



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105348552 B

(45)授权公告日 2018.07.24

(21)申请号 201510782840.2

(22)申请日 2015.11.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105348552 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(73)专利权人 公安部第一研究所

地址 100048 北京市海淀区首体南路1号

专利权人 北京中盾安全技术开发公司

(72)发明人 常素芹 余兵 王远途 刘书芳

(74)专利代理机构 北京中海智圣知识产权代理

有限公司 11282

代理人 杨树芬

(51)Int.Cl.

C08J 7/04(2006.01)

C08J 7/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 104403249 A,2015.03.11,

CN 102898727 A,2013.01.30,

CN 102190904 A,2011.09.21,

JP 特开2005-198701 A,2005.07.28,

审查员 杨柳青

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

抗菌防霉高分子蓄冷材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种抗菌防霉高分子蓄冷材料,该抗菌防霉高分子蓄冷材料包括如下重量份的组分:高吸水树脂100份,表面处理剂0.1-0.5份,抗菌防霉处理液5-10份;其中,所述抗菌防霉处理液均匀的包覆在高吸水树脂表面。本发明制备的蓄冷材料解决了蓄冷材料在高温高湿环境下易发生霉变的问题,其应用领域涉及降温服、降温帽等夏季户外高温防护装备,有助于提升高温环境下的个体防护产品的市场竞争力,带来良好的经济效益和社会效益,具有广阔的市场前景。

1. 抗菌防霉高分子蓄冷材料,其特征在于,所述抗菌防霉高分子蓄冷材料包括如下重量份的组分:

高吸水树脂 100份,  
表面处理剂 0.1-0.5份,  
抗菌防霉处理液 5-10份;

其中,所述抗菌防霉处理液均匀的包覆在高吸水树脂表面;

所述抗菌防霉高分子蓄冷材料通过以下方法制得:

1) 配制抗菌防霉处理液;

2) 将100份高吸水树脂和0.1-0.5份表面处理剂混合、搅拌,对高吸水树脂表面进行疏水处理;

3) 将步骤2)中所述经疏水处理后的高吸水树脂和5-10份所述抗菌防霉处理液混合、搅拌、干燥,得抗菌防霉高分子蓄冷材料。

2. 根据权利要求1所述的抗菌防霉高分子蓄冷材料,其特征在于:所述表面处理剂为偶联剂;所述偶联剂选自硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂和钛酸酯偶联剂中的一种或几种。

3. 根据权利要求1或2所述的抗菌防霉高分子蓄冷材料,其特征在于,所述抗菌防霉处理液包括如下重量份的组分:

抗菌剂 3-5份,  
防霉剂 5-7份,  
粘合剂 10-30份,  
稀释剂 70-90份。

4. 根据权利要求3所述的抗菌防霉高分子蓄冷材料,其特征在于:所述抗菌剂选自玻璃载银抗菌剂、沸石载银抗菌剂、磷酸锆载银抗菌剂、银锌抗菌剂或纳米银抗菌剂;所述磷酸锆载银抗菌剂的银含量大于等于1.5wt%;所述纳米银抗菌剂的纳米银粒径为10-30nm。

5. 根据权利要求3所述的抗菌防霉高分子蓄冷材料,其特征在于:所述防霉剂选自卤化物、杂环化合物和异噻唑啉酮类化合物中的一种或几种;所述卤化物选自五氯苯酚钠、4-氯-2-苯基苯酚和5,6-二氯苯并噻唑酮中的一种或几种;所述杂环化合物选自噻苯醚唑或苯并咪唑氨基甲酸酯;所述异噻唑啉酮选自1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮或2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮。

6. 根据权利要求5所述的抗菌防霉高分子蓄冷材料,其特征在于:所述防霉剂选自异噻唑啉酮类化合物中的一种或几种。

7. 根据权利要求3所述的抗菌防霉高分子蓄冷材料,其特征在于:所述粘合剂为水性粘合剂,所述水性粘合剂选自聚乙烯醇、乙烯-醋酸乙烯酯、丙烯酸、聚氨酯、环氧树脂、酚醛树脂和有机硅树脂中的一种或几种;所述稀释剂为蒸馏水或去离子水。

8. 根据权利要求1所述的抗菌防霉高分子蓄冷材料,其特征在于,所述配制抗菌防霉处理液包括如下步骤:

1) 向10-30份水性粘合剂中加入70-90份稀释剂,搅拌均匀,得水性粘合剂的稀释液;

2) 将3-5份抗菌剂、5-7份防霉剂加入到步骤1)制得的水性粘合剂的稀释液中,搅拌均匀,即制得抗菌防霉处理液。

9. 根据权利要求1所述的抗菌防霉高分子蓄冷材料,其特征在于,

步骤2)所述搅拌的速度为1600-2000r/min;搅拌的时间为5-8min;

步骤3)具体包括如下步骤:将所述经疏水处理后的高吸水树脂放在混合机中,在常温及搅拌速度30-60r/min的条件下,所述抗菌防霉处理液经混合机的液体加料口以10-15ml/min的滴加速度加入混合机中,待所述抗菌防霉处理液添加完毕后,将所述混合机的搅拌速度设为120-260r/min,搅拌15-20min;将混合机中搅拌后的高吸水树脂在60-80℃条件下干燥8-12h,制得抗菌防霉高分子蓄冷材料。

## 抗菌防霉高分子蓄冷材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及蓄冷材料领域,更具体的,涉及一种抗菌、防霉性能良好的高分子蓄冷材料及其制备方法,该材料适用于对抗菌性能和防霉性能要求均较高的降温服、降温帽等夏季户外高温防护装备。

### 背景技术

[0002] 当今的降温服已成为高科技产品,其中蓄冷材料及其相关技术的发展和應用直接影响着降温服的降温效果及其耐用性能。

[0003] 蓄冷材料自身的性能直接影响降温服的降温效果,因此,开发高效蓄冷、无毒环保的蓄冷材料一直是研究者们普遍关注的热点,也是提高降温服降温效能的重要途径。

[0004] 高吸水树脂称为“干凝胶”,高吸水树脂能吸收大量的水,吸水后称为“水凝胶”。水凝胶是以水为分散介质的高分子网络体系,性质柔软,能保持一定的形状。高吸水树脂吸水后,水分子在缓慢蒸发过程中需要吸收大量的热,能产生高效的制冷效果。

[0005] 与普通蓄冷材料相比,高吸水树脂作为降温服的蓄冷材料具有以下优势:1) 高吸水树脂作为一种新型的蓄冷材料,采用水的液-气相变( $30^{\circ}\text{C}$ ,相变潜热为 $2430\text{J/g}$ )制冷,而国内外现有的相变冷却服采用的多为普通蓄冷材料,如水凝胶、硬凝胶、冰沙凝胶或高效PCM材料,采用水的固-液相变方式( $0^{\circ}\text{C}$ ,相变潜热在 $123\text{J/g}$ - $333\text{J/g}$ 之间)。由此可见,高吸水树脂的蓄冷量是普通蓄冷材料的7-20倍。2) 与普通蓄冷材料相比,高吸水树脂吸水后呈粘稠的凝胶状,能有效抑制热对流,从而能有效延长保冷时间。3) 高吸水树脂吸水后能保持一定的形状,在衣服轻度破裂时不会流至人体而导致不适。4) 高吸水树脂吸水后性质柔软,能增加其贴合性和穿着舒适性。5) 高吸水树脂制作工艺简单,原材料易得,绿色环保,价格较低。

[0006] 高吸水树脂作为蓄冷材料虽然具有很多优势,但是,高吸水树脂吸水后,放置在密闭的湿热环境中会产生细菌或霉变。霉菌、细菌在一定温度和湿度下大量繁殖,对高分子蓄冷材料会造成严重危害,不但影响其外观,而且影响其降温效果和使用寿命。

[0007] 中国发明专利201010125849.3公开了一种抗菌高吸水树脂的生产方法,该专利以化学相转移的方法将水性纳米银抗菌剂制备成有机纳米银抗菌银溶胶,使抗菌剂与吸水树脂基体具有良好的相容性,并直接以该溶胶与高吸水树脂混合干燥后,制得抗菌高吸水树脂。

[0008] 然而,该生产方法制备的抗菌高吸水树脂适用于一次性卫生用品中;而除了在一次性卫生用品中可以应用抗菌高吸水树脂,在降温服、降温帽等夏季户外高温防护装备方面抗菌高吸水树脂也有着广泛的应用,由于降温服、降温帽等需要反复使用,因而,不仅需要适合一次性用品中应用的高吸水树脂,同时还要研究作为反复使用的高分子蓄冷材料的高吸水树脂的抗菌、防霉技术。

[0009] 针对上述现有技术中的问题,特提出本发明。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种抗菌防霉高分子蓄冷材料,该高分子蓄冷材料具有高效持久的抗菌防霉特性;经抗菌防霉处理,蓄冷材料颜色变化小,仍能保持较高的透明度和较高的吸水性能。

[0011] 本发明的另一个目的在于提供一种制备上述抗菌防霉高分子蓄冷材料的方法。

[0012] 为达到上述目的,本发明采用下述技术方案:

[0013] 一种抗菌防霉高分子蓄冷材料,所述抗菌防霉高分子蓄冷材料包括如下重量份的组分:

[0014] 高吸水树脂 100份,

[0015] 表面处理剂 0.1-0.5份,

[0016] 抗菌防霉处理液 5-10份。

[0017] 其中,所述抗菌防霉处理液均匀的包覆在高吸水树脂表面。

[0018] 添加表面处理剂目的是使高吸水树脂颗粒表面疏水,有效避免在加入抗菌防霉处理液时,高吸水树脂颗粒快速吸水,使抗菌防霉处理液与树脂颗粒粘结成团,导致抗菌防霉剂不能在高吸水树脂颗粒表面有效分散、粘结或包覆,最终影响高分子蓄冷材料的抗菌防霉性能;表面处理剂用量小,影响处理完后树脂表面疏水性,会跟后续加入的抗菌防霉处理液形成水团,影响抗菌防霉剂的分散;表面处理剂用量大,会增大树脂表面的疏水性,影响树脂在使用过程中的吸水能力。因此,优选的表面处理剂质量份数为0.1-0.5份。

[0019] 上述的抗菌防霉高分子蓄冷材料中,所述表面处理剂为偶联剂;所述偶联剂选自硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂和钛酸酯偶联剂中的一种或几种。

[0020] 所述硅烷系列偶联剂是化合物 $R_nSiX_{(4-n)}$ ,式中 $n=1-3$ ;R是甲基、乙烯基、氨基、环氧基、巯基或丙烯酰氧丙基官能团;X是烷氧基、芳氧基、酰基或氯基基团。

[0021] 所述铝酸酯系列选自二硬脂酰氧异丙基铝酸酯,铝酸三甲酯,铝酸三异丙酯,铝酸三苯酯。根据本发明的另一种优选实施方式,所述钛酸酯系列是化合物 $ROO_{(4-n)}Ti(OX-R'Y)_n$ ,式中 $n=2$ 或 $3$ ;RO是可水解的短链烷氧基官能团;OX是羧基、烷氧基、磺酸基或磷基基团。

[0022] 上述的抗菌防霉高分子蓄冷材料中,所述抗菌防霉处理液包括如下重量份的组分:

[0023]            抗菌剂            3-5份,  
                 防霉剂            5-7份,  
                 粘合剂            10-30份,  
                 稀释剂            70-90份。

[0024] 上述的抗菌防霉高分子蓄冷材料中,所述抗菌剂选自玻璃载银抗菌剂、沸石载银抗菌剂、磷酸锆载银抗菌剂、银锌抗菌剂或纳米银抗菌剂;银含量小于1.5%的载银抗菌剂,其抗菌性能会由于银含量的减少而减弱。因此优选银含量大于等于1.5wt%;所述纳米银抗菌剂的纳米银粒径为10-30nm,纳米银粒径越小,越有利于抗菌剂在树脂颗粒表面的均匀分散,越能有效提高吸水树脂的抗菌性能。

[0025] 上述的抗菌防霉高分子蓄冷材料中,所述防霉剂选自卤化物、杂环化合物和异噻

唑啉酮类化合物中的一种或几种;所述卤化物选自五氯苯酚钠、4-氯-2-苯基苯酚和5,6-二氯苯并噁唑酮中的一种或几种;所述杂环化合物选自噻苯醚唑或苯并咪唑氨基甲酸酯;所述异噻唑啉酮选自1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮或2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮。

[0026] 上述的抗菌防霉高分子蓄冷材料中,所述防霉剂优选异噻唑啉酮类化合物。

[0027] 上述的抗菌防霉高分子蓄冷材料中,所述粘合剂为水性粘合剂,所述水性粘合剂选自聚乙烯醇、乙烯-醋酸乙烯酯、丙烯酸、聚氨酯、环氧树脂、酚醛树脂和有机硅树脂中的一种或几种;所述稀释剂为蒸馏水或去离子水。

[0028] 一种制备上述的抗菌防霉高分子蓄冷材料的方法,所述方法包括如下步骤:

[0029] 1) 配制抗菌防霉处理液;

[0030] 2) 高吸水树脂 100份,

[0031] 表面处理剂 0.1-0.5份,

[0032] 抗菌防霉处理液 5-10份,

[0033] 按上述重量配比称取各组分,将高吸水树脂颗粒放入高速混合机中,加入表面处理剂,于常温,搅拌速度为1600-2000r/min的条件下,高速搅拌5-8min,对高吸水树脂表面进行疏水处理;高速混合机的转速低,时间短则达不到处理效果;而转速太高,处理时间过长,会使树脂发热发粘;因此优选的高速混合机转速为1600-2000r/min,搅拌时间为5-8min。

[0034] 将经疏水处理后的高吸水树脂颗粒放在高速混合机中,在常温及搅拌速度为30-60r/min的条件下,将抗菌防霉处理液由高速混合机的液体加料口缓慢滴加,待抗菌防霉处理液添加完毕后,将转速提高到120-260r/min,搅拌时间15-20min;然后将处理好的高吸水树脂颗粒在60-80℃烘箱中干燥8-12h,制得抗菌防霉高分子蓄冷材料。

[0035] 在添加抗菌防霉处理液时,高速混合机转速过低,将不利于抗菌防霉处理液的分散;高速混合机转速过高,不利于抗菌防霉处理液的加入,因此优选在转速为30-60r/min的条件下加入抗菌防霉处理液;抗菌防霉处理液添加完毕后,提高转速,使抗菌防霉处理液能够均匀的包覆到树脂表面;优选转速为120-260r/min进行抗菌防霉处理;抗菌防霉处理液滴加速度过快,形成的液滴体积较大,不利于其在高分子树脂颗粒表面均匀分散,滴加速度过慢,不利于生产效率的提高。因此优选10-15ml/min的滴加速度加抗菌防霉处理液。处理完的高吸水树脂颗粒放入烘箱中进行干燥,去除水分;温度太高会使粘合剂发粘,导致颗粒之间相互粘结;而温度过低不利于水分快速有效地去除。因此优选60-80℃。

[0036] 添加表面处理剂目的是使高吸水树脂颗粒表面疏水,有效避免在加入抗菌防霉处理液时,高吸水树脂颗粒快速吸水,使抗菌防霉处理液与少量树脂颗粒粘结成团,导致抗菌防霉剂不能在高吸水树脂颗粒表面有效分散、粘结或包覆,最终影响高分子蓄冷材料的抗菌防霉性能;表面处理剂用量太小,处理完后树脂表面疏水性不够,会跟后续加入的抗菌防霉处理液形成水团,影响抗菌防霉剂的分散;表面处理剂用量太大,会增大树脂表面的疏水性,影响树脂在使用过程中的吸水能力。

[0037] 所述表面处理剂为偶联剂;所述偶联剂选自硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂和钛酸酯偶联剂中的一种或几种。

[0038] 所述硅烷系列偶联剂是化合物 $R_nSiX_{(4-n)}$ ,式中 $n=1-3$ ;R是甲基、乙烯基、氨基、环

氧基、巯基或丙烯酰氧丙基官能团；X是烷氧基、芳氧基、酰基或氯基基团。

[0039] 所述铝酸酯系列选自二硬脂酰氧异丙基铝酸酯，铝酸三甲酯，铝酸三异丙酯，铝酸三苄酯。根据本发明的另一种优选实施方式，所述钛酸酯系列是化合物 $\text{ROO}_{(4-n)}\text{Ti}(\text{OX}-\text{R}'\text{Y})_n$ （式中 $n=2$ 或 $3$ ）；RO是可水解的短链烷氧基官能团；OX是羧基、烷氧基、磺酸基或磷基基团。

[0040] 上述制备方法中，所述配制抗菌防霉处理液包括如下步骤：

[0041]        抗菌剂            3-5份，  
              防霉剂            5-7份，  
              水性粘合剂 10-30份，  
              稀释剂            70-90 份。

[0042] 按上述重量配比称取，将稀释剂加入水性粘合剂中进行稀释，充分搅拌均匀，然后再将抗菌剂、防霉剂加入到水性粘合剂的稀释液中，采用桨式搅拌器进行高速分散，搅拌速度为300-1000r/min，搅拌时间为3-5min，使抗菌剂、防霉剂均匀分散于粘合剂乳液中，即制得抗菌防霉处理液。

[0043] 所述的抗菌剂为玻璃载银抗菌剂、沸石载银抗菌剂、磷酸锆载银抗菌剂、银锌抗菌剂或纳米银抗菌剂。其中优选玻璃载银抗菌剂、沸石载银抗菌剂、磷酸锆载银抗菌剂或纳米银抗菌剂；优选磷酸锆载银抗菌剂的银含量大于等于1.5wt%，因为当银含量小于1.5wt%的磷酸锆载银抗菌剂，其抗菌性能会由于银含量的减少而减弱，因此优选银含量大于等于1.5wt%的磷酸锆载银抗菌剂。而纳米银抗菌剂，优选纳米银粒径为10-30nm；纳米银粒径越小，越有利于抗菌剂在树脂颗粒表面的均匀分散，越能有效提高吸水树脂的抗菌性能。

[0044] 所述的防霉剂选自卤化物、杂环化合物和异噻唑啉酮类中的一种或几种；所述卤化物类防霉剂为五氯苯酚钠、4-氯-2-苯基苯酚和5,6-二氯苯并噻唑酮中的一种或几种；所述的杂环化合物为噻苯醚唑或苯并咪唑氨基甲酸酯；所述的异噻唑啉酮为1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮或2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮。其中，本发明中优选异噻唑啉酮类防霉剂。

[0045] 所述的水性粘合剂选用聚乙烯醇、乙烯-醋酸乙烯酯、丙烯酸、聚氨酯、环氧树脂、酚醛树脂、有机硅树脂中的一种或几种作为分散剂。

[0046] 所述的稀释剂为蒸馏水或去离子水。

[0047] 本发明的有益效果如下：

[0048] 本发明在分子蓄冷材料、抗菌剂和防霉剂的基础上，通过偶联剂、水性粘合剂、稀释剂种类和用量的筛选以及处理工艺的优化，制备出了高效持久的抗菌防霉分子蓄冷材料。该种抗菌防霉分子蓄冷材料的优点如下：

[0049] (1) 经抗菌防霉处理，蓄冷材料透明度高、颜色变化小、保持较高的吸水性能；

[0050] (2) 经多次反复吸放水的蓄冷材料，有良好的抗菌、防霉性能；

[0051] (3) 本发明制备的蓄冷材料解决了蓄冷材料在高温高湿环境下易发生霉变的问题，其应用领域涉及降温服、降温帽等夏季户外高温防护装备，有助于提升高温环境下的个体防护产品的市场竞争力，带来良好的经济效益和社会效益，具有广阔的市场前景。

## 具体实施方式

[0052] 为了更清楚地说明本发明,下面结合优选实施例对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解,下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的,不应以此限制本发明的保护范围。

[0053] 本发明所用原料皆为市售。

[0054] 实施例1

[0055] 1. 配制抗菌防霉处理液:

[0056] 玻璃载银抗菌剂3份、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮防霉剂6份、水性丙烯酸粘合剂20份、蒸馏水80份;

[0057] 按上述重量配比称取各物质,将蒸馏水加到水性丙烯酸粘合剂中进行稀释,充分搅拌均匀,然后再将玻璃载银抗菌剂、异噻唑啉酮防霉剂加入到水性丙烯酸粘合剂的稀释液中,采用桨式搅拌器进行高速分散,搅拌速度为700r/min,搅拌时间为4min,使玻璃载银抗菌剂、异噻唑啉酮防霉剂均匀分散于水性丙烯酸粘合剂乳液中,即制得抗菌防霉处理液。

[0058] 2. 制备抗菌防霉高分子蓄冷材料:

[0059] 高吸水树脂颗粒100份、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷表面处理剂0.3份、抗菌防霉处理液6份。

[0060] 按上述重量配比称取各组分,将高吸水树脂颗粒放入高速混合机中,加入 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷表面处理剂,于常温,搅拌速度为1800r/min的条件下,高速搅拌6min,对高吸水树脂表面进行疏水处理;将经疏水处理后的高吸水树脂颗粒放在高速混合机中,在常温及搅拌速度为40r/min的条件下,将已配制好的抗菌防霉处理液由高速混合机的液体加料口以12ml/min的速度缓慢滴加,待抗菌防霉处理液添加完毕后,将高速混合机的转速提高到200r/min,搅拌时间15min;然后将处理好的高吸水树脂颗粒在70℃烘箱中干燥10h,制得抗菌防霉高分子蓄冷材料。

[0061] 本实施例制得的抗菌防霉蓄冷材料颗粒,表观为白色。对制得的高分子蓄冷材料进行不同吸放水周期的抗菌性能和防霉性能测试,测试结果及抗菌防霉处理前后的吸水倍数结果如表1所示。

[0062] 表1不同吸放水周期的吸水倍数、抗菌性能和防霉性能测试结果

| 抗菌防霉<br>蓄冷材料<br>吸放水周期数 | 抗菌性能测试              |                    | 防霉测试<br>等级 | 吸水倍率测试<br>去离子水 |     |
|------------------------|---------------------|--------------------|------------|----------------|-----|
|                        | 金黄色葡萄球菌抑<br>菌环直径 mm | 大肠杆菌抑菌环<br>直径 mm   |            | 处理前            | 处理后 |
| 0                      | 5                   | 6                  | 0          | 74             | 82  |
| 5                      | 4                   | 1                  | 0          | 72             | 79  |
| 10                     | 2                   | 0.5                | 0          | 74             | 80  |
| 15                     | 1                   | 没有抑菌圈，但样<br>品下面不长菌 | 0          | 78             | 82  |
| 20                     | 0.5                 | 没有抑菌圈，但样<br>品下面不长菌 | 0          | 77             | 81  |

[0064] 实施例2

[0065] 1. 配制抗菌防霉处理液:

[0066] 玻璃载银抗菌剂4份、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮防霉剂6份、丙烯酸水性粘合剂20份、蒸馏水80份;

[0067] 按上述重量配比称取各物质,将蒸馏水加到水性丙烯酸粘合剂中进行稀释,充分搅拌均匀,然后再将玻璃载银抗菌剂、异噻唑啉酮防霉剂加入到水性丙烯酸粘合剂的稀释液中,采用桨式搅拌器进行高速分散,搅拌速度为500r/min,搅拌时间为5min,使玻璃载银抗菌剂、异噻唑啉酮防霉剂均匀分散于水性丙烯酸粘合剂乳液中,即制得抗菌防霉处理液。

[0068] 2.制备抗菌防霉高分子蓄冷材料:

[0069] 高吸水树脂颗粒100份、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷表面处理剂0.3份、抗菌防霉处理液8份。

[0070] 按上述重量配比称取各组分,将高吸水树脂颗粒放入高速混合机中,加入 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷表面处理剂,于常温,搅拌速度为1900r/min的条件下,高速搅拌5min,对高吸水树脂表面进行疏水处理;将经疏水处理后的高吸水树脂颗粒放在高速混合机中,在常温及搅拌速度为50r/min的条件下,将已配制好的抗菌防霉处理液由高速混合机的液体加料口以12ml/min的速度缓慢滴加,待抗菌防霉处理液添加完毕后,将高速混合机的转速提高到200r/min,搅拌时间20min;然后将处理好的高吸水树脂颗粒在70℃烘箱中干燥10h,制得抗菌防霉高分子蓄冷材料。

[0071] 本实施例制得的抗菌防霉蓄冷材料颗粒,表现为白色。对制得的高分子蓄冷材料进行不同吸放水周期的抗菌性能和防霉性能测试,测试结果及抗菌防霉处理前后的吸水倍数结果如表2所示。

[0072] 表2不同吸放水周期的吸水倍数、抗菌性能和防霉性能测试结果

| 抗菌防霉蓄冷材料吸放水周期数 | 抗菌性能测试          |                | 防霉测试等级 | 吸水倍率测试去离子水 |     |
|----------------|-----------------|----------------|--------|------------|-----|
|                | 金黄色葡萄球菌抑菌环直径 mm | 大肠杆菌抑菌环直径 mm   |        | 处理前        | 处理后 |
| [0073] 0       | 11              | 12             | 0      | 74         | 80  |
| 10             | 7               | 5              | 0      | 73         | 79  |
| 20             | 3               | 1.5            | 0      | 73         | 81  |
| 30             | 1               | 0.5            | 0      | 78         | 82  |
| 40             | 0.5             | 没有抑菌圈,但样品下面不长菌 | 0      | 77         | 79  |

[0074] 实施例3

[0075] 1.配制抗菌防霉处理液:

[0076] 玻璃载银抗菌剂5份、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮防霉剂6份、丙烯酸水性粘合剂20份、蒸馏水80份;

[0077] 按上述重量配比称取各物质,将蒸馏水加到水性丙烯酸粘合剂中进行稀释,充分搅拌均匀,然后再将玻璃载银抗菌剂、异噻唑啉酮防霉剂加入到水性丙烯酸粘合剂的稀释液中,采用桨式搅拌器进行高速分散,搅拌速度为800r/min,搅拌时间为3min,使玻璃载银抗菌剂、异噻唑啉酮防霉剂均匀分散于水性丙烯酸粘合剂乳液中,即制得抗菌防霉处理液。

[0078] 2.制备抗菌防霉高分子蓄冷材料:

[0079] 高吸水树脂颗粒100份、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷表面处理剂0.3份、抗菌防霉处理液10份。

[0080] 按上述重量配比称取各组分,将高吸水树脂颗粒放入高速混合机中,加入 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷表面处理剂,于常温,搅拌速度为1900r/min的条件下,高速

搅拌5min,对高吸水树脂表面进行疏水处理;将经疏水处理后的高吸水树脂颗粒放在高速混合机中,在常温及搅拌速度为50r/min的条件下,将已配制好的抗菌防霉处理液由高速混合机的液体加料口以12ml/min的速度缓慢滴加,待抗菌防霉处理液添加完毕后,将高速混合机的转速提高到200r/min,搅拌时间20min;然后将处理好的高吸水树脂颗粒在70℃烘箱中干燥10h,制得抗菌防霉高分子蓄冷材料。

[0081] 本实施例制得的抗菌防霉蓄冷材料颗粒,表观为白色。对制得的高分子蓄冷材料进行不同吸放水周期的抗菌性能和防霉性能测试,测试结果及抗菌防霉处理前后的吸水倍数结果如表3所示。

[0082] 表3不同吸放水周期的吸水倍数、抗菌性能和防霉性能测试结果

[0083]

| 抗菌防霉<br>蓄冷材料<br>吸放水周期数 | 抗菌性能测试              |                     | 防霉测试<br>等级 | 吸水倍数测试<br>g/g |     |
|------------------------|---------------------|---------------------|------------|---------------|-----|
|                        | 金黄色葡萄球菌抑<br>菌环直径 mm | 大肠杆菌抑菌环<br>直径 mm    |            | 处理前           | 处理后 |
| 0                      | 23                  | 21                  | 0          | 79            | 81  |
| 10                     | --                  | --                  | 0          | 78            | 82  |
| 20                     | --                  | --                  | 0          | 76            | 80  |
| 30                     | 12.4                | 5.8                 | 0          | 75            | 80  |
| 40                     | 6                   | 2                   | 0          | 74            | 79  |
| 50                     | 2                   | 0.5                 | 0          | 65            | 75  |
| 60                     | 1.0                 | 没有抑菌圈, 但样<br>品下面不长菌 | 0          | 63            | 73  |

[0084] 由实施例1-3可以看出,蓄冷材料颗粒吸放水周期数少于40周期时,随着吸放水周期数的增加,蓄冷材料颗粒的吸水倍数基本保持不变。蓄冷材料颗粒吸放水周期数大于40周期时,随着吸放水周期数的增加,蓄冷材料颗粒的吸水倍数略有下降。经抗菌防霉处理的蓄冷材料颗粒,吸放水周期数从0到60,其吸水倍数始终略高于未处理的蓄冷材料颗粒。随着吸放水周期数增加,抗菌性能有较明显的下降趋势,对金黄色葡萄球菌的抑菌效果要明显优于对大肠杆菌的抑菌效果。经抗菌防霉处理后,随着抗菌剂加入量的增加,抗菌效果明显增加。在实际应用中,可根据不同的抗菌要求,选择不同的配方。以上实施例中蓄冷材料具有较长久的防霉效果,在实施例的各个吸放水周期中,防霉级别均为防霉测试的最高级别0级。

[0085] 从表3看出,实施例3所制备的抗菌防霉高分子蓄冷材料颗粒,具有良好的抗菌性能和优异的防霉性能。值得一提的是,经抗菌防霉处理后,蓄冷材料颗粒的颜色仍为白色,颗粒的颜色在处理前后没有明显的变化。蓄冷材料颗粒的吸水倍数与未处理的相比,其吸水倍数不但没有下降反而略有增加。而且,随着吸放水周期数的增加,吸水倍数基本保持不变或稍有下降。

[0086] 实施例4-5

[0087] 与实施例3相同,不同之处在于所用的抗菌剂分别为银锌抗菌剂、纳米银抗菌剂,结果与实施例3近似。

[0088] 实施例6-13

[0089] 与实施例3相同,不同之处在于所用的防霉剂分别为五氯苯酚钠、4-氯-2-苯基苯酚、5,6-二氯苯并噁唑酮、噻苯醚唑、苯并咪唑氨基甲酸酯、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-

酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮或2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮,结果与实施例3近似。

[0090] 本发明所进行的抗菌测试依据卫生部《消毒技术规范》2002版:2.1.8.2抑菌圈。检测用菌:大肠杆菌ATCC25922,金黄色葡萄球菌ATCC6538。防霉性能测试依据ASTM G21-13《合成高分子材料耐真菌性的测定》,检测用菌:黑曲霉、嗜松青霉、球毛壳、绿粘帚霉、出芽短梗霉。

[0091] 蓄冷材料颗粒吸水倍数定义及测试方法:溶胀介质采用去离子水,布袋材质为100目尼龙网布,尺寸为 $L \times D = 60\text{mm} \times 35\text{mm}$ 。

[0092] 实验方法:称取未处理(或经抗菌防霉处理)的蓄冷材料颗粒(简称为SPA)  $m_i$  放在尼龙布袋中,然后用订书钉钉上布袋口,在去离子水中浸泡30min后捞出,置于篦子上晾20min,沥干多余水分,称重 $m_0$ 。然后,置于80℃的鼓风烘箱中使其释放水分,直到样品到达恒重 $m_1$ 。吸水倍数  $(\text{g/g SPA}) = (m_0 - m_1) / m_i \times 100\%$  重复上述实验60个周期。样品数量3个,最终数值为三个数值求平均。

[0093] 随着全球气候逐年变暖,人们生活水平的日益提高,高温防护越来越受到各行业的普遍重视,降温服、降温帽等户外高温防护装备有较高的市场容量和较持久的经济效益前景。

[0094] 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,这里无法对所有的实施方式予以穷举,凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。