

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 18/68

C08G 18/83

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99126339.1

[43] 公开日 2001 年 6 月 20 日

[11] 公开号 CN 1299838A

[22] 申请日 1999.12.16 [21] 申请号 99126339.1

[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 田 禾 程 翔 刘长路 张庆余

[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 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 低粘度聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成

[57] 摘要

本发明属于低粘度聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂合成方法。该方法是用调聚缩聚酯化法合成出一端带有乙烯基、一端带有羟基的聚酯,然后加入异氰酸酯生成聚酯聚氨酯,最后用端羟基丙烯酸酯封端,形成不对称结构的聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂。本发明采用聚酯:聚氨酯:丙烯酸酯的摩尔比=1.0: 1.0~1.1: 1.0~1.2。具有聚酯的低粘度、可流动、高韧性的优点,和有聚氨酯高耐磨、高强度的特点,同时两端还具有丙烯酸酯的高度感光性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种低粘度聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂合成方法,其特征
在于采用的聚酯:聚氨酯:丙烯酸酯的摩尔比=1.0:1.0~1.1:
1.0~1.2,合成分三步进行:

1) 一端带有乙烯基、一端带有羟基的聚酯的合成

将 1.0 摩尔的丙烯酸或甲基丙烯酸, n 摩尔的二元酸 (n < 8) 具体是: 己二酸、癸二酸、壬二酸、癸二酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、顺丁烯二酸, (n+1) 摩尔的多元醇, 具体是: 乙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、1,2 丙二醇、1,4 丁二醇、1,6 己二醇、新戊二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷及总投料量 (重量百分比) 40—50% 的带水剂—苯或甲苯投入反应瓶, 反应瓶装搅拌、带水器和冷凝器、通气插底管及温度计, 同时加入 (重量百分比) 1.5—3.5% 的催化剂, 所用的催化剂有: 钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、醋酸锌、三氧化铋、对甲苯磺酸、超强固体酸, 投入 (重量百分比) 0.03—0.05% 的阻聚剂, 所用的阻聚剂有: 对苯二酚、对甲氧基苯酚, 通 N₂ 气、搅拌、升温 80—110℃, 反应时间为 4—8 小时, 当出水量达到理论出水量的 97% 时结束, 最后真空脱掉溶剂, 得到的产物为聚酯;

2) 聚酯聚氨酯的合成

将 1.0 摩尔的聚酯, 投入装有搅拌、冷凝器、温度计和通气管的反应瓶内, 同时加入 (重量百分比) 0.05% 的催化剂二月桂酸二丁基锡, (重量百分比) 0.015—0.03% 的阻聚剂, 通 N₂ 气、搅拌、升温, 60℃ 时开始滴加 1.0~1.1 摩尔的异氰酸酯, 所用的异氰酸酯有: 1,6 己二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、65℃ 保温 2—3 小时;

3) 聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成

第二步反应完了之后, 调整温度到 50~55℃, 加入 (重量百

分比)0.02—0.04%阻聚剂,开始滴加 1.0—1.2 摩尔的端羟基丙烯酸酯,所用的端羟基丙烯酸酯有:丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯,60℃保温 1.5—2 小时,测 NCO \leq 0.5%时结束。降温 40℃出料。

2. 如权利要求 1 所述的低粘度聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂合成方法,其特征在于所采用的二元酸为己二酸、邻苯二甲酸酐。

3. 如权利要求 1 所述的低粘度聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂合成方法,其特征在于所采用的多元醇为乙二醇、一缩二乙二醇、1,2 丙二醇、1,4 丁二醇、新戊二醇。

4. 如权利要求 1 所述的低粘度聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂合成方法,其特征在于所采用的催化剂为对甲苯磺酸、二月桂酸二丁基锡。

5. 如权利要求 1 所述的低粘度聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂合成方法,其特征在于所采用的阻聚剂为对苯二酚、对甲氧基苯酚。

说明书

低粘度聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成

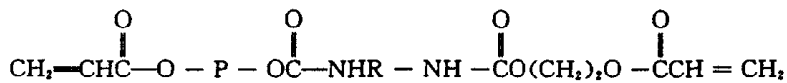
本发明属于低粘度聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂合成方法。

聚氨酯树脂,由于具有高耐磨性、附着性、从极坚硬到极柔韧的可调性,以及兼具保护性与装饰性于一体等十分突出的优点,所以在辐射固化材料中,也是倍受青睐的一个品种。但是由于以往的聚氨酯树脂的粘度大,一般在室温下呈固态或半固态,给应用和生产两方面都带来了很大困难。而且价格比较高,所以应用受到了限制。中国专利 97105247.6 公开了“光固聚酯丙烯酸氨基甲酸酯的合成方法”,该方法也提供了一种低粘度树脂,这种树脂适用于光固化油墨,因其强度不够,不能做为光固化涂料和胶粘剂。

本发明的目的是提供一种低粘度的聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成方法。该方法是用调聚缩聚酯化法合成出一端带有乙烯基、一端有羟基的聚酯,带水剂为甲苯或苯,然后加入异氰酸酯生成聚酯聚氨酯,最后用端羟基丙烯酸(甲基丙烯酸)酯类封端,最终形成不对称结构的聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂。

本发明的不对称结构树脂中,含有聚酯、聚氨酯、丙烯酸酯。聚酯部分赋与材料以较低的粘度和较大的柔韧性,聚酯中乙烯基的引入,是为了使它的一端具有光敏性。异氰酸酯的加入,其中一个 NCO 与聚酯中羟基的一端反应,生成氨基甲酸酯。端羟基丙烯酸(甲基丙烯酸)酯类加入后,羟基的一端与异氰酸酯的另一个 NCO 反应,也生成氨基甲酸酯,赋与材料以优异的聚氨酯性能,而端羟基丙烯酸(甲基丙烯酸)酯类,由于一端带有乙烯基,使树脂的另一端也具有光敏性。这样所形成的聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂结构是不对称的,即具有聚酯的低粘度、可流动、高韧性的优点,又具有聚氨酯高耐磨、高强度的特点,同时两端还具有丙烯酸酯的高度感光性。

本发明采用的聚酯:聚氨酯:丙烯酸酯的摩尔比=1.0:1.0~1.1:1.0~1.2。其结构通式为:



式中：P—聚酯二元醇形成的链段。

合成分三步反应进行：

1. 一端带有乙烯基、一端带有羟基的聚酯的合成。

将 1.0 摩尔的丙烯酸或甲基丙烯酸，n 摩尔的二元酸 (n < 8) 具体是：己二酸、癸二酸、壬二酸、癸二酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、顺丁烯二酸等。(n+1) 摩尔的多元醇，具体是：乙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、1,2 丙二醇、1,4 丁二醇、1,6 己二醇、新戊二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷等。及总投料量(重量百分比)40—50%的带水剂—苯或甲苯投入反应瓶。反应瓶装有搅拌、带水器和冷凝器、通气插底管及温度计等。同时加入(重量百分比)1.5—3.5%的催化剂，所用的催化剂有：钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、醋酸锌、三氧化铋、对甲苯磺酸、超强固体酸等。投入(重量百分比)0.03—0.05%的阻聚剂，所用的阻聚剂有：对苯二酚、对甲氧基苯酚等。通 N₂ 气、搅拌、升温 80—110℃，反应时间为 4—8 小时。当出水量达到理论出水量的 97% 时结束。最后真空脱掉溶剂，得到的产物为聚酯。

2. 聚酯聚氨酯的合成

将 1.0 摩尔的聚酯，投入装有搅拌、冷凝器、温度计和通气管的反应瓶内，同时加入(重量百分比)0.05%的催化剂二月桂酸二丁基锡，(重量百分比)0.015—0.03%的阻聚剂。通 N₂ 气、搅拌、升温，60℃ 时开始滴加 1.0—1.1 摩尔的异氰酸酯，所用的异氰酸酯有：1,6 己二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)，65℃ 保温 2—3 小时。

3. 聚酯聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成

第二步反应完了之后，调整温度到 50—55℃，加入(重量百分比)0.02—0.04% 阻聚剂，开始滴加 1.0—1.2 摩尔的端羟基丙烯酸酯，所用的端羟基丙烯酸酯有：丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯，60℃ 保温 1.5—2 小时，测 NCO ≤ 0.5% 时结束。降温 40℃ 出料。

得到树脂的粘度范围在 8,000—3,5000CPS/25℃ 室温下可以流动。

本发明中这种低粘度的聚氨酯树脂，具有较好的强度等综合性能，可以

在油墨、涂料和胶粘剂的应用中,占有较高的比例,克服过去为了降低树脂粘度而不得已加入大量稀释剂,从而保障上述产品具有优异的特定性能,提高了产品质量。这种结构的聚氨酯树脂,可以节省 50%的异氰酸酯的用量,从而降低了树脂的成本和售价。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1

1-1,在一个 500mL 三口瓶上,装有搅拌、带水器和冷凝器。投入 1,2 二醇 93.5g,丙烯酸 28.8g,苯 140mL,催化剂对甲苯磺酸(重量百分比)1.5%,阻聚剂对甲氧基苯酚(重量百分比)0.05%。升温,搅拌。40℃时在搅拌态中加入己二酸 121.2g,通 N₂ 气,反应是在溶剂沸腾的温度下进行的。反应时间为 5 小时,出水 37mL。真空脱掉溶剂,得产物 206.5g,本产物是透明的。

1-2,在一个 500mL 四口瓶上,装有搅拌,冷凝器、温度计套管中带有通 N₂ 气管,并通 N₂ 气保护。投入实施例 1-1 所得产物 155g,催化剂二月桂酸二丁基锡(重量百分比)0.05%,阻聚剂对甲氧基苯酚(重量百分比)0.03%升温 60℃,滴加己撑二异氰酸酯(HDI)55.4g,65℃保温 2 小时。

1-3,调整温度到 55℃,加入对甲氧基苯酚(重量百分比)0.04%,滴加丙烯酸羟乙酯 41.8g,60℃保温 1.5 小时,测 NCO≤0.5%时停止。降温 40℃出料即可。

实施例 2

2-1,在同例 1,1-1 的装置中,投入一缩二乙二醇 47.3g,1,2 丙二醇 34g、丙烯酸 18g,苯 120mL,对甲苯磺酸(重量百分比)1.5%,对甲氧基苯酚(重量百分比)0.05%。搅拌升温,40℃时在搅拌中加入己二酸 93.9g,通 N₂ 气,反应是在溶剂沸腾温度下进行。反应时间 5 小时,出水 27.6mL,真空脱掉溶剂,过滤后可得透明产物 165g。

2-2,在同例 1,1-2 的装置中,通 N₂ 气,投入实施例 2-1 所得产物 132.4g,催化剂二月桂酸二丁基锡(重量百分比)0.05%,阻聚剂对甲氧基苯酚(重量百分比)0.03%,升温 60℃,滴加异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI) 48.8g,65℃保温 2 小时。

2-3,调整温度到 55℃,加入对甲氧基苯酚(重量百分比)0.04%,滴加丙烯酸羟乙酯 27.8g,60℃保温 1.5 小时,测 NCO≤0.5%时停止。降温 40℃出料。

实施例 3

3-1,在同例 1,1-1 的装置中,投入一缩二乙二醇 94.8g、丙烯酸 14.4g、苯 120mL,对甲苯磺酸(重量百分比)1.5%,对甲氧基苯酚(重量百分比)0.05%,搅拌升温。40℃时在搅拌中加入己二酸 101.4g。通 N₂ 气,反应是在溶剂沸腾温度下进行。反应时间 4 小时,出水 28.6mL 最后真空脱掉溶剂,过滤后可得透明产物 182g。

3-2,在同例 1,1-2 的装置中,通入 N₂ 气,投入实施例 3-1 所得产物 173g,催化剂二月桂酸二丁基锡(重量百分比)0.05%,阻聚剂对甲氧基苯酚(重量百分比)0.03%,升温 60℃,滴加异佛尔酮二异氰酸酯 46.5g,65℃保温 2 小时。

3-3,调整温度到 55℃,加入对甲氧基苯酚(重量百分比)0.04%,滴加丙烯酸羟乙酯 28.6g,60℃保温 1.5%小时,测 NCO≤0.5%时停止。降温到 40℃出料。

实施例 4

4-1,在同例 1,1-1 的装置中,投入乙二醇 29g、1,2 丙二醇 35.6g 丙烯酸 10.8g、甲苯 120mL,对甲苯磺酸(重量百分比)1.5%,对甲氧基苯酚(重量百分比)0.05%,搅拌升温。40℃时在搅拌中加入己二酸 114.9。通 N₂ 气,反应是在溶剂沸腾温度下进行。反应时间 5 小时,出水 31mL,过滤、真空脱掉溶剂,得产物 159.3g。

4-2,在同例 1,1-2 的装置中,通入 N₂ 气,投入实施例 4-1 所得产物 148.7g,催化剂二月桂酸二丁基锡(重量百分比)0.05%,阻聚剂对甲氧基苯酚(重量百分比)0.03%,升温 60℃,滴加异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI) 34.2g,65℃保温 2 小时。

4-3,调整温度到 55℃,加入对甲氧基苯酚(重量百分比)0.04%,滴加丙烯酸羟乙酯 21.1g,60℃保温 1.5 小时,测 NCO≤0.5%时停止,降温 40℃出料。

实施例 5

5-1, 在同例 1, 1-1 的装置中, 投入 1, 4 丁二醇 44g, 1, 2 丙二醇 37. 1g, 丙烯酸 10. 8g, 甲苯 120mL, 对甲苯磺酸(重量百分比)1. 5%、对甲氧基苯酚(重量百分比)0. 05%。搅拌升温, 40℃时在搅拌中加入邻苯二甲酸酐 122. 3g, 通 N₂ 气。反应是在溶剂沸腾温度下进行。反应时间 8 小时, 出水 17. 5mL, 真空脱掉溶剂过滤后得透明产物 196. 7g。

5-2, 在同例 1, 1-2 的装置中, 通 N₂ 气, 投入实施例 5-1 所得产物 183. 4g, 催化剂二月桂酸二丁基锡(重量百分比)0. 05%, 阻聚剂对甲氧基苯酚(重量百分比) 0. 03%, 升温 60℃, 滴加甲苯二异氰酸酯(TDI)26. 8g, 65℃保温 2 小时。

5-3, 调整温度到 55℃, 加入对甲氧基苯酚(重量百分比)0. 04%, 滴加丙烯酸羟乙酯 21. 1g, 60℃保温 1. 5 小时, 测 NCO≤0. 5%时停止。降温 40℃出料。

此产品可流动, 但粘度略>3. 5 万 CPS/25℃, 而且颜色较脂肪族异氰酸酯时深。

实施例 6

6-1, 本步完全重复实施例 3, 3-1

得产物 182g。

6-2, 在同例 1, 1-2 的装置中, 通入 N₂ 气, 投入上步所得产物 173g, 催化剂二月桂酸二丁基锡(重量百分比)0. 05%, 阻聚剂对甲氧基苯酚(重量百分比)0. 03%, 升温 60℃, 滴加甲苯二异氰酸酯(TDI)36. 4g, 65℃保温 2 小时。

6-3, 调整温度到 55℃, 加入对甲氧基苯酚(重量百分比)0. 04%, 滴加丙烯酸羟乙酯 28. 6g, 60℃保温 1. 5 小时, 测 NCO≤0. 5%时停止。降温 40℃出料。

实施例 7

7-1 在同例 1, 1-1 的装置中, 投入新戊二醇 72. 1g, 1, 2 丙二醇 35. 1g、丙烯酸 14. 4g、甲苯 120mL, 对甲苯磺酸(重量百分比)1. 5%, 对甲氧基苯酚(重量百分比)0. 05%。搅拌升温, 40℃时在搅拌中加入己二酸

139.5g,通N₂气。反应是在溶剂沸腾温度下进行。反应时间6小时,出水38mL最后真空脱掉溶剂过滤后可和产物223.1g。

7-2,在同例1,1-2的装置中,通N₂气。投入实施例7-1所得产物167.4g催化剂二月桂酸二丁基锡(重量百分比)0.05%,阻聚剂对甲氧基苯酚(重量百分比)0.03%升温60℃,滴加异佛尔酮二异氰酸酯36.6g,65℃保温2小时。

7-3。调整温度到55℃,加入对甲氧基苯酚(重量百分比)0.04%,滴加丙烯酸羟乙酯21g,60℃保温1.5小时,测NCO≤0.5%时停止。降温至40℃出料。

实施例8

8-1,在同例1,1-1的装置中,投入一缩二乙二醇92.7g,甲基丙烯酸17.2g,甲苯120ml,对甲苯磺酸(重量百分比)1.5%,对苯二酚(重量百分比)0.035%,搅拌升温。40℃时,在搅拌中加入己二酸98.4g。通N₂气,反应是在溶剂沸腾温度下进行的。反应时间5小时,出水27.8ml。真空脱掉溶剂,过滤后可得产物180.4g。

8-2,在同例1,1-2的装置中,通入N₂气,投入实施例8-1所得产物180.4g,催化剂二月桂酸二丁基锡(重量百分比)0.05%,阻聚剂对苯二酚(重量百分比)0.02%,升温60℃,滴加己撑二异氰酸酯37g,65℃保温2小时。

8-3,调整温度到55℃,加入对苯二酚(重量百分比)0.025%,滴加甲基丙烯酸羟乙酯31.2g,60℃保温2小时,测NCO≤0.5%时停止,降温40℃出料。