

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08G 18/68

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97105247.6

[43]公开日 1999年1月20日

[11]公开号 CN 1205343A

[22]申请日 97.7.10 [21]申请号 97105247.6  
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号  
[72]发明人 陈文启 黄景琴 田 禾  
孝延文 杨振华

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 光固聚酯丙烯酸氨基甲酸酯的合成方法

[57]摘要

本发明属于光固聚酯丙烯酸氨基甲酸酯的合成方法。

本发明采用二元醇、二元酸、丙烯酸、己二异氰酸酯、间甲基二异氰酸酯和丙烯酸羟乙酯为原料,制备聚酯齐聚物以丙三醇单乙酸酯和单丙酸酯为调节剂,调节聚酯的粘性得到聚酯的齐聚物(A')然后加入己二异氰酸酯(B'),生成光固化聚酯丙烯酸氨基甲酸酯,得到 A'B'A' 结构的光固化聚酯丙烯酸氨基甲酸酯。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

---

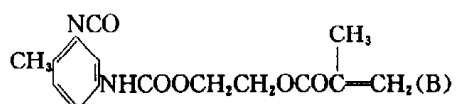
1. 一种光固聚酯丙烯酸氨基甲酸酯的合成方法,其特征在于首先合成聚酯齐聚物,采用二元醇,即乙二醇、一缩乙二醇、1,2-丙二醇、丙三醇单丙酸酯、己二酸、丙烯酸,其摩尔比为:二元醇:丙三醇单丙酸酯:己二酸:丙烯酸=1:0.1~0.2:0.7~0.9:0.2~0.4加入占原料总量为1.2%(重量比)的对甲苯磺酸催化剂,再加入苯溶剂,其用量和投料量重量比为1.0:1.5,在氮气保护下,加热回流反应8~10小时,过滤苯溶液,蒸出苯减压蒸除残留挥发物,得到聚酯齐聚物,取聚酯齐聚物(摩尔比)1摩尔加入占总投料量0.1%(重量比)二月桂酸二丁基锡,然后加入0.5摩尔的1,6-己二异氰酸酯,在氮气保护下,温度70~75℃反应3~4小时,得到聚酯丙烯酸氨基甲酸酯树脂。

# 说明书

## 光固聚酯丙烯酸氨基甲酸酯的合成方法

本发明属于光固聚酯丙烯酸氨基甲酸酯的合成方法。

1987年 Wen-Yenchiang 在应用高聚物科学杂志公开了题为“光固化不饱和低聚酯的制备和性质”，综 1990 年沈革新等人在涂料工业上公开了题为“光固化聚氨酯丙烯酸涂料的研究”，其合成方法首先用二元醇和二元不饱和酸合成聚酯齐聚物(A)，再用 2,4-甲苯基二异氰酸酯与甲基丙烯酸羟乙酯反应摩尔比为 1:1，得到 2-异氰酸基-4-甲苯氨基甲酸丙烯酸乙基酯，其结构如下：

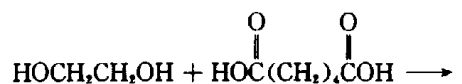


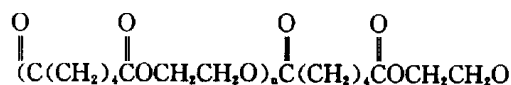
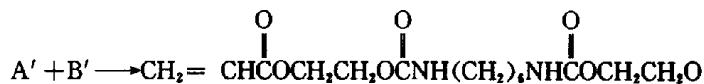
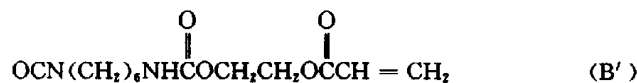
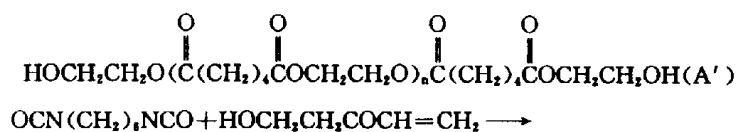
将 A 加入 B 中得到不饱和聚酯甲基丙烯酸氨基甲酸酯，其分子结构为 BAB。

该方法由于在合成过程中采用了间甲苯二异氰酸酯为原料，因此所合成的聚合物带有颜色，这样在配制染料时颜色的鲜艳程度受到影响，而且与稀释剂配成的溶液流动性和稳定性较差。

本发明的目的是采用二元醇、二元酸、丙烯酸、己二异氰酸酯、间甲苯基二异氰酸酯和丙烯酸羟乙酯为原料，制备聚酯齐聚物以丙三醇单乙酸酯和单丙酸酯为调节剂，调节聚酯的粘性得到聚酯的齐聚物(A')然后加入己二异氰酸酯(B')，生成光固化聚酯丙烯酸氨基甲酸酯，得到 A'B'A' 结构的光固化聚酯丙烯酸氨基甲酸酯。

本发明的反应机理为：





得到产物的结构为 A' B' A'

本发明首先合成聚酯齐聚物,采用二元醇,即乙二醇、一缩乙二醇、1,2-丙二醇、丙三醇单丙酸酯、己二酸、丙烯酸,其摩尔比为:二元醇:丙三醇单丙酸酯:己二酸:丙烯酸=1:0.1~0.2:0.7~0.9:0.2~0.4加入占原料总量为1.2%(重量比)的对甲苯磺酸催化剂,再加入苯溶剂,其用量和投料量重量比为1.0:1.5,在氮气保护下,加热回流反应8~10小时,过滤苯溶液,蒸出苯减压蒸除残留挥发物,得到聚酯齐聚物,取聚酯齐聚物(摩尔比)1摩尔加入占总投料量0.1%(重量比)二月桂酸二丁基锡,然后加入0.5摩尔的1,6-己二异氰酸酯,在氮气保护下,温度70~75℃反应3~4小时,得到聚酯丙烯酸氨基甲酸酯树脂。

本发明合成的树脂常温下为粘稠状液体,酸价9,羟基含量2.5%,紫外光固化速度<0.4s,挥发份1%,树脂在稀释剂中流平性好,油墨的光泽度44.3,贮存稳定性一年以上,抗水性好,综合性能优异。

本发明提供的实施例如下:

实施例1:

将乙二醇 1 摩尔,丙三醇单丙酸酯 0.1 摩尔,己二酸 0.7 摩尔、丙烯酸 0.4 摩尔,分别加入反应瓶中,再加入 2.5g 对甲苯磺酸催化剂和 138.5g 苯溶剂,在氮气保护下,加热回流,反应 10 小时,脱水率达 98%。过滤苯溶液,蒸出苯,减压蒸除残余挥发物,得到聚酯齐聚物。取聚酯齐聚物 1 摩尔,加入占总投料量 0.1%(重量比)二月桂酸二丁基锡催化剂,然后加入 0.5 摩尔的 1,6-己二异氰酸酯,在氮气保护下,升温 70℃反应 4 小时,得到聚酯丙烯酸氨基甲酸酯树脂。

#### 实施例 2:

将一缩二乙二醇 1 摩尔、丙三醇单丙酸酯 0.2 摩尔,己二酸 0.9 摩尔,丙烯酸 0.2 摩尔,分别加入反应瓶中,再加入 3.4g 对甲苯磺酸催化剂和 187g 苯溶剂,在氮气保护下,加热回流反应 8 小时,脱水率达 98%以上,过滤苯溶液,蒸出苯,减压蒸除残余挥发物。得到聚酯齐聚物,取聚酯齐聚物 1 摩尔,加入占总投料量 0.1%(重量比)的二月桂酸二丁基锡催化剂,然后慢慢加入 0.5 摩尔的 1,6-己二异氰酸酯,在氮气保护下,温度控制在 75℃,反应 3 小时,得到聚酯丙烯酸氨基甲酸酯树脂。

#### 实施例 3:

将乙二醇 0.5 摩尔,一缩二乙二醇 0.5 摩尔,丙三醇单丙酸酯 0.14 摩尔,己二酸 0.83 摩尔,丙烯酸 0.3 摩尔,分别加入反应瓶中,加入 2.7g 对甲苯磺酸催化剂,再加入 150g 苯溶剂,在氮气保护下,加热回流反应 9 小时,过滤苯溶液,蒸除苯,减压蒸除残余挥发物,得到聚酯齐聚物。取 1 摩尔聚酯齐聚物,加入总投料量 0.1%(重量比)的二月桂酸二丁基锡催化剂,然后慢慢加入 0.5 摩尔的 1,6-己二异氰酸酯,在氮气保护下,温度 70℃反应 4 小时,得到聚酯丙烯酸氨基甲酸酯树脂。