



(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)
C08K 5/103 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.08.14 *C08K 3/38* (2006.01)

(73) 专利权人 百草边大生物科技(青岛)有限公司 *C08K 5/03* (2006.01)
 地址 266000 山东省青岛市市南区香港中 *C08K 5/098* (2006.01)
 路12号B区B611户 *C08K 5/1545* (2006.01)
 专利权人 百事基材料(青岛)股份有限公司 *C08K 7/26* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)

(72) 发明人 黄效华 郑来久 王世超 姜义军
 姜亚明 甄丽 刘洁 刘彦明

(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] 所述抗氧剂:为抗氧剂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。