



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103059798 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201310016765. X

(22) 申请日 2013. 01. 17

(73) 专利权人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央大学城

(72) 发明人 沈一丁 王小荣 赖小娟 王磊

(74) 专利代理机构 西安新思维专利商标事务所
有限公司 61114

代理人 李罡

(51) Int. Cl.

C09J 175/04 (2006. 01)

C09J 175/06 (2006. 01)

C09J 175/08 (2006. 01)

C08G 18/83 (2006. 01)

C08G 59/14 (2006. 01)

审查员 孟凡娜

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法。醇溶性聚氨酯胶黏剂耐热性不理想, 不耐 100°C 以上的蒸煮包装复合。本发明将环氧树脂和 γ - 氨丙基三乙氧基硅烷反应得到改性环氧树脂; 再将低聚物多元醇、异氰酸酯和有机锡催化剂预聚反应得到聚氨酯预聚体; 加入小分子羟基单体和提供羧基基团的亲水扩链剂扩链, 用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体, 加入中和剂完成成盐反应, 加入无水乙醇得改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂。本发明有效增大了涂膜硬度, 改善了力学及耐水耐热稳定性, 提高了胶膜的粘结强度。

1. 改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,其特征在于:

由以下步骤实现:

步骤一:改性环氧树脂的合成:

将 2-12 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中,并加入 0.5-10 重量份 γ -氨丙基三乙氧基硅烷,常温反应 1-5 小时,得到改性环氧树脂;

步骤二:聚氨酯预聚体的制备:

将低聚物多元醇在 110-120°C 条件下真空脱水 1-2 小时,然后将 6-20 重量份低聚物多元醇、5-30 重量份异氰酸酯和 0.01-0.03 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 60-80°C 预聚反应 1-3 小时,得到聚氨酯预聚体;

步骤三:聚氨酯预聚体的扩链:

预聚反应后向反应器中加入 0.6-2.5 重量份小分子羟基单体和 1-5 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂,并在氮气保护下于 60-80°C 扩链反应 0.5-2 小时;

步骤四:聚氨酯预聚体的改性:

扩链反应后在 60-80°C 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体,反应 1~2 小时;

步骤五:改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成:

将反应器冷却至室温,向反应器中加入 1-2.5 重量份中和剂完成成盐反应;成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 30-70 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂。

2. 根据权利要求 1 所述的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,其特征在于:

步骤一中,环氧树脂选自 E-06、E-12、E-13、E-16、E-20、E-35、E-42、E-44、E-51、E-54。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,其特征在于:

步骤二中,低聚物多元醇选自相对分子质量为 600~3000 的聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇、聚己二酸-一缩二乙二醇、聚己内酯二元醇、聚碳酸酯二元醇、聚四氢呋喃二醇、聚己内酯二元醇与聚四氢呋喃二醇 1:2 比例的混合物。

4. 根据权利要求 3 所述的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,其特征在于:

步骤二中,异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸酯、己二异氰酸酯、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯。

5. 根据权利要求 4 所述的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,其特征在于:

步骤二中,有机锡催化剂选自二月桂酸二丁锡、氯化亚锡、辛酸亚锡、钛酸四异丁酯。

6. 根据权利要求 5 所述的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,其特征在于:

步骤三中,小分子羟基单体选自二官能度或三官能度的醇;

二官能度的醇选自 1,4-丁二醇、己二醇、新戊二醇、一缩二乙二醇,三官能度的醇选自三羟甲基丙烷。

7. 根据权利要求 6 所述的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,其特征

在于：

步骤三中，所述提供羧基基团的亲水扩链剂选自二羟甲基乙酸、二羟甲基丙酸、二羟甲基戊酸、二羟甲基丁二酸、二氨基苯甲酸、马来酸酐。

8. 根据权利要求 7 所述的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法，其特征在于：

步骤五中，所述中和剂选自三甲胺、三乙胺、三乙醇胺、氢氧化钠、质量分数为 15-28% 的氨水。

改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,具体涉及一种改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法。

背景技术

[0002] 醇溶性聚氨酯是以乙醇为分散介质,在通常情况下溶剂残留少,更加节能。相比于水性聚氨酯干燥速度慢、初粘性低、对非极性基材湿润性差、耐水性不佳、耐热性不高等问题,醇溶性聚氨酯性能更加优异。

[0003] 醇溶性聚氨酯胶黏剂采用有“绿色溶剂”之称的乙醇,乙醇本身含有活泼氢,即使有残留的 NCO 基团和游离多异氰酸酯单体,在相对较短的时间内,乙醇就可以起到封端剂的作用,不会解封再游离出来,因此异氰酸根基团的毒害性完全不必考虑。醇溶性的胶黏剂中不存在未反应的异氰酸酯基团,因而对水蒸气不敏感,这是醇溶性胶黏剂的一个显著特点。醇溶性聚氨酯因其一系列的优点,越来越受到国内外广泛关注,但其耐热性不理想,不耐 100℃ 以上的蒸煮包装复合;醇溶性聚氨酯胶黏剂复合膜、袋在包装含有有机溶剂的液体如农药等强腐蚀性的物质或产品时容易产生质量问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种耐热性、粘结强度、稳定性更好的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法。

[0005] 本发明所采用的技术方案是:

[0006] 改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,其特征在于:

[0007] 由以下步骤实现:

[0008] 步骤一:改性环氧树脂的合成:

[0009] 将 2-12 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中,并加入 0.5-10 重量份 γ -氨基三乙氧基硅烷,常温反应 1-5 小时,得到改性环氧树脂;

[0010] 步骤二:聚氨酯预聚体的制备:

[0011] 将低聚物多元醇在 110-120℃ 条件下真空脱水 1-2 小时,然后将 6-20 重量份低聚物多元醇、5-30 重量份异氰酸酯和 0.01-0.03 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 60-80℃ 预聚反应 1-3 小时,得到聚氨酯预聚体;

[0012] 步骤三:聚氨酯预聚体的扩链:

[0013] 预聚反应后向反应器中加入 0.6-2.5 重量份小分子羟基单体和 1-5 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂,并在氮气保护下于 60-80℃ 扩链反应 0.5-2 小时;

[0014] 步骤四:聚氨酯预聚体的改性:

[0015] 扩链反应后在 60-80℃ 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体,反应 1~2 小时;

[0016] 步骤五:改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成:

[0017] 将反应器冷却至室温,向反应器中加入 1-2.5 重量份中和剂完成成盐反应;成盐

反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 30-70 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂。

[0018] 步骤一中,环氧树脂选自 E-06、E-12、E-13、E-16、E-20、E-35、E-42、E-44、E-51、E-54。

[0019] 步骤二中,低聚物多元醇选自相对分子质量为 600~3000 的聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇、聚己二酸-一缩二乙二醇、聚己内酯二元醇、聚碳酸酯二元醇、聚四氢呋喃二醇、聚己内酯二元醇与聚四氢呋喃二醇 1:2 比例的混合物。

[0020] 步骤二中,异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸酯、己二异氰酸酯、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯。

[0021] 步骤二中,有机锡催化剂选自二月桂酸二丁锡、氯化亚锡、辛酸亚锡、钛酸四异丁酯。

[0022] 步骤三中,小分子羟基单体选自二官能度或三官能度的醇;

[0023] 二官能度的醇选自 1,4-丁二醇、己二醇、新戊二醇、一缩二乙二醇,三官能度的醇选自三羟甲基丙烷。

[0024] 步骤三中,所述提供羧基基团的亲水扩链剂选自二羟甲基乙酸、二羟甲基丙酸、二羟甲基戊酸、二羟甲基丁二酸、二羧基半酯、二氨基苯甲酸、马来酸酐。

[0025] 步骤五中,所述中和剂选自三甲胺、三乙胺、三乙醇胺、氢氧化钠、质量分数为 15-28% 的氨水。

[0026] 本发明具有以下优点:

[0027] (1) 本发明所述改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,不但工艺操作简单,而且节能环保。

[0028] (2) 本发明利用环氧树脂分子结构中存在碳氧原子组成的三元环,具有很强的开环能力和特殊的电子云分布,致使环氧基反应活性很高。通过引入其他分子开环后接入醇溶性聚氨酯,可以得到功能性醇溶性聚氨酯材料。且环氧树脂具有高模量、高强度,优异的粘接性能、热稳定性能、及良好的加工工艺性,适量环氧改性既不影响涂膜外观,又能有效增大涂膜硬度,改善其力学及耐水耐热稳定性等性能。

[0029] (3) 本发明所述改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法通过引入改性环氧树脂,引入交联结构,可提高涂膜的耐水性,同时能时显著改善涂膜的耐热性及力学性能。

[0030] (4) 本发明尝试用硅烷偶联剂改性环氧树脂,同时将硅烷偶联剂引入聚氨酯分子中,使胶黏剂在室温时即可部分发生交联反应,以期提高胶膜的粘结强度。

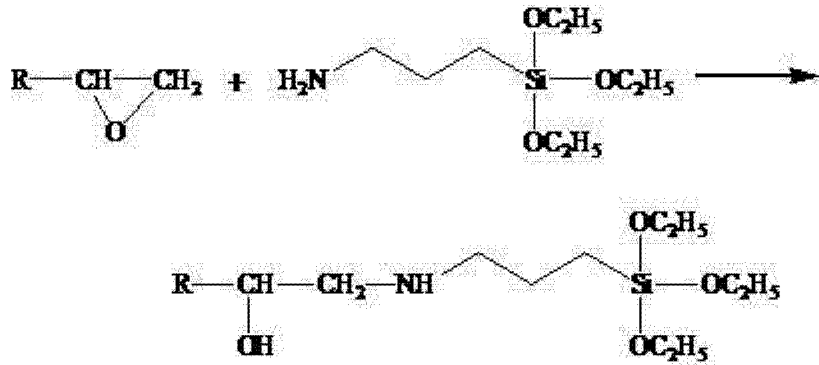
具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施方式对本发明进行详细的说明。

[0032] 本发明所涉及的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法的合成路线为:

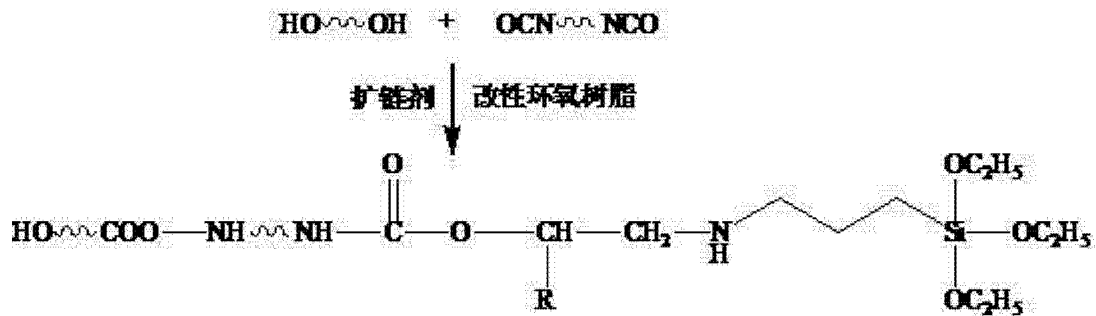
[0033] 步骤一:

[0034]



[0035] 步骤二：

[0036]



[0037] 本发明所涉及的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法，由以下步骤实现：

[0038] 步骤一：改性环氧树脂的合成：

[0039] 将 2-12 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中，并加入 0.5-10 重量份 γ -氨丙基三乙氧基硅烷，常温反应 1-5 小时，得到改性环氧树脂；

[0040] 其中，环氧树脂选自牌号为 E-06、E-12、E-13、E-16、E-20、E-35、E-42、E-44、E-51、E-54 的环氧树脂。

[0041] 步骤二：聚氨酯预聚体的制备：

[0042] 将低聚物多元醇在 110-120℃ 条件下真空脱水 1-2 小时，然后将 6-20 重量份低聚物多元醇、5-30 重量份异氰酸酯和 0.01-0.03 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 60-80℃ 预聚反应 1-3 小时，得到聚氨酯预聚体；

[0043] 其中，低聚物多元醇选自相对分子质量为 600~3000 的聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇、聚己二酸-一缩二乙二醇、聚己内酯二元醇、聚碳酸酯二元醇、聚四氢呋喃二醇、聚己内酯二元醇与聚四氢呋喃二醇 1:2 比例的混合物；

[0044] 异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸酯、己二异氰酸酯、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯；

[0045] 有机锡催化剂选自二月桂酸二丁锡、氯化亚锡、辛酸亚锡、钛酸四异丁酯。

[0046] 步骤三：聚氨酯预聚体的扩链：

[0047] 预聚反应后向反应器中加入 0.6-2.5 重量份小分子羟基单体和 1-5 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂，并在氮气保护下于 60-80℃ 扩链反应 0.5-2 小时；

[0048] 其中，小分子羟基单体选自二官能度或三官能度的醇；二官能度的醇选自 1,4-丁二醇、己二醇、新戊二醇、一缩二乙二醇，三官能度的醇选自三羟甲基丙烷；

[0049] 提供羧基基团的亲水扩链剂选自二羟甲基乙酸、二羟甲基丙酸、二羟甲基戊酸、二

羟甲基丁二酸、二羧基半酯、二氨基苯甲酸、马来酸酐。

[0050] 步骤四：聚氨酯预聚体的改性：

[0051] 扩链反应后在 60-80℃ 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体，反应 1~2 小时；

[0052] 步骤五：改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成：

[0053] 将反应器冷却至室温，向反应器中加入 1-2.5 重量份中和剂完成成盐反应；成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 30-70 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂；

[0054] 其中，中和剂选自三甲胺、三乙胺、三乙醇胺、氢氧化钠、质量分数为 15-28% 的氨水。

[0055] 实施例 1：

[0056] 改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法，由以下步骤实现：

[0057] 步骤一：改性环氧树脂的合成：

[0058] 将 2 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中，并加入 0.5 重量份 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷，常温反应 1 小时，得到改性环氧树脂；

[0059] 其中，环氧树脂选取牌号为 E-06 或 E-12 的环氧树脂。

[0060] 步骤二：聚氨酯预聚体的制备：

[0061] 将低聚物多元醇在 110℃ 条件下真空脱水 1 小时，然后将 6 重量份低聚物多元醇、5 重量份异氰酸酯和 0.01 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 60℃ 预聚反应 1 小时，得到聚氨酯预聚体；

[0062] 其中，低聚物多元醇选取相对分子质量为 600 的聚己二酸乙二醇酯二醇；

[0063] 异氰酸酯选取异佛尔酮二异氰酸酯；

[0064] 有机锡催化剂选取二月桂酸二丁锡。

[0065] 步骤三：聚氨酯预聚体的扩链：

[0066] 预聚反应后向反应器中加入 0.6 重量份小分子羟基单体和 1 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂，并在氮气保护下于 60℃ 扩链反应 0.5 小时；

[0067] 其中，小分子羟基单体选取二官能度的 1,4-丁二醇；

[0068] 提供羧基基团的亲水扩链剂选取。

[0069] 步骤四：聚氨酯预聚体的改性：

[0070] 扩链反应后在 60℃ 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体，反应 1 小时；

[0071] 步骤五：改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成：

[0072] 将反应器冷却至室温，向反应器中加入 1 重量份中和剂完成成盐反应；成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 30 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂；

[0073] 其中，中和剂选取三甲胺。

[0074] 实施例 2：

[0075] 改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法，由以下步骤实现：

[0076] 步骤一：改性环氧树脂的合成：

[0077] 将 3 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中，并加入 2.5 重量份 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷，常温反应 1 小时，得到改性环氧树脂；

- [0078] 其中,环氧树脂选取牌号为 E-13 或 E-16 的环氧树脂。
- [0079] 步骤二:聚氨酯预聚体的制备:
- [0080] 将低聚物多元醇在 110°C 条件下真空脱水 1 小时,然后将 8 重量份低聚物多元醇、10 重量份异氰酸酯和 0.01 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 60°C 预聚反应 1 小时,得到聚氨酯预聚体;
- [0081] 其中,低聚物多元醇选取相对分子质量为 600 的聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇;
- [0082] 异氰酸酯选取异佛尔酮二异氰酸酯;
- [0083] 有机锡催化剂选取二月桂酸二丁锡。
- [0084] 步骤三:聚氨酯预聚体的扩链:
- [0085] 预聚反应后向反应器中加入 0.9 重量份小分子羟基单体和 1 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂,并在氮气保护下于 64°C 扩链反应 0.5 小时;
- [0086] 其中,小分子羟基单体选取二官能度的 1,4-丁二醇;
- [0087] 提供羧基基团的亲水扩链剂选取二羟甲基丙酸。
- [0088] 步骤四:聚氨酯预聚体的改性:
- [0089] 扩链反应后在 64°C 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体,反应 1 小时;
- [0090] 步骤五:改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成:
- [0091] 将反应器冷却至室温,向反应器中加入 1.3 重量份中和剂完成成盐反应;成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 36 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂;
- [0092] 其中,中和剂选取三乙胺。
- [0093] 实施例 3:
- [0094] 改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,由以下步骤实现:
- [0095] 步骤一:改性环氧树脂的合成:
- [0096] 将 4 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中,并加入 4.5 重量份 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷,常温反应 2 小时,得到改性环氧树脂;
- [0097] 其中,环氧树脂选取牌号为 E-20 或 E-35 的环氧树脂。
- [0098] 步骤二:聚氨酯预聚体的制备:
- [0099] 将低聚物多元醇在 115°C 条件下真空脱水 1.5 小时,然后将 10 重量份低聚物多元醇、15 重量份异氰酸酯和 0.02 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 65°C 预聚反应 2 小时,得到聚氨酯预聚体;
- [0100] 其中,低聚物多元醇选取相对分子质量为 1200 的聚己二酸-一缩二乙二醇;
- [0101] 异氰酸酯选取己二异氰酸酯;
- [0102] 有机锡催化剂选取氯化亚锡。
- [0103] 步骤三:聚氨酯预聚体的扩链:
- [0104] 预聚反应后向反应器中加入 1.2 重量份小分子羟基单体和 2 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂,并在氮气保护下于 68°C 扩链反应 1 小时;
- [0105] 其中,小分子羟基单体选取二官能度的新戊二醇;
- [0106] 提供羧基基团的亲水扩链剂选取二羟甲基戊酸。

- [0107] 步骤四：聚氨酯预聚体的改性；
- [0108] 扩链反应后在 68℃ 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体，反应 1.5 小时；
- [0109] 步骤五：改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成；
- [0110] 将反应器冷却至室温，向反应器中加入 1.6 重量份中和剂完成成盐反应；成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 42 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂；
- [0111] 其中，中和剂选取三乙醇胺。
- [0112] 实施例 4：
- [0113] 改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法，由以下步骤实现：
- [0114] 步骤一：改性环氧树脂的合成；
- [0115] 将 6 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中，并加入 6.5 重量份 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷，常温反应 3 小时，得到改性环氧树脂；
- [0116] 其中，环氧树脂选取牌号为 E-42 的环氧树脂。
- [0117] 步骤二：聚氨酯预聚体的制备；
- [0118] 将低聚物多元醇在 115℃ 条件下真空脱水 1.5 小时，然后将 12 重量份低聚物多元醇、20 重量份异氰酸酯和 0.02 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 70℃ 预聚反应 2 小时，得到聚氨酯预聚体；
- [0119] 其中，低聚物多元醇选取相对分子质量为 1800 的聚己内酯二元醇；
- [0120] 异氰酸酯选取己二异氰酸酯；
- [0121] 有机锡催化剂选取氯化亚锡。
- [0122] 步骤三：聚氨酯预聚体的扩链；
- [0123] 预聚反应后向反应器中加入 1.5 重量份小分子羟基单体和 3 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂，并在氮气保护下于 72℃ 扩链反应 1 小时；
- [0124] 其中，小分子羟基单体选取二官能度的新戊二醇；
- [0125] 提供羧基基团的亲水扩链剂选取二羟甲基丁二酸。
- [0126] 步骤四：聚氨酯预聚体的改性；
- [0127] 扩链反应后在 72℃ 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体，反应 1.5 小时；
- [0128] 步骤五：改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成；
- [0129] 将反应器冷却至室温，向反应器中加入 1.9 重量份中和剂完成成盐反应；成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 48 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂；
- [0130] 其中，中和剂选取氢氧化钠。
- [0131] 实施例 5：
- [0132] 改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法，由以下步骤实现：
- [0133] 步骤一：改性环氧树脂的合成；
- [0134] 将 8 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中，并加入 8.5 重量份 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷，常温反应 4 小时，得到改性环氧树脂；
- [0135] 其中，环氧树脂选取牌号为 E-44 的环氧树脂。
- [0136] 步骤二：聚氨酯预聚体的制备；

[0137] 将低聚物多元醇在 115℃ 条件下真空脱水 1.5 小时,然后将 14 重量份低聚物多元醇、25 重量份异氰酸酯和 0.02 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 75℃ 预聚反应 2 小时,得到聚氨酯预聚体;

[0138] 其中,低聚物多元醇选自相对分子质量为 2400 的聚碳酸酯二元醇;

[0139] 异氰酸酯选取 2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯;

[0140] 有机锡催化剂选取辛酸亚锡。

[0141] 步骤三:聚氨酯预聚体的扩链:

[0142] 预聚反应后向反应器中加入 1.8 重量份小分子羟基单体和 4 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂,并在氮气保护下于 76℃ 扩链反应 1.5 小时;

[0143] 其中,小分子羟基单体选取二官能度的一缩二乙二醇;

[0144] 提供羧基基团的亲水扩链剂选取二羧基半酯。

[0145] 步骤四:聚氨酯预聚体的改性:

[0146] 扩链反应后在 76℃ 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体,反应 1.5 小时;

[0147] 步骤五:改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成:

[0148] 将反应器冷却至室温,向反应器中加入 2.2 重量份中和剂完成成盐反应;成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 54 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂;

[0149] 其中,中和剂选取质量分数为 15% 的氨水。

[0150] 实施例 6:

[0151] 改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法,由以下步骤实现:

[0152] 步骤一:改性环氧树脂的合成:

[0153] 将 2-12 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中,并加入 0.5-10 重量份 γ -氨基三乙氧基硅烷,常温反应 1-5 小时,得到改性环氧树脂;

[0154] 其中,环氧树脂选自牌号为 E-06、E-12、E-13、E-16、E-20、E-35、E-42、E-44、E-51、E-54 的环氧树脂。

[0155] 步骤二:聚氨酯预聚体的制备:

[0156] 将低聚物多元醇在 110-120℃ 条件下真空脱水 1-2 小时,然后将 6-20 重量份低聚物多元醇、5-30 重量份异氰酸酯和 0.01-0.03 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 60-80℃ 预聚反应 1-3 小时,得到聚氨酯预聚体;

[0157] 其中,低聚物多元醇选自相对分子质量为 600~3000 的聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇、聚己二酸-一缩二乙二醇、聚己内酯二元醇、聚碳酸酯二元醇、聚四氢呋喃二醇、聚己内酯二元醇与聚四氢呋喃二醇 1:2 比例的混合物;

[0158] 异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸酯、己二异氰酸酯、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯;

[0159] 有机锡催化剂选自二月桂酸二丁锡、氯化亚锡、辛酸亚锡、钛酸四异丁酯。

[0160] 步骤三:聚氨酯预聚体的扩链:

[0161] 预聚反应后向反应器中加入 0.6-2.5 重量份小分子羟基单体和 1-5 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂,并在氮气保护下于 60-80℃ 扩链反应 0.5-2 小时;

[0162] 其中,小分子羟基单体选自二官能度或三官能度的醇;二官能度的醇选自 1,4-丁

二醇、己二醇、新戊二醇、一缩二乙二醇，三官能度的醇选自三羟甲基丙烷；

[0163] 提供羧基基团的亲水扩链剂选自二羟甲基乙酸、二羟甲基丙酸、二羟甲基戊酸、二羟甲基丁二酸、二羧基半酯、二氨基苯甲酸、马来酸酐。

[0164] 步骤四：聚氨酯预聚体的改性：

[0165] 扩链反应后在 60-80℃ 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体，反应 1~2 小时；

[0166] 步骤五：改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成：

[0167] 将反应器冷却至室温，向反应器中加入 1-2.5 重量份中和剂完成成盐反应；成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 30-70 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂；

[0168] 其中，中和剂选自三甲胺、三乙胺、三乙醇胺、氢氧化钠、质量分数为 15-28% 的氨水。

[0169] 实施例 6：

[0170] 改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法，由以下步骤实现：

[0171] 步骤一：改性环氧树脂的合成：

[0172] 将 10 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中，并加入 9 重量份 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷，常温反应 5 小时，得到改性环氧树脂；

[0173] 其中，环氧树脂选取牌号为 E-51 的环氧树脂。

[0174] 步骤二：聚氨酯预聚体的制备：

[0175] 将低聚物多元醇在 120℃ 条件下真空脱水 2 小时，然后将 16 重量份低聚物多元醇、30 重量份异氰酸酯和 0.03 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 80℃ 预聚反应 3 小时，得到聚氨酯预聚体；

[0176] 其中，低聚物多元醇选自相对分子质量为 3000 的聚四氢呋喃二醇；

[0177] 异氰酸酯选取 2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯；

[0178] 有机锡催化剂选取辛酸亚锡。

[0179] 步骤三：聚氨酯预聚体的扩链：

[0180] 预聚反应后向反应器中加入 2.1 重量份小分子羟基单体和 5 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂，并在氮气保护下于 80℃ 扩链反应 1.5 小时；

[0181] 其中，小分子羟基单体选取三官能度的三羟甲基丙烷；

[0182] 提供羧基基团的亲水扩链剂选取二氨基苯甲酸。

[0183] 步骤四：聚氨酯预聚体的改性：

[0184] 扩链反应后在 80℃ 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体，反应 2 小时；

[0185] 步骤五：改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成：

[0186] 将反应器冷却至室温，向反应器中加入 2.5 重量份中和剂完成成盐反应；成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 60 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂；

[0187] 其中，中和剂选取质量分数为 21% 的氨水。

[0188] 实施例 7：

[0189] 改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的制备方法，由以下步骤实现：

[0190] 步骤一：改性环氧树脂的合成：

[0191] 将 12 重量份环氧树脂装入有搅拌器的容器中,并加入 10 重量份 γ -氨基三乙氧基硅烷,常温反应 5 小时,得到改性环氧树脂;

[0192] 其中,环氧树脂选取 E-54 的环氧树脂。

[0193] 步骤二:聚氨酯预聚体的制备:

[0194] 将低聚物多元醇在 120℃ 条件下真空脱水 2 小时,然后将 20 重量份低聚物多元醇、30 重量份异氰酸酯和 0.03 重量份有机锡催化剂加入反应器后在氮气保护下于 80℃ 预聚反应 3 小时,得到聚氨酯预聚体;

[0195] 其中,低聚物多元醇选取相对分子质量为 3000 的聚己内酯二元醇与聚四氢呋喃二醇 1:2 比例的混合物;

[0196] 异氰酸酯选取甲苯二异氰酸酯;

[0197] 有机锡催化剂选取钛酸四异丁酯。

[0198] 步骤三:聚氨酯预聚体的扩链:

[0199] 预聚反应后向反应器中加入 2.5 重量份小分子羟基单体和 5 重量份提供羧基基团的亲水扩链剂,并在氮气保护下于 80℃ 扩链反应 2 小时;

[0200] 其中,小分子羟基单体选取三官能度的三羟甲基丙烷;

[0201] 提供羧基基团的亲水扩链剂选取马来酸酐。

[0202] 步骤四:聚氨酯预聚体的改性:

[0203] 扩链反应后在 80℃ 下用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体,反应 2 小时;

[0204] 步骤五:改性醇溶性聚氨酯胶黏剂的合成:

[0205] 将反应器冷却至室温,向反应器中加入 2.5 重量份中和剂完成成盐反应;成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 70 重量份无水乙醇得乳白色半透明的改性环氧树脂改性的醇溶性聚氨酯胶黏剂;

[0206] 其中,中和剂选取质量分数为 28% 的氨水。

[0207] 对制备的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂性能测试:

[0208] 各组分参数:将 15g 聚碳酸酯二元醇、10g 异佛尔酮二异氰酸酯和 0.02g 二月桂酸二丁锡加入反应器后在氮气保护下于 70℃ 预聚反应 1 小时;向反应器中加入 1g 1,4-丁二醇和 1g 二羟甲基乙酸并在氮气保护下于 70℃ 扩链反应 2 小时;将反应器冷却至室温,向反应器中加入 1.95g 三乙胺完成成盐反应;成盐反应后在搅拌条件下向反应器中匀速加入 65g 无水乙醇得乳白色半透明的醇溶性聚氨酯胶黏剂。

[0209] 胶膜的制备:将不同配方制成的醇溶性聚氨酯乳液倒在聚四氟乙烯板上,常温下静置 2 ~ 3d,然后放入烘箱中在 60℃ 下干燥 24 h,待冷却后,将膜取下置于干燥器中待用。

[0210] 耐水性测试:将胶膜裁成 10 mm × 10 mm 的正方形试样,准确称量其质量 (m_1) 后浸泡在去离子水中,24 h 后取出,用滤纸迅速擦干表面的液体,准确称量胶膜的质量 (m_2),胶膜的吸水率 (W) 为: $W = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$ 。

[0211] 铅笔硬度测试:按照国标 GB/T 6739-1996 对涂膜的铅笔硬度进行测试。

[0212] 粘结强度的测试:按照国标 GB/T 2791-1995 进行 T 型剥离强度测试,测试速度为 100mm/min。

[0213] 实验数据见表一:

[0214] 表一 实施例 1-5 的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂与对比例的性能测试

[0215]

实例	胶膜拉伸强度/Mpa	剥离强度/(N/mm)	吸水率/%	铅笔硬度
对比例	5	4	20	4B
实施例一	5.8	5.3	7.1	HB
实施例二	6.5	5.5	10	H
实施例三	7.2	6.2	5.7	2H
实施例四	5.7	4.7	8.9	HB
实施例五	6.3	5.9	6.4	H

[0216] 结果表明：本发明制备的改性环氧树脂改性醇溶性聚氨酯胶黏剂通过引入改性环氧树脂，引入交联结构，乳胶膜的耐水性、拉伸强度及粘结强度都得到提高。

[0217] 本发明的内容不限于实施例所列举，本领域普通技术人员通过阅读本发明说明书而对本发明技术方案采取的任何等效的变换，均为本发明的权利要求所涵盖。