



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101255327 B

(45) 授权公告日 2011.06.29

(21) 申请号 200810047234.6

US 6129983 A, 2000.10.10, 全文.

(22) 申请日 2008.04.03

CN 1091765 A, 1994.09.07, 全文.

(73) 专利权人 武汉理工大学

审查员 迟韶华

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122 号

(72) 发明人 高山俊 沈春晖

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限

公司 42102

代理人 唐万荣

(51) Int. Cl.

C09J 175/04 (2006.01)

A43D 25/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1564835 A, 2005.01.12, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备
方法

(57) 摘要

本发明涉及一种鞋用聚氨酯热熔胶的制备方
法。一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备
方法，其特征在于它包括如下步骤：1) 原料的选
取；2) 将端羟基液体橡胶和聚醚二元醇混合，加
热升温至 100–110℃，在真空中度小于 0.67kPa 下，
脱水 1–2 小时；3) 降温至 80–90℃，滴加甲苯二
异氰酸酯并反应 2–3 小时；4) 降温至 40–50℃，
加入三羟甲基丙烷、增粘树脂和催化剂，继续搅
拌 20–30 分钟；5) 当检测到异氰酸酯基含量在
6%–8% (质量)，粘度在 800–1000 厘泊时，降温
停止反应，再次真空脱气 30 分钟，在氮气保护下
出料，密封包装即得鞋用湿固化反应型聚氨酯热
熔胶。该方法制备的聚氨酯热熔胶最终粘接强度
高，环保，并具有优异的耐水解性能。

1. 一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,其特征在于它包括如下步骤:

1) 原料的选取:原材料按照下列重量份称量:端羟基液体橡胶 60-70 份,聚醚二元醇 10-20 份,甲苯二异氰酸酯 10-15 份,三羟甲基丙烷 3-5 份,增粘树脂 10-15 份,催化剂 0.2-0.3 份;

2) 将端羟基液体橡胶和聚醚二元醇混合,加热升温至 100-110 °C,在真空度小于 0.67kPa 下,脱水 1-2 小时;

3) 降温至 80-90 °C,滴加甲苯二异氰酸酯并反应 2-3 小时;

4) 降温至 40-50 °C,加入三羟甲基丙烷、增粘树脂和催化剂,继续搅拌 20-30 分钟;

5) 当检测到异氰酸酯基含量在 6% -8% (质量),粘度在 800-1000 厘泊时,降温停止反应,再次真空脱气 30 分钟,在氮气保护下出料,密封包装即得鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶。

2. 根据权利要求 1 所述的一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,其特征在于:所述的端羟基液体橡胶为端羟基聚丁二烯、端羟基聚丁二烯-丙烯腈或端羟基聚氯丁二烯。

3. 根据权利要求 1 所述的一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,其特征在于:所述的聚醚二元醇为聚醚二元醇 N210 或聚四氢呋喃二醇。

4. 根据权利要求 1 所述的一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,其特征在于:所述的甲苯二异氰酸酯为 2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯中的任意一种或两种混合,二种混合时,2,4- 甲苯二异氰酸酯与 2,6- 甲苯二异氰酸酯的质量比例为 80/20。

5. 根据权利要求 1 所述的一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,其特征在于:所述的增粘树脂为萜烯树脂、古马隆树脂、松香系树脂或 C₅ 石油树脂。

6. 根据权利要求 1 所述的一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,其特征在于:所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡或叔胺。

一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯胶粘剂技术领域，具体涉及一种鞋用聚氨酯热熔胶的制备方法。

背景技术

[0002] 各种鞋用胶粘剂当中，以粘外底胶为至关重要，胶粘性能要求最高，也是制鞋企业、胶粘剂生产企业最为关注的胶粘剂品种。目前，粘外底的胶粘剂基本上是以聚氨酯、氯丁胶为主。但是，由于聚氯乙烯（PVC）人造革、热塑性橡胶、聚氨酯（PU）合成革在制鞋工业得到大量使用，第一代普通氯丁胶粘剂已无法满足对这些材料的粘接，难以适应制鞋工业发展的要求，聚氨酯胶粘剂则以其优良的性能被认为是最有发展潜力的胶粘剂之一。在发达国家，鞋用胶粘剂已全部使用聚氨酯，而我国还仅用于出口鞋和少量高档鞋。另外，随着世界对环境污染的要求，传统的有机溶剂性胶粘剂会被逐渐淘汰，从而走向热熔性和水性胶粘剂。因此，大力发展环保型的热熔性和水性聚氨酯胶粘剂将成为我国鞋用胶粘剂行业的主要发展趋势。

[0003] 水性聚氨酯胶粘剂不含 NCO 基团，而含有极性基团，如羧基、羟基、氨基键、脲键、离子键等，因此，对许多合成材料，尤其是极性材料、多孔性材料均具有良好的粘接性。水性聚氨酯胶的固化大多数是依靠分子内极性基团产生内聚力和粘附力。水性聚氨酯胶与溶剂聚氨酯胶比较，水性聚氨酯胶没有溶剂臭味，无毒、无污染、操作方便，残胶易清理，固体含量高，贮运安全方便，但是水性胶需较长的干燥时间和较高的干燥温度，干燥工艺条件要求严格，以保证水份的挥发彻底。水性胶对基材润湿能力差，胶粘剂中水溶性高分子增稠剂会降低耐水性，此外，目前尚未开发出配套使用的水性表面处理剂，仍需使用溶剂型表面处理剂，因此，即使使用水性大底胶，目前仍不能做到根除有机溶剂。

[0004] 聚氨酯热熔胶一般有两类，一类是热塑性聚氨酯弹性体，它是分子量较大的线型或少量支链的端羟基聚氨酯，可加热熔融涂胶，而后冷却固化而起到粘接作用。热塑性聚氨酯胶本身无反应性基团，只靠氢键、分子间力而形成一定粘接强度、存在粘接强度低的缺点，同时交联度低造成耐热性、耐溶剂性能差。并且使用温度高，涂敷困难，因此应用范围受到限制。另一类是湿固化反应型聚氨酯热熔胶（PUR），其低温热熔，易于涂敷，浸润性好，室温固化，耐热性好，是当代理想的一类鞋用胶粘剂。

[0005] 湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备大多采用聚酯多元醇，因其有一定的结晶度和是极性分子，能成倍增加粘接层的内聚力和粘接力，可提高初始粘接强度和最终粘接强度，但由于含有酯键，容易水解，所以聚酯型的聚氨酯胶粘剂耐水性较差；如采用聚醚多元醇，由于醚键结构单元属于柔性链，而且醚键不易水解，故比相应的聚酯多元醇有较好的柔軟性、耐水解性与耐低温性，但醚键的极性不如酯键，所以其粘接强度太低。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法，该方法制

备的聚氨酯热熔胶粘接强度高、耐水解性能好、环保。

[0007] 为了实现上述目的,本发明的技术方案是:一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,其特征在于它包括如下步骤:

[0008] 1) 原料的选取:原材料按照下列重量份称量:端羟基液体橡胶60-70份,聚醚二元醇10-20份,甲苯二异氰酸酯10-15份,三羟甲基丙烷(交联剂)3-5份,增粘树脂10-15份,催化剂0.2-0.3份;

[0009] 2) 将端羟基液体橡胶和聚醚二元醇混合,加热升温至100-110℃,在真空度小于0.67kPa下,脱水1-2小时;

[0010] 3) 降温至80-90℃,滴加甲苯二异氰酸酯并反应2-3小时;

[0011] 4) 降温至40-50℃,加入三羟甲基丙烷、增粘树脂和催化剂,继续搅拌20-30分钟;

[0012] 5) 当检测到异氰酸酯基含量在6% -8% (质量),粘度在800-1000厘泊时,降温停止反应,再次真空脱气30分钟,在氮气保护下出料,密封包装即得鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶。

[0013] 所述的端羟基液体橡胶为端羟基聚丁二烯、端羟基聚丁二烯-丙烯腈或端羟基聚氯丁二烯。(端羟基聚丁二烯,羟值89,相对分子量1550;端羟基聚丁二烯-丙烯腈,羟值69,相对分子量2400;端羟基聚氯丁二烯,羟值74,相对分子量1800。)。

[0014] 所述的聚醚二元醇为聚醚二元醇(N210)或聚四氢呋喃二醇。(聚醚二元醇,羟值56,相对分子量2000)。

[0015] 所述的甲苯二异氰酸酯为2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯中的任意一种或两种混合,二种混合时,2,4-甲苯二异氰酸酯与2,6-甲苯二异氰酸酯的质量比例为80/20。

[0016] 所述的增粘树脂为萜烯树脂、古马隆树脂、松香系树脂或C₅石油树脂。

[0017] 所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡或叔胺。

[0018] 本发明采用端羟基液体橡胶(如端羟基聚丁二烯、端羟基聚丁二烯-丙烯腈、端羟基聚氯丁二烯)和聚醚二元醇混合作为聚氨酯热熔胶的原料,制备鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶,端羟基液体橡胶的部分结晶行为和极性可赋予该热熔胶的初粘性能,同时聚醚二元醇的吸湿性强,可加快固化速度,另外,在制备这种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶时,加入少量交联剂(三羟甲基丙烷)和增粘树脂,进一步增加粘接强度。

[0019] 本发明与现有的方法比较具有如下的优点:

[0020] 1) 本方法制备的聚氨酯热熔胶最终粘接强度高,环保(不含任何有机溶剂,不会造成环境污染等),并具有优异的耐水解性能。

[0021] 2) 本发明制备聚氨酯热熔胶工艺简单,粘接鞋底操作方便,可以满足自动化、装配化的要求,耐久性好,并且该聚氨酯热熔胶的成本不高。

具体实施方式

[0022] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0023] 实施例1:

[0024] 一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,它包括如下步骤:

[0025] 1) 原料的选取:原材料按照下列重量份称量:端羟基液体橡胶 65 份,聚醚二元醇 15 份,甲苯二异氰酸酯 13 份,三羟甲基丙烷(交联剂)4 份,增粘树脂 12 份,催化剂 0.2 份;

[0026] 所述的端羟基液体橡胶为端羟基聚丁二烯;所述的聚醚二元醇为聚醚二元醇(N210)(上海盛益化工贸易有限公司);所述的甲苯二异氰酸酯是 2,4-甲苯二异氰酸酯;所述的增粘树脂为萜烯树脂;所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡;

[0027] 2) 在装有电动搅拌装置、加热装置、温度计和真空入口的四口烧瓶中加入端羟基聚丁二烯和聚醚二元醇(N210),加热升温至 105°C,在真空度小于 0.67kPa 下,脱水 1.5 小时;

[0028] 3) 降温至 85°C,滴加甲苯二异氰酸酯并反应 2.5 小时;

[0029] 4) 降温至 45°C,加入三羟甲基丙烷、萜烯树脂和二月桂酸二丁基锡,继续搅拌 25 分钟;

[0030] 5) 当检测到胶粘剂的异氰酸酯基含量在 6.88% (质量),粘度在 900 厘泊时,降温停止反应,再次真空脱气 30 分钟,在氮气保护下出料,密封包装即得鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶。其基本物理性能测试结果如表 1。

[0031] 实施例 2:

[0032] 制备方法同实施例 1,仅聚醚二元醇(N210)更换为聚四氢呋喃二醇。其基本物理性能测试结果如表 1。

[0033] 实施例 3:

[0034] 一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,它包括如下步骤:

[0035] 1) 原料的选取:原材料按照下列重量份称量:端羟基液体橡胶 60 份,聚醚二元醇 15 份,甲苯二异氰酸酯 13 份,三羟甲基丙烷(交联剂)4 份,增粘树脂 12 份,催化剂 0.2 份;

[0036] 所述的端羟基液体橡胶为端羟基聚丁二烯-丙烯腈;所述的聚醚二元醇为聚醚二元醇(N210)(上海盛益化工贸易有限公司);所述的甲苯二异氰酸酯为 2,6-甲苯二异氰酸酯;所述的增粘树脂为古马隆树脂;所述的催化剂为叔胺(三乙醇胺);

[0037] 2) 在装有电动搅拌装置、加热装置、温度计和真空入口的四口烧瓶中加入端羟基聚丁二烯-丙烯腈和聚醚二元醇(N210),加热升温至 105°C,在真空度小于 0.67kPa 下,脱水 1.5 小时;

[0038] 3) 降温至 85°C,滴加甲苯二异氰酸酯并反应 2.5 小时;

[0039] 4) 降温至 45°C,加入三羟甲基丙烷、古马隆树脂和三乙醇胺,继续搅拌 25 分钟;

[0040] 5) 当检测到胶粘剂的异氰酸酯基含量在 7.43% (质量),粘度在 900 厘泊时,降温停止反应,再次真空脱气 30 分钟,在氮气保护下出料,密封包装即得鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶。其基本物理性能测试结果如表 1。

[0041] 实施例 4:

[0042] 制备方法同实施例 3,仅聚醚二元醇(N210)更换为聚四氢呋喃二醇。其基本物理性能测试结果如表 1。

[0043] 实施例 5:

[0044] 一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法,它包括如下步骤:

[0045] 1) 原料的选取:原材料按照下列重量份称量:端羟基液体橡胶 60 份,聚醚二元醇

15份，甲苯二异氰酸酯13份，三羟甲基丙烷(交联剂)4份，增粘树脂13份，催化剂0.2份；
 [0046] 所述的端羟基液体橡胶为端羟基聚氯丁二烯；所述的聚醚二元醇为聚醚二元醇(N210)(上海盛益化工贸易有限公司)；所述的甲苯二异氰酸酯为2,4-甲苯二异氰酸酯；所述的增粘树脂为古马隆树脂；所述的催化剂为叔胺(三乙胺)；

[0047] 2) 在装有电动搅拌装置、加热装置、温度计和真空入口的四口烧瓶中加入端羟基聚氯丁二烯和聚醚二元醇(N210)，加热升温至105℃，在真空中度小于0.67kPa下，脱水1.5小时；

[0048] 3) 降温至85℃，滴加甲苯二异氰酸酯并反应2.5小时；

[0049] 4) 降温至45℃，加入三羟甲基丙烷、古马隆树脂和三乙胺，继续搅拌25分钟；

[0050] 5) 当检测到胶粘剂的异氰酸酯基含量在7.67%(质量)，粘度在900厘泊时，降温停止反应，再次真空中脱气30分钟，在氮气保护下出料，密封包装即得鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶。其基本物理性能测试结果如表1。

[0051] 实施例6：

[0052] 制备方法同实施例5，仅聚醚二元醇(N210)更换为聚四氢呋喃二醇。其基本物理性能测试结果如表1。

[0053] 在鞋外底与内底粘接中的应用：

[0054] 应用实例1：

[0055] 分别采用上述6中实施例制备的鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶，对青岛皮鞋厂的男式皮鞋的外底与内底预先涂胶，室温硬化；在温度20-25℃和相对湿度50-65%的环境条件下扩链5天后，70-80℃热活化，在压机上加压迭合8-10秒。其强度测试结果如表1。

[0056] 表1，聚氨酯热熔胶性能测试结果

[0057]

实施例 物理性能	1	2	3	4	5	6
异氰酸酯基质量分数(%)	6.88	6.94	7.43	6.78	7.67	7.83
粘度(CP, 25℃)	2200	2100	2060	2280	2000	1900
胶液外观	清亮透明 均匀	清亮透明 均匀	清亮透明 均匀	清亮透明 均匀	清亮透明 均匀	清亮透明 均匀
剥离强度 (N/cm)	80	85	93	97	100	94

[0058] 实施例7：

[0059] 一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法，它包括如下步骤：

[0060] 1) 原料的选取：原材料按照下列重量份称量：端羟基液体橡胶60份，聚醚二元醇10份，甲苯二异氰酸酯10份，三羟甲基丙烷(交联剂)3份，增粘树脂10份，催化剂0.2份；

[0061] 所述的端羟基液体橡胶为端羟基聚丁二烯；所述的聚醚二元醇为聚醚二元醇

(N210) ;所述的甲苯二异氰酸酯为 2,4- 甲苯二异氰酸酯 ;所述的增粘树脂为松香系树脂 ;所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡 ;

[0062] 2) 在装有电动搅拌装置、加热装置、温度计和真空入口的四口烧瓶中加入端羟基聚丁二烯和聚醚二元醇 (N210) , 加热升温至 100℃, 在真空度小于 0.67kPa 下, 脱水 1 小时 ;

[0063] 3) 降温至 80℃, 滴加甲苯二异氰酸酯并反应 2 小时 ;

[0064] 4) 降温至 40℃, 加入三羟甲基丙烷、松香系树脂和二月桂酸二丁基锡, 继续搅拌 20 分钟 ;

[0065] 5) 当检测到胶粘剂的异氰酸酯基含量在 6% (质量), 粘度在 800 厘泊时, 降温停止反应, 再次真空脱气 30 分钟, 在氮气保护下出料, 密封包装即得鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶。

[0066] 实施例 8 :

[0067] 一种鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶的制备方法, 它包括如下步骤 :

[0068] 1) 原料的选取 :原材料按照下列重量份称量 :端羟基液体橡胶 70 份, 聚醚二元醇 20 份, 甲苯二异氰酸酯 15 份, 三羟甲基丙烷 (交联剂) 5 份, 增粘树脂 15 份, 催化剂 0.3 份 ;

[0069] 所述的端羟基液体橡胶为端羟基聚丁二烯 - 丙烯腈 ;所述的聚醚二元醇为聚四氢呋喃二醇 ;所述的甲苯二异氰酸酯为 2,4- 甲苯二异氰酸酯和 2,6- 甲苯二异氰酸酯二种混合, 2,4- 甲苯二异氰酸酯与 2,6- 甲苯二异氰酸酯的质量比例为 80/20 ;所述的增粘树脂为 C₅ 石油树脂 ;所述的催化剂为叔胺 (溧阳市雨田化工公司) ;

[0070] 2) 在装有电动搅拌装置、加热装置、温度计和真空入口的四口烧瓶中加入端羟基液体橡胶和聚醚二元醇, 加热升温至 110℃, 在真空度小于 0.67kPa 下, 脱水 2 小时 ;

[0071] 3) 降温至 90℃, 滴加甲苯二异氰酸酯并反应 3 小时 ;

[0072] 4) 降温至 50℃, 加入三羟甲基丙烷、增粘树脂和催化剂, 继续搅拌 30 分钟 ;

[0073] 5) 当检测到胶粘剂的异氰酸酯基含量在 8% (质量), 粘度在 1000 厘泊时, 降温停止反应, 再次真空脱气 30 分钟, 在氮气保护下出料, 密封包装即得鞋用湿固化反应型聚氨酯热熔胶。