



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772666 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201210394641. 0

(22) 申请日 2012. 10. 17

(71) 申请人 成都市新津托展油墨有限公司

地址 611432 四川省成都市新津县花源镇工业园区

(72) 发明人 付勇 王旭朋

(51) Int. Cl.

*C08G 63/08* (2006. 01)

*C08G 63/78* (2006. 01)

*C08F 218/08* (2006. 01)

*C08F 220/14* (2006. 01)

*C08F 220/18* (2006. 01)

*C08F 220/30* (2006. 01)

*C08F 220/28* (2006. 01)

*C08F 212/08* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书3页

(54) 发明名称

一种聚酯改性聚丙烯酸酯树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明介绍了一种聚酯改性聚丙烯酸酯树脂及其制备方法,属于高分子树脂领域。该聚酯改性聚丙烯酸酯树脂是以羟基聚丙烯酸酯引发内酯、交酯开环聚合而成,具有反应过程平稳,产物外观和性能都较好的特点。所制聚酯改性聚丙烯酸酯树脂兼具聚丙烯酸酯树脂和聚酯树脂的优点。该树脂在涂料、胶粘剂、油墨等领域具有广泛用途。

1. 一种聚酯改性聚丙烯酸酯树脂及其制备方法,其特征在于采用如下步骤制备:在引发剂作用下引发醋酸乙烯酯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基酯、活性功能单体合成羟基聚丙烯酸酯;然后将羟基聚丙烯酸酯与内酯和/或交酯和/或两者的混合物在催化剂作用下合成聚酯改性聚丙烯酸酯树脂。

2. 根据权利要求1所述的聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:将羟基聚丙烯酸酯、内酯和/或交酯和/或两者的混合物、催化剂混合后加入反应釜中,在150~210℃搅拌反应至酸值为3~15mgKOH/g时,降温出料既得聚酯改性聚丙烯酸酯树脂。

3. 根据权利要求2所述的聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:在聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的合成中,各组分的含量为:

组分	用量 wt%
羟基聚丙烯酸酯	70 ~ 90
内酯和/或交酯和/或两者的混合物	10 ~ 30
催化剂为反应物总质量的0.05~0.5wt%。	

4. 根据权利要求2所述聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于所述的内酯为β-丙内酯、γ-丁内酯、δ-戊内酯、对二氧环己酮、1,5-二氧环戊-2-酮等中的一种或几种的混合物;交酯为丙交酯、乙交酯中的一种或两种的混合物。

5. 根据权利要求2所述的聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于所述的催化剂为有机锡类催化剂和/或钛酸酯类催化剂。

6. 根据权利要求2所述的聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于所述的羟基聚丙烯酸酯的合成方法为:将乙酸乙酯加入反应釜中,升温至75~90℃,将醋酸乙烯酯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基酯、活性功能单体、引发剂组成的混合液在2~3h内匀速滴加到反应釜中,滴加完成后在该温度下继续保温搅拌反应3~6h,出料既得羟基聚丙烯酸酯。

7. 根据权利要求6所述的聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于在所述的羟基聚丙烯酸酯的合成中,各组分的含量为:

组分	用量 wt%
乙酸乙酯	30 ~ 70
醋酸乙烯酯	15 ~ 30
苯乙烯	1 ~ 5
(甲基)丙烯酸酯	10 ~ 20
(甲基)丙烯酸羟基酯	1 ~ 15
活性功能单体	1 ~ 10

引发剂为单体总质量的0.5~5wt%。

8. 根据权利要求6所述的聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于所述的内酯(甲基)丙烯酸酯类单体为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等中的一种或几种的混合物。

9. 根据权利要求6所述的聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于所述的内酯(甲基)丙烯酸羟基酯类单体为(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-甲

基-3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-6-羟基己酯等中的一种或几种的混合物。

10. 根据权利要求6所述的聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于所述的活性功能单体为(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酰胺、丙烯腈、羟甲基丙烯酰胺等中的一种或几种的混合物。

11. 根据权利要求6所述的聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于所述的引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸特丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯等中的一种或几种的混合物。

## 一种聚酯改性聚丙烯酸酯树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子树脂领域,涉及一种聚酯改性聚丙烯酸酯树脂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚酯树脂具有耐寒性优异,着色性能好,粘度低、丰满度和鲜艳性好等优点,但具有易水解、不耐高温的缺点;聚丙烯酸酯树脂具有良好的保光保色、耐水、耐化学品,高温不黄变的特点。因此将聚酯和聚丙烯酸酯树脂结合起来,制备聚酯-聚丙烯酸酯树脂一直是一个重要的工业研究课题。该材料的潜在用途包括分散剂、浸渍剂、粘合剂等。

[0003] 聚酯和聚丙烯酸酯常见的共用方法有物理共混法、接枝共聚法和酯化法等,国内较多采用物理共混法。由于物理共混法要求所用树脂必须具有良好的相容性,因此这种方法在树脂选择范围及共混后树脂性能的优劣上受到限制。接枝共聚法虽然只有一步反应,但树脂制备过程中粘度增加很快,容易发生凝胶现象。酯化法选材范围广泛,设备简单,反应过程容易控制,与前面两种方法相比存在明显优势,但目前这种方法所制树脂的外观和性能还有待改善。

[0004] 专利 CN101029122A 公布了一种丙烯酸酯改性聚酯树脂的制备方法及其用途。该方法首先制备带有羧基的聚丙烯酸酯,然后使该聚丙烯酸酯与二元酸、二元醇等发生酯化反应,制得丙烯酸酯改性聚酯树脂。由于聚丙烯酸酯分子链上的羧基数目难以确定,该方法在制备树脂过程中容易发生凝胶现象。专利 CN102532559A 公布了一种侧链接枝聚酯树脂的梳型丙烯酸树脂及其制法和应用。该方法分别合成带羟基的聚丙烯酸酯和带羟基的聚酯,然后通过二异氰酸酯将两种链段连接起来。由于在通过二异氰酸酯连接聚丙烯酸酯和聚酯的反应中会发生多种副反应,因此该方法在制备聚酯改性聚丙烯酸酯的过程中,既易发生凝胶且产物为混合物。

### 发明内容

[0005] 本发明提供一种聚酯改性聚丙烯酸酯树脂及其制备方法。所制聚酯改性聚丙烯酸酯树脂既具有聚酯树脂高粘结力的优点,又具有聚丙烯酸酯树脂耐黄变、成本低的优点。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:在引发剂的作用下引发醋酸乙烯酯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基酯、活性功能单体合成羟基聚丙烯酸酯;然后将羟基聚丙烯酸酯与内酯和/或交酯和/或两者的混合物在催化剂作用下合成聚酯改性聚丙烯酸酯树脂。

[0007] 其中在羟基聚丙烯酸酯的合成中,各组分的含量为:

组分	用量 wt%
乙酸乙酯	30 ~ 70
醋酸乙烯酯	15 ~ 30
苯乙烯	1 ~ 5
(甲基)丙烯酸酯	10 ~ 20

(甲基)丙烯酸羟基酯	1 ~ 15
活性功能单体	1 ~ 10

引发剂为单体总质量的 0.5 ~ 5wt%。

[0008] 其中(甲基)丙烯酸酯类单体为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等中的一种或几种的混合物；(甲基)丙烯酸羟基酯类单体为(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基-3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-6-羟基己酯等中的一种或几种的混合物；活性功能单体为(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酰胺、丙烯腈、羟甲基丙烯酰胺等中的一种或几种的混合物；引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸特丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯等中的一种或几种的混合物。

[0009] 羟基聚丙烯酸酯的合成方法为：将乙酸乙酯加入反应釜中，升温至 75 ~ 90℃，将醋酸乙烯酯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基酯、活性功能单体、引发剂组成的混合液在 2 ~ 3h 内匀速滴加到反应釜中，滴加完成后在该温度下继续保温搅拌反应 3 ~ 6h，出料既得羟基聚丙烯酸酯。

[0010] 进一步，在聚酯改性聚丙烯酸酯树脂合成中，各组分的含量为：

组分	用量 wt%
羟基聚丙烯酸酯	70 ~ 90
内酯和 / 或交酯和 / 或两者的混合物	10 ~ 30

催化剂为反应物总质量的 0.05 ~ 0.5wt%。

[0011] 其中内酯为  $\beta$ -丙内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯、对二氧环己酮、1,5-二氧环戊-2-酮等中的一种或几种的混合物；交酯为丙交酯、乙交酯中的一种或两种的混合物；催化剂为有机锡类催化剂和 / 或钛酸酯类催化剂。

[0012] 聚酯改性聚丙烯酸酯树脂的合成方法为：将羟基聚丙烯酸酯、内酯和 / 或交酯和 / 或两者的混合物、催化剂混合后加入反应釜中，在 150 ~ 210℃ 搅拌反应至酸值为 3 ~ 15mgKOH/g 时，降温出料既得聚酯改性聚丙烯酸酯树脂。

[0013] 综上所述，本发明制备的聚酯改性聚丙烯酸酯树脂兼具聚丙烯酸酯树脂和聚酯树脂的优点。通过羟基聚丙烯酸酯引发内酯、交酯开环酯化，制备聚酯改性聚丙烯酸酯树脂具有反应过程平稳，产物外观和性能都较好的特点。

[0014] 下面通过具体实施例的方式对本发明做进一步的详述，但不应理解为是对本发明保护范围的限制，凡基于上述技术思想，利用本领域普通技术知识和惯用手段所做的修改、替换、变更均属于本发明的范围。

## 具体实施方式

### [0015] 实施例 1

将 50 克乙酸乙酯加入反应釜中，升温至 75℃，将 22.5 克醋酸乙烯酯、2.5 克苯乙烯、15 克甲基丙烯酸甲酯、8 克甲基丙烯酸-2-羟乙酯、5 克丙烯酸、1.03 克偶氮二异丁腈组成的混合液在 2h 内匀速滴加到反应釜中，滴加完成后在该温度下继续保温搅拌反应 3h，出料既

得羟基聚丙烯酸酯。

[0016] 将上述所制 70 克羟基聚丙烯酸酯, 30 克  $\beta$ -丙内酯、0.1 克二月桂酸二丁基锡混合后加入反应釜中, 在 150℃ 搅拌反应至酸值为 7mgKOH/g 时, 降温出料即得聚酯改性聚丙烯酸酯树脂。

[0017] 实施例 2

将 40 克乙酸乙酯加入反应釜中, 升温至 80℃, 将 20 克醋酸乙烯酯、3 克苯乙烯、16 克甲基丙烯酸乙酯、10 克丙烯酸-2-甲基-3-羟基丙酯、6 克丙烯酸缩水甘油酯、1.65 克过氧化二苯甲酰组成的混合液在 3h 内匀速滴加到反应釜中, 滴加完成后在该温度下继续保温搅拌反应 5h, 出料既得羟基聚丙烯酸酯。

[0018] 将所制 80 克羟基聚丙烯酸酯, 10 克  $\gamma$ -丁内酯、10 克丙交酯、0.2 克钛酸四丁酯混合后加入反应釜中, 在 170℃ 搅拌反应至酸值为 11mgKOH/g 时, 降温出料既得聚酯改性聚丙烯酸酯树脂。

[0019] 实施例 3

将 60 克乙酸乙酯加入反应釜中, 升温至 85℃, 将 25 克醋酸乙烯酯、4 克苯乙烯、14 克丙烯酸丁酯、12 克丙烯酸-2-羟基丁酯、7 克丙烯酰胺、1.24 克偶氮二异庚腈组成的混合液在 2.5h 内匀速滴加到反应釜中, 滴加完成后在该温度下继续保温搅拌反应 5h, 出料既得羟基聚丙烯酸酯。

[0020] 将所制 85 克羟基聚丙烯酸酯, 10 克  $\delta$ -戊内酯、5 克乙交酯、0.3 克辛酸亚锡混合后加入反应釜中, 在 190℃ 搅拌反应至酸值为 13mgKOH/g 时, 降温出料既得聚酯改性聚丙烯酸酯树脂。

[0021] 实施例 4

将 37 克乙酸乙酯加入反应釜中, 升温至 90℃, 将 18 克醋酸乙烯酯、3 克苯乙烯、12 克甲基丙烯酸环己基酯、13 克丙烯酸-6-羟基己酯、6 克羟甲基丙烯酰胺、1.78 克过氧化二碳酸二异丙酯组成的混合液在 3h 内匀速滴加到反应釜中, 滴加完成后在该温度下继续保温搅拌反应 6h, 出料既得羟基聚丙烯酸酯。

[0022] 将所制 75 克羟基聚丙烯酸酯, 25 克 1,5-二氧环戊-2-酮、0.5 克二醋酸二丁基锡混合后加入反应釜中, 在 210℃ 搅拌反应至酸值为 15mgKOH/g 时, 降温出料既得聚酯改性聚丙烯酸酯树脂。

[0023] 实施例 5

将 70 克乙酸乙酯加入反应釜中, 升温至 75℃, 将 28 克醋酸乙烯酯、4 克苯乙烯、18 克丙烯酸苯氧基乙酯、14 克甲基丙烯酸-3-羟基丁酯、9 克丙烯腈、0.715 克过氧化苯甲酸特丁酯组成的混合液在 2h 内匀速滴加到反应釜中, 滴加完成后在该温度下继续保温搅拌反应 5h, 出料既得羟基聚丙烯酸酯。

[0024] 将所制 90 克羟基聚丙烯酸酯, 5 克对二氧环己酮、5 克乙交酯、0.05 克钛酸四异丙酯混合后加入反应釜中, 在 150℃ 搅拌反应至酸值为 3mgKOH/g 时, 降温出料既得聚酯改性聚丙烯酸酯树脂。