



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109294494 A

(43)申请公布日 2019.02.01

(21)申请号 201811173920.8

C08F 222/06(2006.01)

(22)申请日 2018.10.09

C08F 220/14(2006.01)

(71)申请人 广东裕田霸力科技股份有限公司

地址 519050 广东省珠海市市辖区高栏港
经济区精细化工区

(72)发明人 吴桂福 林华玉 邢凯华 巫正山

范端端 肖尊楚 李浩华 王若莘

潘滴云 李春花 周国斌 郑小冰

(74)专利代理机构 广州浩泰知识产权代理有限

公司 44476

代理人 李巍

(51)Int.Cl.

C09J 151/04(2006.01)

C09J 151/06(2006.01)

C08F 291/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂

(57)摘要

本发明公开了一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂及其制备方法,所述胶粘剂原料组分按重量份计,包括:丙酮40~60份,丁酮100~200份,乙酸乙酯100~200份,碳酸二甲酯80~160份,甲基环己烷160~240份,氯丁橡胶80~120份,接枝单体118~182份,引发剂2~4份,终止剂7~10份,增粘剂20~40份。依次加入丙酮、丁酮、乙酸乙酯、碳酸二甲酯、甲基环己烷后,然后边搅拌并控温再边加入氯丁橡胶、氯化聚丙烯、引发剂、甲基丙烯酸甲酯和马来酸酐,当粘度达到一定值时视为反应结束,降温搅拌加入终止剂和增粘剂,调节粘度后出料。本发明通过甲基丙烯酸甲酯、氯化聚丙烯与马来酸酐的复合多元接枝改性的产品,绿色环保,综合性能强,且使用范围广。

1. 一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂,其特征在于,所述胶粘剂的原料组分按重量份计,包括:丙酮40~60份,丁酮100~200份,乙酸乙酯100~200份,碳酸二甲酯80~160份,甲基环己烷160~240份,氯丁橡胶80~120份,接枝单体118~182份,引发剂2~4份,终止剂7~10份,增粘剂20~40份。

2. 根据权利要求1所述的一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂,其特征在于,所述接枝单体包括氯化聚丙烯30~50份,甲基丙烯酸甲酯80~120份,马来酸酐8~12份。

3. 根据权利要求1所述的一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂,其特征在于,所述增粘剂为增粘树脂。

4. 根据权利要求3所述的一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂,其特征在于,所述增粘树脂包括萜烯酚醛树脂T-803L:10~20份,萜烯树脂T-100:10~20份。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂,其特征在于,所述引发剂为过氧化二苯甲酰。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂,其特征在于,所述终止剂为2,6-二叔丁基对甲苯酚。

7. 根据权利要求1-4任一项所述的一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂,其特征在于,所述氯丁橡胶为氯丁橡胶A-90。

8. 一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂的制备方法,其特征在于,所述胶粘剂的制备步骤如下:

S01:依次加入丙酮、丁酮、乙酸乙酯、碳酸二甲酯、甲基环己烷后,调节速度至350r/min-450r/min,搅拌均匀;

S02:升温51-59℃把搅拌速度控制在550r/min-750r/min,加入氯丁橡胶,氯化聚丙烯,搅拌2.5-3.5小时;

S03:保持回流温度72-88℃,搅拌速度30-70r/min。加入引发剂,继续搅拌15min后滴加甲基丙烯酸甲酯;

S04:反应1.5-3小时后,加马来酸酐,当粘度达到3000-4000cps时视为反应结束;

S05:降温至低于50℃,搅拌速度90r/min-150r/min,加入配好的终止剂;

S06:最后加入增粘剂,调节粘度后出料。

一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂

技术领域

[0001] 本发明涉及胶粘剂技术领域,具体涉及一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 接枝型氯丁橡胶胶粘剂广泛存在于人们的生活当中,如装饰装潢、家具制造、制鞋业、箱包业等。现有的接枝型氯丁橡胶胶粘剂溶剂体系大多使用苯、甲苯、二甲苯,污染高、对一线生产工人的身体健康构成严重威胁。市面上虽有少量的无三苯接枝型氯丁橡胶胶粘剂,但多存在质量不稳定、对于复杂材料的粘接性不好等缺点,难以满足制鞋业发展的要求。

发明内容

[0003] 为解决上述问题,本发明提供了一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂及其制备方法,其产品不含“三苯”,绿色环保,综合性能好、成本低、使用范围广。

[0004] 一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂,包括以下原料(按重量份数计):丙酮40~60份,丁酮100~200份,乙酸乙酯 100~200份,碳酸二甲酯80~160份,甲基环己烷160~240份,氯丁橡胶80~120份,接枝单体118~182份,引发剂2~4份,终止剂7~10份,增粘剂20~40份。

[0005] 优选的,所述接枝单体包括氯化聚丙烯30~50份,甲基丙烯酸甲酯80~120份,马来酸酐8~12份。

[0006] 优选的,所述增粘剂为增粘树脂。

[0007] 优选的,所述增粘树脂包括萘烯酚醛树脂T-803L:10~20份,萘烯树脂T-100:10~20份。

[0008] 优选的,所述引发剂为过氧化二苯甲酰(BPO)。

[0009] 优选的,所述终止剂为2,6-二叔丁基对甲苯酚(BHT)。

[0010] 优选的,所述氯丁橡胶为进口的氯丁橡胶A-90,其各方面性能稳定。

[0011] 一种通过复合接枝的高性能环保型氯丁橡胶胶粘剂的制备方法,其特征在于,所述胶粘剂的制备步骤如下:

[0012] S01:依次加入丙酮、丁酮、乙酸乙酯、碳酸二甲酯、甲基环己烷后,调节速度至350r/min-450r/min,搅拌均匀;

[0013] S02:升温51-59℃把搅拌速度控制在550r/min-750r/min,加入氯丁橡胶,氯化聚丙烯,搅拌2.5-3.5小时;

[0014] S03:保持回流温度72-88℃,搅拌速度30-70r/min。加入引发剂 BPO,继续搅拌15min后滴加甲基丙烯酸甲酯;

[0015] S04:反应1.5-3小时后,加马来酸酐,当粘度达到3000-4000cps 时视为反应结束;

[0016] S05:降温至低于50℃,搅拌速度90r/min-150r/min,加入配好的终止剂BHT;

[0017] S06:最后加入增粘树脂T-803L和T-100,调节粘度后出料。

[0018] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0019] (1)本发明以丙酮、丁酮、乙酸乙酯、碳酸二甲酯和甲基环己烷的混合溶液代替传统的苯、甲苯和二甲苯来溶解氯丁橡胶,避免了“三苯”对环境的污染,增强了产品的环保性。

[0020] (2)本发明工艺上采取甲基丙烯酸甲酯、氯化聚丙烯和马来酸酐复合接枝的方法,成品不仅对各种复杂材料(如:EVA/EVA、RB/EVA、PU/RB、PVC\EVA界面等)具有非常理想的胶粘效果,同时,该产品多项物性指标上均优于普通接枝型胶粘剂,综合性能强,具有较强的耐黄性,抗老化性,粘合拉力和耐水解性。

[0021] (3)本发明使用的溶剂和传统的有所不同,丙酮可促进罐内气氛效应,甲基环己烷可提高接枝反应的转化率,碳酸二甲酯和乙酸乙酯降低了成本。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的分析,显然,所描述的仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0023] 实施例1

[0024] 1)依次加入50份丙酮、150份丁酮、150份乙酸乙酯、120份碳酸二甲酯、200份甲基环己烷后,调节速度至350r/min-450r/min,搅拌均匀。

[0025] 2)升温51-59℃把搅拌速度控制在550r/min-750r/min,加入100份氯丁橡胶,40份氯化聚丙烯,搅拌2.5-3.5小时。

[0026] 3)保持回流温度72-88℃,搅拌速度30-70r/min。加入3份引发剂BPO,继续搅拌15min后滴加100份甲基丙烯酸甲酯。

[0027] 4)反应1.5-3小时后,加10份马来酸酐,当粘度达到3000-4000cps 时视为反应结束。

[0028] 5)降温至低于50℃,搅拌速度90r/min-150r/min,加入配好的8份终止剂BHT。

[0029] 6)最后加入15份萘烯酚醛树脂T-803L和15份萘烯树脂T-100,调节粘度后出料。

[0030] 实施例2

[0031] 1)依次加入40份丙酮、160份丁酮、150份乙酸乙酯、110份碳酸二甲酯、210份甲基环己烷后,调节速度至350r/min-450r/min,搅拌均匀。

[0032] 2)升温51-59℃把搅拌速度控制在550r/min-750r/min,加入100份氯丁橡胶,50份氯化聚丙烯,搅拌2.5-3.5小时。

[0033] 3)保持回流温度72-88℃,搅拌速度30-70r/min。加入3份引发剂BPO,继续搅拌15min后滴加80份甲基丙烯酸甲酯。

[0034] 4)反应1.5-3小时后,加12份马来酸酐,当粘度达到3000-4000cps 时视为反应结束。

[0035] 5)降温至低于50℃,搅拌速度90r/min-150r/min,加入配好的8份终止剂BHT。

[0036] 6)最后加入14份萘烯酚醛树脂T-803L和14份萘烯树脂T-100,调节粘度后出料。

[0037] 实施例3

[0038] 1) 依次加入60份丙酮、140份丁酮、150份乙酸乙酯、130份碳酸二甲酯、190份甲基环己烷后,调节速度至350r/min-450r/min,搅拌均匀。

[0039] 2) 升温51-59℃把搅拌速度控制在550r/min-750r/min,加入100份氯丁橡胶,30份氯化聚丙烯,搅拌2.5-3.5小时。

[0040] 3) 保持回流温度72-88℃,搅拌速度30-70r/min。加入3份引发剂BP0,继续搅拌15min后滴加120份甲基丙烯酸甲酯。

[0041] 4) 反应1.5-3小时后,加8份马来酸酐,当粘度达到3000-4000cps 时视为反应结束。

[0042] 5) 降温至低于50℃,搅拌速度90r/min-150r/min,加入配好的8份终止剂BHT。

[0043] 6) 最后加入15份萘烯酚醛树脂T-803L和15份萘烯树脂T-100,调节粘度后出料。

[0044] 产品测试及对比数据

[0045] 一、测试项目

[0046] 1、初粘性/(N/mm):按GB-19340-2014标准测试;

[0047] 2、剥离强度/(N/mm):按GB-19340-2014标准测试;

[0048] 3、耐热老化性/(N/mm):按GB-19340-2014标准测试;

[0049] 4、剪切强度/MPa:按GB-19340-2014标准测试;

[0050] 5、蠕变性/mm:按GB-19340-2014标准测试;

[0051] 6、耐水解:按GB-19340-2014所制标准试片置于耐水解测试机中/测试条件/去离子水×70℃×95%湿度×7d/观察试片剥离程度。

[0052] 7、耐黄变:按GB-19340-2014标准测试,将试片置于耐黄变测试机中于50℃×48H条件下观察黄变程度/黄变等级(由1-4表示由差到优秀)。

[0053] 8、不同界面的粘合拉力:按GB-19340-2014标准测试。

[0054] 二、测试结果

[0055] 实验1胶粘剂的粘接性能(RB/RB)

[0056]

检测项目	初粘性 /(N/mm)	剥离强度 /(N/mm)	耐热老化性/ (N/mm)	剪切强度 /Mpa	蠕变性 /mm
国标	≥1.0	≥4.0	≥4.0	≥1.8	≤15
国内同行产品	2.5	7.2	7.2	3.9	3.0
实例 1	2.7	7.8	7.4	3.9	2.7
实例 2	2.8	7.5	7.5	4.0	2.5
实例 3	2.7	7.7	7.7	4.1	2.6

[0057] 实验2耐水解测试(RB/RB)

[0058]

检测项目	水解前剥离强度 (N/mm)	水解 2d 剥离强度 (N/mm)	水解 5d 剥离强度 (N/mm)	水解 7d 剥离强度 (N/mm)
国内同行产品	7.2	7.2	7.0	6.9
实例 1	7.8	7.7	7.6	7.3
实例 2	7.5	7.5	7.5	7.1
实例 3	7.7	7.7	7.6	7.3

[0059] 实验3耐黄变测试

[0060]

UV 照射时间	12h	24h	48h
国内同行产品	3.0 级	3.0 级	3.0 级
实例 1	3.5 级	3.0 级	3.0 级
实例 2	3.5 级	3.0 级	3.0 级
实例 3	3.5 级	3.0 级	3.0 级

[0061] 实验4不同界面的粘合拉力

[0062]

检测项目	EVA/EVA		RB/EVA		PU/RB		PVC/EVA	
	(N/mm)		(N/mm)		(N/mm)		(N/mm)	
	初粘性	后粘性	初粘性	后粘性	初粘性	后粘性	初粘性	后粘性
国内同行产品	2.6	7.4	2.5	7.2	2.1	6.9	2.3	7.0
实例 1	3.0	7.7	2.7	7.5	2.4	7.5	2.5	7.4
实例 2	2.9	7.8	2.7	7.4	2.3	7.3	2.6	7.3
实例 3	2.9	7.7	2.8	7.7	2.3	7.4	2.5	7.4

[0063] 由实验1和2可得知,本发明所得到的产品无论是在初粘性、剥离强度、耐热老化性、剪切强度、蠕变性和耐水解方面,其性能皆优于国内同行产品。

[0064] 由实验3可得知,本发明所得到的产品耐黄等级在UV照射12h 后为3.5级,优于国内同行产品的3.0级。之后随着照射时间的增加,其耐黄等级变为3.0级,与国内同行产品一致。

[0065] 从实验4可得知,本发明所得到的产品的初、后粘性在多种粘合界面皆保持较好的效果,并比国内同行产品优异。

[0066] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定

本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。