(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105820693 A
(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201610281683.1

(22)申请日 2016.04.29

(71)申请人 四川力久知识产权服务有限公司
地址 610041 四川省成都市高新区天益街38号3栋

(72)发明人 不公告发明人

(74)专利代理机构 四川力久律师事务所 51221
代理人 王芸 熊晓果

(51)Int.Cl.
C09D 133/08(2006.01)
C09D 7/12(2006.01)
C14C 11/00(2006.01)
C08F 220/18(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种环境友好型皮革涂饰剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种环境友好型皮革涂饰剂及其制备方法，属于皮革加工技术领域，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯15～40%，丙烯酸1～8%，乳化剂3～10%，引发剂0.2～0.8%，交联剂2～8%，余量为水。与现有技术相比，制备方法省却了引发剂及单体滴加步骤，具有工艺控制难度小、可操作性强、方法简单、成本低等优点。本发明通过选用氧化锌替代丙烯酰胺衍生物作为交联剂，实现了甲醛的零排放，所制备的皮革涂饰剂具有优异的延伸率。

CN 105820693 A

1.一种环境友好型皮革涂饰剂，其特征在于，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯15～40%，丙烯酸1～8%，乳化剂3～10%，引发剂0.2～0.8%，交联剂2～8%，余量为水。

2.根据权利要求1所述的环境友好型皮革涂饰剂，其特征在于，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯20～35%，丙烯酸2～6%，乳化剂4～9%，引发剂0.4～0.8%，交联剂2～7%，余量为水。

3.根据权利要求2所述的环境友好型皮革涂饰剂，其特征在于，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯22～29%，丙烯酸3～5%，乳化剂4～8%，引发剂0.4～0.6%，交联剂3～6%，余量为水。

4.根据权利要求3所述的环境友好型皮革涂饰剂，其特征在于，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯25%，丙烯酸3%，乳化剂5%，引发剂0.5%，交联剂5%，余量为水。

5.根据权利要求1～4任一项所述的环境友好型皮革涂饰剂，其特征在于，所述乳化剂为脂肪醇硫酸酯盐，十二烷基硫酸钠，十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇-400中的一种或几种。

6.根据权利要求5所述的环境友好型皮革涂饰剂，其特征在于，所述乳化剂为十二烷基硫酸钠。

7.根据权利要求1所述的环境友好型皮革涂饰剂，其特征在于，所述引发剂为过硫酸钾，过硫酸铵，亚硫酸氢钠，连二亚硫酸钠，过氧叔丁醇和甲醛次硫酸钠中的一种或几种。

8.根据权利要求1所述的环境友好型皮革涂饰剂，其特征在于，所述交联剂为氧化锌。

9.根据权利要求1所述的环境友好型皮革涂饰剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1、将丙烯酸乙酯、丙烯酸和乳化剂混合均匀，进行预乳化，得到预乳化液；

S2、将引发剂加入水中混合均匀，得到引发剂水溶液；

S3、向所述预乳化液中加入所述引发剂水溶液引发聚合，待温度降至45～55℃时，向反应液中加入交联剂混合均匀，待温度降至20～30℃时，向反应液中加入氨水调节PH值至中性，降至室温，得到皮革涂饰剂。

10.根据权利要求9所述的环境友好型皮革涂饰剂的制备方法，其特征在于，所述步骤S1中预乳化时间为0.5～2h。

一种环境友好型皮革涂饰剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于皮革加工技术领域，特别涉及一种环境友好型皮革涂饰剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 皮革涂饰剂主要用于皮革的修饰，特别是在各种正面革、磨面革的磨光和熨平的过程中必不可缺少，皮革涂饰剂能够使涂层与革面牢固地粘结，提高皮革的耐高温熨烫性以及磨光性，而且皮革涂饰剂还能使皮革保持天然皮革特有的卫生性能。其中丙烯酸树脂是皮革涂饰材料中应用最广泛的一类成膜物质，具有粘结力强、涂抹平整、光亮、耐曲挠、延伸性大和结构稳定的特点。现有丙烯酸树脂的制备工艺中通常要加入羟甲基丙烯酰胺等丙烯酰胺衍生物作为交联剂来提高树脂的强度，从而避免其涂饰到皮革上后出现发粘现象。

[0003] 中国专利申请CN102199389A公开了一种自交联丙烯酸树脂皮革涂饰剂及其制备方法。首先用丙烯酸酯、甲基丙烯酸和双丙酮丙烯酰胺进行自由基聚合，制成丙烯酸树脂乳液，调节乳液pH为5～6，并添加水溶性蛋白类结构的物质作为交联剂，可制备一种新型自交联丙烯酸树脂皮革涂饰剂。该丙烯酸树脂皮革涂饰剂能够克服热黏冷脆的缺陷，同时具有蛋白质成膜剂的性能。

[0004] 中国专利申请CN105385280A公开了一种皮革涂饰剂及其制备方法，由以下成分制备得到：7～28重量份丙烯酸乙酯、0～25重量份丙烯酸丁酯、0～5重量份甲基丙烯酸甲酯、0.2～2重量份丙烯酸和/或烷基丙烯酸、0.1～0.6重量份丙烯酰胺衍生物、0.2～2重量份乳化剂、0.01～2重量份引发剂与50～70重量份水。该皮革涂饰剂具有较高的延伸率与耐寒性。

[0005] 丙烯酰胺衍生物在皮革涂饰剂制备过程中会生成甲醛，容易挥发到空气中，造成对人体的伤害和环境的污染。甲醛是原浆毒物，能与蛋白质结合，吸入高浓度甲醛后，会出现呼吸道的严重刺激和水肿、眼刺痛、头痛，也可发生支气管哮喘。皮肤直接接触甲醛，可引起皮炎、色斑、坏死。经常吸入少量甲醛，能引起慢性中毒，出现粘膜充血、皮肤刺激症、过敏性皮炎、指甲角化和脆弱、指甲床指端疼痛等。全身症状有头痛、乏力、心悸、失眠、体重减轻以及植物神经紊乱等。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术中皮革涂饰剂使用丙烯酰胺衍生物作为交联剂所存在的环境污染的上述不足，提供一种环境友好型皮革涂饰剂及其制备方法。该皮革涂饰剂能够克服丙烯酸树脂热粘冷脆的缺陷，同时具有高延伸率，制备工艺实现零甲醛排放。

[0007] 为了实现上述发明目的，本发明提供了以下技术方案：

[0008] 一种环境友好型皮革涂饰剂，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯15～40％，丙烯酸1～8％，乳化剂3～10％，引发剂0.2～0.8％，交联剂2～8％，余量为水。

[0009] 优选地，上述环境友好型皮革涂饰剂由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸

乙酯20～35%，丙烯酸2～6%，乳化剂4～9%，引发剂0.4～0.8%，交联剂2～7%，余量为水。

[0010] 更优选地，上述环境友好型皮革涂饰剂由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯22～29%，丙烯酸3～5%，乳化剂4～8%，引发剂0.4～0.6%，交联剂3～6%，余量为水。

[0011] 最优选地，上述环境友好型皮革涂饰剂由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯25%，丙烯酸3%，乳化剂5%，引发剂0.5%，交联剂5%，余量为水。

[0012] 优选地，上述乳化剂为脂肪醇硫酸酯盐，十二烷基硫酸钠，十二烷基苯磺酸钠和聚乙二醇-400中的一种或几种。最优选地，上述乳化剂为十二烷基硫酸钠。

[0013] 优选地，上述引发剂为过硫酸钾，过硫酸铵，亚硫酸氢钠，连二亚硫酸钠，过氧叔丁醇和甲醛次硫酸钠中的一种或几种。

[0014] 优选地，上述交联剂为氧化锌。

[0015] 本发明的另一目的在于提供一种环境友好型皮革涂饰剂的制备方法，包括以下步骤：

[0016] S1、将丙烯酸乙酯、丙烯酸和乳化剂混合均匀，进行预乳化，得到预乳化液；

[0017] S2、将引发剂加入水中混合均匀，得到引发剂水溶液；

[0018] S3、向所述预乳化液中加入所述引发剂水溶液引发聚合，待温度降至45～55℃时，向反应液中加入交联剂混合均匀，待温度降至20～30℃时，向反应液中加入氨水调节PH值至中性，降至室温，得到皮革涂饰剂。

[0019] 优选地，上述步骤S1中预乳化时间为0.5～2h。

[0020] 与现有技术相比，本发明的有益效果：

[0021] 本发明与现有丙烯酸树脂制备技术相比，工艺流程省却了引发剂及单体滴加步骤，具有工艺控制难度小、可操作性强、方法简单、成本低等优点。本发明所选用的替代丙烯酰胺衍生物的交联剂氧化锌具有化学性质活泼的优点，容易与聚丙烯酸酯链段中的双键发生反应，分子间交联密度大，形成的涂膜致密，柔韧性及延伸率好。

具体实施方式

[0022] 下面结合试验例及具体实施方式对本发明作进一步的详细描述。但不应将此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。

[0023] 为解决现有丙烯酸树脂制备工艺中甲醛排放导致的环境污染问题，本发明提供了一种环境友好型皮革涂饰剂，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯15～40%，丙烯酸1～8%，乳化剂3～10%，引发剂0.2～0.8%，交联剂2～8%，余量为水。其中氧化锌作为替代丙烯酰胺衍生物的交联剂，其具有化学性质活泼的优点，容易与聚丙烯酸酯链段中的双键发生反应，分子间交联密度大，形成的涂膜致密，能够克服丙烯酸树脂热黏冷脆的缺陷。如果交联剂的用量小于2%，得到丙烯酸树脂由于分子间的交联密度小，容易导致出现发粘的现象，影响了皮革涂饰剂涂饰皮革后的手感。而当交联剂的用量大于8%时，由于分子间的交联密度过大，导致丙烯酸树脂成膜的延伸率和柔韧性较差，涂饰皮革后手感较硬，涩感重。同时由于氧化锌为粉末状固体，加入量较大时会导致制备工艺出现分散的困难，所

得丙烯酸树脂容易出现静置分层问题，降低了树脂的储存稳定性。丙烯酸乙酯和丙烯酸作为软性和硬性单体，通过调节两者的比例能够调整膜的弹性，为膜带来良好的延伸性及柔韧性。引发剂用量小于0.2%时，单体聚合不完全，反应液中残留的大量未反应单体容易在后续引发阶段出现暴聚现象，给工艺带来不安全性。引发剂用量大于0.8%时，单位体积空间内丙烯酸酯和丙烯酸分子间存在过量的引发剂，使得相近分子间的聚合迅速完成，导致最终聚合链段过短，降低了丙烯酸树脂的成膜性能。同时也存在聚合过于激烈带来的生产安全风险。

[0024] 实施例1

[0025] 一种环境友好型皮革涂饰剂，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯25%，丙烯酸3%，十二烷基硫酸钠5%，过硫酸钾0.2%，连二亚硫酸钠0.3%，氧化锌5%，余量为水。

[0026] 该皮革涂饰剂的制备方法，包括以下步骤：

[0027] S1、将丙烯酸乙酯、丙烯酸和乳化剂混合均匀，预乳化1h，得到预乳化液；

[0028] S2、将引发剂加入水中混合均匀，得到引发剂水溶液；

[0029] S3、向所述预乳化液中加入所述引发剂水溶液引发聚合，待温度降至50℃时，向反应液中加入氧化锌混合均匀，待温度降至25℃时，向反应液中加入适量氨水调节PH值至7.2，降至室温，得到皮革涂饰剂。

[0030] 根据GB/T 508-1998，采用厚度为1mm(±0.4mm)的实施例1制备的皮革涂饰剂形成的膜，用标准哑铃型道具，制备标准试条，并用螺旋测微器测定其厚度，以0.01N为最小入口力，100mm/min的拉伸速度，对实施例1中得到的皮革涂饰剂进行拉伸试验测试，得到结果见表1。

[0031] 实施例2

[0032] 一种环境友好型皮革涂饰剂，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯15%，丙烯酸1%，十二烷基硫酸钠3%，过硫酸钾0.1%，连二亚硫酸钠0.1%，氧化锌2%，余量为水。

[0033] 该皮革涂饰剂的制备方法，包括以下步骤：

[0034] S1、将丙烯酸乙酯、丙烯酸和乳化剂混合均匀，预乳化0.5h，得到预乳化液；

[0035] S2、将引发剂加入水中混合均匀，得到引发剂水溶液；

[0036] S3、向所述预乳化液中加入所述引发剂水溶液引发聚合，待温度降至45℃时，向反应液中加入氧化锌混合均匀，待温度降至20℃时，向反应液中加入适量氨水调节PH值至7.1，降至室温，得到皮革涂饰剂。

[0037] 根据GB/T 508-1998，采用厚度为1mm(±0.4mm)的实施例2制备的皮革涂饰剂形成的膜，用标准哑铃型道具，制备标准试条，并用螺旋测微器测定其厚度，以0.01N为最小入口力，100mm/min的拉伸速度，对实施例2中得到的皮革涂饰剂进行拉伸试验测试，得到结果见表1。

[0038] 实施例3

[0039] 一种环境友好型皮革涂饰剂，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯40%，丙烯酸8%，十二烷基硫酸钠10%，过硫酸铵0.4%，亚硫酸氢钠0.4%，氧化锌8%，余量为水。

[0040] 该皮革涂饰剂的制备方法，包括以下步骤：

[0041] S1、将丙烯酸乙酯、丙烯酸和乳化剂混合均匀，预乳化1.5h，得到预乳化液；

[0042] S2、将引发剂加入水中混合均匀，得到引发剂水溶液；

[0043] S3、向所述预乳化液中加入所述引发剂水溶液引发聚合，待温度降至55℃时，向反应液中加入氧化锌混合均匀，待温度降至30℃时，向反应液中加入适量氨水调节PH值至7.3，降至室温，得到皮革涂饰剂。

[0044] 根据GB/T 508-1998，采用厚度为1mm(±0.4mm)的实施例3制备的皮革涂饰剂形成的膜，用标准哑铃型道具，制备标准试条，并用螺旋测微器测定其厚度，以0.01N为最小入口力，100mm/min的拉伸速度，对实施例3中得到的皮革涂饰剂进行拉伸试验测试，得到结果见表1。

[0045] 实施例4

[0046] 一种环境友好型皮革涂饰剂，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯30％，丙烯酸4％，十二烷基硫酸钠5％，过硫酸铵0.2％，亚硫酸氢钠0.3％，氧化锌4％，余量为水。

[0047] 该皮革涂饰剂的制备方法，包括以下步骤：

[0048] S1、将丙烯酸乙酯、丙烯酸和乳化剂混合均匀，预乳化2h，得到预乳化液；

[0049] S2、将引发剂加入水中混合均匀，得到引发剂水溶液；

[0050] S3、向所述预乳化液中加入所述引发剂水溶液引发聚合，待温度降至55℃时，向反应液中加入氧化锌混合均匀，待温度降至30℃时，向反应液中加入适量氨水调节PH值至7.4，降至室温，得到皮革涂饰剂。

[0051] 根据GB/T 508-1998，采用厚度为1mm(±0.4mm)的实施例4制备的皮革涂饰剂形成的膜，用标准哑铃型道具，制备标准试条，并用螺旋测微器测定其厚度，以0.01N为最小入口力，100mm/min的拉伸速度，对实施例4中得到的皮革涂饰剂进行拉伸试验测试，得到结果见表1。

[0052] 对比例1

[0053] 一种环境友好型皮革涂饰剂，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯25％，丙烯酸3％，十二烷基硫酸钠5％，过硫酸钾0.2％，连二亚硫酸钠0.3％，余量为水。

[0054] 该皮革涂饰剂的制备方法，包括以下步骤：

[0055] S1、将丙烯酸乙酯、丙烯酸和乳化剂混合均匀，预乳化1h，得到预乳化液；

[0056] S2、将引发剂加入水中混合均匀，得到引发剂水溶液；

[0057] S3、向所述预乳化液中加入所述引发剂水溶液引发聚合，待温度降至50℃时，向反应液中加入氧化锌混合均匀，待温度降至25℃时，向反应液中加入适量氨水调节PH值至7.2，降至室温，得到皮革涂饰剂。

[0058] 根据GB/T 508-1998，采用厚度为1mm(±0.4mm)的对比例1制备的皮革涂饰剂形成的膜，用标准哑铃型道具，制备标准试条，并用螺旋测微器测定其厚度，以0.01N为最小入口力，100mm/min的拉伸速度，对比例1中得到的皮革涂饰剂进行拉伸试验测试，得到结果见表1。

[0059] 对比例2

[0060] 一种环境友好型皮革涂饰剂，由以下重量百分比的原料制备而成：丙烯酸乙酯

25%，丙烯酸3%，十二烷基硫酸钠0.5%，过硫酸钾0.5%，连二亚硫酸钠0.5%，氧化锌5%，余量为水。

[0061] 该皮革涂饰剂的制备方法，包括以下步骤：

[0062] S1、将丙烯酸乙酯、丙烯酸和乳化剂混合均匀，预乳化1h，得到预乳化液；

[0063] S2、将引发剂加入水中混合均匀，得到引发剂水溶液；

[0064] S3、向所述预乳化液中加入所述引发剂水溶液引发聚合，待温度降至50℃时，向反应液中加入氧化锌混合均匀，待温度降至25℃时，向反应液中加入适量氨水调节PH值至7.2，降至室温，得到皮革涂饰剂。

[0065] 根据GB/T 508-1998，采用厚度为1mm(±0.4mm)的对比例2制备的皮革涂饰剂形成的膜，用标准哑铃型道具，制备标准试条，并用螺旋测微器测定其厚度，以0.01N为最小入口力，100mm/min的拉伸速度，对比例2中得到的皮革涂饰剂进行拉伸试验测试，得到结果见表1。

[0066] 将实施例1-4及对比例1-2制备的皮革涂饰剂成膜后进行热粘性、断裂延伸长率和黄化的测试，结果如表一：

[0067] 表一

[0068]

组别	热粘性	断裂延伸长率	黄化
实施例1	极微小	25.73	无
实施例2	轻微	19.6	无
实施例3	极微小	17.5	无
实施例4	轻微	22.4	无
对比例1	严重	7	严重
对比例2	中等-强	10	中等

[0069] 从表一可以看出本发明实施例1-4制备的皮革涂饰剂所制备的膜均不存在黄化现象，同时均具有良好的防粘性，断裂延伸测试结果可得知这4例皮革涂饰剂均具有优异的延伸率，可以用作软性皮革涂饰剂。而反观对比例1和2制备的膜黄化和发粘现象较为严重，涂饰皮革后手感较差，同时拉伸后易断裂，延展性差。