



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102020967 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 19

(21) 申请号 201010546971. 8

(22) 申请日 2010. 11. 17

(73) 专利权人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路 1 号

(72) 发明人 杜郢 周春利 高晓欣 魏科年 王岚

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 楼高潮

(56) 对比文件

CN 101284980 A, 2008. 10. 15, 说明书第 2 页第 2 段至第 4 页第 3 段.

CN 1594481 A, 2005. 03. 16, 说明书第 5 页实施例 2.

CN 101508879 A, 2009. 08. 19, 权利要求 1.

审查员 张志良

(51) Int. Cl.

C09J 175/04 (2006. 01)

C08G 18/62 (2006. 01)

C08G 18/12 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及水性胶粘剂制备技术领域,公开了一种丙烯酸酯类低聚物化学改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法。主要是以羟基单体、亲水扩链剂与多异氰酸酯主要原料,反应生成预聚体,然后加入丙烯酸酯类低聚物与聚氨酯预聚体进行适当的接枝,再通过交联剂进行多重改性,最后水乳化后得到丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶。本发明将丙烯酸酯类低聚物引入到聚氨酯体系中,综合了水性聚氨酯和聚丙烯酸酯类的优良特性。与溶剂型压敏胶相比,以水为溶剂,有机溶剂使用量很少,符合清洁生产工艺的需要,且耐低温性能大大提高;合成的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶具有更优异的力学性能,很强的粘接能力,成膜性好,乳液稳定。

1. 丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法,按照下述步骤进行:

(1) 预聚反应:将羟基单体和亲水扩链剂在 85~95℃、0.08~0.10 MPa 真空度下脱水 1~3h,调节预聚温度至 60~80℃,加入计量的异氰酸酯单体和催化剂,反应 0~4h,加入丙烯酸酯类低聚物,然后再反应 2~4h;预聚反应过程中控制 R 值为 1.10~2.00;

其中所述的丙烯酸酯类低聚物用量占固体总质量的 1.0~6.0%;

其中所述的羟基单体为分子量为 500-3000 聚醚多元醇、分子量为 500-3000 聚酯多元醇或上述聚酯和聚醚混合多元醇;

其中所述的亲水扩链剂为含有羧基、磺酸基团或磺酸盐基团的小分子多元醇,其占总固体质量的 2.0~6.0%;

其中所述的异氰酸酯单体为芳香族二异氰酸酯、脂肪族或脂环族二异氰酸酯,其质量占总固体质量的 16.0~30.0%;

其中所述的催化剂有有机锡类或叔胺类,催化剂用量占总固体质量的 0.3~0.5%;

(2) 交联反应:将第一步合成的改性聚氨酯预聚物在 60~80℃水浴条件下,加入计量的多羟基交联剂,使预聚物形成部分网络结构,反应 0.5h~3.0h,直至 R 值达到理论值,此时的理论 R 值为 0.90~1.40;

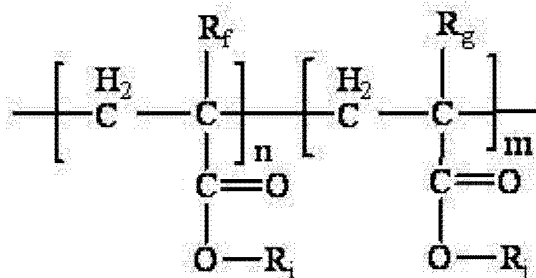
其中所述的交联剂包括多羟基的小分子化合物及其衍生物,其占总固体质量的 0.05~2%;

(3) 中和成盐,乳化及后扩链:在上述反应基础上,水浴降温至 40~60℃,加入中和剂和成盐 0.5h,中和剂用量是根据中和度为 1:0.8~1.2 加入,然后在高速搅拌下加入适量水乳化 0.5h 后得到丙烯酸酯类低聚物改性聚氨酯分散液,根据固含量为 20~40% 调节水的用量,最后在高速搅拌下加入扩链剂反应 0.5h,最后得到丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶乳液;

其中所述的中和剂为三乙胺、三丙胺、三乙醇胺、二乙烯三胺、甲胺、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾;

其中所述的扩链剂为乙二胺、二乙烯三胺、己二胺、丁二胺、1,6-己二醇、1,4-丁二醇、一缩二乙二醇,其中扩链剂用量占总固体质量的 0.2~4%;

其中步骤(1) 丙烯酸酯类低聚物的结构通式为如下所示,数均分子量范围为 20000~70000;



其中 $R_f, R_g = \text{H}$ 或 CH_3 ;

$R_1 = \text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, 其中 $p = 0 \sim 8$;

$R_2 = \text{H}$ 或 $\text{C}_k\text{H}_{2k}\text{OH}$, 其中 $k = 2 \sim 3$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法,其

特征在于其中步骤(1)所述的羟基单体为聚氧化丙烯二醇、聚丁二烯二醇、丙烯酸酯多元醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸-1,6-己二醇酯二醇、聚四氢呋喃二醇、聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇、聚 ϵ -己内酯二醇、聚碳酸酯-1,6-己二醇酯二醇;其中所述的亲水扩链剂为2,2-二羟甲基丙酸、乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠及其衍生物;其中所述的异氰酸酯单体为二异氰酸酯有甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯。

3. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法,其特征在于其中步骤(1)所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、三乙胺、二乙烯三胺、二甲基十六胺、双二甲基胺基乙基醚、氮乙基吗啡啉、三乙醇胺,乙醇胺、吡啶或N,N'-二甲基吡啶。

4. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法,其特征在于其中步骤(1)的反应过程中通过加入溶剂来调节预聚物的粘度。

5. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法,其特征在于其中步骤(2)中所述的交联剂为三羟甲基丙烷或丙三醇。

6. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法,其特征在于其中步骤(3)中所述的中和剂为三乙胺或氢氧化钾;其中所述的扩链剂为乙二胺或1,4-丁二醇。

7. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法,其特征在于其中步骤(1)所述的羟基单体为聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚四氢呋喃醚二醇、聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇;其中所述的亲水扩链剂为2,2-二羟甲基丙酸;其中所述的异氰酸酯单体为异佛尔酮二异氰酸酯或甲苯二异氰酸酯。

8. 根据权利要求7所述的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法,其特征在于其中步骤(1)所述的羟基单体为聚氧化丙烯二醇和聚氧化丙烯三醇混合多元醇或聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇和聚氧化丙烯二醇混合多元醇,其质量比为1:2.8~12。

丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水性胶粘剂制备技术领域,尤其涉及一种丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏剂的制备方法。

背景技术

[0002] 水性聚氨酯胶粘剂是水性胶粘剂中的重要一类,具有聚氨酯材料的全部优良性能:具有广泛的粘接性、突出的耐油、耐冲击、耐磨、耐低温性和高弹性,同时降低了有机溶剂的使用,污染小。但水性聚氨酯对非吸收性或非极性基材(如聚酯薄膜,塑料等)润湿性较差、粘接强度低,初粘和耐水性欠佳。为了弥补这一缺陷,针对水性聚氨酯改性的研究工作一直没有停止。丙烯酸酯类胶粘剂对非极性基材具有良好的粘接性,优良的耐水性和力学性能,但低温性能较差。本发明用丙烯酸酯类低聚物对水性聚氨酯进行化学改性,将两者的优点有机的结合起来,从而制备出具有较好初粘,高强度持粘,耐水、耐溶剂、耐低温性好的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶。

[0003] 国内外关于水性聚氨酯胶粘剂,溶剂型和乳液型聚丙烯酸酯类胶粘剂的相关专利有很多。例如 US. 4, 914, 173 报道一种异氰酸酯预聚物改性聚丙烯酸酯类压敏胶,它是先由多官能度的异氰酸酯与聚酯多元醇反应得到异氰酸酯预聚物,然后再与带有羟基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯反应,通过光辐射交联得到改性压敏胶。其属于溶剂型的压敏胶,对环境污染大,且胶膜的初粘性差,限制其使用范围。

[0004] CN. 1869139A 介绍一种紫外光固化水性聚氨酯-丙烯酸酯涂料树脂及制备方法,主要是将聚乙二醇,多羟基羧酸和芳香族二异氰酸酯反应得到聚氨酯预聚物,然后再向预聚物中滴加含有阻聚剂的甲基丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟丙酯得到聚氨酯-丙烯酸酯齐聚物,最后通过成盐中和乳化于水得到水性聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂。该方法得到的乳液中甲基丙烯酸羟乙酯残余单体味道大,不能使丙烯酸酯类单体与聚氨酯预聚物反应完全,不符合清洁化工艺生产要求。

[0005] CN. 1355267A 采用 LIPN 技术和种子乳液聚合,合成出具有 PU/PA 聚合物网络互穿的“核-壳”结构的丙烯酸改性聚氨酯粘合剂,其胶乳粒径分布在 20nm - 200nm 可调控。该方法是先合成出水性聚氨酯乳液,再以该乳液为种子,加入乳化剂,以滴加形式加入引发剂和丙烯酸类单体及交联剂进行无皂化乳液聚合。合成需分两步进行;且需外加乳化剂,乳液共聚中单体转化率较低,残余单体味大,乳液稳定性差。

发明内容

[0006] 本发明介绍了一种丙烯酸酯类低聚物化学改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法。主要是以羟基单体、亲水扩链剂与多异氰酸酯主要原料,反应生成预聚体,然后加入丙烯酸酯类低聚物与聚氨酯预聚体进行适当的接枝,再通过交联剂进行多重改性,最后水乳化后得到丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶。

[0007] 本发明的工艺路线丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的合成。主要包括三

步:(1)预聚反应:将羟基单体、亲水扩链剂和异氰酸酯单体反应,同时加入丙烯酸酯类低聚物进行改性;(2)交联反应,加入多羟基的交联剂与改性后的聚氨酯预聚物进行交联反应;(3)中和成盐,乳化于水,后扩链形成透明或半透明泛蓝光的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶。

[0008] 本发明丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶的制备方法,按照下述步骤进行:

[0009] (1)预聚反应:将羟基单体和亲水扩链剂在 $85\sim 95^{\circ}\text{C}$ 、 $0.08\sim 0.10\text{ Mpa}$ 真空度下脱水 $1\sim 3\text{h}$,调节预聚温度至 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$,加入计量的异氰酸酯单体和催化剂,反应 $0\sim 4\text{h}$,加入丙烯酸酯类低聚物,然后再反应 $2\sim 4\text{h}$;预聚反应过程中控制 R 值为 $1.10\sim 2.00$ (R 是指总 NCO/OH 的摩尔比);

[0010] 其中所述的丙烯酸酯类低聚物用量占固体总质量的 $1.0\sim 6.0\%$;

[0011] 其中所述的羟基单体包括分子量为 $500\sim 3000$ 聚醚多元醇、分子量为 $500\sim 3000$ 聚酯多元醇或上述聚酯和聚醚混合多元醇等;

[0012] 其中所述的亲水扩链剂包括含有羧基、磺酸(盐)基团的小分子多元醇,其占总固体质量的 $2.0\sim 6.0\%$;

[0013] 其中所述的异氰酸酯单体为芳香族二异氰酸酯、脂肪族或脂环族二异氰酸酯,其质量占总固体质量的 $16.0\sim 30.0\%$;

[0014] 其中所述的催化剂有有机锡类或叔胺类,催化剂用量占总固体质量的 $0.3\sim 0.5\%$;

[0015] (2)交联反应:将第一步合成的改性聚氨酯预聚物在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下,加入计量的多羟基交联剂,使预聚物形成部分网络结构,反应 $0.5\sim 3.0\text{h}$,直至 R 值达到理论值,此时的理论 R 值为 $0.90\sim 1.40$;

[0016] 其中所述的交联剂包括多羟基的小分子化合物及其衍生物,其占总固体质量的 $0.05\sim 2\%$;

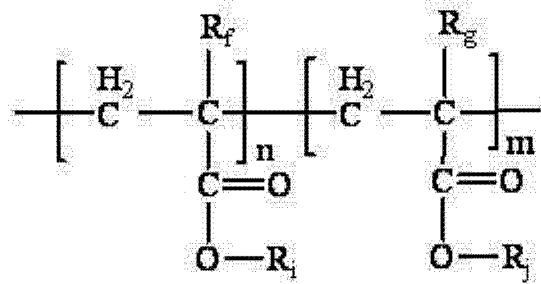
[0017] (3)中和成盐,乳化及后扩链:在上述反应基础上,水浴降温至 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$,加入中和剂中和成盐 0.5h ,中和剂用量是根据中和度为 $1:0.8\sim 1.2$ 加入(中和度是指中和剂与亲水扩链剂的摩尔量之比),然后在高速搅拌下加入适量水乳化 0.5h 后得到丙烯酸酯类低聚物改性聚氨酯分散液,根据固含量为 $20\sim 40\%$ 调节水的用量,最后在高速搅拌下加入扩链剂反应 0.5h ,最后得到丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶乳液;

[0018] 其中所述的中和剂为三乙胺、三丙胺、三乙醇胺、二乙烯三胺、甲胺、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾;

[0019] 其中所述的扩链剂为乙二胺、二乙烯三胺、己二胺、丁二胺、1,6-己二醇、1,4-丁二醇、一缩二乙二醇,其中扩链剂用量占总固体质量的 $0.2\sim 4\%$;

[0020] 其中步骤(1)丙烯酸酯类低聚物的结构通式为如下所示,数均分子量范围为 $20000\sim 70000$;

[0021]



[0022] 其中 R_f 、 R_g = H 或 CH_3 ； $R_i = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 0 \sim 8$)； $R_j = \text{H}$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$ ($n = 2 \sim 3$)；

[0023] 其中步骤(1)所述的羟基单体优选于聚氧化丙烯二醇、聚丁二烯二醇、丙烯酸酯多元醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸-1,6-己二醇酯二醇、聚四氢呋喃二醇、聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇、聚 ϵ -己内酯二醇、聚碳酸酯-1,6-己二醇酯二醇；更优选于聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚四氢呋喃醚二醇、聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇等，最优选于聚氧化丙烯二醇和聚氧化丙烯三醇混合多元醇或聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇和聚氧化丙烯二醇混合多元醇，其质量比为 1:2.8 ~ 12；

[0024] 其中步骤(1)所述的亲水扩链剂优选于 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠及其衍生物，最优选于 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)；

[0025] 其中步骤(1)所述的芳香族二异氰酸酯为二异氰酸酯有甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)等，脂肪族或脂环族二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等。本发明优选异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或甲苯二异氰酸酯(TDI)；

[0026] 其中步骤(1)所述的催化剂具体包括二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、三乙胺、二乙烯三胺、二甲基十六胺、双二甲基胺基乙基醚、氮乙基吗啡啉、三乙醇胺，乙醇胺、吡啶或 N,N'-二甲基吡啶等；

[0027] 其中步骤(1)的反应过程中通过加入溶剂来调节预聚物的粘度；

[0028] 其中步骤(2)中所述的交联剂包括优选于三羟甲基丙烷、三乙醇胺、丙三醇、均三甲醇、三异丙醇胺、三羟甲基乙烷等，最优选于三羟甲基丙烷或丙三醇；

[0029] 其中步骤(3)中所述的中和剂优选于三乙胺、氢氧化钾；

[0030] 其中步骤(3)中所述的扩链剂优选乙二胺、1,4-丁二醇。

[0031] 本发明将含羟基的丙烯酸酯类低聚物(丙烯酸酯类低聚物)引入到聚氨酯体系中，综合了水性聚氨酯和聚丙烯酸酯类的优良特性，真正实现了聚丙烯酸酯与聚氨酯的分子间互容。与溶剂型压敏胶相比，以水为溶剂，有机溶剂使用量很少，符合清洁生产工艺的需要，且耐低温性能大大提高；与直接加入丙烯酸酯类单体改性聚氨酯相比，提高了丙烯酸酯类单体转化率，避免了未反应完全单体所释放的刺激性气味，环境污染小；与乳液共聚改性法相比，不需要加入乳化剂，产品稳定性好，单体转化率高。合成的丙烯酸酯类低聚物改性水性聚氨酯压敏胶具有更优异的力学性能，很强的粘接能力，成膜性好，乳液稳定。可广泛应用于塑料，反光材料和铝箔软包装的复合膜等非吸收性的基材与金属(铝板)材料的粘接等。

具体实施方式

[0032] 下列实施例用于说明本发明，但决不限本发明的范围。其中丙烯酸酯类低聚物

的合成参照溶剂型丙烯酸酯聚合物合成的通用方法。

[0033] 对比例：将 4.0g N210 (聚氧化丙烯二醇-1000, 二官能度)、20.0g 330N (聚氧化丙烯三醇-3000, 三官能度)和 1.55g 二羟基丙酸 (DMPA) 加入三口烧瓶中混合搅拌, 放入 90℃ 水浴中, 待固体颗粒完全溶解后, 在真空度为 -0.095Mpa 下抽真空脱水 1.0h。降温至 80℃, 加入 1.9g 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、5.79g IPDI 和 5 滴二月桂酸二丁基锡, 反应一段时间后, 直至体系中的 NCO/OH 的值基本达到理论值时得预聚物 (本对比例中 R 值为 1.22), 加入 0.35g 三羟甲基丙烷 (TMP) 反应 0.5~1h; 降温至 50~60℃, 先用适量丙酮降粘, 然后加入 1.17g 三乙胺进行中和成盐 0.5h; 在搅拌下缓慢加入 73.14g 水高速乳化 0.5h, 随后缓慢加入 0.90g 乙二胺, 进一步后扩链乳化反应 0.5h, 最后得到透明带蓝光的乳液 (理论固含量为 30.63%)。

[0034] 实施例 1: 在对比例操作条件下, 用 0.3g 丙烯酸酯类低聚物 ($R_f = H, R_i : n = 4, R_g = H, R_j : n = 2$; 数均分子量为 65000 左右) 替换部分 TMP, 反应时间为 1~2h, 在预聚过程中对聚氨酯预聚物进行化学改性, 其余条件与对比例相同, 最后得到透明带蓝光的乳液 (理论固含量为 30.44%)。

[0035] 实施例 2: 在对比例操作条件下, 用 0.5g 丙烯酸酯类低聚物 ($R_f = H, R_i : n = 4, R_g = H, R_j : n = 2$; 数均分子量为 45000 左右) 替换部分 TMP, 反应时间为 1~2h, 其余条件与对比例相同, 最后得到白色半透明带蓝光的乳液 (理论固含量为 30.83%)。

[0036] 实施例 3: 在对比例操作条件下, 将 N210 用量调整为 7.0g, 330N 用量调整为 11.43g, 并将 IPDI 替换成 6.0g TDI, 反应 1~3h, 待体系中的 NCO 值基本达到理论值时得预聚物 (与对比例中 R 值相同), 用 1.0g 丙烯酸酯类低聚物 ($R_f = H, R_i : n = 0, R_g = CH_3, R_j : n = 2$; 数均分子量为 40000 左右) 替换部分 TMP, 反应时间为 1~2h, 其余条件与对比例相同, 最后得到不透明微黄的乳液 (理论固含量为 31.56%)。

[0037] 实施例 4: 在对比例操作条件下, 将 N210 替换成 3.63g 聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇 (聚酯-1000), 用 1.5g 丙烯酸酯类低聚物 ($R_f = H, R_i : n = 0, R_g = CH_3, R_j : n = 2$; 数均分子量为 30000 左右) 替换部分 TMP, 反应时间为 1~2h, 其余条件与对比例相同, 最后得到白色半透明的乳液 (理论固含量为 30.25%)。

[0038] 实施例 5: 在对比例操作条件下, 将 330N 替换成 18.84g 聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇 (聚酯-3000), 用 1.5g 丙烯酸酯类低聚物 ($R_f = H, R_i : n = 4, R_g = H, R_j : n = 3$; 数均分子量为 20000 左右) 替换部分 TMP, 反应时间为 1~2h, 其余条件与对比例相同, 最后得到白色不透明的乳液 (理论固含量为 31.34%)。

[0039] 测试方法:

[0040] 乳液粘度测定用 NDJ-7 型旋转式粘度计在恒温 25℃ 下测定其粘度 (按 GB/T 2794-1995)。压敏胶带的制做: 取适量胶液用 40 丝的线棒均匀涂在反光材料表面, 在 65℃ 烘箱中烘 2 min, 取出, 贴在试验板 (铝板) 上 24 小时后测试。测定持粘方法: 将粘在试验板 (铝板) 上的所制得压敏胶胶带试样一端悬挂规定重量 (800 g) 的砝码, 测定试样位移 2 cm 所需的时间 (按 GB/T 4851-1998); 初粘性测定 (按 GB/T 4852-2002)。

[0041] 上述实施例所得产品和市场上溶剂型丙烯酸酯类胶粘剂的主要性能列于下表:

[0042]

编号	外观	粘度 /mPa·s	固含量 /%	实验结果	
				初粘球号	持粘时间
对比例	透明略带蓝光	1600	30.63	9	5分30秒
实施例1	透明略带蓝光	2700	30.44	12	15分30秒
实施例2	白色半透明	4500	30.83	14	72分45秒
实施例3	不透明微黄	1200	31.56	9	10分36秒
实施例4	白色半透明	1400	30.25	10	14分30秒
实施例5	白色不透明	2500	31.34	10	13分16秒
溶剂型丙烯酸酯类压敏胶	白色半透明	6000	50	6	17分44秒