



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111876107 A

(43)申请公布日 2020.11.03

(21)申请号 202010107054.3

C08G 18/42(2006.01)

(22)申请日 2020.02.20

(71)申请人 杭州星华反光材料股份有限公司

地址 311116 浙江省杭州市余杭区径山镇
漕桥村凤凰山

(72)发明人 贾伟灿 查伟强 王世杰 魏文泽
梁运生

(74)专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公
司 33109

代理人 王江成

(51)Int.Cl.

C09J 151/08(2006.01)

C08F 283/00(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C08G 18/58(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂及其制
备方法与应用

(57)摘要

本发明涉及胶黏剂技术领域,为解决传统单一聚氨酯或者丙烯酸树脂无法满足反光材料各项综合性能的要求问题,本发明提出了一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂及其制备方法,以重量份计,各组分的重量份为:丙烯酸酯类软单体20~40,硬单体1~15,功能单体1~5,引发剂0.2~2.0,有机溶剂50~70,环氧改性聚氨酯预聚物溶液2~10。制备的胶黏剂具备较高的附着力、耐水洗、耐干洗、有弹性、较低成本、耐较低温、反应速度较快、抗蠕变性较好等特性。

1. 一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂,其特征在于,所述的胶黏剂包括以下组分,以重量份计,各组分的重量份为:

| | |
|--------------|----------|
| 丙烯酸酯类软单体 | 20~40, |
| 硬单体 | 1~15, |
| 功能单体 | 1~5, |
| 引发剂 | 0.2~2.0, |
| 有机溶剂 | 50~70, |
| 环氧改性聚氨酯预聚物溶液 | 2~10。 |

2. 根据权利要求1所述的一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂,其特征在于,所述丙烯酸酯类软单体选自丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯中的任意一种或两种。

3. 根据权利要求1所述的一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂,其特征在于,所述硬单体选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、醋酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯中的任一种或任意两种。

4. 根据权利要求1所述的一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂,其特征在于,所述功能单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙酸、衣康酸单丁酯中的任一种或任意几种;

所述引发剂选自过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈中的任一种或任意两种。

5. 根据权利要求1所述的一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂,其特征在于,所述环氧改性聚氨酯预聚物溶液由以下组分组成,以重量份计,

| | |
|-------|--------|
| 聚酯多元醇 | 20~40, |
| 环氧树脂 | 5~10, |
| 异氰酸酯 | 1~10, |
| 乙酸乙酯 | 40~60。 |

6. 根据权利要求5所述的一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂,其特征在于,聚酯多元醇、环氧树脂、异氰酸酯的重量份之和等于乙酸乙酯的重量份。

7. 根据权利要求5或6所述的一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂,其特征在于,所述聚酯多元醇选自聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇、聚己二酸新戊二醇酯二醇、聚己二酸新戊二醇-1,4-丁二醇酯二醇、聚己二酸-2-甲基丙二醇-1,4-丁二醇酯二醇、聚癸二酸间苯二甲酸新戊二醇乙二醇酯、聚间苯二甲酸对苯二甲酸新戊二醇酯中的任意一种;

异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯中的任一种或两种。

8. 根据权利要求5或6所述的一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂,其特征在于,所述的环氧改性聚氨酯预聚物溶液得制备方法为:将聚酯多元醇,环氧树脂混合后加温到100~120℃,抽真空脱水1~2小时后,降温至60~80℃,投入2~10份的乙酸乙酯和异氰酸酯,升温至78~85℃,反应2~3小时后,开始降温,投入剩余的乙酸乙酯,降温至50~60℃出料冷却。

9. 一种如权利要求1-8中任一项所述的环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂的制备方法,其特征在于,所述的制备方法为:将丙烯酸酯类软单体、硬单体、功能单体、环氧改性聚

氨酯预聚物溶液、占有机溶剂总质量的 $2/3 \sim 3/4$ 的有机溶剂,占引发剂总质量 $1/20 \sim 1/3$ 的引发剂投入反应釜中,升温至 $60 \sim 95^{\circ}\text{C}$,反应 $1 \sim 2$ 小时后,将剩余的引发剂用 $0.5\% \sim 10\%$ 总质量的有机溶剂溶解,然后连续滴加到反应釜,滴加时间为 $3 \sim 5$ 小时,控制温度至 $75 \sim 85^{\circ}\text{C}$,保温 $2 \sim 3$ 小时后,将剩余的有机溶剂加入反应釜中,降温至 $50 \sim 60$ 摄氏度出料,即得到环氧聚氨酯改性的丙烯酸酯粘合剂。

10. 一种如权利要求1-8中任一项所述的环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂在反光材料上的应用。

环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及胶黏剂技术领域,具体涉及一种反光材料用环氧聚氨酯共同改性 丙烯酸树脂胶黏剂及其制作方法。

背景技术

[0002] 反光材料一般采用丙烯酸树脂用作复合胶,也有用聚氨酯树脂做复合胶。目前采用丙烯酸树脂做的,成本低,固化较快,但存在抓珠力偏差,耐低温性欠缺,弹性不够,抗蠕变性能好,以及耐水洗耐干洗均偏差的问题;采用聚氨酯树脂做的产品,耐水洗耐干洗均较好,耐低温,弹性也可以做到较好,但存在成本偏高,固化时间偏慢,抗蠕变性能偏差的情况。所以,当一个反光产品需要各项性能均 兼顾的话,需要结合两种胶黏剂树脂的特性。

[0003] 传统聚氨酯改性丙烯酸一般采用物理共混或者在聚氨酯预聚体中引进丙烯酸羟乙(丙)酯双键,利用丙烯酸羟乙(丙)酯中的双键,再与丙烯酸单体自由 基聚合接枝;采用物理共混法,胶水很容易分层,导致均匀性较差,很多性能无 法满足;采用引进双键共聚,往往预聚体成分无法添加到较大的比例,而无法较 好地满足反光材料的综合性能。

发明内容

[0004] 为解决传统单一聚氨酯或者丙烯酸树脂无法满足反光材料各项综合性能的要求问题,本发明提出了一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂及其制备方法,具备较高的附着力、耐水洗、耐干洗、有弹性、较低成本、耐较低温、反应速度 较快、抗蠕变性较好等特性。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:一种环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂 包括以下组分,以重量份计,各组分的重量份为:

| | |
|--------------|----------|
| 丙烯酸酯类软单体 | 20~40, |
| 硬单体 | 1~15, |
| 功能单体 | 1~5, |
| [0006] 引发剂 | 0.2~2.0, |
| 有机溶剂 | 50~70, |
| 环氧改性聚氨酯预聚物溶液 | 2~10。 |

[0007] 环氧聚氨酯改性丙烯酸树脂胶黏剂的制备方法为:将丙烯酸酯类软单体、硬 单体、功能单体、环氧改性聚氨酯预聚物溶液、占有有机溶剂总质量的2/3~3/4的 有机溶剂,占引发剂总质量1/20~1/3的引发剂投入反应釜中,升温至60~95℃,反应1~2小时后,将剩余的引发剂用0.5%~10%总质量的有机溶剂溶解,然后 连续滴加到反应釜,滴加时间为3~5小时,控制温度至75~85℃,保温2~3 小时后,将剩余的有机溶剂加入反应釜中,降温至50~60摄氏度出料,即得到 环氧聚氨酯改性的丙烯酸酯粘合剂。

具体实施方式

[0028] 下面通过实施例对本发明作进一步详细说明, 实施例中所用原料均可市购或采用常规方法制备。

[0029] 实施例1

[0030] (1) 取30份聚己二酸新戊二醇酯二醇聚酯多元醇, 5份环氧树脂E-12, 加温到 110℃, 抽真空(-0.1Mpa)脱水1小时后, 降温至65℃, 投入10份乙酸乙酯和 4份甲苯二异氰酸酯, 升温至80℃, 反应3小时后, 开始降温, 投入剩余40份的乙酸乙酯, 降温至55℃出料冷却待用, 称为预聚物1。

[0031] (2) 往反应釜底投入全部的丙烯酸丁酯35份、醋酸乙烯酯10份以丙烯酸4份, 5份预聚物1以及45份乙酸乙酯, 以及0.2份过氧化二苯甲酰引发剂, 升温至 83℃, 反应1小时后, 将剩余的0.8份过氧化二苯甲酰引发剂用6份甲苯溶解, 然后连续滴加到反应釜, 滴加时间为4小时, 控制温度至80℃, 保温2.5小时, 将9份乙酸乙酯加入所述反应釜的反应体系, 降温至55℃出料即得到该环氧聚氨酯改性丙烯酸酯粘合剂1。

[0032] 环氧聚氨酯改性丙烯酸酯粘合剂1的固含量为35%, 粘度3500mps。

[0033] 实施例2

[0034] (1) 取25份聚癸二酸间苯二甲酸新戊二醇乙二醇酯聚酯多元醇, 8份环氧树脂 E-44, 加温到120℃, 抽真空(-0.1Mpa)脱水1小时后, 降温至70℃, 投入15份乙酸乙酯和5份二苯基甲烷二异氰酸酯, 升温至80℃, 反应2小时后, 开始降温, 投入剩余35份的乙酸乙酯, 降温至60℃出料冷却待用, 称为预聚物2。

[0035] (2) 往反应釜底投入全部的丙烯酸异辛酯25份、甲基丙烯酸甲酯7份以甲基丙烯酸2份, β-丙烯酰氧基丙酸2份, 8份预聚物2以及49份乙酸乙酯, 以及0.1份过氧化二月桂酰引发剂, 升温至83℃, 反应1小时后, 将剩余的1份过氧化二月桂酰引发剂用4份甲苯溶解, 然后连续滴加到反应釜, 滴加时间为5小时, 控制温度至83℃, 保温2.5小时, 将17份乙酸乙酯加入所述反应釜的反应体系, 降温至60℃出料即得到该环氧聚氨酯改性丙烯酸酯粘合剂2。

[0036] 环氧聚氨酯改性丙烯酸酯粘合剂2的固含量为36%, 粘度4000mps。

[0037] 实施例3

[0038] (1) 取40份聚间苯二甲酸对苯二甲酸新戊二醇酯聚酯多元醇, 10份环氧树脂 E-21, 加温到100℃, 抽真空(-0.1Mpa)脱水2小时后, 降温至75℃, 投入8份乙酸乙酯和8份甲苯二异氰酸酯, 升温至85℃, 反应3小时后, 开始降温, 投入剩余35份的乙酸乙酯, 降温至50℃出料冷却待用, 称为预聚物3。

[0039] (2) 往反应釜底投入全部的甲基丙烯酸月桂酯40份、醋酸乙烯酯6份, 叔碳酸乙烯酯2份以甲基丙烯酸3份, 5份预聚物3以及35份乙酸乙酯, 以及0.3份偶氮二异丁腈引发剂, 升温至85℃, 反应1小时后, 将剩余的0.9份偶氮二异丁腈引发剂用1份乙酸乙酯溶解, 然后连续滴加到反应釜, 滴加时间为3小时, 控制温度至80℃, 保温2.5小时, 将14份乙酸乙酯加入所述反应釜的反应体系, 降温至50℃出料即得到该环氧聚氨酯改性丙烯酸酯粘合剂3。

[0040] 环氧聚氨酯改性丙烯酸酯粘合剂3.的固含量为35%, 粘度3000mps。

[0041] 对比例

[0042] 分别利用实施例1-3制备的环氧聚氨酯改性丙烯酸酯粘合剂1-3, 市购的丙烯酸

树脂体系粘合剂(802),聚氨酯树脂体系粘合剂(606),采用常规方法制备 反光布,对反光布进行性能测试,测试结果如表1-3所示:

[0043] 表1

| 胶水 | 制备反光产品 | 与异氰酸酯固化剂完全固化速度 | 反光布耐低温曲折次数 | 耐水洗 | 耐干洗 | 反光布卷芯处压坏情况(抗蠕变性能) | 成本 |
|----------------|--------|----------------|------------|------|------|-------------------|--------|
| [0044] 丙烯酸树脂体系 | 高亮 | 2天 | 3000次 | 25次 | 5次 | 轻微 | 10元/kg |
| 聚氨酯树脂体系 | 反光布 | 无法进行 | 无法进行 | 无法进行 | 无法进行 | 严重 | 25元/kg |
| 实施例1 | | 3天 | 8000次 | 50次 | 50次 | 轻微 | 13元/kg |

[0045] 表2:

| 胶水 | 制备反光产品 | 与异氰酸酯固化剂完全固化速度 | 反光布耐低温曲折次数 | 耐干洗 | 耐干洗 | 成本 |
|----------------|--------|----------------|------------|-----|-----|--------|
| [0046] 丙烯酸树脂体系 | 亮银反光布 | 2天 | 3000次 | 25次 | 5次 | 10元/kg |
| 聚氨酯树脂体系 | | 7天 | 10000次 | 40次 | 50次 | 25元/kg |
| 实施例2 | | 3天 | 8000次 | 50次 | 50次 | 13元/kg |

[0047] 表3:

| 胶水 | 制备反光产品 | 与异氰酸酯固化剂完全固化速度 | 反光布耐低温曲折次数 | 耐干洗 | 耐干洗 | 弹力反光布水洗后拉伸开裂情况 | 成本 |
|----------------|---------|----------------|------------|-----|-----|----------------|--------|
| [0048] 丙烯酸树脂体系 | 亮银反光弹力布 | 2天 | 3000次 | 25次 | 5次 | 开裂 | 10元/kg |
| 聚氨酯树脂体系 | | 7天 | 10000次 | 40次 | 50次 | 完好 | 25元/kg |
| 实施例3 | | 3天 | 8000次 | 50次 | 50次 | 完好 | 13元/kg |

[0049] 从上述表中可知无论是聚氨酯,还是丙烯酸,都只能在某一方面有突出优势,但

本技术方案的环境聚氨酯改性丙烯酸酯粘合剂,兼具丙烯酸和聚氨酯性能。

[0050]

| | 丙烯酸树脂 | 聚氨酯树脂 | 本发明技术方案 |
|-------|-------|-------|---------|
| 固化速度 | 快 | 慢 | 较快 |
| 耐干洗性能 | 差 | 好 | 好 |
| 抗蠕变性能 | 好 | 差 | 好 |
| 弹性 | 差 | 好 | 好 |
| 价格 | 低 | 高 | 较低 |