(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102124049 A
(43)申请公布日 2011.07.13

(21)申请号 200980128502.X

(22)申请日 2009.06.25

(30)优先权数据
P200801902 2008.06.25 ES
P200930353 2009.06.24 ES

(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.01.20

(86)PCT申请的申请数据
PCT/IB2009/053929 2009.06.25

(87)PCT申请的公布数据
WO2009/156975 ES 2009.12.30

(71)申请人 纳米生物物质有限责任公司
地址 西班牙巴伦西亚帕特纳

(72)发明人 何塞·玛利亚·拉加龙·卡贝洛
玛利亚·安东涅塔·布索罗·庞斯
玛利亚·尤金尼亚·努涅斯·卡尔扎多

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理事务所(普通合伙) 11371
代理人 葛松生

(51)Int.Cl.
C08K 3/00(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08K 3/34(2006.01)
C08K 11/00(2006.01)
C08J 7/00(2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图 9 页

(54)发明名称

活性纳米复合物材料以及制备它们的方法

(57)摘要

本发明涉及新型活性纳米复合物材料,其含有一基质和添加剂。本发明还公开了获得这些纳米复合物材料的工艺及其在各工业部门的用途。

CN 102124049 A

1. 纳米复合物材料，特征在于它们包括如下成分：

a. 基质

b. 添加剂或纳米添加剂。

2. 根据权利要求 1 的纳米复合物材料，特征在于该基质是聚合物，塑料或陶瓷。

3. 根据权利要求 2 的纳米复合物材料，特征在于所述塑料基质选自但不局限于热塑性塑料、热固性塑料、弹性体和由生物质和 / 或可生物降解的物质得到的材料或其混合物，其含有通常在塑料和生物塑料的制备和加工过程中加入的添加剂。

4. 根据权利要求 2 的纳米复合物材料，特征在于所述塑料基质的比例从 5％至 99.99％。

5. 根据权利要求 2 的纳米复合物材料，特征在于所述陶瓷基质至少含有下列成分：

a. 水；

b. 粘土；

c. 抗絮凝剂；

d. 长石；

e. 长石砂；以及

f. 高岭土，碳酸盐和锆。

6. 根据权利要求 2 的纳米复合物材料，特征在于当所述陶瓷基质是釉料时，其至少含有下列成分：

a. 高岭土或高岭石或蒙脱石粘土；

b. 长石；

c. 熔块；

d. 硅石；和

e. 硅砂。

7. 根据权利要求 2、5 或 6 中任一项的纳米复合物材料，特征在于所述陶瓷基质的比例从 5％至 99.99％。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的纳米复合物材料，特征在于所述基质包含如下试剂，所述试剂选自具有电磁屏蔽性能的复合物、具有耐火性能的复合物、具有抗菌活性的复合物、活性或生物活性低分子量物质、天然或合成的抗氧化复合物、氧螯合试剂、药物、酶、可生物利用的钙复合物、益生菌、船用照明油、牛初乳或益生元。

9. 根据权利要求 8 的纳米复合物材料，其中基质中含有的活性试剂为白藜芦醇。

10. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的纳米复合物材料，特征在于所述添加剂或纳米添加剂是如下活性试剂，所述试剂选自具有电磁屏蔽性能的复合物、具有耐火性能的复合物、具有抗菌活性的复合物、活性或生物活性低分子量物质、天然或合成的抗氧化复合物、氧螯合试剂、药物、酶、可生物利用的钙复合物、益生菌、船用照明油、牛初乳或益生元。

11. 根据权利要求 10 的纳米复合物材料，其中所述活性试剂为白藜芦醇。

12. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的纳米复合物材料，特征在于所述添加剂呈层状，之前经过或未经过改性，其至少含有一种活性试剂，所述试剂选自具有电磁屏蔽性能的复合物、具有耐火性能的复合物、具有抗菌活性的复合物、活性或生物活性低分子量物质、天然或合成的抗氧化复合物、氧螯合试剂、药物、酶、可生物利用的钙化合物、益生菌、船用照明

油、牛初乳或益生元。

13. 根据权利要求 12 的纳米复合物材料，特征在于所述层状纳米添加剂选自合成页硅酸盐或双氢氧化物和具有层状结构的层状物。

14. 根据权利要求 1 的纳米复合物材料，特征在于所述添加剂的比例从 0.01％至 95％。

15. 根据权利要求 1 的纳米复合物材料，特征在于如果所述基质是陶瓷，所述添加剂的比例从 0.01％至 95％。

16. 根据权利要求 1 的纳米复合物材料，特征在于如果所述陶瓷基质是釉料，所述添加剂的比例从 0.01％至 50％。

17. 根据权利要求 12 的纳米复合物材料，特征在于所述活性试剂是具有抗菌性能和 / 或吸氧活性的化合物，所述化合物选自金属的有机和 / 或无机盐、有机化合物和 / 或其组合物，或者所述活性试剂是一种抗氧化剂。

18. 根据权利要求 17 的纳米复合物材料，特征在于所述金属选自银、铜、镍、钴、铁、锌或其组合物。

19. 根据权利要求 17 的纳米复合物材料，特征在于所述抗氧化剂为白藜芦醇。

20. 根据权利要求 17 的纳米复合物材料，特征在于所述有机化合物选自季铵盐、优选十六烷基三甲基溴化铵，因为它是一种增塑剂并且显示了抗菌性能、聚乙二醇与单羧基脂肪酸 (C6-C22) 的酯及其铵盐和硫酸钠、全氟辛酸及其铵盐、N- 甲基丙烯酰基乙氧基 -N, N- 二甲基 -N- 羧甲基氯化铵的共聚物、双 (2- 羟乙基)-2- 羟丙基 -3-(十二烷基氧) 甲基氯化铵、和壳聚糖及其衍生物，和 / 或其组合物。

21. 根据权利要求 17 的纳米复合物材料，特征在于无机化合物选自简单硝酸盐、醋酸盐、盐酸盐、硫酸盐和包含水和硝酸盐、乙酸盐、胺和氯离子的无机配合物。

22. 制备根据权利要求 1 至 21 的纳米复合物材料的工艺，特征在于其包括下列步骤：

a. 通过机械作用减小层状添加剂的尺寸；

b. 通过干法或湿法过滤前面步骤获得的颗粒；

c. 可选择地，去除有机材料、晶体氧化物和未经改性的硬颗粒直至获得层状结构；

d. 通过前体预处理所述层状结构；

e. 将其加入到塑料或陶瓷基质中。

23. 根据权利要求 22 的制备纳米复合物材料的工艺，特征在于减小层状添加剂的尺寸直至颗粒尺寸 D90 小于 30 微米。

24. 根据权利要求 22 的工艺，特征在于进行过滤直至颗粒尺寸达 D90 测定值从 0.1 至 100 微米，优选小于 25 微米，更优选小于 3 微米。

25. 根据权利要求 22 的工艺，特征在于有机物的去除是通过倾析、收集上清液或与氧化物质发生化学反应的技术进行的。

26. 根据权利要求 22 的工艺，特征在于晶体氧化物和未经改性的硬颗粒的去除是通过离心工艺和 / 或通过透平干燥机利用在溶液中的重力分析法进行的。

27. 根据权利要求 22 的工艺，特征在于所述前体为具有活性和 / 或生物活性的扩充剂和 / 或增容剂。

28. 根据权利要求 22 的工艺，特征在于在用前体对层状结构进行预处理之后，进行干燥步骤。

29. 根据权利要求 22 的工艺，特征在于在用前体对层状结构进行预处理之后，用聚合物、生物聚合物、活性或生物活性改性剂或其组合物进行插入步骤，任选随后进行洗涤和 / 或干燥步骤。

30. 根据权利要求 29 的工艺，特征在于在插入之后，进行加入相同或其他活性和 / 或生物活性低分子量物质的步骤。

31. 根据权利要求 22、29 或 30 的工艺，特征在于在加入改性剂和 / 或低分子量物质后，还有通过蒸发、离心、冷却进行沉淀步骤或者进行加入沉淀剂的步骤。

32. 根据权利要求 22 的工艺，特征在于在加入到塑料或陶瓷基质的步骤中，引入活性和生物活性物质，所述物质选自金属、金属的或抗菌的无机盐、和 / 或抗菌有机物和 / 或氧螯合试剂和 / 或抗氧化化合物。

33. 根据权利要求 22、29、30 或 32 的工艺，特征在于进行物理或化学处理以全部或部分改变插入到基质中的金属中心的氧化状态。

34. 根据权利要求 29 的工艺，特征在于所述改性剂选自无机物、有机物，其包括由生物质和 / 或可生物降解的物质和 / 或盐或其他抗菌化合物得到的物质。

35. 权利要求 1 至 21 的纳米复合物材料的用途，其用于包装材料和食物及食物成分的包装，用于生物医学、用于医疗外科和药物、用于防污，用于搪瓷釉、釉料和瓷砖的制造，用于个人卫生产品和用于接触拥挤场所如超市、厕所、站台、通道、电梯或机场的场合，用于纺织品，用于需要阻挡气体、蒸汽、溶剂和有机物如芳香族、芳香族组分、油、油脂和烃 / 以及有机和无机混合物的场合，用于需要可生物降解或可堆肥的场合，用于活性包装的场合，所述包装需要抗菌、抗氧化或其它需要控制低分子量物质特别是挥发性物质释放的性能，用于在生物聚合物中需要抗菌能力、抗氧化能力和氧螯合能力的场合，此时不需要使用增塑剂或需要较少量增塑剂，以及用作具有电磁辐射屏蔽性能和耐火性能的材料。

活性纳米复合物材料以及制备它们的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及基于纳米粘土的活性和/或生物活性纳米复合物材料。该活性通过形成特定类型的添加剂而获得，该添加剂以天然的和/或合成的粘土层状物为基础，这些粘土中插入了具有抗菌活性和/或氧螯合能力的金属和/或它们的盐，和/或插入了具有抗菌和抗氧化性能的其他有机物、无机物或这些化合物的组合。

[0002] 本发明还公开了将上述添加剂引入到塑料或陶瓷基质中而形成纳米复合物材料的过程，可使用任何制造或加工塑料或陶瓷粉末的工艺。因此，通过下列方法将添加剂引入到塑料基质中：沉积和蒸发溶剂（例如涂覆和夹层）、施加单体溶液并随后进行聚合和固化或交联或高温磺化、在通过熔体混合工艺形成耐热和弹性材料的过程中通常所用的操作例如是挤出、注射、吹制、和/或原位聚合方法。

[0003] 具有塑料基质的纳米复合材料可通过一般用于塑料加工和制造的各种工艺来制备，例如浇铸技术和/或夹层（溶液和溶剂的蒸发）、熔体混合、形成耐热和弹性材料和原位聚合法，从而较好地用于所需食品的产品包装、用于抗菌塑料中、用于外科器械中以及用于其他方面。

[0004] 在具有陶瓷基质的纳米复合材料的情况下，它们可以在粉末制备过程中引入，这些粉末一般用于包括磨碎、雾化、压制或挤出、搪瓷产品的上釉和焙烧操作的陶瓷产品的制备过程。

[0005] 本发明还涉及这些材料多方面的用途。

背景技术

[0006] 在聚合物领域，引起很大关注的一个领域是复合材料的发展，更特别是基 于粘土的纳米复合物的发展。已有制备纳米复合物的各种技术，包括浇铸法 (Ogata N, Jimenez G, Kawai H, Ogihara T ;J Polym Sci Part B :Polym Phys 1997)、熔体混合 (Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. Nano Lett 2002 ;2 :1093-6) 和原位聚合 (Messersmith PB, Giannelis EP. Chem Mater 1993 ;5 :1064-6)。新的纳米复合物和加工技术还公开在美国专利号 5747560 ;4618528 ;4528235 ;4874728 ;6391449 ;6486253 ;6376591 和 6156835 ; WO95/14733 ;WO93/04117 中，更具体在 WO2007074184A1 中涉及了本发明。该 PCT 专利申请描述了一种制备纳米复合物的新途径，它可能是也可能不是可生物降解的、具有基于天然产品的抗菌性能和/或固定或控制其他活性或生物活性物质释放的能力。基于页硅酸盐和/或合成双层氢氧化物的这些纳米复合物中插入了各种有机改性剂。一旦将他们引入到热塑性和/或耐热基质中，他们能提高对气体和蒸汽的屏蔽性能。上述文献是关于由改性粘土制备聚合物-粘土纳米复合物的专利和文献的一些举例。这些文献描述了纳米复合物材料例如脱落的或插层的薄片，具有纳米尺寸的类晶团聚体结构，它包括分散在诸如低聚体、聚合物或两者的混合物的聚合物基质中的插层粘土。

[0007] 例如，美国专利 4739007 描述了用烷基铵盐处理的蒙脱石通过熔体混合法来制备尼龙-6-粘土纳米复合物的过程。

[0008] 对于包括保持包装食品的质量、在生物医学应用中保证无菌条件、对暴露和工作表面帮助减少微生物的生长等很多现行的塑料应用而言，对微生物的作用提供保护是一项基本要求。涉及用于纺织物、药物和食品工业的抗菌体系的制造的发明已被发现。更具体地，美国专利 6841244 和 723277 描述了具有抗菌性能的含银纤维的制备。专利 KR20030038586、US6224898 和 US7306777 分别涉及具有抗菌性能的金属银和聚亚安脂和金属银在树枝状聚合物中的纳米复合物的用途。专利 US7306777 和 DE202005020859U 描述了基于银纳米颗粒的杀菌材料在包装材料和包装中的用途。专利申请 200703101 包括被动、（生物）活性的和智能材料的制备以及通过引入含有银纳米颗粒的静电纺丝纳米纤维而具有抗菌性能的包装。但是，至今没有公开特定的设计来制备用于对微生物的作 用提供保护的、基于薄片状硅酸盐的纳米复合物。

[0009] 微生物，特别是细菌，是因使用污染食品而引起疾病的主要原因。它们可以存活于罐装所需的热处理或者甚至在该处理后由于容器裂缝或泄漏而污染食品。除去对健康潜在的威胁外，微生物的繁殖可以导致食物的变质，这反过来引起它们物理、化学和感官性能的变化。一些常规的保存方法例如热处理、照射、在改变的气氛下包装或通过加入盐都不能适用于特定类型的食品比如蔬菜、水果和新鲜的肉类或者熟食产品。将抗菌物质直接应用到食物上具有很有限的效果，因为他们被中和并快速向食品内部散播。考虑到上述因素，活性包装对于限制和控制食品中的细菌的生长是一种可行且有利的形式，因为抗菌剂从材料向产品的表面迁移得很慢。该迁移过程可根据需要延长，从而可以覆盖运输、保存和保证到消费的时间。在本发明描述的抗菌银纳米添加剂的情况下，一旦加入到包装中，它们可以通过使微生物的酶新陈代谢失活而控制微生物的污染。

[0010] 微生物的影响在其他方面也是不希望的。在药物领域，在侵入式处理中、开放性创伤避免感染的风险是必需的，在常规的处理中也同样如此。这些处理的例子有在导管和听诊器上用抗菌膜包裹、为了处理伤口和烧伤在用硝酸银或广谱抗菌剂预处理的纤维上制备组织。在与时装或工装相关的纺织品工业中，例如，使用用抗菌剂预处理的纤维限制了由汗、湿气和高温引起的微生物的繁殖，减少了难闻的体味以及感染的风险。在暴露于恶劣环境条件的表面上积聚和沉积的生物材料被称为污垢。这可能会发生在刷有油漆的船上、暴露在高湿度条件下的物体和系统或其他暴露于活性、侵袭性的或恶劣环境条件下的表面上。对于船来说，由于在船体上积聚抗菌材料而造成的流体力学阻力，燃料消耗可增加高达 50％。如果抗菌体系可以作为防污剂而以层状形式应用在船表面上，则可以确保燃料消耗达到最佳和清洁，并且减少了维修操作的次数。对于水容器和罐来说，在内部用抗菌化合物的膜包裹能明显减少藻类的生长以及臭味的产生，因此罐中水的质量可以保持很长时间。用抗菌化合物膜进行涂覆或制造可以确保一些用品处于合适的卫生条件下，以开展工作和除去污染和传染的风险，在此仅提及几个用品的例子，如实验室（临床的、微生物的、水分析、 食品）、处理新鲜食品的企业（屠夫、鱼贩等），医院和健康中心病房的工作面。具有抗菌性能的塑料材料也可以用在公共交通部件的曲柄、把手、手柄和扶手的制备中，用在拥挤场所的扶手和踏板上，用在供公众使用的公共卫生用品的制备中，用在公共领域的电话听筒和麦克风和音频系统和用在厨房和食品传输工具上；所有这些应用旨在降低感染和疾病传播的风险。一个新的兴趣还出现在制备可以抑制陶瓷产品上的微生物繁殖的陶瓷件上，例如霉菌和霉病在用陶瓷片覆盖的表面上或在它们连接的节点上的繁殖。

[0011] 在陶瓷材料领域，存在如下专利描述生产用于公共厕所部件上的、含有 Ag_2WO_4（钨酸银）的抗菌陶瓷复合物（CN101062786）；包含白云石和两性分子复合物的具有抗菌、杀菌和除臭性能的陶瓷复合物（JP2007169109）；引入银作为抗菌剂的玻璃和陶瓷材料（US2007172661，EP1711060）；金属氧化物（Ag_2O、Fe_2O_3、MnO_2 等）的抗菌陶瓷复合物用于制备食品工业用低密度聚乙烯的抗菌纳米复合物（KR20010083418）和牙科用抗菌玻璃质陶瓷复合物（US2005142077）。上述例子显示了抗菌陶瓷系统在下列方面的一些应用，以除去或减小感染和污染繁殖的风险：在潜在的易感染环境中，例如用于公共服务的卫生用品；为了安全地发挥活性而必须控制微生物生长速度的环境（例如手术室、诊所和毒性学实验室、捕鱼中心的地板和墙壁砖）；在制备和/或修补暂时或永久的牙齿替代物（牙科）的配置过程中，以及在其他潜在应用中。

[0012] 其他引起很大兴趣的活性性能是“抗氧化”性质，其通过螯合自由基发挥作用，因此甚至在氧存在的情况下阻止氧化过程，还有螯合氧的能力，它通过捕获氧阻止氧化过程。

发明内容

[0013] 如上所述，目前还没有公开制备纳米复合物材料的技术，该纳米复合物材料具有气体和蒸汽屏蔽性能、火焰延缓性能、相对于纯聚合物具有更好的机械和热性能、具有额外的电磁辐射（紫外-可见）屏蔽能力和可以固定和/或受控释放具有例如抗菌和/或抗氧化和/或螯合氧性能的活性和/或生物活性物质。该活性 性能通过将具有所有上述性能的纳米颗粒和/或其他活性物质插入到粘土中而获得，和/或通过将这些直接插入到塑料中和/或通过在粘土的形成过程中加入。这些新材料足够热稳定以致于可以进行制备和塑料加工工艺，甚至在陶瓷工艺中进行焙烧。

[0014] 本发明的活性性能是通过在纳米粘土的结构中引入基于银、铁或其他金属和/或天然或者合成的、具有例如生物灭杀、抗氧化和螯合氧能力的有机物的物质来赋予或得以增强的。在粘土中引入金属生物灭杀剂不仅对于通过在塑料中加入这些添加剂来制备纳米复合物是有意义的，而且因为金属灭杀剂能够耐热处理，该热处理对于促进将金属灭杀剂还原至它们对应的金属可能是必须的，它们也可用在陶瓷工业中以制备具有抗菌性能的陶瓷和瓷器产品。某些金属例如铁很容易被氧化，因此在对产品保存而言气体是个问题的应用中可将其用来螯合氧。一些天然物质如白藜芦醇，具有抗氧化和生物活性性能，也就是说，除了它们的抗氧化性质以外，当它们被摄入后，如果从塑料发生迁移，它们能够固定自由基并带来的健康益处。

[0015] 由于纳米颗粒在基质中的高分散性，在陶瓷工业中获得抗菌纳米添加剂就使得这些产品的有效性得到增加。因此，使用更小比例的纳米添加剂就能获得优良的结果，并因此明显降低了成本。

[0016] 上述例子也能够限定具有活性性能的、基于金属和天然或合成物质的新纳米复合物材料应用的领域。在本专利中披露了获得它们的工艺。在本发明中，已发现允许与食物接触的金属和一些铵盐例如十六烷基三甲基溴化铵的抗菌纳米复合物是非常有利的抗菌剂并且因此抑制了微生物的形成、生长和增殖以及在多种运用中如包装（食品、药材和药品）、纤维和纺织品、医疗外科手术材料、防污系统和在用于公共场所的塑料件和陶瓷产品的生产中抑制感染的传播。

[0017] 因此，本发明涉及活性纳米复合物材料，该材料通过将层状纳米添加剂插入到塑料或陶瓷基质中而获得，该添加剂事先用或事先不用抗菌季铵盐、和／或壳聚糖、和／或具有金属纳米颗粒和／或它们有机和无机盐的抗菌剂的衍生物、和／或具有生物活性性能的天然耐热抗氧化剂如白藜芦醇进行改性，该活性纳米 复合物材料在涂层、药物、建筑、去味纺织品和包装领域中具有有利的应用。

[0018] 因此，本发明第一个主要的方面涉及纳米复合物材料，其具有塑料或陶瓷基质并且通过引入层状粘土纳米添加剂而制成得。

[0019] 塑料基质选自但不限于耐热和弹性热塑料，例如聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酮、聚异氰酸酯、聚砜、苯乙烯塑料、酚醛树脂、氨基树脂、酰脲树脂、三聚氰胺树脂、聚酯树脂、环氧树脂、聚碳酸酯、聚乙烯吡咯烷酮、环氧树脂、聚丙烯酸酯、橡胶和树胶、聚氨酯、硅氧烷、芳族聚酸胺、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚丙烯腈、PVDF、PVA、PVOH、EVOH、PVC、PVDC或生物质和可生物降解材料的衍生物如蛋白质、多糖、脂类和生物聚酯或它们的组合，并可包含一般加入到塑料中以改善其制造和／或加工或其性能的所有类型的添加剂。此外，这种类型的基质的比例从5％至高达99.99％，优选从20％至99.99％，更优选从90％至99.99％。

[0020] 陶瓷基质包括但不限于水、粘土（优选高岭土和有时为蒙脱土）、抗絮凝剂、长石、长石砂和有时为高岭土、碳酸盐和锆。搪瓷釉和其他类型的陶瓷涂层的陶瓷基底包括但不限于高岭土或高岭土（5％）或蒙脱石（1％）粘土、长石、熔块、硅石和硅砂。此外，这个类型的基质的比例从5％高至99.99％，优选从20％至99.99％，更优选从65％至99.99％。

[0021] 根据优选的实施方案，塑料或陶瓷基质还可以包含具有电磁屏蔽性能或耐火性能的物质、或除了纳米粘土以外的、其他活性或生物活性物质，其选自抗菌有机或无机金属盐（优选银、铜、镍或钴）、氧螯合剂如铁和它的盐、低分子量活性或生物活性物质，选自乙醇或乙烯或精油（优选麝香草酚、香芹酚、芳樟醇和混合物）、或天然的或者通过基因改良获得的小尺寸抗菌肽（优选杀菌剂）（优选乳酸链球菌肽、促肠活动素、乳链球菌素和溶菌酶）、季铵盐优选那些允许与食物接触的、天然的或合成的抗氧化剂（优选多酚，例如但不限于白藜芦醇或类黄酮，植物提取物，例如但不限于丁子香酚或迷迭香的提取物和维生素，优选生育酚、生育三烯酚或抗坏血酸／维生素C）、或药物、或酶、或可生物利用的钙化合物、船用照明油（marine oils）、益生菌、牛初乳或益生元（不可消化 的纤维）。

[0022] 将白藜芦醇直接加入到塑料中或支撑或插入在无机基质（粘土或无定形材料）中，基于之前的概述，使用白藜芦醇的好处是考虑到它是热稳定的以及因此可在塑料加工技术中引入且不会失去活性，该组分是独一无二的，不会明显地影响塑料的透明度或光学性能，也就是说，并不会明显地影响感官性能或者产品的外观，将它引入塑料后具有很强的抗氧化性能以及额外具有生物活性性能，因此在它移向食品和／或摄入的情况下在生物体上显示了功能性的性能，并且能够有效地引入到粘土型基质中。抗氧化剂如白藜芦醇和氧螯合剂如铁和铁盐的之间的主要的区别是抗氧化剂捕获自由基并且在氧存在下抑制氧化，而氧螯合剂捕获氧因此阻止了氧化。在这两种情况下，该塑料或陶瓷基质或含有或与这些活性材料接触的产品的稳定性提高了并且有效生命也延长了。

[0023] 纳米粘土选自层状硅酸盐和／或层状双氢氧化物。这些材料选自但不限于蒙脱土粘土、高岭土、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石、海泡石、水铝矿、dicktite、珍珠陶土、皂石、多水

高岭石、蛭石、云母、和 / 或它们的混合物、或与其他页硅酸盐组成的混合物，它们有或没有事先用有机或无机物进行表面改性。这些材料的特征在于它们作为层状类型载体、至少在颗粒的厚度上具有纳米范围内的尺寸而引入到塑料基质中和引入到陶瓷基质中以形成新的活性纳米复合物。

[0024] 在塑料基质中，活性添加剂的比例从 0.01％至 95％，优选从 0.01％至 80％，更优选从 0.01％至 10％。

[0025] 在陶瓷基质中，活性添加剂的比例按重量计从 0.01％至 95％，优选从 0.01％至 80％，更优选从 0.01％至 35％。

[0026] 在陶瓷釉型基质中，活性添加剂的比例从 0.01％至 50％，优选从 0.01％至 20％更优选从 0.01％至 15％。

[0027] 除了通过引入具有生物灭杀性能的增塑剂从而引入或增强活性性能外，通过表面改性可以增加粘土和基质之间的兼容性以使粘土更好地脱落。这对于改善活性物质、抗菌剂和 / 或氧螯合剂的分散性和表面暴露产生了良好的形态，这些物质是基于金属例如银、铜、镍、钴、铁、锌和 / 或它们的结合和 / 或它们无机 或有机盐、有机化合物、优选地是允许与食品接触的盐（也就是它们出现在法律允许的用于塑料材料和物品的制造的单体和其他原材料的名单上），例如但不限于十六烷基三甲基溴化铵（本发明已表明它本身是一种抗菌剂）、聚乙二醇与单 - 羧基脂肪酸 (C6-C22) 的酯以及他们的铵盐和硫酸钠、全氟辛酸及其铵盐、N- 甲基丙酰氧基乙基 -N，N- 二甲基 -N- 羧甲基氯化铵的共聚物、双 (2- 羟乙基)-2- 羟丙基 -3-（十二烷氧基）甲基氯化铵、和壳聚糖和它的衍生物以及它们混合物。这些金属的盐选自但不局限于由例如硝酸盐、乙酸盐、盐酸盐、硫酸盐和包含水和硝酸盐、乙酸盐、氨基和氯离子的无机配合物的简单盐形成的组。

[0028] 对于塑料材料来说，它们呈现出活性性能以及在屏蔽性能、耐火性能和其他物理性能方面的改善并且能够阻止电磁辐射，以及相对于纯材料而言能够控制这些或其他具有活性和 / 或生物活性性能物质的释放。对于陶瓷材料来说，由于生物灭杀金属的纳米颗粒性可获得更有效的抗菌性能。

[0029] 对于塑料来说，这些纳米复合物材料可通过叠层或涂层（溶液注入）技术制备，通过涂覆单体溶液随后进行聚合和固化（其为常用于形成耐热试剂的操作）、通过上述步骤但随后通过交联或硫化（其为常用于制备弹性试剂的操作）、通过从聚合物或塑料球加工塑料的常规技术熔体混合或通过原位聚合。

[0030] 当应用在陶瓷中时，它们在通常用于制备陶瓷产品的粉末的制备过程（不限于此）中引入，该制备过程涉及研磨、雾化、挤压或挤出、搪瓷产品的上釉和焙烧。

[0031] 纳米复合物塑料在食品包装工业中具有特殊的兴趣，因为这些活性包装材料能够保护产品免于微生物的作用、保护该包裹及其内容物免于氧化，此时可通过使用能螯合自由基的抗氧化剂或者使用可除去氧的氧螯合剂，和 / 或固定和 / 或受控释放这些或其他活性物质，另外，它们显著地改善了气体和蒸汽屏蔽性能、对紫外线的机械屏蔽性能以及通常与纳米粘土的使用相关的其他性能。在其他应用领域，用具有活性性能的粘土增强了的塑料和陶瓷纳米复合物材料可用于医学 - 外科手术领域、生物医学和药学领域、常规和侵入式处理中设备和材料的制造和涂覆。它们在防污应用中也同样很有用，可以阻止在浸没的表面和 那些暴露于水和湿气的表面上形成生物膜，并且总的来说，适用于所有需要抗菌化

合物和/或抗氧化或氧螯合剂的产品、零件或涂层，以阻止微生物的繁殖和避免材料和/或与它们的接触的内容物或产品发生感染的风险和/或氧化。

[0032] 本发明第二个重要方面涉及制备本发明中所述纳米复合物材料的工艺，该材料可基于如层状页硅酸盐的结构，包括粘土（例如蒙脱土粘土、高岭土、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石、海泡石、、皂石、多水高岭石、蛭石、云母）、或具有层状结构的合成的或天然的层状双氢氧化物，该工艺包括下列步骤：

[0033] (1) 通过机械作用减小层状颗粒的尺寸，例如通过研磨技术。实施这个过程是为了获得 d90 小于 30 微米的颗粒尺寸。

[0034] (2) 在一个振筛机 (vibrotamiz)、离心、压滤或其他任何干式或湿式过滤体系中将其分级至 0.1 至 100 微米之间的范围，优选地在所谓的 d90 测定（不多于 10％的材料具有大于这个值的直径）中，颗粒尺寸减小到低于 25 微米和更优选地低于 3 微米。

[0035] (3) 可选择地，通过但不限于倾析技术，收集上清液或通过与如过氧化物的氧化剂进行化学反应来去除有机材料。

[0036] (4) 可选择地，除去晶体氧化物以及未改性的硬颗粒，或者通过离心工艺和/或溶液中的重力法或利用透平干燥机，优选通过干式或湿式路径的离心工艺，随后可以进行也可以不进行带有受控减压的雾化过程或进行包括冻干法的其他任何工业干燥过程。

[0037] (5) 获得层状细料，可以是在液体悬浮液中或者随后通过步骤 4) 所述方法的干燥获得粉末。不管是在液体悬浮液中还是在粉末中，这些体系都将作为本发明的起始产品。

[0038] (6) 以一个或多个步骤对该层状结构进行预处理，使用如表 1 所示的扩充剂型前体。

[0039] 表 1

[0040]

改性剂	$d_{改性剂}$ (nm)	改性剂	$d_{改性剂}$(nm)
未改性高岭土	0.72	*未改性蒙脱土*	0.98
二甲基亚砜 (DMSO)	1.11	*聚环氧乙烷*	1.12
硝酸银	*0.74*	*硝酸银*	*0.99*
醋酸银	*0.74*	*醋酸银*	*0.99*
氯化镍	*0.75*	*氯化镍*	*0.99*
氯化钴	*0.76*	*氯化钴*	*0.99*
硝酸铜	*0.76*	*硝酸铜*	*1.00*
硫酸铁铵	*0.74*	硫酸铁铵	*1.00*
N-甲基甲酰胺 (NMF)	1.02	*乙酰丁酸纤维素*	1.13
水合肼	1.03	*丁酸钙*	0.92
水	0.78	*乙酰异丁酸蔗糖*	1.08
醇	1.10	*丁酸锰*	0.95
无水肼	0.96	*羧甲基淀粉*	>3
乙酰胺	1.09	*淀粉*	1.21
DMSA+甲醇 (MeOH)	1.12	*羟乙基淀粉*	1.15
己酸	1.23	*羟丙基淀粉*	1.14
丙烯酰胺	1.44	*核糖醇*	1.04
葡萄糖	1.25	*山梨糖醇*	1.19
丙烯酰胺	1.14	*二亚苄基山梨糖醇*	1.16

[0041]

水杨酸	1.07	*乙二醇*	0.95
醋酸锰	1.41	*聚丙二醇*	1.01
己内酰胺	1.18	*丙二醇*	1.01
醋酸乙烯酯	1.21	*乙醇酸*	1.06
醋酸钾	1.39	*三甘醇*	1.08
鞣酸	1.09	*四甘醇*	1.06
马来酸	1.20	*甘油*	1.02
马来酐	1.20	*1,2-丙二醇*	1.09
乳酸	1.08	*1.3-丙二醇*	0.98
己二酸	1.03	*聚乙二醇 M_w=1000*	1.11
乙酸	1.10	*聚乙二醇1 M_w=3400*	1.12
乙醛	0.91	*山梨聚糖*	1.09
丁酸	1.01	*二丙二醇*	1.03
四氟乙酸	0.98	*二甘醇*	1.04
氯三氟乙烯	1.05	*乙烯基吡咯烷酮*	1.23
环己烷	1.02	*柯赫酸乙烯*	1.11

[0042] 扩充剂优选选自 DMSO、醇、醋酸盐、或水和上述物质的混合物、以及银、铜、铁、镍或钴的金属盐，它通过首先增加层的基面间距来活化细粉并且使粘土表面性质改性。前体的渗透性通过但不限于使用温度、湍流同质器、超声波、超临界流体、诸如丙烯酸盐和 / 或磷酸盐的抗絮凝剂、压力或这些因素的组合而加速。可通过在烘箱中蒸发、冻干法、离心和 / 或在溶液中的重力法或透平干燥 法或通过雾化进行干燥，随后用水或醇进行冲洗。根据本发明另一优选的实施方案，无需事先的洗涤和 / 或干燥过程，可以将插层前体的溶液用作随后引入改性剂步骤的原材料。

[0043] (7) 此外或可选择地，可以将无机物、有机物或杂化物质插入到在水基或具有极性的溶剂的层状结构中。在这种意义上，被插入的化合物选自但不限于由 PVOH、EVOH 和同

族的衍生物、和 / 或生物聚合物例如肽和以化学方法或通过微生物或植物基因改良获得的天然的或合成的蛋白质，和多肽、脂类、核酸和以化学方法或通过微生物或植物基因改良获得的合成核酸聚合物，和可生物降解的聚酯如聚乳酸、聚乳酸 - 乙醇酸、聚己内酯、己二酸和它们的衍生物，和聚羟基链烷酸酯，优选聚羟基丁酸酯及其与戊酸酯的共聚物，和生物医学材料例如羟磷灰石和磷酸的有机盐，和或天然的或合成的抗氧化剂（优选多酚例如但不限于白藜芦醇或类黄酮、蔬菜提取物例如但不限于丁子香酚或迷迭香的提取物和维生素，优选生育酚、生育三烯酚或抗坏血酸 / 维生素 C）。还可以插入季铵盐，优选的是允许与食物接触（也就是它们出现在被法律授权用在塑料材料和物品的单体和其他原材料物质的名单上）的盐，例如但不限于十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇和单羧基脂肪酸 (C6-C22) 的酯以及它们的铵盐和硫酸钠、全氟辛酸和它的铵盐、N- 甲基丙烯酰基乙氧基 -N，N- 二甲基 -N- 羧甲基氯化铵的共聚物、双 (2- 羟乙基)-2- 羟丙基 -3-（十二烷基氧）甲基氯化铵、和壳聚糖和它的衍生物、银、铁、铜、镍和 / 或它们有机或无机盐，和其他具有抗菌、抗氧化或氧螯合能力的颗粒或纳米颗粒，和 / 或上述这些物质的组合。

[0044] 当插入的无机材料是基于金属例如银或银的有机和 / 或无机盐、铜、铁、钴、镍或其他具有抗菌或氧螯合性能的金属时，随后可应用物理或化学处理来改变插入的金属中心的氧化态。这些处理包括但不限于 :在高温下 (250-1200℃) 再次焙烧、紫外照射、红外照射、微波辐射、通过乙醇和 / 或 $NaBH_4$ 和 / 或其他化学还原剂的化学还原反应。在完成这些处理后，金属中心（银、铜、铁、镍、锌、钴或使用的另一金属）氧化的程度将被改变，或者是完全改变或者是部分改变，赋予该金属更强或更弱的抗菌和 / 或氧螯合性能。

[0045] 当插入的有机材料是 EVOH 或乙烯摩尔含量优选小于 48％、更优选小于 29％的同族的任何材料时，它们在水介质中或在特定的醇类溶剂和醇和水的混合物中，更优选按体积计水的比例大于 50％的水和异丙醇的混合物中达到饱和。

[0046] 有或没有增塑剂、有或没有交联剂以及有或没有乳化剂或表面活性剂或其他类型的纳米添加剂的生物聚合物，是由来自合成的和天然（植物或动物）多糖，例如纤维素及其衍生物、角叉菜胶及其衍生物、藻酸盐、右旋糖苷、阿拉伯胶，更优选壳聚糖及其天然或合成衍生物，更优选壳聚糖盐和甚至更优选壳聚糖乙酸盐、和来自植物和动物的蛋白质和来源于玉米的蛋白质（玉米蛋白）、谷蛋白衍生物、例如谷蛋白或其麦醇溶蛋白和麦谷蛋白部分、和更优选明胶、酪蛋白和大豆蛋白和它们的衍生物、以及天然的或合成的多肽，优选通过对微生物或植物进行化学方法或遗传改性而获得的弹性蛋白类型、脂类如蜂蜡、巴西棕榈蜡、虫漆和脂肪酸和单甘油酯、和 / 或上述所有物质的混合物。

[0047] 在壳聚糖的情况下，脱乙酰的程度应当优选高于 80％，以及更优选高于 87％、前体的渗透率通过使用温度、湍流均质器、超声波、压力或上述手段的结合而增加。

[0048] 在随后的步骤中，或者作为细料改性的替代手段（该细料之前已经用前面提到的前体和改性剂进行了预处理，可能已使用之前所述的方法进行洗涤和干燥或者保持在液体介质中），可加入活性或生物活性低分子量物质，其目的是将其插入并保持固定或以受控方式释放，生成具有活性或生物活性性能的复合物。该活性物质可以是乙醇或乙烯或精油（优选麝香草酚、香芹酚、芳樟醇及其混合物），或天然或者通过基因改良获得的小尺寸抗微生物肽（优选杀菌的）（优选乳酸链球菌肽、促肠活动素、乳链球菌素和溶菌酶）、或者天然的或合成的抗氧化剂（优选多酚，例如但不限于白藜芦醇或类黄酮，植物提取物，例如但

不限于丁子香酚或迷迭香的提取物和维生素，优选生育酚、生育三烯酚或抗坏血酸 / 维生素 C)、或药物、或酶、或可生物利用的钙化合物、船用照明油、益生菌、牛初乳或益生元（不可消化的纤维），或有机的和无机的金属盐（优选银、铜、铁、镍或钴）。人们期望这些元素能固定并随后以受控方式（基质控制）从纳米复合物 向产品释放并发挥它们的活性或生物活性作用，和 / 或它们可从基质中释放以及纳米粘土将控制动力学（纳米添加剂控制）。按溶液的体积算，加入的含量一般是小于 80％，优选小于 12％，更优选小于 8％。这些物质的渗透率通过但不局限于使用温度、湍流均质器、超声波、压力或上述手段的结合而增加。

[0049] (8) 以固体或液体的状态将前面步骤的产品加入到塑料或陶瓷基质中。可以替代的是，为了增强或补充纳米复合物的活性或生物活性功能，在包含活性纳米粘土的基质中还可以含有活性有机和无机金属盐（优选银、铁、钴、镍或钴）和或任何其他类型的活性或生物活性物质（但不限于前面所述的），并作为添加剂。在塑料基质的情况下，纳米粘土和上述辅助的化合物均可以使用与塑料加工相关的任何制备方法在塑料加工过程添加到基质中，例如挤出、一般用于耐热和弹性材料制备和成型的涂覆和固化过程、注射、吹制、压铸、树脂转移浇注、研光、热冲击、内部混合、超声波、共挤出、共注塑和它们的结合。

[0050] 在本发明另一优选的实施方案中，以及可选择地用作纳米粘土中的插入试剂，它们可以直接加入到聚合物中或塑料中，或者通过分散在极性或非极性溶剂中的液体形式或者通过固体，天然的或合成的抗氧化物质，例如那些之前描述的和更优选的白藜芦醇。这些抗氧化物质可以通过任何塑料加工方法进行加工以获得浓缩物或者可以通过任何用于获得塑料制品的塑料加工方法进行加工以获得球。

[0051] 根据优选的实施方案，聚合物或塑料基质（在本发明中，术语塑料和聚合物使用起来没有差别）可以是任何热塑性塑料、耐热或弹性塑料或生物质和可生物降解的材料的衍生物如蛋白质、多糖、脂类和生物聚酯或所有它们的混合物，以及可以包含任何提高电磁辐射屏蔽和耐火性能的添加剂和 / 或其他不同的、通常加入到塑料中以改善它们加工或性质的纳米添加剂。可选择地，可通过蒸发纳米添加剂和改性剂的混合物的产物而进行沉淀，并且可选择地蒸发溶液中的塑料基质，使用重力干燥法例如加热和 / 或离心和 / 或透平干燥机和 / 或雾化 ；通过冷却或通过加入沉淀剂以形成添加剂的粉末或母料或者类似地，在塑料基质中的纳米添加剂的浓缩物。

[0052] 在陶瓷基质的情况下，在陶瓷材料制备和加工的任何阶段，可以将该具有活性性能的有机和 / 或无机金属盐与其他活性或生物活性物质一同加入，尽管优选地它们粉末制备过程中于雾化之前加入。

[0053] 聚合物基质中的添加剂浓缩物可以下列方式处理 ：

[0054] a) 将它们通过研磨粉碎以生成微粒产品。

[0055] b) 通过任何塑料加工方法对它们进行处理以获得固态球。

[0056] c) 通过与塑料加工业相关的任何加工工艺对它们进行处理如挤出、注射、吹制、压塑、树脂转移模塑、研光、热冲击、内部混合、超声波、混合挤压、共注塑或它们的结合。

[0057] d) 在任何塑料基质（包括所述的生物聚合物和生物医学材料）上通过上述任何常规的塑料加工步骤将它们用作添加剂。

[0058] 最后，当纳米复合物材料用含有金属例如银或银的有机盐和 / 或无机盐、铜、钴、镍或具有抗菌粉末的其他金属、铁和 / 或它的盐增强时，可进行物理或化学处理（无论之

前是否进行过），以完全或部分地改变在塑料或陶瓷基质中插入的金属中心的氧化态，可以在成型之前也可以在成型过程中或成型之后。这些处理包括但不限于：在高温下再焙烧(250-1200℃）、紫外照射、红外照射、微波辐射、用乙醇和 / 或 NaBH4 和 / 或其他化学还原剂进行化学还原。在完成任何这些处理后，金属中心（银、铜、铁、镍、锌、钴或使用的另一金属）氧化的程度将被改变，在材料中赋予有利的抗菌和 / 或氧螯合性能。

[0059] 最后，本发明的第三个重要方面涉及纳米复合物材料的用途，以在多种应用中增强抗菌活性，在这些应用中需要通过使用塑料和陶瓷复合物材料来限制微生物的繁殖，特别是在包装材料和通常的食品和食品组分的包装（在聚合物材料的情况下）的应用中、在生物医学上、在医疗外科和药学应用中，或在防污应用中，在搪瓷釉和瓷砖的制造应用中，在个人卫生品的应用中和在涉及与公共场所如超市、厕所、站台、电梯或机场接触的应用中，在纺织品应用中，作为气体、蒸汽、溶剂和如香料和香料成分的有机产品、油、油脂和烃和混合的有机和无机产品的屏蔽剂，以及在需要可生物降解的或可堆肥的材料的应用中，用于需要抗菌、抗氧化活性的活性包装中，或其他类型需要控制低分子量物质、优选可挥发性材料的释放的活性，用于需要抗菌、抗氧化或氧螯合能力的应用中和用于无需使用增塑剂或需要使用更低含量增塑剂的生物聚合物应用中。

[0060] 这些纳米复合物材料还可用作为具有电磁辐射屏蔽和耐火性能的材料。

[0061] 上述所有特征和优点以及从本发明获得其他特征和优点都能通过下列的实施例得到更好的理解。下面所示的实施例并非是限制，其本质仅是用于说明，从而便于更好地理解本发明。

附图说明

[0062] 本发明通过下述附图进行说明，其中：

[0063] 图 1 显示了从用乙醇作为还原剂、用实施例 1 中所述的方法制备的用十六烷基三甲基溴化铵（有机抗菌剂、扩充剂和增塑剂）和硝酸银（耐热抗菌剂）改性的蒙脱土型粘土的样品以及用没有改性的同样类型的粘土样品所得到的 X 射线衍射图 (WAXS)。该图显示了抗菌系统是如何插入到粘土中的以及粘土的固有峰位移到更小的角度。

[0064] 图 2 是利用透射电镜 (TEM) 得到的图，其表明了由本发明所得的、以纳米尺寸可见的主要形貌。该图对应于用十六烷基三甲基溴化铵和硝酸银改性的、乙醇作为还原剂的、用实施例 1 所述方法制备的蒙脱土型粘土层的聚集体。可发现银纳米颗粒形成在表面上。

[0065] 图 3 显示了用紫外照射作为还原剂、用实施例 2 中所述的方法制备的用十六烷基三甲基溴化铵（有机抗菌剂、扩充剂和增塑剂）和硝酸银（耐热抗菌剂）改性的高岭土型粘土（用 DMSO 预处理）的样品以及用没有改性的同样类型的粘土（用 DMSO 预处理）样品所得到的 X 射线衍射图 (WAXS)。该图显示了抗菌系统是如何插入到粘土中的以及因此导致用 DMSO 预处理的粘土的固有峰消失。

[0066] 图 4 是利用透射电镜 (TEM) 得到的图，其表明了由本发明所得的、以纳米尺寸可见的主要和典型的形貌。该图显示了用十六烷基三甲基溴化铵和硝酸银改性的、紫外照射作为还原剂的、用实施例 2 所述方法制备的高岭土型粘土（用 DMSO 预处理）层的聚集体。

[0067] 图 5 是利用透射电镜 (TEM) 得到的、用硝酸银插入的、乙醇作为还原剂的、用实施例 3 所述方法制备的蒙脱土型粘土层的聚集体的图。

[0068] 图 6 是利用透射电镜 (TEM) 得到的、用硝酸银插入的、紫外照射作为还原剂的、用实施例 4 所述方法制备的高岭土型粘土（用 DMSO 预处理）层的聚集体的图。

[0069] 图 7 是利用透射电镜 (TEM) 得到的、用实施例 5 所述方法制备的通过铸造含有 10％用硝酸银插入的高岭土型粘土（用 DMSO 预处理）的聚乳酸纳米复合物所得的膜的图。

[0070] 图 8 显示了含有 10％用硝酸银插入的高岭土型粘土（用 DMSO 预处理）的聚乳酸纳米复合物膜相对于纯聚酯酸膜所得到的对水蒸汽的渗透性的改善。

[0071] 图 9 是从利用实施例 8 所述方法制备的、用 10％ w/w 反式白藜芦醇改性的蒙脱土型粘土样品得到的 X 射线衍射图 (WAXS)。

[0072] 图 10 是利用通过实施例 8 和 9 所述方法制备的、含有 10％抗氧化剂（反式白藜芦醇或 α－生育酚）的蒙脱土型粘土的作用在顶空对亚油酸氧化的抑制图表。

[0073] 图 11 是从利用实施例 9 所述方法制备的、用 10％ w/w α－生育酚改性的蒙脱土型粘土样品得到的 X 射线衍射图 (WAXS)。

[0074] 图 12 是从利用实施例 10 所述方法制备的、同时用 20％ w/w 十六烷基三甲基溴化铵和 5％丁子香酚改性的蒙脱土型粘土样品得到的 X 射线衍射图 (WAXS)。

[0075] 图 13 显示了在利用实施例 11 所述工艺的、含有不同含量的反式白藜芦醇的、通过沉淀法制备 EVOH 膜中对 DPPH 的％抑制率。

[0076] 图 14 显示了在利用实施例 12 所述工艺的、含有不同含量的高岭土和不同含量的白藜芦醇的 EVOH 膜中对 DPPH 的％抑制率。

[0077] 图 15 显示了根据实施例 13 所述工艺、通过 EVOH+1％抗氧化剂膜的作用在顶空对亚油酸氧化的％抑制率。

[0078] 图 16 显示了在有或没有高岭土、有 1％抗氧化剂的 EVOH 膜暴露于直接人 工光照、24℃和 40％相对湿度条件下的暴露的时间为零和 21 天时对 DPPH 自由基的抑制率百分比。

[0079] 图 17 显示了用 0.1％至 1％的白藜芦醇以粉末形式活化的 EVOH 膜具有在 18.8％和 85.4％之间的抗氧化能力（在 DPPH 颜色变化试验中）以及用 1％白藜芦醇活化的 EVOH 比含有 1％ BHT 添加剂的膜具有更高的抗氧化能力。

[0080] 图 18 显示了通过液态用 1％反式白藜芦醇活化的 LDPE 膜具有 88％抗氧化能力（在 DPPH 颜色变化试验中），明显好于没有活化的 LDPE 膜。

具体实施方式

[0081] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例中的附图，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作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。

[0082] 实施例

[0083] 实施例 1

[0084] 在用按重量计 33％的十六烷基三甲基溴化铵改性的蒙脱土型粘土中合成和插入金属银纳米颗粒，使用乙醇作为还原剂。首先，将已经用 33％的十六烷基三甲基溴化铵改性的粘土在室温下分散在乙醇中，每 100g 溶剂使用 1g 粘土，将 0.05g$AgNO_3$ 加入到分散液中。分散液在 70℃下回流 6 小时；然后倾析分散液，移除过量溶剂并将粘土在对流加热箱中在

70℃下干燥 1 小时。得到的粘土通过 X 光衍射（见图 1）和透射电镜（见图 2）进行表征。图 1 的衍射图显示改性剂（银颗粒和十六烷基三甲基溴化铵）插入到层间，固有峰在非常低的角度处发生位移（从 6.38 到 5.26）。从 TEM 图中可以发现在该情况下银纳米颗粒在 3-23nm 之间，平均尺寸为 16nm，并且可推测这些纳米颗粒位于粘土的插入层空间内，在表面和边缘处。

[0085] 在另一研究中，含有 5% $AgNO_3$ 的粘土的抗菌能力通过对沙门氏菌的抑制进 行测定。使用食物源的病原微生物沙门氏菌 CECT554，它从西班牙生物物种保存中心（巴伦西亚，西班牙）获得。研究条件设定为使用中间生长期的该细菌并且微生物的原始浓度约为 10^5CFU/mL。实验部分使用了宏稀释的改进方法，它是在 1999 年由国家临床实验室标准委员会为了测定抗菌剂的抗菌活性而建立的。根据该方法，将具有最终 5％银浓度和 33％十六烷基三甲基溴化铵浓度的 100mg 粘土置于含有 10ml 培养肉汤 Mueller Hinton 肉汤 (MHB) 的无菌管中。5 小时后，在上述条件下用 0.1ml 沙门氏菌接种该管。平行地，对两个含有无银样品的试管（一个含有同样类型的粘土但没有改性，另一个含有用 33％的十六烷基三甲基溴化铵改性的同样类型的粘土）以及另一作为对照物的没有样品的试管进行接种。样品在接种后，所有的试管在 37℃孵化 24 小时。接着，每个样品取 0.1ml 按种于胰蛋白胨大豆琼脂片 (TSA) 中。在 37℃孵化 24 小时后，计算片上活细胞的数目。除了没有样品的对照物和未改性粘土的对照物，发现在 37℃孵化 24 小时后活细胞的数目有明显的减少（见表 2）。用 33％十六烷基三甲基溴化铵改性的粘土对照物在孵化阶段后显示了活细胞数目有 3 个数量级的减少，说明了该改性剂具有一定的抗菌能力。用 5％硝酸银和 33％十六烷基三甲基溴化铵改性的粘土样品将活细胞的数目减少了超过 99.9％，表明了该粘土的抗菌能力。

[0086] 表 2

[0087]

样品	原始 CFU/mL	最终 CFU/mL
没有样品的对照物	$7.0 * 10^5$	$3.8 * 10^9$
未改性蒙脱土型粘土的对照物	$7.0 * 10^5$	$2.0* 10^9$
用 33%十六烷基三甲基溴化铵改性的蒙脱土型粘土的对照物	$7.0 * 10^5$	$1.4 * 10^2$
用 33%的十六烷基三甲基	$7.0 * 10^5$	<1

[0088]

溴化铵和5%的$AgNO_3$改性的蒙脱土型粘土		

[0089] 实施例 2

[0090] 在用二甲基亚砜 (DMSO) 预处理、用按重量计 33％的十六烷基三甲基溴化铵改性的高岭石型粘土中合成和插入金属银纳米颗粒，使用紫外照射作为还原剂。首先，高岭土型粘土用二甲基亚砜预处理以增加层间距。为此，将 60g 粘土分散在 300ml 二甲基亚砜中，在 65℃下磁力搅拌 24 小时。然后对粘土进行抽滤，用甲醇洗涤并在对流烘箱中 80℃下干燥 6 小时。

[0091] 待用二甲基亚砜预处理的粘土干燥后，将其分散在水中，每 100g 溶剂使用 1g 粘土，并加入 0.05g $AgNO_3$ 和 0.33g 十六烷基三甲基溴化铵。该分散液维持恒定剧烈磁力搅拌并进行 30W 和 235nm 波长的强紫外照射。暴露在紫外照射的时间为 24 小时。然后固体进行抽滤并在对流烘箱中 70℃下干燥 1 小时。得到的粘土通过 X 光衍射 (见图 3) 和透射电镜 (见图 4) 进行表征。在图 3(2θ ＝ 8.06) 的衍射图中用二甲基亚砜预处理且未用十六烷基三甲基溴化铵改性的高岭土固有峰信号消失，表明在十六烷基三甲基溴化铵和银颗粒同时插入后，粘土层被空间隔开，不能保持封闭在一起了。从 TEM 图中发现在该情况下银纳米颗粒为 3 至 24nm 之间，平均尺寸为 10nm. ；并且这些纳米颗粒位于粘土的表面、边缘和可推定地位于粘土层间。在另一研究中，含有 5％硝酸银的粘土的抗菌能力通过对沙门氏菌的抑制进行测定。使用食物源的病原微生物沙门氏菌 CECT554，它从西班牙生物物种保存中心 (巴伦西亚，西班牙) 获得。研究条件设定为使用中间生长期的该细菌并且微生物的原始浓度约为 10^5CFU/mL。实验部分使用了宏稀释的改进方法，它是在 1999 年由国家临床实验室标准委员会为了测定微生物试剂的抗菌活性而建立的。根据该方法，将具有最终 5％银浓度和 33％十六烷基三甲基溴化铵浓度的 100mg 粘土置于含有 10ml 培养肉汤 Mueller Hinton Broth(MHB) 的无菌试管中。5 小时后，在上述条件下用 0.1ml 的沙门氏菌接种该试管。平行地，对两个不含银的样品的试管 (一个含有用 DMSO 预处 理、没有改性、同样类型的粘土，另一个含有用 33％的十六烷基三甲基溴化铵改性、用 DMSO 预处理、同样类型的粘土) 以及另一作为空白对照物的没有样品的试管进行接种。样品在接种后，将所有的试管在 37℃孵化 24 小时。接着，每个样品取 0.1ml 种于胰蛋白胨大豆琼脂片 (TSA) 中。在 37℃孵化 24 小时后，计算片上活细胞的数目。除了没有样品的空白对照物和用 DMSO 预处理的、未改性粘土的空白对照物，发现在 37℃孵化 24 小时后，在用 DMSO 预处理的、用十六烷基三甲基溴化铵改性的粘土空白对照物中和在用 DMSO 预处理和用十六烷基三甲基溴化铵以及硝酸银改性的粘土样品中，活细胞的数目都有明显的减少 (＞ 99.9％) (见表 3)。这些结果表明插入到高岭土中的十六烷基三甲基溴化铵和硝酸银都具有较强的抗菌能力。

[0092] 表 3

[0093]

样品	原始 CFU/mL	最终 CFU/mL
没有样品的空白	$7.0 * 10^5$	$3.8 * 10^9$
用二甲基亚砜预处理的、未用十六烷基三甲基溴化铵改性的高岭土型粘土空白对照物	$7.0 * 10^5$	$3.9 * 10^9$
用二甲基亚砜预处理的、用33%十六烷基三甲基溴化铵改性的高岭土型粘土空白对照物	$7.0 * 10^5$	< 1
用二甲基亚砜预处理的、用十六烷基三甲基溴化铵和 $AgNO_3$ 改性的高岭土型粘土	$7.0 * 10^5$	< 1

[0094] 实施例 3

[0095] 在未改性的蒙脱土型粘土中合成和插入金属银纳米颗粒，使用乙醇作为还原剂。首先，在室温下把粘土分散于乙醇中，每 100g 溶剂使用 1g 粘土，并将 0.1g $AgNO_3$ 加入到分散液中。分散液在 70℃回流 6 小时；然后倾析分散液，移除多余溶液，粘土在对流烘箱中 70℃下干燥 1 小时。得到的粘土通过 X 光衍射（见图 5）进行表征。图 5 的衍射图显示在将银纳米颗粒引入粘土后固有峰信号 (6.38；2θ) 没有位移。

[0096] 在另一研究中，含有 5％硝酸银的粘土的抗菌能力通过对沙门氏菌的抑制进行测定。使用食物源的病原微生物沙门氏菌 CECT554，它从西班牙生物物种保存中心（巴伦西亚，西班牙）获得。研究条件设定为使用中间生长期的该细菌并且微生物的原始浓度约为 10^5CFU/mL。实验部分使用了宏稀释的改进方法，它是在 1999 年由国家临床实验室标准委员会为了测定微生物试剂的抗菌活性而建立的。根据该方法，将具有最终 5％银浓度的 100mg 粘土置于含有 10ml 培养肉汤 Mueller Hinton Broth(MHB) 的无菌试管中。5 小时后，在上述条件下用 0.1ml 的沙门氏菌接种该试管。平行地，一个不含银、含有样品的管和另一个没有样品的管被设定为空白对照物。样品在接种后，将所有的试管在 37℃孵化 24 小时。接着，每个样品取 0.1ml 种于胰蛋白胨大豆琼脂片 (TSA) 中。在 37℃孵化 24 小时后，计算片上活细胞的数目。除了这两个空白对照物，在 37℃孵化 24 小时后获得了活细胞数目的明显

减少（＞99.9%）（见表 4）

[0097] 表 4

[0098]

样品	原始 CFU/mL	最终 CFU/mL
没有样品的空白对照物	$7.0 * 10^5$	$3.8 * 10^9$
未改性的蒙脱土型粘土空白对照物	$7.0 * 10^5$	$2.0 * 10^9$
用 5% $AgNO_3$ 改性的蒙脱土型粘土	$7.0 * 10^5$	< 1

[0099] 实施例 4

[0100] 在用二甲基亚砜 (DMSO) 预处理的高岭土型粘土中合成和插入金属银纳米颗粒，使用紫外照射作为还原剂。首先，用二甲基亚砜预处理高岭土型粘土以增加层间距。为此，将 60g 粘土分散在 300ml 二甲基亚砜中，并在 65℃下磁力搅拌 24 小时。然后对粘土进行抽滤，用甲醇洗涤并在对流烘箱中 80℃下干燥 6 小时。

[0101] 待用二甲基亚砜预处理的粘土干燥后，在室温下将粘土分散在水中，每 100g 溶剂使用 1g 粘土，并加入 0.05g $AgNO_3$。该分散液维持恒定的剧烈磁力搅拌和进行 30W 和 235nm 波长的强紫外照射。暴露在紫外照射的时间为 24 小时。接着固体通过抽滤，在对流烘箱中 70℃下干燥 1 小时。从图 6 的 TEM 图中可以发现银纳米颗粒的平均尺寸为 15nm，它们被发现位于粘土层的表面和边缘处。在另一研究中，用 DMSO 预处理、用 5%硝酸盐改性的粘土的抗菌能力通过对沙门氏菌的抑制进行测定。使用食物源的病原微生物沙门氏菌 CECT554，它从西班牙生物物种保存中心（巴伦西亚，西班牙）获得。研究条件设定为使用中间生长期的该细菌并且微生物的原始浓度约为 10^5CFU/mL。实验部分使用了宏稀释的改进方法，它是在 1999 年由国家临床实验室标准委员会为了测定微生物试剂的抗菌活性而建立的。根据该方法，将具有最终 5%银浓度、用 DMSO 预处理的 100mg 粘土置于含有 10ml 培养肉汤 Mueller Hinton Broth(MHB) 的无菌管中。5 小时后，在上述条件下用 0.1ml 的沙门氏菌接种该试管。平行地，将一个含有同样类型、用二甲基亚砜预处理的但不含银的粘土样品的试管和另一个没有样品的试管设定为空白对照物。样品在接种后，将所有的管在 37℃孵化 24 小时。接着，每个样品取 0.1ml 种于胰蛋白胨大豆琼脂片 (TSA) 中。在 37℃孵化 24 小时后，计算片上活细胞的数目。除了这两个空白对照物，获得了活细胞数目的明显的减少（＞99.9%）（见表 5）

[0102] 表 5

[0103]

样品	原始 CFU/mL	最终 CFU/mL
没有样品的空白对照物	$7.0 * 10^5$	$3.8 * 10^9$
用二甲基亚砜预处理的、未用十六烷基三甲基溴化铵改性的高岭土型粘土空白对照物	$7.0 * 10^5$	$3.9 * 10^9$
用二甲基亚砜预处理、用 5% $AgNO_3$ 改性的高岭土型粘土	$7.0 * 10^5$	< 1

[0104]

[0105] 实施例 5

[0106] 制备含有 10%的用二甲基亚砜预处理的、用银纳米颗粒插入的高岭土型粘土的聚乳酸的膜。首先，制备按重量计 10%（聚合物的干基）的用二甲基亚砜处理的、用紫外辐射还原方法插入银纳米颗粒的粘土在氯仿中的分散液。接着，将按重量计 5%（聚乳酸）的聚合物加入到粘土在氯仿中的分散液。通过在室温下利用浇铸法蒸发溶剂获得聚乳酸 / 银纳米粘土的纳米复合物膜。这些纳米复合物通过利用透射电镜 (TEM，见图 7) 研究它们的形貌以及对它们的水蒸气屏蔽和抗菌性能进行表征。此外，利用 ASTM E96 标准在 25℃和 75% 的相对湿度下对含有按重量计 10%的具有微生物性能粘土的聚乳酸膜对水的渗透性进行了研究。将抗菌粘土加入到聚合物基质中导致渗透性降低了 26.8%，因此该复合物材料比纯的聚乳酸显示了更好的水屏蔽性能。

[0107] 为了评价 PLA 膜的抗菌能力，对于没有粘土的空白和具有抗菌粘土的样品各称取 600mg 膜并放入 10ml 的无菌培养介质中。它们在用沙门氏菌接种前在 4℃下保存了四周。考虑到该膜含有 10%的粘土以及该粘土含有 5%的硝酸银，所用硝酸银的最终浓度为 300ppm，沙门氏菌的最小杀菌浓度（在这种情况下，总体数减少到零）在 100ppm 左右。该膜比以悬浮液形式使用的抗菌量含有高于 3 倍浓度的银。在四周的存储和连续的释放后，空白对照物显示活细胞的数目有 3 个数量级的增长，然而在含有 10%的用银插入的粘土的 PLA 膜样品中，活 细胞的数目减少了 3 个数量级（见表 6）。

[0108] 表 6

[0109]

样品	原始 CFU/mL	最终 CFU/mL
没有样品的空白对照物	$2.0 * 10^5$	$4.7 * 10^8$
PLA 膜(没有粘土)的空白对照物	$2.0 * 10^5$	$6.6 * 10^8$
含 10%用二甲基亚砜预处理的、用银纳米颗粒插入的高岭土的 PLA 膜	$2.0 * 10^5$	$3.5 * 10^2$

[0110] 实施例 6

[0111] 制备含有 10%的用二甲基亚砜预处理的、用银纳米颗粒插入的高岭土型粘土的壳聚糖的膜。首先，制备 0.9%壳聚糖在 1%醋酸在 70℃下的溶液。该溶液经过滤后，在剧烈搅拌下加入按重量计 10%（聚合物的干基）的用二甲基亚砜预处理的、用银纳米颗粒插入的高岭土型粘土在水中的的分散液。将它倒入皮氏培养皿中以及将剩余的溶剂在室温下蒸发。通过浇铸法获得壳聚糖 / 银纳米粘土的纳米复合物膜。为了评价壳聚糖膜的抗菌能力，称取不同重量的膜并在用沙门氏菌接种前于 4℃下保存 12 小时。使用的重量是 25、50 和 75mg 的膜，将它们放入 10ml 试管的无菌培养介质中。该壳聚糖膜含有 10%的粘土，它含有 5%的银，因此所用硝酸银的最终浓度如下 :25mg 壳聚糖膜含有 0.125mg 硝酸银 ;50mg 膜含有 0.25mg 银 ;75mg 膜含有 0.375mg 银 ;表 7 的结果显示空白壳聚糖膜（没有粘土）具有一些抗菌活性，因为随着膜重量的增加，活细菌的数目减少了，75mg 的膜足以在所述条件下完全抑制介质中的细菌生长。含有 10%粘土的样品具有更好的抑制生长的能力，用 25mg 的膜活细胞的数目减少了 3 个数量级，用超过 50mg 的膜就可获得完全的生长抑制。

[0112] 表 7

[0113]

样品	原始 CFU/mL	最终 CFU/mL
没有样品的空白对照物	$2.0 * 10^5$	$4.7 * 10^8$
没有粘土的壳聚糖空白对照物 (25 mg)	$2.0 * 10^5$	$3.5 * 10^6$
没有粘土的壳聚糖空白对照物(50 mg)	$2.0 * 10^5$	$2.5 * 10^3$
没有粘土的壳聚糖空白对照物(75 mg)	$2.0 * 10^5$	NG
含有 10%的用二甲基亚砜预处理的、用银纳米颗粒插入的粘土的壳聚糖膜 (25 mg sample)	$2.0 * 10^5$	$1.9 * 10^2$
含有 10%的用二甲基亚砜预处理的、用银纳米颗粒插入的粘土的壳聚糖膜 (50 mg sample)	$2.0 * 10^5$	NG
含有 10%的用二甲基亚砜预处理的、用银纳米颗粒插入的粘土的壳聚糖膜 (75 mg sample)	$2.0 * 10^5$	NG

[0114]

[0115] 实施例 7

[0116] 对含有 10％的用二甲基亚砜预处理的、用银纳米颗粒插入的高岭土型粘土的 PVOH 和 EVOH 膜的抗菌能力进行评价。向 5％的 PVOH 和 EVOH 的溶液中，均匀加入 10％（按聚合物的重量计）的用二甲基亚砜预处理的以及用银纳米颗粒插入的高岭土型粘土。接着，通过溶剂蒸发（浇铸工艺）获得各个膜并且将它们于 0％的相对湿度和室温下保存在干燥器中。为了评价抗菌能力，将 100mg 的每个膜置于 10ml 无菌培养肉汤中，并在用沙门

氏菌接种前于 4℃保存 72 小时。 平行地，制备不含样品的空白试管和没有粘土的 PVOH 和 EVOH 的空白膜。此外，为了研究抗菌剂从基质中随着时间的释放，对在同样条件下制备的一组样品和空白对照物同时进行处理。表 8 的结果显示不论保存的时间如何，没有粘土的空白膜使得活细胞的数目最多增殖了 2 个数量级。含有 10％的用硝酸银插入的粘土的 EVOH 膜的样品在接种时间内，将活细胞的数目减少了 100 倍，并且在 72 小时的孵化后，减少了超过 100 倍。含有 10％银粘土的 PVOH 膜的样品在样品的接种期间将活细胞的数目减少了 4 个数量级，在 72 小时孵化后完全抑制了。这些结果显示了引入到 EVOH 和 PVOH 基质中的、用银插入的粘土的抗菌活性，在后一种聚合物中的抗菌效能更大。

[0117] 表 8

[0118]

样品	原始 CFU/mL	在 0 小时的 CFU/mL	在 72 小时的 CFU/mL
没有样品的空白	$1.6*10^6$	$3.9*10^8$	$4.5*10^8$
PVOH 空白	$1.6*10^6$	$1.3*10^8$	$2.7*10^8$
EVOH 空白	$1.6*10^6$	$3.6*10^8$	$1.9*10^8$
PVOH + 10%用二甲基亚砜预处理的、用银纳米颗粒插入的高岭土	$1.6*10^6$	$7.3*10^2$	NG
EVOH + 10%用二甲基亚砜预处理的、用银纳米颗粒插入的高岭土	$1.6*10^6$	$3.4*10^4$	$2.5*10^2$

[0119] 实施例 8

[0120] 用 10％ w/w 的反式白藜芦醇 99％对蒙脱土型粘土进行改性。首先，将 2g 的反 式白藜芦醇在 40℃使用磁力搅拌溶解在 70％ v/v 乙醇溶液中。接着，将 20g 粘土加入到反式白藜芦醇溶液中。该混合物在剧烈搅拌下于 40℃保持回流 24 小时。之后，抽滤得到粘土并在对流加热炉中 60℃干燥 6 小时。该改性粘土进行干燥并通过 X- 射线衍射进行表征（见图 9）。可观察到未改性粘土的固有峰 6.38(2θ) 位移到 5.9(2θ)。根据布拉格定律，这对应于层间距的增加了 0.09nm。接着，在亚油酸的顶空，对用 10％反式白藜芦醇改性的该粘土的抗氧化性能进行测定。为此，将 1.6mmol 的亚油酸置于 300ml 容量的宽颈玻璃烧瓶的

底部，将酸沿着底部周边分布。称取与 3.2mmol 反式白藜芦醇等量的改性粘土，将其放在广口瓶中，置于含有酸的烧瓶的底部，避免与酸接触。接着，将该烧瓶用塑料塞进行密闭。同时，准备两个其他烧瓶作为空白对照物：一个只含有脂肪酸，另一个除了脂肪酸以外还含有一瓶未改性的粘土。这三个烧瓶在 24℃、75％相对湿度、直接人工光照的受控条件下保存 48 小时。在此之后，打开这些烧瓶并加入 10ml 10％ w/w 的三氯乙酸和 7ml 20mM 的 2- 硫代巴比妥酸溶液。搅拌这些烧瓶并在 97℃孵化 30 分钟。接着，将样品离心分离，从水相中取出等分样品并且稀释 10 倍。测定 532nm 处的吸收以测定丙二醛的浓度，其为亚油酸的氧化产物。测定亚油酸相对于无粘土的空白对照物的氧化抑制百分比，可获得 68.61％的抑制率（图 10）。

[0121] 实施例 9

[0122] 用 10％ w/w 的 α - 生育酚对蒙脱土型粘土进行改性。首先，将 2g α - 生育酚在 40℃下使用磁力搅拌溶解在 70％ v/v 乙醇溶液中。接着，将 20g 粘土加入到 α - 生育酚溶液中。将该混合物在回流和剧烈搅拌下于 40℃保持 24 小时。此后，对所得粘土进行抽滤并在对流加热炉中 60℃干燥 6 小时。对改性粘土进行干燥并利用 X- 射线衍射（见图 3）进行表征。可发现 α - 生育酚插入到粘土的层间，因为固有峰的位置从 6.38(2θ) 迁移到 5.99(2θ)，对应着 0.09nm 的开口。接着，在亚油酸的顶空，对用 10％ α - 生育酚改性的粘土的抗氧化性能进行测定。为此，将 1.6mmol 亚油酸置于 300ml 容量的宽颈玻璃烧瓶的底部，将酸沿着底部周边分 布。称取与 3.2mmol α - 生育酚等量的改性粘土并置于广口瓶中，放在含有酸的烧瓶的底部，避免与酸接触。接着，烧瓶用塑料塞密闭。同时，准备两个另外的烧瓶作为空白对照物：一个仅含有脂肪酸，另一个除了脂肪酸外还含有一瓶未改性的粘土。将这三个烧瓶在 24℃、75％相对湿度、直接人工光照的控制条件下保存 48 小时。在此之后，打开烧瓶并加入 10ml 10％ w/w 的三氯乙酸和 7ml20mM 的 2- 硫代巴比妥酸溶液。对烧瓶进行搅拌并在 97℃下孵化 30 分钟。接着，离心样品，从水相中取出等量分并稀释 10 倍。测定 532nm 处的吸收以测定丙二醛的浓度，它是亚油酸的氧化产物。测定亚油酸相对于无粘土的空白对照物的氧化抑制百分比，获得 41.72％的抑制率（图 10）。

[0123] 实施例 10

[0124] 用 20％ w/w 的十六烷基三甲基溴化铵和 5％ w/w 的丁子香酚对蒙脱土型粘土同时进行改性。首先，将 4g 十六烷基三甲基溴化铵在 40℃下利用磁力搅拌溶解在 20％ v/v 的乙醇溶液中。接着加入 1g 丁子香酚和 20g 粘土。使用高速搅拌器搅拌 10 分钟以促进粘土在溶液中的分散。将该混合物在回流和剧烈搅拌下于 40℃保持 24 小时。之后，抽滤所得粘土并在对流加热炉中 60℃干燥 6 小时。干燥改性的粘土，并利用 X- 射线衍射（见图 12）进行表征。利用布拉格定律估算，固有峰从 7.07 位移到 5.66(2θ)，表明增加了 0.31nm 的层间距。间距的变化是改性剂进入粘土空间的证据。

[0125] 实施例 11

[0126] 通过沉淀法制备含有不同含量反式白藜芦醇的 EVOH32 膜（32％乙烯）。在 80℃的回流状态下用 32％的乙烯将 EVOH 溶解在 170ml50％的异丙醇溶液中。在另一容器中，将按全部干基重量计（聚合物 + 反式白藜芦醇）1％ w/w 的反式白藜芦醇在 80℃下溶解在 80ml50％的热异丙醇溶液中。当聚合物溶解后，将热抗氧化溶液加入到 EVOH 溶液中并维持磁力搅拌和加热回流 1h。该 EVOH- 抗氧化剂复合物通过将热溶液滴入冷水流中进行沉淀。

将过量的水从沉淀的复合物中除去。将其切成小片并允许在对流加热炉中60℃干燥14小时。该方法可以制备含有1%、5%和10%反式白藜芦醇的EVOH复合物，使用表9中所示的比例。接着，通过压制成膜。将试样在液压机中在220℃和2MPa压力下压制成型4分钟，从而转化为约100微米厚的薄片。样品薄片在压制机中利用水流慢慢冷却。接着，与EVOH膜接触的抗氧化效能通过DPPH(2,2-二苯基-1-苦基肼）基团的颜色变化进行测定。为此，称取每份30mg的每个膜一式两份并置于1.5ml塑料管中。向每个试管中加入1ml0.05g/L的DPPH在甲醇中的储备液。储备液在517nm处的吸收值为1.4。平行地，制备两个没有膜的空白样品，含有1ml的DPPH。将样品和空白溶液置于黑暗中在24℃下孵化24小时。接着，测定517nm处的吸收值。该结果以DPPH的%抑制率表达：DPPH的%抑制率＝（空白吸收值－样品吸收值）/空白吸收值。图13显示了含有反式白藜芦醇的膜具有平均74%的抗氧化效能。

[0127] 表9

[0128]

%抗氧化剂	EVOH(g)	抗氧化剂(g)
0	25.00	0.00
1	24.75	0.25
5	23.75	1.25
10	22.5	2.50

[0129] 实施例12

[0130] 利用液态挤出制备含有5%高岭土和不同重量的抗氧化剂的EVOH复合物。使用颗粒尺寸为10μm(d90)的EVOH32和高岭土。使用导电率为150μS/cm的水。聚合物的活化方法包括将高岭土在水中的悬浮液加入到熔融聚合物中（液态挤出）。利用热重分析中的重量损失计算所得复合物中纳米粘土的含量（按重量计约5%）。该方法可以制备含有1%、5%和10%反式白藜芦醇的EVOH复合物。接下来，使用压制成膜。通过在液压机220℃和2MPa压力下的压制成型4分钟将样品转化为约100微米厚的薄片。将样品薄片在压力机中利用水流慢慢冷 却。接着，利用DPPH(2,2-二苯基-1-苦基肼）基团的颜色变化法测定与EVOH膜接触的抗氧化效能。为此，称取每份30mg的每个膜一式两份并置于1.5ml的塑料管中。向每个管中加入1ml 0.05g/L的DPPH在甲醇中的储备液。储备液在517nm处的吸收值为1.4。平行地，制备没有膜的含有1mlDPPH的两个空白样品。将样品和空白物置于黑暗中在24℃孵化24小时。接着，测定517nm处的吸收值。该结果以DPPH的%抑制率表示：DPPH的%抑制率＝（空白吸收值－样品吸收值）/空白吸收值。图14显示含有5%高岭土和1%-10%反式白藜芦醇的EVOH膜具有显著的抗氧化效能，因为获得了最少85%的DPPH抑制率（平均83%）。与抗氧化能力相关的抑制能力在3个测试浓度下均存在。含有5%高岭土的EVOH膜相对于不含粘土的膜具有约10%额外的抑制能力（图14)。

[0131] 实施例13

[0132] 制备含有1%反式白藜芦醇或1% α-生育酚的EVOH复合物。为了用抗氧化剂直接活化聚合物使用熔体混合法制备EVOH32复合物。将塑性变形记录仪的三个区域预热到220℃并保持剪切速率为5rpm，将总共16g材料引入到混合室中，交替加入聚合物和抗氧化剂。接着，将剪切速率增加到100rpm并且混合持续3分钟。此后，回收热材料。接着，一旦材料冷却下来，将其压制成膜。通过在液压机中220℃和2MPa压力下的压制成型4分钟将

样品转化为约 100 微米厚的薄片。样品薄片在压力机中利用水流慢慢冷却。接下来，在亚油酸顶空，对 EVOH+1％反式白藜芦醇或 1％ α－生育酚的复合物膜的抗氧化效能进行测定。为此，将 1.6mmol 的亚油酸置于 300ml 容量的宽颈玻璃烧瓶的底部，将酸沿底部周边分布。按重量计约 1.2g 膜悬浮在烧瓶的上端。接着，用塑料塞将烧瓶密闭。同时，制备二个其他烧瓶作为空白对照：一个仅含有脂肪酸和另一个除了脂肪酸外还含有纯的 EVOH 膜。每个样品准备一式两份。在 24℃、75％相对湿度和直接人工光照的受控条件下将烧瓶保存 10 天。之后，打开烧瓶加入 10ml10％ w/w 的三氯乙酸和 7ml20mM 的 2-硫代巴比妥酸溶液。搅拌这些烧瓶以帮助混合并在 97℃孵化 30 分钟。接着，样品进行离心，从水相中取出等分样品并且稀释 10 倍。测定 532nm 处的吸收值以测定丙二醛的浓度，其为亚油酸的氧化产物。对亚油酸相对于无膜空白对照物的氧化抑制百分比进行评价。图 15 显示在所述条件下暴露 10 天后，当将其向含有 1％白藜芦醇的 EVOH 膜暴露时，与无膜的样品相比，亚油酸的氧化被抑制了 10.98％。含有 1％ α－生育酚的膜抑制亚油酸的氧化达 4.71％。这表明了膜中含有的白藜芦醇从顶空捕获了自由基，表明活化膜（主要是含有反式白藜芦醇的膜）具有活性性能。没有活化剂、只含有 EVOH 的膜样品相对于没有膜的样品退化了 25％。

[0133] 实施例 14

[0134] 对利用沉淀法制备的、有或没有高岭土、含有反式白藜芦醇的 EVOH32 复合物的膜随着时间的抗氧化能力进行试验。

[0135] 用 32％的乙烯将在 80℃回流条件下将 EVOH 溶解在 170ml 含有 50％异丙醇的溶液中。在另一容器中，将按总干基重量计（聚合物＋反式白藜芦醇）1％ w/w 的反式白藜芦醇在 80℃溶解在 80ml50％的热异丙醇溶液中。当聚合物溶解后，将热氧化剂溶液加入到 EVOH 溶液中并维持磁力搅拌和加热回流 1 小时。将该 EVOH-反式白藜芦醇复合物通过将热溶液滴入冷水流中而沉淀。将过量的水从沉淀的复合物中除去，将它切成小片并且在对流加热炉中 60℃干燥 14 小时。为了制备含有 5％高岭土和 1％反式白藜芦醇的 EVOH 复合物，用 32％的乙烯在 80℃回流条件下将 EVOH 溶解于 170ml50％异丙醇溶液中。在另一容器中，将按总干基重量计（聚合物＋反式白藜芦醇）的 1％ w/w 反式白藜芦醇溶解于高岭土在 50％ v/v 异丙醇的分散液中。一旦聚合物溶解，将含有抗氧化剂的热分散液加入到 EVOH 溶液中并保持磁力搅拌和加热回流 1 小时。用类似的、已经陈述过的方式进行沉淀。接着，压制制备 EVOH 纳米复合物膜。通过在液压机中 220℃和 2MPa 压力下压制成型 4 分钟将样品转变为约 100 微米厚的薄片。将样品的薄片在压力机中利用水流慢慢冷却。接着，利用 DPPH(2,2-二苯基-1-苦基肼）基团的颜色变化测定与 EVOH 膜接触的抗氧化效能。为此，称取每份 30mg 的每个膜一式两份并置于 1.5ml 塑料管中。向每个管中加入 1ml 0.05g/L DPPH 在甲醇中的储备液。该储备液在 517nm 处的吸收值为 1.4。平行地，制备不含膜、含有 1mlDPPH 的两个空白样品。将样品和空白物置于黑暗中 24℃下孵化 24 小时。接着测定 517nm 处的吸收值。该结果以 DPPH 的％抑制率表示：DPPH 的％抑制率＝（空白吸收值－样品吸收值）/空白吸收值。图 16 显示了暴露在测试条件的时间为零和 21 天的 DPPH 自由基抑制率百分比。表 10 显示在暴露于测试条件 21 天后，膜抗氧化能力损失了 7.7％（最大值）。含有高岭土的纳米复合物膜相对于不含高岭土的膜显示了更少的抗氧化能力的损失。这表明粘土稳定了引入聚合物基质中的抗氧化剂，这意味着在纳米复合物中使用粘土具有额外的好处。

[0136] 表 10

[0137]

EVOH 膜 (铸造)	% 抗氧化性能的损失(21 天, 人工光照, 24 °C, 40% RH)
EVOH + 1% 白藜芦醇	7.70
EVOH + 5% 高岭土 + 1% 白藜芦醇	4.01

[0138] 实施例 15

[0139] 利用挤出法制备含有 0.1% -1%白藜芦醇的 EVOH 复合物,通过粉末中的活化。

[0140] 将EVOH32(含有 32 摩尔乙烯)用作基底聚合物,聚合物的活化方法是以粉末形式将之前干燥的抗氧化剂(97%白藜芦醇)加入到熔融聚合物中。加工条件列于表 11 中。相似地,将EVOH32 挤出,用 1%的丁基羟基甲苯(BHT)进行活化以制备含有商业抗氧化剂的空白对照材料。接下来,使用热板压制成膜。通过在液压机中 220℃和 2MPa 压力下压制成型 4 分钟将样品转变为约 100 微米厚的薄片。将样品的薄片用水冷却至室温。接下来,利用 DPPH(2,2- 二苯基 -1- 苦基肼)基团的颜色变化法测定与所得 EVOH 膜接触的抗氧化效能。为此,称取每份 30mg 的每个膜一式三份并置于 1.5ml 塑料管中。向每个管中加入 1ml0.05g/LDPPH 在甲醇中的储备液。储备液在 517nm 处的吸收值为约 1.2。平 行地,制备三个没有膜的、含有 1mlDPPH 的空白样品。将样品和空白物置于黑暗中在 24℃孵化 24 小时。接着,测定 517nm 处的吸收值。该结果以 DPPH 的%抑制率表示 :DPPH 的%抑制率=(空白吸收值 - 样品吸收值)/ 空白吸收值。图 12 显示了在每种情况下和各种不同方法下的吸收值。图 17 显示了用 0.1% -1%的白藜芦醇以粉末活化的 EVOH 膜具有 18.8% -85.4%的抗氧化能力(在 DPPH 颜色变化试验中)并且用 1%白藜芦醇活化的 EVOH 相对于含有 1% BHT 添加剂的膜具有更高的抗氧化能力。

[0141] 表 11

[0142]

温度(℃)	220.0
转速(rpm)	290.0
生产速率(kg/h)	9.1

[0143] 表 12

[0144]

	吸收值 1	吸收值 2	吸收值 3	平均吸收值	偏移.	平均抑制率 (%)
EVOH	1.197	1.243	1.151	1.197	0.046	4.189
EVOH+0.1% 反式白藜芦醇	1.014	0.95	1.017	0.994	0.038	18.837
EVOH+0.5% 反式白藜芦醇	0.675	0.618	0.614	0.636	0.034	45.971
EVOH+1% 反式白藜芦醇	0.182	0.187	0.18	0.183	0.004	85.432
EVOH + 1% BTH	0.246	0.303	0.3	0.283	0.032	80.309
空白对照物	1.216	1.266	1.266	1.249	0.029	2.668

[0145] 实施例 16

[0146] 利用挤出制备含有 1%反式白藜芦醇的 LDPE 复合物，通过在液态中的活化。使用低密度聚乙烯 (LDPE) 以及 97%的白藜芦醇。聚合物的活化方法包括将反式白藜芦醇在异丙醇中的过饱和溶液加入到熔融聚合物中。挤出条件列于表 13 中．该过程可以制备含有 1%反式白藜芦醇的 LDPE 复合物。接着，热板压制成膜。通过在液压机中 220℃和 2MPa 压力下压制成型 4 分钟将样品转变为约 100 微米厚的薄片。将样品的薄片通过水流慢慢冷却至室温。接下来，使用 DPPH(2,2- 二苯基 -1- 苦基肼）基团的颜色变化法测定与所得 LDPE 膜接触的抗氧化效能。为此，称取每份 30mg 的每个膜一式三份并置于 1.5ml 的塑料管中。向每个管中加入 1ml0.05g/LDPPH 在甲醇中的储备液。储备液在 517nm 处的吸收值为约 1.2。平行地，制备三个不含膜的、含有 1mlDPPH 的空白样品。将样品和空白样品置于黑暗中在 24℃孵化 24 小时。接着，测定 517nm 处的吸收值。该结果以 DPPH 的%抑制率表示：DPPH 的%抑制率＝（空白吸收值 - 样品吸收值）/ 空白吸收值。图 14 显示了在每种情况下和各种不同方法下的吸收值。

[0147] 图 18 显示了用 1%的白藜芦醇通过液体形式活化的 LDPE 膜具有 88%的抗氧化能力（在 DPPH 颜色变化试验中），明显好于没有活化的 LDPE 膜。

[0148] 表 13

[0149]

温度 (℃)	220.0
转速 (rpm)	300.0
生产速率 (kg/h)	10.0

[0150] 表 14

[0151]

	吸收值1	吸收估算2	吸收估算3	平均吸收估算	偏移	平均抑制率(%)
LDPE	1.111	1.15	1.111	1.124	0.023	11.073
LDPE+1% 反式白藜芦醇	0.149	0.14	0.165	0.151	0.013	88.074
空白对照物	1.117	1.115	1.116	1.116	0.001	10.592

[0152]

[0153] 实施例 17

[0154] 利用挤出法通过粉末活化制备含有 5%用 40%十六烷基三甲基溴化铵和 5%的硫酸亚铁 (II) 铵改性的蒙脱土的 LDPE 复合物。首先，将硫酸亚铁 (II) 铵在氮气鼓泡下溶于乙醇。接着，利用磁力搅拌将用 40%十六烷基三甲基溴化铵改性的粘土分散于 Fe(II) 溶液中，维持氮气鼓泡。所用 Fe(II) 盐的比例按未改性粘土的重量计为 5%，每 100ml 溶剂使用 20g 粘土。将分散于金属溶液中的粘土在惰性气氛中于 70℃回流 6 小时。接着，倾析分散液，除去过量的溶剂，将粘土在真空箱中 70℃下干燥 1 小时。粘土在真空和黑暗中保存。

[0155] 为了制备膜，使用低密度的聚乙烯 (LDPE) 作为本体聚合物，聚合物的活化方法包括将用 40%十六烷基三甲基溴化铵 (C16) 和 5%之前干燥好的硫酸亚铁 (II) 铵改性的粘土加入到熔融聚合物中。加工条件列于表 15 中。不含添加剂的 LDPE 用与文献相同的条件进行挤出。

[0156] 接下来，使用压制成膜。通过在液压机中 220℃和 2MPa 压力下压制成型 4 分钟将样品转变为约 100 微米厚的薄片。将样品薄片在压力机中用水流慢慢冷却。

[0157] 接着，测定 LDPE 膜的氧螯合能力。为此，在大气压条件下将 4cm×2cm 膜片置于 20ml 含有空气的瓶中，瓶中包含一只含水的、在顶端产生活性的瓶。LDPE+5%用 C 16 和硫酸亚铁 (II) 铵改性的粘土的膜和不含添加剂的 LDPE 膜一式三份进行测试。同样也有三个不含膜的空白对照物。使用血氧计测定氧含量。首先，瓶中的氧含量为 20.9% (表 16)。2 天后，在空白对照中以及在没有添加剂只含有 LDPE 膜的瓶中，氧的百分比保持在同样的原始值。在含有用 C16 盐和铁纳米颗粒改性的粘土的瓶中，氧含量减少到 20.1% (氧含量减少了 3.8%)。该结果表明当将含有铁纳米颗粒的粘土引入到聚烯烃纤维基质中后通过湿气的作用显示其是活性的。

[0158] 表 15

[0159]

温度 (℃)	220.0
转速 (rpm)	300.0
生产速率 (kg/h)	10.0

[0160] 表 16

[0161]

	% 氧
无膜的空白对照物	20.9
LDPE 膜	20.9
LDPE 膜 +5% 用 40%C16 盐和铁纳米颗粒改性的粘土	20.1

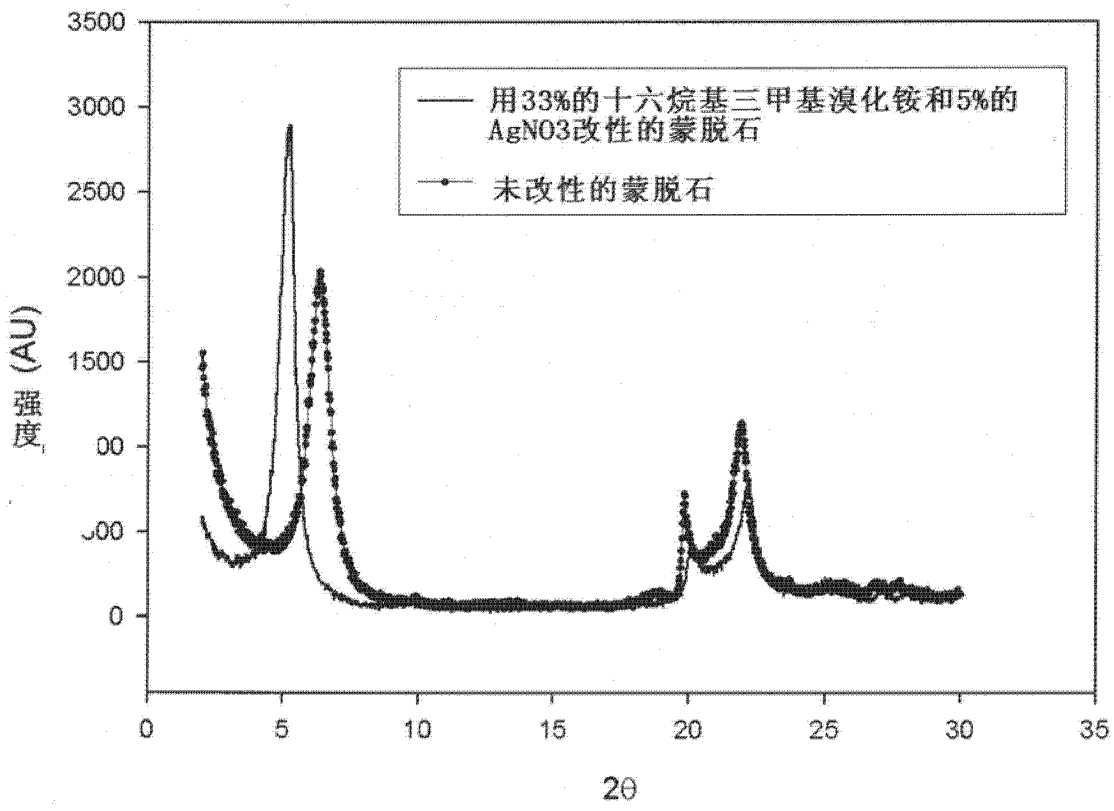

3500
3000
2500
2000
1500
00
00
0
强度 (AU)
0
5
10
15
20
25
30
35
2θ
用33%的十六烷基三甲基溴化铵和5%的AgNO3改性的蒙脱石
未改性的蒙脱石

图 1

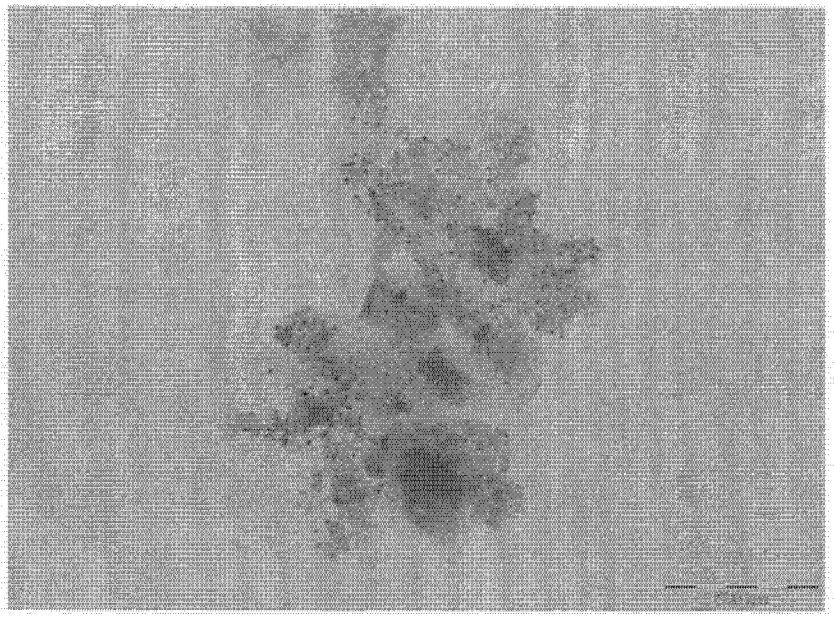


图 2

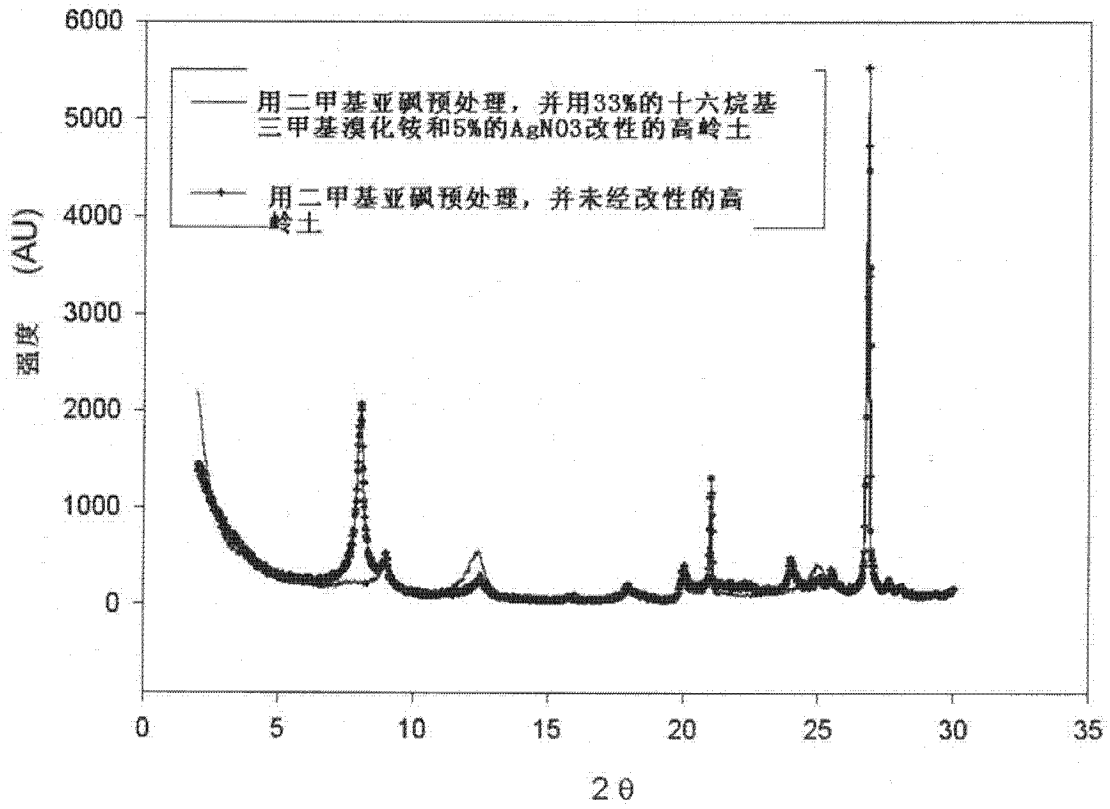

6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
强度 (AU)
用二甲基亚砜预处理，并用33%的十六烷基三甲基溴化铵和5%的AgNO3改性的高岭土
用二甲基亚砜预处理，并未经改性的高岭土
0
5
10
15
20
25
30
35
2θ

图 3

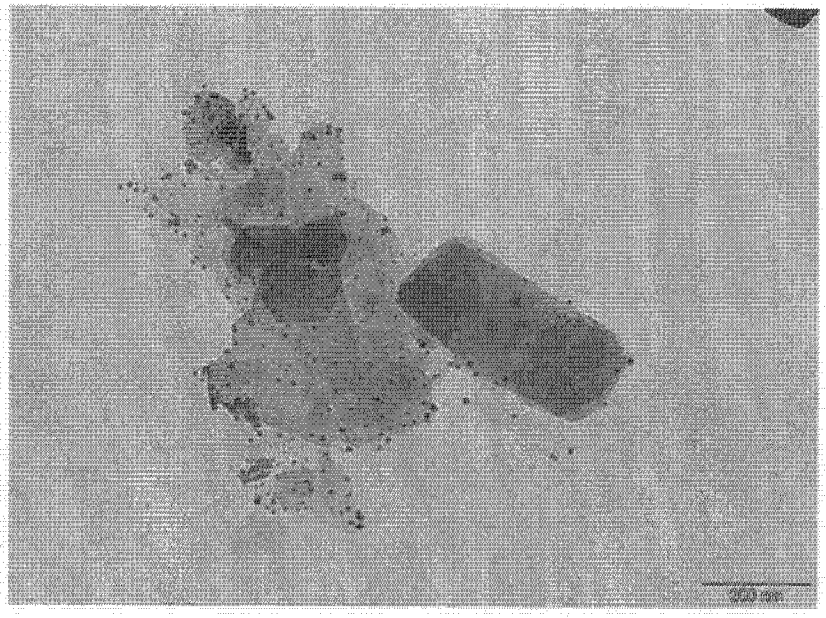


图 4

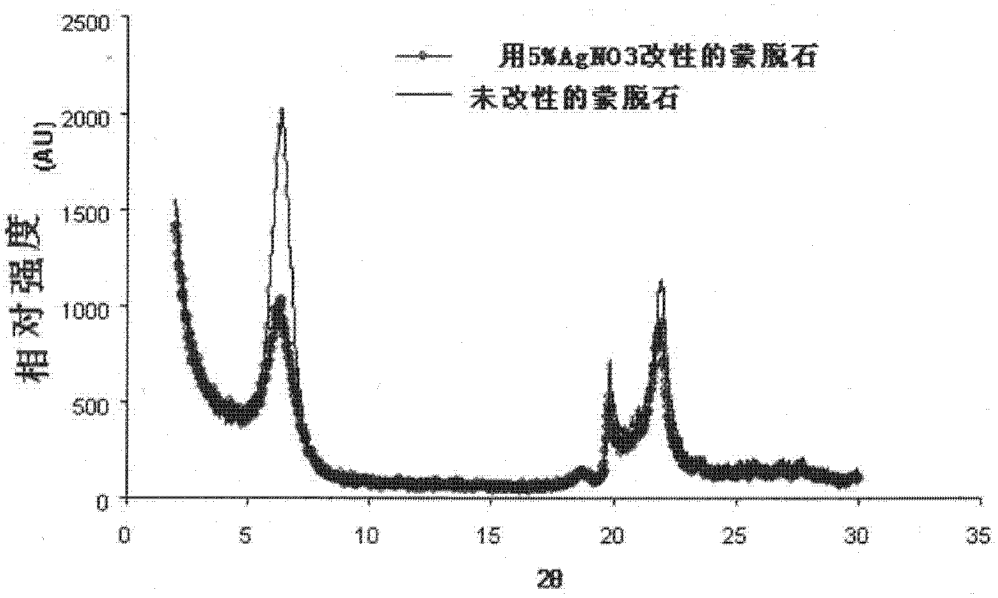

用5%AgNO3改性的蒙脱石
未改性的蒙脱石
相对强度 (AU)
2500
2000
1500
1000
500
0
0
5
10
15
20
25
30
35
2θ

图 5



图 6

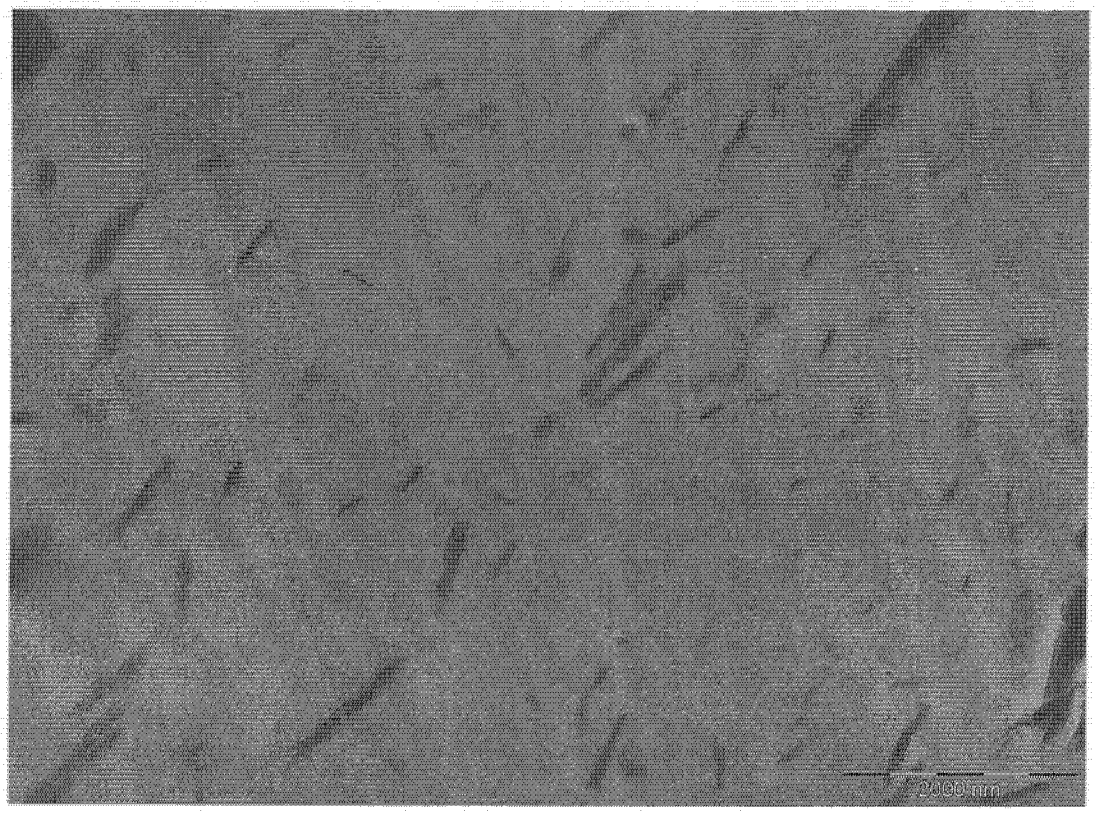

2000 nm

图 7

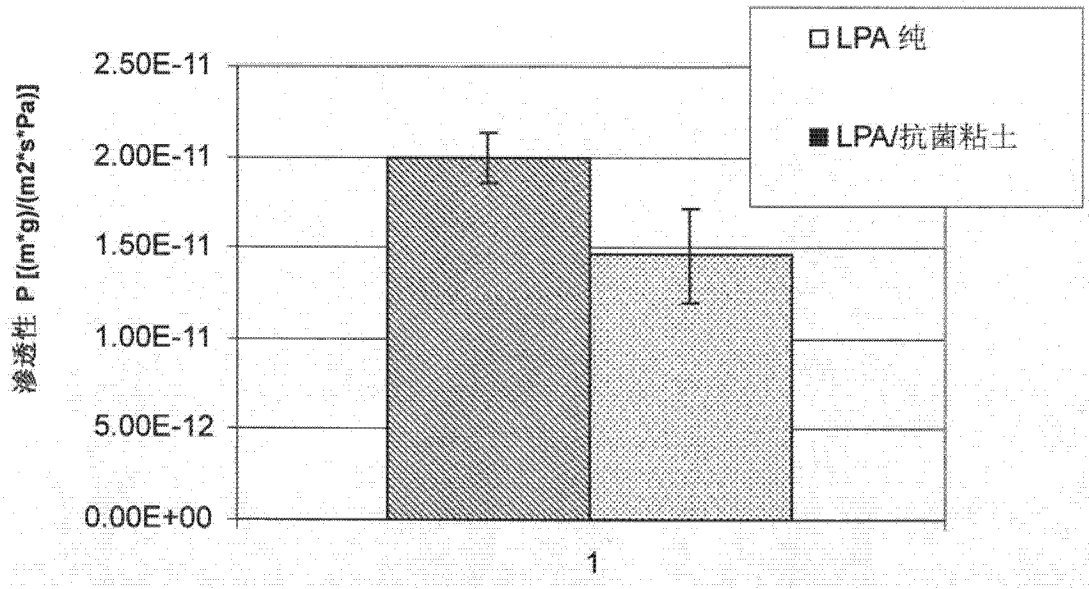

LPA 纯
LPA/抗菌粘土
2.50E-11
2.00E-11
1.50E-11
1.00E-11
5.00E-12
0.00E+00
渗透性 P [(m*g)/(m2*s*Pa)]
1

图 8

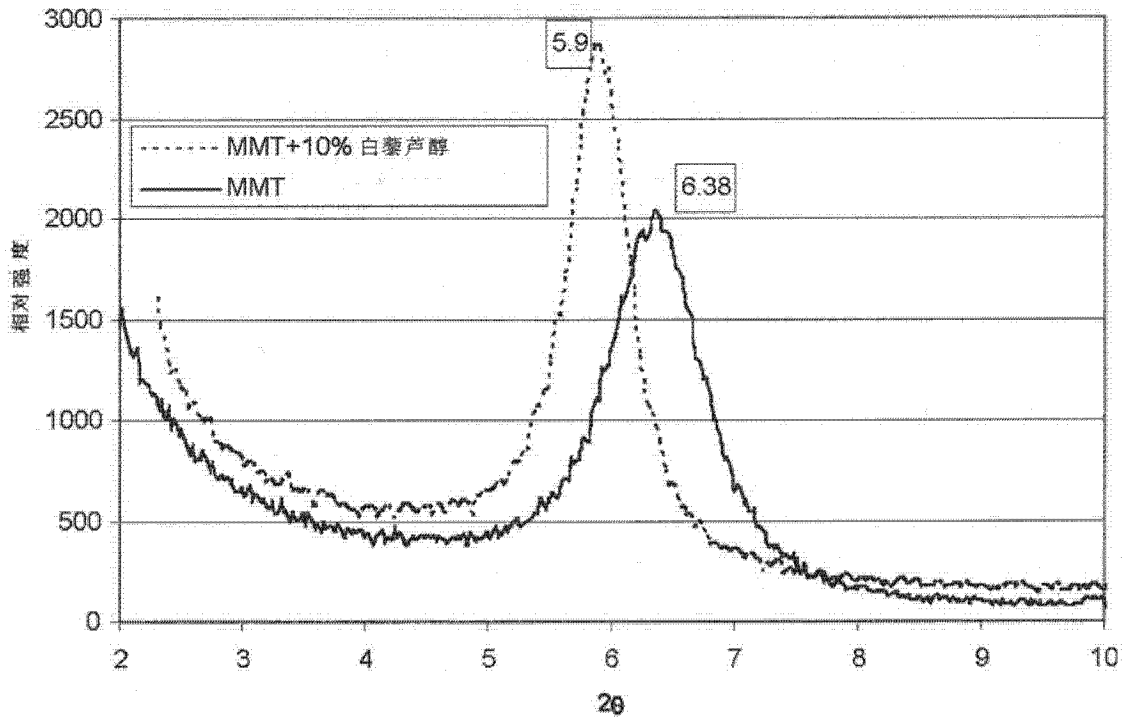

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
相对强度
5.9
6.38
MMT+10% 白藜芦醇
MMT
2
3
4
5
6
7
8
9
10
2θ

图 9

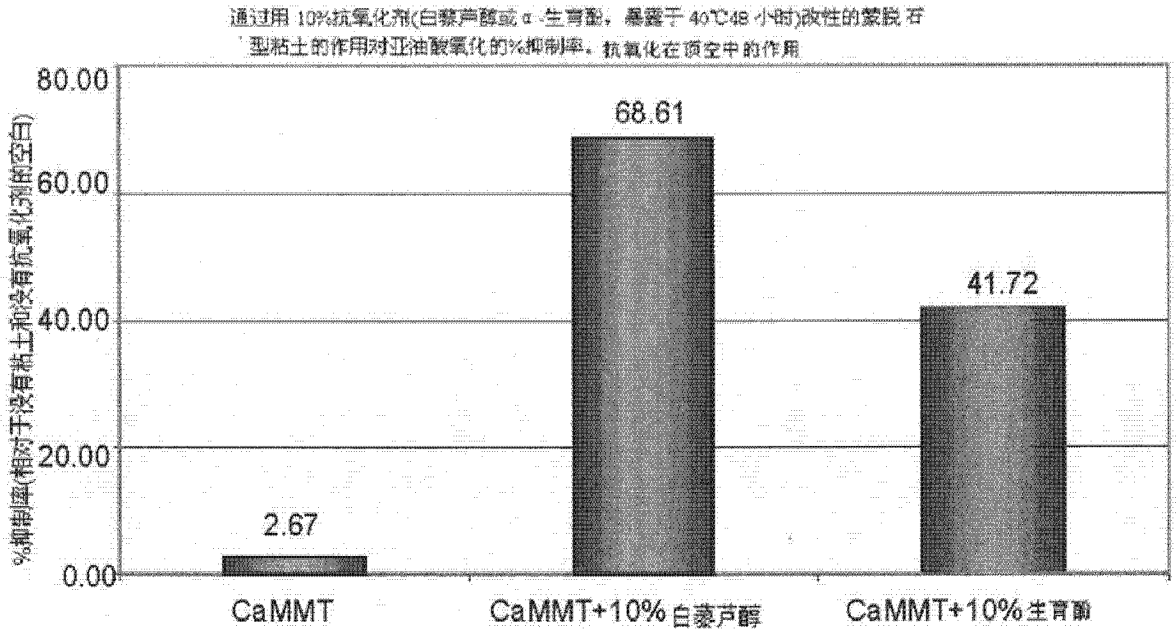

通过用 10%抗氧化剂(白藜芦醇或 α-生育酚，暴露于 40℃48 小时)改性的蒙脱石
型粘土的作用对亚油酸氧化的%抑制率。抗氧化在顶空中的作用
%抑制率(相对于没有粘土和没有抗氧化剂的空白)
80.00
60.00
40.00
20.00
0.00
2.67
68.61
41.72
CaMMT
CaMMT+10%白藜芦醇
CaMMT+10%生育酚

图 10

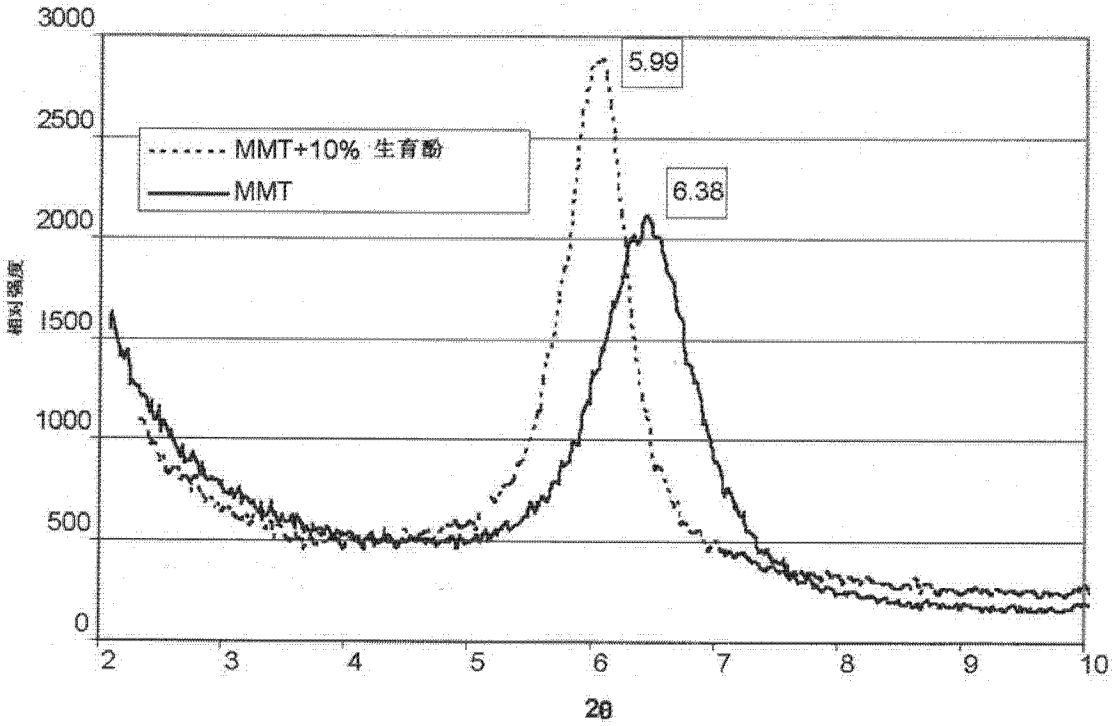

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
相对强度
MMT+10% 生育酚
MMT
5.99
6.38
2
3
4
5
6
7
8
9
10
2θ

图 11

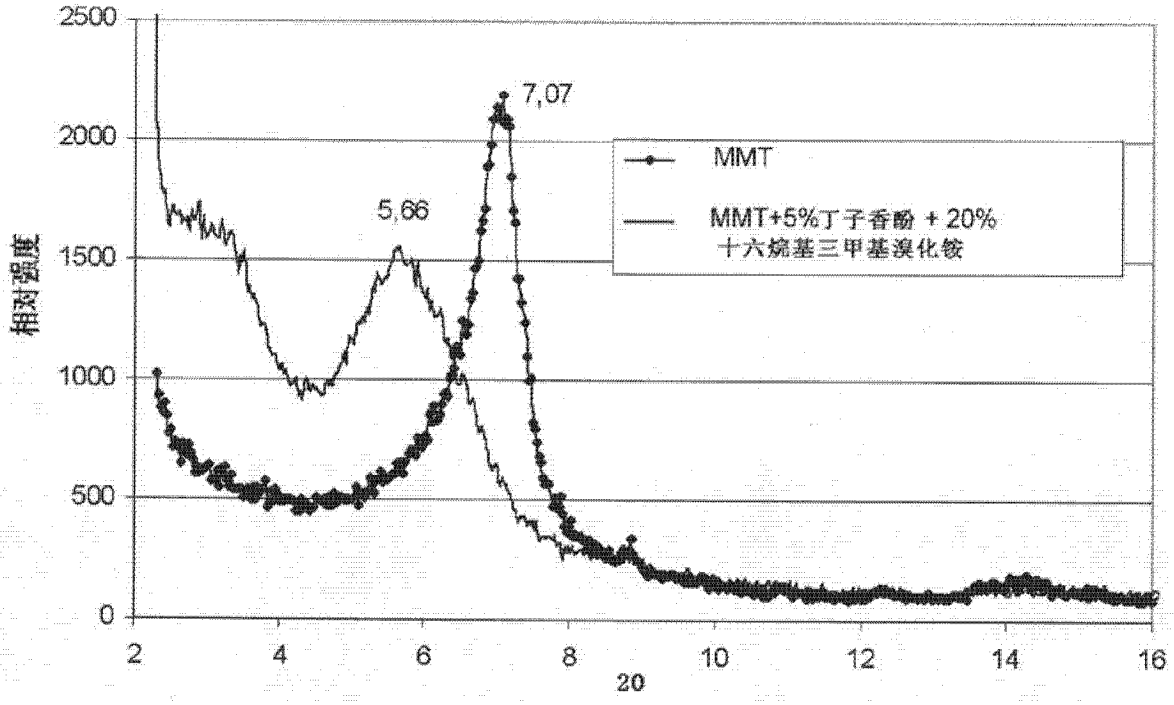

2500
2000
1500
1000
500
0
相对强度
7,07
5,66
MMT
MMT+5%丁子香酚 + 20%
十六烷基三甲基溴化铵
2
4
6
8
10
12
14
16
2θ

图 12

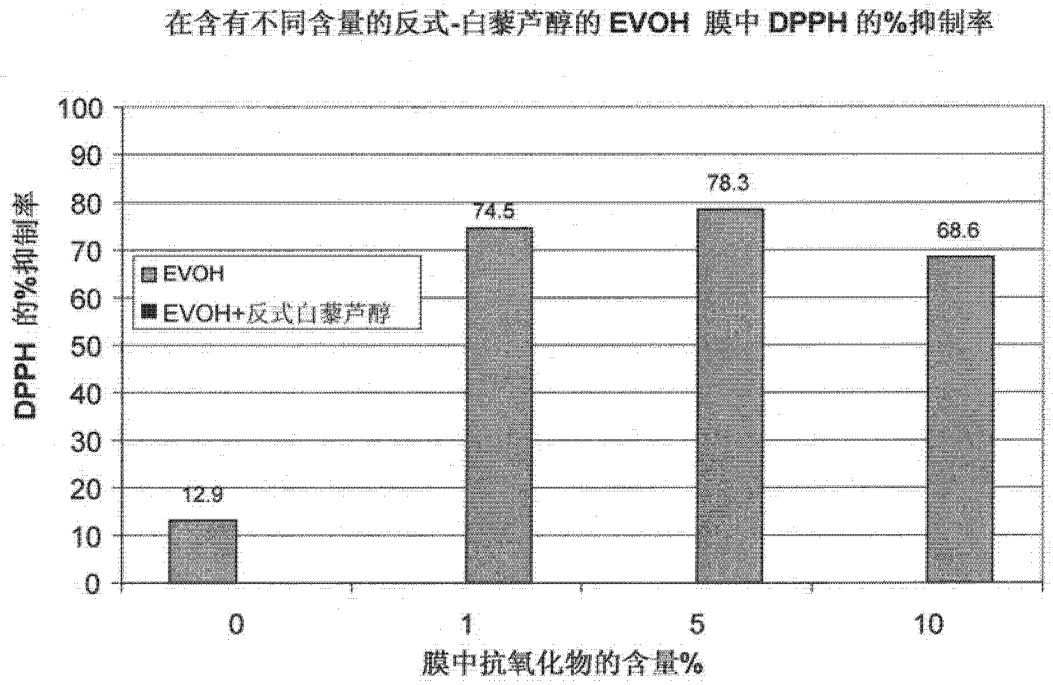

在含有不同含量的反式-白藜芦醇的 EVOH 膜中 DPPH 的%抑制率
DPPH 的%抑制率
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
EVOH
EVOH+反式白藜芦醇
12.9
74.5
78.3
68.6
0
1
5
10
膜中抗氧化物的含量%

图 13

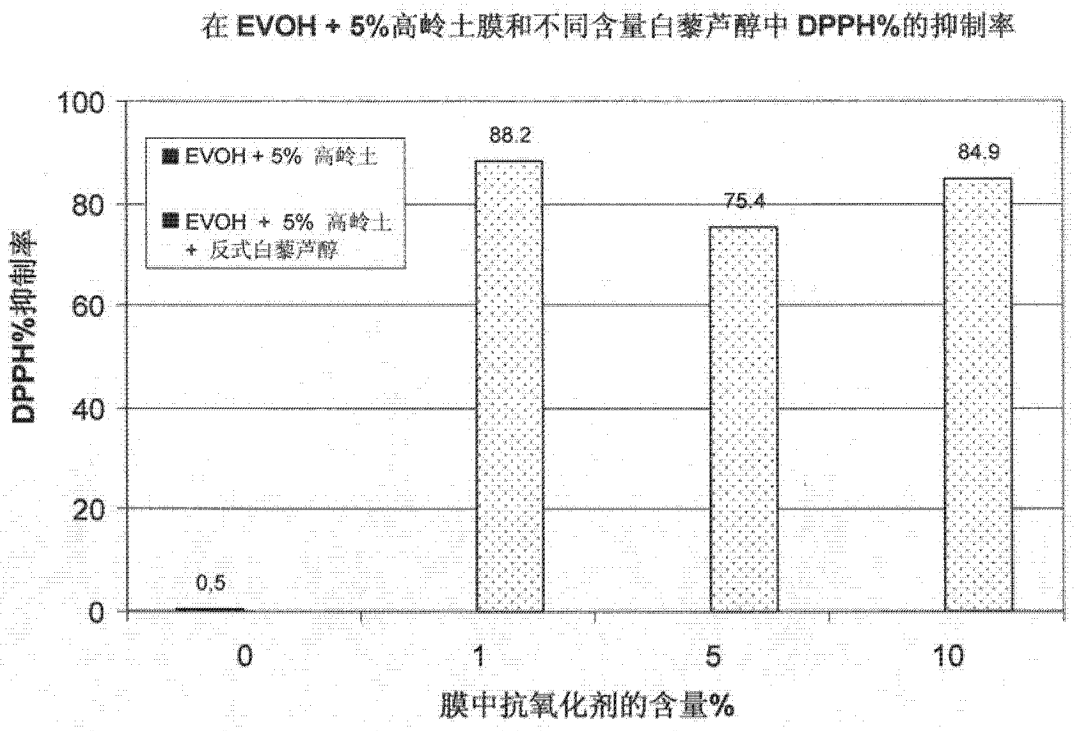

在 EVOH + 5%高岭土膜和不同含量白藜芦醇中 DPPH%的抑制率
DPPH%抑制率
100
80
60
40
20
0
EVOH + 5% 高岭土
EVOH + 5% 高岭土 + 反式白藜芦醇
0,5
88.2
75.4
84.9
0
1
5
10
膜中抗氧化剂的含量%

图 14

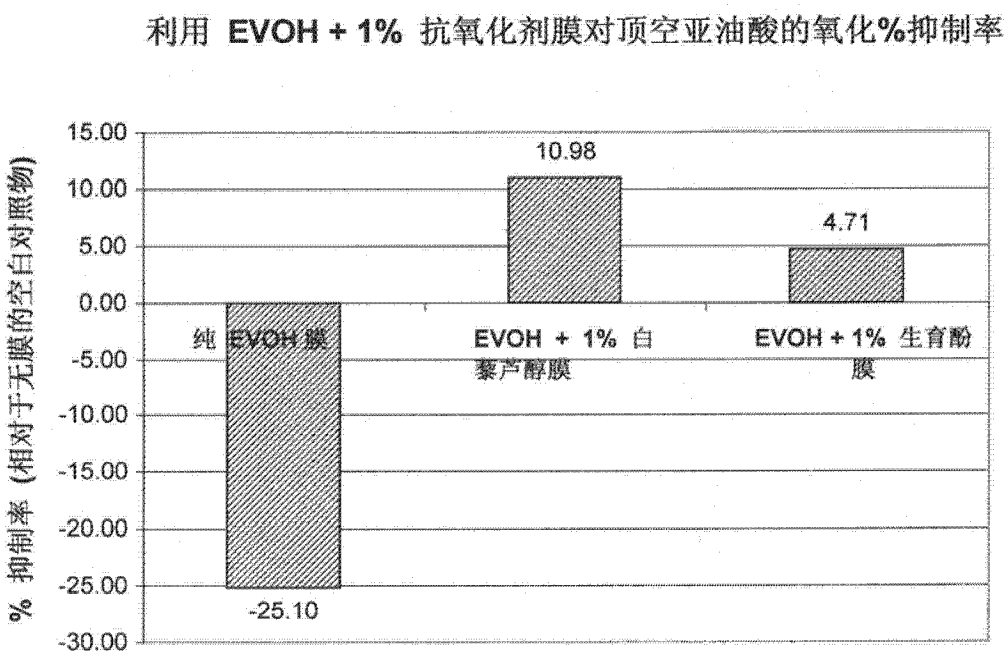

利用 EVOH + 1% 抗氧化剂膜对顶空亚油酸的氧化%抑制率
% 抑制率 (相对于无膜的空白对照物)
15.00
10.00
5.00
0.00
-5.00
-10.00
-15.00
-20.00
-25.00
-30.00
10.98
4.71
-25.10
纯 EVOH 膜
EVOH + 1% 白藜芦醇膜
EVOH + 1% 生育酚膜

图 15

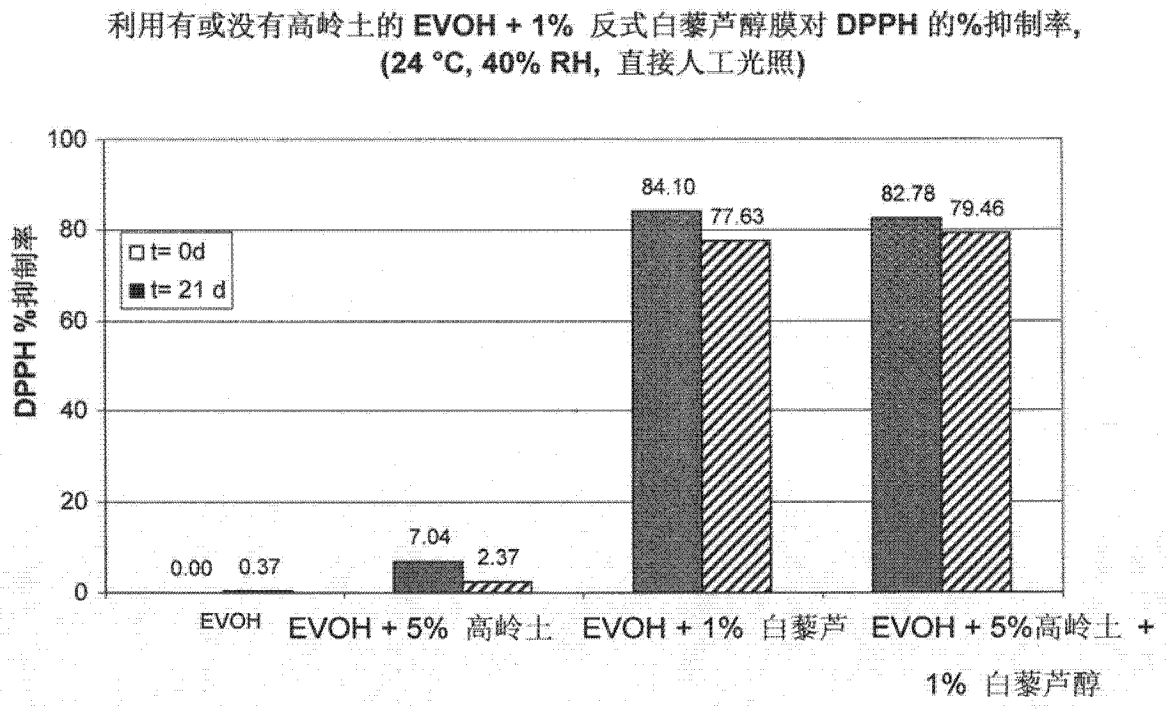

利用有或没有高岭土的 EVOH + 1% 反式白藜芦醇膜对 DPPH 的%抑制率,
(24 °C, 40% RH, 直接人工光照)
DPPH %抑制率
100
80
60
40
20
0
□ t= 0d
■ t= 21 d
0.00
0.37
7.04
2.37
84.10
77.63
82.78
79.46
EVOH
EVOH + 5% 高岭土
EVOH + 1% 白藜芦
EVOH + 5%高岭土 + 1% 白藜芦醇

图 16

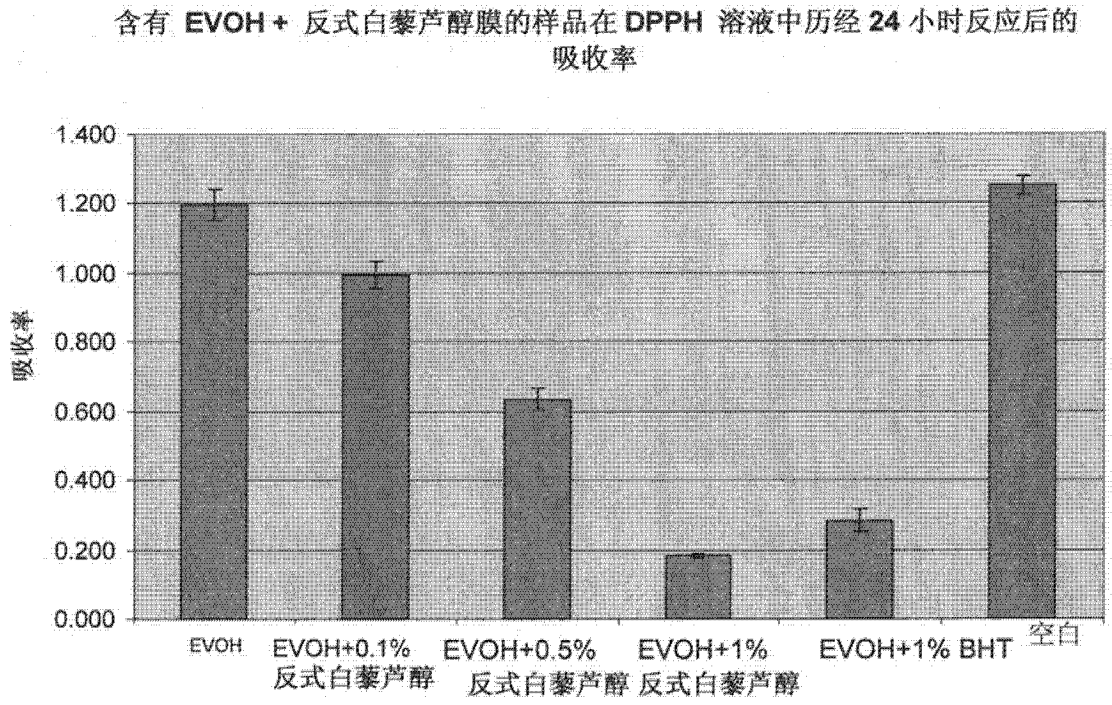

含有 EVOH + 反式白藜芦醇膜的样品在 DPPH 溶液中历经 24 小时反应后的吸收率
吸收率
1.400
1.200
1.000
0.800
0.600
0.400
0.200
0.000
EVOH
EVOH+0.1% 反式白藜芦醇
EVOH+0.5% 反式白藜芦醇
EVOH+1% 反式白藜芦醇
EVOH+1% BHT
空白

图 17

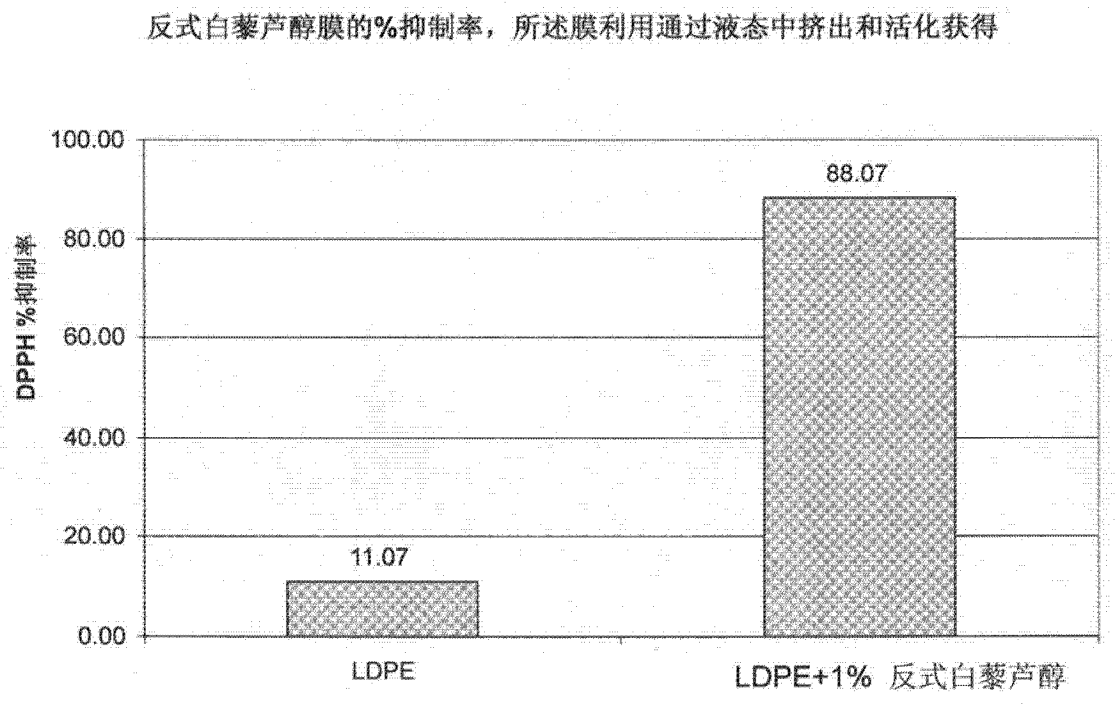

反式白藜芦醇膜的%抑制率，所述膜利用通过液态中挤出和活化获得
DPPH %抑制率
100.00
80.00
60.00
40.00
20.00
0.00
11.07
88.07
LDPE
LDPE+1% 反式白藜芦醇

图 18