



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111533981 B

(45) 授权公告日 2023.07.21

(21) 申请号 202010513074.0 *C08L 91/00* (2006.01)
(22) 申请日 2020.06.08 *C08L 71/02* (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C08K 13/04* (2006.01)
申请公布号 CN 111533981 A *C08K 5/17* (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.08.14 *C08K 5/103* (2006.01)
(73) 专利权人 百草边大生物科技(青岛)有限公司 *C08K 3/38* (2006.01)
地址 266000 山东省青岛市市南区香港中 *C08K 5/03* (2006.01)
路12号B区B611户 *C08K 5/098* (2006.01)
专利权人 百事基材料(青岛)股份有限公司 *C08K 5/1545* (2006.01)
(72) 发明人 黄效华 郑来久 王世超 姜义军 *C08K 7/26* (2006.01)
姜亚明 甄丽 刘洁 刘彦明 *C08K 5/13* (2006.01)
(74) 专利代理机构 山东华君知识产权代理有限公司 37300
专利代理师 吕翠莲

(56) 对比文件
CN 109836650 A, 2019.06.04
CN 109836650 A, 2019.06.04
CN 111235681 A, 2020.06.05
审查员 许喆

(51) Int. Cl.

C08L 23/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种阻燃茶多酚、柚皮甙或大黄素改性PE母粒及其制备工艺

(57) 摘要

本发明提供一种阻燃茶多酚、柚皮甙或大黄素改性PE母粒的制备工艺,包括制备改性PE母粒步骤;所述的制备改性PE母粒包括PE切片预处理、混合、造粒工序;所述的PE切片预处理:采用的预处理剂,以重量份计,包括以下组分:胡麻籽油2-5份、异丙醇胺12-14份、单硬脂酸甘油酯11-12份、聚乙烯蜡7-8份、硼酸锌2-5份、十溴二苯乙烷1-2份。所述制备工艺还包括改性剂溶解:采用的改性剂为茶多酚、柚皮甙或大黄素;溶解浴比1:5-10。本发明制备的改性PE母粒,具有较好的抗菌性能;且阻燃等级达到V-2级。

1. 一种阻燃茶多酚、柚皮甙或大黄素改性PE母粒的制备工艺,其特征在于,所述改性PE母粒的制备方法,包括改性剂溶解、制备纳米微球、制备功能改性剂、制备改性PE母粒;

所述改性剂溶解:采用的改性剂为茶多酚、柚皮甙或大黄素,溶解浴比1:5-10,得到茶多酚、柚皮甙或大黄素溶液;

所述制备纳米微球:采用的原料为蒙脱土、沸石粉、气凝胶按照1:0.9:2.5的质量比例混合;

所述蒙脱土:pH值为7,密度为2-2.4g/cm³,表观粘度为24-25 mPa·s;

所述沸石粉:密度1.9-2.6 g/cm³,容重1.6 g/cm³,孔隙率58-64%;

所述制备功能改性剂:将纳米微球与茶多酚溶液混合,转速30-60r/min,搅拌30-120min;

所述纳米微球与茶多酚溶液的质量比为1:18-20;

所述制备改性PE母粒包括PE切片预处理、混合、造粒工序;

所述PE切片预处理:将PE切片放入高混机中,升温至70-75℃,210-215转/min搅拌,继续升温,温度达到110℃-160℃后,加入预处理剂,混合搅拌5-10分钟;将混合后的混合料以5℃/min的速率降温至20℃后出料;

所述预处理剂,以重量份计,包括以下组分:胡麻籽油2-5份、异丙醇胺12-14份、单硬脂酸甘油酯11-12份、聚乙烯蜡7-8份、硼酸锌2-5份、十溴二苯乙烷1-2份;

所述混合:将预处理后的PE切片、抗氧化剂、分散剂、功能改性剂依次加入到混炼机中,混炼温度244-246℃,混炼20-24min;然后,向混炼机中导入甘氨酸、油酸钙、油酸聚氧乙烯酯,混炼温度247-249℃,混炼10-15min;得到混炼混合物;

所述抗氧化剂:维生素E与β-胡萝卜素按照1:2的质量比混合而成;

所述分散剂:聚丙烯酰胺、聚氧乙烯醚与苯甲醇按照7:1:0.5的质量比混合而成。

2. 根据权利要求1所述的一种阻燃茶多酚、柚皮甙或大黄素改性PE母粒的制备工艺,其特征在于:所述造粒:控制熔融温度222-235℃,熔融共混30-35min,螺杆转速为238-240转/min。

一种阻燃茶多酚、柚皮甙或大黄素改性PE母粒及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于纤维制造技术领域,具体涉及一种阻燃茶多酚、柚皮甙或大黄素改性PE母粒及其制备工艺。

背景技术

[0002] 茶多酚是茶叶中多酚类物质的总称,为白色不定形粉末,茶多酚的主要成分为:黄酮酮类,花色素类,黄酮醇类和花白素类和酚酸及缩酚酸类6类化合物。易溶于水、乙醇、乙酸乙酯,微溶于油脂。柚皮甙主要存在于芸香科植物柚(*Citrus grandis*)果实,葡萄柚(*Citrus paradisi*)、橘、橙的果皮和果肉中,淡黄色粉末或类白色粉末,属于黄酮类化合物。1克溶于1000ml水,溶于丙酮、乙醇、热醋酸和热水,不溶于乙醚、乙烷和氯仿。大黄素,外观粉末疏松、无结块,橙黄色长针状结晶,且均匀一致。茶多酚、柚皮甙以及大黄素,作为生物源改性剂,现在在纺织品行业颇受关注。

[0003] 但,将茶多酚、柚皮甙或大黄素用于改性PE母粒的研究目前较少。在运用茶多酚、柚皮甙或大黄素进行PE母粒改性的工艺研究中,存在大量技术难题;特别是固载难度大,水洗流失率高以及导致母粒可纺性差、纺丝的纤维强度差等,严重影响产品效果。

[0004] 专利CN201811455179.4公开了一种植物源PE母粒,所述植物源PE母粒主要是由PE母粒和改性益母草提取物共混熔融制备的;所述PE母粒与所述改性益母草提取物的质量比为99:21;本发明制备的植物源PE母粒,形状规则,无连粒,无碎屑,粒径均匀度为93.2-94.9%,熔体流动速率4.4-4.8g/10min,拉伸膜量284-291N/mm²;所述植物源PE母粒制得的纤维产品,纤维断裂强度为58.6-59.2cN/dtex、伸长率为9.0-9.4%、耐磨等级为4级。

[0005] CN201610662278.4一种保护膜用PE母粒的制造方法,发明提供一种保护膜用PE母粒的制造方法,其步骤如下:(1)将季戊四醇、1,4-二氧六环、三氯氧磷进行反应,得到笼状磷酸酯;(2)将3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷通过蒸馏水水解,得到水解氨基硅烷;(3)将水解氨基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、氢氧化钾、六甲基二硅氧烷进行反应,得到氨基硅油;(4)将笼状磷酸酯、氨基硅油进行反应,得到氮磷硅阻燃剂;(5)将PE以及其他组份混合后熔融挤出,造粒后得到保护膜用PE母粒。制造出的保护膜用PE母粒的阻燃性能非常好。

[0006] 上述专利技术无法用于茶多酚、柚皮甙或大黄素的改性PE工艺中,却无法实现有效的改性剂固载,母粒的纺丝性能也大受影响。

[0007] 现有技术对于采用茶多酚、柚皮甙或大黄素进行PE母粒改性的技术,现有技术存在以下技术缺陷:(1)改性后的PE母粒熔体流动速率低;(2)改性后的PE母粒耐高温性能差,性能受温度严重影响;(3)茶多酚、柚皮甙或大黄素改性后的PE母粒抗菌率差,抗菌持久性短,易洗脱。

发明内容

[0008] 为解决现有技术存在的问题,对现有工艺进行进一步优化,本发明一种阻燃茶多酚、柚皮甙或大黄素改性PE母粒及其制备工艺,以实现以下发明目的:提高茶多酚、柚皮甙

或大黄素改性后的PE母粒熔体流动速率;提高茶多酚、柚皮甙或大黄素改性后的PE母粒耐高温性能;提高茶多酚、柚皮甙或大黄素改性后的PE母粒抗菌率。

[0009] 为解决以上技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种阻燃茶多酚、柚皮甙或大黄素改性PE母粒的制备工艺,包括制备改性PE母粒步骤;所述的制备改性PE母粒包括PE切片预处理、混合、造粒工序;所述的PE切片预处理:采用的预处理剂,以重量份计,包括以下组分:胡麻籽油2-5份、异丙醇胺12-14份、单硬脂酸甘油酯11-12份、聚乙烯蜡7-8份、硼酸锌2-5份、十溴二苯乙烷1-2份。

[0011] 所述PE切片预处理:将PE切片放入高混机中,升温至70-75℃,210-215转/min搅拌,继续升温,温度达到110℃-160℃后,加入预处理剂,混合搅拌5-10分钟;将混合后的混合料以5℃/min的速率降温至20℃后出料。

[0012] 所述混合:将预处理后的PE切片、抗氧化剂、分散剂、功能改性剂依次加入到混炼机中,混炼温度244-246℃,混炼20-24min;然后,向混炼机中导入甘氨酸、油酸钙、油酸聚氧乙烯酯,混炼温度247-249℃,混炼10-15min;得到混炼混合物。

[0013] 所述抗氧化剂:维生素E与β-胡萝卜素按照1:2的质量比混合而成;所述分散剂:聚丙烯酰胺、聚氧乙烯醚与苯甲醇按照7:1:0.5的质量比混合而成。

[0014] 所述造粒:控制熔融温度222-235℃,熔融共混30-35min,螺杆转速为238-240转/min。

[0015] 所述制备工艺还包括改性剂溶解:采用的改性剂为茶多酚、柚皮甙或大黄素;溶解浴比1:5-10。

[0016] 所述制备工艺还包括制备纳米微球:采用的原料包括蒙脱土、沸石粉、气凝胶、多孔纳米TiO₂、多孔纳米SiO₂中的一种或多种;优选为蒙脱土、沸石粉、气凝胶按照1:0.9:2.5的质量比例混合。所述蒙脱土:pH值为7,密度为2-2.4g/cm³,表观粘度为24-25 mPa.s;所述沸石粉:密度1.9-2.6 g/cm³,容重1.6 g/cm³,孔隙率58-64%。

[0017] 所述制备工艺还包括制备功能改性剂:将纳米微球与茶多酚溶液混合,转速30-60r/min,搅拌30-120min。所述纳米微球与茶多酚溶液的质量比为1:18-20。

[0018] 采用上述技术方案,本发明的有益效果为:

[0019] 1、本发明制备的改性PE母粒,熔体流动速率达到0.8-1.2g/10min;

[0020] 2、本发明制备的改性PE母粒,耐高温性能强;改性后的PE母粒耐晒性能较好,在35-40℃的温度的高温天气下晒30天,PE母粒的机械性能并未明显降低。

[0021] 3、本发明制备的改性PE母粒,抑菌效果好;对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、白色念珠菌的抑菌率均在96%以上;本发明制备的改性PE母粒,耐水洗效果好;水洗50次之后,抑菌率仍然达到94%以上。

[0022] 4、本发明制备的改性PE母粒,具有较好的阻燃性;阻燃等级达到V-2级。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体的实施例,进一步阐述本发明。

[0024] 实施例1

[0025] 制备改性PE母粒的方法:

[0026] (1)PE切片预处理

[0027] 将PE切片放入高混机中,升温至70℃,215转/min搅拌,继续升温,温度达到130℃后,加入预处理剂,混合搅拌8分钟;将混合后的混合料以5℃/min的速率降温至20℃后出料;备用。

[0028] 所述的预处理剂,加入量为PE切片质量的20%;

[0029] 所述的预处理剂,以重量份计,包括以下组分:胡麻籽油2份、异丙醇胺14份、单硬脂酸甘油酯11份、聚乙烯蜡7.5份、硼酸锌4份、十溴二苯乙烷1份。

[0030] (2)混合

[0031] 将预处理后的PE切片、抗氧化剂、分散剂、功能改性剂按照150:5:4:14的质量比依次加入到混炼机中,混炼温度245℃,混炼22min;然后,向混炼机中导入甘氨酸、油酸钙、油酸聚氧乙烯酯,混炼温度249℃,混炼13min;得到混炼混合物。

[0032] 所述抗氧化剂:维生素E与β-胡萝卜素按照1:2的质量比混合而成;

[0033] 所述分散剂:聚丙烯酰胺、聚氧乙烯醚与苯甲醇按照7:1:0.5的质量比混合而成。

[0034] 所述甘氨酸:加入量为预处理后的PE切片质量的2.3%;

[0035] 所述油酸钙:加入量为预处理后的PE切片质量的1%;

[0036] 所述油酸聚氧乙烯酯:加入量为预处理后的PE切片质量的4.5%。

[0037] (3)造粒

[0038] 将混炼混合物导入双螺杆挤出机中,控制熔融温度226℃,熔融共混35min,螺杆转速为239转/min,高速混合,挤出造粒,得到改性PE母粒。

[0039] 实施例2 一种茶多酚改性PE母粒的制备工艺

[0040] 包括以下步骤:

[0041] 步骤1、改性剂溶解

[0042] 在烧杯中加入一定量的去离子水,加入适量茶多酚粉体,采用2500rpm的转速搅拌25-30min,完全溶解,浴比1:6;得到茶多酚溶液。

[0043] 所述茶多酚:有效成分含量 $\geq 50\%$,水分 $\leq 7\%$ 。

[0044] 步骤2、制备纳米微球

[0045] 将蒙脱土、沸石粉、气凝胶按照1:0.9:2.5的质量比例混合,并在1200rpm转速下搅拌8min,得到的混合物置于去离子水中,96℃条件下热处理10min,抽滤,保留滤渣;将滤渣干燥至含水量低于10%,然后置于研磨机中研磨至9800目,得到纳米微球。

[0046] 所述蒙脱土:pH值为7,密度为2-2.4g/cm³,表观粘度为24-25 mPa.s;

[0047] 所述沸石粉:密度1.9-2.6 g/cm³,容重1.6 g/cm³,孔隙率58-64%。

[0048] 步骤3、制备功能改性剂

[0049] 将纳米微球与茶多酚溶液混合,开启搅拌,转速30r/min,搅拌120min,使茶多酚充分进入到多孔材料内部,得到的纳米复合材料即为含茶多酚的功能改性剂。所述纳米微球与茶多酚溶液的质量比为1:18。

[0050] 步骤4、改性PE母粒

[0051] 按照实施例1的方法进行制备改性PE母粒。

[0052] 本实施例制备的改性PE母粒,熔体流动速率达到0.8g/10min;改性后的PE母粒在35℃的温度的高温天气下晒30天,PE母粒的机械性能并未降低。制备的改性PE母粒对金黄色葡萄球菌的抑菌率为97.2%,对大肠杆菌的抑菌率为98.8%,对白色念珠菌的抑菌率为

96.9%；制备的改性PE母粒水洗50次之后，抑菌率仍然达到94.5%以上。制备的改性PE母粒阻燃等级达到V-2级。

[0053] 实施例3 一种柚皮甙改性PE母粒的制备工艺

[0054] 包括以下步骤：

[0055] 步骤1、改性剂溶解

[0056] 在烧杯中加入一定量的去离子水，加入适量柚皮甙粉体，水浴加热到70℃，搅拌至完全溶解，浴比1:8；得到柚皮甙溶液。

[0057] 所述柚皮甙粉体：有效成分含量 $\geq 98\%$ ，水分 $\leq 5\%$ 。

[0058] 步骤2、制备纳米微球

[0059] 将蒙脱土、沸石粉、气凝胶按照1:0.9:2.5的质量比例混合，并在1500rpm转速下搅拌13min，得到的混合物置于去离子水中，97℃条件下热处理16min，抽滤，保留滤渣；将滤渣干燥至含水量低于10%，然后置于研磨机中研磨至9700目，得到纳米微球。

[0060] 所述蒙脱土：pH值为7，密度为2-2.4g/cm³，表观粘度为24-25 mPa.s；

[0061] 所述沸石粉：密度1.9-2.6 g/cm³，容重1.6 g/cm³，孔隙率58-64%。

[0062] 步骤3、制备功能改性剂

[0063] 将纳米微球与柚皮甙溶液混合，开启搅拌，转速60r/min，搅拌30min，使柚皮甙充分进入到多孔材料内部，得到的纳米复合材料即为含柚皮甙的功能改性剂。所述纳米微球与柚皮甙溶液的质量比为1:20。

[0064] 步骤4、改性PE母粒

[0065] 按照实施例1的方法进行制备改性PE母粒。

[0066] 本实施例制备的改性PE母粒，熔体流动速率达到1.2g/10min；改性后的PE母粒在40℃的温度的高温天气下晒30天，PE母粒的机械性能并未降低。制备的改性PE母粒对金黄色葡萄球菌的抑菌率为99.5%，对大肠杆菌的抑菌率为99.2%，对白色念珠菌的抑菌率为98.9%；制备的改性PE母粒水洗50次之后，抑菌率仍然达到96.6%以上。制备的改性PE母粒阻燃等级达到V-2级。

[0067] 实施例4 一种大黄素改性PE母粒的制备工艺

[0068] 包括以下步骤：

[0069] 步骤1、改性剂溶解

[0070] 在烧杯中加入去离子水，然后加入适量NaCO₃，搅拌，溶解之后，加入大黄素粉体，搅拌至完全溶解，浴比1:10；得到大黄素溶液。

[0071] 所述大黄素：有效成分含量 $\geq 98\%$ ，水分 $\leq 5\%$ ，菌落总数 $< 99cfu/g$ ，沙门氏菌和大肠杆菌均不得检出，保质期为18个月。

[0072] 步骤2、制备纳米微球

[0073] 将蒙脱土、沸石粉、气凝胶按照1:0.9:2.5的质量比例混合，并在1400rpm转速下搅拌10min，得到的混合物置于去离子水中，98℃条件下热处理20min，抽滤，保留滤渣；将滤渣干燥至含水量低于10%，然后置于研磨机中研磨至9800目，得到纳米微球。

[0074] 所述蒙脱土：pH值为7，密度为2-2.4g/cm³，表观粘度为24-25 mPa.s；

[0075] 所述沸石粉：密度1.9-2.6 g/cm³，容重1.6 g/cm³，孔隙率58-64%。

[0076] 步骤3、制备功能改性剂

[0077] 将纳米微球与大黄素溶液混合,开启搅拌,转速30r/min,搅拌80min,使大黄素充分进入到多孔材料内部,得到的纳米复合材料即为含大黄素的功能改性剂。所述纳米微球与大黄素溶液的质量比为1:18。

[0078] 步骤4、改性PE母粒

[0079] 按照实施例1的方法进行制备改性PE母粒。

[0080] 本实施例制备的改性PE母粒,熔体流动速率达到0.9g/10min;改性后的PE母粒在35℃的温度的高温天气下晒30天,PE母粒的机械性能并未降低。制备的改性PE母粒对金黄色葡萄球菌的抑菌率为98.4%,对大肠杆菌的抑菌率为97.9%,对白色念珠菌的抑菌率为97.9%;制备的改性PE母粒水洗50次之后,抑菌率仍然达到95%以上。制备的改性PE母粒阻燃等级达到V-2级。

[0081] 对比例

[0082] 在实施例4的基础上,只改变以下步骤,进行对比例:

[0083] 制备工艺包括以下步骤:

[0084] 步骤1、改性剂溶解

[0085] 与实施例4相同。

[0086] 步骤2、制备纳米微球

[0087] 将蒙脱土、沸石粉按照1:0.9的质量比例混合,并在1400rpm转速下搅拌10min,得到的混合物置于去离子水中,98℃条件下热处理20min,抽滤,保留滤渣;将滤渣干燥至含水量低于10%,然后置于研磨机中研磨至9800目,得到纳米微球。

[0088] 所述蒙脱土:pH值为7,密度为2-2.4g/cm³,表观粘度为24-25 mPa.s;

[0089] 所述沸石粉:密度1.9-2.6 g/cm³,容重1.6 g/cm³,孔隙率58-64%。

[0090] 步骤3、制备功能改性剂

[0091] 与实施例4相同。

[0092] 步骤4、改性PE母粒

[0093] PE切片不进行预处理。

[0094] 将预处理后的PE切片、抗氧化剂、分散剂、功能改性剂按照150:5:4:14的质量比依次加入到混炼机中,混炼温度245℃,混炼22min;得到混炼混合物。

[0095] 所述抗氧化剂:为抗氧化剂1010;

[0096] 所述分散剂:为聚丙烯酰胺。

[0097] 将混炼混合物导入双螺杆挤出机中,控制熔融温度226℃,熔融共混35min,螺杆转速为239转/min,高速混合,挤出造粒,得到改性PE母粒。

[0098] 制备的改性PE母粒,熔体流动速率为0.4g/10min;改性后的PE母粒在35℃的温度的高温天气下晒30天,PE母粒的机械性能明显降低。制备的改性PE母粒对金黄色葡萄球菌的抑菌率为38.2%,对大肠杆菌的抑菌率为41.5%,对白色念珠菌的抑菌率为26.9%;制备的改性PE母粒水洗50次之后,抑菌率均为14%以下。制备的改性PE母粒不具有阻燃效果。

[0099] 除非特殊说明,本发明所述的比例均为质量比例,所述的百分数,均为质量百分数。

[0100] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前

述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。