



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106087451 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(21)申请号 201610721480.X

C08G 18/32(2006.01)

(22)申请日 2016.08.25

(71)申请人 周荣

地址 213164 江苏省常州市天宁区丽华三
村54栋乙单元502室

(72)发明人 周荣 薛荣飞 孟中立

(51)Int.Cl.

D06N 3/00(2006.01)

D06N 3/14(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C08L 1/02(2006.01)

C08K 5/42(2006.01)

C08G 18/75(2006.01)

C08G 18/61(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

C08G 18/34(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种透气聚氨酯合成革的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种透气聚氨酯合成革的制备方法,属于合成革制备技术领域。本发明以八甲基环四硅氧烷、 γ -氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷为原料,经开环、聚合得到氨基改性硅油,再与聚四氢呋喃醚二醇反应得到聚醚改性氨基硅油,接着与异佛尔酮二异氰酸酯反应得到预聚体,然后与2,2-二羟甲基丙酸等反应后进行中和等操作得到聚醚型氨基硅油改性聚氨酯,将葡糖醋杆菌与聚醚型氨基硅油改性聚氨酯发酵得到细菌纤维素,然后再与部分聚醚型氨基硅油改性聚氨酯混合后,加入助剂然后搅拌涂布后进行凝固、水洗、干燥等操作,得到透气聚氨酯合成革本发明制备的透气聚氨酯合成革透气性好,透气性达到 $720\text{mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以上,穿着舒适,轻便;且其透水性能优越,透水性达到 $952\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上。

1. 一种透气聚氨酯合成革的制备方法,其特征在于具体制备步骤为:

(1)称取100~200g八甲基环四硅氧烷加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,并置于油浴锅中,升温至110~120℃,再加入0.1~0.3g四甲基氢氧化铵,搅拌反应30~40min,再加入8~12g γ -氨基乙基氨丙基三甲氧基硅烷,搅拌反应4~5h,再依次加入100~200g聚四氢呋喃醚二醇、20~30g异丙醇,降温至90~100℃,搅拌反应5~6h,反应结束,将产物进行减压蒸馏至原体积的1/5,得到聚醚改性氨基硅油混合物;

(2)将上述聚醚改性氨基硅油混合物加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,再置于水浴锅中,升温至60~70℃,加入10~20g异佛尔酮二异氰酸酯,搅拌反应1~2h,得到预聚体,再依次加入10~15g 2,2-二羟甲基丙酸、3~5g 1,4-丁二醇,搅拌反应2~3h,反应结束,降温至5~10℃,再加入质量分数为10%氢氧化钠丙酮溶液调节pH为7,然后再加入100~200mL丙酮,搅拌3~5min后过滤,得到胶体,即聚醚型氨基硅油改性聚氨酯,备用;

(3)依次称取8~12g葡萄糖、10~15g酵母粉、3~5g碳酸钙、15~20g琼脂和800~1000mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在100~110℃下灭菌10~20min,得到培养基,按接种量8~10%将葡糖醋杆菌接种到培养基上,然后置于摇床中,在20~30℃、150~160r/min下培养12~24h,然后进行离心分离,在1000~1200r/min下离心20~30min,弃去沉淀得到葡糖醋杆菌菌液;

(4)依次称取20~30g葡萄糖、5~8g酵母膏、5~8g蛋白胨、1~3g柠檬酸、2~4g磷酸氢二钾、40~50g步骤(2)备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯和800~1000mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在100~110℃下灭菌10~20min,得到发酵培养基,然后移入发酵罐中,取100~200mL上述葡糖醋杆菌菌液加入到发酵罐中,在25~35℃下发酵4~5天,发酵结束,升温至110~120℃灭菌10~20min,将发酵产物表面的细菌纤维素膜取出,用去离子水洗至中性,得到细菌纤维素;

(5)称取50~60g步骤(2)备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯加入到搅拌机中,再加入上述细菌纤维素和300~400mL去离子水,在8000~10000r/min下高速搅拌30~40min,再加入0.3~0.5g十二烷基苯磺酸钠,搅拌20~30min,得到浆料,将浆料均匀涂布于单面起绒布后置于凝固槽中凝固8~12min,控制凝固温度为20~30℃,然后置于水洗槽中进行水洗,再置于烘箱中,在95~105℃干燥2~3h,然后自然冷却至室温,即可得到透气聚氨酯合成革。

一种透气聚氨酯合成革的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种透气聚氨酯合成革的制备方法,属于合成革制备技术领域。

背景技术

[0002] 合成革是一种以各种布基作为基材,在基材上涂敷树脂使其具有各种花纹、图案、功能及手感。目前,合成革在服装、运动鞋、沙发及箱包等领域的应用越来越广泛,在很大程度上弥补了动物皮的稀缺给相关制备业带来的限制。从工业意义上讲,既适用于现代化规模生产,同时又能保护生态,减少环境污染,充分利用了非自然资源。

[0003] 聚氨酯分子中含有软硬两种链段成分,能够形成特殊的微相分离结构,使聚氨酯树脂具有优异的抗磨损性、耐曲折性、抗老化性和粘结牢度,同时成膜柔韧而富有刚度。具有良好的力学性能等众多优点。聚氨酯合成革是以聚氨酯树脂为原料,通过特殊的加工工艺所制备的人工皮革产品,能够获得与天然皮革极为相似的外观效果,手感柔软,真皮质感强。聚氨酯也赋予了合成革突出的耐寒性、优异的耐磨、耐刮擦性和耐老化性等,并且相对于天然皮革聚氨酯合成革更易于加工控制、成本低廉,综合性能比聚氯乙烯人造革更为优异,是目前天然皮革最为理想的替代产品。因此,以聚氨酯树脂为原料制造的聚氨酯合成革作为人工皮革发展的阶段性产物,已大量替代天然皮革而被广泛应用于服装、制鞋、箱包、家具等行业。

[0004] 聚氨酯合成革(PU合成革)但在防水透气性能上尚有一定的差距。这是因为高物理性能的聚氨酯合成革的表面具有一层致密的聚氨酯皮膜,使得透气性明显比天然皮革差,会令人产生闷热、冷湿等不适感。虽然通过打孔等方法可以适量提高透气性,但会破坏聚氨酯的键结构,导致使用性能下降。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题:针对目前的聚氨酯合成革透气性差,会令人产生闷热、冷湿等不适感,而对其打孔提高透气性,则会降低其使用性能的问题,本发明以八甲基环四硅氧烷、 γ -氨基乙基氨丙基三甲氧基硅烷为原料,以四甲基氢氧化铵为催化剂,经开环、聚合得到氨基改性硅油,再与聚四氢呋喃醚二醇反应得到聚醚改性氨基硅油,接着与异佛尔酮二异氰酸酯反应得到预聚体,然后与2,2-二羟甲基丙酸等反应后进行中和等操作得到聚醚型氨基硅油改性聚氨酯,将葡糖醋杆菌与聚醚型氨基硅油改性聚氨酯发酵得到细菌纤维素,然后再与部分聚醚型氨基硅油改性聚氨酯混合后,加入助剂然后搅拌涂布后进行凝固、水洗、干燥等操作,得到透气聚氨酯合成革,本发明制备的透气聚氨酯合成革透气性好,具有良好的吸湿性、亲肤性,穿着轻便、舒适,成本低廉。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

(1)称取100~200g八甲基环四硅氧烷加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,并置于油浴锅中,升温至110~120℃,再加入0.1~0.3g四甲基氢氧化铵,搅拌反应30~40min,再加入8~12g γ -氨基乙基氨丙基三甲氧基硅烷,搅拌反应4~5h,再依次加入100~

200g聚四氢呋喃醚二醇、20~30g异丙醇,降温至90~100℃,搅拌反应5~6h,反应结束,将产物进行减压蒸馏至原体积的1/5,得到聚醚改性氨基硅油混合物;

(2)将上述聚醚改性氨基硅油混合物加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,再并置于水浴锅中,升温至60~70℃,加入10~20g异佛尔酮二异氰酸酯,搅拌反应1~2h,得到预聚体,再依次加入10~15g2,2-二羟甲基丙酸、3~5g1,4-丁二醇,搅拌反应2~3h,反应结束,降温至5~10℃,再加入质量分数为10%氢氧化钠丙酮溶液调节pH为7,然后再加入100~200mL丙酮,搅拌3~5min后过滤,得到胶体,即聚醚型氨基硅油改性聚氨酯,备用;

(3)依次称取8~12g葡萄糖、10~15g酵母粉、3~5g碳酸钙、15~20g琼脂和800~1000mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在100~110℃下灭菌10~20min,得到培养基,按接种量的8~10%,将葡糖醋杆菌接种到培养基上,然后置于摇床中,在20~30℃、150~160r/min下培养12~24h,然后进行离心分离,在1000~1200r/min下离心20~30min,弃去沉淀得到葡糖醋杆菌菌液;

(4)依次称取20~30g葡萄糖、5~8g酵母膏、5~8g蛋白胨、1~3g柠檬酸、2~4g磷酸氢二钾、40~50g步骤(2)备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯和800~1000mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在100~110℃下灭菌10~20min,得到发酵培养基,然后移入发酵罐中,取100~200mL上述葡糖醋杆菌菌液加入到发酵罐中,在25~35℃下发酵4~5天,发酵结束,升温至110~120℃灭菌10~20min,将发酵产物表面的细菌纤维素膜取出,用去离子水洗至中性,得到细菌纤维素;

(5)称取50~60g步骤(2)备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯加入到搅拌机中,再加入上述细菌纤维素和300~400mL去离子水,在8000~10000r/min下高速搅拌30~40min,再加入0.3~0.5g十二烷基苯磺酸钠,搅拌20~30min,得到浆料,将浆料均匀涂布于单面起绒布后置于凝固槽中凝固8~12min,控制凝固温度为20~30℃,然后置于水洗槽中进行水洗,再置于烘箱中,在95~105℃干燥2~3h,然后自然冷却至室温,即可得到透气聚氨酯合成革。

[0007] 本发明制备的透气聚氨酯合成革剥离强度达到40.5N以上,透水性达到 $952\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上,透气性达到 $720\text{mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以上,耐热性达到195.2℃以上。

[0008] 本发明与其他方法相比,有益技术效果是:

(1)本发明制备的透气聚氨酯合成革透气性好,透气性达到 $720\text{mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以上,穿着舒适,轻便;

(2)本发明制备的透气聚氨酯合成革透水性能优越,透水性达到 $952\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上;

(3)本发明制备的透气聚氨酯合成革成本低廉,制备工艺简单,有助于工业化生产。

具体实施方式

[0009] 首先称取100~200g八甲基环四硅氧烷加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,并置于油浴锅中,升温至110~120℃,再加入0.1~0.3g四甲基氢氧化铵,搅拌反应30~40min,再加入8~12g γ -氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷,搅拌反应4~5h,再依次加入100~200g聚四氢呋喃醚二醇、20~30g异丙醇,降温至90~100℃,搅拌反应5~6h,反应结束,将产物进行减压蒸馏至原体积的1/5,得到聚醚改性氨基硅油混合物;将上述聚醚改性氨基硅油混合物加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,再并置于水浴锅中,升温至60~70℃,加入10~20g异佛尔酮二异氰酸酯,搅拌反应1~2h,得到预聚体,再依次加入10~15g2,

2-二羟甲基丙酸、3~5g 1,4-丁二醇,搅拌反应2~3h,反应结束,降温至5~10℃,再加入质量分数为10%氢氧化钠丙酮溶液调节pH为7,然后再加入100~200mL丙酮,搅拌3~5min后过滤,得到胶体,即聚醚型氨基硅油改性聚氨酯,备用;再依次称取8~12g葡萄糖、10~15g酵母粉、3~5g碳酸钙、15~20g琼脂和800~1000mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在100~110℃下灭菌10~20min,得到培养基,按接种量的8~10%,将葡糖醋杆菌接种到培养基上,然后置于摇床中,在20~30℃、150~160r/min下培养12~24h,然后进行离心分离,在1000~1200r/min下离心20~30min,弃去沉淀得到葡糖醋杆菌菌液;接着依次称取20~30g葡萄糖、5~8g酵母膏、5~8g蛋白胨、1~3g柠檬酸、2~4g磷酸氢二钾、40~50g备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯和800~1000mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在100~110℃下灭菌10~20min,得到发酵培养基,然后移入发酵罐中,取100~200mL上述葡糖醋杆菌菌液加入到发酵罐中,在25~35℃下发酵4~5天,发酵结束,升温至110~120℃灭菌10~20min,将发酵产物表面的细菌纤维素膜取出,用去离子水洗至中性,得到细菌纤维素;最后称取50~60g备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯加入到搅拌机中,再加入上述细菌纤维素和300~400mL去离子水,在8000~10000r/min下高速搅拌30~40min,再加入0.3~0.5g十二烷基苯磺酸钠,搅拌20~30min,得到浆料,将浆料均匀涂布于单面起绒布后置于凝固槽中凝固8~12min,控制凝固温度为20~30℃,然后置于水洗槽中进行水洗,再置于烘箱中,在95~105℃干燥2~3h,然后自然冷却至室温,即可得到透气聚氨酯合成革。

[0010] 实例1

首先称取200g八甲基环四硅氧烷加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,并置于油浴锅中,升温至120℃,再加入0.3g四甲基氢氧化铵,搅拌反应40min,再加入12g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷,搅拌反应5h,再依次加入200g聚四氢呋喃醚二醇、30g异丙醇,降温至100℃,搅拌反应6h,反应结束,将产物进行减压蒸馏至原体积的1/5,得到聚醚改性氨基硅油混合物;将上述聚醚改性氨基硅油混合物加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,再并置于水浴锅中,升温至70℃,加入20g异佛尔酮二异氰酸酯,搅拌反应2h,得到预聚体,再依次加入15g 2,2-二羟甲基丙酸、5g 1,4-丁二醇,搅拌反应3h,反应结束,降温至10℃,再加入质量分数为10%氢氧化钠丙酮溶液调节pH为7,然后再加入200mL丙酮,搅拌5min后过滤,得到胶体,即聚醚型氨基硅油改性聚氨酯,备用;再依次称取12g葡萄糖、15g酵母粉、5g碳酸钙、20g琼脂和1000mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在110℃下灭菌20min,得到培养基,按接种量的10%,将葡糖醋杆菌接种到培养基上,然后置于摇床中,在30℃、160r/min下培养24h,然后进行离心分离,在1200r/min下离心30min,弃去沉淀得到葡糖醋杆菌菌液;接着依次称取30g葡萄糖、8g酵母膏、8g蛋白胨、3g柠檬酸、4g磷酸氢二钾、50g备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯和1000mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在110℃下灭菌20min,得到发酵培养基,然后移入发酵罐中,取200mL上述葡糖醋杆菌菌液加入到发酵罐中,在35℃下发酵5天,发酵结束,升温至120℃灭菌20min,将发酵产物表面的细菌纤维素膜取出,用去离子水洗至中性,得到细菌纤维素;最后称取60g备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯加入到搅拌机中,再加入上述细菌纤维素和400mL去离子水,在10000r/min下高速搅拌40min,再加入0.5g十二烷基苯磺酸钠,搅拌30min,得到浆料,将浆料均匀涂布于单面起绒布后置于凝固槽中凝固12min,控制凝固温度为30℃,然后置于水洗槽中进行水洗,再置于烘箱中,在105℃干燥3h,然后自然冷却至室温,即可得到透气聚氨酯合成革。

[0011] 经检测,本发明制备的透气聚氨酯合成革剥离强度达到40.6N,透水性达到954g/m²·24h,透气性达到725mL/cm²·h,耐热性达到196.2℃。

[0012] 实例2

首先称取100g八甲基环四硅氧烷加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,并置于油浴锅中,升温至110℃,再加入0.1g四甲基氢氧化铵,搅拌反应30min,再加入8g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷,搅拌反应4h,再依次加入100g聚四氢呋喃醚二醇、20g异丙醇,降温至90℃,搅拌反应5h,反应结束,将产物进行减压蒸馏至原体积的1/5,得到聚醚改性氨基硅油混合物;将上述聚醚改性氨基硅油混合物加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,再并置于水浴锅中,升温至60℃,加入10g异佛尔酮二异氰酸酯,搅拌反应1h,得到预聚体,再依次加入10g 2,2-二羟甲基丙酸、3g 1,4-丁二醇,搅拌反应2h,反应结束,降温至5℃,再加入质量分数为10%氢氧化钠丙酮溶液调节pH为7,然后再加入100mL丙酮,搅拌3min后过滤,得到胶体,即聚醚型氨基硅油改性聚氨酯,备用;再依次称取8g葡萄糖、10g酵母粉、3g碳酸钙、15g琼脂和800mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在100℃下灭菌10min,得到培养基,按接种量的8%,将葡糖醋杆菌接种到培养基上,然后置于摇床中,在20℃、150r/min下培养12h,然后进行离心分离,在1000r/min下离心20min,弃去沉淀得到葡糖醋杆菌菌液;接着依次称取20g葡萄糖、5g酵母膏、5g蛋白胨、1g柠檬酸、2g磷酸氢二钾、40g备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯和800mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在100℃下灭菌10min,得到发酵培养基,然后移入发酵罐中,取100mL上述葡糖醋杆菌菌液加入到发酵罐中,在25℃下发酵4天,发酵结束,升温至110℃灭菌10min,将发酵产物表面的细菌纤维素膜取出,用去离子水洗至中性,得到细菌纤维素;最后称取50g备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯加入到搅拌机中,再加入上述细菌纤维素和300mL去离子水,在8000r/min下高速搅拌30min,再加入0.3g十二烷基苯磺酸钠,搅拌20min,得到浆料,将浆料均匀涂布于单面起绒布后置于凝固槽中凝固8min,控制凝固温度为20℃,然后置于水洗槽中进行水洗,再置于烘箱中,在95℃干燥2h,然后自然冷却至室温,即可得到透气聚氨酯合成革。

[0013] 经检测,本发明制备的透气聚氨酯合成革剥离强度达到41.5N,透水性达到960g/m²·24h,透气性达到724mL/cm²·h,耐热性达到197.2℃。

[0014] 实例3

首先称取150g八甲基环四硅氧烷加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,并置于油浴锅中,升温至115℃,再加入0.2g四甲基氢氧化铵,搅拌反应35min,再加入10g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷,搅拌反应4h,再依次加入150g聚四氢呋喃醚二醇、25g异丙醇,降温至95℃,搅拌反应5h,反应结束,将产物进行减压蒸馏至原体积的1/5,得到聚醚改性氨基硅油混合物;将上述聚醚改性氨基硅油混合物加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,再并置于水浴锅中,升温至65℃,加入15g异佛尔酮二异氰酸酯,搅拌反应2h,得到预聚体,再依次加入12g 2,2-二羟甲基丙酸、4g 1,4-丁二醇,搅拌反应2h,反应结束,降温至7℃,再加入质量分数为10%氢氧化钠丙酮溶液调节pH为7,然后再加入150mL丙酮,搅拌4min后过滤,得到胶体,即聚醚型氨基硅油改性聚氨酯,备用;再依次称取10g葡萄糖、12g酵母粉、4g碳酸钙、17g琼脂和900mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在105℃下灭菌15min,得到培养基,按接种量的9%,将葡糖醋杆菌接种到培养基上,然后置于摇床中,在25℃、155r/min下培养20h,然后进行离心分离,在1100r/min下离心25min,得到葡糖醋杆菌菌液;接着依次称取

25g葡萄糖、7g酵母膏、6g蛋白胨、2g柠檬酸、3g磷酸氢二钾、45g备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯和900mL去离子水,搅拌均匀后,移入灭菌罐中,在105℃下灭菌15min,得到发酵培养基,然后移入发酵罐中,取150mL上述葡萄糖醋杆菌菌液加入到发酵罐中,在30℃下发酵5天,发酵结束,升温至115℃灭菌15min,将发酵产物表面的细菌纤维素膜取出,用去离子水洗至中性,得到细菌纤维素;最后称取55g备用的聚醚型氨基硅油改性聚氨酯加入到搅拌机中,再加入上述细菌纤维素和350mL去离子水,在9000r/min下高速搅拌35min,再加入0.4g十二烷基苯磺酸钠,搅拌25min,得到浆料,将浆料均匀涂布于单面起绒布后置于凝固槽中凝固10min,控制凝固温度为25℃,然后置于水洗槽中进行水洗,再置于烘箱中,在100℃干燥3h,然后自然冷却至室温,即可得到透气聚氨酯合成革。

[0015] 经检测,本发明制备的透气聚氨酯合成革剥离强度达到40.8N,透水性达到962g/m²·24h,透气性达到725mL/cm²·h,耐热性达到195.6℃。