



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103602019 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201310571097. 7

(22) 申请日 2013. 11. 15

(71) 申请人 李泽国

地址 100025 北京市朝阳区黄渠东路 2 号院
(苹果派小区) 8 号楼 1 单元 602

(72) 发明人 李泽国 姜虹娟

(51) Int. Cl.

C08L 33/12 (2006. 01)

C08L 67/02 (2006. 01)

C08L 69/00 (2006. 01)

C08L 77/00 (2006. 01)

C08L 81/06 (2006. 01)

C08K 13/02 (2006. 01)

C08K 3/08 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

C08J 3/22 (2006. 01)

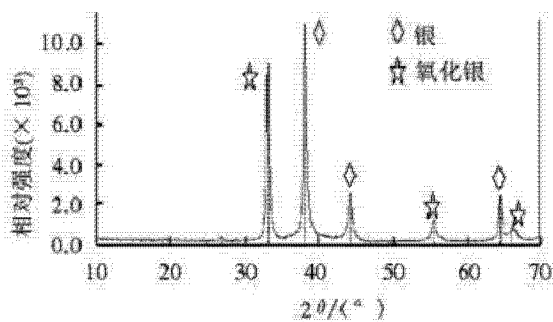
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种新型大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种新型大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法。该方法利用了塑料本身超高温(260-350℃)加工工艺,通过银盐及氧化物化学热解原理,在高长径比的反应型或脱挥型双螺杆挤出机上完成含银无机纳米抗菌母粒的制备。本发明制备的含银抗菌母粒抗菌性能优异,透明和安全性能突出,生产成本低,适于大规模工业化生产,可广泛应用到食品和医疗领域,如制成高透明抗菌婴儿奶瓶、保鲜盒、医疗外科手术盘等。



1. 一种大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,其特征在于该方法的步骤如下:将 0.1-2.0 重量份高温易分解的银盐及氧化物超细粉末、93-100 重量份载体树脂、1-5 重量份复合分散剂、0.5-1.0 重量份稳定剂一起加入高速混合机中,充分混炼均匀,然后放入双螺杆挤出机中高温熔融挤出造粒,即得所述含银无机抗菌母粒。

2. 根据权利要求 1 所述的大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,其特征在于所述抗菌母粒的含银成分是纳米银(Ag)和纳米氧化银(Ag₂O)的颗粒混合物,所述抗菌母粒中的银量是 800-2000ppm,所述抗菌母粒中的银粒子粒径是 10-100nm。

3. 根据权利要求 1 所述的大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,其特征在于所述高透明塑料是 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PC(聚碳酸酯)、PA(聚酰胺)、PPSU(聚亚苯基砜)或 PES(聚醚砜)。

4. 根据权利要求 1 所述的大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,其特征在于所述高温易分解的银盐及氧化物是三氧化二银(Ag₂O₃)、氧化高银(AgO)、碳酸银、乙酸银、柠檬酸银、酒石酸银、乳酸银、山萘酸银。

5. 根据权利要求 1 所述的大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,其特征在于所述载体树脂是 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PC(聚碳酸酯)、PA(聚酰胺)、PPSU(聚亚苯基砜)或 PES(聚醚砜)。

6. 根据权利要求 1 所述的大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,其特征在于所述复合分散剂是 PVP(聚乙烯基吡咯烷酮)和低分子量离聚物按 1:2 重量比混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,其特征在于所述稳定剂是季戊四醇、季戊四醇硬脂酸酯、季戊四醇油酸酯或季戊四醇磷酸酯。

8. 根据权利要求 1 所述的大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,其特征在于所述双螺杆挤出机是 40:1 至 64:1 为的反应型双螺杆挤出机或脱灰型双螺杆挤出机。

9. 根据权利要求 1 所述的大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,其特征在于所述双螺杆高温熔融挤出加工工艺是加工温度 260-350℃;螺杆转速 90-120rpm;物料在螺杆中的停留时间 10-20min。

10. 根据权利要求 1-10 之一所述的一种大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,其特征在于:所述的无机抗菌母粒应用到塑料中透明性优异,并且颜色稳定;抗菌性能突出,抗菌塑料制品中 60-120ppm 银颗粒浓度即可保证对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率大于 99%;主要用于食品和医疗领域的高透明塑料包装制品。

一种新型大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及塑料技术领域。更具体地,本发明涉及一种制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法,尤其是涉及一种制备工艺简单,生产成本低,适用于大规模生产的含银无机抗菌母粒的制备方法。

背景技术

[0002] 由于塑料具有重量轻、韧性好、成型易、成本低等优点,因此在现代工业和日用产品中,越来越多用塑料代替玻璃,特别应用于光学仪器和包装工业方面,发展尤为迅速。用于代替玻璃的塑料被习惯称之为透明塑料,其中性能非常优异的有 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PC(聚碳酸酯)、PA(聚酰胺)、PPSU(聚亚苯基砜)或 PES(聚醚砜)等等。如 PMMA 常被用于制作光学镜片、水果盘或盒、保护罩、医疗假牙等;PET 常被用于制作饮用水水瓶、饮料罐装瓶等;PC 被用于制作冰箱、豆浆机的透明容器零部件等;PPSU 具有高度透明性、高水解稳定性,且制品可以经受重复的蒸汽消毒,故可以代替玻璃和不锈钢用于制作蒸汽餐盘、咖啡盛器、牛奶盛器、饮料和食品分配器以及外科手术盘、牙科器械等医疗卫生器械。需要特别指出的是,PPSU 奶瓶据说是目前使用最安全的奶瓶,不含双酚 A,耐高温 180 度,兼并玻璃奶瓶的安全通透和 PP 奶瓶的轻盈耐摔的特点。

[0003] 随着科技的进步和人们生活水平的提高,人们的健康意识不断增强,开始高度关注日常用品尤其是食品和医疗领域的健康化和环境的清洁化问题。然而在日常生活环境中,细菌、霉菌等致病性微生物无处、无时不在,时刻威胁着人类的健康。抗菌材料的研制与应用,可有效地降低或避免细菌的交叉传染和疾病的传播。抗菌塑料的研发主要是抗菌母粒的研发,而当前透明抗菌母粒的研发难度很大,特别是对 PC、PPSU、PES 等树脂而言,其加工温度要求 260-280℃,甚至接近 300℃以上,当前在用的可以保持塑料良好透明性的三氯生(DP)、异噻唑啉酮(DCOIT 和 OIT)等有机抗菌剂均不能满足加工要求,在此温度下分解损失严重,并且产生大量有毒有害气体。故满足高温加工条件的基本上只有无机抗菌母粒,而当前适合于制备透明抗菌母粒的无机抗菌剂主要有负载型纳米银系和非负载型纳米银系抗菌剂。其中负载型纳米银系抗菌剂主要有沸石载银、可溶性硅酸盐玻璃载等银抗菌剂,因其折光指数和聚烯烃树脂相近,而使其制得的塑料保持比较好的透明性,特别是可溶性硅酸盐玻璃载银抗菌剂的折光指数是 1.56-1.58,而 PMMA、PC 等的折光指数是 1.47-1.60,其二者较接近,故由其制得的抗菌塑料保持了较高的透明性,并且这类抗菌剂耐热性高、耐久性能优良、安全性高,完全满足塑料制品的加工工艺要求和食品、医疗领域的使用要求。但是负载型纳米银系抗菌剂等,因其颗粒尺寸控制在微米级,一般是 1-10 μm,添加到塑料中抗菌剂粉体的颗粒尺寸还会发生团聚而变大,造成材料表面产生较大雾度,故不能满足高透明塑料制品的要求。另外一种非负载型纳米银系抗菌剂如纳米银单质和纳米氧化银,因其颗粒尺寸可以达到纳米级,添加到树脂中对光的折射小,不影响光线的透过,可以使塑料保持非常高的透明性。目前,这类材料的研究和应用受到了广泛关注。

[0004] 近年来,关于透明塑料用抗菌母粒及其制备方法与抗菌塑料制品研究的主要报道如下:

据报道,1983年日本品川燃料株式会社在全球首次推出载银无机抗菌剂,属负载型沸石载银抗菌剂,其被很好地应用到塑料薄膜制品中,但由于其产品颗粒尺寸大,一般为 $1\mu\text{m}$,长期保存和使用过程中容易变黄变黑。

[0005] 美国专利 US5094847 公开了一种抗菌母粒的制备方法,其采用载银无机粉体、有机银化合物制备抗菌塑料,但是所得到塑料制品必须经电晕放电处理,否则没有抗菌性能,即使其银含量达到 260-1000ppm 也是如此。

[0006] CN 101392065A 公开了一种无机抗菌塑料薄膜的制备方法,其采用的是磷酸锆载银抗菌剂,本身磷酸锆和一些聚烯烃的折光指数相差较大,并且负载型纳米银颗粒尺寸较大,易团聚,不能满足高透明塑料的实际要求。

[0007] CN 102190825A 公开了一种抗菌母粒的制备方法,其采用化学转移的方法将水性纳米银转变成有机纳米银溶胶,然后将其与塑料树脂直接混合干燥制成抗菌母粒。该方法看似操作简单,但是纳米银由水相到油相的转移控制操作比较麻烦,醇类溶剂中的残留水份不利于纳米银在塑料树脂中的分散;另外,通过物料简单混合、干燥制成的抗菌母粒在储存中可能会遇到残留溶剂缓慢析引起来污染、纳米银直接暴露空气中氧化变色等问题。

[0008] CN 102453273A 公开了一种基于胍盐聚合物抗菌母粒及制备方法,使用了有机胍盐类抗菌剂,其和树脂有很好的相容性,材料透明性较好,但是因迁移析出性和较大毒性限制了其在食品及医疗领域的应用。

[0009] CN 102140199A 和 CA102219956A 都公开了一种通过将纳米银粉分散到有机溶剂中制备聚丙烯抗菌母粒的方法,该类方法存在较大的问题是纳米银粉成本较高,并且纳米银粉防团聚后处理技术难度大,另外操作中用到了毒性较大的正己烷、正庚烷等有机溶剂,会造成环境污染。

[0010] CN103059541A 公开了一种抗菌聚碳酸酯塑料,其有效成分是纳米氧化银、纳米二氧化钛、聚六亚甲基胍磷酸盐、壳聚糖等复合抗菌剂。其中使用有机胍盐和壳聚糖在高温下会有分解,产生有毒有害气体,并且纳米二氧化钛和纳米氧化银粉体也会因分散团聚及折光问题,破坏 PC 的透明性。

[0011] 综上所述,目前高透明抗菌塑料及母粒技术研究报道不多,特别是满足高温加工条件的塑料抗菌技术更少,但是市场依然对 PC、PPSU 等高透明塑料制品具有很强的抗菌技术要求,并且还要满足食品、医疗卫生领域的安全卫生要求。同时也需要材料的生产制作工艺简单,成本较低,以便于大范围推广应用。为此,本发明人经过大量试验终于完成了本发明。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法。

[0013] 本发明是通过下述技术方案实现的。

[0014] 本发明涉及一种新型大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法。该方法步骤如下:

将 0.1-2.0 重量份高温易分解的银盐超细粉末、95-100 重量份载体树脂、1-5 重量份复

合分散剂、0.5-1.0 重量份稳定剂一起加入高速混合机中,充分混炼均匀,然后放入双螺杆挤出机中高温熔融挤出造粒,即得所述含银无机抗菌母粒。

[0015] 本发明所依据的原理是:本发明核心技术是银颗粒纳米尺寸的可控制备。当前纳米银因其优异的抗菌效果收到了业界的广泛关注,其制备方法分物理方法和化学方法。其中物理方法以高温热解、热喷雾、溅射蒸发等法为主,此法优点是纳米银纯度高,但是产率较低,并且需要用到特殊设备,导致生产成本升高,无法满足实际工业化生产需要。另外,化学方法以液相化学还原、光还原、微波辅助还原等法为主,其中以液相化学还原为最普遍,由此法合成出来的纳米银溶胶和纳米银粉因工艺简单、成本较低、便于规模化生产而已被广泛应用到纺织材料和涂料等领域,但其被实践证实并不一定适用于塑料领域,主要存在纳米银表面处理、分散团聚及易变色等问题。

[0016] 本发明利用 PMMA、PET、PC、PA、PPSU 或 PES 等的 260-350℃ 高温加工条件通过化学热解法完成银纳米颗粒生成。具体情况描述如下:本发明首先对现有的银盐及氧化物进行了筛选,250℃ 下开始有分解的方可选用。如:

(1) 三氧化二银(Ag_2O_3):一定条件下,如遇水,即易分解为 AgO (氧化高银),然后继续分解为 Ag_2O ,最终产物应该为 Ag ,即银单质;

(2) 氧化高银(AgO):158℃ 开始放出氧气形成 Ag_2O ,250-413℃ Ag_2O 开始形成 Ag ;

(3) 碳酸银(Ag_2CO_3):约在 220℃ 时分解为氧化银及二氧化碳,温度再高时分解为银;

(4) 乙酸银(CH_3COOAg):也就是醋酸银,受热很容易分解成氧化银,而氧化银也会继续受热分解成银单质;

(5) 柠檬酸银、酒石酸银、乳酸银等有机羧酸银在 140-150℃ 开始分解形成有机羧酸和银单质;

(6) 山嵛酸银($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$):约在 231℃ 时开始分解,主要产物为银纳米粒子和山嵛酸(二十二酸)。

[0017] 其次,所选择的银盐及氧化物和载体树脂、复合分散剂、稳定剂经混合相互亲密接触后进入高长径比的双螺杆挤出机中,在 260-350℃ 温度下载体树脂开始慢慢熔融,并且带动其他助剂顺螺杆往前推进,控制螺杆在 90-120rpm 转速下,可以保证物料在螺杆中停留时间足够长,差不多为 10-20min,而银盐在此条件下开始分解形成氧化银(Ag_2O)或单质银(Ag),同时形成的银颗粒迅速被复合分散剂中的 PVP 多活性基团配位和低分子量离聚物形成极性化学键而保护起来,避免进一步银颗粒聚集,同时载体树脂本身也会对银颗粒形成层层包裹,保持其稳定性。另外,本发明体系中所添加的季戊四醇及其酯类一方面可以起到润滑剂作用,是熔融挤出机更加顺畅,另一方面作为稳定剂,其分子中多活性基团和金属银单质、银离子通过螯合、配位作用,从而使形成的抗菌母粒外观颜色更加稳定,受光、热影响较小。

[0018] 本发明的无机抗菌母粒中的银纳米颗粒采用 X 射线衍射 (XRD) 与原子力显微镜 (AFM) 进行了表征:

(1) XRD 使用 D/max-rA 转靶多晶体 X 射线衍射仪分析(日本 Rigaku 出品),其条件如下:铜靶($\text{Cu K}\alpha$)、X 射线波长 1.5406nm、扫描范围为 10-90°、扫描速率为 0.02 度/秒。其结果见附图 1,实施例 2 含银 PC 抗菌母粒的 2θ 在 10-70° 有六个特征衍射峰,其中 32.° 8、54.9°、65.6° 三个衍射峰分别对应于立方晶系氧化银(JCPDS cards411104)的(111)、

(220)、(311) 晶面衍射峰,而在 38.2°、44.4°、64.0° 三个衍射峰分别对应于立方晶系银(JCPDS cards420783)的(111)、(200)、(220)晶面衍射峰,故说明本发明中抗菌母粒中含有氧化银(Ag_2O)和单质银(Ag)的混合晶粒。

[0019] (2) 原子力显微镜(AFM)分析使用 Nanoscope IV型原子力显微镜(Digital instruments 公司出品),采用共振模式(Tapping mode),通过测量针与样品表面原子间的作用力来获得样品表面形貌的三维信息。将实施例 2 含银 PC 抗菌母粒溶于氯仿中,然后滴一滴在附有石英的样品台上,自然晾干待测。其结果见附图 2。这个结果表明,本发明抗菌母粒中银纳米颗粒的粒径大约为 70nm。

[0020] 下面将更详细地描述本发明。

[0021] 本发明涉及一种新型大规模制备高透明塑料用含银无机抗菌母粒的方法。该方法步骤如下:

将 0.1-2.0 重量份高温易分解的银盐超细粉末、93-100 重量份载体树脂、1-5 重量份复合分散剂、0.5-1.0 重量份稳定剂一起加入高速混合机中,充分混炼均匀,然后放入双螺杆挤出机中高温熔融挤出造粒,即得所述含银无机抗菌母粒。

[0022] 根据本发明的一种优选实施方式,所述的无机含银抗菌母粒中银组分是银纳米颗粒,属于单质银(Ag)和氧化银(Ag_2O)混合物,含量是 800-2000ppm,粒径是 10-100nm。

[0023] 人们知道,纳米银(Nano Silver)是粒径为纳米级的金属银单质。研究发现纳米银是比抗菌素更强的杀菌剂,可迅速直接杀死 650 多种细菌,使其丧失繁殖能力;纳米银具有渗透性强、能够促进伤口愈合、细胞生长及受损细胞修复;抗菌持久、安全无毒,对皮肤也无任何刺激反应;无耐药性等特点。纳米氧化银同样因量子尺寸效应、小尺寸效应、大比表面积具有常规抗菌剂无可比拟的抗菌效果,并且安全性高,耐力持久。

[0024] 优选地,本发明所述抗菌母粒的银纳米粒子含量是 800-1200ppm,粒径是 60-80 纳米。

[0025] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的高透明塑料是 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PC(聚碳酸酯)、PA(聚酰胺)、PPSU(聚亚苯基砜)或 PES(聚醚砜),均为市售食品级或医药级原料

根据本发明的另一种优选实施方式,所述的高温易分解的银盐及氧化物是三氧化二银(Ag_2O_3)、氧化高银(AgO)、碳酸银、乙酸银、柠檬酸银、酒石酸银、乳酸银、山嵛酸银。本发明所用的银盐均为分析纯级,均为市售,如北京化学试剂公司、上海化学试剂公司销售的产品。

[0026] 优选地,本发明所述的银盐及氧化物是氧化高银、碳酸银、乙酸银、柠檬酸银或山嵛酸银。

[0027] 更优选地,本发明所述的银盐及氧化物是氧化高银、柠檬酸银。

[0028] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的载体树脂是 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PC(聚碳酸酯)、PA(聚酰胺)、PPSU(聚亚苯基砜)、PES(聚醚砜),均为市售食品级或医药级原料。其常规熔化温度分别是 240-270°C、257-265°C、260-340°C、230-290°C、210-280°C、290-350°C。

[0029] 根据本发明的另一种优选实施方式,所述的复合分散还原剂的复合分散剂是 PVP(聚乙烯基吡咯烷酮)和低分子量离聚物按 1:2 重量比混合物。

[0030] 本发明所使用的 PVP 和低分子量离聚物因分子链上含有活性氧或羟基、长分子链离子化端基,可以和银元素配位或键合起到分散保护银颗粒团聚的效果,这已经得到大量实验研究所证实。

[0031] PVP (聚乙烯基吡咯烷酮)是白色或乳白色粉末或颗粒,具有吸湿性,无臭或微臭,溶于水、碱、酸及极性有机溶剂,具有很强的膨胀性能,具有强的络合能力,还具有良好的粘合作用。本发明使用的 PVP (聚乙烯吡咯烷酮)是目前在市场上销售的分析纯级别产品,例如博爱新开源制药有限公司以商品名 NKY® PVP K 销售的产品、焦作中维化工有限公司以商品名 PVP-K 均聚系列销售的产品或上海维酮材料科技有限公司以商品名聚乙烯吡咯烷酮销售的产品。

[0032] 优选地,所述 PVP (聚乙烯基吡咯烷酮)的分子量为 60000-130000。

[0033] 低分子量离聚物是一种含有若干附有聚合物链的离子基团的聚合物,主链单体为烯烃(乙烯、丁二烯等),离子基团是羧基(COO⁻)和磺酸基(SO₃⁻),它是由低相对分子质量的乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物经过中和而制备的,其所带金属离子是 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 或 Zn²⁺。本发明所用的低分子量离聚物是美国霍尼韦尔(Honeywell)公司生产的 AClyn201A、246A、295A 等牌号产品或美国杜邦公司生产的沙林树脂(Surlyn)PC2000、8920 等牌号。

[0034] 根据本法明的另一种优选实施方式,所述的稳定剂是季戊四醇、季戊四醇硬脂酸酯、季戊四醇油酸酯或季戊四醇磷酸酯。

[0035] 季戊四醇及其酯类化合物高温下具有良好的热稳定性和低挥发性,基本无毒,被广泛应用到塑料、涂料领域,还被用作医药、农药的反应中间体。本发明所使用的季戊四醇及其酯类产品为聊城瑞捷化学有限公司生产的产品。

[0036] 优选地,本发明所述的稳定剂是季戊四醇硬脂酸酯。

[0037] 根据本法明的另一种优选实施方式,所述的制备步骤中银盐、烃载体树脂、复合还原剂、稳定剂等的重量比为(0.1-2.0):(93-100):(1-5):(0.5-1.0)。优选地,所述物料重量比为(0.5-1.0):(96-100):(2-3):(0.6-0.8)。

[0038] 根据本法明的另一种优选实施方式,所述的高速混合机转速为 800-2000rpm,其优选为 1500rpm。所述的高速混合机型号为 SHR-10A、SHR-100A,本发明所用高速混合机为张家港市创佳机械有限公司生产销售的产品。

[0039] 根据本法明的一种优选实施方式,所述的双螺杆挤出机属于高长径比反应型双螺杆挤出机或脱灰型双螺杆挤出机。本发明所用双螺杆挤出机是兰州蓝泰塑机有限公司生产的反应型双螺杆挤出机或南京立轩机械设备有限公司生产的大容量脱挥型双螺杆挤出机。

[0040] 根据本法明的另一种优选实施方式,所述的双螺杆的长径比是 40:1 至 64:1,优选地,所述的双螺杆的长径比是 56:1 至 58:1。本发明选择长径比的双螺杆挤出机可以延长物料在螺杆中的停留时间在 10-20min,以保证银离子充分还原。

[0041] 根据本法明的另一种优选实施方式,所述的螺杆转速是 90-120rpm。螺杆转速低于 90rpm 时可以保证物料在螺杆中的停留时间,但会影响生产效率;而螺杆转速高于 120rpm 时,物料在螺杆中的停留时间大大缩短,不利于银盐分解和粒子分散,会导致抗菌母粒成型后储存过程中活泼银子里的二次氧化还原反应,产生外观颜色变化,甚至影响抗菌效果。

[0042] 根据本法明的另一种优选实施方式,所述的螺杆挤出机的加工温度为 260-350℃。当其温度低于 260℃时,一方面载体树脂塑化不好,更重要的是银盐无法化学热解形成活

性银纳米颗粒；而当温度高于 350℃时，造成大部分塑料树脂降解严重，同时使银结构不稳定，影响抗菌效果，并且颜色加深，使塑料透明性受到影响。

[0043] 本发明还涉及所述方法制备的含银无机抗菌母粒，其主要通过挤出机熔融挤出或注射成型工艺而应用于食品和医疗领域的高透明塑料包装制品，如婴儿奶瓶、保鲜盒、豆浆机容器、医疗手术盘和假牙等。

[0044] 本发明还涉及所述方法制备的含银无机抗菌母粒，应用到塑料中透明性优异，并且颜色稳定；抗菌性能突出，抗菌塑料制品中 60-120ppm 银颗粒浓度即可保证对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率大于 99%，并且耐久性能优异。

[0045] 下面详细说明本发明制备的含银无机抗菌母粒的性能检测试验。

[0046] 检测方法与检测结果如下。

[0047] A、本发明含银无机抗菌母粒透明性评价试验：

首先，将本发明的某种塑料载体的抗菌母粒和相关塑料树脂混合均匀经注塑机注射成直径为 100mm、厚度为 0.5mm 塑料圆片，其中银纳米颗粒的含量为 60-120ppm（不同材质添加比例有差异），并且依次将样片标记为抗菌 PMMA、抗菌 PC、抗菌 PET、抗菌 PPSU，同时取未添加抗菌母粒的样片标为普通样品来做对比样品；然后根据 GB2410-2008《透明塑料透光率和雾度的测定》标准规定试验方法进行试验，利用 WGT-S 透光率雾度测定仪在室温下，使用 C 光源对样片透过率和雾度惊醒测试，其试验结果列于表 1 中。

[0048] 表 1：添加了本发明抗菌母粒的塑料片透光率和雾度试验结果

序号	类别	透光率/%	雾度/%	序号	类别	透光率/%	雾度/%
1	普通 PMMA	93.0	2.0	3	普通 PET	90.0	5.4
	抗菌 PMMA	92.1	3.0		抗菌 PET	89.2	6.0
2	普通 PC	92.0	3.3	4	普通 PPSU	90.0	1.5
	抗菌 PC	90.5	4.5		抗菌 PPSU	88.7	2.0

由表 1 可以看出添加了本发明所制备的含银无机抗菌母粒的抗菌塑料制品保持了很高的透明性，其透过率都在 88% 以上，并且和没加抗菌组分的样品相比，雾度值增加不多。

[0049] B、本发明含银无机抗菌母粒抗菌及耐久抗菌效果评价试验：

抗菌测试样品同以上 A 中的样品，按 QB/T 2591-2003《抗菌塑料—抗菌性能试验方法和抗菌效果》标准规定的贴膜法测试抗菌效果，而根据 JC/T 939-2004《建筑用抗菌塑料管材》标准规定的方法测试样品耐久抗菌效果，其测试试验样品处理条件为在 (50±5)℃ 水中浸泡 16h。测试菌种为大肠杆菌 (ATCC25922) 和金黄色葡萄球菌 (ATCC6538)。其试验结果列于表 2 中。

[0050] 表 2：本发明抗菌母粒的抗菌及耐久抗菌试验结果

类别		抗菌率/%		类别		抗菌率/%	
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌			大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
抗菌	水处理前	99.95	99.99	抗菌	水处理前	99.98	99.99
	水处理后	99.60	99.80		PET	水处理后	99.40
PMMA	水处理前	99.99	99.99	抗菌		水处理前	99.99
	水处理后	99.90	99.90		PPSU	水处理后	99.65
PC	水处理前	99.99	99.99	抗菌		水处理前	99.99
	水处理后	99.90	99.90		PPSU	水处理后	99.65

由表 2 可以看出本发明制得的含银无机抗菌母粒按 60-120ppm 银浓度添加到几种高透明塑料中制成抗菌塑料样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均大于 99%，并且经水处理后再测试其抗菌效果略有降低，但仍然保持在 99% 以上，这说明银纳米颗粒是缓慢释放出来的，这样可以使抗菌塑料保持较久的抗菌效果。

[0051] C、纳米银无机抗菌母粒的急性经口毒性试验

按照标准 ISO10993-11 :2006 规定的试验方法进行，试验动物为 180-220g 的大鼠。经反复测试本发明制成 PMMA、PC、PET 和 PPSU 等四种含银抗菌母粒的急性经口毒性试验对大鼠的经口 LD₅₀ 均大于 5mg/kg，属实际无毒。

[0052]

上述结果清楚地表明，使用本发明制备的含银无机抗菌母粒添加到 PMMA、PC、PET 和 PPSU 等四种基体树脂中，并没有改变原有树脂的透明性，仍然保持了透光率在 88% 以上；同时，在银纳米颗粒浓度 60-120ppm 情况下，其对大肠杆菌(ATCC25922)和金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)表现出了很强的抑杀效果；另外，本发明制备的含银无机抗菌母粒的急性经口毒性试验证明属于实际无毒，其实这种新型银系抗菌材料的安全性是经大量科研工作研究和实践经验所证实的，可以放心使用。

[0053] 本发明具有下述有益效果：

本发明制备的含银无机抗菌母粒外观颜色稳定，抗菌性能优异，并且长效持久，而其突出的高透明性和安全性，可以保证其应用到食品和医疗领域透明的塑料容器及包装制品中，特别是其高透明性，几乎可以和有机抗菌透明母粒应用效果相媲美，解决了当前抗菌塑料高透明和高安全性良好结合的技术难题。本发明的含银无机抗菌母粒可以用于生产当前正非常流行的高透明抗菌婴儿奶品、抗菌保鲜盒等等。本发明含纳米银无机抗菌母粒利用了塑料本身超高温(260-350℃)加工工艺，通过化学热解原理最终完成银纳米颗粒成型，生产工艺简单，设备投资少，易于大规模工业化生产，生产成本低，对环境友好，具有很强的市场竞争力。

[0054] 【附图说明】

图 1 是本发明实施例 2 所得含银无机抗菌母粒(Ag/PC 复合物)的 X 射线衍射图(XRD)。

[0055] 图 2 是本发明实施例 2 所得含银无机抗菌母粒(Ag/PC 复合物)原子力显微镜图(AFM)三维高度图。

[0056] 【具体实施方式】

通过下述这些实施例将更好地理解本发明。

[0057] 实施例 1：本发明含银无机抗菌母粒的制备

将 0.2 重量份氧化高银超细粉末、99 重量份 PMMA 树脂、1 重量份复合分散剂(PVPk30/AClyn201A=1:2)、0.5 重量份季戊四醇一起加入张家港市创佳机械有限公司产的高速混合机中,在 1000rpm 转速下进行高速混合搅拌处理 4min 充分混炼均匀,然后放入南京立轩机械设备有限公司生产的大容量脱挥型双螺杆挤出机中高温熔融挤出造粒,即得所述含银无机抗菌母粒。其螺杆长径比为 56 :1,加工温度是 260-270℃,螺杆转速是 100rpm。

[0058] 使用这个实施例制备的 PMMA 抗菌母粒,采用本说明书中描述的方法进行检测,按银颗粒含量 65ppm 浓度添加到 PMMA 基体树脂中制成的抗菌样品大肠杆菌(ATCC 25922)及金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)的抗菌率分别是 99.95% 和 99.99%,而其透光率和雾度分别是 92.1% 和 3.0%;PMMA 抗菌母粒的急性经口毒性试验对大鼠的经口 LD₅₀ 大于 5mg/kg,属实际无毒。

[0059] 实施例 2 :本发明含银无机抗菌母粒的制备

将 1.0 重量份柠檬酸银、95 重量份 PC 树脂、3 重量份复合分散剂(PVPk90/沙林树脂 8920=1:2)、1.0 重量份季戊四醇硬脂酸酯一起加入张家港市创佳机械有限公司产的高速混合机中,在 1500rpm 转速下进行高速混合搅拌处理 3min 充分混炼均匀,然后放入南京立轩机械设备有限公司生产的大容量脱挥型双螺杆挤出机中高温熔融挤出造粒,即得所述含银无机抗菌母粒。其螺杆长径比为 56 :1,加工温度是 270-300℃,螺杆转速是 120rpm。

[0060] 使用这个实施例制备的 PC 抗菌母粒,采用本说明书中描述的方法进行检测,按银颗粒含量 90ppm 浓度添加到 PC 基体树脂中制成的抗菌样品大肠杆菌(ATCC 25922)及金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)的抗菌率分别是 99.99% 和 99.99%,而其透光率和雾度分别是 90.5% 和 4.5%;PC 抗菌母粒的急性经口毒性试验对大鼠的经口 LD₅₀ 大于 5mg/kg,属实际无毒。

[0061] 实施例 3 :将 2.0 重量份山嵛酸银、96 重量份 PC 树脂、2.5 重量份复合分散剂(PVPk30/AClyn295A=1:2)、1.0 重量份季戊四醇磷酸酯一起加入张家港市创佳机械有限公司产的高速混合机中,在 800rpm 转速下进行高速混合搅拌处理 4min 充分混炼均匀,然后放入兰州蓝泰塑机有限公司生产的反应型双螺杆挤出机中高温熔融挤出造粒,即得所述含银无机抗菌母粒。其螺杆长径比为 58 :1,加工温度是 260-280℃,螺杆转速是 90rpm。

[0062] 使用这个实施例制备的 PET 抗菌母粒,采用本说明书中描述的方法进行检测,按银颗粒含量 75ppm 浓度添加到 PET 基体树脂中制成的抗菌样品大肠杆菌(ATCC 25922)及金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)的抗菌率分别是 99.98% 和 99.99%,而其透光率和雾度分别是 90.0% 和 5.4%;PET 抗菌母粒的急性经口毒性试验对大鼠的经口 LD₅₀ 大于 5mg/kg,属实际无毒。

[0063] 实施例 4 :将 0.5 重量份山乙酸银、95 重量份 PPSU 树脂、5 重量份复合分散剂(PVPk90/AClyn246A=1:2)、0.9 重量份季戊四醇硬脂酸酯一起加入张家港市创佳机械有限公司产的高速混合机中,在 1500rpm 转速下进行高速混合搅拌处理 4min 充分混炼均匀,然后放入兰州蓝泰塑机有限公司生产的反应型双螺杆挤出机中高温熔融挤出造粒,即得所述含银无机抗菌母粒。其螺杆长径比为 58 :1,加工温度是 260-290℃,螺杆转速是 100rpm。

[0064] 使用这个实施例制备的 PPSU 抗菌母粒,采用本说明书中描述的方法进行检测,按银颗粒含量 85ppm 浓度添加到 PET 基体树脂中制成的抗菌样品大肠杆菌(ATCC 25922)及金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)的抗菌率分别是 99.99% 和 99.99%,而其透光率和雾度分别是

88.7% 和 2.0% ;PPSU 抗菌母粒的急性经口毒性试验对大鼠的经口 LD_{50} 大于 5mg/kg,属实际无毒。

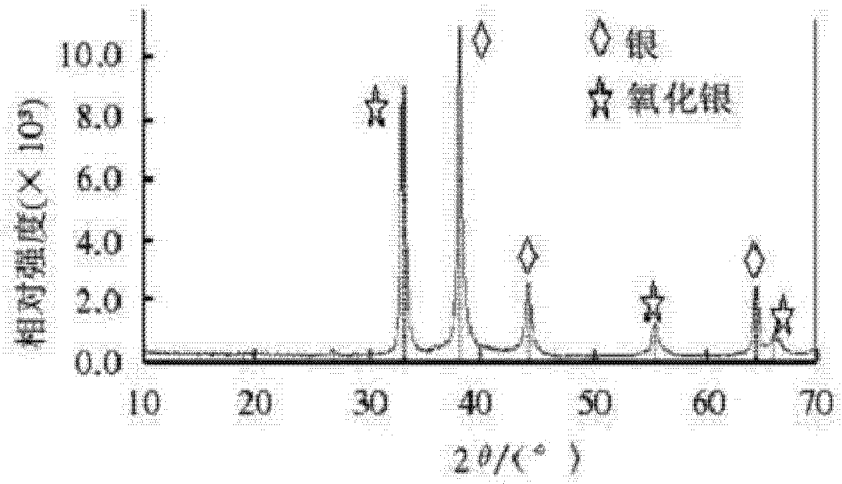


图 1

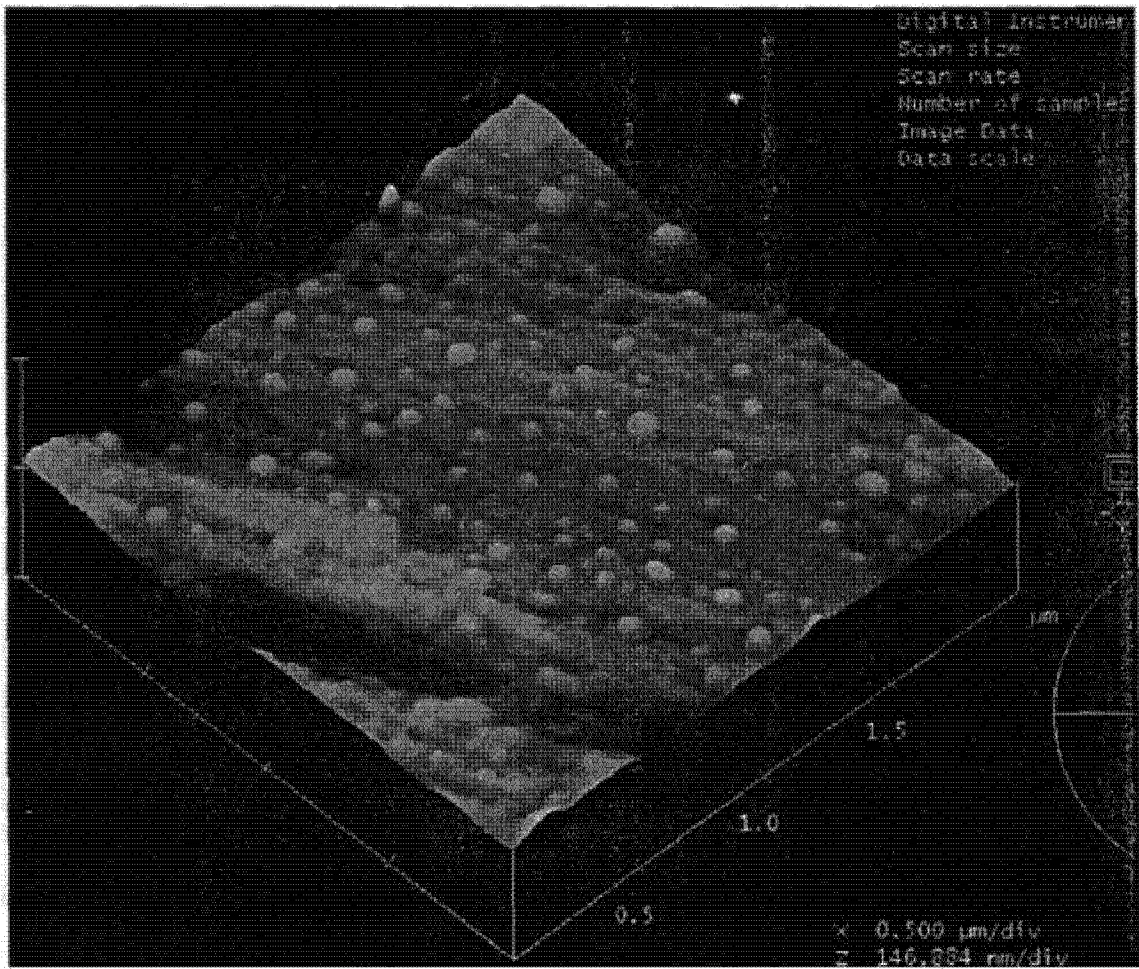


图 2