



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103667548 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201310563450. 7

(22) 申请日 2013. 11. 07

(73) 专利权人 齐河力厚化工有限公司

地址 251100 山东省德州市齐河经济开发区
园区西路

(72) 发明人 冯练享 白清泉

(51) Int. Cl.

C14C 9/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1060107 A, 1992. 04. 08,

CN 101948714 A, 2011. 01. 19,

JP 2010024318 A, 2010. 02. 04,

任斌. 菜籽油的改性及其在皮革加脂剂中的应用. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术 I 辑》. 2007,

徐洋. 米糠油制备 PEG 脂肪酸酯的工艺研

究. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术 I 辑》. 2013,

审查员 孙黎

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种合成鲸蜡油复合加脂剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种合成鲸蜡油复合加脂剂及其制备方法。具体包括如下步骤:(1) 加入油酸和催化剂,升温至 90℃,在 1 小时内加入聚乙二醇,油酸与聚乙二醇的摩尔比为 1 : 1.05,催化剂的用量为物料总质量的 0.1-0.5%;(2) 然后升温至 150-200℃,并抽真空脱水,反应 2-5 小时,每个 1 小时检查一次酸值,直到不再变化,并测水溶性,合格后降温至 40℃以下过滤催化剂放料,得到红棕色透明油状液体的合成鲸蜡油;(3) 加入合成鲸蜡油质量的 10-15%的噁唑烷、2-5%的聚醚改性硅油和 5-10%的亚硫酸化鱼油复配,然后加入去离子水调整至 50%的固含量,得到红棕色透明的合成鲸蜡油复合加脂剂。

1. 一种合成鲸蜡油复合加脂剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 加入油酸和固体酸催化剂,升温至 90℃,在 1 小时内加入聚乙二醇,油酸与聚乙二醇的摩尔比为 1 : 1.05,催化剂的用量为物料总质量的 0.1-0.5% ;

(2) 然后升温至 150-200℃,并抽真空脱水,反应 2-5 小时,每隔 1 小时检查一次酸值,直到不再变化,并测水溶性,合格后降温至 40℃以下过滤催化剂放料,得到红棕色透明油状液体的合成鲸蜡油,实验中催化剂循环使用 8-10 次 ;

(3) 加入合成鲸蜡油质量的 10-15%的噁唑烷、2-5%的聚醚改性硅油和 5-10%的亚硫酸化鱼油复配,然后加入去离子水调整至质量比为 50%的含量,得到红棕色透明的合成鲸蜡油复合加脂剂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种合成鲸蜡油复合加脂剂的制备方法,其特征在于所述的聚乙二醇为 PEG400、PEG600、PEG800 中的任意一种或者几种的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的一种合成鲸蜡油复合加脂剂的制备方法,其特征在于所述的噁唑烷为陶氏化学公司的 ZOLDINE ZE。

4. 根据权利要求 1 所述的一种合成鲸蜡油复合加脂剂的制备方法,其特征在于所述的聚醚改性硅油为道康宁公司的 DC-190。

5. 根据权利要求 1 所述的一种合成鲸蜡油复合加脂剂的制备方法,其特征在于所述的亚硫酸化鱼油为力厚化工公司的 LUTAPOL TIS。

一种合成鲸蜡油复合加脂剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成鲸蜡油复合加脂剂及其制备方法,属于皮革化工技术领域。

背景技术

[0002] 鲸蜡油中含有大约 70% 以上的不饱和脂肪酸的长链脂肪醇酯,这种特殊的化学结构决定了它能赋予皮革除了应有的柔软丰满外,还有良好的油润感和蜡感,其他加脂剂则不具备这一特点。但由于鲸鱼资源稀少以及捕杀的限制,天然鲸蜡油来源非常稀缺,人们开始了合成鲸蜡油的研制。合成鲸蜡油主要以油酸、亚油酸等与油醇等进行酯化反应而成,合成方法主要有酶催化法及化学催化酯化法,酶催化法工业化成本太高,而化学催化酯化法常常要加入甲苯为带水剂,在催化剂存在下进行回流或减压反应,反应结束后需要回收溶剂,对设备的密封要求高,而且不同的催化剂反应温度及产品外观差别较大,如用对甲苯磺酸作催化剂时只需在 120℃ 反应即可,但产品颜色很深。另外油醇价格很高,超过 40 元 /kg,而且国内资源很少,需要进口,成本难以承受。为降低成本以适应于销售,很多市售的合成鲸蜡油加脂剂中含有的合成鲸蜡油组分很有限。

[0003] CN101948714 提到,合成鲸蜡油是一种油性蜡酯,本身不含表面活性基团,无法与皮革进行有效结合,应用时通常借助于外加表面活性剂对其进行乳化,或者化学改性引入表面活性基团。第一种方法与皮革没有结合力,容易洗脱,而第二种方法则能与皮革的胶原纤维进行结合,因此很多研究更多的倾向于对其进行化学改性。传统的化学改性方法主要有硫酸化改性、三氧化硫磺化改性和氧化亚硫酸化改性,其中硫酸化改性对设备腐蚀较厉害,而且产生废酸水需要静置分离处理,其耐酸耐电解质的性能也很差,使得该产品难以推广。而经三氧化硫磺化的合成鲸蜡油产品,乳液稳定,耐酸、耐铬粉和耐电解质性能都较强,乳液颗粒细,渗透性好,但此法设备投资大,需要靠近硫酸生产厂以获得廉价的三氧化硫原料,在皮革化工企业中较难推广。氧化亚硫酸化法改性是对合成鲸蜡油中的双键先用空气鼓气变成更易于反应的环氧键,然后再用亚硫酸化试剂进行开环反应,产品性能与磺化法接近,亚硫酸化试剂也较廉价,但产品中会残留有刺激的二氧化硫气味,需要抽真空去除,而且会产生亚硫酸盐残留在产品中导致产品随着放置时间的延长存在析出饱和盐水的现象。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对传统合成鲸蜡油及其改性产品的不足,提供一种合成鲸蜡油复合加脂剂及其制备方法。本发明采用聚乙二醇代替油醇与油酸进行酯化反应来制备合成鲸蜡油,然后配以噁唑烷、聚醚改性硅油和亚硫酸化鱼油等有效成分复合而成。酯化时采用自制固体酸催化剂,其制备方法如 CN02151526.3 提及到的方法,聚乙二醇有着良好的润湿和柔软性,价格较便宜,广泛用于皮革纺织印染等行业,这样一来大大降低了成本,复配加脂剂时合成鲸蜡油的成分也可以大大提高。而且聚乙二醇亲水性较强,不需要分离,此法得到的合成鲸蜡油有良好的自乳化能力,无需外加乳化剂或者对其进行化学改性,大大简化

了此类加脂剂的制备。反应过程采用间歇式真空除水,避免了采用溶剂作带水剂的危害。最终得到的加脂剂产品乳液稳定性好,综合加脂性能良好,成革有良好的油感和蜡感,柔软丰满度好。

[0005] 本发明实现上述发明目的所采用的技术方案是:

[0006] 一种合成鲸蜡油复合加脂剂及其制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 加入油酸和催化剂,升温至 90℃,在 1 小时内加入聚乙二醇,油酸与聚乙二醇的摩尔比为 1 : 1.05,催化剂的用量为物料总质量的 0.1-0.5% ;

[0008] (2) 然后升温至 150-200℃,并抽真空脱水,反应 2-5 小时,每个 1 小时检查一次酸值,直到不再变化,并测水溶性,合格后降温至 40℃ 以下过滤催化剂放料,得到红棕色透明油状液体的合成鲸蜡油。实验中催化剂可以循环使用 8-10 次 ;

[0009] (3) 加入合成鲸蜡油质量的 10-15% 的噁唑烷、2-5% 的聚醚改性硅油和 5-10% 的亚硫酸化鱼油复配,然后加入去离子水调整至 50% 的固含量,得到红棕色透明的合成鲸蜡油复合加脂剂。

[0010] 上述制备方法中,所述的聚乙二醇为 PEG400、PEG600、PEG800 中的任意一种或者几种的混合物。

[0011] 上述制备方法中,所述的催化剂为自制的固体酸催化剂,催化剂用量为物料总质量的 0.1-0.5%,优选为 0.2-0.3%。

[0012] 上述制备方法中,所述的噁唑烷为陶氏化学公司的 ZOLDINE ZE,用量为合成鲸蜡油质量的 10-15%,优选为 12-13%。

[0013] 上述制备方法中,所述的聚醚改性硅油为道康宁公司的 DC-190,用量为合成鲸蜡油质量的 2-5%,优选为 2.5-3.5%。

[0014] 上述制备方法中,所述的亚硫酸化鱼油为力厚化工公司公司的 LUTAPOL TIS,用量为合成鲸蜡油质量的 5-10%,优选为 6-8%。

[0015] 为了考察该合成鲸蜡油复合加脂剂的加脂效果,本发明通过以下应用实例进行考察。

[0016] 应用实例:山羊皮服装革

[0017] 分别取山羊皮蓝湿皮胚一张,对剖、片皮、削匀、分别标记为 A 和 B,其中 A 皮中加入 8% 的合成鲸蜡油复合加脂剂,B 皮中加入 8% 市售鲸蜡油加脂剂。

[0018] 工艺条件:

[0019] 称重:准确称皮重,作为以下工序的用料依据

[0020]

水洗:	300%	水	35℃	
	0.2%	JFC	转 30~60min	
复鞣:	200%	水	38~40℃	
	4%	L-6	转 30min	
	2%	PR	转 60min	
	0.2%	甲酸	转 20min	
	0.5%	甲酸钠	转 2h	
	0.2%	小苏打	转 60min	
	pH 值 4.0~4.2, 停鼓过夜, 次晨转 30min, pH 值 3.8~4.0			
水洗:	闷水洗	2×10min	30℃	温水洗 10min
中和:	200%	水	35~40℃	
	0.5%	甲酸钠	转 10min	
	1.5%	小苏打	转 50min	
水洗:	闷水洗	2×10min	30℃	
染色加脂:	150%	水	55~60℃	
	1.5%	直接黑-G		
	1.0%	酸性黑 ATT	转 30min	
[0021]				
	8%	鲸蜡油加脂剂	转 60min	
	1%	甲酸	2×20min	
	降 pH 值至 4.0, 流水洗降温出鼓			

[0022] (注:L-6, PR 为本公司复鞣剂产品)

具体实施方式

[0023] 下面通过实施例对本发明进行具体描述。但不应将理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明内容所实现的技术均属于本发明的范围。

[0024] 实施例 1

[0025] (1) 加入油酸 70kg 和催化剂 0.5kg, 升温至 90℃, 在 1 小时内加入聚乙二醇 PEG400105kg。

[0026] (2) 然后升温至 180℃, 反应 3 小时, 酸值不再变化, 水溶性合格, 降温至 40℃ 以下过滤催化剂放料, 得到红棕色透明油状液体的合成鲸蜡油。

[0027] (3) 加入 16kg 的噁唑烷、3.5kg 的聚醚改性硅油和 12kg 的亚硫酸化鱼油, 然后加入去离子水 161kg 调整至 50% 的含量, 得到红棕色透明的合成鲸蜡油复合加脂剂 367.5kg。

[0028] 应用试验后测试结果如表 1.

[0029] 表 1 皮样的检测结果

[0030]

项目	A	B	国家标准
水分含量及挥发物 / %	14	13.1	12-20
二氯甲烷萃取物 / %	18.1	16.5	12-19
抗张强度 / (N/mm ²)	23.7	16.8	≥ 10
断裂伸长率 / %	124	82	35-55
破裂崩裂高度 / mm	21.3	14.4	≥ 7
撕裂强度 / (N/mm)	56.7	38.7	≥ 20

[0031] 实施例 2

[0032] (1) 加入油酸 70kg 和催化剂 0.4kg, 升温至 90℃, 在 1 小时内加入聚乙二醇 PEG400 60kg 和 PEG800 45kg。

[0033] (2) 然后升温至 175℃, 反应 4 小时, 酸值不再变化, 水溶性合格, 降温至 40℃ 以下过滤催化剂放料, 得到红棕色透明油状液体的合成鲸蜡油。

[0034] (3) 加入合成鲸蜡油质量的 22kg 的噁唑烷、7kg 的聚醚改性硅油和 168kg% 的亚硫酸化鱼油, 然后加入去离子水 168kg 调整至 50% 含量, 得到红棕色透明的合成鲸蜡油复合加脂剂 379kg。

[0035] 应用试验后测试结果如表 2.

[0036] 表 2 皮样的检测结果

[0037]

项目	A	B	国家标准
水分含量及挥发物 / %	14.6	13.1	12-20
二氯甲烷萃取物 / %	18.3	16.5	12-19
抗张强度 / (N/mm ²)	24.3	16.8	≥ 10
断裂伸长率 / %	117	82	35-55
破裂崩裂高度 / mm	23.5	14.4	≥ 7
撕裂强度 / (N/mm)	57.2	38.7	≥ 20