



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102304316 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 04

(21) 申请号 201110205895. 9

C08F 220/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 22

C08F 2/24 (2006. 01)

(71) 申请人 陕西科技大学

C08F 220/14 (2006. 01)

地址 710021 陕西省西安市未央大学城

C08F 212/08 (2006. 01)

(72) 发明人 马建中 刘俊莉 鲍艳 吕斌

刘易弘 鲁娟

(74) 专利代理机构 西安新思维专利商标事务所

有限公司 61114

代理人 李罡

(51) Int. Cl.

C09D 133/04 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

C14C 11/00 (2006. 01)

C09D 133/08 (2006. 01)

C09D 133/10 (2006. 01)

C09D 125/14 (2006. 01)

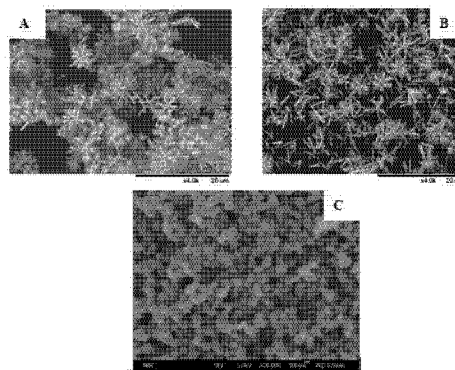
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种适用于服装革、鞋面革、修面革底涂的聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂及其制备方法。本发明原料组成范围为：丙烯酸酯类单体, 22wt% ~ 28wt% ; 乳化剂, 2wt% ~ 5wt% ; 引发剂, 0. 4wt% ~ 0. 8wt% ; 纳米 ZnO, 0. 2wt% ~ 1. 5wt% ; 水溶性高分子物质 0. 6wt% ~ 5wt% ; 其余为去离子水。制备方法为：首先采用水溶性高分子聚合物对纳米 ZnO 进行表面改性, 使其均匀地分散在水溶液中, 然后原位引发丙烯酸类单体聚合, 制备聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂。本发明产品与纯聚丙烯酸酯乳液相比, 耐水性、断裂伸长率、涂饰后革样的透气性、透水汽性均有大幅提高。



A-花状 B-棒状 C-球形

1. 一种聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂, 其特征在于:
其原料及原料的组成范围为:

丙烯酸酯类单体 22wt% ~ 28wt% ;

乳化剂 2 wt% ~ 5wt% ;

引发剂 0.4 wt% ~ 0.8wt% ;

纳米 ZnO 0.2 wt% ~ 1.5wt% ;

水溶性高分子物质 0.6 wt% ~ 5wt% ;

其余为去离子水。

2. 如权利要求 1 所述的聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂制备方法, 其特征在于: 按上述配比称取原料, 并将水溶性高分子物质与引发剂分别和去离子水配成水溶液; 调节上述含水溶性高分子物质的水溶液 pH 为 5-6, 将纳米 ZnO 粉体加入其中, 磁力搅拌 10min, 超声 10min, 加入乳化剂搅拌均匀; 然后将上述溶液移入三口烧瓶中, 水浴加热至 58~63°C, 搅拌 20min, 加入所称取丙烯酸酯类混合单体总量的 1/5~1/3, 升温到 70~75°C 反应 30min, 分别滴加剩余丙烯酸酯类混合单体以及引发剂水溶液, 滴加完毕后, 升温至 80 ~ 85°C 保温反应 2h, 室温下调节乳液 pH 至 6, 即得纳米复合涂饰剂。

3. 根据权利要求 2 所述的聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂的制备方法, 其特征在于: 所述的丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯中的两种或两种以上。

4. 根据权利要求 3 所述的聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂的制备方法, 其特征在于: 所述的乳化剂为 1- 烯丙氧基 -3- (4- 壬基苯酚) -2- 丙醇聚氧乙烯醚硫酸铵, 十二烷基硫酸钠, 十二烷基苯磺酸钠, 烷基酚醚磺基琥珀酸酯钠盐以及聚乙二醇 -400 中的一种或两种。

5. 根据权利要求 4 所述的聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂的制备方法, 其特征在于: 所述纳米 ZnO 为花状、棒状、球形 3 种。

6. 根据权利要求 5 所述的聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂的制备方法, 其特征在于: 所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾或过硫酸钠中的任一种。

7. 根据权利要求 6 所述的聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂的制备方法, 其特征在于: 所述的水溶性高分子物质为聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚(丙烯酸 - 丙烯酰胺)、聚(甲基丙烯酸 - 丙烯酰胺) 中的一种或两种。

聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于皮革涂饰剂技术领域,具体涉及一种适用于服装革、鞋面革、修面革底涂的聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂及其制备方法。

技术背景

[0002] 随着皮革工业的快速发展,我国已成为全球制革生产大国以及皮革贸易最活跃、最有发展潜力的市场之一。皮革涂饰作为革制品生产中的重要工序,不仅可以增加革面的美观性,提高皮革的耐用性,还可以修正皮革表面缺陷,扩大皮革使用范围和使用价值。皮革涂饰剂作为皮革的顶层涂饰材料,对皮革制品的外在观感、卫生性能及物理机械性能均有至关重要的影响。

[0003] 聚丙烯酸酯是目前广泛应用的一类皮革涂饰剂,具有成膜柔韧富有弹性,涂层耐光、耐老化、耐湿擦性能优异等优点。但是,线型结构的聚丙烯酸酯涂饰剂属于热塑性材料,对温度较为敏感,随着温度升高,涂层就逐渐变软而发粘,当温度降到一定程度,涂层就变得易脆裂,即所谓的“热粘冷脆”;此外,由于聚丙烯酸酯均匀涂覆在皮革表面形成一层致密的薄膜,严重阻碍了革制品的卫生性能(透气性和透湿性),大大地限制了其在一些特殊领域如:高温酷热、严寒阴雨等场合的应用。因此,研究开发具有综合性能优异的聚丙烯酸酯类皮革涂饰剂迫在眉睫。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种成膜透明、柔软且不发粘的聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂及其制备方法,以解决现有技术聚丙烯酸酯类涂饰剂存在的“热粘冷脆”、耐水性、卫生性能差等缺陷。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

一种聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂,其特征在于:其原料组成范围为:

丙烯酸酯类单体 22wt%~28wt%;

乳化剂 2 wt%~5wt%;

引发剂 0.4 wt%~0.8wt%;

纳米 ZnO 0.2 wt%~1.5wt%;

水溶性高分子物质 0.6 wt%~5wt%;

其余为去离子水。

[0006] 上述聚丙烯酸酯 / 纳米 ZnO 复合涂饰剂的制备方法为:

按上述配比称取原料,并将水溶性高分子物质与引发剂分别和去离子水配成水溶液;调节上述含水溶性高分子物质的水溶液 pH 为 5~6,将纳米 ZnO 粉体加入其中,磁力搅拌 10min,超声 10min,加入乳化剂搅拌均匀;然后将上述溶液移入三口烧瓶中,水浴加热至 58~63℃,搅拌 20min,加入所称取丙烯酸酯类混合单体总量的 1/5~1/3,升温到 70~75℃反应 30min,分别滴加剩余丙烯酸酯类混合单体以及引发剂水溶液,滴加完毕后,升温至 80~

85℃保温反应 2h, 室温下调节乳液 pH 至 6, 即得纳米复合涂饰剂。

[0007] 上述丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯中的两种或两种以上。

[0008] 上述的乳化剂为 1-烯丙氧基-3-(4-壬基苯酚)-2-丙醇聚氧乙烯醚硫酸铵, 十二烷基硫酸钠, 十二烷基苯磺酸钠, 烷基酚醚磺基琥珀酸酯钠盐以及聚乙二醇-400 等中的一种或两种。

[0009] 上述纳米 ZnO 为花状、棒状、球形 3 种。

上述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾或过硫酸钠中的任一种。

[0010] 上述水溶性高分子物质为聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚(丙烯酸-丙烯酰胺)、聚(甲基丙烯酸-丙烯酰胺)中的一种或两种。

[0011] 本发明将新型纳米 ZnO 引入传统的聚丙烯酸酯类皮革涂饰剂中, 利用纳米 ZnO 热稳定性好、比表面大, 耐水性优异等特性, 制备有机/无机纳米复合涂饰剂, 不仅解决了传统聚丙烯酸酯类涂饰剂“热粘冷脆”的缺陷, 同时有效地改善了涂层的耐水性和卫生性能。按照本发明所制备的纳米复合涂饰剂颗粒细微、粘着力佳, 成膜无色透明、柔软且不发粘, 与纯聚丙烯酸酯乳液相比, 聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液成膜的耐水性提高了 32.59%(纯聚丙烯酸酯乳液成膜 24h 吸水率 70.65%, 聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液成膜 24h 吸水率 38.06%); 断裂伸长率提高了 121.01%(纯聚丙烯酸酯乳液成膜的断裂伸长率 749.292%, 聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液成膜的断裂伸长率 870.32%); 涂饰后革样的透气性、透水汽性则分别提高了 164.72%、114.3%(纯聚丙烯酸酯乳液涂饰后革样的透气性 37.31 ml/cm².h, 聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液涂饰后革样的透气性 98.77 ml/cm².h; 纯聚丙烯酸酯乳液涂饰后革样的透水汽性 0.021 mg/10cm².24h, 聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液涂饰后革样的透水汽性 0.045 mg/10cm².24h)。

附图说明

[0012] 图 1 为使用的不同相貌的纳米 ZnO。

具体实施方式

[0013] 通过下面的实例, 对本发明进一步详细阐述, 但并不作为本发明的限定实例。

[0014] 实施例 1:

调节含 2wt% 聚丙烯酸的水溶液 pH 为 6, 将 0.5wt% 球形纳米 ZnO 粉体加入其中, 磁力搅拌 10min, 超声 10min, 然后加入 4 wt% 表面活性剂十二烷基硫酸钠搅拌均匀; 将上述溶液移入三口烧瓶中, 水浴加热至 58℃, 搅拌 20min, 加入 1/3 的丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯的混合单体(混合单体占体系总质量的 22 wt%, 两种单体的摩尔比为 3:2), 升温到 70℃ 反应 30min; 分别滴加剩余的混合单体以及 0.5wt% 的过硫酸铵水溶液, 滴加完毕后, 升温至 80℃ 保温反应 2h; 室温下加入氨水溶液, 调节乳液 pH 至 6, 即得纳米复合涂饰剂。

[0015] 实施例 2:

调节含 0.6wt% 聚甲基丙烯酸的水溶液 pH 为 5.5, 将 0.6wt% 花状纳米 ZnO 粉体加入其中, 磁力搅拌 10min, 超声 10min, 然后加入 2 wt% 混合表面活性剂十二烷基硫酸钠、烷基酚醚磺基琥珀酸酯钠盐(两种表面活性剂的质量比为 1:1) 搅拌均匀; 将上述溶液移入三口烧

瓶中,水浴加热至 60℃,搅拌 20min,加入 1/4 的丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯的混合单体(混合单体占体系总质量的 25 wt%,两种单体的摩尔比为 3:2),升温到 73℃反应 30min;分别滴加剩余的混合单体以及 0.7wt% 的过硫酸铵水溶液,滴加完毕后,升温至 80℃保温反应 2h;室温下加入氨水溶液,调节乳液 pH 至 6,即得纳米复合涂饰剂。

[0016] 实施例 3:

调节含 3wt% 聚丙烯酰胺的水溶液 pH 为 5,将 1.5wt% 棒状纳米 ZnO 粉体加入其中,磁力搅拌 10min,超声 10min,然后加入 3 wt% 表面活性剂十二烷基苯磺酸钠搅拌均匀;将上述溶液移入三口烧瓶中,水浴加热至 60℃,搅拌 20min,加入 1/3 的丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯的混合单体(混合单体占体系总质量的 24 wt%,两种单体的摩尔比为 1:1),升温到 72℃反应 30min;分别滴加剩余的混合单体以及 0.6wt% 的过硫酸钾水溶液,滴加完毕后,升温至 82℃保温反应 2h;室温下加入氨水溶液,调节乳液 pH 至 6,即得纳米复合涂饰剂。

[0017] 实施例 4:

调节含 5wt% 聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液 pH 为 5.4,将 0.2wt% 花状纳米 ZnO 粉体加入其中,磁力搅拌 10min,超声 10min,然后加入 4 wt% 表面活性剂 1-烯丙氧基-3-(4-壬基苯酚)-2-丙醇聚氧乙烯醚硫酸铵搅拌均匀;将上述溶液移入三口烧瓶中,水浴加热至 60℃,搅拌 20min,加入 1/4 的丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯的混合单体(混合单体占体系总质量的 28 wt%,两种单体的摩尔比为 1:1),升温到 75℃反应 30min;分别滴加剩余的混合单体以及 0.8wt% 的过硫酸钾水溶液,滴加完毕后,升温至 85℃保温反应 2h;室温下加入氨水溶液,调节乳液 pH 至 6,即得纳米复合涂饰剂。

[0018] 实施例 5:

调节含 4wt% 聚(丙烯酸-丙烯酰胺)的水溶液 pH 为 5.2,将 1wt% 球形纳米 ZnO 粉体加入其中,磁力搅拌 10min,超声 10min,然后加入 5wt% 表面活性剂烷基酚醚磺基琥珀酸酯钠盐搅拌均匀;将上述溶液移入三口烧瓶中,水浴加热至 63℃,搅拌 20min,加入 1/5 的丙烯酸甲酯、苯乙烯的混合单体(混合单体占体系总质量的 25 wt%,两种单体的摩尔比为 1:1),升温到 75℃反应 30min;分别滴加剩余的混合单体以及 0.4wt% 的过硫酸铵水溶液,滴加完毕后,升温至 82℃保温反应 2h;室温下加入氨水溶液,调节乳液 pH 在 6,即得纳米复合涂饰剂。

[0019] 将纯聚丙烯酸酯乳液成膜和聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液成膜分别进行以下性能测试对比实验:

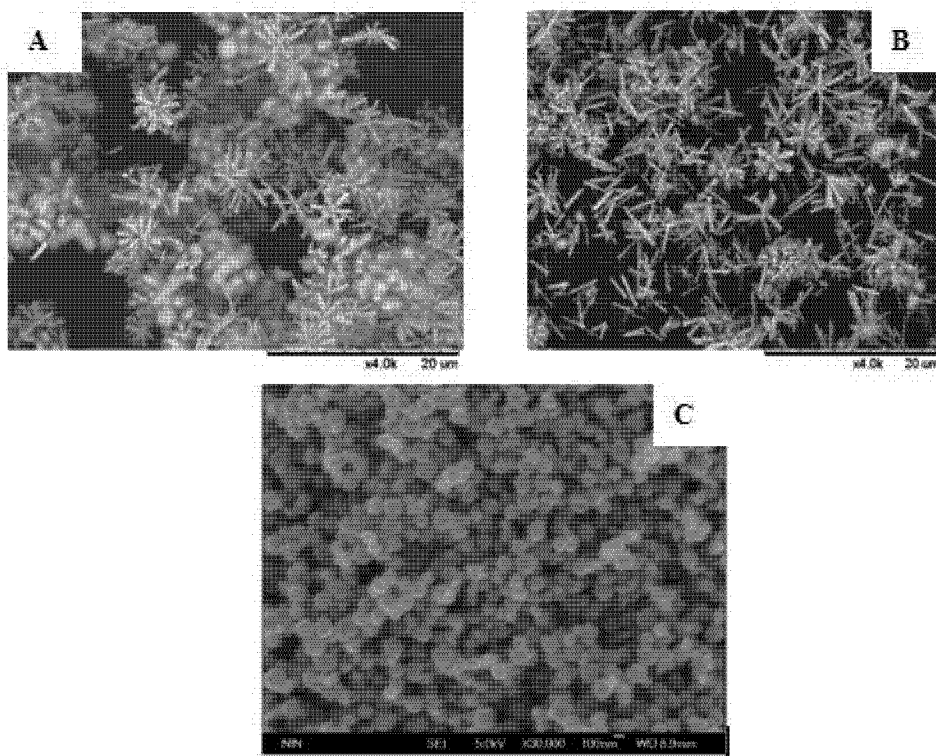
1、耐水性测试实验:纯聚丙烯酸酯乳液成膜 24h 吸水率 70.65%,聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液成膜 24h 吸水率 38.06%,聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液成膜的耐水性提高了 32.59%;

2、拉伸试验:纯聚丙烯酸酯乳液成膜的断裂伸长率 749.292%,聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液成膜的断裂伸长率 870.32%,断裂伸长率提高了 121.01%;

3、涂饰透气性试验:纯聚丙烯酸酯乳液涂饰后革样的透气性 37.31ml/cm².h,聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液涂饰后革样的透气性 98.77 ml/cm².h;纯聚丙烯酸酯乳液涂饰后革样的透水汽性 0.021 mg/10cm².24h,聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液涂饰后革样的透水汽性 0.045 mg/10cm².24h,涂饰后革样的透气性、透水汽性则分别提高了 164.72%、114.3%。

[0020] 按照本发明所制备的纳米复合涂饰剂颗粒细微、粘着力佳,成膜无色透明、柔软

且不发粘,与纯聚丙烯酸酯乳液相比,成膜耐水性提高了 32.59%、断裂伸长率提高了 121.01%,涂饰后革样的透气性、透水汽性分别提高了 164.72%、114.3%。



A-花状 B-棒状 C-球形

图 1