



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103694442 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201310649256. 0

(22) 申请日 2013. 12. 06

(71) 申请人 四川达威科技股份有限公司

地址 611430 四川省成都市新津县五津北路

(72) 发明人 陆银锋 严建林

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通合伙) 51211

代理人 赵丽

(51) Int. Cl.

C08G 18/67(2006. 01)

C08G 18/66(2006. 01)

C08G 18/48(2006. 01)

C08G 18/44(2006. 01)

C08G 18/42(2006. 01)

C08G 18/12(2006. 01)

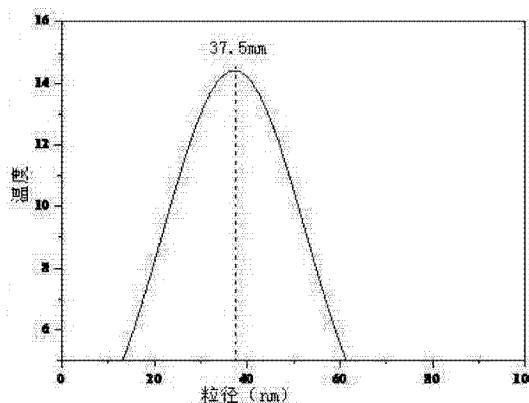
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,聚物二元醇、二异氰酸酯、带支链结构二元醇、亲水扩链剂、催化剂混合均匀加热反应并降至室温后,加入溶剂、三乙胺及丙烯酸酯类单体进行降粘处理,然后加入含小分子胺类扩链剂及含乳化剂的冰水溶液,乳化处理后滴加引发剂进行丙烯酸种子乳液聚合反应,经降温,用100目滤网过滤即得产品。本发明制得的复合树脂具有透明性、渗透性好,手感柔软和填充性能优良的特性,且粒径仅有20-60纳米,与皮胶原具有更好的结合力和更好的填充性能,尤其适用于做皮革填充材料。



1. 一种皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

A 将聚合物二元醇预先真空脱水处理,取 15-75 份,再取二异氰酸酯 10-20 份、带支链结构二元醇 5-10 份、亲水扩链剂 2-5 份、催化剂 0.02-0.1 份,混合均匀,并在 60-100℃反应 3-8h,得到聚氨酯预聚体;

B 待聚氨酯预聚体降至室温后,加入溶剂 5-10 份、三乙胺 1.5-3 份,搅拌反应 0.5h,将聚氨酯预聚体的 pH 值控制在 6-8,随后加入丙烯酸酯类单体 4-6 份,继续搅拌 0.5h;

C 于降粘处理后的聚氨酯预聚体中加入含 0.3-1.0 份小分子胺类扩链剂及含 1.5-5.5 份乳化剂的冰水溶液 200-250 份,乳化处理 10-30 min,并滴加 10-30 份丙烯酸酯类单体进行溶胀,然后升温至 75-90℃,于 2h 内滴加由 0.04 ~ 0.18 份引发剂溶于 10 份去离子水组成的水溶液,并保温 2-4h,反应结束后降至室温,用 100 目滤网过滤即得到支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂产品。

2. 根据权利要求 1 所述的皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于:步骤 A 中所述的二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、己二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯中的任意一种或其组合。

3. 根据权利要求 1 所述的皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于:步骤 A 中所述的聚合物二元醇选自聚醚二元醇、聚碳酸酯二元醇或聚己内酯二元醇,数均分子量为 1000-3000、羟值为 30-120mg KOH/g。

4. 根据权利要求 1 所述的皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于:步骤 A 中所述的带支链结构的二元醇为三羟甲基丙烷聚乙二醇单甲醚,数均分子量为 1000 ~ 2000。

5. 根据权利要求 1 所述的皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于:步骤 A 中所述的亲水扩链剂为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸中的一种或其组合。

6. 根据权利要求 1 所述的皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于:步骤 A 中所述的催化剂选择有机锡类催化剂或有机铋类催化剂,所述有机锡类催化剂包括二丁基二醋酸锡,二烷基锡二马来酸酯、二月桂酸二丁基锡或辛酸亚锡;所述有机铋类催化剂选自美国领先化学品公司生产的 BiCAT 有机铋聚氨酯系列催化剂。

7. 根据权利要求 1 所述的皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于:步骤 B 中所述的溶剂选自丙酮、丁酮或二甲基甲酰胺。

8. 根据权利要求 1 所述的皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于:步骤 B 或 C 中所述的丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸的 C1-C18 酯、丙烯酸的 C1-C18 酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯或乙二醇二丙烯酸酯中的一种或其任意组合。

9. 根据权利要求 1 所述的皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于:步骤 C 中所述的小分子胺类扩链剂选自水合肼、乙二胺、丁二胺、己二胺、异佛尔酮二胺、二亚甲基胺基苯、聚醚二胺、二乙烯三胺或三乙烯四胺中的任意一种或几种;所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠、失水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚中的一种或其组合。

10. 根据权利要求 1 所述的皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于:步骤 C 中所述的引发剂为过硫酸钾、过硫酸钠或过硫酸铵。

皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种皮革填充树脂,尤其是一种超细微粒的支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合填充树脂的制备方法,属于高分子材料技术领域。

背景技术

[0002] 在制革生产中,填充工序的主要目的是使皮革丰满,富有弹性,粒面更加紧实,改善铬鞣轻革局部松面或粒面松软的现象。目前用于皮革填充类的高分子材料主要有聚丙烯酸酯和聚氨酯类填充材料。

[0003] 聚丙烯酸酯和聚氨酯作为填充树脂各有其优缺点:聚丙烯酸酯对皮革有较好的填充作用,具有使填充后的皮革丰满,不松面等优点,但聚丙烯酸酯填充之后,皮革板硬,柔软性不足,并使得皮革透气性能下降等缺点;而聚氨酯分子的柔软链段却能使填充后的皮革具有较好的柔软性和弹性,克服了皮革板硬的缺点,并且聚氨酯分子的氨基甲酸酯基团与天然皮革的胶原肽链结构相似,使得其填充后的皮革能保持天然皮革的手感和粒纹,但聚氨酯填充饱满性不如丙烯酸树脂。

[0004] 中国专利 CN 02113740.4 公开了一种水溶胶型皮革填充树脂的制备方法,是将丙烯酸类单体 20~30%,表面活性剂 0.2~2%,引发剂 0.1~2%,两亲性溶剂 5~30%,碱 1~5%,分子量调节剂 0~2%,其余为水,在 60~90℃下聚合反应 1~4 小时,制得水溶胶型皮革填充树脂。该填充树脂属于小粒径的水溶胶型皮革填充树脂,虽然渗透性好,但仍不能解决填充后皮革易板硬、柔软性较差,进而影响皮革透气等问题。为解决聚氨酯作为皮革填充树脂饱满性不足的问题,申请号 201010588755.X 的专利申请公布了一种纳米 SiO₂、Al₂O₃ 掺杂的聚氨酯皮革填充剂,包括聚氨酯聚合物,其特征在于:该体系中含有纳米 SiO₂、Al₂O₃,纳米 SiO₂、Al₂O₃ 通过水性分散、表面修饰工艺掺杂在体系中。本发明制作的皮革填充剂,乳液颗粒细小一般为 50nm-100nm,其中在粒子表面或内部掺杂着纳米 SiO₂、Al₂O₃ 颗粒,同时降低乳液粘度,提高了乳液的表面张力,减少了浸润边缘接触角,具有很强的渗透力。当达到一定深度后,随着水分的消失,自行交联效果较好,增加了皮革的强度和粒面与网状层的连接,使皮革表面坚实饱满,手感好。该方法制得的是一种无机粒子掺杂的聚氨酯填充树脂,通过掺杂纳米 SiO₂、Al₂O₃ 无机颗粒,虽然对皮革填充的饱满性有一定提高作用,但是无机填料会影响皮革的柔软性和弹性,手感偏硬、易出现凹陷等缺点。为此,有必要研发一种兼具聚氨酯和丙烯酸酯优点的皮革填充用聚氨酯-丙烯酸酯复合树脂。

发明内容

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,该方法通过种子乳液技术而合成聚氨酯-聚丙烯酸酯互穿网络复合填充树脂,使得填充后的皮革既有聚丙烯酸酯丰满的填充性能,又具有聚氨酯柔软弹性的手感。同时本发明在合成过程中还引入了亲水性的支化结构,相较于线形分子结构材

料,由于分子间结合力和结晶度降低,使得填充材料具有更细微的粒径,更柔软的性能,以及与皮胶原更好的结合力和更好的填充性能。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明采用的具体技术方案是:

一种皮革填充用支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

A 将聚合物二元醇预先真空脱水处理,取 15-75 份,再取二异氰酸酯 10-20 份、带支链结构二元醇 5-10 份、亲水扩链剂 2-5 份、催化剂 0.02-0.1 份,混合均匀,并在 60-100℃ 反应 3-8h,得到聚氨酯预聚体;

B 待聚氨酯预聚体降至室温后,加入溶剂 5-10 份、三乙胺 1.5-3 份,搅拌反应 0.5h,将聚氨酯预聚体的 pH 值控制在 6-8,随后加入丙烯酸酯类单体 4-6 份,继续搅拌 0.5h;

C 于降粘处理后的聚氨酯预聚体中加入含 0.3-1.0 份小分子胺类扩链剂及含 1.5-5.5 份乳化剂的冰水溶液 200-250 份,乳化处理 10-30 min,并滴加 10-30 份丙烯酸酯类单体进行溶胀,然后升温至 75-90℃,于 2h 内滴加由 0.04 ~ 0.18 份引发剂溶于 10 份去离子水组成的水溶液,并保温 2-4h,反应结束后降至室温,用 100 目滤网过滤即得到支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂产品。

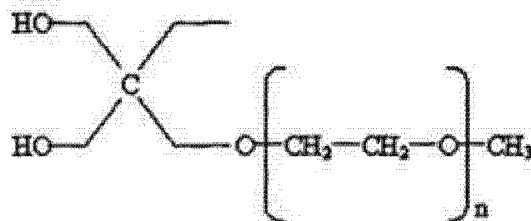
[0007] 步骤 A 中,

所述的二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、己基二异氰酸酯(HDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)中的任意一种或其组合。

[0008] 所述的聚合物二元醇选自聚醚二元醇、聚碳酸酯二元醇或聚己内酯二元醇中的任意一种或其组合,数均分子量为 1000-3000、羟值为 30-120mg KOH/g。

[0009] 所述的亲水扩链剂为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸中的一种或其组合。

[0010] 所述的带支链结构的二元醇为侧链带有乙氧基重复单元的二元醇类,如三羟甲基丙烷聚乙二醇单甲醚,数均分子量为 1000 ~ 2000,结构式如下:



所述的催化剂选择有机锡类催化剂或有机铋类催化剂,有机锡类催化剂包括二丁基二醋酸锡,二烷基锡二马来酸酯、二月桂酸二丁基锡或辛酸亚锡等;有机铋类催化剂选自美国领先化学品公司生产的 BiCAT 有机铋聚氨酯系列催化剂,如 BiCAT88%Bi8%Zn, BiCATZ19%Zn, BiCAT811816%Bi, BiCAT322822%Zn, BiCAT810820%Bi, BiCAT822024%Bi, BiCAT810620%Bi, BiCATH28%Bi 等。

[0011] 所述的溶剂选自丙酮、丁酮或二甲基甲酰胺等。

[0012] 步骤 B 或 C 中所述的丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸的 C1-C18 酯、丙烯酸的 C1-C18 酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯或乙二醇二丙烯酸酯中的一种或其任意组合。

[0013] 步骤 C 中所述的小分子胺类扩链剂选自水合肼、乙二胺、丁二胺、己二胺、异佛尔

二胺(IPDA)、二亚甲基胺基苯(Xylenediamine)、聚醚二胺、二乙烯三胺或三乙烯四胺中的任意一种或几种。

[0014] 步骤C中所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠 SDS、失水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚 T80、烷基酚聚氧乙烯醚中的一种或其组合。

[0015] 步骤C中所述的引发剂为过硫酸钾、过硫酸钠或过硫酸铵等。

[0016] 本发明突出的技术效果表现在：

1、本发明采用种子乳液聚合法首先合成聚氨酯预聚体，再加入丙烯酸酯类单体进行降粘处理，然后经乳化及扩连制成的聚氨酯-聚丙烯酸酯复合填充树脂，由于两种树脂的互穿网络，使得用于填充皮革后既有聚丙烯酸酯丰满的填充性能，又具有聚氨酯柔软弹性的手感，获得了兼具聚氨酯和聚丙烯酸酯的双重填充优势。

[0017] 2、本发明在合成过程中通过引入亲水性的支化结构，降低了分子间的结合力和结晶度，从而使得填充材料具有更细微的粒径(约20-60纳米)和更好的柔软性，由此与皮胶原就具有更好的结合力和更好的填充性能。

[0018] 3、本发明各工艺步骤相互配合互为作用，并在特定配比的原料组成及相应参数条件控制下，有效实现了填充树脂的枝化和亲水化，具有透明性、渗透性好，手感柔软和填充性能优良的技术效果，尤其适用于做皮革填充材料。

[0019] 以下通过实施例形式的具体实施方式，对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下实施例，凡基于本发明上述内容所实现的技术手段均属于本发明的范围。

[0020] 附图说明

图1为本发明实施例1聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂产品的粒径分布图。

具体实施方式

[0021] 实施例1

将真空脱水后的数均分子量为1000、羟值为112 mg KOH/g的聚丙二醇15.0g，异佛尔酮二异氰酸酯10.0g，二羟甲基丙酸2.0g，三羟甲基丙烷聚乙二醇单甲醚5g，催化剂二月桂酸二丁基锡0.02g加入密封反应釜内，90℃保温3h。然后降至室温，加入丙酮5.0g、三乙胺1.5g，搅拌反应0.5h，控制pH值在6-8，随后加入甲基丙烯酸甲酯4.0g，继续搅拌0.5h，随后提升搅拌速度至900rpm，缓慢加入含有1.5g十二烷基硫酸钠以及0.61g乙二胺的冰水溶液200g，乳化20min后，加入10g丙烯酸丁酯进行溶胀，然后升温至75℃，在2h内滴加完含0.04g过硫酸钾的水溶液(含10g去离子水)，并继续保温3h，降温，用100目滤网过滤，即得支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂产品，粒径分布如图1所示。

[0022] 实施例2

将真空脱水后的数均分子量为3000、羟值为37 mg KOH/g的聚四氢呋喃醚二醇75.0g，二环己基甲烷二异氰酸酯20.0g，二羟甲基丙酸5.0g，三羟甲基丙烷聚乙二醇单甲醚10g，催化剂二月桂酸二丁基锡0.1g加入密封反应釜内，90℃保温3h。然后降至室温，加入二甲基甲酰胺10.0g、三乙胺3g，搅拌反应0.5h，控制pH值在6-8，随后加入丙烯酸乙酯6.0g，继续搅拌0.5h，随后提升搅拌速度至900rpm，缓慢加入含有4.5g十二烷基硫酸钠和1g T80以及0.25g水合肼(80wt.%)的冰水溶液250g，乳化20min后，加入10g丙烯酸异葵酯、

10g 丙烯酸乙酯、8g 丙烯酸丁酯和 2g 乙二醇二甲基丙烯酸酯进行溶胀,然后升温至 85℃,在 2h 内滴加完含 0.18g 过硫酸钾的水溶液(含 10g 去离子水),并继续保温 3h,降温,用 100 目滤网过滤,即得支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂产品。

[0023] 实施例 3

将真空脱水后的数均分子量为 2000、羟值为 56mg KOH/g 的聚碳酸酯二元醇 33.0g,二环己基甲烷二异氰酸酯 14.16g,二羟甲基丙酸 2.5g,三羟甲基丙烷聚乙二醇单甲醚 7g,催化剂 BiCATH28%Bi 0.08g 加入密封反应釜内,90℃保温 3h。然后降至室温,加入丙酮 6.0g、三乙胺 1.87g,搅拌反应 0.5h,控制 pH 值在 6-8,随后加入加入甲基丙烯酸甲酯 5.0g,继续搅拌 0.5h,随后提升搅拌速度至 900rpm,缓慢加入含有 1.5g 十二烷基硫酸钠和 0.3g 壬基酚聚氧乙烯醚以及 0.74 g 水合肼的冰水溶液 220g,乳化 20min 后,加入 20g 丙烯酸异辛酯进行溶胀,然后升温至 80℃,在 2h 内滴加完含 0.12g 过硫酸钾的水溶液(含 10g 去离子水),并继续保温 3h,降温,用 100 目滤网过滤,即得支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂产品。

[0024] 实施例 4

将真空脱水后的数均分子量为 2000、羟值为 56mg KOH/g 的聚己内酯二元醇 40.0g,二苯甲烷二异氰酸酯 16.38g,二羟甲基丙酸 3.03g,三羟甲基丙烷聚乙二醇单甲醚 8.48g,催化剂二月桂酸二丁基锡 0.097g 加入密封反应釜内,75℃保温 3h。然后降至室温,加入丙酮 7.3g、三乙胺 2.27g,搅拌反应 0.5h,控制 pH 值在 6-8,随后加入加入甲基丙烯酸甲酯 6.0g,继续搅拌 0.5h,随后提升搅拌速度至 900rpm,缓慢加入含有 3.5g 十二烷基硫酸钠以及 0.86g 乙二胺的冰水溶液 220g,乳化 20min 后,加入 25.0g 甲基丙烯酸甲酯进行溶胀,然后升温至 80℃,在 2h 内滴加完含 0.13g 过硫酸钾的水溶液(含 10g 去离子水),并继续保温 3h,降温,用 100 目滤网过滤,即得支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂产品。

[0025] 实施例 5

将真空脱水后的数均分子量为 1000、羟值为 56mg KOH/g 的聚己内酯 16.5g,异佛尔酮二异氰酸酯 6.0g,己基二异氰酸酯 4.54g,二羟甲基丁酸 2.76g,三羟甲基丙烷聚乙二醇单甲醚 7g,催化剂二月桂酸二丁基锡 0.08g 加入密封反应釜内,90℃保温 3h。然后降至室温,加入丙酮 6.0g、三乙胺 2.1g,搅拌反应 0.5 h,控制 pH 值在 6-8,随后加入加入丙烯酸甲酯 5.0g,继续搅拌 0.5 h,随后提升搅拌速度至 900rpm,缓慢加入含有 1g 十二烷基硫酸钠以及 0.82g 二乙烯三胺的冰水溶液 220g,乳化 20 min 后,加入 20g 丙烯酸丁酯进行溶胀,然后升温至 80℃,在 2h 内滴加完含 0.12g 过硫酸钾的水溶液(含 10g 去离子水),并继续保温 4h,降温,用 100 目滤网过滤,即得支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂产品。

[0026] 实施例 6

将真空脱水后的数均分子量为 2000、羟值为 56mg KOH/g 的聚四氢呋喃醚二醇 33.0g,异佛尔酮二异氰酸酯 12.0g,二羟甲基丙酸 2.5g,三羟甲基丙烷聚乙二醇单甲醚 7g,催化剂辛酸亚锡 0.08g 加入密封反应釜内,90℃保温 3h。然后降至室温,加入丙酮 6.0g、三乙胺 2.1g,搅拌反应 0.5 h,控制 pH 值在 6-8,随后加入加入甲基丙烯酸甲酯 5.0g,继续搅拌 0.5 h,随后提升搅拌速度至 900rpm,缓慢加入含有 1g 十二烷基硫酸钠以及 0.71g 乙二胺的冰水溶液 200g,乳化 20 min 后,加入 20g 丙烯酸乙酯进行溶胀,然后升温至 80℃,在 2h 内滴加完含 0.12g 过硫酸胺的水溶液(含 10g 去离子水),并继续保温 3h,降温,用 100 目滤网过滤,即得支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂产品。

[0027] 实施例 7

将真空脱水后的数均分子量为 2000、羟值为 56mg KOH/g 的聚丙二醇 16.5g,

数均分子量为 3000 的聚己内酯二元醇 24.8g, 异佛尔酮二异氰酸酯 12.0g, 二羟甲基丙酸 2.5g, 三羟甲基丙烷聚乙二醇单甲醚 7g, 催化剂二月桂酸二丁基锡 0.08g 加入密封反应釜内, 90℃保温 3h。然后降至室温, 加入丙酮 6.0g、三乙胺 2.1g, 搅拌反应 0.5 h, 控制 pH 值在 6-8, 随后加入加入丙烯酸异辛酯 5.0g, 继续搅拌 0.5h, 随后提升搅拌速度至 900rpm, 缓慢加入含有 1.5 g 十二烷基硫酸钠、1g T80 以及 0.36 g 乙二胺、0.41g 二乙烯三胺的冰水溶液 220g, 乳化 20 min 后, 加入 20g 丙烯酸乙酯进行溶胀, 然后升温至 80℃, 在 2h 内滴加完含 0.12g 过硫酸钾的水溶液(含 10g 去离子水), 并继续保温 3h, 降温, 用 100 目滤网过滤, 即得支化结构聚氨酯-聚丙烯酸酯复合树脂产品。

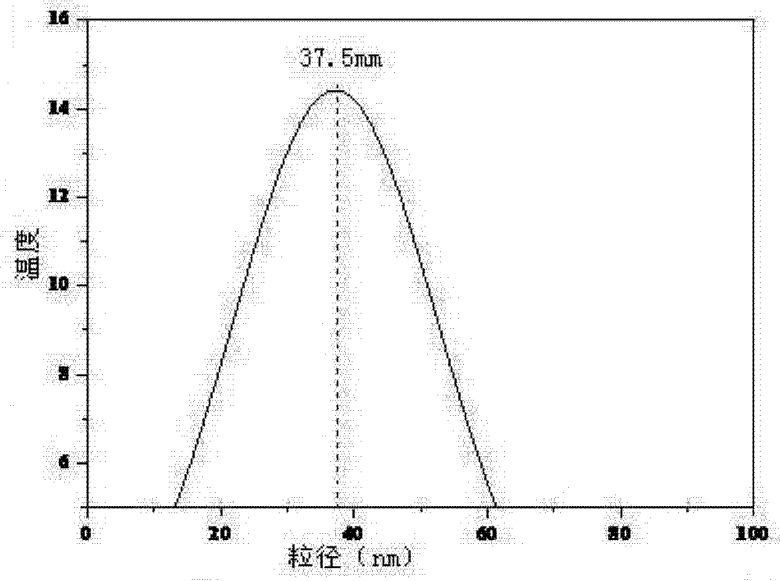


图 1