



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111154446 A

(43)申请公布日 2020.05.15

(21)申请号 202010049351.7

C08G 18/60(2006.01)

(22)申请日 2020.01.16

C08G 69/44(2006.01)

(71)申请人 上海汇得科技股份有限公司

地址 201515 上海市金山区金山卫镇春华
路180号

(72)发明人 钱建中 钱洪祥 蔡华兵 吴磊
周文

(74)专利代理机构 上海天翔知识产权代理有限
公司 31224

代理人 吕伴

(51)Int.Cl.

C09J 175/04(2006.01)

C09J 175/06(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶,为异氰酸酯基团封端的预聚体,其特征在于,包含下列组分:聚酯多元醇;酰胺-酯共聚二醇低聚物;甲苯二异氰酸酯;二苯基甲烷二异氰酸酯。本发明还公开了其制备方法。本发明的高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶与市场同类产品相比,具有优异的剥离强度,优于市场同类产品。

1. 一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶,为异氰酸酯基团封端的预聚体,其特征在于,包含下列组分:

聚酯多元醇;

酰胺-酯共聚二醇低聚物;

甲苯二异氰酸酯;

二苯基甲烷二异氰酸酯;

其中,所述甲苯二异氰酸酯中的异氰酸酯基团与所述聚酯多元醇中的羟基的物质的量之比为0.3/1-0.5/1;

所述聚酯多元醇与所述酰胺-酯共聚二醇低聚物的质量比为5/1-2.5/1;所述预聚体中异氰酸酯基团质量含量为1.5%-4.5%。

2. 如权利要求1所述的一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶,其特征在于,所述酰胺-酯共聚二醇低聚物是由二元胺与己内酰胺、 ϵ -己内酯在催化剂催化下反应制得。

3. 如权利要求2所述的一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶,其特征在于,所述己内酰胺与二元胺的物质的量之比为4/1-2/1, ϵ -己内酯与二元胺的物质的量之比为6/1-2/1。

4. 如权利要求2所述的一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶,其特征在于,所述二元胺为异佛尔酮二胺、双(4-氨基环己基)甲烷或双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷中的任意一种。

5. 如权利要求2所述的一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶,其特征在于,所述催化剂为钛酸正丁酯、辛酸亚锡、氧化单丁基锡中的一种,催化剂的用量为酰胺-酯共聚二醇低聚物组分质量的0.02%-0.1%。

6. 如权利要求1所述的一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶,其特征在于,所述的酰胺-酯共聚二醇低聚物采用如下方法制备而得:

将计量的己内酰胺投入带有搅拌的反应器中,于氮气气氛中加热熔化,温度维持80℃,搅拌同时投入计量的二元胺,计量的催化剂,升温至210-240℃,反应6小时,降温至100℃,投入计量的 ϵ -己内酯,升温至170-190℃,反应4小时,出料即得所述酰胺-酯共聚二醇低聚物。

7. 如权利要求1所述的一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶,其特征在于,所述聚酯多元醇组分为分子量1000-3000g/mol的聚己二酸和乙二醇和新戊二醇酯二醇(乙二醇与新戊二醇摩尔比为2/1)、分子量1000-4000g/mol聚己二酸和乙二醇和丁二醇酯二醇(乙二醇与丁二醇摩尔比为1/1)、分子量1500-4000g/mol聚己二酸和己二醇和新戊二醇酯二醇(己二醇与新戊二醇摩尔比为1/1)中的任意一种或两种的混合。

8. 如权利要求1-7当中任意一项所述的一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将所述聚酯多元醇和甲苯二异氰酸酯投入带有搅拌的反应器中,于氮气气氛中加热搅拌,温度维持70-80℃,反应3.5-4.5小时;

降温至45-55℃,投入所述的二苯基甲烷二异氰酸酯后搅拌,投入所述的酰胺-酯共聚二醇低聚物后升温至90-100℃继续搅拌,同时真空脱泡后反应出料得所述的高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶。

9. 如权利要求8所述的一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,其特征在于,所述的二苯基甲烷二异氰酸酯搅拌1小时候后加入所述酰胺-酯共聚二醇低聚物。

10. 如权利要求8所述的一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,其特征在于,所述真空脱泡的压力为0.01MPa,反应时间为2小时。

一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热熔胶制备领域,具体涉及一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶及其制备方法。

技术背景

[0002] 当前布料、真皮复合采用的聚氨酯胶粘剂主要为溶剂型,采用这种胶粘剂虽然可以得到较好的粘接性能,但是由于加工过程有大量溶剂挥发,易燃易爆,对施工人员的健康安全造成伤害,同时也对环境造成了严重污染。随着当前环境问题的日趋严重,采用无溶剂的聚氨酯胶粘剂替代溶剂型胶粘剂也就应运而生。

[0003] 反应型聚氨酯热熔胶既有普通聚氨酯热熔胶无溶剂、初粘性好、固化迅速等特性又兼具反应型胶粘剂耐溶剂、耐温、耐蠕变等优点,近年来发展很快,在许多领域已逐步替代传统的聚氨酯热熔胶和溶剂型聚氨酯胶粘剂,在布料、真皮复合方面的应用也越来越广泛。

[0004] 反应型聚氨酯热熔胶也称作湿气固化热熔胶,是含有异氰酸酯基团的聚氨酯热熔胶。施胶时,胶粘剂被加热熔融成流体而涂覆于被粘物,将被粘物贴合后胶层由于冷却凝固而产生初始粘接力;胶层中的活泼异氰酸酯基团与空气中的湿气、被粘物表面附着的水分以及活泼氢基团反应,产生化学交联固化,使粘接力、耐温性等性能显著提高。

[0005] 关于反应型聚氨酯热熔胶的专利文献报道有很多,中国专利CN201310469047公开了一种纺织品用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,中国专利CN201110197316也公开了一种面料复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,上述专利在合成产品时加入聚醚多元醇和聚酯多元醇为原料。

[0006] 通常聚合物的力学性能与基团的内聚能大小有关,一般来说,由于酯基的内聚能比醚基的内聚能高,因此聚酯型聚氨酯的强度要高于聚醚型聚氨酯,而酰胺基的内聚能则更高,如果在聚氨酯体系上引入酰胺基团,必然可以提高其强度,同时根据“相似相容”的原理,引入酰胺基团有助于提高聚氨酯胶粘剂与聚酰胺材料基材的粘接力。

[0007] 常规的聚酰胺材料如尼龙6、尼龙66等分子量大,熔点高,很难直接引入聚氨酯体系中。

发明内容

[0008] 为了克服现有技术的上述缺陷,本发明的目的之一是提供一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶。所述胶粘剂为异氰酸酯基团封端的预聚体,异氰酸酯基团与空气中及基材上的水分反应产生固化,用于布料、真皮的复合,具有很高的剥离强度。

[0009] 本发明的目的之二是提供该高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备方法。

[0010] 为了实现本发明的目的之一,所采用的技术方案是:

[0011] 一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶,为异氰酸酯基团封端的预聚体,其中,包含下列组分:

[0012] 聚酯多元醇；

[0013] 酰胺-酯共聚二醇低聚物；

[0014] 甲苯二异氰酸酯；

[0015] 二苯基甲烷二异氰酸酯；

[0016] 其中,所述甲苯二异氰酸酯中的异氰酸酯基团与所述聚酯多元醇中的羟基的物质的量之比为0.3/1-0.5/1；

[0017] 所述聚酯多元醇与所述酰胺-酯共聚二醇低聚物的质量比为5/1-2.5/1；所述预聚体中异氰酸酯基团质量含量为1.5%-4.5%。

[0018] 在本发明的一优选实施例中,所述酰胺-酯共聚二醇低聚物是由二元胺与己内酰胺、 ϵ -己内酯在催化剂催化下反应制得。

[0019] 在本发明的一个优选实施例中,所述己内酰胺与二元胺的物质的量之比为4/1-2/1, ϵ -己内酯与二元胺的物质的量之比为6/1-2/1。

[0020] 在本发明的一个优选实施例中,所述二元胺为异佛尔酮二胺、双(4-氨基环己基)甲烷或双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷中的任意一种。

[0021] 在本发明的一个优选实施例中,所述催化剂为钛酸正丁酯、辛酸亚锡、氧化单丁基锡中的一种,催化剂的用量为酰胺-酯共聚二醇低聚物组分质量的0.02%-0.1%。根据己内酰胺基的胺解以及己内酯的胺解、醇解反应的特点,以及开环聚合的原理,可知最终产物中活性羟基的个数与二元胺中的氨基个数是相等的,所以,可以根据二元胺的量来计算最终产物酰胺-酯共聚二醇低聚物组分的羟值。在本发明的一个优选实施例中,所述的酰胺-酯共聚二醇低聚物采用如下方法制备而得:

[0022] 将计量的己内酰胺投入带有搅拌的反应器中,于氮气氛中加热熔化,温度维持80℃,搅拌同时投入计量的二元胺,计量的催化剂,升温至210-240℃,反应6小时,降温至100℃,投入计量的 ϵ -己内酯,升温至170-190℃,反应4小时,出料即得所述酰胺-酯共聚二醇低聚物。

[0023] 在本发明的一个优选实施例中,所述聚酯多元醇组分为分子量1000-3000g/mol的聚己二酸和乙二醇和新戊二醇酯二醇(乙二醇与新戊二醇摩尔比为2/1)、分子量1000-4000g/mol聚己二酸和乙二醇和丁二醇酯二醇(乙二醇与丁二醇摩尔比为1/1)、分子量1500-4000g/mol聚己二酸和己二醇和新戊二醇酯二醇(己二醇与新戊二醇摩尔比为1/1)中的任意一种或两种的混合。为了实现本发明的目的之二,所采用的技术方案是:

[0024] 一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,包括如下步骤:

[0025] 将所述聚酯多元醇和甲苯二异氰酸酯投入带有搅拌的反应器中,于氮气氛中加热搅拌,温度维持70-80℃,反应3.5-4.5小时；

[0026] 降温至45-55℃,投入所述的二苯基甲烷二异氰酸酯后搅拌,投入所述的酰胺-酯共聚二醇低聚物后升温至90-100℃继续搅拌,同时真空脱泡后反应出料得所述的高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶。

[0027] 在本发明的一个优选实施例中,所述的二苯基甲烷二异氰酸酯搅拌1小时候后加入所述酰胺-酯共聚二醇低聚物。

[0028] 在本发明的一个优选实施例中,所述真空脱泡的压力为0.01MPa,反应时间为2小时。

[0029] 本发明的有益效果在于：

[0030] 本发明的高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶与市场同类产品相比，具有优异的剥离强度，优于市场同类产品。

具体实施方式

[0031] 本发明的工作原理在于：

[0032] 通过在端羟基低聚物二醇中引入酰胺基团，形成酰胺-酯共聚二醇低聚物组分，组分中的羟基可以与异氰酸酯基团发生反应，生成氨基甲酸酯，从而将酰胺基引入聚氨酯体系中。

[0033] 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分可采用二元胺与己内酰胺中酰胺基的胺解，生成氨基封端的含有酰胺基团的低聚物，再与 ϵ -己内酯通过胺解及醇解来制备。根据己内酰胺基的胺解以及己内酯的胺解、醇解反应的特点，以及开环聚合的原理，可知最终产物中活性羟基的个数与二元胺中的氨基个数是相等的。通过改变二元胺、己内酰胺、 ϵ -己内酯的比例，可以调节酰胺-酯共聚二醇低聚物组分中酰胺基与酯基的比例。

[0034] 由于酰胺-酯共聚二醇低聚物组分中含有酯基，与聚酯型多元醇具有良好相容性，因此可以将其与常规的己二酸型聚酯多元醇混用，降低产品的成本。

[0035] 下面通过示例进一步说明本发明。

[0036] 实施例1

[0037] (1) 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分的制备

[0038] 原料组成及配比如表1：

[0039] 表1

| | 分子量 (g/mol) | 物质的量 (mol) | 质量 (g) |
|-----------------------------|-------------|------------|--------|
| 异佛尔酮二胺 | 170 | 1 | 170 |
| 己内酰胺 | 113 | 2 | 226 |
| ϵ -己内酯 | 114 | 6 | 684 |
| 辛酸亚锡 | --- | --- | 0.216 |
| 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分的羟值 (mgKOH/kg) | | | 103.9 |

[0041] 制备方法：按上述原料组成及配比，将己内酰胺投入带有搅拌的反应器中，于氮气氛中加热熔化，温度维持80℃，搅拌同时投入异佛尔酮二胺，催化剂辛酸亚锡，升温至210℃，反应6小时，降温至100℃，投入 ϵ -己内酯，升温至180℃，反应4小时，出料，即得酰胺-酯共聚二醇低聚物组分1。

[0042] (2) 一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备

[0043] 原料配比及组成如表2：

[0044] 表2

| | 分子量 (g/mol) | 物质的量 (mol) | 质量 (g) |
|---|-------------|------------|--------|
| [0045] 聚己二酸/乙二醇/新戊二醇酯二醇 (乙二醇和新戊二醇摩尔比为 2/1) | 1000 | 1 | 1000.0 |
| 甲苯二异氰酸酯 | 174 | 0.3 | 52.2 |
| 二苯基甲烷二异氰酸酯 | 250 | --- | 365.8 |
| 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分 1 | --- | --- | 200.0 |

[0046] 反应产物的异氰酸酯基团质量含量为3.0%。

[0047] 制备方法:按照上述原料组成及配比,将聚酯多元醇组分、甲苯二异氰酸酯,投入带有搅拌的反应器中,于氮气气氛中加热搅拌,温度维持70℃,反应4小时,降温至50℃,投入二苯基甲烷二异氰酸酯,搅拌1小时,投入酰胺-酯共聚二醇低聚物组分1,升温至90℃,搅拌,同时真空脱泡(压力0.01MPa),反应2小时,出料,即得一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶1。

[0048] 实施例2

[0049] (1) 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分的制备

[0050] 原料组成及配比如表3:

[0051] 表3

| | 分子量 (g/mol) | 物质的量 (mol) | 质量 (g) |
|-----------------------------|-------------|------------|--------|
| [0052] 双(4-氨基环己基)甲烷 | 210 | 1 | 210 |
| 己内酰胺 | 113 | 4 | 452 |
| ε-己内酯 | 114 | 2 | 228 |
| [0053] 辛酸亚锡 | --- | --- | 0.89 |
| 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分的羟值 (mgKOH/kg) | | | 126.1 |

[0054] 制备方法:按上述原料组成及配比,将己内酰胺投入带有搅拌的反应器中,于氮气气氛中加热熔化,温度维持80℃,搅拌同时投入双(4-氨基环己基)甲烷,催化剂辛酸亚锡,升温至240℃,反应6小时,降温至100℃,投入ε-己内酯,升温至190℃,反应4小时,出料,即得酰胺-酯共聚二醇低聚物组分2。(2) 一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备

[0055] 原料配比及组成如表4:

[0056] 表4

| | 分子量 (g/mol) | 物质的量 (mol) | 质量 (g) |
|---|-------------|------------|--------|
| [0057] 聚己二酸/己二醇/新戊二醇酯二醇 (己二醇和新戊二醇摩尔比为 1/1) | 2000 | 1 | 2000.0 |
| 甲苯二异氰酸酯 | 174 | 0.5 | 87.0 |
| 二苯基甲烷二异氰酸酯 | 250 | --- | 554.6 |
| 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分 2 | --- | --- | 800.0 |

[0058] 反应产物的异氰酸酯基团质量含量为2%。

[0059] 制备方法:按照上述原料组成及配比,将聚酯多元醇组分、甲苯二异氰酸酯,投入带有搅拌的反应器中,于氮气气氛中加热搅拌,温度维持80℃,反应4小时,降温至50℃,投入二苯基甲烷二异氰酸酯,搅拌1小时,投入酰胺-酯共聚二醇低聚物组分2,升温至90℃,搅拌,同时真空脱泡(压力0.01MPa),反应2小时,出料,即得一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶2。

[0060] 实施例3

[0061] (1) 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分的制备

[0062] 原料组成及配比如表5:

[0063] 表5

| | 分子量 (g/mol) | 物质的量 (mol) | 质量 (g) |
|-----------------------------|-------------|------------|--------|
| [0064] 双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷 | 238 | 1 | 238 |
| 己内酰胺 | 113 | 3 | 339 |
| ϵ -己内酯 | 114 | 3 | 342 |
| [0065] 氧化单丁基锡 | --- | --- | 0.46 |
| 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分的羟值 (mgKOH/kg) | | | 122.1 |

[0066] 制备方法:按上述原料组成及配比,将己内酰胺投入带有搅拌的反应器中,于氮气气氛中加热熔化,温度维持80℃,搅拌同时投入异佛尔酮二胺,催化剂辛酸亚锡,升温至210℃,反应6小时,降温至100℃,投入 ϵ -己内酯,升温至180℃,反应4小时,出料,即得酰胺-酯共聚二醇低聚物组分3。

[0067] (2) 一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备

[0068] 原料配比及组成如表6:

[0069] 表6

| | 分子量 (g/mol) | 物质的量 (mol) | 质量 (g) |
|---|-------------|------------|--------|
| [0070] 聚己二酸/乙二醇/丁二醇酯二醇 (乙二醇和丁二醇摩尔比为 1/1) | 4000 | 1 | 4000 |
| 甲苯二异氰酸酯 | 174 | 0.3 | 52.2 |
| 二苯基甲烷二异氰酸酯 | 250 | --- | 1101.6 |
| 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分 3 | --- | --- | 800 |

[0071] 反应产物的异氰酸酯基团质量含量为4%。

[0072] 制备方法:按照上述原料组成及配比,将聚酯多元醇组分、甲苯二异氰酸酯,投入带有搅拌的反应器中,于氮气氛围中加热搅拌,温度维持70℃,反应4小时,降温至50℃,投入二苯基甲烷二异氰酸酯,搅拌1小时,投入酰胺-酯共聚二醇低聚物组分1,升温至90℃,搅拌,同时真空脱泡(压力0.01MPa),反应2小时,出料,即得一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶3。

[0073] 实施例4:

[0074] (1) 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分的制备

[0075] 见实施例1

[0076] (2) 一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备

[0077] 原料配比及组成见表7:

[0078] 表7

| | 分子量 (g/mol) | 物质的量 (mol) | 质量 (g) |
|---|-------------|------------|--------|
| [0079] 聚己二酸/乙二醇/丁二醇酯二醇 (乙二醇和丁二醇摩尔比为 1/1) | 2000 | 1 | 2000 |
| 甲苯二异氰酸酯 | 174 | 0.3 | 52.2 |
| 二苯基甲烷二异氰酸酯 | 250 | --- | 605 |
| 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分 1 | --- | --- | 600 |

[0080] 反应产物的异氰酸酯基团质量含量为3%。

[0081] 制备方法:按照上述原料组成及配比,将聚酯多元醇组分、甲苯二异氰酸酯,投入带有搅拌的反应器中,于氮气氛围中加热搅拌,温度维持70℃,反应4小时,降温至50℃,投入二苯基甲烷二异氰酸酯,搅拌1小时,投入酰胺-酯共聚二醇低聚物组分1,升温至90℃,搅拌,同时真空脱泡(压力0.01MPa),反应2小时,出料,即得一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶4。

[0082] 实施例5:

[0083] (1) 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分的制备

[0084] 见实施例3

[0085] (2) 一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶的制备

[0086] 原料配比及组成见表8:

[0087] 表8

| | 分子量 (g/mol) | 物质的量 (mol) | 质量 (g) |
|--------------------------------------|-------------|------------|--------|
| 聚己二酸/乙二醇/丁二醇酯二醇 (乙二醇和丁二醇摩尔比为 1/1) | 2000 | 1 | 2000 |
| 甲苯二异氰酸酯 | 174 | 0.4 | 69.6 |
| 二苯基甲烷二异氰酸酯 | 250 | --- | 637.9 |
| 酰胺-酯共聚二醇低聚物组分 3 | --- | --- | 600 |

[0089] 反应产物的异氰酸酯基团质量含量为3.3%。

[0090] 制备方法:按照上述原料组成及配比,将聚酯多元醇组分、甲苯二异氰酸酯,投入带有搅拌的反应器中,于氮气氛中加热搅拌,温度维持70℃,反应4小时,降温至50℃,投入二苯基甲烷二异氰酸酯,搅拌1小时,投入酰胺-酯共聚二醇低聚物组分1,升温至90℃,搅拌,同时真空脱泡(压力0.01MPa),反应2小时,出料,即得一种高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶5。

[0091] 对比例

[0092] 主要对剥离强度进行比较,取市售的复合用反应型聚氨酯热熔胶(牌号CXUR-5102)与上述实施例制备的高强度复合用反应型聚氨酯热熔胶对比施胶,使用40目涂布机涂布,上浆量60克/平方米,0.1MPa压力贴合,温度23℃,湿度65%RH,熟化24小时后测试剥离强度。结果如下表9:

[0093] 表9

| 样品 | 剥离强度N/2.5cm |
|------|-------------|
| 实施例1 | 基布撕裂 |
| 实施例2 | 基布撕裂 |
| 实施例3 | 基布撕裂 |
| 实施例4 | 基布撕裂 |
| 实施例5 | 基布撕裂 |
| 对比例 | 35 |

[0095] 注:布料为机织布。

[0096] 可以看出,实施例1-5制备的反应型聚氨酯热熔胶均能够达到基材撕裂,可见其具有优异的剥离强度,优于市场同类产品。