(如银离子、锌离子、铜离子等中的一种或几种)的无机物,可用于负载的载体种类很多,包括沸石(天然或合成沸石)、磷酸锆、可溶性玻璃、磷酸钙、硅胶等,例如专利 US4906464, US4911898, US4059678, US5296238, US6939820, CN1323588C 等介绍的载银、锌离子无机抗菌剂。

[0006] 有机抗菌剂按其结构进行划分,包括季铵盐类、季磷盐类、咪唑类、吡啶类、有机金属类等,目前市场上广泛使用的有机抗菌剂有噻菌灵、百菌清、多菌灵、吡啶硫酮锌、2-正辛基-4-异噻唑-3-酮(OIT)、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(DCOIT)、10,10'-氧联吩噻吡(OBPA)、正丁基苯并异噻唑啉酮(BBIT)、3-碘-2-炔丙基丁基氨基甲酸酯(IPBC)等。

[0007] 无机抗菌剂具有安全性高、耐热性好、杀菌持久等特点,然而其杀菌不具有即时性,由于采用贵金属导致其价格较高。有机抗菌剂具有杀菌速度快、抗菌防霉效果好,使用范围广等优点,但也存在易产生耐药性、耐热性差等问题,由于有机抗菌剂与一般无机载体的相容性较差,不利于负载使用,一般直接将其添加到塑料中进行使用,因此不像无机抗菌剂那样缓慢释放金属离子而具有抗菌持久性,在使用过程中易迁出、使用寿命短。为了弥补单一抗菌剂的不足,通过将无机和有机抗菌剂复配制备复合抗菌剂,提高抗菌剂的抗菌效

果成为近年来抗菌塑料研究的热点。

发明内容：

[0008] 因此，针对现有技术中的问题，本发明的目的之一是提供一种抗菌聚乙烯组合物，该抗菌聚乙烯组合物具有良好的抗菌效率，良好的耐水性，并且具有长的抗菌时效性。

[0009] 本发明的另一目的是提供所述抗菌聚乙烯组合物的制备方法。该制备方法工艺简单、易于操作，适于工业化应用。

[0010] 本发明所述的一种抗菌聚乙烯组合物，包含有共混的聚乙烯树脂和负载型抗菌剂，其中以聚乙烯树脂为 100 重量份计，负载型抗菌剂为 0.5 ~ 40 份，优选为 2 ~ 30 份。

[0011] 以上所述负载型抗菌剂为粉末橡胶负载的抗菌剂，包含有机抗菌剂及粉末橡胶，其中抗菌剂负载在粉末橡胶上。所述粉末橡胶为丁苯粉末橡胶、羧基丁苯粉末橡胶或其混合物。该负载型抗菌剂与聚乙烯树脂相容性好，可提高对聚乙烯树脂的抗菌效率，延长抗菌时效性和耐水性。

[0012] 以上所述粉末橡胶为具有交联结构的粉末橡胶，其橡胶粒子为均相结构，凝胶含量大于或等于 60% wt，优选为大于或等于 75% wt，更优选大于或等于 80% wt；其橡胶粒子平均粒径为 20 ~ 500nm，更优选为 30 ~ 200nm，最优选为 50 ~ 150nm。

[0013] 以上所述负载型抗菌剂由以下方法之一制备而得：

[0014] (1) 将常温液态有机抗菌剂与所述粉末橡胶混合至均匀后静置，直至粉末橡胶将常温液态有机抗菌剂吸收。

[0015] 所述常温液态有机抗菌剂含量过低，所得所述粉末橡胶负载的抗菌剂的杀菌效率较低，如果常温液态有机抗菌剂含量过高会导致粉末橡胶无法完全吸收，并且造成负载抗菌剂的粉末橡胶抱团，不利于其在抗菌塑料的加工应用。因此，该方法中粉末橡胶和有机抗菌剂的重量比为 100 : 0.3 ~ 100 : 50，优选为 100 : 5 ~ 100 : 30，更优选为 100 : 10 ~ 100 : 20。

[0016] (2) 将有机抗菌剂溶液与所述粉末橡胶混合至均匀后静置，直至粉末橡胶将有机抗菌剂溶液吸收。

[0017] 有机抗菌剂为常温固态时，由于无法被吸附到粉末状的粉末橡胶颗粒内，所以需要将其制备成溶液便于吸附；至于常温液态的有机抗菌剂也可根据需要将其溶于增塑剂支持溶液来负载到粉末橡胶上。因此，本方法中所述有机抗菌剂溶液为常温液态和 / 或常温固态的有机抗菌剂溶于增塑剂而得到的溶液。如果有机抗菌剂溶液用量过低，那样制备的粉末橡胶负载的抗菌剂中抗菌剂含量过低，导致其杀菌效率较低，如果有机抗菌剂溶液用量过高，会导致粉末橡胶无法完全吸收，并且造成负载后的粉末橡胶抱团，不利于其在抗菌塑料的加工中应用。因此，该方法中粉末橡胶与有机抗菌剂溶液的重量比为 100 : 1 ~ 100 : 50，优选为 100 : 10 ~ 100 : 40，更优选为 100 : 20 ~ 100 : 30。

[0018] 当所述有机抗菌剂溶液为常温固态有机抗菌剂溶于增塑剂而得到的溶液时，有机抗菌剂含量过低，会导致其负载于粉末橡胶中后，含量更低，抗菌效率下降；如果有机抗菌剂的含量过高，会导致增塑剂中无法溶解过多的抗菌剂，不利于抗菌剂在粉末橡胶中的负载。因此，其中所述常温固体有机抗菌剂与增塑剂的重量比为 1 : 100 ~ 15 : 100，优选为 5 : 100 ~ 10 : 100。

[0019] 当所述有机抗菌剂溶液为常温液态有机抗菌剂溶于增塑剂而得到的溶液时,其中所述有机抗菌剂与增塑剂之间的重量比为 1 : 100 ~ 100 : 1,优选 20 : 100 ~ 100 : 50,更优选为 30 : 100 ~ 100 : 100。

[0020] 更具体的,在方法(2)中所述有机抗菌剂溶液为常温液态和常温固态的有机抗菌剂溶于增塑剂而得到的溶液时,是先将常温固态有机抗菌剂溶于增塑剂,再将常温液态有机抗菌剂加入混合均匀而得。

[0021] 以上所述负载型抗菌剂的制备方法中,将粉末橡胶与常温液态有机抗菌剂或是有机抗菌剂溶液混合,由于粉末橡胶的高度交联结构,可以在浓度梯度的作用下将有机抗菌剂吸收到粉末橡胶的内部和表面。从而得到这种特殊的粉末橡胶负载的抗菌剂。

[0022] 本发明抗菌热塑性塑料组合物的负载型抗菌剂中所述的粉末橡胶可以选用现有技术中符合上述参数要求的各种丁苯粉末橡胶、羧基丁苯粉末橡胶或其混合,优选中国专利 CN1402752A 所公开的全硫化丁苯粉末橡胶、全硫化羧基丁苯粉末橡胶或其混合。该种粉末橡胶是指凝胶含量达到 60wt% 或更高,更优选 75wt% 或更高,干燥后无需加隔离剂即可自由流动的橡胶微粉。该全硫化粉末橡胶的粒径在 20nm ~ 2000nm 之内。该全硫化粉末橡胶中的每一个微粒都是均相的,即单个微粒在组成上都是均质的。在现有显微技术的观察下微粒内没有发现分层、分相等不均相的现象。该全硫化粉末橡胶是通过将橡胶胶乳辐照交联而将橡胶粒子粒径固定的。该全硫化粉末橡胶的优点是橡胶粒子粒径小、比表面积大、相容性好,并且具有特殊的交联结构,能够在加工过程中保持原有形态,从而有利于橡胶粒子在树脂中很好的分散。

[0023] 所述全硫化丁苯粉末橡胶或全硫化羧基丁苯粉末橡胶因其本身是有机材质,具有较多的表面官能团,因此具备了作为某些有机抗菌剂载体的条件。全硫化丁苯粉末橡胶或(和)全硫化羧基丁苯粉末橡胶与聚乙烯具有良好的相容性,将负载有机抗菌剂的粉末橡胶添加到聚乙烯中,可以获得良好的抗菌效果。由于负载抗菌剂的全硫化粉末橡胶仍保持原有的很小的粒径及良好的分散性,因此可以提高抗菌剂的抗菌效果。此外,负载于粉末橡胶内部的有机抗菌剂降低了迁出速率,从而提高了有机抗菌剂的长效性。该种全硫化粉末橡胶除了橡胶粒子的粒径小、比表面积大,与聚乙烯树脂相容性好的优点之外,其内部的交联结构,是胶乳在辐照等一系列工艺的作用下产生的,这与普通的橡胶硫化制品需要在后加工过程中加入硫化剂才能产生的交联结构截然不同。本发明人通过研究发现,由于这种丁苯粉末橡胶的橡胶粒子的交联结构可以将有机抗菌剂很好的负载到其表面和内部,而且在负载完有机抗菌剂后仍然能保持其原有的纳米级或接近纳米级的粒径,由于其纳米尺寸效益,大的比表面积,可以提高有机抗菌剂的杀菌效率,并且由于部分有机抗菌剂被负载于其内部,因此当表面的有机抗菌剂析出后,其内部的有机抗菌剂可以在浓度梯度的作用下继续往外析出,从而提高其抗菌的长效性。

[0024] 以上所述有机抗菌剂可选用现有技术中的各种用于塑料抗菌的有机抗菌剂,其中常温固态的有机抗菌剂优选 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(DCOIT);所述常温液态的有机抗菌剂优选自 2-正辛基-4-异噻唑-3-酮(OIT)、正丁基苯并异噻唑啉酮(BBIT)中的至少一种。

[0025] 以上所述增塑剂可选用现有技术中塑料加工领域中已有的各种液体增塑剂,优选包括以下物质中的至少一种:邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二丁

酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二异壬酯、环氧大豆油、环氧油酸丁酯、己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯、磷酸三甲苯酯或三异丙苯基磷酸酯等，其中优选邻苯二甲酸二辛酯，邻苯二甲酸二异癸酯，环氧大豆油，磷酸三甲苯酯。

[0026] 本发明抗菌热塑性塑料组合体中所述负载型抗菌剂的制备方法中，将常温液态有机抗菌剂或是有机抗菌剂溶液与上述粉末橡胶混合可采用现有技术中的各种混合手段，比如搅拌等。为了使有机抗菌剂尽量充分地负载到粉末橡胶上，将常温液态的有机抗菌剂或是有机抗菌剂溶液与上述粉末橡胶混合至均匀后，静置至上述常温液态抗菌剂或是有机抗菌剂溶液被粉末橡胶完全吸收即可。所述完全吸收，即取走吸收了抗菌剂的粉末橡胶后，混合容器内没有肉眼可见液态物质。

[0027] 本发明抗菌聚乙烯组合体中所含有的负载型抗菌剂，有效解决了有机抗菌剂与普通的无机载体相容性差、难以负载的问题。并且所述粉末橡胶在负载了有机抗菌剂之后仍能保持粉末橡胶原有的特点，包括粒径小，比表面积大，与聚乙烯树脂相容性好的优点。因此，将其添加到聚乙烯树脂中，可起到提高抗菌效率，延长抗菌时效性和耐水性的作用。

[0028] 本发明的抗菌聚乙烯组合体中所述聚乙烯树脂选自现有技术中的各种聚乙烯树脂。包括高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线形低密度聚乙烯 (LLDPE) 等。

[0029] 本发明的抗菌聚乙烯组合体可以单独使用上述的负载型抗菌剂，还可以将其与辅助抗菌剂一起复配使用。以进一步提高抗菌的广谱性和长效性。所述辅助抗菌剂包括无机抗菌剂和 / 或有机抗菌剂。所述无机抗菌剂是现有技术中的以杀菌金属元素为杀菌组分，以沸石、磷酸铝或玻璃为载体的抗菌剂；其中杀菌金属元素优选 Ag 离子、Zn 离子、Cu 离子等。无机抗菌剂优选包括以下物质中的至少一种：沸石载 Ag 抗菌剂、沸石载 Zn 抗菌剂、磷酸铝载 Ag 抗菌剂、磷酸铝载 Zn 抗菌剂、硅酸盐玻璃载 Ag 抗菌剂、硅酸盐玻璃载 Zn 抗菌剂、磷酸盐玻璃载 Ag 抗菌剂、磷酸盐玻璃载 Zn 抗菌剂、羟基磷灰石载 Ag 抗菌剂和羟基磷灰石载 Zn 抗菌剂。所述有机抗菌剂为现有技术中常用于塑料抗菌的有机抗菌剂，优选包括噻菌灵、百菌清、多菌灵、吡啶硫酮锌、聚六亚甲基胍盐酸盐、2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚、邻苯基苯酚、10,10'-氧联吩噁吡 (OBPA)、3-碘-2-炔丙基丁基氨基甲酸酯 (IPBC) 中的一种或几种。由于本发明聚乙烯组合体中的负载型抗菌剂，其中粉末橡胶内部和表面负载了所述有机抗菌剂，在加工过程中具有更好的流动性和润滑性，与其他辅助抗菌剂在一起，可能会产生协同作用，使需要添加的抗菌剂总量减少，降低成本。所述辅助抗菌剂以热塑性塑料为 100 重量份计，0.05 ~ 0.6 份，优选 0.1 ~ 0.5 份。

[0030] 本发明的抗菌聚乙烯组合体也可以根据具体需要加入一定量的其他塑料加工助剂，例如增塑剂、增强剂、阻燃剂、抗静电剂、成核剂、增韧剂、填充剂、润滑剂、颜料等。其用量均为常规用量，或根据实际情况的要求进行调整。

[0031] 本发明的抗菌聚乙烯组合体的制备方法，包括将上述聚乙烯树脂和负载型抗菌剂在内的组分按上述用量熔融共混而得所述的抗菌聚乙烯组合体的步骤。

[0032] 具体来说，先将上述各个组分按量混合均匀，然后再进行熔融共混、造粒等。混合设备，可采用现有加工技术中所用的各种混料设备，如搅拌机、捏和机等。熔融共混的设备可采用现有技术中的各种双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、密炼机、开炼机等，优选双螺杆挤出机。

[0033] 本发明抗菌聚乙烯组合体的制备方法中物料熔融共混温度即为聚乙烯树脂加工

中所用的共混温度,应该在既保证基体塑料完全熔融又不会使其分解的范围内选择。

[0034] 本发明提供的抗菌聚乙烯组合物,采用负载型抗菌剂进行抗菌改性。负载型抗菌剂采用具有交联结构的丁苯粉末橡胶和 / 或羧基丁苯粉末橡胶作为载体,由于所述粉末橡胶内部高度交联的特殊结构,并且粉末橡胶具有与有机抗菌剂相容性好的优点,使其成为一种优良的有机抗菌剂载体,可将抗菌剂负载于其内部和表面,有效解决了有机抗菌剂与普通的无机载体相容性差、难以负载的问题,并且所述粉末橡胶在负载了有机抗菌剂之后仍能保持粉末橡胶原有的特点,包括粒径小,比表面积大,与树脂相容性好的优点,将其添加到聚乙烯树脂中,可以有效提高有机抗菌剂的抗菌效率,延长其时效性、耐水性。

[0035] 本发明提供了的抗菌聚乙烯组合物的制备方法,可以实现将聚乙烯树脂和负载型抗菌剂等组分一次性共混挤出,可大大提高工作效率,同时实现良好的混合分散效果和抗菌效果。

[0036] 本发明制备的抗菌聚乙烯组合物具有颜色好、成本低、安全性高等优点,其制备工艺简单、易于操作,适于工业化应用。

具体实施方式:

[0037] 下面结合实施例进一步描述本发明。本发明的范围不受这些实施例的限制,本发明的范围在权利要求书中提出。

[0038] 以下实施例和比较例中原料及设备如下:

[0039] 一、负载型抗菌剂制备中:

[0040] (1) 粉末橡胶:

[0041] 全硫化丁苯粉末橡胶:商品名 Narpow, 牌号 VP101, 凝胶含量 (80% wt, 85% wt, 90% wt), 平均粒径 100nm, 中国石油化工北京化工研究院生产。

[0042] 全硫化羧基丁苯粉末橡胶:商品名 Narpow, 牌号 VP201, 凝胶含量 (85% wt, 90% wt), 平均粒径 100nm。

[0043] (2) 有机抗菌剂:

[0044] 2-正辛基-4-异噻唑-3-酮:常温液态,商品名 OIT, 大连百傲化学有限公司生产。

[0045] 正丁基苯并异噻唑啉酮:常温液态,商品名 BBIT, 奥琪公司生产。

[0046] 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮:常温固态,商品名 DCOIT, 大连百傲化学有限公司生产。

[0047] (3) 增塑剂:

[0048] 邻苯二甲酸二辛酯:商品名 DOP, 市售。

[0049] 邻苯二甲酸二癸酯:商品名 DIDP, 市售。

[0050] 磷酸三甲苯酯:商品名 TCP, 市售。

[0051] 二、抗菌聚乙烯组合物制备中:

[0052] 聚乙烯原料:

[0053] HDPE 1600J, 中国石化燕山石化, 熔指 18g/10min

[0054] HDPE 5000S, 中国石化燕山石化, 熔指 0.9g/10min

[0055] LDPE 1F7B, 中国石化燕山石化, 熔指 7g/10min

[0056] LLDPE 7042, 中国石化齐鲁石化, 熔指 2g/10min

- [0057] 乙撑双硬脂酰胺 (EBS), 上海长征第二化工厂
- [0058] 抗氧剂 1010, 瑞士汽巴嘉基生产
- [0059] Ag- 磷酸盐玻璃抗菌剂, S-100, 上海山的实业有限公司
- [0060] 吡啶硫酮锌, ZPT, 杭州万景公司
- [0061] 10,10' - 氧联吩噻吡, OBPA, 北京崇高纳米有限公司
- [0062] Ag- 磷酸铝, KWA, 西安康旺抗菌股份有限公司
- [0063] 载锌沸石, JYZN, 北京集研科技公司
- [0064] 载 Zn- 玻璃抗菌剂, AMPZ, 北京崇高纳米有限公司
- [0065] 硬脂酸钙, 聚乙烯蜡, 市售
- [0066] 双螺杆 :ZSK-40, 德国 WP 公司 ;
- [0067] 抗菌样片 :利用注塑机 (海天) 制成 50mm×50mm 样片, 以备抗菌检测。
- [0068] 抗菌检测标准及操作步骤:
- [0069] 1、抗菌测试标准 :QB/T 2591-2003A 《抗菌塑料抗菌性能试验方法和抗菌效果》; 检测用菌 :金黄葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) ATCC 6538 ;大肠杆菌 (*Escherichia coli*) ATCC 25922。
- [0070] 2、抗菌测试步骤, 参照抗菌塑料检测标准 QB/T 2591-2003A 进行测试, 具体步骤如下 :将待测样品用 75% 乙醇消毒处理并晾干, 将菌种用无菌水稀释成适当浓度的菌悬液备用。取 0.2mL 的菌悬液滴在样品表面, 用 0.1mm 厚的聚乙烯薄膜 (4.0cm×4.0cm) 覆于其上, 使菌悬液在样品和薄膜间形成均匀的液膜。在 37℃ 保持相对湿度 90% 培养 18 ~ 24 小时。用无菌水将菌液洗下, 稀释, 取 0.1mL 均匀涂布在已制备好的无菌琼脂培养基上。于 37℃ 培养 18 ~ 24 小时, 观察结果。阴性对照用无菌平皿代替, 其他操作相同。
- [0071] 一、负载型抗菌剂的制备 :
- [0072] 实施例 1-1 :
- [0073] 称取全硫化丁苯粉末橡胶 (VP101, 凝胶含量 80% wt) 80g, 2- 正辛基 -4- 异噻唑 -3 酮 (OIT) 20g, 将其在搅拌机中搅拌至混合均匀, 静置 2h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 OIT 的抗菌剂 (VP101KJ-1)。各组分重量份数或重量比见表 1。
- [0074] 实施例 1-2 :
- [0075] 称取全硫化丁苯粉末橡胶 (VP101, 凝胶含量 85% wt) 70g, 2- 正辛基 -4- 异噻唑 -3 酮 (OIT) 30g, 将其在搅拌机中搅拌至混合均匀, 静置 2h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 OIT 的抗菌剂 (VP101KJ-2)。各组分重量份数或重量比见表 1。
- [0076] 实施例 1-3 :
- [0077] 称取全硫化羧基丁苯粉末橡胶 (VP201, 凝胶含量 85% wt) 95g, 正丁基苯并异噻唑啉酮 (BBIT) 5g, 将其在搅拌机中搅拌至混合均匀, 静置 3h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 BBIT 的抗菌剂 (VP201KJ-3)。各组分重量份数或重量比见表 1。
- [0078] 实施例 1-4 :
- [0079] 称取全硫化羧基丁苯粉末橡胶 (VP201, 凝胶含量 90% wt) 90g, 正丁基苯并异噻唑啉酮 (BBIT) 10g, 将其在搅拌机中搅拌至混合均匀, 静置 3h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 BBIT 的抗菌剂 (VP201KJ-4)。各组分重量份数或重量比见表 1。
- [0080] 实施例 1-5 :

[0081] 称取 2-正辛基-4-异噻唑-3-酮 (OIT) 0.3g, 全硫化羧基丁苯粉末橡胶 (VP201, 凝胶含量 90% wt) 99.7g, 将其在搅拌机中搅拌均匀, 静置 1h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 OIT 的抗菌剂 (VP201KJ-5)。各组分重量份数或重量比见表 1。

[0082] 实施例 1-6:

[0083] 称取 2-正辛基-4-异噻唑-3-酮 (OIT) 20g, 将其溶于增塑剂邻苯二甲酸二癸酯 (DIDP) 80g 中, 充分搅拌使其成为澄清透明溶液, 称之为 OIT/DIDP-1#。

[0084] 称取 OIT/DIDP-1# 30g, 全硫化丁苯粉末橡胶 (VP101, 凝胶含量 85% wt) 70g, 将其在搅拌机中搅拌均匀, 静置 3h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 OIT 的抗菌剂 (VP101KJ-6)。各组分重量份数或重量比见表 1。

[0085] 实施例 1-7:

[0086] 称取 2-正辛基-4-异噻唑-3-酮 (OIT) 25g, 将其溶于增塑剂邻苯二甲酸二癸酯 (DIDP) 75g 中, 充分搅拌使其成为澄清透明溶液, 称之为 OIT/DIDP-2#。

[0087] 称取 OIT/DIDP-2# 20g, 全硫化丁苯粉末橡胶 (VP101, 凝胶含量 85% wt) 80g, 将其在搅拌机中搅拌均匀, 静置 3h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 OIT 的抗菌剂 (VP101KJ-7)。各组分重量份数或重量比见表 1。

[0088] 实施例 1-8:

[0089] 称取正丁基苯并异噻唑啉酮 (BBIT) 100g, 增塑剂磷酸三甲苯酯 (TCP, 市售) 100g, 充分搅拌使其混合均匀, 称之为 BBIT/TCP-1#。

[0090] 称取 BBIT/TCP-1# 10g, 全硫化丁苯粉末橡胶 (VP101, 凝胶含量 90% wt) 90g, 将其在搅拌机中搅拌均匀, 静置 1h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 BBIT 的抗菌剂 (VP101KJ-8)。各组分重量份数或重量比见表 1。

[0091] 实施例 1-9:

[0092] 称取正丁基苯并异噻唑啉酮 (BBIT) 400g, 增塑剂磷酸三甲苯酯 (TCP) 100g, 充分搅拌使其混合均匀, 称之为 BBIT/TCP-2#。

[0093] 称取 BBIT/TCP-2# 10g, 全硫化丁苯粉末橡胶 (VP101, 凝胶含量 90% wt) 90g, 将其在搅拌机中搅拌均匀, 静置 1h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 BBIT 的抗菌剂 (VP101KJ-9)。各组分重量份数或重量比见表 1。

[0094] 实施例 1-10:

[0095] 称取正丁基苯并异噻唑啉酮 (BBIT) 90g, 增塑剂磷酸三甲苯酯 (TCP) 10g, 充分搅拌使其混合均匀, 称之为 BBIT/TCP-3#。

[0096] 称取 BBIT/TCP-3# 1g, 全硫化丁苯粉末橡胶 (VP101, 凝胶含量 90% wt) 99g, 将其在搅拌机中搅拌均匀, 静置 1h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 BBIT 的抗菌剂 (VP101KJ-10)。

[0097] 实施例 1-11:

[0098] 称取 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 (DCOIT) 5g, 将其溶于增塑剂邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 95g 中, 充分搅拌使其成为澄清透明溶液, 称之为 DCOIT/DOP-1#。

[0099] 称取 DCOIT/DOP-1# 30g, 全硫化丁苯粉末橡胶 (VP101, 凝胶含量 85% wt) 70g, 将其在搅拌机中搅拌均匀, 静置 3h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 DCOIT 的抗菌剂 (VP101KJ-11)。各组分重量份数或重量比见表 1。

[0100] 实施例 1-12：

[0101] 称取 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 (DCOIT) 12.5g, 将其溶于增塑剂邻苯二甲酸二癸酯 (DIDP) 87.5g 中, 充分搅拌使其成为澄清透明溶液, 称之为 DCOIT/DIDP-1#。

[0102] 称取 DCOIT/DIDP-1#30g, 全硫化丁苯粉末橡胶 (VP101, 凝胶含量 90% wt) 70g, 将其在搅拌机中搅拌均匀, 静置 3h 后取出, 得到全硫化丁苯粉末橡胶负载 DCOIT 的抗菌剂 (VP101KJ-12)。各组分重量份数或重量比见表 1。

[0103] 表 1

[0104]

	粉末橡胶	有机抗菌剂	负载抗菌剂中有机抗菌剂 Wt%	粉末橡胶/有机抗菌剂溶液	有机抗菌剂/增塑剂	有机抗菌剂种类
实施例 1-1	100	25	20%	—	—	液态 OIT
实施例 1-2	100	43	30%	—	—	液态 OIT
实施例 1-3	100	5.3	5%	—	—	液态 BBIT
实施例 1-4	100	11	10%	—	—	液态 BBIT
实施例 1-5	100	0.3	0.3%	—	—	液态 OIT
实施例 1-6	100	8.6	6%	100/43	25/100	液态 OIT
实施例 1-7	100	6.3	5%	100/25	33/100	液态 OIT
实施例 1-8	100	5.6	5%	100/11	100/100	液态 BBIT
实施例 1-9	100	8.9	8%	100/11	400/100	液态 BBIT
实施例 1-10	100	0.9	0.9%	100/1	900/100	液态 BBIT
实施例 1-11	100	2.1	1.5%	100/43	5/100	固态 DCOIT
实施例 1-12	100	5.4	3.75%	100/43	14/100	固态 DCOIT

[0105] 注: 表 1 中, 除了第四列的“负载抗菌剂中有机抗菌剂”的含量以重量百分数计, 其

余均为重量份数计。

[0106] 二、抗菌聚乙烯组合物的制备

[0107] 实施例 2-1：

[0108] 将聚乙烯 (HDPE, 1600J) 100 份 ;VP101KJ-1 :1.0 份,放入低速混合机充分搅拌均匀,然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出造粒,挤出机温度为 190℃~220℃,转速为 350r. p. m。将挤出的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3h,然后在注塑温度 200~220℃下注射成 50mm×50mm 的样品,进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前,放置于 50℃热水中浸泡 16h。

[0109] 抗菌结果：

[0110] 水煮前 :金黄葡萄球菌 :99.9% ;大肠杆菌 :99.9%

[0111] 水煮后 :金黄葡萄球菌 :99.9% ;大肠杆菌 :99.9%

[0112] 比较例 2-1

[0113] 将实施例 2-1 中的 VP101KJ-1 1.0 份替换为与实施例 2-1 中含量相同的 2-正辛基-4-异噻唑-3 酮 (OIT) 0.2 份,其他步骤同实施例 2-1,将其制成样片,进行抗菌测试。

[0114] 抗菌结果：

[0115] 水煮前 :金黄葡萄球菌 :96.6% ;大肠杆菌 :91.7%

[0116] 水煮后 :金黄葡萄球菌 :78.2% ;大肠杆菌 :73.9%

[0117] 从上述比较例中,可见对于聚乙烯塑料而言,在相同有机抗菌剂 OIT 含量的情况下,水煮前后,利用 VP101KJ-1 改性聚乙烯的抗菌效果都要好于单独使用 OIT 的效果,水煮后 VP101KJ-1 抗菌效果要明显好于单独使用抗菌剂 OIT 的效果,这可能是由于 OIT 被负载于丁苯全硫化粉末橡胶的表面和内部,分散性得到了改善,还起到缓释 OIT 的作用,因此,抗菌性,耐水性和长效性得到了提高。

[0118] 实施例 2-2：

[0119] 将聚乙烯 (HDPE, 1600J) 100 份 ;VP101KJ-2 :0.5 份,放入低速混合机充分搅拌均匀,然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出造粒,挤出机温度为 190℃~220℃,转速为 350r. p. m。将挤出的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3h,然后在注塑温度 200~220℃下注射成 50mm×50mm 的样品,进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前,放置于 50℃热水中浸泡 16h。

[0120] 抗菌结果：

[0121] 水煮前 :金黄葡萄球菌 :99.9% ;大肠杆菌 :99.9%

[0122] 水煮后 :金黄葡萄球菌 :99.9% ;大肠杆菌 :99.9%

[0123] 比较例 2-2

[0124] 将实施例 2-2 中的 VP101KJ-2 0.5 份替换为与实施例 2-2 中含量相同的 2-正辛基-4-异噻唑-3 酮 (OIT) 0.15 份,其他步骤同实施例 2-2,将其制成样片,进行抗菌测试。

[0125] 抗菌结果：

[0126] 水煮前 :金黄葡萄球菌 :94.3% ;大肠杆菌 :89.4%

[0127] 水煮后 :金黄葡萄球菌 :73.6% ;大肠杆菌 :70.8%

[0128] 从上述比较例中,水煮前后,利用 VP101KJ-2 改性聚乙烯的抗菌效果均要好于单独使用 OIT 的效果,由于 OIT 负载于粉末橡胶的表面和内部,改善了分散性,能够有效防止

OIT 的流失,抗菌性,耐水性和长效性均能得到提高。

[0129] 实施例 2-3:

[0130] 将聚乙烯 (LDPE, 1F7B) 100 份;VP201KJ-3:2.0 份,乙撑双硬脂酰胺 (EBS):0.2 份;硬脂酸钙 0.05 份;放入低速混合机充分搅拌均匀,然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出机温度为 190℃~220℃,转速为 350r.p.m 挤出造粒,挤出过程中长玻纤(国营 251 厂),通过双螺杆上玻纤加料口与螺杆中物料共混,加入量约 20% wt。将挤出的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3h,然后在注塑温度 200~220℃下注射成 50mm×50mm 的样品,进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前,放置于 50℃热水中浸泡 16h。

[0131] 抗菌结果:

[0132] 水煮前:金黄葡萄球菌:99.9%;大肠杆菌:99.9%

[0133] 水煮后:金黄葡萄球菌:99.9%;大肠杆菌:99.9%

[0134] 比较例 2-3:

[0135] 将实施例 2-2 中的 VP201KJ-3 替换为与实施例 2-3 中含量相同的正丁基苯并异噻啉酮 (BBIT) 0.1 份,其他步骤同实施例 2-3,将其制成样片,进行抗菌测试。

[0136] 抗菌结果:

[0137] 水煮前:金黄葡萄球菌:97.6%;大肠杆菌:93.9%

[0138] 水煮后:金黄葡萄球菌:65.7%;大肠杆菌:63.6%

[0139] 从上述比较例中,可见对于玻纤增强聚乙烯而言,在相同 BBIT 含量的情况下,利用 VP201KJ-2 改性的玻纤增强 PE 的抗菌效果要明显好于单独使用 BBIT 的效果。

[0140] 实施例 2-4:

[0141] 取聚乙烯 (LDPE, 1F7B) 100 份,抗菌剂:VP201KJ-4 1.0 份;辅助抗菌剂:Ag-磷酸盐玻璃抗菌剂(上海山的实业有限公司 S-100) 0.2 份,硬脂酸钙 0.5 份;将物料放入低速混合机充分搅拌均匀。然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出温度为 190~210℃,将挤出的粒料在 80℃恒温烘箱中烘干 9h,然后在注塑温度 200~220℃下注射成 50mm×50mm 的样品,进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前,放置于 50℃热水中浸泡 16h。

[0142] 抗菌结果:

[0143] 水煮前:金黄葡萄球菌:99.9%;大肠杆菌:99.9%

[0144] 水煮后:金黄葡萄球菌:99.9%;大肠杆菌:99.9%

[0145] 比较例 2-4

[0146] 将实施例 2-4 中的 VP201KJ-4 替换为实施例 2-4 中含量相同的正丁基苯并异噻啉酮 (BBIT) 0.1 份,其他步骤同实施例 2-4,将其制成样片,进行抗菌测试。

[0147] 抗菌结果:

[0148] 金黄葡萄球菌:93.2%;大肠杆菌:89.8%

[0149] 金黄葡萄球菌:87.6%;大肠杆菌:84.5%

[0150] 通过实施例 2-4 和比较例 2-4 的比较可以看出,在相同 BBIT 含量的情况下,水煮前后,利用 VP201KJ-4 和 S-100 复配改性 PE 的抗菌效果要明显好于使用 BBIT 和 S-100 复配的效果。

[0151] 实施例 2-5:

[0152] 取聚乙烯 (HDPE, 5000S) 100 份;VP201KJ-5:40 份;辅助抗菌剂:10,10'-氧联吩

噁吡 (OBPA) 0.05 份 ; 乙撑双硬脂酰胺 (EBS) : 0.3 份 ; 放入低速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 190℃ ~ 210℃, 转速为 350r. p. m 的转速熔融共混挤出造粒, 将挤出的粒料在 90℃ 恒温烘箱中烘干 5h, 然后在注塑温度 190 ~ 200℃ 下注射成 50mm × 50mm 的样品, 进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前, 放置于 50℃ 热水中浸泡 16h。

[0153] 抗菌结果 :

[0154] 水煮前 : 金黄葡萄球菌 : 99.9% ; 大肠杆菌 : 99.9%

[0155] 水煮后 : 金黄葡萄球菌 : 99.9% ; 大肠杆菌 : 99.9%

[0156] 比较例 2-5 :

[0157] 将实施例 2-5 中的 VP201KJ-5 替换为实施例 2-5 中含量相同的 2- 正辛基 -4- 异噻唑 -3 酮 (OIT) 0.12 份, 其他步骤同实施例 2-5, 将其制成样片, 进行抗菌测试。

[0158] 抗菌结果 :

[0159] 水煮前 : 金黄葡萄球菌 : 95.4% ; 大肠杆菌 : 93.1%

[0160] 水煮后 : 金黄葡萄球菌 : 92.4% ; 大肠杆菌 : 88.6%

[0161] 从上述比较例中, 在相同 OIT 和 OBPA 含量的情况下, 利用 VP201KJ-5 和 OBPA 复配后改性的抗菌效果要明显好于使用抗菌剂 OIT 和 OBPA 复配的效果。

[0162] 实施例 2-6 :

[0163] 将聚乙烯 (LDPE, 1F7B) 100 份 ; VP101KJ-6 : 3.0 份, 放入低速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出造粒, 挤出机温度为 190℃ ~ 220℃, 转速为 350r. p. m。将挤出的粒料在 90℃ 恒温烘箱中烘干 3h, 然后在注塑温度 200 ~ 220℃ 下注射成 50mm × 50mm 的样品, 进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前, 放置于 50℃ 热水中浸泡 16h。

[0164] 抗菌结果 :

[0165] 水煮前 : 金黄葡萄球菌 : 99.9% ; 大肠杆菌 : 99.9%

[0166] 水煮后 : 金黄葡萄球菌 : 99.9% ; 大肠杆菌 : 99.9%

[0167] 比较例 2-6

[0168] 将实施例 2-6 中的 VP101KJ-6 3.0 份替换为与实施例 2-6 中含量相同的 2- 正辛基 -4- 异噻唑 -3 酮 (OIT) 0.18 份, 其他步骤同实施例 2-6, 将其制成样片, 进行抗菌测试。

[0169] 抗菌结果 :

[0170] 水煮前 : 金黄葡萄球菌 : 96.2% ; 大肠杆菌 : 90.8%

[0171] 水煮后 : 金黄葡萄球菌 : 78.9% ; 大肠杆菌 : 75.6%

[0172] 从上述比较例中, 水煮前后, 利用 VP101KJ-6 改性聚乙烯的抗菌效果均要好于单独使用 OIT 的效果, 增塑剂邻苯二甲酸二癸酯的应用使得抗菌剂 OIT 更容易负载于粉末橡胶上, 增加了 OIT 与粉末橡胶的相容性, 防止 OIT 的流失。

[0173] 实施例 2-7 :

[0174] 取聚乙烯 (HDPE, 5000s) 100 份 ; VP101KJ-7, 2.0 份 ; 辅助抗菌剂 : 载 Zn- 玻璃抗菌剂 (北京崇高纳米有限公司 AMPZ) 0.1 份, 放入低速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 190℃ ~ 210℃, 转速为 350r. p. m 挤出造粒, 将挤出的粒料在 100℃ 恒温烘箱中烘干 3h, 然后在注塑温度 200 ~ 210℃ 下注射成

50mm×50mm 的样品,进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前,放置于 50℃热水中浸泡 16h。

[0175] 抗菌结果:

[0176] 水煮前:金黄葡萄球菌:99.9%;大肠杆菌:99.9%

[0177] 水煮后:金黄葡萄球菌:99.9%;大肠杆菌:99.9%

[0178] 比较例 2-7

[0179] 将实施例 2-7 的 VP101KJ-7 替换为实施例 2-7 中含量相同的 2-正辛基-4-异噻唑-3 酮(OIT)0.1 份,其他步骤同实施例 2-7,将其制成样片,进行抗菌测试。

[0180] 抗菌结果:

[0181] 水煮前:金黄葡萄球菌:92.8%;大肠杆菌:90.9%

[0182] 水煮后:金黄葡萄球菌:86.4%;大肠杆菌:83.2%

[0183] 从上述比较例中,在相同 OIT 和载锌玻璃 AMPZ 的情况下,利用 VP101KJ-7 和载锌玻璃 AMPZ 复配后改性的抗菌效果要明显好于使用 OIT 和 AMPZ 复配的效果。

[0184] 实施例 2-8:

[0185] 取聚乙烯(LDPE,1F7B)100 份;VP101 KJ-8:1.0 份,辅助抗菌剂:Ag-磷酸锆(西安康旺,KWAg)0.6 份;抗氧化剂 1010:0.2 份;放入低速混合机充分搅拌均匀,然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出机温度为 190℃~210℃,转速为 350r.p.m 挤出造粒,将挤出的粒料在 100℃恒温烘箱中烘干 3h,然后在注塑温度 190~210℃下注射成 50mm×50mm 的样品,进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前,放置于 50℃热水中浸泡 16h。

[0186] 抗菌结果:

[0187] 水煮前:金黄葡萄球菌:99.9%;大肠杆菌:99.9%

[0188] 水煮后:金黄葡萄球菌:99.9%;大肠杆菌:99.9%

[0189] 比较例 2-8:

[0190] 将实施例 2-8 中的 VP101 KJ-8 替换为实施例 2-8 中含量相同的正丁基苯并异噻唑啉酮(BBIT)0.05 份,其他步骤同实施例 2-8,将其制成样片,进行抗菌测试。

[0191] 抗菌结果:

[0192] 水煮前:金黄葡萄球菌:90.3%;大肠杆菌:87.6%

[0193] 水煮后:金黄葡萄球菌:73.6%;大肠杆菌:74.3%

[0194] 从上述比较例中,在相同 BBIT 和 Ag-磷酸锆(KWAg)含量的情况下,利用 VP101KJ-8 和 KWAg 复配后改性的抗菌效果要明显好于使用抗菌剂 BBIT 和 KWAg 复配的效果。

[0195] 实施例 2-9:

[0196] 取聚乙烯(LLDPE,7042)100 份;VP101KJ-9,0.5 份;辅助抗菌剂,载锌沸石(北京集研科技公司 JYZN)0.3 份;放入低速混合机充分搅拌均匀,然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出机温度为 190℃~210℃,转速为 350r.p.m 挤出造粒,将挤出的粒料在 100℃恒温烘箱中烘干 3h,然后在注塑温度 200~210℃下注射成 50mm×50mm 的样品,进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前,放置于 50℃热水中浸泡 16h。

[0197] 抗菌结果:

[0198] 水煮前:金黄葡萄球菌:99.9%;大肠杆菌:99.9%

[0199] 水煮后:金黄葡萄球菌:99.9%;大肠杆菌:99.9%

[0200] 比较例 2-9 :

[0201] 将实施例 2-9 的 VP101KJ-9 替换为实施例 2-9 中含量相同的正丁基苯并异噻唑啉酮 (BBIT)0.04 份,其他步骤同实施例 2-9,将其制成样片,进行抗菌测试。

[0202] 抗菌结果 :

[0203] 水煮前 :金黄葡萄球菌 :96.3% ;大肠杆菌 :94.7%

[0204] 水煮后 :金黄葡萄球菌 :90.2% ;大肠杆菌 :85.6%

[0205] 从上述比较例中,在相同 BBIT 和载锌沸石 JYZN 的情况下,利用 VP101 KJ-9 和载锌沸石 JYZN 复配后改性的抗菌效果要明显好于使用 BBIT 和 JYZN 复配的效果。

[0206] 实施例 2-10 :

[0207] 取聚乙烯 (HDPE,1600J)100 份 ;VP101KJ-10,1.0 份 ;辅助抗菌剂 :载 Zn- 玻璃抗菌剂 (北京崇高纳米有限公司 AMPZ)0.5 份,放入低速混合机充分搅拌均匀,然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出机温度为 190℃~210℃,转速为 350r.p.m 挤出造粒,将挤出的粒料在 100℃恒温烘箱中烘干 3h,然后在注塑温度 200~210℃下注射成 50mm×50mm 的样品,进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前,放置于 50℃热水中浸泡 16h。

[0208] 抗菌结果 :

[0209] 水煮前 :金黄葡萄球菌 :99.9% ;大肠杆菌 :99.9%

[0210] 水煮后 :金黄葡萄球菌 :99.9% ;大肠杆菌 :99.9%

[0211] 比较例 2-10 :

[0212] 将实施例 2-10 的 VP101KJ-10 替换为实施例 2-10 中含量相同的正丁基苯并异噻唑啉酮 (BBIT)0.009 份,其他步骤同实施例 2-10,将其制成样片,进行抗菌测试。

[0213] 抗菌结果 :

[0214] 水煮前 :金黄葡萄球菌 :95.4% ;大肠杆菌 :93.2%

[0215] 水煮后 :金黄葡萄球菌 :88.5% ;大肠杆菌 :88.2%

[0216] 从上述比较例中,在相同 BBIT 和载锌玻璃 AMPZ 的情况下,利用 VP101KJ-10 和载锌玻璃 AMPZ 复配后改性的抗菌效果要明显好于使用 BBIT 和 AMPZ 复配的效果。

[0217] 实施例 2-11 :

[0218] 将聚乙烯 (HDPE,5000S)100 份 ;VP101KJ-11 :10 份,聚乙烯蜡 0.1 份,放入低速混合机充分搅拌均匀,然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出机温度为 190℃~200℃,转速为 350r.p.m 挤出造粒,将挤出的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3h,然后在注塑温度 200~210℃下注射成 50mm×50mm 的样品,进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前,放置于 50℃热水中浸泡 16h。

[0219] 抗菌结果 :

[0220] 水煮前 :金黄葡萄球菌 :99.9% ;大肠杆菌 :99.9%

[0221] 水煮后 :金黄葡萄球菌 :99.9% ;大肠杆菌 :99.9%

[0222] 比较例 2-11 :

[0223] 将实施例 2-11 中的 VP101KJ-11 替换为与实施例 2-11 中含量相同的 4,5- 二氯 -2- 正辛基 -4- 异噻唑啉 -3- 酮 (DCOIT)0.15 份,其他步骤同实施例 2-11,将其制成样片,进行抗菌测试。

[0224] 抗菌结果 :

[0225] 水煮前 : 金黄葡萄球菌 :98.2% ; 大肠杆菌 :94.6%

[0226] 水煮后 : 金黄葡萄球菌 :90.3% ; 大肠杆菌 :88.5%

[0227] 从上述比较例中, 在相同 DCOIT 含量的情况下, 利用 VP101KJ-11 改性 PE 的抗菌效果要明显好于单独使用 DCOIT 的效果。

[0228] 实施例 2-12 :

[0229] 取聚乙烯 (LLDPE, 7042) 100 份 ; VP101KJ-12 :2.0 份 ; 辅助抗菌剂 : 吡啶硫酮锌 (杭州万景公司 ZPT) 0.05 份 ; 硬脂酸钙 0.3 份 ; 混合均匀后在通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 190℃ ~ 200℃, 转速为 350r. p. m 熔融共混挤出造粒, 将挤出的粒料在 90℃ 恒温烘箱中烘干 5h, 然后在注塑温度 200℃ ~ 210℃ 下注射成 50mm×50mm 的样品, 进行抗菌测试。部分样片在抗菌测试前, 放置于 50℃ 热水中浸泡 16h。

[0230] 抗菌结果 :

[0231] 水煮前 : 金黄葡萄球菌 :99.9% ; 大肠杆菌 :99.9%

[0232] 水煮后 : 金黄葡萄球菌 :99.9% ; 大肠杆菌 :99.9%

[0233] 比较例 2-12 :

[0234] 将实施例 2-12 中的 VP101KJ-12 替换为实施例 2-12 中含量相同的 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 (DCOIT) 0.075 份, 其他步骤同实施例 2-12, 将其制成样片, 进行抗菌测试。

[0235] 抗菌结果 :

[0236] 水煮前 : 金黄葡萄球菌 :97.2% ; 大肠杆菌 :91.4%

[0237] 水煮后 : 金黄葡萄球菌 :80.7% ; 大肠杆菌 :79.8%

[0238] 从上述比较例中, 在相同 DCOIT 和吡啶硫酮锌含量的情况下, 利用 VP101KJ-12 和吡啶硫酮锌复配后改性的抗菌效果要明显好于使用 DCOIT 和吡啶硫酮锌复配的效果。