

99年7月9日修正本

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 95145069

※ 申請日期： 95.12.5

※IPC 分類： C08G 63/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具低粘度、高強度之成型用不飽和聚酯樹脂製法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

弘朔科技實業股份有限公司

代表人：(中文/英文) 謝明峰

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台南縣新營市中正路 102-3 號 4F

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 謝明峰
2. 謝奇勳
3. 葉振坤

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國
2. 中華民國
3. 中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為一種具低粘度、高強度之成型用不飽和聚酯樹脂製法，尤指利用砂石級配料及不飽和聚酯的混合物（以下簡稱PRC混凝土材料），再澆注灌入成型用模具時形成具有高坍流度之注材。

【先前技術】

現今不飽和聚酯的用途廣泛，目前因其應用範圍不同而均有不同的配方產品的應用不同用途種類，諸如：人造石材、FRP鑄品材料……等，本發明者將不飽和聚酯應用於PRC混凝土材料鑄品時，用於上述FRP等膠結材料的不飽和聚酯，無法產生有高強度的表現且早期強度不良預鑄品產生裂紋……等現象發生，因此造成生產品質不良的問題產生。

不飽和聚酯材料應用於鑄造預鑄產品相關產業之技術之物性表現不如預期原因，諸如：樹脂粘度過高造成混凝土坍流度不良，產品強度於常溫硬化不良、固化放熱不均導致的混凝土預鑄品龜裂及強度衰減。因此在製程上必須增加後段鑄品養生設備或增加樹脂（並容易造成粒料析離）使用量。

又基於上述有關不飽和聚酯應用於PRC預鑄品不良的問題改良，其重點在於改良不飽和聚酯的物化特性，不飽和聚酯以含有二羧酸及含不飽和雙鍵之二醇類進行酯化反應而形成共聚合物。

在改良樹脂品質狀況，有嘗試調整加入飽和酯類抗收縮劑及並加以調整其不飽和聚酯配方使其平均分子量偏高，改善預

鑄產品強度不良及龜裂問題。

但因為當改變上述樹脂原料(I)/(II)介於0.8~1.0的範圍值之製造配方、強度當達到預定分子量共聚物形成時，以SM(苯乙烯單體)、MMA(壓克力單體)或SM+MMA(單體混合物)作為以上述酯化反應所形成共聚物之交聯劑，混鏈形成不飽和聚酯液態，若其物性經以樹酯粘度計測定粘度在大於300cps時，如GPC機(Gel Permeation Chromagrophy)測定如數量平均分子量在3000~8000範圍內，於使用於10/90~12/88比例的混凝土級配料中，均影響樹脂混凝土之混合料的坍流度不良並影響鑄造成品的品質的剛性強度。

【發明內容】

本發明為提供一種「具低粘度、高強度之成型用不飽和聚酯樹脂製法」，其主要利用具二羧酸基及具雙鍵結構二元醇類共聚合酯化反應的配方比率以進行脫水反應所得到在鑄造成品所需要的一種成形用不飽和聚酯樹脂，並達到具有低粘度、低收縮、高強度之主要功效。

為達到前述發明目的，本發明所運用的技術手段為提供一種具低粘度、高強度之成型用不飽和聚酯樹脂製法，主要係由二羧酸(A)與二醇(B)之酯化反應而得之不飽和聚酯。

該二羧酸(A)可使用具鏈狀烴系鏈、脂肪族烴系鏈的脂肪族二羧酸、或具有芳香族環的芳香族二羧酸，如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸二羧酸、環己烷二羧酸.....等的脂肪族二羧酸，或如富馬酸等的不飽和脂肪族二羧酸.....等，作為芳香族二羧酸，例如鈦酸、苯二甲酸及酞.....

等，又可以併用此等二羧酸的兩種以上。

又上述二醇(B)係可具鏈狀烴系鏈、脂環族烴系鏈的脂肪族二醇，如乙二醇、1-3 丙二醇、1-2 丁二醇、1-3 丁二醇、1-4 丁二醇、1-5 戊二醇、1-6 己二醇、

7 庚二醇、1-8 辛二醇、1-9 壬二醇、1-10 癸二醇、新戊二醇、1-2 戊二醇、2-3 戊二醇、2-4 戊二醇、2-甲基-2,4 戊二醇、1-4 己二醇、1-5 己二醇、環己烷二甲醇、二聚物二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇……等，又可此等兩種以上二醇類併用。

上述二羧酸(A)與二醇(B)之酯化反應而得之聚酯，其製造方法並無其他特別限定，但為於製造過程中因抑制聚酯的著色，增加樹脂透明程度，可添加少量之抗氧化劑，如亞磷酸酯化合物……等，添加量約相對於二醇與二羧酸合計量的0.05~0.1%。

本發明的成形用不飽和聚酯之製品特徵為低數量平均分子量 1000~5000 之二醇與二羧酸於觸媒(C)的存在下，於反應槽內減壓的環境下所製得之熔融混合物。

又，為此得到於較低之重量分子量及低粘度物性的聚合體，可投入過量的二醇，如二醇與二羧酸的投入莫爾比較佳化為二醇：二羧酸 = 1.2 : 1.0 (但不含 1.0 : 1.0) 更佳者為 1.1 : 1.0 (但不含 1.0; 1.0) 莫爾比。

上述聚合觸媒(C)較佳者由化學週期表中第 2、3、4 族中的一種金屬或金屬化合物所組成的聚合觸媒，如 Ti、Sn、Zn、Al、Zr、Mg ……等金屬或化合物所組成聚合觸媒，具體如四異丙基氧化鈦、辛酸錫、四氧化鎢、氯化鋅等。

前述(A)+(B)反應生成之聚酯用量，一般系為能控制反應而
且能得到良好品質的共聚物之量，通常就相對於二醇(A)和二羧
酸(B)的總量而言，適當量為 30~300PPM 的範圍內。

藉前述本發明「具低粘度、高強度之成型用不飽和聚酯樹
脂製法」，主要可達到如下所述之功效：

1、低粘度：與砂石級配料混合較易均質，相容性佳具有
高坍度特性。

2、高放熱：鑄成品固化由樹脂固化成形，因此不飽和聚
酯的放熱 $\geq$ 砂石級配料的吸熱+固化放熱損失，若不計較放熱損
失，固化成形放熱溫度 $\leq 1/2$ (不飽和聚酯樹脂最高放熱溫度-環
境溫度)*F(熱阻係數)。

3、低收縮：一般不飽和聚酯固化體積收縮率值約 7~10%，
對於應用預鑄成形用不飽和聚酯偏高，相對成品尺寸容易有變
形現象尺寸安定性不良，因此具有低收縮特性的不飽和聚酯較
適用於預鑄成形用品。

4、高強度：成形鑄品固化強度來源直接由樹脂固化後提
供，因此不飽和聚酯固化後應具有高強度表現約 1000kg/cm² 以
上。

5、不龜裂：鑄品的龜裂情況，大可區分為以下幾種狀況：

(1)、粒料析離引起放熱不均勻骨材及膠結材介面接合
不良現象。

(2)、樹脂原料因固化放熱時體積收縮率過大。

(3)、樹脂原料製程、配方、品質不良導致 PRC 混凝土
材料在製程上容易產生龜裂。

綜合以上結論，導致 PRC 混凝土材料鑄品產生龜裂的原因，其重要關鍵特性乃至於樹脂原料本身的物、化特性，諸如：放熱溫度、膠硬化時間的長短來決定。

一般說來，於較長的膠硬化時間，即使有純樹脂較高的放熱溫度，亦因為延長反應膠化時間，雖有助於降低材料固化時的收縮率減少 PRC 混凝土材料龜裂情形產生，但是卻於製程上固定生產時間內，無法達成成品的預定強度，造成生產製程上的困難、.....等諸如上述所發生的原因。

● 本發明的重點，即在於改善不飽和聚酯材料進行固化放熱階段，在於製造樹脂原始配方中進行酯化反應的同時，就已經相互抵銷因放熱聚合所產生的高收縮率的特性，而得到其具有較低收縮特性並具高放熱特性的樹脂，藉此改善 PRC 混凝土材料龜裂情形。

【實施方式】

● 本發明所言之酯化反應係指藉由酸與醇的脫水而得到酯的反應，包含酯中之醇、酸或其他作用於酯的酸基或烷基發生交換、生成他種酯的反應(酯交換反應).....等，該酯化反應或於酯化反應中之反應條件，即醇酸比例、反應溫度、反應時間及減壓度不同條件下，酯化觸媒(C)量約 20~100PPM 的範圍內，則反應聚合所得之成形用樹脂之不飽和聚酯之解聚合反應止於最小程度。

本發明所進行之反應溫度，考慮酯化反應的反應速率以及聚羧酸(A)的熱分解時，較佳為 150~230℃，又更佳者為 160~220℃ 的範圍內，其減壓度依反應槽體的設備之機械性能而不同，

最佳將減壓度的的下限值設定於 10~30Pa 的範圍內，且上限以不超過 200pa 為佳。

又，本發明具低粘度、高強度之成型用不飽和聚酯樹脂的製法中，藉由上述酯化反應成為反應速率決定階段時，反應物中之聚羧酸基(A)之解聚合反應被促進而發生昇華結晶現象，於此狀況下；可見到反應系統內減壓度下降，並反應物著色現象，因此藉由能儘可能抑制的階段來停止聚羧酸基構造單元的解聚合反應是較適宜的，藉此改善的方法即酯化發生釋出反應熱階段，改變並控制達到階段性的恆溫控制至初階段的酯聚合反應完全，以達到抑制解聚合的發生，假若或因不能充分酯化反應，則會損害所得到不飽和聚酯的透明性、耐衝擊性、固化強度.....等的特性表現。

在此詳述上述提及之醇、酸酯化反應之終點決定法：當酯化反應發生時進行脫水，藉由當脫水量達接近理論脫水量時，並測定其酸達 25mg/g KOH 以下時，即得到目的用的不飽和聚酯。

以上所述，決定其酯化反應終點是重要的，即藉由決定酯化終點，可安定製造出所得到成形用樹脂具有目標性之特性，如優良之耐衝擊性、耐化學性.....等。

本發明所製得之不飽和聚酯，可藉由已知的方法來除去殘留的單體或酯化觸媒(C)，而藉由使酯化觸媒(C)失去活性作用，例如常用對苯二酚或添加螯合劑作為抑制劑，更可提高成形用不飽和聚酯的保存安定性，作為殘留單體的除去方法，例如於觸媒失去活性後藉由減壓來除去.....等，又可作為酯化觸媒(C)的去除活性，於此方法中，作為使反應觸媒失去活性的添加

量並無特別限制，只要能實質抑制反應觸媒失去活性的最少當量即可，更具體言之，在相對於 1 份酯化觸媒(C)的使用量，其抑制劑的量約 0.05~0.5 份的範圍內為佳。

又，交聯劑的使用，如苯乙烯單體、壓克力單體等，在酯化完成後的聚酯於保持 60~90℃ 互相混融成固形份為 60~65% 比例的均勻狀態，以適用於成形用聚酯的特性，為了保持與交聯劑等有相當的交聯作用並且有相當相容性，藉以改善不飽和聚酯之粘度及剛性表現，適當於交聯劑中加入脂肪族之單元醇或具環狀結構之單元醇類。

本發明的聚酯組成物之特徵為含上述成形用不飽和聚酯內容及製法，本聚酯之數量平均分子量約於 1000~5000 之範圍內，不飽和聚酯的粘度 160~250CPS 範圍內。在該範圍內其物性具有優良的機械強度。

本發明成形用不飽和聚酯材料若有需要可使用慣用的有機填料、無機填料、抗氧化劑、紫外線吸收劑、安定劑、防粘連劑、偶合劑、耐難燃劑、抗靜電劑、著色劑、發泡劑、介面活性劑、可塑劑、改質劑、天然材料或其他樹脂添加劑.....等，只要不損害其本發明之效果，該添加物量並無特別限定，又本發明用於成形用樹酯及聚酯組成物可使用作為各種成形用樹脂之使用例，有成形鑄品，工程材、衛生材料、積層用材料.....等。

更具體言之，如用於工程材料 PRC 樹脂混凝土材料預鑄成品的應用，如電器設備箱涵、污水管、人造石材.....等，在製程上的應用，需具備如混凝土般具有優良工作性及坍流度，

而其砂石級配/不飽和聚酯質量比例為 90/10~88/12 之間。

綜合上述所言，提供低粘度，高強度之不飽和聚酯之製造實例如下：

於反應器內投入 4 份乙二醇(以下簡稱 EG)及 4 份 1,3 丙二醇(以下簡稱 PG)與 3.6 份鄰苯二甲酸酐(以下簡稱 PA)及 3.6 份馬林酸酐(以下簡稱 MA)於氮氣流下混合加溫製溶解狀態，持溫於 150℃ 2 小時至開始有蒸餾水脫出後以每小時升溫約 10℃ 的速率下每升溫 20℃ 並持溫 30 分鐘的升溫速度，並一邊分餾去除反應槽內所蒸餾出的水分且加熱攪拌至 230℃ 為止以進行酯化反應，2 小時後檢驗酸值是否達到預測目標值，若酸值偏高則加入相對於原料量約 20~50PPM 量之觸媒反應並減壓反應制約 200Pa 至預定酸值即終止反應，此時，結果得到其平均分子量 1000~5000 範圍下之不飽和聚酯。

當反應槽當降溫至 180℃ 時加入對苯二酚及螯合劑，使反應槽中觸媒失去活性並抑制與交聯劑苯乙烯單體(以下簡稱 SM)反應；當降溫至 60~90℃ 的範圍時，加入 SM 或其他可適用交聯劑混合溶液，互相熔融為液態樹脂，持續攪拌約 1 小時至不飽和聚酯完全與 SM 容易互溶後，降至常溫狀態(25~28℃ 環境溫度)，結果得到此液狀不飽和聚酯粘度在 160~250CPS 的範圍值內。

就具體言之，當配方中實驗所得其莫耳當量改變時，聚合度及分子量數值並隨之改變，請參閱第 5 至第 6 圖所示，不同比例下聚合度與數均分子量關係變化表。

按酯化反應之反應程度與數均分子量關係可定義為，數均

分子量是結構單元的平均分子量與數均聚合度的乘績，

即 $M = M_0 \times X$

$$= M_0 \times \left(\frac{1 + R}{2R \times (1 - P) + (1 - R)} \right) \quad \text{-----}(1)$$

關係式中， M_0 為結構單元的平均分子量，其值等於參予反應的分子總重量除以總分子數。

R = 莫耳係數 (由反應物中酸當量總和除以反應物中醇當量總和)，並在於酯化的縮聚反應中，反應程度 P 可以通過測定酸值求得。

$$P = \left[\frac{N_0 - N}{N} \right] \quad (N_0, N \text{ 反應物酸之濃度當量})$$

$$= 1 - (A / A_0) \quad \text{-----}(2)$$

上述之 A_0 為起始酸值， A 為測定酸值代表未反應掉的羧酸官能基團數。

由上述之 (1)、(2) 關係式中引申

$$\text{數均分子量}(M) = M_0 \times \left(\frac{1 + R}{2R \times (A / A_0) + (1 - R)} \right)$$

依本發明就試驗組成配方與其他市售同類產品比較，如第 1 至第 4 圖及第 7 圖所示：具有相對較低的粘度並小分子量表現，除改變在較多醇量下相對可以有較低的聚合度及分子量，雖是如此但綜上所言對其材料物性而言並無因為低分子量的關

係而顯示強度不良，可見其間並無絕對之關係。

又其不飽和聚酯因具有高放熱特性，在與砂石配料混合時放熱量被砂石所吸收整體溫度降低，當整體固化溫度如越接近純樹酯固化轉移溫度(約 65~75℃)時，此得到之複合材料在常態溫度環境下的表現強度越高。

在本發明之不飽和聚酯的製程上有酯化劑(C)的存在下所得之不飽和聚酯之酯化反應較為完全，在相同之酯化反應時間下可得到較低的酸價產物，如第 8 圖所示，在升溫反應的過程中，在較低溫的過程中改變過去以直線斜率升溫的模式，以延滯升溫的方式持續進行酯化反應有助於減少二元醇類的逸失並酯化完全平均量化；在聚酯的最終產物有助於獲得較低粘度的不飽和聚酯，並佐以加入環己醇類或其他螯合劑等物質時，在最終產物與 SM 混溶可增加樹酯分子與交聯劑的相容性，在粘度表現並有明顯的下降，因此在本發明之成形用不飽和聚酯其最佳醇/酸比例在 1.1~1.2 的範圍內，其粘度值在 160~250cps 的範圍值內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖、為本發明之實施例固化品質示意圖。

第 2 圖、為其他市場品固化品質示意圖。

第 3 圖、為另一其他市場品固化品質示意圖。

第 4 圖、為另一其他市場品固化品質示意圖。

第 5 圖、為不同比例下聚合度與數均分子量關係變化表。

第 6 圖、為另一不同比例下聚合度與數均分子量關係變化表。

第 7 圖、為本發明(例 1)與其他廠(例 2~4)所生產同性質材料市售產品就物性之試驗比較表。

第 8 圖、為不同配方製造例之比較表。

【主要元件符號說明】

五、中文發明摘要：

本發明係一種具低粘度、高強度之成型用不飽和聚酯樹脂製法，係為具有聚羧酸基構造單元及衍生自二羧酸之酐混合異構物（I）及和二元醇的聚酯構造單元或及其異構混合物（II）之嵌段共聚物所構成的低粘度低收縮量並具有高耐衝強度之成型用不飽和聚酯樹脂，其莫耳數比（II）/（I）介於 1.10~1.20 的範圍內並其該領域之範圍內之平均分子量 1000~5000 之間。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1、一種具低粘度、高強度之成型用不飽和聚酯樹脂製法，由具有聚羧酸基構造單元及衍生自二羧酸之酐混合異構物（I）及二元醇的聚酯構造單元或及其異構混合物（II）之嵌段共聚物所構成；其特徵在於，該酐混合異構物（I）為 PA 和 MA，以及該異構混合物（II）為 PG 和 EG，所構成之不飽和聚酯樹脂，其莫耳數比（II）/（I）介於 1.10~1.20 的範圍內，粘度介於 160~250cps 範圍值，且平均分子量分布於 1000~5000 之間。

十一、圖式：

第 1 圖

第 2 圖

第 3 圖

第 4 圖

數均分子量M	反應程度 P	數均聚合度 X	酸值變化
98.4(M0)	0.0	1.00	543.00(A0)
187.0	0.50	1.90	271.50
344.4	0.75	3.50	135.70
590.4	0.88	6.00	67.87
688.8	0.90	7.00	54.30
738.0	0.91	7.50	48.87
787.2	0.92	8.00	43.44
856.1	0.93	8.70	38.01
934.8	0.94	9.50	32.58
1003.0	0.95	10.50	27.15
1141.4	0.96	11.60	21.72
1289.0	0.97	13.10	16.29
1476.0	0.98	15.00	10.86
1722.0	0.99	17.50	5.43
2066.4	1.00	21.00	0.00

PG/PA/MA=2.2/1.0/1.0 時，(醇/酸=1.10)

第 5 圖

數均分子量M	反應程度 P	數均聚合度 X	酸值變化
98.9(M0)	0.00	1.00	553.20(A0)
192.9	0.50	1.95	276.60
368.9	0.75	3.73	138.30
675.5	0.88	6.88	69.15
811.0	0.90	8.20	55.32
881.2	0.91	8.91	49.78
965.3	0.92	9.76	44.25
1067	0.93	10.79	38.72
1194	0.94	12.07	33.19
1352	0.95	13.67	27.66
1560	0.96	15.77	22.13
1844	0.97	18.65	16.60
2253	0.98	22.78	11.06
2898	0.99	29.29	5.53
4055	1.00	41.00	0.00

PG/PA/MA=2.1/1.0/1.0 時，(醇/酸=1.05)

第 6 圖

	例 1	例 2	例 3	例 4
數量平均分子量 M	2800	3200	4500	4650
二元醇/二元酸 當量	1.1	---	---	---
酸價 mg/g (KOH)	25	18	10	8
固形份%	63	65	58	60
樹脂粘度 cps	200 cps	295 cps	352 cps	600 cps
最小硬化時間 min	15 min	12 min	15 min	8 min
不飽和聚酯膠化溫度	32°C	31°C	32°C	30°C
不飽和聚酯最高放熱溫	193 °C	165°C	175°C	158°C
固化轉移溫度	65°C	70°C	73°C	68°C
168hr/50°C/50w%/硫酸 浸入耐酸試驗	無異狀	無異狀	無異狀	無異狀
砂漿抗壓強度試驗	1150kg/cm ²	750kg/cm ²	850kg/cm ²	685kg/cm ²
砂漿抗彎強度試驗	310kg/cm ²	185kg/cm ²	198kg/cm ²	165kg/cm ²
固化體積收縮率	5%	8.5%	10%	7%
尺寸安定性及龜裂	尺寸安定 不龜裂	彎曲龜裂	彎曲龜裂	龜裂
物性綜合評估	O	X	X	X

第 7 圖

項 目		製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例
反物 應質	PA	1.1	1	1.1	1	1	1
	MA	1	1.25	1.3	1	1	1
	PG	1.18	1.3	1.36	1.1	1	1
	EG	1.18	1.3	1.36	1.1	1	1
醇/酸比例		1.12	1.16	1.13	1.1	1.0	1.0
環己醇、封端劑		-----	-----	-----	o	o	-----
酯化劑		-----	-----	-----	o	-----	o
反應時間 min		540	540	540	540	540	540
升溫梯度		5	2	4	5	5	2
交聯劑		SM	SM	SM	SM	SM	SM
粘度 cps		238	280	245	200	227	385
固形份%		63.5	63.5	63.5	63.5	64.1	64
酸價 mg/g (KOH)		21.7	21	28.8	20	45	18
膠化時間 min		10	13	11.5	12	20	12
最小硬化時間		18	21	19.5	16	35.5	20
最高放熱溫度℃		193	194.8	193	195	191.2	192
砂漿抗壓 強度試驗		950	996	894	1150	1064	1020

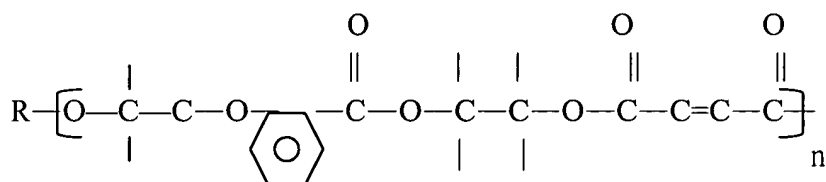
第 8 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



R:代表具有單元醇或羧基之脂肪族或芳香族化合物