



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107033321 A

(43)申请公布日 2017.08.11

(21)申请号 201710241136.5 *C08G 18/10*(2006.01)

(22)申请日 2017.04.13 *C08G 18/34*(2006.01)

*C08G 18/32*(2006.01)

(71)申请人 合肥科天水性科技有限责任公司

地址 230601 安徽省合肥市合肥经开区桃花工业园繁华大道以西

申请人 兰州科天水性高分子材料有限公司

(72)发明人 郑广鹏 汪飞 李维虎 赵春娥

戴家兵

(74)专利代理机构 上海光华专利事务所 31219

代理人 王华英

(51)Int.Cl.

*C08G 18/66*(2006.01)

*C08G 18/48*(2006.01)

*C08G 18/69*(2006.01)

*C08G 18/67*(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种水性聚氨酯树脂及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种水性聚氨酯树脂及其制备方法,所述水性聚氨酯树脂包括以下原料组分及重量份:大分子多元醇150~200份;多异氰酸酯30~40份;亲水扩链剂3~5份;催化剂0.1~0.5份;有机硅改性剂0.5~4份;中和剂2~5份;乳化水300~500份;后扩链试剂1~5份。本发明的水性聚氨酯树脂,一方面环保无毒,能够满足环保要求,另一方面,所制备的粘结料用于服装革能完全满足使用性能要求,并且具有相当柔软的手感。

1. 一种水性聚氨酯树脂,其特征在于,所述水性聚氨酯树脂包括以下原料组分及重量份:

大分子多元醇	150~200 份;
多异氰酸酯	30~40 份;
亲水扩链剂	3~5 份;
催化剂	0.1~0.5 份;
有机硅改性剂	0.5~4 份;
中和剂	2~5 份;
乳化水	300~500 份;
后扩链试剂	1~5 份。

2. 根据权利要求1所述的水性聚氨酯树脂,其特征在于:所述大分子多元醇选自聚环氧丙烷二醇、蓖麻油、聚异戊二烯二醇、聚异丁烯二醇、聚乙二酸异戊二醇酯二醇、聚四氢呋喃醚中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的水性聚氨酯树脂,其特征在于:所述多异氰酸酯选自TDI、MDI、IPDI、HDI、NDI、HMDI中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的水性聚氨酯树脂,其特征在于:所述亲水扩链剂为DMPA,所述催化剂选自有机铋、有机锌中的一种或两种。

5. 根据权利要求1所述的水性聚氨酯树脂,其特征在于:所述有机硅改性剂为胺基硅烷偶联剂。

6. 根据权利要求1所述的水性聚氨酯树脂,其特征在于:所述中和剂为三乙胺,所述乳化水为去离子水。

7. 根据权利要求1所述的水性聚氨酯树脂,其特征在于:所述后扩链试剂选自乙二胺、异丁二胺、己二胺、对苯二甲胺、邻苯二甲胺、异氟尔酮二胺、环己二甲胺中的一种或多种。

8. 一种制备如权利要求1至7中任一项所述的水性聚氨酯树脂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

- 1) 将大分子多元醇和多异氰酸酯在80~100℃进行混合反应1~3h;
- 2) 将温度调节至70~90℃,加入亲水扩链剂、催化剂以及稀释剂,混合反应1~3h;
- 3) 将温度调节至10~80℃,加入有机硅改性剂,混合反应0.5~2h;
- 4) 调节温度至50~60℃,加稀释剂并混合;调节温度至0~25℃,添加中和剂,中和时间1~5min后在高速搅拌下加乳化水,使得分散成乳液状态后添加后扩链试剂进行反应,反应时间0.1~1h;

5) 脱除稀释剂获得水性聚氨酯树脂。

9. 根据权利要求8所述的制备如权利要求1至7中任一项所述的水性聚氨酯树脂的方法,其特征在于:所述步骤2)中加入的稀释剂为5~10份,所述步骤4)中加入的稀释剂为100~150份,稀释剂为丙酮或丁酮。

10. 根据权利要求9所述的制备如权利要求1至7中任一项所述的水性聚氨酯树脂的方

法,其特征在于,所述步骤5)中通过减压蒸馏的方式脱除稀释剂,具体操作步骤为:在30~60℃,抽真空-0.07~-0.09MPa的条件下,搅拌或者旋转2~5h,测试结果为无丙酮或丁酮味无臭味,且测试固含量达标即可。

## 一种水性聚氨酯树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,特别是涉及一种水性聚氨酯树脂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 服装革要求手感舒适,较柔软,耐水洗尤其是碱性的水等。服装革除了所用基布和面料层达到要求外,底料也必须达到上述要求。底料偏硬会造成服装革手感差,僵硬。而作为胶粘剂,一方面需要其固化粘结强度高,剥离强度需达到要求,防止服装革在使用中面料脱层。另一方面要求其模量低或者说其分子极性小,这样才可以达到柔软的要求。而低的分子极性与其较高的剥离强度是矛盾的,目前溶剂型聚氨酯胶黏剂可达到较好的效果,但溶剂型服装革在制造过程中使用了大量的有机溶剂DMF,不仅对环境造成了污染,而且制品中残留的溶剂也危害着消费者的健康。水性聚氨酯树脂广泛应用到服装革领域,其不含苯系物、DMF等有机溶剂,具有无毒环保的优点,受到越来越多消费者的喜爱。但现有的水性聚氨酯树脂存在技术上的限制,导致所制成的服装革依旧存在手感硬等的问题。因此,亟需研究出一种新型的水性聚氨酯树脂解决服装革存在的上述问题。

### 发明内容

[0003] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种水性聚氨酯树脂及其制备方法,用于解决现有技术中的由于受服装革所采用的水性聚氨酯树脂技术上的限制,导致水性服装革手感差等的问题。

[0004] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明提供一种水性聚氨酯树脂,所述水性聚氨酯树脂包括以下原料组分及重量份:

大分子多元醇	150~200 份;
多异氰酸酯	30~40 份;
亲水扩链剂	3~5 份;
催化剂	0.1~0.5 份;
[0005] 有机硅改性剂	0.5~4 份;
中和剂	2~5 份;
乳化水	300~500 份;
后扩链试剂	1~5 份。

[0006] 优选地,所述大分子多元醇为170~190份。

[0007] 优选地,所述多异氰酸酯为35~40份。

[0008] 优选地,所述亲水扩链剂为4~5份。

[0009] 优选地,所述催化剂为0.3~0.4份。

[0010] 优选地,所述有机硅改性剂为1~3份。

- [0011] 优选地,所述中和剂为2~4份。
- [0012] 优选地,所述乳化水为350~400份。
- [0013] 优选地,所述后扩链试剂为3~4份。
- [0014] 优选地,所述大分子多元醇选自聚环氧丙烷二醇、蓖麻油、聚异戊二烯二醇、聚异丁烯二醇、聚乙二醇二酸异戊二醇酯二醇、聚四氢呋喃醚中的一种或多种。
- [0015] 优选地,所述多异氰酸酯选自TDI、MDI、IPDI、HDI、NDI、HMDI中的一种或多种。
- [0016] 优选地,所述多异氰酸酯与大分子多元醇的物质的量比例为1.5~3.5。
- [0017] 优选地,所述亲水扩链剂为DMPA,所述催化剂选自有机铋、有机锌中的一种或两种。
- [0018] 优选地,所述有机铋为辛酸铋,所述有机锌为辛酸锌。
- [0019] 优选地,所述亲水扩链剂占水性聚氨酯树脂总质量的质量比为1~5%。
- [0020] 优选地,所述有机硅改性剂为胺基硅烷偶联剂。
- [0021] 优选地,所述有机硅改性剂占水性聚氨酯树脂总质量的质量比为0.1~10%。
- [0022] 优选地,所述中和剂为三乙胺,所述乳化水为去离子水。
- [0023] 优选地,所述中和剂的物质的量占亲水扩链剂的物质的量的80%~120%。
- [0024] 优选地,所述后扩链试剂选自乙二胺、异丁二胺、己二胺、对苯二甲胺、邻苯二甲胺、异氟尔酮二胺、环己二甲胺中的一种或多种。
- [0025] 优选地,所述后扩链试剂的物质的量占所述多异氰酸酯的物质的量的5%~40%。
- [0026] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明提供一种制备如前所述的水性聚氨酯树脂的方法,包括如下步骤:1)将大分子多元醇和多异氰酸酯在80~100℃进行混合反应1~3h;2)将温度调节至70~90℃,加入亲水扩链剂、催化剂以及稀释剂,混合反应1~3h;3)将温度调节至10~80℃,加入有机硅改性剂,混合反应0.5~2h;4)调节温度至50~60℃,加稀释剂并混合;调节温度至0~25℃,添加中和剂,中和时间1~5min后在高速搅拌下加乳化水,使得分散成乳液状态后添加后扩链试剂进行反应,反应时间0.1~1h;5)脱除稀释剂获得水性聚氨酯树脂。其制备原理为:二异氰酸酯和大分子多元醇反应生成聚氨酯预聚体,再和亲水扩链剂反应,生成含有亲水基团链节的预聚体,用中和剂与其反应,亲水基团转变成相应的盐离子,亲水度更好;再高速分散,亲水基团离子将聚氨酯大分子包裹起来,分散在水中,形成乳液的形式,后扩链试剂具有较高的活性,加入到形成的乳液中后扩散到乳液胶粒中,进一步与聚氨酯端位的异氰酸酯基团反应,分子量进一步增大,最后脱除稀释剂后可制得水性聚氨酯树脂。
- [0027] 优选地,所述步骤2)中加入的稀释剂为5~10份,所述步骤4)中加入的稀释剂为100~150份,稀释剂为丙酮或丁酮。
- [0028] 优选地,所述步骤5)中通过减压蒸馏的方式脱除稀释剂,具体操作步骤为:在30~60℃,抽真空-0.07~-0.09MPa的条件下,搅拌或者旋转2~5h,测试结果为无丙酮或丁酮味无臭味,且测试固含量达标即可。
- [0029] 本发明的水性聚氨酯树脂采用大分子多元醇以及多异氰酸酯作为合成的主要原料,其中大分子多元醇提供大分子的软段结构,多异氰酸酯提供大分子的硬段结构;亲水扩链剂提供树脂分子的亲水基团,使得水性结构更稳定;催化剂能够促进反应完全进行,尤其在反应温度低以及多异氰酸酯含量较低的情况下,能够加速反应的完全进行;乳化前加入

稀释剂用于降低合成过程中和乳前预聚体的粘度；中和剂能够中和亲水扩链剂中的亲水基团，提高分子链的亲水度；乳化水采用去离子水，用于分散大分子使其成乳液态；后扩链试剂进一步提高树脂的分子量，提高树脂强度和提供硬段。

[0030] 如上所述，本发明的水性聚氨酯树脂及其制备方法，具有以下有益效果：本发明的水性聚氨酯树脂，一方面环保无毒，能够满足环保要求，另一方面，所制备的粘结料用于服装革能完全满足使用性能要求，并且具有相当柔软的手感。

### 具体实施方式

[0031] 下面结合实施例进一步阐述本发明。应理解，实施例仅用于说明本发明，而非限制本发明的范围。

[0032] 表1为实施例1-4中的水性聚氨酯树脂的各原料组分及其配比：

[0033] 表1水性聚氨酯树脂的各原料组分及其配比

[0034]

组分及其重量	实施例 1		实施例 2		实施例 3		实施例 4	
	组分	重量 (kg)	组分	重量 (kg)	组分	重量 (kg)	组分	重量 (kg)
大分子多元醇	聚环氧丙烷二醇	150	聚异戊二烯二醇	170	聚四氢呋喃醚	190	蓖麻油	200
多异氰酸酯	TDI	35	IPDI	30	NDI	40	HMDI	37
亲水扩链剂	DMPA	3	DMPA	5	DMPA	4	DMPA	4
催化剂	辛酸铋	0.4	辛酸锌	0.1	辛酸铋	0.3	辛酸锌	0.5
有机硅改性剂	胺基硅烷偶联剂 KH550	1	胺基硅烷偶联剂 KH550	0.5	胺基硅烷偶联剂 Si-602	3	胺基硅烷偶联剂 Si-602	4
中和剂	三乙胺	2	三乙胺	4	三乙胺	5	三乙胺	3
乳化水	去离子水	300	去离子水	400	去离子水	500	去离子水	350
后扩链试剂	乙二胺	1	己二胺	4	邻苯二甲胺	5	环己二甲胺	3

[0035] 实施例一：

[0036] 1、制备水性聚氨酯树脂

[0037] 1) 将聚环氧丙烷二醇150kg和TDI 35kg在80℃进行混合反应1h；

[0038] 2) 将温度调节至80℃,加入DMPA3kg、辛酸铋0.4kg以及稀释剂丙酮5kg,混合反应2h;

[0039] 3) 将温度调节至20℃,加入胺基硅烷偶联剂KH5501kg,混合反应1h;

[0040] 4) 调节温度至50℃,加稀释剂丙酮120kg并混合;调节温度至需要的乳化温度10℃,添加三乙胺2kg进行中和,中和时间2min后在高速搅拌下加乳化水300kg,使得分散成乳液状态后添加乙二胺1kg进行反应,反应时间1h;

[0041] 5) 在30℃、抽真空-0.07MPa的条件下进行减压蒸馏,搅拌2h后,测试结果为无丙酮味无臭味,且测试固含量达标,即将稀释剂丙酮脱除,进而获得水性聚氨酯树脂。

[0042] 2、制备服装革用软底料

[0043] 将步骤1中制备的水性聚氨酯树脂80kg、聚二甲基硅氧烷(有机硅类消泡剂)0.2kg、脂肪酸(润湿剂)0.4kg进行搅拌混合,再在600r/min的搅拌速度下添加增稠剂聚丙烯酸盐0.5kg,使得粘度增大至预定的粘度8000mpa.s获得服装革用软底料。

[0044] 3、服装革试样制备

[0045] 1) 在离型纸上刮涂面料的浆料,再将其烘干固化以获得面料层;

[0046] 2) 在面料层上刮涂刮步骤2制备的底料;

[0047] 3) 将基布或者服装革贝斯辊压贴合在面料层的涂有底料的面上,再将其烘干固化获得服装革。

[0048] 实施例二:

[0049] 1、制备水性聚氨酯树脂

[0050] 1) 将聚异戊二烯二醇170kg和IPDI 30kg在90℃进行混合反应1.5h;

[0051] 2) 将温度调节至70℃,加入DMPA5kg、辛酸锌0.1kg以及稀释剂丙酮8kg,混合反应3h;

[0052] 3) 将温度调节至10℃,加入胺基硅烷偶联剂KH5500.5kg,混合反应0.5h;

[0053] 4) 调节温度至55℃,加稀释剂丙酮140kg并混合;调节温度至需要的乳化温度15℃,添加三乙胺4kg进行中和,中和时间1min后在高速搅拌下加乳化水400kg,使得分散成乳液状态后添加己二胺4kg进行反应,反应时间0.6h;

[0054] 5) 在50℃、抽真空-0.08MPa的条件下进行减压蒸馏,搅拌3h后,测试结果为无丙酮味无臭味,且测试固含量达标,即将稀释剂丙酮脱除,进而获得水性聚氨酯树脂。

[0055] 2、制备服装革用软底料

[0056] 将步骤1中制备的水性聚氨酯树脂90kg、聚氧丙烯氧化乙烯甘油醚(聚醚类消泡剂)0.3kg、磷酸酯(润湿剂)0.3kg进行搅拌混合,再在800r/min的搅拌速度下添加增稠剂聚丙烯酸盐1kg,使得粘度增大至预定的粘度10000mpa.s获得服装革用软底料。

[0057] 3、服装革试样制备

[0058] 1) 在离型纸上刮涂面料的浆料,再将其烘干固化以获得面料层;

[0059] 2) 在面料层上刮涂步骤2制备的底料;

[0060] 3) 将基布或者服装革贝斯辊压贴合在面料层的涂有底料的面上,再将其烘干固化获得服装革。

[0061] 实施例三

[0062] 1、制备水性聚氨酯树脂

- [0063] 1) 将聚四氢呋喃醚190kg和NDI40kg在100℃进行混合反应2h;
- [0064] 2) 将温度调节至90℃,加入DMPA4kg、辛酸铋0.3kg以及稀释剂丁酮10kg,混合反应1h;
- [0065] 3) 将温度调节至50℃,加入胺基硅烷偶联剂Si-6023kg,混合反应2h;
- [0066] 4) 调节温度至60℃,加稀释剂丁酮150kg并混合;调节温度至需要的乳化温度25℃,添加三乙胺5kg进行中和,中和时间5min后在高速搅拌下加乳化水500kg,使得分散成乳液状态后添加邻苯二甲胺5kg进行反应,反应时间0.2h;
- [0067] 5) 在60℃、抽真空-0.09MPa的条件下进行减压蒸馏,搅拌4h后,测试结果为无丁酮味无臭味,且测试固含量达标,即将稀释剂丁酮脱除,进而获得水性聚氨酯树脂。
- [0068] 2、制备服装革用软底料
- [0069] 将步骤1中制备的水性聚氨酯树脂100kg、聚氧丙烯氧化乙烯甘油醚(聚醚类消泡剂)0.1kg、非离子型聚氧乙烯烷基酚醚(润湿剂)0.6kg进行搅拌混合,再在1000r/min的搅拌速度下添加增稠剂缩合型聚氨酯2kg,使得粘度增大至预定的粘度10000mpa.s获得服装革用软底料。
- [0070] 3、服装革试样制备
- [0071] 1) 在离型纸上刮涂面料的浆料,再将其烘干固化以获得面料层;
- [0072] 2) 在面料层上刮涂步骤2制备的底料;
- [0073] 3) 将基布或者服装革贝斯辊压贴合在面料层的涂有底料的面上,再将其烘干固化获得服装革。
- [0074] 实施例四:
- [0075] 1、制备水性聚氨酯树脂
- [0076] 1) 将蓖麻油200kg和HMDI 37kg在80℃进行混合反应3h;
- [0077] 2) 将温度调节至90℃,加入DMPA4kg、辛酸锌0.5kg以及稀释剂丁酮5kg,混合反应1h;
- [0078] 3) 将温度调节至80℃,加入胺基硅烷偶联剂Si-6024kg,混合反应1h;
- [0079] 4) 调节温度至50℃,加稀释剂丁酮150kg并混合;调节温度至需要的乳化温度10℃,添加三乙胺3kg进行中和,中和时间5min后在高速搅拌下加乳化水350kg,使得分散成乳液状态后添加环己二甲胺3kg进行反应,反应时间0.4h;
- [0080] 5) 在60℃、抽真空-0.09MPa的条件下进行减压蒸馏,搅拌5h后,测试结果为无丁酮味无臭味,且测试固含量达标,即将稀释剂丁酮脱除,进而获得水性聚氨酯树脂。
- [0081] 2、制备服装革用软底料
- [0082] 将步骤1中制备的水性聚氨酯树脂120kg、聚氧丙烯氧化乙烯甘油醚(聚醚类消泡剂)0.4kg、聚氧乙烯脂肪醇醚(润湿剂)0.5kg进行搅拌混合,再在1000r/min的搅拌速度下添加增稠剂缩合型聚氨酯3kg,使得粘度增大至预定的粘度12000mpa.s获得服装革用软底料。
- [0083] 3、服装革试样制备
- [0084] 1) 在离型纸上刮涂面料的浆料,再将其烘干固化以获得面料层;
- [0085] 2) 在面料层上刮涂步骤2制备的底料;
- [0086] 3) 将基布或者服装革贝斯辊压贴合在面料层的涂有底料的面上,再将其烘干固化



获得服装革。

[0087] 测试结果：

[0088] 对实施例1-4水性聚氨酯树脂进行性能参数测试，结果如表2所示：

[0089] 表2水性聚氨酯树脂的基本特征参数测试结果

[0090]

测试性能	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
外观	微透明， 无明显颗粒，明显带蓝光	微透明， 无明显颗粒，明显带蓝光	半透明， 无明显颗粒，明显带蓝光	半透明， 无明显颗粒，明显带蓝光
pH 值	6	7	7	8
固含量	30%	35%	34%	40%

[0091] 对实施例1-4的水性聚氨酯树脂的物理机械性能进行测试，结果如表3所示：

[0092] 表3水性聚氨酯树脂的物理机械性能参数测试结果

[0093]

测试性能	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
100%模量 (MPa)	0.52	0.6	0.48	0.39
断裂强度 (MPa)	9	10	8	7
断裂伸长率 (%)	1200	1400	1500	1300

[0094] 由表3可知，本发明的水性聚氨酯树脂的100%模量较低，断裂强度以及断裂伸长率均较高，这说明本发明的服装革用软底料不仅具有较好的强度还具有较好的柔软性，保证所制备的服装革手感的柔软性。

[0095] 对实施例1-4所制备的底料进行应用性能参数的测试，结果如表4所示：

[0096] 表4底料应用性能参数测试结果

[0097]

测试性能	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
所制备的服装革手感	手感 柔软	手感 柔软	手感 柔软	手感 柔软
贴合针织布剥离力 (kg)	8	7	6	7
贴合氨纶弹力布剥离力 (kg)	6	6	5	6
贴合一般服装革贝斯剥 离力 (kg)	12	11	11	10
贴合一般沙发革贝斯剥 离力 (kg)	8	8	7	6
耐 60℃水洗 5min 后剥离 力损失 (%)	15	14	12	14
耐 10%NaOH 水溶液浸 泡 18h 后剥离力损失 (%)	16	15	14	14
70℃湿度 90%恒温恒湿 放置 3 周剥离力损失 (%)	25	24	26	26

[0098] 从表4可看出:实施例1~4的底料在贴合应用中,其剥离力均较大,贴合后的服装革耐60℃水洗5min后剥离力损失小于20%,耐10%NaOH水溶液浸泡18h后剥离力损失小于20%,70℃湿度90%恒温恒湿放置3周剥离力损失小于30%,这说明由本发明的水性聚氨酯树脂所制得的服装革具有较高的强度,并且,所制备的服装革手感柔软。

[0099] 由此可见,采用本发明的水性聚氨酯树脂作为服装革底料的主要原料,一方面能够提高所制得的服装革的柔软性,具有较好的手感,增强使用强度;另一方面,水性聚氨酯树脂环保无毒,能够满足环保要求。

[0100] 所以,本发明有效克服了现有技术中的种种缺点而具高度产业利用价值。

[0101] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。