



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 1525194 号



发明专利证书

发明名称：透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法

发明人：孙雪峰；薄高青；宦胜民；国岛和彦；陈澄；金迎霞

专利号：ZL 2012 1 0395814.0

专利申请日：2012年10月18日

专利权人：常州华日新材料有限公司

授权公告日：2014年11月26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10月18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
申长雨

申长雨





(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102863592 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201210395814. 0

C08G 63/52(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 18

C08K 3/36(2006. 01)

(73) 专利权人 常州华日新材料有限公司
地址 213127 江苏省常州市新北区东港三路
2号

(56) 对比文件
US 2004/0010061 A1, 2004. 01. 15, 说明书第
18 - 31 段.

(72) 发明人 孙雪峰 薄高青 宦胜民
国岛和彦 陈澄 金迎霞

CN 102060987 A1, 2011. 05. 18, 说明书第
6 - 8 段.

(74) 专利代理机构 南京同泽专利事务所(特殊
普通合伙) 32245

CN 101613442 A, 2009. 12. 30, 全文.

代理人 蒋全强

审查员 徐靖

(51) Int. Cl.

C08F 283/01(2006. 01)

C08F 220/28(2006. 01)

C08F 220/18(2006. 01)

C08F 222/14(2006. 01)

C08F 220/14(2006. 01)

C08F 212/08(2006. 01)

C08G 63/78(2006. 01)

C08G 63/676(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,包括如下步骤:(1)向容器中加入二元醇、饱和二元酸或酸酐和不饱和二元酸或酸酐,经缩聚脱水反应,得到树脂A;(2)在树脂A中加入丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体;(3)混合均匀后,加入气相二氧化硅,进行高速分散;所述步骤(2)在树脂A中还可以加入苯乙烯;属于有机高分子化合物制备技术领域。本发明的透明触变不饱和聚酯树脂触变性好,防流挂性佳,树脂及其任意厚度的固化物的外观透明度高,能充分保护底材,并且清晰呈现底材的纹路。



CN 102863592 B

1. 一种透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 向容器中加入二元醇、饱和二元酸或酸酐和不饱和二元酸或酸酐,升温至 190 ~ 220°C 进行缩聚脱水反应,得到树脂 A;

(2) 在树脂 A 中加入丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体,所述丙烯酸酯交联单体的化学通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$,所述甲基丙烯酸酯交联单体的化学通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$;

(3) 混合均匀后,加入气相二氧化硅,进行高速分散,所述气相二氧化硅的加入量为树脂 A 总质量的 0.5 ~ 2.0%。

2. 按照权利要求 1 所述的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,其特征在于:所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体的加入量为树脂 A 总质量的 25 ~ 50%。

3. 一种透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 向容器中加入二元醇、饱和二元酸或酸酐和不饱和二元酸或酸酐,升温至 190 ~ 220°C 进行缩聚脱水反应,得到树脂 A;

(2) 在树脂 A 中加入苯乙烯,和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体;

(3) 混合均匀后,加入气相二氧化硅,进行高速分散,所述气相二氧化硅的加入量为树脂 A 总质量的 0.5 ~ 2.0%。

4. 按照权利要求 3 所述的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,其特征在于:所述苯乙烯的加入量和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体的加入量之和为树脂 A 总质量的 25 ~ 50%,所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体的加入量大于或等于树脂 A 总质量的 5%。

5. 按照权利要求 1 至 4 之一所述的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,其特征在于:所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体是丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸丁酯、二丙烯酸丙二酯、三丙烯酸季戊四酯、二丙烯酸-1,4-丁二酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、二甲基丙烯酸乙二酯中的一种或多种。

6. 按照权利要求 5 所述的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,反应至酸值小于或等于 30mgKOH/g;所述步骤(2)中降温至 130 ~ 180°C,加入质量为树脂 A 总质量的 100 ~ 300ppm 的对苯二酚;所述步骤(3)中的高速分散时间是 0.5 ~ 1.0h。

7. 按照权利要求 6 所述的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,其特征在于:所述二元醇是乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、新戊二醇中的一种或多种。

8. 按照权利要求 6 所述的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,其特征在于:所述饱和二元酸或酸酐是邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢苯酐中的一种或多种。

9. 按照权利要求 6 所述的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,其特征在于:所述不饱和二元酸或酸酐是顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸中的一种或两种。

透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种不饱和树脂的制备方法,属于有机高分子化合物制备技术领域。

背景技术

[0002] 不饱和聚酯树脂是由二元酸或酸酐与二元醇缩聚而成的线型高分子化合物溶于交联单体(通常为苯乙烯)中而形成的粘稠液体,其分子结构中含有非芳香族的不饱和双键。不饱和聚酯树脂可用适当的引发剂引发交联反应,在室温下固化,制得具有三维交联结构的热固性塑料。不饱和聚酯树脂具有优良的机械性能、电性能和耐化学腐蚀性能,成型工艺简便,在工业、农业、交通、建筑以及国防工业方面有广泛的应用。

[0003] 近年,我国不饱和聚酯树脂的生产量持续增长,发展迅速。其中,制作玻璃钢船、人造大理石、钢琴木器等保护层时,需要使用触变性好,施工性简单的不饱和聚酯树脂。这种不饱和聚酯树脂含有一定量的气相二氧化硅,以提高树脂的触变性,在施工过程中具备良好的防流挂性和喷涂性,可以使得制品具有好的保护层和优良的机械性能。由于添加了气相二氧化硅,该类商品外观为微混浊至混浊液体,直接影响树脂固化后的透明性,使得制品的底材纹路不能清晰的呈现出。

[0004] 目前市场上常见的触变不饱和聚酯树脂,固化后具有一定的透明性,但其厚度一般小于 0.8mm。而当这些触变不饱和聚酯树脂固化后厚度大于 0.8mm 时,其透明性明显降低。当需要有效的保护特殊材质时,需要一定厚度的保护层,又不影响其观赏性,现有的触变不饱和聚酯树脂不能达到此要求。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种触变性好,防流挂性佳,透明性高的触变不饱和聚酯树脂的制备方法。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 向容器中加入二元醇、饱和二元酸或酸酐和不饱和二元酸或酸酐,经缩聚脱水反应,得到树脂 A;

[0008] (2) 在树脂 A 中加入丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体;丙烯酸酯交联单体的化学通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$,甲基丙烯酸酯交联单体的化学通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$;

[0009] (3) 混合均匀后,加入气相二氧化硅,进行高速分散。

[0010] 为了使得所制得的树脂的透明效果更好,一种优选的技术方案是:上述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体的加入量为树脂 A 总质量的 25 ~ 50%。

[0011] 为了解决上述技术问题,本发明还提供了一种透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法,包括如下步骤:

[0012] (1) 向容器中加入二元醇、饱和二元酸或酸酐和不饱和二元酸或酸酐,经缩聚脱水反应,得到树脂 A;

[0013] (2) 在树脂 A 中加入苯乙烯, 和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体;

[0014] (3) 混合均匀后, 加入气相二氧化硅, 进行高速分散。

[0015] 为了使得所制得的树脂的透明效果更好, 一种优选的技术方案是: 上述苯乙烯的加入量和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体的加入量之和为树脂 A 总质量的 25 ~ 50%, 所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体的加入量大于或等于树脂 A 总质量的 5%。

[0016] 为了使得所制得的树脂的透明效果更好, 一种优选的技术方案是: 所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体是丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸丁酯、二丙烯酸丙二酯、三丙烯酸季戊四酯、二丙烯酸-1, 4-丁二酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、二甲基丙烯酸乙二酯中的一种或多种。

[0017] 为使得所制得的树脂触变性更好, 一种优选的技术方案是: 上述气相二氧化硅的加入量为树脂 A 总质量的 0.5 ~ 2.0%。

[0018] 为使得所制得的树脂质量更好, 固化效果更好, 一种优选的技术方案是: 上述步骤(1)中升温至 190 ~ 220℃进行缩聚脱水反应, 反应至酸值小于或等于 30mgKOH/g; 所述步骤(2)中降温至 130 ~ 180℃, 加入质量为树脂 A 总质量的 100~300ppm 的对苯二酚; 所述步骤(3)中的高速分散时间是 0.5 ~ 1.0h。

[0019] 上述二元醇是乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、新戊二醇中的一种或多种, 以保证合成树脂所用的原料适合。

[0020] 上述饱和二元酸或酸酐是邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢苯酐中的一种或多种, 以保证合成树脂所用的原料适合。

[0021] 上述不饱和二元酸或酸酐是顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸中的一种或两种, 以保证合成树脂所用的原料适合。

[0022] 本发明具有积极的效果: 本发明的透明触变不饱和聚酯树脂制备方法采用丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联单体, 代替或部分代替苯乙烯交联单体, 制得的触变不饱和聚酯树脂直接为透明的液体, 用于制作玻璃钢船、人造大理石、钢琴木器的保护层时, 即使保护层很厚, 仍可以清晰呈现出制品底材的纹路, 制品表面光滑平整且丰满度高, 同时还具有优良的机械性能, 以及耐候、耐水、耐腐蚀、耐磨性等性能。由于该树脂触变性好, 防流挂性佳, 施工方便, 制备方便, 具有广阔的市场前景。

附图说明

[0023] 图 1 是本发明实施例 1 的透明触变不饱和聚酯树脂浇铸体的遮盖图案效果图。

[0024] 图 2 是本发明实施例 2 的透明触变不饱和聚酯树脂浇铸体的遮盖图案效果图。

[0025] 图 3 是本发明实施例 3 的透明触变不饱和聚酯树脂浇铸体的遮盖图案效果图。

[0026] 图 4 是本发明实施例 4 的透明触变不饱和聚酯树脂浇铸体的遮盖图案效果图。

[0027] 图 5 是本发明对比实施例 1 的触变不饱和聚酯树脂浇铸体的遮盖图案效果图。

[0028] 图 6 是未经浇铸体遮盖时的底色图案的效果图。

具体实施方式

[0029] (实施例 1 透明触变不饱和聚酯树脂)

[0030] 本实施例的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法的具体步骤如下:

[0031] (1) 向装有氮气保护、搅拌器、温度计和冷凝分馏装置的四口容器中加入 1.0mol 乙二醇、2.2mol 丙二醇、1.5mol 邻苯二甲酸酐、1.5mol 顺丁烯二酸酐,升温至 190℃进行缩聚脱水反应,反应至酸值小于 30mgKOH/g,生成树脂 A。

[0032] (2) 将树脂 A 降温至 130℃,加入质量为树脂 A 总质量的 100ppm 的对苯二酚,加入质量为树脂 A 总质量的 25% 的甲基丙烯酸羟乙酯进行稀释。

[0033] (3) 混合均匀后,加入质量为树脂 A 总质量的 1.0% 的气相二氧化硅(Wacker Chemie AG 公司生产的型号为 N20 的气相二氧化硅),高速分散 0.5h 后即得到透明触变不饱和和聚酯树脂。

[0034] (实施例 2 透明触变不饱和聚酯树脂)

[0035] 本实施例的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法的具体步骤如下:

[0036] (1) 向装有氮气保护、搅拌器、温度计和冷凝分馏装置的四口容器中加入 1.6mol 一缩二乙二醇、1.6mol 一缩二丙二醇、1.0mol 邻苯二甲酸酐、2.0mol 反丁烯二酸,升温至 205℃进行缩聚脱水反应,反应至酸值小于 30mgKOH/g,生成树脂 A。

[0037] (2) 将树脂 A 降温至 180℃,加入质量为树脂 A 总质量的 300ppm 的对苯二酚,加入质量为树脂 A 总质量的 50% 的甲基丙烯酸甲酯进行稀释。

[0038] (3) 混合均匀后,加入质量为树脂 A 总质量的 2.0% 的气相二氧化硅(Wacker Chemie AG 公司生产的型号为 T40 的气相二氧化硅),高速分散 1h 后即得到透明触变不饱和和聚酯树脂。

[0039] (实施例 3 透明触变不饱和聚酯树脂)

[0040] 本实施例的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法的具体步骤如下:

[0041] (1) 向装有氮气保护、搅拌器、温度计和冷凝分馏装置的四口容器中加入 1.6mol 一缩二乙二醇、1.6mol 新戊二醇、1.6mol 四氢苯酐、1.4mol 反丁烯二酸,升温至 205℃进行缩聚脱水反应,反应至酸值小于 30mgKOH/g,生成树脂 A。

[0042] (2) 将树脂 A 降温至 180℃,加入质量为树脂 A 总质量的 200ppm 的对苯二酚,加入质量为树脂 A 总质量的 20% 的苯乙烯和 5% 的丙烯酸羟丙酯进行稀释。

[0043] (3) 混合均匀后,加入质量为树脂 A 总质量的 0.5% 的气相二氧化硅(Wacker Chemie AG 公司生产的型号为 N20 的气相二氧化硅)高速分散 0.8h 后即得到透明触变不饱和和聚酯树脂。

[0044] (实施例 4 透明触变不饱和聚酯树脂)

[0045] 本实施例的透明触变不饱和聚酯树脂的制备方法的具体步骤如下:

[0046] (1) 向装有氮气保护、搅拌器、温度计和冷凝分馏装置的四口容器中加入 3.2mol 丙二醇、1.0mol 间苯二甲酸、升温至 220℃,反应至酸值 2 以下,加入 2.0mol 反丁烯二酸,升温至 210℃进行缩聚脱水反应,反应至酸值小于 20mgKOH/g,生成树脂 A。

[0047] (2) 将树脂 A 降温至 150℃,加入质量为树脂 A 总质量的 200ppm 的对苯二酚,加入质量为树脂 A 总质量的 25% 的苯乙烯、15% 的甲基丙烯酸羟乙酯和 10% 的丙烯酸羟丙酯进行稀释。

[0048] (3) 混合均匀后,加入质量为树脂 A 总质量的 1.0% 的气相二氧化硅(Wacker Chemie AG 公司生产的型号为 T40 的气相二氧化硅),高速分散 1.0h 后即得到透明触变不饱和和聚酯树脂。

[0049] (对比实施例 1 触变不饱和聚酯树脂)

[0050] 本实施例的触变不饱和聚酯树脂的制备方法的具体步骤如下：

[0051] (1) 向装有氮气保护、搅拌器、温度计和冷凝分馏装置的四口容器中加入 1.0mol 乙二醇、2.2mol 丙二醇、1.5mol 邻苯二甲酸酐、1.5mol 顺丁烯二酸酐，升温至 190℃ 进行缩聚脱水反应，反应至酸值小于 30mgKOH/g，生成树脂 A。

[0052] (2) 将树脂 A 降温至 150℃，加入质量为树脂 A 总质量的 200ppm 的对苯二酚，加入质量为树脂 A 总质量的 35% 的苯乙烯进行稀释。

[0053] (3) 混合均匀后，加入质量为树脂 A 总质量的 1.0% 的气相二氧化硅 (Wacker Chemie AG 公司生产的型号为 N20 的气相二氧化硅)，高速分散 1.0h 后即得到触变不饱和聚酯树脂。

[0054] 分别对实施例 1~4 和对比实施例 1 所得到的不饱和聚酯树脂的液体树脂化学性能按 GB/T 7193 《不饱和聚酯树脂试验方法》和 JIS K6901 《液体不饱和聚酯树脂测试方法》进行测试；树脂浇铸体物理力学性能按 GB/T 2567 《树脂浇铸体性能试验方法》进行测试；树脂浇铸体的热变形温度按 GB/T1634 《塑料弯曲负载热变形温度试验方法》进行测试；树脂浇铸体的巴柯尔硬度按 GB/T3854 《纤维增强塑料巴氏(巴柯尔)硬度试验方法》进行测试；浇铸体采用常州华日新材料有限公司的无色促进剂 RP-126 和天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司生产的 Butanox M-50 进行制作。

[0055] 不饱和聚酯树脂的液体树脂化学性能见表 1。

[0056] 表 1 液体树脂的化学性能对比表

[0057]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比实施例 1
树脂外观	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	混浊液体
触变指数	2.2	3.0	1.8	2.4	2.5
粘度 (Pa·s)	1.50	2.15	1.22	1.35	0.98
凝胶时间 (min)	18.2	27.5	14.3	25.5	15.2

[0058] 不饱和聚酯树脂浇铸体的物理力学性能见表 2。

[0059] 表 2 树脂浇铸体的物理力学性能对比表

[0060]

名称	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比实施例 1
浇铸体透明度 (厚度 4mm)	透明	透明	透明	透明	混浊
弯曲强度 (MPa)	100	118	123	103	120
弯曲弹性模量 (MPa×10 ³)	2910	2900	3050	3420	3615
热变形温度 (℃)	70	68	60	79	82
巴柯尔硬度 (Barcol)	42	42	43	45	45

[0061] 见图 1 至图 5，分别使用实施例 1~4 和对比实施例 1 所得到的不饱和聚酯树脂的浇铸体 (厚度为 8mm) 在底色图案的遮盖效果图。对比未经浇铸体遮盖时的底色图案的效果

图和遮盖后的效果图,可以看出实施例 1~4 的浇铸体的透明度很高,对比实施例 1 的浇铸体不透明。