

一种半互穿网络结构型聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶的制备方法

技术领域

本发明涉及一种通过添加聚乙烯醇 PVA/乙二醛制备一种半互穿网络结构型聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶。

背景技术

目前已知的聚酯热熔胶均采用二元酸（酯）与二元醇经酯交换或酯化反应后，再经减压缩聚反应得到。如美国专利 US 6255443 中揭示了一种低熔点共聚酯热熔胶的制备方法，中国专利 CN 1340585 提出一种高熔点共聚酯热熔胶合成技术。中国专利 200710043238.2 通过山梨酸的金属盐和一种乙烯/丙烯酸共聚物对共聚酯进行改性，得到一种性能较好的聚酯热熔胶。

但从现有技术看，所生产的低熔点共聚酯热熔胶，在制备过程中都加入了非线性分子结构的原料，如间苯二甲酸，并由此打破共聚酯分子线性结构，降低共聚酯的结晶度和熔点，以适应服装等各行业所需要的要求。另一方面，由于结晶速率慢，其固化速度也慢，而这将导致衬布加工过程中的粘背现象，因此，所得热熔胶不适用于在需要快速完成粘结的生产流水线上应用，也不能用于制备相应的胶膜或双面胶网膜产品。

本发明的制备方法制得的半互穿网络结构型的聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶，在产品性能上具有其他聚合方法无法比拟的优越性。其特点是：它在通常生产过程中保持其潜在的反应性，并且它在较低温下使用时就可以进行网络互穿，减少或消除热塑性，确保改进的耐洗性和改进的耐溶剂性，尤其是当与根据现有的技术中的非交联热熔胶相比具有熔点低，快结晶的优点，既可满足服装工业流水线生产要求，又可根据不同需求，制备成网膜或胶膜，

也适合长时间高温场下的运用，是一种具有广泛应用前景的高性能的热熔胶。

发明内容

本发明的目的是提供一种半互穿网络结构型的聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶的制备方法，其克服了现有技术存在的低熔点和快结晶不能两全的缺陷，满足有关领域的需要。

本发明所述一种半互穿网络结构型的聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶的制备方法包括如下步骤：

1) 将对苯二甲酸二甲酯、其他二元酯、1,4-丁二醇、其他二元醇和有机锡催化剂加入反应器，氮气保护下进行酯交换反应，反应温度为 140~180°C，气相温度保持在 65~90°C，反应至副产物一元醇的馏出量为理论量的 95% 以上，酯交换反应完成；

2) 保温一段时间后，加入亚磷酸酯类稳定剂和缩聚催化剂，继续升温至 160~240°C 进行减压缩聚反应 0.5~1.5h，得共聚物粒子，再经冷冻，粉碎，

可得共聚酯粉末；

3) 在步骤 2) 所述共聚酯粉末中加入聚乙烯醇/乙二醛混合物，常温下搅

拌使其混合均匀，得具有潜在反应性的半互穿网络结构聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶；

所述的其他二元酯选自邻苯二甲酸二甲酯、1,6-己二酸二甲酯、1,10-癸二酸二甲酯、1,6-己二酸二甲酯或邻苯二甲酸二甲酯。

所述的对苯二甲酸二甲酯与其他二元酯的摩尔比为 1: 0.2~0.35。

所述的其他二元醇选自乙二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、新戊二醇和 1,3-丙二醇中的一种以上。

所述的 1,4-丁二醇与其他二元醇的摩尔比为 1: 0.1~0.35；

总酯基和总羟基的摩尔比为 1 : 1.1~1.8。

所述总酯基是指所述对苯二甲酸二甲酯与其他二元酯中的酯基官能团。

所述总羟基是指所述 1,4-丁二醇与其他二元醇中的羟基官能团。

所述聚乙烯醇/乙二醛混合物中含 13%~37.5%质量百分比的乙二醛；所述聚乙烯醇/乙二醛混合物的质量为步骤(2)中所述共聚物粉末质量的 0.2%~0.5%。

所述的有机锡催化剂为丁基锡酸，丁基锡酸的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.02%~0.04%；所述的缩聚催化剂为钛酸四丁酯，钛酸四丁酯的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.02%~0.04%。

所述亚磷酸酯类稳定剂为亚磷酸三苯酯，亚磷酸三苯酯的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.01%~0.09%。

本发明的创新之处在于通过在所合成的共聚酯中添加聚乙烯醇 PVA/乙二醛混合物，所得热熔胶产品的特点是：在适当温度焙烘后，聚乙烯醇 PVA 和乙二醛反应生成缩醛化合物，形成网络，该网络与共聚酯形成一定程度的互穿，可获得具有半互穿网络结构的聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶。所制得的半互穿网络结构型的聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶具有熔点低、结晶快、耐热稳定性好、耐干洗、耐水洗、耐碱性的优点，且制备工艺简单，适合制备网膜或胶膜，也适合长时间高温环境下的运用。

具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明作进一步的阐述，但本发明并不局限于这些实施例。

实施例 1

在带有温度计、机械搅拌器、回流冷凝管的四口烧瓶中，加入对苯二甲酸二甲酯 291g，1,6-己二酸二甲酯 87.1g，1,4-丁二醇 225g，1,6-己二醇 33.1g，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇 29.2g，丁基锡酸 0.058g、通氮气，加热，并搅拌，打开冷凝水，当反应釜内温度达到 160°C 左右时，开始有甲醇蒸馏出，恒定反应温度，待蒸出的甲醇达到理论量的 95%以上时，酯化反应完成。保温 0.5h，继续升温至 220°C，并在上述反应体系中加入亚磷酸三苯酯 0.029g，加入钛酸四丁酯 0.058g，逐渐减压，直至体系压力 100Pa，反应时间 30min，温度由 220°C 逐渐升高至 235°C，缩聚反应完成。在氮气保护下解除真空状态，得共聚物粒子，再经冷冻，粉碎，可得共聚酯粉末；在共聚酯粉末中加入聚乙烯醇/乙二醛混合物，聚乙烯醇/乙二醛混合物中含 13.0%质量百分比的乙二醛，聚乙烯醇/乙二醛混合物的质量为共聚酯粉末的 0.2%，常温下搅拌使其均匀，得热熔胶产品。分别用凝胶渗透色谱和 DSC 测定该产品平均分子量为 15260g/mol，熔点为：90-110°C，按国标 GB/T3682-2000 测得其熔体流动速率为：120g/10min160°C。按 HG/T 3716-2003 测得开放时间 15 秒；按 FZ/T 01085-2009 测得初始剥离强度是 26.08N；按 FZ/T 01084-2000 测得水洗后剥离强度是 22.1N；按 FZ/T 01083-2009 测得干洗后剥离强度是 19.82N；参照水洗标准，其中酸洗 PH=2，碱洗 PH=11，酸、碱洗后剥离强度分别为 15.25N 和 16.69N。

实施例 2~6

实施例 2~6 与实施例 1 的步骤和工艺条件基本相同，有所变更的工艺条件和原料配比如表 1 所示，所得产物的性能也列于表 1。

表1 实施例 2-6 和对比例相关工艺参数和产物性能

实施例号	2	3	4	5	6	对比例
对苯二甲酸二甲酯, mol	2	2	2	2	2	2
邻苯二甲酸二辛酯, mol	0.4					
1,6-己二酸二丁酯, mol		0.45				
1,10-癸二酸二丁酯, mol			0.6			0.6
1,6-己二酸二甲酯, mol				0.7		
邻苯二甲酸二甲酯, mol					0.5	
1,4-丁二醇, mol	2.1	3.2	2.7	2.9	3.6	2.7
乙二醇, mol	0.30		0.24	0.45		0.24
1,6-己二醇, mol		0.5			0.5	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇, mol		0.6				
新戊二醇, mol			0.3	0.45		0.3
1,3-丙二醇, mol	0.24				0.4	
丁基锡酸, g	0.078	0.098	0.078	0.0155	0.078	0.078
亚磷酸三苯酯, g	0.12	0.122	0.349	0.14	0.039	0.349
钛酸四丁酯, g	0.078	0.078	0.101	0.101	0.155	0.101
酯化反应保温时间, min	30	40	45	50	60	45
缩聚时间, min	40	50	65	60	70	65
缩聚温度, °C	220 ~240	220 ~240	220 ~240	220 ~240	220 ~240	220 ~240
PVA/乙二醛(23%)*: 共聚酯		0.3%		0.4%		/
PVA/乙二醛(31%)*: 共聚酯	0.2%		0.25%			/
PVA/乙二醛(37.5%)*: 共聚酯					0.5%	/

平均分子量	16200	21080	23090	25580	24890	22980
熔点, °C	98 ~112	104 ~116	102 ~109	105 ~115	104 ~122	102 ~109
融指数, g/10min(160°C)	95.7	88.3	84.7	83.2	81.9	84.7
开放时间, s	15	10	15	10	15	20
初始剥强 (N/5cm)	21.2	21.68	23.84	23.07	24.35	23.84
水洗后剥强 (N/5cm)	19.08	19.13	21.45	20.76	20.94	14.83
干洗后剥强 (N/5cm)	17.84	18.02	20.26	17.99	19.84	15.92
酸洗后剥强 (N/5cm)	13.78	12.96	15.40	14.90	15.87	11.90
碱洗后剥强 (N/5cm)	13.64	13.72	15.68	14.20	15.20	10.26

* 括号中的数字为 PVA/乙二醛混合物中乙二醛的质量百分比

权利要求

1. 一种半互穿网络结构型聚酯/聚乙烯缩乙二醛热熔胶的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将对苯二甲酸二甲酯、其他二元酯、1,4-丁二醇、其他二元醇和有机锡催化剂加入反应器,氮气保护下进行酯交换反应,反应温度为 140~180°C,气相温度保持在 65~90°C, 反应至副产物一元醇的馏出量为理论量的 95%以上,酯交换反应完成;

2) 保温一段时间后,加入亚磷酸酯类稳定剂和缩聚催化剂,继续升温至 160~240°C 进行减压缩聚反应 0.5~1.5h,得共聚物粒子,再经冷冻,粉碎,可得共聚物粉末;

3) 在步骤 2) 所述共聚酯粉末中加入聚乙烯醇/乙二醛混合物,常温下搅拌使其混合均匀,得半互穿网络结构型聚酯/聚乙烯缩乙二醛热熔胶;

所述的其他二元酯选自邻苯二甲酸二辛酯、1,6-己二酸二丁酯、1,10-癸二酸二丁酯、1,6-己二酸二甲酯或邻苯二甲酸二甲酯;

所述的对苯二甲酸二甲酯与其他二元酯的摩尔比为 1: 0.2~0.35;

所述的其他二元醇选自乙二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、新戊二醇和 1,3-丙二醇中的一种以上;

所述的 1,4-丁二醇与其他二元醇的摩尔比为 1: 0.1~0.35;

总酯基和总羟基的摩尔比为 1: 1.1~1.8;

所述总酯基是指所述对苯二甲酸二甲酯与其他二元酯中的酯基官能团;

所述总羟基是指所述 1,4-丁二醇与其他二元醇中的羟基官能团;

所述聚乙烯醇/乙二醛混合物中含 13%~37.5%质量百分比的乙二醛;

所述聚乙烯醇/乙二醛混合物的质量为步骤(2)中所述共聚物粉末质量的

0.2% ~ 0.5 %。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述有机锡催化剂为丁基锡酸，丁基锡酸的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.02% ~ 0.04%；所述的缩聚催化剂为钛酸四丁酯，钛酸四丁酯的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.02% ~ 0.04%。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述亚磷酸酯类稳定剂为亚磷酸三苯酯，亚磷酸三苯酯的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.01% ~ 0.09%。