



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107189372 A

(43)申请公布日 2017.09.22

(21)申请号 201710497201.0 *C08K 5/3475(2006.01)*  
(22)申请日 2017.06.26 *C08K 3/22(2006.01)*  
(71)申请人 俞惠英 *C08K 3/34(2006.01)*  
地址 214000 江苏省无锡市惠山区堰新路 *B29D 7/01(2006.01)*  
311号  
(72)发明人 俞惠英  
(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332  
代理人 胡彬  
(51) Int. Cl.  
*C08L 67/02(2006.01)*  
*C08K 13/06(2006.01)*  
*C08K 3/08(2006.01)*  
*C08K 9/04(2006.01)*  
*C08K 9/06(2006.01)*

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种抗菌聚酯薄膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种抗菌聚酯薄膜及其制备方法。本发明的方法包括制备纳米银单质粉体,使用由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液制备纳米银抗菌母粒,以及进一步制备纳米银抗菌聚酯薄膜等步骤。本发明的抗菌聚酯薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率 $\geq 99.9\%$ ;透光率与雾度性与相同厚度的普通PET聚酯薄膜相同,无毒,且耐水性和力学性能优异,横向拉伸强度和纵向拉伸强度均在280MPa以上,横向断裂伸长率和纵向断裂伸长率均在150%以上。因此可以广泛应用到与人们生活密切相关的食品、药品、医疗、工农业等众多领域中,具有非常高的应用前景。

1. 一种抗菌聚酯薄膜的制备方法,其特征在于该制备方法的步骤如下:

A、纳米银单质粉体的制备

使用纳米级喷雾干燥仪对纳米银粒子平均粒径10~38nm的纳米银溶胶进行喷雾干燥,接着使用气流粉碎机进行气流粉碎,得到一种纳米银单质粉体;

B、纳米银抗菌母粒的制备

在高速混合机中,将3~20重量份在步骤A得到的纳米银单质粉体分散在75~90重量份无水乙醇中,然后加入2~10重量份由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液,在转速1500~2000rpm下搅拌混合90~200min,接着加入0.015~2.0重量份变色抑制剂、0.3~1重量份偶联分散剂和0.3~1重量份助磨剂,并且在温度85~95℃继续搅拌4~6小时,然后进行喷雾干燥,得到一种改性纳米银混合物;

然后,让改性纳米银混合物与75~90重量份聚酯切片混合均匀,接着让其混合物通过双螺杆挤出机组进行熔融挤出造粒,得到一种纳米银抗菌母粒;

C、纳米银抗菌聚酯薄膜的制备

将2~10重量份在步骤B得到的抗菌母粒与90~98重量份聚酯切片进行常规熔融挤出与拉伸,得到所述的抗菌聚酯薄膜。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于在步骤A中,所述的纳米银溶胶浓度是5000~20000ppm。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于在步骤B中,所述由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液中,羟基磷灰石的浓度为0.01~0.05mol/L。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于在步骤B中,所述由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液中,柠檬酸的浓度为3~10mol/L。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的制备方法,其特征在于在步骤B中,所述变色抑制剂选自苯并三唑、甲基苯并三唑、甲基苯并三唑钾、天然水滑石、合成水滑石、氧化铝镁煅烧物或硅酸铝中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述偶联分散剂选自r-氨丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、N-β-(氨乙基)-r-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、二硬脂酰氧异丙基铝酸酯、铝酸三甲酯、铝酸三异丙酯、二硬脂酰氧异丙基铝酸酯、铝酸三苄酯、异丙基三硬脂酸钛酸酯、四异丙基二(二辛基亚磷酸酰氧基)钛酸酯、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯、铝钛复合偶联剂或铝锆复合偶联剂中的任意一种或至少两种的组合。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的制备方法,其特征在于在步骤B中,所述的双螺杆挤出机组在温度215~230℃、主机转速270~300转/分与喂料频率18~24Hz的条件下进行熔融挤出造粒。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的制备方法,其特征在于所述助磨剂选自三乙醇胺、三异丙醇胺、乙二醇、二乙二醇、聚合醇胺、乙二醇或聚合多元醇中的任意一种或至少两种的组合。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于在高速混合机中,使用的是按照重量2:5:3或1:3:2配比的直径10mm、5mm与3mm的研磨球,球料重量比为2:1~5:1,球磨自转速度为200~500rpm,公转速度为100~250rpm,研磨时间为2~6h。

9. 根据权利要求1-8中任一项权利要求所述制备方法所制备得到的,其特征在于,抗菌

聚酯薄膜中的纳米银粒子的粒径是50~100nm。

10. 根据权利要求9所述的抗菌聚酯薄膜,其特征在于所述抗菌聚酯薄膜是采用单层挤出拉伸工艺制备得到的单层抗菌聚酯薄膜或采用多层共挤拉伸工艺制备得到的复合抗菌聚酯薄膜。

## 一种抗菌聚酯薄膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于食品包装技术领域。本发明涉及一种抗菌聚酯薄膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 食品本身含有丰富的营养,在储存和运输过程中极易受到微生物的污染造成品质下降,甚至腐败变质,严重威胁着人们的健康与生活。薄膜类软包装在食品加工和供应中被大量应用,随着人们对自身健康的关注和对食品安全质量的要求不断提高,食品薄膜包装材料在防止食品腐败、延长食品保存期限、保障食品安全中起到越来越重要的作用。

[0003] 欧盟自21世纪初提出了食品“活性包装”的概念,即改变食品保存条件而延长货架期或改善食品安全与感官品质的包装技术。其中抗菌包装是重要的组成部分,它可以抑制和杀死所接触的细菌、真菌等微生物,避免食品二次污染,从而更好的长时间保持食品品质,延长食品货架期。PET聚酯薄膜具有无色无味、拉伸强度高、韧性高、透明性和热稳定性好等优异的理化性能,大多用于食品包装、烟包、酒包、药品包装及特种膜领域。聚酯薄膜包装材料的抗菌性能受到越来越多的关注。

[0004] 现有抗菌薄膜主要是采用直接混合法、表面涂层法和表面化学改性法三种制备方法制备的。直接混合法是将抗菌功能物质直接混合添加到聚合物材料中,经过各种成型工艺制得抗菌薄膜。这种方法无需对常用薄膜加工工艺进行改动,适用性广,操作方便,已成为当前制备抗菌塑料制品的主要方法之一。但是,这种方法对抗菌剂的性能要求较高,技术难度较大。

[0005] 表面涂层法是将抗菌活性物质涂覆或沉积到成型塑料薄膜表面,使其获得抗菌性能。在这种方法中,基材与抗菌剂的结合主要依靠物理作用,结合力的牢固程度是关键,所以往往要对基材表面进行预改性处理以提高其表面性能,从而提高抗菌涂层与基材树脂的结合力。这种方法对抗菌剂耐热性要求不高,其缺陷是抗菌涂层容易磨损脱落或与周围介质相互作用,影响使用稳定性。

[0006] 表面化学改性法是将抗菌功能物质以化学键形式接枝或固定于薄膜基材上,这样能有效降低抗菌剂的流失,提高抗菌材料的长效性和安全性。但要求抗菌剂和基质材料需具备特定条件,大多需预先引入活性基团,化学接枝程度难以控制,反应过程及机理复杂,实际应用的难度较大,不利于大范围推广使用。

[0007] CN104151792 B公开了一种由淀粉、高分子聚合物杀菌消毒剂水溶液和甘油混炼制备的抗菌热塑性淀粉颗粒,将其与PBAT和偶联剂混合熔融挤出制得抗菌聚酯颗粒,然后经吹膜工艺制得可降解和无迁移聚酯薄膜的方法。这种方法使用的淀粉未经改性处理,很难满足薄膜材料力学热学性能要求。而胍类有机抗菌剂耐水性差,抗菌持久性及安全性难以保证。

[0008] CN103831221B公开了一种抗菌性薄膜的制备方法,该法是以双向拉伸聚丙烯薄膜或聚酯薄膜为基材层,在基材层的一面或两面涂布纳米抗菌涂层,经固化制得抗菌薄膜。抗菌涂层中的活性成分纳米氧化钛、纳米银、纳米铝及其组合物被吸附在特制的多孔材料上,

多孔材料制备工艺复杂而繁琐,未经改性处理的无机纳米粒子极易团聚,抗菌剂不能均匀分散,难以保证制品稳定的抗菌性能。

[0009] CN102941720 A公开了一种新型抗菌薄膜,其结构包括基材层和抗菌涂层,两层间有底胶层。基材为BOPP、BOPET和BOPA中任意一种,涂料层为纳米TiO<sub>2</sub>改性PVDC乳液涂覆于底胶层,经烘干成膜。TiO<sub>2</sub>属于光催化型抗菌剂,具有安全、持久、耐热等优点,但受外界光照条件的限制,在黑暗环境中无法发挥抗菌作用,同样不能保证制品稳定的抗菌功能。

[0010] CN105348756A公开了一种抗菌聚酯薄膜及制备方法,其方法包括将纳米银单质粉体的制备、纳米银抗菌母粒的制备与纳米银抗菌聚酯薄膜的制备等步骤,制备得到的抗菌聚酯薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率 $\geq 99\%$ ;透光率与雾度性与相同厚度的普通PET聚酯薄膜相近,无毒,安全性高,解决了当前功能性薄膜透明性与功能性并存的技术难题,但是其抗菌聚酯薄膜的力学性能较差,不能满足实际应用的要求。

[0011] 因而,有必要开发一种既具有很好的耐水性和力学性能,又能长时间稳定抗菌的抗菌聚酯薄膜材料。

## 发明内容

[0012] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明的目的在于提供一种既具有很好的耐水性和力学性能,又能长时间稳定抗菌的抗菌聚酯薄膜及其制备方法。本发明的抗菌聚酯薄膜不仅耐水性好、抗菌剂分散性好,可以实现长效稳定抗菌,而且力学性能良好,可以满足实际应用的需求。

[0013] 为达上述目的,本发明采用下述技术方案:

[0014] 第一方面,本发明提供一种抗菌聚酯薄膜的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0015] A、纳米银单质粉体的制备

[0016] 使用纳米级喷雾干燥仪对纳米银粒子平均粒径10~38nm的纳米银溶胶进行喷雾干燥,接着使用气流粉碎机进行气流粉碎,得到一种纳米银单质粉体;

[0017] B、纳米银抗菌母粒的制备

[0018] 在高速混合机中,将3~20重量份在步骤A得到的纳米银单质粉体分散在75~90重量份无水乙醇中,然后加入2~10重量份由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液,在转速1500~2000rpm下搅拌混合90~200min,接着加入0.015~2.0重量份变色抑制剂、0.3~1重量份偶联分散剂和0.3~1重量份助磨剂,并且在温度85~95℃继续搅拌4~6小时,然后进行喷雾干燥,得到一种改性纳米银混合物;

[0019] 然后,让改性纳米银混合物与75~90重量份聚酯切片混合均匀,接着让其混合物通过双螺杆挤出机组进行熔融挤出造粒,得到一种纳米银抗菌母粒;

[0020] C、纳米银抗菌聚酯薄膜的制备

[0021] 将2~10重量份在步骤B得到的抗菌母粒与90~98重量份聚酯切片进行常规熔融挤出与拉伸,得到所述的抗菌聚酯薄膜。

[0022] 本发明中,由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液的加入量为2~10重量份,例如为2份、3份、5份、6份、7份、8份或10份等。

[0023] 本发明中,加入由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液后,在转速1500~2000rpm下搅拌混合90~200min,所述转速例如为1500rpm、1600rpm、1700rpm、1800rpm、

1900rpm或2000rpm等;所述搅拌混合的时间例如为90min、100min、120min、125min、135min、150min、160min、180min或200min等。

[0024] 纳米银是粒径小于100nm的单质金属银,极少量纳米银能够产生强大的广谱杀菌作用,在数分钟内能够抑制或杀死650多种细菌;它具有能够促进伤口愈合、细胞生长及修复受损细胞的功能;它具有安全无毒、无刺激、不产生耐药性等特点。

[0025] 本发明使用的纳米银溶胶是根据ZL200910091031描述的方法生产的产品,它的银粒子平均粒径是10~38nm。

[0026] 在本发明中,所述的喷雾干燥处理是使用纳米级喷雾干燥仪,在高压泵的1.5~2MPa压力下将纳米银溶胶喷出雾化微粒,与热空气直接接触进行热交换,在极短时间内被干燥成粉末。本发明使用的喷雾干燥机是目前市场上销售的产品,例如无锡东升喷雾造粒干燥机械厂生产的LZD系列产品,或瑞士Buchi公司生产的纳米级喷雾干燥仪。

[0027] 在本发明中,所述的气流粉碎是利用高速气流或热蒸汽对喷雾干燥的纳米银粉末进行冲击,使物料间发生强烈的碰撞和摩擦,从而进一步使其粒径减小。本发明使用的气流粉碎机是目前市场上销售的产品,例如上海赛山粉体机械制造有限公司生产的LQ流化床式气流粉碎机,或青岛精华微粉设备有限公司生产的QLM-3型气流粉碎分级机。

[0028] 优选地,在步骤A中,所述的纳米银溶胶浓度是5000~20000ppm。

[0029] 优选地,在步骤B中,所述由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液中,羟基磷灰石的浓度为0.01~0.05mol/L,例如为0.01mol/L、0.02mol/L、0.03mol/L、0.04mol/L或0.05mol/L等。

[0030] 优选地,在步骤B中,所述由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液中,柠檬酸的浓度为3~10mol/L,例如为3mol/L、4mol/L、4.5mol/L、5mol/L、6mol/L、7mol/L、8mol/L或10mol/L等。

[0031] 优选地,所述变色抑制剂选自苯并三唑、甲基苯并三唑、甲基苯并三唑钾、天然水滑石、合成水滑石、氧化铝镁煅烧物或硅酸铝中的任意一种或至少两种的组合;

[0032] 变色抑制剂应该理解是一种防止银与外界介质反应而引起变色的物质,其外界介质例如是空气、水、光照、氧化剂、腐蚀介质等。

[0033] 优选地,所述偶联分散剂选自 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨乙基)- $\gamma$ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、二硬脂酰氧异丙基铝酸酯、铝酸三甲酯、铝酸三异丙酯、二硬脂酰氧异丙基铝酸酯、铝酸三苄酯、异丙基三硬脂酸钛酸酯、四异丙基二(二辛基亚磷酸酰氧基)钛酸酯、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯、铝钛复合偶联剂或铝锆复合偶联剂中的任意一种或至少两种的组合。

[0034] 优选地,在步骤B中,所述的双螺杆挤出机组在温度215~230℃、主机转速270~300转/分与喂料频率18~24Hz的条件下进行熔融挤出造粒。

[0035] 所述的双螺杆挤出机组在温度215~230℃,例如为215℃、220℃、222℃、225℃、228℃或230℃等。

[0036] 所述主机转速为270~300转/分,例如为270转/分、275转/分、280转/分、290转/分、295转/分或300转/分等。

[0037] 优选地,所述助磨剂选自三乙醇胺、三异丙醇胺、乙二醇、二乙二醇、聚合醇胺、乙二醇或聚合多元醇中的任意一种或至少两种的组合。

[0038] 优选地,在高速混合机中,使用的是按照重量2:5:3或1:3:2配比的直径10mm、5mm与3mm的研磨球,球料重量比为2:1~5:1,球磨自转速度为200~500rpm,公转速度为100~250rpm,研磨时间为2~6h。

[0039] 本发明中,常规熔融挤出与拉伸工艺制备PET薄膜是一种现有技术,是将聚合物原料加热熔融挤出,铸片,再经双向拉伸,牵引收卷等工序制得聚酯薄膜。在双向拉伸过程中,聚合物在纵、横两个方向经受一定的拉伸,从而改变分子或链段的排列,使得薄膜的综合性能得到显著提升。本发明采用的抗菌聚酯薄膜制备工艺与文献《双向拉伸PET薄膜生产线技术》描述的现有PET薄膜工艺一致。因此,本申请说明书对此不再赘述。

[0040] 第二方面,本发明提供如第一方面所述的方法制备得到的抗菌聚酯薄膜,所述抗菌聚酯薄膜中的纳米银粒子的粒径是50~100nm。

[0041] 优选地,所述抗菌聚酯薄膜是采用单层挤出拉伸工艺制备得到的单层抗菌聚酯薄膜或采用多层共挤拉伸工艺制备得到的复合抗菌聚酯薄膜。

[0042] 根据本发明,所述的抗菌聚酯薄膜是采用单层挤出拉伸工艺制备得到的单层抗菌聚酯薄膜,例如采用上述方法制备的抗菌聚酯薄膜是单层抗菌聚酯薄膜。或者

[0043] 采用多层共挤拉伸工艺制备得到的抗菌复合聚酯薄膜。所述的多层共挤拉伸工艺是一种现有技术,它是以三种以上的聚合物作为原料,通过几台挤出机分别使每种聚合物熔融塑化,然后通过分配器将各挤出机输出的聚合物熔体汇合,送入口模,再经进一步加工处理,制得多层复合薄膜。本发明的具体操作是在多层共挤生产线上的表层挤塑一层含有纳米银抗菌母粒的聚酯薄膜层。

[0044] 多层复合薄膜可以利用各种不同材料的特点达到优势互补,于是能够显著提高制品的各向性能,如强度、阻隔、耐温、抗菌、保鲜等。

[0045] 与已有技术相比,本发明的有益效果是:

[0046] 本发明通过添加合适量的由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液,与其他组分配合,并调整工艺参数,制备得到了综合性能优异的抗菌聚酯薄膜,本发明的抗菌聚酯薄膜不仅具有很好的耐水性和力学性能,而且可长效稳定地抗菌,本发明制备的抗菌聚酯薄膜对大肠杆菌(ATCC25922)和金黄色葡萄球菌(ATCC6538)的抗菌率均大于99.5%,透光率与雾度性与相同厚度的普通PET聚酯薄膜相近,无毒,安全性高,横向拉伸强度和纵向拉伸强度均在280MPa以上,横向断裂伸长率和纵向断裂伸长率均在150%以上。本发明抗菌聚酯薄膜可以广泛应用到与人们生活密切相关的食品、药品、医疗、工农业等众多领域中。

## 具体实施方式

[0047] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0048] 检测方法与检测结果如下:

[0049] ①、本发明抗菌聚酯薄膜的抗菌效果评价试验:

[0050] 将抗菌聚酯薄膜剪裁成50×50mm的片,按照QB/T2591-2003《抗菌塑料的抗菌性能试验方法》标准规定的贴膜法测试抗菌效果,其试验结果列于表1中。

[0051] ②本发明抗菌聚酯薄膜的光学性能评价试验:

[0052] 取厚度均为50μm的普通PET聚酯薄膜与本发明纳米银含量为2000ppm的抗菌PET聚酯薄膜,按照GB/T2410-2008《透明塑料透光率和雾度的测定》标准规定的试验方法,利用由

济南三泉中石实验仪器有限公司销售的WGW型透光率雾度测定仪,在室温下用标准C光源对薄膜透光率和雾度进行测试,其试验结果列于表2中。

[0053] ③本发明抗菌聚酯薄膜的机械性能评价试验:

[0054] 取厚度均为50 $\mu\text{m}$ 的普通PET聚酯薄膜与本发明纳米银粒子含量为2000ppm的抗菌PET聚酯薄膜,按照GB/T1040.3-2006/ISO527-3:1995《塑料拉伸性能的测定第3部分:薄膜和薄片的试验条件》标准规定的方法,将薄膜试样制成长150mm、宽 $15\pm 0.1\text{mm}$ 的长条,夹具间距离为100mm,拉伸速度为 $100\pm 10\text{mm/min}$ ,采用拉力试验机进行测定,其试验结果列于表3中。

[0055] 实施例1:

[0056] A:纳米银单质粉体的制备

[0057] 根据ZL200910091031说明书中实施例6制备的纳米银粒子粒径为16~38nm、浓度为10000ppm的纳米银溶胶,利用无锡东升喷雾造粒干燥机械厂生产销售的LDZ喷雾干燥设备进行喷雾干燥处理,再用上海赛山粉体机械制造有限公司销售的LQ流化床气流粉碎机进行气流粉碎,得到一种纳米银单质粉体;

[0058] B:纳米银抗菌母粒的制备

[0059] 称取3重量份纳米银单质粉体,75重量份无水乙醇加入张家港市创佳机械有限公司销售的SHR-10A型高速混合机中,加入2重量份由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液(其中,羟基磷灰石的浓度为 $0.01\text{mol/L}$ ,柠檬酸的浓度为 $10\text{mol/L}$ ),在转速2000rpm下搅拌混合90min,接着加入0.015重量份的变色抑制剂氧化铝镁煅烧物 $[\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.6}\text{O}_{1.15}]$ ,0.5重量份偶联分散剂SG-A1821(二硬脂酰氧异丙基铝酸酯)以及0.5重量份助磨剂,保持温度在 $95^{\circ}\text{C}$ ,继续搅拌4小时,再进行喷雾干燥,得到改性纳米银混合物;

[0060] 将所述混合物与80重量份中石化仪征化纤公司销售的膜级PET聚酯切片放入混合机中混合4min,然后加到由南京科亚化工成套设备有限公司生产的TE-65型双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒,得到纳米银抗菌母粒。

[0061] C:纳米银抗菌聚酯薄膜的制备

[0062] 称取4重量份上述步骤B制备的纳米银抗菌母粒加到96重量份中石化仪征化纤公司销售的膜级PET聚酯切片中,采用本说明书描述的常规熔融挤出、双向拉伸、牵引工艺制备得到所述的抗菌聚酯薄膜。

[0063] 实施例2:

[0064] A:纳米银单质粉体的制备

[0065] 根据ZL200910091031.1说明书中实施例5制备的纳米银粒子粒径为10~35nm、浓度为5000ppm的纳米银溶胶,利用瑞士Buchi公司销售的纳米级喷雾干燥仪进行喷雾干燥处理,再用青岛精华微粉设备有限公司生产的QLM-3型气流粉碎分级机进行气流粉碎,得到一种纳米银单质粉体;

[0066] B:纳米银抗菌母粒的制备

[0067] 称取10重量份纳米银单质粉体,85重量份无水乙醇加入张家港市创佳机械有限公司销售的SHR-5A型高速混合机中,加入10重量份由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液(其中,羟基磷灰石的浓度为 $0.05\text{mol/L}$ ,柠檬酸的浓度为 $3\text{mol/L}$ ),在转速1500rpm下搅拌混合200min,接着加入0.2重量份的变色抑制剂天然水滑石,0.3重量份偶联分散剂乙烯基三

乙氧基硅烷以及0.8重量份助磨剂,保持温度在85℃,继续搅拌5小时,再进行喷雾干燥,得到改性纳米银混合物;

[0068] 将所述混合物与75重量份由中石化仪征化纤公司销售的膜级PET聚酯切片放入混合机中混合6min,再放到由南京科亚化工成套设备有限公司生产的TE-65型双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒,得到纳米银抗菌母粒。

[0069] C:纳米银抗菌聚酯薄膜的制备

[0070] 称取2重量份上述步骤B制备的纳米银抗菌母粒加到98重量份中石化仪征化纤公司销售的膜级PET聚酯切片中,采用本说明书描述的常规熔融挤出、双向拉伸、牵引工艺制备得到所述的抗菌聚酯薄膜。

[0071] 实施例3:

[0072] A:纳米银单质粉体的制备

[0073] 根据ZL200910091031.1说明书中实施例7制备的纳米银粒子粒径为12~30nm、浓度为20000ppm的纳米银溶胶,利用无锡东升喷雾造粒干燥机械厂生产销售的LDZ喷雾干燥设备进行喷雾干燥处理,再用上海赛山粉体机械制造有限公司销售的LQ流化床气流粉碎机进行气流粉碎,得到一种纳米银单质粉体;

[0074] B:纳米银抗菌母粒的制备

[0075] 称取20重量份纳米银单质粉体,90重量份无水乙醇加入张家港市创佳机械有限公司销售的SHR-10A型高速混合机中,加入5重量份由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液(其中,羟基磷灰石的浓度为0.03mol/L,柠檬酸的浓度为5mol/L),在转速1800rpm下搅拌混合155min,接着加入1重量份的变色抑制剂苯并三唑、1重量份铝钛复合偶联分散剂以及1重量份的助磨剂,保持温度在92℃,继续搅拌6小时,再进行喷雾干燥,得到改性纳米银混合物;

[0076] 将所述混合物与85重量份中石化仪征化纤公司销售的膜级PET聚酯切片放入混合机中混合8min,然后加到由南京科亚化工成套设备有限公司生产的TE-65型双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒,得到纳米银抗菌母粒。

[0077] C:纳米银抗菌聚酯薄膜的制备

[0078] 称取10重量份上述步骤B制备的纳米银抗菌母粒加到90重量份中石化仪征化纤公司销售的膜级PET聚酯切片中,采用本说明书描述的常规熔融挤出、双向拉伸、牵引工艺制备得到所述的抗菌聚酯薄膜。

[0079] 实施例4:

[0080] A:纳米银单质粉体的制备

[0081] 根据ZL200910091031.1说明书中实施例6制备的纳米银粒子粒径为16~38nm、浓度为10000ppm的纳米银溶胶,利用瑞士Buchi公司销售的纳米级喷雾干燥仪进行喷雾干燥处理,再用上海赛山粉体机械制造有限公司销售的LQ流化床气流粉碎机进行气流粉碎,得到一种纳米银单质粉体;

[0082] B:纳米银抗菌母粒的制备

[0083] 称取15重量份纳米银单质粉体,80重量份无水乙醇加入张家港市创佳机械有限公司销售的SHR-10A型高速混合机中,加入6重量份由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液(其中,羟基磷灰石的浓度为0.03mol/L,柠檬酸的浓度为7mol/L),在转速1750rpm下搅拌混

合120min,接着加入0.6重量份的变色抑制剂硅酸铝和天然水滑石(1:1)、0.8重量份偶联分散剂异丙基三硬脂酸钛酸酯以及0.5重量份的助磨剂,保持温度在88℃,继续搅拌6小时,再进行喷雾干燥,得到改性纳米银混合物;

[0084] 将所述混合物与85重量份江苏欧亚薄膜有限公司销售的膜级PET聚酯切片放入混合机中混合6min,然后加到由南京科亚化工成套设备有限公司生产的TE-65型双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒,得到纳米银抗菌母粒。

[0085] C:纳米银抗菌聚酯薄膜的制备

[0086] 称取6重量份上述步骤B制备的纳米银抗菌母粒加到94重量份江苏欧亚薄膜有限公司销售的膜级PET聚酯切片中,采用本说明书描述的常规熔融挤出、双向拉伸、牵引工艺制备得到所述的抗菌聚酯薄膜。

[0087] 对比例1

[0088] 除在步骤B不添加由羟基磷灰石、柠檬酸和水构成的分散液外,其他制备方法和条件与实施例1相同,得到抗菌聚酯薄膜。

[0089] 表1:本发明和对比例1的抗菌聚酯薄膜的抗菌试验结果

		抗菌率%	
		大肠杆菌 ATCC 25922	金黄色葡萄球菌 ATCC 6538
[0090]	实施例 1	99.99	99.99
	实施例 2	99.99	99.99
	实施例 3	99.99	99.99
[0091]	实施例 4	99.99	99.99
	对比例 1	99.98	99.99

[0092] 表2:本发明抗菌聚酯薄膜的透光率和雾度试验结果

[0093]

	透光率%	雾度%
实施例1	90.0	1.7
实施例2	90.0	1.7
实施例3	90.0	1.7
实施例4	90.0	1.7
对比例1	89.8	1.6
普通PET聚酯薄膜	90.0	1.7

[0094] 由表2的结果可以看出,本发明的抗菌聚酯薄膜的透光率和雾度与普通PET聚酯薄膜相同,完全符合国标的要求,GB/T16958-2008《包装用双向拉伸聚酯薄膜》标准规定,PET薄膜的透光率不小于85%,雾度不大于8%,说明本发明抗菌聚酯薄膜具有较好的透明性。

[0095] 表3:本发明抗菌聚酯薄膜的拉伸强度和断裂伸长率试验结果

	拉伸强度		断裂伸长率	
	纵向	横向	纵向	横向
[0096] 实施例 1	280	282	152	151
实施例 2	282	283	152	150
实施例 3	283	283	151	151
实施例 4	286	285	150	150
[0097] 对比例 1	220	231	132	120
普通 PET 聚酯薄膜	215	225	134	119

[0098] 由表3可以看出,本发明的抗菌聚酯薄膜与普通PET聚酯薄膜和对比例1的抗菌聚酯薄膜相比,拉伸强度和断裂伸长率均有提高,满足GB/T16958-2008《包装用双向拉伸聚酯薄膜》标准规定的PET薄膜拉伸强度 $\geq 170\text{MPa}$ ,断裂伸长率 $\leq 200\%$ ,符合聚酯薄膜制品使用性能。

[0099] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。