

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 59/26

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99114417.1

[43] 公开日 2001 年 3 月 14 日

[11] 公开号 CN 1286915A

[22] 申请日 1999.9.3 [21] 申请号 99114417.1

[71] 申请人 中国科学院固体物理研究所泰兴纳米材料厂

地址 225401 江苏省泰兴市济川北路 88 号吴建军转

[72] 发明人 朱伟员 顾立新 李晓男

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 载银系列复合无机抗菌剂

[57] 摘要

本发明公开了一种载银系列复合无机抗菌剂及其制备。它以磷酸复合盐作为银系列无机抗菌剂的载体。其粒径均匀并且小于 $0.5\mu\text{m}$, pH 值为 6—8, 其制备过程主要由如下步骤: 磷酸复合盐载体的制备、银盐的制备、银的高价氧化态化合物的制备、后处理。此法制得的抗菌剂具有无毒、耐候性能好、颗粒均匀、杀毒效果持久, 广泛应用于化纤纺织品、抗菌塑料、水处理等领域。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、本发明涉及一种载银系列复合无机抗菌剂，其特征在于以磷酸复合盐作为无机银系列抗菌剂的载体，其粒径均匀并且小于 $0.5\mu\text{m}$ 。

2、根据权利要求 1 所述的一种载银系列复合无机抗菌剂，其特征在于 PH 值为 6—8。

3、根据权利要求 1 所述的一种载银系列复合无机抗菌剂，其特征在于载体选用 $M_1M_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 磷酸复合盐，其中 M_1 为 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 H^+ 等一价离子中的一种或两种， M_2 为钛、锆、锡等四价金属离子中的一种或者两种，载体的合成时间为 2—10 小时，反应温度控制在 100°C 以内。

4、根据权利要求 1 所述的一种载银系列复合无机抗菌剂，其特征在于主要抗菌成份为二价银盐或三价银盐。

5、根据权利要求 1 所述的一种载银系列复合无机抗菌剂，其特征在于主要制备过程由如下步骤组成：磷酸复合盐载体的制备、银盐的制备、银的高价氧化态化合物的制备和后处理。

5、根据权利要求 4 所述的一种载银系列复合无机抗菌剂的制备，其特征在于磷酸复合盐载体采用离子交换法、吸附法、氧化还原法引入银抗菌成份。

6、根据权利要求 4 所述的一种载银系列复合无机抗菌剂的制备，其特征在于热处理时间 2—10 小时，煅烧温度在 1100°C 以下。

8、根据权利要求 4 所述的一种载银系列复合无机抗菌剂的制备，其特征在于采用气流振动筛进行分级处理，使产品粒径小于 $0.5\mu\text{m}$ 。

说明书

载银系列复合无机抗菌剂及其制备

本发明涉及一种载银系列复合无机抗菌剂及其制备。

众所周知，银离子、铜离子、锌离子等具有抗菌性能。例如：银离子以硝酸银溶液的形态存在，广泛用作消毒剂 and 抗菌剂，但是以溶液态使用，不方便，用途也受限。因此开发含金属离子的固体抗菌剂已是市场的迫切需要。目前已有许多相关的抗菌材料和制备的报道：如关于变色性小的抗菌性沸石的制法，抗菌沸石的制备等，但这些种类的抗菌性沸石，若是载有银离子作抗菌性金属离子，则稳定性欠佳，于是有提案提出在制品中添加各种稳定剂，以提高其稳定性与耐候性，如由载有银离子的抗菌性沸石和树脂组成物，可加入苯并三唑系化合物、酸性酰替苯胺系化合物等，但这种组成物以及使用组成物的成形物体，在 300℃ 左右，其稳定性变差，变色的倾向又会增大，而且具有微毒，特别是在涂料中尤为明显。因此至今为防止抗菌剂及其组成物的变色尽管有关于稳定剂的种种提案，但是，使用这些稳定剂还不能充分抑制其变色，而且由于这些抗菌剂的平均粒径大于数微米，粒度分布宽，所以特别是在树脂中的分散性是很差的，若用于非常细的只有几微米的纤维，在纺丝过程中，容易发生断丝等问题。

本发明的目的在于提供具有颗粒均匀超细的一种载银系列复合无机抗菌剂及其制备。

为达到上述目的，本发明一种载银系列无机抗菌剂，以磷酸复合盐作为无机银系列抗菌剂的载体，其粒径均匀并且小于 0.5 μm。

本发明一种载银系列复合无机抗菌剂，PH 值为 8 左右，其载体选用 $M_1M_2(PO_4)_n \cdot nH_2O$ 磷酸复合盐，其中 M_1 为 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 H^+ 等一价离子中的一种或两种， M_2 为钛、锆、锡等四价金属离子中的一种或者两种，载体的合成时间为 2—10 小时，反应温度控制在 100℃ 以内，主要抗菌成份为二价银盐或三价银盐。

本发明的一种载银系列复合无机抗菌剂的制备主要由如下步骤组成：磷酸复合盐载体的制备、银盐的制备、银的高价氧化态化合物的制备、后处理。

本发明的制备，磷酸复合盐载体采用：离子交换法、吸附法、氧化还原法引入银等无机抗菌成份，后处理过程主要为热处理、分级处理。其热处理时间 2—10 小时，煅烧温度控制在 1100℃ 以下。采用气流振动筛进行分级处理，使产品粒径小于 0.5 μm。

本发明采用了高价银离子代替了以往的一价银离子为抗菌成份，由于二价

和三价银消毒剂的效力为一价银或金属银的 50—200 倍，且二价和三价银化合物发挥抗菌作用的速度也快得多。所以一方面解决了无机抗菌剂成本高，使用量大的难题。另一方面，高氧化态的银还原电势极高，足以使其周围空间产生活性氧原子，提高了对真菌的杀灭效率。在热处理过程中采用了高温煅烧使其耐候性能得以提高，且杀菌效力不会降低，对于磷酸复合盐载体进行超细化处理，使其粒径均匀，增大了表面积，因此有效地提高了抗菌剂的抗菌效果。

实施例一：

1、磷酸复合盐载体的制备

钾型磷酸复合盐的制备：0.2mol 的硫酸氧钛水溶液边搅拌边加入 0.1mol 的柠檬酸钠溶液，再加入 0.3mol 的 H_3PO_4 或 NaH_2PO_4 溶液，用 KOH 水溶液调节其 PH 值在 5 左右，95℃ 下回流 10 小时，同时需不停地搅拌。过滤沉淀物、水洗、干燥成网状磷酸钛钾的复合盐，平均粒径小于 0.5 μm 。

2、银盐的制备

将 1 中得到的钾型磷酸钛盐粉末，添加到溶有适量的 $AgNO_3$ 的水溶液中，在 60℃ 下搅拌 10 小时，得到浆体，过滤后用纯水洗涤。在 110℃ 下干燥一宿。

3、银的低价氧化物的制备

将 2 中制得的半成品经过 800—1100℃ 煅烧 2—10 小时后粉碎，即得到低价态银的抗菌剂。

4、银的高价氧化态化合物的制备

(1)、取 2 或 3 中制得的产物 0.3mol，充分分散于水中，边搅拌边加入 0.02mol 的过硫酸钾或过硫酸钠与 0.08mol 的氢氧化钾或氢氧化钠的混合物。上述反应物在 20—80℃ 条件下反应 4—10 小时，过滤，洗涤、烘干，即得到含三价银的抗菌剂。或将上述的反应物与磷酸或氢氟酸等反应，即得到含二价银的抗菌剂。

(2)、上述含高价银的抗菌剂经 400—1100℃ 热处理 2—8 小时，以提高其耐候性能，且抗菌效力不会降低。

5、后处理

本过程是将制成的抗菌剂进行气流振动筛选，以确保其粒径均匀且小于 0.5 μm 。由于气流振动筛选过程中带进了水份，因此粉体还需经过 100℃ 左右的低温干燥处理。

本发明制得的抗菌剂的主要技术指标：

主要成份：银置换的离子交换体

外观：白色粉末

粒径 (μm): <0.5

比重 (g/cm^3): 3.0

PH 值: 6—8

干燥损失 (%): <0.08

灼烧损失 (%): <0.1