



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111217992 B

(45) 授权公告日 2022.07.12

(21) 申请号 201811431774.4

C08G 63/85 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.27

C08G 18/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08G 18/42 (2006.01)

申请公布号 CN 111217992 A

C09J 175/14 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.06.02

(56) 对比文件

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司

CN 103113560 A, 2013.05.22

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区天山路17号

CN 101818041 A, 2010.09.01

专利权人 万华化学(宁波)有限公司

CN 102127202 A, 2011.07.20

(72) 发明人 孙令民 张存玉 黄岐善

CN 101519574 A, 2009.09.02

(74) 专利代理机构 北京卓恒知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11394

CN 104974338 A, 2015.10.14

专利代理师 唐曙晖

CN 104927036 A, 2015.09.23

CN 102167797 A, 2011.08.31

CN 101205292 A, 2008.06.25

US 4390687 A, 1983.06.28

审查员 张素蕴

(51) Int. Cl.

C08G 63/553 (2006.01)

权利要求书3页 说明书10页

(54) 发明名称

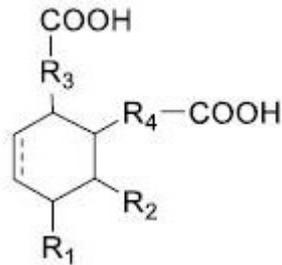
一种聚酯多元醇及使用其制备的湿固化聚氨酯热熔胶

(57) 摘要

本发明提供一种聚酯多元醇及使用其制备的湿固化聚氨酯热熔胶。本发明提供的聚酯多元醇,由包含如下质量份的各组分混合反应制得: A) 一种或多种二元羧酸和/或二元羧酸酯100质量份; B) 二聚物羧酸1~90质量份; C) 一种或多种支链二元醇10~500质量份。优选的,所述B组分为5~60质量份,所述C组分为30~300质量份。本发明提供的聚酯,可用于制备粘结低表面能基材的湿固化聚氨酯热熔胶,所制得的热熔胶可应用于木材和家具业、汽车制造领域、建筑业、制鞋业、包装工业和纺织工业等含有低表面能基材的层间粘合。

1. 一种湿气固化型聚氨酯热熔胶用聚酯多元醇,由以下组分反应制备:A) 100质量份一种或多种二元羧酸和/或二元羧酸酯;B) 1~60质量份二聚物羧酸;C) 10~500质量份包括一种或多种支链脂肪族二元醇的多元醇;其中,二聚物羧酸B)占二元酸和/或二元羧酸酯A)的重量比例为5 ~ 25 wt%,

所述B)组分二聚物羧酸的结构通式如下:



其中, R_1 、 R_2 为 6~10个碳原子的脂肪烷烃; R_3 、 R_4 为6~18个碳原子的脂肪碳链,并含有不大于2个的双键官能团,

且二聚物羧酸为油酸(9-十八烯酸)或亚油酸(9,12-十八二烯酸)与另一分子不饱和脂肪酸二聚形成的具有环状结构不饱和脂肪酸,或为油酸(9-十八烯酸)或亚油酸(9,12-十八二烯酸)与另一分子不饱和脂肪酸二聚物氢化产物;另一分子不饱和脂肪酸选自油酸(9-十八烯酸)、亚油酸(9,12-十八二烯酸)、共轭亚油酸(10,12-十八二烯酸)、芥酸(13-二十二烯酸)、神经酸(15-二十四烯酸)中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的聚酯多元醇,其中,所述B)组分为5~60质量份,所述C)组分为30~300质量份。

3. 根据权利要求1所述的聚酯多元醇,其中,组分C)多元醇与组分A)和B)之和的摩尔比为1.01 ~ 2.00。

4. 根据权利要求3所述的聚酯多元醇,其中,组分C)多元醇与组分A)和B)之和的摩尔比为1.05 ~ 1.6。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的聚酯多元醇,其中,A)组分二元羧酸或二元羧酸酯是线型脂肪族羧酸或羧酸酯;其结构通式如式: $ROOC(CH_2)_nCOOR$ 所示,其中,n为0 ~ 16的整数,R为氢、烷基、苯基。

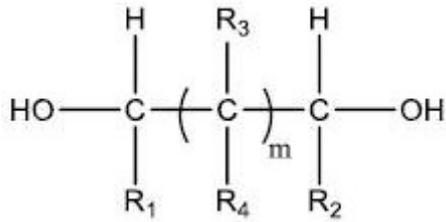
6. 根据权利要求5所述的聚酯多元醇,其中,烷基选自C1-C10烷基。

7. 根据权利要求5所述的聚酯多元醇,其中,n为4、8、10,R为氢。

8. 根据权利要求5所述的聚酯多元醇,其中,A)组分二元羧酸或二元羧酸酯选自乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一碳二元酸、十二碳二元酸、十三碳二元酸、十四碳二元酸、十五碳二元酸、十六碳二元酸、十七碳二元酸、十八碳二元酸及其酯中的一种或多种。

9. 根据权利要求8所述的聚酯多元醇,其中,A)组分二元羧酸或二元羧酸酯选自己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一碳二元酸、十二碳二元酸、十三碳二元酸、十四碳二元酸、十五碳二元酸、十六碳二元酸、十七碳二元酸、十八碳二元酸及其酯中的一种或多种。

10. 根据权利要求1-4中任一项所述的聚酯多元醇,其中,所述C)组分一种或多种具有支链结构的脂肪族二元醇具有如下分子结构:



其中： m 为0 ~ 16的整数；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地为氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基。

11. 根据权利要求10所述的聚酯多元醇，其中，具有支链结构的脂肪族二元醇选自1,2-丙二醇、2-甲基-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、二丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,2-戊二醇、羟基特戊酸新戊二醇酯、2-乙基-3-丙基-1,3-丙二醇中的一种或多种。

12. 根据权利要求11所述的聚酯多元醇，其中，具有支链结构的脂肪族二元醇选自2-甲基-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇中的一种或多种。

13. 根据权利要求12所述的聚酯多元醇，其中，具有支链结构的脂肪族二元醇选自2-甲基-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇。

14. 根据权利要求13所述的聚酯多元醇，其中，具有支链结构的脂肪族二元醇选自2-甲基-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇中的一种或多种。

15. 根据权利要求1-4中任一项所述的聚酯多元醇，其特征在于，所述聚酯多元醇的羟值为10 ~ 225 mg KOH/g，酸值为0 ~ 5 mg KOH/g；所述的聚酯的熔点为-30 ~ 35 °C。

16. 根据权利要求15所述的聚酯多元醇，其特征在于，所述聚酯多元醇的羟值为10 ~ 110 mg KOH/g，酸值为0 ~ 3 mg KOH/g。

17. 根据权利要求16所述的聚酯多元醇，其特征在于，所述聚酯多元醇的羟值为10 ~ 60 mg KOH/g，酸值为0.1 ~ 1 mg KOH/g。

18. 根据权利要求15所述的聚酯多元醇，其特征在于，所述的聚酯的熔点为-20 ~ 18 °C。

19. 权利要求1-18中任一项所述的聚酯多元醇的制备方法，其通过两阶段缩合反应制备，第一阶段组分A)、B)和C)在140 ~ 160 °C反应而大量蒸馏出副产物水，该阶段保持精馏塔温度不高于102 °C，反应时间1~5 h；第二阶段随后升温至200 ~ 250 °C继续反应，反应2 ~ 20 h；开启真空系统，继续反应3 ~ 30 h至羟值、酸值达到设计值。

20. 一种湿固化聚氨酯热熔胶，其是通过权利要求1-18中任一项所述的聚酯多元醇进一步与异氰酸酯和/或多异氰酸酯反应而制备的，其中，聚酯多元醇与异氰酸酯和/或多异氰酸酯的OH : NCO摩尔比例为1 : 1.2至1 : 3。

21. 根据权利要求20所述的湿固化聚氨酯热熔胶，其中，聚酯多元醇与异氰酸酯和/或多异氰酸酯的OH : NCO摩尔比例为1 : 2.2至1 : 2.5。

22. 根据权利要求20或21所述的湿固化聚氨酯热熔胶，其中，所述多异氰酸酯是双官能的和/或多官能的芳香族、脂肪族和/或脂环族异氰酸酯中的一种或多种。

23. 根据权利要求22所述的湿固化聚氨酯热熔胶，其中，所述多异氰酸酯是芳香族多异

氰酸酯。

24. 根据权利要求23所述的湿固化聚氨酯热熔胶,其中,所述多异氰酸酯是1,5-萘二异氰酸酯(NDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、甲苯二异氰酸酯异构体(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,6-亚己基二异氰酸酯(HDI)、苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMXDI)中的一种或多种。

25. 根据权利要求24所述的湿固化聚氨酯热熔胶,其中,所述多异氰酸酯是4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯以及4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物。

26. 权利要求20-25中任一项所述的湿固化聚氨酯热熔胶用于粘合低表面能基材的用途。

一种聚酯多元醇及使用其制备的湿固化聚氨酯热熔胶

技术领域

[0001] 本发明涉及湿固化聚氨酯热熔胶领域,具体涉及一种聚酯多元醇及使用其制备的湿固化聚氨酯热熔胶。通过使用含长脂肪链的二元酸和二元醇制备聚酯,进一步与多异氰酸酯反应制备湿固化聚氨酯热熔胶,该粘合剂适用于耐低温、柔韧性、粘结力要求高的粘结场合,特别是低表面能基材粘结。

背景技术

[0002] 湿固化聚氨酯热熔胶是以聚氨酯预聚物为主体材料,配以各种助剂(如催化剂、抗氧剂、增粘剂及填料等)而制得的一类热熔胶。因含有极性很强、化学活泼性很高的异氰酸酯基(-NCO)和氨基(-NHCOO-),它与各种材料都有优良的化学粘接力。而且聚氨酯与被粘接材料之间产生的氢键作用会使高分子内聚力增加,从而使粘接更加牢固。广泛应用于服装、制鞋、箱包、手袋、制衣、医疗、军事、玩具、鞋材面料贴合、硅胶胸垫、内衣辅料、防水拉链、商标贴合、计算机3C用品、充水袋、充气袋、泡棉复合产品。

[0003] 二聚脂肪酸是天然油脂的产物,具有毒性低、来源广泛且可再生等特点。由于二聚脂肪酸含有两个羧基和两个较大的非极性烃基,其高度的分支结构和36个碳原子构成的长碳链使得其拥有了非结晶性、高度的柔软性和超强的憎水性。作为酸组分可以用于聚酯的制备。

[0004] 尽管湿固化聚氨酯热熔胶在性能上体现出诸多优势,但在一些低表面能基材的层间粘结上却显示出了不足,经常会出现浸润不好、粘结强度差、甚至脱胶等问题。这一缺陷导致了湿固化聚氨酯热熔胶在一些低表面能基材之间粘结的应用,例如聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯类、硅胶类等材料,大大受到了限制。

[0005] 一直以来,为了拓宽湿固化聚氨酯热熔胶在低表面能材料的应用效果,行业内的技术人员进行了各种尝试和探索,也取得了一定成果。

[0006] 一些表面张力很低的物质,通过化学或物理的方法引入湿固化聚氨酯热熔胶体系中,可提高润湿和增加低表面能基材的粘结力。CN104830222B引入了含氟元素的单体来提高涂层对于低表面能基材的附着力;CN102433062B引入了有机硅改性丙烯酸树脂、聚二甲基硅氧烷树脂、氟硅烷双重改性的纳米二氧化硅来制备低表面能防污涂料;CN108251040A引入了端羟基有机硅油与异氰酸酯反应制备了粘合低表面能基材的湿固化聚氨酯热熔胶;CN103059797B引入了二羟基硅油制备了粘合低表面能基材的水性有机硅改性聚氨酯乳液;CN107207937A中通过向体系中引入聚丁二烯结构多元醇制备了用于粘合低表面能薄膜的聚氨酯粘合剂;CN104830267B采用水性聚丁二烯聚氨酯乳液制备了一种适用于低表面张力薄膜的环保型水基胶粘剂;CN104559814B通过引入聚丁二烯结构和长脂肪链结构制备了光固化胶粘剂,提高了胶粘剂与低表面能基材的亲合力。有机硅、有机氟、聚丁二烯结构等引入制备出的湿固化聚氨酯胶粘剂虽然能用于低表面能基材的粘合,但这三类物质的局限是其与聚酯多元醇、聚醚多元醇、异氰酸酯等的相容性较差,使得体系的均质化成为一个棘手的难题。为了克服相容性问题,技术人员不得不引入高效混合设备、相容性组分,同时,这三

类单体种类的有限也使得差异化湿固化聚氨酯热熔胶的开发变得困难。

[0007] 为了解决粘合低表面能基材的难题,同时避免前处理及有机硅、有机氟、聚丁二烯引入的缺陷,我们进行了大量探索实验,发现通过引入适量二聚酸和选用含侧基小分子多元醇进行共缩聚反应制备出的聚酯多元醇用于湿固化聚氨酯热熔胶时显著提高了其对低表面能基材的粘合效果。所引入的二聚脂肪酸和支链小分子多元醇都可以从市场上商购获取。

发明内容

[0008] 本发明目的是开发一种用于湿固化聚氨酯热熔胶用聚酯多元醇,将低含量水平的二聚脂肪酸和/或其衍生物加入到聚酯多元醇中,由含有该聚酯多元醇的原料制备的湿固化聚氨酯热熔胶显著增大了在低表面能基材上的粘合性。

[0009] 因此,本发明的第一方面是提供一种湿气固化型聚氨酯热熔胶用聚酯多元醇,由以下组分反应制备:A) 100质量份一种或多种二元羧酸和/或二元羧酸酯;B) 1~90质量份二聚物羧酸;C) 10~500质量份包括一种或多种支链脂肪族二元醇的多元醇;优选的,所述B) 组分为5~60质量份,所述C) 组分为30~300质量份。

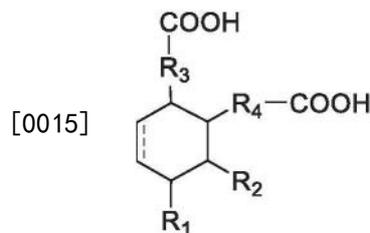
[0010] 进一步地,组分C) 多元醇与组分A) 和B) 之和的摩尔比为1.01~2.00,优选为1.05~1.6,二聚物羧酸占二元酸和/或二元羧酸酯的重量比例为1~90wt%,优选5~25wt%,更优选10~20wt%。

[0011] 所述A) 组分一种或多种二元羧酸和/或二元羧酸酯是指羧基或酯基位于最长碳链的末端碳原子上,优选的是直链型脂肪族二元酸。

[0012] 优选地,A组分二元羧酸或二元羧酸酯是线型脂肪族羧酸或羧酸酯;其结构通式如式:R0OC(CH₂)_nCOOR所示,其中,n为0~16的整数,R为氢、烷基(优选C1-C10烷基)、苯基。优选的,n为4、8、10,R为氢。

[0013] 二元羧酸或二元羧酸酯具体的实例包括乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一碳二元酸、十二碳二元酸、十三碳二元酸、十四碳二元酸、十五碳二元酸、十六碳二元酸、十七碳二元酸、十八碳二元酸及其酯,进一步优选为丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一碳二元酸、十二碳二元酸、十三碳二元酸、十四碳二元酸、十五碳二元酸、十六碳二元酸、十七碳二元酸、十八碳二元酸及其酯,特别优选为己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一碳二元酸、十二碳二元酸、十三碳二元酸、十四碳二元酸、十五碳二元酸、十六碳二元酸、十七碳二元酸、十八碳二元酸及其酯。其中非常特别优选为己二酸、癸二酸、十二碳二元酸及其酯。

[0014] 所述B) 组分二聚物羧酸的结构通式如下:



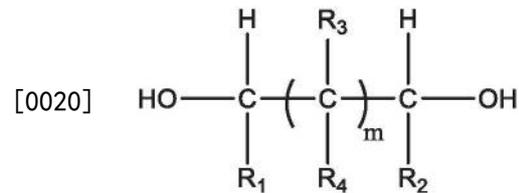
[0016] 其中,R₁、R₂为6~10个碳原子的脂肪烷烃;R₃、R₄为6~18个碳原子的脂肪碳链,并含有不大于2个的双键官能团(例如含有1个或2个双键官能团)。优选的,二聚物羧酸为油酸

(9-十八烯酸)或亚油酸(9,12-十八二烯酸)与另一分子不饱和脂肪酸二聚形成的具有环状结构不饱和脂肪酸,也可以为油酸(9-十八烯酸)或亚油酸(9,12-十八二烯酸)与另一分子不饱和脂肪酸二聚物氢化产物;不饱和脂肪酸可选自油酸(9-十八烯酸)、亚油酸(9,12-十八二烯酸)、共轭亚油酸(10,12-十八二烯酸)、芥酸(13-二十二烯酸)、神经酸(15-二十四烯酸)中的一种或多种。即 R_1 为 C_6H_{13} 、 C_7H_{15} ; R_2 为 C_6H_{13} 、 C_7H_{13} 、 C_7H_{15} 、 C_8H_{17} 、 C_8H_{15} ; R_3 为 C_7H_{14} 、 C_8H_{16} ; R_4 为 C_8H_{14} 、 C_9H_{16} 、 $C_{11}H_{22}$ 、 $C_{13}H_{26}$ 。二聚物羧酸占二元酸和/或二元羧酸酯的重量比例为1~90%。进一步优选的,二聚物羧酸选自亚油酸的双分子聚合物的氢化产物,二聚物羧酸占二元酸和/或二元羧酸酯的重量比例为5~25%。

[0017] 在本发明的进一步的具体实施方案中,除了直链型脂肪族二元酸以外,二元羧酸和/或二元羧酸酯组分可能部分地包括脂环族二元酸、芳香族二元酸或酐、杂环二元酸中的一种或多种。按重量计,脂环族、芳香族二元酸或酐、杂环二元酸中的一种或多种含量为二元羧酸和/或二元羧酸酯组分的0wt%~50wt%,优选0wt%~30wt%,特别优选为0wt%~10wt%。在一个特别优选的方案中,不含有脂环族二元酸、芳香族多元酸或酐、杂环二元酸。

[0018] 脂环族二元酸的实例为1,4-环己烷二甲酸(CHDA)。芳香族二元酸或酐的实例为对苯二甲酸(TPA)、间苯二甲酸(IPA)、邻苯二甲酸酐(PA)、萘二甲酸。杂环二元酸的实例为2,5-咪喃二甲酸(FA)。

[0019] 所述C)组分一种或多种具有支链结构的脂肪族二元醇具有如下分子结构:



[0021] 其中:m为0~16的整数;

[0022] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地为氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基。

[0023] 本发明的支链结构的二元醇实例有1,2-丙二醇、2-甲基-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、二丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,2-戊二醇、羟基特戊酸新戊二醇酯、2-乙基-3-丙基-1,3-丙二醇,优选为2-甲基-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇,进一步优选为2-甲基-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇,最优选为2-甲基-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇。

[0024] 由组分A、B、C和/或一些非必要组分制备出的聚酯的羟值为10~225mgKOH/g,优选10~110mgKOH/g,进一步优选为10~60mgKOH/g。

[0025] 本发明的聚酯的熔点为-30~35℃,可以进一步优选为-20~18℃。聚酯多元醇的制备方法是本领域公知的。

[0026] 在根据本发明的进一步具体实施方案中,C)组分除了支链二元醇以外还可以包括无支链的脂肪族多元醇,优选二元醇。无支链的多元醇占组分C)总重量的比例为0%~90%,优选0%~50%,特别优选为0%~30%。

[0027] 无支链的脂肪族多元醇实例有乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、十二碳二元醇,优选为乙二

醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇,进一步优选为1,4-丁二醇、1,6-己二醇。

[0028] 在根据本发明的另一具体实施方案中,C)组分除了支链二元醇以外还可以包括脂环族二元醇和/或芳香族二元醇。脂环族和/或芳香族二元醇占C)组分总重量的比例为0%~50%,优选0%~20%,特别优选为0%~10%。

[0029] 脂环族二元醇实例有1,4-环己烷二甲醇、1,2-环己烷二醇、1,3-环己烷二醇、1,4-环己烷二醇、十二碳环烷二醇。芳香族二元醇实例有对苯二酚二羟乙基醚、间苯二酚二羟乙基醚、间苯二酚双羟丙基醚、间苯二酚双羟丙基乙基醚、4-羟乙基氧乙基-1-羟乙基苯二醚、3-羟乙基氧乙基-1-羟乙基苯二醚、双羟乙基双酚A、双酚A二羟丙基醚。

[0030] 本发明进一步提供了上述聚酯的制备方法。本发明所述的聚酯可以通过本领域公知的缩合反应技术进行制备。该反应的多元醇与多元酸和/或其衍生物(包括A)一种或多种二元羧酸和/或二元羧酸酯和B)二聚物羧酸)的投料比例是摩尔比例1.01~2.00,优选为1.05~1.6。缩合反应分为两个阶段,第一阶段组分A)、B)和C)在140~160°C反应而大量蒸馏出副产物水,该阶段保持精馏塔温度不高于102°C,反应时间1~5h;第二阶段随后升温至200~250°C继续反应,反应2~20h;开启真空系统(例如在1~3h内将真空度升至0.09MPa),继续反应3~30h至羟值、酸值达到设计值。降温出料得到所述聚酯。选择性地,该反应的催化剂为有机锡和/或有机钛。有机锡类催化剂的实例有单丁基氧化锡、二丁基氧化锡、辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡,有机钛类催化剂的实例有钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯。催化剂一般在抽真空前加入。

[0031] 本发明另一方面是一种湿固化聚氨酯热熔胶,其是通过上述聚酯多元醇进一步与异氰酸酯和/或多异氰酸酯反应而制备的。在湿固化聚氨酯热熔胶中聚酯多元醇与异氰酸酯和/或多异氰酸酯的OH:NCO摩尔比例为1:1.2至1:3,优选为1:2.2至1:2.5。

[0032] 所述多异氰酸酯可能是双官能的和/或多官能的芳香族、脂肪族和/或脂环族异氰酸酯中的一种或多种。特别优选为芳香族多异氰酸酯。多异氰酸酯的实例为1,5-萘二异氰酸酯(NDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、甲苯二异氰酸酯异构体(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,6-亚己基二异氰酸酯(HDI)、苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMXDI)中的一种或多种。更特别地,所述化合物为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯以及4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物。

[0033] 在湿固化聚氨酯热熔胶中,本发明聚酯含量为50wt%~99wt%,优选为60wt%~98wt%,进一步优选为70wt%~95wt%。

[0034] 在优选的实施方案中,除本发明的聚酯多元醇之外,在湿固化聚氨酯热熔胶中还存在其它多元醇,包括例如,聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇中的一种或多种,本发明的聚酯多元醇与其它多元醇的质量比可以为1:0.5-2,优选不含其它多元醇。

[0035] 除了本发明聚酯多元醇以外的其它聚酯多元醇可以是任意结构的液体的和/或固体的、无定形和/或部分结晶的聚酯,具有1000g/mol~20000g/mol的分子量,优选2000g/mol~10000g/mol,分子量由聚酯的羟值、酸值、官能度计算而得,优选的结构为线型。聚醚多元醇是聚醚二醇和/或聚醚三醇,起始剂实例为乙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷,具有200g/mol~8000g/mol的分子量,优选为400g/mol~6000g/mol,分子量由聚醚多元醇的羟

值、酸值、官能度计算而得。聚己内酯多元醇可以是任意起始剂,起始剂实例为乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、三羟甲基丙烷,具有500g/mol~10000g/mol,优选1000g/mol~6000g/mol,分子量由聚己内酯多元醇的羟值、酸值、官能度计算而得。聚碳酸酯多元醇可以是任意起始剂,起始剂实例为1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇或其混合物,具有1000g/mol~10000g/mol的分子量,优选1000g/mol~2000g/mol,分子量由聚碳酸酯多元醇的羟值、酸值计算而得。

[0036] 本发明的湿固化聚氨酯热熔胶可以含有高达50%重量的其它添加剂。这些添加剂可以为如下:非功能化聚合物起增粘作用,例如热塑性的聚氨酯(TPU)和/或聚丙烯酸酯和/或乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA);颜料和/或填料,例如滑石、二氧化硅、二氧化钛、硫酸钡、碳酸钙、碳黑或着色颜料;增粘剂,例如松香、萜烯树脂和酚醛树脂,以及防老化剂和助剂。

[0037] 聚酯多元醇的酸值根据HGT 2708-1995测定,试样溶解后由氢氧化钾滴定至粉红色,按下式计算:

$$[0038] \quad Av = \frac{(V1 - V2) C \times 56.10}{m}$$

[0039] 式中Av:酸值,mg KOH/g

[0040] V1:滴定试样消耗氢氧化钾乙醇标准滴定液的体积,mL

[0041] V2:滴定空白消耗氢氧化钾乙醇标准滴定液的体积,mL

[0042] c:氢氧化钾乙醇标准滴定液的浓度,mol/L

[0043] m:试样质量

[0044] 56.10:氢氧化钾的摩尔质量。

[0045] 聚酯多元醇的羟值根据HG/T 2709-1995乙酸酐-吡啶法测定,具体过程是准确称取适量试样置于锥形瓶中,加入乙酸酐吡啶溶液,使试样完全溶解,置于油浴中回流反应。然后加入酚酞指示液,用氢氧化钾乙醇标准滴定溶液滴定至粉红色保持三十秒不褪色。同时做空白实验。按下式计算:

$$[0046] \quad OHv = \frac{(V1 - V2) c \times 56.10}{m} + Av$$

[0047] 式中OHv:羟值,mgKOH/g

[0048] Av:试样的酸值,mg KOH/g

[0049] V1:空白试验时氢氧化钾乙醇标准溶液用量,mL

[0050] V2:滴定试样时氢氧化钾乙醇标准溶液用量,mL

[0051] c:氢氧化钾乙醇标准滴定液的浓度,mol/L

[0052] m:试样质量

[0053] 56.10:氢氧化钾的摩尔质量。

[0054] 聚醚多元醇的羟值根据GB/T 12008.3-2009测定,聚醚多元醇酸值根据GB/T 12008.5-2009,异氰酸根(NCO)含量根据HG/T 2409-1992测试。

[0055] 熔点由差示扫描量热仪(DSC)测定,20K/min升温速度,第二次升温过程的吸热峰峰值温度。

[0056] 本发明进一步提供了上述湿固化聚氨酯热熔胶的制备方法,其包括:使本发明聚

酯多元醇和任选的其他多元醇与多异氰酸酯在惰性气氛下(例如在氮气保护下)在120-140℃的温度下反应至完全,然后抽真空脱泡。反应时间可以为1-3小时。

[0057] 本发明还提供了上述湿固化聚氨酯热熔胶用于粘合低表面能基材的用途。

[0058] 本发明的湿固化聚氨酯热熔胶适用于多种基材的粘合并且特别适合于粘合低表面能基材,低表面能基材实例有聚乙烯、聚丙烯、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0059] 低表面能基材具有低于38dyn/cm、优选28~38dyn/cm的表面能。

[0060] 粘合强度由GBT 7122测定。

[0061] 本发明的优点

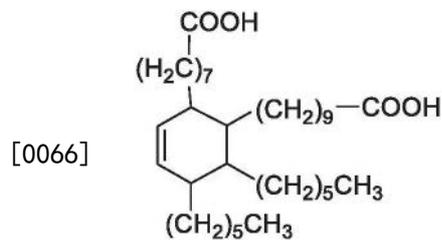
[0062] 使用本发明聚酯多元醇制备的粘结低表面能基材的湿固化聚氨酯热熔胶可应用于木材和家具业、汽车制造领域、建筑业、制鞋业、包装工业和纺织工业等含有低表面能基材的层间粘合。

[0063] 本发明通过以下实施例进一步示例说明,但不限于此。

具体实施方式

[0064] 具体实施例a

[0065] 在具备加热夹套、搅拌、氮气汽提、精馏塔、真空表、回收醇罐的5L不锈钢反应釜内,投入己二酸、二聚物羧酸、乙二醇、1,2-丙二醇。加热升温至145℃融化并开始反应蒸馏出副产物水,保温1小时。继续升温3小时至250℃。在250℃保温1小时后反应出水逐渐变慢,此时加入钛酸四丁酯,1小时内升至真空度0.09MPa继续反应,取样监测,待酸值低于1.5mg KOH/g、羟值达到要求时停止反应。



二聚物羧酸的结构式

[0067]

表 1: 基础聚酯的组成及其性质

实施例	二元酸组分, wt%						多元醇组分			聚酯性质		
	SA	AA	DDA	ODDA	MPG	BEPD	DEPD	羟值, mgKOH/g	酸值, mgKOH/g	熔点, °C		
	OH-1	100			25	67			35.4	0.28	12	
OH-2	100			25		212		35.1	0.30	18		
OH-3	100			25			212	34.8	0.22	16		
OH-4		100		10	63			35.8	0.27	5		
OH-5		100		10		226		34.7	0.34	8		
OH-6		100		10			226	35.4	0.45	7		
OH-7			100	5	45			34.9	0.32	-8		
OH-8			100	5		164		35.9	0.35	-10		
OH-9			100	5			164	34.6	0.26	-12		
OH-10		100		10	102		78	35.3	0.29	-15		
OH-11		100		10		226		10.2	0.12	-18		
OH-12		100		10		250		60.3	0.97	-20		
比例实施例												
OH-a	100				100			34.8	0.33	-17		
OH-b		100				100		35.2	0.35	-19		
OH-c			100				100	34.7	0.24	-18		

MPG-2-甲基-丙二醇 (Mn=90); BEPD-2-乙基-2-丁基-1, 3-丙二醇 (Mn=268); DEP-2, 4-二乙基-1, 5-戊二醇 (Mn=268);

SA-癸二酸 (Mn=202); AA-己二酸 (Mn=146); DDA-十二碳二元酸 (Mn=230); ODDA-二聚脂肪酸 (Mn=628)

[0068] 湿气固化聚氨酯热熔胶的制备和测试

[0069] 实施例PUR-1

[0070] 在2L不锈钢反应釜中,融化50重量份的Wanthanol[®]AD1204(购自万华化学的多元醇)、50重量份聚酯OH-1,在120℃、0.09MPa真空度下干燥3h。随后,按照NCO/OH摩尔比2.2/1.0加入预热至60℃的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)并快速搅拌均匀。在氮气保护下、130℃继续反应1~3h达到反应终点。最后,抽真空脱泡,出料包装。所得的湿固化聚氨酯热熔胶具有6Pa·s的熔体粘度(130℃)。在25℃、65%相对湿度固化七天后,对聚乙烯的粘合强度为7N/mm²,对聚丙烯的粘合强度为8N/mm²、对聚酰胺的粘合强度为6N/mm²。

[0071] 比较实施例PUR-2

[0072] 在2L不锈钢反应釜中,融化50重量份的Wanthanol[®]AD1204(万华化学产品,可商购获取)、50重量份聚酯OH-a,在120℃、0.09MPa真空度下干燥3h。随后,按照NCO/OH摩尔比2.2/1.0加入预热至60℃的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI,万华化学Wannate[®]MDI-100)并快速搅拌均匀。在氮气保护下、130℃继续反应1~3h达到反应终点。最后,抽真空脱泡,出料包装。所得的湿固化聚氨酯热熔胶具有8Pa·s的熔体粘度(130℃)。在25℃、65%相对湿度固化七天后,对聚乙烯的粘合强度为4N/mm²,对聚丙烯的粘合强度为3N/mm²、对聚酰胺的粘合强度为4N/mm²。

[0073] 上述两个实施例PUR-1、PUR-2的粘合强度数据表面,当使用本发明的聚酯时,湿固化聚氨酯热熔胶对低表面能基材(聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺)的粘合效果大幅改善。

[0074] 实施例PUR-3~PUR-13

[0075] 按照表2中列出的组成,以发明实施例1 PUR-1相同的方法实施。

[0077]

聚乙烯基材	6	4	6	5	7	9	5	6	8	9	7	2	3	8	7	6
聚丙烯基材	8	3	5	4	6	8	6	6	7	8	8	3	4	7	8	6
聚酰胺基材	6	4	8	7	7	9	8	7	9	6	7	4	2	7	7	7

实施例和比较实施例表明，使用本发明专利所述聚酯制备的湿固化聚氨酯热熔胶可以用于低表面能基材的粘结，粘结效果优良。