



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102675588 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201210161369. 1

C08K 9/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 23

C08K 3/08 (2006. 01)

(71) 申请人 福建越特新材料科技有限公司

C08K 5/3437 (2006. 01)

地址 351111 福建省莆田市涵江区松东工业
区

C08G 101/00 (2006. 01)

(72) 发明人 许明洪

(74) 专利代理机构 福州君诚知识产权代理有限
公司 35211

代理人 戴雨君

(51) Int. Cl.

C08G 18/76 (2006. 01)

C08G 18/66 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

C08K 13/06 (2006. 01)

C08K 9/12 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法,其包括以下步骤:1) 将白云母粉置于双氧水中浸渍,经处理得到膨胀型白云母粉体;2) 将步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到磷酸三钠溶液中,经处理得到固体产物;3) 将步骤 2 得到的固体产物加入到 AgNO₃ 溶液中,经搅拌及后处理得到固载银云母抗菌粉剂;4) 将上一步得到的产物加入稀释剂和偶联剂的混合溶液中混合,再搅拌得到塑料抗菌剂;5) 将所述塑料抗菌剂和防霉剂加入黄油 PPG 的反应釜中,搅拌溶解,再加入各辅料及 TDI,高速搅拌后倒入反应槽中,自然老化得到所述产品。本发明采用的固载银云母抗菌粉剂和 8- 羟基喹啉铜防霉剂,使制备的产品具有抗菌性能及防霉效果。

1. 一种抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括以下步骤:

1)将 250-350 目的白云母粉置于 80℃的 30%双氧水中浸渍 60 分钟后,依次过滤、洗涤、烘干,得到膨胀型白云母粉体;

2)按重量比 1 : 1 ~ 3 将步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到浓度为 0.25 mol / L 的磷酸三钠溶液中,在 65 ~ 70℃下搅拌溶解 4 ~ 6 小时,然后过滤,固体产物用水洗涤至洗液中无 PO_4^{3-} 后烘干待用;

3)按重量比 1:10 将步骤 2 烘干得到的固体产物加入到浓度为 0.05 mol / L 的 $AgNO_3$ 溶液中,在温度为 55 ~ 60℃、PH 值为 6 ~ 8 的条件下搅拌反应 4 小时,云母粉与 $AgNO_3$ 溶液发生离子交换和吸附作用,再离心分离得固体产物,蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无 Ag^+ 后,在 100℃烘干,得到固载银云母抗菌粉剂;

4)先将稀释剂和硅烷偶联剂按重量比 3 : 1 混合得到混合溶液,再将步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液按重量比 1 : 0.2-0.5 混合,然后在高速混合机中搅拌 20 ~ 30 分钟,得到塑料抗菌剂;

5)将步骤 4 得到的塑料抗菌剂和防霉剂加入黄油 PPG 的反应釜中,用高速混合机搅拌 40 ~ 60 分钟,直至塑料抗菌剂和抗霉剂完全溶解于黄油 PPG 中;其中,各投料的重量份数比为:

塑料抗菌剂 1-1.5 份;

防霉剂 0.6-1.0 份;

黄油 PPG 25-35 份;

6)继续往黄油 PPG 的反应釜中依序加入 35-45 重量份慢回弹硅油、25-35 重量份白油 DOP、1.3-2.0 重量份水、1.1-1.5 重量份硅油、3.0-4.0 重量份开孔剂、0.2-0.8 重量份液态氨和 0.02-0.07 重量份的催化剂,用高速混合机搅拌 10-30 秒;在反应釜中继续加入 35-45 重量份的 TDI,用高速混合机搅拌 10-30 秒,然后直接倒入聚氨酯反应槽中;

7)自然老化 2 小时后,得到所述抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫。

2. 根据权利要求 1 所述的抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述步骤 4) 中的稀释剂为下列合成聚氨酯用扩链剂中的一种:1,4-丁二醇、乙二醇、丙二醇或新戊二醇。

3. 根据权利要求 1 所述的抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述步骤 4) 中的偶联剂为下列硅烷化合物中的一种:乙烯基硅烷、氨基硅烷或甲基丙烯酰氧基硅烷。

4. 根据权利要求 1 所述的抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述步骤 5) 中的防霉剂为 8-羟基喹啉铜。

一种抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚氨酯泡沫的制备方法,尤其涉及抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法。

背景技术

[0002] 20 世纪以来,聚氨酯泡沫得到了很大的发展。20 世纪 40 年代,德国 Bayer 实验室用二异氰酸酯及多元醇为原料,制得了硬质泡沫塑料等聚氨酯样品。美国于 1946 年起开展了硬质聚氨酯泡沫塑料的研究,产品用于飞机夹心板材部件。1952 年,Bayer 公司报道了聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料中试研究成果;1952~1954 年,又开发连续方法生产聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料技术,并开发了相应的生产设备;1961 年,采用蒸气压较低的多异氰酸酯 PAPI 制备硬质聚氨酯泡沫塑料,提高了硬质制品的性能和减少了施工时的毒性,并应用于现场喷涂工艺,使硬质泡沫塑料的应用范围进一步扩大。由于价格较低的聚醚多元醇在 60 年代的大量生产,以及一步法和连续法软泡生产工艺及设备的开发,聚氨酯软泡获得应用。60 年代中期,冷熟化半硬泡和自结皮模塑泡沫被开发,70 年代在高活性聚醚多元醇的基础上开发了冷熟化高回弹泡沫。70 年代开发了聚氨酯软泡的 Maxfoam 平顶发泡工艺、垂直发泡工艺,使块状聚氨酯软泡的工艺趋于成熟。后来,随着各种新型聚醚多元醇及匀泡剂的开发,还开发了各种模塑聚氨酯泡沫塑料。

[0003] 抗菌材料是具有杀灭和(或)抑制微生物(特别是致病微生物)生长的一类材料,具有卫生自洁的功能。抗菌塑料、抗菌陶瓷、抗菌纤维、抗菌涂料等抗菌材料在家用电器、日用品、纺织服装、建筑等领域具有十分重要的用途。

[0004] 目前市面上已出现一些记忆慢回弹聚氨酯泡沫材料,但还未见在 TDI 记忆聚氨酯泡沫材料生产中应用固载银云母抗菌粉剂使得 TDI 记忆聚氨酯泡沫材料具有抗菌性能的报道,也未见应用 8-羟基喹啉铜为防霉剂使得 TDI 记忆聚氨酯泡沫材料具有防霉性能等方面的报道。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种具有抗菌性能和防霉性能的抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法。

[0006] 本发明的技术方案为:一种抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法,其包括以下步骤:

1)将 250-350 目的白云母粉置于 80℃ 的 30% 双氧水中浸渍 60 分钟后,依次过滤、洗涤、烘干,得到膨胀型白云母粉体;

2)按重量比 1 : 1 ~ 3 将步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到浓度为 0.25 mol / L 的磷酸三钠溶液中,在 65 ~ 70℃ 下搅拌溶解 4 ~ 6 小时,然后过滤,固体产物用水洗涤至洗液中无 PO_4^{3-} 后烘干待用;

3)按重量比 1:10 将步骤 2 烘干得到的固体产物加入到浓度为 0.05 mol / L 的 AgNO_3

溶液中,在温度为 55 ~ 60°C、PH 值为 6 ~ 8 的条件下搅拌反应 4 小时,云母粉与 AgNO₃ 溶液发生离子交换和吸附作用,再离心分离得固体产物,蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无 Ag⁺ 后,在 100°C 烘干,得到固载银云母抗菌粉剂;

4) 先将稀释剂和硅烷偶联剂按重量比 3 : 1 混合得到混合溶液,再将步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液按重量比 1 : 0.2-0.5 混合,然后在高速混合机中搅拌 20 ~ 30 分钟,得到塑料抗菌剂;

5) 将步骤 4 得到的塑料抗菌剂和防霉剂加入黄油 PPG 的反应釜中,用高速混合机搅拌 40 ~ 60 分钟,直至塑料抗菌剂和防霉剂完全溶解于黄油 PPG 中;其中,各投料的重量份数比为:

塑料抗菌剂 1-1.5 份;
防霉剂 0.6-1.0 份;
黄油 PPG 25-35 份;

6) 继续往黄油 PPG 的反应釜中依序加入 35-45 重量份慢回弹硅油、25-35 重量份白油 DOP、1.3-2.0 重量份水、1.1-1.5 重量份硅油、3.0-4.0 重量份开孔剂、0.2-0.8 重量份液态氨和 0.02-0.07 重量份的催化剂,用高速混合机搅拌 10-30 秒;在反应釜中继续加入 35-45 重量份的 TDI,用高速混合机搅拌 10-30 秒,然后直接倒入聚氨酯反应槽中;

7) 自然老化 2 小时后,得到所述抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫。

[0007] 所述步骤 4) 中的稀释剂为下列合成聚氨酯用扩链剂中的一种:1,4-丁二醇、乙二醇、丙二醇或新戊二醇。

[0008] 由于采用的稀释剂为合成聚氨酯用扩链剂,这样制备的抗菌剂与后期生产聚氨酯的原辅材料的相容性和分散性好,便于后面合成聚氨酯工艺的进行。所述稀释剂优选为 1,4-丁二醇,因为在本方案中 1,4-丁二醇是一种活性稀释剂,既是硅烷偶联剂的稀释剂,又是聚氨酯的扩链剂。

[0009] 所述步骤 4) 中的偶联剂为下列硅烷偶联剂中的一种:乙烯基硅烷、氨基硅烷或甲基丙烯酰氧基硅烷。由于硅烷偶联剂与聚氨酯分子有较强的亲和力,与白云母粉体表面有较好的反应性,所以优先选用硅烷偶联剂。

[0010] 本发明中,所述慢回弹硅油为市售产品,采购于汕头市南大化工有限公司,牌号为 LY3002;所述硅油为市售产品,采购于汕头市南大化工有限公司,牌号为 L-580/STL;所述开孔剂为市售产品,采购于汕头市南大化工有限公司,牌号为 YUK01109;所述液态氨为市售产品,采购于汕头市南大化工有限公司,牌号为 TEDA-33;所述催化剂为市售产品,采购于汕头市南大化工有限公司,牌号为 DABCOT-9。

[0011] 所述步骤 5) 中的防霉剂为 8-羟基喹啉铜。

[0012] 本发明的制备方法简单、易操作;本发明采用的固载银云母抗菌粉剂,不仅与生产聚氨酯的原辅材料具有很好的相容性和分散性,而且能充分发挥抗菌粉剂的抗菌性能,使制备的聚氨酯泡沫具有抗菌性能;同时,采用 8-羟基喹啉铜防霉剂,使制备的抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫具有防霉效果。

具体实施方式

[0013] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0014] 本发明的技术方案为：一种抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法，其包括以下步骤：

1) 将 250-350 目的白云母粉置于 80℃ 的 30% 双氧水中浸渍 60 分钟后，依次过滤、洗涤、烘干，得到膨胀型白云母粉体；

2) 按重量比 1 : 1 ~ 3 将步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到浓度为 0.25 mol / L 的磷酸三钠溶液中，在 65 ~ 70℃ 下搅拌溶解 4 ~ 6 小时，然后过滤，固体产物用水洗涤至洗液中无 PO_4^{3-} 后烘干待用；

3) 按重量比 1:10 将步骤 2 烘干得到的固体产物加入到浓度为 0.05 mol / L 的 $AgNO_3$ 溶液中，在温度为 55 ~ 60℃、PH 值为 6 ~ 8 的条件下搅拌反应 4 小时，云母粉与 $AgNO_3$ 溶液发生离子交换和吸附作用，再离心分离得固体产物，蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无 Ag^+ 后，在 100℃ 烘干，得到固载银云母抗菌粉剂；

4) 先将稀释剂和硅烷偶联剂按重量比 3 : 1 混合得到混合溶液，再将步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的混合溶液按重量比 1 : 0.2-0.5 混合，然后在高速混合机中搅拌 20 ~ 30 分钟，得到塑料抗菌剂；

5) 将步骤 4 得到的塑料抗菌剂和防霉剂加入黄油 PPG 的反应釜中，用高速混合机搅拌 40 ~ 60 分钟，直至塑料抗菌剂和防霉剂完全溶解于黄油 PPG 中；其中，各投料的重量份数比为：

塑料抗菌剂 1-1.5 份；

防霉剂 0.6-1.0 份；

黄油 PPG 25-35 份；

6) 继续往黄油 PPG 的反应釜中依序加入 35-45 重量份慢回弹硅油、25-35 重量份白油、1.3-2.0 重量份水、1.1-1.5 重量份硅油、3.0-4.0 重量份开孔剂、0.2-0.8 重量份液态氨和 0.02-0.07 重量份的催化剂，用高速混合机搅拌 10-30 秒；在反应釜中继续加入 35-45 重量份的 TDI，用高速混合机搅拌 10-30 秒，然后直接倒入聚氨酯反应槽中；

7) 自然老化 2 小时后，得到所述抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫。

[0015] 实施例 1

一种抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法，其包括以下步骤：

1) 将 250 目的白云母粉置于 80℃ 的 30% 双氧水中浸渍 60 分钟后，依次过滤、洗涤、烘干，得到膨胀型白云母粉体；

2) 将 500g 的步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到 500g 的浓度为 0.25 mol / L 的磷酸三钠溶液中，在 65 ~ 70℃ 下搅拌溶解 4 小时，然后过滤，固体产物用水洗涤至洗液中无 PO_4^{3-} 后烘干待用；

3) 将 504g 的步骤 2 烘干得到的固体产物加入到 5040g 浓度为 0.05 mol / L 的 $AgNO_3$ 溶液中，在温度为 55 ~ 60℃、PH 值为 6 的条件下搅拌反应 4 小时，云母粉与 $AgNO_3$ 溶液发生离子交换和吸附作用，再离心分离得固体产物，蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无 Ag^+ 后，在 100℃ 烘干，得到固载银云母抗菌粉剂；

4) 将 76.8g 的稀释剂丙二醇和 25.6g 的硅烷偶联剂甲基丙烯酰氧基硅烷混合得到混合溶液，再将 512g 的步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的 102.4g 的混合溶液混合，然后在高速混合机中搅拌 20 分钟，得到塑料抗菌剂；

5) 将步骤 4 得到的塑料抗菌剂和防霉剂加入黄油 PPG 的反应釜中,用高速混合机搅拌 40 分钟,直至塑料抗菌剂和抗霉菌完全溶解于黄油 PPG 中;其中,各投料的重量为:

塑料抗菌剂 610g;

防霉剂 366g;

黄油 PPG 15.25 kg;

6) 继续往黄油 PPG 的反应釜中依序加入 21.35 kg 慢回弹硅油、15.25 kg 白油 DOP、793g 水、671g 硅油、1.83kg 开孔剂、122g 液态氨和 12.2g 的催化剂,用高速混合机搅拌 10 秒;在反应釜中继续加入 21.35 kg 的 TDI,用高速混合机搅拌 30 秒,然后直接倒入聚氨酯反应槽中;

7) 自然老化 2 小时后,得到所述抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫。

[0016] 实施例 2

一种抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法,其包括以下步骤:

1) 将 350 目的白云母粉置于 80℃的 30% 双氧水中浸渍 60 分钟后,依次过滤、洗涤、烘干,得到膨胀型白云母粉体;

2) 将 500g 步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到 1500g 浓度为 0.25 mol / L 的磷酸三钠溶液中,在 65~70℃下搅拌溶解 6 小时,然后过滤,固体产物用水洗涤至洗液中无 PO_4^{3-} 后烘干待用;

3) 将步骤 2 烘干得到的 508g 固体产物加入到 5080g 浓度为 0.05 mol / L 的 $AgNO_3$ 溶液中,在温度为 55~60℃、PH 值为 8 的条件下搅拌反应 4 小时,云母粉与 $AgNO_3$ 溶液发生离子交换和吸附作用,再离心分离得固体产物,蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无 Ag^+ 后,在 100℃烘干,得到固载银云母抗菌粉剂;

4) 将 192g 的稀释剂 1,4-丁二醇和 64g 的硅烷偶联剂氨基硅烷混合得到混合溶液,再将 514g 的步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的 256g 的混合溶液混合,然后在高速混合机中搅拌 30 分钟,得到塑料抗菌剂;

5) 将步骤 4 得到的塑料抗菌剂和防霉剂加入黄油 PPG 的反应釜中,用高速混合机搅拌 60 分钟,直至塑料抗菌剂和抗霉菌完全溶解于黄油 PPG 中;其中,各投料的重量份数比为:

塑料抗菌剂 760 g;

防霉剂 507 g;

黄油 PPG 17.75 kg;

6) 继续往黄油 PPG 的反应釜中依序加入 22.82 kg 慢回弹硅油、17.75 kg 白油 DOP、1014g 水、760.5g 硅油、2028g 开孔剂、405.6g 液态氨和 35.49g 的催化剂,用高速混合机搅拌 30 秒;在反应釜中继续加入 22.82 kg 的 TDI,用高速混合机搅拌 10 秒,然后直接倒入聚氨酯反应槽中;

7) 自然老化 2 小时后,得到所述抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫。

[0017] 实施例 3

一种抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫的制备方法,其包括以下步骤:

1) 将 325 目的白云母粉置于 80℃的 30% 双氧水中浸渍 60 分钟后,依次过滤、洗涤、烘干,得到膨胀型白云母粉体;

2) 将 500g 步骤 1 得到的膨胀型白云母粉体加入到 1000ml 浓度为 0.25 mol / L 的磷

酸三钠溶液中,在 65 ~ 70℃下搅拌溶解 5 小时,然后过滤,固体产物用水洗涤至洗液中无 PO_4^{3+} 后烘干待用;

3)将步骤 2 烘干得到的 506g 固体产物加入到 5060g 浓度为 0.05 mol / L 的 AgNO_3 溶液中,在温度为 55 ~ 60℃、PH 值为 7 的条件下搅拌反应 4 小时,云母粉与 AgNO_3 溶液发生离子交换和吸附作用,再离心分离得固体产物,蒸馏水反复洗涤固体产物至洗液中无 Ag^+ 后,在 100℃烘干,得到固载银云母抗菌粉剂;

4)将 114.7g 的稀释剂乙二醇和 38.3g 的硅烷偶联剂乙烯基硅烷混合得到混合溶液,再将 510g 的步骤 3 得到的固载银云母抗菌粉剂与上述得到的 153g 的混合溶液混合,然后在高速混合机中搅拌 25 分钟,得到塑料抗菌剂;

5)将步骤 4 得到的塑料抗菌剂和防霉剂加入黄油 PPG 的反应釜中,用高速混合机搅拌 50 分钟,直至塑料抗菌剂和抗霉菌完全溶解于黄油 PPG 中;其中,各投料的重量份数比为:

塑料抗菌剂 650 g;

防霉剂 542 g;

黄油 PPG 16.26 kg;

6)继续往黄油 PPG 的反应釜中依序加入 21.48kg 慢回弹硅油、16.26kg 白油 DOP、867.2g 水、704.6g 硅油、1897g 开孔剂、325.2g 液态氨和 27.1g 的催化剂,用高速混合机搅拌 20 秒;在反应釜中继续加入 16.26 kg 的 TDI,用高速混合机搅拌 20 秒,然后直接倒入聚氨酯反应槽中;

7)自然老化 2 小时后,得到所述抗菌防霉 TDI 记忆聚氨酯泡沫。