



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114752139 B

(45) 授权公告日 2024.05.14

(21) 申请号 202210333914.4

C08K 7/26 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.31

C08K 3/015 (2018.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114752139 A

(56) 对比文件

CN 107312228 A, 2017.11.03

CN 108034113 A, 2018.05.15

(43) 申请公布日 2022.07.15

CN 110564055 A, 2019.12.13

(73) 专利权人 金发科技股份有限公司

CN 111484660 A, 2020.08.04

地址 510663 广东省广州市高新技术产业
开发区科学城科丰路33号

CN 111978614 A, 2020.11.24

CN 112724579 A, 2021.04.30

(72) 发明人 俞飞 陈平绪 叶南飏 马金成
吴国峰

JP 2001072810 A, 2001.03.21

JP 2002146122 A, 2002.05.22

RU 2318844 C1, 2008.03.10

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

US 3176021 A, 1965.03.30

WO 2022025416 A1, 2022.02.03

专利代理师 冯振宁

章少华等.《中国矿产地质志-建材非金属矿
卷 普及版》.地质出版社, 2015, 第184页.

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

审查员 黄建平

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种长效抗菌的聚乙烯组合物及其制备方
法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种长效抗菌的聚乙烯组
合物及其制备方法和应用。本发明的聚乙烯组
合物,包括如下重量份的组分:聚乙烯树脂100份,
酰胺类润滑剂1~3份,抗菌剂0.3~1份,抗氧剂
0.3~0.9份,气味吸附剂0.4~0.8份。利用酰胺
类润滑剂在聚乙烯材料中具有长效析出功能,形
成迁移通道,随着酰胺类润滑剂的逐步析出,带
动材料内部的抗菌剂逐步迁移至材料表面,使得
聚丙烯组合物达到长效抗菌的效果。

1. 一种长效抗菌的聚乙烯组合物,其特征在于,包括如下重量份的组分:

聚乙烯树脂100份,

酰胺类润滑剂1~3份,

抗菌剂0.3~1份,

抗氧剂0.3~0.9份,

气味吸附剂0.4~0.8份;

所述聚乙烯树脂为线性低密度聚乙烯;所述酰胺类润滑剂的熔点为68~85℃,分子量为270~350;所述气味吸附剂为微孔结构硅藻土,且比表面积为40~56m²/g;

所述酰胺类润滑剂为芥酸酰胺和/或油酸酰胺;所述线性低密度聚乙烯在190℃、2.16kg条件下的熔体流动速率为3~10g/10min。

2. 根据权利要求1所述长效抗菌的聚乙烯组合物,其特征在于,所述抗菌剂为银离子抗菌剂和/或锌离子抗菌剂。

3. 根据权利要求1所述长效抗菌的聚乙烯组合物,其特征在于,所述抗氧剂受阻酚类抗氧剂和/或亚磷酸酯类抗氧剂。

4. 权利要求1~3任一项所述长效抗菌的聚乙烯组合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 将酰胺类润滑剂、抗菌剂、气味吸附剂与部分聚乙烯树脂混合,加至挤出机,经熔融挤出造粒,得到功能母粒;

S2. 将剩余的聚乙烯树脂与抗氧剂、上述功能母粒混合后,加至挤出机,经熔融混合,挤出造粒,得到所述长效抗菌的聚乙烯组合物。

5. 根据权利要求4所述制备方法,其特征在于,所述挤出机为双螺杆挤出机,挤出温度为180~200℃,螺杆转速为450~550rpm。

6. 权利要求1~3任一项所述长效抗菌的聚乙烯组合物在制备空调风管零部件中的应用。

一种长效抗菌的聚乙烯组合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,更具体的,涉及一种长效抗菌的聚乙烯组合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着汽车轻量化技术的发展,汽车零配件越来越多的使用塑料产品。聚乙烯树脂通过吹塑成型制得的零件(如汽车空调风管部件),能有效的降低重量,在异型结构上也可以充分发挥特性,从而达到降低开发模具以及直接生产的成本。

[0003] 汽车空调开启时,由于有空气的流通,风管中平时会进入很多的细菌;而当汽车空调未开启时,风管残留的细菌会在风管环境中快速生长。等下一次汽车空调开启时,风管中的细菌通过风道的作用很快又进入车内,影响乘客的健康。

[0004] 现有技术中,一般是通过在材料中加入抗菌剂,以提升抗菌效果。然而在使用过程中,随着使用时间增加,材料表面的抗菌剂逐步消耗减少,导致材料的抗菌效果会逐步劣化,从而不具备长期抗菌的效果。

[0005] 因此,需要开发出一种长效抗菌的聚乙烯组合物,具有持久抗菌效果。

发明内容

[0006] 本发明为克服上述现有技术所述的长效抗菌效果差的缺陷,提供一种长效抗菌的聚乙烯组合物。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述聚乙烯组合物的制备方法。

[0008] 本发明的另一目的在于提供上述聚乙烯组合物的应用。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

[0010] 一种长效抗菌的聚乙烯组合物,包括如下重量份的组分:

[0011] 聚乙烯树脂100份,

[0012] 酰胺类润滑剂1~3份,

[0013] 抗菌剂0.3~1份,

[0014] 抗氧化剂0.3~0.9份,

[0015] 气味吸附剂0.4~0.8份。

[0016] 酰胺类润滑剂在塑料体系中,通常是作为润滑助剂加入,以提高材料的耐划伤性能。但是对于空调风管材料,一般没有耐划伤要求,材料不需要具有优异的耐划伤性能。在本发明的聚乙烯组合物中,酰胺类润滑剂的加入,主要有以下两方面作用:一方面使得抗菌剂在聚乙烯树脂体系中分散更均匀;另一方面,利用酰胺类润滑剂在聚乙烯材料中具有长效析出功能,形成迁移通道,随着酰胺类润滑剂的逐步析出,带动材料内部的抗菌剂逐步迁移至材料表面,使得聚丙烯组合物达到长效抗菌的效果。

[0017] 优选地,所述抗菌剂为银离子抗菌剂和/或锌离子抗菌剂。

[0018] 银离子抗菌剂和锌离子抗菌剂具有优异的抗菌效果,抗菌剂通过正电荷离子被吸

附到细菌表面,通过细胞壁进入细菌内部,破坏了细胞酶的组成和活性,导致细菌细胞死亡,从而有效抑制细菌的繁殖再生。

[0019] 优选地,所述酰胺类润滑剂的熔点为68~85℃,分子量为270~350。

[0020] 熔点较低、分子量较低的酰胺类润滑剂可以更好地形成迁移通道,从而带动抗菌剂析出至材料表面。

[0021] 优选地,所述酰胺类润滑剂为芥酸酰胺和/或油酸酰胺。

[0022] 优选地,所述气味吸附剂为微孔结构硅藻土。

[0023] 优选地,所述微孔结构硅藻土的比表面积为40~56m²/g。

[0024] 微孔结构硅藻土具有适宜的比表面积,利用其微孔结构,吸附聚乙烯组合物在挤出中产生的气味,以及抗菌过程中细菌产生的气味。同时,气味吸附剂的微孔结构,也可以起到负载抗菌剂的作用,从而达到抗菌剂的缓释效果,进一步增强聚丙烯组合物的长效抗菌效果。优选地,所述聚乙烯树脂为线性低密度聚乙烯。

[0025] 优选地,所述线性低密度聚乙烯在190℃、2.16kg条件下的熔体流动速率为3~10g/10min。

[0026] 线性低密度聚乙烯的熔体流动速率按照ISO 1133-1-2011标准方法测试。

[0027] 在上述熔体流动速率范围内,抗菌剂能够更好地分散于聚乙烯体系中,且酰胺类润滑剂的长效析出效果更好。

[0028] 优选地,所述抗氧剂受阻酚类抗氧剂和/或亚磷酸酯类抗氧剂。

[0029] 本发明还保护上述聚乙烯组合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0030] S1.将酰胺类润滑剂、抗菌剂、气味吸附剂与部分聚乙烯树脂混合,加至挤出机,经熔融挤出造粒,得到功能母粒;

[0031] S2.将剩余的聚乙烯树脂与抗氧剂、上述功能母粒混合后,加至挤出机,经熔融混合,挤出造粒,得到所述长效抗菌的聚乙烯组合物。

[0032] 优选地,步骤S1.中,所述部分聚乙烯树脂是指聚乙烯树脂总量的8~15wt.%。

[0033] 优选地,步骤S1和步骤S2中,所述挤出机为双螺杆挤出机。

[0034] 优选地,所述双螺杆挤出机的挤出温度为180~200℃,螺杆转速为450~550rpm。

[0035] 本发明还保护上述聚乙烯组合物在制备空调风管零部件中的应用。

[0036] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0037] 本发明开发了一种长效抗菌的聚乙烯组合物。

[0038] 利用酰胺类润滑剂在聚乙烯材料中具有长效析出功能,形成迁移通道,随着酰胺类润滑剂的逐步析出,带动材料内部的抗菌剂逐步迁移至材料表面,使得聚丙烯组合物达到长效抗菌的效果。

[0039] 气味吸附剂具有适宜的比表面积,一方面吸附聚乙烯组合物在挤出中产生的气味,以及抗菌过程中细菌产生的气味;另一方面气味吸附剂的微孔结构起到负载抗菌剂的作用,从而达到抗菌剂的缓释效果,进一步增强聚丙烯组合物的长效抗菌效果。

具体实施方式

[0040] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

[0041]

原料		来源	备注
聚乙烯树脂	PE-1	EXCEED 3518PA, 埃克森美孚	线性低密度聚乙烯, 在 190℃、2.16kg 条件下的熔体流动速率为 3g/10min
	PE-2	LL6101XR, 埃克森美孚	线性低密度聚乙烯, 在 190℃、2.16kg 条件下的熔体流动速率为 10g/10min
	PE-3	5502W, 中海壳牌	线性低密度聚乙烯, 在 190℃、2.16kg 条件下的熔体流动速率为 1.2 g/10min
酰胺类润滑剂	芥酸酰胺	CRODAMIDE ER-CH-MB-(SI), 禾大西普	分子量为 337, 熔点为 80℃

[0042]

	油酸酰胺	Armoslip CP, PMC 公司	分子量为 281, 熔点为 69℃
	乙撑双硬脂酸酰胺	EBS, 吉林石化	分子量为 593, 熔点为 142℃
抗菌剂	银离子抗菌剂	IONPURE IPS3, 石塚硝子株式会社	平均粒径 40μm
	锌离子抗菌剂	KEPUYIN-J151, 科普茵	平均粒径 15μm
抗氧化剂	/	市售, 且平行实验中采用同种抗氧化剂	抗氧化剂 1010 和抗氧化剂 168 的按照质量比 1:1 的混合物
气味吸附剂	气味吸附剂-1	INFLM, 益瑞石	微孔结构硅藻土, 比表面积为 40m ² /g
	气味吸附剂-2	XW-1200, 青岛实际卓新	微孔结构硅藻土, 比表面积为 65m ² /g
	气味吸附剂-3	CD05, 华立硅藻土	微孔结构硅藻土, 比表面积为 56 m ² /g
硅酮润滑剂	/	SW-100, Lubtop	高分子量硅酮润滑剂

[0043] 除非特别说明, 本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0044] 实施例1~14

[0045] 实施例1~14分别提供一种聚乙烯组合物,组分含量见表1,制备方法如下:

[0046] S1.按照表1,将酰胺类润滑剂、抗菌剂、气味吸附剂与10wt.%的聚乙烯树脂混合,加至挤出机,经熔融挤出造粒,得到功能母粒;

[0047] S2.按剩余的聚乙烯树脂与抗氧化剂、上述功能母粒混合后,加至双螺杆挤出机,经熔融混合,挤出造粒,得到聚乙烯组合物;

[0048] 其中双螺杆挤出机的挤出温度为180~200℃,螺杆转速为450~550rpm。

[0049] 表1实施例1~14的聚乙烯组合物的组分含量(重量份)

		1	2	3	4	5	6	7	8
[0050] 聚 乙 烯 树 脂	PE-1	100			100	100	100	100	100
	PE-2		100						
	PE-3			100					

[0051] 酰 胺 类 润 滑 剂	芥酸酰胺	2	2	2			2	2	2
	油酸酰胺				2				
	乙撑双硬脂 酸酰胺					2			
[0051] 抗 菌 剂	银离子抗菌 剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
	锌离子抗菌 剂						0.5		
[0051] 抗 氧 剂	/	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
[0051] 气 味 吸 附 剂	气味吸附剂 -1	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5		
	气味吸附剂 -2							0.5	
	气味吸附剂 -3								0.5

		9	10	11	12	13	14	
[0052] 聚 乙 烯 树 脂	PE-1	100	100	100	100	100	100	
	酰 胺 类 润 滑 剂	芥酸酰胺	1	3	2	2	2	2
	抗 菌 剂	银离子抗菌 剂	0.5	0.5	0.3	1	0.5	0.5
	抗 氧 剂	/	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.9
	气 味 吸 附 剂	气味吸附剂 -1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.8

[0053] 对比例1~4

[0054] 对比例1~4分别提供一种聚乙烯组合物,组分含量见表2,制备方法如下:

[0055] S1.按照表2,将酰胺类润滑剂、抗菌剂、气味吸附剂与10wt.%的聚乙烯树脂混合,

加至挤出机,经熔融挤出造粒,得到功能母粒;

[0056] S2.按剩余的聚乙烯树脂与抗氧化剂、上述功能母粒混合后,加至双螺杆挤出机,经熔融混合,挤出造粒,得到聚乙烯组合物;

[0057] 其中双螺杆挤出机的挤出温度为180~200℃,螺杆转速为450~550rpm。

[0058] 表2对比例1~4的聚乙烯组合物的组分含量(重量份)

		1	2	3	4
[0059] 聚乙烯树脂	PE-1	100	100	100	100
酰胺类润滑剂	芥酸酰胺	-	-	10	-
硅酮润滑剂					2

[0060] 抗菌剂	银离子抗菌剂	-	0.5	0.5	0.5
抗氧化剂	/	0.5	0.5	0.5	0.5
气味吸附剂	气味吸附剂-1	0.5	0.5	0.5	0.5

[0061] 性能测试

[0062] 对上述实施例及对比例制得的聚乙烯组合物进行性能测试,具体方法如下:

[0063] 抗菌率:将聚乙烯组合物注塑为100*100*3mm规格样品,分别在注塑0天和放置180天后,按照GB/T31402-2015标准方法检测抗菌率,测试细菌为大肠杆菌和金黄色葡萄球菌;

[0064] 其中放置条件为:温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$,湿度 $65 \pm 5\% \text{RH}$ 。

[0065] 实施例及对比例的测试结果见表3。

[0066] 表3实施例及对比例的抗菌率测试结果

	抗菌率 (%)			
	0 天		180 天	
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
[0067] 实施例 1	99.9	99.9	99.2	99.1
实施例 2	99.9	99.9	99.1	99.2
实施例 3	99.9	99.9	98.9	99.0
实施例 4	99.9	99.9	98.9	99.1
实施例 5	99.9	99.9	98.5	98.6
实施例 6	99.9	99.9	98.8	98.9
实施例 7	99.9	99.9	98.7	98.5
实施例 8	99.9	99.9	99.1	99.0
实施例 9	99.9	99.9	99.1	99.2
实施例 10	99.9	99.9	99.2	98.9
实施例 11	99.9	99.9	98.9	98.7
实施例 12	99.9	99.9	99.3	99.5
实施例 13	99.9	99.9	99.1	99.2
实施例 14	99.9	99.9	99.2	99.1
对比例 1	32.6	21.3	10.5	9.3
[0068] 对比例 2	99.1	98.7	75.6	69.2
对比例 3	99.2	98.1	89.1	84.4
对比例 4	98.4	96.9	84.4	75.4

[0069] 根据上表的测试结果,本发明各实施例制得的聚丙烯组合物均具有优异的初始抗菌效果,在注塑0天时对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率达到99.9%,且长效抗菌效果也较优,在注塑180天后对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率保持在98.5%以上。

[0070] 实施例1~3中,实施例3制得的聚丙烯组合物的长效抗菌效率略差,可以看出,聚乙烯树脂在190℃、2.16kg条件下的熔体流动速率为3~10g/10min时,聚丙烯组合物的抗菌效果更优。

[0071] 根据实施例1、4、5,酰胺类润滑剂为芥酸酰胺或油酸酰胺,聚丙烯组合物的长效抗菌效果更好,在放置180天后,对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率更高。

[0072] 根据实施例1和实施例7、8,气味吸附剂微孔结构硅藻土的比表面积为40~56m²/g

时,制得的聚丙烯组合物具有更优的长效抗菌效果。这可能是由于微孔结构硅藻土具有适宜的比表面积,微孔结构一方面可以负载抗菌剂,缓释抗菌效果,另一方面又不会吸附太多酰胺类润滑剂,影响到酰胺类润滑剂的长效析出。

[0073] 对比例1的聚丙烯组合物不含抗菌剂、不含酰胺类润滑剂,抗菌性非常差,注塑0天时抗菌率仅为21~32.6%。对比例2与对比例1相比,还添加了银离子抗菌剂,制得的聚丙烯组合物虽然在0天时的抗菌率得到改善,但长效抗菌性差,注塑180天时抗菌率不超过76%。

[0074] 对比例3中,酰胺类润滑剂的含量过多,芥酸酰胺的析出量过大,造成抗菌剂的析出过快,影响了聚丙烯组合物的长效抗菌性能。在注塑180天时,材料的抗菌率不超过90%。

[0075] 对比例4中,虽然也添加了润滑剂,但并非酰胺类润滑剂,而是高分子硅酮。高分子硅酮的长效析出作用差,难以促进抗菌剂的同步析出,聚丙烯组合物的长效抗菌效果较差。

[0076] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。