



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510104822.5

[45] 授权公告日 2007年6月20日

[11] 授权公告号 CN 1322085C

[22] 申请日 2005.9.21

[21] 申请号 200510104822.5

[73] 专利权人 北京高盟化工有限公司

地址 102502 北京市房山区燕山工业区 8 号

[72] 发明人 吴胜周 沈峰 刘海彦 邓煜东

[56] 参考文献

JP2003096428 A 2003.4.3

JP11263963 A 1999.9.28

JP11124560 A 1999.5.11

单组分湿固化聚氨酯胶粘剂的研究现状与趋势 李永德,化学建材,第4期 2002

湿固化型聚氨酯胶粘剂 凌爱莲,中国胶粘剂,第12卷第6期 2003

无溶剂聚氨酯胶粘剂的研制 张娅,浙江化工,第33卷第2期 2002

审查员 梁爽

[74] 专利代理机构 北京万科园知识产权代理有限公司

代理人 张亚军 曹诗健

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种低温涂布的单组分无溶剂聚氨酯粘合剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明是一种低温涂布的单组分无溶剂聚氨酯粘合剂,是由聚酯多元醇、聚醚多元醇、多异氰酸酯以及催化剂、增粘剂、除水剂、扩链剂制得的。本发明的粘合剂为聚醚型聚氨酯聚异氰酸酯和聚酯型聚氨酯聚异氰酸酯两种类型的混合型,是一种单组分,因此具有强度高、抗水解性好的特点,而且无有机溶剂,使用无污染,能在 40-50℃ 的低温条件下涂布复合。

1、一种低温涂布的单组份无溶剂聚氨酯粘合剂，其特征在于所采用的原料及其质量份数如下：

聚酯多元醇 10-30 份、聚醚多元醇 50-80 份、多异氰酸酯 40-65 份、催化剂 0.005-0.03 份、增粘剂 0.5-2.0 份、扩链剂 0.5-4.0 份、除水剂 0-1.5 份。

2、按照权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于所述的聚酯多元醇是由低分子醇化物和低分子酸化物进行酯化缩合反应制得，其分子量为 700-1200、粘度 800-1200 mPa.s、羟值 100-120mgKOH/g，

所述的低分子醇化物包括 1, 2-丙二醇、一缩二乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、一缩乙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇在内的两种或两种以上的混合物；所述的低分子酸化物包括乙二酸、间苯二甲酸、癸二酸、对苯二甲酸在内的两种或两种以上的混合物。

3、按照权利要求 1 中所述的粘合剂，其特征在于所述的聚醚多元醇包括聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、蓖麻油、聚丁二烯二醇、聚四氢呋喃二醇在内的任一种，其分子量为 1000-2000，粘度为 500-1200 mPa.s。

4、按照权利要求 1 中所述的粘合剂，其特征在于所述的多异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯，1, 6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯在内的任一种、两种或两种以上的混合物。

5、按照权利要求 1 中所述的粘合剂，其特征在于所述的催化剂包括二月桂酸二丁基锡、二吗啉二乙基醚、辛酸亚锡、三乙胺在内的任一种、两种或两种以上的混合物。

6、按照权利要求 1 中所述的粘合剂，其特征在于所述的扩链剂包括 1,4-丁二醇、新戊二醇、三甲基戊二醇、对二羟甲基环己烷在内的一种、两种或两种以上的混合物低分子二醇；所述的增粘剂包括酚醛改性松香或酚醛改性萜烯酚醛树脂在内的任一种或他们的混合物；所述的除水剂包括苯甲酰氯、乙烯基三甲氧基硅烷、分子筛粉、甲苯磺酰异氰酸酯在内的任一种、两种或两种以上的混合物。

7、权利要求 1 中所述的粘合剂的制备方法，其特征在于制备过程包括以下步骤：

将聚酯多元醇和聚醚多元醇加入到反应器中，加热至 50-55℃，再加入多异氰酸酯，控制反应温度为 80-85℃，反应 30 分钟后加入催化剂和扩链剂，继续反应 30 分钟，加入增粘剂和除水剂，继续搅拌反应 10 分钟，即得到分子量为 8000-12000、端-NCO 的质量百分数为 4.5-5.5%、30℃粘度为 1500-3000 mPa.s 的粘合剂产品。

一种低温涂布的单组分无溶剂聚氨酯粘合剂及其制备方法

技术领域

本发明属于高分子粘合剂技术领域,更具体地说,是一种可低温涂布操作的单组分无溶剂聚氨酯粘合剂。

背景技术

聚氨酯胶粘剂受到普遍关注,因为它对广泛基材表面具有良好粘接性、抗溶剂性、抗油性和抗水性,同时胶膜即使在低温下也有很高的柔韧性。制造食品包装复合膜材料的主要加工方法是干式复合,长期以来所采用的胶粘剂是以有机溶剂为介质的聚氨酯系的溶剂型胶粘剂。这类胶粘剂因使用有机溶剂,存在污染环境和安全等问题,又由于在复合膜残留有未挥发的溶剂对被包装物可能发生污染等问题,加之溶剂价格上涨,需要节能等等问题的存在,使用溶剂型胶粘剂受到了限制。同时,双组分胶粘剂在工艺技术上要求准确计量和混合各组分的困难,导致了工艺上更简单的单组分体系的开发。

目前,世界上研究单组分无溶剂粘合剂的先进厂家主要是 Henkel、Novacote、Rohm & Haas、Morton 等,它们的单组分无溶剂聚氨酯粘合剂主要集中为高温涂布复合用产品,涂布温度甚至高达 100℃,一般在 80℃以上,虽然加温可以降低粘度,容易涂布,但温度过高,粘合剂反应快,粘度增加的也快,导致使用过程中粘合剂的寿命缩短,不利于涂布。同时,涂布量与粘合剂的粘度高低有很大的关系,粘度高时涂布量大,粘度低时涂布量小。要获得稳定的涂布量,就要尽量减少粘合剂粘度的变化。并且无溶剂复合设备的涂布胶辊长期浸在 80℃以上的粘合剂中,很容易造成涂布胶辊的变形和损坏。这对复合厂家的复合工艺和设备提出了较为苛刻的要求,同时能耗大。德国莫顿公司的专利 CN 1092694C 中提供一种可以在较低温度下使用的无溶剂粘合剂,使用甲基丙烯酸酯或乙烯基均聚物或共聚物改性聚氨酯而得,合成工艺较复杂,而且其聚氨酯无溶剂粘合剂的使用温度仍然处于高温涂布阶段,与本发明的区别在于粘合剂的组成和工艺不同,使用温度也不同。

发明内容

本发明的目的是克服已有技术的缺点,提供一种没有溶剂的单组分体

系、能够在 40~50℃ 的低温条件下进行涂布复合的新的聚氨酯粘合剂。

本发明的单组份无溶剂聚氨酯合剂的原料及其含量(质量份数): 聚酯多元醇 10-30 份、聚醚多元醇 50-80 份、多异氰酸酯 40-65 份、催化剂 0.005-0.03 份、增粘剂 0.5-2.0 份、扩链剂 0.5-4.0 份、除水剂 0-1.5 份。

本发明中所述的聚酯多元醇,是由低分子量的醇化合物和低分子量的酸化合物,发生酯化缩合反应而得的高分子化合物,分子量范围在 700~1200 粘度范围在 800-1200mPa.s。所述的低分子醇化物包括 1,2-丙二醇、一缩二乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、一缩乙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇在内的两种或两种以上的混合物;所述的低分子酸化物包括乙二酸、间苯二甲酸、癸二酸、对苯二甲酸在内的两种或两种以上的混合物,具体制备方法见 CN 00103599.1。

本发明中所述的聚醚多元醇包括聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、蓖麻油、聚丁二烯二醇、聚四氢呋喃二醇在内的任一种,其分子量为 1000-2000、粘度为 500~1200mPa.s。

本发明中所述的多异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯(TDI),二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI),1,6-己二异氰酸酯(HDI),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)在内的任一种、两种或两种以上的混合物。

本发明中所述的催化剂主要是催化-OH 与-NCO 之间反应以及催化-H₂O 与-NCO 之间反应的催化剂,包括二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、二吗啉二乙基醚(DMDEE)、辛酸亚锡、三乙胺在内的任一种、两种或两种以上的混合物。

本发明中所述的扩链剂包括 1,4-丁二醇、新戊二醇、三甲基戊二醇、对二羟甲基环己烷在内的任一种、两种或两种以上的混合物。

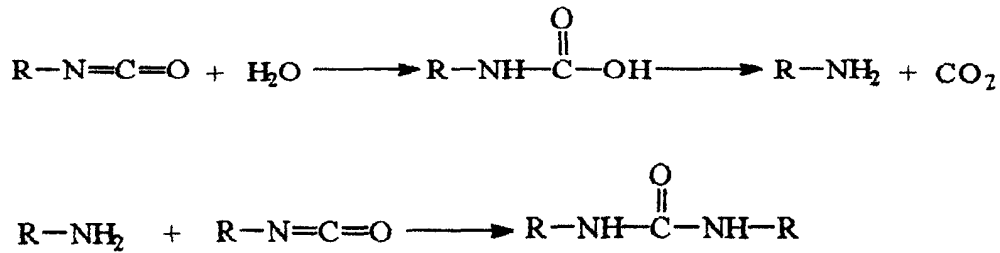
本发明中所述的增粘剂为改性高分子树脂,包括酚醛改性松香 TX—1、TX—2 或酚醛改性萜烯酚醛树脂 TX—3、TX—4 在内的任一种、两种或两种以上的混合物,主要作用是增加粘合剂的初粘力。

本发明中所述的除水剂主要作用是除去反应产物粘合剂中的水分,提高贮存性,包括苯甲酰氯、乙烯基三甲氧基硅烷、分子筛粉、甲苯磺酰异氰酸酯在内的任一种、两种或两种以上的混合物。

本发明的单组份无溶剂聚氨酯粘合剂的制备方法,包括以下过程:将聚酯多元醇和聚醚多元醇加入到反应器中,加热至 50-55℃,再加入多异氰酸酯,控制反应温度为 80-85℃,反应 30 分钟后加入催化剂和扩链剂,继续反应 30 分钟,最后加入增粘剂,继续搅拌反应 10 分钟,即得到分子量为 8000-12000、端-NCO 的质量百分数为 4.5-5.5%、30℃粘度为 1500-3000 mPa.s 的粘合剂产品。

本发明得到的单组分无溶剂粘合剂是含有端 NCO 基团的聚异氰酸酯

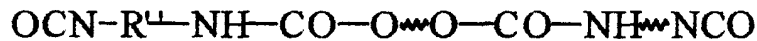
预聚体，是靠空气中水分和被涂复合膜附着的水与之反应而固化的，其反应通式如下所示：



本发明制备的单组分无溶剂粘合剂是由式 (i) 所示的聚醚型聚氨酯聚异氰酸酯和由式 (ii) 所示的聚酯型聚氨酯聚异氰酸酯两种类型的混合型。



(i)



(ii)

(注：以上 R、R'、R'' 为烃基或苯基；n 为聚合度，n ≥ 2。)

式 (i) 和式 (ii) 混合型的聚酯聚醚聚氨酯聚异氰酸酯是由聚酯多元醇、聚醚多元醇与过量多异氰酸酯化合物反应改性而得。

本发明的优点和效果：

本发明的粘合剂为聚醚型聚氨酯聚异氰酸酯和聚酯型聚氨酯聚异氰酸酯两种类型的混合型，是一种单组份而且是无溶剂的粘合剂，既有聚酯聚氨酯的粘接强度高的特点，又有聚醚聚氨酯的高抗水解性，而且本发明的粘接剂可在 40-50℃ 低温下涂布复合，另外由于无有机溶剂，故使用无污染，因此本发明粘合剂是一种环保型粘合剂，而且在软包装复合中能够更方便地在接近环境温度下进行涂布复合，能够用于纸塑复合、普通塑塑复合以及铝塑复合，效果良好。

具体实施方式

下面通过具体实例进一步说明本发明的特点。

实例 1

在装有搅拌、温度计的四口反应瓶中，按照 a₁ 聚酯多元醇：聚氧化

丙烯二醇聚醚多元醇 (N2000): TDI: MDI 质量比为 20: 60: 10: 36 进行投料。具体制备过程: 先加入计量的聚酯多元醇和 N2000 聚醚多元醇, 加热升温至 50~55℃, 加入计量的 TDI、MDI 进行改性合成反应, 控制反应温度在 80~85℃, 反应 30min 后, 加入 0.01 份 DBTDL 催化剂, 同时加入 2 份的 1,4-丁二醇扩链剂, 继续反应 30min 后, 加入 2 份增粘剂萘烯酚醛树脂 TX-3 和 0.1 份除水剂苯甲酰氯, 继续搅拌反应 10min 后开始降温放料。产品最终的 NCO% 为 5.3%, 粘度为 2600mPa.s, 适合的涂布温度为 40~50℃。

所述的 a_1 聚酯多元醇的制备方法: 按照己二酸: 间苯二甲酸: 1,2-丙二醇: 一缩二乙二醇摩尔比为 1: 0.1: 0.8: 0.8 进行投料, 合成得到分子量为 1200、粘度为 1100mPa.s 的聚酯多元醇 a_1

实例 2

反应步骤同实例 1, 按照实例 1 制得的 a_1 聚酯多元醇: N2000 聚醚多元醇: TDI: IPDI 质量比为 20: 70: 10: 50 进行投料, 其他的原料及投料比例为 0.015 份 DMDEE 和 0.005 份三乙胺催化剂, 1.5 份对二羟甲基环己烷扩链剂, 1.5 份 TX-2 增粘剂, 0.2 份乙烯基三甲氧基硅烷除水剂。产品最终的 NCO 为 5.5%, 粘度为 2000mPa.s, 适合的涂布温度在 40~50℃。

实例 3

反应步骤同实例 1, 按照 a_2 聚酯多元醇: 330N 聚醚多元醇: TDI: IPDI 质量比为 20: 60: 10: 40 进行投料, 其他的原料及投料比例为 0.015 份 DMDEE 和 0.005 份辛酸亚锡催化剂, 1.0 份对二羟甲基环己烷和 1.0 份 1,4-丁二醇扩链剂, 1.0 份 TX-1 和 1.0 份 TX-3 增粘剂, 0.2 份乙烯基三甲氧基硅烷除水剂。产品最终的 NCO 为 4.8%, 粘度为 1500mPa.s, 适合涂布温度为 40~50℃。

所述的 a_2 聚酯多元醇的制备过程: 按照己二酸: 癸二酸: 2-甲基-1,3-丙二醇: 一缩乙二醇: 1,4-丁二醇摩尔比为: 1: 0.5: 1: 0.5: 0.7 进行投料, 合成得到分子量为 950、粘度为 900mPa.s 的聚酯多元醇 a_2 。

实例 4

反应步骤同实例 1, 按照实例 3 制得的 a_2 聚酯多元醇: N2000 聚醚多元醇: MDI 质量比为 20: 60: 56 投料, 其他原料及投料比例为 0.01 份 DMDEE 和 0.005 份 DBTDL 催化剂, 0.5 份对二羟甲基环己烷和 1.0 份 1,4-丁二醇扩链剂, 1.0 份 TX-2 和 1.0 份 TX-4 增粘剂, 0.1 份苯甲酰氯除水剂。产品最终的 NCO 为 5.2%, 粘度为 2200mPa.s, 适合涂布温度为 40~50℃。

实例 5

本实例为应用实例。

将实例 1 的产品 (YH701-1k) 和德国汉高同类型产品 (UR7515) 应用于纸/聚丙烯薄膜 (PP) 进行复合, 对比数据如下表 1。根据数据可以看出, 在粘接效果上本产品与国外产品基本一样, 但是本产品的使用温度较低、抗水解性能较好、成本较低。

表 1

样品	成本(元/kg)	涂布温度 (°C)	粘接效果	抗水解性
UR7515	40-50	80-100	剥离时, 纸层 被撕破	一般
YH701-1k	20-30	40-50		较好