



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101052303 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 21

(21) 申请号 200580020933. 6

(22) 申请日 2005. 06. 20

(30) 优先权数据

0414333. 5 2004. 06. 25 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 12. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2005/002424 2005. 06. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02006/000755 EN 2006. 01. 05

(73) 专利权人 美国杜邦泰津胶片合伙人有限公司  
司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 W·A·麦唐纳 J·E·F·安戈尔德  
D·布朗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
司 72001

代理人 段晓玲 黄可峻

(51) Int. Cl.

A01N 59/16(2006. 01)

A01N 25/34(2006. 01)

A01N 25/10(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2005067142 A, 2005. 03. 17,

WO 2004096902 A2, 2004. 11. 11,

TW 200427801 A, 2004. 12. 16,

WO 2005039665 A1, 2005. 05. 06,

审查员 于保华

权利要求书2页 说明书8页

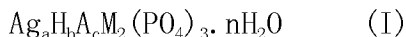
(54) 发明名称

抗微生物聚合物膜

(57) 摘要

一种抗微生物聚合物膜, 包括聚合物基材层和通式(I)的无机抗微生物化合物:  
 $\text{Ag}_a\text{H}_b\text{A}_m\text{M}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 其中:A是选自碱金属或碱土金属离子的至少一种离子;M是四价金属离子;  
a在0.4到0.5的范围;b和c是使 $(a+b+mc) = 1$ 的正数;m是金属A的化合价;并且 $0 \leq n \leq 6$ , 其中所述抗微生物化合物以所述基材层聚合物材料重量的大约0.05到大约0.7%的量存在于基材层中;以及所述无机抗微生物化合物提供具有降低雾度的抗微生物聚合物膜的用途。

1. 一种自支撑抗微生物聚酯膜,包括聚酯基材层和通式(I)的无机抗微生物化合物:



其中:

A 是选自碱金属或碱土金属离子的至少一种离子;

M 是四价金属离子;

a 在 0.4 到 0.5 的范围;

b 和 c 是使  $(a+b+mc) = 1$  的正数;

m 是金属 A 的化合价;并且

$0 \leq n \leq 6$ ,

其中所述抗微生物化合物以所述基材层聚酯材料重量的 0.2 到 0.6% 的量存在于基材层中。

2. 根据权利要求 1 的膜,其中所述聚酯基材包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。

3. 根据任一前述权利要求的膜,其中所述雾度小于 15%。

4. 根据权利要求 1 或 2 的膜,其中所述光泽度至少为 70。

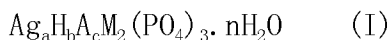
5. 根据权利要求 1 或 2 的膜,其中所述金属 A 选自锂、钠、钾、镁和钙。

6. 根据权利要求 1 或 2 的膜,其中所述金属 A 是钠。

7. 根据权利要求 1 或 2 的膜,其中所述金属 M 选自锆、钛和锡。

8. 根据权利要求 1 或 2 的膜,其中所述参数“b”至少为 0.2。

9. 通式(I)的抗微生物化合物的用途:



其中:

A 是选自碱金属或碱土金属离子的至少一种离子;

M 是四价金属离子;

a 在 0.4 到 0.5 的范围;

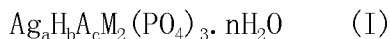
b 和 c 是使  $(a+b+mc) = 1$  的正数;

m 是金属 A 的化合价;并且

$0 \leq n \leq 6$ ,

该用途是用在包括聚酯基材层的自支撑抗微生物聚酯膜的制造中,为了提供雾度小于 15% 的抗微生物膜,其中所述抗微生物化合物以所述基材层聚酯材料重量的 0.2 到 0.6% 的量存在于基材层中。

10. 一种提供雾度小于 15%、包括聚酯基材层的自支撑抗微生物膜的方法,所述方法包括向其中掺入通式(I)的抗微生物化合物:



其中:

A 是选自碱金属或碱土金属离子的至少一种离子;

M 是四价金属离子;

a 在 0.4 到 0.5 的范围;

b 和 c 是使  $(a+b+mc) = 1$  的正数;

m 是金属 A 的化合价;并且

$0 \leq n \leq 6$ ,

所述抗微生物化合物含量为所述基材层聚酯材料重量的 0.2 到 0.6%。

## 抗微生物聚合物膜

[0001] 本申请涉及抗微生物聚合物膜,特别是聚酯膜。

[0002] 制备具有抗微生物性质的聚合物膜是公知的。这种膜例如在医疗和饮食业环境中可用于提供抗微生物表面。所述抗微生物性质是利用抗微生物剂提供的。制备这种膜通常包括将抗微生物剂置于聚合物基质中,或者作为涂层置于一个或多个表面上。人们希望所述抗微生物剂应当对不同微生物具有广谱活性,而对于较高级的有机体具有低毒性谱。长久以来已知金属离子,特别是银离子,具有抗真菌、抗细菌和抗藻活性(下文中称为抗微生物活性)。近年来,有人提出使用一种负载于磷酸铝上的抗微生物金属离子,例如在 US 5441717、JP-A-3/83905 和 US-5296238 中所述。US-5556699 公开了在含有特别是 PVC、聚烯烃、聚酯和 / 或聚乙烯醇层的共挤压或层状膜中采用沸石抗微生物剂,其适用于包装食品和医疗仪器。US-5639466 公开了一种包含以下抗微生物组合物的包装膜:(a) 5-40% 的丙交酯或乳酸低聚物;(b) 0-20% 的有机增塑剂;以及 (c) 60-95% 的乳酸聚合物或共聚物,其以至少 5  $\mu$ m 厚度的层涂布在聚合物基材上。EP-A-0846418 公开了含有无机和 / 或有机抗微生物剂以及亲水性物质的抗微生物膜,其适于用作食品包装。抗微生物剂较为昂贵,消费者通常需要权衡抗微生物效果与成本。人们希望在给定抗微生物效果的前提下提供更为经济的抗微生物膜,或者在给定成本的前提下提供具有更好抗微生物效果的膜。

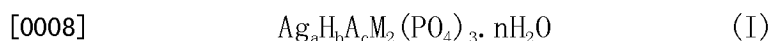
[0003] 由于抗微生物剂通常在膜生产的聚合反应阶段中加入,其必须在聚合物和膜制备过程中所经受的加工温度下具有热稳定性。抗微生物剂的任何分解都会降低膜的抗微生物活性,可能造成膜退色,并使得获得规定水平的抗微生物活性所需的膜成本提高。人们希望提供一种特别是在膜生产过程中抗微生物剂较少分解的抗微生物膜。

[0004] 现有抗微生物膜的另一个问题在于相对于没有抗微生物剂的膜来说,抗微生物剂的存在会引起令人不悦的雾度(haze),使光泽度降低。

[0005] 本发明的一个目的在于解决上述一个或多个问题,特别是提供一种具有良好光学性质,包括低雾度和高光泽度的抗微生物膜。

[0006] 本文所使用的术语“抗微生物”是指在微生物种群中的微生物活性或微生物生长抑制。在一种实施方案中,微生物选自以下构成的组:黑曲霉菌(*aspergillus niger*)、金黄色葡萄球菌(*staphylococcus aureus*)和大肠杆菌(*Escherichia coli*)。在一种实施方案中,术语“抗微生物”指相对于对照品来说,微生物种群生长有 1 个对数级(log)以上的减少,优选 2 个对数级以上的减少,优选 3 个对数级以上的减少,更优选 4 个对数级以上的减少。

[0007] 根据本发明,提供了一种抗微生物聚合物膜,包括聚合物基材层和通式(I)的无机抗微生物化合物:



[0009] 其中:

[0010] A 是选自碱金属或碱土金属离子的至少一种离子;

[0011] M 是四价金属离子;

[0012] a 在 0.4 到 0.5 的范围;

[0013] b 和 c 是使  $(a+b+mc) = 1$  的正数；

[0014] m 是金属 A 的化合价；并且

[0015]  $0 \leq n \leq 6$ ,

[0016] 其中所述抗微生物化合物以所述基材层聚合物材料重量的大约 0.05 到大约 0.7% 的量存在于基材层中。

[0017] 发明者们意外地发现,在抗微生物膜的聚合物基材层中对于给定的最终银含量来说,具有较高银离子分数的较低浓度抗微生物剂相对于具有较低银离子分数的较高浓度抗微生物剂来说,提高膜的光学性质。

[0018] 优选所述抗微生物化合物以所述基材层聚合物材料重量的大约 0.1 到大约 0.7%,优选大约 0.2 到大约 0.6%,更优选大约 0.3 到大约 0.5% 的量存在。优选地,所述银以所述抗微生物化合物重量的大约 5 到大约 15%,优选大约 7 到大约 13%,优选大约 8 到大约 12%,优选大约 9 到 11% 的量存在。

[0019] 通式 (I) 的抗微生物化合物可以根据 US-5441717 或 US-5296238 所述的方法制备。抗微生物银离子负载于磷酸铝上。金属 A 优选选自锂、钠、钾、镁和钙,优选钠。金属 M 优选选自锆、钛和锡,优选选自锆和钛,并优选锆。参数“b”的值优选至少 0.2,更优选在 0.2 到 0.5 的范围。在一种实施方案中,参数“b”的值在 0.2 到 0.3 的范围。在一种实施方案中,所述抗微生物化合物选自  $\text{Ag}_{0.46}\text{Na}_{0.29}\text{H}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[0020] 在优选的实施方案中,抗微生物化合物的颗粒尺寸使得体积分布的平均颗粒直径在 0.4 到  $10\ \mu\text{m}$  的范围,优选 1.0 到  $6.0\ \mu\text{m}$ ,更优选 1.0 到  $3.0\ \mu\text{m}$ 。

[0021] 所述抗微生物化合物掺入基材层的聚合物基质中。所述抗微生物化合物可以在聚合反应之前、之中或者之后加入以合成基材聚合物,但优选在聚合反应之后但在膜形成之前加入。

[0022] 在本发明的另一个方面,提供了通式 (I) 的抗微生物化合物在制造包括聚合物基材层的抗微生物聚合物膜中的用途,用以改善所述膜的雾度,其中所述抗微生物化合物以所述基材层聚合物材料重量大约 0.05 到大约 0.7% 的量存在于所述基材层中。

[0023] 在本发明的另一个方面,提供了一种改善包括聚合物基材层的抗微生物聚合物膜的雾度的方法,该方法以所述基材层聚合物材料重量大约 0.05 到大约 0.7% 的量向其中掺入通式 (I) 的抗微生物化合物。

[0024] 所述聚合物基材层是自支撑膜或片材,即一种在没有支撑基础的情况下能够独立存在的膜或片材。基材可以由任何适当的成膜聚合物制成,该成膜聚合物包括聚烯烃(如聚乙烯和聚丙烯),聚酰胺(包括尼龙),PVC 和聚酯。所述聚合物基材可以是定向的,例如定向聚对苯二甲酸丙二酯或乙二酯(PET),或无定形的,如下面详细说明。在优选的实施方案中,所述基材是聚酯,特别是合成线性聚酯。

[0025] 优选的合成线性聚酯基材可以通过缩聚一种或多种二羧酸或其低级(最多 6 个碳原子)烷基二酯获得,例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,5-、2,6-或 2,7-萘二羧酸、琥珀酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、4,4'-二苯基二羧酸、六氢对苯二甲酸或 1,2-二-对羧基苯氧基乙烷(任选地具有单羧酸,如新戊酸)与一种或多种二醇,特别是脂族二醇或环脂二醇,例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和 1,4-环己烷二甲醇。优选芳香族二羧酸。优选脂族二醇。也可以使用含有衍生于羟基羧酸单体单元的聚酯或共聚酯,所

述羟基羧酸单体例如  $\omega$ -羟基烷酸（通常为  $C_3$ - $C_{12}$ ），如羟基丙酸、羟基丁酸、对羟基苯甲酸、间羟基苯甲酸、或 2-羟基萘-6-羧酸。

[0026] 在优选的实施方案中，聚酯选自聚对苯二甲酸乙二酯和聚对萘二甲酸乙二酯。特别优选聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)。

[0027] 基材可以包括一个或多个上述成膜材料的不连续层。各层的聚合物材料可以相同或不同。例如基材可以包括一、二、三、四或五或者更多层，典型的多层结构可以是 AB、ABA、ABC、ABAB、ABABA 或 ABCBA 型。

[0028] 在一种实施方案中，所述基材是双层基材，其中一层是可热封层。可热封层是本领域公知的，包括聚合物材料如聚酯、EVA 或改性聚乙烯。在一种实施方案中，可热封层包括线性聚酯树脂，特别是衍生自上述一种或多种二羧酸（类）与一种或多种二醇（类）的共聚酯树脂。在这种多层基材中，抗微生物剂可以存在于每一层中。或者，抗微生物剂存在于面向空气的层，即表面没有叠层或热封住的层中。

[0029] 基材的成型可以通过本领域公知的常规技术实现。方便的是，基材成型是按照以下所述的工序通过挤出实现的。在通常情况下，该方法包括挤出熔化的聚合物层，使挤出物骤冷，以及使骤冷后的挤出物以至少一个方向定向的步骤。

[0030] 所述基材可以是单轴定向，但优选为双轴定向，如上所述。定向过程可以通过本领域已知用于制造定向膜的任何方法实现，例如管式或平面膜方法。双轴向的定向过程通过在膜平面的两个相互垂直的方向上拉伸实现，以达到机械和物理性质的满意结合。

[0031] 在管式方法中，同步双轴定向过程可以通过挤出热塑聚合物管，之后骤冷、再加热，然后通过内部气压膨胀诱导横向定向，并以将诱导纵向定向的速率缩回而实现。

[0032] 在优选的平面膜方法中，基材成型聚合物通过狭槽模 (slot die) 挤出并迅速在冷冻流延鼓 (casting drum) 上骤冷以确保该聚合物骤冷成无定形态。然后通过高于所述聚酯的玻璃化转变温度的温度下在至少一个方向上拉伸所述骤冷的挤压物来实现定向。连续定向过程可以通过首先在一个方向上，通常是纵向，即向前通过拉膜机的方向，拉伸骤冷后的平面挤出物，再横向拉伸来实现。挤出物向前拉伸的过程可方便地通过在一套旋转辊上或两对压送辊之间实现，横向拉伸过程则随后通过在展幅机装置上实现。或者，流延膜可以在双轴展幅机中同时在向前和横向的方向上拉伸。拉伸程度由聚合物的性质决定，例如聚对苯二甲酸乙二酯通常拉伸到使所述定向膜的尺寸在所述或各个拉伸方向上是其原始尺寸的 2 到 5 倍，更优选 2.5 到 4.5 倍。通常，拉伸过程在 70 到 125℃ 的温度范围内进行。如果仅需要在一个方向上定向，可以使用较大的牵引速率（例如，至多大约 8 倍）。不必在加工方向 (machine direction) 和横向上等幅拉伸，但如果需要均衡的性质的话则优选这样。

[0033] 拉伸膜可以，并且优选通过在限制尺寸的情况下通过热定型处理以具有尺寸稳定性，所述处理在高于所述聚酯的玻璃化转变温度但低于其熔化温度的温度下，以诱导该聚酯的结晶化。实际的热定型温度和时间根据膜的组成而有所不同，但使膜的机械性质有实质上降低的不应当选择。在这些限制下，通常希望的热定型温度是大约 135 到 250℃，如 GB-A-838708 中所述。

[0034] 在所述基材包括不止一层的情况下，方便的是通过共挤出来制备基材，其或者通过多口模具的各独立开口同步共挤出各个成膜层，之后粘合这些仍然处于熔化态的层，或

者优选的是,通过单通道共挤出,其中各个聚合物的熔化流首先在通向模具歧管的通道内结合,之后在层流条件下不互混地从所述模具开口中一同挤出,从而制成多层聚合物膜,其可以进行定向和热定型,如前面所述。多层基材还可以通过常规的层压技术实现,例如,通过将预成型的第一层和预成型的第二层层压在一起,或者通过流延,例如将第一层流延在预成型的第二层上。在基材包括可热封层的情况下,该可热封层也可以通过常规的涂层技术施加。

[0035] 在一种实施方案中,基材是可热收缩的。膜的收缩性质由拉伸比和其生产过程中采用的热定型条件所决定,如本领域技术人员所公知。一般来说,未加以热定型的膜的收缩行为对应于在膜制造过程中其被拉伸的程度。在没有热定型的情况下,被高度拉伸的膜在之后受热时会表现出高度的收缩性;仅少量拉伸的膜将只表现出少量的收缩性。热定型具有提供拉伸膜尺寸稳定性的作用,并使膜“锁定”在其拉伸状态。因此,膜在热作用下的收缩行为依赖于所述膜在是否其制造过程中拉伸操作后进行了热定型,以及热定型到何种程度。一般来说,在热定型操作中经受了  $T_1$  温度的膜在制成之后受热时在低于  $T_1$  的温度下基本上不会表现出收缩性。因此,为了赋予其收缩性,所述基材在拉升之后不进行热定型或者在较低的温度下和/或采用较短的持续时间进行部分热定型。可收缩基材在膜的一个或两个方向上都会表现出收缩性。一维上的收缩程度可能与垂直方向上的收缩程度相同或者不同。优选地,当放在  $100^{\circ}\text{C}$  的水浴中 30 秒时,所述收缩性在大约 0 到大约 80% 的范围内,优选大约 5 到大约 80%,优选大约 10 到大约 80%,更优选大约 10 到 60%。

[0036] 聚合物基材可以方便地包含聚合物膜生产中常规采用的任何添加剂。因此,可以适当地在基材中掺入试剂,例如染料、颜料、空隙剂(voiding agent)、润滑剂、抗氧化剂、自由基清除剂、UV 吸收剂、阻燃剂、热稳定剂、防粘连剂、表面活性剂、助滑剂、光学增亮剂、光泽改进剂、前降解剂(prodegradent)、粘度改良剂以及分散稳定剂。特别是所述基材可以包括颗粒填料。所述填料可以是,例如,颗粒状无机填料或不相容树脂填料或者两种或多种这类填料的混合物。颗粒状无机填料包括金属或准金属氧化物,例如氧化铝、氧化硅(尤其是沉淀或硅藻土和硅胶)以及氧化钛、煅烧瓷土和碱金属盐,如钙或钡的碳酸盐或硫酸盐。适当的是,所述基材层是未填充的或者通常只少量存在填料,一般不超过基材聚合物重量的 0.5%,优选小于 0.2%。

[0037] 层组合物的成分可以以常规的方式混合在一起。例如,通过与形成层聚合物的单体反应物混合,或者所述成分可以与聚合物通过翻滚或干混合或者通过挤压机中混合的方式混合,然后冷却并通常粉碎成颗粒或碎片。也可以采用母粒(masterbatching)技术。

[0038] 所述基材层适当的厚度在大约 5 到  $350\text{ }\mu\text{m}$  之间,优选在 12 到大约  $250\text{ }\mu\text{m}$ ,特别优选在大约 20 到大约  $75\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0039] 在一种实施方案中,抗微生物膜涂覆有足以阻挡水蒸气和/或氧气的涂层。在一种实施方案中,所述涂层足以提供范围在  $0.01$  到  $10\text{g}/100\text{ 英寸}^2/\text{天}$  的水蒸气传递速率,优选  $0.01$  到  $0.1\text{g}/100\text{ 英寸}^2/\text{天}$ ,在一种实施方案中为  $0.1$  到  $1.0\text{g}/100\text{ 英寸}^2/\text{天}$ ,和/或氧气传递速率的范围在  $0.01$  到  $10\text{cm}^3/100\text{ 英寸}^2/\text{天/atm}$ ,优选为  $0.01$  到  $1\text{cm}^3/100\text{ 英寸}^2/\text{天/atm}$ ,在一种实施方案中为  $0.1$  到  $1\text{cm}^3/100\text{ 英寸}^2/\text{天/atm}$ 。合适的涂层重量范围在  $0.01$  到  $14\text{g}/\text{m}^2$ ,优选  $0.02$  到  $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 。常规的阻挡涂层包括 PVDC、PCTFE、PE、PP、EVOH 和 PVOH。PVDC 层特别适用于提供同时针对气体和水蒸气的阻挡层;EVOH 和 PVOH 层特别适用于提供

针对气体的阻挡层；而 PCTFE、PE 和 PP 层特别适用于提供针对水蒸气的阻挡层。合适的层是本领域公知的，并在例如 US-5328724 (EVOH)、US-5151331 (PVDC)、US-3959526 (PVDC)、US-6004660 (PVDC 和 PVOH) 中公开。适当的 PVDC 聚合物层是 65 到 96% 重量比的偏二氯乙烯与 4 到 35% 的一种或多种共聚单体如氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、或丙烯酸甲酯的共聚物，其通常被称为莎纶 (saran)。合适的等级含有大约 7 重量% 的甲基丙烯腈、3% 重量的甲基丙烯酸甲酯、以及 0.3% 重量的衣康酸共聚单体。

[0040] 在另一种实施方案中，抗微生物膜可以涂覆有密封涂层，当其自身热密封时，根据本文所述的测试方法，足以提供 100g/in 到 2500g/in 的热封强度。优选地，所述热封强度至少大约为 300g/in，优选至少 500g/in，优选至少 750g/in。适当的涂覆重量范围在 0.5 到 14g/m<sup>2</sup>，优选 1.0 到 10g/m<sup>2</sup>。合适的可热封或密封剂涂层包括乙烯乙酸乙烯酯 (EVA)、无定型聚酯 (APET)、烯烃聚合物如聚乙烯 (PE)、己内酯，酸性共聚物如乙烯甲基丙烯酸 (EMAA)、离聚体如 Surlyn，以及苯乙烯共聚物如苯乙烯异戊二烯苯乙烯 (SIS)。合适的层在本领域是公知的。US 4375494 和 US-6004660 记载了无定型的共聚酯密封剂层。适当的共聚酯可以包括芳香族二羧酸和脂肪族二羧酸。合适的芳香族二羧酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,5-、2,6- 或 2,7- 萘二羧酸，合适的脂肪族二羧酸包括琥珀酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸或庚二酸。优选的芳香族二羧酸是对苯二甲酸。优选的脂肪族二羧酸选自癸二酸、己二酸和壬二酸。特别优选的脂肪族二酸是癸二酸。共聚酯中存在的芳香族二羧酸浓度范围优选占共聚酯二羧酸成分的 40 到 80，更优选在 45 到 65，特别是 50 到 60 摩尔%。涂层共聚酯的二醇成分优选含有 2 到 8 个，更优选 2 到 4 个碳原子。合适的二醇包括乙二醇、1,3- 丙二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、新戊二醇、2,2- 二甲基-1,3- 丙二醇、二乙二醇、三乙二醇和 1,4- 环己烷二甲醇。脂族二醇特别优选乙二醇或 1,4- 丁二醇。在特别优选的实施方案中，脂族二醇是 1,4- 丁二醇。这种共聚酯优选玻璃化转变点在 10℃ 以下，更优选小于 0℃，特别是在 -50℃ 到 0℃ 的范围，尤其是 -50℃ 到 -10℃，熔点范围在 90℃ 到 250℃，更优选为 110℃ 到 175℃，特别是 110℃ 到 155℃。这种共聚酯的特别优选实例有 (i) 壬二酸和对苯二甲酸与脂族二醇，优选乙二醇的共聚酯；(ii) 己二酸和对苯二甲酸与脂族二醇，优选乙二醇的共聚酯；以及 (iii) 癸二酸和对苯二甲酸与脂族二醇，优选丁二醇的共聚酯。优选的聚合物包括癸二酸 / 对苯二甲酸 / 丁二醇共聚酯（优选组分的相对摩尔比为 45-55/55-45/100，更优选 50/50/100），其玻璃化转变点 ( $T_g$ ) 为 -40℃，熔点 ( $T_m$ ) 为 117℃，以及壬二酸 / 对苯二甲酸 / 乙二醇 / 的共聚酯（优选组分的相对摩尔比为 40-50/60-50/100，更优选 45/55/100）， $T_g$  为 -15℃， $T_m$  为 150℃。合适的 EVA 聚合物可以购自 DuPont 的 Elvax™ 树脂。典型地，这些树脂中乙酸乙烯酯含量范围在 9% 到 40%，通常为 15% 到 30%。

[0041] 在另一个实施方案中，涂层既具有阻挡性质又具有热封性质，PVDC 涂层适用于此。在另一种实施方案中，可热封涂层可应用到基材的一个表面上，阻挡层应用到基材的另一个表面上。在一种实施方案中，具有阻挡和 / 或热封性质所述涂层不含抗微生物剂。

[0042] 涂层可以以在线或者离线的方式施加到基材上。涂层可以施加到已经定向的基材上。然而，涂层组合物的施加优选在拉伸操作之前或过程中进行。例如，所述涂层可以在双轴拉伸操作的两个步骤（纵向和横向）之间施加到膜基材上。因而，膜基材可以首先在纵向上通过一系列旋转辊拉伸，涂布涂层组合物，然后在展幅炉中横向拉伸，优选再进行热定

型。涂层组合物可以水溶液或有机溶液,以分散液或乳液,适当的是以纯净形式,通过任何适当的常规涂层技术,如凹版辊涂法、逆转辊涂法、浸渍涂布法、珠涂法、狭缝涂布法、静电喷涂法、挤出涂布法或熔化涂布法,施加到聚合物膜基材上。在将涂层组合物沉积到基材上之前,如果需要的话其暴露表面可以进行本领域所公知的化学或物理表面改性处理,以改善该表面与之后施加的涂层之间的粘合性。物理表面改性处理包括火焰处理、离子轰击、电子束处理、紫外光处理和电晕放电。

[0043] 涂层通常的厚度范围在大约 0.01 到 14.0  $\mu\text{m}$ 。在一种实施方案中,涂层厚度不大于大约 5  $\mu\text{m}$ ,优选不大于大约 4  $\mu\text{m}$ ,优选不大于大约 2  $\mu\text{m}$ ,优选不大于大约 1  $\mu\text{m}$ 。优选地,涂层范围在大约 0.02 到大约 1.5  $\mu\text{m}$ ,优选为 0.02 到大约 1.0  $\mu\text{m}$ 。在一种实施方案中,涂层厚度为 0.5 微米或以上。

[0044] 膜优选具有散射可见光百分比(雾度) $< 15\%$ ,优选 $< 12\%$ ,优选 $< 9\%$ ,优选 $< 6\%$ ,更优选 $< 3.5\%$ ,特别优选 $< 2\%$ ,按照 ASTM D 1003 标准测得。

[0045] 膜的 60° 光泽度值(如本文所述的方法测得)优选至少 70,更优选至少 80,更优选至少 85。

[0046] 可利用本发明获得的膜可用于在各种应用中提供抗微生物表面,例如在医疗和饮食业环境和设备中,以及食品包装中。其它应用包括公共厕所、垃圾处理、动物喂养槽、学校、游泳池区域、汽车固定装置(fixture)、玩具、公共接触固定装置(access fixture)、公共座位、公共运输固定装置、以及其它工业、农业、商业或消费品。

[0047] 可以采用以下测试方法来检测聚合物膜的某些性质:

[0048] (i) 根据 ASTM D 1003 利用 Gardner Hazegard System XL-211 测定雾度(散射的传递可见光%)。

[0049] (ii) 根据 DIN 67530 利用 Dr Lange Reflectometer REF0 3(购自 Dr Bruno Lange, GmbH, Dusseldorf, Germany) 测定膜表面的 60° 光泽度值。在三个角度下(20°、60° 和 85°)测定反射率,在膜的加工方向和横向都进行测量。

[0050] (iii) 根据 ASTM D3985 测定水蒸气传递速率。

[0051] (iv) 根据 ASTM F1249 测定氧气传递速率。

[0052] (v) 利用“平板接触法”评价对细菌的抗微生物效果,在 Na/K 磷酸盐缓冲液中对 0.4ml  $10^5$  个细胞/ml 暴露 22 小时。在两次分别的实验中针对肺炎克雷伯氏菌(*Klebsiellapneumoniae*)ATCC#4352 和金黄色葡萄球菌(*Staphylococcusaureus*)ATCC#6538 重复测试膜样品。

[0053] (vi) 采用基于 ISO-846 的方法用黑曲霉菌(*Aspergillus niger*)ATTC 6275 评价对真菌的抗微生物效果。将各个样品接种 0.1ml  $10^5$  真菌孢子/ml 的溶液,并在 29°C 下温育至多 35 天。对真菌生长长成滴状的样品通过肉眼观察该样品来评价真菌的生长。然后将效果分为三类:

[0054]

|                 |    |
|-----------------|----|
| 观察到的滴状生长        | 分类 |
| 具有暗黑色生长的小滴,许多孢子 | A  |

|                     |   |
|---------------------|---|
| 具有浅色生长的小滴, 少量 / 无孢子 | B |
| 无或极少生长的小滴           | C |

[0055] 给定样品的等级即是每种分类中水滴的数量。

[0056] (vii) 在 250 °F、30psi 下在 Sentinel<sup>®</sup> 装置中将膜样品自身热封 (涂层与涂层相接触) 0.35 秒保压 (dwell) 时间来测定热封强度。

[0057] (viii) 收缩的测定是通过将膜样品 (大约 1 英寸的条带) 放在 100°C 的水浴中 30 秒并用热处理前后的长度差来计算收缩。

[0058] 以下实施例进一步说明了本发明。应当明白这些实施例仅出于解释目的, 并不表示限制上述发明的。细节上可以有所改变, 并不偏离本发明的范围。

[0059] 实施例

[0060] 实施例 1 (比较例)

[0061] 通过向聚酯聚合化过程中加入抗微生物剂 (Alphasan<sup>™</sup> RC5000, Milliken) 来制备抗微生物聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 聚合物。在 2600kg 级的反应器上采用常规的直接酯化反应。水分蒸馏之后, 减压并加入稳定剂, 将单体转移到缩聚容器中。此时, 使单体在 265°C 下加入作为二醇中 30% 浆料的抗微生物剂, 抗微生物剂在最终聚合物中的重量水平等于 1%。加入 300ppm Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂后进行缩聚反应以提供在线 IV 为 0.636 的 PET。

[0062] 将抗微生物 PET 的熔化网在 275°C 的温度下与对苯二甲酸乙二酯和间苯二甲酸乙二酯的共聚酯 (82% : 18%) 以常规方式从狭槽模共挤压到冷却旋转鼓的抛光表面。该冷却膜首先在 76-79°C 的温度下以 3.33 的拉伸比在挤压方向上拉伸。然后将膜加热到 85°C 的温度再在 110°C 的温度下以 3.5 的拉伸比侧 (sideway) 向拉伸。将该双轴向拉伸的膜在三级烘箱中通过常规的手段以 220、210、200°C 的温度热定型。最终的膜厚度为 20 微米, 抗微生物层为 16 微米, 热封层为 4 微米。

[0063] 实施例 2

[0064] 将抗微生物剂 (Alphasan<sup>™</sup> RC2000, Milliken) 与 PET 聚酯混合得到含有 0.4% 重量比的抗微生物剂的组合物。采用上面所述的工序共挤压该组合物。将冷却膜首先在 72-75°C 的温度下以 3.2 的拉伸比在挤压方向上拉伸。然后将膜加热到 85°C 的温度再在 110°C 的温度下以 3.4 的拉伸比侧向拉伸。将该双轴向拉伸的膜在三级烘箱中通过常规的手段以 220、210、和 200°C 的温度热定型。最终的膜厚度为 20 微米, 抗微生物层为 16 微米, 热封层为 4 微米。

[0065] 利用本文中所述的测试法分析上述实施例的膜, 结果如表 1 所示。对照膜相当于没有抗微生物剂时实施例 1 中的膜。

[0066] 表 1

| 样品         | 60 的光泽度 | 雾度   |
|------------|---------|------|
| 对照         | 143     | 2.2  |
| 实施例 1 (比较) | 34      | 26.5 |

|       |     |     |
|-------|-----|-----|
| 实施例 2 | 156 | 5.7 |
|-------|-----|-----|

[0067] 从表 1 可以看出,实施例 2 的膜的光泽度和雾度比对照膜的好,并且优于实施例 1(比较例)的膜的光泽度和雾度。

[0068] 抗微生物效果如本文上面所述的方法评测。下表 2 表示了活细菌数量和百分比减少与其对数级减少量的关系。因此,对数级减少量为 2 等于 99% 的细菌被杀灭。

[0069] 表 2

| 百分比减少 | 对数级减少量 | 活细菌数量 *(CFU/ml)               |
|-------|--------|-------------------------------|
| 0     | 0.0    | 1,000,000 ( $1 \times 10^6$ ) |
| 50    | 0.3    | 500,000 ( $5 \times 10^5$ )   |
| 90    | 1.0    | 100,000 ( $1 \times 10^5$ )   |
| 99    | 2.0    | 10,000 ( $1 \times 10^4$ )    |
| 99.9  | 3.0    | 1,000 ( $1 \times 10^3$ )     |
| 99.99 | 4.0    | 100 ( $1 \times 10^2$ )       |

[0070] 发现实施例 1(比较例)和实施例 2 都能有效地提供显著的抵抗测试法中所使用的两种细菌的抗菌效果。