



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121717983 A

(43) 申请公布日 2026.03.24

(21) 申请号 202511882622.6

(22) 申请日 2025.12.15

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区重庆大街59号

(72) 发明人 鲁玥奇 贾元峰 张书涛 何友益
刘琳

(51) Int. Cl.

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡及其制备方法。所述制备方法包含以下步骤：季铵化壳聚糖QCS与有机酸酸预制QCS酸溶液；聚醚多元醇、胺催化剂、交联剂、水、阴离子匀泡剂混合，得到A组分；QCS酸溶液与A组分预混合，加入B组分多异氰酸酯，搅拌乳化并发泡，熟化后得聚氨酯软泡。本发明核心在于利用异氰酸酯优先与QCS发生反应，将其化学锚定于增长的聚氨酯链上，实现“原位稳定化”，从而避免其与阴离子匀泡剂强相互作用导致破乳。本发明成功地将二者协同引入聚氨酯软泡，可广泛应用于高端家居及医用材料领域。

1. 一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡的制备方法,其特征在于,所述制备方法为基于分步-嵌段稳定化的制备方法,所述制备方法包含以下步骤:

S1: 季铵化壳聚糖QCS与有机酸酸预制QCS酸溶液;

S2: 聚醚多元醇、胺催化剂、交联剂、水、阴离子匀泡剂混合,得到A组分;

S3: QCS酸溶液与A组分预混合,加入B组分多异氰酸酯,搅拌乳化并发泡,熟化后得聚氨酯软泡。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,S1中有机酸包含醋酸、柠檬酸、乳酸中的一种或多种;

优选地,有机酸在溶液中质量分数为0.5-1.2%,优选0.8-1.2%;

优选地,有机酸占季铵化壳聚糖QCS质量的10-20%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,S2中聚醚多元醇为环氧乙烷和/或环氧丙烷聚合的醚多元醇,优选聚醚多元醇为环氧乙烷和环氧丙烷共聚聚醚多元醇;

优选地,聚醚多元醇中环氧乙烷链段的质量含量为50%-90%;

和/或,S2中阴离子匀泡剂包含有机硅阴离子匀泡剂,优选包含聚硅氧烷-聚醚共聚物,更优选包含匀泡剂中聚醚链段末端和/或侧链带有磺酸基和/或羧基;

和/或,S2中A组分包含以下重量比的各原料:

聚醚多元醇 90-97份, 优选93-97份;

胺催化剂 0.01-0.05份, 优选0.01%-0.02份;

交联剂 0.5-1份;

水 1-5份, 优选1-3%份;

阴离子匀泡剂 0.3-1份, 优选0.5-1份。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,S3中多异氰酸酯包含脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯中的一种或多种,优选包含甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯中的一种或多种;

和/或,S3中所述聚氨酯软泡包含以下重量比的各原料:

B组分占10-40份, 优选为20-30份;

A组分 50-80份, 优选为60-70份;

QCS酸溶液 5-15份, 优选为5-12份;

和/或,S3中预混合时间为10-30秒;

和/或,S3中加入B组分后混合时间为5-15秒,混合时高速搅拌速度为3000-5000rpm;

和/或,S3中熟化温度为40-80℃,熟化时间为10-30分钟。

5. 一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡,所述软泡为采用权利要求1-4中任一项所述制备方法制备得到,其特征在于,所述软泡表面电阻率为 $10^8 \sim 10^{11} \Omega/\text{sq}$,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率均大于95%。

6. 一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡的应用,所述软泡为采用权利要求1-4中任

一项所述制备方法制备得到,或为权利要求5所述的软泡,所述聚氨酯软泡用于抗菌床垫、抗菌沙发、医用床垫、抗菌包装材料、抗静电清洁材料。

一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯材料领域,具体涉及一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯软泡因其优异的缓冲、透气、回弹性能,被广泛应用于家具、床垫、汽车内饰等领域。然而,传统的聚氨酯软泡由疏水的长链聚醚/聚酯多元醇和异氰酸酯构成,其本身不具备抗菌性,且容易因摩擦产生静电,吸附灰尘,为细菌和微生物的滋生提供了条件,限制了其在医疗卫生、高端家居等领域的应用。

[0003] 为赋予聚氨酯软泡抗菌性能,现有技术中常采用直接共混抗菌剂的方法,如添加银离子、季铵盐等。然而,小分子抗菌剂存在易迁移、耐久性差、可能产生生物耐药性等问题。壳聚糖作为一种天然阳离子多糖,本身具有广谱抗菌性和生物相容性,但其不溶于水和多数有机溶剂,限制了其应用。季铵化壳聚糖(QCS)是壳聚糖的重要衍生物,水溶性和抗菌性均得到显著提升,但其强极性和亲水性使其与疏水的聚氨酯基体相容性极差,直接添加会导致泡沫塌陷、孔结构粗大、物理机械性能严重下降。

[0004] 另一方面,阴离子匀泡剂是聚氨酯发泡过程中至关重要的表面活性剂,它能有效降低体系表面张力,稳定气泡核,控制泡孔结构,防止并泡和塌陷。然而,当体系中同时存在带正电的季铵化壳聚糖和带负电的阴离子匀泡剂时,两者会因强烈的静电相互作用而发生絮凝、破乳,导致整个发泡体系在反应初期即被破坏,无法形成稳定的泡沫。

[0005] 因此,如何在聚氨酯软泡中同时且稳定地引入季铵化壳聚糖和阴离子匀泡剂,并使其各自发挥功能而不相互干扰,是本领域一个长期未能有效解决的技术难题。现有技术中尚无成功将二者结合并实现工业化生产的先例。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡的制备方法,该方法能有效解决季铵化壳聚糖与阴离子匀泡剂在聚氨酯发泡体系中的相容性问题,从而制备出兼具优异抗菌性、抗静电性和理想物理机械性能的聚氨酯软泡。

[0007] 为实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0008] 一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡的制备方法,所述制备方法为基于分步-嵌段稳定化的制备方法,所述制备方法包含以下步骤:

[0009] S1:季铵化壳聚糖QCS与有机酸酸预制QCS酸溶液;

[0010] S2:聚醚多元醇、胺催化剂、交联剂、水、阴离子匀泡剂混合,得到A组分;

[0011] S3:QCS酸溶液与A组分预混合,加入B组分多异氰酸酯,搅拌乳化并发泡,熟化后得聚氨酯软泡。

[0012] 发明人发现,针对现有技术存在的问题,可以先将QCS酸溶液与含阴离子匀泡剂的多元醇组分预混合,再立即与异氰酸酯组分进行高速乳化发泡。其核心在于利用异氰酸酯

优先与QCS发生反应,将其化学锚定于增长的聚氨酯链上,实现“原位稳定化”,从而避免其与阴离子匀泡剂强相互作用导致破乳。本发明成功地将二者协同引入聚氨酯软泡,所得产品兼具均匀细腻的泡孔结构、优异的物理机械性能、持久高效的抗菌性及良好的抗静电性。

[0013] 在本发明的一种实施方案中,S1中有机酸包含醋酸、柠檬酸、乳酸中的一种或多种;优选地,有机酸在溶液中质量分数为0.5-1.2%,优选0.8-1.2%;优选地,有机酸占季铵化壳聚糖QCS质量的10-20%。

[0014] 在本发明的一种实施方案中,S2中聚醚多元醇为环氧乙烷和/或环氧丙烷聚合的醚多元醇,优选聚醚多元醇为环氧乙烷和环氧丙烷共聚聚醚多元醇;优选地,聚醚多元醇中环氧乙烷链段的质量含量为50%-90%。

[0015] 在本发明的一种实施方案中,S2中阴离子匀泡剂包含有机硅阴离子匀泡剂,优选包含聚硅氧烷-聚醚共聚物,更优选包含匀泡剂中聚醚链段末端和/或侧链带有磺酸基和/或羧基。

[0016] 在本发明的一种实施方案中,S2中A组分包含以下重量比的各原料:

[0017] 聚醚多元醇 90-97份,优选93-97份;

[0018] 胺催化剂 0.01-0.05份,优选0.01%-0.02份;

[0019] 交联剂 0.5-1份;

[0020] 水 1-5份,优选1-3份;

[0021] 阴离子匀泡剂0.5-1份。

[0022] 在本发明的一种实施方案中,S3中多异氰酸酯包含脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯、酯环族异氰酸酯中的一种或多种,优选包含甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯中的一种或多种。

[0023] 在本发明的一种实施方案中,S3中所述聚氨酯软泡包含以下重量比的各原料:

[0024] B组分 10-40份,优选为20-30份;

[0025] A组分 50-80份,优选为60-70份;

[0026] QCS酸溶液5-15份,优选为5-12份。

[0027] 在本发明的一种实施方案中,S3中预混合时间为10-30秒。

[0028] 在本发明的一种实施方案中,S3中加入B组分后混合时间为5-15秒,混合时高速搅拌速度为3000-5000rpm。

[0029] 在本发明的一种实施方案中,S3中熟化温度为40-80℃,熟化时间为10-30分钟。

[0030] 本发明的另一目的在于提供一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡。

[0031] 一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡,所述软泡为采用上述制备方法制备得到,所述软泡表面电阻率为 $10^8 \sim 10^{11} \Omega/\text{sq}$,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率均大于95%。

[0032] 本发明的又一目的在于提供一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡的应用。

[0033] 一种季铵化壳聚糖/阴离子型聚氨酯软泡的应用,所述软泡为采用上述制备方法制备得到,或为上述的软泡,所述聚氨酯软泡用于抗菌床垫、抗菌沙发、医用床垫、抗菌包装材料、抗静电清洁材料。

[0034] 与现有技术相比较,本发明的有益效果在于:

[0035] 1. 本发明的“分步-嵌段稳定化法”从根本上解决了季铵化壳聚糖与阴离子匀泡剂不相容的技术瓶颈。

[0036] 2. 协同增效, 阴离子匀泡剂得以充分发挥其稳定泡孔的作用, 形成均匀细腻的泡孔结构; 而被化学固定的QCS则持久地赋予泡沫优异的抗菌、抗静电性能, 且不易迁移析出, 性能持久。

[0037] 3. 工艺简单, 适于工业化: 该方法无需对原料进行复杂的预处理, 仅在现有的一步法发泡工艺上调整加料顺序和条件, 易于在现有生产线上实施和推广。

具体实施方式

[0038] 下面通过实施例对本发明进行进一步说明, 但本发明并不限于此。以下实施例或对比例中所用的原料或设备若未特别说明, 均为市售原料或自行制备:

[0039] 异氰酸酯, TDI-80, MDI-100, HDI, 万华化学;

[0040] EO-PO共聚聚醚, PE6800, 环氧乙烷链段EO占60%, 巴斯夫; PEG2000, 环氧乙烷链段EO占80%, 万华化学;

[0041] 胺催化剂, 三乙烯二胺, 二甲基环己胺, 纯度 $\geq 99\%$, 巴斯夫;

[0042] 交联剂, 三羟甲基丙烷, 纯度 $\geq 99\%$, 上海源叶生物科技有限公司;

[0043] 抗菌剂, 季铵化壳聚糖, 取代度92%, 悦康生物;

[0044] 有机酸, 醋酸, 柠檬酸, 优级纯, 广化试剂;

[0045] 匀泡剂, 磺酸盐型阴离子硅氧烷泡沫稳定剂TEGOSTAB® B 8930、B8872, 赢创化学。

[0046] 实施例1

[0047] QCS酸溶液预制:

[0048] 将0.1g醋酸加入到9.4g的水溶液中, 0.5g季铵化壳聚糖QCS, 溶解于酸溶液中, 磁力搅拌2小时。

[0049] A组分制备: 在200ml烧杯中, 加入61.5g的聚醚多元醇PE6800、7000ppm三乙烯二胺、0.7g三羟甲基丙烷(交联剂)、2.1g去离子水、0.7g阴离子型有机硅匀泡剂(TEGOSTAB B8930), 在1500rpm下搅拌2分钟, 混合均匀。

[0050] B组分: 25g TDI-80。

[0051] 发泡: 将步骤1的全部QCS酸溶液加入步骤2的A组分中, 在1500rpm下搅拌15秒。随后, 迅速加入全部B组分, 并立即将搅拌转速提升至4000rpm, 剧烈搅拌8秒。观察到乳白色浆料迅速发起后, 立即将其倒入预热至60°C的模具中, 闭模熟化20分钟后脱模, 得到淡黄色的改性聚氨酯软泡。

[0052] 实施例2

[0053] QCS酸溶液预制:

[0054] 将0.08g醋酸加入到9.12g的水溶液中, 0.8g季铵化壳聚糖(QCS, 取代度 $\geq 90\%$)溶解于酸溶液中, 磁力搅拌2小时。

[0055] A组分制备: 在200ml烧杯中, 加入64.5g的聚醚多元醇PE6800、7000ppm三乙烯二胺、0.7g二甲基环己胺(交联剂)、2.1g去离子水、0.7g阴离子型有机硅匀泡剂(TEGOSTAB B8930), 在1500rpm下搅拌2分钟, 混合均匀。

[0056] B组分:22g TDI-80。

[0057] 发泡:将步骤1的全部QCS酸溶液加入步骤2的A组分中,在1500rpm下搅拌15秒。随后,迅速加入全部B组分,并立即将搅拌转速提升至5000rpm,剧烈搅拌8秒。观察到乳白色浆料迅速发起后,立即将其倒入预热至70℃的模具中,闭模熟化20分钟后脱模,得到淡黄色的改性聚氨酯软泡。

[0058] 实施例3

[0059] QCS酸溶液预制:

[0060] 将0.11g醋酸加入到8.89g的水溶液中,1.0g季铵化壳聚糖(QCS,取代度 $\geq 90\%$)溶解于酸溶液中,磁力搅拌2小时。

[0061] A组分制备:在200ml烧杯中,加入66.5g的聚醚多元醇PE6800、7000ppm三乙烯二胺、0.7g三羟甲基丙烷(交联剂)、2.1g去离子水、0.525g阴离子型有机硅匀泡剂(TEGOSTAB B 8872),在1500rpm下搅拌2分钟,混合均匀。

[0062] B组分:20g HDI。

[0063] 发泡:将步骤1的全部QCS酸溶液加入步骤2的A组分中,在1500rpm下搅拌15秒。随后,迅速加入全部B组分,并立即将搅拌转速提升至3000rpm,剧烈搅拌8秒。观察到乳白色浆料迅速发起后,立即将其倒入预热至50℃的模具中,闭模熟化30分钟后脱模,得到淡黄色的改性聚氨酯软泡。

[0064] 实施例4

[0065] QCS酸溶液预制:

[0066] 将0.1g柠檬酸加入到8.9g的水溶液中,1.0g季铵化壳聚糖(QCS,取代度 $\geq 90\%$)溶解于酸溶液中,磁力搅拌2小时。

[0067] A组分制备:在200ml烧杯中,加入66.5g的聚醚多元醇PEG2000、7000ppm三乙烯二胺、0.7g三羟甲基丙烷(交联剂)、2.1g去离子水、0.35g阴离子型有机硅匀泡剂(TEGOSTAB B8930),在1500rpm下搅拌2分钟,混合均匀。

[0068] B组分:20g TDI-80。

[0069] 发泡:将步骤1的全部QCS酸溶液加入步骤2的A组分中,在1500rpm下搅拌20秒。随后,迅速加入全部B组分,并立即将搅拌转速提升至4000rpm,剧烈搅拌8秒。观察到乳白色浆料迅速发起后,立即将其倒入预热至60℃的模具中,闭模熟化20分钟后脱模,得到淡黄色的改性聚氨酯软泡。

[0070] 实施例5

[0071] QCS酸溶液预制:

[0072] 将0.1g柠檬酸加入到8.9g的水溶液中,1.0g季铵化壳聚糖(QCS,取代度 $\geq 90\%$)溶解于酸溶液中,磁力搅拌2小时。

[0073] A组分制备:在200ml烧杯中,加入56.5g的聚醚多元醇PE6800、7000ppm三乙烯二胺、0.7g三羟甲基丙烷(交联剂)、2.1g去离子水、0.7g阴离子型有机硅匀泡剂(TEGOSTAB B8930),在1500rpm下搅拌2分钟,混合均匀。

[0074] B组分:30g MDI-100。

[0075] 发泡:将步骤1的全部QCS酸溶液加入步骤2的A组分中,在1500rpm下搅拌25秒。随后,迅速加入全部B组分,并立即将搅拌转速提升至4000rpm,剧烈搅拌8秒。观察到乳白色浆

料迅速发起后,立即将其倒入预热至60℃的模具中,闭模熟化20分钟后脱模,得到淡黄色的改性聚氨酯软泡。

[0076] 对比例1

[0077] 与实施例3相比,不加入QCS酸溶液,其余步骤和原料完全相同。制备得到常规聚氨酯软泡。

[0078] 对比例2

[0079] 与实施例3相比,QCS溶液中不加入醋酸,与A组分中的所有其他原料(包括阴离子匀泡剂)直接混合。结果发现,混合物迅速变稠,甚至出现凝胶状物质,无法进行后续发泡。

[0080] 对比例3

[0081] 与实施例3相比,A组分中不加入阴离子匀泡剂,其余步骤和原料完全相同。

[0082] 实施例中的检测方法及设备:

[0083] 1) 抑菌测试:依照GB/T 2738-2008。

[0084] 2) 拉伸强度测试:采用国标GB/T 6670-2008测试。采用(INSTRON)的3300系列电子拉力机,拉伸速度500mm/min进行测试。

[0085] 3) 表面电阻率测试:依照ASTM D257测试。测试设备吉时利(Keithley)的6500B,测试温度 $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

[0086] 4) 回弹率测试方法:采用国标GB/T 6670-2008测试。测试设备Instron的CSU系列球回弹测试仪,测试高度 $500 \pm 1\text{mm}$ 。

[0087] 5) 泡孔情况目视检测方法:依照ASTM D3574-J。

[0088] 性能测试:

[0089] 对实施例1-4和对比例1-3所得的泡沫样品进行性能测试,结果如下表:

测试项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比例1	对比例2	对比例3
[0090] 拉伸强度 (kPa)	125	130	140	140	130	100	-	125
回弹率%	60	72	80	80	70	50	-	80
泡孔情况	均匀, 细	均匀, 细	均匀, 细	均匀, 细	均匀, 细	均匀, 细	-	泡孔不均
	腻	腻	腻	腻	腻	腻		匀, 粗大
[0091] 抗菌率 (%)	96	98	99	99	99	0	-	99
表面电阻率 (Ω/sq)	108	108	108	108	109	109	-	1013

[0092] 从对比例2看出,直接证明了无酸环境下QCS与阴离子匀泡剂直接接触会导致沉淀,使发泡失败。通过实施例1-5与对比例1对比可以看出,聚氨酯软泡中引入季铵化壳聚糖的水料可以提升产品的抑菌率,降低细菌滋生风险,同时增强交联,提高软泡拉伸强度及回弹率。通过实施例3与对比例3对比看出,阴离子匀泡剂可以保持软泡泡孔细腻且具有抗静电效果。