



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104672418 A

(43) 申请公布日 2015.06.03

(21) 申请号 201410835990.0

C08G 18/12(2006.01)

(22) 申请日 2014.12.24

C08L 75/08(2006.01)

(71) 申请人 上海华峰材料科技研究院(有限合
伙)

地址 201203 上海市浦东新区瑞安市莘滕镇
工业园区碧波路 572 弄 115 号 12 幢

(72) 发明人 蒋红梅 胡海波 唐劲松

(74) 专利代理机构 上海金盛协力知识产权代理
有限公司 31242

代理人 罗大忱

(51) Int. Cl.

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

单组分高固含聚氨酯树脂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种单组分高固含聚氨酯树脂及其制备方法和应用,所述单组分高固含聚氨酯树脂,是采用包括如下的组分制备的:异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体、固化剂和环状内酯或环状碳酸亚烃酯化合物中的一种以上,所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体,其NCO%含量为1.5-7.0%;所述的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体是以聚醚多元醇、扩链剂和异氰酸酯为起始原料制备的,或者是聚醚多元醇和异氰酸酯为起始原料制备的。本发明使用简便,固含量高,整个反应及使用过程中无有毒物质放出,环保节能,储存稳定性好,尤其在低温储存稳定性好,在较低的温度不需要保温车运输及保温房储存。皮革剥离强度高,耐水解性十分优异。

1. 单组分高固含聚氨酯树脂,其特征在於,是采用包括如下的组分制备的:

异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体、固化剂和环状内酯或环状碳酸亚烃酯化合物中的一种以上,所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体,其 NCO% 含量为 1.5-7.0% ;

所述的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体是以聚醚多元醇、扩链剂和异氰酸酯为起始原料制备的,或者,所述的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体是以聚醚多元醇和异氰酸酯为起始原料制备的。

2. 单组分高固含聚氨酯树脂,其特征在於,是采用如下重量份数的组分制备的:

异氰酸酯	100 份
聚醚多元醇	200~630 份
扩链剂	0~10 份
环状内酯或环状碳酸亚烃酯化合物	120~250 份
固化剂	50~180 份。

3. 根据权利要求 2 所述的单组分高固含聚氨酯树脂,其特征在於,是采用如下重量份数的组分制备的:

异氰酸酯	100 份
聚醚多元醇	210~600 份
扩链剂	0~5 份
环状内酯或环状碳酸亚烃酯化合物	135~240 份
固化剂	60~170 份。

4. 根据权利要求 1~3 任一项所述的单组分高固含聚氨酯树脂,其特征在於,所述聚醚多元醇分子量为 1000-6000。

5. 根据权利要求 1~3 任一项所述的单组分高固含聚氨酯树脂,其特征在於,所述异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯或异氟尔酮二异氰酸酯;

所述的聚醚多元醇选自聚醚多元醇 GE210、聚醚多元醇 GE220、分子量为 1000,官能度为 2 的聚四氢呋喃醚 PTMG1000 或分子量为 2000,官能度为 2 的聚四氢呋喃醚 PTMG2000 中的一种以上。

6. 根据权利要求 5 所述的单组分高固含聚氨酯树脂,其特征在於,所述的聚醚多元醇为聚醚多元醇 GE210 与聚醚多元醇 GE220 或聚四氢呋喃醚 PTMG2000 中的一种的混合物,重量份数比例为:

聚醚多元醇 GE210 : 聚醚多元醇 GE220 或聚四氢呋喃醚 PTMG2000 = 0.5 ~ 5.3 : 1 ;
或者是:

所述的聚醚多元醇为聚四氢呋喃醚 PTMG1000 与聚四氢呋喃醚 PTMG2000 的混合物,重量比为 :PTMG1000 : PTMG2000 = 5 ~ 5.5 : 1。

7. 根据权利要求 1~3 任一项所述的单组分高固含聚氨酯树脂,其特征在於,所述的扩链剂为新戊二醇、三羟甲基丙烷或二乙醇胺。

8. 根据权利要求 1~3 任一项所述的单组分高固含聚氨酯树脂,其特征在於,所述固化

剂为亚甲基双苯胺的金属盐络合物,其中的金属盐,包括碱金属盐、碱土金属盐、过渡金属盐或主族金属盐。

9. 根据权利要求1~3任一项所述的单组分高固含聚氨酯树脂,其特征在于,所述环状内酯化合物选自 γ -丁内酯, γ -戊内酯、 ϵ -己内酯、 α - γ -二甲基丁内酯、 β - γ -二甲基丁内酯、 γ - γ -二甲基丁内酯或 α -乙基- γ -甲基丁内酯中的一种以上。

10. 根据权利要求1~3任一项所述的单组分高固含聚氨酯树脂,其特征在于,所述的环状碳酸亚烃酯化合物选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、1,2-碳酸丁烯酯、2,3-碳酸丁烯酯、1,2-环己烯碳酸酯或苯乙烯碳酸酯中的一种以上。

11. 根据权利要求1~10一项所述的单组分高固含聚氨酯树脂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将异氰酸酯与聚合物多元醇室温搅拌混合,升温至70-80℃反应3-4h;

(2) 降低反应温度至55-60℃,加入环状内酯或环状碳酸亚烃酯化合物,搅拌0.5-1.0h;

(3) 降低温度至30-35℃,加入固化剂,搅拌20-40分钟,即制得所述的单组分高固含聚氨酯树脂。

12. 根据权利要求1~10任一项所述的单组分高固含聚氨酯树脂的应用,其特征在于,用于合成革、真皮或PVC复合革的制备,作为中间层树脂。

单组分高固含聚氨酯树脂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及聚氨酯树脂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 合成革行业经过多年的发展,已发展成为追求产品质量,外观及价格的同时,更注重产品的环保性能。因此,越来越多的行业人士致力于这类环保产品的研发,目前研究较热的是水性聚氨酯和高固含聚氨酯树脂。但是,到目前为止,水性聚氨酯树脂由于物性较差及水的挥发需要更改生产线,从而其应用受到限制。

[0003] 高固含聚氨酯由于具有优良的物性,固含量高,溶剂的挥发量少,在现有生产线上就可以完成生产,故应用领域更为广阔。专利 CN102964563A 公布了一种高固含聚氨酯树脂,该树脂仍采用了传统溶剂型聚氨酯树脂的溶剂,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和丁酮,DMF对环境的危害很大;专利 CN101613455B 公开的高固含聚氨酯组合物采用了加入封闭剂的工艺技术,该组合物需要较高的温度才能实现解封,且封闭剂的挥发也会对环境带来危害,且该技术为双组分体系,使用前需将树脂和固化剂按一定比例配料、脱泡及过滤等过程,使用不方便。

[0004] 现有技术都没提到解决高固树脂在低温储存和运输及使用的问题。在合成革领域,对树脂的低温稳定性要求高,直接影响产品的可施工性和品质,如聚氨酯树脂在低温下粘度太大,树脂的流动性变差,影响合成革刮涂施工,需要加热或用溶剂稀释才能实现正常施工;再如树脂中有结晶颗粒,使合成革刮涂不平,直接影响成品的平整度和外观,这种情况下也会导致刀具被卡,生产不能顺利进行,影响产品品质及生产效率。故在较低的温度如冬天,高固含树脂面对巨大的挑战。为了克服这一困难,可采用运输和使用过程中都对高固含树脂进行保温,但这会大大增加能耗和成本,工业上可行性不高。

[0005] 因此,需要新型的环境友好性的单组分高固含聚氨酯树脂,使其在一定条件下可以固化成聚氨酯产品,但使用起来简便,尤其是在较低的温度下仍能保持良好的流动性和可操作性。现有技术的高固含聚氨酯体系在 25℃ 以上是稳定的,流动性也较好,然而在低温,如在冬季,温度的降低就会造成结晶,粘度很大(如粘度超过 10 万 CPs)流动性变差,影响运输和使用。对于高固含聚氨酯体系,特别有利的是:在约 15℃ 以下维持稳定性至少 90 天,更优选地在 5-15℃ 储存稳定性 30 天;更优选地在 0-5℃ 储存稳定性至少 10 天;粘度保持在较低水平。这样即使在低温也可正常使用。

[0006] 因此,需要新型的单组分高固含体系,在适当的温度下可固化为热固性聚氨酯产品,同时其在较低温度下,储存和使用的过程中是稳定的和可流动的。

[0007] 本发明的目的是提供一种单组分高固含聚氨酯树脂及其制备方法和应用,以解决上述技术上的问题。

[0008] 所述单组分高固含聚氨酯树脂,是采用包括如下的组分制备的:

[0009] 异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体、固化剂和环状内酯或环状碳酸亚烃酯化合物中的一种以上;

[0010] 所述的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体是以聚醚多元醇、扩链剂和异氰酸酯为起始原料制备的,或者,所述的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体是以聚醚多元醇和异氰酸酯为起始原料制备的;

[0011] 所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体,其 NCO% 含量为 1.5-7.0%;

[0012] 所述的聚醚多元醇优选分子量为 1000-6000,特别优选的聚醚多元醇分子量为 1000 ~ 2000,

[0013] 优选的,所述异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯或异氟尔酮二异氰酸酯;

[0014] 优选的,所述的聚醚多元醇选自聚醚多元醇 GE210、聚醚多元醇 GE220、分子量为 1000,官能度为 2 的聚四氢呋喃醚 PTMG1000 或分子量为 2000,官能度为 2 的聚四氢呋喃醚 PTMG2000 中的一种以上;

[0015] 更优选的;

[0016] 所述的聚醚多元醇为聚醚多元醇 GE210 与聚醚多元醇 GE220 或聚四氢呋喃醚 PTMG2000 中的一种的混合物,重量份数比例为:

[0017] 聚醚多元醇 GE210 : 聚醚多元醇 GE220 或聚四氢呋喃醚 PTMG2000 = 0.5 ~ 5.3 : 1;

[0018] 或者是:

[0019] 所述的聚醚多元醇为聚四氢呋喃醚 PTMG1000 与聚四氢呋喃醚 PTMG2000 的混合物,重量比为:PTMG1000 : PTMG2000 = 5 ~ 5.5 : 1;

[0020] 其中:聚醚多元醇 GE210 与聚醚多元醇 GE220 的区别在于,聚醚多元醇 GE210 的分子量的为 1000,聚醚多元醇 GE220 的分子量的为 2000;

[0021] 所述的扩链剂优选新戊二醇、三羟甲基丙烷或二乙醇胺;

[0022] 所述固化剂为亚甲基双苯胺的金属盐络合物,其中的金属,包括碱金属盐、碱土金属盐、过渡金属盐或主族金属盐,优选碱金属盐和碱土金属盐,特别优选的碱金属盐是氯化钠。亚甲基双苯胺的金属盐络合物可以商购得到,如公司 Chemtura Corporation 的产品。

[0023] 优选的,所述环状内酯化合物选自 γ -丁内酯, γ -戊内酯、 ϵ -己内酯、 α - γ -二甲基丁内酯、 β - γ -二甲基丁内酯、 γ - γ -二甲基丁内酯或 α -乙基- γ -甲基丁内酯中的一种以上;

[0024] 所述的环状碳酸亚烃酯化合物选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、1,2-碳酸丁烯酯、2,3-碳酸丁烯酯、1,2-环己烯碳酸酯或苯乙烯碳酸酯中的一种以上;其中优选沸点为 80-250°C、熔点高于 0°C 的上述化合物或其混合物;

[0025] 优选的,所述的单组分高固含聚氨酯树脂,是采用如下重量份数的组分制备的:

[0026]

异氰酸酯	100 份
聚醚多元醇	200~630 份
扩链剂	0~10 份
环状内酯或环状碳酸亚烃酯化合物	120~250 份
固化剂	50~180 份

[0027] 更优选的,所述的单组分高固含聚氨酯树脂,是采用如下重量份数的组分制备的:

[0028]

异氰酸酯	100 份
聚醚多元醇	210~600 份
扩链剂	0~5 份
环状内酯或环状碳酸亚烃酯化合物	135~240 份
固化剂	60~170 份

[0029] 所述的单组分高固含聚氨酯树脂的制备方法,包括如下步骤:

[0030] (1) 将异氰酸酯与聚合物多元醇室温搅拌混合,升温至 70-80℃ 反应 3-4h,检测 NCO% 含量,至达到理论值测;

[0031] (2) 降低反应温度至 55-60℃,加入环状内酯或环状碳酸亚烃酯化合物,搅拌 0.5-1.0h;

[0032] (3) 降低温度至 30-35℃,加入固化剂,搅拌 20-40 分钟,即制得所述的单组分高固含聚氨酯树脂。

[0033] 所述的单组分高固含聚氨酯树脂可用于合成革、真皮或 PVC 复合革的制备,主要作为中间层树脂;面料和底料可用市售的水性树脂或溶剂型树脂。

[0034] 应用方法如下:

[0035] 将市售聚氨酯面料树脂用刮棒刮涂到离型纸上,通过烘箱将其烘干,再将本发明的单组份高固含聚氨酯树脂用刮棒在成膜的离型纸上刮涂,放入烘箱中固化,取出后将市售的底料树脂刮涂在离型纸的固化膜上,再将基布贴上,将其放在烘箱中烘干,取出离型即得皮革。需要说明的是采用不同基材即可得到不同的皮革产品,如采用无纺布做基本即得超纤合成革;采用合成革基布即可得到合成革,采用真皮底胚即可得到真皮。采用 HJ/H400-2007 标准测其 VOC(挥发物质总量)。将制得的合成革常温放置 72h 后根据 QB/T2888-2007 标准测其剥离强度,剥离强度大于 80N/3cm 即为高剥离强度皮革。

[0036] 本发明相对现有技术的有益效果:1. 单组份聚氨酯高固含树脂,使用简便,使用前不需要配料、脱泡及过滤等过程,直接就可以使用;2. 固含量高,整个反应及使用过程中无有毒物质放出,环保节能。3. 储存稳定性好,尤其在低温储存稳定性好,在较低的温度不需要保温车运输及保温房储存。4. 该发明制备的皮革剥离强度高,耐水解性十分优异。

具体实施方式

[0037] 所采用的原料说明:

[0038] TDI: 甲苯二异氰酸酯;

[0039] MDI: 二苯基甲烷二异氰酸酯;

[0040] IPDI: 异氟尔酮二异氰酸酯;

[0041] GE210: 聚醚多元醇,上海高桥石化公司购得;

[0042] GE220: 聚醚多元醇,上海高桥石化公司购得;

[0043] PTMG1000: 聚四氢呋喃醚,分子量:1000,官能度:2, BASF 公司购得;

[0044] PTMG2000 :聚四氢呋喃醚,分子量 :2000,官能度 :2, BASF 公司购得 ;

[0045] 固化剂 :亚甲基双苯胺的氯化钠络合物,采用 Chemtura Corporation 公司的,牌号为 DURACURE® C3。

[0046] 实施例 1

[0047] 配方 :(重量份)

[0048]

TDI 100 份

[0049]

GE210 260.8 份

GE220 49.2 份

1,2-碳酸丁烯酯 61.3 份

固化剂 141.5 份

[0050] (1) 将 TDI 与聚醚多元醇 GE210 及 GE220 室温加入反应器中,搅拌混合,升温至 70℃,在此温度下反应 4h,检测 NCO% 含量,至达到理论值测 (NCO% 含量为 5.8%) ;

[0051] (2) 降低反应温度至 60℃,加入 1,2-碳酸丁烯酯,搅拌 1.0h。

[0052] (3) 降低温度至 30℃,加入固化剂,搅拌 40 分钟。即制得固含量为 90% 的单组份聚氨酯树脂。

[0053] 实施例 2

[0054] 配方 :(重量份)

[0055]

MDI 100 份

GE210 165 份

PTMG2000 48 份

γ-丁内酯 52.3 份

碳酸丙烯酯 52.3 份

固化剂 105.3 份

[0056] (1) 将 TDI 与聚醚多元醇 GE210 及聚四氢呋喃醚 PTMG2000 室温加入反应器中,搅拌混合,升温至 80℃,在此温度下反应 3h,检测 NCO% 含量,至达到理论值测 (NCO% 含量为 5.65%)。

[0057] (2) 降低反应温度至 65℃,加入碳酸丙烯酯及 γ-丁内酯,搅拌 0.5h。

[0058] (3) 降低温度至 35℃,加入封端型固化剂,搅拌 20 分钟。即制得固含量为 80% 的单组份聚氨酯树脂。

[0059] 实施例 3

[0060] 配方 :

[0061]

TDI 100 份
 GE210 260.8 份
 PTMG2000 49.2 份

[0062]

ϵ -己内酯 29 份
 DURACURE® C3 141.5

[0063] 根据实施例 1 的制备方法,制得固含量为 95% 的单组份聚氨酯树脂。

[0064] 实施例 4

[0065]

配方: TDI 100 份
 PTMG1000 260.8 份
 PTMG2000 49.2 份
 γ -丁内酯 236 份
 DURACURE® C3 141.5 份

[0066] 1) 将 TDI 与聚醚多元醇 PTMG1000 及 PTMG2000 室温加入反应器中,搅拌混合,缓慢升温至 80°C,加入 100 份 γ -丁内酯,在此温度下反应 4h,检测 NCO% 含量,至达到理论值测 (NCO% 含量为 4.7%)。[0067] (2) 降低反应温度至 65°C,加入 136 份 γ -丁内酯,搅拌 0.5h。

[0068] (3) 降低温度至 35°C,加入封端型固化剂,搅拌 30 分钟,制得固含量为 70% 的单组份聚氨酯树脂。

[0069] 实施例 5

[0070] 配方:(重量份)

[0071]

TDI 100 份
 GE210 200 份
 PTMG2000 400 份
 新戊二醇 5 份
 γ -丁内酯 92 份
 碳酸丙烯酯 100 份
 DURACURE® C3 63 份

[0072] (1) 将 TDI 与聚醚多元醇 GE210 及 PTMG2000 室温加入反应器中,搅拌混合,缓慢升温至 75°C,在此温度下反应 4h,降温至 60°C,加入新戊二醇反应 2h,检测 NCO% 含量,至达到理论值测 (NCO% 含量为 1.5%)。

[0073] (2) 降低反应温度至 60°C,加入碳酸丙烯酯及 γ -丁内酯,搅拌 1.0h。

[0074] (3) 降低温度至 35℃, 加入封端型固化剂, 搅拌 30 分钟。制得固含量为 80% 的单组份聚氨酯树脂。

[0075] 实施例 6

[0076] 配方:

[0077]

TDI	100 份
GE210	200 份
GE220	250 份
三羟甲基丙烷	4.5 份
γ-丁内酯	80.4 份
碳酸丙烯酯	80.4 份
DURACURE® C3	99.75 份

[0078] (1) 将 TDI 与聚醚多元醇 GE210 及 GE220 室温加入反应器中, 搅拌混合, 缓慢升温至 70℃, 在此温度下反应 4h, 降温至 60℃, 加入三羟甲基丙烷, 反应 2h, 检测 NCO% 含量, 至达到理论值测 (NCO% 含量为 3.0%)。

[0079] (2) 降低反应温度至 60℃, 加入碳酸丙烯酯及 γ-丁内酯, 搅拌 0.5h。

[0080] (3) 降低温度至 30℃, 加入封端型固化剂, 搅拌 40 分钟。制得固含量为 80% 的单组份聚氨酯树脂。

[0081] 实施例 7

[0082] 配方:

[0083]

TDI	100 份
GE210	200 份
GE220	75 份
二乙醇胺	2 份
γ-丁内酯	36.3 份
碳酸丙烯酯	100 份
DURACURE® C3	168.3 份

[0084] 1) 将 TDI 与聚醚多元醇 GE210 及 GE220 室温加入反应器中, 搅拌混合, 升温至 70℃, 在此温度下反应 4h, 降温至 60 度, 加入 TMP, 反应 2h, 检测 NCO% 含量, 至达到理论值测 (NCO% 含量为 7.0%)。

[0085] (2) 降低反应温度至 60℃, 加入碳酸丙烯酯及 γ-丁内酯, 搅拌 1.0h。

[0086] (3) 降低温度至 30℃, 加入封端型固化剂, 搅拌 40 分钟。制得固含量为 80% 的单组份聚氨酯树脂。

[0087] 对比样: 选用市售的拜耳材料科技有限公司的 Impranil® HS-85LN 100 份与固化

剂 Imprafix® HS-C 8.5 份, 常温情况下, 使用之前需用分散机将两者按比例混合均匀, 用真空脱泡机脱泡以消除搅拌过程中带来的气泡, 然后用 160 目过滤网过滤后使用。在较低的温度情况下, 如 Impranil® HS-85LN 粘度 13 万 CPS@21°C, 它与 HS-C 混合均匀就比较困难, 使用过程中粘度太大, 不能正常用在合成革的刮涂上 (合成革正常施工粘度需在 2 万 CPs 以下), 故在施工前必须加热此树脂让粘度降低且保温状态下才能正常施工。

[0088] 实施例 8

[0089] 将实施例 1-7 所得的单组份高固含聚氨酯树脂分别放在在约 15°C 以下维持稳定性至少 90 天, 在 5-15°C 储存稳定性 30 天; 在 0-5°C 储存稳定性至少 10 天, 粘度都维持在 2 万 CPs 以下。可正常施工。

[0090] 取制备的单组份高固含聚氨酯树脂 100 份, 在镜面离型纸上用 300 微米的制膜器制膜, 放入 150°C 固化 5min, 取出将固化的膜从离型纸上离型, 常温放置 72h, 根据标准 GB/T1040.3-2006 测试力学性能, 其拉伸强度为大于 30MPa, 断裂生产率大于 500%, 100% 定伸强度为 2-7MPa。这些物性完全满足合成革对树脂的性能需求。

[0091] 实施例 9

[0092] 合成革的制备方法: 单组份高固含树脂适合做皮革的中间层树脂, 面料和底料可用市售的水性树脂, 具体步骤如下: 将市售面料树脂 JF-PDY-851MY, 加入增稠剂如 OMG 公司的 AL-A, 调到粘度为 3000-5000CPS, 再将此乳液用 200 微米刮棒刮涂到离型纸上, 90°C 烘 3min, 再在 110°C 烘 3min, 130°C 烘 2min, 将其水性聚氨酯乳液中的水份挥发成膜, 再将本发明的单组份高固含聚氨酯树脂用 350 微米刮棒在成膜的离型纸上刮涂, 放入 150°C 烘箱中固化, 取出后将市售的 JF-PDY-511H 作为底料, 200 微米刮涂在离型纸的固化膜上, 将基布贴上, 将其放在 90°C 烘 3min, 再在 110°C 烘 3min, 130°C 烘 2min, 取出离型即得合成革。采用 HJ/H400-2007 标准测其 VOC (挥发物质总量) 低于 10ppm. 将制得的合成革常温放置 72h 后根据 QB/T2888-2007 标准测其剥离强度, 剥离强度为 110N/3cm (大于 80N/3cm 即为高剥离强度合成革)。将制备的合成革放在 70°C, 95% R. H. 的恒温恒湿箱中做丛林测试, 10 周后取出, 皮革外表完好, 剥离强度为 100N/3cm。