



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101824294 A

(43) 申请公布日 2010.09.08

(21) 申请号 201010160524.9

(22) 申请日 2010.04.30

(71) 申请人 安徽安大华泰新材料有限公司

地址 230088 安徽省合肥市高新区柏堰科技园冬梅路1号

(72) 发明人 许戈文 熊潜生

(74) 专利代理机构 合肥金安专利事务所 34114

代理人 金惠贞

(51) Int. Cl.

C09J 151/08 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及用于汽车内饰的四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法。具体操作如下在干燥氮气保护下,将真空脱水后的低聚物多元醇,异氰酸酯,环氧树脂、羟基橡胶一次性加入反应器中,在机械搅拌下温度 70 ~ 90℃进行反应,反应到一定程度后加入扩链剂,催化剂、溶剂,在 80 ~ 90℃反应 2-3 小时,反应到一定程度后加入带 -OH 基团的丙烯酸酯、溶剂,在 60℃左右反应 2-3 小时,降至室温,加入计量中和剂,中速搅拌 0.5 分钟后加入水高速分散 1 分钟,1 小时内逐滴加入乙烯基单体、引发剂,搅拌均匀,80℃反应 2-3 小时即得产品。本发明所得水性聚氨酯汽车内饰胶同时具有聚氨酯和环氧等其他材料的优点,大大提高了水性聚氨酯胶粘剂的综合性能,且环保特性更好。

1. 四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法,其特征在于包括以下操作步骤:在干燥氮气保护下,将真空脱水后的低聚物多元醇 51-100 份,一种以上的异氰酸酯 26.3-65 份,环氧树脂 1.8-3.2 份、羟基橡胶 1.6-3.4 份一次性加入反应器中,在机械搅拌下控制温度在 70 ~ 90℃ 进行反应 2 小时;加入两种扩链剂 8.2-10.1 份、一种以上的催化剂 0.03-0.038 份、溶剂 0-30 份,在 80 ~ 90℃ 反应 1-1.5 小时,加入带 -OH 基团的丙烯酸酯 15.4-16.8 份、溶剂 50 份,在 60℃ 反应 2-4 小时,降至室温,加入中和剂三乙胺 4.2-5.5 份,中速搅拌 0.5 分钟,加入水 330-370 份,高速分散 1 分钟,1 小时内逐滴加入一种以上的乙烯基单体 27-66.4 份、一种以上的引发剂 1.6-2.5 份、水 30-70 份,搅拌均匀,80℃ 反应 3 小时即得四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶。

2. 根据权利要求 1 所述的四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法,其特征在于:所述低聚物多元醇为分子量为 400 至 5000 的聚氧化丙烯二醇或聚四氢呋喃二醇或聚己二酸己二醇酯二醇或聚碳酸酯二醇或聚己内酯二醇。

3. 根据权利要求 1 所述的四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法,其特征在于:所述环氧树脂为环氧树脂 6101 或环氧树脂 634。

4. 根据权利要求 1 所述的四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法,其特征在于:所述羟基橡胶为端羟基聚丁二烯橡胶或端羟基聚丁二烯苯乙烯橡胶或端羟基聚丁二烯丙烯液体橡胶或端羟基丁腈橡胶。

5. 根据权利要求 1 所述的四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法,其特征在于:所述异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯 (TDI) 或 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 或异佛尔酮异氰酸酯 (IPDI) 或六次甲基二异氰酸酯 (HDI)。

6. 根据权利要求 1 所述的四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法,其特征在于:所述扩链剂为 1,4-丁二醇 (1,4-BDO),一缩二乙二醇 (DEG),二羟甲基丙酸,二羟甲基丁酸。

7. 根据权利要求 1 所述的四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法,其特征在于:所述催化剂为二丁基二月桂酸锡或二丁基二月桂酸锡和辛酸亚锡。

8. 根据权利要求 1 所述的四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法,其特征在于:所述带 -OH 基团的丙烯酸酯为甲基丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟丙酯或丙烯酸-β-羟丙酯;所述乙烯基单体为甲基丙烯酸羟乙酯,甲基丙烯酸羟丙酯,丙烯酸-β-羟丙酯,丙烯酸,丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸。

9. 根据权利要求 1 所述的四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法,其特征在于:所述引发剂为过氧化苯甲酰或过硫酸钾或过硫酸铵或偶氮二异丁腈。

10. 根据权利要求 1 所述的四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法,其特征在于:所述溶剂为丙酮或丁酮或甲乙酮或 N-甲基吡咯烷酮。

四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于粘接用胶技术领域,具体涉及一种用于汽车内饰的粘接用胶的制备方法。

技术背景

[0002] 一般汽车内部主要污染源是车内人造革和纺织品两类内饰件及其粘接用胶。目前在汽车内饰所用粘合剂中,含有大量甲醛、苯、二甲苯等有害物质,如车顶毡、坐垫、地毯、仪表盘、门内饰等,都可能潜伏着有毒有害物质,对人体健康造成巨大的威胁;国际上对车内空气污染的控制主要体现在材料和配件的控制上,通过对这些物件进行破坏性试验,以测量污染程度。从上世纪 80 年代开始,欧洲不少国家就开始注意到了车内污染问题。他们经研究发现,车内的空气污染有时会高于车外的 10 倍。为此,德国环保机构与汽车制造公司协调制定了汽车车内环境的标准,使得车内各种有害气体的浓度与含量有了明确限制,这样不仅让消费者放心,也让汽车制造企业有章可循。德国的汽车制造厂家对于这些规定也十分配合,甚至将安全环保当成自己产品的新卖点。如奥迪公司成立了车内气味评测小组,进行细致入微的气味控制。

[0003] 中国汽车产业刚刚进入发展阶段,汽车和装饰用品厂家逐渐对汽车内部环境重视起来。从长远来看,我国汽车市场这种有失规范的状态对汽车市场整体健康发展十分不利,大量质量低劣、车内空气污染严重的汽车上市,造成汽车品质良莠不齐,严重扰乱汽车市场的营销秩序,降低我国汽车市场的整体竞争实力。有关职能部门完全认识到问题的严重性并将治理汽车车内空气污染问题提上议事日程,将车内空气污染作为汽车质量的一个重要标准来进行考核,将严重超标车阻挡在消费市场之外以有效扭转一些企业只顾经济效益而不顾消费者身体健康的倾向,为广大汽车消费者构筑一道法律的“防火墙”。

[0004] 在汽车用内饰胶上,各国汽车化工研究人员花费相当大的精力进行环保水性胶粘剂的开发。一些国际上著名的化学品公司纷纷推出自己的环保水性胶粘剂产品,在产品性能上主要解决环保性能、综合性能和干燥性能之间的平衡。目前国内高档汽车用胶大部分产品均来自于汽车生产大国,如德国的拜耳公司和美国的国民淀粉公司,他们的产品多数是水性聚氨酯或改性的水性聚氨酯产品。国内许多研究单位和企业开始对环保水性粘合剂进行研究,产品主要是水性氯丁橡胶,水性压敏胶和水性聚氨酯等,但尚无综合性能与国外产品竞争的品种。水性聚氨酯胶粘剂作为综合性能优异的高分子材料,其制造技术是一种成熟的生产技术,多元材料改性的水性聚氨酯性能更加优异,应用外延逐步扩大,工艺水平也在进一步提高,其在汽车内饰上的应用越来越广泛。

[0005] 内饰胶是指汽车顶棚、地板、地毯、仪表板、门板等内饰件的粘结,汽车内饰用泡沫背衬乙烯基塑料、织物与纤维板和其它硬质基材的粘接,过去一直使用溶剂型胶粘剂,随着环保法规的健全以及人们环保意识的增强,溶剂型汽车胶粘剂将会逐渐被环保型胶粘剂,如水基胶粘剂所取代,尤其是水基汽车内饰胶的推广应用势在必行。随着新型汽车塑料部件的用量增加以及汽车内饰胶的不断水性化,水基胶粘剂在汽车上的用量将会不断增加,

西欧、日本等先进的汽车生产国水基聚氨酯胶粘剂每年以 8%~10% 的速率增长,美国水基胶粘剂占总量的 60%,日本的汽车内饰胶几乎全部实现水性化。我国目前已跃居为世界汽车生产大国,汽车内饰胶占到汽车胶总量的 20% 以上,如果内饰胶全部实现水性化,产量和经济效益将非常可观。

[0006] 与溶剂型聚氨酯胶粘剂相比,水性聚氨酯胶粘剂具有以下特点:粘度不随聚合物分子量的改变有明显差异,因而,可使聚合物高分子量化以提高其内聚强度;而溶剂型的粘度则随聚合物分子量的增高呈指数关系上升,交联时易产生凝胶。易与其他树脂或颜料混合以改进性能、降低成本。在相同固含量下,水性胶粘剂的粘度一般比溶剂型的低,当分散体粒径较小时,水性胶粘剂的粘度增大,而溶剂型的粘度随固含量增大而急剧上升。容易调配方,易于清理。不燃、无毒,适用于易被有机溶剂浸蚀的基材。但干燥过程比溶剂型慢,耗能较大,初粘性比溶剂型差。

[0007] 水性聚氨酯也是在 90 年代才逐渐在汽车内饰中应用。目前,各国正在进一步致力于水性聚氨酯胶粘剂降低成本,提高性能的研究工作。美国 Leung、PakT 等开发适用于热成型层压工艺的水性聚氨酯胶,粘接强度和耐热性远高于目前使用的溶剂型或其它水基胶所粘接成型的外覆 PVC 膜的制品可用于汽车仪表盘、门板以及其它内饰件。日本针对初粘力小的问题,在聚氨酯结构中引入环氧树脂,成功研制出具有良好初粘性的产品。

[0008] 国内一些机构的研发也取得了进展。如中科院山西煤化所针对水性聚氨酯成本高、初粘力低的问题,采用具有对称结构的 MDI 合成的水性聚氨酯分散液,具有结晶性强,初粘力高,粘接强度高,耐水性好,固含量高(大于 45%),成本低等特点,可用于汽车内饰和真空吸塑等领域。采用乙烯基聚合物改性,不仅能改善水性聚氨酯的分散性,而且对其结晶性、耐水性和耐热性均有改善。

[0009] 申请(专利)号:200710032429.9 提供了一种双组分水性聚氨酯胶粘剂的制备方法。在反应设备中加入多异氰酸酯和低聚物多元醇反应,然后加入扩链剂反应得到聚氨酯预聚体,再加入中和剂和松香树脂中和;然后加水,用高速分散机分散乳化得到水性聚氨酯分散体;再均匀滴加乙烯基单体和引发剂反应得到松香和乙烯基树脂改性的水性聚氨酯分散体;向该松香和乙烯基树脂改性的水性聚氨酯分散体中加入消泡剂和润湿剂,再与多异氰酸酯固化剂混合得到双组分水性聚氨酯胶粘剂。本发明提高了水性聚氨酯胶粘剂的内聚强度和初粘力,降低了成本,消除了低分子乳化剂对胶膜的影响。

[0010] 申请(专利)号:200710032437.3 公开了一种多重改性的自交联水性聚氨酯胶粘剂的制备方法。在反应设备中加入多异氰酸酯和低聚物多元醇反应,再加入亲水性扩链剂反应得到聚氨酯预聚体;再用松香树脂和环氧树脂改性聚氨酯预聚体得到改性的聚氨酯预聚体;最后将改性的聚氨酯预聚体加水用高速分散机分散,加入中和剂和交联剂,得多重改性的自交联型水性聚氨酯分散体,向该分散体中加入增稠剂和消泡剂,得改性水性聚氨酯胶粘剂。本发明制得的胶粘剂干燥速度快、耐水性好、粘结强度高,可满足汽车以及其他多种材料粘接的需求;操作方便、工艺简单、生产周期短,操作费用低,易于推广和应用。

[0011] 申请(专利)号:200710026211.2 公开了一种改性水性聚氨酯胶粘剂的制备方法。该方法是将改性剂改性环氧树脂得到改性的环氧树脂;将多异氰酸酯和聚酯或聚醚多元醇反应,然后加入扩链剂,得到聚氨酯预聚体;用改性环氧树脂改性聚氨酯预聚体,得到改性的聚氨酯预聚体;最后将改性的聚氨酯预聚体加水用高速分散机分散,加入中和剂和

交联剂,得到改性水性聚氨酯胶粘剂。本发明将环氧树脂引入水性聚氨酯胶粘剂改性中,将环氧树脂的高膜量、高强度和耐化学性好等优点与聚氨酯树脂的优点结合起来,同时大多采用国内原材料,能满足汽车多种内饰材料的需要,本发明制备工艺简单,总成本比国外同类产品低很多,易于推广和应用。

[0012] 申请(专利)号:200810117013.1 公开一种耐高温水性聚氨酯胶粘剂及其制备方法。该胶粘剂包括:通过多元醇中加入丙酮后再与异氰酸反应,生成端异氰酸的预聚体,同时在该反应中引入亲水基团使其扩链。然后加入成盐剂使其成盐,再加水使其乳化,再加特殊功能扩链剂使其二次扩链,最后进行复配,即制得一种耐高温的水性聚氨酯胶粘剂。该胶粘剂的制备方法简单,制备得到的胶粘剂具有好的耐高温性、耐水性和电性能。且其性能稳定、无毒环保、初粘力大、粘接强度高、活化温度低,可用于 PET、PE 等和纸、织物、无纺布的粘结,其具有良好的应用前景。

[0013] 申请(专利)号:200710135422.X 涉及一种汽车、鞋用水性聚氨酯硅氧烷透气涂层胶的制备方法,其特征在于:所述方法是:先用二异氰酸酯、羟甲基硅油和聚酯多元醇生成端基为 -NCO 的预聚体,然后用二羟甲基丙酸和一缩二乙二醇扩链反应,最后用成盐剂调节 pH 值至中性后,加入离子水,搅拌,再加入硅烷偶联剂,脱去丙酮,即得到汽车、鞋用水性聚氨酯硅氧烷透气涂层胶。本发明采用有机硅氧烷对聚氨酯接枝,明显改进使用的柔软性和耐磨性。该涂层胶可赋予汽车和鞋用革较好的柔软、耐磨、润滑、透气和光亮的特性。可用于汽车和鞋类制品的表面处理。

发明内容

[0014] 为了提高用于汽车内饰的水性聚氨酯胶粘剂的综合性能,本发明提供一种四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法。

[0015] 四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的制备方法包括以下操作步骤:在干燥氮气保护下,将真空脱水后的低聚物多元醇 51-100 份,一种以上的异氰酸酯 26.3-65 份,环氧树脂 1.8-3.2 份、羟基橡胶 1.6-3.4 份一次性加入反应器中,在机械搅拌下控制温度在 70 ~ 90℃ 进行反应 2 小时;加入两种扩链剂 8.2-10.1 份、一种以上的催化剂 0.03-0.038 份、溶剂 0-30 份,在 80 ~ 90℃ 反应 1-1.5 小时,加入带 -OH 基团的丙烯酸酯 15.4-16.8 份、溶剂 50 份,在 60℃ 反应 2-4 小时,降至室温,加入中和剂三乙胺 4.2-5.5 份,中速搅拌 0.5 分钟,加入水 330-370 份,高速分散 1 分钟,1 小时内逐滴加入一种以上的乙烯基单体 27-66.4 份、一种以上的引发剂 1.6-2.5 份、水 30-70 份,搅拌均匀,80℃ 反应 3 小时即得四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶。

[0016] 所述低聚物多元醇为分子量为 400 至 5000 的聚氧化丙烯二醇或聚四氢呋喃二醇或聚己二酸己二醇酯二醇或聚碳酸酯二醇或聚己内酯二醇。

[0017] 所述环氧树脂为环氧树脂 6101 或环氧树脂 634。

[0018] 所述羟基橡胶为端羟基聚丁二烯橡胶或端羟基聚丁二烯苯乙烯橡胶或端羟基聚丁二烯丙烯液体橡胶或端羟基丁腈橡胶。

[0019] 所述异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯(TDI)或 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)或异佛尔酮异氰酸酯(IPDI)或六次甲基二异氰酸酯(HDI)。

[0020] 所述扩链剂为 1,4-丁二醇(1,4-BDO),一缩二乙二醇(DEG),二羟甲基丙酸,二羟

甲基丁酸。

[0021] 所述催化剂为二丁基二月桂酸锡或二丁基二月桂酸锡和辛酸亚锡。

[0022] 所述带 -OH 基团的丙烯酸酯为甲基丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟丙酯或丙烯酸 - β -羟丙酯 ;所述乙烯基单体为甲基丙烯酸羟乙酯,甲基丙烯酸羟丙酯,丙烯酸 - β -羟丙酯,丙烯酸,丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸。

[0023] 所述引发剂为过氧化苯甲酰或过硫酸钾或过硫酸铵或偶氮二异丁腈。

[0024] 所述溶剂为丙酮或丁酮或甲乙酮或 N- 甲基吡咯烷酮。

[0025] 本发明是以聚氨酯、环氧树脂、或丙烯酸树脂与橡胶(如端羟基聚丁二烯橡胶等)通过共聚和自由基聚合,以聚氨酯为主体而合成出的水性环保型四元共聚体系,目的是在聚氨酯分子主链上引入环氧树脂等其它高分子材料,利用四种材料各自所具有的优点,使得目标产品综合性能大大提高。本发明在生产过程中无“三废”生成,使用过程中对人体和环境不产生影响,综合性能优异,完全可以满足水性环保型汽车内饰胶的需要。

[0026] 本发明具体解决两点焦点问题:一是复合材料的协同性,二是产品水溶性的下降而影响到产品的性能。材料都有优点,同时存在缺陷,我们的分子设计中,是想将四种材料各自的优点尽量表现出来,而缺陷尽量弥补。但分子链结构不同,分子量差异较大等,会造成相互之间产生反协同效应。在实际研制过程中,我们主要通过加料顺序,反应温度及反应条件选择等尽量将协同性差的分子之间插入相对缓和的中间区域,以减少其反协同效应。如环氧树脂与橡胶之间极性相差很多,我们就是通过先将橡胶与异氰酸酯反应,生产两端为聚氨酯的聚氨酯-橡胶的嵌段共聚物后,与环氧树脂反应,生成环氧树脂-聚氨酯-橡胶-聚氨酯-环氧树脂的三元共聚物,在橡胶与环氧树脂中引入聚氨酯的缓冲区,以减少橡胶与环氧树脂的反协同效应。对于产品可能因为交联度过大而破坏其水溶性从而影响其综合性能的问题,我们主要是在分子设计中共聚阶段选择线性且分子量小的单体,水溶后,后扩链交联;同时进行自由基聚合时再增大交联度以避免树脂交联度过大而难以水溶的问题。

[0027] 表 1 四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶的典型技术指标

[0028]

名称	数值
抗张强度 Compressive Strength	10 ~ 31.0MPa
伸长率 Elongation	200 ~ 600%
粘接强度 Bond Strength ASTM 882-99	8 ~ 14MPa
粘度(应用时) Viscosity(at application)	> 800cps

名称	数值
可挥发物(混合后)V.O.C.(mixed)	< 35g/L
固含量 Solids	> 45%
使用环境温度 Ambient temperature range for application	-2°C -50°C

[0029] 表二综合性能比较

序号	实验项目	氯丁橡胶	美国国民淀粉公司 PUD	四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶
1	含固量 (%)	80	45-55	45
2	剥离强度 (N/cm)	180°	6.2	13.06
3		90°	3.65	7.68
4		常温浸 16h	0.67	10.16
5	价格 (万元)	0.9	4.2	3.2
6	环保性	差	好	好

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例对本发明作进一步地描述。

[0032] 原料的选择

[0033] 1. 低聚物多元醇

[0034] 制备聚氨酯常用的低聚物多元醇主要有聚醚二醇和聚酯二醇。其它的有聚碳酸酯二醇,聚己内酯二醇等。聚醚型由于醚基易旋转,具有较好的柔顺性,有优越的低温性能。并且醚基不易水解,耐水解性比聚酯型好。但醚键的 α 碳易被氧化,容易产生一系列氧化降解反应。聚酯型强度高,粘接力好但不耐水解。由于价格的原因,国内目前主要采用聚醚多元醇制备水性聚氨酯。本发明采用的低聚物多元醇有分子量为 400 至 5000 的不同型号的聚氧化丙烯二醇或聚氧化丙烯三醇,聚氧化丙烯-蓖麻油多元醇,聚四氢呋喃二醇,以及聚碳酸酯二醇,聚己内酯二醇,聚己二酸乙二醇酯二醇,聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇,聚己二酸一缩二乙二醇,聚己二酸乙二醇-一缩二乙二醇,聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇,聚己二酸乙二醇-1,4-丁二醇酯二醇,聚己二酸新戊二醇-1,6-己二醇酯二醇,聚己二酸蓖麻油酯多元醇,聚碳酸 1,6-己二醇酯二醇,聚己二酸己二醇酯二醇等酯类多元醇。制备聚氨

酯的低聚物二元醇可同时含有上述多元醇中的一种或多种。这些低聚物多元醇在整个水性聚氨酯汽车内饰胶中的质量分数可为 1% -30%，最佳用量 2.18% -15.20%。

[0035] 2. 环氧树脂

[0036] 环氧树脂的作用是提高产品的粘结强度、增加产品耐化学品性能，选用中等环氧值 (0.25-0.45) 的树脂，如 6101、634 等。环氧树脂在整个水性聚氨酯汽车内饰胶中的质量分数可为 0.1% -10%，最佳用量 0.27% -0.49%。

[0037] 3. 羟基橡胶

[0038] 羟基橡胶的作用主要是增加产品的初粘性和弹性，目前国内可用于聚氨酯改性的橡胶品种不多，主要是从可以和异氰酸酯基反应的角度考虑，橡胶上必须含有可反应的活泼氢。目前可选择的橡胶有端羟基聚丁二烯橡胶、端羟基聚丁二烯苯乙烯橡胶、端羟基聚丁二烯丙烯液体橡胶和端羟基丁腈橡胶等。羟基橡胶在整个水性聚氨酯汽车内饰胶中的质量分数可为 0.1% -8%，最佳用量 0.24% -0.45%。

[0039] 4. 异氰酸酯

[0040] 选用的异氰酸酯有甲苯二异氰酸酯 (TDI)，4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 等芳香族异氰酸酯，以及异佛尔酮异氰酸酯 (IPDI)，六次甲基二异氰酸酯 (HDI) 等脂肪族，脂环族异氰酸酯。本发明中，异氰酸酯在整个水性聚氨酯汽车内饰胶中占的质量分数为 1% -20%，最佳用量 1.70% -11.80%。

[0041] 5. 扩链剂

[0042] 含羟基的低分子多官能度化合物和异氰酸酯共同使用时起交联和扩链的作用，即所谓的扩链剂。它们的相对分子质量一般在 40 ~ 300 之间。一般地，官能度为 2 的称为扩链剂（其中含有 2 羟基，一个羧基的也可以称为亲水扩链剂）；官能度大于或等于 3 的则可以称为交联剂。按照分子中反应性基团的类型它们大致可以分为端氨基和端羟基的两种类型。扩链剂影响聚氨酯硬段和软段的关系，并直接影响聚氨酯产品的性能，因此配方中扩链剂的使用是非常关键的。扩链剂还能与过量异氰酸酯发生二次反应，生成脲基甲酸酯或缩二脲结构从而发生交联。扩链剂有醇类和胺类之分，本发明扩链剂采用醇类。

[0043] 常用的醇类扩链剂有：1,4-丁二醇 (1,4-BDO)、1,6-己二醇 (1,6-HDO)、甘油 (Glycerine)、三羟甲基丙烷 (TMP)、一缩二乙二醇 (DEG) 等；

[0044] 亲水扩链剂有：二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸等

[0045] 根据配方需要，会使用以上扩链剂和交联剂中的一种或几种，扩链剂和交联剂在整个水性聚氨酯汽车内饰胶中占的质量分数为 0.1% ~ 5%，最佳用量 0.21% -1.28%。

[0046] 6. 催化剂

[0047] 用于异氰酸酯跟活泼氢反应的常用的催化剂大致可以分为三类：①叔胺类催化剂；②有机金属化合物类催化剂。如二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡等

[0048] 催化剂在整个水性聚氨酯汽车内饰胶中占的质量分数为 0.0001% -0.1%，最佳用量 0.0012% -0.0046%。

[0049] 7. 乙烯基单体

[0050] 包括带 OH 基团的甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟丙酯，丙烯酸-β-羟丙酯等。还有丙烯酸（酯）类和乙烯类单体。如丙烯酸；丙烯酸丁酯，丙烯酸乙酯，（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸、烷基中碳原子数不超过 20 的（甲基）丙烯酸烷基酯等中的一种或

几种含有双键的有机单体。

[0051] 烯类单体在整个水性聚氨酯汽车内饰胶中占的质量分数为 0.1% -10%，最佳用量 0.91% -7.65%。

[0052] 8. 引发剂

[0053] 引发乙烯基单体的自由基聚合，既可采用热分解引发剂，也可采用氧化还原引发剂。包括：过氧化苯甲酰、过硫酸钾、过硫酸铵、偶氮二异丁腈等。

[0054] 引发剂用量一般为在整个水性聚氨酯汽车内饰胶中占的质量分数为 0.01% -2%，最佳用量 0.07% -0.38%。可以同时使用以上引发剂中的一种或几种。

[0055] 9. 溶剂

[0056] 为了降低体系粘度，可以向体系中加入适量溶剂，采用的有机溶剂有：丙酮，丁酮，甲乙酮，N-甲基吡咯烷酮等。

[0057] 溶剂在在整个水性聚氨酯汽车内饰胶中占的质量分数为 1% -20%，最佳用量 7.5% -12.16%。

[0058] 10. 中和剂

[0059] 将有机羧酸中和成盐后，改性聚氨酯分子才能溶于水中，所以，必须加入中和剂，常用的有无机碱和有机碱作中和剂，本发明涉及的是有机碱，包括三乙胺等。

[0060] 中和剂在在整个水性聚氨酯汽车内饰胶中占的质量分数为 0.1% -1%，最佳用量 0.61% -0.85%。

[0061] 实施例 1：

[0062] 在干燥氮气保护下，将真空脱水后的聚氧化丙烯二醇 (N-210) :51 克 (7.62%)，二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) :50 克 (7.50%)，环氧树脂 6101 :2.5 克 (0.38%)、端羟基聚丁二烯橡胶 3 克 (0.45%)，一次性加入反应器中，在机械搅拌下控制温度在 70 ~ 90℃ 进行反应 2 小时。加入 1,4-丁二醇 :2 克 (0.30%)，二羟甲基丙酸 :8.1 克 (1.22%)，二丁基二月桂酸锡 :0.03 克 (0.0045%)，在 80 ~ 90℃ 反应 1.5 小时，加入甲基丙烯酸羟丙酯 :16.8 克 (2.50%)、丁酮 :50 克 (7.50%)，在 60℃ 反应 4 小时，降至室温，加入计量三乙胺 :5.5 克 (0.83%)，中速搅拌 0.5 分钟后加入水 370 克，高速分散 1 分钟，1 小时内逐滴加入甲基丙烯酸羟丙酯 51 克 (7.65%)，偶氮二异丁腈 2.2 克 (0.33%)，水 60 克，搅拌下 80℃ 反应 3 小时即得四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶。

[0063] 实施例 2：

[0064] 在干燥氮气保护下，将真空脱水后的聚四氢呋喃 2000 :100 克 (13.93%)，甲苯二异氰酸酯 (TDI) :35 克 (4.88%)，环氧树脂 634 :3.1 克 (0.43%)、端羟基聚丁二烯橡胶 3 克 (0.42%)，一次性加入反应器中，在机械搅拌下控制温度在 70 ~ 90℃ 进行反应 2 小时。加入一缩二乙二醇 :1.9 克 (0.26%)，二羟甲基丁酸 :8.1 克 (1.28%)，二丁基二月桂酸锡 :0.03 克 (0.0042%)、丙酮 :30 克 (4.18%)，在 80 ~ 90℃ 反应 1.5 小时，加入丙烯酸-β-羟丙酯 :15.4 克 (2.15%)、丙酮 :50 克 (6.97%)，在 60℃ 反应 3.5 小时，降至室温，加入计量三乙胺 :5.2 克 (0.72%)，中速搅拌 0.5 分钟后加入水 355 克，高速分散 1 分钟，1 小时内逐滴加入丙烯酸丁酯 :31 克 (4.30%)，丙烯酸 :8 克 (1.11%)，过硫酸铵 2.1 克 (0.29%)，水 70 克，搅拌下 80℃ 反应 3 小时即得四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶。

[0065] 实施例 3：

[0066] 在干燥氮气保护下,将真空脱水后的聚己二酸己二醇酯 2000 :100 克 (13.08%), 甲苯二异氰酸酯 (TDI) :23.3 克 (3.05%), 异氟尔酮二异氰酸酯 (IPDI) :13 克 (1.70%), 环氧树脂 634 :2.6 克 (0.34%)、端羟基丁腈橡胶 :3.4 克 (0.44%), 一次性加入反应器中, 在机械搅拌下控制温度在 70 ~ 90℃ 进行反应 2 小时。加入一缩二乙二醇 :1.9 克 (0.25%), 二羟甲基丙酸 :7.8 克 (1.02%), 二丁基二月桂酸锡 :0.03 克 (0.0039%)、辛酸亚锡 :0.008 克 (0.0010%), 丙酮 :30 克 (3.92%), 在 80 ~ 90℃ 反应 1 小时, 加入甲基丙烯酸羟乙酯 :16.4 克 (2.15%)、丙酮 :50 克 (6.54%), 在 60℃ 反应 3 小时, 降至室温, 加入计量三乙胺 :5.1 克 (0.67%), 中速搅拌 0.5 分钟后加入水 360 克, 高速分散 1 分钟, 1 小时内逐滴加入苯乙烯 :28 克 (3.66%), 甲基丙烯酸 :11 克 (1.44%), 过硫酸钾 1.6 克 (0.21%), 水 40 克, 搅拌下 80℃ 反应 3 小时即得四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶。

[0067] 实施例 4 :

[0068] 在干燥氮气保护下,将真空脱水后的聚碳酸酯二醇 2000 :100 克 (15.09%), 甲苯二异氰酸酯 (TDI) :26.3 克 (3.97%), 环氧树脂 634 :1.8 克 (0.27%)、端羟基聚丁二烯丙烯酸液体橡胶 :1.6 克 (0.24%), 一次性加入反应器中, 在机械搅拌下控制温度在 70 ~ 90℃ 进行反应 2 小时。加入一缩二乙二醇 :1.4 克 (0.21%), 二羟甲基丙酸 :6.7 克 (1.01%), 二丁基二月桂酸锡 :0.03 克 (0.0045%), 在 80 ~ 90℃ 反应 1.5 小时, 加入甲基丙烯酸羟乙酯 :15.6 克 (2.35%)、N-甲基吡咯烷酮 :50 克 (7.54%), 在 60℃ 反应 4 小时, 降至室温, 加入计量三乙胺 :4.9 克 (0.74%), 中速搅拌 0.5 分钟后加入水 340 克, 高速分散 1 分钟, 1 小时内逐滴加入甲基丙烯酸羟丙酯 :42 克 (6.34%), 丙烯酸 :10 克 (1.51%), 过硫酸铵 2.5 克 (0.38%), 水 60 克, 搅拌下 80℃ 反应 3 小时即得四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶。

[0069] 实施例 5 :

[0070] 在干燥氮气保护下,将真空脱水后的聚己内酯二醇 2000 :100 克 (15.20%), 甲苯二异氰酸酯 (TDI) :23.3 克 (3.54%), 六次甲基二异氰酸酯 (IPDI) :7.8 克 (11.86%), 环氧树脂 634 :3.2 克 (0.49%)、端羟基聚丁二烯苯乙烯橡胶 :2.3 克 (0.35%), 一次性加入反应器中, 在机械搅拌下控制温度在 70 ~ 90℃ 进行反应 2 小时。加入一缩二乙二醇 :1.8 克 (0.27%), 二羟甲基丙酸 :8.1 克 (1.23%), 二丁基二月桂酸锡 :0.03 克 (0.0046%)、辛酸亚锡 :0.008 克 (0.0012%), 甲乙酮 :30 克 (4.56%), 在 80 ~ 90℃ 反应 1 小时, 加入丙烯酸羟丙酯 :16.7 克 (2.54%)、甲乙酮 :50 克 (7.60%), 在 60℃ 反应 3 小时, 降至室温, 加入计量三乙胺 :5.6 克 (0.85%), 中速搅拌 0.5 分钟后加入水 350 克, 高速分散 1 分钟, 1 小时内逐滴加入丙烯酸丁酯 :21 克 (3.19%), 丙烯酸 :6 克 (0.91%), 过硫酸铵 1.9 克 (0.29%), 水 30 克, 搅拌下 80℃ 反应 3 小时即得四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶。

[0071] 实施例 6 :

[0072] 在干燥氮气保护下,将真空脱水后的聚己内酯二醇 2000 :70 克 (10.17%), 聚氧化丙烯二醇 (N-210) :15 克 (2.18%), 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) :50 克 (7.27%), 环氧树脂 6101 :2.8 克 (0.41%)、端羟基聚丁二烯橡胶 3 克 (0.44%), 一次性加入反应器中, 在机械搅拌下控制温度在 70 ~ 90℃ 进行反应 2 小时。加入一缩二乙二醇 :2.1 克 (0.31%), 二羟甲基丙酸 :6.1 克 (0.89%), 二丁基二月桂酸锡 :0.03 克 (0.0044%)、丙酮 :30 克 (4.36%), 在 80 ~ 90℃ 反应 1.5 小时, 加入甲基丙烯酸羟丙酯 :16.1 克 (2.34%)、丙酮 :50 克 (7.27%), 在 60℃ 反应 3.5 小时, 降至室温, 加入计量三乙胺 :4.2 克 (0.61%), 中速搅拌

0.5 分钟后加入水 330 克, 高速分散 1 分钟, 1 小时内逐滴加入丙烯酸丁酯: 26 克 (3.78%), 丙烯酸: 11 克 (1.60%), 过氧化苯甲酰: 1.2 克 (0.17%), 过硫酸铵 0.5 克 (0.07%), 水 70 克, 搅拌下 80℃ 反应 3 小时即得四元共聚水性聚氨酯汽车内饰胶。