



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115894851 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 24

(21) 申请号 202211630212.9

CN 102786649 A, 2012.11.21

(22) 申请日 2022.12.19

CN 103509178 A, 2014.01.15

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 104356342 A, 2015.02.18

申请公布号 CN 115894851 A

CN 106146785 A, 2016.11.23

(43) 申请公布日 2023.04.04

CN 109265673 A, 2019.01.25

(73) 专利权人 江苏钟山新材料有限公司

EP 0811650 A1, 1997.12.10

地址 210047 江苏省南京市江北新区丰华路158号

EP 2107077 A1, 2009.10.07

EP 3536735 A1, 2019.09.11

(72) 发明人 史艳丽 高宏飞 王浩宇 任丽杨鑫

JP 2001512163 A, 2001.08.21

US 2010081781 A1, 2010.04.01

US 2010240842 A1, 2010.09.23

(74) 专利代理机构 南京汇盛专利商标事务所(普通合伙) 32238

US 2020048427 A1, 2020.02.13

US 3954824 A, 1976.05.04

WO 2020148170 A1, 2020.07.23

专利代理师 袁静

周成. 硅氧烷改性水性聚氨酯的制备及性能.《化学物理学报》.2005, 第第18卷卷(第第3期期), 第448-452页.

(51) Int. Cl.

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

D06N 3/14 (2006.01)

Jianlong Ni. Synthesis of a Novel Polysiloxane-based Polymer Electrolyte and its Ionic Conductivity.《Polymers for Advanced Technologies》.1992, 第80-84页.

审查员 张平

(56) 对比文件

CN 101445599 A, 2009.06.03

权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种皮革涂饰用有机硅改性水性聚氨酯的制备方法

酯乳液。本发明通过引入双羟基聚醚改性硅氧烷结构到聚氨酯中,得到的有机硅改性水性聚氨酯乳液稳定,制备的膜兼具吸水率低、力学性能优的特点。

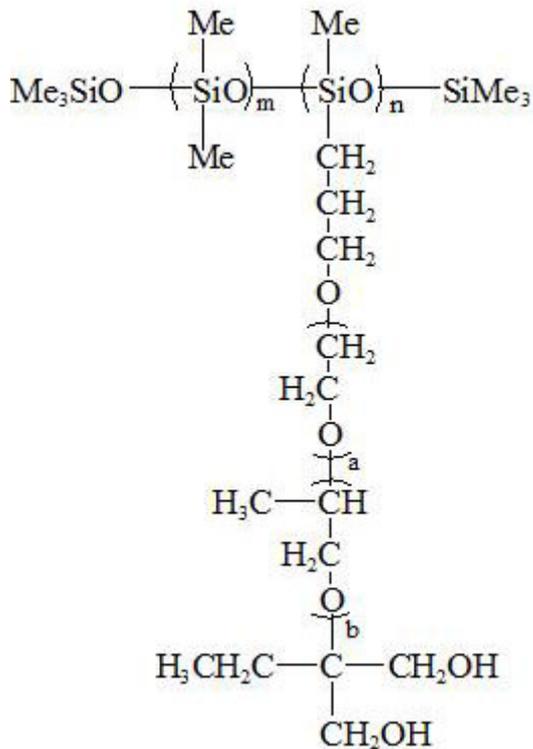
(57) 摘要

本发明的目的是提供一种皮革涂饰用有机硅改性水性聚氨酯的制备方法,涉及有机化学领域。该方法包括:将5~10质量份双羟基聚醚改性硅氧烷和20~30质量份聚酯二元醇混合,脱水,冷却,加入异氟尔酮二异氰酸酯,滴加辛酸亚锡,在65~75℃反应1.5~2.5h;然后,加入2~4质量份二羟甲基丙酸,在65~75℃继续反应1~3h,得到预聚体;降温至40~50℃,加入2~4质量份三乙胺,在搅拌下加入35~45质量份水和1~3质量份乙二胺,反应1~2h,得到有机硅改性水性聚氨

1. 一种皮革涂饰用有机硅改性水性聚氨酯的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

将5~10质量份双羟基聚醚改性硅氧烷和20~30质量份聚酯二元醇混合,在 N_2 保护下脱水,冷却至65~75 $^{\circ}C$,加入10~20质量份异氟尔酮二异氰酸酯,滴加0.2~0.4质量份辛酸亚锡,在65~75 $^{\circ}C$ 反应1.5~2.5h;然后,加入2~4质量份二羟甲基丙酸,在65~75 $^{\circ}C$ 继续反应1~3h,得到预聚体;降温至40~50 $^{\circ}C$,加入2~4质量份三乙胺,在搅拌下加入35~45质量份水和1~3质量份乙二胺,反应1~2h,得到有机硅改性水性聚氨酯乳液;

所述双羟基聚醚改性硅氧烷的结构式如下:



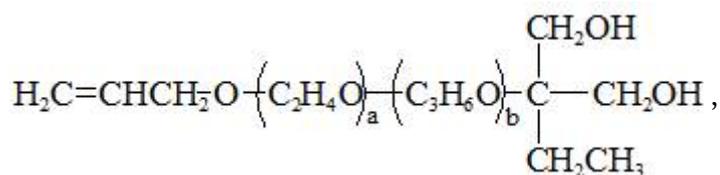
其中, $0 \leq a \leq 20$, $1 \leq b \leq 20$, $0 \leq m \leq 30$, $1 \leq n \leq 30$ 且 a 、 b 、 m 和 n 为整数,Me为甲基。

2. 根据权利要求1所述皮革涂饰用有机硅改性水性聚氨酯的制备方法,其特征在于将所述有机硅改性水性聚氨酯乳液倒入模具中,在室温下自然干燥70~80h后,置于55~65 $^{\circ}C$ 的条件下干燥5~10h,得到水性聚氨酯膜。

3. 根据权利要求1或2所述制备方法,其特征在于所述聚酯二元醇为聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸己二醇酯或聚碳酸酯二醇。

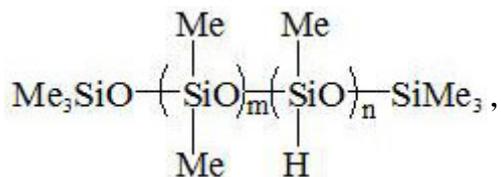
4. 根据权利要求3所述制备方法,其特征在于所述双羟基聚醚改性硅氧烷的制备方法为:双羟基聚醚与含氢硅油在氯铂酸的催化下进行硅氢加成反应,得到所述双羟基聚醚改性硅氧烷。

5. 根据权利要求4所述制备方法,其特征在于:所述双羟基聚醚分子量为300~2500,结构式如下:



其中, $0 \leq a \leq 20$, $1 \leq b \leq 20$ 且 a 和 b 为整数。

6. 根据权利要求5所述制备方法, 其特征在于: 所述含氢硅油含氢量为 $0.1\% \sim 0.45\%$, 分子量为 $200 \sim 4000$, 结构式如下:



其中: $0 \leq m \leq 30$, $1 \leq n \leq 30$ 且 m 和 n 为整数, Me 为甲基。

7. 根据权利要求6所述制备方法, 其特征在于所述硅氢加成反应中, 双羟基聚醚与含氢硅油的摩尔比为 $1 \sim 1.5: 1$, 每千克反应物中催化剂氯铂酸的加入量为 $3 \sim 20 \text{ mg}$, 反应温度为 $80 \sim 120^\circ\text{C}$, 反应时间为 $1 \sim 5 \text{ min}$; 所述反应物为双羟基聚醚和含氢硅油。

一种皮革涂饰用有机硅改性水性聚氨酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机化学领域,具体涉及一种皮革涂饰用有机硅改性水性聚氨酯的制备方法。

背景技术

[0002] 涂饰是皮革制造过程中的一个重要工序。涂饰可以增加皮革美观,保护皮革,延长使用时间,提高皮革档次。在各类涂饰剂中,水性聚氨酯皮革涂饰剂具有无毒安全,环境友好等优点,涂饰时流平性好,成膜性能好,遮盖能力强。水性聚氨酯涂饰后,皮革表面光滑,光亮,手感舒适,能大大提高成品革的等级,得到广泛应用。现有技术中,水性聚氨酯的机械性能、耐水性及乳液稳定性不佳。

发明内容

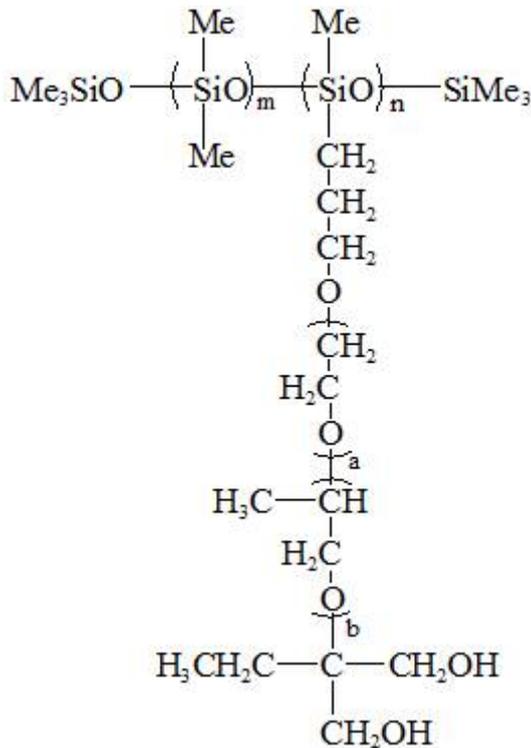
[0003] 本发明的目的是提供一种皮革涂饰用有机硅改性水性聚氨酯的制备方法,通过引入双羟基聚醚改性硅氧烷结构到聚氨酯中,所制备的有机硅改性水性聚氨酯乳液稳定,涂抹后制备的膜兼具吸水率低、力学性能优的特点。

[0004] 本发明的目的采用如下技术方案实现:

[0005] 一种皮革涂饰用有机硅改性水性聚氨酯的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 将5~10质量份双羟基聚醚改性硅氧烷和20~30质量份聚酯二元醇混合,在 N_2 保护下脱水,冷却至65~75℃,加入10~20质量份异氟尔酮二异氰酸酯,滴加0.2~0.4质量份辛酸亚锡,在65~75℃反应1.5~2.5h;然后,加入2~4质量份二羟甲基丙酸,在65~75℃继续反应1~3h,得到预聚体;降温至40~50℃,加入2~4质量份三乙胺,在搅拌下加入35~45质量份水和1~3质量份乙二胺,反应1~2h,得到有机硅改性水性聚氨酯乳液;

[0007] 所述双羟基聚醚改性硅氧烷的结构式如下:



[0008]

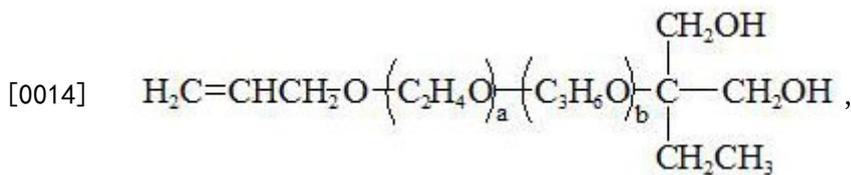
[0009] 其中, $0 \leq a \leq 20$, $1 \leq b \leq 20$, $0 \leq m \leq 30$, $1 \leq n \leq 30$ 且a、b、m和n为整数, Me为甲基。

[0010] 在本发明中, 将所述有机硅改性水性聚氨酯乳液倒入模具中, 在室温下自然干燥70~80h后, 置于55~65℃的条件下干燥5~10h, 得到水性聚氨酯膜。

[0011] 在本发明中, 所述聚酯二元醇为聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸己二醇酯或聚碳酸酯二醇。

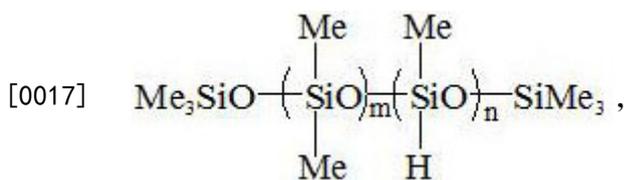
[0012] 在本发明中, 所述双羟基聚醚改性硅氧烷的制备方法为: 双羟基聚醚与含氢硅油在氯铂酸的催化下进行硅氢加成反应, 得到所述双羟基聚醚改性硅氧烷。

[0013] 在本发明中, 所述双羟基聚醚分子量为300~2500, 结构式如下:



[0015] 其中, $0 \leq a \leq 20$, $1 \leq b \leq 20$ 且a和b为整数。

[0016] 在本发明中, 所述含氢硅油含氢量为0.1%~0.45%, 分子量为200~4000, 结构式如下:



[0018] 其中: $0 \leq m \leq 30$, $1 \leq n \leq 30$ 且m和n为整数, Me为甲基。

[0019] 优选的技术方案中, 所述硅氢加成反应中, 双羟基聚醚与含氢硅油的摩尔比为1~1.5: 1, 每千克反应物中催化剂氯铂酸的加入量为3~20 mg, 反应温度为80~120℃, 反应时间为1~5min; 所述反应物为双羟基聚醚和含氢硅油。

[0020] 有益效果:采用双羟基聚醚改性硅氧烷改性水性聚氨酯,反应活性优,有机硅链段与聚氨酯链段的相容性明显提升,所制备的乳液稳定,涂膜后制得的水性聚氨酯皮革涂饰膜兼具耐水性、力学性能优的特点。

附图说明

[0021] 图1为实施例1中双羟基聚醚NS-6的傅立叶红外光谱,横坐标为波数,单位名称是 cm^{-1} ,纵坐标为透过率,单位名称是%。

[0022] 图2为实施例1中双羟基聚醚NS-6的核磁共振氢谱,横坐标为化学位移,单位名称是ppm。

[0023] 图3为实施例1中含氢硅油及双羟基聚醚改性硅氧烷的傅立叶红外光谱,其中I为含氢硅油,II为双羟基聚醚改性硅氧烷,横坐标为波数,单位名称是 cm^{-1} ,纵坐标为透过率,单位名称是%。

[0024] 图4为实施例1中双羟基聚醚改性硅氧烷的核磁共振氢谱,横坐标为化学位移,单位名称是ppm。

具体实施方式

[0025] 双羟基聚醚NS-6:结构式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,羟值:234

mgKOH/g,双键:2.06 mmol/g,酸值:0.05 mgKOH/g,水分:0.08%,购自江苏钟山新材料有限公司。双羟基聚醚NS-6的红外光谱如图1,核磁共振氢谱如图2,其 ^1H NMR数据(CDCl_3 为溶剂,TMS为内标):5.92~5.89(m,H,=CH),5.29~5.13(s,2H,=CH₂),4.07(s,2H,-OCH₂-),3.69~3.49(m,12H,-OCH₂-),3.49~3.44(m,6H,-CH-),2.9487(d,2H,-OH),1.21~1.28(q,2H,-CH₂-),1.16~1.14(d,18H,-CH₃),0.83~0.86(t,3H,-CH₃)。

[0026] 下面通过实施例对本发明做进一步详细说明,但是本发明要求保护的范围并不局限于实施例表示的范围。

[0027] 实施例1制备有机硅改性水性聚氨酯

[0028] 1. 制备双羟基聚醚改性硅氧烷

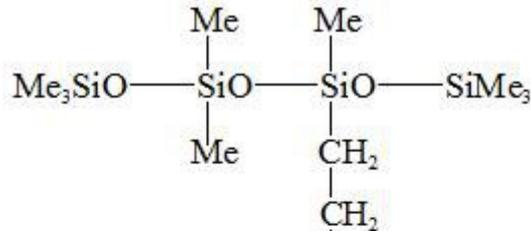
[0029] 将70g双羟基聚醚NS-6、30g结构式为 $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{Si}(\text{Me})_3$ (Me

为甲基)的含氢硅油和0.8mg氯铂酸(以质量百分浓度为1%的氯铂酸异丙醇溶液的形式添加)加入反应器中,升温至100℃,在100℃下进行硅氢加成反应,反应2min后,发现反应体系由浑浊液体变为无色透明液体,表明此时已完全反应,然后于100℃、真空度为0.098MPa的条件下减压蒸馏30min,以脱除低沸物,得到双羟基聚醚改性硅氧烷。

[0030] 从图3可以看出,含氢硅油在2152 cm^{-1} 处有很强的Si-H键特征吸收峰,而双羟基聚

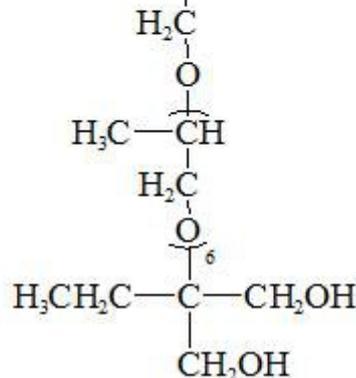
醚改性硅氧烷在该处的Si—H键特征吸收峰已完全消失,说明含氢硅油与双羟基聚醚已完全反应。

[0031] 图4为双羟基聚醚改性硅氧烷的核磁共振氢谱。¹H NMR数据(CDC1₃为溶剂,TMS为内标):4.06~3.77(s,2H,-OCH₂-);3.68~3.48(m,12H,-OCH₂-),3.48~3.42(m,6H,-OCH-),3.16~3.07(d,2H,-OH),1.4~1.27(q,4H,-CH₂-),1.1293(d,18H,-CH₃),0.93~0.78(t,3H,-CH₃),0.41~0.45(m,2H,Si-CH₂-)0.06~0.11(m,27H,Si-CH₃)。因此,确定双羟基聚醚改性硅氧烷的结构式如下:



[0032]

,其中Me为甲基。



[0033] 2. 制备有机硅改性水性聚氨酯

[0034] 将本实施例标题1所得双羟基聚醚改性硅氧烷8g和聚己二酸-1,4-丁二醇酯(Mn=2000)28g混合,在N₂保护下于105℃真空脱水2h,冷却至70℃,加入15g IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯),滴加0.3g辛酸亚锡,在70℃反应2h;然后,加入3g二羟甲基丙酸和10g丙酮,继续反应2h,得到预聚体。将预聚体温度降至49℃,加入3g三乙胺中和30min,在高速剪切下(搅拌转速为3000r/min),加入40ml去离子水和2g乙二胺,进行扩链反应1.5h,最后在真空度为-0.098MPa、50℃条件下减压蒸除溶剂,得到固含量为40%(质量百分浓度)的双羟基有机硅改性水性聚氨酯乳液a(缩写为水性聚氨酯乳液a)。

[0035] 将水性聚氨酯乳液a倒入聚四氟乙烯模具中,在室温下自然干燥72h后,置于烘箱中于60℃的条件下干燥8h,得到厚度约2mm的水性聚氨酯膜A。

[0036] 对比例1

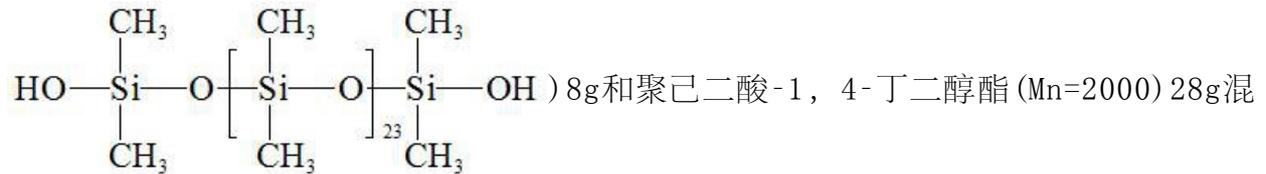
[0037] 将聚己二酸-1,4-丁二醇酯(Mn=2000)30g在N₂保护下于100~110℃真空脱水2h,冷却至70℃,加入20g的IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯),滴加0.3g辛酸亚锡,在70℃反应2h;然后,加入3g二羟甲基丙酸和10g丙酮,继续反应2h,得到预聚体。将预聚体温度降至49℃,加入3g三乙胺中和30min,在高速剪切下(搅拌转速为3000r/min),加入去39ml离子水和2g乙二胺,进行扩链反应1.5h,最后在真空度为-0.098MPa、50℃条件下减压蒸除溶剂,得到固含量为40%(质量百分浓度)的水性聚氨酯乳液b。

[0038] 将水性聚氨酯乳液b倒入聚四氟乙烯模具中,在室温下自然干燥72h后,置于烘箱

中于60℃的条件下干燥8h,得到厚度约2mm的水性聚氨酯膜B。

[0039] 对比例2

[0040] 将双羟基硅油(购于DOWSIL,型号PMX0930, Mn=2000,结构式



合,在N₂保护下于105℃真空脱水2h,冷却至70℃,加入15g的IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯),滴加0.3g辛酸亚锡,在70℃反应2h;然后,加入3g二羟甲基丙酸和10g丙酮,继续反应2h,得到预聚体。

[0041] 将预聚体温度降至49℃,加入3g三乙胺中和30min,在高速剪切下(搅拌转速为3000r/min),加入39ml去离子水和2g乙二胺,进行扩链反应1.5h,最后在真空度为-0.098MPa、50℃条件下减压蒸除溶剂,得到固含量为40%(质量百分浓度)的水性聚氨酯乳液c。

[0042] 将水性聚氨酯乳液c倒入聚四氟乙烯模具中,在室温下自然干燥72h后,置于烘箱中于60℃的条件下干燥8h,得到厚度约2mm的水性聚氨酯膜C。

[0043] 实施例2 性能测试

[0044] 1.乳液性能测试

[0045] 采用如下方法分别检测水性聚氨酯乳液a、b和c的性能:

[0046] 1)乳液外观:目测观察水性聚氨酯乳液的呈现颜色、透明程度、稳定性、沉淀分层状态等宏观现象;

[0047] 2)乳液粒径及分布测试:取乳液采用蒸馏水稀释约500倍,采用动态光散射激光粒度仪测定温度为25℃条件下的样品粒径及其分布,每个样品测定3次并取平均值;

[0048] 3)乳液粘度:在25℃条件下,用DV2TLVTJ0数显粘度计(Brookfield)对乳液进行粘度测试;

[0049] 4)乳液机械稳定性:将乳液样品置于离心机中,3000r/min下离心15min后,观察是否有沉淀和分层现象;

[0050] 5)乳液贮存稳定性:取水性聚氨酯乳液密封于50ml小样品瓶中,放置在60℃恒温干燥箱中,定时观察并记录乳液状态变化,如是否凝胶、分层或发生沉淀。乳液的贮存时间按该条件下贮存2周则相当于在常温下贮存6个月的关系进行折算。

[0051] 2.膜性能测试

[0052] 采用如下方法分别检测水性聚氨酯膜A、B和C的性能:

[0053] 1)膜的吸水率测定:将胶膜裁成25mm×25mm的正方形,称重(m₁),在室温下置于自来水中浸泡24h。用吸水纸吸去胶膜表面水分,称量(m₂)。测定3次,取平均值。其吸水率按(m₂-m₁)/m₁×100%公式计算;

[0054] 2)膜的力学性能测试:使用电子拉力仪(深圳新三思科学仪器),根据GB/T1040.3对样品的拉伸强度和断裂伸长率进行测试。每个样品重复测试三次,取平均值;

[0055] 3)膜的硬度测试:采用邵氏A型硬度计(广州兰泰仪器有限公司)对样品进行邵氏硬度测定,每个样品重复测试三次,取平均值。

[0056] 表1 乳液性能测试结果

项目	水性聚氨酯乳液 a	水性聚氨酯乳液 b	水性聚氨酯乳液 c
乳液外观	泛蓝光, 透明	泛蓝光, 透明	乳白, 半透明
粒径/nm	73	67	98
粘度/mpa.s	101	108	69
机械稳定性	无沉淀	无沉淀	分层
贮存期/月	>6	>6	3

[0058] 表2 膜性能测试结果

项目	水性聚氨酯膜 A	水性聚氨酯膜 B	水性聚氨酯膜 C
吸水率/%	4.45	14.3	11.9
拉伸强度/MPa	18.37	8.59	6.52
断裂伸长率/%	965.8	534.5	665.4
邵氏硬度/%	47.3	23.1	29.6

[0060] 从表1和表2可见,水性聚氨酯乳液a和b均具有优良的稳定性。但是,水性聚氨酯膜A具有极低的吸水率及极好的力学性能。说明双羟基聚醚改性硅氧烷所制备的水性聚氨酯在保证乳液稳定性的同时,又兼具耐水性、力学性能优的特点。

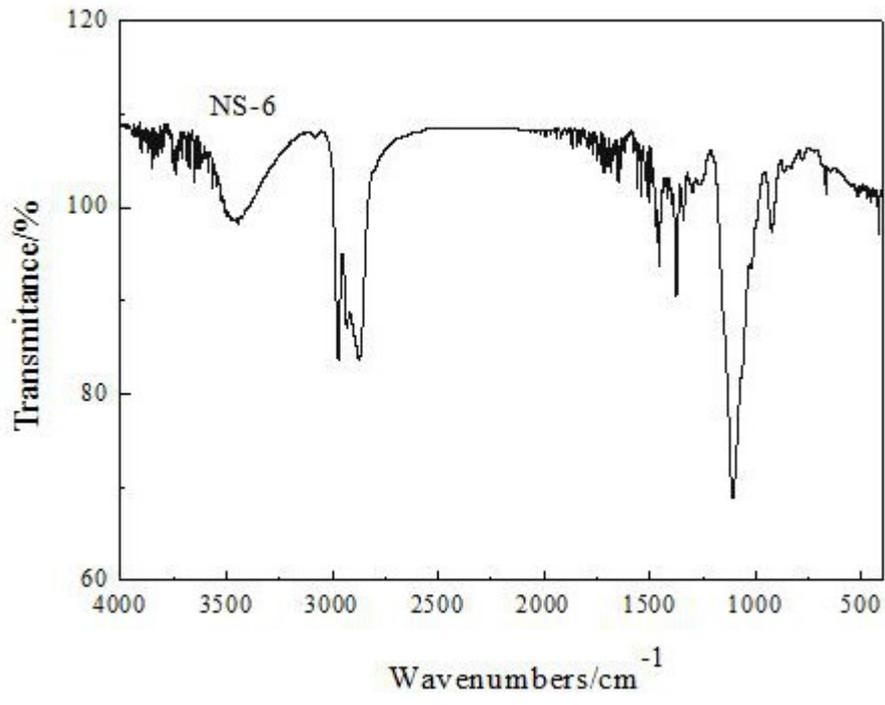


图1

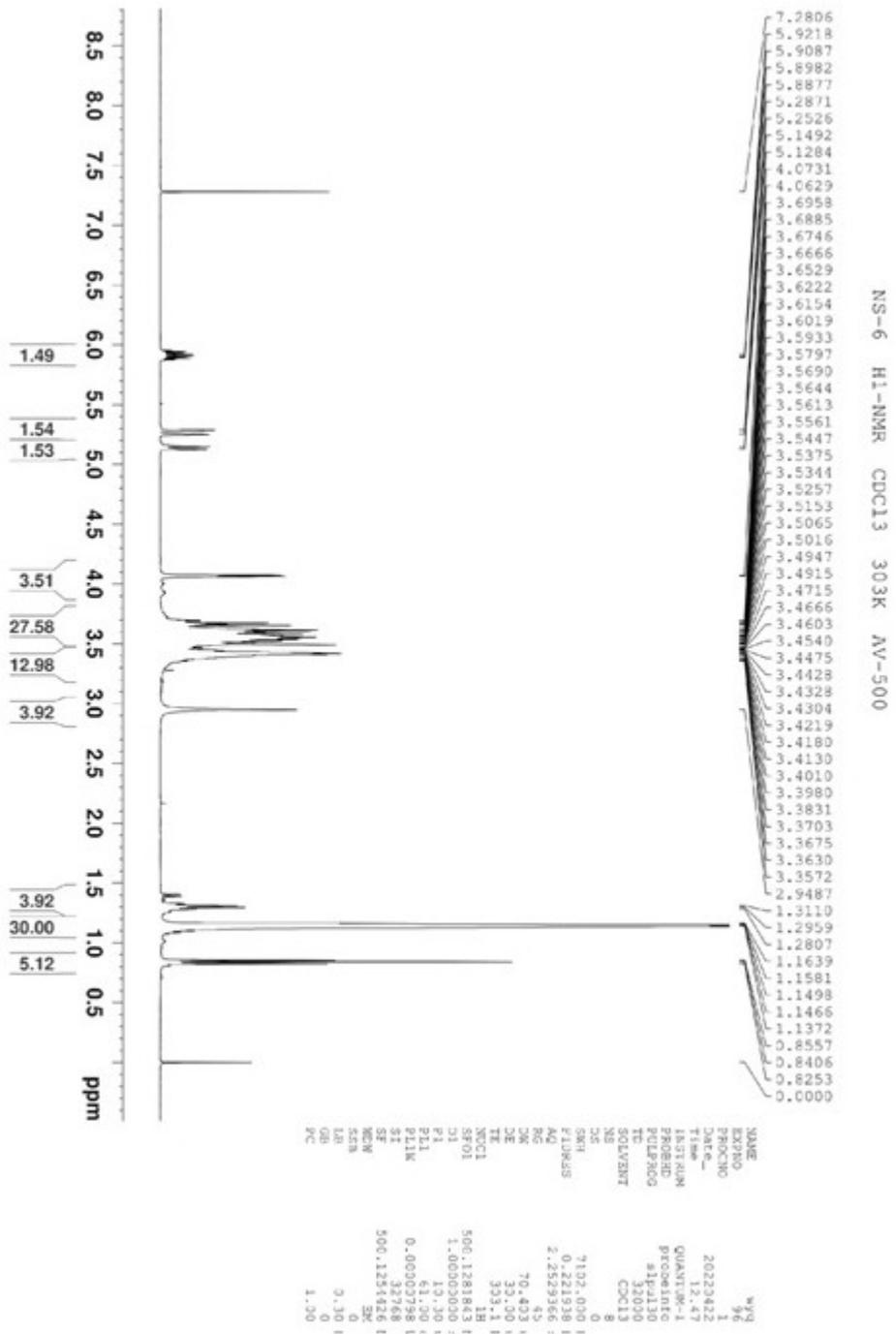


图2

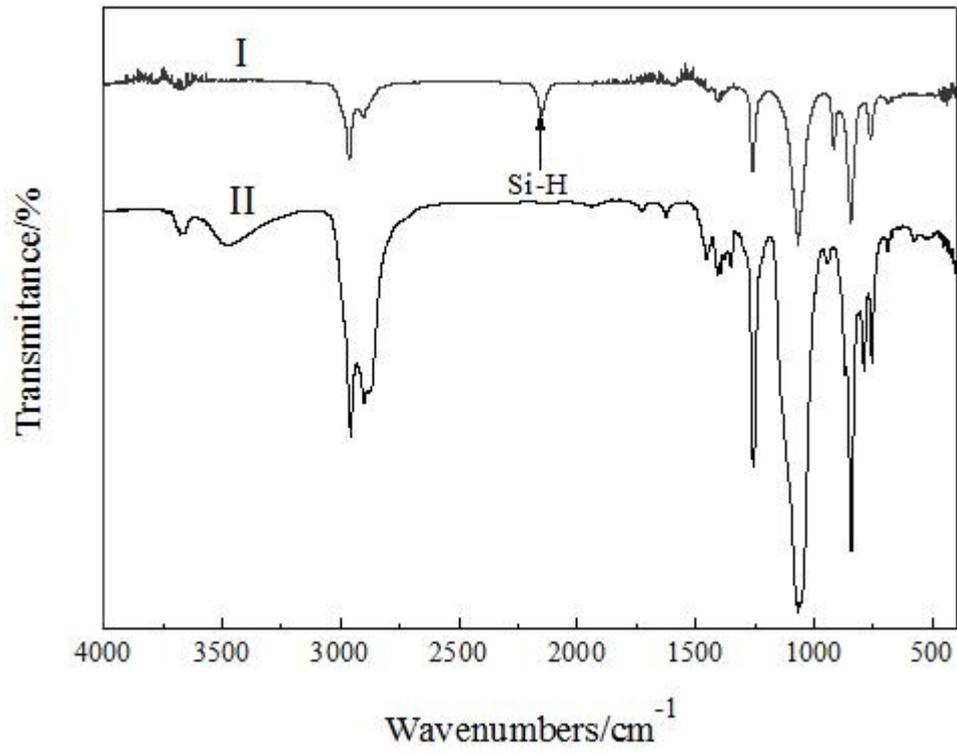


图3

