



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102093517 A

(43) 申请公布日 2011.06.15

(21) 申请号 201110000389.6 *C08G 18/61* (2006.01)

(22) 申请日 2011.01.04 *C08G 18/12* (2006.01)

(71) 申请人 合肥市科天化工有限公司 *C08G 18/69* (2006.01)

地址 230601 安徽省合肥市经济技术开发区 *D06M 15/21* (2006.01)

桃花工业园繁华大道西

(72) 发明人 戴家兵 李维虎

(74) 专利代理机构 合肥诚兴知识产权代理有限公司 34109

代理人 汤茂盛

(51) Int. Cl.

C08F 283/00 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

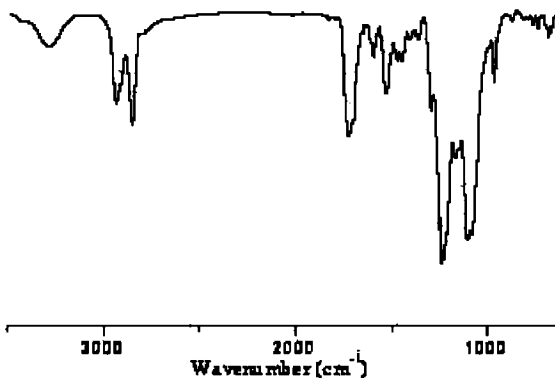
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂及其制备方法

(57) 摘要

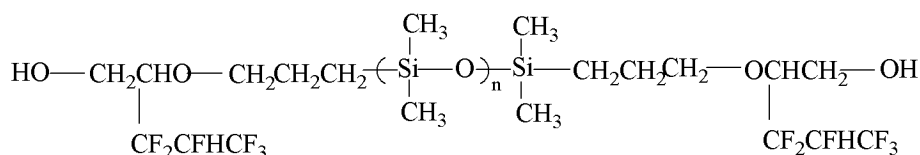
本发明公开了一种用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂及其制备方法,其特征是在聚氨酯分子主链上含有有机氟和有机硅元素,在聚氨酯分子侧链上含有可交联的双键基团,在聚氨酯侧链上含有亲水基团。其制备特征是以氟醚封端的硅氧烷二元醇为大分子多元醇将有机氟和有机硅化学键入聚氨酯链段中;以丙烯酸酯单体为稀释剂通过辐射聚合与含双键的聚氨酯发生交联,提高两种树脂的相容性;以多元胺为后扩链剂,同时提高乳液的固含量和聚氨酯的分子量。应用本发明方法制备的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂,安全环保,乳液性能稳定,聚合物材料具有优异的机械性能和耐水耐化学性能,可广泛应用于合成革面层。



1. 一种用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂,其特征在于:以总体反应物的质量为基准,在聚氨酯分子主链上含有有机氟和有机硅元素,含量为3~7%;在聚氨酯分子侧链上含有可交联的双键基团,含量为2~7.5%;在聚氨酯侧链上含有亲水基团,含量为1-3.5%;聚醚和/或聚酯和/或聚丁二烯链段,含量为20~42%,聚丙烯酸酯链段,含量为40~70%。

2. 一种用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:以水性聚氨酯-丙烯酸酯中非水性组分的质量为基准,将2.5~15%的氟醚封端的硅氧烷二元醇和10~50%的大分子多元醇在100~120℃脱水0.5~1.5小时,加入10~25%的多异氰酸酯,在80~100℃反应2~4小时;加入2~7%的亲水化合物和0~3%的小分子扩链剂,在60~90℃反应1~4小时,得到端基为NCO基团的聚氨酯预聚物,反应过程中视粘度大小加入20~65%的丙烯酸酯单体稀释;将聚氨酯预聚物转入高速剪切分散机,在800~4000转/分钟高速剪切和0~20℃条件下加入2~6%的三乙胺反应1~3分钟,再加入150~250%的水,1~5分钟后得到端基为NCO基团的聚氨酯乳液;在0~20℃、800~4000转/分钟高速搅拌条件下,缓慢加入0~5%多元胺进行后扩链,搅拌1~10分钟后,得到含有丙烯酸酯单体的水性聚氨酯乳液;将含有丙烯酸酯单体的水性聚氨酯乳液置于辐射瓶中,利用⁶⁰Co-γ射线,在辐射剂量为90~120Gy/min下照射4~6小时,最终得到无溶剂型水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂。

3. 根据权利要求2所述的用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述氟醚封端的硅氧烷二元醇,结构式如下:



其中n为3~20的整数。

4. 根据权利要求2所述的用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述大分子多元醇为聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚四氢呋喃醚多元醇、聚环氧乙烷多元醇、聚环氧丙烷多元醇或端羟基聚丁二烯。

5. 根据权利要求2所述的用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯或二环己基甲烷二异氰酸酯。

6. 根据权利要求2所述的用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述亲水化合物为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、二羟甲基戊酸或二羟甲基辛酸。

7. 根据权利要求2所述的用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述小分子扩链剂为乙二醇、一缩二乙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、甘油、山梨醇、三羟甲基丙烷和/或二羟甲基环己烷。

8. 根据权利要求2所述的用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的制备方法,

其特征在于:所述丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸六氟丁酯和丙烯酸六氟丁酯中的一种或两种以上。

9. 根据权利要求 2 所述的用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述多元胺为乙二胺、丙二胺、己二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺或异佛尔酮二胺。

10. 根据权利要求 1 所述的用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂,其特征在于:所述含有可交联的双键基团的化合物为季戊四醇二丙烯酸酯、二缩季戊四醇四丙烯酸酯或三羟甲基丙烷单丙烯酸酯。

用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于水性聚氨酯合成革技术领域,特别涉及一种用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 采用聚氨酯树脂生产合成革的面层和基层材料,使合成革具有光泽柔和自然、手感柔软、真皮感强的特点。中国实用新型专利 ZL200720110550.4 提出的真皮绒面聚氨酯革,在正面的真皮纤维层上涂有一层聚氨酯面层,使得产品达到高仿真皮的效果。由于水性树脂产业化是符合当今国际化工产品发展方向与发展潮流的,是替代进口、竞争国际市场的重要发展战略,因此,水性聚氨酯合成革已成为目前发展最快的合成革品种之一,市场潜力非常巨大。

[0003] 水性合成革用聚氨酯的特点优势在于:经济环保,安全无公害,且在综合性能上与传统的溶剂性合成革用聚氨酯大体一致,其中某些指标还更为优越。然而一般水性聚氨酯乳液的自增稠性差、固含量低、乳胶膜的耐水性差、光泽性较低,涂膜的综合性能较差,为了更好地提高水性聚氨酯树脂的综合性能,扩大应用范围,需对水性聚氨酯乳液进行适当的改性。中国专利申请号 200810037699.3 提出的有机硅-聚氨酯-丙烯酸酯三元复合离聚物乳液的合成方法,该方法使用有机硅改性 PUA 聚合物,综合三者的优异性能,可以应用于纺织品、汽车、家电等领域,但在聚氨酯预聚体合成过程中使用了有毒溶剂(包括丙酮、丁酮、甲苯等)和金属离子(钠离子、钾离子等),这些化合物不仅污染环境,而且部分残留在制品中,会影响产品的质量和性能。中国专利 ZL03146960.4 提出的有机硅改性丙烯酸聚氨酯杂合水分散体,是在聚氨酯侧链上引入活性双键基团,同时用功能性有机硅氧烷单体和丙烯酸酯单体改性,所获分散体具有良好的耐热性和耐溶剂性,但在化学引发剂引发下,有机硅氧烷单体和丙烯酸酯单体的转化率不高,水性聚氨酯树脂的耐水性差。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提出一种用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂及其制备方法,该树脂具有无 VOC、工艺简单、成本低、耐水耐溶剂性优良等特点。

[0005] 其技术方案是:一种用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂,其特征在于:以总体反应物的质量为基准,在聚氨酯分子主链上含有有机氟和有机硅元素,含量为 3~7%;在聚氨酯分子侧链上含有可交联的双键基团,含量为 2~7.5%;在聚氨酯侧链上含有亲水基团,含量为 1-3.5%;聚醚和/或聚酯和/或聚丁二烯链段,含量为 20~42%,聚丙烯酸酯链段,含量为 40~70%。

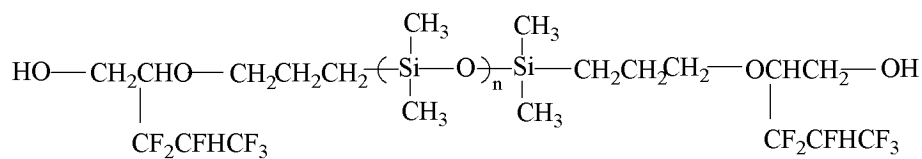
[0006] 所述可交联的双键是指丙烯酸酯基团中的双键。

[0007] 一种用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:以水性聚氨酯-丙烯酸酯中非水性组分的质量为基准,将 2.5~15%的氟醚封端的硅氧烷二

多元醇和 10 ~ 50% 的大分子多元醇在 100 ~ 120℃ 脱水 0.5 ~ 1.5 小时, 加入 10 ~ 25% 的多异氰酸酯, 在 80 ~ 100℃ 反应 2 ~ 4 小时; 加入 2 ~ 7% 的亲水化合物和 0 ~ 3% 的小分子扩链剂, 在 60 ~ 90℃ 反应 1 ~ 4 小时, 得到端基为 NCO 基团的聚氨酯预聚物, 反应过程中视粘度大小加入 20 ~ 65% 的丙烯酸酯单体稀释; 将聚氨酯预聚物转入高速剪切分散机, 在 800 ~ 4000 转 / 分钟高速剪切和 0 ~ 20℃ 条件下加入 2 ~ 6% 的三乙胺反应 1 ~ 3 分钟, 再加入去 150 ~ 250% 离子水, 1 ~ 5 分钟后得到端基为 NCO 基团的聚氨酯乳液; 在 0 ~ 20℃、800 ~ 4000 转 / 分钟高速搅拌条件下, 缓慢加入 0 ~ 5% 多元胺进行后扩链, 搅拌 1 ~ 10 分钟后, 得到含有丙烯酸酯单体的水性聚氨酯乳液; 将含有丙烯酸酯单体的水性聚氨酯乳液置于辐射瓶中, 利用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线, 在辐射剂量为 90 ~ 120Gy/min 下照射 4 ~ 6 小时, 最终得到无溶剂型水性聚氨酯 - 丙烯酸酯树脂。

[0008] 所述氟醚封端的硅氧烷二元醇, 结构式如下:

[0009]



[0010] 其中 n 为 3 ~ 20 的整数。

[0011] 所述大分子多元醇为聚己内酯多元醇 (PJ)、聚碳酸酯多元醇 (PCD)、聚四氢呋喃醚多元醇 (PTMG)、聚环氧乙烷多元醇 (PEG)、聚环氧丙烷多元醇 (PPG) 和 / 或端羟基聚丁二烯 (HTTP)。

[0012] 所述多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯 (TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、1,6-己二异氰酸酯 (HDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯 (XDI)、萘-1,5-二异氰酸酯 (NDI)、多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI)、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI)、甲基环己基二异氰酸酯 (HTDI) 和 / 或二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)。

[0013] 所述亲水化合物为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、二羟甲基戊酸和 / 或二羟甲基辛酸。

[0014] 所述小分子扩链剂为乙二醇、一缩二乙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、甘油、山梨醇、三羟甲基丙烷、二羟甲基环己烷、季戊四醇二丙烯酸酯 (PEDA)、二缩季戊四醇四丙烯酸酯 (DPETA) 和 / 或三羟甲基丙烷单丙烯酸酯 (TMPMA)。

[0015] 所述丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸-β-羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸-β-羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸六氟丁酯和 / 或丙烯酸六氟丁酯。

[0016] 所述多元胺为乙二胺、丙二胺、己二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺和 / 或异氟尔酮二胺。

[0017] 本发明的一种用于合成革面料的水性聚氨酯 - 丙烯酸酯树脂, 以水性聚氨酯 - 丙烯酸酯乳液中非水性组分的质量为基准, 以大分子多元醇的方式将有机氟和有机硅化学键入聚氨酯链段中, 有机氟和有机硅的引入使得聚氨酯材料具有优良的机械性能和耐水耐化学性能; 以丙烯酸酯单体为稀释剂最后通过辐射聚合, 不仅提高与聚氨酯树脂的相容性, 而

且减少了 VOC 的含量,降低成本;以多元胺为后扩链剂,同时提高乳液的固含量和聚氨酯的分子量。应用本发明方法制备的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂,安全环保,乳液性能稳定,聚合物材料具有优异的机械性能和耐水耐化学性能,可广泛应用于合成革面层。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明方法制备的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的红外吸收光谱图。

具体实施方式

[0019] 实施例 1

[0020] 将 26 克的氟醚封端的硅氧烷二元醇 ($M_n = 2000$) 和 64 克的聚环氧丙烷多元醇 ($M_n = 2000$) 在 120°C 脱水 1 小时,加入 23.5 克的甲基环己基二异氰酸酯,在 90°C 反应 4 小时;加入 6.8 克的二羟甲基丙酸和 1.7 克的季戊四醇二丙烯酸酯,在 80°C 反应 3 小时,反应过程中加入 30 克的丙烯酸甲酯和 30 克的丙烯酸稀释,得到端基为 NCO 基团的聚氨酯预聚物;将聚氨酯预聚物转入高速剪切分散机,在 800 转/分钟高速剪切和 20°C 条件下加入 5.2 克的三乙胺反应 2 分钟,再加入 340 克的水,5 分钟后得到端基为 NCO 基团的聚氨酯乳液;在低于 20°C 、4000 转/分钟高速搅拌条件下,缓慢加入 1.86 克的乙二胺进行后扩链,搅拌 5 分钟后,得到水性聚氨酯乳液;将含有丙烯酸酯单体的水性聚氨酯乳液置于辐射瓶中,利用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线,在辐射剂量为 $120\text{Gy}/\text{min}$ 下照射 4 小时,最终得到无溶剂型水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂。

[0021] 附图 1 给出了本实施例最终产物的傅里叶变换红外光谱图。由图可知,谱图中出现了聚氨酯特征吸收峰 ($\text{N-H}:3330\text{cm}^{-1}$; $\text{C}=\text{O}:1705\text{cm}^{-1}$ 和 $\text{C-N}:1540\text{cm}^{-1}$)、硅氧烷特征吸收峰 ($\text{Si-O-Si}:1110\text{cm}^{-1}$)、硅甲基的特征吸收峰 ($\text{Si-CH}_3:805\text{cm}^{-1}$)、碳氟键的吸收峰 ($\text{C-F}:1290\text{cm}^{-1}$ 和 690cm^{-1} ; $\text{C-H}(\text{CF}_2\text{H}):970\text{cm}^{-1}$) 以及聚丙烯酸酯的特征吸收峰 ($\text{C-O-C}:1150\text{cm}^{-1}$ 和 $\text{C-H}:1450\text{cm}^{-1}$),而异氰酸酯和碳碳双键的特征吸收峰未出现,说明氟醚封端的聚硅氧烷多元醇被接入聚氨酯中,丙烯酸酯单体通过辐照聚合也接入聚合物的链段中。

[0022] 由上述红外光谱图的分析结果证明,本发明成功制备了用于合成革面料的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂。

[0023] 实施例 2

[0024] 将 10 克的氟醚封端的硅氧烷二元醇 ($M_n = 2000$) 和 80 克的端羟基聚丁二烯 ($M_n = 2000$) 在 120°C 脱水 1 小时,加入 30 克的异佛尔酮二异氰酸酯,在 90°C 反应 4 小时;加入 6.8 克的二羟甲基丁酸和 3.4 克的二缩季戊四醇四丙烯酸酯,在 80°C 反应 3 小时,反应过程中加入 30 克的甲基丙烯酸甲酯和 25 克的丙烯酸缩水甘油酯和 5 克的甲基丙烯酸稀释,得到端基为 NCO 基团的聚氨酯预聚物;将聚氨酯预聚物转入高速剪切分散机,在 800 转/分钟高速剪切和 20°C 条件下加入 5.2 克的三乙胺反应 2 分钟,再加入 340 克的水,5 分钟后得到端基为 NCO 基团的聚氨酯乳液;在低于 20°C 、4000 转/分钟高速搅拌条件下,缓慢加入 1.86 克的丙二胺进行后扩链,搅拌 5 分钟后,得到水性聚氨酯乳液;将含有丙烯酸酯单体的水性聚氨酯乳液置于辐射瓶中,利用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线,在辐射剂量为 $106\text{Gy}/\text{min}$ 下照射 4 小时,最终得到无溶剂型水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂。

[0025] 所得最终产物的红外谱图同附图 1。

[0026] 实施例 3

[0027] 将 26 克的氟醚封端的硅氧烷二元醇 ($M_n = 2000$) 和 64 克的聚环氧乙烷多元醇 ($M_n = 2000$) 在 120°C 脱水 1 小时, 加入 23.5 克的甲苯二异氰酸酯, 在 90°C 反应 4 小时; 加入 6.8 克的二羟甲基戊酸和 1.7 克的二羟甲基环己烷, 在 80°C 反应 3 小时, 反应过程中加入 30 克的丙烯酸甲酯和 20 克的甲基丙烯酸丁酯和 10 克的丙烯酸十二氟庚酯稀释, 得到端基为 NCO 基团的聚氨酯预聚物; 将聚氨酯预聚物转入高速剪切分散机, 在 800 转 / 分钟高速剪切和 20°C 条件下加入 5.2 克的三乙胺反应 2 分钟, 再加入 340 克的水, 5 分钟后得到端基为 NCO 基团的聚氨酯乳液; 在低于 20°C 、4000 转 / 分钟高速搅拌条件下, 缓慢加入 1.2 克的异氰酸二胺进行后扩链, 搅拌 5 分钟后, 得到水性聚氨酯乳液; 将含有丙烯酸酯单体的水性聚氨酯乳液置于辐射瓶中, 利用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线, 在辐射剂量为 $90\text{Gy}/\text{min}$ 下照射 6 小时, 最终得到无溶剂型水性聚氨酯 - 丙烯酸酯树脂。

[0028] 所得最终产物的红外谱图同附图 1。

[0029] 实施例 4

[0030] 将 26 克的氟醚封端的硅氧烷二元醇 ($M_n = 2000$) 和 64 克的聚己内酯多元醇 ($M_n = 2000$) 在 120°C 脱水 1 小时, 加入 23.5 克的萘 -1,5- 二异氰酸酯, 在 90°C 反应 4 小时; 加入 6.8 克的二羟甲基辛酸和 1.7 克的 1,4- 丁二醇, 在 80°C 反应 3 小时, 反应过程中加入 10 克的丙烯酸甲酯、20 克的甲基丙烯腈和 30 克的丙烯酸丁酯稀释, 得到端基为 NCO 基团的聚氨酯预聚物; 将聚氨酯预聚物转入高速剪切分散机, 在 800 转 / 分钟高速剪切和 20°C 条件下加入 5.2 克的三乙胺反应 2 分钟, 再加入 340 克的水, 5 分钟后得到端基为 NCO 基团的聚氨酯乳液; 在低于 20°C 、4000 转 / 分钟高速搅拌条件下, 缓慢加入 0.6 克的三乙烯四胺进行后扩链, 搅拌 5 分钟后, 得到水性聚氨酯乳液; 将含有丙烯酸酯单体的水性聚氨酯乳液置于辐射瓶中, 利用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线, 在辐射剂量为 $95\text{Gy}/\text{min}$ 下照射 6 小时, 最终得到无溶剂型水性聚氨酯 - 丙烯酸酯树脂。

[0031] 所得最终产物的红外谱图同附图 1。

[0032] 性能实施例

[0033] 水性聚氨酯 - 丙烯酸酯由于分子链段中含有亲水基团, 需要提高其耐水性能。将实施例 1 中的氟醚封端的硅氧烷二元醇换为 PTMG, 记样品为 PUA0, 和 4 个实施例所得水性聚氨酯 - 丙烯酸酯树脂的表面性能相比较, 结果如表 1 所示:

[0034] 表 1

[0035]

	PUA0	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
水接触角 (°)	54	93	96	94	97
吸水率 (%)	20	3.5	3.7	3.7	2.2
耐醇性	大部分溶解	变软	无变化	基本无变化	无变化
耐酸性	破皮, 发白	正常	正常	正常	正常
耐碱性	发白, 成碎片	正常	正常	正常	正常

[0036] 由表 1 数据可见, 采用本发明方法制得的无溶剂型水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂的耐水性和耐醇性均明显优于一般不含氟硅的水性聚氨酯-丙烯酸酯树脂。

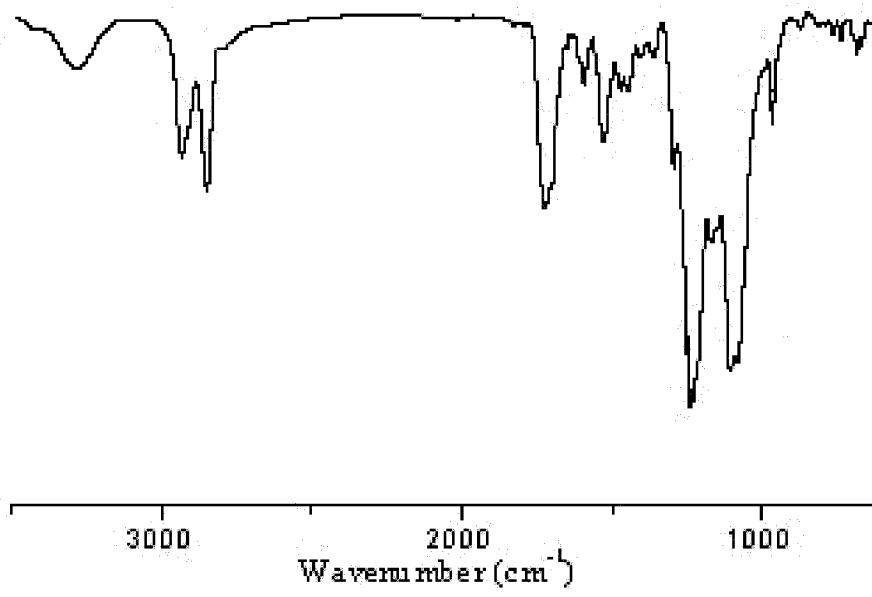


图 1