



发明专利证书

Certificate of Invention Patent

中华人民共和国国家知识产权局

STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

证书号第830813号



发明专利证书

发明名称：工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法

发明人：薄高青;吕爱峰;孙雪峰;宦胜民;钱锡华;国岛和彦

专利号：ZL 2009 1 0184164.3

专利申请日：2009年08月26日

专利权人：常州华日新材料有限公司

授权公告日：2011年08月31日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年08月26日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长

田力普





(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101633729 B

(45) 授权公告日 2011.08.31

(21) 申请号 200910184164.3

审查员 田振

(22) 申请日 2009.08.26

(73) 专利权人 常州华日新材有限公司

地址 213022 江苏省常州市新北区泰山路
101 号

(72) 发明人 薄高青 吕爱峰 孙雪峰 富胜民

钱锡华 国岛和彦

(74) 专利代理机构 常州市科谊专利代理事务所

32225

代理人 孙彬

(51) Int. Cl.

C08G 63/52(2006.01)

C08G 63/78(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法

(57) 摘要

一种工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法,该方法是在反应体系中先加入双环戊二烯和水,在保温状态下滴加不饱和二元酸酐进行加成反应,接着加入二元醇、二元酸(或酸酐)进行缩聚反应,最后加入阻聚剂后,倒入乙烯基交联单体,混合均匀后即得到本发明的不饱和聚酯树脂产品。本发明采用的方法对双环戊二烯的纯度要求低,反应过程中不需加入催化剂,生产成本低,工艺条件平稳,生产设备可与现有技术的设备通用。工业级双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂具有耐热性、耐水性、耐化学腐蚀性、气干性及低收缩性等特点,同时树脂颜色浅,为浅黄色,产品色度小于等于加德纳色标 3 号,可以应用于浅色制品的制作。

1. 一种工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法,其特征在于该方法是按如下步骤进行的:

a、向装有氮气保护、搅拌器、温度计、分馏柱装置的四口容器中,加入摩尔比为1:1~1:2的工业级双环戊二烯和水,升温至80~150℃,滴加不饱和二元酸酐;滴加完毕后于100~150℃保温,继续反应至酸值为190~290mgKOH/g;

b、继续向四口容器中加入二元醇或加入二元醇与二元酸或酸酐的混合物,升温至160~205℃,进行缩聚脱水反应,至酸值为小于等于50mgKOH/g;

c、将反应物降温至110~180℃,加入量为树脂总量的200mg/kg对苯二酚阻聚剂后,倒入量为树脂总量的30%苯乙烯交联单体稀释,混合均匀后即得工业级双环戊二烯制备的浅色不饱和聚酯树脂。

2. 根据权利要求1所述的工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法,其特征在于所述的双环戊二烯的纯度为78~85wt.%。

3. 根据权利要求1所述的工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法,其特征在于步骤a中所述的不饱和二元酸酐为:顺丁烯二酸酐,顺丁烯二酸酐与工业级双环戊二烯摩尔比为2:1~1:1。

4. 根据权利要求1所述的工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法,其特征在于步骤b中所述的二元醇为乙二醇、丙二醇、新戊二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、丙氧基化双酚A、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇。

5. 根据权利要求1所述的工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法,其特征在于步骤b中所述的二元酸或酸酐为:邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、四氢苯酐、丁二酸、戊二酸、庚二酸、海特酸、四溴苯酐、四氯苯酐。

6. 根据权利要求1所述的工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法,其特征在于所述的不饱和聚酯树脂的色度按GB/T22295-2008透明液体颜色测定方法进行测试,其色度小于等于加德纳色标3号。

工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料制备技术领域,尤其涉及一种工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法。

背景技术

[0002] 不饱和聚酯树脂是二元酸与二元醇缩聚而成聚合物,其分子结构中含有非芳族的不饱和键,可用适当的引发剂引发交联剂反应而成为一种热固性塑料。双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂具有耐热性、耐水性、耐化学腐蚀性、气干性及低收缩性等特点,已广泛应用于玻璃纤维增强材料、化工防腐、卫生洁具、工艺品制造等众多领域。随着社会经济的快速发展,对不饱和聚酯树脂的市场需求量逐年增加,因此开发特殊性能的不饱和聚酯树脂来满足经济建设已经成为当务之急。

[0003] 双环戊二烯主要来源于石油裂解制乙烯工业的副产物 C_5 馏分和煤焦油中,由于化学性质活泼,是石油树脂和多种精细化学品的原料。现已发现,由双环戊二烯为原料改性的不饱和聚酯树脂在耐热性、耐水性、耐化学腐蚀性、气干性等方面均得到大大提高,双环戊二烯树脂已成为改性不饱和聚酯树脂的主要品种之一。而双环戊二烯作为乙烯工业副产物来源丰富,因此利用国内原料丰富的双环戊二烯制备改性不饱和聚酯树脂的研究引起了广泛关注。

[0004] 目前国内外制备双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂的主要方法有酸酐法、半酯化法、水解法、封端法等。其中以水解法为制备双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂常见的方法。中国专利 CN101153072A 公开的“由工业级双环戊二烯制备改性不饱和聚酯树脂的方法”介绍了以不饱和或饱和二元酸或酸酐和混合 C_5 馏分中分离得到的工业级双环戊二烯为原料,向其滴加蒸馏水,经水解加成反应后再加入适量的二元醇或多元醇,在酸性催化剂作用下进行缩聚脱水,此发明方法获得的双环戊二烯改性的不饱和聚酯树脂的颜色为浅棕黄色,加德纳色度较高,不适用于制作浅色制品,如浅色人造石、浅色涂层等制作。

[0005] 中国专利 CN1880358A 公开的“双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂的制备方法”介绍了以不饱和二元酸酐、水和双环戊二烯在催化剂下进行加成反应得到不饱和二元酸的双环戊二烯酯。催化剂为对磷酸和甲基苯磺酸的组合物。反应物体系中加入二元醇和三元醇的混合物进行缩聚反应,至反应物的酸值小于 50mgKOH/g 后结束反应,反应过程中除去生成的水;反应物冷却至 $100 \sim 110^\circ\text{C}$,加入乙烯基交联单体稀释反应物并加入阻聚剂,混合均匀后即得双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂产品。本发明的产品呈浅黄色、透明液体。但催化剂磷酸和甲基苯磺酸的组合物的加入会容易影响树脂的凝胶时间,影响制品的性能。同时也会提高生产成本。

[0006] 为使树脂获得优良的色泽,国外均采用“聚酯级”双环戊二烯为原料(纯度为 93% 以上)通过水解法来生产双环戊二烯改性的不饱和聚酯,产品为黄色透明液体。但由于市场所提供的高纯度双环戊二烯的价格太高,不适用于工业化生产双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂。

[0007] 而浅色制品在社会生产生活中又是不可缺少的,因此,开发成本低、浅色、同时具备双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂优异性能的合成方法具有很大的市场前景。

[0008] 发明内容

[0009] 本发明要解决的技术问题是提供一种工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂的方法,该方法对双环戊二烯的纯度要求低,生产成本低,经济效益好,且得到的不饱和聚酯树脂颜色为浅黄色,适用于浅色制品的制作。

[0010] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

[0011] a、向装有氮气保护、搅拌器、温度计、分馏柱装置的四口容器中,加入摩尔比为 1 : 1 ~ 1 : 2 的工业级双环戊二烯和水,升温至 80 ~ 150℃,滴加不饱和二元酸酐;滴加完毕后于 100 ~ 150℃保温,继续反应至酸值为 190 ~ 290mgKOH/g;

[0012] b、继续向四口容器中加入二元醇或加入二元醇与二元酸或酸酐的混合物,升温至 160 ~ 205℃,进行缩聚脱水反应,至酸值为小于等于 50mgKOH/g;

[0013] c、将反应物降温至 110 ~ 180℃,加入量为树脂总量的 200mg/kg 对苯二酚阻聚剂后,倒入量为树脂总量的 30% 苯乙烯交联单体稀释,混合均匀后即得工业级双环戊二烯制备的浅色不饱和聚酯树脂。

[0014] 作为对本发明的进一步限定,所述的双环戊二烯的纯度为 78 ~ 85wt%。

[0015] 所述的不饱和聚酯树脂的色度按 GB/T22295-2008 透明液体颜色测定方法进行测试,其色度小于等于加德纳色标 3 号。

[0016] 此外,本发明步骤 a 中所述的不饱和二元酸酐为:顺丁烯二酸酐,顺丁烯二酸酐与双环戊二烯的摩尔比 2 : 1 ~ 1 : 1;步骤 b 中所述的二元醇为乙二醇、丙二醇、新戊二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、丙氧基化双酚 A、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇等;所述的二元酸或酸酐为:邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、四氢苯酐、丁二酸、戊二酸、庚二酸、海特酸、四溴苯酐、四氯苯酐等。

[0017] 本发明的关键是在步骤 a 中各原料物质的加料顺序与现有技术不同,现有技术通常在顺丁烯二酸酐中滴加水或双环戊二烯,如专利 CN 1056388C、CN1880358A、CN 101153072A 中所述的方法,而本发明的反应体系是先投入双环戊二烯和水,然后滴加顺丁烯二酸酐,再进行加成反应,大大减少了副反应发生,并且由于工艺的改进使得在反应过程中不使用催化剂即可获得性能优良、颜色为浅黄色的不饱和聚酯树脂产品,该产品的色度小于等于加德纳色标 3 号,同时具有耐热性能好、耐水、耐化学腐蚀性能好、气干性及低收缩性等特点。此外,本发明所得的产品可应用于浅色制品制作,具有很广阔的市场前景,跟现有技术相比,大大解决了工业级双环戊二烯制备不饱和聚酯树脂颜色较深的问题,并且在整个反应过程中不需要使用催化剂,节约了成本,而且生产设备可与现有技术设备也通用。本公司目前已成功批量生产十批以上,并获得客户的好评。

具体实施方式

[0018] 下面通过具体实施例对本发明作进一步详细的说明。

[0019] 实施例 1

[0020] 向装有氮气保护、搅拌器、温度计、分馏柱装置的 250mL 四口烧瓶中,加入 0.4mol 水,0.4mol 工业级双环戊二烯 (85wt%),加热到 80℃,2h 内滴入 0.4mol 顺丁烯二酸酐,控

温在 125℃ 水解反应,在此温度下保温直至酸值为 190 ~ 230mgKOH/g。然后加入 0.22mol 乙二醇,升温至 205℃ 进行缩聚脱水反应,至反应物的酸值小于等于 50mgKOH/g 后结束反应,反应物降温冷却至 180℃,加入树脂总量的 200mg/kg 对苯二酚,倒入树脂总量的 30% 苯乙烯稀释后降温出料,得到工业级双环戊二烯制备的浅色不饱和聚酯树脂。

[0021] 实施例 2

[0022] 向装有氮气保护、搅拌器、温度计、分馏柱装置的 250mL 四口烧瓶中,加入 0.8mol 水,0.4mol 工业级双环戊二烯 (78wt%),加热到 120℃,4h 内滴入 0.6mol 顺丁烯二酸酐,控温在 120℃ 水解反应,在此温度下保温直至酸值为 220 ~ 260mgKOH/g。然后加入 0.22mol 新戊二醇,0.22mol 乙二醇,升温至 160℃ 进行缩聚脱水反应,至反应物的酸值小于等于 50mgKOH/g 后结束反应,反应物降温冷却至 140℃,加入树脂总量的 200mg/kg 对苯二酚,倒入树脂总量的 30% 苯乙烯稀释后降温出料,得到工业级双环戊二烯制备的浅色不饱和聚酯树脂。

[0023] 实施例 3

[0024] 向装有氮气保护、搅拌器、温度计、分馏柱装置的 250mL 四口烧瓶中,加入 0.4mol 水,0.2mol 工业级双环戊二烯 (82wt%),加热到 150℃,4h 内滴入 0.4mol 顺丁烯二酸酐,控温在 150℃ 水解反应,在此温度下保温直至酸值为 250 ~ 290mgKOH/g。然后加入 0.2mol 间苯二甲酸,0.3mol 新戊二醇,0.3mol 丙二醇,升温至 185℃ 进行缩聚脱水反应,至反应物的酸值小于等于 50mgKOH/g 后结束反应,反应物降温冷却至 180℃,加入树脂总量的 200mg/kg 对苯二酚,倒入树脂总量的 30% 苯乙烯稀释后降温出料,得到工业级双环戊二烯制备的浅色不饱和聚酯树脂。

[0025] 实施例 4

[0026] 向装有氮气保护、搅拌器、温度计、分馏柱装置的 250mL 四口烧瓶中,加入 0.3mol 水,0.2mol 工业级双环戊二烯 (85wt%),加热到 90℃,2h 内滴入 0.2mol 顺丁烯二酸酐,控温在 100℃ 水解反应,在此温度下保温直至酸值为 190 ~ 230mgKOH/g。然后加入 0.4mol 反丁烯二酸,0.6mol 丙二醇,升温至 200℃ 进行缩聚脱水反应,至反应物的酸值小于等于 50mgKOH/g 后结束反应,反应物降温冷却至 110℃,加入树脂总量的 200mg/kg 对苯二酚,倒入树脂总量的 30% 苯乙烯稀释后降温出料,得到工业级双环戊二烯制备的浅色不饱和聚酯树脂。

[0027] 实施例 5

[0028] 向装有氮气保护、搅拌器、温度计、分馏柱装置的 250mL 四口烧瓶中,加入 0.3mol 水,0.2mol 工业级双环戊二烯 (85wt%),加热到 80℃,2h 内滴入 0.2mol 顺丁烯二酸酐,控温在 130℃ 水解反应,在此温度下保温直至酸值为 190 ~ 230mgKOH/g。然后加入 0.4mol 四氢苯酐、0.3mol 一缩二乙二醇、0.3mol 一缩二丙二醇,升温至 200℃ 进行缩聚脱水反应,至反应物的酸值小于等于 50mgKOH/g 后结束反应,反应物降温冷却至 180℃,加入树脂总量的 200mg/kg 对苯二酚,倒入树脂总量的 30% 苯乙烯稀释后降温出料,得到工业级双环戊二烯制备的浅色不饱和聚酯树脂。

[0029] 对比实施例 1

[0030] 向装有氮气保护、搅拌器、温度计、分馏柱装置的 250mL 四口烧瓶中,加入 0.4mol 顺丁烯二酸酐,0.4mol 工业级双环戊二烯 (85wt%),加热到 80℃ 熔融,3h 内滴入 0.4mol

水,控温在 125°C 水解顺丁烯二酸,在此温度下保温直至酸值为 190 ~ 230mgKOH/g。然后滴入 0.22mol 乙二醇,控温在 205°C 缩聚脱水反应 8 小时,至反应物的酸值小于等于 50mgKOH/g 结束反应,反应物降温冷却至 180°C,加入树脂总量的 200mg/kg 对苯二酚,倒入树脂 30% 的苯乙烯稀释后降温出料,得到工业级双环戊二烯制备改性不饱和聚酯树脂。

[0031] 对比实施例 2

[0032] 向装有氮气保护、搅拌器、温度计、分馏柱装置的 500ml 四口烧瓶中,加入 2.0mol 顺丁烯二酸酐和 1.6mol 双环戊二烯,并加入 0.81g 的催化剂组合 物磷酸和甲基苯磺酸 (重量比 6 : 1)。搅拌升温,当温度升至 100°C 以上时,加入 2mol 水,控制反应温度为 150 ~ 170°C,反应 2 小时,加入 1.6mol 丙二醇和 0.16mol 丙三醇,逐渐升温,不断分馏出系统中的水。当反应物的酸值为 90 ~ 100mgKOH/g 时加入阻聚剂对叔丁基邻苯二酚 200mg/kg,继续反应,当反应温度升至 200 ~ 205°C,至反应物的酸值小于 50mgKOH/g 后结束反应。反应物降温冷却至 100 ~ 110°C,加入 500mg/kg 对苯二酚,加入树脂 30% 的苯乙烯稀释后降温出料,即得双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂。产品呈浅黄色,透明液体。

[0033] 表 1: 实施例 1 中不饱和聚酯树脂产品的理化性能

[0034]

项目	树脂外观	色度 (加德纳)	酸值 (mgKOH/g)	固含量 (%)	凝胶时间 (min)	粘度 (Pa·s)
实施例 1	浅黄色透明	2	18	70.1	15.5	0.253
实施例 2	浅黄色透明	3	20	69.3	18.0	0.296
实施例 3	浅黄色透明	2	18	70.0	12.5	0.284
实施例 4	浅黄色透明	3	19	68.8	16.5	0.302
实施例 5	浅黄色透明	2'	20	69.2	16.0	0.355
对比实施例 1	棕色透明	7'	19	70.3	14.5	0.276
对比实施例 2	浅黄色透明	3'	21	69.0	12.0	0.352

[0035] 色度按 GB/T22295-2008 透明液体颜色测定方法 (加德纳色度) 进行测试。树脂化性按国标 GB/T 7193-2008 不饱和聚酯树脂试验方法进行测试。

[0036] 表 2: 实施例 1 与对比实施例 1 树脂分子量 GPC 测试对比

[0037]

项目	实施例 1	对比实施例 1
Mn	550	558
Mw	2241	2487
Mw/Mn	4.076	4.459

[0038] 表 3: 实施例 1 与对比实施例 1 浇铸体物理力学性能对比

[0039]

名称	单位	实施例 1	对比实施例 1
拉伸强度	MPa	47.6	46.9
拉伸弹性模量	MPa × 10 ³	3.8	3.7
断裂延伸率	%	1.4	1.4
弯曲强度	MPa	75	71.8
弯曲弹性模量	MPa × 10 ³	3.7	3.8
热变形温度	°C	94.1	98.4
巴柯尔硬度	Barcol	45	46

[0040] 浇注体的测试方法: GB/T 2567-2008 树脂浇铸体性能试验方法。

[0041] 由表 1、表 2、表 3 数据对比可知: 现有制备方法与原有制备方法相比, 不仅外观颜色变浅, 同时现有方法制备的双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂与原有制备的性能没有降低。