



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102618202 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210094910. 1 *C08G 18/42* (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 01 *C08G 18/67* (2006. 01)

(71) 申请人 江阴市诺科科技有限公司 *D06N 3/08* (2006. 01)

地址 214421 江苏省无锡市江阴市华士镇龙 *B32B 27/12* (2006. 01)

砂工业园金泰路 2 号 *B32B 27/30* (2006. 01)

(72) 发明人 华明扬 华伽杰

(74) 专利代理机构 南京君陶专利商标代理有限
公司 32215

代理人 奚胜元

(51) Int. Cl.

C09J 175/04 (2006. 01)

C09J 175/06 (2006. 01)

C09J 11/04 (2006. 01)

C09J 11/06 (2006. 01)

C09J 11/08 (2006. 01)

C08G 18/66 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种制革用水性聚氨酯复合胶及其制备方法、应用

(57) 摘要

本发明一种制革用水性聚氨酯复合胶及其制备方法、应用属于水性聚氨酯复合胶制备方法技术领域,特别涉及人造革、合成革领域复合胶的制备方法。一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征是将聚合物多元醇和异氰酸酯反应,再加入扩链剂、亲水性扩链剂、交联剂、催化剂和溶剂,反应后降温乳化,得到乳液;再将该乳液与固化剂、润湿剂、增粘剂、吸附剂、增稠剂混合均匀,得到人造革粘接层用热熔粘合剂。所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶用于箱包、服装人造革用 PVC/布复合。制得的制革用水性聚氨酯复合胶具有粘合牢度大,耐水、耐溶剂性能好,可以用于纺织、皮革加工等领域的人造革、合成革中间层粘结料的刀涂、辊涂等工艺。

1. 一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,其特征在于:第一步,制备制革用水性聚氨酯乳液,将聚合物多元醇和异氰酸酯反应,再加入扩链剂、亲水性扩链剂、交联剂、催化剂和溶剂反应,降温,再加入中和剂和水进行乳化,得到乳液;再将该乳液

脱去溶剂,即得到制革用水性聚氨酯乳液;第二步,制备制革用水性聚氨酯复合胶,在上述合成的制备制革用水性聚氨酯乳液中加入固化剂、润湿剂、增粘剂、吸附剂、增稠剂,混合均匀,得到人造革粘接层用热熔粘合剂;

其中制革用水性聚氨酯乳液按质量百分比包括以下组分:

聚合物多元醇	6~35%
异氰酸酯	2~18%
扩链剂	0.2~6%
亲水性扩链剂	0.3~3%
交联剂	0.03~0.5%
催化剂	0.01~0.2%
溶剂	0~30%
水	50~90% ;

其中制备制革用水性聚氨酯复合胶按质量百分比包括以下组分:

制革用水性聚氨酯乳液	50~97%
固化剂	1~10%
润湿剂	0.5~5%
增粘剂	0~20%
吸附剂	0~2%
增稠剂	1~8%
消泡剂	0.5~5%
防霉剂	0.1~5% 。

2. 权利要求1所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,其特征在于:第一步,制备制革用水性聚氨酯乳液,

其中制革用水性聚氨酯乳液按质量百分比包括以下组分:

聚合物多元醇	6~35%
异氰酸酯	2~18%
扩链剂	0.2~6%
亲水性扩链剂	0.3~3%
交联剂	0.03~0.5%
催化剂	0.01~0.2%
溶剂	0~30%
水	50~90% ,

制革用水性聚氨酯乳液制备方法为:将聚合物多元醇和异氰酸酯于60~90℃反应1~3小时,再加入扩链剂、亲水性扩链剂、交联剂、催化剂和溶剂,于50~70℃反应2~5小时,降温到20~50℃,再加入中和剂和水进行乳化,得到乳液;再将该乳液在0~60℃和-0.1~-0.05MPa条件下脱去溶剂,即得到制革用水性聚氨酯乳液;

第二步,制备制革用水性聚氨酯复合胶,在上述合成的制备制革用水性聚氨酯乳液中加入固化剂、润湿剂、增粘剂、吸附剂、增稠剂,混合均匀,得到人造革粘接层用热熔粘合剂;

其中制备制革用水性聚氨酯复合胶按质量百分比包括以下组分:

制革用水性聚氨酯乳液	50~97%
固化剂	1~10%
润湿剂	0.5~5%
增粘剂	0~20%
吸附剂	0~2%
增稠剂	1~8%
消泡剂	0.5~5%
防霉剂	0.1~5%。

3. 根据权利要求2所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述聚合物多元醇包括聚氧化乙烯多元醇、聚己二酸1,4丁二醇酯二元醇、聚己二酸1,6己二醇酯二元醇、聚己二酸乙二醇酯二元醇、聚己二酸二乙二醇酯二元醇、聚己二酸丙二醇酯二元醇、聚己二酸二丙二醇酯二元醇、聚己二酸1,3丁二醇酯二元醇、聚己二酸1,5戊二醇酯二元醇、聚己二酸新戊二醇酯二元醇、聚己二酸对苯二甲酸1,4丁二醇酯二元醇、聚己二酸1,4丁二醇1,6己二醇酯二元醇、聚四氢呋喃二元醇、聚碳酸酯二醇、聚己内酯二醇和/或丙烯酸酯二元醇,它们为分子量在1000~4000的低聚物多元醇。

4. 根据权利要求2所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮异氰酸酯(IPDI)、六次甲基二异氰酸酯(HDI)和/或1,12-十二烷二异氰酸酯(C₁₂DDI)。

5. 根据权利要求2所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述扩链剂包括二官能度的1,4-丁二醇、己二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇、乙二胺和/或己二胺。

6. 根据权利要求2所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述交联剂包括三官能度的三羟甲基丙烷、甘油和/或蓖麻油。

7. 根据权利要求2所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述亲水性扩链剂包括二羟甲基丙酸(DMPA)、二羟甲基丁酸(DMBA)、二羧基半酯、氨基酸、二氨基苯甲酸和/或马来酸酐。

8. 根据权利要求2所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述中和剂包括三乙胺、三甲胺、NaOH或LiOH。

9. 根据权利要求2所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述溶剂包括丙酮、丁酮、甲乙酮、醋酸甲酯、醋酸乙酯、二氧六环、N,N-二甲基酰胺、N-乙基吡咯烷酮和/或N-甲基吡咯烷酮。

10. 根据权利要求2所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述固化剂包括亲水聚氨酯水性固化剂、封闭型水性聚氨酯固化剂、氮吡啶或氨基树脂乳液。

11. 根据权利要求2所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述

润湿剂包括各种机硅类表面活性剂。

12. 根据权利要求 2 所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述增粘剂包括天然橡胶乳液、氯丁橡胶乳液、丁腈橡胶乳、苯丙乳液、萜烯树脂乳液和 / 或水性环氧树脂。

13. 根据权利要求 2 所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述吸附剂包括气相二氧化硅或碳酸钙粉末。

14. 根据权利要求 2 所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述增稠剂包括丙烯酸类增稠剂、氨水增稠剂、羟丙基甲基纤维素增稠剂、羧甲基纤维素增稠剂、缔合型聚氨酯增稠剂或蜡质增稠剂。

15. 根据权利要求 2 所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述消泡剂包括各类有机硅消泡剂。

16. 根据权利要求 2 所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,特征在于:所述的防霉剂包括季铵盐衍生物、过氧化物类、次氯酸类、三丹油、酚类、氯酚类、有机汞盐、8- 羟基喹啉铜、有机锡盐,无机盐硫酸铜、氯化汞或氟化钠。

17. 权利要求 1 所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶用于箱包、服装人造革用 PVC/ 布复合。

一种制革用水性聚氨酯复合胶及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明一种制革用水性聚氨酯复合胶及其制备方法、应用属于水性聚氨酯复合胶制备方法技术领域,特别涉及人造革、合成革领域复合胶的制备方法。

背景技术

[0002] 目前国内制革行业在生产过程中,绝大多数都是采用溶剂型聚氨酯树脂作为基层、面层和粘接层的基本原料,大量的溶剂进入环境中,对操作人员身体造成严重危害,对安全生产构成严重威胁,对环境造成极大危害。按照我国革制品的技术发展趋势,革制品只有朝环保型、生态型的方向发展,才能满足未来发展的要求。

[0003] 水性聚氨酯树脂用于各种人造革、合成革的制造技术是完全可行的,所制造的革制品透气性、透湿性、低温耐曲折性、耐干湿擦等性能均优于溶剂型,整个工艺过程没有溶剂排放,环境友好。水性聚氨酯用于合成革的制造其技术关键在于开发性能优异的水性聚氨酯树脂来代替溶剂型聚氨酯作为基层、面层和粘接层以及相应的操作控制技术。

[0004] 中国专利 200610032587. X 提出的一种水性聚氨酯复合胶的制备方法,采用聚氧化丙烯二醇和聚异氰酸酯作为原料,由于该技术采用的聚氧化丙烯二醇为聚醚,存在结晶性差、粘合强度不高的缺点,仅适用于食品包装复合薄膜领域,不适合制革领域。

[0005] 中国专利 200710133166.0 提出了一种箱包类人造革用水性聚氨酯热溶涂层胶及其制备方法,由于制备的水性聚氨酯没有交联结构,为线型聚合物,且未采用其它树脂改进,存在强度差的缺点。

[0006] 中国专利 200810247380.3 提出了一种水性复合胶粘剂及其制备方法与应用,采用丙烯酸改性聚氨酯,适用于复合软包装领域,不适合人造革、合成革领域。

[0007] 中国专利 200910099528.8 提出了一种用于人造革的改性水性聚氨酯树脂及其制备方法,采用聚醚多元醇为原料,存在结晶性差,热熔效果差的缺点,不适合作为粘结层。

[0008] 中国专利 201110027692.5 提出了一种耐增塑剂迁移的水性聚氨酯皮革用复合胶粘剂及制备方法,主要解决皮革中增塑剂的迁移问题,未提及水性聚氨酯的具体制备工艺,对革制品粘合牢度、耐水性等方面的改进也未做详细说明。

发明内容

[0009] 本发明目的是针对上述不足之处提供一种制革用水性聚氨酯复合胶及其制备方法、应用,本发明通过采用聚酯、交联剂等制备交联型水性聚氨酯,得到体型聚合物,进一步与固化剂、润湿剂、增粘剂、吸附剂、增稠剂、消泡剂复合使用,优势互补,克服了单一树脂的性能不能完全满足使用要求的问题,制得的制革用水性聚氨酯复合胶具有粘合牢度大,耐水、耐溶剂性能好,可以用于纺织、皮革加工等领域人造革、合成革中间层粘结料的刀涂、辊涂等工艺。

[0010] 一种制革用水性聚氨酯复合胶及其制备方法、应用是采取以下技术方案实现:
一种制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,其特征在于:第一步,制备制革用水性聚氨

酯乳液,将聚合物多元醇和异氰酸酯反应,再加入扩链剂、亲水性扩链剂、交联剂、催化剂和溶剂反应,降温,再加入中和剂和水进行乳化,得到乳液;再将该乳液

脱去溶剂,即得到制革用水性聚氨酯乳液;第二步,制备制革用水性聚氨酯复合胶,在上述合成的制备制革用水性聚氨酯乳液中加入固化剂、润湿剂、增粘剂、吸附剂、增稠剂,混合均匀,得到人造革粘接层用热熔粘合剂;

其中制革用水性聚氨酯乳液按质量百分比包括以下组分:

聚合物多元醇	6~35%
异氰酸酯	2~18%
扩链剂	0.2~6%
亲水性扩链剂	0.3~3%
交联剂	0.03~0.5%
催化剂	0.01~0.2%
溶剂	0~30%
水	50~90% ;

其中制备制革用水性聚氨酯复合胶按质量百分比包括以下组分:

制革用水性聚氨酯乳液	50~97%
固化剂	1~10%
润湿剂	0.5~5%
增粘剂	0~20%
吸附剂	0~2%
增稠剂	1~8%
消泡剂	0.5~5%
防霉剂	0.1~5% 。

[0011] 本发明的制革用水性聚氨酯复合胶的制备方法,其特征在于:第一步,制备制革用水性聚氨酯乳液,

其中制革用水性聚氨酯乳液按质量百分比包括以下组分:

聚合物多元醇	6~35%
异氰酸酯	2~18%
扩链剂	0.2~6%
亲水性扩链剂	0.3~3%
交联剂	0.03~0.5%
催化剂	0.01~0.2%
溶剂	0~30%
水	50~90% ,

制革用水性聚氨酯乳液制备方法为:将聚合物多元醇和异氰酸酯于 60 ~ 90℃ 反应 1 ~ 3 小时,再加入扩链剂、亲水性扩链剂、交联剂、催化剂和溶剂,于 50 ~ 70℃ 反应 2 ~ 5 小时,降温到 20 ~ 50℃,再加入中和剂和水进行乳化,得到乳液;再将该乳液在 0 ~ 60℃ 和 -0.1 ~ -0.05MPa 条件下脱去溶剂,即得到制革用水性聚氨酯乳液。

[0012] 第二步,制备制革用水性聚氨酯复合胶。在上述合成的制备制革用水性聚氨酯乳

液中加入固化剂、润湿剂、增粘剂、吸附剂、增稠剂，混合均匀，得到人造革粘接层用热熔粘合剂，

其中制备制革用水性聚氨酯复合胶按质量百分比包括以下组分：

制革用水性聚氨酯乳液	50~97%
固化剂	1~10%
润湿剂	0.5~5%
增粘剂	0~20%
吸附剂	0~2%
增稠剂	1~8%
消泡剂	0.5~5%
防霉剂	0.1~5%。

[0013] 所述聚合物多元醇包括聚氧化乙烯多元醇、聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇、聚己二酸 1,6 己二醇酯二元醇、聚己二酸乙二醇酯二元醇、聚己二酸二乙二醇酯二元醇、聚己二酸丙二醇酯二元醇、聚己二酸二丙二醇酯二元醇、聚己二酸 1,3 丁二醇酯二元醇、聚己二酸 1,5 戊二醇酯二元醇、聚己二酸新戊二醇酯二元醇、聚己二酸对苯二甲酸 1,4 丁二醇酯二元醇、聚己二酸 1,4 丁二醇 1,6 己二醇酯二元醇、聚四氢呋喃二元醇、聚碳酸酯二醇、聚己内酯二醇和 / 或丙烯酸酯二元醇，它们为分子量在 1000 ~ 4000 的低聚物多元醇。

[0014] 所述异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮异氰酸酯(IPDI)、六次甲基二异氰酸酯(HDI)和 / 或 1,12-十二烷二异氰酸酯(C₁₂DDI)。

[0015] 所述扩链剂包括二官能度的 1,4-丁二醇、己二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇、乙二醇和 / 或己二胺。

[0016] 所述交联剂包括三官能度的三羟甲基丙烷、甘油和 / 或蓖麻油。

[0017] 所述亲水性扩链剂包括二羟甲基丙酸(DMPA)、二羟甲基丁酸(DMBA)、二羧基半酯、氨基酸、二氨基苯甲酸和 / 或马来酸酐。

[0018] 所述中和剂包括三乙胺、三甲胺、NaOH 或 LiOH。

[0019] 所述溶剂包括丙酮、丁酮、甲乙酮、醋酸甲酯、醋酸乙酯、二氧六环、N,N-二甲基酰胺、N-乙基吡咯烷酮和 / 或 N-甲基吡咯烷酮。

[0020] 所述固化剂包括亲水聚氨酯水性固化剂、封闭型水性聚氨酯固化剂、氮吡啶或氨基树脂乳液。

[0021] 所述润湿剂包括各种机硅类表面活性剂。

[0022] 所述增粘剂包括天然橡胶乳液、氯丁橡胶乳液、丁腈橡胶乳、苯丙乳液、萜烯树脂乳液和 / 或水性环氧树脂。

[0023] 所述吸附剂包括气相二氧化硅或碳酸钙粉末。

[0024] 所述增稠剂包括丙烯酸类增稠剂、氨水增稠剂、羟丙基甲基纤维素增稠剂、羧甲基纤维素增稠剂、缔合型聚氨酯增稠剂或蜡质增稠剂。

[0025] 所述消泡剂包括各类有机硅消泡剂。

[0026] 所述的防霉剂包括季铵盐衍生物、过氧化物类、次氯酸类、三丹油、酚类、氯酚类、有机汞盐、8-羟基喹啉铜、有机锡盐，及无机盐硫酸铜、氯化汞、氟化钠等。

[0027] 所述的一种制革用水性聚氨酯复合胶用于箱包、服装人造革用 PVC/ 布复合。

[0028] 与现有技术相比较,本发明具有以下优点:

由于本发明采用聚酯做为主要的聚合物多元醇制备水性聚氨酯,解决了中国专利 200610032587.X 和 200910099528.8 聚醚型水性聚氨酯复合胶结晶性差、粘合牢度不高的问题。由于本发明采用交联剂使制备的水性聚氨酯具有网状结构,解决了中国专利 200710133166.0 纯线型结构强度不高、耐水、耐溶剂性能差的缺点。

[0029] 本发明加入了润湿剂,解决了现有产品在特殊基材布上润湿性差、粘合力差的缺点。本发明加入的固化剂,后期进一步反应提高了产品的分子量和强度。本发明加入的吸附材料,解决了人造革制备中 PVC 基材中增塑剂迁移的问题。本发明加入了天然橡胶乳液、氨基树脂乳液、水性环氧树脂乳液等增粘剂,通过物理交联以及化学反应交联,使各种树脂优势互补,克服了单一树脂的性能不能完全满足使用要求的问题。

[0030] 综上,本发明制备的制革用水性聚氨酯复合胶具有交联结构,在各种类型基材布上润湿效果好,粘合牢度大,耐水、耐溶剂性能好,并且使用起来操作简单,储存稳定,成本较低,可以用于纺织、皮革加工等领域的人造革、合成革中间层粘结料的刀涂、辊涂等工艺。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。

[0032] 实施例 1:称取甲苯二异氰酸酯 26.1 千克,分子量为 2000 的聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇 100 千克,加入反应釜中,85℃恒温反应 1 小时,接着加入二羟甲基丙酸 4 千克,90℃恒温反应 1 小时,最后加入一缩二乙二醇 5.4 千克,三羟甲基丙烷 0.45 千克,二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡各 0.3 千克,丙酮 60 千克,70℃恒温反应 2 小时后,降温至 50℃出料得到预聚体,将该预聚体倒入高速剪切分散机中,在 800 转/分的条件下倒入三乙胺 3 千克,反应 1 分钟,然后倒入水 1300 千克,搅拌 2 分钟,得到白色乳液。将所得乳液于 25℃、-0.08Mpa 条件下减压蒸馏脱去溶剂丙酮,即得固含量 10% 左右的制革用水性聚氨酯乳液。

[0033] 实施例 2:称取甲苯二异氰酸酯 87 千克,分子量为 2000 的聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇 100 千克,加入反应釜中,60℃恒温反应 3 小时,接着加入二羟甲基丙酸 15 千克,85℃恒温反应 1 小时,最后加入一缩二乙二醇 28 千克,三羟甲基丙烷 2.2 千克,二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡各 0.12 千克,丙酮 00 千克,乙酸甲酯 100 千克,50℃恒温反应 5 小时后,降温至 20℃出料得到预聚体,将该预聚体倒入高速剪切分散机中,在 800 转/分的条件下倒入三乙胺 11 千克,反应 1 分钟,然后倒入水 240 千克,搅拌 2 分钟,得到白色乳液。将所得乳液于 25℃、-0.08Mpa 条件下减压蒸馏脱去溶剂丙酮,即得固含量 48% 左右的制革用水性聚氨酯乳液。

[0034] 实施例 3:称取甲苯二异氰酸酯 43.5 千克,分子量为 2000 的聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇 100 千克,加入反应釜中,85℃恒温反应 2 小时,接着加入二羟甲基丁酸 8 千克,85℃恒温反应 1.5 小时,最后加入一缩二乙二醇 11 千克,三羟甲基丙烷 0.9 千克,二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡各 0.25 千克,N-甲基吡咯烷酮 100 千克,60℃恒温反应 4 小时后,降温至 30℃出料得到预聚体,将该预聚体倒入高速剪切分散机中,在 1000 转/分的条件下倒入三乙胺 6 千克,反应 1 分钟,然后倒入水 380 千克,搅拌 2 分钟,得到白色乳液,得固含量 30%

左右的制革用水性聚氨酯乳液。

[0035] 实施例 4:称取甲苯二异氰酸酯 35 千克, 分子量为 3000 的聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇 100 千克, 加入反应釜中, 80℃ 恒温反应 2 小时, 接着加入二羟甲基丙酸 9 千克, 85℃ 恒温反应 1.5 小时, 最后加入一缩二乙二醇 8 千克, 三羟甲基丙烷 0.6 千克, 二月桂酸二丁基锡 0.5 千克, 丙酮 60 千克, N, N- 二甲基甲酰胺 10 千克, 65℃ 恒温反应 3 小时后, 降温至 30℃ 出料得到预聚体, 将该预聚体倒入高速剪切分散机中, 在 1000 转 / 分的条件下倒入三乙胺 6.7 千克, 反应 1 分钟, 然后倒入水 356 千克, 搅拌 2 分钟, 得到白色乳液。将所得乳液于 25℃、-0.08Mpa 条件下减压蒸馏脱去丙酮, 即得固含量 30% 左右的制革用水性聚氨酯乳液。

[0036] 实施例 5:称取甲苯二异氰酸酯 22 千克, 分子量为 4000 的聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇 100 千克, 加入反应釜中, 80℃ 恒温反应 2 小时, 接着加入二羟甲基丙酸 8.5 千克, 85℃ 恒温反应 1.5 小时, 最后加入一缩二乙二醇 8 千克, 三羟甲基丙烷 0.6 千克, 二月桂酸二丁基锡 0.5 千克, 丙酮 60 千克, 65℃ 恒温反应 3 小时后, 降温至 30℃ 出料得到预聚体, 将该预聚体倒入高速剪切分散机中, 在 1000 转 / 分的条件下倒入三乙胺 6.7 千克, 反应 1 分钟, 然后倒入水 356 千克, 搅拌 2 分钟, 得到白色乳液。将所得乳液于 25℃、-0.08Mpa 条件下减压蒸馏脱去溶剂丙酮, 即得固含量 30% 左右的制革用水性聚氨酯乳液。

[0037] 实施例 6:称取 4,4- 二苯基甲烷二异氰酸酯 75 千克, 分子量为 3000 的聚己二酸 1,6 己二醇酯二元醇 100 千克, 分子量为 3000 的聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇 80 千克, 加入反应釜中, 80℃ 恒温反应 2 小时, 接着加入二羟甲基丙酸 12 千克, 85℃ 恒温反应 1.5 小时, 最后加入 1,4 丁二醇 6 千克, 蓖麻油 11 千克, 二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡各 0.2 千克, 丙酮 100 千克, 60℃ 恒温反应 4 小时后, 降温至 30℃ 出料得到预聚体, 将该预聚体倒入高速剪切分散机中, 在 1000 转 / 分的条件下倒入三甲胺 9 千克, 反应 1 分钟, 然后倒入水 470 千克, 搅拌 2 分钟, 得到白色乳液。将所得乳液于 25℃、-0.08Mpa 条件下减压蒸馏脱去溶剂丙酮, 即得固含量 30% 左右的制革用水性聚氨酯乳液。

[0038] 实施例 7:称取甲苯二异氰酸酯 30 千克, 4,4- 二苯基甲烷二异氰酸酯 19.3 千克, 分子量为 2000 的聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇 80 千克, 分子量为 2000 的聚氧化丙烯二元醇 20 千克加入反应釜中, 80℃ 恒温反应 2 小时, 接着加入二羟甲基丙酸 8 千克, 85℃ 恒温反应 1.5 小时, 最后加入一缩二乙二醇 6 千克, 1,4 丁二醇 3.3 千克, 三羟甲基丙烷 0.5 千克, 甘油 0.27 千克, 辛酸亚锡 0.5 千克, 丙酮 50 千克, 醋酸甲酯 30 千克, 60℃ 恒温反应 4 小时后, 降温至 30℃ 出料得到预聚体, 将该预聚体倒入高速剪切分散机中, 在 1000 转 / 分的条件下倒入三乙胺 6 千克, 反应 1 分钟, 然后倒入水 380 千克, 搅拌 2 分钟, 得到白色乳液。将所得乳液于 25℃、-0.08Mpa 条件下减压蒸馏脱去溶剂丙酮和醋酸甲酯, 即得固含量 30% 左右的制革用水性聚氨酯乳液。

[0039] 实施例 8:称取实施例 3 制备的制革用水性聚氨酯乳液 97 千克, 亲水聚氨酯水性固化剂 1 千克, 有机硅润湿剂 0.5 千克, 缔合型聚氨酯增稠剂 1 千克, 有机硅消泡剂 0.5 千克, 搅拌均匀, 出料, 得到制革用水性聚氨酯复合胶。

[0040] 实施例 9:称取实施例 4 制备的制革用水性聚氨酯乳液 50 千克, 氮吡啶 10 千克, 有机硅润湿剂 5 千克, 苯丙乳液 20 千克, 丙烯酸类增稠剂 8 千克, 轻质碳酸钙 2 千克, 三丹油杀菌剂 0.1 千克, 有机硅消泡剂 4.9 千克, 搅拌均匀, 出料, 得到制革用水性聚氨酯复合胶。

[0041] 实施例 10:称取实施例 4 制备的制革用水性聚氨酯乳液 70 千克,氮吡啉 10 千克,有机硅润湿剂 5 千克,天然橡胶乳液 9 千克,丙烯酸类增稠剂 1 千克,有机硅消泡剂 4.5 千克,市售银类抗菌剂 0.2 千克,搅拌均匀,出料,得到制革用水性聚氨酯复合胶。

[0042] 实施例 11:称取实施例 5 制备的制革用水性聚氨酯乳液 70 千克,封闭性水性固化剂 5 千克,有机硅润湿剂 2 千克,天然橡胶乳液 10 千克,苯丙乳液 10 千克,缔合型聚氨酯增稠剂 1 克,羧甲基纤维素增稠剂 1 千克,三丹油杀菌剂 0.5 千克,有机硅消泡剂 1 千克,搅拌均匀,出料,得到制革用水性聚氨酯复合胶。

[0043] 实施例 12:称取实施例 3 制备的制革用水性聚氨酯乳液 70 千克,封闭性水性固化剂 5 千克,有机硅润湿剂 2 千克,天然橡胶乳液 10 千克,苯丙乳液 10 千克,缔合型聚氨酯增稠剂 2 千克,氨水 0.5 千克,羟丙基甲基纤维素 0.25 千克,市售次氯酸钠消毒液溶液 0.5 千克,有机硅消泡剂 0.5 千克,搅拌均匀,出料,得到制革用水性聚氨酯复合胶。

[0044] 实施例 13:称取实施例 3 制备的制革用水性聚氨酯乳液 70 千克,封闭性水性固化剂 5 千克,有机硅润湿剂 2 千克,天然橡胶乳液 10 千克,苯丙乳液 15 千克,缔合型聚氨酯增稠剂 2 千克,有机硅消泡剂 1 千克,市售次氯酸钠消毒液溶液 5 千克,搅拌均匀,出料,得到制革用水性聚氨酯复合胶。

[0045] 实施例 14:称取实施例 3 制备的制革用水性聚氨酯乳液 76 千克,氨基树脂乳液 1 千克,有机硅润湿剂 1 千克,氯丁橡胶乳液 5 千克,丁腈橡胶乳液 5 千克,水性环氧树脂乳液 5 千克,萜烯树脂 1 千克,缔合型聚氨酯增稠剂 2 千克,气相二氧化硅 1.5 千克,防霉剂 8-羟基喹啉铜 0.5 千克,有机硅消泡剂 2 千克,搅拌均匀,出料,得到制革用水性聚氨酯复合胶。

[0046] 以上实施例用于箱包、服装人造革用 PVC/布复合,性能测试如下表所示测试结果列于下表:

实施例	由实施例得到的产品	剥离强度 (N/m)	浸水 24h 后剥离强度 (N/m)
实施例 1	制革用水性聚氨酯乳液	7.2	5.6
实施例 2	制革用水性聚氨酯乳液	8.4	7.5
实施例 3	制革用水性聚氨酯乳液	10.9	8.1
实施例 4	制革用水性聚氨酯乳液	11.3	8.7
实施例 5	制革用水性聚氨酯乳液	9.7	6.2
实施例 6	制革用水性聚氨酯乳液	9.1	5.9
实施例 7	制革用水性聚氨酯乳液	10.6	8.6
实施例 8	制革用水性聚氨酯复合胶	13.3	10.3
实施例 9	制革用水性聚氨酯复合胶	15.1	12.5
实施例 10	制革用水性聚氨酯复合胶	15.9	12.6
实施例 11	制革用水性聚氨酯复合胶	16.4	12.8
实施例 12	制革用水性聚氨酯复合胶	15.8	12.3
实施例 13	制革用水性聚氨酯复合胶	15.3	11.8
实施例 14	制革用水性聚氨酯复合胶	15.7	11.6

结果分析:

由实施例 1、实施例 4、实施例 6、实施例 6 和实施例 7 可知,将聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇换成聚己二酸 1,6 己二醇酯二元醇,以及将聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇和聚氧化丙烯二元醇复合使用,也可以得到性能满意的产品,这是因为聚己二酸 1,4 丁二醇酯二元醇、

聚己二酸 1,6 己二醇酯二元醇和聚氧化丙烯二元醇都是含有羟基的聚合物多元醇,其他类似含有羟基基团的聚合物多元醇也都可以做为合成制革用水性聚氨酯乳液的反应物。

[0047] 由实施例 1、实施例 5、实施例 6 可知,把甲苯二异氰酸酯换成 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯,也可以得到性能满意的产品,这是因为甲苯二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯都含有 -NCO 异氰酸酯基团,其他含有 -NCO 异氰酸酯基团也都可以做为合成制革用水性聚氨酯乳液的反应物。

[0048] 若上述实施例中的其它条件不变,用 1,4 丁二醇代替一缩二乙二醇,或者它们之间组合使用,用蓖麻油、甘油代替三羟甲基丙烷或它们之间组合使用,均能得到性能满意的产品,这是因为这些单体中都含有羟基,都可以参与逐步聚合反应形成高聚物,其他含有双键的扩链剂、交联剂、亲水扩链剂,都可以做为合成制革用水性聚氨酯乳液的反应物。

[0049] 若上述实施例中的其他条件不变,制革用水性聚氨酯乳液按质量百分比,聚合物多元醇由 6% 改到 35%,异氰酸酯由 2% 改到 18%,扩链剂由 0.2% 改到 6%,亲水性扩链剂由 0.3% 改到 3%,交联剂由 0.03% 改到 0.5%,催化剂由 0.01% 改到 0.2%,溶剂由 0% 改到 30%,水由 50% 改到 90% 均能得到满意产品。

[0050] 若上述实施例中的其他条件不变,制备制革用水性聚氨酯复合胶按质量百分比,制革用水性聚氨酯乳液由 50% 改到 97%,固化剂由 1% 改到 10%,润湿剂由 0.5% 改到 5%,增粘剂由 1% 改到 20%,吸附剂由 0% 改到 2%,增稠剂由 1% 改到 8%,消泡剂由 0.5% 改到 5% 均能得到满意产品。

[0051] 分析比较上面表中列出的测试数据可知,本发明通过采用聚酯、交联剂等制备交联型水性聚氨酯,得到体型聚合物,进一步与固化剂、润湿剂、增粘剂、吸附剂、增稠剂、消泡剂复合使用,优势互补,克服了单一树脂的性能不能完全满足使用要求的问题,制得的制革用水性聚氨酯复合胶具有粘合牢度大,耐水、耐溶剂性能好,可以用于纺织、皮革加工等领域人造革、合成革中间层粘结料的刀涂、辊涂等工艺。