



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102757540 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201210237556. 3

(22) 申请日 2012. 07. 10

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园 1
号

(72) 发明人 马兴元 郭勇生

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 徐文权

(51) Int. Cl.

C08F 290/06 (2006. 01)

C08G 18/67 (2006. 01)

D06N 3/14 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种合成革用水性聚氨酯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,该方法利用小分子丙烯酸单体代替丙酮作为稀释剂,在合成的前期溶解亲水性扩链剂,降低反应液黏度,后期作为反应单体改性聚氨酯,反应结束后没有溶剂剩余。本发明方法不仅大大降低了产品中的 VOC,而且提高了水性聚氨酯的性能。本发明合成方法简单,设备利用率高,清洁无污染,便于进行工业化生产。合成的产品固含量高,耐水性好,成本低廉,生产和使用的过程中都不产生污染,在合成革行业中有着广泛的应用前景。

1. 一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于:以二异氰酸酯、聚合物二元醇、亲水性扩链剂、小分子扩链剂为原料,以丙烯酸酯单体为稀释剂,在 N_2 保护下反应得到含亲水性基团的聚氨酯预聚体,然后向其中加入羟基丙烯酸酯单体进行封端,接着,加入中和剂进行中和,同时,加入去离子水进行乳化,最后,加入引发剂引发活性双键聚合,即可得到丙烯酸酯改性的水性聚氨酯材料。

2. 一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)以摩尔量计算,将 12 份的二异氰酸酯,2-4 份的聚合物二元醇和 4-6 份的亲水性扩链剂,2-4 份的小分子扩链剂,然后再加入占二异氰酸酯、聚合物二元醇和亲水性扩链剂总量的质量百分比 10-25% 的丙烯酸酯单体,在 70-90℃ 的温度下,在 N_2 保护下,反应 3-5h,得到含亲水性基团的聚氨酯预聚体;

(2)将摩尔量 1-2 的羟基丙烯酸酯加入(1)得到反应液中,在 60-80℃ 和 N_2 保护的条件下,反应 1-2h,得到双键封端的亲水性聚氨酯;

(3)将(2)得到的反应液降温到 20-40℃,加入中和剂进行中和,同时加入去离子水进行乳化,得到双键封端的水性聚氨酯乳液;

(4)将占丙烯酸酯单体和羟基丙烯酸酯总量的质量百分比 0.01-1% 的引发剂溶解在去离子水中,然后将其加入到(3)得到的乳液中,升温到 70-90℃ 在 N_2 保护下,反应 2-4h,即可得到丙烯酸酯改性的水性聚氨酯材料。

3. 如权利要求 2 所述的一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于,

所述二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯,二苯甲烷二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯中的一种或几种。

4. 如权利要求 2 所述的一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于,

所述聚合物二元醇为聚丙二醇、聚碳酸酯二醇、聚四氢呋喃醚二醇、聚己内酯二醇中的一种或几种。

5. 如权利要求 2 所述的一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于,

所述的亲水性扩链剂为二羟甲基丙酸,二羟甲基丁酸中的一种或几种。

6. 如权利要求 2 所述的一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于,

所述的小分子扩链剂为乙二醇,丁二醇,己二醇中的一种或几种。

7. 如权利要求 2 所述的一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于,

所述的丙烯酸酯单体为丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸乙酯中的一种或几种。

8. 如权利要求 2 所述的一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于,

所述的羟基丙烯酸酯为甲基丙烯酸羟乙酯,丙烯酸羟乙酯中的一种或两种混合。

9. 如权利要求 2 所述的一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于,

所述的中和剂为二乙胺,三乙胺,氨水,氢氧化钠中的一种或几种。

10. 如权利要求 2 所述的一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于,

所述的引发剂为过硫酸钾,过硫酸铵中的一种或两种。

一种合成革用水性聚氨酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工产品及其制备方法技术领域,涉及一种合成革用水性聚氨酯的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,我国的合成革行业发展迅速,逐渐成为合成革产品出口的大国。据统计,我国 2011 年人造革合成革超纤革出口 10.7 亿米(59.96 万吨),同比增长 12.95%,出口贸易 30.4 亿美元,同比增长 35.11%;进口 1.31 亿米(6.49 万吨),同比下降 14.9%,进口金额 5.96 亿美元,同比下降 4.6%。但是在合成革产业繁荣的背后也存在很大的隐患,那就是合成革生产过程中的污染问题。

[0003] 目前,我国合成革企业基本上是采用溶剂型聚氨酯生产,其中含有约 70%~80% 的 DMF (二甲基甲酰胺)、TOL (甲苯) 等有毒有害的有机溶剂,粗略计算,我国传统合成革行业每年对溶剂型聚氨酯的需求量为 200 多万吨,这就意味着每年大约有 150 万吨的有毒有害物质挥发排放到空气中。如此巨大的废气排放量,在制造过程中严重污染环境并且对现场操作人员的身体健康造成危害,特别是合成革厂的周边地区环境受到严重影响。

[0004] 其次,由于有机溶剂一般具有易燃易爆的性质,大量使用有机溶剂增加了合成革企业生产的危险系数。

[0005] 再次,由于采用溶剂型树脂生产合成革不仅带来环境污染的负面影响,而且少量有毒有害溶剂残留在产品中,难以保证产品安全。因此以日本为代表的一些发达国家提出我国生产的合成革产品毒性超标,并制定了许多技术壁垒和贸易壁垒,限制我国合成革产品进入高档合成革市场。合成革作为出口型产业,对国际市场依赖性很大,国际上制定的一系列技术贸易壁垒严重影响我国合成革产品的出口。

[0006] 要解决合成革工业中存在的主要问题,主要技术途径是采用水性聚氨酯的生产系统,彻底解决溶剂型生产系统产生的环境污染问题。目前合成革用水性聚氨酯常用的合成方法为丙酮法。但是丙酮溶剂法使用大量易燃、易爆的丙酮,有的丙酮质量分数甚至高达 70%,合成时设备利用率低,合成后又需将溶剂蒸除、精馏、回收,增加操作工序和工艺的复杂性,因而提高了制造成本。又往往溶剂无法全部蒸尽,残留于产品中,导致产品 VOC 含量高。此外,用丙酮法合成的水性聚氨酯耐水性比较差、固含量低、干燥时间长、物理机械性能差等缺点,这影响了水性聚氨酯在合成革上的推广和应用。

[0007] 丙烯酸树脂具有机械强度高、耐老化、耐黄变、耐水性好等优点,和水性聚氨酯在性能上具有互补性,丙烯酸改性水性聚氨酯将聚氨酯较高的断裂伸长率、耐冲击性、柔韧性、耐磨性能与丙烯酸树脂的良好附着力、耐老化、耐水性、低成本有机地结合起来。不仅提高了水性聚氨酯的性能,还降低了生产成本。

[0008] 目前国内报道的丙烯酸酯改性的水性聚氨酯主要是以合成的水性双键封端聚氨酯为种子乳液乳化丙烯酸酯单体,然后再通过引发剂引发丙烯酸酯单体,制备出改性产品。但是这种方法在前期合成水性双键封端聚氨酯的过程中还是会用丙酮等有机溶剂稀释剂,

并没有改变丙酮等有机溶剂的污染问题。

[0009] 以丙烯酸酯单体作为稀释剂,在合成的前期溶解亲水性扩链剂、降低反应液黏度,后期作为反应单体改性聚氨酯,反应结束后没有溶剂剩余。不仅大大降低了产品中的VOC、简化了操作工序、提高了设备利用率,而且提高了水性聚氨酯的性能。

发明内容

[0010] 为了克服目前合成用水性聚氨酯制备过程复杂、有溶剂污染、产品性能低、成本高的缺点,本发明提供了一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,这种方法利用小分子的丙烯酸单体作为溶剂,丙烯酸单体同时作为改性剂以改性水性聚氨酯,反应结束后无需蒸出溶剂即可合成高性能的水性聚氨酯。

[0011] 为实现上述目的,本发明提供了一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,其特征在于:以二异氰酸酯、聚合物二元醇、亲水性扩链剂、小分子扩链剂为原料,以丙烯酸酯单体为稀释剂,在 N_2 保护下反应得到含亲水性基团的聚氨酯预聚体,然后向其中加入羟基丙烯酸酯单体进行封端,接着,加入中和剂进行中和,同时,加入去离子水进行乳化,最后,加入引发剂引发活性双键聚合,即可得到丙烯酸酯改性的水性聚氨酯材料。

[0012] 本发明提供了一种合成革用水性聚氨酯的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 以摩尔量计算,将12份的二异氰酸酯,2-4份的聚合物二元醇和4-6份的亲水性扩链剂,2-4份的小分子扩链剂,然后再加入占二异氰酸酯、聚合物二元醇和亲水性扩链剂总量的质量百分比10-25%的丙烯酸酯单体,在70-90°C的温度下,在 N_2 保护下,反应3-5h,得到含亲水性基团的聚氨酯预聚体;

[0014] (2) 将摩尔量1-2的羟基丙烯酸酯加入(1)得到反应液中,在60-80°C和 N_2 保护的条件下,反应1-2h,得到双键封端的亲水性聚氨酯;

[0015] (3) 将(2)得到的反应液降温到20-40°C,加入中和剂进行中和,同时加入去离子水进行乳化,得到双键封端的水性聚氨酯乳液;

[0016] (4) 将占丙烯酸酯单体和羟基丙烯酸酯总量的质量百分比0.01-1%的引发剂溶解在去离子水中,然后将其加入到(3)得到的乳液中,升温到70-90°C在 N_2 保护下,反应2-4h,即可得到丙烯酸酯改性的水性聚氨酯材料。

[0017] 所述二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯,二苯甲烷二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯中的一种或几种;

[0018] 所述聚合物二元醇为聚丙二醇、聚碳酸酯二醇、聚四氢呋喃醚二醇、聚己内酯二醇中的一种或几种;

[0019] 所述的亲水性扩链剂为二羟甲基丙酸(DMPA),二羟甲基丁酸(DMBA)中的一种或几种;

[0020] 所述的小分子扩链剂为乙二醇,丁二醇,己二醇中的一种或几种;

[0021] 所述的丙烯酸酯单体为丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸乙酯中的一种或几种;

[0022] 所述的羟基丙烯酸酯为甲基丙烯酸羟乙酯,丙烯酸羟乙酯中的一种或两种混合;

[0023] 所述的中和剂为二乙胺,三乙胺,氨水,氢氧化钠中的一种或几种;

[0024] 所述的引发剂为过硫酸钾,过硫酸铵中的一种或两种。

[0025] 本发明一种合成革用水性聚氨酯的制备方法至少具有以下优点：本发明利用小分子丙烯酸单体代替丙酮作为稀释剂，在合成的前期溶解亲水性扩链剂、降低反应液黏度，后期作为反应单体改性聚氨酯，反应结束后没有溶剂剩余。不仅大大降低了产品中的 VOC，而且提高了水性聚氨酯的性能。

附图说明

[0026] 图 1 是本发明方法合成的工艺流程图。

[0027] 图 2 是本发明丙烯酸酯改性对聚氨酯膜热稳定性的影响曲线图；

[0028] 图 3 是本发明丙烯酸酯改性对聚氨酯膜力学性能的影响。

具体实施方式

[0029] 本发明方法利用的原料包括：二异氰酸酯，聚合物二元醇，亲水性扩链剂，小分子扩链剂，丙烯酸酯单体，羟基丙烯酸酯和中和剂。

[0030] 请参阅图 1 所示，该方法包括：先将二异氰酸酯、聚合物二元醇、亲水性扩链剂、小分子扩链剂混合，然后加入丙烯酸酯单体，在 N_2 保护下反应，得到含亲性基团的聚氨酯预聚体；然后加入羟基丙烯酸酯单体封端，得到双键封端的亲水性聚氨酯；再加入中和剂进行中和，同时加入去离子水进行乳化，得到双键封端的水性聚氨酯乳液；最后加入引发剂引发活性双键聚合，即可得到本发明合成革用水性聚氨酯。

[0031] 所述二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯(TDI)，二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)，六亚甲基二异氰酸酯(HDI) 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)中的一种或几种；

[0032] 所述的聚合物二元醇为聚丙二醇(PPG)、聚碳酸酯二醇(PCD)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、聚己内酯二醇(PCL)中的一种或几种。所用的聚合物二元醇的羟值为 12-623mgKOH/g，优选为 32-208mgKOH/g，更优选为 63-156mgKOH/g；

[0033] 所述的亲水性扩链剂为二羟甲基丙酸(DMPA)，二羟甲基丁酸(DMBA)，二羟基半酯中的一种或几种；

[0034] 所述的小分子扩链剂为乙二醇，丁二醇，己二醇中的一种或几种；

[0035] 所述的丙烯酸酯单体为丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲基，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸乙酯中的一种或几种；

[0036] 所述的羟基丙烯酸酯为甲基丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟乙酯中的一种或两种混合；

[0037] 所述的中和剂为二乙胺，三乙胺，氨水，氢氧化钠中的一种或几种。中和程度为 20-120，优选为 60-100，更优选为 80-95；

[0038] 所述的引发剂为过硫酸钾，过硫酸铵中的一种或两种。

[0039] 本发明合成方法简单，设备利用率高，清洁无污染，便于进行工业化生产。合成的产品固含量高，耐水性好，成本低廉，生产和使用的过程中都不产生污染，在合成革行业中有着广泛的应用前景。

[0040] 下面结合本发明实施例的一种及图 1 所示的流程图对本发明方法做进一步的阐述：

[0041] (1) 以摩尔量计算，将 12 份的二异氰酸酯，2-4 份的聚合物二元醇和摩尔量为 4-6 份的亲水性扩链剂，2-4 份的小分子扩链剂，然后再加入占二异氰酸酯、聚合物二元醇和亲

水性扩链剂总量的质量百分比 10-25% 的丙烯酸酯单体, 在 70-90℃ 的温度下, 在 N₂ 保护下, 反应 3-5h, 得到含亲水性基团的聚氨酯预聚体;

[0042] (2) 将摩尔量 1-2 左右的羟基丙烯酸酯加入 (1) 得到反应液中, 在 60-80℃ 和 N₂ 保护的条件下, 反应 1-2h, 得到双键封端的亲水性聚氨酯;

[0043] (3) 将 (2) 得到反应液降温到 20-40℃, 加入中和剂进行中和, 同时加入一定量的去离子水进行乳化, 得到双键封端的水性聚氨酯乳液;

[0044] (4) 将占丙烯酸酯单体和羟基丙烯酸酯总量的质量百分比 0.01-1% 的引发剂溶解在一定量去离子水, 然后将其加入到 (3) 得到的乳液中, 升温到 70-90℃ 在 N₂ 保护下, 反应 2-4h, 即可得到丙烯酸酯改性的水性聚氨酯材料。

[0045] 下面, 请参阅图 2 所示, 为本发明丙烯酸酯改性对聚氨酯膜热稳定性的影响曲线图, 从图中可以明显看出: 丙烯酸酯改性能显著提高非离子水性聚氨酯的热稳定性; 从参阅图 3 所示, 为本发明丙烯酸酯改性对聚氨酯膜力学性能的影响, 从中可以看出, 改性后的产品的撕裂强度从未改性前的 4.31Mpa 提高到 5.75Mpa, 拉伸强度从未改性前的 7.98Mpa 提高到 8.86Mpa, 断裂伸长率从未改性前的 105% 提高到 121%, 固含量从改性前的 34.16% 提高到 36.08%。

[0046] 以上所述仅为本发明的一种实施方式, 不是全部或唯一的实施方式, 本领域普通技术人员通过阅读本发明说明书而对本发明技术方案采取的任何等效的变换, 均为本发明的权利要求所涵盖。

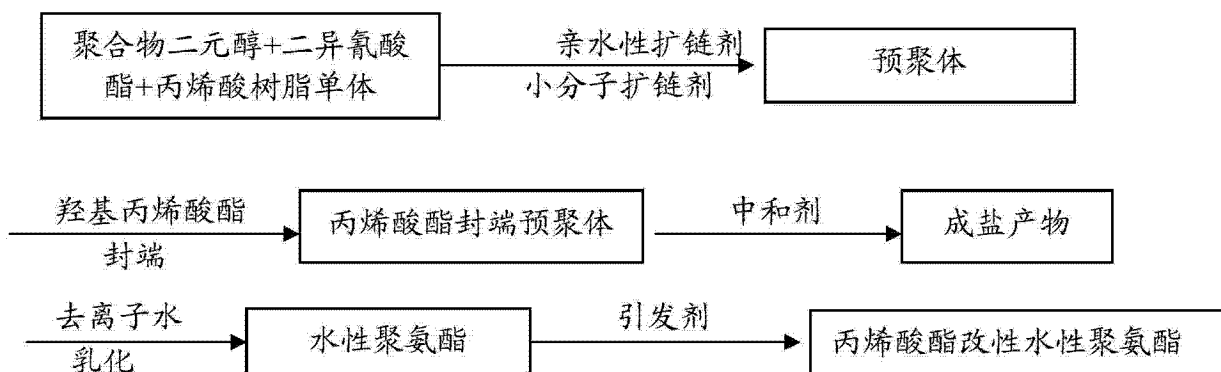


图 1

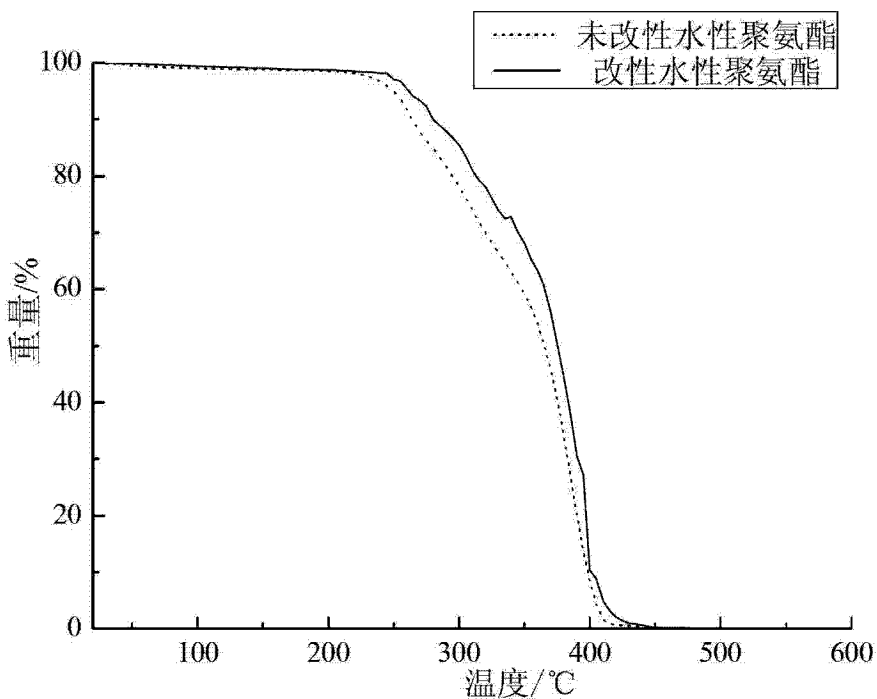


图 2

	撕裂强度(Mpa)	拉伸强度(Mpa)	断裂伸长率(%)	固含量(%)	24h 吸水率(%)
未改性产品	4.31	7.98	105	34.16	116
改性产品	5.75	8.86	121	36.08	99

图 3