



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103619938 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201280027159. 1

C08J 3/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 20

C08F 2/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/510, 528 2011. 07. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/047607 2012. 07. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/016192 EN 2013. 01. 31

(71) 申请人 艾伦塔斯 PDG 股份有限公司

地址 美国密苏里

(72) 发明人 T·J·默里 D·L·瓦因斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08K 5/56 (2006. 01)

C08K 5/05 (2006. 01)

权利要求书4页 说明书11页

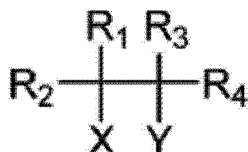
(54) 发明名称

使用苯频哪醇聚合引发剂的低温固化

(57) 摘要

公开了一种用于反应性单体和不饱和聚合物的聚合引发剂,它是金属-有机钛化合物或金属-有机锆化合物和频哪醇化合物的反应产物。进一步公开了制备该聚合引发剂的方法和使用该聚合物引发剂用于低温固化的方法。

1. 一种聚合引发剂,它包括金属-有机钛化合物或金属-有机锆化合物和下述通式的频哪醇化合物的反应产物:



其中 R_1 和 R_3 是相同或不同的取代或未取代的芳族基团;

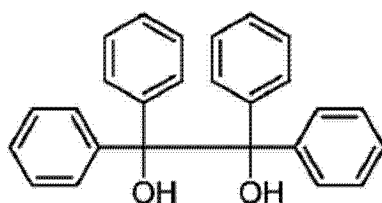
其中 R_2 和 R_4 是相同或不同的取代或未取代的脂族或芳族基团;和

其中 X 和 Y 是相同或不同的且可包括羟基、烷氧基或芳氧基。

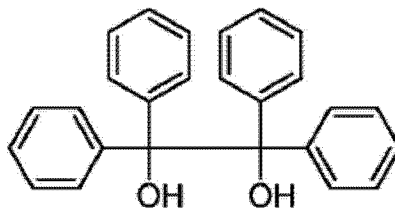
2. 权利要求 1 的聚合引发剂,它包括金属-有机钛化合物和所述频哪醇的反应产物。

3. 权利要求 1 的聚合引发剂,它包括金属-有机锆化合物和所述频哪醇的反应产物。

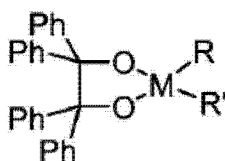
4. 权利要求 2 的聚合引发剂,其中频哪醇包括下述结构的苯频哪醇:



5. 权利要求 3 的聚合引发剂,其中频哪醇包括下述结构的苯频哪醇:



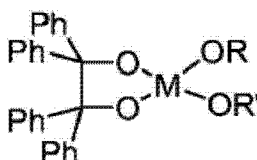
6. 权利要求 1 的聚合引发剂,它包括下述通式:



其中 M 包括选自钛和锆的金属;和

其中 R 和 R' 包括有机部分。

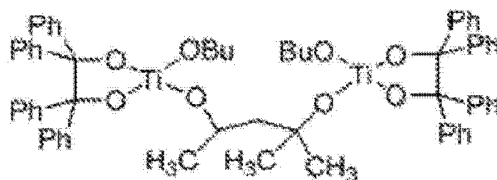
7. 权利要求 6 的聚合引发剂,它包括下述通式:



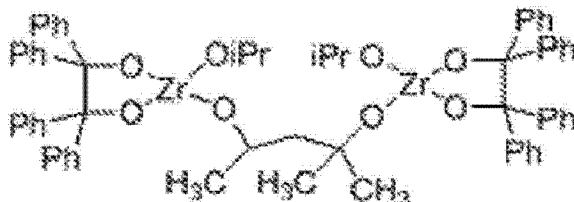
其中 M 包括选自钛和锆的金属;和

其中 R 和 R' 包括有机部分。

8. 权利要求 7 的聚合引发剂,其中所述聚合引发剂包括下述化学结构的苯频哪醇的烷醇钛:



9. 权利要求 7 的聚合引发剂,其中所述聚合引发剂包括下述化学结构的苯频哪醇的烷醇锆:

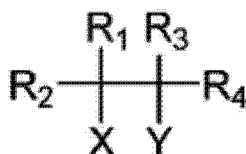


10. 一种聚合方法,它包括:

添加聚合引发剂到反应性单体、不饱和聚合物、或不饱和聚合物和反应性单体的混合物中,所述聚合引发剂包括金属-有机钛化合物或金属-有机锆化合物和频哪醇的反应产物;和

聚合所述反应性单体和/或不饱和聚合物。

11. 权利要求 10 的聚合方法,其中所述频哪醇化合物包括下述通式:



其中 R_1 和 R_3 是相同或不同的取代或未取代的芳族基团;

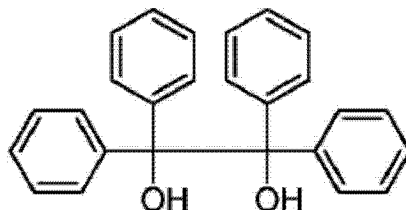
其中 R_2 和 R_4 是相同或不同的取代或未取代的脂族或芳族基团;和

其中 X 和 Y 是相同或不同的且可包括羟基、烷氧基或芳氧基。

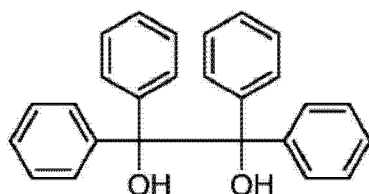
12. 权利要求 11 的聚合方法,其中所述聚合引发剂包括金属-有机钛化合物和所述频哪醇的反应产物。

13. 权利要求 11 的聚合方法,其中所述聚合引发剂包括金属-有机锆化合物和所述频哪醇的反应产物。

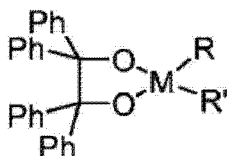
14. 权利要求 12 的聚合方法,其中频哪醇包括下述结构的苯频哪醇:



15. 权利要求 13 的聚合方法,其中频哪醇包括下述结构的苯频哪醇:



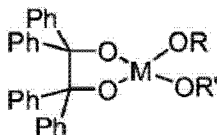
16. 权利要求 10 的聚合方法,其中所述聚合引发剂包括下述通式:



其中 M 包括选自钛和锆的金属 ;和

其中 R 和 R' 包括有机部分。

17. 权利要求 10 的聚合方法,其中所述聚合引发剂包括下述通式:



其中 M 包括选自钛和锆的金属 ;和

其中 R 和 R' 包括有机部分。

18. 一种聚合方法,它包括:

独立地添加 (i) 金属 - 有机钛化合物或金属 - 有机锆化合物和 (ii) 频哪醇化合物到反应性单体、不饱和聚合物、或不饱和聚合物和反应性单体的混合物中 ;和聚合所述反应性单体和 / 或不饱和聚合物。

19. 权利要求 18 的聚合方法,它包括:

添加金属 - 有机钛化合物或金属 - 有机锆化合物到反应性单体、不饱和聚合物、或不饱和聚合物和反应性单体的混合物中,以制备第一混合物 ;

添加频哪醇化合物到反应性单体、不饱和聚合物、或不饱和聚合物和反应性单体的混合物中,以制备第二混合物 ;

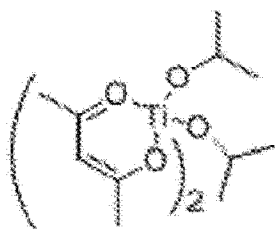
结合所述第一混合物和所述第二混合物 ;和

聚合在所述结合的第一和第二混合物内存在的所述反应性单体和 / 或不饱和聚合物。

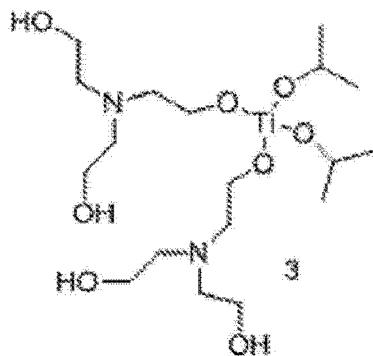
20. 权利要求 18 的聚合方法,其中所述金属 - 有机钛化合物包括下述化学结构:



21. 权利要求 18 的聚合方法,其中所述金属 - 有机钛化合物包括下述化学结构:



22. 权利要求 18 的聚合方法,其中所述金属-有机钛化合物包括下述化学结构:



23. 权利要求 18 的聚合方法,其中所述金属-有机锆化合物包括下述化学结构:



使用苯频哪醇聚合引发剂的低温固化

技术领域

[0001] 本发明的公开内容涉及用于反应性单体和不饱和聚合物的聚合引发剂。本发明的公开内容更特别地涉及基于苯频哪醇聚合的引发剂体系，它可在低温下固化不饱和聚合物和 / 或单体中使用。

背景技术

[0002] 有机过氧化物是聚合不饱和聚酯树脂的工业标准物。取决于过氧化物的结构，可在室温到 180℃ 的高温下实现固化。期望在低温（低于 120℃）下固化几乎一致地是所需的。除了明显的节能以外，由于不必升高待固化的制品的温度，可显著增加生产量。备选的低溫引发体系还包括重氮化合物。低温固化过氧化物或重氮化合物的缺点在于过氧化物 / 重氮化合物的稳定性。许多过氧化物必须在低温下储存和在制冷条件下运输。热不稳定性和处理是对使用这些材料的员工的公知的危险。

[0003] 促进剂也可与过氧化物结合使用，以降低固化温度。常见的实践是使用促进剂，例如钴，铁和锰的衍生物，以加速在低温下固化。胺，乙酰乙酸盐和酰胺也与金属例如钴结合使用，以促进过氧化物分解并得到固化所需的高自由基流量。

[0004] 已知苯频哪醇作为合适的自由基聚合引发剂有一段时间了。然而，与过氧化物基自由基引发剂相比，反应性和终产物的性能不足以克服额外的制备开支。为了改进反应性和溶解度，苯频哪醇的钾 / 钠盐与二 -、三 - 和四 - 氯硅烷或聚有机基硅烷 / 硅氧烷材料反应。然而，这些产物具有有限的商业成功性，它们从未显示出在不饱和聚合物中显著降低固化温度。

[0005] 聚氨酯衍生的苯频哪醇引发剂是已知的，且据报道行为类似“活性”催化剂。反应性也类似于苯频哪醇本身。Chen 等人 (European Polymer Journal, 36 (2000) 1547-1554) 使用单官能异氰酸酯例如苯基异氰酸酯，示出了类似的工作。还发现这些引发剂是“活性”催化剂。

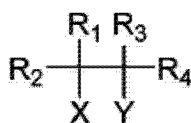
[0006] 苯频哪醇的溴乙酰基衍生物作为聚合不饱和聚酯 (UPE) 体系的阻燃剂引发剂是已知的。另外，报道了苯频哪醇的磷和甲硅烷基醚作为 UPE 体系的阻燃剂引发剂。

[0007] 发明概述

[0008] 提供含频哪醇例如苯频哪醇和金属 - 有机钛或金属 - 有机锆化合物的聚合引发剂。相对于苯频哪醇，可催化使用金属 - 有机钛或锆化合物。

[0009] 根据一些示意性实施方案，所述聚合引发剂包括金属 - 有机钛化合物或金属 - 有机锆化合物和下述通式的频哪醇化合物的反应产物：

[0010]



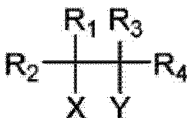
[0011] 其中 R₁ 和 R₃ 是相同或不同的取代或未取代的芳族基团；

[0012] 其中 R_2 和 R_4 是相同或不同的取代或未取代的脂族或芳族基团 ;和

[0013] 其中 X 和 Y 是相同或不同的且可包括羟基、烷氧基或芳氧基。

[0014] 另外提供制备聚合引发剂的方法,该方法包括使金属-有机钛化合物或金属-有机锆化合物与下述通式的频哪醇化合物反应:

[0015]



[0016] 其中 R_1 和 R_3 是相同或不同的取代或未取代的芳族基团 ;

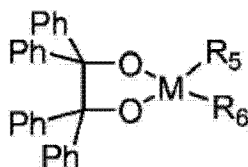
[0017] 其中 R_2 和 R_4 是相同或不同的取代或未取代的脂族或芳族基团 ;

[0018] 其中 X 和 Y 是相同或不同的且可包括羟基、烷氧基或芳氧基。和

[0019] 根据一些示意性实施方案,制备聚合引发剂的方法包括制备苯频哪醇的烷氧化钛或锆,该方法包括使苯频哪醇或苯频哪醇的衍生物与具有挥发性配体的金属-有机钛或锆化合物和任选地惰性溶剂反应。

[0020] 根据一些示意性实施方案,苯频哪醇的烷氧化钛或锆包括下述通式:

[0021]



[0022] 其中 M 包括钛或锆 ;和

[0023] 其中 R_5 和 R_6 可以相同或不同且包括有机部分。根据一些示意性实施方案,该有机部分可包括烷基,烷氧基或芳基。

[0024] 进一步提供一种聚合方法,该方法包括在有或无不饱和聚合物的情况下,添加含频哪醇和金属-有机钛或锆化合物的聚合引发剂到反应性单体中,并使所述反应性体系聚合。

[0025] 根据一些示意性实施方案,该聚合方法包括独立地添加 (i) 金属-有机钛化合物或金属-有机锆化合物和 (ii) 频哪醇化合物到反应性单体或不饱和聚合物、或不饱和聚合物和反应性单体的混合物中 ;和聚合所述反应性单体和 / 或不饱和聚合物。

[0026] 根据一些示意性实施方案,该聚合方法包括添加金属-有机钛化合物或金属-有机锆化合物到反应性单体或不饱和聚合物,或不饱和聚合物与反应性单体的混合物中,制备第一混合物,添加频哪醇化合物到反应性单体、不饱和聚合物、或不饱和聚合物和反应性单体的混合物中,制备第二混合物,结合所述第一混合物和所述第二混合物,和聚合在所述结合的第一和第二混合物内存在的所述反应性单体和 / 或不饱和聚合物。

[0027] 详细说明

[0028] 公开了一种聚合引发剂,其中在不使用常规引发剂例如过氧化物的情况下,它能低温固化不饱和体系。与过氧化物体系相比 (其中小量的过氧化物,典型地 1-3wt% 必须混合到树脂材料内),使用本发明的聚合引发剂体系还提供具有任何范围的混合比的双组分体系。

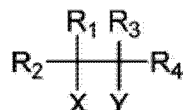
[0029] 为了实现低温固化,该方法利用苯频哪醇和金属-有机钛或锆化合物作为含有苯乙烯或其他反应性单体的 UPE 树脂的引发剂体系。在不使用过氧化物的情况下,在该方法中所使用的自由基聚合引发剂允许低温固化,当树脂固化成商业制品时。

[0030] 金属-有机钛化合物可包括钛酸酯,例如钛酸四丁酯,钛酸四叔丁酯,钛酸四异丙酯,钛酸正丙酯,钛酸氯代三丁酯,钛酸二氯二丁酯,二正丁醇(双-2,4-戊二酮酸)钛,二异丙醇双(乙基乙酰乙酸)钛,三氯化环戊二烯基钛,四氯化钛,四溴化钛,二氯化二茂钛,烷基取代的二氯化二茂钛,烷基取代的环戊二烯基三甲氧基钛,三异硬脂酰基异丙醇钛,四(双2,2-(烯丙基氧基-甲基)丁醇钛,三丙烯酸甲氧基乙氧基乙醇钛,钛酸甲苯酯,三异丙醇苯基钛和3,6-二氧杂庚酸钛。

[0031] 金属-有机锆化合物可包括但不限于锆酸酯,例如锆酸四丁酯,锆酸四异丙酯,锆酸四正丙酯,二正丁醇(双-2,4-戊二酮酸)锆,(四-2,4-戊二酮酸)锆,二异丙醇双(乙基乙酰乙酸)锆,三氯化环戊二烯基锆,四氯化锆,四溴化锆,二氯化二茂锆,烷基取代的二氯化二茂锆,烷基取代的环戊二烯基三甲氧基二茂锆。

[0032] 与含钛或锆的化合物反应生产聚合引发剂的频哪醇化合物具有下述通式:

[0033]



[0034] 其中 R_1 和 R_3 是相同或不同的取代或未取代的芳族基团;

[0035] 其中 R_2 和 R_4 是相同或不同的取代或未取代的脂族或芳族基团;和

[0036] 其中 X 和 Y 是相同或不同的且可包括羟基、烷氧基或芳氧基。

[0037] 根据一些示意性实施方案,频哪醇化合物包括其中 R_1 - R_4 中的每一个是苯环的苯频哪醇。

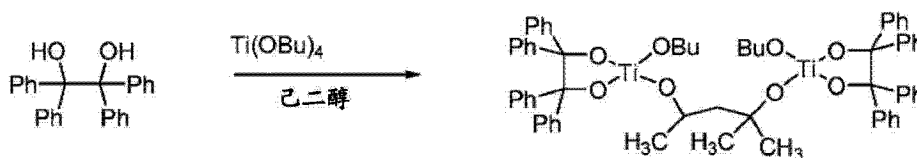
[0038] 根据一些示意性实施方案,苯频哪醇分子上的一个或多个苯环可被取代。例如,且无限制地,苯频哪醇分子上的一个或多个苯环可包括烷基,芳基,烷氧基,卤素取代基,这些取代基提供充当自由基引发剂的苯频哪醇衍生物以供聚合具有反应性单体例如苯乙烯或丙烯酸酯类的不饱和聚酯树脂。

[0039] 可通过使苯频哪醇与钛酸四烷酯反应,制备苯频哪醇的烷醇钛。可将钛酸四烷酯溶解在惰性溶剂内。根据一些示意性实施方案,钛酸四烷酯或具有离去基的其他钛酸酯可包括钛酸四丁酯,钛酸四叔丁酯,钛酸四异丙酯,钛酸四正丙酯,钛酸氯代三丁酯,钛酸二氯二丁酯,二正丁醇(双-2,4-戊二酮酸)钛,二异丙醇双(乙基乙酰乙酸)钛,三氯化环戊二烯基钛,四氯化钛,四溴化钛,二氯化二茂钛,三异硬脂酰基异丙醇钛,四(双2,2-(烯丙基氧基-甲基)丁醇钛,三丙烯酸甲氧基乙氧基乙醇钛,钛酸甲苯酯,三异丙醇苯基钛,和3,6-二氧杂庚酸钛。可将钛酸四丁酯(1mol)溶解在惰性溶剂例如甲苯中。对在制备苯频哪醇的烷醇钛的方法中可使用的溶剂或溶剂的结合物的类型没有限制,且可使用其他溶剂,只要它们是非反应性的即可。将苯频哪醇(1mol)和另一单、二-或三-官能醇(ROH, 0-1mol)加入到溶解的钛酸四烷酯中。对该混合物进行真空蒸馏(旋转蒸发仪),以减压除去溶剂。继续该方法,直到溶剂和丁醇被除去。

[0040] 根据一些示意性实施方案,制备苯频哪醇的烷醇钛的方法包括下述通用的反应流

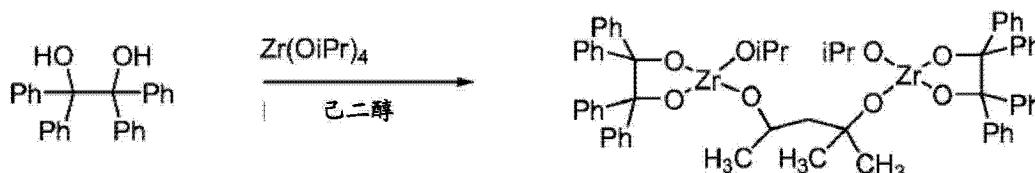
程：

[0041]



[0042] 根据一些示意性实施方案,制备苯频哪醇的烷醇锆的方法包括下述通用的反应流程：

[0043]



[0044] 可在制备苯频哪醇的烷醇钛和苯频哪醇的烷醇锆引发剂中使用宽泛的各种多元醇。合适的多元醇包括普通的二元醇,例如乙二醇,丙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丙二醇,1,4-丁二醇,2,2-二甲基-1,3-丙二醇,2-甲基-1,3-丙二醇,二元醇醚例如二甘醇和二丙二醇,和聚氧亚烷基二醇,例如聚氧亚乙基二醇和聚氧亚丙基二醇。也可使用三元醇和更高官能的多元醇,例如甘油,三羟甲基丙烷及其氧基烷化加合物。优选地,多元醇是脂族或脂环族的且任选地含有 C—O—C 键。

[0045] 含不饱和键的油的实例包括蓖麻油,花生油,亚麻籽油,红花油,橄榄油,棉籽油,芝麻油,大豆油,桐油,及其混合物。另外,脂肪酸可与油结合使用或者替代油。实例是蓖麻醇酸替代蓖麻油。也可使用改性的油,例如环氧化大豆油。

[0046] 如何合成不饱和聚酯树脂是众所周知的。可通过测量混合物的酸值,跟踪反应的进程。二元醇与不饱和二元酸一起添加,所述不饱和二元酸包括马来酸酐,且在一定形式的搅动例如搅拌下,加热该混合物到 355-430° F。也可采用裂化 (Diels-Alder 化学) 或者在水解条件下,添加二环戊二烯,以加成到聚合物上。例如通过蒸馏除去挥发物,且监控混合物的酸值 (ASTM D1639-90) 与粘度 (ASTM D1545-89),直到达到所需的终点。另外,可在含烯键式不饱和键的油例如大豆油存在下,进行与二元醇的反应。冷却该反应混合物,并添加单体,以得到所需的 UPE 树脂。可添加抑制剂到单体中以便延长树脂的储存稳定性。

[0047] 在本发明的方法中有用的不饱和羧酸和相应的酸酐的实例包括马来酸,富马酸,衣康酸和马来酸酐。另外,可添加其他酸,酸酐或酸的酯,以改良化学组成。这些酸和酸酐的非限定性实例包括邻苯二甲酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸,四氢邻苯二甲酸酐,邻苯二甲酸酐,纳迪克酸酐,甲基纳迪克酸酐,六氢邻苯二甲酸酐,对苯二甲酸二甲酯,和类似物。在示意性实施方案中,使用马来酸和马来酸酐。

[0048] 可在本发明的方法中使用在合成不饱和聚酯树脂中常用的其他物质,例如溶剂,异构化和 / 或缩合催化剂,促进剂等。溶剂的实例是在本领域中常已知的那些且包括但不限于己烷,环己烷,苯,甲苯,二甲苯,和溶剂的混合物。常用的抑制剂包括氢醌,对苯并氢醌,二叔丁基氢醌,叔丁基儿茶酚,苯并噻唑,和类似物。促进缩合反应所使用的催化剂包括对甲苯磺酸,甲磺酸,锌盐 (例如醋酸盐),有机锡化合物 (二丁基氧化锡) 和本领域技术人

员已知的其他物质。异构化催化剂包括有机胺,例如吗啉和哌啶。

[0049] 在本发明的方法中使用的可商购的 UPE 树脂包括 **Pedigree®** 600Styrene, **Pedigree®** 600VT 和 **Pedigree®** 70VT。它们全部未催化,但可采用常规的过氧化物引发剂例如 TBP 或过氧化二枯基固化。本发明的公开内容不限于在电绝缘材料中使用的 UPE 树脂,且也可在模塑材料和使用具有反应性单体的 UPE 树脂的任何其他树脂体系中使用,所述反应性单体例如苯乙烯,乙烯基甲苯,邻苯二甲酸二烯丙酯,丙烯酸酯类,甲基丙烯酸酯类,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,丙烯酸酯化双酚 A,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸羟乙酯,丙烯酸甲酯,丁二醇二甲基丙烯酸酯,己二醇二丙烯酸酯,乙烯基吡咯烷酮,马来酸二烯丙酯和丁基乙烯基醚。

[0050] 一般地,可通过两种技术,进行催化不饱和聚酯的方法。第一种方法牵涉借助混合叶片或者随着时间和温度溶解来混合金属-有机钛或锆化合物到树脂内。一些衍生物比其他的更加可溶,且要求较少的能量将物质溶解到 UPE 树脂内,而其他则要求更大的能量来实现溶解。然后可在混合下添加苯频哪醇。也可将苯频哪醇预溶解/分散在另一液体中,之后加入到 UPE 树脂溶液内。根据一些实施方案,可将金属-有机钛化合物以约 0.001-约 10% 的水平加入到 UPE 树脂材料中。根据一些实施方案,可将苯频哪醇以约 0.1-约 10% 的水平加入到 UPE 树脂材料中。根据一个备选的实施方案,在 UPE 树脂材料中引发剂体系的负载水平为约 1-约 2%。

[0051] 第二种方法牵涉混合金属-有机钛或锆化合物到树脂体系内作为 A 部分,和混合苯频哪醇到树脂的独立部分内作为 B 部分。可通过苯频哪醇和金属-有机钛/锆化合物的浓度来调节 A 部分与 B 部分之比,以便该混合比得到相对于树脂/单体恰好浓度的引发剂包。有利地使用 2-部分体系是, A 部分和 B 部分均具有良好的货架稳定性。在采用具有高反应性的过氧化物基体系的情况下,这是不可能的,因为稳定时间短。为了方便使用,对于 2-部分体系来说,消费者典型地想要接近于 1:1 的混合比。根据一些实施方案,可将金属-有机钛化合物以约 0.001-约 10% 的水平加入到 UPE 树脂材料中。根据一些实施方案,可将苯频哪醇以约 0.1-约 10% 的水平加入到 UPE 树脂材料中。

[0052] 列出下述实施例,进一步详细地描述合成苯频哪醇的烷醇钛或锆的的各种示意性实施方案的方法,并阐述引发剂的例举的制备方法和用途。下述实施例不应当以任何方式被解释为限制引发剂、制备引发剂的方法或在聚合反应中使用引发剂的方法。

[0053] 苯频哪醇的烷醇钛引发剂的合成

[0054] 合成引发剂: 将钛酸四丁酯 0.053mol (18.02g), 苯频哪醇 0.053mol (19.4g), 和己二醇 0.027mol (3.127g) 溶解在 250g 乙酸乙酯和 250g 甲苯中,并在室温下混合约 2 小时。通过真空蒸馏(旋转蒸发仪),在 50℃ 下除去乙酸乙酯,甲苯和放出的丁醇,直到该物质减少为黄棕色的液体。添加 500g 甲苯,并重复旋转蒸发工序。添加另外 500g 甲苯,并再次重复旋转蒸发工序。结果是黄棕色液体/糊剂物质,然后在 40℃ 下干燥成有点粘稠的糊剂。

[0055] 苯频哪醇的烷醇锆引发剂的合成

[0056] 合成引发剂: 将锆酸四异丙酯 0.053mol (17.3g), 苯频哪醇 0.053mol (19.4g), 和己二醇 0.027mol (3.127g) 溶解在 250g 乙酸乙酯和 250g 甲苯中,并在室温下混合约 2 小时。通过真空蒸馏(旋转蒸发仪),在 50℃ 下除去乙酸乙酯,甲苯和放出的异丙醇,直到该物质减少为透明的液体。添加 500g 甲苯,并重复旋转蒸发工序。添加另外 500g 甲苯,并再次重

复旋转蒸发工序。结果是无色固体,然后在 40℃ 下干燥。

[0057] 聚合实施例 1

[0058] 将钛酸四正丁酯和苯频哪醇各自以 0.3% 混合到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片 (cowles blade) 混合,直到获得分散体。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试分散体的胶凝时间。采用 Q200Modulated DSC,测试该材料。在表 1 中示出了结果。

[0059] 聚合实施例 2

[0060] 将钛酸四正丁酯和苯频哪醇各自以 2.0% 混合到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试分散体的胶凝时间。采用 Q200Modulated DSC,测试该材料。在表 1 中示出了结果。

[0061] 聚合实施例 3

[0062] 将钛酸四正丁酯和苯频哪醇分别以 0.2% 和 1.0% 混合到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试分散体的胶凝时间。在表 1 中示出了结果。

[0063] 聚合实施例 4

[0064] 将钛酸四正丁酯和苯频哪醇分别以 0.1% 和 1.0% 混合到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试分散体的胶凝时间。在表 1 中示出了结果。

[0065] 聚合实施例 5

[0066] 将钛酸四正丁酯和苯频哪醇分别以 0.01% 和 1.0% 混合到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试分散体的胶凝时间。在表 1 中示出了结果。

[0067] 对比聚合实施例 1

[0068] 采用考尔斯叶片,将苯频哪醇以 2% 共混到 Pedigree600S 内,直到获得分散体。共混 25g 这一分散体与 25g Pedigree600S,获得 1% 的苯频哪醇浓度。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试该材料。还采用 Q200Modulated DSC,测试该材料。在表 1 中示出了结果和在表 4 中示出了第二次实验结果。

[0069] 对比聚合实施例 2

[0070] 将钛酸四正丁酯以 0.3% 共混到 Pedigree600S 内,直到获得均匀的混合物。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试该材料。在表 1 中示出了结果。

[0071] 表 1

[0072]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
树脂体系	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S
苯频哪醇%	0.3	2	1	1	1	1	0
TNBT%	0.3	2	0.2	0.1	0.01	0	0.3
125C Sunshine 胶凝	3.1	<3	2.5	2.75	3.8	5	>30
100C Sunshine 胶凝	4.6	<3	2.5	4.15	8.5	17.1	>30
90C Sunshine 胶凝	11	<3	5.8'	8.4'	18.4'	35.6'	>100
80C Sunshine 胶凝	32.8'	3.3	9.5'	16.5'	43.1'	94.1'	>100
DSC 开始℃	116	67				123.6	
峰值最大值℃	149	97				136.6	
J/g	300	318				357.4	
Barber Colman 硬度			91	91	92	92	

[0073] 聚合实施例 6

[0074] 将引发剂 1(烷醇钛或苯频哪醇) 以 1% 共混到 Pedigree600S 内, 并采用实验室混合器混合, 直到均匀。采用 Sunshine 胶凝时间计, 在各种温度下测试该混合物。在表 2 中示出了结果。

[0075] 聚合实施例 7

[0076] 将引发剂 1(烷醇钛或苯频哪醇) 以 2% 共混到 Pedigree600S 内, 并采用实验室混合器混合, 直到均匀。采用 Sunshine 胶凝时间计, 在各种温度下测试该混合物。在表 2 中示出了结果。

[0077] 聚合实施例 8

[0078] 将引发剂 1(烷醇钛或苯频哪醇) 以 1% 共混到 Pedigree70VT 内, 并采用实验室混合器混合, 直到均匀。采用 Sunshine 胶凝时间计, 在各种温度下测试该混合物。在表 2 中示出了结果。

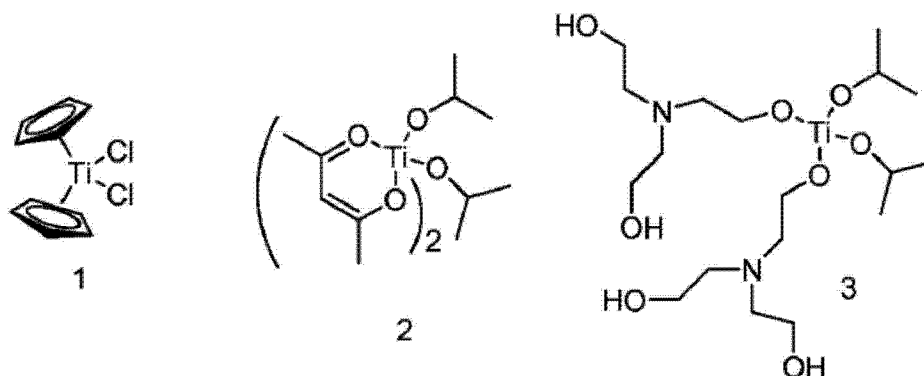
[0079] 表 2

[0080]

	实施例 6	实施例 7	实施例 8
树脂体系	Pedigree600S	Pedigree600S	Pedigree70VT
苯频哪醇的烷醇钛 %	1%	2%	1%
125C Sunshine 胶凝	3.4	2.3'	1.93'
100C Sunshine 胶凝	7.8'	4.2'	1.93'
90C Sunshine 胶凝	11.2'	5.7'	4.6'
80C Sunshine 胶凝	23.3'	7.3'	20.9'

[0081] 在示意性聚合方法中评价下述钛酸酯。

[0082]



[0083] 聚合实施例 9

[0084] A 部分 :将苯频哪醇以 2% 共混到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。

[0085] B 部分 :将钛酸酯 #1 以 2% 共混到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。

[0086] 共混相等重量份的 A 部分和 B 部分,直到均匀。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试该混合物。在表 3 中示出了结果。

[0087] 聚合实施例 10

[0088] 将苯频哪醇以 2% 共混到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。共混 25g 这一分散体与 12.5g Pedigree600S 和 0.25g 钛酸酯 #2,并混合,直到均匀,获得 1% 苯频哪醇和 1% 钛酸酯 #2 的共混物。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试这一共混物。在表 3 中示出了结果。

[0089] 聚合实施例 11

[0090] 如聚合实施例 10 所列出的进行聚合反应,所不同的是钛酸酯 #2 被钛酸酯 #3 替代。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试这一共混物。在表 3 中示出了结果。

[0091] 表 3

[0092]

	实施例 9	实施例 10	实施例 11
树脂体系	Pedigree600S	Pedigree600S	Pedigree600S
1% 钛酸酯 (#)	(1)	(2)	(3)
苯频哪醇	1%	1%	1%
125C Sunshine 胶凝	3.5'	0.8'	2.8'
100C Sunshine 胶凝	4.2'	0.8'	5.6'
90C Sunshine 胶凝	7.1'	1.3'	6.7'
80C Sunshine 胶凝	11.7'	1.4'	9.5'

[0093] 聚合实施例 12

[0094] A 部分 :将苯频哪醇以 2% 共混到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。

[0095] B 部分 :将钛酸酯 #1 以 1% 共混到 Pedigree600S 内,直到获得分散体。

[0096] 共混 15g Pedigree600S 与 25g A 部分和 10g B 部分,获得 1% 苯频哪醇和 0.2% 钛酸酯 #1 的混合物。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试这一共混物。在表 4 中示出了结果。

[0097] 聚合实施例 13

[0098] 如聚合实施例 12 所列出的进行聚合反应,所不同的是共混 20gPedigree600S, 25gA 部分和 5gB 部分,得到 1% 苯频哪醇和 0.1% 钛酸酯 #1 的混合物。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试这一共混物。在表 4 中示出了结果。

[0099] 聚合实施例 14

[0100] 如聚合实施例 12 所列出的进行聚合反应,所不同的是共混 24.5gPedigree600S, 25gA 部分和 0.5gB 部分,得到 1% 苯频哪醇和 0.01% 钛酸酯 #1 的混合物。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试这一共混物。在表 4 中示出了结果。

[0101] 表 4

[0102]

实施例	实施例 12	实施例 13	实施例 14	对比例 1
树脂体系	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S
A 部分(苯频哪醇)	1%	1%	1%	1%
B 部分(二氯化二茂钛)	0.20%	0.10%	0.01%	0
100C Sunshine 胶凝	5.7'	5.5'	6.5'	17.5'
125C Sunshine 胶凝	3.9'	3.8'	4.1'	5.0'

[0103] 聚合实施例 15

[0104] A 部分 :将苯频哪醇以 2% 共混到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。

[0105] B 部分 :将钛酸四正丁酯以 2% 共混到 Pedigree600S 内,并混合,直到均匀。

[0106] 共混并混合 100gA 部分,100gB 部分,直到均匀,得到 1% 苯频哪醇和 1% 钛酸四正丁酯的混合物。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试该混合物,并在室温下和在 50℃下观察稳定性。在表 5 中示出了结果。

[0107] 聚合实施例 16

[0108] 如聚合实施例 15 所列出的进行聚合反应,所不同的是 :

[0109] A 部分 :将苯频哪醇以 2% 共混到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。

[0110] B 部分 :将钛酸四正丁酯以 4% 共混到 Pedigree600S 内,并混合,直到均匀。

[0111] 共混 100gA 部分与 100gB 部分,得到 1% 苯频哪醇和 2% 钛酸四正丁酯的混合物。在表 5 中记录了结果。

[0112] 聚合实施例 17

[0113] 如聚合实施例 15 所列出的进行聚合反应,所不同的是:

[0114] A 部分:将苯频哪醇以 2% 共混到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。

[0115] B 部分:是钛酸四正丁酯。

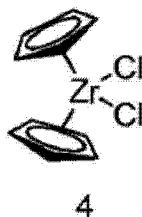
[0116] 共混 98g A 部分与 2g B 部分,得到 2% 苯频哪醇和 2% 钛酸四正丁酯的混合物。在表 5 中示出了结果。

[0117] 表 5

[0118]

实施例	实施例 15	实施例 16	实施例 17	对比例 1
树脂体系	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S	Pedigree 600S
A 部分(苯频哪醇)	1%	1%	2%	1%
B 部分(钛酸四丁酯)	1%	2%	2%	0
100C Sunshine 胶凝	3.2'	3.4'	2.6'	15'
90C Sunshine 胶凝	4.0'	3.6'	2.9'	35.6'
80C Sunshine 胶凝	6.0'	4.7'	3.5'	94.1'
室温胶凝时间	>4 周	<1 天	<3 小时	>4 周

[0119]



[0120] 聚合实施例 18

[0121] A 部分:将苯频哪醇以 2% 共混到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。

[0122] B 部分:将锆酸酯 #4 以 2% 共混到 Pedigree600S 内,并采用考尔斯叶片混合,直到获得分散体。

[0123] 共混相等重量份的 A 和 B 部分,直到均匀。采用 Sunshine 胶凝时间计,在各种温度下测试该混合物。在表 6 中记录了结果。

[0124] 表 6

[0125]

实施例	实施例 18
树脂体系	600S
苯频哪醇 %	1%

二氯化二茂锆 %	1%
125C Sunshine 胶凝	4. 8'
100C Sunshine 胶凝	6. 0'

[0126] 尽管结合各种示意性实施方案描述了制备方法与用途,但要理解,可使用或改性其他类似的实施方案,且在没有偏离本发明的情况下,可对所述的实施方案进行增加以供行使本文公开的相同功能。以上所述的实施方案不一定在备选方案内,因为可结合各种实施方案,以提供所需的特征。因此,制备和方法不应当限制到任何单一的实施方案上,相反应当以根据所附权利要求书的引证,以宽的范围解释。