



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 1528539 号



发明专利证书

发明名称：二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法

发明人：黄小波；宦胜民；薄高青；国岛和彦；朱明强；谈益新

专利号：ZL 2012 1 0237186.3

专利申请日：2012年07月10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07月10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



2014年11月26日



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102731729 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201210237186. 3

(22) 申请日 2012. 07. 10

(73) 专利权人 常州华日新材有限公司

地址 213127 江苏省常州市新北区东港三路
2 号

(72) 发明人 黄小波 宦胜民 薄高青
国岛和彦 朱明强 谈益新

(74) 专利代理机构 南京同泽专利事务所(特殊
普通合伙) 32245

代理人 蒋全强

(51) Int. Cl.

C08F 283/01(2006. 01)

C08G 63/52(2006. 01)

C08G 63/676(2006. 01)

C08G 63/78(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1072938 A, 1993. 06. 09, 第 6 页第 4 段,
第 8 页第 4 段至第 9 页第 1 段, 第 9 页第 4-5 段,
第 10 页第 2-4 段.

审查员 凌辉

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种二次粘结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,升温进行缩聚脱水反应,得到树脂A;(2)在树脂A中加入交联单体,混合均匀后得到树脂B;(3)在树脂B中加入质量为树脂B总质量的0.03~0.2%的石蜡和0.1~3.0%的粘结促进剂后,搅拌均匀;所述粘结促进剂是油脂、高级脂肪酸、高级脂肪酸的酯、高级脂肪醇、高级脂肪醇的酯中的一种或多种,属于有机高分子化合物制备技术领域。本发明的二次粘结不饱和聚酯树脂固化后表面不发粘,二次粘结成型时无需打磨,层间粘结效果好,使用方便。

1. 一种二次粘结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 180 ~ 220℃进行缩聚脱水反应,反应至酸值为 16.0 ~ 24.0mgKOH/g,得到树脂 A;

(2) 将树脂 A 降温至 110 ~ 180 °C,加入质量为树脂 A 总质量的 100 ~ 1000ppm 的阻聚剂,再在树脂 A 中加入交联单体,所述交联单体为苯乙烯,苯乙烯的加入量为树脂 A 总质量的 40 ~ 80%,混合均匀后得到树脂 B;

(3) 先将树脂 B 温度升至 40℃以上,进行保温后,再在树脂 B 中加入质量为树脂 B 总质量的 0.03% 的石蜡和 0.1 ~ 3.0% 的粘结促进剂后,搅拌均匀,搅拌时间是 1 ~ 3h;所述粘结促进剂是高级脂肪醇。

2. 按照权利要求 1 所述的二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法,其特征在于:所述阻聚剂是对苯二酚、对苯醌、对叔丁基邻苯二酚中的一种或多种。

3. 按照权利要求 1 所述的二次粘结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。

4. 按照权利要求 1 所述的二次粘结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、对苯二甲酸中的一种或多种。

5. 按照权利要求 1 所述的二次粘结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。

二次粘结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] 不饱和聚酯树脂在固化过程中易受空气中氧的阻聚,导致表面固化不完全,表面上常出现发粘现象,会给制品的后续操作带来困难。目前工业生产中用于消除或避免空气中氧的阻聚作用的方法主要有以下几种。

[0004] 一、加入能形成表面阻挡层的有机添加剂。最为常用的方法是在不饱和聚酯树脂中添加适量的石蜡,其原理为:石蜡在苯乙烯中的溶解性有限,在固化过程中,随着不饱和聚酯树脂的固化以及体系内产生的集中且较高的反应热,将迫使混入其中的石蜡从三维交联的网络中向树脂表面迁移而“浮出”,在树脂表面形成一层屏障膜,从而隔离空气中的氧气。该方法能够满足一般成型工艺的要求,具有生产成本低,使用方便的优点,在行业内被广泛应用。但是,在糊制或浇铸厚型制品时,为防止固化时放热量过大,需要中途停下来实行多次粘结成型,由于石蜡形成了屏障膜且石蜡本身表面张力小,该方法会影响二次粘结成型时的层间粘合,这时必须将前一次已固化的树脂表面的含蜡层打磨掉,才能继续施工,而且如果打磨不完全,还是会影响二次粘结成型时的层间粘结。

[0005] 二、采用物理遮盖法。在不饱和聚酯树脂表面上覆盖一层玻璃纸或涤纶薄膜,并将其间残余的空气泡赶净后,起到隔离空气的作用,该方法使用不便,且效果不佳。

[0006] 三、采用惰性气体法。在不饱和聚酯树脂表面上连续通惰性气体,起到隔离空气的作用、使得树脂不受到空气中氧的阻聚,表面上不会出现发粘现象,但该方法使用不便。

[0007] 四、采用聚酯改性的化学方法改善树脂的空干性能。目前,利用半酯化法合成双环戊二烯(DCPD)改性不饱和聚酯树脂的方法是国内外的研究重点。此外,还有用亚麻油改性不饱和聚酯树脂提高气干性的方法。2001年出版的贵州化工第26卷第2期中的《气干性不饱和聚酯树脂的配方研究》一文中提到:亚麻油提供的气干性很弱,而且对凝胶化时间有很大的延长,根本达不到正常的气干要求,唯一只是价格较为便宜。2008年出版的四川化工第11卷第1期中的《亚麻油改性不饱和聚酯树脂的性能和工艺研究》一文中提到:亚麻油用量为聚酯总质量的7%至8%,另外还需添加其他试剂,由其可见亚麻油改性不饱和聚酯树脂提高气干性的方法存在着一定问题。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是提供一种固化后表面不发粘,二次粘结成型时无需打

磨,层间粘结效果好的二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明提供了

[0010] 一种二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法,包括如下步骤:

[0011] (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,升温进行缩聚脱水反应,得到树脂 A;

[0012] (2) 在树脂 A 中加入交联单体,混合均匀后得到树脂 B;

[0013] (3) 在树脂 B 中加入质量为树脂 B 总质量的 0.03 ~ 0.2% 的石蜡和 0.1 ~ 3.0% 的粘结促进剂后,搅拌均匀。

[0014] 为了粘结促进剂的加入使得树脂表面的含蜡层变得稀疏,上述技术方案的一种进一步优选是:上述粘结促进剂是油脂(天然油脂)、高级脂肪酸、高级脂肪酸的酯、高级脂肪醇、高级脂肪醇的酯中的一种或多种。

[0015] 上述技术方案的一种更进一步优选是:上述油脂是桐油、梓油、亚麻仁油、花生油、橄榄油中的一种或多种。其中桐油、梓油、亚麻仁油为干性油,可以使得树脂表面的含蜡层变得更加稀疏,从而使得二次粘结成型时层间粘结效果更佳。

[0016] 为使得固体的石蜡和粘结促进剂更容易分散到树脂中去,一种优选的技术方案是:上述步骤(3)中先将树脂 B 温度升至 40℃ 以上,进行保温后,再加入石蜡和粘结促进剂。

[0017] 为使得搅拌均匀,制得的树脂质量更好,一种优选的技术方案是:上述步骤(3)中的搅拌时间是 1 ~ 3h。

[0018] 为使得所制得的树脂质量更好,一种优选的技术方案是:上述步骤(1)中升温至 180 ~ 220℃ 进行缩聚脱水反应,反应至酸值为 16.0 ~ 24.0mgKOH/g;上述步骤(2)中降温至 110 ~ 180℃,加入质量为树脂 A 总质量的 100 ~ 1000ppm 的阻聚剂,所述交联单体为苯乙烯,苯乙烯的加入量为树脂 A 总质量的 40 ~ 80%,混合均匀后得到树脂 B。

[0019] 为使得阻聚的效果更好,一种优选的技术方案是:上述阻聚剂是对苯二酚、对苯醌、对叔丁基邻苯二酚中的一种或多种。

[0020] 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。

[0021] 上述饱和二元酸或酸酐是邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸中的一种或多种,以保证合成树脂所用的原料适合。

[0022] 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。

[0023] 本发明具有积极的效果:本发明的二次粘结不饱和聚酯树脂在制备过程中加入了适量的石蜡和适量的粘结促进剂,粘结促进剂可以是油脂、高级脂肪酸、高级脂肪酸的酯、高级脂肪醇、高级脂肪醇的酯。树脂固化过程中,石蜡在树脂表面形成一层屏障膜,从而隔离空气中的氧气,可以保证树脂固化后表面不发粘。同时,由于粘结促进剂的加入使得树脂表面的含蜡层变得稀疏,二次粘结成型时无需进行打磨即可继续施工,层间粘结效果好,大大减轻了施工人员的劳动强度,有效提高了工作效率,并且粘结促进剂的加入量不大,不会影响树脂的性能,可充分满足一般成型工艺的要求。该方法使用方便,有广阔的市场前景。

具体实施方式

[0024] (实施例 1 二次粘结不饱和聚酯树脂)

[0025] 本实施例的二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法的具体步骤如下:

[0026] (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 200℃进行缩聚脱水反应,反应至酸值为 20.0mgKOH/g,生成树脂 A;

[0027] (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 50% 的苯乙烯交联单体进行稀释,混合均匀后得到树脂 B。

[0028] (3)将树脂 B 温度升至 60℃,进行保温后,加入质量为树脂 B 总质量的 0.03% 的石蜡和 3.0% 的桐油(可以用梓油或亚麻仁油等干性油代替),搅拌 1h 后即得到二次粘结不饱和聚酯树脂。

[0029] (实施例 2 二次粘结不饱和聚酯树脂)

[0030] 本实施例的二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法的其余部分与实施例 1 相同,不同之处在于:步骤(3)为将树脂 B 保温至 60℃,加入质量为树脂 B 总质量的 0.03% 的石蜡和 0.1% 的梓油(可以用桐油或亚麻仁油等干性油代替),搅拌 1h 后即得到二次粘结不饱和聚酯树脂。

[0031] (实施例 3 二次粘结不饱和聚酯树脂)

[0032] 本实施例的二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法的其余部分与实施例 1 相同,不同之处在于:步骤(3)为将树脂 B 保温至 60℃,加入质量为树脂 B 总质量的 0.03% 的石蜡和 0.3% 的十六醇,搅拌 1h 后即得到二次粘结不饱和聚酯树脂。

[0033] (实施例 4 二次粘结不饱和聚酯树脂)

[0034] 本实施例的二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法的其余部分与实施例 1 相同,不同之处在于:步骤(3)为将树脂 B 保温至 60℃,加入质量为树脂 B 总质量的 0.1% 的石蜡和 0.8% 的油酸,搅拌 2h 后即得到二次粘结不饱和聚酯树脂。

[0035] (实施例 5 二次粘结不饱和聚酯树脂)

[0036] 本实施例的二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法的其余部分与实施例 1 相同,不同之处在于:步骤(3)为将树脂 B 保温至 60℃,加入质量为树脂 B 总质量的 0.2% 的石蜡、0.6% 的花生油和 0.6% 的硬脂酸季戊四醇酯,搅拌 2h 后即得到二次粘结不饱和聚酯树脂。

[0037] (实施例 6 二次粘结不饱和聚酯树脂)

[0038] 本实施例的二次粘结不饱和聚酯树脂的制备方法的其余部分与实施例 1 相同,不同之处在于:步骤(3)为将树脂 B 保温至 60℃,加入质量为树脂 B 总质量的 0.2% 的石蜡、1.0% 的橄榄油、1.0% 的硬脂酸和 1.0% 的十六醇乳酸酯,搅拌 3h 后即得到二次粘结不饱和聚酯树脂。

[0039] (对比实施例 1 不饱和聚酯树脂)

[0040] 本对比实施例的不饱和聚酯树脂的制备方法的其余部分与实施例 1 相同,不同之处在于:不包括步骤(3)。本对比实施例的不饱和聚酯树脂即为树脂 B。

[0041] (对比实施例 2 含蜡不饱和聚酯树脂)

[0042] 本对比实施例的含蜡不饱和聚酯树脂的其余部分与实施例 1 相同,不同之处在于:步骤(3)为将树脂 B 保温至 60℃,加入质量为树脂 B 总质量的 0.03% 的石蜡,搅拌均匀后即得到含蜡不饱和聚酯树脂。

[0043] (对比实施例 3 含蜡不饱和聚酯树脂)

[0044] 本对比实施例的含蜡不饱和聚酯树脂的其余部分与实施例 1 相同,不同之处在于:步骤(3)为将树脂 B 保温至 60°C,加入质量为树脂 B 总质量的 0.2%的石蜡,搅拌均匀后即得到含蜡不饱和聚酯树脂。

[0045] 不饱和聚酯树脂的固化:将实施例 1~6 和对比实施例 1~3 所得到的不饱和聚酯树脂温度调整至 25°C,分别加入质量为不饱和聚酯树脂总质量的 2%的质量分数为 1%的异辛酸钴和 2%的过氧化甲乙酮,混合搅拌均匀。

[0046] 观察实施例 1~6 和对比实施例 1~3 所得到的不饱和聚酯树脂固化后的表面发粘情况,并通过测试不饱和聚酯树脂试件的层间剪切强度来评价二次粘结时的层间粘结。

[0047] 层间剪切强度参照 GB/T 1450.1-2005《纤维增强塑料层间剪切强度试验方法》制作试件和进行测试,并观察破坏类型。

[0048] 实施例 1~5 和对比实施例 1~3 的不饱和聚酯树脂固化后的表面发粘情况、试件的层间剪切强度和试件破坏类型见表 1。

[0049] 表 1 树脂表面发粘情况及层间剪切强度性能对比表

[0050]

试验号	表面发粘情况	层间剪切强度(MPa)	破坏类型
实施例 1	不发粘	21.6	内聚破坏
实施例 2	不发粘	20.2	内聚破坏
实施例 3	不发粘	20.5	内聚破坏
实施例 4	不发粘	20.9	内聚破坏
实施例 5	不发粘	20.8	内聚破坏
实施例 6	不发粘	21.0	内聚破坏
对比实施例 1	发粘	23.1	内聚破坏
对比实施例 2	不发粘	11.5	层间界面脱层
对比实施例 3	不发粘	7.5	层间界面脱层