



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106753161 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201611095770.4 *C08G 18/66*(2006.01)
(22)申请日 2016.12.02 *C08G 18/12*(2006.01)
(71)申请人 嘉兴禾欣化学工业有限公司 *C08G 18/32*(2006.01)
地址 314003 浙江省嘉兴市东方路1568号 *C08G 63/16*(2006.01)
禾欣工业园 *C08G 63/183*(2006.01)
(72)发明人 沈建峰 纪尚超 石磊 李寿伟
沈连根 徐欣欣 武锦峰
(74)专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公
司 33201
代理人 孙家丰
(51)Int.Cl.
C09J 175/06(2006.01)
C08G 18/42(2006.01)
C08G 18/62(2006.01)
C08G 18/65(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂及其制备方法

(57)摘要

一种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂,主剂为一种聚氨酯预聚体,其原料的组成成分为:低聚物多元醇、羟基氯醋树脂、扩链剂、多异氰酸酯、催化剂A和溶剂,其质量比为100:(5~20):(0~20):(10~30):(0~0.05):(300~800),粘度1000~20000cps/25℃,固含量20~50%;固化剂为多异氰酸酯与多羟基化合物通过预聚法合成的端异氰酸酯基的聚氨酯预聚体,异氰酸酯基含量10~15wt%,固含量70~80%。由于含有羟基氯醋树脂,对PVC基材具有很好的亲和力,制成的制品初粘强度高,耐增塑剂效果好,在达到很好的剥离强度的同时,具有很高的撕裂负荷,并具有很高的耐热性能。

1. 一种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂,包括主剂和固化剂,其特征在于所述主剂为一种聚氨酯预聚体,其原料的组成成分为:低聚物多元醇、羟基氯醋树脂、扩链剂、多异氰酸酯、催化剂A和溶剂,其质量比为100:(5~20):(0~20):(10~30):(0~0.05):(300~800),其性能指标为:粘度1000~20000cps/25℃,固含量20~50%;所述固化剂为多异氰酸酯与多羟基化合物通过预聚法合成的端异氰酸酯基的聚氨酯预聚体,其异氰酸酯基含量为10~15wt%,固含量为70~80%。

2. 如权利要求1所述的耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂,其特征在于所述的胶粘剂主剂中的低聚物多元醇为由二元酸和多元醇在催化剂B的作用下进行聚酯化反应制得的聚酯多元醇,上述二元酸和多元醇的质量比为1:(0.5~2);其中,所述的二元酸为己二酸和对苯二甲酸以任意质量比混合的混合物;所述的多元醇为乙二醇、一缩二乙二醇、1,4-丁二醇中的两种或两种以上以任意比例的混合后的混合物;所述催化剂B为钛酸四异丙酯。

3. 如权利要求2所述的耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂,其特征在于所述的胶粘剂主剂中的低聚物多元醇还包括聚ε-己内醇、聚醚多元醇、聚碳多元醇、聚酯聚醚混合多元醇、聚酯聚碳混合多元醇的一种或几种。

4. 如权利要求3所述的耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂,其特征在于所述的胶粘剂主剂中的扩链剂为小分子多元醇或胺类中的一种或两种以上的混合物;所述的溶剂为酮类、醚类、酯类溶剂中的一种或两种以上的混合物;所述催化剂A为二月桂酸二丁基锡、三乙炔二胺、四甲基二亚乙基三胺中的一种或者多种混合物;所述多异氰酸酯为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、碳化二亚胺改性MDI、甲苯二异氰酸酯(TDI)中的一种或两种以上的混合物。

5. 如权利要求4所述的耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂,其特征在于所述固化剂中的异氰酸酯为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、碳化二亚胺改性MDI、甲苯二异氰酸酯(TDI)中的一种或两种以上的混合物;所述的多羟基化合物为三羟甲基丙烷或者1,2,6-己三醇或者甘油中的一种或两种以上的混合物。

6. 权利要求4或5所述的耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法,其特征在于步骤为:

(1) 聚酯多元醇的制备:将二元酸和多元醇在复合催化剂B作用下,在氮气保护下于140℃~250℃进行聚酯化反应,反应至酸值降为1mgKOH/g以下,羟值为30~200mgKOH/g时停止反应,制得聚酯多元醇;

(2) 胶粘剂主剂的制备:将羟基氯醋树脂溶解于部分溶剂中,与步骤(1)制备所得的聚酯多元醇、扩链剂、异氰酸酯一起加入反应釜中,升温到50~80℃充分反应;再加入部分溶剂稀释,分批加入剩余的异氰酸酯直到粘度符合要求;最后加入小分子多元醇和剩余溶剂终止反应,冷却至35~40℃出料;

(3) 固化剂的制备:将多异氰酸酯与多羟基化合物在45~90℃下反应,多异氰酸酯与多元醇的摩尔比为2~3.5:1,控制固化剂中异氰酸酯基的含量在10%~15%之间。

耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚氨酯材料领域,具体涉及到一种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯胶粘剂是指在分子链中含有氨基甲酸酯基团(—NHCOO—)或异氰酸酯基(—NCO—)的胶粘剂,聚氨酯胶粘剂具有高度的活性与极性,与含有活泼氢的基材,如泡沫、塑料、木材、皮革、织物、纸张、陶瓷等多孔材料,以及金属、玻璃、橡胶、塑料等表面光洁的材料都有优良的化学粘接力。很多PVC制品,如游泳圈,橱窗广告,塑料泳池等,都需要用到胶粘剂,而聚氨酯胶粘剂以其优良的性能,得到了广泛的应用,但市面上的聚氨酯胶粘剂,普遍存在耐热性不佳的问题,在制作需有耐热要求的制品时存在剥离下降,脱胶等种种问题。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂及其制备方法,该胶粘剂主要用于制作有耐热要求PVC的制品,达到制品的应用要求。

[0004] 这种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂包括主剂和固化剂,主剂为一种聚氨酯预聚体,其原料的组成成分为:低聚物多元醇、羟基氯醋树脂、扩链剂、多异氰酸酯、催化剂A和溶剂,其质量比为100:(5~20):(0~20):(10~30):(0~0.05):(300~800),其性能指标为:粘度1000~20000cps/25℃,固含量20~50%;所述固化剂为多异氰酸酯与多羟基化合物通过预聚法合成的端异氰酸酯基的聚氨酯预聚体,其异氰酸酯基含量为10~15wt%,固含量为70~80%。

[0005] 本发明的聚氨酯胶粘剂的主剂主要由低聚物多元醇、羟基氯醋树脂组成胶粘剂的软段、小分子多元醇或胺(扩链剂)和多异氰酸酯组成胶粘剂的硬段、催化剂、溶剂构成。使用时,取主剂100份,固化剂0.5~20份和适量的溶剂相混合,搅拌均匀,即可用于PVC薄膜与其它材料的干式复合工艺。这种聚氨酯胶粘剂由于含有羟基氯醋树脂成份,对PVC基材具有很好的亲和力,制成的制品初粘强度高,耐增塑剂效果好,在达到很好的剥离强度的同时,具有很高的撕裂负荷。因羟基氯醋树脂的引入,使树脂的分子空间结构发生改变,使其具有很高的耐热性能,在80℃下测其剥离强度仍很高。

具体实施方式

[0006] 这种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂包括主剂和固化剂,主剂为一种聚氨酯预聚体,其原料的组成成分为:低聚物多元醇、羟基氯醋树脂、扩链剂、多异氰酸酯、催化剂A和溶剂,其质量比为100:(5~20):(0~20):(10~30):(0~0.05):(300~800),其性能指标为:粘度1000~20000cps/25℃,固含量20~50%;所述固化剂为多异氰酸酯与多羟基化合物通过预聚法合成的端异氰酸酯基的聚氨酯预聚体,其异氰酸酯基含量为10~15wt%,固含量为70~80%。

[0007] 这种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂中,主剂中的低聚物多元醇为由二元酸和多元醇在催化剂B的作用下进行聚酯化反应制得的聚酯多元醇,上述二元酸和多元醇的质量比为1:(0.5~2);其中,所述的二元酸为己二酸和对苯二甲酸以任意质量比混合的混合物;所述的多元醇为乙二醇、一缩二乙二醇、1,4-丁二醇中的两种或两种以上以任意比例的混合后的混合物;所述催化剂B为钛酸四异丙酯。

[0008] 这种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂中,胶粘剂主剂中的低聚物多元醇还可包括聚 ϵ -己内醇、聚醚多元醇、聚碳多元醇、聚酯聚醚混合多元醇、聚酯聚碳混合多元醇的一种或几种。

[0009] 这种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂中,胶粘剂主剂中的扩链剂可为小分子多元醇或胺类如1,4-丁二醇(1,4-BG)、乙二醇(EG)、一缩二乙二醇(DEG)、乙二胺(EA)、乙二胺(MEA)、异佛尔二胺(IPDA)中的一种或两种以上的混合物;所述的溶剂为酮类、醚类、酯类溶剂中的一种或两种以上的混合物;所述催化剂A为二月桂酸二丁基锡、三乙烯二胺、四甲基二亚乙基三胺中的一种或者多种混合物;所述多异氰酸酯为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、碳化二亚胺改性MDI、甲苯二异氰酸酯(TDI)中的一种或两种以上的混合物。

[0010] 这种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂中,固化剂中的异氰酸酯可为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、碳化二亚胺改性MDI、甲苯二异氰酸酯(TDI)中的一种或两种以上的混合物;所述的多羟基化合物为三羟甲基丙烷或者1,2,6-己三醇或者甘油中的一种或两种以上的混合物。

[0011] 这种耐热型PVC复合用双组份聚氨酯胶粘剂的制备方法,可以为以下步骤:

[0012] (1) 聚酯多元醇的制备:将二元酸和多元醇在复合催化剂B作用下,在氮气保护下于140℃~250℃进行聚酯化反应,反应至酸值降为1mgKOH/g以下,羟值为30~200mgKOH/g时停止反应,制得聚酯多元醇;

[0013] (2) 胶粘剂主剂的制备:将羟基氯醋树脂溶解于部分溶剂中,与步骤(1)制备所得的聚酯多元醇、扩链剂、异氰酸酯一起加入反应釜中,升温到50~80℃充分反应;再加入部分溶剂稀释,分批加入剩余的异氰酸酯直到粘度符合要求;最后加入小分子多元醇和剩余溶剂终止反应,冷却至35~40℃出料;

[0014] (3) 固化剂的制备:将多异氰酸酯与多羟基化合物在45~90℃下反应,多异氰酸酯与多元醇的摩尔比为2~3.5:1,控制固化剂中异氰酸酯基的含量在10%~15%之间。

[0015] 下面结合实例对本发明作进一步说明,但本发明的保护范围并不限于此。各实施例中所用的原料中,羟基氯醋树脂选用购自德国公司Solter的产品,牌号为VM-390;聚醚多元醇为日本产聚四氢呋喃多元醇,分子量2000;其余材料均为自制。

[0016] 实施例1:

[0017] 一、制备聚酯多元醇1:

[0018] 将822gAA、385gEG和5g催化剂钛酸四异丁酯混合,氮气保护下加热至210℃进行聚酯化反应,反应18Hr,酸值0.3mgKOH/g、羟值为56mgKOH/g时停止反应,制得960g聚酯多元醇。

[0019] 二、制备聚酯多元醇2:

[0020] 将370gAA、247gPTA、160gEG、370gDEG和5g催化剂钛酸四异丁酯混合,氮气保护下加热至240℃进行聚酯化反应,反应20Hr,酸值为0.3mgKOH/g、羟值为225mgKOH/g时停止反

应,制得聚酯多元醇960g。

[0021] 三、制备聚氨酯胶粘剂主剂:

[0022] (1)取20g羟基氯醋树脂,与40gMEK(丁酮)混合均匀,搅拌溶解后与150g制备的聚酯多元醇1,20g聚酯多元醇2一起投入到反应釜中,慢慢加热至50℃,搅拌使其混合均匀。

[0023] (2)投入20gMDI,升温至75℃,反应1小时。

[0024] (3)加入催化剂二月桂酸二丁基锡0.03g,根据其粘度分批加入12.3gMDI、240gETAC(醋酸乙酯),240gMEK(丁酮),调节粘度至3200mPa.s/25℃

[0025] (4)加入0.5gEG,在70℃下反应1小时,终止其反应,最后得胶粘剂主剂710.3g,其粘度3200mPa.s/25℃,固含量29.78%。

[0026] 四、制备固化剂:

[0027] 将TDI 100g与醋酸乙酯48.86g投入到反应釜中,在50℃条件下搅拌0.5Hr,逐步滴加三羟甲基丙烷25.66g,反应8HR,多异氰酸酯与多元醇的摩尔比为3:1,得到174.40g固化剂,其异氰酸酯基含量(NCO)为14.59%,固含量为72.25%。

[0028] 实施例2:

[0029] 一、制备聚酯多元醇3:

[0030] 将697gAA、476gBG和5g催化剂钛酸四异丁酯混合,氮气保护下加热至220℃进行聚酯化反应,反应16Hr,酸值0.3mgKOH/g、羟值为56mgKOH/g时停止反应,制得聚酯多元醇961g。

[0031] 二、制备聚氨酯胶粘剂主剂:

[0032] (1)取20g羟基氯醋树脂,与40gMEK(丁酮)混合均匀,搅拌溶解后与145g制备的聚酯多元醇3,25g实施例1制备的聚酯多元醇2一起投入到反应釜中,慢慢加热至50℃,搅拌使其混合均匀。

[0033] (2)投入22gMDI,升温至75℃,反应1小时。

[0034] (3)加入催化剂二月桂酸二丁基锡0.03g,根据其粘度分批加入12.5gMDI、160gETAC(醋酸乙酯),325gMEK(丁酮),调节粘度至2530mPa.s/25℃

[0035] (4)加入0.5gEG,在70℃下反应1小时,终止其反应,最后得胶粘剂主剂706.8g,其粘度2530mPa.s/25℃,固含量30.13%。

[0036] 实施例3:

[0037] 一、制备聚酯多元醇4:

[0038] 将505gAA、216gPTA、230gEG、230gDEG和5g催化剂钛酸四异丁酯混合,氮气保护下加热至230℃进行聚酯化反应,反应18Hr,酸值为0.3mgKOH/g、羟值为112mgKOH/g时停止反应,制得聚酯多元醇960g。

[0039] 二、制备聚氨酯胶粘剂主剂:

[0040] (1)取20g羟基氯醋树脂,与40gMEK(丁酮)混合均匀,搅拌溶解后与120g实施例2制备的聚酯多元醇3,25g本实施例制备的聚酯多元醇4,30g聚四氢呋喃多元醇(分子量2000,日本产)一起投入到反应釜中,慢慢加热至50℃,搅拌使其混合均匀。

[0041] (2)投入18gMDI,升温至75℃,反应1小时。

[0042] (3)加入催化剂二月桂酸二丁基锡0.03g,根据其粘度分批加入10.3gMDI、180gETAC(醋酸乙酯),200gMEK(丁酮),调节粘度至5615mPa.s/25℃

[0043] (4) 加入0.5gEG,在70℃下反应1小时,终止其反应,最后得胶粘剂主剂608.9g,其粘度5615mPa.s/25℃,固含量34.38%。

[0044] 实施例4:

[0045] 一、制备聚酯多元醇5:

[0046] 将831gAA、375gEG和5g催化剂钛酸四异丁酯混合,氮气保护下加热至210℃进行聚酯化反应,反应16Hr,酸值0.4mgKOH/g、羟值为38mgKOH/g时停止反应,制得聚酯多元醇961g。

[0047] 二、制备聚氨酯胶粘剂主剂:

[0048] (1) 取15g羟基氯醋树脂,与30gMEK(丁酮)混合均匀,搅拌溶解后与75g制备的聚酯多元醇5,80g实施例2制备的聚酯多元醇3,一起投入到反应釜中,慢慢加热至50℃,搅拌使其混合均匀。

[0049] (2) 投入20gMDI,升温至75℃,反应1小时。

[0050] (3) 加入催化剂二月桂酸二丁基锡0.03g,根据其粘度分批加入9.3gMDI、200gETAC(醋酸乙酯),280gMEK(丁酮),调节粘度至7530mPa.s/25℃

[0051] (4) 加入0.5gEG,在70℃下反应1小时,终止其反应,最后得胶粘剂主剂713.6g,其粘度7530mPa.s/25℃,固含量29.67%。

[0052] 实施例5:

[0053] 一、制备聚酯多元醇6:

[0054] 将708gAA、460gBG和5g催化剂钛酸四异丁酯混合,氮气保护下加热至220℃进行聚酯化反应,反应16Hr,酸值0.3mgKOH/g、羟值为38mgKOH/g时停止反应,制得聚酯多元醇961g。

[0055] 二、制备聚氨酯胶粘剂主剂:

[0056] (1) 取30g羟基氯醋树脂,与60gMEK(丁酮)混合均匀,搅拌溶解后与180g制备的聚酯多元醇6,10g实施例1制备的聚酯多元醇2,一起投入到反应釜中,慢慢加热至50℃,搅拌使其混合均匀。

[0057] (2) 投入16gMDI,升温至75℃,反应1小时。

[0058] (3) 加入催化剂二月桂酸二丁基锡0.03g,根据其粘度分批加入8.5gMDI、150gETAC(醋酸乙酯),160gMEK(丁酮),调节粘度至10380mPa.s/25℃

[0059] (4) 加入0.5gBG,在70℃下反应1小时,终止其反应,最后得胶粘剂主剂598.6g,其粘度10380mPa.s/25℃,固含量39.86%。

[0060] 实施例6:

[0061] 制备聚氨酯胶粘剂主剂:

[0062] (1) 取25g羟基氯醋树脂,与50gMEK(丁酮)混合均匀,搅拌溶解后与160g制备的聚酯多元醇3,20g实施例1制备的聚酯多元醇1,一起投入到反应釜中,慢慢加热至50℃,搅拌使其混合均匀。

[0063] (2) 投入20gMDI,升温至75℃,反应1小时。

[0064] (3) 加入催化剂二月桂酸二丁基锡0.03g,根据其粘度分批加入14.3gMDI、235gETAC(醋酸乙酯),160gMEK(丁酮),调节粘度至9780mPa.s/25℃。

[0065] (4) 加入0.5gBG,在70℃下反应1小时,终止其反应,最后得胶粘剂主剂653.8g,其

粘度9780mPa.s/25℃,固含量35.32%。

[0066] 实施例7:

[0067] 制备聚氨酯胶粘剂主剂:

[0068] (1)取15g羟基氯醋树脂,与30gMEK(丁酮)混合均匀,搅拌溶解后与180g实施例5制备的聚酯多元醇6,20g实施例3制备的聚酯多元醇4,一起投入到反应釜中,慢慢加热至50℃,搅拌使其混合均匀。

[0069] (2)投入15gMDI,升温至75℃,反应1小时。

[0070] (3)加入催化剂二月桂酸二丁基锡0.03g,根据其粘度分批加入7.2gMDI、210gETAC(醋酸乙酯),200gMEK(丁酮),调节粘度至1020mPa.s/25℃。

[0071] (4)加入0.5gBG,在70℃下反应1小时,终止其反应,最后得胶粘剂主剂648.7g,其粘度1020mPa.s/25℃,固含量35.25%。

[0072] 实施例8:

[0073] 制备聚氨酯胶粘剂主剂:

[0074] (1)取30g羟基氯醋树脂,与60gMEK(丁酮)混合均匀,搅拌溶解后与150g实施例5制备的聚酯多元醇6,30g实施例3制备的聚酯多元醇4,30g聚四氢呋喃多元醇(分子量2000,日本产)一起投入到反应釜中,慢慢加热至50℃,搅拌使其混合均匀。

[0075] (2)投入16gMDI,升温至75℃,反应1小时。

[0076] (3)加入催化剂二月桂酸二丁基锡0.03g,根据其粘度分批加入10.2gMDI、330gETAC(醋酸乙酯),320gMEK(丁酮),调节粘度至2870mPa.s/25℃。

[0077] (4)加入0.5gBG,在70℃下反应1小时,终止其反应,最后得胶粘剂主剂928.3g,其粘度2870mPa.s/25℃,固含量25.16%。

[0078] 上述所列举的8个聚氨酯胶粘剂实施例测试结果如下表所示

[0079]

	粘度 (mPa.s/ 25℃)	固含量 (%)	主剂:固化剂: 溶剂	0.5 小时剥 离强度 (N/30mm)	24 小时剥 离强度 (N/30mm)	80℃×3 小 时即时剥离 强度
--	-----------------------	------------	---------------	----------------------------	---------------------------	------------------------

[0080]

						(N/30mm)
实施例 1	3200	29.78	100:5:10	82	无法剥离	66
实施例 2	2530	30.13	100:5:10	85	无法剥离	70
实施例 3	5615	34.38	100:5:10	79	无法剥离	65
实施例 4	7529	29.67	100:5:15	83	无法剥离	63
实施例 5	10380	39.86	100:5:15	86	无法剥离	71
实施例 6	9780	35.32	100:5:15	84	无法剥离	68
实施例 7	1020	32.25	100:5:10	85	无法剥离	66
实施例 8	2870	25.16	100:5:10	86	无法剥离	67

[0081] 表中所所述的溶剂可以是MEK(丁酮)、ETAC(醋酸乙酯)或客户使用的任意溶剂

[0082] 由表中的测试结果可以看出聚氨酯胶粘剂对PVC网布复合具有优良的粘接力,在80℃条件下即时剥离强度也较高,满足耐热性要求,可进行产业生产。