



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109517353 A
(43)申请公布日 2019.03.26

(21)申请号 201811276904.1

(22)申请日 2018.10.30

(71)申请人 武汉市科达云石护理材料有限公司
地址 430040 湖北省武汉市东西湖区金银湖办事处金海工业园路26号

(72)发明人 杜昆文 杜昆武 何改粉 叶楚平

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
代理人 王莹 吴欢燕

(51)Int.Cl.

C08L 67/06(2006.01)

C08K 5/18(2006.01)

C07C 227/08(2006.01)

C07C 229/18(2006.01)

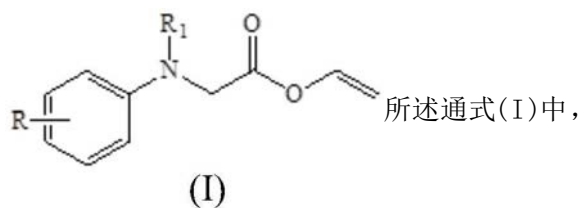
权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种不饱和聚酯树脂固化促进剂及其制备方法和应用

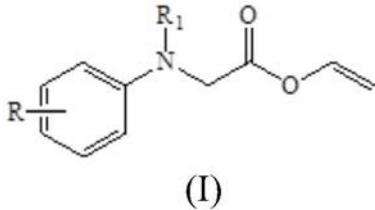
(57)摘要

本发明提供了一种不饱和聚酯树脂固化促进剂及其制备方法和应用。该不饱和聚酯树脂固化促进剂包括具有如下通式(I)所示的结构：



R为氢、卤素、烷基、羟烷基、烷氧基、羟基或卤烷基；R₁为烷基、羟烷基或烷芳基。本发明创新地将含有醋酸乙烯酯官能团与苯胺官能团的特定组合的结构用作不饱和聚酯树脂的固化促进剂，该促进剂在保证室温下快速固化的前提下，可以有效地改善不饱和聚酯树脂固化物的力学性能，尤其是巴氏硬度、弯曲强度或冲击强度。

1. 一种不饱和聚酯树脂固化促进剂,其特征在于,包括具有如下通式(I)所示的结构:



所述通式(I)中,R为氢、卤素、烷基、羟烷基、烷氧基、羟基或卤烷基;R₁为烷基、羟烷基或烷芳基。

2. 根据权利要求1所述的不饱和聚酯树脂固化促进剂,其特征在于,所述通式(I)中,R为H、C₁~C₆的烷基或C₁~C₆的羟烷基;R₁为C₁~C₆的烷基或C₂~C₆的羟烷基。

3. 根据权利要求1所述的不饱和聚酯树脂固化促进剂,其特征在于,所述通式(I)中,R为甲基,R₁为甲基、乙基或羟乙基。

4. 一种不饱和聚酯树脂固化促进剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将芳香胺与卤代醋酸乙烯酯混合,在缚酸剂的作用下,N-烷基化反应得到所述不饱和聚酯树脂固化促进剂。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,

所述芳香胺为N的单取代芳香胺;优选为N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-羟乙基苯胺、N-甲基对甲苯胺、N-乙基对甲苯胺、N-羟乙基对甲苯胺的一种或多种,进一步优选为N-甲基对甲苯胺或N-羟乙基对甲苯胺;

和/或,所述卤代醋酸乙烯酯为1-氯代醋酸乙烯酯、1-溴代醋酸乙烯酯、1-碘代醋酸乙烯酯的一种或多种,优选为1-溴代醋酸乙烯酯;

和/或,所述缚酸剂为碳酸钾、碳酸氢钾、碘化钾、三乙胺、醋酸钠、醋酸钾、碳酸铯中的一种或多种,优选为碳酸钾;

和/或,所述N-烷基化反应中使用DMF、THF或乙腈为有机溶剂。

6. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,所述芳香胺、卤代醋酸乙烯酯、缚酸剂的物质的量比为1:(1~2):(1~2),优选为1:(1~1.2):(1~1.2)。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述N-烷基化反应的温度为30~80℃,时间为8~16h。

8. 根据权利要求4至7中任一项所述的制备方法,其特征在于,具体包括如下步骤:

1) 按配比将芳香胺、缚酸剂与有机溶剂混合,在30~80℃条件下,搅拌反应0.5~2h;

2) 按配比向步骤1)体系中加入卤代醋酸乙烯酯,在30~80℃条件下,搅拌反应8~16h,分离过滤,除去有机溶剂,即得。

9. 根据权利要求4至8中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述不饱和聚酯树脂固化剂为如权利要求1至3中任一项所述的不饱和聚酯树脂固化促进剂。

10. 权利要求1至3中任一项所述的不饱和聚酯树脂固化促进剂或权利要求4至9中任一项所述的制备方法得到的不饱和聚酯树脂固化促进剂在不饱和聚酯树脂固化中的应用。

一种不饱和聚酯树脂固化促进剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及固化剂领域,更具体地,涉及一种不饱和聚酯树脂固化促进剂及其制备方法和应用。

背景技术

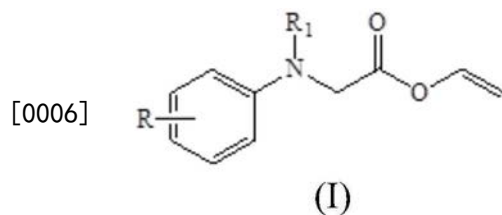
[0002] 不饱和聚酯树脂是指在聚合物链中含有不饱和键的线性醇酸树脂。这些不饱和聚酯树脂在缩聚反应结束后,通过加入诸如苯乙烯、乙烯基甲苯或邻苯二甲酸二烯丙酯等单体、阻聚剂和促进剂,形成预促进不饱和聚酯树脂,在过氧化物引发剂的作用下进行交联固化,形成具有网状结构的固体高分子聚合物。

[0003] 在过氧化物引发剂的存在下,叔胺促进剂是使用比较广泛的一种不饱和聚酯树脂固化促进剂或加速剂。随着市场对于室温固化的要求越来越高,叔烷基胺由于促进效率低已不能满足室温固化的要求。叔芳香族胺,如公开号为CN101415762A的中国发明专利公开的N,N-二甲基苯胺,其反应活性较高,常用于不饱和聚酯树脂的室温固化,但其仅与过氧化物引发剂反应,不能参与不饱和树脂的交联固化过程中,对于最终的固体高分子聚合物力学性能没有影响。

[0004] 现有的促进剂并不能在满足室温固化的基础上,能够改善在固体高分子聚合物力学性能如巴氏硬度、弯曲强度和冲击强度等。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种不饱和聚酯树脂固化促进剂,该不饱和聚酯树脂固化促进剂包括具有如通式(I)所示的结构:



[0007] 所述通式(I)中,R为氢、卤素、烷基、羟烷基、烷氧基、羟基或卤烷基;R₁为烷基、羟烷基或烷芳基。

[0008] 本发明创新地将含有醋酸乙烯酯官能团与苯胺官能团的特定组合的结构用作不饱和聚酯树脂的固化促进剂,在保证室温下快速固化的前提下,该促进剂可以有效地改善不饱和聚酯树脂固化物的力学性能,尤其是巴氏硬度、弯曲强度或冲击强度。

[0009] 在本发明一个优选实施方式中,所述通式(I)中,R为H、C₁~C₆的烷基或C₁~C₆的羟烷基;R₁为C₁~C₆的烷基或C₂~C₆的羟烷基。

[0010] 在本发明一个优选实施方式中,所述通式(I)中,R为甲基,R₁为甲基、乙基或羟乙基,进一步优选为甲基。其中,N-甲基对甲苯胺有较高的反应活性,转率高的同时,无需严苛的反应条件,且来源广泛,价格低廉,合成得到的产品室温固化效果较好,且对力学性能的

改善明显。

[0011] 本发明的另一目的在于提供了一种不饱和聚酯树脂固化促进剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0012] 将芳香胺与卤代醋酸乙烯酯混合,在缚酸剂的作用下,N-烷基化反应得到所述不饱和聚酯树脂固化促进剂。

[0013] 在本发明一个优选实施方式中,为了进一步改善性能以及促进反应,芳香胺为N的单取代芳香胺;优选为N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-羟乙基苯胺、N-甲基对甲苯胺、N-乙基对甲苯胺、N-羟乙基对甲苯胺的一种或多种,进一步优选为N-甲基对甲苯胺或N-羟乙基对甲苯胺。

[0014] 在本发明一个优选实施方式中,为了更好的进行反应,降低反应条件的苛刻度,所述卤代醋酸乙烯酯为1-氯代醋酸乙烯酯、1-溴代醋酸乙烯酯、1-碘代醋酸乙烯酯的一种或多种,优选为1-溴代醋酸乙烯酯。

[0015] 在本发明一个优选实施方式中,缚酸剂为碳酸钾、碳酸氢钾、碘化钾、三乙胺、醋酸钠、醋酸钾、碳酸铯中的一种或多种,为了进一步有利于反应结束后产物的分离,缚酸剂可以为碳酸钾。

[0016] 在本发明一个优选实施方式中,为了得到较高的芳香胺转化率,有效的降低成本,所述芳香胺、卤代醋酸乙烯酯、缚酸剂的物质的量比为1:(1~2):(1~2),优选为1:(1~1.2):(1~1.2)。

[0017] 在本发明一个优选实施方式中,上述N-烷基化反应的温度为30~80℃,时间为8~16h。

[0018] 在本发明的N-烷基化反应中,通常使用有机溶剂将芳香胺、卤代醋酸乙烯酯和缚酸剂混合。在本发明一个优选实施方式中,本发明的制备方法具体包括如下步骤:

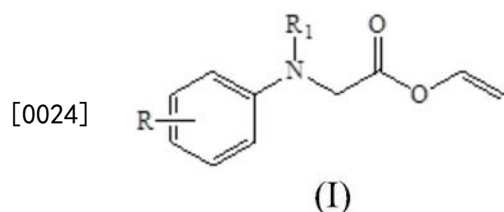
[0019] 1) 按配比将芳香胺、缚酸剂与有机溶剂混合,在30~80℃条件下,搅拌反应0.5~2h;

[0020] 2) 按配比向步骤1)体系中加入卤代醋酸乙烯酯,在30~80℃条件下,搅拌反应8~16h,分离过滤,除去有机溶剂,即得。

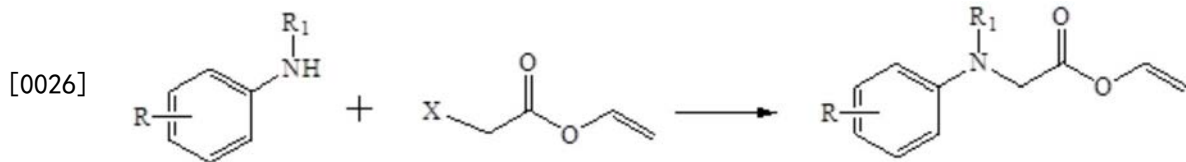
[0021] 其中,为了进一步优化反应时间,有机溶剂可以为DMF、THF或乙腈。有机溶剂的加入量可以优选为芳香胺摩尔量的5~10倍。

[0022] 其中,在本发明中,分离过滤通常是将分离出反应后的混合体系中的有机层,干燥过滤。

[0023] 其中,可以使用上述方法来制备包括具有如通式(I)所示的结构的不饱和聚酯树脂固化促进剂:



[0025] 若使用上述方法来制备包括具有如通式(I)所示的结构的不饱和聚酯树脂固化促进剂,其反应机理可以为:



[0027] 其中,X为卤素,优选为Cl、Br、I,进一步优选为Br。

[0028] 本发明的再一目的在于提供由上述制备方法得到的不饱和聚酯树脂固化促进剂。

[0029] 本发明的再一目的在于提供上述不饱和聚酯树脂固化促进剂或上述的制备方法得到的不饱和聚酯树脂固化促进剂在不饱和聚酯树脂固化中的应用。

[0030] 本发明得到的不饱和聚酯树脂固化促进剂可以使不饱和聚酯树脂在室温下固化,改善固体高分子聚合物力学性能。本发明的不饱和聚酯树脂固化促进剂的主要技术指标为:(1)凝胶时间:20℃±2℃条件下,≤20min;(2)峰值温度:≥105℃,≤140℃;(3)固化时间:20℃±2℃条件下,≤40min。得到的树脂固化物性能:(1)巴氏硬度:≥40;(2)弯曲强度:≥105MPa;(3)冲击强度:≥2.0KJ/m²。

[0031] 本发明的不饱和聚酯树脂固化促进剂尤其适用于双环戊二烯型不饱和聚酯树脂的固化,与其它促进剂相比,可以有效地提高其巴氏强度、弯曲强度以及冲击强度,更优选地,可以有效地使促进剂的凝胶时间缩短(最短可至8.3min,20℃)、峰值温度提高(最高可达128℃)和固化时间降低(最短可至15.5min,20℃)。

[0032] 其中,双环戊二烯型不饱和聚酯树脂的固化体系具体包括将双环戊二烯型不饱和聚酯树脂、对苯醌、引发剂过氧化苯甲酰和不饱和聚酯树脂固化促进剂混合均匀。

[0033] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0034] (1) 本发明制备的不饱和聚酯树脂固化促进剂,与传统的促进剂不同之处在于,其在芳香胺的N原子上接枝了醋酸乙烯酯基团,能参与到不饱和聚酯树脂和活性稀释剂的固化交联反应中,有效地改善不饱和聚酯树脂固化物的力学性能,尤其是巴氏硬度、弯曲强度或冲击强度;

[0035] (2) 本发明制备的不饱和聚酯树脂固化促进剂,在与过氧化物一起作用下,能够满足不饱和聚酯树脂常温固化的要求;

[0036] (3) 本发明的不饱和聚酯树脂固化促进剂制备方法,反应流程简单,反应条件温和,易于实现。

具体实施方式

[0037] 下面结合实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例,用于说明本发明,但不止用来限制本发明的范围。

[0038] 本发明中使用的原料组分均可市购获得,本发明实施例所用试剂均为化学纯。

[0039] 实施例1

[0040] 本实施例提供了一种不饱和聚酯树脂固化促进剂,制备方法如下:

[0041] 1) 称取0.2mol的N-甲基对甲苯胺、3mol乙腈、0.24mol三乙胺,投入反应器内,控制温度在50℃±2℃搅拌1h;

[0042] 2) 然后称取0.24mol的溴乙酸乙烯酯投入反应器内,加热回流,反应在回流下搅拌8h;

[0043] 3) 反应结束后,将反应物加入分液漏斗中,分离有机层,干燥(MgSO₄)并过滤,减压去除溶剂。

[0044] 实施例2

[0045] 本实施例提供了一种不饱和聚酯树脂固化促进剂,制备方法如下:

[0046] 1) 称取0.6mol的N-羟乙基对甲苯胺、5mol乙腈、0.66mol三乙胺,投入反应器内,控制温度在60℃±2℃搅拌1h;

[0047] 2) 然后称取0.66mol的溴乙酸乙烯酯投入反应器内,加热回流,反应在回流下搅拌12h;

[0048] 3) 反应结束后,将反应物加入分液漏斗中,分离有机层,干燥(MgSO₄)并过滤,减压去除溶剂。

[0049] 实施例3

[0050] 本实施例提供了一种不饱和聚酯树脂固化促进剂,制备方法如下:

[0051] 1) 称取0.3mol的N-乙基对甲苯胺、4molTHF、0.36mol碳酸钾,投入反应器内,控制温度在60℃±2℃搅拌0.5h;

[0052] 2) 然后称取0.36mol的氯乙酸乙烯酯投入反应器内,加热回流,反应在回流下搅拌12h;

[0053] 3) 反应结束后,将反应物加入分液漏斗中,分离有机层,干燥(MgSO₄)并过滤,减压去除溶剂。

[0054] 实施例4

[0055] 本实施例提供了一种不饱和聚酯树脂固化促进剂,制备方法如下:

[0056] 1) 称取0.5mol的N-甲基苯胺、5mol乙腈、0.6mol二异丙基乙胺,投入反应器内,控制温度在60℃±2℃搅拌0.5h;

[0057] 2) 然后称取0.6mol的氯乙酸乙烯酯投入反应器内,加热回流,反应在回流下搅拌12h;

[0058] 3) 反应结束后,将反应物加入分液漏斗中,分离有机层,干燥(MgSO₄)并过滤,减压去除溶剂。

[0059] 实施例5

[0060] 本实施例提供了一种不饱和聚酯树脂固化促进剂,制备方法如下:

[0061] 1) 称取1mol的N-羟乙基苯胺、10mol乙腈、1.2mol碳酸钾,投入反应器内,控制温度在50℃±2℃搅拌1h;

[0062] 2) 然后称取1.2mol的碘乙酸乙烯酯投入反应器内,加热回流,反应在回流下搅拌10h;

[0063] 3) 反应结束后,将反应物加入分液漏斗中,分离有机层,干燥(MgSO₄)并过滤,减压去除溶剂。

[0064] 实施例6

[0065] 本实施例提供了一种不饱和聚酯树脂固化促进剂,制备方法如下:

[0066] 1) 称取0.5mol的N-乙基苯胺、6mol乙腈、0.6mol三乙胺,投入反应器内,控制温度在60℃±2℃搅拌1h;

[0067] 2) 然后称取0.6mol的氯乙酸乙烯酯投入反应器内,加热回流,反应在回流下搅拌

8h;

[0068] 3) 反应结束后,将反应物加入分液漏斗中,分离有机层,干燥(MgSO₄)并过滤,减压去除溶剂。

[0069] 将实施例1~6制备的高活性不饱和聚酯树脂固化促进剂添加进不饱和聚酯树脂,并进行检测。

[0070] 具体测试标准或方法如下:

[0071] 取实施例1~6中得到的高活性不饱和聚酯树脂固化促进剂0.5g、双环戊二烯型不饱和聚酯树脂100g和对苯醌0.032g混合均匀,再加入1.5g引发剂过氧化苯甲酰,混合均匀,按照GB/T 7193-2008测定20℃时的凝胶时间、峰值温度和固化时间;取相应的固化物置于20℃环境中96h,按GB/T 3854-2005测定固化物的巴氏硬度,按GB/T 2567-2008测定固化物的弯曲强度和冲击强度,结果列于表1。

[0072] 取市面常用不饱和聚酯树脂固化促进剂N,N-二甲基苯胺为对比例1,按相同的测试标准或方法进行测试。结果列于表1。

[0073] 表1各实施例与对比例数据对比

[0074]

项目 样品	凝胶时间 (min, 20℃)	峰值温度 (℃)	固化时间 (min, 20℃)	巴氏 硬度	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 (KJ/m ²)
实施例1	8.4	128	18.2	45	112	2.5
实施例2	8.3	123	15.5	44	108	2.3

[0075]

实施例3	9.7	117	21.3	42	106	2.4
实施例4	18.1	109	36.1	44	110	2.2
实施例5	17.7	113	31.2	43	112	2.4
实施例6	19.6	110	35	42	106	2.2
对比例1	18.5	106	34.6	33	99	1.8

[0076] 从表1可知,在凝胶和固化时间上,实施例1、2、3与对比例1相比,都有较大缩短;实施例4、5、6与对比例1相比,时间上虽有一定程度的延长,但整体上还是能够让不饱和聚酯树脂在常温下进行快速固化。在不饱和聚酯树脂固化物力学性能方面,实施例1、2、3、4、5、6与对比例1相比,巴氏硬度、弯曲强度和冲击强度都有一定的提升,说明本发明的不饱和聚酯树脂固化促进剂能够改善固化物的力学性能。

[0077] 最后,本发明的方法仅为较佳的实施方案,并非用于限定本发明的保护范围。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。