(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115491118 B
(45)授权公告日 2023.08.08

(21)申请号 202211257773.9
(22)申请日 2022.10.13
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115491118 A
(43)申请公布日 2022.12.20
(73)专利权人 浙江南龙皮业有限公司
地址 325016 浙江省温州市瓯海郭溪池泉路18号
(72)发明人 崔千秋 陈益川 朱才桃
(74)专利代理机构 台州天祺专利代理事务所(普通合伙) 33331
专利代理师 王志敏
(51)Int.Cl.
C09D 175/14(2006.01)
C09D 7/61(2018.01)
C14C 11/00(2006.01)
C08G 18/75(2006.01)
C08G 18/67(2006.01)
C08G 18/36(2006.01)
C08G 18/34(2006.01)
C08G 18/32(2006.01)
C08G 18/12(2006.01)
(56)对比文件
CN 106752880 A,2017.05.31
CN 101139252 A,2008.03.12
审查员 王衍强
权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种水性皮革涂饰剂及其制备方法、真皮涂饰工艺

(57)摘要

本申请涉及涂饰剂领域，具体公开了一种水性皮革涂饰剂及其制备方法、真皮涂饰工艺，其中水性皮革涂饰剂由包括如下重量份的组分制成：多元醇20-30份；蓖麻油15-20份；2,2-二羟甲基丙酸5-8份；异佛尔酮二异氰酸酯15-30份；催化剂0.1-1份；丁酮30-50份；丙烯酸羟乙酯3-5份；对苯二酚0.1-0.2份；扩链剂6-10份；中和剂1-3份；光引发剂0.3-0.6份；流平剂0.2-0.5份；增稠剂0.2-0.5份；水150-200份。本申请的涂饰剂中利用蓖麻油替代一部分多元醇，且其含有的双键能够提供光固化位点。由于蓖麻油合成的聚氨酯可光固化的不饱和双键的含量增多，涂层固化后的交联密度增大，进而有利于改善涂层的耐水性、柔韧性，提高皮革涂饰后的综合性能。

CN 115491118 B

1.一种真皮涂饰工艺,其特征在于,包括如下步骤:

先将鳄梨油刷涂在真皮表面,再将水性皮革涂饰剂喷涂在真皮表面,再真空干燥25min,最后采用紫外光照射60s,得到涂饰完成的真皮;

所述水性皮革涂饰剂由包括如下重量份的组分制成:

多元醇 20-30份;

蓖麻油 15-20份;

2,2-二羟甲基丙酸 5-8份;

异佛尔酮二异氰酸酯 15-30份;

催化剂 0.1-1份;

丁酮 30-50份;

丙烯酸羟乙酯 3-5份;

对苯二酚 0.1-0.2份;

扩链剂 6-10份;

中和剂 1-3份;

光引发剂 0.3-0.6份;

流平剂 0.2-0.5份;

增稠剂 0.2-0.5份;

水 150-200份;

所述多元醇的制备过程如下:

步骤一:按重量份计,将30-50份银杏油、6-10份山梨醇和0.05-0.1份氢氧化钠混合均匀,升温至160-170℃,反应3-5h,降温得到醇解物;

步骤二:往醇解物中加入2-4份甲酸和0.6-0.9份磷酸混合,再加入15-20份30wt%双氧水,升温至50-70℃,反应4-6h后再加入10-15份二异丙醇胺,升温至130-150℃,反应3-5h,得到多元醇;

水性皮革涂饰剂的制备方法包括如下步骤:

步骤一:按配方所需重量份,混合多元醇、蓖麻油和2,2-二羟甲基丙酸,通氮气保护,再加入丁酮,升温至70-75℃,继续加入异佛尔酮二异氰酸酯和催化剂,反应1.5-2h,得到预聚体;

步骤二:将预聚体和扩链剂混合,温度65-70℃,反应1.5-2h后再加入丙烯酸羟乙酯和对苯二酚,继续反应2-3h后降温至50-60℃,接着加入中和剂,混合10-15min,然后加入水,搅拌乳化 1-2h,最后蒸出丁酮,得到水性聚氨酯;

步骤三:将水性聚氨酯、光引发剂、流平剂和增稠剂混合均匀,得到水性皮革涂饰剂。

2.根据权利要求1所述的一种真皮涂饰工艺,其特征在于:所述扩链剂为含氟扩链剂。

3.根据权利要求2所述的一种真皮涂饰工艺,其特征在于:所述增稠剂为羟基磷灰石。

4.根据权利要求1所述的一种真皮涂饰工艺,其特征在于:所述催化剂为二月桂酸二丁基锡。

5.根据权利要求1所述的一种真皮涂饰工艺,其特征在于:所述中和剂为三乙胺。

一种水性皮革涂饰剂及其制备方法、真皮涂饰工艺

技术领域

[0001] 本申请涉及涂饰剂的领域，更具体的说，它涉及一种水性皮革涂饰剂及其制备方法、真皮涂饰工艺。

背景技术

[0002] 涂饰是皮革生产加工的重要环节，即将皮革涂饰剂通过刷、喷、淋等方式均匀涂覆在皮革表面，形成保护性涂层。涂饰不仅具有美化皮革表面、增加花色品种的作用，还能修复缺陷，提高皮革的耐用性。传统的皮革涂饰剂大多为溶剂型，容易产生挥发性有机物，因此存在污染环境和威胁人身安全的问题。为了改善皮革涂饰剂的环保性，当下水性聚氨酯类皮革涂饰剂是涂饰剂的重点研发方向。

[0003] 公开号为CN106752880A的中国专利公开了一种紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯油亮皮革涂饰剂，按重量百分比计由以下组分混合制成：多元醇10～30％，异氰酸酯10～40％，分子量150以下的小分子二元醇2～10％，亲水扩链剂2～5％，扩链改性剂2～5％，丙烯酸酯封端剂3～8％，催化剂0.01～0.1％，自由基阻聚剂0.01～0.5％，中和剂1～3％，水性增稠剂0.5～1％，手感剂3～5％，润湿剂0.5～1％，流平剂0.04～0.1％，光引发剂0.01～0.5％，去离子水余量。

[0004] 上述专利公开的聚氨酯类涂饰剂为光固化型，具有固化温度低、固化时间短、不污染环境等优点，结合紫外光固化技术和水性涂料两者的优点，但与溶剂型涂料相比，仍普遍存在耐水性不足的问题。

发明内容

[0005] 为了改善涂饰剂的耐水性，本申请提供一种水性皮革涂饰剂及其制备方法、真皮涂饰工艺。

[0006] 第一方面，本申请提供一种水性皮革涂饰剂，采用如下技术方案：

[0007] 一种水性皮革涂饰剂，由包括如下重量份的组分制成：

[0008] 多元醇 20-30份；

[0009] 蓖麻油 15-20份；

[0010] 2,2-二羟甲基丙酸 5-8份；

[0011] 异佛尔酮二异氰酸酯 15-30份；

[0012] 催化剂 0.1-1份；

[0013] 丁酮 30-50份；

[0014] 丙烯酸羟乙酯 3-5份；

[0015] 对苯二酚 0.1-0.2份；

[0016] 扩链剂 6-10份；

[0017] 中和剂 1-3份；

[0018] 光引发剂 0.3-0.6份；

[0019] 流平剂 0.2-0.5份；

[0020] 增稠剂 0.2-0.5份；

[0021] 水 150-200份。

[0022] 通过采用上述技术方案，蓖麻油的分子结构中具有多个羟基，能够替代一部分多元醇，且其含有的双键能够提供光固化位点。由于蓖麻油合成的聚氨酯可光固化的不饱和双键的含量增多，涂层固化后的交联密度增大，进而有利于改善涂层的耐水性、柔韧性，提高皮革涂饰后的综合性能。

[0023] 此外，蓖麻油作为生物资源，相比于石化资源具有价格低廉、可再生、环保无污染等优点，满足当下日益严峻的环保需要。

[0024] 可选的，所述多元醇的制备过程如下：

[0025] 步骤一：按重量份计，将30-50份植物油、6-10份山梨醇和0.05-0.1份氢氧化钠混合均匀，升温至160-170℃，反应3-5h，降温得到醇解物；

[0026] 步骤二：往醇解物中加入2-4份甲酸和0.6-0.9份磷酸混合，再加入15-20份30wt％双氧水，升温至50-70℃，反应4-6h后再加入10-15份二异丙醇胺，升温至130-150℃，反应3-5h，得到多元醇。

[0027] 通过采用上述技术方案，以植物油作为原料，以山梨醇作为原料，以氢氧化钠作为催化剂，进行醇解反应，再与甲酸、磷酸、双氧水发生环氧化反应，接着与二异丙醇胺发生羟基化反应，得到较高官能度的多元醇。

[0028] 一方面植物油制成的多元醇具有环保意义，另一方面合成得到聚氨酯分子极性基团含量增加，氢键数目增多，使得氢键作用和库仑力加强，有利于涂层的耐磨性。

[0029] 可选的，所述植物油为银杏油。

[0030] 通过采用上述技术方案，银杏油提取自银杏叶，包含黄酮苷类、萜内酯类烃类、醇类、醛类等多种物质，含有丰富的官能团，其制得的多元醇与异氰酸酯聚合形成的聚氨酯分子链中交联点增多，形成网状结构，提高涂层的致密度。

[0031] 可选的，所述扩链剂为含氟扩链剂。

[0032] 通过采用上述技术方案，聚氨酯大分子中引入电负性强的氟原子，表面能降低，有利于提高涂层的表面疏水性。

[0033] 可选的，所述增稠剂为羟基磷灰石。

[0034] 通过采用上述技术方案，羟基磷灰石一方面作为增稠剂，呈良好的触变性，可提高涂饰剂粘度，有利于涂料的施工，防止涂料流挂；另一方面其表面的活性羟基能够与氟原子键合，起到保护胶体，使得乳液分散均匀的作用，进而提高涂饰剂的综合性能。

[0035] 可选的，所述催化剂为二月桂酸二丁基锡。

[0036] 可选的，所述中和剂为三乙胺。

[0037] 第二方面，本申请提供一种水性皮革涂饰剂的制备方法，采用如下技术方案：

[0038] 一种水性皮革涂饰剂的制备方法，包括如下步骤：

[0039] 步骤一：按配方所需重量份，混合多元醇、蓖麻油和2,2-二羟甲基丙酸，通氮气保护，再加入丁酮，升温至70-75℃，继续加入异佛尔酮二异氰酸酯和催化剂，反应1.5-2h，得到预聚体；

[0040] 步骤二：将预聚体和扩链剂混合，温度65-70℃，反应1.5-2h后再加入丙烯酸羟乙

酯和对苯二酚，继续反应2-3h后降温至50-60℃，接着加入中和剂，混合10-15min，然后加入水，搅拌乳化1-2h，最后蒸出丁酮，得到水性聚氨酯；

[0041] 步骤三：将水性聚氨酯、光引发剂、流平剂和增稠剂混合均匀，得到水性皮革涂饰剂。

[0042] 第三方面，本申请提供一种真皮涂饰工艺，采用如下技术方案：

[0043] 一种真皮涂饰工艺，包括如下步骤：

[0044] 先将水性皮革涂饰剂喷涂在真皮表面，再真空干燥25min，最后采用紫外光照射60s，得到涂饰完成的真皮。

[0045] 可选的，涂饰剂喷涂前，将鳄梨油刷涂在真皮表面。

[0046] 通过采用上述技术方案，鳄梨油刷涂后在真皮表面形成油膜，一方面能够隔绝一部分紫外光，减少紫外光固化过程对真皮性能的影响，另一方面该油膜有利于聚氨酯涂饰剂的附着，提高涂层的附着力。

[0047] 综上所述，本申请具有以下有益效果：

[0048] 1、本申请采用蓖麻油和银杏油替代传统的多元醇作为原料生产聚氨酯，由于其官能团丰富，固化后的涂层交联密度增大，进而有利于使得皮革涂饰后的综合性能提高，且原料环保易得，满足当下的环保需求；

[0049] 2、本申请中采用含氟扩链剂，并采用羟基磷灰石作为增稠剂，两者之间具有协同作用，有利于提高皮革图时候的综合性能；

[0050] 3、涂饰剂喷涂前将鳄梨油刷涂在真皮表面，形成油膜，一方面能够隔绝一部分紫外光，减少紫外光固化过程对真皮性能的影响，另一方面该油膜有利于聚氨酯涂饰剂的附着，提高涂层的附着力。

具体实施方式

[0051] 以下结合实施例对本申请作进一步详细说明，予以特别说明的是：以下实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行，以下实施例中所用原料除特殊说明外均可来源于普通市售。

[0052] 本申请的实施例采用如下原料：

[0053] 银杏油提取自银杏叶，购买自湖北科易佳化工有限公司。

[0054] 蓖麻油购买自潍坊正华化工有限公司。

[0055] 含氟扩链剂为2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷(BAPF6P)，购买自张家港雅瑞化工有限公司。

[0056] 光引发剂型号为1173，购买自南京米兰化工有限公司。

[0057] 流平剂型号为BYK-306，购买自德国毕克。

[0058] 制备例1：

[0059] 多元醇的制备过程如下：

[0060] 步骤一：按重量计，将3kg大豆油、0.6kg山梨醇和5g氢氧化钠混合均匀，升温至160℃，反应5h，降温得到醇解物；

[0061] 步骤二：往醇解物中加入0.2kg甲酸和60g磷酸混合，再加入1.5kg30wt％双氧水，升温至50℃，反应6h后再加入1kg二异丙醇胺，升温至130℃，反应5h，得到多元醇。

[0062] 制备例2：

[0063] 多元醇的制备过程如下：

[0064] 步骤一：按重量计，将5kg大豆油、1kg山梨醇和10g氢氧化钠混合均匀，升温至170℃，反应3h，降温得到醇解物；

[0065] 步骤二：往醇解物中加入0.4kg甲酸和90g磷酸混合，再加入2kg30wt％双氧水，升温至70℃，反应4h后再加入1.5kg二异丙醇胺，升温至150℃，反应3h，得到多元醇。

[0066] 制备例3：

[0067] 多元醇的制备过程如下：

[0068] 步骤一：按重量计，将4kg大豆油、0.8kg山梨醇和8g氢氧化钠混合均匀，升温至165℃，反应4h，降温得到醇解物；

[0069] 步骤二：往醇解物中加入0.3kg甲酸和75g磷酸混合，再加入1.8kg30wt％双氧水，升温至60℃，反应5h后再加入1.2kg二异丙醇胺，升温至140℃，反应4h，得到多元醇。

[0070] 制备例4：

[0071] 与制备例3的区别仅在于，大豆油等质量替换为银杏油。

[0072] 实施例1：

[0073] 一种水性皮革涂饰剂，由包括如下质量的组分制成：

[0074] 制备例1制得的多元醇2kg；

[0075] 蓖麻油 1.5kg；

[0076] 2,2-二羟甲基丙酸 0.5kg；

[0077] 异佛尔酮二异氰酸酯 1.5kg；

[0078] 二月桂酸二丁基锡 0.01kg；

[0079] 丁酮 3kg；

[0080] 丙烯酸羟乙酯 0.3kg；

[0081] 对苯二酚 0.01kg；

[0082] 1,4-丁二醇 0.6kg；

[0083] 三乙胺 0.1kg；

[0084] 光引发剂 0.03kg；

[0085] 流平剂 0.02kg；

[0086] 聚丙烯酰胺 0.02kg；

[0087] 水 15kg。

[0088] 一种水性皮革涂饰剂的制备方法，包括如下步骤：

[0089] 步骤一：按配方所需质量，混合多元醇、蓖麻油和2,2-二羟甲基丙酸，通氮气保护，再加入丁酮，升温至70℃，继续加入异佛尔酮二异氰酸酯和二月桂酸二丁基锡，反应2h，得到预聚体；

[0090] 步骤二：将预聚体和扩链剂混合，温度65℃，反应2h后再加入丙烯酸羟乙酯和对苯二酚，继续反应3h后降温至50℃，接着加入三乙胺，混合10min，然后加入水，以1500r/min搅拌乳化1h，最后蒸出丁酮，得到水性聚氨酯；

[0091] 步骤三：将水性聚氨酯、光引发剂、流平剂和增稠剂混合均匀，得到水性皮革涂饰剂。

[0092] 实施例2：

[0093] 一种水性皮革涂饰剂，由包括如下质量的组分制成：

[0094] 制备例2制得的多元醇 3kg；

[0095] 蓖麻油 2kg；

[0096] 2,2-二羟甲基丙酸 0.8kg；

[0097] 异佛尔酮二异氰酸酯 3kg；

[0098] 二月桂酸二丁基锡 0.1kg；

[0099] 丁酮 5kg；

[0100] 丙烯酸羟乙酯 0.5kg；

[0101] 对苯二酚 0.02kg；

[0102] 1,4-丁二醇 1kg；

[0103] 三乙胺 0.3kg；

[0104] 光引发剂 0.06kg；

[0105] 流平剂 0.05kg；

[0106] 聚丙烯酰胺 0.05kg；

[0107] 水 20kg。

[0108] 一种水性皮革涂饰剂的制备方法，包括如下步骤：

[0109] 步骤一：按配方所需质量，混合多元醇、蓖麻油和2,2-二羟甲基丙酸，通氮气保护，再加入丁酮，升温至75℃，继续加入异佛尔酮二异氰酸酯和二月桂酸二丁基锡，反应1.5h，得到预聚体；

[0110] 步骤二：将预聚体和扩链剂混合，温度70℃，反应1.5h后再加入丙烯酸羟乙酯和对苯二酚，继续反应2h后降温至60℃，接着加入三乙胺，混合15min，然后加入水，以1500r/min搅拌乳化2h，最后蒸出丁酮，得到水性聚氨酯；

[0111] 步骤三：将水性聚氨酯、光引发剂、流平剂和增稠剂混合均匀，得到水性皮革涂饰剂。

[0112] 实施例3：

[0113] 一种水性皮革涂饰剂，由包括如下质量的组分制成：

[0114] 制备例3制得的多元醇 2.5kg；

[0115] 蓖麻油 1.8kg；

[0116] 2,2-二羟甲基丙酸 06kg；

[0117] 异佛尔酮二异氰酸酯 2kg；

[0118] 二月桂酸二丁基锡 0.05kg；

[0119] 丁酮 4kg；

[0120] 丙烯酸羟乙酯 0.4kg；

[0121] 对苯二酚 0.015kg；

[0122] 1,4-丁二醇 0.8kg；

[0123] 三乙胺 0.2kg；

[0124] 光引发剂 0.05kg；

[0125] 流平剂 0.03kg；

[0126] 聚丙烯酰胺 0.03kg；

[0127] 水 18kg。

[0128] 一种水性皮革涂饰剂的制备方法，包括如下步骤：

[0129] 步骤一：按配方所需质量，混合多元醇、蓖麻油和2,2-二羟甲基丙酸，通氮气保护，再加入丁酮，升温至72℃，继续加入异佛尔酮二异氰酸酯和二月桂酸二丁基锡，反应1.8h，得到预聚体；

[0130] 步骤二：将预聚体和扩链剂混合，温度68℃，反应1.8h后再加入丙烯酸羟乙酯和对苯二酚，继续反应2.5h后降温至55℃，接着加入三乙胺，混合12min，然后加入水，以1500r/min搅拌乳化1.5h，最后蒸出丁酮，得到水性聚氨酯；

[0131] 步骤三：将水性聚氨酯、光引发剂、流平剂和增稠剂混合均匀，得到水性皮革涂饰剂。

[0132] 实施例4：

[0133] 与实施例3的区别仅在于，多元醇采用制备例4所制得的。

[0134] 实施例5：

[0135] 与实施例4的区别仅在于，1,4-丁二醇等质量替换为含氟扩链剂。

[0136] 实施例6：

[0137] 与实施例4的区别仅在于，聚丙烯酰胺等质量替换为羟基磷灰石。

[0138] 实施例7：

[0139] 与实施例5的区别仅在于，聚丙烯酰胺等质量替换为羟基磷灰石。

[0140] 实施例8-14：

[0141] 依次采用实施例1-7的水性皮革涂饰剂对真皮进行涂饰，真皮涂饰工艺，包括如下步骤：

[0142] 先将实施例1-7的水性皮革涂饰剂喷涂在真皮表面，再于50℃下真空干燥25min，最后放入50W的UV固化装置中，紫外光照射60s，得到涂饰完成的真皮。

[0143] 经检测，涂层厚度约50μm。

[0144] 实施例15：

[0145] 与实施例14的区别仅在于，涂饰剂喷涂前，将鳄梨油刷涂在真皮表面，得到约10μm厚的油膜。

[0146] 对比例1：

[0147] 与实施例10的区别仅在于，多元醇等质量替换为PPG-1000。

[0148] 对比例2：

[0149] 与实施例10的区别仅在于，多元醇和蓖麻油均等质量替换为PPG-1000。

[0150] 环保检测：

[0151] 实施例7-15的皮革经检测，游离甲醛平均为38mg/kg，pH平均为3.8，稀释差平均为0.5，联苯胺、对氯苯胺、邻甲苯胺等芳香胺类物质均未检出。

[0152] 防水性能测试：

[0153] 参照GB/T 40936-2021《皮革物理和机械试验服装革防水性能的测定》中记载的方法，将实施例8-15和对比例1-2的皮革制成试样，进行防水测试，根据沾水现象评定沾水等级，沾水等级为1-5级，5级代表防水性能优异，所得结果见下表。

[0154] 耐磨性能测试：

[0155] 参照GB/T 39507-2020《皮革物理和机械试验耐磨性能的测定：马丁代尔球盘法》中记载的方法，将实施例8-15和对比例1-2的皮革制成试样，对真皮涂饰面进行耐磨性测试，每进行100次摩擦测试后观察试样表面变化，记录涂饰面磨损点的数量，直至出现4处及以上的磨损点，记录此时的摩擦次数，所得结果见下表。

[0156] 附着力测试：

[0157] 先将包装用不干胶带紧密粘合在皮革涂层上，再采用电熨斗低温烫压，提高粘合牢度，最后待冷却后，以180°角快速撕下胶带，观察涂层剥离情况，划分为1-5级，1级代表涂层附着力最为优异。

[0158] 耐折牢度测试：

[0159] 参照GB/T 39368-2020《皮革物理和机械试验耐折牢度的测定：鞋面弯曲法》中记载的方法，将实施例8-15和对比例1-2的皮革制成试样，对真皮进行耐折牢度测试，每折5000次观察试样破损情况，记录出现裂纹时的弯折次数，所得结果见下表。

[0160] 皮革涂层性能测试记录表

[0161]

	防水性/级	耐磨性/次	附着力/级	耐折牢度/次
实施例 8	4	1000	2	50000

[0162]

实施例 9	4	1000	2	50000
实施例 10	4	1000	2	55000
实施例 11	4	1200	2	75000
实施例 12	5	1200	2	75000
实施例 13	4	1200	2	75000
实施例 14	5	1300	2	75000
实施例 15	5	1300	1	80000
对比例 1	3	800	3	35000
对比例 2	2	600	3	20000

[0163] 本具体实施例仅仅是对本申请的解释，其并不是对本申请的限制，本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改，但只要在本申请的权利要求范围内都受到专利法的保护。