



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107903864 A

(43)申请公布日 2018.04.13

(21)申请号 201711185944.0 *C08G 18/42*(2006.01)
(22)申请日 2017.11.23 *C08G 18/44*(2006.01)
(71)申请人 艾艾精密工业输送系统(上海)股份 *C08G 18/12*(2006.01)
有限公司 *C08G 18/32*(2006.01)
地址 200072 上海市静安区万荣路700号7 *C08G 18/28*(2006.01)
幢A240室
(72)发明人 涂木林 黄萍珍
(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限 *C09J 175/06*(2006.01)
公司 31225 *C09J 175/04*(2006.01)
代理人 蒋亮珠 *C09J 11/08*(2006.01)
(51)Int.Cl. *C08G 18/61*(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种超支化聚硅氧烷改性胶黏剂及其制备方法,按重量份,将聚酯多元醇20~100份,超支化聚硅氧烷1~40份真空脱水后,在惰性气氛下或抽真空除水状态下,加入异氰酸酯25~80份在50~100℃反应0.5~8小时,取样分析NCO%含量达到设定值1.5~10%后,降温后密闭冲氮保存,即得到甲组分;按重量份将扩链剂1~10份,偶联剂0~5份,增粘树脂0~10份真空脱水后,加入催化剂0.1~5份共混均匀后组成乙组份;甲组分在融化后降温至50~90℃,和乙组份按官能团摩尔比NCO/OH=0.8~1.8:1比例混合即得超支化聚硅氧烷改性胶黏剂产品。与现有技术相比,本发明制备工艺简单,得到具有低粘度,耐高温、耐水性等综合性能优良的新型双组分聚氨酯胶黏剂。

1. 一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂,其特征在於,该胶黏剂的原料包括以下组分和重量份:

聚酯多元醇20~100份,
超支化聚硅氧烷1~40份,
异氰酸酯25~80份,
扩链剂1~10份,
偶联剂0~5份,
增粘树脂0~10份,
催化剂0.1~5份。

2. 根据权利要求1所述的一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂,其特征在於,所述的胶黏剂的原料优选以下组分和重量份:

聚酯多元醇30~80份,
超支化聚硅氧烷10~40份,
异氰酸酯30~60份,
扩链剂2~6份,
偶联剂1~3份,
增粘树脂2~8份,
催化剂0.5~2份。

3. 根据权利要求1或2所述的一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂,其特征在於,所述的聚酯多元醇为已二酸类聚酯多元醇、苯酐聚酯多元醇、聚几内酯多元醇、聚碳酸酯二醇中的一种或两种以上的任意组合;所述聚酯多元醇的分子量为500~8000。

4. 根据权利要求1或2所述的一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂,其特征在於,所述的超支化聚硅氧烷为分子结构中含有端羟基($-\text{Si}-\text{OH}$)的超支化聚硅氧烷,分子量为1000~5000,DB值为0.6~0.85。

5. 根据权利要求1或2所述的一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂,其特征在於,所述的异氰酸酯为二苯基亚甲基二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯中的一种或两种以上的任意组合。

6. 根据权利要求1或2所述的一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂,其特征在於,所述的扩链剂为1,6-己二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,2-乙二醇、三羟甲基丙烷、液体MOCA中的一种或两种以上的任意组合。

7. 根据权利要求1或2所述的一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂,其特征在於,所述的增粘树脂为液体松香树脂。

8. 根据权利要求1或2所述的一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂,其特征在於,所述的偶联剂为含氨基硅烷偶联剂。

9. 根据权利要求1或2所述的一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂,其特征在於,所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、2-乙基己酸铋中的一种或两种以上的任意组合。

10. 一种如权利要求1所述的耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂的制备方法,其特征在於,该方法具体包括以下步骤:

步骤(1):按重量份,将聚酯多元醇20~100份,超支化聚硅氧烷1~40份真空脱水后,在惰性气氛下或抽真空除水状态下,加入异氰酸酯25~80份在50-100℃反应0.5~8小时,取样分析NCO%含量达到设定值1.5~10%后,降温后密闭冲氮保存,即得到甲组分;

步骤(2):按重量份将扩链剂1~10份,偶联剂0~5份,增粘树脂0~10份真空脱水后,加入催化剂0.1~5份共混均匀后组成乙组份;

步骤(3):甲组分在融化后降温至50-90℃,和乙组分按官能团摩尔比 $NCO/OH=0.8\sim 1.8:1$ 比例混合即得超支化聚硅氧烷改性胶黏剂产品。

一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于胶粘剂技术领域,具体涉及一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性双组分聚氨酯胶粘剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯(PU)胶粘剂通常由含活泼氢甲组分和含-NCO基团的聚氨酯预聚体乙组分组成,两组分混合发生交联反应而固化粘接,具有固化速率可调和性能可设计等优点,应用广泛。为达到粘接强度较高的目标,常需分子量较大的聚氨酯预聚体,从而两组分混合时粘度变大,不易涂布,为了改善可操作性,常需添加溶剂,目前国内生产的PU胶粘剂主要是溶剂型为主,对环保不利。

[0003] 另外,聚氨酯胶黏剂的软段为聚醚或聚酯链段,耐热性和耐水性较差,在高温或湿热的环境下使用时受到限制。

[0004] 聚硅氧烷是一类以Si-O-Si键为主的聚合物,具有优良的耐热性、韧性、耐酸耐碱性、耐候性、憎水性及绝缘性。带有活性端基(-OH, -NH₂)聚硅氧烷与端异氰酸酯基的化合物或预聚体通过加成聚合和扩链反应,制成有机硅改性聚氨酯,耐高温和耐水性得到明显改善,应用于涂料、生物医学、聚合物电解液和膜材料等方面。但是,聚硅氧烷分子量越大,其粘度越大,与其他反应基体相容性越差,反应难度增加。

[0005] 超支化聚合物是一类具有高度支化和不规则准三维球形结构的大分子,具有大量活性端基和大量的分子内空隙,独特的结构赋予其较低的粘度和良好的溶解性。利用超支化技术合成的聚硅氧烷,兼具两者的优点,粘度较聚硅氧烷的更低,在树脂增韧及功能改性方面显示出广阔的应用前景。

[0006] 基于以上研究成果,针对现有技术中的双组分PU胶粘剂耐热性和耐水性不足,本发明以期利用超支化聚硅氧烷的特性,提供一种工艺简单,无溶剂的双组分PU胶粘剂的生产技术,获得具有良好粘结强度,低粘度、以及耐热性、耐低温性和耐水性等性能优良的新型胶粘剂。

发明内容

[0007] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种具有低粘度,耐高温、耐水性等综合性能优良的超支化聚硅氧烷改性胶黏剂及其制备方法。

[0008] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0009] 一种耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂,其特征在于,该胶黏剂的原料包括以下组分和重量份:

[0010] 聚酯多元醇20~100份,

[0011] 超支化聚硅氧烷1~40份,

[0012] 异氰酸酯25~80份,

[0013] 扩链剂1~10份,

[0014] 偶联剂0~5份,

[0015] 增粘树脂0~10份,

[0016] 催化剂0.1~5份。

[0017] 进一步地,所述的胶黏剂的原料优选以下组分和重量份:

[0018] 聚酯多元醇30~80份,

[0019] 超支化聚硅氧烷10~40份,

[0020] 异氰酸酯30~60份,

[0021] 扩链剂2~6份,

[0022] 偶联剂1~3份,

[0023] 增粘树脂2~8份,

[0024] 催化剂0.5~2份。

[0025] 己二酸类聚酯多元醇中结晶性强,初粘力大,得到机械强度较高的PU制品;芳香族聚酯多元醇含有刚性苯环基团,可增加PU制品强度,耐热性及降低成本;聚己内酯多元醇较普通的多元醇合成的PU制品有更好的耐热老化、耐光老化、耐水性能;聚碳酸酯二醇较普通的多元醇合成的PU制品耐热性、耐候性及耐摩擦性均得到改善;

[0026] 进一步地,所述的聚酯多元醇为己二酸类聚酯多元醇、苯酐聚酯多元醇、聚几内酯多元醇、聚碳酸酯二醇中的一种或两种以上的任意组合;

[0027] 所述聚酯多元醇的分子量为500~8000,优选800~5000;酸值为0.3~0.5mgKOH/g。在此分子量范围以及酸值范围内时,聚酯多元醇残留端羧基与本发明所选超支化聚硅氧烷进行结合,真空脱水后,可以形成大量的-COO基团,防止端羧基与异氰酸酯反应生成酰胺并放出二氧化碳,造成链的终止和讨厌的气泡。分子量和酸值太低会使反应速度太快而影响操作,分子量和酸值太高,残留的酸还会对聚氨酯反应起催化作用,产生不良的影响,并降低聚氨酯的水解稳定性。

[0028] 进一步地,所述的超支化聚硅氧烷为分子结构中含有端羟基(-Si-OH)的超支化聚硅氧烷,分子量为1000~5000,超支化聚合物的支化度(DB值)是表征超支化聚合物形状结构的关键参数之一,超支化聚合物DB值一般都小于1,而DB值越高,表示分子结构越接近树枝状分子(DB=1),粘度越低且相应溶解性越好。进一步地,所述的超支化聚硅氧烷DB值为0.6~0.85。

[0029] 进一步地,所述的异氰酸酯为二苯基亚甲基二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯中的一种或两种以上的任意组合。

[0030] 进一步地,所述的扩链剂为1,6-己二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,2-乙二醇、三羟甲基丙烷、液体MOCA中的一种或两种以上的任意组合。

[0031] 进一步地,所述的增粘树脂为液体松香树脂。液体松香树脂的酸值为8~16mgKOH/g,黏度(25℃)3500~6500mPa.S。

[0032] 进一步地,所述的偶联剂为含氨基硅烷偶联剂;是一类在分子中同时含有两种不同化学性质基团的有机硅化合物,其中一种基团为氨基,能与树脂起反应,另一种基团为可水解的基团;

[0033] 进一步地,所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、2-乙基己酸铋中的一种或两种以上的任意组合。优选二月桂酸二丁基锡,

[0034] 本发明选择的扩链剂,与含氨基硅烷偶联剂、液体松香树脂进行共混,由于扩链剂与液体松香树脂相容性不太好,而硅烷偶联剂含有两种不同化学性质基团(氨基和有机基团),可提高两者的相容性,然后在甲、乙组分共混反应后通过使用硅烷偶联剂,在无机物质和有机物质的界面之间架起“分子桥”,把两种性质悬殊的材料连接在一起提高复合材料的性能和增加粘接强度的作用。

[0035] 上述耐湿热超支化聚硅氧烷改性胶黏剂的制备方法,其特征在于,该方法具体包括以下步骤:

[0036] 步骤(1):按重量份,将聚酯多元醇20~100份,超支化聚硅氧烷1~40份真空脱水后,在惰性气氛下或抽真空除水状态下(除水避免在后面反应中损失-NCO作用),加入异氰酸酯25~80份在50~100℃反应0.5~8小时,取样分析NCO%含量达到设定值1.5~10%后,降温后密闭冲氮保存,避免损失-NCO,即得到甲组分;

[0037] 步骤(2):按重量份将扩链剂1~10份,偶联剂0~5份,增粘树脂0~10份真空脱水后,除水避免在后面反应中损失-NCO,加入催化剂0.1~5份共混均匀后组成乙组分;

[0038] 步骤(3):甲组分在融化后降温至50~90℃,和乙组分按官能团摩尔比NCO/OH=0.8~1.8:1比例混合即得超支化聚硅氧烷改性胶黏剂产品。

[0039] 与现有技术相比,本发明具有以下特点:

[0040] 1) 本发明利用超支化聚硅氧烷的高度支化结构,以及表面带有大量的活性端羟基,将其用于双组份聚氨酯的甲组分预聚反应中,获得含有异氰酸酯基的具有网络结构的大分子预聚物;

[0041] 2) 本发明中预聚物直接与乙组分中带羟基的小分子扩链剂混合后,粘度较低,易涂于各类基材;

[0042] 3) 本发明含氨基硅烷偶联剂和液体MOCA与异氰酸酯反应生成脲基,可提高聚氨酯粘合剂耐水解和粘结性;

[0043] 4) 本发明双组份聚氨酯粘合剂含Si-O-Si键,具有耐低温性、耐候性、耐水性和耐热性好;

[0044] 5) 本发明双组份聚氨酯粘合剂固化快,粘结强度高,无溶剂排放。

[0045] 6) 本发明从原料的结构入手,选择高度支化、低粘度、带有众多疏水Si-O-Si键和活性端羟基的超支化聚硅氧烷与聚酯多元醇同时与异氰酸酯反应,获得具有网络结构的大分子预聚物,再与扩链剂直接混合反应,旨在制备工艺简单,同时具有低粘度,耐高温、耐水性等综合性能优良的新型双组分聚氨酯胶黏剂。

具体实施方式

[0046] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0047] 实施例1:

[0048] 超支化聚硅氧烷的制备:

[0049] 称取1mol γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅氧烷和1.2mol去离子水,在室温及磁力搅拌下逐滴加入一定量的浓HCl至反应溶液pH值为1,滴加完毕后,预水解15min,之后升温至50℃继续反应5h,反应完毕,放入50℃真空烘箱干燥10h,即得到透明粘稠产物超支化聚硅氧烷(DB=0.75)。

[0050] 分子量500的己二酸乙二醇酯二醇20份,超支化聚硅氧烷1份真空脱水后,在氮气氛围下,加入80份二苯基亚甲基二异氰酸酯在50℃反应8小时,取样分析NCO%含量达到设定值(10%)后,降温后密闭冲氮保存,得到含-NCO的甲组分(记为甲-1);

[0051] 由1,6-己二醇1份,硅烷偶联剂(KH550)1份,液体松香树脂1份真空脱水后,加入0.1份二月桂酸二丁基锡共混均匀而成,得到乙组分(记为乙-1);

[0052] 甲-1组分在熔化后降温至50℃,和乙-1组分按官能团摩尔比NCO/OH=0.8比例混合均匀,即得到双组分聚氨酯胶粘剂。

[0053] 实施例2

[0054] 超支化聚硅氧烷的制备见实施例1。

[0055] 分子量1000的聚己内酯二醇酯二醇35份,超支化聚硅氧烷10份真空脱水后,在氮气氛围下,加入55份异佛尔酮二异氰酸酯在60℃反应6小时,取样分析NCO%含量达到设定值(8%)后,降温后密闭冲氮保存,得到含-NCO的甲组分(记为甲-2);

[0056] 由1,3-丙二醇5份,KH5502份,液体松香树脂4份真空脱水后,加入0.5份2-乙基己酸铋共混均匀而成,得到乙组分(记为乙-2);

[0057] 甲-2组分在熔化后降温至60℃,和乙-2组分按官能团摩尔比NCO/OH=1.05比例混合均匀,即得到双组分聚氨酯胶粘剂。

[0058] 实施例3

[0059] 称取1mol γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560)和1.3mol去离子水,在室温及磁力搅拌下逐滴加入一定量的浓HCl至反应溶液PH值为1,滴加完毕后,预水解15min,之后升温至55℃继续反应6h,反应完毕,放入60℃真空烘箱干燥7h,即得到透明粘稠产物超支化聚硅氧烷(DB=0.78)。

[0060] 分子量2000的邻苯二甲酸酐二乙二醇45份,超支化聚硅氧烷15份真空脱水后,在氮气氛围下,加入38份多亚甲基多苯基异氰酸酯在70℃反应5小时,取样分析NCO%含量达到设定值(8%)后,降温后密闭冲氮保存,得到含-NCO的甲组分(记为甲-3);

[0061] 由1,4-丁二醇8份,KH5503份,液体松香树脂5份真空脱水后,加入0.16份二月桂酸二丁基锡共混均匀而成,得到乙组分(记为乙-3);

[0062] 甲-3组分在熔化后降温至70℃,和乙-3组分按官能团摩尔比NCO/OH=1.15比例混合均匀,即得到双组分聚氨酯胶粘剂。

[0063] 实施例4

[0064] 超支化聚硅氧烷的制备见实施例3。

[0065] 分子量3000的聚碳酸酯二醇65份,超支化聚硅氧烷35份真空脱水后,在抽真空除水状态下,加入44份二苯基亚甲基二异氰酸酯在80℃反应4小时,取样分析NCO%含量达到设定值(5%)后,降温后密闭冲氮保存,得到含-NCO的甲组分(记为甲-4);

[0066] 由1,5-戊二醇8份,KH5500.5份,液体松香树脂5份真空脱水后,加入3份辛酸亚锡共混均匀而成,得到乙组分(记为乙-4);

[0067] 甲-4组分在熔化后降温至80℃,和乙-4组分按官能团摩尔比NCO/OH=1.25比例混合均匀,即得到双组分聚氨酯胶粘剂。

[0068] 实施例5

[0069] 超支化聚硅氧烷的制备见实施例3。

[0070] 分子量3000的聚己二酸丁二醇酯二醇75份,超支化聚硅氧烷40份真空脱水后,在抽真空除水状态下,加入50份甲苯二异氰酸酯在90℃反应3小时,取样分析NCO%含量达到设定值(3.1%)后,降温后密闭冲氮保存,得到含-NCO的甲组分(记为甲-5);

[0071] 由液体MOCA 10份,KH5505份,液体松香树脂10份真空脱水后,加入0.13份二月桂酸二丁基锡共混均匀而成,得到乙组分(记为乙-5);

[0072] 甲-5组分在熔化后降温至55℃,和乙-5组分按官能团摩尔比NCO/OH=1.6比例混合均匀,即得到双组分聚氨酯胶粘剂。

[0073] 实施例6

[0074] 称取1mol苯基三甲氧基硅烷和1.5mol去离子水,在室温及磁力搅拌下逐滴加入一定量的浓HCl至反应溶液PH值为1,滴加完毕后,预水解15min,之后升温至50℃继续反应5h,反应完毕,放入60℃真空烘箱干燥7h,即得到透明粘稠产物超支化聚硅氧烷。

[0075] 分子量8000的聚己二酸己二醇酯二醇25份和分子量2000的聚碳酸酯二醇65份,上述步骤所得超支化聚硅氧烷40份真空脱水后,在氩气氛下,加入30份二苯基亚甲基二异氰酸酯和10份甲苯二异氰酸酯在100℃反应0.5小时,取样分析NCO%含量达到设定值(1.5%)后,降温后密闭冲氮保存,得到含-NCO的甲组分(记为甲-6);

[0076] 由三羟甲基丙烷10份,KH5500.8份,液体松香树脂10份真空脱水后,加入5份辛酸亚锡共混均匀而成,得到乙组分(记为乙-6);

[0077] 甲-6组分在熔化后降温至90℃,和乙-6组分按官能团摩尔比NCO/OH=1.8比例混合均匀,即得到双组分聚氨酯胶粘剂。

[0078] 上述实施例的测试操作:在粘结基材上涂布0.8m m的双组分聚氨酯胶粘剂,立即贴合并用1kg辊压合,80℃烘烤3min,然后室温冷却放置,到测定时间后制成34mm宽的长条状的测定试样,以100mm/min的速度测定剥离强度。本发明制得的双组份PU胶黏剂的产品性能见下表:

实施例	粘结基材	两组分混合后粘度, Mp 甲.s	30 min 剥离强度,KN/m	5天 180° 剥离强度,KN/m	5天水煮后 180° 剥离强度,KN/m
实施例 1	棉布	3350	0.8	5.5	5.0
实施例 2	人工皮革	4380	1.0	6	5.5
[0079] 实施例 3	合成皮革	4260	1.1	7.8	7.1
实施例 4	PVC 物流带	3100	1.3	9.0	8.5
实施例 5	TPU 皮带	3890	1.5	10.1	8.9
实施例 6	涤纶布	3196	0.9	8.0	7.3

[0080] 从表中数据可看到,本发明所述的无溶剂双组分聚氨酯胶粘剂适用于不同基材,粘度低,表干时间较短,固化速度快,剥离强度较高,经5天水煮后剥离强度仍可保留约

90%，而且无溶剂挥发，环保安全。

[0081] 上述实例只为说明本发明的技术构思及特点，其目的在于让熟悉此项技术的人是能够了解本发明的内容并据以实施，并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所做的等效变换或修饰，都应涵盖在本发明的保护范围之内。