



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101735754 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200910312605.3

(22) 申请日 2009.12.30

(71) 申请人 黑龙江省科学院石油化学研究院

地址 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区中山路 164 号

(72) 发明人 刘晓辉 贾顺利 张大勇 赵颖
李欣 朱金华 王刚

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 韩未洙

(51) Int. Cl.

C09J 161/10(2006.01)

C09J 151/08(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法

(57) 摘要

聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法, 它涉及一种酚醛树脂胶粘剂的增韧方法。本发明解决了橡胶或热塑性树脂增韧酚醛树脂方法存在的高温时剪切强度保持率较低以及橡胶纳米微粉和丙烯酸酯核壳粒子后处理繁琐的问题。本发明方法如下: 一、水性聚氨酯乳液的合成; 二、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液的合成; 三、酚醛树脂的合成; 四、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂制备。本发明具有增韧树脂加入量少, 增韧效果明显, 高温强度保持率高的特点, 本发明方法制备的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂的增韧酚醛树脂胶粘剂室温剪切强度增加 100% 以上, 250℃ 强度保持率达 70% 以上。

1. 聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法,其特征在于聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法如下:一、水性聚氨酯乳液的合成:将经过真空除水的 20 ~ 40g 多元醇、0.5 ~ 5g 亲水性扩链剂和 0 ~ 4g 含羟基不饱和化合物混合,然后在氮气保护、60℃ ~ 85℃的条件下保温 15min ~ 60min,加入 5 ~ 30g 多异氰酸酯和 0.005 ~ 0.05g 催化剂搅拌反应 1h ~ 5h,再加入 0 ~ 15g 环氧树脂和 3 ~ 8g 丙酮后在 55℃ ~ 85℃的温度下反应 1 ~ 3h,再加入 5 ~ 15g 丙酮后降温至 35℃ ~ 45℃,以 400 ~ 800r/min 的搅拌速度加入 0.1 ~ 3.5g 中和剂和 55 ~ 120g 去离子水分散 30 ~ 45min,再加入 0 ~ 3g 扩链剂,再升温至 45℃ ~ 60℃分散 10 ~ 20min,得到水性聚氨酯乳液,所述多异氰酸酯与多元醇、亲水性扩链剂、环氧树脂和含羟基双键化合物总的羟基比为 0.9 ~ 1.5;二、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液的合成:将 0.05 ~ 2g 引发剂、0 ~ 25g 丙烯酸酯类单体和 1 ~ 15g 溶剂混合制得混合液,然后在氮气保护、60℃ ~ 85℃的条件下在 0.5h ~ 5h 内将混合液滴入到 20 ~ 80g 水性聚氨酯乳液中,再保温 0.5 ~ 3h,降至室温,即得聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液;三、酚醛树脂的合成:将 70 ~ 120g 苯酚和 70 ~ 160g 质量浓度为 34% ~ 40% 的甲醛水溶液混合搅拌升温至 70℃ ~ 100℃,然后加入 0.05 ~ 20g 催化剂反应 2 ~ 6h,水洗 1 ~ 3 次、脱水,然后加 0 ~ 200g 溶剂,搅拌 5 ~ 20min,得到酚醛树脂;四、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂:将固体份为 100g 酚醛树脂和 1 ~ 20g 聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液加入到 50 ~ 150g 共溶剂中混合均匀,即得聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂。

2. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法,其特征在于步骤一中所述多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯,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及六甲撑二异氰酸酯中的一种或其中几种的组合;步骤一中所述多元醇是乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-丙二醇、一缩二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷中的一种或其中几种的组合;步骤一中所述多元醇是平均分子质量为 500 ~ 4000 的聚环氧丙烷、聚四氢呋喃二醇、聚氧化乙烯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸二甘醇酯二醇及聚己内酯二醇中的一种或其中几种的组合,所述的聚环氧丙烷是 N210E、N-210、N220 或 N330。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法,其特征在于步骤一中所述亲水性扩链剂是 2,2-二羟甲基乙酸、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基丙酸、二羟基半酯、乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠、酒石酸、蓖麻油、N-甲基二乙醇胺及 N-丙基二乙醇胺中的一种或其中几种的组合;步骤一中所述含羟基不饱和化合物是丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯或 1,4-丁烯二醇;步骤一中所述环氧树脂是 E-54 环氧树脂、E-51 环氧树脂、E-44 环氧树脂或 E-20 环氧树脂。

4. 根据权利要求 3 所述的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法,其特征在于步骤一中所述中和剂是三乙胺、NaOH 及 NH₄OH 中的一种或其中几种的组合;步骤一中所述中和剂是 CH₃COOH、CH₃I 及环氧氯丙烷中的一种或其中几种的组合。

5. 根据权利要求 1、2 或 4 所述的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法,其特征在于步骤一中所述催化剂是辛酸亚锡、二丁基二月桂酸锡或二辛酸二丁基锡;步骤一中所述扩链剂是乙二胺、丙二胺、丁二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪、肼、己二酰二胺、二乙烯

三胺或三乙烯四胺。

6. 根据权利要求 5 所述的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法, 其特征在于步骤二中所述的引发剂是过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁腈、过氧化异丙苯、过氧化苯甲酰或二价铁抗坏血酸。

7. 根据权利要求 1、2、4 或 6 所述的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法, 其特征在于步骤二中所述的丙烯酸酯类单体是丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、丁二烯或顺丁烯二酸酐。

8. 根据权利要求 7 所述的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法, 其特征在于步骤二中所述的溶剂是丙酮、丁酮及乙酸乙酯中的一种或其中几种的组合。

9. 根据权利要求 1、2、4、6 或 8 所述的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法, 其特征在于步骤三中所述的催化剂是盐酸、草酸、磷酸及硫酸中一种或其中几种的组合; 所述的催化剂是氨水、氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钡、氧化镁及氧化锌中的一种或其中几种的组合。

10. 根据权利要求 9 所述的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法, 其特征在于步骤四中所述的共溶剂是丙酮、丁酮、N- 甲基吡咯烷酮及 N,N- 二甲基甲酰胺中的一种或其中几种的组合。

聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种酚醛树脂胶粘剂的增韧方法。

背景技术

[0002] 由于酚醛树脂性脆,直接用做胶粘剂时粘接强度很低。一般不经增韧的酚醛树脂胶粘剂常温剪切强度为 5MPa 左右。通常采用橡胶(丁腈橡胶,丁苯橡胶)或热塑性树脂(聚乙烯醇缩醛,聚丙烯酸酯及聚氨酯)对酚醛树脂进行增韧,但是,橡胶或热塑性树脂的加入由于有部分溶解在树脂基体中,对酚醛树脂高温性能影响较大,这种增韧酚醛树脂强度与其常温强度相比,250℃强度保持率在 30%左右,300℃强度保持在 15%左右。近年来,采用橡胶纳米微粉和丙烯酸酯核壳粒子对酚醛树脂增韧的方法有一定改进,但是橡胶纳米微粉和丙烯酸酯核壳粒子合成工艺复杂,后处理工艺繁琐,而且存在微粉或核壳粒子在酚醛树脂中分散不好,易凝聚的问题。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是为了解决橡胶或热塑性树脂增韧酚醛树脂方法存在的高温时剪切强度保持率较低以及橡胶纳米微粉和丙烯酸酯核壳粒子后处理繁琐的问题,提供了一种聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的新方法。

[0004] 本发明方法的主要原理是聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂能在酚醛树脂基体中形成均匀的“海岛”结构。当聚氨酯 / 丙烯酸酯树脂加入量很少时就能起到较好的增韧效果,对酚醛树脂的高温性能影响较小。

[0005] 本发明聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法如下:一、水性聚氨酯乳液的合成:将经过真空除水的 20 ~ 40g 多元醇、0.5 ~ 5g 亲水性扩链剂和 0 ~ 4g 含羟基不饱和化合物混合,然后在氮气保护、60℃ ~ 85℃的条件下保温 15min ~ 60min,加入 5 ~ 30g 多异氰酸酯和 0.005 ~ 0.05g 催化剂搅拌反应 1h ~ 5h,再加入 0 ~ 15g 环氧树脂和 3 ~ 8g 丙酮后在 55℃ ~ 85℃的温度下反应 1 ~ 3h,再加入 5 ~ 15g 丙酮后降温至 35℃ ~ 45℃,以 400 ~ 800r/min 的搅拌速度加入 0.1 ~ 3.5g 中和剂和 55 ~ 120g 去离子水分散 30 ~ 45min,再加入 0 ~ 3g 扩链剂,再升温至 45℃ ~ 60℃分散 10 ~ 20min,得到水性聚氨酯乳液,所述多异氰酸酯与多元醇、亲水性扩链剂、环氧树脂和含羟基双键化合物总的羟基比为 0.9 ~ 1.5;二、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液的合成:将 0.05 ~ 2g 引发剂、0 ~ 25g 丙烯酸酯类单体和 1 ~ 15g 溶剂混合制得混合液,然后在氮气保护、60℃ ~ 85℃的条件下在 0.5h ~ 5h 内将混合液滴入到 20 ~ 80g 水性聚氨酯乳液中,再保温 0.5 ~ 3h,降至室温,即得聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液;三、酚醛树脂的合成:将 70 ~ 120g 苯酚和 70 ~ 160g 质量浓度为 34% ~ 40% 的甲醛水溶液混合搅拌升温至 70℃ ~ 100℃,然后加入 0.05 ~ 20g 催化剂反应 2 ~ 6h,水洗 1 ~ 3 次、脱水,然后加 0 ~ 200g 溶剂,搅拌 5 ~ 20min,得到酚醛树脂;四、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂:将固体份为 100g 酚醛树脂和 1 ~ 20g 聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液加入到 50 ~ 150g 共溶剂中混合均匀,即得聚氨酯 / 丙

烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂。

[0006] 本发明聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法步骤一中所述多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯, 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及六甲撑二异氰酸酯中的一种或其中几种的组合; 步骤一中所述多元醇是乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-丙二醇、一缩二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷中的一种或其中几种的组合; 步骤一中所述多元醇是平均分子质量为 500 ~ 4000 的聚环氧丙烷、聚四氢呋喃二醇、聚氧化乙烯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸二甘醇酯二醇及聚己内酯二醇中的一种或其中几种的组合, 所述的聚环氧丙烷是 N210E、N-210、N220 或 N330; 步骤一中所述亲水性扩链剂是 2,2-二羟甲基乙酸、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基丙酸、二羟基半酯、乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠、酒石酸、蓖麻油、N-甲基二乙醇胺及 N-丙基二乙醇胺中的一种或其中几种的组合; 步骤一中所述含羟基不饱和化合物是丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯或 1,4-丁烯二醇; 步骤一中所述环氧树脂是 E-54 环氧树脂、E-51 环氧树脂、E-44 环氧树脂或 E-20 环氧树脂; 步骤一中所述中和剂是三乙胺、NaOH 及 NH_4OH 中的一种或其中几种的组合; 步骤一中所述中和剂是 CH_3COOH 、 CH_3I 及环氧氯丙烷中的一种或其中几种的组合; 步骤一中所述催化剂是辛酸亚锡、二丁基二月桂酸锡或二辛酸二丁基锡; 步骤一中所述扩链剂是乙二胺、丙二胺、丁二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪、肼、己二酰二胺、二乙烯三胺或三乙烯四胺; 步骤二中所述的引发剂是过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁腈、过氧化异丙苯、过氧化苯甲酰或二价铁抗坏血酸; 步骤二中所述的丙烯酸酯类单体是丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、丁二烯或顺丁烯二酸酐; 步骤二中所述的溶剂是丙酮、丁酮及乙酸乙酯中的一种或其中几种的组合; 步骤三中所述的催化剂是盐酸、草酸、磷酸及硫酸中一种或其中几种的组合; 步骤三中所述的催化剂是氨水、氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钡、氧化镁及氧化锌中的一种或其中几种的组合; 步骤四中所述的共溶剂是丙酮、丁酮、N-甲基吡咯烷酮及 N,N-二甲基甲酰胺中的一种或其中几种的组合。

[0007] 采用本发明方法制备的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂, 粘接 45# 碳钢, 250℃ 剪切强度保持率在 100% 以上, 300℃ 剪切强度保持率在 35% 以上。本发明方法特点是聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂加入量少、增韧效果明显, 对酚醛树脂的高温性能影响较小。

具体实施方式

[0008] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式, 还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0009] 具体实施方式一: 本实施方式中聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法如下: 一、水性聚氨酯乳液的合成: 将经过真空除水的 20 ~ 40g 多元醇、0.5 ~ 5g 亲水性扩链剂和 0 ~ 4g 含羟基不饱和化合物混合, 然后在氮气保护、60℃ ~ 85℃ 的条件下保温 15min ~ 60min, 加入 5 ~ 30g 多异氰酸酯和 0.005 ~ 0.05g 催化剂搅拌反应 1h ~ 5h, 再加入 0 ~ 15g 环氧树脂和 3 ~ 8g 丙酮后在 55℃ ~ 85℃ 的温度下反应 1 ~ 3h, 再加入

5 ~ 15g 丙酮后降温至 35℃ ~ 45℃, 以 400 ~ 800r/min 的搅拌速度加入 0.1 ~ 3.5g 中和剂和 55 ~ 120g 去离子水分散 30 ~ 45min, 再加入 0 ~ 3g 扩链剂, 再升温至 45℃ ~ 60℃ 分散 10 ~ 20min, 得到水性聚氨酯乳液, 所述多异氰酸酯与多元醇、亲水性扩链剂、环氧树脂和含羟基双键化合物总的羟基比为 0.9 ~ 1.5; 二、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液的合成: 将 0.05 ~ 2g 引发剂、0 ~ 25g 丙烯酸酯类单体和 1 ~ 15g 溶剂混合制得混合液, 然后在氮气保护、60℃ ~ 85℃ 的条件下在 0.5h ~ 5h 内将混合液滴入到 20 ~ 80g 水性聚氨酯乳液中, 再保温 0.5 ~ 3h, 降至室温, 即得聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液; 三、酚醛树脂的合成: 将 70 ~ 120g 苯酚和 70 ~ 160g 质量浓度为 34% ~ 40% 的甲醛水溶液混合搅拌升温至 70℃ ~ 100℃, 然后加入 0.05 ~ 20g 催化剂反应 2 ~ 6h, 水洗 1 ~ 3 次、脱水, 然后加 0 ~ 200g 溶剂, 搅拌 5 ~ 20min, 得到酚醛树脂; 四、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂: 将固体份为 100g 酚醛树脂和 1 ~ 20g 聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液加入到 50 ~ 150g 共溶剂中混合均匀, 即得聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂。

[0010] 具体实施方式二: 本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中所述多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯, 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及六甲撑二异氰酸酯中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一相同。

[0011] 本实施方式中多异氰酸酯为组合物时各成分间为任意比。

[0012] 具体实施方式三: 本实施方式与具体实施方式一或二不同的是步骤一中所述多元醇是乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-丙二醇、一缩二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一或二相同。

[0013] 本实施方式中多元醇为组合物时各成分间为任意比。

[0014] 具体实施方式四: 本实施方式与具体实施方式一至三不同的是步骤一中所述多元醇是平均分子质量为 500 ~ 4000 的聚环氧丙烷、聚四氢呋喃二醇、聚氧化乙烯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸二甘醇酯二醇及聚己内酯二醇中的一种或其中几种的组合, 所述的聚环氧丙烷是 N210E、N-210、N220 或 N330。其它与具体实施方式一至三相同。

[0015] 本实施方式中多元醇为组合物时各成分间为任意比。

[0016] 具体实施方式五: 本实施方式与具体实施方式一至四不同的是步骤一中所述亲水性扩链剂是 2,2-二羟甲基乙酸、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基丙酸、二羟基半酯、乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠、酒石酸、蓖麻油、N-甲基二乙醇胺及 N-丙基二乙醇胺中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一至四相同。

[0017] 本实施方式中亲水性扩链剂为组合物时各成分间为任意比。

[0018] 具体实施方式六: 本实施方式与具体实施方式一至五不同的是步骤一中所述含羟基不饱和化合物是丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯或 1,4-丁烯二醇。其它与具体实施方式一至五相同。

[0019] 本实施方式中含羟基不饱和化合物为组合物时各成分间为任意比。

[0020] 具体实施方式七: 本实施方式与具体实施方式一至六不同的是步骤一中所述环氧树脂是 E-54 环氧树脂、E-51 环氧树脂、E-44 环氧树脂或 E-20 环氧树脂。其它与具体实施方式一至六相同。

[0021] 具体实施方式八: 本实施方式与具体实施方式一至七不同的是步骤一中所述中和

剂是三乙胺、NaOH 及 NH_4OH 中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一至七相同。

[0022] 本实施方式中和剂为组合物时各成分间为任意比。

[0023] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一至八不同的是步骤一中所述中和剂是 CH_3COOH 、 CH_3I 及环氧氯丙烷中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一至八相同。

[0024] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式一至九不同的是步骤一中所述催化剂是辛酸亚锡、二丁基二月桂酸锡或二辛酸二丁基锡。其它与具体实施方式一至九相同。

[0025] 具体实施方式十一：本实施方式与具体实施方式一至十不同的是步骤一中所述扩链剂是乙二胺、丙二胺、丁二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪、肼、己二酰二胺、二乙烯三胺或三乙烯四胺。其它与具体实施方式一至十相同。

[0026] 具体实施方式十二：本实施方式与具体实施方式一至十一不同的是步骤二中所描述的引发剂是过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁腈、过氧化异丙苯、过氧化苯甲酰或二价铁-抗坏血酸。其它与具体实施方式一至十一相同。

[0027] 具体实施方式十三：本实施方式与具体实施方式一至十二不同的是步骤二中所描述的丙烯酸酯类单体是丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、丁二烯或顺丁烯二酸酐。其它与具体实施方式一至十二相同。

[0028] 具体实施方式十四：本实施方式与具体实施方式一至十三不同的是步骤二中所描述的溶剂是丙酮、丁酮及乙酸乙酯中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一至十三相同。

[0029] 本实施方式中所述的溶剂为组合物时各成分间为任意比。

[0030] 具体实施方式十五：本实施方式与具体实施方式一至十四不同的是步骤三中所描述的催化剂是盐酸、草酸、磷酸及硫酸中一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一至十四相同。

[0031] 本实施方式中所述的催化剂为组合物时各成分间为任意比。

[0032] 具体实施方式十六：本实施方式与具体实施方式一至十四不同的是步骤三中所描述的催化剂是氨水、氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钡、氧化镁及氧化锌中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一至十四相同。

[0033] 本实施方式中所述的催化剂为组合物时各成分间为任意比。

[0034] 具体实施方式十七：本实施方式与具体实施方式一至十五不同的是步骤四中所描述的共溶剂是丙酮、丁酮、N-甲基吡咯烷酮及 N,N-二甲基甲酰胺中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一至十五相同。

[0035] 本实施方式中所述的共溶剂为组合物时各成分间为任意比。

[0036] 具体实施方式十八：本实施方式中酚醛树脂的方法如下：

[0037] 称取 90g 苯酚和 90g 甲醛水溶液（质量浓度为 34%）加入到带有搅拌桨，温度计和冷凝管的四口烧瓶中，搅拌升温至 $90^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ ，加入 30g NaCO_3 的 1% 水溶液，反应 6h，当其浊点达到 78°C 时，停止反应，水洗 3 次、脱水，并在反应过程中测试酚醛树脂的凝胶时间，当凝胶时间达 1' 45" 时，停止脱水，加入 90g 丁酮稀释酚醛树脂，搅拌 15min，出料，得到酚

醛树脂

[0038] 具体实施方式十九：本实施方式中按照表 1 的配比合成 4 种水性聚氨酯乳液的方法如下：

[0039] 将除水后的聚环氧丙烷二醇 (N-210)、二羟甲基丙酸 (DMPA)、三羟甲基丙烷 (TMP) 和丙烯酸羟丙酯 (HPA) 加入到带有搅拌装置, 温度计和回流冷凝管的四口烧瓶中, 然后在氮气保护、升温至 70 ~ 75°C 保温 15min ~ 60min, 然后加入 TDI, 在温度为 60 ~ 70°C 的条件下, 加入 0.18g 辛酸亚锡, 反应 1-2h 后加入 E-44 环氧树脂, 在 60 ~ 70°C 的温度下反应 1 ~ 3h, 加入 4ml 丙酮降低粘度。

[0040] 反应结束后再加入丙酮, 并将溶液温度降低至 38°C, 以 400 ~ 800r/min 的搅拌速度加入 NaOH 溶液 (浓度为 0.05mol/l) 和去离子水 (在固含量的计算过程中, 将 NaOH 溶液中水的量和去离子水的量计算在一起, 而 NaOH 只是计算其固体量), 分散 30 ~ 45min, 然后升温到 45 ~ 60°C 分散 10 ~ 20min。出料, 得到乳白色的水性聚氨酯乳液 1 (PU1)、水性聚氨酯乳液 2 (PU2)、水性聚氨酯乳液 3 (PU3) 及水性聚氨酯乳液 4 (PU4)。

[0041] 表 1

[0042]

聚氨酯组成	TDI (g)	N-201 (g)	DMPA (g)	HPA (g)	E-44 (g)	TMP (g)	去离子水 (g)	丙酮 ml
PU1	9.22	24.78	1.51	1.64	-	0.38	93.79	8
PU2	9.20	25.51	1.51	1.75	-	-	93.59	8
PU3	10.20	25.15	1.98	1.52	-	0.27	93.35	9
PU4	10.23	25.54	1.98	1.53	3.06	-	108.68	11

[0043] 具体实施方式二十：本实施方式中按照表 2 的配比合成 6 种聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液的方法如下：

[0044] 在搅拌的条件下将偶氮二异丁腈 (AIBN)、甲基丙烯酸丁酯 (NBMA) 或丙烯酸乙酯 (EA) 和 3ml 丙酮混合制得混合液, 然后在氮气保护、70°C 的条件下, 将混合液分 5 次、在 3h 内加入到具体实施方式十九合成的水性聚氨酯乳液和 5g 去离子水组成的混液中, 再保温 1h, 降至室温, 即得聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液 1 (PUA1)、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液 2 (PUA2)、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液 3 (PUA3)、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液 4 (PUA4)、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液 5 (PUA5) 及聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液 6 (PUA6)；

[0045] 表 2

[0046]

聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液	PUA1	PUA2	PUA3	PUA4	PUA5	PUA6
水性聚氨酯乳液	PU1	PU1	PU2	PU3	PU3	PU

聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液	PUA1	PUA2	PUA3	PUA4	PUA5	PUA6
水性聚氨酯乳液质量 (g)	40.15	40.22	40.58	40.22	35.96	35.26
AIBN (g)	0.05	0.11	0.06	0.11	0.10	0.11
NBMA (ml)	-	6	3	3	-	3
EA (ml)	-	-	-	-	3	-

[0047] 注：水性聚氨酯乳液为具体实施方式十九合成的水性聚氨酯乳液。

[0048] 具体实施方式二十一：本实施方式聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂的方法如下：

[0049] 称取具体实施方式十八制备的酚醛树脂和具体实施方式二十所得的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液，按酚醛树脂（固体份）：聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液（固体份）：丙酮质量比为 100 : 10 : 80 的比例，将酚醛树脂、聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液和丙酮，分散混合均匀制得聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂。

[0050] 将本实施方式所得的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂按 GB 7124-1986 胶粘剂拉伸剪切强度测试方法（金属对金属）进行测试，测试结果如表 4。

[0051] 被粘材料：45# 碳钢，

[0052] 表面处理：60# 砂纸打磨，乙酸乙酯除油。

[0053] 固化工艺：涂胶后 80℃ 放置 5min，合拢后在 180℃，0.5MPa 压力下固化 2h。

[0054] 表 3

[0055]

酚醛树脂 (PF) / PUA	PF: PUA 比例 (固体份)	剪切强度 (MPa)		
		常温	250℃	300℃
PF	100: 0	4.12	5.93	3.51
PF/PUA 1	100: 10	5.01	5.69	2.29
PF/PUA 2	100: 10	7.55	8.25	4.75
PF/PUA 3	100: 10	8.68	8.13	5.11
PF/PUA 4	100: 10	8.24	10.39	3.90
PF/PUA 5	100: 10	7.41	8.01	2.32

[0056]

PF/PUA 6	100: 10	8.83	9.29	4.29
PF/PUA 6	100: 2.5	8.75	6.81	-
PF/PUA 6	100: 15	8.86	9.23	-

[0057] 注:PF 是具体实施方式十八所得酚醛树脂。

[0058] 由表 4 可知,采用本实施方式制备的聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂增韧酚醛树脂胶粘剂 250℃和 300℃均有较高的强度保持率。当聚氨酯 / 丙烯酸酯复合树脂与酚醛树脂比例在 100 : 2.5 时,酚醛树脂室温剪切强度增加 100%以上,高温强度保持率达 77%,表现出较好的增韧效果。。