



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111440317 A

(43)申请公布日 2020.07.24

(21)申请号 202010445852.7

C07D 251/70(2006.01)

(22)申请日 2020.05.22

C08H 1/00(2006.01)

(71)申请人 四川德赛尔化工实业有限公司

地址 618000 四川省德阳市旌阳区天元镇
歇月村

(72)发明人 彭章义 丁学斌 周玉建

(74)专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
所(特殊普通合伙) 11463

代理人 唐菲

(51)Int.Cl.

C08G 73/06(2006.01)

C08G 69/28(2006.01)

C08G 69/48(2006.01)

C08G 73/02(2006.01)

C14C 3/22(2006.01)

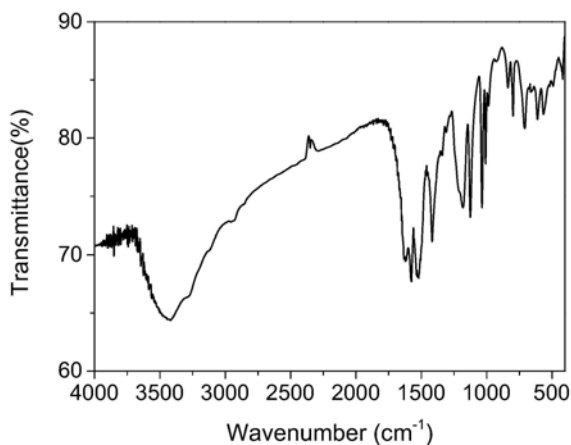
权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

三聚氰胺树脂和氨基树脂皮革复鞣剂、及其
制备方法

(57)摘要

一种三聚氰胺树脂和氨基树脂皮革复鞣剂、及其制备方法,属于皮革助剂合成技术领域。三聚氰胺树脂的制备方法包括:在反应温度为0~6℃、pH值为7~8的条件下,将三聚卤代氰与第一氨基化合物的碱溶液进行一取代反应,得预缩聚物第一浆料。在反应温度为20~60℃、pH值为7~9的条件下,将预缩聚物第一浆料与第二氨基化合物进行二取代反应,得预缩聚物第二浆料。在反应温度为80~95℃、pH值为7~9的条件下,将预缩聚物第二浆料与第三氨基化合物进行三取代反应,得三聚氰胺树脂。氨基树脂在合成中不使用甲醛作为起始原料,有效避免合成和使用中甲醛危害;反应可控性好、氨基树脂的结构调节性强,且合成的氨基树脂液态稳定性好。



1. 一种三聚氰胺树脂的制备方法, 其特征在于, 包括: 在反应温度为 $0\sim 6^{\circ}\text{C}$ 、pH值为 $7\sim 8$ 的条件下, 将三聚卤代氰与第一氨基化合物的碱溶液进行一取代反应, 得到预缩聚物第一浆料; 在反应温度为 $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、pH值为 $7\sim 9$ 的条件下, 将所述预缩聚物第一浆料与第二氨基化合物进行二取代反应, 得到预缩聚物第二浆料; 在反应温度为 $80\sim 95^{\circ}\text{C}$ 、pH值为 $7\sim 9$ 的条件下, 将所述预缩聚物第二浆料与第三氨基化合物进行三取代反应, 得到所述三聚氰胺树脂。

2. 根据权利要求1所述的三聚氰胺树脂的制备方法, 其特征在于, 所述第一氨基化合物、所述第二氨基化合物和所述第三氨基化合物均选自脂肪胺、脂肪族氨基酸和芳香族氨基酸中的一种。

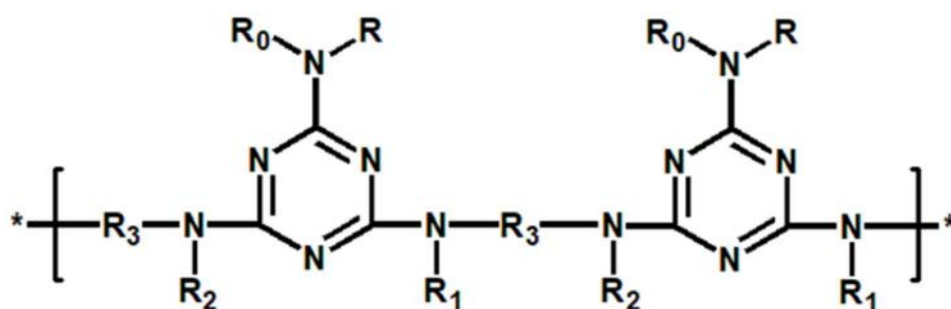
3. 根据权利要求2所述的三聚氰胺树脂的制备方法, 其特征在于, 所述第一氨基化合物选自对氨基苯磺酸、对氨基苯甲酸、牛磺酸、甘氨酸、亚氨基二乙酸、一乙醇胺和二乙醇胺中的一种。

4. 根据权利要求3所述的三聚氰胺树脂的制备方法, 其特征在于, 所述第一氨基化合物为对氨基苯磺酸, 所述一取代反应包括: 将所述三聚卤代氰与所述第一氨基化合物的碱溶液在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 的条件下反应 $1\sim 2\text{h}$, 得到反应中间料; 将所述反应中间料的pH值调节至 $7\sim 8$, 然后将所述反应中间料在 $2\sim 6^{\circ}\text{C}$ 的条件下反应 $1.5\sim 3\text{h}$ 。

5. 根据权利要求2~4任一项所述的三聚氰胺树脂的制备方法, 其特征在于, 所述第二氨基化合物为多氨基化合物, 所述第三氨基化合物和所述第二氨基化合物为同一化合物; 可选的, 所述多氨基化合物中的取代氨基与所述预缩聚物第一浆料中的卤素基团的摩尔比为 $0.6\sim 1.8:1$ 。

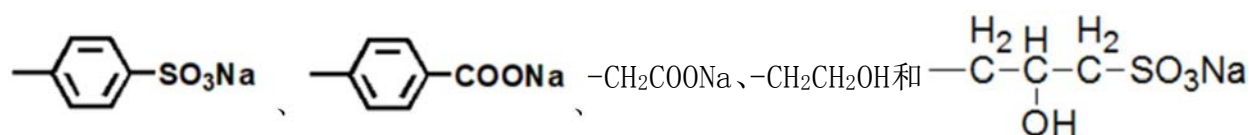
6. 根据权利要求5所述的三聚氰胺树脂的制备方法, 其特征在于, 所述多氨基化合物选自乙二胺、己二胺、羟乙基乙二胺、多乙烯多胺、多氨基化合物的缩合物和水解蛋白多肽中的一种。

7. 根据权利要求5所述的三聚氰胺树脂的制备方法, 其特征在于, 所述三聚氰胺树脂的结构式如式I所示:



式 I

其中, 所述 R_0 基团选自 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{COONa}$ 中的一种, 所述 R 基团选自



中的一种,所述R1基团和R2基团均选自-H、-CH₂COONa和

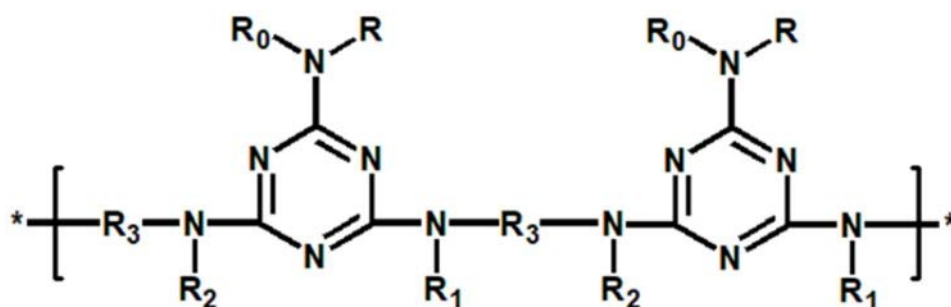
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{H} \quad \text{H}_2 \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{SO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

中的一种,所述R3基团选自-C₂H₄-、-C₄H₈-、-C₆H₁₂-和

-C₂H₄- $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ -C₂H₄-中的一种。

8.一种氨基树脂皮革复鞣剂的制备方法,包括:将权利要求1~7任一项所述的三聚氰胺树脂的制备方法制得的所述三聚氰胺树脂溶于水,得到所述氨基树脂皮革复鞣剂;可选的,所述氨基树脂皮革复鞣剂的固含量为30~40%。

9.一种三聚氰胺树脂,其特征在于,所述三聚氰胺树脂的结构式如式I或者式II所示:



式 I

其中,所述R0基团选自-H、-CH₂CH₂OH和-CH₂COONa中的一种,所述R基团选自



和

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{H} \quad \text{H}_2 \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{SO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

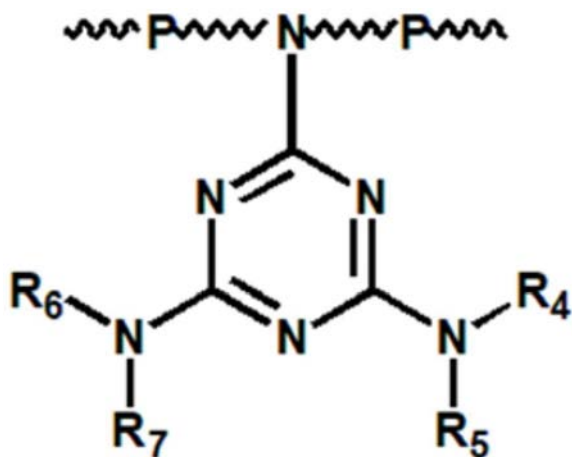
中的一种,所述R1基团和R2基团均选自-H、-CH₂COONa和

和

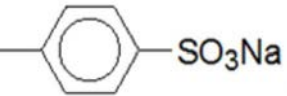
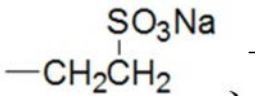
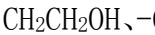
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{H} \quad \text{H}_2 \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{SO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

中的一种,所述R3基团选自-C₂H₄-、-C₄H₈-、-C₆H₁₂-和

-C₂H₄- $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ -C₂H₄-中的一种;



式 II

其中,  为多氨基化合物的缩合物或者水解蛋白多肽链, 所述R4基团、R5基团、R6基团和R7基团分别选自-H、、、、和-C_nH_{2n+1}中的一种, n=1~18中的整数。

10. 一种氨基树脂皮革复鞣剂, 其特征在于, 包括水和权利要求9所述的三聚氰胺树脂; 可选的, 所述氨基树脂皮革复鞣剂的固含量为30~40%。

三聚氰胺树脂和氨基树脂皮革复鞣剂、及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及皮革助剂合成技术领域,具体而言,涉及一种三聚氰胺树脂和氨基树脂皮革复鞣剂、及其制备方法。

背景技术

[0002] 以三聚氰胺树脂为代表的氨基树脂,因可以赋予皮革良好的填充性能、自然舒适的手感性能和良好的染色性能,而被广泛地用作皮革复鞣剂。现有技术中,三聚氰胺树脂通常指三聚氰胺甲醛树脂,是由三聚氰胺与甲醛反应所得到的聚合物。

[0003] 从化学性质上看,三聚氰胺甲醛树脂具有热固性,加热或长期存放时,树脂会固化成为不溶的凝胶,因此制得的水性或溶剂型产品的储存稳定性一般较短。从合成路线上看,甲醛作为合成三聚氰胺树脂的重要原料,在生产过程中不可避免地涉及到甲醛的危害问题。同时,由于甲醛反应的可逆性,产品中不可避免地存在一定量的游离甲醛,在使用过程中以及最终鞣制的皮革产品中还是会继续释放游离甲醛,同样存在着甲醛危害的问题。

[0004] 为了解决上述问题,一些现有技术通过加强对游离甲醛的处理,降低氨基树脂中的甲醛,但是会导致氨基树脂的成本上升,而且由于合成过程中仍使用甲醛作为起始原料,甲醛缩合形成的亚甲基醚键性能不稳定,在使用中还是会继续释放游离甲醛,不能彻底解决甲醛的危害。另一些现有技术采用如戊二醛、乙二醛、乙醛和糠醛等代替甲醛进行合成,但是这些非甲醛的醛类化合物的反应活性和反应的可控性不佳,不易实现工业化生产和应用。

发明内容

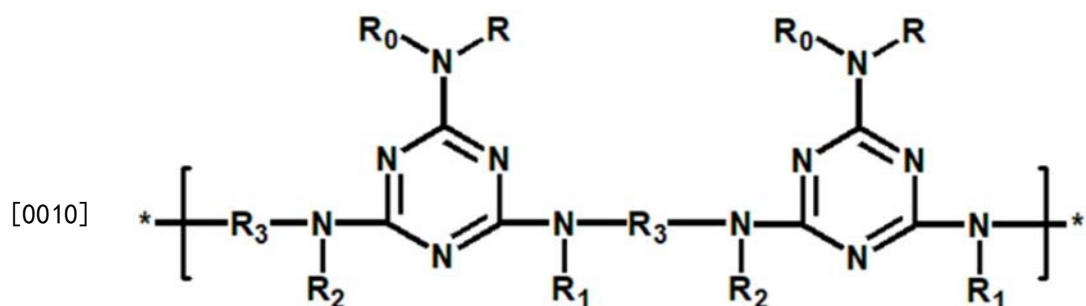
[0005] 本申请的目的在于提供一种三聚氰胺树脂和氨基树脂皮革复鞣剂、及其制备方法,氨基树脂在合成中不使用甲醛作为起始原料,有效避免合成和使用中的甲醛危害;反应可控性好、氨基树脂的结构调节性强,且合成的氨基树脂液态稳定性好。

[0006] 本申请的实施例是这样实现的:

[0007] 第一方面,本申请实施例提供一种三聚氰胺树脂的制备方法,包括:在反应温度为0~6℃、pH值为7~8的条件下,将三聚卤代氰与第一氨基化合物的碱溶液进行一取代反应,得到预缩聚物第一浆料;在反应温度为20~60℃、pH值为7~9的条件下,将预缩聚物第一浆料与第二氨基化合物进行二取代反应,得到预缩聚物第二浆料;在反应温度为80~95℃、pH值为7~9的条件下,将预缩聚物第二浆料与第三氨基化合物进行三取代反应,得到三聚氰胺树脂。

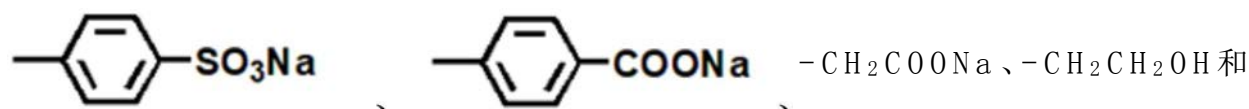
[0008] 第二方面,本申请实施例提供一种氨基树脂皮革复鞣剂的制备方法,包括:将第一方面实施例提供的三聚氰胺树脂的制备方法制得的三聚氰胺树脂溶于水中,得到氨基树脂皮革复鞣剂。

[0009] 第三方面,本申请实施例提供一种三聚氰胺树脂,三聚氰胺树脂的结构式如式I或者式II所示:



式 I

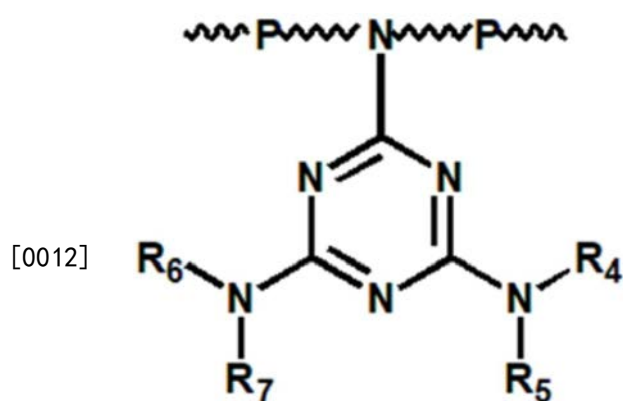
[0011] 其中, R₀基团选自-H、-CH₂CH₂OH和-CH₂COONa中的一种, R基团选自



—C(H₂)—C(H)(OH)—C(H₂)—SO₃Na 中的一种, R₁基团和R₂基团均选自-H、-CH₂COONa和

—C(H₂)—C(H)(OH)—C(H₂)—SO₃Na 中的一种, R₃基团选自-C₂H₄-、-C₄H₈-、-C₆H₁₂-和

—C₂H₄—N(H)—C₂H₄—中的一种;



式 II

[0013] 其中, 为多氨基化合物的缩合物或者水解蛋白多肽链, R₄基团、

R₅基团、R₆基团和R₇基团分别选自-H、、、-CH₂CH₂OH、-

CH₂COONa和-C_nH_{2n+1}中的一种, n=1~18中的整数。

[0014] 第四方面, 本申请实施例提供一种氨基树脂皮革复鞣剂, 包括水和第三方面实施例提供的三聚氰胺树脂。

[0015] 本申请实施例提供的三聚氰胺树脂和氨基树脂皮革复鞣剂、及其制备方法,有益效果包括:

[0016] 在三聚氰胺树脂的合成中,使用氨基化合物代替甲醛与三聚卤代氰进行取代反应,不使用甲醛作为起始原料,有效避免合成和使用中的甲醛危害。

[0017] 使用的氨基化合物原料可以根据结构设计向三聚氰胺树脂中引入如羧基、磺酸基、羟基、胺基、长链烷烃等功能性基团,使得氨基树脂的结构调节性强,能够较好地满足皮革复鞣剂的性能设计要求。

[0018] 反应过程中,在反应温度为 $0\sim 6^{\circ}\text{C}$ 、pH值为 $7\sim 8$ 的条件下,有效地控制第一氨基化合物与三聚卤代氰进行一取代;在反应温度为 $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、pH值为 $7\sim 9$ 的条件下,有效地控制第二氨基化合物与一取代后的三聚卤代氰进行二取代;在反应温度为 $80\sim 95^{\circ}\text{C}$ 、pH值为 $7\sim 9$ 的条件下,有效地控制第三氨基化合物与二取代后的三聚卤代氰进行三取代;通过对反应温度和pH值的控制,能够有效控制氨基化合物与三聚卤代氰的取代程度,使得反应具有较好的反应活性和可控性。

[0019] 反应后得到的三聚氰胺树脂,具有多氨基结构且无缩醛结构,具有较好的液态稳定性。

[0020] 在本申请的实施例中,式I和式II所示的三聚氰胺树脂具有多氨基结构且无缩醛结构,能够通过上述的三聚氰胺树脂的制备方法制得。氨基树脂皮革复鞣剂由上述的三聚氰胺树脂溶于水中制得,该氨基树脂皮革复鞣剂具有较好的液态稳定性且无甲醛危害。

附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本申请的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0022] 图1为本申请实施例1提供的氨基树脂皮革复鞣剂的红外图谱;

[0023] 图2为本申请实施例1提供的氨基树脂皮革复鞣剂的核磁共振谱。

具体实施方式

[0024] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0025] 下面对本申请实施例的三聚氰胺树脂和氨基树脂皮革复鞣剂、及其制备方法进行具体说明。

[0026] 第一方面,本申请实施例提供一种三聚氰胺树脂的制备方法,包括:在反应温度为 $0\sim 6^{\circ}\text{C}$ 、pH值为 $7\sim 8$ 的条件下,将三聚卤代氰与第一氨基化合物的碱溶液进行一取代反应,得到预缩聚物第一浆料;在反应温度为 $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、pH值为 $7\sim 9$ 的条件下,将预缩聚物第一浆料与第二氨基化合物进行二取代反应,得到预缩聚物第二浆料;在反应温度为 $80\sim 95^{\circ}\text{C}$ 、pH值为 $7\sim 9$ 的条件下,将预缩聚物第二浆料与第三氨基化合物进行三取代反应,得到三聚氰

胺树脂。

[0027] 在本申请的实施例中,使用氨基化合物代替甲醛与三聚卤代氰进行取代反应,不使用甲醛作为起始原料,有效避免合成和使用中的甲醛危害。取代反应中,通过对温度的调节,能够有效地控制三聚卤代氰与氨基化合物依次发生一取代、二取代和三取代,制备得到具有与三聚氰胺甲醛树脂完全一致的三嗪环主体结构;通过对pH值的调节,保证原料取代反应的活性。具体的,发明人研究发现,在反应温度为0~6℃、pH值为7~8的条件下,第一氨基化合物与三聚卤代氰能够可控且充分地进行一取代;在反应温度为20~60℃、pH值为7~9的条件下,第二氨基化合物与一取代后的三聚卤代氰能够可控且充分地进行二取代;在反应温度为80~95℃、pH值为7~9的条件下,第三氨基化合物与二取代后的三聚卤代氰能够可控且充分地进行三取代。

[0028] 在一些示例性的实施方案中,三聚卤代氰为三聚氯氰,保证能够较好地与氨基进行取代反应。可以理解的是,在本申请的实施例中,三聚卤代氰的种类不限,例如也可以是三聚氟氰。

[0029] 在一些可能的实施例中,一取代反应的反应温度例如但不限于为0℃、1℃、2℃、3℃、4℃、5℃和6℃中的任一者或任意两者之间的范围。一取代反应的pH值例如但不限于为7、7.2、7.4、7.6、7.8和8中的任一者或任意两者之间的范围。

[0030] 在一些可能的实施例中,二取代反应的反应温度例如但不限于为20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃和60℃中的任一者或任意两者之间的范围。二取代反应的pH值例如但不限于为6、6.2、6.4、6.6、6.8、7、7.2、7.4、7.6、7.8和8中的任一者或任意两者之间的范围。

[0031] 在一些可能的实施例中,三取代反应的反应温度例如但不限于为80℃、85℃和90℃中的任一者或任意两者之间的范围。三取代反应的pH值例如但不限于为7、7.2、7.4、7.6、7.8和8中的任一者或任意两者之间的范围。

[0032] 在本申请的实施例中,使用的氨基化合物原料可以根据结构设计向三聚氰胺树脂中引入如羧基、磺酸基、羟基、胺基、长链烷烃等功能性基团,使得氨基树脂的结构调节性强,能够较好地满足皮革复鞣剂的性能设计要求。

[0033] 可以理解的是,第一氨基化合物、第二氨基化合物和第三氨基化合物的结构不限,其可以根据三聚氰胺树脂的结构设计进行选择。在一些可能的实施方案中,第一氨基化合物、第二氨基化合物和第三氨基化合物均选自脂肪胺、脂肪族氨基酸和芳香族氨基酸中的一种。

[0034] 进一步的,脂肪胺例如但不限于为一乙醇胺、二乙醇胺、多乙烯多胺、乙二胺、己二胺、羟乙基乙二胺、辛基胺、十二烷基伯胺、十八烷基伯胺,及其对应的衍生物或者改性产物。芳香族氨基酸例如但不限于为对氨基苯磺酸、2,4-二氨基苯磺酸和对氨基苯甲酸。脂肪族氨基酸例如但不限于为、牛磺酸、甘氨酸、亚氨基二乙酸和水解蛋白多肽;可选的,水解蛋白多肽的分子量为3000~5000、10000~15000或者20000~30000中的任意一种,示例性为3000~5000。

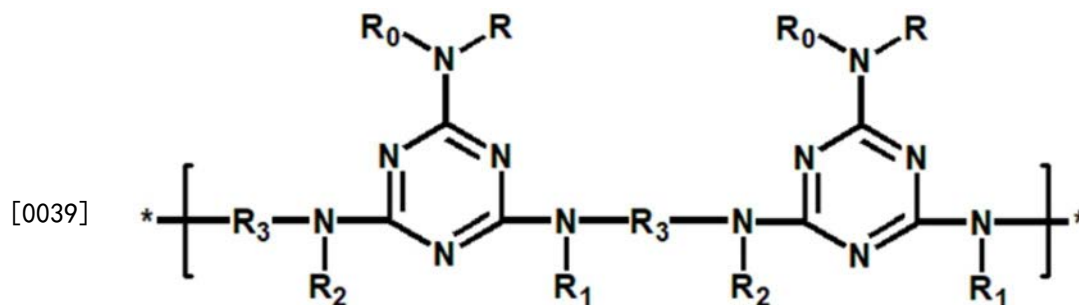
[0035] 在一些示例性的实施方案中,第一氨基化合物选自对氨基苯磺酸、对氨基苯甲酸、牛磺酸、甘氨酸、亚氨基二乙酸、一乙醇胺和二乙醇胺中的一种。上述的氨基化合物进行一取代时,产物具有很好的水溶性或水分散性,便于后续第二、第三取代步骤的进行,反应可

控性好,且反应彻底。

[0036] 在取代过程中,氨基化合物上的氨基与三聚卤代氰上的卤素基团发生取代反应并脱下卤代氢,脱下的卤代氢如果不及时去除容易将氨基化合物质子化而影响反应继续进行,导致原料反应不彻底,因此,在取代反应中通常需要伴随添加碱性物质的动作对反应体系的pH值及时进行调整,以使反应体系的pH值能够较好地保持在控制范围内。而发明人研究发现,在第一氨基化合物为对氨基苯磺酸时,在一定程度下卤代氢的富集不会影响对氨基苯磺酸与三聚卤代氰进行一取代反应,因此,取代反应中不需要一直伴随添加碱性物质的动作对反应体系的pH值及时进行调整,可以在反应一定程度后再对反应体系的pH值进行调整,使得反应的操作更加方便。

[0037] 在第一氨基化合物为对氨基苯磺酸的示例性的实施方案中,一取代反应包括:将三聚卤代氰与第一氨基化合物的碱溶液在0~5℃的条件下反应1~2h,或1.2~1.8h,例如但不限于为1h、1.2h、1.5h、1.8h和2h中的任一者或任意两者之间的范围,得到反应中间料;将反应中间料的pH值调节至7~8,然后将反应中间料在2~6℃的条件下反应1.5~3h,或2~2.5h,例如但不限于为1.5h、2h、2.5h和3h中的任一者或任意两者之间的范围,得到预缩聚物第一浆料。

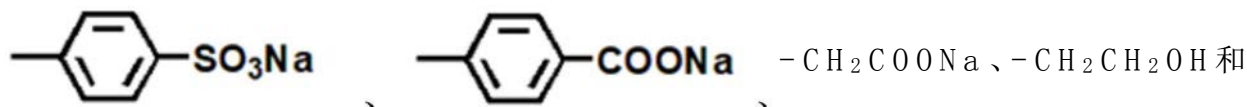
[0038] 在一些示例性的实施方案中,第二氨基化合物为多氨基化合物,第三氨基化合物和第二氨基化合物为同一化合物。进一步的,多氨基化合物中的取代氨基与预缩聚物第一浆料中的卤素基团的摩尔比为0.6~1.8:1,或0.8~1.2:1,例如为1:1。反应过程中,在反应温度为20~60℃的条件下,多氨基化合物中的一个氨基与一取代后的三聚卤代氰进行二取代;二取代反应完成后,升高反应温度,在反应温度为80~95℃的条件下,多氨基化合物中的另一个氨基继续与二取代后的三聚卤代氰进行二取代三取代。二取代反应后只需要调节反应温度使得三取代反应继续进行,反应应该操作简单;通过物料用量的上述控制,反应后能够可控地制得如以下式I所示的三聚氰胺树脂,氨基三嗪环在主链结构上。



式 I

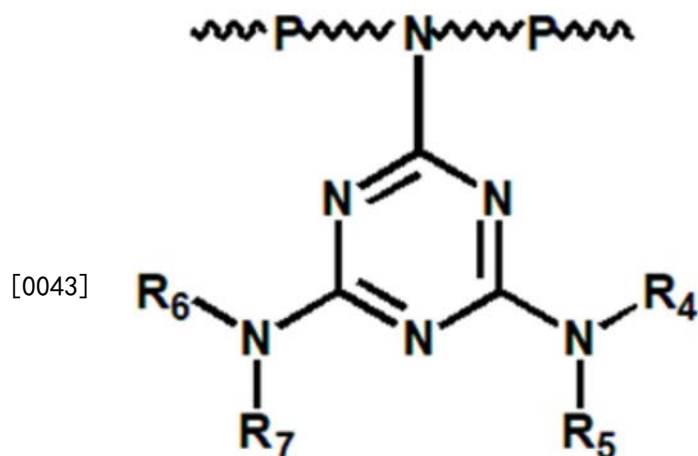
[0040] 示例性的,多氨基化合物选自多乙烯多胺、乙二胺、己二胺、羟乙基乙二胺、多乙烯多胺、多氨基化合物的缩合物和水解蛋白多肽中的一种。

[0041] 进一步的,R0基团选自-H、-CH₂CH₂OH和-CH₂COONa中的一种,R基团选自



$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{H} \text{H}_2 \\ | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{SO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 中的一种, R1基团和R2基团均选自-H、-CH₂COONa和
 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{H} \text{H}_2 \\ | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{SO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 中的一种, R3基团选自-C₂H₄-、-C₄H₈-、-C₆H₁₂-和
 $-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 中的一种。多氨基化合物根据R1基团、R2基团和R3基团的种类对应选择。

[0042] 可以理解的是,在本申请的实施例中,第二氨基化合物和第三氨基化合物不限于为既参与二取代又参与三取代的同一多氨基化合物,第二氨基化合物和第三氨基化合物可以为分别参与二取代和三取代的不同化合物;示例性的,第三氨基化合物为氨基缩合物或者水解蛋白多肽,第三氨基化合物的伯氨基参与三取代反应时将氨基三嗪环引入侧链上,使得反应后能够可控地制得如以下式II所示的三聚氰胺树脂,氨基三嗪环在侧链结构上。

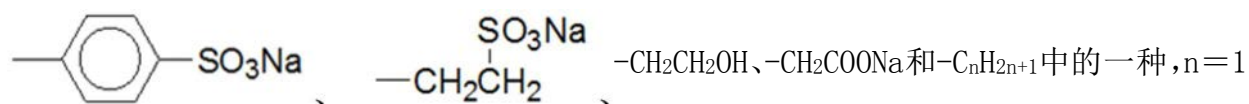


式 II

[0044] 其中, P 为多氨基化合物的缩合物或者水解蛋白多肽链。

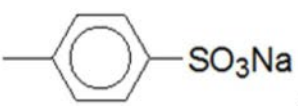
[0045] 在一些示例性的实施方案中,第二氨基化合物为对氨基苯磺酸,第三氨基化合物为多乙烯多胺、多氨基化合物的缩合物或者水解蛋白多肽。进一步地,第一氨基化合物为亚氨基二乙酸。

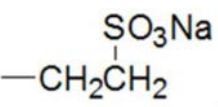
[0046] 进一步的, R4基团、R5基团、R6基团和R7基团分别选自-H、



~18中的整数。需要说明的是, R4基团、R5基团、R6基团和R7基团可以是相同的基团,也可以是不同的基团。

[0047] 第一氨基化合物和第二氨基化合物根据R4基团、R5基团、R6基团和R7基团的种类

对应选择。示例性的，R4基团为-H且R5基团为，

取代得到；R4基团为-H且R5基团为，

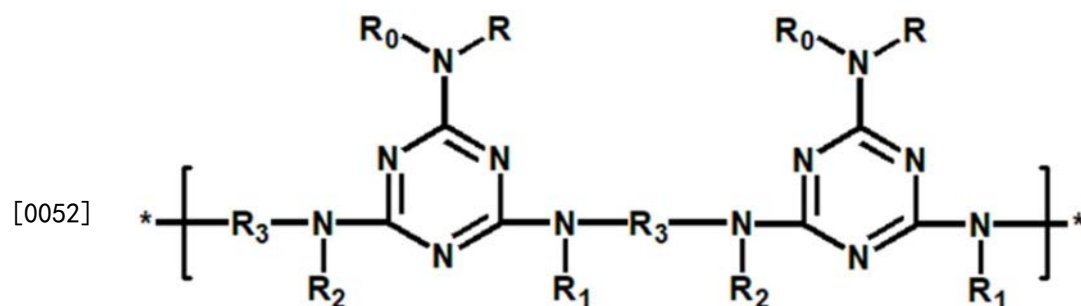
R5基团为-CH₂CH₂OH，其通过一乙醇胺取代得到；R4基团和R5基团均为-CH₂CH₂OH，其通过二乙醇胺取代得到；R4基团为-H且R5基团为-CH₂COONa，其通过氨基乙酸取代得到；R4基团和R5基团均为-CH₂COONa，其通过亚氨基乙二酸取代得到；R4基团为-H且R5基团为-C_nH_{2n+1}，其通过C1~18的烷基伯胺取代得到；R4基团为-CH₂COONa且R5基团为-C_nH_{2n+1}，先用氯乙酸与C1~18的烷基伯胺反应得到目标氨基化合物，再进行取代反应。

[0048] 在本申请的实施例中，反应后得到的三聚氰胺树脂，具有多氨基结构且无缩醛结构，具有较好的液态稳定性。

[0049] 第二方面，本申请实施例提供一种氨基树脂皮革复鞣剂的制备方法，包括将第一方面实施例提供的三聚氰胺树脂的制备方法制得的三聚氰胺树脂溶于水中，得到氨基树脂皮革复鞣剂。由于本申请实施例制得的三聚氰胺树脂具有较好的液态稳定性，制得的氨基树脂皮革复鞣剂能够长期稳定存放，存放稳定性好。

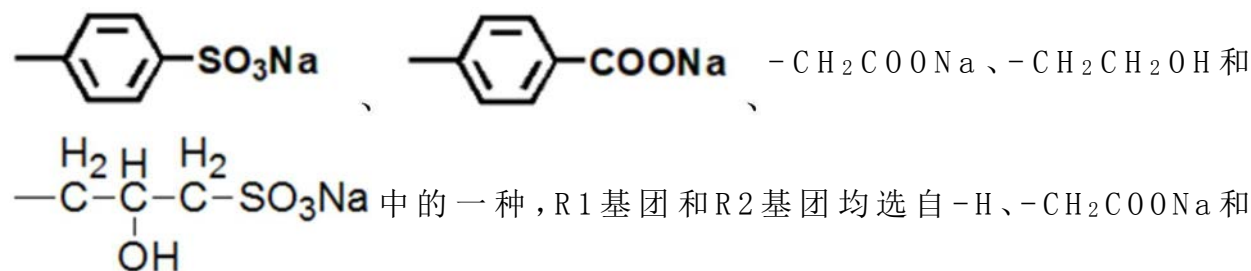
[0050] 可选的，氨基树脂皮革复鞣剂的固含量为30~40%，例如但不限于为30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%和40%中的任一者或任意两者之间的范围。研究发现，氨基树脂皮革复鞣剂的固含量在上述范围内，对皮革具有较好的复鞣填充效果。

[0051] 第三方面，本申请实施例提供一种三聚氰胺树脂，三聚氰胺树脂的结构式如式I或者式II所示。

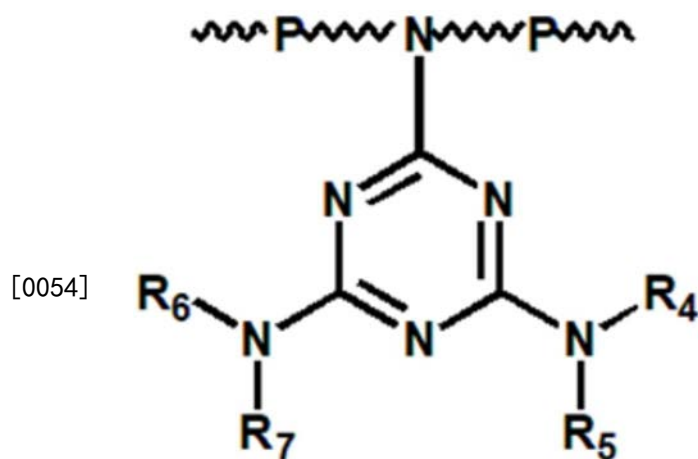


式 I

[0053] 其中，R0基团选自-H、-CH₂CH₂OH和-CH₂COONa中的一种，R基团选自



$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{SO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 中的一种, R3基团选自 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 和 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-\text{C}_2\text{H}_4-$ 中的一种。



式 II

[0055] 其中,  为多氨基化合物的缩合物或者水解蛋白多肽链, R4基团、R5基团、R6基团和R7基团分别选自 $-\text{H}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COONa}$ 和 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 中的一种, $n=1\sim 18$ 中的整数。

[0056] 式I所示和式II所示的三聚氰胺树脂,能够通过第一方面实施例的三聚氰胺树脂的制备方法制得。该三聚氰胺树脂具有与三聚氰胺甲醛树脂完全一致的三嗪环主体结构,对皮革具有较好的复鞣填充效果;同时,该三聚氰胺树脂具有多氨基结构且无缩醛结构,具有较好的液态稳定性且无甲醛危。

[0057] 第四方面,本申请实施例提供一种氨基树脂皮革复鞣剂,包括水和第三方面实施例提供的三聚氰胺树脂。氨基树脂皮革复鞣剂的固含量为30~40%,例如但不限于为30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%和40%中的任一者或任意两者之间的范围。

[0058] 以下结合实施例对本申请的特征和性能作进一步的详细描述。

[0059] 实施例1

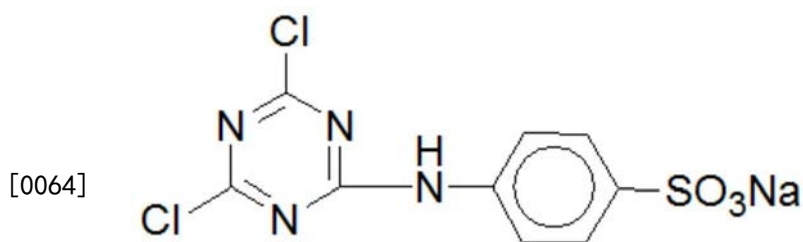
[0060] 一种氨基树脂皮革复鞣剂的制备方法,包括:

[0061] S1.将100g的三聚氯氰投入反应瓶内,加入100g的碎冰块、100g的0~5℃的纯水,开动搅拌在冰水浴中快速搅拌45min,得到三聚氯氰浆状分散物。

[0062] S2.在另一清洁的容器中加入94g的对氨基苯磺酸、80g的水和73g的30wt%的NaOH溶液,搅拌溶解后降温至20℃以下,得到第一氨基化合物的碱溶液。

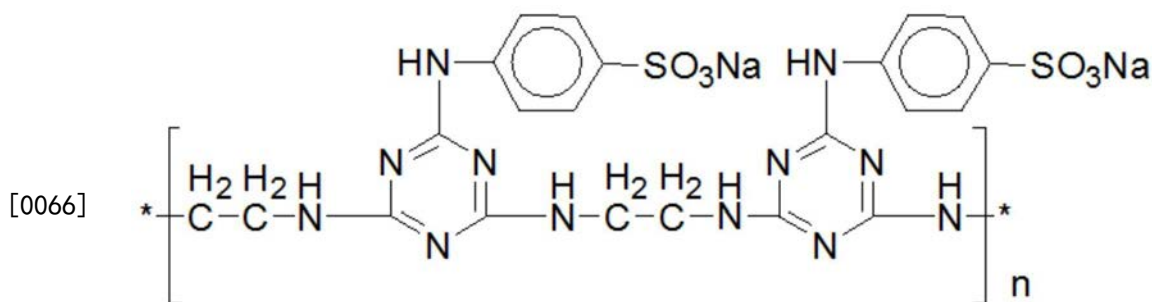
[0063] S3.控制内温在0~5℃,将S2步骤得到的第一氨基化合物的碱溶液加入S1步骤得到的三聚氯氰浆状分散物中,加毕后维持温度在0℃反应1.5h,然后于2℃下缓慢加入73g的

30wt %的NaOH溶液,并于2℃下继续反应1.5小时,得到三聚氯氰与氨基磺酸的预缩聚物,即预缩聚物第一浆料,该产物为白色浆状物,在水中可形成透明溶液,结构如式III所示。



式 III

[0065] S4.将33g的乙二胺溶于60g的水中,在20℃的温度条件下滴加到S3步骤得到的预缩聚物中,反应放热使内温上升至40℃左右,滴加完成后,在40℃继续反应1h,完成二取代反应,体系仍为白色浆状物;逐渐升温至85℃反应2h,反应过程中分批加入30wt %的碱液调节体系的pH值保持在7~9,反应体系逐渐由白色浆状物转变为半透明的粘稠溶液,当体系的pH值维持不变时缩聚反应完成,得到如式IV所示的三聚氰胺树脂。



式 IV

[0067] S5.将S4步骤中制得的三聚氰胺树脂配制成固含量为35%的水溶液,得到氨基树脂皮革复鞣剂。

[0068] 实施例2

[0069] 一种氨基树脂皮革复鞣剂的制备方法,包括:

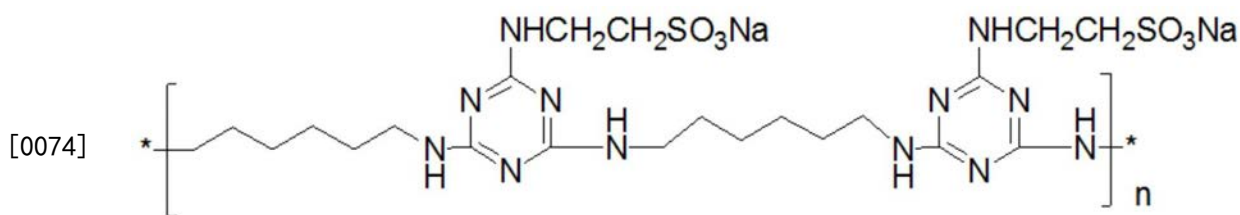
[0070] S1.将100g的三聚氯氰投入反应瓶内,加入120g的碎冰块、80g的0~5℃的纯水,开动搅拌在冰水浴中快速搅拌60min,得到三聚氯氰浆状分散物。

[0071] S2.在另一清洁的反应容器中加入68g的牛磺酸、70g的水和73g的30wt %的NaOH溶液,搅拌溶解后降温至20℃以下,得到第一氨基化合物的碱溶液。

[0072] S3.控制内温在0~5℃,将S2步骤得到的第一氨基化合物的碱溶液加入S1步骤得到的三聚氯氰浆状分散物中,同时缓慢加入73g的30wt %的NaOH溶液,加毕维持温度在2~5℃反应2h,得到三聚氯氰与氨基磺酸的预缩聚物,即预缩聚物第一浆料,该产物为白色浆状物,在水中可形成透明溶液。

[0073] S4.将65g的己二胺溶于80g的水中,在20℃的温度条件下滴加到S3步骤得到的预缩聚物中,反应放热使内温上升至40℃左右,滴加完成后,在40℃继续反应1h,完成二取代反应,体系仍为白色浆状物;反应完成后升温至90℃反应2h,反应过程中分批加入30wt %的

碱液调节体系的pH值保持在7~9,反应体系逐渐由白色浆状物转变为半透明的粘稠溶液,当体系的pH值维持不变时缩聚反应完成,得到如式V所示的三聚氰胺树脂。



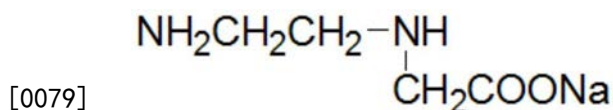
式 V

[0075] S5.将S4步骤中制得的三聚氰胺树脂配制成固含量为35%的水溶液,得到氨基树脂皮革复鞣剂。

[0076] 实施例3

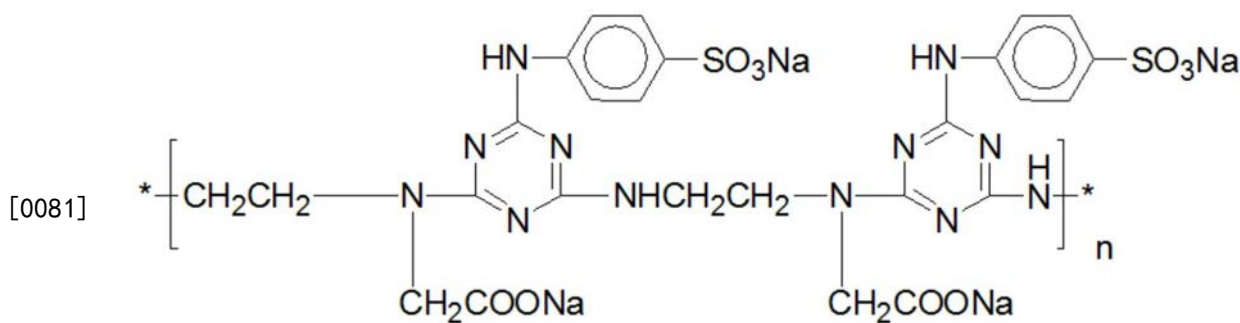
[0077] 一种氨基树脂皮革复鞣剂的制备方法,其S1步骤、S2步骤和S3步骤与实施例1相同,不同之处在于:

[0078] S4.在一清洁的反应容器中加入30g的乙二胺和60g的水,在50℃的温度下滴加由43g的氯乙酸、140g的水和24g的无水碳酸钠中和而成的水溶液,滴加完后在75℃的温度下保温反应3h,得到如式VI所示的透明的多胺基化合物改性物,将改性物降温至40℃以下。



式 VI

[0080] S5.在40℃条件下将S4步骤得到的多胺基化合物改性物加到S3步骤得到的预缩聚物中,在40℃反应1h;反应完成后升温至90-95℃反应3h,反应过程中分批加入30wt%的碱液调节体系的pH值保持在7~9,反应体系逐渐由白色浆状物转变为半透明的粘稠溶液,当体系的pH值维持不变时缩聚反应完成,得到如式VII所示的三聚氰胺树脂。



式 VII

[0082] S6.将S5步骤中制得的三聚氰胺树脂配制成固含量为35%的水溶液,得到氨基树脂皮革复鞣剂。

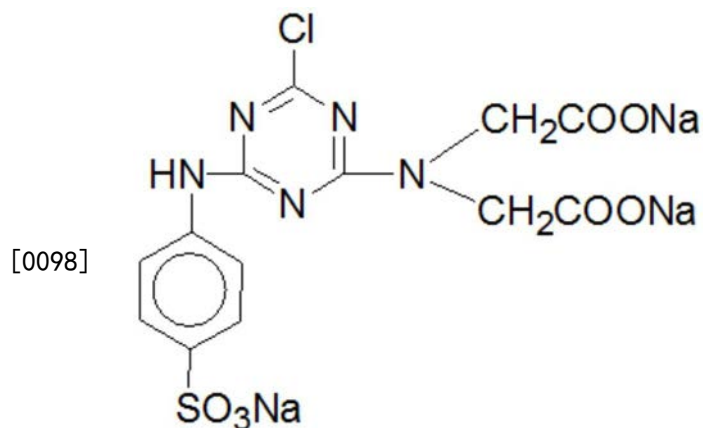
[0083] 实施例4

[0084] 一种氨基树脂皮革复鞣剂的制备方法,包括:

[0085] S1.将100g的三聚氯氰投入反应瓶内,加入80g的碎冰块、120g的0~5℃的纯水,开动搅拌在冰水浴中快速搅拌50min,得到三聚氯氰浆状分散物。

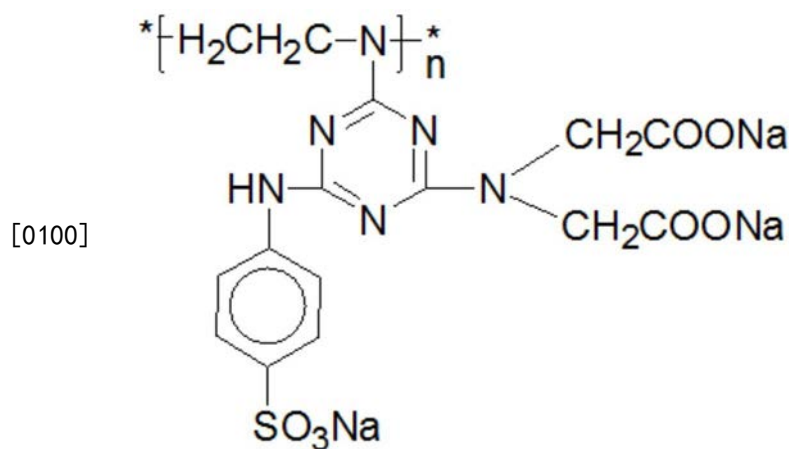
℃反应1h,得到预缩聚物第一浆料。

[0097] S4.在20~30℃温度条件下,向S3步骤中得到的预缩聚物第一浆料中滴加由94g的对氨基苯磺酸、30g的水、73g的30wt%NaOH溶液制备并冷至室温下的水溶液,在30min加完,维持温度20~30℃并缓慢滴加73g的30wt%NaOH溶液使体系的pH值在7左右,继续反应1h,得到白色膏状物,即预缩聚物第二浆料,结构如式X所示。



式 X

[0099] S5.取500gS4步骤制得的如式X所示的预缩聚物第二浆料,在室温下向其中缓慢滴加10g的二乙烯三胺和30g的水的混合液,同时缓慢加入38g的30wt%的NaOH溶液,维持体系pH值在7左右,升温至85℃反应2h,反应过程中必要时加碱调节体系的pH值保持在6-8,得到如式XI所示的三聚氰胺树脂。



[0101] 式 XI (n=3~5)

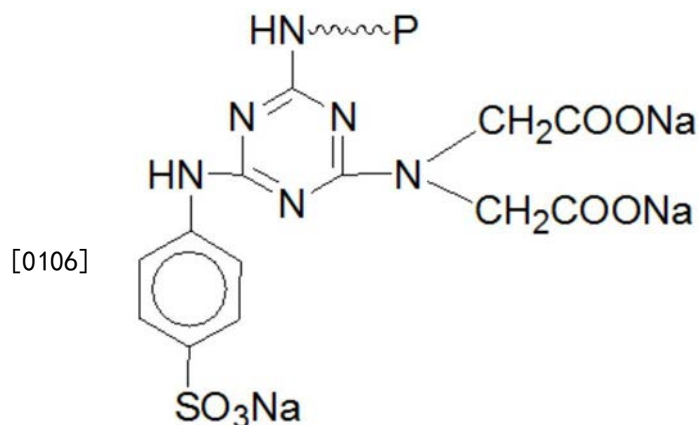
[0102] S6.将S5步骤中制得的三聚氰胺树脂配制成固含量为33%的水溶液,得到氨基树脂皮革复鞣剂。

[0103] 实施例6

[0104] 一种氨基树脂皮革复鞣剂的制备方法,其S1步骤、S2步骤、S3步骤和S4步骤与实施例5相同,不同之处在于:

[0105] S5.取100gS4步骤制得的如式X所示的预缩聚物第二浆料,在20℃温度条件下将其加入由300g的分子量为5000左右的水解胶原蛋白粉和500g的纯水配置的溶液,缓慢升温至80℃,用8g的30wt%的NaOH溶液和50g的水组成的溶液维持体系pH值在8左右,反应1h,得到

如式XII所示的三聚氰胺树脂。



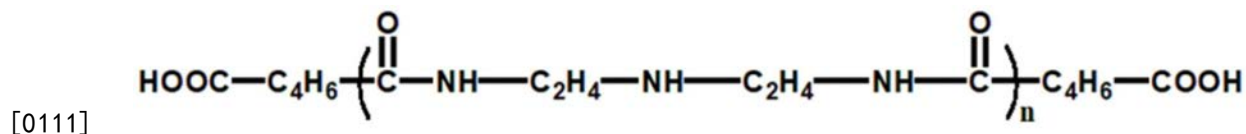
式 XII

[0107] S6. 将S5步骤中制得的三聚氰胺树脂配制成固含量为35%的水溶液,得到氨基树脂皮革复鞣剂。

[0108] 实施例7

[0109] 一种氨基树脂皮革复鞣剂的制备方法,其S1步骤、S2步骤、S3步骤和S4步骤与实施例5相同,不同之处在于:

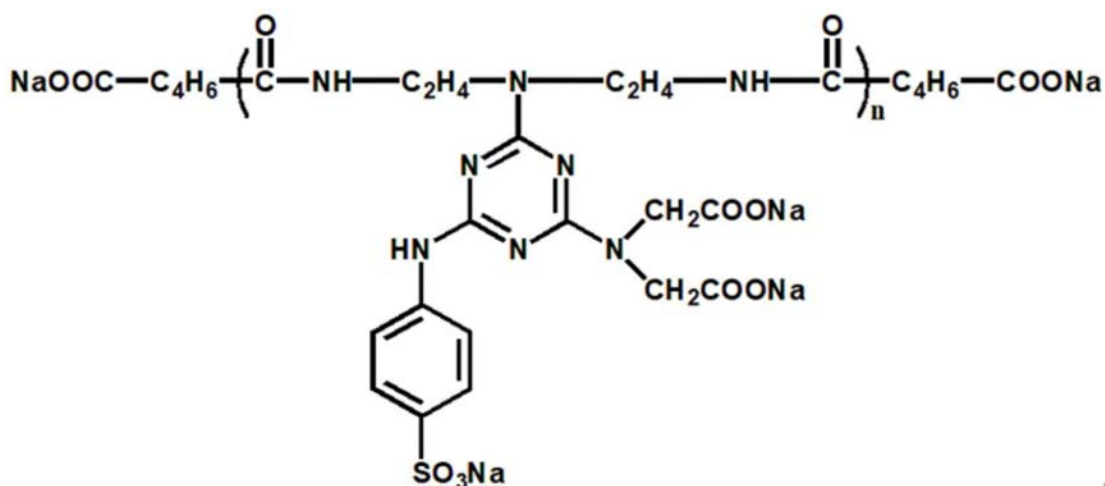
[0110] S5. 在清洁的500ml的三颈瓶内,投入己二酸14.8g,加蒸馏水20g,加入二乙烯三胺10.3g,对甲苯磺酸0.2g,室温下混合搅拌均匀,形成透明溶液。升温至165℃,搅拌反应,通过回流冷凝器收集蒸馏出来的水分,达到21.8g时达到理论值。降温到90℃,加入22g蒸馏水溶解均匀,降温到20℃,制备得到如XIII所示的多胺缩聚物的溶液,用作第三氨基化合物。



式 XIII

[0112] S6. 取172g的S4步骤制得的如式X所示的预缩聚物第二浆料,在20℃的温度条件下将其缓慢加入S5的多胺缩聚物的溶液中,加毕后缓慢升温至88℃,分批用总量约13g的30wt%的NaOH溶液维持体系pH值在8.5左右反应,反应3h,得到如式XIV所示的三聚氰胺树脂。

[0113]



式 XIV

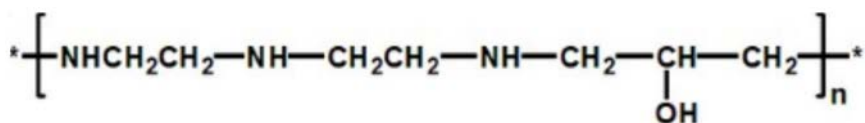
[0114] S7. 将S6步骤中制得的三聚氰胺树脂配制成固含量为33%的水溶液, 得到氨基树脂皮革复鞣剂。

[0115] 实施例8

[0116] 一种氨基树脂皮革复鞣剂的制备方法, 其S1步骤、S2步骤、S3步骤和S4步骤与实施例5相同, 不同之处在于:

[0117] S5. 在清洁的500ml的三颈瓶内, 加入二乙烯三胺10.3g、蒸馏水20g, 室温搅拌下缓慢滴入环氧氯丙烷9.0g, 放热反应结束后, 缓慢升温到70℃反应2h, 形成透明溶液, 降温到20℃, 制备得到如式XV所示的多胺缩聚物的溶液, 用作第三氨基化合物。

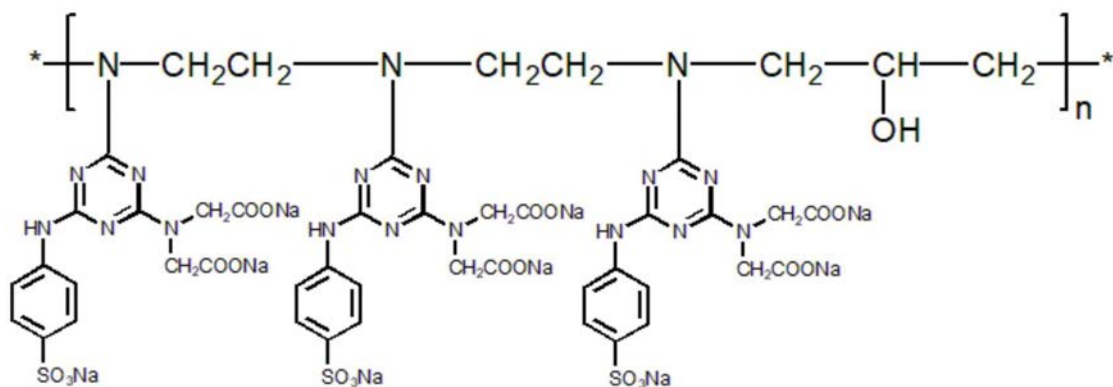
[0118]



式 XV

[0119] S6. 取172g的S4步骤制得的如式X所示的预缩聚物第二浆料, 在20℃的温度条件下将其缓慢加入S5的多胺缩聚物的溶液中, 加毕后缓慢升温至86℃, 分批用总量约13g的30wt%的NaOH溶液维持体系pH值在8.5左右反应, 反应3h, 得到如式XVI所示的三聚氰胺树脂。

[0120]



XVI

[0121] S7. 将S6步骤中制得的三聚氰胺树脂配制成固含量为35%的水溶液, 得到氨基树

脂皮革复鞣剂。

[0122] 试验例1

[0123] 对实施例1制得的氨基树脂皮革复鞣剂进行红外分析和核磁共振分析。实施例1制得的氨基树脂皮革复鞣剂的红外图谱如图1所示,实施例1制得的氨基树脂皮革复鞣剂的核磁共振谱如图2所示。

[0124] 根据图1和图2可知,实施例1确实制得了三聚氰胺树脂,且氨基三嗪环在主链结构上。

[0125] 试验例2

[0126] 对实施例1~8制得的氨基树脂皮革复鞣剂和德赛尔化工公司的粉体氨基树脂皮革复鞣剂A-15(固含量为35%)用于进行皮革的鞣制,依次标号为试验例1~9。鞣制的工艺为:将牛皮鞋面原料削匀蓝皮放入转鼓中依次进行回软、中和、水洗,然后加入按削匀蓝皮重计的氨基树脂复鞣剂5%和水200%,控制温度在35℃、pH值为4.8~5.0转动1h,然后染色、加脂完成复鞣。

[0127] 对鞣制后的皮革的手感性能进行感官,其中,选取5位有经验的工程师对皮革的感官性能进行打分,5分最高,1分最低,然后取平均值。结果显示,试验例1~9鞣制后的皮革,丰满度、粒面紧实度、填充性和软度均相当,具体的,试验例1~9鞣制后的皮革均具有以下评价结果:丰满度评分为 4 ± 0.2 、粒面紧实度评分为 4 ± 0.3 、填充性评分为 4.5 ± 0.2 ,且软度评分为 4 ± 0.2 。试验例1~8鞣制的皮革的游离甲醛未检出,而试验例9鞣制的皮革的游离甲醛检出含量为 $\geq 200\text{ppm}$ 。可见,本申请实施例提供的制备方法制得的氨基树脂皮革复鞣剂对皮革的复鞣填充效果与现有的粉体氨基树脂皮革复鞣剂A-15的复鞣效果相当,且均具有较好的复鞣效果,且能避免甲醛危害。

[0128] 试验例3

[0129] 对试验例1~8制得的氨基树脂皮革复鞣剂的稳定性进行检测;德赛尔化工公司的粉体氨基树脂皮革复鞣剂A-15,是通过固含量约35%的液体喷雾干燥得到,同时对该喷雾干燥前的母液的稳定性进行检测。

[0130] 根据检测发现:粉体氨基树脂皮革复鞣剂A-15喷雾干燥前的母液,在室温下存放1~4周变成冻胶状;在60℃的烘箱里,小于24h结成凝胶。实施例1~8提供的氨基树脂皮革复鞣剂在60℃的烘箱里放置7天,未形成凝胶,在室温下存放1年后黏度和透明度无明显变化。可见,本申请实施例提供的氨基树脂皮革复鞣剂和现有的三聚氰胺甲醛树脂相比,稳定性明显提高。

[0131] 以上所描述的实施例是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。本申请的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本申请的范围,而是仅仅表示本申请的选定实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

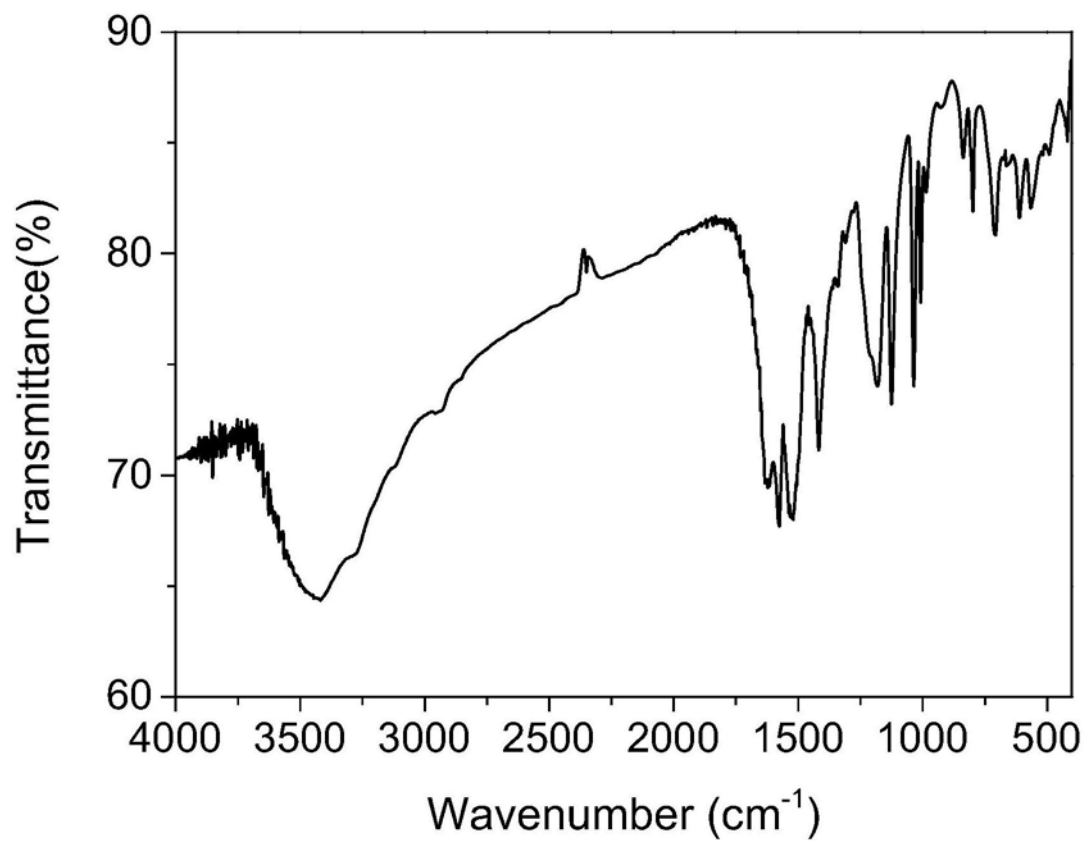


图1

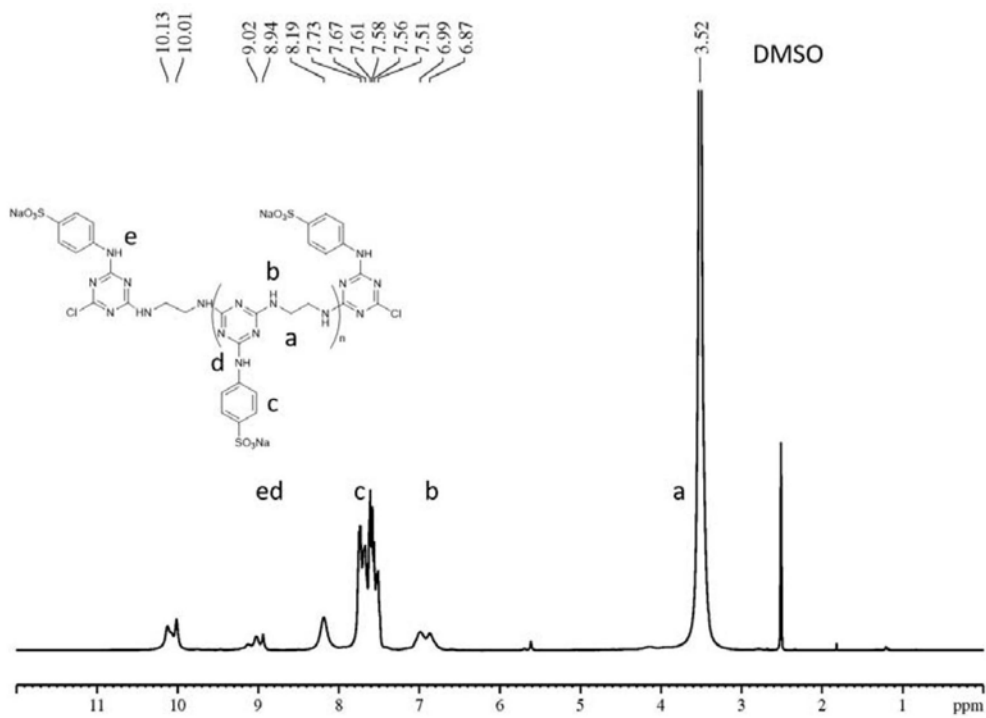


图2