



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110628315 B

(45) 授权公告日 2021.08.24

(21) 申请号 201910956364.X

(22) 申请日 2019.10.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110628315 A

(43) 申请公布日 2019.12.31

(73) 专利权人 咸阳职业技术学院
地址 712000 陕西省咸阳市西咸新区沣西
新城统一大道1号

(72) 发明人 张婧 侯党社 苏俊宁 孙艳萍
王晓霞 蒋绪 辛莹娟 于雪
张娟 李祯 罗旋 高茜 苏秀霞

(74) 专利代理机构 西安西达专利代理有限责任
公司 61202
代理人 刘华

(51) Int.Cl.

C09D 175/08 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C08G 18/64 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104278530 A, 2015.01.14

CN 1107171 A, 1995.08.23

CN 103046376 A, 2013.04.17

CN 104448193 A, 2015.03.25

审查员 魏明勇

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种绿色环保皮革涂饰剂及其制备方法

(57) 摘要

一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,包括:称取六亚甲基二异氰酸酯、纳米二氧化硅、1,6-己二醇、二羟甲基丁酸、催化剂A和甲苯到烧瓶中,升温至25~35℃,得体系1;将用甲苯溶解的醋酸纤维素和N210混合溶液、六亚甲基二异氰酸酯和催化剂B加入烧瓶中,升温后恒温反应,得反应产物2;将反应产物2滴加至体系1中控温反应,降温并加三乙胺成盐,加入1,5-二氨基-3-磺酸钠反应,再加入乙醇进行保温;最后将反应体系降温至20~28℃,加水分散,得醋酸纤维素水性高分子皮革涂饰剂。本发明制备的皮革涂饰剂具有绿色环保、成本低廉、稳定性好等优点,且经其涂饰的成革具有外觀光亮美观、耐酸耐油、耐水及耐干湿擦等性能。

1. 一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,将醋酸纤维素溶于甲苯溶剂中,得到醋酸纤维素溶液;将N210加入醋酸纤维素的甲苯溶液中,并搅拌均匀,得到醋酸纤维素和N210的混合溶液;

步骤2,将六亚甲基二异氰酸酯、纳米二氧化硅、1,6-己二醇、二羟甲基丁酸、催化剂A和甲苯加入通有氮气的反应容器中并升温至25~35℃进行恒温搅拌反应;

步骤3,将醋酸纤维素和N210的混合溶液、六亚甲基二异氰酸酯和催化剂B加入通有氮气的反应容器中并升温至35~45℃进行恒温搅拌反应;

步骤4,将步骤3的反应产物滴入步骤2的反应容器中,滴加完毕后将温度控制至35~45℃进行恒温搅拌反应;

步骤5,将温度降至25~35℃,加入三乙胺进行恒温搅拌反应;

步骤6,在步骤5的反应体系中加入1,5-二氨基-3-磺酸钠进行保温反应;

步骤7,在步骤6的反应体系中加入乙醇进行保温反应;

步骤8,将反应体系降温至20~28℃,加水进行分散,得到醋酸纤维素水性高分子皮革涂饰剂;

醋酸纤维素、步骤2中六亚甲基二异氰酸酯、纳米二氧化硅、1,6-己二醇、二羟甲基丁酸、N210、三乙胺和1,5-二氨基-3-磺酸钠的摩尔比为(1.0~2.0):(4.0~8.0):(0.1~0.5):(1.0~3.0):(2.0~3.0):(0.1~0.5):(2.0~3.0):(0.5~1.0)。

2. 根据权利要求1所述的一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,其特征在于,步骤1中,搅拌时间为3~4h。

3. 根据权利要求1所述的一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,其特征在于,步骤2中,纳米二氧化硅提前需进行活化处理;催化剂A为三乙胺,反应时间为30~60min。

4. 根据权利要求1所述的一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,其特征在于,步骤3中,催化剂B为二月桂酸二丁基锡,反应时间为2~3h。

5. 根据权利要求1所述的一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,其特征在于,步骤4中,35~45℃恒温搅拌反应的反应时间为1~2h。

6. 根据权利要求1所述的一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,其特征在于,步骤5中,反应时间为30~60min。

7. 根据权利要求1所述的一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,其特征在于,步骤6中,保温反应30~90min;步骤7中,保温反应30~60min。

8. 根据权利要求1所述的一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,其特征在于,步骤8中,分散时搅拌速度为2000-4000rpm,分散时间为40~120min。

一种绿色环保皮革涂饰剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及皮革涂饰剂制备技术领域,具体涉及一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法。

背景技术

[0002] 醋酸纤维素又称醋酸纤维素酯,它是将纤维素与醋酸进行酯化而成的。醋酸纤维素与硝化纤维素同为纤维素的酯类衍生物,具有相近的结构,在性能上也比较相似。成膜具有柔软耐磨、高透光、高透水汽、抗静电、光泽好、耐化学腐蚀及强度高特点,价格低廉且由于分子结构中不含氮,因此不存在硝化纤维素易燃易爆的缺点,被广泛用于涂料、胶黏剂、纺织纤维、塑料、香烟滤嘴、包装材料、胶片、人工肾脏和反渗透膜等领域。由此可知,醋酸纤维素作为皮革涂饰剂也具有潜在的优势。但醋酸纤维素不溶于水,只溶于部分有机溶剂,在使用过程中会产生大量挥发性有机物(VOC)。

[0003] 纳米SiO₂具有无毒、价廉、资源丰富、高稳定、易改性、生物相容性好、吸附性能佳等优点,在皮革涂饰、涂料、电子、能源、环保等领域有着广阔的应用前景,纳米二氧化硅无毒、无味、无污染,颗粒尺寸小,比表面积大,表面存在大量不同键合状态的羟基,能够用于多种材料的改性。

发明内容

[0004] 从技术上讲,本项目前期工作的关键在于:首先要保证醋酸纤维素的水性化程度,其次应着力于考虑提高其涂膜的耐水、耐溶剂、耐候等性能(乳液涂膜吸水率为5%,乙醇溶胀率6%)。开发效果好的改性方法,寻找合适的加工工艺,达到降低加工成本的目的,使水性醋酸纤维素皮革涂饰剂可以更为广泛的为人所用。本发明制备的皮革涂饰剂具有绿色环保、成本低廉、稳定性好等优点,且经其涂饰的成革具有外觀光亮美观、耐酸耐油、耐水及耐干湿擦等性能。

[0005] 本发明的目的在于克服了现有技术的缺点,提供了一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法。本发明制备的水性醋酸纤维素皮革涂饰剂,除了具有绿色环保(VOC含量低)、成本低廉、稳定性好等优点外,经其涂饰的成革还具有外觀光亮、美观、耐酸、耐油、耐水及耐干湿擦等性能。

[0006] 为达到上述目的,本发明所采取的技术方案为:一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 1. 一种绿色环保皮革涂饰剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] 步骤1,将醋酸纤维素溶于甲苯溶剂中,得到醋酸纤维素溶液。将聚醚多元醇(N210)加入醋酸纤维素的甲苯溶液中,并搅拌均匀,得到醋酸纤维素和N210的混合溶液;

[0009] 步骤2,将六亚甲基二异氰酸酯、纳米二氧化硅、1,6-己二醇、二羟甲基丁酸、催化剂A和甲苯加入通有氮气的反应容器中并升温至25~35℃进行恒温搅拌反应;

[0010] 步骤3,将醋酸纤维素和N210的混合溶液、六亚甲基二异氰酸酯和催化剂B加入通

有氮气的反应容器中并升温至35~45℃进行恒温搅拌反应；

[0011] 步骤4,将步骤3的反应产物滴入步骤2的反应容器中,滴加完毕后将温度控制至35~45℃进行恒温搅拌反应；

[0012] 步骤5,将温度降至25~35℃,加入三乙胺进行恒温搅拌反应；

[0013] 步骤6,在步骤5的反应体系中加入1,5-二氨基-3-磺酸钠进行保温反应；

[0014] 步骤7,在步骤6的反应体系中加入乙醇进行保温反应；

[0015] 步骤8,将反应体系降温至20~28℃,加水进行分散,得到绿色环保皮革涂饰剂。

[0016] 优选的,醋酸纤维素、步骤二中六亚甲基二异氰酸酯、纳米二氧化硅、1,6-己二醇、二羟甲基丁酸、N210、三乙胺和1,5-二氨基-3-磺酸钠的摩尔比为(1.0~2.0):(4.0~8.0):(0.1~0.5):(1.0~3.0):(2.0~3.0):(0.1~0.5):(2.0~3.0):(0.5~1.0)。醋酸纤维素与步骤一中六亚甲基二异氰酸酯的摩尔比为1:1。

[0017] 优选的,步骤1中,溶剂为甲苯,反应时间为3~4h。

[0018] 优选的,步骤2中,纳米二氧化硅提前需进行活化处理。

[0019] 优选的,步骤2中,催化剂A为三乙胺,反应时间为30~60min。

[0020] 优选的,步骤3中,催化剂B为二月桂酸二丁基锡,反应时间为2~3h。

[0021] 优选的,步骤4中,35~45℃恒温搅拌反应的反应时间为1~2h。

[0022] 优选的,步骤5中,反应时间为30~60min。

[0023] 优选的,步骤6中,保温反应30~90min。

[0024] 优选的,步骤7中,保温反应30~60min。

[0025] 优选的,步骤8中,分散时搅拌速度为2000-4000rpm,分散时间为40~120min。

[0026] 所述的制备方法制备得到的醋酸纤维素水性高分子乳液为乳白色透明液体产物。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0028] 本发明所述的绿色环保皮革涂饰剂的制备方法在制备过程中,利用二醋酸纤维素中的-OH与HDI中的-NCO反应,使醋酸纤维素分子中的反应基由夹在二个乙酰基之间狭小区域的-OH,转换为二个乙酰基之外开阔区域支链上的-NCO,解决醋酸纤维素分子中-OH反应位阻大,反应活性低的问题。同时利用纳米SiO₂表面的羟基与异氰酸酯基的反应性,通过原位聚合法制备纳米SiO₂改性醋酸纤维素水性高分子,使纳米SiO₂均匀分布于醋酸纤维素水性高分子中,从而提高涂膜的综合性能,获得兼具醋酸纤维素、聚氨酯和无机纳米材料三者优势且经济环保的新型皮革涂饰剂。

附图说明

[0029] 图1绿色环保皮革涂饰剂的成膜图片。

具体实施方式

[0030] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明,所述是对本发明的解释而不是限定。

[0031] 实例一

[0032] 步骤1,将2g醋酸纤维素溶于甲苯溶剂中,得到醋酸纤维素溶液。将0.7gN210加入醋酸纤维素的甲苯溶液中,并搅拌均匀,得到醋酸纤维素和N210的混合溶液；

[0033] 步骤2,将0.7g六亚甲基二异氰酸酯、0.02g纳米二氧化硅、0.9g1,6-己二醇、1.4g二羟甲基丁酸、3滴三乙胺和10ml甲苯加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至25℃反应30min;

[0034] 步骤3,将醋酸纤维素和N210的混合溶液、3.1g六亚甲基二异氰酸酯和2滴二月桂酸二丁基锡加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至35℃进行恒温搅拌反应2h;

[0035] 步骤4,将步骤3的反应产物通过滴定管滴加入步骤2的四口烧瓶中,滴加完毕后将温度控制至35℃进行恒温搅拌反应1h;

[0036] 步骤5,将温度降至25℃,加1.5ml三乙胺成盐,反应30min;

[0037] 步骤6,在步骤5的反应体系中加入0.7g1,5-二氨基-3-磺酸钠保温30min;

[0038] 步骤7,在步骤6的反应体系中加入2ml乙醇保温反应30min。

[0039] 步骤8,将反应体系降温至20℃,加40ml水搅拌分散40min,搅拌速度为2000rpm,得到绿色环保皮革涂饰剂。

[0040] 实例二

[0041] 步骤1,将2g醋酸纤维素溶于甲苯溶剂中,得到醋酸纤维素溶液。将1.0gN210加入醋酸纤维素的甲苯溶液中,并搅拌均匀,得到醋酸纤维素和N210的混合溶液;

[0042] 步骤2,将0.7g六亚甲基二异氰酸酯、0.04g纳米二氧化硅、0.5g1,6-己二醇、1.7g二羟甲基丁酸、3滴三乙胺和10ml甲苯加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至35℃反应60min;

[0043] 步骤3,将醋酸纤维素和N210的混合溶液、4g六亚甲基二异氰酸酯和2滴二月桂酸二丁基锡加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至45℃进行恒温搅拌反应3h;

[0044] 步骤4,将步骤3的反应产物通过滴定管滴加入步骤2的四口烧瓶中,滴加完毕后将温度控制至45℃进行恒温搅拌反应2h;

[0045] 步骤5,将温度降至35℃,加1.5ml三乙胺成盐,反应60min;

[0046] 步骤6,在步骤5的反应体系中加入0.6g1,5-二氨基-3-磺酸钠保温90min;

[0047] 步骤7,在步骤6的反应体系中加入2ml乙醇保温反应60min。

[0048] 步骤8,将反应体系降温至28℃,加40ml水搅拌分散120min,搅拌速度为4000rpm,得到绿色环保皮革涂饰剂。

[0049] 实例三

[0050] 步骤1,将2g醋酸纤维素溶于甲苯溶剂中,得到醋酸纤维素溶液。将3.5gN210加入醋酸纤维素的甲苯溶液中,并搅拌均匀,得到醋酸纤维素和N210的混合溶液;

[0051] 步骤2,将0.7g六亚甲基二异氰酸酯、0.1g纳米二氧化硅、1.4g1,6-己二醇、1.2g二羟甲基丁酸、3滴三乙胺和10ml甲苯加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至30℃反应45min;

[0052] 步骤3,将醋酸纤维素和N210的混合溶液、5.3g六亚甲基二异氰酸酯和2滴二月桂酸二丁基锡加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至40℃进行恒温搅拌反应2.5h;

[0053] 步骤4,将步骤3的反应产物通过滴定管滴加入步骤2的四口烧瓶中,滴加完毕后将温度控制至40℃进行恒温搅拌反应1.5h;

[0054] 步骤5,将温度降至30℃,加1.5ml三乙胺成盐,反应45min;

[0055] 步骤6,在步骤5的反应体系中加入0.4g1,5-二氨基-3-磺酸钠保温60min;

[0056] 步骤7,在步骤6的反应体系中加入2ml乙醇保温反应40min。

[0057] 步骤8,将反应体系降温至24℃,加40ml水搅拌分散80min,搅拌速度为3000rpm,得到绿色环保皮革涂饰剂。

[0058] 实例四

[0059] 步骤1,将2g醋酸纤维素溶于甲苯溶剂中,得到醋酸纤维素溶液。将2.0gN210加入醋酸纤维素的甲苯溶液中,并搅拌均匀,得到醋酸纤维素和N210的混合溶液;

[0060] 步骤2,将0.7g六亚甲基二异氰酸酯、0.6g纳米二氧化硅、0.5g1,6-己二醇、0.9g二羟甲基丁酸、3滴三乙胺和10ml甲苯加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至28℃反应40min;

[0061] 步骤3,将醋酸纤维素和N210的混合溶液、3.0g六亚甲基二异氰酸酯和2滴二月桂酸二丁基锡加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至38℃进行恒温搅拌反应2 h;

[0062] 步骤4,将步骤3的反应产物通过滴定管滴加入步骤2的四口烧瓶中,滴加完将后将温度控制至42℃进行恒温搅拌反应1 h;

[0063] 步骤5,将温度降至33℃,加1.5ml三乙胺成盐,反应50min;

[0064] 步骤6,在步骤5的反应体系中加入0.2g1,5-二氨基-3-磺酸钠保温50min;

[0065] 步骤7,在步骤6的反应体系中加入2ml乙醇保温反应50min。

[0066] 步骤8,将反应体系降温至26℃,加40ml水搅拌分散70min,搅拌速度为3500rpm,得到绿色环保皮革涂饰剂。

[0067] 实例五

[0068] 步骤1,将2g醋酸纤维素溶于甲苯溶剂中,得到醋酸纤维素溶液。将3.0gN210加入醋酸纤维素的甲苯溶液中,并搅拌均匀,得到醋酸纤维素和N210的混合溶液;

[0069] 步骤2,将0.7g六亚甲基二异氰酸酯、0.8g纳米二氧化硅、0.8g1,6-己二醇、1.2g二羟甲基丁酸、3滴三乙胺和10ml甲苯加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至30℃反应30min;

[0070] 步骤3,将醋酸纤维素和N210的混合溶液、3.5g六亚甲基二异氰酸酯和2滴二月桂酸二丁基锡加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至40℃进行恒温搅拌反应2.6 h;

[0071] 步骤4,将步骤3的反应产物通过滴定管滴加入步骤2的四口烧瓶中,滴加完将后将温度控制至44℃进行恒温搅拌反应1.4 h;

[0072] 步骤5,将温度降至31℃,加1.5ml三乙胺成盐,反应40min;

[0073] 步骤6,在步骤5的反应体系中加入0.4g1,5-二氨基-3-磺酸钠保温70min;

[0074] 步骤7,在步骤6的反应体系中加入2ml乙醇保温反应45min。

[0075] 步骤8,将反应体系降温至24℃,加40ml水搅拌分散90min,搅拌速度为2500rpm,得到绿色环保皮革涂饰剂。

[0076] 实例六

[0077] 步骤1,将2g醋酸纤维素溶于甲苯溶剂中,得到醋酸纤维素溶液。将1.2gN210加入醋酸纤维素的甲苯溶液中,并搅拌均匀,得到醋酸纤维素和N210的混合溶液;

[0078] 步骤2,将0.7g六亚甲基二异氰酸酯、0.5g纳米二氧化硅、0.9g1,6-己二醇、1.3g二羟甲基丁酸、3滴三乙胺和10ml甲苯加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至34℃反应55min;

[0079] 步骤3,将醋酸纤维素和N210的混合溶液、3.8g六亚甲基二异氰酸酯和2滴二月桂酸二丁基锡加入通有氮气的四口烧瓶中并升温至43℃进行恒温搅拌反应2.5 h;

[0080] 步骤4,将步骤3的反应产物通过滴定管滴加入步骤2的四口烧瓶中,滴加完将后将温度控制至37℃进行恒温搅拌反应2 h;

- [0081] 步骤5,将温度降至27℃,加1.5ml三乙胺成盐,反应55min;
- [0082] 步骤6,在步骤5的反应体系中加入0.6g1,5-二氨基-3-磺酸钠保温80min;
- [0083] 步骤7,在步骤6的反应体系中加入2ml乙醇保温反应35min。
- [0084] 步骤8,将反应体系降温至22℃,加40ml水搅拌分散100min,搅拌速度为3700rpm,得到绿色环保皮革涂饰剂。
- [0085] 本实施例制备的绿色环保皮革涂饰剂为乳白色透明液体产物。取本实施例制备的样品,分别进行低温冷冻试验、粘度测试、乳液稳定性测试、粘合剂剪切测试、耐高温性能测试,测试结果显示,本发明制备的醋酸纤维素水性高分子皮革涂饰剂,其稳定性良好,凝固点低于-10℃、粘度高于2750 mPa·s、贮存时间2年以上、剪切强度2.75 Mpa,其涂饰后的皮革手感丰满(有海绵般感觉),具有高光泽(光泽度为92)、耐磨耐干湿擦(达到国家标准3级以上)、高弹性(将皮革握于手内揉成一团10钟后展开,皮革会恢复原状且不留痕迹)、耐酸耐碱。

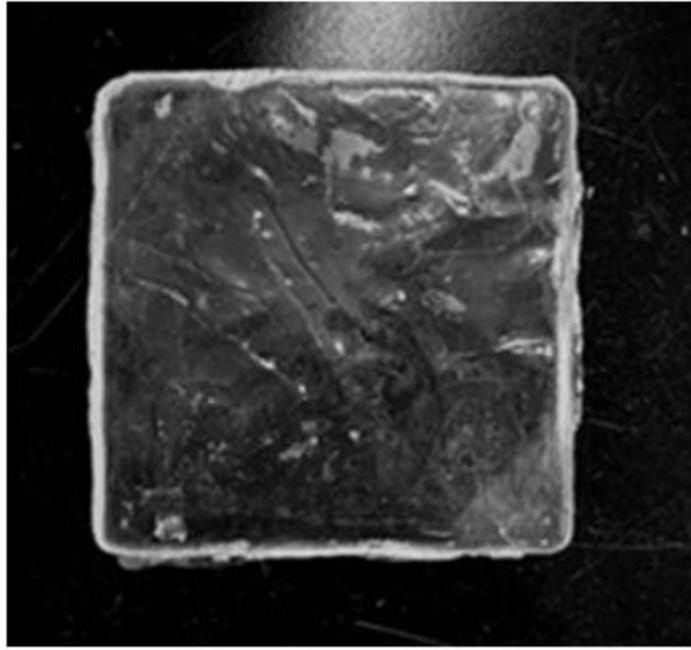


图1