



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114808175 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202210460233.4

(22) 申请日 2022.04.28

(71) 申请人 解智康

地址 225300 江苏省泰州市海陵区医药高新区海陵南路23号

(72) 发明人 解智康

(51) Int. Cl.

D01F 6/06 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 8/40 (2006.01)

C07F 9/50 (2006.01)

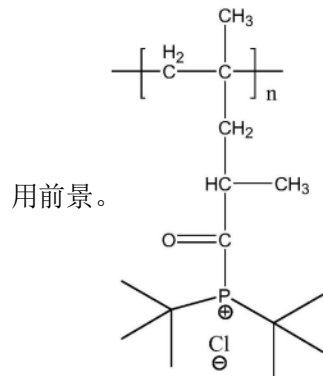
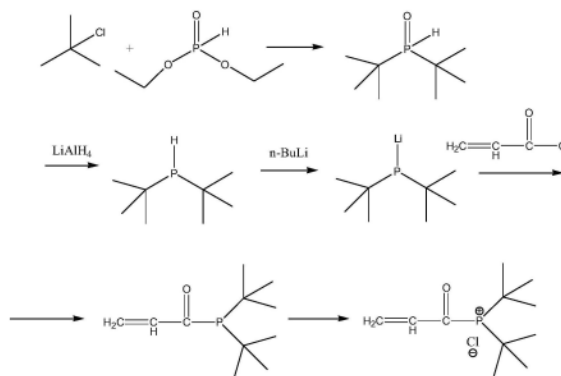
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种抗菌除虫面料及其制备方法

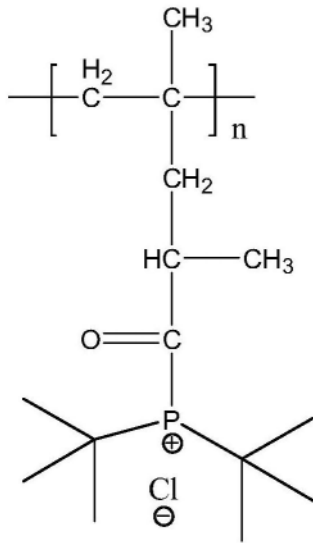
(57) 摘要

本发明提出了一种抗菌除虫面料及其制备方法,属于面料技术领域,由抗菌抗虫聚丙烯制得,所述抗菌抗虫聚丙烯由聚丙烯和有机磷分子聚合制得,所述抗菌抗虫聚丙烯的化学结构式如下所示;n=100-500。本发明有机季磷盐分子一端为双键结构,能够通过接枝反应连接上聚丙烯高分子链上,能起到长效抗菌、除虫的效果,其制得的抗菌除虫的面料的抗菌、除虫效果极好,可以达到半年以上的抗菌除虫效果,具有广阔的应



CN 114808175 A

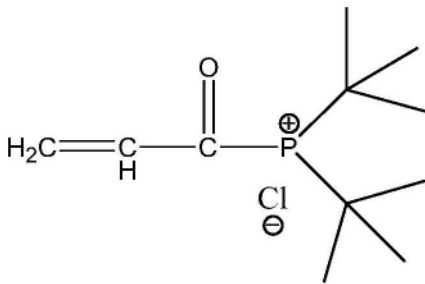
1. 一种抗菌除虫面料,其特征在于,由抗菌抗虫聚丙烯制得,所述抗菌抗虫聚丙烯由聚丙烯和有机磷分子聚合制得,所述抗菌抗虫聚丙烯的化学结构式如式I所示:



式 I;

$n=100-500$ 。

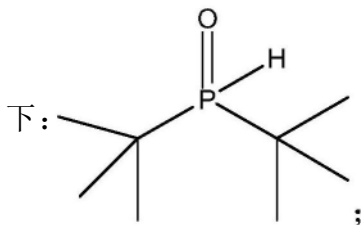
2. 根据权利要求1所述抗菌除虫面料,其特征在于,所述有机磷分子的化学结构式如式II所示:



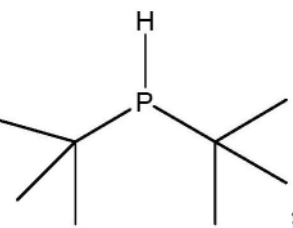
式 II。

3. 根据权利要求2所述抗菌除虫面料,其特征在于,所述有机磷分子的制备方法如下:

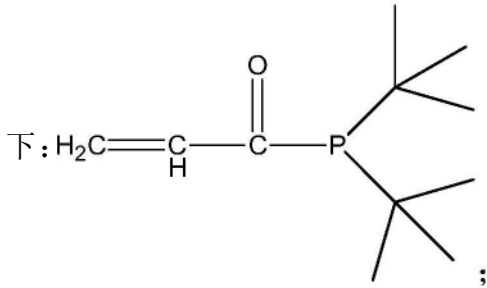
S1. 将氯代叔丁烷、镁和引发剂反应后,加入亚磷酸二乙酯,反应得到中间体A,结构如



S2. 将中间体A与还原剂反应,得到中间体B,结构如下:



S3. 将中间体B与正丁基锂反应后,加入甲基丙烯酰氯反应,过滤,得到中间体C,结构如



S4. 将中间体C加入稀盐酸中浸泡反应后,过滤,干燥,得到有机磷分子。

4. 根据权利要求3所述抗菌除虫面料,其特征在于,所述引发剂为碘;所述还原剂为氢化铝锂或硼氢化钠。

5. 根据权利要求3所述抗菌除虫面料,其特征在于,步骤S1中所述氯代叔丁烷、镁、亚磷酸二乙酯的物质的量之比为1:1:(0.3-0.4)。

6. 根据权利要求3所述抗菌除虫面料,其特征在于,步骤S2中所述中间体A与还原剂的物质的量之比为1:(1-1.2)。

7. 根据权利要求3所述抗菌除虫面料,其特征在于,步骤S3中所述中间体B、正丁基锂、甲基丙烯酰氯的物质的量之比为1:(1-1.2):1。

8. 根据权利要求3所述抗菌除虫面料,其特征在于,所述有机磷分子的制备方法具体如下:

S1. 在惰性气体保护下,将引发剂、镁条加入THF中,滴加氯代叔丁烷的THF溶液,室温反应2-4h,冷却至温度小于 0°C ,加入亚磷酸二乙酯,室温反应10-12h,调节溶液pH值为6-7,过滤,干燥,得到中间体A;

S2. 在惰性气体保护下,冷却至温度小于 0°C ,将还原剂溶于THF溶液中,滴加中间体A的THF溶液,保持原温度下反应1-2h,加热蒸馏除去THF,收集 $150-155^{\circ}\text{C}$ 的馏分,得到中间体B;

S3. 在惰性气体保护下,将中间体B溶于THF溶液中,冷却至 -70°C 以下,加入正丁基锂的THF溶液,滴加完成后,搅拌反应0.5-1h,升至室温,加入甲基丙烯酰氯的THF溶液,室温搅拌反应10-15h,加入饱和碳酸氢钠溶液,过滤,得到中间体C;

S4. 将中间体C加入 $2-4\text{mol/L}$ 的稀盐酸中浸泡0.5-1h反应后,过滤,干燥,得到有机磷分子。

9. 根据权利要求1所述抗菌除虫面料,其特征在于,所述抗菌抗虫聚丙烯的制备方法如下:将有机磷分子、引发剂和聚丙烯喂入螺杆挤出机,加热至 $190-210^{\circ}\text{C}$ 挤出后冷却,最后切割成均匀的抗菌抗虫聚丙烯。

10. 一种如权利要求1-9任一项所述的抗菌除虫面料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将抗菌抗虫聚丙烯加入螺杆注塑机中,加热熔融喷丝,得到抗菌除虫聚丙烯纤维,制成纱线,烘干进行纺织,得到抗菌除虫面料。

一种抗菌除虫面料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及面料技术领域,具体涉及一种抗菌除虫面料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着人们对生活要求的不断提高,越来越多的家居用品在美观的基础上,更注重舒适程度和卫生程度;面料是日常家居中不可或缺的一部分,不管是日常所用的衣物或毛巾之类,亦或者地毯、窗帘或床单等,都离不开面料的使用,这些物品经过长时间使用之后,在面料表面会滋生大量的细菌或微生物,从而影响使用者的健康,并影响使用和美观;近年来,螨幼虫破坏面料等纤维制品的情况不断增加,栖息在面料等物品上的螨虫引起过敏性疾病的问题也越来越严重;由于现有技术不足,普通的带有抗菌防螨药物的面料经过水洗后,药份会随着水流动,从而沿着面料的缝隙流出,从而造成面料含有的药性消失,进而影响面料再次抗菌防螨的效果,同时在使用者睡觉时流出的汗液也会带走一部分药物,造成这种面料抗菌防螨效果低下。

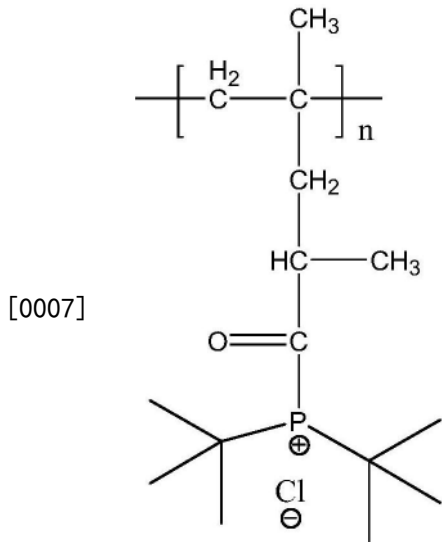
[0003] 现有技术中也出现了一些关于抗菌防螨面料的制备方法的技术方案,如申请号为CN201910539847.X的一项中国专利公开了一种抗菌防螨面料的制备方法,包括将艾草纤维、薄荷纤维、椰壳纤维、剑麻纤维、竹纤维和迷迭香纤维通过去杂物混料机混合在一起制成纤维条;然后将制成的纤维条经过一系列处理制成纤维丝,最后将纤维丝与纺织丝制成面料;该技术方案利用艾草纤维、薄荷纤维、椰壳纤维、剑麻纤维、竹纤维和迷迭香纤维通过去杂物混料机混合在一起制成纤维条作为制备抗菌防螨面料的原材料,从而提高了面料抗菌防螨效果;但是该技术方案在清洗过程中面料中的各成分纤维中的抗菌防螨物质受到搓揉后通过水流沿着面料之间的缝隙流出,使得该技术方案中的面料的抗菌防螨的药用成分流失,从而影响该技术方案清洗后面料的抗菌防螨效果,进而造成了该方案的局限性。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提出一种抗菌除虫面料及其制备方法,发明制得的有机季磷盐分子的 P^+ 的极化作用和正电性相比普通的季铵盐抗菌剂更强,抗菌活性也更高,同时,还具有很好的抗虫性能。其中,有机季磷盐分子一端为双键结构,能够通过接枝反应连接上聚丙烯高分子链上,能起到长效抗菌、除虫的效果,其制得的抗菌除虫的面料的抗菌、除虫效果极好,可以达到半年以上的抗菌除虫效果,具有广阔的应用前景。

[0005] 本发明的技术方案是这样实现的:

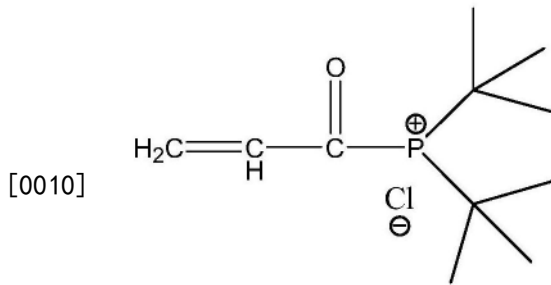
[0006] 本发明提供一种抗菌除虫面料,由抗菌抗虫聚丙烯制得,所述抗菌抗虫聚丙烯由聚丙烯和有机磷分子聚合制得,所述抗菌抗虫聚丙烯的化学结构式如式I所示:



式 I ；

[0008] n=100-500。

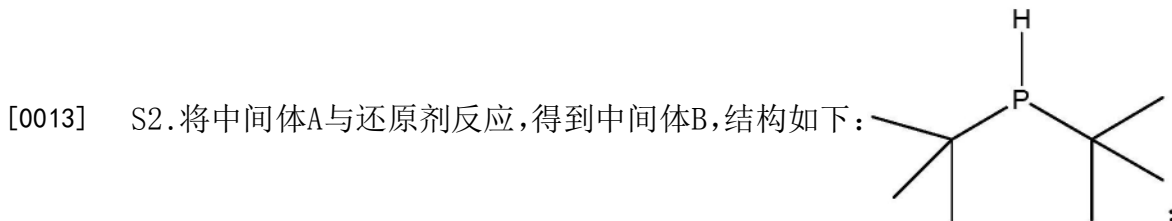
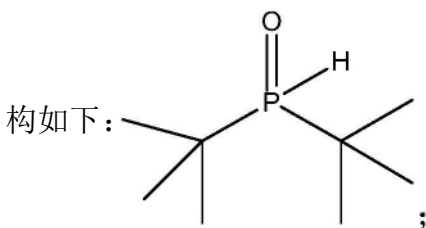
[0009] 作为本发明的进一步改进,所述有机磷分子的化学结构式如式 II 所示:



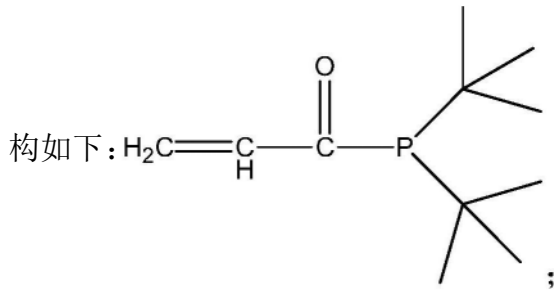
式 II 。

[0011] 作为本发明的进一步改进,所述有机磷分子的制备方法如下:

[0012] S1. 将氯代叔丁烷、镁和引发剂反应后,加入亚磷酸二乙酯,反应得到中间体A,结



[0014] S3. 将中间体B与正丁基锂反应后,加入甲基丙烯酰氯反应,过滤,得到中间体C,结



[0015] S4. 将中间体C加入稀盐酸中浸泡反应后,过滤,干燥,得到有机磷分子。

[0016] 作为本发明的进一步改进,所述引发剂为碘;所述还原剂为氢化铝锂或硼氢化钠。

[0017] 作为本发明的进一步改进,步骤S1中所述氯代叔丁烷、镁、亚磷酸二乙酯的物质的量之比为1:1:(0.3-0.4)。

[0018] 作为本发明的进一步改进,步骤S2中所述中间体A与还原剂的的物质的量之比为1:(1-1.2)。

[0019] 作为本发明的进一步改进,步骤S3中所述中间体B、正丁基锂、甲基丙烯酰氯的物质的量之比为1:(1-1.2):1。

[0020] 作为本发明的进一步改进,所述有机磷分子的制备方法具体如下:

[0021] S1. 在惰性气体保护下,将引发剂、镁条加入THF中,滴加氯代叔丁烷的THF溶液,室温反应2-4h,冷却至温度小于 0°C ,加入亚磷酸二乙酯,室温反应10-12h,调节溶液pH值为6-7,过滤,干燥,得到中间体A;

[0022] S2. 在惰性气体保护下,冷却至温度小于 0°C ,将还原剂溶于THF溶液中,滴加中间体A的THF溶液,保持原温度下反应1-2h,加热蒸馏除去THF,收集 $150-155^{\circ}\text{C}$ 的馏分,得到中间体B;

[0023] S3. 在惰性气体保护下,将中间体B溶于THF溶液中,冷却至 -70°C 以下,加入正丁基锂的THF溶液,滴加完成后,搅拌反应0.5-1h,升至室温,加入甲基丙烯酰氯的THF溶液,室温搅拌反应10-15h,加入饱和碳酸氢钠溶液,过滤,得到中间体C;

[0024] S4. 将中间体C加入2-4mol/L的稀盐酸中浸泡0.5-1h反应后,过滤,干燥,得到有机磷分子。

[0025] 作为本发明的进一步改进,所述抗菌抗虫聚丙烯的制备方法如下:将有机磷分子、引发剂和聚丙烯喂入螺杆挤出机,加热至 $190-210^{\circ}\text{C}$ 挤出后冷却,最后切割成均匀的抗菌抗虫聚丙烯。

[0026] 其中,引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、亚硫酸氢钠、叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、异丙苯过氧化氢、过氧化二叔丁基、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二异丙苯、过氧化环己酮、过氧化叔戊酸叔丁基酯、过氧化甲乙酮、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二环己酯、过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵中的至少一种。

[0027] 本发明进一步保护一种上述的抗菌除虫面料的制备方法,包括以下步骤:将抗菌抗虫聚丙烯加入螺杆注塑机中,加热熔融喷丝,得到抗菌除虫聚丙烯纤维,制成纱线,烘干进行纺织,得到抗菌除虫面料。

[0028] 本发明具有如下有益效果:本发明制备了一种有机季磷盐分子(反应路线见图1),有机季磷盐分子是通过其抗菌基团上的 P^+ 与细菌表面的负电荷相互作用,附着到菌体表面,然后像“阴离子海绵”一样,将部分阴离子细菌细胞膜吸入其内部空隙中,造成微生物膜

起皱变形,胞内物质泄露,从而杀死细菌,同时,凭借 P^+ 与细胞膜附近的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等进行离子交换,破坏细菌内的电荷平衡使菌体死亡。本发明制得的有机季磷盐分子的 P^+ 的极化作用和正电性相比普通的季铵盐抗菌剂更强,抗菌活性也更高,同时,还具有很好的抗虫性能。

[0029] 本发明有机季磷盐分子一端为双键结构,能够通过接枝反应连接上聚丙烯高分子链上(反应路线见图2),能起到长效抗菌、除虫的效果,其制得的抗菌除虫的面料的抗菌、除虫效果极好,可以达到半年以上的抗菌除虫效果,具有广阔的应用前景。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0031] 图1为本发明有机磷分子的合成路线示意图;

[0032] 图2为本发明抗菌抗虫聚丙烯的合成路线示意图。

具体实施方式

[0033] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0034] 实施例1

[0035] 本实施例提供一种抗菌除虫面料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0036] (1) 有机磷分子的制备:

[0037] S1. 在 N_2 保护下,将0.1g碘、1mol镁条加入THF中,滴加1mol氯代叔丁烷的THF溶液,室温反应2h,冷却至 $0^\circ C$,加入0.3mol亚磷酸二乙酯,室温反应10h,调节溶液pH值为6,过滤,干燥,得到中间体A;

[0038] S2. 在 N_2 保护下,冷却至 $0^\circ C$,将1.1mol硼氢化钠溶于THF溶液中,滴加1mol中间体A的THF溶液,保持原温度下反应1h,加热蒸馏除去THF,收集 $150-155^\circ C$ 的馏分,得到中间体B;

[0039] S3. 在 N_2 保护下,将1mol中间体B溶于THF溶液中,冷却至 $-78^\circ C$,加入1.1mol正丁基锂的THF溶液,滴加完成后,搅拌反应0.5h,升至室温,加入1mol甲基丙烯酰氯的THF溶液,室温搅拌反应10h,加入饱和碳酸氢钠溶液,过滤,得到中间体C;

[0040] S4. 将中间体C加入2mol/L的稀盐酸中浸泡0.5h反应后,过滤,干燥,得到有机磷分子。

[0041] (2) 抗菌抗虫聚丙烯的制备:

[0042] 将10g有机磷分子、1g过氧化苯甲酰和100g聚丙烯喂入螺杆挤出机,加热至 $190^\circ C$ 挤出后冷却,最后切割成均匀的抗菌抗虫聚丙烯。

[0043] (3) 抗菌除虫面料的制备:

[0044] 将抗菌抗虫聚丙烯加入螺杆注塑机中,加热熔融喷丝,得到抗菌除虫聚丙烯纤维,制成纱线,烘干进行纺织,得到抗菌除虫面料。

[0045] 实施例2

[0046] 本实施例提供一种抗菌除虫面料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0047] (1) 有机膦分子的制备:

[0048] S1. 在 N_2 保护下,将0.1g碘、1mol镁条加入THF中,滴加1mol氯代叔丁烷的THF溶液,室温反应4h,冷却至 $0^\circ C$,加入0.4mol亚磷酸二乙酯,室温反应12h,调节溶液pH值为7,过滤,干燥,得到中间体A;

[0049] S2. 在 N_2 保护下,冷却至 $0^\circ C$,将1.2mol硼氢化钠溶于THF溶液中,滴加1mol中间体A的THF溶液,保持原温度下反应2h,加热蒸馏除去THF,收集 $150-155^\circ C$ 的馏分,得到中间体B;

[0050] S3. 在 N_2 保护下,将1mol中间体B溶于THF溶液中,冷却至 $-78^\circ C$,加入1.2mol正丁基锂的THF溶液,滴加完成后,搅拌反应1h,升至室温,加入1mol甲基丙烯酰氯的THF溶液,室温搅拌反应15h,加入饱和碳酸氢钠溶液,过滤,得到中间体C;

[0051] S4. 将中间体C加入4mol/L的稀盐酸中浸泡1h反应后,过滤,干燥,得到有机膦分子。

[0052] (2) 抗菌抗虫聚丙烯的制备:

[0053] 将20g有机膦分子、2g过氧化苯甲酸叔丁酯和100g聚丙烯喂入螺杆挤出机,加热至 $210^\circ C$ 挤出后冷却,最后切割成均匀的抗菌抗虫聚丙烯。

[0054] (3) 抗菌除虫面料的制备:

[0055] 将抗菌抗虫聚丙烯加入螺杆注塑机中,加热熔融喷丝,得到抗菌除虫聚丙烯纤维,制成纱线,烘干进行纺织,得到抗菌除虫面料。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例提供一种抗菌除虫面料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0058] (1) 有机膦分子的制备:

[0059] S1. 在 N_2 保护下,将0.1g碘、1mol镁条加入THF中,滴加1mol氯代叔丁烷的THF溶液,室温反应3h,冷却至 $0^\circ C$,加入0.35mol亚磷酸二乙酯,室温反应11h,调节溶液pH值为6.5,过滤,干燥,得到中间体A;

[0060] S2. 在 N_2 保护下,冷却至 $0^\circ C$,将1.15mol氢化铝锂溶于THF溶液中,滴加1mol中间体A的THF溶液,保持原温度下反应1.5h,加热蒸馏除去THF,收集 $150-155^\circ C$ 的馏分,得到中间体B;

[0061] S3. 在 N_2 保护下,将1mol中间体B溶于THF溶液中,冷却至 $-78^\circ C$,加入1.15mol正丁基锂的THF溶液,滴加完成后,搅拌反应1h,升至室温,加入1mol甲基丙烯酰氯的THF溶液,室温搅拌反应12h,加入饱和碳酸氢钠溶液,过滤,得到中间体C;

[0062] S4. 将中间体C加入3mol/L的稀盐酸中浸泡1h反应后,过滤,干燥,得到有机膦分子。

[0063] (2) 抗菌抗虫聚丙烯的制备:

[0064] 将15g有机膦分子、1.5g过硫酸钠和100g聚丙烯喂入螺杆挤出机,加热至 $200^\circ C$ 挤出后冷却,最后切割成均匀的抗菌抗虫聚丙烯。

[0065] (3) 抗菌除虫面料的制备:

[0066] 将抗菌抗虫聚丙烯加入螺杆注塑机中,加热熔融喷丝,得到抗菌除虫聚丙烯纤维,制成纱线,烘干进行纺织,得到抗菌除虫面料。

[0067] 对比例1

[0068] 与实施例3相比,有机磷分子未接枝在聚丙烯分子链上,其他条件均不改变。

[0069] 具体包括以下步骤:

[0070] (1) 有机磷分子的制备:

[0071] S1. 在 N_2 保护下,将0.1g碘、1mol镁条加入THF中,滴加1mol氯代叔丁烷的THF溶液,室温反应3h,冷却至 $0^{\circ}C$,加入0.35mol亚磷酸二乙酯,室温反应11h,调节溶液pH值为6.5,过滤,干燥,得到中间体A;

[0072] S2. 在 N_2 保护下,冷却至 $0^{\circ}C$,将1.15mol氢化铝锂溶于THF溶液中,滴加1mol中间体A的THF溶液,保持原温度下反应1.5h,加热蒸馏除去THF,收集 $150-155^{\circ}C$ 的馏分,得到中间体B;

[0073] S3. 在 N_2 保护下,将1mol中间体B溶于THF溶液中,冷却至 $-78^{\circ}C$,加入1.15mol正丁基锂的THF溶液,滴加完成后,搅拌反应1h,升至室温,加入1mol甲基丙烯酰氯的THF溶液,室温搅拌反应12h,加入饱和碳酸氢钠溶液,过滤,得到中间体C;

[0074] S4. 将中间体C加入3mol/L的稀盐酸中浸泡1h反应后,过滤,干燥,得到有机磷分子。

[0075] (2) 抗菌除虫面料的制备:

[0076] 将100g聚丙烯、15g有机磷分子加入螺杆注塑机中,加热熔融喷丝,得到抗菌除虫聚丙烯纤维,制成纱线,烘干进行纺织,得到抗菌除虫面料。

[0077] 测试例1

[0078] 将本发明实施例1-3和对比例1制得的抗菌除虫面料进行性能测试,结果见表1。

[0079] 测试方法:采用国家标准《GB/T20944.3-2008纺织品抗菌性能的评价第3部分:振荡法》进行抗菌性定量测试,分别测试水洗前、水洗30次后以及放置半年后的大肠杆菌抑菌率、金黄色葡萄杆菌抑菌率。

[0080] 表1

[0081]	组别	水洗前抑菌率 (%)		洗涤 30 次后抑菌率 (%)		放置半年后抑菌率 (%)	
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
	实施例 1	99.9	99.9	98.5	99.2	97.6	98.9
[0082]	实施例 2	99.9	99.9	99.2	98.7	98.9	98.1
	实施例 3	99.9	99.9	99.9	99.5	99.7	99.2
	对比例 1	89.5	85.6	82.2	80.4	77.5	74.2

[0083] 由上表可知,本发明制得的抗菌除虫面料具有良好的抗菌性能以及优良的耐水洗性能,放置长达半年后仍然具有极好的抗菌性。

[0084] 测试例2

[0085] 将本发明实施例1-3和对比例1制得的抗菌除虫面料进行性能测试,结果见表2。

[0086] 测试方法:将面料浸泡入清水中,洗涤200次,然后参照GB/T24253-2009《纺织品防

螨性能评价》，以不经过任何处理的100%棉织物，经高温蒸煮和蒸馏水洗涤后作为空白样。将洗涤后的样品和空白样分别放在培养皿中，在规定的条件下同时与螨虫接触，经过一定时间的培养后，对培养皿内存活的螨虫菌进行计数，计算试样对螨虫的趋避率或螨虫抑制率，来评价试样的防螨效果。

[0087] 将面料放置半年后，洗涤200次，以同样的方法测试防螨效果。

[0088] 表2

组别	洗涤 200 次		半年后洗涤 200 次	
	趋避率 (%)	抑制率 (%)	趋避率 (%)	抑制率 (%)
[0089] 实施例 1	94.5	96.7	92.4	94.5
实施例 2	94.7	97.0	93.2	95.2
实施例 3	95.2	98.2	94.0	95.9

[0090] 对比例 1	82.5	84.2	75.2	76.9
--------------	------	------	------	------

[0091] 由上表可知，本发明制得的抗菌除虫面料具有良好的防螨除虫性能以及优良的耐水洗性能，放置长达半年后仍然具有极好的防螨除虫性能。

[0092] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

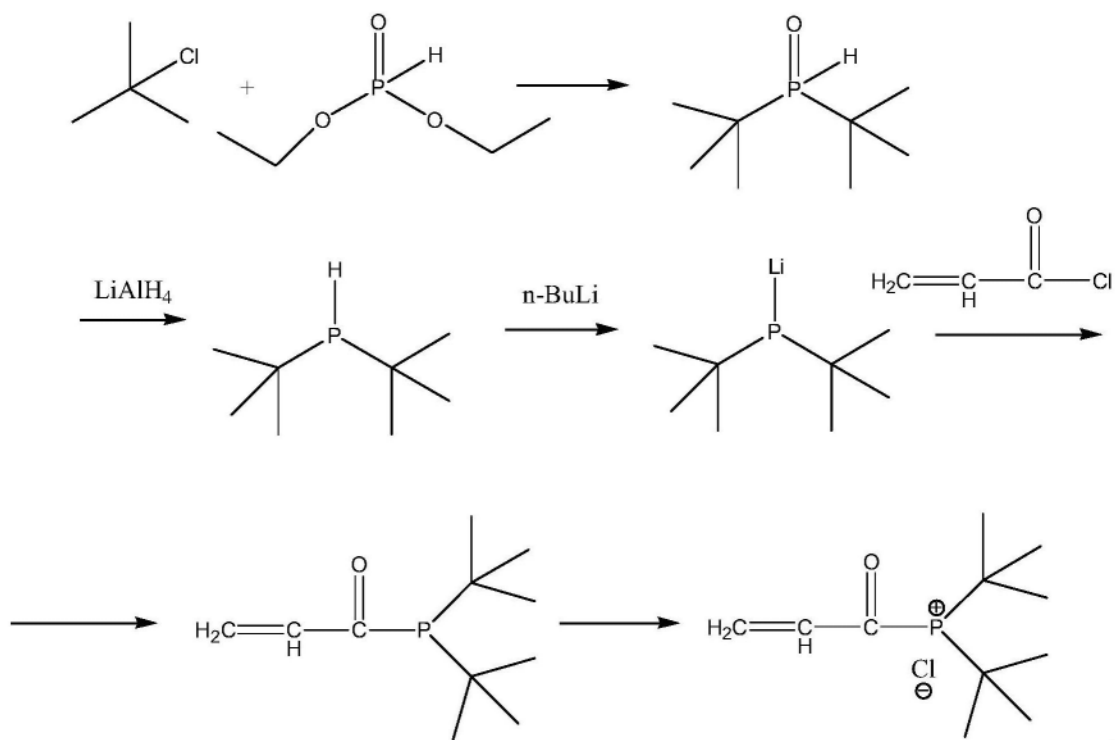


图1

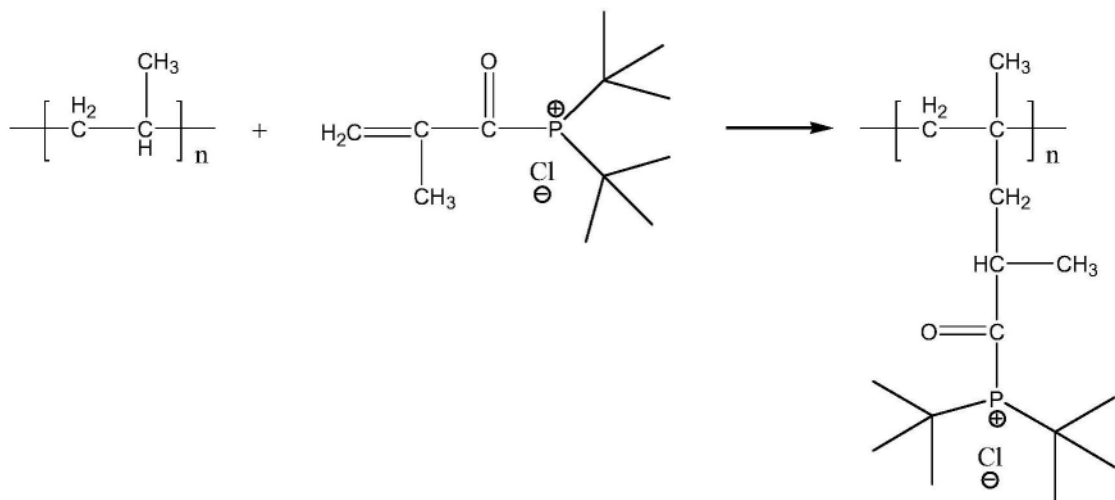


图2