

权 利 要 求

1.一种阻燃抗菌剂，其为表面接枝有胍盐的聚合物微球，

其中所述聚合物微球包含由衍生自马来酸酐的结构单元 A、衍生自单体 M 的结构单元 B 和衍生自交联剂的结构单元 C 构成的交联结构，所述单体 M 选自 C₄-C₉ 脂族烯烃及其混合物；并且

所述胍盐包含至少一种具有阻燃性的胍盐。

2. 根据权利要求 1 所述的阻燃抗菌剂，其特征在于，所述接枝有胍盐的聚合物微球的平均粒径为 200-2000nm；优选地，所述聚合物微球是单分散的聚合物微球。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的阻燃抗菌剂，其特征在于，作为接枝基础物的所述聚合物微球包含由马来酸酐、单体 M 和交联剂形成的交联的交替共聚物结构。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的阻燃抗菌剂，其特征在于，所述接枝有胍盐的聚合物微球具有壳层交联结构；和/或，

所述接枝有胍盐的聚合物微球的交联度 $\geq 50\%$ ，优选 $\geq 92\%$ ，通过溶剂提取方法测得。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的阻燃抗菌剂，其特征在于，结构单元 A 和结构单元 B 的摩尔比范围为 (0.5: 1) 至 (1: 0.5)，优选 (0.75: 1) 至 (1: 0.75)。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的阻燃抗菌剂，其特征在于，单体 M 为 C₄ 和/或 C₅ 的脂族单烯烃或二烯烃或其异构体混合物或单烯烃与二烯烃的混合物，优选为碳四和/或碳五馏分，更优选得自乙烯裂解工艺的碳四和/或碳五馏分。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的阻燃抗菌剂，其特征在于，所述的交联剂选自双官能度或更多官能度的能够进行自由基聚合的含乙烯基单体；优选地，所述的交联剂选自二乙烯基苯和含有至少两个丙烯酸酯类基团的丙烯酸酯类交联剂中的至少一种；所述丙烯酸酯类基团的结构式优选为： $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}_2$ ，R' 为 H 或 C₁-C₄ 的烷基；更优选地，所述交联剂选自二乙烯基苯、丙二醇类的双（甲基）丙烯酸酯、乙二醇类的双（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四（甲基）丙烯酸酯、聚乙

二醇双(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二缩季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二缩季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯和乙氧基化多官能丙烯酸酯中的一种或多种。

8.根据权利要求 1-7 中任一项所述的阻燃抗菌剂,其特征在于,所述胍盐选自小分子胍盐以及胍盐聚合物中的一种或多种,优选地,所述胍盐包含至少一种小分子胍盐和至少一种胍盐聚合物;更优选地,所述小分子胍盐和所述胍盐聚合物都是具有阻燃性的胍盐;

其中所述的小分子胍盐优选选自以下物质中至少一种:磷酸胍、盐酸胍、硝酸胍、氢溴酸胍、草酸胍、磷酸二氢胍、磷酸氢二胍,以及氨基胍盐例如单氨基胍、二氨基胍以及三氨基胍的无机酸盐和有机酸盐,例如碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐、草酸盐、盐酸盐、氢溴酸盐和磺酸盐;更优选选自磷酸胍、盐酸胍、磷酸二氢胍、磷酸氢二胍以及单氨基胍、二氨基胍和三氨基胍的硝酸盐、磷酸盐、盐酸盐、氢溴酸盐和磺酸盐中的一种或多种;

所述的胍盐聚合物优选选自以下物质中至少一种:聚六亚甲基(双)胍的无机酸盐和有机酸盐,例如聚六亚甲基(双)胍盐酸盐、聚六亚甲基(双)胍磷酸盐、聚六亚甲基(双)胍乙酸盐、聚六亚甲基(双)胍草酸盐、聚六亚甲基(双)胍硬脂酸盐、聚六亚甲基(双)胍月桂酸盐、聚六亚甲基(双)胍苯甲酸盐、聚六亚甲基(双)胍磺酸盐;聚氧乙烯基胍盐。

9.根据权利要求 1-8 中任一项所述的阻燃抗菌剂,其特征在于,所述具有阻燃性的胍盐包含阻燃元素,优选含有磷原子、卤素原子和/或除胍基中的氮原子之外的氮原子,优选选自磷酸胍、盐酸胍、氢溴酸胍、磷酸二氢胍、磷酸氢二胍、以及氨基胍的磷酸盐、盐酸盐、氢溴酸盐、硝酸盐、碳酸盐、草酸盐、磺酸盐以及上述胍盐的聚合物中的至少一种;更优选选自磷酸胍、盐酸胍、磷酸二氢胍、磷酸氢二胍、氨基胍的磷酸盐、盐酸盐、氢溴酸盐、硝酸盐、磺酸盐、聚六亚甲基(双)胍盐酸盐、聚六亚甲基(双)胍磷酸盐中的至少一种。

10.根据权利要求 1-9 中任一项所述的阻燃抗菌剂,其特征在于,所述具有阻燃性的胍盐占胍盐总重量的 30-100wt%;优选为 50-100wt%;更优选为 80-100 wt%。

11.制备根据权利要求 1-10 中任一项所述的阻燃抗菌剂的方法,包括:通过在引发剂存在下使马来酸酐、所述单体 M 和所述交联剂发生交联共聚反应而制备聚合物微球,并

且将所述聚合物微球与胍盐接触而将胍盐接枝到聚合物微球上，从而得到所述阻燃抗菌剂。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，通过自稳定沉淀聚合方法制备作为接枝基础物的聚合物微球。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) 在有机溶剂中，在第一部分引发剂的存在下，将马来酸酐和第一部分单体 M 接触进行部分反应，再引入含交联剂的进料继续反应，所述继续反应过程中反应体系含有马来酸酐、单体 M 和交联剂；其中所述含交联剂的进料含有交联剂、任选的第二部分单体 M 和任选的第二部分引发剂以及任选的溶剂；

(2) 在步骤 (1) 中所得的产物中加入胍盐以继续反应，使得在步骤 (1) 所得的产物表面上接枝胍盐。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述有机溶剂选自有机酸烷基酯，或有机酸烷基酯与烷烃或芳香烃的混合物；所述有机酸烷基酯优选选自甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸苄酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、丁酸异戊酯、异戊酸异戊酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸异戊酯、苯乙酸甲酯和苯乙酸乙酯中的至少一种。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的方法，其特征在于，所述步骤 (1) 中，

相对于 100mol 的马来酸酐，所述的第一部分单体 M 和所述的第二部分单体 M 以端烯基计的总用量为 50-150 mol；优选地，所述的第二部分单体 M 与所述的第一部分单体 M 之间的摩尔比为 (0-100):100；和/或，

相对于 100 mol 的马来酸酐，所述交联剂的用量为 1-40 mol；和/或，

相对于 100 mol 的马来酸酐，所述的第一部分引发剂和第二部分引发剂的总用量为 0.05-10 mol；优选地，所述的第二部分引发剂与第一部分引发剂的摩尔比为 (0-100):100。

16. 根据权利要求 13-15 中任一项所述的方法，其特征在于所述引发剂选自过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化十二酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过

氧化二碳酸二异丙基酯、过氧化二碳酸二环己基酯、偶氮二异丁腈和偶氮二异庚腈中的至少一种。

17. 根据权利要求 13-16 中任一项所述的方法，其特征在于，

所述步骤(1)中，马来酸酐与第一部分单体 M 接触进行的反应在惰性气氛下，在 50~90℃ 的温度、0.3~1 MPa 的压力下进行；和/或，

所述步骤(1)中，通过引入含交联剂的进料的继续反应在 50-90℃ 的温度、0.3-1 MPa 的压力下进行。

18. 根据权利要求 13-17 中任一项所述的方法，其特征在于，

所述步骤(2)中，所述反应在 0~100℃、优选为 2.5~90℃ 的温度下进行；和/或，

所述步骤(2)中，相对于 1000g 的马来酸酐，所述胍盐用量为 5g~5000g，优选为 20g~3000g，更优选为 100g~2000g；优选地，所述胍盐以溶液，优选水溶液形式加入；和/或

所述步骤(2)中，将步骤(1)中得到的产物直接以悬浮液形式或经过干燥后与胍盐溶液进行反应。

19. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的阻燃抗菌剂或者根据权利要求 11-18 中任一项所述的方法制备的阻燃抗菌剂作为添加剂用于阻燃抗菌的树脂组合物和制品（尤其是纤维、薄膜和织物，例如无纺布）中，例如阻燃抗菌的热塑性树脂组合物和制品中，尤其是用于学校、医院、酒店以及智能家电和新能源汽车的制品中的用途。

20. 阻燃抗菌热塑性树脂组合物，包含热塑性树脂作为基体，和权利要求 1-10 中任一项所述的阻燃抗菌剂或者根据权利要求 11-18 中任一项的方法制备的阻燃抗菌剂，优选地，基于热塑性树脂 100 重量份计，所述阻燃抗菌剂的用量为 0.05~4.0 重量份，优选 0.1~2.8 重量份。

21. 根据权利要求 20 所述的阻燃抗菌热塑性树脂组合物，其特征在于，所述组合物另外包含次磷酸铝类阻燃剂和/或含卤素阻燃剂；其中所述次磷酸铝类阻燃剂优选选自无机次磷酸铝和烷基次磷酸铝（例如二乙基次磷酸铝、二丙基次磷酸铝、苯基次磷酸铝中的至少一种）及其组合；优选选自无机次磷酸铝和二乙基次磷酸铝及其组合；优选地，基于热塑

性树脂 100 重量份计, 次磷酸铝类阻燃剂的用量为 0-2.0 重量份, 优选 0.1~1.2 重量份; 所述含卤素阻燃剂优选为三聚氰胺氢卤酸盐, 更优选三聚氰胺氢溴酸盐, 优选地, 基于热塑性树脂 100 重量份计, 含卤素阻燃剂的用量为 0~2.0 重量份, 优选 0.1~1.2 重量份。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的阻燃抗菌热塑性树脂组合物, 其特征在于, 所述组合物另外包含阻燃增效剂和/或防霉剂, 其中所述阻燃增效剂优选选自 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、对异丙苯聚合物及其组合; 优选地, 基于热塑性树脂 100 重量份计, 阻燃增效剂的用量为 0~1.0 重量份, 优选 0.05~1 重量份; 所述防霉剂优选选自以下物质中的至少一种: 吡啶硫酮类, 例如吡啶硫酮锌、吡啶硫酮铜、双吡啶硫酮中的至少一种; 异噻唑啉酮类, 例如 2-甲基-1-异噻唑啉-3-酮 (MIT)、5-氯-2-甲基-1-异噻唑啉-3-酮 (CMIT)、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 (OIT)、4,5-二氯-2-正辛基-3-异噻唑啉酮 (DCOIT)、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 (BIT)、4-甲基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 (MBIT)、4-正丁基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 (BBIT) 中的至少一种; 10, 10'-氧代二酚^噁嗪 (OBPA); 3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯 (IPBC); 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚; 2-(噻唑-4-基)苯并咪唑; 优选地, 基于热塑性树脂 100 重量份计, 防霉剂的用量为 0~5.0 重量份, 优选 0.05~4.0 重量份。

23. 根据权利要求 20-22 中任一项所述的阻燃抗菌热塑性树脂组合物, 其特征在于, 所述的热塑性树脂选自聚烯烃 (例如聚乙烯和聚丙烯及其共聚物中的至少一种)、聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物、丙烯腈/苯乙烯共聚物、聚甲醛、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚和前述热塑性树脂中一种或多种之间形成的聚合物合金或混合物。

24. 根据权利要求 20-23 中任一项所述的阻燃抗菌热塑性树脂组合物, 其特征在于, 所述组合物另外包含至少一种选自抗氧化剂、光稳定剂、增韧剂、相容剂、颜料和分散剂的功能助剂。

25. 制品, 其由根据权利要求 20-24 中任一项所述的阻燃抗菌热塑性树脂组合物制成, 尤其是纤维、薄膜和织物, 例如无纺布的形式, 特别是用于学校、医院、酒店以及智能家电和新能源汽车的那些。