



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109251359 B

(45) 授权公告日 2021.06.01

(21) 申请号 201811359217.6	C08K 9/04 (2006.01)
(22) 申请日 2018.11.15	C08K 3/26 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C08L 77/06 (2006.01)
申请公布号 CN 109251359 A	C08L 77/02 (2006.01)
	C08K 13/06 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.01.22	C08J 3/22 (2006.01)
(73) 专利权人 广州市泰良功能高分子塑料有限公司	C09C 1/00 (2006.01)
地址 510000 广东省广州市南沙区东涌镇	C09C 3/12 (2006.01)
启新路29号B6厂房	C09C 3/08 (2006.01)
	审查员 杜亚梅
(72) 发明人 朱登年	
(74) 专利代理机构 杭州知管通专利代理事务所 (普通合伙) 33288	
代理人 黄华	
(51) Int. Cl.	
C08K 9/06 (2006.01)	

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

功能化水滑石及其在阻燃抗菌聚酰胺母粒中的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种功能化水滑石及其在阻燃抗菌聚酰胺母粒中的应用。所述功能化水滑石通过3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷对水滑石进行预处理,与1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、脒基脲磷酸盐反应进行有机修饰制备得到。与现有技术相比,将本发明的功能化水滑石应用于阻燃抗菌聚酰胺母粒中与聚酰胺树脂的相容性好,使得产品的均一性明显改善,不仅具有现有技术中聚酰胺塑料本身的优势,最重要的是能够显著提高聚酰胺纤维的抗菌性能,整体性能优异,保护了塑料制备品免受细菌侵袭,对于聚酰胺材料的应用和进一步推广,具有十分重要的意义。

1. 一种功能化水滑石,其特征在于,所述的功能化水滑石采用下述方法制备而成:将100g水滑石和24g 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷加入1000mL水中,在50℃下以转速为300r/min搅拌3h,采用600目滤布过滤,滤饼用蒸馏水洗3次,将所得产物在温度为50℃干燥30h,得到预处理水滑石;将预处理水滑石、1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、脒基脲磷酸盐、水混合,在50℃下以转速为300r/min搅拌反应4h,采用600目滤布过滤,将所得产物在温度为50℃干燥30h,即得;所述预处理水滑石、1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、脒基脲磷酸盐、水的质量比为1:0.2:0.08:10。

2. 如权利要求1所述的功能化水滑石在阻燃抗菌聚酰胺母粒中的应用。

3. 如权利要求2所述的功能化水滑石在阻燃抗菌聚酰胺母粒中的应用,其特征在于,所述的阻燃抗菌聚酰胺母粒包括以下按重量份计的原料:聚酰胺80-90份、硅烷偶联剂2-5份,马来酸酐接枝相容剂1-2份、如权利要求1所述的功能化水滑石15-25份、抗氧剂1-2份、N,N'-乙撑双硬脂酰胺1-2份、抗菌添加剂1-2份;所述聚酰胺为PA6或PA66;所述硅烷偶联剂为3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷或3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷;所述马来酸酐接枝相容剂为马来酸酐接枝聚丙烯或马来酸酐接枝聚乙烯或马来酸酐接枝EPDM;所述抗氧剂为三乙二醇醚-二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯或3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二乙酯;所述抗菌添加剂为季磷盐型卤胺抗菌剂、(3-氯-2-羟基丙基)-(5,5-二甲基海因-1)甲基-二甲基氯化铵按质量比为1:(0.4-0.6)的混合物。

功能化水滑石及其在阻燃抗菌聚酰胺母粒中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种功能化水滑石及其在阻燃抗菌聚酰胺母粒中的应用。

背景技术

[0002] 聚酰胺(PA)是由二元酸与二元胺或由氨基酸经缩聚而得,是分子链上含有重复酰胺基团的树脂总称。聚酰胺可由内酰胺开环聚合制得,也可由二元胺与二元酸缩聚等得到的。是美国DuPont公司最先开发用于纤维的树脂,于1939年实现工业化。20世纪50年代开始开发和生产注塑制品,以取代金属满足下游工业制品轻量化、降低成本的要求。

[0003] 聚酰胺根据其结构可以分为三类:脂肪族聚酰胺、脂肪-芳香族聚酰胺以及芳香族聚酰胺。其中脂肪族聚酰胺的品种多,产量大,应用广泛,这类聚酰胺命名主要是由合成单体具体的碳原子数确定的。聚酰胺的合成方法主要可以分为三种:熔融缩聚、界面缩聚以及固相聚合。

[0004] 聚酰胺具有良好的机械性能、耐热、耐磨损、耐化学性、阻燃性以及自润滑性,并且易于加工、摩擦系数较低,被广泛应用于电气电子零件、汽车、家具、建材以及薄膜等领域。通常对聚酰胺改性有两种方法,一种是通过化学方法改性,如共聚、接枝、交联等;另一种是物理改性,是指在整个改性过程中不发生化学变化或者只发生极小程度的化学反应的一类改性方法。

[0005] 随着社会的发展和进步以及物质生活水平的日益提高,人们对生活、工作环境,尤其是卫生环境的要求越来越高。因为塑料具有质轻、不锈蚀、绝缘性好等优点,所以在家电生产的很多环节要用到塑料。但是日常生活中,相当一部分有害细菌是在塑料制品的表面存在并繁殖,例如:电话、洗衣机、电脑、冰箱、电器开关等,且通过接触而导致各种疾病;因此在生活中,人们不可避免的要接触到各类细菌、霉菌等微生物,都会成为细菌污染源和疾病传播源。但是随着人们对健康和环保意识的不断增强,对日常生活中接触频繁的家用电产品具有抗菌防霉的功效。

[0006] 水滑石(简称LDH)是一类阴离子型层状双金属氢氧化物(LDH),其主体层板厚度为0.48nm,通常由2种金属氢氧化物构成,层板呈正电性,纵向有序排列形成三维晶体结构,分布于层板间的平衡阴离子可交换为具有功能性的有机阴离子,有机阴离子的修饰可使LDH层间距增大,并由亲水性转变为疏水性。有机修饰的LDH也可剥离为高比表面积的二维纳米片层,分散于聚合物基体中,从而提升聚合物的阻燃性、耐磨性、光学、磁性和电性能等多种功能。

[0007] 本发明一种功能化水滑石,通过对水滑石进行有机修饰,并与聚酰胺树脂的相容性好,使得产品具备良好的阻燃抗菌性能。

发明内容

[0008] 针对上述需求,本发明提供一种功能化水滑石及其在阻燃抗菌聚酰胺母粒中的应用。

[0009] 为此,本发明提供如下技术方案:

[0010] 一种功能化水滑石,采用下述方法制备而成:将水滑石和3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷加入水中,在搅拌混合反应,过滤,滤饼用蒸馏水洗涤,将所得产物干燥,得到预处理水滑石;将预处理水滑石、1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、水搅拌混合反应,过滤,将所得产物干燥,即得。

[0011] 另一技术方案,一种功能化水滑石,采用下述方法制备而成:将水滑石和3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷加入水中,在搅拌混合反应,过滤,滤饼用蒸馏水洗涤,将所得产物干燥,得到预处理水滑石;将预处理水滑石、1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、脒基脲磷酸盐、水搅拌混合反应,过滤,将所得产物干燥,即得。

[0012] 优选的,所述的功能化水滑石采用下述方法制备而成:将90-110g水滑石和20-40g 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷加入950-1050mL水中,在40-60℃下以转速为200-400r/min搅拌2-4h,采用500-800目滤布过滤,滤饼用蒸馏水洗2-4次,将所得产物在温度为40-60℃干燥20-40h,得到预处理水滑石;将预处理水滑石、1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、脒基脲磷酸盐、水混合,在40-60℃下以转速为200-400r/min搅拌反应3-5h,采用500-800目滤布过滤,将所得产物在温度为40-60℃干燥20-40h,即得。

[0013] 优选的,所述预处理水滑石、1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、脒基脲磷酸盐、水的质量比为1:(0.1-0.3):(0.05-0.2):(8-12)。

[0014] 本发明还公开了上述功能化水滑石在阻燃抗菌聚酰胺母粒中的应用。

[0015] 具体应用如下:

[0016] 所述阻燃抗菌聚酰胺母粒包括以下按重量份计的原料:聚酰胺80-90份、硅烷偶联剂2-5份,马来酸酐接枝相容剂1-2份、如权利要求1~4任一项所述的功能化水滑石15-25份、抗氧剂1-2份、N,N'-乙撑双硬脂酰胺1-2份、抗菌添加剂1-2份;按重量份称取各原料,将上述各原料在高速混合器中以转速为400-800r/min搅拌混合15-20min,再加入双螺杆挤出机中经熔融挤出、冷却、切粒,即得所述阻燃抗菌聚酰胺母粒。所述双螺杆挤出机的一区温度为170-185℃,二区为225-245℃,三区为255-275℃,四区为250-270℃;五区为230-250℃,停留时间为1-2分钟,压力为10-15Mpa。

[0017] 所述聚酰胺为PA6或PA66;所述硅烷偶联剂为3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷或3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷;所述马来酸酐接枝相容剂为马来酸酐接枝聚丙烯或马来酸酐接枝聚乙烯或马来酸酐接枝EPDM;所述抗氧剂为三乙二醇醚-二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯或3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二乙酯。

[0018] 所述抗菌添加剂为季磷盐型卤胺抗菌剂、(3-氯-2-羟基丙基)-(5,5-二甲基海因-1)甲基-二甲基氯化铵中的至少一种。进一步地,所述抗菌添加剂为季磷盐型卤胺抗菌剂、(3-氯-2-羟基丙基)-(5,5-二甲基海因-1)甲基-二甲基氯化铵按质量比为1:(0.4-0.6)的混合物。

[0019] 本发明的有益效果是:

[0020] 本发明将普通的水滑石通过改性处理,制备得到一种功能化水滑石,并应用于阻燃抗菌聚酰胺母粒中与聚酰胺树脂的相容性好,使得产品的均一性明显改善,不仅具有现有技术中聚酰胺塑料本身的优势,最重要的是能够显著提高聚酰胺纤维的抗菌性能,整体性能优异,保护了塑料制备品免受细菌侵袭,对于聚酰胺材料的应用和进一步推广,具有十

分重要的意义。

具体实施方式

[0021] 使用材料介绍如下：季磷盐型卤胺抗菌剂按照申请号为201510249967.8的中国专利中实施例1所示方法制备。(3-氯-2-羟基丙基)-(5,5-二甲基海因-1)甲基-二甲基氯化铵按照申请号为201210295496.0的中国专利中实施例3所示方法制备。N,N'-乙撑双硬脂酰胺,CAS号:110-30-5。3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二乙酯,CAS号:976-56-7。3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷,CAS号:18171-19-2。马来酸酐接枝EPDM由东源县梓亨塑料厂提供,型号为9905E。水滑石由靖江市康高特塑料科技有限公司提供,型号为FM300,粒度为300目。1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮按照申请号为201210362485.X的中国专利中实施例3所示方法制备。3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷,CAS号:2530-83-8。脘基脲磷酸盐由郑州冠达化工产品有限公司,型号为2203。PA6由美国杜邦公司提供,型号为73G20L。

[0022] 实施例1

[0023] 阻燃抗菌聚酰胺母粒的生产工艺,包括以下步骤:

[0024] (1)按重量份称取各原料:PA6 85份、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷3份,马来酸酐接枝EPDM 1.5份、填料20份、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二乙酯1.5份、N,N'-乙撑双硬脂酰胺1.5份、抗菌添加剂1.5份;

[0025] (2)将上述各原料在高速混合器中以转速为600r/min搅拌混合16min,再加入双螺杆挤出机中经熔融挤出,所述双螺杆挤出机的一区温度为175℃、二区为235℃、三区为270℃、四区为260℃、五区为240℃、停留时间为1.5分钟、压力为12Mpa,通过风筒冷却,经切料机热切成3×3mm的圆柱状颗粒,即得阻燃抗菌聚酰胺母粒。

[0026] 所述填料为功能化水滑石。

[0027] 所述功能化水滑石的制备方法为:将100g水滑石和24g 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷加入1000mL去离子水中,在50℃下以转速为300r/min搅拌3h,采用600目滤布过滤,滤饼用蒸馏水洗涤3次,每次洗涤滤饼与水的质量比为1:2,将所得产物在温度为50℃干燥30h,得到预处理水滑石;将预处理水滑石、1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、脘基脲磷酸盐、水按质量比为1:0.2:0.08:10混合,在50℃下以转速为300r/min搅拌反应4h,采用600目滤布过滤,将所得产物在温度为50℃干燥30h,即得功能化水滑石。

[0028] 所述抗菌添加剂为季磷盐型卤胺抗菌剂。

[0029] 实施例2

[0030] 阻燃抗菌聚酰胺母粒的生产工艺,包括以下步骤:

[0031] (1)按重量份称取各原料:PA6 85份、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷3份,马来酸酐接枝EPDM 1.5份、填料20份、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二乙酯1.5份、N,N'-乙撑双硬脂酰胺1.5份、抗菌添加剂1.5份;

[0032] (2)将上述各原料在高速混合器中以转速为600r/min搅拌混合16min,再加入双螺杆挤出机中经熔融挤出,所述双螺杆挤出机的一区温度为175℃、二区为235℃、三区为270℃、四区为260℃、五区为240℃、停留时间为1.5分钟、压力为12Mpa,通过风筒冷却,经切料机热切成3×3mm的圆柱状颗粒,即得阻燃抗菌聚酰胺母粒。

[0033] 所述填料为水滑石。

[0034] 所述抗菌添加剂为季膦盐型卤胺抗菌剂。

[0035] 实施例3

[0036] 阻燃抗菌聚酰胺母粒的生产工艺,包括以下步骤:

[0037] (1)按重量份称取各原料:PA6 85份、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷3份,马来酸酐接枝EPDM 1.5份、填料20份、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二乙酯1.5份、N,N'-乙撑双硬脂酰胺1.5份、抗菌添加剂1.5份;

[0038] (2)将上述各原料在高速混合器中以转速为600r/min搅拌混合16min,再加入双螺杆挤出机中经熔融挤出,所述双螺杆挤出机的一区温度为175℃、二区为235℃、三区为270℃、四区为260℃、五区为240℃、停留时间为1.5分钟、压力为12Mpa,通过风筒冷却,经切料机热切成3×3mm的圆柱状颗粒,即得阻燃抗菌聚酰胺母粒。

[0039] 所述填料为功能化水滑石。

[0040] 所述功能化水滑石的制备方法为:将100g水滑石和24g 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷加入1000mL去离子水中,在50℃下以转速为300r/min搅拌3h,采用600目滤布过滤,滤饼用蒸馏水洗涤3次,每次洗涤滤饼与水的质量比为1:2,将所得产物在温度为50℃干燥30h,得到预处理水滑石;将预处理水滑石、1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、水按质量比为1:0.2:10混合,在50℃下以转速为300r/min搅拌反应4h,采用600目滤布过滤,将所得产物在温度为50℃干燥30h,即得功能化水滑石。

[0041] 所述抗菌添加剂为季膦盐型卤胺抗菌剂。

[0042] 实施例4

[0043] 阻燃抗菌聚酰胺母粒的生产工艺,包括以下步骤:

[0044] (1)按重量份称取各原料:PA6 85份、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷3份,马来酸酐接枝EPDM 1.5份、填料20份、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二乙酯1.5份、N,N'-乙撑双硬脂酰胺1.5份、抗菌添加剂1.5份;

[0045] (2)将上述各原料在高速混合器中以转速为600r/min搅拌混合16min,再加入双螺杆挤出机中经熔融挤出,所述双螺杆挤出机的一区温度为175℃、二区为235℃、三区为270℃、四区为260℃、五区为240℃、停留时间为1.5分钟、压力为12Mpa,通过风筒冷却,经切料机热切成3×3mm的圆柱状颗粒,即得阻燃抗菌聚酰胺母粒。

[0046] 所述填料为功能化水滑石。

[0047] 所述功能化水滑石的制备方法为:将100g水滑石和24g 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷加入1000mL去离子水中,在50℃下以转速为300r/min搅拌3h,采用600目滤布过滤,滤饼用蒸馏水洗涤3次,每次洗涤滤饼与水的质量比为1:2,将所得产物在温度为50℃干燥30h,得到预处理水滑石;将预处理水滑石、1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、脒基脲磷酸盐、水按质量比为1:0.2:0.08:10混合,在50℃下以转速为300r/min搅拌反应4h,采用600目滤布过滤,将所得产物在温度为50℃干燥30h,即得功能化水滑石。

[0048] 所述抗菌添加剂为(3-氯-2-羟基丙基)-(5,5-二甲基海因-1)甲基-二甲基氯化铵。

[0049] 实施例5

[0050] 阻燃抗菌聚酰胺母粒的生产工艺,包括以下步骤:

[0051] (1)按重量份称取各原料:PA6 85份、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷3份,马来酸酐接

枝EPDM 1.5份、填料20份、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二乙酯1.5份、N,N'-乙撑双硬脂酰胺1.5份、抗菌添加剂1.5份；

[0052] (2) 将上述各原料在高速混合器中以转速为600r/min搅拌混合16min,再加入双螺杆挤出机中经熔融挤出,所述双螺杆挤出机的一区温度为175℃、二区为235℃、三区为270℃、四区为260℃、五区为240℃、停留时间为1.5分钟、压力为12Mpa,通过风筒冷却,经切料机热切成3×3mm的圆柱状颗粒,即得阻燃抗菌聚酰胺母粒。

[0053] 所述填料为功能化水滑石。

[0054] 所述功能化水滑石的制备方法为:将100g水滑石和24g 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷加入1000mL去离子水中,在50℃下以转速为300r/min搅拌3h,采用600目滤布过滤,滤饼用蒸馏水洗涤3次,每次洗涤滤饼与水的质量比为1:2,将所得产物在温度为50℃干燥30h,得到预处理水滑石;将预处理水滑石、1-氯-3-羟甲基-5-环氧丙基-S-三嗪三酮、脒基脲磷酸盐、水按质量比为1:0.2:0.08:10混合,在50℃下以转速为300r/min搅拌反应4h,采用600目滤布过滤,将所得产物在温度为50℃干燥30h,即得功能化水滑石。

[0055] 所述抗菌添加剂为季磷盐型卤胺抗菌剂、(3-氯-2-羟基丙基)-(5,5-二甲基海因-1)甲基-二甲基氯化铵按质量比为1:0.5混合而成的混合物。

[0056] 测试例1

[0057] 将实施例1-5的阻燃抗菌聚酰胺母粒进行性能测试。具体结果见表1。

[0058] 抗菌性能测试:参照中华人民共和国轻工行业标准QB/T 2591-2003进行,测试菌种:金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)。

[0059] 氧指数测试:按照标准GB/T2406.1-2008进行。

[0060] 耐低温性能测试:将阻燃抗菌聚酰胺母粒置于25℃下48小时后进行拉伸强度(其值记为 A_1)测试,然后置于-15℃下48小时后再进行拉伸强度(其值记为 A_2)测试,其中拉伸强度按照标准GB/T1040.1-2006进行测试。按下式计算拉伸强度降低率。拉伸强度降低率(%) = $(A_1 - A_2) / A_1 \times 100$ 。

[0061] 表1:测试结果表

	氧指数 (%)	金黄色葡萄球菌抗菌率 (%)	拉伸强度降低率 (%)
实施例 1	37.9	96.0	2.35
[0062] 实施例 2	35.6	91.3	3.08
实施例 3	36.4	94.7	2.40
实施例 4	37.1	94.9	2.46
实施例 5	39.2	99.4	2.11

[0063] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。