



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103665311 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201310371325. 6

审查员 李蔚慰

(22) 申请日 2013. 08. 22

(73) 专利权人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路 1 号

(72) 发明人 张震乾 吉祥 王佩 何剑虹

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 楼高潮

(51) Int. Cl.

C08G 18/68(2006. 01)

C08G 63/676(2006. 01)

C08G 63/685(2006. 01)

C08F 283/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102212242 A, 2011. 10. 12,

CN 1195669 A, 1998. 10. 14,

CN 101613522 A, 2009. 12. 30,

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂的二元醇制备方法

(57) 摘要

本发明一种改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂的二元醇制备方法,属于高分子聚合领域。采用分步聚合合成柔性不饱和聚酯二元醇柔性基团比例和羟值可控;采用柔性不饱和聚酯二元醇、异氰酸酯和稀释剂共混的方法,易于在生产过程中实施;固化过程可控,可实现室温固化;改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂的固化后产品性能优异。可广泛应用于工业、农业、交通以及一些特殊应用的场合。

1. 一种改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂的二元醇制备方法, 其特征在于按照下述步骤进行:

(1) 聚酯树脂预聚物的制备:

先采用二元醇, 升温至 80℃; 再加饱和二元酸, 1h 内升温至 150℃, 再以 10℃ /h 升温速率升温至 210℃; 通氮气 180℃ 缩合聚合 3 小时, 至酸值小于 20mgKOH/g 时, 降温至 180℃;

(2) 柔性不饱和聚酯二元醇的制备:

再次加入端羟基柔性大分子二元醇, 不饱和二元酸, 二元醇; 以 10℃ /h 升温速率升温至 210℃, 采用缩聚的方式将柔性大分子与不饱和聚酯树脂共聚生成嵌段共聚物, 至酸值小于 30mgKOH/g 时, 至 180℃, 抽真空; 待酸值小于 10mgKOH/g 以下时, 降温冷却;

(3) 柔性不饱和聚酯二元醇改性的聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂固化:

将合成的柔性不饱和聚酯二元醇加入定量异氰酸酯, 在 50℃ 慢速搅拌混合, 最后加入稀释剂; 最终制备改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂; 改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂加入树脂质量用量 0.01%-3.00% 的催化剂、树脂质量用量 0.1%-3.00% 的固化剂, 至适当的温度抽去气泡和水分, 加入模具中固化成型;

其中步骤(1)所述的二元醇为乙二醇、丙二醇、丁二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇、一缩二丙二醇; 饱和二元酸为苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氯邻苯二甲酸酐; 二元醇和饱和二元酸摩尔比为 1-1.05 : 1;

其中步骤(2)所述的端羟基柔性大分子二元醇为端羟基聚丁二烯、端羟基氢化聚丁二烯、端羟基聚丁二烯-丙烯腈、端羟基丁苯液体橡胶、端羟基聚异戊二烯、端羟基氢化聚异戊二烯; 二元醇为乙二醇、丙二醇、丁二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇、一缩二丙二醇; 不饱和二元酸为顺丁烯二酸酐或反丁烯二酸; 端羟基柔性大分子二元醇: 二元醇和不饱和二元酸的摩尔比为 0.1-1 : 1-1.5 : 1;

其中步骤(2)或者加入端羧基柔性大分子二元酸代替端羟基柔性大分子二元醇, 所述的端羧基柔性大分子二元酸为端羧基丁腈橡胶、端羧基乙丙橡胶; 二元醇: 端羧基柔性大分子二元酸: 不饱和二元酸的摩尔比为 1.2-1.8 : 0.1-0.5 : 1;

其中步骤(3)所述的异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异弗尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯, 异氰酸酯和柔性不饱和聚酯二元醇摩尔比为 1-1.10 : 1; 稀释剂为苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯, 稀释剂用量为柔性不饱和聚酯二元醇质量用量的 30%-60%; 所述催化剂为叔胺类催化剂三亚乙基二胺、三甲羟基乙二胺、双(二甲氨基乙基)醚; 固化剂为过氧化二苯甲酰, 过氧化苯甲酰叔丁酯, 偶氮二异丁腈, 过氧化二苯甲酰或 N, N-二甲基苯胺; 或是过氧化二苯甲酰和 N, N-二甲基苯胺组成的氧化-还原体系;

其中步骤(3)所述的催化剂或者为二丁基锡二月桂酸酯、辛酸亚锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、二醋酸二丁基锡。

一种改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂的二元醇制备方法

技术领域：

[0001] 本发明属于高分子聚合领域,尤其涉及利用一种改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂的柔性不饱和聚酯二元醇制备方法。

背景技术：

[0002] 不饱和聚酯树脂 (UPR) 具有优良的综合性能,用途十分广泛,是近年来热固性树脂中发展较快的品种之一。但是 UPR 存在脆性较大的缺陷,使其应用范围受到了限制。提高 UPR 的韧性成为重要的课题。采用液态橡胶嵌段来提高 UPR 的断裂性能,这种方法虽然提高了 UPR 的韧性,但是对其耐热性能有不良影响,而且由于黏度提高影响了 UPR 的工艺性能。通过分子设计,调整分子链的柔韧性也可以达到增韧 UPR 树脂的目的,但同样会影响其耐热性能。将聚氨酯与 UPR 共混制备互穿网络结构材料是提高 UPR 韧性的有效手段,改性后 UPR 的弯曲强度、冲击强度等力学性能明显提高。

[0003] 一般采用聚氨酯体系对不饱和聚酯进行改性的方法基本可以分为以下几种:1、带有活性端基的聚氨酯和不饱和聚酯树脂共混;2、制备聚氨酯和不饱和聚酯树脂的嵌段共聚物;3、利用异氰酸酯对不饱和聚酯进行扩链;4、形成互穿网络聚氨酯和不饱和聚酯树脂混合物。以上方法较为繁琐,产品制备成本高、操作复杂,并且存在相容性问题。通过在不饱和聚酯树脂合成过程中加入柔性大分子并保持不饱和聚酯树脂末端基团为羟基的方法简化改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂操作,并且经过改性的聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂保持相应硬度的前提下,拉伸强度、冲击强度和弯曲强度有明显的提高。此种树脂在航空航天、汽车工业、造船业以及其他行业具有广泛的应用前景。

发明内容

[0004] 本发明的目的是利用柔性不饱和聚酯二元醇改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂的制备方法。

[0005] 一种改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂的二元醇制备方法,按照下述步骤进行:

[0006] (1) 聚酯树脂预聚物的制备:

[0007] 先采用二元醇,升温至 80℃;再加饱和二元酸,1h 内升温至 150℃,再以 10℃ /h 升温速率升温至 210℃;通氮气 180℃ 缩合聚合 3 小时,至酸值小于 20mgKOH/g 时,降温至 180℃;

[0008] (2) 柔性不饱和聚酯二元醇的制备:

[0009] 再次加入端羟基柔性大分子二元醇,不饱和二元酸,二元醇;以 10℃ /h 升温速率升温至 210℃,采用缩聚的方式将柔性大分子与不饱和聚酯树脂共聚生成嵌段共聚物,至酸值小于 30mgKOH/g 时,至 180℃,抽真空;待酸值小于 10mgKOH/g 以下时,降温冷却;

[0010] (3) 柔性不饱和聚酯二元醇改性的聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂固化:

[0011] 将合成的柔性不饱和聚酯二元醇加入定量异氰酸酯,在 50℃ 慢速搅拌混合,最后加入稀释剂;最终制备改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂;改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂加入

树脂质量用量 0.01%~3.00% 的催化剂、树脂质量用量 0.1%~3.00% 的固化剂,至适当的温度抽去气泡和水分,加入模具中固化成型。

[0012] 其中步骤(1)所述的二元醇为乙二醇、丙二醇、丁二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇、一缩二丙二醇等有机二醇类化合物;饱和二元酸为苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氯邻苯二甲酸酐等;二元醇和饱和二元酸摩尔比为 1-1.05:1。

[0013] 其中步骤(2)所述的端羟基柔性大分子二元醇为端羟基聚丁二烯、端羟基氢化聚丁二烯、端羟基聚丁二烯-丙烯腈、端羟基丁苯液体橡胶、端羟基聚异戊二烯、端羟基氢化聚异戊二烯等,其特征为端基为羟基且中间链段为重复链段大于 3 个的烯烃或烷烃;二元醇为乙二醇、丙二醇、丁二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇、一缩二丙二醇等有机二醇类化合物;不饱和二元酸为顺丁烯二酸酐或反丁烯二酸等双羧基的含有双键的有机化合物;端羟基柔性大分子二元醇:二元醇和不饱和二元酸的摩尔比为 0.1-1:1-1.5:1。

[0014] 其中步骤(2)或者加入端羧基柔性大分子二元酸代替端羟基柔性大分子二元醇,所述的端羧基柔性大分子二元酸为端羧基丁腈橡胶、端羧基乙丙橡胶等,其特征为端基为羧基且中间链段为重复链段大于 3 个的烯烃或烷烃;二元醇:端羧基柔性大分子二元酸和不饱和二元酸的摩尔比为 1.2-1.8:0.1-0.5:1。

[0015] 其中步骤(3)所述的异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等带有异氰酸酯官能团的有机化合物,异氰酸酯和柔性不饱和聚酯二元醇摩尔比为 1-1.10:1;稀释剂为苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯等乙烯基单体,稀释剂用量为柔性不饱和聚酯二元醇质量用量的 30%-60%;所述催化剂为叔胺类催化剂如三亚乙基二胺、三甲羟基乙二胺、双(二甲氨基乙基)醚等;固化剂为有机过氧化物,如过氧化二苯甲酰,过氧化苯甲酰叔丁酯等,或为偶氮化合物偶氮二异丁腈等;或是氧化-还原体系,如过氧化二苯甲酰和 N,N-二甲基苯胺等。

[0016] 其中步骤(3)所述的催化剂或者为有机金属催化剂,二丁基锡二月桂酸酯、辛酸亚锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、二醋酸二丁基锡等。

[0017] 本发明的优点在于 1:采用分步聚合合成柔性不饱和聚酯二元醇柔性基团比例和羟值可控;2:采用柔性不饱和聚酯二元醇、异氰酸酯和稀释剂共混的方法,易于在生产过程中实施;3:固化过程可控,可实现室温固化;4:改性聚氨酯/不饱和聚酯树脂的固化后产品性能优异。可广泛应用于工业、农业、交通以及一些特殊应用的场合。

具体实施方式

[0018] 下面结合实例,对本发明作进一步的详细说明。

[0019] 实施例 1

[0020] 聚合步骤如下:

[0021] 1、聚酯树脂预聚物的制备:

[0022] 加入丙二醇,升温至 80℃;再加间苯二甲酸(二元醇和饱和二元酸摩尔比为 1-1.05:1)。1h 内升温至 150℃,再以 10℃/h 升温速率升温至 210℃。通氮气 180℃ 缩合聚合 3 小时,至酸值小于 20mgKOH/g 时,降温至 180℃。

[0023] 2、柔性不饱和聚酯二元醇的制备:

[0024] 再次加入分子量 1200 的端羟基聚丁二烯 0.1 摩尔,一缩二乙二醇 1.2 摩尔,顺丁

烯二酸酐 1 摩尔（端羟基柔性大分子二元醇：二元醇和不饱和二元酸的摩尔比为 0.1 : 1.2 : 1）。以 10°C /h 升温速率升温至 210°C，采用缩聚的方式将端羟基聚丁二烯与不饱和聚酯树脂共聚生成嵌段共聚物，至酸值小于 30mgKOH/g 时，至 180°C，抽真空。待酸值小于 10mgKOH/g 以下时，降温冷却。

[0025] 3、柔性不饱和聚酯二元醇改性的聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂固化：

[0026] 将 2 合成的柔性不饱和聚酯二元醇 1 摩尔加入 1.02 摩尔甲苯二异氰酸酯，在 50°C 慢速滴加搅拌混合，最后加入 50% 柔性不饱和聚酯二元醇质量比稀释剂苯乙烯。最终制备改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂。改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂加入树脂质量用量 1.00% 的三亚乙基二胺催化剂、树脂质量用量 1.50% 的过氧化二苯甲酰固化剂，起泡后抽去气泡和水分，加入模具中室温固化成型。

[0027] 实施例 2

[0028] 聚合步骤如下：

[0029] 1、聚酯树脂预聚物的制备：

[0030] 加入丙二醇 1.03 摩尔，升温至 80°C；再加对苯二甲酸 1 摩尔（二元醇和饱和二元酸摩尔比为 1.03 : 1）。1h 内升温至 150°C，再以 10°C /h 升温速率升温至 210°C。通氮气 180°C 缩合聚合 3 小时，至酸值小于 20mgKOH/g 时，降温至 180°C。

[0031] 2、柔性不饱和聚酯二元醇的制备：

[0032] 再次加入分子量 2000 的端羟基丁苯液体橡胶 0.2 摩尔，一缩二乙二醇 1.5 摩尔，顺丁烯二酸酐 1 摩尔（端羟基柔性大分子二元醇：二元醇和不饱和二元酸的摩尔比为 0.2 : 1.5 : 1）。以 10°C /h 升温速率升温至 210°C，采用缩聚的方式将端羟基丁苯液体橡胶与不饱和聚酯树脂共聚生成嵌段共聚物，至酸值小于 30mgKOH/g 时，至 180°C，抽真空。待酸值小于 10mgKOH/g 以下时，降温冷却。

[0033] 3、柔性不饱和聚酯二元醇改性的聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂固化：

[0034] 将 2 合成的柔性不饱和聚酯二元醇 1 摩尔加入 1.05 摩尔二苯基甲烷二异氰酸酯，在 50°C 慢速滴加搅拌混合，最后加入 40% 柔性不饱和聚酯二元醇质量比稀释剂苯乙烯。最终制备改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂。改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂加入树脂质量用量 1.00% 的二丁基锡二月桂酸酯催化剂、树脂质量用量 1.50% 的过氧化二苯甲酰固化剂，起泡后抽去气泡和水分，加入模具中 80°C 固化成型。

[0035] 实施例 3

[0036] 聚合步骤如下：

[0037] 1、聚酯树脂预聚物的制备：

[0038] 加入丁二醇 1.05 摩尔，升温至 80°C；再加邻苯二甲酸酐 1 摩尔（二元醇和饱和二元酸摩尔比为 1.05 : 1）。1h 内升温至 150°C，再以 10°C /h 升温速率升温至 210°C。通氮气 180°C 缩合聚合 3 小时，至酸值小于 20mgKOH/g 时，降温至 180°C。

[0039] 2、柔性不饱和聚酯二元醇的制备：

[0040] 再次加入分子量 1500 的端羟基氢化聚丁二烯 0.15 摩尔，一缩二乙二醇 1.4 摩尔，顺丁烯二酸酐 1 摩尔（端羟基柔性大分子二元醇：二元醇和不饱和二元酸的摩尔比为 0.15 : 1.4 : 1）。以 10°C /h 升温速率升温至 210°C，采用缩聚的方式将端羟基氢化聚丁二烯与不饱和聚酯树脂共聚生成嵌段共聚物，至酸值小于 30mgKOH/g 时，至 180°C，抽真空。待酸

值小于 10mgKOH/g 以下时,降温冷却。

[0041] 3、柔性不饱和聚酯二元醇改性的聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂固化 :

[0042] 将 2 合成的柔性不饱和聚酯二元醇 1 摩尔加入 1.02 摩尔甲苯二异氰酸酯,在 50℃ 慢速滴加搅拌混合,最后加入 40% 柔性不饱和聚酯二元醇质量比稀释剂甲基丙烯酸甲酯。最终制备改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂。改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂加入树脂质量用量 1.00% 的二丁基锡二月桂酸酯催化剂、树脂质量用量 1.50% 的过氧化二苯甲酰和树脂质量用量 1%N,N- 二甲基苯胺,起泡后抽去气泡和水分,加入模具中室温固化成型。

[0043] 实施例 4

[0044] 聚合步骤如下 :

[0045] 1、聚酯树脂预聚物的制备 :

[0046] 加入丙二醇 1.05 摩尔,升温至 80℃ ;再加邻苯二甲酸酐 1 摩尔 (二元醇和饱和二元酸摩尔比为 1.05 :1)。1h 内升温至 150℃ ,再以 10℃ /h 升温速率升温至 210℃ 。通氮气 180℃ 缩合聚合 3 小时,至酸值小于 20mgKOH/g 时,降温至 180℃ 。

[0047] 2、柔性不饱和聚酯二元醇的制备 :

[0048] 再次加入一缩二乙二醇 1.4 摩尔,分子量 1500 的端羧基丁腈橡胶 0.2 摩尔,顺丁烯二酸酐 1.0 摩尔 (二元醇 :端羧基柔性大分子二元酸和不饱和二元酸的摩尔比为 1.4 :0.2 :1)。以 10℃ /h 升温速率升温至 210℃ ,采用缩聚的方式将端羧基丁腈橡胶与不饱和聚酯树脂共聚生成嵌段共聚物,至酸值小于 30mgKOH/g 时,至 180℃ ,抽真空。待酸值小于 10mgKOH/g 以下时,降温冷却。

[0049] 3、柔性不饱和聚酯二元醇改性的聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂固化 :

[0050] 将 2 合成的柔性不饱和聚酯二元醇 1 摩尔加入 1.02 摩尔二苯基甲烷二异氰酸酯,在 50℃ 慢速滴加搅拌混合,最后加入 40% 柔性不饱和聚酯二元醇质量比稀释剂苯乙烯。最终制备改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂。改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂加入树脂质量用量 1.00% 的二丁基锡二月桂酸酯催化剂、树脂质量用量 1.00% 的过氧化二苯甲酰,起泡后抽去气泡和水分,加入模具中 80℃ 固化成型。

[0051] 实施例 5

[0052] 聚合步骤如下 :

[0053] 1、聚酯树脂预聚物的制备 :

[0054] 加入丙二醇 1.05 摩尔,升温至 80℃ ;再加对苯二甲酸 1 摩尔 (二元醇和饱和二元酸摩尔比为 1.05 :1)。1h 内升温至 150℃ ,再以 10℃ /h 升温速率升温至 210℃ 。通氮气 180℃ 缩合聚合 3 小时,至酸值小于 20mgKOH/g 时,降温至 180℃ 。

[0055] 2、柔性不饱和聚酯二元醇的制备 :

[0056] 再次加入分子量 2500 的端羟基聚异戊二烯 0.1 摩尔,一缩二乙二醇 1.2 摩尔,顺丁烯二酸酐 1.0 摩尔 (端羟基柔性大分子二元醇 :二元醇和不饱和二元酸的摩尔比为 0.1 :1.2 :1.0)。以 10℃ /h 升温速率升温至 210℃ ,采用缩聚的方式将端羟基聚异戊二烯与不饱和聚酯树脂共聚生成嵌段共聚物,至酸值小于 30mgKOH/g 时,至 180℃ ,抽真空。待酸值小于 10mgKOH/g 以下时,降温冷却。

[0057] 3、柔性不饱和聚酯二元醇改性的聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂固化 :

[0058] 将 2 合成的柔性不饱和聚酯二元醇 1 摩尔加入 1.02 摩尔二苯基甲烷二异氰酸酯,

在 50℃ 慢速滴加搅拌混合, 最后加入 40% 柔性不饱和聚酯二元醇质量比稀释剂苯乙烯。最终制备改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂。改性聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂加入树脂质量用量 1.00% 的二丁基锡二月桂酸酯催化剂、树脂质量用量 1.00% 的过氧化二苯甲酰, 起泡后抽去气泡和水分, 加入模具中 80℃ 固化成型。

[0059] 实例制备的柔性不饱和聚酯二元醇改性后聚氨酯 / 不饱和聚酯树脂部分性能:
[0060]

实施例	1	2	3	4	5
固化前性能:					
粘度/Pa.S	0.35	0.43	0.42	0.50	0.53
稳定性(25℃)	3-4 个月	3-4 个月	3-4 个月	3-4 个月	3-4 个月
固化后浇铸体性能:					
巴氏硬度	45	43	45	46	44
弯曲强度/MPa	105	120	115	120	120
拉伸强度/MPa	79	98	89	98	102
冲击韧性/KJ/m ²	19.0	22.0	25.0	23.0	22.0
断裂伸长率/%	6.70	5.60	7.80	6.50	7.00
玻璃钢板材性能:					
弯曲强度/MPa	480	520	500	510	520
拉伸强度/MPa	460	500	470	480	510
断裂伸长率/%	3.50	3.20	4.20	3.20	3.80

[0061] 以上制样和力学性能测试均按照中华人民共和国国标方法制作和测试

[0062] 上述对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改, 并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此, 本发明不限于这里的实施例, 本领域技术人员根据本发明的揭示, 对于本发明做出的修改都应该在本发明的保护范围之内。